

고정생물막 공법을 이용한 질소제거에 있어서 제한요인에 관한 연구

지 용 희

고려대학교 보건전문대학 환경위생과

A Study on the Limiting Factors in Nitrogen Removal with Fixed Biofilm Process

Yong-Hee Ji

Dept. of Environmental Sanitation, Junior College of Allied Health Science, Korea University

Abstract

This Study was to discuss limiting factors influenced on the removal efficiencies of nitrogenous compounds investigated using the polypropyrene media which was to attach microorganism in order to apply the fixed-biofilm process.

The main limiting factors are the hydraulic retention time (HRT), C/N ratio, COD/NO₃-N ratio and temperature.

The hydraulic retention time (HRT) were 6, 8, 10, 12 hrs and the C/N ratio range was 2.5~9.5.

The COD/NO₃-N ratio range was 3.2~21.9 and the temperature were 15, 20, 25, 30, 35°C, respectively.

The results of this study are summarized as follows.

1. Hydraulic retention time (HRT) to obtain removal efficiencies of T-N higher than 85% had to be 10 hrs above.
2. The removal efficiencies of T-N decreased at C/N ratio from 6.2 to 4.8 in this anoxic-contact aeration system.
3. Denitrification rate decreased at COD/NO₃-N ratio from 8.0 to 5.0.
4. As temperature increased, removal efficiencies of T-N increased.

I. 서론

최근 고도 경제 성장에 따른 국민 의식 수준의 향상으로 상수의 원활한 공급 및 수질 개선에 대한 욕구가 날로 증가하고 있으나 산업화와 인구의 도시 집중 현상에 의한 생활 및 산업 폐수의 증가로 수질은 더욱 악화되고 있는 실정이다. 하천 및 호소의 수질 악화의 원인 중에는 다량의 유기 물질과 함께 질소, 인 등에 의한 부영양화 발생이 대부분을 차지하고 있으며 이는 우리 나라와 같이 용수원으로서 지표수에 대한 의존도가 높고 특히 호소수에 대한 의존도가 높은 경우 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 폐수 처리 시설에서의 방류수 수질기준에서 현탁 고형물과 생물 화학적 산소 요구량(BOD) 함량으로 제한하던 것을 1996년 1월 1일부터 T-N(total nitrogen) 및 T-P(total phosphorus)를 추가 규제하기에 이르렀다.¹⁾ 그러나 우리나라 하수처리장 유입수의 대표적인 성상을 보면 T-N농도가 20~25 mg/l 로²⁾ 방류수 수질기준 60mg/l 에 비해 비현실적인 규제치임을 알수있으며 이는 외국의 경우로 미루어 보아 점차 강화될것으로 보인다⁴⁾

질소, 인등은 생물 세포 합성의 필수 구성 성분이며 토양의 생산성을 향상시키나, 수중에 과다한 경우 부영양화를 일으킨다. 특히 암모늄 형태의 질소는 자연계내에서 BOD 에 의한것 보다 약 2.7배 이상 수중의 용존 산소를 소비시키며 어류에 독성을 나타내고 질산염이 과다한 경우 hemoglobin과 결합하여 methemoglobin을 형성하여 특히, 3세 미만의 아동에게는 혈액 이상 질환인 methemoglobinemia (blue baby)병을 유발시키며, 또한 아질산염은 단백질과 결합하여 발암물질인 nitrosamine을 형성하기도 한다.⁵⁾

한편 현재 많이 채택되고 있는 하수처리 및 폐수 처리 공법인 활성슬러지법은 유기물 제거와 고형 물질 제거 측면에서는 우수하나 질소나 인 과 같은 영양염류의 처리율은 20~40% 정도에 불과하여 공정의 신설 또는 현 처리 시설의 큰 수정 없이 질소와 인의 경제적이고 효과적인 처리 방법의 개발이 시급한 실정이다. 질소 제거 방법은 크게 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 분류되

며 전자에는 ammonia stripping법, 선택적 이온교환법 (selective ion exchange) 및 염소 산화법 (breakpoint chlorination) 등이 있으며 후자는 미생물을 이용하여 암모니아를 질산화 및 탈질산화를 시키는 방법이다. 일반적으로 물리화학적 처리 방법은 온도에 민감하고 탄산스케일 (carbonate)의 침적 현상, 그리고 시설비와 운전비가 비싸다는 단점이 있으며 이에 비해 생물학적 방법은 처리 효율이 비교적 안정적이며 운영이 용이하며 경제적이라는 장점을 지니고 있다.

생물학적 질소 처리 공정은 크게 전탈질공정과 후탈질공정으로 나눌 수 있으며 후탈질공정의 경우 반응조의 크기가 작고 유출수 수질이 안정적이라는 장점을 가지고 있으나, 탈질반응조가 질화반응조의 후반부에 위치하고 있기 때문에 탈질반응조의 분해되기 쉬운 유기물의 양이 적게 된다. 따라서 외부에서 전자공여체를 주입해야 하는데, 이는 경제적이지 못하다는 단점을 가지고 있다. 한편 전탈질공정의 경우 필요한 전자공여체를 유입되는 폐수 내의 유기물로부터 얻기 때문에 외부에서 별도의 주입이 필요없다는 장점을 지니고 있다.

생물학적 영양염류 처리 공정은 1960년 Wuhrmann에 의해 처음 제안된 이후 처리 반응조의 배열에 따라 Bardenpho, A/O, A²/O, modified Ludzark - Ettinger process, phostrip등 여러 가지 형태의 시스템이 개발되어 이용되고 있으며 최근 들어 제거기법의 개발 등으로 여러 가지 방법들이 연구되고 있다. 최근 탈질, 탈인의 주요 공정을 변형시키는 방식이 활발한 연구 중에 있으나 우리나라는 그동안 배출 규제가 시행되지 않았기 때문에 체계적인 연구가 진행되지 않았으며 국립환경연구원 에서 생물학적인 질산화와 탈질을 중심으로 한 질소 제거에 관한 연구⁶⁾, 한국건설기술연구원에서 Phostrip공법⁷⁾과 유사한 P/L공정의 개발이 이루어진 정도이다.

이에 본 연구는 우리나라의 하수 및 폐수 처리장에서 채택하고 있는 활성 슬러지 공정을 부분적으로 개조하여 최대한 활용하기 위하여 하폐수의 유입량이나 부하 변동, 그리고 고농도의 폐수 유입에도 안정적인 처리를 할 수 있어 국내에서도 최근 활발히 연구가 진행되고 있는 생물막공법을 전탈질공정의 하나인 변형된 Ludzark - Ettinger process 공법에 적용, 질소 제거 효율에 영향을 미치는 인자를 연구하여 현장 적용 가능성을 고찰하는데 그 목적이 있다.

II. 연구방법

1 실험장치

본 연구를 위한 실험장치는 Fig. 1과 같이 아크릴을 이용하여 직접 제작하였으며 합성 하수를 저장하기 위한 하수저류조, 일정유량으로 하수를 주입하기 위한 유량조정장치, 그리고 무산소조와 접촉폭기조, 최종침전조로 구성하였다. 무산소조와 접촉폭기조에는 폴리프로피렌 재질의 특수 접촉재를 충전시켰으며, 접촉폭기조에는 산소 공급을 위하여 기포 발생기를 설치하였다. 그리고 폭기조에는 온도조절장치를 설치하였다. 실험 장치의 크기는 무산소조가 직경 15cm, 높이 100cm로 유효용량 16L, 접촉폭기조는 폭 30cm, 너비 30cm, 높이 40cm로 유효용량 31L로 구성하였으며 실험에 사용된 미디어는 망상형 미디어로서 비표면적이 $400\text{m}^2/\text{m}^3$ 인 SARAN 1000D이다.

실험 장치의 무산소조와 접촉폭기조에는 MLSS 약 $5,000\text{mg/l}$ 의 K하수처리장의 반송슬러지를 식중하였으며 접촉폭기조에는 air compressor를 이용하여 반응조 하부의 기포발생기를 통해 공기를 주입하였다. 한편 합성하수의 충분한 혼합을 위해 하수저류조의 하단부에도 기포발생기를 부착하여 간헐적으로 공기 주입을 행한 후 무산소조의 하단부로 일정 유량으로 주입하였으며 무산소조는 공기를 차단하기 위해 덮개를 하여 밀봉하였고 탈질화를 위해 접촉폭기조의 유출수를 하수유입량의 100% 비율로 정량 펌프(EYELA SMP -23)를 이용하여 무산소조로 재순환시켰다.

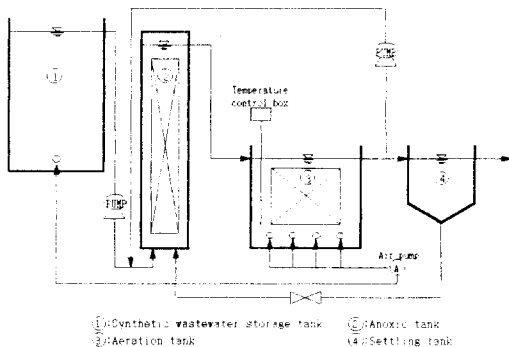


Fig 1. Schematic diagram of biofilm reactor

2 실험방법

실험에 사용된 합성하수는 COD_{Cr} 약 $4,000\text{mg/l}$ 로, 구성 성분은 Table 1에 나타낸바와 같이 사용할 때 희석하여 사용하였다. 한편 유입 하수의 C/N 비를 조정하기 위하여 urea의 양은 적절히 변화시켜 사용하였으며 생물막을 견고하게 하기 위해 간헐적으로 MgSO_4 , CaCl_2 를 추가 주입하였다.

운전은 Run 1, 2, 3 로 구분하여 실시하였으며 각 RUN에서 DO 농도는 호기성반응조는 $2\sim 5\text{mg/l}$, 무산소조에서는 0.05mg/l 미만을 유지하였다. Run 1은 수리학적 체류시간을 각각 6시간, 8시간, 10시간, 12시간으로 변화를 주어 유기물 및 T-N 제거율을 보았고, RUN 2는 수리학적 체류시간을 10시간으로 고정하고 C/N비를 9.5에서 2.5까지 변화시켜 T-N 제거효율을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 한편 RUN 3는 온도가 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 온도를 15°C 에서 35°C 로 조정하여 실험하였다.

COD 분석은 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 산화법으로 Standard Method에 준해 실시하였으며, T-N은 환경오염공정시험법상의 자외선흡광광도법으로 측정하였다. NO_3^- 는 이온크로마토그래피법으로 환경오염공정시험법에 준해 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 체류시간에 따른 T-N 제거효율

Table 1. Composition of synthetic wastewater (COD_{Cr} $4,000\text{mg/l}$)

Regent	Cocentration
Dextrose	4g/l
Urea	variable
NaCl	0.3g/l
Na_2HPO_4	1g/l
KCl	0.14g/l
CaCl_2	0.14g/l
MgSO_4	0.1g/l

Table 2. analytical methods and instruments

Item	method and instrument
temperature	Direct mesurement, mercury thermometer
pH	Electronical polar, HANNA : HI 8014
DO	Electronical polar, TOA : DO - 11 P
COD	K ₂ Cr ₂ O ₇ Reflux method
T-N	Absorptiometric Analysis SHIMADZU : UV -1201
NO ₃ - N	Ion Chromatography, Dionex : DX-300

유입 COD 농도 평균 507mg/l, 유입 T-N 농도 평균 53.5 mg/l, C/N비 9.45인 합성하수를 이용한 RUN 1 에서 수리학적 체류시간을 6, 8, 10, 12 시간으로 변화를 주어 질소물질의 거동을 살펴보았다. T-N을 80%이상 제거하기 위해서는 체류시간이 10시간 이상이 요구됨을 알수 있었다. 본 연구에서 합성하수를 사용했음에도 불구하고 제거효율이 90% 이상을 보이지못하고 있는 것은 유입 하수량에 따른 재순환율이 1 로서 재순환율이 적기때문에 호기성반응조에서 질산화된 NO₃⁻ 이 미처 Anoxic 반응조로 반송되지 못하고 방류되는데서 그 원인을 찾을수 있을 것 같다. 질소제거는 재순환율에 크게 영향을 받는 것을 알수 있으며 본 공정이 재순환율이 1인 경우임에도 비교적 높은 처리효율을 갖는것은 부유성장형 공정에 비해 반응조내에 고농도의 MLSS를 유지할 수 있는 생물막 공정의 특징에 의한 것으로 보인다. 이에 본 공법은

Table 3. Experimental data of RUN 1

	HRT (hr)	Removal efficiency of T-N (%)	Operating condition
RUN 1	6	59	Temp. 20℃ C/N ratio 9.48 Inf.COD 507 mg/l Inf. T-N 54 mg/l
	8	72	
	10	85	
	12	88	

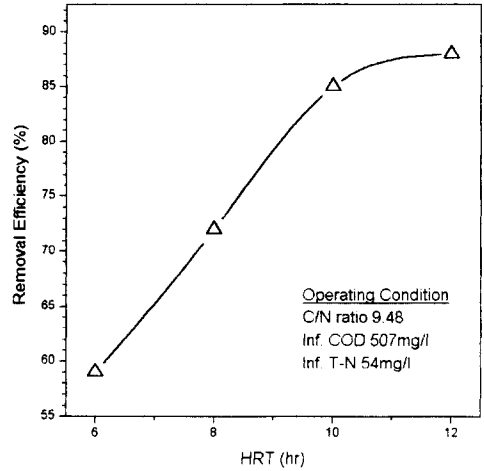


Fig 2. Removal efficiency of T-N on HRT

기존의 modified Ludzark - Ettinger process 보다 내부 순환 동력이 줄어들어 경제적인 측면에서 우수한 공법임을 알 수 있다.

2. C/N ratio 의 변화에 T-N 제거 효율

본 연구 RUN 2 에서는 RUN 1 에서 실험한 결과 80% 이상의 T-N 제거효율을 보인 RUN 1(체류시간 10시간) 유입하수를 기준으로 Urea의 주입량을 조정하여 유입하수의 C/N ratio를 2.5 에서 9.5로 변화를 주어 실험한 결과 T-N 제거효율은 C/N비가 6.2에서 4.8로 변화되면서 급격하게 떨어졌다. 이는 본 공정이 유입수의 유기물을 탈질을 위한 수소공여체로 사용되는데 유입수의 C/N비 약 5 에서 탈질 반응이 제어되는 것을 보여 주고 있다.

3. COD/NO₃-N ratio의 변화에 따른 탈질화

COD/NO₃-N ratio가 8.2에서 5로 변화하면서 그 처리 효율이 저하되었다. 탈질화는 에너지원에 따라 차이가 크며 Narkis⁸⁾ 등은 100% 탈질화를 이루기 위해서는 2.3 mg BOD/mg NO_x-N removed, Rusten⁹⁾은 2.4 mg BOD/mg NO_x-N removed로 보고하고 있으며 에너지원이 메탄올인 경우에는 5.41mg COD/mg NO_x-N removed로 보고하고 있다. 본 연구에 있어서의 탄소원은 Dextrose 이며 Monteith¹⁰⁾에 의하면 탄소원이 Dextrose

Table 4. Experimental data of RUN 2

	C/N ratio	COD/NO ₃ -N ratio	Removal Efficiency of T-N(%)	Operating condition
RUN 2	9.5	21.9	86	Temp. 20°C Inf.COD 542 mg/l HRT 10 hr
	8.0	17.4	87	
	7.2	13.4	89	
	6.2	8.0	85	
	4.8	5.0	73	
	3.6	4.2	60	
	2.5	3.2	46	

인 경우 매탄올을 탄소원으로 하는 경우와 비교하여 탈질율은 57%로 낮으며, 8.19mg COD/mg NO₃-N removed 로 보고하고 있다. 여기에서 본 연구에서는 8.0mg COD/mg NO₃-N removed 이상이 최적 조건이라는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 Monteith¹⁰가 제안한 8.19 mg COD/lmg NO₃-N removed 과 비슷한 수치이다

4. 온도에 따른 T-N 제거 효율

온도에 따른 T-N 제거 효율은 20°C에서 80% 이상을 보였으며 30°C 이상에서는 크게 변화를 보이지 않았다. 이는 본 공정은 20°C 이상에서 운전해야 효과적인 질소제거를 이룰수 있음을 보여주고 있다.

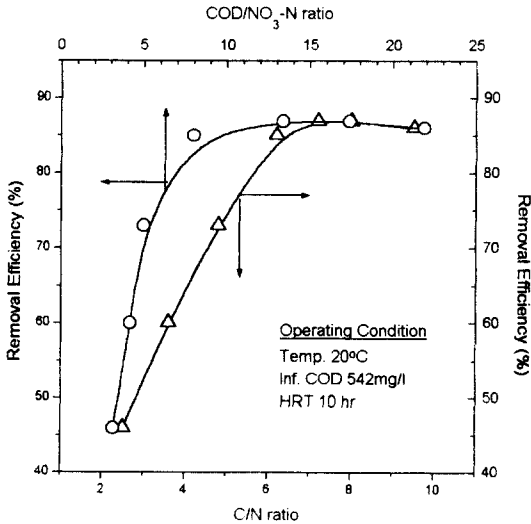


Fig 3. Removal efficiency of T-N related to C/N ratio and denitrification related to COD/nitrate ratio

Table 5. Experimental data of RUN 3

	Tem.(°C)	Removal Efficiency of T-N(%)	Operating condition
RUN 3	15	72	C/N ratio 9.1 Inf.COD 553 mg/l HRT 10 hr
	20	81	
	25	83	
	30	86	
	35	86	

IV. 결 론

질소물질의 효과적인 처리를 위해 생물막공법을 전탈 질공정의 하나인 modified Ludzark - Ettinger process 공법에 적용, 질소 제거 효율에 영향을 미치는 인자를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. T-N 제거효율은 체류시간 10시간 이상에서 85% 로 나타났다.
2. T-N 제거는유입하수의 C/N ratio 6.2 이상, 탈질산화는 COD/NO₃-N ratio 8 이상을 유지해야 효과적임을 알수 있었다.
3. 효과적인 T-N 처리를 위해서는 운전이 20°C 이상에서 이루어져야 함을 알수 있었다.

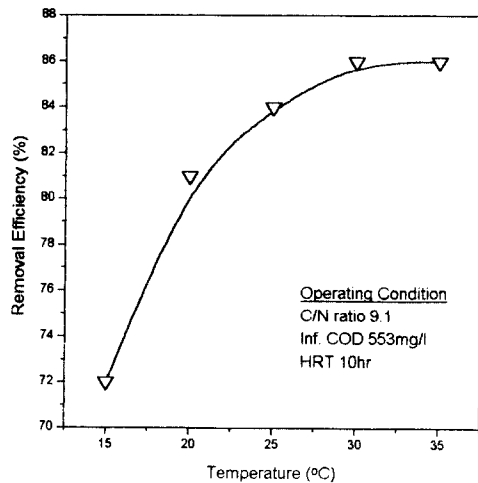


Fig 4. Removal efficiency of T-N on temperature

4. 연구과제

본 실험에 이용한 하수가 합성하수였으므로 제거효율이나 제거반응이 안정적이었다. 그러나 현장적용이 가능하기 위해서는 실제 하수나 폐수를 적용하여 계속해서 실험을 수행하여야 할것으로 보이며 보다 정확한 인자를 찾기 위해서는 미생물학적인 연구가 진행되어야 하며 특히 생물막 공법에서의 MLSS량의 거동을 측정하는 방법이 우선 연구되어야 할것으로 보인다.

참고문헌

1. 환경부: 환경관계법규, 1996
2. 최의소의: 생활하수의 영양염류 함량에 관한 연구, 한국수질보전학회지, 8(3), pp 188~194, 1992.
3. 한국건설기술연구원: 하수도시설의 유지관리 개선방안에관한연구-하수처리장을중심으로,KICT-90-EC-11,1990.

4. 서인석: 간헐폭기 활성슬러지 시스템에 의한 양돈 폐수의 영양염류처리, 충북대학교 박사학위논문. 1995.
5. 김 동민: 폐수처리. 청문각, 1993.
6. 홍정선 외: 하폐수처리 실용기술개발에 관한 연구, 국립환경연구원보 15권, pp 175~185, 1993.
7. 한국건설기술연구원: P/L(생물학적 질소제거)프로세스 개발에 관한 연구,1990.
8. N.Narkis, M.Rebhun and Ch.Sheindorf: Denitrification at various carbon to nitrogen ratios, Water Reserch vol 13, pp 93~98,1979.
9. P.M.Sutton,K.L.Murphy and R,N Dawson:Low-temperature biological denitrification of waste water, WPCF vol 47(1) pp 122~134, 1975.
10. HD Mneith, T.R Bridle and P.M Sutton: Industrial waste carbon source for biological denitrification, Water Reserch vol12, pp 127~141, 1980.