

복합생물막 반응기를 이용한 하수처리시 탈질화 특성

이 중 현 · 남 해 옥 · 김 영 규 · 박 태 주
부산대학교 환경공학과
(1998년 2월 17일 접수)

Characteristics of Denitrification from Municipal Wastewater Treatment using a Combined Fixed Film Reactor (CFFR) Process

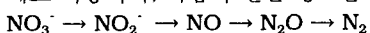
Jong-Hyun Lee, Hai-Uk Nam, Young-Gyu Kim, and Tae-Joo Park
Dept. of Environmental Engineering, Pusan National University
(Manuscript received 17 February 1998)

A new biological nutrient removal system combining A^2/O process with fixed film was developed in this work and the characteristics of denitrification were especially investigated in the combined fixed film reactor(CFFR). Media was added in the anaerobic, anoxic and aerobic reactors, respectively. Tests were made to establish the effluent level of NO_x-N , COD, DO and nitrite effects on NO_x-N removal in the CFFR by decreasing hydraulic retention time (HRT) from 10.0 to 3.5 hours and by increasing internal recycle ratio from 0% to 200%. The influent was synthesized to levels similar to the average influent of municipal wastewater treatment plants in Korea. SARAN media with a porosity of 96.3% was packed 40%/30%/25% based on its reactor volume, respectively. It was found that COD rarely limited denitrification in the anoxic reactor because of high C/ NO_x-N ratio in the anoxic reactor, while DO concentration in the anoxic reactor and NO_2-N/NO_x-N from the aerobic effluent inhibited denitrification in the anoxic reactor. It was proved that the critical points of DO concentration in the anoxic reactor and NO_2-N/NO_x-N from the aerobic effluent were 0.15mg/L and 10%, respectively. As the internal recycle ratio increased, DO concentration in the anoxic reactor and NO_2-N/NO_x-N from the aerobic effluent increased. Especially, at the condition of internal recycle ratio, 200%, DO concentration in the anoxic reactor and NO_2-N/NO_x-N from the aerobic effluent exceeded the critical points of 0.15mg/L and 10%, respectively. Then, denitrification efficiency considerably decreased. Consequently, it was represented that the control of DO concentration in the anoxic reactor and NO_2-N/NO_x-N from the aerobic effluent can assure effective denitrification.

Key words : Combined fixed-film reactor, Denitrification, Internal recycle rate, dissolved oxygen, nitrite concentration

1. 서 론

생물학적인 질산화 과정에서 생성된 nitrate는 assimilation과 dissimulation에 의해 환원된다. Assimilation에 의한 질산성 질소의 감소는 세포합성을 위해서 암모니아로 전환되는 과정이고, dissimulation에 의한 질산성 질소의 감소는 탈질화 반응이며 질소처리의 주된 기작이다. 탈질화 반응에서 질산성 질소는 전자수용체로 이용되며, 다음과 같은 경로를 통해 환원된다¹⁾.



탈질화가 일어나는 우선조건은 DO의 결핍과 충분한 질산염의 확보에 있다. DO의 존재유무에 따라서 anaerobic denitrification 이란 용어가 사용되기도 하나, 생화학적 반응경로는 혐기성이 아니며 단순히 호기성 반응경로가 약간 변형된 형태를 띠고있다. 따라서

anoxic denitrification 이란 용어가 선호되고 있으며, 미생물도 일반적 호기성 미생물들 중에서 산소 대신 질산이나 아질산을 최종전자수용체 (electron acceptor)로 사용할 수 있는 전자전달체계를 가진 미생물이면 탈질화를 수행할 수 있다.

탈질화는 보통 2단계로 일어나는데 첫번째 단계는 질산이 아질산으로 전환되는 과정이고, 두번째 단계는 두가지의 중간생성물을 거치면서 아질산이 N_2 gas로 전환되는 과정으로 이 두 단계를 흔히 호흡 (dissimilation) 이라 한다. 한편, 탈질 미생물은 앞에서 언급된 동화과정 (assimilation)도 거치게 되는데, anoxic 상태에서는 질산이 아질산을 지나 암모니아로 전환되며, 암모니아는 박테리아의 세포합성에 이용된다²⁾.

그러나, 암모니아가 존재하고 있다면 질산의 암모니

아화는 일어나지 않으며, N₂ gas로의 환원을 위해서 미생물도 산화제 (electron donor)를 필요로 한다. 탈질화를 위한 electron donor로는 acetic acid, citric acid, aceton, methanol 등을 들 수 있으며, 경제적인 이유에서 methanol이 선호되고 있지만, 하수에서의 영양염 제거를 위한 추가적인 탄소원의 공급은 경제성에 있어 비효율적이므로 추가적인 탄소원을 요구하지 않는 생물학적 영양염 제거공정의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다³⁾.

한편, 탈질화 과정에서의 유기물질 분해는 호기성 반응조에서의 유기물질 분해과정과 비슷하나 전자공여체로 산소(O₂)를 사용하는 것이 아니라 NO₂⁻-N나 NO₃⁻-N에 결합되어 있는 산소를 사용한다는 것이 다르다. 그러나 탈질화는 산소가 존재하는 호기성 반응조에서도 pH가 낮은 경우에는 일어날 수 있다. 고정생물막 공법에서는 생물막의 두께가 증가할수록 생물막내에 호기성, 혐기성(무산소), 혐기성 상태가 되는 생물막 층이 형성되어 질산화와 탈질화가 동시에 일어날 수 있다.

고정생물막 공정을 이용하여 질소를 제거하는 경우에 있어서 생물막의 두께가 두꺼워짐에 따라서 유기기질과 DO 확산도가 감소되게 된다. 이로 인하여 생물막 내부로 갈수록 혐기화가 진행되며 세포는 내생호흡단계에 이르게 된다. 생물막은 bulk liquid에 가까운 바깥쪽일수록 호기성 상태를 유지하며 미생물의 활성도가 높고 내부로 갈수록 혐기성(또는 무산소), 혐기성 생물막을 형성하게 되어 호기성 반응조에서 질산화와 탈질화가 동시에 일어나게 된다⁴⁾.

탈질화율은 일차적으로 탄소원의 특성 및 농도에 의존하며, 대부분의 연구자들은 탈질화가 매우 낮은 NO₃⁻-N의 농도 단계로의 0차 반응을 한다는데 의견을 모으고 있다. 호기성 상태하에서의 탈질화율은 생물학적 플럭스나 생물막의 무산소 상태에서 biomass layer와 사용 가능한 유기기질의 양에 의존한다. 실제 탈질화율과 DO 농도와의 관계를 정립하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하지만 호기성 상태에서의 탈질화율은 0.006 mg NO₃⁻-N/ mg VSS/day이라고 하였다. DO 농도가 1.0 mg/L 이상일 때 호기성 반응조에서의 생물학적 플럭스나 생물막내에서 일어나는 탈질화율은 무시할 수 있다고 알려져 있다⁵⁾.

많은 연구자들이 생물학적 영양염 제거공정의 개발에 관한 연구를 실시하였지만, 질소제거에 있어서 질산화 특성에 비해 탈질화 특성에 관한 관심이 소홀하였다. 질소제거의 궁극적인 목적이 총질소의 제거에 있으므로 질산화로 인해 생성된 질산성 질소의 효과적인 제거에 관한 보다 세밀한 연구가 필요할 것으로 사료되었다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 하수의 특성상 상대적으로 낮은 유기물질과 동시에 질소와 인을 처리할 수 있는 공정 개발을 위하여 A²/O process에 여러 가지 장점을 지닌 고정생물막공법을 결합한 한국형 질소·인 제거 공정인 복합생물막공법의 개발의 일환으로 복합생물막 반응기에서의 질소제거공정에서 탈질화에 따른 반응특성 규명과 탈질화에 미치는 영향인자를 정립하고자 하였다.

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Component	Quantity in 100L tap-water, g
Glucose	22.5
Na ₂ CO ₃	21.2
KCl	1.75
NH ₄ Cl	5.94
CaCl ₂	1.75
NaCl	3.75
MgSO ₄	1.25
KH ₂ PO ₄	3.51

2. 실험 장치 및 방법

2.1 슬러지 식종 및 유입수 특성

식종을 위한 슬러지는 부산 수영하수처리장의 폭기조 반송슬러지와 혐기성 소화조 반송슬러지를 채취하여 이용하였다. 호기성 반응조와 무산소 반응조의 경우 두 반응조에 수돗물을 채우고 채취한 폭기조 반송슬러지를 60 mesh (φ : 0.24mm)의 체에 걸러 반응기내 MLSS 농도를 5,000mg/L로 하여 호기성 반응조에서만 폭기를 실시하고, 미생물의 환경에 대한 적응과 media 표면에 미생물 부착을 위해, 조절된 합성 폐수를 희석하여 COD를 기준으로 50mg/L의 저농도부터 서서히 공급하면서 유기물질 부하율이 0.1 kg COD/m³/day로 하여 미생물의 부착상태를 확인하였다. 유출수의 COD 농도를 매 2~3일 간격으로 측정하여 약 15일이 경과한 후 미생물의 부착을 확인할 수 있었다.

혐기성 반응조의 경우는 20,000mg/L 농도의 소화조 반송슬러지를 반응조내에 가득 채운 후 온도를 37±2℃로 고정된 후 서서히 혼합시키면서 pH의 변화를 관찰하였다. 본 실험에 사용된 유입수는 우리나라 평균 하수처리장 유입수 농도를 기준으로 조절되었으며, 각 주입성분들은 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험장치 및 조건

본 연구에 사용한 생물학적 영양염 제거를 위한 복합 공정 실험장치는 acrylic fiber plastic으로 제작되었으며, A²/O process를 기본으로 하였기 때문에 반응기는 혐기성 반응조, 무산소 반응조, 호기성 반응조의 순서로 배치시켰다 (Fig. 1). 각 반응조의 부피는 혐기성 반응조 10 L, 무산소 반응조 6 L, 그리고 호기성 반응조 36 L였으며, 각 반응조에는 공극율 96.3%, 비표면적 400 m²/m³의 SARAN 미디어를 충전시켰다. 미디어 충전율은 미디어 겉보기 부피로 각 반응조 부피를 기준하여 혐기성/무산소/호기성 반응조 각각 40%/30%/25%로 하였다. 혐기성 반응조에서는 반응기 외벽과 반응기 내부사이에 물이 통과할 수 있는 water jacket형의 공간을 마련하였으며, 온도감지센서와 온도조절기를 설치하여 반응조내 온도가 37±2℃를 유지하도록 조절하였다. 호기성 반응조에서 질산화 공정을 통해 산화된 질산성 질소의 탈질화를 위해 호기성 반응조내에서 무산소 반응조로 반송 (내부반송)을 실시하였으며, 효과적인 인제거

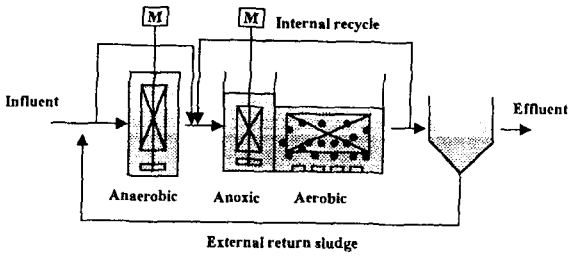


Fig. 1. Schematic representation of CFFR (Combined Fixed Film Reactor) process.

와 슬러지 공급을 위하여 침전조 하부로부터는 침전된 슬러지를 혐기성 반응조로 반송 (외부반송)이 실시되었다. 유입폐수의 공급은 (주)천세의 정량펌프를 이용하였으며, 내부반송 흐름과 외부반송 흐름을 위해서는 미량정량펌프 (MP-3)를 이용하였다.

2.3 반응기 운전조건

반응기 운전은 HRT 변화에 따른 실험과 내부반송을 변화에 따른 실험으로 구분되었다. 두 조건 모두 초기 start-up 기간에는 미디어 표면에 형성된 미생물이 쉽게 탈리되는 것을 방지하기 위하여 공기공급유량을 낮게 유지하였으며, 유기물질 부하율 $0.1 \text{ kg COD/m}^3/\text{day}$ 에서 유출수질이 안정된 시점부터 정상적인 운전을 시작하였다. HRT 변화실험에서는 내부반송율 100%, 외부반송율 50%로 고정하여 실험하였다. 반응기 운전은 HRT를 10.0, 8.0, 5.8, 그리고 3.5 시간으로 변경시키면서 생물학적 영양염 제거를 위한 복합공정에서의 탈질특성을 평가하였다.

또한 내부반송율의 변화에 따른 무산소 반응조에서의 탈질특성을 평가하기 위하여 HRT를 8.0 시간으로 고정시키고 제반 조건은 동일하게 유지한 채 내부반송율을 0%, 50%, 100%, 200%로 증가시키면서 무산소 반응조에서의 탈질특성을 고찰하였다.

2.4 시료채취 및 분석

시료의 분석은 유입수와 혐기성 반응조, 무산소 반응조, 호기성 반응조 및 최종 유출수에 대하여 이루어졌으며 pH, DO, 온도와 알칼리도는 매일 측정되었고, COD, SS, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$, T-P, $\text{PO}_4\text{-P}$ 등은 1회/2일 간격으로 분석되었다. 용존성 물질 분석을 위한 시료는 $0.45 \mu\text{m}$ 여과지를 통해 여과한 후 더 이상의 반응이 일어나는 것을 방지하기 위하여 시료분석시까지 냉장 보관하였다. $\text{NO}_x\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 는 HPLC (Waters, USA)에 의해 분석되었고, 나머지 모든 분석항목은 Standard Methods에 수록된 분석방법에 따라 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HRT 변화실험

생물학적 영양염 제거공정에서 유기물질은 탈질화와 직접적인 관련이 있는 것으로 유기물질의 변화에 따라 탈질효율이 영향을 받을 수 있다. Fig. 2는 HRT가 10.0

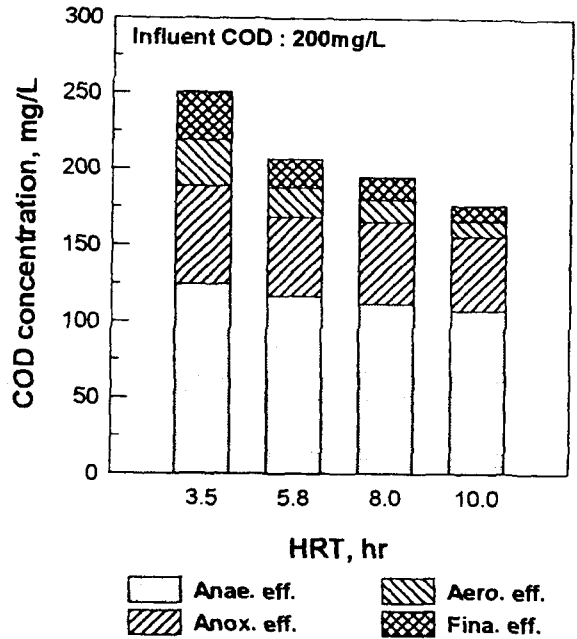


Fig. 2. COD concentration in each stage of CFFR process.

시간에서 3.5 시간까지 감소되었을 때, 최종유출수 유기물질농도는 9.8mg/L 에서 31.2mg/L 로 증가하였는데, HRT 5.8 시간까지는 유기물질 제거효율 감소가 완만하였으나 HRT가 3.5 시간으로 하락하자 급격한 유기물질 제거효율의 감소를 나타내었다. 따라서 본 복합생물막 공법 반응기의 경우 HRT 5.8 시간까지는 운전이 가능한 것으로 나타났으며, 그 이하의 짧은 HRT에서는 다른 여러 변수들에 의한 제거효율의 감소를 명백히 기대할 수 있으므로 HRT 5 시간이내의 조건에서는 운전은 적용가능성이 희박할 것으로 사료되었다. 복합생물막공법 반응기에서의 유기물질 제거효율은 HRT 10.0, 8.0, 5.8, 3.5 시간에 대해 각각 95.1%, 93.0%, 90.6%, 84.4%로 나타났다. 복합생물막공법 반응기의 경우 탈질화를 위한 내부반송과 더불어 혐기성 반응조로의 슬러지 반송을 위한 외부반송이 적용되기 때문에 혐기성 반응조 및 무산소 반응조에서의 기질제거가 매우 복잡하게 이루어진다. HRT 10.0 시간에서 초기 200mg/L 의 유기물질 농도는 혐기성 반응조를 거치면서 101.4mg/L 로 거의 50% 정도의 유기물질 감소를 나타내었다. 하지만 이러한 혐기성 유출농도는 생물학적 제거공정에 의해서만이 아니라 외부반송으로 인한 희석의 효과도 크게 작용하는 것으로 판단되었다. 혐기성 반응조에서의 감소된 유기물질 농도는 HRT 10.0, 8.0, 5.8, 3.5 시간에 대해 각각 92mg/L , 88mg/L , 83mg/L , 75mg/L 로 HRT가 짧아짐에 따라 감소하는 것으로 나타난 반면, 무산소 반응조에서의 감소된 유기물질 농도는 HRT 10.0, 8.0, 5.8, 3.5 시간에 대해 각각 50mg/L , 58mg/L , 65mg/L , 61mg/L 로 오히려 증가하는 것으로 나타났

다. 이는 HRT의 감소에 따른 영향이 혐기성 반응조에서 대부분 감쇄되어 무산소 반응조에서는 큰 영향을 미치는 않은 것으로 사료되었으며, HRT 3.5 시간의 경우는 무산소 반응조에서도 HRT 감소에 따른 영향이 미치고 있음을 알 수 있었다. 호기성 반응조에서의 유기물질 제거는 HRT 10.0 시간의 경우 약 38.0mg/L의 유기물질이 제거된 것으로 나타났으며, HRT가 8.0, 5.8, 3.5 시간으로 감소됨에 따라 호기성 반응조에서 제거된 유기물질의 양은 각각 39.2mg/L, 35.0mg/L, 39.2mg/L로 HRT의 감소에 따라 호기성 반응조에서 제거되는 유기물질의 양은 거의 변화되지 않는 것으로 나타났다.

복합생물막공법 반응기에서의 탈질화는 호기성 반응조에서의 질산화 효율과 무산소 반응조로의 내부순환율과 밀접한 관련이 있는 것으로 호기성 반응조에서 생성된 질산성 질소들이 무산소 반응조로 유입되기 때문에 무산소 반응조로 유입된 질산성 질소농도는 호기성 반응조에서의 유출 질산성 질소농도와 동일하다. Fig. 3은 복합생물막공법 반응기의 무산소 반응조에서의 질산성 질소농도의 변화를 나타낸 것으로 호기성 반응조에서의 질산화 공정을 통하여 생성된 질산성 질소는 HRT가 10.0, 8.0, 5.8, 3.5 시간에서 각각 평균 4.16mg/L, 3.79mg/L, 3.58mg/L, 3.40mg/L로 HRT의 감소에 따라 무산소 반응조 유입 질산성 질소농도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 호기성 반응조에서의 암모니아성 질소 제거효율이 HRT가 10.0 시간에서 3.5 시간으로 감소됨에 따라 89.5%에서 67.8%로 감소하는 경향에 따른 결과로 판단되었다. HRT가 10.0 시간에서 3.5 시간으로 감소함에 따라 유입 질산성 질소농도는 약 0.76mg/L 정도 감소하는 것으로 나타났다. 본 복합생물막공법 반응기의 무산소 반응조로 유입되는 질산성 질소농도는 무산소 반응조로 유입되는 유기물질 농도와 비교하여 C/NO_x-N비가 높을수록 질산성 질소의 제거에 효과적이며, 살수여상에서는 C/NO_x-N비가 12~14이상일 때 효과적인 탈질화가 발생하며, 임계 C/NO_x-N비는 2.75로써 이 이하의 C/NO_x-N비를 지니게 되면 탈질화는 제대로 이루어지지 못한다고 보고하고 있다⁶⁾.

본 복합생물막공법 반응기의 경우 무산소 반응조에서의 C/NO_x-N비가 HRT 10.0, 8.0, 5.8, 3.5 시간에서 각각 16.4, 19.3, 20.3, 23.9로 일반적인 값에 비해 높게 유지되는 것으로 나타났다. 이는 HRT가 짧아질수록 호기성 반응조에서의 질산화가 효과적으로 이루어지지 않아 생성되는 질산성 질소는 작아지는 반면, 혐기성 반응조에서는 오히려 HRT의 감소에 따라 충분한 유기물질의 제거가 이루어지지 않아 무산소 반응조로 많은 양의 유기물질이 유입되기 때문인 것으로 C/NO_x-N비는 복합생물막공법 반응기의 무산소 반응조에서의 탈질화에 영향인자로 고려하지 않아도 될 것으로 사료되었다. 물론 너무 높은 C/NO_x-N비가 오히려 탈질화 공정에 억제인자로 작용할 수도 있으나 이에 대한 고려는 배제하고 무산소 반응조에서의 탈질화 특성을 규명하고자 하였다. 이론적으로 무산소 반응조에서 C/NO_x-N비가 제한인자로 작용하지 않는 정상상태 운전조건이라면 모든

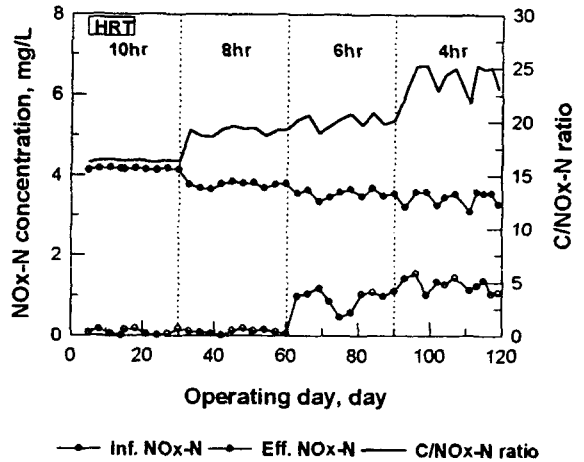


Fig. 3. Temporal variation of influent and effluent NO_x-N concentration in CFFR process.

질산성 질소의 제거가 이루어져야 한다. 하지만 Fig. 3에 나타난 바와 같이 HRT 10.0 시간과 8.0 시간에서는 충분한 유기물질 제거가 이루어 졌지만, HRT 5.8 시간과 3.5 시간에서는 무산소 반응조로의 유입 NO_x-N 농도가 상대적으로 HRT 10.0 시간과 8.0 시간에 비해 낮음에도 불구하고 유출 질산성 질소의 증가를 나타내었다. 이러한 원인에는 탈질화에 영향을 미치는 다른 인자의 작용이 부가되었을 것으로 사료되었다.

생물학적 영양염 제거공정에서 질산성 질소의 제거를 위한 탈질화 공정에 있어 무산소 반응조로 유입되는 DO 농도는 질산성 질소의 제거에 억제인자로 작용할 수 있다⁷⁾. 본 연구에 적용된 복합생물막공법 반응기의 무산소 반응조에서의 탈질공정에 DO가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 무산소 반응조내에서의 DO 농도변화에 따른 무산소 반응조 유출 NO_x-N 농도를 Fig. 4에 나타내었다. 무산소 반응조내 DO 농도가 0.15mg/L 이하에서는 유출 NO_x-N 농도가 0.2mg/L 이하의 안정적인 수질을 나타내었으나, DO 농도가 0.15mg/L를 초과하면서 무산소 반응조 유출 NO_x-N 농도의 급격한 증가가 나타났으며, 수질의 변동도 매우 심한 것으로 나타났다. 무산소 반응조로 유입된 DO는 NO_x-N보다 유기물질과 더 빨리 반응하므로, 결과적으로 NO_x-N의 제거를 방해하는 역할을 하게 된다. 일반적으로 무산소 반응조에서 0.2mg/L 이상의 DO는 탈질반응에 제한인자로 작용할 수 있다고 보고하였는데, 본 복합생물막공법 반응기의 경우 무산소 반응조내에서의 DO 농도가 0.15mg/L를 초과할 때 유출 NO_x-N 농도의 증가를 나타내어, DO 0.15mg/L가 무산소 반응조에서의 탈질공정에서의 임계값으로 간주될 수 있을 것으로 사료되었다. 이러한 결과로부터 본 복합생물막공법 반응기를 이용하여 생물학적 영양염 제거를 시도할 경우 무산소 반응조로의 DO유입 방지를 위한 고려가 있어야 하며 0.15mg/L의 DO 농도를 무산소 반응조 조절인자로 세팅하여 안정적인 탈질공정이 이루어질 수 있도록 할 수 있을 것으로 사료되었

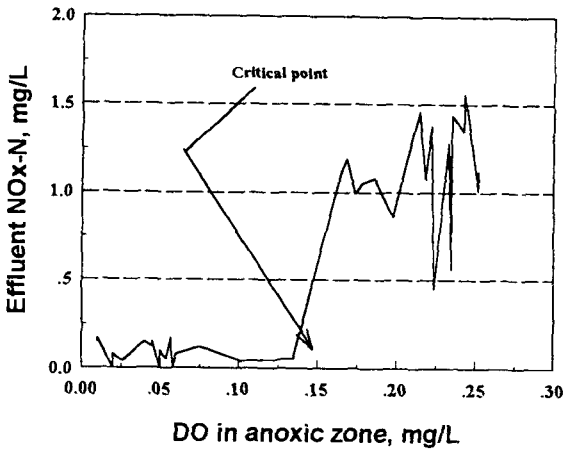


Fig. 4. Effect of DO concentration in the anoxic reactor on effluent $\text{NO}_x\text{-N}$ concentration.

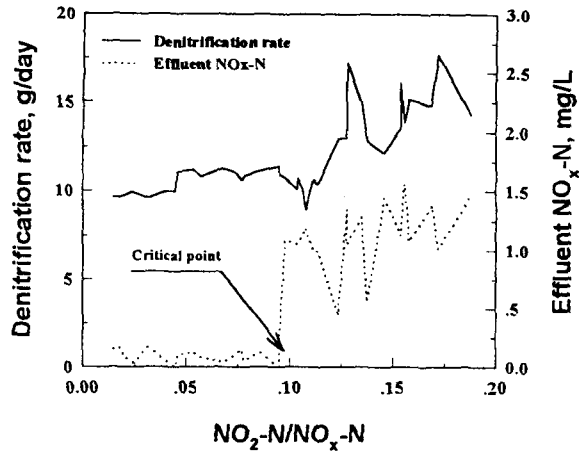


Fig. 5. Effect of $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ ratio on denitrification rate.

다.

생물학적 영양염 제거공정에서의 무산소 반응조에서 발생하는 탈질화 공정에 영향을 미치는 많은 제한인자들 중에서 질산화 공정을 통해 발생될 수 있는 nitrite도 무시할 수 없는 영향을 미치는 것으로 보고되었는데, Schultness⁹⁾ 등은 탈질화 공정에서 nitrate에 적응된 탈질화 박테리아들이 어느 일정량 이상의 nitrite에 노출될 경우 미생물 생체내 N_2O 와 NO와 같은 가스상 물질들의 축적으로 인해 전체 탈질효율을 감소시킨다고 보고하였다. 본 연구에 적용된 복합생물막공법 반응기에서도 짧은 HRT에서 반응기를 운전할 경우 호기성 반응조에서의 nitrite의 축적을 경험하였는데, 이러한 nitrite의 축적이 무산소 반응조의 탈질효율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 무산소 반응조의 탈질율과 무산소 반응조로 유입되는 호기성 반응조 유출수내 총 $\text{NO}_x\text{-N}$ 중 nitrite의 분율을 Fig. 5에 나타내었다. 복합생물막공법 반응기의 무산소 반응조에서 유입되는 내부반송흐름내 총 질산성 질소중 nitrite의 분율이 증가함에 따라 유출 질산성 질소의 농도는 점차 증가하는 것으로 나타났다. 내부반송흐름내 총 질산성 질소중 nitrite의 분율이 10%를 넘지 않을 때까지는 nitrite의 증가에도 불구하고 무산소 반응조 유출 질산성 질소의 증가는 발생하지 않았는데, 총 질산성 질소중 nitrite의 분율이 10% 이상으로 증가하자 유출 질산성 질소가 급격히 증가하였다. 이는 본 복합생물막공법 반응기에서 무산소 반응조내 탈질공정에 nitrite가 제한인자로 작용하고 있음을 나타내는 것이고, 내부반송흐름내 총 질산성 질소중 nitrite의 분율 10%가 임계값으로 작용함을 의미한다. 또한 내부반송흐름내 총 질산성 질소중 nitrite의 분율이 증가함에 따라 탈질율은 HRT 감소에 따른 부하율 증가만큼 증가하지는 않았으며, 변동폭은 크게 나타나 nitrite가 탈질율에 있어 주요한 영향인자로 작용함을 알 수 있었다.

3.2 내부순환율 변화실험

Fig. 6은 내부순환율의 변화에 따라 복합생물막공법 반응기의 각 단계에서의 유기물질 농도를 나타내었다. 내부순환율 0%의 조건은 매우 독특한 유기물질 농도변화를 나타내었는데, 이 운전조건에서는 탈질화를 고려하지 않은 조건으로서 무산소 반응조는 실제로 무산소 반응조로서의 역할보다는 혐기성화되는 것으로 나타났다. 따라서 혐기성 반응조가 두 개 존재하는 형태가 되어 유입기질의 제거가 혐기성 반응조와 무산소 반응조에서 거의 유사하게 나타나는 것으로 조사되었다. Fig. 6에서의 각 단계별 유기물질 농도변화는 내부순환율을 실시하지 않은 경우 혐기성 반응조에서의 유기물질 농도변화가 무산소 반응조에서 보다 크게 나타났지만, 이 부분에서는 외부반송흐름에 의한 희석의 효과가 결부되었기 때문에 실제 반응조에서 제거되는 유기물질의 양은 무산소 반응조에서와 거의 유사한 것으로 나타났다. 내부순환율 0%를 제외하고는 내부순환율이 50%에서 200%까지 증가하더라도 총괄적인 유기물질 제거효율은 큰 차이를 나타내지 않았지만 무산소 반응조와 호기성 반응조에서의 유기물질 제거는 각기 다른 경향을 나타내었다. 내부순환율이 증가됨에 따라 무산소 반응조에서의 유기물질 농도가 낮아지는 것으로 나타났는데, 이는 내부순환율이 증가할수록 희석의 효과가 크게 작용하고 있음을 의미한다. 내부순환율이 증가됨에 따라 반응기 전체의 HRT는 변화가 없지만, 무산소 반응조와 호기성 반응조 각각에 대해서는 HRT가 짧아지는 효과를 나타내게 된다. 무산소 반응조와 호기성 반응조에서의 상대적으로 감소된 HRT는 탈질효율과 질산화율에 영향을 미칠 수가 있는데, 특히 호기성 반응조에서 질산화 박테리아들이 암모니아성 질소제거에 충분히 관여하지 못하게 되어 nitrite의 축적을 야기시킬 수 있을 것으로 예상되며, 내부순환율의 증가로 무산소 반응조로의 DO 유입량 증가를 예상할 수 있었다.

본 실험에서의 경우 내부순환율이 200%까지 증가되었을 경우 유기물질 제거효율이 감소되는 결과를 나타내었는데, 내부순환율 200%가 본 복합생물막공법 반응

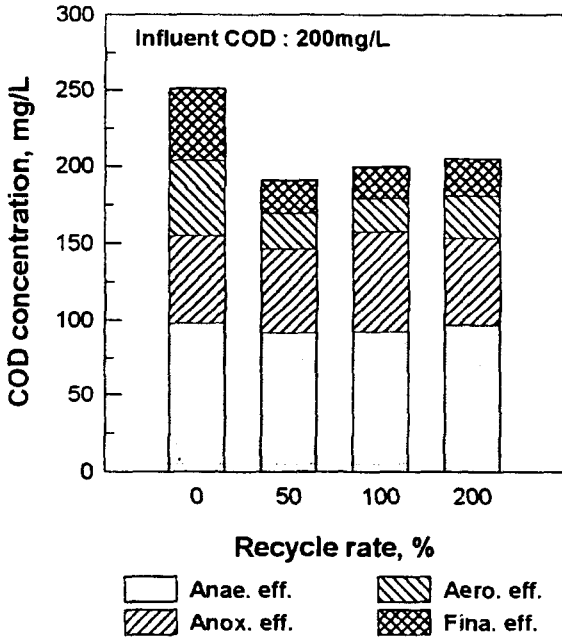


Fig. 6. COD profile through various stage at different internal recycle ratio in CFFR process.

기에서는 비효과적으로 작용하는 것으로 사료되었다. 내부순환율 변화에 따른 유기물질 제거효율의 실험 결과는 Wang⁹⁾의 연구결과와 매우 유사한 것으로 100% 이상의 내부순환율에서 유기물질 제거의 영향은 크게 나타나지는 않았으며, 또한 난분해성 유기물질을 다량 함유한 폐수를 원수로 하여 실험한 Wang¹⁰⁾과 이규훈¹¹⁾ 등의 연구결과 비교하여 볼 때, 본 연구에서의 COD 및 BOD의 제거효율이 거의 유사하게 나타나 복합생물막 공법 반응기에서는 내부순환율을 200% 이상으로 운전하는 것을 효율적이지 못한 것으로 판단되었다.

Zheng¹²⁾ 등은 무산소 반응조에서 NO₃⁻-N 환원효소가 활성화되어 있는 탈질 박테리아에 NO₂⁻-N 농도가 상대적으로 증가할 경우 NO와 N₂O의 축적으로 인해 탈질화에 영향을 미치게 되므로 가능한 한 NO₂⁻-N 농도를 억제하는 것이 효과적인 것으로 보고하였는데, 이는 미생물의 효소메카니즘적 특성에 있어 매우 민감한 영역으로 생물학적 영양염 제거공정에 있어 영양염 제거특성을 규명하는데 도움을 줄 수 있는 것으로 사료되었다. Fig. 7은 복합생물막공법 반응기에서 내부순환율을 변화시켰을 때, 호기성 반응조 유출수 중 NO₂⁻-N/NO_x⁻-N 농도 비율을 나타낸 것으로 호기성 반응조 유출수가 곧 무산소 반응조로 유입되기 때문에 이에 대한 고찰은 매우 중요하다. 내부순환율이 0%에서 200%로 증가함에 따라 호기성 유출수내의 NO₂⁻-N/NO_x⁻-N 비율은 5.2~12.1%으로 증가하는 것으로 나타났다. Zheng¹²⁾ 등에 의하면 DO, SRT, pH가 낮을수록 질산화 단계에서 NO₂⁻-N의 증가를 유발시키며, NO₃⁻-N에 적용된 탈질화

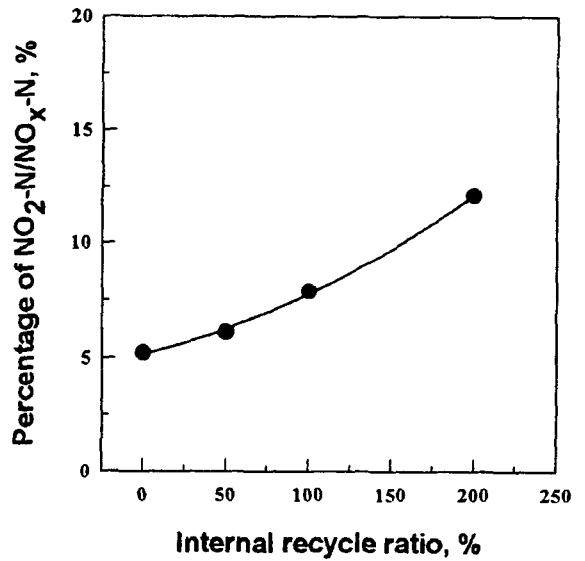


Fig. 7. Percentage of NO₂-N/NO_x-N in the aerobic effluent vs. internal recycle ratio in CFFR process.

미생물에 NO₂-N/NO_x-N가 10%를 초과하게 되면 무산소 반응조에서의 탈질효율을 저하시키는 것으로 보고하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 내부순환율이 200%로 증가하였을 때 호기성 반응조로부터의 NO₂-N/NO_x-N 비가 10%를 초과한 12.1%를 나타내어, Fig. 6에서 언급되었던 내부순환율 200%에서의 유기물질 제거효율의 감소가 nitrite의 영향도 일부 작용하였을 것으로 사료되었다. 이러한 연구결과는 Fig. 5에서의 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 무산소 반응조에서 유기물질의 제거는 질산성 질소의 제거와 밀접한 관련이 있기 때문에, 무산소 반응조에서의 이러한 유기물질 제거효율의 감소가 탈질화의 감소로 이어질 것으로 예상되었다.

4. 결 론

하수 및 폐수내 영양염 제거를 위한 생물학적 영양염 제거공정의 개발을 목적으로 복합생물막 반응기에서의 탈질화 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 본 실험에 사용된 복합생물막 반응기에서 HRT가 10.0 시간에서 3.5 시간으로 감소함에 따라 무산소 반응조에서 제거된 유기물질의 양은 증가하는 경향을 나타내었으며, 호기성 반응조에서 제거된 유기물질의 양은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 본 복합생물막 반응기에서 탈질화 공정이 유기물질의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있었다.

(2) 본 복합생물막 반응기에서 탈질화 효율에 영향을 미치는 인자는 무산소 반응조에서의 DO 농도와 무산소 반응조로 유입되는 nitrite로 나타났으며, 이들의 임계값은 각각 0.15mg/L와 총 질산성 질소중 nitrite 분율 10%인 것으로 판명되었다.

(3) 생물학적 영양염 제거공정에서 가장 중요한 설계 인자인 내부반송율 변화실험에서 내부순환율이 0%에서 200%로 증가함에 따라 내부순환율 100%에서 가장 높은 유기물질 제거효율을 나타내었으며, 내부순환율이 200%로 증가하자 유기물질 제거효율이 감소되어, 내부순환율 200% 이상에서는 비경제적일 뿐만 아니라 효과적인 운전이 이루어지지 못함을 알 수 있었다.

(4) 내부순환율 변화실험에서도 본 복합생물막 반응기에서의 내부순환율 변화실험에서 탈질화 공정에 영향을 미치는 인자로 DO와 무산소 반응조로 유입되는 nitrite로 나타났다. 내부순환율이 증가될수록 DO 농도와 무산소 반응조로 유입되는 nitrite 분율이 높아지는 것으로 나타났지만, 내부순환율 100%까지는 탈질화 공정에 영향을 미칠 정도의 임계값을 초과하지 않았으나 내부순환율이 200%로 증가하자 DO 농도와 nitrite 분율이 임계값을 초과하여 무산소 반응조에서의 탈질화 공정에 억제인자로 작용하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 (주)현대중공업의 산학협동연구과제 지원 연구비에 의해 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

- 1) Payne W. J., 1973, Reduction of Nitrogenous Oxides by Microorganisms, *Bacteriol. Rev.* 37, 409-452.
- 2) EPA, 1993, *Manual Nitrogen Control*, EPA/625/R-93, 010.
- 3) Stensel H. D., Loehr R. C. and Lawrence A. W., 1973, Biological Kinetics of Suspended-Growth Denitrification, *J. WPCF*, 48, 2343.
- 4) WEF, 1992, *Design of Municipal Wastewater Treatment Plants*, WEF Manual of Practice No. 8.
- 5) Choi E. S., 1996, Some Suggestions for the Advancement of Water Pollution Control Policy, *J. KSWQ*, 12(4), 325.
- 6) Rudiger A. and Sekoulov I., 1994, Denitrification in Trickling Filters. Nutrient Removal from Wastewaters, Technomic Publishing Company, Inc., 93-102pp.
- 7) Randall C. W., Barnard J. L. and Stensel H. D., 1992, *Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal*, Water Quality Management Library—Vol. 5, Technomic Publishing Company, Inc., 54-69pp.
- 8) Schulthess R. v., Kuhni M. and Gujer W., 1995, Release of Nitric and Nitrous Oxides from Denitrifying Activated Sludge, *Wat. Res.* 29(1), 215-226.
- 9) Wang B., Li G., Yang Q. and Liu R., 1992, Nitrogen Removal by a Submerged Biofilm Process with Fibrous Carriers, *Wat. Sci. Tech.* 26(9-11), 2039-2042.
- 10) Wang B., Yang Q., Liu R., Yuan J. Ma F., He J. and Li G., 1991, A Study of Simultaneous Organics and Nitrogen Removal By Extended Aeration Submerged Biofilm Process, *Wat. Sci. Tech.* 24(5), 197-213.
- 11) 이규훈, 김동석, 김창원, 박태주., 1995, 호기성 고정생물막 반응기의 고부하 조건에서의 운전특성, *대한환경공학회지*, 17(5), 471-480.
- 12) Zheng H., Hanaki K. and Matsuo T., 1994, Production of Nitrous Oxide Gas During Nitrification of Wastewater, Department of Urban Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, 113.