

## 대체 외부탄소원으로서의 TPA 생산부산물 특성 및 현장적용성 평가

정인철<sup>†</sup> · 전성규 · 성낙창\*

부산광역시 환경시설공단 · \*동아대학교 환경공학과

(2006년 3월 9일 접수, 2006년 4월 10일 채택)

### Assessment of Characteristics and Field Applicability with TPA By-Product as Alternative External Carbon Source

In Chul Jung<sup>†</sup> · Sung Gyu Jun · Nak Chang Sung\*

Busan Metropolitan City Environmental Installations Corporation · \*Department of Earth & Environmental Engineering, Dong-A University

**ABSTRACT** : On account of exchanging main process from chemical precipitation for MLE(Modified Ludzack-Ettinger), an external carbon source was required for supplementation of carbon source shortage that was needed biological denitrification in the S sewage treatment plant(S-STP). In this study, NUR(nitrate uptake rate), OUR(oxygen uptake rate) test and a field application test was conducted for the applicability assessment of Terephthalic acid(TPA) by-product contained about 4.7% acetate as alternative external carbon source. As the results, TPA by-product shows more rapid acclimation than methanol, 8.24 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/g VSS/hr specific denitrification rate, 3.70 g COD<sub>Cr</sub>/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ratio and 99.4% readily biodegradable COD contents. In the results of field application, the nutrient removal efficiency was high and effluent T-N concentration is 8.2 mg/L. It is concluded that TPA by-product is the proper alternative external carbon source.

**Key Words** : Alternative External Carbon Source, TPA By-product, NUR, OUR, Biological Denitrification

**요약** : B시 S하수처리장에서 화학침전 공정에서 MLE 공정으로 공법을 변경하였으며, 생물학적으로 탈질시 부족한 탄소원을 보충하기 위해 외부탄소원이 요구되었다. 본 연구에서는 약 4.7%의 아세트산을 포함하는 TPA(Terephthalic Acid) 생산부산물의 대체탄소원으로 적용 가능성을 평가하기 위해 NUR(Nitrate Uptake Rate) 및 OUR(Oxygen Uptake Rate) 실험과 현장 적용실험을 수행하였다. 실험 결과 TPA 생산 부산물은 일반 상용 외부탄소원으로 널리 쓰이는 메탄올보다 빠른 순응특성을 나타내었고 비탈질율이 8.24 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/gVSS/hr, 단위 질산성 질소 제거당 COD 소모비는 3.70 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RBDCOD 함량 99.4%로 나타났다. S하수처리에 대한 TPA 생산부산물 현장 적용 실험을 통해 안정적인 영양염류 제거효율을 나타내었으며 방류수 T-N 농도가 8.2 mg/L로 생물학적 탈질에 요구되는 탄소원을 보충할 수 있는 대체탄소원으로 적합하다고 판단되었다.

**주제어** : 대체탄소원, TPA 생산부산물, NUR, OUR, 생물학적 탈질

### 1. 서론

B시 S하수처리장은 2000년 공단 배후 주거지역 개발과 함께 설계용량 24,000 m<sup>3</sup>/d로 건설되었으나 주변 주택지의 실질적인 개발이 더디게 진행되어 일평균 2,400 ± 650 m<sup>3</sup>/d의 하폐수가 처리된다. 유입된 하폐수의 처리는 최근까지 PAC(Poly Aluminum Chloride)를 이용한 화학침전 공법을 거치고 난 후 인근 N하수처리장의 처리수와 함께 활성탄 여과 후 방류하였으나, 최근 N하수처리장의 원해 방류 관저 공사 완공으로 활성탄 여과 공정의 사용이 종료됨에 따라 화학침전 공법으로는 영양염류를 제거하지 못해 MLE(Modified Ludzack-Ettinger)공법으로 변경하게 되었다.

S하수처리장의 유입수 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, T-N 농도는 각각 평

균 84.2 mg/L, 65.0 mg/L, 28.3 mg/L로 생물학적인 질소제거 공정에서 안정적인 질소제거에 요구되는 COD/N비(4~5)에 미치지 못했으며, 처리수의 평균 T-N 농도도 22.9 mg/L로 높았다. 따라서 S하수처리장에 요구되는 목표 수질 농도인 T-N 10 mg/L로 처리하기 위해 탈질에 요구되어지는 부족한 탄소원 보충을 위해서는 외부탄소원 사용이 반드시 요구되었다.

현재 하·폐수 처리장의 생물학적 탈질에 필요한 외부탄소원으로 메탄올의 사용이 일반적이다. 메탄올은 생분해도가 높고 단일물질로 균일한 성상이라는 장점을 가지는 반면 전량 수입에 의존하며 높은 가격으로 운전비용의 상당량을 차지한다. 또한 고인화성 물질로 소방법에 따른 제약으로 신규 설비 투자 및 숙련된 인력 보충이 요구되는 단점을 가지고 있다. 이러한 경제적인 단점들을 극복하고 더 나아가 자원재이용이라는 환경적인 이점을 가지고 있는 대체탄소원에 대한 연구와 사례들이 제시되고 있다. 정인철 등(2004)의 연구에 의하면 S하수처리장 인근의 N하수처리장은 2003년까지

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: firetong@hanmail.net

Tel: 051-790-1350

Fax: 051-200-7683

메탄올을 외부탄소원으로 적용하였으나 향신료 생산부산물을 정제한 대체탄소원을 성공적으로 적용하여 안정된 질소제거는 물론 경제적인 성과<sup>1)</sup>를 보고하였다. 또한 메탄올과 상호 호환성이 있는 보습코팅제 부산물의 미생물의 순응 호환성을 검증하여 J하수처리장에서 기존에 사용하던 외부탄소원인 메탄올을 보습코팅제 부산물로 대체 적용하는데도 성공하였다.<sup>2)</sup> 이러한 부산물을 활용한 대체 탄소원의 적용은 별도 처리되어야 할 부산물과 하폐수 처리시 요구되는 이중의 처리비용 부담을 해결할 수 있고, 상용 외부탄소원의 높은 가격 대신 실비 수준의 탄소원을 공급받을 수 있다는 장점이 있다. 하지만 부산물을 활용한 대체탄소원은 선정과정에서 독성물질의 함유여부, 탄소원의 생분해성과 탈질 탄소원으로써 탈질효율 등에 대한 연구가 선행되어야 한다.<sup>3)</sup>

본 연구에서는 S하수처리장의 부족한 탄소원을 보충할 물질로 대상물질인 TPA(terephthalic acid) 생산부산물의 대체탄소원으로서의 적용성을 평가하기 위해 탈질능 비교 실험과 생분해성 검토를 수행하였고, TPA 생산부산물의 현장 적용을 통해 영양염류 제거효율과 방류수질을 평가하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. TPA 생산부산물

TPA는 PET(polyethyleneterephthalate)등의 제조원료로 그 제조공정에서 아세트산(acetic acid), 테레프탈릭산(terephthalic acid, TPA), 이소프탈릭산(isophthalic acid, IPA) 등을 함유한 용액이 부산물로 발생한다. 제조공정에서 아세트산은 TPA의 용매로 사용되는데 부산물 중의 대부분의 TPA 및 IPA는 침전에 의해 제거된다. 본 연구에서는 상용 외부탄소원으로 사용되고 우수한 탈질능을 가진 아세트산(acetic acid)이 함유된 TPA 생산부산물의 상등액을 대체탄소원으로 이용하고자 하였다. Anette 등<sup>4)</sup>은 충전층 생물막 반응기의 탈질공정에서 아세트산을 탄소원으로 적용하여 최대 탈질을 2.0 kgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup>/d의 결과를 얻었다. Lee 등<sup>4)</sup>은 생물학적 탈질에 사용한 탄소원의 종류에 따라 탈질율(denitrification rate), 탈질수율(denitrification yield), 슬러지수율(sludge yield) 그리고 미생물의 종 구성에 중대한 영향을 끼친다는 사실을 입증하였고, 특히 아세트산을 사용하였을 경우에 더 높은 탈질율과 낮은 슬러지 수율을 보고하였다.

본 연구에 사용된 TPA 생산 부산물의 영양염류 농도는 COD<sub>Cr</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P가 각각 59,000±8,900 mg/L, 2.0 mg/L, 0.43 mg/L였고 상세한 특징은 Table 1에 나타내었다. TPA 생산 부산물은 C/N 비가 14,000 이상이고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 농도도 5 mg/L 이하여서 Choi 등의 연구<sup>5)</sup>에서 보고한 대체 탄소원 후보물질로서의 조건 C/N 비 10 이상을 잘 만족하였고 공정부산물 주입에 의한 질소성분의 증가 혹은 자체 질소 제거에 대한 탄소원 손실효과는 거의 없다고 판단되었다.

또한 구성 유기물질에 대한 정성분석을 GC mass를 이용한 head space법에 의거 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 유기물질의 대부분은 아세트산으로 나타났으며 기타

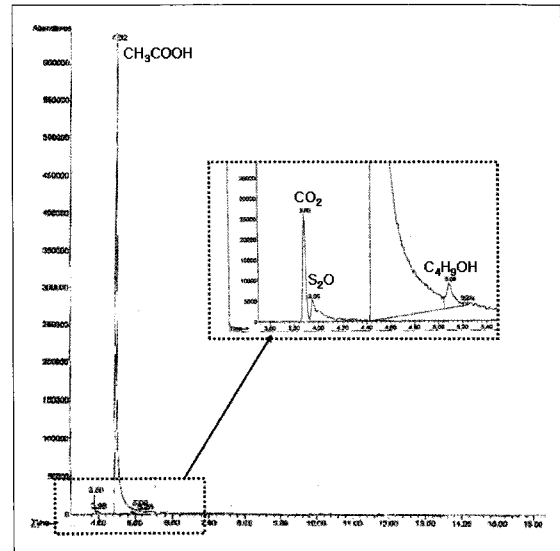


Fig. 1. Gas-chromatogram of TPA by-product.

Table 1. Characteristics of TPA by-product

Items	Measured values
COD <sub>Cr</sub>	59,000 ± 8,900 mg/L
T-N	2.5 mg/L
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	2.0 mg/L
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	0.43 mg/L
Acetate	4.7 ± 0.5(m/m%)
pH	3.88

유기물은 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 아세트산 함량은 4.7±0.5%로 KS M 1943 2002의 질차에 따라 정량되었다(Table 1 참고).

산업 공정 부산물을 대체 탄소원으로 적용 시 생물학적 질산화-탈질에 독성 영향을 미칠 수 있는 중금속 등의 함량에 대한 고려가 반드시 요구되어 Table 2에 정리하였다. 표에서 확인할 수 있듯이 TPA 생산부산물의 중금속 함량 분석 결과 미생물에 큰 독성을 가지는 6가지 중금속들은 검출되지 않았으며, Fe, Zn, Cu가 미량 검출되었으나 검출된 중금속의 농도는 S하수처리장의 수질환경보전법의 오염물 배출 지

Table 2. Concentration of heavy metals in TPA by-product, discharge standards and the concentration of metal ion that produced 50% respiration inhibition

Contents	CN	Fe	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Pb	Cr <sup>6+</sup>
Concentration (mg/L)	N.D	2.42	2.86	0.30	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Discharge standards (mg/L)	1.0	10.0	5.0	3.0	0.1	0.005	0.5	1.0	0.5
IC <sub>50</sub> (mg/L)	-	-	55.79 <sup>a</sup>	32.07 <sup>a</sup>	34.34 <sup>a</sup>	6.3 <sup>b</sup>	5 <sup>c</sup>	19.0 <sup>b</sup>	19.36 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> : M. Gutierrez et al., 2002<sup>6)</sup>

<sup>b</sup> : Kwok-Yin Won et al., 1997<sup>7)</sup>

<sup>c</sup> : Lankford and Eckenfelder, 1990<sup>8)</sup>

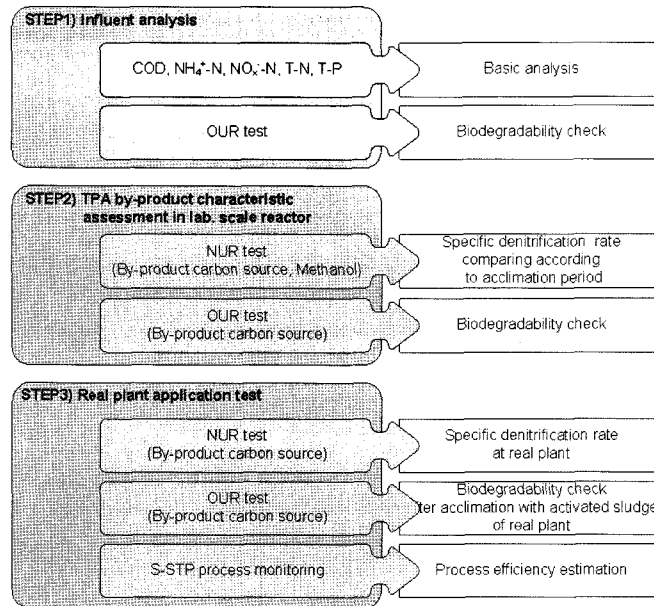


Fig. 2. Assessment procedure of TPA by-product for alternative carbon source.

역인 ‘나’ 지역의 방류 기준보다 낮았다. 이런 측정결과에 의해 TPA 생산부산물의 대체탄소원 적용 시 증금속에 의한 미생물 독성에 의한 문제는 없는 수준인 것으로 조사되었다.

2.2. 실험 방법

본 연구에서 수행된 TPA 생산부산물의 대체탄소원으로서의 적용가능성을 평가 실험은 1) S하수처리장 유입수에 대한 분석, 2) TPA 생산부산물의 탈질 탄소원 적용 가능성 평가, 3) 실제 하수처리장에서의 TPA 생산부산물 적용 실험의 순서로 수행되었다.

첫 번째 단계(Step 1)에서는 S하수처리장 유입수의 특성을 평가하기 위해 일반 수질항목(BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, T-N, T-P) 분석과 유입수 내 포함된 탄소원의 생분해도를 측정을 위한 OUR 실험을 수행하였다.

두 번째 단계(Step 2)에서는 TPA 생산부산물에 대한 슬러지 순응을 위해 실험실 규모 MLE 반응기 2기를 10일간 운전하였고, 또한 TPA 생산부산물의 생분해성과 탈질능을 평가하기 위해 실험실 규모 MLE 반응기의 슬러지를 이용하여 NUR, OUR 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 실험실 규모 MLE 반응기는 총 용적 28 L(5.6 L × 5)의 크기였으며, 무산소조 두 단과 뒤 이은 호기조 세 단으로 구성되었다(Fig. 3). Lab-scale MLE 공정의 유입수는 탄소원으로 TPA 생산부산물과 대조군으로 메탄올을 사용하여 COD<sub>Cr</sub> 농도 130~150 mg/L로 조정하였고 NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O를 이용하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N과 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P농도가 각각 30 mg/L, 1 mg/L가 되도록 주입하였다. 운전조건은 Table 3에 정리하였다.

세 번째 단계(Step 3)에서는 TPA 생산부산물의 현장적용 가능성을 평가하고자 S하수처리장 공정에 TPA 부산물을 대체외부탄소원으로 주입하면서 처리수의 혐기수질 준수 여부를 관찰하였으며, 현장 적용 중의 활성슬러지를 이용하여 NUR, OUR 평가를 수행하여, 실제 하수처리장 운전시의 생분해

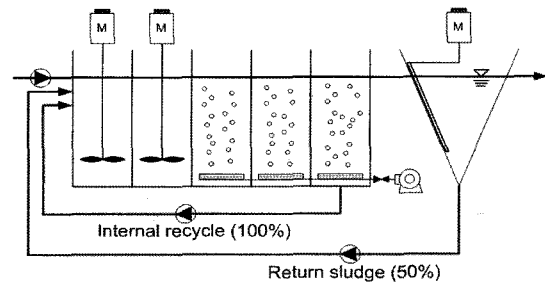


Fig. 3. Schematic diagram of lab-scale MLE process.

도, 탈질 지표를 제시하고자 했다. TPA 생산부산물 현장 적용 평가 시 S하수처리장의 운전 조건은 Table 3과 같고 유입수, 탈질조(무산소조), 질산화조(호기조), 2차침전조, 방류수에서 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, T-N, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, T-P, pH를 측정하였다. 각 항목의 측정은 수질오염공정시험 방법에 따라 실시되었다.

Table 3. Operating conditions in lab-scale MLE and S-STP

Contents	Lab-scale process	S-STP plant
Process	MLE process	
Influent(m <sup>3</sup> /d)	0.067	2,400
Internal recycle flowrate(m <sup>3</sup> /d)	0.067	1,200
Return sludge flowrate(m <sup>3</sup> /d)	0.034	1,520
Byproduct as carbon source(m <sup>3</sup> /d)	0.00015	8
HRT(hr)	10	37
SRT(day)	9	61
MLSS(mg/L)	1,920 ± 340	2,370 ± 240
Temp(°C)	21 ~ 25	22.2
Test periods	2005. 7. 7 ~ 7. 16	2005. 9. 6 ~ 2005. 11. 30

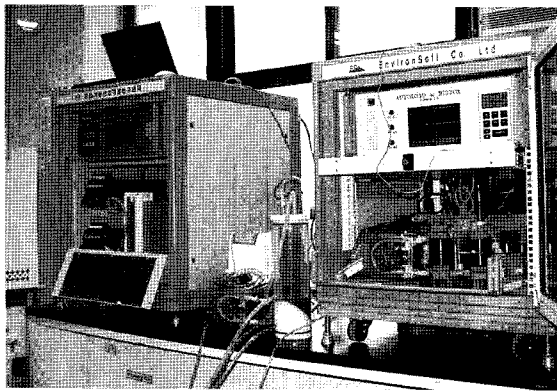


Fig. 4. Respirometer(Autoload & Biotox).

2.2.1. OUR 평가를 통한 생분해도 측정

본 연구에서는 Ekama 등<sup>9)</sup>에 의해 제시된 기질의 유입에 따른 미생물의 산소 섭취량을 측정하여 기질의 생분해도를 평가하였다. 실험에 사용된 장치는 (주)엔바이콘소프트의 호흡을 측정기(Autoload & Biotox)를 이용하였고 Fig 4에 나타내었다. 호흡을 측정장치는 예비폭기조, 호흡실, DO-meter로 구성되어 있고, 호흡실 유입유량은 0.58 L/min로 설정되었고, 호흡실 부피는 0.75 L이다.

Step 1, Step 3의 OUR 실험에 사용된 슬러지는 MLE 공정으로 전환된 S하수처리장 호기조 활성슬러지를 이용하였고, Step 2에서는 실험실 규모 반응기의 슬러지를 이용하였다. 채취된 활성슬러지는 잔존 유기물 제거를 위해 예비 폭기조에서 1.5시간 이상 폭기시켜 사용하였고, 기질 투입 전 OUR 연속측정에 의해 잔존 유기물 유무를 확인하였다. Table 4에는 본 연구에서 행해진 OUR 측정 실험에서 주입된 기질과 슬러지의 특성을 정리하였다. 생분해도 측정대상 기질은 S하수처리장 유입수와 초산계 부산물이었고, 대상 기질은 모두 GFC 필터를 통해 걸러 사용하였다. 호흡을 실험에서 중요한 실험조건인 기질 대 미생물비는 기초 실험을 통해 0.75~0.154 gSCOD<sub>Cr</sub>/gMLVSS로 하여 실험하였다.

모든 OUR 실험에서 질산화에 의한 DO 소비 방지를 위해 질산화 저해제인 ATU(Allythiourea)를 9 mg/L가 되도록 예비폭기조에 주입하였다. 호흡실에 유입되는 혼합액의 DO를 60초 동안 측정후 solenoid valve 흐름이 전환되고 다시 60초간 호흡실에서 유출되는 혼합액의 DO 측정 절차를 반복한다. DO는 2초 간격으로 측정되지만 밸브전환직전 10초 동안의 DO를 평균하여 OUR계산에 사용하였다.

Table 4. Filtered COD<sub>Cr</sub>(SCOD<sub>Cr</sub>) composition in OUR tests

Content	Substrate		Activated sludge		distilled water	
	Source	Vol. (L)	Vol. (L)	SCOD <sub>Cr</sub> (mg/L)		
Group					Vol. (L)	
Step 1	Influent	2.3	84	0.2	87	0
Step 2	Byproduct	0.016	66,063	3.0	92	0.384
Step 3	Byproduct	0.004	59,120	0.6	81	2.400

$$\Delta OUR = \frac{Q}{V} \cdot (DO_{in} - DO_{out}) \cdot T_d \quad (1)^7$$

$\Delta OUR$  = 단위 측정 간격 동안의 회분식 반응기 1 L당 RBDCOD 소비로 인한 산소 섭취율, mgO<sub>2</sub>/L

Q = 호흡실 유입 시료유량, mL/min

V = 호흡실 부피, L

DO<sub>in</sub> = 호흡실 유입 DO, mgO<sub>2</sub>/L

DO<sub>out</sub> = 호흡실 유출 DO, mgO<sub>2</sub>/L

T<sub>d</sub> = DO 측정치 채취 간격, min

식 (1)은 데이터 측정간격(T<sub>d</sub>) 동안의 단위 부피당 산소 섭취량을 나타내는  $\Delta OUR$ 을 산출하는 과정이며, 식 (2)<sup>6)</sup>에 의해 기질 중 RBDCOD농도를 구할 수 있다.

$$C_{RBD} = \frac{1}{(1 - Y_H)} \cdot \Sigma OUR \cdot \frac{(V_{ml} + V_{ww})}{V_{ww}} \quad (2)$$

C<sub>RBD</sub> = 주입된 기질의 RBDCOD농도, mgCOD/L

V<sub>ml</sub> = 원수가 유입되기 전 슬러지 부피, L

V<sub>ww</sub> = 주입된 원수부피, L

여기서,  $Y_H = \frac{\text{biomass produced}}{\text{substrate consumed}} = \frac{COD_{degrad.} - \Sigma OUR}{COD_{degrad.}}$

= 종속영양 미생물 생산계수, mgMLVSS/mgCOD

COD<sub>degrad.</sub> = 소모된 COD 농도, mgCOD/L

$\Sigma OUR$  = RBDCOD 분해기간의  $\Delta OUR$ 합계, mgO<sub>2</sub>/L

2.2.2. NUR 평가를 통한 TPA 생산부산물 탈질능 측정

순용기간에 따른 기질의 탈질율을 측정하기 위한 NUR 평가는 유효용적이 5 L이며 교반기와 송풍기를 장착된 회분식 반응기를 이용해 수행하였다. 기질과 슬러지 혼합액의 총 부피는 3 L로 조절하였고, Step 2에서는 TPA 생산부산물에 요구되는 순용기간을 확인하기 위해서 운전 0일, 3일, 7일째의 슬러지를 이용하여 실험이 수행되었으며 Step 3에서는 하수처리장에 TPA 생산부산물을 적용한 15일 후의 슬러지를 이용하여 수행하였다. Table 5는 각 NUR 평가에서 적용된 초기 조건을 나타내었다. 회분식 반응조 내의 DO는 0.1 mg/L 이하로 유지되었으며, 교반기의 교반강도는 50 rpm, 온도와 pH는 각각 20~22℃, 6.5~7.7범위로 유지하였다. NUR 실험이 진행되는 동안 초기 20분 이내에는 5분 간격으로, 그 이후에는 10~30분 간격으로 3~4시간 동안 SCOD<sub>Cr</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입수 특성평가

Table 6은 S하수처리장 유입수에 대한 OUR 평가를 바탕으로 산출한 유입수의 RBDCOD 분율을 보여준다. S하수처리장 유입수는 7.9%의 RBDCOD를 함유한 것으로 나타났다.

**Table 5.** Initial conditions in NUR tests

Group	Content	Carbon source	Acclimation periods (day)	Acclimation plant (sludge)	C/N ratio		MLVSS (mg/L)
					SCOD <sub>Cr</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	
Step2	RUN1.b*	Byproduct	0	Lab. MLE process	250	50	2,530
	RUN1.m**	Methanol	0		250	50	2,900
	RUN2.b*	Byproduct	3		250	50	4,180
	RUN2.m**	Methanol	3		250	50	3,980
	RUN3.b*	Byproduct	7		250	50	1,940
	RUN3.m**	Methanol	7		250	50	2,000
Step3	RUN4.b*	Byproduct	15	S-STP	300	30	2,090

\* : b(byproduct), \*\* : m(methanol)

**Table 6.** Filtered COD composition in influent of S-STP

Content	Test group		Step 1
filtered COD <sub>Cr</sub> (SCOD <sub>Cr</sub> )	RBDCOD	mg/L	7
		%(m/m)	7.9
	NBDCOD	mg/L	80
		%(m/m)	92.1
	Sum	mg/L	87

인접한 N하수처리장 유입수에 대해 수행한 OUR 실험에 의해 측정된 RBDCOD 함량 74.8%과 비교하였을 때 아주 낮은 값을 확인할 수 있었다. 이것은 S 하수 처리장의 특성으로서 인근 산업체에서 처리공정을 거친 처리수가 다량 포함되어 유입되므로 생물학적으로 사용 가능한 유기물 농도가 낮은 것으로 판단되었다. 이런 결과는 S 하수처리장 유입수만으로는 생물학적 탈질에 요구되는 탄소원의 함량이 낮아 탈질을 위해 외부탄소원의 주입이 반드시 필요하다는 것을 나타낸다.

**3.2. TPA 생산 부산물 특성평가**

TPA 생산 부산물의 특성평가는 생분해도 평가와 순응기간에 따른 NUR 실험을 통해 수행되었다. TPA 생산 부산물의 순응을 위해 운전된 실험실 규모 MLE 반응기의 순응 7일째의 슬러지를 이용한 생분해도 실험에서 구해진 RBDCOD 비는 91.0%로 나타났고 짧은 순응기간에도 불구하고 높은 생분해성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다(Table 7).

**Table 7.** Filtered COD composition in the by-product as carbon source

Content	Test group		Step 2	Step 3
filtered COD <sub>Cr</sub> (SCOD <sub>Cr</sub> )	RBDCOD	mg/L	60,116	58,759
		%(m/m)	91.0	99.4
	NBDCOD	mg/L	5,946	361
		%(m/m)	9.0	0.6
	Sum	mg/L	66,063	59,120

순응기간에 따른 단위 질산염 제거에 대한 제거된 탄소원 비를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 TPA 생산부산물의 경우 순응기간에 관계없이 평균 3.82 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 값을 나타내었고, 이에 반해 메탄올을 사용한 경우는 순응 3일째 2.66 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N에서 순응 7일째 3.88 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 실험결과를 통해 TPA 생산부산물의 경우에는 순응기간에 관계없이 동일한 단위 질산염 제거에 요구되는 탄소원량이 동일하여 순응에 요구되는 시간이 아주 짧다고 판단되었다. NUR 실험을 통해 구해진 C/N 비는 기존 Christensson 등<sup>8)</sup>의 연구에서 보고된 에탄올의 경우 3.85 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>x</sub>-N, 메탄올의 경우 4.45 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>x</sub>-N과 비교할 때 TPA 생산부산물의 경우에는 상용 외부탄소원과 유사한 값을 나타내었고 메탄올의 경우에는 문헌치보다 낮은 값을 나타내었다. 기존 연구에 의한 대체 외부탄소원의 C/N 비는 최은희 등<sup>9)</sup>의 연구에서 피혁폐수 5.44 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>x</sub>-N, 제과폐수 3.04 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>x</sub>-N로 보고하였으며, 정인철 등<sup>2)</sup>의 연구에서 보습코팅제 부산물의 경우 5.00 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 결과를 보고하여 TPA 부산물의 경우에는 질산염을 제거하는데 요구되는 탄소원 비가 다른 대체탄소원에 비해 낮아 적은 탄소원으로 많은 양의 질산염을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6. 은 순응기간에 따른 비탈질율(specific denitrification rate)이 도시되었다. 순응 0일째 TPA 생산부산물은 2.49 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/gVSS/h의 낮은 비탈질율을 나타내었으나 순응이 될수록 높은 값을 나타내어 순응 7일째에는 8.25 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/gVSS/h로 증가했다. 메탄올을 탄소원으로 이용한 것은 순응 0일째 0.88 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/gVSS/h였고, 순응 7일째에는 1.85 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/gVSS/h로 TPA 생산부산물에 비해 낮은 비탈질 속도를 보였다. 이러한 결과는 TPA 생산부산물을 외부 탄소원으로 사용하였을 때 순응기간이 짧아 빠른기간 내에 원하는 탈질성능을 나타낼 수 있다는 것을 나타낸다. 순응기간이 긴 메탄올<sup>10)</sup>의 경우에는 기질에 대한 순응이 되지 않아 낮은 탈질율을 나타낸 것으로 판단되고, TPA 생산부산물의 경우에는 순응에 따라 탈질을 증가되었으며 메탄올에 비해 높은 탈질율을 나타내었다. 순응기간에 따른 탈질 실험을 통해 TPA 생산부산물이 메탄올에 비해 탈질 탄소원으로 빠르게 순응된다는 것을 알 수 있으며, 탈질 성능에서도 우수함이 증명되었다.

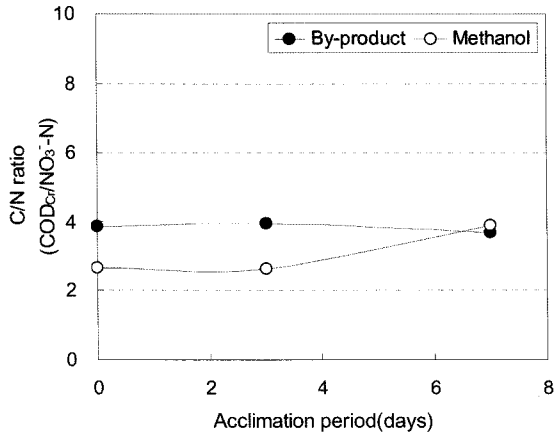


Fig. 5. COD<sub>Cr</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N ratio according to acclimation period.

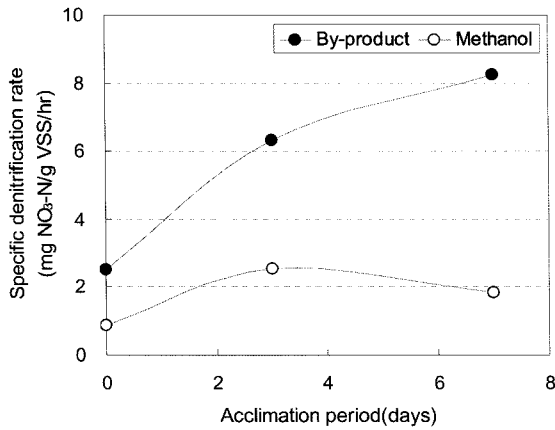


Fig. 6. Specific denitrification rate according to acclimation period.

3.3. TPA 생산부산물 적용성 평가

TPA 생산 부산물의 특성평가를 통해 메탄올과 비교해서 순응기간이 짧고 비탈질율이 높다고 확인되어 S하수처리장

Table 8. Carbon source characteristics of TPA by-product with S-STP sludge

Content	Value
RBDCOD(%)	99.4
COD <sub>Cr</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N Ratio	3.70
Specific denitrification rate(mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/gVSS/hr)	8.24

에 탈질을 위한 대체 탄소원으로 적용하였다. TPA 생산 부산물에 대한 미생물의 순응이 충분히 되었다고 판단되는 순응 후 15일의 S하수처리장 슬러지를 이용하여 호흡을 실험을 수행하였다(Step 3). OUR 분석을 통해 TPA 생산부산물의 RBDCOD 비율은 99.4%로 측정되었으며 이는 TPA 생산 부산물의 유기물이 생분해성이 매우 우수하다고 판단되었다 (Table 7). TPA 생산부산물을 대체 탄소원으로 적용하였을 경우 TPA 생산부산물 COD<sub>Cr</sub>의 0.6%만이 유출수의 COD를 증가시키는 요인으로 작용하는 난분해성 물질로서 TPA 생산 부산물의 대체 탄소원 적용에 의해 COD 증가가 거의 발생하지 않는다는 것을 나타낸다.

Step 3의 현장 적용 실험인 OUR, NUR 실험으로부터 측정된 TPA 생산부산물의 특성을 Table 8에 정리하였다. 생물학적으로 분해가능한 RBDCOD 함량이 99.4%로 아주 높았고 탈질에 요구되는 COD는 3.70 gCOD<sub>Cr</sub>/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 비탈질율은 8.24 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/gVSS/hr로 외부탄소원으로 사용하는데 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 TPA 생산부산물을 대체외부탄소원으로 적용하여 운전한 2005년 9월~11월까지의 S하수처리장의 유입수와 유출수의 영양염류 농도와 혐의 수질을 나타내었다. BOD<sub>5</sub>의 경우 제거효율 97%에 평균 유출 농도 1.7 mg/L, COD<sub>Mn</sub>의 경우 제거효율 75%, 평균 유출 농도 10.9 mg/L로서 탄소원의 제거가 활발히 일어나는 것을 확인할 수 있었다. T-N의 경우에도 TPA 생산부산물의 외부탄소원 주입에 의해 63%가 제거되었고 평균 유출 농도 8.2 mg/L로 나타났다. 산화조(호

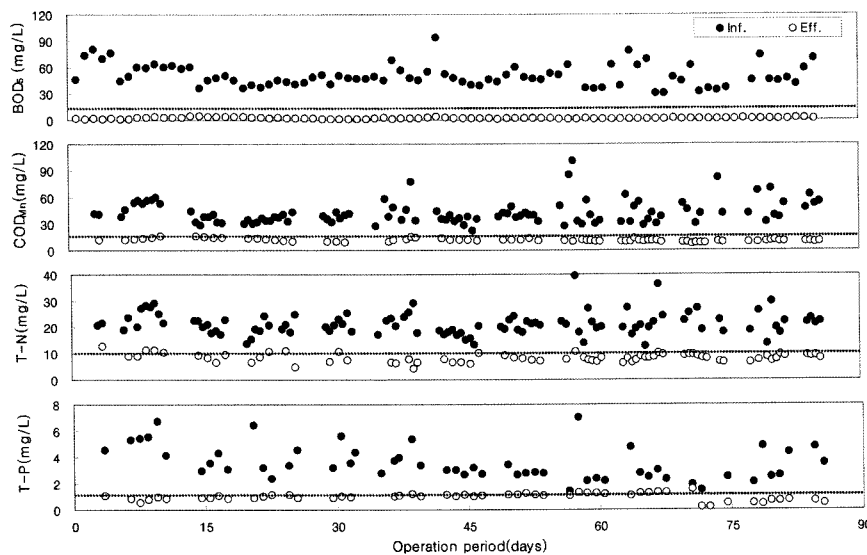


Fig. 7. Influent and effluent profile in S-STP during TPA by-product field application test.

**Table 9.** Summary of TPA by-product field application test results

Contents	(unit: mg/L)			
	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Mn</sub>	T-N	T-P
Influent	55.3 ± 32.0	44.2 ± 24.5	21.8 ± 6.3	3.64 ± 1.51
Effluent	1.7 ± 0.9	10.9 ± 2.0	8.2 ± 1.6	0.94 ± 0.29
Removal efficiency	97%	75%	63%	74%

기조)에서 질산화율은  $\text{NH}_4^+$ -N을 기준으로 94%, 탈질조의 탈질율은 탈질조(무산소조)에서  $\text{NO}_3^-$ -N 기준 82%였고 탈질조 유출  $\text{NO}_3^-$ -N 농도는 0.82 mg/L로 아주 낮았다. T-P의 경우 74%의 제거효율을 나타내고 평균 유출 농도가 0.94 mgP/L로 MLE 공정에 TPA 생산부산물을 대체탄소원으로 적용하였을 때 안정적으로 영양염류가 제거되는 것이 입증되었다. 운전기간 중 유입수와 유출수의 유기물 및 영양염류의 평균 농도를 Table 9에 정리하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 S하수처리장의 질소제거를 위해 부족한 탄소원을 보충, 대체할 수 있는 탄소원인 TPA 생산부산물을 평가하였다. 탈질능 비교 실험과 생분해성 검토를 수행하고 실제 처리장에 적용한 결과 TPA 생산부산물이 빠른 순용기간과 높은 생분해성을 가지고 있고 현장 적용시에도 안정적인 유출수를 얻을 수 있어 대체탄소원으로 적합하다고 판단되었다. 본 연구를 통해 얻어진 결과들을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) S하수처리장의 유입수 탄소원 중 RBDCOD 분율이 10% 보다 낮아 탈질에 요구되는 탄소원이 요구되는 것을 확인하였다.
- 2) NUR 실험 결과로부터 TPA 생산부산물은 메탄올에 비해 빠른 순용속도를 나타내었다. TPA 생산부산물의 비탈질율은 8.24 mg $\text{NO}_3^-$ -N/gVSS/hr였고 단위 질산염 제거에 필요한 COD 요구량은 3.70 gCOD<sub>Cd</sub>/g $\text{NO}_3^-$ -N으로 나타났다.
- 3) S하수처리장 활성슬러지를 이용한 OUR 실험에서 TPA 생산부산물의 RBDCOD 평균 분율은 99.4%로 우수한 생분해성을 보였다.
- 4) 탈질에 요구되는 탄소원으로 TPA 생산부산물을 S하수처리장 유입수 대비 300:1 부피비로 주입하여 탈질조  $\text{NO}_3^-$ -N 기준 82%의 높은 제거효율을 나타내어 유출  $\text{NO}_3^-$ -N 농도는 0.82 mg/L로 아주 낮았고 T-N 제거율 63%, 평균 유출수 농도 8.2 mgN/L의 안정적인 영양염류 제거가 확인되었다.

#### 참고문헌

1. 정인철, 김호영, 강동효, 정종순, 이상원, 임근택, 김창원, “유기폐자원을 이용한 고도하수처리 대체탄소원 개발 및 실험플랜트 적용,” *한국환경과학회지*, **10**(13), 911~919(2004).
2. 정인철, 조현길, 이두호, 강동효, 임근택, 이성학, 김창원, “미생물 순용 호환성에 기반한 대체탄소원 개발 및 실험용화 사례,” *대한환경공학회지*, **27**(5), 491~498(2005).
3. Jung, J. E., Lee, S. H., Im, J. H., and Kim, C. W., “Assesment of Substrate Removal Characteristics according to Acclimation Periods by OUR and NUR Tests,” *Environ. Eng. Res.*, In press.
4. Æsøy, A., Ødegaard, H., Bach, K., Pujol, R., and Hamon, M., “Denitrification in a packed bed biofilm reactor (BIOFOR)-Experiments with different carbon sources,” *Water Res.*, **32**(5), 1463~1470(1998).
5. Lee, N. M. and Welander, T., “The Effect of Different Carbon Sources on Respiratory Denitrification in Biological Wastewater Treatment,” *J. Fermentation & Bioengineering*, **82**(3), 277~285(1996).
6. M. Gutierrez, J. Etxebarria, L. de las Fuentes, “Evaluation of Wastewater Toxicity: Comparative Study Between Microtox and Activated Sludge Oxygen Uptake Inhibition,” *Water Res.*, **36**, 919~924(2002).
6. 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**(1), 91~114(1986).
7. Spanjer, H., Vanrolleghem, P. A., Olsson G., Dold, P. L., “Respirometry in Control of Activated Sludge Process; Principles, Scientific and Technical Reports No. 7,” IAWQ (1998).
8. Christensson, M., E. Lie and T. A. Welander, “A Comparison Between Ethanol and Methanol as Carbon Source for Denitrification,” *Water Sci. Technol.*, **30**(6), 83~90 (1994).
9. 최은희, 우혜진, 고주형, 부경민, 김창원, “다양한 탈질용 대체기질물질의 성능평가,” *대한환경공학회지*, **24**(9), 1561~1568(2002).
10. Hallin S. R. and Pell, M. K., “Metabolic Properties of Denitrifying Bacteria Adapting to Methanol and Ethanol in Activated Sludge,” *Water Res.*, **32**(1), 13~18(1998).