

MBR과 황탈질 공정에서 응집제 주입에 따른 질소·인 제거에 관한 연구

A Study on the Removal of Nitrogen and Phosphorus by Addition of Coagulant in the Sulfur Denitrification Process Coupled to the Membrane Bioreactor

이영호* · 유성종 · 오대민 · 이영신†

Young-Ho Lee* · Soung-Jong Yoo · Dae-Min Oh · Young-Sin Lee†

한서대학교 환경공학과 · *현대도시개발(주)

Department of Environment Engineering, Hanseo University · *Hyundai City Corporation

(2010년 7월 27일 접수, 2010년 10월 29일 채택)

Abstract : A method for simultaneous removal of nitrogen and phosphate from sewage by elemental sulfur denitrification with membrane bioreactor was proposed, and capacity 10 m³/day of pilot plant was operated for 350 days. This study was investigated to have the effect of denitrification rate and T-P removal with the addition of Alum in Sulfur denitrification Reactor (SDR). The addition of Alum and alkalinity (NaHCO₃) in the effluent of MBR was tried to remove simultaneous phosphate and nitrogen in SDR. Characteristics of total nitrogen (T-N) and total phosphate (T-P) removal was compared without and with the addition of Alum as a coagulant. T-N removal without and with the addition of Alum was 92.1% and 87.8%, respectively. And denitrification efficiency was 93.8% and 87.1%, respectively. T-P removal rate was increased to 75.6% in SDR by addition of Alum (2.6~4 mg/L as Al), but T-P removal rate was about 26.7% without the addition of Alum. Therefore, denitrification rate was 6.7% of reduction but T-P removal rate was increased by addition of Alum.

Key Words : Membrane Bioreactor (MBR), Sulfur Denitrification Reactor (SDR), Denitrification Rate, Coagulant, Alkalinity

요약 : 하수의 질소·인 동시 제거를 위해 MBR 공정과 SDR 공정순으로 구성하여 처리용량 10 m³/일의 pilot plant를 약 350 일 동안 운전하였다. MBR 유출수에 알칼리도(NaHCO₃)와 응집제(Alum)를 일정한 농도로 주입하여 황 탈질 공정에서 질소·인을 동시에 제거하기 위해 인 제거와 탈질효율에 대한 영향을 조사하였다. MBR 유출수에 응집제를 주입 여부에 따라 SDR 공정에서의 T-N 제거율은 92.1%와 87.8%로 각각 나타났으며, 탈질율은 93.8%와 87.1%로 각각 나타났었다. T-P 제거율은 응집제를 주입하지 않고 실험한 결과 약 26.7%로 나타났지만, Alum 2.6~4 mg/L (as Al)를 연속적으로 주입하여 실험한 결과에서 75.6%의 T-P 제거율이 나타났다. 따라서 응집제를 주입함에 따라 SDR 공정에서 탈질효율은 약 6.7% 정도 감소하였으며, 인 제거율은 증가되는 것으로 나타났다.

주제어 : 분리막생물반응조(MBR), 황 탈질반응조(SDR), 탈질율, 응집제, 알칼리도

1. 서론

일반적으로 질소 제거를 위해 독립영양미생물을 이용한 질산화와 종속영양미생물에 의한 탈질을 하는 생물학적 처리공정이 주로 이용되고 있다. 질산화에 관여하는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter* 등과 같은 독립영양미생물들은 종속영양미생물에 비해 성장속도가 매우 느리며 미생물 증식량도 적으므로 다량의 질산화균을 반응조내에 확보 및 유지하여야 한다. 탈질반응은 용존산소가 거의 없고 질산성 질소가 존재하는 상태, 즉 무산소 상태에서 *Bacillus*, *Pseudomonas* 등과 같은 종속영양미생물에 의해 질산성 질소가 질소가스로 전환되는 과정을 말한다. 생물학적 고도처리(A2O, 수정 Bardenpho 및 UCT 등)에 있어서 종속영양미생물들은 전자공여체로서 유기탄소원을 필요로 하므로 C/N 비는 가장 중요한 인자중의 하나로서 유기물이 부족하게 되면 완벽한 탈질을 기대하기 어렵다.¹⁾ C/N비가 낮은 하수인 경우에는 질산화에 필요한 산소 공급에 많은 에너지가 필요하고, 탈질을 위해서는 전자공여체를 첨가하지 않으면

안 되므로 약품비용이 과다하게 소모되는 등의 문제점이 있었다.²⁾

황을 기질로 이용하는 *Thiobacillus denitrificans*과 *Thiomicrospira denitrificans* 등과 같은 독립영양탈질균(Autotrophic Denitrifiers)은 성장을 위해 전자공여체로서 CO₂, HCO₃⁻ 등의 무기탄소를 탄소원으로 이용하고, 최종수용체로서 질산성 질소(NO₃-N)를 이용하면서 일어나는 탈질반응으로 종속영양탈질에 대한 하나의 대안으로 제시할 수 있다. 이러한 독립영양탈질균의 최대성장율(Maximum Growth Rate)은 일반적으로 0.11~0.2 h⁻¹의 값을 가지며, 종속영양탈질균의 최대성장율은 0.062~0.108 h⁻¹로 보고되었다. 일반적으로 독립영양미생물들의 성장속도가 늦지만, 황을 이용하는 독립영양탈질균은 종속영양탈질균과 유사한 성장률을 갖고 있는 것으로 나타났다. 또한 미생물이 이용하는 기질 대비 생산되는 미생물량을 나타내는 미생물 생산 계수(Biomass Yield)는 독립영양탈질균(0.40~0.57 gVSS/gNO₃⁻-N)이 종속영양탈질균(0.8~1.2 gVSS/gNO₃⁻-N) 보다 낮은 것으로 알려졌다.³⁾ 따라서 황을 이용하는 독립영양탈질균은 성장속도는

† Corresponding author E-mail: leeys@hanseo.ac.kr Tel: 041-660-1434 Fax: 041-660-1434

중속영양탈질균과 유사하나, 슬러지 발생량은 중속영양탈질균보다 적다는 것을 알 수 있다.

혐기조, 무산소조, 포기조 및 침전조 형태의 일반적인 A2O 공정에서는 무산소조의 탈질효율 증대를 위해 내부반송과 저부하시 별도의 탄소원 주입이 요구되나, 황 탈질공정은 질산성 질소를 전자수용체로 이용하여 황화합물을 황산염으로 산화시키는 알칼리도 소모반응을 하며, 외부 탄소원의 주입이 없는 단일흐름 및 독립 탈질 공정으로 질소 제거가 가능하고,⁴⁻⁶⁾ 이러한 황 탈질균을 이용해 황탈질 반응조의 장기간 운전을 통해 질산성 질소 제거율이 높게 안정적으로 유지할 수 있는 것으로 나타났다.⁹⁾

본 연구에서는 높은 질산화와 유기물 제거를 MBR 하수처리의 단점으로 지적되고 있는 낮은 인 제거능을 보완하기 위해 탈질과 인을 제거하기 위한 SDR공정을 적용하였다. 따라서 본 연구는 MBR 공정 후단에 SDR 공정을 두어 질소와 인 처리능을 향상시키고자 하였다. 특히 황을 이용한 독립영양탈질에 대한 많은 연구들이 순수배양이나 실험실 규모로 연구가 이루어져 실증플랜트를 통한 질소제거와 더불어 정수처리공정에서 주로 이용되고 있는 Micro-floc 공법을 모래여과 대신 황탈질 공정에 소량의 응집제를 주입하여 여층내에 형성된 floc을 억류시켜 인을 제거하는 공정을 제안하고자 하였다. 본 연구에서는 황탈질공정의 전단에서 응집제를 주입하여 인 제거 특성, 탈질에 대한 영향, 역세척에 따른 탈질 회복율에 대해 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같이 유입된 원수가 스크린을 거쳐 MBR (Membrane Bio-Reactor) 공정과 SDR 공정(Sulfur Denitrification Reactor, 황탈질 공정)을 거치면

서 처리되어 방류하는 시스템으로 구성하였다. MBR 공정에서 질산화, 유기물 및 SS성분의 제거를 도모하고 SDR 공정에서는 탈질과 인을 제거하는 공정으로 하여 본 연구를 수행 하였으며, 인을 제거하기 위한 시설로 MBR 공정과 SDR공정 사이에 응집제 주입시설과 Line Mixer으로 설치하였다. 본 실험장치는 하루 10 m³을 처리할 수 있도록 설계하였다. 본 연구를 수행하기 위해 오수처리시설(300 m³/일)의 유량조정조에서 수중펌프를 설치하여 본 실험장치로 이송하여 약 360일 동안 실험을 수행하였다.

MBR 반응조(1.0 mW×1.0 mL×2 mH)와 SDR 반응조(Ø 0.7 m×1.7 mH)의 체류시간은 각각 4 hr과 30 min을 두었으며, MBR 공정에서 사용한 침지형 분리막은 외압형 전량여과 방식으로 미쯔비씨 레이온의 폴리에틸렌으로 0.4 µm의 막 기공을 가지고 있다. 그리고 SDR에 충전한 여재는 유효경이 4.2 mm 입상 황을 사용하였으며, 0.48 m³의 황을 반응조에 충전하여 공극율은 약 30% 정도로 나타났다. 황탈질조에 미생물 seeding을 하기 위해 경기도 시흥시 월곶의 갯벌에서 슬러지를 채취하여 슬러지 속의 이물질을 제거하기 위해 Sieve No.200 (0.075 mm)를 이용하였으며, 염분을 제거하기 위해 슬러지를 2회 정도 수도수로 희석하여 침전 및 상등수를 제거하였다. SDR 반응조 상부에 약 20 L의 정도의 슬러지를 넣은 다음 24 hr 정체시켜 슬러지가 황 표면에 부착되게 하였다. 본 연구기간 동안 유입 오수의 평균 농도는 수온 14.6°C (7.4~23.8 °C), pH 7.6 (7.2~7.9), COD_{Mn} 94.1 mg/L (50~207 mg/L) SS 134 mg/L (75~235 mg/L), T-N 40 mg/L (24~58 mg/L), T-P 4.1 mg/L (2.6~5.7 mg/L), 알칼리도 269 mg/L (220~310 mg/L)으로 각각 나타났다.

2.2. 운전특성 및 조건

본 연구를 위해 구성한 MBR 공정과 SDR 공정에 대한 운전 특성은 다음과 같은 조건에서 실시하였다. MBR반응조의 용존산소는 2~4 mg/L를 유지되었고, MLSS 농도는

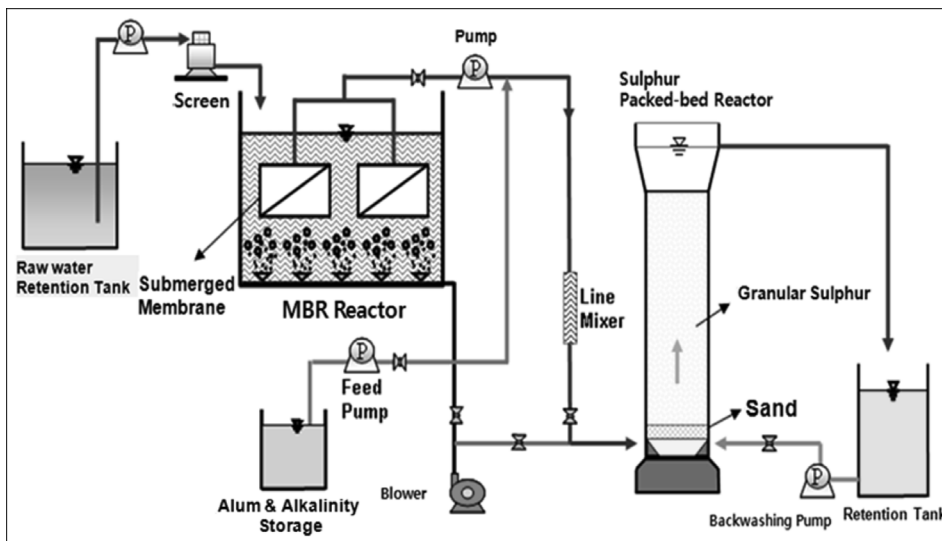


Fig. 1. Schematic Diagram of Pilot Plant (10 m³/day).

4,000~7,000 mg/L에서 운전하였다. MBR 공정의 운전방법은 흡입펌프에 의해 한 사이클 운전을 12분 펌프가 가동되고 3분 정지하도록 하였으며, 막 투과유속은 0.29 m³/m²/d으로 유지하였다. 또한 막 차압은 10~45 KPa범위에서 운전하였으며, 45 KPa 이상시에는 NaOCl (2 L/m²)을 사용하여 조내에서 약품세정을 실시하였다. 그리고 SDR 공정은 MBR 공정을 거쳐 유입되는 질소 부하가 0.14~0.34 kg/d이었으며, 황탈질 반응조를 거친 용존산소는 0.2~1 mg/L 범위내에서 운전되었다. 황탈질조의 여과속도는 3 m/hr로 유지하였으며, 탈질에 소요되는 알칼리도(NaHCO₃)를 정량펌프로 공급하였다. 황탈질조의 막힘 현상과 탈질 효율을 유지시키기 위해 역세척을 실시하였다. 황탈질 반응조의 역세척 방법은 공기와 물 병행 세척방법을 채택하였으며, 송풍기로 공기(0.5 m³N/min)를 1 min간 주입하여 황입자를 유동시켜 조내의 질소가스가 외부로 빠져나가게 한 다음, 최종처리수를 역세척수(105 L/min)로 사용하여 황탈질조 하부로 유입시켜 역세척을 실시하였다.

2.3. 분석방법

본 실험장치의 시료채취는 유입 원수, MBR 처리수 그리고 황탈질 공정의 처리수에서 실시하였으며, 채취한 시료에 대해서 총질소(T-N), 암모니아성 질소(NH₃-N), 질산성 질소(NO₃-N), 총인(T-P) 탁도, pH, 수온 그리고 알칼리도를 각각 분석하였다. 각 시료에 대해서 암모니아성 질소와 질산성 질소는 이온크로마토그래피(DX-300, DIONEX)를 이용하여 분석하였으며, 탁도, DO와 pH는 탁도계(HACH 2100P), DO 메타(YSI 55) 그리고 pH메타(HANNA HI8424)를 이용하여 각각 측정하였다. 총질소(T-N) 이외의 항목들은 수질오염 공정시험 방법과 Standard Methods (APHA, 19th edition, 1995)에 의거하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MBR과 황탈질 공정에 의한 질소·인 제거

본 연구에서는 MBR과 황탈질 공정을 이용하여 총 350 일간의 운전 기간중, 약 190일 동안 실험한 결과(phase I), 유입수의 T-N과 T-P의 평균 농도는 각각 51 mg/L와 4.5 mg/L이었다. 이때 MBR과 SDR을 거친 유출수의 T-N 및 T-P 평균 농도는 각각 4.0 mg/L와 3.0 mg/L으로 나타나 T-N과 T-P 제거율은 각각 91.2%와 26.7%로 나타났다. 따라서 본 시스템에 의한 질소제거 능력은 탁월하게 나타났지만,

인 제거는 거의 이루어지지 않는 것으로 판단되었다.

3.2. MBR과 SDR 공정에서 응집제 주입에 따른 질소·인 제거

3.2.1. 응집제 주입에 따른 인 제거

상기 실험결과, 인 제거율이 낮은 관계로 인 제거 향상을 위해 MBR 처리수에 응집제를 주입하여 약 160일 동안(phase II) 연속적으로 실험하였다.

본 연구에서는 인을 제거하기 위해 응집제를 주입할 수 있는 위치는 MBR 공정의 전단과 SDR 공정의 전단에서 각각 가능하다. MBR 공정의 전단에서 응집제를 주입할 경우, 일반적으로 제거하고자 하는 인(P) 이외의 유기물, 부유물질 그리고 기타 오염물질까지 제거되면서 슬러지 발생량과 약품비가 증가하고, Al의 농도에 따라 MBR 공정에서의 질산화 속도에 영향을 미치게 된다. 따라서 MBR 공정에서 질산화가 방해되면 후단의 SDR 공정에서 그 만큼 탈질이 일어나지 않게 된다. 이러한 이유로 MBR 공정과 SDR 공정 사이에 약품탱크를 두어 정량펌프에 의해 응집제를 일정하게 주입하여 MBR 공정의 유출 배관상에 설치된 Line Mixer에 의해 혼화시켰다. 그리고 형성된 미세 플록들은 침전공정 없이 SDR의 여재층을 통과하면서 미세 플록들이 공극 사이에 억류되면서 인을 제거할 수 있다. 이로 인한 SDR 내의 총인여재 사이 공극에 축적된 플록들을 역세척에 의해 제거하고, 연속적으로 응집제를 주입하여 SDR 공정에서의 인의 제거와 탈질에 대한 영향에 대해 검토하였다.

MBR (Membrane Bio-Reactor)공정의 여과수는 타 공법에 비해 부유물이 거의 없는 저탁도(1 NTU 이하)이므로 인(Phosphorus)과의 반응에 소량의 응집제가 요구되고 안정적으로 인의 제거가 가능하다. Fig. 2는 MBR 공정의 여과수를 대상으로 Jar Test를 수행하여 적정 응집제 주입량을 나타낸 것이다. Jar Test (3회)를 수행한 평균 결과에 의하면, 유입 T-P의 농도에 따라 다르지만, 본 MBR 공정 처리수의 T-P 농도범위가 2.8~4.4 mg/L에서 적정 Alum 주입량(Al₂O₃)은 10~15 mg/L (2.6~4.0 mg/L as Alum 농도)으로 나타났다.

응집제 주입에 따라 수중의 알칼리도가 소모되므로 황탈질 공정에서의 탈질반응에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단되었다. 따라서 본 공정에서 응집제 주입시 소모되는 알칼리도의 양을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이, 10 mg/L의 Alum 응집제를 주입함으로써 소모되는 알칼리도의 양은 약 55 mgCaCO₃/L 정도로 나타나, 황탈질 반응조의 유입수에 탈질반응과 인 제거를 동시에 수행하기 위한 알칼리도의 양을 충분히 고려하여야

Table 1. The efficiency of T-N and T-P removal without the addition of coagulant by a combination of MBR & SDR

	COD (mg/L)				T-N (mg/L)				T-P (mg/L)			
	Influent	MBR	SDR	Removal (%)	Influent	MBR	SDR	Removal (%)	Influent	MBR	SDR	Removal (%)
Average	193.0	9.0	20.0	89.6	51.0	43.0	4.0	92.1	4.5	3.7	3.3	26.7
Maximum	400.0	23.0	38.0	90.5	96.0	92.0	25.0	74.0	5.9	4.9	4.2	28.8
Minimum	98.0	1.0	2.0	98.0	20.0	16.0	1.0	95.0	3.2	2.9	2.4	25.0

할 것으로 판단되었다.

MBR 공정의 처리수에 응집제 주입하지 않은 경우(phase I)와 응집제를 주입한 경우(phase II) SDR 공정 유출수에서의 인의 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이 응집제를 주입하지 않은 경우(phase I)에는 인 처리능이 낮게 나타났지만, 응집제를 주입한 경우(phase II) 유입수의 T-P농도는 평균 4.1 mg/L으로 유입되어 MBR 공정 처리수에서 평균 T-P 농도가 3.0 mg/L으로 27.3%의 제거율이 나타났으며, SDR 공정을 거친 처리수의 평균 T-P 농도는 1.0 mg/L으로 나타나, 전체적으로 75.6%의 인이 제거되는 것으로 나타났다.

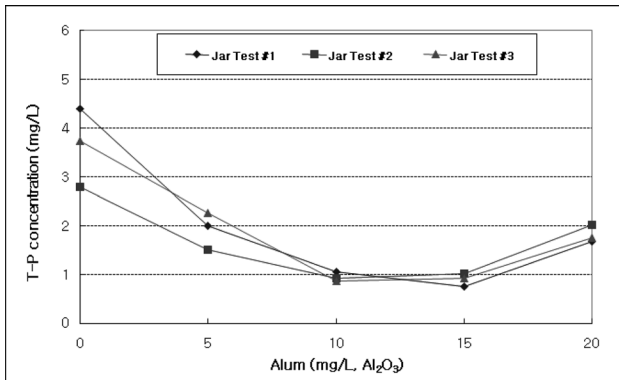


Fig. 2. The result of Jar test for T-P removal at the effluent of MBR process.

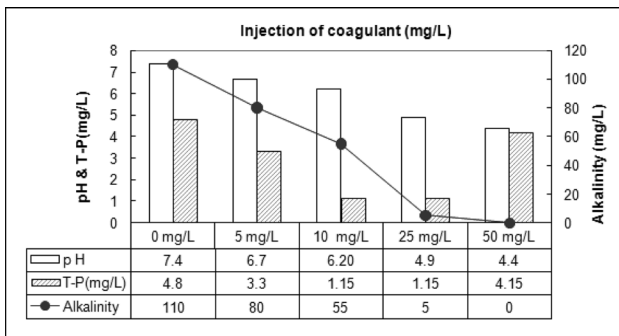


Fig. 3. Alkalinity requirement with addition of Alum for T-P removal.

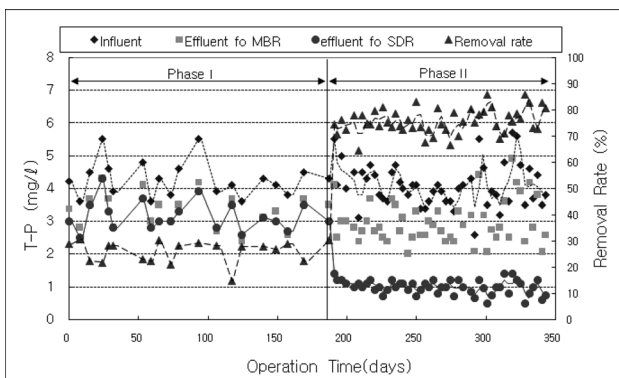


Fig. 4. T-P concentration variation without and with chemical addition.

일반적인 화학적 응집반응은 물과 응집제의 혼화과정을 거친후 침전공정이 필요하고, 최적의 응집조건을 유지하기 위해 초기교반강도와 침전시간 등을 고려하여 설계한 기존 하수처리장의 경우 인 제거율이 90% 이상 나타나지만 본 연구에서는 현재 중소규모로 적용되고 있는 MBR 공정의 단점으로 지적되고 있는 낮은 인 처리능을 보완하기 위해 보다 간편한 시설로 인의 제거율을 향상시키기 위해 MBR 공정과 SDR 공정 사이의 line mixer에 의해 응집제와 혼화되어 일어나 SDR 반응조의 황충전층내에서 미세플록을 접촉 및 침전시켜 인을 제거하는 방식을 제안하고자 하였다. MBR 처리수와 같이 아주 낮은 탁도에 소량의 응집제를 주입함으로써 침전 공정 없이 SDR 공정에서 충전재와의 접촉, 침전시킴으로서 인을 제거할 수 있었다. 본 SDR 공정에서 인의 농도가 일반 하수처리장에서 응집제를 주입하여 제거하는 인 농도 보다 더 높게 나타나지만, 이러한 간이시설로 현재의 법적 방류수 수질기준 이하를 만족시킬 수 있을 것이라고 판단된다. 향후 방류수의 인 농도 기준이 더 강화되고 필요할 경우에 line mixer에 의한 혼화보다는 최적의 응집조건을 만들기 위한 응집시설의 보완이 필요할 것으로 판단된다.

3.2.2. 응집제 주입이 탈질에 미치는 영향

본 연구에서는 MBR 처리수에 응집제 주입 여부에 의해 SDR 공정에서의 탈질반응에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 전체 350일간 운전기간중에서 응집제 주입 없이 MBR 공정과 SDR공정에서 질소제거 능력을 조사하기 위해 약 190일 동안 운전하였고(phase I), MBR 처리수에 응집제를 주입하여 질소와 인을 동시 제거를 위해 약 160일 정도 운전한 결과(phase II)를 Table 2와 Fig. 5에서 나타내었는데, 응집제 주입 유무에 따라 SDR 반응조에서 탈질 효율과 T-N 제거율의 변화를 비교하였다.

3.2.2.1. 응집제 주입이 탈질에 미치는 영향

Fig. 5에서 유입수의 T-N의 대부분을 차지하는 암모니아성 질소(NH₄⁺-N)가 MBR 공정에서 대부분 질산성 질소(NO₃⁻-N)로 전환되어 질산화율이 약 99%로 높게 나타났다. 이는 MBR 공정의 장점중의 하나로 성장속도가 느린 질산화 미생물을 다량 확보할 수 있어 높은 질산화율을 도모할 수 있었다. 또한, MBR 공정에서 질산화에 의해 높아진 NO₃⁻-N는 다음 단계인 SDR 공정에서 탈질반응에 의해 질소가스로 전환되어 전체적으로 총질소(T-N) 농도가 낮게 나타나게 된다.

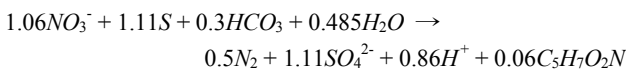
Fig. 5에서 phase I (190일 동안)에서 T-N 제거율은 92.1%로 나타났으며, 응집제를 연속적으로 주입한 phase II의 경우 T-N 제거율은 87.8%로 약 4.3% 정도의 총질소 제거율이 감소되었다. 그리고 탈질효율은 각각 93.8%와 87.1%로 나타나 약 6.7%의 탈질율이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 SDR 공정에서 Alum 2.6 mg Al/L의 주입으로 인한 질소 제거와 탈질의 영향은 약간의 저해성이 나타났지만 커다란 영향은 없는 것으로 판단되었다.

Table 2. T-N removal efficiency & denitrification efficiency with and without chemical addition in SDR

	T-N Con. and Removal Eff. (Influent - MBR - SDR - Effluent)			NO ₃ ⁻ -N Con. and Removal Eff. (Influent - SDR - Effluent)			Operation Duration
	Influent	Effluent	Removal(%)	Influent	Effluent	Removal(%)	
Phase I (Without Chemical Addition)	20~96 (49.6)	1~10 (3.74)	76.9~98.3 (92.1)	10.5~81 (37.6)	0~6.8 (2.4)	81.6~100 (93.8)	190 days
Phase II (With Chemical Addition)	24~58 (40.1)	1~8 (4.85)	78.7~96.2 (87.8)	20~36.4 (26.4)	0.2~6.8 (3.4)	74.6~99 (87.1)	160 days

3.2.2.2. 응집제 주입이 황탈질균에 미치는 영향

황 탈질반응은 아래의 식과 같이 *Thiobacillus denitrificans* 과 같은 독립영양탈질균들이 황을 이용하면서 무기탄소(HCO₃⁻ 등)를 탄소원으로 하고 최종수용체로서 질산성 질소(NO₃-N)를 사용하면서 탈질반응을 수행하며, 황 탈질반응의 최종산물로 SO₄²⁻가 생성 된다.⁴⁾



상기 식에서 독립영양상태에서 황 탈질로 인해 알칼리도의 양은 일반적으로 4.57 mg CaCO₃/mg NO₃-N이 소모된다. 그리고 1 mg NO₃-N을 제거하는데 7.54 mg의 SO₄²⁻가 발생 된다. 황탈질반응에서 황탈질균의 최종부산물인 sulfate 농도가 낮아질 경우, 황탈질균의 활성도가 떨어져 탈질에 영향을 주게 되는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 SDR 공정 처리수의 sulfate 농도를 분석한 결과 phase II에서 평균 239 mg/L (180~340 mg/L)로 나타났다. Fig. 6은 제거되는 질소의 양과 생성되는 sulfate 농도

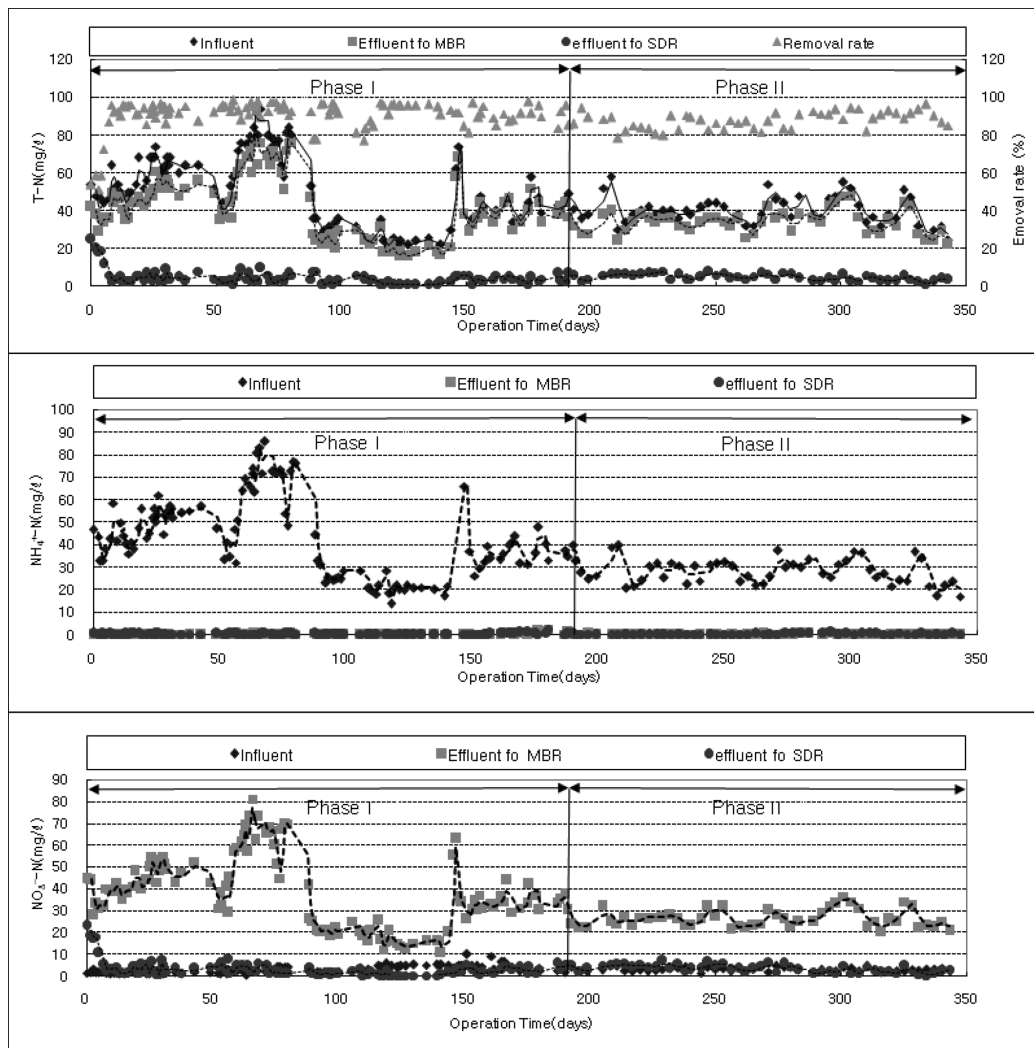


Fig. 5. Variation of T-N, NH₄⁺-N and NO₃⁻-N concentration in phase I and phase II.

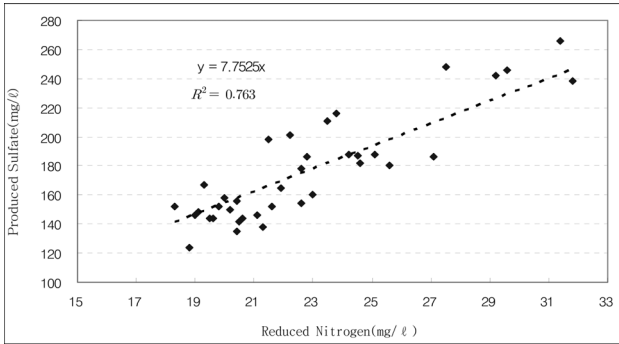


Fig. 6. Relationship between NO₃-N reduced and sulfate produced in SDR (phase II).

를 나타낸 것이다. 1 mg의 질산성 질소를 제거하는데 7.75 mg의 sulfate가 생성되는 것을 알 수 있었고, 상기 식에서 1 mg의 NO₃-N를 제거함에 따라 발생하는 sulfate는 유사한 값을 나타냈다. 따라서 Alum 2.6~4 mg/L (as Al)을 주입하여도 황탈질균의 탈질반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 한편 유입 하수에 응집제를 주입하는 경우 생물학적 처리방법인 활성슬러지법에서 Alum의 농도가 4 mg/L 이하이면 문제가 없지만, 6 mg/L 이상에서의 질산화 속도는 40% 정도 감소하는 것으로 보고되고 있다. Alum은 폭기조 내에 원생동물의 증식억제와 관련이 있는 것으로 보고되고 있다.^{10,11)}

3.3. 황탈질 공정에서의 역세척에 따른 영향

3.3.1. 역세척 방법과 지속시간

황탈질조를 연속적으로 운전하게 되면 반응조내에서 막힘 현상에 의한 질소 제거율의 저하를 초래할 수 있다. 이러한 황 탈질조에서 막힘현상(Clogging)의 원인은 황 입경의 감소에 따른 공극을 감소, 미생물의 과도한 증식 그리고 공극 내의 가스 축적 등을 들 수 있다.¹²⁾ 이러한 막힘 현상을 해결하기 위해 역세척과 같은 물리적인 방법을 통해 해결할 수 있다. 역세척은 과도한 생물막 형성과 황 입경 감소에 의한 막힘현상을 방지하는 반면에 과도한 역세척에 의한 탈질효율의 저하를 막기 위해서는 황 입자에 서식하는 미생물의 양을 일정하게 유지하면서 막힘현상을 방지할 수 있도록 하여야 한다. 따라서 역세척 주기 및 강도의 결정은 매우 중요하며 황 탈질조의 적용부하를 결정하는 주요한 요인이 될 수 있을 것으로 판단되었다.

하루 10 m³ 시설용량의 Pilot plant를 이용하여 황탈질조의 안정적인 질소제거를 도모하기 위해 최적의 역세척방법을 찾고자 하였다. 황탈질 반응조는 충전 여재인 황 표면에 부착된 탈질균에 의해 질소가 제거되지만, 일종의 여과법으로 분류할 수 있다. 일반적으로 상수처리 과정에서 BAC (Biological Activated Carbon) 공정의 역세척 방법은 공기와 수세척을 병행하는 방법으로 황탈질 반응조에 채택하여 적용하였다. 충전 여재의 비중에 따른 공기량 및 역세척수의 결정이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 황탈질반응조에 미생물을 seeding하기 전에 공기를 주입하여 황의 유동

상태를 고려하여 공기공급량을 0.5 m³N/min으로 산정하였으며, 수세척량은 공기와 물 병행시 미세 황의 유출과 생물막의 과도한 탈리를 방지하기 105 L/min으로 결정하였다. 황탈질 반응조의 역세척 방법은 다음과 같이 실시하였다. 공기 0.5 m³N/min을 1분 정도로 불어 넣어 충전층을 유동시키고 공극사이에 축적된 가스와 황 표면에 부착된 생물막을 탈리시켰다. 그 다음 공기(0.5 m³N/min)와 물(105 L/min)을 동시에 1분간 반응조에 유입시킨 후 공기공급을 차단하고 수세척(10⁵ L/min)만을 약 5분정도 실시하였다(세척순서 : 공기 1분, 공기+물 1분, 물 5분). 역세시간을 결정하기 위해서 상기의 역세척 방법으로 실시하여 유출수의 탁도 변화를 분석하였는데, 약 30일 동안 7일 간격으로 역세척 실험을 3회 실시한 평균값을 Fig. 7과 같이 나타내었다. Fig. 7에서 보듯이 역세척후 5분 경과 후 탁도는 약 2.1 NTU 정도로 나타났으며, 7분 경과 후에는 0.25 NTU로 나타나, 역세척 시간을 5~7분 정도로 실시하는 것이 적합한 것으로 판단되었다.

3.3.2. 역세척에 따른 탈질율의 변화

한편 역세척에 따른 탈질 효율의 변화를 검토하기 위해 약 30일간 3회의 역세척 실시이후 회복율을 각각 평균하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 황탈질 반응조 유입수의 질산성 질소 농도 변화(18.4~24.5 mgNO₃-N/L)와 시간 경과에 따른 유출수의 질산성 질소의 농도변화를 나타내었다.

역세척 3 hr 경과후 질산성 질소의 제거율은 약 53.6% 정도에 도달하였으며, 20 hr 경과후에는 유출수에 평균 4.3

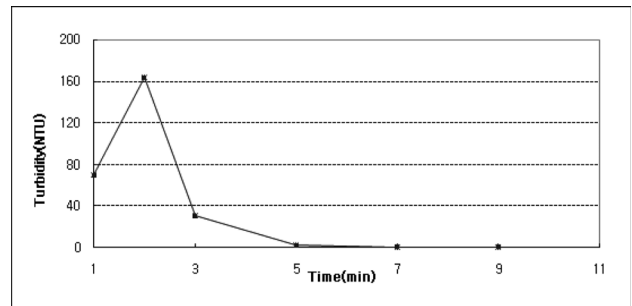


Fig. 7. Variation of Turbidity with backwashing time in SDR.

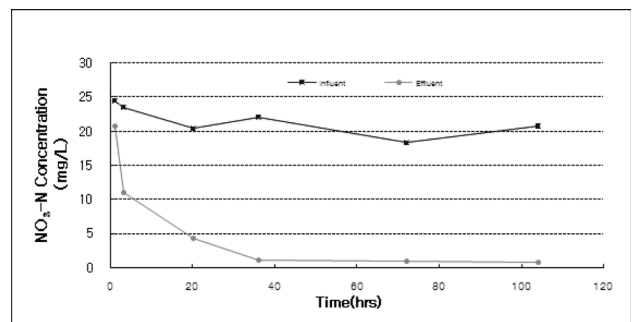


Fig. 8. Variation of Nitrate concentration after backwashing of SDR.

mgNO₃-N/L으로 약 80% 정도의 제거율을 나타내었으며 36 hr 경과 후 95% 이상의 제거율이 나타나 역세척 전의 상태로 회복되었다. 따라서 탈질 회복율은 역세척 이후 약 20 hr 까지 급격하게 일어나고, 그 이후에는 완만하게 나타나면서 역세척 전의 질소 제거율과 거의 유사한 상태로 회복되었다. 한편 본 연구에서 반응조내 산소공급과 침지형 분리막의 막힘현상을 방지하기 위해 MBR반응조 하단에 산기관을 설치되어 막을 통과한 처리수는 DO농도가 2.1 mg/L로 높게 나타났다. SDR 공정의 유출수에서는 0.2~1.0 mgO₂/L로 유지되었다. 본 연구에서 장기간 황탈질 공정을 운전한 결과와 역세척에 따른 탈질 영향 등을 고려하면 SDR 공정 처리수의 높은 DO 농도에도 불구하고 탈질율에는 큰 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있었다. 황 탈질공정에서 DO가 탈질에 미치는 영향에 관해서는 *T. denitrificans*의 yield 및 NO₃-N, NO₂-N 환원효소가 감소하기 때문에 탈질반응을 저해한다는 주장과 호기성조건에서 비탈질균인 *T. thiooxidans*는 *T. denitrificans*가 이용하기 쉬운 형태로 황을 산화시켜 주기 때문에 혐기성 조건보다 탈질효율이 우수하다는 상반된 의견이 있다. 전자의 경우 황을 이용하는 독립영양탈질균은 통기성균으로 0.3 mg/L 이상일 경우에 탈질에 영향을 미친다고 보고하고 있다.¹³⁾ 후자의 경우는 황탈질조의 발생 가스 조성에 관한 연구에 의하면 정확한 원인을 규명하지는 못하였지만 발생가스중의 산소분율이 높은 경우에도 탈질효율이 높게 났으며,¹⁵⁾ 또 다른 연구에 의하면 황충전 칼럼 높이별 ORP값을 측정된 결과 50~125 mV 정도로 나타나 호기성 조건에서도 탈질이 이루어지는 것을 알 수 있었다.¹⁴⁾ 유입수중의 DO가 유입수의 유기물 또는 황이용 미생물의 자산화시 전자수용체로 사용되었거나 *T. thiooxidans*에 의한 황의 산화에 사용되었음을 의미한다. 호기성 조건에서 황 탈질균에 의해 탈질이 활발히 일어나는 이유에 대해 더 명확한 원인 규명을 위한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 하수의 질소·인을 제거하기 위해 MBR 공정과 SDR 공정으로 구성하여 하루 10 m³ 처리용량의 pilot plant를 가동하였으며, 다음과 같은 결과를 도출하였다.

- 1) 유입 오수의 T-P농도는 평균 4.1 mg/L으로 유입되어 MBR 공정에 의해 평균 3.0 mg/L로 낮추어져 27.3%의 제거율을 가졌으며, MBR 처리수에 Alum을 주입하였을 때 SDR 공정에서 여과시킨 처리수의 평균 T-P 농도는 1.0 mg/L으로 나타나 전체적으로 인 제거율은 약 75.6% 정도로 나타났다.
- 2) MBR 공정 처리수의 T-P 농도범위가 2.8~4.4 mg/L에서 적정 Alum 주입량은 2.6~4 mg/L (as Al)으로 나타났다.
- 3) 본 공정에서 SDR 반응조에 응집제를 주입하지 않은

경우와 주입한 경우를 비교한 결과에 의하면, T-N 제거율은 각각 92.1%와 87.8%로 나타났으며, 탈질율은 각각 93.8%와 87.1%로 나타나 응집제 주입에 따라 T-N 제거율이 약 4.3% 감소하고, 탈질효율도 약 6.7%로 감소하였다. 그러나 SDR 공정에서 1 mg의 NO₃-N를 제거함에 따라 발생하는 sulfate는 7.75 mg으로 나타나 응집제를 주입하여도 황탈질 반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

4) SDR 공정의 역세척은 공기와 수세척을 병행하는 방법을 적용하였으며, 역세척 후 SDR 공정에서의 탈질 회복율을 검토한 결과, 역세척 이후 약 20 hr까지 급격하게 일어나고, 그 이후에는 완만하게 나타나면서 약 36 hr 경과 후 약 95% 이상의 질소 제거율이 나타나 역세척 전의 상태로 회복되었다.

5) MBR 공정과 SDR 공정의 조합을 통해 기존 MBR 하수처리의 낮은 인 처리능과 탈질율이 향상될 수 있을 것으로 판단되며, 최종 처리수의 인 농도를 평균 1.0 mg/L 보다 더 낮게 유지할 수 있도록 응집반응의 교반조건 등을 개선할 필요가 있다고 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. 이승훈, 이재근, 정인택, 이광호, “생물학적 영양염류 제거 공정에서 HRT 및 C/N비에 따른 영향,” 대한환경공학회, ‘98 추계학술대회, pp. 217~218(1998).
2. 오상은, 채규정, 김인수, “미생물호흡측정기를 이용한 독립영양 황산화 탈질 미생물의 탈질특성 분석 연구,” 대한환경공학회지, **22**(9), 1651~1659(2000).
3. Campos, J. L., Carvalho, S., Portela, R., Mosquera-Corral, A. and Mendez, R., “Kinetics of denitrification using sulphur compounds : Effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds,” *Bioresour. Technol.*, **99**, 1293~1299 (2008).
4. Koenig, A. and Liu, L. H., “Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors,” *Water Res.*, **35**(8), 1969~1978(2001).
5. Liu, L. H. and Koenig, A., “Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments,” *Proc. Biochem.*, **37**, 885~893(2002).
6. Oh, S. E., Yoo, Y. B., Young, J. C. and Kim, I. S., “Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions,” *J. Biotechnol.*, **92**, 1~8(2001).
7. Soares, M. I. M., “Denitrification of groundwater with elemental sulfur,” *Water Res.*, **36**, 1392~1395(2002).
8. Tian C. Zhang and David G. Lampe, “Sulfur: Limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments,” *Water Res.*, **33**, 599~608(1999).
9. 신도연, 문희선, 김재영, 남경필, “질산성 질소 제거를 위한 독립영양 황탈질 칼럼에서의 미생물 적응에 관한 연구,” 한국지하수토양환경학회지, **11**(2), 38~44(2006).

10. 이정수, 상하수도공학 : 기초와 응용, 신광문화사(2007).
11. 현대건설주식회사, 질소·인 제거 공정 설계 핸드북(2003).
12. 이동욱, 박재홍, 배재호, “황-이용 독립영양 탈질시 알칼리도 저감을 위한 중속영양 탈질의 이용 방안,” 대한환경공학회지, **22**(11), 1995~2005(2000).
13. Katsuki K., Masahiko N. and Yoshimasa W., “Nitrate removal by a combination of elemental sulfur-based denitrification and membrane filtration,” *Water Res.*, **36**, 1758~1766(2002).
14. 박우신, 김인수, “질소가스발생 모니터링과 전위차 측정을 통한 황이용 독립영양탈질 공정에서의 유효높이의 결정,” 대한환경공학회지 2003 춘계학술연구발표회 논문집, pp. 183~190(2003).
15. 최종민, 배민수, 조광명, “질소부하가 황-폐각 충전상 반응조에서의 독립영양 탈질에 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **23**(5), 821~830(2001).