

## 활성슬러지공정과 고도처리공정에 따른 하수처리수의 처리효율과 유기물 특성

### Treatment Efficiency and Organic Matter Characterization of Wastewater through Activated Sludge Process and Advanced Wastewater Treatment Process

홍지혜 · 손진식\*

JiHea Hong · Jinsik Sohn\*

국민대학교 건설시스템공학부

(2004년 10월 28일 논문접수; 2004년 12월 7일 최종수정논문 채택)

#### Abstract

Wastewater was treated by two different treatment processes; activated sludge process and advanced wastewater treatment process (KNR process) using lab-scale experiment. Two treated wastewater showed good treatment efficiency of organic matter removal, up to 90% removal. Nitrogen and phosphorus were not effectively removed though activated sludge process, while KNR process showed good removal efficiency of nitrogen and phosphorus; 56% nitrogen removal and 95% phosphorus removal. KNR process showed better removal efficiency of organic matter, nitrogen, and phosphorus compared to activated sludge process.

Organic matter characterization was tracked though measurement of UV scan, SUVA, and XAD fractionation. Treated wastewater showed higher SUVA value than wastewater influent, indicating less aromatic characteristic of organic matter. XAD fractionation showed hydrophilic fraction decreased though wastewater treatment, suggesting microbes preferentially digest hydrophilic and aliphatic molecules rather than hydrophobic and aromatic molecules of organic matter.

**Key words:** Activated sludge process, KNR process, Treatment efficiency, Organic matter characterization, SUVA, XAD fractionation

**주제어:** 활성슬러지공정, 자연생태형 생물반응조, 처리효율, 유기물특성, 비 UVA, XAD 분석

## 1. 서론

하수처리에 대한 연구는 공공수역의 수질 보전을 위하여 현탁물질(SS)과 유기물의 제거가 중요하게 취급되어 왔다. 최근 공공수역의 부영양화를 방지하기 위하여 질소(N)와 인(P) 등 영양염류의 처리를 위한 고도처리에 대하여도 많은 연구가 수행되어 오고 있다(과학기술부, 2002; 김광수, 민진희, 2003; 이병희, 2003). 우리나라의 경우 부영양화와 적조를 유발하는 질소와 인에 대하여 규제를 강화하고 있다. 2002년에 하수방류수에 대한 질소와 인의 규제가 강화되었고, 2003년부터는 산업체 폐수에서 질소와 인도 규제대상이 되고 있어, 향후 하수의 유기물 제거 뿐만 아니라 질소·인 등 영양염류의 효율적인 제거가 더욱 중요시될 것으로 전망된다.

소독부산물의 생성은 물 속에 존재하는 자연유기물(natural organic matter; NOM)과 같은 유기물질이 소독부산물의 전구물질(DBP precursors)로 작용하게 된다(Rook, 1974, 1977). 미생물에서 야기되는 유기물질(soluble microbial products; SMPs) 또한 소독부산물의 전구물질이 될 수 있다. 하수유입수와 상수원수로 사용하는 하천수의 유기물질 특성은 서로 다르며, 하수처리 후의 유기물질의 특성도 하수처리에 따라 변화할 것으로 기대된다. 따라서 하수처리에 의한 유기물 특성변화는 소독부산물 생성 변화에도 관여할 것으로 전망된다.

상수에 있어 유기물질은 소독부산물의 전구물질(DBP precursors)로서 그 특성과 소독부산물 생성에 대한 많은 연구가 수행되고 있는 것과는 달리, 하수처리수에 대한 유기물질의 특성변화와 소독부산물의 생성에 대하여는 제한적인 연구가 수행되어 왔을 뿐

이다(Owen et al., 1993; Galapate et al., 1998; Ito et al., 1998; Takeda et al., 2000; Koukouraki and Diamadopoulus, 2002). 하수처리수에 대한 유기물질의 특성변화와 소독부산물에 대한 연구가 이처럼 제한적인 것은 하수처리장 방류수가 공공수역에 방류됨으로 인한 희석효과와 상수처리에 비하여 상대적으로 낮은 농도와 짧은 접촉시간을 갖는 하수소독공정의 특성 및 염소소독 이외의 대체소독방법의 적용의 용이성 등에 기인한다. 그러나 향후 보다 확대될 것으로 전망되는 수계의 수질보전에 대한 요구와 하수처리수의 재이용 측면에서의 미생물적 안전성 문제 등으로 인하여 하수처리수의 유기물질 특성과 제거효율에 대한 연구가 필요한 시점으로 판단된다.

본 연구는 대표적인 하수처리 공정인 활성슬러지공정과 고도처리공정의 하나인 자연생태형 반응조(KNR process)를 이용하여 하수처리에 따른 유기물과 질소·인의 제거효과를 고찰하고 하수 중의 유기물 분석을 통하여 하수처리에 따른 유기물의 특성변화를 고찰하고자 한다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

실험에 사용한 시료는 실제 운영중인 하수처리장(경기도 K시)의 하수유입수를 사용하였다. 또한 한강 하류의 하천수를 사용하여 하수유입수와 하수처리수의 유기물 특성을 상호 비교하고자 하였다. 하수유입수는 하천수에 비하여 높은 유기물을 함유하고 있으며 총질소와 총인의 농도도 높게 나타났다. Table 1에 시료의 수질특성을 정리하여 나타내었다.

Table 1. Characteristics of water samples

Sample	SS (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	DOC (mg/L)	UV-254 (cm <sup>-1</sup> )	pH
Wastewater influent (WWI)	154.2	34.75	5.33	26.66	263.2	214.0	71.0	0.806	6.8
River water (RW)	2.5	6.1	0.96	0.14	9.4	-	4.4	0.045	7.3

2.2. 실험장치

처리공정에 따른 하수유입수의 유기물 제거효과와 유기물 특성변화를 파악하기 위하여 실험실 규모 (Lab-scale)의 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 장치는 활성슬러지공정과 고도처리공정의 한가지 형태인 KNR(Kwon's Nutrient Removal)공정의 반응조를 사용하여 하수유입수를 처리하였다. 활성슬러지 반응조와 KNR 반응조는 각각 일일용량 12L, 26.4L의 아크릴 용기로 제작하였다. 반응조의 구성은 활성슬러지공정은 1차 침전조, 폭기조, 2차 침전조의 순서로 구성되어 있으며, 고도처리공정인 KNR공정은 고농도의 MLSS를 유지할 수 있는 UMBR(Upflow Multi-bed Bioreactor), 폭기조, 침전조로 구성되어 있다.

고도처리공정인 KNR공정은 다양한 미생물군의 개체수를 높게 유지할 수 있으며 무산소·산소조건을 나란히 연결하여 운전하므로 혐기성·호기성·통성 미생물들이 오염물질제거에 관련된 공생관계를 형성하여 산화나 환원 반응만으로는 분해되기 어려운 난분해성 물질을 다양한 반응경로를 통해 보다 효율적으로 분해·처리할 수 있는 공정이다.

UMBR에서는 유입폐수가 상부로 유입되어 내부에 설치된 분배장치를 통하여 하부로 전달된다. 유입된 혼합액은 상향류로 흐르는데 이때 질산성 질소의 탈질이 이루어지면서 질산성 질소가 질소가스로 제거된다. 유입된 폐수 속의 암모니아성 질소는 폭기조에서 질산화 미생물에 의해 질산성 질소까지 산화된다. 산

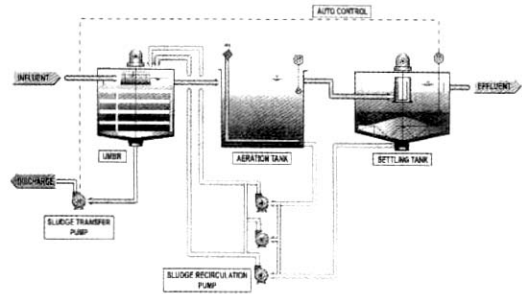


Fig. 1. A schematic of KNR process.

화된 질산성 질소는 슬러지 반응에 의해 UMBR로 순환되며 이때 UMBR에 있는 탈질 미생물은 원수에 포함되어 있는 유기탄소원을 이용하여 순환수에 포함된 질산성 질소를 가장 효율적으로 환원하면서 질소가스로 제거 한다.

UMBR 하부에서 배출되어 폐기시키는 농축 슬러지에는 인이 고농도로 농축되어 있어서 인발 슬러지를 통해 인을 제거하게 된다. UMBR에서 유입부분 아래에서는 슬러지가 농축되고 슬러지의 배출과 함께 과잉인 섭취된 미생물과 미생물에 의해 인이 흡착되어 인이 제거 된다. 다른 질소·인 공정과 차이점은 기존 공정들은 호기성 슬러지의 배출로 인을 제거하나 KNR공정은 혐기 및 농축슬러지의 배출로 인을 제거한다.

Fig. 1에 KNR공정의 구성을 나타내었으며, Table 2

Table 2. HRT and operating conditions of activated sludge and KNR processes

Process	MLSS (mg/L)	MLSS(UMBR) (mg/L)	HRT (hrs)	DO (mg/L)	F/M ratio	Temperature (°C)	Flow rate (L/day)
Wastewater treatment effluent with KNR process (WWK)	5750	-	8	3.2	0.1	21.5	15
Wastewater treatment effluent with activated sludge process (WWAS)	5210	Upper: 8220 Middle: 10775 Lower: 16800	UMBR: 6.2 Aeration tank: 8	4.54	-	20.9	26.4

**Table 3.** Water quality of treated wastewater

Sample	SS (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	DOC (mg/L)	UV-254 (cm <sup>-1</sup> )	pH
Wastewater treatment effluent with KNR process (WWK)	5.0	15.17	0.25	0.08	20.0	18.18	10.46	0.172	7.2
Wastewater treatment effluent with activated sludge process (WWAS)	4.0	27.90	4.16	3.50	36	32.72	9.77	0.158	6.2

에 활성슬러지공정과 KNR공정의 운영조건을 정리하였다.

### 2.3. 실험방법

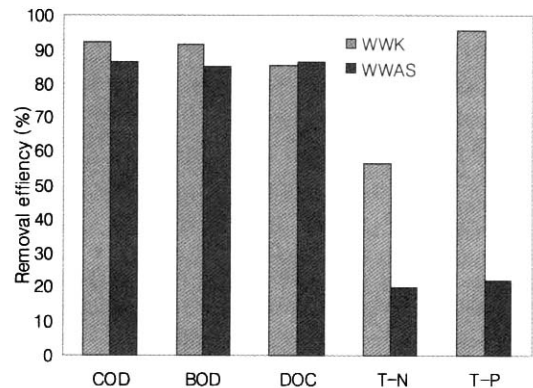
생물화학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD), 용존유기탄소(DOC), UVA(254nm)으로 유기물질의 양을 측정하였다. 측정은 표준시험방법(Standard Method)에 따라 수행하였으며, 모든 시료는 측정 전 0.45µm 필터를 사용하여 부유물질을 제거한 후 측정하였다. DOC는 Shimadzu TOC-5000A를 사용하였으며, UV흡광도는 HACH DR-4000 Spectrophotometer를 사용하였다. XAD fractionation은 XAD8/XAD4 resin을 사용하여 시행하였다. Resin은 사용 전에 메탄올, 디에틸에테르, 아세토니트릴, 메탄올으로 Soxhlet을 통해 4일간 세척하였다. Resin으로 충전된 컬럼에 0.1N NaOH와 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 교대로 흘려주었다. 시료는 황산으로 pH 2로 조절한 후, 1~1.3mL/min의 유속으로 컬럼을 통과하도록 하였다. 모든 시료에서 XAD8에 흡착된 유기물질을 소수성(Hydrophobic), XAD4에 흡착된 유기물질을 전이성(Transphilic), XAD8/XAD4 모두 흡착되지 않는 유기물질을 친수성(Hydrophilic) 물질로 규정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 하수처리 효과

활성슬러지공정과 KNR공정 모두 효과적인 유기

물질 제거효과를 나타내었다. 동 실험조건 하에서 활성슬러지공정과 KNR공정에 의한 COD제거율은 각각 86.3%, 92.4%이었으며, BOD제거율은 각각 84.7%, 91.5%, DOC제거율은 각각 85.3%, 86.2%이었다. KNR공정은 BOD와 COD의 제거율에서는 활성슬러지공정보다 처리효율이 높았지만, DOC 제거율은 큰 차이를 보이지 않고 있다. 예상한 바와 같이 질소와 인은 활성슬러지공정에서는 거의 처리가 안 된 반면, KNR공정의 처리수에서는 질소 56%, 인 95%의 처리효율을 나타내고 있다. Table 3에 처리수에 대한 수질을 정리하였으며, Fig. 2에 하수처리공정에 따른 하수유입수의 처리효과를 나타내었다.



**Fig. 2.** Removal of COD, BOD, DOC, T-N, and T-P through activated sludge and KNR processes.

### 3.2. 유기물 특성

#### 1) UV Scan

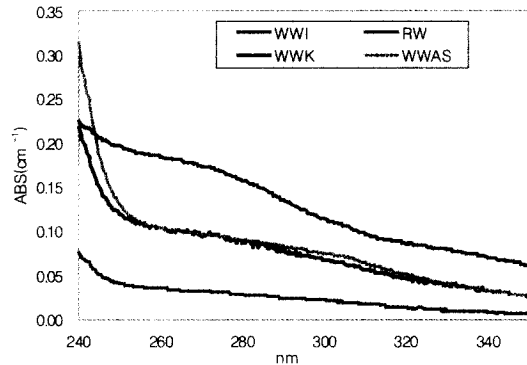
UV는 분자 내의 특정 작용기(functional groups)에 반응한다. 예를 들어 벤젠은 180nm, 203nm, 253nm 파장의 자외선을 흡수한다. 자외선을 흡수하는 많은 작용기(chromophore)들은 파장이 250~280nm에서 peak를 보이는데 보통 물 속의 유기물질은 다양한 chromophore를 가지고 있어 자외선 스펙트럼은 특정 peak를 나타내지 않고 완만한 곡선형태를 나타내게 된다.

Fig. 3의 a는 하수유입수(WWI)와 하수처리수(KNR 처리수(WWK), 활성슬러지 처리수(WWAS))에 대한 파장 240~350nm에서의 UV spectrum을 나타낸 것이다. 파장 250nm 이하에서 높은 자외선 흡수를 보이는 것은 nitrate( $\text{NO}_3^-$ ), sulfate( $\text{SO}_4^{2-}$ )와 같은 물질에 의한 간섭의 영향으로 보여진다. Fig. 3의 b는 하수유입수와 하수처리수의 UV 차이를 나타낸 것이다. 하수처리에 의한 UV 감소는 상수처리 시에 파장 250nm와 270nm 부근에서 큰 차이를 보이는 것과는 달리 파장 260nm 부분에서 가장 큰 차이를 보여주고 있다(Sohn, 2000). 하수에서는 무기물질의 농도가 매우 높아 무기물질에 의한 UV 간섭을 최소화하기 위한 측정방법의 개발이 필요할 것으로 판단된다.

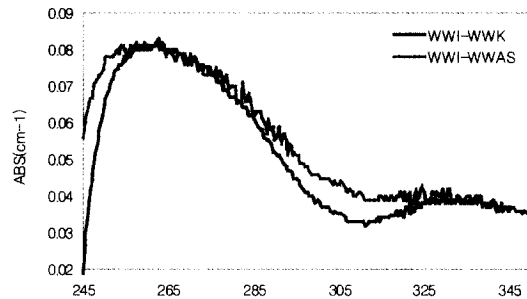
#### 2) SUVA(Specific UVA)

SUVA는  $\text{UV-254}/\text{DOC} \times 100(\text{L} \cdot \text{cm}^{-1}/\text{mg})$ 으로 정의되며 물 속에 존재하는 유기물의 물리화학적 특성을 나타내는데 유용하게 사용된다.

Fig. 4는 시료들의 SUVA값을 나타낸 것이다. DOC에 대한 254nm에서의 흡광도 비율로 나타내어지는 SUVA는 그 값이 4~5이면 DOC는 주로 소수성의 방향족 고분자 유기물로 구성되며, 반면에 SUVA값이 3 이하이면 DOC는 친수성 저분자인 유기물로 구성되는 것으로 알려져 있다(Edzwald, 1993). 본 실험에서 사용된 모든 시료의 SUVA값은 3 이하로 나타나서 시료들은 친수성 저분자 유기물이 주요 구성요소가 된다고 할 수 있다. 하수유입수(WWI)와 하천수(RW)의 SUVA는 하수유입수가 값이 약간 크지만, 그 차이는 크지 않다. 이러한 사실은 사용된 하천수의 유기물 특성이 하수유입수의 유기물



a. UV spectra with treatment processes



b. Differential UV spectra with treatment processes

Fig. 3. UV spectra and differential with treatment processes.

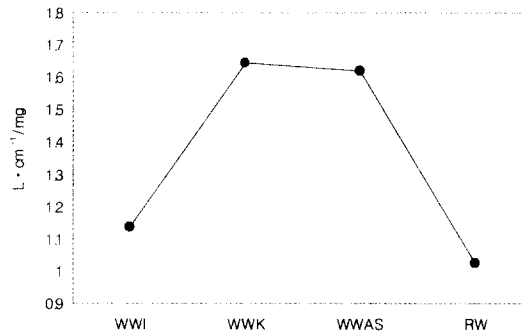


Fig. 4. Variation of SUVA with treatment processes and water source.

특성과 상당히 유사할 것으로 추정된다.

하수유입수를 활성슬러지공정과 KNR공정으로 처리한 경우에 SUVA의 값은 상당부분 증가하고 있다. 이것은 하수처리 시에 미생물에 의한 유기물 특성 변화 방향족 성분의 제거보다는 지방족 친수성 저분

자 성분을 선택적으로 이용한다는 것을 보여준다고 할 수 있다. 따라서 활성슬러지공정과 KNR공정 등 미생물에 의한 하수처리 시, 친수성 유기물의 제거로 인해 유기물은 하수유입수에 비하여 소수성 성향을 나타낸다.

### 3) XAD fractionation

유기물 중 친수성/소수성/전이성 유기물의 비율 파악하기 위하여 XAD fractionation을 수행하였다. 하천수의 경우 유기물 중에서 친수성 유기물이 약 50%, 소수성 유기물이 약30%, 전이성 유기물이 약 20% 정도를 차지하고 있다. 하수유입수의 경우 친수성 유기물이 59.7%로 하천수에 비하여 크게 나타나고 있다. Fig. 5에서 하수유입수를 처리한 두 하수처리수의 경우는 소수성 유기물의 비율이 하수유입수에 비해서 커지는 경향을 보이고 있는데, 이는 하수처리에 따른 SUVA의 증가 경향과 일치한다. 이러한 결과는 미생물의 영향으로 친수성 유기물은 약간 줄고 소수성 유기물의 비율이 증가한다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 전이성 유기물의 경우, 하수유입수와 활성슬러지공정의 처리수에서는 그 비율이 비슷하지만 KNR공정 처리수의 경우는 전이성 유기물의 비율이 줄어들었다.

## 4. 결 론

본 연구는 하수유입수와 이를 활성슬러지공정과 고도처리공정(KNR공정)으로 처리한 하수처리수에 대하여 유·무기물 제거효과와 유기물 특성변화를 고

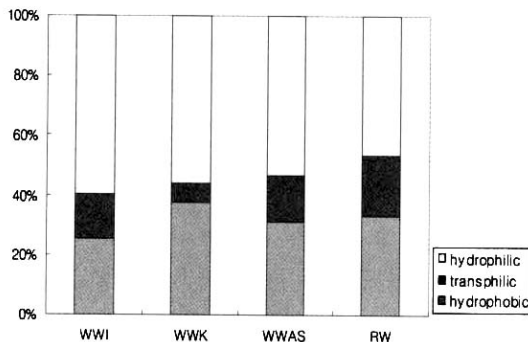


Fig. 5. Variations of XAD fractionation for water and wastewater treatment processes.

찰하고자 하였다. 유기물 제거효율은 활성슬러지공정과 KNR공정 모두 높았으나 질소와 인의 제거는 활성슬러지공정에서는 거의 일어나지 않았고 KNR공정에서는 질소와 인 모두 높은 처리 효율을 보였다. 유기물의 특성분석 결과 두가지 하수처리수에서 모두 하수유입수에 비하여 SUVA값이 증가하고 친수성 유기물질이 차지하는 비율이 감소하였다. 이러한 결과는 미생물에 의한 생물학적 처리는 하수 중의 유기물 질 중 비방향성(non-aromatic) 성향을 갖는 친수성 저분자 유기물질을 선택적으로 제거한다는 것을 의미한다. HAAs의 생성은 THMs의 생성에 비하여 전구물질인 유기물질이 친수성(hydrophilic)과 비방향성(non-aromatic)을 갖는 경우 반응성이 크게 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서, 하수처리에 의한 유기물질의 특성변화는 소독부산물의 생성에도 영향을 미칠 것으로 예상된다. 향후 분자량 분포 분석을 통한 유기물질의 특성 파악과 유기물질 특성 변화에 따른 소독부산물 생성특성과의 관계규명에 대한 연구가 추가적으로 필요하다.

## 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 2003 신진교수연구지원(과제번호 KRF-2003-003-D00220)으로 수행되었습니다. KNR공정 운영에 도움을 준 (주)일류기술에 감사 드립니다.

## 참고문헌

- 과학기술부 (2002) 자연생태형 생물반응조 시스템(KNR 공법)을 이용한 독성·난분해성 폐수처리 기술개발/산업화.
- 김광수, 민진희 (2003) BNR공정 무산소 조건에서 인 및 질소 동시 제거, 수질보전학회, 19(1), pp. 51-57.
- 이병희 (2003) 슬러지 재포기조를 가진 VIP공법에서의 생물학적 질소 및 인 제거, 상하수도학회지, 17(1), pp. 134-144.
- Edzwald, J.K. (1993) Coagulation in drinking water treatment, Particles, organic and coagulants. *Wat. Sci. Tech.*, 27(11), pp. 21-35.
- Galapate, R.P., Agustiani, E., Baes, A.U., Ito, K., and Okada, M. (1998) Effect of HRT and MLSS on THM Precursor Removal in Activated Sludge Process, *Proceedings of the*

- Water Quality International – LAWQ Biennial International Conference*, 6.
- Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A.U., Shoto, E., and Okada, M. (1998) Comparison of Ozonation and AOPs Combined with Biodegradation for Removal of THM Precursors in Treated Sewage Effluents, *Proceedings of the Water Quality International – LAWQ Biennial International Conference*, 6.
- Koukouraki, E. and Diamadopoulos, E. (2002) THM Formation during Chlorination of Treated Municipal Wastewater, *Water Science and Technology-water supply*, 2(3), pp. 235-242.
- Owen, D.M., Amy, G., and Chowdhury, Z. (1993) Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability, *AWWARF Report*, Denver, CO. 9)
- Rook, J.J. (1974) Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters, *Water Treat. Exam.*, 23, pp. 234-243
- Rook, J.J. (1977) Chlorination Reactions of Fulvic Acids in Natural Waters, *ES&T*, 11, pp.478-482
- Sohn, J. (2000) Comprehensive assessment and Modeling of Disinfection By-Products(DBPs), DBP Precursors, and Disinfectants, pp. 62-65, Ph.D. Thesis, University of Colorado.
- Takeda, S., Asano, H., and Iwahori, K. (2000) Reduction Effect of Formation Potentials of Chlorination By-products in the Domestic Wastewater by Advanced Treatment, *Journal-Japan Society on Water Environment*, 23, pp. 235-242.