

A₂O SBBR에서 비포기 시간 배분에 따른 질소-인 제거 특성 비교

박 영 식 · 정 노 성* · 김 동 석*
대구대학교 보건과학부, *대구가톨릭대학교 환경과학과
(2007년 2월 6일 접수; 2007년 7월 9일 채택)

A Comparison of N and P Removal Characteristics by the Variation of Non-aeration Time in A₂O SBBR

Young-Seek Park, No-Sung Jeong* and Dong-Seog Kim*

Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

*Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

(Manuscript received 6 February, 2007; accepted 9 July, 2007)

Laboratory scale experiments were conducted to investigate the removal characteristics of nitrogen and phosphorus in two sequencing batch biofilm reactors (SBBRs). SBBR1 had a short first non-aeration period and SBBR2 had a long first non-aeration period. The removal characteristics of nitrogen and phosphorus in each SBBR were precisely observed according to the variation of influent TOC concentration, and the operation control parameters (pH, DO concentration, ORP) in each reactor were measured. In biological nitrogen removal, there was little difference between SBBR1 and SBBR2 and the nitrogen removal efficiencies were very low. The nitrogen and phosphorus removal characteristics in high influent TOC concentration were different from those in low TOC. Nitrogen removals by simultaneous nitrification/denitrification (SND) were occurred in both SBBR1 and SBBR2. The P removal in SBBR1 was superior to that in SBBR2. The second P release was observed in SBBR1 which had long second non-aeration period.

Key Words : Non-aeration-period, Biological nutrient removal(BNR), A₂O SBBR, pH, DO, ORP

1. 서 론

생활오수의 처리는 하수관거를 통하여 하수종말처리시설로 유입·처리되는 종말처리 체계와, 발생원에 오수처리시설을 설치하여 하수종말처리시설과 비슷한 수준으로 처리하는 개별처리체계로 구분할 수 있다. 우리나라는 1990년대 초 맑은물 공급 종합대책의 수립추진과 더불어 하수종말처리시설 설치사업을 본격적으로 시작하여 2004년 말 현재에는 하수종말처리시설에 의한 하수도 보급률이 약 81.4%에 이르고 있다.¹⁾ 그러나 농어촌 지역 등 오염원이 산재되어 있는 지역은 하수관거의 설치에 대한 타당성이 떨어져 생활오수 등의 처리를 하수종말처리시설에만 전적으로 의존할 수 없는 실정이다.

2004년 말 현재 하수처리구역의 지역에 설치·운영 중인 오수처리시설은 245,313개소로 설치의무가 강화된 2002년부터 매년 80% 정도의 오수처리시설이 급격히 증가하고 있어, 이들에 대한 효율적인 유지관리시스템의 구축이 필요하게 되었다. 이에 따라 환경부에서는 오수처리시설의 전문업체 위탁관리의무화, 오수처리시설 설치시 전문업체 시공의무화 등 오수처리시설 설치 및 유지관리상의 제도 개선 방안을 마련할 계획에 있으나, 현실적으로는 어려움이 많은 실정이다.

새로 설치하는 대규모 하수종말처리장은 호소 등의 부영양화를 방지하기 위하여 우선적으로 질소·인 처리 위주로 설치하고, 또한 하수처리수에 함유된 대장균을 처리하기 위하여 2003년부터 소독시설을 설치토록 하고 있으나, 소규모 오수처리시설에 있어서는 질소·인 처리나 소독에 대해서는 아직 무관심한 상태이다.

Corresponding Author : Dong-Seog Kim, Department of Environment Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
Phone: +82-53-850-3250
E-mail: kimds@cu.ac.kr

기존 연속 회분식 반응기(sequencing batch reactor, SBR)에 생물막을 적용시킨 SBBR의 우수성은 많은 연구자들에 의해서 보고되고 있는데, 기존의 SBR 공정에 비해 높은 미생물 농도를 유지할 수 있으며, 고농도 기질의 충격부하에 대한 대처능력이 탁월하다는 연구 결과가 나오고 있다.^{2,3)} 또한, 기존 하수처리장의 활성슬러지를 이용하여, 저농도의 유입 유기물 조건에서 SBR과 고정 생물막을 복합적으로 접목시킨 SBBR을 SBR 공정과 비교하여 유기물과 질소 및 인의 제거 특성을 비교하는 연구가 보고된 바 있다.^{4,5)}

실제 오수처리시설에서는 대부분 생물막 공정을 선택하고 있으므로 SBBR으로의 적용이나 개선은 그다지 어려운 문제가 아닐 것으로 판단되나, 운전상에 있어 가장 많은 비중을 차지하고 있는 비포기 시간은 설계와 운전의 최적화를 위해 반드시 고려되어야 할 운전인자인 것으로 생각된다.

그러므로 본 연구에서는 anaerobic(anoxic)-oxic-anaerobic(anoxic) A₂O SBBR에서 가장 많은 시간 배분을 차지하고 있는 1차 비포기 구간과 2차 비포기 구간의 시간 배분을 달리함으로써 유기물, 질소 및 인의 제거 특성과 미세거동을 비교 관찰하였고, 비포기 시간의 배분 및 전체 비포기 시간의 적절성에 대하여 조사하였다. 특히, 유입 유기물의 농도를 변화시킨 조건에서 유기물과 질소·인의 제거특성을 효과적으로 조사하였다. 또한, SBBR내의 pH, DO 농도, 산화환원전위(oxidation reduction potential, ORP)를 실시간으로 측정함으로써 질소·인 제거와 운전조절인자의 연계성을 함께 고찰하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 2조의 생물막을 도입한 A₂O SBBR을 설치하여 운전하였는데, 비포기-포기-비포기의 3단계 반응으로 구성하였다. 각 반응조는 15×15×25 cm로 제작하여, 유입후 최대 유효 용적을 4 L, 유출 후 최소 유효 용적을 2 L로 하였다. 전체 운전 주기는 12시간으로 하여 1일 2주기로 반복 운전하였다.

사용된 여재는 polyethylene 재질로서 비표면적이 3.0~7.0 m²/m³이며, 공극율이 0.93인 수세미 형태로써, 0.5×2×20 cm의 크기로 잘라 걸보기 용적으로 반응기 최대 유효 용적의 약 25%가 되도록 동일하게 충전시켰다.

폐수는 정량펌프를 이용하여 반응기 상부에서 매 주기마다 2 L씩 유입시켰으며, 처리수는 침전시간 30분 후 정량펌프를 이용하여 최대 유효 용적의 50

%인 2 L를 유출시켰다. 비포기시 반응기 내의 혼합을 위해 반응기 하부에 자석교반기를 설치하여 약 100~150 rpm으로 교반시켰다. 포기시 공기 펌프를 이용하여 반응기 하부에 설치된 환형 공기 분산기를 통하여 공기를 주입시켰으며, rotameter를 설치하여 공기 주입량을 0.5 L/min로 유지하였다. 기질 공급, 처리수 배출, 포기 및 혼합 등의 조작은 timer를 이용하여 제어하였으며, 온도는 온도조절기를 반응기에 설치하여 20±1℃로 일정하게 유지하였다. 슬러지의 식종은 유기물 처리가 목적인 G시 하수처리장의 반응 슬러지를 채취하여 35 mesh의 체를 이용하여 헹잡물을 제거하고, 2~3일 정도 포기시키면서 슬러지 상부에 발생하는 스크(scum)을 완전히 제거한 다음, 3~4차례의 수세과정을 거친 후, 포기시 MLSS가 2,500~3,000 mg/L가 되도록 각 반응기에 동일하게 주입시켰다. 전체적인 반응기의 슬러지 체류시간(sludge residence time, SRT)은 20~30일 정도로 유지하기 위해 생물막이 부착된 여재를 털어서 일정 양의 슬러지를 제거하였다.

본 실험에 사용된 합성폐수는 Table 1에 나타난 것과 같이 탄소원은 glucose, 질소원은 (NH₄)₂SO₄, 인원은 K₂HPO₄이며, 기타 각종 미량원소를 첨가하였다.

2.2. 운전조건 및 분석방법

각 공정별 운전조건은 다음과 같다. 1주기는 12시간으로 하였으며, 전체적인 구성은 유입(30분), 반응(10시간 30분), 침전(30분), 배출 및 휴지기간(30분)으로 하였다. SBBR1에서는 반응시간을 1차 비포기 시간(2시간), 포기(3시간 30분), 2차 비포기 시간(5시간)으로 나누었고, SBBR2에서는 1차 비포기(5시간), 포기(3시간 30분), 2차 비포기(2시간)으로 할당하여, SBBR1에서는 전반부의 비포기 시간을 짧게 하였고, SBBR2에서는 후반부의 비포기 시간을 짧게 하

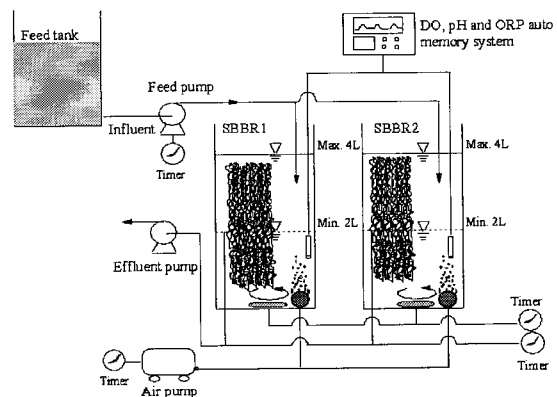


Fig. 1. Schematic diagram of SBBR1 and SBBR2 systems.

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Compound	Concentration, mg/L
Glucose	79.7
MgSO ₄ · 7H ₂ O	50.0
MnSO ₄ · H ₂ O	5.00
FeSO ₄ · 7 · H ₂ O	2.22
KCl	7.00
(NH ₄) ₂ SO ₄	47.1
K ₂ HPO ₄	84.2
NaHCO ₃	556.0
CaCl ₂	3.76

였다. 그러나 비포기 시간 배분에 관계없이 전체적인 비포기-포기에 소요되는 시간은 10시간 30분이 고, 비포기에 7시간을 할당하였고 포기 시간은 3시간 30분이 되도록 하여 비포기와 포기 시간 배분이 약 2:1이 되도록 하였다.

분석은 실험이 각 유입 유기물 농도에서 의사 정상상태(pseudo steady state)에 도달한 다음 이루어졌고, 각 반응기내의 시료 채취는 30분 또는 1시간 간격으로 하였으며, 시료 채취 후 즉시 0.22 μm membrane filter로 여과하여 시료 내 존재하는 미생물을 완전히 제거한 다음 분석에 들어갔다. NH₄⁺-N와 MLSS는 Standard Methods⁶⁾에 따라 분석하였으며, 유기물의 농도는 TOC를 지표로 하여 TOC Analyzer (Schimadzu, TOC-5000A, Japan)를 이용하여 분석하였다. NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P의 농도는 Ion chromatography (Metrohm, Ion analysis version 2.0, Switzerland)를 사용하여 측정하였다. pH, DO 농도, ORP는 실시간 자동 측정기(Inolab Multi-Parameter Level 3)를 사용하여 분석하였다. 유입되는 폐수 중의 TOC 농도는 실험 목적에 따라 약 30 mg/L, 75 mg/L, 225 mg/L로 변화시키면서 실험하였고, NH₄⁺-N 농도는 15 mg/L, PO₄³⁻-P 농도는 16 mg/L로 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생물학적 질소제거

유입 TOC의 농도를 30, 75, 225 mg/L로 변화시키면서 SBBR1과 SBBR2에서 NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N의 1주기내 변화를 분석·관찰하였다(Fig. 2).

전 주기에서 미처리된 NO₃⁻-N 중 상당량의 NO₃⁻-N 농도가 유입 시간 30분 동안 탈질화에 의해 감소하였으나 유기물 부족으로 인하여 완전히 제거되지는 못하였다. 이 기간 중 유기물을 이용하기 위하여 크게 3 종류의 미생물이 경쟁하는 것으로 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 일반적인 종속영양 미생물(ordinary heterotrophic organisms, OHOs)인

탈질화 미생물(denitrifiers)이 있고, 두 번째로는 인 축적 미생물(phosphorus-accumulating organisms, PAOs)이 있다. PAOs는 이 과정 중 체내의 인을 수중으로 방출하고 이어지는 호기 과정에서 PAOs는 축적된 PHAs를 산화하여 수중에 있는 정인산을 섭취하여 polyP 형태로 다시 축적하는 특징을 가지고 있다. 세 번째 미생물은 EBPR을 방해하는 것으로 알려져 있는 글리코겐 축적 미생물(glycogen-accumulating organisms, GAOs)이다.⁸⁾ GAOs는 혐기-호기 반응을 번갈아 행하는 과정에서 많이 번식하는 것으로 알려져 있다. GAOs는 PAOs와 마찬가지로 혐기과정 중 VFAs를 섭취하여 PHAs의 형태로 세포내에 저장하는 특징을 가지고 있는데, PAOs에 비해 필요한 환원력과 에너지를 모두 glycogen으로부터 획득한다. 호기과정에서 GAOs는 PAOs와 마찬가지로 세포내에 축적된 PHAs를 탄소원과 에너지원으로 이용하여 성장하거나 glycogen을 다시 보충한다.

유입 TOC의 농도가 30 mg/L로 매우 낮아서 탈질화가 완료되지 못하고 NO₃⁻가 많은 양으로 잔존하여 다음 주기로 넘어가는 이 경우에는, NO₃⁻의 인 방출 저해 작용에 의해 PAOs는 제대로 활동하기 어려울 것으로 판단된다. 그 결과로 Fig. 3에서 보는 바와 같이 인의 방출은 제대로 일어나지 못한 것으로 볼 수 있다. GAOs의 유기물 섭취 여부는 미생물 세포내 glycogen의 양과 PHAs의 양을 측정해 봄으로써 알 수 있으나, 본 연구에서는 그렇게 하지는 못하였다. 그러나 GAOs는 유기물을 섭취하여 이용하는 데 있어 OHOs에 비해 복잡한 과정을 거침으로서 상대적으로 유기물의 섭취에 있어 뒤질 것으로 유추해 볼 수 있다.

최근 들어 무산소 상태에서 NO₃⁻를 전자 수용체로 이용하여 인을 섭취하는 탈질화 인 축적 미생물(denitrifying phosphorus-accumulating organisms, DPAOs)⁹⁾이나 마찬가지로 비슷한 조건에서 glycogen을 다시 축적하는 탈질화 글리코겐 축적 미생물(denitrifying glycogen-accumulating organisms, DGAOs)이 탈질화 시킬 수 있는 것으로 알려져 있으나,¹⁰⁾ 본 실험 조건에서와 같이 유기물 농도가 낮은 조건에서는 충분한 glycogen의 세포내 축적이 어려울 것으로 판단되어 DPAOs나 DGAOs에 의한 탈질화를 생각해 보기는 어렵다. 그러므로 이 조건에서의 탈질화는 가장 일반적인 OHOs인 denitrifiers에 의한 탈질화에 의한 것으로 생각해 볼 수 있다.

1차 비포기 기간 중에는 DO 농도가 0.1 mg/L 이하로 유지됨으로써(Fig. 5), NH₄⁺-N의 산화가 발생하지 않아 NH₄⁺-N의 농도 변화가 없었고, 유기물

부족으로 인하여 이 기간 중의 탈질화도 일어나지 못하였다.

포기 기간 중에는 유기물의 농도가 낮아서 독립 영양 미생물인 nitrifiers에 의해 활발한 질산화가 발생하였고, 2차 비포기 기간 중에는 부족한 유기물로 인하여 탈질화는 거의 발생되지 않아 NO₃⁻-N의 감소 폭은 매우 적었다. 그러므로 유입 TOC 농도를 30 mg/L로 매우 낮게 유지하여 운전한 경우(C/N 비 : 2.0)에는 질산화는 매우 활발하게 발생하였으나, 탈질화는 초기 유입 기간을 제외하고는 거의 발생하지 않아서, 유출수중에 NH₄⁺-N는 거의 없었고, 대부분의 질소는 NO₃⁻-N이 차지하였으며, 유출수중의 총 질소 농도는 12~13 mg/L로 나타나 전체적인 질소 제거효율은 약 33%에 불과하였다.

비포기 시간의 배분을 달리한 SBBR2에서도 SBBR1과 그다지 큰 차이를 나타내지 않았다.

유입 TOC 농도를 75 mg/L로 증가시키기에 따라 질소 제거 거동은 30 mg/L의 유입 TOC 농도일 때와 다른 거동을 보였다(Fig. 2 A2, B2). 그러나 전체적으로 SBBR1과 SBBR2에서 큰 차이를 나타내지는 않았다. 유입 기간 중 전 주기에서 미처리된 NO₃⁻-N는 탈질화에 의해 완전히 제거되었는데, 이 기간 중 제거된 NO₃⁻-N 양은 6 mg/L 정도로서 유입 TOC 농도가 30 mg/L일 때 제거된 NO₃⁻-N의 양과 비슷하였다. 또한, 이 기간 중 인의 방출이 발생하지 않는 것으로 보아(Fig. 3) PAOs에 의한 유기물 소모는 없는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 이 기간 중의 유기물 소모도 대부분 PAOs나 GAOs에 의한 것이라기보다는 OHOs인 denitrifiers에 의한 것으로 판단되었다.

포기 기간 중에는 질산화가 발생하였으며, NH₄⁺-N가 제거되는 양과 유사한 양의 NO₃⁻-N가 발생하였다. 또한 2차 비포기 기간 중에는 부족한 유기물로 인하여 탈질화는 발생되지 못하였다. 이 기간 중에는 TOC의 변화도 발생하지 않았다(Fig. 4). 유입 TOC 농도를 70 mg/L로 증가시킨 경우(C/N 비: 4.7)에는 질산화는 여전히 활발히 발생하였으나, 탈질화는 초기 유입기간 중 발생하였고 2차 비포기 기간에서는 발생하지 못하였다. 그러므로 상당량의 NH₄⁺-N는 제거되었으나, 유출수중에는 많은 양의 NO₃⁻-N가 여전히 잔존하고 있어 전체적인 질소 제거효율은 53%로 낮게 나타났다.

유입 TOC 농도를 225 mg/L(C/N 비 : 15)로 증가시키기에 따라 질소 제거거동에 있어 상당한 변화를 나타내었다. 전 주기에서 완전한 탈질화가 발생함에 따라 유입 기간 중 NO₃⁻-N의 변화는 거의 없었다. 그러므로 이 기간 중의 유기물은 OHOs인 denitrifiers에 의해 소모되기 보다는 PAOs나 GAOs

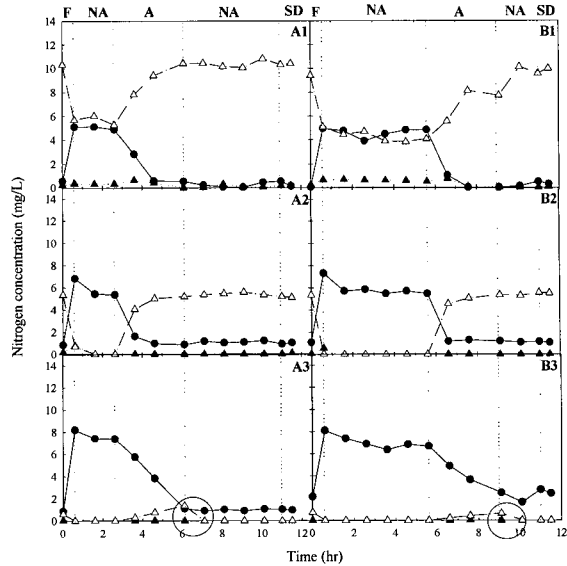


Fig. 2. Typical profiles of NH₄⁺-N (●), NO₂⁻-N (▲), NO₃⁻-N (Δ) concentrations by the variation of influent TOC concentrations (1, 30 mg/L; 2, 75 mg/L; 3, 225 mg/L) in (A) SBBR1 and (B) SBBR2. (F, feeding period; NA, non-aeration period; A, aeration period; SD, settling and drawing period).

에 의해 소모된 것으로 보는 것이 적절할 것으로 생각된다. 1차 비포기 기간 중에는 NH₄⁺-N의 변화는 발생하지 않았다. 포기 기간 중에는 질산화가 발생하였는데, 몇 가지 특이한 점이 발견되었다. 첫 번째는 유입 TOC 농도가 낮을 때에 비해 질산화 속도(NH₄⁺-N 소모 속도)가 매우 느려졌다는 것이고, 두 번째는 NH₄⁺-N 제거량에 비해 NO₃⁻-N 생성량이 매우 적다는 것이다. 질산화 속도가 느려진 것은 유기물 농도가 높아짐으로써 독립영양 미생물인 질산화 미생물의 활동이 상대적으로 약해졌기 때문이라고 생각해 볼 수 있다. SBBR1에서는 포기 기간 중에 TOC 농도가 60 mg/L에서 25 mg/L로 감소(Fig. 4)함에 따라 독립영양 미생물보다는 종속영양 미생물의 활동이 활발했을 것으로 판단해 볼 수 있어 위의 가정이 적절하다고 판단되나, SBBR2에서는 TOC 농도가 20 mg/L 정도(Fig. 4)로 거의 변화가 없어 nitrifiers의 활동이 억제되었다고 보기는 곤란할 것으로 판단된다. Fig. 5의 DO 농도 변화를 살펴보면 유입 TOC 농도를 225 mg/L으로 증가시킨 경우 DO 농도 변화가 낮아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 유기물 농도 증가에 따라 산소를 소모하는 heterotroph의 활동이 활발해졌기 때문인 것으로 볼 수 있다. 그러므로 상대적으로 산소를 소모하는 PAOs나 GAOs의 활동이 활발해졌기 때문에 ni-

trifier의 산소에 대한 경쟁력이 약화되어 질산화 속도가 느려진 것으로 볼 수 있다. 또한 NH₄⁺-N 제거량에 비해 NO₃⁻-N 생성량이 매우 적은 것은, DO 농도가 낮아짐으로써(Fig. 5) 생물막 외부에는 높은 DO 농도 조건에서 nitrifiers가 존재하나 생물막 내부에는 탈질화에 적합한 환경이 생성되어 denitrifiers가 존재함으로써 동시 질산화-탈질화(simultaneous nitrification/denitrification, SND)^{11,12)}가 발생하였기 때문인 것으로 판단된다. 물론 이 경우 DPAOs나 DGAOs에 의한 탈질화를 생각해 볼 수도 있으나 본 연구에서는 확인할 수가 없었다.

2차 비포기 기간 중 NH₄⁺-N 농도의 변화는 없으나, 포기 기간 중 생성된 NO₃⁻-N가 외부 탄소원의 추가 투입이 없이도 탈질화되어 제거되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이 또한 매우 재미있는 현상 중의 하나로서 단순히 유기물의 농도가 증가함으로써 탈질화가 일어날 수 있었던 것으로 보는 것은 무리가 있다. 왜냐하면 이 기간 중 일반적인 denitrifiers에 의한 탈질화라고 가정한다면 TOC의 감소가 관찰되어야 하는 데 Fig. 4에서 보는 바와 같이 TOC의 변화가 발생되지 않았다. 그러므로 이 현상은 OHOs인 denitrifiers에 의한 것으로 보기는 곤란한 것으로 판단된다. 그러므로 이러한 결과에 대한 원인 미생물로 생각해 볼 수 있는 것은 DPAOs이다. DPAOs는 무산소 상태에서 NO₃⁻를 전자 수용체로 하여 인을 축적할 수 있는 미생물으로써¹³⁾ 충분히 탈질화에 기여할 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 2차 비포기 중의 인 제거 경향을 보면 SBBR1에서는 오히려 인의 방출이 관찰되었고 SBBR2에서는 인의 농도 변화가 없는 것으로 조사되었다. 그러므로 이 기간 중의 탈질화는 DPAOs에 의한 영향으로 보는 것도 무리가 있다는 것으로 결론을 내릴 수 있었다. 이 탈질화에 대한 세 번째 원인 미생물로 생각해 볼 수 있는 것은 DGAOs이다. DGAOs는 혐기 상태에서 glycogen을 소모하여 세포내에 PHAs를 축적하고 이를 무산소 상태에서 NO₃⁻를 전자 수용체로 이용하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 현재 DGAOs에 대한 연구가 거의 이루어진 바 없고 DGAOs의 배양학적 분리와 유전학적 분석이 이루어지지 않고 있으며 glycogen이나 PHAs에 의한 분석을 하지 않아 단정하기는 어려운 실정이다. 그러므로 이 기간 중의 탈질화가 DGAOs에 의한 것으로 결론을 내리기 위해서는 보다 많은 연구와 실험이 진행되어야 할 것으로 판단된다. 그러나 결과를 놓고 볼 때, 어떤 원인에 의해서든 2차 비포기 기간 중 외부 탄소원의 유입 없이도 탈질화가 발생하여 NO₃⁻를 제거해 줌으로써 유입기간이나 1차 비

포기 기간 중 인의 방출에 도움을 준 것은 분명한 사실이다. 일반적으로 혐기과정에서 GAOs는 PAOs와 유기물의 이용에 있어 경쟁적인 관계를 가짐으로써 인의 제거에 부정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러나 본 연구에서와 같이 DGAOs가 발현될 경우에는 PAOs와 유기물에 대한 경쟁관계에는 놓이겠지만, NO₃⁻를 제거함으로써 인의 제거에 도움도 줄 수 있어 경쟁적인 관계인 한편 협력 관계를 가지는 것으로 생각해 볼 수 있다. 그러나 아직 GAOs와 DGAOs가 같은 종의 미생물인지 아니면 전혀 다른 종의 미생물인지에 대해서는 밝혀져 있지 않아 이에 대한 지속적인 연구가 필요한 것으로 생각된다.

SBBR1의 질소 제거 거동과 비포기 배분이 다른 SBBR2의 질소 제거 거동은 비슷하고 그 효율도 그다지 큰 차이를 나타내지 않았다. 전 과정에서 NH₄⁺-N는 질산화의 부족으로 인하여 약간 잔존하였으나 NO₃⁻-N는 완전히 제거되었다. 그러므로 전체적인 질소 제거효율은 93% 정도로 유기물 농도가 낮을 때에 비해 월등히 높은 제거효율을 나타내었다. 그러므로 본 연구에서와 같이 glucose를 탄소원으로 이용할 경우에는 C/N 비를 15 이상으로 유지시키는 것이 필요할 것으로 판단되며 비포기 시간 배분에 따른 큰 차이를 발견할 수 없었다. 다만 SBBR2의 경우 1차 비포기 시간을 5시간 30분으로 유지하였는데 이 기간 중의 질소 변화는 거의 없는 것으로 나타남으로써, 불필요하게 긴 비포기 시간으로 판단되어 1차 비포기 시간을 줄여야 할 필요성을 인식하였다. 또한 SBBR1의 경우 2차 비포기 시간 동안 탈질화가 발생하기는 하나 거의 1시간 이내에 탈질화가 완료됨으로써 2차 비포기 시간을 5시간 30분 정도로 길게 유지할 필요가 없을 것으로 판단되었다. 다만 SBBR의 경우에는 생물막을 이용함으로써 질산화 속도가 느려짐으로써 포기 시간을 늘려 주든지 아니면 생물막 두께를 감소시켜 질산화 속도를 증진시킬 수 있는 방안에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 그러므로 본 실험 조건에서는 비포기 시간을 줄여주고 포기 시간을 늘려주는 것이 효과적인 질소제거에 유리할 것으로 생각되어, 1차 비포기 시간은 2시간, 포기 시간은 4시간, 2차 비포기 시간은 2시간 정도로 유지하는 것이 질소의 제거에는 적절할 것으로 판단되었다. 본 실험에서는 실험의 안전성을 위하여 침전 시간을 30분으로 하고 배출시간을 30분을 주었으나, SBBR의 또 하나의 큰 장점으로 침전시간이 거의 불필요하므로 이 시간을 30분 이내로 줄일 수 있을 것을 생각되어, 유입 30분과 배출 30분을 배정하게 되면 전

체적인 주기를 9시간 정도로 유지하더라도 질소의 제거에는 큰 영향이 없을 것으로 판단된다.

3.2. 생물학적 인 제거

유입 TOC 농도를 변화시키면서 SBBR1과 SBBR2 내의 인 농도 변화를 관찰하였다(Fig. 3). 유입 TOC 농도가 비교적 낮은 30 mg/L와 75 mg/L에서는 65일 정도가 경과된 시점인데도 불구하고, SBBR1과 SBBR2 모두에서 혐기상태에서의 인 방출과 호기 상태에서의 인 섭취 현상이 나타나지 않았다. 이는 생물학적 질소제거 공정 중 발생된 NO₃⁻가 완전히 제거되지 못하고 유입기간에 잔존하여 인의 방출을 방해하였을 뿐만 아니라, 부족한 유기물 농도로 인하여 적절한 PAOs의 활동과 성장이 발생하지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

EBPR(enhanced biological phosphorus removal)에서 NO₃⁻가 인의 제거에 미치는 영향에 대해서는 아직 상반된 주장이 나오고는 있지만, 혐기성 반응에서 NO₃⁻가 유입될 경우에는 인의 방출을 저해함으로써 인 제거공정에 악영향을 미친다는 주장이 있다. Hascoet 등⁷⁾은 단쇄 지방산이 주입되고 NO₃⁻가 존재하는 무산소 조건에서 초기 NO₃⁻ 농도가 높을수록 인의 방출속도는 작아져서 전체적인 인의 방출량이 감소하였다고 보고하였다. 그러므로 NO₃⁻의 농도가 높을수록 인의 방출이 감소되는 것은, 탈질화 미생물에 의해 소모되는 유기물량이 많아져서

상대적으로 인 제거 미생물(phosphorus accumulating organisms, PAOs)들이 유기물을 이용할 기회가 감소되었을 뿐만 아니라, NO₃⁻를 전자수용체로 하여 무산소 기간 중 인의 방출이 일어나는 것이 아니라 오히려 인의 섭취가 발생하기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

유입 TOC 농도를 225 mg/L로 증가시킴에 따라 32일이 경과된 시점에서 SBBR1과 SBBR2의 인 방출과 인 섭취가 나타났다. 이는 유기물 농도가 증가함으로써 인 방출에 필요한 유기물 농도가 충분하였기 때문인 것으로 볼 수 있으나, 그보다는 2차 비포기 단계의 탈질화 과정에 필요한 충분한 유기물이 공급됨으로써 반응기내 잔존하는 NO₃⁻가 탈질화에 의해 제거되었고, 그럼으로써 초기 유입 단계와 1차 비포기 단계에서 인의 방출에 저해 작용을 하는 NO₃⁻가 없어 인의 방출이 자유로웠기 때문인 것으로 판단된다. 또 일부는 앞에서 기술한 DGAOs에 의한 영향으로 NO₃⁻가 완전히 제거되었기 때문인 것으로 생각해 볼 수 있다.

SBBR1에서 1차 비포기 기간 중 방출된 인의 양은 6.2 mg/L이고 포기 기간 중 섭취된 인의 양은 11.1 mg/L로 나타났다. 이에 비해 SBBR2에서는 1차 비포기 기간 중 2.1 mg/L의 인이 방출되었고 포기 기간 중에는 4.2 mg/L의 인이 섭취되었다. 전체적으로 SBBR2에 비해 SBBR1에서 인의 섭취와 방출이 활발하게 일어났다.

1차 비포기 기간 중 SBBR1에서 glucose 섭취량에 대한 인 방출량의 비는 0.12 P-mol/C-mol으로 나타났고, SBBR2에서는 0.012 P-mol/C-mol로 나타났다. 탄소원으로 glucose가 아닌 acetate를 이용한 경우에는 0.25~0.75 P-mol/C-mol의 값¹⁴⁾으로 훨씬 높은 값을 나타내었는데, 이는 acetate를 탄소원으로 이용할 경우 glucose를 이용할 때보다 많은 ATP를 이용할 수 있기 때문에 보다 많은 인의 방출이 가능한 것으로 볼 수 있다. 또한 SBBR에서는 탄소원의 이용에 있어 PAOs에 의한 탄소원 이용비율이 다소 적은 것으로 생각되며, 이는 생물막의 증가에 따라 각종 유기물 및 영양염류의 확산저항이 발생함으로써 PAOs보다는 인을 이용하지 않는 GAOs(glycogen accumulating organisms)가 보다 활발하게 성장하기 때문¹⁴⁾인 것으로 판단된다. 생물막 공정은 확산저항으로 인하여 인의 제거에 제한점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ SBBR1과 SBBR2가 인 방출량에 큰 차이를 나타낸 것은 매우 흥미로운 결과로서 계속 연구해 볼만한 가치가 있는 것으로 판단된다. 그러나 본 연구에서 분명하게 알 수 있는 것은 1차 비포기 기간을 과도하게 길게

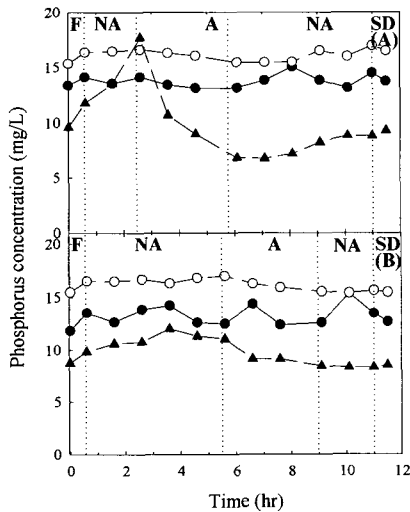


Fig. 3. Typical profiles of PO₄³⁻-P concentration by the variation of influent TOC concentrations (●, 30 mg/L; ○, 75 mg/L; ▲, 225 mg/L) in (A) SBBR1 and (B) SBBR2. (F, feeding period; NA, non-aeration period; A, aeration period; SD, settling and drawing period).

유지하는 것은 인의 방출에 적절하지 않다는 것을 알 수 있다. SBBR1에서는 1차 비포기 기간 중 인의 방출이 많음에 따라 포기 기간 중 인의 섭취도 많아졌으나, SBBR2에서는 인의 방출이 적음에 따라 섭취도 적은 것으로 나타났다.

또 하나의 특이한 점은 SBBR1의 2차 비포기 기간 중 인의 재방출이 발생하였다는 것이다. 이 현상을 명확하게 설명하기는 어려우나, 2차 비포기 기간이 짧은 SBBR2에서는 인의 재방출이 발생하지 않은 것으로 보아 혐기기간이 과도하게 지속시키는 것은 인 제거에 좋지 않은 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 또한, SBBR에서는 생물막으로 구성되어 있어 생물막에 존재하는 내부 탄소원에 의해 인의 재방출이 발생할 가능성이 높으므로 2차 비포기 기간의 조절이 매우 중요할 것으로 생각된다. Kishida 등⁹⁾도 A₂O granular 슬러지를 이용한 SBR 공정에서 탈질화가 완료된 시점에서 미량의 인 재방출 현상을 관찰하였고, 그에 따라 탈질화 완료 시점 이후로 계속 운전하는 것은 인 제거에 좋지 않은 영향을 미친다고 발표한 바 있다.

3.3. 생물학적 유기물 제거

유입 TOC 농도변화에 따른 각 구간별 TOC 농도변화를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 유입 TOC 농도를 30 mg/L와 75 mg/L로 낮게 유지한 상태에서는, SBBR1과 SBBR2 모두에서 유출수의 TOC 농도는 2~8 mg/L의 범위로 나타나, SBBR1과

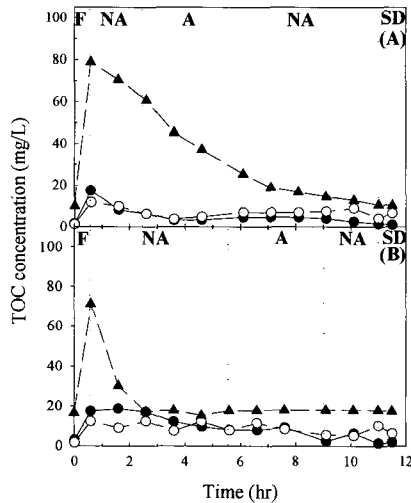


Fig. 4. Typical profiles of TOC concentration by the variation of influent TOC concentrations (●, 30 mg/L; ○, 75 mg/L; ▲, 225 mg/L) in (A) SBBR1 and (B) SBBR2. (F, feeding period; NA, non-aeration period; A, aeration period; SD, settling and drawing period).

SBBR2에 따른 큰 차이가 나타나지 않았으며 전체적으로 질소와 인을 적절하게 처리하기에는 부족한 상태라는 것을 알 수 있었다.

유입 TOC 농도를 225 mg/L로 증가시킴에 따라 각 반응영역별 TOC의 농도변화는 뚜렷한 차이를 나타내기 시작하였다. 그러나 최종 유출수에 있어 각 반응기간 뚜렷한 차이가 나타나지는 않았다.

SBBR1에서는 1차 비포기 기간이 짧아 이 기간 중 충분한 유기물의 제거가 발생하지 못하였으나, SBBR2에서는 대부분의 TOC가 1차 비포기 기간 중 제거되는 것으로 나타났다. SBBR1의 경우, 1차 비포기 기간 중 TOC의 제거가 완전히 일어나지 못하여 PAOs나 DGAOs에 의한 유기물 이용이 부족하여 인의 제거나 2차 비포기 기간 중 DGAOs에 의한 탈질이 발생하지 않을 것으로 판단되었으나, 결과는 그렇지 못하여 이 부분에 대한 계속적인 연구의 필요성을 인식하고 있다.

3.4 pH, DO 농도 및 ORP의 변화

pH, DO 농도 및 ORP는 on-line에 의해 측정되는 값으로서 각 유입 TOC 농도 변화에 따라 실시간으로 측정되었다(Fig. 5).

SBBR1과 SBBR2 모두에서 유입 TOC 농도가 30 mg/L와 75 mg/L로 비교적 낮게 유지된 상태에서는

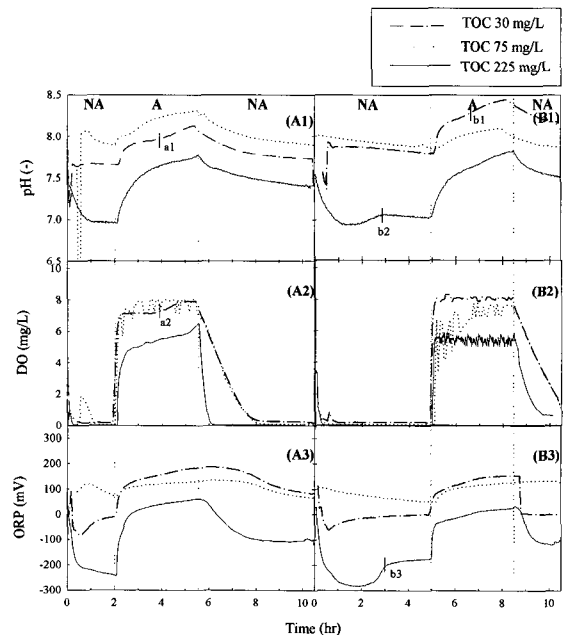


Fig. 5. Typical profiles of (1) pH, (2) DO concentration and (3) ORP by the variation of influent TOC concentrations in (A) SBBR1 and (B) SBBR2. (F, feeding period; NA, non-aeration period; A, aeration period; SD, settling and drawing period).

유입 TOC 농도가 225 mg/L로 높은 상태와 비교해 볼 때 pH의 변화도 크게 발생되지는 않았다.

유입 TOC 농도를 30 mg/L로 유지한 상태에서 SBBR1과 SBBR2 모두에서는 pH 변곡점(a1, b1)이 뚜렷하게 발생하였는데, Fig. 2의 질소제거 거동과 비교해 볼 때 이 시점은 질산화가 완료되는 시점과 거의 일치하는 것으로 나타났다. 유입 TOC 농도를 225 mg/L로 증가시킨 경우에는 뚜렷한 질산화 완료 시점이 관찰되지 않았다.

유입 TOC 농도를 225 mg/L로 유지한 상태에서, 1차 비포기 초기에는 SBBR1과 SBBR2 모두에서 pH의 급격한 감소가 관찰되었는데(Fig. 5 A1), 이는 주로 인의 방출과 발효 부산물에 의한 것으로 판단된다. 이러한 대표적인 경향은 Chang과 Hao¹⁶⁾와 Lee 등¹⁷⁾ 여러 연구자에 의해서도 관찰된 바 있다. Jeon과 Park¹⁸⁾은 SBR에서 glucose를 이용한 인 제거 실험에서 초기 pH가 감소하는 것은 PAOs의 인 방출 전에 lactic acid producing organisms(LPOs)에 의해 glucose가 lactic acid로 전환되기 때문에 pH가 감소한다는 이론을 제시하기도 하였다.

특히, SBBR2에서는 비포기 기간을 길게 유지함에 따라 SBBR1과는 다른 경향이 나타났는데, b2 지점이 인의 방출 완료 시점과 거의 일치하는 것으로 나타났다.

포기 기간에는 질산화와 PAOs에 의한 인의 섭취가 발생하며 이 기간 중 유기탄소의 이용은 불필요한 것으로 알려져 있다. 1차 포기 단계에서 초기에 pH는 급격하게 상승하였는데, 이는 1차 비포기 동안 형성된 CO₂를 탈기시킴으로써 발생된 것으로 볼 수 있다.¹⁶⁾ 2차 비포기 과정 중 pH가 감소되는 것은 발효 부산물에 따른 영향으로 보는 것이 적절할 것으로 판단된다.

DO 변화 특성에 있어서도 유입 TOC 농도를 변화 시킴에 따라 상당한 차이를 나타내었다. 유입 TOC 농도가 30 mg/L와 75 mg/L로 비교적 낮은 경우에는 최대 DO 농도에서 큰 차이를 나타내지 않았고 공기를 공급함에 따라 DO 농도도 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, 유입 TOC 농도가 30 mg/L일 때의 DO 변곡점 a2는 질산화 완료 시점으로써 pH 변곡점 a1과 일치하였다. 유입 TOC 농도를 225 mg/L로 증가시킴에 따라 낮아진 DO 농도 변화를 SBBR1과 SBBR2 모두에서 관찰할 수 있었다.

ORP는 무산소 상태에서 pH보다 많은 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ SBBR1과 SBBR2 모두에서 유입 TOC 농도가 낮은 경우에는 ORP 변화가 적다가 유입 TOC 농도가 증가함에 따라 TOC의 변화 폭도 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 유

입 TOC 농도가 증가할수록 산화-환원 전위차가 커진다는 것을 알 수 있었다. 또한 유입 TOC 농도가 30 mg/L와 75 mg/L로 그다지 높지 않은 상태에서는 그다지 뚜렷한 ORP 변화를 나타내지 못하다가 유입 TOC 농도를 225 mg/L로 높임에 따라 ORP는 구간별로 뚜렷한 변화를 나타내기 시작하였다.

특히 SBBR2에서는 1차 비포기 기간이 길어 이 기간 중의 ORP 변화가 크게 나타났는데 이 형태가 pH의 변화 모양과 비슷하게 나타났으며 b3 시점은 pH의 b2시점과 거의 일치함으로써 인 방출 완료 시점으로 보는 것이 적절할 것으로 판단된다. Lee 등¹⁷⁾도 인 방출이 종료되는 시점과 혐기상태에서의 ORP 변곡점이 일치한다고 보고하였다. 이 결과에서도 보듯이 1차 비포기 기간을 3시간 이상으로 길게 유지하는 것은 의미가 없을 것으로 판단된다. 포기 상태에서 ORP는 증가하기 시작하였는데, 이는 DO 증가에 따른 산화과정의 영향으로 볼 수 있다.

전체적으로 SBBR1과 SBBR2는 1차 비포기 기간 동안 pH와 ORP의 변화에 있어 상당한 차이점이 있었으나, 탈질화 완료시점, 질산화 완료 시점 및 인 섭취 완료 시점을 명확하게 구분하기가 곤란하였다.

4. 결 론

1차 비포기 시간이 짧은 SBBR1과 1차 비포기 시간이 긴 SBBR2를 이용하여 질소와 인 제거 특성을 조사하기 위하여 유입 TOC 농도를 변화시키면서 실험하였다. 유입 TOC 농도의 변화에 따른 질소·인 제거 특성의 변환과정을 각 반응별로 상세히 관찰하였고 각 반응별 운전조건인자들(pH, DO 농도, ORP)을 연계하여 조사하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

생물학적 질소제거에 있어 유입 TOC 농도가 30 mg/L와 75 mg/L로 낮은 경우에는 SBBR1과 SBBR2에서 큰 차이가 나타나지 않았고 질소 제거 효율도 매우 저조하였으나, 유입 TOC 농도가 225 mg/L로 높은 경우에는 각 구간별 질소제거 거동에 있어 상당한 차이를 나타내었다. 두 SBBR 모두에서 동시 질산화-탈질화에 의해 질소가 제거되는 특징을 나타내었고, 2차 비포기 시간 중 탈질화가 발생함으로써 DGAOs에 의한 탈질화 가능성을 유추하게 하였다. 인 제거에 있어 유입 TOC 농도가 30 mg/L와 75 mg/L로 낮은 경우에는 SBBR1과 SBBR2 모두에서 인 제거 효과는 관찰되지 않았다. 유입 TOC 농도가 225 mg/L로 높은 경우 각 SBBR에서는 인 제거가 관찰되었으나 1차 비포기 시간이 짧은 SBBR1이 인 제거에 보다 유리한 것으로 나타났다. 그러나 SBBR1에서는 2차 비포기 시간을 길

게 유지함으로써 오히려 인의 재방출 현상이 관찰되었다. 유입 TOC의 농도가 증가할수록 pH, DO 농도, ORP의 변화가 뚜렷하게 나타났으나, 각 조절 인자들의 구간별 특성(탈질화 완료시점, 질산화 완료 시점 및 인 섭취 완료 시점)이 뚜렷하게 표현되지는 못하였다.

참 고 문 헌

- 1) 환경부, 2005, 환경백서, 533-540.
- 2) 신항식, 박홍식, 1990, 메디아를 함유한 연속 회분식 반응기를 이용한 폐수처리(I), 대한환경공학회, 12(3), 73-82.
- 3) Woolard C. R., 1997, The advantages of periodically operated biofilm reactors for the treatment of highly variable wastewater, *Wat. Sci. Technol.*, 35(1), 199-206.
- 4) 박민정, 김동석, 2004, 연속회분식 생물막 반응기(Sequencing Batch Biofilm Reactor)를 이용한 수중의 유기물, 질소 및 인의 동시 제거 관한 연구, *한국환경보건의학회지*, 30(2), 84-91.
- 5) 박영식, 김동석, 2005, 연속 회분식 반응기와 연속 회분식 생물막 반응기의 유기물, 질소 및 인의 동시 제거에 관한 비교 연구, *한국환경보건의학회지*, 31(2), 152-159.
- 6) APHA, AWWA, WPCF, 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th.
- 7) Filipe C. D. M., Daigger G. T., Grady C. P. L., 2001, Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs, *Biotechnol. Bioeng.*, 76, 361-375.
- 8) Liu W. T., Mino T., Nakamura K., Matsuo T., 1996, Glycogen accumulating population and its anaerobic substrate uptake in anaerobic-aerobic activated sludge without biological phosphorus removal, *Wat. Res.*, 30, 75-82.
- 9) Kishida N., Kim J., Tsuneda S., Sudo R., 2006, Anaerobic/oxic/anoxic granular sludge process as an effective nutrient removal process utilizing denitrifying phosphate-accumulating organisms, *Wat. Res.*, 40, 2303-2310.
- 10) Zeng R. J., Yuan Z., Keller J., 2003, Enrichment of denitrifying glycogen-accumulating organisms in anaerobic/anoxic activated sludge system, *Biotechnol. Bioeng.*, 81(4), 397-404.
- 11) Munch E. V., Lant P. A., Keller J., 1996, Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactor, *Wat. Res.*, 30(2), 277-284.
- 12) Guo H., Zhou J., Su J., Zhang Z., 2005, Integration of nitrification and denitrification in airlift bioreactor, *Biochem. Eng. J.*, 23, 57-62.
- 13) Tsuneda S., Miyauchi R., Ohno T., Hirata A., 2005, Characterization of denitrifying polyphosphate-accumulating organisms in activated sludge based on nitrite reductase gene, *J. Biosci. Bioeng.*, 99(4), 403-407.
- 14) Smolders G. J. F., van der Meij J., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J., 1994, Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence, *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 461-470.
- 15) Falkentoft C. M., Arnz P., Henze M., Mosbæk H., Müller E., Wilderer P. A., Harremoës P., 2001, Possible complication regarding phosphorus removal with a continuous flow biofilm system: diffusion limitation, *Biotechnol. Bioeng.*, 76(1), 77-85.
- 16) Chang C. H., Hao O. J., 1996, Sequencing batch reactor system for nutrient removal: ORP and pH profiles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67, 27-38.
- 17) Lee D. S., Jeon C. O., Park J. M., 2001, Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system, *Wat. Res.*, 35(16), 3968-3976.
- 18) Marsili-Libelli B., 2006, Control of SBR switching by fuzzy pattern recognition, *Wat. Res.*, 40, 1095-1107.
- 19) Jeon C. O., Park J. M., 2000, Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source, *Wat. Res.*, 34(7), 2160-2170.