

접촉조 결합형 연속회분식반응조를 이용한 질소제거

남세용 · 이상민*[†] · 김동욱* · 서용찬**

한경대학교 환경공학과 · *공주대학교 환경공학과 · **상지대학교 환경공학과

(2005년 10월 20일 접수, 2005년 11월 15일 채택)

Contactor Coupled Sequencing Batch Reactor for Nitrogen Removal

Se-Yong Nam · Sang-Min Lee*[†] · Dong-Wook Kim* · Yong-Chan Seo**

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University

*Department of Environmental Engineering, Kongju National University · **Department of Environmental Engineering, Sangji University

ABSTRACT : A contactor coupled sequencing batch reactor composed of pre-anoxic contact zone and intermittently aerated zone was proposed and operated for nitrogen removal. Emphasis was placed on the fact that the contactor can be operated in a rapid reaction mode that results in biological uptake but incomplete metabolism of organic matter. Consequently, 61.2% of the sewage SCOD was adsorbed to activated sludge by 30-minute contact reaction. The specific uptake of organic matter was 22.3 mg SCOD/g MLVSS that enhanced the denitrification efficiency in the following denitrification stage. The removal efficiencies of the organic matter(SCOD) and the total nitrogen(T-N) were 86% and about 60% at the TCOD/TKN ratio as low as 6.0, respectively.

Key Words : Biological Uptake, Contactor, Sequencing Batch Reactor, Nitrogen Removal, TCOD/TKN Ratio

요약 : 접촉부와 간헐포기부로 구성된 접촉조 결합형 연속회분식반응조를 질소제거를 위해 제안하고 실험적으로 연구하였다. 짧은 체류시간의 접촉반응을 통해 활성슬러지 플록에 유기물질이 생물흡착되지만 불완전 대사가 진행된다는데 근거를 두고 있다. 결과적으로 실하수의 경우 유입 유기물질의 61.2%가 접촉반응 30분 만에 흡착되었다. 유기물질의 비흡착량은 22.3 mg SCOD/g MLVSS였으며, 이는 후속되는 공정에서 탈질효율의 향상에 기여하였다. 연속운전을 통한 전체적인 처리효율은 TCOD/TKN 비가 6이하의 낮은 조건에서도 SCOD 및 T-N 제거율이 각 86%와 60%를 유지하였다.

주제어 : 생물흡착, 접촉조, 연속회분식반응조, 질소제거, TCOD/TKN 비

1. 서론

1970년대 후반부터 하수처리를 시작한 우리나라는 그 후 급속한 도시화와 산업화로 인해 수질오염이 심화되면서 1980년대부터 본격적인 하수도사업을 시행하여 하수처리시설 건설을 추진해 왔다. 그 결과 1976년 4%에 불과했던 하수도 보급률은 2003년 말 기준 78.8%까지 향상되었다. 그러나 이러한 양적인 증가에도 불구하고 수질오염은 크게 개선되지 않고 있으며, 오히려 심화되어가고 있는 곳도 있는 실정이다. 이에 기존 처리시설에 대한 설계 및 운영상의 문제점들이 연구되고 있으며, 이를 개선하여 처리효율을 극대화하는 노력과 아울러 질소, 인 등의 영양물질에 대한 고도처리시설로의 개선방안도 함께 연구되고 있다. 가장 보편적으로 적용되고 있는 활성슬러지법을 이용한 질소제거 공정은 크게 탄소원을 필요로 하는 탈질조의 위치에 따라 전탈질공정과 후탈질공정으로 대별된다. 각 경우 장단점이 있으나 우리나라와

같이 COD/N 비가 낮은 하수에서 질소를 제거하는 데는 유기탄소원의 절대적 부족으로 탈질이 어렵다는 문제점이 지적되어 오고 있다. 그러나 지금까지 개발된 고도처리 공정들은 내부순환으로 인해 관로가 복잡하게 구성되어 있다는 단점과 탈질시 유기물이 부족하여 외부에서 유기탄소원을 별도로 주입해야 하는 경제적인 부담을 안고 있으며, 국내와 같이 잦은 유량변동 및 유기물 부하변동에 대한 대처능력이 약하다는 문제점들이 제기되고 있다.

최근 들어 대체탄소원의 개발과 함께 유입수에 존재하는 유기물질을 후속되는 탈질과정에 최대한 활용하고자 하는 공정들이 제안되고 있으며,¹⁻³⁾ 이러한 공정들은 활성슬러지의 유기물 흡착능력에 근거를 두고 있다.⁴⁻⁶⁾ 활성슬러지를 구성하는 미생물들이 세포의 고분자물질을 분비한다는 사실은 널리 알려져 있다. 일반적으로 미생물이 분비하는 세포의 고분자물질은 단백질과 다당류가 주류를 이룬다고 알려져 있으며, 이들 물질은 화학적 구조와 물리적 성질이 다양하여 특정 미생물의 경우는 응고제나 증점제로 사용되기도 한다. 미생물의 세포의 고분자물질은 환경이 불리할 때 활발히 분비하며 자신을 보호하는 작용을 하는 것으로 알려져 있고, 세포벽

[†]Corresponding author

E-mail: sangmin121@hanmail.net

Tel: 041-550-0395

Fax: 041-550-5385

주위에 두꺼운 막을 형성하여 박테리오파지나 살생물질의 침입을 방해한다. 세포의 고분자물질은 carboxylate, hydroxyl 및 phosphate와 같은 음이온성을 가지는 작용기를 가지고 있다.^{7,8)}

활성슬러지에 의한 생물흡착은 폐하수내에 존재하는 유기물이 용액상에서 미생물로 이동하는 현상이며 세포의 효소물질에 의해 콜로이드성 유기물질이 가수분해되기 위한 전단계 현상이다.⁵⁾ 이후 미생물에 의한 동화나 대사에 의해 유기물질이 제거되는 것이다. 생물흡착은 일반적으로 빠른 반응으로 알려져 있어 2~3분 이내에 유기물 흡착이 평형에 도착하는 것으로 알려져 있으나, 보고자에 따라 40분이나 2~3시간이 소요된다고 보고되는 경우도 있다.^{6,9)} 유기물의 생물 흡착의 원리는 정전기적 상호작용이나 소수성 상호작용이 그 원인으로 설명되고 있으나¹⁰⁾ 중금속의 생물흡착에 비해 작용기작이나 관련내용이 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 먼저 회분식 활성슬러지 흡착실험을 통해 미생물의 유기물질 흡착특성에 따른 적정 접촉시간을 파악하고, 흡착된 유기물질을 전자공여체로 이용한 탈질반응의 가능성에 대하여 살펴보고자 한다. 이를 바탕으로 접촉공정과 연속회분식반응조가 조합된 접촉조 결합형 연속회분식반응조를 제안하여 저부하 국내하수를 대상으로 생물학적인 질소제거 공정으로서의 가능성을 확인하는데 목적을 두고 있다.

2. 실험방법

2.1. 활성슬러지 흡착

생물흡착 실험에 사용된 슬러지는 도시하수처리시설의 반송슬러지로부터 채취하였으며, 잔류 유기물 및 질소화합물 등의 영향을 최소화하기 위하여 2시간이상 미리 포기시킨 후 탈이온수로 2회 세척하여 실험에 이용하였다. 실험은 상온(18~20℃)에서 회분식으로 진행되었으며, 공기의 유입을 막기 위해 실리콘 마개가 달린 1,000 mL 플라스크를 이용하였다. 슬러지와 합성하수의 원활한 접촉을 위해 80 rpm의 정속교반을 유지하였다. 슬러지 배양에 사용된 하수 및 회분식 실험의 유입수로 이용된 하수 및 합성폐수의 성분은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 합성폐수의 경우 먼저 글루코스과 암모니아를 함유한 합성폐수를 준비된 슬러지와 함께

Table 1. Characteristics of the sewage and synthetic wastewater

Item	Sewage	Synthetic wastewater
TSS (mg/L)	60-80	-
TCOD (mg/L)	150-270	-
SCOD (mg/L)	50-100	250 as glucose
Ammonia-N (mg/L)	17-25	30 as (NH ₄) ₂ SO ₄
Nitrate-N (mg/L)	0.8-1.2	30 as KNO ₃
TKN (mg/L)	36-42	-
ortho-P (mg/L)	3-5	3 as KH ₂ PO ₄
pH	7.4-7.6	7.0

플라스크에 넣고, 반응시간에 따른 용존 유기물질의 거동을 SCOD 농도로 측정하였다. 흡착된 유기물질을 이용한 탈질반응의 효율을 파악하기 위하여 흡착반응과 침전과정을 거친 플라스크의 상등액을 질산염 (30 mg NO₃⁻-N/L) 용액으로 대체하여 탈질효율을 측정하였다. 각 회분식 실험에서 반응용액의 MLVSS 농도는 약 2,700 mg/L를 유지하였다.

2.2. 공정구성 및 운전방법

접촉조 결합형 연속회분식 실험장치는 8 L 용량의 장방형 반응조로 접촉부와 주반응조로 구성되며, 하수원수와 반송슬러지는 연속적으로 유입되며, 유출수는 간헐적으로 배출되었다. 전반부에 접촉조를 설치하여 반응조로부터 연속적으로 슬러지를 반송시켜 원수와 접촉시킨 후 상향류로 유입시켰다. 접촉부의 체류시간은 0.5시간이며, 원수와 반송슬러지의 원활한 접촉 및 침전방지를 위해 10 rpm의 교반기를 설치하였다. 주반응조에는 포기장치와 200 rpm의 교반기가 타이며에 의해 주기적으로 운전되었으며, 접촉부와 주반응조 사이에는 정류판을 설치하였다. Fig. 1에 나타낸 운전개념도와 같이 유입은 침전 및 배출기간에도 연속적으로 이루어졌으며, 주반응조는 배출이후 수위 조절기를 거쳐 간헐포기 방식으로 포기와 교반을 시켜주었다. 이후 침전 및 배출을 하는 연속회분식반응조의 운전방법을 적용하였다. 운전주기는 8시간을 1주기로 하루 3주기 운전되었다. 연구의 범위는 제안된 공정의 실험하수를 대상으로 질소 제거 가능성을 확인하는데 목적을 두었으므로 대표적인 운전시간인 8시간을 1주기로 하였고, 포기 및 비포기 비도 1:1을 적용하였다. 구체적으로 1주기는 혐기성기 1시간, 포기 및 비포기 6시간(1시간 간격), 침전 및 배출이 각 0.5시간으로 구성되었고, 슬러지 반송률은 100%로 운전되었다. 실험실 규모의 반응조이므로 미생물농도를 일정하게 유지하기 위해 SRT가 아닌 MLVSS를 기준으로 2,700 mg/L를 유지하도록 미생물량을 조절하였다.

2.3. 분석방법

COD, SS, ammonia nitrogen, TKN, T-P, pH 그리고 SVI 등의 분석은 Standard Methods에 따라 분석하였다.¹¹⁾ 분석시 모든 시료는 GF/C 여지로 여과한 후 즉시 분석하였으며, 24시간이상 보관 시에는 0.1 N 황산 1 mL를 첨가한 후 냉장 보관하였다. 음이온 성분의 분석은 이온크로마토그래피(DX-120 System, Ionpac AS4A-SC, ASRS-II, DIONEX)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성슬러지 흡착

반응시간에 따른 유기물질의 농도를 측정하여 활성슬러지에 대한 유기물질의 흡착량 및 비흡착량을 산정하였다. Shin 등¹²⁾의 연구에 따르면 흡착량 및 비흡착량은 다음과 같이 표현된다.

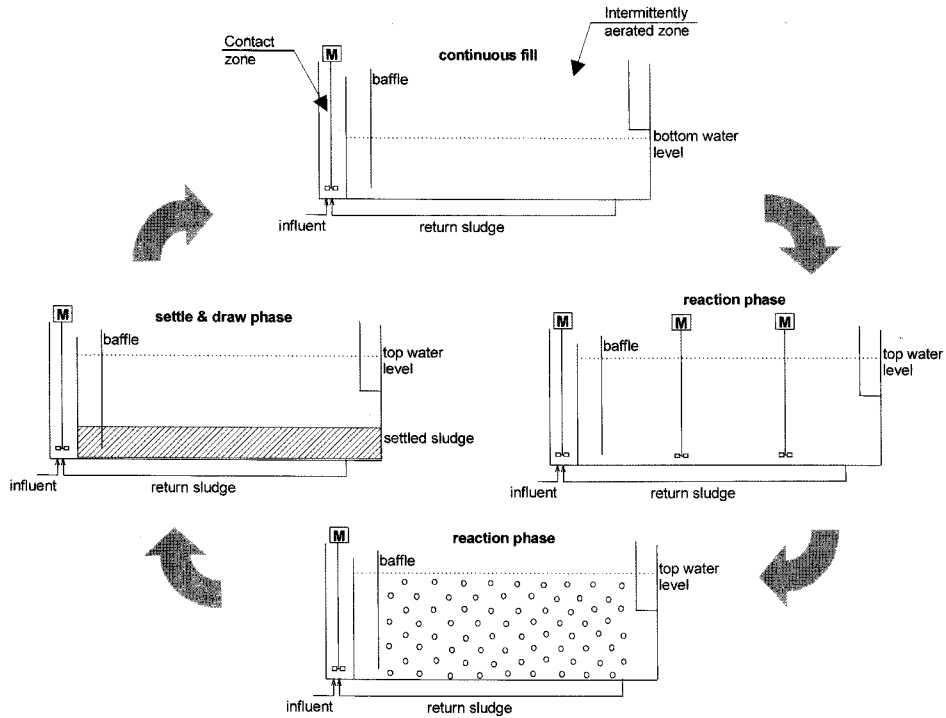


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

$$x = \text{흡착량 (mg)} = V(SCOD_0 - SCOD_t) \quad (1)$$

여기서 V는 반응용액의 부피 (L)를 나타내고, SOD₀는 유기물질의 초기농도 (mg/L)를 SCOD_t는 시간 t에서의 유기물질의 농도 (mg/L)를 각각 나타낸다. 이렇게 구해진 시간 t에서의 흡착량에 대해 반응에 참여한 미생물 농도를 고려해 줌으로써 다음과 같은 비흡착량을 얻을 수 있다.

$$(x/M_b) = \text{비흡착량 (mg/g)} = V(SCOD_0 - SCOD_t)/M_b \quad (2)$$

여기서 M_b는 반응에 참여한 미생물의 양 (g MLVSS)을 나타낸다. 식 (1)에서 구해진 흡착량 x를 미생물량 M_b로 나누어 얻은 값은 유기물질 비흡착량 (specific uptake of organic matter, mg SCOD/g MLVSS)으로 정의된다.¹²⁾

Fig. 2에 활성슬러지의 유기물질 비흡착량을 나타내었다. 유

기물질 초기농도가 약 100 mg SCOD/L인 실험수를 대상으로 시간에 따른 SCOD 농도변화를 살펴본 결과 접촉시간 30분에서 61.2%의 흡착률을 나타냈으며, 이후에는 SCOD 농도변화가 거의 없었다. 유기물질 초기농도 약 260 mg SCOD/L인 합성폐수의 경우 접촉시간 30분까지 유기물질의 활발한 흡착반응이 진행되었고, 30분경과 후부터 반응속도가 둔화되었다. 접촉시간 30분에서의 유기물질 흡착률은 약 64%로 나타났으며, 접촉시간을 1시간으로 늘려도 약 8%의 추가효율을 얻는데 그쳤다. 이를 바탕으로 이후 연속운전에서는 접촉부의 체류시간을 30분으로 설정하였다. 수행된 실험결과를 Table 2에 정리하면 실험수 및 합성폐수의 활성슬러지 흡착 실험에서 30분에서의 유기물질 흡착량 x는 각 60.2 및 165.6 mg SCOD였고, M_b는 약 2.7 g as MLVSS이었다. 따라서 유기물질의 비흡착량으로 각 22.3 및 61.3 mg SCOD/g MLVSS를 얻을 수 있었다.

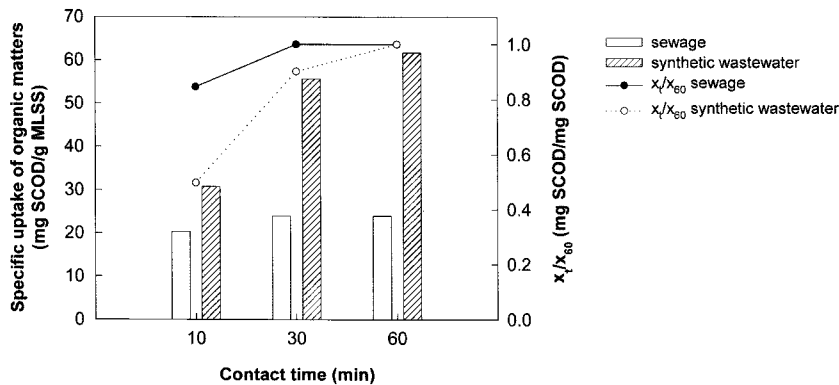


Fig. 2. Specific uptake of influent organic matter to the activated sludge.

Table 2. Batch experiments conducted

Item	SCOD ₀ (mg/L)	SCOD _{uptake} (mg)		mg SCOD _{uptake} /g MLVSS	
		30 min	60 min	30 min	60 min
Synthetic wastewater	259	165.5 (63.9%)	187.1 (72.2%)	61.3	69.3
Sewage	98.3	60.2 (61.2%)	60.4 (61.4%)	22.3	22.4

(%) : SCOD_{uptake} at time 30 and 60 min/SCOD₀
 MLVSS : 2,700 mg/L
 Reactor volume : 1 L

흡착된 유기물질을 이용한 탈질반응의 효율을 파악하기 위하여 합성폐수를 대상으로 30분 흡착반응 후 침전과정을 거친 플라스크의 상등액을 질산염(30 mg NO₃⁻-N/L) 용액으로 대체하여 탈질효율을 측정 한 결과 19 mg/L의 NO₃⁻-N을 제거할 수 있었다. 즉, 질산성-질소 1 g을 탈질화하는데 유기물질이 약 8.7 g 소모되었다. 이러한 흡착반응은 미생물이 처해 있는 공정의 동적인 상태에 따라 차이가 날 수 있지만, 하수 내에 존재하는 유기물질이 액상에서 미생물로 이동하는 전달 과정에서 체외로 분비된 효소에 의해 유기물질이 가수분해 되기 위해 미생물 표면에 흡착 또는 내부에 저장된 유기물질이 후속적인 환경에서 유기탄소원으로 사용될 수 있음을 나타내고 있다.^{5,6)}

3.2. 유기물 및 고형물 제거 특성

Fig. 3에 나타내었듯이 연속운전 기간동안 유입하수의 TCOD는 150~270 mg/L, SCOD는 50~100 mg/L, SS는 60~80 mg/L 범위로 유입되었다. 정상상태에 도달한 후 유출 TCOD 및 SCOD 농도는 각 25, 10 mg/L 이하로 유지되었으며, 이때의 제거율은 각 88% 및 89%를 달성하였다. 결과적으로 연속접촉회분식 공정의 특성상 침전 및 배출기에도 하수가 연속적으로 유입됨에도 불구하고 유출수내의 유기물 농도를 안정적으로 유지할 수 있었다.

유입원수의 SS 농도는 60~80 mg/L이었고, 유출수에는 5 mg/L 이하로 약 93%의 제거율을 보이며 안정적으로 유출되

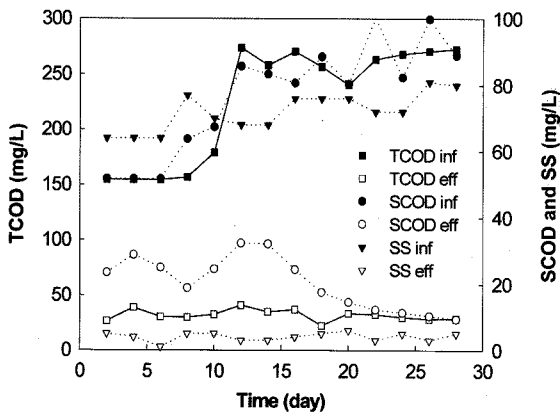


Fig. 3. Organic and SS concentrations in the influent and effluent.

었다. 또한 운전기간 중 평균 SVI도 70 이하로 유지되어 안정된 슬러지 침전성을 뒷받침하였다. 따라서 연속적인 원수 유입과 반송슬러지 흐름이 침전 및 배출기간 동안에도 효율적으로 제어됨을 확인하였다. 이는 본 시스템의 전반부에 설치한 접촉부가 일종의 선택조 (selector) 역할을 함으로써 사상성 미생물의 제어가 쉽고, 따라서 별킹 등 슬러지 침전성에 관한 인자들의 제어에 효과적이었다고 유추할 수 있다.¹³⁾

3.3. 질소 제거 특성

Table 1에 나타내었듯이 운전기간동안 유입수의 TCOD/TKN 비는 4.2~6.3 범위로 저농도 국내하수의 전형적인 특징을 보이고 있다. 운전초기 낮은 질산화 속도로 인해 총질소 제거율이 전반적으로 낮게 유지되었으나, 운전 15일 이후 총질소 농도는 36~43 mg/L에서 15 mg/L 내외로 감소하여 60~70%의 총질소 제거율을 얻을 수 있었다. 유출내의 질산성-질소 농도는 약 5 mg/L로 잔류하였다. 유입수의 TCOD/TKN 비와 총질소 제거율과의 상관관계를 도출한 결과, TCOD/TKN 비가 증가할수록 비례적으로 총질소 제거율이 향상됨을 확인하였고, TCOD/TKN 비가 6 이상에서 질소제거율이 높아짐을 알 수 있다(Fig. 4). 결과적으로 제안된 본 공정에서 보다 적절한 포기/비포기 반응시간을 통해 질산화를 향상시키는 도모하는 것과 원수 특성에 따른 세밀한 공정운영에 따라 접촉부를 통해 유입원수와 접촉한 슬러지가 반송흐름내의 질산성-질소를 효율적으로 탈질 함으로써 질소제거 효율이 개선될 여지가 있음을 시사하고 있다.¹⁴⁾

Fig. 5는 질소제거율에 대한 검증을 위해 제거된 총질소가 모두 질산화를 거쳐 탈질되었다고 가정한 후 제거된 질산성-질소에 대한 COD의 감소량으로 질산성-질소 1 mg당 소모된 COD와 g MLVSS 당 제거된 질산성-질소의 관계를 나타내었다. 계산결과 9.4 mg COD/mg NO₃⁻-N로 이는 1 mg 질산성-질소가 탈질되기 위해 요구되는 COD의 양으로 Ekama¹⁵⁾가 제시한 8.6 mg/L 그리고 Lee¹⁶⁾에 의해 제시된 9.24±1.53 mg/L와 근사한 값을 나타내고 있다. 또한 단위미생물이 하루 동안 제거하는 질산성-질소의 양은 0.03 g NO₃⁻-N/g MLVSS·d로 나타났는데, 결과적으로 Randall 등¹⁷⁾의 보고와 같이

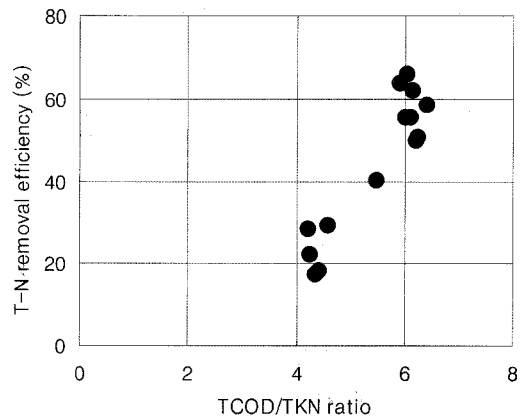


Fig. 4. T-N removal efficiency according to the influent TCOD/TKN ratio.

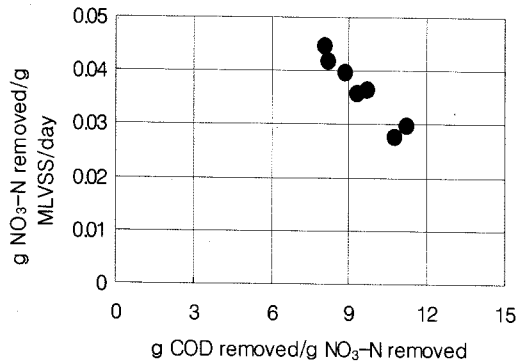


Fig. 5. Specific denitrification rate and organic requirement.

질산성-질소를 탈질시키는데 소모되는 COD의 양이 증가하면 비탈질속도는 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결론

낮은 유기물부하의 하수에서 질소를 효율적으로 처리하기 위해 활성슬러지 생물흡착에 근거한 접촉조 결합형 연속회분식 공정을 제안하여 실험하였다. 회분식 흡착실험을 통해 적정 접촉시간 선정과 흡착된 유기물의 탄소원 활용가능성을 확인하였고, 연속운전을 통한 유기물 및 고형물 제거율은 각 TCOD 88%, SCOD 89% 및 SS 93%를 나타내었다. SVI도 70 수준으로 유지됨으로서 하수가 연속적으로 유입됨에도 불구하고 안정적인 처리수질을 보여주었다. 질소제거는 유입 TCOD/TKN 비가 4.2-6.3 범위에서 진행되었으며, 이 때의 탈질에 필요한 유기물 요구량은 9.4 mg COD/mg NO₃-N로 나타났으며, 비탈질속도는 0.03 g NO₃-N/g MLVSS · d로 측정되었다. 이를 바탕으로 공정의 운전주기를 상황에 따라 응용할 경우 질소제거율의 향상과 슬러지 침전성을 안정적으로 유지할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Quan, Z. X., Jin, Y. S., Yin, C. R., Lee, J. J., and Lee, S. T., "Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal," *Bioresour. Technol.*, **96**, 1690~1695(2005).
2. Motonobu Goto, Ryusaku Obuchi, Tsutomu Hirose, Tsuyoshi Sakaki, and Masao Shibata, "Hydrothermal conversion of municipal organic waste into resources," *Biore-source Technology*, **93**, 279~284(2004).
3. Bortone, G. and et al., "Biological anoxic phosphorus removal-the DEPHANOX process," *Proc. WQI 18th IAWQ Biennial Conference*, 102~109(1996).
4. Mary B. Crombie-Quilty and Aiden J. McLoughlin,

- "The adsorption of bovine serum albumin by activated sludge," *Water Res.*, **17**, 39~45(1983).
5. Guellilil, A., Thomas, F., Block, J. C., Bersillon, J. L., and Ginestet, P., "Transfer of organic matter between wastewater and activated sludge flocs," *Water Res.*, **35** (1), 143~50(2001).
6. Riat, R. and Dague, R. R., "Laboratory studies on the anaerobic biosorption process," *Water Environ. Res.*, **67**, 1104~1110(1995).
7. Dugan, P. R. and Pickrum, H. M., "Removal of mineral ions from water by microbially produced polymers," *Proceeding 27th Ind. Waste Conference*, Purdue Univ., Eng. Ext. Ser. No. 141, 1019~1038(1972).
8. Bitton, G. and Freihofer, V., "Influence of extracellular polysaccharides on the toxicity of copper and cadmium toward *Klebsiella aerogenes*," *Microb. Ecol.*, **4**, 119~125(1978).
9. Torrijos, M., Cerro, R.-M., Capdeville, B., Zeghal, S., Payraudeau, M., and Lesouef, A., "Sequencing batch reactor: a tool for wastewater characterization for the IAWPCR model," *Water Sci. Technol.*, **29**, 81~90(1994).
10. Hall, E. R. and Liver, S. F., "Interactions of resin acids with aerobic and anaerobic biomass I. Partitioning on biosolids," *Water Res.*, **30**, 672~678(1996).
11. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Edn, Washington, D.C.(1992).
12. Shin, H. S., Nam, S. Y., Jun, H. B., and Park, H. S., "Biological uptake of influent organic matter as an electron donor for denitrification by activated sludge," *Biotech. Techniques*, **13**(6), 415~418(1999).
13. Wanner, J., Cech, J. S., and Kos, M., "New process design for biological nutrient removal," *Water Sci. Technol.*, **25**(4-5), 445~448(1991).
14. U.S. EPA., *Process Design Manual for Nitrogen Control*, EPA/625/R-93/010, Office of Technology Transfer, U.S. EPA., 249~293(1993).
15. Ekama, G. A., Siebritz, I. P., and Marais, G. R., "Considerations in the process design of nutrient removal activated sludge processes," *Water Sci. Technol.*, **15**, 283 (1983).
16. Sang I. Lee, *Denitrification with wastewater organics*, M.S. thesis, Univ. of Florida(1984).
17. Clifford, W. Randall, James, L. B., and H. David Stensel, *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*, Technomic publishing company. Inc.(1992).