

SBR공정을 이용한 수산물 위판장 폐수에서 유기물 및 질소 제거

김성주 · 이대희* · 박흥석*[†]

(주)도화기술종합개발공사

*울산대학교 건설환경공학부

Removal of Organic and Nutrients in Fish Market Wastewater using Sequencing Batch Reactor (SBR)

Sung-Ju Kim · Dae-hee Lee* · Hung-Suck Park*[†]

Dowha Consulting Engineers Co., Ltd.

*Department of Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan

(Received 19 September 2006, Accepted 5 December 2006)

Abstract

This research work aims at treating saline wastewater generated from a fish market using four Sequencing Batch Reactors (SBR) operated under different conditions. The effect of C/N ratio (3, 6) and salt concentration (0.5~2%) on organic and nitrogen removal was studied. The synthetic wastewater prepared with glucose (C₆H₁₂O₆) as the primary carbon source along with ammonium chloride (NH₄Cl) was used in the three reactors. The fill, anoxic, aeration, settle and draw conditions were 2 hr, 4 hr, 4 hr and 2 hr respectively. The fourth reactor was operated at different conditions to investigate the practical feasibility of SBR application to handle fish market wastewater generated in Ulsan city that had fluctuating loading characteristics. Though the unacclimated sludge was initially affected by the salt concentration, the acclimated sludge removed 95% of the organics irrespective of the NaCl concentration and C/N ratio. However, the removal of nitrogen was affected more by C/N ratio than the salt concentration. While handling fish market wastewater, though the organic and nitrogen loading rate were varying between 0.009~0.259 gCOD_{OH}/gVSS/day and 0.005~0.034 gN/gVSS/day, the effluent concentrations were far less than the effluent standard of 120 mgCOD_{OH}/L and 60 mgN/L respectively, except when loading rates were fluctuating and 4 times higher than the average.

keywords : C/N ratio, Nitrogen removal, Organic removal, Saline wastewater, Sequencing Batch Reactors (SBR)

1. 서론

우리나라 연안 수질은 경제규모 확대와 교역량의 증가에 따른 해상물동량의 급증, 연안역 개발 증가 및 지방자치단체의 개발수요급증 등으로 인해 해양오염물질 배출량이 계속 늘어나고 있다. 이에 해수부에서는 연안통합관리를 위한 연안관리법 제정('99. 2), 습지보전법 제정('99. 3), 해양오염방지법 개정('99. 2), 공유수면매립법 및 공유수면관리법의 개정 등 해양환경보전 및 오염저감을 위한 법·제도를 대폭 정비하고 연안유역에 대한 종합적인 대책을 수립·추진하고 있다(해양수산부, 2006).

연안을 오염시키는 주요오염원으로는 수산물 가공폐수와 위판장 폐수가 있다. 그 중 가공물의 종류에 따라 그 성상의 변화가 크고 다량의 부유물, 수용성 단백질 및 유지를 함유하여 유기물 및 질소 농도가 높으며, 악취발생이 있는 수산물 가공폐수에 대해서는 국내에서도 연구가 많

이 있었으며(백 등, 1994; 김 등, 1985; 권 등, 1998; 윤 등, 2001). 외국의 경우는 최근 막분리 기술을 이용하여 유용물질의 회수와 재사용이 연구되고 있다(Ferjani et al., 2005; Maria et al., 2002). 한편, 위판장 폐수는 우리나라의 대부분 어항에 설치된 위판장에서 수산물의 세척과정에서 발생하는 폐수로 농도가 높지 않아 그동안 관리가 미흡하였다. 그러나 위판장 세척폐수는 어획량과 종류에 따라 부하변동이 심하고 염분이 다량 함유되어 있을 뿐 아니라 유기물 및 영양염류인 질소 등의 변동도 매우 심하여, 시설운영에 많은 문제점이 있는 것으로 알려지고 있다(김 등, 2005).

현재 수질환경보전법 시행규칙 배출시설(제6조 관련) 부분에서는 면적 700 m² 이상인 수산물 판매장에는 배출시설의 설치가 의무화되어 있으며, 배출시설의 운영자는 시설전반에 관한 사항을 환경부 및 국립환경과학원으로 제출하도록 되어 있다(환경부, 2006). 2005년 현재 전국의 수산물 판매시설은 41개소로 개별처리 후 직접방류가 전체의 71%를 점유하고 있으며, 처리규모는 5종 처리시설이 56.1%를 차지하고 있다. 마지막으로 처리방법 항목에서는 생물처리

[†]To whom correspondence should be addressed.
parkhs@ulsan.ac.kr

가 19개소, 종합처리장 14개소, 화학처리, 위탁처리방식이 각 3개소였다.

생물학적 제거방법 중 하나인 연속회분식반응기(Sequencing Batch Reactor, SBR)는 한 반응기 내에서 시간별로 혐기, 호기 및 무산소 조건을 만들어 줌으로써 반응기 용적을 줄일 수 있고 질소와 인을 동시에 제거할 수 있어 소규모 처리장에 널리 활용되고 있다. 또한 SBR은 운전조건에 구애받지 않으면서 높은 처리효율을 나타내어, 활성슬러지 공정에서 발생할 수 있는 슬러지 팽화나 부상현상 등을 잘 제어할 수 있는 것으로 알려져 있다(박, 1990; Ketchum, 1997). 특히, SBR은 국내외에서 염분함유 폐수에 적용된 사례가 많이 있다(문 등, 2002; 송 등, 2002; Ahmet et al., 2004).

본 연구는 위판장 폐수의 효율적 처리를 위한 방법을 도출하기 위한 기초로 SBR 공정의 적용성을 평가하기 위한 연구였다. 이를 위해 위판장 폐수의 특성을 조사하고, 인공 폐수와 실험수를 이용하여 다양한 기초실험을 실시하였다. 우선, 염분에 적용되지 않은 슬러지를 이용하여 회분식 반응기에서 염분농도에 따른 유기물과 질소 제거특성을 조사하였다. 또한 연속회분식 반응기에서 미생물을 염분농도에 적응시킨 후 염분농도와 C/N비에 따른 유기물 및 질소 제거특성을 인공폐수로 확인하였으며, U시 B위판장 폐수를 이용한 연속실험을 병행 실시하여 처리의 안정성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치 및 운전조건

반응기는 아래 Fig. 1과 같이 15 L 용량의 원통형으로 4기를 제작하였고 유효용량은 10 L이고 유출시 용량은 6 L로 하였다. 반응기는 아크릴로 제작하고, 유입펌프와 솔레노이드 밸브를 이용하여 유입 및 유출을 제어하였다. 모든 기계작동은 컨트롤박스와 연결되어 있는 PC를 통하여 제어하였다.

3기의 반응기는 염분의 농도를 0.5%, 1.0%, 2.0%로 구분한 인공하수를 나머지 1기의 반응기는 실험수를 사용하여

운전하였다. 폭기는 산기장치를 이용하여 공기량을 2 L/min으로 하였고 비폭기시에는 슬러지의 교반만 실시하였다. 유출수는 1 L씩 샘플링 될 수 있게 하였으며 항온실을 제작하여 23±5°C를 유지하였다.

Table 1은 SBR의 운전형태를 나타낸 것이다. 반응시간은 한 cycle을 12시간으로 고정하여 4시간 호기, 4시간 무산소로 하였다. C/N비는 COD_{OH}와 T-N의 유입농도를 기준으로 6과 3으로 조절하였으며, C/N비에 따른 처리효율의 차이를 조사하였다.

Table 1. Operational schedule of SBR

NO.	C/N	Operating condition (hr)			
		Anoxic (2)	Aerobic (4)	Anoxic (4)	Settle & Draw (2)
1	6				
2	3				

슬러지는 Y분뇨처리장 슬러지를 4개월 동안 0.5%의 염분에 적용된 슬러지를 사용하였다. SRT는 슬러지를 배출하지 않는 방식으로 운전하여 100일 이상을 유지하였다.

2.2. 실험재료 및 분석방법

염분에 따른 처리효율을 보기 위해서 염분농도가 0.5%, 1.0%, 2.0%인 세 가지 인공폐수 조건과 실험수를 사용하였다. 실험수의 평균성상은 Table 2와 같다.

Table 2. Effluent characteristics of fish market cleaning wastewater

Item	COD _{OH} (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	SS (mg/L)	NaCl (mg/L)	pH
Mean value	252.9	62.7	12.5	116.2	3.2	6.95

인공하수의 성분은 Table 3과 같이 구성하였는데 유기물 농도는 300 mgCOD_{OH}/L로 고정하고 질소의 농도를 변화시켜서 C/N비를 변화시켰다.

알칼리도 물질은 7.07 mg/L as CaCO₃/gN으로 계산하였고 NaCl의 농도는 0.5%, 1.0%, 2.0%로 나누어 인공하수를

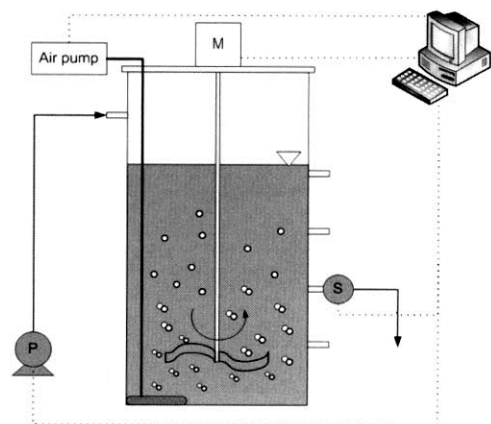


Fig. 1. Photograph and schematic of the lab scale SBR unit.

Table 3. Composition of synthetic wastewater

Ingredient	Concentration (mg/L)
glucose	625
NH ₄ Cl	191.1 ~ 382.1
NaHCO ₃	594.0 ~ 1188
KH ₂ PO ₄	22
MgSO ₄ · 7H ₂ O	5
CaCl ₂	0.4
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.4
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	1.26
NaCl	5000, 10000, 20000

제조하였다.

수질 성장 분석은 시료의 일정량을 분취하여 1 μm GF/C 여지에 여과한 후 사용하였으며, 암모니아성 질소(NH₄⁺-N)와 아질산성 질소(NO₂⁻-N) 및 질산성 질소(NO₃⁻-N)는 Spectrophotometer(HACH, DR-2000), TOC는 TOC meter(SHIMADZU, TOC-V CPN)로 측정하였다. 화학적산소요구량(COD)과 총 질소(T-N)은 수질공정시험법으로 측정하였으며, COD는 해수법으로 제시한 COD_{OH}로 측정하였으며, 총 질소(T-N) 또한 수질공정시험법으로 측정하였다.

알카리도와 미생물 농도 분석은 Standard methods(APHA, 1998)를 따랐다. 반응기 내 pH는 pH meter(ORION, 420A)를 사용하였으며, 온도 및 DO측정은 DO meter(ISTEK, 815PDC)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험에 의한 염분농도가 유기물 및 질소 처리에 미치는 영향

염분농도가 유기물 및 질소처리에 미치는 영향을 조사하기 위하여 하수처리장 슬러지를 이용하여 시간에 따른 유기물 및 질소제거 경향을 조사하였다. 유기물 제거특성은 Fig. 2와 같이, NaCl 0.0%, 0.5%, 1.0%, 2.0%로 염분농도가 증가할수록 제거율은 84%, 52%, 40%로 감소하였다. 이는 염분농도의 증가에 따라 유기물의 처리에 영향을 받는

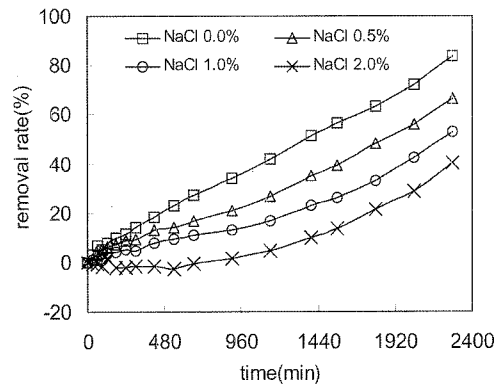


Fig. 2. Removal efficiency of COD_{OH} under the influence of different salt concentrations.

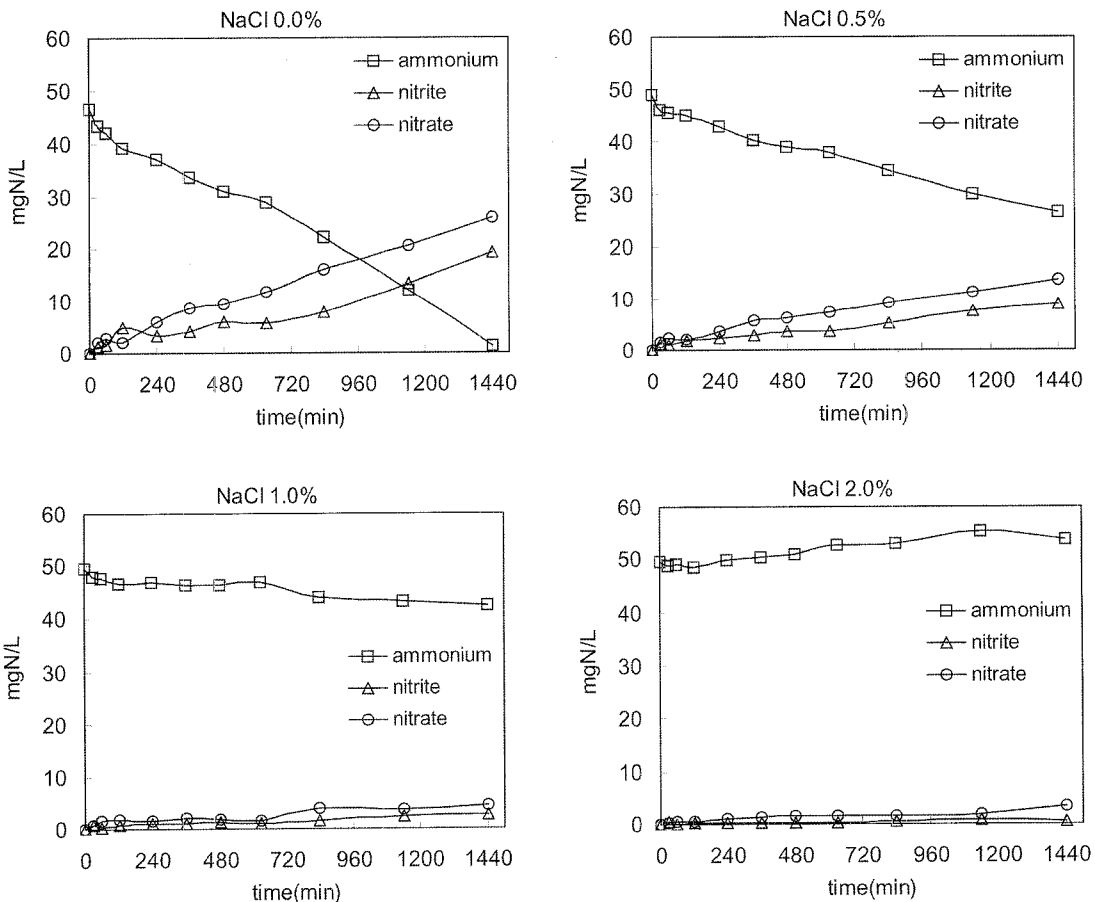


Fig. 3. Nitrogen removal profiles under different salt concentrations.

다는 기존의 연구결과와 일치된 결과이다(문 등, 2002; 송 등, 2002; Ahmet et al., 2004).

Fig. 3은 하수슬러지에 염분농도를 0.0%, 0.5%, 1.0%, 2.0%로 하여 회분식 질산화실험을 한 결과를 나타낸 그래프이다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 제거곡선을 보면 염분농도가 1.0% 이상에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거가 거의 되지 않는 것으로 나타나, 염분농도가 높아질수록 유기물 제거보다 질산화를 더 크게 저해를 받고 있음을 보여주었다. 이와 같은 결과는 염분농도가 증가할수록 질산화가 저해를 받는다는 기존 연구결과와 일치하였다(문 등, 2002; 송 등, 2002; Ahmet et al., 2004).

3.2. 연속 SBR에서 염분농도가 유기물 및 질소 제거에 미치는 영향

3.2.1. 유기물 제거

염분농도가 유기물 및 질소처리에 미치는 영향을 조사하기 위하여 염분농도 0.5%, 1.0%, 2.0%에 40일 이상 적응시킨 슬러지로 C/N비 6, 3에 대하여 연속회분식 반응기로 실험을 실시하였으며, 슬러지의 인발이 없어 SRT는 약 100일로 계산되었다.

인공하수에 염분농도를 0.5%, 1.0%, 2.0%로 추가한 유입수와 SBR 반응기에서 처리된 유출수의 COD_{OH} 농도는 Fig. 4와 같으며, 제거효율은 Fig. 5와 같다. 그림에서와 같이 유기물 제거는 염분농도에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

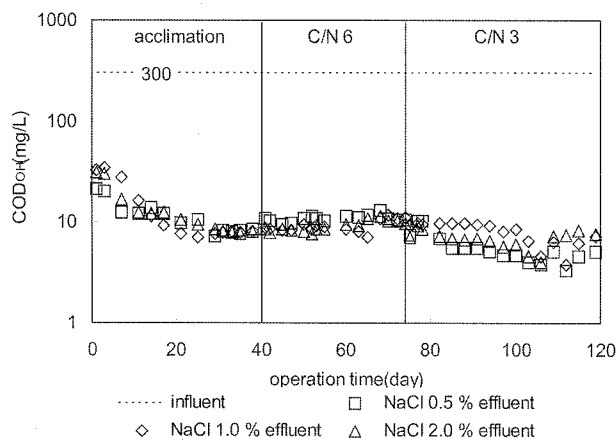


Fig. 4. Change of COD_{OH} during different operational stages in SBR.

특히, 회분식 실험결과에서는 염분농도가 0.5% 이상인 경우에 영향을 받는 것으로 나타났으나, 염분에 적응될 경우 NaCl 2.0%에서도 영향이 크지 않았으며, 모두 평균 95% 이상의 처리율을 보여주었다. 이상의 결과는 슬러지를 염분농도에 적응시키면 유기물 농도에 저해를 받지 않는다는 기존의 연구 결과와 일치하는 것이다. 그러나 Fig. 5에서와 같이 C/N비가 3인 경우가 C/N비가 6인 경우에 비해 처리율의 변동폭이 크게 나타나 낮은 C/N비가 처리의 안정성에 영향을 미칠 수 있음을 보여주었다.

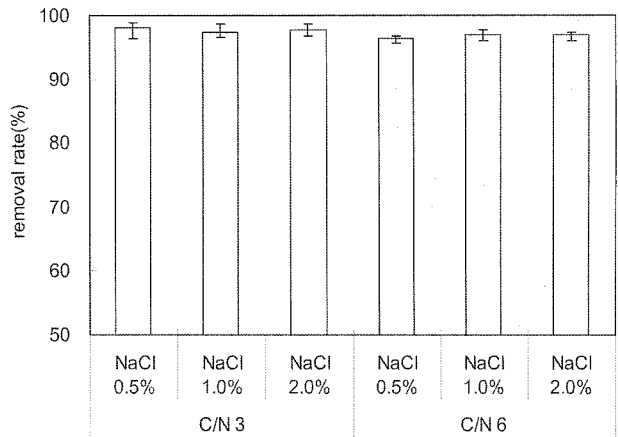


Fig. 5. Removal efficiency of organic at different C/N ratios and salt concentrations.

3.2.2. 연속식 SBR에서 염분농도가 질소처리에 미치는 영향

실험기간동안 반응기의 유입수와 유출수내의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도를 나타낸 것이 Fig. 6이며, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율은 Fig. 7, 질소제거효율은 Fig. 8과 같다. Fig. 7에 나타난 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율을 살펴보면 C/N비가 6인 경우는 염분농도 증가에 따라 처리율이 감소하는 경향을 보여주었으나, C/N비가 3인 조건에서는 처리효율이 변동이 C/N비 3보다 크면서 염분농도가 2.0%에서 저해는 매우 큰 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 염분농도가 높을수록 질산화효율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었고, C/N비가 3의 경우 염분농도 2.0%에서 질산화가 크게 저해를 받는 것으로 나타나 Ahmet 등(2004)의 NaCl농도 1% 미만에서는 NH_4^+ 의 제거에 저해를 받지 않고 1%를 넘어선 농도에서는 저해를 받는다는 결과와 일치하였다.

C/N비 6과 3의 실험은 동일한 운전조건에서 C/N비를 6에서 3으로 낮춘 것인데 염분농도가 2%인 조건에서 처리효율이 평균 95.4%에서 60.9%로 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 본 실험에서 염분농도보다는 C/N비가 질소제거율에 크게 영향을 미치고 있음을 추론할 수 있다. 이는 송 등(2002)이 질소제거효율이 염분보다는 유기물농도에 우선적인 영향을 받는다는 것과 동일한 결과이다.

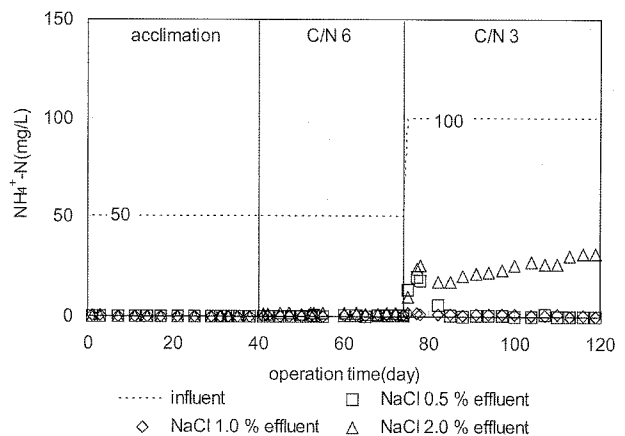


Fig. 6. Change of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in effluent water at different operational conditions.

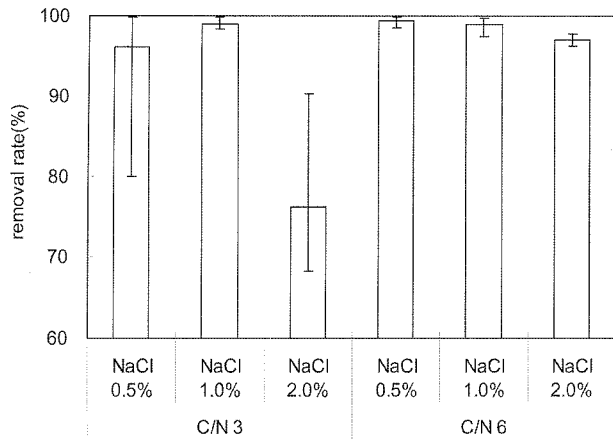


Fig. 7. Removal efficiency of NH₄⁺-N at different C/N ratios.

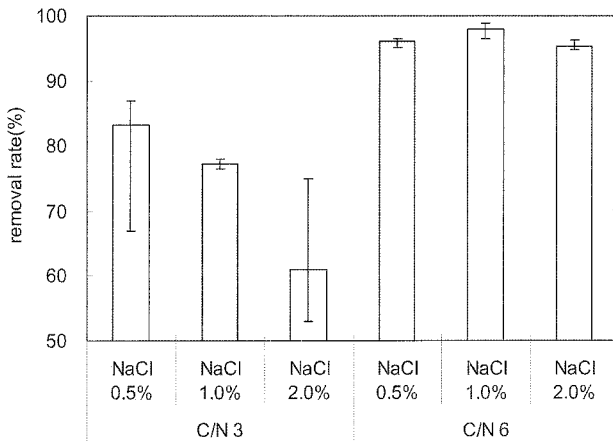


Fig. 8. Removal efficiency of T-N at different C/N ratios.

본 연구에 사용된 슬러지는 염분에 충분히 적응이 된 상태로 C/N비가 3인 조건에서 질산화는 잘 일어났으나 C/N의 비가 6인 조건에 비하여 탈질에 필요한 유기물이 부족하여 나타난 결과로 판단된다.

3.3. 위관장 실패수의 유기물 및 질소처리

위관장폐수의 특성상 유입부하의 변동이 심하였으며 휴어기에는 폐수의 발생이 거의 되지 않았으며 농도 또한 매우 낮았다. 실패수는 A 조건(무산소유입/호기/무산소/호기/무산소/호기/침전배출, 3/6/6/3/1/2 시간), B 조건(무산소유입/호기/침전배출/휴지기, 2/6/2/14 시간) C 조건(무산소유입/호기/무산소/침전배출, 2/4/4/2 시간)과 SRT를 40, 20, 100 일 등으로 달리하여 실험하였다. 실험기간동안 유입수와 유출수의 농도는 Fig. 9와 같다.

실패수를 유입부하로 나타내면 0.009~0.259 gCOD_{OH}/gVSS/day로 실험기간동안 부하변동이 매우 컸으나 갑작스러운 어획량 증가로 유입수의 농도가 평균치의 4배 가까이 증가한 짧은 기간을 제외하고는 모든 반응조건에서 유출수 기준인 120 mgCOD_{OH}/L를 만족하였다. 특히, 유입수 농도의 변동이 매우 심하고 C 조건부터는 휴어기철이라 유입수 농도가 낮게 나타났으나, 유출수의 농도는 안정된 결과를 나타내어 SBR 공정의 적용성이 매우 높음을 확인할 수 있었다. 250일 부분에서 어획량이 많아지면서 유입수의 농도

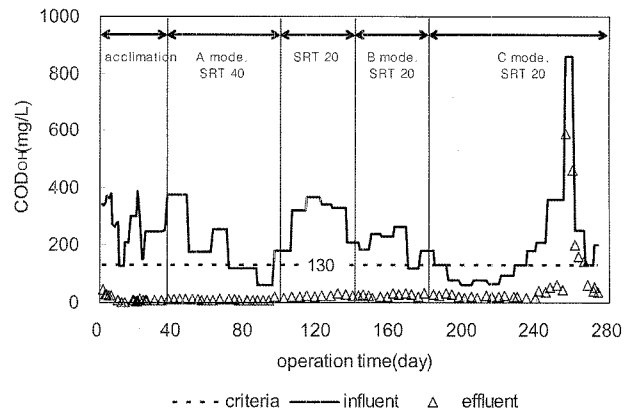


Fig. 9. Variation of organic concentration in influent, treated water and comparison with effluent discharge standard.

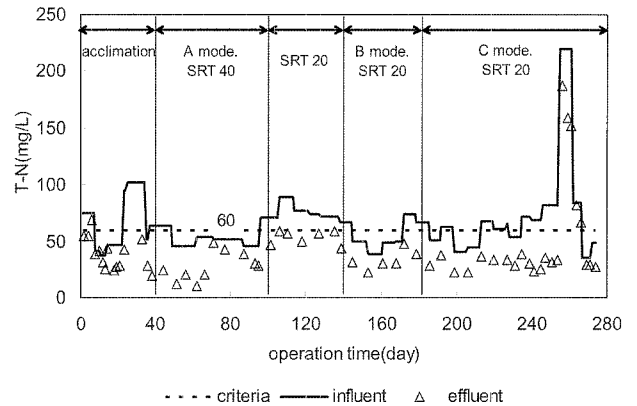


Fig. 10. Variation of nitrogen concentration in influent, treated water and comparison with effluent discharge standard.

가 높게 나타나, 본 연구에서는 설정한 반응시간이 유기물 제거에 충분하지 못하였으므로 처리수질을 만족할 수 있도록 반응시간을 연장한다면 충격유입 조건에서도 경제적이고 안정적인 처리를 할 수 있을 것으로 사료된다.

질소농도 역시 계절에 따른 변동이 심하여, 실험기간동안 질소부하는 0.005~0.034 gN/gVSS/day로 유입부하변동이 매우 심하였으나, 유입수의 농도 평균 유입농도의 4배정도 증가한 짧은 기간을 제외한 모든 반응조건에서 유출수 기준인 60 mgN/L를 만족하는 것으로 나타났다. 120일 이후에 유기물과 같이 질소의 제거율이 갑자기 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이는 휴어기에서 어획량이 많아지는 시기로 전환되면서 폐수 내 오염물의 농도가 급격히 높아져서 생긴 것이다. 따라서 질소의 경우도 평균유입농도보다 4배 이상 고농도로 유입될 경우는 폭기 시간과 탈질시간을 증가시키고, C/N비를 고려한 추가 탄소원의 공급 등이 필요한 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 논문은 위관장폐수의 효율적인 처리방안을 모색하기 위한 기초연구로 연속회분식반응기(SBR)를 이용하여 염분

농도와 C/N비가 유기물 및 질소의 처리효율에 미치는 영향과 실패수를 이용한 장기운전 결과를 통해 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) U시 B위판장 폐수의 성상은 COD_{OH} 는 60~386.7 mg/L의 범위에서 평균 252.9 mg/L, T-N은 37.7~102.0 mg/L의 범위에서 평균 62.7 mg/L, T-P는 8.8~24.1 mg/L의 범위에서 평균 12.5 mg/L로, SS는 90.5~143.6 mg/L의 범위에서 평균 116.2 mg/L로 부하변동이 크고, 대부분 용존 물질로 나타났다.
- 2) 염분에 적응되지 않은 미생물은 염분농도에 따라 저해를 받는 것으로 나타났으나, 염분농도에 적응된 슬러지는 0.5%, 1.5%, 2.0%의 염분농도와 C/N비 6과 3의 차이에도 불구하고 모든 조건에서 유입 COD_{OH} 의 95%이상의 제거율을 보여, 염분함유 폐수는 적응이 된 후에는 유기물 제거에 영향이 크지 않음을 확인하였다.
- 3) 질산화효율은 C/N비가 6인 경우 염분농도 0.5%, 1.0%, 2.0%에서 99.4%, 98.9%, 97.0%로 염분농도에 따라 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났으나, C/N비가 3인 경우 96.1%, 99.0%, 76.2%로 염분농도 2.0%에서 크게 저해를 받는 것으로 나타났다.
- 4) C/N비가 6에서는 염분농도 0.5%, 1.0%, 2.0%인 조건에서 질소처리효율이 95%이상으로 나타났으나 3에서는 염분농도에 따라 83.2~60.9%로 낮아져, C/N비가 낮을 때 염분에 대한 저해가 더 큰 것으로 나타나 질소효율을 높이기 위해서는 염분농도보다는 유기물과 질소의 비에 대한 고려를 하여야 함을 알 수 있었다.
- 5) 실패수 실험의 경우 유기물과 질소의 부하가 0.009~0.259 gCOD/gVSS/day와 0.005~0.034 gN/gVSS/day로 나타나 유입부하변동이 매우 심함을 확인할 수 있었다. 유기물의 경우 몇 개의 시료를 제외하면 방류기준인 120 mgCOD_{OH}/L 이하의 안정된 처리를 보여주었으며, 질소도 몇 개의 이상점을 제외하면 대체로 60 mgN/L 이하의 안정된 값을 보여, 위판장 폐수처리에 SBR 공정의 적용성이 매우 높음을 보여주었다.

참고문헌

- 권순영, 유성환, 우영국, 준협기/호기 생물막 공정에 의한 수산물 가공폐수 처리, *한국수질보전학회지*, **14**(1), pp. 71-77 (1998).
- 김성주, 박홍석, SBR공정에서 염분함유폐수의 유기물 및 질소제거 연구, *2005년도 한국폐기물학회 추계 학술발표회 논문집*, pp. 343-347 (2005).
- 김영석, 박철휘, 박태주, 수산물 가공폐수의 생물학적 처리, *대한환경공학회지*, **7**(2), pp. 59-66 (1985).
- 문병현, 윤조희, 서규태, 김상수, SBR에서 염분농도와 C/N비가 오염물질의 제거에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, **24**(2), pp. 251-260 (2002).
- 박홍석, 연속회분식 고정화 시스템을 이용한 질소, 인의 동시제거, KAIST 박사학위논문 (1990).
- 백병천, 신항식, 연속회분식 반응기를 이용한 수산물 가공폐수 처리, *상하수도학회지*, **8**(1), pp. 18-26 (1994).
- 송창수, 오준성, SBR공정에서 영양염류 제거에 대한 염분의 영향, *한국물환경학회지*, **18**(3), pp. 237-243 (2002).
- 윤태경, 이강춘, 문병현, 이택순, 구현서, 제올라이트를 첨가한 간헐식 활성 슬러지 시스템을 이용한 수산물 가공폐수 처리, *한국공업화학회지*, **12**(4), pp. 410-414 (2001).
- 해양수산부, *2006년도 해양수산발전 시행계획 보고서* (2006).
- 환경부, *수질환경보전법 및 시행령* (2006).
- Ahmet, U. and Fikert, K., Salt Inhibition on Biological Nutrient Removal from Saline Wastewater in a Sequencing Batch Reactor, *Enzyme and Microbial Technology*, **34**, pp. 313-318 (2004).
- APHA, *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, 20th ed., American Public Health Association, New York (1998).
- Ferjani, E., Ellouze, E. and Ben Amar, R., Treatment of Seafood Processing Wastewaters by Ultrafiltration-nanofiltration Cellulose Acetate Membrane, *Desalination*, **177**, pp. 43-49 (2005).
- Ketchum, Jr L. H., Design and Physical Features of Sequencing Batch Reactors, *Water Sci. Technol.*, **35**(1), pp. 11-18 (1997).
- Maria, D. A. and Rodrigo, B., Review of the Treatment of Seafood Processing Wastewaters and Recovery of Proteins therein by Membrane Separation Processes-prospects of the Ultrafiltration of Wastewaters from the Fish Meal Industry, *Desalination*, **142**, pp. 29-45 (2002).