

論 文

메탄올주입에 의한 Bardenpho공법에서의 고농도 암모니아성 질소 제거에 관한 실험적 연구

The experimental study for high ammonia nitrogen removal using Bardenpho process with Methanol addition

이병희

Byonghi Lee

Abstract

Acrobic night-soil treatment effluent containing high concentration of ammonia nitrogen was treated to remove nitrogen using Bardenpho process with Methanol addition. The objective of this study was to investigate the feasibility of complete nitrogen removal at three different HRTs such as 6.25d, 5d, and 3.75d, respectively. At each HRT, the nitrogen removal efficiencies are 92%, 99% and 97% and the required amount of methanol are 3.05gMeOH/gN, 2.75gMeOH/gN, and 3.38gMeOH/gN, respectively. Specific nitrification rates are decreased proportional to HRT and are 0.022 gNH4+-N/g MLVSS · day, 0.0332 gNH4+-N/g MLVSS · day and 0.051 gNH4+-N/g MLVSS · day and specific denitification rate are decreased proportional to HRT and are 0.0210g N/gMLVSS · day, 0.0330g N/gMLVSS · day and 0.0525g N/gMLVSS · day, respectively.

1. 서 론

도시화로 인한 인구집중화는 대량의 분뇨발생을 유발하고 분뇨에 의한 환경오염은 자연에 의한 자정 능력의 범위를 벗어나 부영양화를 유발시키고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 정부에서는 지방자치 단체에 분뇨처리장 설치를 권장하여 처리를 하고 있다.

대표적인 분뇨처리 공정은 액상부식법으로

고농도 유기물을 호기조건인 부식조에 투입시켜 장기간 포기시킴으로서 분뇨 중에 들어 있는 유기물을 호기성 소화시키고 이후 침전과정 없이 응집제를 투입하여 소화된 고형물을 응집시킨 후 탈수기에서 탈수시키는 공법이다. 그러므로 액상부식법을 사용하는 분뇨처리장에서는 탈수기에서 방출되는 탈수여액이 방류수가 된다.¹⁾

분뇨의 특성상 다량의 유기질을 함유하고 있고 부식조에서의 호기 조건은 고형 유기질의 암모니아화 반응을 유발하여 분뇨처리장 방

*경기대학교 환경공학과

류수에 고농도 암모니아성 질소를 가지게 한다. 그러므로 액상부식법을 사용하는 분뇨처리장에 있어서 이들 고농도 암모니아성 질소를 제거하는 것은 매우 시급한 현실이다. 본 실험은 방류수에 들어있는 암모니아성 질소를 제거하는 공법으로 Bardenpho의 변법을 적용하여 총 반응조 체류시간을 6.25d, 5d, 3.75d으로 변화시키면서 이에 따른 유기물, 질소 등의 거동특성에 대하여 실험실 규모의 실험장치를 이용하여 실시하였다.

2. 실험재료 및 방법

1. 질소제거공정

실험장치는 Fig. 1.에서와 같이 1차 무산소조, 1차 포기조, 2차 무산소조, 2차 포기조 및 침전조로 구성되었다. 1차 및 2차 무산소조는 유효용적이 4L로 교반기를 이용하여 슬러지의 완전혼합이 이루어지도록 하였다. 1차 포기조는 유효용적 4L의 반응조 2개를 직렬로 연결하

였으며 2차 포기조는 유효용적 4L 반응조 1개로 구성하였다. 침전조는 경사진 원통관와 스크리 collector로 구성되어 호퍼 부분에 슬러지가 모이도록 하였다. 원수 유입 및 슬러지 내·외부반송은 정량펌프를 이용하였다. 내부반송은 질산화된 질소의 탈질을 위하여 포기조 혼합액을 무산소조로 반송시키고 외부반송은 침전조에 호퍼에 모여진 슬러지를 무산소조로 반송시키도록 설계하였다. 또한 질산화로 인한 급격한 pH지하를 제어하기 위해 pH controller를 설치하였으며 효과적인 달실을 위하여 주사기펌프를 이용하여 메탄올을 공급하였다.

2. 시료분석

측정을 위한 시료는 처리수 및 각각의 반응조의 중앙 내부에서 50mL을 채취하였으며 채취된 시료는 구멍 크기 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 고형물질을 완전히 제거하여 분석하였다. 온도, pH, DO, MLSS, MLVSS, NH_3^+-N , NO_3^--N 는 주 3회 채취하여 분석하였

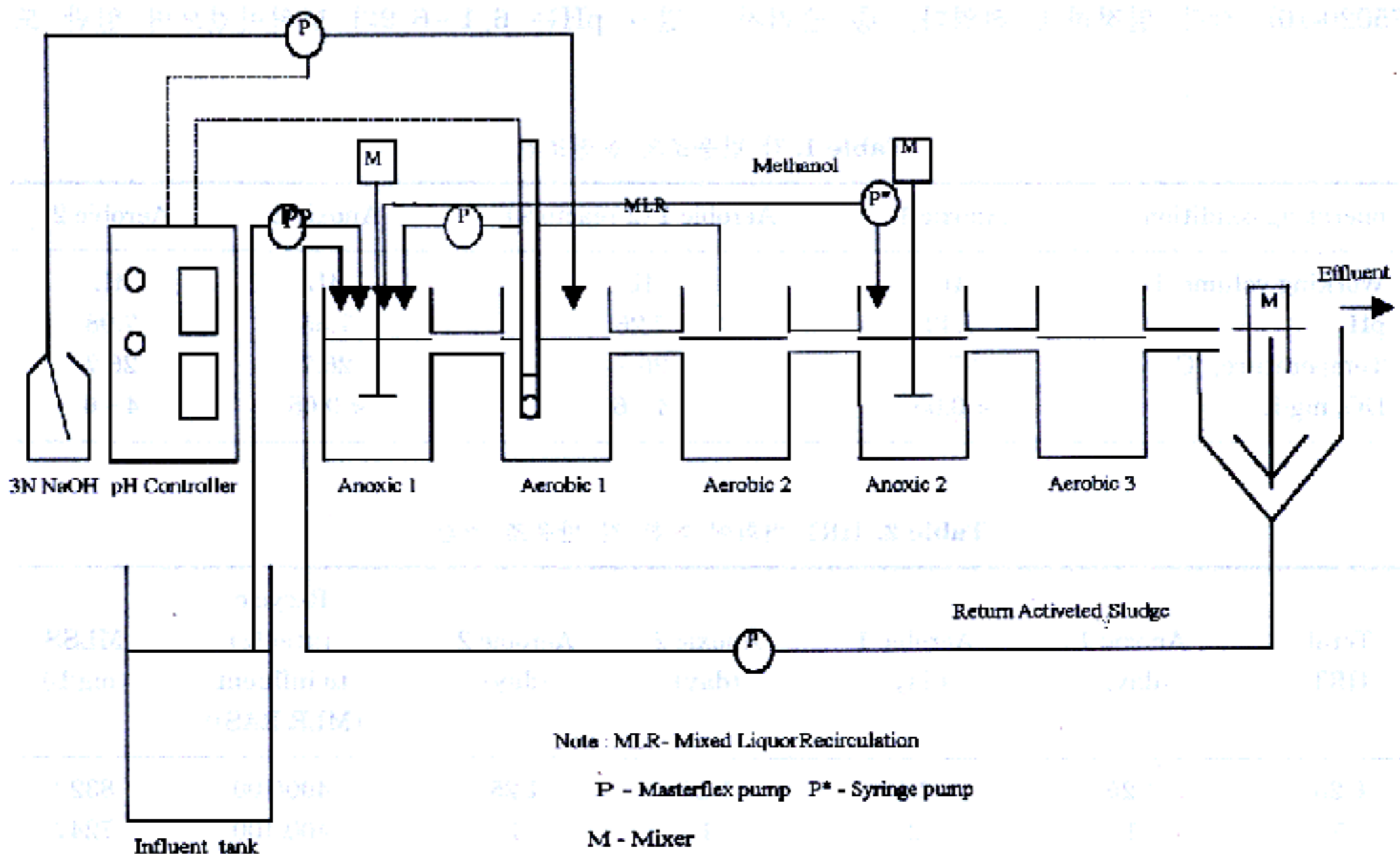


Fig 1. 실험장치도

으며 NO₂-N, COD, BOD, TKN은 안정한 상태에서 2일 1회 측정하였다. 위의 항목들은 모두 Standard Methods(1995)²⁾에 의거하여 측정하였으며, 질산염은 UV-spectrophotometer (HACH DR-4000)을 이용하여 측정하였으며 암모니아성 질소의 측정방법은 Nessler법을 이용하였다. 용존 상태의 유기물 농도를 측정하기 위해서는 구멍 크기가 0.45µm인 membrane filter를 이용하여 여과시킨 filtrate를 시료로 측정하였다.

3. 질소제거공정의 운전

포기조내의 용존산소는 2mg/L정도면 질산화가 성취된다고 보고되었지만 산소농도를 제한 인자로 두지 않기 위해 어항 공기공급기를 이용하여 충분히 포기시켜 용존산소 농도를 4~5mg/L 이상으로 유지하고 내부반송(MLR-Mixed Liquor Recirculation) 및 외부반송(RAS-Return Activated Sludge)량은 유입수량 대비 400% 및 100%로 미량펌프(Masterflex pump, Cole-Parmer Instrument Co., Model No. 75020-10) 각각 일정하게 하였다. 총 슬러지

체류시간 50일로 하여 포기조 슬러지 체류시간을 20일로 하였으며 반응조는 각 반응 조건에 부합하게 하기 위해 충분히 운전한 후 안정화 상태에 도달한 후 분석을 2일에 1회 전항목에 대하여 실시하였다. 본 실험은 포기조 수리학적 체류시간을 2.5d, 2.0d, 1.5d로 변화시키면서 이에 따른 유기물, 질소 변화추이를 관찰하였다. 포기조의 pH는 pH controller (CHEON-SEI, CRYSTAL P-808 SD(pH))를 이용하여 pH 7.3 ± 0.3으로 제어하였다. 1차 무산소조와 2차 무산소조에는 메탄올을 외부 탄소원으로 하여 주사기펌프(Kd Scientific, Model 2000)로 공급하였다. 본 연구의 운영조건은 Table 1과 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

1. 유입수성상

액상부식조에 있는 분뇨처리장 배출수를 채취하여 사용하였으며 사용된 유입수의 농도는 Table 3에 나타낸 바와 같다. 유입수의 분석 결과 pH는 6.1~6.9의 범위이었으며 일반 도

Table 1. 각 반응조의 운전조건

operating condition	Anoxic 1	Aerobic 1 (2 reactors)	Anoxic 2	Aerobic 2
Working volume, L	4L	4L	4L	4L
pH	7.43	7.26	7.55	7.98
Temperature, °C	27.1	26.7	26.7	26.7
DO, mg/L	< 0.05	4~6	< 0.05	4~6

Table 2. HRT 변화에 따른 각 반응조 조건

Total HRT	Anoxic 1 (day)	Aerobic 1 (day)	Anoxic 2 (day)	Aerobic 2 (day)	Recycle ratio(%) to influent (MLR/RAS)*	MLSS (mg/L)
6.25	1.25	2.5	1.25	1.25	400/100	8320
5	1	2	1	1	400/100	7247
3.75	0.75	1.5	0.75	0.75	400/100	5555

*: MLR(Mixed Liquor Recirculation)/RAS(Return Activated Sludge)

Table 3. 유입수 특성

Constituents	Range	Average
TCOD _{cr} , mg/L	244 ~ 710	431.3
FCOD _{cr} , mg/L	110 ~ 580	343.7
TBOD ₅ , mg/L	150 ~ 320	219.7
FBOD ₅ , mg/L	66 ~ 296	172
Ammonia-Nitrogen, mg/L	300 ~ 03	302
Nitrate-Nitrogen, mg/L	0 ~ 6	3
Nitrite-Nitrogen, mg/L	0	0
TKN, mg/L	310 ~ 325	318
FTKN, mg/L	310 ~ 320	315
pH	6.1 ~ 6.9	6.3
Alkalinty, mg/L as CaCO ₃	191 ~ 308	225
TSS, mg/L	73 ~ 138	92.5
VSS, mg/L	56 ~ 122	77.3

시하수에 비하여 높은 것으로 나타났고, 유기물의 경우 총 COD_{cr}(Total COD_{cr}) 농도는 244 ~ 710mg/L의 범위로 평균 431mg/L로 나타났고 이중 용해성COD_{cr}(FCOD_{cr})는 총 COD_{cr}의 약 80%인 344mg/L로 측정 분석되었다. 총 BOD (Total BOD, TBOD) 농도는 150 ~ 320mg/L의 범위로써 평균농도 220mg/L로 나타났고 용해성BOD (Soluble BOD, FBOD)는 66 ~ 296mg/L로 평균 172mg/L로 나타났는데 SBOD/TBOD는 0.78로 나타났다. 부유물의 농도는 유기물에 비하여 비교적 낮은 농도인 73 ~ 138mg/L로 나타났고 휘발성 부유물질(VSS) 성분은 부유물의 약 84%인 것으로 조사되었다. 질소의 경우 총 TKN농도는 310 ~ 325mg/L의 범위로써 평균 318mg/L를 나타냈고 이중 약 95%인 302mg/L는 NH₃-N 인 것으로 나타났다. TCOD_{cr}/TKN의 비율은 1.36 이었다.

2. 유기물제거

유기물제거를 파악하기 위해서 용존 유기물(soluble organics)을 유입수 및 처리수에 대해 측정하였다. 유입수 용존 BOD은 150mg/l에서 320mg/l의 광범위한 변동을 보여주고 있지만 처리수는 30mg/l이 범위를 벗어나고 있지 않

다. 유입수의 총 BOD는 총 COD_{cr}의 1/2로 나타났으며 총 BOD 및 용존 COD_{cr}의 경우는 92%이상의 제거효율을 얻었다. 그러나 용존 COD_{cr}의 경우에는 그 처리 효율이 매우 낮은 값을 보이고 있으며, 이는 분뇨처리 시 생물학적으로 분해되지 않는 NBDCOD (Nonbiogradable chemical oxygen demand)부분으로서 주로 색도 유발 물질 때문인 것으로 사료된다. 본 실험에서도 처리수의 총 COD_{cr}/총 BOD는 약 7으로 생물학적 난분해성 성분이 대단히 높은 것으로 사료되며 색깔도 짙은 갈색이었다.

3. 질산화

Fig. 2는 HRT변화에 따른 반응조의 NH₄⁺-N농도를 나타내었다. 이 그림에서 나타나는 바와 같이 질산화는 전 운전과정을 통해서 성공적으로 이루어지고 있다. 총 반응조 HRT가 6.25d에서 3.75d로 변화함에 따라 질소부하율은 0.0095에서 0.0217g N/g MLVSS · day로 증가되었으나, 암모니아성질소의 질산화율은 총 반응조 HRT가 6.25d, 5d, 3.75d에서 99% 이상이었으며 유출수의 암모니아성질소의 농도는 0.68mg/L, 1.0mg/L, 0.694mg/L로 나타났다. 암모니아성질소는 1차 포기조를 통

과하면서 99% 이상이 제거되고 있음을 보여주는데 이는 1차 포기조에서 1차 무산소조로 4Q로 내부반송 할 때 유입수 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 줄어드는 희석효과가 일어나는 것으로 사료된다. 총 반응조 수리학적 체류시간이 6.25d, 5d, 3.75d로 변화함에 따라 SNR(Specific nitrification rate)은 각각 $0.0220\text{kg NH}_4^+\text{-N/kg MLVSS} \cdot \text{d}$, $0.0332\text{kg NH}_4^+\text{-N/kg MLVSS} \cdot \text{d}$, $0.051\text{kg NH}_4^+\text{-N/kg MLVSS} \cdot \text{d}$ 이며 HRT가 감소할 때 SNR은 1차 함수로 증가하였다. 질산화율은 포기조 HRT 변화에 관계없이 99% 이상을 유지하였다. 그러므로 $\text{pH } 7.3 \pm 0.3$ 만 유지시켜주면 성공적으로 일어나는 것으로 판단되었다.

질산화에 미치는 영향으로는 온도, DO 농도, pH 및 독성물질등을 들 수 있다. 이들 영향 중 1976년 Anthonisen³⁾ 등의 연구자들에 의해 질산화에 영향을 주는 독성물질 중 free ammonium(FA)와 free nitrous acid(FNA)에 관한 연구를 하였는데 그들의 연구결과 의하면 FA가 *nitrosomonas*에 저해를 주는 농도는 $0.1 \sim 150\text{mg/L}$ 범위에서 이루어지며 FA의 농도가 증가함에 따라 암모니아의 농도가 질산화되지 않아 증가하는 것으로 규명하였다. 또한 *nitrobacter*에 저해 주는 농도는 *nitrosomonas*에 끼치는 영향농도보다 훨씬 작은 농도인 $0.1 \sim 1.0\text{mg/L}$ 로써 반응조내의 아질산성질소가 축적되는 1차 요인으로 지적되었다. *Nitrobacter*에 영향을 주는 FNA의 농도 $0.2 \sim 2.8\text{mg/L}$ 이었다.³⁾

본 연구에서 유입폐수내의 질소농도는 TKN과 ammonia로 평균 318과 302mg/L 이고, pH는 7.3 ± 0.3 일 때 아질산성 질소의 축적은 일어나지 않았다. Fig. 3은 각 HRT별 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도를 나타내었다.

4. 탈질화

탈질화 공정을 효율적으로 이루기 위해서는 유기탄소원이 필요하게 된다. 이러한 유기탄소원으로는 탄소공급원의 시스템에 따라 내부탄소원과 외부탄소원으로 구분할 수 있다. 내부

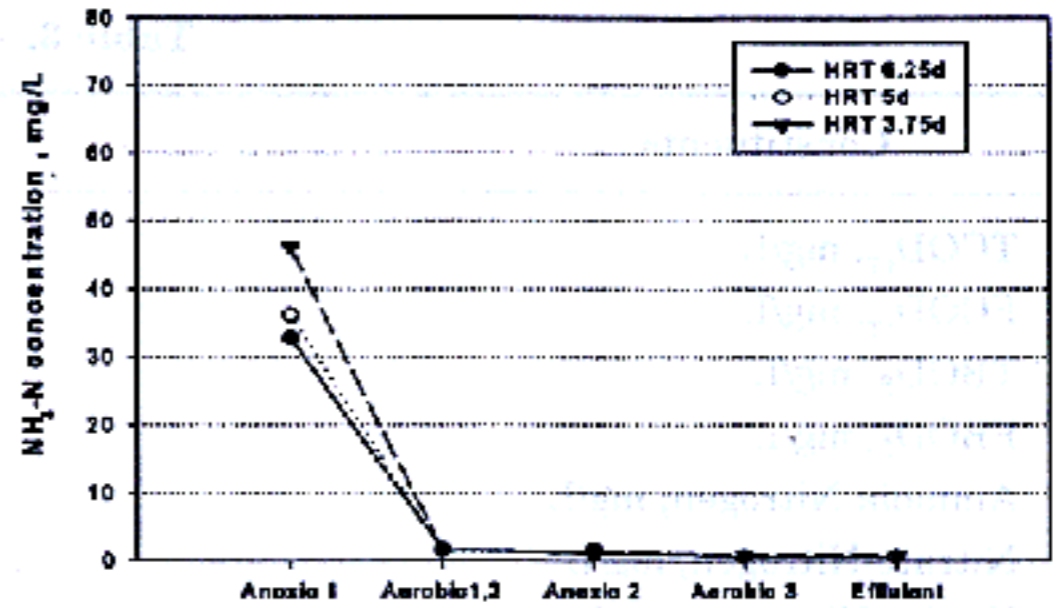


Fig. 2. HRT 변화에 따른 각 반응조의 평균 $\text{NO}_4^+\text{-N}$ 농도

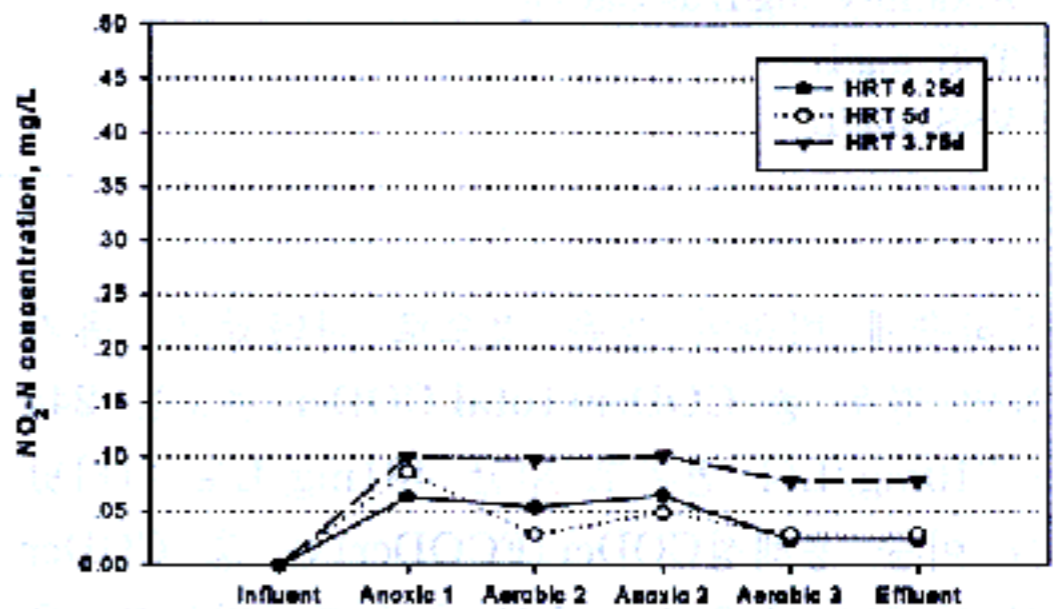


Fig. 3. HRT 변화에 따른 각 반응조의 평균 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도

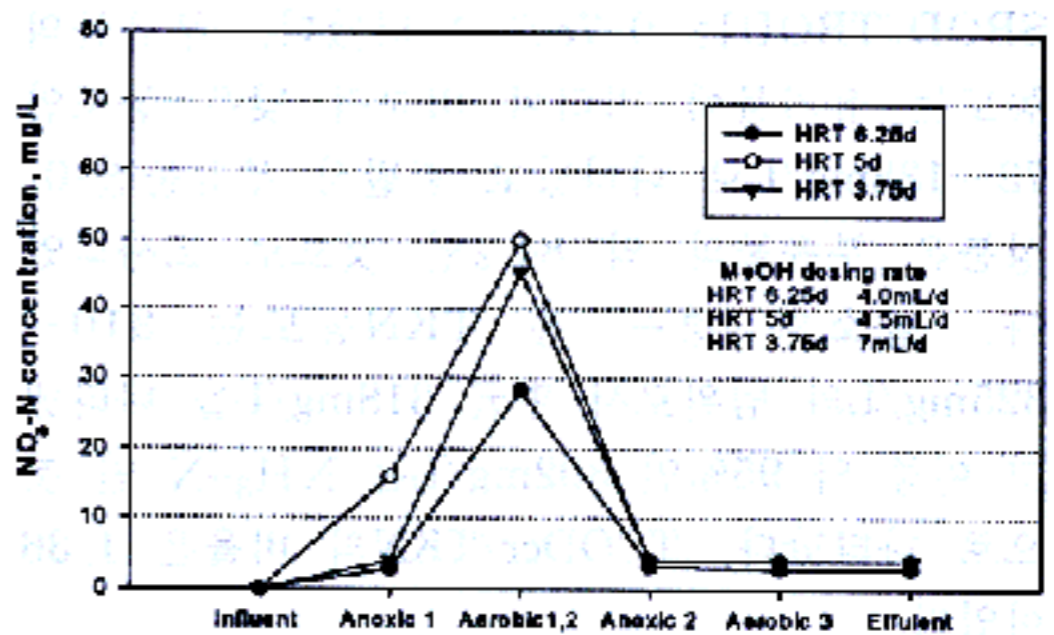


Fig. 4. HRT 변화에 따른 각 반응조의 평균 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도

탄소원으로는 유입수, 시스템내의 미처리된 유기물, 슬러지의 내생호흡에 대한 유기물, 슬러지의 소화 상징액, 혐기성 반응조의 유출수등

이 이용될 수 있으며, 외부탄소원으로는 초산, 구연산, 아세트, 그리고 메탄올들이 이용된다.

폐수처리 공정 중에서는 탄소원을 내부 탄소원으로 이용하기도 하나 탈질효율을 증대시키기 위하여 탄소원을 첨가시켜 탈질시킨다.

탄소원으로서 메탄올은 다른 탄소원에 비하여 빠른 반응속도, 적절한가격 그리고 적은 양의 슬러지가 발생된다는 이유로 가장 많이 사용된다.⁴⁾ 본 연구에서는 탄소원으로 메탄올을 사용하여 실험하였다.

Fig. 4는 포기조 HRT 변화에 따른 각 반응조의 NO_3^- -N 농도를 나타낸다. 이 그림에서 보여주는 바와 같이 처리수 NO_3^- -N 농도는 1차 포기조에서 질산화가 일어나므로 증가되었으며 전자 공여체로 메탄올을 사용하는 1차 무산소는 1차 포기조로부터 내부반송된 NO_3^- -N 가 탈질되었다. 또한 2차 무산소조는 1차 포기조에서 넘어온 NO_3^- -N 농도를 5mg/l 이하로 탈질시켰다. 또한 총 반응조 체류시간이 6.25d, 5d, 3.75d로 변화함에 따라 SDNR (Specific denitrification rate)은 각각 0.0210 gN/g MLVSS · d, 0.0330gN/gMLVSS · d, 0.0525gN/g MLVSS · d이며 HRT가 감소할 때 SDNR은 증가하였다. Table 4는 본 실험에서 사용된 메탄올을 양을 나타내었으며 총 반응조 HRT가 6.25d, 5d, 3.75d로 변화함에 따라 메탄올사용량은 각각 3.05g MeOH/g N, 2.75g MeOH/g N, 3.38g MeOH/g N이었다. 또한 총 반응조 HRT가 6.25d, 5d, 3.75d로 증가할 때 MaCarty (1969)²⁵⁾에 의해 계산된 Methanol량보다 Methanol량이 각각 23%, 11%, 37%증

가하였다. 본 연구에서는 유입수내의 NO_2^- -N 와 NO_3^- -N는 거의 검출되지 않았으므로 총 질소제거율은 유입되는 총 질소를 TKN으로 산정하여 처리수의 TKN, NO_2^- -N와 NO_3^- -N 농도를 합하여 제거효율을 검토하였다.

4. 결 론

분뇨 처리장에서 배출되는 탈수 여액을 메탄올이 주입되는 Bardenpho 공법으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분뇨처리장 배출수를 메탄올이 주입되는 Bardenpho 공법으로 처리시 총 반응조 체류시간이 6.25d, 5d, 3.75d로 변화에 대해서 BOD 92%, 암모니아질소 99%, TN 97% 이상 각각 제거되었다.

2. 외부 탄소원으로 메탄올을 사용한 경우, 총 반응조 체류시간이 6.25d, 5d, 3.75d로의 변화에 관계없이 유출수의 질산성질소의 농도는 5mg/L 이하가 되며 TKN 평균농도는 각각 2.02mg/L, 2.1mg/L, 4.2mg/L이었으며 총 질소 평균농도는 각각 5.05mg/L, 6.64mg/L, 8.27mg/L이었다.

3. 총 반응조 체류시간이 6.25d, 5d, 3.75d로 변화함에 따라 탈질에 필요한 메탄올사용량은 각각 3.05g MeOH/g N, 2.75g MeOH/g N, 3.38g MeOH/g N이었다.

4. 총 반응조 체류시간이 6.25d, 5d, 3.75d로 변화함에 따라 SNR(Specific nitrification rate)은 각각 0.0220 gNH₄⁺-N/gMLVSS · d, 0.0332 gNH₄⁺-N/gMLVSS · d, 0.051

Table 4. 메탄올 주입율

Total HRT		6.25d	5d	3.75d
Methanol Supplied, mg/d	Anoxic 1	1.90	2.14	3.49
	Anoxic 2	1.27	1.43	2.06
Methanol Flowrates, mL/d	Anoxic 1	2.4	2.7	4.4
	Anoxic 2	1.6	1.8	2.6

Table 5. 운전 결과

Constituents	HRT(day)	Influent(mg/L)	Effluent(mg/L)	Removal efficiency(%)
BOD	6.25	219.7	17	92.3
	5		15.2	93.1
	3.75		14.9	93.2
NH ₄ ⁺ -N	6.25	302	0.92	99.7
	5		0.52	99.8
	3.75		1.12	99.6
T-N	6.25	318	5.05	98.4
	5		6.64	97.9
	3.75		8.27	97.4

gNH₄⁺-N/g MLVSS · d이며 총 반응조 체류 시간이 감소할 때 SNR은 1차함수로 증가하였다.

5. 총 반응조 체류시간이 6.25d, 5d, 3.75d로 변화함에 따라 SDNR(Specific denitrification rate)은 각각 0.0210 gN/gMLVSS · d, 0.0330 gN/gMLVSS · d, 0.0525 gN/gMLVSS · d이며 총 반응조 체류 시간이 감소할 때 SDNR은 1차함수로 증가하였다.

6. 질산화과정에서 질화조의 pH를 7.3 ± 0.3으로 제어할 때 질산화율이 99% 이상이었으며 고농도의 질소제거에서 일어나는 아질산 질소의 축적은 일어나지 않았다. 이때의 무산소조의 pH는 7.5 ± 0.5이었다.

참고문헌

1. 홍양개발(주), 액상부식법에 의한 고농도 유기오수의 처리방법, 홍양개발(주), 1996.
2. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 19th., APHA, New York, N. Y., 1995.
3. Anthonisen, A. C. et al(1976) Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous acid, J. Wat. Poll. Con. Fed., 48: 835.
4. McCarty, P. and Amant, P. (1969). Biological Denitrification of Wastewater by addition of Organic Materials, *Proceedings of the 24th Purdue Ind., Waste Purdue Univ., Lafayette.*