

2006年 2月

博士學位論文

생물막 공정을 이용한
폐수 고도처리에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

化學工學科

李春範

생물막 공정을 이용한
폐수 고도처리에 관한 연구

**A Study on Advanced Treatment of Wastewater
by Biofilm Filter Process**

2006年 2月 日

朝鮮大學校 大學院

化學工學科

李春範

생물막 공정을 이용한
폐수 고도처리에 관한 연구

指導教授: 車 月石

이 論文을 工學博士學位 申請 論文으로 提出함.

2005年 10月 日

朝鮮大學校 大學院

化學工學科

李 春 範

李春範의 博士學位 論文을 認准함

委員長	全南大學校	教授	朴暎熙	印
委員	全南大學校	教授	蔡正基	印
委員	朝鮮大學校	教授	金瑄日	印
委員	朝鮮大學校	教授	權圭赫	印
委員	朝鮮大學校	教授	車月石	印

2005年 12月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	vi
Abstract	ix
제 I 장. 서론	1
제 II 장. 총질소, 총인 제거능을 갖는 균주의 분리·동정	6
II-1. 연구배경 및 목적	6
II-2. 이론	8
II-2-1. 생물학적 질소, 인 제거	8
II-3. 실험재료 및 방법	12
II-3-1. 균주의 분리 및 배지조성	12
II-3-2. 분리 균주의 동정 실험	15
II-3-3. 온도의 변화 실험	15
II-3-4. pH의 변화 실험	15
II-3-5. 초기배지의 질소 농도의 변화 실험	15
II-3-6. 분석방법	16
II-3-7. 인산의 정량	16
II-3-8. 환원당의 정량	16
II-4. 결과 및 고찰	18
II-4-1. 균주의 분리 및 동정	18
II-4-2. 온도의 영향	26
II-4-3. 초기 배지의 질소 농도의 영향	28
II-4-4. pH의 영향	30
II-4-5. <i>Pseudomonas</i> WS 교반 속도별 특성 결과	32

II-4-6. 액체 배양에서의 인산 제거 비교	34
II-5. 결론	36
제 III 장. 총인의 제거를 위한 생물막의 제조	38
III-1. 연구배경 및 목적	38
III-2. 이론	40
III-2-1. 생물막 이론	40
III-2-2. 생물막의 특성	42
III-2-3. 미생물의 고정화	42
III-2-4. 담체의 종류	46
III-3. 실험 재료 및 방법	50
III-3-1. 시약 및 재료	50
III-3-2. 황토볼의 물리적 특성	50
III-3-3. 화학성분 분석	53
III-3-4. 인의 제거능 실험	53
III-3-5. 생물막 생성 실험	53
III-4. 결과 및 고찰	55
III-4-1. 황토볼의 성분분석 및 물리적 특성	55
III-4-2. 황토에 의한 인 제거 효과	60
III-4-3. 황토볼의 크기 및 소성온도의 변화에 따른 인 제거 효과	60
III-4-4. 수온변화에 따른 인 제거 효과	62
III-4-5. pH변화에 따른 인의 제거 효과	64
III-4-6. 연속식에서 황토볼의 크기 및 소성온도에 의한 인 제거 효과	66
III-4-7. 황토볼의 생물막 생성실험 결과	68
III-5. 결론	70

제 IV 장. 생물막을 이용한 총질소, 총인 제거 공정기술 개발	72
IV-1. 연구 배경 및 목적	72
IV-2. 이론적 배경	74
IV-2-1. 생물막 처리공법의 종류	74
IV-3. 실험 재료 및 방법	85
IV-3-1. 합성폐수 처리실험	85
IV-3-2. 실패수 처리실험	87
IV-3-3. 농촌폐수 처리실험	88
IV-4. 결과 및 고찰	89
IV-4-1. 합성폐수에서 총질소 제거 효과	89
IV-4-2. 합성폐수에서 암모니아성 질소 제거 효과	91
IV-4-3. 합성폐수에서 질산성 질소 제거 효과	93
IV-4-4. 합성폐수에서 총인 및 인산염인 제거 효과	96
IV-4-5. 합성폐수에서 COD 및 SS 제거 효과	99
IV-4-6. 실패수를 이용한 총질소, 총인 처리에 대한 공정비교	101
IV-4-7. 농촌폐수를 이용한 총질소, 총인 제거 효과	110
IV-5. 결론	121
제 V 장. 종합결론	124
참고문헌	129

List of Tables

Table I-1. Trends of research and development for advanced treatment process of sewage water and wastewater in Korea	4
Table I-2. Trends of research and development for advanced treatment process of sewage water and wastewater in foreign country	5
Table II-1. Medium component for screening ammonia oxidizing strain, nitrite oxidizing strain, and denitrification strain	14
Table II-2. Physiological and biochemical characterizations of <i>Nitrosomonas</i> WS and <i>Nitrobacter</i> WS	21
Table II-3. Physiological and biochemical characterizations of <i>Pseudomonas</i> WS	23
Table II-4. Physiological and biochemical characterizations of isolate	24
Table II-5. Effect of temperature on denitrification	27
Table II-6. Effect of initial nitrogen concentration on denitrification	29
Table II-7. Effect of pH on denitrification	31
Table II-8. Effect of agitation speed on denitrification	33
Table II-9. Comparisons of <i>Chromobacterium</i> WS, <i>A. globiformis</i> , and <i>A. calcoacetius</i> on phosphorus removal	35
Table III-1. Operation conditions for removing the phosphorus in batch mode	54
Table III-2. Chemical compositions of powder and ball of loess using EDS	56
Table III-3. Physical specification of loess ball using EDS	57

Table III-4. Effect of various support media on phosphorus removal	59
Table IV-1. Composition of synthetic wastewater	86

List of Figures

Fig. II-1. Microscope of <i>Nitrosomonas</i> WS(I), <i>Nitrosomonas</i> WS(II), <i>Nitrobacter</i> WS(I), and <i>Nitrobacter</i> WS(II)	22
Fig. II-2. Microscope of <i>Pseudomonas</i> WS(I) and <i>Pseudomonas</i> WS(II)	22
Fig. II-3. Microscope of <i>Chromobacterium</i> WS(I), <i>Chromobacterium</i> WS(II), and <i>Chromobacterium</i> WS(III)	25
Fig. III-1. Mechanism of biofilm filter formation	41
Fig. III-2. Immobilization design of biocatalyst	45
Fig. III-3. Manufacture process of loess ball for wastewater treatment	52
Fig. III-4. Effect of loess ball size and calcining temperature on phosphorus removal in batch mode	61
Fig. III-5. Effect of wastewater temperature on phosphorus removal in batch mode	63
Fig. III-6. Effect of wastewater pH on phosphorus removal in batch mode	65
Fig. III-7. Effect of loess ball size and calcining temperature on phosphorus removal in th continuous mode	67
Fig. III-8. Growth of microorganism adsorbed on the Loess ball	69
Fig. IV-1. Schematic diagram of biofilm filter for removing T-N and T-P	88
Fig. IV-2. Removal of T-N by biofilm filter process from synthetic wastewater	90
Fig. IV-3. Removal of NH ₃ -N by biofilm filter process from synthetic wastewater	92
Fig. IV-4. Removal of NO ₃ -N by biofilm filter process from synthetic	

wastewater	94
Fig. IV-5. Variation of nitrification efficiency and pH at anoxic area from synthetic wastewater	95
Fig. IV-6. Removal of T-P by biofilm filter process from synthetic wastewater	97
Fig. IV-7. Removal of PO ₄ -P by biofilm filter process from synthetic wastewater	98
Fig. IV-8. Removal of COD by biofilm filter process from synthetic wastewater	100
Fig. IV-9. Effect of order of system line on TN removal using practical wastewater in biofilm filter process	103
Fig. IV-10. Effect of order of system line on NH ₃ -N removal using practical wastewater in biofilm filter process	104
Fig. IV-11. Effect of order of system line on NO ₃ -N removal using practical wastewater in biofilm filter process	105
Fig. IV-12. Effect of order of system line on T-P removal using practical wastewater in biofilm filter process	106
Fig. IV-13. Effect of order of system line on PO ₄ -P removal using practical wastewater in biofilm filter process	107
Fig. IV-14. Effect of order of system line on COD using practical wastewater in biofilm filter process	108
Fig. IV-15. Effect of order of system line on BOD using practical wastewater in biofilm filter process	109
Fig. IV-16. Removal of T-N by biofilm filter process from farm wastewater	112
Fig. IV-17. Removal of NH ₃ -N by biofilm filter process from farm wastewater	113
Fig. IV-18. Removal of NO ₃ -N by biofilm filter process from farm wastewater	114

Fig. IV-19. Removal of NO ₂ -N by biofilm filter process from farm wastewater	115
Fig. IV-20. Removal of T-P by biofilm filter process from farm wastewater	116
Fig. IV-21. Removal of PO ₄ -P by biofilm filter process from farm wastewater	117
Fig. IV-22. Removal of COD by biofilm filter process from farm wastewater	118
Fig. IV-23. Removal of BOD by biofilm filter process from farm wastewater	119
Fig. IV-24. Removal of SS by biofilm filter process from farm wastewater	120

ABSTRACT

A Study on Advanced Treatment of Wastewater by Biofilm Filter Process

Lee Choon-Boem

Advisor: Prof. Cha Wol-Suk Ph. D.

Department of Chemical Engineering,

Graduate School of Chosun University

The rapid development of human activity has resulted in large amounts of nutrients flowing from wastewater into rivers and lakes. Consequently, the water environment has deteriorated. To improve water quality, it is very important to remove nutrients such as nitrogen and phosphorus from wastewater. Nitrogen and phosphorus constitute a relatively large part of the nutrient load of closed water bodies. Especially, increased input of phosphorus and nitrogen to lakes, bays and other surface waters causes the growth of phytoplankton, which is called an algal bloom. Hence, the considerable attention has been paid to the efficient removal of phosphorus and nitrogen from wastewater.

In this study, for solving these problems, first, *Nitrosomonas* sp. and *Nitrobacter* sp. for nitrogen oxidation, *Pseudomonas* sp. for denitrification, and *Chromobacterium* sp. for phosphorus accumulation were isolated from soil and wastewater. The removal efficiencies of ammonia nitrogen using *Nitrosomonas* WS and nitrite nitrogen using *Nitrobacter* WS were 90 and

93 % after 4 days of culture, respectively. In the case of nitrate nitrogen using *Pseudomonas* WS, it was 100% after 18h of culture. Especially, at 28°C, the removal efficiency of ammonia nitrogen using *Nitrosomonas* WS was higher than those of other temperature. The removal efficiency of nitrate nitrogen using *Pseudomonas* WS was stable at range of 28-40 °C. Among various nitrogen concentrations, The removal efficiency of ammonia nitrogen using *Nitrosomonas* WS at the below 100 mg/L was increased up to 7 mg/day and then it was decreased at above 100 mg/L. The removal efficiency of nitrite nitrogen using *Nitrobacter* WS was increased with the increase of nitrogen from 50 to 100 mg/L and at above 200 mg/L of nitrogen, it was not increased. However, the removal efficiency of nitrate nitrogen using *Pseudomonas* WS was 100% after 12 hr of culture in spite of nitrogen concentration. When the initial pH was increased from 3.0 to 7.0, the removal efficiency of nitrogen was increased. Especially, at 7.0 of initial pH, the maximum removal efficiency of nitrogen was obtained. Comparison of *Chromobacterium* WS, *A. globiformis*, and *A. calcoaceticus* on phosphorus removal, cell growth, and carbon source consumption were carried out in the medium containing 150 mg/L of phosphoric acid at 30°C for 48hr. The cell concentration and growth rate of *Chromobacterium* WS were low, but the removal efficiency of phosphorus after 32 hr of culture was 92%. The glucose was all consumed after 24 hr of culture. However, the removal efficiencies of phosphorus using *A. globiformis* and *A. calcoaceticus* were 78 and 63% after 32 and 40 hr of culture, respectively.

Second, to investigate factors affecting the removal of phosphorus in batch and continuous mode using a loess and loess ball with *Chromobacterium* WS, the loess ball size and calcining temperature, pH, and working temperature were studied. The compressing strength and specific gravity of loess ball were increased with the increase of the calcining temperature. A 5-10 mm of loess ball made at 860°C of calcining

temperature was suitable one and the loess ball made at low calcining temperature the using same size of loess ball was suitable one for the removal of phosphorus in batch mode. On the other hand, the loess ball made at low calcining temperature the using large size of loess ball was suitable one for the removal of phosphorus at continuous mode. When the operating temperature was 30°C, the maximum removal efficiency of phosphorus was obtained. When the initial pH was increased from 4.0 to 8.0, the removal of phosphorus using loess ball B was decreased from 4.0 to 2.5 mg/L for 10hr. The cell concentration was 28.5 g biomass/m² loess ball after 48hr.

Third, using optimum conditions, various flow orders of biofilm filter systems on total nitrogen (TN), ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total phosphorus (TP), COD, BOD, and SS using practical wastewater were investigated at continuous mode. When the biofilm filter process A (anaerobic area→oxic area→anoxic area →phosphorus adsorption area) was used, the TN concentrations were ranged from 1.3 to 5.7 mg/L and the average efficiency of TN removal was 88.1%. The efficiencies of nitrification and denitrification were 87.2 and 86.5%, respectively. The concentrations of COD and BOD were ranged from 2.1 to 14 and 1.8 to 26.3 mg/L and the averages removal efficiencies of COD and BOD were 76.5 and 82.7%, respectively. In the case of the biofilm filter process B, the TN concentrations were ranged from 0.7 to 5.0 mg/L and the average efficiency of TN was 81.2%. The efficiencies of nitrification and denitrification were 80.5 and 81.5%, respectively. The concentrations of COD and BOD were ranged from 8.7 to 23 and 9.0 to 20.9 mg/L and the average removal efficiencies of COD and BOD were 57.9 and 73.0%, respectively. Using the biofilm filter process C, the TN concentrations were ranged from 4.8 to 8.5 mg/L and the average removal efficiency was 74.3%. The efficiencies of nitrification and denitrification were 76.2 and 54.3%, respectively. The

concentrations of COD and BOD were ranged from 7.5 to 14.7 and 8.1 to 15.3 mg/L and the averages removal rate of COD and BOD were 73.2 and 82.3%, respectively. Scale-up for the effective denitrification using the real farm wastewater were carried out at pilot for 3 months at 30°C of working temperature under the optimum process consisted of flow order A. The removal efficiency of TN was 90.6 %. In the case of efficiency of denitrification, it was 97.5%, which was increased by 12.7%. The removal efficiencies of COD was 63.7%, which was increased by 20% and in the case of BOD, it was 82.7%. From the process systems using loess balls, the wastewater treatment showed a lower concentration of nutrient salts than the standard of terminal disposal plant of sewage (the special counter plan area) and wastewater treatment facilities (sanitary sewage and wastewater treatment facilities of industrial and rural areas). Therefore, the biofilm filter process A will be applied for biological treatment of wastewater containing nitrate in the future.

제 I 장. 서 론

총질소, 총인 처리 기술에 있어서 영양염류 관리기법 중 미처리 하수의 특성, 기존 하수처리장의 종류, 그리고 요구되는 영양염류의 제거 정도를 정하는 것은 매우 중요하다. 근래에 물리적, 화학적 그리고 생물학적인 방법을 활용하는 다양한 처리 기법 등이 개발되고 있으나, 여과나 탄소 흡착법에 의한 처리법은 암모니아나 질산염과 같이 용해성이 큰 물질제거에는 효과가 미비하고 운전비용이 과다하다. 최근 생물학적 방법에 의한 질소, 인의 동시 제거에 있어서 여러 가지 방법들의 연구가 진행되고 있는데, 기본적으로 혐기, 호기의 순환적응을 통해 질산화 및 탈질과 탈인의 과다흡수를 유도하는 등의 방법을 쓰고 있으며, 혐기성, 무산소 및 호기성 반응조의 배치방법, 크기, 부대시설 등에 따라 다양한 공정이 개발되었다⁽¹⁻³⁾.

농어촌 지역에서 발생하는 오·폐수로부터 유기물, 질소 및 인 등의 영양성분을 동시에 제거하는 농어촌형 오·폐수처리 장치의 표준 및 응용모델을 개발하였고, 유기성 폐수의 BOD를 이용한 생물학적 질소, 인 제거공정, 고효율 미생물 담체를 이용한 기존 처리장을 개조한 질소, 인 제거 공정의 기술을 개발하였다. 또한, 국내 실정에 적합한 질소, 인 동시 제거 신공정 개발에 착수하였으며 우리나라 및 미국의 하수성상에 적합한 생물학적 질소, 인 제거 기술개발에 착수하여 하수의 질소와 인을 낮추는 고도 하수처리 신기술 Samsung De N & P Process를 개발하여 진행 중에 있다. 그리고, 미생물을 이용한 질소화합물 제거 기술을 개발 중에 있으며, 또한 Fed-Batch 반응기를 이용한 질소, 인 제거 기술을 개발하고 있다. 이렇듯 현재 대기업에서는 약 5년 전부터 기술 개발에 따른 파급효과를 감안하여 기술개발을 착수하였으나 아직까지 실용화 단계에 이르지 못하였고, 이에 대한 비용 문제에 대해서는 해결을 보지 못한 상태이다. 그리고, 실질적으로 우리나라 하수처리율은 46 %에 머물러 있고, 이것마저도 하수관리의 부실로 인해 하수, 폐수를 적정하게 처리하지 못하고 있는 실정이다. 또한, 하수처리장이 지나치게 대규모 위주로 설치됨에 따라 처리의 효율성이 떨어지며, 하천의 건천화까지 야기되고 있다. 그러나 유럽지역의 선진국은 대부

분 하수처리율이 80% 이상으로 대단히 높을 뿐만 아니라 처리수의 수질 기준도 매우 엄격하여 유럽 지역이야말로 하수처리 기술이 세계적으로 매우 앞선 지역임을 알 수 있다⁽⁴⁾.

또한 미생물 고정화 담체를 이용한 생물막 공법에 의한 오·폐수 처리는 1980년대 중반부터 대학 및 국립 연구원을 중심으로 연구가 진행되어 왔으며, 현재 대표적인 기술현황은 표 I-1과 같다. 최근에는 섬모상 담체(PP와 나일론으로 제조된 유동상 접촉담체), 효성 비씨플러스와 같은 고분자 미생물 접촉재, PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 이용한 담체섬모형 접촉담체, 활성탄을 넣은 부유형의 폴리우레탄 스펀지형 담체(BioCube), 현대ENG 제올라이트 고정화 매트릭스 합성활성세라믹담체, 질소제거용 담체(BioPOPTM) 등 다양한 형태 및 재질의 담체들이 연구개발 또는 시판되고 있다. 그러나 고분자계 담체가 갖는 여러 가지 문제점 (작은 비표면적, 물리/화학적 안정성 부족, 빈번한 미생물 탈리, 슬러지 발생량 과다 등)을 안고 있다. 최근에는 현대정공이 개발하여 상용화한 하이셈의 경우, 고온 소성에 따른 점토성 광물질의 고유 성질 상실, 높은 제작비 등이 문제 시 되고 있다. 현재 전반적인 담체 개발은 주로 상용화에 초점을 맞추어 진행되고 있으나 일본, 미국, 프랑스 등의 선진국에 의해 개발된 담체의 모방이나 응용차원에 머물고 있는 실정이다.

국외에서는 오·폐수 처리 기술의 대표적 기술현황은 표 I-2에 나타내었다⁽⁵⁻⁷⁾. 세계적으로 유명한 프랑스의 드그레몽사에서는 Biolite라는 미생물 고정화 담체를 개발하였으며, 고정층 반응조에서 선속도 개념을 이용하여 주기적인 역세척 개념을 도입하였고 이를 이용한 상용화 실적도 많다. 또한 프랑스의 OTV사는 폴리스티렌, 폴리에틸렌 등과 같은 고분자계 및 세라믹계 담체를 유동상 또는 고정상으로 이용하여 오·폐수를 처리하고 있다. 일본의 경우도 Sekisui 환경의 폴리프로필렌(PP)제 3차원 입체격자상의 디스크를 접촉체, PVA를 원료로 한 스펀지제의 담체, 폴리프로필렌 발포체를 사용한 유동성 담체 등 고분자계 담체와 세라믹계 담체를 이용한 연구가 많이 진행되어 왔다. 전 세계적으로 미생물 고정화 담체의 기술 개발 방향은 고분자계를 이용하는 단계에서 점토성 광물을 이용한 세라믹계, 활성탄계 단계로 발전되어 왔으며 최근에는 고분자계와 점토성 광물, 활성탄계의 적절히 결합된 담체가 개발되고 있다⁽⁸⁻¹¹⁾.

특히, 최근 10여 년 동안 환경오염 문제가 인류의 가장 큰 관심사가 되면서 환경관리기준을 선도적으로 강화하였고 환경기술 개발에 심혈을 기울인 결과 생물학적 폐수처리 기술 중 최첨단 기술이라고 말할 수 있는 생물막 여과공법이 유럽지역에서 개발되어 3 - 4년 전부터 이 공법의 적용이 확대되고 있다. 또한 우리나라 정부에서도 용수원인 수자원 확보가 쉽지 않고, 부영양화로 인한 수질오염 현상이 날로 심각해지자 각종 오염물질의 배출 허용기준을 강화하고 있다. 오수, 분뇨 및 축산폐수처리에 관한 법률이 97년 3월 법률개정안에 의해 통과되어 더욱 엄격한 배출 규제가 실시되고 있다. 반면 국내 기존 오폐수처리시설의 경우 유기물 제거를 위주로 설계되었고 질소와 인 제거에 대해서는 거의 고려되어 있지 않은 실정이므로, 이에 대한 보완증설공사가 필수 불가결하게 되었으며, 신설되는 하폐수 처리시설의 경우에 질소와 인 제거 공정 도입이 시급하게 되었다. 그리고 반응조 내의 체적이 크거나 유지 관리비가 너무 높다거나 하는 여러 가지 문제점들이 발견되었다.

그러므로 본 연구는 이러한 문제점을 해결하기 위해 첫째, 광주시 하수처리장, 분뇨처리장의 활성슬러지, 전남 근교 골프장 주변, 소하천수, 축산, 분뇨 및 토양 등으로부터 시료를 채취하여 질소 및 인 처리능력이 우수한 균주를 분리·동정한 다음 최적 배양을 위한 환경 인자를 검토 하였다.

두 번째, 생물막 여과막의 재료로 사용할 황토를 지역별로 분류하고, 황토볼의 크기, 소성온도의 변화를 주어 폐수처리용 담체를 제조하였다. 제조 조건에 따른 황토볼, 특성, 성능을 조사하고 인제거 및 미생물 부착 실험을 수행하여 최적조건의 인제거용 및 미생물막 황토볼을 제조하였다.

세 번째, 생물막 반응 특성 조사 및 반응기 조작 조건 설정에 대한 예비실험을 행한 후, 생물막을 이용한 실페수, 농촌폐수를 처리할 수 있는 소규모의 담체 충전식 폐수처리 공정을 설계하였다.

Table I-1. Trends of research and development for advanced treatment process of sewage water and wastewater in Korea

Title	Company	Contents
고정화 미생물 담체 및 샘플반응기 개발	한화종합화학 중앙연구소 1999	PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 이용하여 폐수처리 미생물 활성슬러지를 고정화하였다. 담체내의 미생물 농도가 56,000 mg/L로 유지되므로 BOD 용적부하 3.0 kg BOD/m ³ · day에서 BOD 제거율 95%이상
고정화 담체	화랑환경(주) 1999	섬모형 접촉담체로 PP와 나일론으로 제조되어 견고성이 우수하며, 수많은 털로 이루어진 원형구조를 가진 짧은 털의 유동상 접촉담체로서 고농도 유기성 폐수, 질소 인 등을 처리.
미생물 고정화 담체를 이용한 폐수처리 기술개발	쌍용양회(주) 1998	세라믹스 원료의 조합, 성형 및 열처리 기술을 개발하였으며 또한 원료처리 조건을 변화시킴으로써 다공성 세라믹스 담체의 물리적 특성(기공율, 기공크기, 흡수율, 밀도 등)을 조절할 수 있는 기술을 개발하였음. 폐수처리 시간 1 day, 폐수처리 반응조 2,500톤
소규모 오폐수처리 Package화 기술	한화종합화학 중앙연구소 1997	간헐폭기 공정 4개, 유로변경 공정 4개, 처리용량 30 l/일 T-N 제거율 92%이상, T-P 제거율 87% 이상 고정화 담체 적용 Bioreactor 개발 - 처리용량 50 L/일, COD 제거율 87%, NH ₃ -N 제거율 93% 고정화 담체 및 접촉매체를 이용한 생물학적 탈질 처리공정 개발
질소, 인 제거 신공정	현대ENG.(주) 1997	제올라이트 매트릭스 개발 및 고정화 방법 정립 미생물 생리특성이 최대로 활용할 수 있도록 공정을 구성하였으므로 특히 타 공정에 비해 처리율이 매우 효율적인 운전 가능
탈질 탈인 기술개발	삼성ENG.(주) 1996	표준활성 슬러지 공법을 응용한 기술로 기존의 2차 처리에 compact한 처리시설을 Add-on하여 질소와 인을 제거하는 공정으로 기존의 공정들(A ² O, Bardenpho, VIP, UCT)보다 우수한 처리효율(질소 98%, 인 95%)을 보인다.

Table I-2. Trends of research and development for advanced treatment process of sewage water and wastewater in foreign country

Title	Company	Contents
생물반응장치를 사용한 하수도의 막힘을 뚫는 기술을 개발	일본, 마루시마 아쿠아시스템 2000. 7.	미생물을 살게 한 석유화학계의 담체(5-10 mm 角)를 처리수의 안에서 담체끼리 부딪혀 활성화시켜 하수에 포함되는 초산상태의 질소를 질소가스로 제거
물고기를 이용한 수중 질소와 인 제거 연구	미국 Ray Drenner, 2000. 1.	Waco에 있는 처리장을 대상으로 한 현장에서의 테스트 결과 인의 82%, 질소의 23%가 제거되었다.
폐수처리 시스템 개발	일본 전력중앙연구소 2000. 3.	암모니아 질산균 및 탈질균을 넣은 합성고분자(PVA)를 광조사로 고정화하여 튜브상 겔 및 막상 겔로 한 것을 반응기로 한다 기체상의 수소를 전기공여체로 사용 최대 1.5 kg/日의 질소를 1㎡의 반응기에서 처리할 수 있다. 또한 대형화를 위한 플랜트.
초전도자석과 갈대로 인·질소를 제거	일본 히따찌 제작소 1998	0.1밀리그램 정도의 수준으로까지 인 농도를 억제. 하루 2만톤의 물을 처리
회전원판방식의 배수처리장치	일본 Sekisui 환경 1999	폴리프로필렌(PP)제 3차원 입체격자상의 디스크를 접촉체로 채용, 경제적, 관리유지용이, 1일당 15 kg BOD의 처리능력, 식품공장이나 수산가공
고효율 저온 폐수 혐기처리법	네덜란드 와게닝엔 농대 러시아 과학아카데미 1999	리터당 12 mg의 산소를 함유하고 있는 저온(3-8℃), 희석 폐수(0.5-0.9g COD/L) 처리에 혐기성 고속화 확장입상슬러지베드 시스템을 개시.
PVA 스폰지제 담체투입 폭기처리조	일본, 구보타社 4, 1999	PVA를 원료로 한 PVA 스폰지제의 담체 작용으로 질소농도는 반응조 입구에서 1리터당 20-30mg이던 것이 4.5-7.9mg으로 감소하며 지금까지의 실증에서 담체는 장기보전이 가능한 것이 입증
Low-Cost Process Eliminates Nitrate	미국 1999	고체 및 액체 질산염 폐기물을 금속/산 촉매를 이용하여 질소가스로 바꾸어주는 공정으로 경제적, 상온과 상압에서 작동으로 작동된다.

제 II 장. 총질소, 총인 제거능을 갖는 균주의 분리·동정

II-1. 연구배경 및 목적

생물체를 구성하고 있는 무기물 중 단백질의 구조와 결정에 관여하는 질소는 자연계에 널리 존재하는 무기 영양소이다. 특히, 하천과 호소의 극심한 부영양화와 심각해지는 침출수 유출에 따른 악성폐수로 인하여 인, 질소원 제거에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^(11, 12). 미생물이 유기물을 분해할 때 산소대신 질산성 질소를 최종 전자수용체로 사용하여 질산성 질소를 질소가스로 환원시키는 과정을 탈질이라고 한다⁽¹³⁾. 탈질 반응에 관계하는 미생물은 *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Bacillus* 등과 같은 많은 종류의 세균이 포함되어 있다. 토양에서 분리한 탈질 세균의 대다수가 *Pseudomonas* 종이고 다음으로는 *Alcaligenes* 종이라고 보고 되고 있다. 탈질화의 기본적인 생화학적 경로는 혐기성 상태가 아니며, 단순히 호기성 생화학적 경로를 약간 변화시킨 것에 지나지 않으므로 혐기성 탈질 작용(Anaerobic Denitrification)이라 하지 않으며 무산소 탈질 작용(Anoxic Denitrification)이라고 한다. 그 이유는 수중에 용존된 유리산소가 없는 환경조건에서 호기성 생화학적 경로의 특성은 그대로 존재하기 때문이다⁽¹⁴⁻¹⁶⁾. 현재 분뇨, 축산폐수, 하수, 산업폐수 등의 처리에 광범위하게 적용되고 있는 생물학적 처리공법들은 모두 유기탄소성 오염물질들을 제어하는 기술로 질소 오염원을 제거하기에는 여러 가지 어려운 점이 있다⁽¹⁷⁾. 그러므로 질소로 인한 수 생태계의 부영양화를 방지하기 위하여 각종 하수 및 폐수 처리장에서 질소를 충분히 제거할 수 있는 공정의 도입이 요구되며, 새로운 공정의 연구 개발과 더불어 탈질 작용을 하는 균주를 순수 분리하고 탈질 작용이 우수한 균주를 선별하는 일이 필요하다^(18,19).

한편, 인 성분은 호수 및 기타 담수에서 질소와 더불어 부영양화 현상을 일으키는 주요인으로 폐수처리과정에서 인을 제거하기 위한 여러 방법이 강구되어 왔으며, 흔히 석회, 알루미늄 및 염화철 등을 이용한 화학적 침전법이 일반적으로 적용되고 있다. 그러나 이러한 화학적 방법은 여러 가지 단점, 즉 예를 들면 시설비, 유지관지비, 슬러지 처리비용, 유출수의 pH에 의한 제 2차 수질오염의 문제 등이 대두되고 있어서 단순하면서 효과적인 생물학적 방법에 대한

관심이 높다. 또한 토양내 무기염류의 집적은 농작물의 연작장해를 발생시키며 인산 염과 질산염이 문제가 되는 염류로 잘 알려져 있다. 특히 인은 다른 무기이온과는 달리 토양 내에서 쉽게 불용화 되므로 과잉 공급에 의한 작물의 생리장해 등을 일으키는데, 그 동안 크게 부각되지 않았으나, 최근 국내의 시설재배 면적이 급증하는 추세에 있고 집약적 관리방식으로 인하여 시설재배 토양에서 인산염의 과다축적에 대한 문제점이 제기되고 있는 실정이다⁽²⁰⁻²⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 질소를 제거해 줄 수 있는 미생물을 자연계에서 광범위하게 분리하여 균주의 특성을 밝히며, 질소 자화능을 조사하여 실처리 공정에 적용할 수 있는 균주를 개발하고 우수한 균주를 선별하여 여러 가지 생화학적 특성과 균주 성장 특성을 조사했다. 또한 과잉의 인을 포함하고 있는 하수 및 폐수에서 생물학적 방법에 의해 인을 제거할 목적으로 생물학적 방법에 의해 인을 제거할 목적으로 토양 및 활성슬러지로부터 인 축적능이 우수한 균주를 분리 및 동정하여 연구하고자 하였다.

II-2. 이론

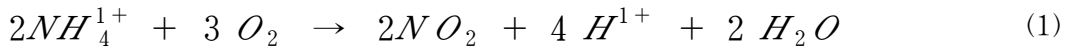
II-2-1. 생물학적 질소, 인 제거

1. 생물학적 질소 제거

질소를 형태별로 살펴보면 암모니아성 질소는 암모늄염을 질소량을 나타낸 것으로 암모니아(NH_3), 암모늄이온(NH_4^+), 암모늄염($\text{NH}_3\text{-N}$) 등으로 표현되며 시료를 염기성으로 한 다음 끓이거나 증류하여 추출할 수 있으므로 유리 암모니아(free ammonia)라고도 부른다. 암모니아성 질소는 질소질 유기물 분해시 제 1차로 생성되는 질소이다. 또 아질산성 질소나 질산성 질소가 생물학적으로나 화학적으로 환원하여 암모니아성 질소를 형성한다. 아질산성 질소는 아질산염을 그 질소량으로 나타낸 것으로서 단지 아질산, 아질산 이온(NO_2^-), 아질산염, $\text{NO}_2\text{-N}$ 등으로 표시되고 암모니아성 질소가 산화하여 생기며 질산성 질소가 환원하여 생기는 경우도 있다. 아질산성 질소는 신속하고 용이하게 질산성 질소로 전환하므로 그 농도가 극히 적은 경우에도 생물학적 과정으로 측정할 수 있다. 질산성 질소는 질산염을 그 질소량을 나타낸 것으로서 질산, 질산이온(NO_3^-), 질산염, $\text{NO}_3\text{-N}$ 등으로 표시된다. 질소의 가장 안정된 형태로서 더 이상 산화가 진행되지 않으므로 질소 분해의 최종생성물이다. 그러므로 질산성 질소는 오래된 오염의 흔적을 나타내는 것으로서 위생적으로 의문될 것은 없으나, 질산성 질소 자체가 인체에 유해하며 유아의 청색증을 일으키는 원인이 된다. 하수나 폐수 내에 존재하는 주요 질소 성분들은 단백질이나 요소 형태로 존재하고 있으며, 이러한 물질은 미생물에 의해서 분해되어 아미노산으로 되며 이후에 암모니아성 질소로 전환된다. 우선 첫 번째 단계는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 가 $\text{NO}_2\text{-N}$ 으로 산화되며 질산화는 호기성 조건하에서 무기탄소를 이용한 독립영양 미생물이 성장에 필요한 에너지를 암모니아의 산화로부터 새로운 세포의 합성에 사용한다⁽²⁶⁻²⁸⁾.

이 단계에 관여하는 미생물은 여기에 관련하는 미생물은 *Nitrosomonas*를 비롯한 6종이 알려져 있다. 이러한 과정에서 발생하는 부산물은 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이며 아래와 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.

Nitrosomonas



두 번째 단계는 NO_2^- 가 NO_3^- 로 전환되어 지는 과정이며 여기에 관여하는 미생물은 *Nitrobacter*이며 아래와 같은 식으로 나타낸다.

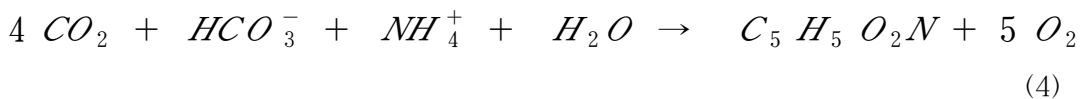
Nitrobacter



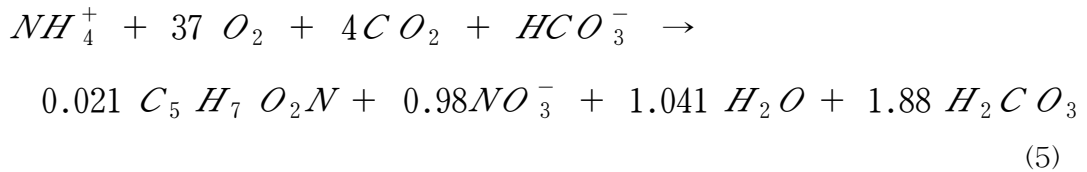
전체반응은



위 식은 에너지 생성 반응인데 여기에 관여하는 미생물들은 반응에서 생성된 에너지를 얻는 동안 암모니아성 질소 일부를 세포질로 동화되며 미생물 세포 합성 반응은 다음과 같다.

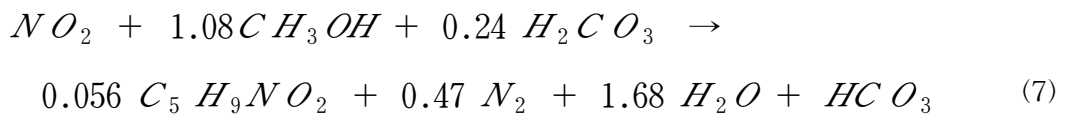
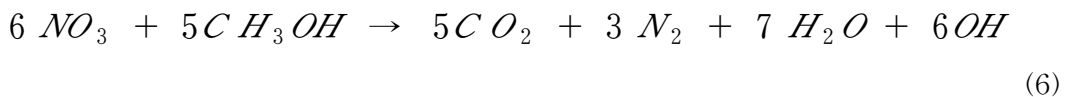


전체 총괄반응을 나타내면 아래와 같이 나타낼 수 있다.



또한 미생물이 유기물을 분해할 때 산소 대신 질산성 질소를 최종 전자수용체로 사용하여 질산성 질소를 질소가스로 환원시키는 과정을 탈질이라고 한다. 이것은 DO와는 관련이 없이 일어나며 사용 가능한 암모니아가 존재하지 않을 때 일어난다. 반면에 이화는 호흡의 전자체인과 관련이 있으며, $NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ 의 순서를 따른다. 탈질에 관여하는 미생물은 많은 종이 있으나 fungi나 algae는 탈질능이 없다. 탈질은 종속영양이나 독립영양 미생물들 다에 의해 일어날 수 있다. 종속영양 미생물로는 *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Flavobacterium*, *Hypobacterium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionbacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Vibrio* 등이 이 있으며, 이들 대부분은 질산뿐만 아니라 산소도 이용할 수 있으며, 질산과 산소가 없을 경우 발효를 일으킨다. 독립영양 미생물은 탄소원으로 유기탄소 대신 이산화탄소나 중탄산염을 이용한다. *Paracoccus denitrifier*와 *Thiobacillus denitrification*는 각각 수소와 황화물을 전자공여체로 이용한다. 유기 탄소원이 존재한다면 이들 둘은 종속영양성으로 바뀔 수 있다⁽²⁹⁻³⁰⁾.

탈질 반응은 다음 식으로 나타낸다.



토양에서 분리한 탈질화 세균의 대다수가 *Pseudomonas*종이고 다음으로 *Alcaligenes*종이었다고 보고하였다. 또한 일본 호수에서 분리된 탈질 박테리아의 77%가 *Pseudomonas* 종이었고, 나머지는 *Alcaligenes*종이었다고 한다, 담수 침전물(Freshwater sediment)와 해수(marine water)에서도 역시 비슷한 결과를 보였다.

2. 생물학적 인 제거

인은 세포의 기본 구성 성분으로 필수적인 생물 분자의 구성성분이며, 에너지 대사에 사용된다. 인은 박인지질, 핵산의 구성 성분이고 단백질의 구성분이 된다. 인은 생물학적인 성장을 위한 주된 제한 영양분이고, 다른 요구 이온들보다 2 - 3배 낮은 비율로 존재한다. 인은 제한된 비용해성 형태로 존재하기 때문이다. 인산 염이 부족하거나, 포자화된 과정이 진행될 때 인 이용 세균은 알칼리성 포스파타아제 유전자를 발현시켜서 인산 염을 보충한다. 인의 제거에 이용되는 미생물들은 호기적인 조건하에서 인을 polyphosphate의 형태로 전환하여 cell내에 저장하고 있다가 혐기적인 조건이 되면 다시 가수분해 반응을 일으켜 인을 cell밖으로 배출시키게 된다. 많은 미생물이 세포 내에 과잉의 인산을 축적할 수 있다고 알려져 있는데⁽³¹⁻³⁵⁾ 특히 호기성균이며 세포내에 volutin granule을 형성하는 *Acinetobacter* 속 균주가 혐기-호기 폐수처리 공정에서 인산제거에 중요한 역할을 하는 것으로 연구되어 있고, *Pseudomonas* 속, *Xanthomonas* 속 및 *Arthrobacter globiformis* 등의 세균에 있어서도 실용적인 측면에서 연구가 이루어져 있다. 이외에도 *Microlunatus* 속, *Micrococcus* 속, *Streptomyces* 속 등의 세균, *Aspergillus niger* 등의 곰팡이 그리고 남조류 등도 인을 축적한다고 보고 되어 있으며, 이들 균주를 이용한 생물학적 인 제거에 대한 연구가 수행되고 있다⁽³⁷⁾.

II-3. 실험재료 및 방법

II-3-1. 균주의 분리 및 배지조성

광주시 하수처리장, 분뇨처리장의 활성슬러지, 전남 근교 골프장 주변, 소하천수, 축산, 분뇨 및 토양 등에서 시료를 채취한 시료를 기질이 포함된 액상배지에 접종하여 3 - 4주 동안 적응 배양한 후 각각의 분리원 시료에서 균주를 채취하여 평판 배양하였다. 평판배양에서 생성된 성장이 우수한 균주를 분리하고, 다시 액체 배지에 배양한 후 다시 성능이 우수한 균주를 다시 평판 배양하는 반복 과정을 수차례 수행하여 분리한 후 본 실험에 사용하였다. 분리된 균주는 20% glycerol을 첨가하여 -70 °C에 냉동 보관하여 사용하였다.

먼저 질산화 균주는 표 II-1의 배지에서 2주일간 진탕배양을 하였다. 1차 진탕배양된 균주를 고체 평판배지에 도말하여 30일간 28 °C에서 배양하였다. 평판배양한 균주의 콜로니 (colony)를 분리하여 다시 액체배지에 접종하여 7일간 배양한 후 5회 걸쳐 계대배양하여 우수한 균주를 분리하였다. 또한 탈질균 기본 배지는 표 II-1에 있는 배지에 1.5% 한천(w/v)을 첨가한 평판 고체배지를 사용하였다. 한천배지에서 생성된 균주의 콜로니중 우수한 콜로니를 1 백금이 싷 취하여 다시 액체 배지에 접종하여 진탕 배양하였다. 모든 실험은 무산소 조건에서 행하였으며, 혼탕 배양기 (shaking incubator)의 온도는 30 °C, 교반 속도는 150 rpm, 배지내 pH는 6.8을 유지하였다. 이 과정을 수회 반복하여 우수한 균주를 분리하였다.

한편, 인 축적균의 분리를 위해 광주 및 전남 지역의 주요 토양과 하수처리장, 골프장 토양에서 수집한 활성슬러지(activated sludge)를 분리원으로 하였다. 시료 1 g을 0.85% NaCl 용액 99 mL에 현탁 희석한 후 Shoda 등에 의한 인 이용 균주 분리 배지는 한천배지(glucose 2, NH₄Cl 1, NaCl 2, Na₂ SO₄ 1, KCl 0.1, MgCl₂ 0.01, CaCl 0.01, FeCl 0.001, NaHPO₄ 0.22, tris (hydroxymethyl) aminomethane 10, agar 15 (g), 증류수 1 L, pH 7.6에 도말하고, 25 °C에서 2일간 배양하면서 형성된 집락을 3회 이상 계대하여 순수 분리하였다. 또한, 분리 균주를 액체배지에서 배양시켜 여액 중 인산의 감소율이 높은 균주를 최종 선별하였다. 균주의 배양은 50 mL 삼각플라스크에 액체배지를

10 mL씩 분주하여 121 °C에서 15분간 고압증기 멸균한 후 전배양액을 0.35% 되게 접종하여 25 °C에서 진탕 배양하였다. 전배양액은 보관중인 한천사면배지로부터 균주를 백금이로 일회 취하여 액체배지에 접종하고 24시간 진탕 배양한 것을 사용하였다.

Table II-1. Medium component for screening ammonia oxidizing strain, nitrite oxidizing strain, and denitrification strain

Ammonia oxidizing strains		Nitrite oxidizing strains		Denitrification strains			
Medium	Conc. (g/L)	Medium	Conc. (g/L)	Medium A	Conc. (g/L)	Medium B	Conc. (g/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.50	(NH ₄) ₂ SO ₄	1.10	KNO ₃	1.10	Sodium Citrate	8.50
K ₂ HPO ₄	3.50	K ₂ HPO ₄	3.15	Asparagine	1.20	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.00
Fe-EDTA	0.21	Fe-EDTA	0.21	BTB solution	5mL	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.15
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.75	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.75	D.W	500mL	KH ₂ PO ₄	1.50
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.70	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.75			CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.20
NaHCO ₃	8.00	NaHCO ₃	7.10			D.W	500mL
CaCO ₃	trace	CaCO ₃	trace				
Sea Sand	trace	Sea Sand	trace				
pH	7.00	pH	7.0				

II-3-2. 분리 균주의 동정 실험

분리 균주의 형태적, 생리적 및 생화학적 특성을 조사하기 위하여, 분리 균의 형태를 현미경을 이용하여 관찰하였다. 각 균의 동정은 Bergey's manual of systematic bacteriology⁽³⁵⁾에 따랐으며, Methods in microbiology 및 Laboratory manual of general bacteriology⁽³⁸⁾에 준하여 실시하였다. 선발된 균주의 크기와 형태학적 특성은 Gram 염색, 집락의 크기, 모양 등을 관찰하였고, 반 유동배지에서 운동성을 조사하였다. 또한 균주의 생리학적 특성으로는 gelatin 액화력, indole 생성능, nitrate 환원력 및 catalase, oxidase, urease의 생성 유무와 아울러 혐기적 조건에서의 증식여부를 관찰하였다.

II-3-3. 온도의 변화 실험

분리한 균이 질산화에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위하여 배양온도를 20, 28, 35 °C로 조절하여 액체배지에서 8일간 배양시킨 후 각 온도에서의 성장과 산화율을 비교 조사하였다. 또한, 분리된 탈질 균주의 온도에 따른 영향은 진탕배양기의 온도를 20, 30, 40 °C로 조정하여 실험하였고, 배양 배지의 pH는 6.8, 교반속도는 150 rpm을 고정하여 균체의 성장과 질산성질소의 농도 변화를 실험하였다.

II-3-4. pH의 변화 실험

분리한 균이 질산화에 미치는 최적 pH를 조사하기 위하여 최적 배양온도에서 pH를 5에서 10까지 단계별로 조절한 액체배지를 사용하여 성장 특성을 조사하였다. 탈질화에 따른 초기 pH 영향은 온도와 교반속도를 30 °C, 150 rpm으로 각각 고정하였다.

II-3-5. 초기배지의 질소 농도의 변화 실험

분리한 균이 질산화에 미치는 초기배지의 질소 농도의 영향을 조사하기 위하여 질소 농도를 50 mg/L에서 300 mg/L로 각각 조정 한 후 초기 pH를 7, 교반 속도를 150 rpm, 배양온도 28 °C로 고정하여 액체배지에서 5일간 배양시킨 후 각 농도에서의 산화 속도를 비교 조사하였다. 또한 질산성 질소 농도에 따른 영향은 배지내의 KNO₃농도를 70, 140, 350 mg/L로 각각 조정하고 온도 30 °C, pH 6.8, 교반속도를 150 rpm으로 맞추어 실험하였다. 마지막으로 탄소원에 대한 영향으로 배지내 sodium citrate 농도를 0, 4, 8, 12 (g/L)로 각각 조절하고 30°C, pH 6.8, 150 rpm으로 고정하여 실험하였다.

II-3-6. 분석방법

질산화 균주의 성장 및 산화율은 배지 내의 암모니아성 질소, 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도 변화로 측정하였다. 암모니아성 질소는 인도페놀법, 아질산성 질소는 디아조화법, 질산성 질소는 부루신법을 이용하여 수질오염공정 시험법에 준하여 분석하였다^(39-41,46).

탈질을 측정은 배지 내 질산성 질소의 농도 변화로 측정하였다. 질산성 질소분석은 환경오염공정 시험법의 부루신법으로 측정하였고⁽⁴²⁻⁴⁵⁾, 미생물 성장의 확인은 O.D₆₆₀에서 측정하였고, 기기는 UV-spectrophotometer(Shimadzu UV-160, Japan)를 사용하였다.

II-3-7. 인산의 정량

배양액중의 인산은 ascorbic acid에 의한 몰리브덴 청법에 따라 측정하였다. 배양액을 12,000 rpm에서 15분간 원심분리한 후, 상등액 1 mL와 ascorbic acid-molybdate 시약 1 mL를 25 °C에서 15분간 발색시켜 분광광도계로 880 nm에서 흡광도를 비교하였다⁽⁴⁷⁾.

II-3-8. 환원당의 정량

배지내의 glucose 함량은 dinitrosalicylic acid 방법으로 측정하였다. 배양여액 1 mL에 DNS 시약을 3 mL을 넣고 5분간 끓인 다음 냉각시키고 550nm에서 흡광도를 측정하였다⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾.

II-4. 결과 및 고찰

II-4-1. 균주의 분리 및 동정

여러 종류의 분리원에서 분리한 샘플을 고체배지에 평판 도말하였다. 그 중 우수한 콜로니를 형성한 것을 질산화 균주 가운데 액체배지에 배양하고 다시 고체배지에 평판도말하는 것을 반복하여 순수 분리하였다. 표 II-2에서 보는 바와 같이 균주의 형태학적, 배양학적 특성과 생리학적 특성을 분석하여 Bergey's manual에 의해 고려해 볼 때 암모니아성 질소 산화균주는 각각 *Nitrosomonas* sp.로 추정되며 *Nitrosomonas* WS으로 명명하였다. 또한 분리된 아질산성 질소 산화균주는 모두 *Nitrobacter*로 추정되며, *Nitrobacter* WS로 명명하였다. *Nitrosomonas* WS을 28 °C에서 암모니아성 질소 산화능을, *Nitrobacter* WS를 아질산성 질소 산화능을 비교하였다. 암모니아 산화 균주인 *Nitrosomonas* WS의 산화율이 배양 4일만에 90%를 보였고, 산화가 정량적으로 발생되어 아질산으로 변화함을 보여주고 있다. 아질산성 질소 산화균주 중에는 *Nitrobacter* WS은 배양 4일만에 93%를 산화시켰음을 알 수 있다. 또한, 탈질 균주들은 동정한 결과 모두 *Pseudomonas* 속이었으며 분류학적 특성은 Fig. II-2와 Table II-3에 나타내었다. 30 °C, 교반속도 150 rpm, 배지내 pH를 6.8로 맞추고 삼각 플라스크에 각각 접종하였다. 그 중 *Pseudomonas* WS 균주를 접종한 플라스크의 질산성 질소 농도는 9시간만에 50 % 이상이 제거되었으며, 18시간만에는 모두 탈질되었다. 이것은 일반적인 활성슬러지 공법에 의한 탈질소화 능력이 20 - 30% 정도인 것과 비교해 매우 우수한 탈질능을 나타낸 것이다. 그러나 기존의 활성슬러지 공법에 적용할 경우에 탈질 박테리아의 최적 생육 환경을 어떻게 유지하는가가 해결해야 할 과제로 남게 되는데, 본 연구에서는 탈질균의 최적 생육 특성을 조사하기 위해 가장 성능이 우수한 균주로 선별된 *Pseudomonas* WS 균주를 액체 배지에 접종하고, 온도 pH, 교반속도, 초기 질산성질소 농도, 탄소원 농도의 변화를 주어 최적 생육 조건을 실험하였다.

또한, 인 축적 세균을 분리하기 위하여 토양과 하수처리장 등으로부터 수집한 활성오니를 분리원으로 하여 pH 7.6의 한천배지에 0.85 % 생리식염수로 희

석한 시료용액 0.1 mL를 도말하고 30 °C에서 3일간 배양하면서 나타난 집락을 1차 선별하였다. 이들 균주를 인을 함유한 한천배지에서 분리한 후 액체배지를 이용하여 인 축적능이 우수한 균주를 선별하였다. 분리 균주의 형태적 및 배양학적 특성을 조사하였으며, 그 결과를 Table II-4 에 나타내었다. 인 이용 분리 균주는 gram 음성의 간균이고, 크기는 0.3 - 0.35 × 1.2 - 1.3 μm 이며 편모를 가지고 있어 운동성을 가지며, 자외선 하에서 형광을 나타냈다. Nutrient agar에서 인 이용 균주의 경우는 원형의 colony를 가지며 점성이 약하고 묽은 반투명의 흰색을 나타내었다.

분리된 균주는 gelatine 액화력, 탄소원으로 citrate에 대해서 양성반응을 보였으며, 탄수화물의 산화력 및 발효력은 두 성질을 모두 가지고 있었다. 각종 당으로부터의 산의 생성 성능시험에서 분리된 균주가 음성반응을 보였으며, glucose를 산화시키는 것으로 나타났다. 분리된 균주는 탄수화물의 산화력 및 발효력을 나타내는 반면에 Bergey's Manual에 의하면 Genus *Chromobacterium*은 산화력만 가지는 것으로 기술하고 있다. 이상과 같은 형태, 생리 및 생화학적 특성의 전반적인 결과를 종합하여 Bergey's Manual에 따라 동정한 결과 *Chromobacterium*. WS로 명명하였다(Fig. II-3).



Nitrosomonas WS(I)



Nitrosomonas WS(II)



Nitrobacter WS(I)



Nitrobacter WS(II)

Fig. II-1. Microscope of *Nitrosomonas* WS(I), *Nitrosomonas* WS(II), *Nitrobacter* WS(I), and *Nitrobacter* WS(II)

Table II-2. Physiological and biochemical characterization of *Nitrosomonas* WS and *Nitrobacter* WS

Characteristics	<i>Nitrosomonas</i> WS	<i>Nitrobacter</i> WS
Morphology		
Gram strain	-	-
Cell Shape	rod	rod
Oxidation of		
NH ₃ →NO ₂ ⁻	+	-
NO ₂ ⁻ →NO ₃ ⁻	-	+
Hydrolysis of		
Gelatin	+	+
Starch	+	-
Reproduction		
Binary fission	+	-
Budding or binary fission	-	+
Motility	+	+
Utilization of		+
Glucose	+	+
Arginine	+	+
Ethanol	+	+
Citrate	+	+
Growth at		
4 °C	-	-
10 °C	+	+
20 °C	+	+
30 °C	+	+
40 °C	-	-
Denitrification	-	-
Oxidase Reaction	+	+
Catalase Reaction	+	+
Aerobic growth	+	+
Anaerobic growth	-	-



Pseudomonas WS(I)



Pseudomonas WS(II)

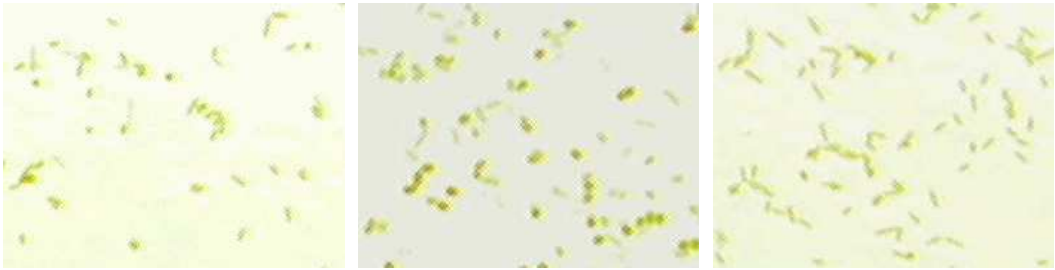
Fig. II-2. Microscope of *Pseudomonas* WS(I) and *Pseudomonas* WS(II)

Table II-3. Physiological and biochemical characterization of *Pseudomonas* WS

Characteristics	<i>Pseudomonas</i> WS
Morphology	
Gram stain	-
Cell form	rod
Hydrolysis of	
Gelatin	+
Starch	-
Reproduction	
Binary fission	-
Budding or binary fission	+
Motility	+
Utilization of	
Glucose	+
Arginine	+
Ethanol	+
Citrate	+
L-Valine	+
Growth at	
4 °C	+
20 °C	+
30 °C	+
40 °C	+
Denitrification	+
Oxidase Reaction	+
Catalase Reaction	+
Aerobic growth	+
Anaerobic growth	-

Table II-4. Physiological and biochemical characterization of Isolate

Characteristics	Isolate
Color	White
Shape	Circular
Cells Size(μm)	0.4~0.5×1.5~1.6
Shape	rod
Gram staining	-
Motility	+
Catalase Reaction	+
Oxidase Reaction	+
Hydrolysis of	
Gelatin	+
Starch	-
Reproduction	
Binary fission	-
Budding or binary fission	+
Utilization of	
glucose	+
lactose	-
maltose	-
sucrose	-
Growth at	
4 °C	+
20 °C	+
30 °C	+
40 °C	+
Nitrate reduced	+
Citrate as carbon source	+
Indole	-
Gelatin liquefaction	+
Urease	-
Aerobic growth	+
Anaerobic growth	+



Chromobacterium WS(I) *Chromobacterium*WS(II) *Chromobacterium* WS(III)

Fig. II-3. Microscope of *Chromobacterium* WS(I), *Chromobacterium* WS(II), and *Chromobacterium* WS(III)

II-4-2. 온도의 영향

암모니아성 질소의 산화능이 가장 우수한 *Nitrosomonas* WS과 아질산의 산화능이 가장 우수한 균주인 *Nitrobacter* WS를 초기 pH 7, 교반속도 200 rpm에 고정하고, 배양온도 20, 28, 35, 40℃에서 5-7일간 배양 하였다 배양 결과는 Table II-5에 나타내었다, *Nitrosomonas* WS은 28℃에서 가장 높은 암모니아성 질소 산화율을 나타내었다. 28℃의 경우 배양 5일만에 약 90%의 암모니아성 질소 제거능을 나타내었으나 20℃에서는 배양후 7일이 지나도 암모니아성 질소 산화율이 약 50%를 넘지 않았다. 이는 *Nitrosomonas* WS가 온도에 민감한 것으로 나타났다. 아질산성 질소 산화균주인 *Nitrobacter* WS도 28℃에서 가장 높은 아질산성 질소 산화율을 나타내었다. 28℃의 경우 배양 7일 후에 아질산성 질소가 완전히 제거되었으나, 35℃의 경우에는 7일 후에 약 60%의 제거능을 나타내었고, 20℃에서는 7일 후에도 제거율이 10%를 나타내고 있다. 이 역시 온도에 매우 민감함을 알 수 있었다.

또한, 탈질 균주 *Pseudomonas* WS의 온도별 특성을 조사한 결과 온도에 따른 질산성 질소 제거량과 균성장은 28, 40℃에서 우수한 탈질능을 나타내었는데, 접종 5시간 후부터 급격한 탈질을 나타내어 21시간 후에는 모든 질산성 질소가 제거되었다. 반면 20℃에서는 급격한 탈질은 일어나지 않았다. 이 실험 결과로 *Pseudomonas* WS 균주의 탈질은 30 - 40℃에서 잘 일어나는 것으로 나타났다. 통상적으로 탈질 균주의 성장온도 범위는 5 - 35℃ 사이인 것을 알려져 있으며, 특히 30℃ 부근에서 최대 성장률이 발현되는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서 분리한 *Pseudomonas* WS의 경우 30℃에서 성장률이 가장 좋은 것으로 나타났다. *Pseudomonas* WS 균주 이외에 탈질능을 가진 균주 *Paracoccus denitrificans*도 30℃에서 잘 성장하는 것으로 알려져 있다.

Table II-5. Effect of temperature on denitrification

	Temperature (°C)			
	20	28	35	40
<i>Nitrosomonas</i> WS				
Ammonia nitrogen removal (%)	50	90	75	60
<i>Nitrobacter</i> WS				
Nitrite nitrogen removal (%)	16	100	60	35
<i>Pseudomonas</i> WS				
Nitrate nitrogen removal (%)	20	100	90	90

II-4-3. 초기 배지의 질소 농도의 영향

초기 배지의 암모니아성 질소 농도를 50 mg/mL에서 300 mg/L로 각각 조정 한 후 초기 pH를 7, 교반속도를 150 rpm, 배양온도를 28 °C로 고정한 후 *Nitrosomonas* WS 균주를 이용하여 암모니아성과 질산성 질소 농도에 따른 산화속도를 측정 했다 (Table II-6). 암모니아성 질소 농도에 따른 산화속도는 100 mg/L 미만일 경우에는 7 mg/day까지 상승하다가 100 mg/L 이상에서는 점차 감소하였다. 이러한 결과는 Inamori 등이 보고한 *Nitrosomonas europaea*의 최대 산화 속도인 5 mg/day보다 높은 것으로 나타났으나 Uemoto 등이 발효한 *Nitrosomonas europaea*의 최대 산화 속도인 87.6 mg/day보다 낮은 것으로 나타났다. 초기 배지의 아질산성 질소 농도를 50 mg/L에서 300 mg/L로 각각 조정 한 후 초기 pH를 7, 교반속도를 150 rpm, 배양온도를 28 °C로 고정한 후 *Nitrobacter* WS 균주를 배양한 결과 초기 배지의 아질산성 질소 농도에 따른 산화속도는 아질산성 질소의 농도가 증가할수록 산화속도가 증가하였으며, 200 mg/L 이상에서는 약 4.2 mg/day로 산화속도가 유지되었다. 또한 탈질 균주인 *Pseudomonas* WS의 질산성 질소의 농도별 특성은 초기 질산성질소 농도에 따른 질산성 질소의 변화를 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 배지내 초기 질산성 질소 농도를 50-300 mg/L로 조정 한 후 *Pseudomonas* WS 균주를 배양 한 결과 질산성 질소 농도에 관계없이 모두 초기 4시간 동안에 배지 속의 질산성 질소의 약 50%가 제거되었으며, 12시간 경과 후 모든 질산성 질소가 제거 되었다. 고정화된 *Paracoccus denitrificans*는 질산성 질소 농도 20, 40 mg/L을 12시간만에 거의 제거된다고 하는데, 본 연구에서는 *Pseudomonas* WS를 고정 하지 않은 상태에서도 30.0 mg/L의 고농도 질산성 질소를 빠르게 탈질시키는 것으로 보아 고정화법과 병행할 경우, 처리 효과의 상승이 기대되는 우수한 균주로 판명된다.

Table II-6. Effect of initial nitrogen concentration on denitrification

	Initial nitrogen concentration (mg/mL)			
	50	100	200	300
<i>Nitrosomonas</i> WS				
Ammonia nitrogen removal (mg/day)	8.0	7.0	5.1	3.2
<i>Nitrobacter</i> WS				
Nitrite nitrogen removal (mg/day)	3.0	3.8	4.2	4.2
<i>Pseudomonas</i> WS				
Nitrate nitrogen removal (%) (After 12hr of culture)	100	100	100	100

II-4-4. pH의 영향

초기 배지의 암모니아성 질소 및 아질산성 질소의 농도를 200 mg/L로 조정 한 후 초기 pH를 5에서 10으로 조정하고, 교반속도를 150 rpm, 배양온도를 28 ℃로 고정하여 암모니아성 질소 및 아질산성 질소제거율을 검토 했다 (Table II-7). *Nitrosomonas* WS 균주에 의한 암모니아성 질소의 농도 변화는 pH 5에서 암모니아성 질소의 산화능이 가장 낮았으며, pH 7에서 가장 빨리 산화되는 것으로 나타났고, pH 8, 9, 10인 알칼리성에서 pH 6보다 산화능이 더 좋은 것으로 나타났다. 이들 결과는 Alenka 등이 발표한 결과와 유사하다. *Nitrobacter* WS 균주에 의한 아질산성 질소의 농도변화는 pH 5에서 아질산성 질소가 거의 산화되지 않았으며, pH 9에서도 산화가 거의 이루어지지 않았다. pH 6, 7의 경우에는 아질산성 질소의 산화력이 우수한 것으로 나타났다. 이것으로 미루어 보아 이 균주는 중성인 pH 영역에서 산화가 이루어지며, pH에 매우 민감한 것으로 판단된다.

탈질 균주인 *Pseudomonas* WS의 pH별 성장 특성을 조사한 결과 초기 pH에 따른 질산성 질소의 변화는 탈질균 성장에 적합한 초기 pH는 6 - 8에서 12 시간만에 거의 모두 제거되었다. 그리고 pH 9에서는 15시간 경과 후 모두 탈질 되었으며, pH 5에서는 15시간 경과 후에 약 50%의 탈질율을 나타내었다. 이 실험 결과로 *Pseudomonas* WS 균주는 넓은 pH 영역에서 잘 성장하며 약알칼리에서도 비교적 우수한 탈질능을 보였다.

Table II-7. Effect of pH on denitrification

	pH			
	5	7	9	10
<i>Nitrosomonas</i> WS				
Ammonia nitrogen removal (%)	50	100	90	70
<i>Nitrobacter</i> WS				
Nitrite nitrogen removal (%)	0	20	2	1
<i>Pseudomonas</i> WS				
Nitrate nitrogen removal (%)	40	100	70	35
(After 12hr of culture)				

II-4-5. *Pseudomonas* WS 교반 속도별 특성 결과

분리 균주의 산소 호흡에 따른 영향을 보기 위하여 교반속도에 따른 질산성 질소의 변화를 조사하였다 (Table II-8). *Pseudomonas* WS 균주는 교반속도 100 및 150 rpm에서는 15시간 경과 후, 0 rpm에서는 18시간이 경과한 후에 모두 질산성 질소가 제거되었다. 교반을 전혀 하지 않는 것보다는 교반을 하는 것이 미생물 성장 및 탈질에 조금 더 유리하다는 결론을 얻었을 뿐, 교반속도는 탈질 박테리아의 탈질능에 크게 영향을 미치지 않았다. 따라서 교반속도의 증가는 배지내 기질과 미생물과의 혼합을 증대시켜 탈질능을 향상시키는 것으로 보여진다.

Table II-8. Effect of agitation speed on denitrification

Agitation speed (RPM)	Denitrification (%/h)
0	5.5
50	8.9
100	6.6
150	6.6

II-4-6. 액체 배양에서의 인산제거 비교

Chromobacterium WS 균주를 인산 150 mg/L을 함유한 배지에 30 °C, 48시간 진탕배양하면서 시간경과에 따른 균체의 생육, 당의 소비율 및 인산의 흡수율 변화를 조사하였다 (Table II-9). *Chromobacterium* WS 생육속도가 다소 늦고 균체량도 낮았으며, 이와 비례적으로 인산의 흡수도 지연되어 32시간 이후에 92% 수준의 흡수율을 나타내었으며, glucose 이용은 24시간 후에 빠른 소비율을 보였다. 인산의 배양 초기농도를 여러 균주에서 비교 실험한 결과, *A. globiformis*가 32시간 이후 약 78%로 최대흡수율을 보였으며, 인산 소비에 있어 중요 문제점으로 많은 세균에서 성장 중 또는 성장 중지 후 인산의 분비가 있는데 40시간까지 흡수농도를 유지하여 조사한 균주 중 효과적으로 인산을 소비하였으며, *Acinetobacter calcoaceticus*가 배지 중, 63 %로 최대흡수를 보였으나, 탄소원의 소비로 성장이 중단된 몇 시간 후 흡수된 인산의 분비가 관찰되었다.

Table II-9. Comparison of *Chromobacterium* WS, *A. globiformis*, and *A. calcoacetius* on phosphorus removal

Strains	Phosphorus removal(%)
<i>Chromobacterium</i> WS	92
<i>Acinetobacter globiformis</i>	78
<i>Acinetobacter calcoacetius</i>	63

II-5. 결론

본 연구에서는 질소, 인을 제거해 줄 수 있는 미생물을 토양 및 활성슬러지로부터 분리하여 균주의 특성을 밝히며, 질소 자화능을 조사하여 실처리 공정에 적용할 수 있는 균주를 개발하고 우수한 균주를 선별하여 생화학적 특성과 균주 성장 특성을 조사했다. 암모니아성 질소산화균주(*Nitrosomonas* WS(I), *Nitrosomonas* WS(II)), 아질산성 질소산화균주 (*Nitrobacter* WS(I), *Nitrobacter* WS(II)), 탈질화 균주(*Pseudomonas* WS(I), *Pseudomonas* WS(II)), 인축적 균주 (*Chromobacterium* WS(I), *Chromobacterium* WS(II), *Chromobacterium* WS(III)) 등 성능이 우수한 균주를 분리하였다. 암모니아 산화 균주인 *Nitrosomonas* WS의 산화율이 배양 4일만에 90%를 보였고, *Nitrobacter* WS은 배양 4일만에 93%를 산화시켰음을 알 수 있다. *Pseudomonas* WS는 질산성 질소 농도는 9시간만에 50% 이상이 제거되었으며, 18시간만에는 모두 탈질되었다. 또한 *Chromobacterium*. WS는 gram 음성의 간균이고, 크기는 $0.3 - 0.35 \times 1.2 - 1.3 \mu\text{m}$ 이며 편모를 가지고 있어 운동성을 가지며, 자외선 하에서 형광을 나타냈다. Nutrient agar에서 인 이용 균주의 경우는 원형의 colony를 가지며 점성이 약하고 묽은 반투명의 흰색을 나타내었다. 또한 이 균주는 gelatine 액화력, 탄소원으로 citrate에 대해서 양성반응을 보였으며, 탄수화물의 산화력 및 발효력은 두 성질을 모두 가지고 있었다. 각종 당으로부터의 산의 생성 성능시험에서 분리된 균주가 음성반응을 보였으며, glucose를 산화시키는 것으로 나타났다. 28°C에서 *Nitrosomonas* WS은 가장 높은 암모니아성 질소 산화율을 나타내었다. 또한, *Pseudomonas* WS의 질산성 질소 제거량과 균성장은 28-40 °C에서 우수한 탈질능을 나타내었다. 암모니아성 질소 농도에 따른 산화속도는 100 mg/L 미만일 경우에는 7 mg/day까지 상승하다가 100 mg/L 이상에서는 점차 감소하였다. *Nitrobacter* WS은 아질산성 질소 농도에 따른 산화속도는 아질산성 질소의 농도가 증가할수록 산화속도가 증가하였으며, 200 mg/L 이상에서는 약 4.2 mg/day로 산화속도가 유지되었다. 또한 *Pseudomonas* WS는 질산성 질소 농도에 관계없이 모두 초기 4시간 동안에 배지 속의 질산성 질소의 약 50%가 제거되었으며, 12시간 경과 후 모든 질산성 질소가 제거되었다. pH 5에서 *Nitrosomonas* WS는 암모니아성 질소의

산화능이 가장 낮았으며, pH 7에서 가장 빨리 산화되는 것으로 나타났고, pH 8, 9, 10인 알칼리성에서 pH 6보다 산화능이 더 좋은 것으로 나타났다. *Nitrobacter* WS는 pH 5에서 아질산성 질소가 거의 산화되지 않았으며, pH 9에서도 산화가 거의 이루어지지 않았다. pH 6, 7의 경우에는 아질산성 질소의 산화력이 우수한 것으로 나타났다. *Pseudomonas* WS은 초기 pH는 6 - 8에서 12시간만에 거의 모두 제거되었다. 그리고 pH 9에서는 15시간 경과 후 모두 탈질되었으며, pH 5에서는 15시간 경과 후에 약 50%의 탈질율을 나타내었다. 분리 균주의 산소 호흡에 따른 영향을 보기 위하여 교반속도에 따른 질산성 질소의 변화를 조사한 결과 *Pseudomonas* WS는 교반속도 100 및 150 rpm에서는 15시간 경과 후, 0 rpm에서는 18시간이 경과한 후에 모두 질산성 질소가 제거되었다. *Chromobacterium* WS는 인산 150 mg/L을 함유한 배지에 생육속도가 다소 늦고 균체량도 낮았으며, 이와 비례적으로 인산의 흡수도 지연되어 32시간 이후에 92% 수준의 흡수율을 나타내었으며, glucose 이용은 24시간 후에 빠른 소비율을 보였다.

제 III 장. 총인의 제거를 위한 생물막의 제조

III-1. 연구배경 및 목적

폐수처리 방법에는 물리적, 화학적, 생물학적 방법이 있는데, 일반적으로 생물학적 처리방법은 경제적이고, 운전이 용이하여 처리장으로부터 제 2의 오염물질 발생할 위험성이 적다는 등의 장점 때문에 관심의 대상이 되고 있다⁽⁵¹⁻⁵³⁾. 그러나 생물학적 처리는 부하변동에 대처하기 어렵고, 사후 슬러지를 처리하는 단계를 거쳐야 하는 등의 문제점이 있을 뿐만 아니라 발생하는 슬러지 처리에도 그 문제점을 보이고 있다⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾. 따라서 생물공정에 의해 발생하는 문제점들을 해결하기 위해서 생물막⁽⁶³⁻⁶⁷⁾(Biofilm)에 의해 폐수를 제거하는 방안이 다각도로 모색되고 있다.

생물막법은 담체의 표면에 형성된 생물막과 폐수를 접촉시켜서 폐수중의 오염물질을 제거하는 공정이다. 하천의 바닥에 있는 자갈의 표면은 세균, 조류, 원생동물, 운충류등의 미생물이 구성하는 Slime(일종의 생물막)으로 덮여져 있으며, 하천의 자정 능력은 이러한 Slime에 의존하고 있다. 이와 같은 생물막에 의한 정화력을 반응조내에서 인위적으로 고효율화시킨 처리법이 생물막법이다. 즉, 하천에서는 생물막이 바닥에만 존재하고 있으나 생물막법에서는 단위체적당 생물막의 표면적을 현저하게 증가시켜 생물막과 폐수와의 접촉이 충분하게 이루어지도록 하고 있다.

생물막은 부유증식에 대응하는 미생물의 서식 형태로서, 얇은 하천에 있는 세균의 90%이상이 이러한 생물막을 형성한다고 한다. 최근에는 친환경소재를 이용한 생물막 의해 폐수를 처리하는 방안이 연구되고 있다⁽⁵⁶⁻⁶²⁾.

환경소재 중에서 황토⁽⁶⁸⁻⁷⁴⁾는 건축자재, 황토방, 황토침대, 요업원료, 의약품 등의 다양한 분야에서 이용되고 있으며, 물고기 양식에서는 어병의 예방 및 치료에 이용하고 있는데 황토의 미립 현탁액은 점토광물의 흡착성 및 이온교환성에 의한 것이고, 해양의 적조제거에는 주로 점토광물의 흡착 및 응집현상을 이용한 것이다. 이러한 흡착성과 응집성 등의 황토 특성은 폐수내의 인 제거에도 효과가 있음이 알려져 황토에 의한 인제거 연구가 다각도로 진행되고 있다.

이러한 황토의 특성은 수처리 분야에서 미생물의 서식지로써 뿐만 아니라 인

성분의 흡착능에 응용 가능하게 하므로 본 연구에서는 황토의 성분, 황토볼의 소성온도, 크기, 폐수의 온도 및 pH 등의 변수 및 회분식 및 연속식 실험을 통하여 폐수처리에서 미생물 막 형성 및 인 제거용 담체로써 황토분말을 소성하여 황토볼 담체를 개발하였다

III-2. 이론

III-2-1. 생물막 이론

생물막(두께 80 μm 이하)의 형성은 유체의 마찰력이 크지 않을 때, 그림 III-1와 같이 진행되며 물리, 화학, 생물학적인 현상들이 복합적으로 작용하여 형성된다. 생물막법 정화원리의 메커니즘은 활성슬러지법의 분산 플록에 의한 정화작용을 가미한 것으로 먼저 고정 생물막에 의한 정화기능을 검토하면 주로 용존성 물질의 제거와 부유성 물질의 제거로 구분하여 수학적 모델을 고려하여야 하나 이들 전체를 해명할 수 있는 모델은 아직 없다. 또한 생물막 정화 기구를 총괄하여 계통적 정수와 변수를 해석하여 수량적으로 조립, 이를 실용화를 하기에는 어렵다. 여기에서 발생하는 생물막은 박테리아를 주체로 하고 Algae를 함유치 않으며 원생동물, 윤충류, 갑각류, 섬모충류, 폐류 등 많은 후생동물로서 천연 하천의 하상과 비슷한 생태계를 나타낸다⁽⁶³⁻⁶⁷⁾.

오·폐수중의 유기물을 산화분해 시키는데 필요한 산소(공기)는 모듈 밑이나 옆으로부터 산기시켜 모듈 비충진부에서는 상향류, 모듈 충진부에서는 하향류시켜 생물막과 반복접촉 정화시킨다. 정화기구 해명상 중요한 점은 비산 플록과 고정막과의 비율이다. 대표적인 처리공법상 생물체의 고정 및 비산상태가 살수여상에서는 고정생물막이 100%인 반면, RBC나 HBC법은 50% 전후이다. 접촉제가 없는 부분이 많고 이로 인하여 비산 생물 플록의 점유 용적이 크면 정화율에 미치는 영향도 그만큼 크다. 접촉재의 질과 모양도 천차만별하여 정화 특성도 또한 다르다.

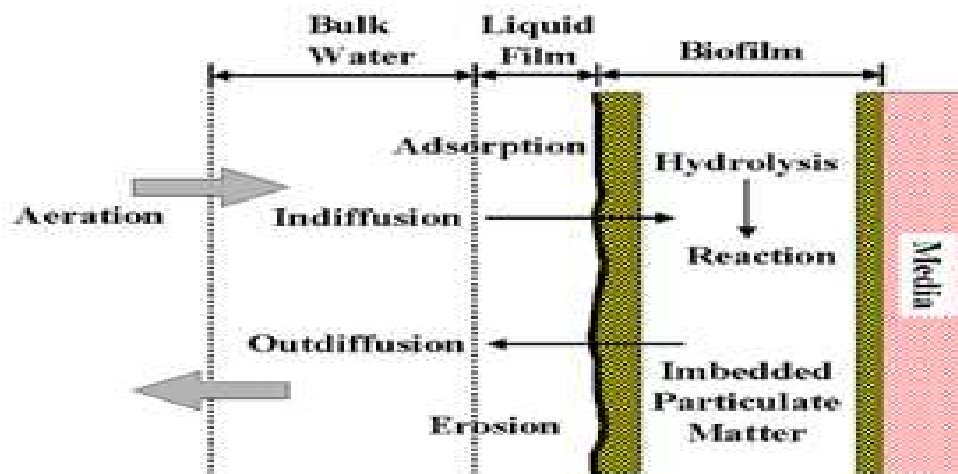


Fig. III-1. Mechanism of biofilm filter formation

III-2-2. 생물막의 특성

가) 미생물학적 특성

- (1) 정화에 관여하는 미생물층의 다양성이 높다.
- (2) 생물막의 각 단계에 있어서 우점종이 다르다.
- (3) 먹이사슬이 길게 된다.
- (4) 질화세균 및 탈질세균이 잘 증식한다.

나) 처리 특성

- (1) 수량, 수질의 변동에 강하다.
- (2) 저온 제거율이 높다.
- (3) 고액분리가 좋다.
- (4) 저농도의 하수를 처리할 수 있다.
- (5) 슬러지발생량이 적다.

III-2-3. 미생물의 고정화

가) 생물담체의 형상

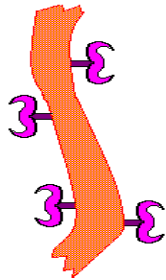
생물막법⁽⁷⁵⁻⁷⁸⁾에서 이용되고 있는 생물담체는 최근에 활발하게 개발되어 현재는 다양한 형상의 생물담체가 시판되고 있다. 생물담체를 개발할 경우에는 생산비용의 안정화, 폐색현상을 최소로 줄일 수 있는 구조, 내구성 등의 문제를 신중히 고려해야 한다. 생물담체의 성능은 하수의 성상, 폭기방식에 영향을 받으며 폐색방지를 위한 생물막 두께의 유지, 생물막이 필요로 하는 용존산소농도를 충분히 유지해야 한다. 생물담체의 직경은 표면적과 공극량이 결정하며, 직경이 작을수록 표면적이 크나 간극이 작아 생물막 폐색의 원인이 되기도 한다. 특히, Ring Lace나 Bio 모듈의 경우 설치간격을 적절히 유지하는 것이 필요하다. 종래의 접촉재는 비표면적을 크게 하여 수중의 생물을 부착시키는 수단에 불과하여 재질로는 내식성의 염화비닐, 폴리에틸렌, 발포 폴리에틸렌, F.R.P 등의 합성수지를 사용하였고 그 모양은 주로 평판, 파판, 망판을 사용하

따라서 생물막법의 단점을 보완시키지 못하였다. 그러나 근래에는 HBC RING 이라는 새로운 접착제를 개발하여 생물막법의 장점을 최대한 살리면서 단점을 어느 정도 저감시키고 있다. HBC RING의 재질은 폴리염화 비닐리덴(薩)이고, 실 직경은 100 - 200 μm 의 가는 실이다. 그의 재질은 부유성이 매우 우수한 재질로서 어느정도의 탄성을 갖고 있다. 이러한 재질을 중심으로 그의 외부에 일정길이인 다수의 Loop를 형성시킨 것으로 면상접착제에 비교하여 수중의 미생물을 신속히 부착시키고 가는 실에 부착된 생물들은 급수적 증식(Logarithm Growth)을 반복 결국 RING전체의 부착슬러지에 의하여 붕상이 된다. 이때 부착표면부터 먼저 산소가 소비되고 심부에 이를수록 산소량은 감소되며 통성 또는 편성 혐기성 상태를 나타낸다. 원래 혐기성의 저점성균은 탈락하기 쉬우나 HBC RING은 Filament의 Loop상으로 고점도의 호기성균이 360도로 둘러 쌓여 이것이 탈락을 방지하는 효과를 갖는다. 이러한 상태의 HBC RING에 부착된 생물막은 박테리아로부터 후생 미생동물에 이르기까지 생물집단이 형성되어 종래의 접착제와는 비교될 수 없는 양과 종류의 생물군이 부착되게 된다. 결국, 유입유기성(BOD+SS) = (FOOD)은 접착제 부착 생물군과의 상호 생물학적 반응(F/M)에 의하여 정화된다.

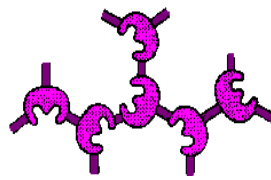
나) 고정화 방법

미생물의 고정화법⁽⁷⁹⁻⁸²⁾은 그림 III-2과 같이 담체결합법, 가교법 및 포괄법으로 분류된다. 담체결합법은 수중에 불용성의 담체표면에 미생물을 고착시키는 방법이며, 가교법은 2개 이상의 관능기를 가지는 시약으로 가교시키는 방법이고, 포괄법은 미생물을 격자내에 고정시키거나(격자형) 폴리머의 피복에 의해 피복하는 방법(마이크로캡슐)이다. 하수처리분야에서 이용되고 있는 살수여상, 회전원판 및 유동상법 등의 생물막처리는 각각 고착시키는 담체결합법이라 할 수 있다. 고형물의 표면에는 미생물과 유기물이 부착해서 미생물이 증식하는 동시에 세포의 폴리머 등이 생산되어 생물막이 형성된다. 생물막의 두께가 기질이 투과하는 두께(유효두께)이상으로 되면 그 두께보다 내부에 존재하는 미생물의 활성은 저하되고 마찰 저항도 크게 되므로 생물막의 탈리가 쉽게 되며, 생물막 표면의 유속이 빨라져도 탈리가 일어나게 된다. 생물을 고착시키는 담

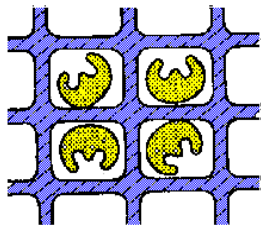
체로는 다당류, 불활성단백질, 합성수지, 합성고분자 및 무기물이 이용되지만 하수처리에 이용되는 것은 값이 싸고 내구성이 있는 재질로 하지 않으면 안된다. 주로 사용되는 담체로 종래의 쇠석 대신 플라스틱이 이용되고 회전원판의 재질도 다양한 종류의 플라스틱이 이용되고 있다. 유동층식 활성슬러지법에서는 활성탄, 모래, 안트라사이트 등과 같은 무기물질이 이용되고 있다. 혐기성 소화에는 제올라이트, 용융슬래그 등 무기물질 및 가공제품이 이용되고 있다. 가교법은 글루타르알데히드를 이용해서 세균을 가교하는 방법이 개발되어 있지만 하수처리에서의 적용은 적당하지 않다. 활성슬러지의 플록에는 미생물이 생산하는 다당류와 단백질을 이용하여 응집을 하는 플록도 포함되어 있다고 생각된다. 포괄법에 의한 미생물의 고정화는 생물공학의 발전과 함께 급속도로 발달했다. 포괄법은 반응조내에 응용미생물을 고농도로 유지할 수 있는 것으로 온도, pH 등 환경조건의 악화에도 대응할 수 있게 된다. 포괄법에 이용되는 고분자 소재로는 콜라겐, 젤라틴, 한천, 셀룰로오스, 아세테이트, 에폭시수지, 광경화성수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등이 이용되고 있으며 포괄법을 응용하는 하수처리는 실용화되어 있지 않지만 실내 실험연구로는 고농도 BOD의 처리, 질화 및 탈질효율화가 가능하다고 알려져 있다. 한편 인공적인 방법을 이용하지 않고 혐기처리에 있어서 자연적으로 메탄균을 고정화하는 방법(그래놀화)이 보고되고 있으며, 고농도의 유기폐수를 상향류 슬러지 여상법에서 처리할 때 실제로 형성이 된다. 그래놀의 내부에는 고농도의 메탄균이 존재한다.



<carrier-binding>



<Cross-linking>



<entrapped in a matrix>



<entrapped in droplets>

Fig. III-2. Immobilization design of biocatalyst

III-2-4. 담체의 종류

1) 살수여상법용 담체

담체는 내구성이 있어야 하며 미생물에 의해서 분해되지 않는 재료, 표면에 거칠고 표면적이 넓은 것을 사용한다⁽⁸³⁻⁸⁶⁾. 석영, 조면암, 안산암, 화강암 등의 쇄석을 사용하거나 슬래그, 목재 또는 플라스틱류 등의 담체를 사용해야하며, 쇄석의 직경은 표준 여상에서는 25 - 50 mm 정도, 고속 살수여상에서는 50 - 60 mm 정도, 살수여상의 밑바닥 부분의 집수용 유공판으로부터 20 - 30mm의 높이에는 직경 100 - 150 mm 정도의 쇄석을 설치하여 유공판이 폐쇄되지 않도록 한다. 또한 사용되는 담체는 규정된 크기 이하의 작은 담체가 살수여상에 혼입되어서는 안되며, 담체의 조건은 다음과 같다.

- 담체 표면은 생물막 부착이 잘 되도록 거칠할 것
- 담체 표면은 단위용적당의 표면적이 크고, 적도의 공극률을 가지며, 통기성이 좋을 것
- 하수에 의한 침식, 풍화작용 등에 대해서 내구성의 내화학적일 것
- 단가가 싸고 입수가 쉬울 것
- 입경이 비교적 균일한 것을 사용할 것
- 미생물에 대하여 독성이 없을 것

2) 회전원판법(RBC; Rotating Biological Contactor)용 담체

RBC 공정⁽⁴⁰⁾은 부착성장 공정 중 고정 막 공정으로서 플라스틱 담체를 사용하여 원판 또는 원형물을 수평축에 장치하여 사용한다. 이 축은 대략 40% 정도의 담체 표면이 수중에 잠기도록 하여 회전하는 반응기로 구성한다. 접촉원판은 대략 지름이 3.6 m 이하이고, 축의 길이는 8.2 m 이하로 구성된다. 설비의 크기는 우선적으로 물질전달의 한계를 고려한 것이다. 담체는 표면 개질을 하는데 이는 일반적으로 제작용체에 따라서 특이성을 갖으며, 표면적의 최대화, 표면에 대한 수류 및 흐름을 최대화 할 수 있도록 구성한다. 담체는 일반적으로 2가지 형태가 쓰이는데 표준형은 하나의 구동축에 9290 - 9660 m²의 표면적을 가지며, 고밀도형은 동일한 구동축에 13940 - 14490 m²의 표면적을 갖는

다. 고밀도 담체의 경우 담체 표면간의 간격이 감소하므로 이 담체의 사용은 분리형 질산화 공정이나 유기물제거/유기물제거-질산화 복합공정에서 후단과 같은 생물막의 형성이 적은 곳에 사용 되었다.

3) 충전상 반응기법(PBR; Packed Bed Reactor)용 담체

1975년, 석재, 자갈, antrasite 또는 불규칙한 플라스틱 모형을 포함하는 여러 형태의 담체가 고정상 반응기의 현장실험에서 성공적으로 사용되었다고 보고되었다. 보다 최근의 연구에서 사용된 담체는 불규칙하거나, 또는 다공성의 골이 파인 담체를 사용하였다. 담체(Filter)는 Shale이나 Silica 등과 같이 거칠고 고밀도인 구형의 물질이 사용되는데 미생물의 부착성장을 위한 담체 기능을 할뿐만 아니라 여과기능을 훌륭히 해내므로 본 시스템은 별도의 沙 여과시설 또는 최종침전지를 갖추지 않아도 되는 장점을 보유하고 있다.

4) BAF(Biological Aerated Filters)용 담체

생물막⁽⁶⁷⁾은 Bacterial cells, 박테리아에 의해 생성된 Extracellular polymers, Lysis와 hydrolysis product, Attached organic matter와 Inorganic matter로 구성되어 있다. 이런 구성물질은 생물막의 강도, Elasticity, Sorption capacity for adsorbents 등의 특성들을 결정한다. BAF system에서 생물막의 거동은 매우 중요하며, Attachment와 Detachment, Frictional resistance in conduit channel, Adsorption of solids from bulk liquid, Clogging of biofilter 등과 같은 현상에 특히 중요한 영향을 준다. 생물막의 물리적인 구조와 물리화학적 특성은 유체의 전단력, Feeding pattern, 기질의 종류와 부하에 영향을 받는다. 이런 특성은 대개 Organic and inorganic constituents, Macromolecular composition - molecular weight, Charge density, Hydrophobic/hydrophilic property, Neutralizing ions properties 등에 의해 판단된다.

따라서 생물막의 Macroscopic 성질의 변화는 Microbial population의 변화와 Bacterial polymer production physiology 변화로부터 pH나 Ionic composition 과 같은 환경적인 인자의 변화를 반영한다⁽⁴²⁻⁴⁴⁾의 연구에서 보여준 일반적인 생물막 구조는 다공성의 Heterogeneous한 구조로 밝혀졌다.

BAF공정에서의 담체 표면에 형성된 생물막 두께 특성은 RBC 또는 Trickling filter공정에서보다 규칙적인 역세 때문에 매우 얇지만 담체지름이 2 - 6 mm로 매우 작기 때문에 유로의 지름이 매우 작다. 따라서 이 좁은 유로에서의 부유고형물의 포획은 다른 생물막공정 보다는 매우 높게 나타나 별도의 침전조가 없이도 매우 훌륭한 고액분리능력을 보이고 있다. 아직 BAF공정에 대한 생물막의 특성에 대하여 별도로 발표된 문헌이 없기 때문에 더 정확히 정의할 수 없어 좀 더 면밀한 연구가 필요하다고 하겠다. 일반적으로 담체입자의 크기가 클수록 담체층 내의 고형물(SS 및 미생물증식) 축적능력이 증대되며, EPA에서 제시한 담체 크기 따른 고형물축적능력(Solid Storage Capacity)을 소개하였다. 입자크기가 클수록 고형물축적능력은 증대되지만 반대로 처리수의 SS농도는 나빠진다. 따라서 입자의 크기는 고형물 축적부하(SS 포획과 유기물, 질소의 생물학적 분해에 따른 미생물증식)와 처리수 목표 수질을 감안하여 설정하여야 한다. 일단 담체의 크기가 결정되면 담체 모양에 따라서 비표면적과 여층의 공극률이 달라진다. 담체 모양이 구형에 가까울 수록 공극률은 작아지게 된다. 담체밀도는 역세기 최소부상유속(Minimum fluidizing velocity)에 영향을 주며 담체의 Bulk Density가 낮은 경우 운전이나 역세시에 담체의 손실을 가져오게 되며, 높은 경우는 역세수량이 많이 필요하게 되어 1.3 - 1.4 kg/L의 밀도를 갖는 담체가 최적한 것으로 제시되고 있다⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾. 내부공극(Internal porosity)와 비표면적(Specific surface area)은 담체의 표면거칠기를 반영하고 이 두 값이 낮을 경우 담체 표면거칠기는 증대되며, 이것은 Biomass의 부착성을 증대시키지만 역세운전시 탈리성이 떨어져 정상적인 고형물의 배출이 어렵고 담체층내에 지속적으로 SS가 축적될 가능성이 있다. BAF공정에 필요한 담체는 적절한 미생물 부착성과 탈리성을 갖는 담체가 필요하고 내부공극의 값은 0.05 - 0.1 m³/m³ 정도가 적당하며, 비표면적은 1.0 - 4.0 m²/cm²가 적절한 것으로 판단되었다.

5) 황토볼 담체

자연상태의 황토⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾는 주로 규소 및 알루미늄을 포함하는 층상구조를 하고 있는 각종 점토와 철 및 기타 미량금속을 포함하는 불순물로 된 금속산화물

(metal oxide)로써 우리나라 전역에 널리 분포되어 있다. 일반적으로 층상구조가 파쇄된 금속산화물은 건조한 상태에서는 표면의 금속이온이 완전한 격자구조를 이루지 못하나 물속에서는 빈 격자구조에 화학적 흡착반응이 일어나 물분자와 결합하므로써 표면 수산기 그룹을 형성한다. 금속산화물의 표면과 물 사이의 계면에서는 전형적인 산염기반응이 일어나서 수중의 금속산화물의 표면에는 pH변화에 따라 산성단과 염기성단이 형성된다. 따라서 금속산화물의 표면 수산기 그룹은 수소이온을 결합하거나 방출할 수 있는 양쪽성 표면전하를 띄게 된다. 금속산화물의 표면전하의 극성과 크기는 용액의 수소이온과 수산이온의 농도에 의하여 결정된다. 이러한 황토의 장점 및 특성을 정리하면 다음과 같다.

- 생물에 무해<국립수산진흥원, 일→해양 오염 방지법>
- 재료구입 비용이 저렴
- 자연정화 및 자연 생태계 물질 순환이 잘됨
- 응집성, 흡착이 강함 (해수영양물질, 미소 plankton)
- 알칼리성이고, 산성화된 황토는 해수 등에 알루미늄 ion을 용출
→ 적조미생물과괴
- 화학적특성 : 하전력 및 ion 치환의 차이로 볼 때, 양쪽성 표면전하를 가지고 있으며, 수중·해수중에서 음전하를 띠고 산화·환원전위 값이 -11.2 mV, pH를 7.0 까지 감소시키는 성질이 있다.
- 규산염, 알루미늄등 결정수나 금속 ion 의 치환정도에 따라 성질이 다르게 나타난다(응집, 흡착력의 차이가 현저함.).
- 3층구조인 Mont-Morllnite 와 2층구조인 Ka-olinite 계와의 비교에서 Mont-Morllonite가 현저하게 강함.

III-3. 실험 재료 및 방법

III-3-1. 시약 및 재료

인제거용 담체인 황토볼은 직경이 2 - 4 및 5 - 10 mm, 소성온도가 860 및 960 °C이고 holding time을 30 min의 조건으로 제조하였다. 폐수처리용 황토분말은 경남 진주산 및 전남 무안산 황토를 사용하였다. 시약으로는 Ammonium-Molybdate-Tetrahydrate는 Showa 특급제품을, Glucose, NH₄Cl, KH₂PO₄, NaHCO₃, FeCl₃, KCl, MgSO₄·7H₂O, CaCl₂·2H₂O, 및 Ascorbic Acid 등은 Junsei 특급제품을 사용하였다.

III-3-2. 황토볼의 물리적 특성

황토볼은 소성온도 및 직경이 각각 (860 °C, Dia. 5-10 mm), (860 °C, Dia. 2-4 mm), (960 °C, Dia. 5-10 mm), (960 °C Dia. 2-4 mm)(이하 각각의 황토볼을 A, B, C, D로 칭한다.)의 4종류를 그림 III-3과 같은 방법에 의해 제조하여 인제거 및 생물막 형성용 담체로 사용하였다. 압축강도는 UTM (Shimadzu, HS-1000D)으로 5 및 10 k_{gf}의 하중, 3 mm/min의 속도로 측정하였다. 기공율, 비중, 흡수율 등은 KSL 3114의 측정방법에 의거하여 측정하였다. 황토볼을 2시간 동안 끓인 후에 포수 시료의 수중중량 및 중량을 측정하였으며, 건조중량은 110±5 °C를 유지하여 항온기에서 건조 후에 항량이 되었을 때의 무게를 측정하였고, 다음 계산식에 의거하여 부피 비중, 겉보기 기공율, 흡수율 등의 물리적 특성을 계산하였다.

$$\text{겉보기 기공율(\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100$$

$$\text{부피비중} = \frac{W_1}{W_3 - W_2}$$

$$\text{흡수율(\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100$$

$$\text{겉보기 비중} = \frac{W_1}{W_1 - W_2}$$

W_1 : 시료의 건조중량, W_2 : 포수시료의 수중중량, W_3 : 포수시료의 중량

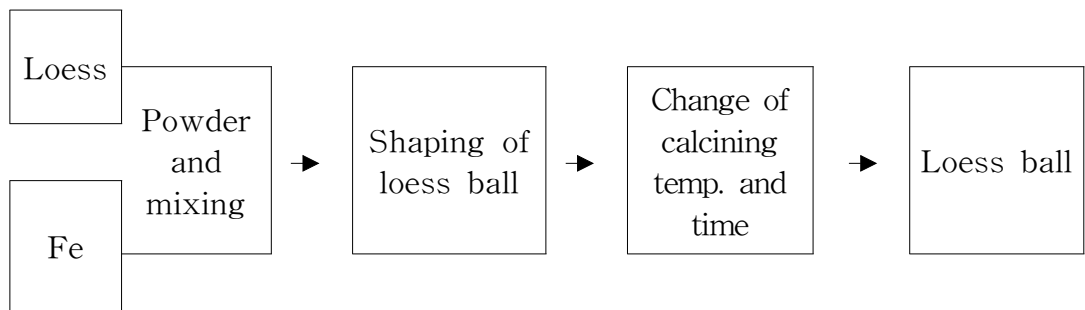


Fig. III-3. Manufacture process of loess ball for wastewater treatment

III-3-3. 화학성분분석

황토의 화학성분 분석에 사용된 SEM(Jeol, Mod. 840A) EDS는 진공도 0.15 Torr, 6 - 7 mA, 5분간 입자표면을 99.99%의 gold를 사용하여 200 - 300 Å의 두께로 피복하고 가속전압 20 KV에서 촬영하였다. 인산염의 농도 측정은 환경오염수질 공정시험법인 아스코르빈산 환원법에 의해 측정하였다.

III-3-4. 인의 제거능 실험

회분식 반응에서는 황토볼의 크기, 소성온도, 합성폐수 온도 및 pH의 조건변화가 인 흡착제거에 미치는 영향을 알기 위해서 표 3.6과 같은 조건변화를 주어 실험하였다. 황토분말의 경우에 KH_2PO_4 용액($\text{PO}_4\text{-P}$ 1000 mg/L) 100 mL에서 전남 무안산 및 경남 진주산의 황토분말 10 g을 20°C, rpm 150의 조건으로, 황토볼의 경우에는 KH_2PO_4 용액($\text{PO}_4\text{-P}$ 5 mg/L) 200 mL에서 황토분말과 동일한 조건으로 인 제거능을 살펴보았다. 또한 KH_2PO_4 용액($\text{PO}_4\text{-P}$ 1000mg/L) 300 mL와 담체(황토, 점토, 황토볼, 벤토나이트볼) 50 g을 glass bottle 500 mL에 넣고 15°C, rpm 150의 조건으로 담체 재료에 따른 인 흡착능을 살펴보았다. 연속흐름에 의한 인 흡착능 실험의 경우에는 아크릴 원통(직경 8 cm, 높이 60 cm)에 황토볼 담체를 50 cm의 높이로 채워진 반응기에 인의 농도가 5 mg/L 인 인공 인폐수를 35 mL/min의 속도로 실온에서 통과시켰으며, 황토볼의 크기 및 소성온도, 인공폐수의 온도 및 pH의 변화를 주어 인 제거능에 주는 영향을 살펴보려고 하였다.

III-3-5. 생물막 생성 실험

아크릴 원통(직경 9 cm, 높이 80 cm), 황토볼 높이 70 cm, 실온, 유입공기의 속도 2 L/min, 활성 슬러지 유입속도 20 mL/min으로 3일간 슬러지를 통과시켜 생물막을 입힌 다음 10일 동안 COD가 200인 합성폐수로 실험하였다.

Table III-1. Operation conditions for removing the phosphorus in batch mode

Variables	Conditions
Size of loess ball	Dia. 5 - 10, 2 - 4 mm
Calcining temperature of loess ball	860, 960 °C
Temperature of phosphorous solution	20, 25, 30 °C
pH conditions of phosphorous solution	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

III-4. 결과 및 고찰

III-4-1. 황토볼의 성분분석 및 물리적 특성

황토의 EDS에 의한 성분분석결과 규소 및 알루미늄 성분이 주종을 이루었고, 결과는 표 III-2과 같다. 철의 함유량을 보면 전남 무안산이 17.1%, 경남 진주산이 13.4정도를 보였으며, 알루미늄과 규소의 함유량은 각각 28.7, 19.78 및 49.6, 58.51%의 함유량을 보여 주고 있다. 황토볼의 경우에는 알루미늄이나 규소의 성분 함량은 별 차이를 보이고 있지 않으나 철의 함량의 경우 황토볼 A가 17.3 %로 가장 많았다. 황토 분말 및 황토볼에 포함된 알루미늄, 철 등이 비교적 많이 포함되어 있어 수중에서 이들은 수화금속산화물(hydrous metal oxide)로써 무기 이온에 대한 친화력을 보이게 되고 인성분을 제거하게 된다. 황토볼 크기 및 소성온도의 변화에 의한 물리적 특성(압축강도, 겉보기 기공율, 겉보기 비중, 부피비중, 물의 흡수율)의 변화는 표 III-3에 나타낸 바와 같이 소성온도의 증가가 압축강도, 비중을 증가시킴을 보여주고 있다.

Table III-2. Chemical compositions of loess powder and ball using EDS

Sample \ Components (%)	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Dia. 5-10 mm, Calcining temp. 860 °C	0.64		20.18	54.32	5.26		1.61	0.67	17.34
Dia. 2- 4 mm, Calcining temp. 860 °C	0.94	1.01	21.23	55.76	5.00	0.71	1.50		13.88
Dia. 5-10 mm, Calcining temp. 960 °C	1.20	1.69	22.59	54.25	4.35	1.11	1.25		13.57
Dia. 2- 4 mm, Calcining temp. 960 °C	0.50	1.12	21.54	55.96	5.34	0.43	0.81	0.19	14.07
Loess(Muan Chonnam) powder		0.47	28.71	49.56	2.91		1.21		17.14
Loess(Chinju Kyongnam) powder		1.04	19.78	58.51	5.35	0.66	1.22		13.43

Table III-3. Physical specifications of loess ball using EDS

	Compressing strength(k _{gf})	Apparent porosity rate(%)	Apparent specific weight	Bulk specific weight	Water absorption rate(%)
A	6.97	37.2	2.697	1.693	22.0
B	2.66	32.3	2.605	1.764	18.3
C	15.25	32.4	2.646	1.789	18.1
D	5.85	31.6	3.040	2.080	15.2

III-4-2. 황토에 의한 인 제거 효과

회분식에 의한 50g 담체의 인 흡착에 대한 실험결과는 Break point에서 시간과 흡착된 인의 농도를 표 III-4에 나타내었다. 인의 흡착능은 무안산 황토분말인 G가 12시간동안 414 mg/L의 제거농도를 보여 가장 좋은 결과를 보였다. 벤토나이트 볼의 경우는 거의 흡착능을 보여주지 못하고 있다. 황토를 소성하는 경우에는 소성온도가 증가하면 흡착능이 감소하며, 볼의 크기가 작을수록 제거능이 좋은 결과를 보여주고 있다. 또한 1000 mg/L의 인산염 용액 100 mL에서 무안산 황토분말 10 g과 경남산 황토분말 10 g으로 제거능을 살펴본 결과 break point에서의 제거된 인산염의 농도가 각각 55.8 및 30.4 mg/L으로 나타나 알루미늄 및 철의 성분이 많은 무안산 황토가 제거율이 높아 위 사실을 입증해 주는 결과를 얻었다. 따라서 같은 황토라도 구성성분에 따라 제거율이 다르므로 성분이 사전에 조사되어야 함을 보여준다. 황토볼은 황토 분말에 비하여 인 제거능이 저하되었다. 이것은 황토분말상의 구조가 2 : 1의 양극공극 구조로 층간거리는 15Å으로 상당히 넓고 용액이 산성으로 됨에 따라서 음이온 교환능력(cation-exchange capacity, CEC)이 증가되어 우수한 제거능을 나타내는 반면 황토볼이 소성되면 이러한 구조가 깨지고 표면적이 감소하게 되어 성능이 저하된다. 그러나 분말상의 황토는 용도에 있어서 사용 후 뒷처리나, 폐수 처리 시스템에 대한 적용에 제한적이므로 성능이 저하되더라도 편리성, 효율성 및 경제성이 있다면, 충분히 인제거용 담체로써 황토볼의 가능성을 가질 수 있다. 황토볼의 인제거능에 대한 실험 결과를 비교 분석한 결과, 폐수 내에 존재하는 인을 제거하는 대체 담체로써 가능성을 보여주고 있다.

Table III-4. Effect of various support media on phosphorus removal

	Type	Material	Preparation method	hr	Con. of removal phosphate(mg/L)
A	Ball	Loess	Dia. 5-10mm, Firing temp. 860°C	48	102
B	Ball	Loess	Dia. 2-4mm, Firing temp. 860°C	72	253
C	Ball	Loess	Dia. 5-10mm, Firing temp. 960°C	33	70
D	Ball	Loess	Dia. 2-4mm, Firing temp. 960°C	48	261
E	Ball	Bentonite	Dia. 5-10mm, Firing temp. 960°C	6	18
F	Powder	Loess (Chinju Kyongnam)	Raw material	12	144
G	Powder	Loess (Muan Chonnam)	Raw material	12	414
H	Powder	Loess (Muan Chonnam)	Raw material	12	350
I	Powder	Clay (Muan Chonnam)	Raw material	12	52

III-4-3. 황토볼의 크기 및 소성온도의 변화에 따른 인 제거 효과

황토볼의 크기 및 소성온도의 변화에 따른 인 제거능을 살펴 본 결과를 그림 III-4에 나타내었다. 황토볼 B가 1일 동안 5 mg/L의 농도가 1 mg/L 가 되므로 제거능이 단연 월등함을 알수 있으며, 각 황토볼의 제거능은 황토볼 B > 황토볼 D > 황토볼 A > 황토볼 C 의 순서를 보여주고 있다. 소성온도가 860 °C일지라도 Dia. 2 - 4 mm와 비교하여 Dia. 5 - 10 mm의 경우는 예상되는 바와 같이 표면적 감소로 인하여 제거능이 떨어지고 있다. 또한 황토볼의 크기가 같고 소성온도가 다른 경우에 소성온도가 낮을 수록 인성분을 제거하는데 효율적임을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 황토볼을 보다 높은 온도에서 소성할 경우에 황토볼의 구조가 조밀해 짐에 따라 세공크기가 작아지고 황토와 물간의 접촉 표면적이 작아지고 Al, Fe 등의 이온 용출량이 작아지므로 이러한 결과를 보이는 것으로 생각된다. 소성온도가 낮을 수록 이온방출에는 유리한 반면 황토볼의 강도는 약하게 되므로 담체로써 사용하기 위해서는 사용목적 및 방법에 따라 황토볼의 소성온도를 결정해야한다.

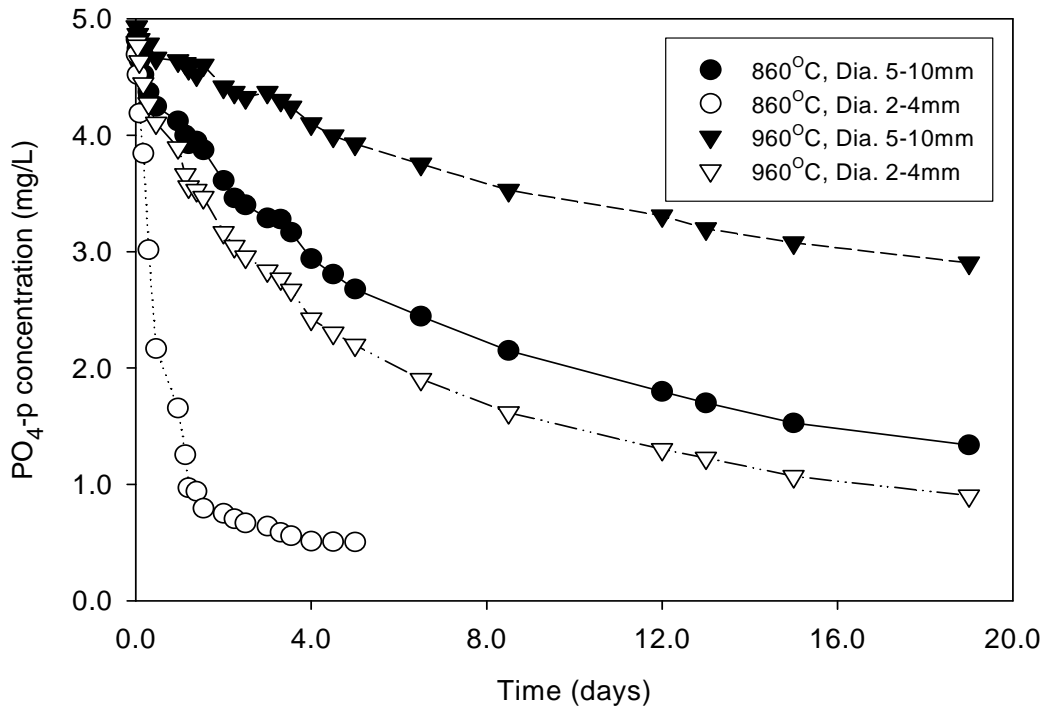


Fig. III-4. Effect of loess ball size and calcining temperature on phosphorus removal in batch mode

III-4-4. 수온변화에 따른 인 제거 효과

수온변화(20, 25, 30 °C)에 따른 인성분 제거능의 실험 결과는 그림 III-5에 나타내었다. 황토볼 B에 의한 실험결과 30 > 25 > 20 °C의 순서로 온도 증가는 황토볼에 의한 인제거능을 증가시키는 결과를 보여주었다. 이러한 결과는 흡착에 의해 제거능을 갖는 활성탄이나 이온교환 수지에서는 온도가 증가되면 효율이 감소되는 경향과는 다른 결과를 보여주고 있다. 이와 같이 상이한 결과를 보이는 이유는 수온의 증가가 황토의 분자 운동을 활발하게 하고 이에 따라 분자간의 결합력이 저하됨으로 보다 많은 알루미늄이나 철 등의 이온 용출량 증가되기 때문이며, 이 이온들은 보다 많은 양의 인성분과 결합하여 침전하게 됨으로써 인성분을 제거하게 된다.

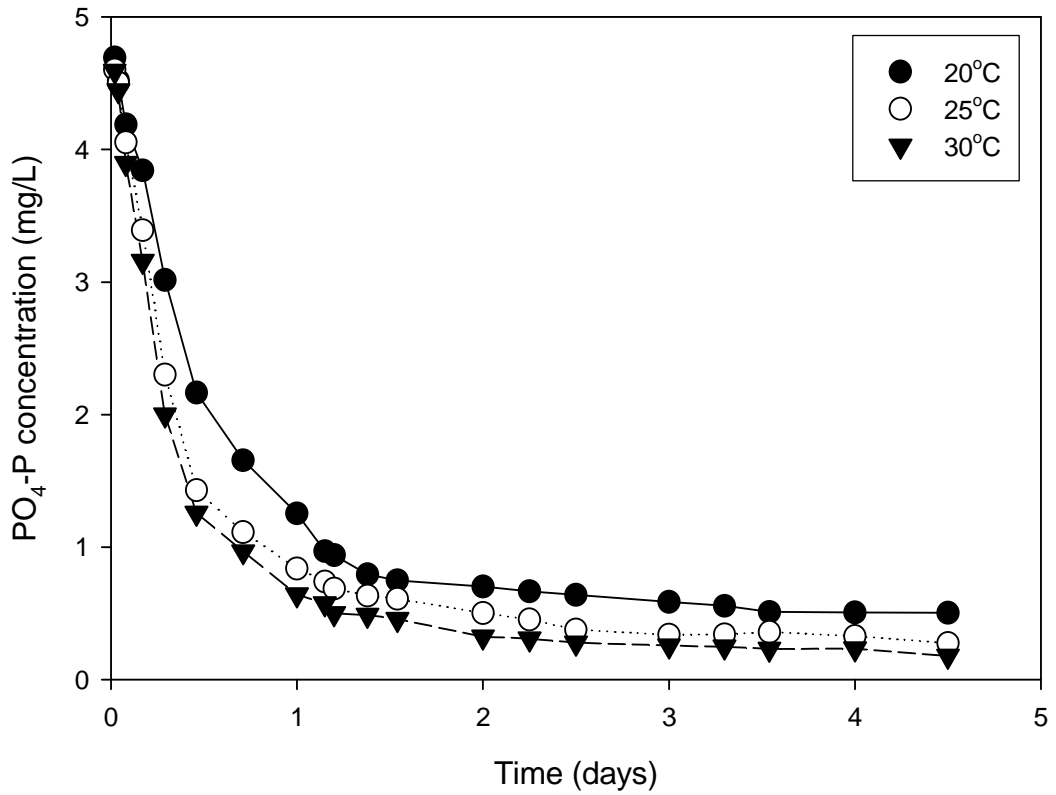


Fig. III-5. Effect of wastewater temperature on phosphorus removal in batch mode

III-4-5. pH변화에 따른 인의 제거 효과

황토볼 B에서 인공폐수의 pH변화(4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)에 따른 인의 제거능을 삼각플라스크를 이용하여 회분식 실험하였는데, 그림 III-6에서 결과를 보여주고 있다. pH 4에서는 10시간 동안에 4 mg/L의 농도가 감소되었으나 pH 10의 경우에는 2.5 mg/L의 농도가 감소되어 알칼리성에서 보다 산성에서 더 효율적임을 보여주고 있다. pH의 감소 즉, 산성화가 증가됨에 따라, 인의 흡착능은 증가되는 경향을 보이고 있으며, pH 7과 8의 경우에는 비슷한 흡착능을 보였으며, pH 9의 경우에는 다소 감소되는 경향을 그리고 pH 10에서는 제거량이 확실히 감소되고 있음을 보여주고 있다. 알루미늄은 산성 상태에서 이온상태로 용출되어 $Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4$ 로 침전되고, 용해상태의 Al^{3+} 은 OH^- 와 반응하여 hydroxo complex와 같은 $Al(OH)_3$ 의 침전물을 형성한다. pH의 변화에 따라서 수용액에서 알루미늄은 Al^{3+} 뿐만 아니라 용액은 $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{4+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ 등의 다양한 형태를 가지므로 pH는 중요한 변수로 작용한다. 따라서 인의 일부는 $AlPO_4$ 외에 aluminium hydroxy-phosphate ($Al_x(OH)_y(PO_4)_z$) 형태의 침전물로 제거되며, pH 변화에 따라 인성분 제거능이 달라지며, 제거되는 메카니즘 또한 다르게 나타난다. 또한 철의 경우에는 산성상태에서 Fe^{3+} 및 Fe^{2+} 형태로 용출되어 $FePO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$ 형태의 침전물을 형성되어 인을 제거한다. 용해상태의 Fe^{3+} 는 Al^{3+} 와 마찬가지로 수용액에서 $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ 등의 다양한 hydroxo complex를 형성하므로 pH는 중요한 변수로 작용되고 pH 변화에 따라 인의 제거량이 달라지며, 제거되는 메카니즘 또한 다르게 나타나게 되고 이에 따라 $Fe(OH)_3$ 뿐만 아니라 $Fe(OH)_2$, ($Fe_x(OH)_y(PO_4)_z$) 등을 형성하여 인을 제거하게 된다. 칼슘에 의해서도 인 성분이 제거되는데 $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3OH$ 등의 다양한 형태를 형성한다. 이와같은 이유로 pH변화에 따라 이온 용출량 및 제거 메카니즘이 다르게 되고 pH의 증가는 인성분 제거율을 감소시키는 결과를 보이게 되는 것으로 사료된다^(67,69).

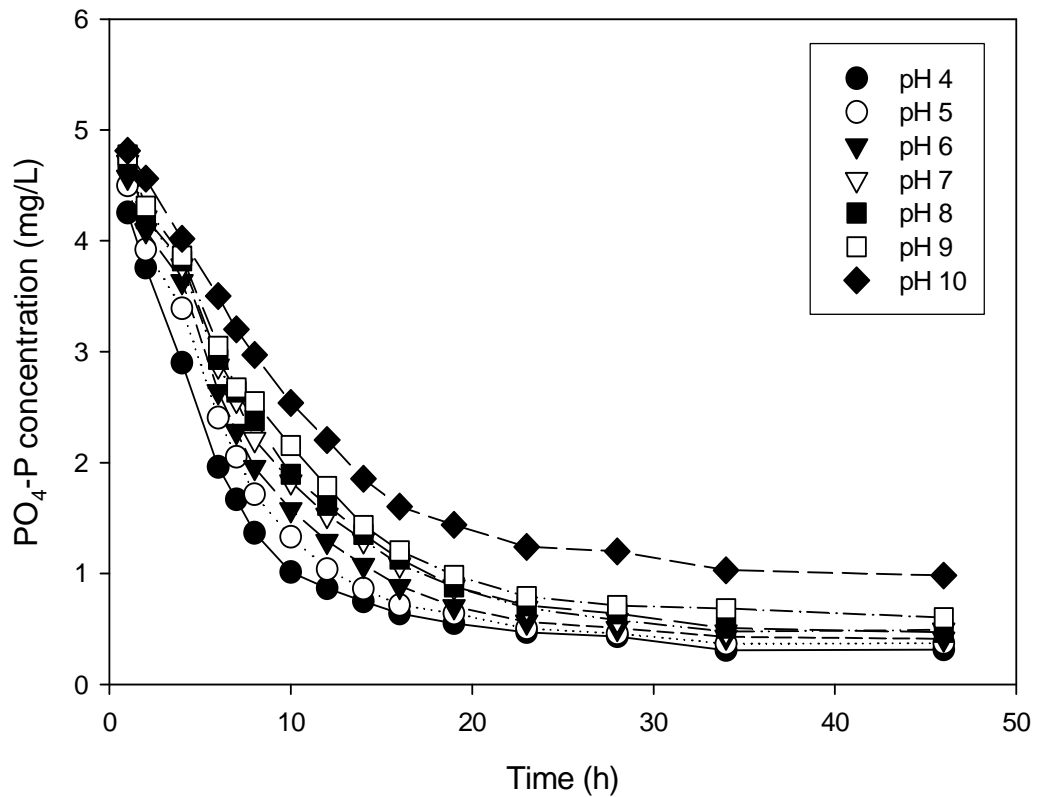


Fig. III-6. Effect of wastewater pH on phosphorus removal in batch mode

III-4-6. 연속식에서 황토볼의 크기 및 소성온도에 의한 인 제거 효과

연속식에 의한 5 mg/L의 인 제거 실험결과는 그림 III-7와 같으며, 황토볼의 크기가 작을수록, 소성온도가 낮을수록 인의 흡착능이 커짐을 알 수 있었다. 황토볼 A와 B, C와 D와의 비교를 통해 소성온도가 낮을수록 흡착능이 우수함을 알 수가 있다. 황토볼 각각의 제거능은 황토볼 B > 황토볼 A > 황토볼 C > 황토볼 D의 순서를 보여주고 있어 회분식에서와 다른 결과를 보여 주고 있다. 이와같은 결과는 batch 흡착에서는 이온이 용출되는데 요구되는 인공폐수와 충분한 접촉시간이 있으며, 교반에 의한 물리적인 힘에 의해 보다 조밀한 구조를 갖고 있으나 크기가 작은 황토볼 D가 보다 용이하게 이온들이 방출될 수 있기 때문에 황토볼 D가 황토볼 B보다 제거능이 좋은 것으로 나타났다. 단지 유속에 의존하여 인 성분을 제거하는 연속식은 인공폐수의 불충분한 접촉시간 및 물리적인 힘은 황토볼 A보다 조밀한 구조를 갖는 황토볼 D로부터 이온을 용출시키는 능력이 부족하기 때문인 것으로 사료된다. 농업용수를 가능한 80%이상 제거하려고 할 때, A의 경우에 12일 이상 지속되는 반면에 황토볼 B의 경우는 60일 가까이 지속되는 좋은 결과를 보여주고 있어 담체의 소성온도 및 크기가 제거능에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.

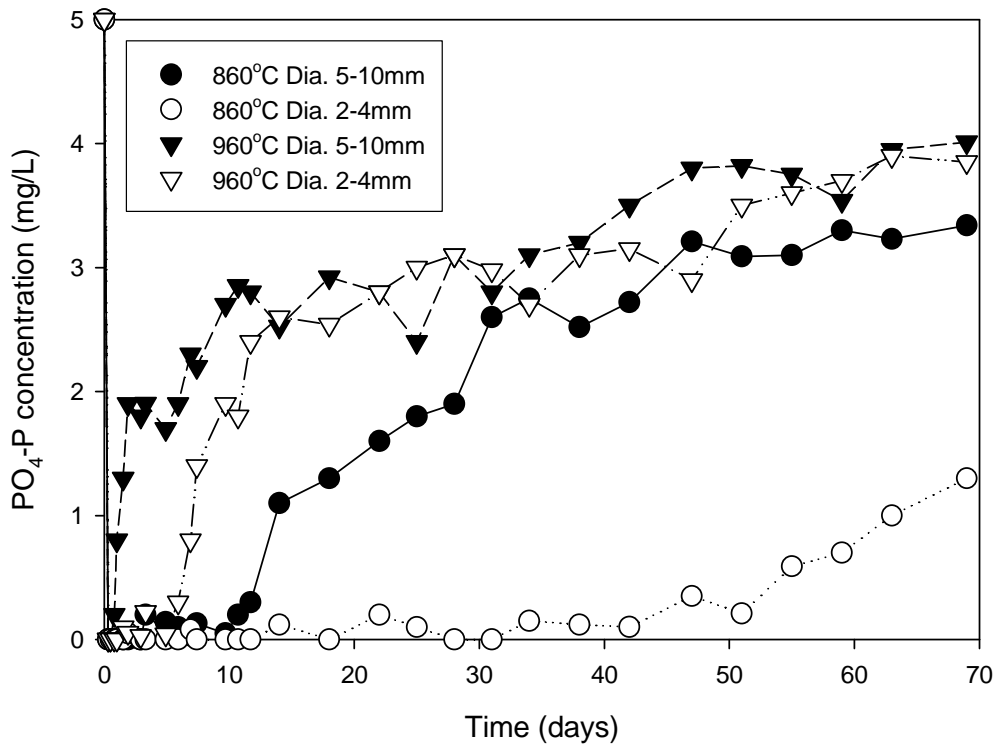


Fig. III-7. Effect of loess ball size and calcining temperature on phosphorus removal in continuous mode

III-4-7. 황토볼의 생물막 생성실험 결과

생물막이 황토볼에 형성되는 양을 측정하기 위해 부착된 미생물량을 측정한 결과, 그림 III-8.와 같다. 부착되어 있는 미생물을 탈리시킬 때 용매의 pH에 따라 미생물이 죽거나 변화를 일으킬 수 있으므로 pH를 일정하게 유지시킨 후에 탈리된 미생물이 현재상태를 유지할 수 있도록 하였다. 탈리시에 사용된 용매는 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 2.00 g/L를 사용하였고, 담체에 부착된 미생물을 털어내어 미생물량을 측정(SS)하였다. 식중 18시간 후에 생물막이 형성된 것을 육안으로 관찰할 수 있었으나, 이때 형성된 생물막은 외부충격 및 응력에 약하여 약한 충격에도 탈리가 되었다. 2 - 3일 경과 후 거의 완전한 형태의 생물막이 형성되었으나 부착력은 약하였다. 식중 다음 48시간 후에는 담체 단위면적당 미생물량이 30.3 g biomass/m² 정도로 측정되었다.

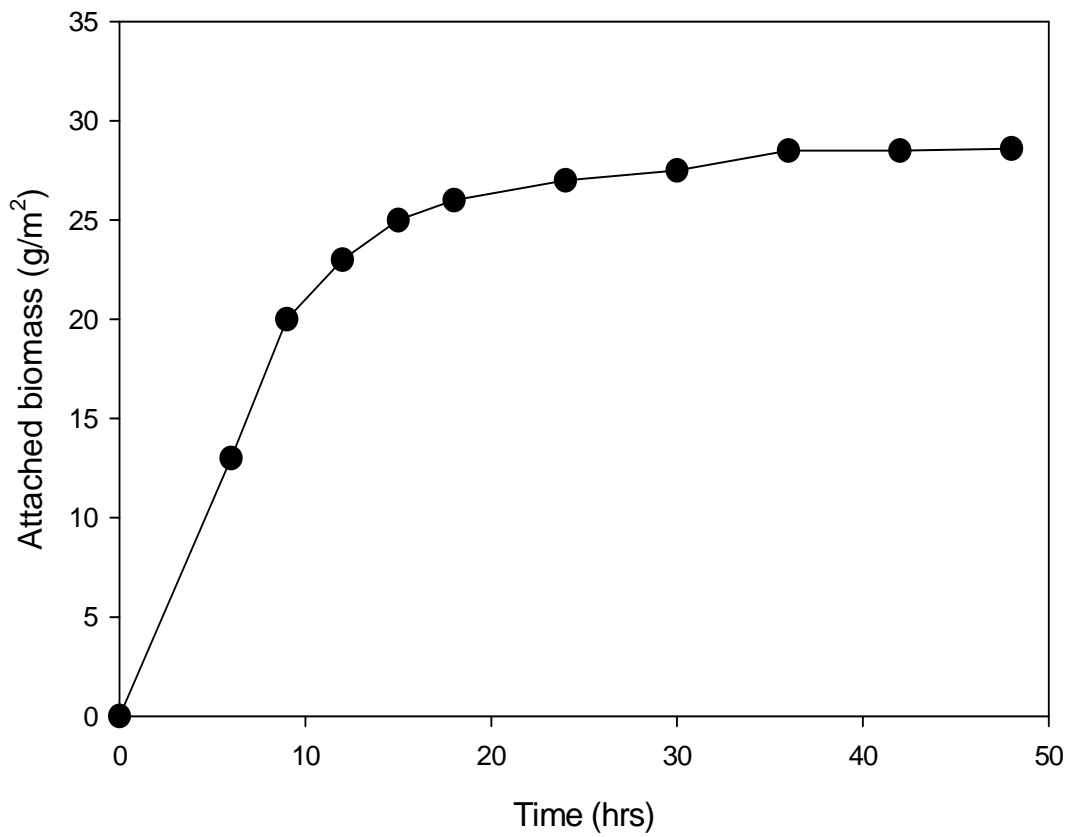


Fig. III-8. Growth of microorganisms adsorbed on loess ball

III-5. 결론

본 연구에서는 황토의 성분, 황토볼의 소성온도, 크기, 폐수의 온도 및 pH 등의 변수 및 회분식 및 연속식 실험을 통하여 폐수처리에서 미생물 막 형성 및 인 제거용 담체로써 황토분말을 소성하여 황토볼 담체를 개발하였다. 황토의 성분분석결과 규소 및 알루미늄 성분이 주종을 이루었고, 철의 함유량을 보면 전남 무안산이 17.1%, 경남 진주산이 13.4정도를 보였으며, 알루미늄과 규소의 함유량은 각각 28.7, 19.78 및 49.6, 58.51%의 함유량을 보여 주고 있다. 황토볼 크기 및 소성온도의 변화에 의한 물리적 특성(압축강도, 겉보기 기공율, 겉보기 비중, 부피비중, 물의 흡수율)의 변화는 소성온도의 증가가 압축강도, 비중을 증가시키며 흡착능은 무안산 황토분말인 G가 12시간동안 414 mg/L의 제거농도를 보여 가장 좋은 결과를 보였다. 황토볼의 제거능은 소성온도가 860 °C일지라도 Dia. 2 - 4 mm와 비교하여 Dia. 5 - 10 mm의 경우는 예상되는 바와 같이 표면적 감소로 인하여 제거능이 떨어지고 있다. 또한 황토볼의 크기가 같고 소성온도가 다른 경우에 소성온도가 낮을 수록 인성분을 제거하는데 효율적임을 보여 주고 있다. 황토볼 B에 의한 실험결과는 30 > 25 > 20 °C의 순서로 온도 증가는 황토볼에 의한 인제거능을 증가시키는 결과를 보여주었다. 황토볼 B에서 인공폐수의 pH변화에 따른 인의 제거능을 삼각플라스크를 이용하여 회분식 실험하였는데, pH 4에서는 10시간 동안에 4 mg/L의 농도가 감소되었으나 pH 10의 경우에는 2.5 mg/L의 농도가 감소되어 알칼리성에서 보다 산성에서 더 효율적임을 보여주고 있다. pH의 감소 즉, 산성화가 증가됨에 따라, 인의 흡착능은 증가되는 경향을 보이고 있으며, pH 7과 8의 경우에는 비슷한 흡착능을 보였으며, pH 9의 경우에는 다소 감소되는 경향을 그리고 pH 10에서는 제거량이 확실히 감소되고 있음을 보여주고 있다. 연속식에 의한 인제거 실험결과는, 황토볼의 크기가 작을수록, 소성온도가 낮을수록 인의 흡착능이 커짐을 알 수 있었다. 황토볼 A와 B, C와 D와의 비교를 통해 소성온도가 낮을수록 흡착능이 우수함을 알수가 있다. 황토볼 각각의 제거능은 황토볼 B > 황토볼 A > 황토볼 C > 황토볼 D의 순서를 보여주고 있어 회분식에서와 다른 결과를 보여 주고 있다. 이와같은 결과는 batch 흡착에서는 이온이 용출되는데 요구되는 인공폐수와 충분한 접촉시간이 있으며, 교반에 의한

물리적인 힘에 의해 보다 조밀한 구조를 갖고 있으나 크기가 작은 황토볼 D가 보다 용이하게 이온들이 방출될 수 있기 때문에 황토볼 D가 황토볼 B보다 제거능이 좋은 것으로 나타났다. 식중18시간 후에 생물막이 형성된 것을 육안으로 관찰할 수 있었으나, 이때 형성된 생물막은 외부충격 및 응력에 약하여 약한 충격에도 탈리가 되었다. 2 - 3일 경과 후 거의 완전한 형태의 생물막이 형성되었으나 부착력은 약하였다. 식중한 다음 48시간 후에는 담체 단위면적당 미생물량이 30.3 g biomass/m² 정도로 측정되었다.

제 IV 장. 생물막을 이용한 총질소, 총인 제거 공정기술 개발

IV-1, 연구 배경 및 목적

하수처리장 위치를 선정함에 있어서 NIMBY현상으로 인한 주민들과의 충돌 방지 및 유지관리상의 편리함을 이유로 주거지역과 멀리 떨어진 하천 하류지역에 주로 처리장을 건설하였으며, 하수처리방식은 건설 사례가 많은 기존의 대규모 표준화슬러지 방식을 선정하여 운영상의 편리를 도모하였다⁽⁹⁰⁻⁹³⁾. 그러나 하수처리계획을 대규모 위주의 추진으로 인해 여러 가지 문제점이 발생하였는데 대규모 하수처리장은 구조적으로 거대한 하수관망을 필요로 하며, 먼 거리에 걸쳐 하수를 중력식으로 이송하기 위하여 필요한 펌프 및 관망의 유지관리에 방대한 예산이 소모되었다. 또한 하수관 유지 측면에서 오·우수관의 연결오접합, 관거의 파손, 이음부 불량 등 많은 문제점을 가지고 있으며, 이러한 불량 관거를 조사하고 정비하는 데에도 막대한 시간과 비용이 소요되며 지역에 따라서는 완전한 정비가 불가능한 상황에 처해 있기도 하다⁽⁹⁴⁻⁹⁸⁾. 또한 관 파손 부위를 통하여 침투되는 다량의 불명수에 의해 처리장의 처리용량이 증가하거나 불명수에 의해 회석된 하수가 잘 처리되지 않아 하수처리효율이 크게 떨어지기도 하며, 하수가 누수 되어 지하수를 오염시키기도 한다. 마지막으로 도시내의 모든 물이 대규모 하수처리장으로 직송됨으로써 도심을 흐르는 중·소하천이 건천화되고 자연하천으로서의 기능을 상실하고 있어 도시내의 수변공간이 감소되어 생활 환경을 해치고 있는 현실이다⁽⁹⁹⁻¹⁰²⁾.. 하수처리구역에서 제외된 지역과 관거 정비가 이루어지지 않은 지역 등에서의 향후 하수도정책 수립시, 기존과 같이 지역내에서 발생한 하수를 대규모 하수처리장으로 연결시키는 경우에는 위에서 제시한 문제점들이 반복되는 결과가 나타날 것이다. 따라서 장기적인 측면에서, 하수처리구역에서 배제된 지역의 향후 하수도정책은 처리장 규모의 장점(Scale Merit)만을 추구하는 것에서 탈피하고, 가능하면 소규모 하수처리체계로 전환시켜 처리하는 것이 하천의 건천화 방지 및 생태계회복, 하수처리효율의 증가를 도모하는 측면에서 유리할 것이다.

하수처리계획을 소규모 하수도체계로 전환시킬 경우의 장점으로 소규모 하수처리장은 넓은 면적이 아니더라도 설치가 가능하기 때문에 부지확보가 용이하

며 상황에 따라 지하에 설치가 가능하여 상부를 공원, 녹지대, 어린이 놀이터 등 필요공간으로써 이용할 수 있다. 또한, 하수처리장을 도시하천의 중·상류부에 설치할 수 있어 하천 유지용수나 친수공간의 확보에 유리하며, 지역특성에 맞는 다양한 소규모 하수처리방식 선택이 가능하여 하천의 기능에 따라 하수의 고도처리가 가능한 특징을 가지고 있다⁽¹⁰³⁾. 앞으로 많은 수의 소규모 처리장이 급격히 증가할 것이며 이에 대한 적절한 절차와 기술 등의 정보가 많이 요구될 것으로 본다⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾. 따라서 대규모 하수처리장을 건설하는 것보다 비용이 절감되고 오염 부하변동에 대처가 용이하며, 하수 수집망의 건설비용을 줄일 수 있는 소규모 하수처리장 체계가 요구된다.

그러므로 본 연구는 황토분말을 소성하여 제조한 황토볼을 담체로써 사용하여, 혐기조, 호기조, 무산소조, 인 흡착조에서 총질소, 총인 제거 공정을 비교했다.

IV-2. 이론적 배경

IV-2-1. 생물막 처리공법의 종류

1) 살수여상공정

살수여상법은 회전분무기를 통해 배수와 통기가 잘되는 여과재로 채워진 원형구조의 여과상에 1차 침전조를 거친 유출수를 끌고루 뿌려 폐수처리를 한다. 여과재는 생물막 형성을 위해 단위 부피당 표면적이 넓어야 하며, 폐수와 산소 전달을 위한 공극율도 높아야 한다. 전형적인 유기물 부하량은 $0.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 이며, 저율 살수여상재에서는 $0.1 - 0.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$, 고율 살수여상재에서는 $0.5 - 1.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 정도이다. BOD 제거율은 저율에서 약 85%, 고율에서는 65 - 75% 정도이다⁽¹⁰⁷⁾. 살수여상법의 장단점은 다음과 같다.

(1) 장점

- 폭기에 동력이 필요 없다.
- 유지관리가 쉽고, 건설비, 유지비가 적다.
- 운전이 간편하다.
- 수질이나 수량 변동에 덜 민감하다.
- 온도에 의한 영향이 적고 저온에 잘 견딘다.
- 팽화문제가 없다.

(2) 단점

- 담체의 폐색(ponding)이 잘 일어난다.
- 악취 및 여상파리(filter fly)가 발생한다.
- 생물막의 탈락으로 처리수가 악화되는 수가 있다.
- 활성 슬러지법에 비해 효율이 낮다.
- 처리시설의 면적과 수두손실이 크다.
- 처리효과가 계절에 따라 차가 크다

2) 회전원판 공정(RBC; Rotating Biological Contactor)

RBC 공정의 구성⁽¹⁰⁸⁾은 일반적으로 몇 개의 RBC가 연속하여 구성된다. 각 RBC 설비의 크기 제한은 44 L/s 이상의 용량을 가진 처리장에서 2개 이상의 병렬구성을 필요로 한다. 기질과 산소의 전달은 부분적으로 잠겨있는 원판이 회전하는 동안 반응기의 폐수 및 대기를 통하여 이루어진다. 원판이 폐수 중에서 일정한 회전을 하는 동안 담체에 부착된 생물막은 공기에 노출된다. 정상적인 RBC의 축은 일반적으로 1 - 2 rpm의 속도로 회전하며 가장 일반적인 선속도는 18.3 m/s이다. 그러나 기질과 산소 전달을 촉진하기 위해서 원판의 잉여 생물막의 탈리를 위하여 회전수의 조절이 필요하다.

부적절하게 설계된 RBC 공정에서 가장 흔한 문제인 과량의 생물막 성장은 첫째 단 또는 전체 공정의 유기물 부하가 과다할 경우이다. 과량의 생물막 성장은 생물막 표면적의 감소와 산소전달의 제한으로 처리효율의 감소를 가져온다. 생물막과 반응액에서 낮은 DO는 황제거 미생물인 Beggiatoia와 같은 영양소 제거 미생물의 증식을 일으킨다. 이러한 미생물은 생물막 표면을 코팅하고, 유기물 제거와 질산화에 필요한 유효 표면적을 감소시킨다. 과량의 성장은 무게의 증가에 의하여 담체 및 구동축에 기계적인 문제를 일으키기도 한다. RBC 공정의 첫째 단에서 유기물의 과부하로 인한 미생물의 과량 성장 및 이에 의한 산소의 결핍 문제는 다단계 폐수 유입 방법이나 첫단의 공기 공급량을 증가시킴으로써 해결할 수 있다. 질산화 공정은 질산화 미생물의 증식을 위하여 유기물의 부하가 낮아야 한다. 이러한 사항은 부수적으로 잉여 미생물의 성장가능성을 감소시키고, 유기물 산화 공정에서 나타나는 일반적인 문제를 방지한다. 모든 유기물 제거 또는 유기물 제거와 질산화가 결합된 RBC 공정은 탈리된 미생물의 제거를 위한 2차 침전조가 필요하다. 활성슬러지 공정에서 사용되는 반송은 필요하지 않지만, 재순환은 공정 전체를 통하여 보다 적절한 C : N 비율을 유지하여 주므로 질산화 효율을 향상시킨다.

일반적으로 15°C 이상의 정상적인 온도에서 운전을 시작할 경우 충분한 생물막이 형성되는데 약 2주간의 시간이 필요하다. 유기물과 질산화를 동시에 수행하는 일반적인 생물막은 1, 2단에서는 회갈색을 나타내며, 마지막 단에서는 옅은 붉은 갈색의 생물막을 나타낸다. 마지막 단에서는 또한 약간의 조류를 형성

하기도 한다. 질산화 공정이 분리된 경우, 생물막의 색상은 황갈색에서 구리의 색상을 갖으며, 생물막이 두꺼워 질수록 어두운 색상을 띠게 된다. 생물막의 두께는 25 - 60일이 되면 포화상태가 된다. 유기물 제거와 질산화 공정이 병행된 경우, 유기물 부하가 최대가 되는 전단의 RBC는 두꺼운 생물막이 형성되어 유기물의 산화가 진행되며, 질산화가 일어나는 후단에는 얇은 생물막이 형성된다.

생물막의 활성부분은 막으로 침투되는 산소와 기질에 의하여 조절된다. 생물막에서 활성미생물의 깊이는 일반적으로 20 - 600 μm 수준이며, 보다 깊은 곳에 위치한 미생물은 기질 제거에 도움이 되지 않는 것으로 알려지고 있다. 과량의 생물막 형성은 RBC의 표면 활성도 및 처리효율을 감소시킨다. 생물막의 두께는 과축적이 최소화 되도록 조절되어야 한다. RBC의 첫 번째 단계에서는 대개 유기물질이 제거되면, 연속적인 단계에서 BOD가 14 mg/L이하로 충분히 낮을 경우에만 질산화가 일어나 암모니아가 제거된다. RBC는 많은 면적을 차지하지 않으며, 작동이 간단하고, 충격부하에 어느 정도 견디며, 처리효율이 비교적 높고, 질산화작용이 일어나게 된다. 그러나 저온과 비바람으로부터 보호하기 위한 장치가 필요하며 회전축이 부러지는 경우도 생길 수 있다. 회전원판법의 특징은 다음과 같다.

- 운전관리상 조작이 간단하다.
- 소비전력량은 소규모 처리시설에서는 표준 활성 슬러지법에 비하여 적다.
- 질산화가 일어나기 쉬우며, 이로 인하여 처리수의 BOD가 높아질 수 있고, pH가 내려가는 경우도 있다.
- 활성슬러지법에서와 같이 팽화로 인해 최종 침전지에서 일시적으로 다량의 슬러지가 유출되는 현상은 없다.
- 활성 슬러지법에 비해 최종 침전지에서 미세한 SS가 유출되기 쉽고, 처리수의 투명도가 나쁘다.
- 살수 여상과 같이 여상에 파리는 발생하지 않으나 하루살이가 발생할 수가 있다.
- 슬러지 팽화현상의 우려가 없다.
- 저농도 및 고농도 폐수처리 모두가 가능하다.

- 별도의 슬러지 반송이 필요 없으며 1차 침전지는 꼭 필요하지 않지만 침사지와 2차 침전지는 필수적이다.

3) 충전상 반응기 공정(PBR; Packed Bed Reactor)

가) 질산화 시스템

Submerged filter라고도 불리우는 고정상 반응기는 미생물 성장의 지지체가 되는 고정적인 담체를 가지고 있다⁽¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾. 유입폐수 또는 유입폐수와 반송수가 유입수의 분산 시스템을 이용하여 반응기의 바닥으로 유입된다. 미생물체의 성장을 유지하기 위해 필요한 산소의 공급하는 방법은 직접적인 공기의 유입 또는 고순도의 산소를 반응기의 바닥에서 산기관을 이용하거나, 반응기로 유입되는 폐수의 관로에 주입한다. 궁극적으로 고순도 산소는 폐수가 반응기에 유입되는 관로에서 주입기를 통하여 공급된다. 질산화에 영향을 미치는 인자로는 BOD, 산소농도, 질소농도, 온도, pH, 그리고 담체의 특성 (표면적과 부피의 비율, 공극율)등을 들 수 있다. 질 산화를 유도하기 위한 산소의 공급은 높은 질산화율을 얻기 위해 순산소를 이용한 Preoxy-genation이 많이 사용되어지고 있는데 이는 5 - 8 mg/L의 암모니아를 산화시키기에 충분한 산소를 공급하여 주고 약 90%의 암모니아를 제거할 수도 있다.

일본 Ebara에서는 Biopac을 질산화에 이용하고, 후속공정으로 소석회를 첨가하는 탈인공정을 첨가함으로써 매우 높은 탈질, 탈인율을 얻었다 이에 대한 반응기작은 Biopac에 의한 질산화가 일어나고 소석회 첨가에 의한 탈인공정 후 탈질 과정을 거쳐 Biopac에 의한 재포기가 이어진다. 탈질과정의 탄소원으로 메탄올을 첨가하였으며, 별도의 침전지가 불필요함이 밝혀졌다. PBR은 사용담체에 따라 고공극 PBR과 저공극 BPR로 구분할 수 있는데, 고공극 BPR의 경우 담체의 막힘을 최소화할 수 있고 역세척의 빈도를 줄일 수 있다. 미국 텍사스주의 El Lago에서는 유동성 링(Flexible Ring) 형태의 담체를 사용하여 4주간격으로 간헐적인 역세척을 행하였다는 보고가 있다. 반면 저공극 PBR인 경우에는 자주 역세척을 해 주어야 하고 그 빈도는 질산성질소 및 SS 농도에 따

라 다르다. PBR 시스템을 이용한 질산화시스템은 실험적인 요소가 많으므로 적용 전에는 항상 Onsite Pilot Test가 필요한 것으로 알려져 있다.

나) 탈질 시스템

PBR 시스템을 이용한 탈질은 하향류(Down-flow) 형식을 많이 사용되는데 메탄올이 PBR의 앞부분에서 첨가되고 탈질된 유출수는 담체를 통과하여 여과되는 형식으로 배출된다. 이 시스템은 담체가 미생물이 충분히 탈질반응을 일으킬 수 있도록 수리학적 체류시간을 제공하여 주며, 담체 위의 수위는 표면을 통한 산소전달을 막아주어 탈질을 위한 좋은 환경을 제공하는 심층여과형식(Deep Bed Filters)이다. 전형적인 하향류식 PBR 탈질시스템으로 미국의 TETRA Technology가 많은 실적을 가지고 있다. 설치규모는 미국 플로리다 탬파(Tampa, Florida)에 설치된 360,000 ton/day 규모의 대형처리시설도 있지만 주로 일 1,000 톤에서 24,000톤의 처리규모가 대부분이다. 1991년에도 독일 뮌헨에서 216,000 ton/day 처리 시설이 설치되어 운전되고 있는 것으로 보고되고 있다⁽¹¹²⁾.

담체 내에서 자라는 미생물은 담체의 모양, 반응기의 수력학적 형태, 운전온도, 역세척의 주기에 따라 크게 변화한다. 탈질반응속도를 담체 표면적 당으로 표현할 수 있는데 즉 질산성질소의 제거량(무게)/담체표면적/일의 값으로 탈질속도를 지정하면 생물막의 성장정도를 표현할 수 있어 설계에 유용하게 사용될 수 있다.

4) BAF(Biological Aerated Filters) 공정

오염된 하수 및 폐수의 생물학적처리의 90%이상이 기존 재래식 활성슬러지 공정이 일반적으로 적용되어왔다. 그리고 질소와 인을 제거하기 위해 혐기성조 무산소조 내부반송이 포함되는 질소, 인 제거 활성슬러지 변법이 개발되었으며, 이것의 적용 역시 활발히 진행되고 있다. 그런데 이 공정은 낮은 질산화속도와 온도 저하에 따른 이 속도 저감의 가중으로 실제로는 겨울철 운전시 거의 질소

제거가 효과적으로 되지 않는 것으로 나타나 있다. 활성슬러지 공정의 성능을 향상시키기 위한 노력은 공기대신 순산소를 주입하거나 활성탄, 담체 등을 투입하거나 막분리를 이용하여 미생물 농도를 높게 유지하려는 기술과 Selector 개념을 도입한 SBR기술, 특수미생물의 배양조 설치 등으로 처리에 유리한 미생물 농도를 유지하려는 기술 등으로 발전되어왔다.

한편으로는 고정 미생물막을 이용한 부착성장식(Attached Growth) 공정 (살수여상법, RBC)도 두가지 공정의 장점을 이용하는 Hybrid 방식의 공정 (moving bed)이 개발되어 왔다. 그러나 생물학적 처리공정은 용존성 유기오염 물질을 미생물로 전화시켜 분리하는 미생물 성장에 기초하는 방식이기 때문에 성장된 미생물을 효과적으로 분리하는 침전공정이 필수적이며 결국 2차침전 공정에서의 분리한계가 생물학적 처리효율을 좌우한다고 볼 수 있다. 최근에는 침전이라는 다소 수동적인 고액분리에서 멤브레인을 활용하는 능동적인 고액분리를 시도하고 있는 연구도 많이 진행되고 있으나 대부분 활성슬러지공정 침전조가 갖는 처리효과보다 뚜렷한 장점을 갖지 못하는 것으로 알려져 있다. 부착성장식 공정 BAF(Biological Aerated Filter)는 미생물을 부착시킬 수 있는 담체를 이용하여 반응조내 미생물량을 부유성장(Suspended growth)공법보다 높게 유지할 수 있어 단위 시설용적당 처리량을 획기적으로 향상시킨 기술이며, 물 속에 침적된 담체에 고정화된 미생물에 의하여 생물학적으로 분해하는 기능과 담체의 물리적인 여과 기능을 동시에 이용하여 하수를 처리한다. 이러한 측면에서 BAF공정은 높은 미생물량의 유지와 성장된 미생물의 분리에 있어서 기존의 생물학적 처리공정을 한 단계 발전시킨 공정으로 볼 수 있다. 전처리된 하수는 담체층 하부로 들어와 Nozzle을 통과하여 담체층을 거쳐 상부 Weir 및 집수장치를 통해 배출되는 상향류식이며, 미생물 호기성분해를 위한 산소는 Nozzle Floor 바로 위에 설치된 Diffuser에 의해 Co-current로 담체층을 통과하며, 산소전달이 이루어진다. 또한, 담체층에 축적된 입자상물질을 배출하기 위하여 1 - 2일에 1회 운전되는 역세운전은 담체층의 부피를 어느 정도 팽창시킬 정도의 유량으로 역세수(처리수)와 Scouring Air 를 반응조 하부로 주입하는 상향류로 운전되며, 고형물을 함유하고 있는 역세 배수는 1차 침전조 또는 농축조로 이송하여 처리한다. 역세방법은 유입수의 성상 등에 따라 적절히 운전

모드를 조절하여 설계에 반영할 수 있다⁽¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾.

Infilco Degremont사의 Biofor, Tetra Technologies사의 ColOX, OTV/Kruger사의 Biostyr는 상향류식 BAF이며, OTV사 Biocarbhone은 하향류식으로 폐수가 반응조 상부로 주입되어 하부로 배출되기 때문에 Nozzle Floor가 상부에 있는 점이 다르다. 국내 LG ENG'G의 BOSF 공정은 하향류식이며, SK건설의 SBAF공정은 상향류로 설계하고 있다. BAF와 같은 생물막법은 미생물이 고정화되어 슬러지 반송 없이도 증식속도가 느린 질산화균이 외부로 유출되지 않고 SRT를 길게 유지할 수 있어 질산화에 유리하며, 갑작스러운 유입 오염물질의 변화에도 안정된 처리수질을 유지할 수 있고 잉여슬러지의 생산이 최소화될 수 있다. 또한, 생물막에 호기성, 통기성, 혐기성 상태의 미생물이 공존함에 따라 다양한 미생물에 의한 여러 종류의 오염물질제거에 유리하다고 알려져 있다. 개발된 기술에 따라 오염물질 부하 또는 수리학적 부하의 설계기준이 차이가 있으나 일반적으로 알려져 있는 BAF공정의 오염부하율은 COD 6 kg/m³/d, TSS 3 kg/m³/d 수준이다⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾.

BAF공정은 부지절감과 그에 따른 투자비 절감, 2차 침전조 불필요, 악취발생 감소, 슬러지 별킹 문제의 해소뿐만 아니라 BAF 단위시설별 증설 공사가 용이하며, 운전자동화가 가능한 장점이 있다. 반면 높은 유입부하에 다소 민감하며 Nozzle의 Plugging 방지를 위하여 전처리가 필요하고 역세수량에 따른 유효 처리량 감소, 에너지비용, 거품발생, 질소제거시 반응조를 분리 설치하여야 하는 문제 등의 단점이 있다. BAF기술을 이용하여 다음과 같이 다양하게 하수처리공정에 적용할 수 있으며 탈질반응조(BF/DN)의 경우 Aeration이 필요없는 Biofilter시설로 구성된다. 최근에는 하수에 포함된 유기 탄소원을 이용하는 前탈질공정에 대한 연구가 본격적으로 시도되어 연구결과가 발표되고 있으며 매우 효과적인 것으로 보고되고 있다⁽¹¹⁶⁾.

(1) 유기물 및 SS 제거

BAF공정⁽¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾에서 생분해 가능한 용존성 유기물(Soluble Biodegradable COD; SBCOD)은 직접적으로 담체층 내에 존재하는 고정미생물(담체표면에 부착된 미생물 및 담체공극 사이에 고정된 미생물)에 의해 30 - 40 %는 미생물

의 대사활동(Synthesis, Maintenance)에 필요한 에너지 생성을 위해 이용된다. 에너지 생성을 위해 사용되지 않은 나머지 60 - 70 %의 유입 유기물은 앞 단계에서 얻어진 에너지를 이용하여 합성 또는 증식을 통해 미생물이라는 고형물 형태로 전환되어 담체층 내에 체류된다. 대부분의 유입 고형물은 담체층을 통과하면서 고정 미생물에 의해 담체층 내에 포획되어 체류하며, 이 고형물 중 생물분해가 가능한 유기성 고형물(Biodegradable Organic Suspended Solids)은 생물학적 가수분해를 거쳐 용존성 SBCOD로 전환되어 생분해 반응을 거쳐 제거된다. 용존성 비생분해 유기물의 일부는 고정미생물에 의해 흡수되어 역세과정 중 제거될 수 있으나 대부분은 담체층을 통과하여 처리수에 남게 된다. 결국 폐수가 BAF공정을 거치면서 다음과 같은 두 가지 형태의 생성물을 낸다.

CO₂ gas는 미생물 호흡에 의해 생성되며, 공급된 공기에 의해 연속적으로 담체층 내에서 배출되고 이때에 물과 공기의 Co-current 흐름은 CO₂의 배출(Evacuation)이 용이하게 이루어진다. 증식된 고정미생물 및 포획된 SS는 간헐적으로 회분식 역세과정 중에 담체층에서 배출된다.

(2) BAF시스템에서 생물막 형성

Delahayaye(1999) 등은 BAF공정에서 고정 미생물막 형성이 고정되는 위치와 탈리특성에 따라서 다음과 같이 두 단계과정으로 형성된다고 정의하였다⁽¹²⁰⁾.

- 담체 표면에 단단하게 부착된 Basal layer 생물막의 형성
- 담체공극 공간에 Flocculated biofilm 형성

BAF공정에서의 상기한 두 종류의 생물막 특성에 대해 Delahayaye et al.(1999)등에 의해 처음으로 문헌에 소개되었다. 후자의 경우 Pauslen et al.(1997)등에 의해 Bioweb 현상을 Video로 촬영함으로써 좁은 유로 내에서 생물막이 어떻게 형성되는지를 관찰하였다. 담체 표면에 단단하게 부착된 Basal layer 생물막은 주로 유입 용존성 오염물의 생물학적 분해를 통한 생물막의 성장이 유발되며, 역세기 공극내에 형성된 슬러지에 비해 10 - 20%정도의 양이 역세를 통해 담체층 밖으로 배출된다, 앞에서 설명하였듯이 담체표면에 형성된 생물막은 SS와 Dettached biomass가 공극사이의 유로를 지날 때 거미줄 형태

(Bioweb)로 Microbial polymer arm 이 형성되어 공극 공간에 2차 고정 미생물막이 다음 역세 전까지 형성된다. 즉, 담체표면에 형성된 생물막은 공극공간에 형성되는 생물막을 형성시키는 역할을 담당하게 된다.

BAF공정 운전 적응단계와 정상단계에서의 역세전·후의 생물막 형성은 적응상태 운전단계에서 생물막이 표면에 부분적으로 형성되어 있기 때문에 유입 SS의 포획(Capture)능력이 높지 않아 운전 초기에는 SS의 제거율이 낮은 것으로 나타난다.

5) 유동층 반응시스템(Fluidized Bed Systems)

유동층 반응법⁽¹¹⁸⁻¹²¹⁾은 침적 여상법(Submerged Filter)으로 접촉 포기법(Contact Aerator) 또는 Biological Aerated Filter라고도 하며, 표면적이 큰 접촉체를 폐수 내에 계속 잠기게 하고 침적 여상 바닥으로부터 포기를 하여 접촉체 표면에 형성된 생물막에 의해 폐수 내 유기물을 분해시키는 방법이다. 접촉체로는 쇠석, 세라믹, RBC에서와 같은 원판 또는 벌집형 플라스틱 체재를 사용한다. 이 방법은 살수여상법이나 RBC와는 달리 생물막이 항상 폐수 내에 잠겨 있으며, 일부 부유미생물에 의한 유기물 분해도 이루어진다. 이 방법은 20세기 초에 가끔씩 행해졌는데, 최근 들어 플라스틱 접촉체의 개발과 질화작용이 효율적으로 일어나는 것이 알려지면서 관심을 끌고 있다. 근래 개발된 침적여상으로 폐수가 아래(Down-Flow) 또는 위(Up-Flow)로 흐르는 형태가 있다. 접촉조에서의 폐수 체류시간은 보통 1.5 - 2.5시간이며, 방류수나 슬러지의 재순환은 필요하지 않다. 이 방법은 설치나 운전, 유지비용이 적게 들고, 면적도 크게 요구하지 않으며, 특히 처리 효율이 높아서 BOD를 15 mg/L까지 감소시킬 수 있으며, 93 - 95%의 암모니아성 질소의 제거가 가능하다.

유동층 반응 시스템⁽¹¹³⁾은 상향류식이며 담체가 유동되는 반응시스템을 말한다. 일반적으로 유동층 반응 시스템은 담체 및 슬러지 분리시스템을 두어 담체를 씻어주는 역할과 과잉성장된 미생물을 제거하는 기능을 한다. 이 시스템은 질산화 및 탈질에 모두 사용될 수 있으며, 수리학적 부하는 같은 운전조건에서 하향류식 시스템의 2 - 3배까지 가능한 것으로 알려져 있다. 또한 유동되는 담

체들은 물질전달을 쉽게 해주어 미생물이 성장하는데 필요한 표면을 충분히 제공해 주며, 일반 활성슬러지 시스템에 비하여 미생물농도를 6 - 10배, 하향류식 PBR 시스템에 비하여 2 - 3배까지의 유지가 가능하다. 실제로 미생물이 성장할 수 있는 단위표면적은 유동층 반응기의 경우 $244 - 305 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 인데 비하여 하향류식 PBR 시스템은 $91 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 로 보고되었다, 실규모의 시설에서 사용된 담체는 모래 또는 활성탄 등이 있다. 미국 ENVIR사에서 설계한 일 1,300톤 처리 규모의 유동층 탈질반응기 시스템의 경우에 반응기는 Steel, 콘크리트, Fiberglass Tower 등의 재질을 사용하고 있으며, 반응기의 크기는 유량과 폐수의 질소농도에 따라 결정된다, 설계를 위한 질소부하는 $2,000 - 6,400 \text{ kg NO}_3\text{-N 제거}/1,000\text{m}^3 \text{ 반응기}/\text{day}$ 의 범위 값을 가졌으며, 평균값은 $4,200 \text{ kg NO}_3\text{-N 제거}/1,000\text{m}^3 \text{ 반응기}/\text{day}$ 이었다. 탈질을 위하여 재순환 라인에 메탄올이 첨가되며, 재순환비는 고농도 산업폐수의 경우는 10 - 20 : 1 정도이며 도시하수의 처리시에는 2 - 5 : 1 정도로 운전된다, 통상 침전된 담체의 깊이는 전체 Bed깊이의 30 - 60% 인데 폐수의 농도에 따라 변할 수 있다. 반응기에서 고농도의 미생물농도를 유지하기 위한 중요한 요소로는 ①담체의 종류, 크기, 부피 ②담체의 밀도 ③반응기의 단면적 ④생물막의 두께 ⑤Expanded Bed 높이인데, ①②③항은 설계시의 결정사항이며, ④ ⑤는 운전 중에 조절해야 하는 요소이다. 보통 담체로 모래가 사용되는 경우 크기는 0.3 - 0.6 mm이며, 적당한 유동화가 일어나기 위하여 밀도가 중요한데 약 $2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 것이 사용되고 있다. 유동층반응기의 응용에 대한 개발은 1970년 이래로 계속되어 왔지만 실제규모의 시설로의 스케일 업을 위하여 많은 부분의 개발이 중점적으로 이루어져 왔다. 유동층반응기를 이용한 탈질시스템은 질산화시스템에 비하여 설치 실적이 많지 않다. 대규모의 시설은 일 처리량 120,000톤의 미국 네바다주의 리노, 일 60,000톤 처리의 미국 플로리다주의 펜사콜라, 30,000톤 규모의 캘리포니아 란초 등 3곳뿐인 것으로 알려져 있다. 지금까지 알려진 상업화적 유동층 반응시스템의 공급자는 Dorr-Oliver, Envirex, Ecolotrol인데 앞의 Dorr-Oliver와 Envirex는 Ecolotrol의 공정특허를 개발하여 실용화한 것이다. 현재에는 Envirex만이 미국에서 유동층 탈질반응시스템의 판매를 활발히 진행하고 있다.

유동층 반응기 시스템의 장점은 이동이 가능하도록 설치될 수 있다는 것과 설치면적이 작으므로 공간이 협소한 곳에 적절하다는 점이다. 실제로 본 장치에 필요한 기계 장치는 메탄올 공급시스템, 성장조절펌프, 유입펌프만이 필요하다. 그러나 대부분의 경우 콘크리트 구조물의 형태로 설치되어 본 장점을 살리지 못하고 있다. 단점으로는 반응기 크기의 제약, 높은 재순환비로 인한 에너지 소모, 생물막의 조절의 어려움 등을 들 수 있겠다⁽¹¹⁷⁾.

IV-3. 실험 재료 및 방법

IV-3-1. 합성폐수 처리실험

본 연구에 사용된 담체는 황토분말을 소성하여 제조한 황토볼을 사용하였다. 혐기조, 호기조, 무산소조에 사용되는 담체는 소성온도 960 °C, 직경이 5.0 - 10.0 mm의 황토볼을 사용했으며, 인 흡착조에는 소성온도 860 °C, 직경이 2.0 - 4.0 mm의 황토볼을 사용했다. 본 공정은 아크릴로 제작된 폐수처리용 반응기를 사용하였으며, 혐기조, 호기조, 무산소조는 직경 9.0 cm, 높이 65.0 cm 이고, 인 흡착조는 직경 7.0 cm, 높이 55.0 cm로 황토볼을 채웠다. 폐수처리의 공정순서는 유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수의 단계로 진행되었으며, 유입속도 10 mL/min, 실내 온도가 18 - 30 °C, 호기조에 공기를 2 L/min, 탈질화 반응율을 높이기 위해 무산소조에 탄소원으로 메탄올 용액(400 mg/L)을 1.0 mL/min으로 지속적으로 공급하였다. 처리수의 반응조 내에서 체류시간은 혐기조, 호기조, 무산소가 각각 약 2.5 hr이었으며, 인 흡착조의 경우에는 약 1.5 hr으로 조정하여 실험하였다. 합성폐수의 조성은 표 IV-1와 같이 COD 200(±5) mg/L, 질소성분 40(±0.5) mg/L, 인성분 5(±0.1) mg/L으로 조정하여 운전을 하였다. 반응기의 세척은 먼저 10분 동안 공기를 불어넣은 다음 공기와 세척수를 10분 동안 동시에 공급하여 주 1회 세척하였으며, 각 공정을 연결하는 튜브에 생성되는 미생물막을 제거하기 위해 주 1회 튜브를 세척하였다. 유입되는 합성폐수의 pH는 7.2 - 7.4를 유지하였다.

담체의 미생물 고정화는 광주광역시 하수종말처리장의 반송슬러지를 합성폐수와 함께 폭기조에 투입하였다. 합성폐수와 반송슬러지가 1 : 1로 혼합된 폐수를 사용하여 5일간 적응 기간을 두었고, 적응된 슬러지를 혐기조, 호기조, 무산소조 등의 각 공정의 특성에 적합한 합성폐수와 혼합하여 황토볼이 채워져 있는 반응조에 7일 동안 순환시켜 혐기성, 질산화, 탈질화 미생물들이 성장하여 부착될 수 있도록 하였으며, 합성폐수의 교환시기는 24시간을 주기로 하였다.

Table IV-1. Compositions of synthetic wastewater

Reagent	Amount (mg/L)
Glucose	190.5
NH ₄ Cl	160.8
KH ₂ PO ₄	26.0
NaHCO ₃	230.0
FeCl ₃	0.325
KCl	5.7
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50.0
CaCl ₂ ·2H ₂ O	10.0

IV-3-2. 실험폐수 처리 실험

본 공정(그림 IV-1)은 아크릴로 제작된 폐수처리용 반응조를 유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수의 순서로 진행되었으며, 혐기조, 호기조, 무산소조은 직경 5.0 - 10.0 mm인 황토볼(소성온도 960 °C)을 직경 9.0 cm, 높이 65.0 cm로 충전시켰으며, 인 흡착조는 직경 2-5 mm 황토볼(소성온도 860 °C)을 직경 7 cm, 높이 55.0 cm로 충전시켜 폐수 유입속도 10 mL/min, 실내 온도가 20.0 - 30.0 °C, 질산화조에 공기를 2.0 L/min으로 지속적으로 공급하였다.

사용된 폐수는 광주광역시 유덕동 하수종말 처리장에서 고형물이 1차 처리된 폐수를 사용하였으며, 사용된 미생물은 반송 슬러지의 환경조성을 통하여 혐기조, 호기조, 무산소조의 각각의 기능에 따른 미생물을 배양하여 사용하였다. 조내의 세척은 먼저 10 분 동안 공기를 불어넣은 다음 공기와 세척수를 10분 동안 동시에 공급하여 3일마다 세척하였으며, 각 공정을 연결하는 튜브에 생성되는 미생물막을 제거하기 위해 1일 1회 튜브를 세척하였다. 폐수 내의 질소, 인, 유기성분에 대한 분석은 수질오염시험 공정시험법에 의거하여 측정하였다.

IV-3-3. 농촌폐수 처리 실험

파일럿 운전조건은 스테인레스 스틸로 제작된 파일럿 플랜트(그림 IV-1)를 사용하여 130여 가구에 인구수가 450명 정도인 농촌마을의 생활폐수를 처리하고자 하였다. 기본 공정 단계는 유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수의 순서로 진행되었으며, 직경 0.3 m, 높이 1.0 m로 충전하였으며, 혐기조, 호기조, 무산소조은 직경 5.0 - 10.0 mm인 황토볼(소성온도 960 °C)을, 인 흡착조는 직경 2.0 - 5.0 mm 황토볼(소성온도 860 °C)을 충전시켜 폐수 유입속도 700 - 800 mL/min, 무산소조에 공급되는 탄소원은 메탄올(10.0 - 20.0 mL/L)을 1.0 mL/min, 호기조에 공기를 130.0 L/min으로 지속적으로 공급하였다. 역세척 주기는 최종유출수의 상태에 따라 결정하였으며, 평균 7일 간격으로 세척하였다.

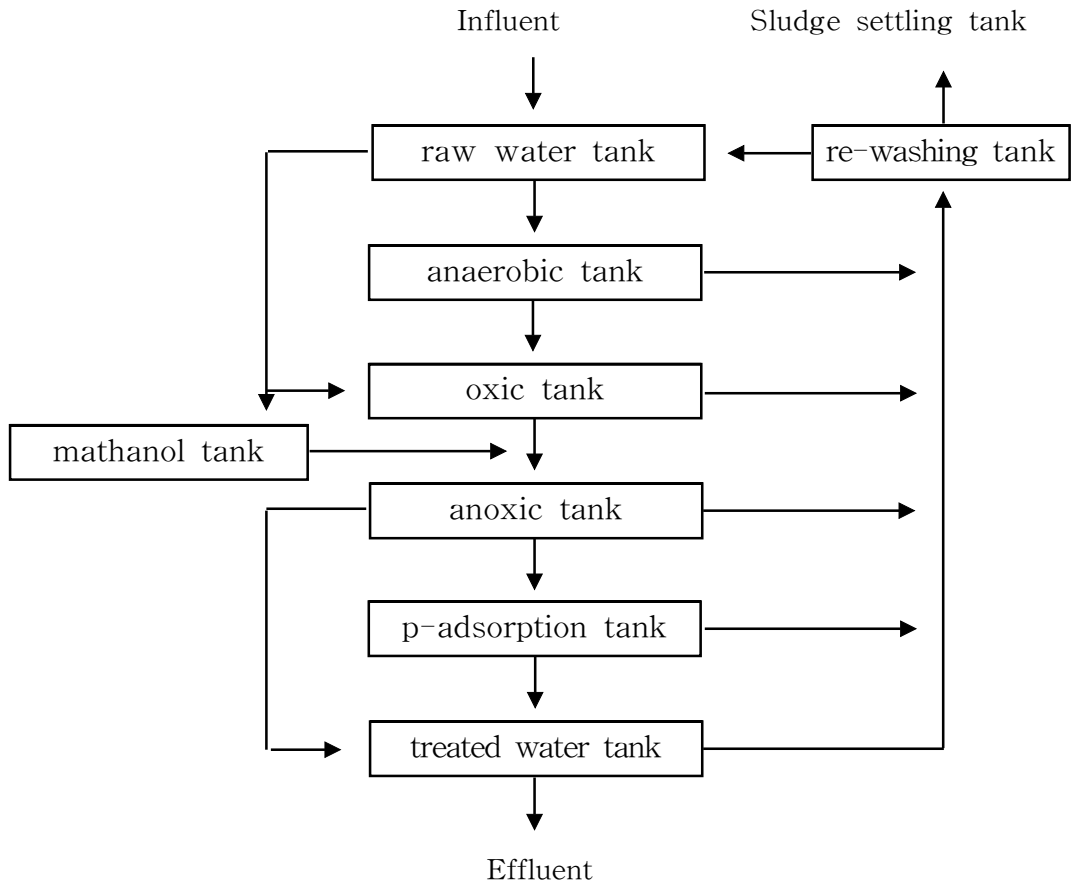


Fig. IV-1. Schematic diagram of biofilm filter process for removing T-N and T-P.

IV-4. 결과 및 고찰

황토볼을 담체로 사용하여 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조의 순서로 진행되는 폐수처리 시스템(biofilm filter process)에서 합성폐수, 실폐수, 농촌폐수등을 각 공정 단계로부터 유출되는 총질소, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 총인, 인산염인, 화학적 산소요구량, 부유성 고형물에 대해 관찰하였다.

IV-4-1. 합성폐수에서 총질소 제거 효과

총질소의 실험결과는 그림 IV-2와 같다. 유입되는 합성폐수의 총질소 농도는 $40(\pm 0.5)$ mg/L 정도로 유지하였으며, 혐기조 유출수의 총질소 성분은 평균 $36.5(32.0 - 39.4)$ mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 9.1%이었다. 호기조에서는 평균 $33.5(28.2 - 37.7)$ mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 8.3%이었으며, 무산소조에서는 평균 $8.5(7.2 - 10.2)$ mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 74.6%이었다. 최종 방류조인 인흡착조에서는 평균 $6.8(4.9 - 8.7)$ mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 20 %이었으며, 전체적으로 유입되는 총질소 성분의 평균 제거율은 83.2 %이었다. 이러한 결과치는 하수종말처리장(특별대책지역 및 잠실수중보권지역)의 총질소 20 mg/L 및 폐수처리시설(농공단지 오·폐수처리시설 포함)의 60 mg/L이내의 기준에 해당하는 수치로 상당히 양호한 결과를 보여주고 있다.

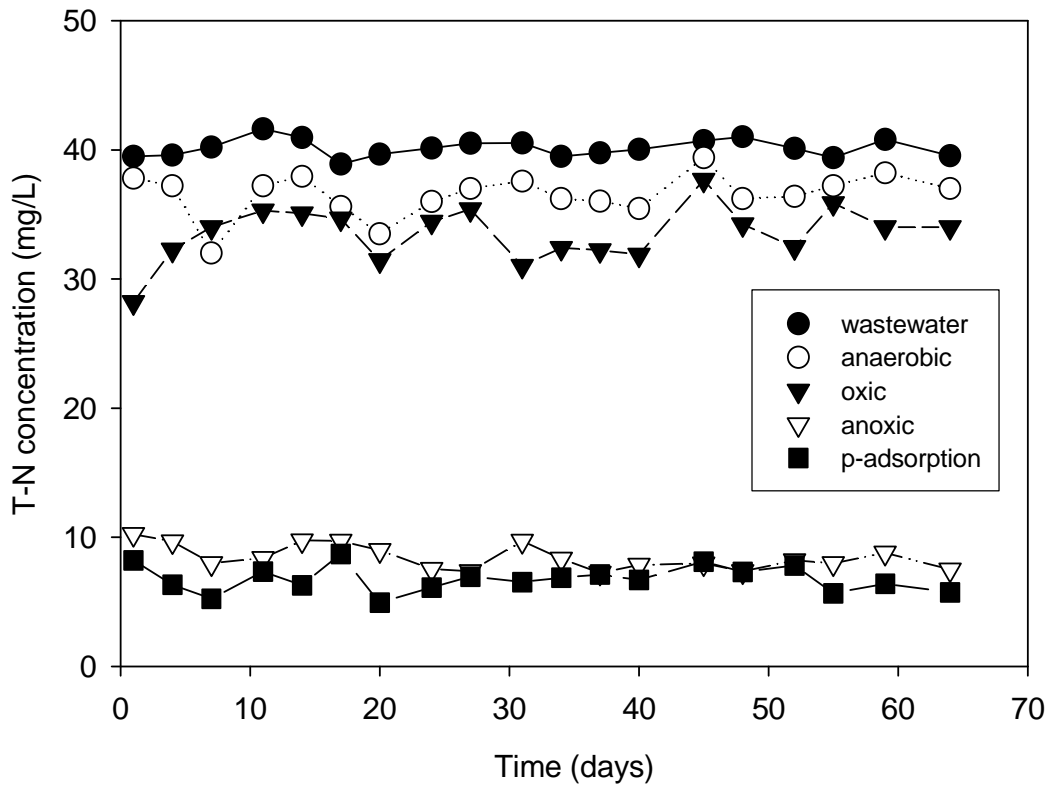


Fig. IV-2. Removal of T-N by biofilm filter process from synthetic wastewater.

IV-4-2. 합성 폐수에서 암모니아성 질소 제거 효과

암모니아성 질소의 실험결과는 그림 IV-3과 같다. 혐기조 유출수의 암모니아성 질소성분은 평균 35.5(29.7 - 38.6) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 9.9%이었다. 호기조에서는 평균 10.3(7.1 - 13.6) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 71.0%이었으며, 무산소조에서는 평균 7.0(5.3 - 8.1) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 31.7%이었다. 최종방류수인 인흡착조에서는 평균 6.1(4.6 - 7.6) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 12.4%이었으며, 전체적으로 암모니아성 질소의 평균 제거율은 84.4%이었다. 혐기조의 유출수내의 암모니아성 질소 농도는 미생물의 자산화 단계가 지속되면 세포의 분해에 의한 생체내의 질소성분이 암모니아성 질소의 형태로 용액 내로 방출되어 용존산소가 존재하지 않는 부분에서 암모니아성 질소농도가 증가하여 발생할 수도 있으며, 유입폐수의 용존산소 영향에 의해 암모니아성 질소가 감소할 수도 있는데 본 실험에서는 후자의 합성 폐수가 유입되는 혐기조 하부내의 용존산소의 영향으로 암모니아성 질소가 감소하는 것으로 사료된다. 호기조에서는 호기성 미생물에 의해 암모니아성 질소 대부분이 질산성 질소로 전환되며, 질산성 질소로 전환되지 않은 암모니아성 질소 제거는 세포합성과 일부 미생물 흡착으로 설명될 수 있다. 또한 무산소조에서는 하부에 호기조에서 용해된 산소가 남아 있어 미생물 대사에 의해 암모니아성 질소가 감소된다. 인흡착조에서도 암모니아성 질소가 지속적으로 감소되는 것으로 보아 하부에서 미생물 활동이 있는 것으로 사료된다.

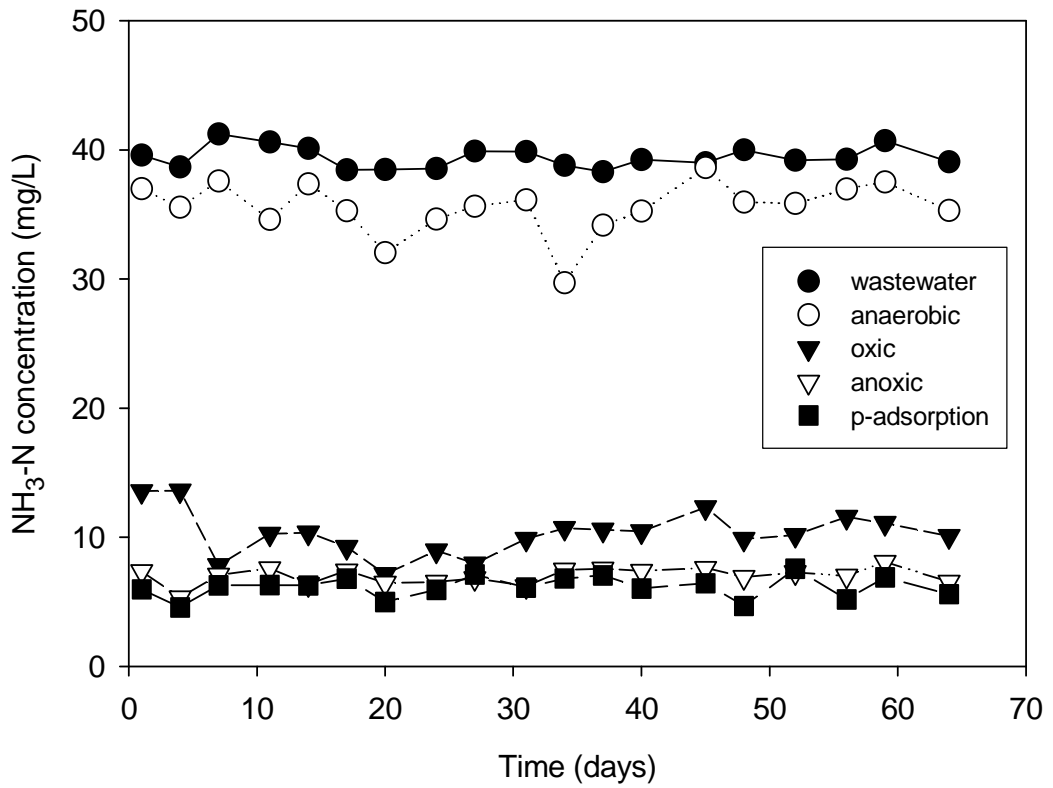


Fig. IV-3. Removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by biofilm filter process from synthetic wastewater.

IV-4-3. 합성 폐수에서 질산성 질소 제거 효과

질산성 질소의 실험결과는 그림 IV-4와 같다. 질산화 미생물에 의해서 호기조 유출수의 질산성 질소농도는 평균 21.6(18.1 - 25.7) mg/L이 유지되었고 평균 질산율은 60.2%이었다. 무산조에서는 평균 0.8(0.5 - 1.3 mg/L)이 유지되었고 평균 제거율은 96.3%이었다. 최종 방류조인 인흡착조에서는 평균 0.7(0.5 - 1.2) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 19.4%이었다. 호기조 유출수의 pH와 질산성 질소 농도와의 관계는 그림 IV-5에 나타낸 것과 같이 유출수 pH범위는 4.8 - 6.0으로 평균 60.9%의 질산율을 보이고 있다. EPA자료에서는 질산화 적정 pH범위를 8.0 - 9.0으로 나타내었고 Engle과 Alexander 등은 pH 7.2 - 8.0에서 별 영향을 주지 않는다고 보고한 것과 비교하여 상대적으로 양호한 결과를 보이고 있다. 일반적으로 질산화에 대한 pH의 영향은 pH 감소가 질산율의 감소를 야기할 수 있다는 것이나 질산화에 대한 pH의 영향이 다른 것은 질산화 미생물의 특성이 완전히 파악되지 못했기 때문이다. 특히 담체를 이용한 생물막 공정은 부유성 미생물보다 훨씬 복잡한 특성을 나타내므로 이들 미생물들에 대한 pH의 영향을 명확하게 규정짓는 것은 어려우나 일반적인 생물막의 특성상 일반 부유성 미생물에 비해 pH충격에 강한 것으로 알려져 있다. 무산소조에서는 최종전자 수용체로서 산소를 이용하는데 산소가 부족하거나 없는 상태에서는 무산소 호흡을 하여 최종전자 수용체로 질산성 질소를 사용하게 된다. 질산화조에서 유입되는 유입수의 pH는 4.7 - 6.0이나 무산소조의 유출수 pH범위는 6.6 - 7.4로 증가되는데 질산염이 질소가스로 전환되는 가운데 알칼리도가 생성되며, 그 결과 pH가 증가하게 된다. 최적조건의 pH가 6.5 - 7.5의 범위이고, 유입수의 pH가 산성인 것을 고려하면 96.3%이상의 탈질율은 양호한 결과라고 할 수 있는데 호기조와 같은 이유로 담체를 이용한 생물막이라는 특성 때문으로 생각된다. 또한 인흡착조에서는 평균 0.7(0.5 - 1.2) mg/L으로 농도가 감소되는데 무산소조의 용존 탄소원이 일부 남아 있어 탈질과정이 인흡착조에서 진행되기 때문이다. 따라서 인흡착조는 탈질화에도 기여함을 보여주고 있다.

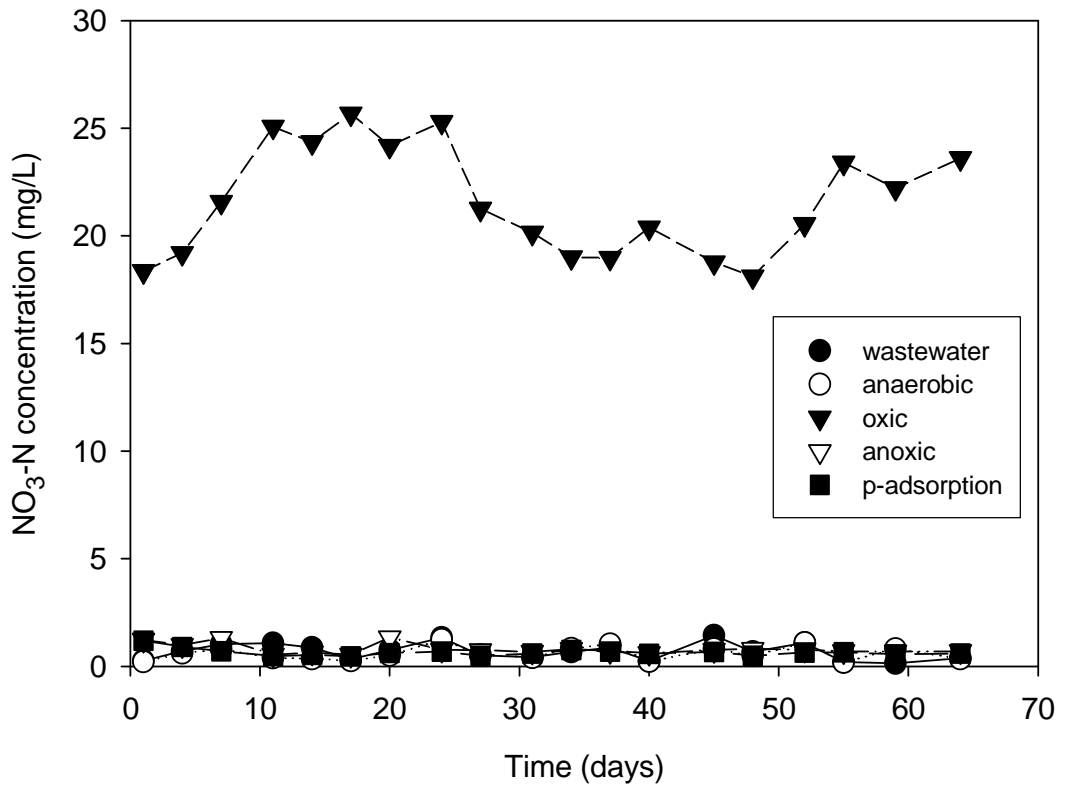


Fig. IV-4. Removal of NO₃-N by biofilm filter process from synthetic wastewater.

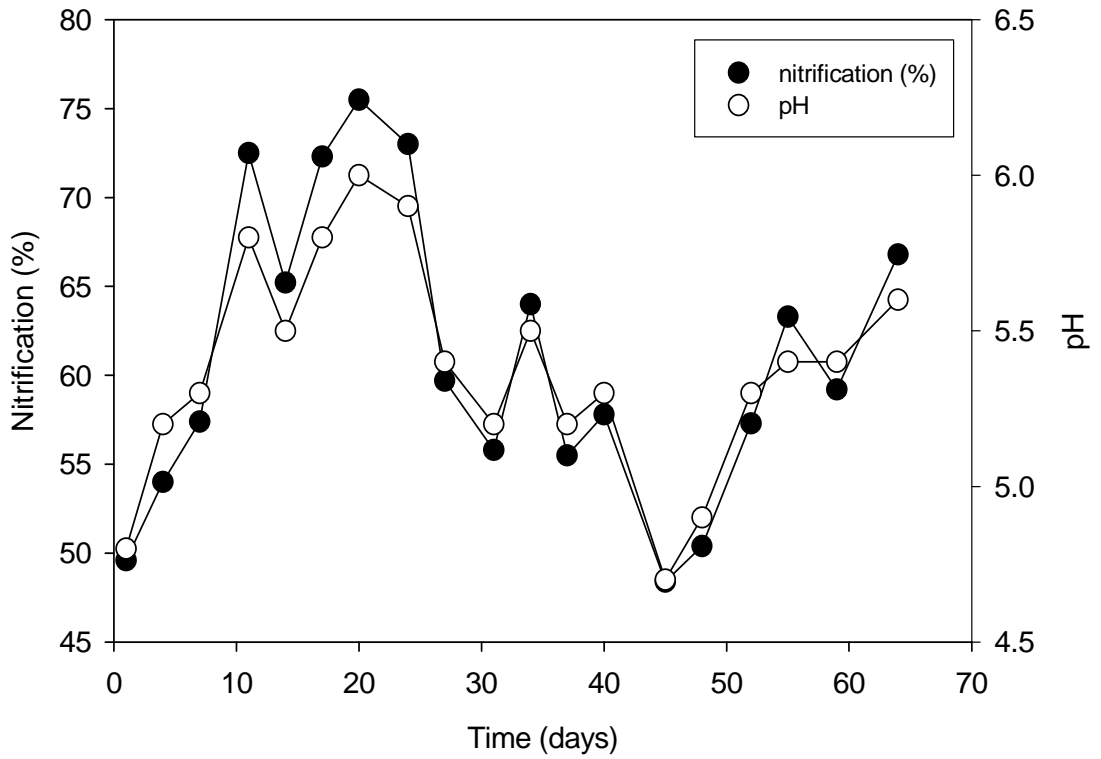


Fig. IV-5. Variation of nitrification efficiency and pH at anoxic area from synthetic wastewater.

IV-4-4. 합성 폐수에서 총인 및 인산염인 제거 효과

화학적인 방법이 생물학적 방법보다 훨씬 높은 제거효율을 기대할 수 있지만 슬러지 생산량이 많고 물 속의 pH가 쉽게 낮아져서 알칼리도의 보충이 요구되므로 일반적으로 생물학적 방법으로 처리하고 있다. 인의 제거만을 목적으로 하는 A/O, A²/O공정, 수정 Bardenpho공정 등은 능률적인 시스템이기는 하나 최적 운전조건의 설정이 어렵고, 추운 기후에 처리효율이 떨어지는 경향이 있다. 따라서 운전 조건 및 온도변화에 영향을 별로 받지 않는 물리적 방법을 추가하여 인의 제거능을 살펴보고자 하였다. 총인의 실험결과는 그림 IV-6과 같으며, 총인 농도는 5 mg/L정도를 유지하였다. 혐기조 유출수는 평균 3.8(3.3 - 4.5) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 25.0%이었다. 호기조에서는 평균 1.4(1.0 - 2.2) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 63.1%이었다. 무산소조와 인흡착조에서는 각각 평균 0.8(0.2 - 2.0) mg/L과 0.1(0.0 - 0.2) mg/L이 유지되었다. 혐기조에서 평균 25.0%의 제거율을 보였는데, 혐기조 하부의 유입수 내에 존재하는 용존산소(7.0 - 10.0 mg/L)의 영향이며, 호기조에서는 생물축적에 의해 인성분의 63.1%가 제거되었다. 탈질조인 무산소조에서도 용존산소의 영향으로 반응기 하부에서 인이 축적되었으며, 전체적으로 총인의 제거율은 97.0% 정도를 보였다. 이러한 경향은 그림 IV-7에서 나타낸 바와 같이 인산염 인의 경우에서도 비슷한 결과를 얻었으며, 인산염 인의 제거율은 98.0%이었다. 유입수의 총인이 5 mg/L정도 일 때에는 인흡착조의 별도 설치가 없어도 자체 생물학적 처리에 의해 충분함을 보여 주었다. 이러한 결과치는 하수종말처리장(특별대책지역 및 잠실수중보권지역)의 총인 2 mg/L 및 폐수처리시설(농공단지 오·폐수처리시설 포함)의 8 mg/L이내의 기준에 해당하는 수치로 만족스런 결과를 보여주고 있다.

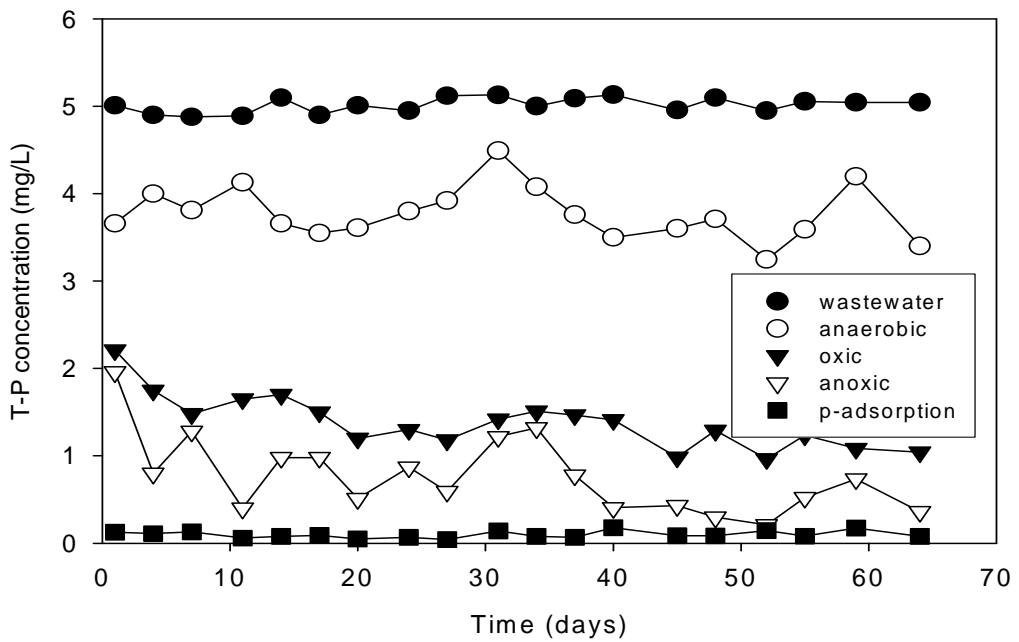


Fig. IV-6. Removal of T-P by biofilm filter process from synthetic wastewater.

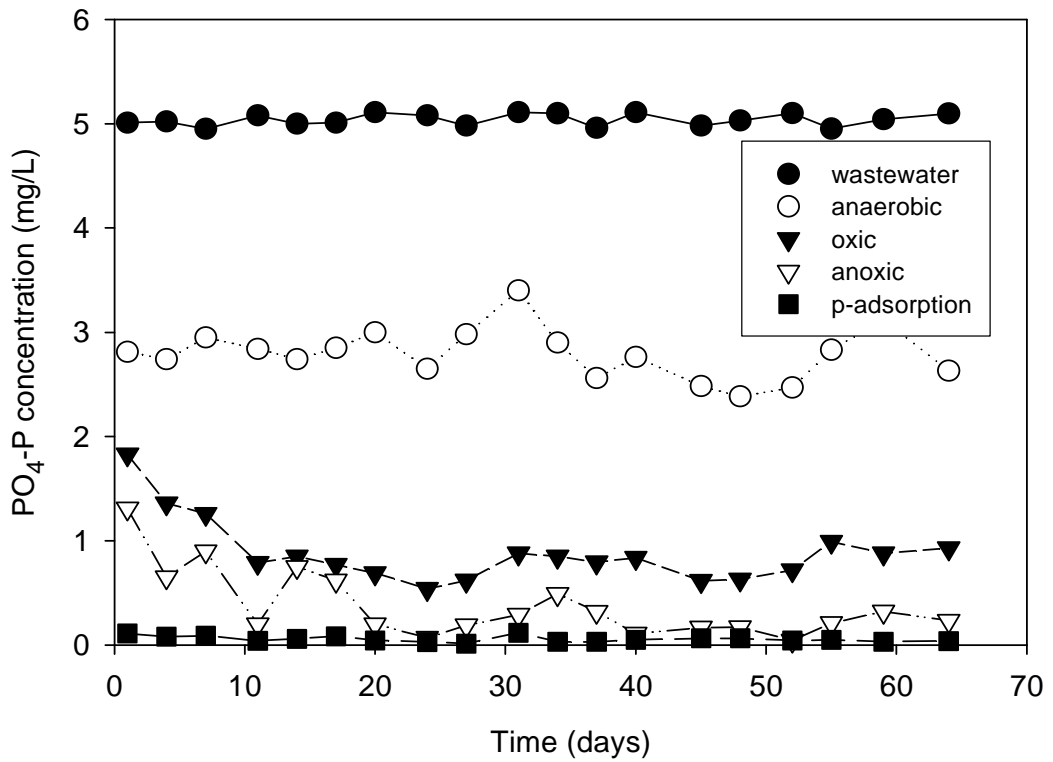


Fig. IV-7. Removal of PO₄-P by biofilm filter process from synthetic wastewater.

IV-4-5. 합성폐수에서 COD 및 SS 제거 효과

COD의 실험결과는 그림 IV-8와 같다. 유입되는 합성폐수의 COD는 200 mg/L 정도로 유지하였으며, 탈질을 위한 메탄을 용액을 유속 1.0 mL/L로 무산소조에 유입시켰다. 혐기조 유출수의 COD는 평균 34.7(27.7 - 42.5) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 82.0%이었으며, 최종 방류조인 인흡착조의 유출수 COD는 12.8(6.7 - 23.5) mg/L으로 평균 제거율 93.6%이었다. 혐기조에서 COD 제거율이 상당히 좋은 결과를 보이는데 담체(황토볼)가 혐기조 내에 존재하므로 미생물의 유출을 최소로 할 수 있어 높은 농도의 혐기성 미생물을 갖고 있으며, 담체의 미생물은 pH와 같은 외부충격에 강하여 높은 활성을 유지할 수 있기 때문이다. 폐수처리 개시 후 초기의 생물막 활성화문제와 중기의 시스템 운영상 문제 또는 측정시 오류와 같은 비정상적인 처리과정을 제외하고는 비교적 안정적인 처리과정을 보여준다. SS의 경우에는 혐기조 유출수의 SS는 평균 발생률이 13.9(11.1 - 16.2) mg/L, 호기조는 16.8(12.6 - 22.5) mg/L, 무산소조는 7.7(5.0 - 12.7) mg/L 이었다. COD에서는 혐기조가 호기조보다 높았으나 SS에서는 호기조가 혐기조보다 높게 나타나는데 호기조에 지속적으로 유입되는 공기 영향의 결과이다. 인흡착조의 유출수 SS는 평균 7.0(3.7 - 12.9) mg/L이었다. 무산소조에 공급되는 탄소원을 효율적인 탈질 공정을 고려하여 공급하면, 인흡착조에서 발생하는 SS의 발생량을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다. 합성폐수를 처리한 결과, 황토볼에 의해 영양염류가 효과적으로 처리되어 본 폐수처리 시스템(F-STOP PROCESS)의 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 총인의 성분이 낮을 경우에는 인흡착조가 필요 없거나 COD가 낮은 경우에 혐기조의 처리를 제외해도 좋을 것으로 예상되는 등 폐수의 성상에 따라 이후 계속 진행되는 실험에서는 시스템의 일부를 거치지 않거나 순서를 바꾸는 등 시스템 구조의 변화가 필요함이 예상된다.

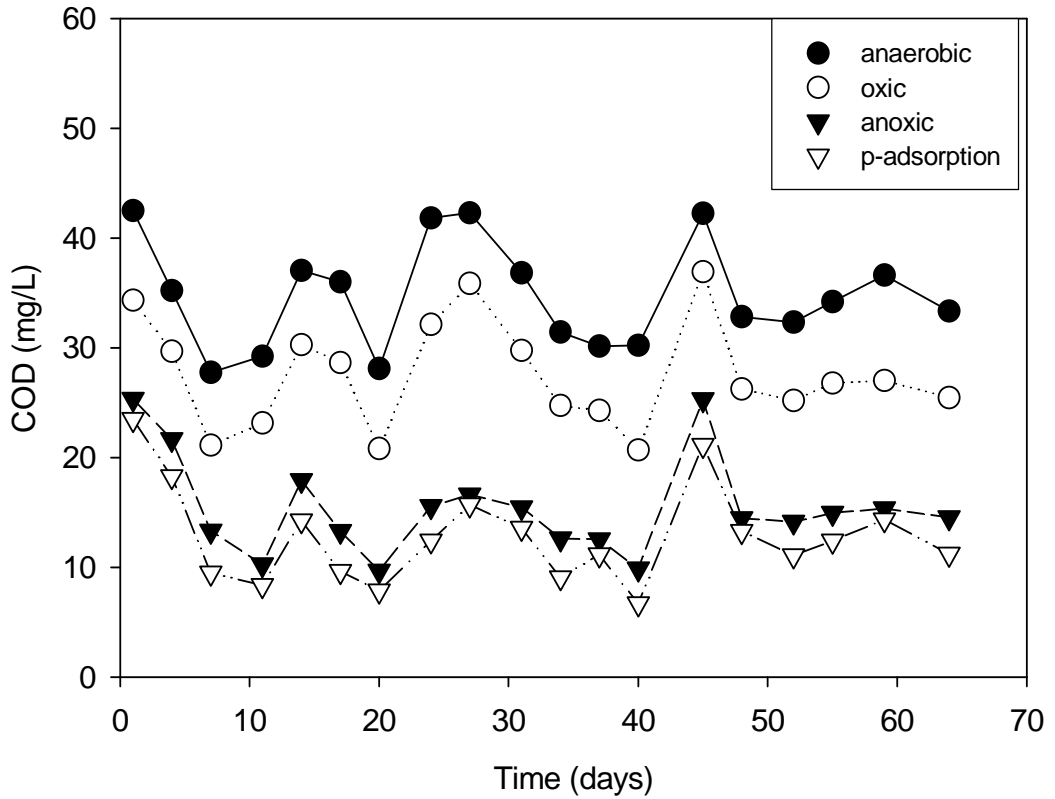


Fig. IV-8. Removal of COD by biofilm filter process from synthetic wastewater

IV-4-6. 실페수를 이용한 총질소, 총인 제거에 대한 공정 비교

실페수를 이용한 총질소, 총인, COD, BOD 처리에 대한 여러 공정을 비교했다 (그림 IV. 9-15). 흐름도 A(유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수), B(유입수 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수) 및 D(유입수 → 호기조 → 무산소조 → 유출수)의 경우는 탈질과정의 탄소원으로 묽은 메탄올(1.05g/L)을 10mL/min으로 공급하였다. C(유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 유출수)의 경우는 탈질공정에 페수를 10 mL/min으로 공급하였다. 페수의 성상은 총질소 평균 24.6(17.0 - 33.3) mg/L, 총인 평균 3.4(2.0 - 4.5) mg/L, COD 평균 30.7(15.0 - 42) mg/L, BOD 평균 47.9(22.0 - 67.1) mg/L을 보여주고 있다. 흐름도 A에 의한 실험결과는 최종 유출수의 총질소는 평균 2.5(1.3 - 5.7) mg/L으로 유지되었고 호기조의 질산화율은 평균 65.0% 무산소조의 탈질율은 71.5%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 81.1%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 0.1(0.1 - 0.4) mg/L이었으며, 제거율은 96.2%이었다. COD의 경우에는 평균 5.4(2.1 - 14.0) mg/L이었고 제거율은 76.5%이었다. BOD의 경우에는 평균 5.9(1.8 - 26.3) mg/L이었고 제거율은 82.6%이었다. 흐름도 B에서 유출수의 총질소는 평균 3.1(0.7 - 5.0), mg/L으로 유지되었고 호기조의 질산화율은 평균 84.8% 무산소조의 탈질율은 81.1%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 88.2%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 0.2(0.1 - 0.4) mg/L이었으며, 제거율은 93.7%이었다. 최종 유출수의 COD는 평균 13.2(8.7 - 23.0) mg/L이었고 제거율은 57.9%이었다. BOD의 경우에는 평균 12.8(9.0 - 20.9) mg/L이었고 제거율은 73.0%이었다.

흐름도 C에서 유출수의 총질소는 평균 6.7(4.8 - 8.5), mg/L으로 유지되었고 호기조의 질산화율은 평균 86.2% 무산소조의 탈질율은 54.3%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 74.6%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 0.5(0.3 - 0.5) mg/L이었으며, 제거율은 88.1%이었다. 최종 유출수의 COD는 평균 10.2(7.5 - 14.7) mg/L이었고 제거율은 73.1%이었다. BOD의 경우에는 평균 10.9(8.1 - 15.3) mg/L이었고 제거율은 82.3%이었다. 흐름도 D에서는 유출수의 총질소는 평균 5.1(2.0 - 10.5), mg/L으로 유지되었고 호기조의 질산화율은 평균 65.0% 무산소조의 탈질율은 71.5%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의

제거율은 75.7%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 0.5(0.4 - 0.7) mg/L이었으며, 제거율은 82.9%이었다. 최종 유출수의 COD는 평균 6.2(3.0 - 15.0) mg/L이었고 제거율은 72.7%이었다. BOD의 경우에는 평균 6.8(2.5 - 16.5) mg/L이었고 제거율은 80.1%이었다. SS는 각 공정에 따라 그다지 큰 차이를 보이고 있지 않으며, 1.0 처리용량 Ton/day으로 계산 할 경우에 5 - 20 g/day 정도를 보이고 있다.

흐름도 A의 경우에는 전반적으로 공정의 처리효율이 좋지 않을 때 적용되며, 유기물, 질소 및 인 성분이 많아 제거 효율을 높일 필요가 있을 때, 흐름도 B의 경우에는 전반적으로 공정의 처리효율이 좋지 않고 폐수 내에 유기탄소 성분의 함유량이 적을 때 가 적을 때 적용되며, 질소 및 인 제거 효율을 높여야 할 때 사용하는 것이 적합할 것으로 사료된다. 흐름도 C의 경우에는 공정이 정상상태에서 처리효율이 좋고, 유기탄소 성분이 적당하고 질소 및 인성분의 제거 효율을 높여야 할 때, 흐름도 D의 경우에는 공정이 정상상태에서 처리효율이 좋을 때 사용되며, 유기탄소 성분이 적당하고 질소 및 인성분의 제거 효율을 높여야 할 때 적합할 것으로 사료된다.

이러한 결과치는 폐수성상 및 폐수처리 기준에 따라 폐수처리 공정단계의 변화를 통해 하수종말처리장(특별대책지역 및 잠실수중보권지역)의 총질소 20 mg/L, 총인 2 mg/L, COD 40 mg/L, BOD 10 mg/L 이내 및 폐수처리시설(농공단지, 오·폐수처리시설 포함)의 총질소 60 mg/L, 총인 8 mg/L, COD 40 mg/L, BOD 30 mg/L 이내의 기준에 해당하는 수치에 만족하는 결과를 보여주고 있다.

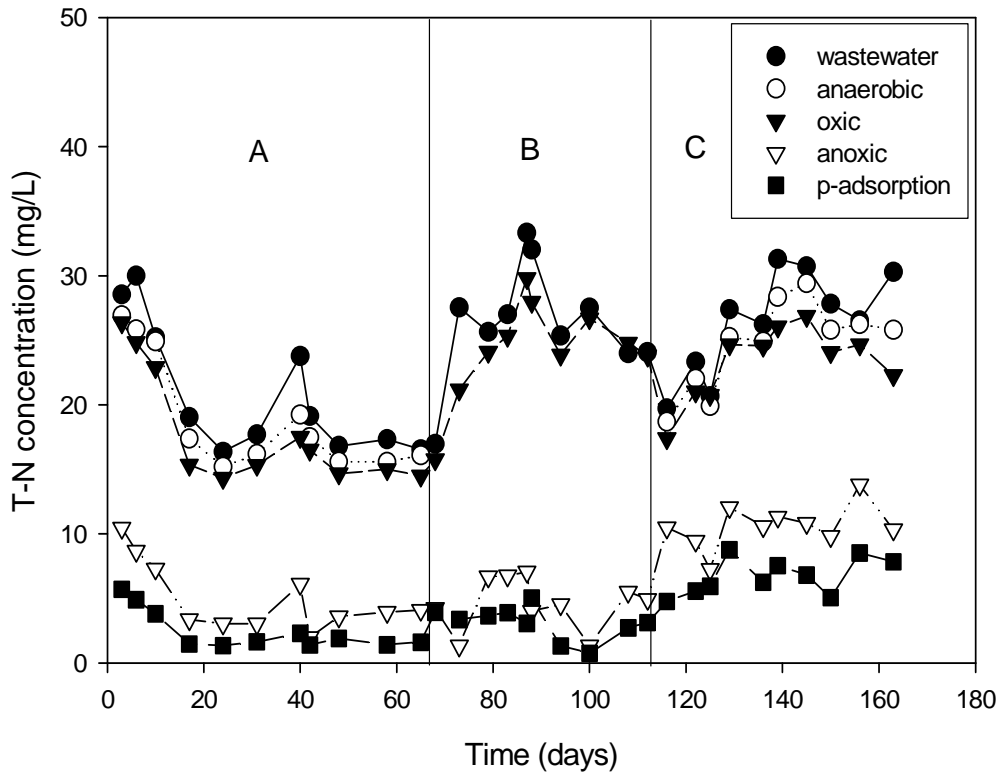


Fig. IV-9. Effect of order of system line on TN removal using practical wastewater in biofilm filter process

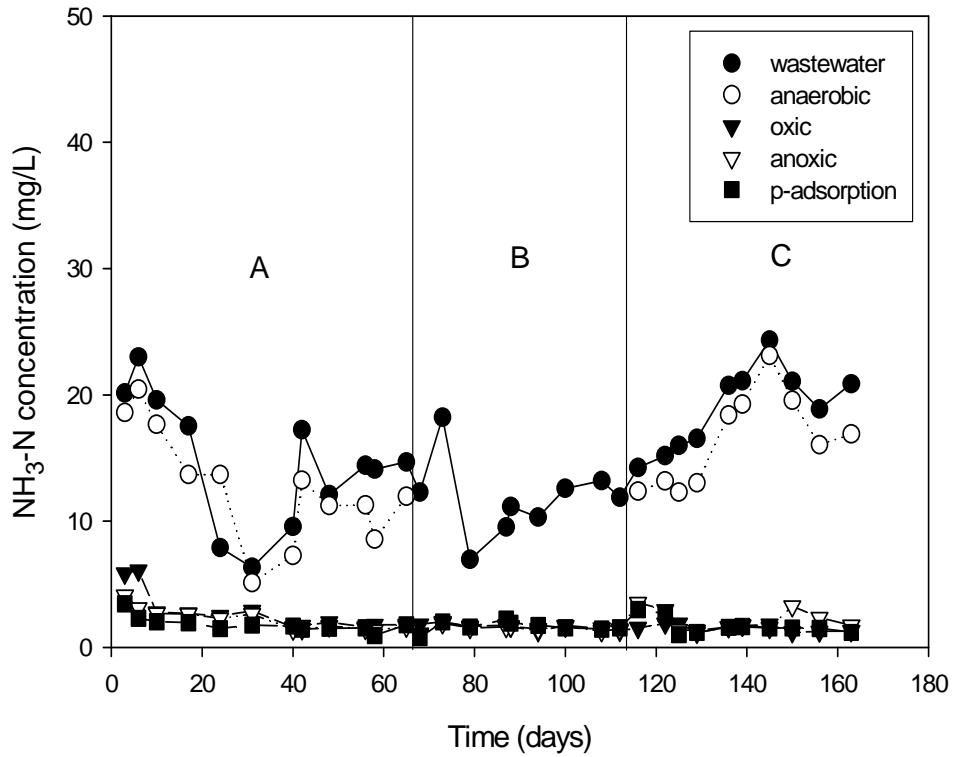


Fig. IV-10. Effect of order of system line on $\text{NH}_3\text{-N}$ removal using practical wastewater in biofilm filter process

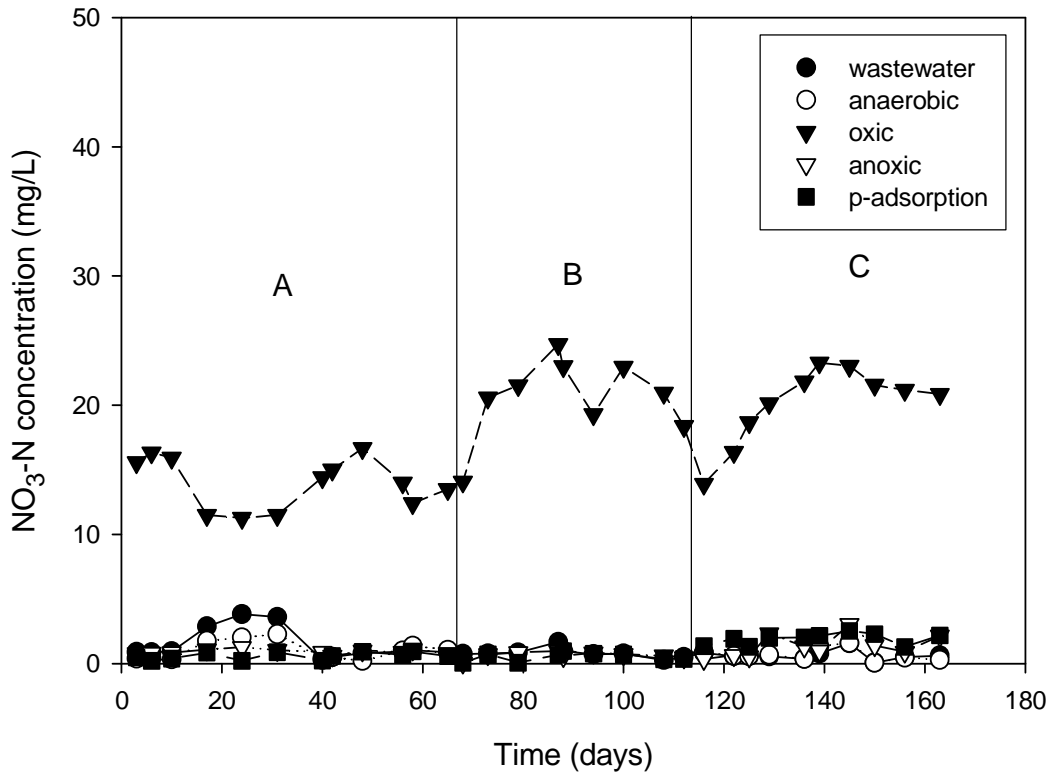


Fig. IV-11. Effect of order of system line on $\text{NO}_3\text{-N}$ removal using practical wastewater in biofilm filter process

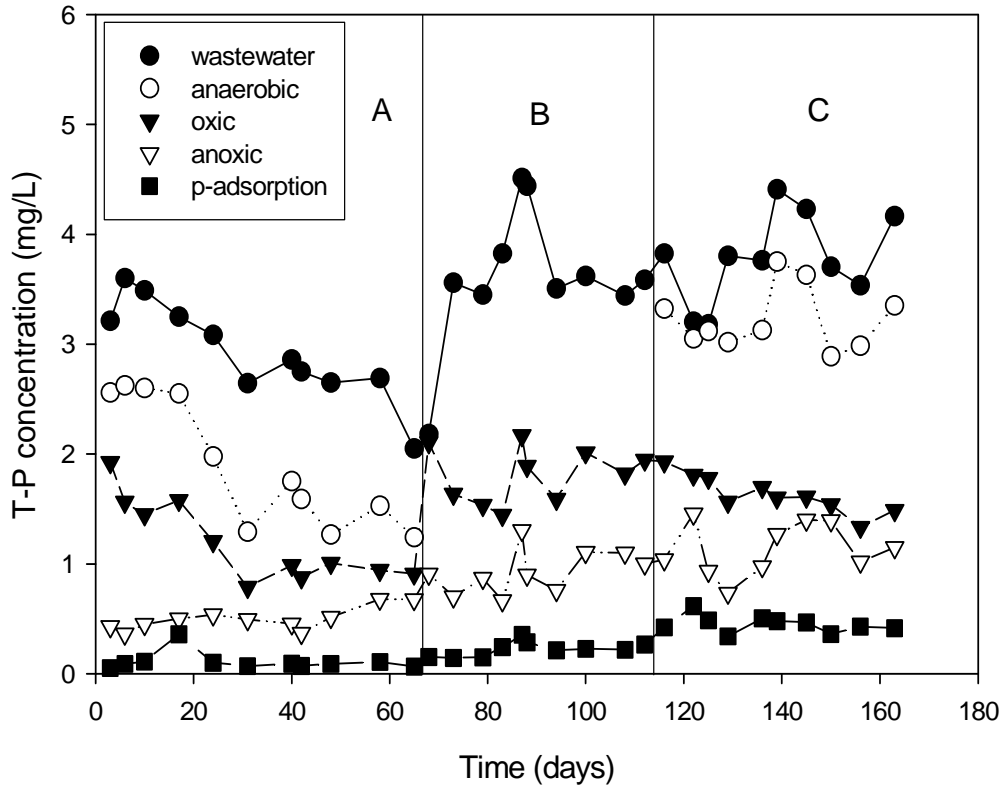


Fig. IV-12. Effect of order of system line on T-P removal using practical wastewater in biofilm filter process

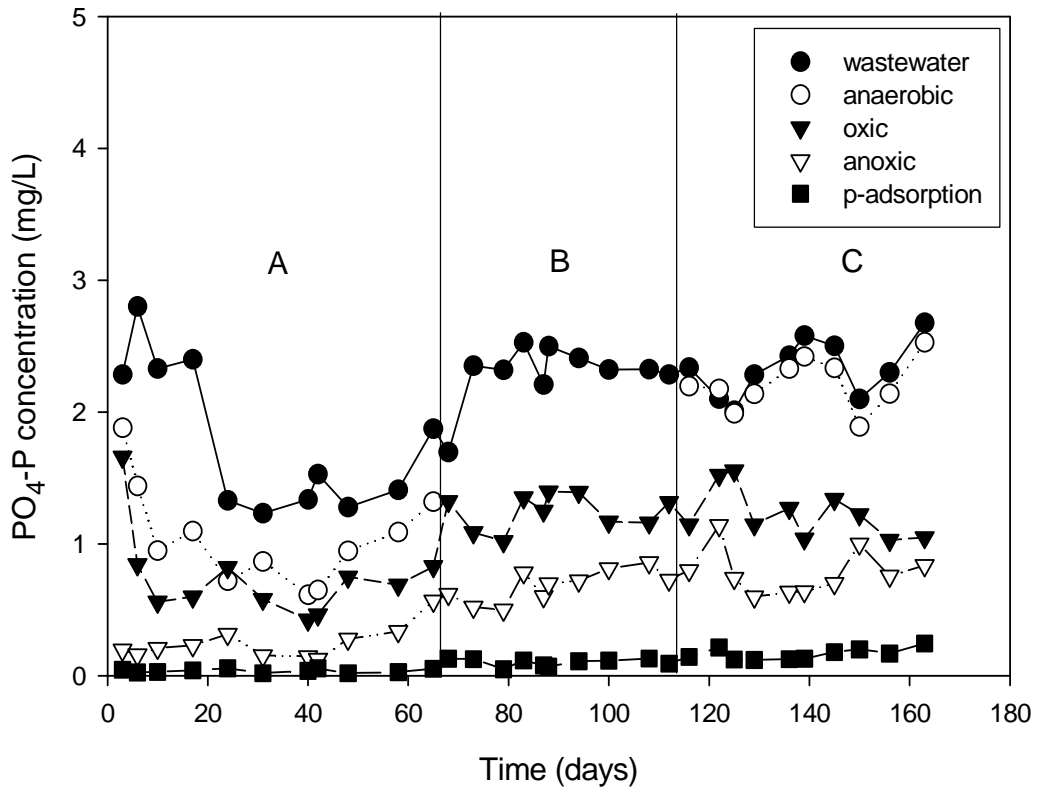


Fig. IV-13. Effect of order of system line on $PO_4\text{-P}$ removal using practical wastewater in biofilm filter process

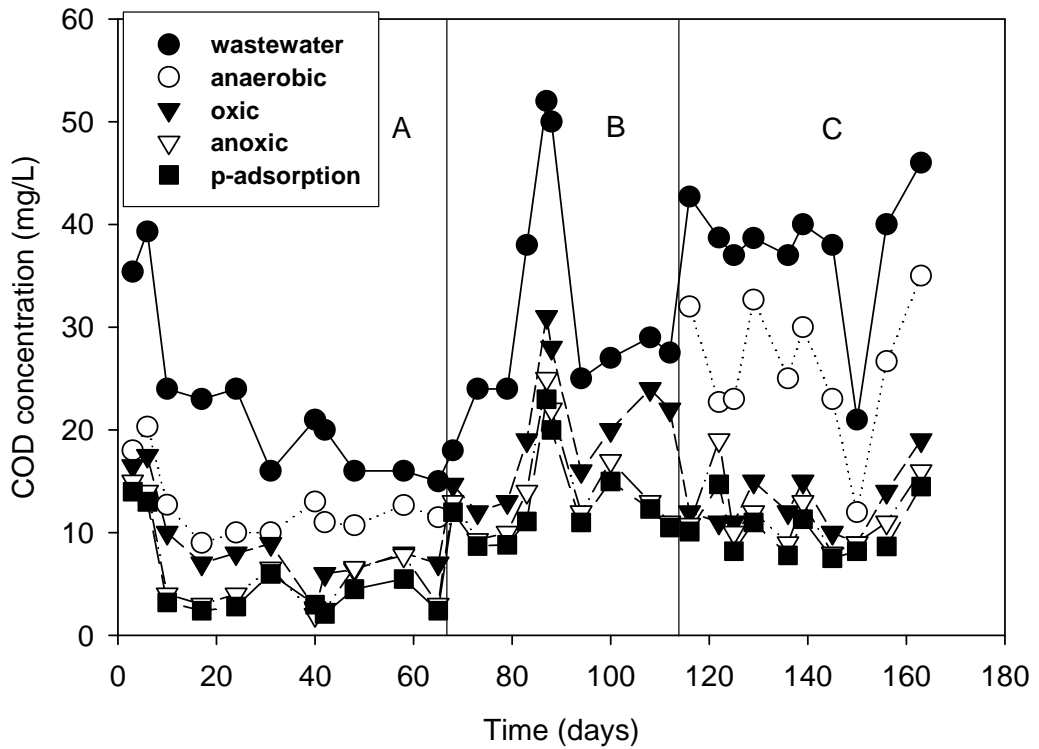


Fig. IV-14. Effect of order of system line on COD using practical wastewater in biofilm filter process

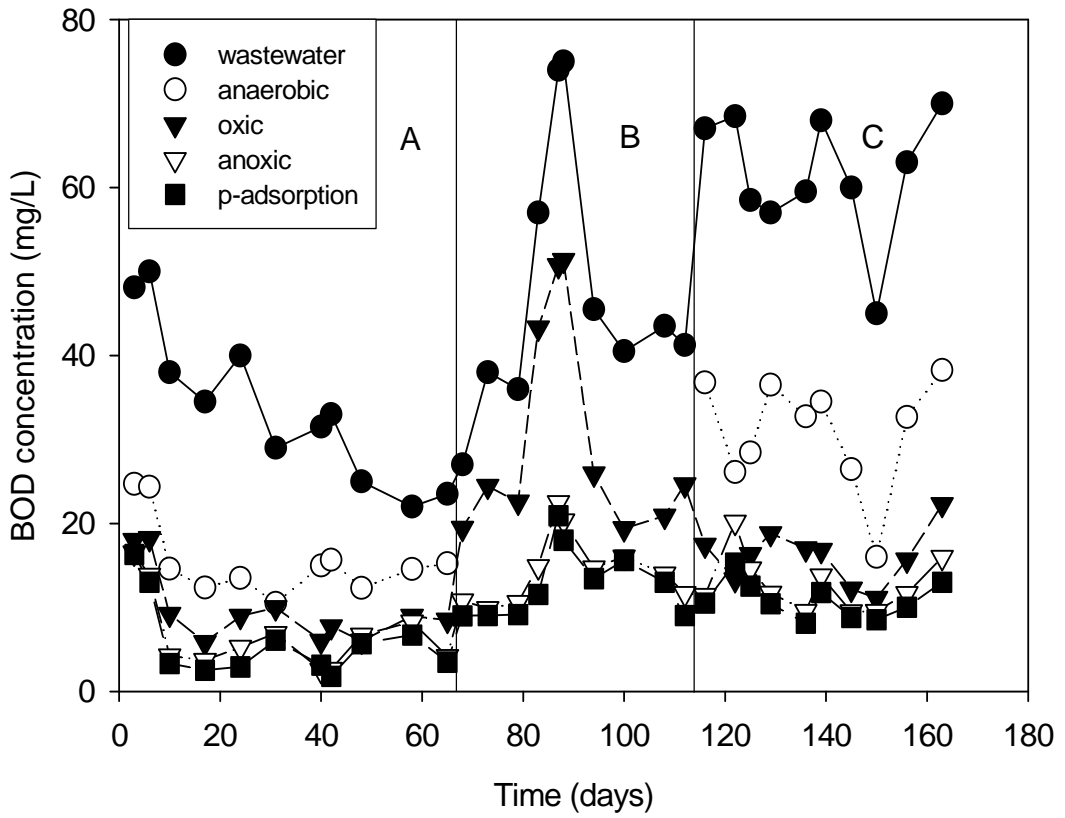


Fig. IV-15. Effect of order of system line on BOD using practical wastewater in biofilm filter process

IV-4-7. 농촌폐수를 이용한 총질소, 총인 제거 효과

본 황토볼을 이용한 폐수처리 시스템 (biofilm filter process)은 경제활동, 계절 등에 의해 폐수의 농도변화에 대응하기 위해 설계된 폐수처리 장치이다. 예를 들면 농촌의 소득증대를 위한 산업활동 등으로 폐수의 영양물질의 농도가 비교적 높게 되었을 때 원활한 시스템 운영을 목적으로 하고 있다. 따라서 이러한 목적에 부합하는 폐수의 성상을 나타내는 마을을 선택하여 폐수를 처리하는 것이 본 시스템의 성능 테스트하기에 적합하다. 그러나 이러한 목적에 부합하는 농촌을 선택하여 폐수처리 시스템을 시험하기 위해서는 마을주민, 관공서 등의 협조가 있어야만 가능한 일이며, 이러한 문제로 인해 전형적인 농촌의 폐수성상을 보이는 농촌마을을 선택하여 실험하게 되었다. 뿐만 아니라 파일럿 테스트 기간인 3 개월 동안의 높은 강수량은 폐수 내에 영양물질 등의 농도를 저농도가 되게 하여 비교적 높은 농도에서 폐수처리에 대한 biofilm filter process A의 성능 검증을 하기에는 부족한 면이 있다. 황토볼을 이용한 폐수처리 시스템의 대상은 전형적인 농촌마을을 선택하였다. 죽청리는 1 및 2구로 되어 있고 전체 가구수는 130가구, 인구수는 450명 정도로 특별히 폐수의 성상을 변화시키는 산업활동이 없는 마을이다. 죽청리 폐수의 성상은 총질소 11.3(6.7 - 18.1) mg/L, 총인 1.8(1.0 - 2.7) mg/L, COD 22.2(11.8 - 38.0) mg/L, BOD 29.2(45 - 17.2) mg/L의 범위를 보여주고 있다. 폐수처리 공정은 유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수 단계로 진행되었다.

질소 성분의 실험결과는 그림 IV 16-19과 같다. 최종 유출수 내의 총질소는 평균 1.1(0.6 - 1.8) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 90.6%이었다. 암모니아성 질소는 유입수에 평균 1.4(1.1 - 1.8) mg/L이 유지되었으며, 최종 유출수에는 평균 0.26 (0.1 - 0.5) mg/L이 유지되었다. 질산성 질소는 유입수에 평균 2.2(0.1 - 6.4) mg/L, 최종 유출수에 평균 0.1 (0.0 - 0.3) mg/L이 유지되었다. 호기조에서 질산화율은 평균 70.0%에 이르며, 무산소조에서 탈질율이 97.5%을 보였다. 아질산성 질소의 경우에는 유입수에 평균 0.2(0.1 - 0.5) mg/L이 유지되었으며, 최종 유출수에는 평균 0.0(0.0 - 0.1) mg/L이 유지되었다. 유입수 내에 질산성 질소와 아질산성 질소가 지속적으로 일정한 범위 내에서 농도를 유지하는데 이러한 이유는 원수의 공급조인 기존의 죽청리 폐수의 저장 공급조에

서 폐수처리 시스템으로 공급되기 전에 일정한 시간동안 체류되므로 생물학적 반응이 일어나는데 주원인이 있다.

인 성분의 실험결과는 그림 IV 20-21과 같다. 최종 유출수 내의 총인은 평균 0.3(0.1 - 0.6) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 83.1%이었다. 인산염인의 경우에는 최종 유출수에 평균 0.1(0.1 - 0.2) mg/L이 유지되었으며, 인흡착조에서 평균 제거율은 88.0%가 유지되어 상당히 효과가 있음을 알 수가 있다. COD, BOD, 및SS의 실험결과는 그림IV 22-24과 같다. 최종 유출수 내의 COD는 평균 8.1(6.3 - 11.8) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 63.7%이었다. BOD의 경우에는 유출수에 평균 5.1(3.3 - 8.8) mg/L이 유지되었으며, 평균 제거율은 82.7%가 유지되어 상당히 효과가 있음을 알 수가 있다. 또한 SS의 실험결과는 그림 3.41에서 보여 주는데 유입수의 SS는 평균 26.8(12.3 - 46.0) mg/L이 유지되었고 최종 유출수 내의 SS는 평균 1.5(0.8 - 3.5) mg/L이 유지되었으며, 평균 제거율은 94.5%이었다.

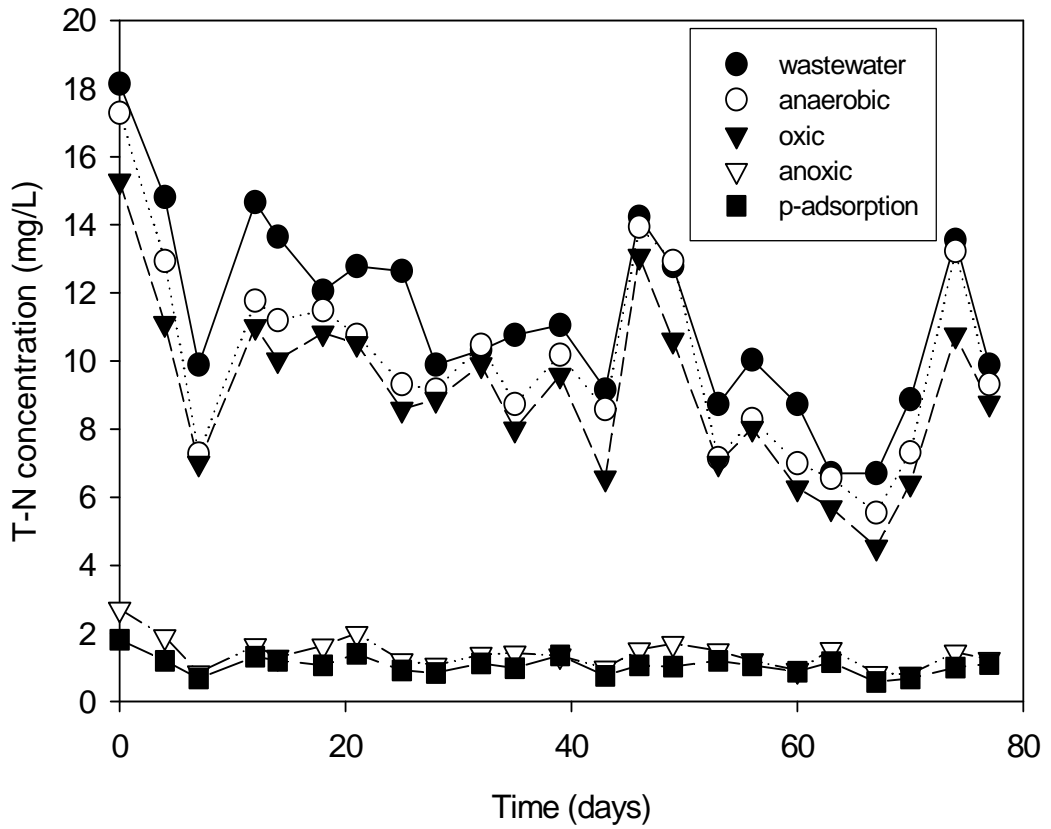


Fig. IV-16. Removal of T-N by biofilm filter process A from farm wastewater

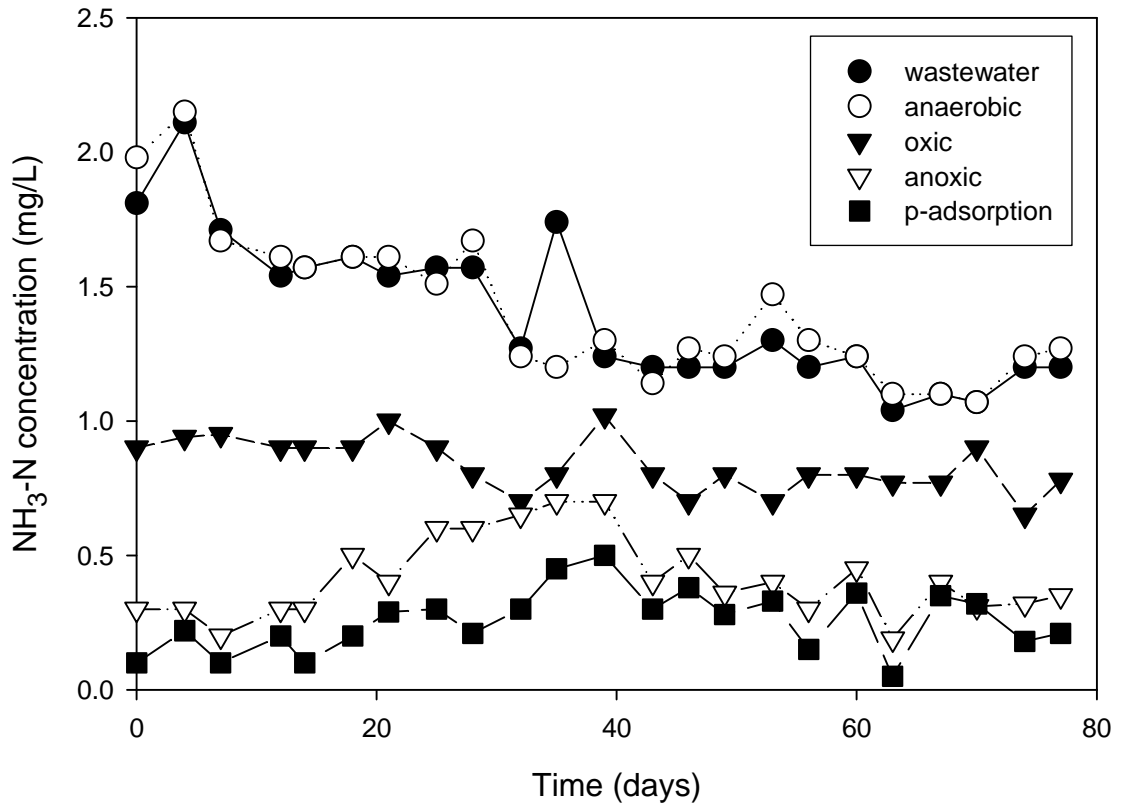


Fig. IV-17. Removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by biofilm filter process A from farm wastewater

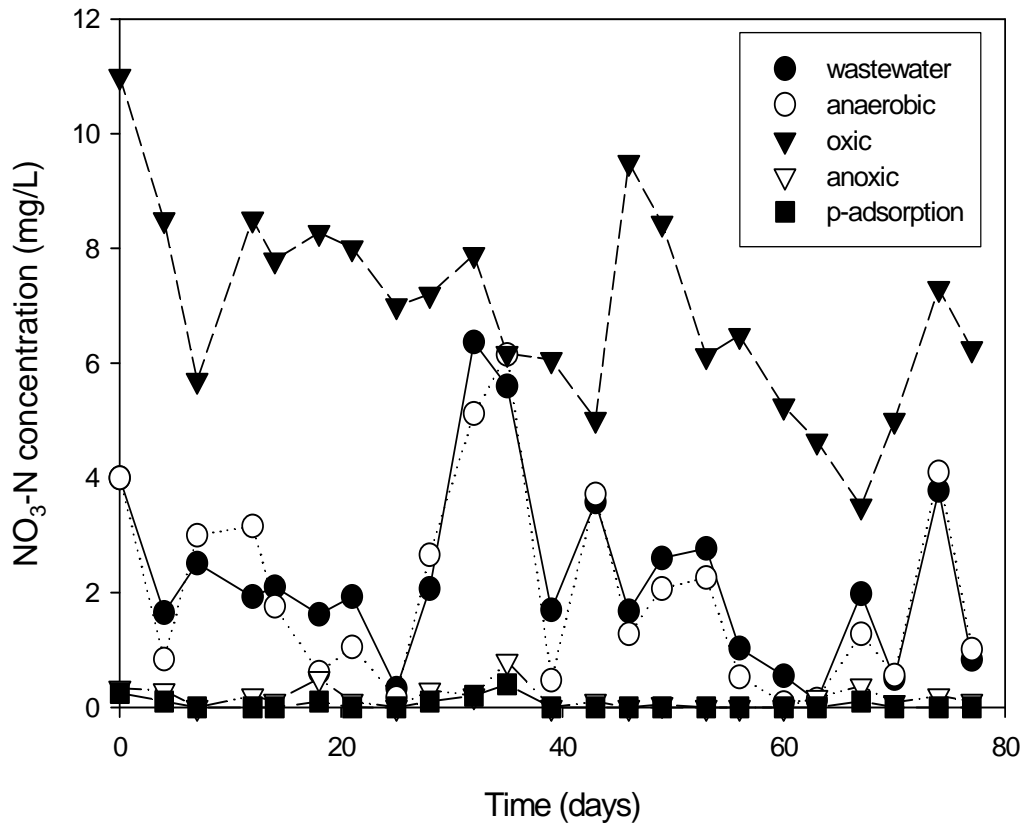


Fig. IV-18. Removal of $\text{NO}_3\text{-N}$ by biofilm filter process A from farm wastewater

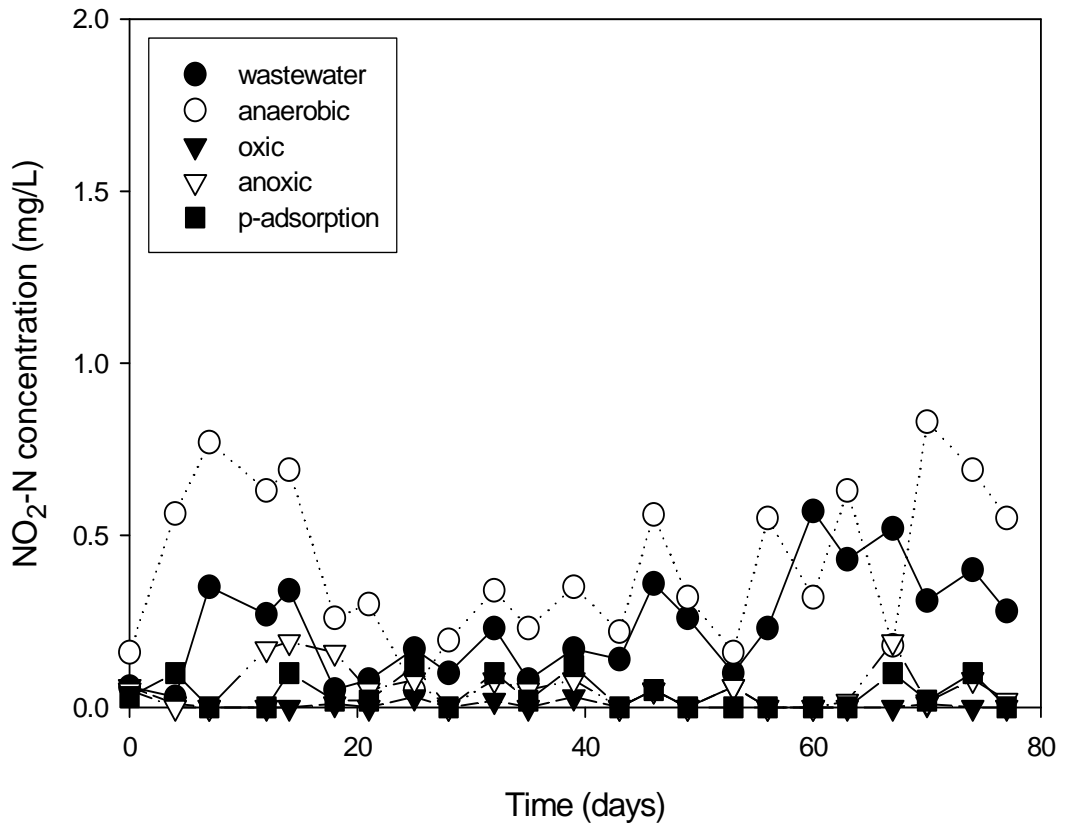


Fig. IV-19. Removal of $\text{NO}_2\text{-N}$ by biofilm filter process A from farm wastewater

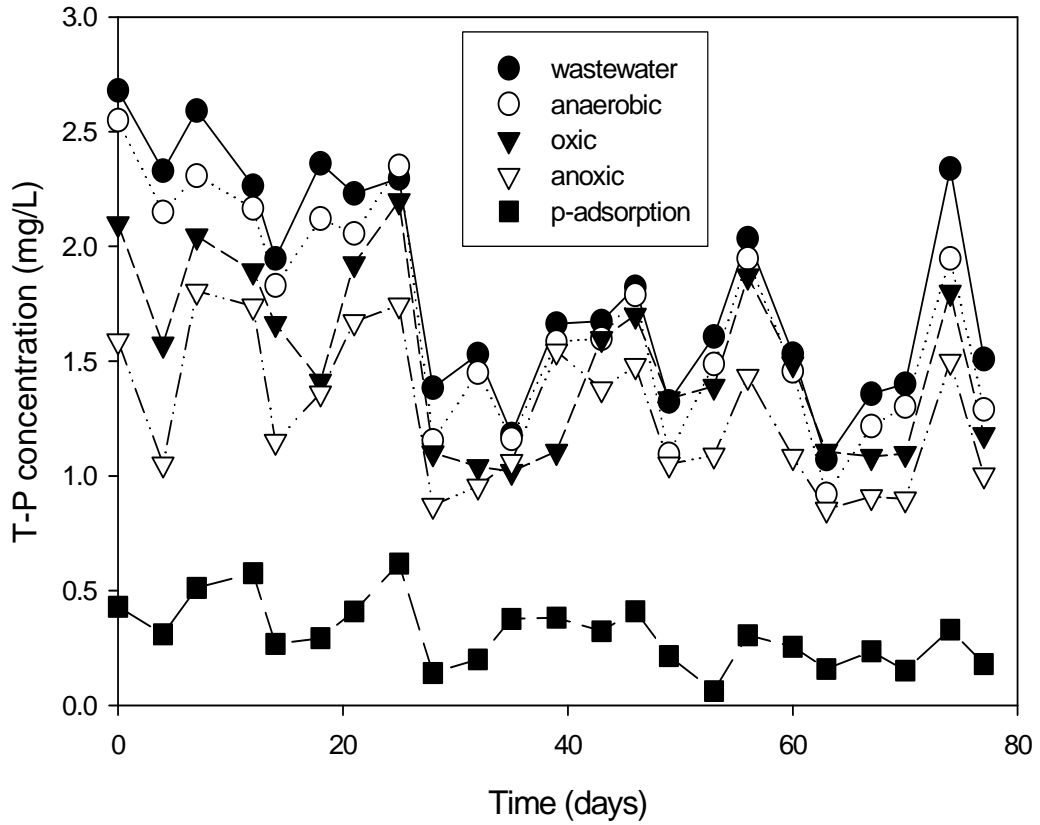


Fig. IV-20. Removal of T-P by biofilm filter process A from farm wastewater

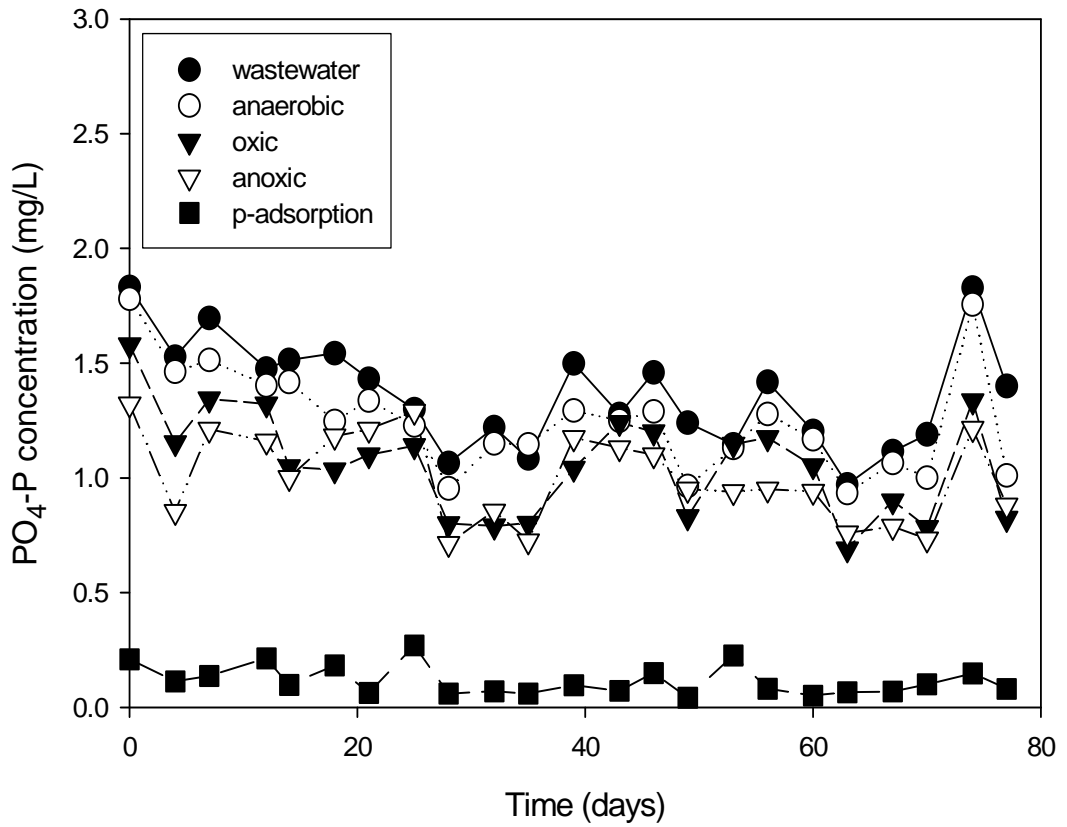


Fig. IV-21. Removal of $PO_4\text{-P}$ by biofilm filter process A from farm wastewater

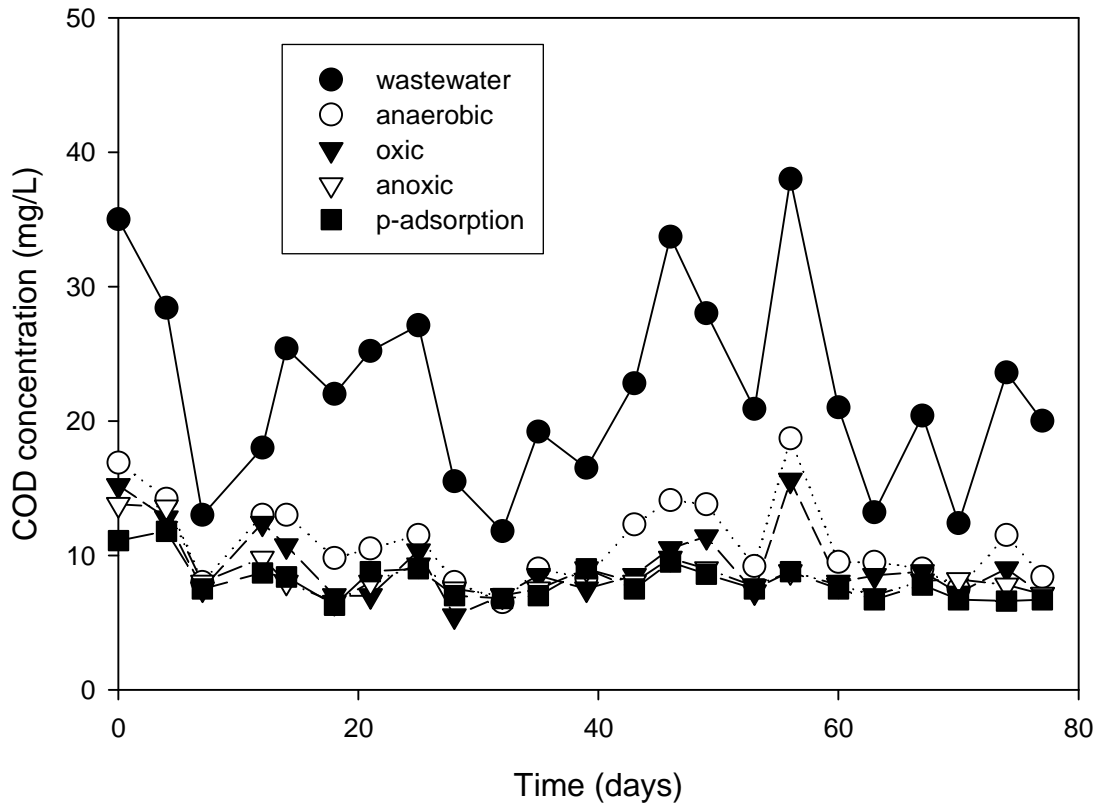


Fig. IV-22. Removal of COD by biofilm filter process A from farm wastewater

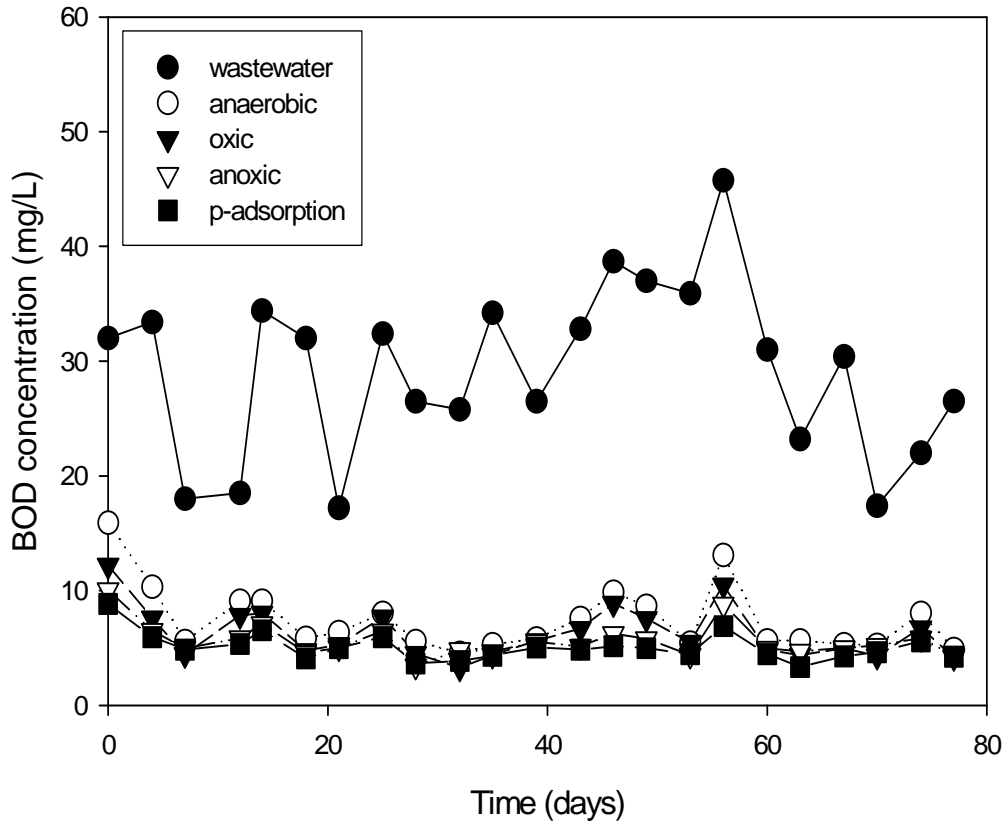


Fig. IV-23. Removal of BOD by biofilm filter process A from farm wastewater

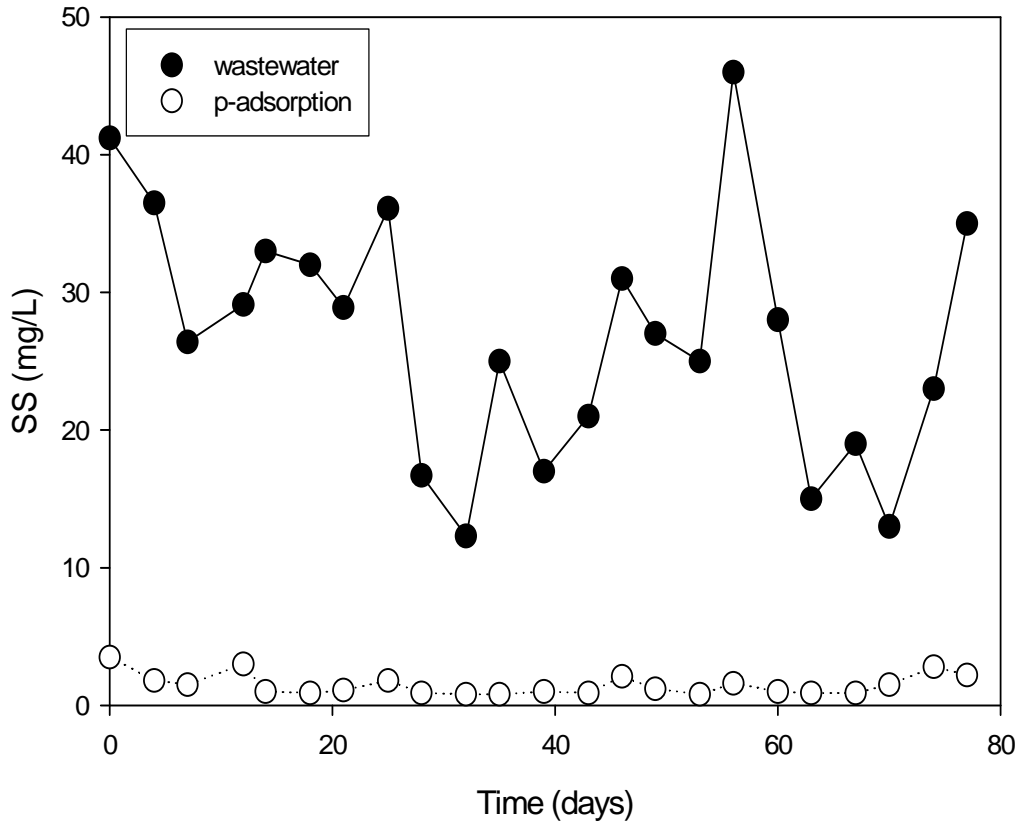


Fig. IV-24. Removal of SS by biofilm filter process A from farm wastewater

IV-5. 결론

본 연구는 황토볼을 담체로 사용한 폐수처리 시스템(Biofilm filter process)에서 합성폐수, 실폐수, 농촌폐수등을 각 공정 단계로부터 유출되는 총질소, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 총인, 인산염인, 화학적 산소요구량, 부유성 고형물에 대해 관찰하였다. 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조의 순서로 진행되는 폐수처리 시스템에서 합성폐수를 이용하여 각 공정 단계로부터 유출되는 총질소, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 총인, 인산염인, 화학적 산소요구량, 부유성 고형물에 대해 관찰하였다. 유입되는 합성폐수의 총질소 농도는 $40(\pm 0.5)$ mg/L 정도로 유지하였으며, 혐기조 유출수의 총질소 평균 제거율은 9.1%이었다. 호기조에서는 평균 제거율은 8.3%이었으며, 무산소조에서는 평균 제거율은 74.6%이었다. 최종 방류조인 인흡착조에서는 평균 제거율은 20%이었으며, 전체적으로 유입되는 총질소 성분의 평균 제거율은 83.2%이었다. 혐기조 유출수의 암모니아성 질소성분 평균 제거율은 9.9%이었다. 호기조에서는 평균 제거율은 71.0%이었으며, 무산소조에서는 평균 제거율은 31.7%이었다. 최종방류수인 인흡착조에서는 평균 제거율은 12.4%이었으며, 전체적으로 암모니아성 질소의 평균 제거율은 84.4%이었다. 호기조 유출수의평균 질산율은 60.2%이었다. 무산조에서는 평균 제거율은 96.3%이었다. 최종 방류조인 인흡착조에서는 평균 제거율은 19.4%이었다. 호기조 유출수 pH범위는 4.8 - 6.0으로 평균 60.9%의 질산율을 보이고 있다. 혐기조 유출수는 총인의 평균 제거율은 25.0%이었다. 호기조에서는 평균 제거율은 63.1%이었다. 무산소조와 인흡착조에서는 각각 평균 0.8(0.2 - 2.0) mg/L과 0.1(0.0 - 0.2) mg/L이 유지되었다. 혐기조에서 평균 25.0%의 제거율을 보였는데, 혐기조 하부의 유입수 내에 존재하는 용존산소(7.0 - 10.0 mg/L)의 영향이며, 호기조에서는 생물축적에 의해 인성분의 63.1%가 제거되었다. 탈질조인 무산소조에서도 용존산소의 영향으로 반응기 하부에서 인이 축적되었으며, 전체적으로 총인의 제거율은 97.0% 정도를 보였다. COD의 실험결과는 유입되는 합성폐수의 COD는 200 mg/L 정도로 유지하였으며, 혐기조 유출수의 COD는 평균 34.7(27.7 - 42.5) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 82.0%이었으며, 최종 방류조인 인흡착조의 유출수 COD 평균 제거율 93.6%이었다. SS의 경우에는 혐기조 유출수의 SS는 평균 발생률이

13.9(11.1 - 16.2) mg/L, 호기조는 16.8(12.6 - 22.5) mg/L, 무산소조는 7.7(5.0 - 12.7) mg/L 이었다. 인흡착조의 유출수 SS는 평균 7.0(3.7 - 12.9) mg/L이었다. 실패수를 이용하여 여러공정으로부터 유출되는 총질소, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 총인, 인산염인, 화학적 산소요구량, 부유성 고형물에 대해 관찰하였다. 흐름도 A에 의한 실험결과는 호기조의 질산화율은 평균 65.0% 무산소조의 탈질율은 71.5%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 88.1%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 제거율은 96.2%이었다. COD의 경우에는 평균 제거율은 76.5%이었다. BOD의 경우에는 평균 제거율은 82.6%이었다. 흐름도 B에서 호기조의 질산화율은 평균 84.8% 무산소조의 탈질율은 81.1%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 88.2%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 제거율은 93.7%이었다. 최종 유출수의 COD는 평균 제거율은 57.9%이었다. BOD의 경우에는 평균 제거율은 73.0%이었다. 흐름도 C에서 호기조의 질산화율은 평균 86.2% 무산소조의 탈질율은 54.3%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 74.6%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 제거율은 81.1%이었다. 최종 유출수의 COD는 평균 제거율은 73.1%이었다. BOD의 경우에는 평균 제거율은 82.3%이었다. 농촌폐수로부터 최적공정(유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수)을 이용하여 유출되는 총질소, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 총인, 인산염인, 화학적 산소요구량, 부유성 고형물에 대해 관찰하였다. 최종 유출수 내의 총질소는 평균 1.1(0.6 - 1.8) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 90.6%이었다. 암모니아성 질소는 유입수에 평균 1.4(1.1 - 1.8) mg/L이 유지되었으며, 최종 유출수에는 평균 0.26 (0.1 - 0.5) mg/L이 유지되었다. 질산성 질소는 유입수에 평균 2.2(0.1 - 6.4) mg/L, 최종 유출수에 평균 0.1 (0.0 - 0.3) mg/L이 유지되었다. 호기조에서 질산화율은 평균 70.0%에 이르며, 무산소조에서 탈질율이 97.5%을 보였다. 아질산성 질소의 경우에는 유입수에 평균 0.2(0.1 - 0.5) mg/L이 유지되었으며, 최종 유출수에는 평균 0.0(0.0 - 0.1) mg/L이 유지되었다. 인 성분의 경우는 최종 유출수 내의 총인은 평균 0.3(0.1 - 0.6) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 83.1%이었다. 인산염인의 경우에는 최종 유출수에 평균 0.1(0.1 - 0.2) mg/L이 유지되었으며, 인흡착조에서 평균 제거율은 88.0%가 유지되어 상당히 효과가 있음을 알 수가

있다. 최종 유출수 내의 COD는 평균 8.1(6.3 - 11.8) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 63.7%이었다. BOD의 경우에는 유출수에 평균 5.1(3.3 - 8.8) mg/L이 유지되었으며, 평균 제거율은 82.7%가 유지되어 상당히 효과가 있음을 알 수가 있다. 또한 SS는 평균 26.8(12.3 - 46.0) mg/L이 유지되었고 최종 유출수 내의 SS는 평균 1.5(0.8 - 3.5) mg/L이 유지되었으며, 평균 제거율은 94.5%이었다. 이러한 결과치는 폐수성상 및 폐수처리 기준에 따라 폐수처리 공정단계의 변화를 통해 하수종말처리장(특별대책지역 및 잠실수중보권지역)의 총질소 20 mg/L, 총인 2 mg/L, COD 40 mg/L, BOD 10 mg/L 이내 및 폐수처리시설(농공단지, 오·폐수처리시설 포함)의 총질소 60 mg/L, 총인 8 mg/L, COD 40 mg/L, BOD 30 mg/L 이내의 기준에 해당하는 수치에 만족하는 결과를 보여주고 있다.

제 V 장. 종합 결론

생물막 공정을 이용한 폐수 고도처리에 관한 연구를 수행한 결과 아래와 같은 종합 결론을 얻었다.

1. 암모니아성 질소산화균주(*Nitrosomonas* WS(I), *Nitrosomonas* WS(II)), 아질산성 질소산화균주 (*Nitrobacter* WS(I), *Nitrobacter* WS(II)), 탈질화 균주 (*Pseudomonas* WS(I), *Pseudomonas* WS(II)), 인축적 균주 (*Chromobacterium* WS(I), *Chromobacterium* WS(II), *Chromobacterium* WS(III)) 등 성능이 우수한 균주를 분리하였다.

2. *Nitrosomonas* WS은 28℃에서 가장 높은 암모니아성 질소 산화율을 나타내었다. 또한, *Pseudomonas* WS의 질산성 질소 제거량과 균성장은 28-40 ℃에서 우수하게 나타내었는데, 접종 5시간 후부터 급격한 탈질을 나타내어 21시간 후에는 모든 질산성 질소가 제거되었다. *Nitrosomonas* WS의 암모니아성 질소 농도에 따른 산화속도는 100 mg/L 미만일 경우에는 7 mg/day까지 상승하다가 100 mg/L 이상에서는 점차 감소하였다. *Nitrobacter* WS의 아질산성 질소 농도에 따른 산화속도는 아질산성 질소의 농도가 증가할수록 산화속도가 증가하였다. 또한 탈질 균주인 *Pseudomonas* WS은 질산성 질소 농도에 관계없이 모두 초기 4시간 동안에 배지 속의 질산성 질소의 약 50%가 제거되었으며, 12시간 경과 후 모든 질산성 질소가 제거되었다.

3. *Nitrosomonas* WS에 의한 암모니아성 질소의 농도 변화는 pH 5에서 암모니아성 질소의 산화능이 가장 낮았으며, pH 7에서 가장 빨리 산화되는 것으로 나타났고, pH 8, 9, 10에서 pH 6보다 산화능이 더 좋은 것으로 나타났다. *Nitrobacter* WS에 의한 아질산성 질소의 농도변화는 pH 5에서 아질산성 질소가 거의 산화되지 않았으며, pH 9에서도 산화가 거의 이루어지지 않았다. pH 6, 7의 경우에는 아질산성 질소의 산화력이 우수한 것으로 나타났다. 탈질 균주인 *Pseudomonas* WS은 초기 pH는 6 - 8에서 12시간만에 거의 모두 제거되었

고. pH 9에서는 15시간 경과 후 모두 탈질되었으며, pH 5에서는 15시간 경과 후에 약 50%의 탈질율을 나타내었다.

4. 분리 균주의 산소 호흡에 따른 영향을 보기 위하여 교반속도에 따른 질산성 질소의 변화를 조사한 결과 *Pseudomonas* WS는 교반속도 100 및 150 rpm에서는 15시간 경과 후, 0 rpm에서는 18시간이 경과한 후에 모두 질산성 질소가 제거되었다. *Chromobacterium* WS는 인산 150 mg/L을 함유한 배지에서 생육속도가 다소 낮고 균체량도 낮았으며, 이와 비례적으로 인산의 흡수도 지연되어 32시간 이후에 92% 수준의 흡수율을 나타내었으며, glucose 이용은 24시간 후에 빠른 소비율을 보였다.

5. 황토볼 크기 및 소성온도의 변화에 의한 물리적 특성의 변화는 소성온도의 증가가 압축강도, 비중을 증가시킴을 보여주고 있다. 인의 흡착능은 무안산 황토분말인 G가 12시간동안 414 mg/L의 제거농도를 보여 가장 좋은 결과를 보였다. 황토를 소성하는 경우에는 소성온도가 증가하면 흡착능이 감소하며, 볼의 크기가 작을수록 제거능이 좋은 결과를 보여주고 있다. 황토볼은 황토 분말에 비하여 인 제거능이 저하되었다.

6. 황토볼의 제거능은 황토볼 B > 황토볼 D > 황토볼 A > 황토볼 C의 순서를 보여주고 있다. 소성온도가 860 °C일지라도 Dia. 2 - 4 mm와 비교하여 Dia. 5 - 10 mm의 경우는 예상되는 바와 같이 표면적 감소로 인하여 제거능이 떨어지고 있다. 또한 황토볼의 크기가 같고 소성온도가 다른 경우에 소성온도가 낮을 수록 인성분을 제거하는데 효율적임을 보여 주고 있다. 황토볼 B에 의한 실험결과는 30 > 25 > 20 °C의 순서로 온도 증가는 황토볼에 의한 인 제거능을 증가시키는 결과를 보여주었다.

7. 황토볼 B에서 인공폐수의 pH변화에 따른 인의 제거능을 삼각플라스크를 이용하여 회분식 실험하였는데, pH 4에서는 10시간 동안에 4 mg/L의 농도가 감소되었으나 pH 10의 경우에는 2.5 mg/L의 농도가 감소되어 알칼리성에서 보

다 산성에서 더 효율적임을 보여주고 있다. pH의 감소 즉, 산성화가 증가됨에 따라, 인의 흡착능은 증가되는 경향을 보이고 있으며, pH 7과 8의 경우에는 비슷한 흡착능을 보였으며, pH 9의 경우에는 다소 감소되는 경향을 그리고 pH 10에서는 제거량이 확실히 감소되고 있음을 보여주고 있다.

8. 연속식에 의한 5 mg/L의 인 제거 실험결과는, 황토볼의 크기가 작을수록, 소성온도가 낮을수록 인의 흡착능이 커짐을 알 수 있었다. 황토볼 A와 B, C와 D와의 비교를 통해 소성온도가 낮을수록 흡착능이 우수함을 알 수가 있다. 황토볼 각각의 제거능은 황토볼 B > 황토볼 A > 황토볼 C > 황토볼 D의 순서를 보여주고 있어 회분식에서와 다른 결과를 보여 주고 있다.

9. 합성폐수를 이용하여 혐기조 유출수의 암모니아성 질소성분은 평균 35.5(29.7 - 38.6) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 9.9%이었다. 호기조에서는 평균 10.3(7.1 - 13.6) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 71.0%이었으며, 무산소조에서는 평균 7.0(5.3 - 8.1) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 31.7%이었다. 최종방류수에서는 평균 6.1(4.6 - 7.6) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 12.4%이었으며, 전체적으로 암모니아성 질소의 평균 제거율은 84.4%이었다.

질산화 미생물에 의해서 호기조 유출수의 질산성 질소농도는 평균 21.6(18.1 - 25.7) ppm이 유지되었고 평균 질산화율은 60.2%이었다. 무산조에서는 평균 0.8(0.5 - 1.3 ppm)이 유지되었고 평균 제거율은 96.3%이었다. 최종 방류수에서는 평균 0.7(0.5 - 1.2) ppm이 유지되었고 평균 제거율은 19.4%이었다. 호기조 유출수의 pH와 질산성 질소 농도와의 관계는 유출수 pH범위는 4.8 - 6.0으로 평균 60.9%의 질산화율을 보이고 있다.

10. 실험폐수를 이용하여 폐수의 고도 처리 시스템 A에 의한 실험결과는 호기조의 질산화율은 평균 65.0% 무산소조의 탈질율은 71.5%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 88.1%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 제거율은 96.2%이었다. COD의 경우에는 평균 제거율은 76.5%이었다. BOD의 경우에는 평균 제거율은 82.6%이었다. 폐수의 고도 처리 시스템 B에서 호기조의 질산화

율은 평균 84.8% 무산소조의 탈질율은 81.1%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 88.2%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 제거율은 93.7%이었다. 최종 유출수의 COD는 평균 제거율은 57.9%이었다. BOD의 경우에는 평균 제거율은 73.0%이었다. 폐수의 고도 처리 시스템 C에서 호기조의 질산화율은 평균 86.2% 무산소조의 탈질율은 54.3%를 보여주었으며, 전체적으로 총질소의 제거율은 74.6%이었다. 최종유출수의 총인은 평균 제거율은 81.1%이었다. 최종 유출수의 COD는 평균 제거율은 73.1%이었다. BOD의 경우에는 평균 제거율은 82.3%이었다.

11. 농촌폐수를 이용하여 폐수의 고도 처리 시스템 A (유입수 → 혐기조 → 호기조 → 무산소조 → 인흡착조 → 유출수)에서 암모니아성 질소는 유입수에 평균 1.4(1.1 - 1.8) mg/L이 유지되었으며, 최종 유출수에는 평균 0.26 (0.1 - 0.5) mg/L이 유지되었다. 질산성 질소는 유입수에 평균 2.2(0.1 - 6.4) mg/L, 최종 유출수에 평균 0.1 (0.0 - 0.3) mg/L이 유지되었다. 호기조에서 질산화율은 평균 70.0%에 이르며, 무산소조에서 탈질율이 97.5%을 보였다. 아질산성 질소의 경우에는 유입수에 평균 0.2(0.1 - 0.5) mg/L이 유지되었으며, 최종 유출수에는 평균 0.0(0.0 - 0.1) mg/L이 유지되었다. 최종 유출수 내의 총질소 평균 제거율은 90.6%이었다. 인 성분의 경우는 인산염인의 경우에는 최종 유출수에 평균 0.1(0.1 - 0.2) mg/L이 유지되었으며, 인흡착조에서 평균 제거율은 88.0%가 유지되어 상당히 효과가 있음을 알 수가 있다. 최종 유출수 내의 COD는 평균 8.1(6.3 - 11.8) mg/L이 유지되었고 평균 제거율은 63.7%이었다. BOD의 경우에는 유출수에 평균 5.1(3.3 - 8.8) mg/L이 유지되었으며, 평균 제거율은 82.7%가 유지되어 상당히 효과가 있음을 알 수가 있다. 또한 SS는 평균 26.8(12.3 - 46.0) mg/L이 유지되었고 최종 유출수 내의 SS는 평균 1.5(0.8 - 3.5) mg/L이 유지되었으며, 평균 제거율은 94.5%이었다.

본 연구 결과치는 폐수성상 및 폐수처리 기준에 따라 폐수처리 공정단계의 변화를 통해 하수종말처리장(특별대책지역 및 잠실수중보권지역)의 총질소 20 mg/L, 총인 2 mg/L, COD 40 mg/L, BOD 10 mg/L 이내 및 폐수처리시설(농

공단지, 오·폐수처리시설 포함)의 총질소 60 mg/L, 총인 8 mg/L, COD 40 mg/L, BOD 30 mg/L 이내의 기준에 해당하는 수치에 만족하는 결과를 보여주고 있다. 또한 황토의 특성은 폐수처리에서 생물담체로서, 인성분을 제거하는데 효과가 있을 뿐만 아니라 악취 제거에서도 효과가 있어 악취 제거용 생물담체 또는 물리적 흡착 담체로써 응용이 가능하다. 폐수처리에 사용된 황토볼은 인공토양으로 응용 전망이 예상되고 있다. 이와 같이 여러 면에서 응용이 가능한 황토볼과 본 연구를 통하여 개발한 폐수의 고도처리 시스템(Biofilm filter process)를 근간으로 환경분야에서 사업화를 기하여 국가 환경에 이바지될 것이다.

참고 문헌

1. 농촌소규모 오수처리 효율적 처리방안에 관한 연구 (1991)
한국과학연구협의회.
2. Metcalf and Eddy (1991) *Wastewater Engineering*. 3rd Edition, pp 35-39.
3. Arora, M. L., F. B. Edwin and B. U. Margaret (1985) Technology evaluation of sequencing batch reactors. *J. W. P. C. F.* **5**: 7-16.
4. Environmental Management Corporation (2000) Symposium of New Environmental Technology. KIST.
5. Water Pollution Control Technology in JAPAN Sludge Treatment (<http://nett21.unep.or.jp>).
6. Tchobanoglous, G. and F. L. Burton (1991) *Wastewater Engineering* (Treatment, Disposal, and Reuse). 3rd ed. McGraw-Hill Inc. Singapore.
7. 박태주 (1995) A2/O시스템을 이용한 N, P의 동시제거에 관한 연구. 1차년도 최종보고서. 부산대학교 환경문제연구소. 4-13.
8. Kim, C. O., M. S. Park, J. S. Park, S. H. Lee and C. S. Hyun (1998) Environmental microbiology. Hyungseul press. Seoul, 326-330.
9. Lee, K. H., J. H. Lee. S. L. Song, and T. J. Park (1997) Characteristics of nitrification from wastewater treatment using a combined fixed film reactor process. *J. K. S. E. E.* **19(12)**: 1509-1522.

10. Yoon, C. H. and H. J. Jim (2001) Decolorization Characteristics of secondary treatment effluent of livestock wastewater by electrochemical process. *Livestock Wastewater Symposium Korea*.
11. Barth, E. F. and H. D. Stensel (1981) International nutrient control technology for municipal effluents. *J. WPCF. 53*: 1691-1699.
12. 권순국 (1998) 우리나라 비점원 오염 관리의 문제점과 개선방안. *대한환경공학회지. 20*: 1497-1512.
13. 곽중운 (1998) 물리·화학 수처리 원리와 응용. 도서출판 지샘.
14. Hegemann, W. (1984) A Combination of The activated sludge process with fixed film biomass to Increase the capacity of wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech. 16*: 119-130.
15. Kim, D. Y. and H. J. Woo (1990) Comparison on efficiency of phenol removal according to various RBC disc materials. *J. K. S. E. E. 12(2)*: 81-89.
16. Lee, S. K., Y. J. Cho, M. H. Lee and J. O. Han (1995) A study on biological wastewater treatment using fibrous media. *J. K. S. E. E. 17(1)*: 53-63.
17. Kim, J. T., K. H. Moon and J. W. Kim (2001) Legal testing methods of water pollution. Shin kwang press. Seoul.
18. Chang, D. and T. H. Chang (1988) Kinetic of anaerobic digestion. *J. K. S. C. E. 8(4)*: 59-67.

19. 정의덕, 김호성, 박경원, 백우현 (1999) 황토의 물리적 특성 및 수용액중의 중금속 이온의 흡착 특성에 관한 연구. *한국환경과학회지*. **8**: 491-500.
20. Randall, C. W., G. T. Daigger, L. Morales, G. D. Waltrip and E. D. Romm (1987) Economical biological removal of nitrogen and phosphorus. *IAWPRC Special Conference Rome*.
21. DIN (1993) Water quality determination of phosphate (38 405-D11-4). German standard and Technical Rules. Berlin. e.V. Beuth Verlag. GmbH.
22. Exner, M. E. and R. F. Spalding (1990) Occurrence of pesticides and nitrate in Nebraska's groundwater. water center publication. Institute of agriculture and natural resources. University of Nebraska. Lincoln.
23. Bortone, G., F. Malaspina, L. Stante and A. Tilche (1994) Biological nitrogen and phosphorus removal in an anaerobic/anoxic sequencing batch reactor with separated biofilm nitrification. *Wat. Sci. Tech.* **30**: 303-313.
24. Bernardes, R. S. and A. Klapwijk (1996) Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **33**: 29-38.
25. Keller, J., K. Subramaniam, J. Gosswein and P. F. Greenfield (1997) Nutrient removal from industrial wastewater using single tank sequencing batch reactors. *Wat. Sci. Tech.* **35**: 137-144.
26. Focht, D. D. (1974) The effect of temperature, pH, and aeration on the

- production of nitrous oxide and gaseous nitrogen—a zero-order kinetic model. *Soil. Sci.* **118**: 173–179.
27. Kim, S. H., S. H. Song and Y. J. Yoo (2004) The pH as a control parameter for oxidation–reduction potential on the denitrification by *Qchrobactrum anthropi* SY 509. *J. Microbioal. Biotechnol.* **14**: 639–642.
 28. Klemedtsson, L., B. H. Svensson, T. Limdborg and T. Rosswall (1977) The use of acetylene inhibition of nitrous oxide reductase in quantifying denitrification in soils. *Swed. J. Agric. Res.* **7**: 179–185.
 29. Jung, C. C., T. K. Lee, S. E. Lee and J. S. Song (1995) Microbiology of Wastewater Treatment. Free Academic Press. Seoul. 334–357.
 30. Balmelle, B., K. M. Nguyen, B. Capdeville, J. C. Cornier and A. Deguin (1992) Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification. *Wat. Sci. Tech.* **26**: 1017–1025.
 31. Wang, B. Z., W. Y. Dong, J. L. Zhang and X. D. Cao (1996) Experimental study of high-rate pond system treating piggery wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **34**: 125–132.
 32. Torrijos, M., R. M. Cerro, B. Capdeville, S. Zeghal, M. Payraudeau and A. Lesouef (1994) Sequencing batch reactor : A tool for wastewater characterization for the IAWPRC model. *Wat. Sci. Tech.* **29**: 81–90.
 33. Ekama, G. A., P. L. Dold and G. V. R. Marais (1986) Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Wat. Sci. Tech.* **18**:

91-114.

34. Subramaniam, K., P. F. Greenfield, K. M. Ho, M. R. Johns and J. Keller (1994) Efficient biological nutrient removal in high strength wastewater using combined anaerobic-sequencing batch reactor treatment. *Wat. Sci. Tech.* **30**: 315-321.
35. Krieg, N. R. and J. G. Holt (1984) *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. The Williams and Wilkins Co. Baltimore. U.S.A.
36. Diamadopoulos, E., P. Samaras, X. Dabou and G. P. Sakellaropoulos (1997) Combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Tech.* **36**: 61-68.
37. Woolard, C. R. and R. L. Irvine (1995) Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor. *Wat. Res.* **29**: 1159-1168.
38. Cappuccino, J. G. and N. Sherman (1986) *Microbiology a Laboratory Manual*. 2nd ed. The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc. Menlo Park.
39. Engel, M. S. and M. Alexander (1998) Growth and Autotrophic Metabolism of *Nitrosomomas Eu.* *J. Bacteriol.* **76**: 217-281.
40. Lee, K. Y. and C. G. Lee (2002) Nitrogen removal from wastewater by microalge without consuming organic carbon sources. *J. Microbiol. Biotechnol.* **12**: 979-985.
41. Matsubara, T. and T. Mori (1968) Studies on denitrification. *J. Biochem.*

64: 863-87.

42. Myers, R. J. K. (1972) The effect of sulphide on nitrate reduction in soil. *Plant Soil*. **37**: 431-433.
43. DIN (1993) Water quality determination of ammonia, nitrite, and nitrate (38406, 384 05-D; 364 05-D9-2). German standard and Technical Rules. Berlin. e.V. Beuth Verlag. Gmb.
44. Mirvish, S. S. (1977) N-nitroso compounds, Nitrate, and Nitrite: possible implications for the causation of human cancer. *Prog. Water techno*. **8**: 195.
45. Nommik, H. (1956) Investigation on denitrification in soils. *Acta Agr. Scand*. **3**: 195-228.
46. Wang, L. and A. Hien (1996) Determination in soil by the indophenol method. *Acta Agric. Scand*. **36**: 60-70.
47. Dahab, M. F. (1991) Nitrate treatment methods: An overview. Nitrate contamination. Springer-verlag. Berlin Heidelberg. 349-368.
48. David, C. W. and S. T. Weintraub (1980) Identification of nitric oxide and nitrous oxide as products of nitrite reduction by *Pseudomonas* cytochrome oxidase. *Biochem. Biophysic. Res. Com*. **97**: 236-242.
49. Johansen, N. H., J. S. Andersen and J. la Cour Jansenm (1997) Optimum operation of a small sequencing batch reactor for BOD and nitrogen removal based on on-line our-calculation. *Wat. Sci. Tech*. **35**: 29-36.

50. Shammas, N. K. (1986) Interactions of Temperature, pH and Biomass on the Nitrification Process. *J. W. P. C. F.* **58**: 52-59.
51. Power, J. F. and J. S. Schepers (1989) Nitrate contamination of groundwater in North America. *Agr. Ecosys. Enviro.* **26**: 168-187.
52. Nielsen, P. H. (1996) Adsorption of Ammonium to Activated Sludge. *Wat Res.* **30**: 762-764.
53. Delwiche, C. C. and A. B. Barbara (1976) Denitrification. *Ann. Rev. microbial.* **30**: 241-262.
54. Tam, N. F. Y., Y. S. Wong and G. Leung (1992) Significance of external carbon sources on simultaneous removal of nutrients from wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **26**: 1047-1055.
55. Metcalf & Eddy, Inc. (1991) Wastewater Engineering Treatment, Disposal, and Reuse. 3rd Edition. McGraw-Hill Inc. 130-145.
56. Silverstein, J. and E. Schroeder (1983) Performance of SBR activated sludge Process with nitrification/denitrification. *J. W. P. C. F.* **55**: 377-383.
57. Sorensen, B. H. and S. E. Jorgensen (1993) The Removal of Nitrogen Compounds from Wastewater, DFH. *Institute A. Environmental Chemistry Section.*
58. Manual Nitrogen Control (1993) U.S. EPA/625/R93/010.

59. Yang, L. and J. E. Alleman (1992) Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture. *Wat. Sci. Tech.* **26**: 997-005.
60. Charles, G., J. A. Silverstain and J. Oh(1997) Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. *Water Environment Research.* **69**: 1086-1093.
61. Tiedje, J. M. (1988) Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. *In Biology of Anaerobic Microorganisms.* Zehnder, A.J.B. ed. pp.179-244. John Wiley and Sons Inc. New York.
62. Gamble, R. N., M. R. Betlach and J. M. Tiedje (1997) Numerically dominant denitrifying bacteria from world soils. *Appl. Environ. Microbiol.* **33**: 926-939.
63. Powell, L. W. (1990) Immobilized biocatalyst technology. In *Microbial Enzymes and biotechnology.* pp 369-394. Elsevier Applied Science. London.
64. Brettenbucher, K., M. Stelgl, A. Knupfer and M. Radke (1990) Open-pore sintered glass as a high-efficiency support medium in bioreactor. *Wat. Sci. Tec.* **22**: 25-32.
65. 송승구 (1997) 생물막이 잘 형성될 수 있는 담체 개발. 연구보고서. 부산대학교.
66. 송승구 (1998) 담체의 물리·화학적 특성이 생물막 형성에 미치는 영향. *첨단환경기술.*

67. Bourdon, F., M. Florentz and J. Sibony (1987) Stepped supply process for simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus from wastewater. *IAWPRC Special Conference*. Rome.
68. 류도옥 (1995) 황토의 신비. 행림출판사.
69. 황진연 (1995) 맥반석과 황토의 특성과 활용. 한국광물학회 산업광물 심포지엄 논문집. *한국광물협회*. 89-94.
70. 허영오. 손지호. 박청길. 이석모 (1997) 황토의 인흡착 성능평가. *한국환경과학회*. 춘계 학술발표회 프로그램 65-67.
71. 구란영, 백우현, 서무룡 (1998) 퇴적물에서의 인과 질소의 순환 메카니즘과 황토의 흡착. *한국환경과학회*. 춘계 학술발표회 프로그램. 168.
72. 박진희, 김보국, 원찬희 (2000) 황토를 이용한 축산폐수의 처리에 관한 연구. *대한환경공학회*. **22**: 1799-1805.
73. Kim, S. J. (1997) Surface Chemical Characteristics of Loess and Applications for Water and Wastewater Treatment. *J. Ins. Marine Industry* **8**: 81-94.
74. Jeong, E. D., H. S. Kim, M. S. Won, J. H. Yoon, K. W. Park and U. H. Paek (1999) Adsorption characteristics of Pb (II), Cu (II), Cr (II), and Zn (II) ions by domestic loess minerals. *J. Kor. Enviro. Sci. Soci.* **8**: 497-503.
75. Woo, K. S., H. C Yang and W. J. Lim (2002) Effects of polyurethane as

- support material for the methanogenic digester of a two-stage anaerobic wastewater digestion system. *J. Microbiol. Biotechnol.* **12**: 14-17.
76. Valentis, G. and J. Lesavre (1990) Wastewater treatment by attached-growth microorganisms on a geotextile support. *Wat. Sci. Tech.* **22**: 43-51.
77. Muniz, M., A. G. Lavin and M. Diaz (1994) Start-up strategy for SBR treatment of complex industrial wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **30**: 149-155.
78. Chang, H. C. and O. J. Hao (1996) Sequencing batch reactor system for nutrient removal : ORP and pH profiles. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **67**: 27-38.
79. Singh, Y. (2003) Photosynthetic activity and lipid and hydrocarbon production by alginate immobilizes cells of *Batryococcus* relation to growth. *J. Microbiol. Biotechnol.* **13**: 687-691.
80. 양대창 (1995) 미생물 고정화를 위한 효율적인 담체의 개발. 석사학위 논문. 서울대학교.
81. Knowles, G. (1965) Determination of Kinetic Constants for nitrifying bacteria in mixed culture with the aid of an electronic computer. *J. Gen. Microbiology* **38**: 263-270.
82. Marks, R. F., J. Mckendrick and S. Sango (1987) N and P removal by modified activated sludge (MAS) sewage works in Zimbabwe. *IAWPRC Special Conference*. Rome.

83. Smith, R. L. and J. H. Duff (1988) Denitrification in a sand and gravel aquifer. *Appl. Environ. Microbiol.* **54**: 1071-1078.
84. Amant, P. P. and P. L. Mccarty (1969) Treatment of high nitrate water. *J. Am. Wat. Wor. Assoc.* **61**: 659-663.
85. Ericsson, B. and B. Hallmans (1994) Trends in domestic waste water treatment in Sweden. the IDA and WRPC World Conference on Desalination and Water Treatment Desalination. 259.
86. Plisson-Saune, S., B. Capdeville, M. Mauret, A. Deguin and P. Baptiste (1996) Real-time control of nitrogen removal using three ORP bending points: signification, control strategy and results. *Wat. Sci. Tech.* **33**: 275-280.
87. Dzombak, D. A. and F. M. M. Morel (1987) Adsorption of Inorganic Pollutants in Aquatic System. *J. Hydraulic Eng.* **113**: 430-439.
88. Choi, E. S., M. K. Park, H. W. Park and H. S. Lee (1982) Nutrient contents in domestic wastewater. *J. Kor. Soc. Wat. Pollut. Res. Contr.* **8**: 188-192.
89. Parks, A. and P. L. Debruyne (1962) The Zero Point of Charge of Oxides. *J. Phys. Chem.* **66**: 967.
90. 신항식, 광종운 (2002) 질소·인 처리기술. 환경관리연구소.
91. David, G., W. Kenneth, J. Hall and D. S. Mavinic (1993) Real-time control of wastewater treatment systems using ORP. *Wat. Sci. Tech.* **28**:

273-282.

92. Norcross, K. L. (1992) Sequencing batch reactors-An overview. *Wat. Sci. Tech.* **26**: 2523-2526.
93. Tam, N. F. Y., G. L. W. Leung and Y. S. Wong (1994) The effects of external carbon loading on nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Wat. Sci. Tech.* **30**: 73-81.
94. Bremner, J. M. and K. Shaw (1958) Denitrification in soil. II. Factors affecting denitrification. *J. Agr. Sci.* **51**: 40-52.
95. Dahab, M. F. (1978) Treatment alternatives for nitrate contaminated groundwater supplies. *J. Environ. Sys.* **17**: 65-71.
96. Shuval, H. I. (1980) Infant methemoglobinemia and other health effects of nitrates in drinking water. *Prog. Water Technol.* **12**: 173-180.
97. Sorg, T. J. (1978) Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulation for inorganics. *J. Am. Wat. Wor. Assoc.* **70**: 105-109.
98. Welander, U. and B. Mattiasson (2003) Denitrification at low temperature using a suspended carrier biofilm process. *Wat. Res.* **37**: 2394-2398.
99. Wijler, J. and C. C. Delwiche (1954) Investigation on the denitrifying process in soil. *Plant Soil.* **4**: 155-169.
100. Liao, Y. C. and D. J. Lee (1996) Estimation of oxygen transfer rate in

- sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Tech.* **34**: 413-420.
101. Brenner, A., S. Shandalov, G. Oron and M. Rebhun (1994) Deep-bed filtration of SBR effluent for agricultural reuse: Pilot plant screening of advanced secondary and tertiary treatment for domestic wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **30**: 219-227.
102. Gorecki, J., G. Bortone and A. Tilche (1993) Anaerobic treatment of the centrifuged solid fraction of piggery wastewater in an inclined plug flow reactor. *Wat. Sci. Tech.* **28**: 107-114.
103. Wuhrmann, K. (1964) Nitrogen removal in Sewage Treatment Process. *Vehr. Int. Ver. Limnol.* **15**: 580-586.
104. Barnard, J. L. (1973) Biological Denitrification. *Journal Inst. of Water Pollution Control.* **72**: 705-720.
105. Painter, H. A. (1970) A review of Literature on Inorganic nitrogen Metabolism in microorganism. *Water Research.* **4**: 393-402.
106. Vanrolleghem, P. A., H. Spanjers, B. Petersen, P. Ginestet and I. Takacs (1999) Estimating(Combinations of) Activated Sludge Model No.1 parameters and components by respirometry. *Wat. Sci. Tech.* **39**: 195-214.
107. Mogens Henze (1992) Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. *Wat. Sci. Tech.* **25**: 1-15.
108. Sollfrank, U. and W. Gujer (1991) Characterization of domestic

- wastewater for mathematical modeling of the activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.* **23**: 1057-1066.
109. Cohen, A., G. Janssen, S. D. Brewster, R. Seeley, A. A. Boogert, A. A. Graham, M. R. Mardani, N. Clarke and N. K. Kasabov (1997) Application of computational intelligence for on-line control of a sequencing batch reactor(SBR) at morrinsville sewage treatment plant. *Wat. Sci. Tech.* **35**: 63-71.
 110. Constantin, H. and M. Fick (1997) Influence of c-source on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater. *Wat. Res.* **31**: 583-589.
 111. Tseng, C. C., T. G. Potter and B. Koopman (1998) Effect of influent chemical oxygen demand to nitrogen ratio on a partial nitrification/complete denitrification process. *Wat. Res.* **32**: 165- 173.
 112. Klapwijk, A., H. Brouwer, E. Vrolijk and K. Kujawa (1998) Control of intermittently aerated nitrogen removal plants by detection endpoints of nitrification and denitrification using respirometry only. *Wat. Res.* **32**: 1700-1703.
 113. Ibrahim, A. G. and O. J. Hao (1995) Use of pH as control parameter for aerobic/anoxic sludge digestion. *J. Enviro. Eng.* **121**: 225-235.
 114. Zipper, T., N. Fleischmann and R. Haberl (1998) Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation-reduction potential(ORP). *Wat. Sci. Tech.* **38**: 307-314.

115. Paul, E., S. Plisson-Saune, M. Mauret and J. Cantet (1998) Process state evaluation of alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH and DO. *Wat. Sci. Tech.* **38**: 299-306.
116. Charpentier, J., G. Martin, H. Wacheux and P. Gilles (1998) OPR regulation and activated sludge : 15 years of experience. *Wat. Sci. Tech.* **38**: 197-208.
117. Water Reclamation Facility University of Florida - Control Wastewater Treatment, (<http://fdt.net>).
118. Water Reclamation Facility University of Florida - Nitrogen & Phosphorus Removal, (<http://fdt.net>).
119. Advanced Wastewater Treatment Plant
(<http://www.cocp.org.penwtp.html>).
120. Water Pollution(Control System, Control-Secondary Treatment),
(http://bigmac.cee.mtu.edu/public_html/)