

Zeolite를 적용한 활성슬러지 공정에서 잉여 슬러지내 포함된 Zeolite 재이용에 대한 가능성 평가

이형술[†] · 박세진* · 윤태일*

인하대학교 서해연안 환경연구센터, *지구환경공학부
(2001년 9월 25일 접수, 2002년 3월 4일 채택)

An Evaluation for Zeolite Reuse from Excess Sludge in Zeolite Immobilized Activated Sludge Process

Hyung Sool Lee[†], Se Jin Park* and Tae Il Yoon*

Regional Research Center for Coastal Environments of Yellow Sea,

**Division of Environmental & Geosystem Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea*

(Received 25 September 2001; accepted 4 March 2002)

요 약

Zeolite를 주입한 활성슬러지 공정에서, 열건조를 이용하여 잉여 슬러지내 포함된 zeolite의 재사용 가능성을 평가하였다. 실험결과, 잉여 슬러지내 zeolite의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이온교환능에 대한 최적 재생온도 및 시간은 각각 500°C 와 1시간으로 결정할 수 있었으며, 이 때 재생효율은 88%를 나타냈다. Zeolite를 주입한 반응기는 주입 zeolite에 따라 두 단계(I-새로운 zeolite 주입, II-재생 zeolite 주입)로 구분하며, 동일한 운전조건아래 표준 활성슬러지와 비교하였다. 이 때 폭기조내 zeolite농도를 $4,000\text{ mg/l}$ 로, 유입수의 평균 COD, T-N, T-P는 각각 150 mg/l , 40 mg/l , 3 mg/l 유지하였다. 이외에, 운전기간 88일과 96일(운전조건 II)에서 유입 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도를 40 mg/l 에서 각각 90 mg/l 와 135 mg/l 로 상승시키며 질산화효율을 관찰하였다. 실험결과, 용존 유기물과 달리 총 유기물 제거효율은 zeolite를 주입한 반응기가 표준 활성슬러지보다 평균 28% 더 높았는데, 이는 zeolite가 슬러지 침전성을 향상시켜 처리수 SS(Suspended Solids)농도가 $2\text{-}12\text{ mg/l}$ 로 향상되었기 때문이다. 한편, 표준 활성슬러지 반응기가 평균 58%의 질산화효율을 보인 반면, zeolite를 주입한 반응기에서 운전조건 I과 II에서 각각 74%와 76%의 높은 질산화효율이 관찰되었다. 질산화율, 미생물 농도, 질산화효율의 상관관계를 평가한 결과, 이는 zeolite 반응기내 고농도의 질산화균이 성장했기 때문이라고 판단할 수 있었다. 또한, 유입 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도를 90 mg/l 와 135 mg/l 로 상승시킨 결과, zeolite 반응기에서 표준 활성슬러지보다 16-20% 높은 질산화효율이 관찰되었고, 이로부터 재생된 zeolite를 주입한 반응기에서 높은 활성의 질산화 반응이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

Abstract – A feasibility of zeolite reuse by thermal treatment of excess sludge in zeolite added activated sludge(AS) was evaluated. Optimal regeneration conditions for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ion exchange property of zeolite in excess sludge was decided at 500°C of temperature for 1 h, which corresponded to 88% of regeneration efficiency. The reactor of zeolite dose, run in two models according to zeolite dosed(model I-original zeolite dose and model II-regenerated zeolite addition), was compared to conventional AS under equivalent operating condition. The concentration of zeolite in aerobic basin was maintained at $4,000\text{ mg/l}$, and the average concentrations of COD, T-N and T-P in influent were 150 mg/l , 40 mg/l and 3 mg/l , respectively. Besides, influent $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration was increased from 40 mg/l to 90 mg/l and 135 mg/l , separately, in 88 d and 96 d of operating duration (model II). Though the removal efficiency in soluble organic compounds was similarly observed between two reactors, the removal efficiency of total organic compounds in AS of zeolite addition was improved by 28%, compared to conventional AS. The result was attributed that zeolite progressed sludge settling property followed by enhancing SS(Suspended Solids) concentration from 2 to 12 mg/l in effluent. While, AS reactor with zeolite addition averagely showed high nitrification efficiencies of 74% and 76% in model I and II, respectively, although conventional AS averagely revealed only 58% of nitrification efficiency. As a consequence of evaluating a mutual relationship among nitrification rate, microbial concentration and nitrification efficiency, the enhancing nitrification in AS of zeolite dose was ascribed to high concentration of nitrifying bacteria. In addition, at 90 mg/l and 135 mg/l of increased $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration, the reactor with zeolite application showed 16 to 20% of nitrification

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leehs@munhak.inha.ac.kr

efficiency higher than that in conventional AS, and hereby it was validated that nitrification of high activity was accomplished in AS with regenerated zeolite dose.

Key words: Zeolite, Regeneration, Thermal Treatment, Nitrification, Activated Sludge

1. 서 론

활성슬러지 공정은 도시하수를 효과적으로 처리할 수 있는 공정으로 잘 알려져 있다. 하수내 유기오염물질은 폭기조 미생물의 신진대사 과정에서, 일부는 에너지 형태로 제거되고 다른 일부는 미생물로 변환되어, 최종적으로 침전지에서 고액 분리됨으로써 처리된다. 그러므로 슬러지의 침전특성은 활성 슬러지의 최종 처리수 수질을 결정하는 중요한 인자라 할 수 있다[1]. 한편, 호소 및 연안해역의 부영양화 문제가 심화되면서, 하수내 질소 처리에 대한 중요성이 강조되고 있다. 질소는 물리화학적 생물학적 공정으로 제거될 수 있지만, 효율성 및 경제성을 고려할 때 생물학적 공정이 가장 효과적인 처리공정으로 알려져 있다. 생물학적 질소제거공정은 질산화 반응과 탈질 반응으로 이루어지는데, 질산화 반응은 질산화 미생물의 낮은 비성장속도로 인하여 질소제거속도를 결정짓는 반응속도 결정 단계로 알려져 있으며, 더욱이 온도감소, 유입부하 변동, 독성물질 등에 매우 민감하여 질소 제거효율에 큰 영향을 미친다[2]. 이러한 문제를 해결하기 위해 여러 종류의 미디어 공법이 연구되고 있으며, 특히 유동상 미디어 공정은 시스템내 고농도의 미생물을 유지하여 질산화 효율을 향상시킬 뿐만 아니라, 기존 활성슬러지 공정에 적용하기 편리한 장점을 갖는다[3, 4]. 특히, 분말 입자를 유동상 미디어로 사용하는 방법은 질산화효율 상승과 더불어 슬러지 침전성을 향상시킨다고 알려져 있다[5-7]. 사용되는 분말입자로는 clay, talc, zeolite, 활성탄 등이 있는데, NH_4^+-N 이온교환능을 고려할 때 zeolite가 질산화효율 개선에 가장 효과적인 물질로 보고되고 있다[8, 9]. 그러나 위 방법은 활성슬러지 공정에 연속적으로 zeolite를 주입해야 하기 때문에, 운전비용을 크게 상승시킨다. Zeolite 재생공정은 이러한 경제적 문제를 크게 경감시킬 수 있으며, 재생방법에 따라 화학적, 생물학적, 열적방법으로 구분할 수 있다[10]. 화학적 재생방법은 NaCl 등의 화학약품을 이용하는 것으로, 재생효율은 우수하나 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 생물학적 재생법은 미생물의 질산화 반응을 zeolite재생에 이용한 것으로, 화학적 재생법에 비해 매우 경제적이지만 재생율이 상대적으로 낮다. 그러나 열적 재생방법은 90% 이상의 높은 재생율을 얻을 수 있고, 슬러지내 유기성분을 제거하여 슬러지 처분까지 동시에 해결할 수 있는 장점을 가지고 있다[10-12].

본 연구는 zeolite를 주입한 활성슬러지에서, 열재생법을 이용하여 잉여 슬러지내 포함된 zeolite의 재생 가능성을 타진하기 위해 수행되었다. 첫째, zeolite의 최적 재생조건을 결정하였고, 둘째 재생된 zeolite가 최초(最初) 투입된 zeolite(천연 zeolite)와 동일한 효과를 가지는지, 표준 활성슬러지 공정을 통하여 비교·관찰하였다.

2. 실험

2-1. Zeolite의 물리화학적 특성

본 연구에서 사용된 zeolite는 천연 zeolite로 (주)왕표화학으로부터 구입하였고, 평균 입경 $19.75\mu\text{m}$, 함수율 9.60%, 양이온 교환능 1.28 meq/g ($17.92\text{ mg NH}_4^+-\text{N/g}$)를 나타내었다. 또한, zeolite의 화학적 조성은 대부분 Al_2O_3 과 SiO_2 로 각각 11.88%와 72.17%를 보였고, 나머지 성분은 Fe_2O_3 1.98%, CaO 1.30%, MgO 0.86%, K_2O 2.86%, Na_2O 2.74%로 나타났다.

2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 1처럼 활성슬러지 반응기는 5 L의 폭기조와 3.3 L의 침전지로 구

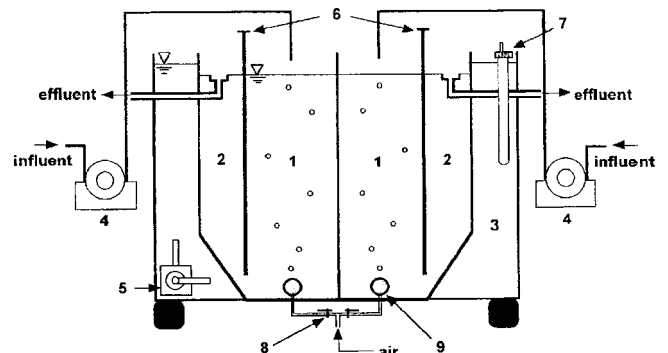


Fig. 1. Schematic diagram of activated sludge processes.

1. Aeration basin
2. Settling basin
3. Water jacket
4. Tubing pump
5. Circulation pump
6. Baffle
7. Temperature controller
8. Valve
9. Diffuser

Table 1. Composition of synthetic wastewater

| Constituents | Concentration (mg/l) |
|---|----------------------|
| Glucose | 160 |
| NH_4Cl | 155 |
| KH_2PO_4 | 15 |
| K_2HPO_4 | 10 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 30 |
| FeCl_3 | 5 |
| CaCl_2 | 15 |
| NaHCO_3 | 600 |

성되어 있으며, 슬러지 식종은 인천시 소재 S 하수처리장의 반응슬러지를 이용하여 수행하였다. 반응기 온도는 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였고, 폭기조내 용존산소 농도가 3-5 mg/l가 되도록 산소를 주입하였다. 유입수는 인공폐수를 제조하여 이용하였고, NaHCO_3 용액을 충분히 주입하여 반응기내의 pH가 7.5-8.2가 유지 되도록 하였다. 인공폐수의 자세한 성상은 Table 1에 나타내었다. 유입수의 평균 COD, T-N, TP 농도는 각각 150 mg/l, 40 mg/l, 3 mg/l로 유지하였고, 수리학적 체류시간과 고형물 체류시간을 각각 6시간과 20일로 고정하였다.

Zeolite를 주입한 활성슬러지 반응기의 운전조건은 주입된 zeolite에 따라 두 단계(I-새로운 zeolite를 주입한 단계, II-재생된 zeolite 주입한 단계)로 구분하였고, 동일한 운전조건하에 표준 활성슬러지 반응기를 이용하여 바탕실험을 수행하였다. Zeolite는 초기 20 g을 폭기조에 주입(농도 4,000 mg/l)한 후, 유출수의 SS(Suspended Solid)의 양을 무시하고 잉여 슬러지내 MLFSS(Mixed Liquor Fixed Suspended Solid)양에 따라 zeolite를 재주입하여, 폭기조내 zeolite 농도를 4,000 mg/l로 유지하였으며, 이 때 반응기내의 zeolite 농도는 MLFSS농도를 기준으로 결정하였다[7]. 한편, 운전기간 88일과 96일에 유입 NH_4^+-N 농도를 40 mg/l에서 90 mg/l과 135 mg/l로 각각 상승시키고, 질산화 효율을 비교하였다.

Zeolite의 NH_4^+-N 이온교환능은 회분식 흡착 실험법에 의해 측정하였다. 먼저, 40 mg NH_4^+-N 에 대해 zeolite 주입량을 5-20 g으로 변화시키며, 180 rpm에서 2시간동안 흡착시킨후, 상정수를 0.45 μm membrane으로 여과하여 NH_4^+-N 농도를 측정하였다. 한편, 초기 NH_4^+-N 농도에

다른 zeolite 이온교환능을 평가하기 위해, 5 g의 zeolite에 대하여 NH_4^+ -N 농도를 50-200 mg/l로 변화시키며, 위와 동일한 방법으로 흡착실험을 수행하였다.

2-3. 열건조를 이용한 zeolite의 재생

열처리 온도에 따른 천연 zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환능을 평가하기 위해, 온도를 100-750 °C로 변화시키며 총 2시간동안 반응시키고, zeolite의 이온교환능을 40 mg/l의 NH_4^+ -N에서 측정하였다.

또한, NH_4^+ -N를 흡착한 zeolite의 최적 재생 온도 및 반응시간을 결정하기 위해 2시간동안 40 mg NH_4^+ -N/l 용액에 흡착시킨 zeolite를 대상으로, furnace의 반응온도를 100-750 °C로 변화시키며 총 2시간동안 재생시키고, 각 조건에 대한 zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환능을 40 mg NH_4^+ -N/l 용액에서 측정하였다. 활성슬러지 반응기의 잉여 슬러지에 포함된 zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환 재생실험도 위와 동일한 방법으로 수행하였고, 이 때 슬러지내 zeolite의 양은 MLFSS양으로 결정하였다.

2-4. 분석

유입수와 유출수에 대해 COD_{Cr} , NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N, SS를 standard method에 의해 측정하였다[13]. NH_4^+ -N 농도는 증류법으로 결정하였으며, NO_2^- -N과 NO_3^- -N 농도는 이온 크로마토그래피(DX-500 System, Dionex)를 이용하여 측정하였다. 폭기조내 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid), MLVSS(Mixed Liquor Suspended Solid), MLFSS농도 측정은 standard method에 따라 각각 수행하였고, 슬러지의 비중은 pycnometer 측정법을 이용하여 결정하였다[14]. 이외에, 온도에 따른 zeolite의 물리적 특성변화는 X선 회절분석법(Philips X'pert MPD)으로 평가하였고, 열처리 후 슬러지내 잔류 유기물은 TOC(Total Organic Carbon)로 결정하였다[13].

반응기내의 중속영양미생물과 질산화 미생물의 활성도는 Panswad와 Polprucksa가 사용한 NFR(Nitrate Formation Rate)와 EOOR(Endogeneous Oxygen Uptake Rate)을 이용하여 평가하였다[15]. NFR은 각 반응기에서 채취한 200 ml의 슬러지에 NH_4Cl 용액을 주입하여 50 mg NH_4 -N/l가 되도록 주입한 후, 30분 간격으로 NO_3^- -N 농도를 측정하여 결정하였으며, EOOR은 동일량의 슬러지를 인출한 후, 부가적인 기질(substrate)의 주입없이 내생분해 상태에서 30초 간격으로 DO를 측정하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환특성

40 mg NH_4^+ -N/l의 용액에 대하여 zeolite 주입량을 5-20 g으로 변화시키며, zeolite의 NH_4^+ -N 이온 교환능을 평가하였다. Zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환 반응은 최종적으로 평형에 도달하게 되고, 이때 용액내의 NH_4^+ -N과 zeolite에 이온 교환된 NH_4^+ -N은 식 (1)과 같이 Langmuir 등온 흡착식으로 설명할 수 있다[16].

$$Q_e = Q_{\text{max}} \times K \cdot C_N / (1 + K \cdot C_N) \quad (1)$$

여기서, Q_e : zeolite 단위무게 당 NH_4^+ -N 흡착량 (mg NH_4^+ -N/g zeolite), Q_{max} : zeolite 단위무게 당 NH_4^+ -N의 최대 흡착량 (mg NH_4^+ -N/g zeolite), K : 상수 (l/mg NH_4^+ -N), C_N : 용액상의 NH_4^+ -N 농도 (mg NH_4^+ -N/l).

식 (1)의 좌우변에 대해 역수를 취한 후 정리하면, 식 (2)와 같이 $1/Q_e$ 와 $1/C_N$ 에 대한 1차 선형방정식을 얻을 수 있다.

$$1/Q_e = 1/C_N(1/Q_{\text{max}}K) + 1/Q_{\text{max}} \quad (2)$$

Fig. 2는 흡착 실험결과를 식 (2)에 적용한 것이며, 실험결과 Q_{max} 와 K 는 각각 4.59 mg NH_4^+ -N/g과 0.63 l/mg NH_4^+ -N을 나타냈다.

한편, 5 g의 zeolite에 대해 초기 NH_4^+ -N 농도를 50-200 mg/l로 증가시

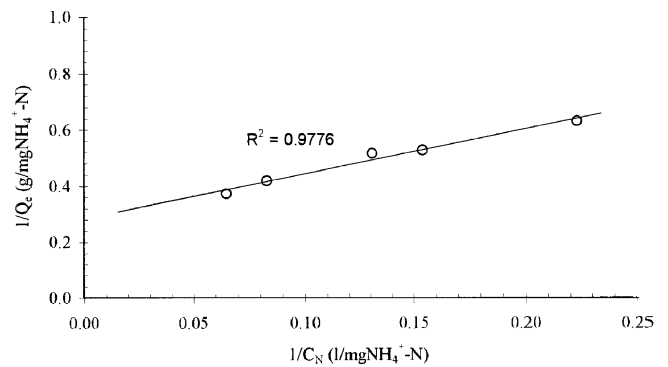


Fig. 2. Langmuir isotherm for zeolite performed with 40 mg/l of NH_4^+ -N concentration.

키며 이온교환특성을 관찰한 결과, 초기 NH_4^+ -N 농도가 증가할수록 zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환농도 비례하여 증가하였고, NH_4^+ -N 농도 50, 90, 135, 200 mg/l에서 각각 4.51, 5.2, 6.8, 7.1 mg NH_4^+ -N/g을 나타내었다. 이러한 결과는 초기 NH_4^+ -N 농도의 증가가 zeolite와 NH_4^+ -N 이온사이의 저항력을 극복할 수 있는 추진력을 제공하기 때문이며, 이는 문 등의 실험결과와 일치한다[7, 17].

3-2. 열건조에 의한 zeolite 재생

온도 상승이 zeolite의 이온교환능에 미치는 영향을 확인하기 위해 furnace 온도를 100-750 °C로 증가시키며 총 2시간동안 반응시켰다. 실험결과 100 °C, 300 °C, 500 °C, 750 °C에서 열처리된 zeolite는 각각 4.42, 4.48, 4.50, 4.21 mg NH_4^+ -N/g을 보이며, 열처리가 zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환반응에 큰 영향을 끼치지 않음을 보였다. Klieve와 Semmons에 의하면 zeolite 열처리 시, zeolite구조내 심각한 파괴가 일어나지 않는 한, 열처리되는 NH_4^+ -N 이온교환능에 어떠한 영향도 주지 않는다고 주장하였다[18]. 그러나 750 °C에서 열처리된 zeolite의 NH_4^+ -N 이온교환능이 가장 낮은 값을 나타내었고, 이는 열건조 과정에서 zeolite의 구조가 어느 정도 파괴되었기 때문이라고 사료된다. Fig. 3은 각 온도에서 열처리된 zeolite의 XRD결과를 나타내고 있는데, 750 °C에서 zeolite구조의 부분적 파괴가 관찰되었다.

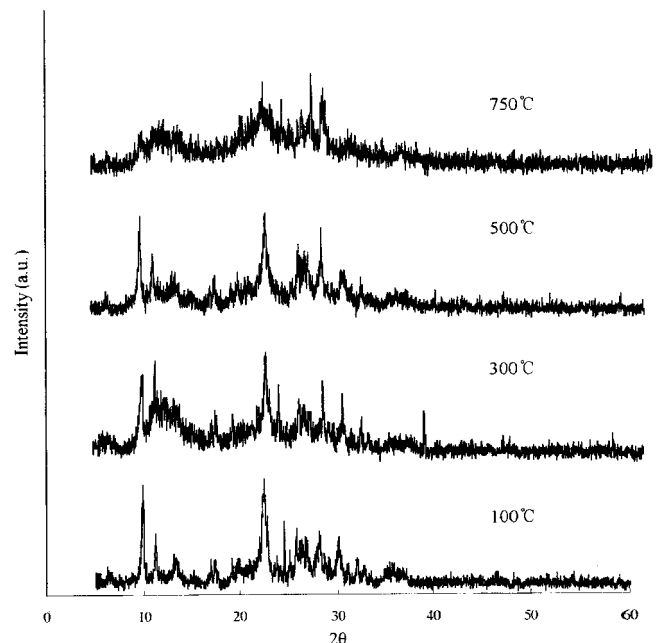


Fig. 3. XRD results of zeolite with heat treatment at different temperature.

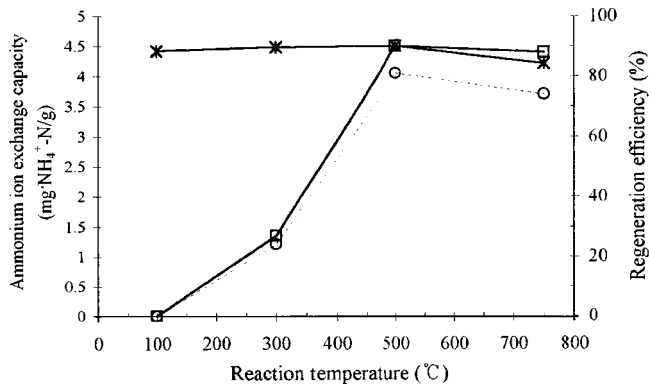


Fig. 4. Variation of regeneration efficiency and ammonium ion exchange capacity(AIEC) for regenerated zeolite by heat treatment at different temperature. Exhausted zeolite was prepared by mixing 40 mg NH₄⁺-N/l of solution for 2 h; Circle dotted line- AIEC of regenerated zeolite, asterisk line- AIEC of infant zeolite and square line-regeneration efficiency of AIEC for regenerated zeolite.

다음으로, 40 mg NH₄⁺-N/l에서 2시간동안 흡착시킨 zeolite를 100-750 °C의 온도범위에서 2시간동안 재생시킨후의 NH₄⁺-N 이온교환능을 평가하였다. Fig. 4에서와 같이 100 °C에서는 zeolite의 NH₄⁺-N 이온교환능이 전혀 재생되지 않았으나, 300, 500, 750 °C에서 각각 27, 90, 88%의 재생율을 나타냈다. 일반적인 NH₃ 산화온도가 600 °C 부근임에도 불구하고, 본 연구에서는 500 °C에서 높은 재생율을 얻을 수 있었는데, 이는 zeolite 기공내에 산점(acid site)이 존재하기 때문이라고 판단된다. 즉, NH₃이 산화되는 과정에서 전하균형을 위해 zeolite내에 H⁺가 잔류하게 되고, 이것은 다시 zeolite에서 재배열되어 수산기 그룹(hydroxyl group)을 형성하는데, 이러한 산점(acid site)은 NH₃ 산화반응의 촉매역할을 한다고 알려져 있으며, 반응온도를 360-400 °C로 감소시킨다고 알려져 있다 [19]. 더욱이, 본 실험의 재생결과는 zeolite 기공내에 acid site가 존재할 경우, 500 °C에서 80% 이상의 재생율을 얻었다고 보고한 Tsitsishvili 등의 실험결과와 일치하고 있다 [10].

Fig. 5는 활성슬러지 반응기내의 잉여 슬러지에 포함된 zeolite의 재생 실험결과를 나타내고 있는데, zeolite의 재생율이 반응온도와 시간에 비

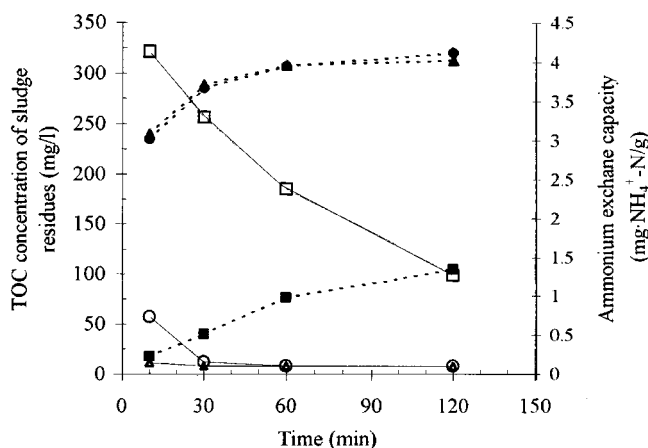


Fig. 5. TOC concentration of sludge residues and ammonium ion exchange capacity(AIEC) of zeolite regenerated from excess sludge with thermal treatment at different temperature and reaction time; Line-TOC concentration, dotted line- AIEC of regenerated zeolite, rectangular dot- 300 °C, circular dot- 500 °C and triangular dot- 750 °C.

례하여 증가하는 것을 확인할 수 있다. zeolite의 재생율은 온도 300 °C에서 2시간이후 30%(1.35 mg NH₄⁺-N/g)로 나타났으나, 500 °C의 경우 1시간에서 88%(3.95 mg NH₄⁺-N/g), 2시간이후 92%(4.12 mg NH₄⁺-N/g)를 보였고, 750 °C에서는 반응시간 2시간이후 89%(4.02 mg NH₄⁺-N/g)의 재생율을 나타내었다. 이로부터 zeolite의 최적 재생온도 및 시간을 각각 500 °C와 1시간으로 결정할 수 있었다.

한편, 잉여 슬러지의 유기탄소농도는 395 mg TOC/l를 나타내었으나 300 °C에서 2시간 반응 후 98.8 mg TOC/l로 감소하였으며, 500 °C에서는 30분 이후 대부분의 유기물이 제거되었고, 700 °C에서는 10분만에 거의 완전히 제거되었다. 이 결과는 열재생법이 zeolite재생과 함께 슬러지 처리 문제를 해결할 수 있는 가능성을 시사하고 있다.

3-3. 활성슬러지 처리효율 비교

활성슬러지 공정에서 zeolite의 주입은 용존 유기물제거에 영향을 끼치지 않았고, 두 반응기 모두 88-92%의 제거효율을 나타냈다. Zeolite를 주입한 반응기와 바탕 실험으로 운전된 표준 활성슬러지의 EOUR 결과, 각각 27-32 mg O₂/l/h와 25-33 mg O₂/l/h를 보여 위 실험결과를 뒷받침하였고, Piirtola[8] 등의 실험결과와도 일치하였다.

한편, 총 유기물의 제거효율은 용존 유기물과는 다르게 두 반응기에서 큰 차이가 관찰되었는데, Fig. 6처럼 zeolite를 주입한 반응기는 83-97%의 총 유기물 제거효율을 나타낸 반면, 표준 활성슬러지 바탕실험에서는 63%까지 제거효율이 감소하였다. 이는 슬러지 침전성 악화로 인해 처리수 SS농도가 증가했기 때문으로 사료되며, 운전기간 9일, 44일, 74일, 112일에 대해 유출수 SS가 최대 34 mg/l까지 급격히 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다.

Zeolite를 주입한 반응기는 양호한 처리수 SS가 유지되었고, 조건 I에서 2-12 mg SS/l, 조건 II에서 1.5-10 mg SS/l의 처리수를 얻을 수 있었다. 이러한 현상은 주입된 zeolite가 미생물 플럭의 핵(seed) 역할을 하여, 상대적으로 밀집성이 높은 플럭이 형성되기 때문이다. Pycnometer를 이용하여 두 반응기의 슬러지 비중을 측정 한 결과, 표준 활성슬러지가 1.05-1.08을 보인 반면, zeolite를 주입한 경우는 1.20-1.29를 나타내어 위의 현상을 입증하였다. 더욱이, 이 결과는 zeolite 주입으로 슬러지 침전성이 향상되었다는 여러 실험결과와 일치하였다 [5, 7, 9].

또한, zeolite의 주입은 폭기조내 미생물 농도를 상승시켰다(Fig. 7). 표준 활성슬러지의 평균 미생물 농도는 1,330 mg MLVSS/l를 나타낸 반면, zeolite를 주입한 반응기는 조건 I에서 평균 1,990 mg MLVSS/l, 조

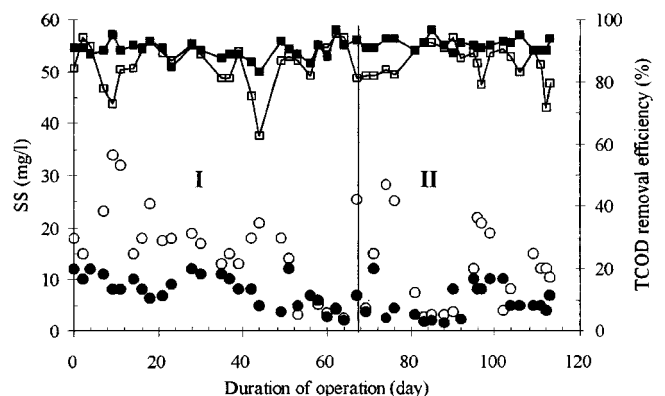


Fig. 6. Concentration of effluent suspended solid(SS) and total COD(TCOD) removal efficiency for two reactors at operating durations; Open circle- SS concentration in the control, closed circle-SS concentration in zeolite added reactor, open rectangular line-TCOD removal efficiency in the control, and closed rectangular line-TCOD removal efficiency in zeolite added reactor.

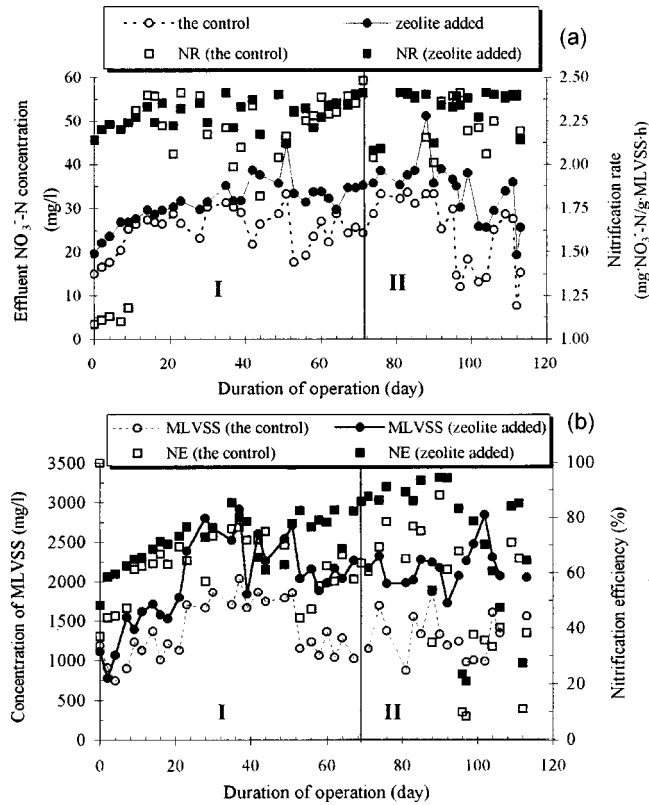


Fig. 7. The concentration of nitrate nitrogen and nitrification efficiency according to operating duration; A-relationship between effluent nitrate nitrogen and nitrification rate(NR), B-a trend in nitrification efficiency (NE) according to microbial concentration.

건 II에서 2,185 mg MLVSS/l를 보였다[Fig. 7(B)]. 이는 주입된 zeolite가 미생물에게 매디아 역할을 수행한다는 사실을 나타내고 있으며, 이 [7] 등의 실험결과와 일치하고 있다. Zeolite를 주입한 활성 슬러지의 경우 운전조건 II가 I보다 높은 미생물 농도를 나타내고 있는데, 이러한 현상은 zeolite에 부착성장되는 생물막이 순환기간에 비례하여 증가하였

다는 손 등의 주장과 일치하며, 재생된 zeolite가 새로운 zeolite와 동일한 효과를 갖는다는 사실을 뒷받침하고 있다[9].

Zeolite를 투입한 반응기는 표준 활성슬러지와 비교시, 질산화 반응에 대하여 빠른 순응을 나타냈다. Fig. 7(a)처럼 초기 운전기간동안 zeolite를 주입한 반응기(조건 I)는 단위 미생물(g MLVSS)당 2.24 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ /h의 높은 질산화율을 보인 반면, 표준 활성슬러지는 1.18 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ /g MLVSS h를 나타냈다. 이러한 현상은 주입된 zeolite의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 이온교환반응이 zeolite 표면에 부착성장된 미생물에게, 상대적으로 높은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 공급하여 고농도의 질산화균이 성장했기 때문이라고 사료된다. 이는 장의 실험결과와도 일치하고 있으며, Olah 등은 표준 활성슬러지에 zeolite를 주입할 경우, zeolite의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 이온교환반응이 질산화율을 상승시키는 중요한 인자라고 주장하였다[5, 20].

한편, 운전초기 차이를 보이던 두 반응기에서의 단위 미생물(g MLVSS)당 질산화율은 약 10일 이후 거의 동일해져, 2.38-2.41 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ /g MLVSS h를 나타냈다. 그러나, 두 반응기 모두에서 질산화에 대한 완전한 순응(질산화율: 2.38-2.41 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ /g MLVSS h)이 일어난 이후에도, 전체 질산화 효율에는 큰 차이가 관찰되었다. 바탕 실험된 표준 활성슬러지의 경우 평균 질산화 효율은 58%였으며, zeolite를 주입한 반응기(조건 I)는 평균 74%가 관찰되었다. 이러한 결과는 zeolite를 주입한 반응기 폭기조내 고농도의 미생물이 안정하게 유지되기 때문으로 사료된다.

한편, 재생된 zeolite를 주입할 경우(조건 II), 질산화효율은 69-91% (평균 76%)를 보이며, 여전히 표준 활성슬러지보다 평균 24% 높은 효율이 관찰되었고, 이러한 결과는 재생된 zeolite가 새로운 zeolite와 동일한 효과를 나타냄을 시사한다.

두 반응기에 대한 질산화 반응의 활성도를 보다 확실하게 비교하기 위해, 유입 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도를 40 mg/l에서 90 mg/l과 135 mg/l로 상승시키고 질산화 효율을 관찰하였다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거효율의 경우 표준 활성슬러지가 각각 55%와 22%를 나타낸 반면, zeolite를 주입한 반응기(조건 II)는 각각 97%와 54%로 매우 높은 제거효율을 보였다. 또한 질산화 효율의 경우 표준 활성 슬러지에서 각각 38%와 11%가 관찰되었으나, zeolite를 주입한 경우는 각각 58%와 27%를 나타내었다. Table 2는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 충격부하 시, 각 반응기의 질소에 대한 mass balance를 나타내고 있다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도 90 mg/l과 135 mg/l에서, zeolite에 이온교환된 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 각각 이론적 T-N농도의 20%와 17%를 나타내고 있다. 또한, zeolite를 주입한 반응기에서 표준 활성슬러지보다 약 2배 높은 질산화

Table 2. Mass balance for nitrogen at shock $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations

| Parameter | Influent $\text{NH}_4\text{-N}$ concentration(mg/l) | | | |
|---|---|------|----------------------------|------------------------|
| | Control AS | | Zeolite added AS(model II) | |
| | 90 | 135 | 90 | 135 |
| Eff. $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l) | 39.2 | 102 | 2.80 | 62.0 |
| Eff. $\text{NO}_2\text{-N}$ (mg/l) | 0.8 | 0.5 | 1.2 | 0.9 |
| Eff. $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/l) | 33.3 | 14.6 | 51.2 | 35.0 |
| Eliminated nitrogen by cell synthesis ^a (mg/l) | 6.48 | 9.54 | 16.7 | 18.9 |
| Air stripping ^b (mg/l) | 1.8 | 2.7 | 1.8 | 2.7 |
| Exchanged $\text{NH}_4\text{-N}$ by zeolite ^c (mg/l) | - | - | 18.9(5.2) ^d | 24.8(6.8) ^d |
| Estimated T-N ^e (mg/l) | 81.6 | 129 | 92.6 | 144 |
| Mass balance error(%) | 9.3 | 4.4 | 2.9 | 6.7 |
| Removal efficiency in ammonium nitrogen(%) | 55 | 22 | 97 | 54 |
| NE ^f (%) | 38 | 11 | 58 | 27 |
| NR ^g (mg · $\text{NH}_4\text{-N}$ / g · MLVSS · h) | 2.39 | 2.37 | 2.42 | 2.38 |
| Increased biomass(mg · MLVSS/l) | 72 | 106 | 186 | 210 |

^aRemoved nitrogen content by microbial synthesis is 9% of MLVSS, Gupta and Sharma(1996). ^bCalculated values by the reference proposing that 2% of influent nitrogen is eliminated by air stripping, Gupta and Sharma(1996). ^cCalculation: ammonium exchange capacity of zeolite×4,000 mg/l of zeolite concentration in aeration basin×0.91(regeneration efficiency). ^dAmmonium exchange capacity of zeolite to corresponding ammonium concentration(mg · $\text{NH}_4\text{-N}$ / g). ^eEff. $\text{NH}_4\text{-N}$ + eff. $\text{NO}_2\text{-N}$ + eff. $\text{NO}_3\text{-N}$ + a + b + c. ^fnitrification efficiency, ^gnitrification rate averaged in five data.

효율이 관찰되었으나, 질산화율은 두 반응기 모두 2.37-2.42 mg NH_4^+ -N/g MLVSS h의 유사한 값을 보이며, zeolite를 주입한 반응기내 고농도의 질산화균이 성장한다는 것을 뒷받침하였다[21].

4. 결 론

잉여 슬러지내 zeolite의 재생 가능성을 확인한 결과, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 40 mg NH_4^+ -N/l에 흡착시킨 zeolite에 대해 반응온도를 100-750 °C로 변화시키며 2시간동안 열재생시킨 결과, 300 °C, 500 °C, 750 °C에서 각각 27%, 90%, 88%를 보였다. 또한, 잉여 슬러지에 포함된 zeolite를 대상으로 재생실험을 수행한 결과, 최적 반응온도 및 시간은 각각 500 °C와 1시간으로 결정할 수 있었고, 이 때 재생효율은 88%(3.95 mg NH_4^+ -N/g)를 보였으며, 잔류 유기물도 거의 존재하지 않았다.

(2) 표준 활성슬러지에서는 간헐적인 처리수 SS의 증가로 TCOD 제거효율이 63%까지 감소하였으나, zeolite를 주입한 반응기에서는 zeolite의 주입이 슬러지 비중을 상승시켜 양호한 처리수 SS(I: 2-12 mg/l, II: 1.5-10 mg/l)를 얻을 수 있었으며, 이로 인해 표준 활성슬러지보다 28% 높은 TCOD 제거효율이 관찰되었다.

(3) 표준 활성슬러지는 평균 58%의 질산화효율을 나타낸 반면, zeolite를 주입한 반응기는 운전조건 I에서 74%, II에서는 76%로 상대적으로 높은 효율을 보였다. 질산화율, 미생물 농도, 질산화 효율의 관계를 살펴본 결과, zeolite를 주입한 반응기에서 고농도의 질산화균 성장으로 인해 질산화 효율이 크게 향상됨을 확인하였으며, 재생된 zeolite가 새로운 zeolite와 동일한 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

(4) 재생 zeolite를 주입한 운전조건 II에서 NH_4^+ -N농도를 40 mg/l에서 90 mg/l와 135 mg/l로 상승시킨 결과, NH_4^+ -N 제거효율의 경우 표준 활성슬러지는 각각 55%와 22%를 보인 반면, zeolite를 주입한 반응기는 97%와 54%를 나타냈다. 또한, 질산화효율의 경우 표준 활성슬러지에서 38%와 11%가 관찰되었으나, zeolite를 주입한 반응기는 58%와 27%를 나타내었고, 이로부터 zeolite를 주입한 반응기내 높은 활성의 질산화 반응이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Fuchs, A. and Staudinger, G.: *Wat. Res.*, **33**, 2527(1999).
2. EPA, U. S.: "Manual Nitrogen Control," EPA/625/R-93/010, Chap.2-

- 3(1993).
3. Welander, U., Henrysson, T. and Welander, T.: *Wat. Res.*, **31**, 2351 (1997).
4. Hoilijoki, T. H., Kettunen, R. H. and Rintala, J. A.: *Wat. Res.*, **34**, 1435(2000).
5. Olah, J., Papp, J., Meszaros-kis, A., Mucsi, G. Y. and Kallo, D.: "Simultaneous Separation of Suspended Solids, Ammonium and Phosphate Ions from Wastewater by Modified Clinoptilolite. Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders," ed. Karge, H. G. and Weitkamp, J., Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands(1989).
6. Chudoba, P. and Pannier, M.: *Env. Tech.*, **15**, 863(1994).
7. Lee, H. S., Yoon, T. I. and Kim, C. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 488(2001).
8. Piirtola, L., Hultman, B. and Löwén, M.: *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 41(1998).
9. Son, D. H., Kim, D. W. and Chung, Y. C.: *Biotech. Lett.*, **22**, 35(2000).
10. Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N. and Filizova, L. D.: "Natural Zeolites," Chap. 4, ed. Williams, P. A., Ellis Horwood Ltd., Britain(1992).
11. Yang, G. C. C. and Yang, T. Y.: *J. Hazardous Materials*, **62**, 75(1998).
12. Wong, J. W. C. and Su, D. C.: *Biores. Tech.*, **59**, 97(1997).
13. APHA, AWWA and WEF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 20th edition. American Public Health Association, Washington DC(1998).
14. American Society for Testing and Materials: "Standard Test Method for Specific Gravity and Density of Semi-solid Bituminous Materials (Pycnometer Method)," West Conshohocken, PA., D70-97(2000).
15. Panswad, T. and Polprucksa, P.: *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 133(1998).
16. Weber, W. J.: "Physicochemical Processes for Water Quality Control," Chap.6, Willey-interscience(1972).
17. Moon, J. M., Sun, D. and Chung, J. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 282(2000).
18. Klieve, J. R. and Semmens, M. J.: *Wat. Res.*, **14**, 161(1980).
19. Colantuono, A., Vecchio, S. D., Mascolo, G. and Pansini, M.: *Thermo-chimica Acta*, **296**, 59(1997).
20. Chang, W. S.: "A Study on the Treatment of Textile Wastewater by BAF Process Using Zeolite Media," Dissertation for Ph.D, Inha Univ. (1999).
21. Lahav, O. and Green, M.: *Wat. Res.*, **32**, 2019(1998).