



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

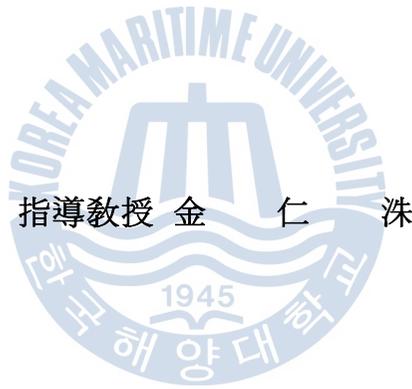
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

유용 미생물을 이용한 철강 산업폐수의
질소처리 및 슬러지 저감에 관한 연구

A study on Nitrogen treatment and Reduction of Sludge for
waste water of steel industrial using Beneficial Microorganism



指導教授 金 仁 洙

2014年 2月

韓國海洋大學校 海事產業大學院

土木環境工學科

徐 大 椿

본 논문을 서대춘의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 김 인 수 (인)

위 원 고 성 철 (인)

위 원 장 재 수 (인)

2014년 1월

한국해양대학교 대학원

목 차

| | |
|---------------------------------|----|
| List of Tables | iv |
| List of Figures | v |
| Abstract | vi |
| | |
| 1. 서 론 | 1 |
| | |
| 2. 이론적 배경 | 3 |
| 2.1 질소 제거의 필요성 | 3 |
| 2.2 생물학적 질소 제거 기작 | 3 |
| 2.2.1 질산화 | 5 |
| 2.2.1.1 질산화 미생물 | 6 |
| 2.2.1.2 질산화 반응의 영향인자 | 10 |
| 2.2.2 탈질화 | 16 |
| 2.2.2.1 탈질화 미생물 | 17 |
| 2.2.2.2 탈질화 반응의 영향인자 | 18 |
| 2.3 생물학적 질소 제거를 위한 고도처리 | 21 |
| 2.3.1 생물학적 질소 제거를 위한 공정 | 21 |
| 2.3.2 질소, 인 동시 제거를 위한 공정 | 23 |
| 2.4 슬러지 저감의 필요성 | 26 |
| 2.4.1 슬러지 발생 및 처리 현황 | 27 |
| 2.4.1.1 슬러지 발생 및 처분 현황 | 27 |
| 2.4.1.2 슬러지 처분 비용 및 매립 현황 | 28 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 2.4.2 슬러지 감량화 기술 | 29 |
| 2.5 유용 미생물 | 31 |
| 3. 실험 장치 및 실험 방법 | 35 |
| 3.1 실험 장치 및 장치 개요 | 35 |
| 3.2 실험 방법 | 36 |
| 3.2.1 유입 폐수 | 37 |
| 3.2.2 실험 내용 | 39 |
| | |
| 4. 실험 결과 및 고찰 | 41 |
| 4.1 폐수의 종류별 처리 효율 | 41 |
| 4.1.1 양식장 폐수 | 41 |
| 4.1.2 철강 폐수 | 43 |
| 4.1.3 혼합 폐수 | 44 |
| 4.2 유용 미생물(BM)의 폐수처리 효과에 대한 고찰 | 46 |
| 4.2.1 폐수처리 효율 평가 | 46 |
| 4.2.2 폐수처리 효율 비교 | 49 |
| | |
| 5. 결론 | 50 |
| | |
| 참고문헌 | 51 |

List of Tables

| | | |
|-----------|--|----|
| Table 2-1 | Genera and characteristics of the chemoautotrophic nitrifying bacteria | 8 |
| Table 2-2 | Some characteristics of nitrifying bacteria | 9 |
| Table 2-3 | Half-saturation valves of the specific growth rate on the nitrification process | 11 |
| Table 2-4 | Effect of temperature on maximum specific growth rate with nitrification process | 13 |
| Table 2-5 | Ammonia and nitrite concentration range for nitrobacter inhibition as function of pH(T=20°C) | 15 |
| Table 2-6 | Optimal conditions of nitrifier growth | 16 |
| Table 2-7 | The sludge generation rate of rivers and reservoirs in domestic | 27 |
| Table 3-1 | The influent characteristics of Fish farming Waste water | 37 |
| Table 3-2 | The influent characteristics of Steel Indutry Waste water | 38 |
| Table 3-3 | The influent characteristics of Mixed Waste water | 39 |
| Table 4-1 | The comparison with the field facilities | 49 |

List of Figures

| | |
|--|----|
| Fig. 2-1 Waste water Nitrogen cycle | 4 |
| Fig. 2-2 Single sludge process (preanoxic) | 21 |
| Fig. 2-3 Single sludge process (postanoxic) | 22 |
| Fig. 2-4 Dual sludge process | 23 |
| Fig. 2-5 A ₂ O process | 24 |
| Fig. 2-6 Five-stage process | 25 |
| Fig. 2-7 Modify UCT process | 25 |
| Fig. 2-8 VIP process | 26 |
| Fig. 3-1 Flow Diagram for Lab scale Pilot | 35 |
| Fig. 3-2 Picture of Lab scale Pilot | 36 |
| Fig. 4-1 The result of BOD removal in fish farming waste water | 41 |
| Fig. 4-2 The result of TN removal in fish farming waste water | 42 |
| Fig. 4-3 The sludge generation relationship with BOD, TN, MLSS | 42 |
| Fig. 4-4 The result of BOD removal in steel industrial waste water | 43 |
| Fig. 4-5 The result of TN removal in steel industrial waste water | 43 |
| Fig. 4-6 The sludge generation relationship with BOD, TN, MLSS | 44 |
| Fig. 4-7 The result of BOD removal in mixed waste water | 44 |
| Fig. 4-8 The result of TN removal in mixed waste water | 45 |
| Fig. 4-9 The sludge generation relationship with BOD, TN, MLSS | 45 |
| Fig. 4-10 The treatment efficiency of BOD | 46 |
| Fig. 4-11 The treatment efficiency of TN | 47 |
| Fig. 4-12 The comparison for MLSS | 48 |
| Fig. 4-13 The comparison for Sludge generation | 49 |

A study on Nitrogen treatment and Reduction of sludge for waste water of steel industrial using Microbiology

Dae-Choon, Seo

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

Abstract

The purpose of this study is the evaluation of treating capacity of the BM (Beneficial Micro-organism) lab scale tests for steel industrial waste water. The test was designed on similar condition with field facility and performed with three kinds of waste water as follows;

- 1) Fish farming waste water.
- 2) Steel industrial waste water.
- 3) Mixed waste water (Fish farming and steel industrial waste water).

AS the result of test, the average BOD removal efficiency rate was 91% and T-N was 83% at low level of C/N rate. It was confirmed that the amount of sludge generation was affected by the MLSS concentration of the system which was in accordance with the removal efficiency rate for each waste water. As the MLSS concentration was increased, the amount of sludge generation was increased at initial time. But the sludge generation rate was decreased as time goes by because the group of BM was mainly

activated.

As the result, the enough possibility of the treating BOD, T-N and Sludge reduction with BM lap scale equipment was confirmed.



제 1 장 서 론

산업화에 따른 경제성장과 인구의 증가로 인해 오염물질의 발생량이 증가하게 되고 환경오염은 점점 가중되고 있다. 호수나 저수지 혹은 유속이 느린 하천에 다량의 영양염류가 유입될 경우 조류 등 수생 식물들이 이상 증식을 하게 되고, 수중의 DO가 결핍되어 악취가 발생하여 부패물의 축적으로 수질이 악화되는 부영양화가 일어나게 된다. 이러한 현상을 근본적으로 해결하기 위해서는 사업장 및 생활 계에서 배출되는 산업폐수 및 생활하수 내에 포함된 영양염류를 규제하는 것이 중요하며, 정부에서 방류수 기준을 강화하고 처리장 설치를 의무화하는 등 다양한 방안을 마련하며, 많은 연구자들에 의해 다양한 고도 처리 공정의 개발이 필요하다.

수중에서 질소는 요소와 아미노산과 같은 유기질소, 암모니아성질소, 아질산성질소, 질산성질소의 상태로 대부분 존재하며, 이의 제거방법으로는 물리·화학적인 방법과 생물학적 방법이 있다. 물리·화학적인 질소 제거 방법들은 암모니아성 질소와 같은 무기질소 제거에는 우수한 방법이지만 하수 등에 포함된 유기질소 및 총질소의 제거에는 한계가 있으며, 운전 및 유지비용이 많이 소요된다. 또한 2차 오염물질과 건강상 유해한 물질을 발생하기도 한다[1].

생물학적 질소 제거는 현재까지 가장 안정적이며 경제적, 환경 친화적인 질소 제거 방법으로 주목받고 있다. 미생물에 의한 질소 제거는 일반적으로 독립영양 질산화 미생물에 의한 질산화 및 종속영양 탈질 미생물에 의한 탈질공정을 통해 이루어진다. 이러한 생물학적 질소 제거 공정은 기존의 유기물 제거 공정에 비해 처리 시설의 규모가 더욱 복잡하고 공기주입 및 탈질을 위해 부수적으로 유기물을 첨가해야 되는 등 경제적인 부담 및 외국에서 개발된 기술들이 대부분으로 국내 실정에 맞는 최적의 공정 및 운전조건을 찾는 데 많은 어려움이 있다. 그리고, 하·폐수 처리장에서 오염물질을 고형분으로 분리·제거하는

과정에서 필연적으로 발생하는 부산물인 슬러지는 현재 주로 매립, 소각 및 해양투기 등의 방법으로 처리되고 있는데, 2013년부터 해양투기의 전면금지 및 지역이기주의 현상으로 매립지 확보가 어렵고, 매립지의 침출수로 인한 토양 및 지하수의 오염이 큰 문제로 대두되고 있으며, 소각처리는 처리 비용이 과다할 뿐만 아니라 대기오염 등을 유발시킨다. 미생물을 이용한 하.폐수 처리는 필연적으로 잉여 슬러지를 발생시키는데, 발생하는 폐슬러지는 95%이상의 수분을 함유하고 고형물의 60~80%가 유기물로 구성되어 있어서 생화학적으로 불안정하여 방치해두면 자연상태에서 쉽게 부패하여 악취 및 가스가 발생한다. 또한 세균과 해충의 번식을 가져와 2차 환경오염문제를 초래할 수 있다. 때문에 함유된 다량의 수분을 처리하기 위해서 건조나 탈수 등으로 일차적 처리 후 그 무게와 부피를 줄이고, 이어서 이차적으로 매립과 소각 등에 의해서 최종적으로 처리하는 방법이 일반화 되어 있다. 그러나 그 과정에서 부대비용이 주로 발생한다. 따라서 이런 문제들을 해결하기 위해서는 근본적으로 현재와 비슷한 정도의 폐수처리 효율을 유지하면서 폐슬러지의 발생이 적은 획기적인 공정과 이와 관련된 기술의 개발이 절실하다.

본 연구는 기존의 미생물을 이용한 질소처리공정에서 친환경적인 미생물로 대체하여 처리효율을 증가시키고 슬러지의 발생량을 획기적으로 줄여 부수적으로 지출되는 막대한 비용을 절감하고 할 수 있는 방안을 찾고자 하였다. 특히, 연구의 대상이 된 철강 산업 폐수는 특성상 유기물이 적어 생물학적 질소 처리를 위해서는 인위적으로 메탄올과 같은 탄소원을 다량 주입하여야 하며, 슬러지의 침강성을 높이기 위해 응집제를 과다 사용해야 한다. 따라서 슬러지 발생량이 크고 탈수설비를 포함한 슬러지의 처리비용이 증가하는 문제를 갖고 있다. 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 유기물이 적은 환경에서도 적응력이 우수하며, 자산화를 통한 슬러지의 원천감소가 가능한 미생물을 활용한 슬러지 저감공정의 개발을 시도하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 질소 제거의 필요성

질소, 인과 같은 영양염류는 부영양화를 일으키는 주된 원인 물질로서 관리의 중요성이 증가하고 있다. 수중에서 질소는 요소와 아미노산과 같은 유기질소, 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소의 상태로 존재하며, 인은 단백질, ATP 등과 같은 유기인, 인산염의 형태로 존재한다. 질소·인은 주로 농업용 비료, 사람이나 가축의 분뇨, 합성세제로부터 발생되며, 더욱이 미처리된 하수 또는 공장 폐수에 의해 강이나 댐을 포함한 호소로 다량 유입될 경우 부영양화, 연안의 적조현상, 암모니아의 어류 독소, 수중의 용존산소 결핍 등을 야기시키며, 상수 중의 암모니아는 염소 요구량을 증가시키고, 질산성 질소는 음용수 중에 높은 농도로 존재하는 경우 건강에 위해를 주기도 한다.

수계로의 질소·인 유입은 정수비용의 증가에 따른 경제적인 손실 발생, 공중보건상 안전하고 깨끗한 수자원 확보의 어려움 등의 문제를 유발시키며, 따라서 수계로의 영양염류 유입을 근원적으로 차단하는 것이 가장 근원적인 해결책이므로 하·폐수 및 축산 폐수에서 유기물의 제거와 더불어 질소·인의 처리가 더욱 강조되고 있는 실정이다.

2.2 생물학적 질소 제거 기작

생물학적 질소 제거 과정에는 필수적으로 2단계의 과정이 필요하다. 첫 번째는 질산화반응으로 암모니아성 질소를 질산성 질소로 산화한다. 두 번째는 탈질산화반응으로 질산성 질소를 전자 공여체인 탄소를

이용하여 질소 가스로 전환시켜 대기 중으로 방출시킨다. 따라서 수중에서의 질소 제거는 탈질반응이 완료되어 최종적으로 질소 가스로 전환되는 것을 의미하며, 이러한 반응을 유도하기 위해서 질산화 반응이 선행되어야 한다.

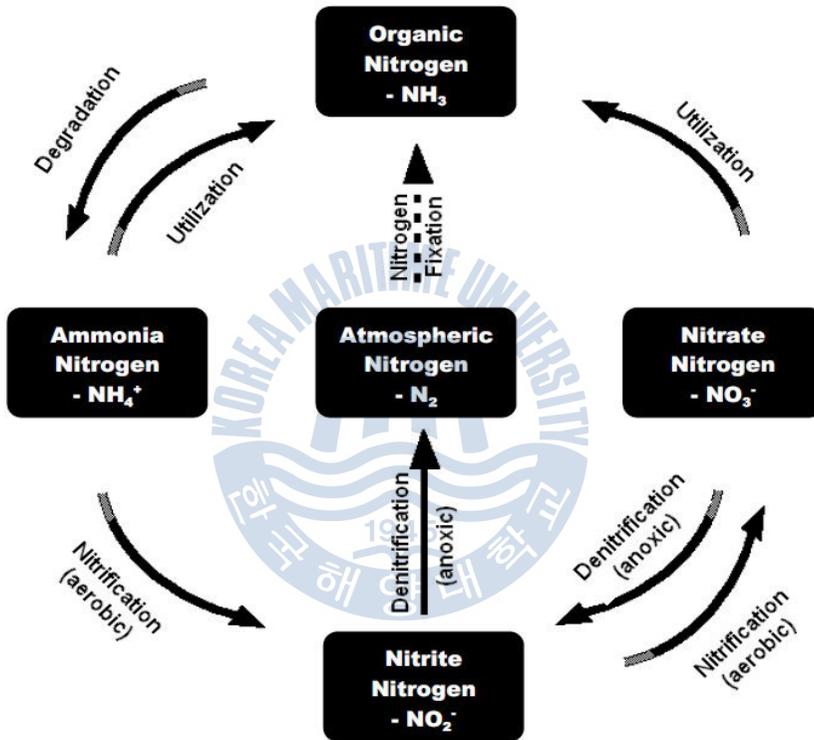
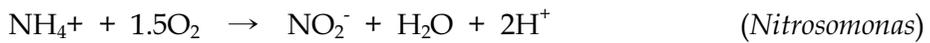


Figure 2-1. Waste water Nitrogen cycle [2]

2.2.1 질산화

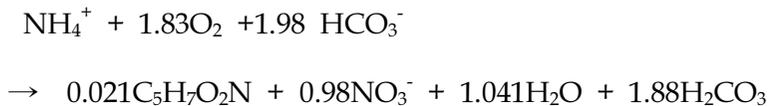
질산화 작용은 질산화박테리아에 의해 암모니아성 질소가 아질산성 질소, 혹은 질산성 질소로 변환되는 작용이다. 질산화 박테리아 중 암모니아를 아질산성 질소로 변환시키는 종류는 주로 *Nitrosomonas* 이고, 질산성 질소로 변화 시키는 종류는 *Nitrobacter* 이다.



암모니아성 질소와 아질산성 질소가 질산성 질소로 산화 되면서 발생하는 에너지는 질산화 박테리아의 성장을 위한 세포합성을 위해 사용된다. *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 의한 세포합성 반응식은 다음과 같다.



질산화 박테리아의 세포합성을 포함하는 총괄식은 다음과 같다.



2.2.1.1 질산화 미생물

활성슬러지 공정에서의 박테리아는 그람음성으로 *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium* 속 박테리아와 질산화균인 *Nitrosomonas* 및 *Nitrobacter* 등으로 구성되어 있으며, 질산화균은 *Proteobacteria*의 일종으로 α -, β -, γ -그룹으로 나눌 수 있다[3].

호기성 암모니아 산화균은 암모니아성 질소를 수산화아민을 거쳐 아질산성 질소로 산화하는 박테리아이며, 16S rDNA 염기서열에 기초하여 *Proteobacteria*의 β -와 γ -그룹으로 분류된다. β -그룹은 *Nitrosomonas* 와 *Nitrospira cluster*이며 *Nitrosovibrio*와 *Nitrosolobus* 속의 미생물들은 *Nitrospira cluster*에 포함되고 *N.europaea*, *Nitrosococcus mobilis*의 경우 계통발생학적으로 *Nitrosomonas* 속에 포함된다. 이 계열의 미생물들은 해수를 포함한 빈 영양수계 폐수 그리고, 토양 등 다양한 서식처에서 분포하며, 이로 인해 염성분의 필요한 경우도 상당수 존재한다. γ -그룹은 *Nitrosococcus* 속의 미생물로 *Nitrosococcus oceani*와 *Nitrosococcus halophilus*가 대표적이며, 이들은 토양 및 담수 수계에 주로 분포하여 염성분을 필요로 하지 않는다. 폐수처리공정에서는 *Nitrosomonas* (특히 *N.europaea*)가 질산화 반응 시 암모니아성 질소를 아질산염으로 산화시키는데 매우 중요한 역할을 한다[4,5,6].

호기성 아질산 산화균은 아질산성 질소를 질산성 질소로 산화하는 박테리아이며, *Proteobacteria*의 α -, γ - 및 δ - 그룹으로 분류되어 있고, 모두 그람음성균이며, 호기성 인 화학합성 독립영양세균으로 그 형태는 간균 혹은 구균이며 계통발생학적으로 상이한 4가지 그룹으로 말할 수 있다. 이 중 *Proteobacteria*의 α - 그룹에 속하는 단일 *Nitrobacter* 속이 주요 그룹이며, *Nitrobacter winogradskyi*, *Nitrobacter vulgaris*, *Nitrobacter hamburgensis*를 포함한다. 이들 미생물은 해수 및 담수 토양, 폐수 처리

장 등 여러 서식처에서 관찰된다. *Nitrococcus mobilis*와 *Nitrospina gracilis*는 각각 *Proteobacteria*의 γ - 그룹 및 δ - 그룹에 속하며, 주로 해수에서 분포하며 절대 호염성을 지닌다. *Nitrospira* 속의 *Nitrospira marina*와 *Nitrospira moscoviensis*는 *Proteobacteria*의 δ - 그룹에 밀접하게 관련된 새로운 문으로 분류되었다. *Nitrospira marina*는 해수에서 관찰되며 절대 호염성을 지니며, *Nitrospira moscoviensis*는 담수에서 서식하며 염을 필요로 하지 않는다[5~8].



Table 2-1. Genera and characteristics of the chemoautotrophic nitrifying bacteria [9]

● Ammonium oxidizer

| Genus | Morphology | Growth range | Habitat |
|------------------|--|-----------------------|----------------------------------|
| Nitrosomonas | Gram-negative short to long rods, motile (peritrichous) or nonmotile ; peripheral membrane systems | 5~40°C pH 5.8~9.5 | Soil, marine, fresh water |
| Nitrospira | Spirals, motile (peritrichous flagella) ; no obvious membrane system | 25~30°C pH 7.5~8.0 | Soil, will not grow in sea water |
| Nitrosococcus | Large cocci, motile ; vesicular or peripheral membranes | 20~30°C pH 6.0~8.0 | Soil, marine, fresh water |
| Nitrospirochaeta | Pleomorphic, lobular, compartmented cells ; motile (peritrichous flagella) | 15~30°C pH 6.0~8.2 | Soil |

● Nitrite oxidizer

| Genus | Morphology | Growth range | Habitat |
|-------------|--|--|------------------------------|
| Nitrobacter | short rods ; motile with a single polar flagellum or nonmotile | 5~40°C pH 5.7~10.2 | Soil, marine, fresh water |
| Nitrospina | Long, slender rods ; non motile | 20~30°C pH 7.0~8.0, grow only in 70~100% sea water | Marine |
| Nitrococcus | Spherical cells with cytomembranes forming a branched network in cytoplasm | 20~30°C pH 7.0~8.0, grow only in 70~100% sea water | Marine |

Table 2-2. Some characteristics of nitrifying bacteria [9]

| Feature | Nitrosomonas sp. | Nitrobacter sp. |
|--------------------------|------------------|-----------------|
| Cell shape | Ovoidrodshaped | Ovoidrodshaped |
| Cellsize | 1x1.5um | 0.5x1.0um |
| Gram test | Negative | Negative |
| Generationtime(hr) | 8to36 | 12to59 |
| Autotroph | Obligate | Facultative |
| Yield (gVSS/gN oxidized) | 0.04~0.13 | 0.02~0.07 |

2.2.1.2 질산화 반응의 영향인자

하·폐수 처리장에서의 질산화 작용에 영향을 미치는 인자에는 DO 농도, 온도, pH, BOD5/TKN 비, 그리고 독성물질의 영향 등이 있다 [10, 11, 12].

(1) DO 농도의 영향

DO 농도는 질산화 작용을 조절하는 가장 중요한 요소 중의 하나이다. DO의 전달율이 각 조건에서 차이가 있어 질산화 반응에 미치는 영향이 항상 일정하지 않음은 여러 연구자들의 연구 결과를 통해 확인할 수 있다. 즉, 생물학적 처리 공정에서 미생물의 SRT, 플럭 크기 및 교반강도 등에 영향을 받는 것으로 생각된다. 일반적으로 질산화균의 비성장율(μ_N)은 기질 또는 DO에 따라 이중 Monod kinetic에 의해 표현된다.

$$\mu_N = \frac{\mu_{MAX}(N)}{K_N + N} \left[\frac{DO}{K_O + DO} \right]$$

여기서, DO는 DO 농도이며, K_O 및 K_N 은 DO 및 NH_4^+-N 의 반포화상수이다. 여러 연구자들에 의해 보고된 K_O 값을 요약하면 Table 2-3과 같다.

Table 2-3. Half-saturation valves of the specific growth rate on the nitrification process

| Organism | PK _O , mg/L | Reference |
|------------------|------------------------|----------------------|
| Nitrosomonas | 0.3 | Loveless and Painter |
| | 0.25 | Peeters et al. |
| | 0.5 | Laudelout et al. |
| Nitrobacter | 1.84 | Peeters et al. |
| | 0.72 | Laudelout et al. |
| Activated Sludge | 0.43 | Stankewich |
| | 2.0 | Nagel and Haworth |
| | 0.45, 0.56 | Stenstrom and Song |

DO와 질산화 반응과의 관계는 생물학적 처리 process의 운전상태 및 조건에 따라 다르다[13]. 즉, SRT, DO 전달율 및 확산저항 등에 영향을 받으며 미생물 성장상태가 부유성 및 부착성 상태에 따라 다르다. 일반적으로 활성슬러지 내 질산화균은 유기물 분해 미생물과 공존하는 형태로 약 2~5% 존재한다. 활성슬러지 공정에서 유기물 부하가 크며 [14] 제거율이 높은 경우는 DO가 플럭 내부로 갈수록 고갈되기 때문에 전체적으로 질산화율이 낮음을 보고하였다. 또한 같은 조건에서 플럭 크기가 크면 클수록 플럭 내에 DO가 감소되는 비율이 증가되기 때문에 질산화율이 감소하였다. 또한 DO의 농도가 낮거나 미생물 플럭 내부로 확산저항이 큰 경우 SRT를 길게 운영함이 질산화 반응에 효과적인 것으로 제시하고 있다.

효율적인 질산화에는 2mg/L 이상의 DO 농도가 요구되며, DO는 포기조 내에서 완전히 혼합되어야 한다.



NH₄⁺-N 1mg을 질산염으로 산화시키기 위해서는 4.6mg의 산소가 필요하다. 순수 배양을 이용한 연구 결과, DO 부재 하에서 전자 수용체로 질산염을,

탄소원으로 유기물을 이용한 *Nitrobacter*의 생장이 가능함이 보고되었다 [16, 17, 18].

(2) 온도의 영향

질산화 반응 시 질산화균의 최대 비성장율은 온도에 크게 영향 받음이 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다. 질산화 반응은 약 4~45°C의 범위에서 영향을 받으며 최적 온도는 약 30°C로 보고되고 있다[19].

여러 연구자들에 의한 온도별 최대 비성장율과 표현식을 Table 2-4에 나타내었다. 질산화 반응에 있어서 온도에 의한 영향은 30°C의 범위까지는 Van't Hoff-Arrhenius 식에 적용되며 일반적으로 적용범위 내에서 10°C가 증가함에 따라 성장률이 2배 이상 증가됨을 예측할 수 있다. Van't Hoff-Arrhenius 식에 잘 적용되는 5~30°C에서는 *Nitrosomonas*에 의한 산화율이 비례적으로 증가되나 30~35°C 이상에서는 오히려 감소됨을 보고 하였다[20]. 온도가 높은 조건에서는 질산화반응 속도의 증가가 예측 가능하나 임계온도(30°C 이상)에서는 단백질의 파괴에 기인되는 것으로 판단되었다. 또한, 질산화 반응에서 반포화속도상수 (K_N)는 종속영양세균의 값보다 작으며, Knowles [21]에 의해 온도에 의한 영향은 다음 식으로 제안되었다.

$$K_N = 10^{(0.051T - 1.148)}$$

여기서, T는 °C이며, 10, 15, 20°C에서의 값은 각각 0.23, 0.41, 0.74mg/L 이었다. 이는 Chudoba[22] 등의 연구 결과인 0.41mg/L(20°C)과도 잘 일치한다.

Table 2-4. Effect of temperature on maximum specific growth rate with nitrification process

| Source | μ_N, day^{-1} | $\mu_{\max}(\text{N}), \text{day}^{-1}$ | | |
|----------|--------------------------|---|-------|-------|
| | | 10 °C | 15 °C | 20 °C |
| Dowing | $(0.47)e^{0.098(T-15)}$ | 0.29 | 0.47 | 0.77 |
| Dowing | $(0.18)e^{0.116(T-15)}$ | 0.10 | 0.18 | 0.32 |
| Hultman | $(0.50)10^{0.033(T-20)}$ | 0.23 | 0.34 | 0.50 |
| Barnard | $(0.33)(1.127)^{(T-20)}$ | 0.10 | 0.18 | 0.37 |
| Painter | $(0.18)e^{0.0729(T-15)}$ | 0.12 | 0.18 | 0.26 |
| Beccari | | | | 0.27 |
| Bidstrup | | | | 0.65 |
| Hall | | | | 0.46 |
| Lawrence | | | | 0.50 |

(3) pH의 영향

질산화균의 최대 비성장율은 pH 8에서와 비교 시 pH 7에서 약 50%가 감소됨을 많은 연구자들의 연구결과로 확인하였고 pH 7.2~8.0의 범위에서는 큰 차이가 없었으나 pH 7.2이하에서는 직선적으로 크게 감소되며 [23] pH 6.3에서는 질산화 반응이 정지한다는 연구결과도 보고되었다. [24] pH 7.2이하에서 질산화에 미치는 영향을 다음과 같이 표현하였다. [20]

$$\mu_{N, \text{pH}} = (\mu_{N, 7.2}) [1 - 0.833(7.2 - \text{pH})] \quad (\text{식1})$$

$$\mu_{N, \text{pH}} = (\mu_{N, 7.2}) (2.35)^{\text{pH} - 7.2} \quad (\text{식2})$$

(식1) 및 (식2)에서 pH 6.5인 경우 질산화율은 pH 7.2에서보다 각각 42% 및 55%이었다. *Nitrobacter*의 질산화에 대해 pH 6.5에서 질산화율은

pH 7.5에서의 약 60%정도 이었으며[25], 적응되지 않은 미생물의 이용 시 20°C조건에서 pH 6.9에서의 질산화율은 pH 7.9에서의 약 84%로 감소되었다. 온도가 15°C에서는 42%로 크게 감소하여 온도가 높을 때보다 낮은 경우 pH의 영향은 더욱 크게 관찰되었다[26].

*Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*의 최적 pH는 7.5~8.5이며(U.S. EPA, 1975) 질산화 작용은 pH 6.0 이하에서는 정지된다[27,28].

질산화 박테리아에 의한 암모니아성 질소의 산화 시 알칼리도가 소모되며, 1mg의 암모니아성 질소 산화에 소모되는 이론적인 알칼리도는 7.14mg(as CaCO₃)이다(U. S. EPA, 1975). 따라서 질산화 작용에 의해 생성되는 산에 의한 pH의 저해를 방지하기 위해 폐수에 충분한 알칼리도가 필요하다. 질산화 작용에 의한 pH 저하는 폐수를 포기하여 CO₂를 제거하는 것에 의해 최소화할 수 있으며 폐수의 알칼리도를 증가시키기 위해 석회를 투여하기도 한다.

(4) 독성

생물학적 하수처리 시 독성화합물은 효소의 촉매 반응을 억제시키는 요인이 되고 있다. 독성물질이 미생물 호흡률을 낮춰 기질 전환율이 감소하여 독성화합물에 장기간 노출 시 미생물 성장률이 낮아짐이 알려졌으며, 우점종 미생물군의 변화됨이 관찰되었다[29]. 특히, 질산화반응에 관여하는 질산화균은 독성화합물에 크게 영향 받는데, 독성화합물은 질산화균에 저해를 주어 질산화균의 성장 및 암모니아성 질소의 산화율을 감소시키게 된다. 또한 독성도가 높으면 미생물을 사멸시키며 질산화반응을 정지시킨다. 독성물질이 미생물에 미치는 영향은 온도, pH, DO, 유기물 부하 및 미생물의 흡착비율 등에 따라 다르다. [30] 질산화균은 생성물, 기질 및 폐수중의 중금속 독성에 매우 민감하여, 생물학적 처리과정에서 이러한 성분들이 존재할 때 질산화반응을 억제하는 요인이 된다[30]. 일반적으로 이러한 화합물들은 *Nitrobacter*

보다는 *Nitrosomonas*에 더욱 독성을 나타낸다[31]. 또한 폐수 중 유기물질은 질산화균에 직접적인 독성을 주지는 못하며, 단지, 유기물질에 의한 억제 양상은 간접적이거나 종속영양균에 의한 산소결핍에 기인한다[32]. 질산화균에 가장 큰 독성을 나타내는 화합물은 시안, 치오유레아, 페놀, 아닐린 및 중금속(구리, 아연, 수은, 니켈, 크롬) 등이다. 또한 질산화 반응 시 기질로 이용되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 이온화되지 않은 상태인 free-ammonia(FA) 및 free-nitrous acid (FNA) 농도에 따라 질산화균에 독성피해를 나타내며 중금속과 같은 물질들은 이온상태가 독성에 영향을 미치는 것으로 보고되었다[33].

Table 2-5는 20°C에서 pH에 따라 *Nitrobacter*에 영향을 주는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 의 농도를 나타내었다.

Table 2-5. Ammonia and nitrite concentration range for nitrobacter inhibition as function of pH(T=20°C)

| pH | $\text{NH}_4^+\text{-N}$ range, mg/L | $\text{NO}_2\text{-N}$ range, mg/L |
|-----|--------------------------------------|------------------------------------|
| 6.0 | 210-2100 | 30-330 |
| 6.5 | 70-700 | 88-1050 |
| 7.0 | 20-210 | 260-3320 |
| 7.5 | 7-70 | |
| 8.0 | 1-20 | |

(5) 기질의 영향

C(as BOD₅)/N(as T-N) 비가 증가함에 따라 질산화 박테리아는 감소한다. 호기성 반응조에서는 독립영양 박테리아들이 유기탄소원을 소모한 후 질소성분을 산화시키기 때문에 질산화의 경우 이론적인 C/N 비가 낮을수록 질산화는 잘 일어날 것이다. 유기물 산화 및 질산화가 동시에 이루어지는 혼합 공정일 경우 혼합 반응기내 총 미생물 중 질산화 미생물의 질량비는 C/N 비가 5이상일 경우 0.054 이하로 나타나며, 분리공정인 경우는 C/N 비가 3인 경우 질산화균의 비율이 0.083 이상

으로 나타난다[34]. Table 2-6에서 질산화 박테리아의 최적 생장에 필요한 조건들을 요약하였다.

Table 2-6. Optimal conditions of nitrific growth

| Characteristic | Optimum range |
|--|---------------|
| Permission pH (95% Nitrification) | 7.2~8.4 |
| Permission temperature (95% Nitrification) (°C) | 15~35 |
| Optimum temperature (about) (°C) | 30 |
| DO (mg/L) | >1.0 |
| MLVSS (mg/L) | 1,200~2,500 |
| Interference metals of nitrification (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr) | <5mg/L |
| Interference toxic organic matters of nitrification | |
| halogen replacement phenol compound | 0mg/L |
| halogenic organic solvent | 0mg/L |
| phenol & cresol | <20mg/L |
| cyanide | <20mg/L |
| Oxygen Demand (lb O ₂ /lb NH ₄ ⁺ -N + COD) | 4.6 |

2.2.2 탈질화

질산염을 생물학적 반응을 통하여 NO, N₂O, 그리고 N₂ 가스로 환원시키는 것을 탈질화라고 한다. 생물학적 탈질은 질산화와 탈질화에 의한 생물학적 질소 제거에서 중요한 부분을 차지한다. 생물학적 질소 제거는 부영양화와 관련된 곳의 하수 처리에 주로 이용된다. 특히 탈질화는 하수 처리장 유출수가 지하수 유입 및 기타 재이용수로 적용될 경우, 수중의 NO₃-N 농도 증가를 막기 위하여 이용된다.

2.2.2.1 탈질화 미생물

생물학적 탈질은 질산이온을 NO, N₂O, N₂로 환원시켜 제거하는 과정이다. 탈질화에 관여하는 미생물은 *Achromobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Enterobacter*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Paracalobactrum*, *Pseudomonas*, *Spirillum* 등 이다. 이들 미생물들은 중속영양 미생물이다. 이들은 호기성, 통성 혐기성, 혐기성 등으로 다양하지만 자연계에 존재하는 80% 이상이 통성혐기성으로 알려져 있다. 이들 미생물들은 유기화합물을 산화시키는데 전자 전달체로서 산소를 이용하는데, 산소가 없거나 부족한 상태에서는 무산소 호흡을 하며, 이때에는 최종전자수용체로 화학적으로 결합한 형태의 산소(NO₃⁻, SO₄²⁻ 등)를 이용한다. 이와 같이 DO가 없고, 화학적으로 결합한 형태의 산소만이 존재할 때를 혐기성 상태와 구별하여 무산소 상태라고 한다. 무산소 상태에서 산소의 존재는 통성 혐기성 미생물의 호흡에서의 산소작용을 통제하게 되는데, 이것은 최종 전자수용체로서 화학적으로 결합된 산소보다는 DO를 이용할 때 훨씬 더 많은 에너지가 발생하므로 통성 혐기성 균들이 DO를 더 선호하기 때문이다. 따라서 탈질을 위해서는 DO가 존재하지 않아야 한다[35].



혐기성 호흡 기작에서 질산염은 전자 수용체로 작용한다. 질산염은 N₂O를 거쳐 N₂ 가스로 환원되는데 N₂ 가스 방출은 탈질화 반응의 주된 결과이다. 그러나 N₂ 가스는 낮은 용해도를 가지므로 물에서 기포로 솟아올라 대기로 빠져나가며 이 기포는 침전조에서 슬러지의 침강을 방해하게 된다[36]. 탈질화 박테리아는 여러 생리학적(유기 영양체, 무기 영양체, 광 영양체)·분류학적 그룹에 속하며, 다양한 에너지원(유기물, 무기물 또는 빛)을 이용할 수 있다[37].

16S rRNA target probe를 사용한 실험을 통해 다른 탈질화 bacteria 인 *Paracoccus* 종이 탈질 모래여과를 통하여 분리되었다[38]. 탈질화 박테리아 중 가장 널리 퍼져있는 속은 *Pseudomonas*(*P. fluorescens*, *P. aeruginosa*, *P. denitrificans*)와 *Alcaligenes*로 토양, 물, 폐수에서 흔히 발견된다[39,40].

N_2O 는 폐수에서 탈질화 반응 중 생성되어 질산염의 불완전한 제거를 유도하며 대기오염의 주된 물질로 작용하므로, 그 발생을 최소화할 필요가 있다. 특정 조건 하에서 질산염의 8% 까지가 N_2O 로 전환되는데, 그 생성의 호조건은 낮은 COD/ NO_3^- -N 비, 짧은 SRT, 낮은 pH이다[41].

2.2.2.2 탈질화 반응의 영향인자

(1) 질산염 농도

질산염이 탈질화 세균의 전자수용체로 작용하므로 탈질화 세균의 생장율은 질산염 농도에 의존하며 Monod의 성장식을 따른다.

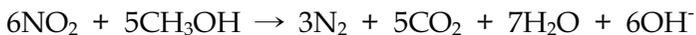
(2) DO 농도

미생물의 호흡 시 최종 전자 수용체는 산소가 질산염보다 더 효율적이다. 글루코스 산화는 산소 존재 시 질산염이 존재할 때 보다 (570kcal/mole glucose) 더 많은 자유 에너지를 방출한다(686kJ/mole glucose)[42]. 또한 높은 DO 농도는 질산염 환원 효소를 억제할 수 있다. 따라서 무산소 조건의 반응조에서 효율적인 탈질화 반응이 일어난다. 그러나 폐수 내 DO 농도가 비교적 높은 경우에도 탈질화 반응은 활성 슬러지 플록 및 생물막 내부에서 일어날 수 있어 폐수 내 DO의 존재가 탈질화를 저해한다고는 할 수 없다[43]. Koopman 등에 의하면

탈질에서 NO_3^- -N, NO_2^- -N와 DO는 모두 유기물을 소비하게 되는데 이때 NO_2^- -N와 DO 각 1mg은 NO_3^- -N양으로 각각 0.6과 0.35mg에 상당하는 유기물을 소비한다[44]. D. Wartchow에 의하면 생물막을 이용한 공정의 경우 4mg/L의 DO가 존재하여도 탈질산화가 가능하다고 하였으며 폭기형 공정의 경우는 0.5mg/L 이하의 DO 조건에서 탈질산화가 일어난다(Pilipot).

(3) 유기물

탈질화 세균이 탈질화 반응을 수행하기 위해서는 전자 공여체를 필요로 한다. 전자 공여체로는 아세트산, 구연산, 메탄올과 같은 순수 화합물, 미처리 생활하수, 식품 산업 폐기물(양조 폐기물, 당밀), 생물 고형물, 또는 ANNAMOX 공정에서 발생하는 암모늄 등이 이용될 수 있다. 제시된 다양한 전자 공여체 중 메탄올은 약간 비싸지만 효율적인 탈질화를 유도할 수 있으며, [45] 약60%의 메탄올 함유하는 바이오 가스도 탈질화를 위한 유기 탄소원으로 이용될 수 있다. 메탄 이용 박테리아가 메탄을 메탄올로 산화시키기 때문에 [46] 메탄이 탈질화의 탄소원으로 이용될 수 있다[47].



1몰의 질산염을 탈질화 시키는데 5/6몰의 메탄올이 필요하다. 그러나 메탄올의 일부는 세포 호흡과 세포 합성에 이용된다. 따라서 질산염의 최대 제거는 메탄올/질산염의 비가 약 2.5일 때 얻어진다[48]. 혐기성 상향류 여과에서는 2.65 이상의 비율에서 거의 완전한 질산염 제거(99.8%)가 일어나며[49], 이 비가 3.0일 때 완전한 탈질화가 일어난다고 추정된다. (U. S. EPA, 1975). 탈질공정은 많은 양의 탄소성분을 함께 소모하므로 다량의 유기물을 필요로 한다. 대략 탄소원의 양은 감소되어지는 질산화 질소양의 10배 이상의 농도가 존재하여야 한다.

(4) pH

탈질화는 pH 7.0~8.5 사이에서 가장 효율적으로 이루어지며, 최적 조건은 약 7.0이다[48,49]. 탈질화에 따라 알칼리도와 pH는 증가하는데 이론적으로 1mg의 질산염이 질소기체로 환원될 때 3.6mg의 탄산칼슘 알칼리도를 생성한다. 그러나 실제 공정설계 시 알칼리도 생성량은 3.0mg 정도로 계산된다. (U. S. EPA,1975).

(5) 온도

탈질화는 35~50℃에서 일어날 수 있으며 낮은 온도(5~10℃)에서도 느리지만 일어난다.

(6) 독 성

탈질화 박테리아는 질산화 박테리아 보다 독성물질에 덜 민감하다.



2.3 생물학적 질소제거를 위한 고도처리

모든 생물학적인 질소 제거 공정은 생물학적인 질산화가 일어날 수 있는 포기조와 탈질반응 위한 무산소조를 필요로 한다.

후탈질 process에는 일반적으로 탄소원(메탄올)이 첨가 된다[50].

2.3.1 생물학적 질소제거를 위한 공정

생물학적 처리방법을 이용한 질소제거 연구는 Ludzack[51]과 Ettinger[52], Wuhrmann[53], McCarty[51] 등에 의해 보고된 이래로 계속 발전되어 반응조수에 따라 Single sludge process, Dual sludge process, Triple sludge process 등이 개발되었고, 이외에도 4단 Bardenpho process, Oxidation ditch process 등이 있다.

1) 단일 슬러지 공정

단일 슬러지 공정은 무산소와 호기조건으로 나뉘지고, 내부반송과 하나의 침전지를 통해 고액분리가 이루어진다.

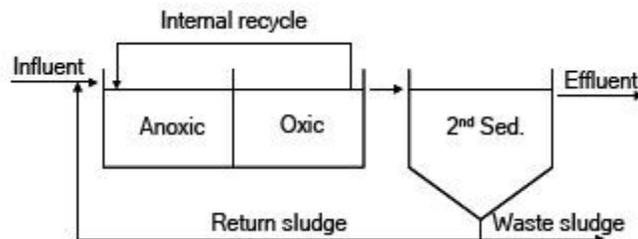


Figure 2-2. Single sludge process (preanoxic)

전탈질은 탈질반응조를 호기조 전단에 설치한다. 유입원수 중의 유기질소 및 암모니아성 질소는 호기조에서 질산화가 완료된 후 탈질조로 내부 반송되며, 내부 반송된 질산화물은 탈질미생물에 의해 유입수중의 탄소원을 이용하여 탈질 된다. 탈질 효율은 유입원수 중의 유기탄소원의 농도에 의해 결정되므로 C/N 비가 클 경우에는 탈질효율이 높으며, 반대로 C/N 비가 작을 경우에는 탈질효율이 낮아진다.

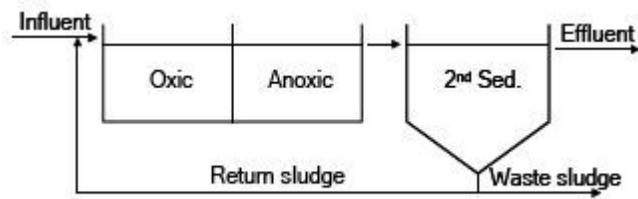


Figure 2-3. Single sludge process (postanoxic)

후탈질은 탈질반응조를 호기조 후단이나 침전조 후단에 설치한다. 유입원수중의 유기질소 및 암모니아성 질소가 호기조에서 질산화 된 후 탈질반응조로 이송되며, 유입원수 중의 탄소원이 호기조에서 이미 사용되었으므로 외부탄소원(메탄올 등)을 공급하여 질산화물을 탈질시킨다. 유입원수 중의 유기탄소원의 농도와 상관없이 외부탄소원의 유입 농도에 의해 탈질효율이 결정되므로 유기탄소원을 적정량 투입할 경우 높은 탈질효율을 기대할 수 있다.

2) 이중 슬러지 공정

이중 슬러지 공정은 포기조와 무산소조로 구성하며 각 반응조마다 침전지가 있어 두 곳에서 슬러지가 발생한다. 첫 번째 반응조에서 유기물의 제거와 질산화 반응을 진행시키고 침전조를 거쳐 두 번째 반응조에서 탈질을 진행 시키는 공정이다. 탈질은 두 번째 반응조에서 이루어지게 된다.

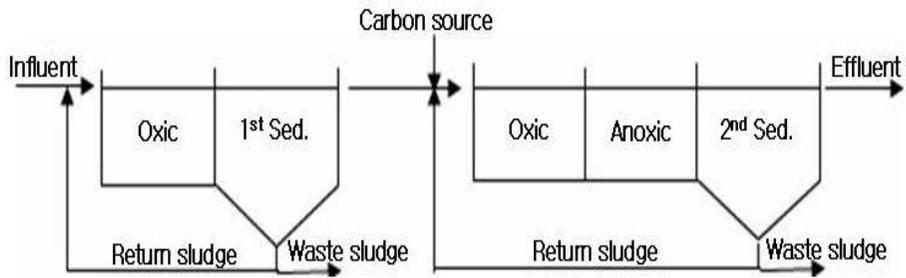


Figure 2-4. Dual sludge process

2.3.2 질소, 인 동시제거를 위한 공정

유기물과 영양염류(질소와 인)를 동시에 제거하는 생물학적 처리 공정에는 A2O, Bardenpho, UCT 및 VIP와 같이 혐기, 무산소, 호기조가 직렬로 연결되는 공정이 있다. 이 공정의 혐기조에서는 인의 방출이 일어나고, 호기조에서는 인을 과잉으로 섭취하며, 인의 제거는 폭기조에서 성장한 잉여슬러지를 폐기시켜 제거한다. 질소는 폭기조에서 질산화 과정을 거친 슬러지 혼합액을 탈질조로 반송하여 질소가스로 환원시켜 제거한다. 이때 혐기조에서 인방출과 탈질조에서의 질산성 질소 제거에 소요되는 탄소원은 유입하수에 함유된 유기물이 탄소원으로 이용되므로 유입수의 유기물 농도가 낮으면 질소 및 인의 원활한 제거를 기대하기 어렵다[46].

1) A2O 공정

A/O 변형 공정으로 혐기성조와 호기성조 사이에 탈질을 위한 무산소조를 두어 질산화물과 인화합물 등을 동시에 제거하는 공정이다. 호기조로부터 탈질조로의 순환은 대개 유입수의 100~300%에 달하며 인 제거율은 A/O 공정에 비해 떨어지나 40~70%의 질소를 제거 할 수 있다.

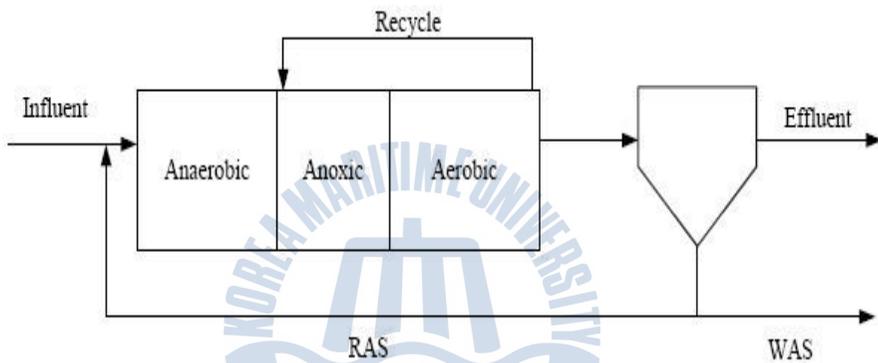


Figure 2-5. A2O process

2) Five-stage Bardenpho process

A/O, A2O 공정과 달리 낮은 유기물 부하에서 질소제거의 효율을 높이기 위해 설계된 것으로서 기존의 Bardenpho 공정에 혐기조를 추가해 인을 제거할 수 있게 만든 공정이다.

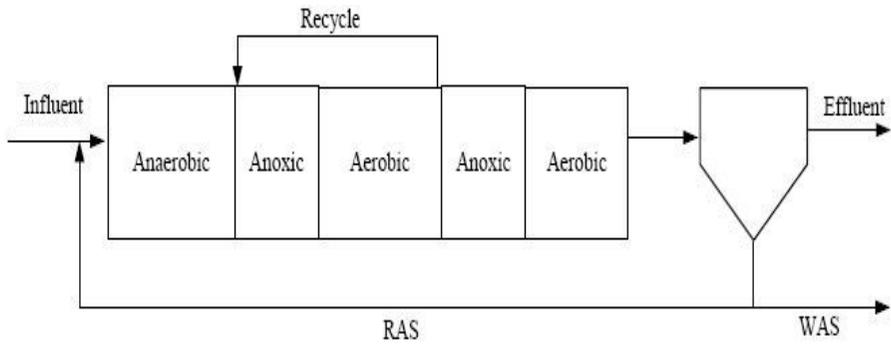


Figure 2-6. Five-stage process

3) 수정 UCT 공정

UCT 공정은 혐기성 접촉조로 유입되는 저농도 하수의 질산성 질소의 악영향을 최소화하기 위해 개발되었고, Bardenpho 공정을 변형시켜서 만든 공정으로 두 가지를 제외하면 A2O 공정과 유사하다. 반송 슬러지를 혐기조가 아닌 무산소조로 반송하며, 내부반송은 무산소조에서 혐기조로의 반송이다.

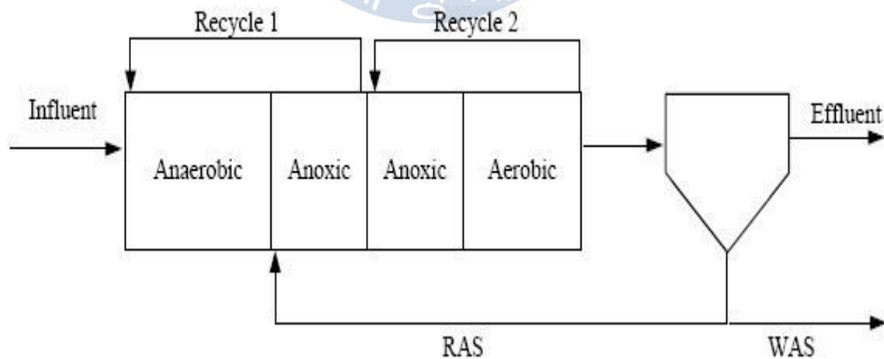


Figure 2-7. Modify UCT process

4) VIP 공정

VIP 공정은 반송 시스템을 사용하는 방법을 제외하면 A₂O 및 UCT 공정과 유사하나 고효율의 운전을 위해 개발 되어 약간의 차이점을 보인다. 고투로 운전하여 활성미생물량을 증가시킴으로 인의 제거속도를 높일 수 있어 반응조의 크기를 줄일 수 있다. VIP 공정의 SRT는 5~10day이고, UCT 공정은 일반적으로 13~25day로 설계한다.

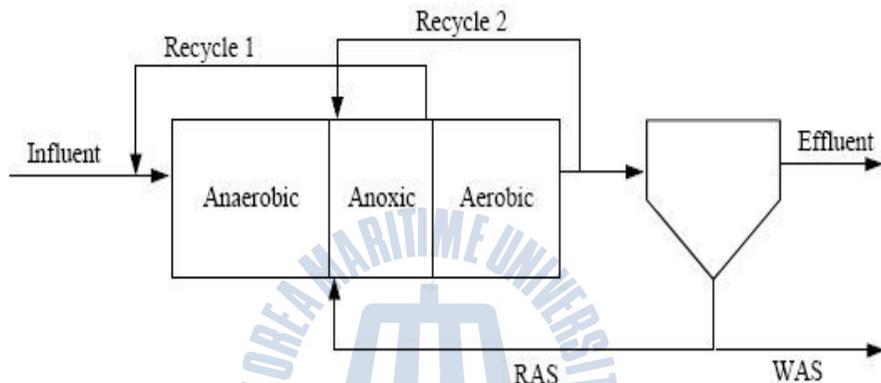


Figure 2-8. VIP process

2.4 슬러지 저감의 필요성

현재 우리나라에서 대부분 채택하고 있는 활성 슬러지법은 필연적으로 잉여 슬러지를 발생시키고 있다. 해양투기가 전면 금지된 지금 대부분의 슬러지는 탈수과정을 거친 후 소각을 하거나, 육상매립 등을 통하여 처리하고 있다. 그러나 건조 및 탈수 이후 소각 과정에서 발생하는 악취와 비용은 여전히 해결해야 할 큰 과제이다. 따라서, 원천적으로 슬러지 발생량을 획기적으로 줄이는 방법의 고안이 절실하다 하겠다.

2.4.1 슬러지 발생 및 처리 현황

2.4.1.1 슬러지 발생 및 처분 현황

국내 정수장의 수처리과정에서는 응집 및 응집보조제인 황산알루미늄(Alum)과 폴리염화 알루미늄(PAE), 알카리제인 소석회, 분말활성탄 등이 주로 이용된다. 이 중 수도용 고체 황산알루미늄(SAS)은 산화알루미늄으로서 16.0% 이상, 액체 황산알루미늄(LAS)은 산화알루미늄으로서 8.0% 이상의 제품이 사용된다.

슬러지 발생비율은 대용량저수지>하천>소규모 저수지로 나타남.

Table 2-7. The sludge generation rate of rivers and Reservoirs in domestic [54]

| Region | Purification Plant | Turbidity (NTU) | SS/TUR | Sludge Generation Rate (%) | Unit (g/m ³) |
|-----------------|--------------------|-----------------|--------|----------------------------|--------------------------|
| Han River | 4 places | 25.93 | 0.77 | 0.00275 | 27.5 |
| Nakdong River | 3 places | 16.21 | 1.31 | 0.00278 | 27.8 |
| Kum River | 3 places | 16.21 | 1.31 | 0.00278 | 27.8 |
| Large Reservoir | 2 places | 19.68 | 1.40 | 0.00324 | 32.4 |
| Small Reservoir | 2 places | 8.78 | 0.98 | 0.00112 | 11.2 |

2.4.1.2 슬러지 처분 비용 및 매립 현황

발생된 슬러지는 기계식 탈수기 등에 의하여 탈수케이크로 생산된다. (수분함량 80 - 70%) 생산된 탈수케이크는 폐기물 처리업자에 의하여 매립 처분되거나 (위탁계약), 소각로로 이송되어 소각처리 된다.

1) 슬러지 처분 비용구성

- 매립장 사용량 : 10,000 - 30,000원/톤
- 운반비 : 거리별 운송료

2) 광역관리 폐기물 매립장 : 수도권, 일산

3) 기타지역

- 지자체 쓰레기 매립장 : 반송, 사천, 연초, 구천정수장
- 폐기물 처리업자 자가매립장 이용 : 청주, 대덕, 황지정수장
- 농지살포, 매립성토재 : 석성정수장
- 해양투기, 기타 : 자인정수장 (2013년 해양투기 전면금지 됨)

슬러지 처분 비용은 처분 방법의 차이보다는 처분 장소에 따라 변화가 심하고 처분비의 구성은 매립장의 사용료와 운반비로 구성되어 진다. 슬러지를 처분할 매립지가 부족하고 정수 슬러지가 일반폐기물로 분류되었던 1991년까지는 처분 비용이 80,000-90,000원/톤까지 상승되기도 하였으나 1991년 9월 26일 개정된 폐기물관리법에서 정수장 슬러지가 일반폐기물로 재분류되면서 20,000-30,000원/톤으로 하강되었다가 해양투기가 전면 금지된 현재 다시 비용이 상승하고 있다.

2.4.2 슬러지 감량화 기술

슬러지 처리 기술은 현재까지 크게 3부분으로 슬러지의 성상 개선 및 재활용, 그리고 처리공정 개선에 의한 슬러지 발생량 감소에 대한 연구 등이 진행되었다. 특히 하수의 생물학적 처리 방식에 있어 슬러지의 발생량을 저감시키기 위해서는 장시간 폭기법과 같이 가능한 폭기조 내에서의 체류시간을 연장시켜 활성슬러지의 자기산화를 촉진시키는 방법이 가장 일반적이나, 폭기조의 용적이 대규모이어야 하며, 폭기량이 증대되기 때문에 대규모 시설에서는 적용되기 어려운 실정이다. 그러나 최근에는 슬러지의 발생량을 저감시키기 위해 첨가제를 폭기조에 첨가시키거나, 잉여슬러지를 가용화시켜 폭기조에 반송시키는 방법 등이 제안되고 있다[55].

1) 오존을 이용한 슬러지 감량

활성슬러지공정 내의 슬러지를 일정량 뽑아내어 오존으로 처리한 후에 다시 이를 폭기조로 순환 반송하면서 슬러지의 감량화를 시도한 공정이 실제 처리장에 적용되고 있다[56]. 이 공정은 슬러지를 오존으로 처리함으로써 슬러지를 생물학적으로 분해 되기 쉬운 물질로 변화시켜 폭기조에서 생물에 의해 분해시키기 때문에 폭기조에서 하수와 슬러지가 동시에 이루어지는 장점이 있다. 그러나 슬러지와 오존의 접촉을 원활히 하기 위한 방법의 개발이 과제로 남아있으며, 폐오존의 처리와 오존발생을 위한 과도한 에너지의 소요가 문제점으로 지적되고 있다.

2) 고온호기성세균을 이용한 슬러지 감량

고온 영역에서 생육하면서 슬러지의 가용화와 관계하는 세포외 분비 효소를 생산하는 세균을 이용하여 슬러지를 가용화시켜 이를 다시 폭기조로 순환 반송시켜 하수와 처리하는 공정이 제안되고 있다[57,58]. *Bacillus stearrowthermophilus* SPT2-1주를 분리하여 고온 호기 슬러지 소화조에서 슬러지를 무기화 및 가용화시킨다. SS성분의 가용화율은 30~40%정도이며, 온도 유지를 위한 에너지의 공급과 처리수의 수질이 다소 악화되는 문제점이 있다.

3) ULAS법 [59]

ULAS법은 지질, 단백질 등과 같은 고분자 유기물에 대해 높은 분해능력을 지니고 있는 *Bacillus.sp*에 주목하여 미분해 상태로 슬러지에 혼입되는 유기물의 양을 감소시키고 슬러지 자체의 무기화를 진행시키는 공정이다. 이 공정에서는 침전조로부터의 슬러지를 일단 저류시켜, *Bacillus.sp*의 포자화를 촉진시킨 후, 유입구로 반송한다. *Bacillus.sp*의 포자화에서는 침전조의 슬러지를 24시간 정도 연속적으로 폭기 하기 때문에 이 단계에서 슬러지의 자기산화가 촉진된다. 그리고 포자화를 촉진한 슬러지는 유입구로 반송되어 폭기조 내에서의 발아, 성장하게 되지만 처리 시스템 내에서의 슬러지 체류시간이 통상의 처리공정과 비교할 때 길기 때문에 잉여슬러지의 발생량은 감소하게 된다.

4) 첨가제를 이용한 방법 [60]

부식토와 같은 첨가제를 활성슬러지와 접촉시켜 처리 기능을 촉진시킴으로서 슬러지 발생량을 감소시키거나 SiO_2 와 같은 각종 첨가제를 첨가하여 슬러지의 변환율을 저하시키거나 자기 산화율을 증대시켜 슬러지의 발생량을 저감시키는 방법[61]도 검토되고 있다. 이외에도 막분리 장치의 약액 세정을 통한 슬러지의 감량법도 제안되고 있다[62].

2.5 유용 미생물 (Beneficial Microorganism)

유용 미생물로 만들어진 복합미생물제제(BMs-1)(이하 BM)의 특징은 유기물을 분해하면서 항산화물질을 생성하는 것이다. 즉 발효세균 합성계의 미생물이 공존하면서 항산화 물질을 생성, 농수축산 및 환경보전에 영향을 발휘한다고 보고되고 있다. BM의 미생물군들은 토양의 항산화 능력을 증대시켜 유기영양이 가능한 것으로 알려져 있으며, 부패 및 악취를 억제·방지하고 오수처리에도 정화 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. 이에 수질 개선, 부패성 쓰레기와 각종 유기물의 자원화에 이르는 환경보전 분야에 폭넓게 활용되고 있다. 이들 미생물군들은 서로 공존공생하면서 상승효과를 일으키는데 BM 중 유산균은 유산을 생성하여 발효 초기에 pH를 급격히 강하시킴으로써 부패균의 성장을 억제하고 불용성 무기성분(인산 등)을 가용화하며, 효모균은 생리활성물질을 합성하여(비타민, 호르몬 등) 다른 혼합미생물의 성장을 촉진하고, 사상균은 고분자 물질을 저분자화 시켜 이용을 가능하게 한다. 또한, 방선균은 항균물질을 생성하여 토양병원균의 증식억제 효과를 나타내고, 광합성세균은 부패 발효 시 발생하는 이산화탄소 및 황화수소를 흡수 이용하여 유기물을 고정대로 사용하여 오염 및 악취방지 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.

BM을 구성하는 주요 미생물들의 특성과 역할은 다음과 같다.

① 광합성세균(Photosynthetic bacteria)

약 35억년 전, 지구에 찾아온 최초의 생물이다. 태고적 지구를 덮고 있던 이산화탄소, 수소 등의 무기물을 흡수, 유기화합물의 합성 및 산소를 생성, 오늘의 지구를 만든 공로자이다. 지금의 지구상에서는 산소의 과다로 격감하여 깊은 바다 등에서 발견된다. BM에서 광합성세균은 호기성, 혐기성 등 유용미생물 모두의 생존 증식에 도움을 준다. 유기영양균(아조토박타, 효모, 유산균 등)과 공생하면서 질소를 고정한다.

② 효모(Yeasts)

효모는 발효의 모체란 뜻으로 양조, 제빵에 필수인 미생물이다. 17세기 네덜란드인 Antony van Leeuwenho에 의해 발견된 효모는 미생물 분류상 곰팡이의 일종으로 인간생활에 필수적인 미생물이다. 꽃의 꿀, 과일의 표면 등 당분이 많은 곳에 붙어 있으며 아미노산, 다당류 등 생리활성물질을 만들어낸다.

③ 유산균(Lactic acid bacteria)

유산균은 분류상 세균의 일종으로 당분을 유산으로 바꾸는 작용을 한다. 다른 미생물과 비교적 잘 공존·공생하는 특징이 있다. 1857년 Pasteur가 최초로 발견, 인간의 건강에 도움을 주는 미생물임이 확인되고 있다. 유산균은 정장작용, 면역기능향상, 항종양성, 콜레스테롤 억제, 혈압조절작용 등을 한다. BM 속의 유산균은 유해균을 억제하고 좋은 균을 증식시키는 역할을 한다.

④ 방선균(Actinomycetes)

방선균은 사방으로 실줄처럼 뻗어 가는 모습을 지니고 있어 붙여진 이름이다. 현재 5,000여종의 방선균이 확인되고 있는데, 이중 3분의 2 이상이 Streptomyces 생성균이다. 토양 중에 다수 존재하는 것으로 BM 속에서는 항생물질 등 생리활성물질을 생성한다.

⑤ 사상균(Filamentous Fungi)

사람의 눈으로 쉽게 볼 수 있는 곰팡이균으로 효모와 달리 균사와 포자를 다량 만들어낸다. 사상균에는 나쁜 종도 있으나 Aspergillus Glaucus 등과 같은 유용한 것도 많다. BM 속에서는 효모처럼 아미노산, 다당류 등 여러 가지 생리활성화물질을 생성하고 아울러 효모의 증식을 돕는 역할도 한다. 이러한 혼합미생물군인 BM은 다음과 같은 장점이 있는 것으로 보고되고 있다.

① 서로 다른 종간의 공생(호기성과 혐기성균의 공생, 분해균과 합성균의 공생)이 가능하다.

② 단순한 공존이 아니라 서로 다른 종이 결합하여 하나의 생명체

처럼 활동, 항산화물질(Anti-oxidation)을 생성하여 산화를 방지한다.

③ 환경과 인간, 작물의 상태를 악화시키는 강렬한 산화 작용을 억제하여 자연을 소생시키고, 유기물의 저분자화(비무기화)가 가능하다.

④ 유기물이 에너지를 잃고 무기화되는 과정에서 발생할 수 있는 악취와 유해한 물질 생성을 막을 수 있다.

본 연구에 사용된 BM 제제는 토착 미생물을 주종으로 하여 순수 국내기술로 생산된 제품으로 BMs-1의 혼합미생물균주로 제조과정은 다음과 같다.

우선 토양시료(대나무 부엽토, 반추위미소화합물, 활엽수부엽토)를 채취하여 80~120 mesh로 분쇄한 배지 (쌀겨, 왕겨, 톱밥, 계란껍질, 조개껍질, 피트모스)에 혼합한 후 수분농도 40~60%가 되도록 조절하여 90일간 반그늘 상태의 토양위에서 배양한다. 배양과정을 거친 시료를 쌀겨 30% 중량, 왕겨 20% 중량, 피트모스 20% 중량, 톱밥 30% 중량으로 혼합한 배지에 수분농도를 60%로 조절 후 전체 배지 중량의 0.01%를 접종하여 온도 80~90℃에서 4시간동안 회전 발효시킨 후 3주간 후 발효하여 수분농도 8%이하의 분말상의 혼합미생물균주를 분리한 후 용도에 맞게 원액을 제조 한다.

제 3 장 실험장치 및 실험방법

3.1 실험 장치 및 장치개요

본 연구는 국내 최대의 철강회사인 P사의 포항공장 내 운영 중인 용량 48,000m³/day의 질소처리 설비를 기준으로 동일한 폐수를 유용 미생물(BM)을 이용하여 Scale 1:300,000 비율의 실험 장치를 구축하여 약 3개월 간 운전하면서 처리 효율을 비교 실험하였다.

본 실험에 사용된 실험 장치는 Fig. 3-1에 보인 바와 같이 연속식 처리장치이다. 실험 장치는 12L/day의 비율로 폐수를 유입 하도록 구성하였으며, 유입수조에 매일 1회 폐수를 보충하여 연속적으로 공급되도록 하였다. 각 수조의 용량은 제1무산소조 2L, 제1포기조 4L, 탈기조 1.8L 이고 제2포기조와 제2무산소조는 각각 1.7L와 1.6L 이다. 침전조는 제작의 어려움으로 장방향으로 선택하였으며, 농축슬러지를 쉽게 배출할 수 있도록 경사판을 두어 슬러지가 한 곳으로 모일 수 있도록 하였다. 폐수 유입량 기준으로 HRT는 제1무산소조 4시간, 제1포기조 8시간, 탈기조 3.6시간 이며, 제2포기조 3.4시간, 제2무산소조 3.2시간 이다. 폐수는 유입수조에서 자연유하로 정량 유입되며, 제1무산소조/제1포기조/탈기조/제2포기조/제2무산소조/침전조 순으로 처리되어 최종 방류 된다. 제1무산소조는 제1포기조로 내부 반송되며, 탈기조/제2포기조/제2무산소조로부터 반송이 이루어진다. 침전조에서 농축된 슬러지는 슬러지 순환수조로 이송되어 폐수 유입량의 5%의 비율로 유용 미생물(BM)이 공급되어 제1무산소조로 반송되어 유입폐수와 혼합되도록 하였다. 이때, 유용 미생물(BM)은 1/30으로 희석하여 약2일간 충분히 포기하여 활성화 시킨 후 사용하였다. 슬러지순환수조는 중상층부에 산소가 공급되고, 하단부는 농축 슬러지가 침적되도록 구성하였으며,

타이머에 의해 연속적으로 반응이 일어나도록 하여 전체 공정 내에서 미생물의 농도가 적정하게 유지될 수 있도록 하였다. 제1무산소조 및 제1포기조는 질소와 유기물을 제거하며, 탈기조 또는 제2무산소조에서는 내생탈질과정을 통하여 미처리된 질산성 질소를 제거한다. 제2포기조는 잔류 질소가스를 제거하고 최종 침전지에서의 인 용출을 방지하기 위해 사용된다. 탈기조/제2포기조/제2무산소조는 폐수처리 상황에 따라 완충조로 사용될 수 있다.

침전조에서는 슬러지를 계외로 배출하지 않고 전량 슬러지순환수로 이송하고, 유용 미생물(BM)을 활용한 슬러지 자산화로 발생량 억제 효과를 실험하였다.

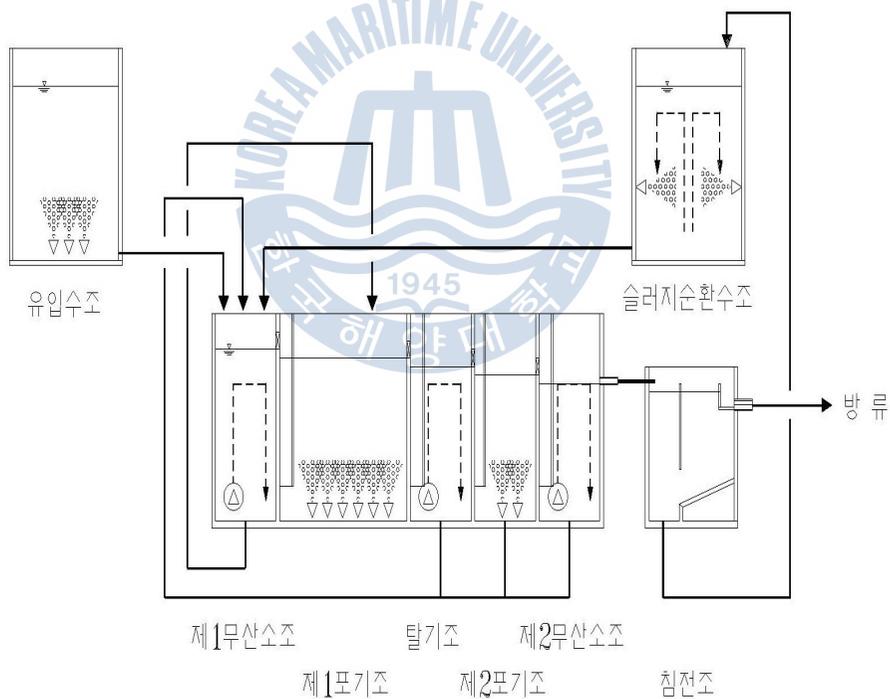


Figure 3-1. Flow Diagram for Lab scale Pilot



Figure 3-2. Picture of Lab scale Pilot

3.2 실험 방법

본 실험은 철강 폐수의 기존 처리 방법과 비교하여 유용 미생물(BM)이 충분한 질소를 제거하면서, 어느 정도의 슬러지 발생 저감 효과가 있는지 확인하기 위해 다음과 같이 실험하였다.

실험1) 가물치 양식장 폐수에 대한 유용 미생물(BM)의 처리효과 확인

실험2) 철강 폐수에 대한 유용 미생물(BM)의 처리효과 확인

실험3) 가물치 양식장 + 철강 폐수에 대한 유용 미생물(BM)의 처리효과 확인

실험1)은 철강 폐수 보다 상대적으로 BOD가 높고, TN은 낮은 가물치 양식장 폐수를 가지고 실험2)와 비교 실험으로 진행하였으며, 실험3)은 철강 폐수에 가물치 양식장 폐수를 혼합하여 부족한 BOD와 유기물을 보완하여 비교 실험한 것이다. 최종적으로는 본 실험용 장치의 실험의 결과에 대한 비교 확인을 위해 현장에서 운전되고 있는 설비의 실제 처리효율과 비교하였다.

3.2.1. 유입 폐수

1) 가물치 양식장 폐수

2013년 08월 ~ 2013년 9월 까지 약 2개월간의 실험기간 중 유입수의 온도는 최저 17℃, 최고 25℃였으며, 유입수의 성상은 Table 3-1에 나타난 것과 같다. pH는 평균 7.3 정도로 유입되었으며, 6.94 ~ 7.51의 범위를 보였다. 유입수의 평균 유기오염물질의 농도는 BOD₅ 85.2mg/L, COD_{Cr} 121.1mg/L, SS 64mg/L 이었으며, 질소와 인의 평균 유입농도는 T-N 10.3mg/L, T-P 1.2mg/L 이었다. 유입수의 C/N비는 BOD₅ / T-N 비로는 평균 8.3, COD_{Cr} / T-N 비로는 평균 11.8로 나타났다.

Table 3-1. The influent characteristics of Fish farming Waste water
(Unit : mg/L)

| Item | Max. | Min. | Aver. |
|-------------------|-------|------|-------|
| Temp. | 25 | 17 | 21 |
| pH | 6.9 | 7.5 | 7.3 |
| BOD ₅ | 112.5 | 57.9 | 85.2 |
| COD _{Cr} | 144.2 | 98.0 | 121.1 |
| SS | 94.7 | 33.3 | 64.0 |
| T-N | 12.1 | 8.5 | 10.3 |
| T-P | 1.3 | 1.1 | 1.2 |

2) 철강 폐수

2013년 08월 ~ 2013년 9월 까지 약 2개월간의 실험기간 중 유입수의 온도는 최저 22℃, 최고 28℃였으며, 유입수의 성상은 Table 3-2에 나타낸 것과 같다. pH는 평균 6.8 정도로 유입되었으며, 6.4 ~ 7.2의 범위를 보였다. 유입수의 평균 유기 오염물질의 농도는 BOD₅ 29.4mg/L, COD_{Cr} 40.2mg/L, SS 52.2mg/L 이었으며, 질소와 인의 평균 유입농도는 T-N 124.9mg/L, T-P 0.1mg/L 이었다. 유입수의 C/N비는 BOD₅ / T-N 비로는 평균 0.23, COD_{Cr} / T-N 비로는 평균 0.32로 나타났으며, 탈질화에 필요한 탄소원이 부족하여 외부 탄소원이 필요하다는 것을 알 수 있다.

Table 3-2. The influent characteristics of Steel Industry Waste water
(Unit : mg/L)

| Item | Max. | Min. | Aver. |
|-------------------|-------|-------|-------|
| Temp. | 28 | 22 | 25 |
| pH | 6.4 | 7.2 | 6.8 |
| BOD ₅ | 32.5 | 26.3 | 29.4 |
| COD _{Cr} | 50.7 | 29.7 | 40.2 |
| SS | 68.3 | 36.1 | 52.2 |
| T-N | 137.2 | 112.6 | 124.9 |
| T-P | 0.15 | 0.05 | 0.1 |

3) 혼합 폐수

탄소원이 부족한 철강폐수 처리를 위해 가물치 양식장 폐수를 혼입하여 2013년 09월 ~ 2013년 11월 까지 약 3개월간의 실험하였다. 실험기간 중 유입수의 평균온도는 21℃였으며, 유입수의 성상은 Table 3-3에 나타낸 것과 같다. pH는 평균 7.2 정도로 유입되었으며, 6.8 ~ 7.6의

범위를 보였다. 유입수의 평균 유기 오염물질의 농도는 BOD₅ 114.7mg/L, COD_{Cr} 137.2mg/L, SS 76.4mg/L 이었으며, 질소와 인의 평균 유입농도는 T-N 127.9mg/L, T-P 1.2mg/L 이었다. 유입수의 C/N 비는 BOD₅ / T-N 비로는 평균 0.9, COD_{Cr} / T-N 비로는 평균 1.1로 나타났다.

Table 3-3. The influent characteristics of Mixed Waste water

(Unit : mg/L)

| Item | Max. | Min. | Aver. |
|-------------------|-------|-------|-------|
| Temp. | 22 | 20 | 21 |
| pH | 6.8 | 7.6 | 7.2 |
| BOD ₅ | 124.3 | 105.1 | 114.7 |
| COD _{Cr} | 141.3 | 133.1 | 137.2 |
| SS | 94.3 | 58.5 | 76.4 |
| T-N | 134.3 | 121.5 | 127.9 |
| T-P | 1.3 | 1.1 | 1.2 |

3.2.2. 실험내용

3.2.2.1. 실험조건

가물치 양식장 폐수 및 철강 폐수를 각각 충분히 침전시킨 후 이물질을 걸러내고 사용하였다. 가물치 양식장 폐수와 철강폐수의 혼합은 1:1 비율로 하였으며, 각 폐수는 유입수조 (30L)에 충수 후 매일 15L 씩 보충하면서 자연유하로 12L/day의 비율로 주입하였다.

각 실험은 동일한 Process 내에서 동일한 운전조건으로 시행되었다.

- 1) 포기조 내 DO의 농도는 3~4mg/L를 유지하였다.
- 2) 제1무산소조에서 제1포기조로의 반송은 유입량 대비 약100%로 24시간 운전하였다.
- 3) 제2무산소조에서 제1무산소조로의 반송은 유입량 대비 약30%로 5분씩 3회/일로 운전하였다.
- 4) 침전조에서 슬러지 순환수조로의 이송은 유입량 대비 약30%로 1일 10분간 운전하였다.
- 5) 슬러지 순환수조에서 제1무산소조로의 외부반송은 유입량 대비 30%로 1일 10분간 운전하였다.
- 6) 유용 미생물(BM)은 별도의 포기조에 1/30의 비율로 희석한 후 2일간 포기하여 활성화 시키고, 유입량 대비 5%로 슬러지 순환수조에 24시간 주입하였다.

3.2.2.2. 분석항목 및 방법

본 연구기간 동안 유입수 및 처리수의 pH, DO는 Portable Meter로 매일 측정을 하였고, BOD₅, COD_{Cr}, T-N, T-P, MLSS 및 SS는 주3회 분석하였다. 슬러지의 생성량을 확인하기 위해, 침전조에서 슬러지 이송 펌프를 이용하여 주3회 1L를 채취하여 SS농도를 분석하였다. 분석방법은 Standard Method 및 공정시험법에 따라 행하였다[60,61].

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 폐수의 종류별 처리효율

4.1.1. 양식장 폐수

양식장 폐수의 BOD는 최대112.5mg/L, 최소57.9mg/L로 평균 85.2mg/L로 처리결과는 Fig.4-1과 같이 처리수 평균 20.7mg/L로 약 89%의 제거율을 나타내었다. 초기의 낮은 처리 효율은 유용 미생물(BM)이 아직 안정화 되지 않은 것으로 판단되며, 약 5일의 경과 후 BOD의 처리효율이 급격히 좋아짐을 알 수 있는데 이때부터 유용 미생물(BM)이 안정화 되었다고 생각된다. 이는 반응조의 MLSS 농도를 보면 알 수 있는데, Fig.4-2에 나타난 바와 같이 초기 MLSS 농도가 약 700mg/L일 때 보다 1200mg/L ~ 1400mg/L 정도로 높아졌을 때, 처리효율이 좋아짐을 알 수 있다. 이 때, F/M (kgBOM/kgMLSS.d)는 0.05이었다.

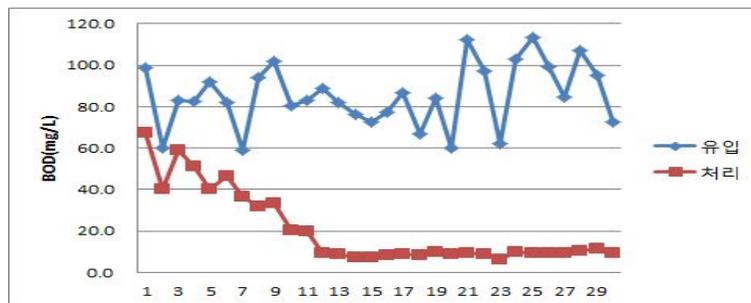


Figure 4-1. The result of BOD removal in fish farming wastewater

TN의 경우, Fig.4-2과 같이 약57%의 처리효율을 나타낸다. 초기에는 낮은 처리효율을 보이지만, 유용 미생물(BM)의 안정화 단계에서부터는 급격히 처리효율이 좋아짐을 확인할 수 있었다. 그러나 유입수의 TN농도가 평균 10.2mg/L로 낮아 정확한 처리효율을 판단하기에는 어렵다고 사료된다. 그러나 Fig.4-3의 MLSS 농도와 처리효율의 관계에서 농도가 높아질수록 처리효율이 좋아지는 경향을 확인할 수 있었다. C/N(kgBOD/kgT-N) 은 로 낮았다.

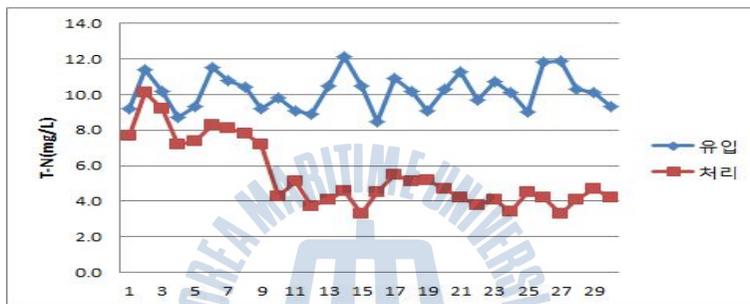


Figure 4-2. The result of TN removal in fish farming waste water

Fig. 4-3에서는 MLSS 농도가 낮을 때 보다 농도가 높을수록 처리효율이 좋아지지만 어느 수준에서 부터는 일정함을 확인할 수 있다. MLSS의 농도가 높고, 처리효율이 좋을수록 슬러지 발생량 역시 상대적으로 증가하지만, 일정 수준이 지나면 더 이상 증가하지 않고 유지됨을 확인할 수 있었다.

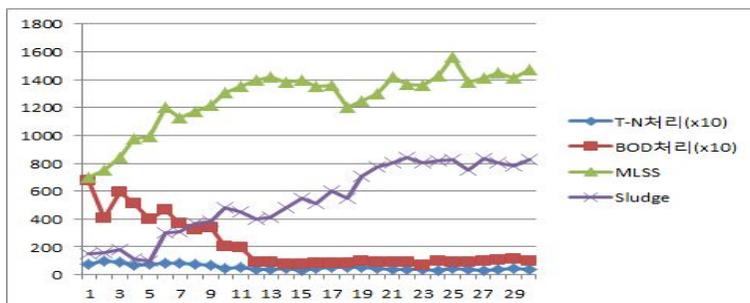


Figure 4-3. The Sludge generation relationship with BOD, TN, MLSS

4.1.2. 철강 폐수

철강 폐수의 BOD는 최대32.5mg/L로 매우 낮으며, 상대적으로 TN 값이 평균 124.9mg/L로 높음을 알 수 있다. 실험결과 유기물 유입 조건이 낮아 유용 미생물(BM)의 정상적 증식 자체가 제대로 이루어지지 않은 것으로 생각되어 진다. BOD는 약44%의 처리효율을 나타냈고, TN은 약 36%의 처리효율을 나타내었다. (Fig. 4-4, Fig. 4-5) 이 때, F/M (kgBOM/kgMLSS.d)는 0.03 이었으며, C/N(kgBOD/kgT-N) 은 0.12 이었다. 또한, MLSS 농도는 평균 약267.2mg/L로 약300mg/L 이상은 증가하지 않음을 볼 수 있다.

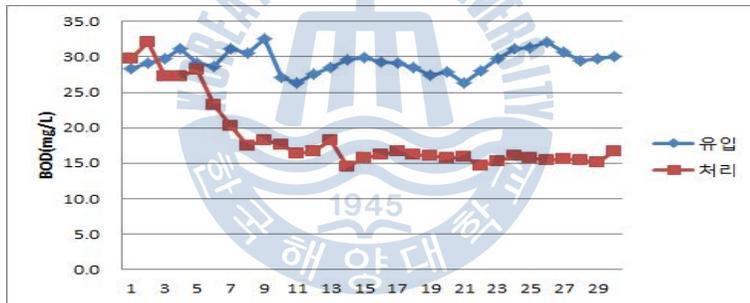


Figure 4-4. The result of BOD removal in Steel industrial waste water

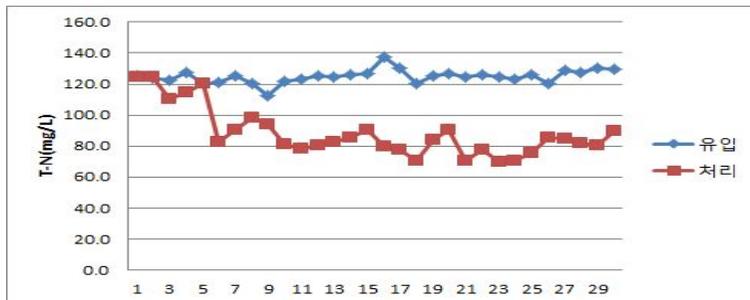


Figure 4-5. The result of TN removal in Steel industrial waste water

그러나, 슬러지 발생량의 경우 Fig. 4-6에서와 같이 MLSS의 변동과는 관계없이 일정하게 유지됨을 확인 할 수 있었다. 이는 유입수의 낮은 BOD로 미생물의 성장 자체가 정상적으로 이루어지지 않아서 슬러지 발생이 거의 이루어지지 않았다고 생각되어진다.

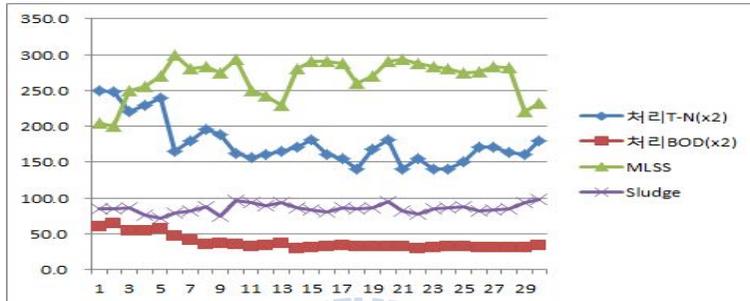


Figure 4-3. The Sludge generation relationship with BOD, TN, MLSS

4.1.3. 혼합 폐수

양식장 폐수는 유입 평균 BOD가 철강 폐수 보다 상대적으로 높지만, TN은 유입 평균 10.2mg/L로서 철강 폐수 유입 평균 124.9mg/L보다 현저히 낮아서 철강 폐수의 부족한 유기물을 보완하여 TN의 처리 효율을 비교할 수 있었다. 혼합 폐수는 유입 평균 BOD는 114.6mg/L이고, T-N은 128.0mg/L로서 BOD는 양식장 폐수와 비슷하고, T-N은 철강 폐수와 비슷한 값을 가지는 것을 알 수 있다.

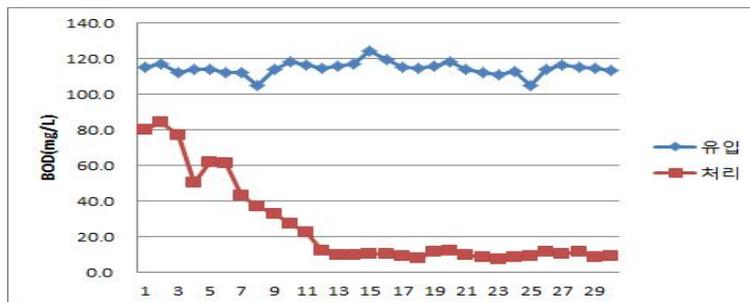


Figure 4-7. The result of BOD removal in Mixed waste water

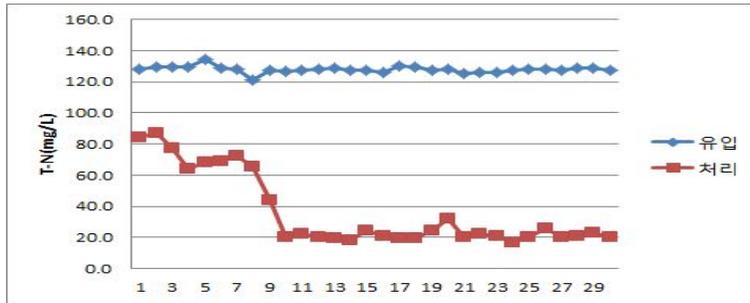


Figure 4-8. The result of T-N removal in Mixed waste water

혼합 폐수의 BOD 처리효율은 평균 약91%로 양식장 폐수 처리와 비교하여 조금 더 효율이 좋아졌음을 볼 수 있다. MLSS의 농도는 1270mg/L ~1370mg/L 로, 양식장과 비슷한 수준을 나타냈다. Fig. 4-9에서 나타난 바와 같이 BOD의 처리효율이 좋아지는 시점에 MLSS 농도 역시 상승되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 유용 미생물(BM)이 활성화되었음을 짐작할 수 있다. 마찬가지로 TN의 경우도, 처리효율이 좋아지는 시점과 MLSS 농도의 상승되는 경향이 비슷하게 나타남을 볼 수 있다. F/M (kgBOM/kgMLSS.d) 는 0.08이며, C/N(kgBOD/kgT-N) 은 0.9이었다. 슬러지 발생량의 경우 Fig. 4-9에서 보는 바와 같이 MLSS 농도가 증가할 때 처음에는 같이 증가하지만 일정 수준 이상은 더 이상 증가하지 않고 유지됨을 확인 할 수 있었다.

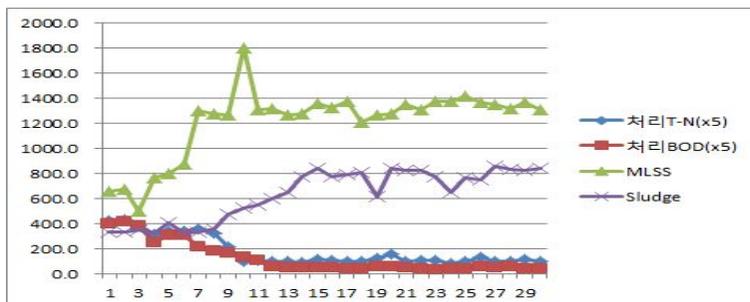


Figure 4-9. The Sludge generation relationship with BOD, TN, MLSS

4.2 유용 미생물(BM)의 폐수처리 효과에 대한 고찰

4.2.1. 폐수처리 효율 평가

1) 유기물 제거 효율 평가 (BOD)

본 실험 결과 양식장 폐수 및 혼합 폐수에서 BOD 처리율은 각각 평균 89%, 91%로 나타나 우수한 처리율을 보였다. 그러나, 철강 폐수는 BOD 처리율이 평균 44%로 매우 낮게 나타났는데, 이는 유입수 자체의 BOD 농도가 낮아서 유용 미생물(BM)이 정상적으로 성장하지 않았다고 판단되어 진다. 이는 혼합 폐수의 처리 효율이 우수함을 통하여 유추할 수 있다. 따라서 충분한 유기물이 유입된다면 처리효율은 기존 처리공정의 일반 활성슬러지와 비교하여 비슷하거나 더 우수할 것이라 기대된다.

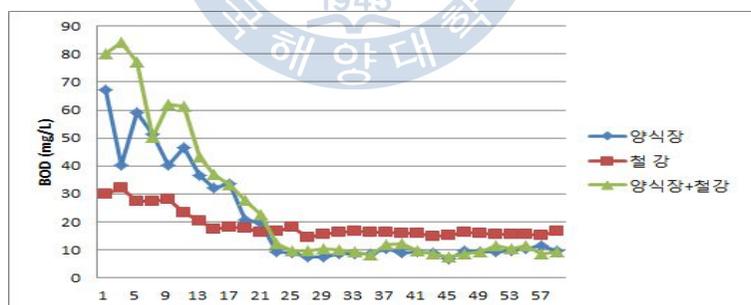


Figure 4-10. The treatment efficiency of BOD

2) 총 질소 제거 효율 평가 (TN)

TN의 경우 양식장 폐수는 처리율이 평균 57% 이고, 철강폐수는 평균 36%이며, 혼합폐수는 평균 83%를 나타내었다. 양식장 폐수의 경우, 철강폐수 보다 충분한 유기물이 유입되었지만 유입수의 TN 농도가 매우

낮아서 처리율이 상대적으로 낮게 측정되는 것으로 보여진다. 철강 폐수와 혼합 폐수의 TN 처리율을 비교해보면 유입수의 TN 농도는 각각 124.9mg/L와 128.0mg/L로 비슷하지만 철강 폐수의 유입수 BOD 농도는 평균 29.3mg/L 이고, 혼합 폐수의 유입 BOD 농도는 평균 114.6mg/L로서 C/N(kgBOD/kgT-N) 값을 비교하면, 철강 폐수는 평균 0.23이고 혼합 폐수는 평균 0.9 로서 C/N비가 높을수록 T-N의 처리효율이 좋을 수 있다. 그러나, Fig. 4-11에서 나타난 바와 같이 혼합 폐수의 처리 값은 평균 21.1mg/L 내외를 유지함을 볼 수 있는데, 이는 외부 탄소원의 제한에 따른 것으로 보인다. Rebhun 과 Sheindorf는 유기물을 용해성 BOD로 나타낼 때, 2.3mg.BOD/mgNO_x-N 이면 100% 탈질이 일어난다고 보고하였다. [62] 또한, 메탄을 기준으로 C/N비가 2.5 이상일 때, 탈질이 가장 잘 일어난다. [48] 그러나, 본 실험에서는 낮은 C/N비에서도 약 83%의 TN 처리 효율을 보이고 있어 이는 유용 미생물(BM)이 일반 활성슬러지 공정의 미생물과는 차별된 기능을 가졌다고 판단되어진다.

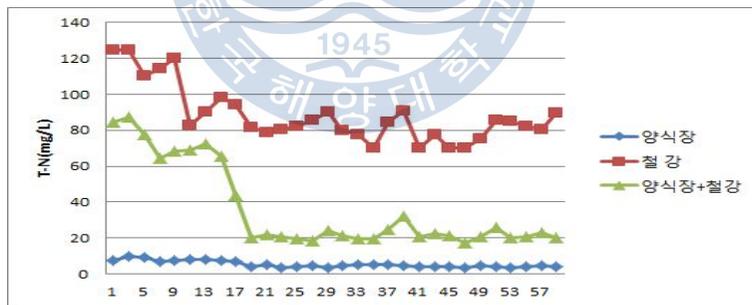


Figure 4-11. The treatment efficiency of TN

3) MLSS 농도

반응조의 MLSS 농도는 양식장 폐수와 혼합폐수가 철강폐수 보다 높은 농도를 보이는데, 이는 Fig. 4-3, 4-6, 4-9에 나타난 바와 같이 유입수의 상대적으로 높은 BOD 로 인하여 BM 미생물이 활성화 되어 처리효율을

높고 있음을 보여준다. 일반적으로 표준 활성 슬러지의 경우 MLSS의 농도 1000mg/L ~ 2000mg/L과 F/M(kgBOD/kgMLSS) 비 0.2 ~ 0.4 일 때 가장 높은 처리효율을 보인다. 또한 본 실험에서 적용한 실험 장치는 수정 Bardenpho 공정과 유사하며, 이 경우에도 MLSS 농도 2000mg/L ~ 4000mg/L 에 F/M(kgBOD/kgMLSS) 비 0.1 ~ 0.2에서 가장 높은 처리효율을 갖는다. 그러나 본 실험에서는 MLSS 농도는 Fig.4-12에 나타난 바와 같이 1200mg/L ~ 1400mg/L이었으며, F/M(kgBOD/kgMLSS) 비는 0.08로 유입유기물이 상대적으로 낮음을 알 수 있다.

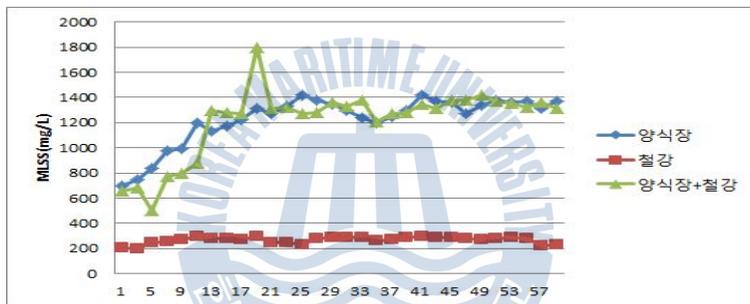


Figure 4-12. The comparison for MLSS

4) 슬러지 발생

침전조의 슬러지량은 각 실험 모두 일정 수준을 계속 유지하였다. 이는 실험용 설비의 처리량이 12L/day로 매우 작아 발생하는 생성량이 전량 슬러지 순환수조로 이송되어 유용 미생물(BM)에 의해 자산화가 일어난 것으로 볼 수 있다. 분해가 되지 않는 무기물의 경우, 반응조에서 계속 순환되면서 일부는 유출수로 빠져나갔다고 유추된다. 이는 MLSS 농도의 증가에 따라, 침전조 슬러지 발생량도 비슷하게 증가하지만 결국 일정한 슬러지량을 유지하는 것을 볼 수 있기 때문이다.

본 실험기간 동안 슬러지는 100% 슬러지 순환수조로 이송하였고 단 한 번도 계 외로 배출하지 않았다. 이에 대한 이유는 확인할 수 없었으나, 유용 미생물(BM)의 슬러지 분해작용으로 인한 것으로 짐작해 본다.

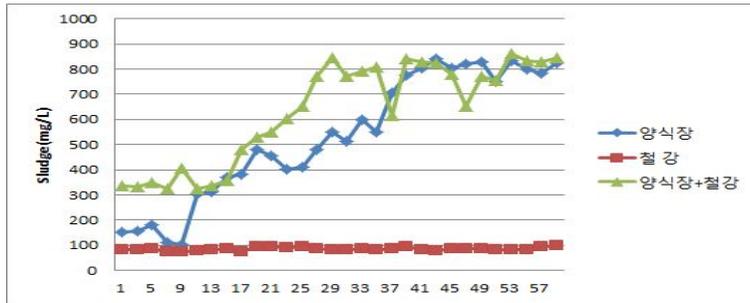


Figure 4-13. The comparison for Sludge

4.2.2. 폐수처리 효율 비교

본 실험용 설비는 현재 운영 중인 P철강회사의 용량48,000m³/day의 질소 처리 설비를 Scale 1/300,000으로 구성한 것이다.

Table 4-1. The comparison with field facilities

| | The field facility | The lab testing facility |
|-------------------|---------------------------|------------------------------|
| Flow Rate | 48,000m ³ /day | 12L/day |
| Process | Modified Bardenpho | Modified Bardenpho |
| TN Removal | 75% | 83% |
| Sludge Generation | 12,000kg/day | None |
| Carbon source | Methanol 10,000kg/day | The Fish farming waste water |

유용 미생물(BM)을 이용한 폐수처리 실험에서는 Fig.4-10, 4-11에서 살펴 본 바와 같이 폐수처리 효율이 현장 본 설비와 비교하여 질소처리 효율은 현장 본 설비에 75% 비하여 83%로 더 높았으며, 질소처리를 위해 유기 탄소원으로 메탄올을 사용한다에 비하여, 유기폐수 사용으로도 좋은 처리효율을 얻을 수 있었다.

제 5 장 결 론

본 연구는 유용 미생물(BM)의 질소 제거 및 슬러지 분해에 대한 메카니즘을 밝혀내기 위해 현재 사용 중인 현장의 설비와 동일한 공정으로 실험용 장치를 구성하여 동일한 폐수를 유용 미생물을 이용하여 처리하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 낮은 C/N비 (0.9)와 낮은 MLSS (1200mg/L ~ 1400mg/L)에서도 BOD는 91% T-N은 83%의 제거효율을 보였다.
2. 낮은 MLSS 농도에서는 처리효율이 떨어졌으며, 1200mg/L ~ 1400mg/L에서 부터 안정적인 처리효율을 확인하였다. 이는 충분한 유기물이 존재하여 유용 미생물이 활성화 되었을 때 처리효율도 좋아짐을 나타낸다.
3. MLSS 농도의 증가에 따라 침전조 슬러지 발생량도 증가하였지만, 일정량 이상은 증가하지 않고 농도를 유지하였다. 이는 슬러지 순환조 내에서 유용 미생물에 의한 슬러지 분해 작용이 일어난 것으로 해석할 수 있다.

BM을 이용한 본 실험공정이 기존공정의 처리수질과 동일하거나 그 이상의 폐수처리 효율을 가지면서 슬러지 발생의 저감에 큰 효과가 있음을 확인할 수 있었으며, 이로 인하여 기존 공정이 가지고 있던 질소 처리를 위한 약품사용(메탄올)비용 및 슬러지 처리를 위한 부대설비 비용 등의 절감을 기대할 수 있는 가능성을 확인하였다. 특히, 질소 제거에 필요한 유기 탄소원을 양식장 폐수로 대체하여 처리 효율을 확인함으로써, 현재 사업장 내에서 분리 운영되고 있는 질소처리 설비와 오수처리 설비를 하나로 통합하여 설비 구성에 대한 경제적 이익도 기대할 수 있다고 사료된다.

참고문헌

1. Metcalf & Eddy, Waste water Engineering : Treatment, Disposal and Reuse.3rd edition“, Metcalf & Eddy, Inc., (1993)
2. Notes on Activated Sludge process Control, 미국 메인주 환경보 건과 (2009)
3. Larry D.Benefield and Clifford W.Randdall,“Design Proccedure for a Contact Stabilization Activated sludge Process“, Water Research, 48(1), (1997)
4. Focht,D.D.,and Verstraete,W .(1977). Biochemical ecology of nitrification and denitrification. Adv. Microbiol. Ecol., I, 135-214
5. GABRIEL BITTON, Waste water microbiology 3rd edition, A Johnwiley & Sons.INC., publiication
6. Koops, H.P.,and Roser, A.P., “Distribution and ecophysiology of the nitrifying bacteria emphasizing cultured species“, FEMS. Microbiology, Ecol., 37, 1-9 (2001)
7. 정수희, PCR-DGGE를 이용한 호기성 고정생물막내 질산화 미생물 의 군집해석, 석사논문, (2005)
8. Sharoon Avrahami, “Effects of temperature, soil ammonium concentration and fertilizer on activity and community structure of ammonia oxidizers“, Codtoral thesis for the fulfilment of the grade of Doctor of the Philipps university of Marburg.
9. Yu Liu, Lei Qin, and Shu-fang Yang, “Microbial granulation technology for nutrient removal from waste water. (Nova Science Publishers, Inc. New York, p12 (2007)

10. Grady, C. P. L., Jr., H. C. Lim., "Biological Waste Treatment", Marcel Dekker, New York, pp. 963, (1980)
11. Hawkes, H. A., "Activated sludge", pp. 77-162, In: Ecological Aspects of Used Water Treatment. Vol. 1., C. R. Curds, H. A. Hawkes, Eds. Academic Press, London, (1983)
12. Metcalf and Eddy, Inc, "Waste water Engineering : Treatment, Disposal and Reuse. 3rd Ed", McGraw-Hill, New York, (1991)
13. Ferhan, C., Ibrahim, E. G., Criteria for Nitrification and Denitrification of High-strength Wastes in Two Upflow Submerged Filter, Water Env. Res. Vol. 67, No. 2, pp. 132-142, (1995)
14. 윤서성, 특별세미나, 우리나라 하수관리 정책의 바람직한 방향, 서울 힐튼호텔, (1996)
15. Christensen, M. H., P. Harremoës, "Nitrification and denitrification in wastewater treatment", pp. 391-414, In: Water Pollution Microbiology. Vol. 2., R. Mitchell, Ed. John Wiley & Sons, New York, (1978)
16. Bock, E., P. A. Wilderer, A. Freitag, "Growth of Nitrobacter in the absence of dissolved oxygen", Water Res., 22:243-250, (1988)
17. Ida, S., M. Alexander, "Permeability of Nitrobacter agilis to organic compounds", J. Bacteriol., 90:151-155, (1963)
18. Smith, A. J., D. S. Hoarer, "Acetate assimilation by Nitrobacter agilis in relation to its 'obligate autotrophy'", J. Bacteriol., 95:844-855, (1968)
19. IWSA(1993) : Environmental Performance Reviews Germany, OECD/OCDE Paris, S. 218-221. 7. N. N. (1996) : Basic statistics of the European Union, Autumn, 1995 quoted by Hegemann, W., European

20. 안송협, "접촉안정법의 특성과 최적화", 전북대 박사학위 논문, (1984)
21. Standardization in the Field of Wastewater Treatment Treatment Plants, European Water Pollution Control Vol. 6, No. 1, January, (1996) S. 74
22. M. Boller, W. Gujer, and M. Tschui, (1993)
23. Jepsen, S. E., Laursen, K., La Cour Jensen, J. and Harremoès P. (1992). Denitrification in submerged filters of nitrified wastewater and chemical preprecipitated wastewater : Proceedings of the 5th Gothenburg Symposium. Nice Sept. 92. p 373.
24. Strohmeier, A. and Shroeter, I. (1993). Experiences with biological filtration in advanced wastewater treatment. Proceedings of Europe. Water Filtration Congress. OSTEND March 93. pp 339-350.
25. Andrews, J. F., "Kinetic Models of Biological Waste Treatment Processes", Biotechnology and Bioengineering, Symposium No. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1971)
26. Arora, A. F., E. F. Barth, and M. B. Umphres, "Evaluation of Activated Biofiltration and Activated Biofiltration/Activated Sludge Technologies", Journal WPCF, Vol. 59, No. 4, (1987)
27. Painter, H. A., "A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms", Water Res., 4:393-450, (1970)
28. Painter, H. A., J. E. Loveless, "Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated sludge process", Water Res., 17: 237-248, (1983)
29. Ketchum, L. H., Jr., R. L. Irvine, R. E. Brefogle, J. F. Manning, Jr. "A Comparison of Biological and Chemical Phosphorus Removals in Continuous and SBRs", Journal WPCF, Vol. 59, No. 1, (1987)

30. US EPA, "Phosphorus Removal Design Manual", EPA/625/1-87/001, September (1987)
31. R. Pujol & J. P. Canler CEMAGREF, 3, Quai Chauveau, 69336 Lyon, France "Biosorption and dynamics of bacterial populations in activated sludge" *Wat. Res.* Vol. 26, No. 2, pp. 209-212, (1992)
32. Ronald L. Droste "THEORY AND PRACTICE OF WATER AND WASTEWATER TREATMENT" JOHN WILEY & SONS, INC. (1997)
33. Wuhrmann, K. : "Biological Treatment of Sewage and Ind. Wastes, Vol.1, Reinhold, New York, (1956)
34. Metcalf and Eddy, Inc, "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 3rd Ed", McGraw-Hill, New York, (1991)
35. 이태진, "NBS공법에서 질소제거 효율 및 미생물 군집 해석"; 서울산업대 석사학위 논문, (2007)
36. Hananki, K., Z. Hong, T. Matsuo, "Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater", *Water Sci. Technol.* 26:1027-1036, (1992)
37. Sias, S. R., A. S. Stouthamer, J. L. Ingraham, "The assimilatory and dissimilatory nitrate reductases of *Pseudomonas aeruginosa* are encoded by different genes", *J. Gen. Microbiol.* 118:229-234, (1980)
38. Neef, A., A. Zaglauer, H. Meier, R. Amann, H. Lammer, K. -H. Schleifer, "Population analysis in a denitrifying sand filter: Conventional and in situ identification of *Paracoccus* spp. In methanol-fed biofilms", *Appl. Environ. Microbiol.* 62:4329-4339, (1996)
39. Painter, H. A., " A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms", *Water Res.*, 4:393-450, (1970)
40. Tiedje, J. M., "Ecology of denitrification and dissimilatory

nitrate reduction to ammonium", pp. 179-244, In: *Biology of Anaerobic Microorganisms.*, A. J. B. Zehnder, Ed. John Wiley & Sons, New York, (1988)

41. Hananki, K., Z. Hong, T. Matsuo, "Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater", *Water Sci. Technol.* 26:1027-1036, (1992)

42. Dwiche, C. C., "The nitrogen cycle", *Sci. Am.* 223:137-146, (1970)

43. Christensen, M. H., P. Harremoes, "Nitrification and denitrification in wastewater treatment", pp. 391-414, In: *Water Pollution Microbiology. Vol.2.*, R. Mitchell, Ed. John Wiley & Sons, New York, (1978)

44. Koopman, B, Stevens, C. M., and Wonderlick, C. A., "Denitrification in a moving bed upflow sand filter", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 62, 239-245, (1990)

45. Bock, E., P. A. Wilderer, A. Freitag, "Growth of *Nitrobacter* in the absence of dissolved oxygen", *Water Res.*, 22:243-250, (1988)

46. WEF and ASCE. "Integrated Biological Processes for Nutrient Control", *Design of Municipal Wastewater Treatment Plants, Vol. II*, pp. 941-942, (1992)

47. Marais, G. v. R., Loewenthal. R. E., and Siebritz. O. P., "Observations supporting Phosphate Removal by Biological Excess Uptake-A Review", *Water Sci. Technol.*, 15-41, (1983)

48. Christensen, M. H., P. Harremoes, "Biological denitrification of sewage: A literature review", *Prog. Water Technol.*, 8:509-555, (1977)

49. Hanaki, K., C. Polprasert, "Contribution of methanogenesis to denitrification in an upflow filter", *J. Water Pollut. Control Fed.*,

61:1604-1611, (1989)

50. Metcalf & Eddy, 고풍백 외 13인 공역, "폐수처리공학", 동화기술, (2004)

51. U. S. SDA, "principles and practice of phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater", New York, NY, (1989)

52. U. S. EPA, "Manual : Nitrogen control", EPA/625/R93/010, Washington D.C., (1993)

53. WPCF, "Nutrient control : Manual of practice", No. FD 7, p. 28, (1983)

54. 환경산업기술정보, 시설운영, 국내정수장 슬러지 처리 및 운영현황 (B1A1A0270964)

55. 石川宗孝, 余剰汚泥の削減化技術の特徴と今後, 環境技術 28,no.8(1999):523-536.

56. H.Yasui, A Full Scale Operation of a Novel Activated Sludge without Excess Sludge Production, Wat.Sci.Tech. 32,no.3-4(1996): 395-401.

57. 長谷川進, 好熱性微生物による有機性汚泥の可溶化, 下水道協會誌 34,no.408(1997): 76-82

58. 桂健治, 好熱性微生物を利用した余剰汚泥が発生しない活性汚泥プロセス, 水環境學會誌 21,no. 6(1998):360-366.

59. 小倉智, 新活性汚泥處理技術による汚泥減量について, 月刊下水道 24,no.13(2001):20-21

60. APHA, AWWA, WEF, Standard Methods 18th edition, 1992

61. 공정시험방법, 동화기술, 1993