

碩士學位論文

SBR에서 아세트산을 이용한
양돈폐수의 질소·인 제거 특성



濟州大學校 大學院
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

環境工學科

康 眞 榮

110.517

2000年 12月

SBR에서 아세트산을 이용한 양돈폐수의 질소·인 제거 특성

指導教授 許 木

康 眞 榮

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



康眞榮의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 이 용 두 印

委 員 조 은 일

委 員 허 목



濟州大學校 大學院

2000年 12月

Removal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in swine wastewater by Using Acetic acid on the SBR Process

Jin-Young Kang
(Supervised by Professor Mock Huh)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING



2000. 12.

THIS THESIS HAS BEEN EXAMINED AND APPROVED

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	1
I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 양돈폐수의 개요	4
1) 양돈폐수의 발생원과 성상	4
2) 양돈현황과 양돈폐수의 처리현황	4
2. SBR(Sequencing batch reactor) 공법	6
1) SBR 공정개요	6
2) SBR의 수리학적 특성	8
3) SBR에서의 질소·인 제거	10
(1) 생물학적 질소의 제거	11
(2) 생물학적 인 제거	13
III. 재료 및 방법	17
1. 실험장치 및 분석방법	17
1) 실험장치	17
2) 분석항목 및 방법	18
2. 양돈폐수의 수질특성	19
3. 실험조건	20
IV. 결과 및 고찰	23
1. 수리학적 체류시간의 결정	23
1) 동력학적 상수 결정	23
2) 수리학적 체류시간(HRT)의 특성	24
2. 폭기/교반 시간비의 변화	25
1) DO, ORP, pH 및 Alkalinity	25
2) 유기물 제거	28
3) 질소 인 제거	29
3. 외부탄소원 주입시간의 변화	32
1) DO, ORP, pH 및 Alkalinity	32

2) 유기물 제거	34
3) 질소 및 인 제거	36
4. TSS 제거 및 SVI	38
5. M/A에 따른 T-N제거, T-P의 상관관계	39
IV. 결론	42
V. 참고문헌	44



Summary

This study was performed : 1) to find the suitable HRT(hydraulic retention time), 2) to evaluate the effects of the ratio of mixing/aeration time and injection time of external carbon source, for the removal of organics, nitrogen and phosphorus in swine wastewater by SBR(sequencing batch reactor process), which is one of the biological treatment process.

The result of this study were summarized as follows :

1. When K_s and K was calculated by experiment of swine wastewater treatment , they had 10.95mg/L and $8.76 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}$ in the batch reactor, and 120.89mg/L and $4.52 \times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$ in the SBR, respectively. And the HRT was calculated 22.86days in the batch reactor, and 7.13days in the SBR. Therefore, when practical SBR was operated or planed, it suggested that HRT should be about 10days.
2. The SVI was supported under 130 and the sludge bulking did not occur in all operating condition. as the ratio of mixing/aeration time was higher, the TSS removal efficiency decreased so gradually that it could show 89% in case of the 16.5/5.5.
3. As the ratio of mixing/aeration time was higher, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency was increased and it was increased with increasing injection time of external carbon source because nitrification was affected by denitrification microbes propagation when injection time of external carbon source was shorted. T-N removal efficiency was increased with increasing the ratio of mixing/aeration time and injection time of external carbon source.

4. The T-P removal efficiency showed a great difference in each operating condition, and it was increased with increasing the ratio of mixing/aeration time increased and when the injection time of external carbon source was shorted because denitrification was done effectively by denitrification microbes propagation.

5. The highest removal efficiency of organic and nitrogen were obtained by the operating condition of Run 4-1(the ratio of mixing/aeration time : 16.5/5.5, injection time of external carbon source : 15hours) and T-P were obtained by the operation condition of Run 4-2(the ratio of mixing/aeration time : 16.5/5.5, injection time of external carbon source : 3hours), and efficiency(effluent concentration)of BOD₅, COD_{Mn}, COD_{Cr}, T-N and T-P in the treated water was 96.1%, 87.7%, 90.6%, 86.6% and 84.5%, respectively.

6. When swine wastewater-its BOD was lower than nitrogen, phosphorus relatively-was treated on the SBR process, the correlation equations were calculated by the ratio of mixing/aeration time, T-N removal efficiency and T-P removal efficiency, they had $y=-9.8422X^2+45.839X+12.221$ and $Y=-9.4282X^2+52.396X+0.9891$, respectively.

I. 서론

우리나라 가축분뇨의 총발생량은 연간 약 45,095천톤 정도로 이중 우분뇨가 60.3%, 돈분뇨는 32.6%, 계분이 약 8.1%를 차지하고 있다(환경부, 1999). 축종으로는 소, 돼지, 닭 순으로 분뇨 발생량이 높으나 현장에서는 분뇨의 특성상 양돈분뇨, 젓소분뇨가, 분보다는 뇨의 처리에 많은 애로를 겪고 있다. 1997년 우리나라에서 하루에 발생하는 축산폐수량은 19만 9천톤으로 이중 33.3%인 66,024톤이 규제규모 미만의 소수의 가축을 사육하고 있기 때문에 이때 발생하는 축산폐수는 대부분 처리 시설을 거치지 않고 바로 하천으로 방류되고 있어 하천 오염이 가중되고 본류 수질의 부영양화를 초래하며 악취 및 해충피해 등으로 쾌적한 생활환경을 해치는 주요 오염원의 하나로 인식되고 있다. 이에 따라 규제규모미만의 축산농가에 대한 규제의 강화 그리고 축산폐수 공공처리시설의 확충 및 개별 농가에 대한 지원 등, 정부차원의 축산폐수 오염저감을 위한 노력이 수행되어지고 있다.

현재, 국내에서는 1988년 양돈폐수처리 관련시설을 액비화, 매립처분, 퇴비화, 토양침투, 살수여상, 산화구법등으로 표준화 하였으며, 1992년에는 톱밥발효축사, 건조식 톱밥발효시설, 통풍식 및 교반식 톱밥 발효시설 등으로 2차 표준화시설에 추가하였다. 그리고 1995년에는 이들 9가지의 양돈폐수 표준화시설에 대한 표준 설계도를 환경부에서 작성제시하였으며, 1999년 환경부, 건설교통부, 농림부, 축협중앙회에서 양돈분뇨 자원화시설에 대한 표준설계도를 작성 제시하고 있다(환경부, 1999). 그러나 양돈폐수는 그 발생원, 수거방법, 급여사료 등에 따라서 폐수의 성상이 달라질 뿐만 아니라 고농도 폐수이기 때문에 최적의 처리방법의 도출은 신중한 기술적 검토를 요구하고 있다.

특히, 이러한 양돈폐수를 처리함에 있어 연속식 공정으로 질소를 제거하려는 경우, 후탈질 공법을 이용한다면 고농도 질소의 제거를 위해서 과량의 외부기질의 주입이 필수적이므로 이에 따른 비경제성이 지적될 수 있으며, 전탈질공법에서는 과량의 내부반송에 따른 문제점들이 지적되고 있다. 따라서 고농도 암모니아를 함유한 양돈폐수를 연속식 공정으로 처리코자 한다면 원수로 탈질 가능한 양만큼만 반송시켜 전탈질을 하고 나머지는

다시 외부기질을 이용한 후탈질조로 돌려서 전탈질과 후탈질을 동시에 채택하는 새로운 2단계 공법을 이용할 수 있겠지만 이는 시설이 너무 복잡해질 수 있다. 뿐만 아니라 양돈폐수인 경우 C/N비가 낮기 때문에 내부반송을 적정 수준까지 낮춘다는 것도 곤란하다. 그러나 연속회분식 반응조(Sequencing Batch Reactor, 이하 'SBR'로 기술)는 우선 단일 반응조에서 유기물 제거뿐만 아니라 질산화와 탈질이 함께 이루어질 수 있기 때문에 내부 반송과 같은 시설이 필요 없어 시설비 절감 효과를 노릴 수 있고, 운전방법에 따라서 원수를 탈질기질로 활용할 수 있기 때문에 외부기질의 비용면에서 경제적이다. 또한 양돈폐수와 같이 그 폐수의 성상변화에 의한 충격부하와 유량변동에의 적응능력이 우수하며, 슬러지의 반송이 불필요한 점 등의 각종 경제성과 유지관리상의 장점 등을 고려할 때, 소규모 국내 양돈 시설에서의 폐수정화시설로써 SBR의 적용가능성에 관한 기술적 검토가 시급히 필요하다고 판단된다.

현재, 국내 양돈폐수 정화시설로 가장 많이 이용되고 있는 장기폭기식 활성슬러지 공정에서의 수리학적 체류시간(이하 'HRT'로 기술)은 약 20일 정도가 제안되고 있으나, SBR에 관한 기존의 국내 실험연구결과에 의하면 1~12일이 제시되고 있다(고 등, 1999; 서 등, 1995; 조 등, 1999; 박 등, 2000; Jung 등, 1997; IETI, 1999).

이와 같은 연구결과에 의하면 SBR이 여타의 호기성 활성슬러지법에 비해서 짧은 HRT의 경제성을 확인될 수 있으나, 그 편차가 다소 크기 때문에 이의 정확한 검증이 필요하다고 판단된다.

또한, SBR에서는 유기물과 N, P의 동시제거를 위해서 반응조내의 산화 환원전위(ORP), 즉, DO농도의 조정이 필수적이며, 설계시 이를 교반/폭기 시간비(Mixing/Aeration Time, 이하 'M/A'로 기술함), 무산소/호기 시간비(Anoxic/Oxic Time), 혐기/호기 시간비(Anaerobic/Aerobic)등으로 표현하고 있다. 이에 관하여 이(1992), IETI(1999), 박(2000), 김(1994) 등은 1/1을, 엄(1998)은 3/5, 조(1999)와 김(1999)은 1/2인 조건을, 그리고 최(1996)는 질소제거에는 1/2가 최적이나 인제거를 위해서는 2/1의 M/A조건을 제안하고 있다. 또한 서(1995)의 연구에 의하면 M/A조건의 변화에 의해 COD_c의 제거효율에는 뚜렷한 차이가 없었다고 보고하고 있다.

그리고 양돈폐수중의 질소의 생물학적 제어를 위해서는 탄소/질소의 비

(이하 'C/N'으로 기술), 또는 COD/N 및 COD/NO_x-N 의 조정이 필수적이다.

Dawson 등(1973)은 유입수의 C/N비와 처리수의 잔존 유기탄소 및 산화 질소농도와의 관계에 대하여 유입수의 C/N비가 최적 C/N비보다 큰 경우 유출수의 유기탄소 농도가 높게되거나, 혹은 그 반대의 경우는 유출수의 산화성 질소농도가 높게된다고 하였다. 즉, 탈질반응에 있어서 C/N비의 저하는 미생물 증식에 방해작용을 미치는 NO₂⁻의 축적이나, 지구온난화의 원인 물질로 알려진 N₂O의 생산촉진 등의 원인을 초래하고, 그 반대로 C/N비를 일정 수준이상으로 증가시키더라도 일정범위를 초과하면 탈질속도는 일정하게 된다(Hanaki 등, 1992; Issacs 등, 1995).

이에, Carley 등(1991)은 매립지 침출수의 탈질을 위해 최적 COD/NO_x-N 비는 유기탄소원이 초산의 경우는 5.9, 메탄올에서는 6.2, 글루코즈는 9.0 이 된다고 보고하였다. 또한, Dahab 등(1988)은 지하수의 질산성질소 탈질에 있어서 유기탄소원으로 초산을 이용한 경우 최적 C/N비는 1.45였다고 한다.

또한, 혐기-호기-무산소의 연속적으로 운전하는 경우, 각 박테리아마다 선호하는 탄소원이 각각 다른데, 탈질균에 대해서는 초산을 선호한다(Wilderer 등, 1987).

이에 본 연구에서는 질소에 비해 유기물질의 농도가 상대적으로 낮은 특성을 갖는 양돈폐수를 연속회분식 공정에 직접 적용하여, 적정효율을 구할 수 있는 최적 HRT를 도출하고, 유기물 및 질소와 인을 함께 제거하기 위한 SBR공정에서의 반응기간 중 교반/폭기 시간비를 변화시켜서 최대효율의 교반/폭기 시간비(Mixing/Aeration Time, 이하 'M/A'로 기술)를 도출하고, 이 최적운전 조건에서 외부탄소원(acetic acid)의 주입기간을 변화시켜 주입함으로써 최적 초산주입기간을 구하여 SBR system에 의한 양돈폐수 처리시 기초적 설계 및 운전인자를 제시하고자 한다.

II. 이론적 고찰

1. 양돈폐수의 개요

1) 양돈폐수의 발생원과 성상

양돈폐수는 가축의 분뇨, 가축의 식수와 청소수 및 사료 찌꺼기 등으로 구성되며 발생량은 사육두수, 사육방법, 계절에 따라 변화하는데, 특히 양축 규모에 따른 양돈폐수의 수집형태가 그 농도 구성에 가장 큰 영향을 준다. 일반적으로 돈사는 분뇨수거방식에 따라 Slurry 방식, Scrubber 방식으로 나누어지며, 전자의 경우 주로 대규모 양돈업에 적용되어있는 분뇨통합수거방식이며, 후자의 경우는 수작업 혹은 기계식 scrapper에 의해 분뇨의 분리가 이루어지는 분뇨 분리식으로 주로 소규모 양돈농가에 적용되어지는 방식이다. 우리나라의 경우 대부분이 이용상의 편리함 때문에 scrapper 방식보다는 slurry방식을 채택하고 있어 상당히 고농도의 폐수가 발생하고 있다.

이러한 양돈폐수는 발생원에 따라 다른 성상을 보여 연구자들마다 서로 다른 성상을 보고하는데, 이것은 돼지의 배설물이 대부분이나 축사 청소 및 세척횟수에 따라 양돈폐수의 성상은 크게 달라지고 축사 및 집수조의 형태에 따라서도 차이가 나타난다.

2) 양돈현황과 양돈폐수의 처리현황

1999년 12월 환경부에서 발표한 자료에 의하면 fig. 1에서와 같이 제주지역의 양돈 현황은 북제주군 지역에 상당히 밀집되어 있으며, 제주지역의 지하수의 주요 충전지역인 중산간 지역에 대부분 위치하고있다. 또한, 단위 농가당 양돈 사육두수가 전국 평균 288두임에 반해 제주지역은 856두로 타지방에 비해서 상당히 기업화된 양돈사육현황을 나타내고 있다.



Fig. 1. Local distribution for breeding head number of pig in Cheju Island.

이러한 양돈농가에서 배출된 양돈폐수를 처리하는 공공처리시설의 경우 호기성 생물학적 처리가 광범위하게 이용되고 있지만 산소공급을 위한 폭기 동력이 방대하고 다량의 잉여 슬러지를 발생하여 처리, 처분이 문제시 되고 있으며, 세척수, 소포수, 희석수 등의 용수의 확보가 필요하다는 단점이 있다. 이러한 관점에서 혐기성 미생물을 이용하는 혐기성 생물 처리법은 폭기 동력이 불필요하다는 에너지 절감효과와 부산물로써 발생하는 메탄가스의 이용이 유효하다는 이유로 이전부터 주목되고 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 혐기성 소화법은 폐수내의 용존산소를 전자수용체로 사용하는 호기성 미생물에 의한 호기성 소화와는 달리 유기분자내의 탄소를 전자수용체로 이용하는 혐기성 미생물에 의해 수행되는데, 이러한 혐기성 미생물은 그 증식속도가 매우 느리고 최적 생육조건인 범위가 매우 좁기 때문에 이의 유지가 처리효율과 안정성 확보에 가장 중요한 인자가 된다. 또한 이러한 혐기성 처리법의 경우 대부분의 기후조건이나, 원수성상이 다른 외국에서 개발된 기술을 사용하고 있기 때문에 현장적용시 많은 문제를 야기하고 있다. 특히 1차 처리시설로 BIMA나 HAF등의 혐기성소화 처리공법을 도입한 공주시, 용인시, 김해시의 경우 혐기성 소화 유출수의 암모니아성 질소의 농도가 매우 높아 후속으로 오는 생물학적 고도처리공정에 독성을 초래하거나, 탈질시의 기질부족을 야기시켜 외부 기질 주입비

용을 증대시키는 결과를 나타내고 있다(IETI, 1999).

1999년 1월 1일부터 적용하는 우리나라 축산폐수 공공처리시설의 방류수 수질기준은 BOD와 SS가 30mg/L이하, COD 50mg/L이하, 총질소 60mg/L이하, 그리고 총인 8mg/L이하로써 혐기성 소화공정만을 거친 처리수를 직접 농경지에 살포하고 있는 유럽이나 미국에 비해 상당한 고도처리를 요구하고 있다. 특히 부영양화 방지를 주목적으로 할 경우, 우리나라에서 규제하고 있는 총질소 및 총인의 규제 농도치는 보다 강화될 것으로 판단되고 있다. 하지만, 현재 사용되고 있는 생물학적 영양염류 제거 공정(Biological Nutrients Removal : BNR)은 유량의 변동과 유입농도의 변화폭이 크다는 양돈폐수의 특징과 양돈업의 채산성을 고려할 때 국내의 실정에 맞지 않는 부분들이 있어 상황검토 없는 공정의 도입은 안정된 유출수질을 보장하기 어렵다. 또한 선진외국인 경우 양돈폐수를 재생 가능한 자원으로 간주하여 질소, 인 및 에너지를 회수하는 연구와 실용화가 진행되고 있는 반면 우리나라의 경우 양돈폐수를 오염물로 규정하고 이의 처리에 주력하고 있어 이러한 인식을 전환할 수 있는 실증연구가 요구되어진다. 따라서 우리나라 실정에 맞는 양돈폐수 처리 공정을 확립하고, 유해한 가축 배설물로부터 여러 유효성분을 분리 회수하여 재사용 하는 자원 보존적 기술이 요구되어진다.

2. SBR(Sequencing batch reactor) 공법

1) SBR 공정개요

SBR은 하나 또는 2개 이상의 반응조로 구성되는데, 이 공정의 각 운전 cycle은 Fig. 2에 나타난 것과 같이 유입기간, 반응기간, 침전기간, 배출기간, 휴지기간으로 각각 독립된 다섯 기간들로 구성되어 있다(Irvine 등, 1979; Arora 등, 1985; Barth 등, 1982).

유입기간의 전 단계는 처리수가 방류되거나 대기중인 상태이므로 반응조내에는 활성슬러지 혼합액이 잔존하게 되는데, 이것은 CFSTR에서 반송슬러지의 역할을 하는 것이며 이때 수위는 최저가 된다. 24시간 연속해서 발생하는 폐수의 경우에는 여러 개의 반응조를 설치하여 한 반응조의 유입이 종료된 후 또 다른 반응조에 유입시키는 시스템을 설치할 수도 있다.

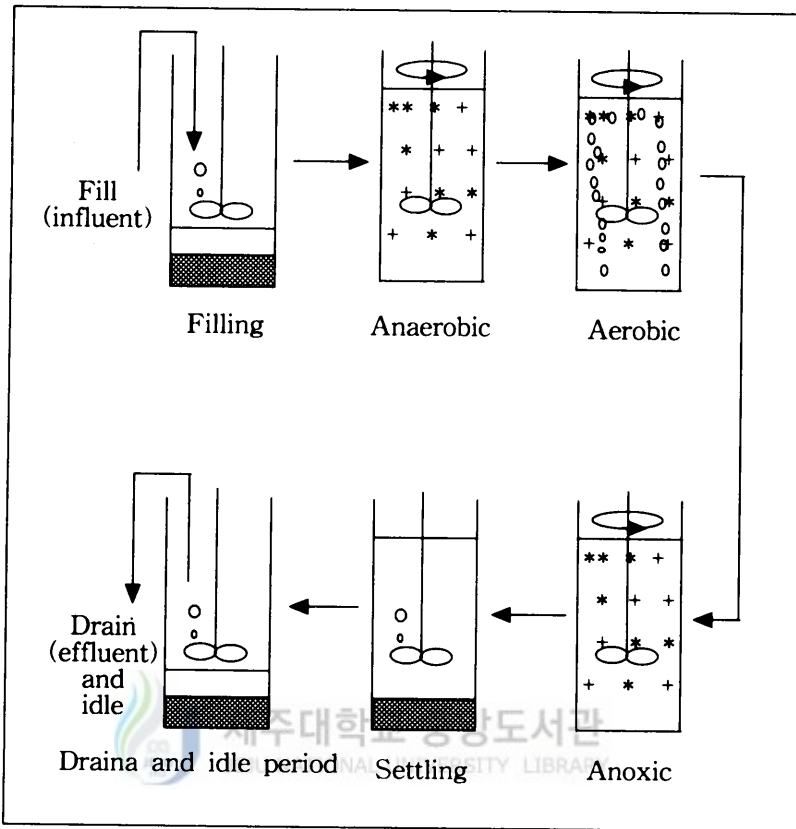


Fig. 2. Typical operation of SBR.

반응기간은 폭기를 통해 호기성 처리를 하는 경우와 산소의 공급 없이 혼합 반응함으로써 혐기 및 무산소 상태로 처리를 하는 경우 즉, 호기 공정과 혐기 공정에는 유기물 제거는 물론 생물학적 질소 제거와 인 제거를 동시에 이룰 수 있다. 반응 시간은 한 주기 내에서 대략 50% 이하로 운전한다. 반응기간은 본 시스템에서도 혐기 및 호기 공정의 두 공정으로 분류할 수 있으며 혐기 공정은 생물학적으로 탈질 및 인 방출이 일어나며, 호기 공정은 생물학적으로 질산화 및 방출된 인의 과잉 섭취가 일어난다. 이때, 폭기 및 교반의 시간배분 정도, 또는 운전유형에 따라 질소 및 인의 제거 정도는 큰 차이를 나타낸다.

침전기간은 혼합액으로부터 고액 분리를 이루는 단계인데, 이 기간 중에는 유입수의 흐름이 전혀 없기 때문에 높은 침전 효율을 가지게 된다. SBR은 슬러지의 재순환 없이 침전된 슬러지가 다음 사이클에서 반응에 필

요한 미생물로 남기 때문에 침전 효율의 향상은 처리 효율의 향상과 직접적으로 관련된다. 일반적으로 유입수의 부하가 높지 않은 경우 침전 시간은 0.5~1.5 시간 정도로 두는 것이 보통인데, 슬러지의 성질에 따라 침전 시간이 길면 침전효율은 상승하지만, 탈질에 의해 발생하는 질소가스가 Sludge Rising을 유발하기 때문에 적절한 침전시간 및 침전기간 중 질소가스 배출 대책 등을 강구해야 한다.

고액 분리가 끝난 후 상등수가 방류되는 단계로 1Cycle의 최저 수위로 되돌아가게 되며, 처리수의 일부가 반응조에 남아 있으므로 순환수나 희석수의 역할을 한다. 배출 단계에서는 고액 분리된 상등액만의 배출을 목적으로 하기 때문에 침전된 슬러지의 흔들림이 없도록 배출하는 것이 처리수의 수질 안정에 중요한 부분이 된다. 시간상으로는 한 주기 시간의 5~30% 정도를 차지한다.

휴지 기간은 반드시 필요한 단계는 아니기 때문에 휴지기간이 무시되어 배출 후에 즉시 유입이 진행될 수도 있지만 이 기간의 활용성 여부에 따라 운전 효율을 증대할 수도 있다. 이 기간은 다음 Cycle이 시작되기 전까지 쉬는 기간으로 필요에 따라 교반도 하고 폭기도 하며, 적절한 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids) 및 SRT(Sludge Retention Time) 유지를 위해 슬러지 인발도 실시한다

이상과 같이 SBR은 미생물을 혐기, 호기, 무산소에 노출되는 시간의 조절에 따라 반응기내에서 형성되는 미생물들의 분포와 생리학적 상태를 조작할 수 있다.

2) SBR의 수리학적 특성

미생물의 활성을 이용하여 오염물을 제거하는 생물학적 폐수처리 공정에서 오염물의 진행정도나 특정의 반응에 요구되는 반응조의 체적은 생물학적 속도론과 특정한 반응기 System의 수리학적 특성을 결부시켜 계산할 수 있다.

반응조의 수리학적인 개념은 Mckinney와 O'Brien(1968)이 처음 도입하였고, 여기에 미생물 성장의 속도론을 결합하여 Pearson(1966), Jenkins(1968) 등은 기질 제거율과 SRT개념 등을 정의하였으며(Orhon, 1989)최근까

지 사용되고 있다.

SBR은 CSTR이 시간에 따라 변하는 비정상 상태의 특성을 갖는다. SBR은 CSTR과 PFR을 차례로 연결한 형식을 갖는다. SBR의 유입시간은 CSTR에, 더 정확하게 표현하면 유출은 되지 않고 유입만 되므로 완전 혼합되는 Fed-Batch반응조의 특성을 가지며, 유입이 끝난 후부터 반응이 종료될 때까지는 회분식 반응기에 해당될 수 있는데 회분식 반응기의 시간 변수를 위치변수로 바꾸어 주면 PFR로 나타낼 수 있다.

물질 수지식은 CSTR로 표현되는 유입시간과, PFR로 표현되는 반응시간의 경우를 분리하여 나타낼수 있는데, 그러한 식은 다음과 같다.

유입기:

$$V \frac{dS}{dt} = Q(S_0 - S) - r(S) \quad 1)$$

$$V = \int_0^t Q dt \quad 2)$$

반응기:

$$\frac{dS}{dt} = -r(S) \quad 3)$$

- 여기서,
- V : 용적(㎥)
 - Q : 유량(㎥/min)
 - S : 기질의 농도(BODmg/L)
 - (S₀-S) : 소비된 기질농도(mg/L)

이와 같이 가정하였을 때 유기물질이 일정한 수준까지 제거되는데 필요한 총 시간은 아래 그림과 같이 빗금친 두 부분의 합으로 표시할 수 있다.

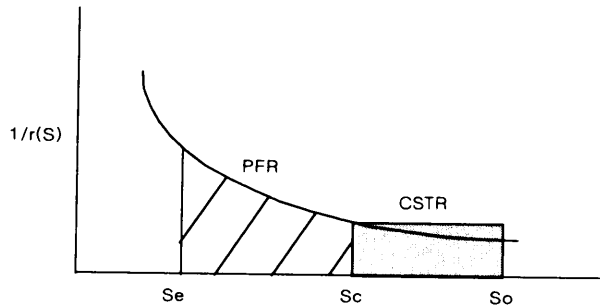


Fig. 3. Graphical for Reactor Configuration(CSTR followed by PFR).

이 그림에서 유입시간에 해당하는 오른쪽 부분에서 기질의 농도가 커질수록 $1/r(S)$ 의 값이 작아지는 것을 볼 수 있는데 이것은 기질저해(Substrate Inhibition)가 없을 때 나타난다. 그러나 기질 저해 작용이 일어날 때 기질농도가 증가함에 따라 $1/r(S)$ 값이 증가하게 된다.

식 1에 Monod식을 적용시키고 무차원항으로 정리하면 식 4가 된다.

$$\frac{dS^*}{dt} = \frac{Q}{V}(1 - S^*) + \frac{1}{S_0} \frac{KS^*X}{K_s/S_0 + S^*} \quad 4)$$

$$V = V_0 + Qt \quad 5)$$

$$X = \frac{X_0}{V} \quad 6)$$

식 3은 적분하여 무차원항으로 표시하면 식 7과 같다.

$$\frac{K_s}{S_0} \ln\left(\frac{1}{S^*}\right) + 1 - S^* = \frac{KXt}{S_0} \quad 7)$$

여기서, K : 반응속도상수(h-1)

K_s : 반속도상수(mg/L)

X : MLSS농도(mg/L)

S₀ : 초기기질농도(mg/L)

S* : 시간 t에서의 기질의 농도(mg/L)

식 7의 t는 호기성 반응시간을 의미하는데 혐기성이나 무산소 조건으로 운전하면 k 및 K_s가 변하게 된다.

이상에서 살펴보았듯이 SBR은 CSTR과 PFR을 직렬로 연결하여 놓은 형태의 반응공정이므로 미생물에 의한 폐수처리에 적용할 때 여러 가지 장점을 띠게 된다.

3) SBR에서의 질소·인 제거

양돈농가에서 배출되는 고농도의 양돈폐수가 처리되지 않은 상태로 수계로 유입하면 하천의 수질악화와 호소의 부영양화를 초래하며 분뇨에 포함된 병원성 미생물 등으로 인한 지하수 오염도 가져올 수 있다.

이 중 부영양화에 크게 작용하는 질소와 인은 양돈폐수에 높은 농도로

존재하게 되는데 이러한 질소와 인의 제거에 대한 이론은 다음과 같다.

(1) 생물학적 질소의 제거

자연계에서 존재하는 질소의 형태는 Organic Nitrogen, Ammonium Nitrogen($\text{NH}_4^+\text{-N}$), Nitrite ($\text{NO}_2^-\text{-N}$), Nitrate($\text{NO}_3^-\text{-N}$), 그리고 대기중의 N_2 등으로 구성되어 있는데, 양돈폐수에서 질소의 순환을 Fig. 4에 나타내었다.

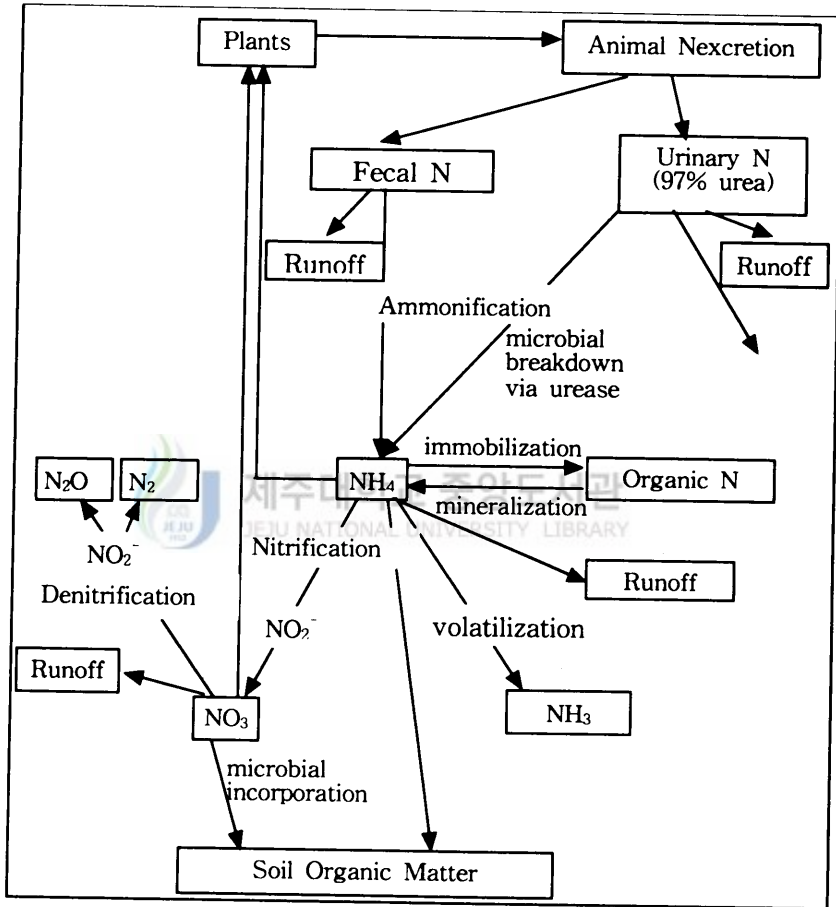


Fig. 4. Nitrogen cycle of a feedlot(Bieman, 1996).

이러한 질소를 처리함에 있어서 생물학적으로 질소를 제거하는 경우, 하수중의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 호기성(aerobic) 상태에서 미생물에 의해 생물학적으로 질산화(nitrification) 되었다가 다시 무산소 상태에서 탈질화(denitrification) 반응이 일어나 질소화합물이 N_2 로 환원됨으로써 이루어

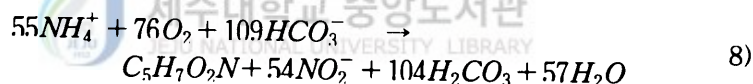
진다.

① 생물학적 질산화(Biological Nitrification)

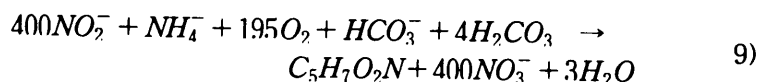
질산화는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 로 되는 것으로서 주로 호기성·독립영양세균(aerobic·autotrophic bacteria)인 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter* 등에 의해 수행된다. 이들 세균은 유기물을 산화하여 에너지를 얻는 종속영양세균(heterotrophic bacteria)과는 달리 무기질소 화합물을 산화하여 성장에 필요한 에너지를 얻는 생리적 특성을 가지고 있다. 또 특정한 균의 종에 따라서 산화할 수 있는 질소화합물의 종류가 제한되어 있다. *Nitrosomonas*는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 를 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 로 산화시킬 수 있지만 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 로 완전히 산화시킬 수 없으며, *Nitrobacter*는 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 를 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 로 산화시키는 작용만 할 수 있다 (Bishop, 1976).

질산화 과정에서 얻어진 에너지가 세포합성에 이용되는 반응을 화학양론식으로 나타내면 다음과 같다.

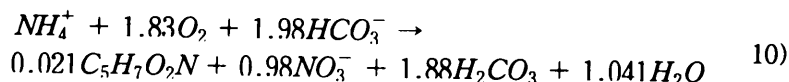
Nitrosomonas



Nitrobacter



Total reaction



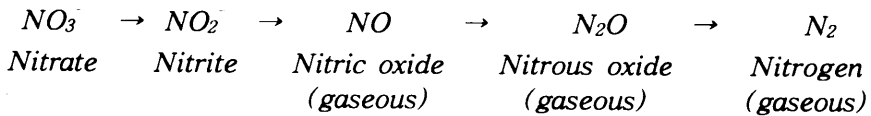
완전한 질산화 과정은 상기와 같은 일련의 반응이 연속적으로 일어나야 하는데, 일반적으로 질산화 과정에서의 속도제한(rate limiting)단계는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 를 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 로 산화시키는 반응으로 알려져 있다.

이러한 반응에서 질산화 미생물의 성장에 영향을 미치는 인자로는 DO, pH와 Alkalinity, 온도, 질소원의 성분 및 농도, 유입 유기물의 성분 및 농도 등이 있다.

② 생물학적 탈질화(Biological Denitrification)

생물학적 질산화 과정에서 생성된 NO_3^- -N를 제거하는 방법은 NO_3^- -N를 NO_2^- -N, N_2 로 환원시키는 탈질 과정이다. 즉, 수중의 DO가 고갈되면 탈질에 관여하는 미생물은 NO_3^- -N를 환원시켜 호흡을 행한다. 이때 NO_3^- -N가 최종 전자수용체로 이용되어 N_2 로 환원된다.

탈질은 질소의 환원 상태에 따라 다음과 같이 여러 중간 단계를 거치는 것으로 알려져 있다(Dawson and Murphy, 1972).



탈질과정은 통성·종속영양세균(facultative·heterotrophic bacteria)에 의해 이루어지며 탈질 미생물은 *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Proteus* 및 *Pseudomonas* 등 다양하다. 질산화와는 달리 몇몇 특정한 미생물에 의해 단계적으로 진행되는 것이 아니라, 일반적으로 호기성 미생물 중에서 산소대신 질산이나 아질산을 최종전자수용체로 사용할 수 있는 전달체계를 가진 미생물이라면 탈질화를 수행할 수 있다(Painter, 1970).

유기성탄소(Organic Carbon)는 탈질을 일으키는데 필요한 에너지를 공급하며 DO, pH와 Alkalinity, 온도, NO_3^- -N, SRT 및 독성물질 등이 탈질 과정에 영향을 준다.

(2) 생물학적인 제거

생물학적인 제거 시스템은 화학물질을 첨가하여 처리할 필요가 없는 곳에 사용될수 있는 잇점이 있지만 이 공정을 지배하는 미생물학적, 생물학적 지식은 매우 한정되어 있다.

과잉 인 제거에 대한 생화학적 모델은 여러 가지가 있으나 그 중 Comeau/Wentzel Model(Wentzel, 1991)을 가지고 살펴보기로 한다.

이 모델에서는 과잉 인제거에 많은 종류의 미생물이 관여한다고 보고 있는데 이러한 미생물을 총칭하여 Bio-P 혹은 poly-P Bacteria라 하며 *Acinetobacter*가 그 대표종이다. *Acinetobacter*는 Gram음성이며, 비운동성을 갖는다. 또 이 종은 이화작용시 산소를 필요로 하는데, 어떤 종들은 산

소가 없을 시 Nitrate를 전자수용체로 사용할 수 있으며 탄소원으로 Ethanol, acetic acid, Lactate 등의 유기산 형태를 이용하며 Starch는 가수분해시킬 수 없다. 이들 pathway를 조절하는 두 가지 중요한 parameter는 ATP/ADP, NADH/NAD이며 이 모델을 설명해 주는 것으로는 혐기/호기 조건이 받아 들여지고 있다.

Fig. 5에서는 혐기조건하에서 제안된 행동들을 나타내고 있는데 이들을 요약하면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

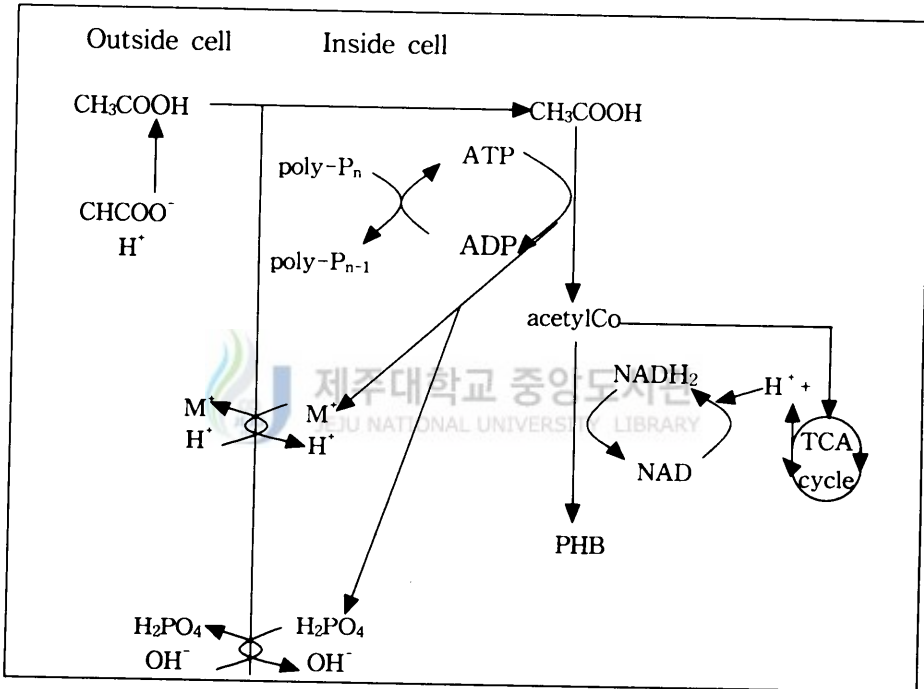
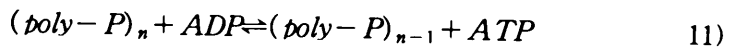


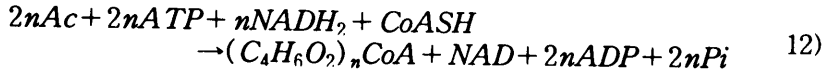
Fig. 5. Schematic Diagram for the Behavior Proposed by the Comeau/Wentzel under Anaerobic Condition.

- a. ATP는 에너지가 풍부한 Polyphosphate에서 ADP로 이전됨에 따라 재생된다.



- b. 두 개의 Acetyl-CoA분자는 Acetoacetyl-CoA형태로 결합된다.
 c. Acetoacetyl-CoA는 NADH₂에 의해 Hydroxybutyryl-CoA로 형성되면서 환원되는데 이 Hydroxybutyryl-CoA는 축결합하여 PHB로 전환된다.
 d. Acetoacetyl-CoA를 Hydroxybutyryl-CoA로 전환시키는데 필요한 환원제인

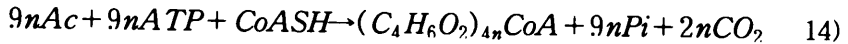
NADH₂를 공급하기 위하여 약간의 Acetate가 TCA cycle을 거쳐 대사된다. Acetate가 PHB(C₄H₆O₂)_n로 전환되는 것은 식 12와 같다.



TCA Cycle에서 Acetate의 대사는 다음과 같다.



식 12와 13을 결합하였을 때 식 14로 나타낼 수 있다.



이 식에서 이론적인 Acetate 흡수와 방출된 인의 mole비는 1:1이다.

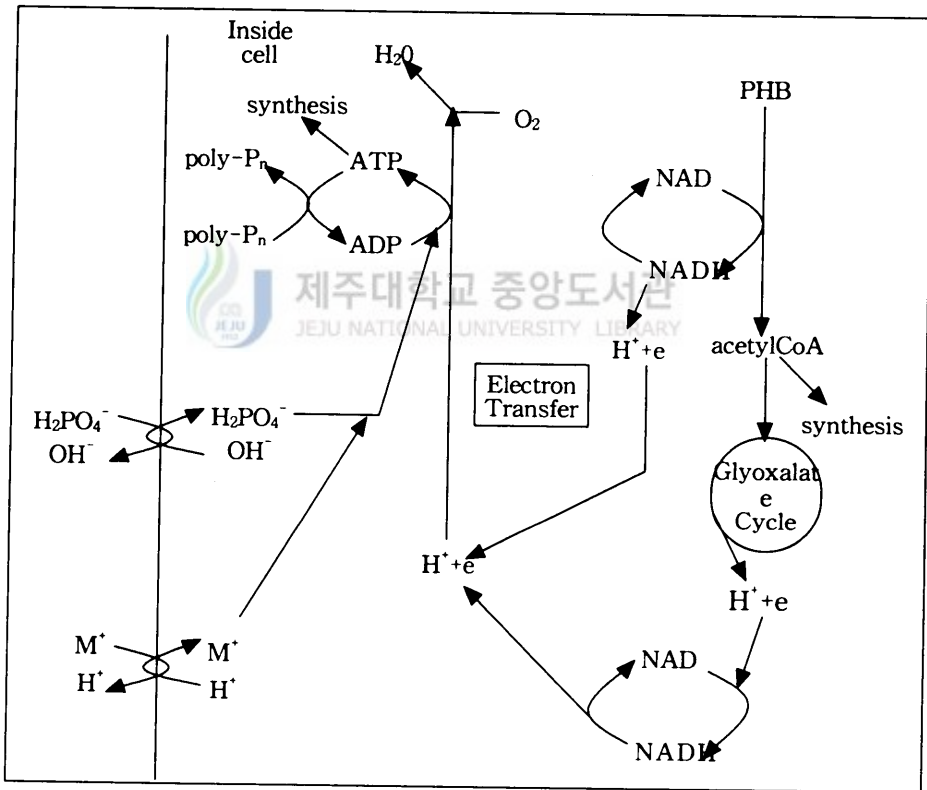


Fig. 6. Schematic Diagram for the Behavior Proposed by the Comeau/Wentzel Model under Aerobic Condition.

Fig. 6에는 호기조건에서 제안된 행동들을 나타낸다.

a. PHB는 혐기나 호기대사에서 분해되어 사용될 수 있다.

b. 이화작용시 PHB는 분해되어 Acetyl-CoA로 되는데 이것은 TCA cycle로

들이 Glyoxalate cycle에 관여한다. Glyoxalate cycle에서 생성된 환원당량인 NADH_2 는 이후에 전자전달경로를 거쳐 산화되며 동시에 인산화에 의한 산화는 ATP를 생산한다.

c. 생성된 ATP는 세포가 에너지 소모시나 poly-P의 재합성시 사용된다.

즉, Comeau/Wentzel Model에서는 poly-P Bacteria가 EMP나 ED pathway를 가지고 있지 않으므로 Glucose를 대사할 수 없으며 다른 미생물들이 대사하여 놓은 Acetate나 SCFA(Short Chain Fatty Acid)를 이용하여 PHB를 생산하며 PHB생성에 필요한 NADH_2 는 Acetate를 대사하는 TCA Cycle에서 공급된다는 것을 가정한다.

이러한 이론을 바탕으로 생물학적으로 인을 제거하는 원리는 혐기과정에서 방출(phosphorus release)한 인을 호기과정에서 미생물 세포 내로 섭취(phosphorus uptake)하여 인을 잉여슬러지 형태로 배출시킴으로서 제거하게 된다(Barth, 1982).

인 방출 및 섭취에 관여하는 영향인자로는 유기물의 농도, DO 및 NO_3^- -N의 농도, pH, ORP(Oxidation Reduction Potential), 온도, SRT 등으로 알려져 있다. 여기서 SRT는 너무 길어지면 발생하는 슬러지량이 적어지고, 이로 인해 생물학적 인 제거량이 감소되는 결과를 초래하며, 너무 짧아지면 세포합성에 방해가 된다. 운전조건에 따라 10~20일 사이의 SRT가 제시되고 있다.

III. 재료 및 방법

1. 실험장치 및 분석방법

1) 실험장치

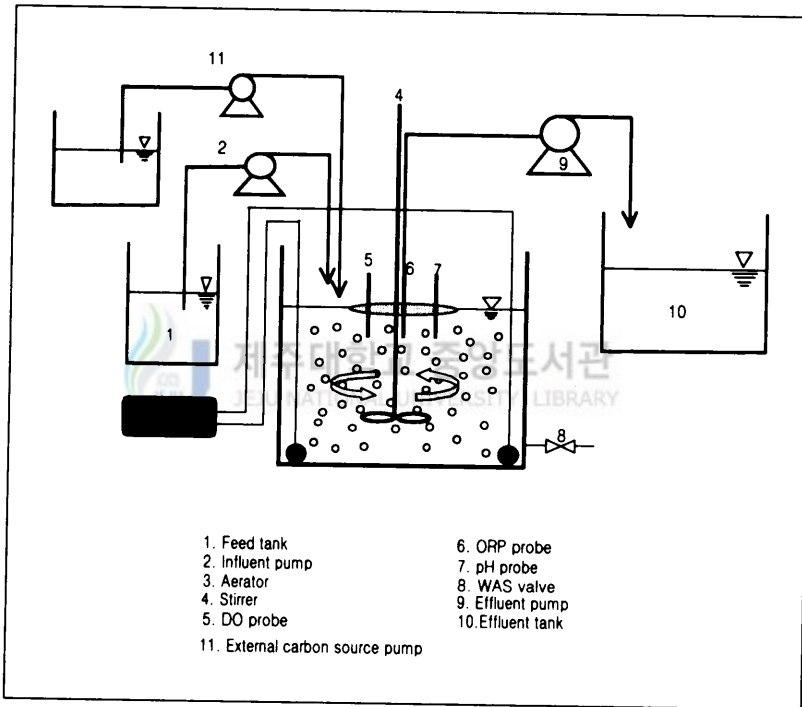


Fig. 7. Schematic flow diagram of SBR.

본 연구에 사용한 SBR 실험장치를 Fig. 7에 나타냈다. 반응조는 두께 5mm의 투명아크릴로 제작된 원형조로 사용하였고, 반응조의 총용적은 35 l (D=0.29m)로 실용적은 20L로 운전하였다. 유입 및 유출은 직경 5mm의 실리콘 튜브 및 미량펌프를 사용하였다. 또한 외부탄소원으로 초산(Acetic acid)을 주입하는 경우에도 2mm의 실리콘 튜브 및 미량펌프를 사용하였다. 교반(Mixing)시간에서의 반응조내 원활한 혼합을 위해 교반기를 설치하여

교반하였으며, 폭기(Aeration) 시간에서의 공기공급을 위해서는 폭기기 및 산기기를 사용하였고, 산기기는 반응조 양쪽에 각각 배치하여 내부순환에 의한 공기공급의 효율화를 기했다. 잉여슬러지를 제거하기 위해서 반응조 하단에 배출밸브를 설치하였다. 장치에 설치된 미량펌프의 운전과 폭기 및 교반은 운전조건(Fig. 8)에 의해 타이머로 자동제어되도록 하였으며, DO 및 pH/ORP측정을 위한 전극을 반응조내에 각각 설치하였다. 처리수의 배출은 슬러지의 동반유출을 막기위해 부자를 설치한 부상배출 방식을 이용했다.

2) 분석항목 및 방법

Table. 1. Analytical items and methods.

Item	Analytical Methods
pH/ORP	Electrode Method(Istek 740 ; Korea)
DO	Electrode Method(Orion 810 ; USE)
TCOD _{cr}	Titrimetric Method(Open Reflux Method)
TCOD _m	Titrimetric Method(KMnO ₄ , Acidic)
TBOD	Winker Azide Modification Method(20℃, 5day)
TSS	Gravimetric Method(Dry oven, 105℃)
T-N	Spectrophotometric Method(K ₂ S ₂ O ₈ , 220nm)
NH ₄ ⁺ -N	Spectrophotometric Method(Indo-Phenol, 630nm)
NO ₂ ⁻ -N	Spectrophotometric Method(Diazo, 540nm)
NO ₃ ⁻ -N	Spectrophotometric Method (Cadmium Reduction Method, 630nm)
T-P	Spectrophotometric Method
Alkalinity	Titration Method(as CaCO ₃)

각 운전 조건의 유입수와 처리수에 대하여 Table 1과 같이 12개 항목을 분석하였다. 여기서 BOD는 20℃에서 5일간의 BOD를 측정하였고, COD는 K₂Cr₂O₇에 의한 방법 및 산성 100℃에서 KMnO₄에 의한 방법을 사용하여 측

정하였다. T-N과 T-P는 고압멸균기(Autoclave)를 이용하여 전처리 하였으며, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 은 GF/C여지로 여과 후 분석하였다.

반응조내에 대해서 pH, ORP, 그리고 DO는 15분 간격으로 각각 연속측정 하였으며, 혼합액중 MLSS 및 SVI을 측정하였다. 이상의 항목에 대한 분석은 수질오염공정시험방법(1997) 및 Standard Method(1995)에 준하여 실시하였다.

2. 양돈폐수의 수질특성

본 실험에서 사용한 양돈폐수의 평균농도는 Table. 2와 같다.

Table. 2. Composition of the swine wastewater in the study.

	Maxium	Minimum	Mean
TCOD _{cr} (mg/ℓ)	6,700.0	3,846.2	5,273.1
TCOD _{Mn} (mg/ℓ)	2,718.4	1,359.6	2,039.0
TBOD (mg/ℓ)	2,664.2	1,195.5	1,929.9
TSS (mg/ℓ)	1,705.0	1,341.5	1,523.3
T-N (mg/ℓ)	2,141.3	971.1	1,556.2
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/ℓ)	1,726.3	908.4	1,317.4
$\text{NO}_2^-\text{-N}$ (mg/ℓ)	0.69	0.06	0.37
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (mg/ℓ)	0.001	0.00	0.00
T-P (mg/ℓ)	1,263.2	376.4	819.80
pH	8.9	7.9	8.4
Alkalinity	4,115.0	2,517.0	3,553.5
BOD/T-N	1.24	1.32	1.28
BOD/T-P	2.11	3.18	2.64

Table 2에 예비실험기간 동안의 유입수의 수질분석 결과를 나타내었다.

여기서 보면, BOD/T-N는 평균 1.28을 나타내고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 908.4~

1,726.3mg/ℓ (1,317.4mg/ℓ)로 T-N의 약 84.5%를 차지하고 있는것으로 보아, T-N 중 암모니아성질소가 상당량 차지한다는 것을 알 수 있었다. 또한, T-P의 경우 376.4~1,263.2mg/ℓ (819.8mg/ℓ)로 BOD/T-P는 평균 2.64를 나타내고 있었다.

이러한 data를 검토해 보았을 때, 본 연구에 사용되어진 J축산농가에서의 폐수는 생물학적인 처리를 위한 이상적인 영양물질 구성비인 100 : 5 : 1과 비교할 때, 질소와 인, 특히 질소의 비율이 상대적으로 탄소원에 비해 상당히 많이 존재하는 것을 알 수 있으며, 생물학적으로 처리하는 것은 다소 어려움이 많은 것임을 나타내고 있다. 이에 적당한 탄소원으로써 초산 (Acetic acid)을 추가 주입함으로써 질소를 처리하였고, 또한 초산의 특성에 의해서 인까지 동시 처리하였다.

3. 실험조건



실험장치는 온도조절이 가능한 항온실에 설치하여 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 운전하였으며, 유입수는 생폐수의 성상을 유지시키기 위해 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 냉장고에 보관하고 순환펌프에 의해 내부순환을 하면서 유입되도록 하였다. 식중에 필요한 활성슬러지는 제주시 수질환경사업소의 반응슬러지를 사용하여 약 30일간 적응시킨후 사용하였다. 그리고 유입 및 유출 튜브내의 Scale 생성에 의한 유량변동의 방지와 센서(DO, pH/ORP)에 생물막이 형성되어 감도가 떨어지는 것을 방지하고 반응조벽에 부착하는 미생물에 의한 영향을 배제하기 위해 주기적으로 제거하였다.

호기시간에서 DO는 폭기기의 폭기강도에 의해 2~3mg/L가 되도록 조절하며, 혐기기간에서는 산소의 공급을 중단하고 교반기를 사용하여 저속 교반하였다.

반응조내 MLSS는 유입완료시를 기준으로 $4,000 \pm 500\text{mg}/\ell$, SRT는 $20 \pm 2\text{day}$ 로 운전하였다. Cycle Time은 24시간이 되도록 운전하였으며, 유입시간과 배출시간동안 2.5L의 처리량을 유입, 배출하였다. 반응 후 침전시간과 배출시간은 각각 1시간씩 두었으며, 배출이 끝난 후 또는 전에 슬러지

일령을 맞추기 위해 여유시간을 두었다.

실험은 다음과 같은 조건으로 진행하였으며, Fig. 8에 각 운전별 조건을 나타내었다.

1) 수리학적 체류시간의 변화

반응시간 22시간 중 수리학적 체류시간(HRT)를 2days, 4days, 8days, 10days로 각각 변화시키면서 Run 1의 운전과 같이 운전하였다. 여기서, 유입시간은 고농도의 양돈폐수에 의해 미생물에 줄수 있는 충격부하를 방지하고, 미생물의 질화 및 탈질에 지속적인 탄소원을 공급하기 위해 반응시간 중 20시간으로 설정하였다. 한(1999)의 연구에 의하면 유입시간이 증가할수록 유기물 제거효율도 높게 나타났으며, IETI(1999)에 의하면 원수 주입방법을 single feeding type으로 할 때는 탈질을 위한 외부기질이 100% 주입되어야 하나, 연속(continuous) 또는 간헐 주입 방식(intermittent feeding type)으로 할 때는 외부기질 절감효과를 볼 수 있었다.

2) 폭기/교반 시간비의 변화

반응시간 22시간중 M/A를 각각 0.0/22.0(run 1), 5.5/16.5(run 2), 11.0/11.0(run 3), 16.5/5.5(run 4)의 시간비로 설정하였다. 여기서 유입시간은 반응시간 중 20시간으로 설정하였고, 교반/폭기 반복회수는 11회로 나누어 교반/폭기 운전을 반복하였다.

3) 초산(Acetic acid)의 주입시간의 변화

Run 4의 운전조건에서 탈질에 필요한 외부탄소원을 초산(Acetic acid)으로 선정하였는데, 이는 타 탄소원에 비해 값이 저렴하고, 반응기간 중 무산소-혐기-호기성상태로 운전되어질때, 외부탄소원으로써 가장 효율이 좋으며 pH가 높은 양돈폐수를 중화시키기 때문이다(wilderer, 1987). 또한, 이러한 초산(acetic acid)을 주입함에 있어 그 기준을 C:N비로 하였으며, 이때의 C:N비는 1.45:1로 하였다(Dahab 등, 1988).

이에 따라 본 실험에서의 각 주입시간에 따른 운전은 반응기간 22시간 중 20시간의 무산소기간인 15시간동안 간헐적으로 주입시킨 운전(Run 4-1)

과 반응시간 마지막부분에서 2시간전 시간으로부터 반응시간 4시간의 무산 소기간인 3시간동안 간헐적으로 주입(Run 4-2)시켜 운전하였다.

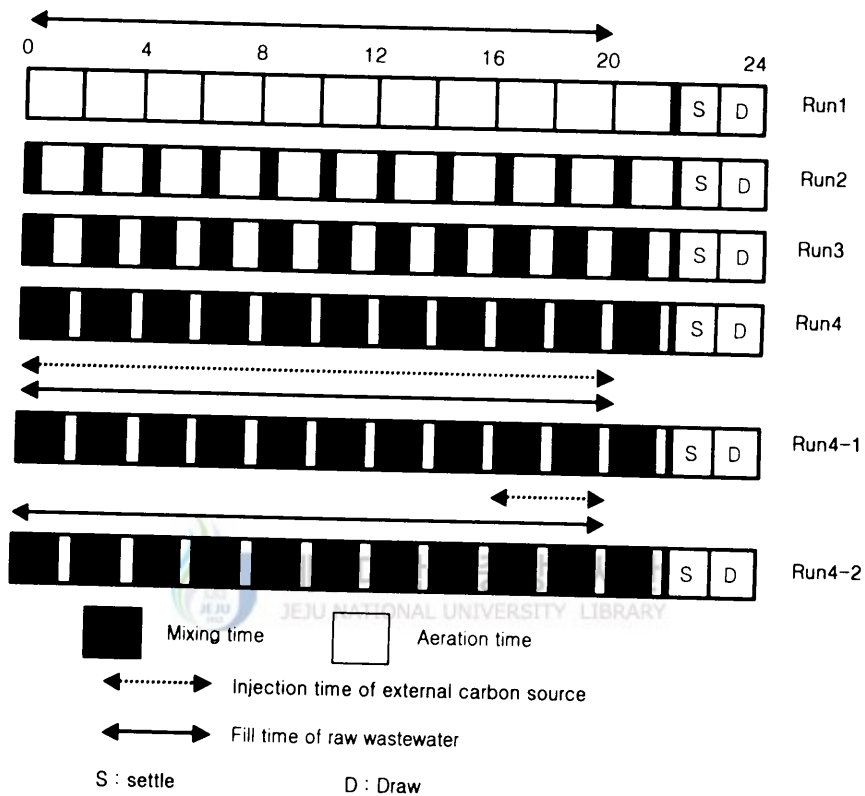


Fig. 8. Operation condition.

IV. 결과 및 고찰

1. 수리학적 체류시간의 결정

1) 동력학적 상수 결정

동력학적 상수 K(maximum specific substrate removal rate ; 반응속도상수, hr⁻¹)와 K_s(half-velocity constant ; 반속도 상수, mg/L) 결정은 회분식 실험 결과와 연속 회분식 운전자료로부터 도출하였다. 이러한 동력학적 상수 K와 K_s를 산출하는 이유는 일단 HRT를 산출하고, 그 이후에는 PC를 이용하여 Simulation을 할 수 있기 때문이다. Fig. 9와 Fig. 10은 각각 회분식 실험 결과와 연속 회분식 실험결과를 나타내었다. 여기서 동력학적 상수 K와 K_s를 구하기 위하여 각 실험결과를 선형화 시킨 결과를 나타내고 있는데, 기질 제거 속도는 식 15와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{KXS}{K_s + S} = \frac{S_0 - S}{\theta} \quad 15)$$

θ 를 t 로 바꾸고 직선 형태를 취하면 식 16과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{tX}{S_0 - S} = \frac{K_s}{K} \frac{1}{S} + \frac{1}{K} \quad 16)$$

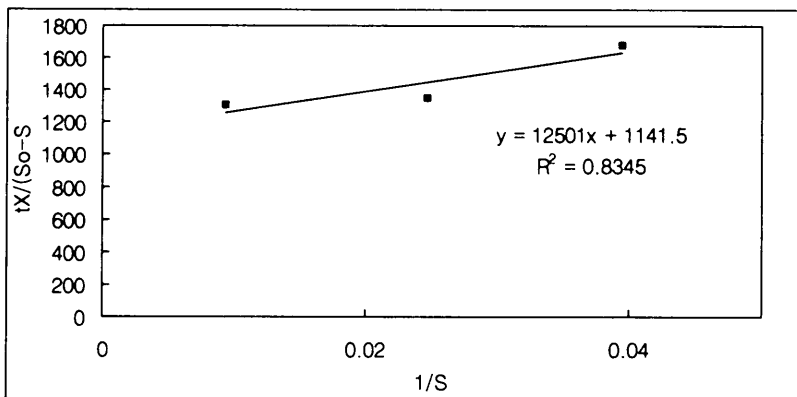


Fig. 9. Determination of dynamic constants in batch reactor.

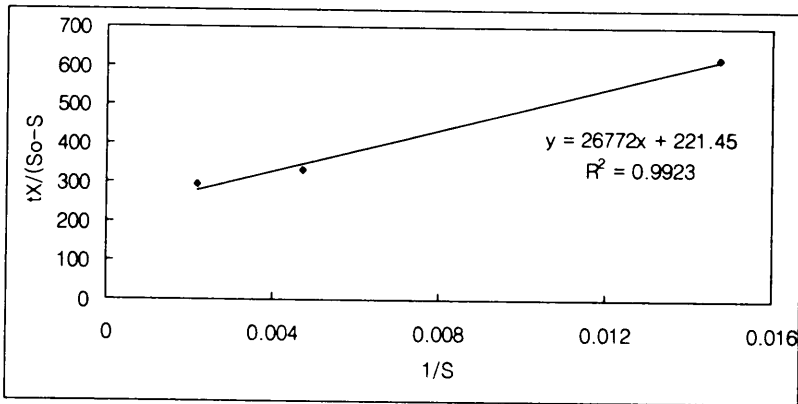


Fig. 10. Determination of dynamic constants in SBR.

여기서 수평축과 수직축을 각각 $1/S$ 과 $X_t/(S_0 - S)$ 으로 하였을 때 K_s/K 는 기울기가, $1/K$ 는 절편이 되며 여기서 K_s 와 K 는 회분식인 경우 각각 10.95mg/L 과 $8.76 \times 10^{-4}\text{hr}^{-1}$ 이고, 연속 회분식 실험에서는 각각 120.89mg/L 과 $4.52 \times 10^{-3}\text{hr}^{-1}$ 로 나타났다.

2) 수리학적 체류시간(HRT)의 특성

SBR의 HRT를 산정함에 있어, 유입시간중에도 생물학적인 반응이 일어난다고 가정하면 SBR의 HRT는 생물학적 반응이 진행되는 유입시간과 반응시간의 합으로 표시할 수 있으며 침전시간이나 배출 시간등 나머지 필요한 시간들은 생물학적인 반응이 일어나지 않는 것으로 가정할 수 있다. 즉, SBR의 HRT는 식 17로 나타내어질 수 있다.

$$\theta_s = T_f + T_r \quad (17)$$

여기서, T_f : 유입시간에 대한 HRT

T_r : 반응시간에 대한 HRT

이러한 식으로부터 위에서 산출된 상수를 가지고 BOD농도가 2000mg/L 인 폐수를 배출수의 BOD농도 200mg/L 로 배출하고자 할 경우 식 20에 의해 수리학적 체류시간이 계산될 수 있다. 결국 이러한 식으로부터 산출된 적정 수

리학적 체류시간은 연속회분식인 경우 7.13days이고, 회분식인 경우는 22.86days로 나타났다. 여기서, 연속회분식 실험과 회분식 실험에서의 결과가 다른 이유로는 회분식인 경우 과잉부하로 인한 것으로 사료된다. 이러한 결과로 연속 회분식 반응기를 사용하여 축산폐수를 처리함에 있어서 침전시간과 배출시간을 고려하고, 농도가 더 높아질 경우를 대비하여, HRT를 10days로 하는 것이 적당하다고 사료된다. 이러한 것은 IEYI(1999)에서의 HRT를 약 12일로 유지한 것과 박(2000)의 연구에서의 HRT를 7.7~11.8day로 유지한 것과 유사한다.

2. 폭기/교반 시간비의 변화

1) DO, ORP, pH 및 Alkalinity

각 운전조건별 1Cycle 동안의 시간경과에 따른 반응조내 DO 농도, ORP, pH의 변화를 Fig. 11에 나타내었으며, Fig. 12에 Alkalinity의 유입·유출 수 농도와 소모율을 나타내었다.

전체적으로 폭기시간의 DO 농도는 2.5~5.0mg/ℓ를 유지하고 있으며, 시간경과에 따라 폭기시간에서는 대체적으로 DO 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 유입 초기에 유기물이 상당량 제거되어, 반응조내 용량에 대한 유입수의 부하가 상대적으로 감소함에 따라 산소 소모율(섭취율)이 낮아지기 때문에 DO 농도가 증가하는 것으로 사료된다. 폭기를 중단한 교반시간(Mixing time)에는 활성슬러지에 의해 10여분 이내에 무산소상태(anoxic state)를 유지하였다. 그러나 M/A를 16.5/5.5(Run 4)로 운전한 경우, 운전기간 후반부에 DO농도가 잘 떨어지지 않고 있는데, Jeill Oh(1999)등에 의하면 무산소기간에 탄소원이 부족할 경우 아질산염이 축적되어진다고 하였고, 본 운전에서도 이 기간과 비슷하게 아질산염이 축적되는 것으로 보아 탈질에 있어서 탄소원이 부족하여 나타난 것으로 사료된다. 침전시간 전 15분 동안의 교반기간에는 DO 농도가 급격히 낮아지며 배출종료 후 0~3.0mg/ℓ를 유지하였다.

M/A를 16.5/5.5(Run 4)로 운전하더라도 폭기시간에서 DO 농도는 질산화를 위한 농도인 2mg/ℓ 이상(EPA, 1975)을 정상적으로 유지하였으나,

5.5/16.5(Run 2)의 시간 비로 운전한 경우에는 교반시간 동안 무산소상태를 유지하는데 어려움이 많았다.

즉, 반응공정 중 M/A가 16.5/5.5(Run 4)일 경우 폭기 시간 부족에 의한 DO농도의 저하는 없었으나, 5.5/16.5(Run 2)의 시간비에서는 폭기시간에 대한 교반 시간 부족이 제한 인자가 되어 질소 및 인의 제거에 악 영향을 미칠 것으로 사료된다.

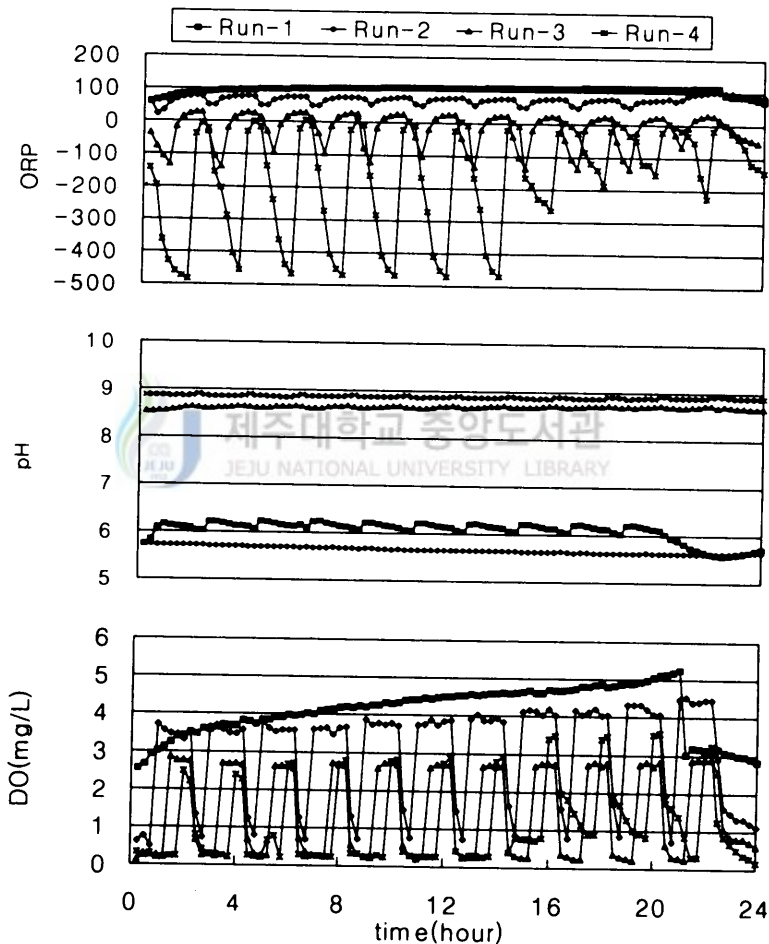


Fig. 11. Variation of DO, ORP and pH with the ratio of mixing/aeration time. (Run 1: 0.0/22.0, Run 2: 5.5/16.5, Run 3: 11.0/11.0, Run 4: 16.5/5.5)

산환환원 수준을 나타내는 ORP를 통해 반응조내의 무산소상태에서 생화학 반응의 상태를 파악할 수 있는데(Koch 와 Oldham, 1985), 운전시간 경

과에 따라 DO 농도 증감에 비례하여 ORP도 증감하는 경향을 나타내고 있다. M/A가 5.5/16.5, 11.0/11.0, 16.5/5.5 일 때 시간경과에 따른 ORP의 변화가 관찰되었지만, 0.0/22.0(Run 1)의 시간 비에서는 이러한 경향은 없었다. M/A가 커질수록 전위차도 커서 M/A가 16.5/5.5(Run 4)의 시간비 일 때 $\pm 250\text{mV}$ 이상의 전위 차를 나타내었다. 또한 이 기간에서도 후반부에 ORP의 변화가 심하게 나타나지 않는데, 이 또한 탄소원이 부족하기 때문에 변화폭이 크게 나타나지 않은 것으로 사료된다.

전 운전조건에서 교반시간에는 pH가 증가하고 폭기시간에는 감소하였으며, 시간경과에 따라 폭기시간에서의 pH는 점점 낮아졌다.

M/A가 16.5/5.5 일 때(Run 4), pH 8.6~8.9 수준을 유지하고 있어 pH로 인한 질소·인 제거 미생물에 영향이 있을 것으로 사료되어지나 유기물, 총질소 그리고 총인 제거율의 결과를 보면 그렇게 나타나지 않았다.

그러나 M/A가 작은 Run 1 ~ Run 2의 운전조건에서는 pH 저하가 뚜렷하여, 0.0/22.0(Run 1), 5.5/16.5(Run 2)의 시간비 일 때 pH 5.5까지 저하하여 미생물에 악 영향이 우려되었다. (Dawson과 Murphy, 1972; 八木 등, 1984) .

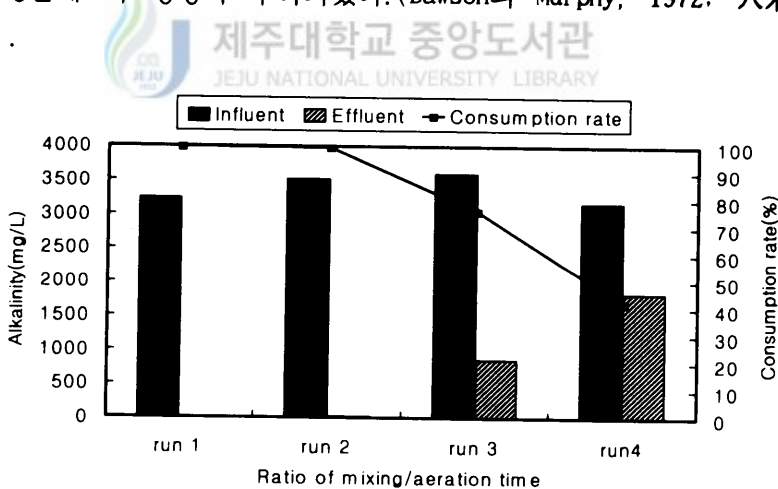


Fig. 12. Variation of alkalinity and its consumption rate with the ratio of mixing/aeration time. (Run 1: 0.0/22.0, Run 2: 5.5/16.5, Run 3: 11.0/11.0, Run 4: 16.5/5.5)

Alkalinity는 M/A가 4.5/1.5 일 때(Run 4) 42.4% 소모되어 1820.0 mg/ℓ 가 잔존하였으나, M/A가 작을수록 소모율도 증가하여 6.0/0.0 일 때(Run 1) 99.7%의 Alkalinity가 소모되어 8.3mg/ℓ (as CaCO₃)가 처리수 중 잔존

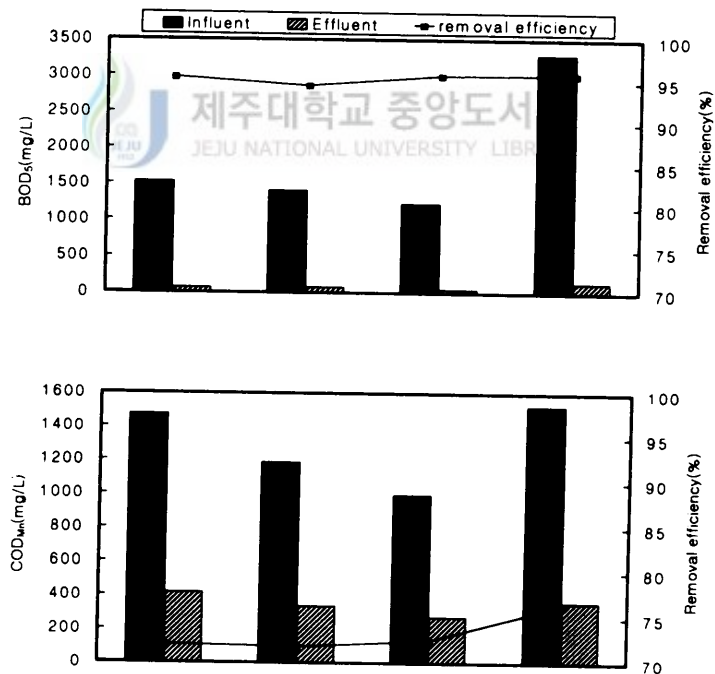
하였다. 그러므로 Alkalinity의 소모에 의한 pH 저하를 방지하기 위해서는 탈질 공정을 확보할 수 있는 충분한 교반시간을 두어야 한다.

2) 유기물 제거

Fig. 13에 M/A에 따른 BOD의 유입·유출수 농도와 제거효율을 나타내었다.

유기물 제거의 정도를 나타내는 BOD는 일반적으로 M/A가 1.5/4.5(Run 2)를 제외하고는 그 비가 커짐에 따라 제거효율도 상승하였다.

한 등(1999)에 의한 M/A에 관한 연구에서는 시간비가 작아짐에 따라 BOD제거율도 증가하였던 결과와 다르게 나타났는데, 이는 pH의 저하와 알카리도의 소모로 인한 질산화와 탈질화의 저해로 인한 것으로 사료된다.



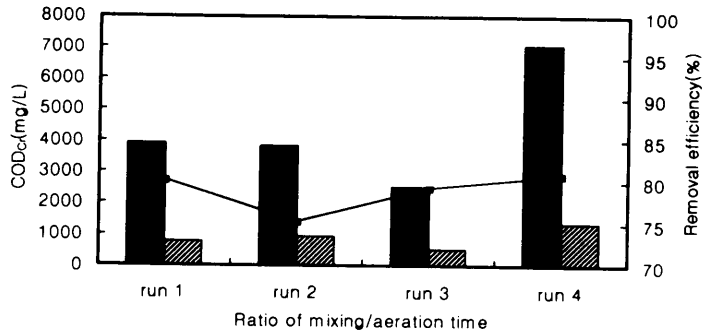


Fig. 13. Variation of each concentration and removal efficiency of BOD, COD_{Mn} and COD_{Cr} with the ratio of mixing/aeration time. (Run 1: 0.0/22.0, Run 2: 5.5/16.5, Run 3: 11.0/11.0, Run 4: 16.5/5.5)

Fig. 13에서와 같이 폭기/교반 시간비가 16.5/5.5(Run 4)일 때 BOD제거율이 95.9%이상 제거되었으나 원수의 농도 자체가 높기 때문에 배출수의 농도는 135.2mg/L정도였다. 이러한 결과는 수리학적 체류시간을 산정함에 있어 처리효율을 90%이상으로 산정하였기 때문으로 사료된다.

즉, M/A를 16.5/5.5 수준으로 폭기시간을 줄더라도 BOD는 95.9% 이상 제거되었는데, 이는 교반시간 중 무산소상태가 효율적으로 유지되어 탈질·탈인 과정에서의 탄소원 소요에 의해 유기물 제거가 이루어진 것으로 사료된다(Ekama 과 Marais, 1984; Shin 과 Park, 1991).

또한, Run 1 ~ Run 4를 비교시, COD_{Cr}인 경우 Run 4만이 Run 1보다 높은 결과를 나타내었지만, BOD와 COD_{Mn}인 경우, Run 1에 비해 Run 2의 제거율이 낮긴하지만 Run 3과 Run 4는 Run 1에 비해 높은 제거율을 나타내었다. 즉, 폭기시간과 교반시간을 잘 조합하여 반복운전을 했을 경우 탈질·탈인 촉진에 의한 탄소원이 소비되어지기 때문에 폭기시간이 줄어들더라도 유기물 제거는 무리 없이 진행되는 것으로 보여진다.

3) 질소 인 제거

Fig. 14는 NH₄⁺-N, T-N, NO₃⁻-N의 유입·유출수 농도와 NH₄⁺-N, T-N의 제거효율을 나타내었고, Fig. 15에는 T-P의 유입·유출수 농도와 제거효율을 나타내었다.

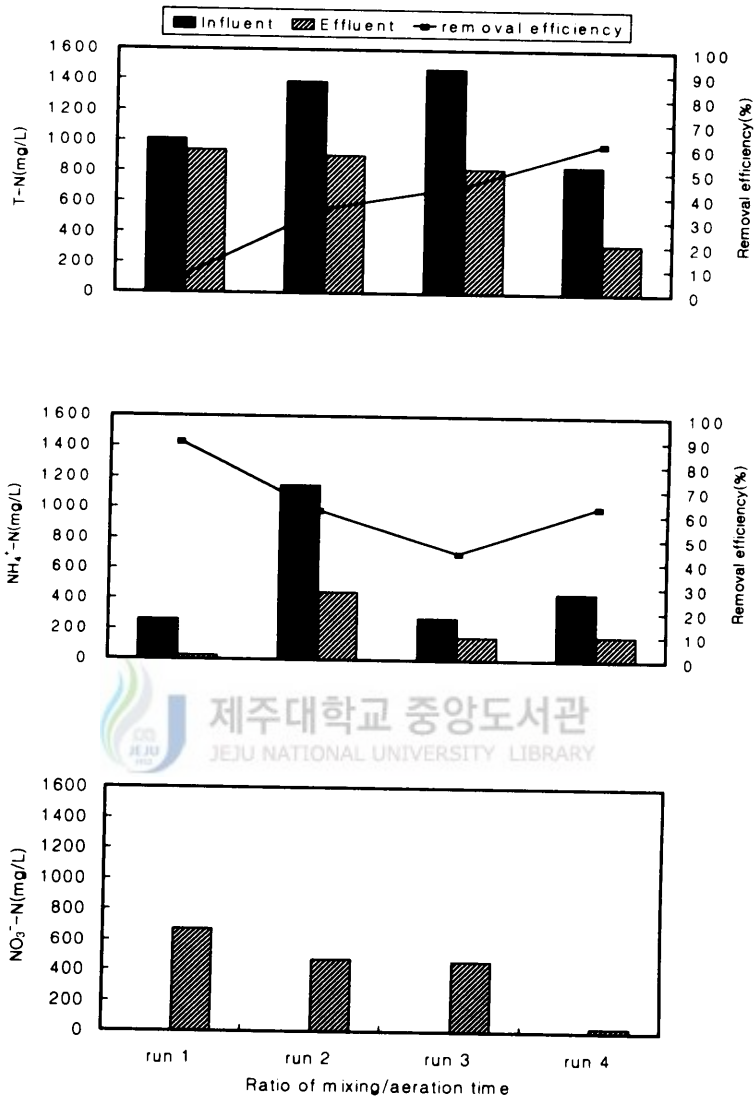


Fig. 14. Variation of each concentration of T-N, NH₄⁺-N and NO₃⁻-N, and removal efficiency of T-N and NH₄⁺-N with the ratio of mixing/aeration time. (Run 1: 0.0/22.0, Run 2: 5.5/16.5, Run 3: 11.0/11.0, Run 4: 16.5/5.5)

NH₄⁺-N는 M/A가 감소함에 따라 제거효율은 상승하여, M/A가 0.0/22.0 일 때(Run 1) 대부분의 NH₄⁺-N가 산화되어 처리수질은 27.8mg/L를 나타내고 있다.

T-N의 제거는 M/A가 16.5/5.5 일 때(Run4) 61.5%가 제거되어 322.8mg/L의 처리수질을 나타내고 있다. 반응공정 중 교반시간이 있는 운전조건(M/A 5.5/16.5, 11.0/11.0, 16.5/5.5)에서는 34.8~61.5%의 제거효율을 나타내지만, 교반시간이 없는 운전조건(M/A 0.0/22.0)에서는 제거효율이 급격히 하강하여 7.1%만이 제거된 933.4mg/L의 처리수질을 나타내고 있다.

탈질의 정도를 나타내는 NO_3^- -N는 M/A 16.5/5.5 일 때(Run 4) 30.1mg/L가 처리수 중 잔존하고 있으나, M/A가 감소함에 따라 탈질율이 저하하여 0.0/22.0 일 때(Run1) 672.3mg/L가 잔존하고 있다. NO_2^- -N는 M/A가 0.0/22.0일 때(Run 1) 84.3mg/L로 가장 높았고, 그 외에 11.0/11.0일 때(Run 3)가 5.6mg/L로 나타났으며, 그외에는 0.8mg/L이하로 잔존했다.

그러므로, NH_4^+ -N제거효율이 다소 낮더라도 M/A를 16.5/5.5(Run 4)로 운전하여 탈질의 효율화를 통한 T-N제거효율의 상승을 유도해야 한다.

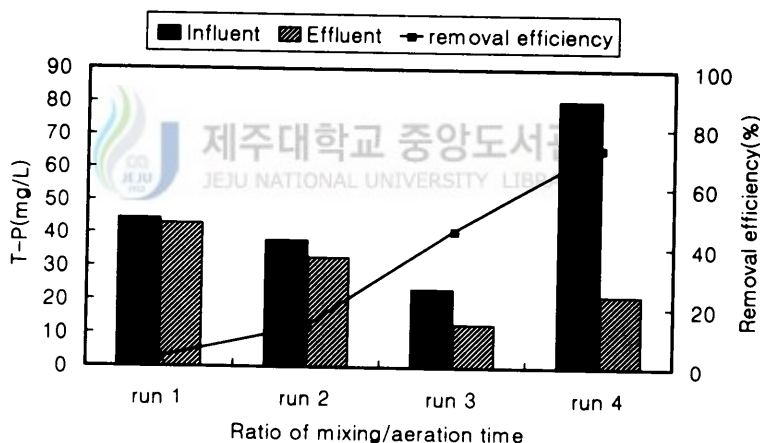


Fig. 15. Variation of T-P concentraion and removal efficiency each run. (Run 1 : 0.0/22.0, Run 2 : 5.5/16.5, Run 3 : 11.0/11.0, Run 4: 16.5/5.5)

T-P의 제거효율은 72%미만으로 M/A에 따라 다르게 나타나고 있으며, 특히 M/A가 작은 조건(M/A 5.5/16.5, 0.0/22.0)에서는 15%정도로 매우 낮은 제거효율을 나타내었다. 이는 Fig. 14에서 나타난 바와 같이 질산화과정에서 생성되어 탈질을 통해 제거되지 못하고 반응조내 잔존하는 산화질소에 의해 인 방출이 저해된 것으로 사료된다.

그러므로, 인 제거의 방해요소인 산화질소를 제거하기 위해서는 M/A의

변화이외에도 생물학적 탈질을 선행시킬 수 있는 방안을 강구하여야 할 것으로 사료된다.

3. 외부탄소원 주입시간의 변화

1) DO, ORP, pH 및 Alkalinity

각 운전조건별 1Cycle 동안의 시간경과에 따른 반응조내 DO농도, ORP, pH의 변화를 fig. 16에 나타내었으며, fig. 17에는 Alkalinity의 유입·유출수 농도와 소모율을 나타내었다.

DO농도는 2.0~5.0mg/L정도를 유지하고 있으며, 시간경과에 따라 폭기 시간에서의 DO농도가 M/A에 따른 실험과는 달리 Run 4-1에서는 증가하는 경향을 나타내고 있지 않다. 이는 외부탄소원이 주입됨으로 인해 부하의 소모율과 주입율이 거의 비슷하기 때문인 것으로 사료된다.

그러나 Run 4-2에서는 폭기시간에서의 DO농도가 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 반응후반부에 외부탄소원이 주입되기 때문에 부하가 발생하여 반응초기에 회복되지 않았다가 점차로 회복되어 DO가 상승하는 것으로 사료된다.

외부탄소원은 반응시간 중 무산소 기간동안에 주입되는 시간이 15시간 까지일 때(Run 4-1) pH 8.1~8.4수준을 유지하고 있으며, 외부탄소원 주입 시간이 반응시간 중 무산소기간 3시간 일 때(Run 4-2) 최고 8.5~8.7수준을 유지하였다. 외부탄소원 주입시간에 따른 pH의 변화에서 큰 편차를 나타냈으며, 주입시간이 짧을수록 pH는 다소 증가하였다.

Run 4와 비교시 외부탄소원인 아세트산을 주입하는 경우, pH는 다소 낮은 경향을 보이는데 이는 A. Mohseni-Bandpi(1998)등의 연구에서 보여주듯이 pH는 탈질에 의해 상승하게 되는데, 메탄올과 에탄올 등을 외부탄소원으로 주입되었을 때 pH는 상승하나, 아세트산을 주입하는 경우 pH는 상승하지 않는 것과 같은 이치인 것으로 사료된다.

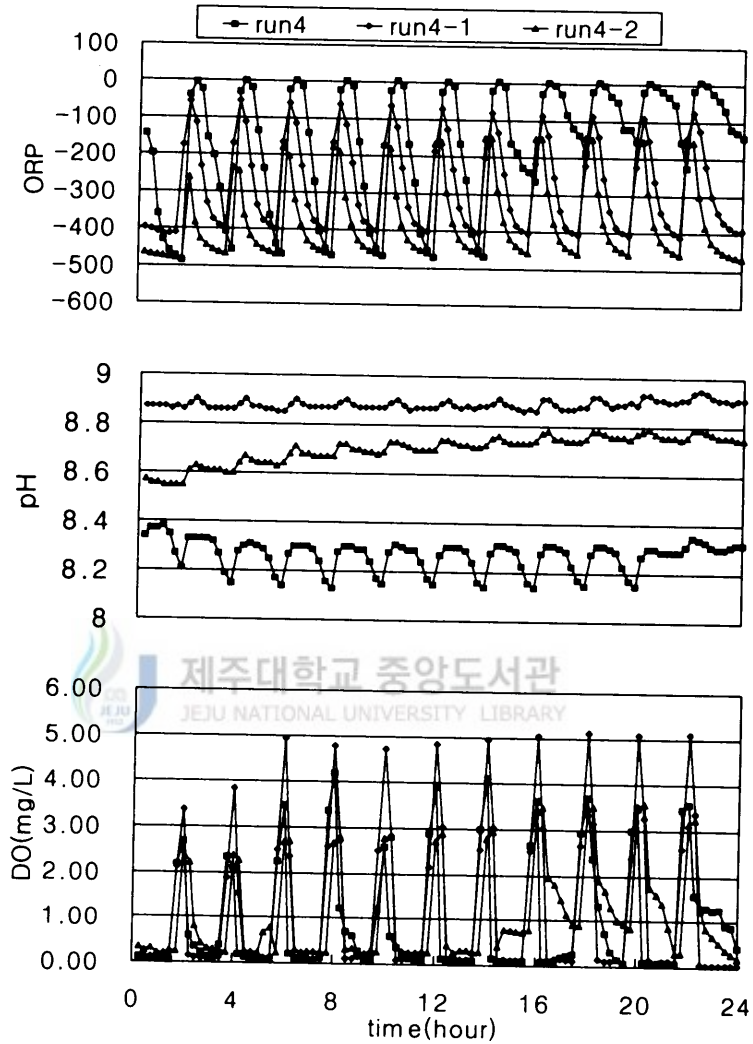


Fig. 16. Variation of DO, ORP and pH with injection time of external carbon. (Run 4: 0.0 hour, Run 4-1: 15.0 hour, Run 4-2: 3.0 hour)

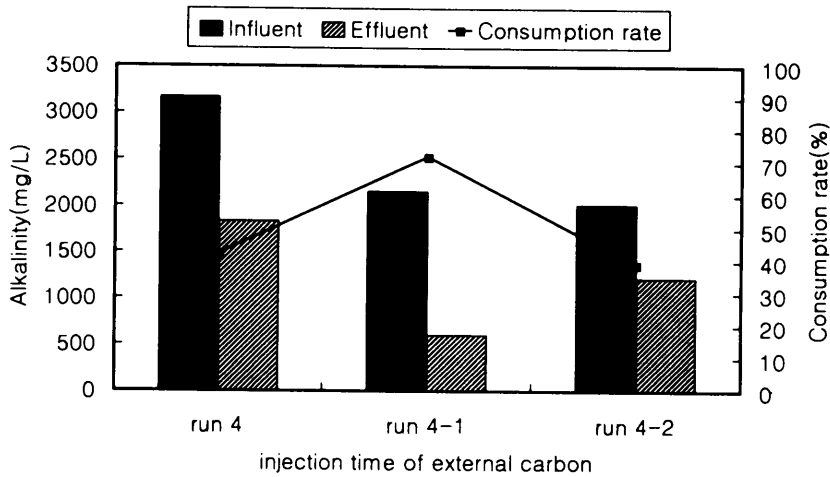


Fig. 17. Variation of alkalinity and its consumption rate with injection time of external carbon. (Run 4: 0.0 hour, Run 4-1: 15.0 hours, Run 4-2: 3.0 hours)

Alkalinity는 외부탄소원이 주입시간이 3시간일 때(Run 4-2) 39%소모되어 1220mg/L가 잔존하였는데, 이는 질화균보다 탈질균이 우점종으로 존재하기 때문이라 사료되며, 주입시간이 길었을때는 소모율은 증가하여 15시간 일 때(Run 4-1) 72.1%의 Alkalinity가 소모되어 600.8mg/L가 처리수 중 잔존하였다. 문헌에서 살펴보면, 1mol의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 가 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 로 질산화되면서 1.98mol의 HCO_3^- 를 소비하고 CO_2 (액체상으로는 H_2CO_3)를 생성하는데, 이것을 무게비로 나타내면, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ mg 당 7.14mg(as CaCO_3)의 Alkalinity가 소모되어진다(Bishop, 1976; EPA, 1975). 또한 NO_3^- 또는 NO_2^- 의 질소 1mg이 질소가스로 환원되는 과정에서 이론적인 Alkalinity는 3.57mg(as CaCO_3)이 생성된다. 즉 질산화에서 소모된 Alkalinity(7.14mg as CaCO_3)의 절반정도가 회복되게된다(EPA, 1993). 결국 이런 이론을 살펴보았을 때, Run4-1의 경우에 잔존하는 Alkalinity만으로도 질화가 가능하다는 것이다.

2) 유기물 제거

Fig. 18에는 외부탄소원의 주입시간에 따른 BOD, COD_m 과 COD_{Cr} 의 유입·유출수 농도와 제거효율을 나타내었다.

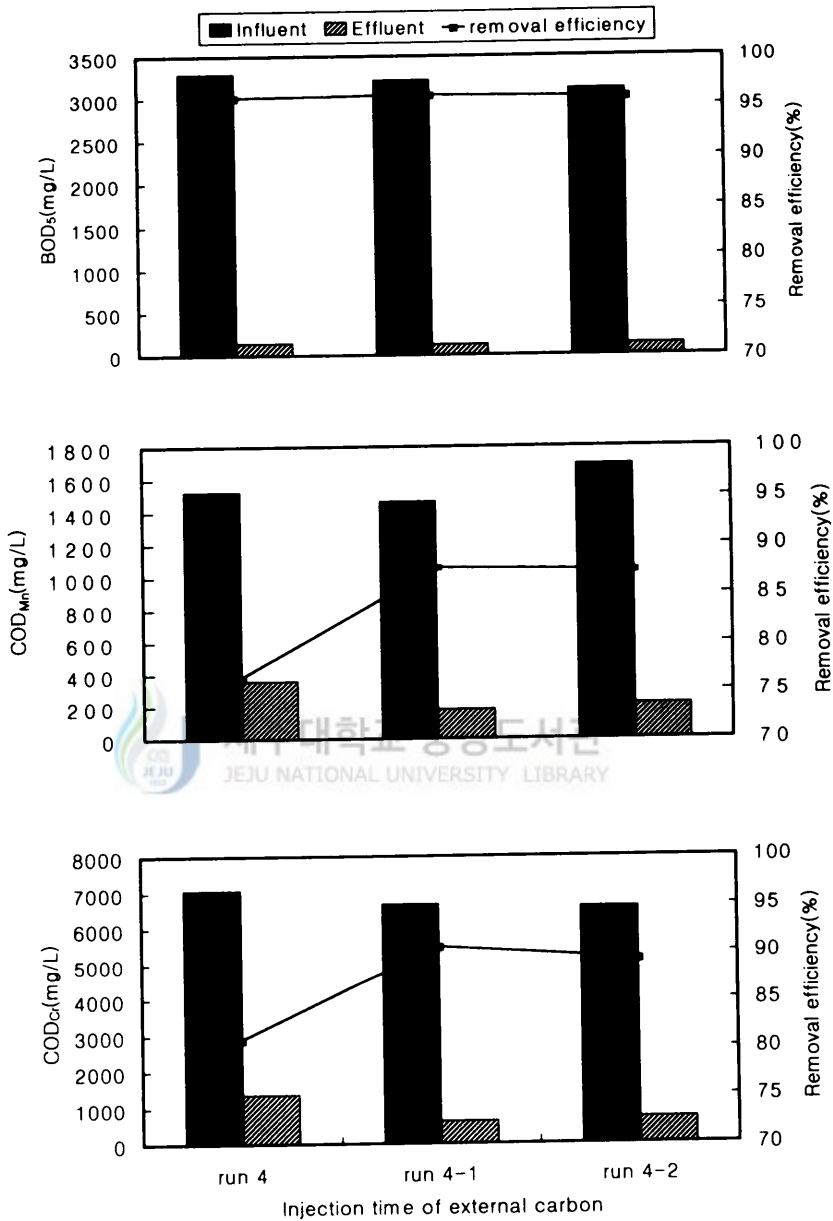


Fig. 18. Variations of each concentration and removal efficiency of BOD, COD_{Mn} and COD_{Cr} with the injection time of external carbon. Run 4: 0.0 hour, Run 4-1: 15.0hours, Run 4-2: 3.0hours)

Fig. 18에서 보았을 때, 외부탄소원의 주입시간에 따른 BOD, COD_{Mn} 그리고 COD_{Cr}의 제거효율은, 외부탄소원이 반응시간중 교반시간의 15시간동

안 연속적으로 주입했을 경우(Run 4-1)가 처리효율이 가장 좋았다.

주입시간이 15시간일 때(Run 4-1), BOD인 경우 96.1%가 제거되어 125.4mg/L가 잔존하고, COD_M인 경우 87.7%가 제거되어 179.8mg/L가 잔존하였으며, COD_{Cr}인 경우에는 90.6%가 제거되어 627.5mg/L의 농도를 유지하였다. 그리고 외부탄소원 주입시간이 3시간일 때(Run 4-2) BOD인 경우 외부탄소원을 주입하지 않은 Run 4와 같은 95.9%로 제거되어 128.6mg/L를 유지하였고, COD_M인 경우 처리효율이 87.3%로 213.5mg/L가 잔존하였으며, COD_{Cr}인 경우에는 89.3%가 제거되어 705.9mg/L의 농도를 유지하였다. 즉, 외부탄소원을 주입하는 경우가 주입하지 않은 보다 유기물 제거효율이 더 높았으며, 또한 외부탄소원을 주입할 때, 주입시간이 긴 경우가 처리효율이 더 증가하였고, 보다 안정적인 처리수질을 유지할 수 있었다. 이는 총 22시간 반응시간 중 20시간동안에서의 무산소기간인 15시간동안 외부탄소원을 균등하게 주입시킴으로써 유기물 부하를 경감시키는 효과가 있고, 교반시간 중 탈질·탈인 과정에서의 탄소원 소요에 대해서도 적극적으로 대처할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 외부탄소원을 3시간동안 주입하는 경우에는 탈질원을 공급해줌으로써, 외부탄소원을 주입하지 않은 경우보다 미생물의 활성을 높여주었기 때문으로 사료된다.

3) 질소 및 인 제거

Fig. 19에는 외부탄소원의 주입기간에 따른 T-N, NH₄⁺-N의 유입·유출수 농도와 제거효율을 나타내었으며, Fig. 20에는 외부탄소원의 주입기간에 따른 T-P의 유입·유출수 농도와 제거효율을 나타내었다.

NH₄⁺-N는 외부탄소원 주입시간이 15시간일 때(Run 4-1) 88.7%가 제거되어 55.2mg/L의 처리 수질을 나타내고 있으며, 그보다 주입시간이 짧은 Run 4-2는 Run 4보다 질산화율이 더 적어서 52.7%를 제거하여 182.9mg/L가 잔존하였다. 이는 탈질 세균의 활성이 Run 4와 Run 4-1의 탈질세균보다 활성이 더 좋아서 상대적으로 질화세균보다 우점종이 되었기 때문으로 사료된다. 즉 이러한 결과는 외부탄소원의 주입시간을 길게 해주면 NH₄⁺-N의 제거에 더 유리했다.

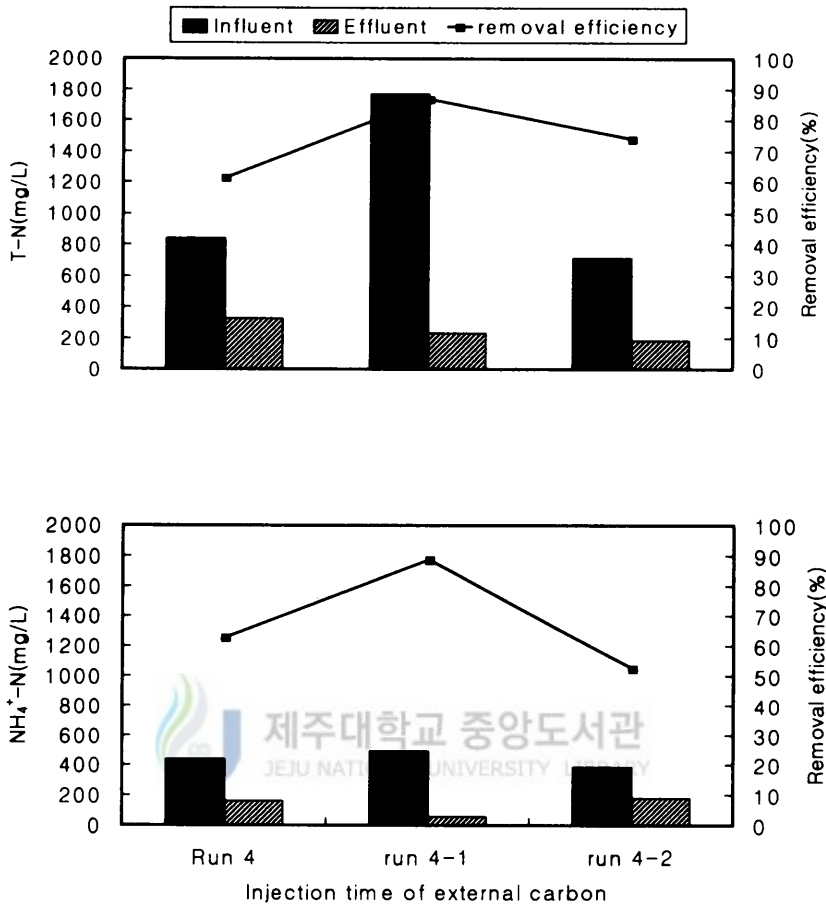


Fig. 19. Variation of each concentration and removal efficiency of T-N and NH₄⁺-N with the injection time. (Run 4: 0.0hour, Run 4-1: 15.0hours, Run 4-2: 3.0hours)

T-N은 주입시간이 15시간일 때(Run 4-1) 86.8%가 제거되어 232.8mg/L의 처리수질을 나타내고 있으며, 주입시간이 3시간일 때(Run 4-2) 74%만이 제거되어, 주입시간을 길게 했을 때 질소제거에 유리함을 보여주고 있다. 또한 NO₃⁻-N과 NO₂⁻-N인 경우, 둘 다 1mg/L이하로 검출된 것으로 보아 탈질에는 그다지 어려움이 없었으나, 질산화에 있어 어려움이 발생하는 것으로 보아 질산화를 먼저 선행시킬 수 있는 방안을 강구하여야 할 것으로 사료된다.

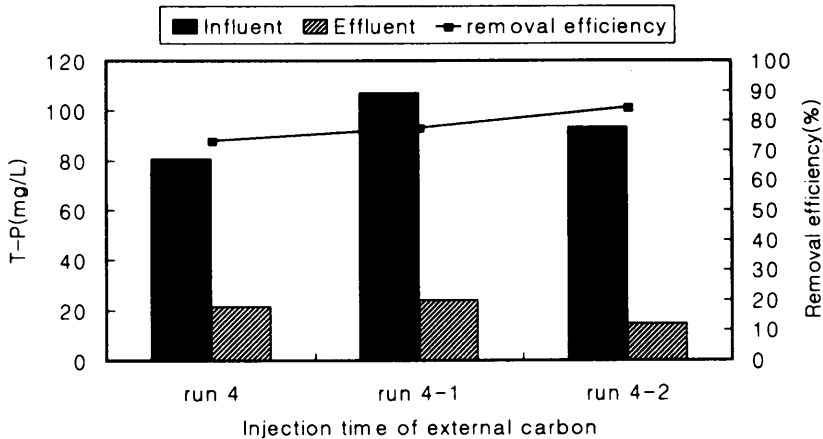


Fig. 20. Variation of T-P concentration and removal efficiency with the injection time of external carbon. (Run 4: 0.0hour, Run 4-1: 15.0hours, Run 4-2: 3.0hours)

외부탄소원의 주입에 따른 T-P의 제거효율을 살펴보면, 주입시간을 15시간으로 한 경우보다, 3시간으로 한 경우가 더 높았다. Run 4-2에서의 제거효율은 84.5%로 14.5mg/L로 잔존하게 되었고 Run 4-1에서는 77.8%로 23.8mg/L로 유지하였는데, 이는 인을 제거하기 위해서는 먼저 탈질이 선행되어야 하는데, Run 4-2는 Run 4-1에서 보다 탈질세균이 질화세균보다 우점종으로 있으므로 질화가 그 만큼 더 잘 이루어졌을 것이며, 이에 따라 인의 제거 또한 Run 4-1보다 높게 제거된 것으로 사료된다. 즉 인의 제거를 위한 공정이라면 주입시간을 짧게 함으로써, 탈질세균을 우점종으로 하는 것이 유리하다.

4. TSS 제거 및 SVI

Fig. 21에는 각 운전별 TSS의 유입·유출수 농도 및 SVI를 나타내었다.

일반적으로 M/A가 증가할수록 TSS제거효율은 감소하고 있는데, 한(1999) 등의 연구에서 보면 M/A가 점점 작아질수록 TSS의 처리효율은 증가하였던 것과 마찬가지로 여기서 보면, 교반/폭기비가 가장 큰 Run 4에서 처리수질이 가장 나쁜 결과를 나타내고 있다.

또한, 한(1999)등에 의하면 실험초기에 침전시간 전 교반의 영향을 비교하기 위한 실험을 수행하였는데, 침전시간 전 교반을 선행하지 않은 경

우 침전기간 중 슬러지부상(Sludge rising)에 의해 처리수질이 악화되거나 침강성이 저하되는 등의 이상현상이 있었으나, 침전시간 전 15분 동안의 교반시절을 돕으로써 이상현상은 전혀 나타나지 않았다. 이러한 현상은 M/A를 0.0/22.0으로 운전한 Run 1에서 두드러지게 나타났으며, Run 1과 같이 반응시간 중 폭기만 진행시킬 경우에는 침전시간 전 교반시간을 돕으로써 이상현상을 방지할 수 있다는 연구결과의 토대로 본 실험에서도 침전시간 전 15분 동안 교반시간을 두었다.

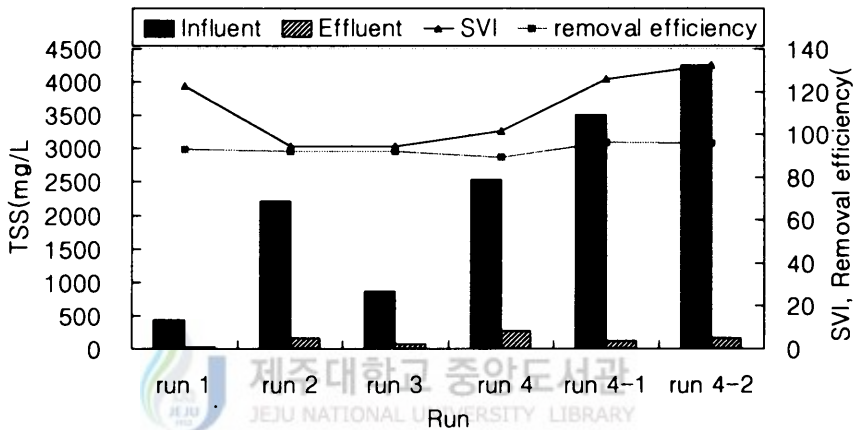


Fig. 21. Variation of TSS concentration, removal efficiency and SVI with each Run.

본 실험에서 슬러지 농축 침강성을 나타내는 슬러지용량지표(Sludge Volume Index : SVI)는 94~132정도로 큰 차이를 나타내지는 않았으며, 운전기간 중 사상균에 의한 Sludge Bulking 현상은 일어나지 않았다. 표준활성슬러지공정에서 침강성이 안정되어있는 SVI값이 50~150임을 감안하면 전체적으로 양호한 침강성을 나타내고 있다.

5. M/A에 따른 T-N제거, T-P의 상관관계

Fig. 22에는 M/A에 따른 T-N제거율 및 T-P의 상관관계를 나타내었다.

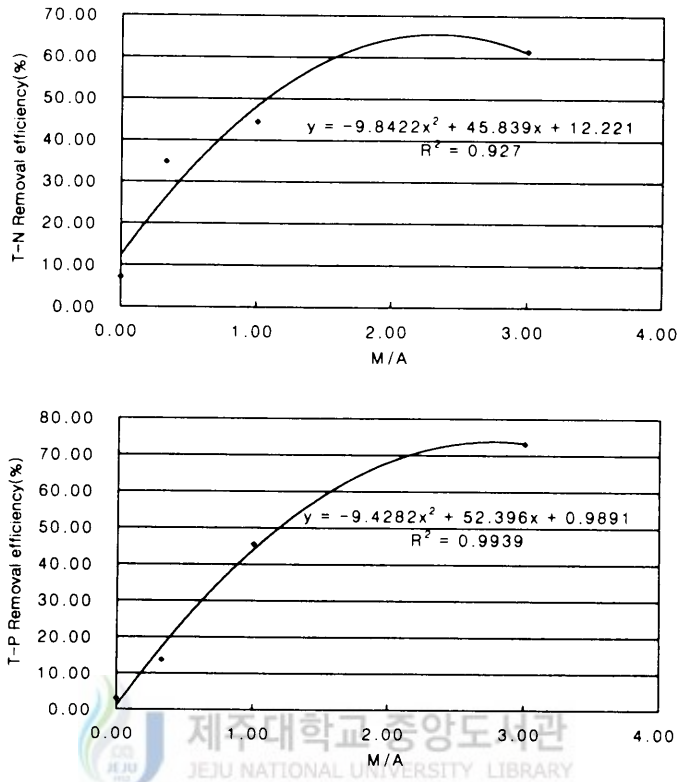


Fig. 22. Relationship between ratio of mixing/aeration and each T-N removal efficiency and T-P removal efficiency

SBR에서 가장 중요한 것은 반응시간인데, 반응시간은 교반시간, 즉 무산소 상태 혹은 혐기성상태로 운전하는것과 호기성상태를 유지하기 위한 폭기시간으로 나누어지는데, 여기서 교반시간과 폭기시간을 적절히 유지함으로써 그 효율은 달라지게 된다.

Y. Hamamoto 등(1997)에 의하면, 하수를 처리함에 있어 M/A를 4.5/1.5로 운전하였을 경우가 가장 처리효율이 좋았지만, 그 변수를 DO, pH 그리고 ORP의 제어변수를 사용하여 처리하였을 경우가 가장 처리효율이 좋았다. 이러한 경우 하수의 성상이나 유입되는 부하에 시기적절하게 운영함으로써 그 처리효율이 좋아진다는 것을 가리키는 것이라 사료된다.

그러나 이러한 변수에 의한 것은 M/A에 대한 운전조건에서 그 시간비의 비율이 0.0, 0.33, 1 그리고 3이라는 조건에서 알 수 있듯이 1~3이라는

간격이 너무나 큰 범위이기 때문에 이러한 결과가 도출 되었을거라 사료되는바, 제주도의 돈사농가에서 배출되는 폐수를 SBR공정에 의해 처리한 본 실험에서 산출되어진 T-N 및 T-P에 대해서 이러한 M/A에 대한 상관관계를 도출하였다.

Fig. 22에서 보면 일반적으로 M/A가 증가할수록 T-N, T-P의 제거율도 함께 상승하고 있다는 것을 보여주고 있다.

이에, 질소와 인에 비해 상대적으로 BOD가 작은 제주도내 양돈폐수를 SBR공정을 이용하여 폐수를 처리함에 있어 M/A와 T-N 그리고 T-P제거율로부터 도출된 상관관계식은 T-N에 대해서 $y = -9.8422X^2 + 45.839X + 12.221$ 로 나타났으며, T-P에 대해서는 $Y = -9.4282X^2 + 52.396X + 0.9891$ 로 나타났다.



IV. 결론

생물학적 처리공정의 하나인 SBR을 이용하여, 양돈폐수중의 유기물과 질소, 인의 동시제거를 목적으로 적정의 수리학적 체류시간(HRT)과 반응기간 중 교반/폭기 시간비(M/A) 및 적정의 교반/폭기 시간비에서의 외부탄소원의 주입기간(Injection Time)에 따른 변화에 따른 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양돈폐수를 처리함에 있어서 HRT의 이론적 산출에 필요한 동력학적 상수 K_s 와 K 는 회분식인 경우 각각 10.95mg/L 과 $8.76 \times 10^{-4}\text{hr}^{-1}$ 이고, 연속 회분식 실험에서는 각각 120.89mg/L 과 $4.52 \times 10^{-3}\text{hr}^{-1}$ 이었으며, HRT는 회분식 22.86days, 연속회분식은 7.13days로 산출되었으며, 이를 고려하여 실제 SBR의 운영·설계시 HRT는 약 10days로 제안하였다.
2. 모든 운전조건에서 SVI는 130이하로 유지되었으며, Sludge Bulking 현상은 일어나지 않았다. TSS의 제거효율은 M/A가 증가할수록 점차 감소하여 16.5/5.5(Run 4)에서 가장 나쁜 수질을 나타내어 89% 정도의 저조한 효율을 나타냈다.
3. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율은 M/A가 0.0/22.0일 때(Run 1) 가장 효율이 좋았으며, 외부탄소원을 주입했을 경우 탈질균의 증식으로 인해서 질산화가 잘 이루어지지 않기 때문에 주입시간이 길어질수록 증가하였다. T-N의 제거효율은 M/A가 증가할수록, 외부탄소원 주입시간이 길어질수록 증가하였다.
4. T-P의 제거효율은 운전조건에 따라 큰 차이를 보이고 있으며, M/A가 증가할수록 제거효율은 증가하였으며, 외부탄소원의 주입기간을 두고 보았을때, 주입기간을 짧게 할 경우 탈질균의 증식으로 인해서 탈질이 더 효율적으로 이루어지기 때문에 그 제거효율은 증가하였



다.

5. 총 반응시간 22시간 중 M/A 16.5/5.5, 무산소 기간의 16.5시간 중 15시간동안 외부탄소원을 주입했을 경우(Run 4-1)의 운전조건에서 유기물 및 질소 제거에 가장 효율적이었으며, 인의 경우 무산소기간의 16.5시간중 3시간 동안 주입한 경우(Run 4-2)인 경우가 가장 효율적이었다. 각각의 효율을 살펴보면, COD_{Cr} , COD_m 그리고 BOD_5 인 경우, 각각 90.6%, 87.7% 그리고 96.1%이고, T-N의 경우 86.6%, T-P인 경우는 84.5%로 나타났다.
6. 질소와 인에 비해 상대적으로 BOD가 작은 제주도내 양돈폐수를 SBR공정을 이용하여 폐수를 처리함에 있어 M/A와 T-N 그리고 T-P제거율로부터 도출된 상관관계식은 T-N에 대해서 $y=-9.8422X^2+45.839X+12.221$ 로 나타났으며, T-P에 대해서는 $Y=-9.4282X^2+ 52.396X+0.9891$ 로 나타났다.



V. 참고문헌

- A. Mohseni-Bandpi and D.J.Elliott, 1998, Groundwater Denitrification with alternative carbon sources., *Wat. Sci. & Tech.*, Vol. 38, No.6 pp.237~243.
- Arora, M.L., Barch, E.F. and M.B. Umphres, "Technology Evaluation of Sequencing Batch Reactor" , *J. WPCF.*, Vol. 57, pp. 807, 1985.
- Barth, E. F., 1982, Workshop on biological phosphorus removal in municipal wastewater treatment, *U. S. EPA*, Summary report.
- Bieman, S., Klopfenstein, K. T., R. and Shain, D. (1996) Evaluation of nitrogen, phosphorous, and organic matter balance in the feedlot as affected by nutrition. Beef Cattle Report MP66-A, pp. 74-76. Univ. of Nebraska, Lincoln.
- Bishop, D. F., 1976, Single stage nitrification-denitrification, *J. WPCF*, 48(3), pp.520~532
- Blaszczyk M., Mycielski R., Jaworowska-Deptuch H., Brzostka K. 1980, Effects of various sources of organic carbon and high nitrite and nitrate concentration on the selection of denitrifying bacteria I: stationary cultures, *Acta microbiol. Pol.*, 29, 397~406
- Carley, B. N. and Mavinic, D.S., 1991, The effects of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high-ammonia landfill leachate, *Jr. WPCF*, 63, 51~59
- 崔泰全, 1996, SBR 공법을 이용한 豚舍廢水 처리시 最適 運轉 Cycle 決定, 江原大學校 碩士學位 論文
- Dahab M. F., Yamamoto R., 1988, Nitrate removal from water supplies using biological denitrification, *Jr. WPCF.*, 60, 1670~1674
- Dawson, R. N. and K. L. Murphy, 1972, The temperature dependency of biological denitrification, *Wat. Res.*, 6, pp.71~83.

- Dawson, R. N. and K. L. Murphy, 1973, Reply to discussion of factors affecting biological denitrification of wastewater in advanced in water pollution research edited by Jenkins, S.H., Pergmon Press, Oxford, England, 682~683.
- Ekama, G. A. and G.V.R, Marais, 1984, Carbonaceous material removal, in theory, design and operation of nutrient removal activated sludge processes., Wat. Res., pretoria, pp.3~4.
- Hanaki K., Hong Z., Matsuo T., 1992, Production of nitrous gas during denitrification of wastewater, Wat. Sci. Tech., 26, 1027~1036
- 한기백, 1998, 연속회분식 반응기에 의한 유기물과 영양염의 동시제거., 부산대학교 박사학위논문.
- 한지용, 1999, Removal of nitrogen and phosphorus in sewage by change of operating condition on SBR process., 한국물환경학회, 15권 2호.
- IETI, 1999, 축산폐수 고도처리 신기술 개발 보완 보고서
- 李愈遠, 1992, 連續回分式 糞尿處理方式의 設計因子 導出에 關한 研究, 서울대학교 碩士學位論文.
- Irvine, R. L., G. Miller and A. S. Bhamrah, 1979, Sequencing batch treatment of wastewaters in rural areas, *J. WPCF*, 51(2), pp.244~254.
- 이용택, 1992, Characteristics and nutrient removal in SBR., 韓國科學技術院, 碩士學位論文.
- Isaacs S. H., Henze, M., 1995, Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological removal, *Water Reserch*, 29, 77~89
- Jeill Oh and JoAnn Silverstein, Member, ASCE., 1999, Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification., *J. ENVIRON. ENG.*, MARCH.
- 조용진, 1999, Cyclic 활성슬러지 공정을 이용한 돈사폐수의 영양소 제거

- 특성., 환경관리인 5월호, pp. 30~35.
- Jung-Jeng Su, et al., 1997, Utilization of sequencing batch reactor for in situ piggery wastewater treatment., J. ENVIRON. SCI. HEALTH, A32(2), 391~405
- 金志修, 1994, 畜産廢水의 營養鹽類 除去에 關한 實驗的 研究., 延世大學校 碩士學位論文.
- 김홍태, 1999, SBR을 이용한 牛舍廢水로 구성된 혼합폐수의 營養素 除去, 한국환경과학회지 제 8권(제 5호), pp. 617~623.
- Koch, F. A. and W. K. Oldham, 1985, Oxidation-Reduction Potential: A tool for monitoring, control and optimization of biological nutrient removal system, *Wat. Sci. & Tech.*, 17(11/12), pp.259~281.
- 高銀珠, 1999, 連續回分式 反應槽(SBR)의 運轉週期 및 條件變化에 따른 有機物質 및 窒素, 磷의 除去特性, 慶星大學校 碩士學位 論文.
- 李在祐, 1994, 溶存酸素와 休止期間이 SBR의 處理效率에 미치는 影響, 서울大學校, 碩士學位論文, p.2.
- Manual nitrogen control, 1993, U. S. EPA, 625/R-93/010, pp.101~110.
- Orhon, D., et al., 1989 The Effect of Reactor Hydraulics on the Performance of Activated Sludge Systems - I. The Traditional Modeling Approach, *Wat. Res.*, Vol. 23, No. 12, pp. 1511-1518.
- 박철, 신용배, 박완철, 하준수**, 김태영*, 2000, SBR반응기에 의한 고농도 돈사폐수 처리시 질소 성분의 거동., 한국 물환경학회·대한 상하수도학회·한국수도협회 공동춘계학술발표회 논문집, pp 373~376.
- Painter, H. A., 1970, A review of literature on inorganic nitrogen metabolisms, *Wat. Res.*, 4, pp.393~405.
- 石田宏司, 山田豊, 和泉清司, 師正史, 北尾高嶺, 1996, Uチューブ形膜分離深層曝氣槽におけるし尿の硝化脱窒特性に關する研究, 水環境學會誌, 19, 147~160
- 서인석, 1995, 간헐폭기 활성슬러지 시스템에 의한 양돈폐수의 영양염류

처리, 충북대학교 환경공학과 석사학위논문.

U.S. EPA, "Nitrogen Control" , Technomic Publishing Co., pp. 107, 1993.

엄태규·최연돈, 1998, SBR의 운전주기 변화에 따른 C, N 및 P의 제거특성, Env. Res. Vol. 8, No. 1. pp. 15~22.

Wentzel, M.C., et al., 1991, Evaluation of Biochemical Models for Biological Excess Phosphorus Removal., Wat. Sci. Tech., Vol. 23, Kyoto, pp. 567~576.

Wilderer, P. A., Jones, W. L., and Dau. U., 1987, "Competition in denitrification system affecting reduction rate and accumulation of nitrite." Water Res., 21(2), 239~245

八木橋一郎 外, 1984, 活性汚泥の硝化菌および脱窒に関する研究, 下水道協会誌, 21(245), pp.38~43.

Y. Hamamoto, S. Tabata and Y. Okubo., 1997, Development of the intermittent cyclic process for simultaneous nitrogen and phosphorus removal, Wat. Sci. Tech. Vol. 35. No. 1. pp. 145~152.

감사의 글

대학이라는 글에 들어설 때도 겨울이었는데, 어느덧 7년이라는 시간이 흘러 또다시 겨울을 맞습니다. 겨울이라 그런지 유난히 7년 동안 힘들고 즐거웠던 일들이 머리속에서 즉각등처럼 지나갑니다. 학부 때부터 본 논문의 완성이 있기까지 깊은 관심과 애정으로, 그리고 많은 학술적 가르침으로 지도해 주시고, 이제 사회로 나갈 차를 걱정해 주시는 허복 교수님께 진심으로 감사드리며, 항상 건강하시길 바랍니다. 또한, 세심한 검토로 부족한 논문을 완성시켜주신 이용주 교수님, 조은일 교수님과 학부과정에서부터 지금까지 언제나 자상한 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허철규 교수님, 감상근 교수님, 이기호 교수님께 감사를 드립니다.

석사과정 동안 동고동락을 같이 한 김병현 학형, 논문 실험동안 항상 힘이 되어주신 한지용 선배님, 힘든 실험실 생활에서도 웃음을 잃지 않고 적극적으로 도와주신 강봉래, 오승양, 임진숙, 김승건, 오희부, 한정호, 김성자, 승클라, 정경미 선배님들과, 오명희, 김광진, 오경미, 현승훈, 고광민, 고기석, 고은정, 김현정, 정혜경, 부성철, 박기화, 김뜨순 등 교수·제기불공학연구원 보든 가족들에게 고마움을 전하며 앞날의 성공한 발전을 빕니다.

각자의 어려운 여건 속에서도 서로에게 관심과 도움으로 2년이라는 시간을 같이 하고 이제는 사회에서 그 정을 나누어야 할 강병남, 강종희, 송희경 학형에게 고마움을 전합니다. 석사과정 시작과 함께 많은 격려와 응고로서 도움을 준 김창영, 박용이 선생님, 직장생활을 하면서도 항상 후배를 챙겨주셨던 김길성, 현성수, 고병철선배님, 이제 결혼을 앞둔 루성필 선생님을 비롯한 윤상희, 양승미, 김지영 선생님, 논문준비에 여념이 없는 김대경, 윤도현, 부창산, 강기봉, 현승규, 홍정연, 김효정 학형에게도 고마움을 전하며, 주위에서 항상 웃는 모습으로 저에게 힘을 주신 선배님들과 후배님들, 그리고 친구들에게 감사의 마음을 이 글을 빌어 대신 전합니다.

끝으로, 지금까지 못난 막내의 모습을 지극한 사랑으로 지켜봐 주시며 불쌍양면으로 도와주신 어머님, 누님들, 매형들, 형님, 그리고 조카들에게 이 작은 결실을 드립니다.