

다단 생물반응기에 의한 질소제거

최규철 · 정일현

원광보건전문대 환경공학과 · 단국대학교 화학공학과

Nitrogen Removal from Wastewater by a Multi-stage Bio-reactor

Chyu-Chul Choi · Il-Hyun Jung^{*}

Dept. of Env. Ind. Wankwang Health College

Dept. of Chem. Eng. Dankook University^{}*

Abstract

Design data for COD and nitrogen removal from wastewater were collected from Pilot's Multi-stage Bio-reactor. Hydraulic conditions and pollutant loadings were varied in order to optimize the biological and operational parameters. Pilot's experimental results summarize as followings.

1. T-N removal efficiency in the organic volumetric loading $0.2 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ was obtained as maximum of 85% at internal recycle ratio 2.5 and in more ratio than this it was decreased. Organic removal efficiency was about 91% under the overall experimental conditons and not influenced by recycle ratio.
2. Nitrification reaction was shown as maximum in the $\text{SCOD}_{\text{cr}}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ ratio of 6.5 and in more ratio than this it was decreased. Denitrification rate was the maximum as 85% in more than 7.5 of $\text{SCOD}_{\text{cr}}/\text{NO}_x\text{-N}$ ratio and in the ratio over this ratio it becomes constant.
3. By utilizing an applied new model of Stover-Kincannon from Monod's kinetic model, concentration of T-N in the effluent according to flow quantity in the influent was estimated as 8.74 and -67.5 respectively.

The formula for estimating T-N concentration of effluent was obtained like this :

$$N_e = N_0 \left(1 - \frac{8.74}{(QN_0/A) - 67.05} \right)$$

I. 서론

최근 산업의 발달과 인구의 도시 집중화에 따라 수계의 오염도는 날로 증가하여 하천은 물론 상수원인 호수, 저수지까지 오염이 심각해지고 있다. 수질오염은 대부분 유기물질과 부유물질 등

영양 염류가 호소, 저수지, 그리고 연안 등의 정체 수역에 과다하게 유입되어 일어나는 현상이다.

호소 주위의 하천과 삼림으로부터 영양염류와 현탁물질이 장시간에 걸쳐 지속적으로 유입됨에 따라 영양염류의 농도가 증가하여 빈영양호, 중영양호, 부영양호로의 순서로 변화하게 된다. 이는

조류와 식물성 플랑크톤, 특히 물꽃이 과잉번식하고 하층은 산소결핍이 발생하여 물의 색깔이 녹색~갈색으로 변화되어 나중에는 불쾌한 냄새를 유발하게 된다¹⁾. 또한 내해와 내만에는 염도가 낮아지고 수온이 높아지면서 조류의 이상증식으로 해수의 적조가 일어나는 원인이 된다^{2,3)}. 이러한 부영양화는 오염물질 내에 내포하고 있는 질소와 인으로 인하여 야기되는 현상이다. 특히 질소는 질소화합물을 만들어 질산화 반응을 일으키며 상당량의 산소를 소비하여 수중의 용존산소를 고갈시킴^{4,5)}으로서 하천의 자정작용에 지장을 초래하여 여러 악영향을 미치게 된다.

이러한 문제를 방지하기 위하여 질소를 제거하는 방법이 많이 발표되었으나 질소처리효율이 높으면 인의 제거율이 낮고 인의 제거율이 높으면 질소효율이 낮아지는 결점을 내포하고 있었다^{6,7)}.

특히 질산화균이 종속 영양균보다 증식속도가 늦기 때문에 질소제거 효율의 증가를 위해 긴 체류시간이 필요하고 슬러지 처리에 많은 비용이 소요되는 단점이 있다.

본 연구에서는 여러 장점만을 모은 다단 생물반응기를 만들어 각단에서 기질의 정화도에 따라 잘 적용하는 우점종 미생물을 확인하고 각 반응조에서 DO 농도 및 미생물의 생성형태를 확인하고 유입부하량의 변화에 따른 질소제거율을 구하였다. 그리고 최적의 탈질효율을 얻을 수 있는 처리방법을 확인하고 유출수 중의 총질소 농도를 예측할 수 있는 동력학적 모델식을 얻고자 한다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1.과 같이 내경 100mm, 높이 2,000mm의 아크릴 원통으로 제작한 주 반응조와 외부폭기조, 공기공급장치, 침전조 등으로 구성되어 있다. 주 반응조 15.7L를 8단으로 구분하여 맨 아래 1, 2단의 3L를 혐기성조로 그 위 3, 4단 3.5L를 준혐기성조로, 나머지 5단에서 8단까지의 9.2L를 호기성조로 구성하기 위하여 정류판(baffle plate)으로 구분하였다. 또한 유

기물 부하가 높은 경우 질산화가 일어나기 위해서는 BOD 용적부하를 낮추어야 하므로, 호기성 생물막 반응조를 상단으로 갈수록 용적을 작게 4단계(5단 3.7L, 6단 2.7L, 그리고 7단과 8단은 1.4L)로 세분하여 BOD 부하율을 저하시키면서 충진한 HBC media에 *Nitrosomonas*균 등의 부착으로 질산화가 촉진되도록 하였다. 접촉재 HBC 설치하는 높이 1500mm 폭 80mm의 원추형 틀(module)에 오·폐수 상향류 교차되게 틀의 1/3과 2/3 높이에 이중의 걸침으로 고정하였다. Ring lace 매체 사이는 7mm 간격을 두고 상·하층 매체간에는 엇갈리게 고정하여 수체가 반드시 매체사이를 통과하도록 하였다. 접촉재의 충진율은 25%로 하여 미생물의 적정량이 유지되게, 반응조 용적 5L에 Ring lace 1.5m를 잠입하였다. 고정 생물막에 잠입하는 접촉매체 HBC 재질은 polyvinylidene chloride와 acryl fiber 복합사로 50여개 미세한 filament 속으로 된 것을 사용하였다. 이 매체는 1m당 9,500개의 loop형 ring lace로 되어 있어 플라스틱 관형 매체보다는 공간점유율이 낮고 생물 접촉면적과 공극율이 월등히 커 미생물의 부착성이나 통기성이 우수하여 박리나 탈락이 작다^{8,9)}

그 외 폐수 유입과 혼합질산화액 공급을 위해 액상유량계(Tokyo Keiso Co.)와 정량펌프(Johnsam Co.) 및 자동 타임 스위치(National, Japan Co.)을 통하여 on-off로 일정 양을 공급되도록 하였으며, 동절기에는 스팀과 항온조를 설치하여 반응조의 항온(20℃)을 유지하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 합성폐수의 조성은 펩톤, 육엑기스 등 유기물을 주체로 하고 질소원으로 요소, 인산원으로 인산이수소칼륨 등을 사용하였다. 탄소화합물과 질소, 인 등의 화합물은 미생물의 생장에 필요한 영양염이 포함된 것으로 Table 1과 같다. 유입수의 pH는 7.0, COD_G농도는 560 mg/L, SS 235 mg/L, T-N 86 mg/L, NH₄⁺-N 농도 50 mg/L로 하였다. 합성폐수의 부패를 방지하기 위하여 아래의 성분을 적량의 물에 녹여 분해병에 넣어 120℃에서 30분간 고압증기멸균 시킨 후 물 1L에 용해시켜 시료로 사용하였다.

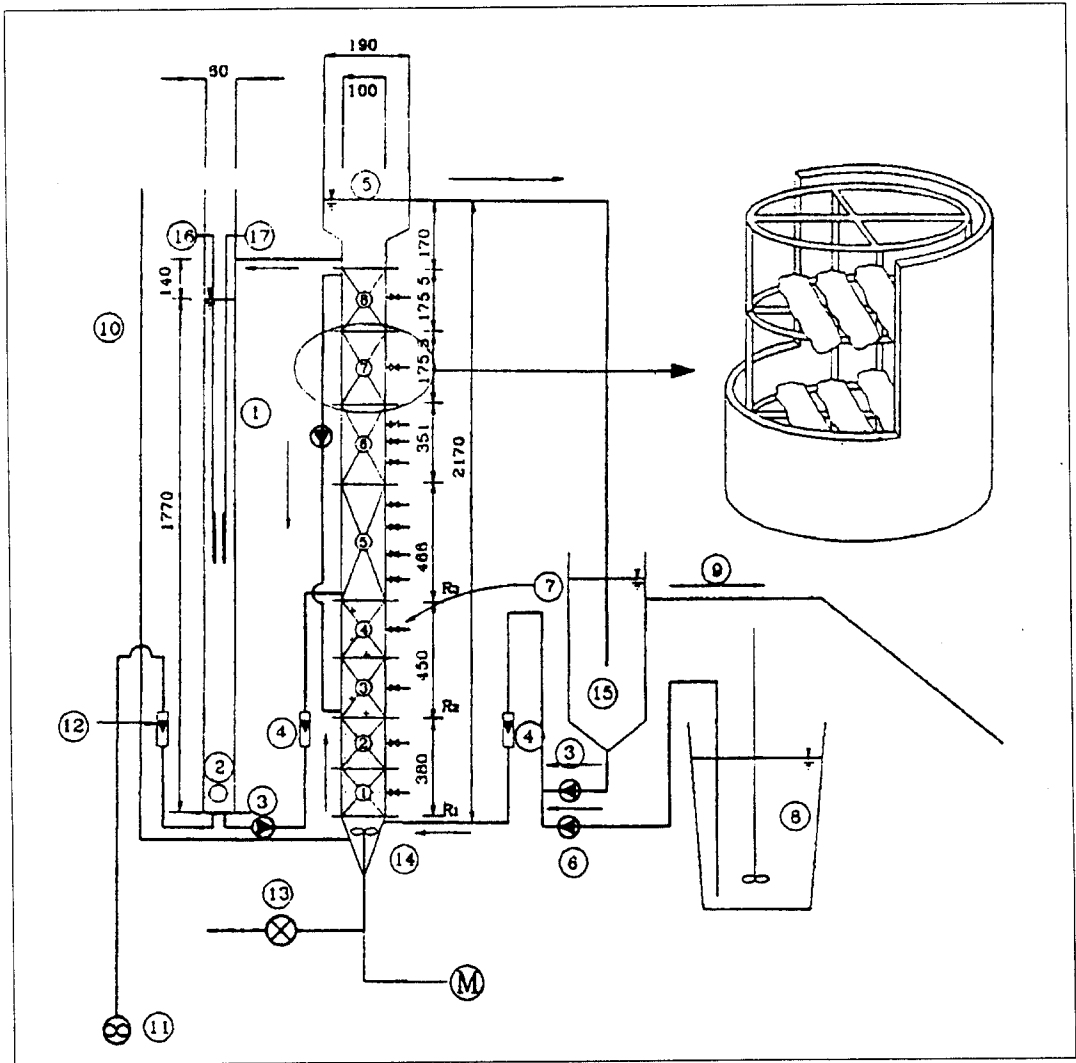


Fig. 1. Schematic diagram of multi-stage fixed biofilm reactor

- | | | |
|---------------------------|------------------------|----------------------|
| R_1 : anaerobic reactor | R_1 : anoxic reactor | R_1 : oxic reactor |
| 1 : aeration tank | 2 : air diffuser | 3 : recycle pump |
| 4 : flow meter | 5 : retention tank | 6 : feeding pump |
| 7 : sampling port | 8 : feed tank | 9 : effluent |
| 10 : manometer | 11 : aerator | 12 : air flow meter |
| 13 : back wash sludge | 14 : distributor | 15 : settling tank |
| 16 : DO | 17 : pH | |

Table 1. The composition of synthetic wastewater

Component	Concentration(g/L)	Component	Concentration(g/L)
Peptone	0.35~1.4	CaCl ₂	0.015
Beef extract	0.23~1.07	MgSO ₄	0.012
Urea	0.059~0.30	K ₂ HPO ₄	0.935(variable)
NaCl	0.059	KH ₂ PO ₄	0.117(variable)
KCl	0.015	NaHCO ₃ tap water	Some supply water 10L

Table 2. Operation condition of HBC biofilm process

Parameter	Condition
HBC ring loading	8 ~ 12 g/m
COD _{Cr} loading rate	0.14 ~ 0.65 kgCOD/m ³ · d
[COD _{Cr} + SS] loading	1.4 ~ 1.9 kgCOD/m ³ · d
[T-N + SS] loading	0.59 ~ 0.73 kgT-N/m ³ · d
Surface loading rate	0.1 m ³ /m ² · d
Air flow rate	0.2 ~ 0.5 L/min

하 · 폐수 유입량은 36 L/d를 기본으로 하고 유입율을 12~48 L/d 범위에서 내부순환비는 1~3 Q, 전체부피는 20.7 L(주 반응조 15.7 L + 외부폭기조 5 L), HRT는 10.8 hr로 혐기성조와 호기성조에서 각각 3.3과 7.5 hr으로 분할하였다. 또한 탈질조와 질산화조의 부피비는 1:2, 고형물 체류시간은 10, 19, 30일 등으로 변화시켰고, 슬러지 반송비(RAS ratio)는 0.5Q로 하였다. 특히 호기성조에서 준혐기성조로 내부순환비에 따라 T-N제거 및 탈질에 어떠한 영향을 미치는가를 검토하였다. 그리고 운전조건은 Table 2.와 같다.

3. 분석방법

합성폐수의 성장과 실험조건에 따른 pH, 온도, DO, COD_{Cr}, SS, NH₄⁺-N, NO₃-N 등의 분석은 수질오염공정시험법¹⁰⁾과 Standard Methods¹¹⁾에 준하여 분석하였다. pH는 유리전극의 pH meter

(Orion Co., Model 920A)로, 폭기조의 DO측정은 용존산소계(YSI Co., Model 57)로, 흡광광도계는 UV-visible spectrophotometer(Shimadzu Co., Model 1601)를 그리고 혐기성조의 ORP는 Redox/ORP 전극(Orion Co., Model 96 · 78)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 각 반응조에서 DO 농도 및 미생물

용존산소의 농도는 생물학적 폐수처리 시스템에서 반응조의 상태판정의 중요한 인자가 되며 유기물 산화와 질산화 및 호기성 미생물의 성장속도에 상당한 영향을 미친다. 폐수중의 DO 농도가 높으면 처리비용이 증가할 뿐만 아니라 오히려 탈질작용에 저해될 수 있다. 본 공정과 같은 단일 슬러지 부착성장 시스템에서는 혼합 질산화액 순

환에 따라 질산화와 탈질산화 과정이 하나의 단위 공정에 결합된 처리공정으로 이루어지기 때문에 폭기시스템 내에 적절한 용존산소 공급이 요구된다.

다단 생물 반응기에 COD/T-N 6.4, 온도 30~33°C의 합성폐수를 유기물 부하 0.14~0.22 kgCOD/m³·d 되도록 가하고 산소의 공급을 위하여 최상단 유출 저류조에서 유출되는 처리수의 일부를 외부 폭기조에서 폭기하면서 DO 농도를 3.0 mg/L로 조절하여 5단에 공급하였다. 내부 순환과 외부 반송(RAS)은 하지 않고 10시간 경과한 후 각 단에서의 용존산소 농도를 측정한 결과 Fig. 2(a)와 같이 나타났다.

각 반응조 1, 2, 3 및 4단에서는 거의 용존산소 농도가 나타나지 않으므로 혐기성 또는 무산소 상태로 운전됨을 알 수 있으며, 용존산소 공급을 위한 외부폭기조로부터 재순환이 되는 5단부터 용존산소 농도는 높게 나타나게 되어 호기성 상태로 운전됨을 알 수 있었다.

1, 2, 3단에 비하여 4단에서의 용존산소 농도가 약간 높게 나타난 것은 각 단이 완전히 분리되지 않고 미세공으로된 정류판으로 되어 있어 상하의 단 사이에서는 중력에 의하여 혼합이 일어나기 때문이며 5단 이상의 단에서 용존산소 농도가 감소하는 것은 5단에서 8단까지는 호기성 상태에서 암모니아성 질소가 용존산소 존재 하에 아질산성 질소를 거쳐 질산성 질소로 산화됨을 알 수 있다.

미생물 공급과 내생호흡을 위하여 침전조로부터 유입 유량의 0.5Q에 해당하는 혼합액 슬러지를 1단에 공급하고 내부 순환비를 각각 1Q, 2Q, 2.5Q로 3단에 재순환하여 각 단에서의 용존산소 농도 변화를 측정한 결과 Fig. 2(b), 2(c) 및 2(d)와 같다.

이중 Fig. 2(b), 2(c)에서는 외부 폭기조에서 폭기액을 공급하여 호기성조 5단의 DO 농도는 각각 2.5mg/L로 하고, 내부 순환비에 따라 8단의 질산화액을 탈질조 3단에 반송하였을 때 3단의 DO 농도는 0.1~0.2mg/L로 미량 존재하였으며, 호기성 5단에서부터 점차 63% [Fig. 2(b)], 66% [Fig. 2(c)]의 DO 감소를 보였다. 이것은 호기성조에서 탄소산화와 질소산화로 산소가 소모되기 때문이며 내

부 순환비에 따라 충전된 고정 생물막의 산소 전달이나 확산 저항이 달라지고 순환비가 클수록 DO농도가 비교적 높아져 질산화균의 성장속도에 영향을 주기 때문이다.

Fig. 2(d)의 경우 호기성 5단의 DO농도는 1.75 mg/L, 내부 순환비 2.5Q, 외부 반송비 0.5Q일 때 탈질조에는 용존산소가 존재하지 않았으나 호기성조에서 DO 감소율이 49%가 되었다. 이는 용존산소 부족으로 질산화균이 성장속도에 제한을 받아 질산화가 느려지기 때문이다. 따라서 탈질조에 순환된 질산화액의 부족과 잔존하고 있는 암모늄 이온으로 탈질화에 저해되므로 탈질율이 저조하다.

Fig. 2(e), 2(f)는 유기물 부하 0.217 kgCOD/m³·d에서 호기성 생물막조 5단의 DO농도가 각각 1.69 mg/L, 2.35 mg/L, 내부순환비 1Q, 2.5Q로 조정하여 DO농도를 측정하였다. DO농도가 1.69 mg/L 일 때 53%, 2.35 mg/L는 78.7%로 감소되었다. 이와 같이 폐수 중에 용존산소가 부족하면 암모니아산화균인 *Nitrosomonas*나, 아질산 산화균인 *Nitrobacter*의 증식이 제한되므로 질산화균수가 적어 DO 감소율이 낮게 된다. 따라서 부유성장식의 탄소산화와 질산화 결합공정 폭기시스템에서 최소 DO 농도를 최소 2.0 mg/L 이상 유지하도록 해야 하고 부착성장시스템에서 DO 농도는 0.5~2.5 mg/L로 유지되어야 한다¹²⁾는 조건에 부합하였다

포기조 DO 농도를 약간씩 변화시키면서 각 단의 DO 농도와 미생물의 관계를 관찰하여 보면 반응조 하부의 1, 2단은 혐기성 생물막조로 대개는 1단에 용존산소는 없으나 간혹 유입폐수와 반송슬러지로 인하여 0.1~0.2 mg/L이 존재하기도 한다. 이곳에서 부유하거나 매체에 부착한 세균으로 *Clostridium*, *Bacteroides*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Proteus*, *Bacillus*, *Micrococcus* 그리고 *Spirillum* 등으로 지방, 단백질 그리고 질산염을 환원하는데 관여한다.

호기성 생물막조로 부터 내부 순환비에 따라 질산화 혼합액을 공급받는 준혐기성(Anoxic) 생물막조 3단은 반송된 질산화액의 DO농도에 영향을 받아 간혹 미량의 용존산소 농도가 나타나기도 한다. 3, 4단에서 질산염을 환원하는 세균으로는

Pseudomonas, *Trimyema*, *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Brevibacterium*, *Bacillus* 그리고 *Micrococcus* 등이 생식하고 우점종으로는 *Pseudomonas*이다. 이외에도 원생동물도 출현한다. 이것은 질산화액이 내부순환으로 3단에 반송되기 때문이다. 이들은 탈질에도 관여한다.

호기성 생물막조의 포기액 입구인 5단 Fig. 2(a)와 같이 DO농도가 2.0 mg/L 이상에서는 *Vorticella*, *Diplogaster*, *Philodina*, *Annelid Worms* 등 섬모충류 및 원생동물 등 다양한 미생물이 출현된다. 여기에 須藤隆⁷⁾의 회전원판법(순환방식)에서 생물상과 본 공정 호기성 생물막조 단별로 출현하는 미생물을 대비하여 나타냈다. 본 공정에서 미생물량은 DO가 가장 높은 제 5단에 가장 많고 상단으로 갈수록 DO농도가 낮아지면서 감소하여 제 8단에는 Biomass양은 적고 *Philodina* 등 미소 후생동물이 출현하였다. 활성슬러지법에서는 DO를 충분하게 공급하여 양호한 처리를 할 때 *Vorticella*, *Aspidica*, *Euplotes*, *Opercularia* 등이 많이 출현하지만 용존산소가 부족할 때는 *Beggiatoa alba*, *Metopus*, *Caenomorpha*, *Paramecium*, *Pleuromonas*, *Spirochaeta*, *Potteriodendron* 등 자유유영형 소형 편모충류가 많이 출현한다.

살수여상법의 탈질조에서는 DO가 0.1 mg/L 이하임에도 불구하고 다양한 생물이 출현한다. 이 경우 *Monas*가 우점종이고 회전원판(탈질용)에서와 같이 *Metopus striatus*, *Paramecium caudatum* 등이 출현한다.

탈질용 회전원판(RBC)에는 *Colpoda*, *Metopus es*, *Colpidium*, *Carchesium polypinum*, *Aspidisca lynceus*, *Vorticella convallaria*, *Bodo sp.* 등이 출현한다. 이 중에는 질산화조에 출현하는 원생동물도 있다.

일반적으로 혐기성 생물막에는 *Vorticella convallaris*, *Aspidisca costata*, *Euplotes sp.* 등이 다량 출현하지만 미호기성 혹은 혐기성 원생동물로 보이는 *Metopus es*, *M. striatus*, *Paramecium caudatum*, *Caenomorpha medusula*, *Bodo sp.*, *Beggiatoa sp.*, *Trimyema compressum* 등의 출현빈도가 높다.

그런데, 부착성장식 공법인 본 공정 3,4단 무산소 생물막조에서는 매체 내에 용존산소가 거의 존재하지 않음에도 불구하고 살수여상이나 회전원판에 출현하는 원생동물과 거의 일치하는 *Monas sp.*, *Metopus striatus*, *Colpidium sp.*, 등 외에 *Vorticella*, *Carchesium*, *Opercularia*, *Epistylis* 등이 다량 출현하였다.

특히 탈질조인 3,4단에는 *Pseudomonas* 등 세균이 주로 우세하지만 이들 외에 *Colpoda cuculus*, *Centropyxis*, *Metopus striatus*, *Carchesium* 등 원생동물이 자주 출현된다. 이것은 내부순환으로 혼합 질산화액 반송에 기인한 것이다. 본 공정의 탈질조 3단의 우점종으로는 *Colpoda cuculus*, *Centropyxis* 등이고 이외에 *Carchesium*, *Metopus es* 등이 나타나고 4단에는 *Colpodium*, *Phacus* 속이 출현된다. 이들은 살수여상의 탈질조와 회전원판의 탈질처리에서 출현된 것과 거의 일치하였다.

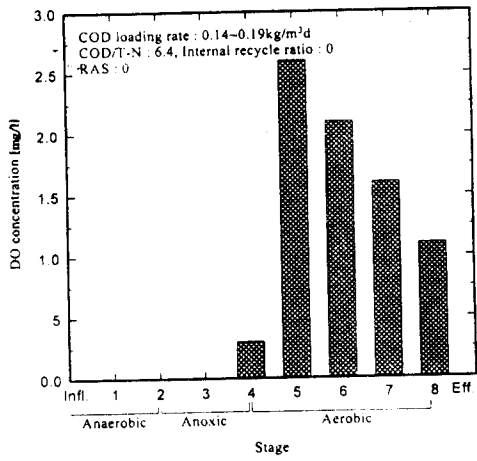
호기성조 5단은 단일슬러지 반응조에서 처리한 유출수 일부를 외부 포기조에 수용하여 포기한 후 순환 공급되기 때문에 다종 다량의 호기성 미생물이 생식한다. 이 중 우점종으로 *Arcella vulgaris*, *Centropyxis*, *Colpoda cuculus* 등이 검정되었다. 이들 중 *Centropyxis*, *Chilodnella cucullu*년 그리고 *Euglypha*가 자주 출현한다. 7단의 우점종으로 *Philodina*, *Cyclops* 등의 후생동물이 자주 출현하고 8단에서도 *Philodina*, *Diatomus* 등 후생동물 출현으로 수질이 양호함을 알 수 있다. 침전조에는 *Philodina* 등 윤충류(*Rotifers*)와 *Diacyclops* 등 갑각류가 나타나미처리된 유기물을 제거하므로써 유출수의 수질이 더욱 향상됨을 알 수 있다.

2. 유입 부하량의 변화에 따른 질소 제거

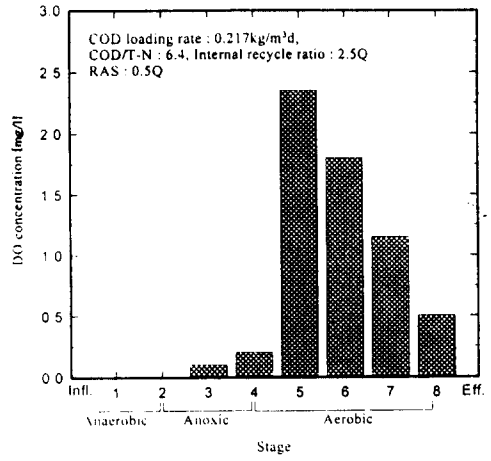
(1) 암모니아 농도의 변화

부유성장식 활성슬러지법에서는 BOD 농도가 30 mg/L 이하가 되어야 질산화가 일어나며, 또 암모니아성 질소 농도가 높으면 질산화 미생물의 저해요소가 되는 것으로 알려져 있으며¹³⁾, 산소요구량도 높다.

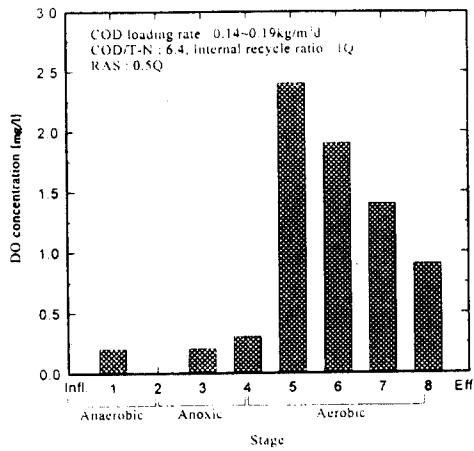
본 순환식 생물 공법에서는 비표면적(0.749m²/m)을 크게 하여 유기물 부하를 낮추었을 때 NH₄⁺-N 감소를 관계를 검토하였다. 유기물 부하



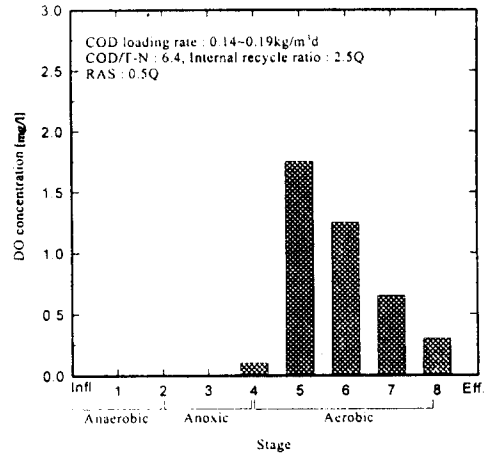
(a)



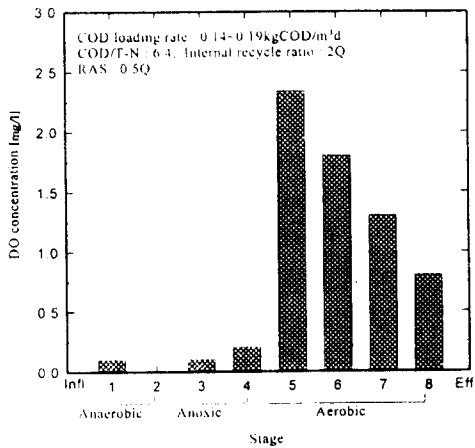
(c)



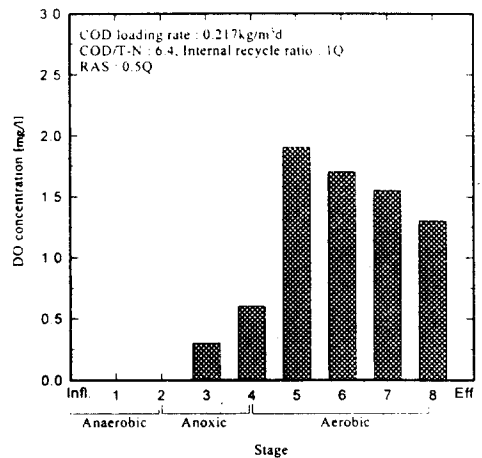
(b)



(d)



(e)



(f)

Fig. 2. DO concentration of each reactor zone.

를 0.14, 0.217 kgCOD/m³·d, 그리고 0.65 kg COD/m³·d로 변화시키고 각각 내부순환비 2.5Q, 외부반송비(RAS) 0.5Q, HRT 10.8 hrs, 그리고 수온이 30℃ 일 때 각 단계에서 NH₄⁺-N 농도를 측정하여 Fig. 3에 나타냈다. 0.14, 0.217 kgCOD/m³·d 부하에서 유출수 농도는 각각 1.2 mg/L(97.6%)와 3.01 mg/L(95%)로 감소되고, 0.65 kgCOD/m³·d 일 때는 NH₄⁺-N 제거율이 11.0mg/L(78%)로 감소하였다. 플라스틱 충전제를 사용하는 살수여상은 0.19~0.29 kgBOD/m³·d 부하에서 75~85%의 암모니아성 질소 제거율을 얻은 보고가 있으며, 국립환경연구원에서 연구한 세라믹 담체를 충전한 생물막여과조법에 의한 오수정화시설에서 유입수 평균 BOD농도가 120 mg/L, 질소농도 42 mg/L일 때, 질소제거율은 46~56% 정도인 것으로 발표하였다¹⁴⁾. 유기물 부하율과 충전한 담체, 그리고 운전방법에 따라 NH₄⁺-N 제거율이 다르다. 일반적으로 유기물 부하가 높으면 종속영양미생물이 우점종이 되어 독립영양의 질산화 미생물의 증식양보다 크기 때문에 질산화율이 억제¹⁵⁾되지만 본 공정의 장치와 같이 미생물 부착면적을 크게 하고 처리수를 반복 순환시키므로써 유기물 부하가 저하되어 점차 독립영양미생물인 질산화균이 우점종이 되어 암모니아성 질소의 감소율이 증가됨에 따라 질산화율도 향상된다.

특히, 탄소산화/질산화 결합공정에서는 서로 다른 미생물들이 경쟁을 하여 산소요구량도 커지므로 본 장치에서는 폭기조에 혼합 질산화액을 순환시키어 많은 수의 질산화균이 함유되기 때문에 이액을 주 호기성 생물막조 5단에 재공급하므로 질산화가 촉진된다¹⁶⁾. 그런데 질산화 미생물은 일정 형태의 질소에도 민감하게 작용한다. 즉, 이온화하지 않은 암모니아(NH₃)나 free ammonia(FA) 및 이온화되지 않은 아질산(HNO₂)이나 free nitrous acid(FNA)는 일정 농도 이상에서 질산화 미생물에 방해작용을 하는 것³⁵⁾으로 알려져 있다.

그러나 pH 7과 20℃의 조건에서는 도시폐수를 처리할 때 암모니아 + 암모늄 및 아질산이온 + 아질산이 존재하는 경우 질산화 억제작용이 일어나지 않는다는 보고가 있다¹⁷⁾. 질산화 속도는 pH가 중성 이하로 낮아지면 급속도로 떨어지기 때문

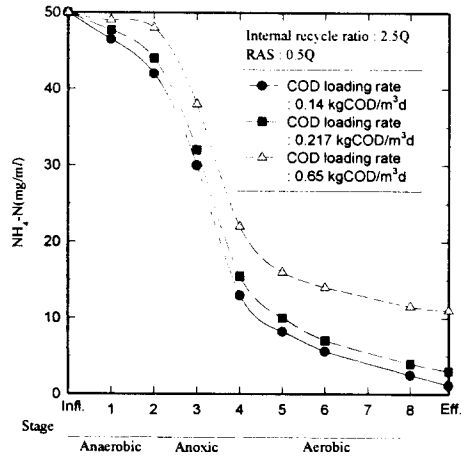


Fig. 3. Variation of NH₄⁺-N concentration according to COD loading rate

에 운전의 안정성을 기하기 위해서는 pH를 6.5~8.0 정도 유지하는 것이 적합하다. 또 이 범위이면 질산화에 어떤 유해한 영향도 미치지 않는 것으로 나타났다¹²⁾.

NH₄⁺-N가 혐기성 생물막조에서 감소된 것은 Ritchie¹⁸⁾와 Blackmer¹⁶⁾에 의하면 암모니아 산화균인 약간의 *Nitrosomonas* 속은 매우 낮은 산소 농도에서 N₂O와 NO를 생성한다고 하였다. 또 약간의 질화균이 무산소 조건하에서 질산염이나 또는 아질산염의 환원으로부터 에너지를 얻을 수 있으며, 이때 암모니아는 세포합성을 위한 질소원으로 작용하게 되므로 감소하게 된다.

(2) T-N 농도 변화

유입 유기물 부하율의 변화에 따른 탈질조와 호기성 생물막조에서 총질소의 농도 변화를 고찰하기 위하여 COD/T-N 6.4인 합성폐수를 사용하여 HRT 10.8 hrs(탈질조 3.3 hrs, 질산화조 7.2hrs), 수온 33℃, 내부 순환비 2.5Q, 외부 반송비 0.5Q로 하고 각 단계에서 T-N 농도를 측정된 결과 Fig. 4와 같이 나타났다. 유기물 부하율 0.14 kgCOD/m³·d의 경우 혐기성 생물막조의 DO농도는 0.2~0.3 mg/L, 호기성 생물막조 첫 단(5단)에서 DO농도가 2.4 mg/L일 때 혐기성 생물막 2단에서 준혐기성 생

물막조 3단 및 4단에서 급격한 경사를 이루어 66%의 감소율을 보였고 호기성 생물막조에서 적절한 조절로 55%의 감소를 나타내는데 반하여 0.217 kgCOD/m³·d 경우, 혐기성 생물막조에 용존산소는 거의 없고, 4단까지 55%의 감소율을 보였으나, 호기성 생물막조 첫단에서 DO 농도는 1.69 mg/L으로써 전자에 비하여 산소가 부족하였는데 T-N 농도 감소율은 22%로 상당히 저조한 편이었다. 전자의 경우 혐기성 생물막조에 미량의 산소만 있어도 *Nitrosomonas* 속은 N₂O와 NO를 생산하므로¹⁶⁾ 1, 2단에서 경사가 크나 후자의 경우는 혐기성조와 준혐기성 생물막조에 용존산소가 존재하지 않고, 또 유기성 질소가 암모니아로 분해되기 때문에 NH₄⁺-N 농도가 증가되므로 혐기성 생물막조에서는 거의 변화가 없다. 용존산소가 없는 준혐기성 생물막조에서는 탈질 작용이 원활하나 생물막조 호기성조에 DO 농도가 2 mg/L 이하로 부족시 5단에서 T-N 제거율이 47%로 낮게 나타났다. 이것은 유기물 부하가 약간 높은 것에 기인한 것보다는 호기성 생물막조의 DO 농도가 1.69 mg/L 이하로 유기물 산화와 질산화 시에 산소가 부족하기 때문에 질산화율이 저조하다. 따라서 탈질조에서 탈질율도 감소되어 결과적으로 유출수의 T-N 제거율이 50%로 낮아졌다. 최근 연구에 의하면, 최대 부하시의 암모니아 유출을 방지하기 위해서는 최소 2.0 mg/L의 DO 농도값이 유지되어야 한다고 권고하고 있다. 또 부착성장 반응조의 경우 질산화를 위하여 DO 값을 비교적 높게 유지되어야 하는데 bulk상의 유체의 DO 값이 거의 70%의 포화상태로 되어야 하는 것으로 밝혀졌으며 보다 낮은 DO 농도에서는 물질전달을 제한하고 순환이 잘 되지 않게 된다¹²⁾. 따라서 DO 농도는 질산화 조절의 주요 변수로써 질산화에 영향을 준다. 혼합 질산화액의 DO 농도가 2 mg/L 이하로 떨어지면 질산화에 저해가 시작되어 질산화율이 낮아진다. *Nitrosomonas*나 *Nitrobacter*와 같은 질산화균은 용존산소 없이는 암모니아를 아질산으로, 아질산을 질산염으로 전환시킬 수 없다. 그러나 그들은 산소 없이도 짧은 기간은 살아 남을 수 있고 높은 DO 농도 환경으로 되돌아 올 때 질산화가 회복된다. DO 농도 수준은 2~3 mg/L 범위

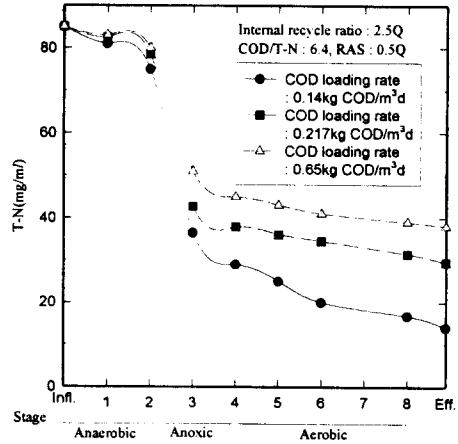


Fig. 4. Variation of T-N concentration according to COD loading rate

내를 유지해야 한다. 그러나 3 mg/L 이상의 폭기는 에너지를 낭비하고 운전비용이 증가될 것이며 년중 추운 기간에는 혼합액의 온도를 감소시킨다. 그래서 본 공정과 같이 내부반송을 하는 경우 DO 농도가 3 mg/L 수준도 높을 수가 있기 때문에 적절한 DO 농도를 유지해야 한다. 호기성 생물막조에서 이 DO를 거의 소모하지 못하고 내부순환에 따라 탈질조의 질산화 혼합액속에 DO 농도가 0.5 mg/L 이상 존재하게 되면 종속영양균인 *Pseudo - monas*균 등은 NO₃ 대신 용존산소를 이용하기 때문에 탈질에 저해된다.

(3) 유입 SCODcr / NH₄⁺-N 비와 질산화

암모늄 질소 농도에 대한 유입 용해성 COD 농도비가 질산화율(암모니아성 질소 제거율)에 미치는 영향을 알아보기 위하여 호기성 생물막조에서 각단의 유출수의 암모늄 질소 농도와 용해성 COD 농도를 측정하고 그 비를 구하여 그때 암모늄 질소 제거율을 계산한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 유입수의 용해성 COD 농도가 76 mg/L, 암모늄 질소의 농도 23.1 mg/L일 때 이들의 SCOD/

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (약하여 C/N)비는 3.29이며 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율은 53.8%이었다. 또 유입수의 용해성 COD 농도 64 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 15.2 mg/L일 때 C/N비는 4.2로, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율은 69.6%, SCOD 농도 33 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 5.1 mg/L일 때 C/N비는 6.47로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율은 90%, SCOD 농도 80 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 10.4 mg/L일 때 C/N비는 7.69로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율은 79.2% 그리고 SCOD 농도 130 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 16 mg/L일 때 C/N비는 8.2이면 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율은 68%로 나타났으며 C/N 비가 6.5이상에서는 질산화율이 점차 감소되었다. Fig. 5에 표시한 바와 같이 SCOD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 비가 6.5까지는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율이 증가하였으나 그 이상의 C/N비에서는 감소하였으며 그 비가 6.5일 때 암모늄 질소 제거율은 90%로써 가장 높게 나타났다. 이 점은 호기성 반응조내 유기물과 질소 부하가 크면 종속영양세균과 독립영양세균의 경쟁으로 산소 소비량이 증가될 뿐만 아니라 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 독성으로 질산화균들에게 피해를 주고 종속영양세균의 증식속도가 상대적으로 빠르게 되어 독립영양세균인 질산화균의 활동이 저하된다. 이런 점 때문에 호기성 생물막조를 통과한 처리수를 다시 외부폭기조에 반송시켜 폭기한 후 다시 호기성조로 순환하여 BOD 부하를 저하시킴으로써 질산

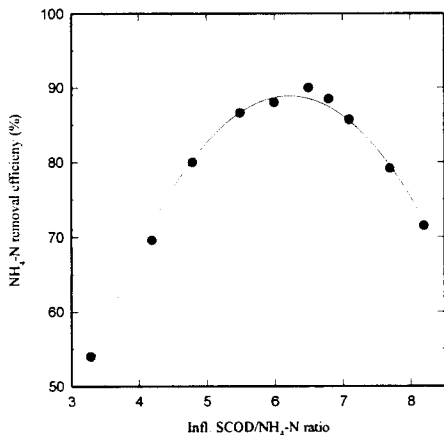


Fig. 5. The effect of SCOD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ratio in influent of aerobic zone on the nitrification rate

화균의 증식이 활발하여지고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 산화율이 증가된다. C/N 비가 크면 유기물 산화균인 종속 영양세균의 극성으로 독립영양균인 질산화균의 증식이 둔화되어 질산화율은 낮게 된다.

활성슬러지법으로 생물학적 질산화를 위해서는 SCOD 농도가 60 mg/L 이하로 보고되었고¹⁹⁾, 회전원판의 부착성장식에서는 bulk액 산소농도가 3.0 mg/L일 때 BOD 농도가 20 mg/L 이하이어야 한다고 제시하였다.

본 순환식 생물 공법에서는 SCOD 농도가 40 mg/L 이하에서 C/N 비 6.5일 때 90%의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율이 얻어졌다.

3. C/N비가 탈질에 미치는 영향

(1) SCOD_{cr} / NO_x-N비

C/N비는 유기탄소가 NO_x-N 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 C/N비 5.0에서 8.0까지 NO_x-N 제거율을 구한 결과 Fig. 6와 같다. 본 순환식 고정생물막 전체 반응조에서 NO_x-N(NO₂+NO₃) 감소량에 대한 용해성 COD 감소량의 비와 NO_x-N 제거율을 고찰한 바 C/N비가 5일 때 NO_x-N 제거율은 72%, 그 비가 7일 때는 81%, 7.5일 때 85%로, C/N비가 5에서 7.5까지는 그 비가 증가함에 따라 NO_x-N 제거율이 상승하였으나 7.5이상의 영역에서는 더 이상 증가하지 않고 탈질율이 85%로 평형을 유지하는 것으로 나타났다.

부유 성장식에서 이론적으로 질산성 질소 1g을 환원하는데 메탄을 2.47g (COD로 3.72g)이 필요하다. 이들에 대한 실험비는 3.72~4.52gCOD/g NO_x-N의 범위를 갖는다¹²⁾. 부착성장식인 본 공정에서는 인공 합성폐수중의 유기성 물질(펩톤 등)을 수소공여체로 사용한 결과 이론값의 약 2배의 유기 탄소원이 필요함을 확인할 수 있다. NO_x-N 탈질율은 질산염과 전자공여체인 유기성 기질 농도와 함수관계가 있으므로 유기탄소원 부하 즉, C/N비가 7.5보다 큰 경우가 되어도 Fig. 6과 같이 탈질율이 85% 이상 증가되지 않는다. 이것은 *Pseudomonas* 등과 같은 탈질균은 유기물의 부하가 높아져도 전자수용체인 1g의 NO_x-N을 환원하는데 7.5g의 탄소원만이 요구되기 때문이다. 반면에 C/N비가 5이하가 되면 NO_x-N 농도의 감소량

에 비하여 유기성 기질 농도의 감소량 비가 낮기 때문에 탈질율도 70%이하가 된다. Moreaud²⁰⁾는 도시하수에 대한 유기탄소 섭취량이 5~7gCOD/gNO_x-N로 보고하였고 増田²¹⁾는 회전원판법에서 이론값의 2.0배이면 충분하다고 하였다. 본 실험의 결과치인 C/N비 7.5는 다른 연구자^{20,21)}들의 실험 값과 거의 일치함을 알 수 있다.

부유 성장식 분리 시스템인 A²/O 공정에서는 탈질작용이 주로 탈질조에서 이행되나 본 순환식 고정 생물막 공정에서는 호기성 생물막 내에서도 혐기성이 형성되어 탈질이 일어난다. 수 mm 두께의 생물막 내에서 용존산소가 깊숙히 침투하지 못하여 혐기성을 형성하므로 탈질이 일어난다. Kenji Fujita 등²²⁾은 호기성조 안에 존재하는 Pellet 표면에 생물막이 두꺼워져 같은 층에서는 혐기성층이 형성되어 탈질이 발생한다고 보고하였다.

増田 등²¹⁾은 다단식 회전원판에서 호기성 질화부의 생물막이 두꺼운 곳에는 호기성과 혐기성막이 공존하여 탈질현상이 일어난다고 보고하였다. 또 탈질율은 유기 탄소원과 NO₃⁻-N 농도의 비에 크게 지배된다. 이 C/N가 7, 8, 9 부근에서 최대 탈질율을 얻었다는 결과를 발표하였다. 본 연구에서도 C/N 비가 7.5에서 최대 탈질율을 얻었으므로 이들 연구와 거의 일치함을 알 수 있다.

종래 탈질용 탄소원으로 메탄올을 주로 사용되어 왔다. 부유성장식에서 C/N비가 2.5이상으로 알려져 있다. Rebhun과 Sheindorf²³⁾는 각종 탄소원을 사용한 부유 성장식에서의 실험결과는 유기물을 용해성 BOD로 나타낸 경우 2.3 mgBOD/mg NO_x-N 이면 탈질율은 100%이다라는 보고가 있다. 용해성 COD로 환산하면 약 3.54mgSCOD/mgNO_x-N이므로 본 부착성장식인 실험결과와 비교하면 반으로 100% 탈질을 얻을 수 있다. 유기물의 종류, 형태와 그 구성비율 그리고 환경조건에 따라 큰 영향을 받는다.

4. 유출수 중 총질소농도의 예측

반응기에서 유입수의 총질소농도에 따른 반응기의 유출수 중 총질소의 농도를 예측하기 위하여 Monod식을 응용한 Stover-Kincannon 모델을 본

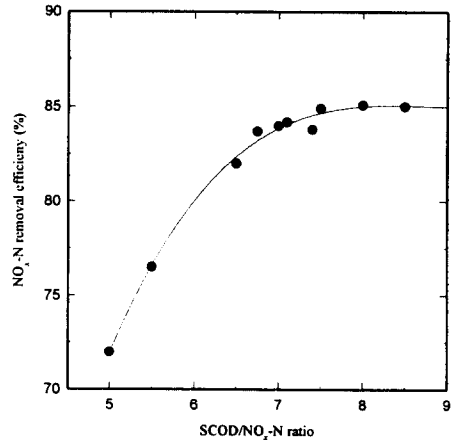


Fig. 6. The effect of COD/NO_x-N ratio in whole reactic zone on NO_x-removal efficiency

실험에서 사용한 반응기에 적용하여 동력학적 변수를 결정하였다.

$$\frac{1}{E_R} = \frac{K_s}{M} \cdot \frac{1}{L_a} + \frac{1}{M} \quad (1)$$

내부순환비가 2.5인 총질소제거율이 최적조건에서 식 (1)로부터 동력학적 변수 M과 K_s는 Fig. 7.에 나타낸 바와 같이 총질소제거율(E_R)과 총질소 부하율(L_a)를 실측한 값으로 plot하여 기울기와 절편으로부터 구하였다.

$$N_e = N_0 \left(1 - \frac{M}{K_s + QN_0/A} \right) \quad (2)$$

Fig. 7.에서 결정된 동력학변수 M과 K_s값을 식 (2)과 같이 유입수의 총질소농도(N₀)와 반응기 유출수 중 질소농도(N_e)와 관계식으로 표현하였을 때 다음과 같은 결과식을 얻었다.

$$N_e = N_0 \left(1 - \frac{8.74}{(QN_0/A) - 67.05} \right) \quad (3)$$

일반적인 고정 생물막 반응기에서 유출수질의 예측결과는 동력학적변수 K_s값이 양의 값을 갖으나 본 실험에서 사용한 동력학변수 K_s값은 '-'의 값으로 나타났다. 즉 총질소의 초기농도는

$0 < \frac{8.74}{(QN_0/A) - 67.05} < 1$ 인 조건을 만족해야 하므로 67.05보다 커야하고 75.79보다 작은 영역에서 적합하여 유입되는 총질소를 처리할 수 있는 한계 이상의 농도범위에서 나타날 수 있는 현상으로 해석할 수 있다. 따라서 식 (3)은 총질소 제거율이 최대인 조건에서 유입총질소의 농도에 따른 유출수 중 총질소농도를 예측할 수 있다.

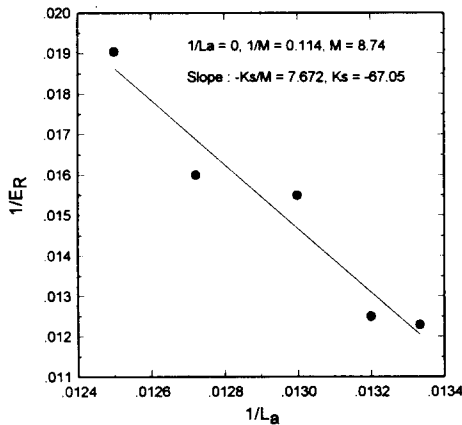


Fig. 7. Relation of 1/ER vs 1/La

IV. 결 론

다단 생물 반응기를 이용한 실험을 통하여 폐수 중에 탄소와 질소제거를 위한 설계인자를 구하였으며, 생물학적 운전의 변수를 최적화하기 위하여 수리학적 조건과 오염물질부하를 변화시켜 실험한 결과를 다음과 같이 요약하였다.

- 1) 유기물 용적 부하 $0.2 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 내부순환비 2.5일 때 85%의 T-N제거율을 얻을 수 있었고 이 이상의 순환비에서는 낮아졌으며, 유기물(COD) 제거율은 순환비에 거의 영향을 받지 않고 91%의 처리효율을 얻었다.
- 2) 질산화를 위한 $\text{SCOD}_{\text{Cr}}/\text{NH}_4^+\text{-N}$ 비가 6.5일 때 질산화 반응은 최대였으며 6.5이상에서는 질산화 반응율이 감소하였다. 또한 탈질에 대한 유기탄소인 $\text{SCOD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_x\text{-N}$ 비가

7.5일 때 탈질율이 85%로 가장 높게 나타났으며 6.5이상에서는 거의 일정하게 나타났다.

- 3) 다단 생물 반응기로 유출수의 총질소 농도를 예측하기 위한 모델식을 정립하기 위하여 Monod의 동력학식으로 부터 Stover-Kincannon 모델을 응용한 결과 아래와 같은 새 모델식을 정립할 수 있었다.

$$N_e = N_0 \left(1 - \frac{8.74}{(QN_0/A) - 67.05} \right)$$

감사의 글

본 연구는 단국대학교 대학연구비에 의해 수행된 연구결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Grkstätten, J. H : A Survey of Phosphorus and Nitrogen Levels in Treated Municipal Wastewater, Jour. WPCF, 50-718, 1978.
2. Matlew L erman : Marine Biology, The Benzamine & Cumming Publishing Co., 312, 1986.
3. Gaudy, A. F. & Gaudy E. T. : Microbiology for Enviromental Scientists and Engineers., International Student, Ed. 154-338, 1980.
4. Bansal M. K : Nitrification Design Approach for High Strength Ammonia Wastewater, Jour. WPCP, Vol. 49 No. 3, 413-420, 1977.
5. Barnes, D. & Bliss, P. J. : Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment, E. & F. N. Spon, 2-11, 1983.
6. Alberson, O.E., The control of bulking sludges: From the early innovators to current practice, Jour. WPCF, Vol. 59, 172, April, 1987.
7. 須藤隆一 외 7 : 微生物 固定化法による 排水處理, 産業用水調査會, 2-31, 1993.

8. Weston, & Roy F. Inc. : Advanced Wastewater Treatment Performance Summary Report. USEPA Contract No. 68-03-3019, 1984.
9. 金亨泰 : 懸垂微生物 接觸法(HBC)에 의한 生活汚水の 處理效果, 韓國技術士 會誌 第 21卷 第 2號, 1988. .
10. 崔圭喆 : 水質汚染公定試驗法註解 東和技術, 1994.
11. Standard Methods for the Examination and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF, 18th Ed. Franson, M.A.H. (Ed), 1992.
12. Willy Lange : Limiting Nutrient Elements in Filtered Lake eri Water, Water Research Vol. 5, 1031, 1971.
13. U. S. EPA., Manual Nitrogen control, EPA/625/1-93/010 Washington, DC., 87-203, 1993.
14. Rozich A.F. & Castens, D.J. : Inhibition kinetics of nitrification in continuousflow reactors, Jour. WPCF, 58(3), 56-63. 1990.
15. Parker, D.S. & Richards, T. : Nitrification in Trickling filters. Jour. WPCF 58:896. 1986.
16. 국립환경연구원, 오폐수처리 신공정(V), 65-102. 1995.
17. Blackmer, A., Bremner, J.M. and Schmidt. E.L. : Production of nitrous oxide by ammonia-oxidizing chemoautotrophic microorganism in soil, Appl. Environ. Microbiol, 40, 1060-1066, 1980.
18. Anthonisen, A.C. & Loehr, R.C., et : Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, Jour. WPCF 48 : 835, 1975.
19. Ritchie, G.A.F. & Nicholas, D.J.D. : Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in nitrosomonas europaea, Biochem. J., 126, 1181-1191. 1972.
20. Mulbarger, M.C. : Fundamental Secondary Treatment Insights. Presented at the 64th Annual Water Pollution Control Federation Conference. Toronto, Ontario. 1991.
21. Moreaud. H. & Gilles F., L'elimination de l'azote dans les eaux usées, Techniques et sciences municipales, 74, 241-249. 1979.
22. 増田, 石黒, 渡邊, 回轉圓板法による窒素除去に関する研究(1) 下水道協會誌, 16(187), 24-32. 1979.
23. Kenji Fujita & Vasanthadevi Aravinthan, : Nitrogen Removal from Domestic Wastewater using Immobilized Bacteria," Water Quality Internation 96, 367-374. 1996.
24. Narkis N. Rebhun M. and Sheindorf C. : Denitrification at various carbon to nitrogen ratios, Water Research, 13(1), Jan, 93-98, 1979.