

생물학적 영양염류 제거를 위한 돈사폐수의 반응특성

한동준 · 류재근 · 임연택 · 임재명*
국립환경연구원 수질연구부 · 강원대학교 환경생물공학부*

Reaction Characteristics of Piggery Wastewater for Biological Nutrient Removal

Dong-Joon Han · Jae-Keun Ryu · Youn-Taek Rim · Jay-Myoung Rim*
*Dept. of Water Quality Research, National Institute of Environmental Research
Division of Env. and Bio. Engineering, Kangwon National University**

Abstract

This study was performed to investigate the reaction characteristics of piggery wastewater for biological nutrient removal. The reaction characteristics were discussed the fraction of organics, the behavior of nitrogen, nitrification, denitrification, and the behavior of phosphorus. The fraction of readily biodegradable soluble COD was about 66.1 percent and the fraction of nonbiodegradable soluble COD was 11~12 percent. The ammonia nitrogen was removed via stripping, nitrification, autotrophic cell synthesis, and heterotrophic cell synthesis. The removal percents by each step were 12.1%, 68.9%, 15.0%, and 4.0%, respectively. Nitrification inhibition of piggery wastewater was found to occur at an influent volumetric loading rate over $0.2 \text{ NH}_3\text{-N kg/m}^3\text{/d}$. Denitrification rates were the highest in the raw wastewater and the lowest in the anaerobic effluent. The denitrification of piggery wastewater came out to be possible, and the rate of organic carbon consumption decreased about 10 percent. The phosphorus removed was released in the form of ortho-p in the aerobic fixed biofilm reactor, it was caused by autooxidation. The synthesis and release of phosphorus were related to the ORP and the boundary value for the phase change was about 170mV. In the synthesis phase, the phosphorus removal rate per COD removed was $0.023\text{mgP}_{\text{syn}}/\text{mgCOD}_{\text{rem}}$. The phosphorus contents of the micro-organism were 4.3~6.0% on a dry weight basis.

Key Word : Piggery Wastewater, Nutrient Removal, Organic, Nitrogen, Phosphorus

I. 서 론

최근 국·내외적으로 생물학적 처리공정에 의한 영양염류 제거에 대한 관심이 매우 높아 처리공정 개발 및 설계 등을 위한 프로그램이 연구되고 있다.

1986년 activated sludge model No.1이 개발되면서 모델적용을 위한 폐수의 화학적 분석과 동력학계수의 이해에 많은 관심을 갖게 되었고, 국내에서도 몇몇 폐수에 적용한 바 있다¹⁾. 또한 과거와는 달리 폐수의 성상을 더욱 세분화하게 된 것은 축산폐수를 비롯한 산업폐수등의 고농도 유기물을 함유하고 있는 폐수들이 생물학적 처리 결과 처리수의 농도가 법적기준에 만족되지 않는 문제를 지니게 되었다. 따라서 생물학적 처리에 있어 처리수의 한계 농도를 평가하고 효율적 처리를 위하여 폐수의 초기 inert 물질 평가등이 도입되었다. 일반적으로 적용되고 있는 BOD와 VSS 등은 유기물의 다양한 존재 및 반응특성을 분석하기에 미흡한 점이 있으므로 최근에는 COD를 이용하여 다양한 유기물을 구분하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 Ekama와 Marais²⁾에 의하여 보고된 바 있으며, 최근 많이 이용되는 생물학적분해가 쉬운 용존유기물(readily biodegradable soluble COD ; 이하 S_S), 생물학적 분해가 느린 유기물(slowly biodegradable COD ; 이하 X_S), 생물학적분해가 불가능한 용존유기물(nonbiodegradable soluble COD ; 이하 S_I), 그리고 생물학적분해가 불가능한 부유성유기물(nonbiodegradable suspended COD ; 이하 X_I)로 구분하였다.

돈사폐수와 같이 고농도의 질소와 인을 함유하고 있는 폐수는 하천 및 호수의 부영양화의 직접적인 원인으로 간주되어 이에 대한 처리가 시급한 실정이다. 따라서 질소와 인을 제거하기 위한 경제적인 방법으로 최근 생물막공정을 선호하고 있지만 기질의 정확한 반응특성이 규명되지 않은 상태에서 적용되는 경우가 있다. 따라서 본 연구에서는 호기성 생물막공정에서의 질소의 거동을 살펴보았으며, 특히 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 돈사폐수의 질산화 특성을 고찰하고자 하였다. 생물학적 질소제거를 위한 필수 공정인 탈질

화반응에 있어서는 돈사폐수를 전자공여체로의 이용 가능성 및 탈질화 속도 등을 고찰하였다.

고도 생물학적 인제거 공정은 미생물의 신진대사 경로를 변환시킴으로써 적용되는데, 재래적 처리공법 보다 미생물의 인 함량이 높은 *Acinetobacter*와 같은 poly-P 미생물이 이용된다. 혐기/호기조건에서의 인의 거동 연구는 생화학적 수치모델의 개발과 실험적연구를 통하여 많이 이루어진 바 있다.^{3,4)} 이들 연구는 대부분 미생물의 부유성장조건에서 이루어졌으며, 질산화를 위한 호기성 반응조의 유기기질 제한조건에서 수행된 바는 없고 특히 생물막과 같은 내부 혐기성층과 외부 호기성층을 함께 갖는 호기성반응조에서 인의 거동에 대한 연구는 전무한 실정이다. 또한 생물막 공정은 질소제거의 유리한 장점을 지니고 있어 인제거와 함께 앞으로 많이 적용될 것으로 판단된다. 그리고 앞에서 언급된 수치모델을 생물막에 적용할 경우 인의 거동에 있어 많은 어려움이 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 생물막공정에 있어 호기성 반응조내에서의 인의 반응 특성을 고찰하고자 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

2.1. 폐수의 성상

본 실험에 이용된 돈사폐수는 약 1,000 두 규모의 세멘트형 돈사에서 분체거 후 노와 청소수로 대부분 이루어진 것으로 시료채취는 사각형 콘크리트 집수조에서 채취하였다. 채취 후 시간에 따른 폐수의 성상변화를 최소화하기 위하여 2일 1회 채취하였고 분석은 가능한 시료채취 즉시 수행함을 원칙으로 하였다. 그 외 시료는 4℃이하 냉장고에 보관 후 이용하였다.

Table 1.은 유입 돈사폐수의 성상을 분석한 결과로 pH는 7.8~8.9로 측정되었고, COD의 경우 3,000~3,700mg/L로 나타났으며, TBOD₅는 1,200~1,800mg/L 범위였다. NH₃-N/TKN은 0.77로 조사되었으며 NO₂⁻와 NO₃⁻는 존재하지 않는 것으로 나타났다. 한편, T-P는 질소화합물에 비하여 상대적으로 낮은 140~180mg/L 범위였다.

Table 1. Characteristics of piggery wastewater (unit : mg/L)

Constituents	Range	Average
pH	7.8 - 8.9	8.2
SBOD ₅	900 - 1,200	1,000
TBOD ₅	1,200 - 1,800	1,560
SCOD _{cr}	1,500 - 1,900	1,750
TCOD _{cr}	3,000 - 3,700	3,500
SS	345 - 542	464
VSS	218 - 450	384
TKN	400 - 900	650
NH ₃ -N	330 - 850	500
NO ₂ -N	-	-
NO ₃ -N	-	-
T-P	140 - 180	175
Alk.(asCaCO ₃)	1,700 - 2,200	2,000

2.2. 실험 장치

본 실험은 유기물 특성분류, 질소의 거동, 질산화 저해, 탈질화, 인의 거동 등의 5개의 분류로 이루어졌다. 이 중 유기물특성과 질소의 거동, 인의 거동은 호기성조건의 고정생물막공정에서 회분식 장치로 이루어졌으며, 탈질화실험은 회분식 준협기성 부유성장 반응조에서, 그리고 질산화저해 실험은 준협기/호기 생물막공정에서 각각 수행되었다. 다음 Fig. 1.은 본 실험에 이용된 실험장치들의 모식도이다.

호기성 회분식 고정 생물막 반응조는 반응조, 산기관 그리고 생물막 여재등으로 구성되어 있으며, 반응조의 유효용적은 23 L로 제작되었다. 반응조 내부 여재는 20cm × 16cm × 2cm의 망상형(lock or luffa type) 여재를 6개 설치하였고 미생물의 충분한 부착을 위하여 초기 단계를 두었으며, 반응조내의 여재 비표면적은 총 0.192m²이었다. 그리고 준협기성 회분식 반응조는 유효용적

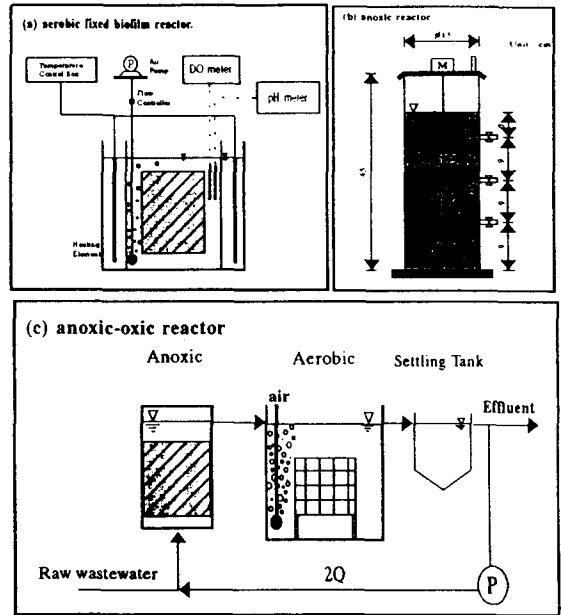


Fig. 1. Schematic diagram of reactors for reaction characteristic.

20 L의 아크릴 원형관을 이용하였으며, 상부는 공기를 차단하기 위하여 밀폐하였고 완전혼합을 위하여 30 rpm의 저속모터 및 혼합패들을 설치하였다. 연속 반응조인 준협기/호기 생물막공정은 원폐수 저류조, 준협기성 반응조, 호기성 반응조 등으로 구성되며, 질산화 반응은 준협기성 반응조의 유출수가 호기성 반응조로 유입되므로서 이루어지고 호기성 반응조의 유출수는 유입유량(Q)의 2배(2Q)가 반송되어 유입폐수와 함께 준협기 반응조로 유입된다.

다음 Table 2.는 본 연구에 이용된 여재(S/LTM)의 물리적 특성을 나타내고 있다.

2.3. 실험 방법

회분식 실험은 연속식 반응조의 호기성 고정

Table 2. Characteristics of S/LTM(Sun Lock) media.

Type	Model No	Specific Surface Area(m ² /m ³)	Density(g/m ³)	Porosity(%)
Lock media	BOM-150	400	1.875	95.6

생물막을 이용하여 폐수를 일정한 농도로 반응조에 회분식으로 주입하고, 처리수 분석을 통한 미생물의 적응여부를 판단하기 위한 약 30일 정도 초기단계를 거친 후 각각 실험이 수행되었다. 시료채취는 초기 기질의 농도변화가 심한 경우에는 1시간 간격으로 실시하였고, 약 30시간 이후부터는 시간간격을 2~4 시간으로 늘려 채취하였다. 질산화 특성과 저해를 고찰하기 위한 준혐기/호기 공정의 유입 암모니아성 질소의 부하 변화는 수리학적 체류시간(HRT)의 변화, 즉 유입유량의 조절로 수행되었으며, 약 0.15~0.5kg NH₃-N/m³/d 범위에서 운전하였다.

이때 수리학적 체류시간(HRT)은 약 1~3.5일 범위이며, 용적 부하(VLR)에 대한 표면적 부하(SLR)의 비는 0.228로서 본 실험은 약 0.034~0.114kg NH₃-N/m²/d의 표면적 부하 범위에서 이루어졌다. 질산화 저해 현상에 있어 pH의 영향을 고찰하기 위한 실험에서는 반응조내의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 자동 pH 조절장치(Chemcadet, Cole-Parmer) 및 electrode가 장착되었으며, 이를 위하여 1N HCl과 NaOH가 미량펌프에 의하여 주입되었다.

시료의 이화학적 분석은 모두 Standard Methods⁵⁾에 의하여 시료채취 후 바로 수행함을 원칙으로 하였으나, 실험 조건에 따라 다소 차이가 있었다. 호기성 회분식 반응조의 경우 반응조내의 용존산소 농도를 3~4mg/L로 유지하기 위해 DO probe(model 57, YSI)를 고정 설치하여 공기 주입량을 조절하였다. 용존성(soluble)성분의 분석은 시료를 0.45µm GF/C(Whatman) 여과지로 여과한 후 측정하였고, 질산화 억제가 필요한 실험에서는 질산화 억제제(nitrification inhibitor formula 2533 : HACH Company)를 주입하였다. Nitrite, nitrate 그리고 phosphate 등은 Ion Chromatography (Dionex 2000, Column Ionpac AS4A, Guard Ionpac AG4A, 1.8 mM Na₂CO₃ + 1.7 mM NaHCO₃ Eluent, 25 mM H₂SO₄ Regent)를 이용하여 측정하였다. 생물막에서의 미생물량(VSS)의 측정은 가로, 세로, 두께의 크기가 2cm×2cm×2cm 여재를 반응조 가운데에 장착하여, 각 실험 조건에 따라 이에 부착된 생물막을 증류수로 세척하여 탈리시

킨 다음 탈리된 슬러지를 측정하므로써 이루어졌다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 유기물의 특성분류

일반적으로 폐수내에 함유하고 있는 생물학적 분해 불가능한 유기물(이하 NBD)의 분류는 COD_{Cr}와 BOD₂₀의 실험으로 쉽게 산정할 수 있으나, 이는 미생물의 생물학적 신진대사과정에서 생성되는 inert물질을 함유하고 있어 원폐수 내의 순수한 NBD 유기물만을 측정할 수 없는 단점을 지니고 있다. 따라서 Fig. 2의 (a)와 (b)는 돈사폐수내의 순수한 NBD물질을 결정하기 위한 실험결과이다.

Fig. 2.의 (a)는 COD_{Cr}와 BOD₂₀의 실험결과를 나타낸 것으로 원폐수의 SCOD는 1,670mg/L, SBOD₂₀는 1,400mg/L를 나타내었다. 따라서 생물학적 분해 불가능한 용존유기물(S_I)은 270 mg/L로 원폐수 SCOD에 대하여 약 16.2%임을 알 수 있다. 그리고 부유성 NBD물질인 X_I 결정은 총 NBD물질에서 용존성 NBD물질의 차로 산정할 수 있는데, TCOD와

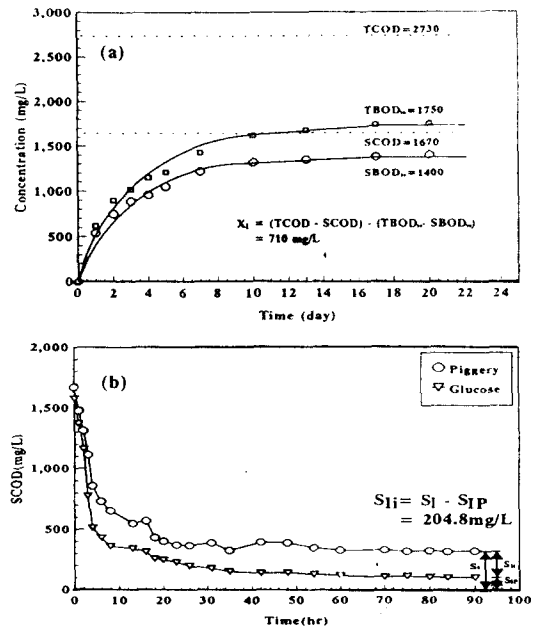


Fig. 2. X_I, S_I, and S_{II} calculation of piggyery wastewater.

TBOD₂₀는 각각 2,730mg/L과 1,750mg/L이었으며, TBOD₂₀과 SBOD₂₀은 각각 1,670mg/L과 1,400mg/L로서 X_I 는 $\{(TCOD - SCOD) - (TBOD_{20} - SBOD_{20})\}$ 관계에서 710mg/L로 총 COD의 약 26%로 나타났다. 그러나 SCOD와 SBOD₂₀ 값의 차이로 얻어진 생물학적 분해불가능한 용존유기물(S_I)농도는 순수한 원폐수의 생물학적 분해불가능한 성분이 아니며, 미생물의 신진대사로 인하여 생성되는 inert물질들을 포함하게 된다. 그러므로 순수한 원폐수에 함유하고 있는 생물학적 분해 불가능한 성분을 도출하기 위해서는 원폐수의 생물학적 분해 불가능한 용존성 유기물($S_{I,i}$)과 미생물의 신진대사에서 생성되는 용존성 inert 유기물($S_{I,p}$)을 분류하여 산정하여야 한다. 생물학적 폐수처리과정에서 미생물의 신진대사로 생성되는 inert 유기성분을 구분하기 위하여 기질을 돈사폐수와 100% 생물학적 분해 가능한 기질을 비교하므로써 산정될 수 있는데, Fig. 2의 (b)는 glucose와 원폐수를 비교하여 $S_{I,p}$ 를 도출하였다. 질산화에 대한 영향을 최소화할 수 있도록 질산화의 억제제를 첨가하였으며, 원폐수와 glucose의 SCOD는 각각 1,670mg/L과 1,576 mg/L이었다. 최종 SCOD는 각각 315mg/L와 98mg/L를 나타냈는데, 두 기질의 농도를 동일한 조건으로 보정하면 원폐수의 $S_{I,i}$ 와 미생물에 의하여 생성된 $S_{I,p}$ 는 각각 204.8mg/L과 110.2mg/L로 나타났다. 그러므로 원폐수내에 함유되고 있는 생물학적 분해불가능한 용존 유기물 성분의 함유계수인 $Y_I(S_{I,i}/S_{T,i})$: 폐수내의 용존성 inert COD/폐수의 용존성 COD)와 미생물 신진대사로 생성되는 inert물질의 생성계수인 $Y_p(S_{I,p}/(S_{T,i}-S_I))$: 신진대사로 인한 생성 inert COD/분해된 용존성 COD)는 각각 0.1226과 0.0813를 나타내었다.

이상의 BOD와 COD의 관계와 회분식 실험 등 2 가지 측정방법에 의한 결과를 종합하면 돈사폐수에 함유하고 있는 생물학적 분해 불가능한 유기물 $S_{I,i}$ 는 용존 COD의 약 12 %임을 알 수 있었고, 생물학적 처리과정 중 미생물의 신진대사로 생성되는 inert 물질 $S_{I,p}$ 는 약 8 %로 나타났다. 이는 Orhon 등⁶⁾이 보고한 낙농폐수에서의 약 6~7%와 거의 유사함을 알 수 있었다. 따라서 돈사폐수의 생물학적 공정의 처리수는 순수한 폐수의 특성만

으로 볼 때, 용존 COD의 약 20%, 총 COD의 약 12 %는 처리되지 않고 유출수로 남게 됨을 알 수 있다.

생물학적 분해가 쉬운 용존유기물(S_S)성분은 유기산, 탄수화물, 알코올, 펩톤, 그리고 아미노산과 같은 저분자 유기물이 대표적이며, 이들의 결정은 분석에 의한 직접 측정하는 방법⁷⁾과 회분식 실험을 이용하여 OUR 변화로 결정하는 방법²⁾ 그리고 반응조내에서 기질의 급격한 감소정도에 의한 실험적 결정방법²⁾, 그리고 ultramembranes와 gelfiltration과 같은 COD기질의 물분자량을 평가하여 분자량이 1000이하의 저분자 성분으로 결정하는 방법⁸⁾등으로 평가될 수 있다. 본 연구에서는 호기성 회분식 반응조를 이용하여 기질의 급격한 감소와 OUR에 의한 방법, 그리고 준혐기성 회분식 반응조를 이용하여 탈질과정에서 소모되는 유기물로 결정하는 방법이 적용되었다.

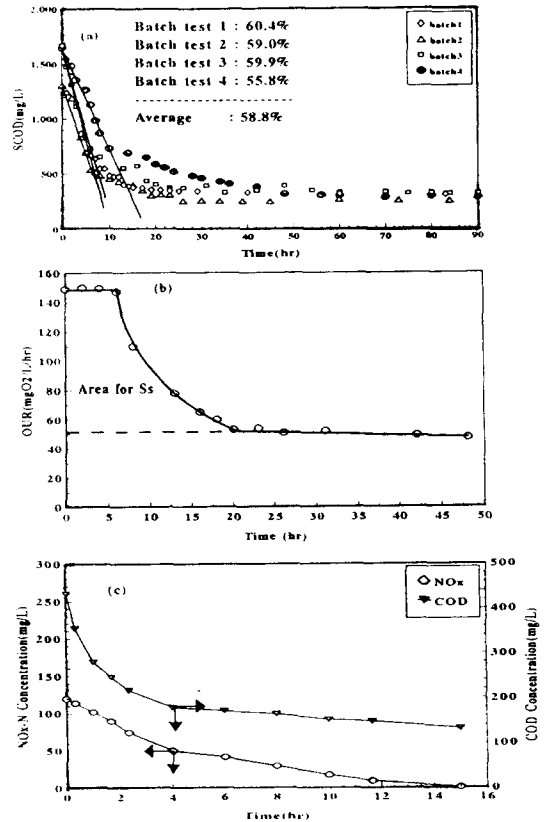


Fig. 3. S_S calculation of piggery wastewater.

Fig. 3.의 (a)는 초기 기질의 농도가 상이한 원폐수에 대하여 4회에 걸쳐 호기성 회분식 생물막 반응조에서의 기질 특성을 평가한 것으로, 질산화 억제에 의한 유기물 특성 영향도 함께 파악하기 위하여 <Batch 1>과 <Batch 2> 실험에서는 억제제를 첨가하지 않았으며, <Batch 3>과 <Batch 4>는 억제제를 첨가하여 실험하였다. 실험결과, 질산화 억제에 의한 유기물의 특성변화는 없는 것으로 나타났으며, 약 6시간에서 10시간사이에 용존 COD는 급격히 감소하였는데, 감소된 용존 COD는 1,008mg/L, 771.3mg/L, 1,000.7mg/L, 그리고 919.6mg/L로 나타났다. 이를 원폐수의 용존 COD에 대한 S₅성분의 비로 나타내면, 60.4%, 59.0%, 59.9%, 그리고 55.8%로서, 유입 용존 COD의 약 56%~60% 정도가 생물학적 분해가 쉬운 용존유기물(S₅)성분임을 알 수 있다.

Fig. 3.의 (b)는 호기성 회분식실험에서 유기물 분해에 따른 OUR의 측정 결과로서, 초기 OUR은 148 mgO₂/L/hr로 높게 유지되었으나 6시간 이후 약 51 mgO₂/L/hr로 급격한 감소를 보였으며, 약 20시간 이후에는 일정한 OUR을 보였다. 따라서, 초기의 높은 OUR은 생물학적 분해가 쉬운 유기물(S₅)에 의한 것으로 판단되며 S₅의 정량적 계산은 감소후 안정된 OUR까지의 면적으로 계산할 수 있다.⁷⁾ 본 실험에서 OUR에 의하여 계산된 S₅는 958 mg/L로 유입 SCOD에 대해 약 57.4 %로 나타났다.

Fig. 3.의 (c)는 준협기성 회분식실험을 이용한 S₅의 결정 실험결과로서, 준협기성 반응조에서의 탈질공정이 수행되면서 전자공여체로 제공되는 유기물의 소모속도와 질산성 질소(NO₃-N)의 탈질경향을 분석하므로써 수행되었다. 초기 SCOD농도 434 mg/L은 탈질속도가 급속히 증가함에 따라 초기 4시간 동안 약 180mg/L로 감소하였으며, NO₃-N의 농도도 초기 120mg/L에서 50.1mg/L로 감소하였다.

따라서, 준협기성 반응조에서의 S₅는 초기 급속한 탈질반응이 진행되는 동안의 SCOD감소량으로 산정하였는데, 그 값은 254mg/L로서 초기 SCOD의 약 58.5%에 해당되었다. 이상 3가지 측정방법에 의해 산정된 돈사폐수의 생물학적 분해가 쉬운 유기물(S₅)은 유입 SCOD의 평균 58.2%를 차지

Table 3. Average fractions of influent COD_{Cr} in piggery wastewater.

Items	Avg. (mg/L)	TCOD (%)	SCOD (%)
Influent TCOD	2730	100	167
Influent SCOD	1670	61.1	100
RDCOD(S ₅)	971.9	35.6	58.2
SDCOD(X _S)	850.1	31.1	
Soluble	499.3	18.3	29.9
Suspended	350.8	12.8	
NBDsolubleCOD(S ₁)	198	7.3	11.9
NBDsuspendedCOD(X ₁)	710	26	

하였으며, 총 COD에 대해서는 약 35.6%인 것으로 나타났다.

그 외 생물학적 분해가 느린 X_S의 성분은 다음과 같이 물질수지 계산에 의하여 산정하였다.

$$X_s = \text{TCOD} - X_1 - S_s - S_{li}$$

상기의 물질수지식을 이용하여 X_S 값을 계산한 결과, 약 850.1mg/L로 유입 TCOD에 대해 약 31.1%를 나타내었다.

다음 Table 3.은 여러 실험방법을 이용하여 결정된 돈사폐수의 유기물 특성분율의 평균치를 제시한 것이다.

3.2. 질산화

1) 질소의 거동

호기성 생물막공정에 의한 돈사폐수의 처리시 유입 질소의 거동은 stripping에 의하여 제거되는 암모니아성 질소(NH₃-N), 세포합성에 이용된 질소(NH₄⁺-N), 질산화에 관여한 질소(NH₄⁺-N), 그리고 측정이 불가능한 질소(unknown nitrogen)로 구분할 수 있는데, 특히 unknown nitrogen은 질소의 물질수지 계산시 아질산, 질산 및 암모니아성 질소로 측정되지 않은 질소를 의미한다.

Fig. 4.의 (a)는 초기 돈사폐수내의 총 암모니아성 질소가 호기성 조건에서 완전 제거될 수 있는지의 여부와 질산화에 관여하는 질소 성분을 파악하기 위한 회분식 실험 결과이다. 돈사폐수에 함유된 용존성 TKN과 총 암모니아성 질소는 호기

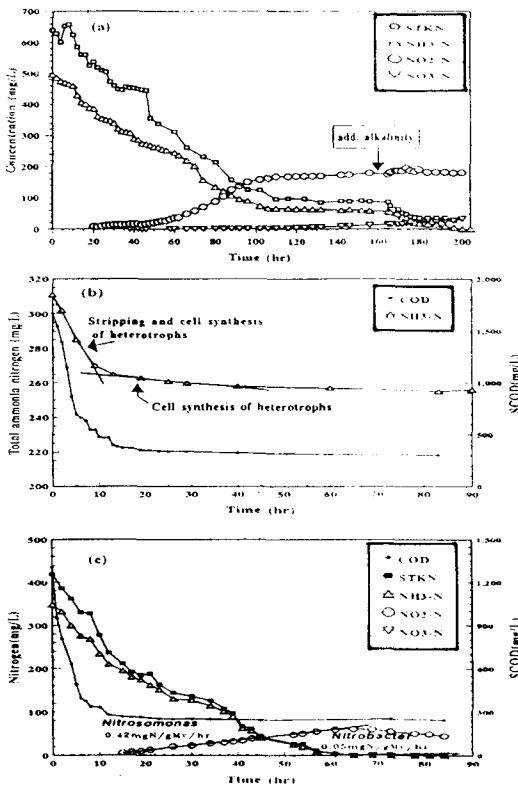


Fig. 4. Nitrogen behavior of piggery wastewater in aerobic batch reactor.

성 조건에서 100% 모두 제거되어, 생물학적으로 제거 불가능한 용존성 질소 성분은 없는 것으로 나타났다. 초기 총 암모니아성 질소 농도 496 mg/L이었으며, 질산화 반응으로 인하여 생성된 NO_x-N의 농도는 약 213.9 mg/L로서 유입 총 암모니아성 질소(NH₃-N과 NH₄⁺-N)의 43.1%가 NO_x-N으로 유출수에서 분석 가능한 것으로 나타났다. 그 외 56.9%의 질소는 암모니아 탈기와 미생물 세포 합성으로 제거된 량, 그리고 unknown nitrogen등으로 추측할 수 있다. 질산화 과정 중 질산화 미생물의 세포 합성에 관여하는 것은 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*로 구분되지만, 최종적으로 Eckenfelder⁹⁾는 0.15 mg VSS/mg NH₄⁺-N 임을 밝힌 바 있다.

Fig. 4.의 (b)는 NH₃-N의 stripping과 NH₄⁺-N의 heterotrophs의 세포 합성에 이용된 농도를 산정하

기 위하여 질산화 억제제를 첨가한 회분식 실험 결과로서 암모니아 탈기와 heterotrophic bacteria의 세포 합성에 이용된 농도는 유입 총 암모니아성 질소 농도 310mg/L의 약 12.1%와 4.0%에 각각 해당되는 것을 알 수 있다. 이때 반응조내의 MLVSS는 약 2,400mg/L로 질산화반응이 억제된 조건에서 단위 미생물당 소모량은 0.21mgN/gMLVSS/hr로 나타났다. 초기 탈기에 의하여 제거된 질소 성분에는 heterotrophs의 세포 합성에 관여한 질소도 일부 포함하고 있을 것으로 판단되지만, 이를 구분하여 측정하기에는 매우 어려운 일이다. 그러나 암모니아성 질소의 제거 경향으로 볼 때 약 8 시간의 반응 후에도 질소 제거가 진행되었으며, SCOD의 경우도 비교적 제거 속도는 완만하지만 제거가 이루어지는 것으로 나타났다. 그러므로 반응시간 8시간 이후 질소 제거는 탈기에 의한 제거 보다 세포 합성에 의한 제거가 거의 대부분을 차지할 것으로 판단되었다. 그러나 유기물 제거 경향에서 알 수 있듯이 초기 미생물의 활성도가 활발한 것으로 나타나 초기 세포 합성에 관여한 질소량과 후속 반응에서의 질소 소모량은 다소 차이가 있다고 판단된다. 이론적인 암모니아 탈기에 관여하는 free ammonia는 pH와 온도에 따라 산정될 수 있는데, 계산 결과 13.3%로서 비교적 본 실험치의 12.1%와 거의 유사한 값을 보여 주었다.

Fig. 4.의 (c)는 돈사폐수의 질산화 경향을 나타낸 것으로 질산화에 관여한 질소 성분은 제거된 암모늄 이온(NH₄⁺-N)에서 세포 합성에 관여한 질소를 제외한 질소 성분으로 산정할 수 있다. 그러나 질산화 반응 결과로 나타나는 NO_x-N의 생성량이 제거된 암모니아성 질소의 양 보다 많은 차이를 나타내었다. 이와 같은 unknown nitrogen은 호기성 생물막 반응조에서 질산화 반응을 거친 후 탈질에 의하여 제거된 것으로 추측할 수 있다. 그러므로 질산화에 관여한 질소 성분은 탈기와 세포합성에 관여한 질소성분을 제외한 암모늄 질소의 제거량으로 결정 될 수 있으며, 질산화와 탈질 반응 후 분석 가능한 NO_x-N은 산화 질소 생성량으로 구분하여 산정하였다. 암모늄의 산화에 의한 nitrite와 nitrate의 생성율을 산정한 결과, nitrite 생성율은 0.42mg/g MLVSS/hr였으며, nitrate 생

Table 4. Influent nitrogen fractions and mass balance of piggery wastewater in aerobic fixed biofilm reactor.

Items	Concentration (mg/L)	Fraction (%)
Influent TKN	610	100
Influent soluble TKN	548	89.8
Influent organic N	114	18.7
Influent NH ₃ -N	496	81.3
Influent NH₃-N	496	100
Stripping	60.0	12.1
Nitrification	341.7	68.9
Autotrophic cell synthesis	74.4	15
Heterotrophic cell synthesis	19.9	4.0

성율은 0.05mg/g MLVSS/hr로 나타났다. 정상적인 질산화 공정 보다 상대적으로 nitrataion rate가 적는데 그 이유로는 FA에 의한 *Nitrobacter*가 저해를 받는 것으로 판단된다.

본 실험에서 unknown nitrogen을 질산화 반응 후 탈질화로 제거된 질소로 간주할 경우 총 질산화에 참여한 질소는 약 68.9%로 산정될 수 있다. 그 외 탈기에 12.1%, heterotrophs의 cell합성에 4.0%로 나타났다. Autotrophs cell 합성에 관여하는 질소는 15%로서 가정치를 적용하였다.

Table 4.에는 질소의 각 거동별 농도 및 분율을 요약하여 제시하였다.

2) 질산화 저해

돈사폐수와 같은 고농도 암모니아성 질소를 함유한 폐수는 Fig. 4.의 (c)에 제시된 바와 같이 질산화 과정에서 nitrobacter의 저해로 인하여 nitrite build-up현상이 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 준혐기-호기 공정으로 연계된 생물막 공정을 이용하여 질산화 특성을 고찰하였다.

Fig. 5.는 돈사폐수의 유입 암모니아 부하에 따른 FA에 의한 질산화 미생물의 저해 정도를 나타낸 것으로, Anthonisen 등¹⁰⁾이 제시한 저해 도표에 본 실험 결과를 적용한 것이다. 그 결과 암모

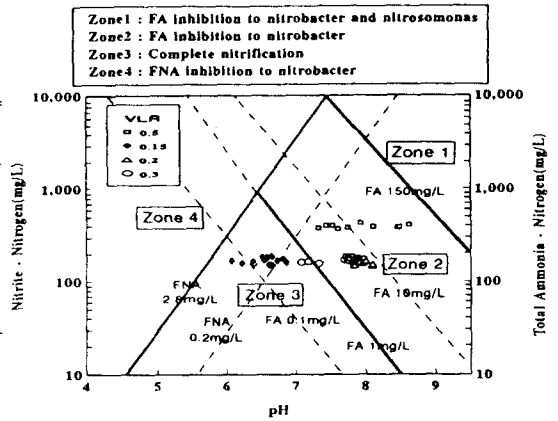


Fig. 5. Nitrification inhibition zone with pH and VLR.

니아 부하율 0.2~0.3kgNH₃-N/m³/d 부터는 Zone 2지역에 존재하게 되어 FA에 의한 *Nitrobacter*의 질산화 저해 현상을 보여 주었다. 그러나 부하율 0.2~0.3kgNH₃-N/m³/d에서 자동 pH 조절장치를 이용하여 반응조내의 pH를 7.0~7.3 내외로 조절 한 결과, 완전한 질산화를 유도할 수 있는 것으로 나타났으며, 그 이하의 낮은 부하율에서는 완전한 질산화가 가능함을 보여주었다. 따라서, 본 실험과 같이 고농도 암모니아성 질소폐수의 완전한 질산화를 유도하기 위해서는 pH와 FA 농도의 적절한 조절이 필요함을 알 수 있다.

3.3. 탈질화

Fig. 6.은 각 탄소원별 탈질화경향을 나타낸 것으로, 탈질화 속도는 거의 유사하지만 원폐수, 준 혐기성 유출수 그리고 혐기성 유출수의 순으로 나타났다. 일반적으로 탈질화 공정에 유리한 탄소원은 저분자 물질인 유기산등을 함유한 생물학적 분해가 쉬운 유기물(RDCOD)이 가장 유리한 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서 이용된 혐기성 및 준혐기성 유출수는 각 반응조에서의 유기물 제거효율이 70% 이상으로 높아 RDCOD의 생성보다 제거가 대부분 이루어져 오히려 분해속도가 느린 유기물(SDCOD)의 함량이 높은 것으로 판단된다. 또한 원폐수로 이용된 돈사폐수는 유기물의 특성에 있어 RDCOD가 약 60% 내외로 비교적 높은

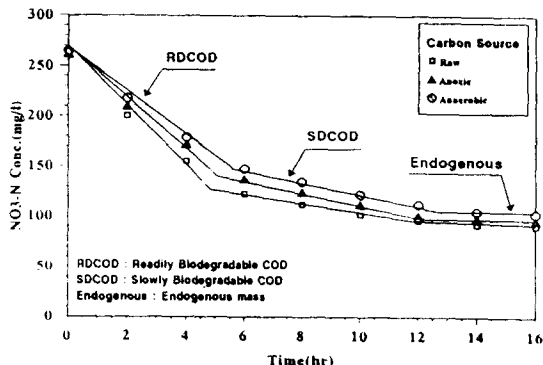


Fig. 6. Variations of nitrate concentration with batch time.

함량을 보이고 있어 있어 다른 처리수보다 유리함을 보인 것으로 판단된다. 탈질화 진행중의 질산염의 감소는 Barnard¹²⁾가 제시한 3단계의 형태를 보여주고 있으며, 각 단계별 탈질화속도는 많은 차이가 있는 것으로 나타났다. 탈질화 공정에 있어서 탈질화율은 미생물량과 시간에 따른 총 질산염의 감소량으로 표현될 수 있는데, 원폐수를 이용한 탈질화 실험에서는 RDCOD단계에서의 탈질화율은 9.31mgN/gMv · hr 이고, SDCOD단계에서는 1.53mgN/gMv · hr, 그리고 endogenous단계에서는 0.17mgN/gMv · hr으로 각각 나타났다. 준혐기성 유출수는 RDCOD단계에서의 탈질화율은 7.05mgN/gMv · hr이고, SDCOD단계에서 1.9mgN/gMv · hr 그리고 endogenous단계에서는 0.31mgN/gMv · hr의 탈질율을 각각 나타내었다. 그리고 혐기성 유출수의 탈질화율은 RDCOD

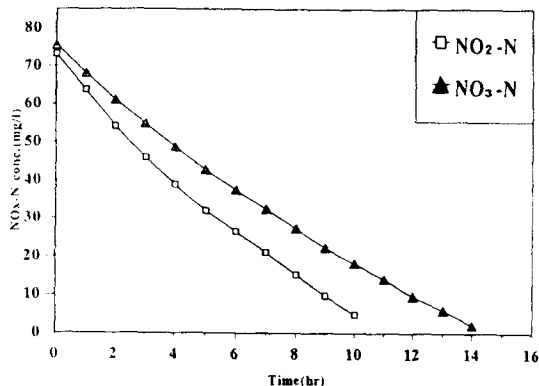


Fig. 7. Denitrification and denitritation with batch time.

단계에서 6.62mgN/gMv · hr, SDCOD단계에서 1.8 mgN/gMvhr, 그리고 endogenous단계에서는 0.313 mgN/gMv · hr 으로 각각 나타났다.

탈질을 위한 외부유기탄소원인 methanol을 사용할 경우 1mgNO₃-N이 탈질화 하는데 2.5~3.5 mgCOD가 필요한 것으로 알려져 있다¹³⁾ 그러나 본 실험에서는 원폐수의 경우 2.5mgSCOD/mgNO₃-N, 준혐기성 유출수는 2.48mgSCOD/mgNO₃-N 그리고 혐기성 유출수는 2.39mgSCOD/mgNO₃-N으로 비교적 낮음을 알 수 있다.

탈질화에 의한 alkalinity 생성량은 질산염 제거 당 생성된 alkalinity(as CaCO₃)로 표현하면 원폐수는 3.56mgCaCO₃/mgNO₃-N, 준혐기성 유출수는 3.51mgCaCO₃/mgNO₃-N, 혐기성 유출수는 3.46 mgCaCO₃/mgNO₃-N으로 생성되었다.

Table 5. Batch experimental results for denitrification by internal carbon source.

ITEMS		Raw	Ax. eff.	An. eff.
Denitrification Rate (mgNO ₃ -N/gMv · hr)	RDCOD	9.31	7.05	6.62
	SDCOD	1.53	1.91	1.84
	Endogenous	0.17	0.31	0.31
Organic Removal Rate (mgSCOD/gMv · hr)	RDCOD	21.9	17.08	14.66
	SDCOD	5.05	5.36	5.91
	Endogenous	0.51	0.94	0.93
Carbon Consumption Rate (mgCOD/mgNO ₃ -N)		2.50	2.48	2.39
Alkalinity Production Rate (mgCaCO ₃ /mgNO ₃ -N)		3.56	3.51	3.46

다음 Table 5.에는 돈사폐수를 이용한 탈질화 실험의 결과를 요약하여 제시하였다.

Fig. 7.은 질산화 특성에서 언급된 바 있는 고농도 암모니아성 질소를 함유한 돈사폐수의 아질산염 축적 현상에서의 탈질화와 정상적인 질산염상태에서의 탈질화를 비교하기 위한 실험결과이다.

반응시간에 따라 아질산성 질소 상태에서 탈질화가 유도된 denitrification이 질산염 상태에서의 denitrification보다 탈질화율이 우세함을 알 수 있었다. 이는 Suthersan과 Ganczarczyk¹⁴⁾, 그리고 Turk 와 Mavinic¹⁵⁾이 주장한 denitrification의 탈질화가 우세하다는 것과 일치되었다. 탈질화속도에 있어 denitrification은 3.26NO₃-Nmg/Mv · hr이고, denitrification은 4.01NO₂-Nmg/Mv · hr으로 denitrification이 약 1.23배 정도 빨리 진행됨을 알 수 있다.

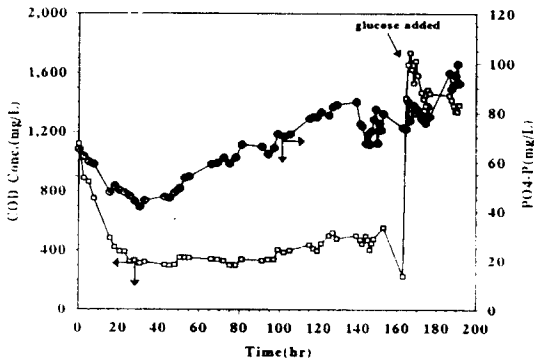


Fig. 8. Variations of SCOD and PO₄-P concentrations with batch time

탈질과정 중의 탄소 소모율로서 denitrification의 경우는 SCOD/NO₃-N의 비 3.13이고, denitrification의 경우는 SCOD/NO₂-N은 2.84로 denitrification이 약 10% 정도의 유기탄소원 소비가 적음을 알 수 있다. 또한 alkalinity 생성량은 denitrification인 경우는 1mgNO₃-N당 3.51mgCaCO₃이 생성되었고, denitrification인 경우는 3.46mgCaCO₃으로 생성되었다. 이는 Eckenfelder¹⁴⁾에 의한 1mg NO₃-N이 탈질화될 때 3.57mgCaCO₃가 생성되는 것과 유사하게 나타났다.

3.4. 호기성 생물막공정에서 인 제거

Fig. 8.은 회분식 호기성 생물막 반응조를 이용하여 반응시간에 따른 인의 제거 거동을 용존유기물(SCOD)제거와 함께 제시한 것이다. 초기 PO₄-P의 농도는 68mg/L이었으며, 반응시간 약 40 시간까지 급속한 감소를 나타내었다, 이 시간 동안 SCOD의 변화를 고려해 볼때 SCOD내의 생물학적 분해가 쉬운 유기물이 heterotrophs에 의해 급속히 감소됨에 따라 미생물의 세포합성에 관여한 것으로 판단된다. 그러나 반응시간 40시간 이후 유기물이 제한됨에 따라 반응조내의 인의 농도는 급속히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 기질제한으로 인한 미생물의 내생호흡(endogeneous respiration)이 일어나 자산화(autooxidation)에 의한 합성된 인의 용출(release)이 일어나는 것으로 판단된다. 반응시간 160시간 경과 후 반응조내에 glucose를 사용하여 SCOD농도 1,500mg/L를 첨가하여 유기물 제한이 일어나지 않는 조건에서 인의 합성을 유도해 보았다.

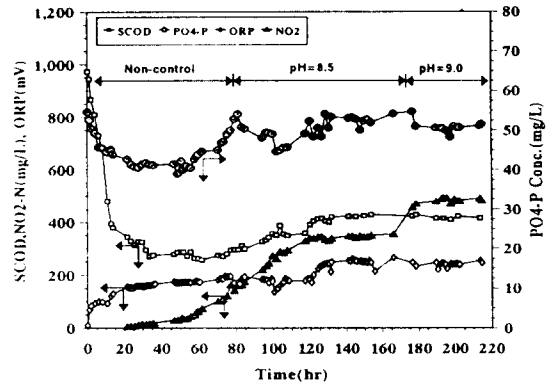


Fig. 9. Variations of SCOD, PO₄-P, NO_x-N concentrations and ORP with batch time.

Glucose를 첨가한 후 약 15시간 동안은 SCOD 감소와 함께 감소되는 경향을 보였으나 다시 용출되는 현상을 나타내었다. 따라서 유기물과 초기 인의 용출은 밀접한 관계를 보였으나, 용출된 인의 재합성을 위한 유기물의 첨가는 효과가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 9.는 반응시간에 따른 인의 거동과 질산화, 그리고 pH영향을 나타낸 것으로, 돈사폐수의 질산

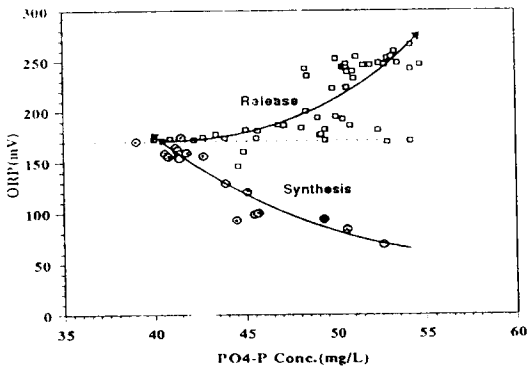


Fig. 10. Relationship PO_4 -P concentration and ORP with conditions.

화특성인 아질산염의 축적현상이 반응시간 20시간 이후부터 일어났으며, pH도 반응시간 80시간 이후부터 급격히 감소하였다. 인의 용출 후 반응조내 pH를 지속적으로 일정하게 유지하여 인제거를 고찰하였다. 원폐수의 초기 pH는 8.35였으며, 반응시간 80시간 까지는 반응조내의 pH가 8.0이상을 유지하였으나 질산화가 진행되면서 alkalinity 소모와 nitrite의 축적으로 pH는 8.0이하로 감소하는 것으로 나타났다. 이 시점을 기준으로 반응조내의 pH를 8.5와 9.5를 유지하였다. pH가 8.0 이상으로 진행된 반응초기에 인의 감소는 SCOD의 감소와 같은 경향으로 이루어졌으며, SCOD가 제한되는 약 40시간부터 인은 용출되었다. 이때의 반응조내의 pH는 변화하지 않았으며, 약 8.0 이상으로 pH가 유지 되고 있어 초기 인의 용출에 있어 pH의 영향은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 10.은 PO_4 -P의 농도와 ORP의 관계를 나타낸 것으로, 인이 세포 합성에 이용되는 시간동안의 ORP와 PO_4 -P의 농도와와의 관계는 반비례의 관계로 매우 높은 상관관계를 보이고 있으며, PO_4 -P의 농도가 약 40mg/L이 되는 시점, 즉 최대의 세포합성이 이루지고 유기물이 제한되는 시점부터는 인의 용출과 ORP의 관계는 서로 비례하는 것으로 나타났다. 따라서 기질이 제한되면서 미생물의 자산화가 활발히 일어나고 있음이 확인되고 있다. 본 실험 결과, ORP가 약 170mV에서 합성과 용출의 경계가 뚜렷이 나타났다. 생물학적 인제거를 위한 최적 ORP의 범위는 Lo등¹⁷⁾에 의하여 70~180mV로 제

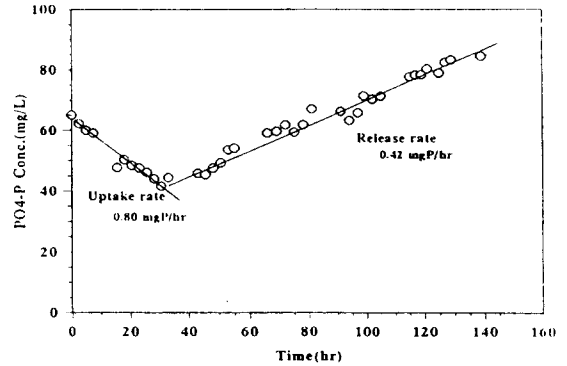


Fig. 11. PO_4 -P uptake rate and aerobic release rate.

시된 바 있는데, 본 실험에서 인의 합성에 의한 제거시 측정된 70~170 mV범위와 매우 유사하게 나타났다.

그러나 ORP제어를 위한 적정범위는 폐수의 종류와 처리 시스템등에 따라 상이할 것으로 판단된다.

Fig. 11.은 호기성 고정생물막에서 세포합성에 관여한 인의 소모속도 및 용출속도를 나타낸 것으로, 합성과정에 소모되는 인의 소모속도는 $0.80mgP_{syn}/hr$ 이었으며, 용출속도는 $0.42mgP_{rele}/hr$ 로 나타났다. 합성단계에 있어 미생물당 세포합성에 관여하는 인은 미생물의 생성계수와 관련이 있다. 돈사폐수 처리를 위한 호기성 생물막공정에서 미생물의 생성계수는 돈사폐수의 경우 Rim등¹⁷⁾에 의하여 $0.47gVSS_{prod.}/mgCOD_{rem.}$ 로 제시된 바 있다. 따라서 합성과정에서 기질의 소모속도는 $35mgCOD_{rem.}/hr$ 이며, COD제거당 인의 제거는 $0.023mgP_{syn.}/mgCOD_{rem.}$ 로 계산된다. 또한 VSS생성당 인의 소모율은 미생물 생성계수를 적용하여 산정한 결과 $0.049mgP_{syn.}/mgVSS_{prod.}$ 로 산정되었다. 이는 생물막에 부착된 미생물의 인 함량과 관계될 수 있는데, 실험결과 생물막의 인 함량은 VSS 건조중량당 4.3~6.0 %로 나타났으며, 평균 함량은 5.3%로서 인 소모율 $0.049mgP_{syn.}/mgVSS_{prod.}$ 와 거의 유사함을 알 수 있다.

Kwon¹⁸⁾의 연구결과에 의하면, 생물막의 내호흡에 의한 자산화경향은 두가지 형태로 나타났는데 초기 6일 동안은 비교적 완만하였으며, 6일 이후부터는 급격히 감소됨을 보였다. 초기 내호흡단계

에서의 자산화율은 여재표면적당 약 0.10mg VSS/cm²·d로 나타났으며, 6일 이후에는 약 0.37 mgVSS/cm²·d로 3배 이상 크게 나타났다. 본 실험에 있어 호기성 인의 용출은 기질제한 후 약 4 일간에 걸쳐 고찰된 것으로 초기 6일 동안의 자산화율인 0.10mgVSS/cm²·d의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 그리고 본 연구결과에서 도출된 VSS중 평균 인의 함량 5.3%를 적용하면 자산화 단계에서 53.0mgP_{rele}/m²·d의 인 용출율을 산정할 수 있다. 따라서 본 실험에서 도출된 호기성 인의 용출 속도 0.42mgP_{rele}/hr를 여재 비표면적 0.192m²에 적용하여 비표면적당 용출율로 산정하면 52.5mgP_{rele}/m²·d로 나타낼 수 있다.

IV. 결 론

1. 돈사폐수는 유입 용존 COD의 약 88.1 %가 생물학적 분해가능한 유기물을 함유하고 있으며, 이중 약 66.1 %가 분해가 빨리 진행되는 Ss성분으로 나타났다. 또한 총 부유성 COD에 대한 생물학적 분해 불가능한 부유성 COD는 약 67 %로서 많은 비중을 차지하고 있다.
2. 생물학적 분해 불가능한 용존 COD는 유입 용존 COD의 약 11~12%를 함유하고 있으며, 미생물의 신진대사에 의하여 용존 inert COD가 약 6~8% 생성됨을 알 수 있었다.
3. 호기성 생물막 반응조를 이용한 돈사폐수의 질소거동은 pH 8.6, 온도 20℃, 그리고 총 암모니아성 질소 농도 496mg/L 조건에서 stripping 12.1%, nitrification 68.9%, heterotrophic cell synthesis 4.0%로 나타났다.
4. 돈사폐수를 pH 조절 없이 유입 총 암모니아성 질소의 용적부하율 0.2kg NH₃-N/m³/d (45.6 g NH₃-N/m²/d) 이상에서는 FA에 의한 *Nitrobacter*의 저해로 아질산염의 축적현상이 나타났으며, pH를 조절할 경우 용적부하율 0.2 kg NH₃-N/m³/d에서도 완전한 질산화를 유도할 수 있었다.
5. 고농도의 암모니아를 함유한 돈사폐수가 질

산화 과정중 *Nitrobacter*의 저해로 아질산염으로 축적되더라도 denitritation이 가능하였고, 약 10%정도 유기탄소원의 소모가 감소되었다.

6. 호기성 고정생물막에서의 인의 용출은 유기물이 제한됨에 따라 미생물은 내생단계 조건으로 변화되어 자산화가 일어나며, 이로 인하여 cell에 합성된 인이 용출되는 것으로 판단되며, pH의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.
7. 인 합성과 용출은 ORP와 밀접한 관계를 지니고 있었는데 합성과 용출의 경계는 ORP 약 170 mV부근에서 나타났다.
8. 합성단계에서 COD제거당 인의 제거는 0.023 mgP_{syn}/mgCOD_{rem}였으며, 미생물 건조 중량당 인 함량은 4.3~6.0% 범위였다. 그리고 호기성 인의 용출속도는 52.5mgP_{rel}/m²·d로 나타났다.
9. 생물학적 영양염류제거에 있어 호기성 생물막공정은 질산화에 유리한 점이 있어 많이 적용되고 있으나, 질산화를 위한 과도한 기질제한은 인의 용출현상이 일어나는 문제를 유발할 수 있다.

감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학재단의 1997년도 전반기 국내 post-doc. 연구지원에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Henze, M., et al. : Activated Sludge Model No. 1, IAWPRC Sci. and Techn. Report No. 1, IAWPRC, London 1987.
2. Ekama, G. A. and Marais G. v. R. : Procedures for Determining Influent COD Fractions and the Maximum Specific Growth Rate of Heterotrophs in Activated Sludge Systems, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 18, 91-114, 1986.

3. Comeau, Y., Hall, K. J., Hancock, R. E. W., and Oldham, W. K. : Biological Model for Enhanced Biological Phosphorus Removal, *Wat. Res.*, 20, 12 1511-1521, 1986.
4. Wentzel, M. C., Lotter, L. H., Ekama, G. A., Loewenthal, R. E., and Marais, G. v. R. : Evaluation of Biological Models for Biological Excess Phosphorus Removal, *Wat. Sci. Tech*, 23, Kyoto, 567-574, 1991.
5. APHA, AWWA, WEF : Standard Methods for the Examination of Water and Waste - water, 18th Ed. Washington D. C., 1992.
6. Orhon, D., *et al.* : Biological Treatability of Dairy Wastewaters, *Wat. Res.*, Vol. 27, No.4, 625-633, 1993.
7. Henze, M. : Characterization of Wastewater for Modeling of Activated Sludge Process, *Wat. Sci. Tech*, Vol. 25, No.6, 1-15, 1992.
8. Dold, P. L. : Measurement of the Readily Biodegradable COD Fraction by Ultrafiltration, *Wat. Res. Report*, UCTW 57, Dep. Civil Eng., University of Cape Town, South Africa 1986.
9. Eckenfelder, W. W. : Industrial Water Pollution Control, McGraw-Hill, Inc., 1989.
10. Han, D. J. : Reaction Characteristics of the Development of Biofilm Process Combined Upflow Blanket Filter and Anoxic-Oxic Process for Nutrient Removal, Ph. D. Thesis, Dept. of Civil Eng. Kangwon Nat'l Univ., 1996.
11. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., and Srinath, E. G. : Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid, *JWPCF*, Vol. 48, No. 5, 835-851, 1976.
12. Barnard, J. L. : Biological Nutrient Removal without the Addition of Chemicals, *Water Res.*, 9, 485, 1975.
13. EPA : Manual for Nitrogen Control EPA/625/R-93/010, 1993.
14. Suthersan, S., and Ganczarczyk J. J. : Inhibition of Nitrite Oxidation during Nitrification, Some Observations. *Wat. Poll. Res. J. Can*, 21, 257-226, 1986.
15. Turk, O., and Mavinic, D. S. : Preliminary Assessment of a Shortart in Nitrogen Removal from Wastewater. *Can. J. Civ. Engrs*. 13, 600-605, 1986.
16. Lo, C. K., Yu, C. W., Tam, N. F. Y., and Traynor, S. : Enhanced Nutrient Removal by Oxidation-Reduction Potential(ORP) Controlled Aeration in a Laboratory Scale Extended Aeration Treatment System, *Wat. Res.*, 28, 10, 2087-2094, 1994.
17. Rim, J. M., Kwon, J. H., and Han, D. J. : Package of AFBR/ANFBR Process for Piggery Wastewater Treatment, *JKSEE*, 17, 12, 1221-1233, 1995.
18. Kwon, J. H. : Piggery Wastewater Treatment by Biofilm Process, Ph. D. Thesis, Dept. of Civil Eng. Kangwon Nat'l Univ., 1994.