

미생물 순응 호환성에 기반한 대체탄소원 개발 및 실용화 사례

정인철 · 조현길 · 이두호 · 강동효 · 임근택* · 이성학** · 김창원†

부산광역시 환경시설공단 · *(주)엔바이론소프트 부설연구소 · **부산대학교 환경공학과

(2005년 1월 31일 접수, 2005년 5월 11일 채택)

Development and Full-scale Application of the Alternative Carbon Source Based on the Substrate Compatibility

In Chul Jung · Hyeon Gil Jo · Du ho Lee · Dong Hyo Kang ·
Keun taek Lim* · Sung Hak Lee** · Chang Won Kim†

Busan Metropolitan City Environmental Installations Corporation · *Environsoft co. Ltd.

**Department of Environmental Engineering, Pusan National University

ABSTRACT : J sewage treatment plant (WWTP) in Busan has used methanol as an external carbon source for the biological denitrification process. Methanol is widely used, but rather expensive and very dangerous in handling. Therefore, it has been required that the economic alternative carbon source must be developed. By-product from a fine chemical industry can be purified by removing high molecular weight substances using the ultrafilter membrane separation process and RBDCOD fraction becomes 98~99% of COD substances in the purified by-product. The purified by-product containing three types of alcohols, methanol, prophylynglycol and methoxypropanol; showed similar chemical characteristics to the methanol, a main external carbon source, in biodegradation pathway. Shown above, the compatibility between main and alternative carbon sources has been achieved. Also very short or no adaptation period is necessary in the case of exchanging these carbon sources. The compatibility between external carbon sources is an essential element for stabilizing WWTP operations. During the full-scale application test of the by-product, the alternative carbon source line got on par with the treatment efficiency of the methanol line. With the test result, J-WWTP changed methanol to a fine chemical by-product, in two out of three J-WWTP lines. Moreover, it is expected that 55.4% of the external carbon source cost reduction can be achieved in the alternative carbon source applied lines.

Key Words : External Carbon Source, Alternative Carbon Source, Denitrification, Waste-Resource, Substance Compatibility

요약 : B시 J하수처리장은 질소성분의 제거를 위해 메탄올을 외부탄소원으로 이용하고 있다. 메탄올은 외부탄소원으로 널리 쓰이고 있으나 고가의 약품비용과 취급상 위험도가 높아 약품비 절감을 위해 저렴한 대체 탄소원의 개발이 요구되었다. 정밀화학 부산물(보습코팅제 부산물)은 한외여과막을 이용 셀룰로오스와 같은 고분자 물질을 제거하여 유기성분 중 RBDCOD(readily biodegradable chemical oxygen demand) 비율을 98~99%(COD기준)로 상승시켰다. 이 정밀화학 부산물의 주유기성분은 메탄올(methanol), 프로필렌글리콜(propylynglycol), 메톡시프로판올(methoxypropanol)로 모두 알콜기를 가지고 있어 메탄올과 탄소원 호환성을 가진다. 때문에 대체탄소원으로 빠르게 순응되며, 수급차질 등의 비상 시 갑작스런 메탄올 사용에도 순응에 따른 지체기간 없이 공정을 운용할 수 있다. 현장적용평가에서 정밀화학 부산물을 대체외부탄소원으로 사용한 실험군은 메탄올을 투입하는 대조군과 비교하여 동등의 처리 성능 및 수질 안정성을 얻었다. 이 결과를 바탕으로 J하수처리장 고도처리 공정 3개 계열 중 2개 계열의 외부탄소원을 전량 정밀화학 부산물로 대체하였으며, 탄소원 교체 계열의 경우 55.4%의 외부탄소원비용 절감 효과가 예상된다.

주제어 : 대체탄소원, 탈질, 외부탄소원, 폐자원, 탄소원 호환성

1. 서론

J하수처리장은 합류식과 분류식 지역을 담당하며 관할 구역 내 일반 하수이외에도 많은 공장으로부터 폐수가 유입된다. 정밀화학 부산물의 현장적용 테스트를 시작하기 전인 2004년 1월과 2월의 유입수 BOD₅/T-N 비는 3.5와 3.9

로 탄소원이 부족한 상태였으며, 이를 위해 일평균 메탄올(순도 99.8%) 9,832 kg · day⁻¹를 투입하였다. 이를 ₩460,000 · ton⁻¹의 가격으로 환산하면 ₩4,523 × 10³ · day⁻¹에 달한다.

외부탄소원으로 주로 이용되는 메탄올은 생분해도가 높고 단일물질로는 비교적 저렴하다. 그러나 메탄올은 전량 수입에 의존하며, 유가에 따른 가격 변동에 취약하다. 대체연료로써의 수용 급중에 따른 가격의 지속적 인상은 하수처리장 운전비용 압력으로 작용한다. 또한 고인화성 물질이므로 소방법에 따른 제약이 뒤따른다.

일반적으로 고가인 순물질 탄소원(메탄올, 에탄올, 아세트

† Corresponding author
E-mail: cwkim@pusan.ac.kr
Tel: 051-510-2416

Fax: 051-515-5347

산) 등을 대체할 탄소원 개발은 다음 두 가지 형태로 진행된다.

첫째, 처리 의의가 있는 물질의 재활용으로서 대상 물질은 하수 슬러지, 분뇨, 음식물 쓰레기 등이다. Jowitt 등¹⁾은 고온호기성소화(thermophilic aerated digestion, TAD) 상정액에 축적된 VFAs를 탈질과 인방출을 위한 탄소원으로 투입한 실험실 규모의 실험을 수행하였으며, Nam 등²⁾은 유기물 농도가 낮은 하수처리에 분뇨 산발효 상정액을 외부탄소원으로 적용할 수 있는 가능성에 대해 시험하여 외부탄소원으로 이용 가능성을 밝혔다. 또한 최은희 등³⁾은 음식물 쓰레기 소화액과 하수 슬러지에 대한 대체탄소원 가능성을 연구하였는데 폐자원의 산발효는 낮은 pH로 인한 알칼리원의 추가공급이 요구되고 탄소원 자체 C/N 비가 상대적으로 낮다는 문제점을 지적하였다.

둘째, 대체탄소원의 일반기준을 만족하는 산업부산물을 가공·정제 재활용하는 것을 검토할 수 있다. 최은희 등⁴⁾은 메탄올, 피혁폐수, 제과폐수, 정밀화학 부산물(보습코팅제 부산물, 말로네이트 부산물)에 대한 회분식 실험과 호흡을 측정을 통해, 기질에 따른 단위질량 질산성 질소 제거를 위해 요구되는 기질(COD)양 및 각 기질의 RBDCOD분율을 파악하였다. 정인철 등⁵⁾은 최은희 등이 선행연구⁴⁾에서 다룬 정밀화학 부산물(말로네이트 부산물, 보습코팅제 부산물)을 정제하여 N하수처리장의 대체탄소원으로 적용하는 연구를 추진, 그 중 말로네이트 생산 부산물로 외부탄소원을 전량 교체하는데 성공하였다.

하지만 대체탄소원 생산공정의 정비보수, 생산 및 수급변동, 공정 이상 등의 차이가 발생할 경우 하수처리장은 처리공정의 충격을 최소화 할 수 있는 기존의 외부탄소원을 비상공급해야 한다. 또한 대체탄소원의 초기 공급시 기존 외부탄소원과의 탄소원 호환성에 따라 최대 미생물 활성을 얻기 위해 요구되는 순응기간이 달라진다. Hallin⁶⁾ 등은 에탄올과 메탄올에 순응된 활성슬러지에 여러 가지 단일물질 기질을 투여하여 활성슬러지의 활성이 어떻게 변하는가에 대해 관찰하고 이를 주성분분석(PCA, principal component analysis)을 통해 정리하였다. 그 결과에 의하면 메탄올에 순응된 슬러지는 메탄올과 에탄올을 외부탄소원으로 투여할 경우 활성슬러지 활성도가 높아지는 반면, 지방산(acetate, propionate, butyrate)에서는 낮아지는 것으로 나타났다. 에탄올에 순응된 슬러지에서는 알콜류-methanol, ethanol, glycerol-는 물론 짝수의 탄소수를 가지는 지방산-acetate, butyrate-에서도 높은 탈질능을 보여 주었다. 위 PCA결과로부터 미생물이 이용하는 탄소원이 바뀔 때 알콜류는 알콜류, 지방산은 지방산끼리 교차 적용에 유리하다는 것을 알 수 있다. 또한 탄소수가 홀수인지 짝수인지에 따라서도 미생물 순응에 있어 영향이 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 정밀화학 부산물(보습코팅제 부산물)과 기존 외부탄소원인 메탄올의 탄소원 호환성을 관찰하기 위해 실제 플랜트를 이용하여 교차 투입시의 공정에 끼치는 특성을 평가하고자 하였으며, 탄소원 호환성이 좋은 정밀화학 부산물을 대체 외부탄소원을 사용함으로써의 약품비용 감소 및 제거성능에 대해 평가하였다.

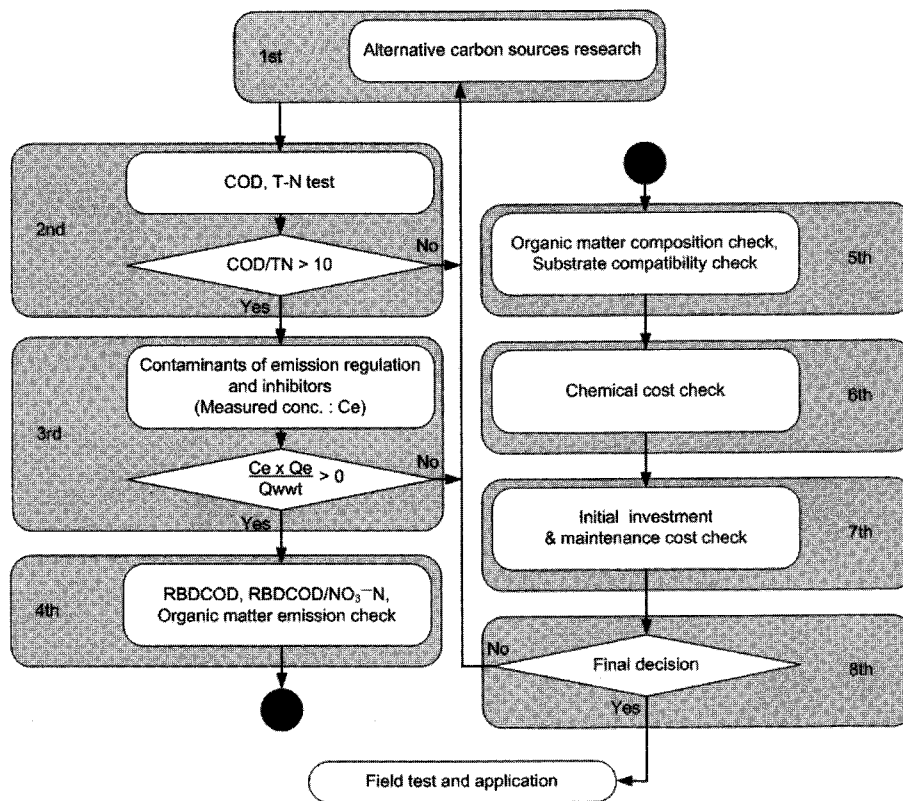


Fig. 1. Procedure of waste resource assessment for the alternative external carbon source.⁷⁾

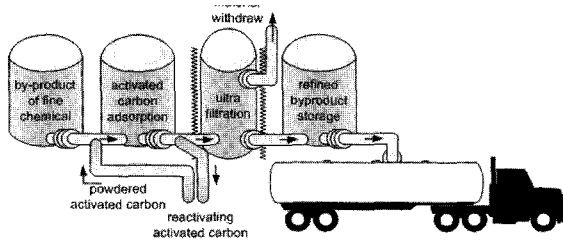


Fig. 2. Refinery process of fine chemical by-product.

2. 재료 및 실험방법

Choi⁷⁾ 등은 각종 폐수 및 부산물에 대한 탄소원 평가방법을 제시하였으며, 그 절차를 Fig. 1에 도식화하였다. 본 연구에서 정제된 보습코팅제 부산물에 대한 평가는 Fig. 1의 절차를 기본으로 하였으며, 특히 4번째 절차를 탄소원 교차주입 전·후 시점에 반복 수행함으로써 미생물의 순용 호환성을 검증하였다.

2.1. 보습코팅제 부산물의 정제 및 성상 분석

Fig. 2는 활성탄 흡착조와 한외여과막을 통해 보습코팅제 부산물의 고분자 셀룰로오스를 제거하는 정제공정을 보여준다.

정제된 보습코팅제 부산물의 COD_{Cr}, T-N, NH₄⁺-N, SS (suspended solid), pH, NaCl를 분석하였으며, 특정물질 배출허용기준 점검을 위해 CN, Cr³⁺, Cr⁶⁺, As, Hg, Cd, Pb, Zn, Fe, Ni, Cu, Mn 함유농도를 수질오염공정시험법에 의거 분석하였다. 또한 주요 유기성분 분석은 KS M 0031 2002 (GC/FID)를 통해 이뤄졌다.

2.2. 탄소원 교차주입 실험

메탄올과 보습코팅제 부산물의 탄소원 호환성을 평가하기 위해 J하수처리장에서 메탄올에 순용된 슬러지에 보습코팅제 부산물을 외부탄소원으로 공급하여 운전하다가 부산물의 공급을 중단하고 다시 메탄올을 공급하는 교차 적용 실험을 실시하였다.

Table 1의 탄소원 호환성 평가 실험의 Step 1)에서는 J하수처리장의 유입수와 메탄올에 순용된 활성슬러지에 대해 메탄올에 대한 생분해도와 탈질능을 측정하였다. Step 2)에서는 J하수처리장의 반송라인에서 채집한 활성슬러지를 실험실 규모의 MLE(modified Ludzack-Ettinger) 공정에서 보습코팅제 부산물을 기질로 하여 24일에 걸쳐 순용시키며, 5회에 걸쳐 생분해도 및 탈질능을 측정하였다. 이후 Step 3)에서는 유입 기질을 메탄올로 교체 적용하였으며, 2회에 걸쳐 생분해도 및 탈질능을 측정하였다. 본 실험에 사용된 MLE 공정은 총 용적 28 L(5.6 L×5)의 실험실 규모였으며, 무산소조 두 단과 뒤 이은 호기조 세 단으로 구성되었다 (Fig. 3). MLE 공정의 유입수는 COD_{Cr} 300 mg·L⁻¹, NH₄⁺-N는 50 mg·L⁻¹, PO₄³⁻-P 1 mg·L⁻¹가 되도록 보습코팅제 부산물(Step 2) 또는 메탄올(Step 1, Step 3)을 NH₄Cl, Na₂HPO₄·12H₂O와 함께 희석하여 주입하였고, HRT(hydraulic reten-

Table 1. The scheme of carbon source compatibility test

Step	Reactor	Carbon source (Organic substrate)	Period	Test	Test iteration
1	J-WWTP	Methanol	-	Biodegradable test Nitrate removal test	2
2	Lab. MLE	Fine chemical by-product	24 days	Biodegradable test Nitrate removal test	5
3	Lab. MLE	Methanol	5 days	Biodegradable test Nitrate removal test	2

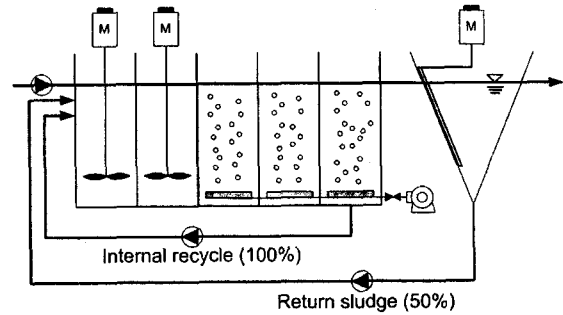


Fig. 3. Schematic diagram of lab. scale MLE process.

tion time) 10시간, SRT(sludge retention time) 9일, 내부반송은 유입유량 대비 100%, 슬러지 반송 50%로 운전하였다. 반응조 내 MLSS(mixed liquor suspended solid)는 2,500~3,000 mg·L⁻¹로 유지되었다.

생분해도실험

본 연구에서 호기조건에서의 생분해성 실험은 Ekama 등⁸⁾이 제시한 호흡을 측정방법에 따라 EnvironSoft사의 호흡을 측정기(Autoload & Biotox)를 이용하였고, 호흡을 측정결과를 통해 투여된 유기기질이 RBCOD로 이용되는 비율을 산출하였다. 호흡을 측정장치는 예비폭기조, 호흡실, DO-meter로 구성되어 있는데, 호흡실 유입유량은 0.68 L·min⁻¹, 호흡실 부피는 0.75 L이다. 순용된 활성슬러지는 lab. scale MLE 공정의 반송라인에서 채취한 슬러지 2 L를 예비폭기조에서 원수 주입없이 1.5시간 이상 폭기하여 잔존 유기물을 제거한 후, 내생상태에 도달하도록 하였다. 또한 질산화에 의한 산소 소비를 방지하기 위해 ATU(Allythiourea) 9mg·L⁻¹가 되도록 예비폭기조에 주입하였다. 예비폭기조에서 폭기된 슬러지는 호흡실로 연속유입되며, 1000 mgCOD_{Cr}·L⁻¹로 희석된 탄소원 0.98 L를 첨가한다. 호흡실 유입 활성슬러지의 DO는 60초 동안 측정, solenoid valve 흐름 전환, 60초간 호흡실 유출활성슬러지 DO 측정 절차를 반복한다. DO는 2초 간격으로 측정되지만 밸브전환직전 10초 동안의 DO를 평균하여 호흡을 계산에 사용하였다. 단위 시간, 단위 VSS당 호흡율(R_a)은 다음의 식 (1)에 의해 계산되었다.

$$R_a = \frac{Q}{V} \cdot \frac{(DO_{in} - DO_{out})}{MLVSS} \cdot 60,000 \quad (1)$$

- Ra = 호흡율, mgO₂/gVSS/hr
- Q = 호흡실 유입 시료유량, mL/min
- V = 호흡실 부피, L
- DO_{in} = 호흡실 유입 DO, mgO₂/L
- DO_{out} = 호흡실 유출 DO, mgO₂/L
- MLVSS = MLVSS 농도, mgVSS/L
- 60,000 = 단위환산계수, (mgVSS · min)/(gVSS · hr)

$$OUR = \frac{R_a \cdot T_d \cdot MLVSS}{60000} \quad (2)$$

- OUR = 회분식 반응기 1 L당 RBDCOD 소비로 인한 산소 이용량, mgO₂/L
- T_d = DO 측정치 채취 간격, min
- 60,000 = 단위환산계수, (mgVSS · min)/(gVSS · hr)

식 (2)는 Ra로부터 부피당 산소 섭취량을 나타내는 OUR (oxygen uptake rate)을 산출하는 과정이며, 식 (3)과 식 (4)에 의해 원수(1,000 mgCOD_{Cr}/L로 희석된 보습코팅제 부산물) 중 RBDCOD농도를 구할 수 있다.

$$Y_H = \frac{\text{biomass produced}}{\text{substrate consumed}} = \frac{COD_{degrad.} - \Delta OUR}{COD_{degrad.}} \quad (3)$$

- Y_H = 종속영양 미생물 생산계수, mgMLVSS/mgCOD
- COD_{degrad.} = 소모된 COD 농도, mgCOD/L
- ΔOUR = RBDCOD 분해기간의 OUR합계, mgO₂/L

$$C_{RBD,a} = \frac{1}{(1 - Y_H)} \cdot \Delta OUR \cdot \frac{(V_{ml} + V_{ww})}{V_{ww}} \quad (4)$$

- C_{RBD,a} = 주입된 원수(외부탄소원) a의 RBDCOD농도, mgCOD/L
- V_{ml} = 원수가 유입되기 전 슬러지 부피, L
- V_{ww} = 주입된 원수부피, L

탈질능 측정 실험

유효용적 1.5 L의 회분식 반응기에서 수행하였다. 회분식 반응기의 희석률을 일정하게 하기 위해 MLSS 2.2-2.5 g · L⁻¹ 범위의 슬러지 0.8 L에 희석된 보습코팅제 부산물(Step 2) 또는 희석된 메탄올(Step 1, Step 3) 0.4 L를 혼합하였다. 탈질실험을 위한 회분식반응기내의 초기 질산염농도는 KNO₃로 42.8±2.2 mgNO₃-N · L⁻¹의 범위가 되었으며, COD 농도는 투입되는 탄소원을 적절히 희석하여 473±21 mg/L 범위로 조정하였다. 탈질실험이 진행되는 동안 초기 30분 이내에는 5분 간격으로, 그 이후에는 10-30분 간격으로 약 3시간 동안 filtered COD, NO₃-N농도를 측정하였다. 회분식 반응조 내의 DO는 0.1 mg · L⁻¹ 이하로 유지되었으며, 교반기의 교반강도는 50 rpm, 온도는 20-22℃ 범위로 유지하였다.

2.3. 보습코팅제 부산물 현장 적용 평가

적용성 평가를 통해 선정된 보습코팅제 부산물을 J하수 처리장의 대체 탄소원으로 주입하여 유출수에 미치는 영향을 평가하는 현장 적용 평가는 2004년 4월 17일~2004년 5월30일까지 진행되었다. J하수 처리장은 응집순환법 공정을 기본으로 3개 처리 계열로 이루어져 있고 평가 기간의 일평균 유입유량은 3개 계열 전체에 104.0×10³ m³ · d⁻¹이었다. HRT는 설계유량과 유입유량의 차이에 의해 약 16 시간이며, SRT는 39일에 MLSS는 평균 2,800 mg/L로 유지되었다. 내부반송은 유입유량에 대해 150%, 슬러지반송은 116%로 운전되었다.

3개 계열중 C계열을 대체탄소원계열로 설정, 보습코팅제 부산물을 외부탄소원으로 공급하였으며, B 계열을 메탄올을 외부탄소원으로 하는 대조군으로 설정하고 함께 관찰하였다. 전반적인 공정 상태 모니터링을 위해 BOD₅, COD_{Mn}, T-N, NH₄⁺-N, NO_x-N, NO₂⁻-N, MLSS, DO, 측정하였으며, 각 항목은 수질오염공정시험법에 의거 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 보습코팅제 부산물의 성상 분석 결과

정제된 보습코팅제 부산물의 COD_{Cr}는 55,000 mg±3,000 mgCOD/L 였으나, NH₄-N 및 T-N은 검출되지 않아 대체탄소원 자체의 질소제거로 인한 탄소원 손실은 없다(Table 2). NaCl은 10% 정도가 함유되어있으며, 특정 물질에 대한 분석 결과는 모든 항목에서 환경부령 나지역 기준 이하로 검출 또는 검출 되지 않았다.

유기물 구성성분은 탄소수 네 개 이하이며, 직렬사슬 구조에 알킬기를 가진 메탄올, 프로필렌글리콜, 메톡시프로판올로 밝혀졌으며, 총 유기물에 대한 구성비는 4 : 3 : 3이었다.

3.2. 탄소원 교차주입 실험 결과

탄소원 교차주입 실험을 위해 2회에 걸쳐 J하수처리장 활성슬러지에 메탄올을 기질로 공급하여 호흡율 및 NO₃⁻-N 제거능을 측정하였다(Step 1). Fig. 4(a)의 호흡율 측정 결과를 통해 계산하면 J하수처리장 활성슬러지는 메탄올의 99.5%를 RBDCOD로 사용하여, 외부탄소원으로 적용되고 있던 메탄올에 대해 잘 순응되어 있음을 알 수 있었다. 무산소 조건하에 메탄올을 이용한 탈질 실험결과를 Fig. 4(b)에

Table 2. Characteristics of fine chemical by-product

Items	Measured values
COD _{Cr}	55,000±3,000 mg · L ⁻¹
T-N	ND
NH ₄ ⁺ -N	ND
pH	10.0 ± 0.5
SS	5 mg · L ⁻¹
NaCl	10 ± 1%

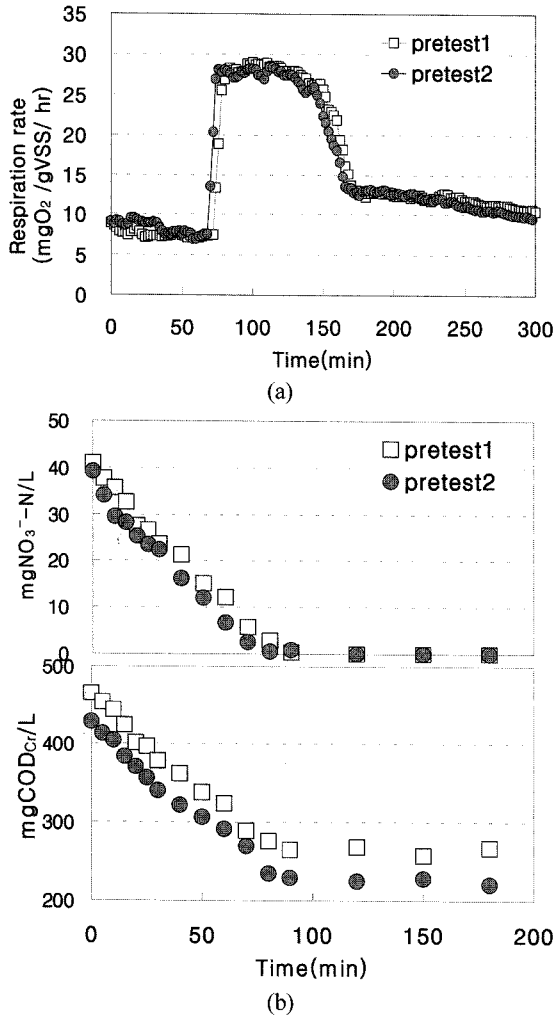


Fig. 4. Pretest results using methanol with the activated sludge from J-WWTP before acclimation to a lab-scale MLE process; (a) Oxygen uptake rate profile for RBDCOD calculation, (b) nitrate and COD profiles for batch test.

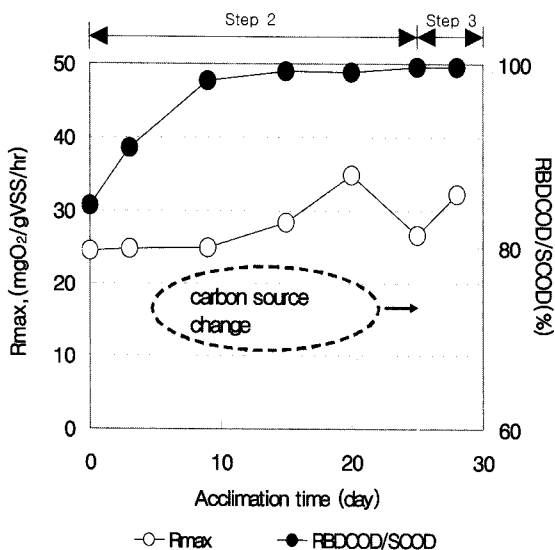


Fig. 5. Variation of R_{max} and RBDCOD/SCOD according to acclimation time.

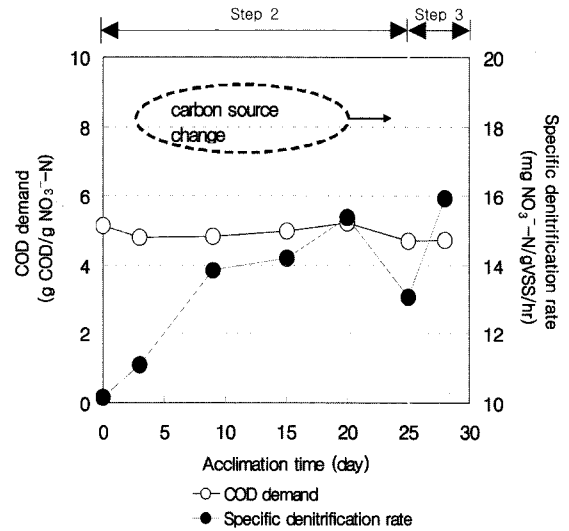


Fig. 6. Variation of COD demand for nitrate removal and specific denitrification rate according to acclimation time.

도시하였다. 비탈질율은 $14.7 \text{ mgNO}_3\text{-N} \cdot \text{g VSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 였으며, 단위 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거에 필요한 COD요구량은 평균 $4.95 \text{ gCOD}_{Cr} \cdot (\text{gNO}_3\text{-N})^{-1}$ 로 Christensson 등⁹⁾의 $4.45 \text{ gCOD}_{Cr} \cdot (\text{gNO}_3\text{-N})^{-1}$, 최은희 등⁴⁾의 $4.37 \text{ gCOD}_{Cr} \cdot (\text{gNO}_3\text{-N})^{-1}$ 보다는 다소 높았다.

동일한 방법으로 Step 2)와 Step 3)에서 보습코팅제 부산물과 메탄올의 탄소원 교차 주입 실험을 실시하였다. 보습코팅제를 탄소원으로 사용한 Step 2)에서 최대호흡율(R_{max})은 순용기간에 따라 높아지는 경향을 보여주었으며, RBDCOD 사용율은 무순용 단계에서 84.5%, 3일 이후부터는 90%를 넘어 이후 98-99%를 나타내어 최은희의 선행연구¹⁰⁾에서 보고된 피혁폐수(40.3%), 석유화학폐수(25.8%), 제과폐수(28.3%)에 비해 매우 높은 값을 나타내었다. 이를 통해 보습코팅제 부산물이 메탄올에 순용된 활성슬러지에서 높은 생분해도와 짧은 순용기간을 가지는 것을 알 수 있다(Fig. 5). 이는 정제된 보습코팅제 부산물의 구성성분이 메탄올과 같이 알코올을 가지며, 분해 메카니즘에서 기질 호환성을 가지기 때문이다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거에 필요한 COD요구량 변동은 순용기간과는 무관하게 보이며, 평균 $5.00 \text{ gCOD}_{Cr} \cdot (\text{gNO}_3\text{-N})^{-1}$ 였으나, 같은 기간에 비탈질율은 순용기간에 따라 커지는 것이 확인되었다(Fig. 6).

Step 3)에서는 보습코팅제에 순용된 활성슬러지가 메탄올을 탄소원으로 할 때 어떤 특성을 보이는지를 관찰하였다. 메탄올 재순용 0일에서는 Step 1)에 비해 조금 낮은 최대호흡율 값을 나타냈다. 그러나 메탄올 재순용 3일에서는 Step 1)보다 높은 $32.2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 를 나타냈다(Fig. 5). 단위 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거에 필요한 COD요구량은 재순용 기간에 따른 영향없이 평균 $4.72 \text{ gCOD}_{Cr} \cdot (\text{gNO}_3\text{-N})^{-1}$ 였고 비탈질율은 재순용 0일에서 다소 떨어졌으나 재순용 3일에서 $15.9 \text{ mgNO}_3\text{-N} \cdot \text{g VSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 로 회복되었다(Fig. 6).

보습코팅제 부산물에 대한 활성슬러지 순용은 10일 정도 만에 메탄올과 거의 같은 RBDCOD 이용율을 보여 주었으

며, 부산물에 순용된 활성슬러지는 메탄올에 대해서도 높은 생분해 특성을 계속 유지하고 있음을 확인하였다. 이는 실제 처리장에서 비상시 메탄올과 대체탄소원의 교차 적용이 공정에 대한 충격 없이 자연스럽게 선택될 수 있음을 보여 준다.

3.2. 현장 적용 평가 결과

대체탄소원 보습코팅제 부산물의 현장적용 평가시에 J하수처리장의 일평균 유입량은 1개 계열당 $47,200 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$, 유입수질은 평균 $\text{COD}_{\text{Mn}} 107.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{BOD}_5 121.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, T-N $44.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 였다. COD_{Mn} 측정값이 BOD_5 에 비해 낮은데, 인근 공단지역 N처리장에서도 유사한 현상이 있는 것으로 미뤄 COD 측정에 대한 방해 요인이 있는 것으로 추측된다. 따라서 본 연구에서는 BOD_5 값을 기초로 외부탄소원 투입량에 대해 고찰하였다.

메탄올을 대체탄소원으로 사용하는 경우 주입율은 약 $80 \text{ g}_{\text{methanol}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{influent}}$ ($101.26 \text{ mL}_{\text{methanol}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{influent}}$)였다. 이는 위

Table 3. COD properties of carbon sources

carbon source	TCOD_{Cr} (mg/L)	$\frac{\text{SCOD}_{\text{Cr}}}{\text{TCOD}_{\text{Cr}}}$	$\frac{\text{RBDCOD}}{\text{SCOD}_{\text{Cr}}}$	Purity (%)	Dosage volume ratio
methanol	1,173,150	1.0	1.00	99.8	1.0
fine chemical by-product	55,000	1.0	0.99	-	21.6

의 유입수 조건을 고려할 때 BOD_5 기준 C/N비 5.5로 보상하는 효과가 있다. 부산물 외부탄소원의 현장적용 시험에서 투입 외부탄소원 주입율 결정은 Table 3의 양론 관계를 토대로 하여 유입수 C/N비를 5.5로 보상하는 것을 목표로 하였다. 이를 통해 결정된 실험계열에 대한 보습코팅제 부산물 주입량은 $2,250 \text{ mL}_{\text{FCB}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{influent}}$ ($106.2 \text{ m}^3_{\text{FCB}} \cdot \text{day}^{-1}$)로 하였다. 계산은 식 (5)에 의하였으며, 유입수 유기물 농도 지표는 BOD_5 측정값을 활용하였다.

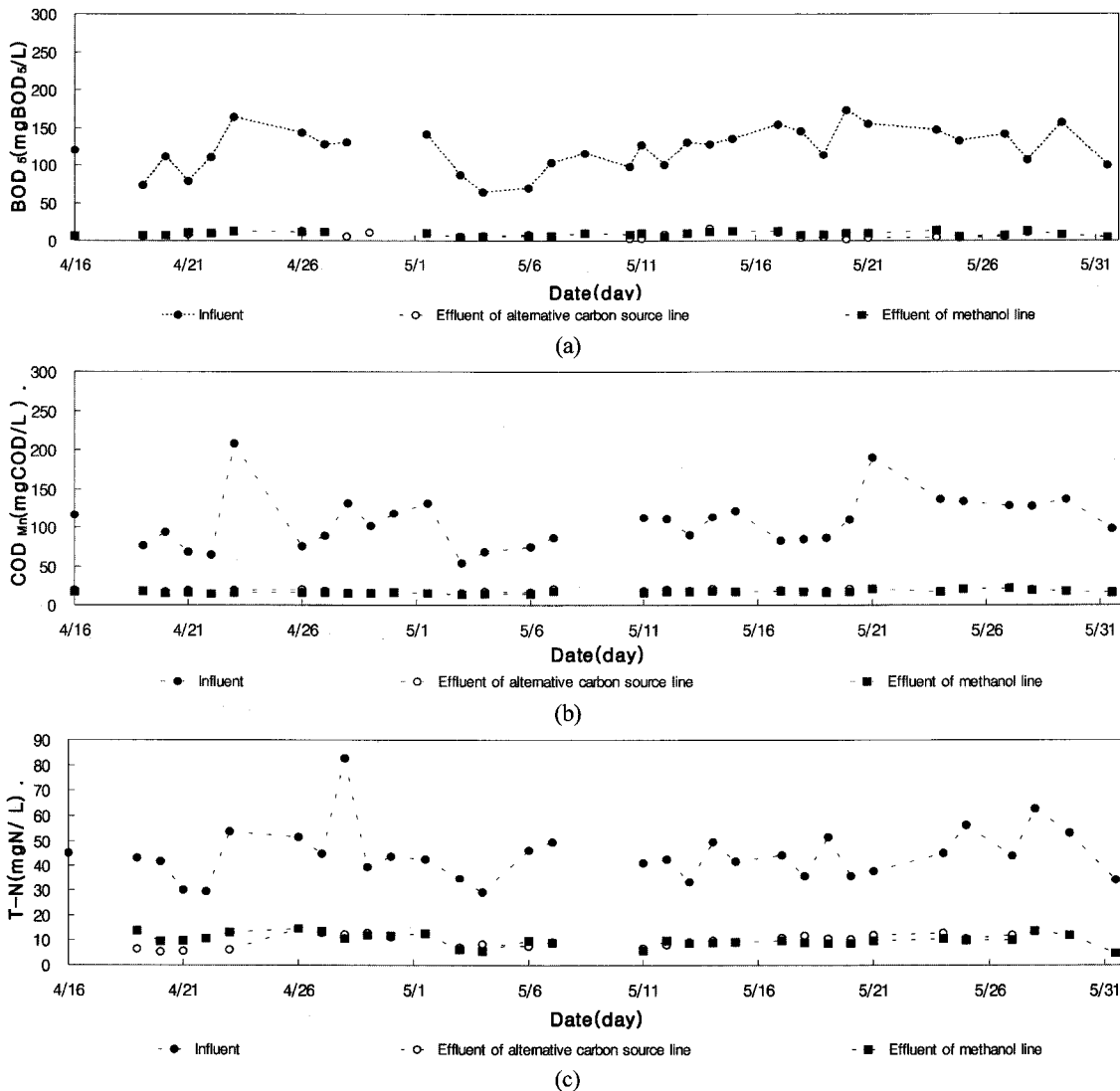


Fig. 7. Field test profiles at J-WWTP; (a) BOD_5 profiles, (b) COD_{Mn} profiles, (c) T-N profiles.

Table 4. Summary of alternative carbon source field application test(19th April~30th May)

		(unit: mg · L ⁻¹)			
		Max.	Min.	Average	Compare*
BOD ₅	Influent	173.4	63.6	121.2±28.4	
	Fine chemical by-product line	16.6	2.0	6.8±3.6	▼2.1
	Methanol line	13.1	4.3	8.9±2.7	
COD _{Mn}	Influent	207.8	54.2	107.1±33.8	
	Fine chemical by-product line	21.5	15.4	18.8±1.6	▲2.0
	Methanol line	21.4	13.6	16.8±1.8	
T-N	Influent	82.7	29.1	44.3±10.6	
	Fine chemical by-product line	15.5	5.4	10.0±2.8	▼0.3
	Methanol line	17.0	4.8	10.3±2.7	

*comparing test line(fine chemical product line) to reference line (methanol line)

$$Q_{CS} = \frac{(CN_o - CN_i) \times TN_i \times Q_i}{COD_{CS}} \quad (5)$$

- CNi : 유입 C/N 비, gCOD · gN⁻¹
- CNo : 목표 C/N 비, gCOD · gN⁻¹
- COD_{CS} : 외부 탄소원 COD, gCOD · m⁻³
- TN_i : 유입 T-N, gN · m⁻³
- Q_{CS} : 일 외부 탄소원 요구량, m³ · day⁻¹
- Q_i : 일 유입량, m³ · day⁻¹

Fig. 7은 보습코팅제 부산물 대체탄소원의 현장 적용 기간 중 유입수 및 실험계열과 대조계열의 유출수 수질을 측정 한 것으로 두 계열 모두 안정적인 유출수 수질을 유지하고 있음을 알 수 있다. 실험기간에 대해 부산물을 이용한 대체탄소원 계열의 측정값이 표준편차에서 조금씩 높았으나, COD_{Mn}에서 메탄올 계열보다 2.0 mg · L⁻¹ 높은 평균을 보였다. 그러나 BOD₅에서는 오히려 2.1 mg · L⁻¹ 낮았으며, T-N은 0.3 mg · L⁻¹ 낮았다(Table 4). 앞서의 3.2절의 실험 결과에 따르면 메탄올에 비해 보습코팅제의 최대호흡율(R_{max})과 비탈질율이 근소하게 낮았다. 이로부터 탄소원 소모량에서 이용되지 않는 부분의 비율이 메탄올보다 높아 유출수 COD_{Mn} 값에 기여하는 것으로 보인다.

Fig. 8(a)에서 외부탄소원 교체 초기 10일간의 유출수 수질 평균을 비교하였다. 실험군의 수질은 대조군과 비교하여 BOD₅ 2.2 mg · L⁻¹, T-N 2.4 mg · L⁻¹ 낮게 나타났고 COD_{Mn}은 2 mg · L⁻¹ 높게 나타났다. 10일 이후의 평균 농도를 비교하면 BOD₅ 2.2 mg · L⁻¹, T-N 2.4 mg · L⁻¹ 낮게 나타났고 COD_{Mn}은 2 mg · L⁻¹ 높게 나타났다(Fig. 8(b)).

초기 10일간과 이후 기간의 결과는 전반적으로 안정적인 수질을 유지하며 그 경향에서 차이가 없어 보인다. 이는 앞서 3.1에서 고찰되었던 보습코팅제 부산물의 성상이 미생물에 대해 기질 호환성을 가지기 때문이며, 이는 3.2절에서 탄소원 교차주입에 의해 입증되었다.

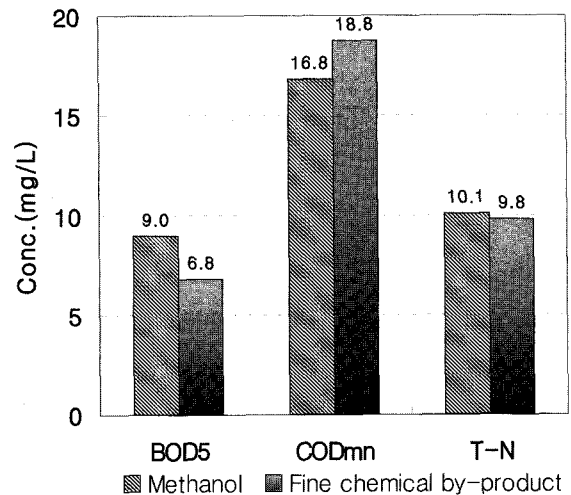
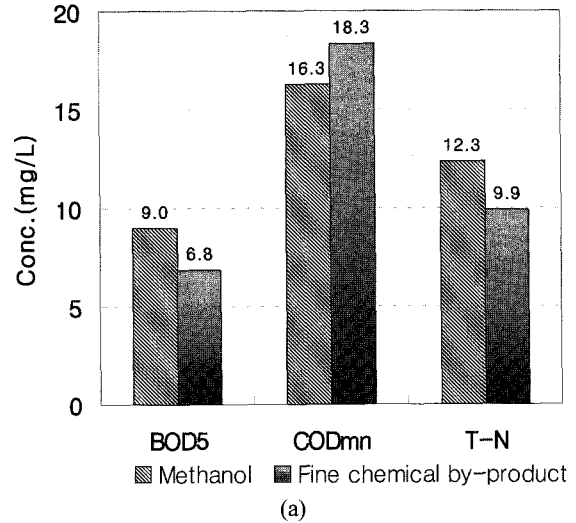


Fig. 8. Comparison of field test with different carbon sources; (a) average during initial 10 days, (b) average after 10 days of field test period.

대체의부탄소원 이용은 하수처리장 운용에서 약품비 절감을 목표로 한다. 본 연구에서 사용된 대체탄소원은 전처리 비용 및 운반비, 공급시설에 대한 투자비 회수 등을 고려하여 ₩7,500 · m⁻³FCB으로 계산되었다. 이를 바탕으로 메탄올과의 가격 비교를 통해 본 외부탄소원 비용 절감액은 1개 계열당 ₩361,733×10³ · yr⁻¹로 약 55.4%의 약품비 절감이 가능하다(Table 5).

Table 5. Chemical cost reduction with fine chemical by-product

External carbon source	Dosage rate (mL · m ⁻³)	Influent (m ³ · day ⁻¹)	Dosage flow (m ³ · day ⁻¹)	Unit cost (₩ · m ⁻³)	Yearly cost (10 ³ ₩ · yr ⁻¹)	Note
methanol	104.2	47,200	4.92	363,400	652,425	-
Fine chemical by-product	2,248.9	47,200	106.15	7,500	290,580	55.4% reduction

4. 결론

정밀화학 부산물(보습코팅제 부산물)과 기존 외부탄소원인 메탄올의 탄소원 호환성을 평가하기 위해 수행한 순응 실험과 실제 플랜트 적용을 통한 영양염류 제거 특성 및 약품비용 평가를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Lab. scale MLE 반응기에서 J하수처리장 활성슬러지는 보습코팅제 부산물에 대한 10일 이내의 빠른 순응과 98~99%에 이르는 생분해도를 보여주었다. 또한 탄소원을 메탄올로 교차 투입한 실험에서도 메탄올을 이용한 생분해능과 탈질능이 잘 유지되었는데, 최대호흡율 $29.5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ (Step 1 : pretest), $26.6 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ (Step 3 : 재순응 0일), $32.2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ (Step 3 : 재순응 3일)로 관찰되었다. 같은 기간의 비탈질율은 $14.7 \text{ mgNO}_3\text{-N} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ (Step 1 : pretest), 13.6 (Step 3 : 재순응 0일), $15.9 \text{ mgNO}_3\text{-N} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ (Step 3 : 재순응 3일)로 나타났다. 이러한 결과는 대체탄소원 보습코팅제 부산물 주요 구성성분이 메탄올(methanol), 프로필렌글리콜(propylenglycol), 메톡시프로판올(methoxypropanol)로 모두 알콜기를 가지고 있어 상용 외부탄소원인 메탄올과 기질 호환성을 가진다는 해석을 뒷받침하며, 대체탄소원 개발 및 선정에서 메탄올과 기질 호환성을 가진 대체탄소원의 사용을 통해 탄소원 수급문제 발생에도 유연하게 대처할 수 있는 방향을 확인하였다. 또한 J하수처리장은 대체탄소원의 공급을 통해 외부탄소원 비용의 55.4%를 절감할 수 있어 외부탄소원의 경제적 수급과 산업 부산물의 재활용이라는 성과를 거두었다.

참고 문헌

- Jowitt, Z. L., Donald, S. M., and Harlan, G. K., "Using thermophilic aerobic digested sludge supernatant as a potential carbon source in biological nutrient removal system," in *Proceedings of the 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference-ASIAN WATERQUAL '99*, IWA publishing, Taipei, 1, pp. 388~393(1999).
- Nam, K. H., Ahn, Y. H., and Min, K. S., "Biological nutrient removal for low Strength sewage in rural areas using a fermenter supernatant as an external carbon source," in *Proceedings of the 7th IAWQ Asia - Pacific Regional Conference - ASIAN WATERQUAL '99*, IWA publishing, Taipei, 1, pp. 41~46(1999).
- 최은희, 전병희, 우혜진, 이재현, 최광수, 김창원, "고도 폐수처리를 위한 폐자원 재활용에 관한 연구," *대한환경공학회지*, 24(3), 521~531(2002).
- 최은희, 우혜진, 고주형, 부경민, 김창원, "다양한 탈질용 대체기질물질의 성능평가," *대한환경공학회지*, 24(9), 1561~1568(2002).
- 정인철, 김호영, 강동효, 정종순, 이상원, 임근택, 김창원, "유기폐자원을 이용한 고도하수처리 대체탄소원 개발 및 실험플랜트 적용," *한국환경과학회지*, 10(13), 911~919(2004).
- Hallin, S. and Pell, M., "Metabolic properties of denitrifying bacteria adapting to methanol and ethanol in activated sludge," *Water Res.*, 32(1), 13~18(1998).
- Choi, E. H., Ko, J. H., Woo, H. J., Jun, B. H., Kim, C. W., "Evaluation of waste reuse for biological nutrient removal process as an external carbon source," in *Proceedings of the Enviro 2002 & IWA 3rd World Water Congress*, Five leading associations(Australian Water Association, Clean Air Society of Australia & New Zealand, Environment Business Australia, International Water Association, Waste Management Association of Australia), Melbourne, pp. 445~446(2002).
- Ekama, G. A., Dold, P. L., and Marais, G. V. R., "Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems," *Water Sci. Technol.*, 18(6), 91~114(1986).
- Christensson, M., Lie, E., and Welandar, T. A., "A comparison between ethanol and methanol as carbon source for denitrification," *Water Sci. Technol.*, 30(6), 83~90(1994).
- 최은희, Bioferric 슬러지 및 대체외부탄소원을 이용한 생물학적 폐수처리 성능 향상, 부산대학교 대학원 환경공학과 박사학위 논문(2002).