Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 22, No. 2, pp.215-221 (2006)

고농도 질산성질소와 Ca^{+2}을 함유한 산세폐수의 효과적인 처리를 위한 SBR 공정의 적용

김승준[*,**] · 최용수[*,†] · 배우근[**]

[*]한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터
[**]한양대학교 토목환경공학과

Application of SBR Process to Treat Pickling Wastewater including the High Nitrate and Ca^{+2}

Seung-jun Kim[*,**] · Yong-su Choi[*,†] · Woo-keun Bae[**]

[*]*Water Environment and Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology*
[**]*Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University*
(Received 25 July 2005, Accepted 11 January 2006)

Abstract

This research presents results from laboratory and pilot-scale experiments to remove high-nitrate in pickling wastewater using the sequencing batch reactor (SBR) as a biological method. During the experimental periods, the influent concentrations of NOx-N and Ca^{+2} were analyzed to be 350-1,600 and 700-800 mg/L, respectively. In order to provide carbon source for denitrification, methanol has been added in proportion to the influent nitrate loading. The mean concentrations of MLSS and MLVSS, the fraction of volatile solids in sludge and the sludge volume index were measured to be 27 g/L, 5 g/L, 18.5% and 7.5, respectively. The solid retention time was kept in the range of 18 to 22 days, specific denitrification rate (U_{dn}) was 0.301 gNO_3^--N/gVSS/day. The oxidized nitrogen concentration of effluent ranged 2-34 mg/L with an average of 5.2 mg/L, the overall reduction in total nitrogen was more than 99.2%. In order to treat the pickling wastewater including the high concentration of nitrate and Ca^{+2}, the continuous flow process is not suitable because the specific gravity of the sludge is considerably increased by Ca^{+2}, thus the SBR process is shown to be very effective to treat the pickling wastewater.

keywords : Detection concentration, Detection frequency, Drinking water quality monitoring substances, Drinking water quality standard, Risk assessment

1. 서 론

국내 제조업 생산시설에서 발생하는 산업폐수는 중금속, 난분해성 유기물, 산·알카리성 물질 및 질소와 인 등을 다량 포함하고 있으며, 그 성상이 매우 다양하고, 하수, 오수 및 분뇨·축산폐수와 함께 수질 오염원으로 적지 않은 영향을 미치고 있다. 특히 철강업 분야에서, 스테인리스스틸 제조과정 중 금속표면처리 공정인 산세공정에는 산세액으로 질산을 사용함으로서 다량의 고농도 질산성 질소를 함유한 폐수가 발생한다. 이러한 질산성 질소는 수중 용해성이 매우 높아서 지하수 및 지표수로 쉽게 이동하는 특징을 가지고 있으며, 유아청색증(Methemoglobinemia)의 주원인 물질이며, 더욱이 인체에서는 질산성 질소가 위산과 반응하여 니트로사민(nitrosamines)을 형성함으로써 위암을 유발시킨다.

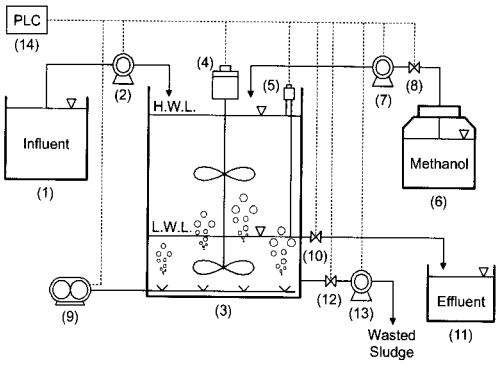
산업폐수의 처리방법에 있어서, 각종 중금속 및 기타 유기성 오염물 등은 응집, 침전 등의 화학적 전처리 과정을 통하여 대부분 제거할 수 있으나, 잔류물인 질산성 질소의 경우는 기존의 화학적 처리방법으로 제거 할 수 없으므로 별도의 처리방법이 요구된다. 일반적으로 하·폐수 처리공정에서 생물학적 질산화-탈질반응을 이용하여 제거하는 질산성질소의 농도는 10-200 mg/L정도이므로 고농도의 질산성 질소를 함유한 산업폐수의 탈질 반응에 중점을 둔 연구는 광범위하게 이루어지지 않았다(Glass et al., 1999).

따라서, 본 연구의 목적은 스테인리스스틸 생산과정의 산세공정에서 발생하는 고농도의 질산성 질소가 함유된 산세폐수를 처리함에 있어서, (1) 연속회분식 활성슬러지공법(Sequencing Batch Reactor: SBR)의 적용성 및 특성을 검토하고, (2) SBR 공정의 적용에 따른 적정 운전조건을 도출하고, (3) 반응조내 슬러지의 침전현상을 규명하고, (4) 탈질 미생물의 우점화 현상에 대한 특성을 분석하는데 있다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 사용한 산업폐수는 I시 소재의 제철소에서

† To whom correspondence should be addressed.
yschoi@kist.re.kr



(1) Influent tank (2) Feeding pump (3) SBR
(4) Agitator (5) High-low level sensor (6) Methanol storage tank
(7) Methanol feeding pump (8) solenoid valve (9) Blower
(10) Effluent valve (11) Effluent tank (12) Wasted sludge valve
(13) Sludge wasting pump (14) PLC

Fig. 1. Configuration of the pilot-scale SBR used in this study.

스테인리스스틸 제조과정 중 발생하는 산세폐수를 원수로 사용하였으며, 약 10개월간 실험실 규모의 SBR 공정을 적용한 연구를 수행하여 기본 설계 및 운전 조건을 도출하였고, 현장에서 약 5개월간 파일럿 규모의 SBR 공정을 설치하여 연구하였다.

2.1. 실험장치

현장에서의 산세폐수 발생량은 산세공정의 가동율에 따라 불규칙적이고 배출 주기가 간헐적이며 부지가 협소한 현장 조업상황을 고려하여 SBR 공법을 적용하였으며, 실험실 규모 연구결과를 바탕으로 파일럿 규모의 실험장치를 I시 제철소에 설치하여 운전하였다.

실험실 규모의 SBR은 총 용량 50 L이었으며, 처리유량은 30 L/d로서 1 cycle/d로 운전하였다. 파일럿 규모의 SBR은 처리유량이 2 m^3/d이었으며, 재원은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 지름과 높이가 각각 1.2 m와 1.8 m인 원형 반응조로서 아크릴 재질을 사용하였고, 최대 유효수심은 1.35 m이며, 만수위(High Water Level: HWL)와 저수위(Low Water Level: LWL)의 용량은 각각 1.5 m^3과 0.5 m^3으로 제작하였다. 반응조 외부의 LWL에는 슬러지 침전 후 처리수의 배출을 위하여 측면에 전동볼밸브를 부착하였다. 또한 부대설비로는 용량 1 m^3의 유량 조정조와 반응조 상단에 교반기를 설치하였으며, 탄소원 공급을 위하여 30 L 용량의 메탄올 저장조와 주입펌프를 설치하였고, 유입수의 투입을 위한 유입펌프와 공기공급을 위한 컴프레서 및 반응조 바닥에 산기관을 설치하였다.

2.2. 유입수 성상

본 연구의 대상 폐수는 산세공정에서 질산을 사용하여 발생하는 산세폐수로서, 물리 · 화학적 전처리를 거쳐서 고농도의 질산성 질소를 제외하고 중금속 및 기타 오염물질이 거의 존재하지 않는 1차 처리수를 대상으로 실험하였다. 전처리 과정에는 중화처리를 위하여 소석회($Ca(OH)_2$)를 첨가하는 공정이 있었으며, 유입수로 사용한 1차 처리수내에는 Table 1에 나타낸 바와 같이 질산성 질소와 함께 다량의 Ca^{+2}이 포함되어 있었다. 반면, 유기물과 고형물 및 기타 성분들의 농도는 매우 낮은 수준이었고, 겨울철에도 1차 처리수의 수온은 25°C 이상으로 유지되고 있었다. 연구

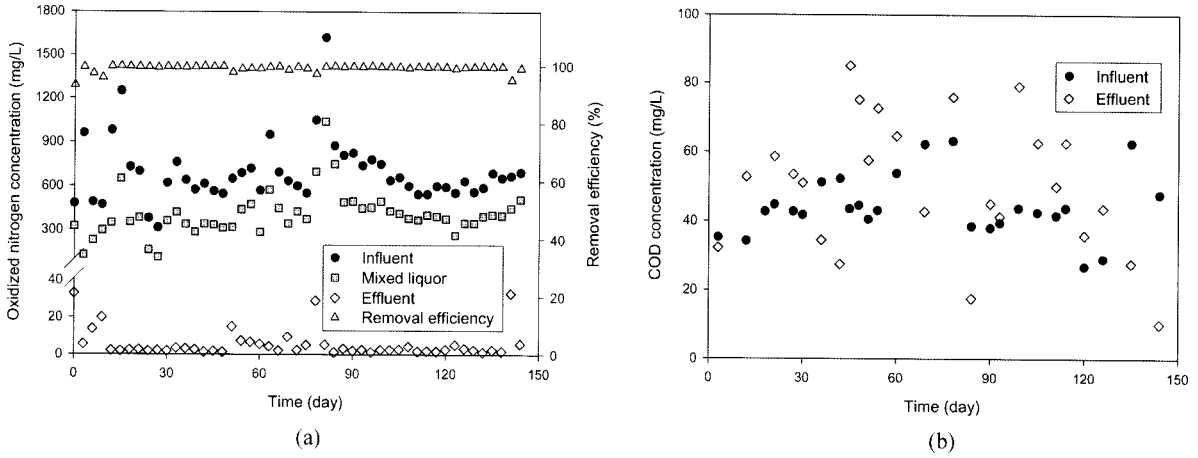


Fig. 2. Profiles of oxidized nitrogen and COD concentration during the pilot-scale test.

Table 1. Pickling wastewater characteristics

Constituent	Range	Average
COD, mg/L	26.8-63.1	44.2
SS, mg/L	<5.0	-
NO_3^--N, mg/L	312-1,580	690
NO_2^--N, mg/L	72-99	81
TP, mg/L	<0.5	-
Ca^{+2}, mg/L	700-800	764
Alkalinity, mg/L as $CaCO_3$	10-20	12.6
pH	5.6-6.8	6.2
Water temperature, °C	22-39	26

기간 동안 시료의 분석은 Standard Methods 20th edition (APHA, 1998)에 제시된 방법에 따라 분석하였다.

2.3. 실험방법

실험실 규모의 SBR 운전시 사용한 슬러지는 하수처리장의 반송 슬러지를 이용하여 산세폐수에 적응시켰으며, 운전주기는 유입 1시간, 무산소 조건 17시간, 호기조건 4시간, 침전 1시간, 방류 0.25시간, 휴지 및 슬러지 폐기 0.75시간으로 구성하였고, 유입이 완료되기 전에 유입수내 질산성질소 및 아질산성 질소의 농도를 측정하여 적정량의 탄소원을 공급하였다. 사용한 탄소원은 메탄올로서 46-152 mL 범위내에서 투입하였으며, 투입량의 설정은 McCarty 등 (1969)에 의하여 제안된 식 (1)과 식 (2)를 적용하였다(Mandt et al., 1982).

$$CH_3OH_{req.} = 2.47NO_3^- - N + 1.53NO_2^- - N + 0.87DO \quad (1)$$

$$COD_{req.} = 3.71NO_3^- - N + 2.3NO_2^- - N + 1.3DO \quad (2)$$

실험실 규모의 연구에서 초기 접종된 미생물(Unacclimated Activated Sludge: UAS)은 고농도의 질산성 질소에 의한 과부하와 원활한 탈질반응을 유도하기 위하여 투입한 과량의 메탄올 독성으로 인하여 급격한 활성도 저하 현상을 보였다. 이와 같은 현상은 약 3개월 간 지속되었으며, 이후의 실험에서 1 g/L의 질산성 질소를 탈질반응 12시간 이내에 95% 이상 제거할 수 있는 상태로 되었고, 적응된 미생물(Acclimated Activated Sludge: AAS)에 의하여 안정화된 반응조내 MLSS 농도는 15-18 g/L로 나타났다.

파일럿 규모의 연구에서 사용한 슬러지는 실험실 규모의 연구로부터 얻어진 AAS를 이용하여 접종하였으며, Table 2에 나타낸 바와 같이, 파일럿 규모의 SBR 공정 운전 조건은 1일 2교대로 운영되는 현장 조업상황과 탈질반응 시간을 고려하여 12 hr/cycle로 설정하였다. 유입수는 cycle당 1 m^3의 유량을 공정 초기 1시간동안 균일하게 반응조로 투입하였으며, 슬러지 폐기는 LWL의 저속교반 상태에서 실시하였고, 고형물 체류시간(SRT)은 18-22일로 유지하였다. 또한 탈질반응에 필요한 탄소원은 유입수내 질산성 질소 농도를 분석한 후 메탄올 투입량을 식 (1)과 (2)로부터 산정하여 주입하였으며, HWL에서의 MLSS 농도는 25-30 g/L이었으며, 반응조내 온도는 유입수의 온도로 인하여 20°C이상인 상태에서 운전하였다. 파일럿 규모의 SBR 공정 주기는 Table 3에 나타낸 바와 같이 유입수 투입 및 메탄올 주입에 따른 탈질공정, 잔류 메탄올에 의한 유기물 성분의 제거를 위한 호기공정, 침전, 방류, 저속교반 및 슬러지 폐기, 그리고 휴지 공정 순으로 운전하였다. 탈질반응과 유기물 산화반응 시간은 유입 질산성 질소의 농도에 따라 각각 4-7, 1-2시간으로 유동성 있게 운전하였으며, 유입 및 유출시간은 고정 조건으로 각각 1, 0.5시간으로 설정하였다.

Table 2. Operating conditions for pilot-scale SBR

Parameter	Range	Average
Cycle, cycle/d	-	2
Inflow, m^3/d	-	2
High Water Level (HWL), m^3	-	1.5
Low Water Level (LWL), m^3	-	0.5
Hydraulic Retention Time (HRT), day	-	0.5
Solid Retention Time (SRT), day	18-22	20.4
Mixed Liquid Suspended Solids (MLSS), g/L	25-30	27
Temperature, °C	20-28	23

3. 실험결과

3.1. SBR 공정 효율

산세폐수처리를 위한 파일럿 규모의 SBR 공정의 운전결과, Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 NOx-N(NO_2^--N+NO_3^--N)의 유입수 농도는 315-1,620 mg/L로서 농도 분포가 매우 넓게 나타났으며 평균 농도는 730 mg/L이었고, 반응조내 투입되었을 때 희석에 의하여 200-1,000 mg/L으로 다소 낮아졌다. SBR 공정으로 처리한 방류수의 농도는 1.2-33 mg/L이었으며 평균 5.7 mg/L미만으로서 99.3% 이상 안정적인 처리효율을 보였고, 유입수내 NOx-N의 부하변동에 따른 처리효율의 저하 현상은 거의 나타나지 않았다. Fig 2(b)에 나타낸 바와 같이 NOx-N을 제거하기 위하여 탄소원으로 투입한 메탄올은 탈질반응 후 호기공정에서 산화반응에 의하여 잔류량을 제거하였으며, 방류수내 COD 농도는 평균 54 mg/L이었다. Table 4는 파일럿 운전 기간동안의 질산성 질소와 COD의 평균 농도 및 전체 제거효율을

Table 3. Operating sequence and cyclic condition for pilot-scale SBR

Item	Fill and methanol	Anoxic	Oxic	Settle	Draw	Sludge wasting and idle
Reaction	Denitrification	Denitrification	Oxidation			
Time, hr	1	4-7	1-2	0.5	0.5	1
Operation			12hr/cycle			

Table 4. Overall performances during the pilot-scale study

Constituent	Influent	Mixed liquor	Effluent	Efficiency (%)
Oxidized nitrogen, mg/L	730 (350-1,600)	340 (200-1,000)	5.7 (1.2-33)	99.2
COD, mg/L	42 (31-65)	-	54 (11-83)	-

나타낸 것이다.

유입수내 질산성 질소의 부하변동은 SBR 공정내 미생물 활성도 및 반응시간과 관련이 있으므로 부하변동에 따른 NOx-N 및 pH의 변화추이를 알아보았다. Fig. 3(a)는 반응조내 유입이 종료된 후 NOx-N의 초기농도가 320 mg/L이었을 때 질소변화 추이를 나타낸 것으로서, 탈질반응 4시간이 경과하였을 때 대부분의 NOx-N이 제거되었다. Fig. 3(b)는 반응조내 NOx-N의 초기농도가 510 mg/L인 경우를 나타낸 것으로서 탈질반응 5.5시간 경에 대부분 제거되었다. 일반적으로 탈질반응에서 질산성 질소에 비하여 아질산성 질소의 반응성이 빠르게 나타난다. 본 연구의 경우 유입수내 NOx-N의 농도가 700 mg/L이하인 경우 아질산성 질소의 축적은 거의 없는 것으로 나타났으며, 700 mg/L이상인 경우 소요 반응시간이 길어질 뿐 아니라 아질산성 질소의 축적현상이 나타나다가 차츰 감소하여 제거되는 경향을 보였으나 SBR 공정내 과부하에 의한 미생물의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한, pH의 변화는 무산소 조건에서 탈질 반응에 의한 pH의 증가 현상과 호기 조건에서 산화 반응에 의한 pH 감소 현상이 나타났으며, 이는 일반적인 생물학적 처리 이론과 일치하였다.

Fig. 3(c)와 Fig. 3(d)는 SBR 공정내 메탄올 투입에 따른 탈질반응에 의한 COD와 MLSS 및 MLVSS의 농도 변화를 나타낸 것이며, 초기 NOx-N의 농도가 낮은 경우(Fig. 3(c))와 높은 경우(Fig. 3(d))의 탄소원 소비율은 각각 0.0392와 0.0733 gCOD/gVSS/hr로서 높은 경우의 탄소원 소비율이 빠르게 나타났다. 이때의 MLSS 및 MLVSS의 평균 농도는 각각 27 g/L와 5 g/L를 유지하였으며, 반응시간의 경과에 따라 MLSS는 차츰 증가하는 추세를 보였고, MLVSS/MLSS의 비율은 약 18.5%로서 Table 5에 나타낸 바와 같이 일반 활성슬러지 공법과 매우 상이한 결과를 얻었다.

3.2. 회분식 실험

SBR 공정을 이용한 산세폐수의 처리시 안정적이고 효과적인 운전 및 유지관리를 위하여 MLVSS의 적정농도를 도출하기 위하여 회분식 실험을 실시하였다. Fig. 4(a)는 MLVSS의 농도별 질산성 질소의 변화추이를 나타낸 것으

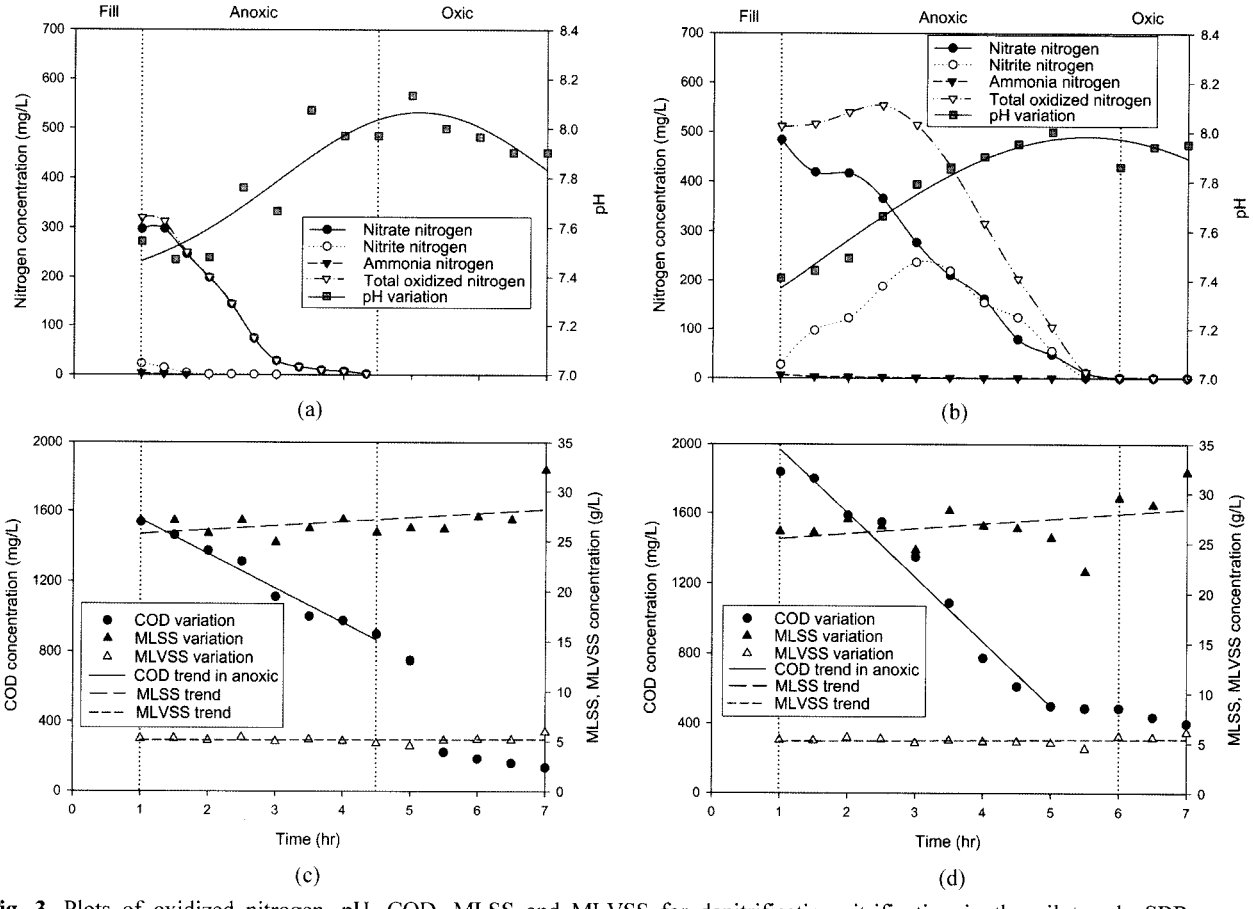


Fig. 3. Plots of oxidized nitrogen, pH, COD, MLSS and MLVSS for denitrification-nitrification in the pilot-scale SBR.

Table 5. Comparison of MLSS, MLVSS and the fraction of volatile solids in sludge between this study and conventional activated sludge

Item	This study		Reference
	Range	Average	
MLSS, g/L	22-30	27	<5
MLVSS, g/L	4.8-5.1	5	<3.5
MLVSS/MLSS,%	-	18.5	70

로서, 온도 20°C 조건에서 Case 1, 2, 3의 MLVSS 농도는 각각 2.5, 5, 10 g/L로 설정하여 실험한 결과, 미생물의 농도가 가장 높은 Case 3의 경우 탈질반응 소요시간이 가장 짧게 나타났다. 그러나 비탈질율(Specific denitrification rate: Udn)은 각각 0.179, 0.301, 0.256 gNO_3^--N/gVSS/d로 나타났으며, Case 2의 경우가 가장 높게 나타났다. Metcalf와 Eddy(1991)는 탈질반응의 적정 설계 범위를 0.21-0.32 gNO_3^--N/gVSS/d로 설정하였는데 Case 2가 가장 적합한 것으로 나타났으며, 이는 SBR 공정 설계시 MLVSS의 농도를 5 g/L 수준으로 유지하는 것이 적절함을 알 수 있었다.

현장에서 배출되는 산세폐수의 수온은 동계에도 25°C 이상으로 유지되고 있는 상태였다. 그러나 산세공정의 가동율에 따라 산세폐수의 배출주기가 간헐적이므로 유량 조정조의 폐수 수온이 저하될 수 있으므로 온도의 영향에 따른 미생물 활성도 변화를 알아보았다. Fig. 4(b)는 MLVSS의 농도 4.5 g/L일 때 SBR 공정내 수온이 각각 10, 15, 25°C일 경우의 질산성 질소 변화를 나타낸 것으로서, 반응조내 수온이 최소 15°C 이상일 경우 질산성 질소를 7시간이내에 98% 이상 안정적으로 처리함을 알 수 있었다. 그러나 10°C 미만의 온도조건에서는 75% 미만의 효율저하 현상을 보였으므로 겨울철에는 MLVSS 농도를 다소 높게 유지하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

3.3. 침전 실험

SBR 공정에서 반응조와 침전조를 단일 반응조내에서 동시에 활용하므로 공정 설계시 슬러지 침전 특성은 매우 중요하게 고려되어야 한다. Fig. 5(a)는 반응조내 MLSS의 농도가 27 g/L인 슬러지의 침전실험 결과를 나타낸 것으로서, 침전시간 2분경에 압축침전 상태로 되었으며, 10분경과 후 MLSS의 농도는 약 195 g/L였고, SV30은 180 mL/L, SVI는 7.5로 나타났다. 일반적으로 활성슬러지의 SVI는 150-200인 경우 슬러지 침강성이 좋지 않고, 50이하인 경우 침강성이 우수하게 평가한다(Wilson, 1981). 그러나 본 연구의 경우 일반적인 이론에 비하여 6배 이상 슬러지 침강성이 우수한 것으로 나타났으며, 일반 활성슬러지의 침전특성과 매우 상이한 특성을 보였다. 이는 스테인리스스틸의 생산공정 중 중화처리공정에서 소석회($Ca(OH)_2$)를 사용함으로 약산성 상태의 산세폐수내에서 용존상태로 존재하다가 반응조내 탈질반응에 의하여 pH가 상승함에 따라 소석회 결정체가 형성되어 슬러지의 비중을 증가시킴으로써 침강성이 증가한 것으로 판단되고 (Fig. 5(b)), 이러한 Ca^{+2}은 미생물에 독성물질로 작용하지 않는 것으로 판단된다.

3.4. 미생물 특성

본 연구에서는 일반적인 하수슬러지를 이용하여 산세폐수에 적응시켰으며, 초기 슬러지(UAS)는 일반 활성슬러지의 성상과 큰 차이를 보이지 않았으나, 적응기간이 경과됨에 따라 유입수의 특성에 슬러지의 성상이 차츰 변화하였다. Fig. 6(a)는 6개월 동안 산세폐수에 완전히 적응된 슬러지(AAS)를 반응조에서 채취하여 1,000배로 확대한 사진으로서, floc의 형태 및 미생물의 군집 상태가 다양한 미생물이 존재하는 일반 활성슬러지와 달리 floc의 밀도가 높고 특정 미생물들로 구성되어 있었다. Fig. 6(b), 6(c), 6(d)는 채취한 슬러지내 미생물을 분리·배양하여 염색한 후 1,000배로 확대한 것으로서, 각각 Paracoccus sp., Achromobacter sp., Thiobacillus sp.인 것으로 추정되며, 미생물에 대한 특성은 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

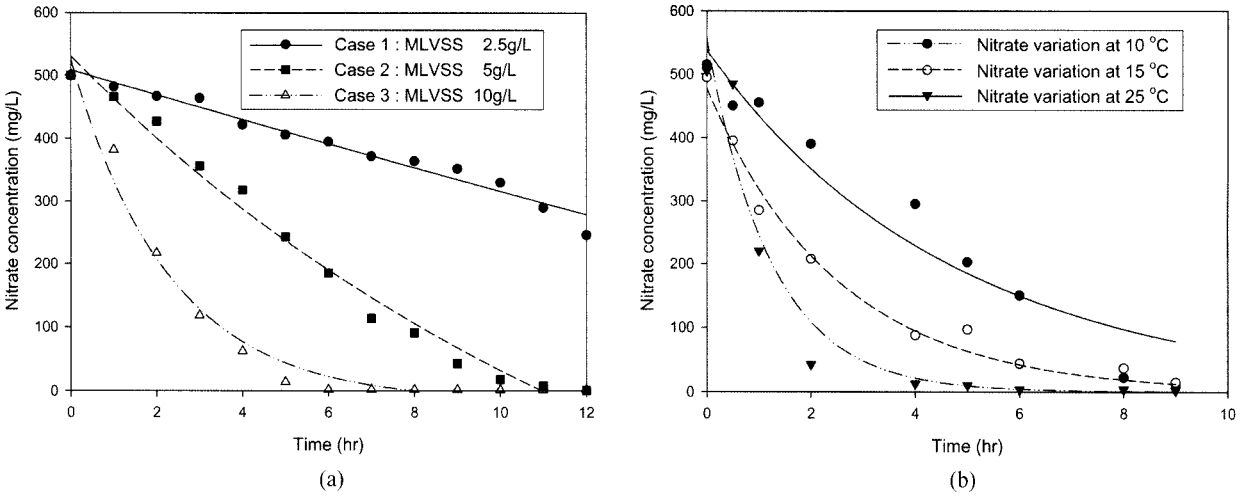


Fig. 4. plots of the specific denitrification rate with the same temperature 25°C (a) and elimination trends of nitrate nitrogen at the temperature 10, 15 and 25°C (b).

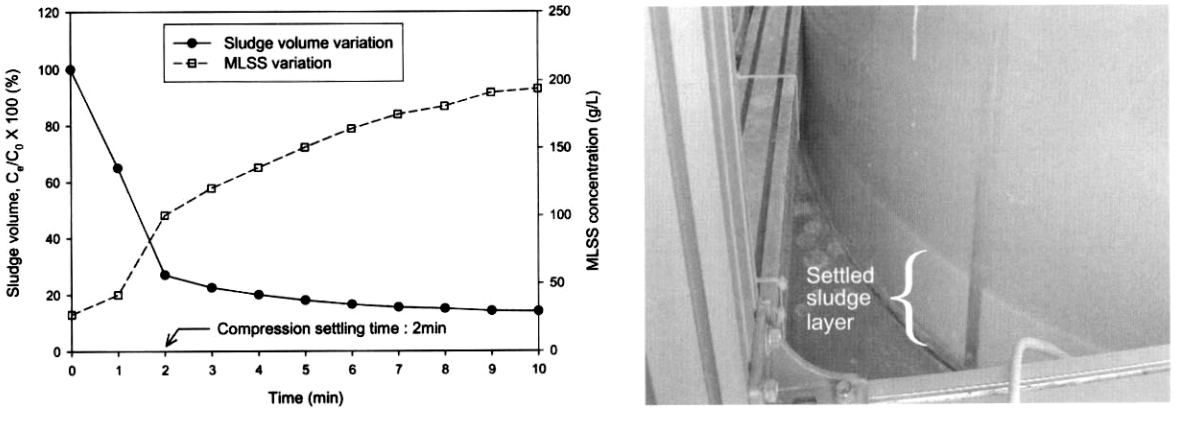


Fig. 5. Profile of the results from settled sludge volume test (a) and photo of the settled sludge layer in the pilot-scale SBR (b).

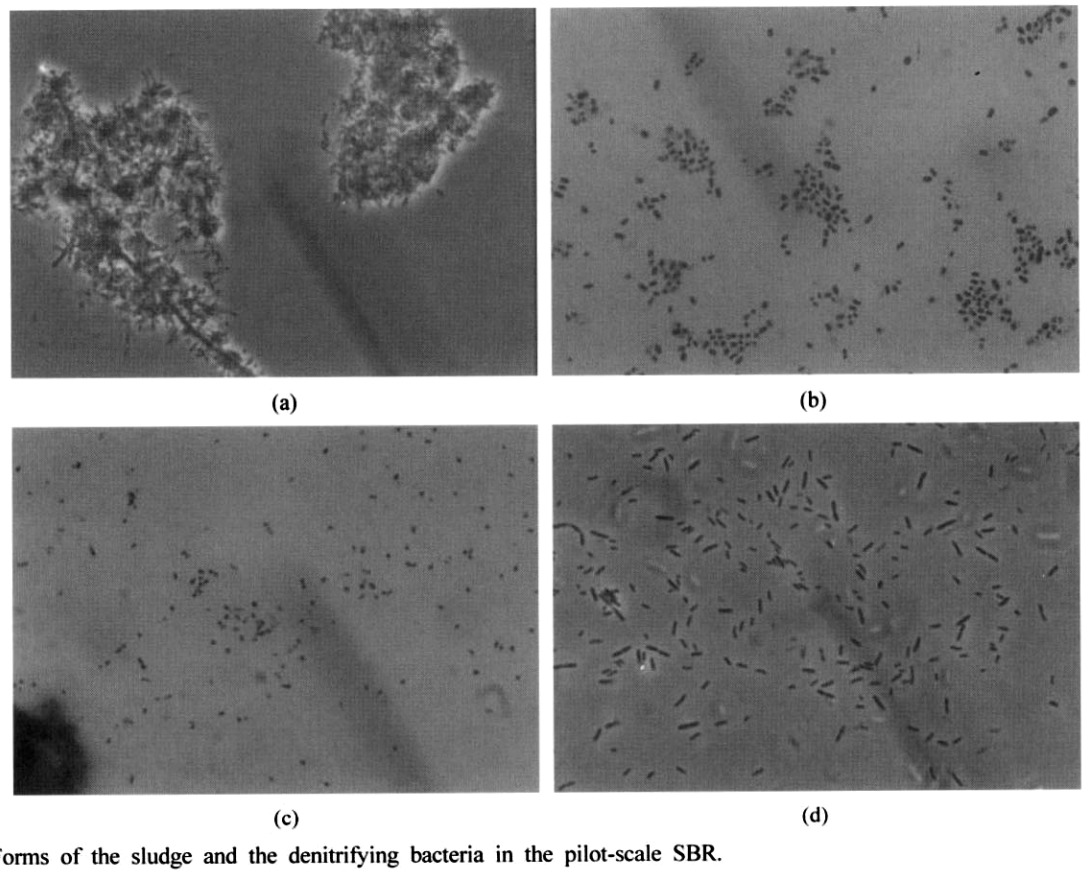


Fig. 6. Forms of the sludge and the denitrifying bacteria in the pilot-scale SBR.

4. 결 론

고농도의 질산성 질소를 함유한 산세폐수처리시 메탄올을 탄소원으로 이용한 SBR 공정의 운전 결과, 총질소의 제거효율은 99.2% 이상으로 고효율의 탈질율을 보였다. 산세폐수의 특성상 다량의 Ca^{+2}이 포함되어 있는 경우 슬러지의 비중이 높아지기 때문에 일반 활성슬러지에 비하여 침전능이 6배 이상 우수하였다. 이와 같은 특성은 반응조와 침전조 및 슬러지 반송으로 구성되어있는 연속흐름공정(Continuous flow process)에 적용할 경우 침전조 바닥과 슬러지 반송관 내에 슬러지가 침적될 수 있으므로 유지관리 측면에서 문제점이 있을 것으로 예상되며, 따라서 SBR 형태의 공정이 효과적이고, SBR 공정의 적용시 별도의 Decanter 설비가 필요치 않으므로 비용 절감 및 유지관리 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

참고문헌

American Public Health Association/ American Water Works Association/Water Environment Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA (1998).

Glass, C. and Silverstein, J., Denitrification of High-Nitrate, High-Salinity Wastewater, *Wat. Res.*, **33**(1), pp. 223-229 (1999).

Mandt, M. G. and Bell, B. A., *Oxidation Ditches in Wastewater Treatment*, Ann Arbor Science (1982).

McCarty, P. L., Beck, L. and Amant, P. St., Biological Denitrification of Wastewater by Addition of Organic Materials, Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference (W. Lafayette, IN: Purdue University) (1969).

Metcalf and Eddy, Inc. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse, Third Edition*, Mc-Graw-Hill, New York (1991).

Wilson F., *Design Calculations in Wastewater Treatment*, E&FN Spon, London, UK (1981).