

하수슬러지 산 발효액을 이용한 하수의 질소 제거에 관한 연구

백병천[†] · 김태령*

전남대학교 환경시스템공학과

*전남대학교 연안환경문제연구소

A Study on Nitrogen Removal from Sewage using Anaerobic Acid Fermentation Supernatant of Sewage Sludge

Byeong-Cheon Paik[†] · Tae-Ryeong Kim*

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University

**Institute of Coastal Environmental Research, Chonnam National University*

Abstract

In this study, nitrogen removal efficiencies from sewage by the injection of supernatant obtain from anaerobic acid fermentation of sewage sludge to the A2/O process were investigated. To achieve the effective denitrification from A2/O process, the injection rate of anaerobic acid fermentation supernatant was found to be 0.3% of the amount of the inflow rate, and nitrogen removal efficiency of 0.3% injection rate was increased by 60%. The nitrogen, COD, and SS concentrations in discharge sewage were to meet water quality standard and effluent water quality with high reliability can be obtained. During the injection of anaerobic acid fermentation supernatant, range of DO concentration and pH in aerobic reactor was maintained from 3.3 to 4.5 mg/L and from 7.0 to 7.8, respectively, and alkalinity in effluent were increased to three times. Injection of anaerobic acid fermentation supernatant to A2/O process was negligible adverse effects on.

Keywords : Anaerobic acid fermentation supernatant, Sewage sludge, A2/O process, Nitrogen removal

1. 서론

우리 나라의 하수종말처리장에 유입되는 하수는 BOD 값이 평균 86.5 mg/L로서 유입 수질이 설계수질에 크게 미치지 못하고 있으며 특히, BOD/T-N 값이 낮아 질소 및 인의 제거를 위한 고도처리공정을 도입하는 데에는 여러 가지 어려움이 많다¹⁾. 효율적인 질소

제거를 위해서 필요한 BOD/T-N의 비를 5 이상(COD/TKN비 13이상 ; EPA 1993)으로 제시하고 있으나 국내하수의 경우 대부분 2~3 정도에 불과하여 심각한 탄소원 부족문제에 직면하고 있다¹⁻³⁾. 질소 및 인을 제거하기 위한 공정에서 유입 탄소원이 부족한 경우 외부 탄소원으로서 메탄올을 권장하고 있으나 고가의 메탄올 구입비용은 고도처리 공정의 운

[†]Corresponding author E-mail: bpaik@jnu.ac.kr

영비에 엄청난 부담을 주게 됨으로서 하폐수의 고도처리를 더욱 어렵게 하는 요인이 되고 있다. 외국의 경우 BOD/T-N 비가 낮은 폐수의 경우 고도처리를 위해 필요한 외부탄소원 문제를 극복하기 위하여 2차 처리공정으로부터 생산된 생물슬러지의 내생탄소원을 활용하는 공정들에 대한 연구와 더불어 질소에 비해 유기물의 함량이 높은 1차 슬러지를 산발효시키고 이때 얻어지는 유기산을 탄소원으로 활용하는 방법 등이 연구되고 있다⁴⁻⁶⁾. 국내의 경우 2000년 연간 하수슬러지 발생량은 1,741 천톤, 2005년에 2,561 천톤, 2008년에 2,817 천톤으로 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, 1996년에 발효된 런던협약에 따라 2013년부터 슬러지의 해양투기가 전면 금지 됨에 따라 슬러지 처리 및 처분에 대한 대안 마련이 시급한 실정이다⁷⁾.

이에 따라 최근 소각, 탄화, 퇴비화 등의 다양한 사후처리기술이 개발되고 있으며, 특히 하수슬러지의 수처리 내 원천 감량은 국내 하수의 낮은 C/N비를 극복하기 위해 슬러지 내 유기물을 탄소원으로 활용하고자 하는 연구가 증가하고 있다⁸⁾. 하수슬러지를 산 발효 시킬 경우 발생하는 유기산은(volatile fatty acid)는 acetic acid가 가장 많은 함량을 차지하고, 그 다음으로 propionic, butyric, valeric acid의 순으로 생성된다고 보고된 바 있으며⁹⁻¹¹⁾, 하수슬러지를 산 발효 시킬 경우, COD/N 비가 비교적 높게 유지되는 바 이를 탈질공정의 유기 탄소원으로 사용한다면 높은 질소제거 효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 하수 고도처리 공정인 A2/O 공정에서 하수 슬러지 산 발효액의 주입율에 따른 하수의 질소 제거 특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서는 하수에 함유된 질소를 효과적으로 처리하기 위하여 외부탄소원으로 하수 슬러지 산 발효조의 유출수를 고도처리 공정(A2/O)의 무산소조로 일정량 주입하는 방식을 구축하여 연구를 수행하였다.

본 연구에 사용한 A2/O 공정은 Fig. 1에 나타내었다. A2/O 공정의 혐기조와 호기조에 교류모터를 설치하였으며, 호기조에는 6개의 산기관을 설치하고 Blower를 사용하여 공기를 반응기내로 주입하였다. 각 조에는 수면의 윗면과 약 5 cm 정도의 높이차를 두어 역류 현상을 방지하였다.

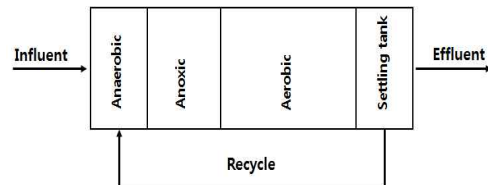


Fig. 1. Schematic diagram of A2/O process.

2.2. 운전

A2/O 공정내로 유입되는 하수량은 100 L/d로 일정하게 유지하였다. 슬러지반송은 60 L/d이고, 내부반송은 200 L/d로 운전하였으며, 세부적인 운전조건은 Table 1에 제시하였다. 초기 운전으로부터 이러한 운전인자들을 측정하여 정상상태로 안정화됨을 확인한 후, 유출수의 질소거동을 측정하였고 이론적으로 필요한 외부탄소원량을 계산하였다. 필요한 외부탄소원의 결정을 위한 여러 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 필요한 탄소량의 결정을 NO_3^- 를 제거대상으로 SCOD와 VFA를 기준으로 하여 산출하였다. 고도처리공정의 운전결과, 방류수 수질기준에 안정성이 높은 유출수의 질소농도를 유지하기 위해 필요한 탄소원은 유입유량의 0.3%로 산출되었다. 따라서 고도처리공정의 운전은 탄소원 주입전의 유출수 성상과 탄소원 주입후의 유출수 성상을 비교분석하였으며, 과량의 탄소원(0.5%)을

Table 1. Operation condition of A2/O process

Parameters	Conditions	Reactor volume
Flowrate	100 L/day	
Hydraulic retention time		
Anaerobic reactor	1.5 h	6.25 L
Anoxic reactor	2.0 h	8.33 L
Aerobic reactor	6.0 h	25.00 L
Return sludge	60 L/day	
Internal recycle	200 L/day	
Solid retention time	17~22 day	

주입했을 경우와 이론적으로 계산된 탄소원 (0.3%)을 주입하였을 경우를 유출수의 성상 파악을 통해 평가하고, 최적의 질소제거 효율을 검토하여 필요한 산 발효액을 결정하고자 하였다. 운전기간동안 주입된 산 발효액의 SCOD는 평균 12,400 mg/L, VFA는 평균 2,906 mg/L로 나타났다.

2.3. 실험장치

본 연구에서 사용한 고도처리공정인 A2/O 공정에는 A하수종말처리장 폭기조내 MLSS 농도로서 1,700 mg/L인 활성슬러지 20 L를 반응조내에 식중하여 초기 운전을 하였다. 또한 본 연구에 사용한 유입 시료는 A하수종말 처리장으로 유입되는 도시 하수 중 1차 침전지를 거친 하수를 고도처리공정의 유입시료로 사용하였다. 시료의 보관은 4℃ 냉장보관 하였으며, 하루 동안 주입에 필요한 양을 보관용기로부터 채취하여 사용하였다.

실험기간 동안 반응조의 유입, 유출수에 대하여 pH, alkalinity, COD, T-N, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , TKN, DO, MLSS, SS 등을 분석하였다. 각 실험항목, MLSS의 분석방법은 수질오염 공정시험법에 준하여 실험하였다¹²⁾.

3.1. COD 제거효율

화학적 산소 요구량(COD)은 수중의 유기물이 화학적으로 산화될 때 소비되는

산소의 양을 나타낸 것으로 수중의 유기물의 함량을 간접적으로 나타내는 지표로 사용된다. 본 실험에서 측정된 COD 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 유입수의 COD는 20~35 mg/L로 변동 폭이 큰 편이었으나, 유출수의 COD는 4~15 mg/L 정도로서 방류수에 적합한 수질을 얻을 수 있었다. 혐기성 산 발효조로부터 생성된 발효액을 고도처리공정으로 주입하기 전의 COD농도는 10 mg/L이하로서 평균적으로 약 7 mg/L로 측정되었으나 발효액 주입 후, 유출수의 COD농도는 15 mg/L 이하로서 평균적으로 약 12 mg/L로 측정되었다.

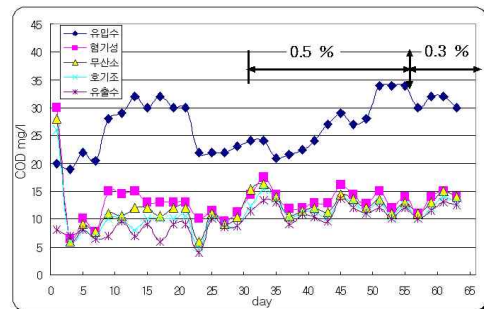


Fig. 2. COD concentration in the reactors of A2/O process.

3. 결과 및 고찰

각 조별 COD 농도를 살펴보면, 탄소원 주입전에는 혐기조에서 대부분의 유기물 분해가 진행되어 50%이상의 제거율을 보이고 있으며, 무산소조와 호기조로 이송됨에 따라 소폭적으로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 탄소원 주입시에는 무산소조의 COD 농도가 미미한 증가를 보였다. 이는 산 발효액이 무산소조로 유입됨에 따라 산 발효액의 대부분은 탈질에 사용되지만, 그중 일부는 미생물이 이용하기 어려운 물질을 포함하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 연속되는 호기조에서도 미미한 COD의 증가를 보이고 있는데, 이는 무산소조의 COD 증가 원인과 동일한 이유인 것으로 판단된다.

유출수의 COD 농도는 방류수 기준 이하의 안정적인 값을 보이고 있고, 일정량의 산 발효액을 공정내로 주입했을 때 관찰되는 각 조의 COD 제거 경향도 산 발효액 주입하기 전과 거의 유사하므로, 유입수의 COD 변화와 산 발효액 주입으로 인한 공정의 악영향은 극히 미미한 것으로 판단된다.

3.2. 질소 제거효율

3.2.1. TKN(유기질소+ 암모니아성 질소)

질소(N)의 주요 발생원은 분뇨, 비료, 및 산업폐수 등이며 도시하수의 질소 농도는 보통 15~50 mg/L 정도의 범위를 나타낸다. 본 실험에서의 TKN의 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 유입수의 TKN 농도는 평균 26.7 mg/L로 일정하게 나타났으며 유출수의 경우는 5~10 mg/L 정도로 측정되었다.

산 발효액을 주입하기 전에는 유출수의 TKN 농도는 5.7 mg/L으로 78.7%의 제거효율을 나타내었으며 산 발효액 0.5%를 주입하였을 경우에는 평균 8.0 mg/L으로 68.9%의 제거효율을 보였고, 0.3%로 주입하였을 경우는 평균 6.6 mg/L로 75.1%의 제거효율을 나타내었다. TKN은 암모니아성 질소가 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났으며, 질산화과정

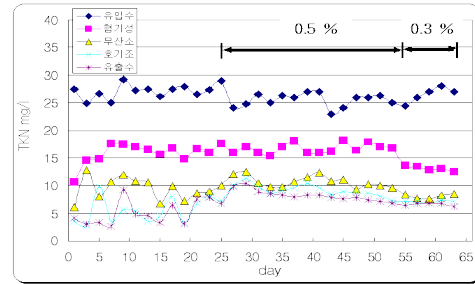


Fig. 3. TKN concentration in the reactors of A2/O process.

을 거쳐 질산성 질소 형태로 전환된 것으로 확인되었다. 이는 암모니아성 질소 및 질산성 질소와 아질산성 질소의 측정을 통해 확인되었다.

3.2.2. 암모니아성 질소($\text{NH}_4\text{-N}$)

암모니아성 질소에 대한 실험결과를 Fig. 4에 제시하였다. 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 20~25 mg/L의 범위로 측정되었으며 평균 22.2 mg/L로 나타났다. 그러나 유출수의 암모니아성 질소의 농도는 2~8 mg/L로 측정되었다. 산 발효액을 주입하기 전에는 4 mg/L 이하의 낮은 암모니아성 질소농도를 보였으나, 산 발효액의 주입량이 증가할수록 유출수의 암모니아성 질소는 소폭적으로 증가함을 보였는데, 산 발효액을 0.5% 주입하였을 경우, 암모니아성 질소의 유출수 농도는 6.8 mg/L로서 약 68.7%의 제거율을 나타내었으며 0.3% 산 발효액 주입시, 유출수의 암모니아성 질소 농도는 6.0 mg/L로서 약 73.0%의 제거효율을 나타내었다. 각 조의 암모니아성 질소 농도를 살펴보면, 혐기조와 무산소조의 암모니아성 질소의 농도는 점차적으로 감소하고 있는 것으로 나타났으나, 이것은 슬러지 반송과 내부반송의 희석에 의한 영향이며 호기조에서는 독립영양미생물에 의해 질산화되어 암모니아성 질소의 농도는 감소하는 경향을 보였다.

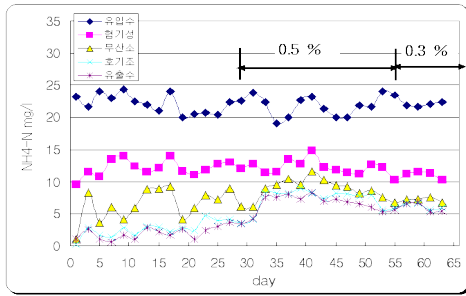


Fig. 4. $\text{NH}_4\text{-N}$ concentration in the reactors of A2/O process.

3.2.3. 아질산성 질소($\text{NO}_2\text{-N}$)

반응조의 아질산성 질소에 대한 실험결과를 Fig. 5에 제시하였다. 산 발효액 주입전에는 유입수와 유출수의 아질산성 질소의 농도가 각각 0.016 mg/L, 0.216 mg/L으로 관측되었고 0.5% 산 발효액 주입시는 유입이 0.025 mg/L, 유출이 0.719 mg/L으로 측정되었으며 0.3% 산 발효액 주입시는 유입이 0.005 mg/L, 유출이 0.284 mg/L으로 나타났다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 산 발효액 주입에 따른 아질산성 질소 농도의 변화는 극히 미미하다고 할 수 있다.

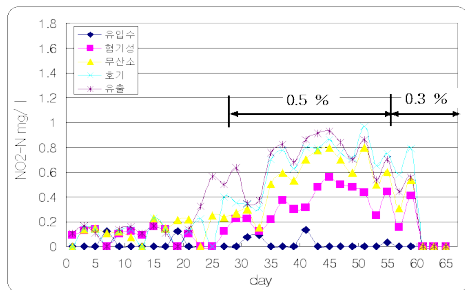


Fig. 5. $\text{NO}_2\text{-N}$ concentration in the reactors of A2/O process.

3.2.4. 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)

반응조의 질산성 질소에 대한 실험결과를 보면 Fig. 6과 같다. 유입수내의 질산성 질소의 농도는 1 mg/L 이하로 측정되었으며, 산 발효액 주입전, 유출수내의 질산성 질소의 농

도는 평균 19 mg/L로 나타났다. 그러나 발효액 0.5% 주입시에는 유출수의 질산성 질소의 농도는 6.245 mg/L로 측정되었고, 0.3%의 산 발효액 주입시는 유출수내의 질산성 질소의 농도가 4.563 mg/L로 나타나, 산 발효액 주입 이후 많은 양의 질산성 질소의 탈질이 이루어진 것으로 관측되었다.

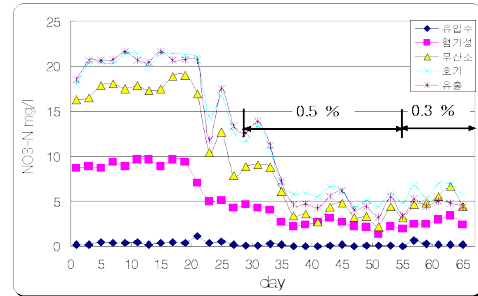


Fig. 6. $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration in the reactors of A2/O process.

3.2.5. 총 질소(T-N)

반응조의 총질소에 대한 실험결과를 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 유입수의 총질소 농도는 25~30 mg/L로 나타났고, 산 발효액 주입 전의 총질소 농도는 20~30 mg/L로서 낮은 질소 제거효율을 보이고 있으나, 산 발효액 주입 후에는 총질소의 농도가 점차적으로 감소하여 10~15 mg/L의 범위를 나타내었다. 0.5% 산 발효액 주입시에는 점차적으로 감소하여 유출수내의 총질소 농도는 평균적으로 14.964 mg/L로 측정되었으며 0.3% 산 발효액 주입시는 11.5 mg/L로 약 60% 질소제거율의 증가를 보였다.

보다 많은 양의 산 발효액을 주입하였음에도 불구하고 유출수의 총질소가 높게 나타나는 이유는 과량의 산 발효액을 주입함으로써 남아 있는 잉여분의 산 발효액이 호기조에서 독립영양세균에 의해 일어나는 질산화반응을 억제하였기 때문인 것으로 사료되며 Fig. 4에서 제시한 각 조별 암모니아성 질소의 농도의 경향이 이를 뒷받침하고 있다. 총질소의 경

우, 방류수 수질기준은 20 mg/L로 규정하고 있는데, 본 고도처리 공정의 운전결과 총질소 농도는 최고 15 mg/L 이하로서 평균 11.5 mg/L의 우수한 방류수를 얻을 수 있었다.

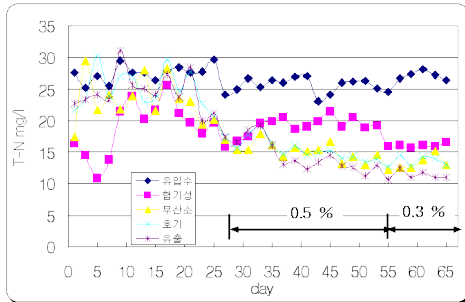


Fig. 7. T-N concentration in the reactors of A2/O process.

3.3. DO 및 SS (MLSS)

질산화 반응은 산소를 필요로 하는 호기성 반응으로 높은 농도의 DO가 요구되며 1 mg의 암모니아를 산화하기 위해서는 4.6 mg의 산소가 필요하며, DO가 0.5 mg/L 이하에서는 질산화율이 현저하게 감소되어 거의 질산화가 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 산 발효액 주입을 0.5%로 하였을 경우의 호기조의 DO는 3.3 mg/L, 산 발효액 주입을 0.3%로 하였을 경우에는 4.5 mg/L를 유지하였다.

반응기내의 고형물과 미생물 농도는 산 발효액 주입전 SS는 유입 33 mg/L, 유출 16 mg/L, 0.5% 산 발효액 주입시는 유입 32 mg/L 유출 18 mg/L, 0.3% 산 발효액 주입시는, 유입 26 mg/L, 유출 19 mg/L를 나타내었으며, 반응조가 안정화 되었을 때의 각 반응조의 MLSS 농도는 혐기조 1,100 mg/L, 무산소조 1,000 mg/L, 호기조 990 mg/L로 나타났다.

3.4. Alkalinity 및 pH

반응조의 pH는 유입하수의 pH 변화에 따라 반응조내의 pH가 조금씩 변화했으나, 산

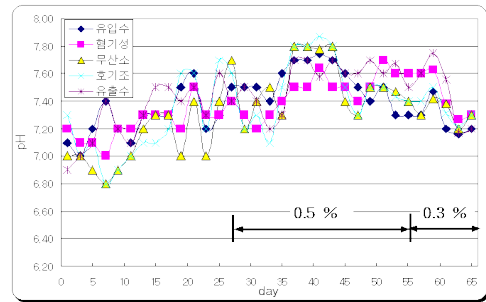


Fig. 8. pH changes in the reactors of A2/O process.

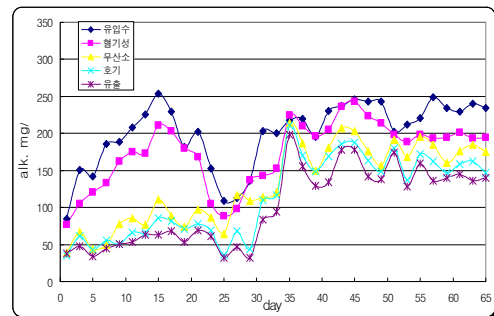


Fig. 9. Alkalinity changes in the reactors of A2/O process.

발효액 주입전·후의 차이는 나타나지 않았으며, 운전기간 중 pH는 7.0~7.8으로 적합한 pH영역을 유지하였다. 또한, 본 실험에 사용된 반응조에서의 알칼리도는 변화는 산 발효액 주입전에는 유입과 유출이 각각 171 mg/L, 50 mg/L으로 측정되었으며 0.5% 산 발효액 주입시는 유입과 유출이 각각 220 mg/L, 144 mg/L으로 나타났다. 또한 0.3% 산 발효액 주입시 유입과 유출이 각각 233 mg/L, 142 mg/L으로 평가되었다. 일반적으로 질산화반응은 알칼리도를 소모하는 반응으로서 50 mg/L이상의 알칼리도를 유지해야 원활한 질산화를 유도할 수 있다고 보고하고 있다. 반응조 운전기간동안 호기조의 알칼리도는 50 mg/L 이상으로 나타났으며, 탄소원 주입시에는 유출수의 알칼리도가 약 3배 가량 증가한 것으로 나타났다. pH와 알칼리도의 변화를 그림 Fig. 8과 Fig. 9에 제시하였다.

3.5. A2/O 공정의 운전 인자

본 연구에서는 하수의 질소제거를 위해 A2/O공정을 사용하였으며, 외부탄소원으로 산 발효액을 주입하였다. 산 발효액 주입량에 따라 반응조 내의 수질을 분석하여 평가하였으며, 산 발효액을 처리용량의 0.3%를 투입하였을 경우에 방류수 수질기준인 20 mg/L 이하의 농도로서 안정성이 높은 유출수의 수질을 얻을 수 있었다. 국내의 유기물 함량이 낮은 하수의 질소제거에 한계성을 산 발효액 첨가를 통해 질소제거효율 증가를 확인할 수 있었으며, 본 공정의 질소제거효율을 증가시키기 위한 운전인자로서는 산 발효액 주입량과 DO 농도, pH 및 Alkalinity, 그리고 MLSS를 들 수 있다. 본 연구에서는 하루 처리용량 100 L에 대해 적절한 산 발효액은 약 300 mL/d로 판단되며, 호기조에서의 DO 농도는 무산소조에서의 탈질 환경을 악화시키는 주요한 원인이므로 3.5~4.5 mg/L 범위의 호기조 DO 농도를 유지해야 하는 것으로 판단된다. 이보다 높은 DO 농도는 내부반송에 의해 무산소조의 DO 증가를 초래하게 되어 탈질 작용을 억제하게 되고 잔존된 탄소물질에 의해 호기조의 질산화반응을 억제하게 되며, 이보다 낮은 DO 농도는 낮은 질산화율을 초래하게 된다. 본 공정을 통해 안정성이 높은 유출수를 나타내는 MLSS 농도는 혐기조 1,100 mg/L, 무산소조 1,000 mg/L, 호기조 990 mg/L로 관찰되었다. pH와 Alkalinity는 산 발효액의 주입에 따라 높게 유지 가능하기 때문에 그다지 크게 문제가 되지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

하수 고도처리 공정인 A2/O 공정에서 하수슬러지 산 발효액의 주입율에 따른 하수의 질소 제거 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고도처리공정으로부터 효과적인 탈질을 유도하기 위하여 주입되어야 하는 산 발효액의 양은 유입유량에 대해 0.3%인 것으로 나타났으며, 0.3% 주입시 약 60% 질소제거율의 증가를 보였다.
- 2) 산 발효액을 유입유량의 0.3%를 투입하였을 때, 유출수의 질소, COD, SS 등을 측정한 결과, 방류수 수질기준에 대해 안정성이 높은 유출수 수질을 얻을 수 있었으며, 산 발효액 주입으로 인한 A2/O 공정에 미치는 악영향은 미미한 것으로 나타났다.
- 3) 산발효액 주입시 호기조 반응조의 DO는 3.3~4.5 mg/L, pH는 7.0~7.8을 유지하였으며, 유출수의 알칼리도는 약 3배 가량 증가하는 것으로 나타났다.
- 4) 하수처리장에서 발생되는 슬러지는 약 1~3% 정도인 것을 감안할 때 산 발효액으로부터 질소제거를 위한 탄소원은 충분히 공급 가능한 것으로 사료된다.

References

1. 이용운(1998), '98 환경산업총람, 환경관리 연구소.
2. 삼성엔지니어링(1997), 하·폐수 질소·인 제거기술.
3. 김영준(2004), 단계주입 순환형 연속회분식 반응기를 이용한 하수처리에 관한 연구, 전남대학교 대학원 석사학위논문.
4. Randall, C.W., Barnard, J.L. and Stensel, H.D.(1992), Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal, Water Quality Management Library, Vol. 5.
5. Banister, SS, and Pretorius, WA(1998), Optimization of Primary Sludge Acidogenic Fermentation for Biological Nutrient Removal, Water SA, 24(1), pp. 35-41.

6. Hatziconstantinou, G.J., Yannakopoulos, P. Y., and Andreadakis, A.(1996), Primary Sludge Hydrolysis for Biological Nutrient Removal, Water Science and Technology, 34(1-2), pp. 417-423.
7. 환경부(2008), 환경통계.
8. 백미경(2009), 질소제거 및 슬러지 감량화를 위한 ISA 공정의 효율성 개선에 관한 연구, 서울시립대학교 대학원 석사학위논문.
9. 신항식(1998), 유기성폐기물의 처리를 위한 혐기성퇴비화 기술의 실용화연구, 산 학협 동연구 최종보고서.
10. 코오롱엔지니어링(1992), 생분해성 주방폐기물의 혐기성소화 공정개발에 대한 연구.
11. 박승국, 김병균, 서인석, 신익상, 이상일 (1999), 음식 및 축산폐기물의 유기산 발효와 외부탄소원으로의 적용성 검토, 대한 환경공학회 춘계학술발표회 논문 초록집, 광운대학교, pp. 133-134.
12. 최규철, 권오억, 김동욱, 감용환, 박광하, 이우식, 이정연, 전세진, 정수경(2006), 수질오염 공정시험방법주해, 동화기술. pp. 161-298.