

Loess ball에 의한 총질소 제거에 관한 연구

신성의 · 이춘범 · 차월석*

조선대학교 화학공학과

Received May 9, 2005 / Accepted July 25, 2005

A Study on Removal of T-N by Loess Ball Using Synthetic Wastewater. Sung-Euy Shin Choon-Boem Lee and Wol-Suk Cha*. *Department of Chemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea* – In this study, the wastewater treatment was conducted to evaluate the removal efficiency of total nitrogen from synthetic wastewater in the F-STEP PROCESS (anaerobic → oxidic → anoxic) with loess ball as support metrics. The average removal efficiencies of total nitrogen and ammonia nitrogen were 83.0% and 84.4%, respectively. The average nitrification efficiency at the oxidic area was 60.9% in the pH range of effluent water between 4.8 and 6.0. On the other hand, in the case of pH range of effluent water between 6.5 and 7.5, the denitrification efficiency at the anoxic area was 96.3%. The average concentration of COD was 12.8 ppm and the removal efficiency of COD in the F-STEP PROCESS were 96.3%. In the case of SS, the average concentration was 7.0% at the effluent.

Key words – Wastewater, T-N, Loess ball

폐수처리에서는 물리적, 화학적, 생물학적 방법, 그리고 이들 방법을 병용하여 사용하는 방법들이 있는데 이들 공정의 적당한 배열에 의해 폐수를 보다 효율적으로 처리하는 방법들에 관해 많은 연구가 되고 있다. 생물학적으로 처리하는 방법들로는 A^2O , SBR, Bardenpho, VIP, MUCT, DNR 등의 공법들이 있으며, 현재 국내에서는 주로 표준활성슬러지 공법을 사용하고 있다. 이 공법은 국내의 하수처리장 172개소 중 102개소를 차지하며, 처리용량 기준으로 전체 하수 처리량의 94.0%를 차지하고 상당량의 질소와 인이 인근 수역으로 방류되고 있다. 또한 표준활성슬러지 공법이 설치되기 위해서는 넓은 면적의 부지가 요구되며, 겨울철에 폐수처리 효율저하 등의 문제점이 발생되고 폐수발생 지점에 설치하여 소규모의 처리 방법에는 문제가 있다[1].

뿐만 아니라 정부에서는 1996년도에 하수처리장 방류수 수질기준의 총질소, 총인 항목을 규제한 이후에 수질기준을 점차 강화해 나가고 있는 추세에 있으며, 1999년도에는 팔당호를 특별대책지역으로 설정하여 T-N 20 ppm 이하로 규제하였다. 2003년까지 연차적으로 172개 상수원상류지역 모두를 오수처리대책지역으로 지정할 계획에 있으며, 하천의 수질보전을 위해 배출부과금 부과대상 오염물질에 총질소, 총인을 포함시켜 오염물질을 Kg당 500원의 부과금을 납부시키는 것을 골자로 하는 수질 환경보전법 시행령 개정안을 2003년도부터 시행할 준비를 하고 있는 등 수질을 보전하기 위해 적극적인 방안을 모색하고 있으므로 강화된 수질처리 기준에 의해 처리해야하는 현실적인 문제에도 직면해 있다.

이와 같은 당면한 문제를 해결하기 위해 처리설비의 콤팩

트화, 소요부지의 최소화, 폐수의 발생지점에서 처리, 폐수처리 속도의 가속화 등을 실현하고 강화된 수질기준에 대비할 수 있는 방법들이 활발히 연구개발이 되고 있으며, 그중 담체를 이용한 생물학적 폐수처리가 주된 관심대상이 되고 있다. 담체를 이용하는 방법으로는 담체 재질, 형태 등에 따라 다양한 방법이 있으며, 유기 고분자인 스펀지와 같은 담체에 미생물을 부착 또는 포괄한 다음 담체를 부유시켜 폐수처리의 효율을 증대시키는 부유식, 넓이 회전판에 미생물을 부착시키는 회전원판식, 섬모를 이용하는 섬모상 생물막법, 세라믹 담체를 처리조에 충전시켜 처리하는 전탈질 생물여과공정 등이 있다[2-4].

따라서 본 연구에서는 생물학적 처리의 문제점을 개선하고 새로운 기준 안에 준하여 농·어촌 등지의 폐수 발생원에서 폐수처리를 할 수 있는 소규모 시스템을 대상으로 연구하고자 한다. 미생물에 친화성이 있는 황토를 담체로 이용하여 폐수의 처리효율을 증가시키고 생물학적 처리에 의존하는 기존의 처리방식과 물리적인 방법을 병용하는 혐기, 호기, 무산소 공정단계(F-STEP PROCESS)인 폐수처리 시스템을 사용하여 방류되는 총질소를 줄이고자 한다.

재료 및 방법

담체 및 실험장치

본 연구에 사용된 담체는 황토분말을 소성하여 제조한 황토볼을 사용하였다. 혐기조, 호기조, 무산소조에 사용되는 담체는 소성온도 960°C, 직경이 5.0~10.0 mm의 황토볼을 사용했다. 본 공정은 아크릴로 제작된 폐수처리용 반응기를 사용하였으며, 혐기조, 호기조, 무산소조는 직경 9.0 cm, 높이 65.0 cm로 황토볼을 채웠다 (충진율: 70%, 공극율: 45.7%, 비

*Corresponding author

Tel : +82-62-230-7218, Fax : +82-62-230-7262

E-mail : wscha@mail.chosun.ac.kr

표면적: 3.1 m²/cm², 겉보기 비중: 3.21, 부피비중: 1.73). 폐수 처리의 공정순서는 유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 유출수의 단계로 진행되었으며, 폐수 유입속도 10 mL/min, 실내 온도가 18~30°C, 호기조에 공기를 2 L/min, 탈질화 반응을 높이기 위해 무산소조에 탄소원으로써 메탄올 용액 (400 mg/L)을 1 mL/min으로 지속적으로 공급하였다. 처리수의 반응조 내에서 체류시간은 혐기조, 호기조, 무산소가 각각 약 1.5 hr으로 조정하여 실험하였다. 합성폐수의 조성은 Table 1과 같이 COD 200(±5) ppm, 질소성분 40(±0.5) ppm, 인성분 5(±0.1) ppm으로 조정하여 운전을 하였다. 반응기의 세척은 먼저 10 분 동안 공기를 불어넣은 다음 공기와 세척수를 10분 동안 동시에 공급하여 주 1회 세척하였으며, 각 공정을 연결하는 튜브에 생성되는 미생물막을 제거하기 위해 주 1회 튜브를 세척하였다. 유입되는 합성폐수의 pH는 7.2~7.4를 유지하였다.

담체의 미생물 고정화

광주광역시 하수종말처리장의 반송슬러지를 합성폐수와 함께 폭기조에 투입하였다. 합성폐수와 반송슬러지가 1:1로 혼합된 폐수를 사용하여 5일간 적응 기간을 두었다. 적응된 슬러지를 혐기조, 호기조, 무산소조 등의 각 공정의 특성에 적합한 합성폐수와 혼합하여 황토볼이 채워져 있는 반응조에 7일 동안 순환시켜 혐기성, 질산화, 탈질화 미생물들이 성장하여 부착될 수 있도록 하였으며, 합성폐수의 교환시기는 24시간을 주기로 하였다.

분석방법

시료의 분석방법은 수질오염공정시험법[5]에 의하여 총질소, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 화학적 산소요구량, 부유성 고형물을 계산하였다.

결과 및 고찰

황토볼을 담체로 사용하여 혐기조 → 호기조 → 무산소조의 순서로 진행되는 폐수처리 시스템(F-STOP PROCESS)에서 합성폐수를 각 공정 단계로부터 유출되는 총질소, 암모니아

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Reagent	Concentration (ppm)
Glucose	187.5
NH ₄ Cl	152.8
KH ₂ PO ₄	22.0
NaHCO ₃	250.0
FeCl ₃	0.225
KCl	4.7
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50.0
CaCl ₂ ·2H ₂ O	10.0

아성 질소, 질산성 질소, 화학적 산소요구량, 부유성 고형물에 관해 관찰하였다.

총질소의 실험결과는 Fig. 1과 같다. 유입되는 합성폐수의 총질소 농도는 40(±0.5) ppm 정도로 유지하였다. 혐기조 유출수의 총질소 성분은 평균 36.5(32.0~39.4) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 9.1%이었다. 호기조에서는 평균 33.5(28.2~37.7) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 8.3%이었으며, 무산소조에서는 평균 8.5(7.2~10.2) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 74.6%이었다. 최종 방류조에서는 평균 6.8(4.9~8.7) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 20%이었으며, 전체적으로 유입되는 총질소 성분의 평균 제거율은 83.2%이었다. 이러한 결과치는 하수종말처리장(특별대책지역 및 잠실수중보존지역)의 20 ppm 및 폐수처리시설(농공단지 오·폐수처리시설 포함)의 60 ppm이내의 기준에 해당하는 수치로 상당히 양호한 결과를 보여주고 있다.

암모니아성 질소의 실험결과는 Fig. 2와 같다. 혐기조 유출수의 암모니아성 질소성분은 평균 35.5(29.7~38.6) ppm이

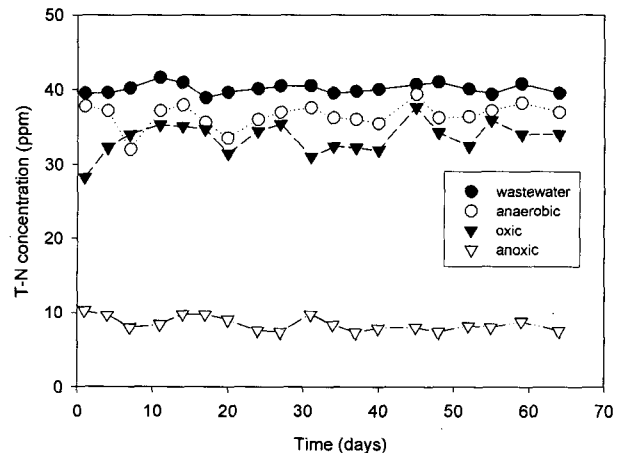


Fig. 1. Variations of T-N concentrations by F-STOP PROCESS in the synthetic wastewater treatment.

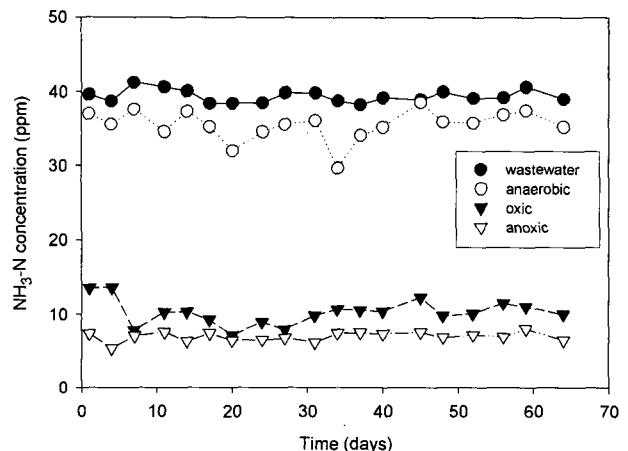


Fig. 2. Variations of NH₃-N concentrations by F-STOP PROCESS in the synthetic wastewater treatment.

유지되었고 평균 제거율은 9.9%이었다. 호기조에서는 평균 10.3(7.1~13.6) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 71.0%이었으며, 무산소조에서는 평균 7.0(5.3~8.1) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 31.7%이었다. 최종방류수에서는 평균 6.1(4.6~7.6) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 12.4%이었으며, 전체적으로 암모니아성 질소의 평균 제거율은 84.4%이었다. 혐기조의 유출수내의 암모니아성 질소 농도는 미생물의 자산화 단계를 지속되면 세포의 분해에 의한 생체내의 질소성분이 암모니아성 질소의 형태로 용액 내로 방출되어 용존산소가 존재하지 않는 부분에서 암모니아성 질소농도가 증가하여 발생할 수도 있으며, 유입폐수의 용존산소 영향에 의해 암모니아성 질소가 감소할 수도 있는데 본 실험에서는 후자의 합성폐수가 유입되는 혐기조 하부내의 용존산소의 영향으로 암모니아성 질소가 감소하는 것으로 사료된다[6-8]. 호기조에서는 호기성 미생물에 의해 암모니아성 질소 대부분이 질산성 질소로 전환되며, 질산성 질소로 전환되지 않은 암모니아성 질소 제거는 세포합성[9]와 일부 미생물 흡착[10]으로 설명될 수 있다. 또한 무산소조에서는 하부에 호기조에서 용해된 산소가 남아 있어 미생물 대사에 의해 암모니아성 질소가 감소된다. 최종방류수에서도 암모니아성 질소가 지속적으로 감소되는 것으로 보아 하부에서 미생물 활동이 있는 것으로 사료된다.

질산성 질소의 실험결과는 Fig. 3과 같다. 질산화 미생물에 의해서 호기조 유출수의 질산성 질소농도는 평균 21.6(18.1~25.7) ppm이 유지되었고 평균 질산화율은 60.2%이었다. 무산소조에서는 평균 0.8(0.5~1.3 ppm)이 유지되었고 평균 제거율은 96.3%이었다. 최종 방류수에서는 평균 0.7(0.5~1.2) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 19.4%이었다. 호기조 유출수의 pH와 질산성 질소 농도와의 관계는 Fig. 4에 나타난 것과 같이 유출수 pH범위는 4.8~6.0으로 평균 60.9%의 질산화율을 보이고 있다. EPA[11]자료에서는 질산화 적정 pH범

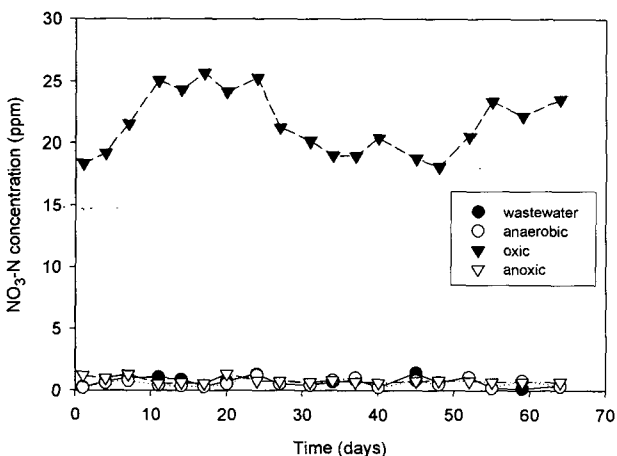


Fig. 3. Variations of NO₃-N concentrations by F-STOP PROCESS in the synthetic wastewater treatment.

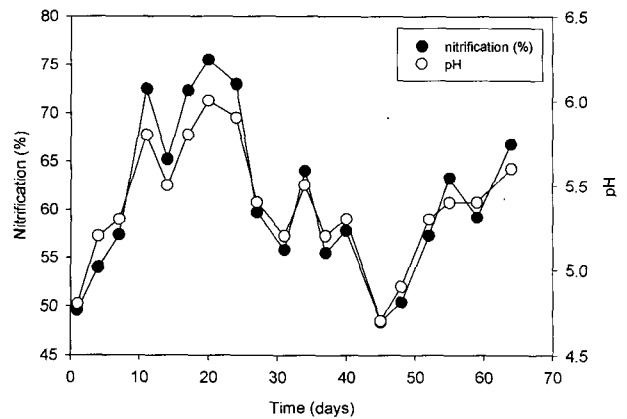


Fig. 4. Variations of nitrification and pH of effluent water from oxic reactor.

위를 8.0~9.0으로 나타내었고 Engle과 Alexander[12] 등은 pH 7.2~8.0에서 별 영향을 주지 않는다고 보고한 것과 비교하여 상대적으로 양호한 결과를 보이고 있다. 일반적으로 질산화에 대한 pH의 영향은 pH 감소가 질산율의 감소를 야기할 수 있다는 것이나 질산화에 대한 pH의 영향이 다른 것은 질산화 미생물의 특성이 완전히 파악되지 못했기 때문이다. 특히 담체를 이용한 생물막 공정은 부유성 미생물보다 훨씬 복잡한 특성을 나타내므로 이들 미생물들에 대한 pH의 영향을 명확하게 규정짓는 것은 어려우나 일반적인 생물막의 특성상 일반 부유성 미생물에 비해 pH충격에 강한 것으로 알려져 있다[8,13]. 무산소조에서는 최종전자 수용체로서 산소를 이용하는데 산소가 부족하거나 없는 상태에서는 무산소 호흡을 하여 최종전자 수용체로 질산성 질소를 사용하게 된다. 질산화조에서 유입되는 유입수의 pH는 4.7~6.0이나 무산소조의 유출수 pH범위는 6.6~7.4로 증가되는데 질산염이 질소가스로 전환되는 가운데 알칼리도가 생성되며, 그 결과 pH가 증가하게 된다. 최적조건의 pH가 6.5~7.5의 범위이고, 유입수의 pH가 산성인 것을 고려하면 96.3%이상의 탈질율은 양호한 결과라고 할 수 있는데 호기조와 같은 이유로 담체를 이용한 생물막이라는 특성 때문으로 생각된다. 또한 최종 방류조에서는 평균 0.7(0.5~1.2) ppm으로 농도가 감소되는데 무산소조의 용존 탄소원이 일부 남아 있어 탈질과정이 최종 방류조에서 진행되기 때문이다. 따라서 최종 방류조는 탈질화에도 기여함을 보여주고 있다.

COD의 실험결과는 Fig. 5과 같다. 유입되는 합성폐수의 COD는 200 ppm 정도로 유지하였으며, 탈질을 위한 메탄을 용액을 유속 1.0 mL/L로 무산소조에 유입시켰다. 혐기조 유출수의 COD는 평균 34.7(27.7~42.5) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 82.0%이었으며, 최종 방류조의 유출수 COD는 12.8(6.7~23.5) ppm으로 평균 제거율 93.6%이었다. 혐기조에서 COD 제거율이 상당히 좋은 결과를 보이는데 담체(황토볼)가 혐기조 내에 존재하므로 미생물의 유출을 최소화할 수 있어 높은 농도의 혐기성 미생물을 갖고 있으며, 담체의

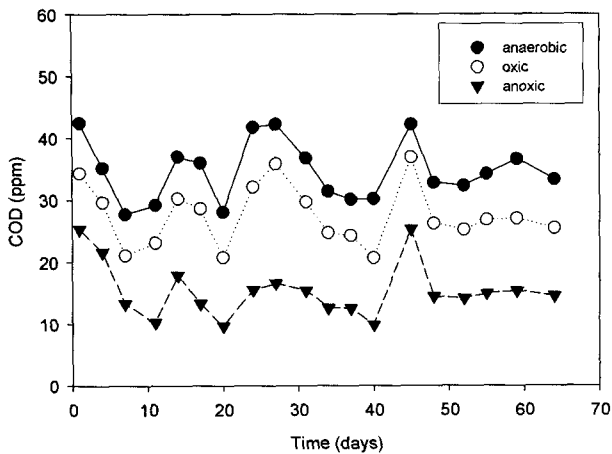


Fig. 5. Variations of COD by biofilm in the synthetic wastewater treatment.

미생물은 pH와 같은 외부충격에 강하여 높은 활성을 유지할 수 있기 때문이다[14]. 폐수처리 개시 후 초기의 생물막 활성 문제와 중기의 시스템 운영상 문제 또는 측정시 오류와 같은 비정상적인 처리과정을 제외하고는 비교적 안정적인 처리과정을 보여준다.

SS의 경우에는 혐기조 유출수의 SS는 평균 발생률이 13.9 (11.1~16.2) ppm, 호기조는 16.8(12.6~22.5) ppm, 무산소조는 7.7(5.0~12.7) ppm 이었다. COD에서는 혐기조가 호기조보다 높았으나 SS에서는 호기조가 혐기조보다 높게 나타나는데 호기조에 지속적으로 유입되는 공기 영향의 결과이다. 최종 방류조 유출수 SS는 평균 7.0(3.7~12.9) ppm이었다. 무산소조에 공급되는 탄소원을 효율적인 탈질 공정을 고려하여 공급하면, 최종방류조에서 발생하는 SS의 발생량을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

결과적으로 혐기조 → 호기조 → 무산소조의 순서로 진행되는 기본적 공정을 통하여 폐수의 조성이 COD 200, 총질소 40 합성폐수를 처리한 결과, 황토볼에 의해 영양염류가 효과적으로 처리되어 본 폐수처리 시스템(F-STOP PROCESS)의 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 COD가 낮은 경우에 혐기조의 처리를 제외해도 좋을 것으로 예상되는 등 폐수의 성상에 따라 이후 계속 진행되는 실험에서는 시스템의 일부를 거치지 않거나 순서를 바꾸는 등 시스템 구조의 변화가 예상된다.

요 약

황토볼을 담체로 사용하여 혐기조 → 호기조 → 무산소조의 순서로 진행되는 폐수처리 시스템(F-STOP PROCESS)에서 폐수의 조성이 COD 200, 총질소 40 (ppm) 정도의 합성폐수를 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 총질소 성분의 평균 제거율은 83.0%이였으며, 암모니아성 질소는 평균 제거

율이 84.4%이였다. 또한 질산성 질소는 호기조의 평균 질산화율은 60.2%이였는데 유출수의 pH범위가 4.8~6.0인 것을 고려하면 양호한 결과를 보였으며, 무산소조의 질산성 질소의 제거율은 96.3%으로 상당히 좋은 결과를 보이고 있다. 최종 방류조의 유출수 COD는 12.8 ppm으로 평균 제거율 93.6%이였으며, SS의 경우에는 평균발생량은 7.0 ppm이었다. 이러한 결과치는 하수종말처리장(특별대책지역 및 잠실수중보관지역) 기준 및 폐수처리시설(농공단지 오·폐수처리시설 포함) 기준 이내의 기준에 해당하는 영양염류의 수치로 양호한 결과를 보여주었다. 그러나 이러한 결과를 유지하기 위해서는 폐수성상에 따른 시스템 순서의 변경, 비정상상태에서 정상운전에 이르는 데 요구되는 시간을 줄이는 것 등이 관건으로 되어 있으며, 향후 이러한 방향으로 보다 연구가 진행되어야 할 필요성이 있다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Tchobanoglous, G. and F. L. Burton.1991. *Wastewater engineering (Treatment, Disposal, and Reuse)*, pp. 19-28, 3rd ed., McGraw-Hill Inc, Singapore.
2. Hegemann, W. 1984. A Combination of The activated sludge process with fixed film biomass to increase the capacity of wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, **16**, 119-130.
3. Kim, D. Y. and H. J. Woo.1990. Comparison on efficiency of phenol removal according to various RBC disc materials. *J. KSEE*, **12(2)**, 81-89.
4. Lee, S. K., Y. J. Cho, M. H. Lee, and J. O.Han. 1995. A study on biological wastewater treatment using fibrous media. *J. KSEE*, **17(1)**, 53-63.
5. Kim, J. T., K. H. Moon, and J. W. Kim. 2001. *Legal testing methods of water pollution*. pp. 37-41, Shin kwang press, Seoul.
6. Chang, D. and T. H. Chang. 1988. Kinetic of anaerobic digestion. *J. KSCE*, **8(4)**, 59-67.
7. Kim, C. O., M. S. Park, J. S. Park, S. H. Lee, and C. S. Hyun. 1998. *Environmental microbiology*. pp. 38-45. Hyungseul press, Seoul, 326-330.
8. Lee, K. H., J. H. Lee. S. L. Song. and T. J.Park. 1997. Characteristics of nitrification from wastewater treatment using a combined fixed film reactor process. *J. KSEE*, **19(12)**, 1509-1522.
9. Wang, L. and A. Hien, 1996. Determination in soil by the indophenol method. *Acta Agric. Scand.* **36**, 60-70.
10. Nielsen, P. H. 1996. Adsorption of ammonium to activated sludge. *Wat. Res.* **30(3)**, 762-764.
11. EPA 1993. Manual nitrogen control. EPA, 625.
12. Engel, M. S. and M. Alexander. 1998. Growth and autotro-

- phic metabolism of *Nitrosomomas Europe*. *J. Bacterial.* **76**, 217.
13. Shamma, N. K. 1986. Interactions of temperature, pH and biomass on the nitrification process. *J. WPCF.* **58(1)**, 52-59.
 14. Jung, C. C., T. K. Lee, S. E. Lee, and J. S. Song. 1995. *Microbiology of wastewater treatment*, pp. 338-398, Free academic press, Seoul.