

저농도 하수 유입 Membrane-BNR공정내 고정상담체 호기조에서의 SND

정용철 · 이정열 · 민경석[†]

경북대학교 환경공학과

SND in the Fixed Media Tank of Membrane-BNR Process Treating Low C/N Wastewater

Yong-Chul Jeong · Jung-Yeol Lee · Kyung-Sok Min[†]

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

(Received 8 January 2008, Accepted 30 April 2008)

Abstract

This research was about T-N removal efficiency of oxic reactor in which fixed media submerged from Membrane BNR(An+Ax+Ox) process. This experiment was implemented by using fixed media and changing DO concentration in the oxic reactor. Nitrification efficiencies of all modes were more than 98%. When no media was in the oxic reactor, T-N removal efficiency was only 47.4%, while it were shown from 60.3% to 67.4% with packed media, which indicated improved efficiency of 27~42%. The removal efficiencies of TCOD and BOD were more than 89%, 98% respectively, which could satisfy the guideline of advanced sewage reclamation by Department of Environment. When DO concentration in the packed oxic-media tank was 0.5~1.0 mg/L, T-N removal efficiency was low, which resulted from insufficient nitrification in the oxic reactor. Therefore, DO concentration of bulk solution needs to be kept more than 1.0 mg/L to induce higher nitrification efficiency in the reactor in which media was submerged. Also, the selection of DO concentration is important to prevent media from being clogged.

keywords : Fixed-media, Membrane-BNR, Membrane separation, Simultaneous nitrification/denitrification

1. 서론

환경부는 대체 수자원 개발, 물절약, 중수도시설 의무화 등 물 수요관리정책을 추진하여 왔으나, 점증하는 물 수요를 충족하기에는 부족한 실정인어서 2001년 3월 하수도법을 개정하여 하수처리수 재이용을 유도하여 왔다. 그러나 수요처 확보에 어려움이 많고, 재이용을 위한 초기설치비 및 유지관리비가 많이 소요되며, 재이용수의 수질기준이 없어 재이용이 널리 확산되지 않고 있다. 2003년말 기준 연간 하수처리수 64억톤 중 재이용은 5.4%인 3.4억톤에 불과하다. 따라서 환경부는 2005년 3월 보도 자료를 통하여 하수처리수 재이용 시범사업을 실시하여 재이용을 활성화할 계획이라고 밝혔다.

고도하수처리시설에서 방류되는 T-N은 대부분 NO₃⁻-N의 형태이다. 2004년 3월부터 2004년 8월까지 실측한 대구시 6개 고도하수처리시설의 방류수 T-N 농도는 평균 13.6 mg/L이었으며, 이 중 82.6%가 NO₃⁻-N형태로 유출되었다. 이는 유입하수의 낮은 C/N비로 인해 탈질효율이 낮았기 때문이다.

하수의 질소제거를 위한 처리방법은 1950년대 유럽에서

시작되었다. Wuhrman이 포기후 탈질조에서 탈질을 실시한 이후, Barnard process, Bardenpo process, 내부순환을 포함한 무산소조와 포기조를 조합한 공정, 탈질을 위하여 유입수 중의 탄소원을 탈질조에 공급하는 step-feed process 등이 개발되어 현재 하수처리장에 적용되고 있다(이병대, 2005).

담체는 높은 미생물 농도를 유지할 뿐만 아니라(Shin and Park, 1991), 유기물과 질소를 동시에 제거하는 복합적 생물반응을 위하여 이용되었다. 그리고 담체 적용공정에서 동시 질산화/탈질(Simultaneous Nitrification/Denitrification, SND) 반응의 기질 영향과 질소 제거 효율향상에 대한 많은 연구들이 이루어졌다(전병희, 2005).

본 연구에 이용된 Membrane-BNR (Biological nutrients removal)공정은 후단의 호기조에 침지형 분리막을 설치하여 생물반응조내 MLSS농도를 높일 수 있다. 본 공정은 집적화를 통해 전체 반응조의 체류시간을 단축시키며, 용도에 따른 처리수의 재이용이 가능하며 또한 호기조 일부에 고정상담체를 충전하여 담체내 무산소 영역을 형성시켜 높은 미생물 농도를 이용한 내생탈질을 유도한다. 따라서 호기조 내에서 동시에 질산화/탈질을 수행토록 하여 유입수의 낮은 C/N비에서도 질소제거효율을 향상시킬 수 있다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
ksmin@knu.ac.kr

2. 연구방법

2.1. 실험 장치

실험실 모형 반응조를 Fig. 1에 나타내었는데, 재료는 투명한 원형아크릴이고, 총 부피는 13 L이었다. 혐기조, 무산소조, 호기조 조합의 공정에서 호기조를 둘로 나누어 후단 호기조에 SND를 최대화하기 위해 고정상 담체를 충전하였다. 유입수의 C/N비가 낮더라도 질소제거효율을 증가시키기 위함이다.

후단 호기조에 사용한 담체는 열가소성 합성수지를 가열(100~250°C), 용융해서 노즐로부터 방사시켜 필라멘트형태의 원사를 불규칙한 곡선형으로 컬(curl)지게 함에 따라 엉켜서 쌓아지는 벌크형태의 섬조이다. 또한 이 섬조를 상호 접점으로 용착 성형하여 일체화하였고, 재질은 폴리프로필렌(Polypropylene)수지이다. 벌집 형태로 공극율이 95.7%이며, 필라멘트 원사의 직경은 1~2 mm이다. 담체의 충전율은 50%로 하였으며 스테인레스강으로 반응조내 고정 설치하였다.

분리막의 재질은 표면에 친수화 코팅이 되어있는 폴리에틸렌(Polyethylene)계 중공사 정밀여과막(Hollow fiber micro-filtration membrane)으로서 공칭공경(Nominal pore size)은 0.4 μm 이고, 유효 막면적은 0.2 m^2 /모듈이었다.

공정 운전상의 안정성을 확보하기 위하여 막분리조 후단 탈기조에 수위 sensor를 설치하였다. 탈기조의 유효용적은 1 L이며, 0.8 L 수위에 도달하면 펌프가 정지하게 하여, 운전시간(Filtration time) 12분, 정지시간(Pause time) 6분으로 운전하였다. 그러나 운전시간이 증가하면서, 막에 부착되는 오염물질과 그에 따른 막전달저항(Transmembrane pressure, TMP)이 증가하고, 반대로 단위면적 및 시간당 투과하는 유출수량(Flux)이 감소되므로 실제 운전시간은 12~24분으로 변화였다.

2.2. 유입수 성상

유입수는 대구광역시 소재 B 하수처리장의 1차 침전지 유출수를 1회 200 L 정도, 일주일에 2~3회 채수하여 사용하였으며, 4°C 냉장 보관하였다. 유입수의 성상은 Table 1과 같다. 유입수의 평균 COD/T-N비는 7.2이며, BOD/T-P비는 평균 14.2이었다. 특히, C/N비가 낮아 혐기조 및 무산소조로 유입수의 분배주입을 실시하였다.

2.3. 운전 및 분석

수리학적 체류시간은 혐기조, 무산소조, 호기조 1 및 막분리조 각 1시간이며, 호기조 2(담체충진 호기조)가 2시간, 탈기조가 0.5시간으로 총 6.5시간이었다. 반응조내 MLSS

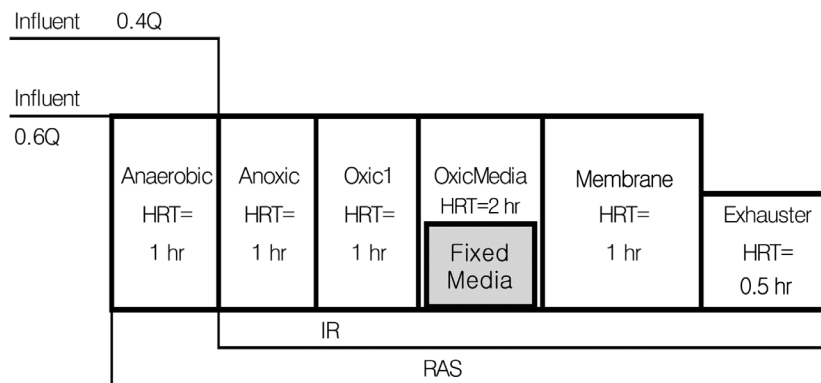


Fig. 1. Schematic diagram of laboratory set-up of Membrane-BNR processes.

Table 1. Characteristics of influent wastewater

(unit: mg/L)

		Concentration	Average	Remark
COD	Total	123~230	180	COD/T-N = 7.2 COD/T-P = 37.5
	soluble	78~163	123	
BOD	Total	46~98	68	BOD/T-N = 2.7 BOD/T-P = 14.2
N	TKN	18.6~29.6	24.8	
	NH_4^+ -N	11.5~24.3	17.4	
	NO_3^- -N	0.0~0.5	0.1	
	NO_2^- -N	0.0~0.3	0.1	
P	Total	2.7~6.2	4.8	
	soluble	1.9~4.0	2.9	
SS		36~83	56	
Alkalinity		186~253	212	Alkalinity/TKN=8.5
pH		7.1~7.6	7.3	-

Table 2. Operating conditions of each mode in packed media oxalic tank

(unit: mg/L)

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4
Media packed	×	○	○	○
DO of bulk solution	1.5~2.0	2.5~3.0	1.5~2.0	0.5~1.0

농도는 10,000±2000 mg/L이었으며, 수온은 20±0.5°C로 유지하였다. 슬러지 반송은 50%, 내부반송은 200%로 하였다. 유입수의 분배 주입(step feed)은 혐기조로 60%, 무산소조로 40%이었다.

질산화시 알칼리도가 소모되는데, 만일, 잔류 알칼리도가 50 mg/L as CaCO₃ 이하인 경우, 알칼리도의 인위적인 보충이 필요하다(U.S. EPA, 1993). 본 연구에서 유입수의 알칼리도는 186~253 mg/L as CaCO₃이었고, 유출수의 경우, 98~152 mg/L as CaCO₃로 나타나, 추가의 알칼리도 보충은 필요없었다.

Aeolosoma 등의 환형 원생동물이 고정상담체의 표면에 부착 성장하였으며, 또한 막모들에도 부착되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이 원생동물의 몸체 크기는 1 mm정도로 껍질 아래에 홍색의 점과 같은 형태의 무늬를 가진다. 지렁이와 같은 동작을 하며, SRT가 길 때, 생성된다(조병락, 1997). 이러한 원생동물의 번식이 막분리 반응조에서 fouling에 미치는 영향과 수처리 효율관의 상관관계는 향후 연구에서 밝혀져야 하겠다.

DO농도는 담체 충전 호기조를 제외한 전 모드에 걸쳐서 혐기조와 무산소조에는 0.1~0.3 mg/L, 호기조 1에는 2.0~2.5 mg/L, 막분리조에는 4.5~6.2 mg/L, 탈기조에는 1.5~2.7 mg/L로 조절하였다. 실험 운전 조건의 변수는 담체의 충전 여부, 담체 충전 호기조내 부유용액의 DO 농도에 따라 Table 2와 같이 Mode 1~Mode 4로 나누어 결과를 도출하였다.

수질분석은 Standard Methods(APHA, 1998)에 준하였다. 각 Mode의 변경 시에는 1주 이상의 미생물 적응 기간을 두었고, 안정상태(Steady-state)라고 판단된 후, 시료를 채취하여 실험 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 및 인 제거

Table 3에 Mode별 유입과 유출수의 수질 및 제거효율을

나타내었다. 유입수의 TCOD농도는 123~230 mg/L범위이었는데, Mode 1의 경우는 비교적 낮았다. 이는 우기에 하수처리장 1차 침전지 유출수를 채수하였기 때문이다. 평균 TCOD 제거율은 90%(84~96%), 유출수의 TCOD 농도는 평균 17.3 mg/L(10.3~24.3 mg/L)로 나타났다.

유입수의 BOD농도 또한 COD와 같이 Mode 1에서 다소 낮게 나타났다. 그러나 유출수의 BOD 농도는 0.1~1.5 mg/L의 범위로 매우 낮게 나타나, 환경부에서 제안하는 고도환경용수 중 습지용수 및 지하수 충전수의 수질 기준인 5 mg/L, 음용수자원 보충수의 수질 기준인 3 mg/L이하를 충분히 만족시켰다(환경부, 2006). 유입수의 SS농도는 36~83 mg/L이었고, 유출수의 SS는 검출되지 않았다.

유입수의 T-P농도는 2.7~6.2 mg/L의 범위로 평균 4.8 mg/L이었고, T-P의 제거효율은 Mode에 관계없이 38.3~40.2%로 낮았다. 막과 담체의 활용으로 연장된 SRT는 질산화 효율 개선에는 기여할 수 있으나, 인 제거 효율에는 부정적인 영향이 발생된 것으로 사료된다(이민경, 2002).

3.2. 질소제거

Fig. 2에 운전기간 중 Mode별 평균 T-N 제거율과 NH₄⁺-N 제거율 및 유출수의 평균 NO₃⁻-N 농도를 나타내었다. 그러나 NO₂⁻-N의 농도는 유입, 유출수 모두 매우 낮은 농도로 측정되어 표에 나타나지 않았다.

담체를 충전하지 않은 Mode 1의 평균 T-N 제거율은 47.4%(40.9~54.7%)로 나타났고, 담체를 충전한 Mode 2에서는 60.3%(42.2~68.1%), Mode 3에서는 67.4%(63.3~71.4%), 그리고 Mode 4에서는 67.1%(58.1~72.2%)로 나타났다.

전체적으로 고정상 담체를 충전한 Mode 2~Mode 4에서 Mode 1보다 평균 T-N 제거 효율이 27~42%정도 증가하였음을 알 수 있다. 이는 실험에 사용된 담체 내부 공극에서 무산소상태가 형성되어 비교적 높은 탈질 효율이 나타난 것으로 사료된다. 이는 김용환 등(1997)이 다공성 담체를 사용한 실험에서, 질산화 반응에 의해 생성된 일부 질산염이 담체 내부에 형성된 무산소 조건하에서 탈질로 제거되

Table 3. The experiment results in each operation mode

		TCOD _{cr}	BOD	SS	T-N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	T-P
Mode 1	Eff. (mg/L)	16.7	0.8	-	12.2	0.4	10.5	2.9
	Removal efficiency	89.4	98.6	100	47.4	98.1	-	38.3
Mode 2	Eff. (mg/L)	15.3	0.7	-	9.8	0.2	8.1	2.8
	Removal efficiency (%)	92.0	99.0	100	60.3	98.9	-	40.2
Mode 3	Eff. (mg/L)	16.8	0.6	-	8.5	0.2	6.8	3.0
	Removal efficiency (%)	90.9	99.1	100	67.4	98.9	-	38.9
Mode 4	Eff. (mg/L)	17.8	0.8	-	8.6	0.2	6.7	2.6
	Removal efficiency (%)	90.4	98.8	100	67.1	99.0	-	39.2

Note) Average values in each mode

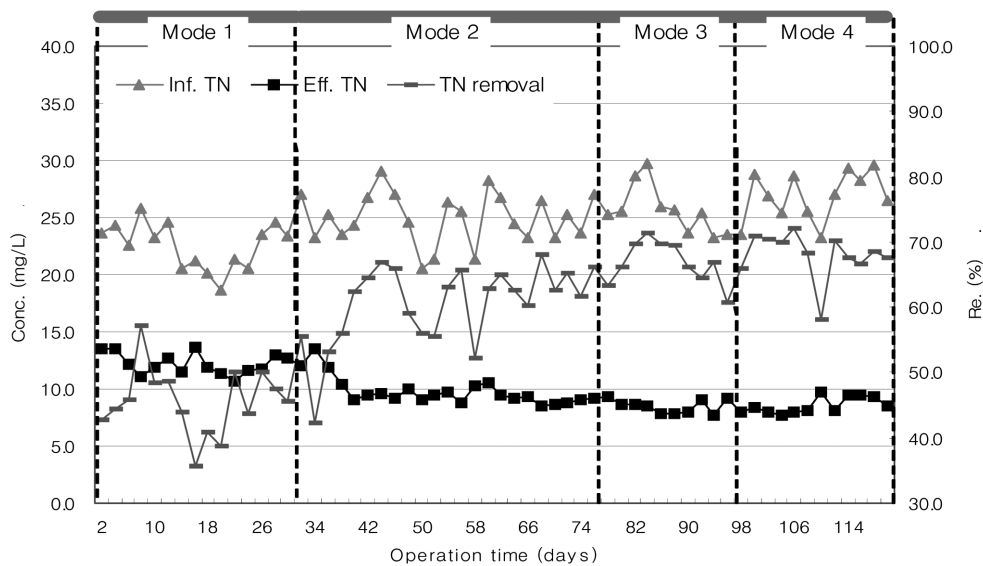


Fig. 2. Variation of T-N concentrations and removal efficiencies.

었다고 보고한 바와 일치한다. 또한 유동상 담체를 충전한 연속식 회분 반응조(Sequencing batch reactor, SBR)를 이용한 한혜정과 윤주환(2006)의 연구에서 호기단계의 질산화율을 100%로 간주할 때, 질산성 질소농도가 62.5%로 다소 낮게 검출되어 그 차이인 약 37.5%의 질소가 탈질로 제거된 가능성을 언급하였다.

3.4. SND

담체 충전 호기조에서 질소제거량을 물지수지식을 통하여 정량적으로 고찰하였다. 담체 충전 호기조의 질소제거량은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 질산화되는 양 및 탈질반응에 의해 질소가스로 전환되는 질소량을 고려하여 계산하였다. 특히, 유기물은 반응조 전단에서 거의 제거되어 담체내 탈질은 미생물의 내생호흡에 의해 발생하는 유기물에 의한 탈질로 간주하였다.

모드별 탈질량을 나타낸 Table 4를 보면, 담체를 충전하지 않은 Mode 1의 호기조에서 단지 27 mg N/d의 질소가 제거된 반면, 담체를 충전한 Mode에서는 267~303 mg N/d의 높은 탈질량을 나타내었다.

담체 충전 호기조내 부유용액의 DO농도가 증가할수록 탈질량 또한, 다소 증가하였다. 즉, DO농도 0.5~1.0 mg/L로 운전한 mode 4의 경우, 267 mg N/d의 질소가 제거되었고, DO농도 1.5~2.0 mg/L로 운전한 mode 3의 경우, 282 mg N/d의 질소가 제거된 반면, DO 2.5~3.0 mg/L정도로 운전한 Mode 2에서는 303 mg N/d의 가장 많은 질소가 제

거되었다. 이는 DO가 낮은 경우, 담체 충전 호기조에서 충분한 질산화가 일어나지 않아 질산염이 부족하여 내생탈질량 또한 감소한 것으로 추정된다.

호기조에 고정상 담체를 충전하여 내생탈질에 의해 제거된 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 에 대한 탄소원 질감량은 1 mg $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 제거당 2 mg의 VSS가 생성되며, 이는 약 2.84 mg의 COD와 상응한다(Rittmann and McCarty, 2002). 따라서, 본 실험에서는 약 0.76~0.86 mg COD/d의 탄소원이 절감되었다.

담체 충전 호기조의 상대적인 탈질기여도는 반응조 전체 총탈질량을 기준으로 36.8~44.9%로 나타났다.

3.5. 질소 제거 성능 평가

질소 제거 성능 평가를 위하여 비질산화율(Specific Nitrification Rate) 및 비탈질율(Specific Denitrification Rate)등의 속도상수를 구하였다.

비속도 상수는 다음 Table 5에 나타내었다. Mode 2~Mode 4의 담체 충전 호기조 SDNR의 값이 9.9~10.4 mg $\text{NO}_3^-\text{-N}$ /gMv/d로서 무산소조 SDNR값 18.0~27.4 mg $\text{NO}_3^-\text{-N}$ /gMv/d보다 작지만 탈질 현상이 일어나고 있음을 알 수 있다.

U.S. EPA(1993)에 의하면 내생호흡하에서 SDNR은 0.01~0.04 g $\text{NO}_3^-\text{-N}$ /g MLVSS/d의 범위를 가진다. 본 연구에서 담체 충전 호기조의 SDNR값은 Mode에 상관없이 약 0.01 g $\text{NO}_3^-\text{-N}$ /g MLVSS/d으로 계산되었으며, 문헌에 의한 값보다 다소 낮게 나타났다. 이는 유입수의 T-N 농도가 다소 낮았을 뿐만 아니라, 공정의 특성상 전단의 무산소조에서

Table 4. Denitrified nitrogen of each mode in the packed media oxalic tank

	DO of bulk solution (mg/L)	Denitrified nitrogen (mg N/d)	Overall denitrified nitrogen in reactor (mg N/d)
Mode 1	1.5~2.0	27	442
Mode 2	2.5~3.0	303	675
Mode 3	1.5~2.0	282	766
Mode 4	0.5~1.0	267	652

Table 5. Values of SNR and SDNR

Item	SNR (mgNH ₄ -N/gMv/d)		SDNR (mgNO ₃ -N/gMv/d)		
	Ox 1	OxMed.	An	Ax	OxMed.
Mode 1	46.6	7.2	7.8	18.0	0.8
Mode 2	51.0	8.9	2.1	21.5	10.1
Mode 3	64.2	10.3	4.4	27.4	10.4
Mode 4	48.7	5.2	3.4	22.8	9.9

Note) OxMed. : Oxidic - Media tank

탈질이 많이 일어났기 때문이다.

하수처리 공정에 고정상담체를 사용하여 수류의 흐름이 원활하지 않을 경우, 공극 폐색현상이 일어나는 문제점이 발생된다. 본 실험에서 나선형 수류 흐름이 생성될 수 있도록 반응조 모양을 만들었으나, Mode 3에서 Mode 4로 변경시, 즉, 담체 충전 호기조내 부유용액의 DO 농도를 1.5~2.0 mg/L에서 0.5~1.0 mg/L로 낮추었을 때, 수류의 흐름이 원활히 이루어지지 않고, 폐색 현상이 발생하였다. 산기관이 대면한 벽과 담체와의 사이는 물의 저항이 작기 때문에 이 부분에서만 물이 순환하면서 담체내부와의 접촉이 불충분해져 생기는 현상으로 판단된다.

담체내 공극폐색 현상을 방지하기 위해 원활한 수류 확보가 필수적이며, 본 실험에서는 담체 충전 호기조내 부유용액의 DO농도를 1.0 mg/L이상으로 유지하면서 수류를 형성하였을 때, 담체에 의한 수류 폐색현상을 방지할 수 있었고, 동시 질산화/탈질효율도 높일 수 있었다.

4. 결론

- 1) 고정상 담체를 충전하였을 때의 T-N제거 효율이 충전하지 않았을 때보다 27~42%정도 증가하였다. 이는 고정상 담체내 무산소 영역의 생성으로 인해 내생탈질이 일어났기 때문이며, 이로 인해 0.76~0.86 mg COD/d의 탄소원이 절감되었다.
- 2) 유출수의 BOD 농도는 0.1~1.5 mg/L범위로 나타나, 환경부에서 제안하는 고도환경용수 중 습지용수 및 지하수 충전수의 수질 기준인 5 mg/L, 음용수자원 보충수의 수질 기준인 3 mg/L이하를 충분히 만족시켰다.
- 3) 담체충전 호기조내 부유용액의 DO농도가 증가할수록

탈질량 또한, 다소 증가하였으며, 이는 내생탈질이 일어나기 위해서는 질산화를 통한 충분한 질산염의 확보가 필요함을 의미하였다. 또한 담체충전 호기조내 원활한 수류형성을 위해 적절한 DO농도의 선택이 필요하였다.

참고문헌

- 김용환, 조재현, 김무현, 이용우(1997). 생물막 담체를 이용한 질산화 반응특성 연구. *대한환경공학회지*, **19**(3), pp. 415-424.
- 이민경(2002). 페타이어 담체가 충전된 A₂O공정에서의 질산화 온도영향. 석사학위논문, 경북대학교.
- 이병대(2005). Step-feed 공정에서의 생물학적 질소제거 Modeling. *한국유화학회지*, **22**(1), pp. 62-70.
- 전병희(2005). 다공성 담체를 이용한 유동상 및 하이브리드 반응기에서의 질소제거. *대한환경공학회지*, **27**(5), pp. 542-548.
- 조병락(1997). *활성슬러지 포기탱크의 미생물*, 동화기술.
- 한해정, 윤주환(2006). 유동상 생물막 SBBR공정에서 SOUR을 이용한 하수내 질소·인에 관한 제거특성 연구. 2006년 공동춘계 학술발표회 논문집, 한국물환경학회·대한상하수도학회, pp. 213-217.
- 환경부(2006). *물순환이용체계개선에 관한 연구*.
- APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC, USA.
- U.S. EPA (1993). *Manual Nitrogen Control*. EPA/625/R93/010.
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. (2002). *Environmental Biotechnology*, McGraw-Hill Korea, Seoul.
- Shin, H. S. and Park, H. S. (1991). Enhanced nutrient removal in porous biomass carrier sequencing batch reactor (PBCSBR). *Water Sci. Technol.*, **23**, pp. 719-728.