

토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정의 특성과 무산소 조건에서의 인 섭취(II)

신응배 · 고남호*

한양대학교 토목·환경공학과
*(주)유니테크 중앙기술연구소

(2000년 1월 15일 접수, 2000년 7월 18일 채택)

Characteristics of Nutrients Removal Process Activating Soil Microorganisms and Phosphorus Uptake under Anoxic Condition(II)

Eung-Bae Shin · Nam-Ho Ko*

Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University
**Central Technology Research Institute, UNITECH Co., Ltd.*

ABSTRACT

To consider the nutrient removal characteristics of BNR process activating soil microorganisms under the influence of DPB and to clear the characteristics of DPB under anoxic condition was investigated in the this study. The batch tests were conducted using sludge sampled from the BNR process activating soil microorganisms during operation periods.

The results of this study were summarized as follows:

- The DPB(Denitrifying Phosphorus removing Bacteria) performing denitrification and phosphorus uptake in the anoxic phase plays an important role in removing nitrogen and phosphorus in the BNR process activating soil microorganisms.
- The PUR(Phosphorus Uptake Rate) of DPB in the anoxic phase was to be about 50% of PUR in the aerobic phase.
- The DPB in the BNR process turned out to be increasing nutrient removal efficiency of BNR process.

Key Words : BNR(Biological Nutrient Removal), Soil Microorganisms, DPB(Denitrifying Phosphorus Removing Bacteria), PUR(Phosphorus Uptake Rate)

요 약 문

본 연구는 토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정의 질소, 인 제거 특성을 Denitrifying Phosphorus removing Bacteria(DPB)의 영향에 의한 관점에서 파악하고자 행하였으며, 또한 DPB의 무산소 상태 하에서의 탈질 및 인 섭취 특성에 대해서도 연구가 진행되었다.

Batch test 결과, 토양미생물을 이용한 영양염류 제거 공정에서의 질소, 인 제거는 무산소 상태에서 탈질과 동시에 인을 섭취하는 DPB(Denitrifying Phosphorus removing Bacteria)의 영향이 상당한 것으로 나타났으며 무산소 상태에서의 DPB에 의한 인 섭취 속도가 호기상태에서의 약 50%에 달하였고 초기 nitrate 농도가 DPB의 인 섭취 속도에 대한 영향인자임을 알 수 있었다. 그리고 영양염류 제거 공정에서의 DPB의 존재는 전체 공정의 효율을 증대시키는 것으로 판단되었다.

주제어 : 영양염류, 질소·인 제거, 토양미생물, DPB, 인 섭취 속도

1. 서 론

최근의 연구에서 PAOs(Polyphosphate Accumulating Organisms) 중 일부가 nitrate를 전자수용체로 이용하여 무산소기간 중 저장된 PHA를 분해함과 동시에 수중의 orthophosphate를 섭취하여 poly-P의 형태로 저장한다는 주장이 대두되고 있다.¹⁻³⁾ Kern-Jespersen과 Henze¹⁾는 호기와 무산소 조건에서의 생물학적 인 제거에 대한 회분식 실험(batch test)을 행한 결과, PAOs를 다음과 같은 두 가지 그룹으로 나눌 수 있음을 제안하였다: 1) 전자수용체로서 산소만을 이용할 수 있는 그룹, 2) 전자수용체로서 산소와 nitrate를 모두 이용할 수 있는 그룹

또한 Sorm 등²⁾은 장기간 동안의 실험실 규모 연속호흡반응기에서의 인 제거 실험과 회분식 실험을 병행한 결과 무산소 기간 중의 인 섭취가 탈질을 위한 유기물질의 소모를 줄여 결국 질소, 인 제거를 위한 유기물질의 손실을 최소화 시킬 수 있음을 보고하였다. Kuba 등³⁾은 탈질과 동시에 인 제거(Denitrifying dephosphatation)를 하는 것이 질소, 인 제거를 위한 COD의 소모를 최소화하고, 산소요구량이 적으며 슬러지 생산량을 최소화한다고 주장하였다. 또한 무산소 상태에서 nitrate를 전자수용체로 이용하여 인을 섭취하는 미생물을 DPB(Denitrifying Phosphorus removing Bacteria)라고 칭

하였다.

결과적으로 이러한 DPB의 존재는 Mino 등⁴⁾에 의하면 두 가지의 중요한 의미를 갖게 되는데, 그 첫 번째가 고도의 인 제거 공정(EBPR process: Enhanced Biological Phosphate Removal process)에서의 model에 중요한 변수로 작용하게 되며, 두 번째가 질소, 인 제거를 위한 유기물질의 소모가 최소화되어져 효율이 상승할 수 있다는 것이다.

본 연구에서는 선행연구⁵⁾에서 최적의 토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정으로 판명된 Case 4 공정의 슬러지를 대상으로 batch test를 행하여 DPB의 존재유무 및 특성을 파악하고, 영양염류 제거와 DPB의 상관관계 및 기전을 밝혀 공정의 과학적 해석을 이루고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험개요

본 연구는 선행연구⁵⁾의 실험실 규모 continuous system으로 운전되던 Case 4 공정의 미생물을 이용하여 토양미생물을 이용한 영양염류 제거 공정에서의 질산화 및 탈질 특성과 인 제거 특성을 파악하기 위하여 batch 1에서 batch 4까지의 4종류의 회분실험을 실시하였다.

2.2. 슬러지와 유입수

회분식 실험을 위한 슬러지에는 Case 4 공정의 간헐폭기조에서 확보된 슬러지(sludge)가 이용되었으며, 회분식 실험 초기에 주입되는 유입수는 필요에 따라 공정의 유입원수를 적절하게 희석하거나 별도로 제조한 후 사용하였다.

2.3. 실험순서

2.3.1. Batch 1

실험은 본 공정 미생물의 탈질 및 질산화, 인 섭취 특성을 고찰하기 위하여 행해졌다. 실험은 최초 Anoxic 조건으로 130분간을 실험한 후, Oxic 조건으로 전환하여 진행하였다. 용이한 시료채취와 상태 관찰, 기밀상태의 유지 등 정확한 회분식 실험을 위하여 제작되어진 2.5L 용량의 투명 아크릴 회분식 반응기를 이용하여 행해졌으며, 호기상태에서 취해진 0.5L의 슬러지를 회분식 반응기에 주입하고 bench-scale 공정의 유입원수 1L와 증류수 0.5L를 혼합하여 미리 제조한 유입수를 1.5L 추가 주입한 후 NO₃⁻-N이 14mg/L가 되도록 NaNO₃를 추가 투입하고 자석교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 일정한 온도와 교반속도를 유지하였다. 분석대상 시료는 일정량(60mL)만큼을 10분 간격으로 취하여 5A filter paper로 즉시 여과한 후 여액을 NO₃⁻-N과 PO₄-P, NH₄⁺-N 성분대 대하여 분석하였다.

2.3.2. Batch 2

Batch 2 실험은 호기(aerobic)상태와 무산소

(anoxic)상태에서의 인 섭취 동역학(kinetic)을 비교·평가하기 위하여 행해졌으며, 각각의 호기, 무산소 반응기는 batch 1과 동일한 형태의 것을 사용하였다. 인 제거 미생물의 세포내에 PHB가 충분히 포화된 상태로 실험을 행할 수 있도록 비폭기 상태에서 취해진 슬러지 1L를 회분식 반응기에 주입하고 증류수 0.5L를 보충한 후 PO₄-P, NO₃-N이 각각 12mg/L, 14mg/L가 되도록 K₂HPO₄와 NaNO₃를 추가 투입하였다.

2.3.3. Batch 3

Batch 3 실험은 무산소 상태에서 유기물질의 공급을 바탕으로 한 탈질로 인해 야기되는 nitrate의 제한이 인 섭취에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 각각의 반응기는 batch 1과 동일한 형태의 무산소 반응기이며, 비폭기 상태에서 취해진 1L의 슬러지를 회분식 반응기에 주입하고 증류수 0.5L를 보충한 후 PO₄-P, NO₃-N이 각각 10mg/L, 6mg/L가 되도록 K₂HPO₄와 NaNO₃를 추가 투입하였다. 또한 이중 하나의 반응기에는 유기물질의 공급을 위하여 CODcr 100mg/L가 되도록 glucose를 별도로 주입하였다.

2.3.4. Batch 4

Batch 4 실험은 혼합액 중 슬러지외의 모든 성분을 배제한 상태로 무산소 상태에서의 인의 섭취 및 방출 추이를 평가하기 위해서 행해졌다. 반응기는 위의 batch test와 동일하며 비폭기 상태에서 채취된 1L의 혼합액을 5A filter paper로 즉시 여과한 후 증류수로 총 1.5L가 되도록 한 후 PO₄-P 농도가

Table 1. Starting condition of the batch experiments

	batch 1		batch 2		batch 3		batch 4
	anoxic	aerobic	anoxic	anoxic	anoxic	anoxic	anoxic
NO ₃ -N(mg/L)	14	14.2	14.1	6.1	5.7	1.6	
PO ₄ -P(mg/L)	4	11.3	11.6	9.7	9.6	9.4	
CODcr(mg/L)	123.3	-	-	-	100	-	
VSS(mg/L)	1488	4192	4192	3946	3946	3920	
Temp.(°C)	20	20	20	20	20	20	
Vol.(L)	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

10mg/L가 되도록 K_2HPO_4 를 투입하였다.

2.4. 분석방법

회분식 실험에서 채취된 시료는 즉시 여과한 후 Standard Methods⁶⁾를 바탕으로 하여 측정하였고, 자세한 측정 방법 및 내용은 고⁷⁾에 설명되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Batch 1

활성슬러지 공정에서 nitrification rate는 혼합액 (mixed liquor)의 농도, 유입수의 질소농도, BOD, 그리고 inert solids, 운전 SRT, heterotrophic organisms와 nitrifiers의 yield coefficients등을 포함하는 수많은 인자의 함수이다. 본 연구에서는 공정의 다양한 영향인자를 가급적 배제한 상태로 회분식 실험을 통하여 SNR(Specific Nitrification Rate)을 도출한 결과, 5mg N/g SS/hr의 값을 나타내고 있어 이⁸⁾의 Lab-scale 공정 연구에서 나타난 2.8~3.4mg N/g VSS/hr보다 높은 질산화율을 보였다.

한편 denitrification rate는 다양한 영향인자 중에서도 F/M비에 많은 영향을 받게되는데, The Soap and Detergent Association의 연구보고⁹⁾에 의하면 일반적으로 첫 번째 무산소조에서의 탈질율은 0.04~0.15g NO_3^- -N/g VSS/d 사이의 값을 갖는다고 하였다. 또한 U. S. EPA¹⁰⁾에 따르면 두 번째 무산소조에서의 탈질율은 일반적으로 미생물의 내생분해에 의하여 유도되므로 첫 번째 무산소조에서의 탈질율 보다 훨씬 낮은 값을 갖게 되며, 첫 번째 무산소조 탈질율의 20~50%인 것으로 알려지고 있다.

본 연구에서 회분식 실험을 통하여 얻은 SDNR (Specific Denitrification Rate)은 0.07g CODcr/g SS/d의 F/M 조건에서 1.9mg NO_3^- -N/g SS/hr의 값을 나타내 U.S. EPA¹¹⁾의 값과 비교할 때 매우 높은 것으로 나타났다. 이러한 높은 탈질율은 토양 미생물을 이용한 영양염류 제거 공정에서의 높은 인

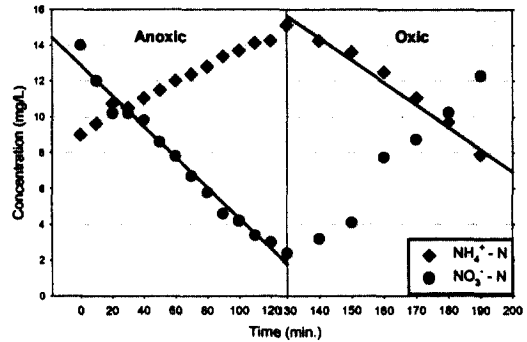


Fig. 1. Denitrification and nitrification profile in batch 1 test.

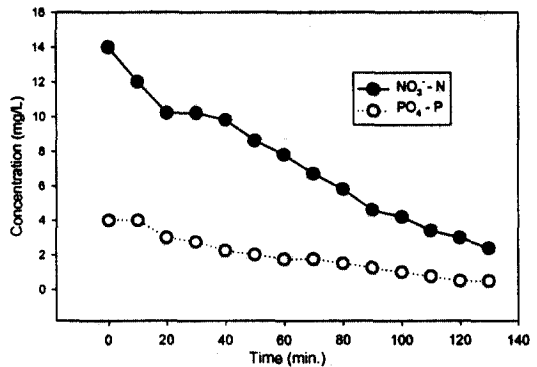


Fig. 2. Denitrification and phosphorus uptake profile in batch 1 test.

제거 효율과 더불어 운전기간 중 눈에 띄는 사항이었다. 또한 본 batch 1 실험의 무산소 기간중에 탈질과 함께 인 섭취가 동시에 일어나는 현상(denitrifying dephosphatation)은 매우 고무적인 일로서 이러한 현상이 본 공정에서 인 제거와 더불어 탈질반응을 촉진하고 batch 1 실험에서의 SDNR값이 높게 도출되도록 한 것으로 판단되었다.

3.2. Batch 2

본 batch 2 실험은 공정의 무산소 상태에서 탈질 반응과 인 섭취가 동시에 일어나는지(denitrifying dephosphatation)의 여부를 확인하고, 호기 조건과 무산소 조건에서의 인 섭취 정도를 비교·평가하기 위하여 행해졌다.

실험결과 그림에서 보는 바와 같이 무산소 상태에서 탈질과 동시에 인 제거가 이루어져 무산소 조건

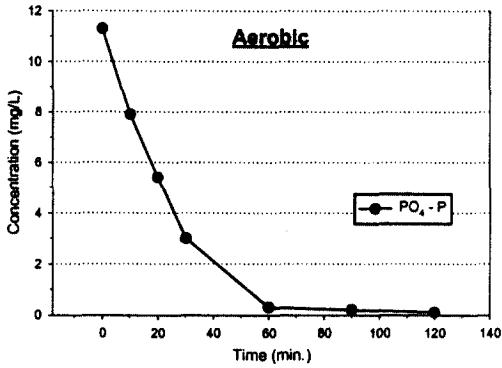


Fig. 3. Comparison of biological phosphate uptake under aerobic conditions (batch 2).

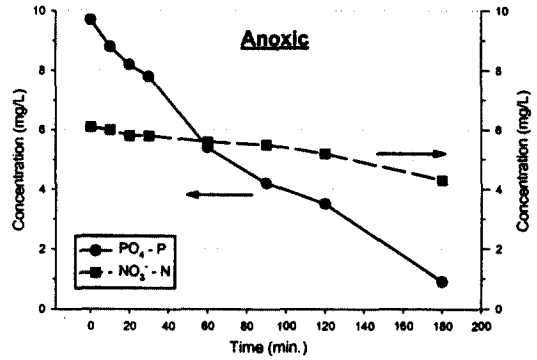


Fig. 5. Comparison of biological phosphate uptake under different anoxic condition (batch 3).

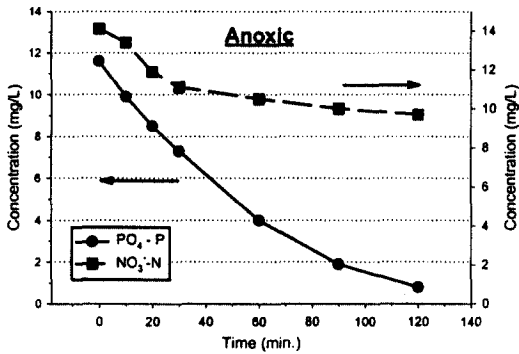


Fig. 4. Comparison of biological phosphate uptake under anoxic conditions (batch 2).

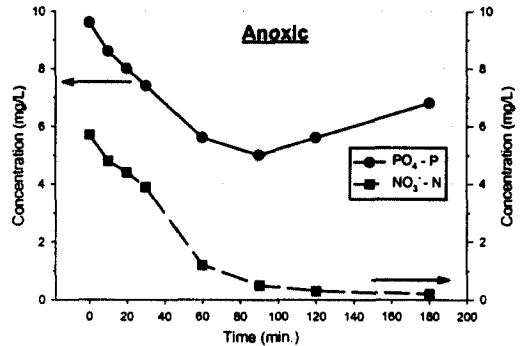


Fig. 6. Comparison of biological phosphate uptake under different anoxic conditions-glucose added (batch 3).

에서의 인의 섭취를 연구한 최근 여러 연구자들의 연구결과^{1-3,12}와 매우 유사한 결과를 나타내었다.

호기 조건과 무산소 조건에서의 인 섭취 정도를 비교해 보면 호기 조건에서의 최대 인 섭취 속도 (116.8mg P/g VSS/d)가 무산소 조건에서의 최대 인 섭취 속도(58.4mg P/g VSS/d)보다 2배 가량 높음을 알 수 있다. 그러나 무산소 조건에서의 이러한 인 섭취 속도는 매우 큰 값이라고 할 수 있을 것이다. 또한 무산소 조건에서의 초기 30분간 인 섭취 속도는 49.2mg P/g VSS/d로 나타났다.

무산소 조건에서 탈질과 함께 인의 제거가 진행되는 것은 Poly-P 미생물 중 nitrate를 전자수용체로 이용할 수 있는 부류(DPB: Denitrifying Phosphorus removing Bacteria)가 전자수용체로 nitrate를 이용하여 인을 섭취하기 때문인 것으로 알려지는

데 본 연구에서도 동일한 이유인 것으로 판단된다. 다만 유사한 회분식 실험을 행한 Sorm 등²⁾의 연구와는 달리 본 연구의 batch 2 실험에서의 $PO_4\text{-P}$ uptake/ $NO_3\text{-N}$ removed 비가 초기 30분 동안 1.4의 값을 보여 약 4.6배의 높은 수치를 얻었다.

3.3. Batch 3

Batch 3 실험은 탄소원을 공급한 무산소 조건과 탄소원을 공급하지 않은 무산소 조건에서의 인 섭취 및 탈질 추이를 비교·평가하기 위하여 행해졌다.

그림에서 볼 수 있듯이 탄소원이 공급된 회분식 반응기에서는 탈질반응이 촉진되어 nitrate의 농도가 급격하게 감소하지만 탄소원의 공급이 전혀 없는 반응기에서는 nitrate의 농도가 완만한 감소 추이를

나타낼 수 있다.

또한 유기탄소원의 공급으로 인하여 nitrate의 농도가 1mg/L 이하로 하락함에 따라 인 섭취를 위한 전자수용체가 부족하게 되어 PO₄-P의 농도가 상승하는 인 방출 현상이 일어남을 알 수 있다.

탄소원이 공급되지 않은 무산소 조건에서의 인 섭취 속도는 초기 30분간 23mg P/g VSS/d의 값을 보였다. 탄소원이 공급된 무산소 조건의 초기 30분간 인 섭취 속도 26.8mg P/g VSS/d가 다소 높긴 하지만 유사한 값을 나타내 무산소 조건에서의 유기물질의 공급으로 인한 DPB의 인 섭취 속도에 대한 영향은 미미한 것으로 나타났다. 그러나 batch 2의 초기 nitrate 농도가 14.1mg/L일 때 무산소 조건에서의 초기 30분간 인 섭취 속도가 49.2mg P/g VSS/d인데 반해, 본 batch 3의 초기 nitrate 농도가 6.1mg/L일 때 무산소 조건에서의 초기 30분간 인 섭취 속도는 23.1mg P/g VSS/d로 초기 nitrate 농도에 따라 인 섭취 속도가 지배받음을 알 수 있었다.

3.4. Batch 4

본 batch 4 회분식 실험은 인을 제외한 기타 물질들을 배제한 상태에서 nitrate의 제한에 의한 무산소 기간중의 인 섭취 저해 및 방출 여부를 판단하기 위하여 실시하였다.

실험결과 nitrate 농도가 1mg/L 이하로 하락하면 nitrate를 전자수용체로 이용 가능한 인 제거 미생물(DPB)의 인 섭취가 저해되어 Poly-P 미생물 전체적인 관점에서 볼 때 인 방출이 우세하게 되고 이로 인하여 결국 수중의 인 농도가 상승하는 것으로 판단되었다.

Batch 1 ~ Batch 4까지의 결과와 본 공정의 인 제거 추이를 토대로 토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정의 인 제거 기전을 살펴보면 포기조에서 낮은 DO를 유지함에도 불구하고 질소, 인 제거가 원활하고 인 제거효율이 우수하며 인의 재방출(secondary release)이 없는 것은 DPB(Denitrifying Phosphorus removing Bacteria)에 의한 영향인 것으로 판단되었다. 그러나 본 공정에서 90% 이상의 인 제거효율을 확보하기 위해서는 혐기조에

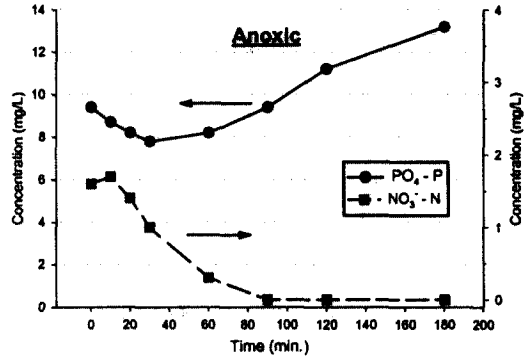


Fig. 7. Biological phosphate uptake under anoxic conditions (batch 4).

Table 2. Comparison of phosphate uptake rates in the batch experiments

	batch 1	batch 2	batch 3	batch 4		
	anoxic	aerobic	anoxic*	anoxic**	anoxic	
S-PO ₄ -P	4	11.3	11.6	9.7	9.6	9.4
R-PO ₄ -P	0.5	0.1	0.8	0.9	6.8	13.2
PUR max.	-	116.8	58.4	32.8	36.5	-
PUR 30'	40.3	95.0	49.2	23.1	26.8	-

S-PO₄-P: starting concentration of phosphorus in the batch reactor(mg/L), R-PO₄-P: residual concentration of phosphorus in the batch reactor(mg/L), PUR max.: maximum phosphorus uptake rate in the batch reactor (mg P/g VSS/d), PUR 30': phosphorus uptake rate for 30 min. in the batch reactor(mg P/g VSS/d)

* without nitrate limitation, ** with nitrate limitation

서의 nitrate 농도가 1mg/L 이하로 제어되어 모든 종류의 인 제거 미생물(PAOs)의 인 방출이 원활하게 이루어져야만 호기조에서 인의 과잉 섭취가 이루어져 결국 인 제거효율이 높게 유지되므로 토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정의 높은 인 제거효율을 달성하고자 할 때에는 반드시 혐기조를 설치하고 완전한 혐기조건을 구현해야 하며, 이러한 결과는 타BNR 공정에도 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정에서의 DPB 특성 및 공정에 대한 영향을 연구하기 위한

Batch test를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 토양미생물을 활성화한 하수처리공정은 기존에 알려진 바와 같이 질소 및 인 제거효율이 높게 유지되는 등 부분적으로 기존 공정과는 다른 특성을 나타내었는데, 연구결과 이는 DPB(Denitrifying Phosphorus removing Bacteria)의 영향이 상당한 부분을 차지하는 것으로 판단되었다.
- 2) 호기 조건과 무산소 조건에서의 인 섭취 속도(phosphorus uptake rate)를 비교한 결과 호기 조건에서의 최대 인 섭취 속도(116.8mg P/g VSS/d)가 무산소 조건에서의 최대 인 섭취 속도(58.4mg P/g VSS/d)보다 2배 가량 높은 것으로 나타났다.
- 3) 초기 nitrate 농도가 14.1mg/L일 때 무산소 조건에서의 초기 30분간 인 섭취 속도가 49.2 mg P/g VSS/d 인데 반해, 초기 nitrate 농도가 6.1mg/L일 때 무산소 조건에서의 초기 30분간 인 섭취 속도는 23.1mg P/g VSS/d로 나타나 초기 nitrate 농도가 DPB의 인 섭취 속도에 대한 영향인자임을 알 수 있었다.
- 4) 토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정은 DPB의 활동으로 인하여 질소, 인 제거에 필요한 유입수 중 유기물질의 소모가 감소되어 고효율의 제거효율을 확보할 수 있고, 국내 하수처리공정의 문제점인 저농도의 하수처리에 대처가 가능하며 인 섭취를 위한 산소공급을 줄일 수 있어 공정의 경제성이 향상될 수 있다.

참 고 문 헌

1. Jens Peter Kerrn-Jespersen and Mogens Henze, "Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions," *Wat. Res.*, **27**(4), 617~624(1993).
2. Sorm, R., G. Bortone, R. Saltarelli, P. Jenicek, J. Wanner, and A. Tilche, "Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in nutrient removal activated sludge system," *Wat. Res.*, **30**(7), 1573~1584(1996).
3. Kuba, T., M. C. M. van Loosdrecht, and J. J. Heijnen, "Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system," *Wat. Res.*, **30**(7), 1702~1710(1996).
4. Mino, T., M. C. M. van Loosdrecht, and J. J. Heijnen, "Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process," *Wat. Res.*, **32**(11), 3193~3207(1998).
5. 신용배, 고남호, 배우근, 이영대, 김형건, 민경진, "토양미생물을 활성화한 영양염류 제거 공정의 특성과 무산소 조건에서의 인 섭취(I)," *대한환경공학회지*, **22**(9), 1715~1725(2000).
6. Andrew, D. E., et al., Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, WEF, 19th Ed. (1985).
7. 고남호, 토양미생물을 이용한 영양염류 제거와 DPB, 한양대학교 석사학위논문(1998).
8. 이호식, 저농도 하수에서의 생물학적 영양소 제거공정의 처리특성, 고려대학교 박사학위논문(1995).
9. The Soap and Detergent Association, Principles and practices of phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater, New York, NY(1989).
10. U. S. EPA, Process design manual for nitrogen control, EPA/625/1-77/007(NTIS PB-259149), Washington, DC(1975).
11. U. S. EPA, Manual Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, Washington, DC(1993).
12. J. Meinhold, H. Pedersen, E. Arnold, S. Isaacs, and M. Henze, "Effect of continuous addition of an organic substrate to the anoxic phase on biological phosphorus removal," *Wat. Sci. Tech.*, **38**(1), 97~105 (1998).