

질산화 반응조에서 유기물 부하에 따른 암모니아 제거 특성

강민구 · 김금용 · 김승하 · 류홍덕 · 이상일*

충북대학교 공과대학 환경공학과

Characteristics of NH₃-N removal in nitrification reactor according to organic loading rate

Min-koo Kang · Keum-yong Kim · Seung-ha Kim ·
Hong-duck Ryu · sang-ill Lee*

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate difference in nitrogen, organic, phosphorus and NH₃-N removal efficiency according to organic loading, comparing M-DEPHANOX process which has two nitrification reactor with M-eBNR process which has one nitrification reactor. As a result of this study, NH₃-N removal efficiency of M-DEPHANOX and M-eBNR resulted in average level of 91.8%, 96.9%, respectively. M-DEPHANOX and M-eBNR processes showed high removal efficiency in view of NH₃-N removal efficiency. Comparing organic removal efficiency by M-DEPHANOX and M-eBNR processes, the average removal efficiency in terms of TCOD, SCOD was 84.1%, 78.2% and 83.4%, 75.6%. Also, the results that observed about NH₃-N removal efficiency regarding organic loading revealed that nitrification reactor of RBC type are little influenced by flowing organic without precipitating at settling tank. Therefore, although inflow characteristics of municipal wastewater changes, M-eBNR process appeared to remove NH₃-N reliably.

Key words : M-DEPHANOX, M-eBNR(Nitrification of RBC reactor), RBC(Rotating Biological Contactor), NH₃-N removal efficiency

*Corresponding author E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr

요약

본 연구에서는 DEPHANOX공정을 변형한 두 개의 질산화 반응조를 둔 M-DEPHANOX 공정과 기존 변형된 질산화 반응조를 RBC로 대체한 형태로 단일 질산화 반응조로 운전된 M-DEPHANOX 공정을 운전하였다. 그리고 두 공정의 제거율을 비교하기 위하여 질소, 인 및 유기물 제거율과 질산화 반응조의 유기물 부하에 따른 NH₃-N 제거율을 조사하였다. 연구결과 NH₃-N 제거율은 M-DEPHANOX공정이 91.8%, M-eBNR 공정은 96.9%로서 두 공정 모두 높게 나타났다. TCOD와 SCOD 제거율은 M-DEPHANOX공정은 84.1와 78.2%, M-eBNR공정은 83.4%와 75.6%이었다. 또한 유기물이 NH₃-N 제거율에 미치는 영향은 M-eBNR 공정의 질산화 반응조에서는 1차 침전조에서 거의 나타나지 않았다. M-eBNR 공정의 NH₃-N 제거율은 도시하수의 유입성상이 달라지더라도 안정적으로 유지되었다.

주제어 : Modified DEPHANOX, M-eBNR(Nitrification of RBC reactor), RBC(Rotating Biological Contactor), NH₃-N 제거율

I. 서론

인 및 질소와 같은 영양염류 제거목적으로 개발된 DEPHANOX공정은 유기물 이용도가 높기 때문에¹⁾ COD/T-N 비가 낮은 우리나라 하수처리에 적합한 공정이라고 할 수 있다. 그러나 DEPHANOX공정은 1차 침전조에서 탈질반응조로 월류한 NH₃-N가 후속 되는 재폭기조에서 질산화한 후 탈질되지 않고 방류되기 때문에 방류수의 질산성 질소농도가 높다.²⁾

이와 같은 DEPHANOX공정의 단점을 개선한 Modified DEPHANOX(M-DEPHANOX) 공정이 제안되었다.³⁾ 이 공정은 협기성접촉조, 1차침전조, 2개의 질산화반응조, 탈질반응조, 간헐폭기조, 무산소조 및 재폭기조로 구성된다.³⁾ 재폭기조를 간헐폭기조와 재폭기조로 나누어 운전함으로써 질소제거율이 향상되고, 협기성조의 활성슬러지가 유기물을 흡착한 후 1차침전지에서 침전 분리되므로 부착성장 미생물을 이용하여 독립 질산화 반응을 유도하는 2개의 질산화 반응조에 유입되는 유기물은 거의 없고 NH₃-N가 농축된 상태로 유입되기 때문에 수온이 낮은 겨울철이나 수리학적 체류시간이 짧더라도 질산화 반응을 효과적으로 수행할 수 있다는 장점이 있다.

그러나 류¹⁾는 공정을 장기간 운전함에 따라 질산화 반응조의 여재에 유기물이 축적되거나 1차 침전지의 침전성이 불량하여 활성슬러지가 유출될 경우 질산화 효율이 저하하였다고 보고하였다. 또한 질산화 반응조에 Linpor 메디아와 같은 유동상 메디아를 사용할 경우 관리가 부실하면 여재가 한 쪽에 쌓여 dead zone이 형성되는 등 여재의 유동성이 저하한다. 이와 같이 1차 침전조의 침전성이 불량하거나 질산화 반응조의 여재 유동성이 저하하는 현상은 외국의 문헌에서도 보고된 바 있다.⁴⁾

한편 RBC(rotating biological contactor)의 경

우 생물막법을 이용한다는 관점은 DEPHANOX 및 류¹⁾가 제안한 M-DEPHANOX공정과 같지만 드럼이 연속 회전하므로 유기물과 산소 공급이 원활하여 여재에 부착된 질산화 미생물의 활성을 증진시킬 수 있고, 생물막이 두터워지면 부착력이 약해져서 탈리되기 때문에 유기물이 축적되지 않으며, 유동상처럼 여재가 가라앉아 dead zone을 형성하지 않으므로 질산화 제거율이 저하하지 않으며, 유입수와 전력만 공급하면 되므로 관리가 용이하다.

본 연구에서는 M-DEPHANOX공정의 질산화반응조를 RBC로서 대체한 M-eBNR 공정(이하 M-eBNR)의 유기물부하에 따른 암모니아 제거특성을 파악하고자 한다. 이를 위하여 질산화반응조에 유동상 Linpor여재를 충진한 M-DEPHANOX공정과 M-eBNR 공정을 같은 조건에서 운영하여 질산화 반응의 안정성과 처리효율을 비교하고, M-eBNR 공정의 적정운전조건을 모색하였다.

II. 재료 및 방법

1. 도시하수의 성상

본 연구에 사용된 시료는 C시 환경사업소의 유입하수를 사용하였다. 하수의 성상은 TCOD_{cr} 178.4±58.3 mg/L, SCOD_{cr} 74.5±22.0 mg/L이며 TKN, NH₃-N 및 PO₄-P 농도는 각각 48.5±15.4, 25.1±3.9 및 2.4±0.5 mg/L이고, TCOD_{cr}/TKN비는 3.5±2.0 이었다. C/N비가 낮은 원인은 우수 유입에 기인한다고 판단된다.

Table 1. Influent wastewater characteristics

Parameter	Concentration(mg/L)
TCOD _{cr}	178.4±58.3
SCOD _{cr}	74.5±22.0
TKN	48.5±15.4
NH ₃ -N	25.1±3.9
PO ₄ -P	2.4±0.5
TCOD _{cr} /TKN	3.5±2.0

2. 실험장치

본 연구에서는 DEPHANOX공정 방류수의 NO₃-N농도가 높은 것을 개선하기 위하여 질산화반응조에 유동상 매체인 cubic type의 linpor(size: 12×12×15mm, Linde社, 독일)여제를 충진한 M-DEPHANOX공정이 여제가 가라앉아 dead zone을 형성하여 질산화 효율이 저하하는 문제점을 해결하기 위하여 M-eBNR공정을 제안하였다.

M-eBNR공정은 혐기성접촉조, 1차침전조, RBC, 간헐폭기조, 무산소조 및 재폭기

조로 구성된다. 즉 M-eBNR공정에서는 M-DEPHANOX공정의 질산화반응조를 RBC로 대체하고, RBC조에 linpor여제를 침지하여 DO농도가 2~3mg/L로 유지되도록 폭기하였으며, 무산소조들간의 내부순환을 생략하였다. RBC의 공청지름은 120mm이고 두께는 25mm이며 6조로 제작하였다. 재질은 H₂NCOOR 카bam산 H₂NCOOH의 -OH기를 -OR기로 치환한 에스테르화합물인 가벼운 우레탄을 사용하여⁵⁾ RBC bio-film무게에 의한 축의 변형을 방지하였다.

M-eBNR공정의 RBC회전속도는 2~3rpm, 호기/비폭기시간은 0.5hr/0.5hr, 수리학적 체류시간(HRT)은 8hr, 미생물 체류시간(sludge retention time: SRT)은 20일, 수온은 20°C, 재폭기조 MLSS농도는 3,300~3,500 mg/L로 유지하였다. 또 최종침전지에서 혐기성 접촉조에 반송하는 유량은 1Q, 1차침전지에서 탈질조에 보내는 슬러지 유량은 0.5Q로 유지하였다.

M-DEPHANOX공정의 간헐폭기조의 호기/비폭기 시간을 1hr/1hr으로 운영하고 다른 운전 조건은 M-eBNR 공정과 같게 하였다.

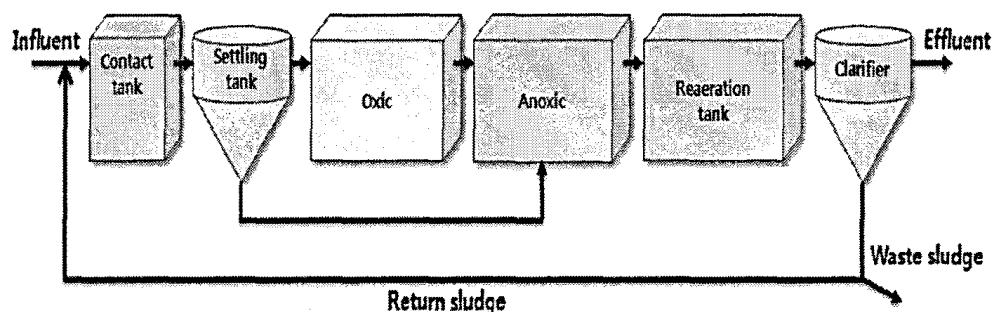


Fig. 1. DEPHANOX Process.

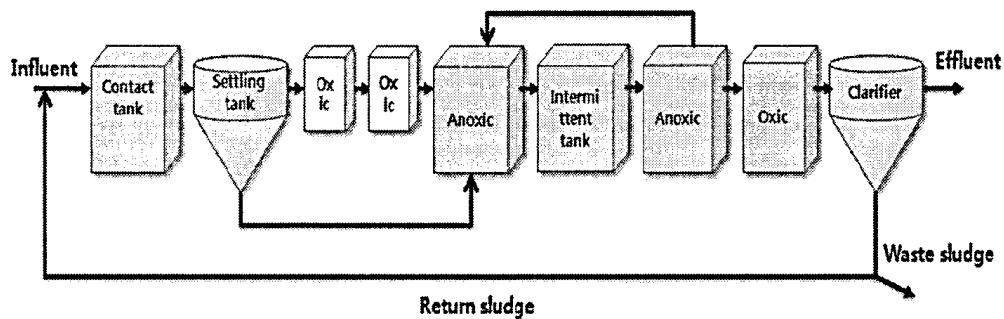


Fig. 2. M-DEPHANOX Process.

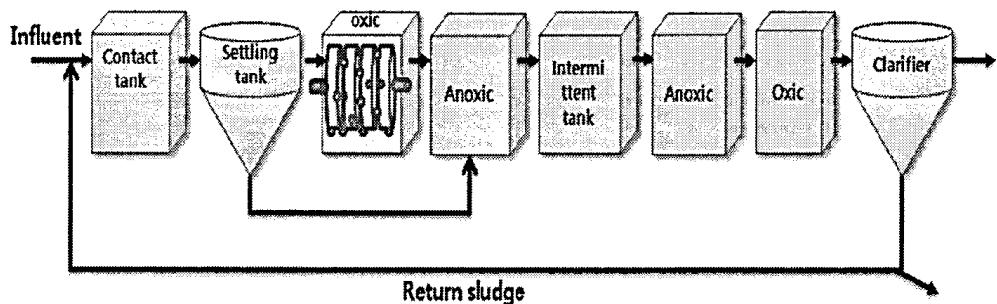


Fig. 3. M-eBNR Process.

Table 2. Operational parameters of M-eBNR and M-DEPHANOX

Conditions	Processes	M-DEPHANOX			M-eBNR	
		Unit	Value	Volume ratio(%)	Value	Volume ratio(%)
Volume of anoxic contact tank		L	2.64	5.91	4.3	9.26
Volume of first nitrification tank		L	7.10	15.88	10	21.55
Volume of second nitrification		L	7.10	15.88		
Volume of anoxic tank		L	10.13	22.66	7.5	16.16
Volume of intermittent aeration tank		L	10.13	22.66	7.5	16.16
Volume of anoxic tank		L			10	21.55
Volume of post-aeration tank		L	7.60	17.00	7.1	15.3
Return sludge flow rate		Q	0.6		1	
Activated bypass flow rate		Q	0.6		1	
Recirculation rate		Q	4			
HRT		Hour	12		12	
SRT		Day	20		20	
Temperature		°C	20		20	

3. 분석항목 및 분석방법

TCODcr, SCODcr는 Standard Methods (APHA, 2005)⁶⁾와 HACH DR-4000에 준하여 측정하고, NH₃-N와 T-P는 각각 HACH manual의 Nessler법 및 HACH phospho Ver 3 방법을 이용하여 측정하였다. 또 TKN은 VELP(Milano Co. Italy, UDK 130)를 이용하여 측정하고, SCODcr, NH₃-N는 공극이 1.2μm인 GF/C여지로 여과한 후 측정하였으며, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N는 유기물 간섭을 막기 위하여 공극이 0.45μm인 membrane 여과지로 여과하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. NH₃-N 제거 특성

M-eBNR의 공정별 NH₃-N농도를 살펴보면 RBC조에서 매우 낮게 유지되고 방류수의 NH₃-N 제거율이 매우 높은 것을 알 수 있다.

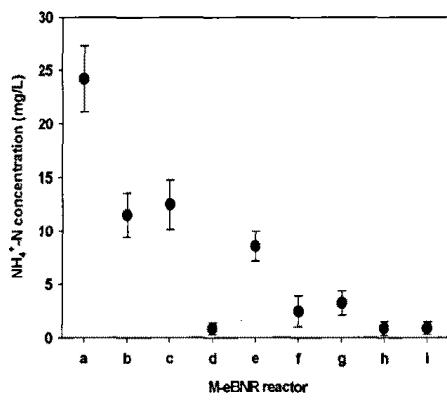


Fig. 4. NH₃-N concentration according to process in M-eBNR.

a)Influent, b)Contact tank, c)Settling tank, d)Nitrification tank, e)Anoxic tank, f)Intermittent aeration tank, g)Anoxic tank, h)Aerobic tank, i)Effluent

M-eBNR공정과 M-DEPHANOX공정의 NH₃-N 제거율을 비교하면 M-eBNR공정은 96.9 %, M-DEPHANOX공정은 91.8 %로서 약 5% 정도 개선되었음을 알 수 있다. 한편 기존 RBC공법의 질소제거율은 92%로 보고되었는데⁷⁾ 본 연구에서 제안한 M-eBNR공정의 RBC조에서 NH₃-N 제거율이 95% 이상 유지되는 것은 RBC조에 메디아를 침지시키고 폭기하여 DO농도를 2~3mg/L로 유지함으로써 질산화 박테리아가 성장하기 좋은 조건이 형성되었기 때문이라고 사료된다.

한편 M-DEPHANOX 공정의 NH₃-N 제거율이 불안정한 것은 1차침전조에서 분리되지 않은 슬러지가 질산화 반응조에 유입되어 질산화에 영향을 주기 때문이라고 판단된다. 이와 같은 질산화 반응의 효율저하는 유입되는 도시하수의 유기물농도가 높거나, DO농도가 낮을 경우에 나타난다고 보고된 바 있다⁸⁾. 본 연구에서 두 가지 비교 대상 공정의 질산화 반응조의 DO농도를 2~3mg/L로 동일하게 유지하였음에도 불구하고 M-eBNR 공정의 질산화 효율이 높은 이유는 유동상 Linpor여재보다 RBC에 사용된 여재의 미생물 부착율이 높기 때문이라고 사료된다.

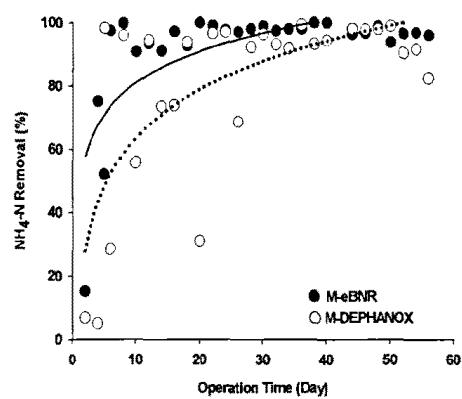


Fig. 5. Comparison of NH₃-N Removal efficiency in nitrification reactor between M-eBNR and M-DEPHANOX process.

M-eBNR과 M-DEPHANOX 공정의 TKN 제거율은 각각 75.6%와 85.1%로서 M-eBNR 공정이 약 9 % 높게 나타났다. TKN은 유기성 질소화합물과 NH₃-N농도의 합을 의미하는데 우수유입 등으로 인하여 유입되는 도시하수의 성상이 불규칙적으로 변화함에도 불구하고 M-eBNR 공정의 TKN 제거율이 안정적이고 M-DEPHANOX 공정보다 높게 유지되는 것은 질산화미생물의 농도가 높게 유지된 데 기인한다고 사료된다.

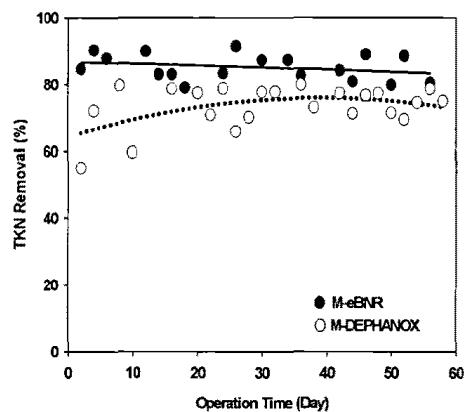


Fig. 6. Comparison of TKN removal efficiency between M-eBNR and M-DEPHANOX.

2. 유기물에 의한 NH₃-N 제거율

협기성 접촉조가 정상적으로 운영될 경우 슬러지가 유기물을 흡착하여 1차침전조에서 분리되어 탈질반응조로 이송되고 상등액은 질산화 반응조로 유입된다. 그러나 1차침전조의 침전성이 저하하면 일부 슬러지가 질산화반응조에 유입되어 질산화반응에 영향을 미친다.

유기물에 의한 NH₃-N 제거율은 M-eBNR 공정의 경우 1차 침전지에서 침전되지 않고 유입되는 유기물의 영향을 거의 받지 않고 95% 이상을 유지하며 안정적으로 유지되었다.

M-DEPHANOX 공정의 경우 첫 번째 질산화반응조의 NH₃-N 제거율은 1차침전조에서 유입되는 유기물의 영향으로 저조하였다.

이와 같이 유기물 부하에 따라 NH₃-N 제거율이 저하하는 원인은 유기물을 분해하는 heterotroph 미생물의 활성이 질산화에 관여하는 autotroph 미생물보다 유리하기 때문에 소량의 유기물의 유입에도 NH₃-N 제거율이 저하하기 때문이다.

두 번째 질산화반응조에는 유기물이 평균 25 mg/L로서 첫 번째 질산화반응조에 유입되는 평균 44.5 mg/L보다 훨씬 낮게 유입됨에도 NH₃-N 제거율이 불안정하였다. 이상의 결과로부터 M-eBNR 공정의 단일 질산화반응조가 M-DEPHANOX 공정의 연속 2 개 질산화반응조보다 질산화미생물의 활성에 효과적임을 알 수 있다.

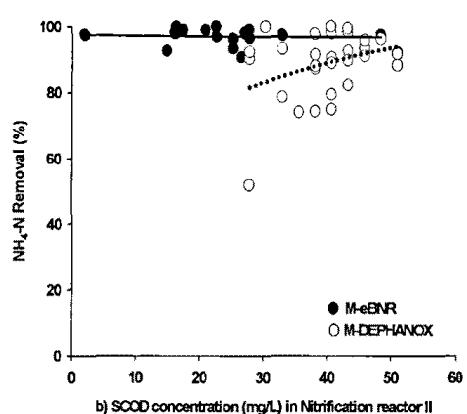
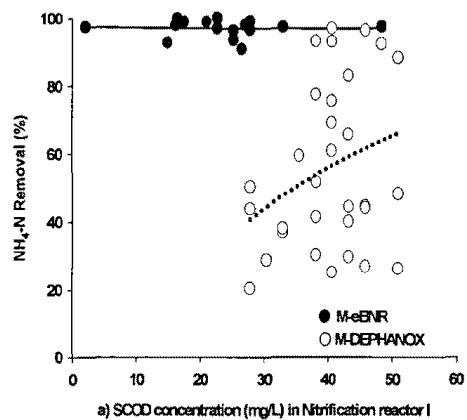


Fig. 7. Comparison of NH₃-N Removal efficiency in nitrification reactor between M-eBNR and M-DEPHANOX as a function of SCOD concentration entering from 1st settling tank to nitrification reactor I and 2

3. 유기물, 총질소 및 인체거율

TCOD와 SCOD제거율은 M-eBNR공정은 83.4와 75.6%, M-DEPHANOX 84.1와 78.2%로서 거의 차이가 없었다. 두 공정의 유기물 제거율이 높은 원인은 호기조인 간 혈포기조와 재포기조의 DO조절과 1차침전 조의 농축 슬러지가 탈질반응조에 이송되어 탈질반응에 이용되었기 때문이다.

내부순환을 실시하지 않은 M-eBNR 공정과 최종 침전지 앞단의 무산소조에서 탈 질반응조에 4Q의 내분순환을 실시한 M-DEPHANOX 공정의 T-N제거율은 각각 74.9%와 72.9%이었다. T-N 제거율의 차이는 2%정도이지만 M-eBNR공정에서는 C/N비가 평균 3.5일 때 T-N 제거율이 70% 이상 유지된 반면, M-DEPHANOX 공정에서는 C/N비가 평균 3.3으로 유지될 때 T-N제거율이 50% 정도라고 보고되어⁹⁾ 본 연구의 T-N 제거율이 약 20 % 높은 것을 알 수 있다.

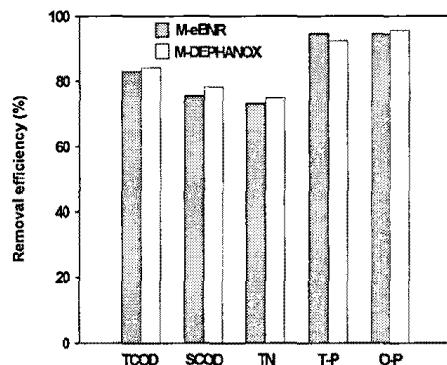


Fig. 8. Comparison of COD, T-N, T-P and O-P removal efficiency between M-eBNR and M-DEPHANOX.

M-eBNR공정과 M-DEPHANOX공정의 T-P제거율은 각각 92.3%와 94.5%이고, O-P제거율은 95.5와 94.5%로서 두 공정의 인체거율은 거의 차이가 없고 매우 높게 나타났다. 이 결과는 Maris¹⁰⁾의 연구와 일치

하는데, 미생물이 협기성 접촉조에서 인을 세포 밖으로 방출하여 유기물을 산화하고, 호기조인 간혈포기조와 재포기조에서 인을 세포 내에 과잉 축적하여 인 과잉축적미생물(phosphorus accumulating organisms, PAO)이 된 다음 슬러지 인발과정에서 인이 제거되기 때문이다.

IV. 결론

M-DEPHANOX공정의 질산화반응조를 RBC로 대체한 M-eBNR의 유기물부하에 따른 암모니아 제거특성을 파악하기 위하여 M-eBNR과 M-DEPHANOX공정을 같은 조건에서 운영하면서 질산화 반응의 안정성과 처리효율을 비교하고, M-eBNR공정의 적정운전조건을 모색하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) NH₃-N 제거율은 M-eBNR공정이 96.9%, M-DEPHANOX공정이 제거율이 91.8%로서 M-eBNR 공정이 5% 정도 높고 안정적으로 유지되었다.
- 2) 유기물에 의한 NH₃-N제거율은 M-eBNR 공정의 경우 1차 침전지에서 침전되지 않고 유입되는 유기물의 영향을 거의 받지 않았으나, M-DEPHANOX공정의 경우 첫 번째 질산화반응조는 1차침전조에서 유입되는 유기물의 영향으로 NH₃-N 제거율이 저조하고 두 번째 조는 불안정하였다.
- 3) 두 공정의 유기물, T-N 및 T-P제거율은 거의 차이가 없었다. M-eBNR 공정의 TCOD와 SCOD제거율은 83.4와 75.6%, T-N제거율은 72.9%이고, T-P 및 O-P제거율은 94.5%였다. M-DEPHANOX공정의 TCOD와 SCOD 제거율은 84.1와 78.2%, T-N제거율은 74.9%, T-P와 O-P제거율은 92.3%와 95.5%였다.

참고문헌

1. G. Bortone, S. Marsili Libelli, A. and Tilche, J. Wanner : Anoxic Phosphate Uptake in the DEPHANOX Process, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 40, Issues 4-5, pp.177~185, 1999.
2. Ryu, H. D., Min, K. K. and Lee, S. I. : Effect of Loading Rate in the Operation of DEPHANOX and Modified-DEPHANOX Processes, *Journal. of Korea Society on Water Quality* Vol. 20, No. 1, pp.24~31, 2004.
3. Ryu, H. D. and Lee, S. I. : The Study for Enhancement of Nitrogen Removal Efficiency in M-Dephanox Process *Journal. of Korea Society on Water Quality* Vol. 22, No. 1, pp.74~82, 2006.
4. Hu, Zhi-rong, Wentzel, M. C. and Ekama, G. A. : External Nitrification in Biological Nutrient Removal Activated Sludge System, *Water S. A.*, Vol. 26, No.2 pp.225~238, 2000.
5. Rao Y. Surampalli, and E. Robert Baumann : Sludge production in rotating biological contactor with supplemental aeration and an enlarged first stage, Vol. 54, *Bioresour. Technol.*, pp.297~304, 1995.
6. Andrew, D. E., Lenore, S. C., Eugene, W. R. and Arnold, E. G. : *Standard methods for the examination of water & wastewater* 21st Edition., APHA, AWWA, WEF, 2005.
7. Demetrios N. H., Ioannis D. M. and Sotirios G. G : Organic and nitrogen removal in a two-stage rotating biological contactor treating municipal wastewater, Vol. 93, *Bioresour. Technol.*, pp.91~98, 2004.
8. Bliss, P. J. and D. Barnes. : Biological nitrogen control in wastewater *J. Effl. Wat. Treatment*, pp.65, 1981.
9. Ryu, H. D. : Development of Hybrid Process for Nutrient Removal Using Contact Stabilization Technique Ph. D. Dissertation, University of ChungBuk, 2005.
10. Marais, G. v. R., Loewenthal, R. E., and Siebritz, I. P. : Observations Supporting Phosphate Removal by Biological Excess Uptake-A review, *Wat. Sci. Tech.*, Vol 15, pp.15~41, 2005.