

생물막을 이용한 침출수처리수 중의 질소제어에 관한 연구

최규철 · 이규성* · 정일현**

원광보건전문대학 환경관리과, 대동그룹 환경팀*, 단국대학교 화학공학과**

A Study on the Nitrogen Control in the Treated Leachate water by Bio-film Module System

Kyu-Chul Choi · Gyu-Seong Lee* · Il-Hyun Jung**

Dept. of env. ind., Won Kwang Health College.

*Environment Team, Dae Dong Group**

*Dept. of chem. Eng., Dang Kook University, Seoul***

Abstract

Bio-film module system was applied to the treated leachate water that priorly had been treated with biological nitrification process.

The experiments were performed in the laboratory and treated leachate water treatment facility.

Experimental results obtained from laboratory conditions and nitrogen removal efficiencies were averaged 90% for 1 hr.

I. 서 론

우리나라는 지금까지 수질보전대책에 유기물질 제거에만 초점을 맞추었으나 앞으로는 질소제거에 주안점을 두고 환경조화성을 이룩함이 바람직하다¹⁾.

질소는 자연상태에서나 인간활동에 의해 순환되거나 제어될 수 있는 양이나 문제는 생활문명이 다양해지고 인구가 증가되면서 발생량이 많아지게 되었다는 것이다. 질소의 주발생원은 분뇨, 하수, 비료 및 산업폐수와 생활오수에 의해 발생되는데 침출수와

도시하수 중에는 15mg/L~50mg/L의 질소가 함유되어 있다. 이중 40% 정도가 무기질소인 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이고, 60% 정도가 유기질소이다²⁾.

무기물중 질소는 모든 생명체의 세포를 구성하는 필수 영양분이며, 수분과 함께 토양의 생산력을 좌우하기도 한다. 그러나 물속에서는 질소가 많을수록 수계가 부영양화 상태로 되어서 질산화가 진행되며, 이때 물속에 녹아있는 용존산소를 소모해 어패류의 폐사 원인이 되어 죽은 강을 만들거나 수생생물에 독성을 주는 등 최근 폐쇄성 수역의 수질악화에 영

향을 주는 것으로 밝혀졌다²⁾. 부영양화로 유해조류인 *Microcystis Viridis*를 비롯해 녹조류 및 *Chattonella antique* 등에 의해 적조·청조현상이 발생되어 수산물 생산에 막대한 피해를 주기도 했다⁴⁻⁷⁾.

우리나라는 열악한 기후와 활성오니법상 MLSS 농도 1000mg/L~2500mg/L인데 생물막을 이용하면 3000mg/L~8000mg/L까지 유지가능해 활성오니조를 크게 축소될 수가 있게 되어 더욱 경제적이다. 그리고 활성오니가 부착성장할 수 있는 여재막 1m² 비 표면적은 살수여상법 82m², 회전원판법 165m²이어서 단 시간에 고농도 유기성폐수와 질소처리에 관심을 갖게 되었다⁴⁾.

미국에서는 어패류를 보호해야 할 지역일 경우 암모니아성 질소를 6mg/L~9mg/L 이하와 총질소 농도를 10mg/L 이하로 규제하고 있다⁴⁾. 우리나라는 총질소로 청정지역 30mg/L, 기타 지역은 60mg/L 이하로 방류수 수질기준을 정하고 있다^{2, 3)}. 그러나 부영양화가 우려되는 지역만 총질소로 규제하고 기타지역은 암모니아성 질소로 규제되고 있다. 물속의 질소를 제거하는 공법에는 Break Point Chlorination, Ammonia Stripping, Ion Exchange, Ozone Oxidation 등의 물리·화학적 처리방법과 단백질·요소 같은 유기물 형태와 암모니아와 같은 무기물 형태의 질소와 유기질소를 미생물에 의하여 NH₃로 분해한 후 다시 미생물 증식시 필요한 영양소로 흡수함으로써 에너지원, 전자수용체로 사용하여 N₂로 제거하는 생물학적처리방법이 있다¹¹⁻¹⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 침출수 최종 처리수 중의 질소제어를 생물막을 이용하여 실시해 향후 매립장 침출수와 폐하수 등의 설계인자로 사용하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 시료는 매립장의 폐수처리장 방류수를 채취하여 사용하였으며 실내 실험을 통해 질소제거를 위하여 다단식 미생물접촉재로 Fig. 1처럼 실시하여 최종 처리효율 분석을 얻어 최적 설계인자 도출과 운전관리 방안을 확립하고자 한다.

본 연구에 사용된 생물막용 접촉재의 재질은 Polyvinylidene Chloride로서 직경 0.1mm, module 폭 70mm, 비중 1.3, 비표면적은 15,680m²/m³이며,

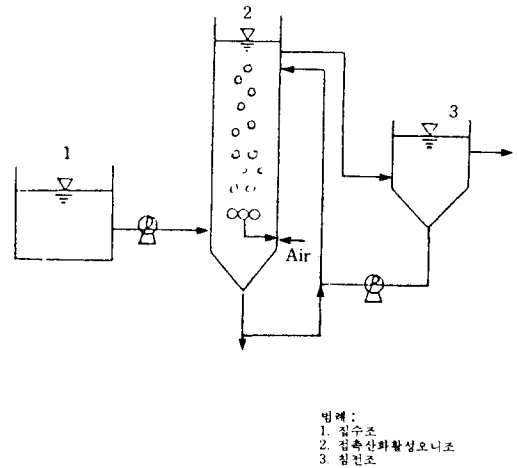


Fig. 1. Schematic flow diagram of Bio-film process

여재유효면적은 0.45m²/m로서 가느다란 module을 편직해서 연속적으로 Lace 상태로 유지하므로 접촉재의 생물막 막힘과 산소부족현상이 없는 시중제품을 선정했다.

접촉재간의 거리는 100mm, 유효수심은 3m, 접촉산화활성오니조는 투명 아크릴 판으로 제작했고, 온도계·ORP계·DO계를 조내에 침지설치하였다. 그리고 보온상 내장 히터와 냉각기를 사용해 설정온도를 제어했다. 접촉재를 물속에 침지해서 접촉산화활성오니조의 균일한 선회흐름을 일으키기 위하여 수심과 폭의 비를 1:3과 하부바닥경사는 30°로 유지하고 포기강도는 조용적 1m²당 3m³/hr와 접촉재충진량 135m³ 주입해서 수온 15~20℃에서 2개월 동안 순치운전한 후 운전하여 부착 접촉 미생물량이 7000mg/L 정도로 유지되도록 하여 정상상태에서 체류시간별 질소의 처리수 특성, 잉여오니발생량과 부착미생물량을 측정하였다.

2. 분석방법

시료의 분석은 수질환경오염공정시험방법³⁾ Standard Method에 의거해⁵⁾ pH, BOD, COD, DO, 온도, ORP, TKN, NH₃-N, NO_x-N을 분석하여 처리수 특성을 알아냈고, 미생물의 농도 MLSS, 미생물군과 부착량을 측정해 설계·운전 조건을 호기성 상태에서 미생물의해 질산화된 반송오니와 시료수를 합류해

Table 1. Analytical Parameters, Instruments and Method.

Parameter	Instrument	Method
pH	pH meter TCA	Electronical polar
Temp.	Mercury thermometer	Direct measurement
BOD	BOD incubator	Winkler's Azide Modification
COD	COD hot plate	$K_2Cr_2O_7$ Reflux method
TKN	Kjeldahl flask	Macro kjeldahl method
NH_3		Titric method
NO_x-N		Devardas's Alloy reduction method
DO	Ysi Oxygen meter	Electronical polar
ORP	Ysi ORP meter	Electronical polar

질소제거에 필요한 유기탄소 공급하면서 산화된 질소를 N_2 로 환원시켜주는 반응으로 처리된다. 실험에 사용된 분석방법과 사용된 실험기기는 Table 1과 같다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 유입침출수 특성

침출수 중에 함유된 질소와 인의 제거 특성을 알기 위하여 본 연구에 사용된 유입 침출수는 매립처리장 처리수를 매일 임의 채취했으며, 시료로 사용된 유입 침출수의 성상은 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of Input Sewage

(단위 : mg/L)

항 목	pH	COD	BOD	TKN	NH_3-N	NO_x-N
평균값	7.4	58	54	27.3	28.2	8.6

생물학적 처리시 질소와 인처리에 영향을 미치는 설계 인자로는 BOD/N, BOD/P, 환경미생물의 종류, 온도와 pH, 독성물질 등이다. 유입원수의 BOD/N비 값은 약 1.45, BOD/P비 값은 10.59 정도로 나타났다. 일반적으로 BOD/P비 값이 높을수록 유출수내

용해성 인의 농도가 낮아지며 제거율도 높아지고, 특히 방류수의 인농도를 1mg/L로 유지하려면 BOD/P 비 값은 20~25 이상으로 높여야 하며, BOD/N 비 값은 12.5 정도이어야만 양호한 처리수질을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다.

2. 질소제거

질소제거를 위한 탈질소에서 체류시간은 1시간에서 10시간까지 1시간대별 질소제거율의 실험결과를 Table 3과 같다.

질소제거율은 체류시간이 길어져도 다소 증가되었으나 1시간정도에서도 90% 이상으로 높게 나타났다. 그러나 체류시간이 길어지면서 NO_x-N 농도가 증가된 것은 호기성 상태에서 NH_3 가 Nitrosomonas와 Nitrobacter에 의해 NO_2-N 를 거쳐서 NO_3-N 로 질산화가 되었기 때문이다^{4,11)}.

3. pH에 의한 처리효율 영향

실험기간중 동일시료의 pH 범위를 5에서 8까지의 범위로 운전을 했으나 활성오니의 생존에는 영향을 주지 않았다. 배양기간의 초기에는 CO_2 의 생성으로 pH가 Fig. 2처럼 저하하다가 체류시간이 경과해가면서 증가했다. 특히 질화반응시 pH산성화를 탈질반응으로 인해 제거율 높이려면 알칼리도를 보충해서 pH를 중성화해야만 활성오니의 응집능력을 향상시켜 고액분리가 잘되게 된다.

4. 수온에 의한 처리효율 영향

수온변화에 따른 질소제거 특성은 수온이 4℃이하나 40℃이상이 되면 처리효율이 크게 감소하여 4℃

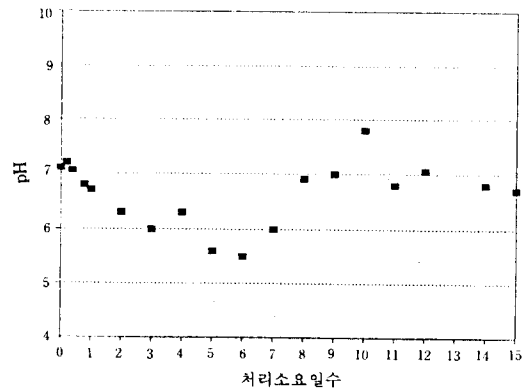


Fig. 2. pH Variation According to Treatment Day

Table 3. Situation of Nitrogen Removal According to the Retention Time

(단위 : mg/L)

체류시간(hr)	TKN		NH ₃ -N		NO _x -N		T-N	
	유입수	처리수	유입수	처리수	유입수	처리수	유입수	처리수
1	37.3	3.6	28.9	0.5	2.5	15.8	38.2	22.8
2	37.2	3.5	26.7	0.3	2.8	20.5	38.1	19.6
3	36.9	2.8	27.2	ND	2.2	18.4	37.6	20.4
4	37.5	3.2	28.5	ND	1.2	15.2	38.5	18.5
6	35.8	2.6	28.8	ND	4.5	36.8	36.2	14.5
8	39.6	1.8	26.4	ND	2.8	40.6	40.6	36.2
10	39.2	2.4	30.4	ND	3.2	12.5	40.9	20.4

Table 4. Situation of TKN and NH₃-N Treatment efficiency according to the temperature variation

(단위: mg/L)

구 분		5℃	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃
RUN1	TKN	26.5	28.5	33.7	26.5	26.1	20.5	16.2
	NH ₃ -N	22.9	27.2	27.6	24.6	24.6	18.4	12.1
RUN2	TKN	26.6	30.8	32.2	26.8	25.7	18.6	14.6
	NH ₃ -N	22.8	27.2	25.1	23.9	24.3	17.4	12.8
RUN3	TKN	26.9	30.4	31.9	25.6	25.7	20.4	14.2
	NH ₃ -N	22.8	28.8	28.1	24.2	24.3	10.2	12.2
RUN4	TKN	24.3	29.6	31.9	24.2	13.9	10.6	6.4
	NH ₃ -N	22.8	26.4	28.1	23.6	12.4	9.8	5.8
원수	TKN	28.2	37.2	35.6	31.9	27.0	31.6	28.3
	NH ₃ -N	23.4	28.4	28.2	27.4	25.1	28.7	25.6

에서 36℃까지의 영향을 실험하여 Table 4에 나타냈다.

수온변화에 따른 질소처리는 TKN, NH₃-N 일 경우 수온 5℃에서 35℃까지 원수 28mg/L가 수온 5℃일 때 가장 낮았고, 30℃이상에서 급격히 높게 나타났는데 이는 탈기에 의해 높아진 것으로 판단된다. 그러므로 질소처리는 포기에 의한 물리적 처리보다 미생물에 의한 생물학적 처리가 효율적인 것으로 밝혀졌다. 미생물 실험을 18℃에서 22℃로 유지해 TKN 28.2mg/L인 폐수를 HRT 10hr, SRT 10day로

호기성미생물 MLSS 3000mg/L에서 4000mg/L로 유지해 운전한 바 T-N, TKN, NH₃-N의 처리효율은 Table 5와 같이 나타냈다.

T-N는 TKN, NO₂-N와 NO₃-N의 합을 말하며, T-N의 제거율은 90% 정도이며, TKN, NH₃-N의 제거율은 이에 상응한 높은 제거율을 나타냈다. 그리고 접촉제 표면의 부착미생물군 농도를 3에서 3g/L로 높이기 위한 공포기(Blank aeration term)는 활성오니조에서 초기는 대단히 어려우나 최소로 수온 20℃일 경우 4일에서 7일이 소요되어야 한다. 특히 여름

Table 5. Treatment efficiency of T-N, TKN and NH₃-N (농도 : mg/L)

구	분	유입수	유출수	처리효율(%)
RUN 1	T-N	28.5	2.4	91.58
	TKN	28.1	1.5	94.66
	NH ₃ -N	14.8	0.9	93.92
RUN 2	T-N	28.1	5.4	80.78
	TKN	24.4	2.3	90.57
	NH ₃ -N	12.1	1.7	85.95
RUN 3	T-N	24.2	6.3	73.97
	TKN	23.4	1.4	93.99
	NH ₃ -N	15.3	2.9	94.12

철은 4일 이상, 겨울철은 7일 이상의 절대 순치기간이 필요하다. 또한 고착성 미생물을 활발하고 튼튼하게 숙성시키기 위해 K, P, Ca, Mg의 필수 영양분을 적절하게 공급해주어야만 한다. 이때 출현된 미생물군은 식종후 7일후 Rotaria, Lecane이 주종이었으며, 10일 후에는 Rotaria, Lecane, Paramecium, Oxytricha, Bacteria가 활발히 운동하다가 서서히 시간이 경과해지면서 Litonotus가 다수 출현했다.

미생물 막에 고착성 미생물을 부착시켜서 질소처리할 때는 활성오니를 그 입자의 지름보다 공경이 작은 막표면에 평행으로 흐르도록 하여 처리수만을 미생물막면에 대해 직각으로 통과시켜서 활성오니 홀록의 통과를 방지한다면 고농도의 MLSS 유지로 유입수질의 부하변동이 클지라도 안정하게 처리수질을 얻을 수가 있게 될 것으로 본다. 이를 좀더 확인하기 위해 ORP meter로 반응시간별 T-N, NH₃-N, NO_x-N, BOD의 처리효율의 상관성을 Fig. 3에 나타냈다.

Fig. 3은 반응시간별 BOD 처리현황과 T-N 처리현황을 알아본 바 BOD는 처리시간 시작부터 15시간까지 유기물 농도가 160mg/L에서 265mg/L로 증가하다가 30시간 후는 52mg/L로 감소했는데 총질소는 42mg/L에서 10시간 후 55mg/L로 약간 증가되었으나 이후 계속 감소해 30시간후는 34mg/L가 됨으로서 BOD와 T-N의 상관성은 없는 것으로 나타났다. 그러면 실험을 통해 NH₃-N는 반응시간별로 NO_x-N (NO₂-N와 NO₃-N)로 전환되는지를 알아보기 위해 ORP로 측정된 결과가 Fig. 4다. 이 그림처럼 처리 40분후 NH₃-N는 포기과정에서 질산화에 의해

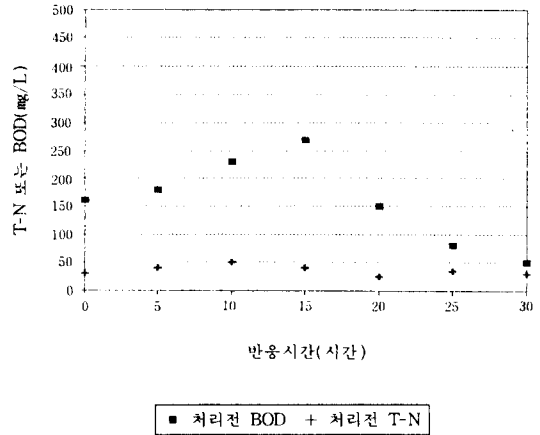


Fig. 3. BOD, T-N Variation According to the Reaction Time.

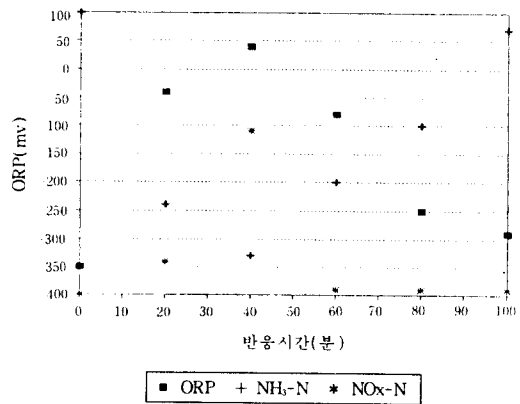


Fig. 4. NH₃-N, NO_x-N Correlation and ORP Variation According to the Reaction Time.

5.8mg/L에 1.5mg/L로 저하되었는데 이때 수질변화를 좀더 확인하기 위하여 ORP를 측정했더니 교반이 시작될 때는 -280mv이었는데 40분후 +52mv로 증가되었음을 알았다. 그리고 NO_x-N는 0mg/L에서 40분후 3.8mg/L로 높아졌다. 생물막은 표면적과 세공 부피가 클수록 우수하여 Bacteria, Rotifer 등 고착성 미생물을 호기성 조건하에서 산화분해의 신진대사를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 접촉재 1m²당 1일 처리량은 0.1m³ 정도로 운전할 지라도 초기미생물막 형성기를 30일 이상 소요되어야 조금씩 제거효율이 높아졌다. 이때 미생물막 두께는 약 10mm 정도

였으며, 접촉제 1m²당 건중량은 150g 정도이었다. 특히 침출수 처리시 고착성 미생물 농도가 6.5g/L일 때 유영성 미생물 농도는 50mg/L이하이었다. 그리고 BOD 용적부하는 1.0Kg/day·m²로 설계한 바 BOD제거율은 90% 이상, 질소제거율은 60% 정도로 나타냈다.

한편 생물학적 질소제거는 세포합성시 F/M비를 0.1day⁻¹로 운전한 바 BOD 1Kg당 0.01Kg 정도의 세포합성에 의해 제거되었다. 그리고 탈질물은 5μg-NO₃-N/mg-MLSS·day 정도였으며, 특히 DO농도 1mg/L 이상일 경우는 ORP 측정결과 탈질에 크게 영향을 주는 것으로 나타났다.

또한 초기 생물막형성기는 초기량을 줄여 적정 고착 생물막 두께를 형성할 때, 즉 대수성장기에서는 유속을 줄여서 생물막의 전달력을 감소하여 MLSS 농도를 높여야 활성화를 기할 수 있게 된다.

IV. 결 론

생물막 활성오니조를 제작해 침출수의 질소 제거 특성을 관찰해 질소를 분해·제거하는데 주로 pH, 수온, 수질 등의 각종 영향인자를 정량적으로 결정하고, 이에 대한 생물막시스템의 설계인자로서 실험을 통해 도출된 결과는 다음과 같다.

1. 수온, pH, BOD, T-N의 수질이 변해도 안전한 처리효율을 얻을 수가 있었다.
2. 고정 미생물막의 유효두께가 10mm 정도로 유지되면서 활성미생물이 성장하여 처리효율은 증대되었다.
3. NH₃-N가 NO_x-N로 90%이상 전환되는데는 1시간 정도가 소요되었으며, 이때의 ORP 값은 50mv 정도이었다.
4. 고착성 미생물의 농도가 5g/L일 때 유영성미생물의 농도는 100mg/L일 때 질소 처리효과가 가장 우수했다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 환경관계법규, 1996.
2. Richard, I.Sedlak, Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater Principles and Practice, Sec·Edition Lewis Publishers, 3~47, 1991.
3. 환경부, 환경백서, 1995.
4. 환경부, 환경공정시험방법, 1995.
5. 이규성, 수처리핸드북, 1996.
6. 산업용수조사회, 용수와 폐수, Journal of water and waste Vol. 32, No. 3, 1990.
7. Burns B., et al, "Full scale side by side Testing of B/VR Technologies", proc. of 66th Ann. conf, WEF, Liquid Treatment Process, 1993.
8. Echenfelder, W.W, "Industrial Water Pollution Control", 2nd Edition, Mcgraw Hill Book Co, 1989.
9. Yamamoto Yasaji, et al, "간헐포기법의 질소제거" 용수와 폐수, 산어용수조사회, 1995.
10. 국립환경연구원, "폐하수중 영양성분의 생물학적 제거기술에 관한 연구", 1991.
11. U.S.EPA, The Chesapeake Bay, "A Progress Report 1990-1991, Prepared for the Chesapeake Bay Executive Council by Chesapeake Bay Program Office", EPA Region III, Annapolis, MD, 1991.
12. 이상은, "오·폐수의 질소고도처리기술", 환경관리연구소, 첨단환경기술, 1995.
13. Daigger, et al, "Design and Operation of Biological Nitrogen Removal Facilities" The Soap and Detergent Association, N. Y, 1989.
14. U.S.EPA, Manual, "Nitrogen Control" EPA /0251 R-93/010, 1993.
15. 정용외 3인, "현수미생물 접촉제법의 미생물상에 관한 연구", J. KSW PRC, Vol. 3, No. 2, 1987.