

工學碩士 學位論文

저강도 폐수처리를 위한 생물전기화학시스템

Bioelectrochemical systems for Low Strength Wastewater
Treatment

指導教授 宋 永 彩

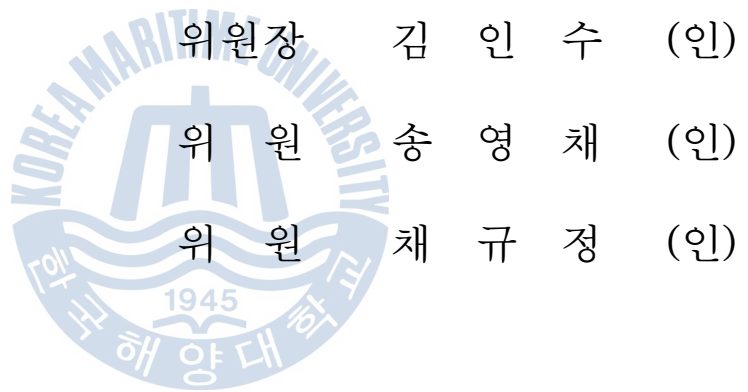
2014年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土 木 環 境 工 學 科

吳 暻 根

本 論 文 을 吳 暻 根 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .



2015 년 2 월

한국해양대학교 대학원

목 차

| | |
|---------------------|-----|
| List of Tables | iii |
| List of Figures | iv |
| Abstract | vii |
| | |
| 제 1 장 서론 | 1 |
| | |
| 제 2 장 문헌연구 | 3 |
| 2.1 우리나라 하수처리장 현황 | 3 |
| 2.1.1 하수처리 원리 | 3 |
| 2.2 우리나라 하수처리 정책 | 4 |
| 2.3 미생물 전해전지 | 6 |
| 2.3.1 미생물전해전지의 기본원리 | 6 |
| 2.3.2 미생물전해전지 기술 | 7 |
| 2.3.3 미생물전해전지 환경인자 | 10 |
| 2.4 질산화 탈질 공정 | 11 |
| 2.4.1 질산화 반응 | 11 |
| 2.4.2 탈질반응 | 12 |

| | |
|----------------------|----|
| 제 3 장 실험 재료 및 방법 | 14 |
| 3.1 실험 장치 | 14 |
| 3.1.1 생물전기화학시스템 | 14 |
| 3.1.2 전극의 제작 | 16 |
| 3.2 식종슬러지 및 합성폐수의 합성 | 17 |
| 3.3 운전방법 | 19 |
| | |
| 제 4 장 실험 결과 및 고찰 | 22 |
| 4.1 인가전압의 영향 | 22 |
| 4.2 HRT 변화의 영향 | 32 |
| 4.3 충격부하의 영향 | 43 |
| 4.4 실패수 적용의 영향 | 53 |
| 4.5 전극전위 변경에 따른 영향 | 58 |
| | |
| 제 5 장 결 론 | 63 |
| | |
| 참고문헌 | 65 |

List of Tables

| | | |
|-----------------|---|----|
| Table 1 | Discharge standards for the sewage treatment plant in korea ----- | 5 |
| Table 2 | Synthetic wastewater composition used in this study ----- | 18 |
| Table 3 | Percentage of Nitrogen compound ----- | 18 |
| Table 4 | Factors for low-strength wasterwater treatment ----- | 20 |
| Table 5 | Modification of Denitrification efficiency in Bioelectrochemical systems ----- | 21 |
| Table 6 | Potentials of anode and cathode of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b) ----- | 24 |
| Table 7 | Potentials of anode and cathode of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b) by changed HRT ----- | 34 |
| Table 8 | Potentials of anode and cathode of BES by shock loading ----- | 45 |
| Table 9 | Potentials of anode and cathode of BES ----- | 54 |
| Table 10 | Potentials of anode and cathode of BES by changed cathode potential ----- | 58 |

List of Figures

| | |
|--|----|
| Fig.1 Application of Bioelectrochemical systems for wastewater treatment --- | 6 |
| Fig.2 Schematics of hydrogen-producing MEC ----- | 8 |
| Fig.3 Schematics of methane-producing MEC ----- | 8 |
| Fig.4 Schematics of wastewater treatment MEC ----- | 9 |
| Fig.5 Schematic diagram of low strength wastewater treatment systems process ----- | 15 |
| Fig.6 Placement of the packing material and electrodes in the bioelectrochemical system: 1) Anode, 2) Separator, 3) Cathode, 4) Activated Carbon and 5) Titanium wire ----- | 17 |
| Fig.7 pH behaviors of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b) ----- | 23 |
| Fig.8 Changes of COD for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages ----- | 26 |
| Fig.9 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages ----- | 28 |
| Fig.10 Changes of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages ----- | 29 |
| Fig.11 Changes of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages ----- | 30 |

| | |
|---|----|
| Fig.12 Removals of COD and TN in the BES according to the applied voltages ----- | 31 |
| Fig.13 pH behaviors of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b) by changed HRT ----- | 33 |
| Fig.14 Changes of COD for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT ----- | 35 |
| Fig.15 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT ----- | 37 |
| Fig.16 Changes of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT ----- | 38 |
| Fig.17 Changes of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT ----- | 39 |
| Fig.18 Removals of COD and TN in the BES according to the changed HRT: (a) HRT 1hr, (b) HRT 30min, (c) HRT 15min, (d) HRT 10min ----- | 41 |
| Fig.19 pH behaviors of BES applied to High Conc.(a) and Low Conc.(b) by shock loading ----- | 44 |
| Fig.20 Changes of COD for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of shock loading ----- | 46 |
| Fig.21 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of shock loading ----- | 48 |
| Fig.22 Changes of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of Shock loading ----- | 49 |
| Fig.23 Changes of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of Shock loading ----- | 50 |

| | |
|---|----|
| Fig.24 Removals of COD and TN in the BES according to the shock loading: (a) High Conc., (b) Low Conc | 51 |
| Fig.25 pH behaviors of BES | 53 |
| Fig.26 Changes of COD for the BES | 54 |
| Fig.27 Changes of NH_4^+ -N for the BES | 55 |
| Fig.28 Changes of NO_2^- -N for the BES | 56 |
| Fig.29 Changes of NO_3^- -N for the BES | 56 |
| Fig.30 Removals of COD and TN in the BES | 57 |
| Fig.31 pH behaviors of BES by changed cathode potential | 59 |
| Fig.32 Changes of COD for the BES by changed cathode potential | 59 |
| Fig.33 Changes of NH_4^+ -N for the BES by changed cathode potential | 60 |
| Fig.34 Changes of NO_2^- -N for the BES by changed cathode potential | 61 |
| Fig.35 Changes of NO_3^- -N for the BES by changed cathode potential | 61 |
| Fig.36 Removals of COD and TN in the BES by changed cathode potential | 62 |

Bioelectrochemical systems for Low Strength Wastewater Treatment

Oh Gyung Geun

Department of Civil and Environmental Engineering Graduate School of
Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Biological treatment of wastewater is an economical green technology, however, the effluent water quality of a biological wastewater treatment facility is affected by the characteristics of hydraulic flow in a reactor, the growth of the microorganisms, driving factors and environmental factors. Hence, the efficiency of wastewater treatment facilities is most likely low and the quality of effluent water does not meet the water quality standards. According to a recent research report, Bioelectrochemical techniques can be reliable for treating wastewater with low concentration of contaminants by applying a small voltage between the anode and cathode in a reactor. In this research, we propose an alternative technology for improving the quality of effluent from a sewage treatment plant, viz, Bioelectrochemical systems. The study contents are as follows; i) effect of applied voltage, ii) effect of hydraulic retention time, iii) effects of shock loading - flow rate and

concentration, iv) validation studies using effluent from sewage treatment plant, v) optimizing the electrode potential.

Initially, the applied voltage was varied (0.6V and 0.8V) and HRT was maintained at 1 hour, the reactor efficiency was not affected as the COD and T-N removal percentages were 87% and 30% respectively at both the applied voltages. Later, when the HRT was varied (1hr, 30min, 15min), the COD and T-N removal percentages were 87% and 30% respectively irrespective of the applied voltage (0.6V and 0.8V) but when the HRT was 10 min, T-N removal percentage decreased to 23% at both the applied voltages. The concentration of influent was varied (high: 95.7 mg/L COD & 41.6 mg/L T-N, low: 10.0 mg/L COD & 11.1 mg/L T-N) to subject the reactor to shock loading. The reactor required a recovery time of 4 hours for high concentration and 2 hours for low concentration. The recovery time was neither affected by voltage (0.6V and 0.8V) nor HRT (30min, 15min). After recovery from high shock loading, the COD and T-N concentration in the effluent were 10.3 mg/L & 36.3 mg/L, respectively. After recovery from low shock loading, the COD and T-N concentration in the effluent were 5.4 mg/L & 7.0 mg/L, respectively. The reactor was then fed with effluent from Y sewage treatment plant. the effluent contained 11.5 mg/L COD & 14.1 mg/L T-N but after treatment it was reduced to 5.8 mg/L COD & 12.3 mg/L T-N. The electrode potential was also varied to enhance T-N removal using a reference electrode (Ag/AgCl). Anode potential was set to 0.6V but cathode potential was varied (-0.3V & -0.4V). COD removal was not particularly affected by change in cathode potential, although T-N removal percentage increased with increase in cathode potential, viz, 38% at -0.3V and 47.5% at -0.4V.

KEY WORDS : Bioelectrochemical systems 생물전기화학 시스템; Microbial electrolysis cells 미생물전해전지; Hydraulic retention time 수리학적 체류시간; Applied Voltage between electrodes 인가전압; Shock loading 충격부하; Nitrification 질산화; Denitrification 탈질

제 1 장 서론

하폐수의 생물학적처리는 경제적으로 방류수 기준에 부합하는 처리수를 얻을 수 있는 기술이다. 그러나, 하폐수의 생물학적처리 시설의 유출수 수질은 반응조의 수리학적 흐름의 특성, 미생물의 성장형태, 운전인자 및 환경인자에 의해서 영향을 받는다[1,2]. 반응조의 수리학적 특성은 회분식 또는 연속흐름 완전 혼합반응조 또는 압출류식반응조 등으로 구분하는데 처리효율은 오염물질의 분해 반응동력학에 의해서 달라진다[1,3,4]. 하폐수처리를 위한 생물반응조는 미생물의 성장형태에 따라 부유성장형과 부착성장형으로 구분하는데 부유성장형은 미생물의 성장속도가 빠르고 폐수에 혼입될 수 있는 독성물질 등이 희석될 수 있다는 장점이 있다[1,5]. 그러나, 부착성장형은 미생물의 성장속도가 상대적으로 느린 경우 상대적으로 많은 양의 미생물을 반응조에 보유하기 유리한 형태이다[1,2]. 하폐수처리 시설의 처리수 수질은 수리학적체류시간이나 고형물체류 시간, F/M 비와 같은 운전인자 그리고 온도, 부하변동 등과 같은 환경인자 변화에 의해서 크게 영향을 받는다. 우리나라의 경우 대규모 하수종말처리장에서는 현재에 이르기까지 대부분 활성슬러지공법 및 이를 변용한 공정을 사용하여 생활하수를 처리하여 왔다[6]. 하수처리를 위한 활성슬러지공법의 경우 운전조건은 통상적으로 HRT 4-8 시간, F/M비 0.2-0.4 이며, 정상상태에서 BOD 처리효율은 85-90%를 달성할 수 있었다[1,7]. 최근 우리나라의 방류수 수질기준이 강화됨에 따라 활성슬러지 기반으로하는 하수종말처리장의 생물학적 처리 시설들이 점차 호기성생물막공법 및 막결합생물반응조로 바뀌고 있다[6]. 호기성생물막처리공법의 경우 운전조건은 HRT 4-8.5시간이며, BOD 및 질소의 제거효율은 통상 90, 50 %이었다[1,8,9].

하폐수처리 시설의 처리효율에 영향을 미치는 가장 큰 인자 중의 한 가지는 유입수의 부하율변동이다. 유입수의 부하율변동은 유기물농도 변화와 유량변동

에 의한 것으로서 생물학적 처리시설의 운전인자인 F/M비, HRT 그리고 SRT이 직접 영향을 미치기 때문에 유입수의 부하변동이 한계 값 이상인 경우 처리수의 수질은 극히 악화되거나 불안정해질 수 있다[7,8]. 우리나라의 경우 계절에 따른 온도차이가 뚜렷하고 대부분의 강우가 하절기에 집중되고 있으며, 하수관거의 관리가 부실한 경우가 많다. 이로 인해 하수처리 시설 유입수의 부하율은 계절과 강우여부 그리고 유입수/침투수 변동에 따라 큰 차이를 보인다[10,11]. 따라서, 하수처리 시설의 하수처리 효율은 종종 하수처리 시설 방류수의 수질이 수질기준을 만족시키지 못하는 경우가 많다. 그러나, 현재의 하수처리시설에서 유입수의 부하율 변동에 따른 처리수의 수질변동을 제어하는 것이 거의 불가능하다[12].

최근 환경생물전기화학자들에 의해 연구되기 시작한 생물전기화학시스템은 전기적으로 활성을 가진 미생물을 촉매로 활용하여 반응조에 설치된 산화전극과 환원전극에 작은 전압을 인가하여 하폐수, 폐기물 등과 관련된 환경오염 문제를 해결하는 차세대기술이다[13,14]. 생물전기화학시스템은 유기성 오염물질에 함유된 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 오염물을 정화하는 동시에 전력을 생산할 수 있는 미생물연료전지(Microbial fuel cells; MFCs) 기술 분야와 전기에너지의 도움으로 유기성 오염물질을 수소, 메탄 등과 같은 가스상의 에너지 함유물질로 변환시키는 미생물전해전지(Microbial electrolysis cells; MECs) 기술 분야로 구분되어 연구되어 왔다[13].

본 논문에서는 하수처리시설 방류수의 수질을 개선하기 위한 기술적 대안을 제시하고자 함을 연구목적으로 하였다. 구체적인 연구내용으로는 COD 및 질소의 함량이 하수처리장 방류수 수질기준 정도인 저농도 합성폐수를 대상으로 생물전기화학공정의 처리성능에 미치는 인가전압의 영향, 수리학적체류시간의 영향, 유량 및 농도 충격부하의 영향 그리고 하수처리장 방류수를 이용한 검증연구를 수행하였다.

제 2 장 문헌연구

2.1 우리나라 하수처리장 현황

우리나라는 2012년 기준 일처리 500톤 이상 543개소, 50톤 이상 500톤 미만 1,636개소, 50톤 미만 1,434개소로 총 3,613개소의 하수처리장이 건설되어 운전되고 있다[15]. 500톤 이상의 공공하수처리시설 중, 6개월 이상 가동한 실적이 있는 시설은 528개소이다. 이중 질소, 인을 처리하기 위한 고도처리 공법이 적용된 시설은 486개소로 전년도(2011년) 434개소에 비하여 52개소가 증가하였다. 적용된 공법을 살펴보면 SBR공법 182개소(37.5%), A2O공법 123개소(25.3%)순으로 많이 도입되었으며, 그 외 담체, 미생물, 막을 이용한 공법 등이 있다[15,16].

2.1.1 하수처리 원리

하수처리란 하수중에 현탁 또는 용해되어 있는 오염물질을 제거하고 조작이다. 하폐수가 처리되지 않은 상태로 하천이나 호소 또는 바다 등의 수역으로 방류되면, 부패에 의한 산소의 감소, 수서생물의 폐사, 부식성찌거기의 퇴적 및 조류의 이상증식 등을 초래하여 수질을 오염시킬 수 있다[17,18,19]. 이로 인한 하폐수의 수질기준을 만족할 수 있도록 각종의 방법으로 처리하고 있으며, 일반적으로 제거해야 할 오염물질의 성상에 따라 처리방법이 결정된다.

하폐수처리법은 크게 물리화학적 처리(physicochemical treatment)와 생물학적 처리(biological treatment)로 분류된다. 물리화학적 처리에는 침전, 흡착, 이온교환, 중화, 응집, 부상, 역삼투 등이 있으며, 주로 하수중의 유기물이나 무기물을 제거하는데 이용되고 있다. 생물학적 처리에는 호기성 처리, 혐기성 처리, 특정 미생물에 의한 처리, 영양염류의 처리 등이 있으며, 이들은 모두 미생물의 신진

대사를 이용하는 처리방법이며, 주로 하수중의 유기물을 제거하는데 이용하고 있다.

일반적으로 하수는 2차처리 과정을 거친 후에도 오염물질의 완전한 제거는 어려우며, 여러 종류의 무기성이온, 유기물질 및 영양염류 등이 방류수역으로 배출되어 생태계에 나쁜 영향을 미치는 등 수질개선 효과가 그리 크지 않다. 이러한 물질들을 제거하기 위하여 2차처리 공정 뒤에 추가되는 공정을 3차처리 (tertiary treatment) 또는 고도처리(advanced treatment)라 한다[1].

하수 처리의 기본 목표는 i) 유기물의 농도를 저하시켜 청정한 처리수를 얻고, ii) 슬러지 발생량의 감소시키고, iii) 질소와 인 등의 영양염류를 가능한 제거하는 것에 중점을 두고 있다.

2.2 우리나라 하수처리 정책

우리나라 정부에서는 하천 및 연안해역의 주된 오염원인 부영양화를 방지하기 위하여 질소와 인을 함유한 폐수의 방류수 수질 기준을 우선적으로 시행하여 수질개선을 도모하고자 91년 “수질환경보전법”에 규정하여 ‘96년 1월 1일 부터 총 질소·총 인의 방류수 수질기준은 환경부장관이 고시하는 호소 등의 지역에 적용한다.’ 고 규정하여, 질소와 인 항목을 추가하여 환경정책을 지정하였고, 2003년부터 전국의 모든 폐수배출시설에 총 질소, 총 인 배출허용기준을 적용하여 점차 규제 강화하였다.

정부 부처인 환경부는 하수도법 개정('07.09.28. 시행)에 따라 '07년부터 15년까지 국가 하수도 정책방향을 제시하기 위한 「국가하수도종합계획」을 수립하여 시행 중이다. 생활환경 개선, 물환경 개선, 침수피해 저감 등 하수도사업과 관련된 계획이며, 쾌적하고 안전한 생활환경을 만드는 하수도를 목표로 하고 있다.

Table 1 Discharge standards for the sewage treatment plant in Korea

| Division | BOD (mg/L) | COD (mg/L) | SS (mg/L) | T-N (mg/L) | T-P (mg/L) | MPN (개/ml) | Ecology toxicity (TU) |
|---|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------|
| Area I | <5 | <20 | <10 | <20 | <0.2 | <1,000 | |
| >500m ³ /d | Area II | <5 | <20 | <10 | <20 | <0.3 | |
| | Area III | <10 | <40 | <10 | <20 | <0.5 | |
| | Area IV | <10 | <40 | <10 | <20 | <2 | <1 |
| <500m ³ /d, >50m ³ /d | <10 | <40 | <10 | <20 | <2 | <3,000 | |
| <50m ³ /d | <10 | <40 | <10 | <40 | <4 | | |

* Sewage treatment plants with a capacity of less than 500m³/d was operated under old effluent quality standards only for T-N (<60mg/L) and T-P (<8mg/L) during winter (Dec.1~ Mar. 31) and will be operated under the same standards until Dec.31.2014 after which new standards will be followed.

| Division | Scope |
|----------|--|
| Area I | a. Protected areas of water source according to Article7 of 「Water service law」 |
| | b. Special protected areas of water conservation according to Article7(1) of 「Basic Environmental policy law」 |
| | c. Riparian zone according to Article4(1) of 「Acts of Han river water quality improvement and social support」, Article4(1) of 「Acts of Nakdong river water management and social support」, Article4(1) of 「Acts of Geum river water management and social support」, Article4(1) of 「Acts of Yongsan river & Seomjin river water management and social support」 |
| | d. Areas where rivers inflow to Saemangeum project area according to Article2(1) of 「Special laws of the Saemangeum project promotion」 |
| Area II | Medium influenced areas according to Article22(2) of 「Laws of water quality and ecosystem integrity」 which also have COD and T-P values closer to or higher than the standard according to Article24(2) of 「Laws of water quality and ecosystem integrity」 |
| Area III | Medium influenced areas shown in Article22(2) of 「Laws of water quality and ecosystem integrity」 which are close to Han, Geum, Nakdong, Yongsan and Seomjin river. |
| Area IV | Except Area I, II, III |

2.3 미생물 전해전지

2.3.1 미생물전해전지의 기본원리

생물전기화학시스템(Bioelectrochemical systems, BESs)은 산화전극(Anode)과 환원전극(Cathode) 및 전극을 공간적으로 분리하는 분리막, 그리고 산화전극과 환원전극을 연결하는 도선으로 이루어지는 외부회로로 구성되어 이를 이용하는 시스템이다. 생물전기화학시스템을 이용하면 유기성폐수 및 유기성폐기물을 효과적으로 처리함과 동시에 여기에서 에너지를 회수할 수도 있어 차세대 그린기술로 평가되고 있다. 그 동안 생물전기화학시스템은 유기성 오염물질에 함유된 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 오염물을 정화하는 동시에 전력을 생산할 수 있는 미생물연료전지(Microbial fuel cells; MFCs) 기술 분야와 전기에너지를 인가하여 유기성 오염물질을 수소, 메탄 등과 같은 가스상의 에너지 함유물질로 변환시키는 미생물전해전지(Microbial electrolysis cells; MECs) 기술 분야로 구분되어 연구되어 왔다[20]. 특히, 최근에는 생물전기화학시스템이 산업폐수에 함유된 할로젠화 유기화합물 등을 포함한 각종 난분해성 오염물질과 고농도 질소 함유 폐수를 처리할 수 있는 새로운 기술로 각광을 받고 있다.

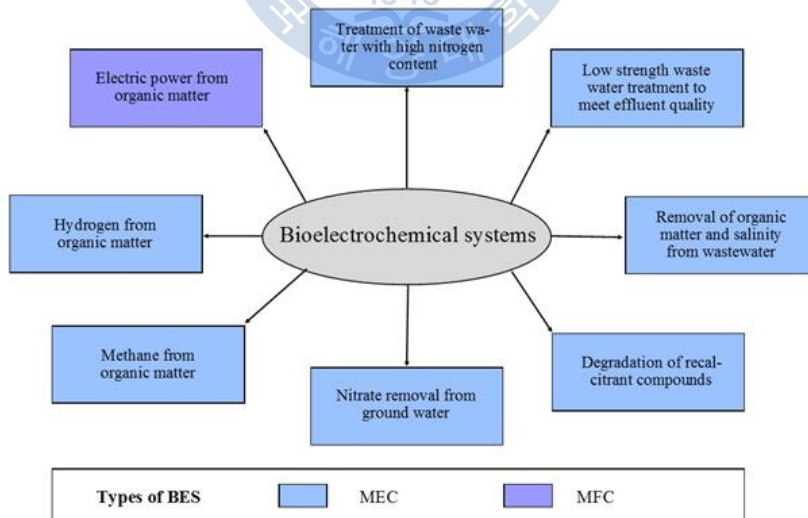


Fig.1 Application of Bioelectrochemical systems for wastewater treatment

2.3.2 미생물전해전지 기술

미생물전해전지는 2005년 경부터 연구되기 시작하였으며[21], 목표로 하는 대상에 따라 유용 자원을 회수하는 수소 생성 미생물 전해전지와 메탄 생성 미생물 전해전지(Hydrogen-Producing Microbial Electrolysis cells, Methane-Producing Microbial Electrolysis cells)와 폐수에 존재하는 오염물질 처리를 위한 미생물 전해전지(Microbial Electrolysis cells for Wastewater Treatment)로 구별한다.

1) 수소 생성 미생물 전해전지와 메탄 생성 미생물전해전지(Hydrogen-Producing Microbial Electrolysis cells, Methane-Producing Microbial Electrolysis cells)

수소 미생물전해전지는 생물학적 촉매작용에 의해 하·폐수에 포함된 유기물을 수소로 전환하는 장치이다. 일반적인 수소 미생물전해전지의 구조는 양이온 교환막(Proton Exchange Membrane, PEM)으로 분리된 산화전극부와 환원전극부를 가진 2형 반응조이다(Fig 2). 산화전극 표면에 부착성장하는 전기화학적 활성을 가진 미생물들은 유기물을 산화하여 전자를 얻음과 동시에 양성자를 생성한다. 이 미생물들은 유기물부터 얻은 전자를 전자수용체인 산화전극으로 전달한다. 산화전극으로 전달된 전자는 외부회로를 따라 환원전극으로 이동하게 되고, 환원전극표면으로 이동된 전자들은 수소이온을 환원시킴으로써 수소를 생성한다.

메탄 미생물전해전지는 산화전극과 환원전극으로 구성되어, 산화전극과 환원전극 사이에 외부회로를 구성하고 일정한 전위차가 유지되도록 외부전원을 이용하여 전압을 인가한다. 메탄 미생물전해전지의 산화전극에서 부착 성장하는 미생물들은 소화물에 있는 유기물질이나 유기산을 분해하여 수소이온과 이산화탄소를 생성하고 산화전극에 전자를 공급한다. 산화전극으로 공급된 전자는 환원전극과의 전위차에 의해 환원전극으로 이동하며 산화전극에서 생성된 수소이온과 이산화탄소와 결합해서 메탄을 생성한다(Fig 3).

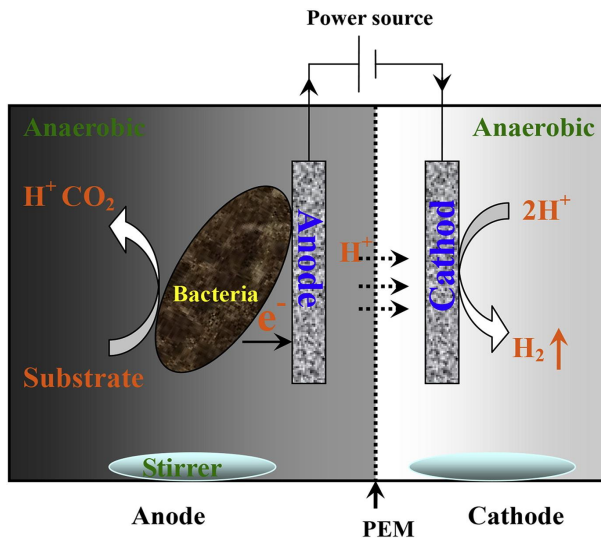


Fig.2 Schematics of hydrogen-producing MEC

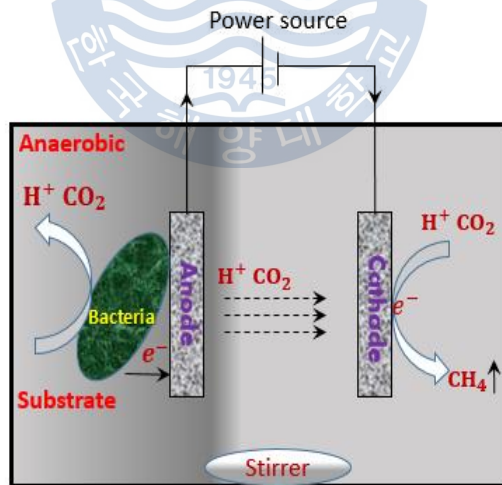


Fig.3 Schematics of methane-producing MEC

2) 폐수 처리 미생물 전해전지(Microbial Electrolysis Cells for Wastewater Treatment)

폐수 처리 미생물 전해전지는 산화전극과 환원전극, 산화전극과 환원전극 사이에 설치된 분리막 그리고 산화전극과 환원전극을 연결한 외부회로(external circuit) 및 외부회로에 직결된 직류전원으로 이루어진다. 각종 환원성 오염물질 함유한 폐수는 혐기성상태의 산화전극부에 유입되어 산화전극표면에 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의해 분해되어 전자와 양성자가 생성되며, 생성된 전자는 산화전극에 전달되어 외부회로를 통하여 환원전극으로 이동하고, 양성자는 분리막을 통해 환원전극으로 이동한다. 환원전극에서는 산소, 질산염 등의 전자수용체가 전자 및 양성자와 결합하여 물을 생성시킴으로서 반응이 완결된다(Fig 4).

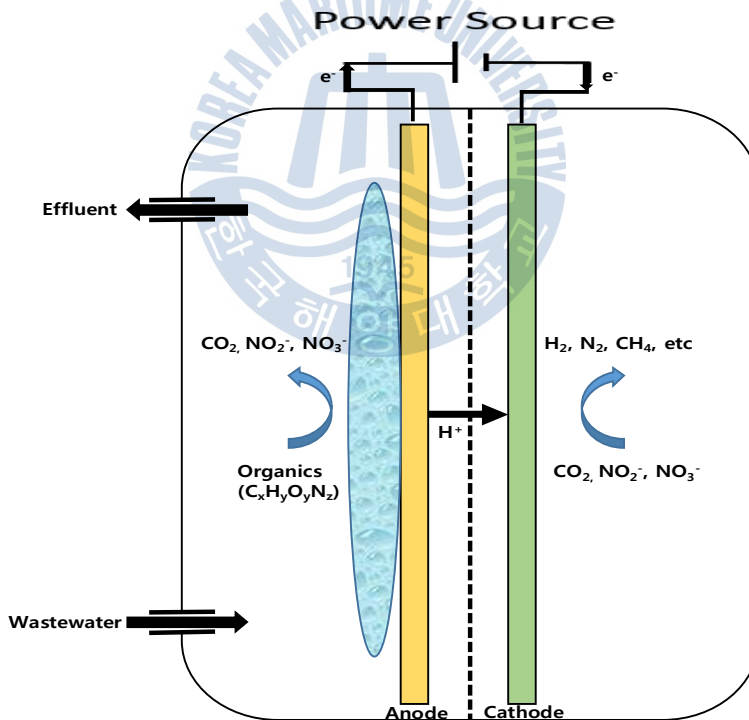


Fig.4 Schematics of wastewater treatment MEC

2.3.3 미생물전해전지 환경인자

1) 전극

미생물전해전지에서 산화전극이 갖추어야 할 조건들을 살펴보면 다음과 같다. i) 전도성이 높으며, ii) 표면은 전기적으로 활성을 가진 미생물이 쉽게 부착하여 성장할 수 있도록 생물친화도가 높고, iii) 미생물이 잘 성장할 수 있는 넓고 큰 비표면적을 가져야 하며, iv) 화학적 및 생물학적으로 안정하여 내구성이 있어야 하며, v) 전극의 형태를 쉽게 제작할 수 있고 제조성이 좋고, vi) 저렴한 재료이어야 하고, vii) 미생물의 과대번식으로 인한 막힘 현상이 없어야 하며, viii) 규모 확대가 용이하여야 한다[22,23].

미생물전해전지의 환원전극은 전자수용체로써 산화전극으로부터 전달되어온 전자와 산화전극에서 생성된 이산화탄소나 수소이온과 만나서 수소나 메탄을 생성하는 반응이 진행된다. 이때 환원전극의 촉매는 반응속도를 촉진시킨다. 따라서 효율적인 환원전극반응을 위해서는 전자와 양성자 또는 이산화탄소가 바이오 가스생성을 촉진시키는 촉매가 위치한 반응지점에 동시에 공급되어야 한다. 환원전극이 원활하게 진행되도록 전자를 반응지점까지 공급하기 위해서는 고전도성의 재료를 사용하여 한다. 그리고 환원전극은 환원반응이 효율적으로 진행되도록 넓은 비표면적을 제공하여야 하며 내구성이 있어야 한다. 대부분의 탄소기반 물질들은 대체적으로 이러한 환원전극재료의 요건을 만족시킨다. Carbon paper, carbon plate, carbon cloth, graphite rod graphite granule, reticulated vitrified carbon(RVC), Carbon nano tube(CNT)등의 물질들이 환원전극재료로 널리 사용되어왔다[24].

2) 전위차

미생물전해전지에서 산화전극과 환원전극 사이의 전위차는 효율적인 운전을 위한 중요한 인자이다. 미생물전해전지의 산화전극에 부착 성장하는 전기활성 미생물은 전자수용체로 양성자를 공급한다. 양성자는 환원전극으로 이동하여 수소이온과 결합하여 수소나 메탄 등을 생성하거나, 산소, 질산염 등의 전자수

용체와 결합하여 물을 생성하여 특정 물질을 제거한다. 외부 전원 전압을 인가할 때 전위차가 낮으면 생물전기화학 반응이 일어나지 않으며, 전위차가 너무 클 경우에는 물의 전기분해가 일어난다. 예를 들어, 0.5-0.9V일 때 수소 가스가 발생하며, 0.3-0.4V에서는 메탄 가스의 생성, 0.8V에서는 질산화 및 탈질 반응이 일어난다.

2.4 질산화 탈질 공정

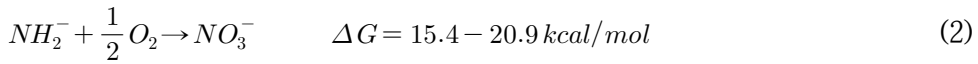
질산화 탈질 공정은 생물학적 질소처리방법으로 활성슬러지에 자생적으로 서식하고 있는 질산화균과 탈질균을 이용하여 폐수 중에 존재하고 있는 무기성 질소화합물을 최종적으로 질소가스(일부는 N₂O가스)로 환원시켜 대기 중으로 탈기시키는 공정이며, 기본적으로 질산화 공정과 탈질 공정 두 공정으로 나누어진다[25]. 질산화공정과 탈질공정이 조합된 처리공정에서 유입되는 유기성기질은 호기성 조건(oxic condition)에서의 소비는 최소화하고 탈질공정에서 전자공여체로 이용됨으로서 질소와 유기물질을 동시에 제거하게 된다[26].

2.4.1 질산화 반응

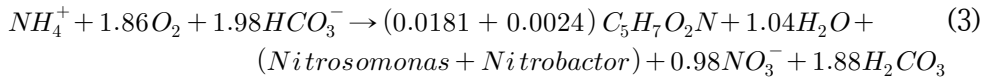
암모니아성질소의 산화는 아질산균, 질산균에 의해서 반응이 진행되며, 아질산균에는 Nitrosomonas, 질산균에는 Nitrobacter 이외에 Nitrococcus등이 대표적으로 존재하는 것으로 알려져 있다[27]. 대부분 암모니아성질소는 Nitrosomonas에 의해, 아질산성질소는 Nitrobacter에 의해 산화된다[28].

이러한 질산화 균들은 각각 식 (1) 및 (2)의 반응에 의하여 에너지를 얻고 세포합성을 하는 독립영양성 세균이다[27]. 질산화 반응에 관여하는 미생물들은 CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻등과 같은 무기 탄소원을 성장에 필요한 에너지원으로 사용하므로 질산화반응 자체가 질산화미생물의 성장과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다[29,30].





식 (1)과 (2)는 세포합성을 포함한 식으로 다음 식 (3)이 주로 이용된다.



식 (3)에서 NH_4^+ -N 1g을 NO_3^- -N로 질산화 시키기 위해 4.25g의 산소와 7.1g의 알칼리도가 필요하고 그 결과로서 Nitrosomonas, Nitrobacter가 각각 0.146g, 0.019g 증가한다는 연구결과가 있다[29,31]. 또한, Nitrosomonas, Nitrobacter의 미생물 세포합성계수는 각각 0.05~0.29 g VSS/g NH_4^+ -N과 0.02~0.08 g VSS/g NO_2^- -N이다[29].

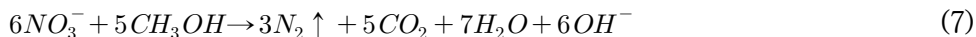
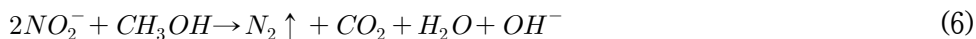
2.4.2 탈질반응

탈질균은 NO_2^- -N이나 NO_3^- -N을 N_2 로 환원하는 능력을 지닌 세균으로 *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillua*, *Mirpococcus*등이 대표적 탈질균이다[27]. 일반적으로 탈질균은 종속영양성 미생물로서 산소가 존재하는 경우에는 산소를 이용하여 호흡하고, 산소가 존재하지 않는 혐기조건에서는 질산이온이나 아질산이온이 존재하는 상태에서는 결합산소를 호흡작용에 이용하며, 이러한 호흡작용을 질산호흡이라 한다[29].

일반적인 질산호흡은 식 (4), (5)와 같이 나타낼 수 있다.



폐수 중에 함유된 수소공여체로 사용 가능한 유기물질이 부족할 경우, 주로 메탄올을 첨가하여 수소공여체로 사용하고 있다[25,32]. 메탄올에 의한 탈질반응은 식 (6), (7)과 같이 나타낼 수 있다.



상기 식에 의하면 1g의 질소를 제거하기 위해서는 질소형태가 NO_2^- -N의 경우는 1.14g, NO_3^- -N의 경우는 1.90g의 메탄올이 필요하며, 반응이 진행되는 과정 중에 탈질반응조내의 용존산소 농도는 매우 낮게 유지하여야 한다[28,31]. 탈질반응에 필요한 메탄올 주입량은 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다[31].

$$C_m = 1.90NO_3^- - N + 1.14NO_2^- - N + 0.67DO \text{ (unit : mg/L)} \quad (8)$$

실제 반응은 반응조내에 투입된 메탄올의 일부가 세균의 증식에 이용되므로 식 (8)에 나타난 메탄올 필요량에 비해 많은 메탄올이 필요하게 되는데, MaCarty등에 의해 메탄올이 세균증식에 소비되는 양을 고려하여 식 (9)와 같은 반응식을 제시하기도 하였다[28,31].

$$C'_m = 2.47NO_3^- - N + 1.53NO_2^- - N + 0.87DO \quad (9)$$

이와 같이 탈질반응에서 1g의 NO_3^- -N 탈질시 2.4g의 메탄올이 소비되는 것으로 알려져 있으며, 0.52g의 탈질균 증식과 3.57g의 알칼리도가 생성된다 [28,31,33]. Single-sludge 공정에서 1 g의 nitrate를 환원 시키기 위한 탄소원으로 메탄올 사용시 4.9 g methyl alcohol이 소비되는 것으로 나타나 이론적으로 알려진 값보다 많은 양이 소비되는 현상을 나타내기도 하였다[34].

제 3 장 실험 재료 및 방법

3.1 실험 장치

3.1.1 생물전기화학시스템

저강도 폐수처리 연구를 위하여 사용한 생물전기화학시스템은 직경 5 cm, 높이 17 cm의 아크릴수지를 이용하여 제작한 3단 여과상 형태의 반응조(전체 부피 1L)이었다(Fig. 5). 각 반응조의 중심에는 폴리프로필렌 부직포로 만든 원통형 분리막(직경 2.5cm)을 설치하였으며, 부직포 안쪽 및 바깥쪽 공간에 산화전극 및 환원전극용 흑연직물섬유(graphite fiber fabric, GFF)와 다공성 활성백탄을 전극물질로 각각 충전하여 산화전극 및 환원전극으로 사용하였다. 산화전극과 환원전극에는 각각 티타늄선을 삽입하여 집전체로 사용하였으며, 도선으로 집전체를 연결하여 직류전원 공급장치에 접속하였다.

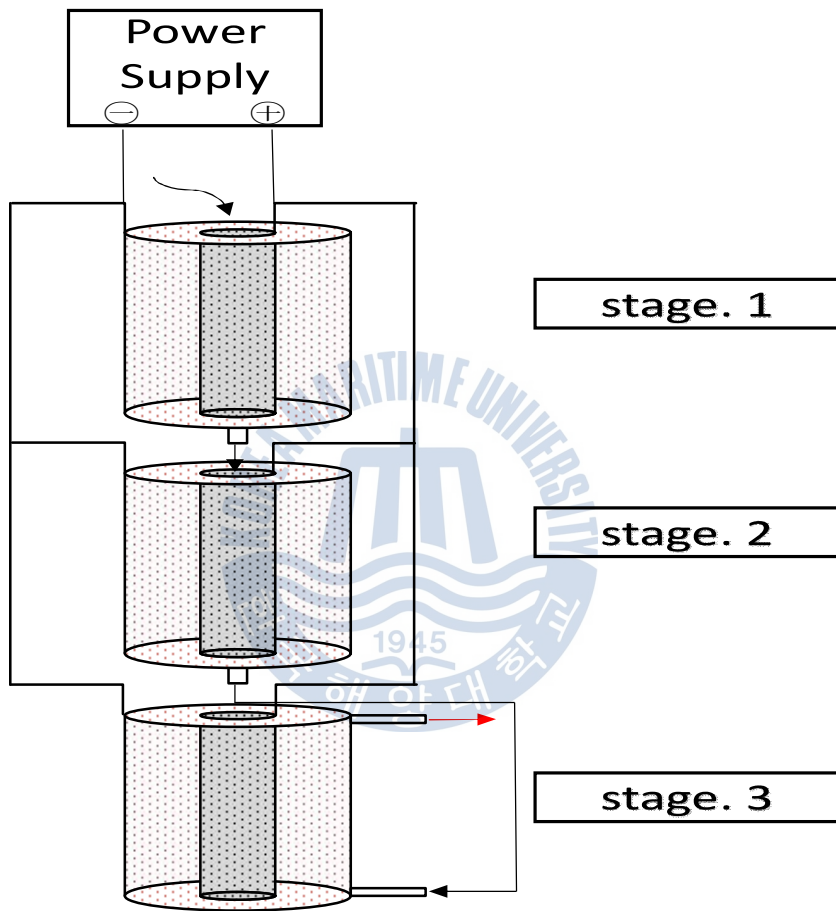


Fig.5 Schematic diagram of low strength wastewater treatment systems process

3.1.2 전극의 제작

본 연구에서 사용된 산화전극 및 환원전극은 흑연직물섬유(Graphite fiber fabric, GFF)의 표면에 다중벽탄소나노튜브(Multi-wall Carbon Nanotube, MWCNT)를 초음파처리를 통하여 고정함으로써 내구성이 높고 비표면적과 전도성을 향상시킨 것을 사용하였다. 전극의 제작 방법은 다음과 같다. GFF와 MWCNT는 진한질산용액에 24시간동안 침지시켜 표면에 존재하는 불순물을 제거하고, 표면을 친수성으로 개질하였다[35][36]. 표면이 개질된 MWCNT 4g을 초음파를 이용하여 분산시켰으며, 이 때 Coal Tar Pitch 4g을 혼입시켜 고정용액으로 사용하였다. 이때 Coal Tar Pitch는 GFF와 MWCNT를 부착시켜주는 바인더 역할을 한다. 제조된 고정용액에 450cm²(15 × 30cm)의 GFF를 침지시킨 후 초음파를 1시간 조사하여 GFF표면에 MWCNT를 고정시켰다. 환원전극은 산화전극과 동일한 방법으로 제작하였으나 고정용액에 추가로 0.5g FePC, CuPC 0.5g 등의 금속환원촉매를 첨가하여 환원전극용 고정용액으로 사용하였다. 전극 충전 물질 준비에 사용한 활성백탄은 입경이 평균 0.5cm 이었으며, 전도성은 500±10 μS/cm이었다. 활성백탄의 생물친화도를 개선시키기 위하여 표면에 열수합성법(Hydrothermal method)으로 마그네타이트(magnetite, Fe₃O₄)를 부착시켜 전극충진물질로 사용하였다. 열수합성법을 간단히 나타내면 다음과 같다. 1L의 증류수에 활성백탄 100g, 마그네타이트 100g을 주입하여 혼합하였으며, 120℃, 2atm의 가압멸균기에서 30분 동안 처리하여 활성백탄의 표면에 마그네타이트를 부착시켰다. 가압멸균처리가 완료된 활성백탄은 고액분리하였으며, 건조하여 전극충진물질로 사용하였다.

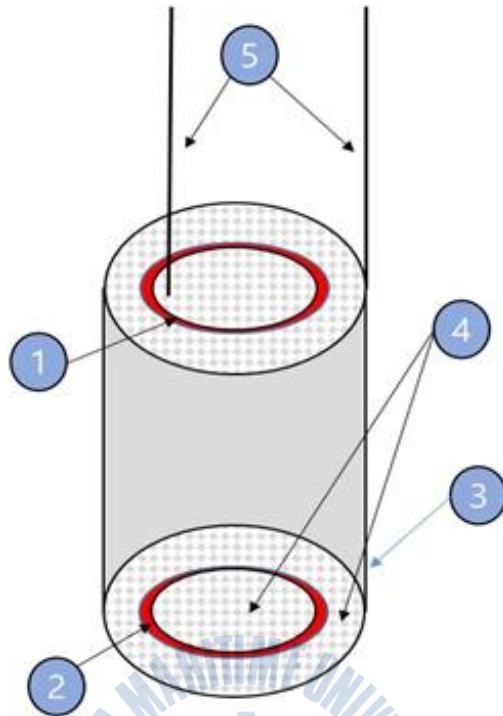


Fig.6 Placement of the packing material and electrodes in the bioelectrochemical system: 1) Anode, 2) Separator, 3) Cathode, 4) Activated Carbon and 5) Titanium wire

3.2 식종슬러지 및 합성폐수의 합성

식종슬러지는 탈질 미생물을 배양하기 위하여 부산 S 하수종말처리장의 중온 혐기성소화조에서 채취하여 1mm 체로 체거름한 후에 사용하였으며, 질산화 미생물을 배양하기 위하여 부산 Y 하수처리장의 활성 슬러지 농축조에서 채취하였다. 채취한 혐기성슬러지 및 활성슬러지는 1 대 1 비율로 혼합하였으며, 초기 운전을 위하여 합성폐수를 제조하여 슬러지와 2 대 8의 비율로 혼합하여 운전하였다.

합성폐수는 국내 방류수 수질기준에 근거하여 합성하였으며, COD의 농도는 40mg/L, T-N의 농도는 20mg/L이다. T-N은 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소로 질소화합물의 비율을 각 80%, 2%, 18%로 구성하였다(Table 4)[37,38,39].

Table 2 Synthetic wastewater composition used in this study

| Components | Concentration(mg/L) |
|----------------------------------|---------------------|
| CH ₃ COONa | 1 |
| Na ₂ HPO ₄ | 1.83 |
| NaH ₂ PO ₄ | 0.98 |
| KCl | 0.052 |
| NH ₄ Cl | 0.611 |
| NaNO ₂ | 0.02 |
| KNO ₃ | 0.26 |

* COD and T-N concentration is 40mg/L and 20mg/L.

Table 3 Percentage of Nitrogen compound

| Components | percentage(%) |
|---------------------------------|---------------|
| T-N | 100 |
| NH ₄ ⁺ -N | 80 |
| NO ₂ ⁻ -N | 4 |
| NO ₃ ⁻ -N | 16 |

3.3 운전방법

직류전원 공급장치를 이용하여 생물전기화학시스템 2기의 산화전극과 환원전극 전위차가 각각 0.3V 및 0.5V가 되도록 전압을 인가한 뒤 준비된 식종슬러와 합성슬러지 혼합액을 분당 5mL를 주입한 뒤 합성폐수를 HRT 1 hr가 되도록 유량을 조절하여 3단 생물전기화학 반응조의 산화전극부에 연속 유입시켜 초기운전을 시작하였다. 초기운전 약 20여일 경까지 생물전기화학시스템 유출수를 모니터링하였으나, 생물전기화학반응의 징조를 보이지 않아 2기의 생물전기화학시스템의 인가전압을 각각 0.6V V 및 0.8V로 조정하였다. 유출수의 이화학적 특성이 안정화된 이후 60-10분의 범위에서 HRT의 영향을 평가하였다(Table 5). HRT 15분 및 30분에서 인가전압 0.8V에서 유입수의 COD 및 TN을 각각 95.7mg/L 및 41.6mg/L으로 조정하여 고농도유입수에 의한 충격부하 실험을 수행하였으며, 유입수의 COD 및 TN을 각각 10.0mg/L 및 11.1mg/L으로 조정하여 저농도 충격부하 실험을 수하였다. 또한, COD 11.5mg/L 및 TN 12.5mg/L의 실험 하수 방류수를 이용하여 성능시험을 수행하였다(Table 5).

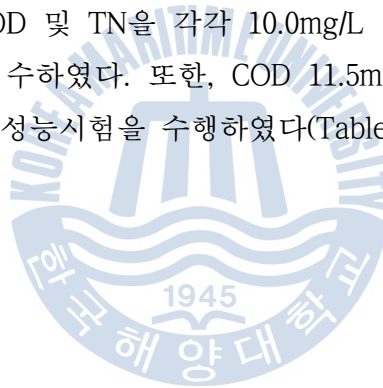


Table 4 Factors for low-strength wastewater treatment

| Factor | System | Voltage | HRT | Concentration | |
|-----------------------|---------|---------|-------|---------------|-----------|
| | | | | COD(mg/L) | T-N(mg/L) |
| Applied Voltage | System1 | 0.6V | 1hr | 40 | 20 |
| | System2 | 0.8V | 1hr | | |
| HRT | System1 | 0.6V | 1hr | | |
| | | | 30min | | |
| | | | 15min | | |
| | System2 | 0.8V | 1hr | | |
| | | | 30min | | |
| | | | 15min | | |
| Shock Loading (Conc.) | System1 | 0.8V | 15min | | |
| | System2 | | | | |
| Shock Loading (HRT) | System1 | 0.8V | 30min | | |
| | System2 | | | | |
| Wastewater | System1 | 0.8V | 30min | 11.5 | 12.5 |

환원전극의 전위의 변화를 통하여 탈질효율 상승 연구를 통한 기준전극 (Reference electrode)를 이용하여 연구수행하였으며, 이 때의 산화전극의 전위는 0.6V였으며, 환원전극의 전위는 -300mV와 -400mV이다(Table 6).

Table 5 Modification of Denitrification efficiency in Bioelectrochemical systems

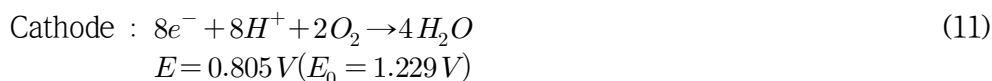
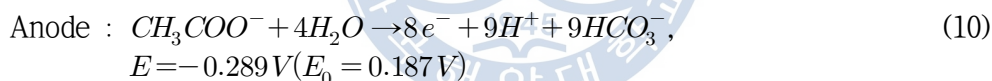
| Factor | Anode potential | Cathode potential | HRT | Concentration | |
|--------|-----------------|-------------------|-------|---------------|-----------|
| | | | | COD(mg/L) | T-N(mg/L) |
| 1 | 0.6V | -0.3V | 15min | 40 | 20 |
| 2 | | -0.4V | | | |



제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 인가전압의 영향

0.6V 및 0.8V의 전압을 인가한 생물전기화학시스템을 HRT 1hr에서 초기운전을 시작하였으며, 유입수 및 각 단별 유출수의 pH, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, NO_2^-N 그리고 NO_3^-N 을 모니터링하였다 (Fig. 7-11). 0.6V 및 0.8V를 인가한 생물전기화학시스템의 pH 값은 초기운전 이후 시간에 따라 점차 감소하였으며, pH 6.0 내외를 유지하였다(Fig.7). 0.6V를 인가한 경우 생물전기화학시스템의 최종 유출수의 pH는 2단 유출수보다 낮았으며, 2단 유출수는 1단 유출수보다 낮았다. 0.8V를 인가한 경우 유출수의 pH는 2단에서 크게 감소하였으며, 최종 유출수와 큰 차이가 없었다. 생물전기화학시스템의 산화전극 및 환원전극에서 일어나는 반응은 다음 식 (10), (11)과 같이 나타낼 수 있다[40].



산화전극 표면에서는 전기적으로 활성을 가진 미생물 의해 유기물이 분해하여 전자와 양성자 및 이산화탄소를 생성하며, 전자는 산화전극으로 전달되어 외부회로를 통하여 환원전극으로 이동하고 양성자는 전해질 역할을 하는 액상의 하수를 통하여 환원전극으로 이동한다. 환원전극에서는 전자와 양성자 그리고 이산화탄소가 결합하여 물을 생성하며, 반응이 완결된다. 3단 생물전기화학시스템에서 pH 감소는 산화전극에서 유기물의 분해로부터 생성된 이산화탄소 때문으로 여겨진다. 따라서, 유출수의 pH 변화는 생물전기화학반응에 의한 COD 제거를 쉽게 예측할 수 있는 지표로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

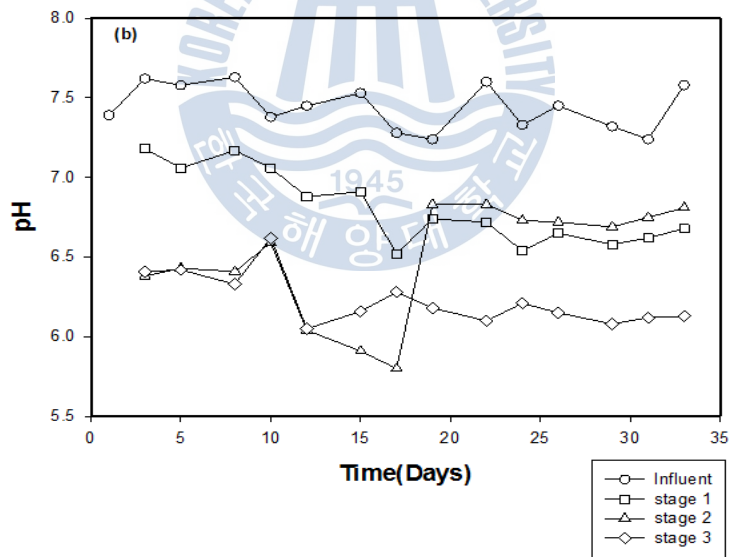
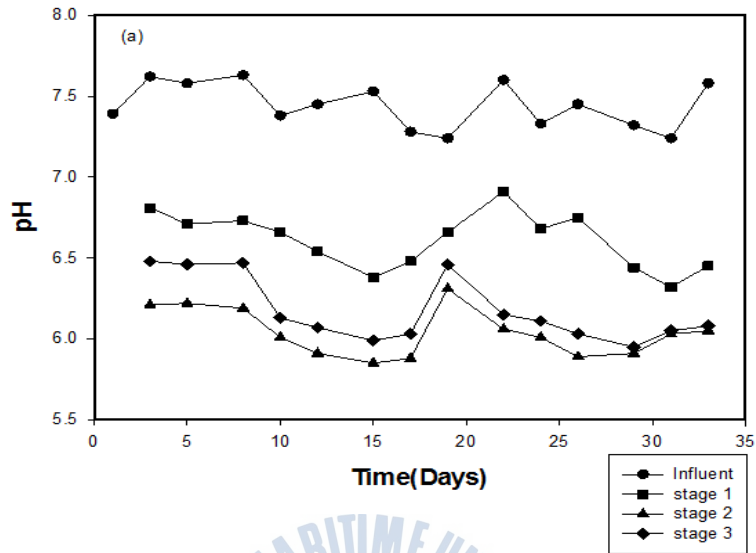


Fig.7 pH behaviors of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b)

0.6V 및 0.8V를 인가한 경우 생물전기화학시스템의 산화전극과 환원전극의 전위는 Table 7과 같다. 산화전극의 전위는 약 0.6V 였으며, 환원전극의 전위는 각 -0.01V 와 -0.215V로 나타났다.

Table 6 Potentials of anode and cathode of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b)

| Factor | Anode potential | Cathode potential |
|----------------------------|-----------------|-------------------|
| system 1 (applied 0.6V) | 0.610V | -0.01V |
| system 2 (applied 0.8V) | 0.615V | -0.215V |

산화환원반응에 있어서 Nernst 식과 자유에너지식을 결합하면 다음 식 (12)와 같이 산화환원전위로부터 자유에너지변화를 계산할 수 있다.

$$\Delta G = -nFE \quad (12)$$

따라서, 0.6V를 인가한 경우보다 0.8V를 인가한 경우 산화전극반응과 환원전극반응의 자유에너지변화량이 크다. 또한, Monod 식 형태의 미생물의 성장동력학에서 기질친화도를 나타내는 K_s 값은 자유에너지변화량의 함수로서 다음 식 (13)과 같이 표현하였다[41].

$$K_s = e^{(\Delta G^0 - \Delta G)/RT} \quad (13)$$

자유에너지변화량이 커지면 K_s 값이 작아지게 되어 기질 친화도가 증가한다. 따라서, 저농도의 유기물에서도 상대적으로 높은 성장을 할 수 있게 된다. 이것

은 생물전기화학시스템을 이용하면 저강도 폐수를 생물학적으로 처리할 수 있는 이론적인 배경이 된다. Fig.8 (a), (b)는 운전시간에 따른 3단 생물전기화학시스템의 COD 변화를 보여주고 있다. 유입수의 평균 COD는 40mg/L 내외이었으나 0.6V의 전압을 인가한 경우 1단 유출수의 COD는 약 16mg/L 이하를 유지하였으며, 2단 유출수는 약 10mg/L, 그리고 최종 유출수의 COD는 약 5mg/L 이하로 감소하여 생물전기화학시스템의 COD 제거율은 평균 87.9%이었다. 0.8V를 인가한 경우는 0.6V를 인가한 경우와 같이 1단, 2단 및 최종 유출수의 COD 값은 점차 감소하였으며, 최종 COD 제거율은 87.2%로서 0.6V를 인가한 경우와 큰 차이가 없었다. 이결과는 생물전기화학시스템에서 0.6V 이상의 인가전압은 COD 제거를 위하여 충분한 값임을 의미한다.



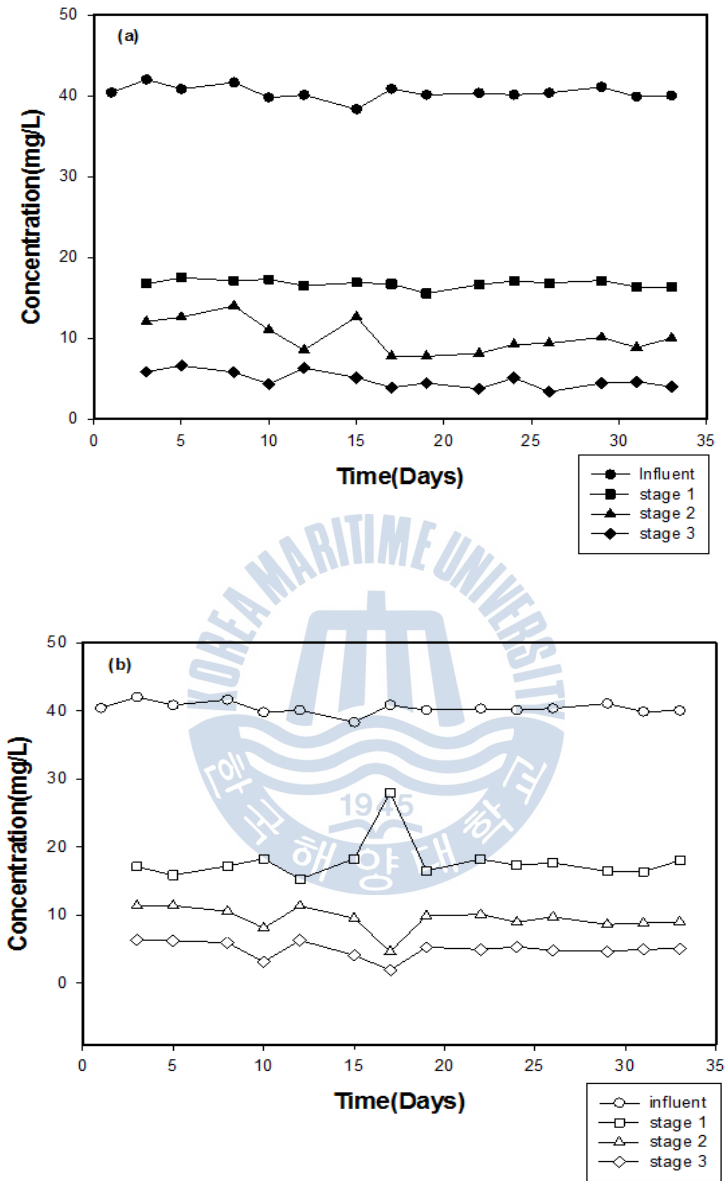


Fig.8 Changes of COD for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages

Fig.9 (a), (b)는 생물전기화학시스템에서 암모니아성 질소의 거동을 보여주고 있다. 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 평균 16.5mg/L 이었다. 0.6V를 인가한 생물전기화학시스템의 경우 초기운전 이후 1단 유출수의 암모니아성 질소 농도는 6-7mg/L까지 급격하게 감소하였으며, 최종유출수의 암모니아성 질소농도는 1.81mg/L로서 2단 유출수와 큰 차이가 없었다. 0.8V를 인가한 경우 1단 유출수의 암모니아성 질소 농도는 약 6-8mg/L까지 감소하였으며, 2단 유출수의 경우 4-6mg/L, 그리고 최종 유출수의 암모니아성 질소제거율은 83.3%이었다. 유입수의 아질산성 질소는 평균 0.39mg/L 이었으나 0.6V를 인가한 경우 최종 유출수의 아질산성 질소는 초기운전 3일경까지 급격하게 증가하여 약 5.5mg/L에 달하였다(Fig.10 (a)). 그러나, 아질산성 질소 농도는 다시 점차 감소하시작하여 운전 10일경부터 유입수의 수준에 도달하였다. 0.8V를 인가한 경우도 0.6V를 인가한 경우와 같이 초기운전 이후 최종 유출수의 아질산성 질소 농도는 약 4.5-5.0mg/L 까지 급격하게 증가하였다(Fig.10 (b)). 그러나, 아질산성 질소농도는 약 15일 가량 유지된 후 감소하기 시작하였으며, 운전 30일 경우부터 유입수와 비슷한 수준을 유지하였다. 0.8V를 인가한 경우 높은 아질산성 질소 농도가 유지된 것은 펌프의 고장, 작은 막힘 현상 등으로 아질산성 질소의 산화에 필요한 산소가 충분히 공급되지 않았기 때문으로 평가된다. Fig.11 (a), (b)는 질산성 질소 농도 거동을 보여주고 있다. 초기운전 이후 질산성 질소의 농도는 급격하게 증가하기 시작하였으며, 0.6V를 인가한 경우 약 13mg/L를 유지하였다. 그러나, 0.8V를 인가한 경우 질산성 질소는 약 8.5mg/L에서 유지되다가 35일 경부터 다시 증가하여 약 40일경 부터 약 13-14mg/L을 유지하였다. 이것은 아질산성 질소의 막힘현상 등으로 인한 산소부족으로 아질산성 질소의 산화반응이 방해받았기 때문이다.

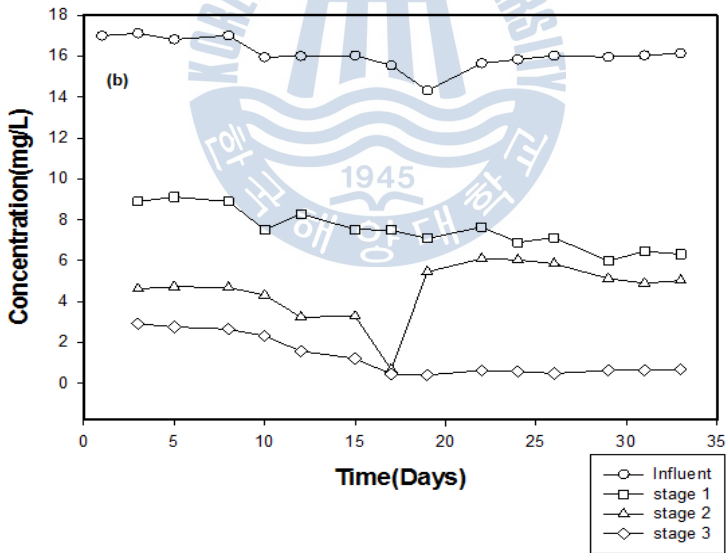
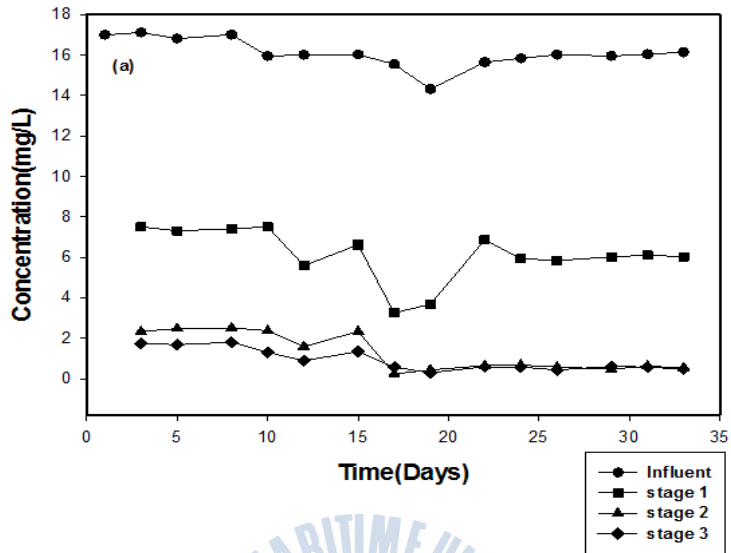


Fig.9 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages

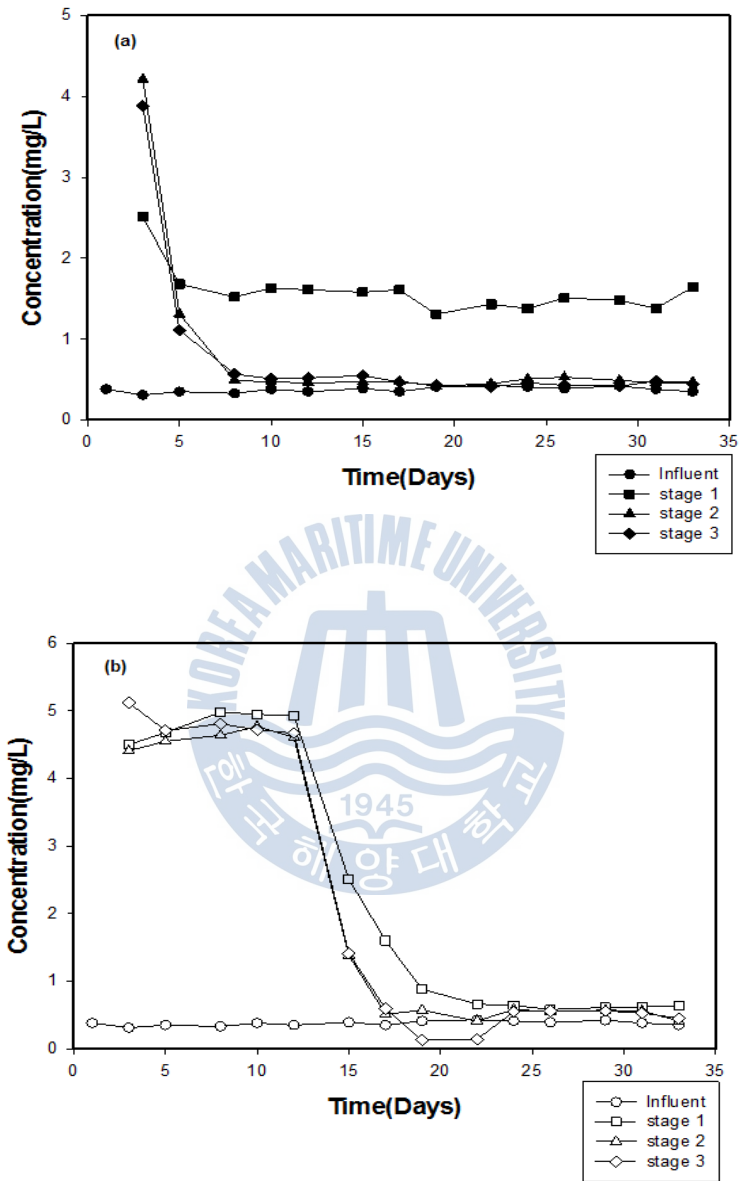


Fig.10 Changes of NO_2^- -N for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages

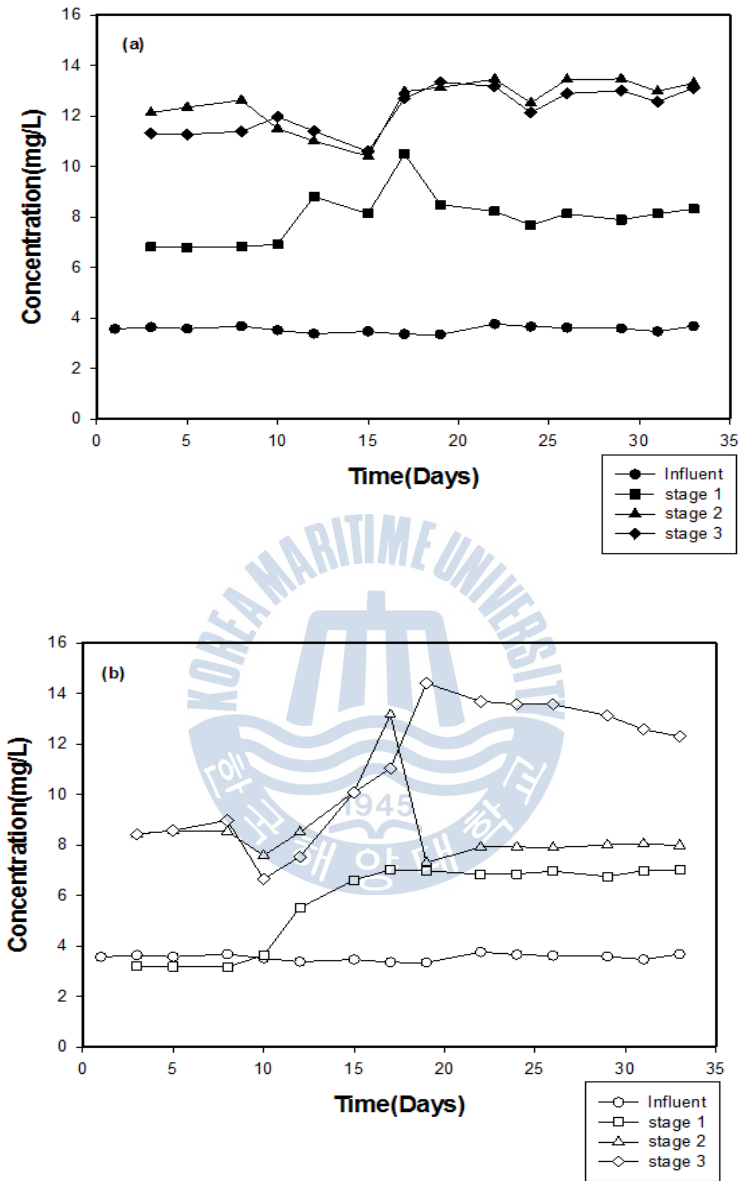


Fig.11 Changes of NO_3^- -N for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of applied voltages

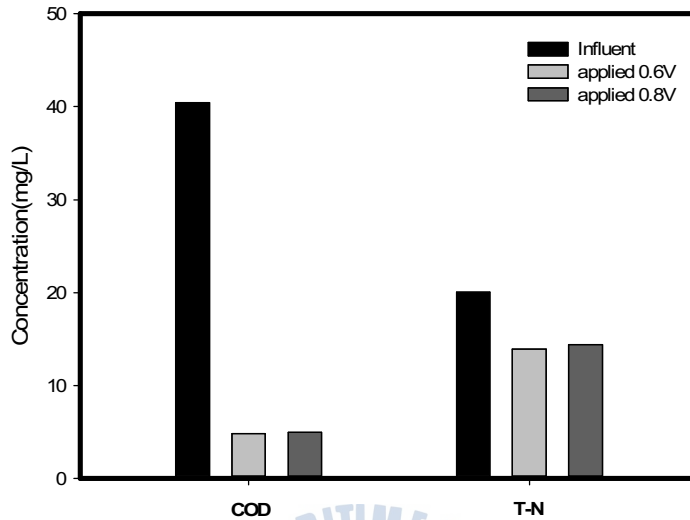


Fig.12 Removals of COD and TN in the BES according to the applied voltages

이상의 결과는 생물전기화학시스템을 실온에서 HRT 1hr로 운전시 산화전극과 환원전극 사이에 0.6V 및 0.8V의 전압을 인가하면 COD 40mg/L인 저장도 폐수를 처리하면 87% 이상의 COD 제거율을 얻을 수 있으며, 아질산염의 축적 없이 약 90% 가량의 질산화가 가능함을 의미한다. 그러나, 질산염의 탈질반응은 거의 일어나지 않았으며, 총질소 제거율은 30 %에 불과하였다.

4.2 HRT 변화의 영향

0.6V 및 0.8V의 전압을 인가한 생물전기화학시스템을 HRT 1hr, 30min, 15min, 10min으로 변화하여 운전하였으며, 유입수 및 각 단별 유출수의 pH, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 그리고 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 을 모니터링하였다(Fig 13-17). 0.6V 및 0.8V를 인가한 생물전기화학시스템의 pH 값은 HRT변화에 관계없이 시간이 경과함에 따라 점차 감소하였으며, pH 6.0 내외를 유지하였다(Fig 13). HRT 변경에 따른 pH의 변화는 10min일 때를 제외한 다른 HRT일 때 뚜렷한 변화를 보이지 않았으나, 10min 일 때 pH가 소폭 상승한 것을 확인할 수 있었다.



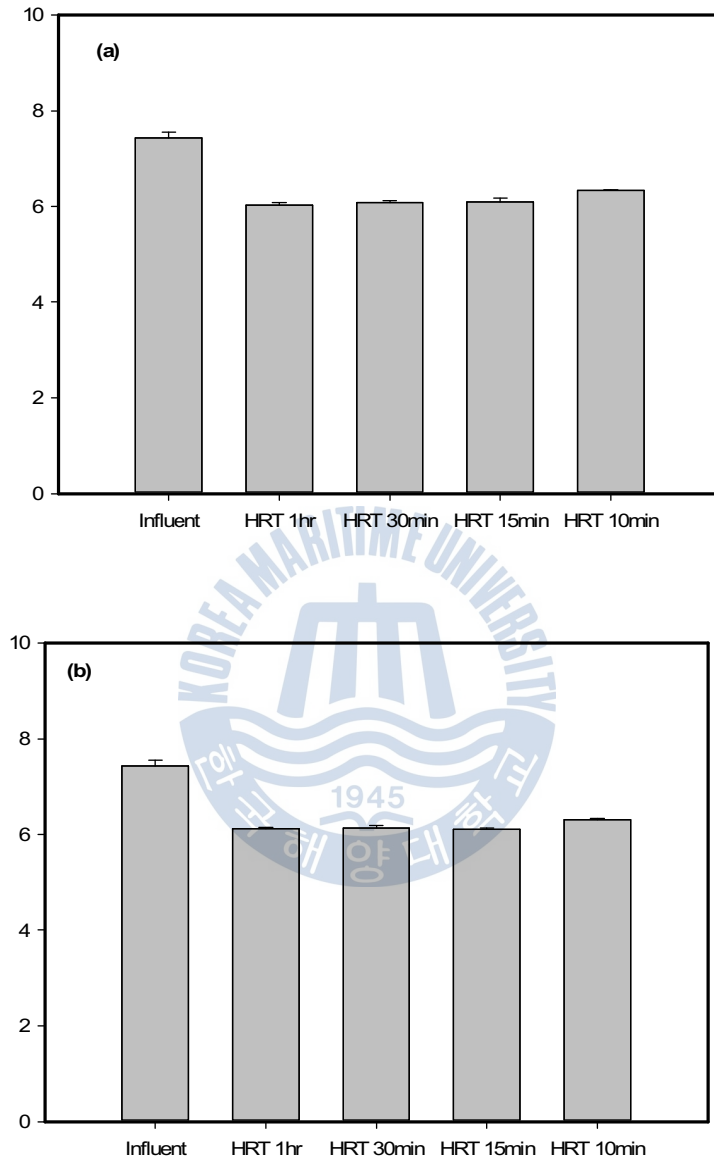


Fig.13 pH behaviors of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b) by changed HRT

0.6V 및 0.8V를 인가한 경우 생물전기화학시스템의 산화전극과 환원전극의 전위는 Table 8과 같다. HRT 변경에 따른 산화전극 및 환원전극의 전위는 변화가 없었다.

Table 7 Potentials of anode and cathode of BES applied to 0.6V(a) and 0.8V(b) by changed HRT

| Factor | HRT 1hr | | HRT 30min | | HRT 15min | | HRT 10min | |
|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| | Anode potential | Cathode potential | Anode potential | Cathode potential | Anode potential | Cathode potential | Anode potential | Cathode potential |
| system 1 (applied 0.6V) | 0.610V | -0.01V | 0.605V | -0.005V | 0.617V | -0.02V | 0.602V | 0.01V |
| system 2 (applied 0.8V) | 0.615V | -0.215V | 0.616V | -0.198V | 0.603V | -0.188V | 0.608V | -0.20V |

Fig.14 (a), (b)는 운전시간에 따른 3단 생물전기화학시스템의 COD 변화를 보여주고 있다. 유입수의 평균 COD는 40mg/L 내외였으며, HRT 변화에 따른 영향은 큰 차이가 없었다. 0.6V 및 0.8V의 전압을 인가한 경우 1단 유출수의 COD는 약 16mg/L 이하를 유지하였으며, 2단 유출수는 약 10mg/L, 그리고 최종 유출수의 COD는 약 5mg/L 이하로 감소하여 생물전기화학시스템의 COD 제거율은 약 87%이었다. 이결과는 생물전기화학시스템에서 운전시간 10min까지는 COD 제거를 위하여 충분한 운전시간을 의미한다.

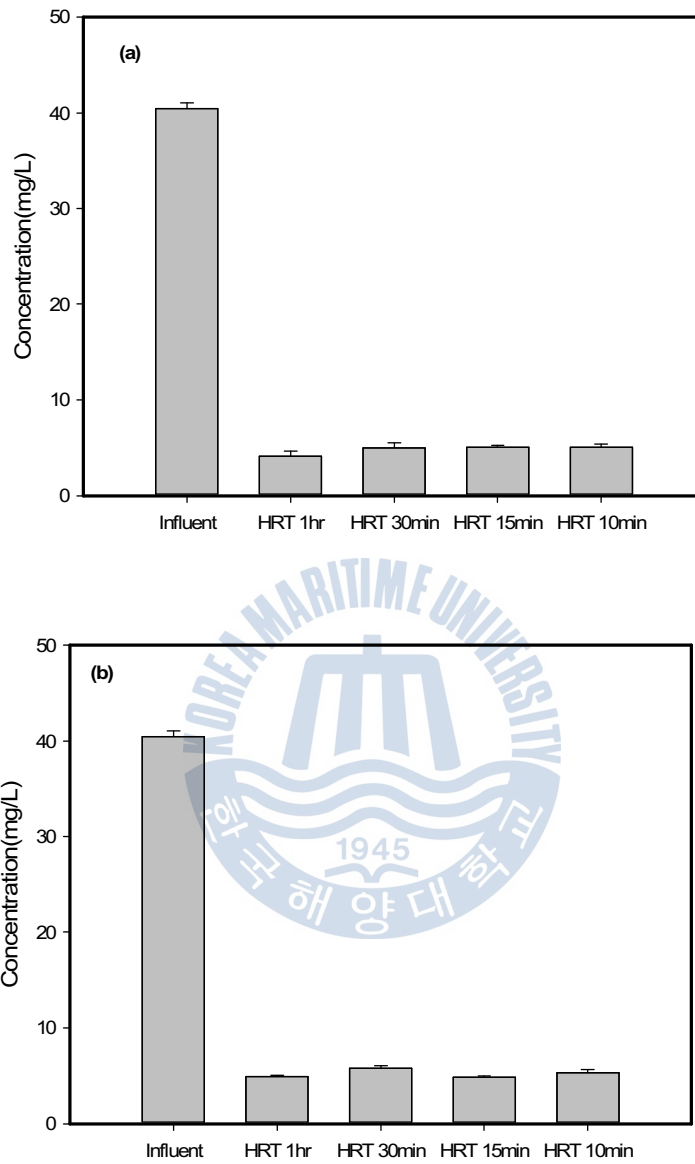


Fig.14 Changes of COD for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT

Fig.15 (a), (b)는 생물전기화학시스템에서 암모니아성 질소의 거동을 보여주고 있다. 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 평균 16mg/L 이었다. 암모니아성 질소 농도는 HRT변경에 따라 차이를 보였으며, HRT 1hr, 30min, 15min에서는 비슷한 경향을 보였으며, HRT 10min 일 때 높은 농도를 나타내었다. HRT 1hr, 30min, 15min일 때, 0.6V를 인가한 생물전기화학시스템에서의 최종 유출수의 암모니아성 질소 농도는 0.54mg/L로 나타났으며, HRT 10min 일 경우 6.97mg/L로 나타났다. 0.8V를 인가한 생물전기화학시스템에서는 0.6V를 인가한 생물전기화학시스템과 비슷한 경향을 보였으며, HRT 1hr, 30min, 15min 0.63mg/L로 나타났으며, HRT 10min 일 경우에는 6.75mg/L로 나타났다. Fig.16 (a), (b)는 HRT 변경에 따른 아질산성 질소의 거동을 보여주는 것으로 아질산성질소는 유입수 수준의 0.5mg/L 내외로 측정되었다. Fig.17 (a), (b)는 질산성질소 농도 거동을 보여주고 있다. HRT 1hr, 30min, 15min에서는 질산성 질소의 농도는 급격하게 증가하였으며, 13mg/L로 유지하였다. HRT 10min의 경우 0.6V를 인가하였을 경우 암모니아성 질소의 농도는 최종 유출수에서 7mg/L로 측정되었으며, 0.8V를 인가하였을 때 6mg/L로 측정되었다. 이는 HRT 10min 일 경우 충분한 질산화·탈질 반응이 일어나지 않으며, 적정 질산화·탈질 반응이 일어날 적정 운전시간은 HRT 15min이다.

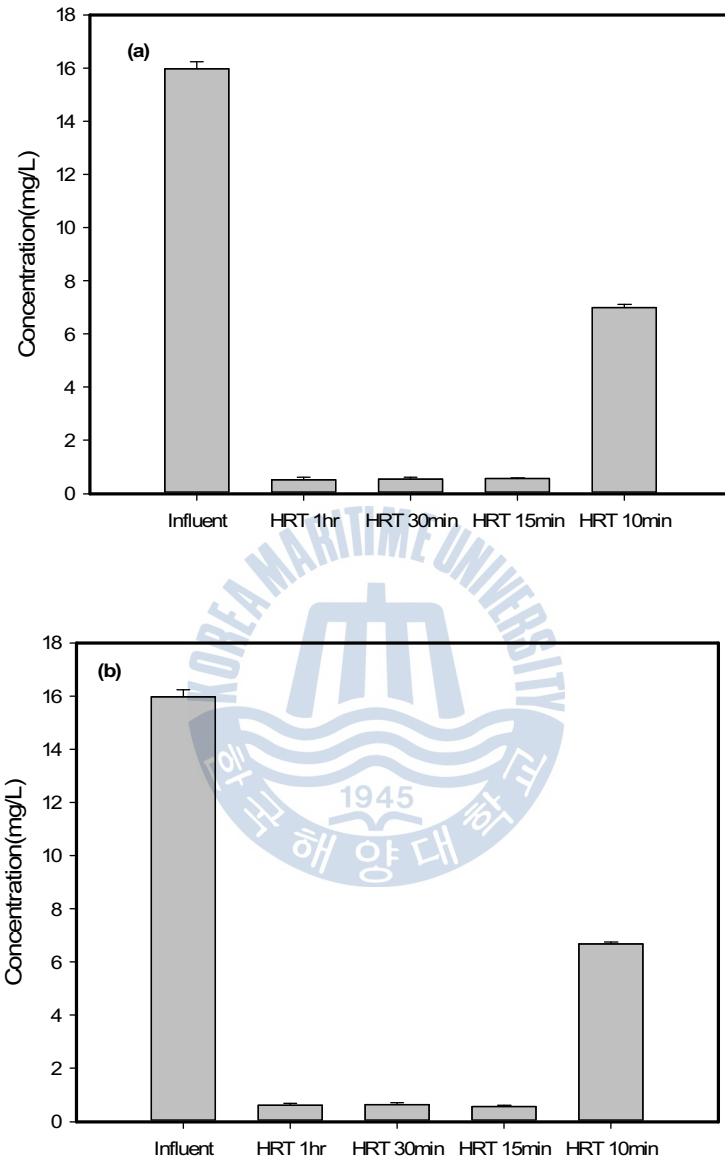


Fig.15 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT

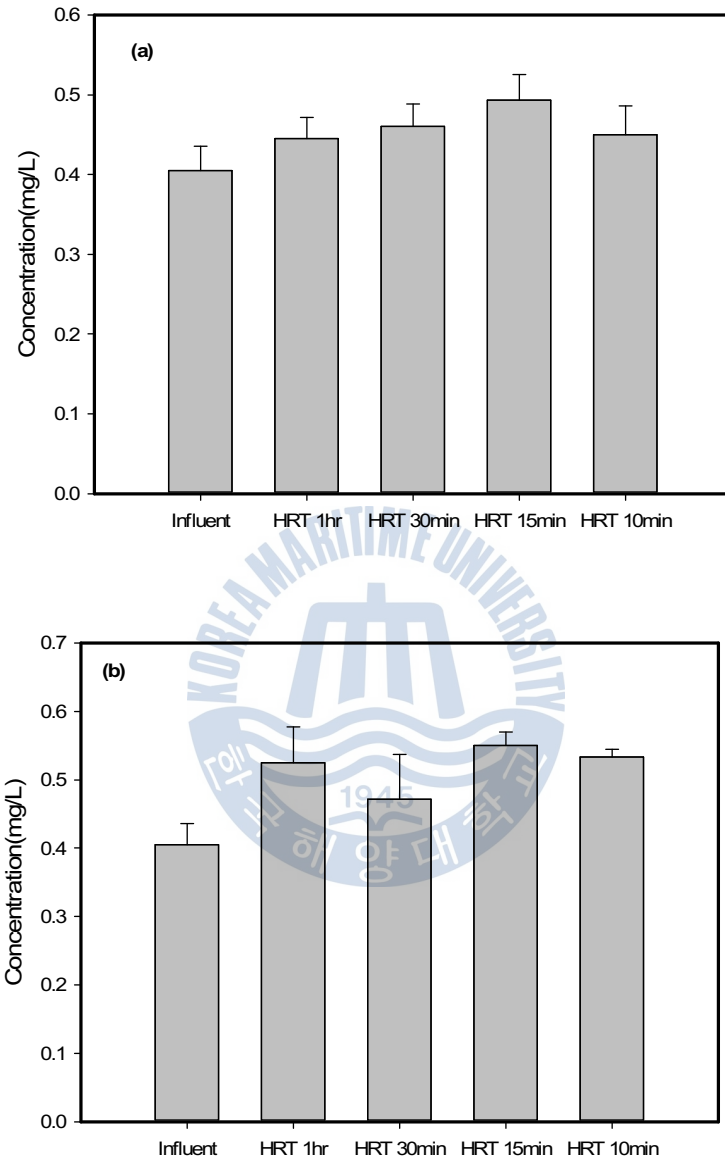


Fig.16 Changes of NO_2^- -N for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT

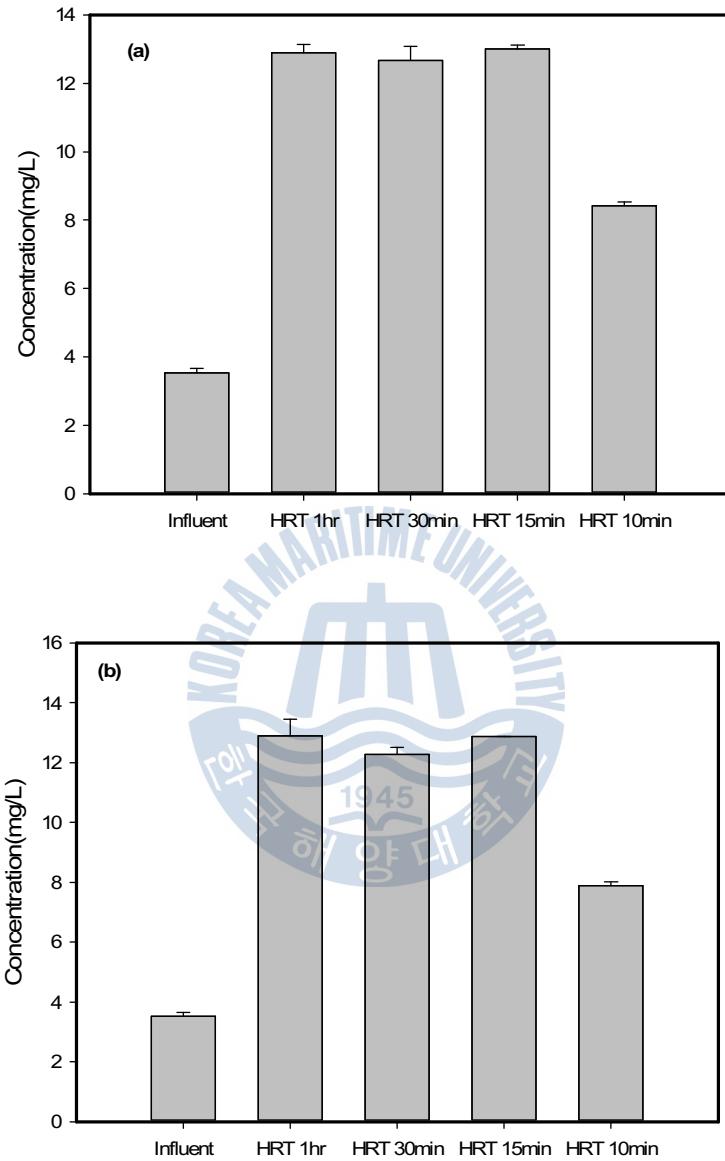
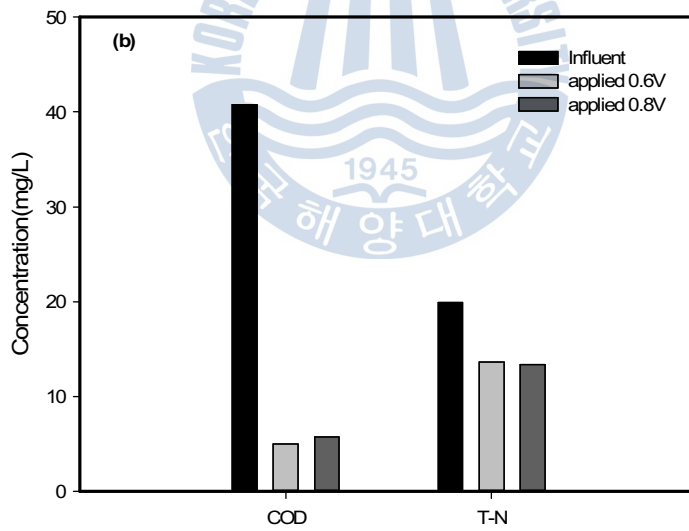
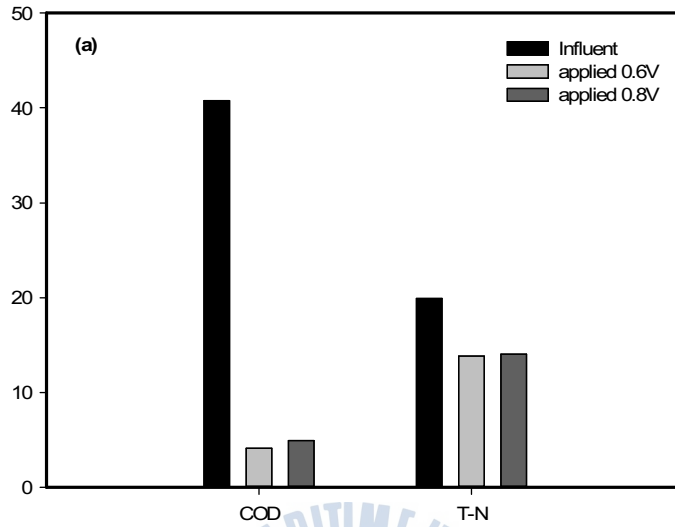


Fig.17 Changes of NO_3^- -N for the BES with 0.6V(a) and 0.8V(b) of changed HRT



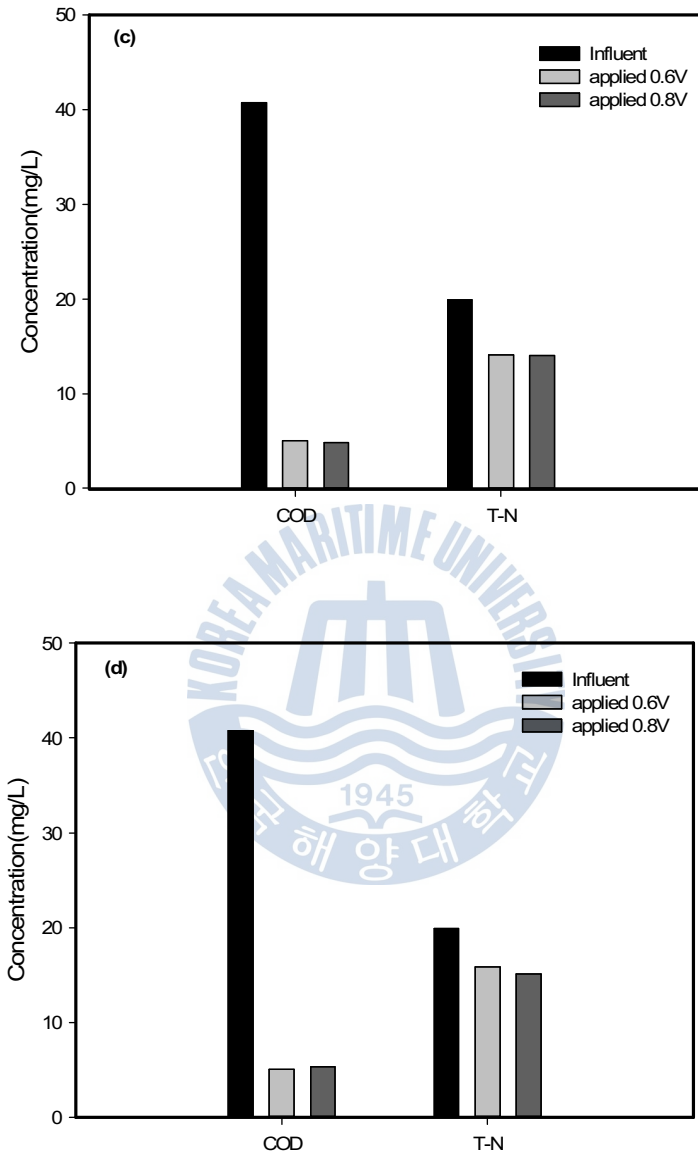


Fig.18 Removals of COD and TN in the BES according to the changed HRT: (a) HRT 1hr, (b) HRT 30min, (c) HRT 15min, (d) HRT 10min

이상의 결과는 생물전기화학시스템을 실온에서 HRT 1hr, 30min, 15min, 10min으로 운전시 산화전극과 환원전극 사이에 0.6V 및 0.8V의 전압을 인가하면 COD 40mg/L인 저강도 폐수를 처리하면 85% 이상의 COD 제거율을 얻을 수 있다. HRT 1hr, 30min, 15min에서 아질산염의 축적없이 약 90% 가량의 질산화가 가능함을 의미한다. 그러나, HRT 10min 에서는 약 50% 가량의 암모니아성 질소의 질산화가 가능하였으며, 총질소 제거율 또한 감소하였다.



4.3 충격부하의 영향

충격부하에 따른 생물전기화학시스템의 영향을 연구하고자 충격부하 조건을 표 5에서와 같이 부산시 하폐수처리장의 평균 유입수 및 방류수의 농도로 합성 폐수를 제조하여 생물전기화학시스템의 유입수로 사용하였으며, 이 때의 인가 전압은 0.8V였다. 생물전기화학시스템의 유입수 및 최종 유출수는 pH, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, NO_2^-N 그리고 NO_3^-N 을 모니터링하였다(Fig.19-23). 충격부하 조건 하에 생물전기화학시스템의 pH 값은 충격부하의 농도 및 HRT변화에 관계없이 시간이 경과함에 따라 점차 감소하였으며, pH 6.0 내외를 유지하였다(Fig.19).



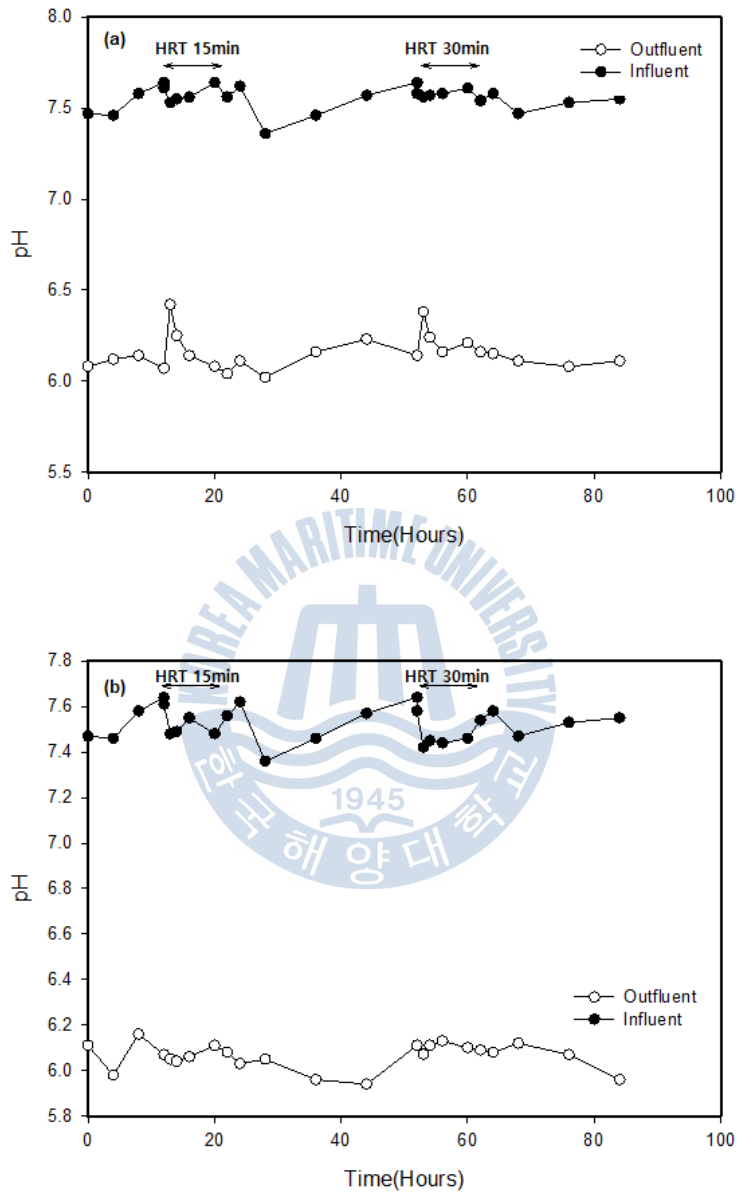


Fig.19 pH behaviors of BES applied to High Conc.(a) and Low Conc.(b) by shock loading

충격부하 농도 및 HRT의 변경에 따른 생물전기화학시스템의 산화전극과 환원전극의 전위는 Table 9과 같다. 충격부하 조건 하에서 농도 및 HRT 변경에 따른 산화전극 및 환원전극의 전위는 변화가 없었다.

Table 8 Potentials of anode and cathode of BES by shock loading

| Factor | HRT 15min | | | | HRT 30min | | | |
|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| | High Conc. | | Low Conc. | | High Conc. | | Low Conc. | |
| | Anode potential | Cathode potential | Anode potential | Cathode potential | Anode potential | Cathode potential | Anode potential | Cathode potential |
| system 1 (applied 0.8V) | 0.605V | -0.005V | 0.607V | -0.009V | 0.601V | -0.011V | 0.597V | 0.018V |
| system 2 (applied 0.8V) | 0.611V | -0.221V | 0.615V | -0.213V | 0.623V | -0.193V | 0.616V | -0.215V |

Fig.20 (a), (b)는 충격부하 농도 및 운전시간에 따른 3단 생물전기화학시스템의 COD 변화를 보여주고 있다. 높은 농도 유입수의 평균 COD는 95mg/L 내외였으며, 낮은 농도 유입수의 평균 COD는 10mg/L 내외였다. 높은 농도의 COD의 경우 충격부하 조건하에서 실험 시 시간이 경과함에 따른 COD는 감소하였으며, 충격부하 8시간이 지났을 경우의 COD제거율은 84%였으며, HRT 조건을 15min에서 30min으로 변경 하였을 경우에는 비슷한 결과를 도출하였다. HRT 변화에 따른 영향은 큰 차이가 없었다. 높은 농도 조건 하에 충격부하 연구 후 생물전기화학시스템이 이전 수준으로 회복하는데 걸리는 시간은 8시간이었다. 낮은 농도의 충격부하 실험 시 유출수의 농도는 5mg/L내외로 COD 제거율은 50%이었다. 낮은 농도의 충격부하에서 HRT의 변경에 따른 제거율은 차이 나지 않았으며, 이 때의 회복하는 걸리는 시간은 없었다. 이결과는 생물전기화학시스템이 이미 방류수 수질 기준 수준인 40mg/L내외로 장시간 운전하여 전기활성화를 가진 미생물이 그 이상의 농도에서는 COD제거율이 소폭 감소한다는 것을 의미한다.

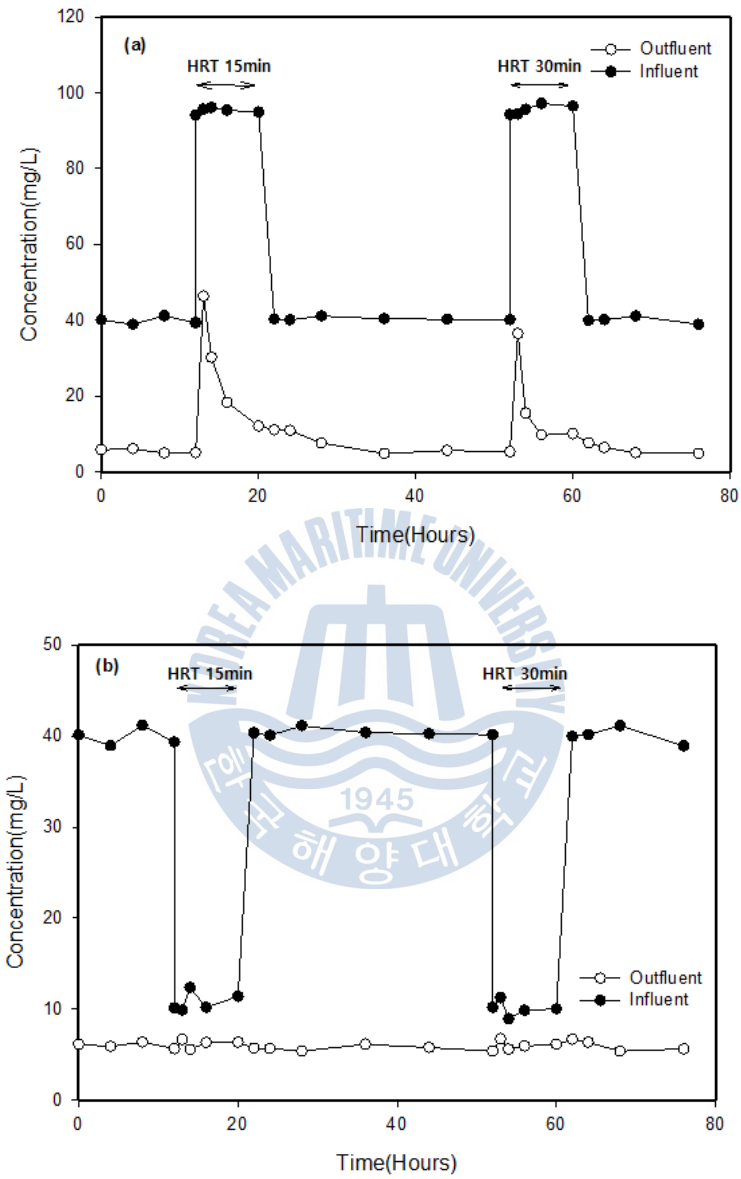


Fig.20 Changes of COD for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of shock loading

Fig.21 (a), (b)는 생물전기화학시스템에서 암모니아성 질소의 거동을 보여주고 있다. 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 평균 33mg/L, 8.8mg/L 이었다. 높은 농도의 충격부하 연구 시 충격부하 8시간 후 최종유출수의 암모니아성 질소 농도는 HRT 15min 일 때 19.3mg/L, HRT 30min 일 때 18.4mg/L 이었다. 이는 생물전기화학시스템에 머무르는 시간이 길수록 높은 농도의 암모니아성 질소는 제거가 소폭 상승한다는 것을 알 수 있었다. 낮은 농도의 암모니아성 질소는 최종 유출수에서 이전과 비슷한 농도 수준을 보였으며, HRT에 따른 결과 역시 비슷하게 측정되었다. 높은 농도의 암모니아성 질소의 농도는 HRT 15min 일 때 충격 부하 8시간 이후 유입 농도는 33.4mg/L이었으며, 최종 유출수의 농도는 18.7mg/L로 암모니아성 질소 제거율 44% 수준이었으며, HRT 30min일 때의 최종 유출수 속의 암모니아성 질소 제거율 47%이었다. 낮은 농도에서의 암모니아성 질소 충격 부하 시 HRT의 변경에 관계없이 90%이상의 암모니아성 질소 제거율을 보였다. Fig. 22(a), (b)는 충격부하시 아질산성 질소의 거동을 보여준다. 높은 농도의 충격부하 실험 시 초기 아질산성의 농도는 유입수 농도의 수준이었으나, 충격 부하 후 8시간이 지났을 때는 소폭 감소하였으며, HRT를 증가시켰을 때 아질산성의 질소의 최종 유출수의 농도는 감소하였다. 낮은 농도의 충격부하 실험 시 아질산성 질소의 농도는 0.6mg/L 내외로 측정되었다. 다음 Fig. 23(a), (b)는 충격 부하 중의 질산성 질소의 농도를 보여주고 있으며, 이때 질산성 질소의 농도는 암모니아성 질소가 감소하는 것에 비례하여 증가를 보였다.

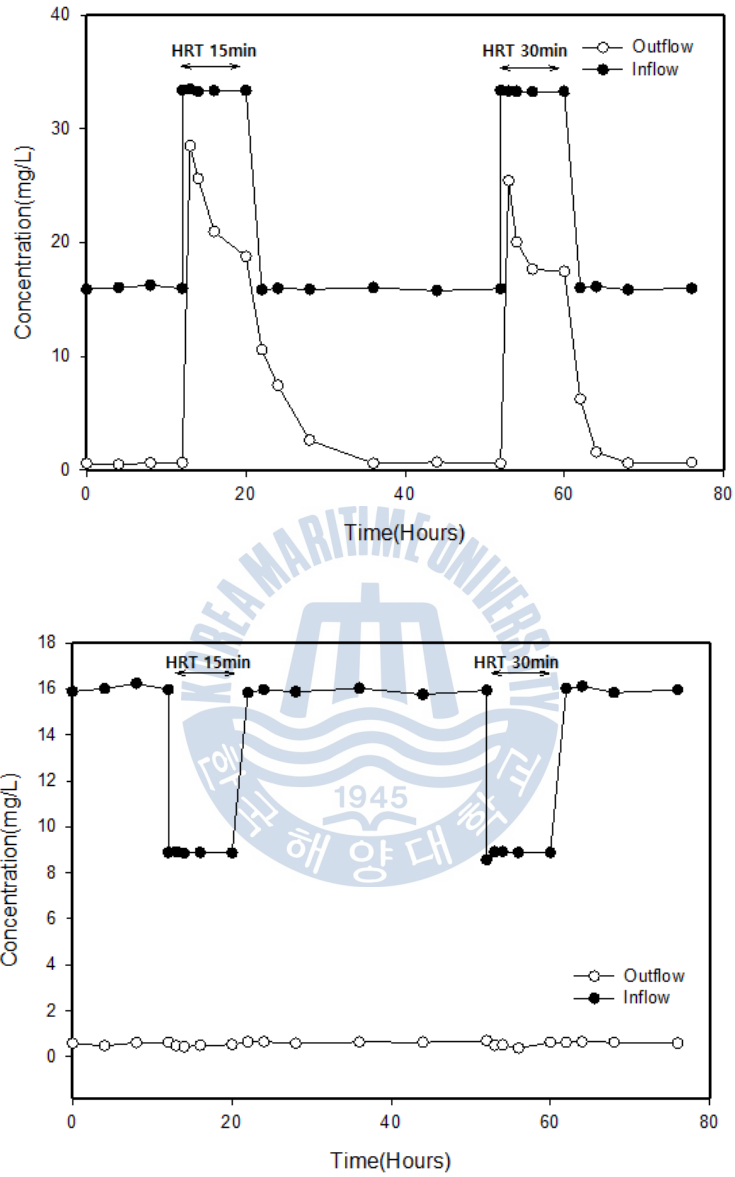


Fig.21 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of shock loading

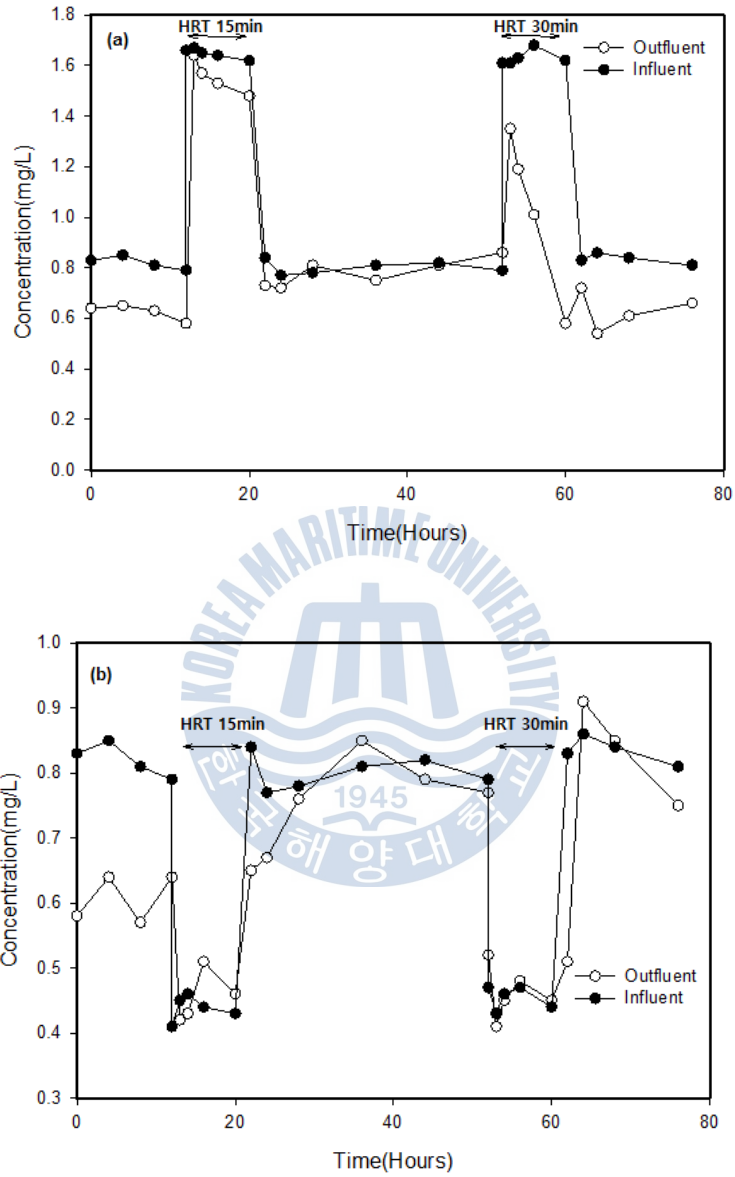


Fig.22 Changes of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of Shock loading

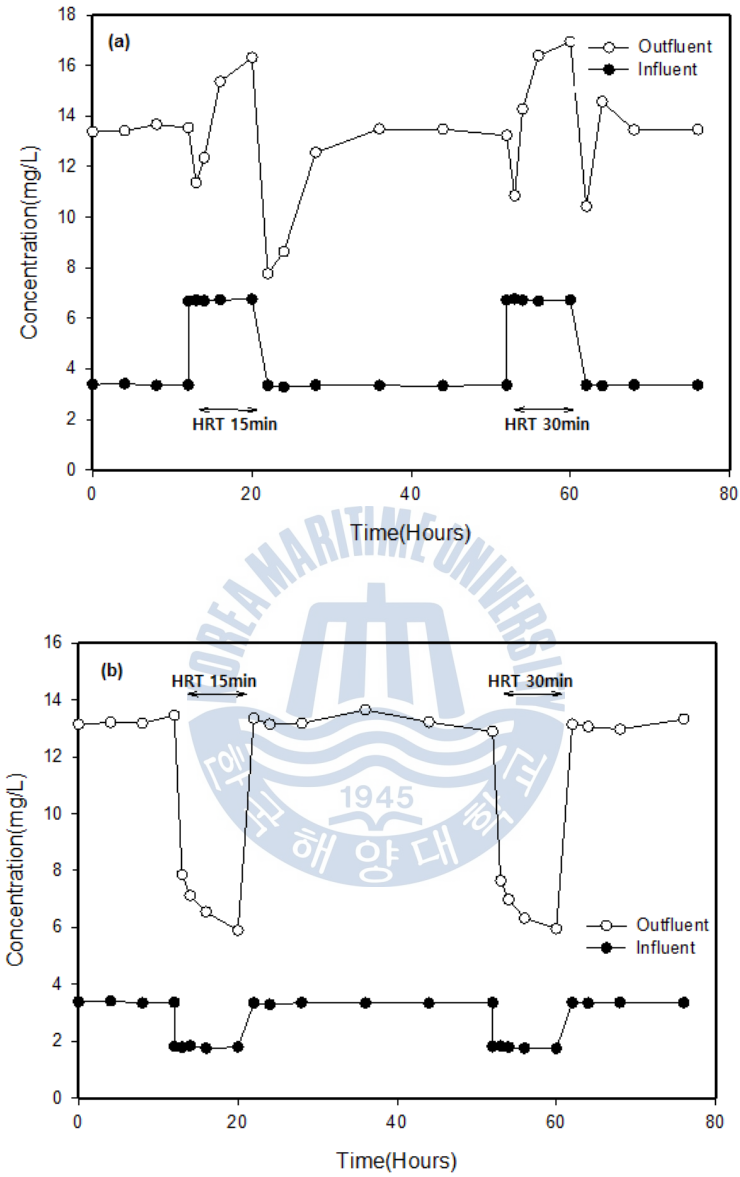


Fig.23 Changes of NO_3^- -N for the BES with High Conc.(a) and Low Conc.(b) of Shock loading

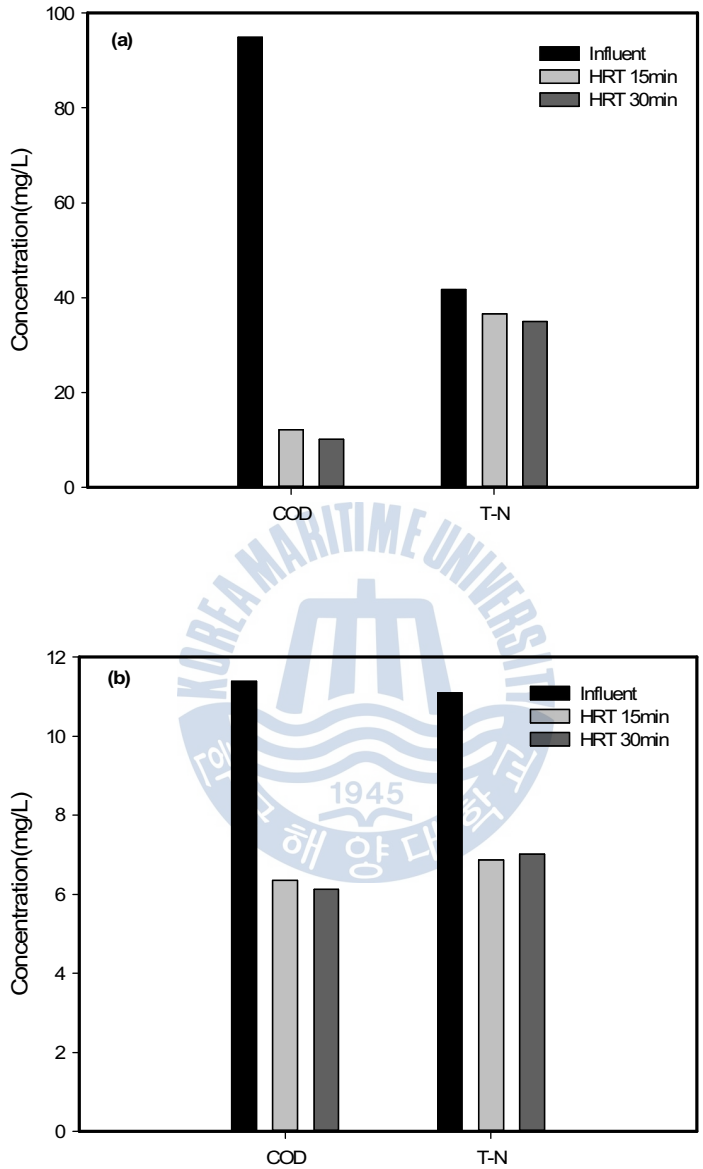


Fig.24 Removals of COD and TN in the BES according to the shock loading: (a) High Conc., (b) Low Conc

이상의 결과는 생물전기화학시스템을 실온에서 높은 농도와 낮은 농도의 유입수를 HRT 15min, 30min으로 충격 부하 운전 시 산화전극과 환원전극 사이에 0.8V의 전압을 인가한 결과이다. COD 95mg/L인 높은 수준의 폐수를 처리하면 약 88%의 COD 제거율을 얻을 수 있다. COD 11mg/L인 낮은 수준의 폐수를 처리하면 45%의 COD 제거율을 얻을 수 있었다. 이는 BES 반응조에서 일정 농도의 COD는 국내 방류수 수질기준인 40mg/L 이하로 낮출 수 있었음을 확인 할 수 있었으며, 총 질소는 높은 농도의 경우 아질산염의 축적없이 약 45% 가량의 질산화가 가능하였으며, 낮은 농도에서는 약 90% 이상 질산화가 가능하였다. 그러나 총질소의 제거율은 높은 농도에서는 16%, 낮은 농도에서는 45%로 질소 화합물이 고농도일 경우 총질소의 제거율은 낮아졌다.



4.4 실패수 적용의 영향

하폐수처리장의 방류수에 따른 생물전기화학시스템의 영향을 연구하고자 방류수를 채취하여 생물전기화학시스템의 유입수로 사용하였으며, 이 때의 인가 전압은 0.8V, HRT는 15min 이었다. 생물전기화학시스템의 유입수 및 최종 유출수는 pH, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 그리고 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 을 모니터링하였다(Fig.25-29). 실패수를 적용한 생물전기화학시스템의 pH 값은 유입수의 경우 7.5내외를 유지하였으며, 최종 유출의 pH 값은 6.0 내외를 유지하였다(Fig.33).

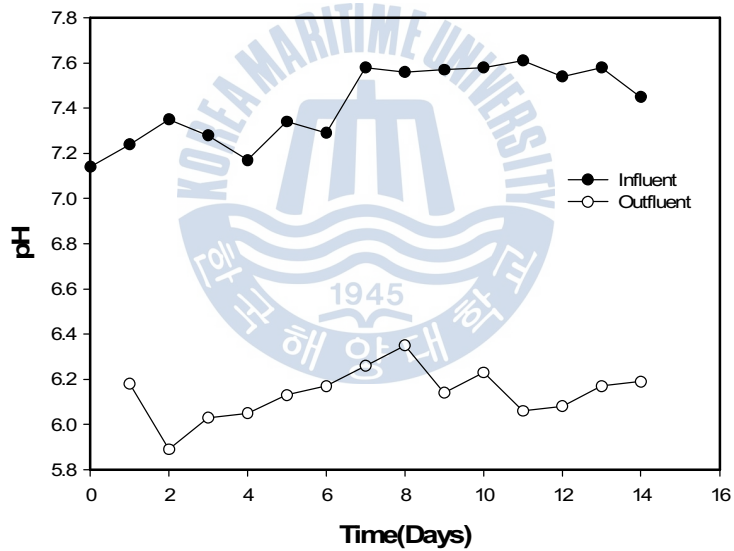


Fig.25 pH behaviors of BES

실패수를 적용한 생물전기화학시스템의 산화전극과 환원전극의 전위는 Table 10과 같다.

Table 9 Potentials of anode and cathode of BES

| Factor | HRT 15min | |
|--------------|-----------------|-------------------|
| | Anode potential | Cathode potential |
| applied 0.8V | 0.609V | -0.189V |

Fig. 26는 실패수를 적용한 3단 생물전기화학시스템의 COD 변화를 보여주고 있다. 이 때의 유입수는 11.4mg/L 내외였으며, 시간이 경과함에 따른 COD는 감소하였다. COD제거율은 약 50%로 나타났다.

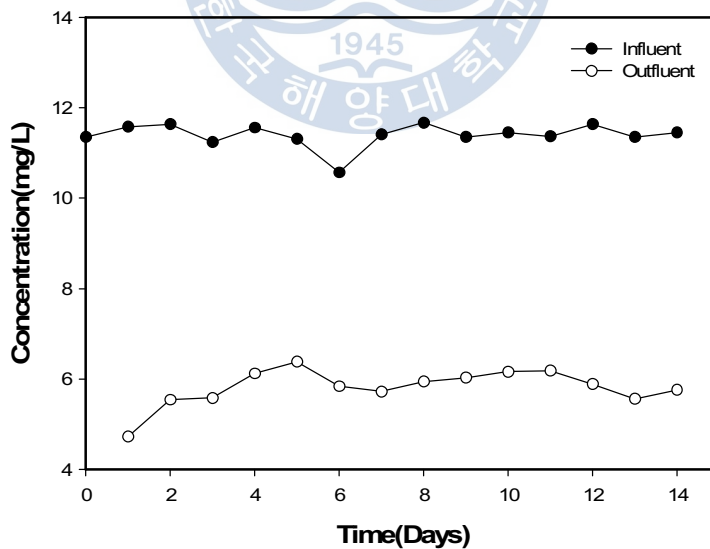


Fig.26 Changes of COD for the BES

Fig. 27는 생물전기화학시스템에서 암모니아성 질소의 거동을 보여주고 있다. 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 0.5mg/L 내외로 측정되었으며, 최종 유출수의 암모니아성 질소의 농도는 유입수 수준이었다. 이는 실제 하폐수처리장의 방류수를 실험한 것으로, 실제 방류수에는 질산화를 하기 위한 충분한 암모니아성 질소 성분이 없기 때문이라 할 수 있다. Fig. 28은 아질산성 질소의 거동을 보여주며, 최종유출수의 아질산성 질소는 축적없이 0.3mg/L 내외로 유입수 수준을 유지하였다. Fig. 29에서는 질산성 질소의 변화를 보여주며, 초기의 유입수의 질산성 질소의 농도는 평균 13.3mg/L로 측정되었으며, 최종 유출수의 질산성 질소의 농도는 평균 11.6mg/L로 측정되어 소폭의 탈질이 이루어졌다.

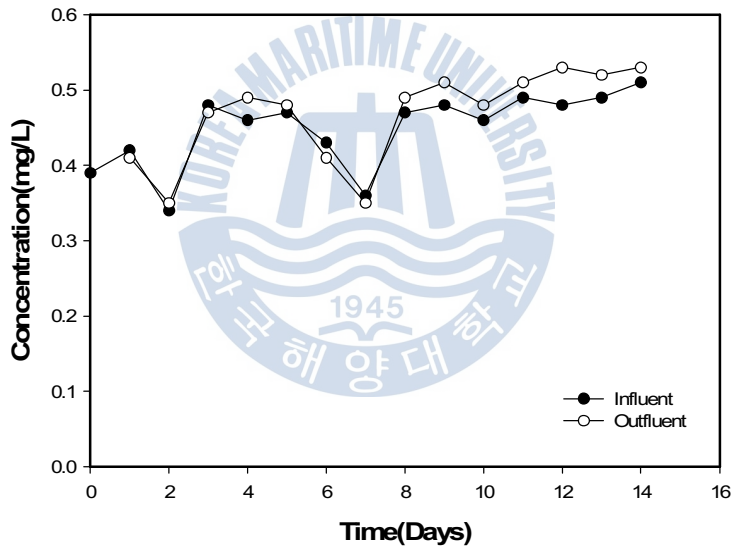


Fig.27 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES

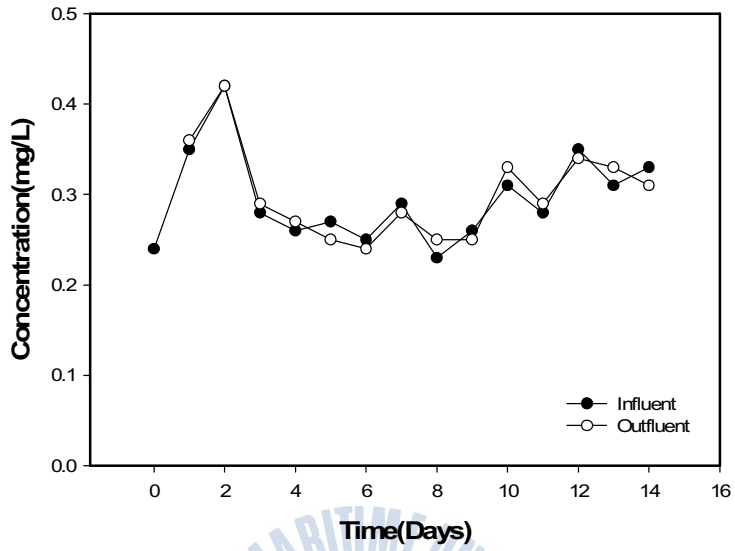


Fig.28 Changes of NO₂⁻-N for the BES

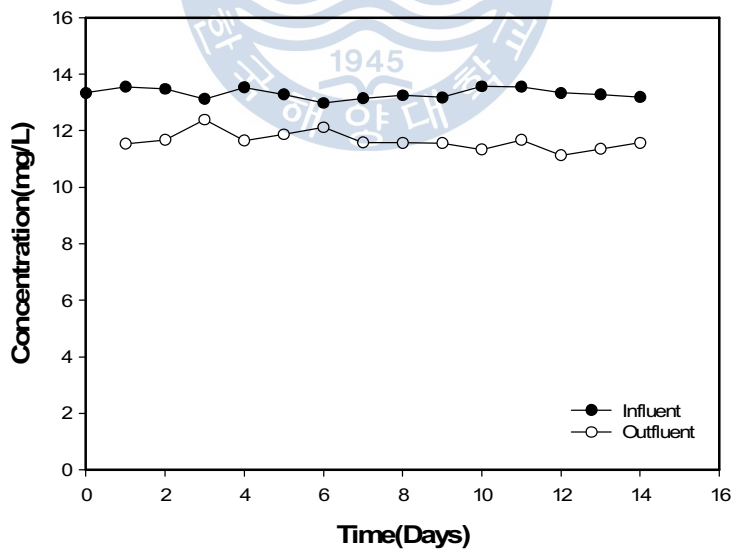


Fig.29 Changes of NO₃⁻-N for the BES

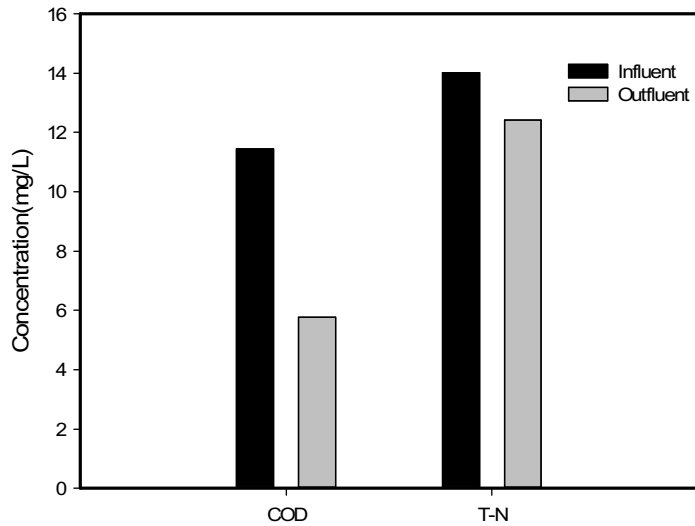


Fig.30 Removals of COD and TN in the BES

이상의 결과는 생물전기화학시스템을 실온에서 실제 방류수를 대상으로 운전 시 산화전극과 환원전극 사이에 0.8V의 전압을 인가한 결과이다. COD 11.4mg/L인 폐수를 처리하면 약 50%의 COD 제거율을 얻을 수 있었다. 실제 방류수에서는 질산화를 위한 암모니아성 질소의 농도가 거의 없기 때문에 질산화 거동은 확인 할 수 없었으며, 아질산염의 축적 또한 발생하지 않았다. 총질소는 실제 방류수를 대상으로 하여 15%의 총질소 제거율을 보였다.

4.5 전극전위 변경에 따른 영향

생물전기화학시스템에서 질소 제거의 효율을 향상시키고자 기준전극(Reference Electrode)을 이용하였으며, 이 때 사용한 염화은전극(Ag/AgCl Elcetrdoe, SCE=0.192V)이다. 기준전극을 산화전극과 연결 회로를 구성하여 직류전압장치에 연결하였으며, 이를 다시 환원전극과 연결하여 재구성하였다. 이 때 인가한 전압은 산화전극은 0.6V이었으며, 환원전극에는 각 -0.3V, -0.4V를 인가하였다(Table 11).

Table 10 Potentials of anode and cathode of BES by changed cathode potential

| Factor | HRT 15min | |
|--------|-----------------|-------------------|
| | Anode potential | Cathode potential |
| No.1 | 0.6V | -0.3V |
| No.2 | 0.6 | -0.4V |

생물전기화학시스템의 유입수 및 최종 유출수는 pH, COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, NO_2^-N 그리고 NO_3^-N 을 모니터링하였다(Fig.31-35). 생물전기화학시스템의 pH 값은 유입수의 경우 7.5내외를 유지하였으며, 최종 유출의 pH 값은 인가전압과 관계없이 6.0 내외를 유지하였다(Fig.31). Fig.32는 환원전극 전위변화에 따른 3단 생물전기화학시스템의 COD 변화를 보여주고 있다. 유입수의 평균 COD는 40mg/L 내외였으며, 전극전위의 변화에 따른 영향은 큰 차이가 없었다. 환원전극 전위를 -0.3V 및 -0.4V의 전압을 인가한 경우 최종 유출수의 COD농도는 5.28mg/L, 5.21mg/L로 측정되어 생물전기화학시스템의 COD 제거율은 약 87%이었다. 이결과는 생물전기화학시스템에서 환원전극 전위의 변화는 COD 제거와 관계가 미비하다는 것을 의미한다.

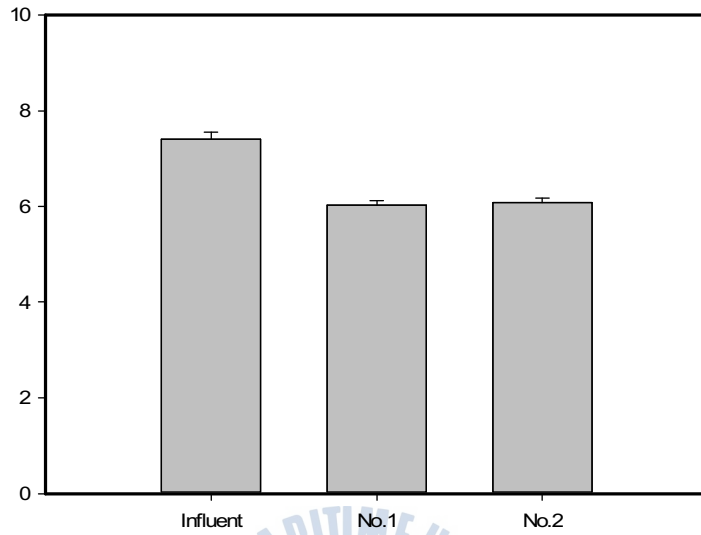


Fig.31 pH behaviors of BES by changed cathode potential

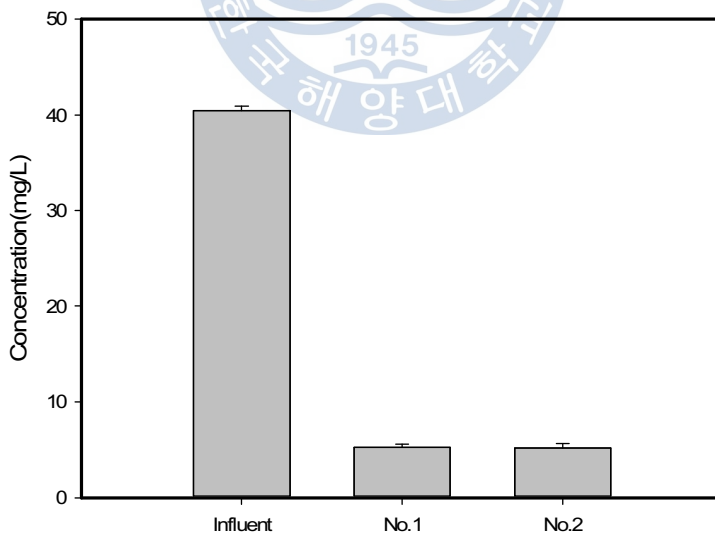


Fig.32 Changes of COD for the BES by changed cathode potential

Fig. 33은 생물전기화학시스템에서 암모니아성 질소의 거동을 보여주고 있다. 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 평균 15.9mg/L이었다. 최종유출수의 암모니아성 질소의 농도는 약 0.53mg/L로 측정되어 대부분의 암모니아성 질소는 질산화하여 제거되었음을 확인하였으며, 이때의 암모니아성 질소의 제거율은 약 97%이었다. Fig. 34는 환원전극의 전위를 변화하였을 시 아질산성 질소의 거동을 보여주는 것으로, 아질산성 질소의 농도는 유입수와 최종유출수의 농도의 차이가 없음을 확인할 수 있다. 다음 Fig. 35는 생물전기화학시스템에서 환원전극의 전위를 변화하였을 때의 질산성 질소의 농도를 보여주고 있으며, 이 때 질산성 질소의 농도는 유입수의 경우 평균 3.6mg/L이었으며, 최종유출의 질산성 질소의 농도는 환원전극의 전위가 -0.3V인 경우에는 약 11.24mg/L로 측정되었으며, 환원전극의 전위가 -0.4V일 때는 9.46mg/L로 측정되었다. 이는 환원전극 전위의 변화에 따라 탈질에 영향을 주는 탈질균이 질산이온이나 아질산이온을 이용하여 질소호흡을 통하여, 기존의 방법보다 질산성 질소의 농도가 감소한 것으로 보인다.

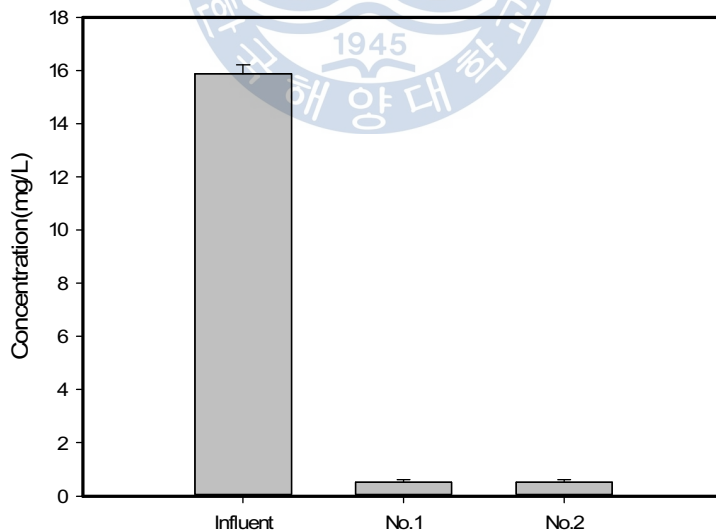


Fig.33 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for the BES by changed cathode potential

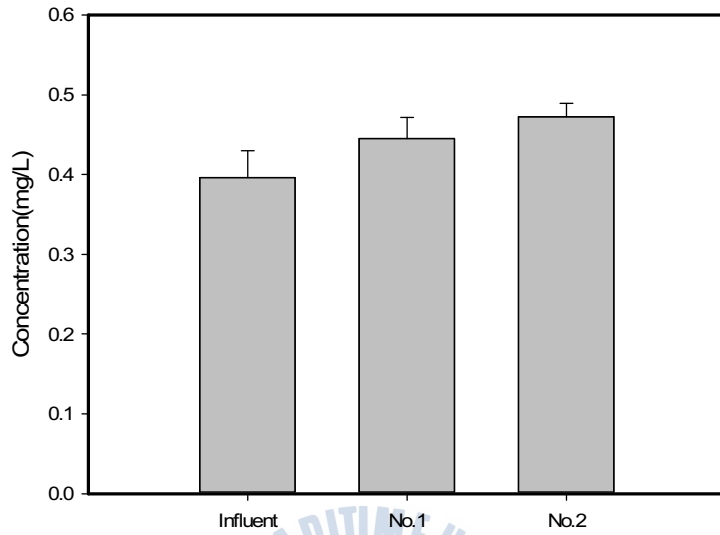


Fig.34 Changes of NO_2^- -N for the BES by changed cathode potential

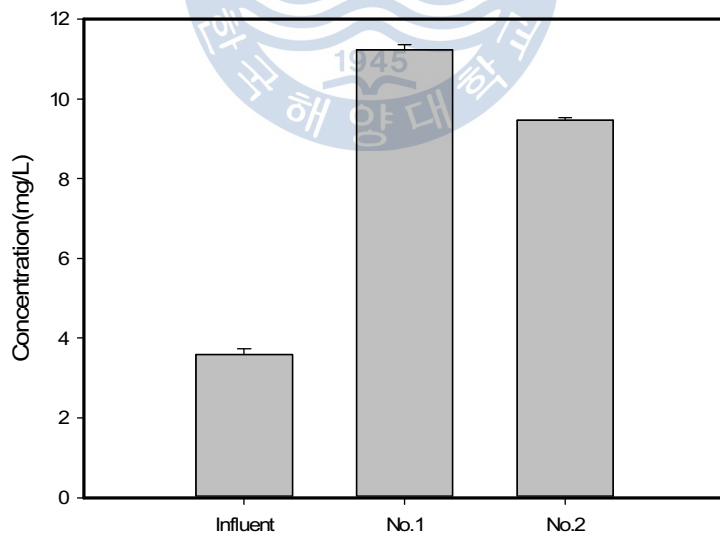


Fig.35 Changes of NO_3^- -N for the BES by changed cathode potential

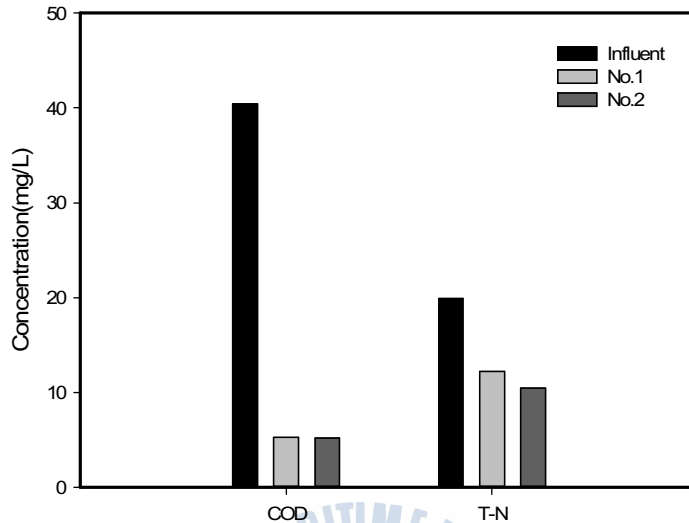


Fig.36 Removals of COD and TN in the BES by changed cathode potential

이상의 결과는 생물전기화학시스템을 실온에서 기준전극인 염화은전극을 이용하여 산화전극 0.6V 및 환원전극 -0.3V, -0.4V를 인가하였을 때 COD 40mg/L 인 저장도 폐수를 처리하면 87% 이상의 COD 제거율을 얻을 수 있으며, 아질산염의 축적없이 약 90% 가량의 질산화가 가능함을 의미한다. 그러나, 질산염의 탈질반응은 기존 인가전압의 영향, HRT의 영향에 따른 연구에서 측정된 총질소 제거율이 약 30%인 것에 비하여, 환원전극의 전위를 변화하였을 경우 총질소의 제거율은 약 39%와 47.5%로 상승하였다.

제 5 장 결 론

본 연구에서는 전기화학적 특성을 가진 미생물을 이용한 저장도 폐수처리를 위한 미생물 전해 전지 기술(Microbial electrolysis cells, MECs)의 성능에 대한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. 인가 전압에 따른 저장도 폐수 처리의 효율 평가 시, 각 시스템에 0.6V, 0.8V를 인가하였으며, 이 때의 처리 효율은 COD 약 87%, T-N 약 30%로 확인 되어 0.6V 이상은 저장도 폐수를 처리하는데 충분한 값을 의미한다.

2. HRT에 따라 연구를 수행하였을 때, 1시간, 30분, 15분일 경우 큰 차이를 보이지 않았으나, 10분일 때 질소제거 효율 23%로 감소하는 것을 알 수 있었다.

3. 충격부하 실험 시 국내 방류수 수질기준에 의한 COD 및 T-N의 농도를 초과한 유입수에서 충격부하 4시간 이후 회복을 보였으며, 낮은 농도의 유입수에서는 충격부하 2시간 이후 회복을 보였다.

4. 하폐수처리장의 방류수를 이용한 검증에서는 초기 유입수로 이용된 방류수의 COD농도는 11.4mg/L이었으며, 최종유출수의 COD농도는 평균 5.82mg/L로 COD제거효율은 약 50%로 확인되었다. 총질소는 14.1mg/L에서 12.3mg/L로 소폭 감소하여 생물전기화학시스템을 이용한 탈질화의 가능성을 확인하였다.

5. 전극전위를 변화하여 총질소 제거를 향상시키고자 기준전극인 염화은전극을 이용하여 산화전극 전위를 0.6V를 인가하였으며, 환원전극 전위를 각 -0.3V, -0.4V로 인가하였다. 이 경우 COD 제거율은 약 87%로 비슷한 경향을 보였으며, 총질소의 제거율은 약 38%, 47.5%로 이전 실험의 총질소 제거율 30%보다 제거율이 상승한 것을 확인하였다.



참고문헌

- [1] George Tchobanoglous, Franklin Louis Burton, H. David Stensel, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill Education, 2003
- [2] 고광백, 폐수처리공학, 동화기술, 1993
- [3] 이용택, 연속 회분식 반응조의 수리학적 특성 및 영양 물질 제거, 석사학위논문, 1992
- [4] 이해승, 질소·인 동시 제거를 위한 변형된 활성슬러지 공정의 동역학적 연구, 석사학위논문, 1996
- [5] 권기욱, 배우근, 김승진, 이정훈, 정철중, RBC와 부유성장 반응조 조합공정을 이용한 식품폐수 처리, 한국지반환경공학회지, 97-105, 2008
- [6] 환경부, 2012년 공공하수처리시설 운영관리실태 분석결과, 환경부 생활하수과, 2013
- [7] 김남철, 초단파조사 처리된 잉여슬러지와 하수의 병합처리가 활성슬러지 공법의 처리효율에 미치는 영향, 석사학위논문, 2007
- [8] 안광호, 고광백, 김이태, 김광수, 호기성 생물막을 이용한 HRT 변화에 따른 오염물질 제거, 한국환경과학회지, 2012
- [9] 최동호, 배우근, 박성준, 정진욱, 호기성 생물여과 공정에서 HRT와 DO 변화에 따른 폐수처리 특성, 대한환경공학회, 2003
- [10] 손형식, 손희중, 김미아, 유은연, 이건, 이상준, 생물학적 폐수처리 공정에서의 계절 및 유입수 성상 변화에 따른 미생물 군집 특성 변화, 대한환경공학회지, 32(8), 780-786, 2010
- [11] Jang, A., Bishop, P. L., Okabe, S., Lee, S. G. and Kim, I.S., Effect of dissolved oxygen concentration on the biofilm and in situ analysis by fluorescence in situ hybridization(FISH) and microelectrodes, Water Sci. Technol., 47

(1), 49-57, 2002

[12] 환경관리공단, 06 하수종말처리시설 고도처리 실태점검결과, 환경관리공단, 2007

[13] Young-Chae Song, Hyun-Jin Lim, Jung-Hui Woo, Influence of applied voltage and COD on the bioelectrochemical degradation of organic matter, Desalination and Water Treatment, 1-8, 2014

[14] Call, D. and B.E. Logan. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane, Environ. Sci. Technol., 42(9), 3401-3406, 2008

[15] 환경부, 2012년도 하수도 통계, 환경부 생활하수과, 2013

[16] 환경부, 2013 환경백서, 환경부 생활하수과, 2014

[17] 정귀택, 박석환, 박재희, 임은태, 방성훈, 박돈희, 폐수처리에 있어 질산화 공정 인자의 영향, KSBB Journal, 24, 296 - 302, 2009

[18] 박세용, 박정훈, 나효성, 김문일, 고농도 암모니아성 질소 폐수의 효과적인 혐기성 처리를 위한 영향 인자 평가, 상하수도학회지, 26(5), 649 - 658, 2012

[19] Jan Weaver, Ammonia, Nitrite and Nitrate Nitrogen in the effluent of Columbia Waste Water, Journal of Honors Lab Investigations, 1(1), 19 - 21, 2008

[20] Young-Chae Song, Kyuseon Yoo, Song-Keun Lee, Characteristics and continuous operation of floating air cathode microbial fuel cell, KSCE Journal of Civil Engineering, 15(2), 245-249, 2011

[21] Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schroder U, Keller J, Freguia S, Aelterman P, Verstraete W, Rabaey K, Microbial fuel cells: methodology and technology, Environ. Sci. Technol., 40(17), 5181 - 5192, 2006

[22] Pham, T.H., Aelterman, P., Verstraete, W., Bioanode performance in bio

electrochemical systems: recent improvements and prospects, Trends Biotechnol., 27(3), 168-178, 2009

[23] Watanabe, K., Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy, J. Biosci. Bioeng., 106, 528-536, 2008

[24] Young-Chae Song, Kyu Seon Yoo, Song Kuen Lee, Surface floating, air cathode, microbial fuel cell with horizontal flow for continuous power production from wastewater, J. Power Source, 2010, 195(19), 6478-6482, 2010

[25] 이규성, 수질오염방지기술, 동화기술, 1989

[26] Wanner, J., Cech, J.S. and Kos, M., New process design for biological nutrient removal, Wat. Sci. Tech., 25(4-5), 445 - 448, 1992

[27] Antonissen, A.C., Loehr, R.C., Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous acid, JWPCF, 48(5), 835-852, 1976

[28] Randall, C.W., Barnard, J.I. and Stensel, H.D., Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal, Water quality international IWAQ, 19th Biennial International Conference, 25-78, 1992

[29] 김남천, 환경미생물 제어공학, 동화기술, 2000

[30] 원종철, MLE 공정을 이용한 고농도 암모니아성질소 함유 침출수의 생물학적 질산화/탈질, 대한환경공학회, 22(6), 1027-1035, 2000

[31] U.S.EPA, Manual Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, 1993

[32] WEF, Biological and chemical systems for nutrient removal, VA 22314, 1998

[33] Timmermans, P., and Van-Haute, A., Denitrification with methanol, Wat. Res, 17(10), 1249-1255, 1983

[34] Nyberg, U., Aspegren, H., and Andersson, B., Full-scale Application of Nitrogen Removal With Methanol as Carbon Source, Wat. Sci. Tech., 26,(5-6), 1077-1086, 1992

- [35] Hui Hu, Bin Zhao, Mikhail E. Itkis, Robert C. Haddon, Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B.*, 107(50), 13838–13842, 2003
- [36] Huaqing Xie, Lee Hohyun, Youn, Wonjin, Choi Mansoo, Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities, *Journal of Applied Physics*, 94(8), 4967–4971
- [37] Thongnuekhang, V. , Puetpaiboon, U. , Nitrogen removal from concentrated latex wastewater by land treatment, *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 26(4), 521 – 528, 2004
- [38] George Loomis, Nitrogen Dynamics in Onsite Wastewater Treatment Systems, 2010 Land Grant and Sea Grant National Water Conference, 2010
- [39] Jan Weaver, Nitrite and Nitrate Nitrogen in the effluent of Columbia Waste Water, *Journal of Honors Lab Investigations*, 1(1), 19 – 21, 2001
- [40] Hamelers, H.V.M., Heijne, A.T., Sleutels, T.H.J.A., Jeremiase, A.W., D.P.B.T.B. Strik, Buisman, C.J.N., New applications and performance of bioelectrochemical systems, *Appl Microbiol Biotechnol*, 85, 1673 – 1685, 2010
- [41] Liu, Y., A simple thermodynamic approach for derivation of a general Monod equation for microbial growth, *Biochemical Engineering Journal*, 31, 102–105, 2006