

토양미생물을 이용한 축산폐수 처리공정의 적정부하율과 질산화공정의 특성

하준수¹⁾ · 신남철²⁾

한국과학기술연구원 수질환경연구센터¹⁾ · 동아대학교 부설 환경문제연구소²⁾

Optimum loading capacity and nitrification characteristics of the swine wastewater treatment process using soil microbe

Jun-Soo Ha¹⁾, Nam-Cheol Shin²⁾ (¹⁾Water Envi. Res. Cent., KIST, Seoul 136-791, Korea. ²⁾Environmental problems Research Institute, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea, Tel:051-200-6479 Fax:051-200-6984, e-mail: shinnc51@hanmail.net)

ABSTRACT : Removal rate of nitrogen compound containing swine wastewater was 97 percent in case of high loading rate treatment of swine wastewater at studies for process development using soil microorganism. Minimum hydraulic retention time(HRT) for nitrification process was 11 days and solid retention time was 25 days. Nitrification was between 5 and 11 days but this time NO₂-N was remained. Reactor condition was injured to nitrosomonas according to pH, NO₂⁻-N, and NH₃⁻-N concentration but this condition was recover to pH controlling.

Key word : HRT, nitrification, microorganism

서 론

2001년부터는 허가대상 규모의 정화시설에도 질소 250mg/L의 방류수질 규제가 시행될 예정이다. 그러므로 축산폐수 처리에 문제가 되고 있는 질소관련 물질을 경제적으로 처리할 수 있는 공정을 검토하고 아울러 처리효율을 증가시킬 수 있는 연구가 절실하다고 생각된다. 따라서 이러한 문제를 해결할 목적으로 토양 미생물 균체를 토양시료로 부터 채취 배양하여 실험에 사용하였다. 따라서 본 연구에서는 처리공정의 영향, 적정 부하율 결정, 질산화 공정, 단위 공정별 질소 제거효율 등의 내용을 검토하였다.

실 험

장 치

실험 장치의 구성은 저류조, 혐기조, 미생물 활성화조, 혼합조, 폭기조, 호기조 및 침전조로 구성하였으며 상세한 구성에 대한 내용은 문헌을 참고하였다.¹⁾

시 료

시료는 스크래피식 양돈 시범단지에서 채수하여 조절후 사용하였다. 돈사에서 발생된 폐수의 유입수 BOD 농도 90,000 에서 15,000 mg/L, N 과 P 의 평균 농도는 2,138과 520 mg/L 이었다.

활성슬러지 미생물만으로는 고부하 폐수를 처리하는데 어려움이 있으므로 활성도가 높고 고부하에 적응력이 강한 토양 미생물을 자체 배양하여 실험에 사용하였다¹⁾. 분석 항목은 원폐수, 처리수, 공정 배출수, 잉여 슬러지를 대상으로 하였고 분석은 standard method 13th.과 공해공정 시험법을 적용하였다.

운 전

저류조에서 혐기로 유입되는 유량 90%, 미생물 활성화조에 10% 를 공급하고 운전 조건에 따라 단위공정을 변화시켰다. 혐기조는 상온과 중온(35℃)에서 운전하였다. 슬러지 반송은 유입유량의 250%로 고정하였고 폭기조의 MLSS는 10,000 - 14,000 mg/L로 평균 12,500 mg/L을 유지하였고 잉여 슬러지는 주 2 회 인발하였다. 미생물 활성제로 사용한 bio - clod는 6 개월에 1회 주입하였고 폭기는 0.3kg/cm²의 압력으로 하였으며 폭기장치는 미세 산기석을 사용하였다. 상세한 내용은 문헌을 참조하였다.¹⁾

결과 및 고찰

처리공정의 영향

운전 기간중 혐기조에서 TKN과 NH₃-N의 유입출 농도를 Fig.1 에 도시하였다.

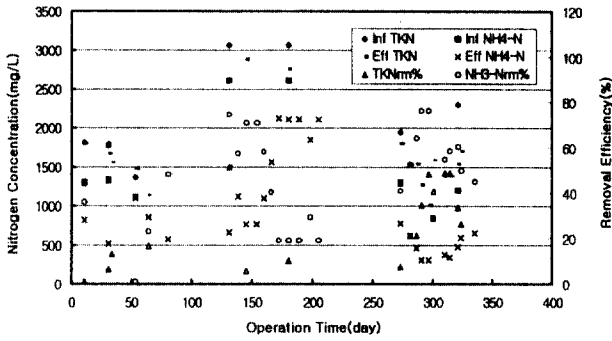


Fig. 1. Effluent and influent concentration of TKN and ammonia in anaerobic reactor.

Fig. 1 에 의하면 상온 혐기조에서 TKN 제거효율은 유입 부하율이 0.87kg/m³/d 인 경우를 제외하면 약 10% 내외로 낮게 나타났으나 NH₃-N의 경우 부하 0.78과 0.87 kg BOD/m³/d의 중간 영역에서 제거효율은 55% 이상 이었다. 중온 혐기조와 중온 혐기조 + 무산소조로 운전한 경우 상온 혐기조에 비해 TKN 제거효율이 10% 이상 향상되었고 암모니아성 질소의 제거율은 0.85 kg BOD/m³/d 이하의 부하 영역에서는 상온 혐기조와 유사한 제거효율을 나타내었다. 그 이상의 부하조건에서는 다시 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 Tchobanoglous²⁾가 제시하고 있는 암모니아 탈기에 관한 온도와 pH 관계로부터 혐기조의 평균 pH가 8.2 인 경우 15℃와 35℃ 온도에서 탈기 가능량이 약 25%와 10% 라고 주장하고 있다. 한편 Fig. 1 에서 부하율 0.6~0.85 kg BOD/m³/d 영역에서는 암모니아 제거율이 50% 이상으로 이것은 탈기에 의한 효율보다 높으며 특히 상온 혐기조의 경우 예상되는 탈기 효율보다는 약 40% 이상 높게 나타나 유기물 부하영역의 혐기조에서 다른 암모니아 제거 공정이 관여하고 있는 것으로 생각된다. 특히 상온 혐기조의 경우 처리수의 NO_x-N 농도가 중온 혐기조와 중온 혐기조 + 무산소조에 비해 높게 유지되는 것은 혐기조에서 NO_x-N과 NH₃-N 이 직접 반응하는 ANAMMOX 형태의 공정에 의한 영향이라고 Astrid³⁾나 Mulder⁴⁾ 등이 주장한 내용과 유사하다고 생각된다. Fig. 2는 운전 기간중 최종 유출수에 함유된 질소성분의 농도 변화를 제시하였다.

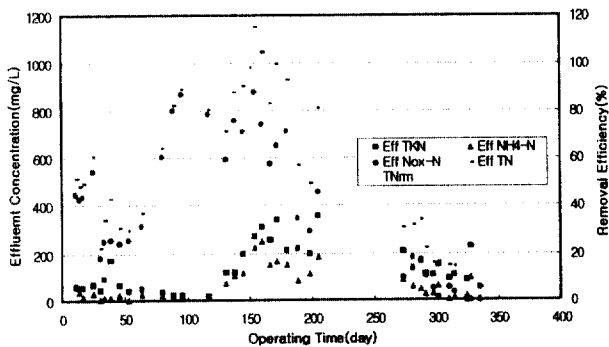


Fig. 2. Effluent concentration variation of various nitrogen compound

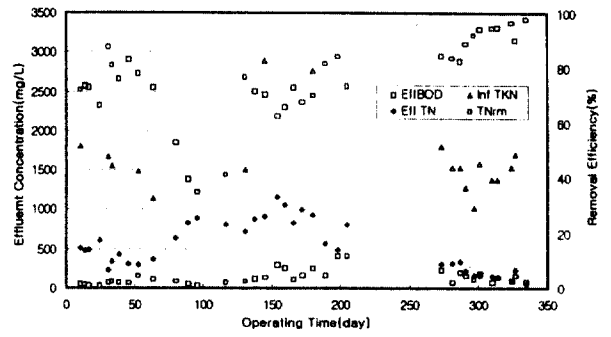


Fig. 3. Comparison of characteristics of BOD, influent and effluent ammonia concentration.

Fig. 2는 질소 유형별 배출농도를 제시하였는데 혐기조 + 무산소조의 경우 제거효율이 90% 이상이었고 평균 유출 TN 농도도 121.8mg N/L 이었다. 그러나 대부분이 TKN 으로서 유기질소가 67%를 차지하고 있어 응집처리에 의해 유출 SS 를 제거할 경우 최종 방류농도는 감소할 것으로 생각된다. Fig. 3 은 운전 기간중의 유출 BOD, TN 및 유입 TKN 농도를 관련시켜 도시한 것이다.

Fig. 3 을 검토하여 보면 상온 혐기조의 경우 유출수중에 질소 농도가 BOD 에 비해 높은 값을 보여주고 있으나 유사한 유입 TKN 농도에서 중온 혐기조와 중온 혐기조 + 무산소조의 경우 TN 유출농도가 BOD와 유사하거나 낮게 유지되었다. 그러므로 고부하 처리공정에서 단순한 혐기화만 한다 하여도 높은 질소 제거 효율을 얻을수 있다는 것을 알 수 있었다.

적정부하율 결정

BOD 용적 부하에 따른 질소 유출입 농도 변화를 Fig. 4에 제시하였다.

Fig. 4 는 BOD 용적 부하에 따른 질소 유출 특성을 나타내고 있는데 부하율이 0.5 kg BOD/m³/d 이하일 경우를 제외하면 대부분 BOD 부하가 증가할수록 질소 부하도 증가하였다. 질소제거는

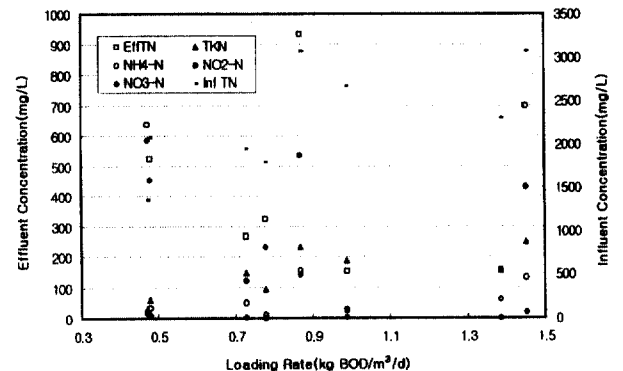


Fig. 4. Concentration variation of influent and effluent nitrogen compound to BOD volumetric loading rate.

BOD 부하의 영향보다는 질소부하에 의해 좌우되는 것을 알 수 있으며 질소 부하보다도 공정의 특성에 더 크게 영향받는다는 것을 알 수 있었다.

질산화 공정

체류시간에 따른 질소 화합물의 유출 특성을 Fig.5 에 도시하였다.

Fig.5 는 폭기조의 체류시간과 유출질소 화합물 농도간의 관계를 나타내었다. 수리학적 체류시간(HRT)은 5일 이상으로 운전하였다. 모든 부하조건에서 질산화가 발생되었으나 질산화물 NO_x-N 중에서 체류일수가 11일 이하 일 때는 $NO_3^- - N$ 보다는 $NO_2^- - N$ 이 높게 유출되었다. 체류일수가 11일 이하인 경우에도 질소부하가 낮은 경우에는 $NO_3^- - N$ 의 유출이 더 높게 나타났다. 이는 반응조의 DO 농도를 낮게 유지한 상태로 운전함에 따라 유입된 유기물과 질소산화에 필요한 산소공급이 다소 부족한 것이 원인으로 생각된다. 질산화와 관련한 요소 중의 하나가 슬러지 체류시간(SRT)으로 알려져 있으며 Randall⁶⁾에 의하면 질산화를 위한 최소 SRT의 설계가 질소 제거 공정설계의 중요한 자라고 주장하고 있다. Fig. 6은 SRT의 변화와 질소의 유출입 농도변화를 서로 관련시켜 도시한 것이다.

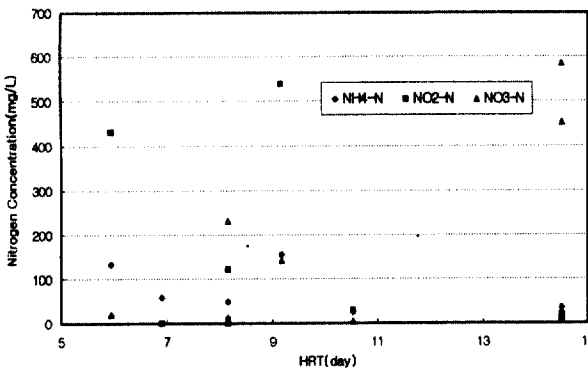


Fig. 5. Concentration variation of influent and effluent nitrogen compound to hydraulic retention time.

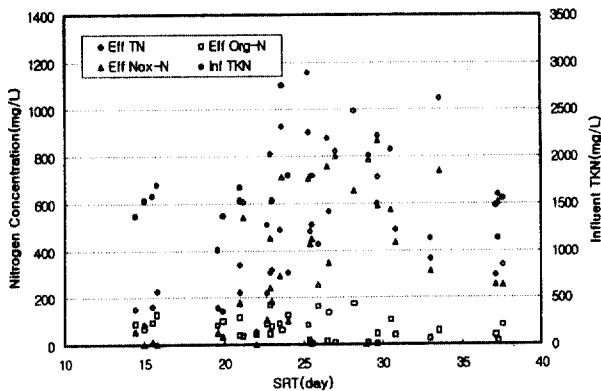


Fig. 6. Concentration variation of influent and effluent nitrogen compound to solid retention time.

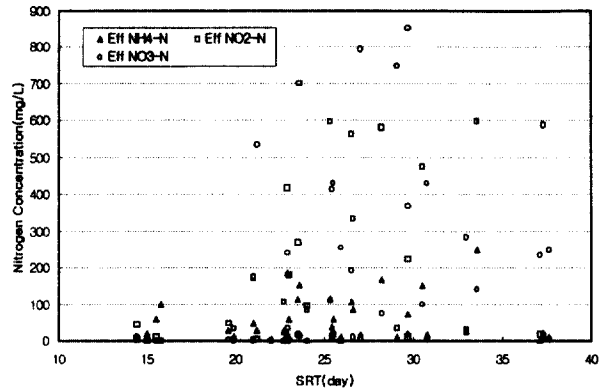


Fig. 7. Nitrification rate to changes of SRT.

Fig. 6 에 제시한 바와 같이 총질소, 질산화물 모두 SRT의 영향보다는 유입 질소부하와 공정에 따른 영향을 더 크게 받을 수 있다. 특히 SRT 15일 부근에서 우수한 질소 제거 효과를 나타내고 있는데 이 때 처리 공정은 증온 혐기조와 증온 혐기조 + 무산소조로 운전되어 NO_x-N 의 유출은 거의 없고 주로 Organic-N 이 유출되었다. Fig. 7은 SRT에 따른 산화율 변화를 도시하였다.

Fig. 7은 SRT와 질산화의 관계를 나타내고 있는데 증온 혐기조와 증온 혐기조 + 무산소조로 운전된 SRT 15일 경우 유출되는 총질소 농도는 가장 낮으나 NO_x-N 에 비해 NH_3-N 의 유출이 상대적으로 크게 나타나 있어 질산화의 한계 SRT 영역으로 추측된다. SRT 25일을 기준으로 그 이상 영역에서는 NO_3-N 이 그 이하에서는 $NO_2^- - N$ 이 지배적인 농도를 이루고 있어 $NO_3^- - N$ 을 거친 상태의 탈질을 위해서는 최소 SRT를 25일 이상으로 운전하는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 그러나 질산화에 필요한 산소 요구량을 절감하고 빠른 탈질공정은 $NO_2^- - N$ 상태의 질산화물을 대상으로 탈질을 적용하는 경우 SRT를 20~25일 정도로 운전하는 것이 유리할 것으로 생각된다. Fig.8 은 질산화 저해특성에 따른 pH, 유리암모니아, 질산염 농도 변화를 도시하였다.

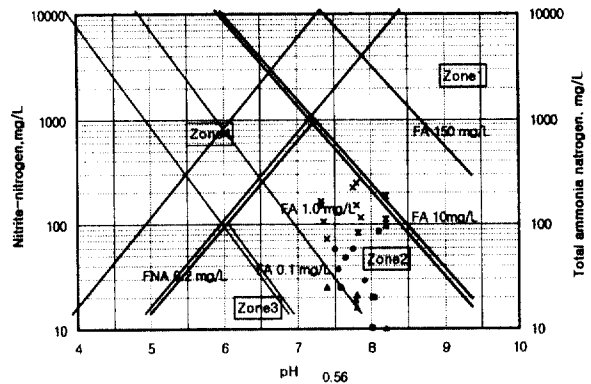


Fig. 8. pH, concentration of free ammonia and nitrite to characteristics of nitrification injury.

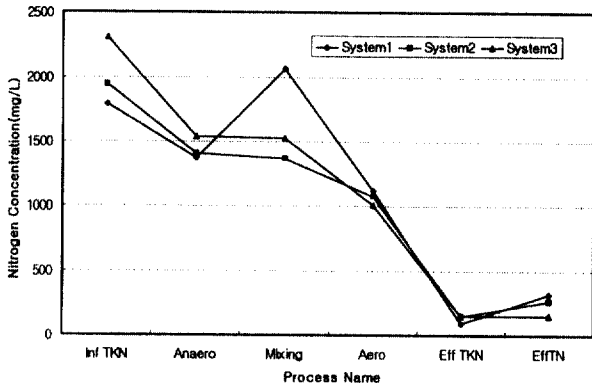


Fig. 9. Concentration changes of TKN and TN of effluent in unit process.

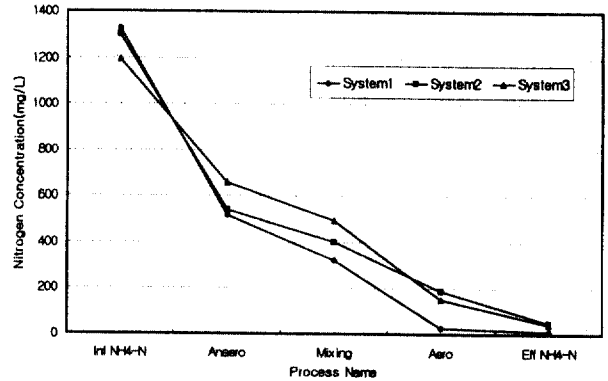


Fig. 10. Changes of NH₃-N concentration in unit process.

Fig. 8 은 Anthonison⁶⁾가 암모니아가 특정 농도 이상이 되면 기질 자체가 저해작용을 하게 되는데 그것은 질산화에 대한 암모니아 농도의 영향을 고려하여 현상화시킨 것이다. 이를 실험 자료로 깨닫 못한 결과 안정한 질산화 영역인 zone 3 에는 속하지 못하고 높은 유입 암모니아 농도로 인해 nitrosomonas 저해가 발생하는 zone 2 와 nitrobacter가 저해받는 zone 4 영역에 일부가 속해 암모니아 유출이 다소 있거나 NO₂⁻-N의 축적이 발생할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 pH 를 조금만 조절하여도 쉽게 zone 3 영역으로 이동할 수 있어 완전 질산화를 유도할 수 있을 것으로 생각된다.

단위공정의 질소 제거효율

Fig. 9 는 단위 공정의 TKN 및 최종 처리수의 TN 농도 변화를 도시하였다.

Fig. 9는 단위공정의 TKN 유출농도를 나타내고 있는데 상온 혐기조(system 1)의 경우 혐기조에서 처리효율이 23.4% 로 동일한 공정으로 운전한 다른 유기물부하 조건보다 높은 제거효율을 나타내었다. 단위 공정의 질소 제거효율은 TKN, NH₃-N 및 NO_x-N 상태의 질소에 대해 평가하였는데 슬러지 함량이 큰 MLSS나 반송 슬러지의 NO_x-N의 측정시 다른 요소에 비해 다소 편차가 발생하였다. Fig. 10 은 단위 공정의 NH₃-N 농도 변화를 도시한 것이다.

Fig. 10 은 NH₃⁻-N의 유출 특성을 보여주고 있는데 상온 혐기조(system 1)에서의 제거율이 약 60.9%로 혐기조를 35℃의 중온으로 운전한 중온 혐기조(system 2)와 중온 혐기조 + 무산소조(system 3)의 경우보다도 좋은 처리효율에 해당한다. 그러나 탈질 과정까지는 수행되지 못하고 대부분 NO_x-N 형태로 유출되어 최종처리수의 제거효율은 약 92.3%로 중온 혐기조와 중온 혐기조 + 무산소조에 비해 낮게 나타났다. 상온에서의 탈기 효율을 15%로 고려하더라도 약 600mg/L의 NH₃⁻-N이 더 제거된 상태이다. 이를 혐기조에서의 ANAMMOX 공정에 의한 영향으로 고려하는 경우 Mulder⁴⁾의 연구결과에 의하면 약 360mg/L의 NO₃⁻-N 이

600mg/L의 NH₄⁺-N과 반응하여 질소로 비산되는 것으로 추정할 수 있다. 이러한 결과들을 고려하여 상온 혐기조에 대한 질소의 물질수지를 고려하면 손실량 Inf TKN(1793) - Eff TN(318) - Cell(402) - stripping(199) - Δ = 0

Δ는 약 874mg/L에 해당되며 이는 추정된 ANAMMOX에 의해 제거될 수 있는 질소량과는 약 86 mg/L의 차이가 발생하고 있는데 이는 유입 TKN량의 약 4.6% 에 불과한 오차이다. 따라서 상온 혐기조에서 질소 손실량은 ANAMMOX 반응에서 기인한 것으로 추측된다. 중온 혐기조에서는 유출수의 NH₃⁻-N 함량이 상온 혐기조에 비해 높고 NO₃⁻-N의 유출농도는 낮으며 최종 질소 제거율은 85.9%로 약간 향상되었다. 이는 운전 기간중 폭기조에서 MLSS의 성상이 악화되어 상온 혐기조에 비해 MLVSS 농도가 낮게 운전되어 영향을 받았던 것으로 생각된다. 이 경우에도 위의 방식으로 점검한 결과 혐기조에서 NH₃⁻-N 이 433 mg/L 가량 손실이 발생하였으며 이를 ANAMMOX 를 이용해 점검한 결과 유입 TKN의 약 16.7% 부족한 것으로 평가되었다. 혐기조 + 무산소조(System 3)의 경우 MLSS의 성상은 정상상을 회복했으나 폭기조의 과부하로 공기 공급량이 부족해 충분한 질산화 공정이 달성되지 못해 처리수에 NH₃⁻-N이 유출되고 있다. ANAMMOX 공정을 이용해 질소의 물질수지를 검토해 보면 약 12%의 오차가 발생되었다. 이 들 공정에서의 탈질에 의한 제거량을 고려하면 공정 전체의 질소는 입·출력량이 유사할 것으로 생각된다. Fig. 11에는 단위공정의 NO_x-N 농도변화를 정리하여 도시하였다.

Fig. 11에서 단위 공정의 NO_x-N의 농도변화는 혼합조까지 질소 산화물의 유출이 거의 없으며 폭기 단계에서 유출이 시작되어 최종침전 단계에서 다시 감소되는데 이는 침전지에서 형성되는 질소산화물의 탈질에 의한 영향으로 판단되며 이 부족량을 이용하여 침전지에서 형성되는 후탈질을 고려하면 약 0.007 g NO₃⁻-N/g MLVSS/d 정도로 Burdick⁸⁾이 제시한 비탈질을보다는 적게 나타났다. 이는 혐기조에서 형성된 ANMMOX 공정으로 인해 탈질에 활용될 NO_x-N성분이 감소된 영향인 것으로 생각된다. Fig. 12는 단위공정의 알칼리도 변화를 나타내었다.

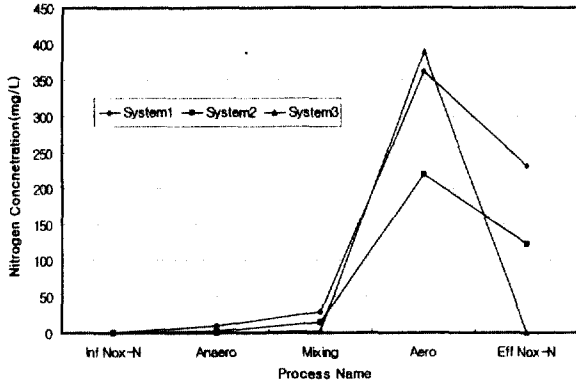


Fig. 11. NO_x-N concentration changes in unit process

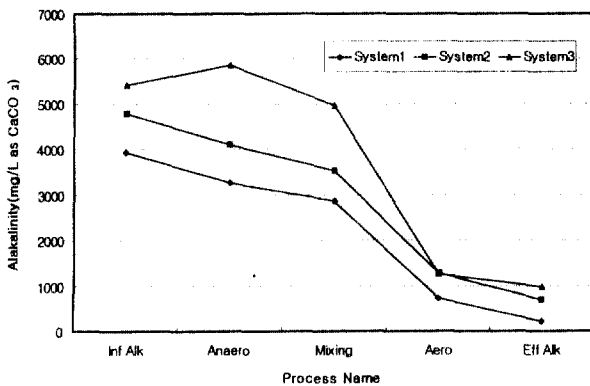


Fig. 12. Alkalinity concentration changes in unit process

Fig.12를 보면 유입수의 알칼리도는 3636~5415 mg/L as CaCO₃ 였으며 혐기조 + 무산소조의 경우 혐기조에서 알칼리도가 일부 증가되었으나 대부분 전공정에서 조금씩 감소되고 폭기조에서 급격히 감소되어 질산화에 의한 알칼리도의 소모가 크게 발생되었다. 폭기조내에서 발생된 알칼리도 감소량을 처리수의 NO_x-N과 비교하면 9.22와 18.2 mg/L as CaCO₃/mg NO₃⁻-N 이었다. 이는 EPA⁽⁷⁾에 의하면 질산화시 이론적인 알칼리도 소모량은 7.1mg/L as CaCO₃/mg NO₃⁻-N 에 비해서는 큰 값이다. 따라서 처리수의 질산화물 농도는 침전조에서 일정량의 내생호흡에 의한 탈질이 일어나 질산화물이 일부 제거된 상태로 추정된다. 완전 혼합형조에서 질산화 대상 질소가 폭기조에서 전량 질산화된다면 산소요구량이 급증하게 되고 알칼리도도 원수만의 알칼리도 만으로는 부족하게 될 것으로 예상된다. 본 연구에 사용된 폭기조는 이러한 문제의 해소를 위해 폭기조를 3개의 방해판을 이용하여 4단으로 분리시켜 DO를 1단에서는 1.5 - 2.0mg/L, 2와 3단에서는 0.5mg/L 내외 그리고 4 단에서는 1.5-2.5mg/L로 제어 운전하였다. 따라서 2와 3 단에서 일부 질산화물의 탈질을 유도하여 알칼리도의 부족분을

공급하고 DO 요구 부하를 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

고농도 축산폐수의 과부하 고도처리를 위한 토양미생물을 이용한 공정개발 연구결과 질소·제거율은 97% 이었다. 질산화를 위한 최소 HRT는 11일 이었으며 이때의 SRT는 25일 이었다. HRT 5일에서 11일 사이에 도 질산화는 있었으나 이 때는 NO₂⁻-N이 대부분으로 완전질산화를 달성하지는 못했다. pH와 NO₂⁻-N, NH₃⁻-N 의 관계로부터 반응조는 nitrosomonas 저해영역에 속해 있었으나 약간의 pH 조절로 충분한 질산화를 달성할 수 있을 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. 신남철, Swine wastewater treatment with soil microbes and its efficiency and dynamic parameters
2. Tchobanglous,G. et al, "Water Quality Management" Addison Wesley Series, Vol. 1,(1985)
3. Astrid A.,Van De Graaf, A.A., Mulder, A.,Bruijn,P.D.,Jetten, M.S.M., Robertson, L.A. and Kuenen,J.G., "Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process". *Applied and Environmental microbiology*, Vol. 61, No. 4, pp. 1246-1251, apr., (1995)
4. Mulder,A.,Van De Graaf ,A. A ., Robertson,L.A.and Kuenen, G.J., "Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor", *microbiology Ecology* Vol.16,pp. 177-184 ,(1995)
5. Randall,C.W.et al,"Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal",vol.5, *Water Quality Management Library*. (1992)
6. Anthonisen,A.C.,Loehr,B. C., Prakasami, T. B. S.and Srinath, E.G,"Inhibition of nitrification by ammonium and acid".*J. Water Pol.Con. Fed.*,Vol.48, pp.835-852,(1976)
7. Burdick,C.R,Refling and Stensel,H.D. "Advanced Biological treatment to Achieve nutrient Removal", *W. wat. poll. con. Feed.*, Vol. 4, pp. 1078, (1982)
8. EPA. "Manual Nitrogen Control", EPA, 626, R-93, 010, (1993)
9. Andy,S,"Ammonia volatilization from a piggery pond", *Wat.Sci Tech*, Vol. 33, No. 7,pp. 183-189 (1996)
10. Barnes,D.and Bliss,P.J."Biological control of nitrogen in wastewater treatment", *E&F N. Spon Publisher, USA.*, (1983)