



PAC-A/O 공정을 이용한 안료폐수의 질소 제거 특성

Nitrogen removal characteristics of pigment wastewater using PAC-A/O process

정종식*
Jongsik Jeong*

육성화학(주) 기술연구소
R&D Center of Ukseung Chemical Co., Ltd

pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065

ABSTRACT

The objectives of this study were to evaluate the removal characteristics of total nitrogen, the influence factor of denitrification and the optimum operating condition in the pigment wastewater treatment using PAC-A/O process. The operating conditions of PAC-A/O process were mean BOD volumetric loading 0.86 kgBOD/m³/day, mean F/M ratio 0.072~0.13 kgBOD/kgMLVSS/day and mean C/N ratio 3.47, respectively. The conditions of anoxic process in the field plant test were mean pH 8.3~8.7 and mean temperature 34.1~44.0°C. The ORP bending point knee was eventually appeared in the ORP -107 mV and NO₃⁻-N removal efficiency was increased according to the ORP decrease. In the ORP -107 mV below condition, the removal efficiency of T-N and NO₃⁻-N was 92.3~95.0% and 98.5~99.7%. Denitrification rate was calculated to be 1.581~1.791 mg NO₃⁻-N/gMLSS/hr. The experimental results showed that the ORP control in the PAC-A/O process could be an effective method for treatment of pigment wastewater.

Key words: Nitrogen removal, Oxidation reduction potential(ORP), PAC-A/O(Powdered activated carbon-Anoxic/Oxic), Pigment wastewater

주제어: 질소 제거, 산화환원전위, PAC-무산소/호기, 안료폐수

1. 서 론

하·폐수 중에 포함되어 있는 질소화합물을 처리하기 위하여 일반적으로 무산소/호기(Anoxic/Oxic, A/O) 공정의 변법들을 실증플랜트로 많이 적용하면서 안정적인 처리를 하고 있다 (Yeo and Kim, 2017). 산업폐수는 시간별, 일별, 그리고 월별로 유기물질과 질소부하의 변화가 심하고 또 독성물질의 함유 여부 및 처리장 부지의 한계 등 다양한 특징을 가지고 있어서 최적의 처리공정을 선정하는 것은 중요하다.

C/N(Carbon/Nitrogen) 비가 낮은 폐수의 경우에는 효율적인 중속영양탈질을 위해 외부에서 탄소원을 투입하는

방법을 적용하거나 유기물 대신 황화합물을 전자공여체로 이용하는 방법 등 독립영양탈질에 관한 연구가 많이 수행되고 있다 (Jo et al., 2015, Manconi et al., 2007, Yoon et al., 2010). 최근에는 낮은 DO(Dissolved oxygen) 농도 조건에서 호기와 무산소 영역을 공존시키면서 질산화와 탈질이 동시에 일어나도록 하는 공정과 짧은 수리학적 체류시간에서 SRT(Solids retention time)를 길게 유지하여 질산화 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있는 장점을 가지는 MBR(Membrane bioreactors) 반응조를 적용하는 방법 등이 많이 연구되고 있다 (Tian et al., 2013, Na et al., 2013, Park and Lee, 2007). 그러나 이러한 방법들은 실제 현장에 적용함에 있어서 운전이 어렵거나 설치 및 유지비가 많이 든다는 단점이 있다.

난분해성 독성물질이 포함되어 있는 산업폐수 중의

Received 31 October 2017, revised 12 December 2017, accepted 15 December 2017

*Corresponding author: Jongsik Jeong (E-mail: jsiksun@ukseung.co.kr)

오염물질을 처리하기 위하여는 독성물질의 제거가 필요한데, 분말활성탄(Powdered activated carbon, PAC)을 포기조 내에 직접 투입하면 활성탄 흡착에 의한 독성물질의 흡착과 미생물의 활성도를 증가시켜 유기물질과 색도의 제거에 있어서 효율적인 처리를 보여주고 있다 (Marquez and Costa, 1996, Schultz and Keinath, 1984). 따라서 본 연구에서는 분말활성탄이 투입된 활성슬러지 공법을 질소 제거를 위한 무산소/호기 공법과 조합하여 적용하는 PAC-A/O 공정을 통하여 안료폐수 중에 포함되어 있는 질소의 제거에 효율적일 것으로 판단하여 그 특성을 살펴보고자 하였다.

PAC-A/O 공정에서 효율적인 탈질을 유도하기 위해서는 적절한 C/N 비, ORP, DO, 온도 등의 조건이 충족되어야 하며, PAC-A/O 공정이 연속으로 운전될 때 탈질공정을 효율적으로 제어하는 것은 쉬운 일이 아니다. 따라서 안정된 탈질공정의 운전과 유출수의 수질을 얻기 위해서는 효율적인 자동제어 기법의 적용이 필요한 실정이다.

질소제거공정의 자동제어에는 DO와 ORP 제어방법을 사용한다. DO 제어방법은 질산화 반응을 제어하는데 주로 사용되며, 호기조에서 DO 지체시간이 종료되고 DO 농도 값이 약 3 mg/L로 증가되는 시점을 질산화가 완료된 시점으로 예측한다. ORP 제어방법은 탈질화 반응을 제어하는데 주로 사용되며, 무산소조에서 충분한 탄소원이 존재할 때 미생물은 NO_x-N을 전자수용체로 해서 활발한 환원반응이 일어나고 탈질이 종료되는 시점에서 ORP가 급격하게 감소되는 ORP 굴곡점(Bending point knee)이 생기게 되는 것을 기초로 하여 제어하는 방법이다. 일반적으로 ORP가 -300 mV 이하로 내려가면 탈질이 완료된 시점으로 예측한다. 그러나 ORP 제어방법은 ORP 변화를 일으키는 인자, 즉 pH, 온도, MLSS(Mixed liquor suspended solids), 화학적 조성 등에 복잡한 영향을 받기 때문에 하수와 같은 낮은 농도의 오염물질이 함유된 경우에는 적용하기가 어렵고 고농도의 오염물질이 함유된 산업폐수에는 적용 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다 (Mauret et al., 2001, Park et al., 2004, Yu et al., 1997). 따라서 본 연구에서는 산업폐수 중 안료폐수를 대상으로 하여 실증플랜트 PAC-A/O 공정 운전을 수행함에 있어서 질소 제거 반응에 영향을 미치는 인자들의 특성을 평가하고, ORP를 이용한 자동제어방법의 적용 가능성과 적정운전조건을 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 실험장치

본 연구의 실험대상폐수는 유기 및 형광안료를 생산하는 U사의 안료제조공정에서 발생하는 실제 산업폐수이었다. 본 연구의 유입수로 사용된 폐수는 제조공정에서 발생된 원폐수를 무기응집제인 가성소다와 황산알루미늄 그리고 고분자응집제에 의하여 화학적 응집 및 부상처리를 실시한 처리수 이었으며, 폐수의 특성을 Table 1에 나타내었다. 유입수의 T-N은 405.8 ~ 796.8 mg/L (평균 528.1 mg/L), 그리고 NO₃⁻-N는 282.0 ~ 449.0 mg/L (평균 365.1 mg/L) 이었다. 본 실험에서 사용한 안료폐수의 평균 BOD₅/COD_{Cr}의 비는 0.57, BOD₅/NO₃⁻-N의 비는 3.47이었다. 질소화합물 중 특히 NO₃⁻-N를 많이 함유하고 있는 특징을 가지고 있어서 탈질공정에 대한 적절한 자동제어방법을 선정하는 것은 중요할 것으로 분석되었다.

본 연구의 실증플랜트로 운전한 PAC-A/O 공정의 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 공정은 분말활성탄 흡착조가 1기, 무산소조와 호기조가 각각 2기 그리고 침전조가 1기로 구성되어 있다. 각각의 용량은 분말활성탄 흡착조가 30 m³, 무산소조(1)이 600 m³, 호기조(1)이 1,250 m³, 무산소조(2)가 400 m³, 호기조(2)가 950 m³, 그리고 침전조가 400 m³이었다.

분말활성탄 흡착조와 무산소조(1), 무산소조(2)에는 각각 교반기를 설치하여 폐수가 완전 혼합이 되도록 하였다. 호기조(1)과 호기조(2)에는 포기장치를 설치하여 공기를 공급함으로써 일정한 산소의 농도를 유지할 수 있도록 하였다. 호기조(1)과 호기조(2)에서는 펌프를 이용하여 무산소조(1)과 무산소조(2)로

Table 1. Characteristics of the pigment wastewater used for this study

Items	Range	Mean
pH	7.1 ~ 7.9	7.6
BOD ₅ (mg/L)	1,153.5 ~ 1,482.8	1,267.5
COD _{Cr} (mg/L)	1,683.0 ~ 2,650.0	2,206.5
COD _{Mn} (mg/L)	315.0 ~ 725.0	468.0
T-N (mg/L)	405.8 ~ 796.8	528.1
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	0.5 ~ 31.8	6.3
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	3.5 ~ 40.7	15.2
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	282.0 ~ 449.0	365.1

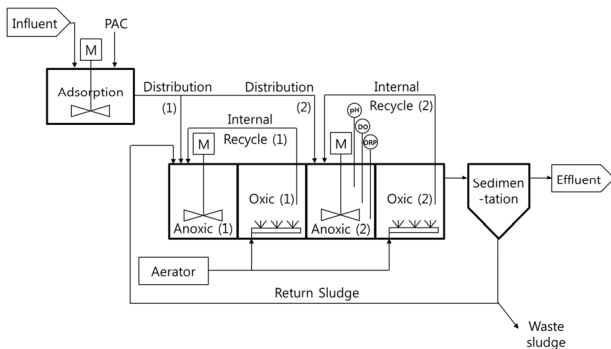


Fig. 1. Flow diagram of PAC-A/O process.

각각 내부반응이 일어나도록 하였으며, 침전조에도 펌프를 설치하여 무산소조(1)로 슬러지 반응이 일어나도록 하였고 일부는 슬러지 인발을 시켜서 호기조의 MLSS 농도가 일정하게 유지되도록 하였다. 유입수는 분말활성탄 흡착조를 거친 후 무산소조(1)과 무산소조(2)로 각각 나누어져 유입수가 분배되도록 하였는데, 이는 유입수 중에 포함되어 있는 유기물질을 탈질을 위한 유기탄소원으로 사용하기 위함이었다.

2.2 실험방법

본 연구대상의 실증플랜트로 운전한 PAC-A/O 공정의 유입 유량은 1,500 m³/day이었다. 분말활성탄은 고농도 산업폐수 처리 공정에서 널리 사용되고 있는 우리나라 S사에서 제조한 분말활성탄을 사용하였다. 분말활성탄의 pH는 6.5, 건조감량은 28.5%, 메틸렌블루(M.B) 탈색력은 240 mL/g, 그리고 요오드(I) 흡착력은 1,035 mg/g 이었다. 분말활성탄의 투입량은 300 mg/L, 분말활성탄 흡착을 위한 반응조 내의 체류시간은 30분이었다.

분말활성탄은 폐수의 흐름에 따라 무산소조와 호기조로 이송되면서 흡착반응에 참여하도록 하였으며, 침전조에서 슬러지 반응과 함께 일부는 다시 무산소조(1)로 이송되었고, 일부는 슬러지 인발과 함께 폐기 처분되었다. 분말활성탄 흡착반응을 거친 폐수는 무산소조(1)과 무산소조(2)로 각각 분배되면서 공급되었다. 이때 유입수 분배비는 폐수 중에 포함되어 있는 유기탄소의 양에 따라 조절되었는데, 보통 무산소조(1)로 50~70%, 무산소조(2)로 30~50%가 되도록 하였다. 탈질 반응을 위한 무산소조의 운전조건은 DO를 0.1~0.4 mg/L, 내부반송율을 300%로 하였다. 무산소조(1)과 무산소조(2)의 전체 체류시간은 16시간 이었다. 질산화 반응을 위한 호기조의 운전조건은 DO를 2~5 mg/L, MLSS를 10,000

~18,000 mg/L로 하고, 슬러지 일령이 10~20일 정도가 되도록 슬러지 반송량을 조절하였다. 호기조(1)과 호기조(2)의 전체 체류시간은 35시간 이었다.

운전기간 동안 호기조의 MLVSS(Mixed liquor volatile suspended solids)는 6,500~12,000 mg/L를 유지하였으며, 평균 BOD(Biological oxygen demand) 용적부하는 0.86 kgBOD/m³/day, 그리고 F/M(Food-to-Microorganism) 비는 0.072~0.13 kgBOD/kgMLVSS/day로 운전하였다. 질소의 제거를 위하여는 C/N 비가 하나의 중요한 운전인자로 인식되고 있는데, 본 연구에서 사용한 안료폐수의 C/N 비는 운전기간 동안 평균 3.47을 유지하여, 외부탄소원의 공급 없이 무산소조(1)과 무산소조(2)로 유입수를 분배시키는 방법을 이용하여 탈질을 유도하였다.

본 연구의 처리수 수질 특성을 평가하기 위한 시료의 채취위치는 PAC-A/O 공정을 거친 후 침전조 상등액이었다. 본 연구의 실험기간은 전체 60일이었으며, 생물학적 처리공정으로서 미생물이 순응되는 초기에는 10일과 5일 주기로 침전조 상등액을 채수하였으며, 그 이후에는 2일 주기로 침전조 상등액을 채수하여 분석하였다. 이 때 본 연구의 유입수인 부상처리를 실시한 처리수도 동시에 채수하여 수질을 분석함으로써 처리효율을 평가하였다. PAC-A/O 공정의 운전 상태를 확인하기 위한 pH, DO, 온도, ORP 및 MLSS는 매일 실증 플랜트에서 직접 측정하였다.

PAC-A/O 실증플랜트에서 탈질 공정을 제어하기 위하여 사용된 계측기는 pH 미터(P-808SE, CHEON SEI), DO 미터(DO-14P, TOA), ORP 미터(Redox/ORP, ProMinent) 이었다. 이들은 각각 무산소조(2)에 설치하여 실시간으로 측정이 되도록 하였으며, 이 자료를 근거로 탈질 공정 제어를 위한 ORP 굴곡점을 평가하였다.

본 연구에서 측정항목은 BOD₅, COD_{Cr}, COD_{Mn}, T-N, NH₄⁺-N, NO₂-N, NO₃-N, 그리고 pH, ORP, DO, MLSS, 온도 등이다. 각 항목에 대한 분석방법은 우리나라의 수질오염공정시험방법과 Standard Methods를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH와 온도의 영향

본 연구의 PAC-A/O 공정 실증플랜트를 이용하여 안료폐수 중에 포함되어 있는 질소화합물을 처리함에

pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065

있어서 탈질반응에 영향을 미치는 인자를 평가하였다. PAC-A/O 공정의 운전에 있어서 무산소조 내의 pH와 온도는 탈질에 중요한 영향인자로 작용한다. Fig. 2에는 운전기간 60일 동안 pH와 온도의 변화를 나타내었다. 운전기간 동안 pH는 8.3~8.7의 범위를 나타내었고, 온도는 34.1~44.0°C의 범위를 나타내었다. 온도의 범위가 높은 것은 유입 폐수 자체의 온도가 높은 이유인 것으로 분석되었다.

일반적으로 탈질속도는 온도가 증가함에 따라 증가한다고 보고되고 있는데(Van et al., 2010, Wouter et al., 2007, Park et al., 2004)은 탈질시 온도가 ORP profile에 미치는 영향에 대한 연구에서 온도가 20°C 이하의 경우에는 낮은 온도가 탈질화에 저해요인으로 작용하여 완전 탈질이 이루어지지 않고, 온도가 30°C, 35°C, 40°C일 경우 ORP가 -300 mV 이하로 떨어져 완전 탈질이 이루어졌다고 보고하였다. 따라서 본 연구의 실험조건에서 온도는 탈질화에 충분한 범위의 온도를 유지하고 있는 것으로 평가되었다. 유입수의 pH가 7.1~7.9 범위인 것에 비하여 PAC-A/O 공정에서의 pH는 약간 상승하는 것으로 나타났는데, 이는 탈질화 반응 시 알칼리도의 생성으로 인하여 증가한 것으로 예상되었다.

pH와 온도에 따른 탈질효율 경시변화를 살펴봄에 있어서, 전체 운전기간 동안 pH의 변화는 8.3~8.7 정도의 미미한 변화를 보여서 탈질효율 경시변화를 평가하기 어려웠다. 그러나 온도의 변화는 전체 운전기간 동안 최저와 최고 온도의 차이가 10°C 정도 되어서 탈질효율 경시변화를 평가할 수 있었다. Fig. 3에는 온도의 변화에 따른 T-N과 NO₃⁻-N 그리고 탈질율의 변화를 나타내었다. 본 연구의 실험기간 동안 온도가 34.1~40.0°C 범위일 경우 T-N의 제거율은 74.2~94.0%, NO₃⁻-N의 제거율은 65.1~99.2% 그리고 탈질율은 0.932~1.676 mg NO₃⁻-N/gMLSS/hr로 나타났으며, 온도가 40.0~44.0°C 범위일 경우 T-N의 제거율은 80.6~94.6%, NO₃⁻-N의 제거율은 72.8~99.7% 그리고 탈질율은 1.323~1.791 mg NO₃⁻-N/gMLSS/hr로 나타났다. 본 연구의 실험에서 온도의 조건은 비교적 탈질이 잘 되는 온도임을 알 수 있었으며, 그래도 온도가 높을수록 질소화합물의 제거율 및 탈질율은 높게 나타나는 것으로 분석되었다. 40°C 이하의 온도 조건에서도 어떤 경우에는 높은 질소화합물 제거율과 탈질율을 보였는데, 이는 ORP 운전조건이 굴곡점 이하이었기 때문으로 조사되었다.

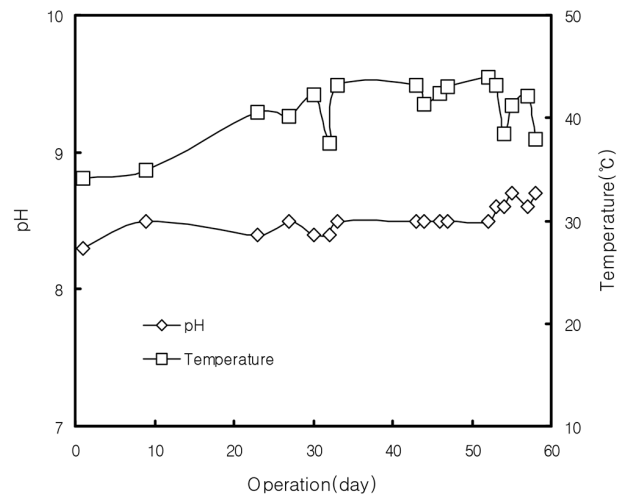


Fig. 2. pH and temperature variation.

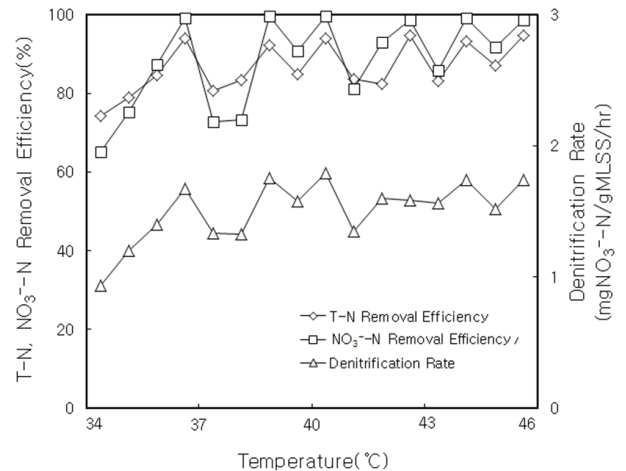


Fig. 3. Variation of T-N, NO₃⁻-N concentration and denitrification rate according to temperature.

3.2 DO와 ORP의 영향

NO₃⁻-N의 탈질공정 제어에 있어서 ORP를 제어에 적용하는 방법에는 첫째, 상한치와 하한치로 설정된 ORP 절대값을 이용하는 방법과 둘째, 굴곡점을 이용하는 방법이 있다. ORP 제어에 있어서 굴곡점을 이용하는 방법은 ORP 굴곡점이 생기는 시점이 탈질이 완료되었음을 알려주게 된다.

Fig. 4에는 NO₃⁻-N의 제거율에 따른 ORP와 DO의 변화 정도를 나타내었다. 본 연구의 운전기간 60일 동안 ORP는 -9~400 mV의 범위를 유지하였으며, Fig. 4에서 살펴보면 탈질이 거의 완료된 ORP 굴곡점은 ORP -107 mV 정도에서 나타났다. 이때 NO₃⁻-N의

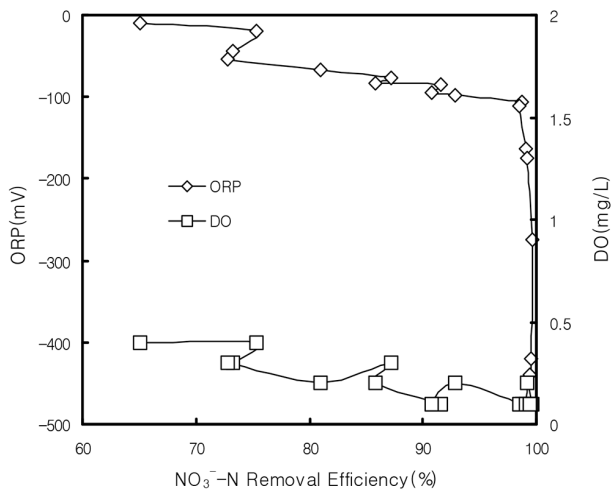


Fig. 4. ORP and DO variation according to NO₃⁻-N removal efficiency.

제거율이 98% 이상 되었고, ORP -163 mV 이하에서는 NO₃⁻-N의 제거율이 99% 이상이 되어 탈질이 거의 완료된 것으로 분석되었다. 따라서 본 연구의 실험대상 안료폐수를 PAC-A/O 실증플랜트로 운전할 경우 NO₃⁻-N의 탈질 공정 제어를 위한 ORP 절대값은 -107~-163 mV이었고, ORP 굴곡점은 -107 mV 이하임을 확인하였다.

그러나 DO 농도의 변화는 본 연구의 NO₃⁻-N의 제거율이 65.1~99.7%가 되는 전체 영역에서 0.4~0.1 mg/L로 서서히 떨어지는 완만한 곡선을 유지하고 있었으며, ORP의 변화처럼 굴곡점을 관찰할 수 없었다. 따라서 DO 농도의 변화에 따른 탈질 완료시점을 예측하기에는 어려움이 있었다. 본 연구의 안료폐수 처리를 위한 PAC-A/O 공정 실증플랜트 운전에서 ORP 방법을 이용하여 탈질을 제어할 경우 ORP 굴곡점이 뚜렷이 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며, 따라서 ORP 제어를 통한 탈질 완료시점을 정확히 예측할 수 있을 것으로 분석되어 탈질 공정을 제어하기 위한 운전인자로는 DO보다 ORP가 더 적합한 것으로 판단되었다.

3.3 ORP에 따른 탈질율 특성

Table 2에는 본 실험의 운전기간 동안 ORP의 변화에 따른 T-N과 NO₃⁻-N의 유입수와 유출수의 농도 변화 및 이 때 각각의 제거율을 나타내었다. 유입수의 T-N 농도는 405.8~796.8 mg/L의 범위이었으며, ORP 굴곡점이 일어나기 전인 ORP -107 mV 이상에서의 T-N 농도는 66.9~205.6 mg/L를 나타내어 T-N의 제거가 많이 되지 않는 것으로 분석되었으나, ORP 굴곡점이 일어나는 ORP -107 mV 이하에서의 T-N 농도는 21.9~34.1 mg/L를 나타내어 T-N의 제거율이 92.3~95.0%로 높게 나타나는 것으로 분석되었다.

ORP의 변화에 따른 NO₃⁻-N의 제거효과에 대하여도 살펴보았다. 유입수의 NO₃⁻-N 농도는 282.0~449.0 mg/L의 범위이었으며, ORP 굴곡점이 일어나는 ORP -107 mV 이하에서의 NO₃⁻-N 농도는 1.2~6.3 mg/L를 나타내어 NO₃⁻-N의 제거율이 98.5~99.7%를 나타내어 탈질이 아주 잘 되는 것으로 분석되었다.

Fig. 5에는 ORP의 변화에 따른 NO₃⁻-N의 유입수와 유출수의 농도 및 탈질율의 변화를 나타내었다. ORP 굴곡점이 나타나기 전에는 ORP가 감소함에 따라 NO₃⁻-N의 농도도 급격히 감소하는 것으로 나타났으며 ORP 굴곡점이 되어지는 ORP -107 mV 이하에서는 NO₃⁻-N의 제거가 거의 다 되어진 것으로 관찰되어졌다. ORP 굴곡점이 나타나기 전인 ORP -107 mV 이상에서의 탈질율은 0.932~1.597 mg NO₃⁻-N/gMLSS/hr로 계산되어 졌으며, ORP 굴곡점이 일어난 ORP 굴곡점 -107 mV 이하에서의 탈질율은 1.581~1.791 mg NO₃⁻-N/gMLSS/hr를 나타내어 ORP 굴곡점 이하에서 탈질율이 높게 나타나는 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구의 실험대상 안료폐수를 PAC-A/O 공정의 실증플랜트로 운전할 경우 질소화합물의 제거를 위한 적정운전조건으로 ORP를 -107 mV 이하로 맞추는 것은 아주 중요하다고 평가되었다.

Table 2. Concentration of T-N and NO₃⁻-N according to ORP variation

ORP (mV)	-9	-20	-67	-94	-107	-111	-163	-274	-420	-440
Inf. T-N (mg/L)	796.8	785.3	417.5	436.1	405.8	506.4	487.0	440.9	543.6	533.7
Eff. T-N (mg/L)	205.6	165.6	68.5	66.9	21.9	27.2	33.6	34.1	32.6	26.9
Removal efficiency (%)	74.2	78.9	83.6	84.7	94.6	94.6	93.1	92.3	94.0	95.0
Inf. NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	366.5	348.3	292.6	306.0	282.0	423.0	449.0	366.5	432.0	402.6
Eff. NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	127.8	86.1	55.6	28.3	3.8	6.3	4.0	1.2	2.2	2.3
Removal efficiency (%)	65.1	75.3	81.0	90.8	98.7	98.5	99.1	99.7	99.5	99.4

pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065

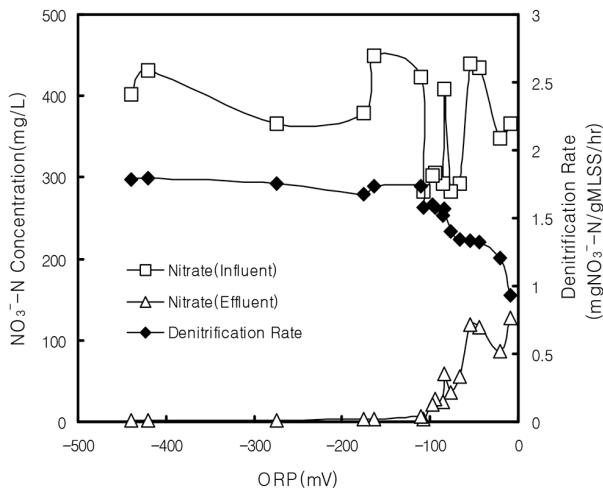


Fig. 5. Variation of NO_3^- -N concentration and denitrification rate.

3.4 오염물질 제거특성

본 연구에서 안료폐수를 PAC-A/O 실증플랜트에서 유기물질과 질소화합물을 처리한 결과를 Table 3에 나타내었다. 본 연구의 실증플랜트는 ORP에 따른 탈질을 특성에서 제시한 ORP 적정운전조건 -107 mV 이하로 운전되어야 하나, 유입수의 농도 특성이 매일 조금씩 변함에 따라 실질적으로 ORP -107 mV 이하 조건을 유지하기에는 쉽지 아니하였다. 본 연구의 실증플랜트 운전기간에서 최종 10일 동안의 ORP가 -80~440 mV 범위로 운전되어 비교적 안정적인 처리수 수질 특성을 보임에 따라 Table 3에는 이 기간 동안의 유기물질과 질소화합물을 분석한 평균값을 나타내었다.

본 연구의 실증플랜트 운전기간 동안 유기물질의 제거효율은 다음과 같다. 유입수의 평균 COD_{Cr} 농도는 2,125.5 mg/L이었으며, PAC-A/O 공정을 거친 처리수의 평균 COD_{Cr} 농도는 338.2 mg/L를 나타내어 평균 COD_{Cr} 이 84.1%가 제거되었다. COD_{Mn} 의 농도로는 유입수가 평균 428.6 mg/L, 처리수가 평균 55.6 mg/L를 나타내어 평균 87.0%의 제거율을 나타내었다. 일반적으로 안료폐수 중에는 생물학적으로 난분해성 유기물

질들이 많이 포함되어 있는 것으로 보고되고 있는데, 본 연구의 PAC-A/O 공정으로 처리할 경우 유기물질의 제거는 잘 이루어지는 것으로 평가되었다.

질소화합물의 제거효율을 살펴보면 다음과 같다. 유입수의 평균 T-N 농도는 430.2 mg/L를 나타내었으며 PAC-A/O 공정 처리 후의 평균 T-N 농도는 39.2 mg/L를 나타내어 평균 T-N이 90.9%가 제거되었다. 유입수의 평균 NO_3^- -N 농도는 335.8 mg/L로 분석되었으며 처리 후 NO_3^- -N 농도는 평균 29.6 mg/L가 되어 평균 91.2%가 제거되었다. 유입수의 평균 NH_4^+ -N 농도는 5.4 mg/L, 처리 후의 평균 NH_4^+ -N 농도는 0.085 mg/L, 유입수의 평균 NO_2^- -N 농도는 13.6 mg/L, 처리 후의 평균 NO_2^- -N 농도는 0.34 mg/L를 나타내어 NH_4^+ -N와 NO_2^- -N가 각각 98.4%와 97.5%가 제거되었다.

본 연구에서 사용한 안료폐수 유입수의 총질소 구성비에 의하여 유기성 질소의 함유량을 예측할 수 있는데, 여기서 유기성 질소의 농도는 총질소에서 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 그리고 질산성 질소의 농도를 뺀 값으로 계산하였다. 그렇게 하면 유입수 중에 유기성 질소의 농도는 75.4 mg/L, 그리고 처리수 중의 유기성 질소의 농도는 9.2 mg/L로 계산되어 87.8% 제거가 된 것으로 계산되는데, 본 연구의 PAC-A/O 실증플랜트 운전 결과에 의하면 처리수의 총질소 평균 농도가 392 mg/L로 나타남에 따라, 유기성 질소는 PAC-A/O 공정에 의하여 질산성 질소로 질산화가 많이 일어났고, 이렇게 질산화가 된 질소는 PAC-A/O 공정에 의하여 탈질이 잘 된 것으로 분석되었다. 따라서 본 연구의 PAC-A/O 공정은 난분해성 안료폐수 중에 포함되어 있는 유기물질과 질소화합물을 효율적으로 처리할 수 있는 공정으로 평가되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 분말활성탄을 투여한 무산소/호기공정(PAC-A/O) 실증플랜트를 이용하여 난분해성 안료폐수를 처리함에 있어서 질소화합물의 처리를 위한

Table 3. Treatment results of PAC-A/O process

Items	COD_{Cr}	COD_{Mn}	T-N	NH_4^+ -N	NO_2^- -N	NO_3^- -N
Influent (mg/L)	2,125.5	428.6	430.2	5.4	13.6	335.8
Effluent (mg/L)	338.2	55.6	39.2	0.085	0.34	29.6
Removal efficiency (%)	84.1	87.0	90.9	98.4	97.5	91.2



pp. 001-010

pp. 011-018

pp. 019-025

pp. 027-035

pp. 037-045

pp. 047-053

pp. 055-065

영양인자의 특성과 적정운전조건을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실증플랜트 PAC-A/O 공정에서 탈질 반응에 영향을 미치는 운전인자를 분석한 결과, 운전기간 동안 pH는 탈질화 반응 시 알칼리도의 생성으로 인하여 8.3~8.7 범위로 약간 상승하였고, 온도는 34.1~44.0°C의 범위를 유지하고 있어서 탈질에는 유리한 운전 조건으로 평가되었다.

2) 탈질 공정을 제어하기 위한 DO와 ORP 운전조건 평가에서 DO는 NO₃⁻-N 전체 제거율 영역에서 0.4~0.1 mg/L로 서서히 떨어지는 완만한 곡선을 유지하였으나, ORP는 -107 mV에서 굴곡점이 뚜렷하게 나타났으며 이 때 NO₃⁻-N의 제거율도 높게 나타나 탈질 공정을 제어하기 위한 운전인자로는 ORP가 더 적합하였다. 그리고 NO₃⁻-N의 탈질공정 제어를 위한 ORP 절댓값은 -107~-163 mV 임을 확인하였다.

3) ORP 굴곡점이 나타난 시점 이후에서 T-N의 제거율은 92.3~95.0%, NO₃⁻-N의 제거율은 98.5~99.7%를 나타내었으며, 이 때 탈질율은 1.581~1.791 mg NO₃⁻-N/gMLSS/hr를 나타내어 ORP 굴곡점 이하에서 탈질이 잘 되는 것으로 분석되었다. 따라서 본 연구의 실험대상 안료폐수를 PAC-A/O 공정 실증플랜트로 운전할 경우 질소화합물의 처리를 위한 무산소조 적정 운전조건으로 ORP는 -107 mV 이하이었다.

4) 안료폐수를 대상으로 하여 실증 규모의 PAC-A/O 공정을 평균 BOD 용적부하 0.86 kgBOD/m³/day, 평균 F/M비 0.072~0.13 kgBOD/kgMLVSS/day 그리고 평균 C/N 비를 3.47로 하여 운전한 결과, COD_{Cr}은 평균 84.1%, COD_{Mn}은 평균 87.0% 그리고 T-N은 평균 90.9%, NH₄⁺-N는 평균 98.4%, NO₃⁻-N는 평균 91.2%, NO₂⁻-N는 평균 97.5%가 제거되었다.

References

Jo, K.M., Park, Y.H., Cho, S.J. and Lee, T.H. (2015). Variation of nitrogen removal efficiency and microbial communities depending on operating conditions of a CANON process, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37(6), 332-339

Manconi, I., Carucci, A. and Lens, P. (2007). Combined removal of sulfur compounds and nitrate by autotrophic denitrification in bioaugmented activated sludge system, *Biotechnol. Bioeng.*, 98(3), 551-560.

Marquez, M.C. and Costa, C. (1996). Biomass concentration in PACT process, *Water Res.*, 30(9), 2079-2085.

Mauret, M., Ferrand, F., Boisdon, V., Sperandio, M. and Paul, E. (2001). Process using DO and ORP signals for biological nitrification and denitrification : validation of a food - processing industry wastewater treatment plant on boosting with pure oxygen, *Water Sci. Technol.*, 44(2-3), 163-170.

Na, Y.M., Bae, B.B., Moon, T.H., Hwang, Y.Y. and Lee, Y.W. (2013). Livestock wastewater treatment using MBR/NF/RO and application of post-denitrification and air flotation process to treat excess sludge and NF/RO brine, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 35(6), 407-414.

Park J.I. and Lee, T.J. (2007). A study of the simultaneous nitrification and denitrification in a single bioreactor, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 29(2), 220-228.

Park, J.Y., Bu, K.M., Lim, J.H., Jung, A.R., Woo, H.J. and Kim, C.W. (2004). The effect of temperature for ORP profile in SBR anoxic state, *Conference of Korean Society of Environmental Engineers*. 828-834.

Schultz, J.R. and Keinath, T.M. (1984). Powdered activated carbon treatment process mechanism, *J. WPCE*, 56(2), 143-151.

Tian, D.J., Lim, H.S., An, C.H., Lee, B.G., Jun, H.B. and Park, C.I. (2013). Nitrogen and phosphorus removal in membrane bio-reactors (MBR) using simultaneous nitrification and denitrification (SND), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 35(10), 724-729.

Yeo, Y.K. and Kim, Y.H. (2017). Application study of small-scale sewage treatment system with A2/O process in Mongolia, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 31(5), 431-440.

Yoon, S.J., Kang, W.C., Bae, W.K. and Oh, S.E. (2010). Autotrophic nitrite denitrification using sulfur particles for treatment of wastewaters with low C/N ratios (Batch test), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 32(9), 851-856.

Yu, R.F., Liaw, S.L., Chang, C.N., Lu, H.J. and Cheng, W.Y. (1997). Monitoring and control using on-line ORP on the continuous-flow activated sludge batch reactor system, *Water Sci. Technol.*, 35(1), 57-66.

Van Hulle, S.W.H., Vandeweyer, H.J.P., Meesschaert, B.D., Vanrolleghem, P.A., Dejans, P. and Dumoulin, A. (2010). Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams, *Chem. Eng. J.*, 162(1), 1-20.

Wouter, R.L. Van der Star, Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J.W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C. and Mark, C.M. Van Loosdrecht. (2007). Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam, *Water Res.*, 44(18), 4149-4163.