

제올라이트를 첨가한 질산화 탈질공정에서 응집과 UF공정을 이용한 처리수내 용존 유기물질 제거 연구

Study on Removal of DOC for Effluent from Nitrification and Denitrification Process with Zeolite by Combined Process of Coagulation and UF Membrane

한장혁 · 윤태일 · 조경철* · 송재용

Jang Hyuk Han · Tai Il Yoon · Kyung Chul Cho* · Jea Yong Song

인하대학교 환경토목공학부

(2005년 6월 16일 논문 접수: 2005년 10월 10일 최종 수정논문 채택)

Abstract

This study was carried out to evaluate EPS and SMP variation of sludge and effluent in nitrification and denitrification process with zeolite addition, a possible reduction of effluent DOC by URC(Ultra Rapid Coagulation) process. As a biological wastewater treatment result, EPS formation of both aeration and anoxic sludges are not affect by SRT variation. However, EPS concentration of sludges is higher in aeration tank than in anoxic tank by 6~8 mg EPS/ g VSS. Linear relationship between SMP to DOC indicates that SMP of bulk solution contributes to most of the biological treatment effluent DOC. DOC and turbidity removal efficiency was more improved with URC process than in a conventional coagulation. For pretreatment of UF filtration DOC removal was advanced by URC process than only UF filtration.

Key words: Extracellular Polymeric Substances (EPS), Soluble Microbial Products (SMP), Sludge Retention Time (SRT), Substrate Utilization Rate

주제어: 체외고분자물질, 용해성 미생물 산물, 슬러지 체류시간, 기질분해속도

1. 서 론

우리나라는 인구증가와 산업화에 따라서 물 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 더욱이 7~8월에 연강수량의 60~70% 이상이 집중되고 있어, 효과적인 물

관리 시스템의 도입이 시급한 실정이다. 따라서 중수도의 개발은 이러한 물 부족 문제를 효과적으로 대처할 수 있는 한 방편이 될 수 있으며, 대규모 하수처리장이 운영되는 대도시에서, 하수 처리장 처리수를 주변의 공장 및 주거시설에 재이용할 경우 높은 경제적 잠재력을 갖게 될 것이다. 외국의 하수나 폐수 재이

*Corresponding author Tel: +82-32-874-7315, FAX: +82-32-874-7315, E-mail: greeno@chol.com (Cho. K.C.)

용 정책의 발전과 이들 제도를 시행한 결과를 볼 때 하/폐수 처리수는 재생 가능한 수자원임을 알 수 있다. 우리나라에서는 1979년 청계천 하수 처리장이 건설된 이래 2002년 말 기준 총 201개소의 처리시설이 가동 중이며 정확한 일 처리수 배출량은 집계하기 어렵지만 일일 설계 처리용량이 약 2000만 톤에 달하고 있어 우리나라의 수자원 현황에 비추어 보면 막대한 양이라 할 수 있다(건설교통부, 2001). 우리나라에서 2000년 12월에 개선된 하수도법에 따르면 하수처리 시설 용량의 5% 이상에 대하여 재이용 계획 및 재이용 시설 설치를 의무화하도록 규정하고 있다(건설교통부, 2003).

대부분의 도시하수처리장은 활성 슬러지 공법이나 그 변법으로 운영되고 있는데, 하수 처리수를 재이용하기 위해서는 부가적인 후처리가 요구된다. 지금까지 제시된 후처리 공정은 크게 응집, 고도산화, 막 공정 등으로 분류할 수 있으며, 특히 MBR(Membrane Bioreactor)은 높은 처리효율과 운전의 용이성으로 중수도 공정에서 가장 대표적인 후처리 공정으로 제시되고 있다(Gander, 2000). 그러나 높은 설치 투자비와 주기적인 막 세척 비용 등으로 인해 경제성이 낮다는 단점이 있다. 특히, 주기적으로 일어나는 막오염(membrane fouling)현상은 MBR에서 가장 큰 문제로 지적되고 있으며, 미생물에서 발생하는 EPS(Extracellular Polymeric Substances)가 막 오염을 일으키는 주요물질로 보고되고 있다(Lee, 2003). EPS는 미생물 신진대사 과정에서 생성되기 때문에 생물학적 공정의 운전조건에 따라 변화되며, 일반적으로 F/M(Food to Microorganism)비가 매우 높거나 반대로 아주 낮을 경우 EPS생성량이 증가한다고 보고되고 있다(Lee, 2003).

본 연구에서는 zeolite를 첨가한 질산화탈질공정 반응기의 SRT 변화에 따른 슬러지와 처리수 내 EPS(Extracellular Polymeric Substances) 변화를 관찰하고, 초고속응집공정과 UF공정을 이용하여 생물학적 처리수 내 용존 유기물을 제거하는 공정에서 UF공정 전처리 공정으로 초고속응집공정의 타당성을 평가하였다.

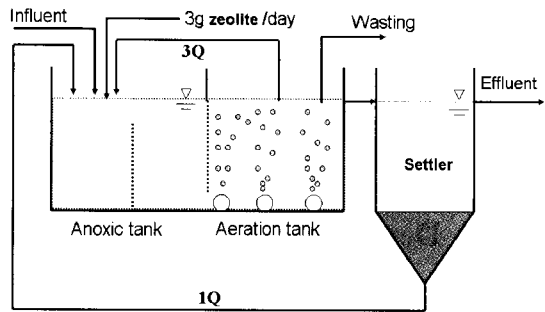


Fig. 1. Schematic diagram of pre-denitrification and nitrification reactor.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 생물반응기 장치 및 운전조건

본 연구에서 사용된 질산화 탈질 반응기는 Fig. 1처럼 무산소조(6L), 호기조(6L), 침전지(5L)로 구성되어 있으며, 인천 소재 S하수처리장의 반응슬러지를 이용하여 식종하였다.

본 연구의 제올라이트를 첨가한 질산화 탈질 공정은 반응기 내에 일정량의 제올라이트를 주입하여 상대적으로 긴 SRT와 높은 미생물 농도를 유지하여 질산화 탈질공정의 효율을 효과적으로 발전시킨 공정이다. 이(Lee, 2002) 등은 제올라이트가 수중의 암모늄 이온을 흡착하여 질산화 박테리아에게 유리한 성장조건을 제공한다고 보고하였다. 또한 Olah 등(Olah, 1989)은 활성슬러지 공정 폭기조에 제올라이트를 주입하므로써 고농도의 미생물을 유지할 수 있다고 하였으며 제올라이트는 미생물 플록의 seed 역할을 하며 이로 형성된 플록은 일반적인 플록보다 밀도가 높고 단단하다고 보고하고 있다. 이러한 앞선 연구를 바탕으로 생물학적반응기 운전 시 질산화 효율을 높이고 미생물 농도를 높게 유지시키기 위하여 분말 제올라이트를 매디아(carrier)로 사용하였다. 사용된 제올라이트는 실험을 위하여 직접 채취하여 분쇄한 천연 제올라이트로 평균입径은 19.75 μ m이며 자세한 특성은 Table 1에 나타내었다.

실험기간 동안 반응기내 분말 제올라이트의 농도는 5,000 \pm 1,000mg/L를 유지하였고, 이 때 반응기내 제올라이트의 농도는 MLFSS 농도와 같다고 가정하였다. 이는 실험 중 사용된 인공폐수는 모두 용존성

Table 1. The physical characteristics of zeolite used in the experiment

Parameters	Values
Water content (%)	9.60
Cationic exchange capacity (meq/g)	1.28
Compositions (%)	
Al ₂ O ₃	11.88
SiO ₂	72.17
Fe ₂ O ₃	1.98
CaO	1.30
MgO	0.86
K ₂ O	2.86
Na ₂ O	2.74
PbO	0.02
TiO ₂	0.25
MoO ₃	0.053
MnO	0.058
Ig-loss	14.02

상태이므로 운전 중 제올라이트의 주입만이 FSS를 유발한다고 보고 반응기내 MLFSS를 측정함으로써 유실되는 제올라이트를 추가하여 일정 농도로 유지시켰다. 실험기간동안 분말 제올라이트의 주입량은 평균 3.1g/d였다. 반응기 유입수로는 인공폐수를 사용하였고, 유입수 평균 COD_{Cr}, TN, TP의 농도는 각각 300mg/L, 40mg/L, 8mg/L였다. 인공폐수의 조성은 **Table 2**에 나타낸 바와 같다.

운전기간 동안 반응기내 pH는 7.2~7.5, 온도는 20±2°C로 유지하였다. 호기조내 용존산소농도는 5.0±0.3mg/L가 유지되도록 공기를 주입하였고, 무산소조의 용존산소농도는 0.3mg/L 이하로 유지하였다. 슬러지 내부 및 외부반송은 유입유량을 기준으로 각각 100%와 400%로 수행하였다. 반응기 HRT를 8hr로 고정된 상태에서 SRT를 20일, 10일과 5일로 감소시키며 EPS 및 SMP의 변화량을 관찰하였다.

2.2. EPS 전처리 및 분석방법

본 연구에서는 carbohydrates와 proteins이 EPS의 대부분을 차지한다고 가정하였다(Sponza, 2002). 슬러지내 carbohydrate와 protein 분석을 위한 전 처리 방법은 EDTA에 의한 추출방법을 이용하였다(Zhang, 1999). 먼저 슬러지내의 carbohydrate와 protein를 분석하기 위해서 호기조와 무산소조에서 30mL의 슬러지를 채취하고 1.8mL의 슬러지를 2 mL

Table 2. Composition of synthetic wastewater

Composition	Concentration (mg/L)
Glucose	300
NH ₄ Cl	76
(NH ₄) ₂ SO ₄	94
Na ₂ HPO ₄	18
NaH ₂ PO ₄	16
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.25
MgSO ₄ · 7H ₂ O	23
NaCl	12
CaCl ₂ · 2H ₂ O	28

tube에 10개씩 담았다. tube에 담은 슬러지를 원심분리기에서 4500rpm으로 10분 동안 고액 분리를 한 후 상등수는 따로 모아 두고, 추출 용액(EDTA-2%) 0.9mL와 초순수 0.9mL를 각각 넣고 1분간 shaking과 vortex를 수행한 다음 4°C 냉장고에 30분간 보관하였다. 그 후 다시 8000rpm에서 20분간 원심분리를 실시한 후 상등수를 채취하여 얻어진 초기 상등수 18mL와 추출 용액에 의해 채취된 18mL를 0.2µm cellulose acetate막으로 여과 한 후 분석을 실시하였다. 그밖에 반응기 처리수와 jar test 상등수는 특별한 전처리 없이 0.2µm cellulose acetate membrane으로 여과한 후 분석을 실시하였고, UF공정 처리수는 전처리 없이 분석을 실시하였다.

Carbohydrate의 분석은 standard로 glucose를 이용하고 Dubois Method를 사용하였으며, protein은 standard로 BSA를 이용하고 Hartee-Lowry Method를 사용하였다. 측정은 UV spectrometer(HP-agilent 8453)를 이용하였으며 carbohydrate는 490nm, protein은 650nm에서 측정하였다.

2.3. 응집 및 UF(Ultra filtration) 실험

일반응집과 초고속응집공정으로 질산화탈질공정의 처리수내 용존유기물 제거 가능성을 확인하기 위해, 생물반응기의 처리수를 대상으로 jar test를 실시하였다. 응집·침전처리 실험은 표준 jar test를 이용하여 실험실 batch test를 수행하였다. 무기응집제인 Alum(Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O)을 응집제로 사용하였고 응결과정을 위한 유기고분자응집제는 음이온계(A-712P(주)이양화학)를 사용하였다. 응집실험의 대상수는 모두 NaOH(1N)을 사용하여 pH 7로 고정하였다. 일

반응집공정의 경우, 반응시간을 급속교반 120rpm에서 2분, 완속교반 40rpm에서 30분, 침전시간 30분으로 하였다. 초고속응집·침전공정의 경우에 먼저, 가중 응집제를 75mg/L로 주입하고, alum의 주입량을 변화시키며 200rpm에서 5분간 급속 교반하였으며, 음이온 고분자 응집제를 0.25mg/L로 주입하였다. 이후 70rpm에서 7분간 완속 교반하고, 다시 7분간 침전시켰다. 초고속응집침전공정은 무기질의 가중응집제를 이용함으로써 플록의 가중응집효과로 인한 빠른 침전속도와 침전조에서 침전된 일부 슬러지를 급속교반조로 반송함으로써 반응조 내 플록 간의 접촉횟수를 증가시켜 개선된 처리효율을 얻을 수 있는 공정이다.

본 실험에 사용된 UF 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76mm이고 막 면적은 0.00454m²이며 상층부의 두께는 0.1~1.5 μm이며 지지층의 두께는 50~250 μm이다.

Molecular weight cutoff(MWCO)는 10,000(10K) Dalton이며 친수성 재질의 막을 이용하여 실험을 실시하였으며 압력적용은 질소가스를 이용하여 일정하게 UF cell에 주입하였다. 압력별 예비 실험결과 적용된 압력은 42.7 psi(3kg/m²)으로 고정하였다. 실험 전 막 세척은 0.1N NaOH를 이용하여 약 2시간 담가둔 후 초순수를 사용하여 깨끗이 세척하였다.

2.4. 처리수 분석

유입수와 유출수의 CODCr, TKN, TP는 Standard Methods에 따라 수행하였고, DOC는 multi N/C 3000(Alytik Jena AG)를 이용하여 측정하였다. 또한 NO₂-N과 NO₃-N은 이온크로마토그래피(Dionex, 500)로 분석하였고, 반응기내 MLSS, MLVSS, MLFSS는 Standard Methods에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SRT변화에 따른 미생물 농도 및 처리수 유기물 농도

zeolite를 첨가한 질산화탈질 공정에서 SRT 변화에 따른 반응기 내 미생물 농도를 알아보기 위해서 호기조와 무산소조에서 각각 MLSS, MLVSS, MLFSS의 농도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 호

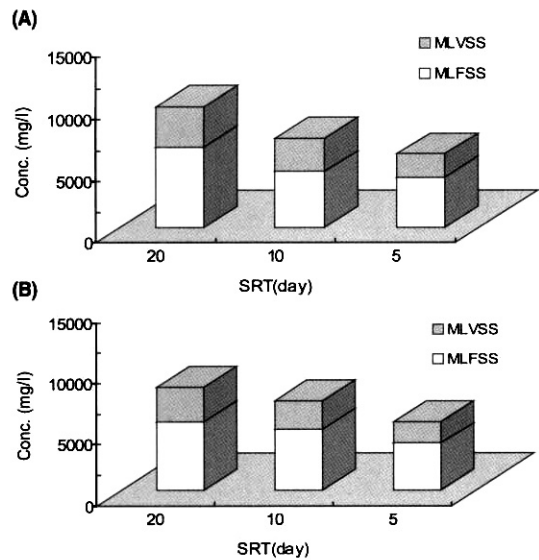


Fig. 2. Biomass concentrations with varying SRT conditions. A (aerobic tank), B (anoxic tank).

기조의 경우 SRT 20, 10, 5일에서 미생물의 평균 MLFSS는 6580, 4475, 4013mg MLFSS/L로 나타났고, 무산소에서도 5605, 5070, 3852mg MLFSS/L로 나타났다. 반응기 내의 zeolite양을 일정하게 유지하기 위하여 1일 폐기하는 zeolite양 만큼을 다시 주입하여 일정하게 유지시켰으나 SRT 5일에서는 빠른 SRT 때문에 많은 슬러지 폐기량에 대하여 zeolite주입량을 조절에 어려움이 발생하여, MLFSS 농도를 5,000mg/L 이상 유지하는 것이 곤란하였다. 호기조에서 미생물 평균농도 SRT 20, 10, 5일에서 3,145, 2,810, 2,255mg MLVSS/L를 나타내었으며, 무산소조에서는 2,805, 2,305, 1,615mg MLVSS/L를 나타내었다. 이는 zeolite가 플록의 매체역할을 하여 슬러지 침전성이 향상되었기 때문이라고 판단된다 이(이, 1998)는 일반 활성슬러지의 플럭과 분말 제올라이트를 첨가한 플럭의 비중을 비교한 결과, 분말 제올라이트를 주입한 플럭이 일반 플럭에 비해 최대 1.8배 높아졌다고 주장하였고, 김 등(Kim, 2003)도 유사한 실험결과를 보고하였다.

한편, zeolite를 첨가한 질산화탈질 공정에서 슬러지 반송을 100%, 내부반송을 300%로 일정하게 운전하였다. 그리고 유입 T-N 농도를 40 ± 5mg/L로 일정하게 하고, 유출수의 농도를 측정하여 T-N 제거효율

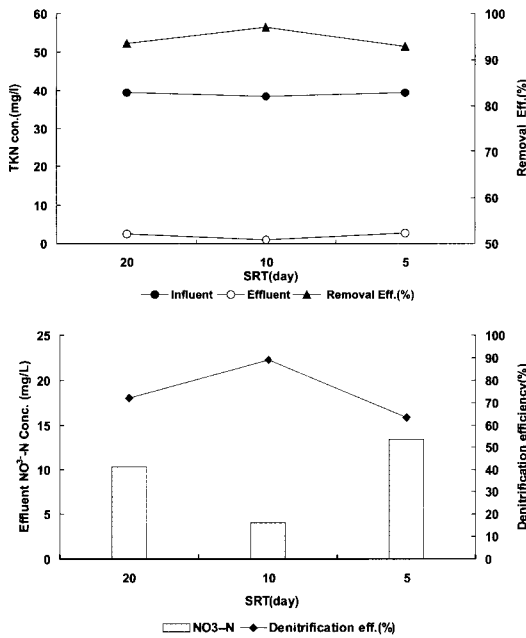


Fig. 3. The variations of NO₃-N concentration and denitification efficiency with SRT decrease.

을 주기적으로 확인하였다. Fig. 3은 TKN의 제거 효율과 NO₃-N의 농도와 탈질효율을 나타낸 것이다. 유출수중 TKN 농도는 SRT 20일에서 2.5mg/L, SRT 10일에서 1.1mg/L, SRT 5일에서 2.8mg/L를 나타내었으며, 제거효율은 각각 93.7%, 97.1%, 92.9%를 보였다.

이러한 높은 TKN 제거효율은 zeolite의 암모니아 흡착능력에 의한 높은 질산화 효율로 인한 것으로 사료된다(Lee, 2002).

SRT가 5일에서 10일로 증가함에 따라 유출수 NO₃-N의 농도는 감소하였고, 탈질효율도 63.5%에서 89.3%로 증가하였다. 이는 SRT가 증가함에 따라 탈질미생물량이 증가하여 탈질효율도 증가한 것으로 판단된다. 그러나, SRT 20일에서는 탈질 효율이 71.9%로 다시 감소하였다. Foglar와 Briski는 미생물 농도가 증가함에 따라 탈질속도와 탈질효율이 증가하고, 탈질속도와 미생물 농도는 서로 선형관계에 있다고 보고하였다(Fogar, 2003). 그러나 본 실험에서는 미생물 농도에 의한 영향을 고려해도 SRT 20에서의 탈질효율의 감소를 나타내고 있는데, 이러한 현상을 보다 명확히 규명하기 위해서는 NO₃-N reductase 등

의 특정 효소에 대한 실험이나 탈질균의 개체수 평가 등과 같이 탈질반응을 상대적으로 평가할 수 있는 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

3.2. SRT변화에 따른 EPS 농도변화

Zeolite를 첨가한 질산화탈질 공정에서 두개의 반응조, 즉 호기조와 무산소조 각각에 대해서 SRT 감소에 따라 슬러지 EPS 생성량을 측정하였다.

Fig. 4는 SRT 감소에 따른 호기조 슬러지의 EPS 생성량을 나타내고 있다. 호기조 슬러지 내의 총 EPS(carbohydrate + protein)의 경우 SRT 20일에서 56.76mg EPS/g VSS, 10일에서는 36.09mg EPS/g VSS, 5일에서는 44.01mg EPS/g VSS를 나타내었다. SRT 5일에서 10일로 가면서 EPS 생성량이 감소하다가 SRT 20일에서 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. Carbohydrate와 protein의 양 또한 비슷한 경향성을 보이고 있으며, 모든 SRT에서 carbohydrate보다 protein이 높은 경향을 나타내었다. 이는 이전 연구에서 보고된 결과(Frolund, 1995, Higgins, 1997)와 일치 하였다

그러나 SRT 증가와 슬러지내 EPS 생성량은 연관성이 없는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 다른 연구자들의 연구 결과와도 일치하고 있다. Kiff(1978)와 Gulas(1979)는 EPS 생성은 단지 높은 SRT와 관련하여 슬러지의 정지된 상태(stationary phase)와 내생단계(endogenous phase)에 국한되어 생성되는 것은 아니라고 보고하고 있고, 실험결과 오히려 높은 SRT 보다는 낮은 SRT에서 많은 양의 EPS가 추출되었으며 여러 다른 연구결과도 마찬가지로 나타났다. 이전의 많은 연구자들은 높은 함량의 슬러지내 EPS는 낮은 SRT일 때 보다 높은 SRT에서 나타나며, 이와 같은 결과는 긴 SRT에서 일어나는 미생물의 내생 활동에 의한 것이라고 생각해왔다(Burn, 1989; Sheintuch, 1986, 1987; Chao, 1979). 즉, SRT가 증가할수록 슬러지 내 EPS content도 증가하는 것으로 판단했었다. 그러나, EPS에 대한 SRT의 영향을 고려한 최근 연구들을 보면 슬러지 내 EPS의 구성성분 비율에는 변화가 있지만, 그 총량 변화에는 영향을 미치지 않으며, SRT의 증가와 슬러지 내 EPS content의 증가는 다소 연관성이 떨어지는 것으로 보고되고 있다 (Evans, 1994; Robinson, 1984). SRT 외에 생물학적

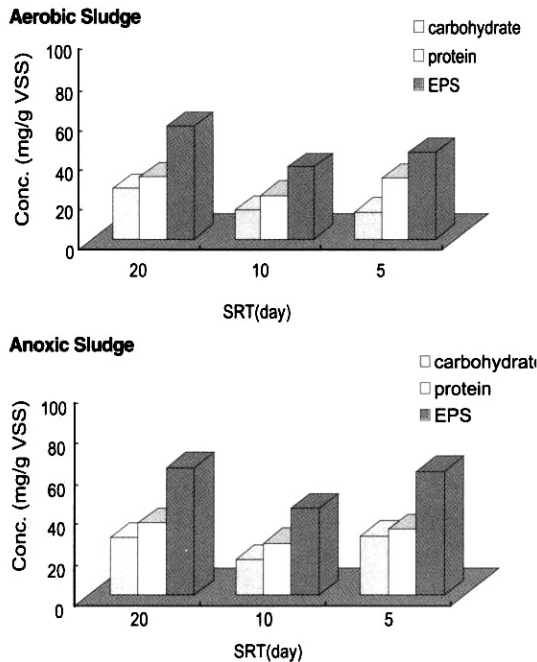


Fig. 4. EPS (carbohydrates and proteins) concentrations according to SRT decrease.

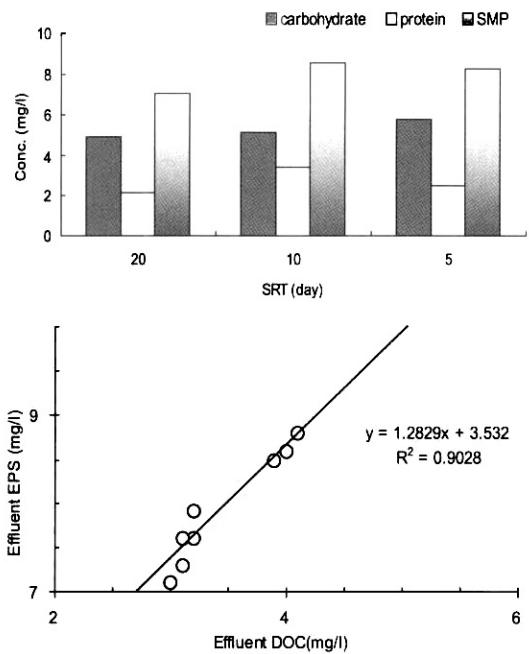


Fig. 5. Effluent EPS concentrations with SRT variations and Relationship between effluent DOC and EPS concentrations.

반응기의 운전조건에 따라 EPS의 생성량은 변화될 수 있는데, EPS의 생성속도는 기질분해속도에 반비례한다고 보고되고 있다(Evans, 1994; Robinson, 1984). 그러나 Turakhia와 Characklis(1988)는 EPS 생성속도가 미생물 성장속도(혹은, 기질분해속도)에 비례한다고 주장하였고, Hsieh 등(1994)은 미생물 성장속도 범위에 따라 EPS 생성속도는 기질분해에 따라 증가할 수도 있고, 반대로 감소할 수 있다고 보고하였다.

이와 같이 EPS 생성량에 영향을 줄 수 있는 영향 인자는 하나의 원인보다는 여러 인자들이 상호 복잡하게 나타나는 것으로 판단된다.

3.3. SRT변화에 따른 SMP(soluble EPS) 농도 변화

EPS 생성량과 처리수 내 SMP 농도와의 관계와 처리수 내 DOC와 EPS 상관관계를 알아보기 위해 처리수 내 SMP의 농도를 측정하였다.

Fig. 5은 SRT변화에 따른 유출수 내 SMP 농도와 각 성분의 농도를 나타내고, 유출수 SMP의 농도가

잔류 DOC의 원인물질임을 확인하기 위해서, SMP(carbohydrate, protein)와 DOC 농도와의 선형관계를 나타냈다. SMP 농도는 SRT 20, 10, 5일에서 각각 7.1, 8.6, 8.3mg/L로 측정되었으며 20일에서 가장 낮았다. 그리고 carbohydrate의 농도는 SRT 증가와 상관없이 거의 일정한 농도를 나타내고 있지만, protein의 농도는 SRT 20일에서 2.1mg/L로 가장 낮았다. carbohydrate와 protein의 비율을 보면 protein이 carbohydrate보다 작음을 알 수 있는데, 이는 Fig. 2의 슬러지 내의 carbohydrate와 protein의 비율과 상반됨을 알 수가 있다.

이것은 zeolite의 영향 때문이라고 판단된다. zeolite는 천연 양이온 교환물질이며, 특히 NH₄⁺에 대한 선택성이 매우 높아 protein의 아미노기가 zeolite에 흡착할 가능성이 있기 때문이라 사료된다. 이(2002)의 연구에 의하면 protein의 구조적 특성과 zeolite의 물리화학적 특성에 의한 protein의 흡착능에 대한 실험을 한 결과 g zeolite당 13.52mg의 protein이 흡착되는 것을 알 수 있었다

한편, Fig. 5에서 알 수 있듯이 유출수 내 총 SMP

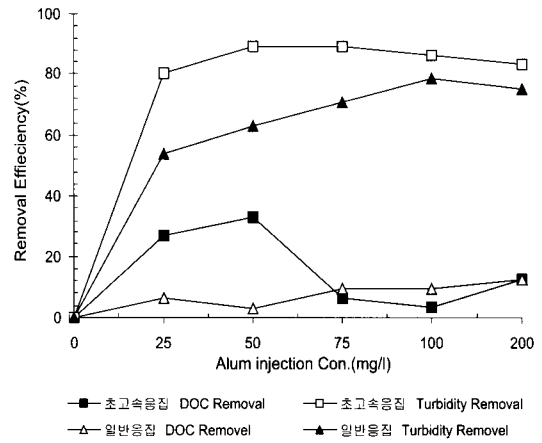
와 DOC농도의 선형관계에서 선형계수를 나타내었으며, DOC와 EPS 선형관계식을 이용하여 DOC의 농도로부터 SMP의 농도를 예측함으로써 잔류유기물 제거를 위한 후단 공정의 선택에 있어 적절한 공정을 제안할 수 있을 것으로 사료된다.

3.4. 응집과 UF공정에 의한 용존 유기물제거

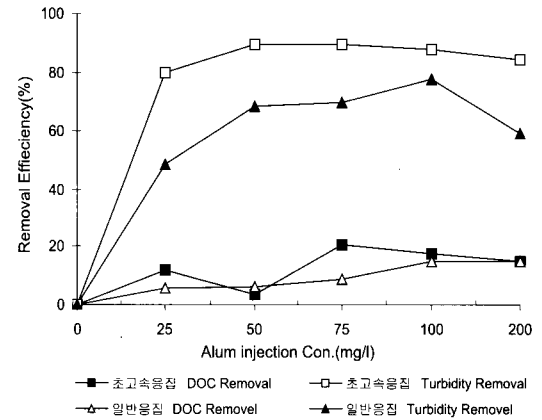
질산화 탈질공정의 처리수를 일반응집과 초고속응집 처리한 결과는 다음과 같다. Fig. 6은 SRT변화에 따른 처리수를 원수로 하여, 초고속응집 공정과 일반응집공정의 alum 주입량에 따른 Turbidity와 DOC제거량을 나타내었다. 초고속응집침전공정의 경우, SRT 20일, 10일, 5일로 운전한 생물학적 공정 유출수에 대하여 alum의 주입농도를 25, 50, 75, 100, 200 mg/L로 하였을 때, DOC의 제거 효율면에서 각각 50mg/L, 75mg/L 그리고 200mg/L에서 최적 주입량이 확인되었다. 이때 탁도를 유발하는 콜로이드성 입자 물질은 약 90~95%의 제거효율을 보였다.

동일한 조건에서 일반응집공정의 경우 SRT가 20일일 때 DOC의 처리효율은 6.3, 3.1, 9.4, 9.4, 12.5%로 alum 주입량 200mg/L일 때 높은 제거율을 나타냈고, SRT가 10일일 때 alum을 100, 200mg/L을 주입하였을 때 DOC의 처리효율은 14.7%로 같았으며, SRT가 5일에는 alum을 200mg/L을 주입하였을 때 DOC의 처리효율이 35.3%로 가장 높았다. 그리고 응집에 의하여 탁도를 유발하는 콜로이드성 입자 물질의 제거율은 SRT가 5일일 때 90~95% 정도의 제거율을 보였고, SRT가 10일일 때에서 40~70%로 제거율이 비교적 낮았으며, SRT가 20일일 때 60~70% 정도의 제거율을 보였다. 그러므로 일반응집침전공정이 초고속응집침전에 비하여 DOC 제거율과 콜로이드성 입자 물질의 제거율이 낮음을 알 수 있었다. 비교실험결과 초고속응집침전공정에 의한 DOC 제거효율이 상당히 높은 것을 확인할 수 있었으며 특히 응집제 주입량에 있어서 기존응집공정에 비해 상당히 감소시킬 수 있었다. 일반응집공정의 경우 SRT의 감소에 따라 응집 후 잔류 탁도가 감소되나 반면 TOC의 제거효율은 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 모든 응집실험에서 응집 pH를 7로 고정하였기 때문에 pH에 의한 응집효율의 변화는 없었고, 단지 응집제 주입량과 생물학적 처리수의 성상에

(a) SRT 20days



(b) SRT 10days



(c) SRT 5days

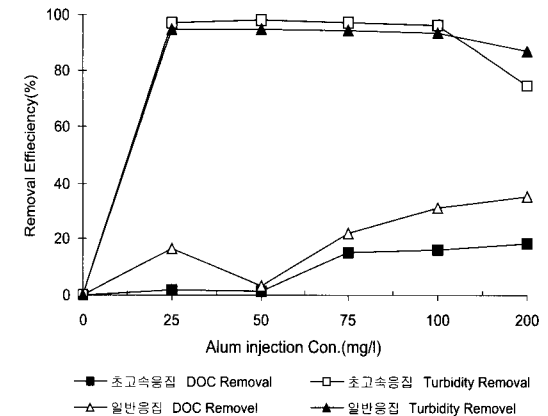


Fig. 6. Effluent DOC removal efficiencies in coagulation process at SRT 20 days(a), 10 days(b) and 5 days(c).

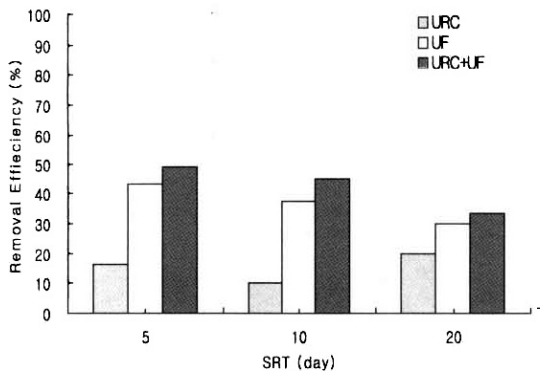


Fig. 7. Effluent DOC removal efficiency in Ultra Rapid Coagulation process and UF membrane system.

의해 응집효율이 결정되었다고 판단된다. 따라서 짧은 SRT에서는 상대적으로 생물학적 분해의 기회가 짧아 잔류 유기물의 양이 많고 생성되는 SMP가 응집으로 제거하지 못하는 형태가 대부분을 차지하는 것으로 판단된다. 초고속응집침전은 응집과정 중에 가중응집제를 투입하게 되는데 이는 일부 생성되는 알루미늄염과 유기물 간의 착화합물을 흡착하고 일부 미소 유기물을 흡착함으로써 응집제 소모량을 줄이고 이후 침전시에 플록의 비중을 증가시켜 처리효율을 증가시킨다. 또한 이 공정에서 슬러지의 반송은 응집된 플록뿐만 아니라 알루미늄염의 수화반응으로 형성된 비정형의 $Al(OH)_3$ 를 응집반응 중에 다시 참여하게 한다. 이는 응집제 소모량을 증가시키는 유기물과 결합하며 이로 인해 응집제 소모량을 크게 감소시킬 수 있다.

초고속응집침전공정 실험에서 DOC제거율과 탁도 제거율이 좋은 조건의 처리수를 UF공정의 원수로 실험한 결과와 질산화 탈질공정의 처리수를 직접 UF공정의 원수로 사용하여 실험한 결과를 비교하였다.

Fig. 7은 UF공정의 전처리로서 초고속응집침전공정을 적용했을 경우와 UF단독공정에서의 DOC 제거율을 나타냈다. SRT가 20일일 때 DOC 제거율이 초고속응집침전처리만 한 경우, 대상 원수를 직접 UF공정 처리를 한 경우, 초고속응집침전처리를 한 후 UF공정을 한 경우가 각각 20, 30, 33.3% 그리고 SRT가 10일일 때 10, 37.5, 43.3%, SRT가 5일일 때 16.2, 43.3, 49.5%였다. 이는 초고속응집침전공정에서 이미 상당부분의 DOC를 제거하였고 또한 응집공정에

서 알루미늄염의 수화반응과 착화합반응으로 작은 분자량의 DOC 물질들이 고분자화되어 이후 UF공정에서 추가적으로 제거되었기 때문이다.

UF공정의 전처리로서 일반응집공정과 초고속응집침전공정의 비교실험은 앞선 실험에서의 유기물과 탁도 제거효율 면에서 크게 차이가 나며 응집제 사용량 면에서 초고속응집침전공정이 상당히 경제적이므로 본 논문에서는 언급하지 않으나 이에 대한 실험을 수행한 결과 여과속도와 처리효율 면에서도 크게 초고속응집침전공정이 우세한 것을 확인할 수 있었다.

정밀여과와 한외여과장치를 이용하여 탁도가 낮고 수온이 낮은 지표수의 색도와 유기물(TOC)을 제거하고자 하였던 Scanlan 등(1997)의 연구에 의하면 막여과 단독 운전일 경우 탁도와 색도를 효과적으로 제거할 수 있었고, TOC 제거율은 정밀여과의 경우 6.5%, 한외여과는 19% 정도로 낮았으며 응집제를 주입할 경우 TOC 제거율은 약 38% 정도로 높아지지만 막오염은 응집제 주입에 의해 오히려 심화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 alum을 응집제로 사용하여 한강의 지표수를 대상으로 cross-flow 정밀여과를 수행한 이(1999)의 연구에서 역시 최적 응집 조건에서의 여과실험을 한 결과 투과유속이 향상되는 것을 볼 수 있었으며 DOC의 제거율 또한 높일 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 zeolite를 첨가한 질산화탈질 공정에서 SRT에 따른 슬러지 및 유출수 EPS의 형상을 관찰하고, 처리수의 재이용을 위해 UF공정의 전처리로 초고속응집공정의 적용가능성을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 호기조와 무산소조의 슬러지내 EPS량은 SRT의 변화에 따른 일정한 경향을 나타내지 않았으며, 무산소조 보다 호기조에서 EPS량이 6~8mg EPS/g VSS 정도 높게 측정되었다.

둘째, 유출수 내 SMP농도와 DOC 사이에는 선형관계를 가짐을 확인함으로써 유출수내 SMP가 DOC의 원인물질임을 확인하였다. Zeolite가 SMP 물질 중 protein성분을 상당부분 흡착하여 처리수의 DOC를 감소시킬 수 있는 가능성을 제시하였다.

셋째, 초고속응집공정과 일반응집공정의 DOC 제거율을 비교한 결과 초고속응집공정이 SRT 20일 경우 33.3%로 높은 DOC 제거율을 보였으며, Turbidity 제거율은 90%이상의 제거율을 보였다.

넷째, 처리수의 재이용을 위해 UF 공정의 전처리로 초고속응집공정의 적용가능성을 살펴본 결과, DOC제거율이 전반적으로 초고속응집침전처리를 한 후 UF공정 처리를 한 것이 그렇지 않은 것보다 10% 정도 향상 될 수 있음을 확인하였다.

사 사

본 연구는 산업자원부가 지원하는 인하대학교 서해연안환경연구센터의 2005년도 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

건설교통부 (2001) 수자원 장기종합계획.
 건설교통부 (2003) 하수도법 제5조 2의 3항.
 이정대 (1999) 응집-정밀여과를 이용한 정수처리 공정에서 응집조건에 따른 여과 특성 연구, 서울대학교 대학원 응용화학부 석사학위논문.
 이형술 (2000) 활성슬러지공정에서 zeolite의 첨가가 질산화 및 슬러지 침전성에 미치는 영향, 인하대학교 석사학위논문.
 이창복 (2002) Zeolite 첨가 활성슬러지 공정과 표준 활성슬러지 공정에서 SRT 변화에 따른 체외 고분자물질 (EPS) 특성 비교, 인하대학교 석사논문.
 APPA, AWWA and WEF (1998) *Standard Methods for the examination of water and wastewater* 20th edition.
 Burn, R.G. (1989) Microbial And Enzymic Activities In Soil Biofilms, Characklis W.G., Wilderer P.A. (eds), *Structure and function of biofilms*. Wiley, Chichester, pp. 333-349.
 Chao, A.C. and Keineth, T.M. (1979) Influence of process loading intensity on sludge clarification and thickening characteristics, *Water Res.*, **13**(12), pp. 1213-1220.
 Evans, E., Brown, M.R.W., and Gilbert, P. (1994) Iron chelator, exopolysaccharides and protease production in *Staphylococcus epidermidis*: a comparative study of the effects of specific growth rate in biofilm and planktonic culture, *Microbiology*, **140**, pp. 153-157.
 Fogar, L. and Briski, F. (2003) Wastewater denitrification process-the influence of methanol and kinetic analysis, *Process biochem.*, **39**(1), pp. 95-103.

Frolund, B., Oalmgren, R., Keiding, K. and Nielsen, P.H. (1995) Extraction of activated sludge exopolymers by a cation exchange resin, *Water Res.*, **56**, pp. 216-230.
 Gulas, V., Bond, M. and Benefield, L. (1979) Use of extracellular polymers for thickening and dewatering activated sludge, *J. Water pollut. Control Fed.*, **54**(4), pp. 798-807.
 Gander M., Jefferson B. and Judd S. (2000) Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Separation and Purification Technology*, **18**(2), pp. 119-130.
 Hsieh, K.M., Murgel, G.A., Lion, L.W., and Shuler, M.L., (1994) Interactions of microbial biofilms with toxic trace metals 1. Observation and modeling of cell growth, attachment, and production of extracellular polymer, *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, pp. 219-231.
 Higgins, M.J. and Novak, J.T. (1997) Characterization of exocellular protein and its role in bioflocculation, *J. Environ. Eng.*, **123**(5), pp. 479-485.
 Kiff, R.J. (1978) A study of the factors affecting bioflocculation in the activated sludge process, *Water pollut. control.*, **77**(4), pp. 464-470.
 Kim, C.G., Lee H.S., and Yoon, T.I. (2003) Resource recovery of sludge as a micro-media in an activated sludge process, *Advances in Environ. Res.*, **7**(3), pp. 629-633.
 Lee, H.S., Park, S.J., and Yoon, T.I. (2002) Wastewater treatment in a hybrid biological reactor using powdered minerals: effects of organic loading rates on COD removal and nitrification, *Process Biochem.*, **38**(1), pp. 81-88.
 Olah, J., Meszaros-Kis, A., Mucsi, G.Y. and Kallo, D. (1989) Simultaneous separation of suspended solids, ammonium and phosphate ions from wastewater by modified clinoptilolite, *Zeolite as Catalysts*.
 Robinson, J.A., Trulear, M.G., and Characklis, W.G. (1984) Cellular reproduction and extracellular polymer formation by *Pseudomonas aeruginosa* in continuous culture, *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, pp. 1409-1417.
 Scanlana, Pohlman, B., Freeman, S., spillman, B. and Mark, J. (1997) Membrane filtration for the removal of color and TOC from surface water, proceeding of AWWA membrane technology conference, Fed., pp. 23-26, New Orleans, LA
 Sheintuch, M. (1987) Steady state modeling of reactor-settler interaction, *Water Res.*, **21**(12), pp. 1463-1472.
 Sheintuch, M., Lev, O., Einav, P. and Rubin, E. (1986) The role of exocellular polymer in the design of activated sludge, *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, pp. 1564-1576.
 Sponza, D.T. (2002) Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady and unsteady-

- state activated sludge systems, *Process Biochem.*, **37**(9), pp. 983-998.
- Turakhia, M.H., and Characklis, W.G. (1988) Activity of *Pseudomonas aeruginosa* in biofilms: effects of calcium, *Biotechnol. Bioeng.*, **33**, pp. 406-414.
- Wontae Lee, Seoktae Kang and Hangsik Shin. (2003) Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, **216**(1-2), pp. 217-227.
- Zhang, X., Bishop, P. L. and Kinkle, B. K. (1999) Comparison of extraction method for quantifying extracellular polymers in biofilms, *Wat. Sci. Tech.*, **39**(7), pp. 211-218.