碩士學位論文

하수고도처리를 위한 InSub pilot plant에서 HRT의 변화에 따른 영향

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

濟州大學校 大學院

環境工學科

金 炫 錫

2004年 12月

하수고도처리를 위한 InSub pilot plant에서 HRT의 변화에 따른 영향

指導敎授 許 木

金 炫 錫

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2004年 12月

金炫錫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 印
委 員 허 목 印

濟州大學校 大學院

2004年 12月

The Influence with HRT variation on InSub pilot plant for advanced sewage treatment

Hyun-Suk Kim
(Supervised by professor Mock Huh)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Engineering

2004. 12.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Doo-Yong Lee, Prof. of Environmental Engineering
Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering
Thesis director, Mock Huh, Prof. of Environmental Engineering

December. 2004

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary vi

Ⅰ. 서론 1

Ⅱ. 이론적 고찰 4
1. 생물막법 4
2. 생물막 형성 메커니즘 4
3. 생물학적 질소제거 9
1) 질산화(nitrification) 반응 10
2) 탈질화(denitrification) 반응 13
4. 생물학적 인 제거 17
5. 생물여과(biological aerated filter : BAF) 반응기 시스템 23
6. 간접폭기형 침적생물여과(InSub)장치 28
1) 간접폭기형 침적생물여과장치(InSub)의 기본 개념 28
2) 간접폭기형 침적생물여과장치(InSub)의 특징 29
3) 간접폭기형 침적생물여과장치(InSub)에서의 흐름영역 30

Ⅲ. 재료 및 방법 31
1. 실험 장치 및 분석방법 31
1) InSub(indirectly aerated submerged biofilter) system ... 31
2) 분석항목 및 방법 34
2. 유입하수의 성상 34
3. 운전 조건 및 미생물 식종 35

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅳ. 결과 및 고찰 37
1. HRT변화에 따른 SS농도 변화 및 제거효율 37
2. HRT변화에 따른 유기물농도 변화 및 제거효율 39
3. HRT변화에 따른 질소농도 변화 및 제거효율 41
4. HRT변화에 따른 T-P농도 변화 및 제거효율 44

Ⅴ. 결론 46

참고문헌 48

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Figures

Fig. 1. Process contributing to biofilm development. 5
Fig. 2. Packed layer profile. 7
Fig. 3. Diagram of metabolism with biofilm. 7
Fig. 4. Transformation of nitrogen in biological treatment process. 10
Fig. 5. Concept of the biological phosphorus removal. 17
Fig. 6. Schematic Diagram of the Model Ⅲ. 21
Fig. 7. Biological phosphorus removal process. 22
Fig. 8. Schematic representation of possible combined nitrification and denitrification mechanism by microorganisms in porous media(Backti & Dick, 1992)... 24
Fig. 9. Schematic flow diagram of InSub system. 31
Fig. 10. The SS concentration on influent, anaerobic/anoxic and effluent and removal efficiency with the HRT. 38
Fig. 11. Variation of BOD_5 concentration and removal efficiency with the HRT. 40
Fig. 12. Variation of COD_{Mn} concentration and removal efficiency with the HRT. 40
Fig. 13. Variation of COD_{cr} concentration and removal efficiency with the HRT. 41
Fig. 14. Variation of NH_4^+-N concentration and removal efficiency with the HRT. 42
Fig. 15. Variation of NO_2^--N concentration with the HRT. 42
Fig. 16. Variation of NO_3^--N concentration with the HRT. 43
Fig. 17. Variation of T-N concentration and removal

제주대학교 중앙도서관

efficiency with the HRT. 43
Fig. 18. Variation of T-P concentration and removal
efficiency with the HRT. 45

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Tables

Table 1. The removal efficiency and SS, organic material and nutrient substrate concentrations of influent and effluent on the new advanced sewage treatment processes in korea 27
Table 2. Analytical items and methods 34
Table 3. Composition of the Influent used in this study 35
Table 4. Operating conditions in this study 36
Table 5. Temperature, pH, ORP and DO during operation period 37

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Summary

The InSub System(applied for a patent) was developed, as it combined the indirectly aerated submerged biofilter(InSub) reactor and Anaerobic/Anoxic reactor. This system which can eliminate organism and nutrient salts at the same time, which is safe and economical to be maintained and managed is more simple process than the complicated existing biological advanced sewage treatment system.

In this study, it looked into the characteristics of organics, nitrogen and phosphorus removal with HRT for advanced sewage treatment in field plant experiment by InSub system for the commercialization of this system. The following results have been reached:

1. As looking into SS concentration and the removal efficiency with each HRT, in all operation conditions, it was kept that SS concentration was below 3.83mg/L on the average, and it showed that the removal efficiency was over 92.07%.

2. It showed that the removal efficiency of organics on each HRT was similar. However, the removal efficiency was the highest at 9 hours of HRT.

3. It showed that the removal efficiencies of the nutrient salts were similar both T-P and T-N. However, the highest removal

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

efficiency was shown at 9 hours of HRT

4. Therefore, the most suitable HRT of this study showed 9 hours. As looking into the effluent concentration and removal efficiency of each item at 9 hours of HRT, each effluent concentration for SS, BOD_5, CODmn, and CODcr was 1.46mg/L, 7,09mg/L, 9.84mg/L and 16.42 mg/L. And their removal efficiencies were 96.98%. 90.59%, 77.18% and 83.92%, respectively. Each effluent concentration of T-P and T-N was 10.42mg/l and 1.04mg/l. Their removal efficiencies were 73.38% and 61.62%, respectively.

5. This field plant experiment(the state was without the internal recycling.) followed a variety of HRT. The results confirmed that it was to be high efficiency advanced sewage treatment system when it combined the internal recycling.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅰ. 서 론

우리나라 도시 하수의 처리는 하수관거를 통하여 하수종말처리시설로 유입·처리되는 종말처리체계와 발생원에 오수처리시설을 설치하여 하수종말처리시설과 동일한 수준인 BOD 20㎎/ℓ이하로 처리하는 개별처리체계로 대별할 수 있다. 우리나라는 1990년대 초 '맑은 물 공급 종합대책'의 수립·추진과 더불어 하수종말처리시설 설치사업을 본격적으로 시작하여, 2003년 말 현재에는 하수종말처리시설에 의한 하수도 보급률이 전국평균 78.8%에 이르고 있다(환경부, 2003). 그리고 하수종말처리시설이 설치되어 있지 않는 지역에 건축되는 건물에 대해서는 건축연면적 규모에 따라 오수처리시설의 설치를 의무화하여 오염원을 발생원에서 개별 처리하도록 하고 있다. 그러나 최근 환경오염 현상의 악화에 따른 대응의 일환으로 국가 및 지역에서의 환경규제가 강화되어 하·폐수 처리수중의 N, P 등의 영양염류의 고도처리가 요구되게 되었다. 이러한 질소 및 인 성분은 생물체의 성장과 대사에 필수 영양소 이지만 상수원에 과량 유입되면 부영양화는 물론, 수생동물에 독성을 끼칠 뿐 아니라 수중의 용존산소(DO)를 고갈 시키며 정수장에서의 여과지의 폐색, 이취미의 발생 및 THM(trihalo - methane)과 같은 발암성 물질의 생성과 같은 장애가 발생하게 된다. 또한 암모니아성 질소는 산화과정에서 산소를 이용하므로 수질의 오염을 초래하며, 질산성 질소 또는 아질산성 질소는 위장(胃腸)에서 발암물질인 Nitrosamines를 생성하고 특히 유아에게 Blue Baby증상을 가져오는 원인물질임이 확인되면서 그 제거가 절실한 실정이다.

그러나 현재 전국에 산재하고 있는 하수처리시설은 대부분 활성슬러지법 등을 기초로 한 2차 처리시설로 유기물 제거와 함께 질소의 제거가 동시에 이루어지기는 하나 그 처리효율은 유기물 제거효율에 비하면 매우 작은 편이다. 또한 이 공법은 처리시설건설에 과다한 부지를 필요로 하고, 급격

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

한 부하변동에 대처하는 능력에 한계가 있어 보다 안정적인 처리가 어렵고, 운전시 슬러지 팽화(bulking)현상이 자주 발생하며, 잉여슬러지가 다량 발생하는 등의 여러 가지 문제점들이 지적되고 있다(김 등, 1996). 더욱이 1996년 1월 1일 이후 하수처리장의 방류수 수질규제 기준에 총질소와 총인의 배출규제를 강화함으로써 폐·하수처리의 고도처리를 강화하고 있으며, 앞으로 2006년에는 10mg/L, 1mg/L로 규제하여 국내 배출허용기준을 선진국 수준으로 강화할 계획이다. 이러한 추세에 따라 새로운 처리기술이 개발·연구되는 과정에서 각종 매체에 미생물을 부착시키는 부착미생물을 이용한 다양한 생물막 공법들이 개발되어 현재 가장 주목받고 있는 하수고도처리방법 중 하나이다.

이들 다양한 생물막 공법들 중에서 회전원판(RBC)법, 살수여상(trickling filter)법 등이 기존에 확립된 방식이라면, 최근에는 생물막 여과기(biofilter or biological filter), 유동상 반응기(fluidized bed) 등과 같은 선진 공법이 구미 각국에서 개발되고 있다(Okubo 등, 1990; Çeçen 등, 1992; Rogalla 등, 1992; Sutton 등, 1994). 이들 공법은 활성슬러지공법 및 그 변형공법들에 비하여 유지관리가 용이하고, 에너지 소비가 낮을 뿐 아니라 온도, pH, 충격부하 및 난분해성 물질에도 강하고, 벌킹에 의한 슬러지 부상 현상 등이 없어 운전관리가 용이하며, 단위체적당 미생물 농도를 높게 유지할 수 있어 처리효율이 높은 장점이 있다. 또한 생물막공법은 생물막내에서 혐기, 호기, 임의성 상태의 미생물상이 함께 존재할 수 있으므로 영양염류의 제거에 효과적일 수 있으며, 질소와 인을 제거하기 위한 질산화·탈질화 작용이 생물막내에서 일어나기 때문에 질소와 인을 동시에 제거하는 고도처리공정으로 사용할 수가 있다. 그러나 이런 장점에도 불구하고 고정생물막 여과기의 경우 정교한 역세척 기술이 요구되고, 유동상 반응기의 경우에도 반응기의 구조적인 설계 및 공기 공급장치와 유입수 분배장치에 대한 높은 기술적 수준이 요구되는 한계를 지니고 있다(Lazarovo 등, 1994).

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

그리고 현재 국내외에서 상업적으로 실용화된 생물학적 질소·인 제거방법의 대부분은 폭기조와 연속으로 접촉시켜 유입하수의 유기물을 이용하여 혐기 및 무산소조를 운영하는 A_2/0, Bardenpho, VIP, UCT 등과 2차 침전지의 반송슬러지의 일부를 농축조와 같은 혐기조에 장시간 체류시켜 미생물의 cell분해에 의해 생성된 유기물을 탄소원으로 이용하는 Phostrip등의 다양한 기술들이 있다. 그러나 이러한 기술들은 하수관거가 잘 정비된 선진국에서 개발된 기술이어서 국내와 같이 하수수집시스템이 대부분 합류식인 경우는 하수의 유기물의 양이 절대적으로 부족하여 질소와 인의 동시제거에는 적합하지 않은 것으로 지적되고 있다.

또한 국내에서 개발된 Biofilter System으로는 최근, 입상황을 이용한 공법, 전탈질 생물여과를 이용한 공법, 부상식여재를 이용한 공법 등 몇몇 기업에서의 환경신기술이 제시되고 있으나 모두 상용화의 초보단계에 있는 최신 기술개발과제의 하나이다(환경부, 2002).

따라서 본 연구에서는 국내실정에 맞는 오·폐수중의 유기물과 영양염류의 동시제거와 더불어, 경제적이고, 안정적인 유지관리가 가능한 오·폐수 고도처리장치의 개발을 목적으로 간접폭기형 침적생물막여과(indirectly aerated submerged biofilter ; 이하 'InSub'로 기술)장치를 자체개발(특허출원중)하기 위한 실험실적 모형실험을 수행하였으며(허목, 2001, 2003), 이 결과를 근거로 InSub조와 혐기/무산소(anaerobic/anoxic)조를 결합시킨 InSub system의 상용화 기술개발을 위한 하수처리장에서의 현장모형실험을 수행하였다. 본 논문에서는 최적설계인자의 도출을 위해 HRT의 변화특성에 대한 실험결과를 정리하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅱ. 이론적 고찰

1. 생물막법

오·폐수처리에 있어서 생물학적 처리는 가장 보편화된 처리법으로, 부유 미생물을 이용한 활성오니법과 부착성 미생물을 활용하는 생물막법이 있다. 생물막법은 기존의 부유 미생물을 이용한 활성오니법이 갖는 근본적인 취약점을 극복하고자 하는 것으로 고정상(fixed bed)과 유동상(fluidized bed)공법으로 구분할 수 있으며, 생물막 공정의 성패는 고활성도(high activity)를 갖는 생물막을 유지하는데 달려 있다.

생물막법은 접촉재의 표면에 미생물을 부착, 막(biofilm)을 형성하여 폐수를 접촉시켜서 오염물질을 제거하는 프로세스로서 하천에서 이루어지는 생물막에 의한 정화력을 인위적으로 고효율화 시킨 처리법이다. 이미 확립돼 있는 생물막법으로 ① 잡석 등의 여재를 쌓아올린 여상에 폐수를 적하하는 살수여상법(trickling filter) ② 폐수를 채운 탱크 속에서 수차처럼 원판을 회전시키는 회전원판법(rotating biological contactor;RBC) ③ 특수한 형상에 가공한 플라스틱이나 입상활성탄 등 표면적이 큰 여재를 탱크속에 충전한 침지여상법 등이 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 생물막 형성 메커니즘

미생물 생태계에서 물체에 부착된 생물군이 유동액에서 부유하는 미생물보다 자연적, 의학적 및 산업적으로 그 기능적인 역할이나 개체수에 있어서 중요한 경우가 많다는 것을 Zobell(1942)이 처음으로 관찰하여 보고한

후 생물막의 존재가 알려졌다. 그 부착 메커니즘은 미생물 자체와 미생물이 생산한 체외 고분자 물질(extracellular polymer substance;EPS), 편모(flagella)나 섬모(fimbria)가 상호 작용하여 부착하고 생물막이 형성되어져 간다고 보고되고 있다(Marshall 등, 1976). 그러나 미생물 부착 메커니즘은 순수 배양된 미생물에서도 다양한 반응시스템의 환경적 요인으로 인하여 아직 미생물 부착의 기본적인 이론만 있을 뿐 명확한 단계로서의 규명이 이루어져 있지 않다.

생물막은 고체표면에 부착되어 있는 미생물에 의해 형성되며 미생물 세포와 여러 가지 생성물로 구성되어 있다. 생물막 자체는 흡인력이 매우 강하고 물이 95%이상인 다공성 구조로 특히 유기물질이 박테리아에 정상적으로 공급되는 유수계(flowing system)에서 빠르게 성장한다. 고체표면에 부착된 생물막은 생물학적 활동에 필요한 유기물, 산소, 미량원소 등의 물질과 접촉하여 액상의 형태로부터 섭취하는데, 이들 물질은 생물막 표면에 도달되며 분자확산에 의해 물질대사 된다. 결국 생물막에서의 반응은 유기물과 미량원소가 미생물의 세포물질과 최종 생성물로 전환된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

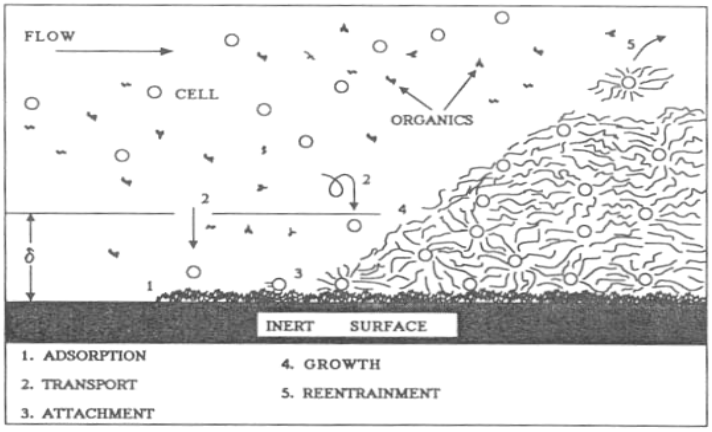


Fig. 1. Process contributing to biofilm development.

이러한 생물막의 형성은 Fig. 1과 같이 물리 · 화학 · 생물학적 현상들이 복합적으로 작용하여 이루어진다.

생물막 공정에서 미생물 부착, 생물막의 형성과 증식은 다음과 같은 순차적 과정을 통해 진행된다(Bryers 등, 1982).

① 기질이 액체로부터 담체표면에 전달되어 흡착하는 단계
: 표면에 미생물의 흡착(sorption)이 수분 내에 이루어 진다.

② 미생물이 담체표면으로 이동하는 단계
: 이동은 분자확산, 와류, 침전 등에 기인하는데 이때 유기성 분자가 초기 conditioning film을 형성한다.

③ 미생물이 담체표면에 부착하는 단계
: 부착은 초기에 가역적 흡착이고 다음에는 비가역적이다. 초기의 부착은 상대적으로 약하며 두 번째 단계인 비가역적 흡착은 확고한 부착으로써 적어도 3시간의 잠복기간을 요한다.

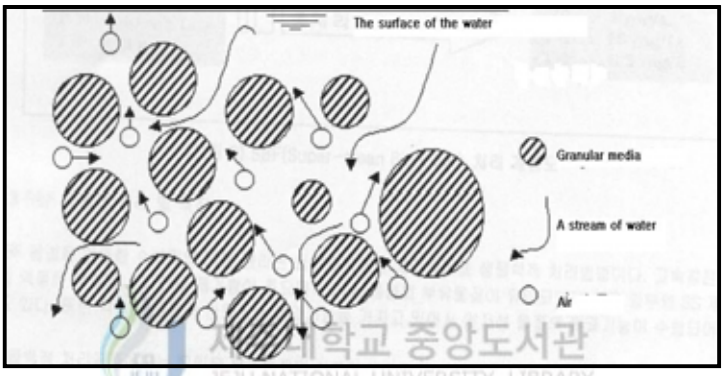
④ 미생물이 기질을 섭취하고 성장하여 생물막이 형성되는 단계
: 부착된 미생물이 주로 다당류로 구성된 체외 고분자 물질을 분비한다. 이런 체외 물질은 Van der Waals force, 정전기적 인력 등과 같은 약한 결합에너지를 이용하여 매질 표면에 단단히 결합하게 된다. 그 후 분비물질 위로 다양한 종들의 미생물들이 군집화 된 결합체를 형성하게 되며 여기서 미생물 증식이나 용해성, 부유성 유기물질의 분해가 일어난다.

⑤ 생물막으로부터 과잉증식된 미생물이 액체흐름에 의해 탈리되는 단계
: 탈리는 수력에 의한 연속적 및 부분적 손실로서 생물막이 산소나 기질의 부족 때문에 깊은 내부로부터 떨어져 나가는 박리현상과는 구별되어야 한다. 생물막 표면의 탈리는 생물막 두께가 용액의 점성층 두께를 초과하면서 더 증대된다.

생물막여과(biofilter)공법은 구조적으로 사여과법과 매우 유사하나, 사여

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

과법에서는 수류에 의한 이동만이 존재하게 되고, 생물막여과(biofilter)공법의 여재층 내에서는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 하강하는 수류와 상승하는 기상류(호기조인 경우는 공기, 무산소조인 경우는 탈질된 질소가스)의 혼상류를 이루게 된다. 이러한 혼상류는 특히 호기성 생물막여과법에서는 기포의 체류시간을 길게 하는 원인이 되어 미생물의 산소 이용효율을 높일 수가 있게 된다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
Fig. 2. Packed layer profile.

호기성 생물막에 의한 물질대사를 모식적으로 나타낸 것이 Fig. 3이다.

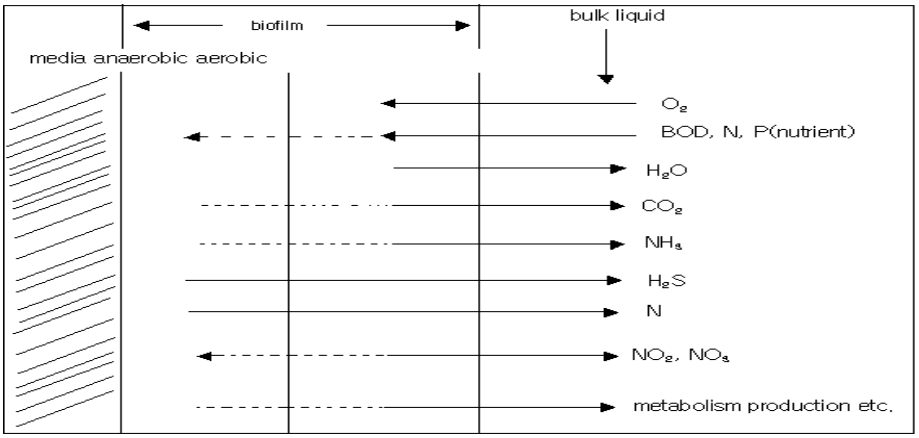


Fig. 3. Diagram of metabolism with biofilm.

배수중의 유기물 및 질소, 인 등은 생물막에 존재하는 미생물에 의해 호기성하에 섭취된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 생물막의 반응에 있어서는 주로 영양원과 산소가 제한요인이 된다. 생물막의 성장이 계속되어 그 두께가 증대하게 되면 산소가 생물막의 내부에 침투하지 못하게 되어 혐기성층이 존재하게 된다. 이 때문에 생물막의 계속 증식하게 되면 혐기성 층이 증대하고 유기물의 혐기성 분해에 의해 유기산이나 황화수소가 생성되어 악취가 발생하기도 한다. 그리고 이러한 분해가 진행되면 생물막은 접촉재로부터 일부 탈리되고 새로운 생물막이 형성되어 가기 시작한다.

호기성 생물막에서 유기물의 호기성 대사를 화학 양론적으로 나타내면 다음과 같다.(이규성 등, 1991)

$$(C_xH_yO_z)_n + nNH_3 + n\left(X + \frac{Y}{4} - \frac{Z}{2} - 5\right)O_2$$

$$\rightarrow (C_5H_7O_2)_2 + n(X-5)CO_2 + \frac{n}{2}(Y-4)H_2O \qquad 1)$$

제주대학교중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

즉, 유기물과 질소 화합물이 산소의 존재 하에서 미생물체와 탄산가스, 물을 생성한다. 그리고 증식된 미생물은 영양원이 부족하게 되면 다음과 같이 미생물 자신을 산화시키는 내생호흡(endogenous respiration)을 하게 된다.

$$C_5H_7O_2 + 5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 2H_2O + NH_3 \qquad 2)$$

3. 생물학적 질소제거

질소는 폐수 내에 용존상 및 입자상 암모니아, 유기질소와 아질산염 또는 질산염의 형태로 존재하고, 하수 내 대부분은 유기질소와 암모니아성 질소로 이루어져 있다. 이들은 폐수처리 시 다양하게 변하고, 아질산염 또는 질산염 형태의 산화된 질소는 하수 내 함량의 0.1% 이하로 존재한다. 유기질소는 생물학적 처리공정에서 박테리아의 단백질 분해와 효소의 가수분해로 암모니아성 질소로 전환된다. 세포내 12~13%의 질소가 함유되어 있기 때문에 암모니아성 질소는 세포형성을 위한 동화작용에서 이용된다. 생물학적 처리공정에서 질소제거를 위한 두 단계의 반응이 있는데, 첫 번째는 암모니아성 질소가 질산염으로 전환되는 생물학적 산화반응인 질산화와 질산화 반응으로 생성된 질산염을 질소가스로 전화시키는 탈질화 반응이 있다. 질산화 반응은 다시 두 단계로 일어나는데, 첫 번째는 *Nitrosomonas*에 의해 암모니아성 질소가 아질산염으로, 두 번째는 *Nitrobacter*에 의해 아질산염이 질산염으로 전환된다.

일반적으로 무기탄소를 이용하는 자가영양 미생물인 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 의해 질산화 반응은 연속적으로 일어난다. 두 번째 반응이 첫 번째 반응보다 훨씬 빠르기 때문에 생물학적 처리 과정에서 아질산염의 양은 비교적 낮다. 따라서 질산화 반응은 암모니아성 질소에서 아질산염으로 전환되는 산화 속도에 따라 좌우된다. 질산화 반응으로 형성된 질산화염은 성장을 위해 합성에 사용되거나 탈질화에 의해 감소된다. 탈질화 반응은 질산염을 질소가스로 환원시키는 생물학적 반응이고, 여러 단계의 생화학반응경로를 거쳐 최종 산물인 질소가스를 생성한다. 탈질화 반응은 에너지원으로 유기탄소를 이용하는 타가영양 미생물에 의해 반응이 일어나고, 탈질화 반응조에 산소와 질산염이 같이 존재한다면, 미생물은 유기물질을 산화시키는데 더 많은 에너지를 얻는 산소를 더 선호할 것이다. Fig. 4

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

는 생물산화에 의한 질소제거 공정을 보여준다.

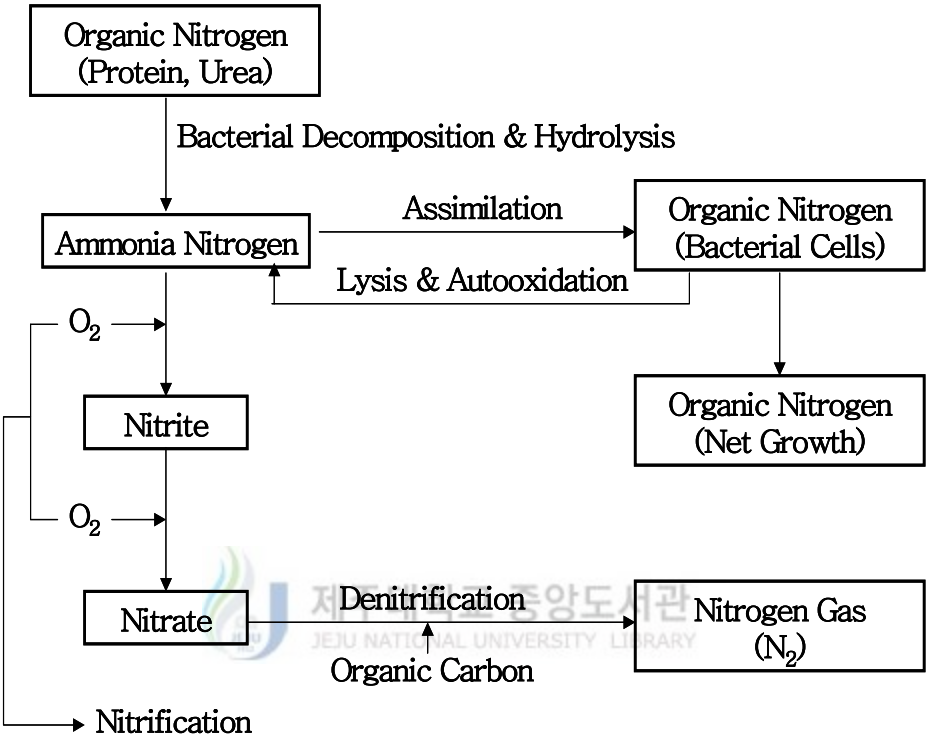


Fig. 4. Transformation of nitrogen in biological treatment process.

1) 질산화(nitrification) 반응

질산화는 암모니아성 질소를 중간 생성물인 아질산염을 형성하여 질산염으로 산화시키는 반응으로 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 의한 두 단계의 반응으로 진행되고 반응은 다음과 같다.

Nitrosomonas

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 4H^+ + 2H_2O + 2NO_2^- + new\ cells \qquad 3)$$

Nitrobacter

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- + new\ cells \quad 4)$$

Total reaction

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + H^+ + new\ cells \quad 5)$$

암모니아성 질소의 산화에 의해 발생하는 자유 에너지는 66~84kcal/mole이고, 아질산염의 산화는 17.5kcal/mole이 발생하는 것으로 알려져 있다(Painter, 1970). 만약 에너지 생성에 비례하여 세포가 생성된다고 가정하면, 질산염으로 아질산염의 산화보다 아질산염으로 암모니아성 질소의 산화로 형성되는 미생물의 양이 더 많을 것이다(Water Environmental Federation, 1992). 아질산염에서 질산염으로 산화과정에서 발생되는 에너지는 질산화를 일으키는 미생물의 에너지로 이용된다(Kwelle, 1992). 생물학적 처리 중 일어나는 질산화는 질산화 미생물이 얼마나 존재하는가에 따라 달라진다. *Nitrosomonas*의 수율계수는 0.05 ~ 0.29 g VSS/g NH_4^+-N, *Nitrobacter*는 0.02 ~0.08g VSS/g NO_2^--N로 알려져 있고, 일반적으로 설계목적을 위하여 0.15g VSS/g NH_4^+-N값이 이용된다(EPA, 1993).

산화와 합성을 포함하는 전체 경험식은 다음과 같다.

$$NH_4^+ + 1.83O_2 + 1.98HCO_3^- \rightarrow 0.98NO_3^- + 0.021C_5H_7O_2N + 1.88H_2CO_3 + 1.04H_2O \quad 6)$$

이와 같이, 질산화 화학양론식으로부터 제거된 암모니아성 질소 1g에 대해서 산소는 4.33g이 소비되고, 알카리도($CaCO_3$)는 7.14g이 소멸되고, 새로운 세포는 0.15g이 생성되고, 무기탄소는 0.08g이 소비된다. 폐수에서 알카리도가 낮거나 암모니아성 질소농도가 높으면 석회 또는 중탄산염을 사용하여 알카리도를 보충하여 질산화에 적합한 pH로 유지시켜야 한다

제주대학교 중앙도서관

(Richard, 1991). 질산화 반응에 미치는 pH의 영향은 7.0 ~ 8.0범위에서는 질산화에 영향은 거의 없고, 도시하수의 pH는 보통 이 범위 안에 들기 때문에 pH가 질산화 반응에 환경변수가 되질 않는다. 그러나 질산화에 의해 생성되는 산에 의해 pH저하로 미생물의 활성에 영향을 미치기 때문에 폐수에 알카리도를 보충하는 것이 중요하다.

모든 가정하수와 대부분의 산업폐수에 탄소성 유기물이 질소보다 훨씬 많이 존재한다. *Hetetotrophic* 미생물의 성장이 *autotrophic*미생물 성장보다 더 빠르기 때문에, 총 미생물 중 *autotrophic* 미생물의 비율은 상당히 작다. 내생감소를 무시한다면, 질산화 미생물의 비율은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$F_N = \frac{a_N \cdot N_r}{a_N \cdot N_r + a \cdot S_r} \qquad 7)$$

여기서, F_N ; nitrifier fraction

a_N : nitrifier yield coefficient, g VSS/gNH_4^+-N

a : heterotrophs yield coefficient, g VSS/gBOD

N_r : ammonia nitrogen removed, mg/L

S_r : BOD removed, mg/L

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

질산화 반응은 일반적으로 4~45℃의 범위에서 일어나며 *Nitrosomonas*는 약 25℃, *Nitrobacter*는 10~20℃가 최적으로 알려졌다(Abeling & Seyfried, 1992). 그러나 Grunditz와 Dalhammar(2001)의 연구에 의하면 *Nitrosomonas*의 경우 35℃, *Nitrobacter*의 경우 38℃에서 최적으로 성장하는 것으로 보고되었다. 이와 같은 속(genus)의 미생물들이라도 종(species)에 따라 또는 주위 환경에 따라 최적 생장 조건이 바뀔 수 있음을 보여준다.

Ammonia oxidizers의 순수배양에 있어 성장을 위한 pH 범위는 5.8 ~

8.5 정도이며 nitrite oxidizers의 경우 6.5 ~ 8.5로 보고되었다(Watson 등, 1989). pH가 5.8 이하에서는 질산화가 일어나지 않는 것으로 알려졌다(Princic 등, 1998). 기존의 연구에 의하면 pH를 7.2에서 5.8로 낮추었을 때 질산화 반응이 현저하게 저하되지만, pH를 다시 7.2로 높여 주었을 경우 급격히 질산화율이 회복되는 것으로 보고되었다. 이는 낮은 pH는 질산화 미생물에 저해일 뿐 독성을 나타내는 것이 아님을 의미한다(Randall 등, 1992).

용존산소의 제한은 질산화에 있어 가장 중요한 저해 요소 중의 하나이며 실제 공정에 있어 폭기에 따른 경제성으로 인해 중요하게 인식되고 있다. 보통 용존산소의 농도는 0.5 ~ 2.5 mg/L 이상이어야 하며 미생물 체류시간이 길어지면 낮은 용존산소에서도 질산화가 가능하지만 짧은 SRT에서는 충분한 용존산소가 공급되어야 한다(EPA, 1993). 일반적으로 *Nitrosomonas*의 경우 용존산소 농도가 1 mg/L 이상, *Nitrobacter*의 경우 2 mg/L 이상에서 저해를 받지 않고 질산화를 수행하는 것으로 알려졌다(Princic 등, 1998).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

질산화 반응에 독성을 일으키는 물질로는 중금속, 유기화합물, ammonium, nitrite 등 다양한 물질이 있으나 이들의 정량화는 쉽지 않다. 이는 질산화율에 영향을 미치는 요인이 독성물질 뿐만 아니라 온도, pH, 용존산소, 유기물 부하 등이 상호작용하기 때문이다. 일반적으로 Ni과 Cu는 0.25 mg/L, Cu는 0.1 ~ 0.5 mg/L의 농도에서 *Nitrosomonas*의 성장에 독성을 미치며, Ni과 Zn의 농도가 3 mg/L 이상이면 질산화에 100% 저해를 주는 것으로 보고되었다. 저해 유기화합물로는 Thiourea, Allyl-thiourea, Histidine 등이 알려지고 있다.

(2) 탈질화(denitrification) 반응

생물학적 질산화 반응에 의해 생성된 질산염은 동화작용과 이화작용에 의해 제거되는데 동화작용은 세포합성을 위해 암모니아로 전환하는 것을 의

미하고, 이화작용은 질산염을 보다 더 환원된 형태로 바꾸는 생물학적 전환공정인 탈질화 반응이다. 이화작용이 질소제거의 주 메커니즘으로 다음의 경로를 통하여 질산염이 질소가스로 전환된다(Clifford 등, 1992).

NO_3^-	→ NO_2^-	→ NO	→ N_2O	→ N_2	
Nitrate	Nitrite	Nitric oxide (gaseous)	Nitrous oxide (gaseous)	Nitrogen (gaseous)	8)

질산염(NO_3)에서 아질산염(NO_2)으로 환원될 때 효소가 필요한데, nitrate reductase가 이 환원과정의 촉매역할을 한다. 일반적인 탈질 미생물들은 용존산소가 존재하지 않고 질산염이 존재하면 nitrate reductase를 생성하고, 미생물에 따라 차이가 나지만 이 효소의 생성과정은 수 십분에서 수 시간 내로 아주 빨리 이루어진다. 그러나 질산염이 없고 용존산소가 존재하면 효소의 생성이 즉시 중지한다. 아질산염의 환원은 산성이나 중성조건에서 N_2O와 H_2O로 분해되고, 질소가스(N_2)를 형성한다. 만약 아질산염이 온도, 독성물질, pH, 용존산소에 의해 다음 단계로 진행되지 않으면 아질산염의 축적이 일어나 탈질은 급격히 감소하게 된다. NO가스는 아질산염으로부터만 생성되고, 불안정한 화합물로 생성 즉시 미생물 내부 대사과정에 의하여 N_2O로 전환된다. N_2O가스는 정상적인 탈질에서 생성되는 중간생성물로 미생물 세포내에서 바로 질소가스로 전환된다.

탈질화 반응은 최종 전자수용체로 산소대신에 질산염을 이용할 수 있는 heterotrophic 미생물에 의해 일어난다. 탈질화 반응에서 탄소성 유기물의 소비는 호기성공정과 유사하지만, 최종 전달 단계에서 차이가 있다. 고정생물막 공정은 호기성 반응조에서 무산소를 구성할 수 있기 때문에 호기성공정과 탈질화가 동시에 일어날 수 있다. 성공적인 탈질화 반응은 탄소성 유기물에 달려 있다. 일반적으로 탈질화를 위해 사용될 수 있는 전자 공여체로 여러 가지가 이용될 수 있는데 아세트산, 메탄올, 구연산과 같은 순수

화합물과 미처리 생활하수, 식품산업폐기물, 발효된 양돈슬러지 등이 사용된다. 가격 및 효율 면에서 지금까지 가장 선호하고 있는 외부탄소원은 메탄올이다.

탈질반응에 관여하는 박테리아는 여러 생리학적 (유기영양체, 무기영양체, 광영양체), 분류학적 그룹에 속하며 다양한 에너지원 (유기물, 무기물 또는 빛)을 이용할 수 있다. 탈질화 작용을 수행할 수 있는 미생물들은 다음 속에 속한다 : *Pseudomonas, Bacillus, Spirillium, Hyphomicrobium, Agrobacterium, Acinetobacter, Propionobacterium, Rhizobium, Corynebacterium, Cytophaga, Thiobacillus, Alcaligenes* 이중 가장 널리 퍼져있는 속은 *Pseudomonas* (*P. fluorescens, P. aeruginosa, P. denitrificans*)와 *Alcaligenes*로 토양, 물과 폐수에서 발견된다(Painter, 1970., Tiedje, 1988). 이들 미생물과는 달리 *Halobacterium* 과 *Methanomonas*는 질산성질소와 산소가 결핍되었을 때 탈질반응 시 질산성질소가 아닌 산소도 이용하는 것으로 나타났다(Skrinede 등, 1982).

탈질반응식을 단순화시킨 것이 Monod 식으로 표현될 수 있고, 이것을 이용하여 탈질미생물의 성장률을 다음과 같이 나타낼 수 있다(U.S. EPA, 1993).

$$\mu_{DN} = \mu_{DN,max} \frac{N}{K_N + N} \times \frac{C}{Ks + C} \qquad 9)$$

여기서, μ_{DN} : 탈질미생물의 비성장 속도, d^{-1}

$\mu_{DN,max}$: 탈질 미생물의 최대비증식속도, d^{-1}

K_N : 질산성질소 포화농도, mg/L

N : 질산성질소 농도, mg/L

C : 유기탄소원 농도, mg/L

Ks : 유기탄소원의 포화농도, mg/L

탈질반응 시 전자수용체로 질산성 질소보다 O_2를 이용하는 것이 에너지 발생량 면에서 더 유리한데, 만일 두 가지 성분이 존재할 경우 O_2를 선호한다. 한편, 호기성 상태의 DO가 존재할 때도 탈질산화 반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 이는 슬러지 플록 내부가 혐기성 또는 무산소 상태가 되어 산소전위차가 존재하는 것을 입증한다. 만일 질산화조에 Media를 충전한 경우 생물막의 존재로 외부는 질산화가 일어나면서 내부에는 탈질반응이 일어나는데 이 반응을 적절히 활용하면 질산화 효율을 높였다는 연구결과도 있다(Shin 등, 1991).

탈질과정에서 비 탈질율(specific denitrification rate)은 온도에 따라 영향을 받으며 통상 온도 범위인 5 ~ 30℃에서는 일반적인 Arrhenius의 법칙을 따른다. 생물학적 공정의 반응률에 대한 온도의 영향은 일반적으로 식 10)과 같이 표현한다. 온도 영향 계수는 일반적으로 1.03 ~1.20의 범위이지만 1.08이 대표적이다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K_T = K_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \qquad 10)$$

여기서, K_T : T℃에서 탈질률(mg NO_3^--N/g VSS · day)

K_{20} : 20℃에서 탈질률(mg NO_3^--N/g VSS · day) = 상수

θ : 온도 영향계수

T : 온도(℃)

탈질화가 진행되는 동안 일반적으로 알칼리도가 생성되어 pH가 상승하지만 탈질 반응에는 큰 영향을 미치지 않는다. 탈질을 위한 pH 범위는 6.5 ~7.5 사이로 알려졌으며 pH 8.0 ~9.0 및 pH 4.0 ~ 7.0 에서는 탈질율이 감소하는 것으로 알려졌다.

용존산소의 존재는 탈질화를 위한 효소체계를 억제하며 nitrate와 함께

존재하면 유기물 산화에 있어 우선적으로 산소를 이용하기 때문에 반드시 무산소 조건으로 유지시켜 주어야 한다. 그러나 기존의 연구에 의하면 활성 슬러지를 이용한 탈질 실험에서 용존산소 농도가 0.5 mg/L 에서도 탈질이 발생함을 보였다. 이는 슬러지 floc 내부에 용존산소가 0에 가까운 무산소 상태에 기인한 것으로 추정하였다.

4. 생물학적 인 제거

세포내의 인 함량은 건조무게비로 1.5~2% 정도가 되어 기존 활성슬러지법에 의해서는 세포합성에 필요한 만큼의 인이 제거되기 때문에 처리효율이 낮다. 그러나 Fig. 5에 나타낸바와 같이 혐기성 상태에서 인을 방출하고 호기성 상태에서 인을 과잉섭취하는 Luxury Uptake를 이용한 처리방법은 인을 함유한 폐수가 혐기성과 호기성 상태를 거치면서 인이 방출되고 또 과잉섭취 됨으로써 높은 인 제거효율을 얻을 수가 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

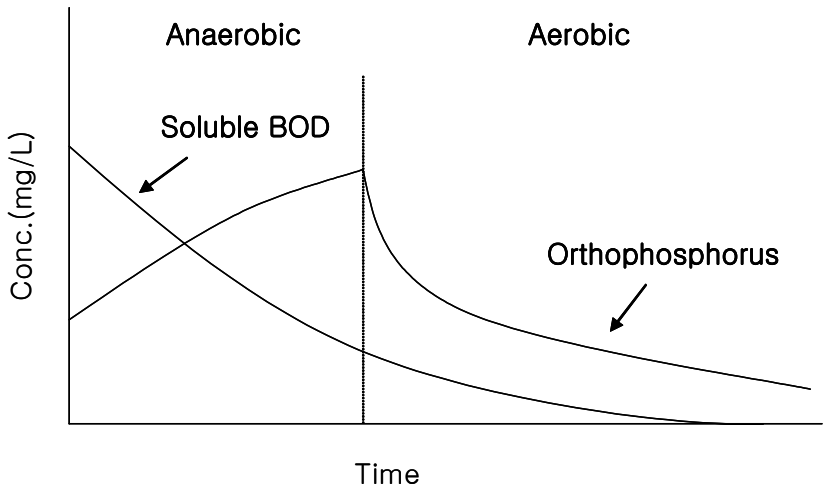


Fig. 5. Concept of the biological phosphorus removal.

Luxury Uptake 에 대해서는 아직도 여러 학설이 대립되고 있는 실정이나 *Acinetobacter*가 중요한 역할을 하며 혐기성 상태에서 유기물은 PHB 형태로 저장되고 Polyphosphate가 Orthophosphate로 변화되어 방출되고 호기성 상태에서 축적과 유기물의 산화분해가 진행되면서 인을 과잉섭취한다는 기본개념은 일치한다. 또한 중요한 사실은 호기성 상태에서 인의 과잉섭취가 일어나는 것과 같이 산소 외에 다른 Electron Acceptor 즉, NO_3^-와 같은 물질들이 존재하면 산소가 없는 상태에서도 인의 방출이 방해받게 되어 혐기성조에서 인의 방출을 효율적으로 하기 위해서는 NO_3^-를 제거해야 한다는 것이다.

생물학적 인 제거작용을 설명하기 위한 모델들이 제시되어 있는데 이 모델들은 모두 다음과 같은 공통사항을 갖고 있다.

- 생물학적 인 제거를 위해서는 혐기성/호기성의 Sequencing이 필요하다.
- 아세테이트와 같은 짧은 지방산(short chain fatty acid; SCFA)이 혐기성 단계에서의 반응에 중요한 역할을 한다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

생물학적 인 제거에는 여러 종류의 미생물이 관여하게 되는데 이들을 Bio-P 또는 Poly-P 미생물이라고 하며 이들 중 *Acinetobacter*가 대표적인 미생물이다. 이들은 그램음성(gram negative) 미생물로서 탄수화물의 분해를 위한 경로 중의 하나인 Glycolysis를 거치는 기능이 결여되어 있으나 TCA Cycle을 거치기에 필요한 효소들을 보유하고 있다. *Acinetobacter*와 같은 Bio-P 미생물의 특성들을 고려하여 제안된 모델들 중 최근 제시된 모델들을 설명하면 다음과 같다.

① Model Ⅰ: Comeu/Wentzel 의 제안(Wentzel, 1990)

ㅇ 혐기성 상태 : 혐기성상태에서 아세테이트가 분해되면서 인이 방출되며 결과적으로 아세테이트(Ac)가 Acetyl-CoA를 거쳐 PHB[$(C_4H_6O_2)_n$]로 변화된다. 이들 반응을 종합하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있

다.

$$9nAc+9nATP+CoASH \rightarrow (C_4H_6O_2)_nCoA+9nADP+9nPi+2nCo_2 \quad 11)$$

즉, 1mole의 아세테이트가 분해되면서 1mole의 Pi가 방출되는 것을 알 수 있는데 NAD(P)H_2는 아세테이트가 TCA Cycle을 거치면서 생성되며 아세테이트가 PHB로 변화되는 것과 TCA Cycle을 거치는 것의 구분이 되어야 한다.

○ 호기성 상태 : 호기성상태에서의 반응은 다음과 같이 종합될 수 있다.

· PHB가 갈라져 대사작용에 사용되게 되는데 일부는 세포와 구성물로서 사용된다.

· 다른 일부는 Acetyl-CoA로 변하고 TCA Cycle로 진입하여 TCA Cycle을 거치면서 $NADH_2$가 생성되고 $NADH_2$가 산화되면서 ATP를 형성한다.

· 생성된 ATP는 세포합성과 Poly-P의 재합성에 사용되며 Poly-P를 합성하기 위한 인의 섭취와 양이온의 섭취가 진행된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

② Model Ⅱ : Mino Model(Mino, 1987)

○ 혐기성 상태 : 이 모델에서는 혐기성 상태에서의 반응으로 탄수화물의 분해가 필요하다는 것을 제안했으며 결국 Glycogen의 분해와 아세테이트가 PHB로 저장되면서 인을 방출하며 반응은 다음과 같이 표현되고 이 모델에 의하면 2mole의 아세테이트로부터 1mole의 인이 방출된다.

$$(C_6H_{10}O_5)+6nAc+3nATP \rightarrow (C_4H_6O_2)_n+3nADP+3nPi+2nCo_2 \quad 12)$$

○ 호기성 상태 : 호기성 상태에서의 반응은 Comeu/Wentzel 의 제안한 모델과 비슷하며 다만 PHB로부터 탄수화물이 다시 생산되어야 계속

다음의 혐기성 단계에서의 반응이 진행될 수 있다는 점이 다르다. 아직 PHB가 어떤 경로를 거쳐 탄수화물로 재합성되는가는 분명하지 않다. Mino의 Model은 실험실규모의 실험결과에 의해 제안된 것으로서 *Acinetobacter*가 EMP경로를 거칠 수 없다는 사실에도 불구하고 혐기성 상태에서 EMP경로가 필요하게 되어 모순이 있다.

③ Model Ⅲ : Mino Model의 모순을 해결하기 위해 EMP경로가 아닌 Enter-Doudorff(ED)경로를 거친다는 가정하에 변형된 Mino Model을 제안하였다.

○ 혐기성 상태 : 이 모델에서 제시하고 있는 혐기성 상태에서의 반응은 Fig. 6과 같은데 Mino가 제시하는 모델과 비슷하여 다음과 같은 반응식으로 종합될 수 있으며 이 모델에 의하면 1.5mole 아세테이트의 분해로부터 1mole의 인이 방출된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$$(C_6H_{10}O_5)_n+6nAc+4nATP\rightarrow(C_4H_6O_2)_n+4nADP+4nPi+2nCo_2 \quad 13)$$

○ 호기성 상태 : Mino가 제시한 모델의 경우와 같으면 역시 PHB로부터 탄수화물이 재생되는 과정이 필요하다.

지금까지는 아세테이트가 기질인 경우를 고려해 보았는데 아세테이트가 아니고 Glucose 등 탄수화물에 대해서는 각 모델들이 분명한 해석은 못하고 있다. Mino가 제시한 모델과 Model Ⅲ는 탄수화물의 분해가 설명되고 있으나 이때 생성되는 $NADH_2$의 축적이 EMP경로나 ED경로를 저해하기 때문에 Glucose가 직접 Poly-P 미생물에 의해 분해되는 것은 불가능하다고 볼 수 있다. 따라서 Glucose등이 존재할 경우는 Poly-P 미생물의 범위에 포함되지 않은 미생물이 Glucose를 일단 아세테이트로 변화시켜야만 분해가 진행된다

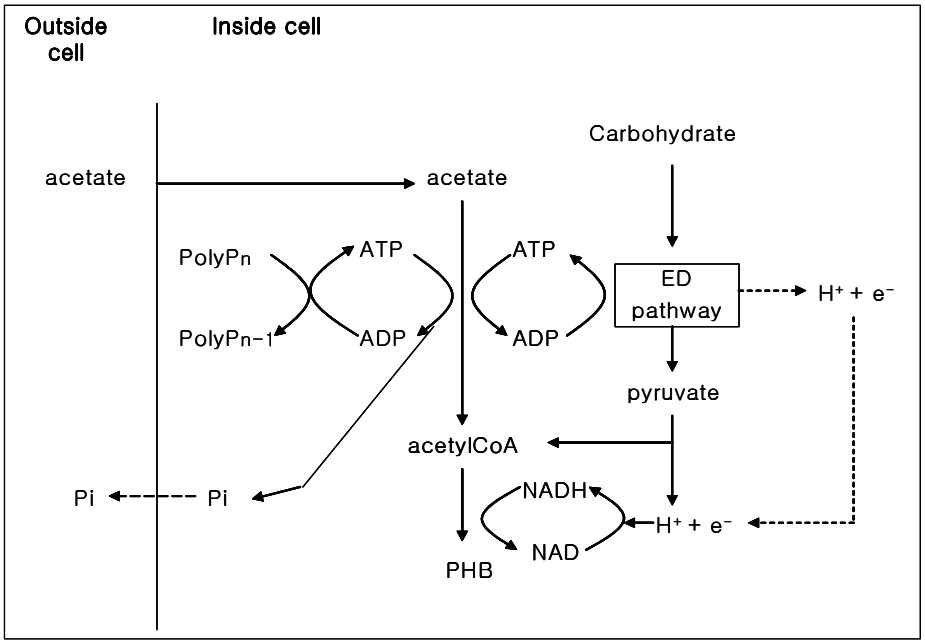


Fig. 6. Schematic Diagram of the Model Ⅲ.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

앞에서 설명된 생물학적 인 제거 과정을 단계적으로 정리하면 Fig. 7과 같다. 즉 아세테이트나 다른 형태의 SCFA가 혐기성 상태에서 보통 활성슬러지에 존재하고 임의성 미생물에 의해 형성되는데 이들은 주로 유입수의 용해성 유기물(soluble BOD)로부터 형성된다. 즉 아세테이트나 다른 형태의 SCFA가 혐기성 상태에서 보통 활성슬러지에 존재하고 임의성 미생물에 의해 형성되는데 이들은 주로 유입수의 용해성 유기물(soluble BOD)로부터 형성된다. 형성된 SCFA는 Bio-P/Poly-P 미생물들에 의해 분해가 되는데 저장된 Polyphospate의 가수분해에서 발생되는 에너지를 이용하여 인이 방출되고 SCFA는 PHB로 세포내에 저장된다.

혐기성 상태는 인을 축적하는 미생물의 형성을 촉진시키는데 *Acineto - bacter*는 느린 성장속도를 갖고 있으며 간단한 탄수화물을 기질로 사용하기 때문에 혐기성 조건이 없는 활성슬러지 공정에서는 많이 발견되지 않는다. 호기성 상태에서는 저장된 기질이 사용되면서 인이 섭취되어

Phase	Reaction
Anaerobic phase 1. Fermentation 2. Phosphorus release	· transformation of SBOD into SCFA (facultative microbes) · transference of SCFA into cells · phosphorus release · accumulation of PHB as transformed SCFA
Aerobic phase 1. Phosphorus uptake 2. New cells composition	· PHB-oxidation · removal from phosphorus solution · formation of a cell of rich phosphorus
Phosphorus removal 1. Waste sludge	· phosphorus removal by waste sludge

Fig. 7. Biological phosphorus removal process.

Polyphosphate 형태로 저장되며 Bio-P/Poly-P 미생물이 증가된다. 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 발생되는 슬러지량이 적어지고, 이로 인해 생물학적 인 제거량이 감소되는 결과를 초래하며, 너무 짧아지면 세포합성에 방해가 된다. 운전조건에 따라 10~20일 사이의 SRT가 제시되고 있다.

제주대학교 중앙도서관

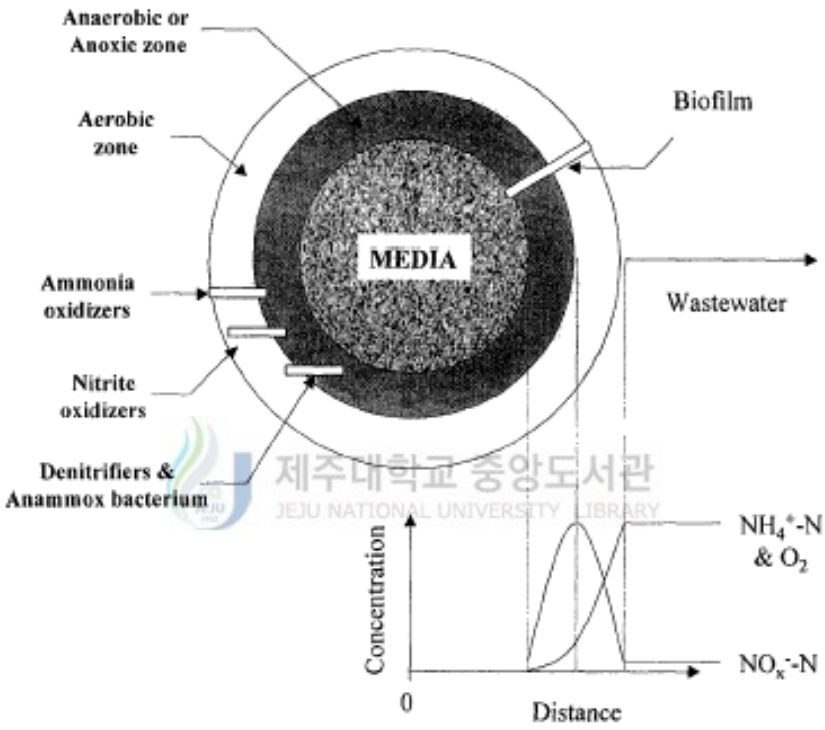
5. 생물여과(biological aerated filter : BAF) 반응기 시스템

독립영양 질산화 미생물은 종속영양 미생물에 비해 성장 속도가 느리기 때문에 반응기에서 수류학적 체류시간이 빠를 경우 wash out 되기 쉽다. 따라서 효과적인 질산화 반응을 위해서는 긴 미생물 체류 시간과 또는 넓은 반응조가 필요하다. 생물여과 반응기는 미생물들이 여재에 부착하여 성장하기 때문에 미생물 체류시간을 길게 유지할 수 있고 고농도로 질산화 미생물들이 부착되어 있으므로 높은 ammonia 부하에서도 처리효율이 안정적으로 유지 될 수 있으며 반응기 부피도 상당히 줄일 수 있다. 미생물의 생물막을 통한 고정은 일반적으로 활성 슬러지법의 단점으로 인식되어 온 슬러지 팽화(bulking)를 극복할 수 있다. 또한 활성 슬러지 공법을 이용하여 선택적 질산화를 수행할 경우 용존산소 제한으로 인해 SVI(sludge volume index)가 저하되며 침전 효율이 낮아질 수 있다. 미생물이 생물막에 부착된 생물여과 반응기를 사용하면 이러한 침전 저하로 발생하는 문제점이 없으며 생물막 내부로의 산소전달 제한으로 nitrite가 축적될 수도 있음이 보고되었다(Garrido 등, 1997). BAF는 충진된 여재에 고농도로 미생물들을 부착시킬 수 있으므로 단위 부피당 제거효율이 우수하고 충진 여재의 부유물질 여과기능으로 인해 별도의 2차 침전시설이 필요 없어 경제적으로 큰 이점을 지닌다.

Fig. 8에 여재의 생물막 내로 기질 및 산소의 농도 구배를 나타내었다. 폐수 내 ammonium은 생물막 바깥쪽의 호기성 지역에서 ammonia oxidizers에 의해 nitrite로 먼저 산화되고 안쪽의 nitrite oxidizer에 의해 nitrate로 산화되어진다. 이때 용존산소는 ammonium 산화에 먼저 사용되므로 충분한 산소가 공급되지 않으면 nitrite oxidizers들은 제한을 받게 된다. 또한 생물막 안쪽으로 갈수록 급격히 산소 농도가 떨어져 무산소 혹은 혐기적상태가 되므로 이 지역에서는 혐기성 종속영양 미생물에 의한 탈

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

질화가 일어날 수 있다. 또한 ammonium과 산화된 nitrite가 동시에 존재하는 지역이 형성되어 혐기적 ammonium 산화가 일어날 가능성이 있다(Jetten 등, 1999; Kuai & Verstraete, 1998).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 8. Schematic representation of possible combined nitrification and denitrification mechanism by microorganisms in porous media(Backti & Dick, 1992).

현재 국내에 상용화된 생물여과법으로는 다음과 같은 공법들이 있다.

① 입상 황을 이용한 공법

물리화학적 처리를 통하여 부유물질(SS) 및 인(P)을 제거하고, 여재가 충전되어 호기상태로 운전되는 생물막여과조(산화조 및 질산화조) 여재층에 유입원수를 통수시켜 여재의 표면에 부착된 생물막(biofilm)에 의해 유

입원수중의 유기물 및 암모니아를 산화시키며, 입상 황이 충전된 무산소 조건의 생물막여과조(입상 황 탈질조)에서 황(S)을 수소공여체로 사용하는 독립영양 탈질균이 생물학적 탈질을 수행하는 하수처리기술이다.

황(S)을 수소공여체로 이용하여 탈질을 수행할 때 고려되는 경험적인 반응식은 다음과 같다.

$$1.1S + 1.0NO_3^- + 0.7H_2O + 0.34CO_2 + 0.08HCO_3^- + 0.08NH_4^+ \rightarrow 0.08C_5H_7NO_2 + 0.5N_2 + 1.1SO_4^{2-} + 1.2H^+ \quad 14)$$

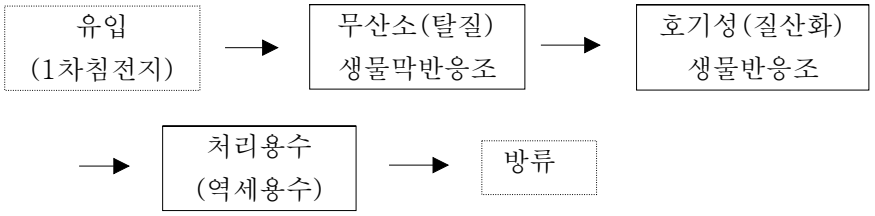
수중의 인을 제거하는데 있어 화학적 인제거의 원리는 수중에 용존되어있는 인화합물에 황산알루미늄을 주입하여 인산알루미늄형태의 침전물을 형성시켜 제거하는 원리로서 반응식은 다음과 같다.

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14.3H_2O + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2AlPO_4 + 3SO_4^{2-} + 14.3H_2O \quad 15)$$

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

② 전탈질 생물여과공법

Clay 재질의 소성 입자인 BIOFIL^{TM} 여재(expanded clay)를 충전한 무산소(탈질) 생물여과조와 호기성(질산화) 생물여과조로 구성된 상향류 유입방식으로서, 호기성(질산화) 생물여과조에서 산화된 질산성질소를 무산소(탈질) 생물여과조로 내부반송시켜 유입수중의 유기탄소원을 이용하여 탈질시키는 전탈질 기능과, 여재층의 물리적 여과기능과 여재층 표면 및 공극에 부착된 미생물막의 포획기능 및 생물학적 분해기능을 이용하여 하수중의 유기물질 및 질소를 처리하는 기술이다.

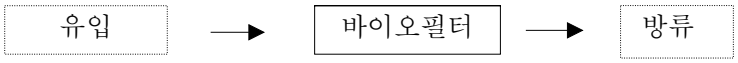


③ 바이오휠터(biofilter)를 이용한 공법

혐기성부패조를 거친 오수가 흡수성 여재인 바이오휠터가 충진된 조상부에서 노즐을 통하여 간헐적으로 살수되면, 자연유하에 의해 통과되면서 바이오휠터 여재층에 형성된 호기성미생물들에 의해 유기물질의 산화분해 및 부유물질이 제거되는 살수여상방식의 오수처리기술이다.

기존의 살수여상에서는 오·폐수와 공기의 유로가 동일하여 오·폐수가 살수되는 동안 공기의 흐름의 차단된다. 따라서 기존의 살수 여상은 여재하부에 충분한 공기의 흐름이 보장되지 않으나, 이 공법은 흡수성 여재의 특성에 의해 반응조내에서 공기와 오폐수의 흐름이 분리되므로 공기공급으로 여재 표층에는 원활한 산소공급에 의한 호기성 조건을 부여할 수 있고, 여재 심층에는 혐기성 조건이 생성되어, 전체적으로 임의성 조건이 형성된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



④ 부상식 여재를 이용한 공법

혐기조, 무산소조, 호기조, 침전조 및 생물막여과반응조(biological aerated filtration;BAF)의 공정으로 구성된 이 기술은 혐기조와 무산소조에서는 유입수 중의 유기물을 이용하여 질소·인을 제거하고, 부상식 여재를 충전한 생물막여과반응조에서는 침전조 월류수를 질산화함과 동시에 부유물질을 여과·처리할 수 있는 처리기술이다.

Table 1은 생물여과법을 이용하여 국내에서 개발된 신기술의 결과를 나

타낸다(환경부, 2002).

Table 1. The removal efficiency and SS, organic material and nutrient substrate concentrations of influent and effluent on the new advanced sewage treatment processes in korea

Company	Items	Concentration(mg/L)		Removal efficiency (%)
		Influent	Effluent	
HD (HRT:11.31hr)	SS	192.6	5.0	97.4
	BOD	122.3	6.1	95.0
	COD_{Mn}	65.7	8.8	86.6
	T-N	37.9	8.4	77.9
	T-P	4.0	0.6	83.8
H (HRT:13.55hr)	SS	160.7	3.0	97.4
	BOD	146.9	4.1	96.5
	COD_{Mn}	72.0	8.1	88.7
	COD_{Cr}	265.5	19.5	91.4
	T-N	27.5	8.3	65.4
	T-P	4.0	0.3	90.7
K (HRT:9.54hr)	SS	147.1	2.2	98.0
	BOD	104.5	2.8	96.7
	COD_{Mn}	65.4	8.1	87.6
	T-N	29.5	7.7	70.2
	T-P	3.7	0.6	80.1
S (HRT:8.95hr)	SS	113.4	6.4	91.2
	BOD	101.4	5.7	93.4
	COD_{Mn}	54.9	9.2	82.5
	T-N	27.4	9.1	63.4
	T-P	3.3	0.9	67.8
SM (HRT:13.79hr)	SS	66.4	10.3	80.3
	BOD	69.1	6.2	89.6
	COD_{Mn}	33.5	9.9	68.1
	T-N	23.0	11.6	44.5
	T-P	2.2	1.1	49.1

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

6. 간접폭기형 침적생물여과(InSub)장치

1) 간접폭기형 침적생물여과장치(InSub)의 기본 개념

InSub(indirectly aerated submerged biofilter) 장치는 공기나 다른 기체 흐름에 의해 반응기내의 액체가 순환되는 반응이다. 부가적으로 이들 기체흐름은 기상과 액상간의 물질전달과 열전달과의 중요한 역할을 수행한다. 일반적으로 산소가 배지로 전달되어 대사물질이 제거된다.

InSub장치는 반응조 내의 흐름 특성에 따라 4부위로 나눌 수 있으며, 그 특성은 다음과 같다. 기체가 주입되고, 유체의 상승기류가 일어나는 부위를 "상승부(riser)"라 하고, 유체의 하강흐름이 일어나는 부위를 '하강부(downcomer)"라 한다. 바닥부(base)는 InSub장치의 설계에 그리 중요하지 않으나, 기상 체류량, 액상 순환속도 및 고체 입자의 흐름에 영향을 미친다. 기체 분리기(gas separator or head space)는 반응기의 윗부분으로 액 순환과 기체의 분리가 일어난다.

InSub장치에서의 내부순환은 상승부와 하강부 간의 유체 평균밀도 차이에 의한 압력차(△P) 때문에 발생된다.

$$\triangle P = Hg(\rho_d - \rho_r) = H\rho g(\varepsilon_{Gr} - \varepsilon_{Gd}) \qquad 16)$$

여기서, H : 상승부의 높이(m)

ρ : 액상에서의 유체의 평균 밀도(kg/㎥)

ρ_d : 하강부에서의 유체의 평균 밀도(kg/㎥)

ρ_r : 상승부에서의 유체의 평균 밀도(kg/㎥)

ε_{Gr} : 상승부에서의 기상 체류량

ε_{Gd} : 하강부에서의 기상 체류량

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2) 간접폭기형 침적생물여과장치(InSub)의 특징

InSub장치는 다음과 같은 특징을 갖고 있다.

첫째, 오·폐수중의 유기물과 질소·인 등의 산화분해를 위한 공기의 공급을 이중관(column)구조의 반응조의 내부관으로 송입시켜서, 부상매질의 충진층을 확장된(expanded)의 상태로 유지토록 하여 유입 오·폐수와 부착미생물의 접촉효율을 최대화하고,

둘째, 전체 물의 흐름을 층류(laminar flow)상태로 유지시켜서 부착미생물과의 접촉에 의한 생물학적 반응과 더불어 충진매질층에의 물리적 내부여과기능이 동시에 이루어지며,

셋째, 내부로 송기되는 공기의 양을 조절하여 반응조내 수중의 DO를 조절함과 아울러 충진된 다공성 부상매질의 생물막을 보다 두껍게 형성시켜 매질 표면에의 호기영역과 매질 심부에의 혐기영역의 동시 조성을 효과적으로 하여 다양한 호기 및 혐기성 미생물의 서식환경을 가능하게 하고,

넷째, 반응조 내 과잉 충진층에의 과잉생성 생물체의 탈리는 일정 주기적으로 공기의 공급을 차단한 후, 부상된 매질에의 약간의 물리적 충격만으로 이루어질 수 있어서 저동력형 역세척으로 자동화 할 수 있으며,

다섯째, 반응조 내 과량의 미생물을 보유할 수 있어서 유입 오·폐수의 충격부하에의 완충능력이 탁월하며,

여섯째, 낮은 유기물부하(F/M)조건에서 미생물의 내생호흡(endogenous respiration) 등의 작용에 의해 폐슬러지의 발생을 탁월히 저감시킬 수 있으며,

일곱째, 충진 부상매질에 부착된 미생물을 특성화 또는 선별화 시킴으로써 특정 오염물질에의 효율을 강화시킬 수 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3) 간접폭기형 침적생물여과장치(InSub)에서의 흐름영역

InSub장치에서 기체가 반응기로 주입되어, 기체유속이 증가함에 따라 여러 흐름영역이 관찰된다. 낮은 기상유속에서는 기포상호간의 간섭이 적고, 기포가 반응기에서 거의 직선적으로 상승하며, 기포의 크기가 작고 균일하다. 이를 '기포흐름영역(bubble flow regime)'이라 한다. 기상유속이 증가함에 따라 유체의 기포밀도가 점점 증가하고, 기포간의 충돌빈도가 높아져 상호간의 간섭이 증가하면, 보다 큰 난류로 특징지어지는 기포의 합체가 일어난다. 이 영역을 '전이 영역(transition regime)'이라 한다. 기상유속이 더욱 증가하면 기포의 밀도가 증가하고, 기포의 크기가 커지고 기포의 모양이 불규칙해지며, 난류가 심한 '난류흐름영역(churn-turbulent flow regime)'에 도달하게 된다. 기상 유속이 더욱 증가함에 따라 빠르게 상승하는 둥근 모자형 기포(spherical caps bubbles or bullet nosed bubbles)가 생성된다. 이러한 흐름 영역을 '슬러그흐름영역(fully developed slug flow regime)'이라 한다. 둥근 모자형 기포의 크기나 생성빈도는 기상유속이 증가함에 따라 증가하고, 직경이 작은 반응기나 점도가 높은 유체에서 증가한다. 반응기의 직경이 작을 때는 기포의 크기가 반응기의 직경에 상응하기도 한다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 실험 장치 및 분석방법

1) InSub(indirectly aerated submerged biofilter) system

하수중의 유기물과 영양염류의 동시제거를 목적으로 약 4.5㎥유효용량의 InSub조와 동일 유효용량의 혐기/무산소조를 결합시킨 fig. 9, photo. 1과 같은 InSub system의 현장 모형실험장치를 J하수처리장에 설치하였다.

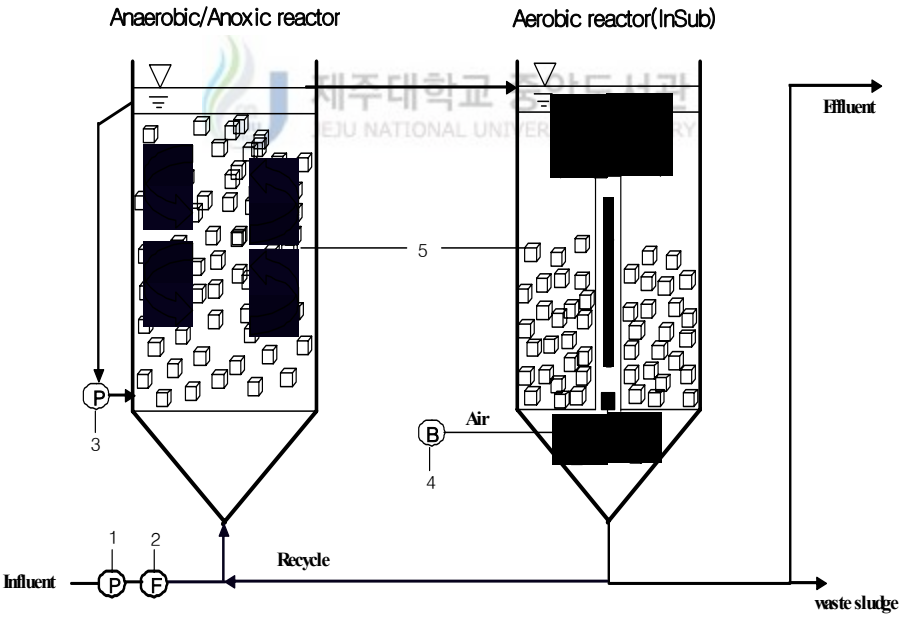


Fig. 9. Schematic flow diagram of InSub system.

1. Pump	2. Flow meter	3. Circulation Pump
4. Blower	5. Media	

Photo 1. Photo of InSub system for pilot plant

Pilot Plant는 철제 재질의 원통형으로 InSub조는 높이 3.3m, 외부관과 내부관 지름이 각각 1.5m, 0.25m의 이중관 구조로 내부로의 송기로 인한 airlift에 의해 저비중, 다공질의 특수여재가 침적상태로 충진되어 부착미생물의 최적증식조건을 제공함과 아울러 선회류에 의한 생물막 여과를 함께 수행할 수 있도록 하였다. 또한 혐기/무산소조에도 동일한 여재를 충진하여 혐기성 미생물이 부착될 수 있도록 하였다. 따라서 혐기/무산소조에서는 유기물의 혐기성 분해, 질소의 탈질화 및 인의 용출이 이루어지는 한편, InSub조에서는 혐기/무산소조에서 생물학적으로 분해되지 않은 유기물을 산화분해하고, 인의 제거와 질소의 질산화가 이루어지게 하였다.

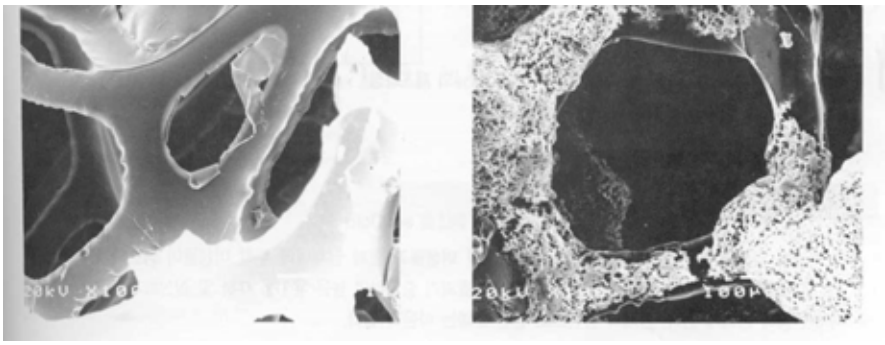
InSub조의 공기공급은 최대 1.65㎥/min 용량의 Blower(Model-042)를 사용하였고 산기관은 막힘 현상이 적은 에코산기관(ECO-Diffuser, Model EG-700)을 사용하여 InSub조 내의 DO를 4mg/L 이상 유지하도록 하였다. 또한 역세척을 위한 산기관 4개를 추가 설치하였다. 유입폐수를 공급하는 펌프는 정격출력 250W의 유입펌프와 혐기/무산소조 내 고른 혼합을 위한 125W의 순환펌프가 설치되어 있으며 유량계를 통하여 폐수

유입량을 측정할 수 있도록 하였다.

본 연구에서 사용된 부상매질(media)은 다공질의 내마모성 에테르계 폴리우레탄(polyurethane) 스폰지 담체로서 20㎜인 정육면체이고, 기공이 95%이상 파괴되어 반응조에 충진 되었을 때 미생물이 쉽게 부상매질의 안쪽으로 침투할 수 있으며, 매질 내부에 고정된 미생물에의 DO의 전달이 용이한 구조로 제작되었다. 또한 부상매질의 자체비중이 0.04 ± 0.01이기 때문에 최초 충진 시에는 반응조의 상부로 부상하게 되므로 혐기/무산소조, InSub조 각각 수면 하 50㎝, 30㎝의 지점에 상부분산판을 설치하고, 운전시간의 경과에 따라 매질에의 부착 및 충진 생물막의 증량에 따라 자연 침강되는 것을 지지하는 하부분산판을 설치하였다. 각 반응기의 Media 충진율은 혐기/무산소조, InSub조 각각 20%이다.

Photo. 2에는 본 연구에서 사용되었던 충진매질에의 미생물 부착 전·후의 표면을 현미경(OLYMPUS, Model PH-2)으로 찍어서 나타낸 것이다. 사진에서 매질의 표면과 내부까지 생물막이 부착·형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



(a) (b)

Photo 2. Photograph of media before(a) and after attaching(b) microbial

2) 분석항목 및 방법

각 운전조건의 유입수와 처리수에 대하여 Table 2와 같이 12개 항목을 분석하였다. 여기서 BOD는 20℃에서 5일간의 BOD를 측정하였고, COD는 $K_2Cr_2O_7$에 의한 방법 및 산성 100℃에서 $KMnO_4$에 의한 방법을 사용하여 측정하였다. T-N과 T-P는 고압멸균기(autoclave)를 이용하여 전처리 하였으며, NH_4^+-N, NO_2^--N, NO_3^--N는 GF/C여지로 여과 후 분석하였다.

반응조 내에 대해서 pH, ORP, 그리고 DO는 정기적으로 전극을 집어넣어 측정하였다. 이상의 항목에 대한 분석은 수질오염공정시험방법(1997) 및 Standard Method(1998)에 준하여 실시하였다.

Table 2. Analytical items and methods

Items	Analytical Methods
pH/ORP	Electrode Method(Istek 740 ; Korea)
DO	Electrode Method(Orion 810 ; USE)
COD_{cr}	Titrimetric Method(Open Reflux Method)
COD_{Mn}	Titrimetric Method($KMnO_4$, Acidic)
BOD	Winker Azide Modification Method(20℃, 5day)
SS	Gravimetric Method(Dry oven, 105℃)
T-N	Spectrophotometric Method($K_2S_2O_8$, 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

2. 유입하수의 성상

본 실험에 사용된 시료는 J하수처리장 1차침전지 유출수를 사용하여 오

후 1~2시 사이에 채취하였으며, 채취한 시료는 즉시 실험실로 옮겨 실험하였고 시료의 부패를 방지하기 위해 4℃에서 냉장 보관하였다. 본 실험에 사용한 유입수의 성상을 Table 3에 나타내었다.

유입수의 성상은 하수처리장 원수 BOD의 약 30%가 제거되는 1차침전지의 유출수를 본 실험에서 시료로 사용한 점과 물 사용량이 다소 많은 늦여름의 계절적 특성으로 인해 전체적인 농도가 낮은 것으로 생각된다.

Table 3. Composition of the Influent used in this study

Item	Maxium	Minimum	Mean
COD_{cr} (㎎/L)	173.21	53.35	102.11
COD_{Mn}(㎎/L)	59.40	31.68	43.12
BOD (㎎/L)	161.82	13.70	75.35
SS (㎎/L)	68.00	30.00	48.29
T-N (㎎/L)	51.72	12.50	39.15
NH_4^+-N(㎎/L)	26.40	9.15	16.16
NO_2^--N(㎎/L)	0.10	0.01	0.05
NO_3^--N(㎎/L)	2.89	0.43	1.21
T-P (㎎/L)	6.40	1.49	2.71
pH	7.80	6.92	7.19
BOD/T-N	3.13	1.10	1.92
BOD/T-P	25.28	9.19	27.80

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3. 운전조건 및 미생물 식종

본 연구수행의 가장 중요한 목표는 유출수의 총질소와 총인의 농도를 차후 강화될 방류수질기준인 각 10mg/L와 1mg/L 이하로 안정적으로 유지

하기 위한 첫 단계 운전인자 선정으로 최적 HRT를 도출하기 위함이다. 또한 유입수의 유기물 및 질소의 부하변동에 따른 유출수질 변동폭을 측정하여 공정특성을 고찰하고자 하였다.

우선 InSub system의 InSub조 내에 하수처리장 활성슬러지로 식종하여 15일간 적용시키면서 최종유출수의 COD_{Mn}과 NH_4^+를 지표로 정상상태에 도달할 수 있도록 유도하였다. 그러나 유기물 제거 및 질산화가 불규칙하게 일어났고, 이는 InSub조의 Media에 미생물의 부착이 미흡한 것에 기인된 것으로 판단하였다. 따라서 미국 ESU사 제품의 질산화 박테리아(BAC-300F)와 촉진제를 투여하여 24시간동안 원수 유입 없이 운전하였고 정상상태에 도달하여 2일후 시료채취를 시작하였다. 그 결과 질산화가 일어나기 시작했으며 유출수가 정상상태에 도달했음을 확인 할 수 있었다. 또한 혐기/무산소조에는 한국 T사 제품(제품명 Nitcell-A)의 혐기성미생물(*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Achromobacter*)을 식종하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

실험은 최종유출수가 정상상태에 도달한 후 수리학적 체류시간(hydraulic retention time; HRT)을 변경하여 실험을 행하였다. 적정 HRT를 산정하기 위해서 공탑속도 3.18m/min, 여재충전율은 혐기/무산소조와 InSub조 각각 20%로 하였고 HRT는 10hr, 9hr, 8hr, 7hr의 순서로 실험조건을 변경하여 실험을 행하였다.

Table 4. Operating conditions in this study

Superficial velocity	Packing Ratio		HRT	Quantity
	anaerobic/ anoxic reactor	InSub reactor		
3.18 m/min	20 %	20 %	10 hr	13.8 L/min
			9 hr	15.3 L/min
			8 hr	17.3 L/min
			7 hr	19.7 L/min

Ⅳ. 결과 및 고찰

본 연구에서는 하수고도처리장치로서 InSub공정과 혐기/무산소공정을 결합시켜 자체개발한 InSub system의 상용화를 위한 첫 단계 실험으로 현장모형실험에서의 HRT변화에 따른 변화를 살펴보았다.

Table 5는 본 현장모형실험의 운전기간 동안의 원수, 혐기/무산소조, InSub조에서의 온도, pH, ORP 그리고 DO를 나타내었다.

Table 5. Temperature, pH, ORP and DO during operation period

Items	Influent	Anaerobic/Anoxic reactor	InSub reactor
Temp.(℃)	*19.5 ~ 23.6 (20.9)	20.9 ~ 27.3 (22.8)	20.5 ~ 28.7 (23.7)
pH	6.9 ~ 7.8 (7.2)	7.0 ~ 7.7 (7.3)	6.0 ~ 8.1 (7.2)
ORP(㎷)	-263.4 ~ -126.7 (-201.8)	-439.1 ~ -313.5 (-357.1)	-225.2 ~ -76.7 (-148.2)
DO(mg/L)	0.90 ~ 1.88 (1.40)	0.00 ~ 0.12 (0.03)	4.61 ~ 7.39 (6.01)

* Minimum ~ Maximum (Average)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

부유물질과 유기물질 그리고 영양물질의 유입 · 유출농도 및 제거효율을 아래에 나타내었다.

1. HRT변화에 따른 SS농도 변화 및 제거효율

Fig. 10은 각각의 HRT에 따른 원수와 혐기/무산소조 그리고 InSub조 배

출수 농도 및 제거효율을 나타내었다. 실험은 HRT 10hr로부터 시작하여 점차 HRT를 낮추는 방법으로 실험을 행하였으며, InSub system에 미생물을 식종한 후 정상상태에 도달하여 2일째 되는 날부터 sampling을 하였다. 이때 초기 SS 배출농도는 1.0mg/L로 낮은 농도로 나타났으며 평균 3.10mg/L로 제거효율은 93.58%로 나타났다. 또한 HRT 9hr에서의 SS 초기배출농도는 0.5mg/L로 아주 낮은 농도로 나타났고 평균 1.46mg/L로 제거효율은 96.98%로 가장 좋은 효율을 나타냈다. HRT 8hr와 7hr인 경우에도 배출수농도가 2.83mg/L와 3.83mg/L로 제거효율은 각각 94.14% 및 92.07%로 모든 조건에서 높게 나타났다. 이처럼 모든 운전조건에서 높은 제거효율을 나타내는 반면에 본 실험과 같이 침적형 생물막 반응기를 이용한 이(2002) 등의 연구에서와 권(2003) 등에 의한 pilot plant에서의 운전과 비교 시 많은 차이가 있음을 알 수 있었다.

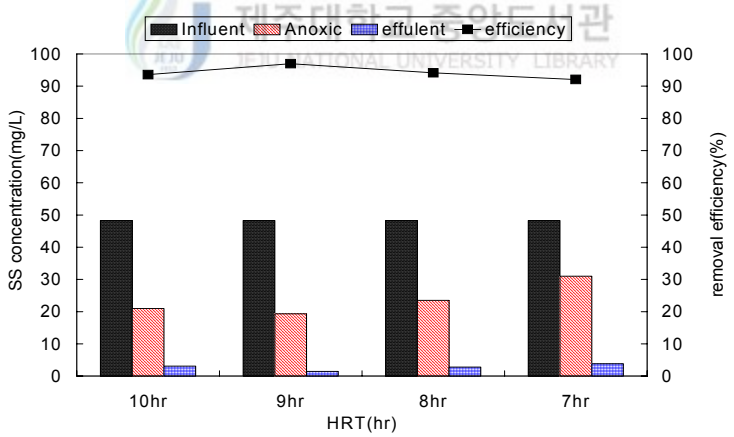


Fig. 10. The SS concentration on influent, anaerobic /anoxic and effluent and removal efficiency with the HRT.

또한 국내에서 개발된 생물여과법의 신공법들(Table 1)에 비해서도 InSub system은 아주 높은 제거효율을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 InSub 장치에서의 장점으로써 폭기에 의해 형성된 내부관에서의 상승류에

의해 내부순환이 일어나게 되고 이러한 내부순환으로 인해 외부의 침적생물막에 의해 반복 제거됨으로써 높은 제거효율을 나타내는 것으로 사료된다.

2. HRT변화에 따른 유기물농도 변화 및 제거효율

Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13은 HRT에 따른 유기물질 농도 및 제거효율을 알아보기 위해서 원수와 혐기/무산소조 그리고 InSub조의 배출수에 대한 BOD_5, COD_{Mn} 그리고 COD_{Cr}농도 및 제거효율을 나타내었다.

가장 높은 제거율을 보이는 HRT 9hr에서의 각 항목에 대한 각 조의 배출수 농도 및 제거효율에 대해서 살펴보면 BOD_5인 경우 7.09mg/L 및 90.59%이고 COD_{Mn}인 경우 9.84mg/L 및 77.18% 그리고 COD_{Cr}인 경우 16.42mg/L 및 83.92%로 나타났다. HRT 10hr에 대해서는 BOD_5의 경우, 9.05mg/L 및 87.99%로 COD_{Mn}인 경우 13.78mg/L 및 68.04%로 나타났으며, COD_{Cr}인 경우 23.63mg/L의 배출수 농도 및 76.86%의 제거효율을 나타냈다. 그리고 HRT 8hr에 대해서는 BOD_5의 경우, 8.79mg/L 및 88.33%로 COD_{Mn}인 경우 10.72mg/L 및 75.14%로 나타났으며, COD_{Cr}인 경우 16.58mg/L의 배출수 농도 및 83.76%의 제거효율을 나타냈다. 또한 HRT 7hr에 대해서는 BOD_5인 경우 13.05mg/L 및 82.68%로 COD_{Mn}인 경우 13.01mg/L 및 69.83%로 나타났으며 COD_{Cr}인 경우 26.76mg/L 및 73.79%의 제거효율을 나타내고 있다. 여기서 보면 HRT 9hr와 8hr은 비교적 유사하게 나타난 것에 비하여 10hr와 7hr에서의 제거효율은 상대적으로 낮음을 알 수 있었다.

한편, Table 1에서의 우리나라 신기술들에 비해 InSub system에서의 제거효율이 조금 낮게 나타나고 있는데, 이는 원수의 BOD/T-N비와 BOD/T-P비가 각각 1.9와 27.8로 유기물질에 비해 영양물질의 농도가 상

제주대학교 중앙도서관

대적으로 높기 때문에 유기물질 제거율이 낮은 것으로 사료된다.

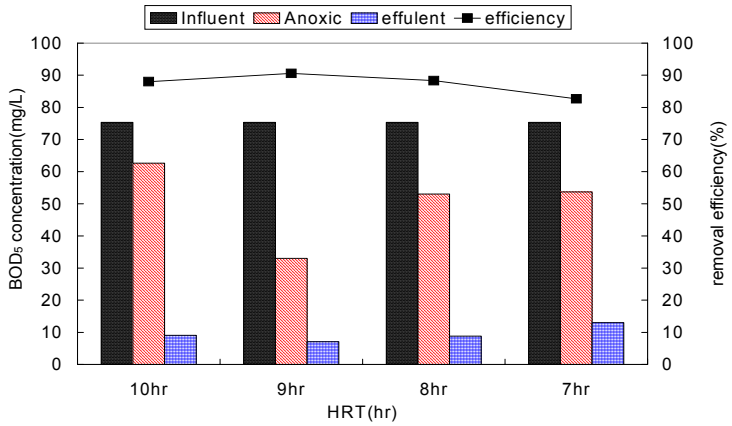


Fig. 11. Variation of BOD_5 concentration and removal efficiency with the HRT.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

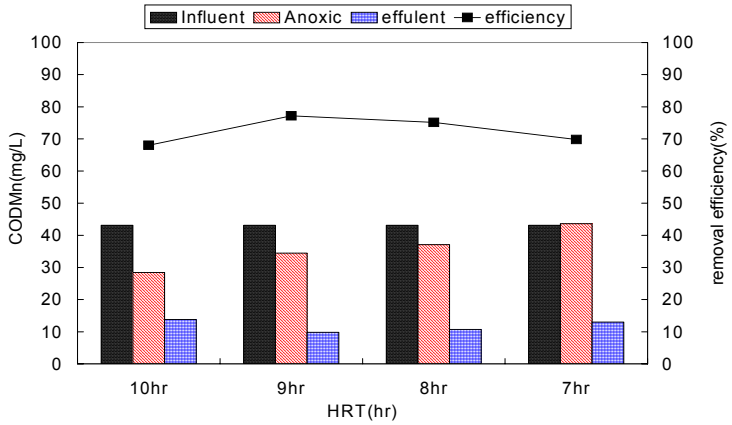


Fig. 12. Variation of COD_{Mn} concentration and removal efficiency with the HRT.

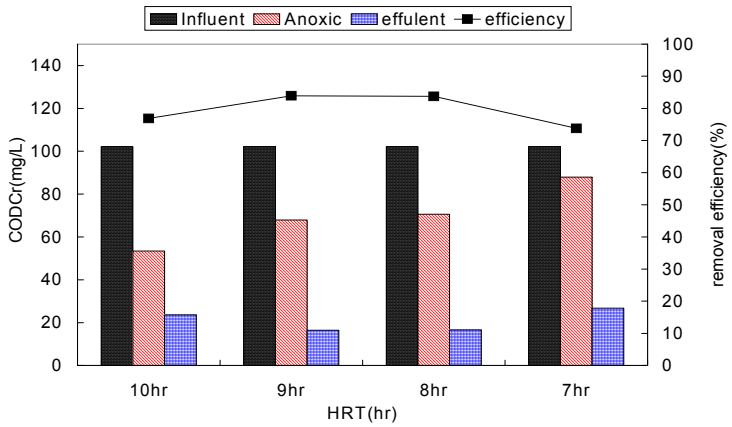


Fig. 13. Variation of COD_{cr} concentration and removal efficiency with the HRT.

3. HRT변화에 따른 질소농도 변화 및 제거효율

제주대학교 중앙도서관

질소를 처리함에 있어서 생물학적으로 질소를 제거하는 경우, 하수중의 NH_4^+-N가 호기성(aerobic) 상태에서 미생물에 의해 생물학적으로 질산화(nitrification) 되었다가 다시 무산소 상태에서 탈질화(denitrification) 반응이 일어나 질소화합물이 N_2로 환원됨으로써 이루어진다. 본 실험에 사용된 InSub system은 이러한 질산화와 탈질화를 이룰 수 있도록 설계된 것으로써 상부 및 Media 표면에서는 질산화가 일어나고 하부 및 Media 내부에서는 탈질화가 일어날 수 있도록 설계하였다. 본 연구에서는 무산소·호기조건을 교차시켜서 유기물과 질소를 동시에 제거할 수 있는 system으로써 HRT에 따른 실험조건에서는 내부반송을 하지 않았기 때문에 제거효율이 높지 않게 나타나고 있지만 생물막공법의 장점인 혐기·호기 조건이 동시에 한 반응조내에 존재하기 때문에 내부반송이 없는 활성슬러지공법에 비해 제거효율이 높게 나타나고 있는데, Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16, Fig. 17은 원수, 무산소조 및 InSub조 배출수의 NH_4^+-N, NO_2^--N, NO_3^--

N 및 T-N 농도와 NH_4^+-N, T-N 제거효율을 나타낸다.

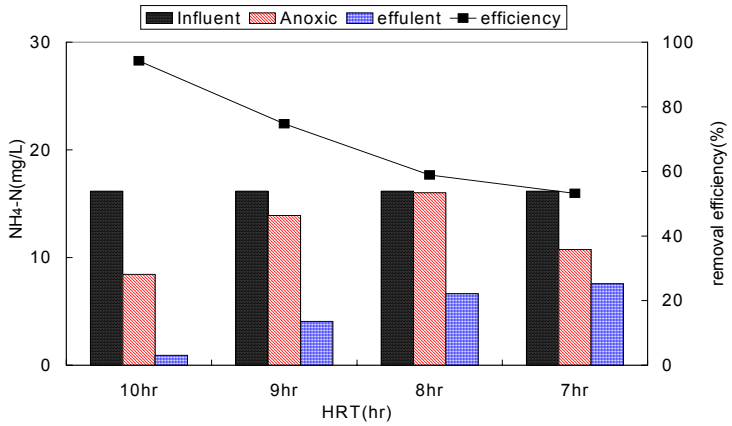


Fig. 14. Variation of NH_4^+-N concentration and removal efficiency with the HRT.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

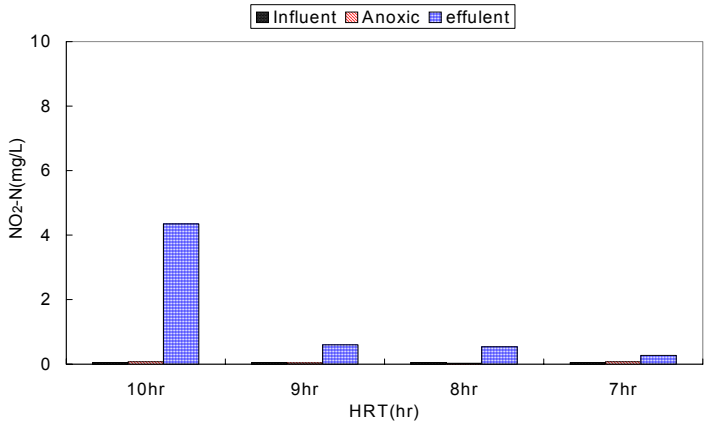


Fig. 15. Variation of NO_2^--N concentration with the HRT.

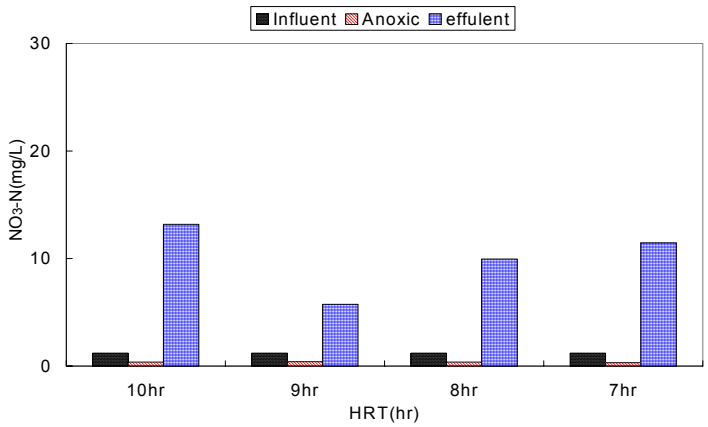


Fig. 16. Variation of NO_3^--N concentration with the HRT.

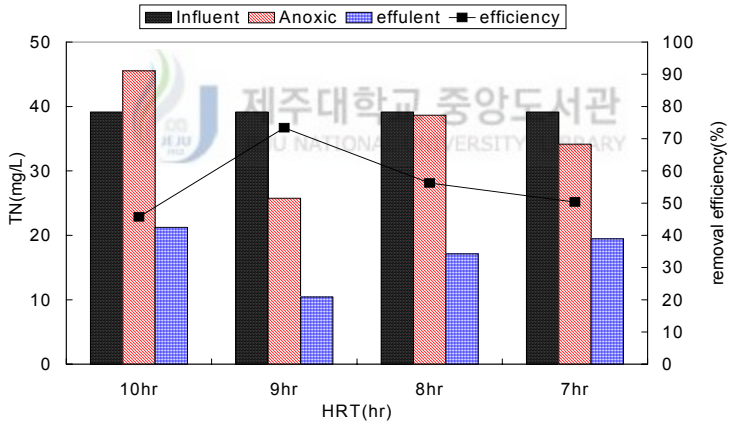


Fig. 17. Variation of T-N concentration and removal efficiency with the HRT.

T-N과 NH_4^+-N의 배출수농도 및 제거효율을 살펴보면, HRT 10hr에서는 각각 21.25mg/L 및 0.93mg/L로 45.72%, 94.25%의 제거율, HRT 9hr에서는 내부반송이 없는 조건에서도 각각 10.42mg/L 및 4.08mg/L로 73.38%와 74.75%의 비교적 높은 제거율을 나타냈으며, 8hr인 경우 17.13mg/L 및 6.64mg/L로 제거율은 56.25%, 58.91%였고, 7hr인 경우

19.44mg/L와 7.56mg/L의 배출수 농도로 50.34% 및 53.22%로 나타났다. 여기서 NH_4^+-N의 제거효율이 가장 높은 HRT 10hr에서 가장 높은 제거율을 보일 것이라 사료되나 Fig. 15와 Fig. 16에서 나타난 바와 같이 질산화는 많이 이루어진 반면 탈질화는 상대적으로 낮게 나타남을 알 수 있었다. 한(1999)과 강(2002)등에 의하면 질산화가 탈질화에 비해 상대적으로 높은 경우 유기물 제거 및 T-N제거율이 낮아짐을 알 수 있었으며, 본 연구에서도 HRT가 10hr인 경우 유기물 제거 및 T-N제거율이 낮아지는 결과를 보였다. 또한 Jeill Oh 등(1999)에 의하면 아질산염이 축적은 탄소원이 부족하였을 경우 발생한다고 하였으며, 본 연구에서도 HRT 10hr에서 이와 유사한 현상을 보였다. 따라서 T-N 및 유기물질의 제거에는 HRT가 중요한 영향인자임을 알 수 있었다.

4. HRT변화에 따른 T-P농도 변화 및 제거효율

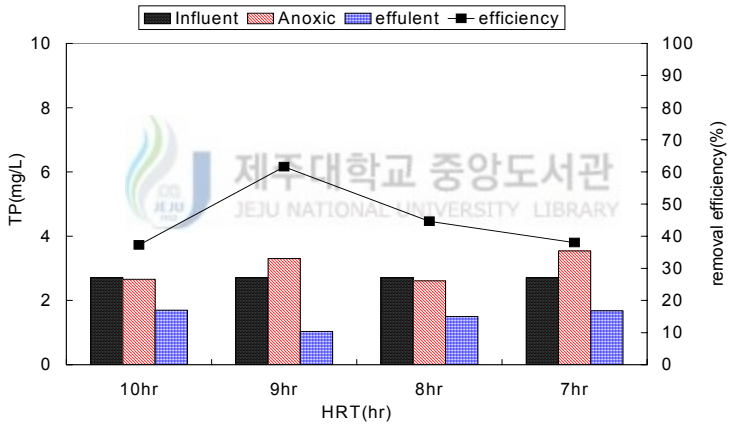
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

T-P의 경우 HRT 10hr에 대해서 배출수 농도와 제거율은 각각 1.70mg/L 및 37.27%로 낮은 제거율을 나타난데 비해, 9hr인 경우는 1.04mg/L 및 61.62%로 다소 높은 제거율을 보였다. 8hr인 경우 1.50mg/L 및 44.65%, 7hr인 경우 1.68mg/L 및 38.01%로 HRT가 짧아짐에 따라 점차 낮은 제거율을 나타냈다.

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

인 방출 및 섭취에 관여하는 영향인자로는 유기물의 농도, DO 및 NO_3^--N의 농도, pH, ORP(oxidation reduction potential), 온도, SRT 등으로 알려져 있다. T-P의 제거효율은 HRT가 증가함에 따라 조금씩 증가하고 있지만 매우 낮은 제거효율을 나타내었다. 또한 HRT 10hr에서는

오히려 제거효율이 떨어지는 경향을 보였다. 이는 본 실험에 사용된 InSub system이 상부 및 Media 표면에서는 질산화가 일어나고 하부 및 Media 내부에서는 탈질화가 일어나도록 하여 질산화와 탈질화가 동시에 수행되어지도록 설계하였으나, Fig. 14 ~ Fig. 16에서 보여주는 바와 같이 질산화과정에서 생성되어 탈질을 통해 제거되지 못하고 반응조 내에 잔존하는 산화질소의 영향으로 인의 방출이 저해된 것으로 사료된다(Vacher and Connell, 1967). 따라서 인 제거 방해요소인 산화질소를 제거하기 위해 무산소조로의 내부반송을 통한 생물학적 탈질이 병행될 경우 더 높은 인제거가 기대된다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 18. Variation of T-P concentration and removal efficiency with the HRT.

또한 Table 1에서 우리나라 신공법들의 영양염류 제거효율은 InSub system에 비해 대체로 높게 나타나고 있으나 InSub system에서의 내부반송을 행하였을 경우 높은 제거효율이 나타날 것이라 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 간접폭기형침적생물막여과(indirectly aerated submerged biofilter ; InSub)공정과 혐기/무산소(anaerobic/anoxic)공정을 결합시켜 자체 개발한 InSub system으로써, 기존의 복잡하고 다단계인 system들에 비해서 보다 공정을 단순화한 하수고도처리 system으로서 상용화를 위한 첫 단계 실험으로, 현장모형실험에서의 HRT변화에 따른 유기물 및 질소, 인의 제거 특성은 다음과 같다.

1. 각각의 HRT에 따른 SS농도 및 제거효율을 살펴보면 모든 운전조건에서 평균 3.83mg/L이하로 유지되었으며, 제거효율은 92.07%이상으로 나타났다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 유기물의 제거효율은 각 HRT에 대하여 비슷하게 나타나고 있으나 HRT 9hr에서 가장 높은 제거효율을 나타내었다.

3. 영양염류의 제거효율에서는 T-N과 T-P가 비슷한 경향을 나타내었으며 HRT 9hr에서 가장 높은 제거효율을 나타내었다.

4. 본 연구의 범위에서의 적정 HRT는 9hr으로 나타났으며, 각각의 배출수 농도 및 제거효율을 살펴보면, SS 1.46mg/L 및 96.98%이며, BOD_5, COD_{Mn} 및 COD_{Cr}에 대해서 각각의 배출수농도는 7.09mg/L, 9.84 mg/L 및 16.42mg/L이고, 제거효율은 90.59%, 77.18% 및 83.92%로 나타났으며, 영양염류에 대한 T-N 및 T-P의 배출수농도는 10.42mg/L 및 1.04mg/L이고 제거효율은 73.38% 및 61.62%로 나타났다.

5. 본 현장모형실험결과는 내부반송이 없는 상태에서의 HRT의 변화에 따른 결과로써, 이후 내부반송조건을 결합시켰을 때 보다 효율 높은 하수고도처리 system이 될 수 있을 것으로 판단된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

참 고 문 헌

Bakti, N.A.K., and Dick, R.I., 1992, "A model for a nitrifying suspended - growth reactor incorporating intraparticle diffusional limitation", Wat. Res., 26(12), pp. 1681-1690

Çeçen. F. and Gönenç. I. E., 1992, "Nitrification-denitrification of high strength nitrogen wastes in two up-flow submerged filters", water Sci. Technol., 26(9-11), pp. 2225~2228

Clifford W. Randall, James L. Barnard and H. David Stensel., 1992, "Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal", Water Quality Management Library, Volume 5.

EPA., 1993, Manual Nitrogen control.

곽병찬, 탁성제, 김남천, 황용우, 2000, "생물막공법을 이용한 도시하수처리에 관한 연구", 대한상하수도학회지, 제14권 제1호, pp. 62~75

Garrido, J.M., van Benthum, W.A.J., van Loosdrecht, M.C.M., and Heijnen, J.J., 1997, "Influence of Dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor", Biotechnol. Bioeng., 53, pp. 168-178

Grunditz, C., and Dalhammar, G., 2001, "Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of Nitrosomonas and Nitrobacter", Wat. Res,, 35(2), pp.433-440

(주)경호엔지니어링 종합건축사무소, 2001, "혐기·무산소·호기 및 용존산

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

소 저감조를 이용한 하수고도처리기술(KHBNR)", 환경신기술지정서제36호, 환경관리공단

해동이피씨(주), 2001, “DBS 공정을 이용한 하수 질소·인 제거 공법”, 환경관리공단

현대산업개발(주), 블랙앤드비취인터내셔널코리아(유), 2001, “혐기·무산소 공정의 유동적 변환에 의한 하수 중의 질소·인 제거기술(HIBNR)", 환경신기술지정서제28호, 환경관리공단

환경부, 2002, 환경신기술 소개집

허 목, 강진영, 김광진, 2003, “간접폭기형 침적생물막여과장치(INSUB)를 이용한 오수처리 특성”, 폐기물자원화11권 2호

허 목, 2003, “간접폭기형 침적생물막여과(InSub)장치에서의 내부순환속도 및 충전율에 따른 질소·인 제거특성”, 대한상하수도학회·물환경학회 추계학술발표회 논문집

허 목, 2001, “SBR工程で運轉條件の變化による下水中の窒素·隣の除去”, 第35回日本水環境學會年會講演集

허 목, 특허출원(2003.03) , “간접폭기형 침적생물막여과장치(INSUB)를 이용한 오폐수 고도처리장치”

한지용, 허 목, 1999, “SBR공정에서 운전조건의 변화에 따른 하수중의 질소·인 제거”, 한국물환경학회지, 제15권 제2호, pp. 241−255

J. D. Bryers and W. G. Characklis, 1982, "Process Governing Primarry Biofilm Formation", Biotechnology and Bioeng., Vol. 14, pp. 2451~2476

Jetten, M.S.M., et al., 1999, "The anaerobic oxidation of ammonium", FEMS. Microbiol. Rev., 22, pp. 421−437

강진영, 2002, “SBR에서 양돈폐수의 영양염류 제거시 교반/포기시간 비의 영향, 대한환경공학회지, Vol. 24, No. 1, pp. 171−180

김용환, 조재현, 김무훈, 이용우, 1996 “담체 종류에 따른 유기물 제거특

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

성에 관한 연구”, 한국수질보전학회지, 제12권 제4호, pp. 447~454

Kuai, L., and Verstraete, W., 1998, "Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system", Appl. Environ. Microbiol., 64, pp. 4500-4506

Kwelle, Chidiadi Hart, Ph.D, 1992, Low-level nitrification with biofilm system. University of Missouri-Rolla.

권중천, 문서연, 양창환, 심광보, 2003, "상향류 다층 생물반응조를 이용한 하수의 질소·인 제거(KNR system) Pilot Plant 운전", 대한환경공학회지 25(1), pp. 65-71

이규성, 홍종형, 조웅형, 김성수, 1991 “수질오염방지기술”, 동화기술, pp. 228-229, pp.313-319

이해일, 최광수, 임정훈, 고주형, 전병희, 김창원, 2002, “침적형 생물막 반응기를 이용한 COD/NH_4^+-N비와 ALK./NH_4^+-N비가 낮은 하수에서 질산화와 탈질을 위한 최적 조건 평가”, 대한환경공학회지 24(8), pp. 1313-1323

Lewandowski, Z., Stoodley, P. and Altobelli, S., 1995, Experimental and conceptual studies on mass transport in biofilms, Wat. Sci. Tech., 31(1), pp.153-162

Marshall, K. C. and Cruickshank, R. H., 1973, Cell surfaces hydrophobicity and the Orientation of certain bacteria at interfaces, Arch. Microbiol, 91. pp.29-40

Mino, T., et al., 1987, "Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal process, Biological Phospate Removal from Wastewaters (Advanced in Water Pollution Control 4), Ed. R. Ramadori, Pergamon Press, Oxford, pp. 27-38

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Oh, J. I. and Silverstein, 1999, J., "Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification", J. Environ. Eng., March

Okubo.T., Okada. M., Murakami. A. and Inamori. Y., "Influence of daily variation of flow and pollution load on the performance of submerged anaerobic/aerobic biofilm system" , water Sci. Technol., 22(3/4), pp. 153~160

Painter, H. A., 1970, A review of literature on inorganic nitrogen metabolisms, Wat. Res ., 4, pp. 393-405

Princic, A., Manhe, I., Megusar, F., Paul, E. A., and Tiedje , J. M., 1998 "Effect ofpH and oxygen and ammonium concentration on the community structure of nitrifying bacteria from wastewater", Appl. Environ. Microbiol., 64, pp. 3584-3590

Richard I. Sedlak 1991, Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater ; Principles and Practice, The Soap and Detergent Association, New York

Rogalla. F., Badard. M., Hansen. F. and Dansholm. P., 1992, "Upscaling a compact nitrogen removal process", water Sci. Technol., 26(5-6), pp. 1067~1071

삼성물산(주), 2001, “전무산소, 혐기, 간헐포기를 이용한 하수처리기술”, 환경신기술지정서제5호, 환경관리공단

Shin, et al., 1991, " Enhanced nutrient removal porous biomass carrier sequencing batch", wat. Sci. Tech., vol. 23, pp. 719

에스케이건설(주), 2002, “EPP(Expanded Poly-Propylene) 부상식 여재를 이용한 생물학적 하수 고도처리기술”, 환경신기술지정서제45호, 환경관리공단

Skrinede, 1982, “Industrial Wastes as Carbon Source in Biological Denitrification", JWPCF, vol. 54, No. 4, pp. 370-377

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Sutton. P. M. and Mishra. P. N., 1994, "Activative carbon based biological fluidized beds for contaminated water and wastewater treatment: a state of art review", water Sci. Technol., 29(10-11), pp. 309~317

Vacher, D. and Connell, C.H., 1967, "Phosphate Removal Through Municipal Wastewater Treatment", J. WPCF., vol. 39, pp. 751-771

Water Environmental Federation 601 Wythe Street, ASCE. 1992, Design of Municipal Wastewater Treatment Plants. Vol 2(15)

Watson, S.W., Bock, E., Harms, H., Koops, H-P., and Hooper. A.B., 1989, "Nitrifying bacteria", In Staley, J.T., Bryant, M.P., Rfenning, N., and Holt, J.G., Bergey's manual of systematic bacteriology, vol. 3. The Williams and Wilkins Co., Baltimore, Md. pp. 1808-1834

Wentzel, M.C., et al., 1990, "Evaluation of Biological Models for Biological Excess Phosphorus Removal", Water Science and Technology, Kyoto, 21(2), pp.567-576

Zobell, C. E., 1943, The effect of solid surfaces upon bacterial activity, J. of Bacteriology, 46, pp.39-56

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

감사의 글

부족하나마 내 노력과 땀이 고스란히 담긴 이 작은 결실을 손에 들고 보니 지난 2년간의 순간순간이 스쳐갑니다. 수많은 땀방울에도 원하는 만큼의 결과가 나오지 않아 답답해하며 상심했었고 또한 작은 결과와 지식을 얻을 때마다 기뻐했던 이 모든 순간들은 주위 분들의 많은 격려와 조언과 질책이 아니었다면 이 모든 게 가능했을까 하는 생각을 해봅니다. 이에 지면을 빌어서 고마움을 전하고 싶습니다.

우선, 2년간 한 없이 어리고 부족해 보였을 저를 끊임없는 관심과 지도로 보살펴 주신 스승님 허 목 교수님께 고개 숙여 깊은 존경과 감사의 말씀을 드립니다. 또한 부족한 제 논문을 면밀히 검토해주시며 조언과 충고를 아끼지 않고 심사해주신 이용두 교수님과 조은일 교수님, 학부과정부터 많은 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허철구 교수님, 감상규 교수님, 이기호 교수님과 항상 곁에서 조언을 아끼지 않으신 고인범 교수님께도 감사를 드립니다.

부족한 후배를 위해 함께 동거동락하며 궂은일을 마다 않으신 강진영 선생님과 동료인 고기석 선생님을 비롯한 우리 폐수폐기물연구실 후배들 수윤, 동호, 수범, 성헌, 진우에게 말로 못했던 고마움을 이 글로 대신합니다. 또한 곁에서 지켜보며 독려를 아끼지 않으셨던 류성필 선생님, 김병현 선생님, 김대경 선생님, 강기봉 선생님, 이준호 과장님, 강경호 선생님께 고마움을 전하며, 대학원 생활 동안 많은 의견을 나누었던 신우석, 송정화, 현경자, 진유경 학형에게도 축하와 감사를 표합니다. 그리고 많은 자료와 도움을 주신 제주시 상하수도 사업소 직원여러분께도 감사의 말씀을 드립니다.

힘들고 지칠 때 언제나 나를 지지해준 대준과 유성을 비롯한 우리CC회원과 제남아회원, 경연, 성민, 미란, 현정, 동한, 대경 등 다 말할 수 없는 후배님들께도 고마움을 전합니다.

끝으로, 오늘이 있기까지 근심어린 사랑으로 저를 뒷바라지 해주신 어머니와 아버지께 그리고 동생 영석에게 사랑한다는 말과 함께 이 작은 결실을 바칩니다.

2004년 눈 내리는 12월 끝자락에

김 현 석