

포기조에 충전된 고정상 담체가 A²/O공정에서 질소제거에 미치는 영향

황규대[†] · 배성현

경희대학교

The Effect of the Attached Growth in Aerobic Reactor on Nitrogen Removal in A²/O processes

Gye-Dae Whang[†] · Sung-Hyun Bae

Department of Environmental Engineering, Kyung Hee University

(Received 30 May 2006, Accepted 14 August 2006)

Abstract

Activated sludge reactors maintaining an MLSS of 3,000 mg/L and packed Bio Contact Media (BCM fixed beds) was studied in lab-scale to determine the optimal packing ratio and an HRT of aerobic reactor in terms of organic removal, nitrification, denitrification efficiencies. At all HRTs of 3 hr, 5 hr, 7 hr respectively, reactors without BCM, control reactors, had the lowest TCODcr removal efficiency about 74.6%, and reactors with the BCM packing ratios of 10%, 15%, 20% had a greater TCODcr removal efficiency above 81.4%. As HRT decreased, the TCODcr removal efficiency decreased also in all reactors. However, a better utilization of TCODcr even at a higher organic loading was observed in reactors with BCM. The nitrification efficiency at all reactors was greater than 94%, and reactor with 20% packing of BCM had the highest nitrification efficiency at 97.9% while the TKN loading increased at 0.085 mgTKN/m³*day as HRT decreased. In terms of denitrification efficiency, the reactor without BCM ranged from 11.6% to 13.7%, and the reactors with BCM ranged from 28.3% to 63.4% which suggests that the more BCM is packed in the reactors, the higher the denitrification efficiency is achieved. Two parallel A²/O systems maintaining an MLSS of 3,000 mg/L were operated to investigate the effect of BCM packing ratio of 20% on organic removal, nitrification, denitrification efficiencies. Packing with BCM in system of aerobic reactor affected the SCODcr removal efficiency that increased from 73% to 78%. The nitrification efficiency for both systems with or without BCM was greater than 95%. The denitrification efficiency of systems with BCM and without BCM was 85.8% and 81.8%, respectively which appears that the denitrification efficiency was increased slightly by packing BCM. Compared denitrification efficiency in A²/O system to previous experimental study with activated sludge reactors operates with the same HRT A²/O system showed only 29% greater denitrification efficiency. It suggests that A²/O system with BCM can achieve a similar level of denitrification efficiency when the HRT of anoxic reactor is decreased to some extent.

keywords : BCM, Denitrification, Nitrification

1. 서론

수질오염을 방지하기 위해 도시하수 처리시설을 설치 가동 중이다. 2차처리시설은 대부분이 유기물 제거에는 효과적이나 부영양화 요인인 질소, 인제거 효과는 미비하여 수계오염현상이 가속화되고 있다.

생물학적 질소의 제거는 질산화 박테리아에 의해 암모니아성 질소를 아질산성 질소(Nitrite), 질산성 질소(Nitrate)로 산화시키는 질산화 과정을 거쳐 탈질 박테리아에 의해 환원되어 질소가스로 대기 중으로 방출시켜 이루어진다.

생물학적 영양물질 제거공정은 대부분이 부유성 미생물을 이용하는 부유성장공정으로 부하 변동에 대응력이 약하고, 잉여오니 발생량이 많고, 슬러지 Bulking현상이 발생하

는 문제점이 있다. 이를 극복하기 위해 활성슬러지 공정 시설을 그대로 이용하면서 활성슬러지 반응조에 담체를 충전시켜 생물막 공법을 적용하고 있다(Louis et al., 1995; Morper, 1994). 담체를 이용한 생물막 공법은 지지매체에 미생물을 부착시켜 미생물을 고농도로 유지할 수 있어 충격부하에도 강하며 슬러지의 자산화가 촉진되어 슬러지 발생량을 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 증식속도와 성장률이 낮은 질산화 박테리아를 고농도로 유지할 수 있어 질산화에 효과적이며 여재표면에 형성된 생물막 내부로의 산소확산 한계에 의한 DO농도 구배에 의해 질산화 미생물과 탈질 미생물이 생물막에 공존하여 질산화 반응과 탈질 반응이 동시에 진행된다. 따라서 담체 충전으로 반응조 내에서 질산화와 탈질 반응이 동시에 진행되는 호기성 반응조를 생물학적 질소 제거를 위한 A²/O공정에 적용한다면 동일한 HRT로 운전하여도 탈질 효율을 향상시킬 수 있을 것

[†] To whom correspondence should be addressed.

gdwhang@khu.ac.kr

으로 사료된다.

본 연구에서는 혐유상 담체를 A²O시스템의 포기조에 적용하기 위해 연속식 반응조와 회분식 반응조를 운전한 후 적정 담체충진율과 HRT를 도출한 후 호기반응조에 담체가 충전된 A²O시스템의 질소 제거효율에 대해 평가를 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연속식 실험

A²O공정의 호기조에 충전할 담체충진율과 HRT를 선정하기 위해 4개의 연속반응조를 3단계로 나눠 운전하였다. 호기조를 기준으로 1단계에서는 HRT를 7시간, 2단계, 3단계에서는 각각 5시간과 3시간으로 유지하여 운전하였다. 1단계와 2단계 연속반응조 운전 후 부유미생물과 미생물이 부착된 담체를 반응조에서 분리하여 회분식 실험에 사용하였다. Reactor#1은 부유미생물만, Reactor#2, #3, #4는 각각 포기조 용적대비 담체충진율이 10, 15, 20%가 되도록 담체를 충전하였다. 연속식 반응조는 Fig. 1에 나타난 것과 같은 형태로 투명한 아크릴로 제작하였으며, 총 유효용량은 5.5 L이고 반응조 내에 Baffle를 설치하여 용량이 각각 4 L와 1.5 L인 포기조와 침전조로 구분하였다. 미생물에 산소를 전달하고 담체의 미생물 탈부착이 원활하게 유지될 수 있는 교반을 유도하기 위해 포기조 하부에 산기석을 설치하고 적당량의 공기를 주입하였다. 본 실험에 사용된 담체는 BCMS로 명명된 혐유상 담체로 I사에서 개발한 polypropylene 재질의 Ringlace형이며, 단위 길이당 비표면적은 270 m²/m이다. 종으로서는 고도처리공정이 적용되고 있는 하수처리시설의 호기반응조에서 채취된 슬러지를 이용하였으며 반응조의 MLSS농도를 약 3,000 mg/L로 유지하기 위해 각 반응조에 적당량씩을 투입하였다. 모든 반응조의 DO농도는 4~6 mg/L, pH는 7.5 ±0.2로 유지하였다.

혐기조, 무산소조, 호기조로 구성된 총 2개의 A²O시스템을 무색투명한 아크릴로 제작하여, Sys.#1에는 부유성장 미생물만을 유지하였으며, Sys.#2에는 연속식 실험을 통해 도출된 담체충진율을 호기반응조에 적용하여 충전시켰다. 모든 시스템의 MLSS농도는 약 3,000 mg/L를 유지하였으며, 혐기, 무산소, 호기 반응조의 수리학적 체류시간은 각각 1시간, 2시간, 3시간으로 총 체류시간은 6시간으로, 반응조 용적은 각각 1.3 L, 2.7 L, 4 L로 유지하였고, 외부반송은 0.5 Q로 내부반송은 1 Q로 유지하였다. 질산화율이 안정적으로 유지되기 시작한 후부터 약 50일간 운전하여 A²O시스템의 질소 제거율을 비교 평가하였다. Fig. 2는 본 연구에 사용되어진 A²O시스템의 구성도를 나타낸 것이다.

2.2. 회분식 실험

부유미생물과 담체에 부착된 미생물의 질산화 및 내생 호흡에 의한 탈질율을 비교하기 위해 Fig. 3에 나타난 것과 같이 플라스틱 재질의 유효용량이 7 L인 4개의 회분식 반응조를 이용하였다. 질산화율을 비교하기 위한 실험에서는 반응조 하단에 설치된 산기관에 공기를 주입하여 산소공급

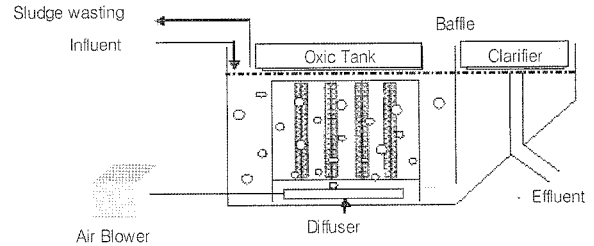


Fig. 1. Schematic diagram of continuous oxic bioreactor.

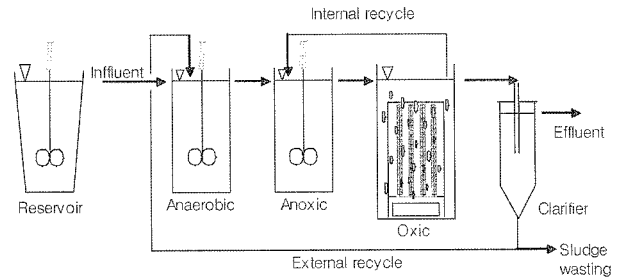
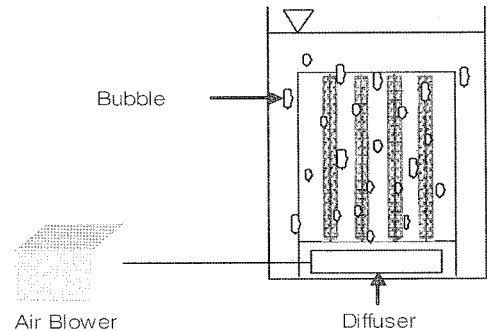
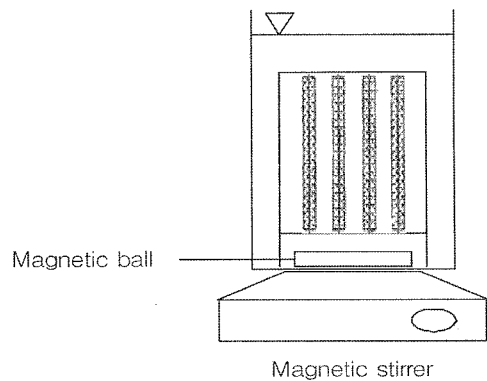


Fig. 2. Schematic diagram of Anaerobic-Anoxic-Oxic bioreactor.



(a) aerobic condition



(b) anoxic condition

Fig. 3. Schematic diagram of batch reactor.

과 반응조 교반을 유도하였으며, 탈질율을 비교하기 위한 실험에서는 마그네틱 교반기 위에 반응조를 위치시켜 미생물과 기질의 혼합을 유도하였다. 반응조 No.1에는 연속식 반응조에서 채취한 부유미생물을 적당량 투입하여 MLSS농도가 약 3,000 mg/L가 되도록 하였고, No.2, 3, 4의 반응조에는 연속식 반응조에 충전된 담체를 분리하여 반응조 용량 대비 10, 15, 20%가 되도록 충전하였다. 암모니아성 질소제거율을 비교하기 위해 NH₄-N농도가 약 20 mg/L인 하

수를 투여한 후 시간에 따른 NH₄-N, NO₃-N 및 COD_{cr}의 농도변화를 측정하였다. 이때 DO 농도는 4~6 mg/L로 유지하였다. 또한 탈질율을 알아보기 위해 동일한 반응조에 KNO₃를 적당량 투여한 후 시간에 따른 NO₃-N 및 COD_{cr}의 농도변화를 측정하였다. NO₃-N농도가 1 mg/L이하로 감소된 반응조에는 다시 KNO₃를 투여하여 NO₃-N농도를 20 mg/L가 되도록 하였고, 이러한 반복 실험을 3회 실시하였다. pH는 1 N NaOH용액과 1 N H₂SO₄ 용액을 사용하여 7±0.2로 유지하였다.

연속식 운전과 회분식 운전을 통해 담체 충전에 따른 유기물 제거율과 질소 제거율을 평가하기 위한 시료분석은 Standard Methods에 명시된 방법을 이용하여 실시하였다. 담체에 부착된 미생물량은 실험 종료 후 미생물이 부착된 담체의 무게를 50°C로 조정된 건조기에 약 24시간 건조한 후 측정된 무게와 담체의 초기무게를 이용하여 산정하였다.

2.3. 유입수 성상

본 연구에 사용된 유입수 시료는 오산시에 소재한 오산시 환경사업소내로 유입되는 도시하수를 매일 채취하여 사용하였다. Table 1은 연속식 실험기간 동안의 유입수 성상을 나타낸 것이다.

Table 1. Characteristics of domestic wastewater

Item (Unit)	Range (mg/L)	Mean (mg/L)
pH	6.7~7.3	7.2
Alkalinity	166~262	196
TSS	162~241	218
TCOD _{cr}	356~463	408
SCOD _{cr}	98~162	125
TKN	24~29	26
NH ₄ ⁺ -N	19~25	22
NO ₂ -N	0~0.08	0.03
NO ₃ -N	0~0.7	0.3

Table 2. Suspended and attached, wasting biomass in each reactor

HRT	Biomass	Reactor.#1	Reactor.#2	Reactor.#3	Reactor.#4
7 hr	Suspended (mg/L)	3,033	2,948	3,061	2,966
	Attached (mg)	-	5,211	7,174	9,937
	Wasting (mg/d)	1,695	585	465	345
5 hr	Suspended (mg/L)	3,058	2,945	2,932	3,000
	Attached (mg)	-	6,020	7,820	10,880
	Wasting (mg/d)	2,190	705	660	495
3 hr	Suspended (mg/L)	3,022	3,085	2,976	3,067
	Attached (mg)	-	7,210	9,600	13,740
	Wasting (mg/d)	3,165	825	705	585

3. 실험결과 및 고찰

3.1. HRT와 담체충진율에 따른 유기물 제거율, 질산화율 및 질소 제거율 비교

반응조 운전기간 동안 변수는 SRT보다는 MLSS농도를 이용하였으며, 매일 측정된 MLSS농도값에 따라 적정 잉여 슬러지량을 폐기하여 각 반응조의 MLSS농도를 약 3,000 mg/L내외로 유지하도록 하였다. 담체를 충전하지 않은 반응조의 MLSS농도는 비교적 일정하게 약 3,000 mg/L로 유지되었으나 담체가 충전된 반응조내의 MLSS농도는 담체내의 미생물 탈부착으로 변화가 있었으나 슬러지 폐기량을 적절히 조절하여 약 3,000 mg/L내외를 유지할 수 있었다.

HRT가 감소함에 따라 유기물부하량이 증가하여 폐기되는 슬러지량이 증가되었고, 담체에 부착된 미생물량도 증가하는 것으로 나타났다. 담체가 충전되지 않은 반응조 No.1은 HRT 7 hr에서 일일 평균 슬러지 폐기량은 약 1,700 mg/d이었으나 HRT를 3 hr로 감소시킨 경우에는 약 3,200 mg/d로 증가되었고, 반응조에 담체가 충전된 반응조 No.2, 3, 4의 평균 슬러지 폐기량은 HRT가 감소됨에 따라 약 460 mg/d에서 700 mg/d로 증가하였다.

담체가 충전된 반응조의 일일 슬러지 폐기량은 담체가 충전되지 않은 반응조에 비해 낮게 나타났는데 이는 유입수에 포함된 입자상 성분뿐만 아니라 생성된 미생물들이 담체에 포획되어 자산화 되었기 때문으로 판단된다. Table 2는 운전기간 중 반응조내의 MLSS농도 및 충전된 담체에 부착된 미생물량과 평균 폐기 슬러지량을 나타낸 것이다.

3.1.1. HRT와 담체충진율에 따른 활성슬러지 공정의 유기물 제거효율

운전 기간 중 유입수의 평균 TSS농도는 202 mg/L, 평균 TCOD_{cr}과 SCOD_{cr}농도는 각각 402.6 mg/L, 123 mg/L로 나타났다. 유입수의 TSS 1 mg당 1.38 mg의 입자성COD_{cr}

(TCODcr-SCODcr)을 나타내 TSS에 유기물 함유량이 높은 것으로 나타났다.

HRT를 7 hr에서 5 hr, 3 hr로 감소시키면서 운전한 기간 동안 Reactor.#1의 유출수의 TSS농도는 19.9~25.1 mg/L로, Reactor.#2, #3, #4는 각각 16.5~20.1 mg/L, 14.7~18.4 mg/L, 14.4~17.4 mg/L의 범위로, 유출수의 TCODcr농도는 Reactor.#1에서 84.4~104.5 mg/L 범위로, Reactor.#2, #3, #4는 각각 59.6~80.5 mg/L, 51.6~64.6 mg/L, 49.5~59.2 mg/L의 범위를 나타내어 HRT가 감소함에 따라 각 반응조의 유기물 부하는 증가하여 유출수의 유기물 농도는 증가하는 것으로 나타났다. 모든 HRT조건에서 담체를 충전한 Reactor.#2, #3, #4의 유기물 제거율이 담체를 충전하지 않은 Reactor.#1보다 높은 것으로 나타났으며 HRT감소에 따른 유기물 제거율의 감소폭은 담체를 충전하지 않은 Reactor.#1이 Reactor.#2, #3, #4의 감소폭보다 큰 것으로 나타났다. 또한 담체 충진율 증가에 따라 제거율이 증가하였다. Table 3과 Fig. 4는 HRT변화와 담체충진율에 따른 유기물질의 제거효율을 나타낸 것이다.

SCBR(Suspended carrier bioreactor)을 운전하여 담체충진율이 증가함에 따라 COD제거율이 증가하였다는 Wang 등(2005)의 연구 결과와 같이 담체의 충진율이 증가함에 따라 비표면적이 증가하여 부착된 미생물의 증가로 제거효율이 증가한 것으로 사료된다. 김 등(1998)은 Ringrace형 섬모상 담체인 bio-cap을 30%로 충진한 생물막 공정(Biofilm media process)에서 유기물 부하를 2.5 kg CODcr /m³*day로 운전하였을 때 91%의 CODcr제거율을 얻을 수 있었다고 보고하였다. 본 연구에서 HRT를 5 hr으로 운전할 때 유기물 부하는 1.951 kg TCODcr /m³*day이었으며 여재충진율이 20%인 No.4반응조에서 약 88%의 COD제거효율을 나타내었다. 이러한 제거효율차이는 충진율과 충진된 여재의 비표면적차이에 기인한 것으로 사료된다.

3.1.2. HRT와 담체충진율에 따른 활성슬러지 공정의 질산화율 및 질소제거율

HRT 7 hr, 5 hr, 3 hr으로 운전한 기간 중 유입수의 평균 T-N농도는 각각 25.3 mg/L, 25.2 mg/L, 26.2 mg/L로 나타났고, 유입수의 평균 NH₄-N농도는 각각 21.8 mg /L, 22.0 mg/L, 22.9 mg/L로 나타났다. HRT가 7 hr에서 3 hr으로 감소하면서 Reactor#1의 유출수의 NH₄-N농도는 0.72~

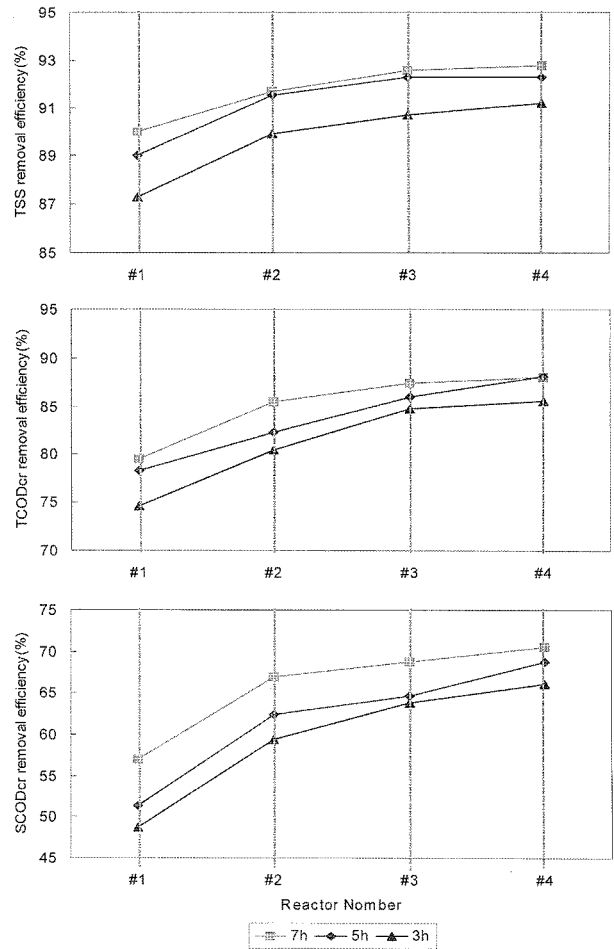


Fig. 4. Variation of organic matter removal efficiency with various HRT and media packing ratio.

1.49 mg/L로, Reactor#2, #3, #4는 각각 0.69~1.19 mg/L, 0.58~0.96 mg/L, 0.53~0.89 mg/L의 범위로 나타나 운전 기간 모든 반응조의 질산화율은 94.2%~97.9%로 나타났다. HRT를 3시간으로 단축시켜 TCODcr부하와 TKN부하가 증가되어도 담체가 충전된 반응조들의 질산화율은 95%이상으로 높게 나타났다. 활성 슬러지 반응조에 pore size가 다른 유동상 여재를 충전하여 95%이상의 질산화율을 얻었다는 Masatoshi 등(1997)의 연구결과와 sponge media를 투여한 활성슬러지 공정에서 담체 충진율에 따라 98%이상의 질산화율을 얻을 수 있었다는 Louis 등(1995)의 연구 결과

Table 3. Experimental results of organic matter removal with various HRT and packing ratio

HRT	Item	Influent	Reactor.#1 (0%)		Reactor.#2 (10%)		Reactor.#3 (15%)		Reactor.#4 (20%)	
			Effluent	Re. (%)	Effluent	Re. (%)	Effluent	Re. (%)	Effluent	Re. (%)
7 hr	TSS (mg/L)	207.0	19.9	90.0	16.5	91.7	14.7	92.6	14.4	92.8
	TCODcr (mg/L)	411.0	84.4	79.5	59.6	85.5	51.6	87.4	49.5	88.0
	SCODcr (mg/L)	128.7	55.4	57.0	42.6	66.9	40.2	68.8	37.9	70.5
5 hr	TSS (mg/L)	198.0	21.8	89.0	16.9	91.5	15.2	92.3	15.3	92.3
	TCODcr (mg/L)	406.0	89.4	78.3	72.9	82.3	57.7	86.0	49.0	88.1
	SCODcr (mg/L)	121.0	58.5	51.4	46.5	62.4	42.5	64.7	37.7	68.7
3 hr	TSS (mg/L)	201.4	25.1	87.3	20.1	89.9	18.4	90.7	17.4	91.2
	TCODcr (mg/L)	390.7	104.5	74.6	80.5	80.4	64.6	84.8	59.2	85.6
	SCODcr (mg/L)	119.2	64.1	48.7	49.6	59.4	43.2	63.8	41.5	66.1

와 같이 반응조에 충전된 담체의 성장속도가 낮은 질산화 미생물을 보유할 수 있어 높은 질산화율을 얻을 수 있었던 것으로 사료된다. 담체가 충전되지 않은 Reactor#1도 HRT 변화에도 불구하고 높은 질산화율을 나타내었는데 이는 유입수의 T-N농도가 비교적 낮게 유지되고 반응조의 MLSS 농도를 3,000 mg/L로 높게 유지하였기 때문으로 사료된다. 유출수의 T-N농도는 Reactor#1에서 22.9~23.99 mg/L 범위로, Reactor#2, #3, #4는 각각 15.0~19.89 mg/L, 12.3~18.44 mg/L, 10.4~15.83 mg/L의 범위로 나타나 모든 HRT조건에서 Reactor.#1은 10%이하의 낮은 T-N제거율을 나타내었다. 담체가 충전된 반응조들의 T-N제거율은 HRT를 7 hr으로 유지된 경우 40%~59%를 나타내었으며 HRT를 3 hr으로 단축시킨 경우 24%~40%의 T-N제거율을 나타내어 HRT가 감소됨에 따라 T-N제거율이 감소되는 것으로 나타났다. Ringlace형 담체를 포기조에 충전하여 질소제거를 연구하여 HRT증가에 따라 T-N제거율이 증가한다는 김 등(1997)의 연구 결과와 같이 HRT는 질소제거에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. Wang 등(2006)은 MBBR(moving bed biofilm reactor)을 운전한 결과 생물막 반응조의 DO농도가 T-N제거율에 중요한 영향인자라는 연구 결과를 통해 DO농도가 6 mg/L일 때 T-N제거율은 42.6%를 나타내었으나 DO농도가 2 mg/L로 유지할 때 NO₃ 환원은 NO₃가 질산화에 의해 생성된 후 즉시 일어나고, 그 후 NO₂는 NO₃로의 전환없이 바로 N₂가스로 환원되어 암모늄이온이 빠르게 제거됨으로써 89%의 T-N제거효율을 얻을 수 있었다고 보고하였다. 본 연구에서는 DO농도를 4~6 mg/L로 유지하며 운전하여 Wang의 T-N제거효율보다 낮은 T-N제거효율을 얻었던 것으로 사료된다.

Fig. 5와 Fig. 6은 HRT변화와 담체 충전율에 따른 질산화율 및 탈질율을 나타내었고, Table 4는 질소 유입부하와

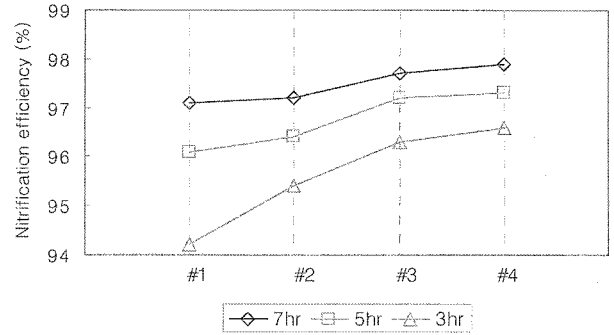


Fig. 5. Variation of Nitrification efficiency with various HRT and media packing ratio.

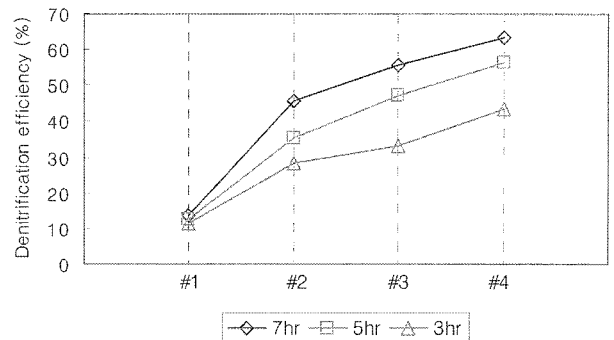


Fig. 6. Variation of Denitrification efficiency with various HRT and media packing ratio.

질산화율, 탈질율 및 T-N제거율을 나타낸 것이다. 연속식 반응조 운전 결과 A²/O시스템 운전에도 적용할 호기조의 HRT는 3시간으로, 담체충진율은 호기조 용적대비 20%로 충전하는 것이 적정하다고 판단되었다.

3.2. 부유미생물과 담체에 부착된 미생물의 특성

Table 4. Experimental results of nitrogen removal with various HRT and packing ratio

HRT	Item	Influent	Effluent			
			Reactor.#1 (0%)	Reactor.#2 (10%)	Reactor.#3 (15%)	Reactor.#4 (20%)
7 hr	TKN (mg/L)	24.9	2.0	1.9	1.6	1.4
	NH ₄ -N (mg/L)	21.8	0.7	0.7	0.6	0.5
	NO ₃ -N (mg/L)	0.4	20.4	12.9	10.3	8.5
	Nitrification rate (%)	-	97.1	97.2	97.7	97.9
	Denitrification rate (%)	-	13.7	45.8	55.7	63.4
	T-N removal (%)	-	9.6	40.8	51.2	59.1
5 hr	TKN (mg/L)	24.8	2.1	2.0	1.6	1.5
	NH ₄ -N (mg/L)	22.0	1.0	0.9	0.7	0.7
	NO ₃ -N (mg/L)	0.5	20.4	15.2	12.5	10.2
	Nitrification rate (%)	-	96.1	96.4	97.2	97.3
	Denitrification rate (%)	-	12.7	35.5	47.1	56.5
	T-N removal (%)	-	8.8	30.8	42.7	51.9
3 hr	TKN (mg/L)	25.8	2.5	2.2	1.9	1.8
	NH ₄ -N (mg/L)	22.9	1.5	1.2	1.0	0.9
	NO ₃ -N (mg/L)	0.4	21.6	17.4	16.4	13.7
	Nitrification rate (%)	-	94.2	95.4	96.3	96.6
	Denitrification rate (%)	-	11.6	28.3	33.3	43.5
	T-N removal (%)	-	8.5	24.2	29.7	39.6

연속반응조 운전을 통해 활성화된 부유미생물과 담체에 부착된 미생물의 특성을 조사하기 위해 회분식 실험을 수행하였다.

3.2.1. 부유미생물과 담체에 부착된 미생물의 질산화율

부유미생물을 이용한 반응조 No.1의 MLSS농도는 2,860 mg/L로 나타났으며 미생물이 부착된 담체를 반응조 체적비 10, 15, 20%가 되도록 담체가 충전된 반응조 No.2, 3, 4의 MLSS농도는 담체에 부착된 미생물량을 회분식 반응조의 용적으로 나누어 계산한 결과 각각 1,303 mg/L, 1,794 mg/L, 2,484 mg/L로 나타났다.

Fig. 7은 시간에 따른 암모니아성 질소의 농도변화를 나타낸 것이다. 암모니아성 질소의 제거는 반응조 No.4에서 가장 빠르게 진행되었고, 초기 NH₄-N농도가 21.4 mg/L일 때 운전경과 11시간 후 0.28 mg/L의 NH₄-N농도를 나타내 암모니아성 질소 제거 반응이 거의 완결되었던 것으로 나타났으며, 반응조 No.1도 운전경과 11시간 후 반응이 거의 완결되어 0.84 mg/L의 NH₄-N농도를 나타내었다. 또한 반응조 No.2과 No.3도 운전경과 각각 18시간, 14시간 후 0.5 mg/L와 0.8 mg/L의 NH₄-N농도를 나타내어 담체를 충전했음에도 불구하고 담체를 충전하지 않은 반응조 No.1보다 암모니아성 질소 제거반응에 많은 시간이 소요된 것으로 나타났다. 이는 반응조 No.2, 3의 미생물 농도가 반응조 No.1의 MLSS농도보다 낮게 유지되어 담체를 충전했음에도 암모니아성 질소 제거반응이 느리게 나타난 것이라 사료된다. 반응조 No.1의 질산화율은 0.654 mg NH₄-N/gMLSS*hr로 나타났으며 반응조 No.2, 3, 4은 각각 0.891 mgNH₄-N/gMLSS*hr, 0.828 mgNH₄-N/gMLSS*hr, 0.773 mgNH₄-N/gMLSS*hr로 나타나 반응조 No.2, 3, 4의 암모니아성 질소 제거율이 반응조 No.1보다 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 담체가 충전된 회분식 반응조의 질산화율이 높은 이유는 FISH법을 통해 담체의 생물막내부에서 질산화 미생물을 보다 많이 확인할 수 있었다는 Yoshiteru 등(2000)과 Tomonori 등(2004)의 연구결과와 같이 담체를 충전한 반응조내에 질산화 미생물의 비율이 높기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 운전기간 동안 회분식 반응조내의 NO₃-N농도 변화를 나타낸 것이다. 반응조 No.1의 제거된 암모니아성 질소는 질산화 미생물의 질산화반응으로 대부분 NO₃-N으로 전환되어 농도가 19.5 mg/L로 높게 나타났으나 반응조

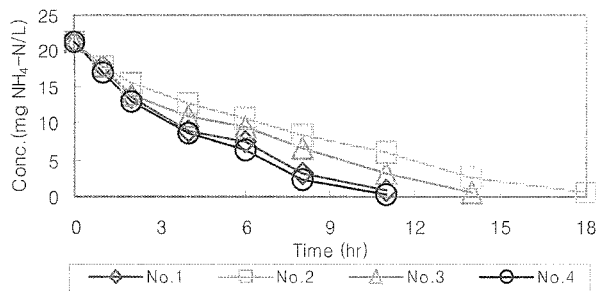


Fig. 7. Variation of NH₄-N concentration with time in batch test.

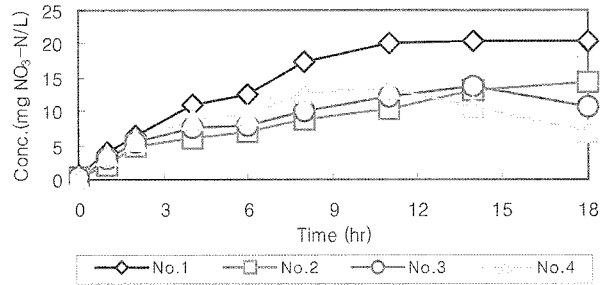


Fig. 8. Variation of NO₃-N concentration with time in batch test.

No.2, 3, 4의 NO₃-N농도는 반응조 순서대로 각각 14.2 mg/L, 10.8 mg/L, 7.1 mg/L로 낮게 나타났다. 이는 담체충진율을 30~75%로 증가됨에 따라 반응기내부 담체 주위에 부분적 무산소지역이 확대되어 질소제거율이 높아진다는 이 등(2002)의 연구 결과와 같이 무산소 조건이 확대되어 탈질반응이 진행되었기 때문으로 사료된다.

3.2.2. 부유미생물과 담체에 부착된 미생물의 내생탈질율

회분식 반응조 No.1의 MLSS농도는 2,940 mg/L로 나타났으며 반응조 No.2, 3, 4는 각각 1,505 mg/L, 1,955 mg/L, 2,720 mg/L로 나타났다.

Fig. 9는 시간에 따른 질산성 질소 농도변화를 나타낸 것으로 운전 초기 반응조내의 NO₃-N농도는 20.4 mg/L였으며, SCODcr 농도는 28.2 mg/L로 나타났다. 반응조 No.1의 NO₃-N농도는 시간에 따라 감소하여 운전경과 23시간 후 약 10 mg/L내외의 일정한 NO₃-N농도를 나타내었고, 반응조 No.2, 3, 4는 탈질 반응이 담체를 충전하지 않은 반응조 No.1보다 빠르게 나타나 다시 NO₃-N농도를 증가시켜 탈질 반응을 유도하였으며 이러한 실험을 2회 더 반복하였다. 그 결과 반응조 No.2, 3, 4의 탈질 반응 경과시간은 각각 총 69 hr, 60 hr, 54 hr이었고, 그 때의 NO₃-N농도는 1.5 mg/L, 1.9 mg/L, 1.1 mg/L이었고, 전체 운전기간 동안 탈질 반응에 의해 제거된 NO₃-N의 총량은 반응조 No.1에서 11.4 mg/L로, 반응조 No.2, 3, 4는 57.0 mg/L, 56.5 mg/L, 57.4 mg/L로 나타났다. 부유미생물만이 투입된 반응조 No.1의 내생호흡에 의한 비탈질율은 0.169 mgNO₃-N/gMLSS*hr로, 담체에 부착된 미생물을 이용하여 산출한 반응조 No.2, 3, 4는 각각 0.549 mgNO₃-N/gMLSS*hr, 0.482 mgNO₃-N/gMLSS*hr, 0.391 mgNO₃-N/gMLSS*hr로 나타나 담체 충전 유무에 따른 탈질율을 알아보기 위한 회분식 실험에서 담체가 충전된 반응조의 비탈질율이 1.5 mg NO₃-N/gMLVSS*hr로 나타나 일반 부유성장식 반응조보다 높은 탈질율을 보였다라는 민 등(2004)의 연구결과와 같이 본 연구에서도 부유미생물과 담체에 부착된 미생물의 내생탈질율을 비교한 결과 담체충진율에 따라 담체가 충전된 반응조의 비탈질율이 약 2~3배 높게 나타났다.

회분식 반응조 운전 초기에는 SCODcr의 농도가 낮게 유지되어 변화가 없었으나 약 27시간 경과 후 반응조 No.4의 반응조내 SCODcr의 농도가 증가하기 시작하였으며 반응조 No.2, 3은 각각 48시간, 42시간 경과 후 증가하는 것으로

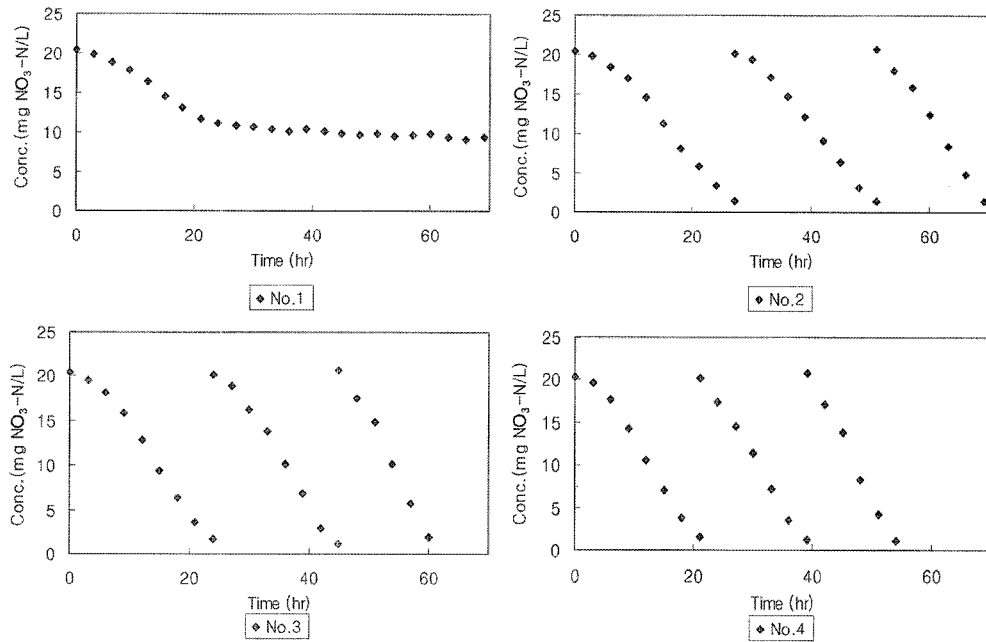


Fig. 9. Variation of NO₃-N concentration with time in batch test.

나타났다. 그러나 부유미생물만이 투입된 반응조 No.1에서는 아무변화도 관찰되지 않았다. 따라서 담체의 충전으로 탈질에 필요한 탄소원이 부족한 조건에서도 내생호흡에 의한 탈질반응이 일어나는 것으로 나타났는데, 이는 연속식 반응조의 운전기간 동안 반응조내에 충전된 담체표면에서의 생물막 성장과정에서 부착된 많은 양의 유기물질들이 탄소원으로 소모되었기 때문으로 사료된다.

3.3. A²/O시스템에서 포기조의 담체 충전에 따른 유기물질 및 질소제거

연속식 반응조로부터 도출된 적정 담체 충전율과 HRT를 호기조에 적용하여 혐기조, 무산소조, 호기조로 구성된 총 2개의 A²/O시스템을 총 50일간 운전하여 유기물질 및 질소 제거효율을 평가하였다.

3.3.1. A²/O시스템에서의 유기물질 제거특성

A²/O시스템을 운전한 기간 유입수의 TSS농도는 189~260 mg/L의 범위로 평균 TSS농도는 약 223 mg/L로 나타났고, 평균 TCODcr농도는 369~462 mg/L로 평균 농도는 402 mg/L로 나타났으며, SCODcr농도는 102~151 mg/L로 평균 농도는 123 mg/L로 나타났다. Sys.#1, #2의 반응조 전체 용적대비 평균 TSS, TCODcr, SCODcr 부하량은 0.892 kgTSS/m³*day, 1.608 kgTCODcr/m³*day, 0.492 kgSCODcr/m³*day로 나타났다. 운전한 기간 중 Sys.#1과 Sys.#2의 유출수 TSS의 평균 농도는 24.9 mg/L, 19.4 mg/L로 TSS제거율은 시스템 번호에 따라 각각 88.8%, 91.3%로 나타났고, 유출수 TCODcr의 평균 농도는 46.5 mg/L, 40.4 mg/L로 나타나 TCODcr제거율은 88.4%, 90.0%로 나타났다. 유출수 SCODcr의 평균농도는 33.3 mg/L, 27.5 mg/L로 평균 SCODcr제거율은 73.0%, 77.7%로 나타나 담체를 충전하지 않은 Sys.#1보다 담체를 충전한 시스템에서 높은 유기물

제거율을 나타내 호기조의 담체 충전은 유기물 제거효율을 향상시키는 것으로 나타났다. 이는 앞서 수행된 활성슬러지 반응조 운전결과와 같이 호기 반응조내에 충전된 담체표면의 생물막 형성에 입자상 유기물질이 제거되고, 담체의 충전으로 인해 호기 반응조의 미생물농도가 높게 유지되어 생물막 내부의 DO농도 구배에 의한 탈질반응에 SCODcr도 소모되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 10은 A²/O시스템 운전기간 중 유입수와 각 시스템 유출수의 유기물질의 농도변화를 나타낸 것이다.

3.3.2. A²/O시스템에서의 질소제거 특성

A²/O시스템 운전 기간 중 유입수의 TKN 농도는 23.8~29.9 mg/L의 범위로 평균 TKN 농도는 약 26.4 mg/L로 나타나 포기조에 대한 TKN 용적 부하는 0.211 kgTKN/m³*day로 나타났다. 유입수의 NH₄-N의 농도는 20.8~26.4 mg/L의 범위로 평균 NH₄-N 농도는 약 23.5 mg/L로 나타났다.

운전 기간 중 담체를 충전하지 않은 Sys.#1의 평균 유출수 TKN농도는 2.40 mg/L, NH₄-N농도는 1.31 mg/L, NO₃-N의 농도는 4.4 mg/L로 나타났고, 담체를 충전한 Sys.#2의 평균 유출수 TKN농도는 1.96 mg/L, NH₄-N농도는 0.98 mg/L, NO₃-N의 농도는 3.3 mg/L로 나타났다. Sys.#1의 질산화율은 95.1%로 나타났으며 Sys.#2의 질산화율은 96.3%로 나타나 포기조에 담체를 충전한 Sys.#2의 질산화율이 담체를 충전하지 않은 Sys.#1의 질산화율과 비슷하게 나타났다. 각 시스템에서의 질산화율은 앞서 수행한 HRT가 3 hr으로 유지된 연속식 반응조의 운전결과와 유사하게 나타났다. 이는 유동상 여재를 이용한 BNR공정에서 HRT가 8 시간이고, 유입수의 암모니아성 질소부하가 0.152 kgNH₄-N/m³*day이었을 때 질산화율이 95%이상으로 나타났다는 박 등(2003)의 연구 결과와 같이 본 연구에서도 유입수의 암

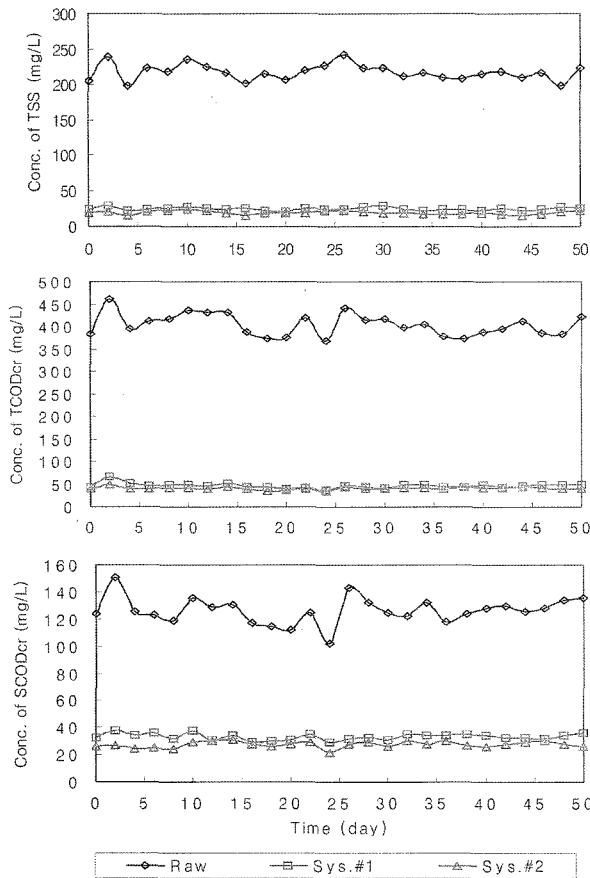


Fig. 10. Variation of organic matter concentration of influent and effluent of each system.

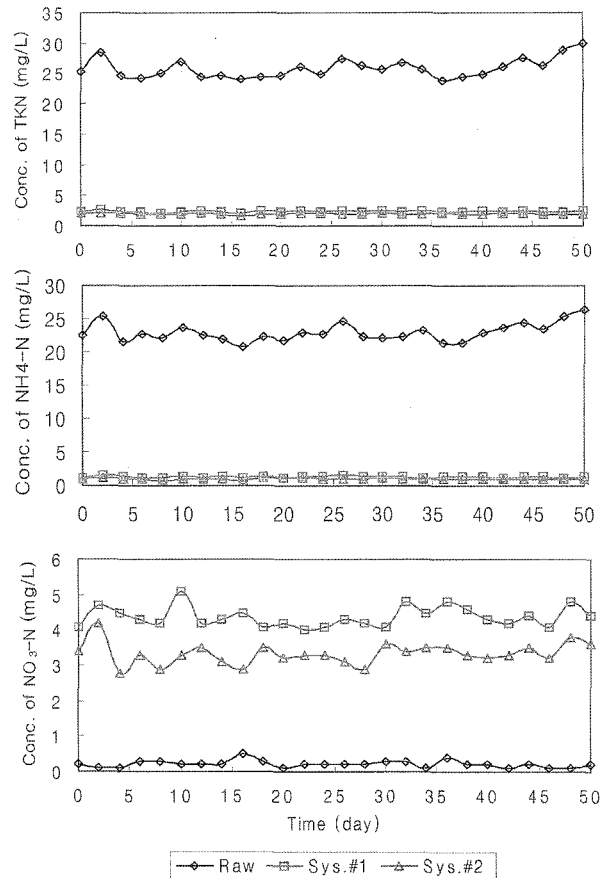


Fig. 11. Variation of TKN, NH₄-N, NO₃-N concentration of influent and effluent of each system.

모니아성 질소부하가 0.188 kgNH₄-N/m³*day로 비교적 낮게 유입되었고, 또한 무산소조에서 유기물질 제거로 인해 포기조에서 질산화 미생물이 중속영양미생물과의 경쟁에서 우위를 차지하였기 때문이라 사료된다. 또한 유입부하를 0.8 kgNH₄-N/m³*day로 유지한 mat형 담체가 20%충진된 생물막 공정에서 94%이상의 질산화율을 얻을 수 있다는 이 등(2003)의 연구 결과와 같이 담체를 충전하여 높은 질산화율을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다.

A²O시스템 운전기간 중 유입수의 T-N농도는 24.3~30.3 mg/L의 범위로 평균 26.6 mg/L로 나타났다. 담체를 충전하지 않은 Sys.#1의 평균 유출수의 T-N 농도는 6.88 mg/L로 T-N제거율은 74.2%을 나타냈고 담체를 충전한 Sys.#2는 평균 유출수의 T-N농도가 5.44 mg/L로 나타나 평균 79.6%의 T-N제거율을 나타냈다. T-N제거율은 담체를 충전하지 않은 Sys.#1보다 담체를 충전한 Sys.#2가 높게 나타났다. 운전한 기간 동안 담체를 충전하지 않은 Sys.#1에서 제거된 NO₃-N의 양은 20.5 mg/L로 나타났고 담체를 충전한 Sys.#2에서 제거된 NO₃-N양은 21.8mg/L로 나타나 담체를 충전하지 않은 Sys.#1의 탈질율은 81.8%로 나타났으며 담체를 충전한 Sys.#2의 탈질율은 85.8%로 나타나 포기조에 담체를 충전한 Sys.#2의 탈질율이 담체를 충전하지 않은 Sys.#1의 탈질율보다 높게 나타났다. 또한 Sys.#1 무산소조의 비탈질율은 0.105 kgNO₃-N/kgMLVSS *day로 나타났으며 Sys.#2의 비탈질율은 0.109 kgNO₃-N/kgMLVSS*day로

나타났다. 이는 포기조에 충전된 담체표면에서부터 담체 중앙사이에 산소농도구배가 형성되어 질산성 질소와 유기물이 담체내부에 형성된 무산소지역에 도달했을 때 탈질산화가 일어났기 때문으로 사료된다(윤 등, 2000; Morper, 1994).

앞서 운전한 연속식 반응조들 중 부유미생물만 유지한 Reactor#1의 탈질율은 HRT를 5시간 유지한 경우 12.7%, HRT를 3시간 유지한 경우 11.6%로 나타내었으며, 담체를 20%충진한 Reactor#4의 탈질율은 HRT에 따라 56.5%, 43.5%를 나타내어 담체충진에 따라 높은 탈질율을 나타내었다. 무산소조와 호기조의 총 HRT를 5시간으로 유지한 Sys.#1의 탈질율은 81.8%로 나타나 무산소조에 의해 탈질율이 약 69% 향상되었으나 포기조에 담체가 충전된 Sys.#2의 탈질율은 85.5%로 나타나 무산소조에 의한 탈질율은 약 29% 향상되어 호기조에 담체를 투여한 경우 무산소조의 효율성은 매우 낮은 것으로 나타났다.

이는 담체를 충전한 포기조에서 동시 질산화/탈질 반응으로 NO₃-N농도가 낮아져 무산소조로 반송되는 NO₃-N부하가 낮아져 무산소조의 처리효율이 상대적으로 낮아졌기 때문으로 사료된다. 호기조에 여재를 충전하여 질산화/탈질 반응을 유도할 경우 무산소조의 HRT를 감소시켜도 동일한 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 11는 A²O시스템 유입수 및 각 시스템유출수의 질소 농도의 변화를 나타낸 것이다.

4. 결론

담체가 충전된 연속식 반응조와 호기조에 담체가 충전된 A²O시스템 운전 결과를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 담체 충전율과 HRT 변화에 따른 처리 효율을 비교하기 위해 연속식 반응조를 운전한 결과 담체가 충전되지 않은 Reactor#1는 모든 HRT조건에서 약 74.6%의 TCODcr 제거효율을 나타내었으나 담체가 충전된 Reactor #2, #3, #4는 약 81.4%이상의 TCODcr 제거효율을 나타내었고 담체충진율이 10%에서 20%로 증가됨에 따라 TCODcr 제거율도 88%로 증가되었다. 또한 HRT가 감소하여 유입부하가 증가되었으나 담체 충전으로 처리효율감소가 적고, 담체 충전율이 증가할수록 제거효율 저하가 적은 것으로 나타났다.
2. HRT감소에 따라 TKN부하가 0.085 mgTKN/m³*day로 증가되어도 담체 충전에 상관없이 모든 반응조에서 94% 이상의 질산화율을 얻을 수 있었으며, 담체가 20%충진된 반응조 #4가 가장 높은 질산화율을 나타내었으나 충진을 증가에 따른 영향은 크지 않았다. Reactor#1의 탈질율은 모든 HRT조건에서 약 14%이하로 낮게 나타났으나 담체가 충전된 반응조들의 탈질율은 담체충진율과 HRT가 증가함에 따라 28.3%에서 63.4%로 높게 나타났다.
3. 호기조에 담체가 충전된 A²O Sys.#2의 SCODcr 제거율은 약 78%를 나타내어 담체가 충전되지 않은 A²O Sys.#1의 제거효율 73%보다 높게 나타났으나 질산화율은 두 시스템 모두 95%이상을 나타내어 담체충진이 질산화율에는 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 그러나 A²O Sys.#2의 탈질율은 85.8%로, A²O Sys.#1의 탈질율 81.8%보다 약간 높게 나타났으나 연속 반응조의 운전결과와 비교하여 A²O Sys.#2의 탈질율은 약 29%만이 증가하여 호기조에 여제가 충전된 경우 탈질을 위한 무산소조의 효용성은 매우 낮아져 무산소조의 체류시간을 감소시켜도 동일한 탈질율을 얻을 수 있을 것으로 나타났다.

참고문헌

- 김용환, 조재현, 김무훈, 이용우, 생물막 담체를 이용한 질산화 반응 특성 연구, *대한환경공학회지*, **19**(3), pp. 415-424 (1997).
- 김용환, 조재현, 이용우, 정용대, 이원권, 생물막 담체를 이용한 고농도 암모니아성 질소 함유 산업폐수의 유기물 제거 및 질산화 반응 연구, *수질보전학회지*, **14**(1), pp. 87-97 (1998).
- 민경석, 임광희, 정용준, 천연 제올라이트가 함유된 유동상 페타이어담체의 질소 제거 효율 향상, *대한환경공학회지*, **26**(7), pp. 804-809 (2004).
- 박명균, 안원식, 호기성생물막을 이용한 BNR공정에서 수리학적 부하가 하수의 질소 및 인 제거에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, **23**(1B), pp. 55-60 (2003).
- 윤조희, 박승환, 이상훈, 김승현, 물질수지를 이용한 A²O 고정생물막법에서의 호기탈질평가, *대한환경공학회지*, **22**(2), pp. 231-239 (2000).
- 이태경, 박재구, 한기봉, 세라믹 담체를 이용한 고정생물막 공정에서의 동시 질산화 및 탈질화, *대한환경공학회지*, **24**(6), pp. 1105-1115 (2002).
- 이해일, 임정훈, 고주형, 김창원 생물막 반응기를 이용한 고농도 유기성 폐수의 질산화와 탈질, *대한환경공학회지*, **25**(4), pp. 517-522 (2003).
- Louis, R. J. and Randall, C. W., Utilization of a Sponge Media Integrated Fixed-film Activated Sludge Process for Treatment of a High Strength, High Ammonia Industrial Wastewater, in *proceedings of WEFTEC '95 68th Annual conference and Exposition, WEF, Florida*, **3**(2), pp. 357-366 (1995).
- Masatoshi, M., Tetsuya, Y., Wang, P. C., Kazuhiro, S. and Kimiaki, Y., Rapid Nitrification with Immobilized Cell using Macro-porous Cellulose Carrier, *Wat. Res.*, **31**(5), pp. 1027-1034 (1997).
- Morper, M. R., Upgrading of Activated Sludge Systems for Nitrogen Removal by Application of the LINPOR-CN Process, *Wat. Sci. Tech.*, **29**(12), pp. 167-176 (1994).
- Tomonori, K., Tsukasa, I., and Satoshi, O., Ecophysiological Interaction between Nitrifying Bacteria and Heterotrophic Bacteria in Autotrophic Nitrifying Biofilms as Determined by macroautoradiography-Fluorescence In Situ Hybridization, *Applied and Environmental Microbiology*, **70**(3), pp. 1641 - 1650 (2004).
- Wang, R. C., Wen, X. H. and Qian, Y., Influence of Carrier Concentration on the Performance and Microbial Characteristics of a Suspended Carrier Biofilm Reactor, *Process Biochemistry*, **40**, pp. 2992-3001 (2005).
- Wang, X. J., Xia, S. Q., Chen, L., Zhao, J. F., Renault, N. J. and Chovelon, J. M., Nutrients Removal from Municipal Wastewater by Chemical Recipitation in a Moving Bed Biofilm Reactor, *Process Biochemistry*, **41**, pp. 824-828 (2006).
- Yoshiteru, A., Tomoko, M., Toshiyuki, O., Satoshi, T., Akira, H., Atsushi, K. and Teruyuki, N., Microbial Ecology of Nitrifying Bacteria in Wastewater Treatment Process Examined by Fluorescence In Situ Hybridization, *Journal of Bioscience and bioengineering*, **90**(3), pp. 234-240 (2000).