

미생물 실험을 이용한 생물학적 폐·하수처리



연재

이문호 | 이호환경컨설팅 대표이사

한국과학기술원 생물공학과 이학석사, 국립환경과학원 12년 근무
(95~현재) 이호환경컨설팅 대표
tel. 031-407-8001 | leehojamun@hanmail.net

하수, 폐수, 활성슬러지 시험법

폭기조 NH₃-N농도변화와 처리수질과 어떤 상관이 있는가?

산업폐수 중에는 N와(또는) P가 전혀 함유되어 있지 않은 것도 있다. 이럴 경우에는 N원과 P원을 공급해주어야 한다. N원으로는 주로 요소(urea)를 투입하지만 요소는 쉽게 NH₃-N으로 분해되므로 NH₃-N을 공급해주는 것으로 봐도 된다.

NH₃-N은 폭기조에서 BOD의 탄소원과 함께 미생물의 체합성에 곧바로 이용이 가능하다. 그러나 NO₂-N, NO₃-N이 미생물의 체합성에 이용되는 데는 에너지가 필요하므로 폭기조에서는 이용이 어렵다고 보면 된다. 따라서 정상적인 폐수처리 운전을 위해서는 적절한 양의 N, P를 공급해 주는 것이 매우 중요하다.

폐수처리 현장에선 BOD와 N, P밸런스를 맞춰 주는 것을 별로 중요시 여기지 않는 경우가 많은데 실제로 조사해보면 의외로 중요함을 인식하게 된다. N, P부족으로 슬러지트러블(점성생성)이 생길 정도이면 어느 정도 눈으로 인식할 수도 있겠지만 N, P부족으로 미약하게 나타나는 트러블은 인식하기가 매우 어렵다. 더구나 N, P부족으로 처리효율의 저하를 밝혀내기는 더더욱 어렵다.

필요한 적당량의 N, P를 투입하는 일도 그리 쉽지 않다. 원수를 통해 항상 전혀 유입되지

않는다면 차라리 쉽겠지만 원수를 통해 NH₃-N이 유입되는데 때로는 부족되게 때로는 필요 이상으로 과다하게 유입된다면 NH₃-N을 적절하게 투입하기란 여간 어려운 일이 아니다. NH₃-N이 부족되어도 문제고 과다 투입되어도 질산화가 일어날 우려가 있으므로 간단한 일이 아니다. 그만큼 BOD, N, P밸런스를 맞춰주기가 어렵긴해도 이 밸런스야말로 산업폐수처리의 가장 기본이 되고 있다. 다음에 예를 들어 폭기조에서의 질소거동을 살펴본다.

예-1) 제빵

폭기조유입수(1차처리수)를 통해 아주 소량의 NH₃-N과 PO₄-P가 유입되지만 N, P투입량이 부족하여 폭기조에서 미생물에 이용가능한 N, P는 거의 없다. 이로인한 것인지는 확실치 않으나 처리효율(COD_{Cr})이 낮아 침전조상등액의 S-COD_{Cr}이 221mg/L로 높게 나타나고 있다.

NH₃-N이 없는 폭기조에서 당연한 결과이겠지만 질산화는 일어나지 않고 있다.

표-1. 처리과정에 따른 수질변화(제빵)

구 분	집수조	1차처리수	폭기조-1	폭기조-4	침전槽등
NH ₃ -N	1.98	1.68	0.67	0	0
PO ₄ -P	0	0.23	0	0	0
pH	4.37	4.39	6.00	6.45	7.44
SS	665	240	3,670	3,840	46
S-COD _{Cr}	2,300	1,990	430	223	221
NO ₂ -N	0.087	0.062	0.071	0.041	0.032
NO ₃ -N	0.289	0.170	0.176	0.155	0.027

* 단위 : mg/L[pH제외] · S-: 용존, GF/C여과액을 분석함

N, P부족은 처리효율에 영향을 주겠지만 슬리지 형성에도 영향을 준다. F/M비가 적당한데도 단단하고 큰 풀력이 형성되지 못하고 부풀하고 솜처럼 부피가 큰 슬리지가 생기기 일쑤다. 그리고 슬리지가 침강되어도 상등액이 혼탁한 것이 일반적이다.

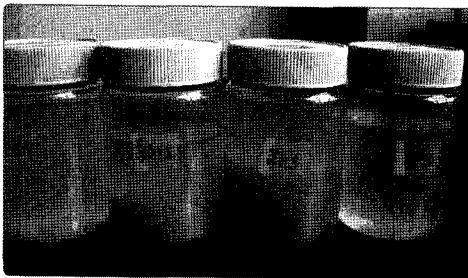


사진-1. 슬리지가 부풀하고 상등액이 혼탁

그리고 N, P가 부족되면 증식할 수 있는 세균 종이 줄어들게 되어 출현되는 세균의 종이 단순해진다. 반면에 N, P가 부족된 환경에서 잘 증식하는 특정의 세균이 이번에는 우점하게 되어 상등액이 혼탁해지거나 슬리지의 침강성과 암밀성이 낮아지게 된다.

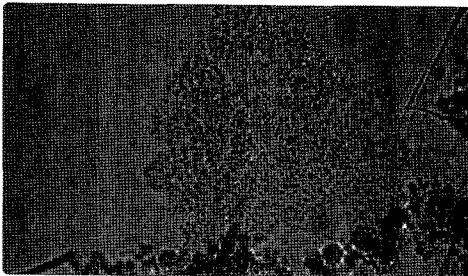


사진-2. 특정세균이 군집으로 증식한 것(monocolony)

예-2) 매립지침출수

매립지침출수는 유입BOD가 매우 낮다. 그래서 폭기조의 슬리지가 증식하기 보다는 자기산화에 의한 사멸속도가 더 높다. 따라서 미생물 세포의 자기산화에 의해 용존COD_{cr}이 오히려 증가하게 되고 아울러 NH₃-N의 농도가 증가하게 된다. 표-2에서 보면 원수보다 폭기조의 S-COD_{cr}이 더 증가하였고 (NH₃-N+NO₂-N+NO₃-N)의 합인 T-N_{inorg} 역시 원수보다 폭기조에서 더 증가하였다.

표-2. 매립지침출수의 수질

구분	원수	폭기조	평류수
S-COD _{cr}	255	306	121
SS	200	1,360	8
NH ₃ -N	450	170	110
NO ₂ -N	16.2	81.5	29.0
NO ₃ -N	63.1	366	248
T-N _{inorg}	529	618	387

* 단위: mg/L · S- : 용존, GF/C여과액을 분석함

이러한 현상을 실험실에서 재현해보았다.

1L-메스실린더에 식품폐수 폭기조 혼합액 500mL와 폐수원수 100mL를 혼합하여 넣고 실온(26~28°C)에서 5일간 폭기하면서 매일 20mL씩 채취하여 수질을 조사한 것이 그림-1, 그림-2이다. 폭기에 의해 증발되는 수분만큼 증류수를 보충해주어 분석항목의 물질이 농축되는 것을 보정해주었다.

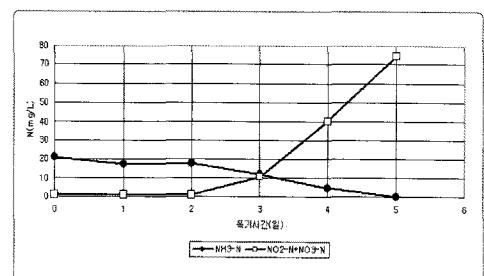


그림-1. 회분실험에서의 질산화

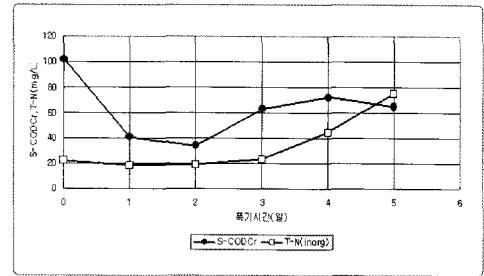


그림-2. 회분실험에서의 S-COD_{cr} 변화

그림-1에서 폭기시간 2일까지 NH₃-N감소량은 3.43mg/L이다. 폭기시간 2일까지 질산화는 일어나지 않고 있다. 따라서 NH₃-N감소는 균체 합성에 이용된 것으로 볼 수 있다. 한편 폭기 시간 2일까지 감소한 COD_{cr}은 68mg/L이다 (그림-2). 따라서 (감소한 NH₃-N)/(감소한 COD_{cr}) = 3.43/68 = 0.05이다. 그리하여 균체 합성에 필요한 NH₃-N은 COD_{cr}의 5/100로

계산된다. 그리고 그림-2에서 보면 회분실험 초기의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 20mg/L이던 것이 폭기시간 5일째 거의 0로 되었으므로 없어진 $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 20mg/L이다. 그런데 폭기시간 5일째 생성된 ($\text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$)은 74.5mg/L이다. 그러므로 초기에 존재했던 20mg/L의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 보다 훨씬 더 많은 양의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 생성되었고 그것이 질산화를 통해 ($\text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$)으로 바뀐 것이다. 이것은 슬러지 자기산화에 의해 생성된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 질산화를 통해 변화된 것으로 보인다. 이 실험에서 볼 수 있듯이 얼마나 많은 양의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 슬러지 자기산화에 의해 유리되는가를 알 수 있다.

예-3) 제 지

제지폐수처리장의 폭기조 유입수와 폭기조 유출수의 S-COD_{cr} 과 $\text{NH}_3\text{-N}$ 을 표-3에 나타냈다.

표-3. 폭기조 유입수질과 유출수질의 비교

	S-COD _{cr}			$\text{NH}_3\text{-N}$		
	집수조	집수조	집수조	집수조	집수조	집수조
4/9	125	51	74	21.6	19.8	1.80
4/10	108	66	42	12.6	10.6	2.00
4/11	137	56	81	6.82	4.75	2.07
4/12	177	68	109	10.0	4.42	5.58
4/13	153	61	92	11.5	6.80	4.70

*단위: mg/L · S-: 용존, GF/C여과액을 분석함

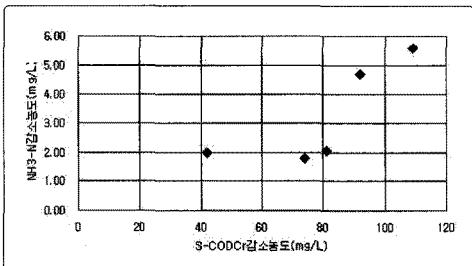


그림-3. 폭기조에서 감소된 S-COD_{cr} 과 감소된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 상관

폭기조에서 S-COD_{cr} 이 제거되면서 동반하여 제거되는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 을 그래프로 그려 보았다. 현재 이 처리장에서는 질산화는 일어나지 않고 있다. 그림-3에서 보면 data수가 너무 적지만 상당히

높은 상관관계가 있음을 볼 수 있고 감소된 $\text{NH}_3\text{-N}/\text{감소된 S-COD}_{cr}$ 비가 평균 0.04였다. 일반적으로 적용되는 100:5보다 약간 낮다. 폐수처리장마다 이 값은 차이가 난다.

예-4) 하 수

표-4. 하수처리장의 처리과정별 수질
(수온 13°C, 12월 조사)

구 분	유입수	협기조	무산소조	폭기조전단	폭기조후단
$\text{NH}_3\text{-N}$	23.89	22.14	21.14	21.14	18.64
$\text{NO}_3\text{-N}$	0	0	0	0	0
S-COD_{cr}	279	165	138	119	60
S-BOD	192	150	110	69	19
pH	7.64	7.82	7.89	7.85	7.88

* 단위: mg/L [pH 제외] · S-: 용존, GF/C여과액을 분석함

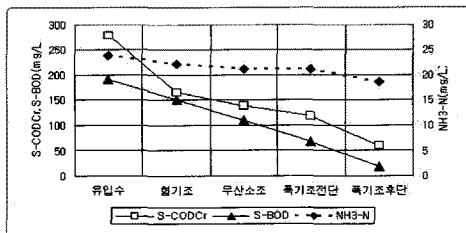


그림-4. 하수처리장의 처리과정별 수질변화

겨울철 하수처리장의 수온이 13°C까지 떨어졌을 때 처리과정별로 수질을 표-4에 예시했다. 우선 폭기조후단에까지 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 0이므로 현재 질산화가 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 수온이 13°C이고, HRT가 4시간정도이므로 질산화가 일어나기 어렵겠다는 생각이 든다.

그러나 폭기조전단에서 폭기조후단에 이르기 까지 S-COD_{cr} , S-BOD 의 감소가 있음을 볼 수 있어 BOD제거는 일어나고 있다. BOD감소에 동반하여 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 감소도 있다. 폭기조에서 S-COD_{cr} 감소에는 100:4의 비로, S-BOD 감소에는 100:5의 비로 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 소비되었다.

협기조와 무산소조에서는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 소비가 적었다. 물론 질산화가 이루어지지 않고 있으므로 무산소조에서 탈질이 일어나지 않을 것이므로 무산소조의 역할은 거의 없다. 어쨌거나 미생물의 체합성에 소요되는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 량은 호기조건에서 가장 많다.

예-5) 음료

음료폐수에는 N원이 없으므로 전량 외부에서 투입해준다. 월요일부터 금요일까지는 제품 생산을 하므로 폐수가 발생되지만 토, 일요일에는 생산이 중단된다. 따라서 토, 일요일에는 집수조에 저장해 둔 폐수를 조금씩 폭기조에 유입시키면서 운전하고 있다. 그러다보니 토, 일요일에는 BOD부하가 아주 낮다.

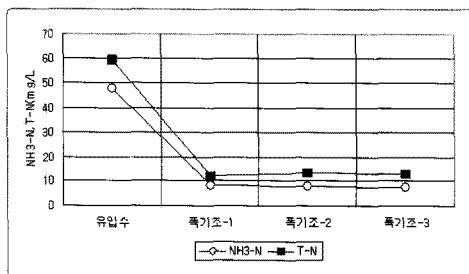


그림-5. 폭기조에서의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 소비(금요일)

그림-5는 생산작업이 정상으로 이루어지고 있는 금요일의 폭기조내 $\text{NH}_3\text{-N}$ 소비 양상이다. 유입수내 T-N이 거의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 인데 요소를 투입해 주기 때문이다. 폭기조-1에서 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 거의 소비되는데 물론 BOD가 감소되는 모양과 흡사하다. 그래서 금요일에는 투입된 $\text{NH}_3\text{-N}$ (요소)이 대부분 균체합성에 소비되는 것으로 보인다.

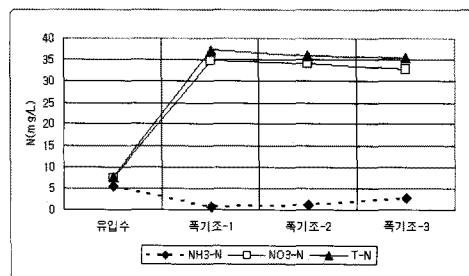


그림-6. 폭기조에서의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 변화(일요일)

그러나 생산이 없는 토, 일요일에는 다르다. 그림-6의 일요일의 예를 보면 물론 폭기조에서의 T-N소비가 거의 없다. 이것은 BOD유입이 없기 때문이다. 유입수내 $\text{NH}_3\text{-N}$, T-N이 적은 것은 요소투입을 해주지 않기 때문이다. 그런데 폭기조내의 N가 모두 $\text{NO}_3\text{-N}$ 형태이다. 반면에 $\text{NH}_3\text{-N}$ 형태의 N는 아주 적다. 이것은 금요일

이나 토요일에 투입해준 $\text{NH}_3\text{-N}$ (요소)가 소비되고 남았던 것이 토, 일요일에 질산화에 의해 $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 변화된 것이다.

그래서 이 처리장에선 일요일에 침전조에서 탈질에 의한 슬러지 부상이 종종 일어나고 있다. 뿐만 아니라 폭기조에 T-N은 높지만 $\text{NH}_3\text{-N}$ 대신 $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 존재하므로 미생물이 체합성에 이용할 수 없다. 결국 N부족이라는 것이다. 이것만의 이유는 아니겠지만 N부족이 이 처리장에서 벌킹이 번번히 일어나는 이유중의 하나가 된다.

이러한 예가 있으므로 N, P밸런스를 체크할 때는 꼭 $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ 를 측정하여 판단해야 한다. 일부 처리장에서는 T-N, T-P를 측정하는데 T-N, T-P분석결과로는 판단을 잘못 내릴 수도 있다.

예-6) 화학

$\text{NO}_3\text{-N}$ 이 주로 배출되는 화학폐수이다. 그러므로 폐수처리공정은 탈질이 주이다. CODMn이 50mg/L이하, $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 60mg/L이하이다.

그림-7에서 보면 전탈질조에서 유입 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 85%가 제거되고 후탈질조에서 나머지가 완전히 제거된다. 물론 전탈질조 하나만으로도 처리가 가능할지 모르나 안정적이고 또 처리효율을 극대화(거의 100%)시키기 위해서는 전탈질조, 후탈질조로 나누는 것이 좋다.

그런데 탈질반응에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 단지 전자수용체로 이용될 뿐 미생물의 균체합성에 이용되지는 않는다. 탈질균도 어차피 균이므로 증식을 해야 탈질도 가능해진다. 그런데 탈질균의 증식에 필요한 에너지원은 메탄을 투입으로 가능하지만 (원폐수의 CODMn=50mg/L이하) 질소원은 없다(원폐수의 $\text{NH}_3\text{-N}=60\text{mg/L}$ 이하).

따라서 이런 폐수의 경우 공정중에 N원을 공급해주어야 한다. 원수내에 T-N이 높으므로 또는 원수내에 단백질이 많으므로 N원을 공급해주지 않아도 될 것으로 많은 분들이 생각하는 듯하다. 그리하여 화학폐수처리장에서 종종 슬러지

형성이 불량하고 상등액이 맑지 않는 이상현상이 발생되며 쉬운데 N, P밸런스가 맞지 않기 때문인 곳이 많다.

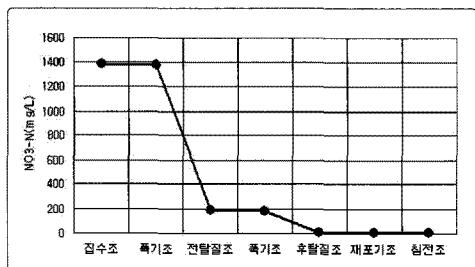


그림-7. 화학폐수($\text{NO}_3\text{-N}$)의 질소제거

예-7) 농수산센타

표-5에서 보면 폭기조에서 감소되는 S-COD_{cr} 은 405mg/L이다. 그런데 폭기조에서 감소된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 8.3mg/L이고 이 $\text{NH}_3\text{-N}$ 중 질산화에 의해 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 변한 것이 4.47mg/L이다. 그러면 균체합성에 이용된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 3.83mg/L이다(8.3-4.47).

그렇다면 균체합성에 소비된 N는 겨우 100:0.95 (3.83/405=0.0095)이다.

이 계산은 폭기조에서 유기태질소가 분해되어 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 생성되지 않았다는 가정하에서 계산해 본 것이다. 그렇다면 이번에는 유입수의 T-N이 폭기조에서 감소한 양으로 계산해보면 T-N이 폭기조에서 19.3mg/L 감소했다. 그런데 이 중 4.47mg/L는 질산화에 의해 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 바뀌었으므로 $(19.3-4.47=14.83\text{ mg/L})$ 이 균체합성에 소비된 것이다.

이것으로 다시 계산하면 $(14.83/405=0.037)$ 100:4에 가깝게 나오고 있다. 그래서 이 처리장에서는 폭기조에서 유기태질소가 $\text{NH}_3\text{-N}$ 으로 분해되어 공급이 된다고 봐야 할 것이다.

표-5.농수산물센타의 유입수 수질과 폭기조 수질

구분	유입수	폭기조
S-COD_{cr}	480	75
$\text{NH}_3\text{-N}$	39.3	31.0
$\text{NO}_2\text{-N}$	0	1.33
$\text{NO}_3\text{-N}$	0	3.14
T-N	79.9	60.6

구분	유입수	폭기조
$\text{PO}_4\text{-P}$	8.4	6.7
TDS	5,600	5,300
pH	7.32	7.34

* 단위: mg/L [pH 제외] · S-: 용존, GF/C여과액을 분석함

예-8) 화학-2

표-6. 화학폐수고도처리장에서의 질소제거

구분	전탈질	폭기1-입	폭기1-후	폭기2	폭기3	후탈질	자포기
$\text{NH}_3\text{-N}$	67.5	15.5	15	1	1.77	1.56	0.53
$\text{NO}_3\text{-N}$	0	35.25	39.5	55.25	60	0	0
S-COD_{cr}	160	84	90	80	80	122	82

* 단위: mg/L [pH 제외] · S-: 용존, GF/C여과액을 분석함

우선 전탈질조의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 0 이므로 현재 전탈질조에서 탈질이 완벽하게 이루어지고 있다. 전탈질조의 $\text{NH}_3\text{-N}$ (67.5mg/L)이 폭기조 1 맨 앞단에 들어가자마자 농도가 떨어지는 데 (15.5mg/L) 그 차이가 52mg/L이다. 그런데 전탈질조의 S-COD_{cr} (160mg/L)이 폭기조로 넘어가 84mg/L로 감소했다.

그러면 이 S-COD_{cr} 소모와 동반한 균체합성에 소비된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 $(160-84) \times 0.04 = 3.04\text{ mg/L}$ 다. 그러므로 질산화 될 수 있는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 $(52-3.04 = 48.96\text{ mg/L})$ 이다.

그런데 실제 폭기조 맨 앞단에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 35.25mg/L이다. 이 차이를 설명하기가 어렵다. $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 실측자료가 없는게 아쉽다.

그러나 그림-8에서 전체적으로 보면 폭기조 1에서 폭기조 3까지 감소된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 67.5 mg/L이고 폭기조 3까지 총생산 된 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 60mg/L이다.

이것으로 봐서 유입된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 약간은 균체합성에 이용되고 나머지는 전부 질산화되고 탈질되어 제거됨을 알 수 있다.

후탈질조에서 에너지원으로 메탄올을 사용하긴 하지만 거의 완벽하게($\text{NO}_3\text{-N} < 1\text{ mg/L}$) 질소를 제거하고 있다.

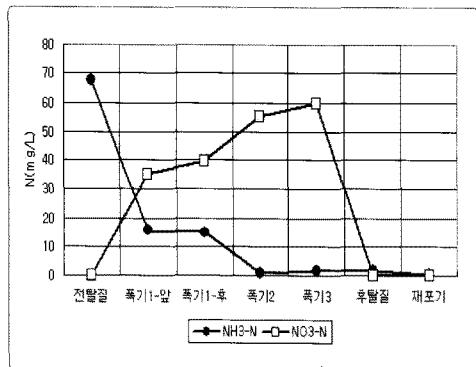


그림-8. 고도처리시설이 있는
화학폐수처리장에서의 N변화

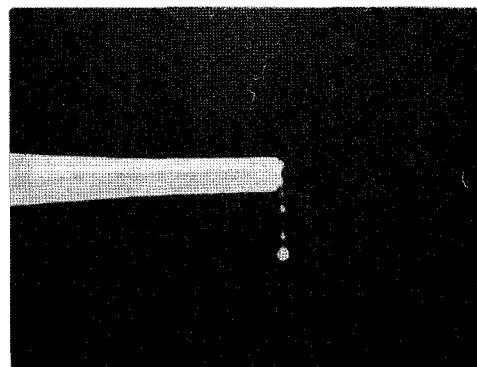


사진-3. 스포이드로 슬러지점성시험

다음호에 계속 ...

결 론

산업폐수처리에서 유입BOD량과 밸런스를 맞춰가며 N, P를 공급해주는 일은 매우 중요하다. 이미 유입수에 충분한 N, P가 유입된다면 오히려 처리를 해야할 경우도 있겠지만 어떤 공장에서는 유입수를 통해 들어오는 N, P량이 일간, 주간, 계절적으로 크게 변화하는 곳도 있다. 이런 경우에는 운전하기가 매우 어려워 때론 N, P가 부족되고 때론 N가 과다하여 침전조에서 탈질이 일어나 슬러지가 부상하기도 한다.

그러나 무엇보다 중요한 것은 원수내에 N, P를 위시하여 염류가 전혀 유입되지 않는 폐수이거나 N, P량에 비해 C가 월등히 많은 폐수에서는 N, P의 공급이 처리장 운전에 가장 신경써야 할 것이다. 만약 이런 처리장에서 N, P의 공급이 적당하지 않을 경우에 때로는 폭기조에 점성이 아주 심하게 생길 수 있다.

물론 점성이 생기면 슬러지 침강은 거의 일어나지 않고 점성 거품이 일어나고 심하면 폭기 자체가 불가능해지기도 한다. 그래서 폭기조에 점성이 생기면 가장 먼저 이 점성을 없애줘야 한다.

원수공급을 일시 차단하고 강하게 폭기하여 미생물세포 바깥에 축적되어 있는 점성물질을 산화시켜주면 점성이 사라진다.

