creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000236054

2008年 2月

碩士學位論文

막 결합형 연속회분식 반응조에서 발효음식폐기물을 이용한 영양염류 제거

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

梁 清 錫

막 결합형 연속회분식 반응조에서 발효음식폐기물을 이용한 영양염류 제거

Removal of Nutrients Using Fermented Food Waste in Membrane Coupled Sequencing Batch Reactor

2008 年 2 月 25 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

梁 清 錫

막 결합형 연속회분식 반응조에서 발효음식폐기물을 이용한 영양염류 제거

指導敎授 金 瑄 日

이 論文을 工學碩士學位 申請 論文으로 提出함.

2007 年 10 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

梁 清 錫

梁淸錫의 碩士學位論文을 認准함

委員長	朝鮮大學校	敎授	車 月 石	印
委　員	朝鮮大學校	助敎授	李 在 郁	印
委　員	朝鮮大學校	敎授	金 瑄 日	印

2007 年　11 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 阮

목 차

List of Tables ····· iii
List of Figures ····· iv
Abstract ····· vi

I. 서 론 ····· 1

II. 이 론 ····· 4
Ⅱ-1. 막 결합형 활성슬러지 공정 ····· 4
Ⅱ-1-1. 막 결합형 활성슬러지 공정의 개념 ····· 4
Ⅱ-1-2. 막 결합형 활성슬러지 공정의 분류 ····· 4
Ⅱ-1-3. 막 결합형 활성슬러지 공정의 장・단점 ····· 5
Ⅱ-1-4. 막 오염 ····· 6
Ⅱ-2. 연속회분식 반응조 ····· 13
Ⅱ-3. 생물학적 질소・인 제거 ····· 14
Ⅱ-3-1. 외부 탄소원 ····· 14
Ⅱ-3-2. 생물학적 질소 제거 ····· 15
Ⅱ-3-3. 생물학적 인 제거 ····· 19

III. 실험 재료 및 방법 ····· 23
Ⅲ-1. 실험 재료 ····· 23
Ⅲ-1-1. 막 결합형 연속회분식 반응조 ····· 23
Ⅲ-1-2. 유기산 발효액 ····· 26

Ⅲ-1-3. 합성 폐수 ····· 27
Ⅲ-1-4. 활성슬러지 ····· 28
Ⅲ-2. 실험 방법 ····· 28
Ⅲ-2-1. 막 여과 특성 ····· 28
Ⅲ-2-2. 영양염류 제거 공정 ····· 31
Ⅲ-3. 분석 방법 ····· 32
Ⅲ-3-1. 부유미생물 농도(MLSS, MLVSS) ····· 32
Ⅲ-3-2. 체외고분자 물질(EPS) ····· 32
Ⅲ-3-3. 화학적 산소요구량(COD) ····· 34
Ⅲ-3-4. 기타 ····· 34

Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 36
Ⅳ-1. 막 여과 특성 ····· 36
Ⅳ-1-1. HRT 변화에 따른 막 여과 특성 ····· 36
Ⅳ-1-2. EPS에 의한 막 여과 특성 ····· 39
Ⅳ-2. 유기물 및 영양염류 제거 특성 ····· 43
Ⅳ-2-1. DO와 pH의 거동 ····· 43
Ⅳ-2-2. 유기산 발효액 첨가에 따른 유기물 및 영양염류 제거 특성 ····· 47
Ⅳ-2-3. 반응 온도 변화에 따른 유기물 및 영양염류 제거 특성 ····· 54

Ⅴ. 결 론 ····· 59

참고문헌 ····· 61

List of Tables

Table* Ⅲ-*1. Specifications of the Membrane ····· 25

Table* Ⅲ-*2. Characteristics of Fermented Food Waste ····· 26

Table* Ⅲ-*3. Composition of Synthetic Wastewater ····· 27

Table* Ⅲ-*4. MBR Operating Conditions ····· 29

Table* Ⅲ-*5. Analytical Methods and Instrument ····· 35

List of Figures

Fig. Ⅱ-*1.* Nitrogen transformation in biological treatment processes (① Nitrification, ② Denitrification) ····· 16

Fig. Ⅱ-*2.* Biological phosphorus removal mechanism ····· 22

Fig. Ⅲ-*1.* Schematic diagram of the membrane coupled sequencing batch reactor ····· 24

Fig. Ⅲ-*2.* The change of MBR operation conditions ((a) 6 hr/cycle, (b) 8 hr/cycle, (c) 12 hr/cycle) ····· 30

Fig. Ⅲ-*3.* Operation time distribution in a single cycle ····· 31

Fig. Ⅳ-*1.* Variation of TMP of each condition in the MBR(A/O/A) at constant flux(30 LMH) ····· 37

Fig. Ⅳ-*2.* Variation of TMP of each condition in the MBR(-/O/-) at constant flux(30 LMH) ····· 38

Fig. Ⅳ-*3.* Effect of operation cycle on total EPS and MLVSS after 6 days operation ····· 41

Fig. Ⅳ-*4.* Effect of operation cycle on carbohydrate to protein ratio after 6 days operation ····· 42

Fig. Ⅳ-*5.* Temporal variation DO and pH in a cycle (RUN 1) ····· 45

Fig. Ⅳ-*6.* Temporal variation DO and pH in a cycle (RUN 3) ····· 46

Fig. Ⅳ-*7.* Temporal variation in the SCOD concentration in a single cycle ····· 48

Fig. Ⅳ-*8.* Temporal variation in the NO_3^--N concentration in a single cycle ····· 50

Fig. Ⅳ-*9.* Temporal variation in the NH_4^+-N concentration in a single cycle ····· 51

Fig. Ⅳ-*10.* Temporal variation in the PO_4^{3-}-P concentration in a single cycle ····· 53

Fig. Ⅳ-*11.* Variations in the SCOD removal efficiency according to the operating temperature ····· 56

Fig. Ⅳ-*12.* Variations in the NH_4^+-N removal efficiency according to the operating temperature ····· 57

Fig. Ⅳ-*13.* Variations in the PO_4^{3-}-P removal efficiency according to the operating temperature ····· 58

ABSTRACT

Removal of Nutrients Using Fermented Food Waste in Membrane Coupled Sequencing Batch Reactor

Yang, Cheong-Suk
Advisor : Prof. Kim Sun-Il, Ph.D.
Department of Chemical Engineering.
Graduate School of Chosun University

It has been reported that the ratio of carbon to nitrogen sources (C/N ratio) in biological treatment processes is important for water purification. In general, the removal efficiency of biological nutrients decreased because of the low carbon contents. To increase the efficiency, therefore, it is necessary to compensate carbon source.

In this research, the effect of fermented food waste as an external carbon source was investigated. The effect of fermented food waste addition into wastewater with low C/N ratio on the removal efficiencies of nitrogen and phosphorous was investigated in membrane coupled sequencing batch reactor. The operation pressure lower than critical permeable flux was maintained to minimize the membrane contamination which was defect of membrane coupled sequencing batch reactor. For 6~12 h/cycle of operation cycle, the contamination of membrane was decreased when the operation period was extended.

The removal efficiencies of NH_4^+-N and PO_4^{3-}-P were increased by 81%～98% and 37%～80% after adding the fermented food waste. Although the activity of nitrogen oxidizing microorganisms decreased when the reaction temperature was decreased to 10℃, the phosphorous removal efficiency was independent of temperature and was increased with the addition of fermented food waste. Therefore, the efficient nutrients

removal process can be established when fermented food waste and wastewater with low C/N ratio were simultaneously fed into the membrane coupled sequencing batch reactor.

I. 서 론

물에 대한 수요량은 급증하고 있으나 수자원의 오염 및 부족으로 인하여 용수원의 확보가 사회적 문제로 대두되고 있어 하·폐수의 고도처리 및 용수의 재활용 공정 개발이 필요하다. 특히, 호수 등의 폐쇄성 수역에 있어서는 유기성 물질뿐만 아니라 질소·인 등의 부영양화를 일으키는 영양염류의 축적이 더욱 큰 문제로 대두되고 있다.

일반적으로 생물학적 하·폐수 처리공정은 구성이 간단하고 운전이 용이하며 경제적이므로 가장 널리 쓰이는 공정 중의 하나이나, 유기물 부하변동 및 생물학적 상태에 따른 슬러지 팽화(sludge bulking) 등의 문제점이 발생할 경우 미생물과 처리수의 침전분리가 원활하게 이루어지지 않아 유출수 내의 고형물 농도 증가로 인한 수질 변동 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로, 일반적인 생물학적 처리공정의 침전조를 분리막으로 대체한 막 결합형 활성슬러지 공정(MBR, Membrane Bioreactor)이 등장하였다. 막 결합형 활성슬러지 공정은 기존 생물학적 처리공정과는 달리 부유고형물이 없는 깨끗한 유출수를 안정적으로 얻을 수 있으며 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있어 처리 효율을 높일 수 있고, 미생물과 처리수를 분리하기 위한 최종 침전조가 필요치 않으므로 부지면적도 줄일 수 있어 소규모화를 꾀 할 수 있다. 그러나 분리막 여과시 발생하는 농도 분극(concentration polarization) 현상과 막 오염(membrane fouling)이라는 문제점을 안고 있어 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 공정의 효율성과 경제성을 떨어뜨리게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안은 앞으로 연구되어야 할 중요한 과제이다.

한편 각종 오염물질에 의한 수질오염 문제가 크게 대두되면서, 일반적인 생물학적 처리 공정에서 주로 처리하는 부유물 및 유기물뿐만 아니라 조류 등의 수생식물의 이상번식을 초래하고 부영양화(eutrophication)의 원인이 되는 영양염류, 즉 질소와 인(nitrogen and phosphorus)의 제거를 위한 고도처리 공정이 요구되고 있다. 또한 용수의 재활용이 가능한 수질을 충족시키기 위해서도 유기물 및 영양염류

제거의 고도처리 공정이 필수적이다. 최근에는 경제적인 문제를 안고 있는 물리·화학적 고도처리 공정 대신에 미생물의 생물학적 메커니즘을 이용하여 유기물과 영양염류를 동시에 처리하는 생물학적 영양염류 제거(BNR, Biological Nutrient Removal) 공정을 많이 이용하고 있다. BNR 공정에는 Bardenpho, Phoredox, UCT (University of Cape Town), VIP (Virginia Initiative Plant), A^2/O (Anaerobic /Anoxic/Oxic), SBR (Sequencing Batch Reactor) 공정 등이 있다. 이들 중에서 SBR 공정을 제외한 여타의 공정들은 모두 연속 흐름 혼합형 반응조(CFSTR, Continuous Flow Stirred Tank Reactor)형태이며 호기조, 혐기조 및 침전조 등을 구분하여야 하기 때문에 넓은 부지를 차지할 뿐만 아니라 공정자체도 복잡하여 고도의 운전기술을 요하고, 공정수의 내부순환 등에 의한 과다한 운전비 지출로 인해 중·소규모 단위의 하·폐수처리장에는 적합하지 않다. 이에 반해, 연속회분식 반응조(SBR) 공정은 혐기(무산소), 호기, 침전 및 처리수의 배출 등의 조작이 단일 반응조 내에서 가능하고 유지관리비가 적게 소요되어 소규모 하·폐수처리장을 요하는 읍, 면 단위의 농촌이나 관광단지 등에 도입이 가능하다. 최근 SBR 공정은 도시 하수·산업 폐수·축산 폐수 등에 함유된 영양염류(nutrients)를 제거하기 위하여 폭넓게 적용되고 있으며[1], 생물학적 처리공정에서 만족할만한 처리수를 얻기 위해서는 유입수의 유기물 농도와 총질소 농도의 비(C/N비)가 적절히 유지되어야 한다. 국내에 적용된 생물학적 영양염류 제거공정의 효율 저하 원인은 유입 원수의 낮은 C/N비로 인한 질소·인의 처리에 필요한 탄소원(carbon source) 부족으로 지적되어 왔다. 또한 국내 대부분의 하수에는 아세트산, 프로피온산 및 부틸산 등의 용존성 유기물 함량이 불충분하기 때문에 생물학적 고도처리 공정의 제한 요인이 되고 있다. 미국의 경우 A/O (Anoxic/Oxic) 공정과 이의 변법들의 실용적인 기술이 개발되고 특허화 되었으며, 남아프리카 공화국의 경우 UCT (University of Cape Town) 공정을 중심으로 각종 고도처리 공정들이 실제 하수처리장에 적용되고 있다[2]. 그러나 영양염류를 제거하고자 C/N비가 낮은 국내 하수에 외국의 공법을 직접 적용하기 위해서는 외부탄소원(external carbon source)의 공급이 필수적이다. 또한 일반적인 생물학적 방법으로 인을 제거하기 위해서는 인 제거 미생물이

잘 성장할 수 있는 환경조건을 제공해 주어야 하며, 과잉 인 제거 미생물이 쉽게 선택적으로 성장할 수 있는 적절한 유기물 농도와 인 농도의 비(C/P비)를 유지할 수 있도록 외부탄소원을 공급해 주어야 한다[3]. 최근 생물학적 영양염류 제거를 위한 외부탄소원으로 이용 가능한 아세트산 및 메탄올 등을 이용한 많은 연구가 진행되고 있는데, 아세트산은 실제 적용시 pH 조절의 어려움과 비용이 고가인 문제점이 있고, 메탄올의 경우에는 일부 슬러지의 적응성과 탈질속도 저하가 문제점으로 지적되고 있다[4,5]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 국내에서는 외부탄소원의 대처 방안으로 1차 슬러지나 유기성 도시폐기물을 산발효시켜서 얻은 상등액을 메탄올이나 아세트산 대신 외부탄소원으로 활용하는 방안이 적극 검토되고 있다[6,7].

따라서 이러한 대안 중 하나로서 음식물 쓰레기를 발효시킨 유기산을 C/N비가 낮은 국내도시의 하·폐수 처리에 외부탄소원으로 적용한다면 효과적으로 음식물 쓰레기 문제를 해결함과 동시에 저비용으로 생물학적 영양염류 제거 공정을 운영할 수 있을 것으로 기대된다.

그러므로 본 연구에서는 생물학적 영양염류 제거를 위한 외부탄소원으로서 **발효음식폐기물**의 효과에 대하여 알아보고자 낮은 C/N비 하수의 막 결합형 연속회분식 반응조 공정에 음식물 쓰레기 발효액을 공급하여 막 여과 특성을 파악하고, 발효액 첨가량 및 온도 변화에 따른 유기물 및 질소와 인의 제거효율을 조사하였다.

II. 이 론

Ⅱ-*1.* 막 결합형 활성슬러지 공정

Ⅱ-*1-1.* 막 결합형 활성슬러지 공정의 개념

폐수처리 공정에 널리 쓰이고 있는 활성슬러지 공정(activated sludge process)은 최종 처리단계인 침전조에서 미생물의 침강성을 이용하여 미생물과 처리수의 혼합액을 고액분리(solid/liquid separation)한다. 이때 생물학적 상태에 따라 슬러지 팽화(sludge bulking)나 슬러지 부상(sludge rising)이 발생하게 되면 미생물의 침강성에 문제가 발생하여 수질 변동이 과다하게 된다. 또한 슬러지의 침강성이 악화되어 팽화나 거품이 발생할 경우에는 반응조의 미생물이 유실되어 반응조 내의 농도가 점차 낮아지게 되므로 처리수질의 악화를 초래한다. 이와 같은 문제점을 해결하고자 일반 활성슬러지 공정의 침전조 대신 분리막을 도입하여 미생물과 처리수를 분리하는 공정을 막 결합형 활성슬러지 공정(MBR, Membrane Bioreactor)이라고 한다[8].

II-1-2. 막 결합형 활성슬러지 공정의 분류

MBR 공정은 여과 방식에 따라 교차흐름 방식(crossflow type)과 침지형 방식(submerged type)으로 나눌 수 있다. 교차흐름 방식은 분리막 모듈이 폭기조 외부에 설치되어 있으며, 순환펌프를 사용하여 미생물과 처리수의 혼합액을 분리막 모듈로 순환시키면서 가압하여 여과를 수행한다. 이때 분리막 표면에 교차흐름을 형성시켜 막 표면에 가해지는 전단응력(shear stress)으로 케이크 층의 형성을 억제한다. 교차흐름 방식은 운전비용이 과다하게 소요되어 널리 상용화되지 못하였으

며, 최근에는 교차흐름 방식의 한계점을 극복하고자 침지형 방식에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 침지형 방식은 분리막 모듈이 폭기조 내부에 설치되어 있으며, 분리막과 감압펌프(suction pump)를 연결하여 흡입 여과하는 방식이다. 이 감압펌프의 사용으로 인해 교차흐름에서 사용되는 순환펌프의 사용이 불필요하다. 또한 폭기조에 설치된 산기관의 공기방울에 의해 상향류가 발생하여 분리막의 표면에 전단응력을 가하여 분리막 표면의 케이크 층을 억제함으로써 막 오염을 방지한다. 그러나 교차흐름 방식이나 침지형 방식 모두 분리막 사용에 있어서 필수 불가결한 현상인 막 오염과 농도 분극(concentration polarization)이라는 문제점을 가지고 있어, 이 문제점을 얼마만큼 해결하느냐에 따라 전체 시스템의 효율성과 경제성이 결정된다.

II-1-3. 막 결합형 활성슬러지 공정의 장·단점

MBR 공정은 생물학적 처리공정의 최종 침전조를 분리막으로 대체하여 사용함으로써 최종 단계에서의 완벽한 고액분리(solid/liquid separation)가 가능하며 일반적인 장점은 다음과 같다.

- 생물반응조 내부의 미생물이 고농도로 유지되고 부유물이 완전히 제거되므로 처리수질이 매우 양호하다[9].
- 고형물 체류시간(SRT, Solids Retention Time)이 충분히 길어서 슬러지 자동산화(auto-oxidation)가 유도되어 슬러지 발생량이 적으며[10], 질산화 미생물 (nitrifying bacteria)이 고농도로 유지되어 질산화(nitrification)가 촉진 된다[11].
- 고농도의 미생물 농도가 유지되므로 수리학적 체류시간(HRT, Hydraulic Retention Time)이 기존 공정의 50% 이하이다.
- 일반 활성슬러지법의 경우 생물학적 상태에 따라 슬러지의 침강성이 변하므로 처리수의 수질 변동이 크지만, MBR의 경우 생물학적 상태에 관계없이 처리

수의 수질이 거의 일정하다.

한편 MBR 공정은 생물학적 처리공정과 비교하여 다음과 같은 단점을 가지고 있으므로 MBR 공정의 설계시 이러한 단점을 고려하여야 한다.

- 슬러지 발생량이 적으므로 슬러지 제거시 함께 제거되는 무기 영양물질인 질소와 인의 제거율이 기존 생물학적 처리보다 낮다.
- 기존 생물학적 처리시스템의 경우 처리유량의 범위가 넓어 첨두부하에 대한 대처 능력이 크지만, MBR은 분리막의 오염 문제로 인하여 플럭스 값을 높게 하는데 한계가 있으므로 설계량을 넘어서는 오・폐수가 유입될 때 대처 능력이 떨어진다.
- 분리막 오염이 일정수준 이상 진행되면 처리 가능한 유량의 제한으로 잉여 오・폐수가 발생할 수 있다.

II-1-4. 막 오염

1) 막 오염 모델 및 해석

분리막에 관한 물질이동을 설명하기 위하여 막 분리 공정의 운전조건과 물리적 특성을 고려한 수학적 모델에는 모세관 모델(Caillary model), 필름이론 모델(Film theory model), 직렬여과저항 모델(Resistance in series model) 등이 있다. 막 오염 현상을 설명하는데 일반적으로 사용되고 있는 직렬여과저항 모델의 막 투과 플럭스(permeate flux)와 막 투과 압력(TMP, Transmembrane Pressure)의 관계는 다음 식(1)과 같이 표현 할 수 있다[12].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu} \left(\frac{1}{R_t}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

J : permeate flux ($m^3/m^2 \cdot sec$)

ΔP : transmembrane pressure(TMP) ($kg/m \cdot sec^2$)

μ : viscosity of the permeate ($kg/m \cdot sec$)

R_t : total membrane resistance (m^{-1})

이 때 총 여과저항(R_t, total membrane resistance)은 분리막에 의한 고유 막 저항(R_m, membrane resistance), 막 표면 위에 형성되는 입자의 케이크 층에 의한 케이크 층 저항(R_c, cake layer resistance) 및 용질과 분리막 간의 상호작용에 의한 비가역적 표면 흡착 또는 세공 막힘에 의한 오염 저항(R_f, fouling resistance)의 합으로 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu} \left(\frac{1}{R_m + R_c + R_f}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

따라서 여과저항 모델에 근거한 위의 식에서 각 저항 값을 실험적으로 구하여 막 여과 공정의 각 운전조건 및 운전 시스템에서의 분리막 성능 및 막 오염 특성을 평가할 수 있다. 이때 총 여과저항(R_t)은 운전이 종료된 후 최종 막 투과 플럭스와 막 투과 압력을 이용하여 계산 할 수 있다. 특히 식(2)에서의 각 저항들 중에 케이크 층 저항(R_c)은 분리막의 재질 또는 미생물 플록의 형태와 관계없이 총 저항의 가장 큰 부분을 차지하고 있다[13].

2) 막 오염 인자

MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid) 농도의 영향

MBR 공정에서 미생물의 농도가 막 오염에 미치는 영향에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔는데, 미생물 농도가 증가함에 따라 막 오염이 급속도로 진행된다는 것이 일반적인 견해이다. Visvanathan 등[14]은 MLSS를 4,574 mg/L에서 7,476 mg/L로 증가시키면서 미생물의 농도에 따른 운전압력의 증가를 관찰하였는데, MLSS 농도가 증가할수록 운전압력이 매우 급격히 증가하였다고 보고하였다. Shimizu 등[15]은 세라믹 관형막을 이용한 침지형 여과에서 MLSS의 농도가 8,000 mg/L 이하일 경우에 MLSS의 농도와 정상상태의 플럭스와의 관계를 연구하였는데, 이때 플럭스는 MLSS 농도의 -0.5승에 비례하였으며, 중공사막을 이용한 침지형 여과에서도 이와 같은 결과를 보인다고 하였다. Ueda 등[16]은 높은 MLSS 농도에서는 질산화가 잘된다는 장점이 있으나 활성슬러지 점도의 증가로 인해 막 투과압력이 크게 증가한다고 보고하였고, 안정적인 운전을 위해서는 잉여슬러지(excess sludge)를 제거해 주어야 한다고 제안하였다. 그러나 Lee 등[17]은 부유성장 및 부착성장 시스템에서 MLSS 농도가 증가함에 따라 막 운전 압력의 상승정도가 완화되었다고 보고하였다.

*EPS(Extracellular Polymeric Substances)*의 영향

막 오염은 수리학적 인자들뿐만 아니라, 생물학적 인자들에 의해서도 영향을 받게 된다. 일반적으로 활성슬러지 플록은 전체적으로 음전하를 띄며 미생물(주로 bacteria)과 무기입자(silicates, calcium phosphate, iron oxide etc.)와 체외고분자물질(EPS), 그리고 다가(multi-valence) 양이온의 물리 화학적 상호작용에 의해 결합되어 있다[18]. 반응조 내에 존재하는 미생물은 운전조건이나 환경이 변화하면 이러한 변화에 적응하기 위하여 EPS의 분비량을 달리하는데, 이때 분비된 EPS는 막 표면에 쌓이면서 겔 층(gel layer)을 형성하여 막 오염에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 EPS가 존재하면 오히려 bioflocculation에 방해가 되어 침강성이 좋지 않아지

고, 점도의 상승으로 막의 오염을 유발한다. Nagaoka 등[19]은 활성슬러지 플록에서 추출된 EPS의 총유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)를 측정하여 슬러지 내의 EPS가 혼합액(mixed liquor)의 점도를 증가시킨다고 하였다. 또한 점도와 막의 저항과의 선형적인 관계를 도출하여 EPS의 증가가 막 오염의 요인임을 검증하였다. 장[20]은 막 오염 원인은 활성슬러지 플록보다 미생물에 의해 분비되거나 용혈되면서 발생하는 EPS가 활성슬러지 플록 자체보다 막 여과저항에 커다란 영향을 미친다고 보고하고 EPS의 양을 정량화하여 막 오염 인자로 설명하였다.

분리막 재질에 의한 영향

MBR 공정에서 분리막의 재질은 소수성이 커질수록 여과저항이 커져 막 오염에 직접적인 영향을 준다. Futamura 등[21]은 친수성(hydrophilicity) 재질과 소수성(hydrophobicity) 재질의 폴리에틸렌(polyethylene)계 분리막을 이용하여 막 여과 실험을 수행하였다. 그 결과, 소수성 재질의 분리막이 친수성 재질의 분리막 보다 막 투과 압력의 상승속도가 빨랐으며 이로 인해 소수성 분리막이 친수성 분리막 보다 막 오염 진행속도가 빠르다고 보고하였다.

***HRT(Hydraulic Retention Time)*의 영향**

활성슬러지 공정뿐만 아니라 MBR 공정에서도 HRT의 변화는 반응조로 유입되는 유기물 부하량의 변화를 의미한다. 유기물 부하량이 변화하면 미생물의 농도와 특성에 변화가 생겨 막 오염에 영향을 미친다. Visvanathan등[22]은 침지형 MBR 공정에서 HRT를 변화시키며 막 오염을 관찰하여 최적 HRT를 알아내었다. 실험을 통하여 HRT가 12 hr일 때 가장 안정적으로 운전할 수 있었으며, HRT가 3 hr일 때 처리효율은 별다른 변화는 없었으나, 보다 짧은 HRT인 경우에는 미생물 농도가 크게 증가하여 급격한 운전 압력의 증가를 보였다고 보고하였다.

온도의 영향

식(1)에 나타낸 바와 같이 투과플럭스는 점도에 반비례하고, 점도는 온도의 함수

이므로 온도가 감소함에 따라 증가하며, 점도의 증가는 투과플럭스의 감소를 유발한다. 이는 미생물 혼합액의 점도가 높아짐에 따라 막에 형성되는 케이크 층의 공극률과 두께가 달라지기 때문이라고 보고되었다[23,24]. Shimizu 등[25]의 연구 결과에서도 온도가 감소할수록 용액의 점도가 증가할 뿐 아니라 플록(floc)의 크기가 작아지게 되어 막 투과플럭스가 감소한다고 설명하고 있다.

입자 크기의 영향

Barbusinski 등[26]에 의하면 활성슬러지 플록의 크기는 고형물 체류시간(SRT, Solids Retention Time), 유기물 부하량 등에 영향을 받으며, 특히 SRT가 감소할수록 플록의 크기는 감소하는 것으로 보고되어 있다. 정밀여과막의 경우 5 ㎛ 이상의 플록의 경우는 막 오염의 오염원이 아니며, 0.45 ㎛ 이하의 용융 콜로이드성 물질이 막 오염에 주요 인자이다. 활성슬러지 플록의 크기가 작을수록 막 표면에 형성되는 케이크 층의 다공성이 감소되어 케이크 층 저항이 증가하게 되고 이로 인해 막 투과 압력이 더 빨리 증가하게 되는 것이다. 입자 크기의 영향은 침지형 분리막에서 보다 특히 교차흐름 여과에서 더 크게 나타난다. 막 표면에 교차흐름이 형성되면 입자들의 케이크 형성은 분리막 방향으로 작용하는 힘과 분리막으로부터 반대방향으로 작용하는 역전달(back transport) 힘의 두 성분에 의해서 결정된다[27]. 이때 입자의 크기가 커지게 되면 역전달 속도가 증가하여 입자가 막 표면에 덜 쌓이게 된다. Lahoussine-Turcaud 등[28]은 타닌산, 휴민산과 카올린 현탁액을 여과하는 실험에서 입자크기와 여과특성의 연관성에 대하여 연구하였다. 입자의 크기가 0.2 ㎛일 경우에 막 오염이 가장 급격히 진행되었으며, 3 ㎛ 이상일 경우에는 막 오염에 거의 영향을 미치지 않았다. 또한 0.001 ㎛~3 ㎛의 입자를 포함하는 현탁액에 고분자 알루미늄계열 응집제를 투여하였을 경우에 입자 크기가 100 ㎛ 이상으로 커지게 되어 막 오염을 억제할 수 있었다.

3) 막 오염 억제 방법

간헐 흡입*(Intermittent suction)*

침지형 MBR 공정에서 여과수의 흡입 방식은 연속 흡입(continuous suction)과 간헐 흡입(intermittent suction) 방식으로 나뉘며, 막 오염 진행정도는 여과 방식에 따른 적정 주기에 영향을 받는다. Yamamoto 등[29)]은 낮은 압력에서 간헐 여과방식을 채택할 경우, 회복 불가능한 중공사막의 엉김 현상이나 그로 인한 막힘 여과 현상을 방지할 수 있으므로 연속 흡입하는 방식보다 간헐 흡입이 유리하다고 제안하였다. Chiemchaisri 등[30)]은 생활하수 처리를 위한 침지형 MBR 공정에서 흡입/정지시간이 5분/5분인 간헐 여과 방식을 채택하였으며, Futamura 등[31)]은 흡입/정지시간이 13분/2분인 간헐 여과 방식으로 운전하였다. Benitez 등[32)]은 흡입/정지시간을 4분/16분 주기로 운전하여 HRT를 10.5시간으로 유지하면서 장기간동안 안정적인 운전이 가능하였다고 보고하였다.

폭기/제트 폭기*(Aeration/Jet aeration)*

MBR 공정의 운전 시간이 경과할수록 분리막 표면에 케이크 층이 쌓여 막 오염을 초래한다. 침지형 MBR 공정에서 폭기에 의한 상향류는 중공사막을 흔들어 주면서 막 표면에 적정한 전단응력(shear stress)을 가하여 케이크 층을 제거함으로써 막 오염을 감소시키는 역할을 하게 된다. 이때 상향류의 난류는 중공사막이 흔들리는 정도를 결정하므로 여과조건을 결정하는 중요한 요소가 된다. Ueda 등[33)]은 공기유속을 증가시킴으로써 폭기에 의한 케이크 제거효과를 높여 막 오염의 감소를 유발하지만, 특정 공기유속 이상에서는 효과가 없는 것으로 보고하였다. 즉 폭기에 의한 케이크 제거효과가 공기유속과 직접적으로 비례하지는 않으며 최적값이 존재하고, 생물 반응조에 충분한 산소공급과 에너지 절감을 고려하여 최적값을 결정해야 한다. 공기유속이 장기간 동안 감소되는 경우 케이크 층이 누적되어 폭기에 의한 케이크 제거효과가 감소되고 흡입압력의 급격한 증가를 초래한다. 그러나, 7일 동안 흡입을 정지하고 폭기만 함으로써 분리막 모듈을 세정하는 효과를 나타내 흡

입압력을 원래 값으로 회복할 수 있었다. 또한 공기유속을 증가시키지 않고도 산기관의 개수를 줄이거나, 막 모듈을 적은 면적에 집적시켜 폭기강도, 즉 단위 면적당 공기유속을 증가시켜 케이크의 제거효율을 향상시킬 수 있었다. 또한 Chiemechairi 등[30]은 직렬로 연결된 공기 노즐을 통해 제트 폭기를 한 결과 여과수 플럭스를 향상 시킬 수 있었고, HRT를 단축시킬 수 있었으며 장기간 안정적으로 운전할 수 있었다.

역세척(*Backflushing / Backwashing*)

역세척은 여러 가지 막분리 공정에서 많이 이용되고 있는 막 오염 완화방법이다. 주로 역세척은 여과수나 적절한 화학 세정제, 기체를 주입하여 수행하게 된다. 역세척으로 분리막 표면에 쌓이게 되는 입자를 효과적으로 제거할 수 있으며, 세정제 등 화학적인 방법을 이용할 경우에는 내부 세공의 오염물질도 효과적으로 제거할 수 있다.

임계플럭스(*Critical flux*)

비가역적인 막 오염 현상의 원인은 주로 콜로이드 입자인 것으로 보고되고 있다. 콜로이드 성분이 분리막의 표면으로 이동하는 현상은 플럭스와 밀접한 연관이 있는데, 콜로이드 성분의 침전이 일어나기 시작하는 플럭스를 임계플럭스라고 한다. 임계플럭스는 수력학적 조건과 입자의 성질에 크게 의존하는 것으로 알려져 있으며, 투과플럭스는 임계플럭스 이하에서 막 투과압력(TMP, Transmembrane pressure)에 비례하고 안정적인 운전이 가능하다[34,35].

응집제 및 기타 첨가물

MBR 공정에 응집제를 첨가하면 작은 콜로이드 입자들의 응집이 일어나며 막 오염 현상이 완화된다. Lee 등[36]에 의하면 제올라이트를 첨가해도 막 오염 현상이 완화되었는데, 이것은 기존 활성슬러지 보다 비저항 값이 작은 단단한 플록이 형성되기 때문이라고 설명하였다.

Ⅱ-2. 연속회분식 반응조

연속회분식 반응조(SBR, Sequencing Batch Reactor)는 활성슬러지법의 변형공법으로서 한 반응조 내에서 유입, 반응, 폭기, 침전, 배출이 연속적으로 일어나는 공정이다. 따라서 2차 침전지나 반송슬러지가 필요 없고, 반응단계에서 폭기에 의해 질산화가 일어나며, 폭기 후 비폭기 교반운전단계에서 무산소상태가 진행되므로 탈질이 일어나게 된다. 또한 SBR 공정은 압출류법(plug flow)과 동일한 동력학적 특성을 가지며, 연속회분식 반응기를 여러 개 설치하여 운전할 경우에는 연속흐름 혼합형 반응기(CFSTR, Continuous Flow Stirred Tank Reactor)와 동일한 효과를 얻을 수 있다[37]. SBR 공정은 외부조건에 부응하는 유연성이 커 응용 범위가 광범위한 특성을 가지고 있다. 즉 요구수질에 맞추어 운전 주기의 기간 조정 및 주기 내의 운전조건 변화, 산소농도, 혼합강도 등을 조절할 수 있고, 반응조 내 미생물과 기질의 접촉은 완전혼합에 의해 이루어져 단회로 현상을 피할 수 있다. 전형적인 SBR 공정의 단위 주기는 다음과 같은 단계로 이루어진다.

- 유입(fill) : 반응조에 폐수를 주입하는 단계로 방류단계에서 상등액은 유출시키고 반응조 내의 남은 슬러지에 방류한 부피만큼의 폐수를 유입시킨다.
- 반응(reaction) : 미생물에 유기물 및 영양염류를 처리하는 단계이며, 혐기(anaerobic), 호기(aerobic), 무산소(anoxic) 단계를 거치면서 폐수 내의 유기물 및 영양염류를 처리한다.
- 침전(settling) : 운전조건 내의 반응이 완결된 후, 반응조의 정지 상태로 혼합액의 슬러지와 처리수를 고액 분리(solids/liquid separation)한다.
- 방류(draw) : 고액 분리가 끝난 후, 상등액의 처리수를 방류한다.
- 대기(idle) : 단위 주기의 운전이 완결 된 후 새로운 폐수가 유입될 때까지 기다리는 단계로 잉여 슬러지를 폐기하기도 한다. 이 기간은 유입량이 적을 시에는 길게 하고, 많을 시에는 짧게 한다.

Ⅱ-*3.* 생물학적 질소·인 제거

Ⅱ-*3-1.* 외부 탄소원

대부분의 하수에서는 아세트산(acetic acid) 등과 같은 쉽게 분해 가능한 COD(RBDCOD, Readily Biodegradable COD) 함량이 불충분하기 때문에 생물학적 영양염류 제거(BNR, Biological Nutrient Removal) 공정에 필요한 탄소원의 공급이 제한 요인으로 작용하고 있다[38]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 기존 BNR 공정의 혐기조, 무산소조 및 호기조 등의 각 반응조 체류시간을 최적화하거나, methanol, sodium acetate 및 acetic acid 등과 같은 인공 합성 유기물을 외부탄소원으로 이용한다. 그러나 경제적인 면을 고려하여 일차침전지나 농축조, 혐기성 소화조 등을 발효조로 개량하거나 별도의 슬러지 발효조를 설치하여 여기서 생성된 분해 가능한 BOD(SBOD, Soluble BOD), 단쇄휘발성 지방산(SCVFA, Short Chain Volatile Fatty Acid) 등의 쉽게 분해 가능한 유기물(RBO, Readily Biodegradable Organic)을 BNR 공정의 혐기조 또는 무산소조에 탄소원으로 투입하는 발효 방법을 이용하는 사례가 늘고 있다[39~43]. 대부분의 외부탄소원 유기물은 전체가 탈질에 이용되는 기질이 아니며, 외부탄소원에 함유된 유기물 중 생물학적으로 쉽게 분해되는 COD에 의한 탈질만을 기대할 수 있기 때문에 외부탄소원에 함유된 RBDCOD의 함량이 외부탄소원 선정에 중요한 인자가 된다[44]. 또한 미생물은 에너지 대사과정과 효소의 합성에서 미생물 군집의 유전적 선택성에 따라 다른 전자공여체를 가지기 때문에 탈질시 소비되는 COD 요구량이 다르고, 외부탄소원 선정시 1 g의 질산성 질소를 탈질하기 위한 COD 소모율이 외부탄소원 선정시 중요한 인자가 된다[45]. Kujawa 등[44]에 의하면 탈질과정에서는 3가지 기울기가 관찰되는데, 처음에 나타나는 가장 큰 기울기는 생물학적으로 쉽게 분해되는 COD(RBDCOD, Readily Biodegradable COD)에 의한 것이고, 다음으로는 생물학적으로 느리게 분해되는 COD(SBDCOD, Slowly Biodegradable COD)에 의해서 그리고 마지막은 미생물의 내생탈질에 의한 것이다. 탈질과정에서의 기울기는 탈질율로 표현되며,

RBDCOD 의한 탈질율이 가장 크게 나타나고 가수분해와 발효에 의해 SBDCOD는 탈질을 위한 전자공여체로 사용되기 전에 RBDCOD로 전환된다.

Ⅱ-3-2. 생물학적 질소 제거

질소 순환 과정 중 생물학적 질소 제거를 위한 두 가지 중요한 기작은 세포 합성에 이용되는 동화작용(bacterial assimilation)과 호기 조건(aerobic condition)에서의 독립영양 미생물(autotrophic bacteria)에 의한 질산화(nitrification)와 무산소 조건(anoxic condition)에서 종속영양 미생물(heterotrophic bacteria)에 의한 탈질화(denitrification)과정인 이화작용(bacterial disassimilation)으로 크게 나눌 수 있다. 수계에서의 질소 순환 과정을 Fig. Ⅱ-1에 나타내었다.

세포합성에 의한 질소 제거

미생물($C_5H_7O_2N$) 내에 함유되어 있는 질소의 함량은 건량 기준으로 약 12~13%이다. 따라서 잉여 슬러지로서 생성되어 폐기되는 휘발성 고형물 내에는 폐수에서 제거된 12~13%의 질소가 포함되어 있다. 이에 따라 암모늄 형태의 질소가 새로운 세포 형성에 동화되어 제거된다. 제거될 수 있는 질소의 양은 미생물의 순 증식량에 의해 제한되기 때문에 폐수의 유기물 양이나 시스템의 운전조건에 따라 달라진다. 생물학적 처리과정에서 세포가 합성됨에 따라 세포구성에 필요한 만큼의 질소가 제거되며 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{d[NH_3-N]}{dBOD} = 0.125\,Y - 0.125\ X_d\ \frac{K_b}{F/M} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

Y : yield coefficient (g Vss/g BOD)

X_d : degradable fraction of MLVSS

K_b : endogenous decay rate (g VSS/g VSS-day)

F/M : organic loading rate (lb BOD/lb VSS-day)

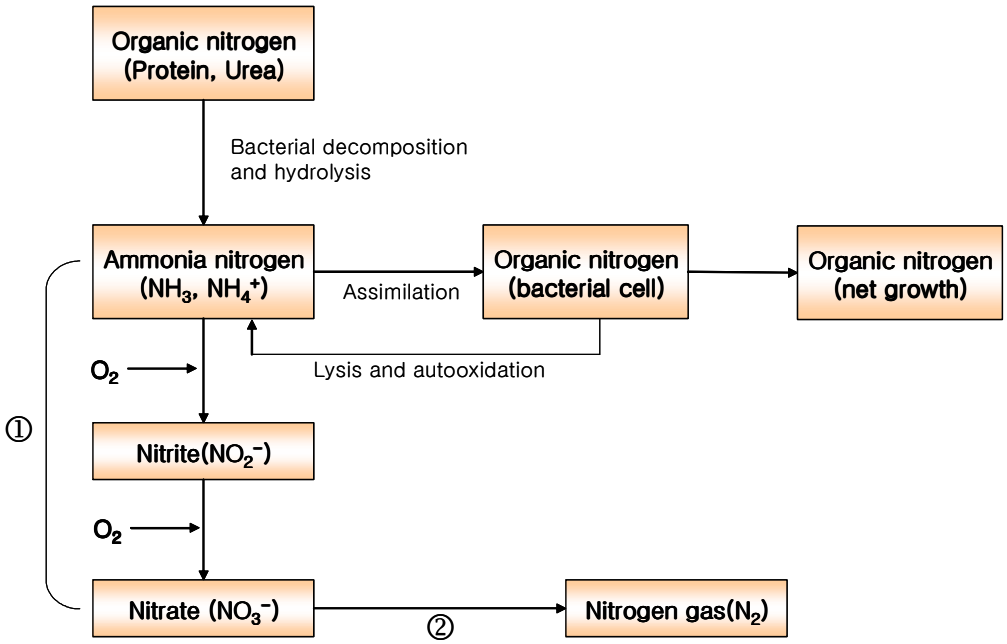

Fig. Ⅱ-1. Nitrogen transformation in biological treatment processes (① Nitrification, ② Denitrification).

질산화(*nitrification*)

하수 내에 존재하는 질소는 대부분 암모니아와 유기질소 형태로 존재하는데, 유기질소는 가수분해 되어 암모니아성 질소(NH_4^+-N)로 분해된다. 암모니아성 질소(NH_4^+-N)는 질산화 미생물에 의해 아질산성 질소(NO_2^--N)와 질산성 질소(NO_3^--N)로 전환된다. 질산화 반응을 일으키는 미생물은 독립영양 미생물로서 무기질소 화합물 형태의 질소를 산화함으로써 발생된 에너지를 세포성장과 유지에 이용한다. 질산화 반응은 다음과 같이 두 단계를 거쳐 일어나게 된다.

$$NH_4^+ + 1.5\,O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_2^- \text{ (by } \textit{nitrosomonas}) \cdots\cdots\cdots (4)$$

$$NO_2^- + 0.5\,O_2 \rightarrow NO_3^- \text{ (by } \textit{nitrobacter}) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

이 두 반응을 하나의 반응식으로 표시하면 다음과 같다.

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_3^- \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

위 반응에서 보는 것과 같이 NH_4^+는 *nitrosomonas*에 의해 NO_2^-로 산화된 후 *nitrobacter*에 의해 NO_3^-로 산화된다. 위의 반응에서 (4)의 반응보다 (5)의 반응이 쉽게 진행되는데 (4)의 반응은 3개의 산소 원자가 요구되나 (5)의 반응은 1개의 산소 원자가 필요하기 때문에 산화시키는데 적은 양의 에너지가 소요된다. 또한 *nitrosomonas*는 *nitrobacter*보다 매우 환경조건에 민감하며, *nitrosomonas*의 증식속도가 *nitrobacter* 보다 훨씬 낮으므로, 전체 질산화 반응의 율속 단계는 (4) 반응이라 할 수 있다.

질산화가 일어나기 위한 한계 DO는 2 mg/L로, DO 공급이 충분히 유지되어야 하며 그 이하가 될 경우 산소가 한계 영양소(limiting factor)가 되어 질산화 진행이 느려지면서 결국 반응이 이루어지지 않는다. 또한 질산화가 진행되면서 알카리도(alkalinity)가 소모되어 pH가 5이하가 되면 *nitrosomonas*의 활성이 저하되는 것으로 보고되었다[46].

이와 같이 *nitrosomonas*와 *nitrobacter*에 의하여 암모늄이 완전히 산화되는 총괄적인 에너지 반응식은 세포의 물질구성 경험식인 $C_5H_7O_2N$를 이용하여 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$15CO_2 + 13NH_4^+ \xrightarrow[nitrosomonas]{} 10NO_2^- + 3C_5H_7O_2N + 4H_2O + 23H^+ \cdots\cdots(7)$$

$$5CO_2 + NH_4^+ + 10NO_2^- + 2H_2O \xrightarrow[nitrobacter]{} 10NO_3^- + C_5H_7O_2N + H^+ \cdots\cdots(8)$$

이를 질산화균에 대한 total synthetic-oxidation reaction으로 나타내면 다음과 같다.

$$NH_4^+ + 1.83O_2 + 1.98HCO_3^- \rightarrow 0.98NO_3^- + 0.021C_5H_7O_2N + 1.88H_2CO_3 + 1.04H_2O \cdots\cdots(9)$$

탈질화(*denitrification*)

탈질반응은 미생물이 무산소(anoxic) 상태에서 호흡을 위하여 산소대신 NO_3^-, NO_2^- 등을 최종 전자수용체(electron acceptor)로 이용하여 N_2, N_2O, NO로 환원시키는 과정을 말한다. 이때, 박테리아는 유기탄소를 탄소 및 에너지원으로 이용하며, 질산염은 이 미생물들에 의하여 에너지대사에서 전자수용체로 사용된다. 용존산소가 충분한 상태에서는 산소를 최종 전자수용체로 이용하나 용존산소가 부족하거나 없는 상태에서는 NO_3^-, NO_2^- 등을 전자수용체로 사용하게 된다. 산소는 일반적으로 다른 무기성 전자수용체보다도 낮은 산화 환원전위를 가지므로, 더 많은 ATP가 호기성 호흡으로부터 만들어진다. 이것은 미생물의 생성이 무산소 조건하에서 훨씬 적게 이루어진다는 것을 설명해준다[47].

탈질과정은 *Pseudomonas, Bacillus, Micrococcus* 등 임의성 종속영양미생물(facultative heterotrophics)에 의해 진행되며, 여러 경로가 있으나 대표적인 과정은 다음과 같다.

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

일반 유기물의 경우:

$$5(Organic-C) + 2H_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4OH^- + 5CO_2 \cdots (11)$$

탈질반응에서는 환원된 질소 1 g당 2.9~3.0 g의 알칼리도가 증가하게 되며, 최종산물의 형태는 미생물 종류와 pH에 따라 다르나 대부분 N_2로 방출되게 된다. NO_3^- 환원을 위한 전자공여체는 유기물이며 메탄올이 가장 좋은 것으로 알려져 있다. 대부분의 생물학적 질산화/탈질화 공정에서 탈질화 시킬 폐수 내에는 박테리아에 의하여 질산염이 질소 가스로 변화시키는데 충분한 탄소에너지(유기물)가 있어야 한다. 이 탄소 소요량은 폐수나 미생물 세포와 같은 내부 공급원 또는 외부 공급원에서 공급되어야 한다.

Ⅱ-*3-3.* 생물학적 인 제거

생물학적 인 제거는 활성슬러지 내의 인 축적 미생물(PAOs, Phosphorus Accumulating Organisms)에 의해 이루어지며, 인 제거 경향은 인 부하한계(phosphorus loading limit)와 인 축적한계(phosphorus storage limit)로 분류할 수 있다. 인 축적한계는 일반 활성슬러지 공법의 경우와 마찬가지로 인을 과잉으로 섭취할 수 없는 경우로서 활성슬러지의 세포 내 인의 함유량은 약 1.5~2.0%(P/VSS)이다[48]. 반면에, 인 부하한계는 미생물이 인을 과잉으로 섭취하여 축적할 수 있는 능력을 가지고 있는 경우로서, 슬러지 내의 인 함유량이 최대가 되기 전까지는 인

의 부하가 증가하여도 양호한 인 제거율을 보여주며, 슬러지 내 최대 인 함유량(maximum phosphorus content) 이상으로 인의 부하가 높아지면 인의 제거능에 한계를 나타내어 결국 인 제거율은 감소하게 된다.

유입수 내의 COD와 인의 농도비(C/P비)는 인 제거 미생물이 이용 가능한 유기물과 용해성 인과의 비로서, 과잉 인 제거 공정의 운전지표로 고려해야 할 점이다. 인 제거 미생물이 최대 인 함유량에 도달하는 C/P비를 한계 C/P비(limiting C/P ratio)로 정의한다. C/P비가 한계 C/P비 보다 작은 경우에는 슬러지 내 인 함유량이 거의 일정하고 슬러지 인출을 통해 고정된 양의 인을 제거할 수 있으며, 유출수의 인 농도는 C/P비가 감소할수록 증가하게 된다. 반면에, C/P비가 한계 C/P비 보다 큰 경우에는 슬러지 내 인 함유량이 인 부하 변동에 비례하며, 유출수의 인 농도는 일정하게 유지된다[49].

유기물질의 종류 및 부하는 반응조 내의 미생물 군집을 결정할 수 있는 중요한 운전인자이며, 인 방출 및 섭취 현상과 밀접한 관계를 갖고 있다. 생물학적 과잉 인 제거 공정이 정상상태로 운전될 때 혐기 조건 중 인 방출과 동시에 유기물질의 약 61～89% 가량이 섭취되며, 유입수내에 VFA(Volatile Fatty Acid)가 존재할 경우 미생물의 인 섭취율이 더욱 증가하는 것으로 알려져 있다[50]. 과잉 인 제거 특성에 미치는 유기산 영향의 중요성이 부각되면서 유기산 영향에 대한 연구가 진행되어 왔다. Randall[50]은 유기산이 인 방출 및 ATP 합성에 깊이 관여함을 발표하였으며, Winter[51]는 생물학적 인 제거 공정은 유기산 중에서 아세트산에 의한 영향을 가장 크게 받으며, 인 제거 공정에 아세트산을 첨가함으로써 인 제거율을 200%까지 향상시킬 수 있었다. 또한 Randall[50]은 유기산을 종류별로 분류하여 실험한 결과 유기산의 종류에 따라서 인 방출과 섭취능력에 미치는 영향이 다르며, 초산이 가장 좋은 효과를 보였고, 그 다음은 유기산의 탄소수가 증가함에 따라 인 방출율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 같은 유기산 중에서도 분자구조가 가지형 구조를 갖는 것이 비가지형 구조보다 높은 인 방출율을 나타내었다고 보고하였다.

Fig. Ⅱ-2에 생물학적 인 제거 공정의 메카니즘을 나타내었다. 인 제거 미생물은 혐기상태에서 세포내에 축적되어 있던 poly-P가 가수분해 되면서 발생되는 에너지

를 이용하여 연속적으로 유기산을 섭취하고, 이를 PHB(Poly-β-Hydroxyl Butyrate)로 전환시켜 세포내에 저장시키는 능력을 가지고 있다. 동시에, 세포 내 흡수 및 저장되어 있던 정인산은 용액 내로 방출되어 용액 내의 인 농도는 크게 증가하게 된다. 외부조건이 호기 상태로 전환되면 방출되었던 인산은 다시 poly-P의 형태로 저장되며, 혐기 상태에서 생성된 PHB는 분해되어 에너지로 이용하게 된다. 그러므로 PHB와 poly-P의 생성은 인 제거 기작에 있어서 중요한 특징으로 고려된다[52]. 이들 poly-P 미생물들은 혐기성 상태에서 정상 호기성 상태의 신진대사 경로(TCA 회로)와 다른 경로를 택하게 되는데 즉, 세포내의 다중 인산을 분해해서 ATP를 합성하며, 이 ATP를 에너지원으로 이용하여 쉽게 분해될 수 있는 기질을 세포내로 능동 수송하여 PHB를 합성하거나 세포를 유지한다.

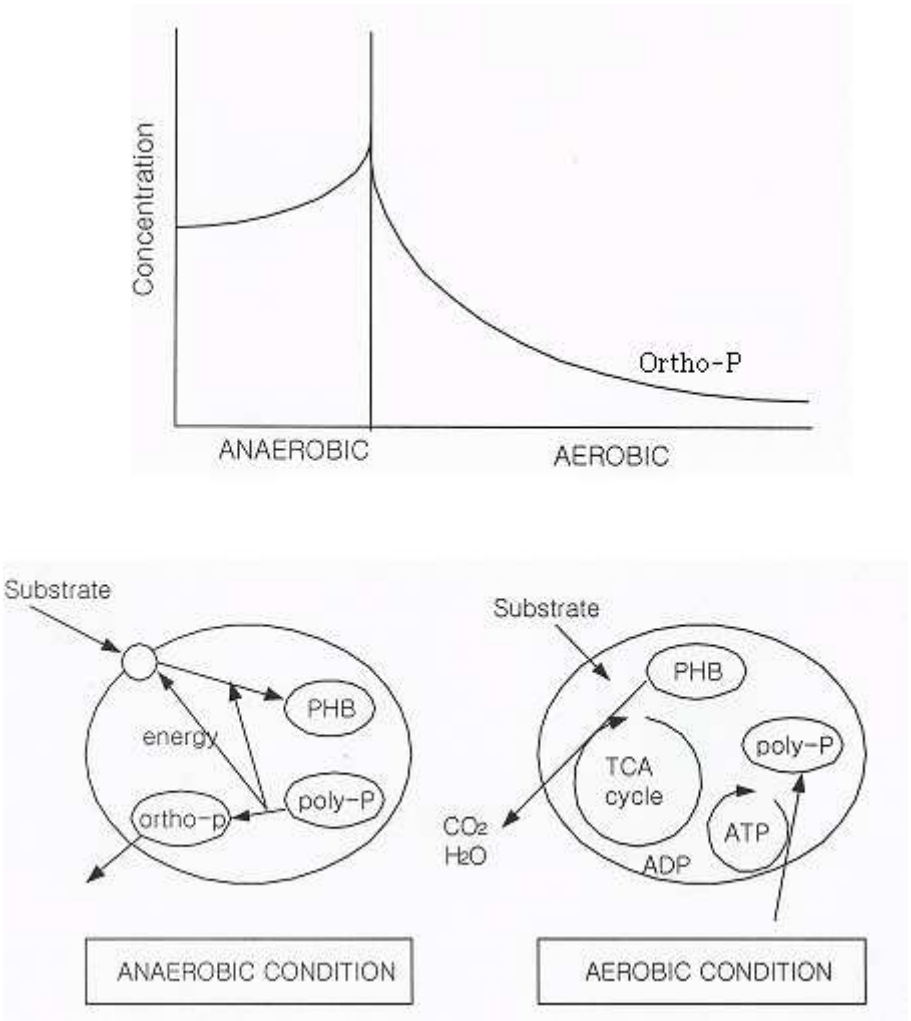

Fig. Ⅱ-2. Biological phosphorus removal mechanism.

III. 실험 재료 및 방법

Ⅲ-*1.* 실험 재료

Ⅲ-*1-1.* 막 결합형 연속회분식 반응조

본 실험에 사용한 반응조는 투명 아크릴 재질의 유효 부피(effective volume) 27 L, 운전주기당 처리 부피(working volume) 9 L인 직사각형(30×30×45 cm) 구조로 제작하여 사용하였으며, 실험 장치를 Fig. Ⅲ-1에 나타내었다.

분리막은 정밀여과(MF, Microfiltration) 중공사형 막 모듈(SUR234LF, Mitsubishi Rayon Co., Japan)을 사용하였으며, 분리막의 특성을 Table Ⅲ-1에 나타내었다. 실험실 규모에 적합하도록 막 면적 0.2 m^2의 I자 형태 모듈로 제작하였으며, 방수제로 polyurethane 수지를 사용하여 말단부를 밀봉한 후 투과수의 집수선에 연결하였다. I자 형태 막 모듈(membrane module)을 반응조에 수직 방향으로 세워 반응조 외부 지지대에 고정하여 반응조 내부의 중앙에 위치한 산기관의 상부에 설치하였다. 또한 막 투과압력 측정을 위해 막 모듈 상단에 PVC 관을 연결하여 압력계(pressure gauge)를 설치하였으며, 반응조 내 호기 조건과 공기방울에 의한 상향류 발생을 유도하여 분리막 표면의 케이크 층을 억제하고자 반응조 하단에 산기관(air stone)을 설치하고 air blower를 이용하여 공기를 공급하였다.

원수 유입량 및 처리수 유출량의 자동 조절을 위하여 유입 및 유출 펌프(peristalic pump, MasterFlex, Cole Parmer Instrument Co., USA)에 timer를 설치하였고, 분리막 여과시 막의 물리적 손상을 최소화하기 위하여 흡입펌프(suction pump)와 air blower에 자동제어 timer를 설치하였다.

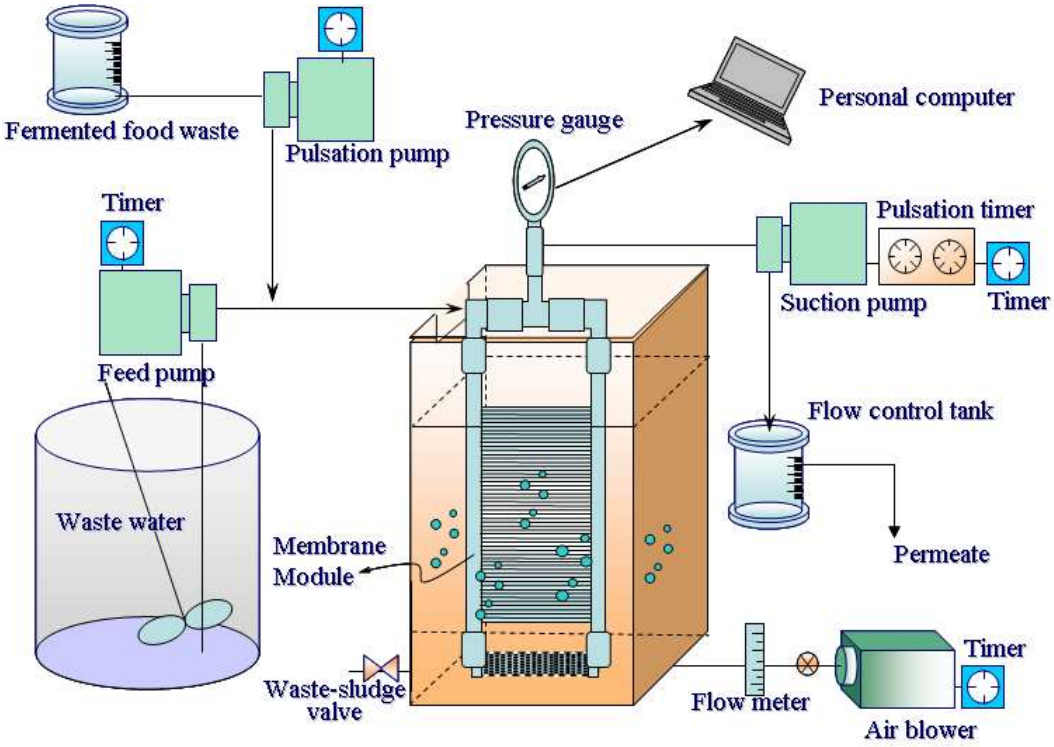

Fig. Ⅲ-1. Schematic diagram of the membrane coupled sequencing batch reactor.

Table Ⅲ-1. Specifications of the Membrane

Manufacturer	Mitsubishi Rayon Co.
Module type	Hollow fiber
Pore size	0.4 ㎛
Material	Polyethylene
Hydrophile property	Hydrophilic
Suface area	0.2 m^2
Outer diameter	540 ㎛
Inner diameter	360 ㎛

Ⅲ-*1-2.* 유기산 발효액

유기산 발효액은 광주광역시 소재의 C 대학교 학생 식당에서 발생하는 음식물을 수거하여 분쇄한 후 5 L 용량의 발효조를 이용하여 생산하였다. 발효조는 Hanil R & D사의 Bio G-8 Batch Top Fermentation System을 사용하였다. 발효조의 운전 조건은 발효온도 및 교반속도를 30 ℃(±2 ℃) 및 80 rpm으로 일정하게 유지하여 10일간 운전하였으며, 발효기간 동안 음식물 쓰레기의 pH는 조절하지 않았다. 충분히 발효된 유기산은 4,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 취하여 4 ℃에서 냉장 보관하였으며, 그 특성을 Table Ⅲ-2에 나타내었다.

Table Ⅲ-2. Characteristics of Fermented Food Waste

Components		Concentration
CODcr	Total	34,530 mg/L
	Soluble	26,800 mg/L
SS	Total	4,545 mg/L
	Soluble	3,920 mg/L
Nitrogen	TKN	1,680 mg/L
	NH_4^+-N	665 mg/L
Phosphorus	T-P	130 mg/L
	PO_4^{3-}-P	32 mg/L
VFAs as CODcr		9,802 mg/L
pH		< 4.5

Ⅲ-*1-3.* 합성 폐수

실험 중 분석 물질의 농도를 일정하게 유기하기 위하여 탄소원으로 glucose (200 mg/L as COD)를 사용하고 질소원 및 인산원으로는 각각 NH_4Cl (40 mg/L as N)과 KH_2PO_4 (5 mg/L as P)를 사용하였고 완충 용액으로 $NaHCO_3$ (150 mg/L as $CaCO_3$)를 사용하여 합성폐수를 제조하였으며, 합성폐수의 조성은 Table Ⅲ-3에 나타내었다. 또한 미량의 무기 영양물질은 농축용액으로 제조하여 외부 미생물에 의한 오염을 방지하기 위해 멸균기(autoclave)로 120 ℃, 1.5 kg_f/cm^2 하에서 20분간 멸균하고 4 ℃로 냉장 보관하여 필요한 양만큼 혼합하여 사용하였다.

Table Ⅲ-3. Composition of Synthetic Wastewater

Components	Concentration (mg/L)	Remarks
Glucose	160(as COD)	Carbon source
NH_4Cl	50(as N)	Nitrogen source
KH_2PO_4	10(as P)	Phosphors source
$NaHCO_3$	150	Alkalinity
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	10	Minerals
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	50	
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.375	
KCl	4.7	

Ⅲ-*1-4.* 활성슬러지

활성슬러지는 광주광역시 소재 K. J. Co. 내 슬러지 반송라인에서 채취한 후 실험실에서 50 mesh 체를 이용하여 협잡물을 제거하고 본 연구의 합성폐수와 같은 조성으로 활성 슬러지를 장기간 순응시킨 후 사용하였다.

Ⅲ-*2.* 실험 방법

Ⅲ-*2-1.* 막 여과 특성

본 연구에서는 연속회분식 반응조를 이용하여 혐기-호기-무산소 단계로 구성된 MBR(A/O/A) 공정과 혐기 및 무산소 단계 없이 호기 단계로만 구성된 MBR(-/O/-) 공정의 운전주기를 6, 8 및 12 hr/cycle로 변화시키면서 막 여과 특성을 조사하였다.

투과플럭스를 30 L/m^2hr로 일정하게 유지하고 운전주기를 6, 8 및 12 hr/cycle로 변화시킴에 따라 HRT는 각각 18, 24 및 36 hr로 결정되어 진다. 운전주기 변화에 따른 HRT 증가로 인한 시간 배분은 MBR(A/O/A) 공정의 경우 혐기(anaerobic), 폭기(aerobic), 무산소(anoxic) 단계에 적정 배분하였으며, MBR(-/O/-) 공정의 경우 폭기(aerobic) 단계를 늘어난 시간만큼 연장하였다.

MBR(A/O/A) 및 MBR(-/O/-) 공정의 운전조건을 Table Ⅲ-4에 나타내었으며, 운전주기 변화에 따른 각 공정의 단위 주기(1 cycle)당 배분시간을 Fig. Ⅲ-2에 나타내었다.

Table Ⅲ-4. MBR Operating Conditions

Operating Condition	Value
Temperature (℃)	20 ~ 25
Flux (L/m^2hr)	30
TMP (kPa)	< 30
Air flow rate (L/min)	6
DO (mgO_2/L)	< 6
MLSS (mg/L)	4,000 (±500)
SRT (day)	30
Effective volume (L)	27
Working volume (L)	9
Pulsation time (min)	5 / 1

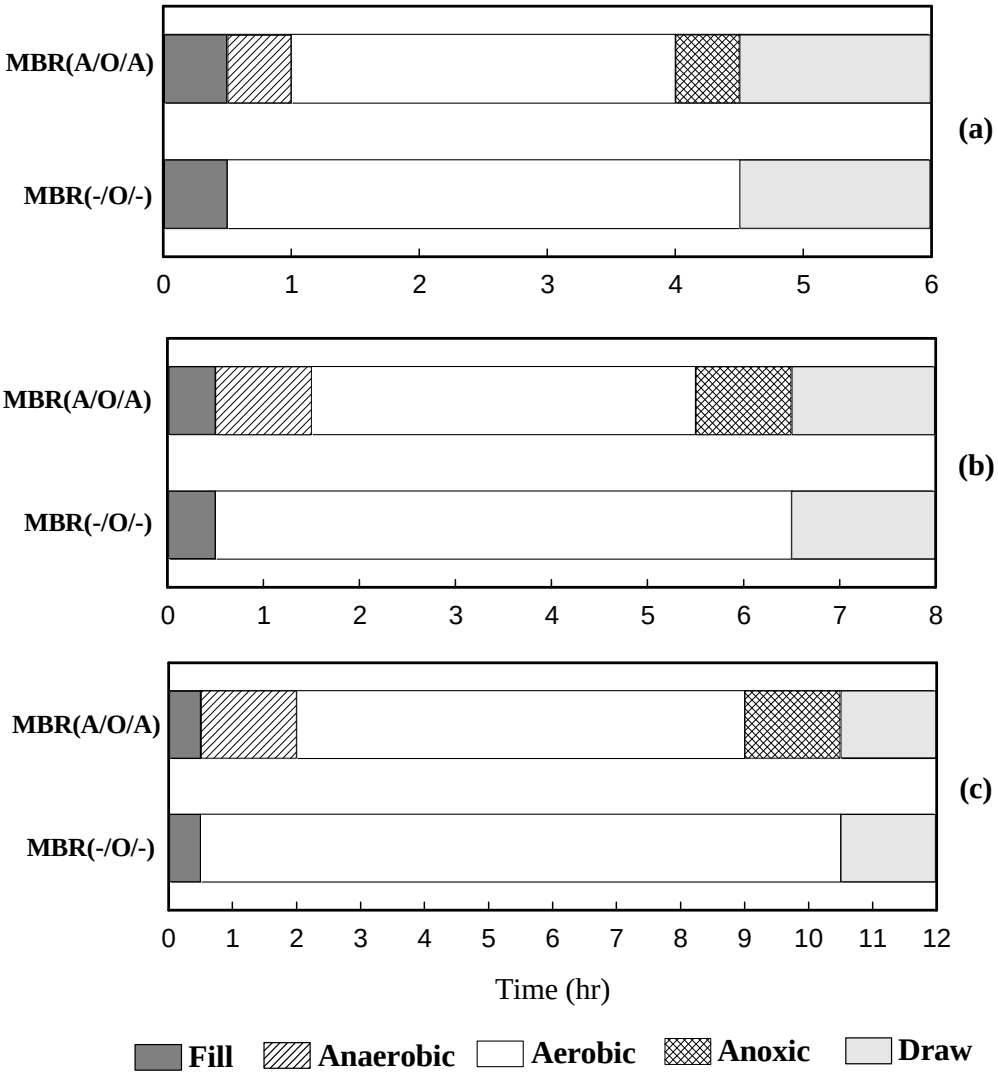

Fig. Ⅲ-2. The change of MBR operation conditions ((a) 6 hr/cycle, (b) 8 hr/cycle, (c) 12 hr/cycle).

Ⅲ-2-2. 영양염류 제거 공정

활성슬러지는 하수처리장 반송슬러지를 약 1개월간 합성기질로 순치시킨 슬러지를 MLSS 3,000 mg/L로 맞추어 각 반응조에 분주하였다. 막결합형 연속회분식 반응조의 운전조건은 Table Ⅲ-4와 동일하게 수행하였다. 반응조 유효용량은 27 L로 운전하였으며, 각 운전주기의 유입과 유출시간동안 9 L의 처리용량을 유입, 배출시켰다. 막결합형 연속회분식 반응조 공정의 HRT 및 SRT를 각각 72시간 및 30일로 유지하였으며, 운전주기는 Fig. Ⅲ-3에서와 같이 24시간을 1 cycle (30 min fill, 6 hr anaerobic, 10 hr aerobic, 4 hr anoxic, 2 hr aerobic, 1.5 hr draw)로 하여 운전하였다. 각 반응조에 유기산 발효액을 무산소(anoxic) 단계 초기에 첨가하였다. 하나의 반응조는 비교실험을 위하여 유기산 발효액을 첨가하지 않았으며, 이 때 유입기질의 C/N비는 3.2이었다(RUN 1). 유기산 발효액 첨가량은 각 반응조 내 C/N비를 각각 5(RUN 2), 10(RUN 3), 20(RUN 4)으로 맞추어 증가시켰으며, 외부탄소원으로서 유기산 발효액 첨가에 따른 각 운전조건의 운전단계별 DO와 pH 및 영양염류의 거동을 조사하였다. 또한 각 반응조의 반응 온도를 10~30 ℃로 변화시켜 유기산 발효액 첨가량 및 온도 변화에 따른 유기물과 영양염류의 제거 특성을 조사하였다.

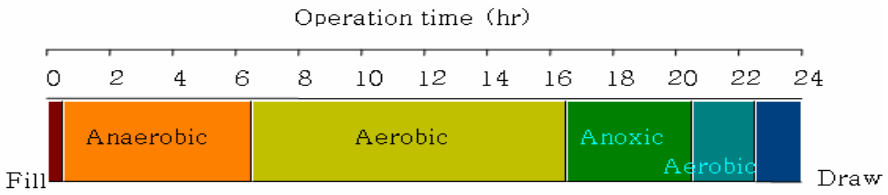

Fig. Ⅲ-3. Operation time distribution in a single cycle.

Ⅲ-*3.* 분석 방법

Ⅲ-*3-1.* 부유미생물 농도*(MLSS, MLVSS)*

활성슬러지 농도는 MLSS로 측정하였으며 standard methods[52]의 방법에 의해 실행하였다. 반응조 내의 시료 10 mL를 채취하여 유리섬유 여과지(Whatman, GF/C, UK)로 여과한 후 105 ℃에서 2시간 동안 건조하여 방냉한 후 질량을 측정하여 MLSS를 구하였다. MLVSS (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids)는 MLSS를 측정한 후에 건조된 시료가 있는 여과지를 다시 550 ℃에서 15분 동안 강열하여 휘발되는 질량을 측정하여 구하였다.

Ⅲ-*3-2.* 체외고분자 물질*(EPS)*

체외고분자 물질(EPS, Extracellular Polymeric Substances)의 추출방법으로는 미생물의 용혈이 적고 추출 효율이 가장 양호한 방법으로 알려져 있는 열처리법[53]을 이용하여 추출하였으며, 추출된 EPS는 단백질(protein)과 다당류(carbohydrate) 성분을 측정하여 MLVSS(g/L)에 대한 값으로 환산하여 총량(식(12))으로 하였다[54].

$$EPS\,(mg/g\,VSS) = \frac{protein(mg/L) + carbohydrate(mg/L)}{MLVSS(g/L)} \quad \cdots\cdots \quad (12)$$

Sampling

반응조 내 활성슬러지 20 mL를 취하여 3200 rpm으로 30분 동안 원심분리하여 상등액은 버리고 증류수로 재부상시켜 혼합 후 원심분리하여 세척과정을 2회 반복하였다. 식염수(salt solution)를 시료와 같은 양으로 맞추어 재현탁(resuspension)하였다. 재현탁액을 100 ℃ 오븐에서 1시간 동안 가열 후 상온에서 방냉한 후 이

현탁액을 다시 3200 rpm으로 30분 동안 원심분리하여 상등액 만을 취하였다.

다당류(*carbohydrate*) 측정

다당류 성분은 phenol-sulfuric acid법[55,56]으로 측정하였다. 시료 0.6 mL에 5 % phenol 용액 0.36 mL와 농 황산(con-H_2SO_4)를 2.16 mL를 넣고 즉시 vortex mixer로 혼합한다. 검량선은 glucose를 표준물질로 하였으며, 시료를 실온에서 방냉시킨 후 480 nm에서 흡광도를 측정하였다.

단백질(*protein*) 측정

단백질 성분은 lowry 법[57]에 의해 측정하였다. 검량선은 BSA (Bovine Serum Albumin, SIGMA)를 표준물질로 하였으며, 시료 1.0 mL에 같은 양의 2 N NaOH와 lowry reagent 1 mL를 넣고 10분간 방치한 다음 Folin-ciocalteuphenol reagent 0.1 mL를 넣고 vortex mixer로 혼합하여 30분 동안 방치한 후 750 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Ⅲ-*3-3.* 화학적 산소 요구량*(COD)*

용존 유기물의 농도를 COD (Chemical Oxygen Demand)로 나타내었다. 크롬산화법에 의해 측정하였으며 저농도용(low range, 0～150 mg/L) COD 시약(HACH, USA)을 사용하였다. 시료를 COD reactor (HACH, USA)에 넣고 150 ℃에서 2 시간 동안 산화시킨 후 실온에서 방냉하여 430 nm에서 흡광도를 측정(DR2000, HACH, USA)하여 구하였다. 고농도(high range, 150 mg/L이상) COD를 측정하는 경우에는 중크롬산칼륨(potassium dichromate)으로 산화시킨 후 620 nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다. COD 농도는 최종 처리수 COD 농도와 반응조 내의 SCOD (Soluble COD) 농도를 측정하였으며, SCOD의 경우 유리섬유 여과지(Whatman, GF/C, UK)로 여과한 후 측정하였다.

Ⅲ-*3-4.* 기타

시료는 각각의 SBR 반응기의 sample port를 이용하여 초기 150 mL를 순환시켜준 후 50 mL를 채취 즉시 GF/C filter와 0.45 ㎛ membrane filter로 여과하여 standard method[52)]에 의하여 분석하였으며, Table Ⅲ-5에 분석방법 및 분석기기를 나타내었다.

Table Ⅲ-5. Analytical Methods and Instrument

Item	Methods and Instrument
pH	pH meter (Conning pH meter 440)
DO	DO meter (Orion model 810)
COD	Closed reflux calorimetric method (Hach DR-2000)
TKN	Standard methods (UV spectrometer, Shimadzu)
NH_4^+-N	Standard methods (UV spectrometer, Shimadzu)
NO_3^--N	Standard methods (UV spectrometer, Shimadzu)
T-P	Standard methods (UV spectrometer, Shimadzu)
PO_4^{3-}-P	Standard methods (UV spectrometer, Shimadzu)
VFAs	Chromatographic method (HPLC, Aminex HPX column)

Ⅳ. 결과 및 고찰

Ⅳ-*1.* 막 여과 특성

본 연구에서는 막 결합형 연속회분식 반응조의 막 오염을 최소화할 수 있는 운전조건을 모색하고자 혐기-호기-무산소 단계로 구성된 MBR(A/O/A) 공정과 혐기 및 무산소 단계 없이 호기 단계로만 구성된 MBR(-/O/-) 공정의 운전주기를 6, 8 및 12 hr/cycle로 변화시키면서 운전하여 막 여과 특성을 조사하였다.

Ⅳ-*1-1. HRT* 변화에 따른 막 여과 특성

막 결합형 연속회분식 반응조의 HRT 증가에 따른 막 여과 특성을 알아보기 위해 투과플럭스를 30 L/m^2hr로 일정하게 유지하면서 투과압력를 조사하여 Fig. Ⅳ-1, 2에 나타내었다. 각 공정의 투과압력은 막 여과 단계 동안 측정하였으며, 투과 압력이 막의 상용차압인 30 kPa에 도달하면 반응조에서 막을 꺼내 고압수로 물리적 세척을 수행하여 초기 투과압력으로 회복시킨 후 사용하였다. 운전주기 6 hr/cycle에서는 짧은 HRT로 인하여 MBR(A/O/A) 공정 및 MBR(-/O/-) 공정의 투과 압력이 급격히 증가되었으며, 이 등[58]이 보고한 연구결과와 일치하였다. 이것은 짧은 HRT로 인하여 막 표면에 케이크 층 형성이 빠르게 진행되고 막 여과 단계전의 호기 조건에서 공기 방울에 의한 케이크 층 탈착이 원활하게 이루어지지 않아 막 오염을 유발한 것이라 사료된다. MBR(A/O/A) 공정의 운전주기 변화에 의한 HRT 증가에 따른 운전기간(Fig. Ⅳ-1)은 HRT 18 hr(6 hr/cycle)인 경우 6 일간 운전 후 투과압력 30 kPa에 도달하였으며, HRT를 24 hr(8 hr/cycle), 36 hr(12 hr/cycle)로 증가시킬수록 각각 15 일, 26 일로 운전기간이 연장되었다. MBR(-/O/-) 공정의 운전주기 변화에 의한 HRT 증가에 따른 운전기간(Fig. Ⅳ-2)은 HRT 18 hr(6 hr/cycle)

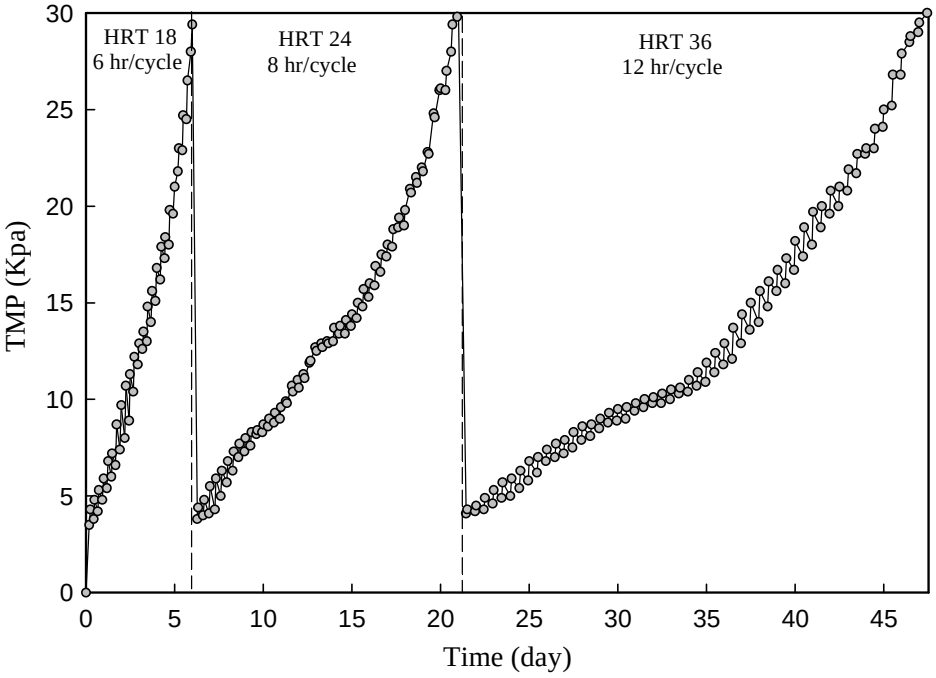

Fig. Ⅳ-1. Variations of TMP of each condition in the MBR(A/O/A) at constant flux(30 LMH).

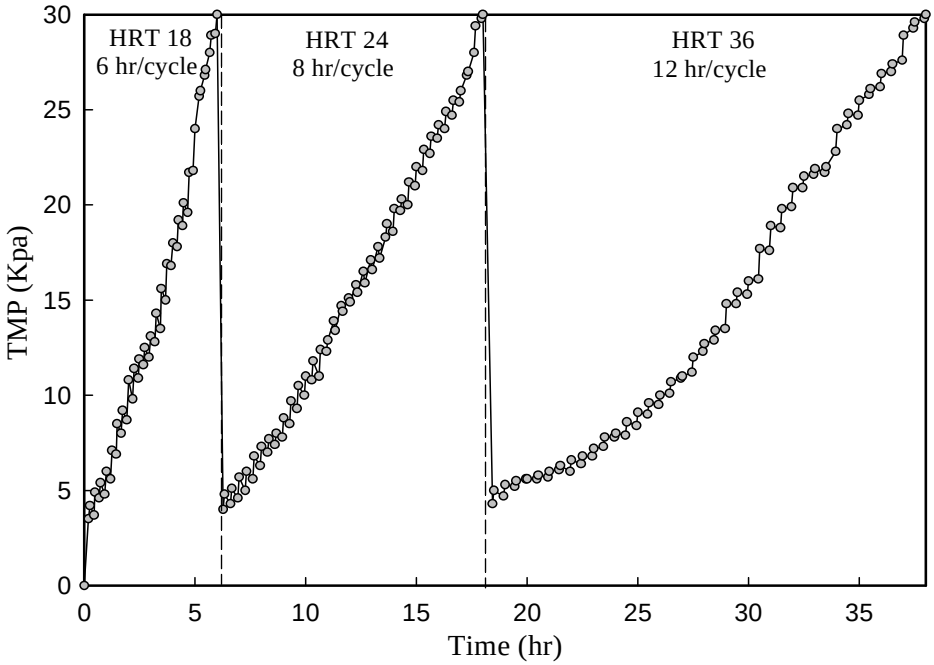

Fig. Ⅳ-2. Variations of TMP of each condition in the MBR(-/O/-) at constant flux(30 LMH).

인 경우 6일간 운전 후 투과압력 30 kPa에 도달하였으며, HRT를 24 hr(8 hr/cycle), 36 hr(12 hr/cycle)로 증가시킬수록 각각 12일, 20일로 운전기간이 연장되었다. 따라서 MBR(A/O/A) 공정 및 MBR(-/O/-) 공정에서 운전주기 변화에 의한 HRT를 증가시킴으로써 막의 운전 기간의 연장을 유도할 수 있었다.

Ⅳ-*1-2. EPS*에 의한 막 여과 특성

막 결합형 연속회분식 반응조에서 생물학적 인자에 의한 막 오염 특성을 알아보기 위하여 MBR(A/O/A) 및 MBR(-/O/-) 공정의 운전주기를 6, 8 및 12 hr/cycle로 변화시켜 운전하여 6일이 경과한 후 각 공정의 EPS(Extracellular Polymeric Substances) 총량 및 EPS 내 성분을 조사하였다.

EPS 총량에 의한 영향

EPS 총량(mg/g VSS)은 EPS의 주성분과 미생물 농도와의 관계를 나타낸 식(12)로부터 계산하였으며, MBR(A/O/A) 및 MBR(-/O/-) 공정에서의 운전주기 변화에 따른 EPS 총량(mg/g VSS)을 Fig. Ⅳ-3에 나타내었다. 각 공정에서의 EPS 총량(mg/g VSS)은 운전주기가 증가함에 따라 감소하였으며, 이것은 기존 미생물에서는 EPS가 축적되어 증가하게 되지만 새롭게 합성된 미생물에서는 EPS가 소량 존재하기 때문인 것으로 사료된다. MBR(A/O/A) 및 MBR(-/O/-)의 운전주기 12 hr/cycle에서 EPS총량(mg/g VSS)은 각각 77.8 및 69 mg/gVSS로 나타나 MBR(-/O/-)에서 보다 MBR(A/O/A)에서 EPS가 더 많이 분비되었음을 알 수 있었다. 이것은 용존산소 농도 증가에 따라 EPS가 증가한다는 신 등[59]의 연구 결과와 비교할 때 상반된 결과이다. 이와 같이 용존산소 농도가 MBR(-/O/-) 보다 더 낮은 MBR(A/O/A)에서 EPS 총량(mg/g VSS)이 높게 나타난 것은 MBR(A/O/A) 공정의 혐기 및 무산소 단계에서 미생물의 활성과 대사과정 등이 달라져 이러한 현상이 일어난 것으로 사료된다.

EPS 내 *C/P*비의 영향

EPS 내의 탄수화물(carbohydrate)과 단백질(protein)은 미생물 세포 외각의 고분자 물질로서 높은 점성을 형성하는 주된 성분이며, MBR 공정에서 막 오염의 주된 요인이다. 이러한 고분자 물질은 반응조 내 미생물의 플록 형성에 도움을 줄뿐만 아니라 다른 부유 물질의 부착을 가능하게 하며, 막 표면의 부착 층 형성과 반응조 혼합액의 유기물 농도 상승에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다[60]. Mukai 등[61]의 연구에서는 막 결합형 생물 반응 공정에서 EPS 내 C/P비가 큰 반응조에서 투과수량이 낮게 나타났다. 또한 신 등[62]의 연구에서는 EPS 총량이 낮은 경우에서도 C/P비에 따라 막 오염에 미치는 영향이 현저하게 달라지므로 침지형 MBR 운전시 EPS 총량뿐만 아니라 EPS 내 단백질 농도를 관찰하는 것이 중요하다고 하였다. MBR(A/O/A) 및 MBR(-/O/-) 공정의 운전주기 변화에 따른 EPS 내 단백질에 대한 탄수화물의 비(C/P비, carbohydrate/protein ratio)를 조사하여 Fig. Ⅳ-4 에 나타내었다. 각 공정에서 운전주기 증가에 따른 C/P비는 감소하였으며, 막 오염이 완화되어 운전기간을 연장시킬 수 있었다. 따라서 막 여과 특성에 미치는 EPS의 영향은 EPS 총량뿐만 아니라 EPS 내 C/P비에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

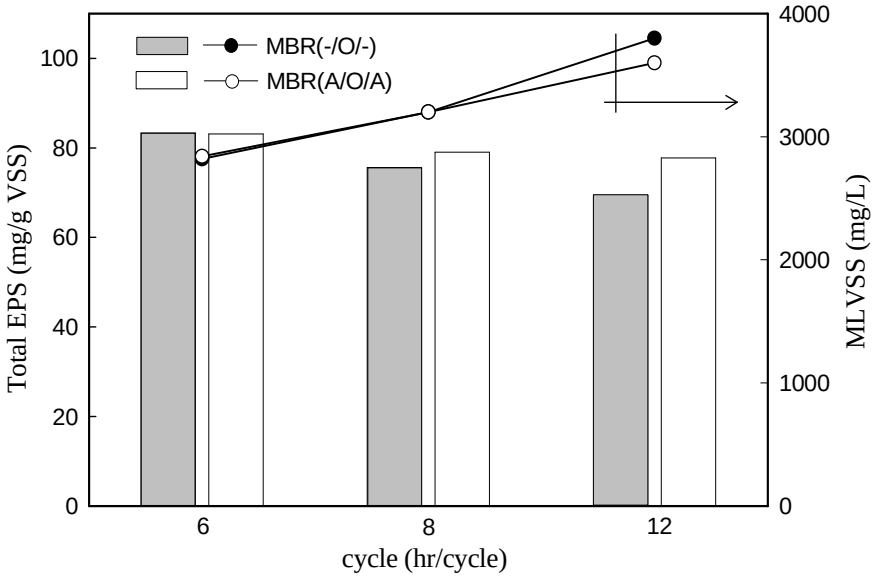

Fig. Ⅳ-3. Effect of operation cycle on total EPS and MLVSS after 6 days operation.

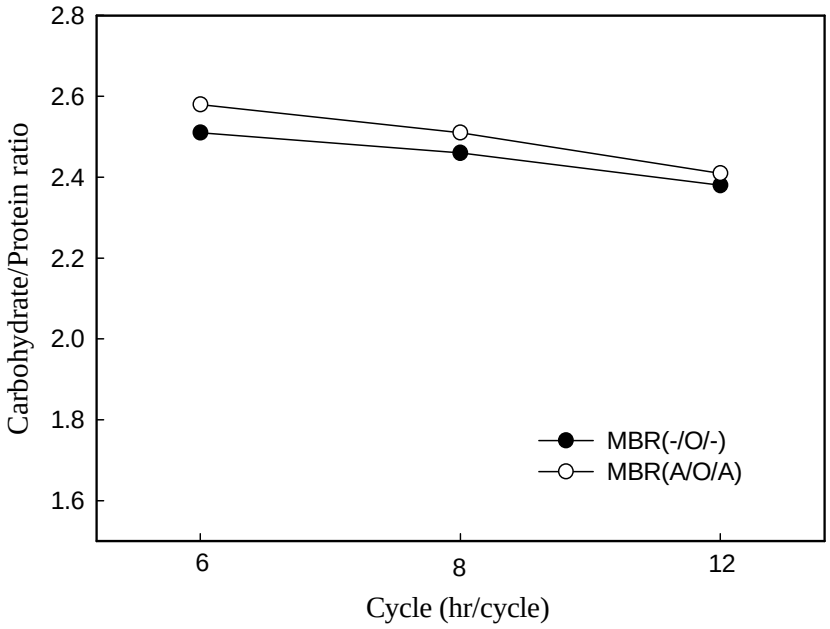

Fig. Ⅳ-4. Effect of operation cycle on carbohydrate to protein ratio after 6 days operation.

Ⅳ-*2.* 유기물 및 영양염류 제거 특성

본 연구에서는 막 결합형 연속회분식 반응조에 음식물 쓰레기 발효액을 공급하여 생물학적 영양염류 제거를 위한 외부탄소원으로서 **발효음식폐기물**의 효과에 대하여 알아보았다. 막 결합형 연속회분식 반응조의 운전주기는 24시간을 1 cycle (30 min fill, 6 hr anaerobic, 10 hr aerobic, 4 hr anoxic, 2 hr aerobic, 1.5 hr draw)로 하여 운전하였으며, 각 반응조에 유기산 발효액을 무산소 단계 초기에 첨가하였다. 하나의 반응조는 비교실험을 위하여 유기산 발효액을 첨가하지 않았으며, 이 때 유입 기질의 C/N비는 3.2이었다(RUN 1). 유기산 발효액 첨가량은 각 반응조 내 C/N비를 각각 5(RUN 2), 10(RUN 3), 20(RUN 4)으로 맞추어 증가시켰으며, 외부탄소원으로서 유기산 발효액 첨가에 따른 각 운전조건의 운전단계별 DO와 pH 및 영양염류의 거동을 조사하였다. 또한 각 반응조의 반응 온도를 10~30 ℃로 변화시켜 온도 변화에 따른 유기물과 영양염류의 제거 특성을 조사하였다.

Ⅳ-*2-1. DO*와 *pH*의 거동

생물학적 질소·인 제거 공정의 인 제거 bacteria가 혐기 단계에서 원활한 인 방출을 하기 위한 DO의 제한 농도는 0.3 mg/L 이하이며, 무산소 단계에서 탈질반응을 위한 DO의 제한 농도는 0.2 mg/L 이하로 유지되어야 한다[63]. Fig. Ⅳ-5,6에 나타낸바와 같이 각 운전조건별 1 cycle 동안의 운전단계에 따른 DO의 거동은 유기산 발효액을 첨가하지 않은 RUN 1의 경우와 유기산 발효액을 첨가한 RUN 3의 경우 모두 반응 초기 안정된 DO 농도가 혐기와 무산소 단계에서 0.1 mg/L 이하의 농도로 유지되었다. 따라서 인 방출 및 탈질산화 기작에 산소가 방해요소로 작용하지 않음을 알 수 있었다.

$$NH_4^+ + 1.83\,O_2 + 1.98\,HCO_3^- \rightarrow \cdots\cdots\cdots (13)$$
$$0.21\,C_5H_7O_2N + 1.041\,H_2O + 0.98\,NO_3^- + 1.88\,H_2CO_3$$

$$5\,Organic-C + 2H_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4OH^- + 5CO_2 \cdots\cdots\cdots (14)$$

식(13)에 의하면[64], 질산화 과정 중 발생하는 H^+를 중화시키기 위해, 1 몰의 암모니아성 질소가 질산성 질소로 변화되면서 1.98 몰의 중탄산(8.64 mg HCO_3^-/mg NH_4^+-N)을 소비하기 때문에 질산화가 일어나는 폭기 시간에는 pH가 낮아지게 된다[58]. 그리고 식(14)에서와 같이[59] 탈질 과정 중에 알칼리도가 일부 회복되어 pH가 상승하게 되는데, 만일 수계에 충분한 양의 알카리도가 존재하지 않으면 낮은 pH로 인해 탈질화는 억제를 받는다. 각 운전조건별 1 cycle 동안의 pH 변화는 유기산 발효액을 첨가하지 않은 RUN 1의 경우 호기 단계 초기의 pH 7.1에서 호기 단계 종료 직전에는 pH 6.4까지 감소하였고, 유기산 발효액을 첨가한 RUN 3의 경우에는 6.7에서 6.2까지 감소하였는데, 이것은 호기 단계에서는 질산화 반응결과 H^+ 생성으로 인하여 pH 감소 현상이 일어난 것으로 사료된다. 또한 혐기 단계에서는 초기에 탈질산화로 인하여 pH가 증가하고 그 후 지방산 생성으로 인하여 pH 감소 현상이 일어났다. 따라서 고농도의 질소원을 함유하는 폐수의 영양염류 제거 공정에서 pH가 중요한 변수로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

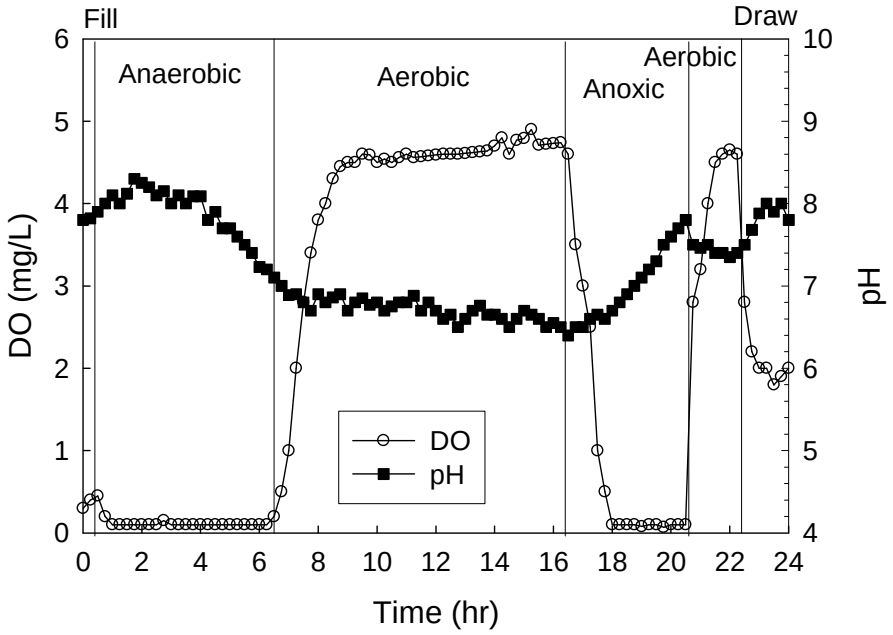

Fig. Ⅳ-5. Temporal variation DO and pH in a cycle (RUN 1).

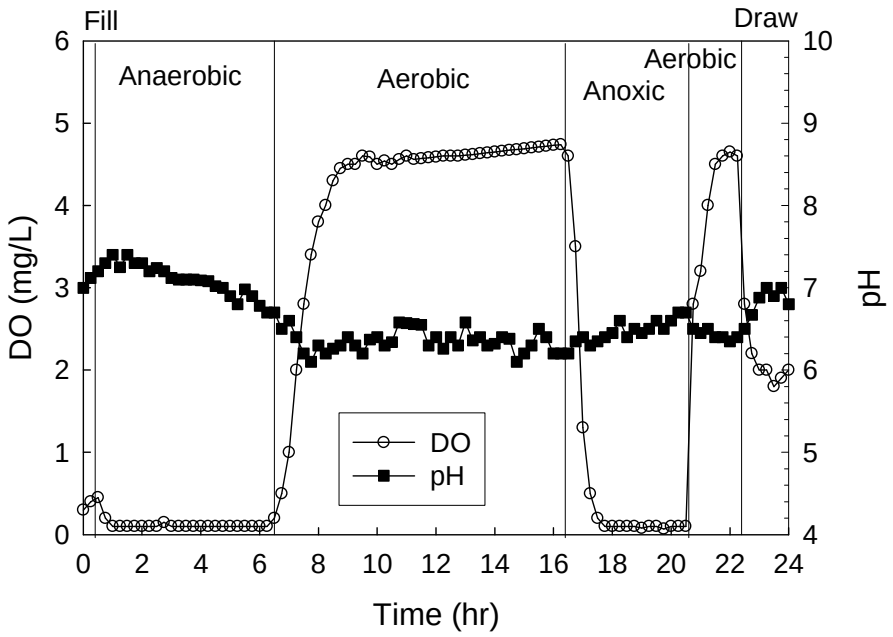

Fig. Ⅳ-6. Temporal variation DO and pH in a cycle (RUN 3).

Ⅳ-2-2. 유기산 발효액 첨가에 따른 유기물 및 영양염류 제거 특성

유기물 제거 특성

생물학적 처리공정을 거친 유출수 중의 SCOD 구성 성분은 생물학적으로 분해가 가능한 유기물의 일부가 남은 것이 아니라 대부분 생물학적으로 분해가 불가능한 유기물이거나 미생물의 대사과정에서 재생성된 것이다[64]. Fig. Ⅳ-7에 유기산 발효액 첨가량 증가에 따른 막 결합형 회분식 반응조에서 1 cycle당 배분시간에 의한 SCOD 농도 변화를 나타내었다. RUN 1, RUN 2, RUN 3 및 RUN 4의 각 SBR 공정에서 평균 SCOD 농도는 반응 초기 혐기 단계에서 각각 56, 58, 62 및 68 mg/L로 나타났으며, 호기 단계 후 유출수에서는 각각 25, 25, 26 및 27 mg/L로 나타나 유기산 발효액의 첨가량이 증가함에 따라 유출수 중의 SCOD 농도가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 유기산 발효액에 존재하는 유기물 중 생물학적으로 분해 불가능한 유기물이 유기산 발효액 첨가량의 증가에 따라 비례적으로 증가하였으며, 무산소 단계 후 폭기 시간의 부족으로 인하여 유기물의 완전 분해가 이루어지지 않아 유출수 내 SCOD 농도가 증가한 것으로 사료된다. 또한 RUN 4의 경우 높은 C/N비 유기산 발효액 첨가로 인하여 무산소 단계에서 SCOD 농도가 높게 나타나 첨가한 유기산 발효액에 미생물이 쉽게 이용하지 못하는 유기물이 다량 존재함을 알 수 있었다.

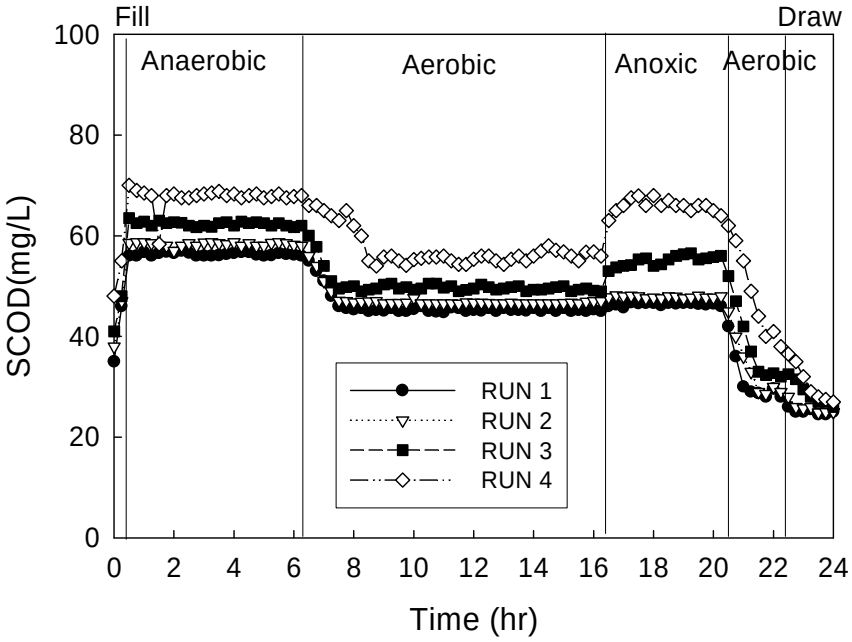

Fig. Ⅳ-7. Temporal variation in the SCOD concentration in a single cycle.

질소 제거 특성

생물학적 공정에서 질소의 제거는 생물학적 질산화와 탈질반응, 암모니아성 질소의 탈기 및 미생물의 세포합성 등으로 이루어지며, 질산화와 탈질반응의 영향인자는 pH, DO, 온도, SRT, C/N비, NO_x-N 농도 및 탄소원의 종류 등이다. Fig. Ⅳ-8,9에 유기산 발효액 첨가량 증가에 따른 막 결합형 회분식 반응조에서 1 cycle당 배분시간에 의한 질산성 질소와 암모니아성 질소의 거동을 나타내었다. 질산성 질소의 농도는 무산소조에서 유기산 발효액 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다(Fig. Ⅳ-8). 암모니아성 질소의 농도는 혐기 단계에서는 높게 나타났지만 폭기가 시작되면서 질산화가 진행됨에 따라 암모니아성 질소의 제거율이 증가하기 시작하였다. RUN 1, RUN 2, RUN 3 및 RUN 4의 각 막 결합형 회분식 반응조 에서 평균 암모니아성 질소의 농도는 반응 초기 혐기 단계에서 각각 18, 21, 24 및 26 mg/L로 나타났으며, 호기 단계의 2시간 후에는 각각 9, 6, 3 및 2 mg/L로 나타났다(Fig. Ⅳ-9). 이와 같이 호기 단계에서 암모니아성 질소의 제거율이 높게 나타난 것은 질산화와 세포의 합성에 의한 것으로 사료된다.

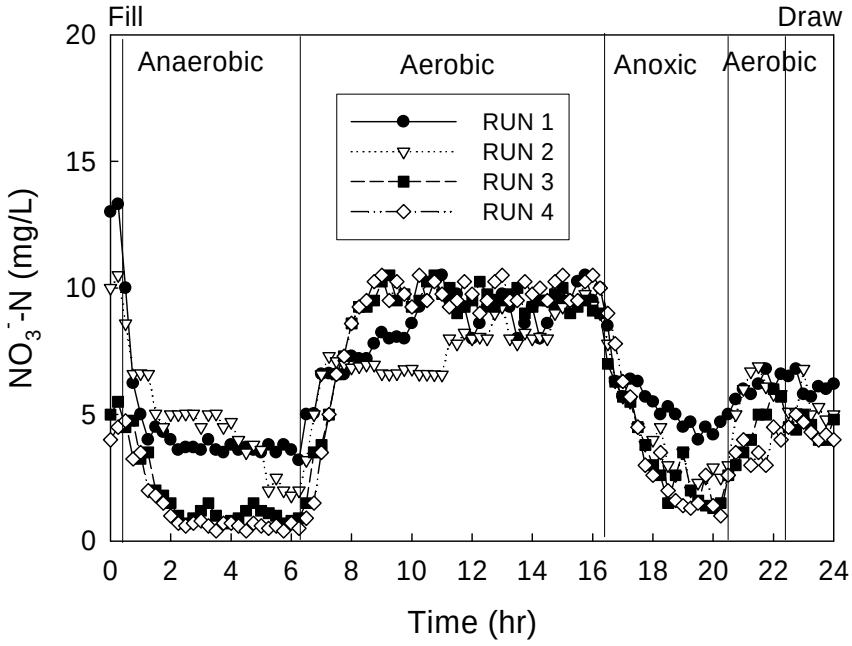

Fig. Ⅳ-8. Temporal variation in the NO_3^--N concentration in a single cycle.

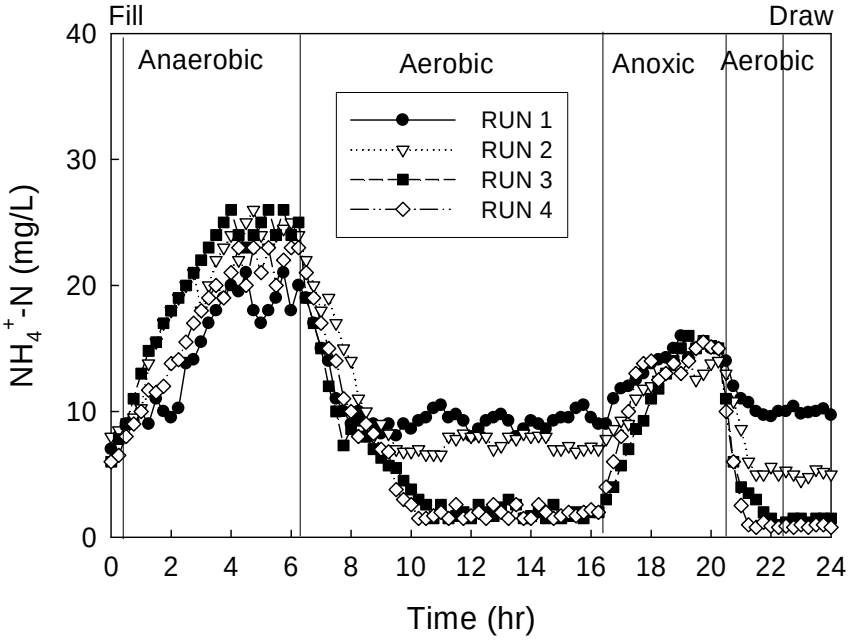

Fig. Ⅳ-9. Temporal variation in the NH_4^+-N concentration in a single cycle.

인 제거 특성

Fig. Ⅳ-10에 유기산 발효액 첨가량 증가에 따른 막 결합형 회분식 반응조에서 1 cycle당 배분시간에 의한 인의 거동을 나타내었다. 유기산 발효액을 첨가하지 않은 RUN 1의 경우에는 혐기 단계와 호기 단계에서 인 방출과 과잉 섭취가 관찰되지 않았으나, 유기산 발효액을 첨가한 RUN 2, RUN 3 및 RUN 4의 경우에서는 유기산 발효액 첨가량이 증가함에 따라 생물학적 인 제거 기작이 활발하게 이루어졌다. RUN 1, RUN 2, RUN 3 및 RUN 4의 각 막 결합형 회분식 반응조에 사용한 기질의 C/P비는 각각 16, 25, 50 및 100이었으며, C/P비가 증가할수록 혐기단계에서의 인 방출 및 호기단계에서의 인 흡수가 활발하게 이루어져 인 제거효율이 향상되어 유출수 내 평균 인 농도는 각각 6, 4, 2 및 2.0 mg/L로 감소하였다. 이러한 결과는 혐기단계에서 생물학적 인 방출은 BDCOD (Biodegradable COD)를 섭취하면서 이루어지기 때문에 효과적인 인 방출을 위해서는 BDCOD의 존재가 필수적이며, C/P비가 증가할수록 인 제거율이 증가한다는 Meinhold 등[65]의 연구결과와 일치한다. 그러나 C/P비 100인 경우(RUN 4)에는 C/P비가 충분히 큼에도 불구하고 C/P비 50인 경우(RUN 3)와 비교하여 유출수 중의 농도는 큰 차이를 보이지 않았는데, 이것은 혐기조건에서 유기물에 의한 PHB 형성이 저해되었기 때문으로 사료된다.

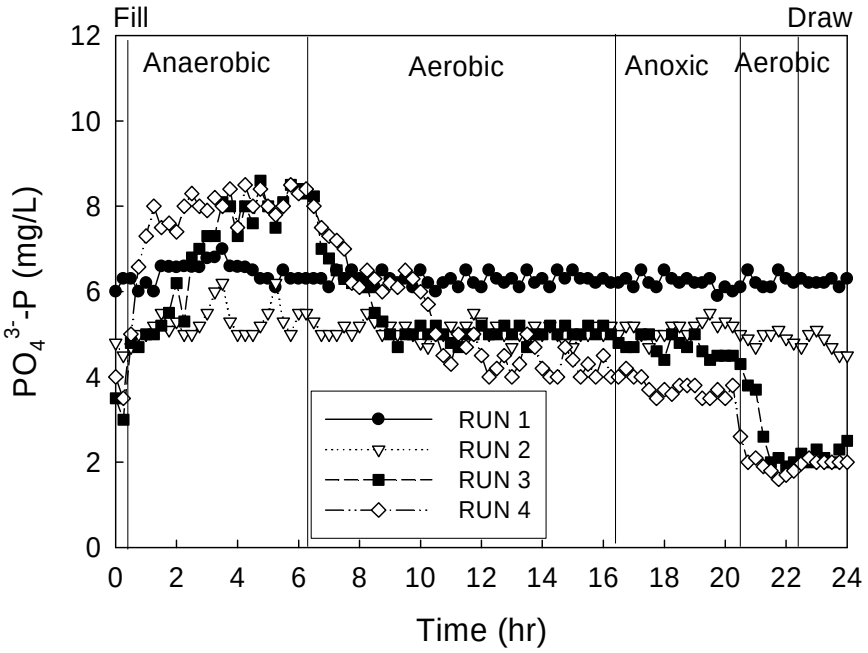

Fig. Ⅳ-10. Temporal variation in the PO_4^{3-}-P concentration in a single cycle.

Ⅳ-*2-3.* 반응 온도 변화에 따른 유기물 및 영양염류 제거 특성

외부탄소원으로서 유기산 발효액 첨가량 증가에 따른 막 결합형 회분식 반응조의 반응 온도를 10~30 ℃로 변화시켜 유기물 및 영양염류 제거율을 조사하여 Fig. Ⅳ-11,12,13에 나타내었다. Fig. Ⅳ-11에 나타낸바와 같이 유기산 발효액을 첨가하지 않은 RUN 1의 경우 SCOD 제거율은 반응 온도 20 ℃~30 ℃에서는 73% 정도이었으며, 반응 온도 10 ℃ 부근에서는 70%로 제거율이 다소 감소하였다. 유기산 발효액을 첨가한 RUN 2, RUN 3 및 RUN 4의 경우 SCOD 제거율은 20 ℃~30 ℃에서는 각각 75%, 76% 및 78% 정도이었으며, 반응 온도 10 ℃ 부근에서는 각각 72%, 73% 및 76% 정도로 약간 감소하였다. 이것은 반응 온도 저하로 인하여 미생물의 활성이 저하되어 SCOD 제거율이 감소하게 된 것으로 사료된다.

Fig. Ⅳ-12에 나타낸바와 같이 암모니아성 질소 제거율은 유기산 발효액 첨가량 증가에 따른 RUN 1, RUN 2, RUN 3 및 RUN 4의 경우 반응 온도 20 ℃~30 ℃에서는 각각 82%, 93%, 97% 및 98%로 높은 제거율을 보였으며, 반응 온도 10 ℃ 부근에서는 각각 50%, 55%, 60% 및 65%로 급격하게 감소하여 생물학적 질소 제거는 반응 온도의 영향을 크게 받음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 질산화가 5~45 ℃ 범위에서 가능하고 질산화 최적온도는 25~35 ℃ 임을 제시한 Eckenfelder[65]의 연구결과와도 일치한다.

Fig. Ⅳ-13에 나타낸바와 같이 유기산 발효액을 첨가하지 않은 RUN 1의 경우 용존성 인의 제거율은 반응 온도 20 ℃~30 ℃에서는 37% 정도로 유지되었으며, 반응 온도 10 ℃ 부근에서는 32% 정도로 약간 감소하였다. 한편 유기산 발효액을 첨가한 RUN 2, RUN 3 및 RUN 4의 경우에서는 유기산 발효액 첨가량이 증가함에 따라 용존성 인의 제거율은 20 ℃~30 ℃에서는 각각 55%, 75% 및 80% 이상으로 증가하였고, 반응 온도 10 ℃ 부근에서는 각각 51%, 72% 및 77% 정도로 나타났으며, 반응온도 변화에 따른 영향이 크지 않았다.

따라서 외부탄소원으로 첨가한 유기산 발효액이 유기물 및 영양염류 제거에 효과적으로 이용되었으며, 10 ℃ 부근의 낮은 온도에서는 미생물 중 질산화균이 탈

질균보다 온도에 민감하게 영향을 받아 활성이 감소하였고 상대적으로 인 제거율은 온도보다 SRT 나 BDCOD 농도에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

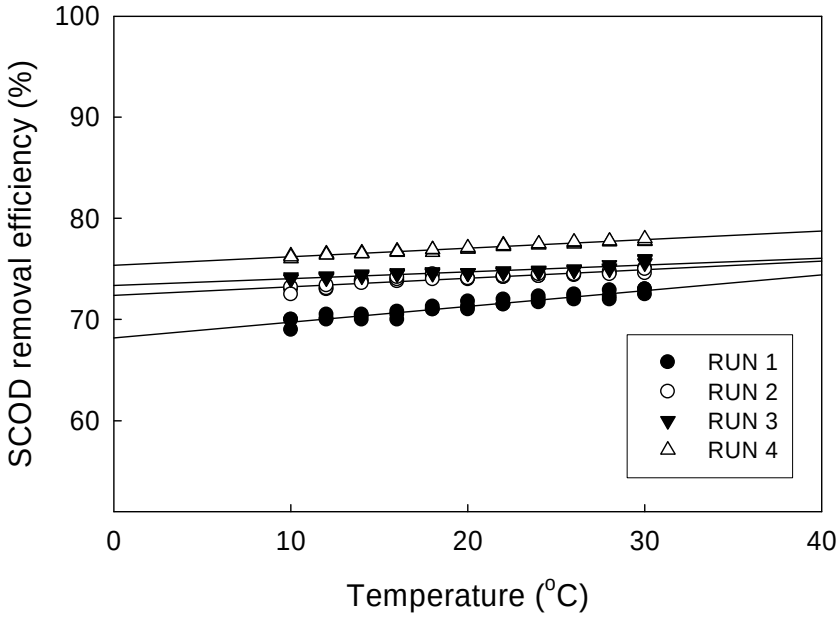

Fig. Ⅳ-11. Variations in the SCOD removal efficiency according to the operating temperature.

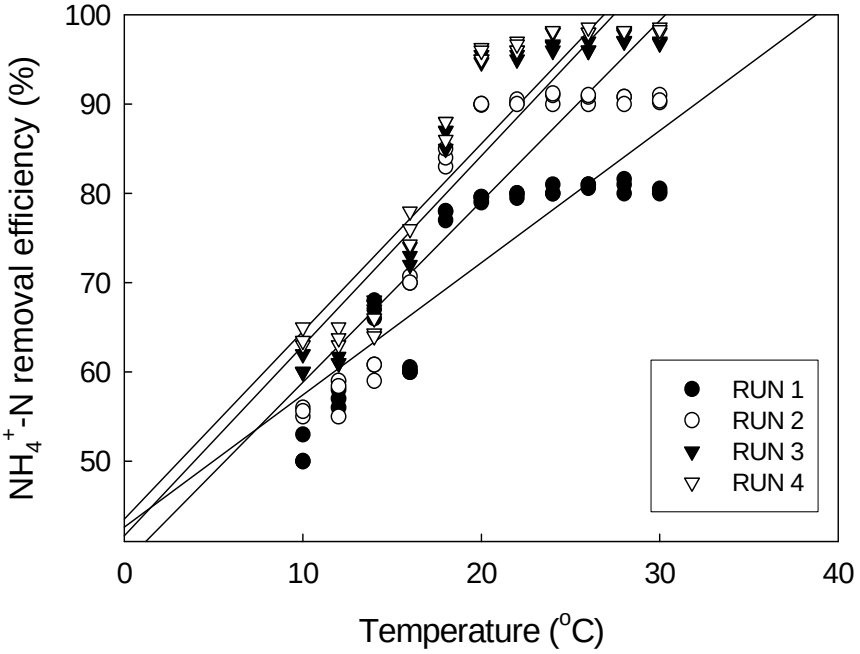

Fig. Ⅳ-12. Variations in the NH_4^+-N removal efficiency according to the operating temperature.

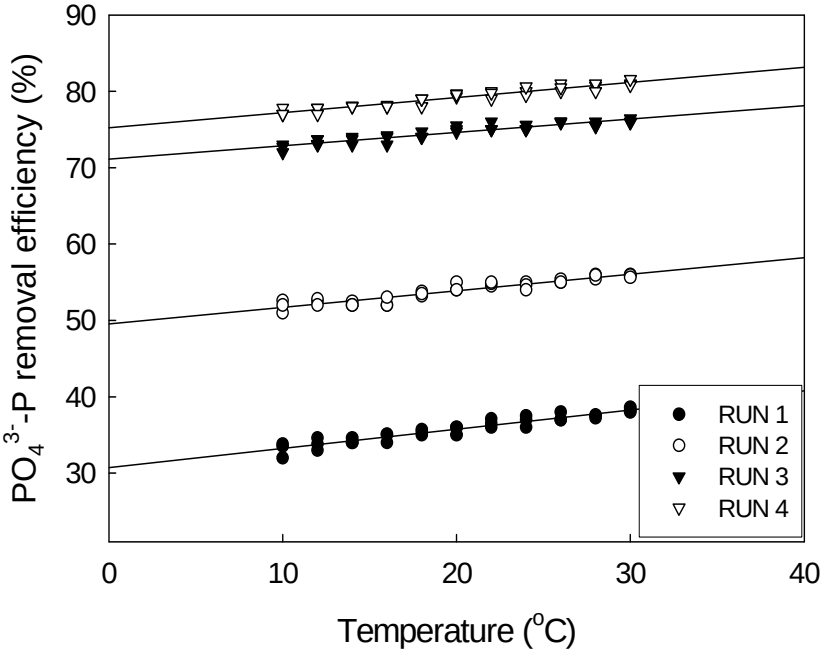

Fig. Ⅳ-13. Variations in the PO_4^{3-}-P removal efficiency according to the operating temperature.

V. 결 론

본 연구에서는 생물학적 영양염류 제거를 위한 외부탄소원으로서 **발효음식폐기물**의 효과에 대하여 알아보고자 낮은 C/N비 하수의 막 결합형 연속회분식 반응조 공정에 음식물 쓰레기 발효액을 공급하여 막 여과 특성을 파악하고, 발효액 첨가량 및 온도 변화에 따른 유기물 및 질소와 인의 제거효율을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 막 결합형 연속회분식 반응조를 이용하여 MBR(A/O/A) 및 MBR(-/O/-)공정의 운전주기를 6, 8 및 12 hr/cycle로 변화시켜 막 여과 특성을 조사한 결과 운전주기(HRT)가 증가할수록 EPS 내 C/P비가 감소하여 막 오염이 완화되었다. 따라서 막 여과 특성에 미치는 EPS의 영향은 EPS 총량뿐만 아니라 EPS 내 C/P비에 의해 영향을 받으며, HRT를 증가시킴으로써 막의 운전 기간을 연장시킬 수 있을 것으로 사료된다.

2. 음식물 쓰레기 발효액 첨가량 변화에 따른 막 결합형 연속회분식 반응조에서 SCOD 농도는 발효액에 존재하는 유기물 중 생물학적으로 분해 불가능한 유기물이 유기산 발효액 첨가량의 증가에 따라 비례적으로 증가하여 유출수 중의 SCOD 농도가 약간 증가하였다. 질산성 질소의 농도는 무산소조에서 발효액 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 암모니아성 질소의 농도는 혐기 단계에서는 높게 나타났지만 폭기가 시작되면서 질산화가 진행됨에 따라 암모니아성 질소의 제거율이 증가하기 시작하였다. 이와 같이 호기 단계에서 암모니아성 질소의 제거율이 높게 나타난 것은 질산화와 세포의 합성에 의한 것으로 사료된다.
   또한 발효액을 첨가하지 않은 경우에는 혐기 단계와 호기 단계에서 인 방출과 과잉섭취가 관찰되지 않았으나, 발효액을 첨가한 경우에서는 C/P비가 증가할수록 혐기 단계에서의 인 방출 및 호기 단계에서의 인 흡수가 활발하게 이루어져 인 제거효율이 향상되었다.

4. 막 결합형 연속회분식 반응조의 낮은 반응 온도에서는 미생물 중 질산화균이 탈질균보다 온도에 민감하게 영향을 받아 활성이 감소하였으며, SCOD와 인 제거율은 반응 온도 변화에 따른 영향이 거의 나타나지 않아 반응 온도보다 SRT 나 BDCOD 농도의 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있었다.

따라서 분리막에 문제가 발생하지 않는 범주에서의 정상적인 막 결합형 연속회분식 반응조의 HRT를 증가시킴으로써 막의 운전 기간을 연장시킬 수 있으며, 음식물 쓰레기를 발효시킨 유기산을 C/N비가 낮은 국내 도시의 하·폐수 처리에 외부탄소원으로 적용한다면 효과적으로 음식물 쓰레기 문제를 해결함과 동시에 저비용으로 생물학적 영양염류 제거 공정을 운영할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Rusten, B. Eliassen, H.. "Sequencing Batch Reactors for Nutrient Removal at Small Wastewater Treatment Plants.." *Wat. Sci. Tech.* ***28***:233, 1993.

2. Wentzel, M. C.. "Evaluation of Biochemical Models for Biological Excess Phosphorus Removal." *Wat. Sci. Tech.* ***23***:567, 1991.

3. Okada, M.. "Population Dynamics of Bacteria for Phosphorus Removal in Sequencing Batch Reactor Activated Sludge Processes." *Wat. Sci. Tech.* ***23***: 755, 1991.

4. Kuba, T. Van Loosdrecht, M. C. M.. "Phosphorous and Nitrogen Removal with Minimal COD Requirement by Integration of Denitrifying Dephosphastation and Nitrification in a Two-Sludge System." *Wat. Res.,* ***30***:1702, 1996.

5. Grabinska-Loniewska, A.. "Biocenosis Diversity and Denitrification Efficiency." *Wat. Res.* ***25***:1575, 1991.

6. Lee, K. M. Noh, J. S. Noh, J. D.. "Production of Short Chain Volatile Acid from Primary Sewage Sludge." *J. Korean Society of Environ. Eng.* ***18***:235, 1996.

7. Park, S. K. *et al.*, "Fermentation of Food Waste and Utilization as External Carbon Source in Nitrogen and Phosphorus Removal Process." *J. Korean Society on Water Quality*, ***17***:261, 2001.

8. Franco, J. P. *et al., Comparative Advantage of the Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment under Sludge Bulking Conditions*, Vancouver,

Canada: Proceeding of the Water Quality International 1998-IAWQ 19th Biennial International Conference, 1998, pp.159-165.

9. Smith, C. W. Di Gregorio, D. Talcott, R. M.. Proceedings of the 24th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, Indiana, West Lafayette, 1969, pp.1300-1310.

10. Ghyoot, W. Verstraete, W.. "Reduced Sludge Production in a Two-Stage Membrane-Assisted Bioreactor." *Wat. Res.* ***34***:205-215, 1999.

11. Chiemchaisri, C. Yamamoto, K.. "Biological Nitrogen Removal under Low Temperature in Membrane Separation Bioreactor." *Wat. Sci. Tech.* ***28***:325-333, 1993.

12. Bitter, J. G. A.. *Transport Mechanical in Membrane Separation Process*, New York: Plunum Pressure, 1991.

13. Chang, I. S. Lee, C. H. Ahn, K. H.. "Membrane Filtration Characteristics in Membrane-Coupled Activated Sludge System; The Effect of Floc Structure on Membrane Fouling." *Sep. Sci. Tech.* ***34***:1743-1758, 1999.

14. Visvanathan, C. *et al.,* "Application of Air Backflushing Technique in Membrane Bioreactor." *Wat. Sci. Tech.* ***36***:259-266, 1997.

15. Shimizu, Y. Okuno, Y. Uryu, K.. "Filtration Characteristics of Hollow Fiber Microfiltration Membranes Used in Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment." *Wat. Res.* ***30***:2385-2392, 1996.

16. Ueda, T. Hata, K. Kikuoka, Y.. "Treatment of Domestic Sewage from Rural Settlements by a Membrane Bioreactor." *Wat. Sci. Tech.* ***34***:189-196, 1996.

17. Lee, J. Ahn, W. Y. Lee, C. H.. "Comparison of the Filtration Characteristics

between Suspended and Attached Growth Microorganisms in Submerged Membrane Bioreactor." *Wat. Res.* ***35***:7-16, 2001.

18. Urbain, V. Block, J. C. Manem, J.. "Bioflocculation in Activated Sludge; An Analytic Approach." *Wat. Res.* ***27***:829-838, 1993.

19. Nagaoka, H. Ueda, S. Miya, A.. "Influence of Bacterial Extracelluar Polymers on The Sludge Process." *Wat. Sci. Tech.* ***34***:165-172, 1996.

20. 장인성. "막 결합성 활성슬러지 시스템에서의 막 오염 특성 연구." 서울대학교 화학공학과, 박사학위 논문, 1996.

21. Futamura, O. Katoh, M. Takeuchi, K.. "Organic Wastewater Treatment by Activated Sludge Process Using Integrated Type Membrane Separation." *Desalination* ***98***:17-25, 1994.

22. Visvanathan, C. *et al., Application of Air Backflushing Technique in Membrane Bioreactor,* Seoul, Korea: Proceedings of Asia Water Quality '97, 1997, pp.1461-1467.

23. Chiemchaisri, C. Yamamoto, K.. "Performance of Membrane Separation Bioreactor at Various Temperatures for Domestic Wastewater Treatment." *J. of Mem. Sci.* ***87***:119～129, 1994.

24. Wang, Y. K. Yamamoto, K.. "Application of Externally Pressurized Hollow Fiber Membrane to Wastewater Treatment for Solid Liquid Separation." *J. Faculty of Eng.* ***16***:467-499, 1992.

25. Shimizu, Y. Uryu, K. Watanabe, A.. "Cross-Flow Microfiltration of Activated Sludge Using Submerged Membrane with Air Bubbling." *J. Ferment. Bioeng.* ***81***:55-60, 1996.

26. Barbusinski, K. Koscielniak, H.. "Influence of Substrate Loading Intensity on

Floc Size in Activated Sludge Process." *Wat. Res.* 1703～1710, 1995.

27. Wiesner, M. R. Chellam, S.. "Mass Transport Considerations for Pressure -Driven Membrane Processes." *J. AWWA* ***84***:88-95, 1992.

28. Lahoussine-Turcaud, V. Wiesner, M. R. Bottero, J.. "Fouling in Tangential -Flow Ultrafiltration: The Effect of Colloid Size and Coagulation Pretreatment." *J. Mem. Sci.* ***52***:173-190, 1990.

29. Yamamoto-Ikemoto, R. *et. al., Control of Filamentous Bulking and Interactions Among Sulfur Oxidation-Reduction and Iron Oxidation-Reduction in Activated Sludge Using Iron Coagulant,* Proceeding of the Water Quality International 1998-IAWQ 19th Biennial International Conference, 1998, pp.9-15.

30. Chiemchaisri, C. Yamamoto, K.. Vigneswar, S.. "Household Membrane Bioreactor Domestic Wastewater Treatment." *Wat. Sci. Tech.* ***27***:171-178, 1993.

31. Futamura, O. Katoh, M. Takeuchi, K.. "Organic Wastewater Treatment by Activated Sludge Process Using Integrated Type Membrane Separation." *Desalination* ***98***:17-25, 1994.

32. Benitez, J. Rodnguez, A. Malaver, R.. "Stabilization and Dewatering of Wastewater Using Hollow Fiber Membranes." *Wat. Res.* ***29***:2281-2286, 1995.

33. Ueda, T. Hata, K. Kikuoka, Y.. "Effect of Aeration on Suction Pressure in a Submerged Membrane Bioreactor." *Wat. Res.* ***31***:489-494, 1997.

34. Howell, J. A.. "Sub-Critical Flux Operation of Microfiltration." *J. Mem. Sci.* ***107***:165-172, 1995.

35. Madaeni, S. S. Fane, A. G. Willey, D. E.. *Factors Influencing Critical Flux in Membrane Filtration of Biomass,* Proceedings of IMSTEC'96, International

Membrane Science and Technology Conference, 1996.

36. Lee, J. C. *et al.,* "Potentials and Limitations of Alum or Zeolite Addition to Improve the Performance of a Submerged Membrane Bioreactor." *Wat. Sci. Tech.* ***43***:59-66, 2001.

37. Sung, R. C. Kim, D. S. Park, H. G.. *Sewage · Wastewater Treatment,* Donghwa Technology, 1997, pp.307～308.

38. 이건모 · 노재성 · 노재동. "하수 일차슬러지로부터 저급 휘발성 지방산의 생성." 『대한환경공학회지』 ***18***:235～243, 1996.

39. Barnard, J. L. *et al.*, "Design Strategies for Nutrient Removal Plant." *Wat. Sci. Tech.* ***11***:133～142, 1984.

40. Christensson, M. *et al.*, "Increasing Substrate for Polyphosphate Accumulating Bacteria in Municipal Wastewater through Hydrolysis and Fermentation of Sludge in Primary Clarifiers, *WER*, ***70***:138～145, 1998.

41. Elefsiniotis, P. Oldham, W. K.. *The Effect of Operation Parameter on the Acid-Phase Anaerobic Fermentation in the Biological Phosphorus Removal Process,* Proceeding of the ASCE. Natl. Conf. Environ. Eng. 1992, pp.325～330.

42. Pitman, A. R. Lotter, L. H. Alexander, W. V. Deaconm, S. L.. "Fermentation of Raw Sludge and Elutriation of Resultant Fatty Acids to Promote Excess Biological Phosphorus Removal." *Wat. Sci. Tech.* ***25***:185～194, 1992.

43. Rabinowitz, B. Oldham, W. K.. "Excess Biological Phosphate Removal in the Activated Sludge Process Using Primary Sludge Fermentation."

Canadian J. of Civil Eng. ***13***:345~351, 1986.

44. Kujawa, K. Klapwijk, B.. "A Method to Estimate Denitrification Potential for Predenitrification System Using NUR Test." *Wat. Res.* ***33***:2291~2300, 1999.

45. Hallin, S. Rothman, M. Pell, M.. "Adaptation of Denitrifying Bacteria to Acetate and Methanol in Activated Sludge." *Wat. Res.* ***30***:1445~1450, 1996.
1999.

46. Villaverde, S. Garcia-Encina, P. A. Fdz-Polanco, F.. "Infuence of pH over Nitrifying Biofilm Activity in Submerged Biofilters." *Wat. Res.* ***31***:1180, 1997.

47. Christensen, M. H.. "Denitrification of Sewage by Alternating Process Operation." *Progress in Wat. Tech.* ***7***:339, 1979.

48. Richard, I. S.. *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater,* Lewis Publishers, 1991, p.141.

49. Bate, M. H. Torabian, A.. "Effect of COD: P Ratio on Laboratory Activated Sludge System." *Wat. Res.* ***15***:99~104, 1981.

50. Randall, C. W.. "The Effect of Organic Compound on Biological Phosphorus Removal." *Wat. Sci. Tech.* ***23***:585~595, 1991.

51. Winter, C. T.. "The Role of Acetate in Denitrification and Biological Phosphate Removal in Modified Bardenpho System." *Wat. Sci. Tech.* 1988.

52. Arun, V. Mino, T. Matsuo, T.. "Metabolism of Carboxylic Acid Location in and Around Glycolytic Pathway and the TCA Cycle in the Biological Phosphorus Removal Process." *Wat. Sci. Tech.* ***21***:363, 1990.

52. APHA., AWWA., WEF.. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,* 19th Ed., Washington D.C., 1995.

53. Brown, M. J. Lester, H. N.. "Comparison of Bacterial Extracellular Polymer Extraction Methods." *Appl. Environ. Microbiology* ***40***:179, 1980.

54. Shin, H. S. Kang, S. T. Nam, S. Y.. "Effect of Carbohydrates to Protein Ratio in EPS on Sludge Settling Characteristics." *Biotechnol. Bioprocess Eng.* ***5***:460～464, 2000.

55. 한국생화학회. *실험 생화학*, 개정 3판, 탐구당, 1997.

56. Dubois, M. *et al.,* "Colormetric Method of Determination of Sugars and Related Substances." *Anal. Chem.* ***28***:350～356, 1956.

57. Lowry O. H. *et al.,* "Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent." *Bio. Chem.* ***193***:265～275, 1951.

58. 이동열. "침지형 막분리 활성오니법에 있어서 생물대사성분의 거동." 연세대학교 환경공학과, 석사학위 논문, 2000.

59. Shin, H. S. Kang, S. T. Nam, S. Y.. "Effect of Carbohydrates to Protein Ratio in EPS on Sludge Settling Characteristics." *Biotech. Bioprocess Eng.*, ***5***:460～464, 2000.

60. Lee, J. W.. "Production of Zoogloea Gum by Zoogloea Ramigera with Glucose Aalogs." *Biotech. Letters* ***19***:799～802, 1997.

61. Mukai, T. *et al.*, *Ultrafiltration Behavior of Extracelluar and Metabolic Products in Activated Sludge System with UF Separation Process*, Seoul, Proceeding of Asian Water Quality 97, 1997, pp.1499～1504.

62. 신항식・안현희・강석태. "침지형 막분리 공정의 막오염 요인 연구(I)." 『한국물환경학회지』 ***5***:415～420, 1999.

63. Terai, H. Mori, T.. "Studies on Phosphorylation Coupled with Denitrification and Aerobic Respiration in Pseudomonas Denitrifications." *Bot. Mag.* ***38***: 231, 1975.

64. Willen, B. M. Keiding, K. Nielsen, P. H.. "Anaerobic Deflocculation and Aerobic Reflocculation of Activated Sludge." *Wat. Sci. Tech.* ***34***:3933-3942, 2000.

65. Bortone, G. S. Rambaldi, A. Tilche, A.. "Nitrification, Denitrification and Biological Phosphate Removal in Sequencing Batch Reactors Treating Piggery Wastewater." *Wat. Sci. Tech.* ***26***:977, 1992.

66. Meinhold, J. Pedersen, H. Isaacs, E. Henze, M.. "Effect of Continuous Addition of an Organic Substrate to the Anoxic Phase on Biological Phosphorus Removal." *Wat. Sci. Tech.* ***38***:97, 1998.

67. Eckenfelder, W. W.. *Industrial Water Pollution Control,* McGraw-Hill, Inc. 1989.

감사의 글

“처음으로 하늘을 만나는 어린 새처럼
처음으로 땅을 밟고 일어서는 새싹처럼
우리는 하루가 저무는 저녁 무렵에도
아침처럼 새봄처럼 처음처럼
다시 새날을 시작하고 있다.”

제가 몸담고 있는 사무실 탁자 위 하얀 무명천에 중후한 붓글씨로 씌어져 있는 글을 옮겨보았습니다.

처음이란 곧 희망이고 꿈이라는 것을 알기에 늘 새로운 도전을 하게 되나 봅니다. 도전은 아름답습니다! 도전하는 사람은 더욱 아름답습니다!!

호기심 어린 기대와 희망 가득한 설렘으로 대학원 문을 두드린지가 바로 엊그제 같은데, 산고의 고통이라 할 수 있을까요? 드디어 논문이 탄생하여 세상에 나오게 되었습니다. 그동안 관심어린 지도와 배려로 이끌어주신 김선일 지도교수님께 고개 숙여 깊이 감사드립니다. 바쁘신 와중에도 세심하게 논문을 지도해주시고 심사하여 주신 차월석 교수님, 이재욱 교수님께 깊이 감사드립니다. 학위과정동안 주말에도 시간을 할애하시어 열정으로 지도해 주신 화학공학과 교수님들께 감사드립니다. 그리고 항상 격려해주시고 논문 작성에 많은 도움을 주신 노성희 박사님께 진심으로 감사드립니다.

사업을 하면서 대학원생활을 제대로 할 수 있을까 걱정을 많이 했었는데, 그럴 때마다 곁에서 힘이 되어 주고 늘 함께 해 준 아내와 귀엽고 예쁜 딸에게 기쁨과 사랑을 전합니다.

2007년 11 월

양 청 석

저작물 이용 허락서

학 과	화학공학과	학 번	20067074	과 정	석사, 박사
성 명	한글: 양 청 석 한문 : 梁 淸 錫 영문 : Cheong-Suk Yang				
주 소	광주 남구 송하동 43-28 금호타운 101-1604				
연락처	E-MAIL : csyang119@hanmail.net				
논문제목	한글 : 막 결합형 연속회분식 반응조에서 발효음식폐기물을 이용한 영양염류 제거 영어 : Removal of Nutrients Using Fermented Food Waste in Membrane Coupled Sequencing Batch Reactor				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대( )

2008 년 2 월 일

저작자: 양 청 석 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하