

하수고도처리공법의 유입하수량 변화에 따른 슬러지 질산화/탈질속도 변화

이 명 은·오 정 익*·박 노 석**·고 대 곤·장 해 남·안 용 태[†]

경남과학기술대학교 에너지공학과, 미래융합기술연구소, *한국토지주택공사 토지주택연구원, **경상대학교 토목공학과
(2018년 1월 23일 접수, 2018년 2월 5일 수정, 2018년 2월 5일 채택)

Change of Sludge Denitrification and Nitrification Rate according to the Operating Conditions in Advanced Wastewater Treatment Processes

Myoung-Eun Lee, Jeongik Oh*, No-Suk Park**, Dae-Gon Ko, Haenam Jang, and Yongtae Ahn[†]

Department of Energy Engineering, Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongnam National University of Science and Technology, Junju 52725, Korea

*Land & Housing Institute, Korea Land & Housing Corporation, Daejeon 34047, Korea

**Department of Civil Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received January 23, 2018, Revised February 5, 2018, Accepted February 5, 2018)

요약: 본 연구에서는 막결합생물반응조(MBR)공법을 비롯한 하수고도처리공법에서 유입하수량의 변화에 따른 슬러지 특성 변화를 파악하고자 하였다. 일 1.5톤을 처리하는 모형실험시설에서 설계유량 대비 유입하수량을 100, 70, 40, 10%로 변화시켜가며 이에 따른 비탈질속도(specific denitrification rate)와 비질산화속도(specific ammonia oxidation rate)의 변화를 측정하였다. 각 공법의 폭기조에서 채취한 슬러지의 비질산화속도는 유입하수량 100% 조건에서 세 가지 공법 모두 유사한 값(0.10 gNH₄/gMLVSS/day)으로 측정되었다. 유입하수량이 70%에서 40%로 감소함에 따라 비질산화속도가 크게 감소하는 경향을 나타냈다. 비탈질속도 역시 유입하수량이 감소함에 따라 최대 50%가량 감소하였다. 유입하수량이 감소할수록 비탈질속도와 비질산화속도가 감소하는 경향을 나타냈으나 원수의 총질소 농도와 반응조 내 미생물 농도를 고려하면 질소제거율에 영향을 미칠 정도는 아니었다. 따라서 유입하수량이 감소하는 경우에도 반응조 내 미생물 농도를 높게 유지할 수 있다면 안정적인 질소 제거가 가능할 것으로 판단된다.

Abstract: The purpose of this study is to investigate the changes of sludge characteristics according to the changes of influent sewage flowrate in the advanced wastewater treatment processes including MBR, SBR, and A₂O. The ratio of the actual sewage flowrate to the design flowrate is decreased from 100% to 70, 40%, and 10%, and the specific denitrification rate and ammonia oxidation (nitrification) rate was measured. The specific nitrification rate of the sludge collected from the aeration tank of each process was measured at a similar value (0.10 gNH₄/gMLVSS/day) in all three process under the condition of 100% of sewage flowrate. It has tended to decrease significantly as the sewage flowrate decreased from 70% to 40%. The specific denitrification rate was also decreased by ~50% as the sewage flowrate decreased. However, considering the total nitrogen concentration in the influent and the microbial concentration in the reactor, the changes in kinetic parameter did not affect overall nitrogen removal. Therefore, it can be concluded that stable nitrogen removal will be possible under low influent flowrate condition if the MLVSS concentration is kept high.

Keywords: SBR, MBR, A₂O, Specific denitrification rate, Specific nitrification rate

1. 서론

1970년대 후반부터 하수처리를 시작한 우리나라는

급속한 도시화, 산업화로 인해 수질오염이 심화되면서 1980년대부터 본격적인 하수도사업을 시행하여 하수처리시설 건설을 추진해 왔다. 그 결과 1976년 4%에 불

[†]Corresponding author(e-mail: ytahn@gntech.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6294-710X>)

과했던 하수도 보급률은 2003년 말 기준 78.8%, 2015년 말 기준 94.6%까지 향상되었다. 전국에 가동 중 (2015년 말 기준)인 공공하수처리시설은 500 m³/일 이상 625개소이며 총 처리용량은 25,143천 톤/일이며 A₂O, SBR 등 고도처리공법이 적용된 시설은 총 560개소이다[1]. 공공하수처리시설에 실제 유입되는 하수량은 19,679천 톤/일이며 가동률(시설용량 대비 유입하수량)은 2014년 말 기준으로는 80.4%, 2013년 말 기준으로는 79.3%으로 하수도 시설기준에 따른 적정가동률인 70~80% 수준과 유사한 범위 내의 하수량이 유입되고 있는 것으로 파악되었다. 그러나 2013년 말 기준으로 전체 공공하수처리시설의 11.8%에서 계획용량 대비 50% 미만의 적은 양의 하수가 유입되고 있다. 특히, 새롭게 개발된 도시지역 등에 신규로 건설되는 시설의 경우에는 개발지연, 목표연도 미도래 등으로 계획용량에 비해 현저하게 적은 양의 하수가 유입되고 있는 실정이다.

하천, 호수 등의 수계로 중금속, 유기물질, 영양염류 등이 유출되어 부영양화(Eutrophication) 및 이로 인한 수중생태계 파괴, 수자원 활용가치 하락, 상수처리 비용 상승 등 문제점이 심화되고 있다. 영양염류의 제거가 거의 불가능한 표준활성슬러지 공법을 대신하여 개발된 고도하수처리공법들은 유기물 외에도 질산화와 탈질과정을 통해 질소를 제거하고 아울러 생물학적으로 인(P)의 동시 제거가 가능하다. 생물학적 질소제거는 크게 질산화와 탈질화 반응의 2단계로 구분할 수 있다. 질산화세균은 호기적 환경에서 암모니아를 아질산을 거쳐 질산으로 산화시켜준다. 탈질세균은 혐기적 환경에서 질산염이 산소 대신 최종 전자수용체로 작용하여 환원되면서 에너지를 생산하는 과정으로 질산을 아질산으로 환원시켜주고 이는 다시 NO, N₂O의 중간 대사체를 거쳐 가스상의 질소로 전환된다[2]. 고도하수처리 공법에서 질소제거에 이용되는 대표적인 질산화 미생물은 *Azotobacter*, *Azomonas*, *Clostridium*, *Nitrobacter*, *Nitrosomonas*와 *Nitrospira*가 알려져 있으며 탈질화 미생물은 주로 혐기적 상태에 생존하는 미생물로 *Agrobacter*, *Camphylobacter*, *Eikenella*, *Flavobacter*, *Kingella*, *Moraxella*, *Morococcus*, *Ochrobacterium*, *Oligella*, *Sphingobacterium*, *Tsukamurella* 등이 알려져 있다. 생물학적 질소제거는 질산화(Nitrification)와 탈질화(Denitrification) 과정에서 일어나는 화학적 및 생화학적 반응에 기초를 둔다. 따라서 슬러지의 화학적 및 생화학적 특성에 대한 연구는 질산화 및 탈질화 처리공정을

설계하고 운전하는데 매우 중요하다고 할 수 있다.

그러나 국내 하수는 C/N비가 낮고, 유입부하 변동이 심하며 겨울철은 온도가 낮아 다수의 공공하수처리시설에서 안정적인 영양염류 제거에 어려움을 겪고 있다 [3]. 앞서 언급한대로 고도처리공법으로 유입되는 하수량이 계획하수량보다 적을 경우에는 슬러지의 특성 변화와 이에 따른 생물학적 고도하수처리공법의 슬러지의 특성이 변화할 것으로 예상된다. 예를 들어 설계된 체류시간보다 호기조 체류시간이 증대됨으로써 미생물의 과도한 산화가 일어나게 되어 처리효율이 저하될 수 있다. 본 연구에서는 하루 1.5톤을 처리하는 모형실험장치를 제작하여 대표적인 생물학적 하수고도처리공법인 MBR, A₂O, SBR공법의 유입하수량 변화에 따른 슬러지 특성 변화를 파악하고자 하였다. 유입하수량을 계획하수량의 10~100% 범위 내에서 변동시켜가며 이에 따른 효율감소의 원인을 분석하고자 각 공법별 슬러지의 질산화와 탈질화 반응의 동역학적 상수인 비질산화속도와 비탈질속도를 측정하였다.

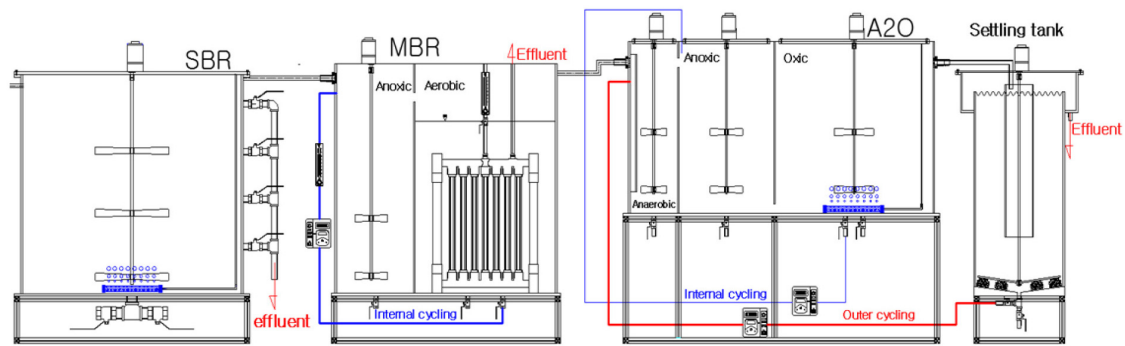
2. 실험방법

2.1. 실험장치 구성 및 운전

본 연구에서는 국내에서 가장 널리 사용되고 있는 고도하수처리공법인 A₂O공법, MBR공법, SBR공법의 모형실험장치를 1.5톤/일 규모로 반응조를 설계 제작하여 S시 하수처리장에 설치하였다(Fig. 1). 유량 조정조를 설치하여 각 공법으로 유입되는 유입수질을 동일하게 유지하였다. SBR공법의 주기(cycle)는 유입 30분, 반응 60분, 폭기 180분, 침전 40분, 배출 40분, 휴지 10분으로 구성되었다. A₂O 공정의 수리학적체류시간(HRT)는 혐기조 1.2시간, 무산소조 2.4시간, 호기조 4시간, 침전조는 6시간이었다. 호기조에서 무산소조로의 내부 순환은 200%이었다. MBR공정의 무산소조와 막침지조로 구성하였다. 공칭공경 0.4 μm인 중공사막(PVDF재질)을 사용하였으며 투과유속을 10 LMH로 유지하여 실험기간 동안 막 오염의 영향을 최소화하고자 하였다. 유입유량은 설계 유량의 100%에서 70, 30% 및 10%로 감소시켜가며 운전하였다. 반응기는 각 유량조건에서 적어도 30일 이상 운전하였다. 유입 SCOD 농도는 99 ± 10 mg/L, T-N은 35~44 mg/L 범위였으며 T-P 농도는 3.7~4.9 mg/L 범위이었다.

Table 1. Composition and Concentration of Synthetic Wastewater Used for SNR, SDNR Measurement

Components	Chemical formula	Concentration (mg/L)	
		Denitrification media	Nitrification media
SCOD	$C_6H_{12}O_6$	600	-
Nitrate	KNO_3	30, 60	-
Ammonium	NH_4Cl	-	60
Phosphate buffer	KH_2PO_4	270	270
	K_2HPO_4	350	350
	$NaHCO_3$	180	180
Mineral salts	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	75	75
	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	100	100
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	20	20
	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.5	0.5

**Fig. 1.** Schematic diagram of the SBR, MBR, and A₂O process.

2.2. 분석 및 계산

유입하수량에 따른 미생물의 비탈질속도(specific denitrification rate)와 비질산화속도(specific nitrification rate 또는 ammonia oxidation rate)를 측정하기 위해 채취한 슬러지를 미네랄 배양액을 이용하여 3회 이상 세척 후 모든 실험에서 유사한 미생물 농도를 유지하기 위하여 배양용액으로 희석한다. 실험에 앞서 산과 염기를 이용하여 pH를 7-7.5로 조정하고 Table 1과 같이 미리 제조한 Stock solution을 주입하여 실험을 수행하였다. 매 5-10분 간격으로 시료 채취 후 필터링하여 보관하였으며 실험 종료 후 IC (930 Compact IC Flex, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 질산염의 농도를 분석한다. 음이온 분석을 위해 용리액(3.2 mM $NaCO_3$ + 1 mM $NaHCO_3$)을 12-18 $\mu S/cm$ 에서 유량 0.7 mL/min, 압력 6-8 MPa로 주입하였으며, 양이온 분석을 위해 용리액(1.7 mM HNO_3)을 500-800 $\mu S/cm$ 에서 0.9 mL/min, 압력 6-8 MPa의 조건에서 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고도처리공법별 질소제거효율 변화

각 유입하수량 조건에서 고도처리공법별 총 질소제거율을 측정하였다(Fig. 2). 설계유량의 100%의 하수량이 유입되는 조건에서 A₂O, MBR 및 SBR 공정에서 총 질소 제거율은 72~75%의 유사한 값을 나타내었다. 침지형 MBR공정 단일 반응조로는 높은 질소 제거율을 얻기 어려운 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 막침지조 전단에 무산소조가 추가로 설치되어 있어서 다른 공법들과 유사한 T-N 제거율을 얻은 것으로 판단된다 [4]. 유입하수량을 감소시켜가며 질소제거율을 평가한 결과 A₂O와 MBR 공법은 유입하수량에 따라 명확한 경향을 나타내지 않았으며, 이는 유입수 내 질소농도가 실험 기간 동안 크게 변동한 것에 일부 기인한 것으로 판단된다. 유입하수량이 설계유량의 40%로 감소하더라도 T-N 제거 효율은 모든 공정에서 73% 이상으로 문

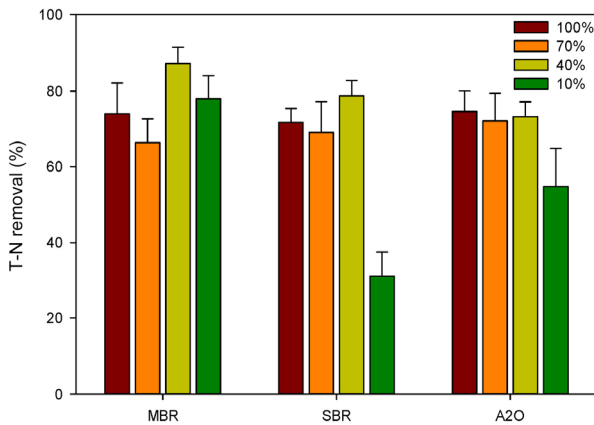


Fig. 2. T-N removal efficiencies at different influent flow-rate conditions[12].

현에서 보고된 값들과 유사한 값을 얻을 수 있었다[5]. 그러나 유입하수량 10% 조건에서는 MBR공정을 제외한 나머지 공정의 T-N 제거율이 대폭 감소하였다. MBR 공정은 78%의 높은 T-N 제거 효율을 보여 주었고, A₂O의 경우 55%, SBR의 경우 31%의 T-N 제거율을 나타냈다.

3.2. 고도처리공법별 슬러지 비질산화속도(specific nitrification rate) 변화

앞 절에서 언급한대로 MBR공법은 T-N 제거율이 타 공법에 비해 적은 양의 하수가 유입되는 조건에서도 큰 변화가 없었다. 이와 같이 공법별 T-N 제거율에 대한 원인을 알아보기와 각 공법의 호기조에서 채취한 슬러지의 비질산화속도를 측정하였다. SBR공법은 폭기단계의 슬러지를 채취하여 회분식 실험을 실시하였다. 실험 결과 식중균의 경우에는 0.079~0.1144 gNH₄/gMLVSS/day의 값을 얻을 수 있었다(Fig. 3). 유입하수량 100% 조건에서 A₂O, MBR, SBR 공법은 각각 0.102, 0.099, 0.102 gNH₄/gMLVSS/day으로 식중균과 거의 유사한 값을 나타내고 있었다. 문헌에서 보고되는 값들은 0.01~0.72 gNH₄/gMLVSS/day로 비교적 넓은 범위의 값을 나타내고 있었으며, 유입하수성상, 운전조건 등에 따라 크게 변화하기 때문에 본 실험에서 얻어진 값과 직접적인 비교에는 한계가 있을 것으로 판단된다[6]. 세 가지 공법 모두 유입하수량이 70%로 감소함에 따라 비질산화속도도 일부 감소하였으며, 0.064~0.082 gNH₄/gMLVSS/day의 값을 나타내었다. 유입하수량이 40%로 감소함에 따라 21~32% 가량 비질산화속도가 감소하는 경향을

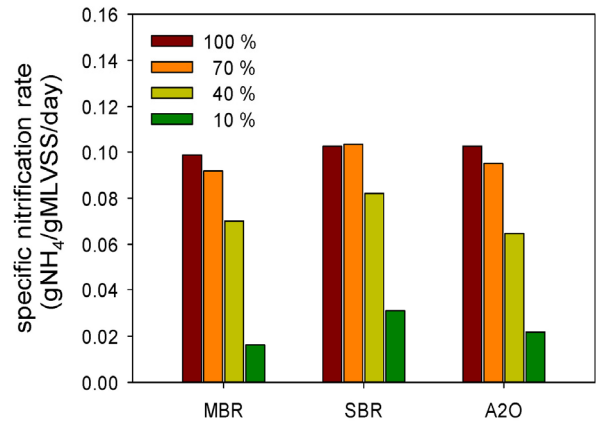


Fig. 3. Specific nitrification rates at different influent flowrate conditions.

나타냈다. T-N 제거율은 유입하수량 40% 조건에서도 큰 변화가 없던 반면에 비질산화속도가 감소하였다는 것은 T-N 제거율과 슬러지의 동역학적 상수와는 큰 상관관계가 없다는 것을 의미하거나, 또는 질산화는 T-N 제거에 있어서 율속단계는 아니라는 것을 의미한다고 할 수 있다. 유입하수량이 10%로 감소한 경우에는 세 가지 공법 모두 비질산화속도가 대폭 감소하여 0.016~0.031 gNH₄/gMLVSS/day의 값을 나타내었다. 일반적으로 슬러지체류시간이 증가하면 비산소소모속도(specific oxygen uptake rate), 비질산화속도 등이 감소하는 것으로 알려져 있는데[7] 본 연구에서 유입하수량이 감소할 경우에는 슬러지의 체류시간이 증가하는 효과를 나타내기 때문에 유사하게 비질산화속도가 감소한 것으로 판단된다. 또한 이는 반응조에서 슬러지의 내생 호흡(endogenous respiration)이 증가하여 질산화속도 역시 감소하였을 것으로 판단된다[8]. 유입하수량 10% 조건에서도 MBR 공법은 T-N 제거율이 높게 나타났으나 비질산화속도는 매우 낮은 값을 나타내었다. 본 조건에서 막침지조의 MLVSS는 7250 mg/L로 유지할 수 있었던 반면에 A₂O와 SBR 공법은 4490~4900 mg/L의 범위를 나타내었다. 이와 같이 막 침지조 내 슬러지 농도를 높게 유지할 수 있었기 때문에 질산화속도가 감소하여도 질산화에는 큰 영향을 주지 않았을 것으로 판단된다[9].

3.3. 고도처리공법별 슬러지 비탈질속도(specific denitrification rate) 변화

비질산화속도와는 달리 비탈질속도는 MBR, A₂O, SBR공법 모두 식중균(0.1815 gNO₃/gMLVSS/day)보다

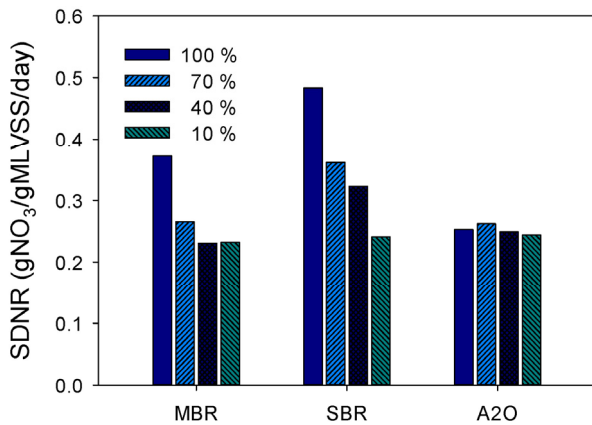


Fig. 4. Specific denitrification rates at different influent flowrate conditions.

높은 값을 얻을 수 있었다(Fig. 4). MBR공법의 무산소조의 경우에는 유입하수량 100, 70, 40, 10% 조건에서 0.3722, 0.2653, 0.2305, 0.2320 gNO₃/gMLVSS/day으로 유입하수량이 감소함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다. SBR공법 슬러지도 유입하수량이 감소함에 따라 비탈질속도가 점차 감소하는 것으로 나타났다. 유입하수량 100% 조건에서 SBR공법 슬러지의 비탈질속도는 0.4834 gNO₃/gMLVSS/day로 A₂O, MBR공법에 비해 다소 높게 측정되었다. 유입하수량이 70, 40, 10%로 감소함에 따라 비탈질속도는 0.3616, 0.3227, 0.2409 gNO₃/gMLVSS/day로 감소하였으며, 다른 공법들에 비해서 동일한 유입하수량 조건에서 다소 높은 값을 나타내고 있었다. 이와는 달리 A₂O공법의 무산소조의 경우에는 유입하수량이 100%에서 70, 40, 10%로 감소함에 따라 0.2529, 0.2624, 0.2490, 0.2441 gNO₃/gMLVSS/day의 값을 나타내어 유입하수량의 변동과는 큰 상관성이 없이 일정한 범위의 값을 나타내었다. MBR공법이나 SBR공법에 비해 반응조가 폭기와 무산소 단계가 물리화학적으로 나누어져 있어서 탈질미생물이 보다 안정적으로 존재하고 있다는 것으로 판단된다. 모든 고도처리공법들은 유입하수량이 감소함에 따라 무산소조의 비탈질속도가 일부 감소하는 경향을 나타내었다. 비탈질속도 측정 실험에서는 유입되는 하수원수에 존재하는 암모니아성 질소 농도보다 다소 높은 60 mg/L의 질산염을 주입하고 실험을 진행하였으며 모든 조건에서 탈질반응이 180분 내에 이루어지는 것을 알 수 있었다. 하수 원수에 존재하는 암모니아성 질소 농도와 각 반응조의 MLVSS 농도를 고려할 경우에 모든 실험에서 얻

어진 비탈질속도는 전체 질소 제거효율에 영향을 미칠 수 있을 정도로 낮은 값은 아니었다. 즉, 유입하수량 감소로 인하여 비탈질속도는 감소하였지만 유입되는 하수의 총질소 농도를 고려할 때 현장실험에서 사용한 공법의 슬러지 모두 총질소제거율에 영향을 미칠 정도로 탈질속도가 감소하는 것은 아님을 알 수 있었다. 유입하수량이 가장 낮은 10% 조건에서도 모든 공법의 슬러지의 비탈질속도는 0.23~0.24 gNO₃/gMLVSS/day의 값을 나타내고 있었으며 앞서 언급한 대로 총질소 제거율에 영향을 미칠 정도로 낮은 값은 아니었다. 유입하수량 변화에 따라 비탈질속도가 다소 감소하는 경향은 유입하수의 정상변화, 반응조 온도 변화, 슬러지 상태 변화 등 다른 인자들에 의해 영향을 받을 수도 있었을 것으로 판단된다[10,11]. 결론적으로 유입하수량이 감소하여도 탈질미생물에 큰 변화는 야기하지 않았던 것으로 판단되며 비탈질속도가 일부 감소하고 질소제거율도 유입하수량 10% 조건에서는 다소 감소하였으나 전체 질소 제거효율의 변화와는 큰 연관성이 없었을 것으로 사료된다.

4. 결 론

공공하수처리시설에서 계획하수량에 비해 실제 유입되는 하수량이 적은 경우에 질소 제거에 미치는 영향을 알아보고자 대표적인 하수고도처리공법의 슬러지를 채취하여 비질산화속도와 비탈질속도를 비교하였다. 유입하수량이 100%에서 40%까지 감소하여도 T-N 제거율에는 큰 변화가 없었으며, 유입하수량 10% 조건에서 SBR 공법만 질소제거율이 31%까지 감소하였다. 비질산화속도는 유입하수량 감소에 따라 전반적으로 감소하는 경향이 나타났으며 유입하수량 10% 조건에서 비질산화속도가 70% 가량 감소하였으며 슬러지의 체류시간 증가로 인한 내생 호흡량이 증가함에 기인한 것으로 판단된다. 비탈질속도 역시 유입하수량 감소에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 공정으로 유입되는 질소의 농도와 반응조 내 존재하는 미생물 농도를 고려해보았을 때, 전체 질소제거효율에 큰 영향을 미칠 정도는 아니었다. 즉 MBR 공법과 같이 고농도로 미생물 농도를 유지할 수 있다면 유입하수량이 감소하여도 질소제거에는 큰 영향이 없을 것으로 예상된다.

감 사

이 논문은 2016년도 경남과학기술대학교 대학회계 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

Reference

1. Ministry of Environment, *Statistics of Sewerage* (2016).
2. D. Barnes and P. J. Bliss, "Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment", E. & F. N. SPON, New York (1983).
3. H.-D. Ryu and S.-I. Lee, "Comparison of removal characteristics of organic matter, nitrogen and phosphorus between suspended-growth and attached-growth biological processes", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **27**, 206 (2005).
4. Z. Fu, F. Yang, Y. An, and Y. Xue, "Simultaneous nitrification and denitrification coupled with phosphorus removal in an modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR)", *Biochemical Engineering Journal*, **43**, 191 (2009).
5. M. Kim and G. Nakhla, "Comparative assessment of a novel MBR and A₂O for biological nutrient removal", *Proceedings of the Water Environment Federation*, **2008**, 1765 (2008).
6. N. Yusof, M. A. Hassan, L. Y. Phang, M. Tabatabaei, M. R. Othman, M. Mori, M. Wakisaka, K. Sakai, and Y. Shirai, "Nitrification of ammonium-rich sanitary landfill leachate", *Waste Management*, **30**, 100 (2010).
7. S. S. Han, T. H. Bae, G. G. Jang and T. M. Tak, and Tae-Moon, "Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system", *Process Biochemistry*, **40**, 2393 (2005).
8. X. Huang, P. Gui, and Y. Qian, "Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor", *Process Biochemistry*, **36**, 1001 (2001).
9. B. Lesjean, R. Gnirss, H. Buisson, S. Keller, A. Tazi-Pain, and F. Luck, "Outcomes of a 2-year investigation on enhanced biological nutrients removal and trace organics elimination in membrane bioreactor (MBR)", *Water science and technology*, **52**, 453 (2005).
10. R. Dawson and K. Murphy, "The temperature dependency of biological denitrification", *Water Research*, **6**, 71 (1972).
11. P. Elefsiniotis and D. Li, "The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids", *Biochemical Engineering Journal*, **28**, 148 (2006).
12. N. S. Park J. I. Oh, M.E. Lee, H. Jang, and Y. Ahn, "Effect of influent flowrate on the performance of biological wastewater treatment processes", *Desalination and Water Treatment* (under review) (2018).