

628.746
L2937

최 종
연구보고서

철의 전기분해를 이용한 축산폐수의
질소·인 제거공정 개발

Development of Nitrogen and Phosphorus
Removal Process with Iron Electrolysis
for Swine Wastewater Treatment

경 희 대 학 교

농 림 부

최종보고서

1998년도 농림기술개발사업에 의하여 완료한 철의 전기분해를 이용한
질소·인제거 공정개발에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

- 첨부 : 1. 최종보고서 8부
2. 디스켓 1매

1998. 11. 30

주관연구기관 : 경희대학교

총괄연구책임자 : 황규대

주관연구기관장 : 조정원



농림부장관 귀하

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “철의 전기분해를 이용한 축산폐수의 질소·인 제거 공정개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1998. 11. 30

주관연구기관명 : 경희대학교
총괄연구책임자 : 황규대
연구원 : 김민호
연구원 : 강종림
연구원 : 박찬혁
연구원 : 조철휘
연구원 : 박종모
연구원 : 황환주
연구원 : 정민모
연구원 : 박연중
연구원 : 이지웅

요 약 문

I. 제 목

철의 전기분해를 이용한 축산폐수의 질소·인제거 공정개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

축산폐수는 축사규모 및 구조, 관리상태, 사육방식과 사육두수 등에 따라 폐수성상이 다르며 폐수 발생량과 폐수 처리방식에도 상당한 차이를 나타내고 있다. 현재 운영되고 있는 축산폐수 처리시설은 대부분 활성슬러지공정에 단위공정을 추가하여 질소와 인을 제거하므로 인하여 처리공정의 불확실성 또는 관리부실로 인해 대부분이 목적하는 효과를 얻지 못하고 있는 실정이다. 하천과 호소에 심각한 부영양화의 오염원으로 작용하고 있는 축산폐수의 질소와 인에 대한 제거가 시급한 실정이며, 1999년 1월 1일부터 강화될 축산폐수 처리시설의 배출허용기준에 능동적으로 대처하기 위한 축산폐수 처리시스템의 개발이 요구된다. 질소와 인 제거공정들로 현재까지 개발된 공법은 주로 오·폐수와 비교적 저농도의 유기성 폐수에 적용된 것으로 공정히 복잡하고 까다로울 뿐만 아니라 축산폐수와 같은 고농도 유기성 폐수에 대해서는 적용된 사례가 거의 없고 이에 대한 연구도 미흡한 실정이다. 또한 이러한 기술이 도입된다 해도 비싼 특허료를 지불해야 될 뿐만 아니라, 설치된 시설을 운영, 관리할 수 있는 인력수급이 큰 문제로 예상되고 있다. 따라서 본 연구의 처리공정은 우리나라 실정에 맞는 관리가 용이하고 운전이 간편하며 영양염류 및 유기물질 제거효율을 증대시킬수 있으며 기존의 축산폐수 처리장을 개·보수하여 적용할 수 있는 공정으로 판단된다. 또한 본 공정은 질소와 인 제거기술이 우수하여 향후 강화될 축산폐수 방류수수질기준에 능동적으로 대처할 수 있는 처리공정으로 본 연구의 중요성이 인식되고 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

기존 하수처리장의 개념으로 설계, 운전되고 있는 축산폐수 처리장의 처리수 수질을 배출수허용기준을 만족시킬 수 있도록 하기 위해서 생물학적 처리공정에 철의 전기분해를 도입한 처리시스템으로 축산폐수의 유기물질, 질소 및 인제거를 위한 처리시스템의 설계 및 운전인자를 도출하고자 하였다. 이에 본 연구개발 내용 및 범위는 다음과 같다.

“철의 전기분해를 이용한 양돈폐수의 질소, 인 제거 공정개발”에 관한 1차년도 연구개발내용은 다음과 같다.

1) 전국적인 축산폐수의 관리 현황과 실태를 파악하기 위하여 대규모 축산농가와 축산공동폐수처리장을 직접 방문하여 현장 조사를 실시하였다. 이와 더불어 유기물질 및 질소와 인이 고농도로 함유된 축산폐수의 질소와 인의 동시 제거에 관한 연구 문헌을 수집하여 고찰하였다.

2) 철 석출에 영향을 미치는 전압(전류), 표면적(길이), 전도도 등의 영향인자들의 변화에 따른 철 석출속도를 결정하고, 도출된 철 석출속도를 이용하여 철봉에 전기분해를 시행하였을 때의 인 제거 특성을 알아보고, 화학 응집제를 투여하였을 때와 전기분해를 이용하였을 때의 인제거효율을 비교, 검토하였다.

3) 회분식 반응조 운전결과를 토대로 하여 생물학적 탈질 과정의 전 단계로서 철의 전기분해가 이루어진 연속식 반응조를 운전하여 질산화반응의 최적 운전조건을 도출함과 동시에 석출된 철염이 활성슬러지에 의한 유기물 제거에 미치는 영향과 철염에 의한 인 제거 효율을 분석하였다.

4) 축산폐수의 고형물 농도 변화와 질산화 반응에 따른 슬러지 발생량을 파악하기 위하여 수리학적체류시간과 고형물체류시간에 따른 질산화 반응과 유입수의 고형물 농도변화에 따른 동역학적 계수를 도출하였다.

5) 무산소·호기공정을 통한 탈질 반응의 영향인자 파악을 위하여 동일한 유입수 조건에서 반송율에 따른 탈질효율을 파악함과 동시에 무산소·호기공정에서 포기조에 투입된 철봉의 전기분해로 석출된 철 염에 의한 인 제거 효율을 파악하였다.

6) 무산소·호기공정에서 탈질을 위한 최적 C/N비를 도출하기 위하여 유입수 C/N비(SCODcr/NOx-N)변화에 따른 탈질효율을 조사하였다.

“철의 전기분해를 이용한 양돈폐수의 질소, 인 제거 공정개발”에 관한 2차년도 연구개발내용은 다음과 같다.

1) 유기산을 형성시키기 위해 유기산 발효조를 제작, 운전하였으며 유기산 발효조의 운전조건으로 온도, pH, 돈분혼합비 등을 변화시켜 가면서 실험을 수행하여 혐기성 유기산 발효공정의 운전인자 및 최적 운전조건을 도출하였다.

2) 유기산투입으로 인한 C/N비 변화에 따른 탈질효율 분석하기 위하여 돈분을 발효시켜 생성된 유기산투입으로 인한 생물학적 탈질효율을 평가하기 위해서 유기산과 돈분을 유기산발효시켜 생성시킨 유기산으로 회분식 탈질실험을 수행하였다.

3) 실험실규모의 1차년도 연구수행 결과를 토대로 2차년도에는 현장 파일럿 플랜트를 설계·시공하였다.

4) 유입수 성상에 따른 최적 유기물질제거와 질산화 및 탈질효율을 분석하기 위하여 수리학적 체류시간을 변화시키며 파일럿플랜트 운전을 수행하였다.

5) 철석출속도변화에 따른 인제거효율을 조사하였으며 일일 단위 인제거량 당 반응조에 유지되어야 할 철량을 현장 파일럿플랜트조건에 적합하게 도출하도록 하였으며 OUR을 측정하여 미생물활성도를 분석하였다.

6) 철석출양상 및 철판의 지속기간을 연장시키기 위해 최소한의 철석출량으로 인제거효율을 증대시킬수 있도록 철판간격 및 접촉면적을 변화시키며 연구를 수행하였다.

“철의 전기분해를 이용한 양돈폐수의 질소, 인 제거 공정개발”에 관한 3차년도 연구개발내용은 다음과 같다.

1) 연속식 무산소·호기반응조에서 온도변화에 따른 질소 및 인제거에 미치는 영향을 분석하기 위하여 유입수 암모니아 농도를 비교적 높은 농도로 일정하게 유지하며 온도변화에 따라 질산화를 및 질소제거효율을 분석하였다.

2) 현장 파일럿플랜트에서 HRT 및 SRT변화에 따른 유기물질 제거효율을 분석하여 유기물질 제거를 고려한 최적 HRT 및 SRT 운전조건을 도출하였다.

화 및 질소제거효율에 대한 연구를 수행하였다.

4) 무산소·호기공정의 파일롯플랜트에서 철의 전기분해를 이용한 실험실규모의 반응조 운전으로 도출된 결과를 검증하고 인제거효율을 얻기 위하여 요구되는 전류 및 철용출면적을 도출하였다.

5) 실험실규모의 활성슬러지공정 운전으로 제안된 슬러지발생량 예측식을 통해 예측한 슬러지발생량과 현장 파일롯플랜트에서 발생한 슬러지발생량을 비교, 분석하였다. 또한 철의 전기분해에 의해 생성된 철염슬러지의 탈수실험을 수행하였다.

6) 현장 파일롯플랜트에서 미생물의 산소섭취율(OUR)을 측정하여 미생물 활성도를 파악했으며 위상차 현미경을 이용하여 반응조 슬러지내에 출현하는 미생물의 동정을 수행하였다. 또한 질소와 인의 물질수지를 세워 처리공정에서 유입된 질소와 인의 변화양상을 분석하였다.

IV 연구개발결과 및 활용방안

본 연구는 무산소·호기공정에 의한 돈사폐수의 유기물질 및 질소를 제거하고 포기조에 투입된 철봉을 인위적으로 전기분해시켜 석출된 철염에 의해 인을 제거하여 유기물질뿐만 아니라 질소 및 인을 동시에 제거하는 공정을 개발하는데 있다. 본 연구는 총 3차년도로 구성되어 있으며 1차년도 연구에서는 기본 자료조사 및 문헌고찰을 토대로 실험실 규모의 반응조를 운전하여 유기물질, 질소 및 인 제거의 최적 운전조건을 도출하였다. 1차년도의 연구결과와 연계하여 2차년도 연구에서는 생물학적 탈질반응에서 부족한 유기물질을 공급하기 위하여 실험실규모의 반응조를 운전하여 돈분을 이용한 유기산발효공정에 대한 실험을 수행하였다. 동시에 1차 및 2차년도의 실험결과를 토대로 하여 현장 Pilot-plant를 제작 및 설치하여 실규모 처리시설에 요구되는 운전인자 및 설계변수들을 도출하였다. 마지막으로 제 3차년도에서는 1차 및 2차년도의 연구결과들을 종합적으로 분석하여 현장 Pilot-plant에 지속적으로 적용시켜 이를 확인함과 동시에 향후 실규모 처리시설의 운전에 요구되는 최적 운전운전인자들을 도출하였다. 이에 대한 종합적인 연구의 총결론은 다음과 같다.

1. 철의 전기분해에 의해 석출된 철염을 이용한 인 제거특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 적용된 전압, 철봉의 면적 및 전도도가 철의 석출량에 미치는 영향을 분석하기 위하여 실험실규모의 반응조를 이용하여 수행된 실험결과에 의하면 포기조에 투입된 철봉길이가 1cm, 3cm, 5cm일 때 철석출량은 $38.4\text{mgT-Fe/l}\cdot\text{V}$, $46.96\text{mgT-Fe/l}\cdot\text{V}$, $52.83\text{mgT-Fe/l}\cdot\text{V}$ 였으며 전기전도도가 15.87mS/cm , 12mS/cm , 6.3mS/cm 일 때 $13.01\text{mg/L}\cdot\text{hr}$, $11.63\text{mg/L}\cdot\text{hr}$, $11.3\text{mg/L}\cdot\text{hr}$ 로 나타나 철봉길이, 전압 및 전도도가 증가할수록 철석출량이

증가되었다. 이때 각 실험조건에서 전류효율은 65%내외로 나타났다. 실험실규모의 반응조에 철의 전기분해를 유도하여 인 제거를 위해 요구되는 철석출량 산정을 위한 실험결과 유입수 $PO_4\text{-P}$ 농도는 약 46mg/L내외였으며 각각의 반응조에 석출된 철농도에 따라 유출수의 $PO_4\text{-P}$ 농도는 12.9g/L, 6.32mg/L 및 3.84mg/L로 71%, 86% 및 91%의 $PO_4\text{-P}$ 제거효율을 나타냈다. 이때 각 반응조에 침적된 철봉은 직경이 3mm이고 철봉은 1cm, 3cm, 5cm였다. 철의 전기분해를 이용한 활성슬러지공정에서 80% 이상의 총인과 용존성인을 제거하기 위해서 총철과 총인 비는 약 0.41mgT-Fe released/mgTP removed과 0.68mgT-Fe released/mg $PO_4\text{-P}$ removed로 유지되어야 함을 알 수 있다. 이때 활성슬러지에 포함된 철농도는 각각 153mg/L, 194mg/L, 265mg/L였으며 활성슬러지공정의 유기물제거 및 질산화반응에 전혀 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

무산소-호기공정의 파일롯플랜트에서 철의 전기분해를 이용한 인제거 실험에서 적용된 철용출면적은 1200cm²였으며 전류는 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A였다. 유입수 평균 총인농도는 전류변화에 따라 각각 48mg/L, 27mg/L, 82mg/L, 96mg/L 및 85.4mg/L였으며 유출수 평균 총인농도는 21.7mg/L, 10mg/L, 9.1mg/L, 6.9mg/L 및 1.9mg/L로 나타나 51%, 62%, 85%, 93% 및 98%의 총인 제거효율을 나타냈다. 용존성인 제거효율은 42%, 62%, 80%, 94% 및 98%로 나타나 전류에 따른 철석출량이 증가할수록 인 제거효율이 증가하였다. 이때 80%이상의 총인 및 용존성인을 제거하기 위한 총철과 인비는 각각 1mgT-Fe released/mgTP removed 및 3mgT-Fe released/mg $PO_4\text{-P}$ removed로 유지되어야 함을 알 수 있다.

위의 산정된 비율은 유입수 및 유출수의 총인 농도에 따라 변화될 것이나 실제 철 전기분해를 인 제거공정에 적용하기 위한 초기조건으로 사용될 수 있을 것이다. 예를들면 활성슬러지공정에서 80%의 제거효율을 얻어 유입유량이 100m³/d이며 인농도가 100mg/L인 유입수를 20mg/L로 배출하고자 할 때 일일

100m³/d이며 인농도가 100mg/L인 유입수를 20mg/L로 배출하고자 할 때 일일 8kg/d의 총인을 제거하는데 필요한 철석출량, 전류 및 철용출면적은 다음과 같다. 활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용하여 인을 제거할 때 1mg의 총인을 제거하기 위해 1mg이상의 철석출이 요구되므로 8kg/d의 인을 제거하기 위해서는 약 8kg/d의 철이 요구된다. 이때 전류효율은 65%라고 가정하고 실제 철석출량을 전류효율을 나눠주면 일일 약 12.3kg의 이론적 철석출량이 요구됨을 알 수 있다. Faraday의 법칙을 이용하면 12.3kg의 이론적인 철석출량을 얻기 위해서는 약 491A가 적용되어야 한다. 이때 24A의 전류가 흐르는 1200cm²의 철용출면적인 철판 25개를 설치한다면 9.8kg의 실제 철석출량을 얻을 수 있으므로 일일 8kg의 인을 효과적으로 제거할 수 있을 것이다. 물론 인제거효율을 상승시키기 위해서는 전류를 상승시켜 요구되는 철 석출량을 유도할 수 있을 것이다. 이와같이 재래식 활성슬러지공정의 포기조에 철의 전기분해장치를 설치하므로 인을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 무산소·호기공정에서 활성슬러지를 이용한 유기물질 및 질소 제거특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

실험실규모의 반응조와 일일 2.7m³의 처리용량의 파일럿플랜트 운전결과 실험에 사용된 양돈폐수 처리에 있어서 유기물질 제거는 큰 어려움을 나타내지는 않았다. 실험에 사용된 양돈폐수는 인위적으로 희석하기도 하고 처리장 유입수를 사용하기도 하였지만 농도범위는 대략 TCODcr의 경우 1000~12000mg/L, TSS의 경우 1000~6000mg/L, TKN의 경우 300~1000mg/L이었다. 단지 질산화, 탈질반응진행여부가 전체적인 수질안정에 영향을 미치는 것으로 나타나 호기성 반응조의 TKN부하가 유기물질 및 질소제거효율에 중요한 변수로 판단된다. 파일럿플랜트 운전결과 HRT를 20일로 길게 운전하여도 COD제거 효율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

실험에 적용된 TKN부하는 대략 $0.2 \sim 1.25 \text{kgTKN/m}^3 \cdot \text{d}$ 범위내에서 약 90%의 질산화효율을 나타내었다. 이때 호기성 반응조의 수리학적 체류시간은 1~1.5일로 유지되었으며 SRT는 6~20일로, MLSS농도는 3000~10000mg/L로 운전되었다. 질산화된 질소성분의 탈질반응을 유도하기 위해서 탄소원이 요구되는데 양돈폐수내의 유기물질보다는 돈분을 발효한 유기산이 월등하게 탈질속도를 향상시키는 것으로 나타났다. 무산소-호기공정에서 원활한 탈질반응을 유도하기 위해서는 유입수의 C/N비 및 반응율을 변화시키면서 조사한 결과 유입수의 C/N비를 최소한 3이상, 반응율은 4이상 유지하여야 할 것으로 판단된다. 물론 이때 본 연구에서 적용된 폐수의 SCOD/TCOD의 범위는 0.17~0.33이었다. 또한 본실험에서 적용된 외부순환 펌프의 용량을 낮출수가 없어 2Q로 운전되어 얻은 결과이지만 실제 반응율은 무산소의 혼합 형태, 침전조의 슬러지 침강성 및 반응슬러지 농도 등에 따라 결정되겠지만 위의 실험결과를 근거로 시작하여 현장에서 조정될 수 있을 것으로 사료된다.

온도는 질산화 미생물에 영향을 미쳐 반응조의 온도가 감소될수록 질산화 반응속도는 감소되는 것으로 나타났다. 실험실규모의 반응조의 온도를 20℃에서 7℃로 감소시키며 운전한 결과 질소제거율은 87%~44%로 감소되었다. 그러나 감소폭은 13℃까지는 질소제거효율의 차이가 10%내외로 나타났지만 반응조 온도가 10℃로 운전된 경우 약 20% 정도의 제거효율의 차이를 보였고 7℃로 운전된 경우 40%정도의 질소제거효율 차이를 나타냈다. 질산화반응을 위한 활성슬러지 반응조의 최저운전온도는 13℃이상로 유지되어야 함을 알 수 있다. 이때 TCOD_{Cr}, TSS, TKN부하량은 $3.2 \text{kgTCODCr/m}^3 \cdot \text{d}$, $2.45 \text{kgTSS/m}^3 \cdot \text{d}$, $0.54 \text{kgTKN/m}^3 \cdot \text{d}$ 였다. 위의 결과로부터 질소제거를 위한 공정은 TCOD_{Cr}, TSS, TKN부하가 각각 $0.7 \sim 5.4 \text{kgTCODCr/m}^3 \cdot \text{d}$, $0.7 \sim 4.0 \text{kgTSS/m}^3 \cdot \text{d}$, $0.24 \sim 1.0 \text{kgTKN/m}^3 \cdot \text{d}$ 범위로 유지되어야 함을 알 수 있다.

양돈폐수처리장의 전처리과정을 거친 폐수의 TCOD_{Cr}, TSS, TN의 평균 농도

가 각각 24,000mg/L, 7000mg/L 및 2700mg/L이며 일일 처리용량이 100m³인 경우 무산소 및 포기조 용적은 다음과 같이 계산될 수 있다. 위의 연구결과로부터 95%의 유기물제거효율 및 질산화율을 얻기 위한 TCOD_{cr}, TSS, TKN부하는 각각 4.0kgTCOD_{cr}/m³·d, 2.5kgTSS/m³·d, 0.8kgTKN/m³·d였을 때 TCOD_{cr}부하량에 따른 요구되는 포기조 용적은 600m³이며 TKN부하에 따른 포기조용적은 338m³였으므로 포기조 용적을 600m³로 적용하면 95%의 유기물제거효율 및 질산화율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 또한 무산소조와 포기조용적비가 1이라하면 무산소조용적 또한 600m³으로 적용되어야 함을 알 수 있다. 위의 결과로부터 신설 처리장의 용량은 결정할 수 있으며 기존처리장의 증설 및 개보수의 자료로 활용할 수 있겠다. 물론 본 연구결과의 적용으로 100% 확신 할 수는 없지만 침전지의 용량, 반송슬러지농도 및 펌프용량등을 조정하여 처리효율은 더욱 상승될 수도 있다.

양돈폐수의 유기물질, 질소 및 인제거를 위하여 생물학적 처리공정을 적용할 경우 복잡한 처리공정으로 인해 초기에 많은 건설비가 소요되며 운전이 복잡한 문제점이 있다. 또한 인제거를 위해 금속염을 사용할 경우 화학약품비 및 발생된 슬러지처리 비용등의 운영비용이 많이 소요될 것이다. 본 연구에서 수행된 철의 전기분해를 이용한 공정은 전기분해시 석출된 철염에 의해 인제거가 이루어지기 때문에 금속염 투여에 따른 화학약품비가 필요하지 않고 슬러지발생량도 적어 슬러지처리비용이 절감되는 효과가 있다. 이처럼 본공정은 처리공정이 간단하며 유지관리가 쉽고 유지비도 적게 소요되므로 현장에 쉽게 적용될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 유기물제거를 위해 설치된 재래식 활성슬러지공정의 포기조에 전기분해장치를 설치하므로 인을 제거할 수 있으며 재래식 활성슬러지공정을 개보수하여 포기조 앞에 무산소조를 설치하므로 질소도 효율적으로 제거될 수 있을 것이다.

SUMMARY

I. TITLE

Development of Nitrogen and Phosphorus Removal Process with Iron Electrolysis for Swine Wastewater Treatment.

II. OBJECTIVE AND IMPORTANCE

Swine wastewater contains high concentrations of organic matters, nitrogen and phosphorus. Its waste composition varies with size and operating mode of feed lot. Also, the amount of wastewater generated varies from feed lot to feed lot.

At present time, swine wastewater treatment facilities using activated sludge process show poor efficiency of nitrogen and phosphorus removal because of limitations of treatment process and poor management. Swine wastewater can be a major source of eutrophication in rivers and lakes if it is not treated properly before it is discharged to the receiving streams.

It is required to develop a new treatment process for removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater. This new treatment system should be easy to operate and maintain and should produce reliable qualities of effluent and be suitable for site conditions of feed lot.

New effluent limitations for public owned swine wastewater treatment plant will be issued in January of 1999. Effluent concentration of

nitrogen and phosphorus of public owned swine wastewater treatment plant should be less than 60mg/L and 8mg/L, respectively.

The objective of this study is to develop a nitrogen and phosphorus removal process with iron electrolysis for swine wastewater treatment. Removal of Organic matters and nitrification occurred in the oxic reactor and denitrification occurred in the anoxic reactor. Iron bar, placed in the oxic reactor, received direct electric current. This resulted in the occurrence of iron electrolysis. Phosphorus in wastewater is absorbed by the iron salts and removed with excess activated sludge. Laboratory scale biological reactors were operated to determine operating conditions and design parameters. Pilot plant was designed, constructed and operated to evaluate the design and operating parameters which was developed from laboratory scale reactors.

III. CONTENT AND SCOPE

In order to complete the research without any deficiency, work items and schedule were developed. The work content and scope of this research for the first year were as follows.

- 1) Swine wastewater treatment facilities were located in the city of An-dong, Kim-hae, and Yong-in. The treatment performance was evaluated, and the composition of swine wastewater was analyzed.

- 2) The ratio of iron release was determined at various voltage, surface areas of iron bar, and electric conductivities. Phosphorus

removal efficiency of iron electrolysis was investigated and compared with that of chemical coagulants.

3) With the test results of batch reactor, aerobic reactor combined with iron electrolysis was operated and the optimum operating condition was determined for biological nitrification. The effect of released iron salts on the removal efficiency of organic materials and the phosphorus were investigated.

4) Biological kinetic coefficients Y and k_d were determined to evaluate the effects of solids concentration of swine wastewater and biological nitrification on the sludge production.

5) The anoxic-oxic biological reactors were operated to determine the optimum internal recycle ratio for nitrogen removal and to examine the removal efficiency of phosphorus with iron electrolysis.

6) The effect of influent C/N ratio on the Nitrogen removal efficiency was examined. Organic materials and phosphorus removal efficiency of the anoxic-oxic process at various operating conditions was evaluated.

For the second year of experiments, laboratory scale the anoxic-oxic reactors were operated continuously to investigate the effect of influent C/N ratio and internal recycle ratio on the nitrogen removal efficiency. Swine waste fermenters were operated to investigate whether fermented acids could be utilized as an alternative external carbon source. At the same time, the pilot plant which had treatment capacity of 2.5m³/day was built and operated. The work content and scope of the second year were as follows.

1) Swine waste fermenter was operated to produce the volatile fatty acids as an external carbon source for denitrification and to determine the effects of temperature, swine waste mixture ratio, and initial pH on the acids production rate and develop optimum operating conditions.

2) The effect of TVFAs generated from fermenter was investigated by measuring the denitrification rate. Batch reactors fed with swine wastewater and fermenter supernatant were operated to determine the denitrification rate.

3) the anoxic-oxic reactors were operated to determine the optimum internal recycle ratio and influent C/N ratio to achieve the maximum nitrogen removal efficiency.

4) Based on the result obtained from the first year study, pilot plant was designed, constructed and operated to evaluate the design and operating parameters developed from laboratory scale experiments.

5) The pilot plant was operated with various hydraulic retention time to investigate the removal of nitrogen, phosphorus and organic materials.

6) Iron electrolysis was conducted at various iron surface areas, voltage and amperage to relate the iron concentration in the aeration basin with the removal efficiency of phosphorus. Optimum conditions were developed to achieve certain levels of phosphorus removal efficiency. The effects of the concentration of iron salts in the aeration basin was studied by measuring the OUR of microorganism and examining activated sludge through microscopic examination.

7) Management strategy was developed to extend the life of iron bar without degrading the efficiency of phosphorus removal.

In the third year, pilot plant was operated continuously. However, the operation was temporarily stopped due to toxic materials inflow into the plant in November. Activated sludge system was damaged severely and nitrification was inhibited. The original plan was to study the effect of low temperature on nitrification and organic removal efficiency of the anoxic-oxic process by running pilot plant. Instead, the temperature effect was studied by operating laboratory scale anoxic-oxic reactor. After activated sludge in pilot plant was stabilized, the effects of hydraulic detention time, solids retention time, internal recycle ratio, and influent C/N ratio on the removal efficiency of organic materials, nitrogen and phosphorous was investigated. The work content and scope of the third year were as follows.

1) Laboratory scale, anoxic-oxic reactors were operated to evaluate the effects of temperature on the removal efficiency of nitrogen. Operating temperature started at 20°C and was decreased by 3°C.

2) Pilot plant was operated with various HRT and SRT to evaluate the removal efficiency of organic materials and nitrogen. Optimum loading condition was determined.

3) To investigate the effect of internal recycle ratio on the nitrogen removal efficiency, the pilot plant was operated with various internal recycle ratio. The internal recycle ratio varied from 4 to 0. The test results were analyzed to evaluate the optimum internal recycle ratio recommended by the laboratory scale anoxic-oxic reactor operation.

4) Iron concentrations in aeration basin and phosphorus removal efficiency were monitored to determine the optimum iron concentration for phosphorus removal. From the results of the operation, the required iron surface areas and amperage can be calculated for phosphorus removal.

5) A formula to determine the weight of the sludge produced from the activated sludge plant was developed. Excess activated sludge produced from pilot plant was measured and compared with the weight of the sludge calculated by the formula developed from laboratory scale activated sludge reactor. Also, specific resistance of the sludge in pilot plant was measured to evaluate the effects of iron concentrations on dewatering of the sludge.

6. The OUR of activated sludge in pilot plant was measured periodically to evaluate the activities of microorganism. Also, mass balance for nitrogen and phosphorous was calculated.

IV. Results and Application of Study

The objective of this study was to develop the anoxic-oxic process combined with iron electrolysis for nitrogen and phosphorus removal. During the first year of study, the optimum operating conditions for removal of organic materials, nitrogen and phosphorus were investigated using lab-scale reactors, based on references and articles. Subsequently, TVFAs(Total Volatile Fatty Acids) fermentation process using swine waste was operated in the laboratory to make up for a

deficiency of organic materials in biological denitrification process during the second period of study. Furthermore, according to the obtained test results, a pilot plant was designed and operated to evaluate operating conditions and design parameters required for full-scale treatment facility. Ultimately, the study results having obtained was analyzed and applied to the pilot plant. The optimum operating conditions were head for a full-scale treatment system. The following conclusions were based on the results of this study.

1. For phosphorus removal with iron electrolysis, lab-scale study was performed to evaluate the effects of the applied voltage, the length of iron bars contacted, and the electric conductivities on the amount of iron released. As the length of iron bars contacted was increased to 1cm, 3cm, and 5cm, the amount of iron released was also increased 38.4mg T-Fe/L-V to 46.96mg T-Fe/L-V and 52.83mg T-Fe/L-V, respectively. As the electric conductivity was increased to 15.87mS/cm, 12mS/cm, and 6.3 mS/cm, the amount of iron released was increased by 13.01mg/L, 11.63 mg/L-hr and 11.3mg/L-hr, respectively. From this experimental results, an increase in the applied voltage, the length of iron bars and the electric conductivity increased the amount of iron released. Current efficiency of about 65% occurred.

Three lab-scale reactors were operate for phosphorus removal with iron electrolysis and for evaluating the amount of iron released. The influent PO_4 -P concentration of about 46mg/L was fed into the reactors. This resulted in the effluent PO_4 -P concentration of 12.9mg/L 6.32mg/L, 3.84 mg/L, respectively, indicating the efficiency of PO_4 -P removal of

71%, 86%, and 91% with iron bars of 3mm in diameter, and 1cm, 3cm, and 5 cm in length, respectively. In order to obtain the removal efficiency of over 80%, about 0.41mgT-Fe released/mgTP removed was needed for TP removal and 0.68mgT-Fe released/mgPO₄-P removed was needed for dissolved phosphorus. For this run, the concentration of iron released was 153mg/L, 194mg/L, and 265mg/L but had no effects on the removal of organic materials and the nitrification.

Besides, pilot-scale anoxic-oxic process was operated to evaluate the phosphorus removal with iron electrolysis. The submerged surface areas of iron plate was 1200cm² and the electric current applied was 4A, 8A, 12A, 16A, and 20A, respectively. During the experiments, by varying the electric current applied, the average influent TP concentration was 48mg/L, 27mg/L, 82mg/L, 96mg/L, and 85.4mg/L, respectively, and the average effluent TP concentration was 21.7mg/L, 10mg/L, 9.1mg/L, 6.9mg/L, and 1.9mg/L, respectively. As a result, the phosphorus removal was strongly dependent on the amount of iron removed. Additionally, in order to obtain the removal efficiency of over 80%, about 1mgT-Fe released /mgTP removed was needed for TP removal and 3mgT-Fe released /mgPO₄-P removed was needed for dissolve phosphorus.

Although the resulting ratio would be varied depending on the influent and effluent TP concentration, the obtained ratio would be applied practically for phosphorus removal process combined with iron electrolysis. For an activated sludge reactor with iron electrolysis, designed to treat the TP of 100mg/L in influent of 100m³/d with removal efficiency of 80%, the amount of iron released, electric current and surface areas of iron plate required for removing TP of 8kg/d were as

follow: T-Fe of about 8kg/d was necessary because the iron released of over 1mg/L was required to remove TP of 1mg. If the amount of T-Fe produced was divided by assumed current efficiency of 65%, theoretical mass of iron released was calculated to be about 12.3kg per day. Therefore, the electric current applied was about 491A, in accordance with Faraday's law. Since the actual amount of iron released of 9.8kg per day was obtained by installing 25 iron plates with surface area of 1200cm², and electric current of 24A, TP of 8kg/d would be effectively removed. The desired amount of iron produced would be obtained by increasing the electric current for greater efficiency of phosphorus removal. As a result, phosphorus could be significantly removed by installing the iron electrolysis in the oxic basin of activated sludge process.

2. The following results were achieved based on the study about organic materials and nitrogen removal in the anoxic-oxic process. The removal of organic materials for treating swine wastewater was significantly accomplished by both lab-scale reactors and pilot plant of 2.7m³/d. The swine wastewater applied was often intentionally diluted, but the concentration of TCOD_{cr} was in the range of 1000~12000mg/L, TSS was of 1000~6000mg/L, and TKN was of 300~1000mg/L. Since the procedure of nitrification and denitrification mainly affected the water quality of system, TKN loading would be an important parameter for organic and nitrogen removal efficiency. The pilot-scale experimental results indicated that the efficiency of COD removal was slightly influenced with extent to HRT of 20days.

When the MLSS concentration of 3000~10000mg/L was maintained at HRT

of 0.375~1.5day and SRT of 6~20days, the nitrification rate obtained was about 90% at TKN loading in the range of 0.2~1.25kg TKN/m³·day. The carbon source was required for denitrification. TVFAs in swine waste fermented was found to be more effective to precipitate denitrification than organic materials in swine waste.

The result of the experiments varied with influent C/N ratio and recycle ratio in the anoxic-oxic process indicated that the influent C/N ratio of at least 3 and the recycle ratio of over 4 were required to satisfy conditions of efficient denitrification with influent SCOD_{cr}/TCOD_{cr} in the range of 0.17~0.33. The above results obtained with the limited external-recycle flows of 2Q would be adjusted and employed in the field, although practical recycle ratio was determined from aspects of mixing in the anoxic reactor, settleability of sludge, and concentration of return sludge. Since nitrifiers were affected by temperature, a decrease of temperature decreased the nitrification rate. Experiments in the laboratory indicated that the nitrogen removal efficiency was decreased from 87% at 20°C to 44% at 7°C with TCO_{cr} loading of 3.2kgTCOD_{cr}/m³·d, TSS loading of 2.45kgTSS/m³·d, and TKN loading of 0.54kgTKN/m³·d, respectively. The differences of the efficiency of nitrogen removal appeared to be about 10% with extent to the temperature of 13°C but it was 20% at 10°C and 40% at 7°C. Therefore, the optimum temperature was found to be maintained at 13°C in the activated sludge process. For effective nitrogen removal, the loading of TCO_{cr}, TSS, and TKN was in the range of 0.7~5.4 kgTCOD_{cr}/m³·d, 0.7~4.0kgTSS/m³·d, 0.24~1.0kgTKN/m³·d, respectively.

When the average wastewater concentration of TCO_{cr}, TSS, TN was

24000mg/L, 7000mg/L and 2700mg/L, respectively, and the average flow rate was 100m³/d. Volumes of anoxic and oxic reactors were calculated, when the TCODcr, TSS, and TKN loading were 4.0kg TCODcr/m³ · day, 2.5kg TSS/m³ · day, and 0.8kg TKN/m³ · day, respectively. From the results of the study, the volume of oxic reactor was required to be 600m³ for TCODcr loading and 338m³ for TKN loading. Therefore, we can conclude that the efficiency of organic materials removal and nitrification rate was 95% for both TCODcr loading and TKN loading at the volume of 600m³ in the oxic reactor. If the volume ratio of anoxic reactor volume to oxic volume was 1:1, the volume of anoxic reactor of 600m³ had to be applied. From the above results, the required volume of the new treatment plant could be determined and could be utilized as a source for enlarging and upgrading the existing wastewater treatment plants. The high efficiency can be achieved by controlling the volume of sedimentation basin, the concentration of return sludge, and the capacity of the recycle pump.

When biological wastewater treatment process is utilized to remove organic materials, nitrogen, and phosphorus, there will be problems of large costs and complicated operation. When metal salts is utilized to remove the phosphorus, there will be problems of large costs of chemicals and of treating sludge. At this point, the iron electrolysis process of this study will be economical because no chemicals are used for phosphorus removal. Since the anoxic reactor is located in front of the oxic reactor to remove organic materials with iron electrolysis in conventional wastewater treatment, this process is economical and can be easily applied on the spot.

Contents

Chapter 1. Introduction

Section 1. Research Background

Section 2. Objectives

Section 3. Research Contents

Chapter 2. Literature Review

Section 1. Introduction

Section 2. Management Status of Feed Lot

Section 3. Characteristics of Swine Wastewater

Section 4. Treatment Processes for Swine Wastewater

1. Septic Tank Disposal
2. Activated Sludge Process
3. Anaerobic and Aerobic Process
4. Extended Aerobic Process
5. Oxidation Ditch Process
6. SBR Process
7. Others

Section 5. Status and Trend of Effluent Standards for Swine Wastewater
Treatment Facilities

Chapter 3. Principles and Processes of Nitrogen and Phosphorus Removal

Section 1. Introduction

Section 2. Principles of Nitrogen Removal

1. Physicochemical Processes

- a. Breakpoint Chlorination
- b. Ammonia Stripping
- c. Ion Exchange
- d. Others

2. Biological Processes

- a. Nitrification
- b. Denitrification
- c. Nitrification and Denitrification Process
- d. Operating Parameters
- e. Advantages and Disadvantages of Nitrogen Removal Process

Section 3. Principles of Phosphorus Removal

1. Chemical Processes

- a. Metal Salts Addition
- b. Calcium and Magnesium Addition
- c. Iron Electrolysis

2. Biological Process

3. Advantages and Disadvantages of Phosphorus Removal Process

Section 4. Biological Nutrient Removal Processes

1. Anaerobic and oxic Process
2. A²/O Process

3. Modified Bardenpho Process
4. UCT Process
5. VIP Process
6. SBR Process
7. Oxidation Ditch
8. P/L Process
9. Operationlly Modified Activated Sludge Process
10. Others

Chapter 4. Development of Nitrogen and Phosphorus Removal
Process with Iron Electrolysis for Swine Wastewater
Treatment - First Year

Section 1. Iron Electrolysis and Phosphorus Removal

1. Introduction
2. Experimental Apparatus and Methods
3. Results and Discussion
 - a. Effect of Operating Conditions on Iron Electrolysis
 - b. Relation Between Operating Conditions and Iron Electrolysis
 - c. Characteristics of Phosphorus Removal with Iron Electrolysis
 - d. Comparison of Iron Releasing Rate of New Iron Bar and Used Iron Bar
 - e. Characteristics of Phosphorus Removal using Coagulants
 - f. Comparison of Removal Efficiency of Phosphorus between Iron Electrolysis and Coagulants

Section 2. Nitrogen and Phosphorus Removal with Iron Electrolysis in
Activated Sludge Process

1. Introduction
2. Experimental Apparatus and Methods
3. Results and Discussion
 - a. Removal Efficiency of Phosphorus with various Phosphorus Loading to Surface Areas of Iron Bar
 - b. Effect of the Iron Salts on Removal Efficiency of Organic Materials and Nitrogen

Section 3. Optimum Operating Conditions for Removal of Organic
Materials and Nitrification in Activated Sludge Process

1. Introduction
2. Experimental Apparatus and Methods
3. Results and Discussion
 - a. Effect of TSS Concentration and SRT on Removal Efficiency of Organic Materials
 - b. Nitrification of Activated Sludge Process
 - c. Determination of Biological Kinetic Coefficients and Sludge Production Rate

Section 4. Optimum Operating Conditions of Anoxic-oxic Process for
Nitrogen and Phosphorus Removal

1. Introduction
2. Experimental Apparatus and Methods
3. Results and Discussion
 - a. Determination of Denitrification Rate

- b. Removal Efficiency of Organic Materials
- c. Removal Efficiency of Nitrogen
- d. Removal Efficiency of Phosphorus

Chapter 5. Development of Nitrogen and Phosphorus Removal

Process with Iron Electrolysis for Swine Wastewater Treatment - Second Year

Section 1. Effect of Control Parameters on TVFAs Fermentation and Optimum Operating Condition

- 1. Introduction
- 2. Experimental Apparatus and Methods
- 3. Results and Discussion
 - a. Effect of Temperature and Mixing Ratio of Swine Waste on
Fermentation
 - 1) Operation at 15°C
 - 2) Operation at 25°C
 - 3) Operation at 35°C
 - 4) Operation at 45°C
 - b. Initial pH and Mixing Ratio of Swine wastewater on Fermentation
 - 1) Operation at 25°C and adjusted pH to 5
 - 2) Operation at 25°C and adjusted pH to 10
 - c. Optimum Condition for Swine Waste Fermentation and Development
of Forecasting Model for TVFAs Production

Section 2. Effect of influent C/N ratio on Denitrification rate

1. Introduction
2. Experimental Apparatus and Methods
 - a. Batch Test
 - b. Anoxic-oxic Process
3. Results and Discussion
 - a. Denitrification in Batch Reactor
 - 1) Effect of addition of Fermentation Supernatant on Denitrification
 - 2) Effect of Temperature and C/N Ratio on Denitrification
 - 3) Effect of MLVSS Concentration and C/N Ratio on Denitrification
 - b. Denitrification in Anoxic-oxic process
 - 1) Operation of Run #1 Reactor
 - 2) Operation of Run #2 Reactor
 - 3) Operation of Run #3 Reactor
 - 4) Operation of Run #4 Reactor
 - 5) Operation of Run #5 Reactor
 - c. Optimum Operating Conditions for Anoxic-oxic Process
 - 1) Efficiency of Organic Materials Removal
 - 2) Efficiency of Nitrogen Removal
 - 3) Efficiency of Phosphorus Removal

Section 3. Design and Construction of Pilot Plant

Section 4. Removal Efficiency of Organic Material and Nitrogen in Pilot Plant

1. Efficiency of Organic Materials Removal
2. Efficiency of Nitrogen Removal

Section 5. Removal Efficiency of Phosphorus in Pilot Plant and
Effect of Iron Salts on Activated Sludge

1. Iron Electrolysis
2. Phosphorus Removal
3. Biological Activities

Section 6. Characteristics of Iron Electrolysis and Development of
Conditions of Iron Bar to Extend Iron Life

Section 7. Conclusions.

Chapter 6. Development of Nitrogen and Phosphorus Removal
Process with Iron Electrolysis for Swine Wastewater
Treatment - Third Year

Section 1. Effect of Temperature on Nitrogen Removal

1. Introduction
2. Experimental Apparatus and Methods
3. Results and Discussion
 - a. Operation at 20°C
 - b. Operation at 17°C
 - c. Operation at 15°C
 - d. Operation at 13°C
 - e. Operation at 10°C
 - f. Operation at 7°C
 - g. Effect of Temperature on Organic Materials and Nitrogen
Removal

Section 2. Effect of HRT and SRT on Removal Efficiency of Organic Materials in Pilot Plant

1. Operating Conditions
2. Removal Efficiency of Organic Materials for HRT and SRT

Section 3. Effect of Internal Recycle Ratio on Nitrogen and Phosphorus Removal Efficiency

1. Efficiency of Nitrogen Removal
2. Efficiency of Phosphorus Removal

Section 4. Removal Efficiency of Phosphorus and Concentration of Iron in Pilot Plant

1. Iron Electrolysis
2. Effect of Surface Areas of Iron Plate Submerged and Electric Current on Iron Electrolysis and Phosphorus Removal

Section 5. Sludge Production Rate and Dewatering Characteristics of Sludge

1. Sludge Production in Pilot Plant
2. Sludge Dewatering Characteristics

Section 6. Biological Activities and Microscopic Examination

1. Oxygen Uptake Rate at Various Organic Loading

Section 7. Mass Balance on Nitrogen and Phosphorus in Pilot Plant

1. Mass Balance on Nitrogen
2. Mass Balance on Phosphorus

Section 8. Conclusions

Chapter 7. Final conclusions

여 백

목 차

제출문

요약문

SUMMARY

CONTENTS

표목차

그림목차

제 1 장. 서론	59
제 1 절. 연구개발의 필요성	61
제 2 절. 연구개발 목표	63
1. 1차년도	63
2. 2차년도	64
3. 3차년도	65
제 3 절. 연구개발의 구성	65
1. 1차년도	65
2. 2차년도	66
3. 3차년도	69
제 2 장 문헌고찰	73
제 1 절. 서론	75
제 2 절. 축사구조 및 관리현황	76

제 3 절. 축산폐수의 성상분석	80
제 4 절. 축산폐수처리에 적용되고 있는 처리공정	82
1. 정화조 처리	83
2. 활성슬러지공정(Activated sludge process)	84
3. 혐기/호기공정(Anaerobic/aerobic process)	84
4. 장기폭기법	84
5. 산화구법(Oxidation ditch)	84
6. SBR(Sequencing batch reactor) 공정	85
7. 기타	85
제 5 절. 축산폐수 방류수 규제기준 현황과 동향	85
제 3 장 질소·인 제거 원리 및 공법	89
제 1 절. 서론	91
제 2 절. 질소제거 원리	91
1. 물리화학적 처리에 의한 질소 제거	92
가. 파과점 염소주입(Breakpoint Chlorination)	92
나. 암모니아 탈기(Ammonia Stripping)	93
다. 선택적 이온교환법	93
라. 기타 처리방법	94
2. 생물학적 처리에 의한 질소 제거	94
가. 질산화 (Nitrification)	96
나. 탈질화(Denitrification)	96
다. 질산화 및 탈질공정	97
라. 질소 제거에 영향을 미치는 인자	99
마. 질소제거 공법의 장·단점	100

제 3 절. 인 제거원리	102
1. 화학적 처리에 의한 인 제거	103
가. 금속염 첨가법	103
나. 칼슘과 마그네슘 화합물 첨가법	104
다. 철의 전기분해	105
2. 생물학적 처리에 의한 인 제거	106
3. 인 제거 공법의 장·단점	106
제 4 절. 미생물을 이용한 질소·인 제거공법	108
1. A/O(Anaerobic/Oxic) Process	110
2. A2/O Process	110
3. Modified Bardenpho 공정	111
4. UCT Process(University of Capetown process)	112
5. VIP(Virginia Initiative Plant) 공정	113
6. SBR 공정	114
7. 산화구법	115
8. P/L 공정	115
9. Operationally Modified Activated Sludge Process	117
10. 기타 방법 (RBCOD(SCFA)의 형성을 촉진시키는 공정)	118

제 4 장. 철의 전기분해를 이용한 축산폐수의

질소·인 제거공정개발(1차년도)

제 1 절. 철의 전기분해에서 철석출에 영향을 미치는 인자와

석출된 철에 의한 인 제거특성

- | | |
|---------------------|-----|
| 1. 서론 | 123 |
| 2. 실험 장치 및 방법 | 128 |

3. 결과 및 고찰	132
가. 철석출에 영향을 미치는 인자와 영향	132
나. 철석출 속도와 영향인자와의 관계	141
다. 철의 전기분해를 이용한 인 제거 특성	144
라. 새로운 철봉과 사용된 철봉의 철 석출속도 비교	150
마. 응집제를 이용한 인 제거특성	151
바. 철의 전기분해와 응집제를 이용한 인 제거효율의 비교 이용한 질산화 및 인 제거	155
제 2 절. 활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 질산화 및 인제거	161
1. 서론	161
2. 실험장치 및 방법	162
3. 결과 및 고찰	166
가. 철의 단위 표면적 당 인 부하량에 따른 인 제거효율	166
나. 석출된 철량이 활성슬러지의 유기물 제거와 질산화반응에 미치는 영향	171
제 3 절. 활성슬러지공정에서 유기물질 제거 및 질산화 반응을 위한 최적 운전조건 도출	184
1. 서론	184
2. 실험장치 및 방법	185
3. 결과 및 고찰	187
가. 유입수의 TSS농도와 SRT에 따른 유기물질 제거효율	187
나. 활성슬러지 공정의 질산화 반응	198
다. 활성슬러지공정의 동역학계수 도출 및 슬러지 발생량 산정	204

제 4 절. 탈질 및 탈인을 위한 무산소·호기공정의 최적 운전조건 도출	210
1. 서론	210
2. 실험장치 및 방법	211
3. 결과 및 고찰	216
가. 회분식 무산소반응조를 이용한 탈질속도 및 체류시간 도출	216
나. 유기물질 제거효율	217
다. 질소 제거효율	224
라. 인 제거효율	233
제 5 절. 결 론	240

제5장. 철의 전기분해를 이용한 축산폐수의

질소·인 제거공정개발(2차년도)	245
-------------------	-----

제1절. 혐기성 유기산 발효공정의 운전인자 및

최적운전조건 도출	252
-----------	-----

1. 서론	252
2. 실험장치 및 방법	253
3. 결과 및 고찰	258
가. 온도 및 고형물 혼합비 변화에 따른 유기산 생성	258
1) 발효온도를 15℃로 운전한 경우	258
2) 발효온도를 25℃로 운전한 경우	266
3) 발효온도를 35℃로 운전한 경우	273
4) 발효온도를 45℃로 운전한 경우	280
나. 초기 pH 및 고형물 혼합비 변화에 따른 유기산 생성	287
1) 초기 pH를 5로 조정하고 온도를 25℃로 유지한 경우	287
2) 초기 pH를 10으로 조정하고 온도를 25℃로 유지한 경우	292

다. 돈분발효를 위한 최적조건 및 TVFAs 생성 예측 모델	296
제2절. 유기산 투입으로 인한 C/N비 변화에 따른 탈질효율 분석	304
1. 서론	304
2. 실험장치 및 방법	304
가. 회분식 반응조	304
나. 무산소-호기반응조	305
3. 결과 및 고찰	309
가. 회분식 반응조를 이용한 탈질	309
1) 발효조 상등수의 투여 유·무에 따른 탈질효율	309
2) 온도 및 C/N 비 변화에 따른 탈질효율	311
3) MLVSS 농도 및 C/N비 변화에 따른 탈질효율	319
나. 무산소-호기반응조 운전 결과	322
1) RUN #1 반응조 운전	322
2) RUN #2 반응조 운전	328
3) RUN #3반응조 운전결과	333
4) RUN #4 반응조 운전결과	337
5) RUN #5 반응조 운전결과	341
다. 무산소-호기공정의 최적 운전조건	345
1) 유기물제거	345
2) 질소제거	353
3) 인 제거	361
제3절. 파일럿플랜트 설계도 작성과 건설	367
제4절. 파일럿플랜트에서 유입수성상에 따른 최적	
유기물제거와 질산화 및 탈질효율분석	403
1. 유기물제거	403

2. 질소제거	411
제5절. 파일럿 플랜트에서 철석출량에 따른 인제거와 미생물 활성도 분석	418
1. 철의 전기분해	419
2. 인제거	421
3. 미생물활성도	424
제6절. 철의 석출양상과 철판의 지속기간을 연장하기 위한 조건도출	429
제7절. 결론	430
제 6 장. 철의 전기분해를 이용한 축산폐수의 질소·인제거 공정개발(3차년도)	435
제 1 절. 온도 변화에 따른 질소 제거효율	440
1. 서론	440
2. 실험장치 및 방법	440
3. 적용된 온도에서 실험결과 및 고찰	442
가. 반응조 온도가 20℃로 운전된 경우	442
나. 반응조 온도가 17℃로 운전된 경우	447
다. 반응조 온도가 15℃로 운전된 경우	453
라. 반응조 온도가 13℃로 운전된 경우	459
마. 반응조 온도가 10℃로 운전된 경우	465
바. 반응조 온도가 7℃로 운전된 경우	471
사. 온도 변화에 따른 유기물질 및 질소제거율 비교분석	477
제 2 절. 파일럿플랜트에서 HRT 및 SRT변화에 따른 유기물질 제거	481
1. 파일럿플랜트 운전조건	481
2. HRT 및 SRT변화에 따른 유기물질제거	483

제 3 절. 파일럿플랜트에서 내부반송율 변화에 따른 질소제거	493
1. 질소제거	493
2. 유기물제거	502
제 4 절. 파일럿플랜트에서 철석출량에 따른 인제거	506
1. 철의 전기분해	506
2. 철판접촉면적과 전류에 따른 철석출량이 인제거에 미치는 영향	511
제 5 절. 슬러지 발생량 및 탈수성	518
1. 무산소·호기공정의 파일럿플랜트에서 슬러지발생량	518
2. 슬러지 탈수성분석	519
제 6 절. 미생물 활성화도 및 동정	524
1. 유기물 부하량에 따른 미생물 활성화도분석 및 동정	524
제 7 절. 파일럿플랜트의 질소 및 인에 관한 물질수지	530
1. 질소 물질수지	530
2. 인 물질수지	532
제 8 절. 결론	533

<참고문헌>

표 목 차

표 2-1. 돈사폐수 성상분석	81
표 2-2. 처리비용과 유입 질소농도와의 관계	83
표 2-3. 개선된 개별 축산농가 정화시설 방류수 수질기준	86
표 2-4. 간이 양돈폐수 정화조 설치 대상범위	87
표 3-1. 질소화합물에 대한 처리공정 별 제거 효율	92
표 3-2. 탄소원에 따른 탈질율	97
표 3-3. 질산화 미생물에 대한 독성 화합물	99
표 3-4. 질소제거 공정 별 장점과 단점	100
표 3-5. 인 화합물에 대한 처리공정별 제거효율	102
표 3-6. 인 제거공정별 장·단점	107
표 3-7. 질소·인 제거를 위한 처리기술의 응용	109
표 3-8. 질소·인 동시제거 공정의 장·단점	119
표 4-1. 적용된 전압에서 철봉표면적(길이)에 따른 철석출량	137
표 4-2. 전도도에 따른 T-Fe, PO ₄ -P와 TSS농도 변화	149
표 4-3. 희석배율과 응집제(FeCl ₃) 주입량에 따른 PO ₄ -P와 TSS 농도변화 ...	155
표 4-4. 활성슬러지 반응조 운전 결과	173
표 4-5. 활성슬러지 반응조의 유입수와 각 반응조의 유출수의 평균질소와 인의 평균농도	181
표 4-6. 철의 전기분해가 이루어진 반응조의 유출수 TCOD _{cr} , TKN, 색도 및 SVI	182
표 4-7. 양돈폐수 처리장 저류조 고형물 성상분석	190
표 4-8. 희석된 돈분의 성상 분석	191
표 4-9. 반응조 운전 조건	192

표 4-10. 유입수 고형물질 농도 및 운전조건에 따른 유기물 제거효율	198
표 4-11. 유입수 고형물질 농도 및 운전조건에 따른 질소농도 변화	202
표 4-12. 미생물 생성계수와 내생호흡계수 결정	209
표 4-13. 슬러지 발생량에 대한 실측치와 예측치의 비교	209
표 4-14. 무산소·호기공정의 운전조건	215
표 4-15. 무산소·호기공정의 유기물 제거 효율	224
표 4-16. 무산소·호기공정의 질소제거 효율	233
표 4-17. 무산소·호기공정의 인 제거 효율	239
표 5-1. 유기산 발효조의 운전조건	256
표 5-2. GC의 특성 및 운전조건	257
표 5-3. 무산소-호기반응조 운전조건	308
표 5-4. 회분식 탈질실험에서의 NO ₃ -N제거효율 비교	311
표 5-5. 온도 및 C/N비 변화에 따른 탈질속도 비교	319
표 5-6. MLVSS 농도 및 C/N비 변화에 따른 탈질효율	321
표 5-7. RUN #1 운전 결과	327
표 5-8. RUN #2 운전결과	332
표 5-9. RUN #3 운전결과	336
표 5-10. RUN #4 운전결과	340
표 5-11. RUN #5 운전결과	344
표 5-12. 연속식 무산소호기반응조의 유기물질제거효율	348
표 5-13. 연속식 무산소호기반응조 운전기간동안 총질소제거효율	355
표 6-1. 반응조 온도가 20℃로 운전된 무산소·호기공정의 실험결과	446
표 6-2. 반응조 온도가 17℃로 운전된 무산소·호기공정의 실험결과	452
표 6-3. 15℃로 운전된 무산소·호기공정의 실험결과	458

표 6-4. 13℃에서 운전된 무산소·호기공정의 실험결과	464
표 6-5. 10℃에서 운전된 무산소·호기공정의 실험결과	470
표 6-6. 7℃에서 운전된 무산소·호기공정의 실험결과	476
표 6-7. HRT 및 SRT변화에 따른 유기물질제거효율	492
표 6-8. 무산소-호기공정의 파일럿플랜트에서 내부반송율 변화에 따른 질소제거	501
표 6-9 내부반송율에 따른 유기물질제거	505
표 6-10. 파일럿플랜트에서 전류에 따른 포기조 철농도 및 인 제거효율	514
표 6-11. 예측식에 의한 슬러지발생량 및 실제 발생된 슬러지량비교	519
표 6-12. 전염이 결합된 슬러지의 철농도에 따른 비저항계수결과	524
표 6-13. 현장 파일럿플랜트의 질소 물질수지	531
표 6-14. 현장 파일럿플랜트의 인 물질수지	532

그 립 목 차

그림 2-1. 안동 축산폐수 처리장의 공정도	79
그림 2-2. 용인 축산폐수 처리장의 공정도	79
그림 2-3. 김해 축산폐수 처리장의 공정도	80
그림 2-4. 돈사폐수의 EDX 분석	82
그림 3-1. 생물학적 처리과정에서 질소 변화	95
그림 3-2. 생물학적 질소 제거를 위한 세 가지 주요 접근법	98
그림 3-3. A/O 공정	110
그림 3-4. A2/O 공정	111
그림 3-5. Modified Bardenpho 공정	112
그림 3-6. UCT 공정	113
그림 3-7. VIP 공정	114
그림 3-8. SBR 공정	114
그림 3-9. Oxidation ditch	115
그림 3-10. P/L 공정	116
그림 3-11. Modified P/L 공정	117
그림 3-12. Operationally Modified Activated Sludge 공정	118
그림 4-1. 철 석출을 위한 철의 전기분해에서 철 석출속도를 측정하기 위한 회분식 반응조의 실험장치	130
그림 4-2. Jar Test 장치	131
그림 4-3. 전압에 따라 석출되는 철석출량 (1cm 철봉)	133
그림 4-4. 전압에 따라 석출되는 철석출량 (3cm 철봉)	134
그림 4-5. 전압에 따라 석출되는 철석출량 (5cm 철봉)	135

그림 4-6. 적용된 전압에서 철봉표면적(길이)에 따라 석출되는 철석출량	137
그림 4-7. 전도도 변화에 따른 철석출량	140
그림 4-8. 철의 전기분해에 의한 전도도 변화	141
그림 4-9. 적용된 철봉길과 전압에 따른 철 석출속도	142
그림 4-10. 철봉길이와 전압에 따른 철 석출속도	143
그림 4-11. 전도도에 따른 철석출량	144
그림 4-12. 3배 희석된 양돈폐수에서 철의 전기분해에 의한 PO ₄ -P농도와 T-Fe농도 변화	145
그림 4-13. 2배 희석된 양돈폐수에서 철의 전기분해에 의한 PO ₄ -P농도와 T-Fe농도 변화	146
그림 4-14. 1배 희석된 양돈폐수에서 철의 전기분해에 의한 PO ₄ -P농도와 T-Fe농도 변화	148
그림 4-15. 사용된 철봉과 새로운 철봉의 철 석출량	150
그림 4-16. 응집제(FeCl ₃) 주입량에 따른 PO ₄ -P, SCODcr과 TSS농도 변화	152
그림 4-17. 최적 응집제량 주입시 pH에 따른 PO ₄ -P, SCODcr과 TSS 농도변화	153
그림 4-18. 양돈폐수의 희석배율과 응집제 주입량에 따른 PO ₄ -P와 TSS 농도변화	154
그림 4-19. 각 희석배율에서 응집제 주입량에 따라 단위 mgPO ₄ -P제거당 소모되는 응집제 량	156
그림 4-20. 각 희석배율에서 응집제 주입량에 따라 단위 mgPO ₄ -P제거당 발생되는 TSS량	157

그림 4-21. 각 희석배율에서 철의 전기분해에 의한 단위 $\text{mgPO}_4\text{-P}$ 제거량과 석출된 철의 량	158
그림 4-22. 각 희석배율에서 철의 전기분해에 의한 단위 $\text{mgPO}_4\text{-P}$ 의 제거당 발생된 슬러지 량	160
그림 4-23. 철의 전기분해를 적용한 활성슬러지 반응조의 실험장치	165
그림 4-24. 활성슬러지 반응조와 유출수에서의 T-Fe 농도변화	167
그림 4-25. 유입수와 각 반응조 유출수 T-P 농도변화	168
그림 4-26. 유입수와 각 반응조 유출수 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 변화	169
그림 4-27. 단위 mg 인 제거량 당 요구되는 철석출량	170
그림 4-28. 각 반응조의 MLSS 농도변화	174
그림 4-29. 유입수와 각 반응조의 유출수 TSS 농도변화	174
그림 4-30. 유입수와 각 반응조의 유출수 TCOD_{Cr} 농도변화	175
그림 4-31. 유입수와 각 반응조의 유출수 SCOD_{Cr} 농도변화	175
그림 4-32. 유입수와 각 반응조의 유출수 TBOD_5 농도변화	176
그림 4-33. 유입수와 각 반응조의 유출수 SBOD_5 농도변화	176
그림 4-34. 유입수와 각 반응조의 TKN 농도변화	178
그림 4-35. 유입수와 각 반응조의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도변화	178
그림 4-36. 유입수와 각 반응조의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도변화	180
그림 4-37. 활성슬러지 연속식 반응조의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도변화	180
그림 4-38. 새로운 철봉과 사용된 철봉의 표면	183
그림 4-39. 연속식 활성슬러지 반응조의 실험장치	186
그림 4-40. 각 반응조 유입수의 TSS 농도 변화	187
그림 4-41. 유입원수 No. 1의 유입원수 단위 고형물 당 COD _{Cr} , N, P의 비	189

그림 4-42. 유입원수 No. 2의 유입원수 단위 고형물 당 CODcr, N, P의 비	189
그림 4-43. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 TSS 농도 변화	195
그림 4-44. 운전기간 중 각 반응조내 MLSS의 농도 변화	196
그림 4-45. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 TCODcr 농도 변화	196
그림 4-46. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 SCODcr 농도 변화	197
그림 4-47. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 TKN 농도 변화	199
그림 4-48. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 NH ₄ -N 농도 변화	200
그림 4-49. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 NO ₂ ⁻ -N 농도 변화	201
그림 4-50. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 NO ₃ ⁻ -N 농도 변화	201
그림 4-51. 반응조 운전조건에 따른 각 반응조의 질산화율	203
그림 4-52. 유입 NH ₄ -N 농도부하에 따른 미생물의 질산화율	204
그림 4-53. 미생물 반응과 폐기가 이루어지는 활성슬러지공정의 모식도	205
그림 4-54. SCODcr을 기준으로 한 미생물 생성계수와 내생호흡계수 결정	208
그림 4-55. 무산소·호기공정의 실험장치	214
그림 4-56. 회분식 무산소 반응조의 탈질 속도	217
그림 4-57. 각 반응조의 MLSS 농도변화	218
그림 4-58. 유입수와 각 반응조의 유출수의 TSS농도 변화	219

그림 4-59. 유입수와 각 반응조 유출수의 TCODcr 농도변화	221
그림 4-60. 각 반응조 유출수의 SCODcr 농도변화	222
그림 4-61. 무산소조에서 호기성 반응조로 유출되는 SCODcr의 농도변화	222
그림 4-62. TCODcr의 용적부하율에 따른 TCODcr의 제거효율	223
그림 4-63. 각 반응조 유출수의 TKN 농도변화	226
그림 4-64. 각 반응조 유출수의 NO ₃ ⁻ -N 농도 변화	227
그림 4-65. 각 반응조의 질산화율 변화	228
그림 4-66. 반응조 TKN 부하율에 따른 질산화율	229
그림 4-67. 유입수 및 각 반응조 유출수의 TN 농도변화	230
그림 4-68. 유입수 TCODcr/TKN비의 변화에 따른 TN제거율	232
그림 4-69. 유입수 SCODcr/TKN비의 변화에 따른 TN제거율	232
그림 4-70. 각 반응조 유출수의 T-Fe 농도변화	234
그림 4-71. 유입수와 각 반응조의 T-P 농도변화	235
그림 4-72. 각 반응조 유출수의 PO ₄ -P 농도 변화	236
그림 5-1. 유기산 발효조의 회분식 실험장치	255
그림 5-2. 온도가 15℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화	261
그림 5-3. 온도가 15℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화	262
그림 5-4. 온도가 15℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화	262
그림 5-5. 온도가 15℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비에 따른 VSS 감소계수 결정	263
그림 5-6. 온도가 15℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH ₄ -N 농도변화	265

그림 5-7. 발효조온도 15℃에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계	265
그림 5-8. 온도가 25℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화	269
그림 5-9. 온도가 25℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화	270
그림 5-10. 온도가 25℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화	270
그림 5-11. 온도가 25℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH ₄ -N의 농도변화	272
그림 5-12. 발효조온도 25℃에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계	273
그림 5-13. 온도가 35℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화	276
그림 5-14. 온도가 35℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화	277
그림 5-15. 온도가 35℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화	277
그림 5-16. 온도가 35℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH ₄ -N의 농도변화	279
그림 5-17. 발효조온도 35℃에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계	280
그림 5-18. 온도가 45℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화	283

그림 5-19. 온도가 45℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화	284
그림 5-20. 온도가 45℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화	284
그림 5-21. 온도가 45℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH ₄ -N의 농도변화	286
그림 5-22. 발효조온도 45℃에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계	287
그림 5-23. 발효조온도 25℃, 초기pH=5인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화	290
그림 5-24. 발효조온도 25℃, 초기pH=5인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화	290
그림 5-25. 발효조온도 25℃, 초기pH=5인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH ₄ -N의 농도변화	292
그림 5-26. 발효조온도 25℃, 초기pH=10인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화	294
그림 5-27. 발효조온도 25℃, 초기pH=10인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화	295
그림 5-28. 발효조온도 25℃, 초기pH=10인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH ₄ -N의 농도변화	296
그림 5-29. 발효조 온도와 돈분혼합비에 따른 단위 gVSS 제거당 유기산 생성량	300
그림 5-30. 발효조 온도와 고형물 농도에 따른 단위 gVSS 제거당 유기산 생성량	301

그림 5-31. 발효조 온도에 따른 단위 gVSS 제거당 유기산, NH_4^- -N 및 인 생성율	301
그림 5-32. 돈분 혼합비가 1%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교	302
그림 5-33. 돈분 혼합비가 5%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교	302
그림 5-34. 돈분 혼합비가 10%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교	303
그림 5-35. 돈분 혼합비가 20%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교	303
그림 5-36. 회분식 탈질반응조	305
그림 5-37. 무산소-호기반응조 실험장치	308
그림 5-38. 전자공여체로 발효된 돈분의 상등수와 양돈폐수를 이용한 반응조들에서 NO_3^- -N의 농도 변화	310
그림 5-39. 온도가 $15 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응조에서 C/N 비 변화에 따른 NO_3^- -N의 농도 변화	315
그림 5-40. 온도가 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응조에서 C/N 비 변화에 따른 NO_4^- -N의 농도 변화	315
그림 5-41. 온도가 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응조에서 C/N 비 변화에 따른 NO_3^- -N의 농도 변화	316
그림 5-42. 탈질속도와 온도와의 관계	318
그림 5-43. 탈질속도와 초기 C/N비와의 관계	318
그림 5-44. MLVSS 농도 및 C/N 비 변화에 따른 NO_3^- -N의 농도 변화	321
그림 5-45. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #1, #2의 유입수와 유출수의 TCOD_{Cr} 농도 변화	349

그림 5-46 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #3의 유입수와 유출수의 TCODcr농도 변화	349
그림 5-47. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #4의 유입수와 유출수의 TCODcr농도 변화	350
그림 5-48. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #1, #2의 유입수와 유출수의 SCODcr농도 변화	350
그림 5-49. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #3의 유입수와 유출수의 SCODcr농도 변화	351
그림 5-50. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #4의 유입수와 유출수의 SCODcr농도변화	351
그림 5-51. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 TCODcr제거효율	352
그림 5-52. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 TBOD ₅ 제거효율	352
그림 5-53. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수의 TKN농도 변화	356
그림 5-54. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의 유입수 및 유출수의 TKN농도 변화	356
그림 5-55. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의 유입수 및 유출수의 TKN농도 변화	357
그림 5-56. 무산소-호기반응조의 운전기간동안 유출수 NO ₂ ⁻ -N 농도변화	357
그림 5-57. 무산소-호기반응조의 운전기간동안 유출수 NO ₃ ⁻ -N 농도변화	358
그림 5-58. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수 총질소 농도변화	358

그림 5-59. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의 유입수 및 유출수 총질소 농도변화	359
그림 5-60. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의 유입수 및 유출수 총질소 농도변화	359
그림 5-61. 무산소-호기반응조 운전에서 내부반송율에 따른 총질소 제거 효율	360
그림 5-62. 무산소-호기반응조 운전에서 유입수 C/N비와 내부반송율에 따른 총질소 제거 효율	360
그림 5-63. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수 T-P 농도변화	363
그림 5-64. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의 유입수 및 유출수 T-P 농도변화	363
그림 5-65. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의 유입수 및 유출수 T-P 농도변화	364
그림 5-66. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수 PO ₄ -P 농도변화	364
그림 5-67. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의 유입수 및 유출수 PO ₄ -P 농도변화	365
그림 5-68. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의 유입수 및 유출수 PO ₄ -P 농도변화	365
그림 5-69. 무산소-호기반응조 운전기간동안 일일 단위 1mg의 T-P를 제거하는데 포기조내에 유지되어야 할 철량	366
그림 5-70. 무산소-호기반응조 운전기간동안 내부반송율변화에 따른 T-P 제거 효율	366
그림 5-71. 파일럿 플랜트 공정도	370

그림 5-72. 파일럿 플랜트 운전기간동안 HRT변화	406
그림 5-73. 파일럿 플랜트 운전기간동안 MLSS농도변화	406
그림 5-74. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TSS 농도변화	407
그림 5-75. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCOD _{cr} 농도변화	409
그림 5-76. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 SCOD _{cr} 농도변화	410
그림 5-77. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCOD _{mn} 농도변화	410
그림 5-78. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TBOD ₅ 농도변화	411
그림 5-79. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TKN 농도변화	415
그림 5-80. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 NH ₄ -N 농도변화	415
그림 5-81. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 NO ₂ ⁻ -N 농도변화	416
그림 5-82. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 NO ₃ ⁻ -N 농도변화	417
그림 5-83. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TN 농도변화	417
그림 5-84. 유입수 C/N비에 따른 총질소 제거효율	418
그림 5-85. 파일럿 플랜트 운전기간동안 포기조의 T-Fe농도	420
그림 5-86. 파일럿 플랜트 운전기간중 유입수 및 유출수의 T-P농도	422
그림 5-87. 파일럿 플랜트 운전기간중 유입수 및 유출수의 PO ₄ -P 농도	423

그림 5-88. 파일럿플랜트 운전중 일일 단위T-P제거량당 반응조내 유지되어야 할 철량	423
그림 5-89. 파일럿플랜트 운전기간 동안 F/M비에 대한 미생물의 산소섭취율	425
그림 5-90. 파일럿 플랜트 운전기간동안 CODcr용적부하에 따른 OUR	425
그림 6-1. 반응조 온도가 20℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화	443
그림 6-2. 반응조 온도가 20℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화	444
그림 6-3. 반응조 온도가 20℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화	445
그림 6-4. 반응조 온도가 17℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TCODcr 농도변화	448
그림 6-5. 반응조 온도가 17℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TKN 농도변화	449
그림 6-6. 반응조 온도가 17℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TN 농도변화	450
그림 6-7. 반응조 온도가 15℃로 유지된 운전기간동안유입수 및 각 반응조의 유출수의 TCODcr 농도변화	454
그림 6-8. 반응조 온도가 15℃로 유지된 운전기간동안유입수 및 각 반응조의 유출수의 TKN 농도변화	455
그림 6-9. 반응조 온도가 17℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화	457
그림 6-10. 반응조 온도가 13℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화	460

그림 6-11. 반응조 온도가 13℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화	461
그림 6-12. 반응조 온도가 13℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화	463
그림 6-13. 반응조 온도가 10℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화	466
그림 6-14. 반응조 온도가 10℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화	467
그림 6-15. 반응조 온도가 10℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TN 농도변화	469
그림 6-16. 반응조 온도가 7℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화	472
그림 6-17. 반응조 온도가 7℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화	473
그림 6-18. 반응조 온도가 7℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화	475
그림 6-19. 적용된 온도에서 TKN Loading에 따른 NH ₄ -N제거효율	478
그림 6-20. 온도변화에 따른 질소제거효율	480
그림 6-21. 파일럿플랜트 운전기간동안 HRT, SRT 및 반응조 온도변화	482
그림 6-22. 파일럿플랜트 운전기간동안 유기물용적부하, 무산소조 MLSS농도와 포기조 MLSS 및 MLVSS농도변화	484
그림 6-23. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TSS 농도변화	486
그림 6-24. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TCODcr 농도변화	487

그림 6-25. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수, 무산소조, 포기조 및 유출수 SCODcr농도변화	487
그림 6-26. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TBOD ₅ 농도변화	488
그림 6-27. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 SBOD ₅ 농도변화	488
그림 6-28. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율변화, 유입수 및 유출수 TKN농도변화	495
그림 6-29. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율변화 및 유입수, 무산소조, 포기조 및 유출수 NO ₂ --N농도변화	496
그림 6-30. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율 변화 및 유입수, 무산소조, 포기조 및 유출수 NO ₃ --N농도변화	497
그림 6-31. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율 변화, 유입수 및 유출수 TN농도변화	498
그림 6-32. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 C/N비 변화에 따른 질소제거효율	499
그림 6-33. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율변화, 유입수의 TSS, 포기조 MLSS 및 MLVSS농도변화	503
그림 6-34. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율 변화, 유입수 및 유출수 TCODcr 농도변화	504
그림 6-35. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율 변화, 유입수 및 유출수 SCODcr 농도변화	504
그림 6-36. 파일럿플랜트 운전기간동안 포기조의 철농도, 전류 및 철용출면적 변화	508
그림 6-37. 적용된 전류에서 철용출면적에 따른 전압변화	509

그림 6-38. 적용된 전류에서 철용출면적에 따른 전류효율	510
그림 6-39. 파일럿플랜트에서 운전기간동안 유입수와 유출수의 T-P 농도변화	512
그림 6-40. 파일럿플랜트의 운전기간동안 유입수, 포기조 및 유출수의 PO ₄ -P 농도변화	513
그림 6-41. 단위 gT-P제거당 석출된 g철량에 따른 인제거효율	516
그림 6-42. 단위 gT-P제거당 석출된 g철량에 따른 인제거효율	517
그림 6-43. 철 주입농도에 따른 비저항계수	522
그림 6-44. 비저항 실험결과	523
그림 6-45. F/M비에 따른 산소소비속도(OUR)	525

제 1 장 서 론

여 백

제 1 장. 서론

제 1 절. 연구개발의 필요성

양돈폐수는 유기물질 뿐만 아니라 영양염류인 질소와 인을 다량으로 함유하고 있어 기존 폐수처리시설로는 만족할 만한 처리 효율을 얻기가 힘들다. 이러한 양돈폐수를 발생시키는 국내 양돈업은 대부분 소규모이어서 양돈폐수 처리시설 및 운전 관리에 막대한 투자를 할 수 있는 경제적인 여건이 형성되어 있지 못할 뿐만 아니라 기존에 설치된 시설에도 인력수급에 차질이 있어 원만한 운전이 제대로 이루어지지 못하고 있다. 또한, 현재 가동중이거나 계획중인 양돈폐수 처리장은 대부분 활성슬러지법을 이용한 생물학적 처리공정을 적용하고 있어서 질소와 인의 제거가 제대로 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 따라서 기존의 활성슬러지법을 적용하여 처리된 양돈폐수는 다량의 질소와 인을 포함하고 있으며 이는 하천과 호소에서 부영양화를 발생시키는 주요한 원인으로 작용하고 있다.

1996년 1월 1일부터 적용되는 T-N과 T-P의 국내 방류수 허용기준은 분뇨종말처리시설과 축산폐수 공동처리시설에 각각 120mg/L와 16mg/L 이하로, 하수종말처리시설과 농·공단지 및 오·폐수처리시설을 포함한 폐수종말처리시설에는 각각 T-N 60mg/L, T-P 8mg/L 이하로 규제하고 있으며 1999년부터는 축산폐수 공동처리시설의 T-N, T-P의 방류수 허용기준을 각각 60mg/L와 8mg/L로 강화 할 계획에 있다. 따라서 강화되는 규제기준에 능동적으로 대응할 수 있으며 화학적 처리방법에 비하여 잉여슬러지의 발생량이 적을 뿐만 아니라 폐수의 수질 변화에도 유기물질 및 질소와 인의 제거 능력이 우수하고 유지, 관리 및 처리비용이 경제적이며 영세규모 축산농가의 실정에 적합한 양돈폐수처리 공정개발이 요구된다.

현재, 오·폐수 중에 포함된 질소와 인을 동시 제거하는 기술로는 Modified Bardenpho공법, A²/O공법, UCT공법, SBR공법, PL공법 등이 선진국에서 개발되어 사용되고 있는데 이들 각 공정들의 취약성을 요약하면 다음과 같다. Modified Bardenpho공법에서는 질소제거 효율이 비교적 우수하지만 인의 제거 효율을 증대시키기 위해서는 Alum을 이용한 화학적 처리를 거쳐야 하는 문제점이 있다. A/O 공법은 질소 제거가 고려되지 않아 폭기조의 운전조건을 질산화 가능 할 정도로 유지할 경우 반송슬러지 내에 함유된 질산성 질소가 혐기성조에서 인 방출에 악영향을 미치는 문제점이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 A/O 공법의 변법이 이용되는데, 이 경우에는 혐기조와 호기조 사이에 탈질을 위한 무산소조가 첨가된 A²/O 공법으로 해결할 수 있지만, 이 공법의 문제점은 질소제거율은 효과적이거나 인의 제거율을 높이기 위하여 추가적으로 여과시설 및 화학처리시설을 갖추어야 하므로 공정이 매우 복잡하여 운전상의 어려움이 많다. UCT공법은 유입수의 TKN/COD의 비가 0.08보다 크거나 COD/TKN비가 12.0보다 낮은 폐수에 효율적이지만 전체적으로 질소 및 인의 처리효율이 매우 낮은 공법으로 평가되고 있다. SBR공법(Sequencing Batch Reactor)은 각종 자동화장치의 개발과 더불어 다시 사용되는 예가 증가하고 있는 공법으로 소규모처리에 효과적인 것으로 알려져 있으나 고농도 유기성 폐수에 적용한 예는 거의 없다. 국내에서 개발된 P/L공법은 질산화 및 탈질을 위해서 2차 침전지 이후에 질산화조 및 탈질조를 설치하여 공정이 복잡하고 건설비와 유지관리비가 많이 소요되는 단점이 있다.

위와 같이 현재까지 개발된 공법은 주로 유기물과 질소 및 인의 농도가 비교적 낮은 오·폐수에 적용된 것으로 처리공정이 복잡하고 까다로울 뿐만 아니라 양돈폐수와 같은 고농도 유기성폐수에 대해서는 적용된 사례가 없고 이에 대한 연구가 미흡한 실정이다. 설사 이러한 기술을 도입한다 해도 비싼 특허료를 지불해야 할 뿐만 아니라 설치된 시설을 운전, 관리할 수 있는 인력의 수준이 큰 문제점으로 예상되므로 우리나라 축산농가 실정에 맞게 관리가 용이

하고 운전이 간편하며 목적하는 영양염류 및 유기물질 제거효율을 얻을 수 있는 공정개발이 절실히 요구된다.

제 2 절. 연구개발 목표

1. 1차년도

본 연구는 무산소조와 호기성조를 이용하여 양돈폐수의 유기물질과 질소를 제거하고 호기반응조에 직류 전압을 적용한 철봉을 투입하여 철의 전기분해를 이용하여 석출된 철염에 의해 인을 제거하여 유기물질 뿐만 아니라 질소와 인을 동시에 제거하는 공정을 개발하는 데 목적이 있다. 본 연구과제는 "철의 전기분해를 이용한 양돈폐수의 질소·인 제거 공정개발"로서 1차년도 과제는 실험실 규모의 반응조를 운전하여 철 염에 의한 인 제거와 미생물을 이용한 유기물질과 질소를 제거하는 공정의 최적 처리 조건을 도출하는데 그 목표가 있다.

1차년도 연구개발 목표는 다음과 같이 크게 구분할 수 있다.

- ① 축사관리 현황 및 양돈폐수의 성상분석
- ② 철에 적용된 전압에 따른 철 석출량과 인 제거 특성 및 미생물 활성 분석
- ③ 철의 단위표면적 당 인 부하량에 따른 인 제거효율 분석
- ④ 석출된 철량이 활성슬러지의 유기물질 및 질산화반응에 미치는 영향 분석
- ⑤ 활성슬러지 공정에서 유기물질 제거 및 질산화 반응을 위한 최적조건 도출(수리학적체류시간과 고형물체류시간의 영향)
- ⑥ 무산소공정 및 호기공정의 영향인자 파악과 최적 운전조건 도출

2. 2차년도

1차년도의 연구에서는 연구 과정의 일부분으로 실험실 규모에서 무산소-호기공정을 이용한 생물학적 최적 탈질효율을 도출하기 위한 실험을 실시하였다. 실험결과로서 스크래퍼 돈사 폐수는 C/N비가 낮아 질산성 질소를 탈질 시키는데 필요한 유기물이 충분히 포함되지 않아 질소 제거를 위해서는 인위적인 유기물 보충이 요구됨을 알 수 있었다. 이를 해결하기 위한 방법으로는 돈분을 발효시켜 생성된 유기산을 외부탄소원으로 사용할 수 있으므로 2차년도에서는 실험실 규모의 유기산 발효조 운전을 통해 유기산 생성에 영향을 미치는 온도, 유기물 농도, pH 등의 운전인자의 영향을 분석하고 유기산 생성관계식을 도출하였다. 또한 생성된 유기산을 이용한 유입수 C/N비 변화와 무산소-호기 반응조의 내부반송을 변화에 따른 탈질효율을 분석하고 동시에 파일롯플랜트를 설계 및 시공, 운전하였다.

2차년도 연구수행 과제는 다음 6가지로 구성되어 있다.

- ① 혐기성 유기산 발효공정의 운전인자 및 최적운전조건도출
- ② 유기산 투입에 따른 C/N비 변화에 따른 탈질효율 분석
- ③ Pilot Plant 건설을 위한 설계도 작성과 설치
- ④ Pilot Plant에서 유입수 성상에 따른 최적 유기물제거 및 질산화 및 탈질효율 분석
- ⑤ Pilot Plant에서 철석출량에 따른 인 제거와 미생물 활성도 분석
- ⑥ 철의 석출 양상과 철판의 지속기간을 연장하기 위한 조건도출

3. 3차년도

당해년도 연구개발 목표는 철의 전기분해를 이용한 양돈폐수의 질소와 인 제거공정을 위해 수행된 1차년도와 2차년도의 연구결과를 종합, 분석하여 2차년도 Pilot Plant에서 수행된 연구결과를 지속적으로 현장 Pilot Plant에 적용시켜 이를 확인함과 동시에 향후 실 규모 처리시설의 운전에 요구되는 운전인자와 설계 인자를 도출하는 데 있다.

3차년도 연구수행내용은 다음과 같다.

- ① 온도변화에 따른 질소 및 인 제거효율에 미치는 영향
- ② 유기물제거를 위한 최적 HRT 및 SRT도출
- ③ 내부반송율 변화에 따른 질소제거
- ④ 철석출량에 따른 인 제거(접촉면적, 전압)
- ⑤ 현장 Pilot Plant의 슬러지 발생량 및 탈수성 분석
- ⑥ 무산소-호기공정의 미생물 활성도 및 동정
- ⑦ 질소 및 인에 관한 물질수지 작성

제 3 절. 연구개발의 구성

1. 1차년도

본 연구는 “철의 전기분해를 이용한 양돈폐수의 질소, 인 제거 공정개발”에 관한 1차년도 연구개발의 구성은 다음과 같다.

1) 전국적인 양돈폐수의 관리 현황과 실태를 파악하기 위하여 대규모 축산농가와 축산공동폐수처리장을 직접 방문하여 현장 조사를 실시하였다. 이와 더불어 유기물질 및 질소와 인이 고농도로 함유된 양돈폐수의 질소와 인의 동시 제거에 관한 연구 문헌을 수집하여 고찰하였다.

2) 철 석출에 영향을 미치는 전압(전류), 표면적(길이), 전도도 등의 영

항인자들의 변화에 따른 철 석출속도를 결정하고, 도출된 철 석출속도를 이용하여 철봉에 전기분해를 시행하였을 때의 인 제거 특성을 알아보고, 화학 응집제를 투여하였을 때와 전기분해를 이용하였을 때를 비교, 검토하였다.

3) 회분식 반응조 운전결과를 토대로 하여 생물학적 탈질 과정의 전 단계로서 철의 전기분해가 이루어진 연속식 반응조를 운전하여 질산화반응의 최적운전조건을 도출함과 동시에 석출된 철염이 활성슬러지에 의한 유기물 제거에 미치는 영향과 철염에 의한 인 제거 효율을 분석하였다.

4) 양돈폐수의 고형물 농도 변화와 질산화 반응에 따른 슬러지 발생량을 파악하기 위하여 수리학적체류시간과 고형물체류시간에 따른 질산화 반응과 유입수의 고형물 농도변화에 따른 동역학적 계수를 도출하였다.

5) 무산소·호기공정을 통한 탈질 반응의 영향인자 파악을 위하여 동일한 유입수 조건에서 반응율에 따른 탈질효율을 파악함과 동시에 무산소·호기 공정에서 포기조에 투입된 철봉의 전기분해로 석출된 철 염에 의한 인 제거 효율을 파악하였다.

6) 무산소·호기공정에서 탈질을 위한 최적 C/N비를 도출하기 위하여 유입수 C/N비(SCODcr/NOx-N)변화에 따른 탈질효율을 조사하였다.

2. 2차년도

2차년도 연구수행과제는 다음 6가지로 구성되어 있다.

1) 혐기성 유기산 발효공정의 운전인자 및 최적 운전조건을 도출하고자 현재 상당수 보급·운영되고 있는 개량형 축사인 스크랩 돈사폐수를 이용 할 경우 생물학적 탈질 반응시 전자공여체로 작용하는 유기물을 보충하는 방안이 본 연구에서 수행되었다.

2) 유기산 발효공정을 도입한 본 연구에서는 유기산 투입으로 인한 생물학적 최적 탈질효율을 도출하기 위해서 돈분을 유기산 발효시켜 생성된 유기

산을 돈분폐수와 함께 투입하여 실험하였다. 이때 회분식의 운전조건은 온도, pH, 반응조 미생물농도 및 유기산농도를 기준으로 각 조건에 따른 탈질효율을 분석하였다. 이와 동시에 무산소·호기공정을 이용한 연속식 반응조를 운전하여 유입수에 돈분발효액을 투입하여 유입수 C/N비와 내부반송율에 따른 탈질효율을 분석하여 운전조건을 도출하였다.

3) 실험실규모의 1차년도 연구수행 결과를 토대로 2차년도에는 현장 파일럿플랜트를 설치하여 질소, 인 및 유기물질을 효과적으로 제거하기 위한 최적 운전조건을 도출하였다. 이는 1차년도에 수행한 실험실 운전조건을 토대로 현장 파일럿플랜트를 설계·시공하여 현장조건에 적합한 최적 운전조건을 도출하기 위해서다. 현장 파일럿플랜트를 설계·시공하기 앞서 파일럿플랜트가 들어설 적당한 곳을 선정하는데 상당한 시간을 요했다. 파일럿플랜트는 현장 여건을 십분 고려한 선택이 요구되기 때문에 안정적인 수량 확보, 전기공급 및 급수시설등 운전관리가 용이한 위치로 용인군내 소재하고 용인환경사업소가 관리하고 있는 독점마을 산화구지 처리시설 옆에 설치하였다. 현장 파일럿플랜트를 운전하기 위해서 먼저 입지선정, 인허가신청, 시공회사 입찰, 지반공사, 전기공사 및 배관공사, 각 단위공정 설치과정으로 진행하였으며 완료 후 약 1달간 시운전하면서 연속식 운전에 요구되는 보수 및 감리를 수행한 후 7월부터 연속식으로 운전하였다.

4) 독점마을 유입수 특성은 1차년도에 수행한 용인 백봉농장의 유입수와 다른 특성을 가진 것으로 각 축사에서 배출되는 폐수는 관거를 통해 저류조로 유입되지 않고 각 축사에서 배출된 폐수는 정화조를 거쳐 일차적으로 돈분을 침전시켜 제거한 후 관거를 통해 산화구지로 유입된다. 따라서 각 축사의 정화조에서는 일정량의 돈분이 반 혐기성상태로 분해되어 유입되기 때문에 1차년도에 수행된 양돈폐수와 다른 양상을 보이고 있다. 이에 파일럿플랜트의 운전을 통해 수리학적체류시간에 따른 질산화반응 및 탈질효율을 분석하며 또한

수리학적체류시간 변화에 따른 유기물 제거효율을 분석하였다.

5) 파일럿플랜트의 전기분해 장치는 기존 실험실에서 사용된 3V정격 직류 Adaptor와 다르게 설계, 제작된 전기분해장치로 전류계와 전압계 등이 자동 모니터링되며 동시에 철봉에 걸리는 전압을 0 ~ 20V까지 자동 조절 가능하게 하여 전압변화에 따른 철 석출 양상을 조사할 수 있도록 하였다. 포기조에 투입된 철봉의 비 표면적은 일차년도에 도출된 값을 적용하였으나 폐수성상이 1차년도와 상이할 뿐만 아니라 유입수 고형물농도가 매우 높아 단위 포기조에 설치된 철판의 전기분해 속도가 실험실에서 얻은 결과와 다른 양상을 보여 철판에 적용되는 전압과 철판의 활성슬러지의 접촉면적 및 철판의 간격을 조정하면서 철 석출속도를 측정하였다. 그리고 철 석출속도 변화에 따른 인 제거효율을 조사하였으며 일일 단위 인 제거 당 반응조에 유지되어야 할 철량을 현장 파일럿플랜트 조건에 적합하게 도출하도록 하였다. 특히 일차년도에 문제점으로 대두된 과다 철석출을 해결하기 위해 인 제거량 보다는 철 석출속도를 일정하게 서서히 증가시켜 최종방류수로 유출되는 철량을 최소화시켜 유출수 고형물 농도에 대한 철농도의 영향을 최소화하였다. 한편, 철판에 적용된 전압변화에 따른 미생물 활성도를 조사하기 위해 기질합성시 소모되는 산소량을 조사하는 산소섭취율(OUR)을 측정하였으며, 전압과 전류변화를 통해서 질산화박테리아에 대한 영향과 미생물 활성도에 미치는 영향을 유기물 제거효율과 질산화효율 관점에서 비교·평가하였다.

6) 현장 파일럿플랜트 실험에서는 1차년도 보다 스케일이 크기 때문에 철의 전기분해에 따른 철판의 석출기간의 연장이 무엇보다 중요하다. 이는 철판의 전기분해 과정으로 인해 발생하는 철의 산화작용으로 철판의 고른 산화상태가 유지되지 않았는데 이는 국부산화상태가 각 철판 지점마다 달라 생긴 것으로 철 석출속도를 일정하게 유지시키는 기술이 요구된다. 따라서 철판의 하단이 산화됨에 따라 서서히 침수시켜 일정한 철판의 침수면적을 유지하여

고른 산화상태를 유지토록 하기 위해 철판을 포기조 상단에 고정시켜 분해정도에 따라 쇠사슬 크레인을 사용하여 단계적으로 침수시켰다. 1차년도 실험실에서 수행된 철판의 석출양상과 철판의 지속기간을 연장시키기 위한 조건을 도출하기 위해서 수행된 실험 결과 슬러지에 포함된 철의 농도가 너무 높아져 오히려 유출수 TSS농도를 높이는 문제점을 나타내었다. 따라서 본 2차년도 현장 파일럿플랜트에서는 현장조건에 적합한 철농도를 도출하면서 단위포기조 내 슬러지 발생량에 미치는 철 염의 영향을 최대한 줄이면서 효과적으로 인이 제거될 수 있도록 각 조건 변수들을 변화시켜 가면서 운전하였다.

3. 3차년도

1) 2차년도 현장 파일럿플랜트 운전은 1997년 7월중부터 정상적으로 운전되어 비교적 낮은 암모니아 부하량에 적합한 운전조건이 도출되었다. 특히, 계절적 온도 변화에 따른 생물학적 질소제거에 대한 연구가 미비한 것으로 사료되어 유입수의 암모니아 농도가 비교적 높은 농도로 일정하게 유입되는 겨울철에 온도 저하에 따른 질산화효율을 측정하고 탈질효율에 대한 연구를 중점적으로 수행하려 하였으나 1997년 11월 초 소독약을 함유한 유입수의 반응조 내 유입으로 인한 미생물의 사멸로 질산화반응이 전혀 진행되지 않았다. 따라서 파일럿플랜트를 이용한 실험계획을 변경하여 실험실 규모의 반응조 운전을 통해 온도변화에 따른 질소제거효율에 대한 연구를 수행하였다.

2) 무산소·호기공정에서 전자공여체로 이용되는 유기물질은 생물학적으로 분해가 쉬운 유기물질 형태(RBDCOD)이므로 무산소조에서 이용되지 않는 유기물질이 호기반응조에서 미생물 기질 합성에 필요한 에너지원으로 이용되지 않거나 또는 완전히 산화 분해되지 않을 경우 최종 유출수의 BOD 증가요인으로 작용한다. 따라서 수리학적체류시간과 고형물질체류시간의 변화에 따른 유기물질 제거효율을 분석하여 유기물질 제거를 위한 최적의 HRT 및 SRT 운전조

건을 도출하였다.

3) 2차년도 실험실규모의 무산소·호기공정 반응조를 운전하여 도출된 탈질반응에서 반송율은 유입 유량대비 70, 유입수의 C/N비는 3이상으로 나타났다. 그러나 이러한 운전조건은 양돈폐수의 성상 변화에 따라 매우 다양하게 변화될 수 있으므로 현장 파일럿플랜트의 조건에 적합한 운전조건을 도출할 필요성이 요구되었다. 이를 위하여 실험실 규모의 반응조 운전 결과로부터 도출된 내부반송율의 검증실험을 위하여 파일럿플랜트에서 내부반송율 변화에 따른 질산화 및 탈질효율에 대한 연구를 수행하였다.

4) 1차년도 실험실규모의 활성슬러지반응조를 운전한 결과 T-P 제거효율을 80%이상 얻기 위해서는 단위 mg 인 제거 당 1.5mg의 철이 요구되는 결과를 얻었고 2차년도에서 무산소·호기공정의 반응조 운전결과 85%이상의 T-P 제거효율을 얻기 위해 단위 mg인제거 당 0.75~2.5mg의 철이 요구되는 결과를 토대로 3차년도에서는 무산소·호기공정을 적용한 파일럿플랜트에 철의 전기분해를 적용하여 실험실규모의 결과를 검증하고 인 제거효율을 얻기 위하여 요구되는 전류 및 철판 용출면적을 도출하였다.

5) 대상폐수인 양돈폐수는 유입수 고형물질 농도가 매우 높아 잉여슬러지 발생량이 매우 높을 것으로 판단된다. 따라서 발생된 잉여슬러지의 적절한 처리가 전체 양돈폐수의 처리에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되며 잉여슬러지의 적정 처리를 위한 시설의 설계를 위해 잉여슬러지의 발생량 산출은 매우 중요하다 하겠다. 1차년도에서 도출된 미생물 생성계수(Yield coefficient) 및 내생감소계수(Endogeneous decay coefficient)를 이용하여 제안된 슬러지 발생량 예측식을 통해 산정된 잉여슬러지의 량과 실제 현장 파일럿플랜트에서 발생된 잉여슬러지량을 비교, 분석하여 제안된 식의 효용성에 대해 검증하였다. 정확한 슬러지발생량 산정은 차후 잉여슬러지 처리에 대한 기본 자료로 이용될 수 있다. 또한 재래식 활성슬러지공정에서 발생한 잉여슬러지에 철염

을 투여한 후 탈수성을 분석한 자료와 철의 전기분해에 의해 생성된 철염슬러지를 비교, 분석하여 철의 전기분해에 의해 석출된 철이 슬러지 탈수성에 미치는 영향을 분석하였다.

6) 1, 2차년도 실험결과에서는 전기분해에 따른 철염의 용출이 활성슬러지 반응조 내 미생물의 활성에는 전혀 영향을 미치지 않고 오히려 유기물질 제거 및 질산화율을 향상시킬 뿐만 아니라 슬러지 침강성을 향상시키고 처리수의 색도와 악취를 반응조에서 저감시키는 효과를 확인하였다. 따라서 본 3차년도에서는 파일럿플랜트의 규모를 통해 상기 기술된 내용을 검증하기 위하여 운전기간 동안 포기조 내 슬러지의 미생물 활성도를 나타내는 미생물의 산소섭취율(Oxygen Uptake Rate)을 측정하였으며 미생물의 동정 또한 병행하였다.

여 백

제 2 장 문 헌 고 찰

여 백

제 2 장 문 헌 고 찰

제 1 절. 서론

국내에서 발생하는 양돈폐수 발생량은 전체 오·폐수 발생량에 비해 비교적 적으나 고농도 유기성 폐수이므로 수질오염 부하량 중 약 8%정도를 차지한다. 축산농가는 95년 말 현재 620,360가구 중 2.5%만이 처리시설을 설치, 운영하고 있으며 처리가 되지 않은 양돈폐수를 호소나 하천 등의 수계로 무단 방류되고 있는 실정이다.

정부에서도 1991년부터 국고지원 사업으로 양돈폐수처리시설 설치사업을 추진하여 1994년 말 현재 이천군, 김해군, 안동시에 3개의 처리시설이 설치, 가동되고 있으며 설계중이거나 공사중인 시설은 37개소로서 1997년까지 총 83개소를 설치할 계획으로 있다. 그러나, 국내 축산업은 대부분 규모가 영세하고 폐수처리시설 설치 및 처리시설의 처리효율이 낮아 실질적인 오염저감 효과는 미비한 상태이다.

양돈폐수는 자체 pH가 매우 높아 자연적인 암모니아 탈기가 진행되기 때문에 암모니아로 인한 악취가 심하며, 유기물질의 농도가 높아 생물학적으로 처리할 때 이차오염의 전구물질로 작용할 수 있는 Humic acid와 Fulvic acid를 발생시켜 폐수 자체의 색도를 높이는 문제점이 있다. 또한 분과 뇨의 분포비에 따라 콜로이드 입자성 물질이 많아 일차 침전지의 침전효율이 낮을 뿐만 아니라, 산소 전달효율도 저하시킨다. 또한 유입수의 고형물에 포함된 질소와 인 농도는 유입수 고형물 농도에 따라 심하게 변화하여 생물학적처리 과정에서 미생물에 충격요인으로 작용한다.

양돈폐수를 처리하는 처리시설로서는 정화조에 침전된 고형물질을 퇴비화하

는 간이정화조 시설이 가장 많으며, 그 다음으로 저장 액비화순으로 대부분 자연처리방식을 택하고 있으며 최근에는 톱밥비용 상승으로 간이정화조 설치가 감소되고 있는 추세이다.

따라서 본 연구에서는 양돈폐수처리장의 관리 현황과 성상분석을 수행하기 위해 축산공동폐수처리장을 운영하는 용인, 김해, 안동지역과 기타 소규모 양돈폐수처리시설을 직접 방문하여 현재 운전중인 처리장의 문제점 및 개선방향에 대한 조사를 수행하였다.

제 2 절. 축사구조 및 관리현황

양돈폐수는 사육되는 가축의 종류, 사육두수, 사료성상, 축사청소 및 관리 방법 등에 따라 배출되는 폐수의 성상이 매우 다르다. 대부분 축산농가가 영세한 규모로 운영되고 있으며 처리시설 또한 축사 보조원들이 관리를 하는 관계로 전문성이 결여된 상태에서 운영되고 있다. 영세한 규모로 운영되는 축산농가에서는 배출된 폐수 발생량 및 운영 방법에 따라 정화조 처리, 자가처리, 공동처리 등의 처리 방법을 이용하고 있다.

소규모 축산농가의 경우 자체 내 처리시설로 정화조를 운영하면서 정화조액을 수거하여 공동처리장으로 이송시켜 처리하는 경우가 많다. 그러나 수거체계의 미비, 관거불량, 수거차량의 미비, 정화조 노후 및 부식 등으로 각 농가마다 양돈폐수의 성상이 매우 달라 공동처리장에 유입되는 성상변화도 매우 심하다. 이러한 소규모 축산농가는 현재 농촌지역의 대부분을 차지한다.

자가처리는 축산공동폐수처리장으로 폐수를 이송할 수 없거나 지리적으로 떨어진 지역에서 처리하는 방식으로 개인이 운영하는 규모로는 큰 축사에 포함된다. 이러한 축사에서는 자체 처리장을 운영하고 있으며 대부분이 활성슬러지공정을 이용한 유기물질 제거를 중심으로 공정이 설계되어 있다. 자가처

리는 대부분 질소와 인의 제거가 거의 이루어지지 않으며 각 축사구조에 따라 유입폐수의 성상이 뚜렷하게 구분되는 것이 특징이다.

양돈폐수공동처리장은 대부분 신설·운전되고 있는 경우도 많지만 이 경우도 유입수의 성상이 매우 불규칙하고 소규모 농가에서 수거되는 과정에서 관거 체계가 미비하여 생활오수 및 우수가 유입되고 있을 뿐만 아니라 유입 폐수의 성상이 처리장 설계 시 적용된 성상과 매우 달라 처리장 운전이 매우 어려운 실정이다.

현장을 직접 방문하여 조사한 김해 공동폐수처리장은 혐기성처리 후 호기성 공정을 이용하고 있으나 포기조 내에 암모니아 냄새가 매우 높은 것으로 미루어 질산화가 전혀 이루어지지 않고 있음을 알 수 있었으며 처리수에 철염을 투여하여 인을 제거하는 방식을 이용하고 있다. 안동 공동폐수처리장은 유입수를 혐기성 처리하여 호기성 반응조로 유입한 후 여과상을 통과시켜 탈질시키는 공정을 이용하고 있지만, 이 역시 포기조 내 pH조절이 이루어지지 않고 있어 질산화가 이루어지지 않을 것으로 예상되며 여과상(Filter bed)의 통과만으로 고농도 $\text{NO}_3\text{-N}$ 를 탈질시킬 수 있을지 의문시 된다. 특히, 이들 공동폐수처리장의 경우에는 질산화반응을 위해서 반응조 내 pH를 일정하게 유지시켜야 하나 이에 대한 대비가 전혀 없어 향후 배출허용기준을 만족시킬 수 있는 처리시설의 보완이 요구된다. 용인지역은 산화구법이나 활성슬러지법을 사용한 처리시설이 대부분이며 개인이 운영하는 축사규모로는 큰 규모에 속하는 축사가 많아 자가처리를 하는 경우가 많다.

축산농가의 구조상 개인이 운영하는 중간 규모의 양돈폐수처리장은 본 연구 수행 중 시료채취장소로 선정한 용인 B농장과 같은 처리장으로서 이들 양돈폐수처리장의 경우 대부분이 활성슬러지 공정으로 유기물을 제거 한 후 배출하고 있으며, 질소와 인의 제거는 거의 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 특히 이들 축산농가는 축산폐수공동처리장의 배출수 규제기준에 적용되지 않고 축

산폐수정화시설의 방류수 수질기준에 적용되기 때문에 생물학적 산소요구량과 부유 고형물질을 제거하는 공정을 사용하고 있다. 또한, 이들 농가들은 폐수 처리시설을 자체적으로 설치, 운영하고 있어 이들 처리시설에 질소와 인 제거 시설을 추가할 경우 경제적 어려움이 따를 뿐만 아니라 처리시설을 운전 관리하는데도 많은 문제점이 발생할 것으로 예상된다. 축산농가에서 배출되는 양돈폐수를 효과적으로 처리하기 위해서는 운전관리 및 유지가 간편하고 기존 처리시설에 적은 개·보수를 통해 적용 가능성이 높은 처리공정을 시급히 개발해야 할 것이다.

다음 그림들은 안동, 김해, 용인의 축산폐수처리 공정을 나타낸 것으로 안동같은 경우는 분 성분인 SS가 분리되지 않고 유입되는 처리에 어려움을 해결하기 위하여 그림 2-1과 같은 처리공정으로 설계되었으나 포기조가 작아 질산화가 충분히 일어날지 의심이 되고 유기물도 없이 토양 트랜치(soil trench)를 통하여 탈질을 유도한다는 것이 이해가 되지 않는 공정이었다. 이 방법은 경북 상주 지역과 전북 임실 지역에서 이미 사용되어지고 있으며 T-P, T-N, 부유물질을 제거하기 위해 사용하게 되었다고 한다.

김해는 분 성분인 부유물질을 대부분 제거한 후 포기조를 거친 후 화학, 응집처리하여 인을 제거하는 공정으로 질소제거는 대부분 이루어지지 않고 있으며 용인은 응집공정을 먼저 실시한 후 2단 포기를 시키는 방식을 택하고 있지만 탈질에 대한 고려는 하지 않고 있어 처리상의 신뢰성이 매우 낮은 형편이다.

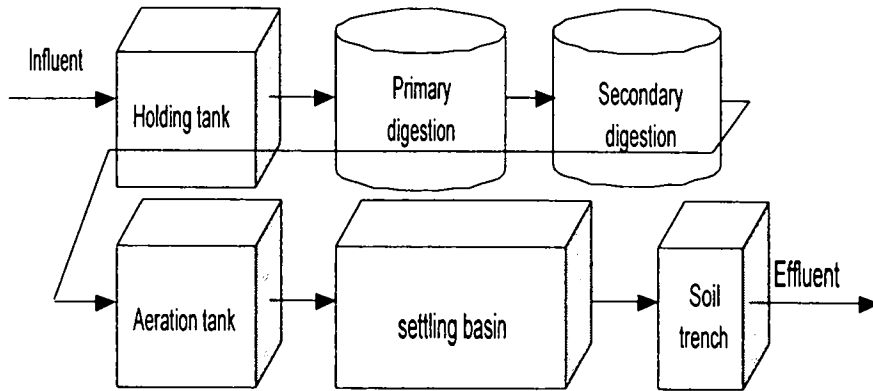


그림 2-1. 안동 축산폐수 처리장의 공정도

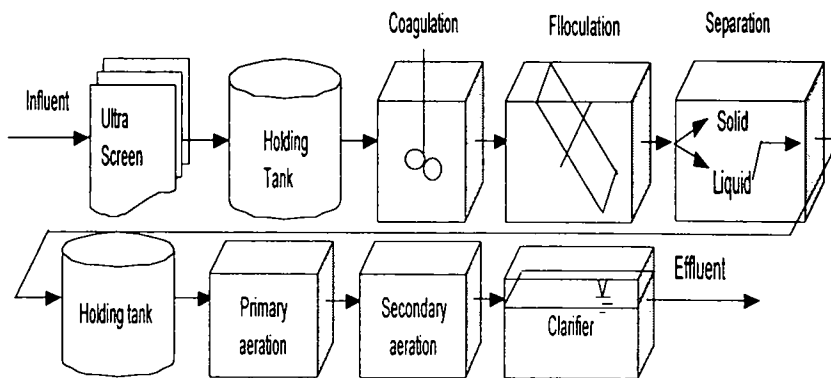


그림 2-2. 용인 축산폐수 처리장의 공정도

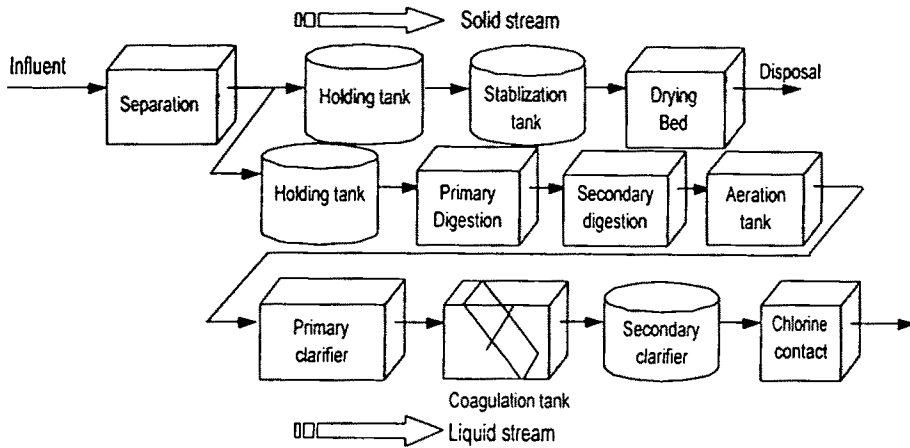


그림 2-3. 김해 축산폐수 처리장의 공정도

제 3 절. 축산폐수의 성상분석

소규모 축사는 폐수발생량과 유기물 농도를 줄이기 위해 정화조를 설치하여 분과 뇨를 분리, 수거하며 분은 퇴비화의 원료로 사용하고 뇨는 공동하수처리장에서 공동처리하고 있으나 분과 뇨가 분리가 잘 되지 않아 양돈폐수 공동처리장에 유입되는 폐수는 축사에서 발생한 분과 뇨가 함께 혼합 유입되고 있어 폐수의 성상변화가 매우 크다. 또한 개인이 운영하는 중규모 축사의 경우도 시설관리에 따라 분과 뇨가 함께 섞여 유입되는 경우가 많다.

다음 표 2-1은 주요 축산농가 지역(김해, 안동 및 용인)에서 배출되는 양돈폐수의 유입수 성상을 분석한 결과이다. 현장을 직접 방문하여 조사한 지역의 양돈폐수는 C/N비의 변화 폭이 매우 높고 pH도 9.0 ± 0.4 로 높아 자연상태에서

암모니아 탈기가 진행되어 심한 악취가 발생한다. 특히, 폐수의 C : N : P 비가 낮아 미생물을 이용한 탈질 공정을 위해서는 유기물 보충이 요구됨을 알 수 있다. 또한 뇨 성분이 매우 높아 염분과 전도도도 매우 높은 편이다.

그림 2-4는 용인지역의 양돈폐수를 건조시켜 잔존한 고형물을 EDX로 분석하여 각 원소 사이에 농도 백분율을 나타낸 것으로 양돈폐수 내 질소함유량을 파악할 수 있는데 원수의 C : N : O비가 약 14-15% : 28-31% : 33-37% 범위로 나타나 질소성분이 상대적으로 높은 것을 알 수 있었다.

표 2-1. 돈사폐수 정상분석(1995. 12~ 1996. 5)

지역 분석항목	김해		안동		용인	
	유입수	유출수	유입수	유출수	유입수	유출수
TCOD _{cr} (mg/L)	6687	877	7675	1556	13456	197
SCOD _{cr} (mg/L)	2235	604	5694	1475	7483	164
TCOD _{mn} (mg/L)	2208	311	1164	328	2352	250
SCOD _{mn} (mg/L)	1150	47	804	70	2148	90
TBOD(mg/L)	3000	220	6100	430	7470	52
SBOD(mg/L)	1613	135	3450	170	4320	24
TKN(mg/L)	2914	420	2269	462	3456	585
NH ₄ -N(mg/L)	1060	203	653	171	3082	565
NO ₂ -N(mg/L)	1.22	274.1	1.98	313.85	0.73	877.15
NO ₃ -N(mg/L)	11.5	185.7	10.6	201.6	1.72	7.3
TP(mg/L)	112.6	43.97	33.34	38.3	171.2	40.16
PO ₄ -P(mg/L)	36.08	31.63	23.75	29.41	85.6	33.9
pH	9.02	-	9.0	-	9.04	-

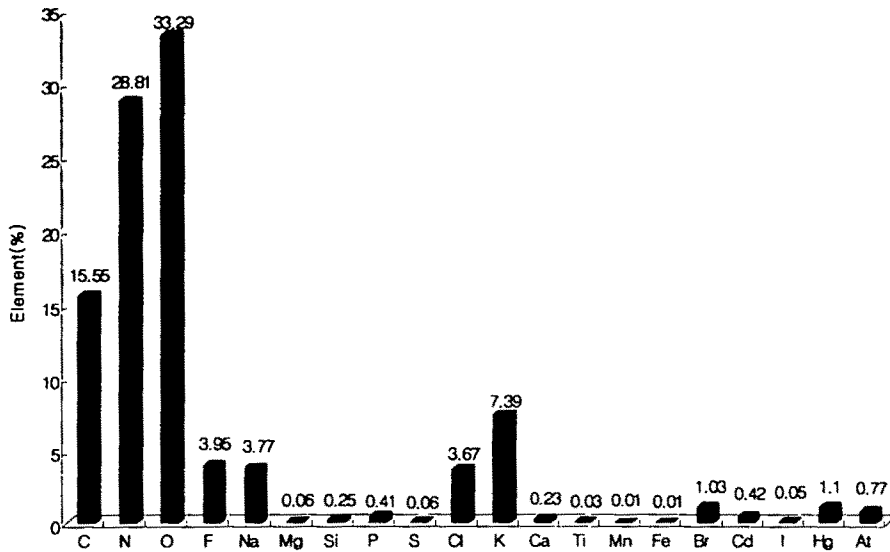


그림 2-4. 돈사폐수의 EDX 분석

제 4 절. 축산폐수처리에 적용되고 있는 처리공정

현재 운전 중인 양돈폐수처리장은 대부분이 활성슬러지공정에 각 단위공정을 추가하여 운전되고 있는 실정이다. 이러한 공정을 적용한 대표적인 양돈폐수처리장이 용인, 안동, 김해지역에서 설치 및 운전되고 있으며 중·소규모 축사의 경우 자가폐수처리장을 운전하고 있는 곳도 있다. 이들 지역의 처리공정은 대부분 유기물질을 주로 제거하는 활성슬러지공정을 이용하고 있어 향후 강화될 양돈폐수의 규제기준에 적합한 수질을 확보하기에 어려움이 있다. 생물학적 공정을 이용한 질소처리의 경우 대부분이 탈질 과정의 전 단계인 질산화반응이 제대로 진행되고 있지 않을 뿐만 아니라 탈질 반응을 위한 공정자체가 전무한 상태이다. 또한 인 처리의 경우는 생물학적 탈인 공정에 한계가 있어 화학적 단위공정을 추가로 설치하여 운전하는 경우가 있지만 약품비 등의

운전 및 유지관리에 대한 경제성이나 슬러지처리에 문제가 있다. 다음 표 2-2는 질소처리공정에서 질소 농도에 따른 처리비용과 처리공법을 비교한 것으로 공정의 운영 및 건설비용을 고려한 폐수 내의 질소농도에 따른 처리비용을 도식화한 것이다. 폐수 내 질소성분이 고농도일 경우 단위 비용 면에서 생물학적 탈질 공정을 선택하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있다.

표 2-2. 처리비용과 유입 질소농도와의 관계

유입질소농도 처리비용	낮음	중간	높음
높음	활성슬러지공법 막공법	회전원판법 막공법	회전원판법
중간	살수여상법 이온교환법	살수여상법 이온교환법	활성슬러지 탈기법 응집침전법
낮음	Submerged filters 살수여상법	Submerged filters	활성슬러지법

현재 운영되고 있는 양돈폐수 처리공정의 현황을 요약하면 다음과 같다.

1. 정화조 처리

소규모 축산 농가의 재래식 처리로 주로 이용되고 있으며 유입수의 고형물을 처리하고 오랜 부패 상태를 유지하여 자연 정화시키는 방식의 일종이다. 또한, 정화조로 축산 폐수를 수거하여 유역으로 방류하지 않고 대단위 축산공동폐수처리장으로 운반하여 처리하는 경우도 있다. 본 공정은 유기물의 혐기성 소화 및 고형물 침전에 의해 처리하는 경우에 이용되며 질소와 인에 대한 처리효율은 매우 낮다.

2. 활성슬러지공정(Activated sludge process)

대부분의 하수처리장에서 활용되는 공정으로 유기물질 제거만을 고려해서 설계한 경우로 고농도의 질소와 인을 함유한 폐수의 경우 3차처리 과정의 단위 공정이 추가로 설치되어야 하는 공법이며 현재 소규모로 개인이 경영하는 축사와 대단위 축산공동폐수처리시설의 기본이 되는 공법이다.

3. 혐기/호기공정(Anaerobic/aerobic process)

대단위 축산공동폐수처리장과 소규모 축산단지에서 부분적으로 이용하는 공법으로 호기성반응조 앞에 혐기성반응조를 운전하여 고농도 유기물을 소화시켜 어느 정도 분해한 후 호기성 공정에서 이를 처리하는 공법으로 탈질반응 및 인 제거는 거의 이루어지지 않으며, 특히 질소 제거의 경우 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 혐기성조로 반송되면 인 방출을 억제하고 혐기성 반응조에 충격을 주어 혐기성 상태가 파괴되는 단점이 있다.

4. 장기폭기법

본 공법은 폐수발생량이 적고 부지가 넓은 지역적 특성을 가진 곳에서 운전 및 관리가 쉬운 공법을 선택할 때 이용한다. 이는 미생물 체류시간을 매우 길게 유지하여 미생물 성장단계를 내생호흡수준으로 높여 슬러지 발생량을 최소화하는 것이다.

5. 산화구법(Oxidation ditch)

산화구에 적절한 포기장치를 설치하여 혐기성, 무산소 및 호기성지역을 형성시킴으로서 질소 및 인 제거를 얻을 수 있는 공정이다.

6. SBR(Sequencing batch reactor) 공정

현재 연구가 활발히 진행되고 있는 공정으로 소규모 부지에서 운전 및 유지관리가 쉬운 것이 특징이며 혐기성 상태에서 슬러지로 부터 인을 방출하고 원수를 주입하여 호기성 상태로 포기시킨 후 공기공급을 중단하고 다시 무산소 상태에서 탈질 및 유기물질 제거를 동시에 수행한 후, 상등수를 배출하고 슬러지를 폐기함으로써 인을 제거한 후 다시 혐기성, 호기성, 무산소상태로 반복 처리하는 것이다. 이런 과정을 주기적으로 계속 실시하기 때문에 소요부지가 적고 운영 및 관리가 쉬워 소규모 처리시설에 적합한 특징을 가진 공법이다. 그러나 본 공법은 유입수 유량이 많은 경우에 사용하기 곤란하며 인 제거 및 질산화 반응이 불안정해 높은 처리효율을 일정하게 유지하지 못하는 문제점이 있다.

7. 기타

기타 양돈폐수를 처리하는 방식으로는 자연상태로 농경지에 액비화하는 경우와 폐기물처리법의 일종인 토양트렌치법 등을 통해 유기물을 안정화시키는 방법이 있다.

제 5 절. 축산폐수 방류수 규제기준 현황과 동향

축산폐수의 규제기준은 1996년 1월1일부터 새로 강화된 기준을 적용하고 있으며 향후 더욱 강화되어 2000년부터 질소와 인의 규제 농도를 선진국 수준인 각각 10mg/L, 1mg/L 내외로 강화될 것으로 예상된다. 현재 전체 축산폐수 발생량의 62%를 차지하는 규제 미만의 축산 농가가 수역에 많이 위치하여 BOD 20,000mg/L, T-N 1,000mg/L, T-P 100mg/L의 폐수를 배출하고 있어 수질 오염의 주요요인으로 작용하고 있다. 또한, 신고대상 개별정화시설의 경우도 방류

수 기준이 고농도(BOD 350~500mg/L)인 관계로 고농도 유기물을 함유한 폐수를 인근 하천에 배출되고 있는 실정이다. 특히 牛운동장이 배출시설에 포함되어 있지 않아 양돈폐수가 인근하천 및 농경지에 처리되지 않은 상태로 방류되고 있다. 한편 공동처리시설이 설치된 경우도 가동률이 저조할 뿐만 아니라 시·군에서 수거비용 및 운영비용의 증가로 시설 설치를 기피하고 있어 1995년 경우 경북 청도군 등 일부지역에서 사업계획을 취소한 바가 있다.

양돈폐수 관리강화 방안이 환경부 수질보전국에서 발표되었는데 개별축산농가(허가대상) 정화시설의 방류수 수질기준에 질소와 인 항목을 신설하여 질소의 경우 260mg/L(일본 120mg/L), 인의 경우는 50mg/L(일본 16mg/L)로 규제할 예정이다. 또한, 신고대상 축산농가의 규제범위 확대 및 기준강화로 축산농가 신고대상 범위를 소 15두, 돼지 35두까지 확대하고 정화시설 수질기준을 강화하며, 이미 농림수산부와 기 합의된 상태이다. 개선된 개별 축산농가 정화시설 방류수 수질기준은 표 2-3에 나타내었다.

표 2-3. 개선된 개별 축산농가 정화시설 방류수 수질기준

구 분		현 행	개 선
시설규모	牛(㎡)	350(30두)-900	200(15두)-900
	豚(㎡)	250(180두)-1,000	50(353두)-1,000
수질기준	BOD(mg/L)	350-500	150-350

한편, 간이 양돈폐수 정화조 설치 대상범위의 확대방침으로 현재 설치 대상 지역이 상수원 보호구역 등 특정지역에 한정되어 정해져 있지만 이를 전국으로 확대하여 설치대상 농가 범위를 확대하는 방향으로 추진중이며 이는 다음 표 2-4에 나타내었다.

표 2-4. 간이 양돈폐수 정화조 설치 대상범위

구 분	현 행	개 선
牛(㎡)	120(10두)-350	60(5두)-200
豚(㎡)	70(50두)-250	30(20두)-50

또한, 양돈폐수 공동처리구역 내에서는 비 규제 대상농가까지 수거체계 확립을 위한 저류조 설치가 의무화되며, 분뇨처리장 수거비용 체계와 같은 개인 부담 개념으로 양돈폐수 수거처리 비용부담제를 도입할 방침이다. 더불어 양돈폐수공동처리장 설치를 확충하며, 소규모 축산농가에서 발생하는 양돈폐수 처리를 위해 2005년까지 65개소를 확충하고, 정기적인 기술진단을 위해 환경관리공단의 기술지원을 확대 할 방침이다.

여 백

제 3 장 질소·인 제거 원리 및 공법

여 백

제 3 장. 질소·인 제거 원리 및 공법

제 1 절. 서론

하·폐수에 함유된 질소와 인을 제거하기 위하여 물리, 화학, 생물학적 공정 등을 이용한 여러가지 처리 공정이 개발되어 왔으며 처리효율과 처리비용 등을 최적화 하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 과거에는 물리, 화학적인 제거 방법이 주류를 이루었으나, 현재 대부분이 생물학적 공정 내지 생물, 화학적인 공정이 주로 연구되고 있다. 질소의 경우 산화제를 이용한 암모니아를 분해하는 방법, 분압을 감소시켜 공기중으로 날려보내는 방법, 이온교환방법 등이 있으나 이들은 2차오염물질을 유발할 가능성이 존재한다는 것과 최종처리가 되지 않는다는 단점으로 인하여 생물학적 처리방법을 많이 이용하고 있다. 인 제거를 위한 화학적 방법은 인의 제거효율이 비교적 높으나 슬러지발생량 증가와 처리비용 상승 등의 문제로 인하여 최근에는 생물학적 방법에 의해 질소와 인을 동시에 처리하는 공정이 개발되고 있는 실정이다. 생물학적 방법에 의해 질소와 인을 동시에 처리하는 공정의 주된 원리는 활성슬러지 미생물에 의한 인의 과잉섭취와, 질산화균, 탈질균에 의한 질산화 탈질 반응을 이용하는 것이다.

제 2 절. 질소제거 원리

일반적으로 재래식 활성슬러지 처리공정에서 T-N의 제거효율은 1차 처리의 경우 5~10%, 2차 처리수의 경우 10~30% 정도이므로 보다 효율적인 질소·인 제거를 위한 처리 공정이 필요한데 이러한 방법은 크게 물리화학적 방

법과 생물학적 방법으로 구분할 수 있다. 다음 표 3-1은 여러 가지 처리공정에 따른 질소 제거효율을 나타낸 것이다.

표 3-1. 질소화합물에 대한 처리공정 별 제거 효율

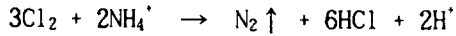
처리공정		제거효율(%)
재래식 활성슬러지법		10~30
고도처리	암모니아 스트리핑	80~98
	파과점 염소주입	80~95
	이온교환	80~92
	전기투석	30~50
	역삼투	65~95
	탄소흡착	10~20
	질산화-탈질화	80~95
토양처리	관계용수	40~90
	침투/주입	0~50
기타처리	산화지	20~90
	조류스트리핑	50~80
	세균동화	30~70

1. 물리화학적 처리에 의한 질소 제거

가. 파과점 염소주입(Breakpoint Chlorination)

파과점 염소주입 공정은 폐수에 파과점 이상으로 염소를 주입하여 암모니아성 질소를 산화시켜 질소 가스나 기타 안정된 화합물로 바꾸는 공정으로 충분한 염소를 주입하기 전에 유기물질 등과 같이 쉽게 산화되는 물질을 우선적으로 산화시켜야 한다. 산화되기 쉬운 유기물질 등이 존재하면 염소는 일차적으로 이들과 반응하고 이차로 암모니아와 반응하게 되므로 제거효율이 극히 낮아진다. 수중의 암모늄염은 염소와 반응하여 다음 반응식과 같이 질소 가스

로 변환된다.



실제로 암모니아성 질소 1mg을 제거하는 데 약 7.6mg의 염소가 필요하며 반응 중에 생성된 산성화합물들을 중화하기 위하여 가성소다, 석회석 등의 투입이 필요하다. 이 반응은 총 용해성 유기물질과도 반응하므로 운전비용이 과다하게 소요된다. 본 처리 방법의 가장 중요한 장점중의 하나는 적절하게 운전될 경우 폐수 내의 암모니아성 질소를 산화시켜 거의 완벽하게 제거할 수 있다는 것이다. 그러나 $\text{NO}_3\text{-N}$ 및 $\text{NO}_2\text{-N}$ 은 본 처리방법으로 제거되지 않는다.

나. 암모니아 탈기(Ammonia Stripping)

암모니아 탈기는 폐수에 공기를 주입하여 암모니아의 분압을 감소시키면 암모니아가 물로부터 분리되어 공기중으로 날아가는 현상을 이용한 공정이다. 폐수 중 암모니아 탈기를 위해서는 석회석 등을 첨가하는 방법으로 pH를 10.5 ~ 11.5로 높여 암모늄(NH_4^+)형태가 아닌 자유암모니아(free ammonia : NH_3)로 변화시킨 후 폐수에 다량의 공기(암모니아가 없는 공기)를 접촉시켜야 한다. 석회석을 첨가하므로 종종 인산염도 처리되는 효과를 나타내지만 Organic-N, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 처리되지 않는다. 그러나 본 처리방법은 따뜻한 계절에는 유입되는 암모늄을 90%를 제거하는 처리효율을 보이지만 추운 계절에는 제거 효율이 극히 저하되며 결빙시에는 운전이 불가능해지고 특히 탈기탑에서 탄산칼슘의 스케일이 형성되어 처리효율을 저하시키는 문제점 등이 있다.

다. 선택적 이온교환법

폐수 중 암모늄염을 제거하는 선택적 이온교환법은 암모늄 이온에 높은 감

수성을 나타내는 천연 제올라이트인 Clinoptilolite Column을 통과시키므로써 암모늄 이온을 제거하는 방법이다. 본 처리방법은 처리수의 수질관리가 용이한 반면에 여과 등 전처리의 필요성이 있고, 이온교환 매질의 수명이 불투명하고 복잡한 재생과정 때문에 활용성이 제한되어 있다. 암모니아 제거효과는 90~97%에 달하는 높은 제거효율을 나타내지만 이 역시 다른 공정과 마찬가지로 질산염, 아질산염, 유기질소 등은 제거되지 않는다.

라. 기타 처리방법

여과처리는 유기질소를 제거하는 데 높은 효과를 나타내며 전반적으로 부유성 유기질소의 처리에 효과적이다. 대부분 질소화합물이 암모니아성질소인 점을 고려한다면 T-N 처리 효율에 있어 그렇게 높은 효과를 나타내지 못하고 있다.

활성탄 흡착법은 미량의 난분해성 및 유기물질을 제거하기 위하여 이용하는 처리공정이지만 역시 유기질소 화합물도 제거된다. 그러나, T-N 처리효율을 평가하면 비효과적이다.

전기투석과 역삼투 처리법은 용해성 고형물질을 제거하는 고도처리공정으로 이용되지만 암모늄염이나 질산염도 효과적으로 제거된다. 전기투석법은 이들 질소화합물이 약 40%가 제거되며 역삼투법은 약 80%가 제거된다. 그러나 이 처리 공정은 도시하수 처리에 적용하기에는 여러 가지 문제점이 있다.

2. 생물학적 처리에 의한 질소 제거

생물학적 질소제거는 기본적으로 다음 3가지 공정에 의하게 되며 이 공정은 물리화학적 처리보다 유지관리가 용이하고 경제성이 높아 널리 사용되고 있다. 물리화학적 처리는 생물학적 처리공정의 보완공정으로 주로 사용된다.

- 세포합성에 세포 구성요소로 사용
- 질산화미생물에 의해 암모니아 질소를 질산성 질소로 변환
- 탈질 미생물에 의해 질산성 질소를 질소가스로 변환

다음 그림 3-1은 생물학적 처리과정에서 질소 변화를 나타내고 있다. 이와 같이 생물학적 질소 제거는 크게 생물학적 질산화 반응과 생물학적 탈질화 반응으로 이루어진다.

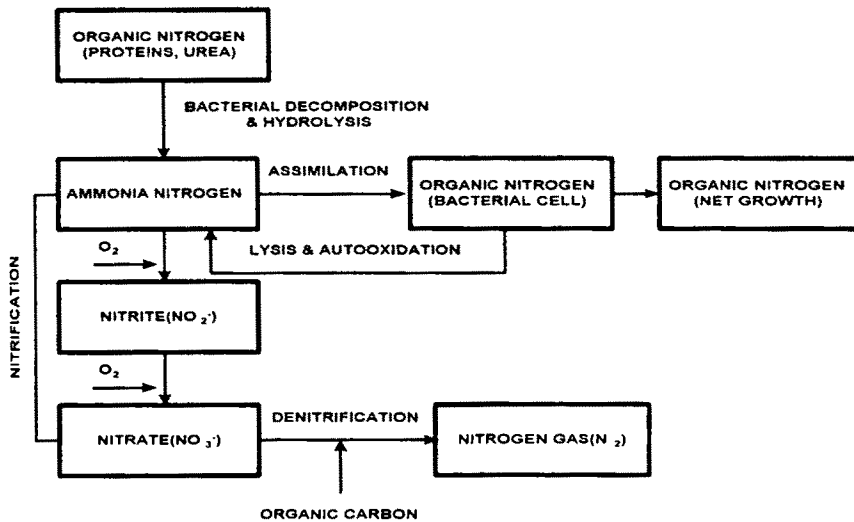
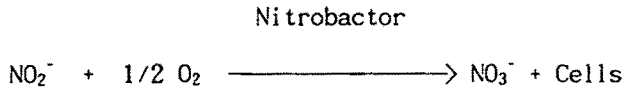
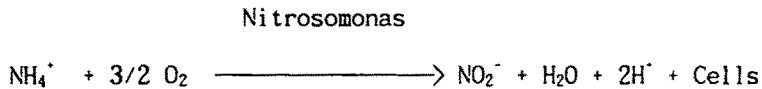


그림 3-1. 생물학적 처리과정에서 질소 변화

가. 질산화 (Nitrification)

생물학적 질산화반응은 호기상태에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 질산화 미생물(Nitrosomonas 와 Nitrobactor)에 의해 $\text{NO}_2\text{-N}$ 를 거쳐 $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 산화시키는 것을 말하며 이를 나타내는 화학적 반응식은 다음과 같다.



위의 반응식에 따라 1g의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 제거됨에 따라 4.6g의 산소가 소모되고 7.1g의 알칼리도가 제거되며 0.2g의 새로운 세포가 합성되는데 질산화반응에 의해 알칼리도가 제거되기 때문에 Lime 등에 의한 pH 조절이 필요하다. 질산화 미생물의 성장속도는 활성슬러지의 미생물에 비하여 매우 느린 것이 특징이며 Nitrosomonas와 Nitrobactor의 생성계수는 각각 0.04~0.29 gVSS/g $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 0.02~0.084 gVSS/g $\text{NO}_2\text{-N}$ 이며 일반적으로 질산화공정의 설계에서는 질산화 박테리아의 생성계수를 0.06~0.20gVSS/g $\text{NH}_4\text{-N}$ 범위 내에서 사용한다. 생물학적 질산화에는 유기물 제거와 질산화를 하나의 반응조에서 진행시키는 방법과 유기물을 먼저 제거한 다음 질산화조에서 질산화를 별도로 진행시키는 방법이 있다.

나. 탈질화(Denitrification)

미생물이 유기물을 분해할 때 NO_2^- , NO_3^- 와 결합된 산소를 최종 전자수용체로 이용하면서 다음 반응식과 같이 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 질소 가스로 변환되는 것이 탈질화이다.



탈질 반응은 유기물 분해 반응이기 때문에 탄소원이 필요하며 탄소원으로는 메탄올, 에탄올, 아세트산 등이 있으며 주로 메탄올이 주로 사용되고 있다. 탈질 반응의 생화학적 측면에서 1g의 NO₃-N이 탈질됨에 따라 2.47g의 메탄올 (3.7g의 COD, 즉 1.5mgCOD/mgCH₃OH))이 소요되고 0.45g의 세포가 합성되며 3.6g의 알칼리도가 형성된다. 또한, 미생물의 내생호흡 반응에서도 산소 대신 질산염에 결합된 산소를 사용함으로써 탈질이 일어나며 이 경우 세포 내의 탄소가 탄소원이 된다. 아래 표 3-2는 탄소원에 따른 탈질율을 나타낸 것이다. 호기성 상태의 탈질율은 0.006mgNO₃-N/mgVSS·day가 되어 미비한 것으로 보고 되어 있으며 특히 DO농도가 10mg/L이상이면 탈질 반응은 무시하는 것이 보통이다.

표 3-2. 탄소원에 따른 탈질율

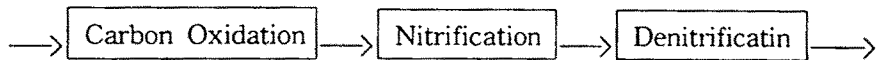
탄소원	탈질율(mgNO ₃ -N/mgVSS·day)	온도(℃)
메탄올	0.21~0.22	25
메탄올	0.12~0.90	20
하수	0.03~0.11	15~27

다. 질산화 및 탈질공정

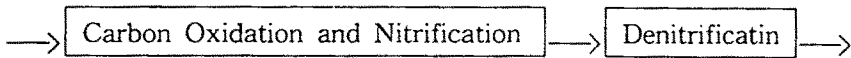
위에서 설명한 바와 같이 생물학적인 질소 제거는 질산화 공정과 탈질화 공정으로 이루어져 있다. 질산화 공정은 다음 그림 3-2와 같이 유기물 산화와 질산화 반응이 각각 구분된 반응조에서 이루어지는 separation stage system

(그림 A)과 질산화가 한 반응조에서 이루어지는 combined system(그림 B)으로 나눌 수 있다. 탈질 공정은 탈질화 반응을 질산화와 분리시켜 다른 반응조에서 실시하는 separation stage system(그림 A, B)과 질산화 공정의 combined system과 합쳐서 시행하는 combined system 또는 single stage system(그림 C)으로 구분할 수 있다.

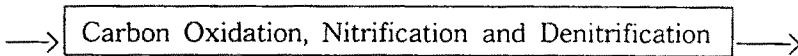
질소제거를 위한 여러 가지 방법 중에서 생물학적 질산화와 탈질화가 가장 많이 사용되는 이유는 잠재적인 처리 효율, 공정의 안정성과 신뢰도가 높고 공정의 운전이 비교적 쉬우며 요구로 하는 토지 면적이 적어 처리비용 등을 감안할 때 경제적이기 때문이다.



A. Separate stage carbon oxidation, nitrification, Denitrification



B. Separate stage carbon oxidation, nitrification, Denitrification



C. Single stage carbon oxidation, nitrification, Denitrification

그림 3-2. 생물학적 질소 제거를 위한 세 가지 주요 접근법

라. 질소 제거에 영향을 미치는 인자

질소 제거에 영향을 미치는 인자는 온도, DO, pH, 알칼리도 및 유기탄소와 질소의 농도 비율 등이 있다. 또한 일부 유해 유기화합물과 중금속을 포함한 무기화합물이 질산화 미생물에 독성을 나타내거나 질산화 반응을 억제하는 것으로 나타났다. 이와 같은 독성효과는 아직도 질산화 미생물의 성장을 동역학적 관점에서 양적으로 나타내지는 못하지만 생물학적 관점에서 독성을 나타낸 것으로 알려지고 있다. 다음 표 3-3은 질산화미생물에 독성을 나타내는 물질을 요약한 것이다.

표 3-3. 질산화 미생물에 대한 독성 화합물

유기 화합물	무기화합물
Thiourea	Zn
allyl-thiourea	OC1-
8-hydroxyquinoline	C104-
Salicyladoxine	Cu
Histidine	Hg
Amino acids	Cr
Mercaptobenzthiazole	Ni
Perchloroethylene	Ag
Trichloroethylene	Co
Abietec acid	F
Aniline	Cd
Chloroform	As

마. 질소제거 공법의 장·단점

다음 표 3-4는 질소 제거방법들의 장·단점을 비교한 것이다.

표 3-4. 질소제거 공정 별 장점과 단점

공정의 종류		장 점	단 점
생물학적 공정	협기, 호기법	<ul style="list-style-type: none"> - 매우 경제적이다 - 최종처분 문제가 없다 - 인도 병행하여 처리된다 - 광범위한 온도범위에서도 처리가 가능하다 	<ul style="list-style-type: none"> - 100% 질소 제거가 불가능하다 - 독성물질의 영향이 크다
	조류 수확법	<ul style="list-style-type: none"> - 인과 질소를 동시에 제거할 수 있다 	<ul style="list-style-type: none"> - 현실적으로 비경제적이다 - 조류슬러지의 처리 혹은 이용 상에 문제가 있다 - 적당한 기후를 요한다 - 근본적으로 높으로부터 유출되는 조류의 제거에 의존한다
	호기공정의 변법	<ul style="list-style-type: none"> - 매우 경제적이다 - 인도 병행하여 처리할 수 있다 	<ul style="list-style-type: none"> - 슬러지 처리량이 증가한다 - 제거 효율이 비현실적이다 - 독성화합물의 영향이 크다 - 온도에 민감하다
물리화학적 공정	암모니아 스트리핑	<ul style="list-style-type: none"> - 질소와 인을 동시에 처리할 경우 매우 경제적이다 - 높은 처리효율을 얻을 수 있다 - 액상과 고상이 아닌 질소 폐기물의 처리가 가능하다 	<ul style="list-style-type: none"> - 암모니아성 질소만 처리가 가능하다 - 대기 중에 방출된 암모니아가 수 환경에 녹아 암모니아성 질소가 된다 - 온도에 매우 민감하다 - 대기에 노출되는 공기주입에서 부식과 동결이 문제시 된다

공정의 종류		장 점	단 점
물리화 학적 공정	파과점 염소화	- 높은 처리효율을 얻을 수 있다. - 물리화학적 고도처리와 병행할 수 있다	- 폐 하수내 암모니아 농도에 따라 처리 비용이 결정된다 - 슬러지 량이 증가한다
	이온교환법	- 암모니아와 질산성 질소의 전처리 조작에 의하여 높은 처리 효율을 얻을 수 있다	- 도시하수 처리에는 비경제적이다 - 고도의 전처리 조작이 요구된다 - 재생수의 처리가 필요하다
	전기투석법	- 무기물을 처리할 수 있는 공정이다 - 음용수 처리에 널리 이용된다	- 도시하수처리에는 비경제적이다 - 염분처리 조작이 필요하다
	전기화학적법	- 무기물을 처리할 수 있는 공정이다 - 음용수 처리에 널리 이용된다	- 높은 처리효율을 얻을 수 있다 - 염분처리 조작이 필요하다
	역삼투법	- 높은 처리 효율을 얻을 수 있다	- 도시하수 처리에는 비경제적이다 - 액상처분이 필요하다 - 막오염 등 운전상의 문제점이 있다
	증류법	- 무기물을 처리할 수 있는 공정이다 - 음용수 처리에 널리 이용된다	- 도시하수처리에는 비경제적이다 - 액상처분이 필요하다
기타	토양처리	- 성수기에 적용하면 높은 처리 효율을 얻을 수 있다	- 경제성이 부지 면적에 의존한다 - 좋은 기후 조건이 요구된다 - 과다한 농도 처리시에는 호소, 하천 등에 질소농도가 증가한다

제 3 절. 인 제거원리

재래식 활성슬러지공정을 이용한 하수처리시 인은 1차 처리에서 10-20%, 2차 처리에서 10-30%정도가 제거되나 제거 효율을 높이기 위해 여러 가지 공정이 개발되어 활용되고 있다. 질소 제거와 마찬가지로 하·폐수의 인 제거를 위해 사용되는 공정은 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 구분될 수 있으며 처리공정별 인 제거효율은 다음 표 3-5에 요약하였다.

표 3-5. 인 화합물에 대한 처리공정별 제거효율

처리공정별	제거효율
재래식 활성슬러지법	10-30%
고도처리	
Breakpoint 염소주입	다양
이온교환	86-98%
전기투석	30-50%
역삼투	66-95%
탄소흡착	10-20%
질산화-탈질화	80-95%
화학적 응집침전	88-95%
화학적 응집침전 + 여과흡착	90-98%
토양 처리	60-90%
기타 처리	
산화지	20-90%
조류스트리핑	50-80%
세균동화	30-70%

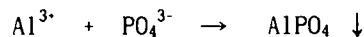
1. 화학적 처리에 의한 인 제거

인의 제거를 위해 금속염 등의 응집제를 투여하여 응집·침전 제거하는 화학적 처리방법은 제거효율이 높아 비교적 많이 이용되어 왔으나 화학적 처리법은 첨가 약품비용과 발생된 슬러지의 처리비용이 상당히 높은 단점이 있다. 하·폐수처리 공정에서 화학적 탈인법으로 가장 널리 사용되고 있는 응집제로서 알루미늄염과 철염의 금속염에 의한 처리 방법이 가장 많이 이용되고 있다.

가. 금속염 첨가법

1) 알루미늄 화합물 첨가법

알루미늄은 다음과 같이 인과 반응하여 불용성 침전물을 형성한다.

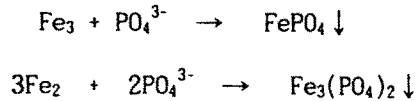


용해상태의 Al^{3+} 은 OH^- 와 반응하여 hydroxo complex와 같은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전물을 형성하기 때문에 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2 또는 PAC(Poly Aluminum Chloride) 등이 응집제로 많이 사용된다. 수용액에서 알루미늄은 Al^{3+} 뿐만 아니라 용액의 pH에 따라서 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 등의 다양한 형태를 가지므로 pH는 중요한 변수로 작용한다. 또한, 인의 일부는 AlPO_4 외에 Aluminum Hydroxyphosphate($\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$)형태의 침전물로 제거된다. 적정 주입 약품량은 유입수의 인의 농도와 처리수의 배출 허용기준에 의해 결정된다.

2) 철화합물 첨가법

일반적으로 사용되는 응집제는 FeCl_2 , FeCl_3 및 FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 등의 철화합물이 있으며 철염은 Fe^{3+} 및 Fe^{2+} 형태로 다음 반응식과 같이 인과 결합하여

FePO₄, Fe₃(PO₄)₂ 형태의 침전물을 형성되어 인을 제거한다.

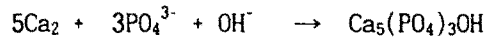
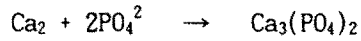
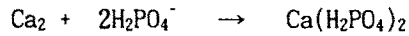
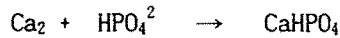


Fe³⁺는 Al³⁺와 마찬가지로 수용액에서 Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₄⁻, Fe₂(OH)₂⁴⁺ 등의 다양한 Hydroxo Complex를 형성하고 침전물로는 Fe(OH)₃ 뿐만 아니라 Fe(OH)₂, FeCO₃, (Fe_x(OH)_y(PO₄)_z) 등을 형성하므로 중간 생성물의 역할도 무시할 수 없다. 이 역시 알루미늄 화합물 첨가법과 같이 약품 적정 주입량은 유입수의 인의 농도와 처리수의 배출허용 기준에 의해 결정된다.

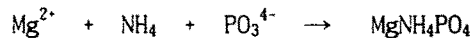
이와 같은 금속염을 이용하는 하·폐수처리 중 인 성분의 제거를 위해 첨가되는 금속염의 투입지점은 ① 1차 침전조의 앞부분, ② 2차 침전조의 앞부분, ③ 1, 2차 침전지에 동시 첨가하는 선택적 방법 등 크게 3가지로 나뉘어진다. 일반적으로, 1차처리 공정에 투입하여 얻을 수 있는 이점은 적절히 혼합되어 응집, 침전될 수 있는 기회가 많은 것이며, 2차 침전조의 앞부분에 투입되어 얻어질 수 있는 이점은 BOD와 TSS 등의 유기물질을 일부 제거할 수 있어 전체적인 처리 효율을 높이는 것이다.

나. 칼슘과 마그네슘 화합물 첨가법

칼슘이온은 인과 반응하여 다음 식과 같이 여러 가지의 인산칼슘 침전물을 형성하나 용해도 측면에서 가장 중요한 것은 hydroxy apatite로서 침전반응은 다음과 같다.



인은 암모니아 및 마그네슘과 반응하여 Struvite(MgNH_4PO_4)를 생성하며 반응식은 다음과 같고 소화슬러지의 인 제거에 활용 가능하다.



폐수 중의 암모니아, 인과 마그네슘의 농도비가 1 : 1 : 1이 되도록 H_3PO_4 와 MgO 를 주입한 후 NaOH 로 pH 8-10 정도로 조정하면 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 백색침전이 생성된다. 이 방법을 사용하려면 먼저 폐수의 특성을 파악하고 필요한 약품량을 결정하여야 하며 특히 pH를 조절할 수 있는 장치가 필요하다. 이에 따른 T-P의 제거 효율은 보통 75-98% 정도로 알려져 있다.

다. 철의 전기분해

본 공정은 생물학적 활성슬러지공정 중 포기조에 철봉 전극을 설치하고 직류전원장치를 이용하여 정전압의 직류 전류를 철봉에 흐르도록 하여 전기분해에 의해 석출된 철산화물과 인산염이 반응, 불용성 침전물로 제거하는 공정이다. 인 제거는 석출된 철이온과 용해성 인이 결합되어 제거되는 화학 반응과 석출된 입자상 철 표면에 인이 흡착되어 제거되는 물리화학적 반응에 의존한다.

2. 생물학적 처리에 의한 인 제거

인은 생물의 성장에 필요한 필수영양소이기 때문에 생물학적 하·폐수처리 과정에서 일부가 제거된다. 그러나 세포의 주 성분중 인의 비중이 낮기 때문에 효과적인 인 제거를 기대하기 어려우며 일반적인 활성슬러지 공정을 통해 제거되는 인의 양은 0.5-1mg/L에 불과한 것으로 나타났다.

생물학적 탈인 방법은 활성슬러지가 혐기상태에서 인을 방출하고 호기상태에서 인을 과잉 섭취하는 원리를 응용하여 하·폐수중 인을 제거하는 것이다. 혐기과정에서 인이 방출되고 호기과정에서 인이 과잉 섭취되는 과정은 매우 복잡하여 아직 이론상 정립되지 못한 단계지만 대체적으로 Acinetobacteria가 중요한 미생물로 작용하며 혐기성 상태에서 유기물이 PHB(polyhydroxybutyrate)형태로 미생물의 세포 내에 저장될 때 세포 내에 있던 poly phosphate (다중인산염)가 orthophosphate로 변환되면서 방출되며 호기상태에서는 축적된 유기물이 산화 분해되면서 인이 과잉 섭취되므로 잉여슬러지로서 인을 제거 할 수 있다는 것이다.

인의 과잉섭취를 이용한 혐기-호기법에 의한 생물학적 인 제거공정으로는 Phostrip공정을 시초로 Bardenpho, UCT 공정 등이 개발되어 있다. 또한 혐기·호기법에 의한 유기물 제거 효율은 표준 활성슬러지법에 비하여 낮지 않으며 슬러지의 침강성도 저하되지 않는 것으로 나타났다.

3. 인 제거 공법의 장·단점

표 3-6은 인 제거공정 별 장·단점을 비교한 것이다.

표 3-6. 인 제거공정별 장·단점

공정의 종류	장 점	단 점
생물학적 공정	<ul style="list-style-type: none"> - 생성되는 슬러지 량이 제래식 활성슬러지공정에서 생성되는 량 보다 비교적 적다 - 기존의 활성슬러지 시설에 직접설치가 가능하다 - Phostrip공정을 제외하고는 약품비가 들지 않는다 - 암모니아성 질소 및 T-N 제거도 동시에 가능하다 - 활성슬러지공정에서 보면 빈번히 발생하는 사상성 미생물 제거가 용이하다 	<ul style="list-style-type: none"> - 인 제거 효율이 폐수중의 BOD:TP의 비율에 따라 제한을 받는다 - 처리수 인 농도를 1mg/L 이하로 하기 위해서는 고효율의 2차 침전조가 필요하다 - 고정생물막공정에는 적용하기가 어렵다 - 슬러지 처리과정에서 인이 용출 될 가능성이 있다 - 인 제거효율이 낮은 경우에는 약품주입장치가 필요하다
화학 적 공정	<ul style="list-style-type: none"> - 운전이 가능하다 - Lime 요구량은 인 농도와 관계 없으며 단지 폐, 하수 내 알칼리도와 관계가 있다 - 크롬, 니켈 등의 중금속도 효과적으로 제거된다 - 1차처리로서 Lime을 첨가하면 생물학적 처리에서와 유기물 부하를 줄일 수 있다 	<ul style="list-style-type: none"> - 알칼리도가 높은 폐, 하수에 대해서는 약품비가 많이 든다 - 다른 인 제거 기술보다 슬러지 생성량이 많다 - Lime 저장, 주입 및 취급에 필요한 설비 및 유지관리비가 많이 든다 - 시설비 운전관리비가 많이 든다 - 고농도 Lime 공정에서는 부가적인 탈질공정이 필요하게 된다

공정의 종류		장 점	단 점
화학 적 공정	금속 염 첨가	<ul style="list-style-type: none"> -인 제거 기술로서 미국에서 가장 보편화된 공정이며 연구가 잘 되어 있다 -폐용액($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_2$)을 이용할 수 있을 경우에는 약품비가 절약 할 수 있다 -폐 하수중의 인 농도와 처리수의 목표 수질에 따라 약품요구량을 계산할 수 있다 -운전관리가 간단하다 -기존 처리시설에 설치가 쉽고 경제적이다 - 생성된 슬러지 처분방법이 인 제거 이외의 처리시설에서의 슬러지 처분방법과 같다 -1차 처리시설에서 금속염을 첨가함으로써 2차처리에서의 유기물 부하를 25-25% 정도 줄일 수 있다 -금속염의 첨가량을 조절함으로써 최대 효율 수준까지 처리수의 인 농도를 조절할 수 있다 	<ul style="list-style-type: none"> -금속염을 첨가할 필요가 없는 생물학적인 제거 공정보다 약품비가 많이 든다 -금속염을 첨가하지 않는 폐·하수처리공정보다 슬러지 생성량이 많다 -금속염을 첨가하지 않는 폐·하수처리공정에서 생성된 슬러지보다 슬러지 탈수성이 나쁘다

제 4 절. 미생물을 이용한 질소·인 제거공법

표 3-7은 질소·인 제거를 위해 기존 처리시설의 개선과 새로운 처리시설에 적용할 수 있는 처리기술의 적용 가능성을 판정한 것이다.

표 3-7. 질소·인 제거를 위한 처리기술의 응용

공정별	인 제거			인과 질소 동시 제거		
	새로운 처리시설	기존처리시설 (부유상)	기존처리시설 (고정상)	새로운 처리시설	기존처리시설 (부유상)	기존처리시설 (고정상)
(A)Phostrip	Y	Y	N	Y	M	Y*
(B)Mod. Bardenpho	E	E	N	Y	Y	N
(C)A/O	Y	Y	N	Y	M	Y*
(D)SBR	Y	Y	N	Y	Y	N
(E)UCT	E	E	N	Y	Y	N
(F)Mod. A.S	Y	Y	N	Y	M	Y*
(G)Metal Salt	Y	Y	Y	Y	M	M

Y-Applicable E-May be Applicable, but exceeds treatment requirement.

N-Not Applicable M-May be Applicable, but N or NH₄⁺ removal step required.

Y*-Applicable where existing fixed film unit can be used for nitrification

현재 주로 채택되는 생물학적 질소 제거공정에서는 질산화 과정을 거친 폐수를 혐기성 반응조나 무산소조 반응조로 반송시켜 탈질 반응을 유도하여 질소를 제거하고 있으며 생물학적 인 제거 공정에서는 혐기성 반응조에서 반송 슬러지 세포내의 인이 방출되고 호기성 상태에서 활성슬러지에 의해 인이 섭취되어 잉여슬러지의 형태로 인을 제거할 수 있어 질소 및 인 제거 공정간에는 반응조의 배열 상 공통점을 지니고 있다. 따라서 이러한 원리를 이용하여 개발된 질소 및 인을 동시에 제거하는 공법을 소개하면 다음과 같다.

1. A/O(Anaerobic/Oxic) Process

본 공법은 그림 3-3에서와 같이 4개의 혐기성 부분과 4개의 호기성 부분으로 균등하게 나누어져 있다.

Anaerobic/Oxic 공법의 주요특징은 비교적 짧은 SRT와 높은 유기물부하율에 알맞게 설계되었다는 것이다. Bardenpho 신 공법과 비교해 볼 때, 본 공법은 BOD 제거율 당 슬러지의 생산량이 높은 단점이 있는 반면, 인산염의 제거효율은 매우 우수하다.

Anaerobic/Oxic 공법의 내부반송량은 100~300% 정도이고, 질산성 질소의 제거율은 약 40~70% 정도이다.

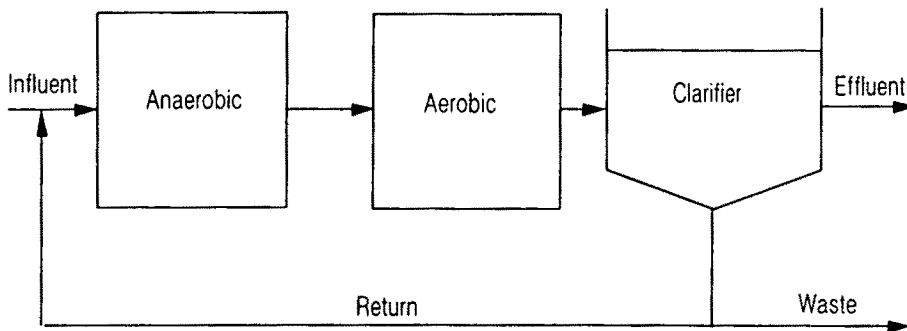


그림 3-3. A/O 공정

2. A²/O Process

본 공정은 A/O 공정의 변형으로서 혐기조와 호기조의 중간단계에 탈질화 반응이 진행되는 무산소조를 첨가한 것으로 3개의 균일한 혼합조로 구성되어 "A²/O" 공정이라 부른다. A²/O공정의 흐름도는 그림 3-4에 나타내었다. 혐기성과 호기성상태에서 인의 방출과 섭취의 개념을 이용한 기본적인 방법이며 인을 과잉 섭취하여 인 함유량이 높은 슬러지를 폐기함으로써 인이 제거된다.

혐기조는 3단계 그리고 호기조는 4단계로 구분된다. 무산조에서는 산소의 공급이 없고 반응수에 포함된 질산염과 아질산염에 결합된 산소가 이용된다. A²/O에 의해 얻을 수 있는 T-N 제거효율은 40-70% 정도이고 인의 제거는 A/O와 비슷한 수준이다. 기존 처리시설에 적용될 수 있는 방법이다.

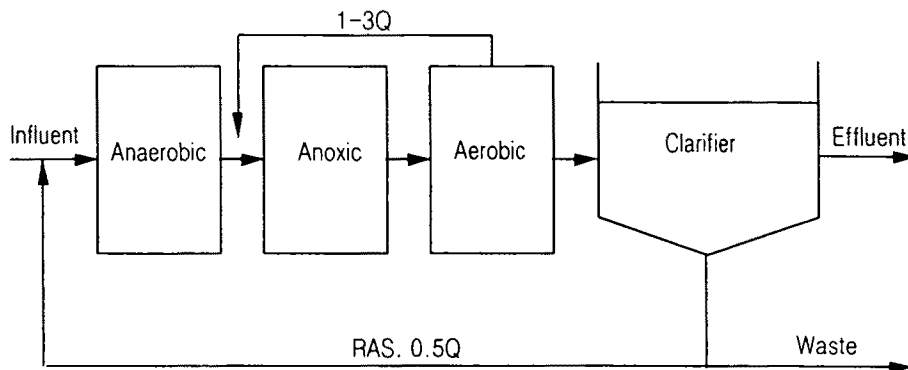


그림 3-4. A²/O 공정

3. Modified Bardenpho 공정

Bardenpho 공정앞에 무산조를 추가하여 NO_x가 혐기성 상태에서 인의 방출을 저해할 수 있는 기능을 막고 유기물을 분해하면서 70% 정도의 NO_x가 앞부분에 위치한 무산소조에서 제거되어 질소와 인의 제거효율을 높이도록 한 공정이 Modified Bardenpho 공정이다. 그림 3-5는 Modified Bardenpho 공정의 흐름도를 나타내고 있다. 질산화와 탈질화에 요구되는 수리학적체류시간(HRT)때문에 비교적 낮은 BOD부하율에 적합하도록 설계되었다. 유입폐수와 반응 슬러지는 발효반응과 인 방출을 촉진시키기 위해서 혐기조에서 혼합·접촉된 후 무산소조로 유입된다. 무산소조에서는 질산화단계의 내부 반응수에 존재하는 질산성 질소에 결합된 산소를 용해성 유기물 분해에 사용하여 질산성 질소를 질소가스로 탈질

화 시킨다. 첫번째의 무산소조에서는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 약 70%가 제거되고 이후에 연속된 혐기조에서 미생물에 의한 BOD제거와 암모니아성질소의 산화 및 인의 흡수반응에 도움을 준다. 또한, 두번째 무산소조에서는 부가되는 탈질화 반응에 요구되는 충분한 체류시간이 제공된 상태에서 탈질화가 진행된다. 본 공정은 유입수의 성상이 BOD/TP 비가 20이상, BOD/TKN 비가 4이상인 조건에서 유입수의 온도와 질소농도에 따라 고형물체류시간(SRT)을 약 10~20일 정도로 유지할 수 있도록 설계된 공정이다.

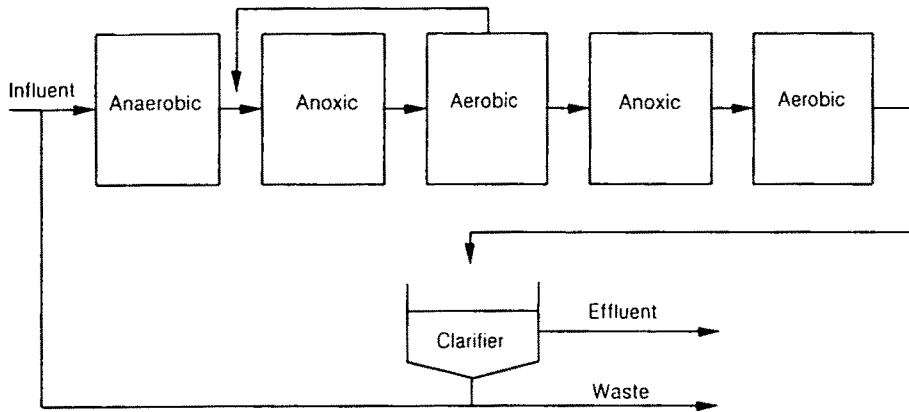


그림 3-5. Modified Bardenpho 공정

4. UCT Process(University of Capetown process)

Bardenpho 공정을 개선하여 개발된 UCT 공정은 반송슬러지를 혐기조에 유입시키지 않고 무산소조로 반송시키므로서 혐기조에 질산염 유입이 방지되어 혐기조에서 인 방출의 증대를 유도하였다. 따라서 무산소조의 질산염농도를 낮게 유지 하는 것이 이 공정의 효율에 큰 영향을 미치며 결국 질산화를 충분히 시키지 않게 되는 경우가 많다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Modified

UCT 공정이 개발되었는데 수정 UCT공정은 혐기조와 포기조 사이에 무산소조를 두개 설치하므로서 충분한 질산화와 탈질반응이 진행되도록 하였다. 일반적으로 유입폐수의 CODcr:TKN 비가 12.0 이하인 경우에 잘 적용된다. 그림 3-6에 UCT 공정의 흐름도를 나타내었다.

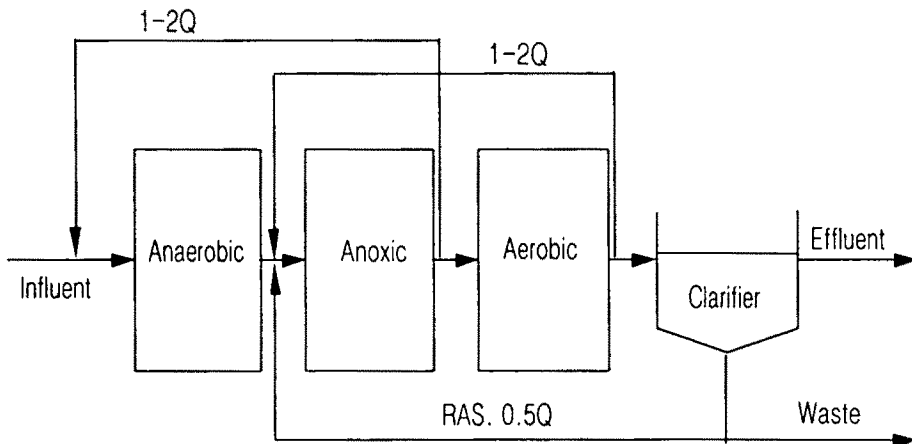


그림 3-6. UCT 공정

5. VIP(Virginia Initiative Plant) 공정

본 공정은 UCT 공정 및 A²/O 공정과 유사하며 이들 공정과의 차이점은 무산소조의 혼합액을 혐기조 앞으로 반송시키고 호기조에서 질산화된 폐수를 반송 슬러지와 함께 무산소조로 재 순환시킨다는 것이다. VIP 공정은 SRT가 5-10일 정도에서 운전되도록 하고 있으며 공정흐름도는 그림 3-7에 나타내었다.

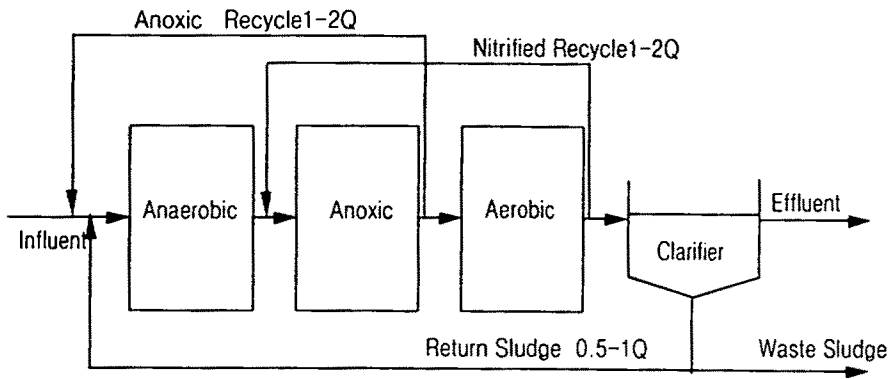


그림 3-7. VIP 공정

6. SBR 공정

SBR(Sequencing Batch Reactor System)공정은 활성슬러지공정을 이용한 fill-and-draw의 회분식 공정이다. 이 공정은 인의 용출과 유기물 제거가 혐기조에서 일어나고 호기조에서는 인이 제거되며 호기조 및 무산소조에서 질산화 및 탈질반응이 진행된다. 특히 소규모 처리에 효과적인 것으로 알려져 있다. 그림 3-8은 SBR 공정의 흐름도를 나타내고 있다.

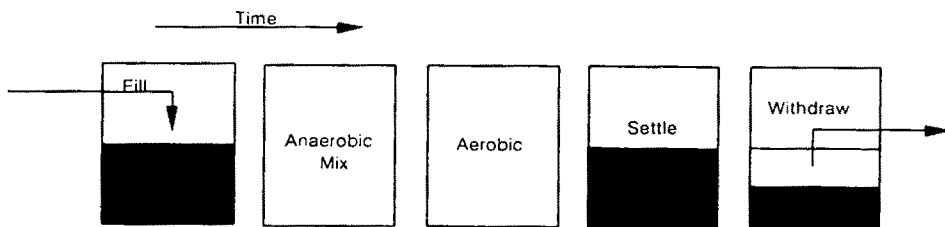


그림 3-8. SBR 공정

7. 산화구법

산화구(Oxidation ditch)에 적절히 포기장치를 설치하여 혐기성, 무산소 및 호기성 지역을 형성시킴으로써 질소 및 인 제거를 얻을 수 있는 공정이다.

산화구법을 수정하여 개발된 Kruger BioDenitro 공정(일명 Double Ditch 공정)은 크게 DE형 공정과 T형 공정으로 구분된다. DE형 공정은 산화구와 침전조로 구성된 4개의 상(Phase A, B, C, D)으로 구성되어 있고 T형 공정 역시 산화구와 침전조로 구성된 6개의 상(Phase A, B, C, D, E, F)으로 구성되어 있다. 이 두 공정의 큰 차이점은 DE형 공정은 반송슬러지가 존재하고 침전조가 분리되어 있지만 T형 공정은 반송슬러지의 순환이 없고 침전조가 산화구와 분리되어 있지 않다. 이 공정 역시 SBR공정과 같이 놓어촌 지역이나 소규모 처리시설에 적합한 것으로 판단된다. 그림 3-9는 산화구법의 흐름도를 나타내고 있다.

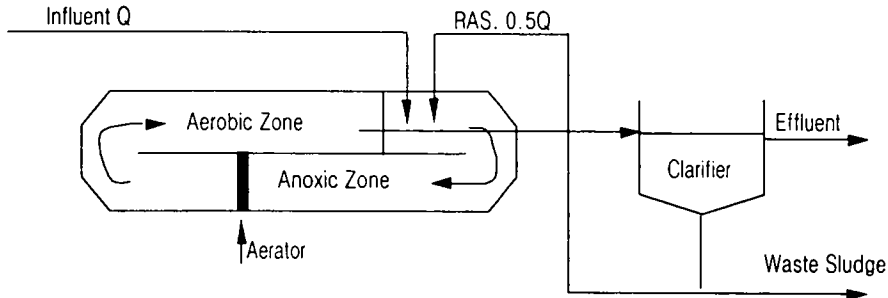


그림 3-9. Oxidation ditch

8. P/L 공정

P/L 공정은 국내에서 개발된 Phostrip 공정을 개량한 방법으로 인과 질소의 동시 제거가 가능하도록 되어 있다.

이와 더불어 질산화시스템에서 발생하기 쉬운 슬러지 팽화현상을 제어하는

기능을 갖추고 있다. P/L 공정의 기본 공정도는 다음 그림 3-10과 같으며 반송슬러지 라인에 탈질조를 설치하여 질소의 제거와 질산염이 탈인조에서의 인 방출을 저해하는 것을 최소화하도록 한 것이다.

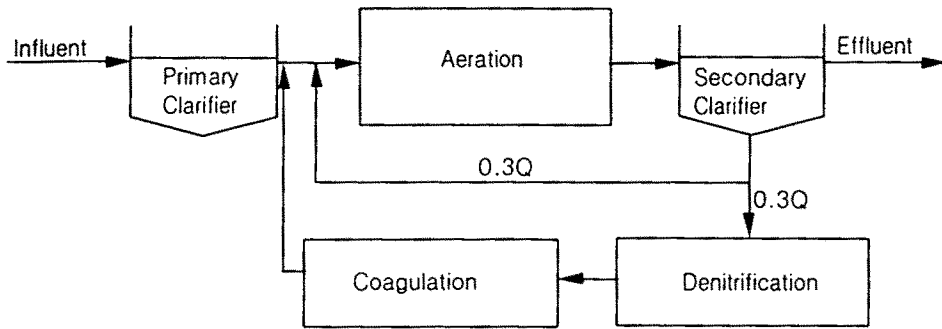


그림 3-10. P/L 공정

P/L 공정에 의해서 인의 제거효율은 95%까지 기대할 수 있으나 질소의 제거효율은 40% 정도로 나타나 이를 보완하기 위해 Mainstream에서 질산화슬러지를 무산소조에 내부반송시키므로 85% 이상의 질소 제거효율을 얻을 수 있는 수정된 P/L 공정이 개발되었다. 포기조 내 활성 미생물의 인 섭취능력을 최대한 이용하며 약품 투입량을 절감시키기 위해서 탈인조 상장액 일부를 포기조로 반송시켜 과잉 섭취가 진행되도록 하는 등 운전상의 변화를 기대할 수 있다. 그림 3-11은 Modified P/L 공정의 흐름도를 나타내고 있다.

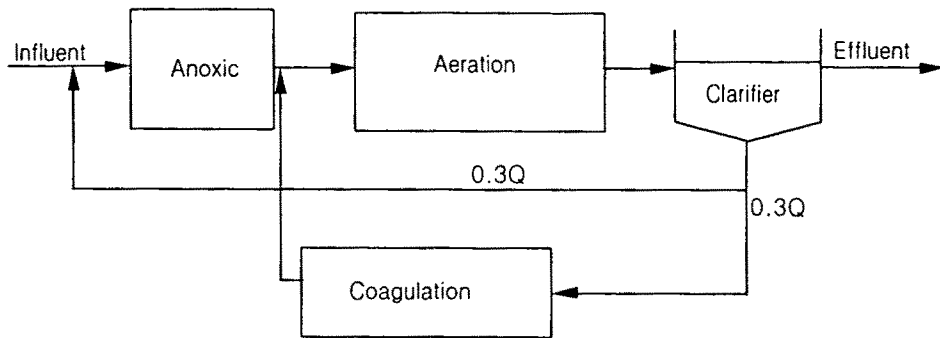


그림 3-11. Modified P/L 공정

9. Operationally Modified Activated Sludge Process

본 공법은 그림 3-12에 나타난 바와 같이, 혐기성-호기성 분리접촉조를 이용하여 유입수와 반송슬러지를 최초 혐기성조에서 혼합, 접촉시켜 인의 방출을 증가시키고, 호기성조에서는 방출된 용해성 인을 미생물 세포에 흡수시켜 제거하는 공정이다.

이 개념은 1960년 말~1970년 초 사이에 유입부에서 유출부까지의 긴 plug flow 반응조의 활성미생물의 세포체류시간(MCRT)을 1.5~6days 정도로 유지시키면서 점진적으로 포기를 시킨 활성슬러지 공정에서 생물학적 인의 방출과 흡수가 진행되어 높은 인 제거효율을 보여주었다. 이 연구 결과에 의하면, 혐기성 단계의 운영조건은 용존산소(DO)와 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 농도가 0.2 mg/L 이하이고, 호기성 단계에서는 DO가 2mg/L이상, 활성미생물의 세포체류시간(MCRT)이 10 days등으로 운영할 때만이 인산염의 제거효율이 효과적이다.

생물학적 질소와 인의 동시 처리공정은 유입수중 유기물과 인의 농도 비율에 큰 영향을 받기 때문에 운전과정에서 많은 어려움을 나타내고 있다. 또한,

공정운전시 반응조의 용존산소, 수온, pH 등의 환경인자와 고형물체류시간, 혐기조와 호기조의 수리학적체류시간 등의 설계인자 및 폐수의 특성과 반송수 중의 질산염의 농도 등에 따라 처리효율이 크게 영향을 받는다.

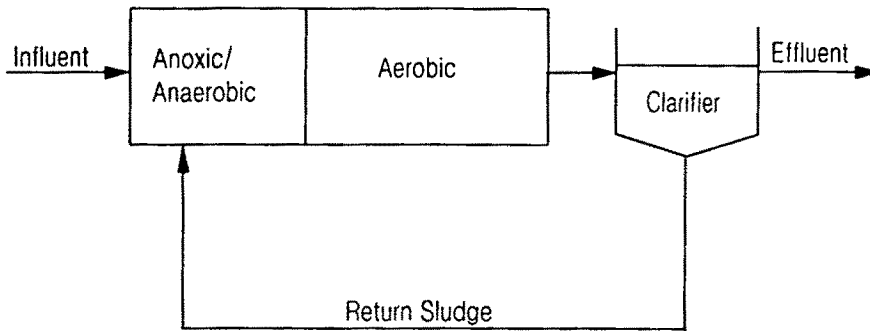


그림 3-12. Operationally Modified Activated Sludge 공정

10. 기타 방법 (RBCOD(SCFA)의 형성을 촉진시키는 공정)

혐기성 산 발효에서 생성된 아세테이트와 같은 휘발성지방산(SCFA) 등과 같은 쉽게 분해될 수 있는 COD(RBCOD)가 탈인공정에서 혐기조에 투입되면 인 방출을 촉진시키고 탈질공정에서는 탄소원으로 이용이 가능하므로 질소·인의 제거효율을 높일 수 있다. 이를 위해서 슬러지를 산 발효시킨 후 생성된 SCFA가 많이 포함된 상등액을 생물학적 탈인 및 탈질 제거 공정에 유입시키는 방법들이 제시되고 있다. 이 방법들의 실용성 여부는 앞으로 계속 연구가 되어야 할 것이다. 유입수의 유기물 농도가 낮고 암모니아 질소의 농도가 높은 대도시 지역의 하·폐수의 생물학적 처리에 고려해 볼만한 방법이라고 판단된다.

표 3-8. 질소·인 동시제거 공정의 장·단점

공정	장점	단점
A ² /O	<ul style="list-style-type: none"> - 폐슬러지는 인 함량이 높아 비료로 사용 가능 - A/O공정에 비해 탈질 성능이 우수 	<ul style="list-style-type: none"> - 추운지역에 부적합 - A/O에 비해 복잡
Bardenpho	<ul style="list-style-type: none"> - 모든 인 제거공법에 비해 슬러지 생산성이 적다. - 폐슬러지는 인함량이 높아 비료 사용 - 여타 공정과 비교하여 T-N 농도가 낮다 - 알칼리도를 공정 내로 반송시키므로 화학약품주입시 필요성이 감소되거나 없어진다 - 남아프리카공화국에 많이 사용 	<ul style="list-style-type: none"> - 다량의 내부순환으로 펌프유지와 관리가 어려움 - A²/O에 비해 더큰 반응조 용적이 필요 - 일차침전이 질소와 인을 제거하기 위한 공정의 능력을 저감 - 공정의 성능에 대한 온도의 영향이 잘 알려져 있지 않음
UCT	<ul style="list-style-type: none"> - 무산소지역으로 반송되는 질산성 질소반송의 필요를 없애고 혐기성지역에서보다 나은 인 제거 환경을 조성 - Bardenpho공법에 비해 반응조 용적이 약간 작다 	<ul style="list-style-type: none"> - 한국에 처리장 없음 - 다량의 내부순환으로 펌프의유지와 관리가 어려움 - 약품주입의 필요성이 불확실 - 높은 BOD/P 비가 필요 - 온도영향
VIP	<ul style="list-style-type: none"> - 무산소지역으로 NO₃-N가 반송되어 산소요구량과 알칼리도 감소 - 반송이 호기성 지역의 질산성 질소 부하를 감소 - 연중 인 제거와 계절별 질소제거에 적용 가능하다 	<ul style="list-style-type: none"> - 유지관리가 힘들 - 우리나라에서는 아직 운전경험이 미숙 - 저온시 질소제거 곤란

여 백

제 4 장 철의 전기분해를 이용한
축산폐수의 질소·인
제거공정개발(1차년도)

여 백

제 4 장. 철의 전기분해를 이용한 축산폐수의 질소·인 제거공정개발(1차년도)

제 1 절. 철의 전기분해에서 철석출에 영향을 미치는 인자와 석출된 철에 의한 인 제거특성

1. 서론

철석출량에 영향을 미치는 인자를 조사하는 본 실험은 크게 두 가지로 나누어 시행되었는데 첫째는 철 석출속도에 영향을 미치는 인자를 조사하여 영향인자의 변화에 따른 철 석출속도를 예측하고, 둘째는 앞 도출된 철 석출 영향인자를 통해 철봉을 전기분해 했을 때 인 제거 가능성을 확인하는 것이다.

포기조에 투입된 철봉이 전기분해되어 석출된 철염 형태들이 폐수중의 음이온과 직접 결합하는 과정에서 인 화합물은 제거된다. 철봉 표면에서 석출되는 철이온은 자연상태에서 발생하는 부식형성 조건에서와 마찬가지로 인위적으로 전압을 걸어주면, 높은 전위차로 인하여 이온들은 더욱 활발히 이동하게 되어 철봉에서 석출되는 산화물이 빨리 증가한다.

철이온은 철봉에 적용된 전압에 따라 이동속도가 변하고 이에 따라 철 석출속도가 달라지는데 이는 두 전극 사이에 전위차가 생기면 철이온이 탈착되면서 전자는 빠르게 음극으로 이동하기 때문이다. 따라서 적용된 전압이 높을수록 이온들은 신속하게 이동하며 동시에 철이온이 양극에서 탈착되는 속도는 빨라진다. 철 석출속도는 적용된 용액의 온도와 pH 그리고, 전도도 등에 따라 달라지며 이들 조건들을 일정하게 유지한 상태에서 각 철이온들의 탈착속도는 전압에 따라 일정하게 증가한다. 그러나 양극에 석출되는 철 석출속도도 음극 보호작용으로 음극이 양이온을 띠는 물질로 보호받으면 양극에서 석출되는 양

이온은 누적되고 전자가 음극으로 흐를 수 없어 양극 철봉표면은 철 석출이 고르게 진행되지 않아서 거친 표면을 형성한다. 또한, 양극에서 석출된 양이온 산화물질은 제대로 탈착되지 않아 표면을 감싸고 수중의 기포와 결합하여 부상한다. 이러한 경우에는 철 표면을 닦아주거나 전압을 높여 더 높은 전압 조건에서 기존의 철봉에 흡착된 산화물이 탈착되도록 하여야 한다.

철봉에 적용된 전압뿐만 아니라 철봉길이(표면적), 전도도 등의 변화도 철의 이온화 과정에서 중요한 변수로 작용한다. 특히, 전도도는 철의 전기분해시 시간에 따른 철 석출속도에 큰 영향을 미친다. 또한, 철봉의 단위표면적은 철 석출조건인 저항과 전류의 관계에서 중요한 변수이다. 이는 저항이 증가하면 철봉의 석출속도도 감소하기 때문에 전력소모량과 철봉의 산화상태를 파악하는 인자가 될 수 있다.

호기성 반응조에 철봉을 투입하였을 때 철봉길이, 전압, 전도도, 온도, pH 등에 따라 철 석출속도가 달라지지만 이런 변수외에도 양돈폐수가 갖고 있는 알칼리도에 따라 철 석출속도가 변한다. 즉, 부식관을 보호하기 위해 인위적으로 pH를 조절하거나 알칼리도를 첨가하여 관부식을 방지하듯이 철의 전기분해작용을 억제하는 보호막이 형성되어 철 석출을 방해한다. 새로운 철봉을 반응조에 투입하면 음극철봉은 실제로 변화가 거의 없지만, 양극에서는 철이온이 탈착되는 과정에서 철봉 주변에 음이온 입자들이 양극 철봉을 보호한다. 이로 인해 철 석출속도가 감소하며 결국 철봉 중간부분이 단절되거나 철봉 표면을 덮어 철 석출속도를 감소시킨다.

인 제거를 위해 철 석출속도를 정상상태로 유지시키기 위해 본 연구에서는 전압을 승압하는 방법을 선택하였는데, 전압이 1.5V로 유지된 반응조에서 철 석출속도가 감소하면 전압을 3V로 승압하여 철봉의 균일한 산화반응을 유도하는 것이다.

철의 전기분해를 이용한 인 제거는 기존 활성슬러지공법에 새로운 응집공정

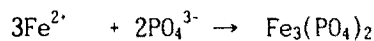
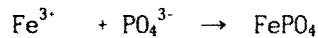
을 도입할 필요 없이 포기조 내에 철봉을 투입하여 전기분해를 유도하여 철봉에서 석출된 철이온과 유입수 중의 용해성 인산염이 반응하여 불용성 침전물 형태로 제거하는 원리이다.

폐수 내에 포함된 인을 제거하는 공정은 물리화학적 방법과 생물학적방법으로 대별된다. 특히 물리화학적 방법은 알루미늄이나 철염과 같은 응집제를 사용하여 처리하는 응집침전과 인광석 등으로 인화합물을 석출시켜 인을 제거하는 결정법등은 인 제거 성능은 좋으나 일반적으로 처리비용이 높으며 첨가약품에 의한 발생슬러지 량이 증가하는 단점이 있다. 아래 반응식은 알루미늄과 인이 반응하여 불용성 침전을 형성하는 것을 나타낸다.



위의 반응에서 알루미늄이온은 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2 혹은 PAC(poly aluminium chloride) 등이 많이 사용된다. 용해상태의 알루미늄이온은 수산화이온과 반응하여 hydroxo complex와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전을 형성하기 때문에 탁월한 응집제로 분류된다. 수용액에서 알루미늄은 pH의 상태에 따라 AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 등의 다양한 형태를 가지므로 pH는 중요한 변수이다. 또한, 인의 일부는 AlPO_4 외에 $\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$ 의 침전에 의해 제거된다.

철염은 Fe^{3+} , Fe^{3+} 형태로 다음 반응식에 따라 인 제거에 사용된다.

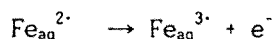
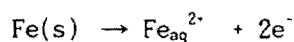


혐기성소화를 거친 상등수에 3가의 철을 투입하면 곧 2가의 철로 환원되어

환원된 철은 인과 결합하여 $Fe_3(PO_4)_2$ 로 침전된다. 철이온도 알루미늄과 같이 여러 가지 산화물 형태를 가지며 $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ 등의 다양한 수산화 착화합물을 형성하고 침전물로 $Fe(OH)_3$ 뿐만 아니라 $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$, $(Fex(OH)y(PO_4)z)$ 의 침전을 형성하므로 중간생성물의 역할을 무시할 수 없다. Orthophosphate외의 인은 응집과정에서 흡착되거나 Sweeping floc에 의해 제거된다. 인 제거목적으로 사용되는 철화합물로 $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ 등이 있다. Fe^{3+} 의 경우 적정 pH는 4.5~5.0이고 Fe^{2+} 경우에는 7.0-8.0에서 인 제거효율이 높다.

본 연구에서 철의 전기분해 작용에 의한 인 제거 원리는 다음과 같이 요약할 수 있다. 철의 전기분해를 이용해 인을 제거하기 위해서는 활성슬러지공정 중 포기조에 직류전압을 연결시킨 철봉을 투입하여 철을 인위적으로 전기분해시켜 이때, 생성된 철염을 인 이온과 반응시켜 인과 결합한 철·인 화합물을 흡착, 침전시켜 제거하는 것이다.

전기분해를 이용하여 계속적으로 철을 석출시키는 전기화학적 용해작용은 다음과 같다. 양극의 철봉표면에서 2가 철이온이 석출되고, 석출된 2가 철이온은 전류의 흐름방향에 따라 양극에서 음극의 철봉표면으로 이동하는 과정에서 포기조 내 용존산소와 반응하여 2가 철이온의 일부분은 3가 철이온으로 전환되며 다음과 같은 반응을 나타낸다.

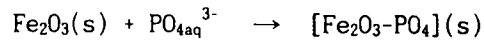
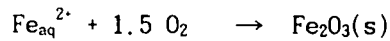
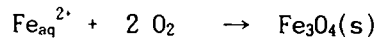


이때 생성된 철이온은 수화물 리간드와 반응하여 다핵 가수화합물을 형성하거나 인산염과 같은 음이온과 결합하여 T-Fe의 농도는 다음과 같은 화합물질

의 합으로 나타낼 수 있다.

$$[\text{Fe}]_t = [\text{FePO}_4(\text{s})] + [\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2'] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2-}]$$

그러나 반응조에 투입된 철봉에서 석출된 철산화물 중 수중에 존재하는 이론적 철이온의 농도가 매우 낮기 때문에 철이온과 반응하여 제거되는 용해성 인의 양은 매우 적은 것을 알 수 있다. 따라서 철의 전기분해를 이용한 인 제거 방법의 주 원리는 다음과 같다. 철봉표면에서 석출된 철이온이 pH 3부터 pH 10까지의 범위에서는 용해도상수가 매우 낮아 반응조 내 철이온이 거의 불용성 결정체 형태로 존재함을 알 수 있었다. 즉 2가, 3가 철이온이 용존산소와 반응하여 입자성 철산화물을 주로 형성하게 되고 이때 생성된 철산화물은 인이온을 흡착하여 인을 제거시키게 된다.



철의 석출속도는 Ohm의 법칙에 의해 양극에 흐르는 전류의 양에 비례한다. 아래의 식을 통해 철의 이론적 석출량을 알아볼 수 있는데, 1amp의 전류가 24시간 통과할 경우 총 25g의 철이 석출된다.

$$E(\text{volts}) = I(\text{amp}) \times R(\text{ohms})$$

$$\text{Number of equivalents reacted} = I * t / F(\text{Faraday 상수})$$

철의 전기분해를 이용한 인 제거에 영향을 미치는 요인은 다음과 같이 정리

할 수 있다. 첫째, 전기분해는 동일한 철 재질일 경우 철봉과 수용액 사이에 작용하는 전위차에 따라 변화하므로 동일한 철 재질일 경우에도 전기분해시킬 용액의 성상, 즉 전도도에 영향을 받는다. 둘째, pH는 2가 철이온과 3가 철이온의 비를 결정하며 철이온이 수산화물 리간드와 반응하여 다핵 가수의 부산물을 형성해 철염과 인이온 결합을 방해하는 수화물을 생성하는데 영향을 미친다. 셋째, 이론상 수용액에서의 철염과 인이온의 반응비는 1 : 1로 반응한다. 그러나 본 연구의 시료는 양돈폐수이므로 폐수 내에 함유된 부유입자가 음전하를 띠고 있어 철염과 결합해 철염과 인 이온의 반응효율을 감소시킨다. 넷째, 수용액에서 양극과 음극의 철봉을 이용한 전기분해 과정에서는 수용액 상의 음이온 성분이 양극으로 이동해 양극표면에 붙어 저항을 증가시키고 증가된 저항은 전류를 감소시키게 되므로 단위시간당 철염의 석출량을 감소시키게 된다.

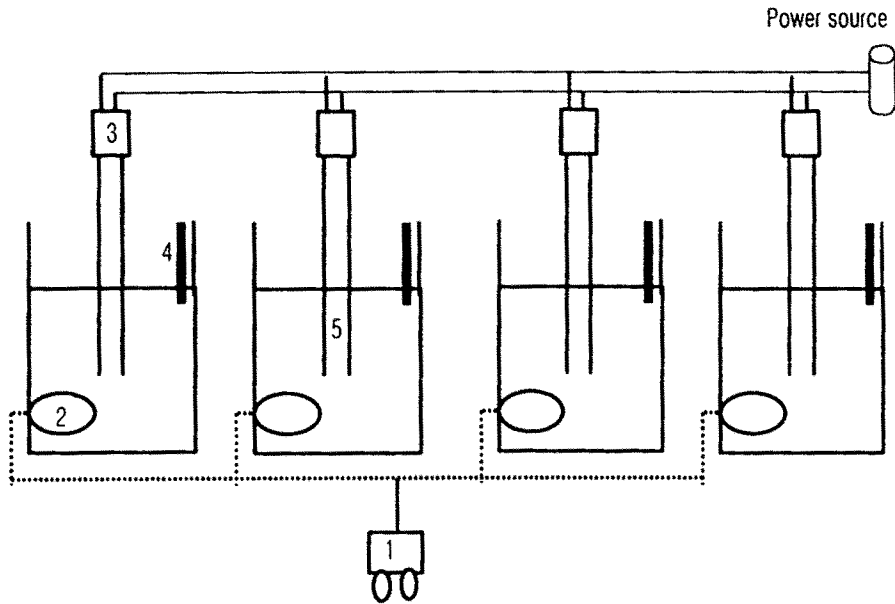
본 장에서는 전압에 따른 철석출량, 철봉길이에 따른 철석출량, 전도도에 따른 철석출량 등을 분석하며 철봉의 철 석출속도 관계식을 도출하였다. 또한, 이를 통해 회분식 반응조에서 철석출량에 따른 인 제거 특성을 파악하였다.

2. 실험 장치 및 방법

전압, 철봉길이 및 전도도에 따른 철 석출속도를 결정하기 위해서 그림 4-1과 같은 회분식 실험장치를 이용하였다. 회분식 반응조는 무색 투명한 아크릴판으로 제작하였으며 총 용량은 5L로 반응조 아래 부분에는 Air diffuser를 설치하여 철봉의 전기분해시 석출된 철염이 반응조에서 완전 혼합되게 유도하였다. 포기조에 주입된 공기량은 Air valve를 이용하여 모든 반응조에 균등하게 주입되도록 하였으며 이때 포기조의 용존산소는 2~3mg/L로 유지되었다. 반응조의 온도는 온도조절장치를 설치하여 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 시료

의 pH는 7로 유지하였다. 이와 같은 실험조건에서 전압과 전도도 그리고 철봉 길이에 따른 철 석출속도를 조사하기 위한 실험을 수행하였다. 그리고 도출된 결과를 토대로 돈사폐수 희석조건에 따른 철의 전기분해시 석출된 철염에 의한 인제거 경향을 측정하였다.

본 연구에서는 철봉길이와 전압 그리고, 전도도에 따른 변수만을 고려하여 이런 영향인자들이 철 석출속도에 미치는 영향을 측정하였다. 전압은 1.5V, 3V, 4.5V, 6V로 변화시켜 가면서 실험을 실시하였고 이때 사용되어진 철봉은 직경이 3mm인 철봉을 1cm, 3cm, 5cm의 길이로 반응조에 투입하여 실험을 수행하였다. 또한 각 철봉에 흐르는 전류량은 철봉길이에 따라서는 큰 변화가 없었으나 적용된 전압에 따라 1.5V인 경우 약 0.8amp, 3V의 경우 2.9amp, 4.5V의 경우 4.2amp, 6V인 경우 6.1amp.로 나타났으며 동일한 전류에서도 표면적 증가가 철석출 효율을 증가시킬 것으로 예상되며 철봉길이와 전압을 변화시켜 실험을 수행하였다. 동일한 방법으로 양돈폐수의 전도도를 고려하여 양돈폐수를 1배, 2배, 3배씩 증류수로 희석한 후 전도도에 따른 철 석출속도를 측정하였다. 이 때, 전류전압측정기를 사용하여 24시간동안 철봉에 적용된 전압을 확인하였고 동일한 시간간격으로 시료를 채취하여 분석하였다. 철 석출속도에 미치는 영향인자로는 철봉면적, 전압, 전도도를 파악한 후 철봉길이 5cm, 전압 3V의 조건하에서 돈사폐수를 1배, 2배, 3배로 희석하여 철석출량에 따른 인 제거와 전도도 및 pH변화를 조사하였다.



- | | |
|------------------------|----------------|
| 1. Air compressor | 2. Diffuser |
| 3. DC adapter | 4. Thermometer |
| 5. Iron bar (dia.=3mm) | |

그림 4-1. 철 석출을 위한 철의 전기분해에서 철 석출속도를 측정하기 위한
회분식 반응조의 실험장치

양돈폐수에 응집제 철염과 철의 전기분해시 석출된 철염에 의한 인 제거 효율을 비교하기 위하여 그림 4-2와 같은 Jar Tester를 이용하여 응집침전 실험을 수행하였다. 용량이 1L인 비이커에 일정량의 응집제를 투입하여 급속교반 10분 후 완속교반 30분으로 한 다음 약 30분간 침전시켜 상등수를 채취하여 $PO_4\text{-P}$ 농도를 측정하였다. 이때 응집실험에서 단위 인 제거 당 요구되는 응집제량과 철봉의 전기분해 실험에 의해 단위 인 제거 당 요구되는 철량을 도출하여 비교, 분석하였다.

응집 실험을 통해 최적 pH, 응집제 주입량 등의 조건을 도출한 후 다시 돈사원수를 3배까지 희석하여 희석조건에 따른 철 요구량을 산출하였다. 또한, 도출된 최적 응집제 주입량에서 pH 변화에 따른 인 제거효율과 유기물 제거효율을 비교, 분석하였다.

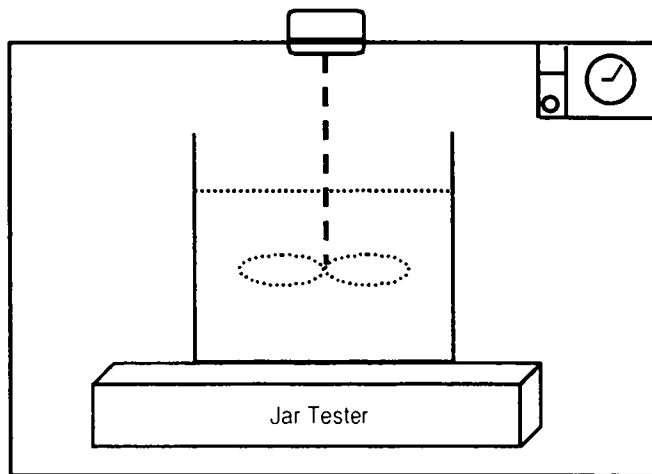


그림 4-2. Jar Test 장치

3. 결과 및 고찰

가. 철석출에 영향을 미치는 인자와 영향

1) 전압과 철의 표면적에 따른 철석출량

철봉에 적용된 전압과 철봉길이 변화에 따른 철 석출속도를 구하기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 이를 위해 적용된 전압 변화는 각각 1.5V, 3V, 4.5V, 6V로 1.5V 간격으로 조정하였으며 투입된 철봉길이는 직경 3mm인 원형 철봉을 각각 1cm, 3cm 5cm로 하여 포기가 진행되는 회분식 반응조에 설치하였다. 그림 4-3은 길이가 1cm인 철봉에 적용된 전압이 1.5V, 3V, 4.5V, 6V일 때 시간에 따라 석출된 철농도를 나타낸 것이다. 1.5V, 3V, 4.5V, 6V의 각 전압조건 하에서 24시간 동안 전기분해로 석출된 철량은 21.3mgT-Fe/L, 46.1mgT-Fe/L, 88.8mgT-Fe/L, 181.6mgT-Fe/L로 나타나 1cm 철봉 길이에 적용된 전압이 1.5V에서 6V사이까지 변화될 경우, 철석출량은 약 180mg/L까지 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 동일한 철봉길이에서도 전압이 증가할수록 철석출량이 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 철봉에 적용된 전압이 양극과 음극의 전위차를 높여 전하의 흐름을 빠르게 해 주기 때문에 철봉에 적용된 전류의 흐름이 빨라지며 양극에서 철이온이 빠른 속도로 탈착되기 때문이다. 즉 전압이 증가하면 전하이동을 유도하는 압력차이가 커져 이동할 수 있는 차이가 커지기 때문에 단위시간 동안 이동하는 전자의 량도 빨라지기 때문이다. 본 실험에서도 전압이 증가할수록 철이온의 석출속도가 빨라지기 때문에 단위 시간동안의 철석출량도 시간이 지남에 따라 증가함을 알 수 있었다. 이를 토대로 단위 시간(hour)을 X축으로 철석출량(mg)을 Y축으로 하여 철봉길이가 1cm일 때, 각 전압조건에서 시간에 따른 철 석출속도를 구할 수 있었다. 즉 적용전압이 각각 1.5V, 3V, 4.5V, 6V에서 시간에 따른 철석출량은 각각 $Y=0.696X+0.892$, $Y=1.634X+3.824$, $Y=3.573X+9.364$, $Y=7.033X+5.060$ 로 나타났으며 단위 시간 당 철 석출속도는 순서대로 각각 0.696mgT-Fe/L·hr,

1.634mgT-Fe/L·hr, 3.573 mgT-Fe/L·hr, 7.033mgT-Fe/L·hr로 적용전압이 증가할수록 철 석출속도는 증가함을 알 수 있었다.

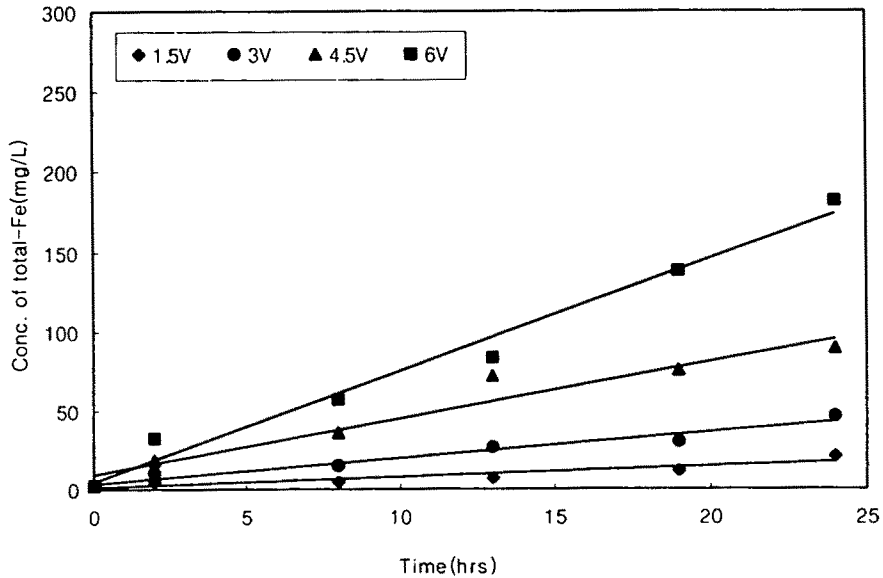


그림 4-3. 전압에 따라 석출되는 철석출량 (1cm 철봉)

그림 4-4는 철봉길이가 3cm일 때, 적용 전압 변화에 따른 철농도를 시간에 따라 나타낸 것으로 24시간 동안 전기분해로 석출된 철량은 적용전압이 각각 1.5V, 3V, 4.5V, 6V일 때 각각 85.9mgT-Fe/L, 114.4mgT-Fe/L, 171.3mgT-Fe/L, 301.7mgT-Fe/L로 철봉길이를 1cm로 한 실험결과와 유사하게 적용 전압이 증가할수록 철 석출량은 증가하였다. 이를 단위 시간(hour)을 X축으로 하고 석출되는 철량(mg)을 Y축으로 하여 각 철봉길이가 3cm일 때 각 적용전압에 따라 철 석출속도를 구할 수 있었다. 그림 4-4에서처럼 길이가 3cm인 철봉에 적용된 전압이 각각 1.5V, 3V, 4.5V, 6V인 조건하에서 시간에 따른 철 석출량을

나타낸 것으로 적용전압이 증가함에 따라 각각 $Y=3.558X+3.190$, $Y=4.178X+10.126$, $Y=5.763X+11.769$, $Y=11.963X+23.427$ 로 단위시간 당 철 석출 속도는 순서대로 각각 $3.558\text{mgT-Fe/L}\cdot\text{hr}$, $4.178\text{mgT-Fe/L}\cdot\text{hr}$, $5.763\text{mgT-Fe/L}\cdot\text{hr}$, $11.963\text{mg T-Fe/L}\cdot\text{hr}$ 로 나타나 철봉길이 1cm인 경우와 유사하게 전압이 증가함에 따라 철 석출속도는 증가하였다.

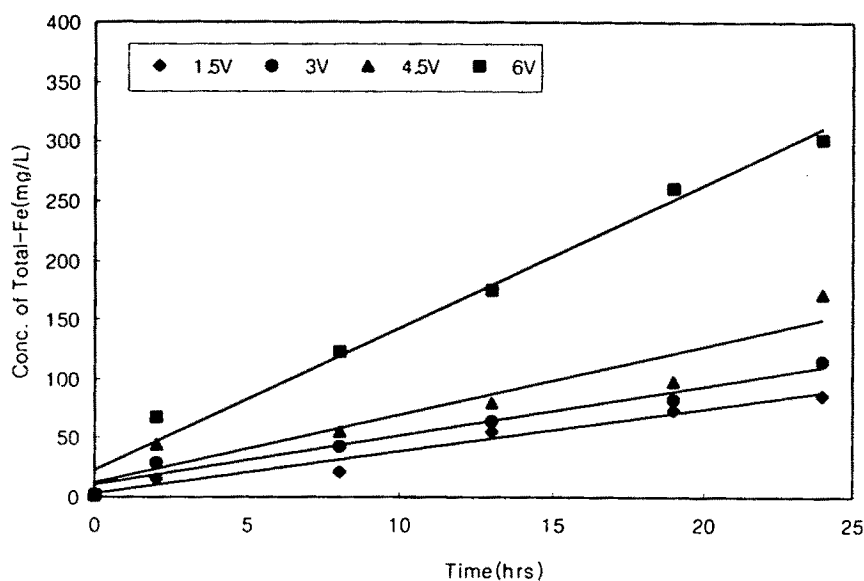


그림 4-4. 전압에 따라 석출되는 철석출량 (3cm 철봉)

회분식 반응조에 적용된 철봉길이가 5cm일 때 24시간 후 철석출량은 적용 전압이 각각 1.5V, 3V, 4.5V, 6V일 때 각각 97.2mgT-Fe/L , 207.9mgT-Fe/L , 245.2mgT-Fe/L , 348.9mgT-Fe/L 로서 선행된 철봉길이와 유사하게 철석출량이 증가하였다. 그림 4-5는 시간에 따른 철석출량을 각 적용전압에 따라 도식화한 것으로 시간(hour)을 X축으로 철석출량(mg)을 Y축으로 하여 나타낸 기울기

는 철 석출속도를 나타낸 것으로 적용전압이 증가함에 따라 각각 $Y=3.859X+5.309$, $Y=8.473X+17.609$, $Y=8.702X+38.114$, $Y=13.961X+37.613$ 로 나타나 단위 시간당 철석출량은 각각 $3.858\text{mgT-Fe/L}\cdot\text{hr}$, $8.473\text{mgT-Fe/L}\cdot\text{hr}$, $8.702\text{mgT-Fe/L}\cdot\text{hr}$, $13.961\text{mgT-Fe/L}\cdot\text{hr}$ 로 선행된 1cm, 3cm 철봉길이의 철 석출속도 기울기와 유사한 경향을 나타내었다.

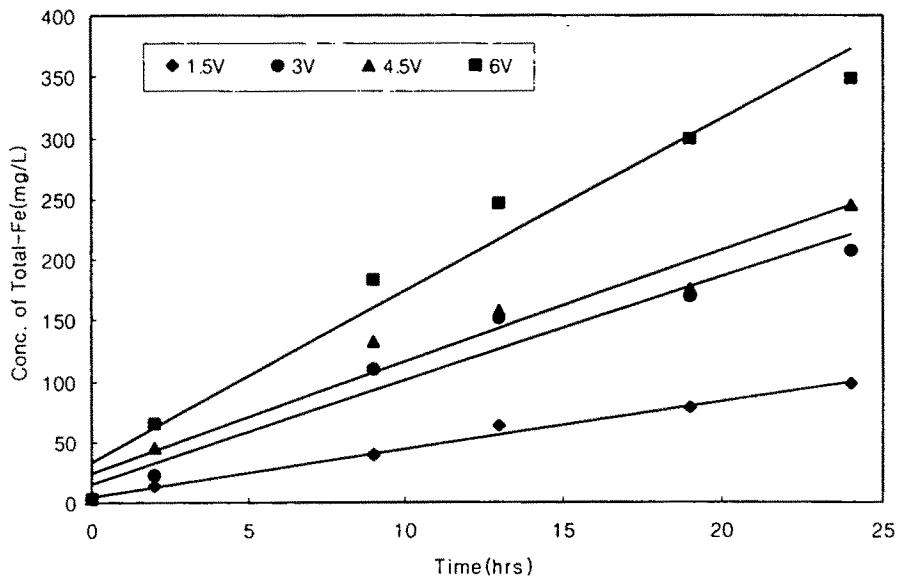


그림 4-5. 전압에 따라 석출되는 철석출량 (5cm 철봉)

철의 전기분해 회분식 반응조 운전결과 전기분해로 석출된 철량은 적용된 전압과 철봉 표면적(철봉길이)이 증가할수록 증가하였는데 이는 철봉의 전기분해로 석출된 철량을 일정하게 유지시키는 데 필요한 조정 변수로 활용될 수 있으리라 판단된다.

표 4-1은 적용된 전압과 철봉길이에 따른 철석출량을 시간에 따라 나타낸

것이며, 그림 4-6은 이를 도식화한 것으로 각 철봉길이에서 적용전압이 증가할수록 철석출량도 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 4-6에 나타난 결과를 통해 적용전압이 3V일 때, 24시간 동안 단위 표면적 당 전기분해로 석출된 철량은 철봉길이가 1cm, 3cm, 5cm일 때 각각 $43.63\text{mg/L} \cdot \text{day} \cdot \text{cm}^2$, $38.75\text{mg/L} \cdot \text{day} \cdot \text{cm}^2$, $42.76\text{mg/L} \cdot \text{day} \cdot \text{cm}^2$ 로 평균 철 석출속도는 $41.71\text{mg/L} \cdot \text{day} \cdot \text{cm}^2$ 로 나타났다.

일반적으로 금속표면의 저항이 높을수록 전자의 흐름이 방해되어 전류가 원활히 흐를 수 없다. 따라서 단위 표면적이 넓어도 저항으로 인해 전자의 흐름이 원활하지 않으면 금속은 효과적으로 전기분해 되지 않는다. 즉 철석출량에 미치는 영향인자로 철봉면적, 적용전압, 전도도로 제한하여 조사하였지만 온도, pH, 전극간격 등의 조건에 따라 철석출량은 변할 것으로 판단된다. 그러나 동일한 재질을 가진 철봉의 저항이 같다고 한다면 저항에 미치는 변수는 접촉면적, 즉 전자가 흐를 때 작용하는 저항은 접촉면적에 반비례하고 접촉거리에 비례하기 때문에 반응조에 투입된 철봉의 단위 표면적을 넓게 한다고 해도 저항이 높으면 전류 소모량이 증가하는 문제점으로 작용할 수 있다.

표 4-1. 적용된 전압에서 철봉표면적(길이)에 따른 철석출량

Length of iron bar	1cm				3cm				5cm			
	voltage	1.5V	3V	4.5V	6V	1.5V	3V	4.5V	6V	1.5V	3V	4.5V
Time(hr)	T-Fe(mg/L)											
0	1.9	1.9	1.9	1.9	2.1	2.1	2.1	2.1	3.4	3.4	3.4	3.4
2	4.4	10.7	18.9	32.5	15.1	28.7	44.7	67.4	12.8	22.4	45.5	64.8
8	4.9	15.2	35.5	57.0	21.5	43.3	54.9	122.9	39.5	110.0	132.6	183.4
13	6.7	26.6	71.9	83.0	55.7	64.7	79.8	175.4	62.5	151.2	157.5	247.2
19	12.1	30.3	75.0	138.6	73.7	83.3	98.2	260.6	78.2	170.0	175.3	299.4
24	21.3	46.1	88.8	181.6	85.9	114.4	171.3	301.7	97.2	207.9	245.2	348.9

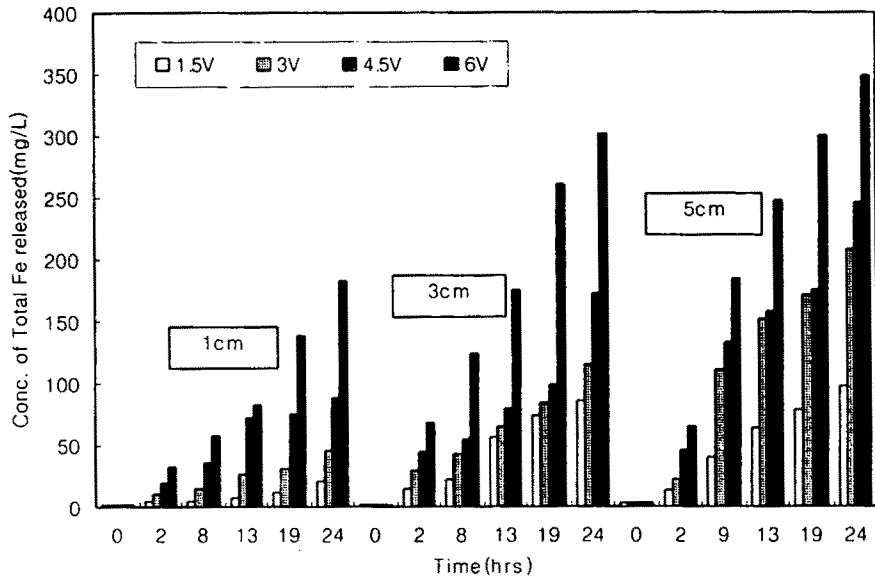


그림 4-6. 적용된 전압에서 철봉표면적(길이)에 따라 석출되는 철석출량

반응조에 설치된 철봉의 전기분해에서 두 전극의 간격이 줄어들수록 적용된 전압 조건하에서 전류가 원활히 흐를 수 있기 때문에 전류가 높게 유지되며, 두 전극의 접촉거리가 멀어질 수록 적용 전압 변화에 따른 전류 변화는 크게 변하지 않아 전류조정보다는 전압조정을 통해 철석출량을 조정하는 것이 수월하다 하겠다. 또한, Vik(1984)가 언급한 두 전극에 작용하는 전압 변화는 용액 내 저항으로 표현한 IR-drop에서처럼 교반속도와 포기 상태에 따라 용액 내에 분포된 전해질의 전자전달체 역할에 영향을 주기 때문에 포기를 수행하면서 혼합강도를 높일 경우 철 석출속도는 증가할 것으로 판단된다.

2) 전도도가 철석출량에 미치는 영향

전기 전도율(비전기전도도, 도전율)은 단면적(1cm^2), 거리(1cm)에 상응하는 전극간 용액의 전도도를 Siemens/cm(S/cm)로 나타낸 것이다. 전기전도율은 수온 1°C 의 상승에 비례하여 약 2% 증가하므로 물의 시험에서는 25°C 에 있어서 수치를 이용해 microsiemens/cm($\mu\text{S/cm}$)로 나타낸다. 전기전도율은 수중에 포함된 양이온, 음이온의 합계량에 관계가 있으며, 물속의 pH가 5~9범위일 때 용해성 물질(TDS)에 근사적으로 비례하고 전기전도율과 용해성 물질과의 비는 1 : 0.5 ~ 0.8의 범위에 있는 것으로 알려졌다.

양돈폐수는 유입수 특성상 전도도가 높은 폐수로서 철의 전기분해를 이용한 전기분해시 전도도 특성을 파악할 필요가 있다. 일반적으로 전도도가 높은 폐수는 총 용존성 고형물이 농도가 높고 이온성 물질이 많이 존재하는 폐수이다. 이런 폐수는 전자가 잘 흐를 수 있는 전해질 상태를 조성하여 철봉의 전기분해 속도를 빠르게 유도한다. 즉, 양극에서는 양이온이 이온화되면서 전자는 음극에서 양극으로 이동할 때, 폐수는 전자들이 흐를 수 있는 가교 역할을 하기 때문에 전도도가 높을수록 철이온의 탈착현상은 빨라진다. 이런 전도도가 높은 폐수를 응집 침전 할 경우, 응집단계의 전하 중성화(charge neutralization)에 영향을 미쳐 응집제 투

입량의 조건을 변화시킬 수 있다. 마찬가지로 전기분해 시 전하를 띤 용액의 전도도는 철 석출속도에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서 전도도 변화에 따른 철의 석출량을 조사하기 위해 양돈폐수를 희석하여 전도도 변화에 따른 철 석출속도를 측정하였다.

그림 4-7은 철봉길이 5cm, 적용전압 3V에서 전도도가 다른 시료의 시간에 따른 철석출량을 나타낸 것으로 돈사폐수를 증류수로 1배, 2배, 3배로 희석한 후 전도도를 각각 15.87mS/cm, 12mS/cm, 6.3mS/cm로 조정하여 24시간동안 전기분해한 결과 철석출량은 각각 348mgT-Fe/L, 286mgT-Fe/L, 256mgT-Fe/L로 나타나 각 전도도 조건에서 시간에 따른 철석출량은 일정하게 증가하였다. 한편 전도도가 6.4 μ S/cm인 증류수에 동일한 조건하에서 24시간동안 철을 전기분해한 결과 철농도는 2mg/L내외로 매우 낮게 나타났다. 이처럼 전도도 증가에 따른 철석출량이 증가한 이유는 용액중에 전도도를 나타내는 전해질 농도의 차이로 전도도를 높게 띄는 물질일수록 전자전달속도가 빠르게 진행되었기 때문으로 판단된다.

철 석출속도는 증류수의 경우 각각 0.081mgT-Fe/L·hr, 돈사폐수를 1배, 2배, 3배 희석한 경우 각각 13.01mgT-Fe/L·hr, 11.63mgT-Fe/L·hr, 11.327mgT-Fe/L·hr으로 나타나 전도도가 높을 수록 철 석출속도가 증가함을 알 수 있었다.

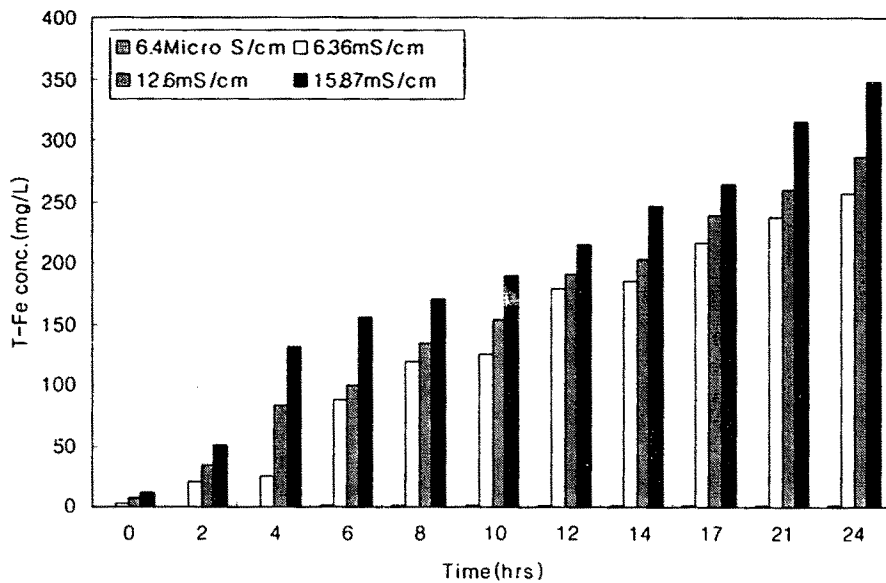


그림 4-7. 전도도 변화에 따른 철석출량

그림 4-8은 철봉길이를 1cm, 3cm, 5cm로 각 전압에 따른 철석출량을 조사하면서 동시에 전도도를 측정한 것으로 시간이 증가함에 따라 전도도는 적용전압하에서 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 철석출량이 증가함에 따라 음전하를 띤 입자와 이온들이 양극에서 탈착된 철이온과 결합하여 응집침전시 발생하는 전하중성화(charge neutralization)과정으로 감소한 것과 TDS(용존성고형물)가 포기과정에서 산화되면서 안정화되므로 전도도 값이 감소한 것으로 판단된다.

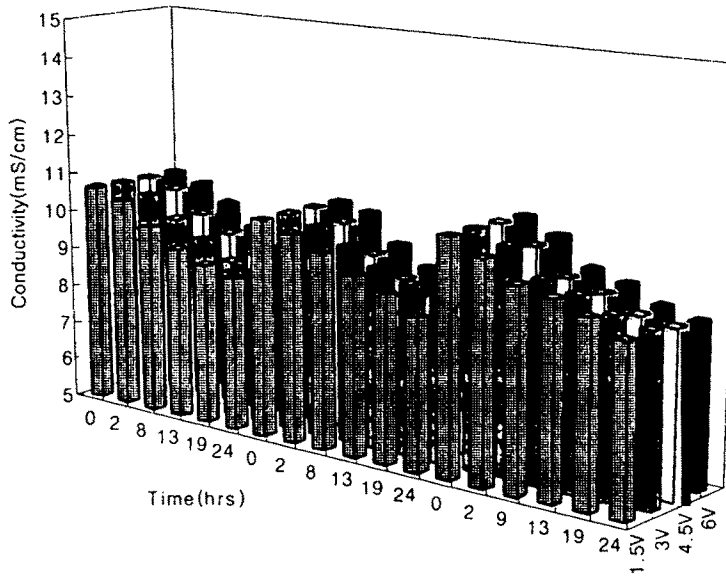


그림 4-8. 철의 전기분해에 의한 전도도 변화

나. 철석출 속도와 영향인자와의 관계

철의 전기분해로 석출된 철량에 미치는 영향 인자로 철봉에 적용된 전압, 철봉표면적(철봉길이) 및 전도도 등 3가지 영향인자들을 변화시켜가면서 철석출량을 측정하였는데, 이는 향후 단위 인 제거 당 석출되는 철요구량을 산정하는 조건식으로 활용할 수 있기 때문이다.

그림 4-9는 철봉길이와 전압에 따른 철 석출속도를 나타낸 것으로 이때 철봉길이가 1cm, 3cm, 5cm일 경우 각 전압 조건에서 철석출량은 각각 1.39137 mgT-Fe/hr·V, 1.7867mgT-Fe/hr·V, 2.0789mgT-Fe/hr·V으로 나타났다. 이는 철봉길이가 증가될수록 각 전압에서 철 석출속도가 철봉의 길이에 따라 증가되는 것을 파악할 수 있는데, 이 자료를 통해 전압과 철의 표면적의 변화에 따른 철석출량을 도출하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = 44.9V \times 37.2A - 114.5$$

Y : 철석출량 (mgT-Fe/V · A · L)

V : 적용전압(Volts)

A : 철봉의 표면적(cm²)

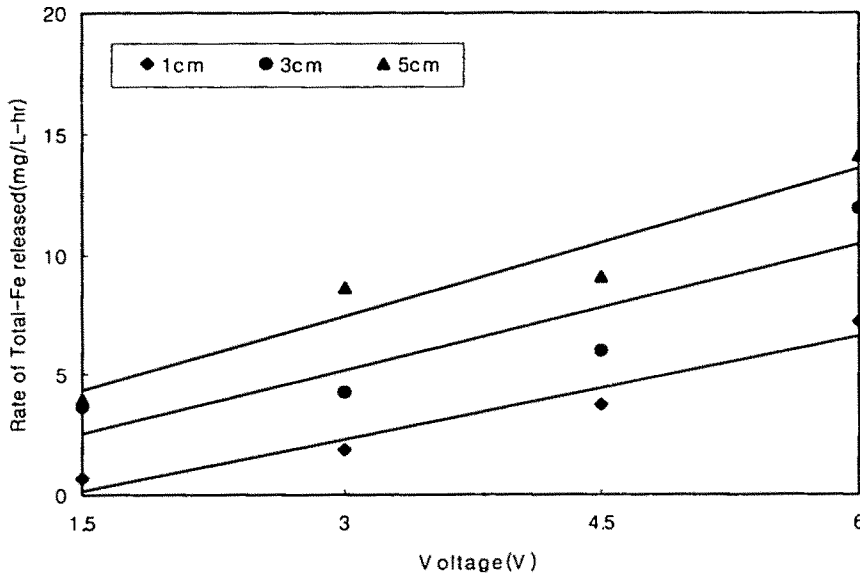


그림 4-9. 적용된 철봉길이와 전압에 따른 철 석출속도

그림 4-10은 위의 그림 4-9에서 도출된 단위 전압 당 철 석출속도를 각 철 봉길이에 적용하여 철 석출속도를 전압과 철봉길이에 따라 예측할 수 있는 그림을 나타낸 것이며 그림 4-10을 이용하여 적용된 전압에 따라 철봉길이에 따른 단위 시간당 철 석출속도를 예측할 수 있다.

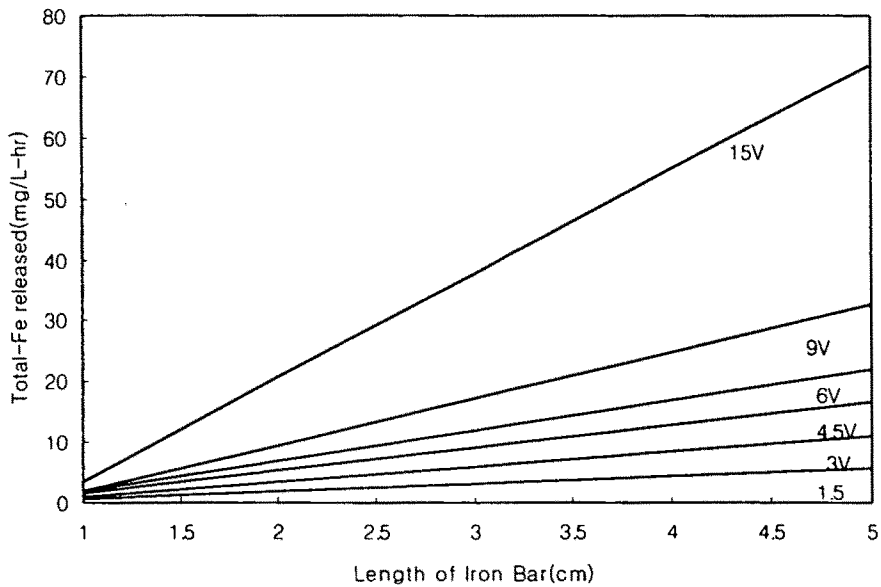


그림 4-10. 철봉길이와 전압에 따른 철 석출속도

그림 4-11은 전도도에 따른 철 석출속도를 나타낸 것으로 철봉길이가 5cm이고 적용된 전압이 3V일때 전도도에 따른 철석출량을 나타내었다. 전도도의 변화를 주기 위하여 양돈폐수를 1, 2, 3배 희석하여 시험을 수행하였으나 희석한 양돈폐수의 전도도가 매우 높아 전도도의 영향은 뚜렷하게 나타나지 않았지만 실험에 적용된 전도도 범위 내에서는 전도도가 증가되면서 철석출량은 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 증류수를 이용한 실험 결과와 비교 할 때 전도도가 철석출량에 미치는 영향은 매우 큰 것을 알 수 있었다.

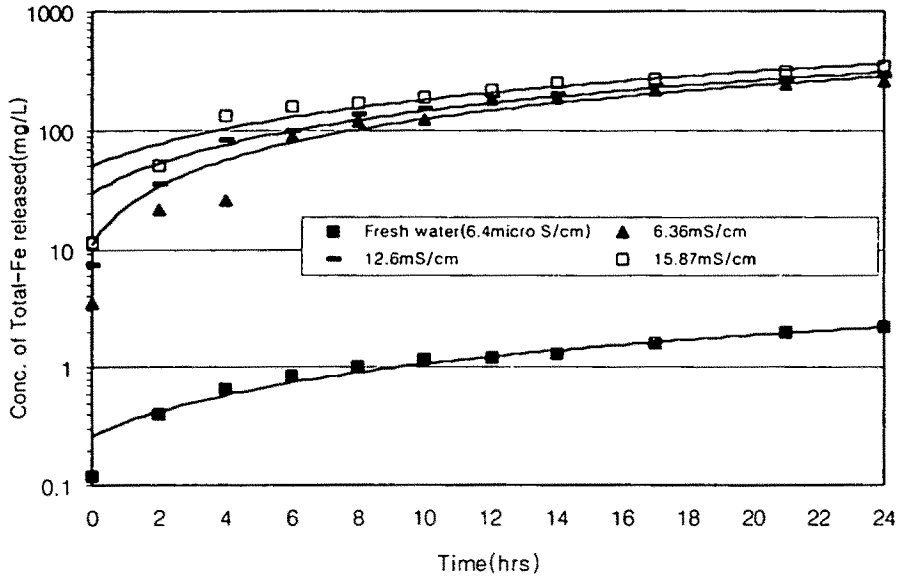


그림 4-11. 전도도에 따른 철석출량

다. 철의 전기분해를 이용한 인 제거 특성

회분식반응조를 운전한 결과 철석출량에 미치는 영향 인자는 적용전압, 철봉길이 및 전도도 등으로 나타났으며 철봉길이와 적용전압간의 철석출속도를 예측할 수 있는 관계식을 유도하였다. 따라서 이들 영향인자들에 대한 철석출속도를 통해 철석출속도 예측치를 결정하기 위한 방안으로 철봉 투입에 따른 철석출량과 그에 따른 인 제거를 동시에 측정하여 최적 철석출속도를 결정함과 동시에 요구되는 철량을 결정할 수 있도록 하였다.

그림 4-12는 철봉길이 5cm, 전압 3V 조건하에서 돈사폐수를 3배 희석하여 전도도를 6.36mS/cm로 조정한 시료에 전기분해를 적용한 결과, 시간에 따른 철농도와 인농도 변화를 나타낸 것이다. 시간(hour)을 X축으로 철석출량(mg)을 Y축으로 하여 철석출속도를 계산한 결과 $Y=11.44X + 0.942(r^2=0.94)$ 로 나

타났다. 시간이 지남에 따라 석출되는 철량은 일정하게 증가하는 것을 알 수 있었는데, 철농도는 실험 초기에 3.45mgT-Fe/L에서 24시간 후 256.51mg/L로 증가하였다. 반면 인농도는 운전초기 48.36mgPO₄-P/L에서 24시간 후 약 1.29mgPO₄-P/L로 감소하였지만 잔류 PO₄-P농도를 1mg/L이하로 감소시키는데 요구되는 철석출시간은 10시간으로 이때 철농도는 약 124.70mgT-Fe/L로 나타났

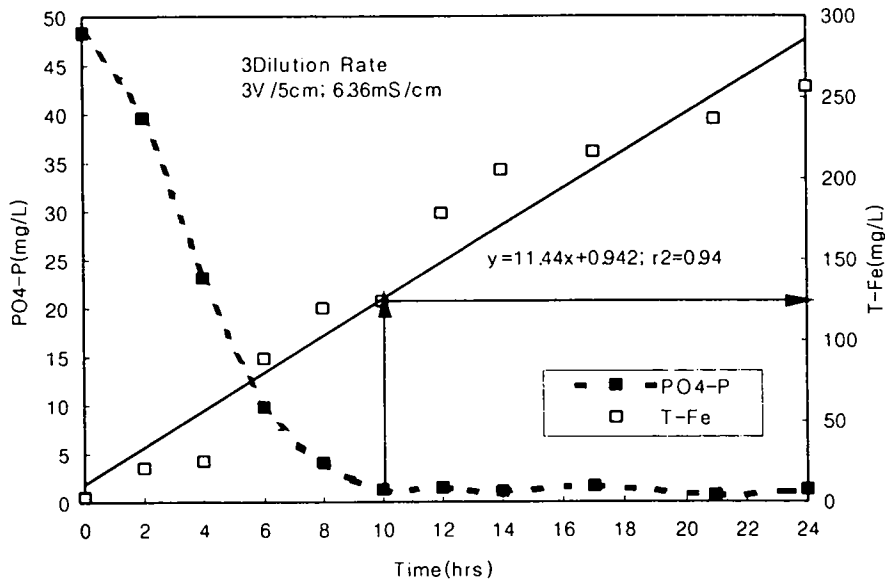


그림 4-12. 3배 희석된 양돈폐수에서 철의 전기분해에 의한 PO₄-P농도와 T-Fe 농도 변화 (적용전압 : 3V, 철봉길이 : 5cm)

그림 4-13은 철봉길이 5cm, 전압 3V 조건하에서 돈사폐수를 2배 희석하여 전도도를 12.63mS/cm으로 조정하여 전기분해를 적용한 결과, 시간에 따른 철 농도와 인농도 변화를 나타낸 것이다. 시간(hour)을 X축으로 철석출량(mg)을 Y축으로 하여 철석출속도를 계산한 결과 $Y=11.62X + 29.468(r^2=0.97)$ 로 나타

났다. 시간이 지남에 따라 석출되는 철량은 일정하게 증가하는 것을 알 수 있었는데, 초기 철농도는 7.48mgT-Fe/L에서 24시간 후 286.43mg/L로 증가하였다. 반면 인농도는 운전초기 73.17mgPO₄-P/L에서 24시간 후 약 0.39mgPO₄-P/L로 감소하였지만 잔류 PO₄-P농도를 1mg/L 이하로 감소시키는데 요구되는 철석출량은 14시간으로 이때 철농도는 약 203.48mgT-Fe/L로 나타났다.

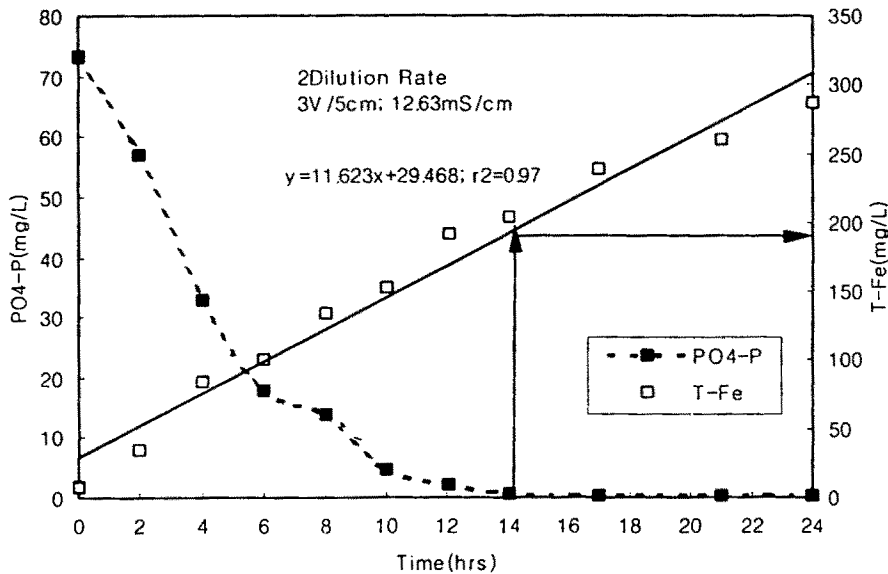


그림 4-13. 2배 희석된 양돈폐수에서 철의 전기분해에 의한 PO₄-P농도와 T-Fe 농도 변화 (적용전압 : 3V, 철봉길이 : 5cm)

그림 4-14는 철봉길이 5cm, 전압 3V 조건하에서 돈사폐수를 2배 희석하여 전도도를 15.87mS/cm으로 조정하여 철의 전기분해를 적용한 결과 시간에 따른 철농도와 인농도 변화를 나타낸 것이다. 시간(hour)을 X축으로 철석출량(mg)을 Y축으로 하여 철 석출속도를 계산한 결과 $Y=13.01X + 50.884$ ($r^2=0.96$)로

나타났다. 시간이 지남에 따라 석출되는 철량은 일정하게 증가하는 것을 알 수 있었는데, 초기 철농도는 11.40 mgT-Fe/L에서 24시간 후 348.14mg/L로 증가하였다. 반면 인농도는 운전초기 145.10 mgPO₄-P/l에서 24시간 후 약 7.12 mgPO₄-P/l로 감소하였지만 잔류 PO₄-P농도를 1mg/L이하로 감소시키는데 요구되는 철석출 시간은 24시간 내에 나타나지 않았다.

한편 증류수를 3V/5cm조건에서 전기분해 한 결과, 운전초기 철농도는 0.12mg/L에서 24시간 후 2.23mg/L로 증가하였는데 증류수처럼 낮은 전도도에서는 전기분해로 석출되는 철량이 미비한 것으로 나타났다. 이때 전도도는 초기 6.4 μS/cm에서 2시간 후 약 50이상으로 유지되었고 24시간후 56.9 μS/cm으로 나타났다. pH는 초기 6.12에서 24시간 후 7.16으로 증가하였는데 이는 음극에서 물의 전기분해로 인해 H₂ gas와 OH⁻이온이 생성됨에 따라 pH가 증가하였기 때문이다.

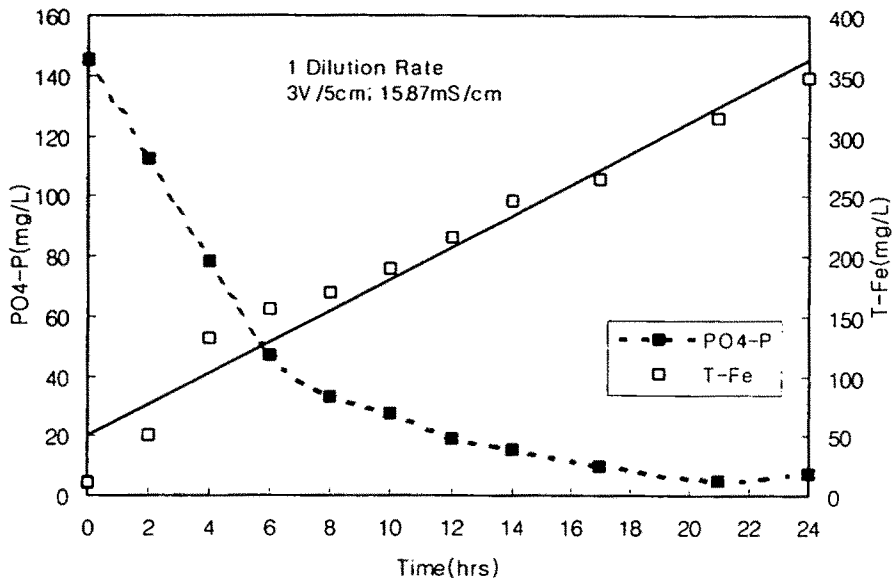


그림 4-14. 1배 희석된 양돈폐수에서 철의 전기분해에 의한 PO₄-P농도와 T-Fe 농도 변화(3V/5cm)

표 4-2는 희석을 3배, 2배, 1배로 달리하여 전도도를 변화시켜 수행된 전기 분해 회분식 반응조 운전결과를 나타낸 것으로 희석배수가 증가됨에 따라 전도도가 낮아져 철 석출속도는 감소하는 경향을 보였다. 그러나 반응시간이 경과됨에 따라 각 전도도 조건에서 철석출량은 지속적으로 증가되는데, 이때 인 농도는 초기에 급격히 감소하는 경향을 보였으며 인 농도는 희석배수가 1배인 경우는 24시간 후 잔류 PO₄-P의 농도는 1mg/L이하로 감소하지 않았지만 희석 배율이 2배인 경우는 14시간 후부터, 희석배율이 3배인 경우는 10시간 경과된 후부터 잔류 PO₄-P농도가 1mg/L 이하로 나타났다. 반면에 1배 희석된 돈사폐수에 적용한 경우에는 24시간 내에 철봉에서 석출된 철량으로는 잔류 PO₄-P 농도 1mg/L를 만족할 수 없었지만 PO₄-P농도의 제거효율은 약 95% 이상으로

나타났다. 이처럼 희석배율이 1배인 경우 전도도가 높아 철봉에서 석출된 철량은 높게 나타났지만 잔류 PO₄-P 농도가 7.12mg/L로 완전히 제거되지 않은 것은 돈사폐수 중에 포함된 유기물 농도가 높아 석출된 철이 유기물과의 응집 반응에 소비되어 상대적으로 과량의 철량이 요구되었기 때문으로 판단된다. 한편 돈사폐수의 희석조건에 따른 단위 철 표면적 당 철 석출속도를 계산한 결과 희석배율이 각각 1배, 2배, 3배에서 65.26mg/L · day · cm², 58.32mg/L · day · cm², 57.40mg/L · day · cm²로 전도도가 높을수록 단위표면적 당 철석출량은 증가하였지만 돈사폐수는 전도도가 매우 높아 전도도 변화에 따른 철석출량의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다.

표 4-2. 희석배수에 따른 T-Fe, PO₄-P와 TSS농도 변화 (Unit : mg/L)

Dilution rate	1			2			3		
Conductivity	15.87(mS/cm)			12.6(mS/cm)			6.36(mS/cm)		
Time (hr)	T-Fe	PO ₄ -P	TSS	T-Fe	PO ₄ -P	TSS	T-Fe	PO ₄ -P	TSS
0	11.40	145.10	1650	7.48	73.17	910	3.45	48.36	520
2	50.80	112.40	2150	35.00	57.13	1110	21.20	39.59	750
4	130.90	78.17	2620	84.10	32.67	1530	25.70	23.13	910
6	155.13	46.98	2760	100.70	17.69	1690	88.70	9.84	1090
8	169.49	32.73	2960	134.70	13.92	1770	119.60	4.11	1190
10	189.47	27.27	3610	153.13	4.56	1860	124.70	1.24	1220
12	214.88	18.79	3660	191.67	2.29	1990	178.85	1.45	1330
14	245.60	15.15	3740	203.48	0.62	2030	205.34	1.07	1380
17	264.12	9.62	3870	238.88	0.39	2230	216.17	1.63	1460
21	314.50	5.01	4110	260.14	0.32	2400	237.01	0.73	1680
24	348.14	7.12	4280	286.43	0.39	2440	256.51	1.29	1740

라. 새로운 철봉과 사용된 철봉의 철 석출속도 비교

전압이 1.5V인 조건에서 5cm 철봉을 약 4일간 사용한 결과 양극 철봉에 산화보호막이 형성되어 철봉의 철 석출속도가 감소함을 알았다. 사용된 철봉과 새로운 철봉의 철석출량을 비교하기 위해 5리터 회분식 반응조에 돈사폐수 원수를 2배 희석하고 시료의 pH를 7로 조정한 후, 새로운 철봉과 사용된 철봉을 동일한 3V조건에서 시간에 따라 철석출량을 측정하였다. 그림 4-15에서처럼 사용된 철봉과 새로운 철봉의 철 석출속도는 각각 8.433mgT-Fe/L·hr, 9.874 mgT-Fe/L·hr로 나타나 사용된 철봉과 새로운 철봉에서 철 석출속도 차이는 미미하였다. 사용된 철봉이 1.5V 전압에서 철 석출속도가 감소되었으나 적용전압을 3V로 증가시키면 철 표면에 부착된 산화물을 탈리시켜 철 석출속도를 증가시키는 것으로 나타났다.

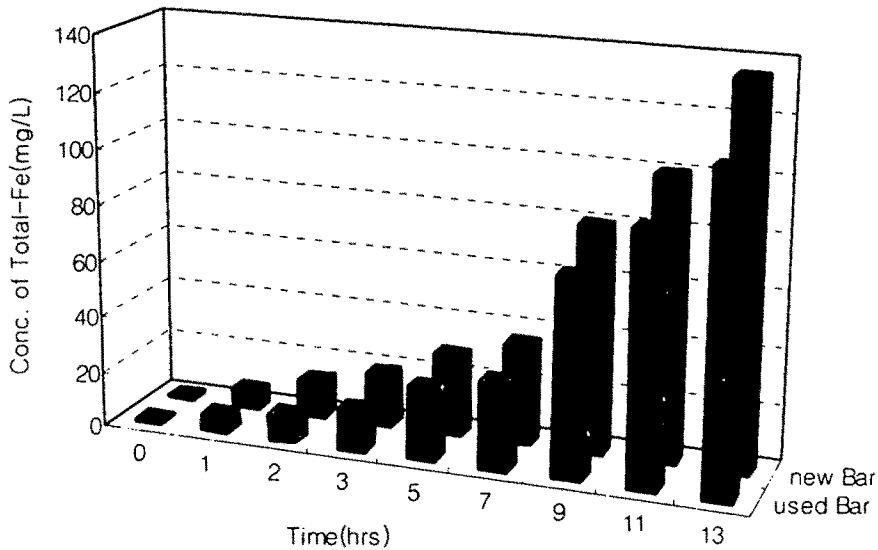


그림 4-15. 사용된 철봉과 새로운 철봉의 철 석출량

마. 응집제를 이용한 인 제거특성

전기분해공정을 이용한 가장 큰 이유는 기존 화학적 단위공정으로 인식되어 사용되고 있는 응집침전공정의 단점을 개선 및 보완하기 위해서다. 즉 고농도로 잔존한 중금속이나 인 및 고형물질을 제거하기 위해 적용된 응집침전공정은 슬러지발생량과 처리문제, 복잡한 단위조작으로 인해 항상 비경제적이라 인식되어 왔기 때문이다. 따라서 응집제를 이용한 인 제거와 철의 전기분해를 이용한 인 제거를 비교, 판단하기 위한 방안으로 약품교반 실험을 동시에 수행하였다.

응집제(FeCl_3) 투여량에 따른 돈사폐수의 인, COD_{Cr} , TSS의 농도 변화를 나타낸 그림 4-16에서 최적 응집제 주입량은 폐수 내 잔류 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 1mg/L 로 감소시키는데 요구되는 응집제 량으로 하였다. 그림4-16과 같이 응집제 주입량에 따른 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 응집제 투여량이 700mg/L 이상에서 처리수의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도가 약 1mg/L 이하를 유지하였고 응집제 투여량에 따라 인제거율의 증가는 미비하여 최적 주입량은 약 $700\sim 800\text{mg/L}$ 정도로 나타났다. 또한 SCOD_{Cr} 농도 역시 응집제 투여량이 증가될수록 농도가 감소하지만 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도 변화와 같이 응집제 투여량이 $800\sim 900\text{mg/L}$ 범위 이상에서는 SCOD_{Cr} 의 농도변화가 미미하였다. $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 SCOD_{Cr} 농도에 대한 최적 응집제 주입량은 800mg/L 로 산정되었으며 이와 같은 최적 응집제 투여조건에서 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도는 86.06mg/L 에서 0.81mg/L 로 감소되어, 99%의 제거효율을 나타냈다. SCOD_{Cr} 의 농도는 $3,610\text{mg/L}$ 에서 $2,481\text{mg/L}$ 로 감소되어 약 32%의 제거효율을 보였다. 이론적인 Ferric 응집제 주입량은 인과 결합하는 비가 1 : 1이지만 돈사폐수는 폐수 내에 용존성 유기물과 대전된 입자상 물질이 콜로이드 형태로 부유하고 있기 때문에 응집제 주입량이 많아졌다는 것을 알 수 있었다.

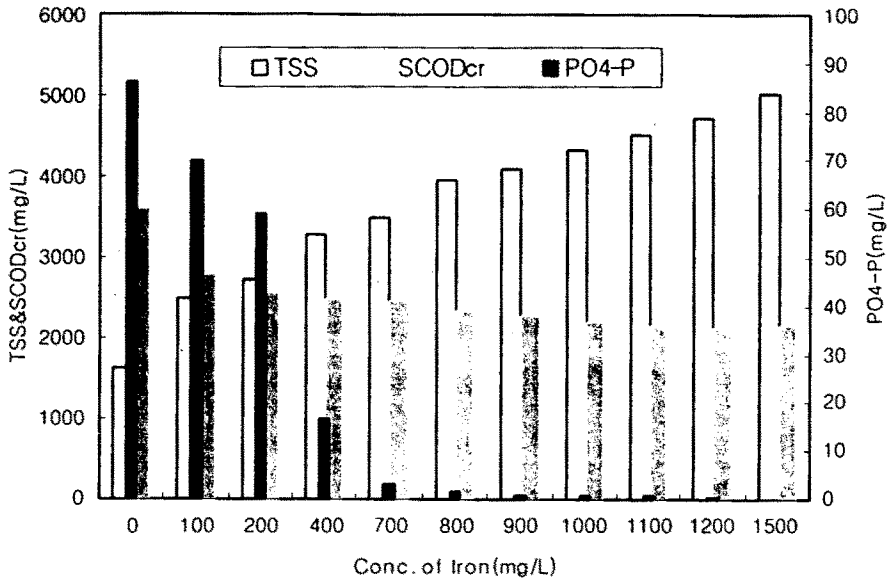


그림 4-16. 응집제(FeCl_3) 주입량에 따른 $\text{PO}_4\text{-P}$, SCODcr과 TSS농도 변화

최적 응집제 주입량 조건에서 pH변화에 따른 인 제거와 SCODcr 및 상등수 TSS 농도변화는 그림4-17에 나타난 것과 같이 최적 pH가 5~6사이로 나타나 Ferric 응집제의 이론상 최적 pH 범위와 일치함을 보였으며 동일한 응집제 주입량 조건에서도 폐수 내 pH변화가 인제거에 미치는 영향이 크다는 사실을 제시해 주고 있다. 특히 pH조정에 따른 인농도, 고형물질 및 SCODcr농도 변화가 비슷한 경향으로 변하고 있는데 이는 곧 응집제 주입량과 pH조건으로도 응집 반응시 진행되는 기작이 쉽게 전환된다는 사실을 보여주고 있다.

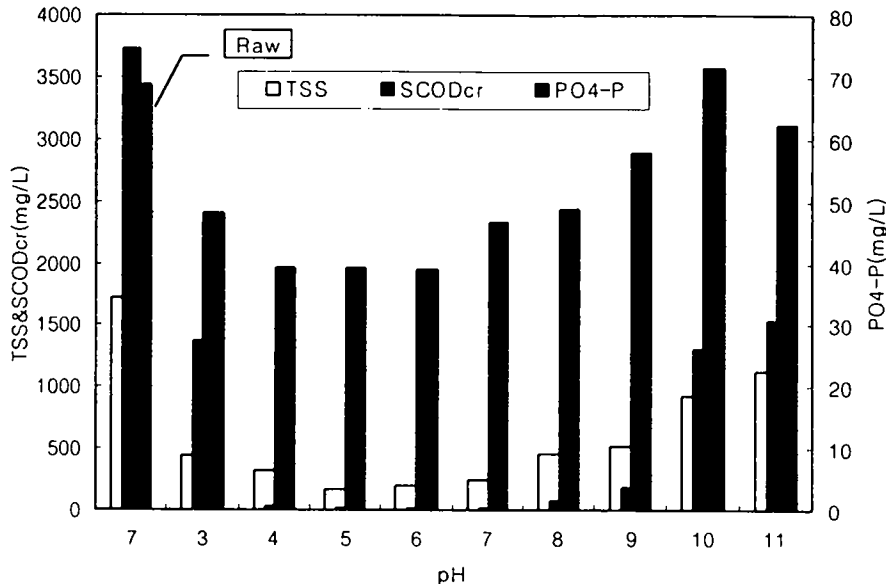


그림 4.17. 최적 응집제량 주입시 pH에 따른 PO₄-P, SCOD_{cr}, TSS 농도변화

그림 4-18과 표 4-3은 최적 응집제 주입량을 0~1000mg/L, pH 5~6사이에서 돈사폐수를 희석하여 각 희석 조건에 따른 인과 TSS농도 변화를 나타낸 것이다. 이때 양돈폐수를 1배, 2배, 3배로 희석한 조건에서 잔류 PO₄-P농도 1mg/L를 만족시키기 위해 주입되는 응집제 량은 희석배수가 1배인 경우, 초기 PO₄-P농도는 105.7mg/L에서 응집제를 500mg/L로 주입할 때 1.2mg/L로 감소하였으며, 희석배율이 2배인 경우, 초기 PO₄-P농도는 50.2mg/L에서 응집제를 300mg/L로 주입할 때 0.5mg/L로 감소하였다. 희석배율을 3배한 경우 초기 PO₄-P농도는 35.3mg/L에서 응집제를 200mg/L로 주입할 때 1.0mg/L로 감소하였다. 따라서 희석배율이 증가됨에 따라 잔류 PO₄-P농도를 1mg/L으로 감소시키기 위해서 주입될 철염의 농도범위는 각각 700~800mg/L, 300~400mg/L, 150~200mg/L범위로 나타났다. 이와 같이 희석배수가 높아짐에 따라 인농도와 응집제 투입량도 동시에 감소되었는데 이는 희석으로 인해 용존성 유기물과

대전된 입자상 콜로이드 물질의 농도도 감소되었기 때문에 판단된다.

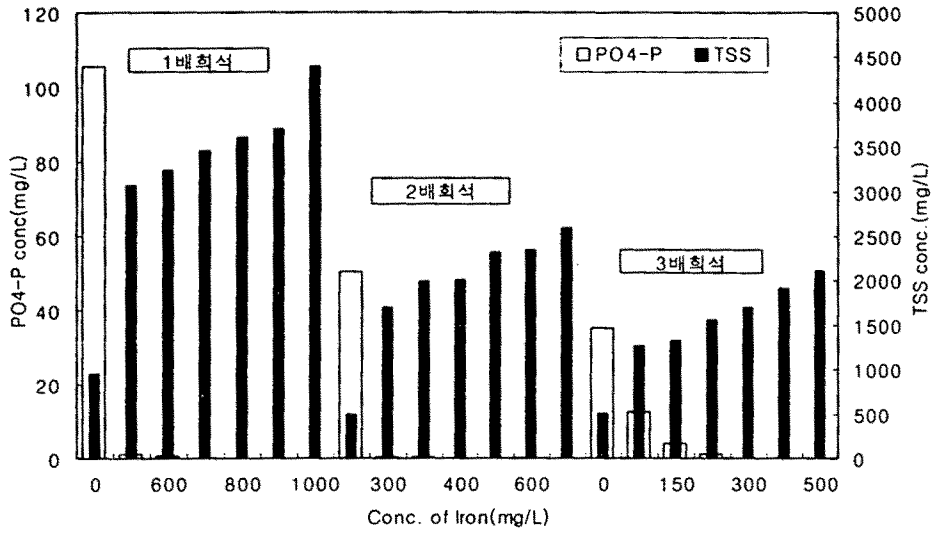


그림 4.18. 양돈폐수의 희석배율과 응집제 주입량에 따른 PO₄-P와 TSS 농도변화

표 4-3. 희석배율과 응집제(FeCl₃) 주입량에 따른 PO₄-P와 TSS 농도변화 (unit:mg/L)

Dilution rate	1			2			3		
Conductivity	15.87(mS/cm)			12.6(mS/cm)			6.36(mS/cm)		
	Ferric Dosages	PO ₄ -P	TSS	Ferric Dosages	PO ₄ -P	TSS	Ferric Dosages	PO ₄ -P	TSS
	0	105.7	960	0	50.2	500	0	35.3	510
	500	1.2	3070	300	0.5	1690	100	12.5	1270
	600	0.6	3240	350	0.4	1990	150	4.2	1320
	700	0.2	3450	400	0.1	2000	200	1.0	1560
	800	N.D.	3610	500	N.D.	2320	300	N.D.	1700
	900	N.D.	3700	600	N.D.	2350	350	N.D.	1920
	1000	N.D.	4400	700	N.D.	2600	400	N.D.	2100

바. 철의 전기분해와 응집제를 이용한 인 제거효율의 비교

단위 인 제거당 소요되는 철량에 대해 응집침전법과 철의 전기분해법을 비교하기 위한 방법으로 첫째, 단위 mg 인 제거당 발생하는 슬러지발생량(mg TSS produced/mgPO₄-P removed), 둘째, 단위 mg 인제거 당 주입되는(석출되는) 철량(mgT-Fe released(iron dosed)/mgPO₄-P removed) 등을 기준으로 비교하였다. 이상과 같은 2가지 기준으로 인 제거효율을 비교하기 위해 선행된 회분식 반응조 실험과 Jar Test 실험결과를 비교, 분석하였으며, 이때 잔류 PO₄-P농도가 1mg/L를 만족하는 조건으로 전기분해와 응집제를 비교하였다.

그림 4-19는 각 희석조건을 1배, 2배, 3배하여 조정된 돈사폐수에 응집제를 투여하여 실험한 결과 잔류 PO₄-P농도를 1mg/L으로 감소시킬 때 요구되는

응집제 주입량과 그때 제거되는 인의 량 및 응집제 주입량의 비를 나타낸 것으로 1mg PO₄-P 제거당 주입될 철염은 희석배율이 3배인 경우 5.84mg, 희석배율이 2배인 경우 6.04mg, 희석배율이 1배인 경우 4.78mg으로 나타나 최소한 4.78mg 이상으로 주입되어야 함을 알 수 있었다.

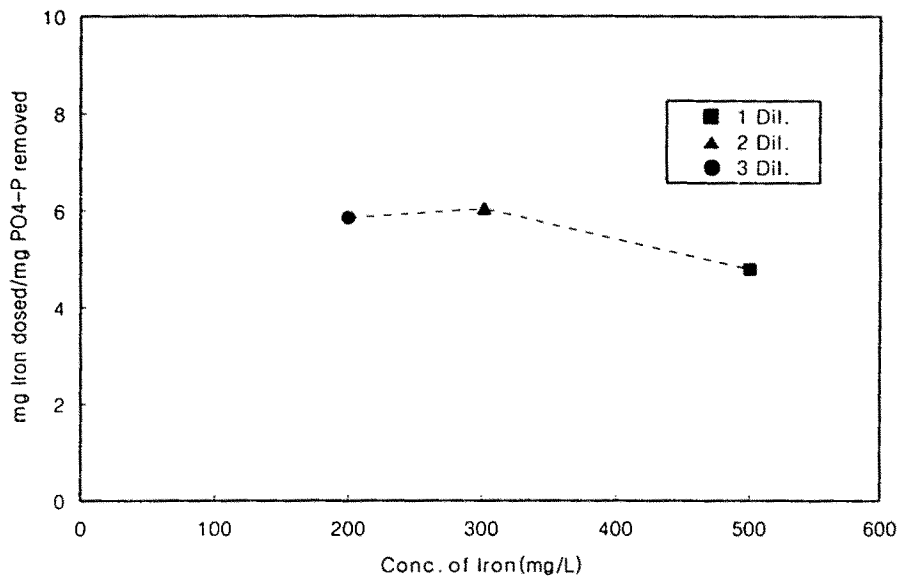


그림 4-19. 각 희석배율에서 응집제 주입량에 따라 단위 mgPO₄-P제거 당 소모되는 응집제 량

이와 같이 EPA(1993)에서 제시한 철염 투여량 1.8mgFe/mgPO₄-P비보다 약 3배 정도 높게 요구되는 것은 양돈폐수 내에 포함된 유기물질 중 전하를 띤 콜로이드성 물질과 응집반응에 의해 철이 소비되었기 때문으로 판단된다.

그림 4-20은 돈사폐수를 1배, 2배, 3배로 희석한 후 잔류 PO₄-P농도를 1mg/L로 감소시키기 위해 요구되는 응집제 주입량과 그때 발생하는 슬러지량

의 비를 응집제 주입량에 따라 도식화한 것으로 잔류 PO_4 -P 농도를 1mg/L 로 감소시킬 때 발생하는 TSS량과 응집제 투여량과의 비는 희석을 3배한 경우 35.3, 2배한 경우 23.9, 1배한 경우 20.2로 PO_4 -P의량을 1mg/L 제거하는데 발생하는 TSS량은 최소한 20.2mg 이상 유지될 것으로 판단된다.

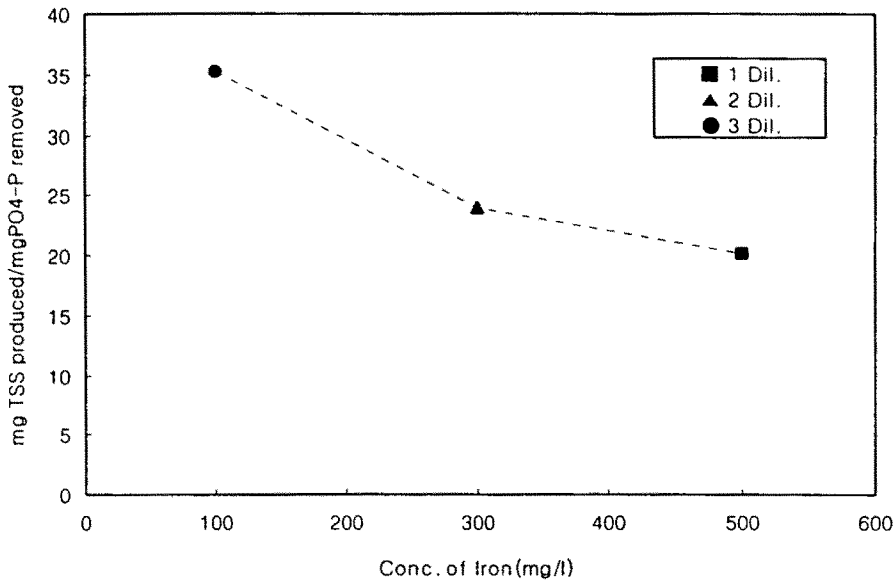


그림 4-20. 각 희석배율에서 응집제 주입량에 따라 단위 $mgPO_4$ -P 제거 당 발생하는 TSS량

그림 4-21은 돈사폐수를 각각 1배, 2배, 3배 희석하여 24시간동안 전기분해로 석출된 철염의 농도와 잔류 PO_4 -P 농도를 측정하여 1mg 의 PO_4 -P를 제거하는데 소비되는 철의량을 시간에 따라 나타낸 것이다. 시간에 따라 위의 비율이 증가되는데 이는 철이 과다하게 석출되었기 때문이다. 그림4-12와 그림4-13으로부터 잔류 PO_4 -P 농도를 1mg/L 이하로 감소시키기 위해서는 희석을 3배한 것은 10시간, 희석을 2배한 것은 14시간의 철 석출 시간이 요구되며 이때 제거

되는 $PO_4\text{-P}$ 의 량과 소요되는 철 량의 비는 그림 4-21로부터 각각 3.1과 2.6이상으로 나타났다. 따라서 전기분해를 이용한 인제거 시 잔류농도 $1\text{mg}PO_4\text{-P/L}$ 를 만족하는 조건에서 $PO_4\text{-P}$ 제거량에 최소한 2.6배 이상의 철 량이 유지되어야 함을 알 수 있어 응집제보다 약 2배 정도 철염이 적게 요구되는 것으로 나타났다. 이처럼 화학적인 제거에 있어 전기분해방식이 응집침전방식보다 더 적은 량의 철염을 필요로 하는 것은 응집제의 경우 수중에 포함된 용존성 유기물질과 콜로이드성 물질에 의한 응집제 과량주입이 요구되며 또한 이온을 띤 철염이 수중의 음이온과 즉시 반응할 수 있는 시간이 매우 제한되어 있기 때문이다. 반면 철의 전기분해의 경우 철봉에서 석출된 철염은 순식간에 반응하여 침전하거나 산화되어 수중 음이온을 흡착하며 이런 일련의 반응들이 응집제와 다르게 연속적으로 진행된다는 것이다. 즉 철염의 주입에 있어 응집제는 bulk주입이라면 철의 전기분해방식은 step주입이기 때문이다.

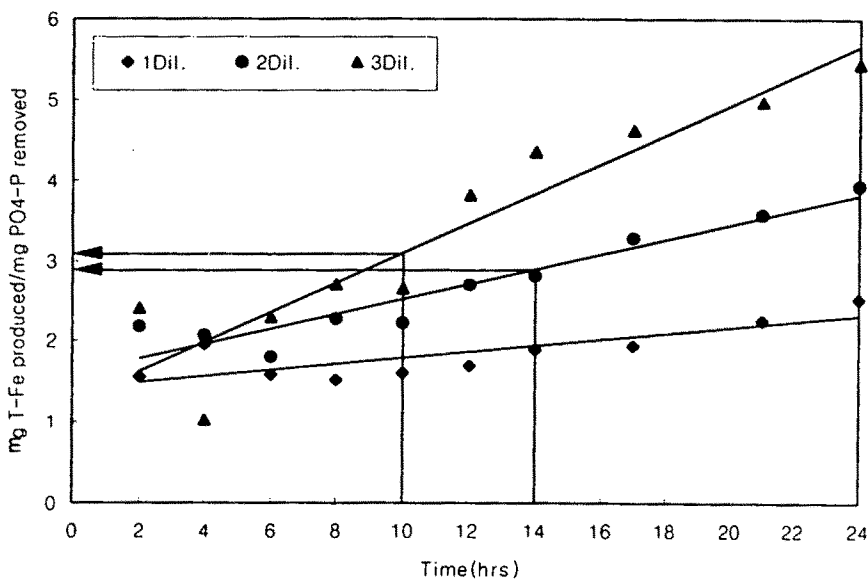


그림 4-21. 각 희석배율에서 철의 전기분해에 의한 단위 $\text{mg}PO_4\text{-P}$ 제거량과 석출된 철의 량

그림 4-22는 철의 전기분해를 통해 생성된 슬러지 철염 농도($TSS = TSS_o - TSS_i$)를 측정된 후 인 제거량과 슬러지 발생량과의 비율($mgTSS \text{ produced}/mg PO_4\text{-P removed}$)을 시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 희석을 3배한 경우 $PO_4\text{-P}$ 농도가 $1mg/L$ 이하로 감소되는데 소요되는 반응시간인 10시간 후에 TSS/P의 비율은 약 14.9로 나타났으며 2배 희석한 경우에는 반응시간 14시간 후 TSS/P비가 약 15.3으로 나타났다. 그러나 희석을 1배한 경우 24시간이 경과된 후에도 잔류 $PO_4\text{-P}$ 농도가 $1mg/L$ 이하로 나타나지 않았다. 따라서 잔류 $PO_4\text{-P}$ 농도를 $1mg/L$ 이하로 감소시키기 위해서 석출되는 철염에 의해 발생하는 슬러지량과 제거된 $PO_4\text{-P}$ 량의 비는 최소 14.9가 됨을 알 수 있었다. 이는 돈사폐수 내에 잔존한 TDS성분이나 유기물질이 철염에 의해 흡착되어 제거되므로 희석배율이 낮을수록 슬러지 발생량이 높아짐을 알 수 있었다. 응집침전과정 중에서 음전하를 띤 입자들의 전하를 중화시키기 위해서 응집제가 소요되는데 이는 입자들의 전하를 상쇄시키기 위하여 응집제의 투여량이 증가되기 때문으로 판단된다. 이처럼 인을 제거함에 있어 철염 응집제 투여로 인한 슬러지 발생량은 전기분해에 의해 발생하는 량도 보다 많은 것을 알 수 있다. 이는 전기분해의 경우 철봉 자체의 이온화 과정에 의해 형성된 철이온과 음이온의 반응이 대부분으로 슬러지 발생량에 미치는 영향이 대부분 철이온이지만 응집제의 경우 수중에 음이온과 반응하여 불용성 물질들이 형성되기 때문으로 판단된다.

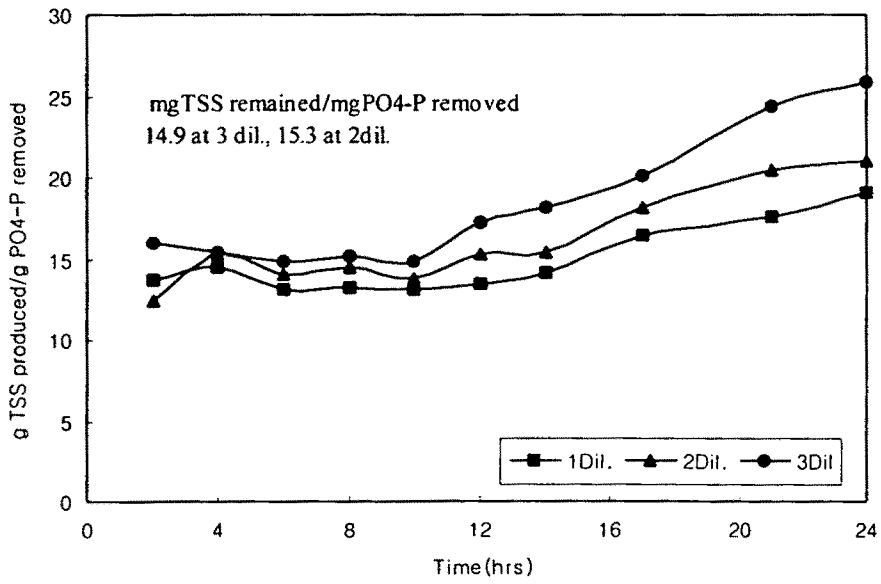


그림 4-22. 각 희석배율에서 철의 전기분해에 의한 단위 $\text{mgPO}_4\text{-P}$ 의 제거 당 발생된 슬러지 량

제 2 절. 활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 질산화 및 인 제거

1. 서론

철의 전기분해를 이용한 인 제거는 기존 활성슬러지공법에 새로운 응집공정을 도입 할 필요 없이 포기조 내에 철봉을 투입하여 전기분해를 유도, 철봉에서 석출된 철이온과 유입수 중의 용해성 인산염이 반응하여 불용성 침전물 형태로 제거되는 원리이다. 이는 철봉에서 석출된 철염은 포기조 내 인 화합물 외에 부유성 및 이온성물질과 결합하여 슬러지로 반응조 내에 체류하게 되어 반응조 슬러지의 인 함유량은 높아지게 된다.

양돈폐수의 생물학적 탈질을 얻기 위해서는 무엇보다도 탈질 과정의 전 단계인 질산화반응이 최대로 이루어져야 한다. 양돈폐수의 질소는 대부분 양돈폐수 처리장에서 생물학적 질산화 과정 및 탈질 과정에 의해 제거될 수 있다. 그러나 대부분 생물학적 탈질 과정의 전 단계인 질산화과정을 확인하거나 정량화하지 않고 있는데 이는 유기물 제거가 주로 설계인자로 작용하였기 때문이다.

질산화반응은 질산화 박테리아인 *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio* 등에 의해 암모니아를 아질산성 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 형태로 산화시키는 것을 말한다. 이런 질산화 박테리아는 독립영양 미생물로서 에너지원은 암모니아를 산화시키는 과정에서 발생하는 에너지를 이용하고 대기중의 이산화탄소를 탄소원으로 이용하기 때문에 성장이 매우 낮은 특징을 가지고 있다. 또한 질산화과정 중에 H^+ 이 생성되어 알칼리도를 감소시킨다.

질산화 박테리아 성장에 영향을 미치는 물리·화학적 변수 중 용존산소, 온

도, pH는 질산화반응을 유도하는 중요한 변수로서 최적 범위의 운전조건으로 조절하여 주지 않으면 질산화반응은 억제된다. 특히, 질산화반응은 10 ~ 35℃ 범위에서 잘 진행되며 질산화반응의 최적 pH는 8~9사이인 것으로 보고되었다. 그리고, 유리 암모니아(free ammonia)와 유리 아질산염(free nitrous acid) 농도는 질산화반응에 영향을 미치고 유리 암모니아 농도가 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*를 억제하는 농도는 각각 10~150mg/L, 0.1~1.0mg/L이고, 유리 아질산염 농도는 0.22~2.8mg/L 범위라고 하였다.

본 연구는 활성슬러지 공정에서 철의 단위 표면적 당 인 부하량에 따른 인 제거효율 및 석출된 철량이 활성슬러지의 유기물 제거와 질산화반응에 미치는 영향을 분석하여 최적 운전 조건을 도출하였다.

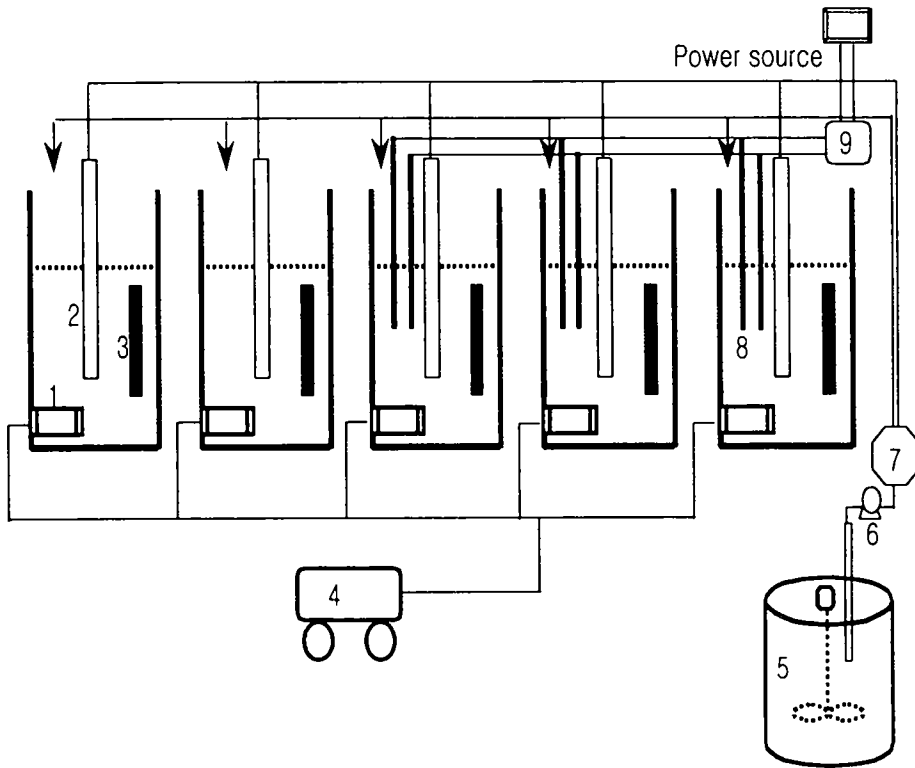
2. 실험장치 및 방법

포기조에 투입된 철봉의 전기분해로 석출된 철염이 인 제거 효율과 활성슬러지의 유기물 및 질산화 과정에 미치는 영향을 조사하기 위하여 포기조 용량과 침전지 용량이 각각 5L, 2L, 총 용량이 10L인 반응조를 사용하였다. 반응조는 무색 투명한 아크릴 판으로 제작되었으며 슬러지의 자유로운 순환이 이루어지도록 중간에 Baffle을 설치하였다. 철봉 표면의 분해를 촉진시키고 슬러지가 산소와 유기물에 쉽게 접촉되도록 산기관을 사용하여 반응조를 완전 혼합시켰으며 이때 반응조의 온도는 온도조절장치를 사용하여 20±2℃로 유지하였다. 종오니는 양돈폐수 처리장의 슬러지와 일반 하수처리장의 슬러지가 1 : 1로 혼합된 슬러지를 이용하였으며 반응조에 슬러지를 투입한 후 회분식 상태에서 일정기간 순화, 적응시킨 후 양돈폐수를 연속식으로 주입하는 방법으로 반응조를 운전하였다. 운전시작 후 약 30일 경 부터 90% 이상의 질산화 반응이 진행된 상태에서 철봉을 투입하여 철의 전기분해를 유도하였다. 운전초기 경기도 용인시에 위치한 M농장에서 발생된 폐수를 사용하였는데, 성상은

TCODcr농도가 701mg/L ~ 4146mg/L, TKN농도가 391mg/L ~ 757mg/L정도로 유입수의 농도 변화 폭이 매우 크고 TKN 농도가 낮아서 운전시작 후 30일경부터 경기도 용인시에 위치한 B농장의 폐수로 바꾸었다. B농장 폐수의 성상은 평균적으로 TCODcr, SCODcr농도는 각각 3290mg/L, 1401mg/L, TKN농도는 3324mg/L, 암모니아성 질소농도 2840mg/L, T-P농도 265mg/L로 CODcr로 분석된 유기물의 농도에 비해 TKN 및 암모니아성 질소의 농도가 매우 높았기 때문에 반응조에 직접 주입한 결과 미생물에 의한 질산화반응이 원활하게 진행되지 않아 원수의 암모니아 농도가 1000(\pm 300)mg/L정도로 유지되도록 수도물과 3배 희석한 후 사용하였다. 시료는 채취한 후 4℃ 냉장고에서 1~2주 동안 보관하면서 사용되었으며 이는 양돈농가는 약 4000두를 사육하는 개인 농장으로 축사는 스크레퍼 돈사 형태이며 돈사에서 발생하는 분과 뇨가 비교적 잘 분리되었기 때문으로 사료된다. 또한 유입수는 교반기가 부착되어 부착 물질이 침전되지 못하도록 하였으며 유입수는 매일 사용량을 준비하여 사용하였다.

반응조는 총 5개가 운전되었으며 이들은 크게 반응조 간 운전 변수를 2가지로 구분 될 수 있다. 이들 변수 중 첫번째는 반응조 내 철봉을 투입함에 따른 질소제거 및 인 성분의 제거 관계를 고찰하기 위해 반응조 No. 3, No. 4, No. 5에는 직경이 약 3mm이고 길이가 각각 1cm, 3cm, 5cm인 철봉을 두 개씩 투입하여 양극과 음극으로 사용하고 3V인 직류 전압을 모든 반응조에 동일하게 적용한 반면, No. 2 반응조는 포기조 내에 철봉을 투여하지 않음으로서 철봉 투여에 따른 결과와 비교하기 위한 대조반응조로 운전하였다. 또한 전기분해를 일정하게 유지시키기 위해 철봉의 양극과 음극을 일일 간격으로 교체시켜 주었으며 철의 석출량을 측정하기 위해 포기조 슬러지농도와 유출수 및 원수의 농도를 주기적으로 분석하였다. 적용된 반응조의 변수 중 또 다른 하나는 수리학적체류시간의 질산화 효율을 분석하기 위하여 반응조 No. 1은 수리학적체류시간을 1일로 유지하고 나머지 반응조의 수리학적체류시간을 1.5일로 운전

하는 것을 채택하였고 고형물 체류시간은 반응조 모두 20일로 고정하여 운전하였다. 또한 질산화반응에 의한 반응조의 pH 저하를 막기 위하여 반응조 No. 1, No. 2, No. 3, No. 4, No. 5에는 pH controller를 설치하여 반응조의 pH를 7 ± 0.2 범위로 조정하여 질산화가 원활하게 진행되도록 하였으며 전체반응조에서의 고형물체류시간은 동일하게 20일을 적용하였다. 한편, 철봉의 산화상태와 철봉표면의 철과 인의 결합비율을 파악하기 위해 초기 철봉과 사용된 철봉을 전자주사현미경(SEM)으로 분석하였으며 EDX 분석으로 철농도와 인의 상대비를 조사하였다.



- | | |
|--------------------------|------------------------|
| 1. Diffuser | 2. pH Sencer |
| 3. Thermometer | 4. Air compressor |
| 5. Chemical storage tank | 6. Dosing pump |
| 7. pH controller | 8. Iron bar (dia.=3mm) |
| 9. DC adapter | |

그림 4-23. 철의 전기분해를 적용한 활성슬러지 반응조의 실험장치

3. 결과 및 고찰

가. 철의 단위 표면적 당 인 부하량에 따른 인 제거효율

1) 활성슬러지 반응조에서 석출된 철농도의 변화

활성슬러지 반응조와 유출수에서의 철농도는 포기조에 투입된 철봉의 철 석출속도에 따라 영향을 받는다. 실험 결과 포기조 내의 철농도는 예상대로 포기조에 침적된 철봉의 길이가 증가됨에 따라 높게 나타났다. 또한, 철봉을 교체하기 전에 철이온이 과도하게 석출된 상태에서 즉, 포기조 내에 전도도가 증가된 상태에서 새로운 철봉으로 교체하면 철 석출속도가 증가함을 알 수 있었다. 또한, 유출수에 포함된 철은 대부분이 슬러지와 결합된 철염 형태로 유출된 것으로 이는 슬러지 체류시간을 높게 유지한 결과 반응조 내 철염과 결합된 슬러지의 농도가 증가됨에 따라 침전지에서 부상되어 유출되었기 때문으로 사료된다. 이를 방지하기 위해서는 적절한 슬러지 폐기량을 도출하는 것이 무엇보다 중요하리라 판단되었다. 그림 4-24에는 실험시작 후 85일 이후부터 각 반응조의 포기조 및 유출수의 철농도를 나타낸 것으로 각 반응조에서의 철봉길이가 증가됨에 따라 철 석출속도가 증가되었는데, 이때 침적된 철봉의 길이에 따른 포기조 내의 평균 철 농도는 각각 111mg/L, 133mg/L, 202mg/L이고 유출수에서의 평균 철농도는 4.94mg/L, 10.15mg/L, 12mg/L로 나타났다. 그리고 대조반응조의 포기조와 유출수의 철농도는 각각 13mg/L, 1.4mg/L로 나타났다.

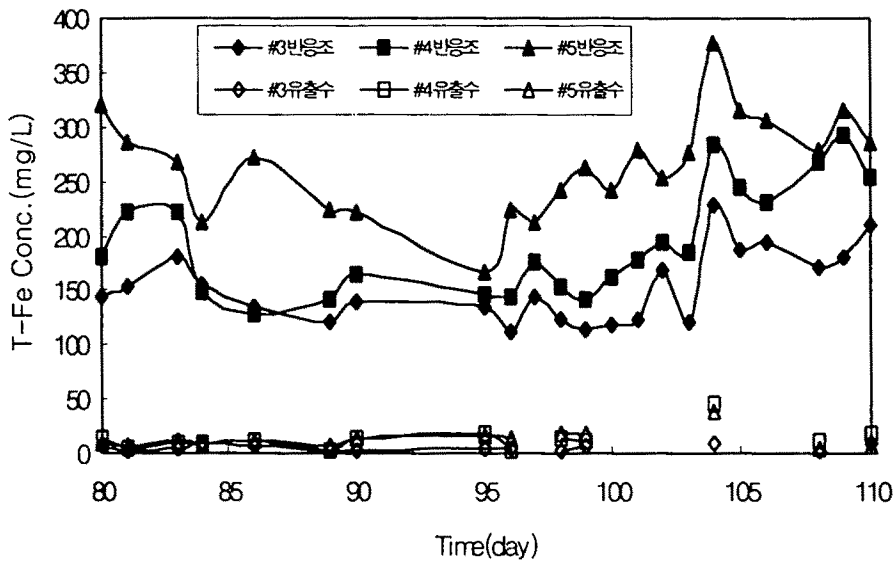


그림 4-24. 활성슬러지 반응조와 유출수에서의 T-Fe 농도변화

2) 활성슬러지 반응조의 인 제거효율

그림 4-25와 그림 4-26은 연속식 반응조 운전기간 중 유입수와 각 반응조의 유출수의 T-P와 PO_4 -P의 농도 변화를 나타낸 것으로 유입수의 T-P농도 및 PO_4 -P농도는 평균 80.17mg/L, 45.74mg/L로 분석되었으며 이에 따른 포기조 내 철봉길이가 1cm, 3cm, 5cm만큼 침적된 No. 3, No. 4, No. 5반응조의 유출수 평균 T-P농도는 각각 24.98mg/L, 13.51mg/L, 10.23mg/L, PO_4 -P농도는 12.9mg/L, 6.3mg/L, 4.2mg/L를 나타내어 이를 유입수와 각 반응조 유출수 간 TP농도의 차이를 나타내는 제거효율로서 각각 69%, 83%, 87% 정도를 보였다. 그림에서는 운전 초기에 철봉을 투입하지 않은 경우 유출수에서의 T-P 및 PO_4 -P 농도가 높게 나타났지만 운전 후 약 38일 경에 철봉을 투입한 시점 이후 철봉에서 석출된 철염에 의한 응집 및 흡착작용으로 유출수의 T-P 및 PO_4 -P농도가 매우 낮게 나타났을 뿐만 아니라 농도 변화도 비교적 안정적으로

유지되었다. 이와 같이 유출수에서 나타난 제거효율은 차후 호기반응조에 적절한 길이 만큼의 철봉을 침적시켜 철을 석출시키므로 축산폐수 공동처리장 방류수 수질 규제 기준인 16mg/L의 유출수 내 T-P농도를 큰 어려움이 없이 만족할 수 있으리라 판단된다. 그러나 유출수의 T-P 농도와 PO₄-P농도의 차이가 큰 것은 과도한 철석출로 슬러지와 함께 부상하여 유출된 입자상 고형물질에 흡착된 인이 포함되었기 때문으로 사료된다. 과도한 철석출은 오히려 유출수 내 T-P 농도를 높이는 결과를 가져올 수 있기 때문에 이에 대한 조정이 요구되었다. 한편, 철봉을 투입한 반응조의 PO₄-P의 농도는 일정한 수준을 유지하고 있는 것으로 관찰되었다.

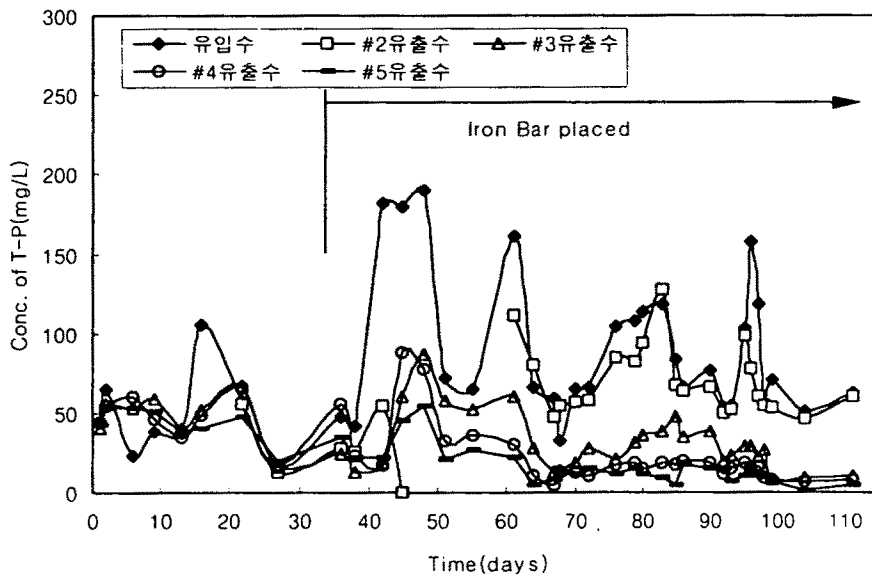


그림 4-25. 유입수와 각 반응조 유출수 T-P 농도변화

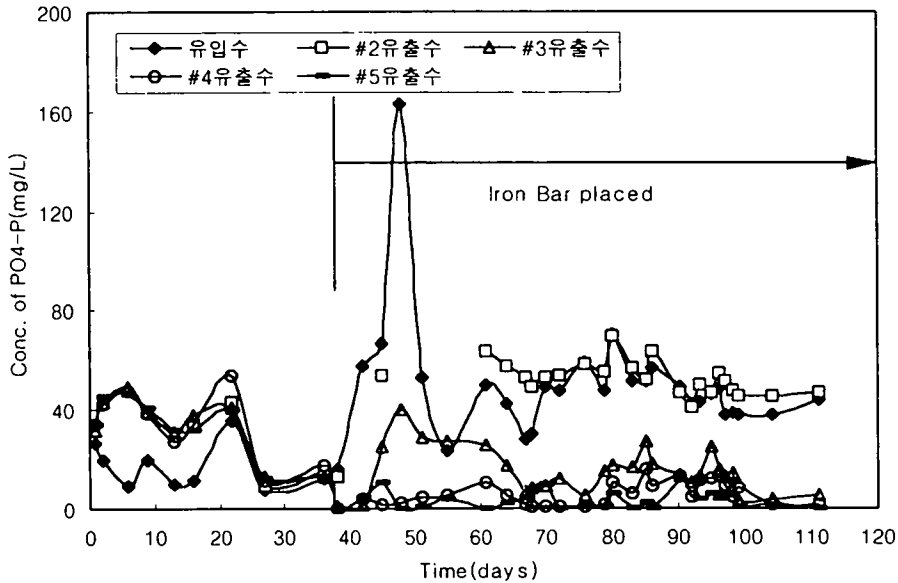


그림 4-26. 유입수와 각 반응조 유출수 $PO_4\text{-P}$ 농도 변화

3) 인 제거효율에 따른 최적 철/인 농도비 도출

반응조 No. 3, No. 4, No. 5의 포기조 내의 평균 T-Fe의 농도가 각각 153mg/L, 194mg/L, 265mg/L로 나타나 철의 표면적(길이)가 증가할수록 철 농도가 높게 나타났는데, 이는 철의 접촉면적의 증가로 인해 저항이 감소하여 전자의 흐름이 원활하게 진행되어 철석출속도가 높게 나타난 것으로 사료된다. 운전기간중 반응조 내에서 철 농도가 일정하게 유지된다고 가정하고 철봉에 의해 석출되는 일일 철 석출량은 반응조에서 슬러지 인출시 제거되는 철량과 동일하므로 이를 적용하여 단위 mg 인 제거량 당 요구되는 mg 철석출량을 계산하였다. 반응조 순서에 따라 일일 석출되는 T-Fe량은 53.55mg, 67.90mg, 92.75mg 이었는데 이때 일일 제거되는 TP량은 각각 187.85mg, 224.47mg, 226.77mg으로 나타나 단위 mgT-P 제거 당 석출되는 철량은 반응조 순서대로 각각 0.285mgT-Fe released/mgT-P removed, 0.302mgT-Fe released/mgT-P removed, 0.409mgT-Fe released/mgT-P removed로 나타났다. 그리고 일일 제거

되는 PO_4 -P량은 반응조 순서대로 104.56mg, 121.88mg, 136.20mg으로 단위 PO_4 -P 제거량 당 석출되는 철량은 각각 0.512mgT-Fe released/mg PO_4 -P removed, 0.557mgT-Fe released /mg PO_4 -P removed, 0.681mgT-Fe released/mg PO_4 -P removed로 나타났다. 그림 4-27은 반응조에 따라 단위 mg PO_4 -P와 mgT-P를 제거하기 위해 석출되는 T-Fe량을 나타내었다. T-P제거를 위해 요구되는 철 석출량은 PO_4 -P제거보다 적게 나타났는데 이는 유입수의 TSS에 포함된 인화합물이 슬러지 철염과 쉽게 응집되어 제거되었거나 입자상 고형물에 포함된 인이 가용화과정으로 나타나 PO_4 -P제거를 위해서 요구되는 철의 양이 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 철에 적용된 전압에 따른 철의 석출량과 인제거 특성의 연구에서 회분식 반응조를 이용하여 잔류 PO_4 -P농도를 1mg/L이하로 감소시키기 위해 요구되는 철농도가 2.6mgT-Fe released/mg PO_4 -P removed로 나타나 연속식 반응조가 훨씬 더 적게 나타났다. 이는 연속식 반응조 내 미생물이 공존하는 반응조에서 수행되었기 때문에 유기물질들이 활성슬러지에 의해 산화제거되어 철염의 효율을 저하시키지 않았기 때문으로 사료된다.

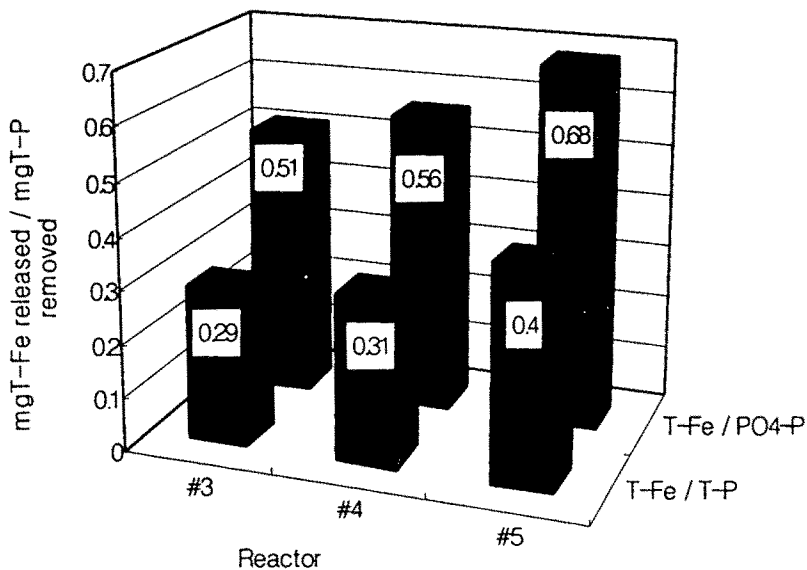


그림 4-27. 단위 mg 인 제거량 당 요구되는 철석출량

나. 석출된 철량이 활성슬러지의 유기물 제거와 질산화반응에 미치는 영향

1) 석출된 철염이 유기물질의 제거 효율에 미치는 영향

활성슬러지 반응조에서 철봉의 투입유무와 철봉에서 석출된 철량에 따른 유기물질 제거효율을 분석하였으며, 이에 대한 실험 결과는 그림 4-28, 29, 30, 31, 32, 33에 나타내었다. 반응조 운전초기에는 용인시에 위치한 M농장의 시료를 채취하여 사용하였는데, M농장의 폐수는 유입수의 TCODcr 농도가 701mg/L ~ 4416mg/L이었고, TKN 농도는 391mg/L ~ 757mg/L로 유입수의 농도 변화 폭이 매우 크고 유입수의 TKN 농도가 낮아 사용을 중단하고 유입수 TKN 농도가 높은 용인시 백봉리에 위치한 B농장에서 발생하는 폐수를 채취하여 사용하였으며 B농장의 양돈폐수 처리장 유입폐수의 TKN농도가 약 3040mg/L 정도였다. 그림 4-34는 실험기간동안 질산화반응을 나타낸 것으로 원수원을 변경하고 유입원수의 TKN 농도가 너무 높아 유입원수를 1000 ± 300 mg/L로 일정하게 유지하도록 수도수와 희석하여 반응조에 주입하여 운전하였다.

각각의 반응조 번호에 따라 시험기간 중 평균 MLSS농도는 각각 5327mg/L, 3239mg/L, 6937mg/L, 8347mg/L, 8522mg/L로 철봉길이가 증가할수록 석출된 철염에 의하여 높은 농도를 나타내었으며 이때의 MLVSS/MLSS비는 각각 0.82, 0.79, 0.59, 0.49, 0.47로 나타났다. 반응조 운전 중 유입원수의 평균 TSS농도는 616mg/L, 각 반응조에서의 유출수 TSS농도는 86mg/L, 102mg/L, 139mg/L, 119mg/L, 100mg/L로 나타나 철봉을 투여한 반응조가 철봉을 투입하지 않은 반응조보다 조금 높은 농도를 보여주었는데 과도한 철석출로 유출수에 슬러지와 함께 부상된 철입자들이 유출수 고형물로 나타난 것으로 판단된다.

먼저 유기물의 농도를 나타내는 CODcr으로 분석된 유기물 제거는 유입원수의 TCODcr과 SCODcr농도가 평균 1002mg/L, 467mg/L로 분석되었으며, 각 반응조 유출수에서의 TCODcr농도는 294mg/L, 257mg/L, 233mg/L, 277mg/L, 217mg/L, SCODcr농도는 242mg/L, 252mg/L, 179mg/L, 204mg/L, 169mg/L로 TOCDcr농도로서 나타난 제거 효율은 모든 반응조에서 70~75%, SCODcr농도의 경우는 50~60%로 나타났다. 또한 BOD₅인 경우 유입원수의 TBOD₅, SBOD₅농도는

724mg/L, 274mg/L, 그리고 각 반응조 유출수에서의 TBOD₅농도는 142mg/L, 140mg/L, 111mg/L, 136mg/L, 90mg/L, SBOD₅농도는 82mg/L, 88mg/L, 59mg/L, 87mg/L, 58mg/L로 TBOD₅농도 및 SBOD₅농도로서 각각 82~88%, 68~79%의 제거 효율을 나타내었다. 이것은 철의 전기분해에 의해 석출된 철이 유기물질의 제거효율에 미치는 영향은 미비하지만 철봉을 투여한 반응조에서는 처리효율이 약간 높은 경향을 나타내고 있음을 보인다. 이는 철봉에서 석출된 철염이 유기물질을 흡착 내지 응집시켜 제거시키거나 활성슬러지의 활성을 증가시켰기 때문이고 SCOD_{cr}보다 SBOD₅의 제거효율이 낮은 것은 양돈폐수에 미생물 분해가 어려운 물질이 다량 포함되어 있기 때문으로 판단된다. 표 4-4는 각 반응조 운전결과를 나타낸 것으로 F/M비는 전 반응조에서 약 0.08~0.1kg TBOD₅/kgMLVSS-day의 범위에서 운전되었으며 용적부하량은 0.34kgTBOD₅/m³-day로 유지되었다.

표 4-4. 활성슬러지 반응조 운전 결과

분석항목	반응조 원수	반응조 유출수				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
TCOD _{cr} , (mg/L)	1002	294	257	233	277	217
SCOD _{cr} , (mg/L)	467	242	252	179	204	169
TCOD _{mn} , (mg/L)	364	155	160	112	119	90
SCOD _{mn} , (mg/L)	244	124	118	84	97	76
TBOD ₅ , (mg/L)	724	142	140	111	136	90
SBOD ₅ , (mg/L)	274	82	88	59	87	58
MLSS, (mg/L)	-	5327	3239	6937	8347	8522
MLVSS, (mg/L)	-	4350	2576	4095	4059	4000
MLVSS/MLSS	-	0.82	0.79	0.54	0.49	0.47
F/M, (kgBOD/kg MLVSS · d)	-	0.08	0.134	0.084	0.085	0.086
유기물 용적부하 (kg BOD /m ³ · d)	0.3447					
TSS, (mg/L)	616	86	102	139	119	100
VSS, (mg/L)	548	62	95	72	65	52
SVI(ml/g)	-	40	55	26	22	18
Total-Fe (포기조)	-	-	13	153	194	265
T-Fe (Effluent)	-	-	1.4	4.94	10.15	12
TDS, (mg/L)	4414	-	-	-	-	-
pH	7.00	6.8 ~ 7.2				
Color	1526	-	873.31	599	435	406
HRT(day)	-	1	1.5	1.5	1.5	1.5
SRT(day)	-	20	20	20	20	20
온도(℃)	-	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2

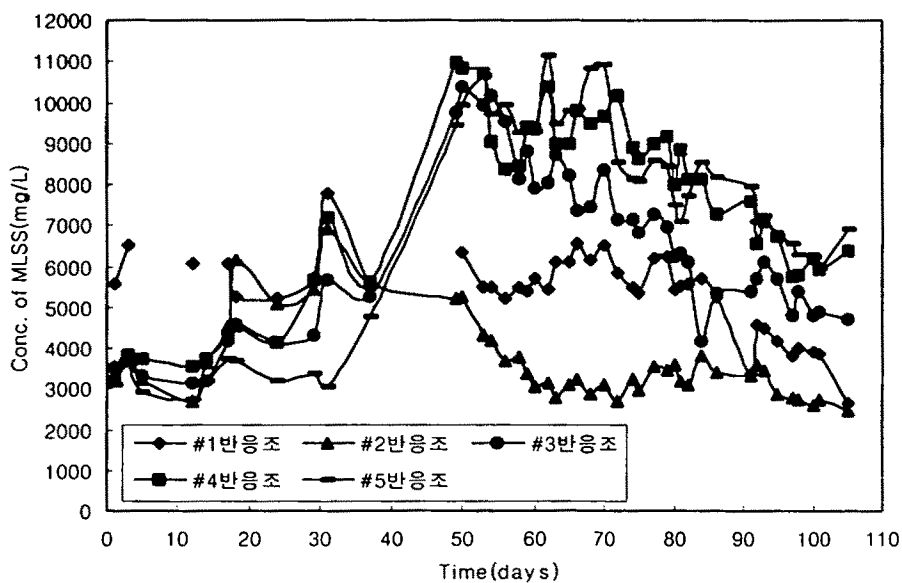


그림 4-28. 각 반응조의 MLSS 농도변화

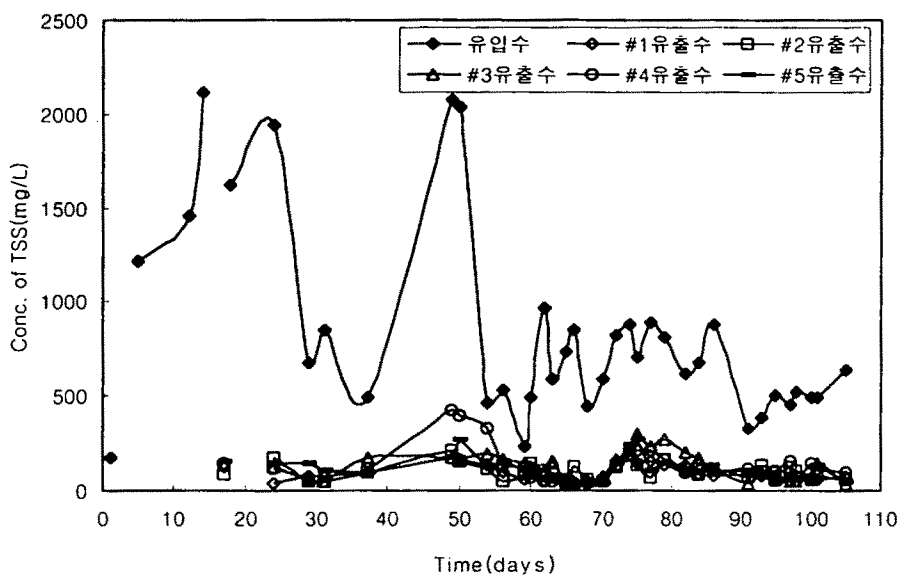


그림 4-29. 유입수와 각 반응조의 유출수 TSS 농도변화

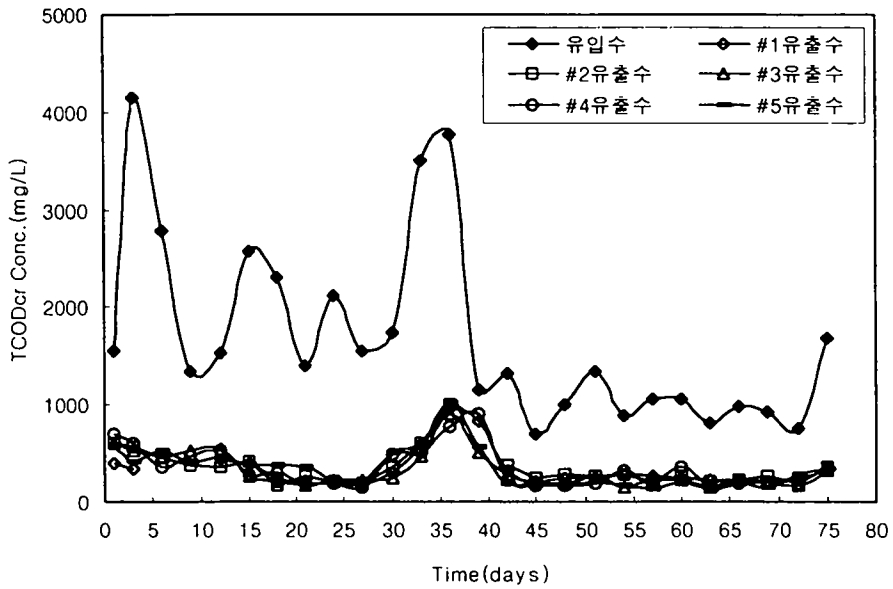


그림 4-30. 유입수와 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화

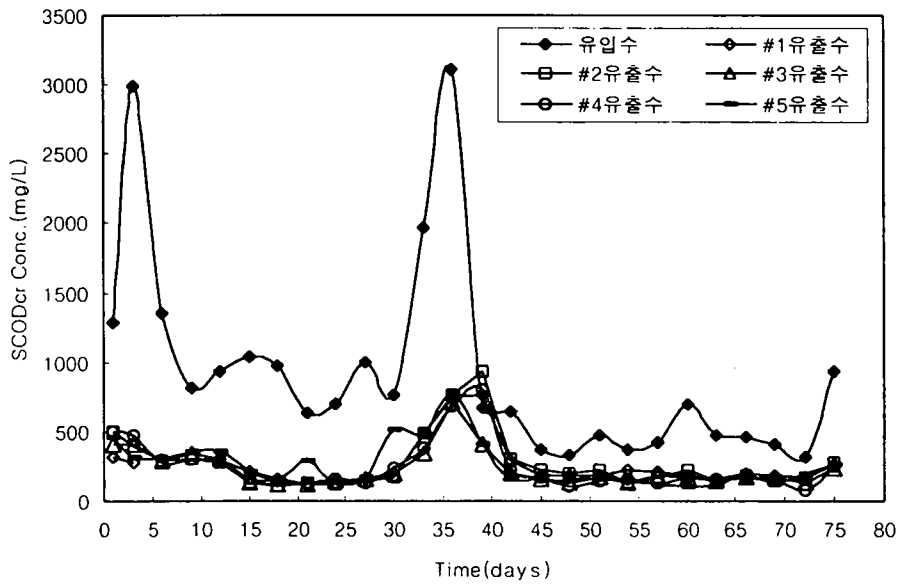


그림 4-31. 유입수와 각 반응조의 유출수 SCODcr 농도변화

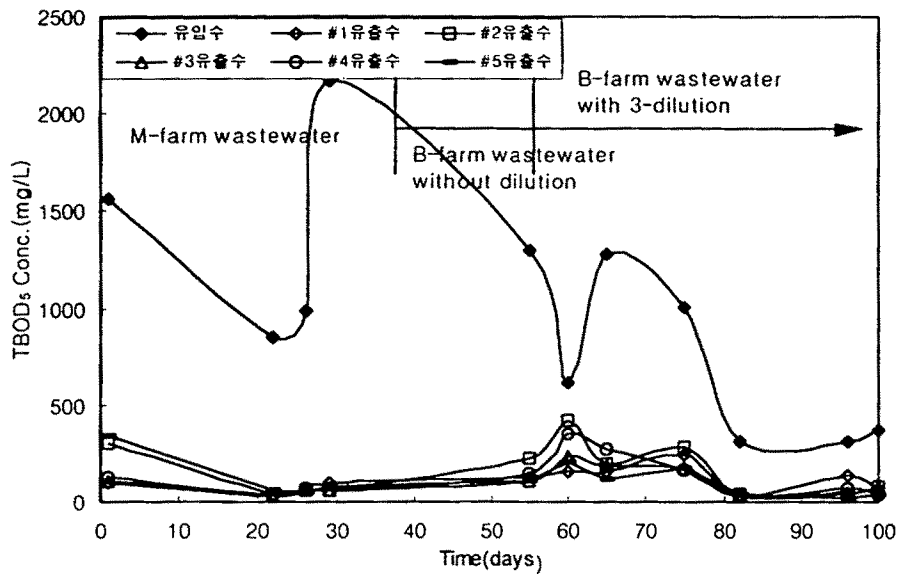


그림 4-32. 유입수와 각 반응조의 유출수 TBOD₅ 농도변화

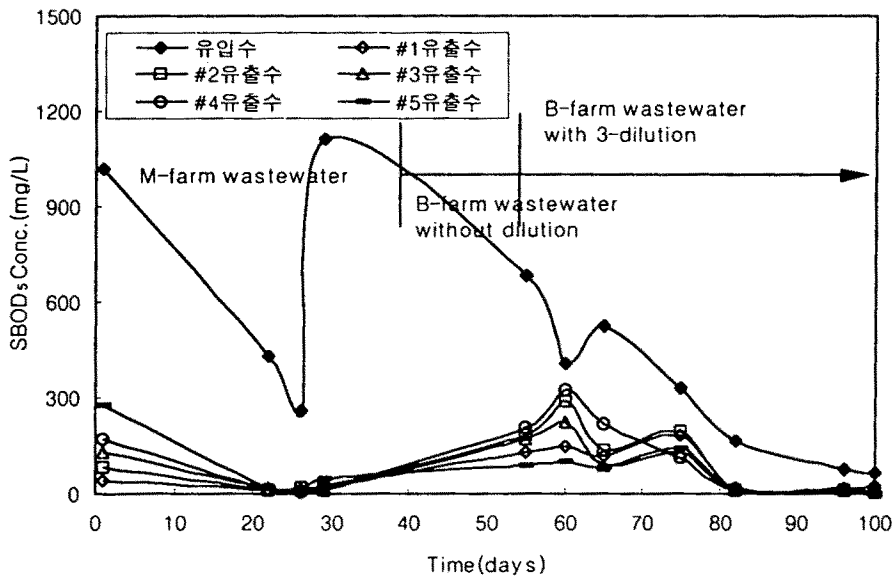


그림 4-33. 유입수와 각 반응조의 유출수 SBOD₅ 농도변화

2) 철의 전기분해를 이용한 연속식 활성 슬러지 반응조의 질산화 효율

질산화 반응은 유입수의 TKN농도와 반응조 운전 온도의 변화에 따라 억제되는 경우가 발생한다. 그림 4-34와 그림 4-35에 나타난 바와 같이 반응조 운전 초기에는 용인시에 위치한 M농장의 시료를 채취하여 사용하였는데, M농장의 폐수는 농도가 매우 낮을 뿐만 아니라 변동이 심하여 사용을 중단하고 유입수 TKN농도가 높은 용인시 백봉리에 위치한 B농장에서 발생하는 폐수를 채취하여 사용하였으며 B농장의 양돈폐수 처리장 유입폐수의 TKN농도가 약 3000mg/L 정도였다. 그림 4-35는 실험기간동안 질산화반응을 나타낸 것으로 원수원을 변경한 이후 유입원수의 TKN농도가 너무 높아 질산화의 억제현상을 우려하여 유입원수의 TKN농도를 $1000 \pm 300 \text{mg/L}$ 로 일정하게 유지하도록 수도수와 희석해 반응조에 주입한 결과 원활한 질산화반응이 진행되었다. 표4-5는 질산화 반응이 안정화 된 이후부터 각 반응조에서의 유입수 및 유출수의 평균 질소 농도를 나타낸 것으로 질산화반응이 안정화 단계에 도달된 후부터는 질산화반응은 모든 반응조에서 95% 이상 진행되는 것으로 나타났다. 이때 반응조에 유입되는 TKN 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 용적부하량은 HRT가 1일로 운전된 control 반응조 그리고 No. 1, No.2반응조에서 각각 $1.089 \text{kgTKN/m}^3\text{-day}$, $0.906 \text{kgNH}_4\text{-N/m}^3\text{-day}$ 였으며 HRT가 1.5일로 운전된 No. 3, No. 4, No. 5반응조에서의 TKN 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 용적부하량은 각각 $0.726 \text{kgTKN/m}^3\text{-day}$, $0.604 \text{kgNH}_4\text{-N/m}^3\text{-day}$ 였다. 별도로 자료에 제시되지 않는 방법이지만 반응조 내에 감소되는 pH에도 불구하고 알칼리도를 보충하지 않는 방법으로 적정한 pH를 유지하지 않은 반응조의 운전 결과에 의하면 유출수에서 약 30~40%의 낮은 수준의 질산화 진행을 나타내었는데 이는 HRT를 1일로 유지한 부하량이 HRT를 1.5일로 유지한 다른 반응조에 비해 암모니아 부하량에서 50%이상 높게 유지되었고 질산화 반응시 감소하는 알칼리도를 충분히 보충되지 않아 반응조 pH가 5이하로 감소되어 질산화반응이 억제되었기 때문이다.

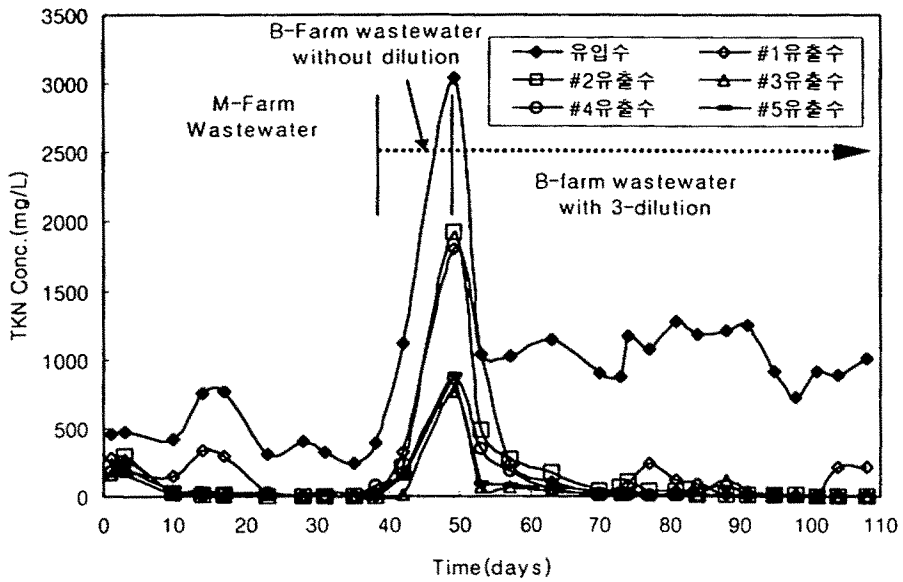


그림 4-34. 유입수와 각 반응조의 TKN 농도변화

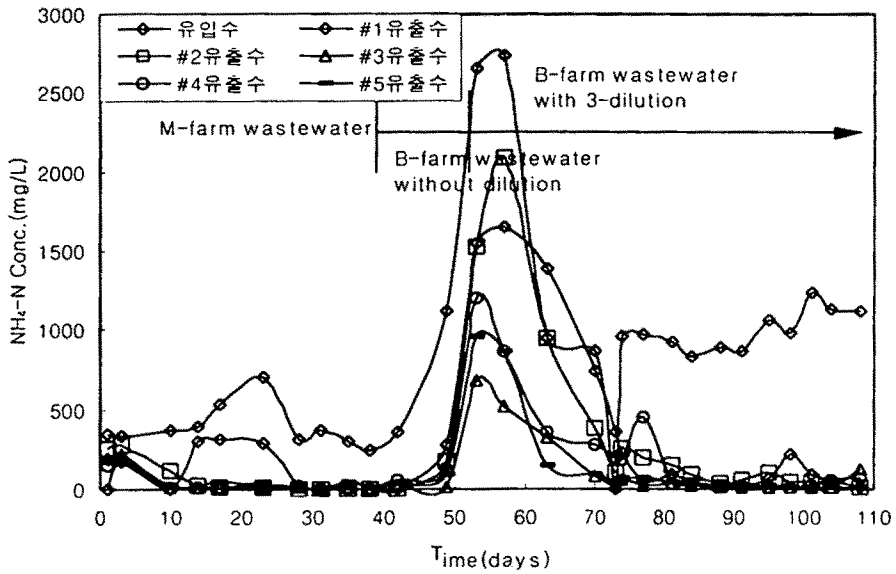


그림 4-35. 유입수와 각 반응조의 NH₄-N 농도변화

그림4-36과 그림4-37은 질산화반응이 진행되는 기간 동안 유출수의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도를 나타낸 것으로 실험시작 후 30일경에 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도가 급격히 증가하는 이유는 시료채취 장소를 변경하여 유입수 성상이 변화하였기 때문으로 사료된다. 각 반응조 번호에 따라 실험기간 중 평균 유출수 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도는 각각 3.13mg/L, 1.924mg/L, 0.783mg/L, 1.841mg/L, 0.167mg/L로 나타났으며 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 각각 842mg/L, 779mg/L, 926mg/L, 962mg/L, 1014mg/L로 나타났다. 고 농도의 유리 암모니아농도가 유입되면 유리 암모니아농도에 따른 질산화반응 억제기작이 진행되어 우선적으로 *Nitrobacter*가 억제되고 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 누적되는 결과로 하여 Free nitrous acid의 억제 기작이 시작된다. 이때는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter* 모두가 억제되는 단계에 도달되어 유출수에 암모니아 농도가 그대로 유출되는 경향으로 나타난다. 본 실험에 적용된 반응조 운전조건에서는 위와 같이 유리 암모니아농도 및 free nitrous acid에 의한 억제작용 뿐만 아니라 석출된 철염이 질산화반응에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 관찰되었다.

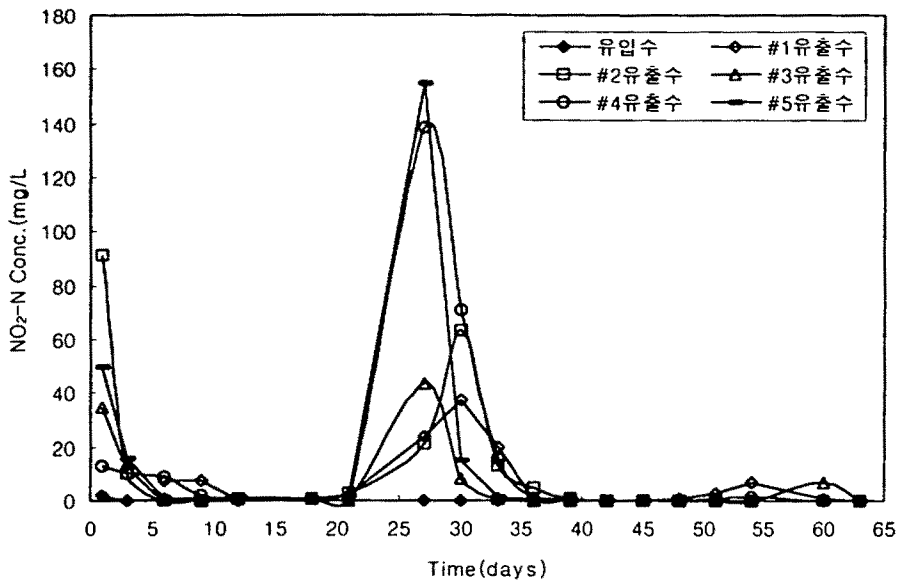


그림 4-36. 유입수와 각 반응조의 NO₂-N 농도변화

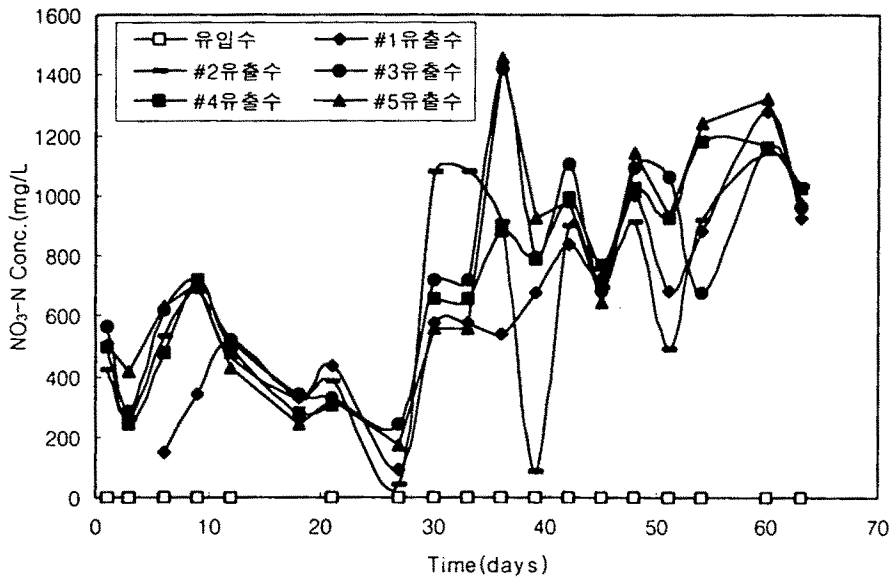


그림 4-37. 유입수와 각 반응조의 NO₃-N 농도변화

표 4-5. 활성슬러지 반응조의 유입수와 각 반응조의 유출수의 평균질소와 인의 평균농도

반응조 분석항목	원 수	반응조 유출 수				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
TKN (mg/L)	1089	170	108	37	71	34
NH ₄ -N (mg/L)	906	135	101	30	92	33
NO ₂ -N (mg/L)	0.117	3.13	1.924	0.783	1.841	0.167
NO ₃ -N (mg/L)	6.3	842	779	926	962	1014
T-P (mg/L)	80.17	63.9	60.48	24.98	13.51	10.23
PO ₄ -P (mg/L)	45.74	49.32	49.03	12.92	6.32	384.24
Tot. Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	1874.3	128	80	41	45	38

3) 석출된 철염이 슬러지 침강성 및 색도 제거에 미치는 영향

질산화반응이 진행된 반응조 No. 2, 철봉이 투여된 반응조 No. 3, No. 4, No. 5의 유입수 및 유출수의 TCOD, TKN농도 및 색도와 슬러지의 volume index를 측정하여 표 4-6에 나타내었다. 대조반응조인 반응조 No. 2와 1cm, 3cm, 5cm의 철봉길이가 투입된 반응조 각각에서의 T-Fe 농도는 13mg/L, 111mg/L, 133mg/L, 202mg/L으로 철농도가 증가함에 따라 색도의 제거 효율이 높고 슬러지 침강성이 우수한 것으로 나타났다. 철봉에서 석출된 철염은 응집제와 같이 입자상물질 뿐만 아니라 용존상물질도 제거한다. 분뇨와 양돈폐수에서 자주 발생하는 색도 유발물질인 Humic물질은 음이온을 띤 물질로서 철봉에서 석출된 양이온과 반응하여 철염슬러지와 흡착, 제거되기 때문에 특히 색도가 감소하였을 것으로 판단된다.

표 4-6. 철의 전기분해가 이루어진 반응조의 유출수 TCODcr, TKN, 색도 및 SVI

반응 조 분석항목	원수	반응조 유출수			
		No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
TCODcr(mg/L)	1002	257	233	277	217
TKN(mg/L)	1089	41	23	25	19
SVI(ml/g)	-	55	26	22	18
색도(ADMI)	1526	873	599	435	406

4) 철봉의 표면 분석

철이 전기분해되어 철이온이 석출될 때 철봉표면은 부식되고 포기조 내인이 철봉표면에 부착 될 가능성도 있다. 철봉 사용에 따른 철 표면상태의 변화와 인의 함유도를 파악하기 위하여 새 철봉과 사용된 철봉의 표면을 SEM을 이용하여 분석하였으며 EDX 분석도 병행하여 철 표면의 인 함유도를 측정하였다. 아래 그림 4-38은 철봉을 포기조에 투입하기 전과 투입하여 일정시간이 지난 후 철봉이 산화된 상태에서 생긴 철봉의 표면상태를 나타낸 것으로 그림에서 새로운 철봉표면에서는 매끄러운 상태를 보이지만 포기조에서 산화된 철봉의 표면은 거칠고 표면이 들출된 상태를 나타내고 있어 부식이 진행됨을 알 수 있었다. 한편 EDX를 통한 조사에서도 총 70.63%에서 비교된 철과 인 농도비는 65.75% : 4.88%를 나타내고 있었지만 새로운 철봉표면에서 조사된 원소는 대부분이 철이었다.

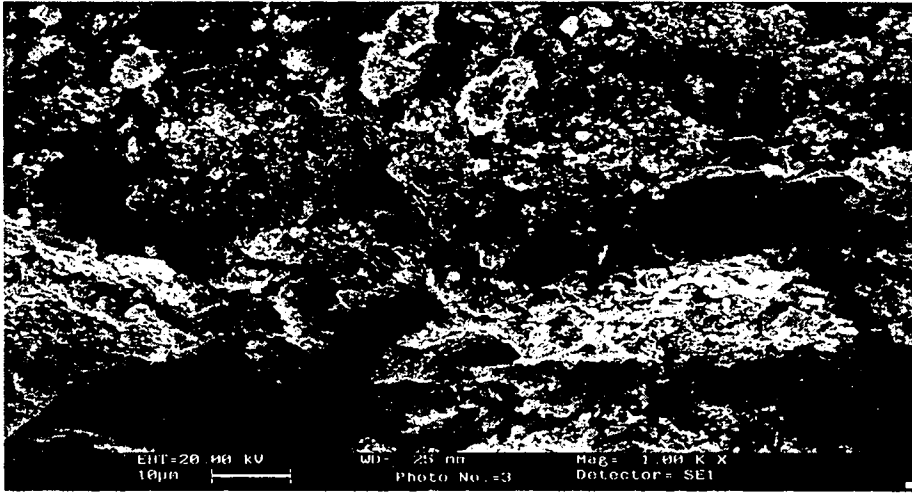
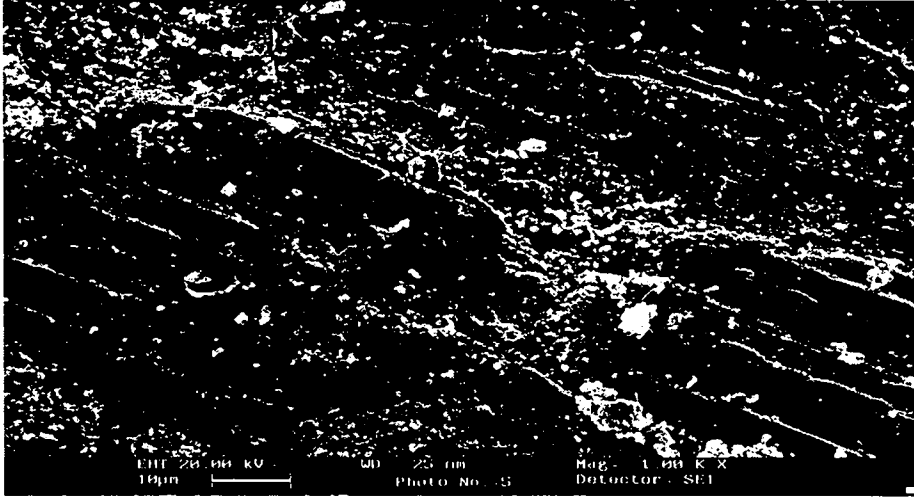


그림 4-38. 새로운 철봉과 사용된 철봉의 표면
 (위 그림 : 새로운 철봉표면, 아래 그림 : 사용 후의 철봉표면)

제 3 절. 활성슬러지공정에서 유기물질 제거 및 질산화 반응을 위한 최적 운전조건 도출

1. 서론

활성슬러지 반응조에서 철의 전기분해에 의해 석출된 철염은 흡착작용에 의해 인 화합물과 결합된 후 슬러지 인출시 잉여슬러지와 함께 제거된다. 따라서, 철염은 활성슬러지와 결합하여 침강성이 매우 좋은 플록을 형성하여야 높은 인 제거 효율을 얻을 수 있다. 인 제거 효율을 높이기 위해서는 잉여 슬러지 발생량과 석출된 철의 양이 일정한 비율로 이루어져야 한다. 이러한 비율이 맞지 않을 경우 인과 결합된 철염량의 증가되어 잉여슬러지 폐기량이 증가되면 질산화 박테리아에 영향을 미친다. 즉, 잉여슬러지 발생량이 증가되면 고형물체류시간을 단축시켜 슬러지 농도를 조정하여야 하는데 이때 슬러지 폐기량이 증가되면 질산화박테리아도 같이 폐기되기 때문에 질산화반응에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 고농도의 질소를 함유한 폐수는 SRT가 최소한 10 일 이상으로 유지될 때만 원활한 질산화반응이 진행된다고 알려져 있다. 따라서 철봉의 전기분해를 이용한 양돈폐수 처리공정에서 잉여슬러지 발생량에 미치는 변수를 효율적으로 관리하기 위한 방법을 조사할 필요가 있는데 이는 철의 전기분해를 이용한 인제거 공정설계 시 철염에 의한 슬러지발생량 증가를 고려할 필요성이 있기 때문이다. 양돈폐수는 유입수의 유기물 농도뿐 아니라 유기물의 성상 즉, 입자상 유기물질과 용존성 유기물질의 농도비의 변화가 심하여 유입수 고형물농도가 슬러지 발생량에 미치는 영향을 분석하여 유입수 유기물 성상변화에 따른 잉여슬러지 발생량을 예측할 수 있는 방안이 요구된다.

본 연구에서는 유입수 고형물질 농도가 유기물질 제거와 질산화 반응에 미

치는 영향을 분석하고 유기물질 제거와 질산화 반응을 위한 최적 조건을 도출하였다. 또한, 실험 자료를 통해 유입수 고형물질 농도와 질산화 반응이 미생물학적 동력학 계수인 생성계수(Y) 내생호흡계수(K_d)에 미치는 영향을 분석하고 유입수 고형물 농도에 따라 잉여오니 발생량을 예측할 수 있는 식을 도출하였다.

2. 실험장치 및 방법

유입수의 유기물 농도 변화와 질산화 반응이 잉여슬러지 발생량에 미치는 영향을 파악하고 유기물 제거와 질산화 반응을 위한 최적 운전조건 도출을 위해 1996년 5월 말부터 8월 중순까지 약 80여일 간 실험실 규모의 반응조를 운전하여 연구를 진행하였다. 그림 4-39는 본 연구를 위한 실험장치로서 총 9개의 활성슬러지 반응조로 구성되어 있으며 각 반응조는 무색 투명한 아크릴판으로 제작된 총용량 7L 크기로 포기조 5L와 침전지 2L로 구성되어 있으며, 포기조와 침전지는 슬러지가 자유롭게 순환되도록 가운데에 Baffle을 설치하여 분리되었다. 또한, 실내 온도가 낮은 기간에는 반응조에 온도조절장치를 설치하여 온도 범위를 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 내외로 유지시켰으며 실험은 하계에 수행되었기 때문에 실내 온도가 20°C 이상인 경우에는 온도 영향을 고려하기 위해 매일 온도 변화를 측정하였다. 또한, 포기조에는 슬러지 순환 및 산소접촉이 원활하도록 산기관을 설치하여 슬러지가 자유롭게 이동하도록 하였다. 반응조 식종슬러지는 선행된 실험과 같이 활성슬러지와 축산폐수처리장슬러지를 이용하여 순용시켜 사용하였다. 반응조 No. 1 ~ No. 6까지는 질산화반응을 억제하기 위해 매일 질산화 억제제(HACH, USA, Nitrification inhibitor Formula 2533TM)를 약 0.5g씩 투입하였으며, 감소한 알칼리도를 보충하지 않고 자연히 질산화반응이 억제되도록 하였다. 반응조 No. 7 ~ No. 9는 질산화 반응을 최대한 유도하기 위해 pH 자동조절기를 설치하였으며 유입수 TSS농도가 높게 유입될 경우에도 고형물 체류시간을 고려하여 슬러지 폐기를 다른 반응조 보다 적게 함

으로써 질산화 반응이 진행 되도록 하였다. 한편, 반응조의 수리학적체류시간은 질산화반응 최적조건을 고려하여 모든 반응조에 일정하게 1.5일로 운전하였으며, 고형물체류시간은 반응조 No. 1, No 2, No. 3은 각각 10일, 15일, 20일로 운전하였고, 반응조 No. 4, No 5, No 6 은 각각 5일, 10일, 15일로 운전하였으며, 반응조 No. 7, No. 8, No. 9 는 각각 10일, 15일, 20일로 운전하였다. 반응조 운전 시 원수의 고형물 농도를 최소화하기 위해 반응조 No. 1, No. 2, No.3 에는 운전기간 중 평균 고형물 농도를 약 160 ~ 400mg/L로 조절하여 주입하였다. 이때, 유입수 고형물은 양돈폐수 원수를 부직포로 여과하여 제거하였다. 반면, 반응조 No. 4 ~ No. 9에서는 유입수 고형물을 제거하지 않고 주입하였으며 pH는 7 ± 0.2 로 조정하였다. 이때, 유입수의 평균 고형물농도는 약 1600~3000mg/L로 유지되었다.

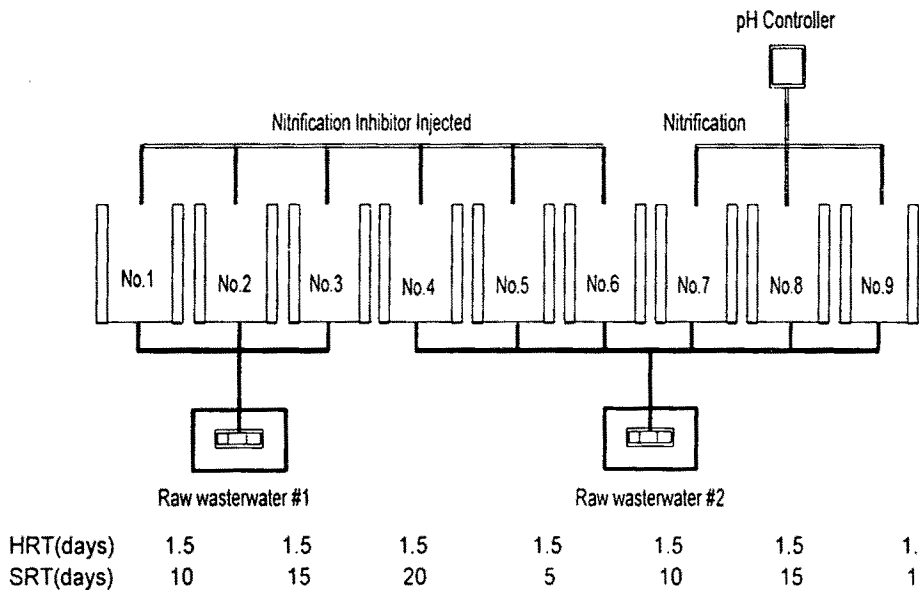


그림 4-39. 연속식 활성슬러지 반응조의 실험장치

3. 결과 및 고찰

가. 유입수의 TSS농도와 SRT에 따른 유기물질 제거효율

1) 유입수 TSS농도에 따른 유입수의 COD 및 T-N 농도 변화

활성슬러지 반응조의 유기물질 제거와 질산화 반응시 슬러지 발생량을 조사하기 위해 수행된 본 연구에서는 유입수의 고형물 농도를 인위적으로 조절하여 반응조에 주입하였다. 그림 4-40은 운전기간 중 유입수의 고형물 농도 변화를 나타내는 것으로 부직포 여과에 의해 고형물이 제거된 유입수는 고형물 농도가 평균 약 300mg/L로 유지되었고, 고형물이 제거되지 않은 유입수는 고형물 농도가 평균 약 1880mg/L로 유지되었다.

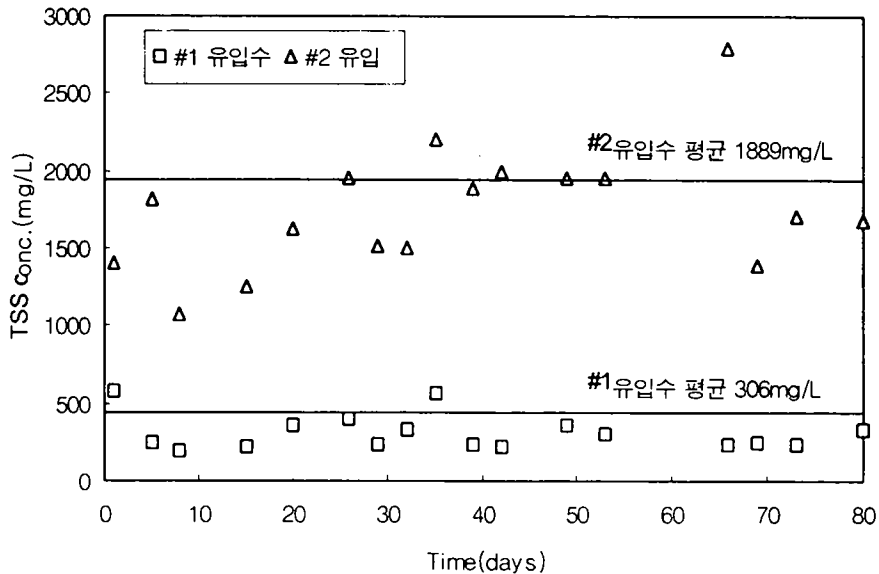


그림 4-40. 각 반응조 유입수의 TSS 농도 변화

양돈폐수에서 인 화합물은 대부분 분에서 발생되며 질소 화합물은 뇨에서 발생되기 때문에 양돈폐수의 고형물 발생원이 돈분이라고 할 때 고형물 농도 증가에 따른 영향은 질소 농도보다 인 농도가 더 클 것으로 예상된다. 따라서 유입수의 고형물질의 증가에 따른 질소 및 인의 농도 변화를 예측하기 위하여 유입수 고형물 농도에 따른 질소 및 인의 농도를 측정하였다. 또한, 입자상 유기물질이 가용화(solubilization)과정을 거쳐 미생물에 의해 이용될 수 있기 때문에 유입수의 TSS 1mg이 나타내는 입자상 CODcr농도도 조사하였다. 이 때 입자상 CODcr농도는 유입수 TCODcr농도와 SCODcr농도의 차이로 나타내었다.

그림 4-41과 그림 4-42는 운전기간 동안 사용된 유입수의 고형물 농도나 질소와 인, 그리고 입자상 CODcr의 비를 나타낸 것이다. 고형물 농도가 306 mg/L로 유지된 유입원수 No.1과 1889 mg/L로 유지된 유입원수 No.2에서 유입수 고형물 1mg당 입자상 질소의 양은 유입원수 No.1에서는 0.21mg이고 유입원수 No.2에서는 0.049mg으로 나타났다. 또한, 유입수 고형물 1mg 당 인의 양은 유입원수 No.1의 경우 0.071mg이고 No.2의 경우 약 0.053mg으로 나타났다. 유입수의 입자상 유기물질은 입자 크기에 상관없이 모두 비슷한 COD값을 나타내었으나 질소와 인은 작은 입자상의 유기물질에 높은 비율로 포함되어 있음을 알 수 있었다. 한편, 입자상 유기물질에 의한 COD는 TSS 1mg 당 약 1mg의 CODcr을 나타냄을 알 수 있었다.

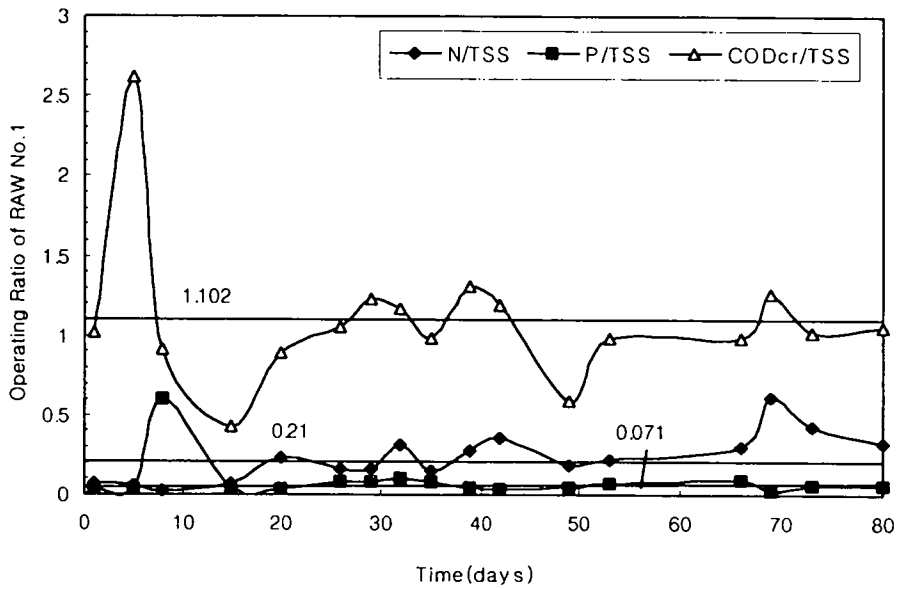


그림 4-41. 유입원수 No. 1의 유입원수 단위 고형물 당 CODcr, N, P의 비

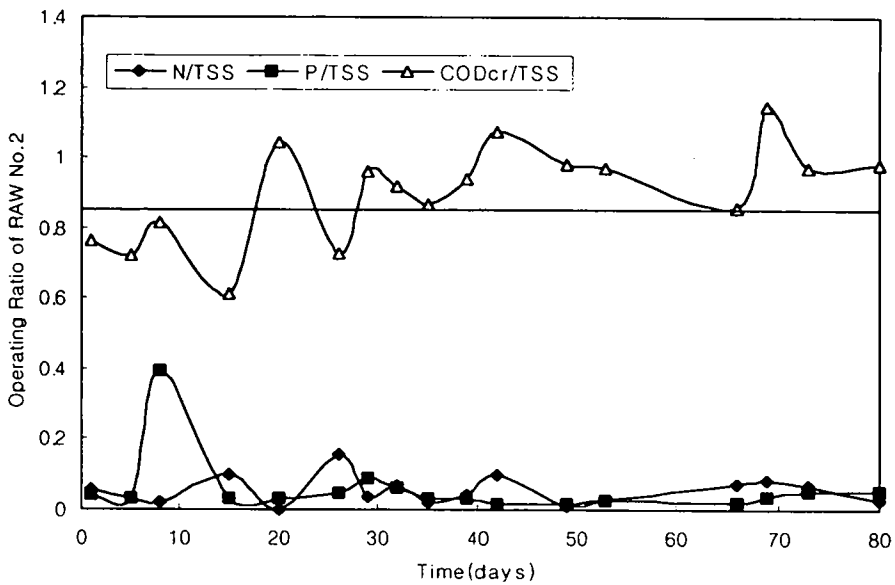


그림 4-42. 유입원수 No. 2의 유입원수 단위 고형물 당 CODcr, N, P의 비

2) 돈분의 혼합에 따른 유입수의 COD 및 T-N 농도 변화

유입수 고형물 농도에 따른 질소·인 농도의 영향을 조사하였지만 발생하는 고형물질이 어디서 채취되었느냐에 따라 질소·인 농도변화에 미치는 영향은 매우 달라진다. 유입수 고형물의 발생원 별 성분분석을 통해 향후 탈질 반응 실험시 부족한 탄소원을 보충하기 위한 제반자료로 활용하고자 실험을 수행하였으며 또한 실험 결과는 슬러지 발생량을 조사하는데 고형물의 영향을 파악하기 위한 기본 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

양돈폐수 처리장의 저류조에서 채취한 고형물농도가 약 5960 mg/ℓ인 고형물을 각 1L 비이커에 10, 50, 100, 150, 200, 300mℓ씩 투입한 후 약 10분간 교반하여 TSS, TCODcr, SCODcr, TKN 농도를 측정된 결과를 표 4-7에 나타내었으며 유입수 고형물 내에 존재한 C/N 비는 3.9mgTCODcr/mgTKN로 나타났다. 단위 TSS 1mg이 나타내는 CODcr값은 평균 약 1.102로서 그림 4-43과 그림 4-44에서처럼 유입된 원수의 TSS와 같은 성상임을 알 수 있었다.

표 4-7. 양돈폐수 처리장 저류조 고형물 성분분석

분석항목 (mg/L)	고형물 투입량 (mg/L)						
	원수	10ml	50ml	100ml	150ml	200ml	300ml
TSS	5960	42	214	440	560	850	1140
TCODcr	7040	72	421	637	864	1160	1700
SCODcr	1440	20	72	128	188	224	328
(TCODcr-SCODcr)/TSS	0.94	1.23	0.97	1.15	1.20	1.10	1.20
TKN	1786.3	23.35	80.56	168.12	280.2	297.01	431.51
TCODcr/TKN	3.94	3.08	5.23	3.78	3.08	3.91	3.94

돈분에 의한 고형물의 영향을 조사하기 위해 수분함량이 약 25.12%이고, 휘발성고형물이 돈분 무게의 약 24%정도인 돈사에서 채취한 돈분을 약 1L 비이커에 증류수로 희석한 후 각 항목을 측정된 결과를 아래 표 4-8과 같이 나타내었다. 돈분을 희석하였을 때 TSS 농도는 약 730mg/L로 나타났으며, 고형물 1mg이 미치는 CODcr의 값은 1.33mg(TCODcr-SCODcr)/mgTSS이며, 질소와 인 농도에 대한 영향은 각각 0.062mg(TKN-NH₃)/mgTSS, 0.036mg(TP-PO₄-P)/mg TSS으로 나타났다. 한편, 돈분의 경우는 C/N 비가 약 10mgTCODcr/mgTKN로 측정되었다. 돈분의 경우는 입자상 고형물이 인 농도에 대한 영향보다 질소 농도에 미치는 영향이 더 높았다. 이는 앞서 처리장 저류조에서 채취한 고형물을 이용한 실험결과 단위 고형물 당 발생하는 질소와 인농도 비율에서 인의 농도에 미치는 영향이 더 크게 나타났지만 돈분을 이용한 실험에서는 오히려 인농도보다 질소농도에 미치는 영향이 더 크게 나타났다. 이는 돈사에서 채취한 돈분은 입자에 포함된 인과 질소가 가수분해되는 시간적, 환경적인 조건이 형성되지 못하고 노상에 방치된 상태였지만, 저류조에서 채취한 고형물은 질소의 경우 암모니아화(Ammonification)가 상당히 진행되어 폐수에 용출되어 고형물의 질소농도에 대한 영향이 돈분보다 낮은 것으로 판단된다.

표 4-8. 희석된 돈분의 성상 분석

분석항목	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	TKN (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	TCODcr (mg/L)	SCODcr (mg/L)	TCODmn (mg/L)
농도	730	390	115.47	70.05	1169	193	251
분석항목	TP (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	TBOD ₅ (mg/L)	SBOD ₅ (mg/L)	수분 (%)	VS (%)	SCODmn (mg/L)
농도	36.9	10.44	600	235	25	24	13.6

3) 유입수 고형물 농도와 SRT에 따른 유기물질 제거효율

유입수의 고형물 농도와 질산화 반응이 잉여슬러지 발생량에 미치는 영향을 조사하기 위해서 수행한 본 연구에서 수리학적 체류시간은 모든 반응조에서는 1.5일로 운전되었으며, 고형물체류시간은 반응조 No. 1, No. 2, No. 3는 각각 10일, 15일, 20일로 운전하였고 반응조 No. 4, No. 5, No. 6는 각각 5일, 10일, 15일로 운전하였으며 반응조 No. 7, No. 8, No. 9는 각각 10일, 15일, 20일로 운전하였다. 이와 같은 운전 조건을 표 4-9에 나타내었다.

표 4-9. 반응조 운전 조건

반응조 운전조건 및 분석항목	유입 수1	Nitrification Inhibited (solids reduced)			유입 수2	Nitrification Inhibited (solids retained)			Nitrification Proceeded (solids retained)		
		No. 1	No. 2	No. 3		No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
TSS(mg/L)	306	59	56	72	1889	102	74	71	108	152	111
VSS(mg/L)	214	-	-	-	1060	-	-	-	-	-	-
MLSS(mg/L)	-	1057	1495	1745	-	2045	2918	3554	3887	4381	4884
MLVSS(mg/L)	-	860	1243	1306	-	1703	2460	2990	3006	3376	3700
F/M (kgTBOD ₅ / kgMLVSS · day)	-	0.257	0.178	0.169	-	0.264	0.183	0.150	0.149	0.133	0.121
유기물 용적부하 (kgTBOD ₅ /m ³ day)	-	0.221			-	0.449					
MLSS/MLVSS	-	0.81	0.83	0.75	-	0.83	0.84	0.84	0.77	0.77	0.75
SVI(mg/L)	-	62	64	59	-	35	49	45	48	57	35
HRT(day)	-	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SRT(day)	-	10	15	20	-	5	10	15	10	15	20
온도 (°C)	24 ± 2 °C										

또한 그림 4-43부터 그림 4-46에서는 상기 제시된 운전조건에 대한 실험 결과를 나타낸 것으로 반응조 No.1, No.2, No.3은 고형물 농도가 약 306mg/L인 유입수가 유입되었으며 운전기간 중에 MLSS농도는 각각 1057mg/L, 1495mg/L, 1745mg/L로 유지되었다. 유입수의 평균 TCOD농도는 1194mg/L로 반응조 유기물 용적부하는 $0.786\text{kgTCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이었으며 유출수 TCOD농도는 반응조 번호대로 각각 343 mg/L, 320 mg/L, 310 mg/L로서 평균 약 71%, 73%, 74%의 제거효율을 나타냈으며, SCOD의 경우 유입수의 평균농도는 903mg/L이고 유출수 평균 SCODcr 농도는 반응조 번호순서에 따라 각각 271mg/L, 258mg/L, 253mg/L로서 제거효율은 평균 약 69%, 71%, 72%로 나타났다. 또한, TCODmn의 제거효율은 각각 57%, 56%, 60%로 나타났으며, SCODmn경우도 53%, 56%, 56%의 제거효율을 나타냈다. 유입수 TBOD₅의 농도는 평균 464mg/L로 반응조 BOD용적부하는 $0.221\text{kgBOD}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이었으며 유출수 BOD농도는 30 mg/L, 21mg/L, 23 mg/L로 각각 94%, 95%, 95%의 제거효율을 나타냈다. 이와 같이 운전기간 중 유입수고형물 농도를 낮게 유지한 반응조 No. 1~No. 3에서는 고형물 체류시간이 증가할수록 BOD의 제거 효율은 큰 차이를 나타내지 않았으나, CODcr과 CODmn의 제거효율은 고형물질 체류시간에 따라 미미한 증가율을 나타내었다. 유입수의 평균 TSS농도는 306mg/l이고, 유출수 TSS농도는 반응조 번호순서대로 59mg/L, 56mg/L, 72mg/L로 나타났다. 유입수 TSS농도가 낮게 유지될 경우 실험에 적용된 수리학적 체류시간 내에서 고형물체류시간이 유기물질 제거에 미치는 영향은 미미하였으나 유출수 TSS 농도는 슬러지 농도가 높게 유지된 반응조에서 높게 나타나 고형물체류시간을 적절하게 유지해야 함을 알 수 있었다.

반응조 No.4, No. 5, No. 6은 고형물 농도가 약 1889 mg/L로 높게 유지한 유입수를 이용하여 운전된 반응조들로서 운전기간 중에 반응조 MLSS 농도는 각각 2045 mg/L, 2913 mg/L, 3554 mg/L로 나타났다. 유입수의 TCODcr 농도는 2631mg/L로 반응조의 용적부하는 $1.754\text{kgTCODcr}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이었으며, 반응조 번

호대로 유출수의 평균 TCODcr 농도는 438 mg/L, 354 mg/L, 325 mg/L으로 나타나 제거효율은 각각 83%, 97%, 88%으로 나타냈으며, SCODcr 경우도 유입수의 평균농도는 825mg/L로 고형물 농도가 약 306mg/L이었을때보다 더 낮게 유입되어졌고, 유출수의 SCODcr 평균농도는 각각 329 mg/L, 279 mg/L, 239 mg/L로 나타나 평균 약 60%, 66%, 71%의 제거효율을 나타냈으며 TCODmn의 경우도 제거효율은 모든 반응조에서 약 76%을 나타냈으며 SCODmn경우는 비슷하게 83%의 제거효율을 나타냈다. 그리고, 유입수의 TBOD의 평균농도는 944mg/L로 반응조의 BOD 용적부하는 0.449kgBOD/ m³ · day로서 유출수의 BOD 농도는 각 반응조에서 각각 38 mg/L, 29 mg/L, 26 mg/L의 농도로 유출되었고 제거효율은 약 96%, SBOD의 경우는 약 94%을 나타내 BOD에서는 거의 비슷한 제거효율을 보였다. 위의 결과 유입수의 고형물 농도가 높게 유지되는 경우 유기물질 제거효율은 유입수 유기물질의 농도가 높아 고형물체류시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 고형물질 농도가 낮게 유입되는 반응조 No. 1~No. 3 과 같이 BOD제거효율의 차이는 거의 없었지만 COD경우는 고형물질 농도가 낮은 유입수가 유입된 반응조와 같이 고형물체류시간이 증가함에 따라 제거효율이 약간 증가하는 경향을 보여주었다. 한편, 유출수 TSS농도는 반응조 순서에 따라 각각 102mg/L, 74mg/L, 71mg/L로 나타나 SRT가 증가할수록 유출수 고형물질 농도는 감소하는 경향을 보였다.

반응조 No. 7, No. 8, No. 9는 질산화 반응을 유도한 반응조로서 유입수 고형물질 농도가 높게 유지된 반응조 No. 4, No. 5, No. 6에 주입된 원수가 주입되었다. 반응조 고형물체류시간에 따라 MLSS 농도는 각각 3887mg/L, 4381 mg/L, 4884mg/L로 유지되었다. 유입수의 평균 TCODcr의 농도는 2631mg/L로 반응조의 용적부하는 1.754kgTCODcr/m³ · day이었으며, 유출수의 평균 TCODcr의 농도는 각각 295mg/L, 277mg/L, 273mg/L로 나타나 제거효율은 모든 반응조에서 90% 내외로 나타났으며, SCODcr의 경우는 197mg/L, 192mg/L, 180mg/L로 나

타나 모든 반응조에서 제거효율은 77% 내외로 나타났다. 유출수의 TCOD_{mn}의 농도는 각각 144mg/L, 144mg/L, 130mg/L로 나타나 제거효율은 약 83 %내외로 나타났으며 SCOD_{mn}의 농도는 각각 40mg/L, 67mg/L, 54mg/L 농도를 나타내었다. TBOD경우는 모든 반응조에서 약 95% 내외의 제거효율을 나타냈다. 유입수 고형물 농도가 높게 유지되는 반응조 No. 7, No. 8, No. 9에서도 유기물질 제거효율은 고형물체류시간이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 유출수 고형물 농도는 각각 108mg/L, 152mg/L, 111mg/L로 나타나 유출수 고형물 농도는 질산화반응을 억제한 반응조 No. 4, No. 5, No. 6보다 높게 나타났다. 실험기간 중 각 반응조의 평균 유기물 제거효율은 표 4-10에 나타내었다.

모든 반응조에서 MLVSS/MLSS비는 약 0.75~0.84로 나타났고 고형물체류시간이 연장될수록 유기물 제거효율이 높았으며 높은 유입수 고형물질 농도에서도 질산화반응이 진행되는 경우 유기물제거 효율이 높은 것은 슬러지발생량이 증가되어 활성슬러지에 의한 유기물 분해가 더 높았기 때문으로 판단된다.

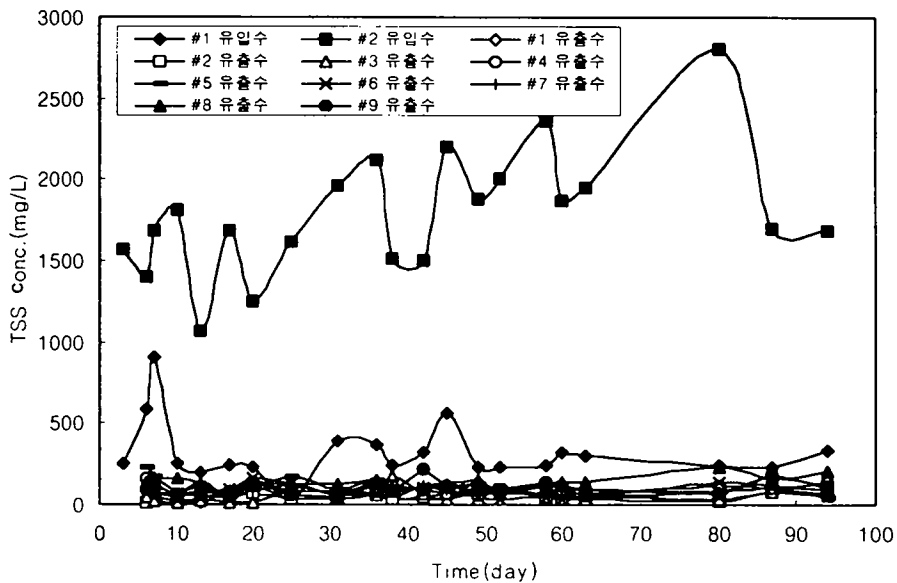


그림 4-43. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 TSS 농도 변화

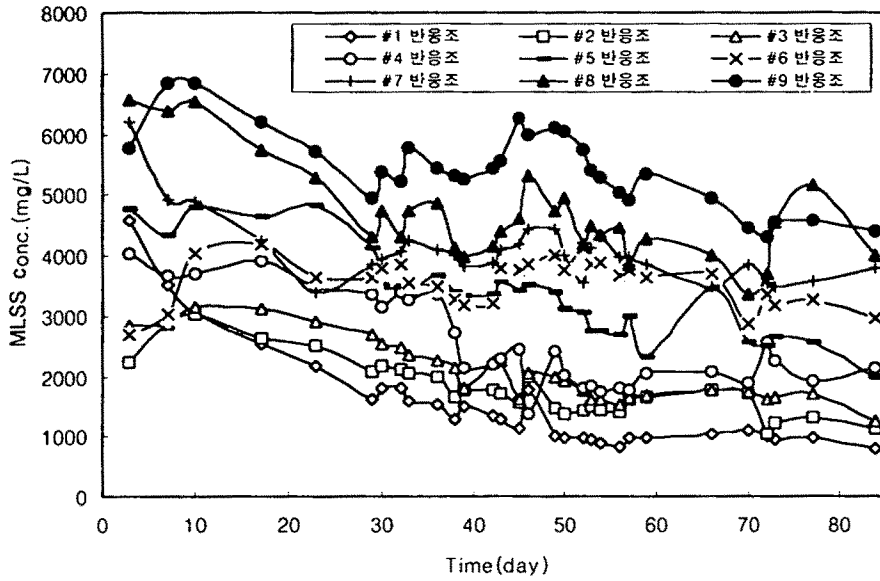


그림 4-44. 운전기간 중 각 반응조 내 MLSS의 농도 변화

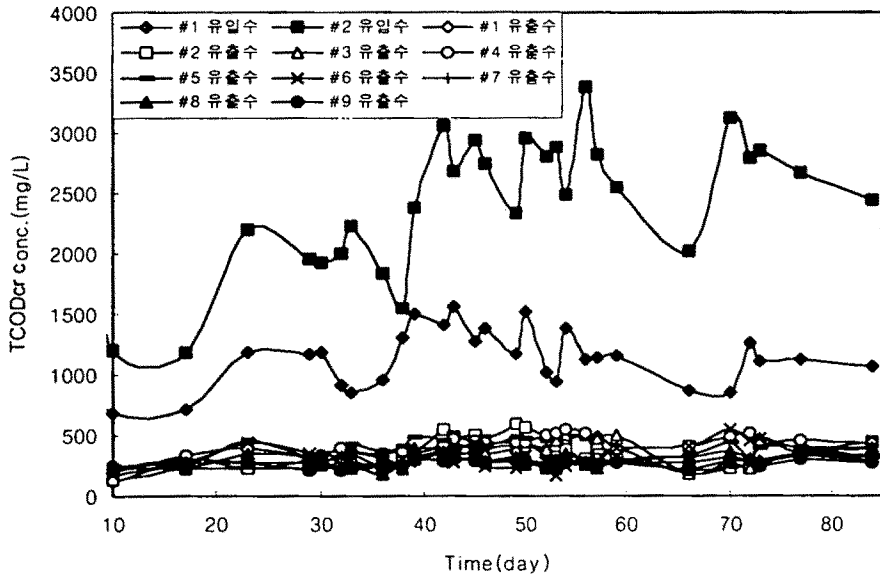


그림 4-45. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 TCODcr 농도 변화

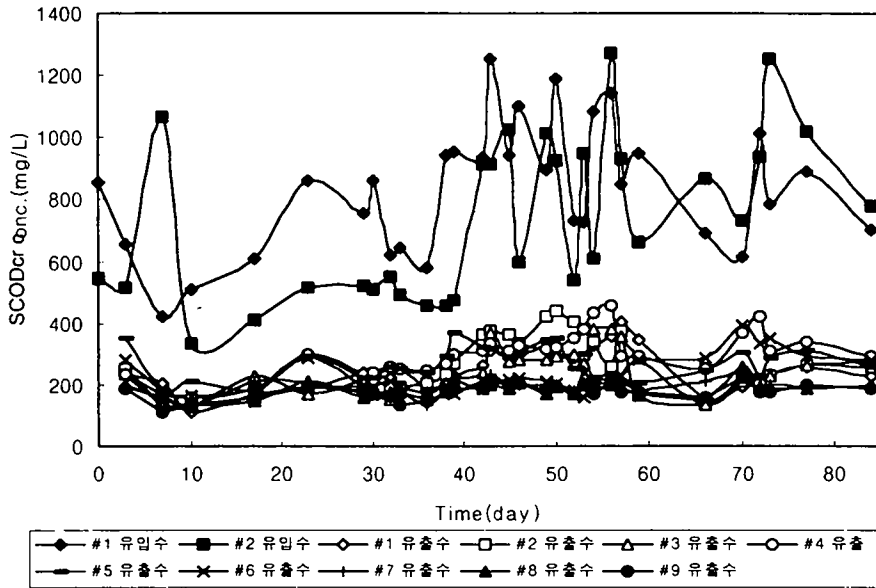


그림 4-46. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 SCODcr 농도 변화

표 4-10. 유입수 고형물질 농도 및 운전조건에 따른 유기물 제거효율

반응조 운전조건 및 분석항목	유입 수 1	Nitrification Inhibited (solids reduced)			유입 수 2	Nitrification Inhibited (solids retained)			Nitrification Proceeded (solids retained)		
		No. 1	No. 2	No. 3		No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
		TCOD _{cr} (mg/L)	1194	343		320	310	2631	438	354	325
제거효율(%)		(71.3)	(73.2)	(74.0)		(83.4)	(86.6)	(87.7)	(88.8)	(89.5)	(89.6)
SCOD _{cr} (mg/L)	903	271	258	253	825	329	279	239	197	192	180
제거효율(%)		(70.0)	(71.4)	(72.0)		(60.1)	(66.2)	(66.2)	(76.1)	(76.7)	(78.2)
TCOD _{mn} (mg/L)	398	172	176	159	790	206	192	172	144	144	130
제거효율(%)		(56.8)	(55.8)	(60.0)		(73.9)	(75.7)	(78.2)	(81.8)	(81.8)	(83.5)
SCOD _{mn} (mg/L)	288	135	125	126	278	47	46	48	40	67	54
제거효율(%)		(53.1)	(56.6)	(56.3)		(83.1)	(83.5)	(82.7)	(85.6)	(75.9)	(80.6)
TBOD ₅ (mg/L)	464	30	21	23	944	38	29	26	32	36	35
제거효율(%)		(93.5)	(95.5)	(95.0)		(96.0)	(96.9)	(97.3)	(96.6)	(96.2)	(96.3)
SBOD ₅ (mg/L)	290	10	14	11	290	18	13	22	7	6	6
제거효율(%)		(96.6)	(95.2)	(96.2)		(93.8)	(95.5)	(92.4)	(97.6)	(97.9)	(97.9)

나. 활성슬러지 공정의 질산화 반응

질산화 반응을 억제한 반응조(No.1~No.6)와 질산화반응을 유도한 반응조(No.7~9)에서 반응조 운전기간 중 유입수의 TKN농도는 각각 778mg/L, 866mg/L로 일정하게 유지되었다. 그림 4-47은 각 반응조에서의 TKN 농도의 변화를 나타내었는데, 질산화 반응을 유도한 반응조 No.7, No. 8, No. 9에서 유출수 TKN 농도는 7.55mg/L, 6.64mg/L, 6.45mg/L로 질산화반응은 HRT가 1.5일, SRT가 각각 10일, 15일, 20일때 모두 99%이상 진행되었으나, 질산화반응을 억제한 반응조 No. 1~No. 6에서는 유출수 TKN농도가 각각 613.3 mg/L~698 mg/L로 미생물이 호흡과정에서 세포합성에 사용한 질소를 고려하지 않으면 유입수 TKN농도에 대해 각 반응조 모두 약 20%~30%의 질산화반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 특

히, 질산화반응을 억제한 경우 유입수의 TSS의 농도가 높고 SRT가 증가할 수록 질산화반응이 진행되는 경우가 종종 관찰되었다. 이는 유입수 고형물농도가 높고 SRT가 긴 경우에는 질산화반응이 어느 정도 진행됨을 알 수 있었다.

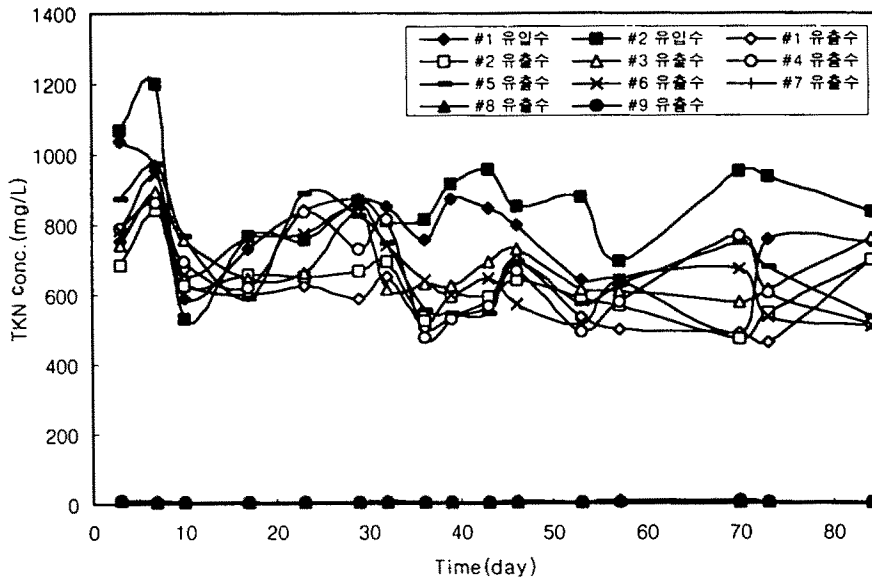


그림 4-47. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 TKN 농도 변화

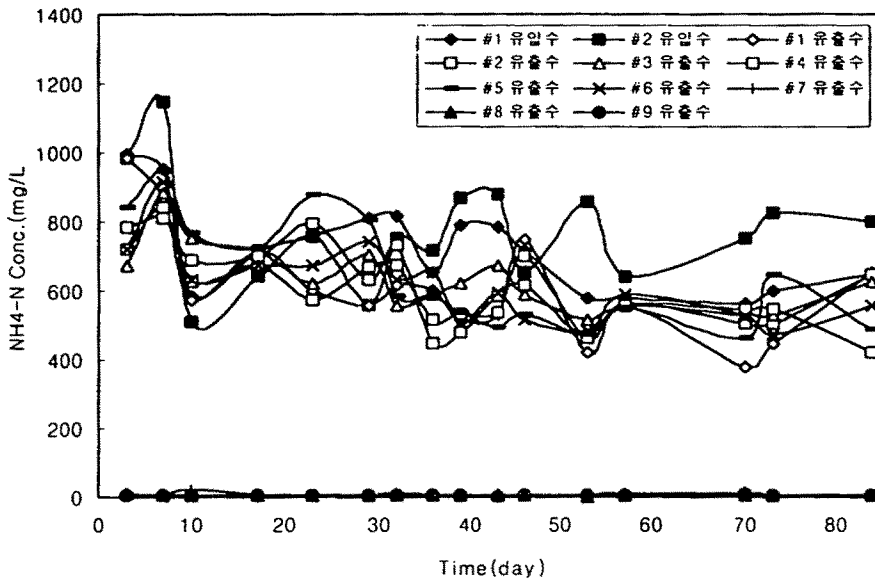


그림 4-48. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도 변화

특히, 그림 4-49와 같이 질산화반응을 억제한 반응조 유출수에서 운전기간 중 약 40일 경부터 60일까지 아질산성 질소 농도가 높게 나타났는데 이는 질산화 억제제를 투여하였지만 반응조의 미생물 농도가 높게 유지될 수 있도록 SRT를 높게 유지하여 운전하고 온도가 높게 유지되어 질산화반응이 부분적으로 일어났기 때문으로 판단된다. 실험결과 질산화 반응이 일어나기 위해서는 수리학적 체류시간이 1.5일로 유지하고 고형물체류시간을 10일 이상 유지해야 함을 알 수 있었다. 또한, 유입수에 입자상 유기물질이 고농도로 유입되어도 위와 같은 조건에서 질산화 반응이 거의 완벽하게 일어남을 알 수 있었다. 각 반응조 유입수와 유출수의 평균 질소농도는 표 4-11에 나타내었다.

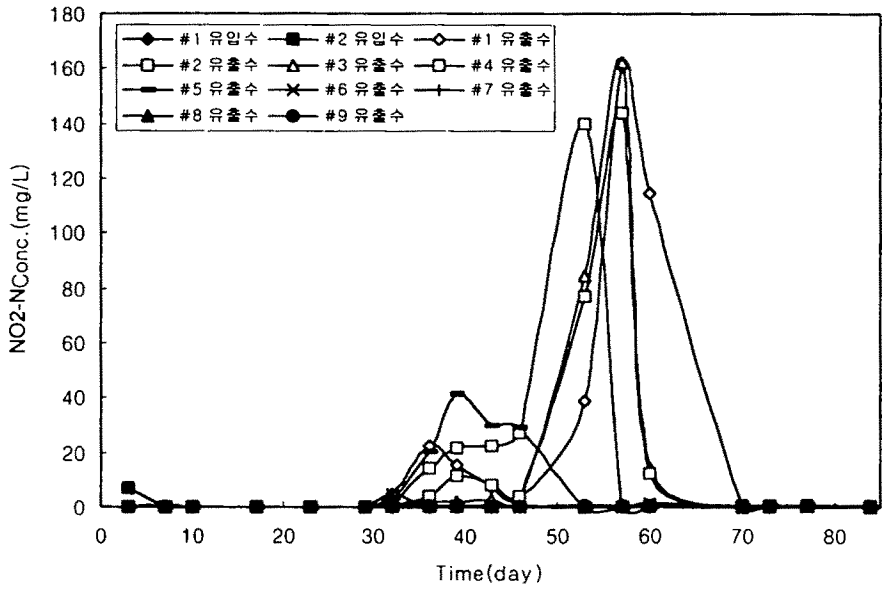


그림 4-49. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 NO₂-N 농도 변화

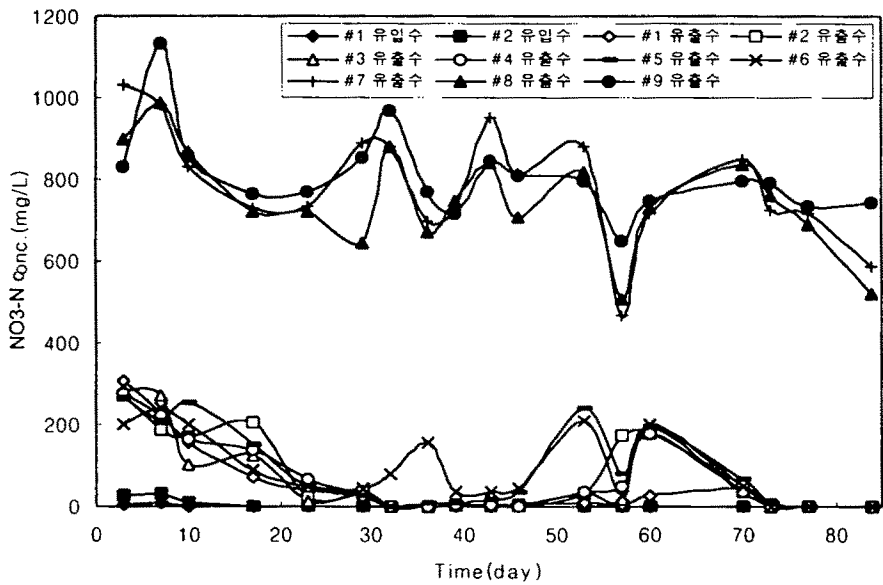


그림 4-50. 운전기간 중 유입수 및 각 반응조 유출수의 NO₃-N 농도 변화

표 4-11. 유입수 고형물질 농도 및 운전조건에 따른 질소농도 변화

반응조 분석항목	유입수 1	Nitrification Inhibited (SOLIDS reduced)			유입수 2	Nitrification Inhibited (SOLIDS retained)			Nitrification (SOLIDS retained)		
		No. 1	No. 2	No. 3		No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
TKN(mg/L)	778	613.3	628.62	689	866	660	698	679	7.55	6.64	6.45
NH ₄ -N (mg/L)	721	611.5	609.17	634.68	772.24	612.86	645.07	618.34	6.02	5.98	5.99
NO ₂ -N (mg/L)	0.136	21.75	13.53	16.013	0.501	15.39	7.48	0.569	0.397	0.369	0.363
NO ₃ -N (mg/L)	0.918	52.44	77.76	64.67	4.076	66.98	92.09	94.51	792.22	754.07	811.24
T-P(mg/L)	53.12	75.15	66.32	71.67	144.36	106.13	116.13	140.87	112.61	105.95	117.5
PO ₄ -P (mg/L)	29.69	39.63	36.05	37.86	59.74	62.06	67.42	72.05	69.68	69.99	68.49
Alkalinity (mg/L)	923	500	396	471	1011	397	372	206	117	134	135
온도(℃)	24 ± 2 ℃										

그림4-51은 각각의 반응조에서의 질산화율을 나타내었는데, 질산화 억제제를 투여한 반응조에서도 질산화 반응이 약 20%정도 진행되는 것으로 나타났는데 이는 반응조들의 SRT를 높게 유지하고 온도가 비교적 높게 유지되어 질산화 미생물이 생존하고 활동하기에 좋은 조건이 유지되었기 때문으로 사료된다. 하지만 질산화억제제를 투여하지 않은 반응조에서는 거의 완벽하게 질산화가 일어나는 것으로 나타났다. 또한 그림 4-52는 질산화반응이 유도된 반응조 #7, 8, 9에서 NH₄-N 부하에 따라 MLSS 단위 gram MLSS당 일일 제거되는 NH₄-N의 양을 나타내었다. 암모니아 부하량이 증가할수록 단위 g MLVSS당 일

일 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거량은 증가되는 것으로 나타났으며 암모니아 부하량이 $4.09\text{NH}_4\text{-Ng/day}$ 인 경우 미생물에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거율은 $0.17\text{gNH}_4\text{-N/gMLSS}$ 로 매우 높게 나타났는데 이는 유입원수가 양돈폐수로 유기물질이 대부분 미생물에 의한 분해 가능한 물질로 구성되어 있을 뿐 아니라 유기물질과 암모니아의 농도비가 비교적 낮아 반응조미생물에 질산화미생물의 점유율이 높게 유지되고 온도 및 pH 등 조건을 질산화 미생물에게 유리하게 유지되었기 때문으로 사료된다.

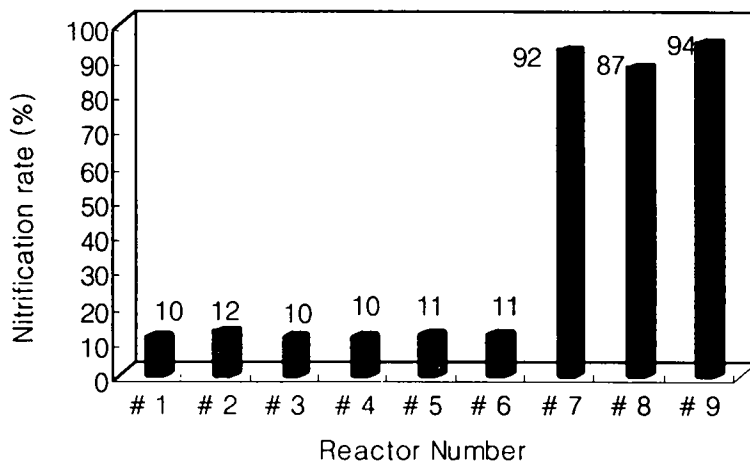


그림 4-51. 반응조 운전조건에 따른 각 반응조의 질산화율

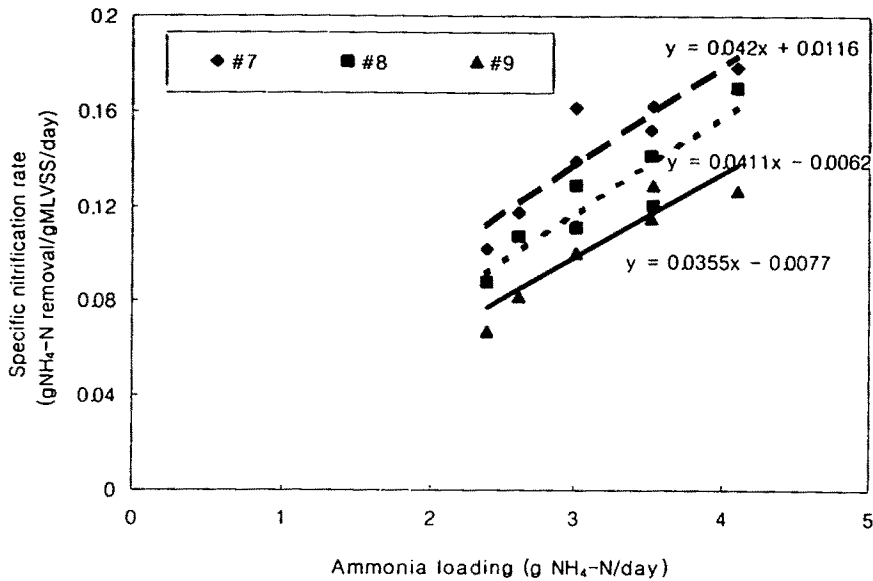


그림 4-52. 유입 NH₄-N 농도부하에 따른 미생물의 질산화율

다. 활성슬러지공정의 동역학계수 도출 및 슬러지 발생량 산정

슬러지 발생량은 미생물의 유기물 소모량에 대한 생성과 미생물의 내생 호흡에 따라 결정되며 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\Delta X = Y (\text{SCOD}_{\text{cr}}) - K_d (\text{MLVSS})$$

윗 식에서 미생물생성계수인 Y와 내생호흡계수 K_d를 구하기 위하여는 그림 4-53에 나타난 것처럼 전체 처리시스템 내 물질수지식으로 도출하여 얻을 수 있다. 이때, 미생물 물질수지식을 전개하기 위해서는 2가지 가정이 필요하다. 첫째, 미생물의 반응은 포기조인 반응조에서만 진행된다. 둘째, 미생물 평균체류시간을 계산하는데는 단지 반응조에 존재하는

슬러지만을 고려한다.

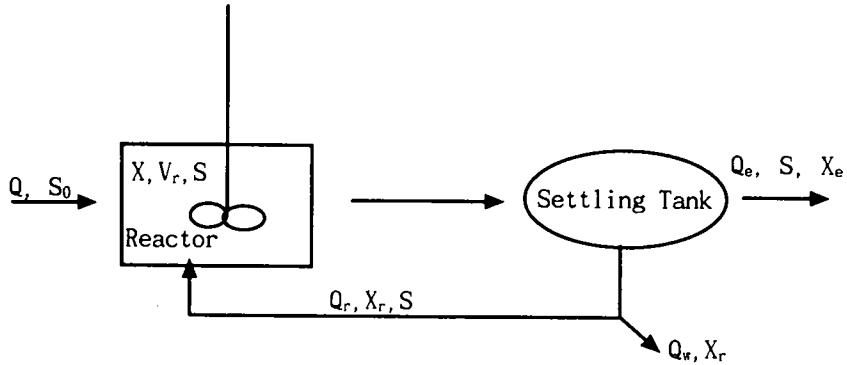


그림 4-53. 미생물 반응과 폐기가 이루어지는 활성슬러지공정의 모식도

포기조 내의 미생물량 변화율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V(dx/dt) = Y_t (SCOD_i - SCOD_e)Q - K_d XV - [X_r Q_r + X_e(Q_e - Q_r)]$$

V = 포기조 부피 (L)

dx/dt = 단위시간당활성미생물의 증식속도, (mg/l/day)

Y_t = 활성미생물의 유기물합성계수, (mgMLSS/mg제거된 COD)

$TCOD_i$ = 유입수의 총유기물농도, (mg/l)

$SCOD_i$ = 유출수의 용해성 유기물농도, (mg/l)

Q_i = 유입유량, (l/day)

K_d = 활성미생물의 내생호흡계수, (day^{-1})

X = 포기조내 활성미생물농도, (mg MLSS/l)

X_r = 잉여슬러지의 활성슬러지의 농도, (mg MLSS/L)

Q_r = 잉여슬러지 유량, (l/day)

X_e = 유출수의 부유물질농도, (mg MLSS/L)

이때, 활성슬러지 반응조는 정상상태에 도달하여 미생물의 농도가 일정하게 유지되므로 $dX/dt=0$ 으로 놓고 양변을 폭기조 체적, V 로 나누면 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$\frac{X_v Q_v + X(Q_e - Q_i)}{XV} = Y_t \frac{(SCOD_i - SCOD_e) Q}{XV} - K_d$$

이때 고�형물 체류시간은 $SRT = V X / [X_v Q_v + X_e (Q_i - Q_v)]$ 로 놓고 V/Q 를 수리학적체류시간, T 로 놓으면 다음과 같은 식이 전개될 수 있다.

$$SRT = \frac{VX}{(X_v Q_v + X_e(Q_i - Q_v))} = \frac{VX}{\Delta X}$$

$$1/SRT = Y_t (SCOD_i - SCOD_e) / (X \cdot T) - K_d$$

본 연구에서는 양돈폐수와 같이 유입수의 고�형물농도가 높은 폐수의 슬러지 발생량을 예측하고자 유입수와 유출수의 SCOD_{cr} 농도를 적용하여 슬러지 발생량(Y)과 내생호흡계수(K_d)를 그림 4-54를 작성하여 구하였고 유입수의 TCOD를 이용하여 구해진 슬러지 성장계수 및 내생호흡계수를 표 4-12에 나타내었다. 이를 위해 유입수의 고�형물농도가 낮게 유지한 반응조 No. 1 ~ No. 3, 유입수의 고�형물농도를 높게 유지한 반응조 No. 4 ~ No. 6, No. 7 ~ No. 9으로 구분하였고, 또한 유입수의 고�형물이 질산화반응 유·무에 따라 슬러지 발생량에 미치는 영향을 조사하기 위해 질산화반응을 억제한 반응조 No. 1 ~ No. 3, No. 4 ~ No. 6와 질산화반응을 유도한 No. 7 ~ No. 9로 구분하여 실험을 수행하였다. 반응조 No. 1 ~ No. 3는 유입수의 평균 TSS농도를 306mg/L로 유

지하였고, 반응조 No. 4 ~ No. 6, No. 7 ~ No. 9는 유입수의 평균 TSS농도를 1889mg/L로 유지하였다. 표 4-11에 있는 SCODcr 농도를 윗식에 대입하여 슬러지 발생량(Y)과 내생호흡계수(Kd)를 구해 표 4-13에 나타내었다. TSS 농도가 낮은 유입수가 유입되고 질산화 반응이 억제된 반응조에서의 Y와 Kd값은 각각 0.282mgMLVSS produced / mgSCODcr removed, 0.04day⁻¹로 나타났고, TSS 농도가 반응조로 높게 유입되고, 질산화반응을 억제한 반응조의 Y와 Kd값은 각각 2.12mgMLVSS produced / mgSCODcr removed, 0.21day⁻¹, TSS 농도가 반응조로 높게 유입되고 질산화반응이 진행된 반응조의 Y와 Kd값은 각각 2.233mgMLVSS produced / mgSCODcr removed, 0.20day⁻¹ 나타나 유입수의 고형물 농도가 높을수록 그리고 질산화반응을 유도한 반응조에서 미생물 생성계수가 증가됨을 알 수 있었다. 또한 표 4-12의 결과를 가지고 슬러지 발생량을 계산하기 위한 일반식을 다음식과 같이 나타내었다. 이때 유입수 고형물이 반응조 내에서 일부는 산화되어지고 일부는 슬러지로 전환된다고 가정하였다.

$$P_x \text{ (g MLSS/d)} = \frac{Y_t * (SCOD_{inf.} - SCOD_{eff.})}{MLVSS/MLSS(1 + k_{ds} \theta_c)} * Q + \frac{(TSS_{inf.} - TSS_{eff.})}{1 + k_{dt} \theta_c} * Q$$

Yt = 용존 유기물질을 이용한 미생물에 의한 합성계수
(mgMLSS/mg 제거된 COD)

k_{ds} = 미생물의 내생호흡계수(day⁻¹)

SCOD_{in} = 유입수의 용존성 유기물질농도(mg/L)

SCOD_{eff} = 유출수의 용존성 유기물질농도(mg/L)

TSS_{in} = 유입수의 총고형물농도(mg/L)

TSS_{eff} = 유출수의 총고형물농도(mg/L)

θ_c = 고형물 체류시간(day)

k_{dt} = 고형물질이 유입된 반응조의 미생물의 내생호흡계수(day⁻¹)

표 4.12는 전체 반응조에서 실측 슬러지 생산량과 상기 식을 이용한 예측 슬러지 생산량을 나타내었는데, 반응조 No.1, 2, 3에서는 예측치를 기준으로 1~15%정도의 차이를 보였고, 반응조 No.4,5,6에서는 다른 반응조에 비해 높게 나타났는데, 이론치 기준으로 20~28%의 차이를 보였다. 또한 반응조 No.7,8,9에서는 이론치보다 실측치가 다소 높게 나타났으나 차이는 4% 내외의 차이를 보였다.

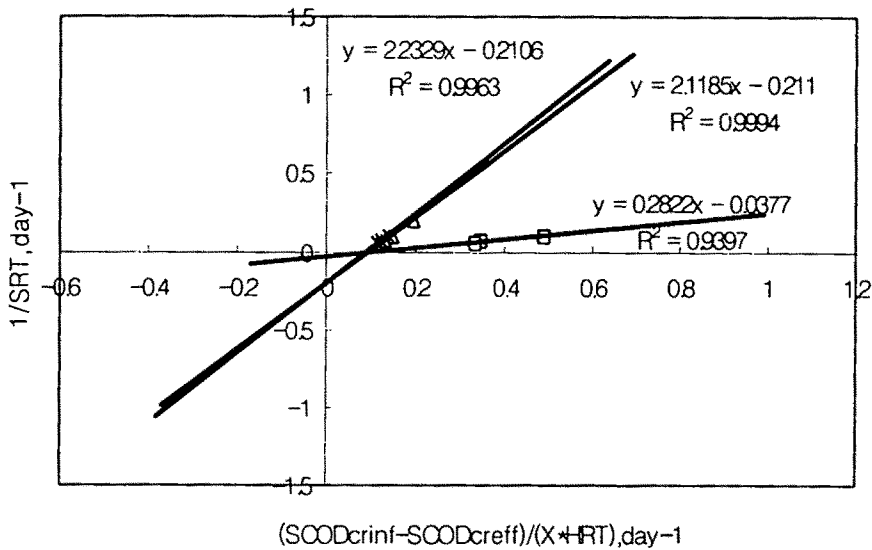


그림 4-54. SCODcr을 기준으로 한 미생물 생성계수와 내생호흡계수 결정

표 4-12. 미생물 생성계수와 내생호흡계수 결정

Conditions of reactors Basis and Items	Nitrification Inhibition, Solids reduced (≈ 306 mg/l)			Nitrification Inhibition, Solids retained (≈ 1889 mg/l)			Nitrification Solids retained (1889 mg/l)		
	mg MLVSS produced /mg influent TSS (basis : SCODcr inf - SCODcr eff)	-			0.669 mg MLVSS			0.778mg MLVSS	
SCODcr inf - SCODcr eff	Y=0.282, Kd=0.04			Y=2.12, Kd=0.21			Y=2.233, Kd=0.20		
TCODcr inf - TCODcr eff	Y=0.196, Kd=0.05			Y=0.396, Kd=0.15			Y=0.417, Kd=0.17		

표 4-13. 슬러지 발생량에 대한 실측치와 예측치의 비교

Conditions of reactors Basis and Items	Nitrification Inhibition, Solids reduced (≈ 306 mg/l)			Nitrification Inhibition, Solids retained (≈ 1889 mg/l)			Nitrification Solids retained (1889 mg/l)		
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
반응기									
예측치 (mgMLSS/day)	852	712	646	3664	2614	2020	2627	1972	1641
실측치 (mgMLSS/day)	739	702	610	2863	2042	1670	2720	2050	1709

제 4 절. 탈질 및 탈인을 위한 무산소·호기공정의 최적 운전조건 도출

1. 서론

무산소·호기공정을 이용한 생물학적 질소제거와 호기반응조에서 철의 전기분해에 의해 석출된 철염을 이용하여 인을 제거하는 처리공정 개발이 본 연구의 궁극적인 목적이다. 선행된 실험을 통해서 얻어진 질산화 반응을 위한 최적운전조건 및 인 제거의 최적 운전조건을 무산소·호기공정에 적용하여 유기물질 및 질소와 인을 동시에 제거할 수 있는 처리시스템의 설계변수 및 최적 운전조건을 도출하도록 하였다.

생물학적 질소제거 공정은 질산화와 탈질화과정으로 구분되는데 이와 같은 질산화 및 탈질화과정이 수행되기 위해서는 처리시스템 내에 무산소·호기 상태가 적절히 유지되어야 한다. 호기반응조에서는 질산화 박테리아에 의해 암모니아성 질소가 산화되어 $\text{NO}_2\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 전환된다. 이와 같은 질산화물은 무산소 상태인 반응조로 순환되어 탈질화가 발생된다. 탈질화과정에서는 유입 폐수 중의 유기물이 유기 탄소원으로 이용되거나 유입수중의 C/N 비가 낮은 경우 외부로부터 메탄올, 에탄올, 아세트산, 혐기성 소화액 등과 같은 유기 화합물을 보충해야 할 필요가 있다. 이때 탈질시 필요한 이론적인 C/N 비는 이미 연구가 수행되어 도출된 바 있으며, 일반적으로 메탄올을 유기물로 사용했을 경우 C/N 비가 2~3이상일 때 탈질 반응이 진행되며 적절한 질소제거효율을 얻을 수 있다고 한다. 이외에도 탈질에 영향을 미치는 인자로는 용존산소농도, 온도, pH, 알칼리도 등을 고려하여야 한다.

미생물을 이용하여 인을 제거하기 위해서는 혐기공정에서 미생물의 인방출, 호기공정에서는 미생물의 인 과잉섭취를 이용한 혐기·호기공정을 이용하기도

한다. 이와 같은 인제거 방법은 호기성반응조에서 질산화가 일어날 경우 반응 슬러지에 질소 산화물이 미생물의 인 방출에 방해 물질로 작용하기 때문에 포기조에서 인 과잉섭취에 지장을 주는 것으로 보고되어 있어 효과적인 인 제거가 이루어지지 않고 있다. 그러나, 본 연구에서는 철의 전기분해에 의해 석출된 철염으로 인 화합물을 제거하기 때문에 이를 고려하지 않고도 무산소·호기공정을 이용하여 질소와 인을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

본 공정은 질소와 인을 동시에 제거하는 공정으로서 무산소조와 철의 전기분해가 적용된 호기 반응조로 구성되어 있고 실험에 앞서 무산소조 체류시간을 도출하기 위해 회분식 실험으로 탈질속도를 측정하였다. 그 후 무산소·호기공정을 연속적으로 운전하여 철의 전기분해를 통해 석출된 철염에 의한 인 제거효율과 무산소·호기공정에 의한 질소제거 효율을 분석하였다. 이 때, 슬러지 반응율에 따른 최적 운전조건도 함께 도출하였다. 그리고, 무산소·호기공정에서 도출된 반응율을 적용하여 유입수의 C/N 비 변화에 따른 탈질효과를 분석하였다.

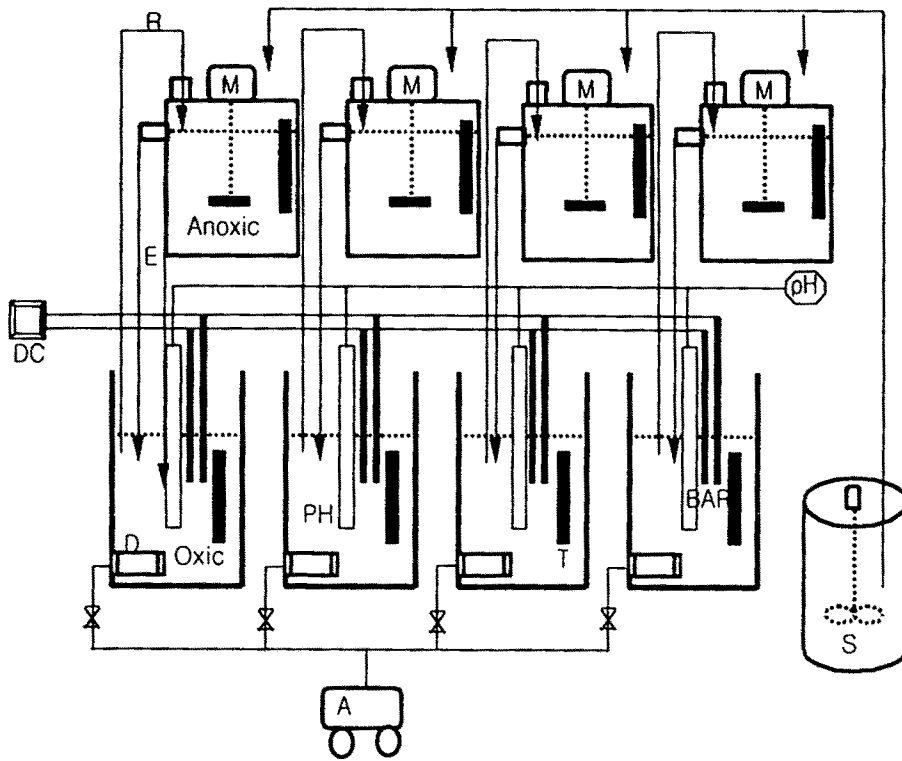
2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치는 무산소·호기 공정으로 구성되어 있으며 반응조 재질은 무색 투명한 아크릴을 사용하였다. 무산소조는 탈질화 속도와 적정 체류시간을 알아보기 위해 유효용적 5L의 원통형 반응조로 제작되었으며 무산소상태를 유지하기 위해 반응조 상단에 덮개를 설치하였다. 또한, 미생물과 유입수 및 반응 슬러지와 원활한 접촉을 위해 변속 가능한 교반기를 설치하여 수면의 교반이 없을 정도인 70 rpm으로 교반을 실시하여 완전혼합이 이루어지도록 하였다. 탈질화를 위해 포기조 하단으로부터 슬러지 혼합액의 반송을 위해 직경 6mm인 파이프를 설치하여 무산소조로 반송되어질 수 있도록 설치하였다. 초기 교반속도는 산소전달이 되어지지 않도록 서서히 교반하였으

나 스킵과 유사한 상태의 부유 슬러지가 무산소조에 부상하여 그 이후부터는 슬러지 혼합이 잘 진행되도록 교반속도를 빠르게 유지하였다. 반응조는 용량이 5L와 2L인 포기조와 침전지를 Baffle로서 나뉘어져 있으며 침전지 하부에 농축된 슬러지는 자유로이 포기조 내 유입, 혼합되도록 하였다. 또한 탈질화 반응을 유도하기 위하여 정량펌프를 이용해 포기조 내 혼합액을 무산소조로 반응시켰으며 반응율은 목적에 따라 변경되었다. 그리고, 질산화 반응으로 인해 감소한 알칼리도를 보충하기 위해 pH 자동조절장치를 설치하여 알칼리도를 보충하고 반응조 내의 pH를 7 ± 0.2 로 유지하였다. 또한, 온도조절장치를 설치하여 반응조의 온도를 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 연속식 무산소·호기공정을 운전하기에 앞서 무산소조의 체류시간을 도출하기 위해 용량이 3L인 회분식 반응조를 사용하였는데, 이것 또한 반응조 내 미생물 혼합이 유지되도록 교반시켰으며 무산조의 식종슬러지는 질산화 반응이 진행되는 반응조의 슬러지와 도시하수 처리장의 슬러지를 1 : 1로 혼합한 후 약 2주일 동안 질산화 반응이 진행된 유출수와 양돈폐수를 1 : 1로 혼합한 혼합액을 이를 간격으로 주입하였다. 이와 같이 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도가 800mg/L인 혼합액을 주입하여 활성슬러지를 순응 및 적응시킨 후 질산화가 일어난 반응조 유출수와 양돈폐수를 1 : 1로 혼합한 혼합액을 주입한 후 24시간 동안 주기적으로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도를 측정하여 미생물에 의한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 제거속도를 산출하였다. 이와 같은 회분식 실험은 SCOD와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 각각 1832mg/L, 440mg/L의 농도를 지닌 시료와 SCOD와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 각각 678mg/L, 317mg/L인 시료로 나누어 실험하였다.

그림 4-55는 연속식 무산소·호기공정의 실험장치를 나타내었는데, 총 4개의 반응조 중 대조반응조 No. 1을 제외한 3개의 무산소·호기반응조에 직경이 3mm이고 길이가 5cm인 철봉을 투여하고 3V의 직류 전압을 적용하였다. 운전 초기에는 철봉이 투여된 반응조에서 포기조의 T-Fe농도를 측정하여 철이 증가되는 것을 확인하였고 철봉의 균일한 철 석출을 고려하여 철봉에 1.5V의

전류가 흐르게 하였다. 이때 철봉의 보호막과 불균일한 산화과정이 진행되면 전압을 3V로 승압하여 철봉 표면이 일정하게 산화되도록 하였다. 포기조에 투입된 철봉의 전극은 12시간을 주기로 전환하였다. 또한 표 4-14는 무산소·호기공정의 질소와 인 제거를 위한 운전 조건을 나타내었는데 운전시작 후 30일 동안은 유입수의 SCOD_{cr}농도와 TKN농도가 각각 평균 830mg/L, 963mg/L로 유입되어 C/N비가 0.9내외로 낮게 유지되어 탈질 반응이 잘 진행되지 않아 운전시작 후 30일경부터 돈분을 여과하여 여과액을 유입수에 혼합하여 사용하였고 이때의 SCOD_{cr}의 평균농도가 1943mg/L로 2배 이상 증가하여 C/N비를 2~3으로 유지시켜 실험을 수행하였다. 전체 반응조의 호기성반응조 부피를 기준으로 HRT는 1.5일, SRT는 15일로 고정하여 운전하였고, 반응조 No. 2, No. 3, No. 4는 슬러지의 내부반송율을 100%, 200%, 300%로 변화를 주어 탈질의 영향을 평가하였다. 또한 반응조 No. 1은 반응조 No. 2의 대조군으로 철의 전기분해를 수행하였을 때의 유기물질 및 질소제거, 인 제거의 특성 및 영향을 평가하고자 수행하였으며, 슬러지 내부반송율은 100%로 운전하였다.



- | | |
|-----------------------------|-----------------|
| D : Diffuser | T : Thermometer |
| S : Wastewater storage tank | DC : DC adaptor |
| pH : pH controller | PH : pH sensor |
| BAR : Iron Bar (dia=3mm) | R : Return line |

그림 4-55. 무산소·호기공정의 실험장치

표 4-14. 무산소·호기공정의 운전조건

운전조건 및 분석항목		반응조			
		반응조 유입수			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
TSS(mg/L)	돈분 투입전	1915			
	돈분 투입후	6610			
	총운전기간	3793			
TCOD _{cr} (mg/L)	돈분 투입전	2274			
	돈분 투입후	8001			
	총운전기간	4728			
SCOD _{cr} (mg/L)	돈분 투입전	830			
	돈분 투입후	1943			
	총운전기간	1307			
TKN(mg/L)	돈분 투입전	963			
	돈분 투입후	823			
	총운전기간	904			
T-P(mg/L)	돈분 투입전	170			
	돈분 투입후	186			
	총운전기간	181			
MLSS(mg/L)	돈분 투입전	5518	7293	7164	6756
	돈분 투입후	7325	11262	11075	10095
	총운전기간	5363	6978	6962	6572
SRT(day)		15	15	15	15
호기반응조 부피 대비 HRT (day)		1.5			
내부 반송율		100	100	200	300
Iron bar		×	○	○	○

3. 결과 및 고찰

가. 회분식 무산소반응조를 이용한 탈질속도 및 체류시간 도출

연속식 무산소·호기공정을 운전하기 전에 무산소조의 체류시간을 도출하기 위해 24시간 동안 실시한 회분식 실험결과를 그림 4-56에 나타내었다. 반응조의 MLSS의 평균농도는 4000mg/L로 유지되었고 SCODcr의 농도가 1832mg/L인 유입수와 678mg/L인 유입수로 나누어 탈질속도를 측정하였다. 탈질속도는 SCODcr의 농도 변화가 거의 없는 시점에 탈질이 정지되었다고 가정하고 NO₃-N 농도를 측정하여 계산되었다. 고형물 농도가 높은 유입수를 이용하여 탈질속도를 측정한 결과에서 반응조의 초기 SCODcr의 농도가 1832mg/L인 경우는 실험시작 16시간이 지난 후 SCODcr의 농도 변화가 거의 보이지 않았는데 이때 NO₃-N농도로 환산한 제거량은 1465mg로 나타나 탈질속도를 구하면 0.0046 mgNO₃-N removed/mgMLSS·hr로 나타난 반면에 초기 SCODcr의 농도가 678mg/L로 비교적 낮은 고형물농도를 나타낸 유입수의 경우도 또한 실험시작 14시간이 지난 후 SCODcr의 농도 변화가 거의 보이지 않았는데, 이때 제거된 NO₃-N의량은 800mg으로 탈질속도는 0.0029mgNO₃-N removed/mgMLSS·hr로 나타났다. 상기의 결과를 토대로 TKN의 농도가 1000mg/L내외인 양돈폐수가 호기성 반응조에서 질산화가 80%이상 진행된다고 가정하면, 무산소조의 체류시간은 탈질속도가 0.0029mgNO₃-N removed/mgMLSS·hr의 경우, 2.9일의 체류시간이 요구되고, 0.0046mg NO₃-N removed/mgMLSS·hr의 경우는 1.8일이 요구된다. 하지만, 이전에 수행된 활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 질산화 및 인 제거 연구에서 유입수의 TKN 용적 부하량이 0.726kgTKN/m³-day로 유입될 때, MLSS농도가 8522mg/L의 반응조가 질산화를 97%로 매우 높게 나타나 이 MLSS농도를 8000mg/L로 가정한 후 탈질속도가 0.0029mgNO₃-N removed/mgMLSS·hr일때의 무산소조의 체류시간은 약 1.4일로 계산되어 실제 반응조에는 이보다 약 10%정도의 여유를 둔 1.5일을 적용하였다. 또한 탈질속도가 0.0046 mgNO₃-N removed/mgMLSS·hr이라면 무산소조의 체류시간이 0.91일로 산출되어 반응조의 부피가 35%정도 감소될 것으로 예상된다. 따라서 미생물이 직접 기

질로 이용 가능한 용존성 유기물질의 농도가 탈질 속도에 영향을 미치므로 탈질 속도를 향상시키기 위해서는 무산소조에 유기산 등과 같은 생분해 가능한 유기물질을 투입해야 할 것으로 판단된다. 또한 유입수에 용존성 유기물질 함유비가 높아져 탈질 속도가 증가되면 무산소조의 수리학적체류시간도 보다 감소될 수 있을 것으로 사료된다.

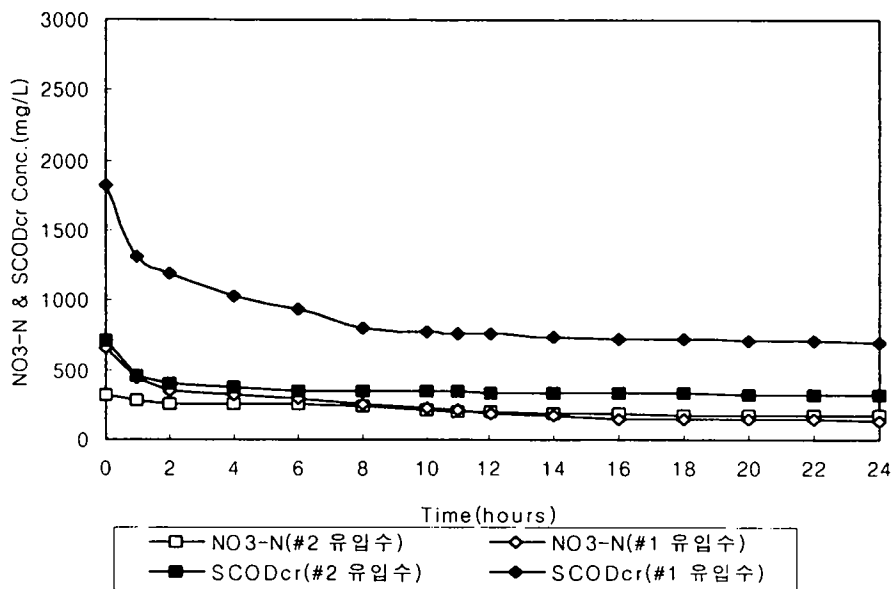


그림 4-56. 회분식 무산소 반응조의 탈질 속도

나. 유기물질 제거효율

무산소·호기공정에서 철의 전기분해에 의한 유기물질, 질소 및 인 제거 효율을 분석하기 위해 반응조 No. 2, No. 3, No. 4에서는 철봉을 포기조에 투입하였고 반응조 No. 1은 대조 반응조로서 포기조에 철봉을 투입하지 않았다. 운전기간중 슬러지 반송율은 반응조 No. 1, No. 2, No. 3, No. 4에 따라 각각 100%, 100%, 200%, 300%로 유지하였으며 운전기간 중 무산소·호기 반응조의

MLSS농도는 평균적으로 각각 5363mg/L, 6978mg/L, 6962mg/L, 6572mg/L로 유지되었고 이 때 MLSS/MLVSS 비는 약 0.77~0.88로 나타났다. 운전시작 후 약 30일 경부터 반응조 내 MLSS농도가 급격히 증가하는 경향을 보였는데 이는 C/N 비가 1내외로 유기탄소원의 부족으로 인해 질소제거율이 20%이하로 매우 저조하여 C/N비를 3이상으로 높이기 위해 돈분을 투입하였기 때문이다.

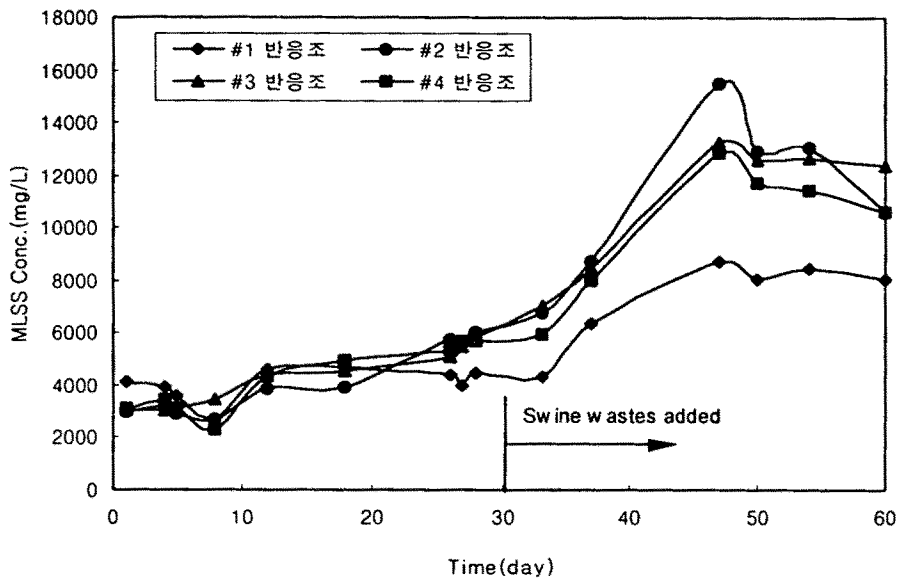


그림 4-57. 각 반응조의 MLSS 농도변화

그림 4-58은 운전기간 중 무산소·호기 반응조의 유입수 및 유출수 TSS농도 변화를 나타낸 것으로 유입수 TSS농도 변화는 반응조 MLSS 농도변화와 유사한 경향을 보였으며 운전시작 후 30일 동안의 유입수의 평균 TSS농도는 1948mg/L이었으나 그 이후부터 돈분을 투입하였을 때의 유입수의 TSS평균 농도는 6408mg/L로 매우 높게 유입되었다. 반면 유출수의 평균 TSS농도는 반응조에

6408mg/L로 매우 높게 유입되었다. 반면 유출수의 평균 TSS농도는 반응조에 따라 각각 102.6mg/L, 186.3mg/L, 130.6mg/L, 125.5 mg/L로 유입수의 농도 변화에 상관없이 일정하게 유출되었다. 상기 결과에서 철분을 투여하지 않은 대조 반응조인 No. 1의 처리수 TSS농도가 가장 낮게 나타난 것은 반응조 No. 1의 MLSS농도가 평균 5363mg/L로 다른 반응조에 비해 낮게 유지되었고 슬러지 침강성이 양호하였기 때문으로 사료된다.

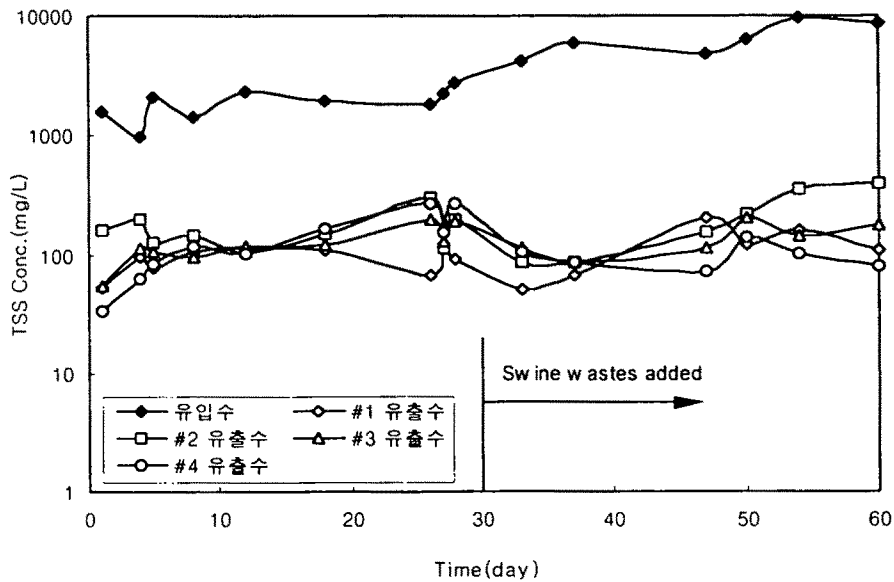


그림 4-58. 유입수와 각 반응조의 유출수의 TSS농도 변화

그림 4-59, 그림 4-60은 유입수와 각 반응조의 유출수의 CODcr농도 변화를 나타낸 것으로 TCODcr의 경우에서도 운전 시작 후 30일 동안은 유입수 평균농도가 2274mg/L로 부하변동이 다소 적게 나타났으나 돈분 투입 후의 평균농도는 8001mg/L로 증가되었고 부하 변동폭이 매우 크게 나타났다. 이때 돈분 투

입 전의 TCODcr의 용적부하율은 1.52g/L·day이었고, 돈분 투입 후의 TCODcr의 용적부하율은 5.33으로 매우 높게 증가되었다. 반면 SCODcr의 경우 돈분 투입 전의 평균농도가 830mg/L로 TCODcr농도의 36%정도를 차지하였으나 돈분 투입 후의 농도는 1307mg/L, TCODcr농도 대비 13%정도로 이는 돈분의 COD 유발 물질의 대부분이 용존된 상태이기 보다는 고형물의 상태로서 존재하는 것으로 나타났으며, 유입수의 TCODcr 농도와 SCODcr 농도는 양의 비례 관계를 보이지는 않았다. 반면 유출수의 평균 TCODcr은 돈분 투입전·후에 상관없이 반응조 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 350mg/L, 460mg/L, 344mg/L, 315mg/L로 비교적 안정적으로 유출되었고 이에 따른 제거 효율은 각각 92%, 90%, 93%, 93%을 나타내었다. 또한 각 반응조 유출수의 평균 SCODcr농도는 각각 264mg/L, 309mg/L, 241mg/L, 235mg/L로 제거 효율은 각각 79%, 76%, 81%, 82%로 나타났다. 이처럼 심한 유입수의 부하 변동에도 불구하고 유출수의 CODcr농도가 안정적으로 나타난 것은 HRT를 1.5일로 길게 유지하였기 때문으로 사료된다. 그림 4-61은 무산소조를 거친 후 포기조로 유입되기 전 유출수의 SCODcr의 농도 변화를 나타낸 것으로 운전초기에는 각 반응조의 운전조건에 따른 유출수의 농도 변화가 미비하였지만 운전 30일 경에 유입수에 돈분을 첨가하여 유입수 성상 변화가 생긴 이후 슬러지 반송율이 낮게 유지된 반응조의 유출수에서 다소 낮은 SCODcr농도를 보였다. 그림 4-62는 TCODcr의 용적부하량에 따른 TCODcr의 제거효율을 나타내었는데 반응조 운전기간 동안 TCOD의 용적부하율의 변화폭은 돈분이 투입되기 전에는 1.18 ~ 2.32g/L·day로 비교적 안정되게 유입되어졌으나, 돈분 투입 후에는 2.98 ~ 6.64g/L·day로 돈분 투입 전보다 매우 폭 넓게 유입되어졌지만 TCODcr의 제거효율은 전 반응조에서 모두 90%이상을 보여 매우 안정되게 처리되는 것으로 나타났다.

아래 표 4-15는 유입수에 돈분이 투여되지 않은 경우와 돈분이 투여된 전체 운전기간 중의 무산소·호기 공정의 운전결과를 나타낸 것으로 15일의 SRT 및

무산소와 호기조 반응조 각각에서의 HRT가 1.5일로 운전된 반응조인 No. 4에서 유기물질 및 TSS의 제거 효율이 가장 높게 나타남을 알 수 있다. 이때 TSS의 제거 효율은 철봉을 투입한 반응조에서 보다 철봉이 투입되지 않은 대조 반응조 No. 1에서 약간 높게 나타났다.

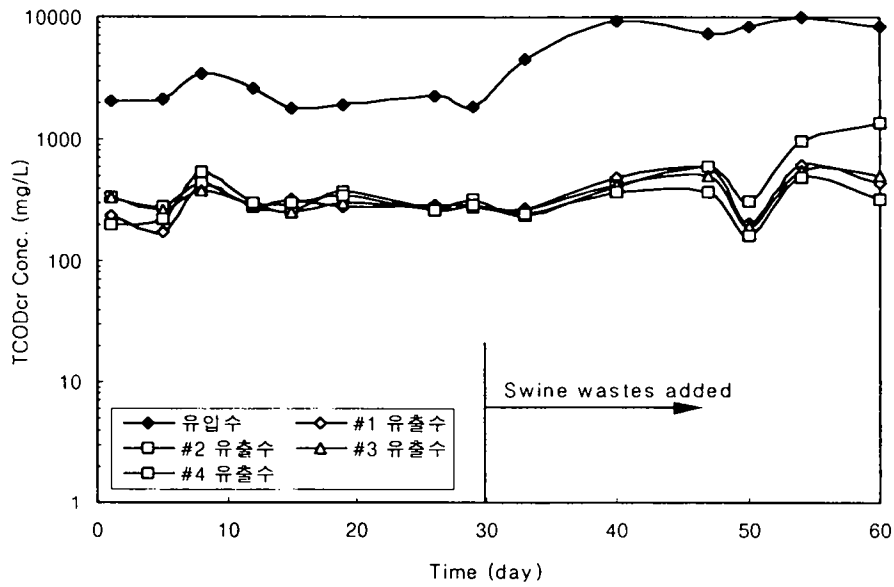


그림 4-59. 유입수와 각 반응조 유출수의 TCODcr 농도변화

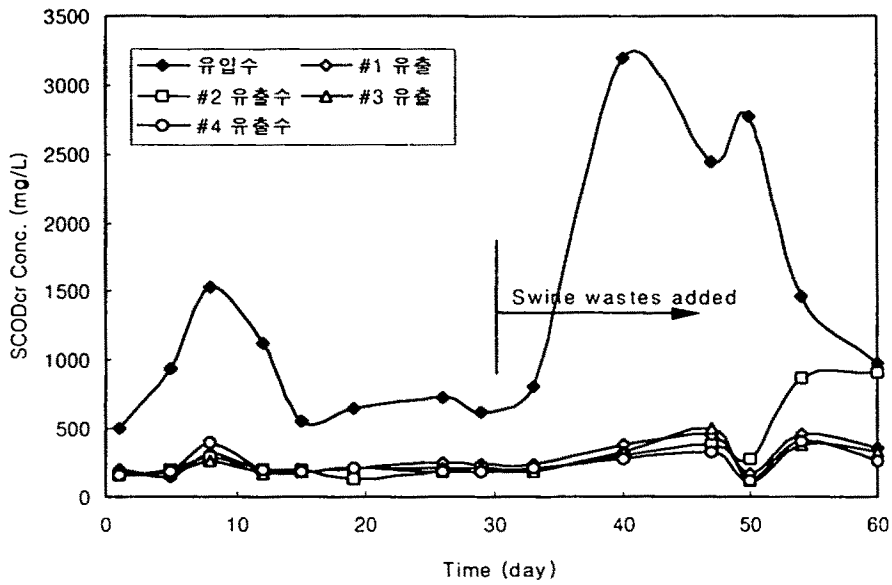


그림 4-60. 유입수와 각 반응조 유출수의 SCODcr 농도변화

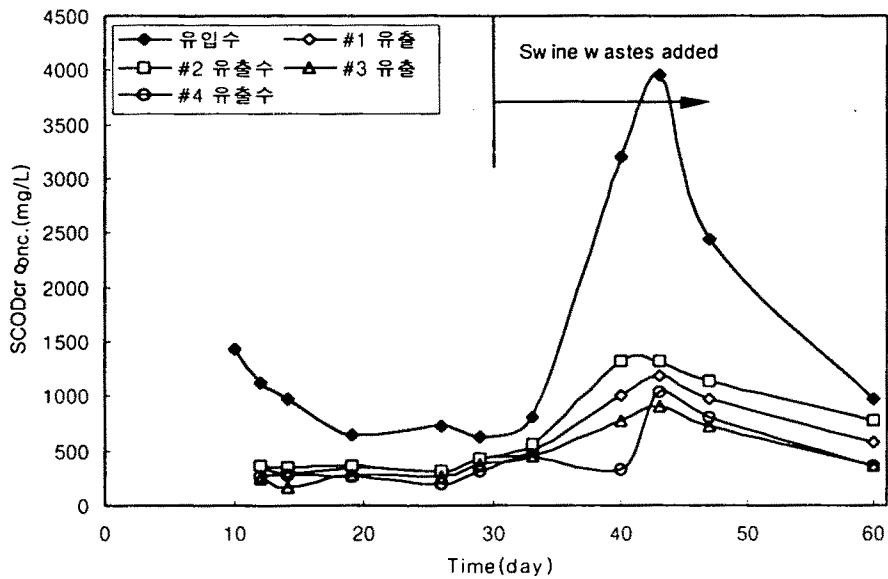


그림 4-61. 무산소조에서 호기성 반응조로 유출되는 SCODcr의 농도변화

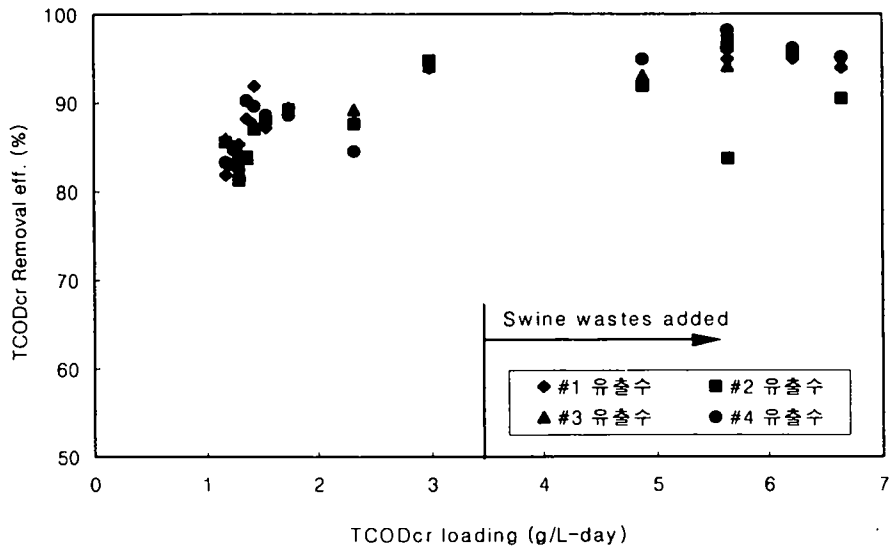


그림 4-62. TCODcr의 용적부하율에 따른 TCODcr의 제거효율

표 4-15. 무산소·호기공정의 유기물 제거 효율

운전조건 및 분석항목	반응조 유입수	반응조 유출수			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
TSS (mg/L) 제거 효율(%)	3793	102.6 (97.3)	186.27 (95.1)	130.47 (96.6)	122.5 (96.8)
TCOD _{cr} (mg/L) 제거 효율(%)	4728	350 (92.4)	460 (90)	344 (92.6)	315 (93.2)
SCOD _{cr} (mg/L) 제거 효율(%)	1307	264 (79.8)	309 (76.3)	241 (81.5)	235 (82.0)
TCOD _{mn} (mg/L) 제거 효율(%)	853	119 (86.1)	152 (82.2)	104 (87.8)	95 (88.9)
SCOD _{mn} (mg/L) 제거 효율(%)	261	88 (66.3)	114 (56.3)	71 (72.8)	68 (74)
TBOD ₅ (mg/L) 제거 효율(%)	435	82 (81.2)	76 (82.5)	119 (72.6)	81 (81.4)
SBOD ₅ (mg/L) 제거 효율(%)	146	28 (80.8)	16 (89)	21 (85.6)	9 (93.8)

다. 질소 제거효율

무산소·호기공정에서 철의 전기분해에 의한 질소 제거효율을 분석하기 위해 반응조 No. 2, No. 3, No. 4에서는 포기조에 철봉을 투입하였고 반응조 No. 1은 대조 반응조로서 포기조에 철봉을 투입하지 않았다. 또한 내부반송을 변화에 따른 질소 제거효율을 검증하기 위해서 반응조 No. 1, No. 2, No. 3, No. 4에서의 내부반송율을 각각 100%, 100%, 200%, 300%로 유지하였다. 운전시작 후 30여일 동안은 유입수의 SCOD_{cr}과 TKN의 평균 농도가 각각 830mg/L와 963mg/L로 나타나 C/N 비가 약 0.9내외로 유입되었다. 일반적으로 생물학적 탈질효율은 유기물질 농도와 무산소조에 유입되는 질산성 질소의 비에 의해 결정되는데, 반응조 운전 초기의 유입수 C/N비가 약 0.9정도로 낮게 유지되어 생물학적 탈질반응이 원활이 이루어지지 못한 것으로 사료된다. 따라서

생물학적 탈질 반응이 잘 진행되도록 하기 위해 운전 시작 후 약 30일 경부터
돈분을 유입수에 투여하였으며 그 결과 기존의 유입수 SCOD농도인 830mg/L에
비해 평균 1943mg/L로 높아져 C/N비가 2~3내외로 유지되었다.

그림4-63은 각 반응조 별 유입수와 유출수의 TKN농도 변화를 나타낸 것으로
운전초기 유입수의 TKN농도는 약 1054 mg/L이었으나 유출수의 TKN 농도가 높
게 나타난 것은 미생물의 순용이 완전히 이루어지지 않아 질산화반응이 완전
히 이루어지지 않았기 때문이었으나 15일 이후부터는 질산화 반응이 정상적으
로 진행되어 유출수의 TKN농도가 감소되었다. 유입수에 돈분을 혼합한 후
SCODcr의 평균농도는 1943mg/L로 상승하여 SCODcr의 용적부하가 1.295
kgSCODcr/m³·day로 돈분혼합 전보다 약 2.34배 정도 증가되었으나 TKN의 평
균 농도는 약 823mg/L로 감소하였다. 이때의 전체기간 동안 각 반응조 별 유
출수의 TKN 평균농도는 각각 30.8mg/L, 93.4mg/L, 44.3mg/L, 41.2mg/L로서 재
거효율은 96.5%, 89.7%, 95.1%, 95.4%로 나타났으며 내부반송율이 TKN의 제
거효율에 미치는 영향은 관찰되지 않았다. 또한, 철봉을 투입한 반응조가 철
봉을 투입하지 않은 반응조보다 TKN 제거 효율이 약간 낮게 나타난 것은 철봉
이 투입된 반응조에서 유출수 TSS 농도가 증가되어 질산화 미생물이 유출되었
기 때문으로 사료된다. 돈분을 투입한 후 유출수의 TKN 농도가 증가된 것은
TCOD/N의 비가 크게 증가되어 종속영양미생물이 질산화 미생물보다 우점화 됨
에 따라 질산화 반응이 저해된 것으로 판단된다.

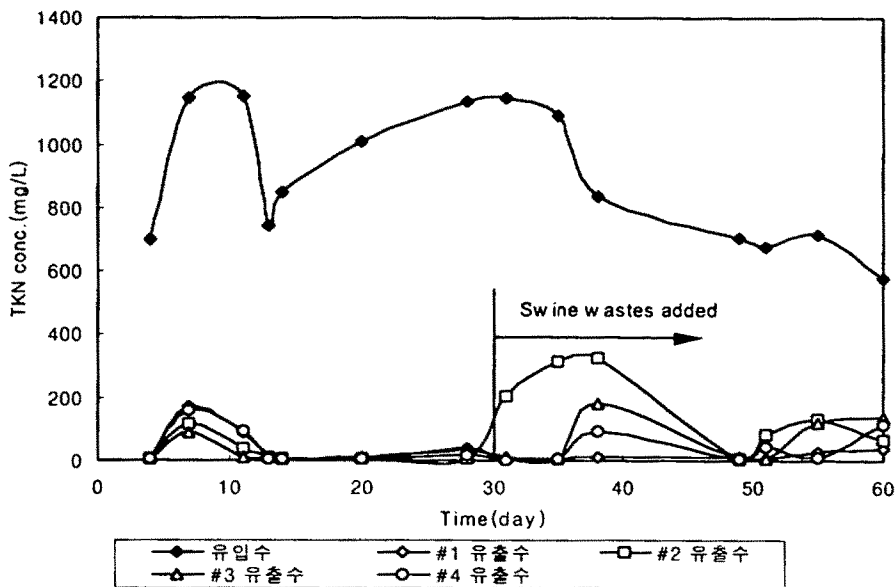


그림 4-63. 유입수와 각 반응조 유출수의 TKN 농도변화

그림 4-64는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 변화를 나타낸 것으로 운전 초기 질산성 질소의 농도가 급격히 증가한 것은 반응조의 미생물이 아직 정상적으로 순응이 되지 않았기 때문으로 사료된다. 또한 돈분을 투입하기 전의 각 반응조에서의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 평균농도가 622mg/L, 615mg/L, 686mg/L, 617mg/L로 매우 높게 유출되었는데 이는 C/N 비가 낮아 탈질 반응이 정상적으로 진행되지 않았기 때문이다. 이를 해결하기 위해 운전시작 후 30일경부터 돈분을 유입수에 투입하여 C/N 비를 2.45내외로 증가시켜 운전하였으며 이에 따라 유출수의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 평균농도는 각각 496mg/L, 247mg/L, 414mg/L, 364mg/L로 나타나 탈질 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

그림4-65는 각 반응조에서의 질산화율을 나타낸 것으로 각각의 반응조에서의 평균 질산화율은 각각 93%, 88%, 95%, 92%로 나타났다. 그림으로부터 돈분이 투입된 초기에 모든 반응조에 걸쳐 질산화율이 저하되는 현상이 나타났는

데, 이러한 원인은 돈분의 투입으로 인해 반응조 내 유기물질 농도가 갑자기 증가됨에 따라 질산화 미생물에 충격을 주었거나 환경 상태가 교란 때문으로 사료된다. 또한 내부반송율이 증가될수록 질산화율이 약간 상승되는 것으로 나타났는데 이는 내부반송율이 증가됨으로 인해 들어오는 유입수의 유기물 및 TKN 농도가 희석되었기 때문으로 사료된다. 그러나 돈분투입으로 인해 질산화율이 감소된 이후 반응조 내 미생물의 환경 변화에 대한 순응이 점차적으로 진행되면서 질산화 미생물에 의한 질산화는 차츰 안정화되는 경향을 나타내었다

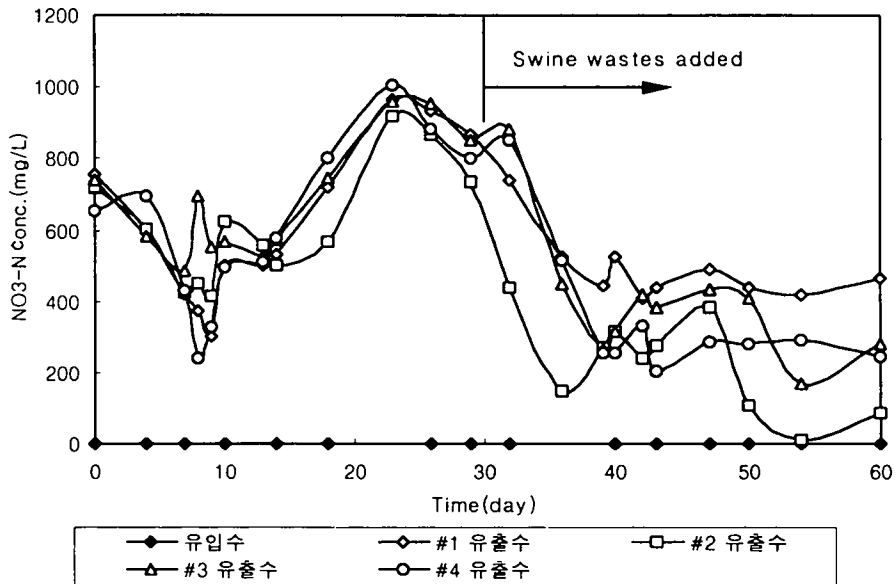


그림 4-64. 유입수와 각 반응조 유출수의 NO₃-N 농도 변화

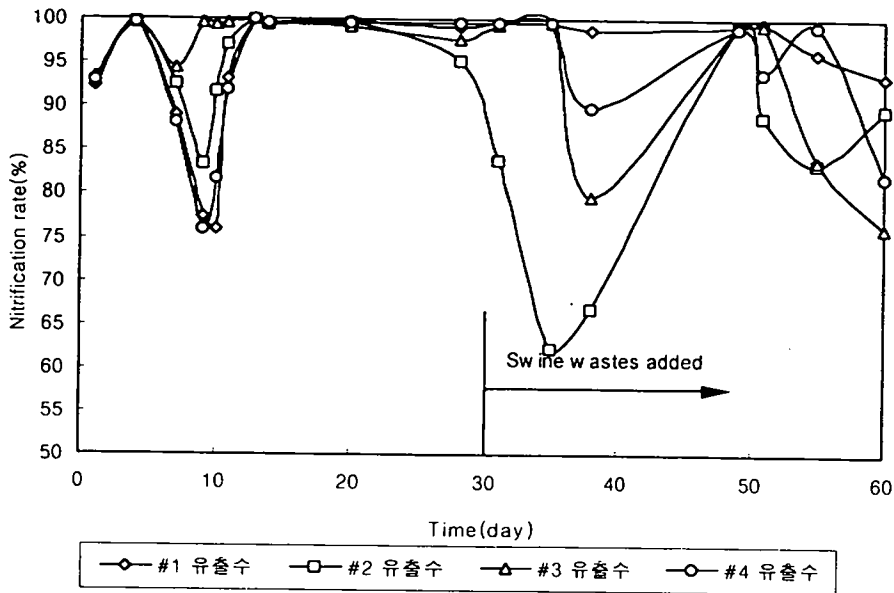


그림 4-65. 각 반응조의 질산화율 변화

그림 4-66은 질산화 반응이 가장 잘 일어난 반응조 No.2에서의 TKN 유입부하량에 따른 질산화율을 나타내었는데, TKN 부하량이 증가될수록 일일 단위 gMLSS 당 제거되는 gTKN량이 증가되는 것으로 나타났다. TKN 부하량이 3.83gTKN/day 일때 TKN의 질산화율은 0.191gTKN/gMLSS · day로 매우 높게 나타났는데 이는 유입수가 미생물에 의해 분해 가능한 유기물질이 대부분이고 유입수의 C/N 비가 비교적 낮아 종속영양미생물보다 질산화 미생물이 우점종을 이루었기 때문으로 사료된다. 이에 따른 TKN 유입 부하량과 질산화율과의 상관관계식은 $Y = 0.0329X - 0.1291$ ($R^2 = 0.7619$)로 나타낼 수 있었다.

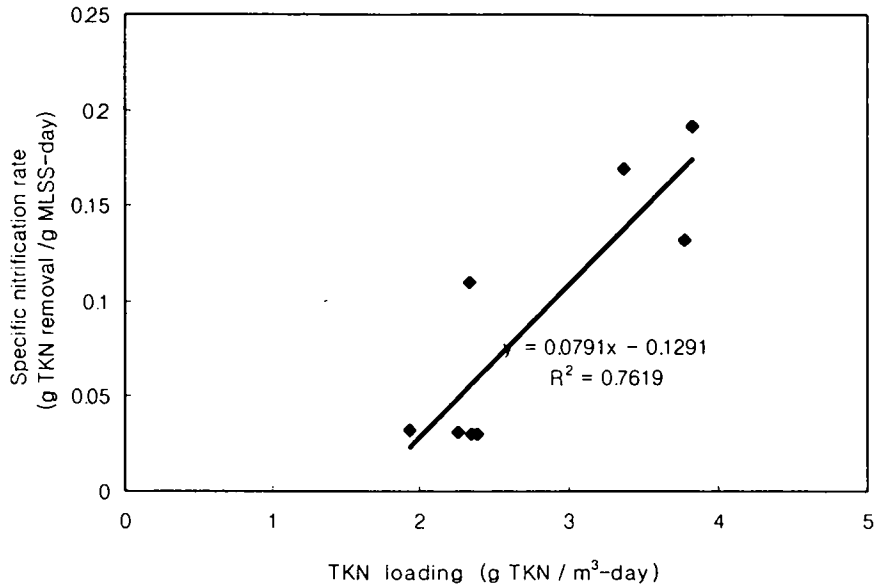


그림 4-66. 반응조 TKN 부하율에 따른 질산화율

그림 4-67은 철분을 투여하지 않은 반응조에 내부반송율을 100%로 적용한 대조반응조와 철분을 투입하고 내부반송율을 각각 100%, 200%, 300% 적용한 다른 3개의 반응조 유출수에서의 TN 농도변화를 나타낸 것이다. 운전시작 후 30일까지 유입수의 SCOD_{cr}농도와 TKN농도가 각각 830mg/L, 963mg/L로 SCOD_{cr}/TKN비가 0.9 정도로 낮게 유입됨에 따라 유출수의 TN농도는 반응조 순서에 따라 각각 760mg/L, 749mg/L, 753mg/L, 748mg/L로 TN 제거효율이 모든 반응조에서 25% 내외의 매우 낮게 나타남을 알 수 있다. 따라서 운전 시작 30일 경과부터는 유입수의 유기물 농도를 증가시켜 탈질 반응을 증가시키기 위한 방법으로 돈분을 투여하였는데, 이때 SCOD_{cr}농도와 TKN농도가 각각 1943mg/L와 823mg/L로 SCOD_{cr}/TKN비를 2.4내외로 높여줌으로서 유출수의 농도가 반응조 순서에 따라 각각 481mg/L, 362mg/L, 422mg/L, 320mg/L로 나타나 돈분 투입전보다 TN 제거효율이 전체 반응조에서 평균 22%정도 상승되는 것으

로 나타났으며, TN 제거효율을 최고 65%까지 비교적 높게 얻을 수 있었다. 또한 총 운전기간에 걸친 각 반응조의 TN 평균제거율은 각각 34.3%, 34.8%, 33%, 37.7%로 낮게 나타났으며, 철분을 투여하지 않은 대조반응조와 투여한 나머지 반응조 간의 질소 제거효율은 그다지 큰 차이를 나타내지 않았다. 내부반송율이 각각 100%, 200%, 300%로 적용된 반응조 중에서 300%의 반송율을 적용시킨 반응조 No.4가 다른 반응조들에 비해 약간 높은 질소제거율을 나타내었다. 그러나 내부반송율을 증가시켜 질소제거율을 향상시키는 방안은 에너지 소비를 증가시켜 운전경비를 증가시키므로 질소제거율을 향상시키는 방안으로 적용하기에는 무리가 있으리라 판단된다. 따라서 본 연구에서 적용된 내부반송율 300%는 앞으로 설치되어 운전 될 파일럿플랜트에서 시험, 검증되어야 하겠다.

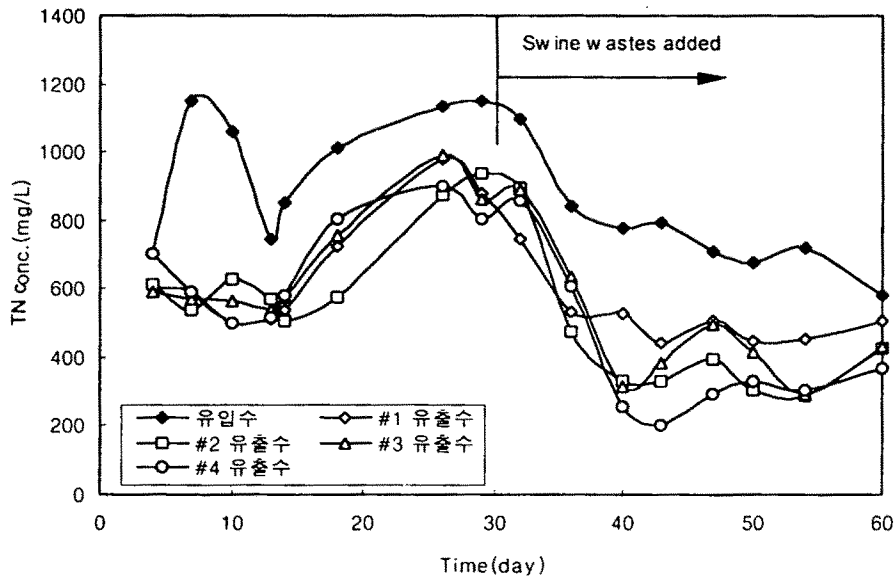


그림 4-67. 유입수 및 각 반응조 유출수의 TN 농도변화

그림 4-68과 4-69는 TCODcr/TKN과 SCODcr/TKN비에 따른 탈질율을 나타내었는데, C/N비가 증가될수록 TN 제거율은 증가하였다. 탈질 효과를 높이기 위하여 돈분을 투여하였을 때 TCODcr/TKN비가 최고 13.8로 나타났지만 SCODcr/TKN비는 2.1로 낮게 나타났고, 이때의 TN 제거율은 52%이었다. 이는 유입수의 유기물질 중 입자성 유기물질이 대부분을 차지하여 미생물이 섭취하기에 쉬운 용존성 유기물질은 매우 적다는 것을 의미한다. 또한 입자성 유기물질은 호기성 반응조에서 종속영양 미생물이 우점화되어 질산화 반응을 억제시키는 결과를 초래할 수 있어 C/N 비를 높이기 위하여 직접적으로 돈분을 투여하는 것은 부적합한 것으로 사료된다. 따라서 돈분을 외부탄소원으로서 이용하려면 생돈분을 투여하기보다는 발효공정을 도입하여 이용하는 것이 효과적일 것으로 사료된다.

표 4-16은 운전기간 동안 질소 제거에 대한 실험 결과를 나타낸 것인데 유출수의 T-N농도는 각각의 반응조에서 594 mg/L, 590 mg/L, 606 mg/L, 563 mg/L로 나타나 T-N의 제거효율은 각각 34%, 34%, 33%, 38%을 보였으며 슬러지 반송율이 300%로 유지된 반응조 No. 4는 다른 반응조에 비해 약간 높은 탈질 효율을 나타내었다. 이처럼 각 반응조 마다 30%내외의 탈질율을 보이고 있는 것은 탈질 반응시 필요한 C/N 비가 최적 조건인 3이상보다 낮은 2이하로 유입되기 때문으로 판단된다. 특히 호기성 반응조에 유입되는 유기물 용적 부하량은 $0.871\text{kgTCODcr}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 로서 매우 높았지만 유입수의 SCODcr/TCODcr비가 약 0.24로서 유입수에 포함된 유기물이 대부분 입자성 유기물임을 알 수 있었다. 또한 유입되는 TKN 용적부하량($\text{kgTKN}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)도 0.602로서 단위 TKN 용적부하량 당 유입되는 SCODcr 용적부하량 비($\text{kg SCODcr}/\text{m}^3 \cdot \text{day} / \text{kg TKN}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)는 약 1.68로 나타났다. 이때 모든 반응조에서 질산화효율은 약 88%~96% 내외로 높게 진행되었다.

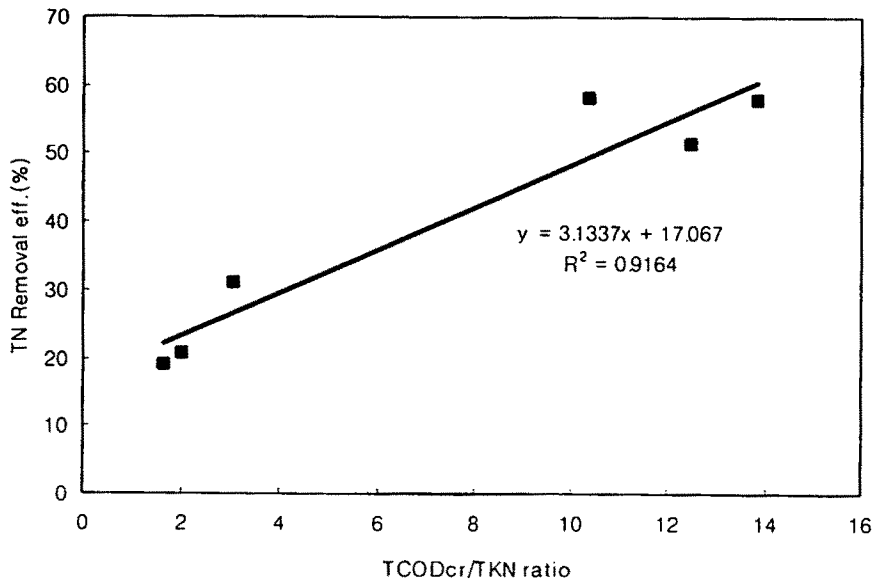


그림 4-68. 유입수 TCODcr/TKN비의 변화에 따른 TN제거율

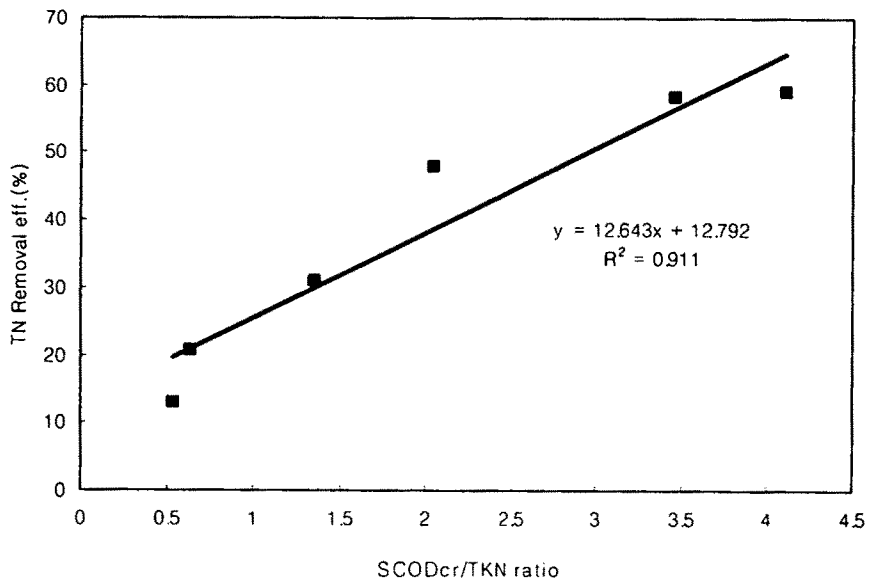


그림 4-69. 유입수 SCODcr/TKN비의 변화에 따른 TN제거율

표 4-16. 무산소·호기공정의 질소제거 효율

반응조 분석항목(mg/L)	유입수	반응조 유출수			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
SCODcr농도(mg/L) 제거효율(%)	1307	264 (54.6)	309 (76.3)	241 (81.5)	235 (82.0)
유기물 용적부하 (호기성반응조) (kgSCOD/m ³ ·d)	-	0.871			
TKN농도(mg/L) 제거효율(%)	904	30.8 (96.6)	103.6 (88.5)	44.3 (95.1)	65.4 (92.8)
질소 용적부하 (kg TKN/m ³ ·d)	-	0.602			
NH ₄ -N농도(mg/L) 제거효율(%)	749.6	59.3 (92.1)	102 (86.4)	38 (94.9)	41.3 (94.5)
NO ₂ -N농도(mg/L)	0.096	1.523	47.46	6.30	1.70
NO ₃ -N농도(mg/L)	0.69	562	439	556	496
TN농도(mg/L) 제거효율(%)	904.8	594.3 (34.3)	590.1 (34.8)	638.3 (33.0)	563.1 (37.8)

라. 인 제거효율

본 실험에서는 생물학적 질소 제거와 전기분해장치를 이용하여 포기조에 투입된 철봉으로부터 석출된 철염에 의해 인을 동시에 제거하고자 하였다. 그림 4-70은 반응조 내 철 농도 변화를 나타낸 것으로 포기조 내 철봉을 투입하지 않은 운전 초기에는 반응조 내 철 농도가 매우 낮았으나 철봉이 투입된 후부터 운전기간 동안 철 농도는 약 100-700 mg/L내외로 존재하였다. 운전기간 중 철봉을 투입한 30일경부터 초기 1.5V로 전압을 연결하여 철 석출속도가 감소하면 다시 3V로 승압하여 운전하였다. 이때 효과적으로 탈질 반응을 유도하

기 위하여 무산소조에서 용존산소의 농도는 최대한 낮게 유지되어야 한다. 또한 석출된 철염이 무산소조 내에 존재하는 미량의 용존산소에 의한 영향을 관찰하였는데 무산소조 내 존재하는 산화철 형태의 철화합물은 탈질 반응에 거의 영향을 미치지 않아 무시하여도 무방할 것으로 판단된다.

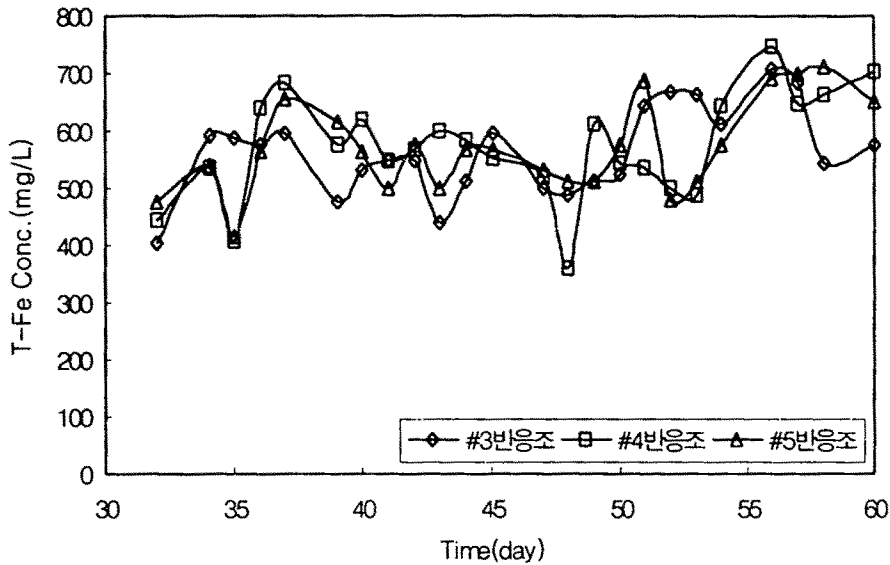


그림 4-70. 각 호기성 반응조 T-Fe 농도변화

그림 4-71은 무산소조와 호기반응조의 유입수와 유출수의 T-P 농도 변화를 나타낸 것인데 철봉이 투여되지 않고 운전되었을 경우 유입수의 TP 평균농도는 152mg/L이었고 유출수의 농도는 반응조 순서대로 각각 108mg/L, 84mg/L, 95mg/L, 96mg/L로 유출수의 TP농도가 매우 높은 경향을 나타내었다. 운전시작 후 약 29일경부터 대조반응조 No.1을 제외한 반응조 No.2, No.3, No.4에 철봉을 투여하여 운전을 시작하였는데 예상대로 철봉 투여 시점부터 유출수의 TP 농도가 급격히 감소하는 것을 보여주고 있다. 이때의 반응조 순서대로 TP 평

균농도는 각각 74mg/L, 7.6mg/L, 8.6mg/L, 6.3mg/L로 반응조 No. 1을 제외한 모든 반응조에서 매우 낮은 유출수 T-P 농도를 보여 높은 제거효율을 보였다. 이는 철의 전기 분해에 의해 석출된 철염에 의해 대부분의 인 화합물이 제거되기 때문이다. 또한 반응율에 따른 T-P의 제거 효율의 차이는 미비하였다.

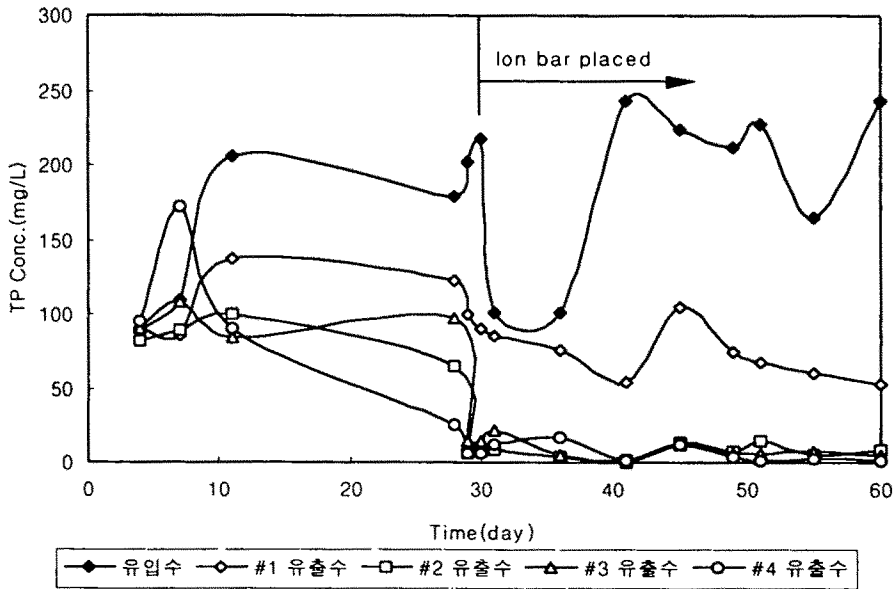


그림 4-71. 유입수와 각 반응조의 T-P 농도변화

그림 4-72는 무산소조에서 방출된 $PO_4\text{-P}$ 의 농도 변화를 나타낸 것으로 철봉 투입 후 유입수의 $PO_4\text{-P}$ 평균농도는 53.5mg/L로 역시 철봉이 투입되어 운전된 반응조에서의 유출수 $PO_4\text{-P}$ 평균농도는 각각 1.1mg/L, 3.2mg/L, 3.2mg/L로 나타나 낮은 농도를 나타내었는데 이는 용존성 인 화합물이 석출된 철 염과 반응하여 흡착 및 응집작용에 의해 침강, 제거되기 때문으로 사료된다. 또한 무산소조에서는 입자상 인이 가용화됨으로서 $PO_4\text{-P}$ 농도가 증가되어 상대적으로 인 제거가 향상되었기 때문이다.

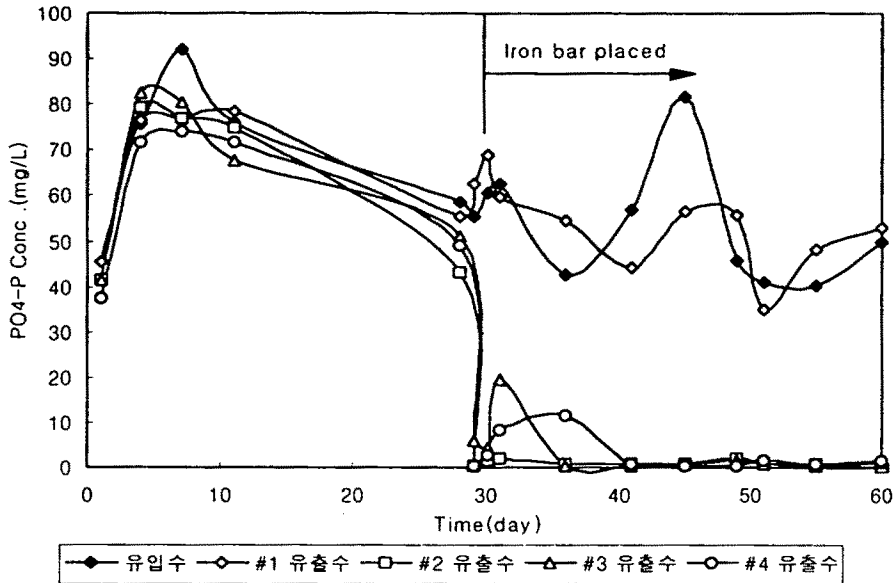


그림 4-72. 유입수와 각 반응조 유출수의 PO₄-P 농도 변화

표 4-17은 연속식 무산소·호기공정의 실험 결과를 나타낸 것이다. 반응조의 철 농도는 철봉이 투여되지 않은 대조반응조 No. 1을 제외한 반응조 No. 2, No. 3, No. 4에서 각각 276 mg/L, 353 mg/L, 286 mg/L내외로 존재하였고 유출수의 농도는 모든 반응조에서 15 mg/L 이하로 나타났다. T-P농도의 경우 유입수의 평균농도가 193mg/L로 높게 유입되었지만 유출수의 평균 T-P 농도는 반응조 No. 2, No. 3, No. 4에서 모두 9 mg/L 이하로 유출되어 95% 이상의 높은 제거효율로 나타났으며 슬러지 반송율이 T-P 제거효율에 미치는 영향은 관찰되지 않았다. 반면에 대조 반응조 No. 1은 74 mg/L로 유출되어 62%의 제거효율을 나타내 철봉을 투여한 반응조에 비해 낮은 제거 효율을 보였다. PO₄-P 경우 제거효율 역시 예상했던 대로 모든 반응조에서 94% 이상으로 나타났고 대조 반응조는 4.7%로 매우 저조하게 나타났다. 대조반응조의 경우 PO₄-P의

제거효율에 비해 TP 제거효율이 높게 나타났던 것은 $PO_4\text{-P/T}$ -비가 0.28로 대부분의 인이 고형물 입자 내에 포함되어 슬러지 내에 고정되어 있었던 것으로 판단된다.

운전기간 동안 반응조 내에서 철 농도가 일정하게 유지되었다고 가정하고 철봉에 의해 석출되는 일일 철 석출량은 반응조에서 슬러지 인출시 제거되는 철량과 동일하므로 이를 적용하여 단위 mg 인 제거량 당 요구되는 mg 철석출량을 계산하였다. 반응조 순서에 따라 석출되는 T-Fe량은 각각 262.7mg, 266.9mg, 266.0mg이었는데 이때 제거되는 T-P량은 각각 617.33mg, 613.65mg, 614.08mg로 나타나 단위 mgT-P 제거 당 석출되는 T-Fe량은 반응조 순서대로 각각 0.42mgT-Fe released/mgT-P removed, 0.43mgT-Fe released / mgT-P removed, 0.43mgT-Fe released/mgT-P removed로 나타났다. 그리고 일일 제거되는 $PO_4\text{-P}$ 량은 반응조 순서대로 174.5mg, 167.5mg, 167.5mg으로 단위 mg $PO_4\text{-P}$ 제거 당 석출되는 철량은 각각 1.50mgT-Fe released/ mg $PO_4\text{-P}$ removed, 1.59mgT-Fe released/mg $PO_4\text{-P}$ removed, 1.59mgT-Fe released/mg $PO_4\text{-P}$ removed로 나타났다. 축산폐수가 채워지진 회분식반응조에 철의 전기분해를 적용하여 $PO_4\text{-P}$ 의 농도가 1mg/L로 감소시킬 경우 단위 mg $PO_4\text{-P}$ 제거당 요구되는 철의 양은 약 2.5mg으로 나타났으나 연속식 반응조를 운전한 경우 단위 mg $PO_4\text{-P}$ 제거당 요구되는 철의 양은 1.5mg으로 나타났다. 이렇게 요구되는 철량이 적게 나타나는 이유는 유기물질이 미생물에 의해 분해되었고 기타 철과 흡착할 수 있는 이온성 물질들이 미생물과 흡착제거되었기 때문으로 사료된다.

제거효율에 비해 TP 제거효율이 높게 나타났던 것은 $PO_4\text{-P}/T\text{-P}$ 비가 0.28로 대부분의 인이 고형물 입자 내에 포함되어 슬러지 내에 고정되어 있었던 것으로 판단된다.

운전기간 동안 반응조 내에서 철 농도가 일정하게 유지되었다고 가정하고 철봉에 의해 석출되는 일일 철 석출량은 반응조에서 슬러지 인출시 제거되는 철량과 동일하므로 이를 적용하여 단위 mg 인 제거량 당 요구되는 mg 철석출량을 계산하였다. 반응조 순서에 따라 석출되는 T-Fe량은 각각 262.7mg, 266.9mg, 266.0mg이었는데 이때 제거되는 T-P량은 각각 617.33mg, 613.65mg, 614.08mg로 나타나 단위 mgT-P 제거 당 석출되는 T-Fe량은 반응조 순서대로 각각 0.42mgT-Fe released/mgT-P removed, 0.43mgT-Fe released / mgT-P removed, 0.43mgT-Fe released/mgT-P removed로 나타났다. 그리고 일일 제거되는 $PO_4\text{-P}$ 량은 반응조 순서대로 174.5mg, 167.5mg, 167.5mg으로 단위 mg $PO_4\text{-P}$ 제거 당 석출되는 철량은 각각 1.50mgT-Fe released/ mg $PO_4\text{-P}$ removed, 1.59mgT-Fe released/mg $PO_4\text{-P}$ removed, 1.59mgT-Fe released/mg $PO_4\text{-P}$ removed로 나타났다. 축산폐수에 철의 전기분해를 적용하여 $PO_4\text{-P}$ 의 농도가 1mg/L로 감소시킬 경우 단위 mg $PO_4\text{-P}$ 제거당 요구되는 철의 양은 약 2.5mg으로 나타났다. 연속식 반응조를 운전할 경우 단위 mg $PO_4\text{-P}$ 제거당 요구되는 철의 양은 1.5mg으로 나타났다. 이렇게 요구되는 철량이 적게 나타나는 이유는 유기물질이 미생물에 의해 분해되었고 기타 철과 흡착할 수 있는 이온성 물질들이 미생물과 흡착제거되었기 때문으로 사료된다.

표 4-17. 무산소·호기공정의 인 제거 효율

반응조 분석항목(mg/L)	유입수	반응조 유출수			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
T-P (mg/L) 제거효율(%)	193	74 (62)	7.6 (96)	8.72 (95.5)	8.59 (95.5)
PO ₄ -P (mg/L)	53.5	51	1.1	3.2	3.2
제거효율(%)		4.7	98	94	94
반응조 T-Fe (mg/L)	-	18.5	563.0	572.0	570.0
처리수 T-Fe (mg/L)		1	15	15	8
mgT-Fe released/ mgT-P removed	-	-	0.42	0.43	0.43
mgT-Fe released/ mgPO ₄ -P removed		-	1.59	1.59	1.59

* 철봉투입 후 운전결과

제 5 절. 결 론

1. 국내 주요 축산단지의 현장을 직접 방문하여 축사 관리현황 및 폐수의 성상분석을 조사, 분석한 결과는 국내 축산규모는 소규모 축사농가가 대부분을 차지하며 축사규모, 관리, 운영 및 가축의 종류에 따라 축산폐수 발생량 및 농도변화가 심한 것으로 나타났다. 김해, 안동, 용인지역에 위치한 축산폐수 공동처리장의 유입수 성상을 분석한 결과 C/N 비의 변화폭이 크고 pH는 9 내외로 높게 나타났다. 특히, C : N : P 비가 낮게 배출되므로 미생물을 이용한 탈질공정에서는 유기물질 보충이 요구될 것으로 판단된다.

2. 철봉의 전기분해를 이용한 인제거 공정에서 적용된 전압, 철봉의 길이와 전도도가 철 석출에 미치는 영향을 측정하기 위한 실험결과 적용 전압과 철봉의 길이, 전도도가 증가될수록 철 석출량이 증가됨을 알수 있었다. 적용전압과 철봉길이(표면적)에 따른 철석출속도식은 $Y(\text{철석출량, mg/hr}) = 44.7\text{Volts} \times 37.2\text{Area} - 114.5$ 로 나타났다.

양돈폐수를 1배, 2배, 3배 희석한 유입수의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도가 각각 105.7mg/L, 50.2mg/L, 35.3mg/L로 응집제를 투여하여 처리된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 1 mg/L로 만족시키기 위해서 응집제를 이용하는 경우 단위 mg 인 제거당 응집제는 각각 5.84mg, 6.04mg, 4.78mg으로 나타나 평균 응집제 투여량을 5 mg 이상을 투여해야 할 것으로 판단되며 슬러지발생량은 약 30 mg으로 나타났다. 그러나 철의 전기 분해를 이용하는 경우는 단위 mg 인 제거당 2.5 mg의 철량이 요구되고 슬러지 발생량은 25 mg으로 나타나 인을 제거하기 위해서는 철 전기분해가 응집제를 이용하는 경우보다 효과적인 방법으로 나타났다.

3. 활성슬러지 반응조에 철분을 투여하여 철의 단위 표면적당 인 부하량에 따른 인 제거효율을 평가한 결과, 철분의 길이가 각각 1 cm, 3 cm, 5 cm인 경우 T-P 제거효율은 각각 65%, 75%, 85%로 나타났다. PO₄-P의 경우에도 역시 철분길이에 따라 각각 70%, 80%, 90%로 나타났다. 이때 단위 mg 인제거당 석출될 철의 양의 비가 T-P의 경우는 0.42(mgT-Fe released/mgT-P removed · day), PO₄-P의 경우 0.58(T-Fe released/mg PO₄-P removed · day)로 나타났다.

철의 전기분해가 적용된 활성슬러지 반응조들의 철의 농도는 철분길이에 따라 평균 153mg/L, 194mg/L, 265mg/L로 유지되었고, 이때 미생물에 의한 질산화 반응은 95%이상 진행되어 적용된 철의 농도에서 질산화 반응에 미치는 영향은 관찰되지 않았다. 유입수의 평균 TKN 농도는 1089mg/L이었으며 HRT와 SRT는 각각 1.5일, 20일로 유지되었다. 평균 TKN 농도부하가 0.725kgTKN/m² · day로 질산화속도는 평균 0.13mgTKN/mgMLSS · day이었다.

철분이 투입된 반응조의 유입수의 SCOD_{cr} 평균 농도는 467mg/L로 제거효율은 각각 62%, 56%, 64%로 나타났다. 이때 대조 반응조에서는 46%의 SCOD_{cr} 제거효율로 나타나 석출된 철염이 활성슬러지에 의한 유기물질 제거에는 전혀 영향을 미치지 않고 오히려 처리효율을 증가시키는 경향을 보였다. 또한, 적용된 철분길이가 증가되어 철석출량이 증가될수록 슬러지 침강성은 향상되는 것으로 나타났으며 색도가 감소하는 경향으로 나타났다.

4. 유입수의 평균 고형물 농도가 306 mg/L인 유입된 반응조들의 TCOD_{cr}의 제거 효율은 모든 반응조에 적용된 SRT에 관계없이 약 73%로 나타났다. 또한, 유입수의 평균 고형물 농도가 1880 mg/L인 유입수가 유입된 반응조들 중 질산화가 억제된 반응조에서는 약 86%의 TCOD_{cr}의 제거효율을 보였고 질산화가 진행된 반응조들에서는 약 89%를 나타내어 적용된 SRT가 유기물 제거효율에 미

치는 영향은 관찰되지 않았다. 그러나 SBOD₅의 경우는 유입수의 수질과 SRT에 관계없이 모든 반응조에서 95% 이상의 제거효율을 나타내었다.

TKN 평균농도가 866mg/L이고 TCOD_{cr}의 평균농도가 2631mg/L인 유입수가 유입된 모든 활성슬러지 반응조에서 HRT를 1.5일, SRT가 10이상으로 운전된 경우 90%이상의 질산화를 얻을 수 있었다. 이때의 평균 MLSS농도는 약 4400mg/L이었다.

유입수의 고형물 농도가 낮고 질산화가 억제된 반응조에서는 미생물에 의한 슬러지 합성계수, Y_t 가 0.282 mg MLVSS/mgSCOD_{cr} · day, 미생물의 내생호흡계수, K_d 는 0.04 day⁻¹로 나타났다. 또한, 고형물 농도가 높게 유지된 반응조중 질산화가 억제된 경우 Y_t 가 2.12 mg MLVSS/mgSCOD_{cr} · day⁻¹로 K_d 는 0.21 day⁻¹로 나타났고 질산화가 진행된 경우는 Y_t 가 2.233 mg MLVSS/mgSCOD_{cr} · day로 K_d 는 0.20 day⁻¹로 나타나 유입수의 고형물 농도와 질산화 반응이 미생물의 생성계수에 영향을 미치는 것으로 나타났으며 유입수 고형물농도가 슬러지 발생량에 기여도가 높은 것을 알 수 있었다. 제안된 슬러지 발생량 예측식을 이용하여 산정된 슬러지 발생량은 실제 활성슬러지 반응조의 슬러지 발생량과 큰 차이없이 부합되어 제안된 슬러지 발생량 예측식을 유효하게 사용될 수 있으리라 판단된다.

5. 회분식 무산소조에서 탈질 속도는 초기 SCOD_{cr}농도가 1832 mg/L로 높게 유지된 경우는 0.0046 NO₃-N mg removed/mg MLSS · hr 로 나타났고 초기 SCOD_{cr} 농도가 678 mg/L로 비교적 낮게 유지된 경우는 0.0029 NO₃-N mg removed/hr 로 나타나 탈질속도는 초기 유기물질 농도에 영향을 받은것으로 나타났다.

유입수의 C/N 비가 0.9내외로 유지된 무산소 · 호기공정에서 호기반응조용량 대 비 HRT가 1.5일, SRT를 20일 유지하면서 내부반송율은 100%, 200%, 300%로

운전된 각 반응조에서 질산화반응은 모든 반응조에서 94%이상 진행되었으며 SCODcr의 제거효율은 각각 76.3%, 81.5%, 82%로 나타났으나 탈질효율은 34.8%, 33%, 37.8%로 저조하였다. 내부반응을 증가에따라 유기물 제거효율 및 탈질효율증가는 미미한것으로 나타났다.

철봉이 투여된 반응조들에서 약 96%이상의 T-P 제거효율을 얻을 수 있었으며 이때 단위 mg T-P 제거당 약 평균 0.42mg의 철이 소모되는 것으로 나타났다.

무산소·호기공정에서 유입수의 C/N비가 평균 0.9로 유지된 경우 총질소 제거율이 25%이하로 매우 저조하였으나 유입수에 돈분을 투입하여 유입수 C/N비가 2.4내외로 증가하여 운전되자 질소 제거효율은 모든 반응조에서 평균 47%로 증가되는 경향이 나타났다. 이때 반응율에 따른 질소제거효율의 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 유입수의 고형물질의 증가로 질산화 반응이 억제 감소되며 질산화반응이 85%로 감소함을 나타내었다. 탈질효율을 증가시키기 위한 유기물질공급은 입자상 유기물질보다는 용존성 유기물질로 이루어져야 함을 알 수 있었다. 그러나 고농도 고형물질 유입에도 불구하고 유기물질 제거효율은 일정하게 90%이상 유지되었고, T-P의 제거효율은 94%이상을 얻을 수 있었다.

여 백

제 5 장 철의 전기분해를 이용한
축산폐수의 질소·인
제거공정개발(2차년도)

여 백

제 5 장. 철의 전기분해를 이용한 축산폐수의 질소·인 제거공정개발(2차년도)

본 연구의 목표는 철의 전기분해를 이용한 축산폐수의 질소·인 제거 공정개발로 축산폐수의 질소성분은 포기조에서 질산화반응을 거쳐 무산소조에서 탈질박테리아에의해 탈질시켜 제거되며 인은 포기조에 설치된 철판에서 전기분해과정으로 석출된 철이온들과 물이 반응하여 형성된 수산화철염과 반응하여 활성슬러지반응조에서 유동중인 슬러지와 결합하여 슬러지철염의 형태로 침전지에서 잉여오니와 함께 제거된다. 1차년도에서는 철표면적, 적용된 전압, 폐수의 전도도등이 철의 전기분해에 의한 철석출에 미치는 영향과 철염의 인제거기작 및 인제거를 위한 최적 철석출량을 조사하였다. 또한, 석출된 철염이 질산화박테리아의 질산화반응과 유기물 및 인제거효율에 미치는 영향을 분석하여 질산화반응을 위해 요구되는 최적수리학적체류시간과 미생물체류시간을 도출하였으며 미생물 반응조에서 인제거를 위해 요구되는 철석출량을 제시하였다. 또한 수리학적체류시간과 미생물체류시간에 따른 유기물질제거 및 질산화반응최적조건을 토대로 무산소-호기공정을 운전하여 질소와 인을 동시 제거하기 위한 제반설계인자들 중 유입수 C/N비와 내부반송률이 질소제거효율에 미치는 영향을 분석하기 위해 2차년도까지 실험을 지속 수행하였다.

2차년도에서는 1차년도에도 운전된 무산소-호기공정을 지속적으로 운전하면서 현장파일롯플랜트를 설계, 시공, 운전을 동시에 수행하였다. 1차년도에서는 생물학적 탈질반응시 부족한 유기물질을 보충하기 위해서 축사에서 퇴비로 활용되고 있는 돈분을 발효시켜 생성된 유기산을 탈질반응을 위한 외부탄소원으로 이용하였으며 2차년도에서 이를 위해 유기산생성에 미치는 영향인자인 온도, 고형물농도, pH 등을 변화시켜 가면서 회분식반응조를 운전하여

유기산생성량과 고형물농도, pH, 반응시간과의 관계식을 유도하였다. 유기산 발효조에서 생성된 유기산을 통해 탈질회분식실험을 수행하여 생물학적 탈질 속도를 도출하였다. 회분식 반응조운전을 통해 도출된 최적탈질운전조건을 통해 철의 전기분해가 결합된 연속식무산소-호기공정을 운전하였으며 생물학적 탈질반응에 미치는 영향인자로 유입수 C/N비와 내부반송률등이 질소제거, 인 제거, 및 유기물질제거에 미치는 영향을 분석하여 최적운전조건을 도출하였다.

2차년도 연구수행과제는 다음 6가지로 구성되어 있다.

(1) 혐기성유기산발효공정의 운전인자 및 최적운전조건도출

현재 개량형 축사에서 배출되는 축산폐수에 무산소-호기공정을 이용한 생물학적 탈질반응을 진행할 경우 미생물이 기질합성에 사용하는 질소를 고려하지 않아도 질소제거율이 겨우 30%내외로 나타나 효과적인 질소제거가 불가능한 실정이다. 따라서 현재 상당수 보급되어 운영되고 있는 개량형 축사인 스크랩 양돈폐수를 이용할 경우 생물학적 탈질반응시 전자공여체로 작용하는 유기물을 보충하는 방안이 본 연구에서 수행되었다. 이는 축산폐기물로 분류되는 돈분의 재활용과 함께 기존 차집관거를 통해서 유입되는 축산폐수의 효율적인 처리를 위해서도 조사되어야 할 과제로 판단되었다. 특히 미생물이 이용하는 유기물질은 기질합성에 손쉽게 이용되는 short chain 탄소원이기 때문에 미생물이 생물학적으로 쉽게 이용 가능한(readily biodegradable organic) 유기물을 보다 빨리, 효과적으로 생성시키기 위한 연구가 수행되었다. 유기산을 형성시키기 위해 유기산발효조를 제작, 운전하였으며 유기산발효조의 운전조건으로 온도, pH, 돈분혼합비 등을 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 이때 도출된 유기산생성 영향인자들에 대한 유기산 생성관계식을 도출할 수 있었으며 발효조운전으로 형성된 C₂-C₆ 범위의 유기산을 가스크로마토그래피(

GC)를 이용하여 정량분석하였다.

(2) 유기산투입으로 인한 C/N비 변화에 따른 탈질효율 분석

돈분을 발효시켜 생성된 유기산투입으로 인한 생물학적 탈질효율을 도출하기 위해서 유기산과 돈분을 유기산발효시켜 생성시킨 유기산으로 회분식 탈질실험을 수행하였다. 이때 회분식 탈질실험의 운전조건은 온도, pH, 반응조 미생물농도 및 유기산농도를 기준으로 각 조건에 따른 탈질효율을 도출하였다. 이와 동시에 무산소호기공정을 이용한 연속식반응조를 운전하여 유입수로 유기산발효돈분을 투입하여 유입수 C/N 비와 내부반송률 변화에 따른 탈질효율을 분석하여 최적 운전조건을 도출하였다.

(3) 파일럿플랜트건설을 위한 설계도 작성 및 설치

실험실규모의 1차년도 연구수행 결과를 토대로 2차년도에는 현장 파일럿 플랜트를 설치하여 질소, 인 및 유기물질을 효과적으로 제거하기 위한 최적 운전조건을 도출하였다. 이는 1차년도에 수행한 실험실규모의 반응조 운전결과로 도출된 설계조건을 토대로 현장 파일럿플랜트를 설계·시공, 운전하여 1차년도에 도출된 설계조건들의 검증과 현장조건에 적합한 최적 운전조건을 도출하기 위해서다. 현장 파일럿플랜트를 설계·시공하기 앞서 파일럿플랜트가 들어설 적당한 곳을 선정하는데 상당한 시간이 소비되었다. 파일럿플랜트가 설치된 위치는 안정적인 수량확보, 전기공급 및 급수시설등 운전관리가 용이한 위치여야 하므로 용인군내 소재하고 용인환경사업소가 관리하고 있는 독점마을 산화구지 처리시설 옆에 설치하였다. 현장 파일럿플랜트를 운전하기 위해서 먼저 입지선정, 인허가신청, 시공회사 입찰, 지반공사, 전기공사 및 배관공사, 각 단위공정 설치과정으로 진행하였으며 완료 후 약 1달간 시운전하면서 연속식 운전요구되는 보수 및 감리를 수행한 후 7월부터 연속식으로 운

전하였다.

(4) 파일럿플랜트에서 유입수 성상에 따른 최적 유기물질 제거와 질산화 및 탈질효율분석

독점마을 유입수특성은 1차년도에 수행한 용인 백봉농장의 유입수와 다른 성상을 나타내었으며 각 측사에서 배출되는 폐수는 관거를 통해 산화구지처리장 저류조로 직접 유입되지 않고 각 측사에서 배출된 폐수는 정화조를 거쳐 일차적으로 돈분을 침전시켜 제거한 후 관거를 통해 산화구지로 유입된다. 따라서 각 측사의 정화조에서는 일정량의 돈분이 반헝기성상태로 분해되어 유입되기 때문에 1차년도에 수행된 축산폐수와 다른 양상을 보이고 있었다. 이에 파일럿운전을 통해 수리학적 체류시간에 따른 질산화반응 및 탈질효율을 분석하며 또한 수리학적 체류시간 변화에 따른 유기물질제거효율을 분석하였다.

(5) 파일럿플랜트에서 철석출량에 따른 인제거와 미생물활성도 분석

파일럿플랜트의 전기분해 장치는 기존 실험실에서 사용된 3V정격 직류 Adaptor와 다르게 설계, 제작된 전기분해장치로 전류계와 전압계등이 자동 모니터링되며 동시에 철봉에 걸리는 전압은 0 ~ 50V까지, 전류는 0~20A까지 자동 조절 가능하게 하여 전압 및 전류변화에 따른 철석출 양상을 조사할 수 있도록 하였다. 포기조에 투입된 철봉의 비표면적은 일차년도에 도출된 값을 적용하였으나 폐수성상이 1차년도와 상이할 뿐만 아니라 유입수 고형물농도가 매우 높아 단위 포기조에 설치된 철판의 전기분해속도가 실험실에서 얻은 결과와 다른 양상을 보여 철판에 적용되는 전압과 철판의 활성슬러지의 접촉면적 및 철판의 간격을 조정하면서 철석출속도를 측정하였다. 그리고 철석출속도변화에 따른 인제거효율을 조사하였으며 일일 단위 인제거량당 반응조에 유지되어야 할 철량을 현장 파일럿플랜트조건에 적합하게 도출하도록 하였다.

특히 1차년도에 문제점으로 대두된 과다철석출량을 해결하기 위해 인제거량 보다는 철석출속도를 일정하게 서서히 증가시켜 최종방류수로 유출되는 철량을 최소화시켜 유출수 고형물농도에 대한 철농도의 영향을 최소화하였다. 한편, 철판에 적용된 전압변화에 따른 미생물활성도를 조사하기위해 기질합성시 소모되는 산소량을 조사하는 산소섭취율(OUR)을 측정하였으며, 전압과 전류변화를 통해서 질산화박테리아에 대한 영향과 미생물활성도에 미치는 영향을 유기물제거효율과 질산화효율 관점에서 비교·평가하였다.

(6) 철의 석출양상과 철판의 지속기간을 연장하기 위한 조건도출

현장파일럿플랜트 실험에서는 1차년도 보다 스케일이 크기 때문에 철의 전기분해에 따른 철판의 석출기간의 연장이 무엇보다 중요하다. 이는 철판의 전기분해 과정으로 인해 발생하는 철의 산화작용으로 철판의 고른 산화상태가 유지되지 않았는데 이는 산화상태가 각 철판 지점마다 달라 생긴 것으로 철석출속도를 일정하게 유지시키는 기술이 요구된다. 따라서 철판의 하단이 산화됨에 따라 서서히 침수시켜 일정한 철판의 침수면적을 유지하여 고른 산화상태를 유지토록 하기위해 철판을 포기조 상단에 고정시켜 분해정도에 따라 쇠사슬크레인을 사용하여 단계적으로 침수시켰다.

1차년도 실험실에서 수행된 철판의 석출양상과 철판의 지속기간을 연장시키기 위한 조건을 도출하기 위해서 수행된 실험결과 슬러지에 포함된 철의 농도가 너무 높아져 오히려 유출수 TSS농도를 높이는 문제점을 나타내었다. 따라서 본 2차년도 현장 파일럿 플랜트에서는 현장조건에 적합한 철농도를 도출하면서 단위포기조내 슬러지발생량에 미치는 철염의 영향을 최대한 줄이면서 효과적으로 인이 제거될 수 있도록 각 조건변수들을 변화시켜 가면서 운전하였다.

제 1 절. 혐기성 유기산 발효공정의 운전인자 및 최적운전조건 도출

1. 서론

혐기성 소화는 산소가 존재하지 않는 조건에서 미생물에 의해 유기물질을 분해시키는 생물학적 공정이다. 혐기성 소화는 유기물질로부터 유기산을 생성시키는 발효공정과 이를 이용하여 메탄가스를 만드는 공정으로 나누어진다. 혐기성소화 과정중 유기산 생성공정은 생물학적 탈질공정의 탄소원으로 이용될수 있는 Total Volatile Fatty Acids(TVFAs)를 생산한다(Malina, et al. 1992). 유입수의 유기물 농도가 미생물을 이용한 질소 및 인제거에 충분하지 못한 경우 TVFAs생성을 위한 발효조공정이 탈질 반응을 위한 유기물 보충방안으로 연구되어지고 있다. 도시하수 처리를 위한 활성슬러지 공정에서 TVFAs의 생성은 일차침전지에서 생성된 생오니를 발효시키는 전발효조를 이용하여 이루어지며 전발효조는 활성슬러지 공정과는 독립적으로 운전되고 있다. 이와같이 돈분의 유기산화발효과정을 이용하면 생물학적 탈질공정에서 부족한 외부 탄소원을 경제적으로 보충할 수 있어 처리비용을 절감할 수 있을 것으로 사료된다.

스크래퍼 양돈농가에서 발생하는 폐수는 슬러리 양돈농가에서 발생하는 폐수에 비해 유기물 농도가 낮아 미생물을 이용한 질소제거에 어려움이 있다. 생물학적 탈질에 필요한 탄소원 즉, 돈분의 혐기성소화 과정을 통해 전자공여체로 이용될수 있는 유기산을 생산하여 이용하면 스크래퍼 농가에서 발생하는 폐수의 질소성분을 경제적으로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

1980년대를 전후하여 생물학적 질소제거 공정에서 단순한 탄소성기질 또는 쉽게 생분해될 수 있는 RBDCOD(Readily BioDegradable COD)에 관한 연구가 본격적으로 진행되었다 (Ekama, et al. 1986). 이와같은 연구가 현재까지 활발히

진행되고 있는 이유는 쉽게 생분해될수 있는 용존성 유기물질이 전자공여체로 이용될 때 질소제거를 크게 향상시킬수 있다고 알려졌기 때문이다. 최근 생물학적 질소 제거공정에서 슬러지 발효공정을 도입하여 생성된 SCFA(Short Chain Fatty Acids)를 무산소조에 투입하므로써 질소제거효율을 증대시킬수 있다고 보고되었다.

스크래퍼 양돈농가에서 발생하는 폐수는 슬러리 양돈농가에서 발생하는 폐수에 비해 유기물농도가 낮아 질소제거를 위해 외부탄소원이 필요한 것으로 1차년도 연구결과 밝혀졌다.

본 연구에서는 스크래퍼 양돈을 이용하는 양돈농가에서 발생하는 돈분을 유기산화시키는 발효공정을 도입하여 생성된 발효액을 생물학적 탈질과정에서 요구되는 외부 탄소원으로 대체하고자 고형물농도, 발효기간 및 온도가 유기산 생성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 돈분은 경기도 용인시 B농장에서 채취하여 일정한 범위의 농도로 희석한 다음 사용하였다. 이때 시료로 사용된 돈분의 함수율은 70% ~ 80% 내외이고 VSS와 FSS농도는 각각 73% ~ 83%와 17% ~ 27% 내외이었다.

돈분을 이용하여 TVFAs를 생성시키기 위하여 사용된 유기산발효조는 그림 5-1과 같으며 총용량은 4L로 무색투명한 아크릴로된 원통형으로 제작되었다. 발효조의 상단에 교반기를 설치하여 고형물질이 침전되지 않도록 40rpm내외로 서서히 교반하였다. 각 운전조건하에서 고형물 농도의 영향을 분석하기 위하여 총 4대의 유기산 발효조를 제작하여 운전하였다. 실험기간동안 유기산발효조내에 용존산소가 존재하지 않도록 완전밀폐시켰으며 온도조절은 Water bath를 이용하여 원하는 범위로 조정하였다. 본 실험에 사용된 유기산 발효조의 운전조건은 다음 표 5-1과 같다. 유기산 발효조의 No.1, No.2, No.3, No.4에

초기 돈분 투여량을 각각 1%, 5%, 10%, 20% 내외가 되도록 첨가한 다음 10일 동안 운전하였다. 그리고 시료의 초기 pH의 영향을 분석하기 위하여 시료의 운전초기 pH는 HCl과 NaOH를 이용하여 5와 9로 조정되었거나 조정되지 않은 시료를 사용하여 실험을 실시하였다. 이와같이 운전된 유기산 발효조의 체류 시간에 따른 유기물질, TVFAs, 질소 및 인 농도의 생성량을 분석하였다.

실험기간동안 pH, VSS, SCOD_{cr}, NH₄-N, PO₄-P 및 TVFAs(C₂ - C₆ Compound) 등을 측정하였으며 분석방법은 환경오염 공정시험법과 Standard Method에 따라 실시하였다. TVFAs 분석에 가장 보편적으로 사용되고 있는 기기는 GC(gas chromatograph)이므로 본 실험에서도 TVFA를 분석하기 위하여 GC/FID를 사용하였다. GC/FID를 이용하여 시료를 분석하기전 전처리과정으로 액체시료를 10분동안 3000rpm으로 원심분리시킨 후 상등수 채취하여 0.45 μ m 여지를 통과한 여액 5ml를 채취하여 3% Phosphoric acid 2ml를 주입하여 pH를 2~3내외로 조정한 다음 유리병(Vial Vessel)에 넣고 DiethylEther를 주입후 2분동안 완전 혼합하여 정치한 다음 DiethylEther층에서 syringe를 이용하여 일정량의 시료를 채취한 다음 GC/FID를 이용하여 분석하였다. 그리고 표 5-2는 GC/FID의 운전조건을 나타낸 것이다. 한편, VFA의 조성과 농도는 이미 조성된 농도를 알고 있는 VFA 표준용액을 GC/FID에 주입하여 검량선을 작성하여 VFA의 농도를 측정하였다.

통계 자료분석은 개인용 컴퓨터(Personal Computer)를 이용하여 전산처리하였으며 통계분석 package는 SPSS[®]를 이용하였다.

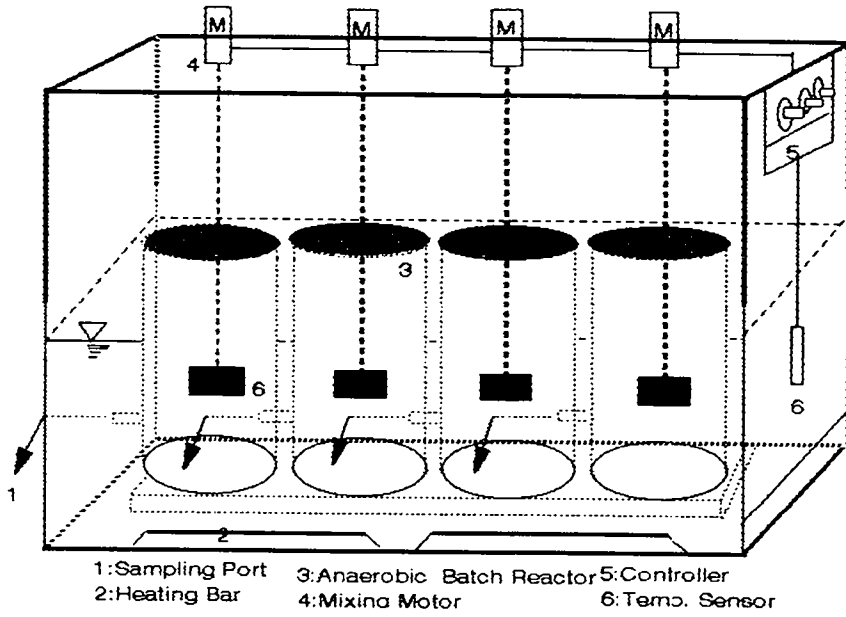


그림 5-1. 회분식 유기산 발효조의 실험장치

표 5-1. 유기산 발효조의 운전조건

Reactor No.		Operating Conditions			
		Mixing ratio(%)	TSSConc. (mg/L)	Temp.(℃)	Initial pH
Group1	No. 1	1	1875	15	No control
	No. 2	5	8480		
	No. 3	10	12120		
	No. 4	20	20160		
Group2	No. 1	1	2315	25	
	No. 2	5	12160		
	No. 3	10	16830		
	No. 4	20	28800		
Group3	No. 1	1	1670	35	
	No. 2	5	7970		
	No. 3	10	17200		
	No. 4	20	24140		
Group4	No. 1	1	1450	45	
	No. 2	5	11120		
	No. 3	10	14440		
	No. 4	20	23860		
Group5	No. 1	1	1730	25	5
	No. 2	5	9880		
	No. 3	10	16400		
	No. 4	20	26400		
Group6	No. 1	1	1860	25	10
	No. 2	5	9480		
	No. 3	10	19140		
	No. 4	20	29040		

표 5-2. GC의 특성 및 운전조건

Variable	Condition
Gas chromatography	Hewlett packard 5890 series II. U.S.A.
Detector	Flame ionization detector
Injector	1 μ l
column	Packing material - 0.3% carbowax 20M / 0.1% H3PO4, supelco carbopakc
Carrier gas	He
Flow rate	20ml/min
Deteector Temp.	220 $^{\circ}$ C
Injector Temp.	150 $^{\circ}$ C
Temp. programming	
Intial Temp.	120 $^{\circ}$ C
Holding time	1min
Temp. program. rate	5 $^{\circ}$ C
Final Temp.	150 $^{\circ}$ C
Holding time	5min

3. 결과 및 고찰

가. 온도 및 고형물 혼합비 변화에 따른 유기산 생성

1) 발효온도를 15℃로 운전한 경우

분과 뇨과 잘 분리되는 개량형 축사인 스크랩양돈에서 발생하는 양돈폐수는 유기물질 농도가 질소농도에 비해 상당히 낮아 생물학적 탈질공정을 적용할 경우 질소제거가 미비하므로 생물학적 탈질공정시 전자공여체로 작용할 수 있는 생분해가 쉬운 용존성 유기물질을 공급하기 위한 방안을 도출하고자 본 실험을 수행하였다.

돈분을 투여하여 고형물 혼합비가 1%, 5%, 10% 및 20%로 유지된 발효조의 발효 온도를 15℃로 유지하고 교반속도가 40rpm 내외로 10일동안 운전된 유기산 발효조에서 초기 돈분 투여량 변화에 따른 TVFA, VSS, SCODcr 및 NH₄-N의 농도 변화를 분석하였다. 회분식 발효조의 초기 pH는 발효조 번호순으로 각각 8.34, 8.12, 7.99, 7.92이었으며 10일동안 발효후 각각 7.66, 7.89, 7.83, 7.83으로 감소되었다. 그림 5-2는 운전기간중 발효조의 고형물 혼합비 변화에 따른 TVFAs의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험초기 TVFAs 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 26mg/L, 145mg/L, 316mg/L 및 769mg/L로 나타났으나 운전기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 TVFAs 농도는 실험 6 ~ 7일경까지 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 고형물 혼합비가 5% 이하로 운전된 발효조들에서는 TVFAs 농도가 194mg/L 이하로 나타나 농도 증가폭이 미비하였다. 반면에, 10% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 반응조들에서는 최대 TVFAs 농도가 1101mg/L까지 증가되었다. 각 발효조에서 최대 TVFAs의 농도를 나타낸 시점은 고형물이 10% 이하로 운전된 발효조들에서는 실험 4일경에 나타났고 20%의 고형물로 운전된 반응조들에서는 6일경에 나타났다. 이때 각 발효조의 TVFAs의 농도는 각각 42mg/L, 194mg/L, 475mg/L 및 1094mg/L로 나타났다. 본 실험조건에서 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 4mg/L·d,

12mg/L·d, 40mg/L·d 및 54mg/L·d로 나타나 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 고형물 혼합비가 5% 이하로 낮게 운전된 발효조에서 TVFAs 생성율은 12mg/L·d 이하로 나타났으나 반면에, 10% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 경우 40mg/L·d 이상으로 나타났다. 이와같이 TVFAs의 생성율이 크게 증가되지 않는 이유는 혐기성 상태에서 발효온도가 15℃ 이하로 운전되어 TVFAs 생성이 어려워졌기 때문으로 사료된다. 모든 유기산 발효조들에서 생성된 VFAs 종류는 주로 Acetic acid, Propionic acid, Butyric acid, Valeric acid 및 Caproic acid로 나타났고 5가지 VFAs중에서 주로 Acetic acid, Propionic acid 및 Butyric acid가 비교적 높은 농도로 나타났다. Chynoweth와 Mah(1971)에 의하면 일차 슬러지소화의 산생성단계에서 생성되는 TVFAs는 주로 Acetic acid, Propionic acid 및 Butyric acid라고 보고되었으며 본 실험과 일치함을 보여 주었다. 고형물 혼합비가 낮게 운전된 발효조들에서는 전체 VFAs중 Acetic acid 농도가 60%로 나타났고 높은 고형물 혼합비로 운전된 경우 Acetic acid, Propionic acid 및 Butyric acid 농도가 각각 26%, 39% 및 29% 내외로 차지하고 있는 것으로 나타났다.

유기산 발효조에서 단위 g VSS 감소량에 따른 TVFAs의 생성량은 4일동안 발효된 후 발효조 번호순으로 각각 0.01gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.01gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.02gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.02gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타났고 발효기간이 10일 경과된 후 0.02gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.01gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.02gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.03gTVFAs produced/ gVSS destroyed로 나타나 초기 고형물 혼합비가 TVFAs의 생성률에 미치는 영향은 미비하다는 것을 알수 있다. 그리고 TVFAs의 최대생성률이 0.03gTVFAs produced/gVSS destroyed 이하로 낮게 나타났는데 이는 발효온도가 15℃ 내외로 운전되어

혐기성 미생물의 활동력이 크게 억제되어 전체적으로 TVFAs 생성율이 저조하였기 때문에 사료된다.

그림 5-3과 같이 운전기간중 고형물 혼합비 변화에 따른 VSS 농도는 실험 3일경까지 급격히 감소되는 경향을 보이고 있으며 그 이후부터 감소되는 농도 변화폭은 미비한 것으로 나타났다. 운전기간동안 VSS 농도는 10일동안의 발효기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 초기 VSS 농도에 비해 약 34% ~ 47%내외로 감소되는 것으로 나타났다. 이는 VSS가 감소됨에 따라 TVFAs가 생성되는 것을 알수 있다.

그림 5-4는 운전기간동안 고형물 혼합비 변화에 따른 SCODcr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험 초기 SCODcr 농도는 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 520mg/L, 2100mg/L, 4200mg/L 및 8200mg/L이었다. 고형물 혼합비가 10% 이하로 운전된 발효조 No.1, No.2, No.3에서는 최대 SCODcr 농도의 근접점이 실험 3 ~ 4일경으로 나타났고 20% 고형물 혼합비로 가장 높게 운전된 발효조 No.4에서는 실험 6일경으로 나타났다. 특히, 고형물 혼합비가 1%로 가장 낮게 운전된 발효조 No.1에서는 실험초기 농도와 유사하거나 약간 높게 나타났다. 이때 SCODcr 농도는 발효조 번호순으로 각각 604mg/L, 2451mg/L, 4847mg/L 및 9914mg/L로 나타났다. 그리고 SCODcr의 생성율은 각각 21mg/L·d, 88mg/L·d, 162mg/L·d 및 286mg/L·d 등으로 나타나 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 SCODcr의 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 운전기간동안 모든 발효조에서 생성된 TVFAs/SCODcr 비는 약 0.12 ~ 0.37로 나타나 고형물 혼합비 변화 및 발효기간에 따른 차이는 미비하였다.

이때 VSS감소에 따른 SCODcr의 생성량은 고형물농도에 따라 각각 0.193mgSCODcr produced/mgVSS destroyed, 0.20mgSCODcr produced/mgVSS destroyed, 0.264mgSCODcr produced/mgVSS destroyed, 0.183mgSCODcr produced/mgVSS destroyed로 나타났다.

유기산발효조에서 시간에 따른 VSS의 감소는 그림 5-5에서 보는바와 같이 first order kinetic을 나타내므로 t시간후의 VSS농도는 다음과 같이 구할수 있다.

$$\ln St = \ln So - kt$$

So : 초기 VSS 농도

St : t 시간후 VSS 농도

k : VSS 감소계수

그림 5-5는 발효조온도를 15℃로 유지하며 운전된 발효조의 VSS농도를 log-graph에 나타낸 것으로 graph로부터 VSS감소계수 k를 구하였고, 이에 따른 k값은 돈분혼합비에 따라 0.058day⁻¹, 0.074day⁻¹, 0.079day⁻¹, 0.096day⁻¹를 나타내어 돈분혼합비에 따라 증가하는 경향을 보였다.

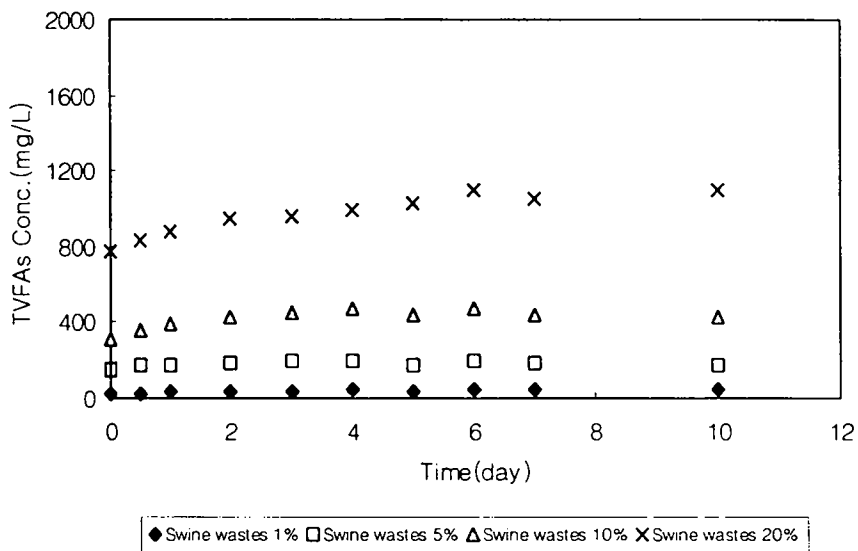


그림 5-2. 온도가 15℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화

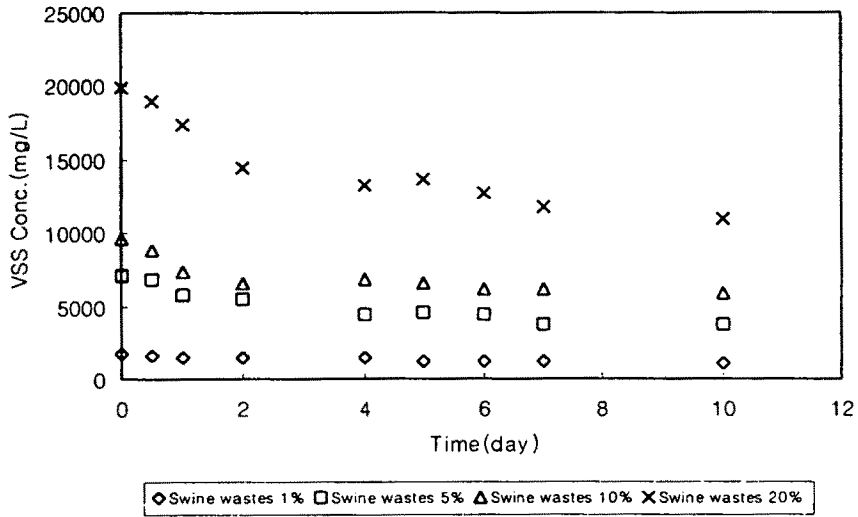


그림 5-3. 온도가 15°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화

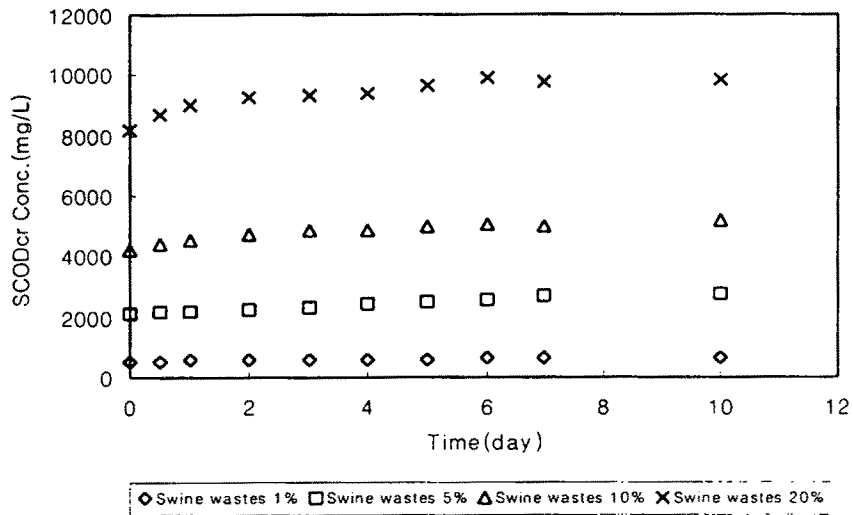


그림 5-4. 온도가 15°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCOD_{cr}의 농도변화

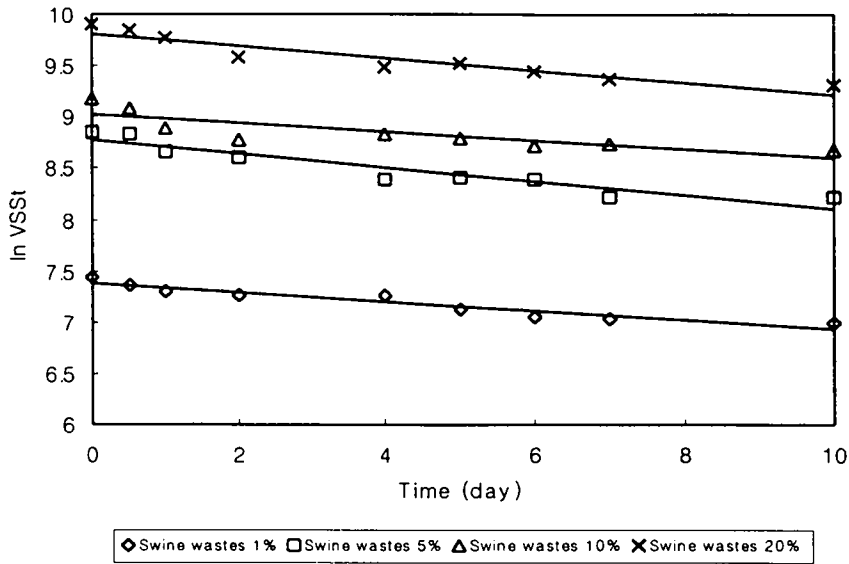


그림 5-5. 온도가 15°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비에 따른 VSS 감소계수 결정

운전기간중 고형물 농도에 따라 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 변화는 그림 5-6과 같다. 실험 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 발효조 번호순으로 각각 85mg/L, 282mg/L, 451mg/L, 818mg/L이었다.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도변화는 고형물 농도가 5% 이하로 낮게 운전된 경우 초기 농도와 유사하거나 약간 높게 나타났고 10% 이상의 고형물 농도로 운전된 경우 실험 10일경까지 지속적으로 약간 증가되는 것으로 나타났다. 이 때 발효조 No.3과 No.4의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 571mg/L와 978mg/L로 나타났다. 그리고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 생성율은 16.0mg/L·d와 23.0mg/L·d로 나타나 고형물 농도가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 높게 나타났다. 단위 gVSS감소에 따른 생성된 g $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 량은 모든 발효조에서 0.015~0.02g $\text{NH}_4^+\text{-N}$ produced/gVSS destroyed로 나타났다. 이는 발효조에서 유기물 발효에 의한 TVFAs생성과 동시에 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 생성됨으로 인해

돈분발효로 생성된 TVFAs가 탈질공정에서 전자공여체로 공급될 때 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 공급될 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 돈분발효공정에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 생성량은 TVFAs생성량보다 적으므로 탈질공정에서 돈분 발효액 투여는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 부하량 증가에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

발효기간동안 생성된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양은 여타 분석항목에 비해 변화폭이 미비하였으며 고형물 농도변화에 관계없이 모든 반응조에서 200mg/L이하로 나타났다. 이 역시 돈분 발효로 생성된 유기산을 전자공여체로 공급할 때 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양도 매우 낮아 철 전기분해에 의한 인 제거공정에서 크게 문제되지 않을 것으로 사료된다. 일반적으로 산발효 단계에서 측정된 ORP 값은 -300mV내외이므로 운전기간중 ORP를 주기적으로 측정하여 발효조 운영의 좋은 지표로 사용될 수 있을 것이다. 단위 gVSS 감소량에 따른 생성된 g $\text{PO}_4\text{-P}$ 량은 0.007-0.008 g $\text{PO}_4\text{-P}$ produced/gVSS destroyed로 나타났다. 실험초기 고형물 농도는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성율에 별로 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이상과 같이 15°C로 운전된 발효조들에서 단위 g당 VSS감소에 따른 생성율은 TVFAs, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 순으로 높게 나타났다.

발효기간동안 VSS 감소에 따라 생성된 TVFAs와 SCODcr의 관계는 그림 5-7과 같이 $\text{TVFAs} = 0.178\text{SCODcr} - 4.67$ 로 나타나 생성된 SCODcr 농도를 측정함으로써 간접적으로 생성된 TVFAs의 농도변화를 예측할 수 있을 것으로 사료된다. (GonCalves, et al. 1994) 이때 r^2 은 0.92(n=40)로 나타나 양호한 직선관계를 가지는 것으로 나타났다. 생성된 SCODcr과 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 관계 역시 $\text{NH}_4^+\text{-N} = 0.094\text{SCODcr} + 0.43$ ($r^2=0.89$ (n=40))로 나타나 이 역시 발효기간동안 생성된 SCODcr 농도를 측정함으로써 생성된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 변화를 간접적으로 예측할 수 있을 것으로 사료된다. 이처럼 SCODcr 농도를 TVFAs와 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도를 예측할 수 있는 예측 지표로 이용한 이유는 여타 분석항목에 비해 분석방법이 간편하고 단시간내 측정이 가능하기 때문이다.

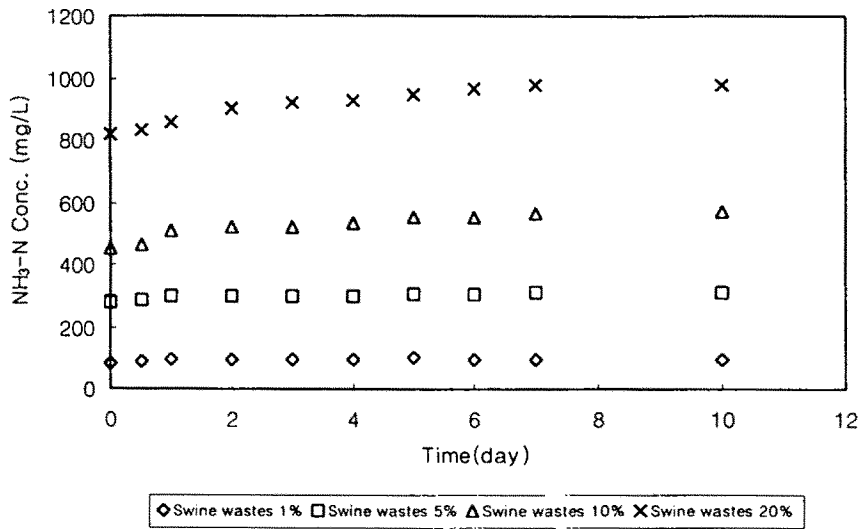


그림 5-6. 온도가 15°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH₃-N 농도변화

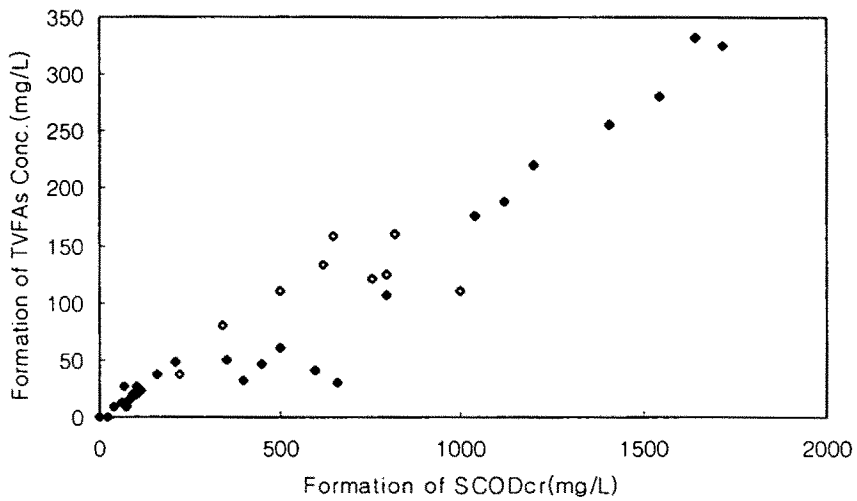


그림 5-7. 발효조온도 15°C에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계

2) 발효온도를 25℃로 운전한 경우

돈분을 투여하여 고형물 혼합비가 1%, 5%, 10% 및 20%로 유지된 발효조의 발효 온도를 25℃로 유지하고 이전 실험과 동일한 실험조건에서 운전된 유기산 발효조에서 초기 돈분 투여량 변화에 따른 TVFAs, VSS, SCOD_{Cr} 및 NH₄-N의 농도 변화를 분석하였다. 회분식 발효조의 초기 pH는 발효조 번호순으로 각각 7.81, 7.38, 7.22, 7.09이었으며 10일동안 발효후 각각 7.20, 6.35, 6.37, 6.34으로 감소되었다. 그림 5-8은 운전기간중 발효조의 고형물 혼합비 변화에 따른 TVFAs의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험초기 TVFAs 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 84mg/L, 449mg/L, 858mg/L 및 1447mg/L로 나타났다. 운전기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 TVFAs 농도는 실험 4 ~ 6일경까지 증가되었으며 그 이후부터는 미비하게 증가되는 것으로 나타났다. 고형물혼합비가 1%로 운전된 발효조 No.1에서는 TVFAs 농도가 139mg/L으로 나타나 농도 증가폭이 미비하였다. 반면에, 5% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 반응조 No.2, No.3 및 No.4에서 TVFAs 농도가 각각 969mg/L, 1694mg/L, 2779mg/L까지 증가되는 것으로 나타났다. 본 실험조건에서 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 14mg/L·d, 84mg/L·d, 139mg/L·d 및 222mg/L·d로 나타나 고형물혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 고형물혼합비가 1% 이하로 낮게 운전된 발효조에서 TVFAs 생성율은 14mg/L·d 이하로 나타났으나 반면에, 5% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 경우 84mg/L·d 이상으로 높게 나타났다. 이전에 적용된 발효 온도 15℃의 경우에 비해 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 각각 10mg/L·d, 72mg/L·d, 99mg/L·d 및 168mg/L·d내외로 높게 나타났다. 이와같이 TVFAs의 생성율이 15℃로 운전된 발효조들에 비해 크게 증가된 이유는 혐기성 상태에서 발효온도가 25℃로 운전되어 혐기성 미생물의 활동력 및 입자상 오염물질의 가용화(Solubilization) 현상이 증가되었기 때문으로 사료된다. 고형물혼

합비가 5%와 10%로 높게 유지된 발효조 No.3과 No.4에서 생성된 TVFAs 농도는 3일 또는 5일동안 발효되었을 경우 초기 TVFAs 농도에 비해 약 160%와 190%까지 증가되는 것으로 나타났다. 모든 발효조들에서 발효기간 5일경과후에 생성된 VFAs중에서 Acetic acid는 37% ~ 46%, Propionic acid는 21% ~ 26%, Butyric acid는 17% ~ 24%로 나타났고 발효기간 10일 후에 Acetic acid는 27% ~ 41%, Propionic acid는 23% ~ 27%, Butyric acid는 19% ~ 26%로 나타났다.

이런 결과는 Elefsinotis(1993)의 보고와 같이 생성된 TVFAs중에서 대부분 Acetic acid와 Propionic acid가 각각 45%와 31%를 차지하는 것으로 나타났고 그 다음으로 Butyric acid는 9%를 차지하고 있는 것으로 나타나 본 실험결과와 약간의 차이를 보이고 있는데 이는 폐수의 특성이 다르기 때문으로 사료된다.

25℃의 발효운전과 초기 돈분 투입량 변화에 따른 유기산 발효조에서 단위 g VSS 감소량에 따른 gTVFA생성량은 5일동안 발효된 후 발효조 번호순으로 각각 0.07gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.09gTVFAs produced/ gVSS destroyed, 0.10gTVFAs produced /gVSS destroyed 및 0.11gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타났고 10일인 경우 0.14gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.10gTVFAs produced/ gVSS destroyed, 0.14gTVFAs produced/gVSS destroyed 및 0.11gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타나 이전 실험과 같이 초기 돈분 투입량 및 발효기간 변화가 TVFAs의 생성율에 미치는 영향은 미비한 것으로 나타났다. Wentzel (1988, 1989)의 실험결과에 의하면 생성율이 0.125gTVFA/gVSS로 나타나 본 실험결과와 일치함을 보여주고 있다.

그리고 Elefsinotis(1993)에 의하면 일차슬러지 발효조에서 체류시간이 5일로 운전된 경우 유기산 생성율은 0.05gTVFA/gVSS이고, 10일로 운전된 경우 0.13gTVFA/gVSS로 보고되어 역시 본 실험 결과와 일치함을 보여주고 있다.

그림 5-9와 같이 운전기간중 고형물 혼합비 변화에 따른 VSS 농도는 실험 4 ~ 5일경까지 급격히 감소되는 경향을 보이고 있으며 그 이후부터 감소되는 농도 변화폭은 미비한 것으로 나타났다. 운전기간동안 VSS 농도는 10일동안의 발효기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 초기 VSS 농도에 비해 약 48% ~ 54%내외로 감소되는 것으로 나타났다.

유기산발효조에서 시간에 따른 VSS의 감소계수인 k 값은 돈분혼합비에 따라 0.025hr^{-1} , 0.059hr^{-1} , 0.083hr^{-1} , 0.097hr^{-1} 를 나타내어 증가하는 경향을 보였다.

그림 5-10은 운전기간동안 고형물혼합비 변화에 따른 SCODcr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험 초기 SCODcr 농도는 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 393mg/L , 3020mg/L , 4717mg/L 및 7448mg/L 이었다. 고형물혼합비가 1%로 운전된 발효조 No.1에서는 최대 SCODcr 농도의 근접점이 실험시작후 6일경으로 나타났고 5% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 발효조 No.2, No.3, No.4에서는 실험시작후 7일경으로 나타났다. 이때 SCODcr 농도는 발효조 번호순으로 각각 736mg/L , 4481mg/L , 8442mg/L 및 14237mg/L 로 나타났다. 그리고 SCODcr의 생성율은 각각 $57\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $209\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $532\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 및 $970\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 등으로 나타나 이전에 적용된 실험온도인 15°C 에 비해 SCODcr 생성율은 $36\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $121\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $371\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 및 $684\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 로 높게 나타났다. 이는 온도가 10°C 증가됨에 따라 SCODcr 생성율은 매우 높게 증가되었다. 이 역시 고형물혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 SCODcr의 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 운전기간동안 모든 발효조에서 생성된 TVFAs/SCODcr 비는 약 0.10 ~ 0.68로 나타나 고형물 혼합비변화 및 발효기간에 따른 차이는 미비하였다. 한편 VSS 감소량에 따른 SCODcr의 생성량은 고형물혼합비에 따라 $0.38\text{gSCODcr produced/g VSS destroyed}$, $0.31\text{gSCODcr produced/g VSS destroyed}$, $0.48\text{gSCODcr produced/g VSS destroyed}$, $0.54\text{gSCODcr produced/g VSS destroyed}$

destroyed로 나타나 고형물혼합비 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다.
 유기산발효조에서 시간에 따른 VSS의 감소계수인 k 값은 돈분혼합비에 따라 0.11day^{-1} , 0.103day^{-1} , 0.131day^{-1} , 0.182day^{-1} 를 나타내어 증가하는 경향을 보였다.

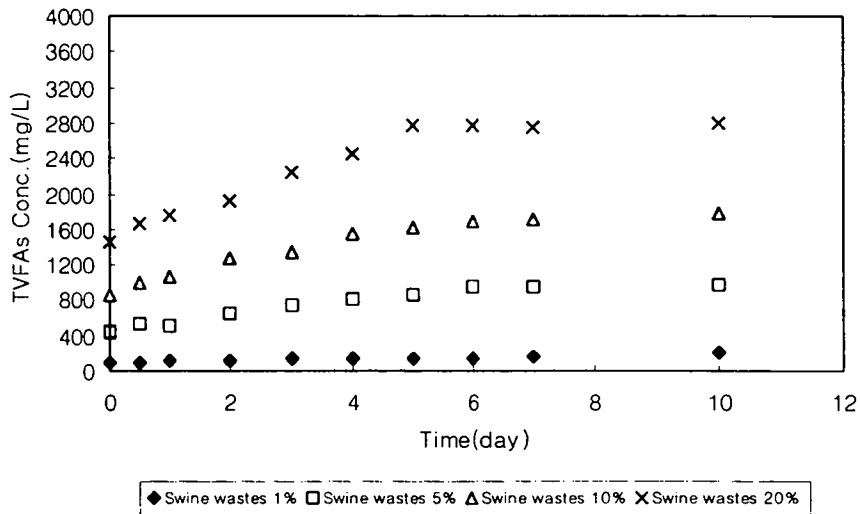


그림 5-8. 온도가 25℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화

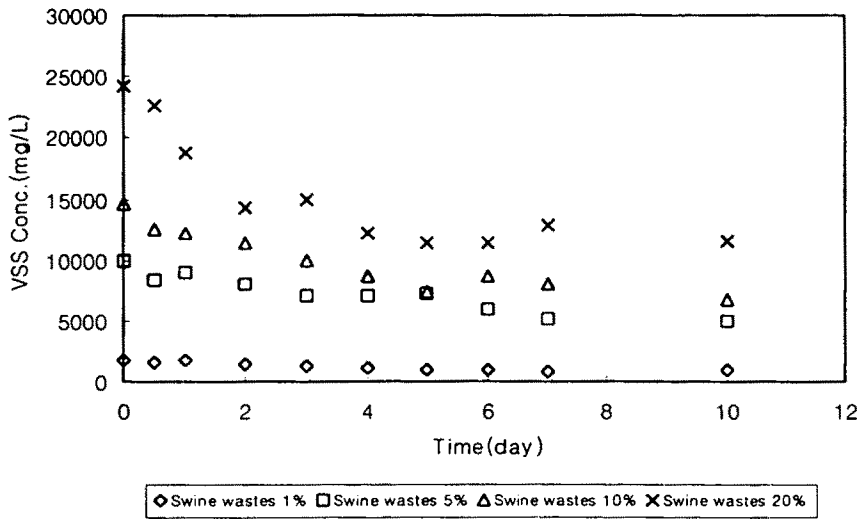


그림 5-9. 온도가 25°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화

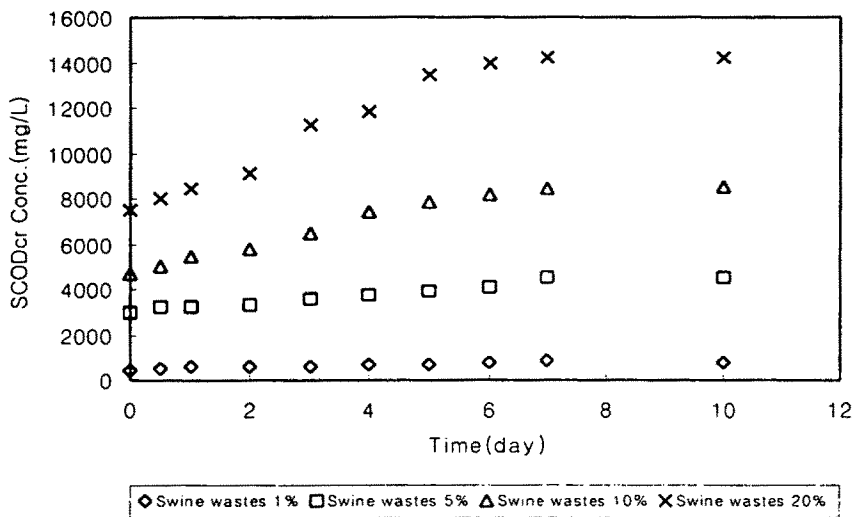


그림 5-10. 온도가 25°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCOD_{cr}의 농도변화

운전기간중 고형물 농도에 따라 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화는 그림 5-11과 같다. 실험 초기 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 발효조 번호순으로 각각 42mg/L, 113mg/L, 183mg/L, 338mg/L이었다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도변화는 고형물 농도가 5% 이하로 낮게 운전된 경우 초기 농도와 유사하거나 약간 높게 나타났고 10% 이상의 고형물 농도로 운전된 경우 실험 7일동안 지속적으로 증가되는 것으로 나타났다. 이 때 발효조 No.3과 No.4의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 345mg/L와 536mg/L로 나타났다. 그리고 $\text{NH}_4\text{-N}$ 생성율은 23.1mg/L·d와 28.3mg/L·d로 나타나 발효조의 온도증가에 비해 생성율은 크게 증가되지 않았으며 이 역시 고형물 농도가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 높게 나타났다. 단위 gVSS감소에 따른 생성된 g $\text{NH}_4\text{-N}$ 량은 모든 발효조에서 0.017~0.024g $\text{NH}_4\text{-N}$ produced/gVSS destroyed으로 나타났다. 이는 발효조에서 유기산 발효에 의한 TVFAs 생성과 동시에 $\text{NH}_4\text{-N}$ 도 생성됨으로 인해 돈분발효로 생성된 TVFAs가 탈질공정에서 전자공여체로 공급될 때 $\text{NH}_4\text{-N}$ 도 공급될 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 돈분발효공정에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 생성량은 TVFAs 생성량보다 매우 적으므로 생물학적 탈질공정에서 돈분 발효액 투여는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하량 증가에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

발효기간동안 생성된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양은 여타 분석항목에 비해 변화폭이 미비하였으며 고형물 농도가 5% 이하로 운전된 발효조에서는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 최대농도가 150mg/L 이하로 나타났으나 10%와 20%의 고형물 농도로 운전된 경우 각각 295mg/L와 422mg/L로 나타났다. 이 역시 돈분 발효로 생성된 유기산이 전자공여체로 공급할 때 $\text{PO}_4\text{-P}$ 도 공급될 수 있는 것을 의미한다. 이 때 생성된 TVFA 양은 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성량보다 매우 많을 뿐만아니라 $\text{PO}_4\text{-P}$ 양도 매우 낮아 철 전기분해에 의한 인제거공정에서 크게 문제되지 않을 것으로 사료된다. 단위 gVSS 감소에 따른생성된 g $\text{PO}_4\text{-P}$ 량은 0.007-0.008 g $\text{PO}_4\text{-P}$ produced/gVSS destroyed로 나타났다. 실험초기 고형물 농도는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성율에 별로 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이와 같이 25℃로 운전된 발효조들에서 단위 g당

VSS 감소에 따른 생성물은 TVFAs, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 순으로 높게 나타났다. 발효기간동안 VSS 감소에 따라 생성된 TVFAs와 SCOD_{Cr} 의 관계는 그림 5-12와 같이 $\text{TVFAs} = 0.203\text{SCOD}_{\text{Cr}} - 79.32$ 로 나타나 생성된 SCOD_{Cr} 농도를 측정함으로써 생성된 TVFAs의 농도 변화를 예측할 수 있을 것으로 사료된다. 이때 r^2 은 0.96($n=40$)로 나타나 양호한 직선관계를 가지는 것으로 나타났다. 생성된 TVFAs와 SCOD_{Cr} 관계 역시 $\text{NH}_4^+\text{-N} = 0.030\text{SCOD}_{\text{Cr}} + 7.87$ ($r^2=0.90(n=40)$)로 나타나 이 역시 발효기간동안 생성된 SCOD_{Cr} 농도를 측정함으로써 생성된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 변화를 간접적으로 예측할 수 있을 것으로 사료된다. 그리고 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와의 관계 역시 $\text{PO}_4\text{-P} = 0.031\text{SCOD}_{\text{Cr}} + 5.01$ ($r^2=0.94(n=40)$)로 나타났다. 이와 같은 관계식은 발효기간동안 생성된 SCOD_{Cr} 농도를 측정함으로써 생성된 TVFAs와 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도 변화를 간접적으로 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

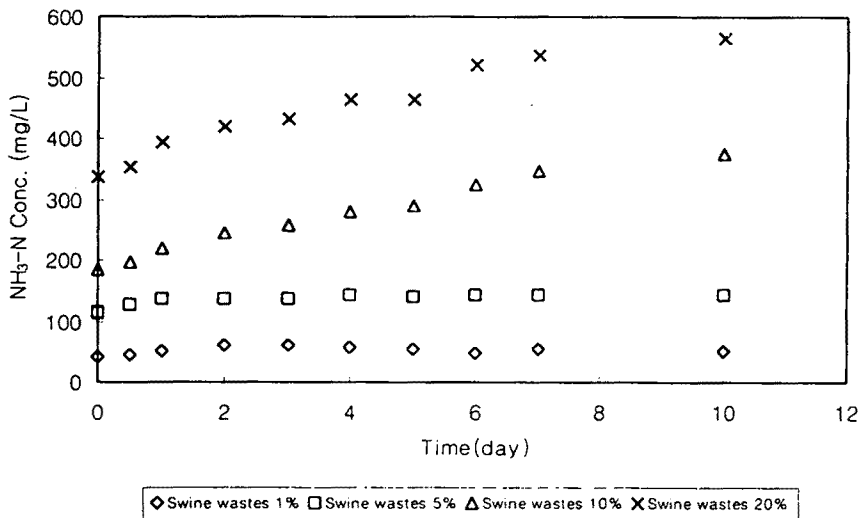


그림 5-11. 온도가 25℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도변화

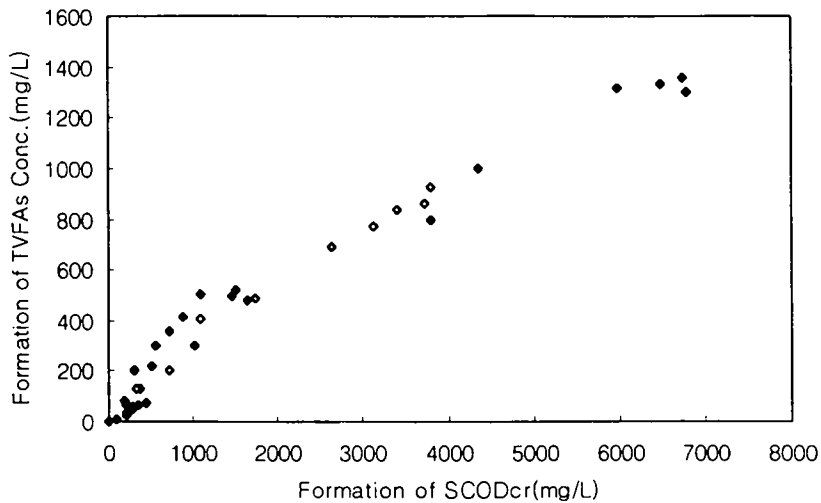


그림 5-12. 발효조온도 25℃에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계

3) 발효온도를 35℃로 운전한 경우

돈분을 투여하여 고형물 혼합비가 1%, 5%, 10% 및 20%로 유지된 발효조의 발효 온도를 35℃로 유지하고 이전 실험과 동일한 실험조건에서 운전된 유기산 발효조에서 초기 돈분 투여량 변화에 따른 TVFA, VSS, SCODcr 및 NH₄-N의 농도 변화를 분석하였다. 회분식 발효조의 초기 pH는 발효조 번호순으로 각각 7.31, 7.21, 7.09, 7.12이었으며 10일동안 발효후 각각 6.25, 5.78, 5.67, 6.17로 감소되었다. 그림 5-13은 운전기간중 발효조의 고형물 혼합비 변화에 따른 TVFAs의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험초기 TVFAs 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 296mg/L, 463mg/L, 782mg/L 및 1612mg/L로 나타났으며 운전기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 TVFAs 농도는 실험시작후 6일경까지 증가되었다. 그리고 그 이후 실험부터는 미비하게 증가되는 것으로 나타났다. 이때 발효조 번호순으로 TVFAs 농도는 각각

552mg/L, 1346mg/L, 2693mg/L 및 4433mg/L로 증가되는 것으로 나타났다. 본 실험조건에서 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 43mg/L·d, 147mg/L·d, 324mg/L·d 및 470mg/L·d로 나타나 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 이는 앞실험에서 적용된 발효 온도 25℃의 경우에 비해 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 각각 29mg/L·d, 63mg/L·d, 185mg/L·d 및 248mg/L·d로 나타나 발효 온도 10℃가 증가되고 고형물 혼합비가 10% 이상으로 운전된 발효조 No.3과 No.4에서 TVFAs의 생성율은 매우 높게 나타났다. 고형물 혼합비가 10%와 20%로 높게 유지된 발효조에서 생성된 TVFAs 농도는 3일 또는 5일동안 발효되었을 경우 초기 TVFAs 농도에 비해 약 187%와 235%까지 증가되는 것으로 나타났다. 이 역시 모든 발효조에서 발효기간 5일후 생성된 VFAs중에서 Acetic acid, Propionic acid 및 Butyric acid는 26% ~ 39%, 21% ~ 28% 및 18% ~ 26%로 나타났고 발효기간 10일 후에 Acetic acid는 24% ~ 39%, Propionic acid는 21% ~ 31%, Butyric acid는 14% ~ 20%로 나타났다. 그리고 이전 실험에 적용된 발효온도조건과 달리 Valeric acid가 12% ~ 18%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이는 유기산 발효조의 온도가 증가됨에 따라 Short chain acid 뿐만 아니라 Long chain acid도 생성되는 것으로 사료된다. Gupta(1986)에 의하면 농축된 일차 슬러지의 혐기성 발효조에서 온도가 증가될수록 생성된 TVFAs 농도도 증가된다고 보고되어 본 실험과 일치함을 보여주었다.

각 유기산 발효조들에서 고형물 혼합비가 증가됨에 따라 각각 실험시작 후 5일에 유기산의 생성율은 0.13gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.17gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.23gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.30gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타났고 10일 후에는 0.13gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.17gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.23gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.30gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타나 여타 운전조건과

같이 발효기간이 증가됨에 따라 단위 g당 gVFA생성율은 그리 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 발효온도가 25℃ 이하로 운전된 경우에 비해 단위 g당 gVFA생성율은 큰 것으로 나타났다.

그림 5-14와 같이 운전기간중 고형물 혼합비 변화에 따른 VSS 농도변화는 실험 3~4일경까지 급격히 감소되는 경향을 보이고 있으며 그 이후부터 감소되는 농도 변화폭은 미비한 것으로 나타났다. 운전기간동안 VSS 농도는 10일 동안의 발효기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 초기 VSS 농도에 비해 약 43% ~ 64%내외로 감소되는 것으로 나타났다. 유기산발효조에서 시간에 따른 VSS의 감소계수인 k 값은 돈분혼합비에 따라 0.101day^{-1} , 0.116day^{-1} , 0.212day^{-1} , 0.165day^{-1} 를 나타내어 증가하는 경향을 보였으나 고형물혼합비 10%에서 최대값을 나타내었다.

그림 5-15는 운전기간동안 고형물 혼합비 변화에 따른 SCODcr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험 초기 SCODcr 농도는 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 498mg/L, 2239mg/L, 4067mg/L 및 7728mg/L이었다. 고형물 혼합비가 1%와 5%로 운전된 발효조 No.1과 No.2에서는 최대 SCODcr 농도의 근접점이 실험 5일경으로 나타났고 10% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 발효조 No.3, No.4에서는 실험 7일경으로 나타났다. 이때 SCODcr 농도는 발효조 번호순으로 각각 914mg/L, 3933mg/L, 9470mg/L 및 20423mg/L로 나타났다. 그리고 SCODcr의 생성율은 각각 $83\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $339\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $772\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 및 $1813\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 등으로 나타나 이전에 적용된 실험온도 25℃에 비해 SCODcr 생성율은 $26\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $282\text{mg/L}\cdot\text{d}$, $563\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 및 $843\text{mg/L}\cdot\text{d}$ 가 높게 나타났다. 이는 온도가 증가됨에 따라 또는 고형물 혼합비가 증가됨에 따라 SCODcr 생성율은 매우 크게 증가되었기 때문이다. 한편 VSS 감소량에 따른 SCODcr의 생성량은 고형물혼합비에 따라 $0.62\text{gSCODcr produced/g VSS destroyed}$, $0.59\text{gSCODcr produced/g VSS destroyed}$, $0.84\text{gSCODcr produced/g VSS destroyed}$, $0.98\text{gSCODcr produced/g}$

VSS destroyed로 나타나 고형물혼합비 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 운전기간동안 모든 발효조에서 생성된 TVFAs/SCODcr 비는 약 0.04 ~ 0.52로 나타나 고형물 혼합비 변화 및 발효기간에 따른 차이는 미비하였다.

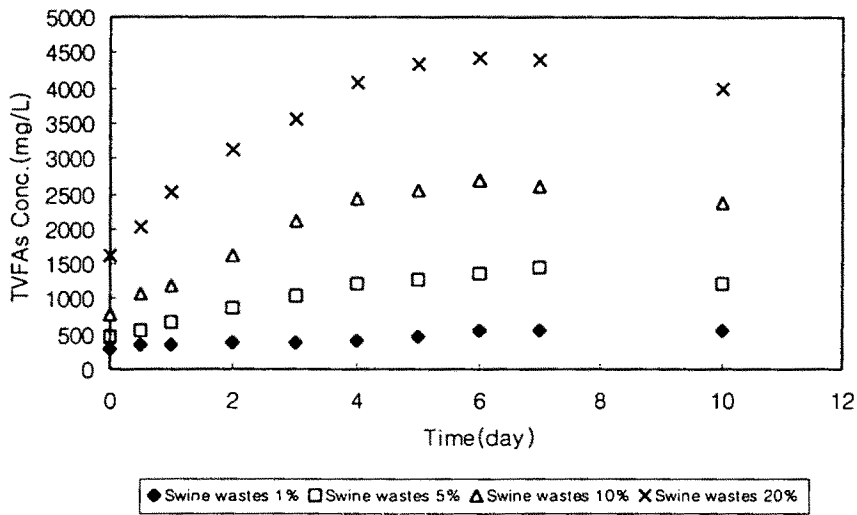


그림 5-13. 온도가 35℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화

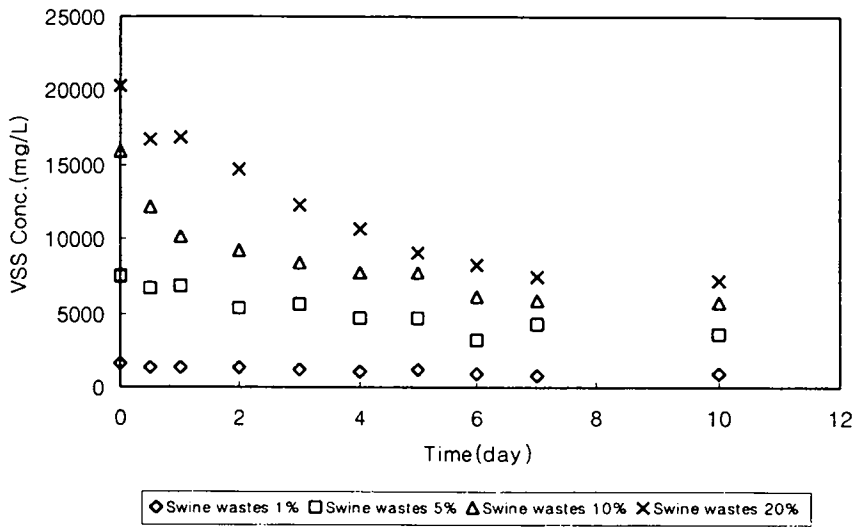


그림 5-14. 온도가 35°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화

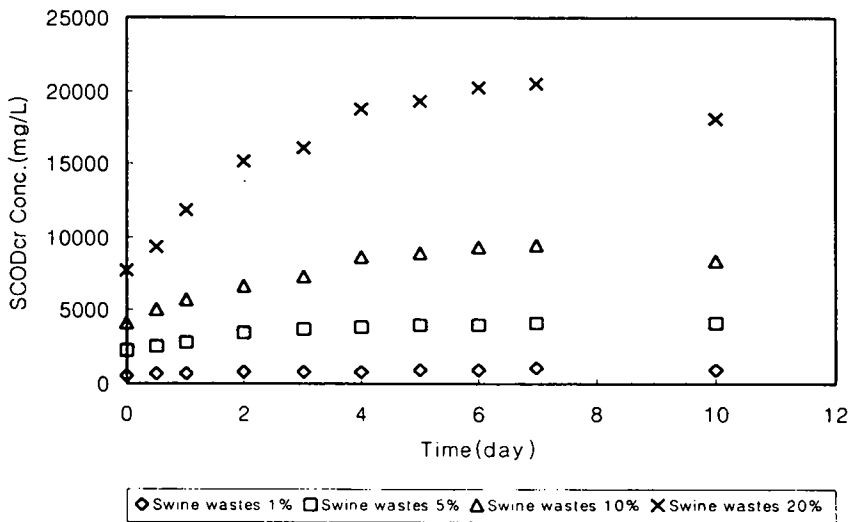


그림 5-15. 온도가 35°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCOD_{cr}의 농도변화

운전기간중 고형물 농도에 따라 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화는 그림 5-16과 같다. 실험 초기 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 발효조 번호순으로 각각 28mg/L, 85mg/L, 183mg/L, 및 338mg/L 등이었다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도변화는 고형물 농도가 1% 이하로 가장 낮게 운전된 경우 초기 농도와 유사하거나 약간 높게 나타났고 5% 이상의 고형물 농도로 운전된 경우 실험 5일경까지 지속적으로 증가되는 것으로 나타났다. 이 때 발효조 No.2, No.3과 No.4의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 각각 170mg/L, 338mg/L 및 620mg/L로 나타났다. 이 때 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 각각 14mg/L·d, 24mg/L·d 및 44mg/L·d로 온도 증가에 비해 생성율은 크게 증가되지 않았으며 이 역시 고형물 농도가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 높게 나타났다. 단위 g VSS 감소량에 따라 생성된 g $\text{NH}_4\text{-N}$ 량은 모든 발효조에서 0.020~0.031g $\text{NH}_4\text{-N}$ produced/gVSS destroyed으로 나타났다. 이는 발효조에서 유기물 발효에 의한 TVFAs 생성과 동시에 $\text{NH}_4\text{-N}$ 도 생성되므로 인해 돈분발효로 생성된 TVFAs가 탈질공정에서 전자공여체로 공급될 때 $\text{NH}_4\text{-N}$ 도 공급될 수 있는 것으로 나타났다. 이 역시 여타 운전조건과 같이 돈분발효공정에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 생성량은 생성된 TVFAs 생성량보다 적으므로 탈질공정에서 돈분 발효액 투여는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하량 증가에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

발효기간동안 생성된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양은 여타 분석항목에 비해 변화폭이 미비하였으며 고형물 농도가 5%이하로 운전된 발효조에서는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 최대농도가 124mg/L 이하로 나타났으나 10%와 20%의 고형물 농도로 운전된 경우 각각 281mg/L와 506mg/L로 높게 나타났다. 이 역시 돈분 발효로 생성된 유기산이 전자공여체로 공급될 때 $\text{PO}_4\text{-P}$ 도 공급될 수 있는 것을 의미한다. 이 때 생성된 TVFAs 양은 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성량보다 매우 많을뿐만 아니라 $\text{PO}_4\text{-P}$ 양도 매우 낮아 철 전기분해에 의한 인 제거공정에서 크게 문제되지 않을 것으로 사료된다. 단위 gVSS 감소에 따른 생성된 g $\text{PO}_4\text{-P}$ 량은 0.016~0.019 g $\text{PO}_4\text{-P}$ produced/gVSS destroyed로 나타났다. 실험초기 고형물 농도는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성율에 별로 영향을 미치

지 않는 것으로 나타났다. 이상과 같이 gVSS 감소에 따른 생성율은 TVFAs, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 순으로 높게 나타났다.

발효기간동안 VSS 감소에 따라 생성된 TVFAs와 SCODcr의 관계는 그림 5-17과 같이 $\text{TVFAs} = 0.224\text{SCODcr} - 189.83$ 로 나타나 생성된 SCODcr 농도를 측정함으로써 생성된 TVFAs의 농도 변화를 예측할 수 있을 것으로 사료된다. 이 때 r^2 은 0.92(n=40)로 나타나 양호한 직선관계를 가지는 것으로 나타났다. 생성된 SCODcr와 $\text{NH}_4\text{-N}$ 관계 역시 $\text{NH}_4^+\text{-N} = 0.024\text{SCODcr} + 21.92$ 로 나타났고 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와의 관계에서는 $\text{PO}_4\text{-P} = 0.012\text{SCODcr} + 21.44$ 로 나타났다. 이 때 r^2 은 0.93(n=40)과 0.65(n=40)로 나타나 양호한 직선관계를 표현하였다. 이와 같은 관계식은 발효기간 동안 생성된 SCODcr 농도를 측정하므로써 생성된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도 변화를 간접적으로 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

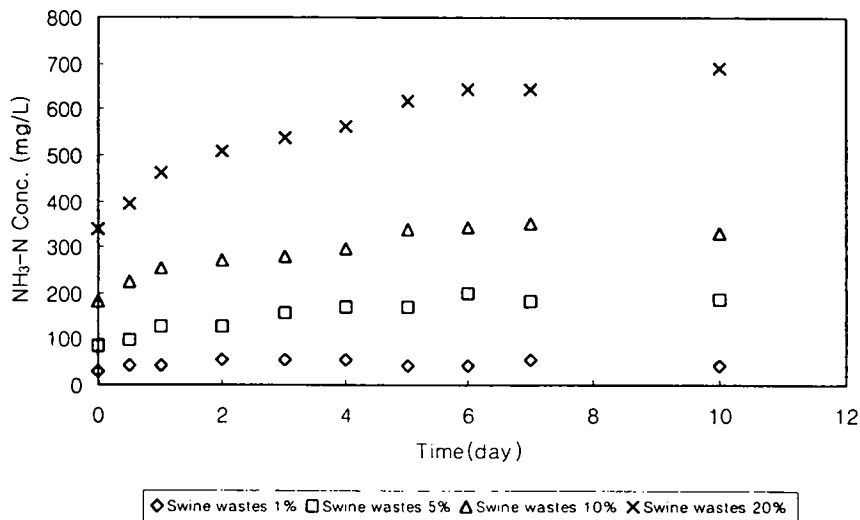


그림 5-16. 온도가 35°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도변화

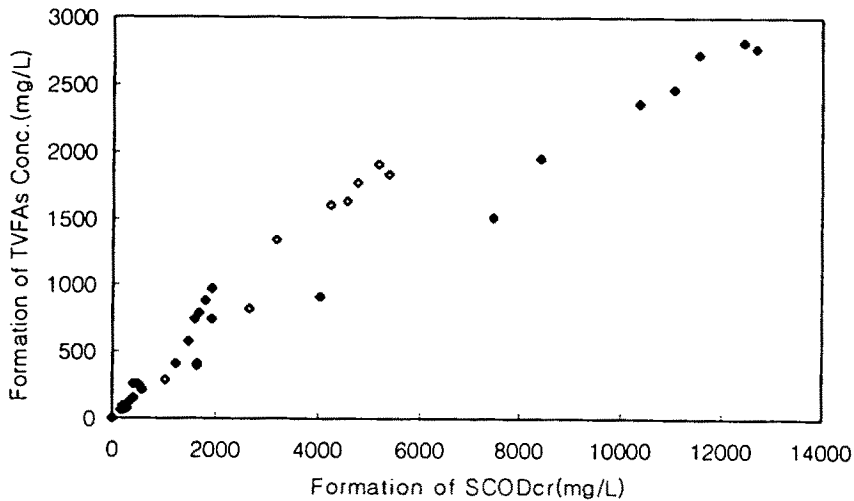


그림 5-17. 발효조온도 35℃에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계

4) 발효온도를 45℃로 운전한 경우

돈분을 투여하여 고형물 혼합비가 1%, 5%, 10% 및 20%로 유지된 발효조의 발효 온도를 45℃로 유지하고 이전 실험과 동일한 실험조건에서 운전된 유기산 발효조에서 초기 돈분 투여량 변화에 따른 TVFAs, VSS, SCODcr 및 NH₄-N의 농도 변화를 분석하였다. 회분식 발효조의 초기 pH는 발효조 번호순으로 각각 8.43, 8.20, 8.04, 8.00이었으며 10일동안 발효후 각각 8.19, 7.66, 7.28, 7.42로 감소되었다. 그림 5-18은 운전기간중 발효조의 고형물 혼합비 변화에 따른 TVFAs의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험초기 TVFAs 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 141mg/L, 513mg/L, 619mg/L 및 961mg/L로 나타났으며 운전기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 TVFAs 농도는 실험후 6일경까지 증가되는 경향으로 나타났다. 그리고 그 이후 실험부터는 미비하게 증가되거나 오히려 약간 감소되는 것으로 나타났다. 이때 발효조 번호순으로

TVFAs 농도는 각각 453mg/L, 1821mg/L, 3675mg/L 및 4647mg/L로 증가되는 것으로 나타났다. 본 실험조건에서 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 52mg/L·d, 218mg/L·d, 509mg/L·d 및 614mg/L·d로 나타나 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 이는 이전실험에 적용된 발효 온도 35℃의 경우에 비해 TVFAs의 생성율은 각각 10mg/L·d, 71mg/L·d, 324mg/L·d 및 144mg/L·d로 나타났다. 특히, 고형물 혼합비가 가장 높게 유지된 발효조 No.4에서는 증가된 온도에 비해 TVFAs의 생성율이 크게 증가되지 않는 것으로 나타났다. 고형물 혼합비가 10%와 20%로 높게 유지된 발효조에서 생성된 TVFAs 농도는 3일 또는 5일동안 발효되었을 경우 초기 TVFAs 농도에 비해 약 428%와 500% 내외로 크게 증가되는 것으로 나타났다. 이 역시 모든 발효조에서 발효기간 5일후 생성된 VFAs중에서 Acetic acid, Propionic acid, Butyric acid는 28% ~ 40%, 23% ~ 40% 및 19% ~ 22%로 나타났고 발효기간 10일 후에 Acetic acid는 25% ~ 36%, Propionic acid는 22% ~ 33%, Butyric acid는 16% ~ 24%로 나타났다. 그리고 이전 실험에 적용된 발효온도 조건과 달리 Valeric acid가 5% ~ 17%를 차지하고 있는 것으로 나타나 유기산 발효조의 온도가 증가됨에 따라 Short chain acid 뿐만 아니라 Long chain acid도 생성되는 것으로 사료된다.

각 유기산 발효조들에서 고형물 혼합비가 증가됨에 따라 각각 발효기간 5일 후에 TVFAs 생성율은 0.27gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.30gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.59gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.33gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타났고 10일 후에는 0.50gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.31gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.57gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.39gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타나 여타 운전조건과 같이 발효기간이 증가됨에 따라 단위 g당 생성된 gVFA은 약간 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 발효온도가 25℃ 이하로 운전된 경우에 비해 단위 g VSS

감소량에 따라 생성된 gVFA량은 큰 것으로 나타났다. 본 실험조건에서 적용된 발효온도중 가장 높은 45℃가 적용된 경우 여타 운전조건에서 보다 분석결과치의 변동폭이 심한 것으로 나타났다.

그림 5-19와 같이 운전기간중 고형물 혼합비 변화에 따른 VSS 농도는 실험 6일경까지 감소되는 경향을 보이고 있으며 그 이후부터 감소되는 농도 변화폭은 미비한 것으로 나타났다. 고형물 혼합비가 높게 운전된 반응조 No.3과 No.4에서는 실험시작후 3일경까지 VSS 농도가 급격히 감소되는 것으로 나타났다. 운전기간동안 VSS 농도는 3일 또는 10일동안의 발효기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 초기 VSS 농도에 비해 각각 17% ~ 44%와 43% ~ 64%내외로 감소되는 것으로 나타났다.

유기산발효조에서 시간에 따른 VSS의 감소계수인 k 값은 돈분혼합비에 따라 0.057day^{-1} , 0.18day^{-1} , 0.21day^{-1} , 0.19day^{-1} 를 나타내어 점차로 증가하는 경향을 보였으나 고형물혼합비 10%인 반응조가 가장 높은 값을 나타냈다.

그림 5-20은 운전기간동안 고형물 혼합비 변화에 따른 SCODcr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험 초기 SCODcr 농도는 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 360mg/L, 2200mg/L, 5200mg/L 및 7360mg/L이었다. 모든 발효조들에서 최대 SCODcr 농도의 발생은 실험 7일경으로 나타났다. 이때 SCODcr 농도는 발효조 번호순으로 각각 972mg/L, 5124mg/L, 13692mg/L 및 26574mg/L로 나타났다. 그리고 SCODcr의 생성율은 각각 87mg/L·d, 418mg/L·d, 1213mg/L·d 및 2745mg/L·d로 나타나 이전에 적용된 실험온도 35℃에 비해 SCODcr 생성율은 4mg/L·d, 79mg/L·d, 441mg/L·d 및 932mg/L·d 정도가 높게 나타났다. 이는 증가된 온도에 비해 SCODcr 생성율은 크게 증가되지 않았기 때문이다. 한편 VSS 감소량에 따른 SCODcr의 생성량은 고형물혼합비에 따라 0.95gSCODcr produced/g VSS destroyed, 0.67gSCODcr produced/g VSS destroyed, 1.19gSCODcr produced/g VSS destroyed, 1.85gSCODcr produced/g VSS

destroyed로 나타나 고형물혼합비 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났으며 고형물혼합비 20%로 운전된 경우의 값은 매우 높게 나타났다. 운전기간동안 모든 발효조에서 생성된 TVFAs/SCODcr 비는 약 0.20 ~ 0.69로 나타나 고형물 혼합비 변화 및 발효기간에 따른 차이는 미비하였다.

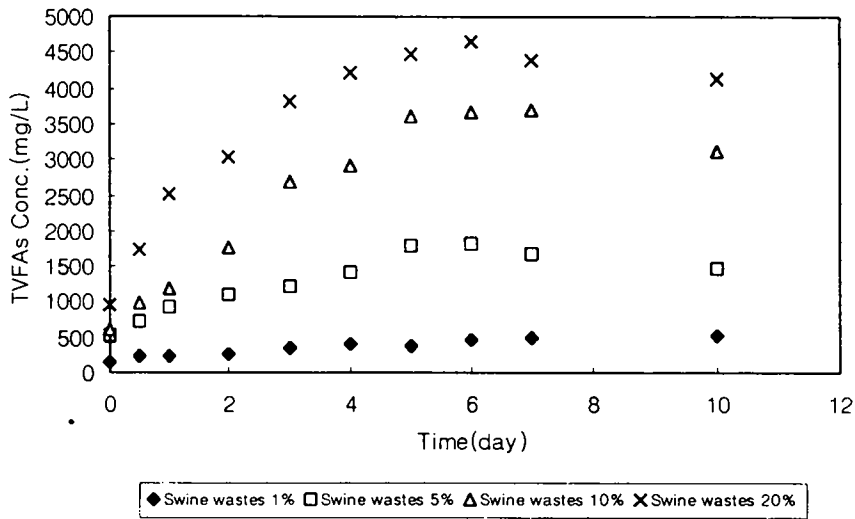


그림 5-18. 온도가 45℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화

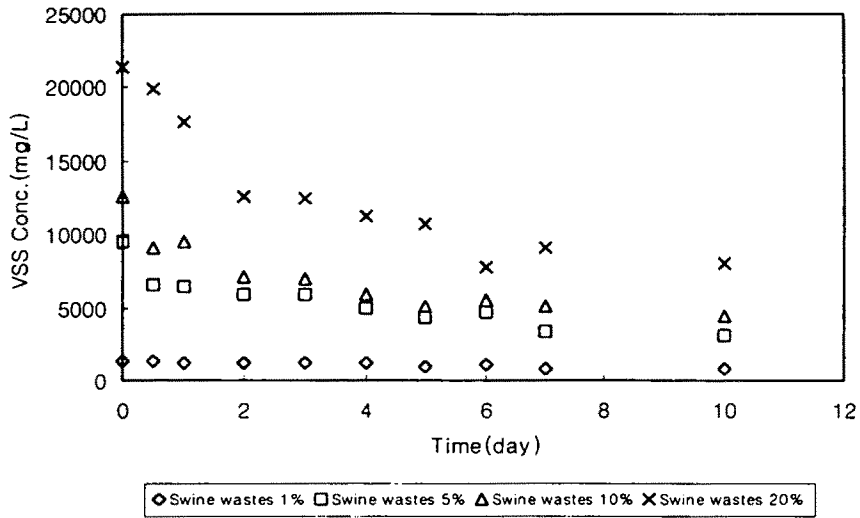


그림 5-19. 온도가 45°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 VSS의 농도변화

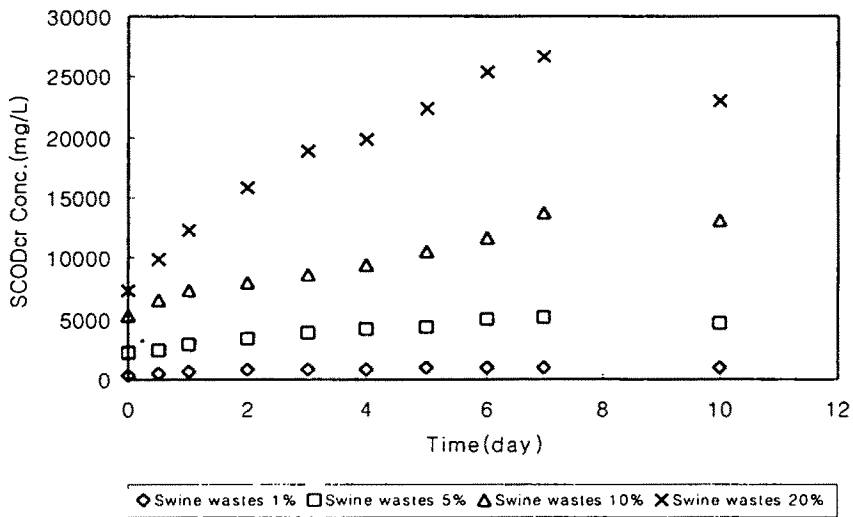


그림 5-20. 온도가 45°C로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화

운전기간중 고형물 농도에 따라 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 변화는 그림5-21과 같다. 실험 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 발효조 번호순으로 각각 62mg/L, 295mg/L, 448mg/L, 및 729mg/L 등이었다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도변화는 고형물 농도가 1% 이하로 가장 낮게 운전된 경우 초기 농도와 유사하거나 약간 높게 나타났고 5% 이상의 고형물 농도로 운전된 경우 실험 5일경까지 지속적으로 증가되는 것으로 나타났다. 이 때 발효조 No.2, No.3과 No.4의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 각각 434mg/L, 770mg/L 및 1332mg/L로 나타났다. 이 때 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 생성율은 각각 24mg/L·d, 64mg/L·d 및 102mg/L·d로 온도 증가에 비해 생성율은 크게 증가되지 않았으며 이 역시 고형물 농도가 높게 유지된 발효조일수록 생성율이 높게 나타났다. 단위 g VSS 감소량에 따라 생성된 g $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 량은 모든 발효조에서 0.056~0.063g $\text{NH}_4^+\text{-N}$ produced/gVSS destroyed으로 나타났다. 이는 발효조에서 유기물 발효에 의한 TVFAs 생성과 동시에 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 생성되므로 인해 돈분발효로 생성된 TVFAs가 탈질공정에서 전자공여체로 공급될 때 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 공급될 수 있는 것으로 나타났다. 이 역시 여타 운전조건과 같이 돈분발효공정에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 생성량은 생성된 TVFAs 생성량보다 적으므로 탈질공정에서 돈분 발효액 투여는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 부하량 증가에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

발효기간동안 생성된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양은 여타 분석항목에 비해 변화폭이 미비하였으며 고형물 농도가 5% 이하로 운전된 발효조에서는 $\text{PO}_4\text{-P}$ 최대농도가 165mg/L 이하로 나타났으나 10%와 20%의 고형물 농도로 운전된 경우 각각 293mg/L와 479mg/L로 높게 나타났다. 이 역시 돈분 발효로 생성된 유기산이 전자공여체로 공급될 때 $\text{PO}_4\text{-P}$ 도 공급될 수 있는 것을 의미한다. 이 때 생성된 TVFAs 양은 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성량보다 매우 많을 뿐만아니라 $\text{PO}_4\text{-P}$ 양도 매우 낮아 철 전기분해에 의한 인 제거공정에서 크게 문제되지 않을 것으로 사료된다. 단위 gVSS 감소에 따라 생성된 g $\text{PO}_4\text{-P}$ 량은 0.026~0.030 g $\text{PO}_4\text{-P}$ produced/gVSS destroyed로 나타났다. 실험초기 고형물 농도는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성율에 별로

영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이상과 같이 gVSS 감소에 따른 생성율은 TVFAs, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 순으로 높게 나타났다.

발효기간동안 VSS 감소에 따라 생성된 TVFAs와 SCODcr의 관계는 그림5-22와 같이 $\text{TVFAs} = 0.210\text{SCODcr} - 409.02$ 로 나타나 생성된 SCODcr 농도를 측정함으로써 생성된 TVFAs의 농도 변화를 예측할 수 있을 것으로 사료된다. 이 때 r^2 은 0.92(n=40)로 나타나 양호한 직선관계를 가지는 것으로 나타났다. 생성된 SCODcr과 $\text{NH}_4\text{-N}$ 관계 역시 $\text{NH}_4^+\text{-N} = 0.039\text{SCODcr} + 60.19$ 로 나타났고 $\text{PO}_4\text{-P}$ 와의 관계에서는 $\text{PO}_4\text{-P} = 0.016\text{SCODcr} + 28.99$ 로 나타났다. 이 때 r^2 은 0.91(n=40)과 0.83(n=40)로 나타나 양호한 직선관계를 표현하였다. 이와 같은 관계식은 발효기간동안 생성된 SCODcr 농도를 측정하므로써 생성된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도 변화를 간접적으로 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

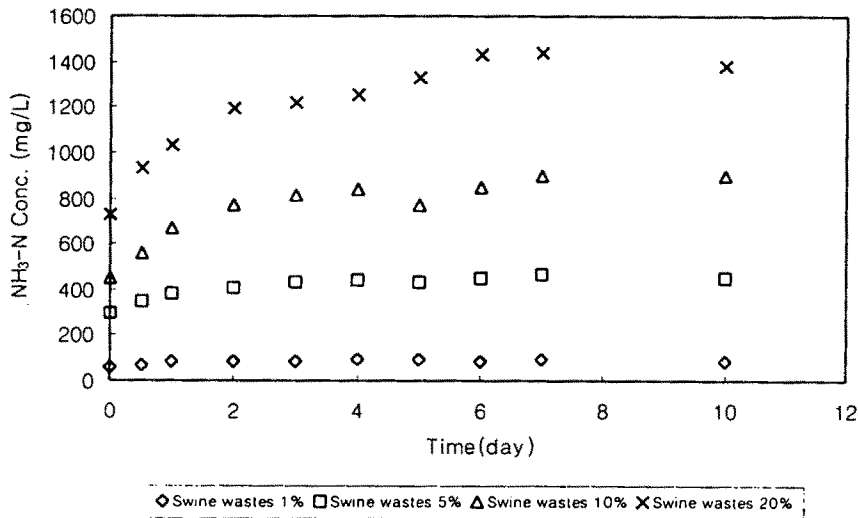


그림 5-21. 온도가 45℃로 유지된 발효조에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도변화

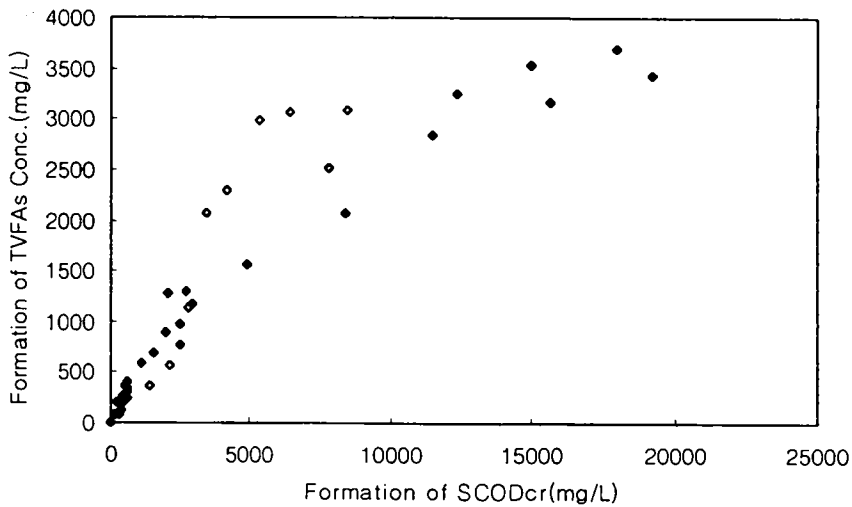


그림 5-22. 발효조온도 45℃에서 돈분발효에 의해 생성된 TVFAs와 SCODcr의 상관관계

나. 초기 pH 및 고형물 혼합비 변화에 따른 유기산 생성

1) 초기 pH를 5로 조정하고 온도를 25℃로 유지한 경우

돈분을 투여하여 고형물 혼합비를 1%, 5%, 10% 및 20%로 유지한 발효조의 발효 온도를 25℃로 유지하고 초기 pH를 5내외로 유지하면서 운전한 유기산 발효조에서 초기 돈분 투여량 변화에 따른 TVFA, VSS, SCODcr 및 NH₄-N의 농도 변화를 분석하였다. 발효조의 초기 pH는 모든 발효조에서 5±0.3이었으며 10일동안 발효후 각각 7.24, 6.67, 6.47, 6.45로 증가되는 경향을 보였는데 이는 양돈폐수중에 포함된 총알카리도가 230mg/L ~ 1150mg/L로 충분히 존재하여 알카리도의 완충능력때문으로 사료된다. 그림 5-23은 운전기간중 발효조의 고형물 혼합비 변화에 따른 TVFAs의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험초기 TVFAs 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 81mg/L, 187mg/L,

362mg/L 및 745mg/L로 나타났다. 운전기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 TVFAs 농도는 실험 6 ~ 7일경까지 증가되었으며 그 이후부터는 미비하게 증가되는 것으로 나타났다. 고행물 혼합비가 1%로 운전된 발효조 No.1에서는 TVFAs 농도가 140mg/L로 나타나 농도 증가폭이 미비하였다. 반면에, 5% 이상의 고행물 혼합비로 운전된 반응조 No.2, No.3 및 No.4에서 TVFAs 농도가 각각 629mg/L, 1084mg/L, 1828mg/L까지 증가되는 것으로 나타났다. 본 실험조건에서 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 8.4mg/L·d, 63mg/L·d, 110mg/L·d 및 155mg/L·d로 나타나 초기 pH를 조정하지 않은 발효조들과 같이 고행물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 고행물 혼합비가 1%와 5%로 낮게 운전된 발효조에서 TVFAs 생성율은 8.4mg/L·d와 63mg/L·d로 나타났으나 반면에, 10% 이상의 고행물 혼합비로 운전된 경우 110mg/L·d 이상으로 높게 나타났다. 초기 pH를 조정하지 않고 운전된 발효조와 비교해 초기 pH가 조정된 경우 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 각각 5.6mg/L·d, 21mg/L·d, 29mg/L·d 및 678mg/L·d내외로 낮게 나타났다. 이때 생성된 TVFAs는 모든 유기산 발효조에서 3일간 또는 10일간 발효되었을 경우 TVFAs는 초기농도에 비해 각각 191% ~ 223%와 239% ~ 301%가 증가되는 것으로 나타났다. Elefsiniotis(1993)에 의하면 TVFAs 생성은 반응조의 pH에 크게 영향을 받으나 유입수의 고행물 혼합비가 6% 이상으로 운전된 경우 pH 영향은 미비하다고 보고된 것과 일치하고 있다. 그리고 초기 pH가 5.0 이하로 떨어져야 유기산 생성에 영향을 미친다는 보고와도 유사함을 보여 주었다. 모든 발효조들에서 발효기간동안 생성된 VFAs중 Acetic acid, Propionic acid 및 Butyric acid가 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타나 pH를 조정하지 않은 경우와 유사하게 나타났다. 고행물 혼합비 변화에 따른 유기산 발효조에서 단위 g VSS 감소량에 따른 gTVFAs 생성량은 모든 반응조에서 10일간 발효후 0.07 ~ 0.08gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타나 초기 pH를 조절하지

않은 유기산 발효조들에 비해 낮은 값을 보였다. Goncalves(1994)에 의하면 발효조의 최적 pH는 6 ~ 8 내외로 보고되어 본 연구결과와 유사하였으며 양돈폐수를 이용하여 TVFAs를 생성시키기 위해서 인위적으로 pH를 조절하지 않아도 될 것으로 사료된다. 운전기간동안 VSS 농도는 3일 또는 10일동안의 발효기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 초기 VSS 농도에 비해 약 18% ~ 37%와 48% ~ 64%내외로 감소되는 것으로 나타났다.

그림 5-24는 운전기간동안 고형물 혼합비 변화에 따른 SCODcr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험 초기 SCODcr 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 404mg/L, 2380mg/L, 3080mg/L 및 6720mg/L이었다. 고형물 혼합비가 1%로 운전된 발효조 No.1에서는 최대 SCODcr 농도의 근접점이 실험후 3일경으로 나타났고 5% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 발효조 No.2, No.3, No.4에서는 실험 7일경으로 나타났다. 이때 SCODcr 농도는 발효조 번호순으로 각각 533mg/L, 2820mg/L, 5334mg/L 및 11120mg/L로 나타났다. 그리고 SCODcr의 생성율은 각각 38mg/L·d, 63mg/L·d, 322mg/L·d 및 627mg/L·d 등으로 나타나 초기 pH를 조정하지 않고 운전된 발효조들에 비해 SCODcr 생성율은 각각 19mg/L·d, 146mg/L·d, 200mg/L·d 및 343mg/L·d로 낮게 나타났다. 이 역시 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 SCODcr의 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 운전기간동안 모든 발효조에서 생성된 TVFAs/SCODcr 비는 약 0.15 ~ 0.83으로 나타나 고형물 혼합비 변화 및 발효기간에 따른 차이는 미비하였으며 적용된 pH 범위의 변화에 따른 차이도 미비하였다.

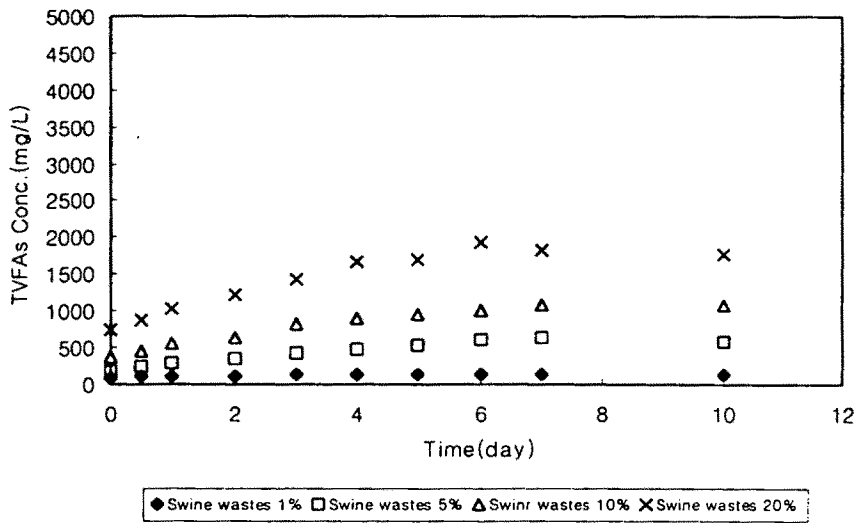


그림 5-23. 발효조온도 25℃, 초기pH=5인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화

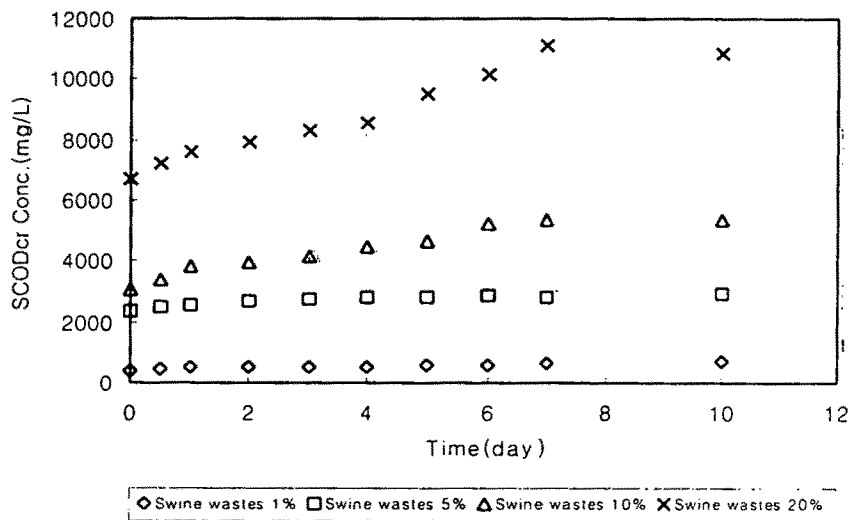


그림 5-24. 발효조온도 25℃, 초기pH=5인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화

운전기간중 고형물 혼합비 변화에 따른 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화는 그림 5-25와 같다. 실험 초기 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 발효조 번호순으로 각각 84mg/L, 230mg/L, 471mg/L, 645mg/L이었다. 모든 발효조에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화는 실험 5 ~ 6 일동안 지속적으로 증가되는 것으로 나타났다. 이때 발효조 No.3과 No.4의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 601mg/L와 911mg/L로 나타났다. 그리고 $\text{NH}_4\text{-N}$ 생성율은 17mg/L·d와 29.4mg/L·d로 나타나 발효조의 증가된 온도에 비해 생성율은 크게 증가되지 않았으며, 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 높게 나타났다. 발효기간동안 생성된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 여타 분석항목에 비해 농도 변화 폭이 미비하였으며 고형물 혼합비가 5% 이하로 운전된 발효조들에서는 최대 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도가 295mg/L 이하로 나타났으나 10%와 20%의 고형물 혼합비로 운전된 경우 570mg/L와 901mg/L로 나타났다. 초기 pH를 조정하지 않고 운전된 발효조들과 같이 $\text{NH}_4\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성량은 생성된 TVFAs에 비해 적은 양이므로 생물학적 탈질공정시 $\text{NH}_4\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 영향은 크게 문제되지 않을 것으로 사료된다. 이상과 같은 실험결과에 의하면 돈분을 이용하여 TVFAs를 생성시키기 위해서 인위적으로 pH를 조절하지 않아도 될 것으로 사료된다.

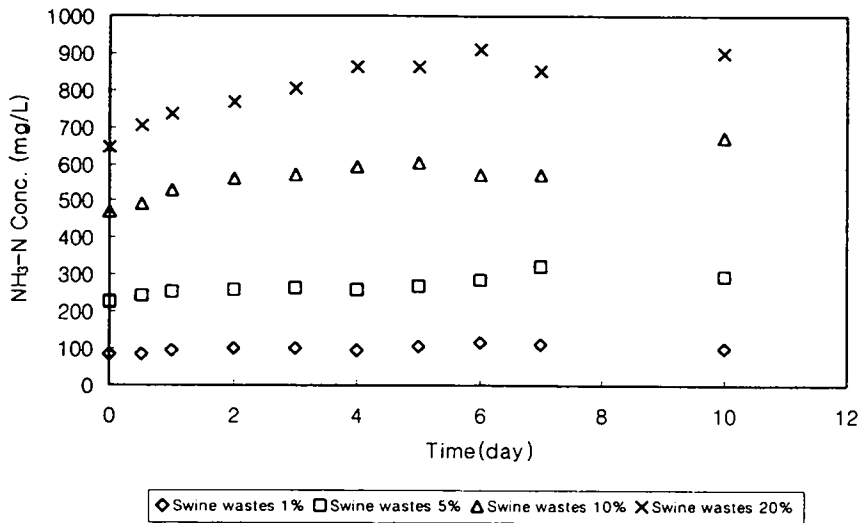


그림 5-25. 발효조온도 25℃, 초기pH=5인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 NH₃-N의 농도변화

2) 초기 pH를 10으로 조정하고 온도를 25℃로 유지한 경우

돈분을 투여하여 고형물 혼합비를 1%, 5%, 10% 및 20%로 유지한 발효조의 발효 온도를 25℃로 유지하고 초기 pH를 10내외로 유지하면서 운전한 유기산 발효조에서 초기 돈분 투여량 변화에 따른 TVFA, VSS, SCODcr 및 NH₄-N의 농도 변화를 분석하였다. 발효조의 초기 pH는 모든 발효조에서 10±0.2이었으며 10일동안 발효후 각각 7.96, 7.38, 7.63 및 7.88로 감소되었다. 그림 5-26은 운전기간중 발효조의 고형물 혼합비 변화에 따른 TVFAs의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험초기 TVFAs 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 90mg/L, 216mg/L, 488mg/L 및 974mg/L로 나타났다. 운전기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 TVFAs 농도는 실험후 7일경까지 증가되었으며 그 이후부터는 미비하게 증가되는 것으로 나타났다. 고형물 혼합비가 1%로 운전된 발효조 No.1에서는 TVFAs 농도가 90mg/L에서 223mg/L으로 늘어나 농도 증가폭이 미비

하였다. 반면에, 5% 이상의 고형물 혼합비로 운전된 반응조 No.2, No.3 및 No.4에서 TVFAs 농도가 각각 724mg/L, 1298mg/L, 2620mg/L까지 증가되는 것으로 나타났다. 본 실험조건에서 TVFAs의 생성율은 발효조 번호순으로 19mg/L·d, 80mg/L·d, 116mg/L·d 및 235mg/L·d로 나타나 초기 pH 변화에 관계없이 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 초기 pH가 5로 조정된 경우와 비교해 TVFAs의 생성율은 높게 나타났으며, 특히 고형물 혼합비가 가장 높게 유지된 발효조 No.4에서는 80mg/L·d가 높게 나타났다. 이는 본 실험에 적용된 pH 범위내에서 초기 pH가 증가될수록 TVFAs의 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 이때 생성된 TVFAs는 3일간 또는 10일간 발효되었을 경우 초기 TVFAs 농도에 비해 각각 187%와 269%가 증가되는 것으로 나타났다.

모든 발효조들에서 발효기간동안 생성된 TVFAs중 Acetic acid, Propionic acid 및 Butyric acid가 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타나 pH 변화에 따른 영향은 미비하였다. 고형물 혼합비 변화에 따른 유기산 발효조에서 단위 g VSS 감소에 따른 gTVFAs 생성량 범위는 모든 반응조에서 10일간 발효후 0.07 ~ 0.19gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타나 초기 pH가 증가될수록 높은 값을 보였다. 운전기간동안 VSS 농도는 3일 또는 10일동안의 발효기간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 초기 VSS 농도에 비해 약 18% ~ 54%와 48% ~ 71%내외로 감소되는 것으로 나타났다.

그림 5-27은 운전기간동안 고형물 혼합비 변화에 따른 SCODcr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험 초기 SCODcr 농도는 발효조 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 480mg/L, 1780mg/L, 3930mg/L 및 7840mg/L이었다. 모든 발효조에서 최대 SCODcr 농도의 근접점이 실험 7일경으로 나타났는데 이때 SCODcr 농도는 발효조 번호순으로 각각 908mg/L, 2920mg/L, 7503mg/L 및 14160mg/L로 나타났다. 그리고 SCODcr의 생성율은 각각 61mg/L·d, 163mg/L·d, 510mg/L·d 및

903mg/L·d 등으로 나타나 초기 pH를 조정하지 않고 운전된 발효조들과 유사하게 나타났다. 이 역시 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 SCODcr의 생성율은 증가되는 것으로 나타났다. 운전기간동안 모든 발효조에서 생성된 TVFAs/SCODcr 비는 약 0.15 ~ 0.60으로 나타나 고형물 혼합비 변화 및 발효기간에 따른 차이는 미비하였으며 적용된 pH 범위의 변화에 따른 차이도 미비하였다.

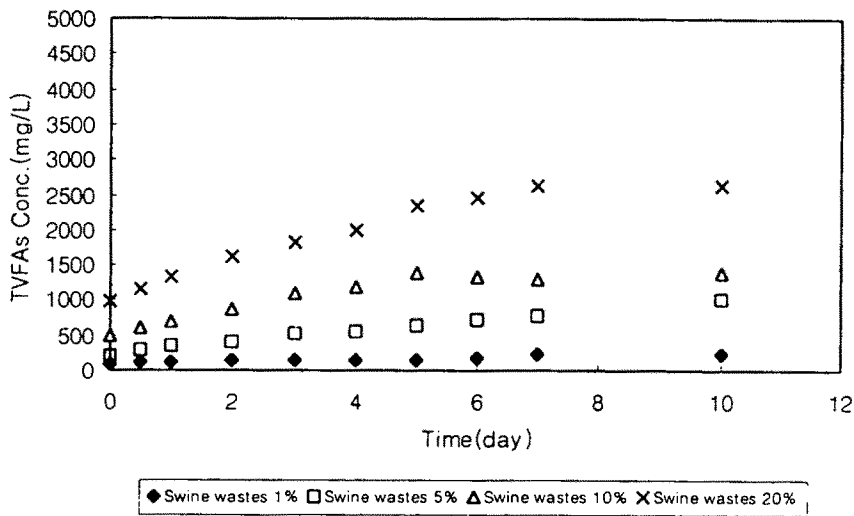


그림 5-26. 발효조온도 25℃, 초기pH=10인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 TVFAs의 농도변화

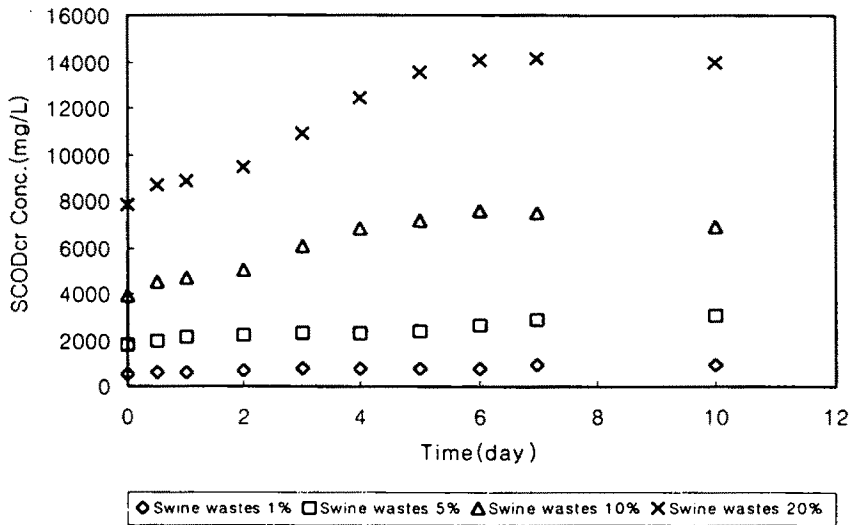


그림 5-27. 발효조온도 25℃, 초기pH=10인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 SCODcr의 농도변화

운전기간중 고형물 혼합비 변화에 따른 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화는 그림 5-28과 같다. 실험 초기 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 발효조 번호순으로 각각 112mg/L, 280mg/L, 448mg/L, 841mg/L이었다. 모든 발효조에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도 변화는 실험 6 ~ 7 일동안 지속적으로 증가되는 것으로 나타났다. 이때 발효조 No.3과 No.4의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 681mg/L와 1203mg/L로 나타났다. 그리고 $\text{NH}_4\text{-N}$ 생성율은 33mg/L·d와 52mg/L·d로 나타나 발효조의 증가된 온도에 비해 생성율은 크게 증가되지 않았으며 이 역시 고형물 혼합비가 높게 유지된 발효조일수록 생성율은 높게 나타났다. 발효기간 동안 생성된 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 여타 분석항목에 비해 농도 변화폭이 미비하였으며 고형물 혼합비가 5% 이하로 운전된 발효조들에서는 최대 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도가 151mg/L 이하로 나타났으나 10%와 20%의 고형물 혼합비로 운전된 경우 224mg/L와 391mg/L로 나타났다. 초기 pH를 조정하지 않고 운전된 발효조들과 같이 $\text{NH}_4\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 생성율은 생성된 TVFAs에 비해 적은 양이므로

생물학적 탈질공정시 $\text{NH}_4\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 영향은 크게 문제되지 않을 것으로 사료된다. 이상과 같은 실험결과에 의하면 TVFAs 생성에 미치는 영향인자는 온도 및 고형물 혼합비변화로 나타났으며 초기 pH 변화는 미비한 것으로 나타났다.

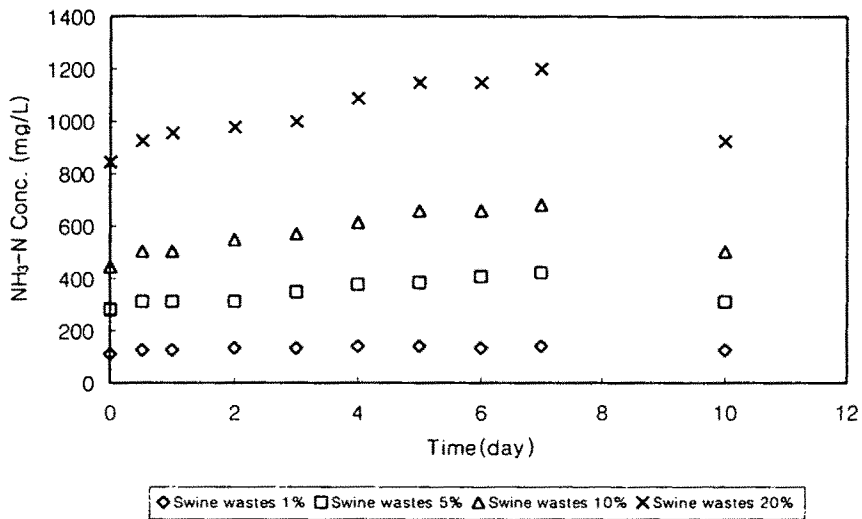


그림5-28. 발효조건 온도 25℃, 초기pH=10인 조건에서 돈분혼합비와 발효기간에 따라 생성된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도변화

다. 돈분발효를 위한 최적조건 및 TVFAs 생성 예측 모델

유기산 생성의 주요 변수는 온도, 고형물 혼합비, 초기 pH 변화 등이므로 이런 변수들을 이용하여 발효조에서 생성된 TVFAs의 예측 모델을 개발하였다. 발효조의 생성 예측 모델은 다중회귀모델(multiple regression model)을 이용하였는데 다중회귀모델은 두개 이상의 독립변수(independent variables)가 하나의 종속변수(dependent variables)에 미치는 영향을 추정하는 통계기법인 다중회귀모델은 모집단(population)에서 종속변수와 i 개의 독립변수 사이에

다음과 같은 다중회귀모델식으로 표현할 수 있다.

$$Y = \alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_i X_i + \varepsilon$$

여기서, Y = 종속변수의 예측값

X_i = 독립변수의 값

ε = 개별표본의 잔차(residual : 실측치 - 예측치)

표본계수 β_i 를 구하는 방법으로 가장 보편적으로 사용되는 표준 최소제곱법(Ordinary Least-Squares Methods)를 이용하였다. 다중회귀모델의 적합성 판단에서는 독립변수로서 설명할 수 있는 종속변수의 분산비율(variance rate)인 다중결정계수(coefficient of multiple determination) R^2 을 이용하였다. 유의성이 높은 독립변수의 선정은 다단계선택법(stepwise selection method)을 적용시켜 기준 F값에 미치지 못하는 변수는 제외시켰다. 또한, 다중회귀모델로 설명되기 어려운 이상치를 결정하는 것은 모델의 유의성을 높인다. 이상치의 판정기준법에는 표준잔차(Standardized residual, E), Cook 거리, Mahalanobis의 거리 등이 있는데, 본 연구과정에서는 3가지 기준법을 모두 적용하였다. 그 결과, 표준잔차가 큰 경우를 이상치로 규정하였을 때 규정하였을 때 유의성이 높은 모델이 선정되었으므로 이상치 판정기준에는 표준잔차분석법을 이용하였다. 표준잔차란(E)란 다중회귀모델에서 개별잔차(individual residual, ε)를 잔차의 표준편차(σ_e) 제곱으로 나눈 값이다. 기본 공식은 다음과 같으며 $E(\varepsilon)$ 는 잔차의 평균이다.

$$E = \varepsilon / \sigma_e^2$$

n

$$\sigma_e^2 = \left[\sum_{i=1} (\varepsilon - E(\varepsilon))^2 / (n-1) \right]^{1/2}$$

i=1

Cook의 거리는 한 표본이 회귀모델에 포함되었을 때와 포함되지 않았을 때의 잔차의 차이로부터 그 표본이 다른 표본에 미치는 영향을 나타내는 통계치이

다.

고형물 혼합비가 1%로 가장 낮게 운전된 발효조에서 VFAs의 농도변화를 예측하기 위한 다중회귀모델식은 $VFAs = 747 + 13.6 [Temp] - 122.8 [pH]$ 로 나타나 VFAs 생성에 온도 및 pH가 가장 중요한 요인으로 나타났다. 고형물 혼합비가 5%로 운전된 경우 다중회귀 모델식은 $VFAs = 221 + 77 [Retention Time] - 41 [Temp] - 121 [pH]$ 로 나타났으며 10%의 고형물 혼합비로 운전된 경우 $VFAs = 1465 + 201 [Retention Time] - 80 [Temp]$ 의 다중 회귀모델식으로 나타났다. 이 때 체류시간, 온도, pH 등이 VFAs 생성에 큰 영향으로 미치는 것으로 나타났다. 고형물 혼합비가 20%로 가장 높게 운전된 발효조들의 다중회귀 모델식은 $VFAs = 6320 + 89 [Temp] - 0.16 [VSS] - 571 [pH]$ 로 나타나 VFAs 생성에 온도, VSS 농도 및 pH등이 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 고형물 혼합비 변화에 따라 도출된 다중회귀모델식을 이용하여 예측된 TVFAs 농도와 실측된 TVFAs 농도는 그림 5-32, 그림 5-33, 그림 5-34 및 그림 5-35에 나타낸 것이다. 본 실험조건에서 고형물 혼합비가 1%로 가장 낮게 운전된 발효조들에서는 예측값과 실측값이 차이가 심하게 보였으나 고형물 혼합비가 5% 이상으로 운전된 발효조들에서는 예측값과 실측값이 유사하게 나타났다. 고형물 혼합비가 높게 운전될수록 실측값과 예측값은 아주 정확하게 나타났다. 본 실험에서 도출된 다중회귀모델식은 TVFAs 생성량을 예측하는 데 유용한 도구로서 이용될 것으로 사료된다.

그림 5-29, 5-30은 발효조 온도와 돈분혼합비에 따라 생성되는 TVFAs의 양을 나타낸 것으로 반응조 운전온도가 상승되고 혼합비가 증가될수록 TVFAs생성량은 증가되는 것으로 나타났으며 돈분혼합비가 높게 유지된 경우 TVFAs생성량은 증가폭이 큰 것으로 나타났다.

제거되는 단위 gVSS당 생성되는 gTVFAs량, 즉 TVFAs생성계수 Y(yield)값은 반응조 온도증가에 따라 증가되며 각 온도조건에서 평균 TVFAs생성계수는 각각

0.018gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.098gTVFAs produced/gVSSdestroyed, 0.248gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.36gTVFAs produced/gVSS destroyed 로 나타나 증가되는 것으로 나타났다. 25℃, 35℃, 45℃로 운전된 반응조의 TVFAs생성계수 Y의 증가율은 15℃로 운전된 경우보다 각각 560%, 260%, 145%가 증가되었으며, 고형물 농도 5%, 10%, 20%로 운전된 반응조의 생성계수 Y의 증가율은 고형물 혼합비 1%로 운전된 경우보다 각각 100%, 132%, 118%증가된 것으로 나타났다. 고형물농도와 온도가 증가할수록 TVFAs 생성계수, Y값은 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 발효조의 온도를 높이기 위해서는 energy를 소비해야 하므로 energy소비에 따른 적정온도를 선택하여 발효조가 운전되어야 하겠다. 온도증가에 따른 TVFAs 생성계수 Y값의 증가폭을 감안할 때 35℃가 적정온도로 사료되며 고형물농도는 높을수록 효율적으로 나타났으나 고형물농도가 너무 높아질 경우, 발효조의 혼합에 대한 문제가 예상되므로 이를 고려한 고형물농도를 선택하여야겠다.

그림 5-31은 발효조 온도에 따라 gVSS감소에 따라 생성된 gTVFAs, gNH₄-N, gPO₄-P 의 평균값을 나타낸 것인데 생성된 유기산량은 온도가 증가됨에 따라 크게 증가되었으나 생성된 NH₄ -N와 인량은 생성된 유기산량이 비해 아주 미비한 증가폭을 보여 C/N비를 높여주기 위하여 돈분 발효액을 투여하는 방안은 질소 및 인제거에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다.

VSS 감소계수 k와 VSS제거에 의한 TVFAs 생성계수 Y는 반응조 운전온도에 따라 변하는 것으로 나타나 온도보정계수를 이용하여 온도변화에 따라 감소계수 및 생성계수를 예측할수 있겠다. 온도보정은 다음의 식을 이용하였다.

$$K_T = K_{25} \theta^{T-25}$$

$$Y_T = Y_{25} \theta^{T-25}$$

여기서, K_T = T°C에서 VSS감소 계수 (/day)

K_{25} = 25°C에서 VSS감소 계수 (/day)

Y_T = T°C에서 TVFAs 생성계수

Y_{25} = 25°C에서 TVFAs 생성계수

θ = 온도보정계수

발효조 온도와 돈분혼합비를 변화시키며 운전된 발효조의 VSS농도 및 TVFAs 농도측정결과를 위 식에 대입하여 온도보정계수를 산정하였다. VSS 감소계수에 대한 온도보정계수 θ_1 은 1.015로 산정되었고, TVFAs 생성계수에 대한 온도보정계수 θ_2 는 1.086으로 산정되어 발효조 온도에 따른 VSS감소계수와 TVFAs 생성계수를 예측할수 있겠다.

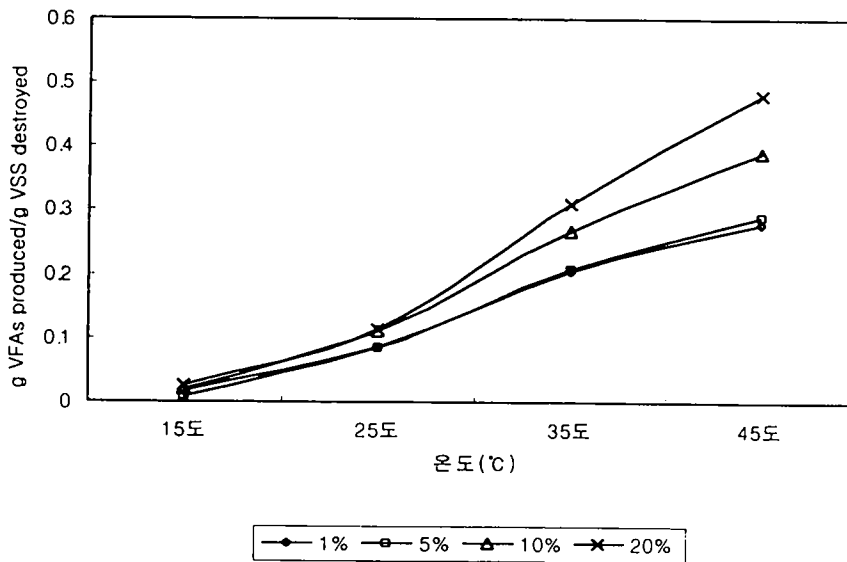


그림 5-29. 발효조 온도와 돈분혼합비에 따른 단위 gVSS 제거당
유기산 생성량

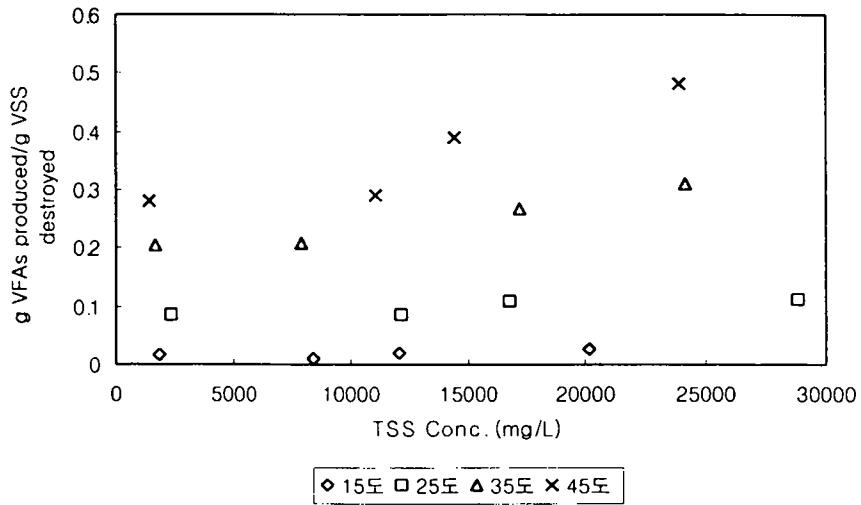


그림 5-30. 발효조 온도와 고형물 농도에 따른 단위 gVSS 제거당

유기산 생성량

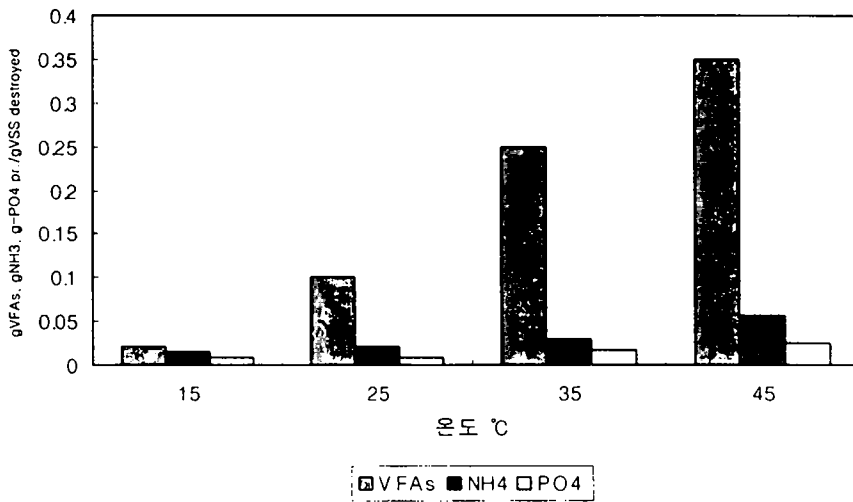


그림5-31. 발효조 온도에 따른 단위 gVSS 제거당

유기산, NH₄-N 및 인 생성을

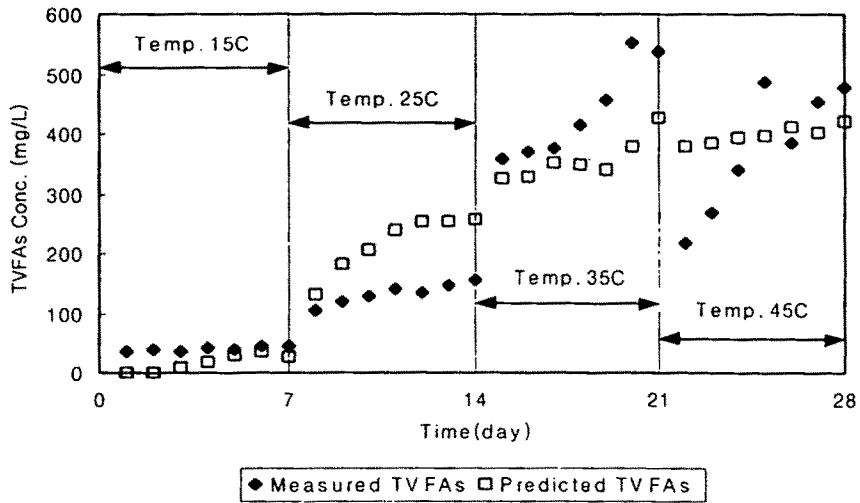


그림5-32. 돈분 혼합비가 1%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교

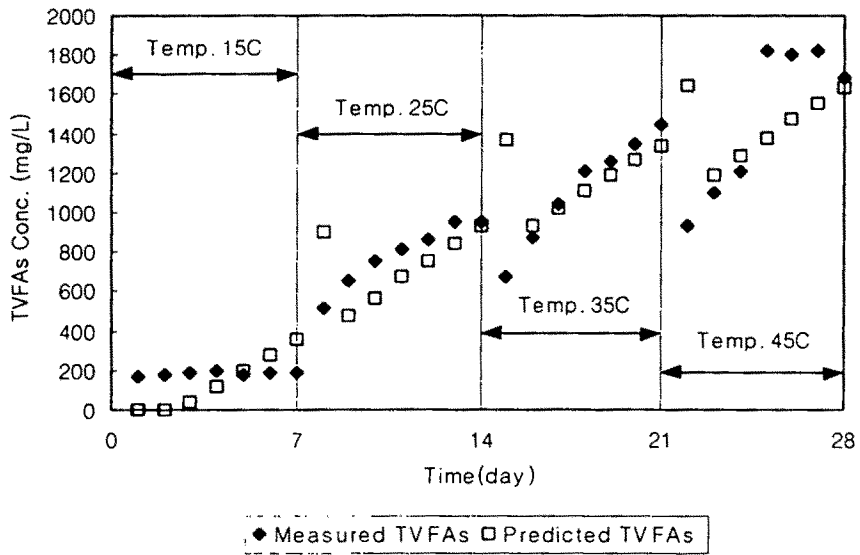


그림 5-33. 돈분 혼합비가 5%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교

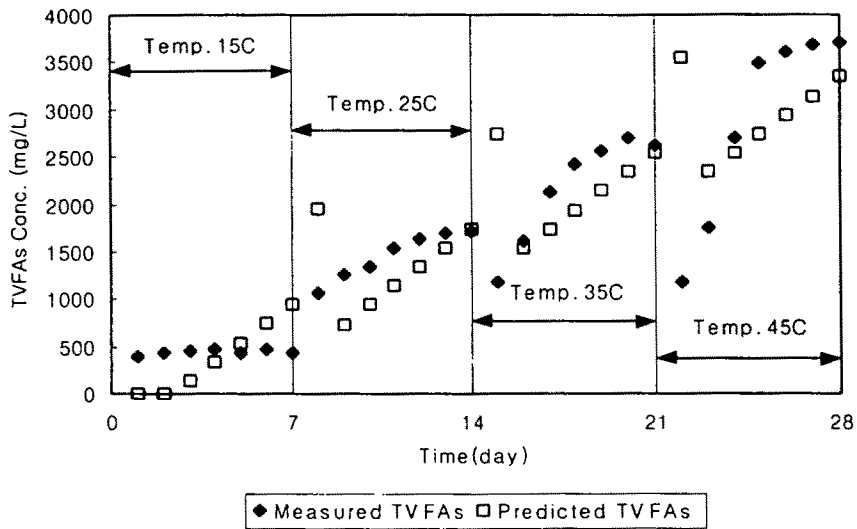


그림 5-34 돈분 혼합비가 10%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교

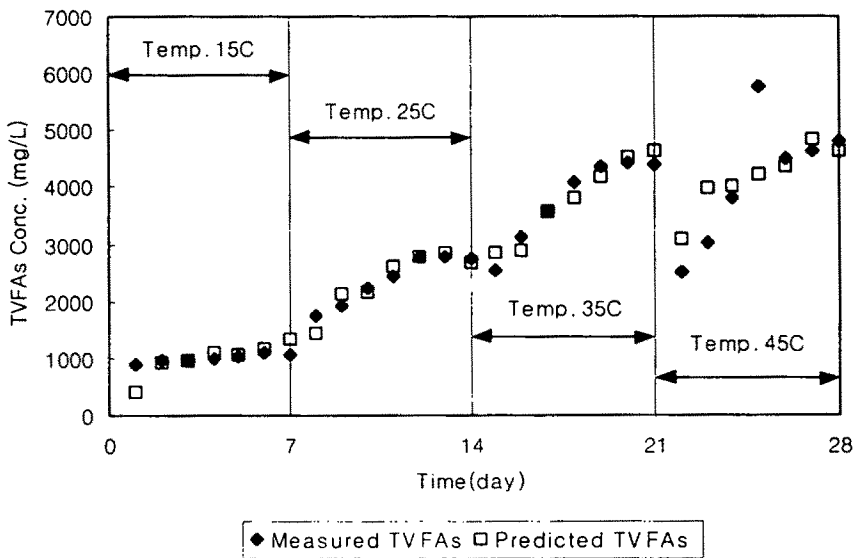


그림 5-35. 돈분 혼합비가 20%로 운전된 발효조들에서 생성된 TVFAs 농도의 실측값과 예측값의 비교

제 2 절. 유기산 투입으로 인한 C/N비 변화에 따른 탈질효율 분석

1. 서론

유기물이 부족한 양돈폐수의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거율을 향상시키기 위한 방안으로
돈분을 발효시켜 생성된 TVFAs를 외부탄소원으로 사용할 때 탄소원으로서의
효율과 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 제거율을 평가하기 위하여 회분식반응조와 연속식 무산소-호
기반응조를 이용하여 탈질실험을 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

가. 회분식 반응조

무산소-호기공정에서 석출된 철산화물과 혼합된 활성슬러지를 식종슬러지로
이용하여 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거효율을 측정하기 위한 실험장치는 그림 5-36과 같다. 실
험에 사용된 반응조는 3L 용량의 무색투명한 원통형 아크릴로 제작된 반응조
들을 이용하였다. 반응조들은 가열교반기를 이용하여 본 실험에 적용되는 온
도 범위로 조절하였으며 반응조내 슬러지가 완전혼합될 수 있도록 교반을 실
시하였다. 실험기간중 반응조의 온도는 15°C , 20°C , 25°C 및 $30^\circ\text{C} \pm 1$ 로 유
지하였으며 각 온도조건에서 MLSS 농도를 각각 4000mg/L , 6000mg/L 및
 9000mg/L 내외로 유지하였다. 이때 실험에 사용된 슬러지는 연속식 활성슬러
지 반응조에서 채취한 슬러지를 약 8 ~ 10시간동안 포기시켜 유기물질을 최
소한 제거한 다음 2~4시간동안 포기를 중단시켜 용존산소를 고갈시킨 후 사
용하였다. 각 반응조의 온도와 MLSS 농도 변화에 따른 운전조건에서 10%와
20%의 돈분이 투여된 유기산 발효조에서 약 3 ~ 4일동안 발효시킨 후 TSS가
최대한 침전되도록 방치하여 제거시킨 후 상등수를 채취하여 각 반응조에 투
여하여 C/N 비를 본 실험의 운전조건에 맞도록 조정하였다. 이때 모든 반응조
들의 초기 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도는 약 $500\text{mg/L} \sim 600\text{mg/L}$ 범위로 유지하고 24시간동

안 일정한 간격으로 시료를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 다음 여액을 채취하여 분석하였다.

회분식 탈질실험에서 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, MLSS, 온도 및 pH 등을 일정한 간격으로 측정하였으며 분석방법은 환경오염공정시험법과 Standard Methods 19th에 따라 실시하였다.

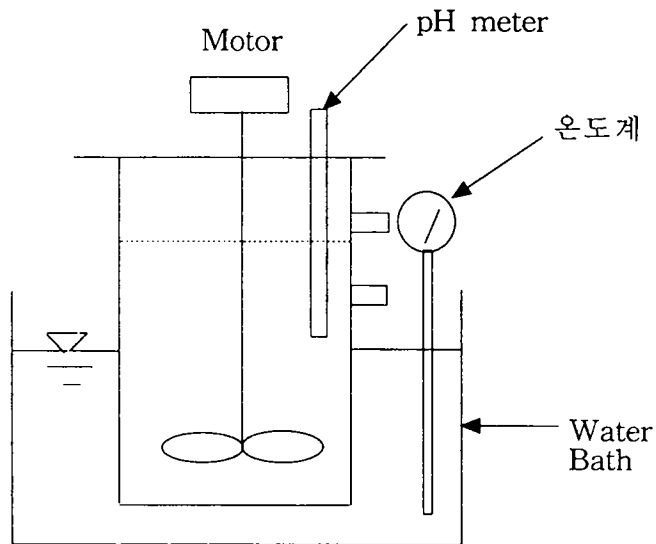


그림 5-36. 회분식 탈질반응조

나. 무산소-호기반응조

1차년도에 무산소-호기반응조운전을 통해 도출된 결과와 2차년도에 수행된 돈분을 이용한 유기산 생성과 이를 이용한 탈질연구 결과를 토대로 양돈폐수의 질소제거효율을 평가하기 위하여 무산소-호기반응조를 운전하였다. 그림 5-37은 무산소-호기반응조의 실험장치이다. 본 연구에 사용된 실험장치는 무산소·호기 공정으로 구성되어 있으며 무색투명한 아크릴판으로 제작되었다.

무산소조는 5리터 용량의 원통형으로 제작되었으며 무산소 상태를 유지하기 위해 반응조 상단에 덮개를 설치하였다. 호기반응조는 Baffle을 설치하여 포기조와 침전지를 구분하였으며 슬러지가 자유롭게 왕래되도록 하였으며 포기조 5ℓ와 침전조 2ℓ로 구성되어 있으며 하단 중앙에 산기관을 설치하여 충분한 산소공급과 슬러지가 완전 혼합되도록 하였다. 포기조내에는 pH 전극이 설치되어 있어 질산화반응으로 감소한 알칼리도를 보충하기 위해 pH자동조절장치를 설치하여 알칼리도를 보충할 수 있게 하였으며 반응조 내 pH변화를 7 ± 0.2 로 일정하게 유지하였다. 또한, 온도조절장치를 설치하여 반응조의 온도를 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 범위로 유지하였다.

연속식 무산소·호기공정의 실험에서는 무산소·호기반응조를 4세트 설치하여 운전하였으며 대조 반응조 No. 1을 제외한 3개의 무산소·호기 반응조에 직경이 3mm이고 길이가 5cm인 철봉(연철 KDS 3503)을 투입하고 3V의 직류전압을 흐르게 하였다. 철봉이 투입되지 않는 반응조 No. 1은 대조반응조로 운전하였다. 이때 철봉에 적용된 전압은 3V 정격직류전압을 사용하였으며 철봉의 전극은 12시간을 주기로 변환시켰다.

반응조 운전 RUN #1 경우, 유입수 C/N비를 모든 반응조에 동일하게 유지하면서 내부반송률을 반응조 순서대로 각각 100%, 100%, 200%, 300%로 유지하여 스크랩 양돈폐수처럼 낮은 C/N비 조건에서 내부반송률에 따른 생물학적 탈질효율을 분석하였다. 반면 반응조 운전 RUN #2 ~ RUN #5에서는 유입수 C/N비에 따른 탈질효율을 조사하기 위해 원수조 유입수의 C/N비를 실험목적에 따라 돈분 발효조 상등수를 적정량 투입하여 조절하였다. 반응조 운전 RUN #2, RUN #3, RUN #4, RUN #5의 각 반응조들의 내부반송률은 각각 300%, 500%, 700%, 900%로 유지하면서 반응조를 운전하였으며 각 반응조 운전기간은 약 40일씩 운전하였으며 반응조가 안정화 되었다고 판단되었을 때의 분석자료를 이용하여 효율을 분석하였다.

유입수의 C/N 비를 조정하기 위한 유기물 보충은 축산농가에서 채취한 돈분을 무산소 상태로 온도가 30℃로 유지된 배양기에 약 5일간 배양시켜 축분을 최대한 가수분해 시킨 후 고형물 농도를 줄이기 위해 침전시켜 상등수만을 채취하여 스크래퍼 양돈폐수의 유입수와 적당량 혼합하여 C/N비를 조절하였다. 한편, 유입수 C/N비를 조정하기 위해 투입된 돈분으로 인해 슬러지 발생량이 증가하면 슬러지 인발량이 증가되어 질산화반응을 고려한 적정 수리학적 체류시간과 고형물체류시간을 유지하기가 어려워 아래 표 5-3과 같이 고형물체류시간을 6 ~ 15일 사이에서 유동적으로 유지하였다. 각 반응조별 운전조건은 유입수 C/N 비와 내부반송률을 달리 조정하면서 생물학적 탈질반응조의 유기물제거효율 및 인제거 효율에 초점을 맞추어 수행하였다. 이때 유기물질 투입에 따른 질소농도는 선행된 연구와 동일하게 유입수 TKN농도를 1000±300mg/L범위로 유지하였다. 반면, 돈분 투입에 따른 인농도는 고형물농도증가와 더불어 증가되었다. 한편, 1차년도에서는 돈분과 뇨가 엄격히 분리되어 배출되는 스크랩양돈폐수를 이용하였기 때문에 유입수 BOD₅ 농도가 낮았지만 2차년도에서는 돈분을 투입하여 유입수 C/N비를 조정하였기 때문에 BOD₅농도는 1차년도 보다 높은 1500 ~ 7000mg/L범위로 유지되었다.

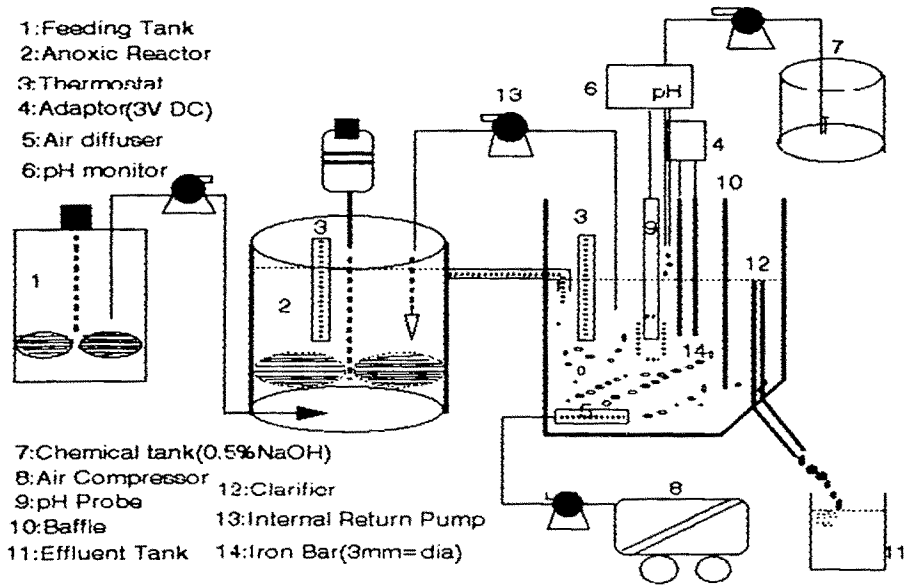


그림 5-37. 무산소-호기반응조 실험장치

표 5-3. 무산소-호기반응조 운전조건

운전조건	RUN #1				RUN#2				RUN#3				RUN#4				RUN#5			
반응조 No.	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
내부반송 %	1	1	2	3	3	3	3	3	5	5	5	5	7	7	7	7	9	9	9	9
유입수C/N (SCODcr/TKN)	1				1.7	2.7	5-5		1.8	3	4.2		1	2.2	3.4		1	1.9	2.8	
SRT, day	15	15	15	15	14	10	8	7	14	10	8	6	14	10	8	6	14	10	8	6
HRT, day	1.5																			

3. 결과 및 고찰

가. 회분식 반응조를 이용한 탈질

1) 발효조 상등수의 투여 유·무에 따른 탈질효율

반응조의 온도를 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 내외로, MLVSS 농도를 약 4000mg/L 로 유지한 4대의 반응조들에서 전자공여체로 발효조의 상등수를 투여하여 초기 C/N 비를 2.4와 4.1로 조정하여 수행한 탈질실험과 전자공여체로 양돈폐수를 이용하여 초기 C/N 비를 2.1과 4.2로 조정하여 수행한 탈질실험의 결과를 그림 5-38, 표 5-4에 나타내었다. 발효조의 상등수를 투여하여 운전된 반응조의 초기 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 약 437mg/L 에서 실험 6시간경까지 급속히 감소되는 경향으로 나타났는데 이는 발효조 상등수에 포함된 TVFAs 등과 같은 생분해가 쉬운 용존성 유기물질(RBDCOD)이 다량 포함되어 있기 때문으로 사료된다. 이때 초기 C/N 비가 증가됨에 따라 실험시작후 6시간에는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 각각 122mg/L 와 76mg/L 로 나타나 단위 mg 당 SCODcr에 의해 제거되는 $\text{mgNO}_3\text{-N}$ 은 $0.127\text{mgNO}_3\text{-N}/\text{mgSCODcr} \cdot \text{hr}$ 와 $0.111\text{mgNO}_3\text{-N}/\text{mgSCODcr} \cdot \text{hr}$ 로 나타났다. 그리고 실험 24시간 경과된 후 C/N 비가 2.4로 유지된 경우 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 15mg/L 이하로 나타났으며 C/N 비가 4.1로 유지된 경우 실험 19시간 경과된 후 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 반면에, 발효시키지 않은 양돈폐수를 투여하여 운전된 경우 초기 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 약 341mg/L 에서 실험 8시간경까지 서서히 감소되는 경향으로 나타났다. 실험 24시간이 경과된 후 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 C/N 비가 2.1과 4.2로 유지된 경우 각각 99mg/L 와 90mg/L 로 나타나 단위 mg 당 SCODcr에 의해 제거되는 $\text{mgNO}_3\text{-N}$ 은 $0.066\text{mgNO}_3\text{-N}/\text{mgSCODcr} \cdot \text{hr}$ 와 $0.028\text{mgNO}_3\text{-N}/\text{mgSCODcr} \cdot \text{hr}$ 로 나타났다.

발효된 돈분의 상등수를 투여한 반응조에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 제거효율은 적용된 C/N에 관계없이 97% 이상으로 나타났고 탈질속도는 C/N 비가 증가됨에 따라 $4.38\text{mgNO}_3\text{-N}/\text{gMLVSS} \cdot \text{hr}$ 와 $7.07\text{mgNO}_3\text{-N}/\text{gMLVSS} \cdot \text{hr}$ 으로 높게 나타났다. 탈질반

용 시간이 경과됨에 따라 반응조 벽면으로 부터 가스가 형성되어 기포가 발생 되는 현상도 관찰되었다.

위와 동일한 운전조건에서 전자공여체로 발효시키지 않은 양돈폐수를 이용하여 탈질실험을 수행한 결과 초기 C/N 비가 2.1과 4.2로 유지된 경우 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거효율은 각각 69%와 77%로 나타났고 탈질속도는 $2.67\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS-hr}$ 와 $3.44\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS-hr}$ 로 나타났다. 이상과 같은 실험결과에 의하면 전자공여체로 발효조의 상등수를 이용한 경우의 탈질효율은 발효시키지 않은 양돈폐수를 이용한 경우보다 높게 나타나 발효조 상등수는 생물학적 탈질공정에서 전자공여체로 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단되었다.

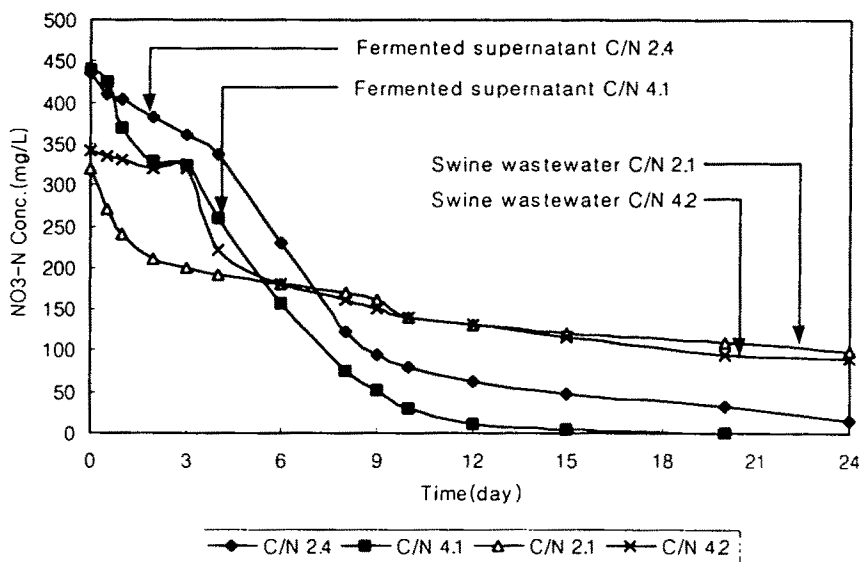


그림 5-38. 전자공여체로 발효된 돈분의 상등수와 양돈폐수를 이용한 반응조들에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 변화

표 5-4. 회분식 탈질실험에서의 NO₃-N제거효율 비교(실험시작후 24시간)

C/N비	발효조 상등수 투여		양돈폐수 투여	
	2.4	4.2	2.1	4.2
NO ₃ -N제거효율	97%	97%	69%	77%
탈질속도 (mgNO ₃ -N/ gMLVSS · hr)	4.38	7.07	2.67	3.44

2) 온도 및 C/N 비 변화에 따른 탈질효율

탈질반응의 주요 변수인 온도와 초기 C/N 비 변화에 따른 탈질효율을 분석하기 위하여 실험을 수행하였다. 온도를 15±1℃로 비교적 낮게 유지하면서 MLVSS 농도를 약 4000mg/L 내외로 운전한 4대의 반응조에 발효조의 상등수를 투여하여 초기 C/N 비를 각각 3.1, 4.4, 6.0 및 8.2로 조정하여 탈질실험을 수행한 결과는 그림 5-39과 같다. 초기 pH는 모든 반응조에서 7.01 ~ 7.08내외 이었으며 실험 24시간이 경과된 후 pH는 7.7 ~ 7.94로 증가되었다. 초기 NO₃-N의 농도는 반응조 번호순으로 각각 480mg/L, 485mg/L, 534mg/L 및 530mg/L이었다. 4대 반응조중 C/N 비가 4.4 이상으로 운전된 3대 반응조들에서 NO₃-N 농도는 실험시작후 12 ~ 15시간이 경과될 때까지 감소되는 경향을 보이다가 그 이후부터는 감소되는 농도 변화폭이 미비한 것으로 나타났다. 이때 반응은 실험 15시간이 경과된 후 NO₃-N 농도는 각각 261mg/L, 238mg/L, 256mg/L 및 209mg/L로 나타났으며 탈질속도는 반응조 번호순으로 3.67mgNO₃-N/gMLVSS · hr, 4.12mg NO₃-N/gMLVSS · hr, 4.63 mg NO₃-N/gMLVSS · hr 및 5.35mg NO₃-N/gMLVSS · hr로 나타났다. 그리고 초기 C/N 비가 증가됨에 따

라 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 제거효율은 각각 45.6%, 50.9%, 52.1% 및 60.6%로 점차로 높게 나타났다. 그리고 실험 24시간이 경과된 후 탈질속도는 역시 C/N비 증가순으로 $2.40\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{hr}$, $2.75\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{hr}$, $3.61\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{hr}$ 및 $3.90\text{mgNO}_3\text{-N/gMLVSS}\cdot\text{hr}$ 로 나타나 제거효율은 각각 48%, 54%, 65% 및 71%로 나타났다. 이와같이 탈질효율이 예상보다 그리 높게 나타나지 않은 이유는 탈질박테리아의 활동력이 억제될수 있는 온도범위에서 실험이 수행되었기 때문으로 사료된다. 실험초기 ORP 값은 모든 반응조에서 $-110\text{mV} \sim -180\text{mV}$ 내의 였으나 탈질반응이 경과됨에 따라 ORP 값은 감소되는 경향으로 나타나 실험시작 24시간이 경과된 후 $-245\text{mV} \sim -332\text{mV}$ 으로 나타났다. ORP 값이 부(-)의 값으로 진행될수록 반응조에 유입된 SCODcr 농도는 탈질박테리아의 전자공여체로 이용될수 있기 때문에 반응조에 머무르는 슬러지의 체류시간의 증가와 슬러지의 농도가 높을수록 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도를 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

반응조온도를 $15\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하며 수행된 탈질실험의 온도보다 약 10°C 가 높게 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지하고 MLVSS 농도는 이전에 수행된 실험과 동일하게 약 4000mg/L 내외로 유지한 5대 반응조에서 역시 발효조의 상등수를 투여하여 초기 C/N 비를 각각 1.9, 2.5, 3.7, 4.8, 7.6으로 조정하여 수행한 탈질 실험의 결과는 그림 5-40과 같다. 초기 pH는 모든 반응조에서 7.18 ~ 7.36내외의 범위였으며 실험 24시간이 경과된 후 pH는 8.25 ~ 9.05로 증가되었다. 초기 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도는 모든 반응조에서 $509\text{mg/L} \sim 578\text{mg/L}$ 의 범위였다. C/N 비가 3.7 이상으로 운전된 3대 반응조들에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 실험 2시간경까지 급격히 감소되는 경향으로 나타났으며 이후 실험시작후 12시간부터는 서서히 감소되는 것으로 나타났다. 그리고 C/N 비가 4.8 이상인 조건으로 운전된 반응조들에서는 증가된 C/N비에 비해 탈질효율은 크게 증가되지 않는 것으로 나타났다. 탈질반응이 12시간 경과된 후 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 C/N 비가 증가됨에 따라

각각 415mg/L, 359mg/L, 285mg/L, 201mg/L 및 186mg/L 등으로 나타나 탈질속도는 반응조 번호순으로 1.96mgNO₃-N/gMLVSS · hr, 4.23mg NO₃-N/gMLVSS · hr, 6.10mgNO₃-N/gMLVSS · hr, 7.29mgNO₃-N/gMLVSS · hr 및 7.60mg NO₃-N/gMLVSS · hr로 나타났다. 그리고 NO₃-N의 제거효율은 각각 18.4%, 36.1%, 50.7%, 63.5% 및 66.2%로 나타났다. 실험 24시간동안 운전된 후 탈질속도는 반응조 번호순으로 1.38mgNO₃-N/gMLVSS · hr, 3.16mgNO₃-N /gMLVSS · hr, 3.83mg NO₃-N/gMLVSS · hr 및 4.11mgNO₃-N/gMLVSS · hr, 4.31mgNO₃-N/gMLVSS · hr로 나타났으며 NO₃-N의 제거효율은 각각 26%, 54%, 64%, 72% 및 75%로 나타났다. 탈질효율은 초기 C/N 비가 증가될수록 증가되는 경향으로 나타났으나 초기 C/N 비가 3이하로 운전된 반응조에서는 NO₃-N의 제거효율은 상당히 미비한 것으로 나타났다. 실험기간중 C/N 비가 높게 유지된 반응조일수록 탈질반응시간이 경과됨에 따라 반응조 벽면부터 가스가 형성되어 기포가 발생하는 현상도 관찰되었다. 탈질효율은 온도증가폭에 비해 높게 나타났다. 본 실험조건에서 측정된 초기 ORP 값은 모든 반응조에서 -100mV ~ -230mV내외 이었다. 실험초기 ORP값은 감소되는 경향을 보여 실험 24시간이 경과된 후 -295mV ~ -395mV로 나타나 탈질효율이 증가될수록 ORP 값은 크게 감소되었다.

탈질실험에 적용된 온도범위중에서 반응조의 온도를 30±1℃로 가장 높게 유지하여 수행된 탈질실험에서도 역시 여타 온도조건과 동일한 MLVSS 농도로 유지된 4대 반응조들에서 발효조 상등수를 투여하여 초기 C/N 비를 각각 2.4, 3.1, 4.1, 5-8으로 조정하여 탈질실험을 수행한 결과는 그림 5-41과 같다. 초기 pH는 모든 반응조에서 6.98 ~ 7.54내외 이었으며 실험시작 24시간이 경과된 후 pH는 8.62 ~ 9.09로 상당히 증가되었다. 초기 NO₃-N 농도는 모든 반응조들에서 약 450mg/L내외이었으며 실험 6시간이 경과된 후 NO₃-N 농도는 급격히 감소하는 경향을 보이다가 이후 서서히 감소되는 것으로 나타났으며 이때 탈질속도는 반응조 번호순으로 13.04mgNO₃-N/gMLVSS · hr, 14.42mgNO₃-N/

gMLVSS · hr, 15.17mgNO₃-N/gMLVSS · hr 및 15.88mgNO₃-N/gMLVSS · hr로 나타났다. 위와 같이 높은 탈질속도는 25℃에서 수행된 탈질실험에 비해 약 2 ~ 3 배 정도 증가되는 것으로 나타나 온도가 탈질속도에 가장 큰 영향을 주는 요인으로 나타났다. 초기 C/N 비가 3.1로 운전된 반응조들에서는 12시간, C/N비가 4.1 및 5.8로 운전된 반응조들에서는 18시간 경과되면 NO₃-N 농도는 존재하지 않는 것으로 나타나 탈질반응은 완료되었다. 그러나 C/N 비가 2.4로 비교적 낮게 운전된 경우 실험 24시간이 경과된 후 NO₃-N 농도는 15mg/L로 나타났다. 모든 반응조들에서 실험 24시간이 경과된 후 NO₃-N의 제거효율은 96.6% 이상으로 아주 높게 나타나 이 역시 여타 온도조건과 같이 증가된 C/N 비에 탈질효율은 크게 증가되지 않는 것으로 나타났다. 초기 ORP 값은 모든 반응조에서 -184mV ~ -229mV내외 이었으며 실험 초기부터 급격히 감소되는 것으로 나타나 실험 24시간이 경과된 후 -380mV ~ -535mV로 나타났다. 이 역시 반응조 벽면에 가스가 형성되어 기포가 다량 발생하는 현상도 관찰되었다.

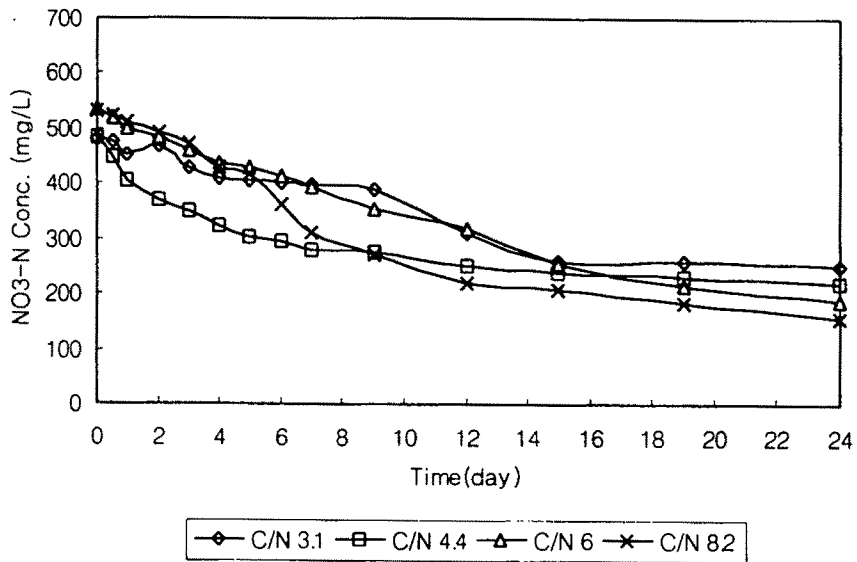


그림 5-39. 온도가 $15 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응조에서 C/N 비 변화에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 변화

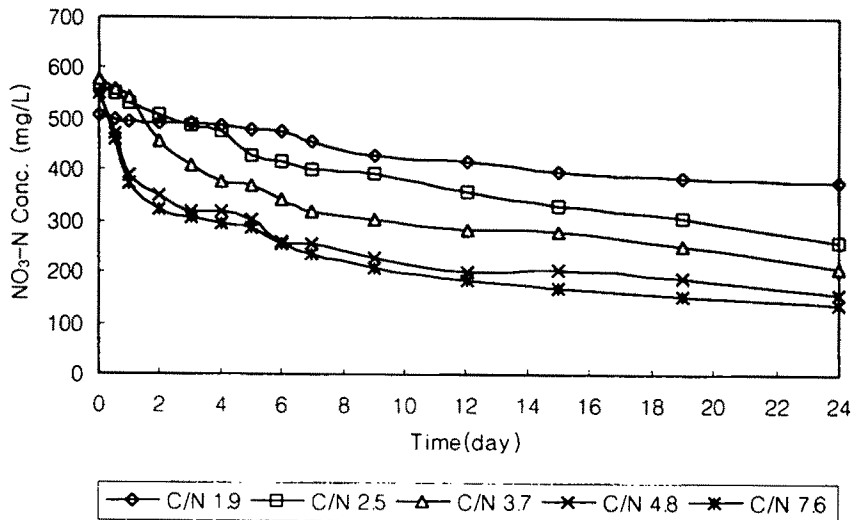


그림 5-40. 온도가 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응조에서 C/N 비 변화에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 변화

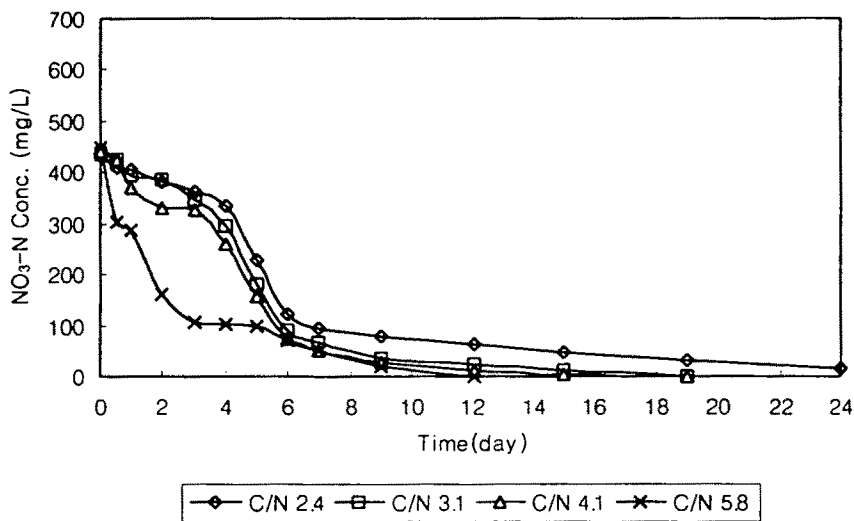


그림 5-41. 온도가 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응조에서 C/N 비 변화에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도 변화

온도 및 C/N비변화에 따른 탈질속도를 표 5-5에 비교해 놓았다. 반응조온도가 탈질반응에 미치는 영향을 분석하기 위하여 온도 변화에 따른 탈질 실험결과를 종합적으로 분석한 결과는 그림 5-42와 같다. 본 실험조건에서 초기 C/N 비를 각각 2와 3 내외로 유지한 경우 탈질속도는 C/N 비의 영향은 크게 받지 않았으나 수온이 증가됨에 따라 크게 증가되는 것으로 나타났다. 초기 C/N 비를 약 2로 유지한 반응조의 탈질속도 관계식은 $\text{DNR} = 0.1520 \text{ W.T. (Water Temp.)} - 0.53398$ 로 나타났고 C/N 비를 약 3으로 유지한 경우 탈질속도 관계식은 $\text{DNR} = 0.2696 \text{ W.T.} - 2.08489$ 로 나타났다. 탈질속도식은 동일하게 적용된 C/N 비에서 수온 변화에 따른 탈질속도를 추정할 수 있을 것이다. 초기 C/N 비의 변화에 따른 탈질속도는 그림 5-43과 같이 적용된 온도범위내에서 C/N비가 증가됨에 따라 탈질속도도 증가되는 것으로 나타났다. $15 \pm 1^\circ\text{C}$ 와 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지된 반응조들에서 C/N 비 변화에 따른 탈질속도 관계식은 각각

$DNR = 0.3106C/N - 1.4789$ 와 $DNR = 2.0465C/N - 0.241$ 로 나타나 실험에 적용된 온도범위에서 초기 C/N 비 변화에 따른 탈질속도를 추정할 수 있을 것이다.

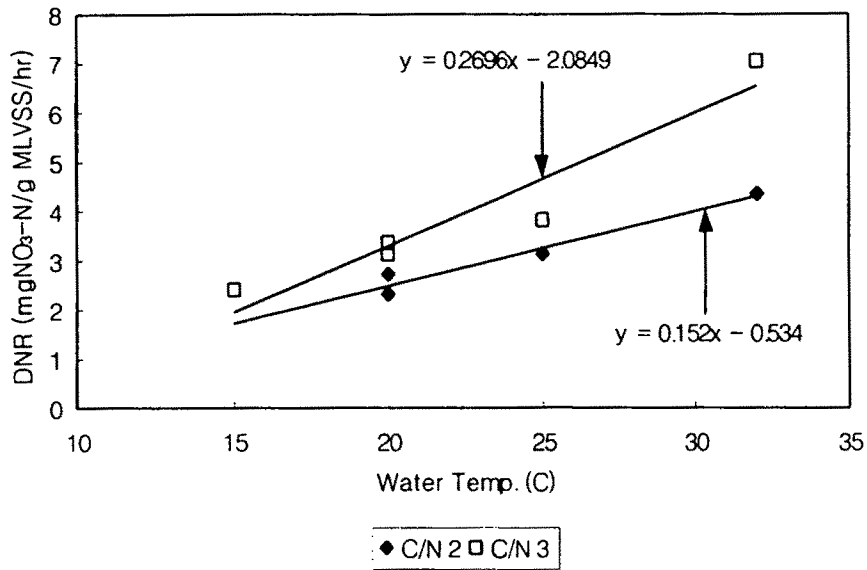


그림 5-42. 탈질속도와 온도와의 관계

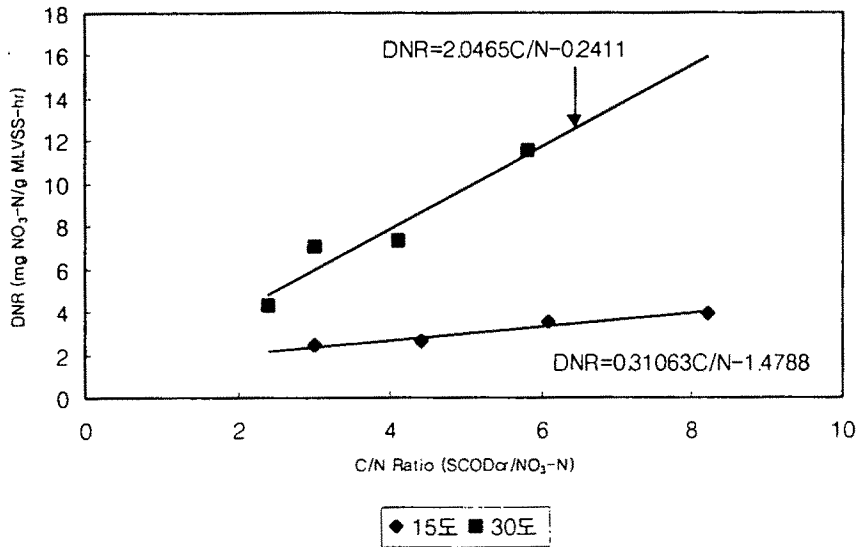


그림 5-43. 탈질속도와 초기 C/N비와의 관계

표 5-5. 온도 및 C/N비 변화에 따른 탈질속도 비교

Operation parameter		Operation Temp. (℃)					
		15±1		25±1		30±1	
		Operation Time(hr)					
		15	24	12	24	6	24
Initial C/N ratio	1.9			1.96	1.38		
	2.1						
	2.4			4.23	3.16	13.04	4.38
	2.6						
	3.0						
	3.1	3.67	2.4			14.42	7.07
	3.3						
	3.7			6.10	3.83		
	4.1					15.17	7.21
	4.4	4.12	2.75				
	5-7			7.29	4.11		
	5-8					15.88	11.9
	6.0	4.63	3.61				
	8.2	5.35	3.90				
8.9			7.60	4.31			

3) MLVSS 농도 및 C/N비 변화에 따른 탈질효율

탈질반응의 주요 변수인 MLVSS 농도와 초기 C/N 비의 변화에 따른 탈질효율을 분석하기 위해 발효조의 상등수를 투여하여 초기 C/N 비를 각각 2와 3.5 ±0.2가 되도록 유기산을 투여하고 MLVSS 농도를 각각 4000mg/L와 6000mg/L로 운전된 4대 반응조에서 수행된 탈질실험의 결과는 그림 5-44에 나타내었다. 반응조 온도 범위는 25±1℃내외로 유지하였다. 실험초기 pH는 반응조 번호순으로 7.18, 7.18, 7.75 및 7.17이었으며 반응시

간 24시간이 경과된 후 8.32, 8.97, 8.87 및 8.65로 증가되었다. 초기 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 반응조 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 575mg/L, 595mg/L, 509mg/L, 578mg/L이었다. MLVSS 농도가 4000mg/L로 운전된 반응조들의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 서서히 감소되는 경향으로 나타났으나 6000mg/L의 MLVSS 농도로 운전된 경우 12 ~ 18시간까지 감소되는 경향을 보이다가 그 이후 시간부터는 농도 변화폭이 아주 미비한 것으로 나타났다. 반응시간 24시간이 경과된 후 반응조 번호순으로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도는 각각 377mg/L, 250mg/L, 242mg/L 및 136mg/L로 나타났다. MLVSS 농도가 4000mg/L로 유지되면서 C/N비가 1.9과 3.7 내외로 운전된 반응조들에서 탈질속도는 각각 $1.3\text{mgNO}_3\text{-N/g MLVSS} \cdot \text{hr}$ 와 $3.4\text{mgNO}_3\text{-N/g MLVSS} \cdot \text{hr}$ 로 나타났고, MLVSS농도가 6000mg/L로 유지되면서 C/N비가 2.1과 3.3 내외로 운전된 반응조들에서 탈질속도는 각각 $2.3\text{mgNO}_3\text{-N/g MLVSS} \cdot \text{hr}$ 와 $3.2\text{mgNO}_3\text{-N/g MLVSS} \cdot \text{hr}$ 로 나타났다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 제거효율은 MLVSS가 4000mg/L로 운전된 경우 각각 26%, 57%로 나타났고 MLVSS농도가 6000mg/L로 유지된 경우 각각 58%와 77%로 나타났다. MLVSS가 높게 유지된 반응조일수록 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거 효율이 높게 나타났는데 이는 MLVSS 농도가 높게 유지된 경우 전체미생물 중에서 탈질박테리아의 점유율이 높았고, 또한 미생물의 내생 호흡에 의한 산소요구량이 증가되었기 때문으로 사료된다.

표 5-6은 운전결과를 나타낸 것이다.

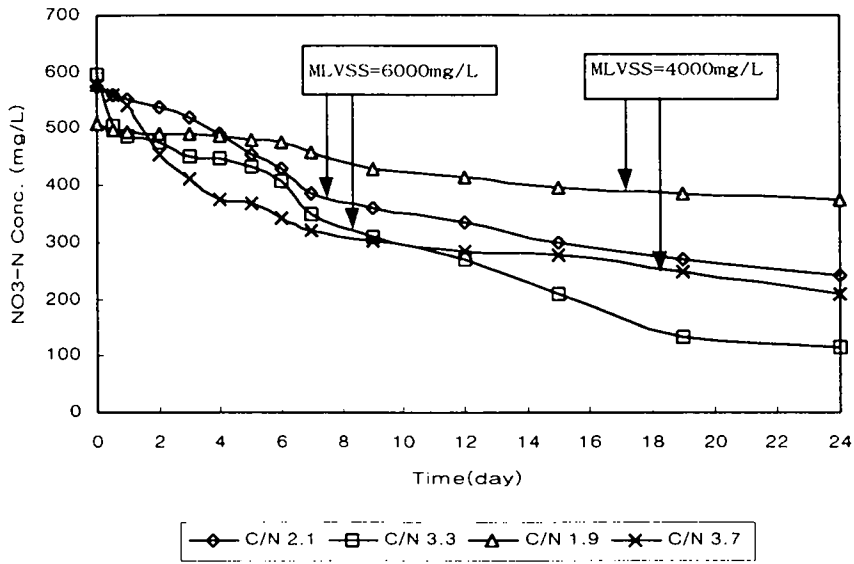


그림 5-44. MLVSS 농도 및 C/N 비 변화에 따른 NO₃-N의 농도 변화

표 5-6. MLVSS 농도 및 C/N비 변화에 따른 탈질효율

MLVSS	4000mg/L		6000mg/L		
	C/N비	1.9	3.7	2.1	3.3
NO ₃ -N 제거효율(%)		26%	57%	58%	77%
탈질속도 (mgNO ₃ -N/ gMLVSS/hr)		1.3	3.4	2.3	3.2

나. 무산소-호기반응조 운전 결과

1) RUN #1 반응조 운전

철의 전기분해를 이용한 무산소-호기반응조 운전은 1차년도에 도출된 운전조건과 2차년도에 수행된 유기산을 이용한 탈질 연구 결과를 토대로 생물학적 질소제거효율을 평가하기 위해 수행되었다. 이를 위해 연속식 반응조 RUN #1에 주입되는 폐수는 1차년도에 질산화반응 최적조건을 도출하기 위해 사용된 스크랩양돈폐수로서 돈분이 분리제거된 개량축사에서 발생된 저농도 유기물(SCOD_{cr}/TKN=1)을 함유한 축산폐수를 이용하였다. 현재 대부분 양돈폐수의 축사형태는 개량축사형태로 설계, 시공되기 때문에 축사에서 배출된 폐수는 유기물농도가 매우 낮은 반면 NH₄-N농도는 매우 높은 것이 특징이다. 이런 폐수는 활성슬러지공정을 이용하여 처리하고 있지만 유입수의 높은 NH₄-N농도와 포기조 pH의 관리부실로 인해 원활한 질산화반응이 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 개량축사로 개조할 경우 유입수 특성에 따른 탈질효율과 탈질반응시 요구되는 유기물투입량을 조사하기 위해 반응조 RUN #1이 운전되었다.

반응조 RUN #1 운전은 유입수 고형물 농도를 현장조건과 동일하게 유지하면서 인위적인 돈분 투입을 하지 않았으며, 내부반송률에 따른 생물학적 탈질반응의 차이를 비교, 평가하기 위해 수행되었다. 이를 위해 무산소조와 포기조가 각각 5리터인 무색투명한 반응조에 pH조절기와 온도조절기를 설치하여 온도는 20±1℃로 유지하였으며 pH는 질산화반응으로 감소한 알칼리도를 보충하기 위해서 5%NaOH를 pH조건(6.8 ~7.2)에 맞춰 자동 주입되도록 운전하였다. 총 4대의 무산소-호기반응조가 설치되었으며 반응조 순서대로 내부반송률을 유입유량대비 각각 100%, 100%, 200%, 300%로 유지하였다. 이때, 철의 전기분해에 대한 무산소-호기반응조의 영향을 비교하기 위해 대조반응조로 반응조 #1을 운전하였으며, 반응조 #2에서 반응조 #4까지는 철봉에 3V직류가 연결되어 포기조내로 5cm침수된 상태로 전기분해가 진행되도록 하였다. 이때 각각

반응조의 미생물체류시간은 낮은 유기물농도로 인해 슬러지발생량이 적어 동일하게 15일로 유지하였으며, 수리학적체류시간은 기존 활성슬러지반응조에서 도출된 최적 질산화반응조건과 동일한 1.5일로 운전하였다. 표 5-7은 RUN #1 반응조들의 운전결과를 나타낸 것이다. 반응조 RUN #1운전에서 유기물 부하량은 호기반응조에 대해 각각 0.289kgTBOD5/m³day, 1.692kgTCODcr/m³day로 유지되었으며, 유입수 유기물농도가 낮아 C/N(SCODcr/TKN)비는 각각 1.0, 1.0, 1.0, 1.0으로 일정하게 유지되었다. 유입수 고형물농도는 3859mg/L로 높게 주입되어 단위 1mg고형물이 차지하는 입자상 유기물농도는 각각 0.4(as CODcr), 0.07(as BOD5)로 유입수 고형물질의 유기물기여량을 살펴볼 때 미생물이 섭취할 수 없는 난분해성 물질이 높게 유입되는 것으로 나타났다. 반응조 운전기간 동안 F/M비는 반응조 순서대로 각각 0.31kgTCODcr/kgMLSS · day, 0.23kgTCODcr/kg MLSS · day, 0.24kg TCODcr/kg MLVSS · day, 0.25kg TCODcr/kg MLSS · day로 반응조#1을 제외하곤 비슷하게 유지되었는데 반응조 #1 경우 철염에 의한 슬러지증가가 없어 F/M비가 상대적으로 높게 나타났다. 한편 유입수의 TBOD5/TCODcr비는 0.171, SBOD5/SCODcr비는 0.15로 낮게 나와 난분해성 유기물질이 다량 함유되어 있음을 알 수 있었다.

유기물제거효율을 살펴보면, TCODcr제거효율은 각각 88%, 87%, 88%, 86%로 나타나 내부반송률변화에 따른 TCODcr제거율차이는 거의 나타나지 않았으며 평균 87%정도가 제거되는 것으로 나타났다. SCODcr경우 각각 77%, 79%, 79%, 78%로 나타나 TCODcr과 같이 뚜렷한 차이는 나타나지 않았으며 철봉을 투입하지 않은 반응조 #1이 여타 반응조에 비해 조금 낮게 나타났다. TBOD5 제거효율은 81%, 83%, 73%, 81%로 나타났으며 SBOD5 경우 제거효율은 각각 81%, 89%, 86%, 94%로 나타나 BOD5제거효율은 대체로 내부반송율이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났고, CODcr과 비슷하게 철봉을 투입한 반응조가 투입하지 않은 반응조에 비해 상대적으로 유기물제거효율이 높은 것으로 나타났

다. 이는 철봉에서 석출된 철염이 응집제로 작용하여 유기물제거효율을 높혔거나 미생물활성도를 증가시켰기 때문으로 사료된다. 반응조 #3의 경우 반응조 운전도중 간혹적으로 pH조절이 원활히 이루어지지 않아 미생물에 악영향을 미쳐 상대적으로 유기물질제거효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

철의 전기분해를 이용한 무산소-호기반응조 운전결과 낮은 유기물농도에서도 철봉에 의한 인제거는 만족하게 진행되었는데 T-P 제거효율은 반응조 순서대로 각각 54%, 96%, 95%, 95%로 철봉을 투입한 반응조가 철봉을 투입하지 않은 대조반응조보다 약 45%정도 높게 나타나 무산소-호기공정에서도 철의 전기분해에 의한 인제거가 이루어지는 것으로 확인되었다. 이때 각 반응조 유출수 T-P 농도는 각각 86.9mg/L, 7.5mg/L, 8.7mg/L, 8.6mg/L로 대부분의 인이 제거되는 것이 관찰되었다. PO_4^{3-} -P의 경우 입자상인의 가용화로 인해 반응조 #1 경우 거의 인제거가 진행되지 않은 것으로 나타났다. 실제 유기물농도가 낮은 개량축사의 경우 유입수 PO_4^{3-} -P농도 보다 유출수 인농도가 높게 나타나는 경향이 있다. 그러나 PO_4^{3-} -P의 경우 철봉을 투입할 경우 전반응조에 걸쳐 95% 이상의 제거효율을 나타냈다. 한편 유입수 PO_4^{3-} -P / T-P비는 0.286으로 입자상물질에 의한 인부하가 높은 것으로 나타났으며 철봉의 과다 석출로 인해 유출수 고형물 농도가 증가되는 경우가 있으므로 철석출량을 최대한 적게 유지하면서 효과적인 인제거가 가능하도록 철봉의 전기분해속도를 조정할 필요가 있을 것으로 사료된다.

운전기간동안 유입수의 TN농도는 평균 905mg/L 내외로 유입되었으며 철봉이 투입된 반응조들의 유출수의 농도는 반응조에 따라 590mg/L, 607mg/L, 540mg/L로 나타나 제거효율은 각각 35%, 33%, 40%로 나타났다. 그리고 대조반응조의 경우 TN농도는 594mg/L로 유출되어 제거효율은 34%로 나타났다. 모든 반응조의 NH_4^+ -N 제거효율은 각각 91%, 93%, 94%로 질산화 반응은 비교적 잘 진행되었다. NH_4^+ -N성 질소의 제거율은 내부 반송율이 증가됨에 따라 각각

0.073mgNH₄⁻-N/mgMLVSS · day, 0.076mgNH₄⁻-N/mgMLVSS · day, 0.081mg NH₄⁻-N/mg MLVSS · day로 나타나 내부 반응율이 증가될수록 NH₄⁻-N의 제거율은 조금씩 증가되는 것으로 나타났다. 그리고 유출수의 NO₂⁻-N의 농도는 반응조 번호에 따라 각각 56mg/L, 7.3mg/L, 1.7mg/L로 나타났고, NO₃⁻-N의 농도는 각각 424mg/L, 525mg/L, 463mg/L로 높게 나타났다. 이는 탈질반응이 일어나는 무산소조에서 미생물이 이용할 수 있는 유기물질이 부족하여 탈질화 반응이 원활하게 진행되지 않았기 때문으로 사료된다. 유입수 유기물농도가 낮아 생물학적 탈질효율은 미비한 것으로 나타났는데 유입수 C/N비가 약 1로서 내부반응률이 각각 100%, 100%, 200%, 300%일 경우 총질소제거효율은 34%, 35%, 33%, 40%로 나타나 내부반응률이 300%일 때 다소 높은 제거효율이 진행되는 것으로 나타났으며 내부반응율을 더욱 높게 유지하면서 운전해야 할 것으로 사료된다.

EPA(1993)에 의하면 질소 제거효율은 내부 반응율이 증가될수록 증가한다고 보고되었으나 본 실험결과 내부 반응율 증가에 따른 질소 제거효율의 차이는 뚜렷하지 않았는데 이는 유입수의 C/N비가 1로 낮았기 때문으로 생각된다.

활성슬러지의 SDNR(Specific Denitrification Rate)은 Ekama등이 제시한 식을 이용하여 계산하였다.

$$SDNR = 0.03(F/M) + 0.029 = (NO_3^- \times Q) / (MLVSS \times V)$$

$$F/M = (TCOD_{cr} \times Q) / (MLVSS \times V)$$

$$Q = \text{유입유량 (L/day)}$$

$$TCOD_{cr} = \text{유입수의 TCOD}_{cr}\text{농도(mg/L)}$$

$$V = \text{무산소조의 용적(L)}$$

위의 식에 실험결과를 적용하여 계산된 SDNR값은 반응조 번호대로

0.04mgNO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.45mgNO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.034mgNO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.038mgNO₃⁻/mg MLVSS · day로 나타났다.

1mg NO₃-N를 제거하는 데 소모된 유기물의 양은 세포합성에 의한 질소제거는 무시하고 다음식과 같이 계산하였다. C/N비를 계산할 때 용존유기물농도를 사용하였으므로 다음 식에서도 SCOD측정값을 적용하여 계산하였다.

$$\text{mgCOD/mg NO}_3 \text{ removed} = \frac{\text{유입 COD} - \text{유출 COD}}{\text{유입 TKN} - (\text{유출 NH}_3 + \text{유출 NO}_3)}$$

계산된 결과는 반응조 순서대로 2.46mgCOD/mgNO₃ removed, 2.01mgCOD/mgNO₃ removed, 2.59mgCOD/mgNO₃ removed, 2.07mgCOD/mgNO₃ removed로 나타났다.

분과 뇨가 분리제거된 스크랩양돈폐수의 경우 생물학적 질소제거반응을 위해서는 유기물보충이 요구되므로 분리제거된 돈분을 발효시켜 생성된 유기산을 유기물로 활용할 수 있는데 이는 돈분 폐기물을 재활용할 수 있다는 점과 동시에 손쉽게 이용할 수 있어 생물학적 탈질반응시 유기물보충방안으로 쉽게 접근 할 수 있는 방법이라 사료된다.

표 5-7. RUN #1 운전 결과 (단위:mg/L)

반응조 항 목	control	No.1	No.2	No.3
SRT, day	15	15	15	15
내부반송률, %	100	100	200	300
C/N ratio	1	1	1	1
TSS, inf.	3,859	3,859	3,859	3,859
eff.	102	186	130	122
MLSS, mg/L (MLVSS/MLSS)	5,518 (0.88)	7,293 (0.77)	7,164 (0.86)	6,756 (0.77)
TCODcr inf.	2,538	2,538	2,538	2,538
eff. (제거효율, %)	317 (88)	343 (87)	313 (88)	356 (86)
SCODcr inf.	971	971	971	971
eff. (제거효율, %)	216 (77)	201 (79)	202 (79)	217 (78)
TBOD5 inf.	435	435	435	435
eff. (제거효율, %)	82 (81)	76 (83)	119 (73)	81 (81)
SBOD5 inf.	146	146	146	146
eff. (제거효율, %)	28 (81)	16 (89)	21 (86)	9 (94)
T-P inf.	187.4	187.4	187.4	187.4
eff. (제거효율, %)	86.9 (54)	7.5 (96)	8.7 (95)	8.6 (95)
PO ₄ ³⁻ -P inf.	53.7	53.7	53.7	53.7
eff. (제거효율, %)	52.2 (0.03)	1.0 (98)	3.6 (93)	2.9 (95)
T-N inf.	905	905	905	905
eff. (제거효율, %)	594 (34)	590 (35)	607 (33)	540 (40)
TKN inf	871	871	871	871
eff. (제거효율, %)	34.7 (96)	66.1 (92)	50 (94)	47 (95)
NH ₄ ⁺ -N inf	719	719	719	719
eff. (제거효율, %)	28 (96)	65 (91)	49 (93)	44 (94)
NO ₂ ⁻ -N inf	0.09	0.09	0.09	0.09
eff.	1.68	56	7.28	1.7
NO ₃ ⁻ -N inf	0.66	0.66	0.66	0.66
eff.	537	424	525	463

2) RUN #2 반응조 운전

반응조 #2는 반응조 RUN #1에서 도출된 생물학적 질소제거효율을 극대화시키기 위한 적정 유기물보충과 내부반송율을 도출하기 위하여 운전하였다. 이를 위해 축분 일정량을 30℃ 배양기에서 5일간 혐기발효시킨 후 상등수만을 채취하여 유입수 C/N비 조건에 맞춰 스크랩양돈 폐수와 섞어 각 반응조에 주입하였다. 스크랩양돈폐수의 경우 유기물농도가 질소농도에 비해 월등히 낮았기 때문에 탈질효율은 35%내외로 나타났지만 내부반송율을 300%로 유지한 반응조에서 탈질효율이 가장 양호하게 나타났기 때문에 반응조 RUN #2운전에서는 내부반송율을 전반응조에 대해 300%로 유지하면서 유입수 C/N비를 변화시켜 질소제거효율을 조사하였다. 본 반응조 RUN #2운전은 초기 유입수 C/N비를 1 : 3 : 5비율로 유지시키기 위해 돈분을 다소 많이 주입하였으며 실험기간동안 유입수 C/N비는 반응조 순서대로 각각 1.7, 1.7, 2.7, 5.5로 유지되었다. 그러나 유입수 C/N비 기준을 용존성유기물(SCOD_{cr})로 설정하였기 때문에 유입수 고형물농도증가에 의한 슬러지발생량이 증가되었다. 고형물질에 의한 슬러지발생량 증가로 MLSS가 증가되어 침전지에서 유출되는 경우가 생겨 미생물농도가 일정하게 유지되지 않았을뿐만 아니라 슬러지인발량이 증가되어 질산화박테리아가 정상적으로 활동하는데 요구되는 미생물체류시간인 6일보다 낮게 유지되어 질산화반응이 억제되는 경우가 발생하였다. 이로 인해 유입수 C/N비를 높이기 위하여 고형물농도가 높게 유지된 반응조 RUN #2운전에서 질산화반응이 자주 억제되어 높은 유입수 C/N비 조건에서도 탈질반응이 원활히 진행되지 않았다.

표 5-8은 RUN #2반응조들의 운전결과를 나타낸 것이다. 반응조 RUN#2 운전은 슬러지발생량을 고려하여 미생물체류시간을 각각 14일, 10일, 8일, 7일로 운전하였으며, 유입수 TSS농도는 각 반응조의 유입원수에 투입된 돈분투입량에 따라 각각 5022mg/L, 7420mg/L, 11187mg/L, 11736mg/L로 높게 유지되었

다. 반응조의 MLVSS/MLSS비도 각각 0.79, 0.60, 0.63, 0.63으로 반응조운전 RUN #1과 같이 철봉이 투입된 반응조일수록 MLVSS/MLSS비가 낮았지만 전체적인 MLVSS농도는 비슷하였다. 한편, 유기물부하량은 TCODcr 경우, 각각 2.85kgTCODcr/m³day, 2.85kgTCODcr/m³day, 3.81kgTCODcr/m³day, 7.57kgTCODcr/m³day이었으며, TBOD5 경우 각각, 1.18kgTBOD5/m³day, 1.18kgTBOD5/m³day, 1.84kgTBOD5/m³day, 2.15kgTBOD5/m³day로 유입수 고형물농도가 증가할수록, 유입수 C/N비가 증가할수록 부하량은 높게 나타났다.

반응조운전기간 동안 유출수 TCODcr농도는 각각 439mg/L, 538mg/L, 619mg/L, 779mg/L로 나타나 TCODcr제거효율은 각각 90%, 87%, 89%, 93%로 나타났다. SCODcr농도는 각각 353mg/L, 434mg/L, 404mg/L, 601mg/L로 나타나 제거효율은 각각 78%, 73%, 83%, 88%로 유입수 C/N비가 증가할수록 CODcr제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 한편 무산소반응조에서 포기조로 유입되는 처리수 중에 포함된 SCODcr농도는 각각 626mg/L, 673mg/L, 906mg/L, 1747mg/L로 나타나 포기조유출수 농도 보다 2 ~ 3배 이상 높게 나타났다. 유입수 돈분투입에 따라 유입수C/N비 변화는 뚜렷한 차이를 보이지만 BOD는 거의 96%이상의 제거효율을 보여 생물학적으로 분해가능한 물질은 생물반응조내에서 쉽게 제거되는 것으로 나타났다. 특히 유기물은 돈분을 발효시켜 주입되었기 때문에 무산소반응조에서 탈질미생물에 대한 전자공여체로 작용한 후 2차로 포기조에서 산화분해되기 때문에 높은 처리효율을 나타낸 것으로 판단된다.

반응조 운전 RUN #2에서 인제거는 선행된 반응조운전과 유사한 경향을 나타냈다. 유입수 PO₄³⁻-P/T-P는 각각 0.18, 0.18, 0.13, 0.08로서 돈분투입에 따른 입자상 물질에 의한 인부하량이 증가되었다. 유출수 T-P 농도는 각각 72.8mg/L, 8.7mg/L, 6.9mg/L, 7.5mg/L로 나타나 제거효율은 각각 72%, 97%, 97%, 98%을 나타내었으며 PO₄⁻-P의 유출수 농도는 각각 54.1mg/L, 1.6mg/L, 3.4mg/L, 2.1mg/L를 나타내 PO₄⁻-P은 철봉이 투입된 반응조에서 철염에 의해

효과적으로 제거되었음을 알 수 있다. 한편 무산소조내에 잔존한 용존성 인을 측정된 결과 각각 60.2mg/L, 13.0mg/L, 14.4mg/L, 13.4mg/L로 나타나 유입수 PO_4 -P에 의한 증가가 대부분인 것으로 판단된다. 실제로 회분식 탈질실험에서 철염이 포함된 슬러지를 탈질시키는 과정에서 PO_4 -P의 용출은 거의 이루어지지 않은 실험결과로 미루어 볼 때 무산소조의 인농도는 대부분 무산소조로 유입되는 PO_4 -P으로 판단된다. 한편, 포기조내 설치된 철봉의 전기분해로 석출된 철염은 반응조내에서 일정한 비율로 유지되어야 인제거가 가능하기 때문에 포기조내 슬러지에 포함된 T-Fe농도를 동시에 측정하였다. 포기조내 T-Fe농도는 각각 50.6mg/L, 569.9mg/L, 592.9mg/L, 616.1mg/L를 나타내 철봉이 투입된 반응조가 대조군반응조에 비해 약 10배이상의 철농도를 유지하고 있음을 알 수 있다. 본 반응조에서는 유입수 고형물농도가 높을수록 유출수 고형물농도는 높게 나타났으며 철산화물질과 반응하여 침전지에서 부상하였기 때문으로 판단된다.

유출수 총질소농도는 각각 627mg/L, 587.1mg/L, 334.9mg/L, 291.1mg/L로 나타나 미생물의 기질 합성에 사용되는 질소량을 무시하면 총질소제거효율은 유입수 고형물C/N비가 증가한 반응조 순서대로 각각 36%, 40%, 63%, 70%를 나타내 유입수 C/N비가 높을수록 제거효율은 증가되는 것으로 나타났으며 철봉을 투입하지 않은 반응조 #1과 철봉을 투입한 반응조 #2에서 철염에 따른 탈질영향은 미미한 것으로 나타났다. 모든 반응조의 NH_4 -N 제거효율은 각각 98%, 97%, 94%로 질산화 반응은 비교적 잘 진행되었다. NH_4 -N성 질소의 제거율은 내부 반응율이 증가됨에 따라 각각 0.143mg NH_4^+ -N/mg MLVSS · day, 0.082mg NH_4^+ -N/mg MLVSS · day, 0.082mg NH_4^+ -N/mg MLVSS · day로 나타났으며 대조반응조는 0.15mg NH_4^+ -N/mg MLVSS · day로 나타났는데 반응조 RUN #2 운전기간 동안 유입수고형물 농도와 C/N비가 높아 질산화반응이 자주 억제되어 유출수중에 높은 NO_2 -N를 함유한 것으로 나타났다. 유출수 NO_2 -N 농도는 각각 23.4mg/L,

127.1mg/L, 52.1mg/L, 59.2mg/L로 나타나 단일 슬러지시스템에서 탈질효율을 높이기 위해 고품질 투입으로 유입수C/N 비를 높일 경우 일일 폐기하여야 할 잉여슬러지 발생량이 증가되어 질산화반응이 억제되는 경우가 발생하므로, 질산화반응의 억제가 일어나지 않도록 폐기량을 고려한 운전이 요구된다. 무산소조에서 포기조로 유출되는 유출수중에 포함된 NO_2^- -N 농도는 각각 11.3mg/L, 24.0mg/L, 4.4mg/L, 0.6mg/L로 나타나 포기조 유출수내 농도인 23.4mg/L, 127.1mg/L, 52.1mg/L, 59.2mg/L보다 낮아 무산소반응조에서 진행되는 탈질속도에 대응하기 위해서는 내부반송율을 높여 운전해야 함을 알 수 있다. NO_3^- -N의 농도는 유입수의 C/N비가 증가됨에 따라 446mg/L, 241mg/L, 162mg/L로 낮게 나타났으나 철봉을 투여하지 않은 대조반응조에서는 551mg/L로 다른 반응조에 비해 높게 나타났다.

SDNR값은 반응조 번호대로 0.065mg NO_3^- /mg MLVSS · day, 0.075mg NO_3^- /mg MLVSS · day, 0.062mg NO_3^- /mg MLVSS · day, 0.067mg NO_3^- /mg MLVSS · day로 나타났다.

미생물의 세포합성에 사용된 질소성분을 무시한 조건하에서 1mg NO_3^- -N를 제거하는 데 소모된 유기물의 양은 반응조 순서대로 1.67mgCOD/mg NO_3^- removed, 1.57mgCOD/mg NO_3^- removed, 2.39mgCOD/mg NO_3^- removed, 5.14mgCOD/mg NO_3^- removed로 나타나 C/N비 증가에 따라 소비되는 유기물량이 증가하는 것으로 나타났다.

표 5-8. RUN #2 운전결과 (단위:mg/L)

항목 \ 반응조	Control	No.1	No.2	No.3
SRT, day	14	10	8	7
내부반송율, %	300	300	300	300
C/N ratio	1.7	1.7	2.7	5.5
TSS inf. (VSS)	3,125(1,872)	3,125(1,872)	3,598(2,425)	6,516(3,895)
eff.	82	87	95	153
MLSS	5,022	7,420	11,187	11,736
MLVSS (MLVSS/MLSS)	3,987 (0.79)	4,433 (0.60)	7,000 (0.63)	7,393 (0.63)
TCODcr inf. eff. (제거효율, %)	4,273 439 (90)	4,273 538 (87)	5,719 619 (89)	11,358 779 (93)
SCODcr inf. eff. (제거효율, %)	1,607 353 (78)	1,607 434 (73)	2,439 404 (83)	5,200 601 (88)
SCODcr in Anoxic	626	673	906	1,747
TCODmn inf. eff. (제거효율, %)	986 186 (81)	986 203 (79)	1,247 295 (76)	2,545 438 (83)
SCODmn inf. eff. (제거효율, %)	394 161 (59)	394 218 (45)	545 230 (58)	1,006 306 (70)
TBOD5 inf. eff. (제거효율, %)	1,768 51 (97)	1,768 69 (96)	2,762 71 (97)	6,444 133 (98)
SBOD5 inf. eff. (제거효율, %)	799 17 (98)	799 18 (98)	1,372 34 (98)	3,327 55 (98)
T-P inf. eff. (제거효율, %)	259.9 72.8 (72)	259.9 8.7 (97)	264.6 6.9 (97)	380.6 7.5 (98)
PO ₄ ³⁻ -P inf. eff. (제거효율, %)	46.0 54.1 (-)	46.0 1.6 (97)	35.1 3.4 (90)	30.3 2.1 (93)
PO ₄ ³⁻ -P in Anoxic	60.2	13.0	14.4	13.4
T-Fe in Oxid	50.6	569.9	592.9	616.1
T-N inf. eff. (제거효율, %)	978.4 627.0 (36)	978.4 587.1 (40)	894.4 334.9 (63)	962.3 291.1 (70)
TKN inf. eff.	977.5 52.2	977.5 14.3	892.6 41.5	960.3 70.3
NH ₄ ⁺ -N inf. eff.	882.4 29.8	882.4 21.7	816.4 20.9	823.5 50.2
NO ₂ ⁻ -N inf. eff.	0.3 23.4	0.3 127.1	0.9 52.1	0.2 59.2
NO ₃ ⁻ -N inf. eff.	0.6 551.4	0.6 445.7	0.9 241.3	1.8 161.6
NO ₂ ⁻ -N in Anoxic	11.3	24.0	4.4	0.6
NO ₃ ⁻ -N in Anoxic	199.6	210.8	17.9	16.0

3) RUN #3반응조 운전결과

RUN #2 무산소-호기반응조 운전결과, 유입수 유기물이 높은 농도로 유입되어 C/N비가 증가되면 질산화반응이 억제되는 결과를 나타내었다. 이는 고형물농도 증가로 인해 유기물질농도가 높은 축산폐수 경우 유기물부하량증가로 인해 슬러지발생량이 증가되어 반응조내 미생물량을 조절하기 위해 슬러지인발량을 증가시켜야 하고 슬러지인발량이 증가되면 고농도 질소를 함유한 축산폐수 경우, 질산화반응을 유지시키기 위하여 요구되는 미생물 체류시간인 6일보다 낮게 유지되어 질산화반응이 억제되는 경우가 발생된다. 따라서 질산화박테리아와 탈질박테리아의 효과적인 작용을 single sludge시스템에서 동시 진행시키기 위해서는 유입수 C/N비 뿐만 아니라 미생물체류시간, 수리학적체류시간 등을 효과적으로 운용하여야 함을 알수 있었다.

표 5-9은 RUN #3 반응조 운전결과를 나타낸 것이다. RUN #2반응조 운전을 통해서 무산소조내에서는 아질산성 질소와 질산성 질소 농도가 매우 낮은데도 유출수중에는 높은 농도로 존재하기 때문에 무산소조에서 탈질박테리아의 전자수용체와의 접촉 기회가 부족한 것으로 판단되었기 때문에 내부반송율을 증가시킬 필요성이 대두되었다. RUN #3운전은 이런 이유에서 유입수량대비 내부반송율을 동일하게 500%로 유지하였으며 유입수 유기물농도는 선행된 RUN#2반응조 운전보다 다소 낮게 유지되었으며 유입수 C/N비는 각각 1.8, 1.8, 3.0, 4.2로 유지하였다. 각 반응조의 유입수 고형물농도는 각각 3414mg/L, 3414mg/L, 3463mg/L, 6475mg/L로 유지되었으며 휘발성 고형물농도와 비는 각각 0.73, 0.73, 0.53, 0.52로 나타났다. 한편 반응조 MLVSS 농도는 각각 3310mg/L, 4410mg/L, 6085mg/L, 8200mg/L로 나타나 MLVSS/MLSS비는 각각 0.66, 0.56, 0.59, 0.81로 유입수 C/N 비가 높은 반응조 #4에서 미생물농도가 상대적으로 높게 유지되었다. 반응조 운전은 선행된 반응조 운전 RUN #2와 동일하게 SRT는 각각 14, 10, 8, 6일로 유지되었다.

각 반응조 별 유출수 TCODcr 농도는 각각 345mg/L, 304mg/L, 372mg/L, 555mg/L로 제거효율은 각각 92%, 93%, 95%, 94%로 나타나 철봉을 투입하지 않은 반응조 보다 투입한 반응조에서 다소 유기물제거효율이 높게 나타났다. SCODcr의 경우 유출수 농도는 각각 241mg/L, 231mg/L, 295mg/L, 402mg/L로 나타나 제거효율은 각각 90%, 90%, 91%, 91%로 나타났다.

한편 무산소반응조에서 유출되는 용존성 SCODcr농도는 각각 338mg/L, 380mg/L, 528mg/L, 698mg/L로 나타나 RUN #2에서 운전된 반응조 유출수의 SCODcr농도와 비교할 때 낮게 나타났는데 이는 내부반송율 증가에 따른 기질 합성이용율이 증가되었기 때문으로 판단된다.

반응조 운전 RUN#3에서 인제거는 선행된 반응조 운전조건과 동일하게 포기조에 철봉을 설치하여 석출된 철염에 의해 인이 제거되도록 하였다. 유입수의 PO_4^{3-} 농도는 순서대로 42.9mg/L, 42.9mg/L, 33.9mg/L, 24.1mg/L였으며, 유입수의 T-P농도는 순서대로 307mg/L, 307mg/L, 200mg/L, 334mg/L로 나타났으며 PO_4^{3-} -P/T-P비는 0.14, 0.14, 0.17, 0.07로 선행된 반응조 운전조건과 동일하게 유지되었으며 고형물질에 의한 입자상 인부하량이 높은 것으로 나타났다. 특히 입자상 고형물질 농도가 높을수록 PO_4^{3-} -P농도가 낮았는데 이는 입자상고형물에 용존성물질이 흡착하여 상대적으로 낮게 나타난 것으로 판단된다. 이런 현상은 유입수에 든분투입비율이 증가되어 고형물농도가 높을수록 증가되는 경향을 나타냈다. 유출수 T-P 농도는 각각 58.2mg/L, 12.3mg/L, 10.5mg/L, 10.4mg/L로 나타나 철의 전기분해에 의한 인제거가 효과적으로 진행되고 있음을 알 수 있었다. 포기조내 슬러지에 포함된 T-Fe농도는 각각 13.1mg/L, 748.8mg/L, 524.4mg/L, 307.5mg/L로 나타났으며 슬러지에 포함된 T-P 농도는 각각 103.1mg/L, 652.2mg/L, 728.3mg/L, 429.9mg/L로 나타나 슬러지내에 철농도가 높을수록 인함유량이 높게 나타났다. 유출수 PO_4^{3-} -P의 경우 각각 50.4mg/L, 5.9mg/L, 6.3mg/L, 5.6mg/L로 나타났으며 무산소조내 PO_4^{3-}

-P 농도는 각각 57.8mg/L, 23.4mg/L, 22.9mg/L, 19.3mg/L로 유입수 PO_4 -P의 영향으로 높게 나타났지만 포기조에서 다시 철염에 의해 제거되었다.

총질소농도는 각각 679.7mg/L, 719.1mg/L, 417.5mg/L, 150.5mg/L로 나타나 총질소제거효율은 각각 35%, 31%, 60%, 85%로 나타났다. 반응조 #4의 경우 내부반송율이 500%일 때 총질소 제거효율이 약 85%정도로 높게 나타나 RUN#2 운전결과와 유사하였고, 내부반송율이 무산소조의 탈질반응에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 단위 mgN를 제거하는데 소모되는 mgTCODcr량의 범위는 10.19~12.96mgTCODcr removed/mgN removed였으며 C/N비가 증가될수록 단위 g 질소를 제거하는데 사용된 총 유기물질은 약간 증가되는 것으로 나타났다. 또한 반응조 RUN#3 경우, 선행된 반응조 운전보다 질산화반응이 수월하게 진행되었는데 이는 유입수 C/N비가 질산화반응과 탈질반응에 적절하게 유지되었기 때문으로 판단된다. 모든 반응조의 NO_2 -N농도는 5.5mg/L이하로 매우 낮았으며 NO_3 -N농도는 반응조 번호에 따라 각각 704mg/L, 389mg/L 및 135mg/L로 C/N비가 증가될수록 탈질효율은 향상되었다. 그러나 유출수의 NO_2 -N와 NO_3 -N농도가 무산소조유출수 농도에 비해 여전히 높게 나타나 무산소조로 반송되는 전자수용체의 이용기회를 높이기 위해서도 내부반송율을 높게 유지하면 무산소조로 반송되는 전자수용체의 이용율을 높혀 NO_3 -N와 NO_2 -N 제거효율을 높일수 있을 것으로 판단된다.

앞에서와 같이 계산된 SDNR값은 반응조 번호대로 0.075mg NO_3^- /mg MLVSS · day, 0.05mg NO_3^- /mg MLVSS · day, 0.071mg NO_3^- /mg MLVSS · day, 0.07mg NO_3^- /mg MLVSS · day로 나타나 C/N비가 증가할수록 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 1mg NO_3 -N를 제거하는 데 소모된 유기물의 양은 반응조 순서대로 5.59mgCOD/mg NO_3 -N removed, 6.23mgCOD/mg NO_3 -N removed, 4.9mgCOD/mg NO_3 -N removed, 4.9mg COD/mg NO_3 -N removed로 나타났다.

표 5-9. RUN #3 운전결과 (단위:mg/L)

반응조 항 목	Control	No. 1	No. 2	No. 3
SRT, day	14	10	8	6
내부반송율, %	500	500	500	500
C/N ratio	1.8	1.8	3.0	4.2
TSS inf. (VSS)	3,414(2,505)	3,414(2,505)	3,463(1,850)	6,475(3,375)
eff.	42	63	47	83
MLSS	4,986	7,862	10,381	10,158
MLVSS (MLVSS/MLSS)	3,310 (0.66)	4,410 (0.56)	6,085 (0.59)	8,200 (0.81)
TCODcr inf.	4,558	4,558	6,841	9,064
eff. (제거효율, %)	345 (92)	304 (93)	372 (95)	555 (94)
SCODcr inf.	2,334	2,334	3,456	4,578
eff. (제거효율, %)	241 (90)	231 (90)	295 (91)	402 (91)
SCODcr in Anoxic	338	380	528	698
TCODmn inf.	1,460	1,460	1,504	2,126
eff. (제거효율, %)	124 (92)	112 (92)	166 (89)	280 (87)
SCODmn inf.	375	375	516	912
eff. (제거효율, %)	114 (70)	105 (72)	148 (71)	239 (74)
TBOD5 inf.	1,243	1,243	2,238	5,035
eff. (제거효율, %)	41 (97)	25 (98)	34 (98)	63 (99)
SBOD5 inf.	431	431	1,155	3,506
eff. (제거효율, %)	8 (98)	9 (98)	9 (99)	18 (99)
T-P inf.	307.1	307.1	200.4	334.1
eff. (제거효율, %)	58.2 (81)	12.3 (96)	10.5 (95)	10.4 (97)
PO ₄ ³⁻ -P inf.	42.9	42.9	33.9	24.1
eff. (제거효율, %)	50.4 (-)	5.9 (86)	6.3 (81)	5.6 (77)
PO ₄ ³⁻ -P in Anoxic	57.8	23.4	22.9	19.3
T-Fe in Oxidic	13.1	748.8	524.4	307.5
T-P in Oxidic	103.1	652.2	728.3	429.9
T-N inf.	1,048.7	1,048.7	1,047.4	985.8
eff. (제거효율, %)	679.7 (35)	719.1 (31)	417.5 (60)	150.5 (85)
TKN inf.	1,048.5	1,048.5	1,047	984.9
eff.	23.7	9.5	26.5	10.6
NH ₄ ⁺ -N inf.	872.6	872.6	903.1	784.6
eff.	20.6	7.9	21.5	7.9
NO ₂ ⁻ -N inf.	0.1	0.1	0.2	0.2
eff.	2.0	5.5	1.8	4.5
NO ₃ ⁻ -N inf.	0.1	0.1	0.2	0.7
eff.	654.0	704.1	389.2	135.4
NO ₂ ⁻ -N in Anoxic	1.1	1.2	1.5	1.5
NO ₃ ⁻ -N in Anoxic	481.2	541.9	182.1	39.6

4) RUN #4 반응조 운전결과

연속식 무산소-호기반응조의 RUN #4는 선행된 반응조 RUN #3 운전결과를 토대로 내부반송율만 변화시켜 운전하였으며 내부반송율은 전 반응조에 걸쳐 동일하게 700%로 유지되었다. 특히, 미생물체류시간은 선행된 실험과 동일하게 유지하였으며 유입수 C/N비도 반응조 순서대로 각각 1.0, 1.0, 2.2, 3.4비로 유지하였다.

표 5-10은 RUN #4 반응조 운전결과를 나타낸 것이다. 유입수 고형물농도는 반응조 순서대로 각각 2760mg/L, 2760mg/L, 4350mg/L, 6965mg/L로 유입되었으며 VSS농도는 각각 1910mg/L, 1910mg/L, 2930mg/L, 4330mg/L로 0.69, 0.69, 0.67, 0.42의 VSS/TSS비를 나타내 총고형물질중 휘발성물질은 반응조 #4경우가 가장 높게 나타났다. 호기반응조에 걸쳐 유기물부하량은 TCODcr 경우 반응조 순서대로 각각 1.78kgTCODcr/m³ day, 1.78kgTCODcr/m³ day, 3.77kgTCODcr/m³ day, 6.22 kgTCODcr/m³ day로 유지되었으며, TBOD5 경우 0.10kgTBOD5/m³ day, 0.10kgTBOD5/m³ day, 1.65kgTBOD5/m³ day, 3.50 kgTBOD5/m³ day로 유지되어 유입수 C/N비가 높을수록 유기물부하량이 높게 유지되었다.

유입수 C/N비가 선행된 운전조건과 유사한 유입수가 유입되며 운전된 반응조 #2와 반응조 #4에서 유출수 고형물 농도가 높게 나타났는데 이는 반응조 운전이 불안정하게 유지되어 나타난 것으로 전체적인 유기물 제거효율은 선행된 반응조 운전결과와 유사한 경향을 보여주었다. 내부반송율이 700%로 유지되었을 때 무산소유출수에 포함된 SCODcr 농도는 각각 229mg/L, 219mg/L, 275mg/L, 616mg/L로 유출수 SCODcr농도와 유사한 농도를 나타냈는데 이는 무산소조로 내부반송되는율이 최적 조건에 도달되었기 때문으로 판단된다.

인제거의 경우 유출수 T-P농도는 각각 61.6mg/L, 8.0mg/L, 7.5mg/L, 11.9mg/L로 나타났으며 제거효율은 각각 77%, 97%, 98%, 97%를 나타냈다. 용존성 인 농도는 각각 51.9mg/L, 2.7mg/L, 4.6mg/L, 3.3mg/L를 나타내 철봉에 의한 전

기분해로 석출된 철염에 의해 인이 제거되는 것으로 나타났다. 한편 포기조내 T-Fe농도는 각각 15.4mg/L, 338.4mg/L, 434.5mg/L, 276.1mg/L로 선행된 반응조 운전보다 낮게 유지 되었는데도 인제거효율은 효과적으로 진행되었다. 이 때 포기조내 슬러지에 함유된 T-P농도는 각각 117.8mg/L, 465.2mg/L, 626.9mg/L, 1631.7 mg/L로 포기조내 철염과 인이 효과적으로 흡착되는 것을 알 수 있다. 무산소조 유출수중에 함유된 용존성 인농도는 각각 51.0mg/L, 15.9mg/L, 13.9mg/L, 16.3mg/L로 유입수에 의한 PO₄-P도 포기조에서 철염에 의해 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다.

총질소제거효율은 각각 43%, 41%, 77%, 91%로 선행된 RUN #3보다 다소 높게 나타나 내부반송율 증가에 따른 NO₃-N의 탈질반응이 효과적으로 진행되는 것으로 나타났다. 특히, 유입수 C/N비가 3.4로 유지된 반응조에서의 질소제거효율은 91%로 매우 높게 나타났다. 단위 mgN를 제거하는데 소모되는 mg TCODcr량은 5.06~8.84mgTCODcr removed/mg N removed내외였으며, C/N비가 증가할수록 단위 g질소를 제거하는데 사용된 총 유기물질은 약간 증가되는 것으로 나타났다.

RUN #4 반응조 운전 경우에는 대조반응조의 총질소제거효율은 43%로 저조하였지만 C/N비가 1.8로 유지되고 내부반송율이 500%로 운전된 RUN#3반응조에 비해 제거효율은 높게 나타나 유입수 C/N 비가 다소 낮아도 내부반송에 따른 탈질반응이 어느 정도 영향을 미치는 것으로 나타났다.

SDNR(Specific DeNitrification Rate)은 순서대로 0.08mg NO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.081mg NO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.075mg NO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.125mg NO₃⁻/mg MLVSS · day로 나타났다. 그러나 본 RUN #4 반응조 운전에서도 무산소조내 NO₂⁻-N와 NO₃⁻-N농도가 유출수에 비해 현저히 낮아 내부반송율을 높게 운전할 경우 총질소 제거효율이 다소 향상될 것으로 판단된다.

1mg NO₃-N를 제거하는 데 소모된 유기물의 양은 반응조 순서대로 1.61mgCOD/

mgNO₃ removed, 1.74mgCOD/mgNO₃ removed, 2.43mgCOD/mgNO₃ removed

2.96mgCOD/mg NO₃ removed로 나타나 C/N비의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

표 5-10. RUN #4 운전결과 (단위:mg/L)

항 목	반응조	Control	No. 1	No. 2	No. 3
SRT, day		14	10	8	6
내부반송율, %		700	700	700	700
C/N ratio		1	1	2, 2	3. 4
TSS inf. (VSS)		2, 760(1, 910)	2, 760(1, 910)	4, 350(2, 930)	6, 965(4, 330)
eff.		77	150	26	182
MLSS		6, 510	7, 315	9, 925	8, 100
MLVSS		4, 120	3, 880	7, 110	5, 180
(MLVSS/MLSS)		(0. 63)	(0. 53)	(0. 72)	(0. 64)
MLSS in Anoxic		7, 013	8, 130	1, 1936	9, 246
TCODcr inf.		2, 664	2, 664	5, 650	9, 326
eff.		313	277	266	721
(제거효율, %)		(88)	(90)	(95)	(92)
SCODcr inf.		1, 031	1, 031	2, 223	3, 474
eff.		227	201	252	570
(제거효율, %)		(78)	(81)	(89)	(84)
SCODcr in Anoxic		229	219	275	616
TCOD _{mn} inf.		1, 065	1, 065	1, 532	2, 363
eff.		137	122	158	411
(제거효율, %)		(87)	(89)	(90)	(83)
SCOD _{mn} inf.		442	442	551	972
eff.		119	100	149	331
(제거효율, %)		(73)	(77)	(73)	(66)
TBOD ₅ inf.		1, 500	1, 500	2, 475	5, 250
eff.		55	42	28	85
(제거효율, %)		(96)	(97)	(99)	(98)
SBOD ₅ inf.		863	863	1, 430	2, 600
eff.		9	7	7	33
(제거효율, %)		(99)	(99)	(99)	(99)
T-P inf.		269. 6	269. 6	364. 9	402. 1
eff.		61. 6	8. 0	7. 5	11. 9
(제거효율, %)		(77)	(97)	(98)	(97)
PO ₄ ³⁻ -P inf.		55. 3	55. 3	51. 3	51. 0
eff.		51. 9	2. 7	4. 6	3. 3
(제거효율, %)		(6)	(95)	(91)	(94)
PO ₄ ³⁻ -P in Anoxic		51. 0	15. 9	13. 9	16. 3
T-Fe in Oxidic		15. 4	338. 4	434. 5	276. 1
T-P in Oxidic		117. 8	465. 2	626. 9	1631. 7
T-N inf.		1, 147. 5	1, 147. 5	1, 044. 6	1, 071. 8
eff.		650. 9	675. 6	236. 7	98. 7
(제거효율, %)		(43)	(41)	(77)	(91)
TKN inf.		1, 147. 3	1, 147. 3	1, 044. 5	1, 070. 8
eff.		5. 3	5. 4	5. 8	13. 3
NH ₄ ⁺ -N inf.		985. 3	985. 3	934. 1	877. 6
eff.		3. 8	4. 2	5. 2	10. 6
NO ₂ ⁻ -N inf.		N. D.	N. D.	N. D.	0. 1
eff.		0. 2	3. 0	0. 1	5. 1
NO ₃ ⁻ -N inf.		0. 2	0. 2	0. 3	0. 9
eff.		645. 4	667. 2	230. 8	80. 3
NO ₂ ⁻ -N in Anoxic		0. 5	0. 5	0. 2	0. 1
NO ₃ ⁻ -N in Anoxic		429. 0	574. 3	108. 8	21. 9

5) RUN #5 반응조 운전결과

반응조 운전 RUN #4에서도 유출수내 NO₃-N농도가 무산소조 유출수보다 높아 내부반송율을 900%로 높여 RUN #5를 운전하였다. 운전기간동안 유입수 C/N비는 여타 운전조건보다 낮게 유지되었으나 유입수 고형물농도, 포기조내 슬러지농도 및 미생물체류시간등은 동일하게 유지하였다. 표 5-11은 RUN#5 반응조 운전결과를 나타낸 것이다. 유입수 고형물농도는 각각 4461mg/L, 4461mg/L, 5182mg/L, 6351mg/L로 나타나 선행된 운전보다 다소 낮게 유지되었으며 유입수 VSS/TSS 비는 각각 0.81, 0.81, 0.67, 0.84로 유지되었다.

유기물제거효율은 각 반응조에서 선행된 반응조 운전결과와 유사한 결과를 나타내었다. 고형물 1mg이 나타내는 유기물질은 COD_{Cr} 경우 각각 0.93, 0.93, 0.71, 0.69로 나타났으며, COD_{Mn}으로 나타낼 경우 0.33, 0.33, 0.24, 0.24로 나타났다. 한편 BOD₅로 나타낸 경우 0.14, 0.14, 0.22, 0.33 로 유입수고형물 1mg이 나타내는 유기물농도는 COD_{Cr}, COD_{Mn}, BOD₅ 순으로 RUN #4반응조에 유입된 유입수와 유사한 성상을 나타내었다.

연속식반응조 RUN #5 운전기간 동안 유출수 유기물농도는 TCOD_{Cr} 경우 각각 253mg/L, 240mg/L, 343mg/L, 485mg/L로 제거효율은 각각 95%, 96%, 94%, 94%를 나타내 내부반송율이 900%로 운전된 경우 유기물제거효율은 전반응조에 걸쳐 비슷한 결과를 보여주었다. SCOD_{Cr} 경우는 각각 208mg/L, 184mg/L, 283mg/L, 423mg/L로 제거효율은 각각 84%, 85%, 86%, 87%를 나타냈다. 한편 TCOD_{Mn} 경우 각각 92%, 93%, 88%, 88%로 나타났으며 SCOD_{Mn} 경우 각각 68%, 75%, 67%, 70%를 보여줘 RUN #4반응조 운전결과보다 유기물제거효율이 다소 높게 나타났다. BOD₅ 경우도 RUN #4와 유사한 98%이상의 제거효율을 보여주었다. 유기물제거는 선행된 반응조 운전보다 MLSS농도가 낮게 유지되었지만 유기물 제거효율은 전반적으로 높게 나타났는데 이는 내부반송율이 높게 유지되면서 무산소조에서 유기물이 전자공여체로 작용할 수 있는 기회가 증가 되어

다소 높은 제거효율을 나타낸 것으로 판단된다.

한편 철봉의 전기분해로 석출된 철염은 선행된 운전결과와 같이 포기조에서 T-P을 효과적으로 제거하였으며 대조군을 제외한 전반응조에서 95%이상의 제거효율을 나타냈다. 포기조내 슬러지에 포함된 철농도는 각각 43.8mg/L, 514.2mg/L, 514.9mg/L, 429.3mg/L로 나타났으며 슬러지철염에 포함된 T-P 농도는 각각 145.1mg/L, 307.6mg/L, 440.5mg/L, 392.8mg/L를 나타내 단위 포기조내 슬러지에 포함된 철염이 인을 효과적으로 제거하는 것으로 나타났다. 그러나 철봉이 없는 대조군 반응조의 인함량은 철봉을 설치한 반응조 인함량의 약 50% 이하인 것으로 나타났다.

총질소제거율은 유입수 C/N 비가 낮고 내부반송율을 700%로 운전한 경우보다 낮은 효율을 나타냈다. 유출수 총질소농도는 각각 695.1mg/L, 700.5mg/L, 303.1mg/L, 124.3mg/L를 나타내 제거효율은 각각 41.7%, 41.3%, 68.5%, 88.6%를 나타냈다.

1mg NO₃-N를 제거하는 데 소모된 유기물의 양은 반응조 순서대로 2.11mgCOD/mgNO₃ removed, 2.17mgCOD/mgNO₃ removed, 2.83mgCOD/mgNO₃ removed, 2.91mgCOD/mgNO₃ removed로 나타나 C/N비의 증가에 따라 조금씩 증가하는 것으로 나타났다.

SDNR은 반응조순서대로 0.072mgNO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.07mgNO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.057mgNO₃⁻/mg MLVSS · day, 0.12mgNO₃⁻/mg MLVSS · day로 나타나 No.3반응조의 경우 SDNR값은 매우 높게 나타났다. 그러나 무산소조의 유출수내에 포함된 NO₃⁻-N농도가 포기조 유출수에 비해 5mg/L정도 낮게 나타나기 때문에 내부반송율을 증가시킬 경우 탈질효율은 증가될 것으로 판단되지만 실제 처리장에 적용할 경우 내부 반송율 증가에 따른 펌프설비비와 운전동력비가 상당할 것으로 예상되었고, EPA(1993)의 보고에 의하면 내부반송율을 유입 유량대비 10Q이상으로 운전할 경우 질소제거효율에 있어서 비슷한 결과를 나타낸다고 보고되어

이에 대한 더 이상의 보충실험은 수행하지 않았다

표 5-11. RUN #5 운전결과 (단위:mg/L)

항 목	반응조	Control	No.1	No.2	No.3
SRT, day		14	10	8	6
내부반송율, %		700	700	700	700
C/N ratio		1.0	1.0	1.9	2.8
TSS inf. (VSS)		4,461(3,625)	4,461(3,625)	5,182(3,493)	6,351(5,330)
eff.		93	95	71	118
MLSS		5,414	7,069	10,788	9,946
MLVSS		4,580	4,748	7,395	5,330
(MLVSS/MLSS)		(0.85)	(0.67)	(0.69)	(0.54)
TCODcr inf.		5,401	5,401	5,711	7,650
eff.		253	240	343	485
(제거효율, %)		(95)	(96)	(94)	(94)
SCODcr inf.		1,263	1,263	2,055	3,238
eff.		208	184	283	423
(제거효율, %)		(84)	(85)	(86)	(87)
SCODcr in Anoxic		284	354	344	488
TCODmn inf.		1,873	1,873	1,766	2,477
eff.		148	129	206	308
(제거효율, %)		(92)	(93)	(88)	(88)
SCODmn inf.		415	415	547	931
eff.		132	104	178	282
(제거효율, %)		(68)	(75)	(67)	(70)
TBOD5 inf.		1491	1491	1969	4212
eff.		21	27	34	46
(제거효율, %)		(99)	(98)	(98)	(99)
SBOD5 inf.		852	852	836	2096
eff.		8	6	9	18
(제거효율, %)		(99)	(99)	(99)	(99)
T-P inf.		178.2	178.2	267.7	316.2
eff.		67.8	8.7	12.4	15.5
(제거효율, %)		(62)	(95)	(95)	(95)
PO ₄ ³⁻ -P inf.		51.6	51.6	44.5	41.3
eff.		62.9	4.1	6.9	7.6
(제거효율, %)		-	92.1	84.5	81.6
PO ₄ ³⁻ -P in Anoxic		53.8	14.1	16.8	19.6
T-Fe in Oxidic		43.8	514.2	514.9	429.3
T-P in Oxidic		145.1	307.6	440.5	392.8
T-N inf.		1,193.2	1,193.2	962.6	1,089.9
eff.		695.1	700.5	303.1	124.3
(제거효율, %)		41.7	41.3	68.5	88.6
TKN inf.		988.5	988.5	732.1	729.4
eff.		4.7	4.9	5.4	8.9
NH ₄ ⁺ -N inf.		1,193.1	1,193.1	926.1	1,089
eff.		6.1	6.2	7.3	11.0
NO ₂ ⁻ -N inf.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
eff.		0.3	2.0	0.7	1.7
NO ₃ ⁻ -N inf.		0.1	0.1	0.5	0.9
eff.		688.7	692.3	295.1	111.6
NO ₂ ⁻ -N in Anoxic		1.5	0.7	0.3	0.2
NO ₃ ⁻ -N in Anoxic		680.8	578.2	113.4	25.8

다. 무산소-호기공정의 최적 운전조건

1차년도 실험실규모의 반응조 운전을 통해 도출된 최적 질산화반응조건을 토대로 수행된 무산소-호기반응조 운전결과 유입수의 유기물농도가 질소농도에 비해 낮아 질소제거를 위한 탈질반응이 원활히 진행되지 못함을 알수 있었다. 이를 해결하기위해 수행된 본 2차년도 연구목표는 유기물 보충방안을 해결하면서 유기물이 보충된 스크래퍼 양돈폐수를 이용하여 실험실규모의 무산소-호기반응조를 운전하여 유입수 C/N비와 내부반송율 변화에 따른 생물학적 탈질효율을 분석하여 최적C/N비 및 반송율을 도출하는데 있다. 철의 전기분해장치가 설치된 무산소-호기반응조에 적정 혼합된 유입수를 주입하여 내부반송율을 동시에 변화시키며 운전하여 최적 운전조건을 도출하였다. 이에 본 무산소-호기반응조 운전결과를 유기물제거, 질소제거 및 인제거 관점에서 종합적으로 정리하였다.

1) 유기물제거

생물학적 탈질조건시 요구되는 유기물은 유기산발효조에서 생성시킨후 유입수 C/N비 조건에 맞춰 일정량 조제하여 보충하였다. 돈분발효액 투입에 따른 유기물 농도증가는 슬러지발생량을 증가시켰으며 이로 인해 미생물체류시간을 최소 6일까지 감소시키며 운전하여 슬러지발생량 증가에 따른 영향을 최소화하였다. 돈분발효액 투입으로 증가된 유기물질은 무산소조의 탈질반응을 향상시켰지만 슬러지발생량 증가로 인해 침전지내의 탈질에 인한 질소가스 발생에 따른 슬러지부상문제가 발생되었다. 이로 인해 유출수 고형물 농도가 높게 나타났으며 유기물제거효율이 다소 감소하였다. 따라서 유입수 유기물질 투입에 따른 수리학적체류시간과 미생물체류시간을 새롭게 도출할 필요가 있을 것으로 판단된다. 철의 전기분해가 결합된 무산소-호기반응조에서 유입수 C/N 비와 내부반송율에 따른 탈질효율을 도출하기 위해서 수행된 본연구에서

탈질효율을 평가하기 위해 유기물을 추가하는데 있어서 신중한 결정이 요구된다 하겠다. 이는 유입수 유기물증가에 따른 고형물농도 증가와 슬러지발생량 등의 여러 상관관계를 검토한 후 최적 조건을 도출할 필요가 있으며 현장 파일럿플랜트의 운전시 유입수 SCODcr/TKN비가 5이상을 초과하지 않은 범위내에서 수리학적 체류시간과 미생물 체류시간 등을 각각 24시간, 4일 이상으로 유지하며 운전할 필요가 있다고 사료된다. 아래 그림 5-45 ~ 그림 5-50은 반응조 RUN #2 - RUN #5운전까지 운전된 각 반응조의 유입수 및 유출수의 TCODcr, SCODcr, TCODmn, SCODmn농도변화를 나타낸 것이고, 그림 5-51, 5-52는 운전기간동안 TBOD5와 TCODcr농도 제거효율을 나타낸 것이다. 전 반응조 운전기간 동안 TCODcr 제거효율은 90%이상을 나타냈으며 철봉이 투입되지 않은 대조반응조 #1은 철봉이 투입된 반응조보다 낮은 제거효율을 보였다. 이는 철봉에서 석출된 철염이 유기물을 흡착하였거나 유기물로 나타나는 색도물질을 흡착하여 상대적으로 높은 유기물 제거효율을 나타낸 것으로 판단된다. TCODmn제거의 경우도 비슷한 경향을 보였으며 유입수 유기물질 농도는 BOD5가 CODmn보다 높았지만, 유출수의 경우 CODmn측정값이 BOD5측정값보다 높게 나타났는데 이는 미생물이 일차 산화분해한 후 잔존하는 유기물질은 생물학적 난분해성물질이기 때문에 BOD5측정값으로는 나타나지 않지만 산화력이 높은산화제를 쓰는 CODmn측정값으로는 나타날 수 있기 때문으로 판단된다. 전체 반응조 운전결과에 대한 유기물제거효율은 아래 표 5-12와 같이 나타내었다. 특히 유기산발효액을 원수와 함께 혼합하여 주입하였기 때문에 돈분 투입에 따른 입자상 유기물질농도가 증가됐을 것으로 판단된다. 반응조운전 RUN #1 경우에는 입자상 유기물질과 particulate CODcr의 비는 약 0.4 p-CODcr/TSS로 나타나 1mg의 고형물이 0.4mg CODcr농도를 나타낸 것으로 나타났다. 이는 유입수중에 돈분이 포함되어 있지 않기 때문에 낮은 것으로 사료된다. 그러나 반응조 운전 RUN #2 ~ RUN #5에 주입된 유입수에는 돈분이 포함되어 유입수의

입자상 유기물질과 CODcr의 비는 반응조 운전순서대로 0.59p-CODcr/TSS ~ 0.93 p-CODcr/TSS, 0.59p-CODcr/TSS ~ 0.93 p-CODcr/TSS, 0.71 p-CODcr/TSS ~ 0.98 p-CODcr/TSS, 0.69p-CODcr/TSS ~ 0.95 p-CODcr/TSS로 전 반응조에 대해 1mg의 고형물이 평균 0.69~0.95mg CODcr을 나타냈다.

돈분발효액을 투입하지 않은 RUN #1운전에서 의 경우 유기물 부하량은 호기반응조용량 대비 약 1.692kg TCODcr/m³·day로 나타났고 유기물제거효율은 평균 87%정도로 나타났다. 돈분발효액을 투입한 RUN #2~RUN #5의 경우 유기물 부하량의 범위는 2.85kg TCODcr/m³·day ~ 7.57kg TCODcr/m³·day로 나타났으며 평균제거효율은 87%~96%로 나타나 높은 유기물 부하량에서도 제거효율의 차이는 미비하였다.

표 5-12. 연속식 무산소호기반응조의 유기물질제거효율(%)

반응조 운전조건	항목	반응조 #1	반응조 #2	반응조 #3	반응조 #4
RUN #1	TCODcr	88	87	88	86
	SCODcr	77	79	79	78
	TCODmn	77	61	81	88
	SCODmn	49	51	69	73
	TBOD5	81	83	73	81
	SBOD5	81	89	86	94
RUN #2	TCODcr	90	87	89	93
	SCODcr	78	73	83	88
	TCODmn	81	79	76	83
	SCODmn	59	45	58	70
	TBOD5	97	96	97	98
	SBOD5	98	98	98	98
RUN #3	TCODcr	92	93	95	94
	SCODcr	90	90	91	91
	TCODmn	92	92	89	87
	SCODmn	70	72	71	74
	TBOD5	97	98	98	99
	SBOD5	98	98	99	99
RUN #4	TCODcr	88	90	95	92
	SCODcr	78	81	89	84
	TCODmn	87	89	90	83
	SCODmn	73	77	73	66
	TBOD5	96	97	99	98
	SBOD5	99	99	99	99
RUN #5	TCODcr	95	96	94	94
	SCODcr	84	85	86	87
	TCODmn	92	93	88	88
	SCODmn	68	75	67	70
	TBOD5	99	98	98	99
	SBOD5	99	99	99	99

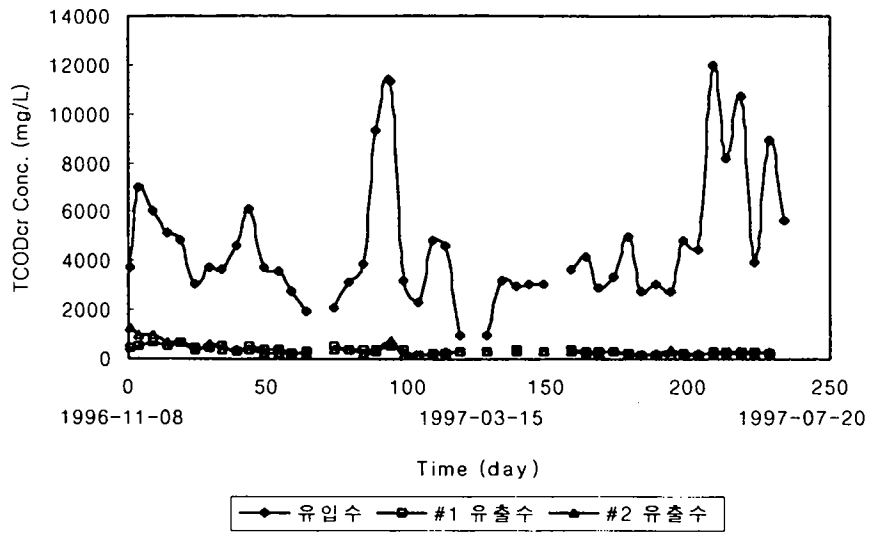


그림 5-45. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #1, #2의 유입수와 유출수의 TCODcr농도 변화

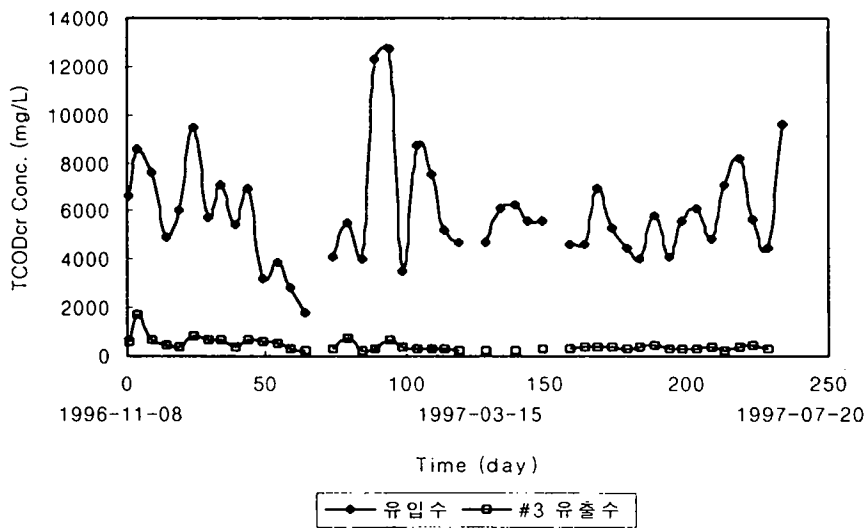


그림 5-46 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #3의 유입수와 유출수의 TCODcr농도 변화

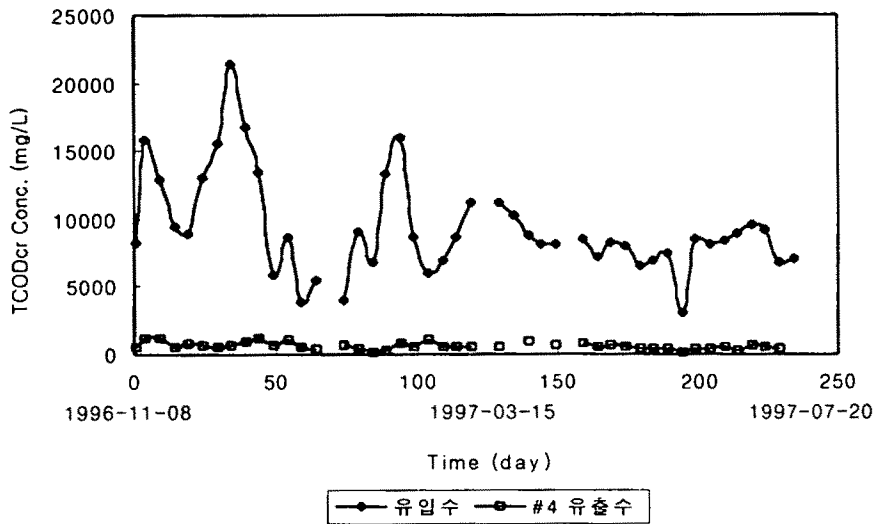


그림 5-47. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #4의 유입수와 유출수의 TCODcr농도 변화

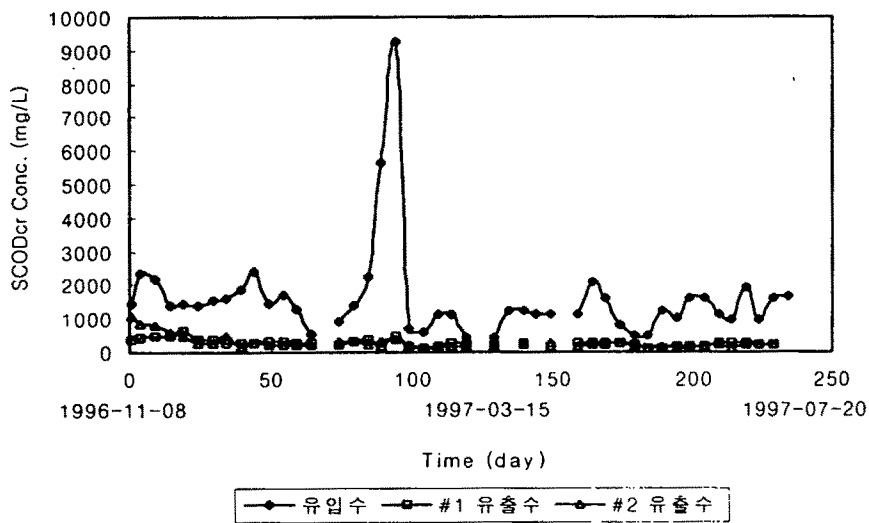


그림 5-48. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #1, #2의 유입수와 유출수의 SCODcr농도 변화

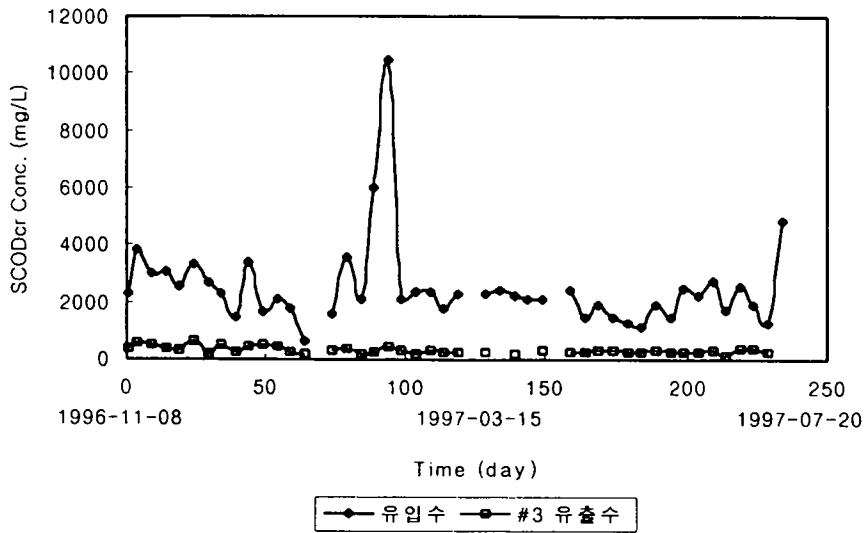


그림 5-49. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #3의 유입수와 유출수의 SCODcr농도 변화

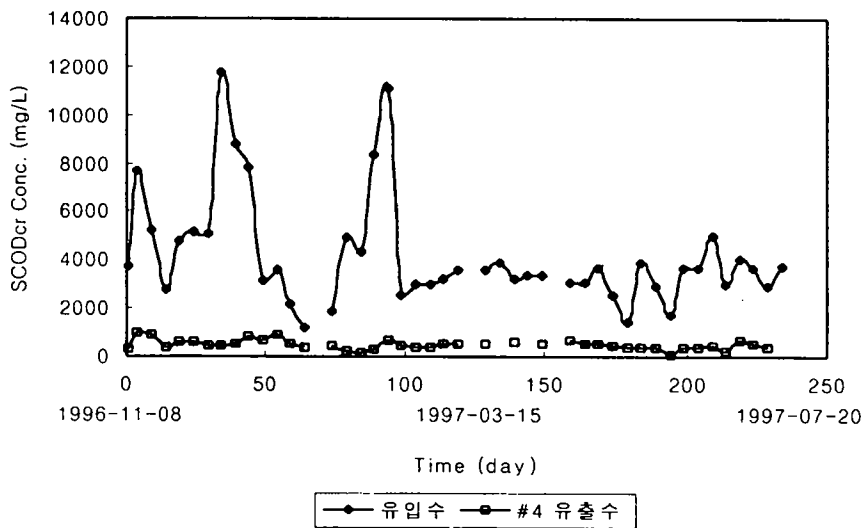


그림 5-50. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 반응조 #4의 유입수와 유출수의 SCODcr농도변화

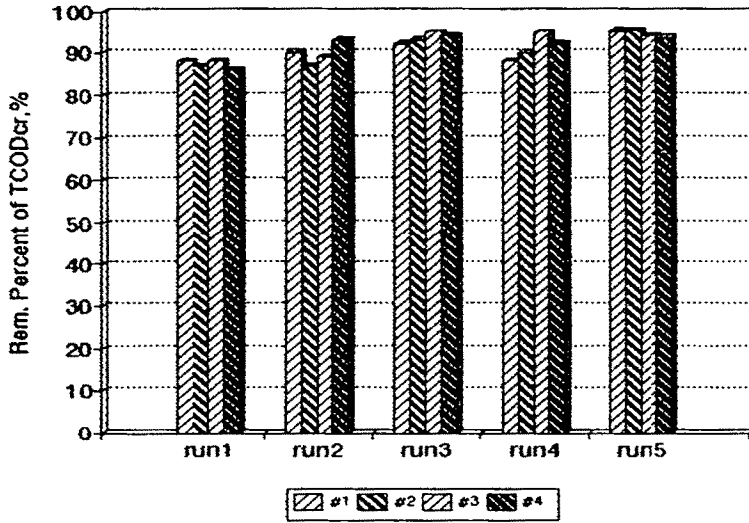


그림 5-51. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 TCODcr 제거효율

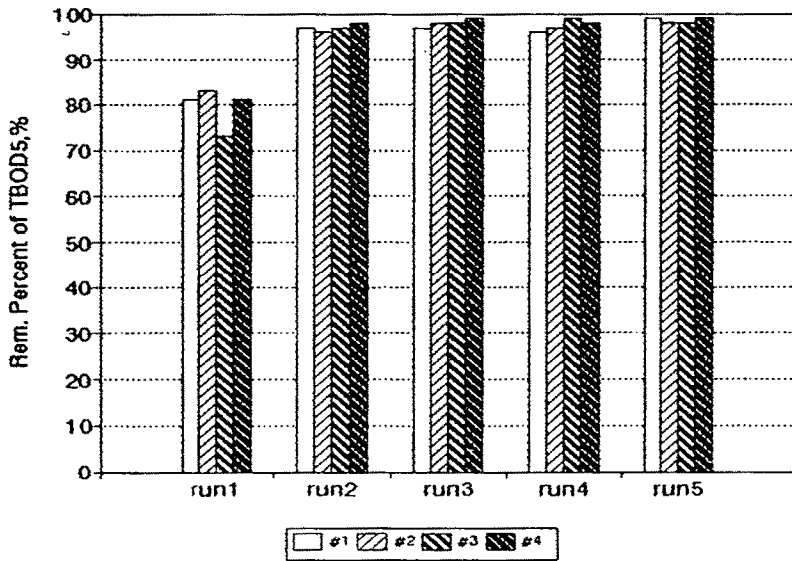


그림 5-52. 무산소-호기반응조 운전기간 동안 TBOD5 제거효율

2) 질소제거

철봉이 투입된 무산소-호기공정에서 스크래퍼 양돈폐수의 돈분발효액을 첨가하여 생물학적 탈질시 부족한 유기물을 보충하여 반응조를 운전한 경우 돈분발효액 투입으로 인한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 성 질소농도 증가는 유기물 농도증가에 비해 미비하여 유입수 유기물 농도를 증가시키며 TKN농도를 $1000 \pm 300\text{mg/L}$ 범위로 유지시킬 수 있어 생물학적 탈질반응시 부족한 유기물을 공급하기 위한 방안으로 돈분 발효액 첨가가 효율적이라 판단된다.

그림 5-53 ~ 그림 5-60에 나타난 유입수 및 유출수 TKN농도, 유출수 $\text{NO}_3\text{-N}$ 및 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도변화를 통해서 알 수 있듯이 반응조 운전 RUN #2에서 RUN #5까지 질산화반응은 95%이상 진행되는 것으로 나타나 유입수 C/N비가 증가하여 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 용적부하량이 $0.49\text{kg NH}_4\text{-N/m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 $0.66\text{kg NH}_4\text{-N/m}^3 \cdot \text{day}$ 으로 증가하여도 수리학적 체류시간이 1.5일인 경우 질산화반응은 원활하게 진행되는 것으로 나타났다. 그러나 유입수 고형물질이 증가되어 슬러지발생량이 급격히 증가되면 잉여슬러지 폐기량이 증가되어 반응조내에 질산화박테리아가 생존하는데 영향을 미칠 수 있는 최소 미생물체류시간인 6일 이하로 내려가 질산화반응이 억제되는 것으로 나타났다. 무산소-호기공정에서 미생물기질합성에 소비되는 질소제거량을 무시하면, 총질소제거효율은 내부반송율이 증가할수록, 유입수 C/N비가 증가할수록 높게 나타났다. 또한 동일한 유입수 C/N비조건에서 내부반송율이 증가할수록 질소제거효율은 높게 나타나 유출수의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 높게 나타날 때 내부반송율을 높게 유지하는 것이 질소제거에 효과적이라 판단된다. 특히 유입수 C/N비가 높게 유지된 경우 내부반송율이 낮으면 탈질에 소비되어야 할 유기물이 호기반응조로 유입되어 호기반응조내에 종속영양미생물의 점유율이 높아져 질산화반응이 억제되기 쉽지만 내부반송율을 높여 운전할 경우 무산소반응조에서의 탈질박테리아에 의한 유기물질 소비율을 최대한으로 하여 높은 유입수 C/N비에 따른 질산화반응 억제의 문제점을

해결할수 있을 것으로 판단된다. 미생물반응조와 침전지가 분리된 현장처리장의 경우 포기조내 슬러지농도가 고농도로 유지되면서 내부반송율을 높게 유지하여도 슬러지침강성이 저조할 경우에는 내부반송율을 낮추고 외부순환펌프의 반송율을 높게 유지하여 질소제거 효율을 높게 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

문헌조사에 의하면 유입수 C/N비가 낮을수록 질산화반응이 잘 진행되며 반대로 C/N비가 높을수록 탈질반응이 원활히 진행되는 것으로 나타났는데 이는 단일 슬러지시스템(single sludge system)에서 유입수 C/N비를 질산화박테리아와 탈질박테리아가 공존하면서 최적 조건으로 운전하기가 쉽지 않다는 것을 뜻한다. 즉 질산화박테리아는 독립영양미생물로서 기질합성시 유기물을 산화하여 얻은 에너지를 이용하는 것이 아니라 $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 산화하는 과정에서 발생하는 에너지를 이용하기 때문에 유기물농도가 낮을수록 독립영양미생물의 성장조건은 유리하다. 하지만 탈질미생물은 Facultative 미생물(무기질도 이용) 혹은 종속영양 미생물로서 유기물을 에너지원으로 활용하기 때문에 탈질시 유기물농도가 높을수록 탈질반응이 원활히 진행된다. 이런 문제점 때문에 최근에는 two-stage sludge system을 이용한 탈질연구가 활발히 진행중이다. 한편, 철봉에 의해서는 총질소제거효율에 거의 뚜렷한 차이를 나타내지 않아 철석출에 의한 질산화반응과 탈질반응에 대한 영향은 미미한 것으로 나타났다. 그림 5-61, 그림 5-62는 운전기간동안 유입수 C/N비와 내부반송율에 따른 총질소제거효율을 나타낸 것이다.

유입수 C/N(SCODcr/TKN)비가 약 1로 유지될 때, 내부반송율 변화와는 무관하게 총질소 제거효율은 31%~41%범위로 SDNR은 $0.065\text{mgNO}_3\text{-N/mgMLVSS} \cdot \text{day}$ 로 나타났으며, 유입수 C/N비가 1.7 ~ 3.0로 유입될 때, 유입유량대비 500%의 내부반송율에서는 60% ~ 63%로 나타났고 SDNR은 $0.072\text{mgNO}_3\text{-N/mgMLVSS} \cdot \text{day}$ 로 나타났으며, 내부반송율이 700% ~ 900%일때는 68% ~ 77%내로 나타났

고 SDNR은 0.1mgNO₃-N/mgMLVSS · day로 나타났다. 한편 유입수 C/N비가 2.8 ~ 5.5범위로 운전된 경우, 내부반송율이 300%에서 900%까지 증가할 때 총질소제거효율은 각각 70%, 85%, 91%, 89%로 증가되는 것으로 나타났다. 이에 대한 결과는 아래 표5-13에 나타났다. 따라서 효과적인 탈질반응을 달성하기 위해서는 유입수C/N비를 최소 3이상으로 운전하면서 내부반송율을 700%로 운전할 때 총질소제거효율은 약 90%정도 달성되는 것으로 나타났다. 실험결과로부터 유입수 C/N비가 높게 유지되고 내부반송율이 낮은 경우 보다는 낮은 C/N비에 서 높은 내부반송율의 반응조 운전이 질소제거효율이 높은 것으로 나타났으나 반송율을 높이기 위해서는 에너지가 소비되므로 유입수 C/N비 증가를 위한 유기물 보충에 소비되는 경비와 반송율 증가에 소비되는 경비를 비교하여 최적 조건을 도출해야 할것으로 판단된다.

표 5-13. 연속식 무산소호기반응조 운전기간동안 총질소제거효율(%)

반응조 운전조건	반응조 #1	반응조 #2	반응조 #3	반응조 #4
RUN #1	34	35	33	40
RUN #2	36	40	63	70
RUN #3	35	31	60	85
RUN #4	43	41	77	91
RUN #5	42	41	69	89

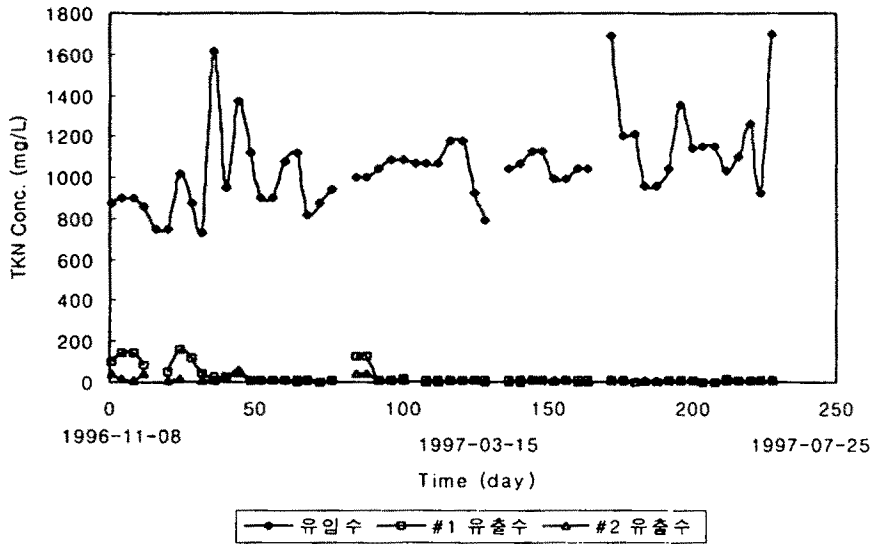


그림 5-53. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수의 TKN농도 변화

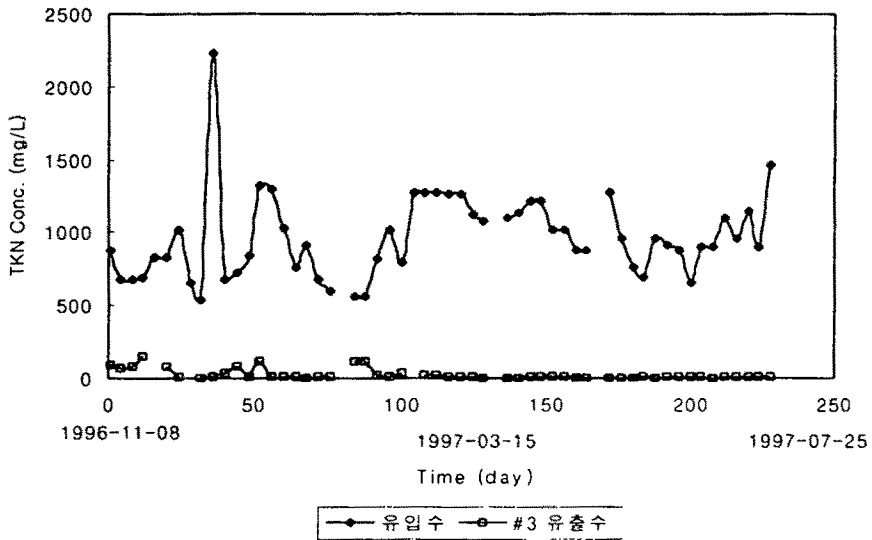


그림 5-54. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의 유입수 및 유출수의 TKN농도 변화

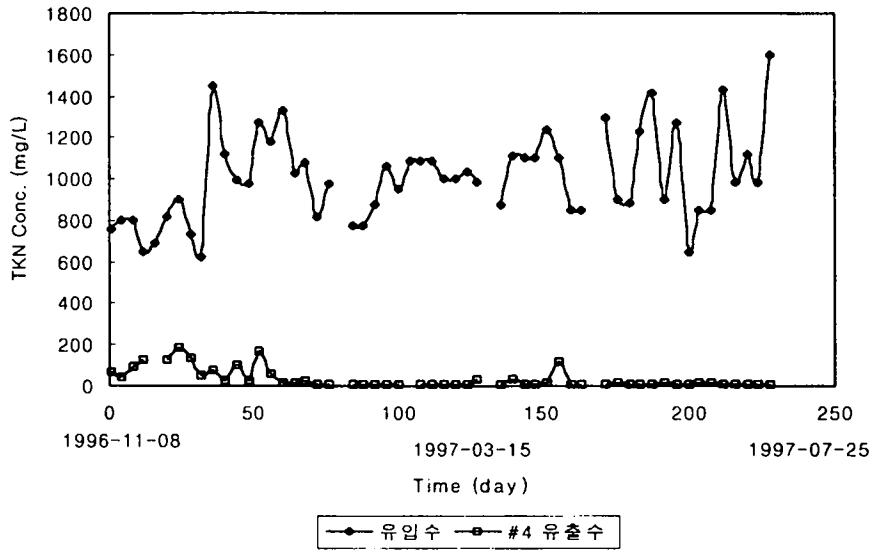


그림 5-55. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의
유입수 및 유출수의 TKN농도 변화

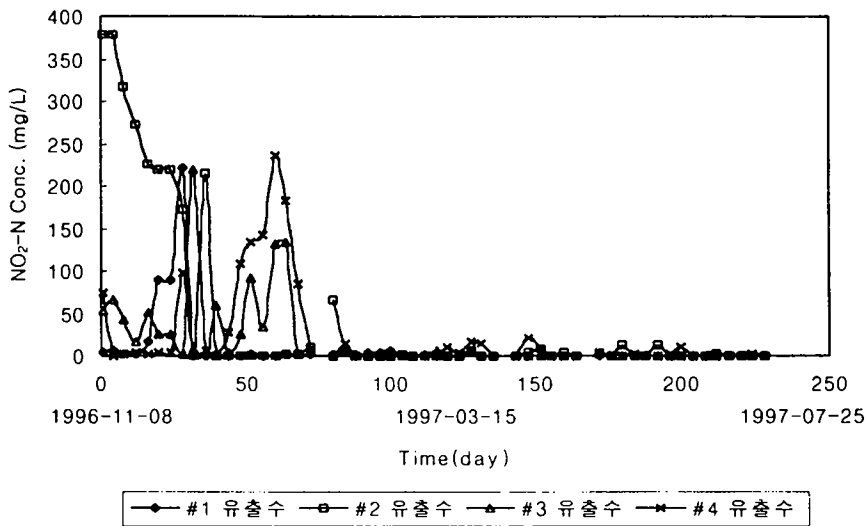


그림 5-56. 무산소-호기반응조의 운전기간동안 유출수 NO_2^- -N
농도변화

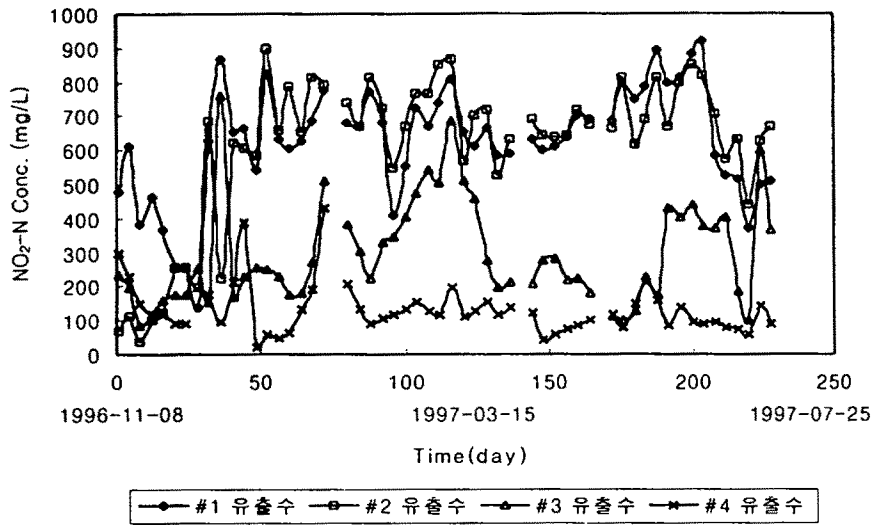


그림 5-57. 무산소-호기반응조의 운전기간동안 유출수 NO₃⁻-N 농도변화

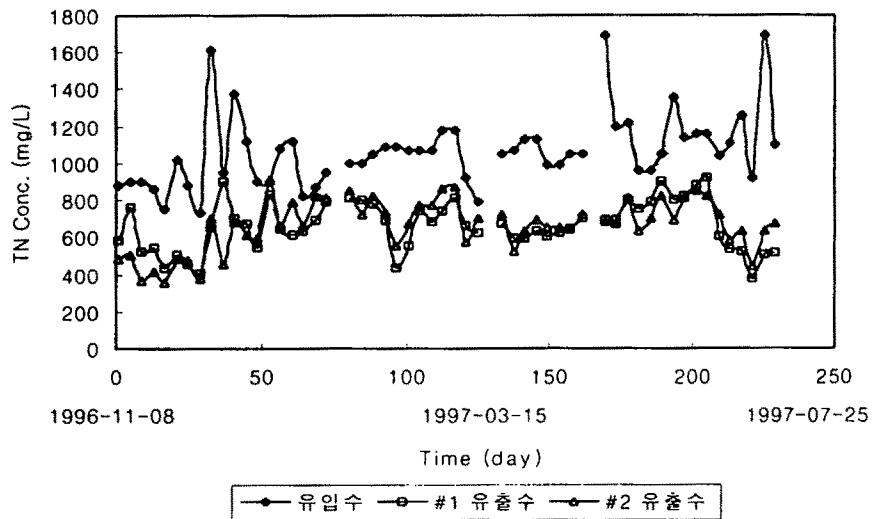


그림 5-58. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수 총질소 농도변화

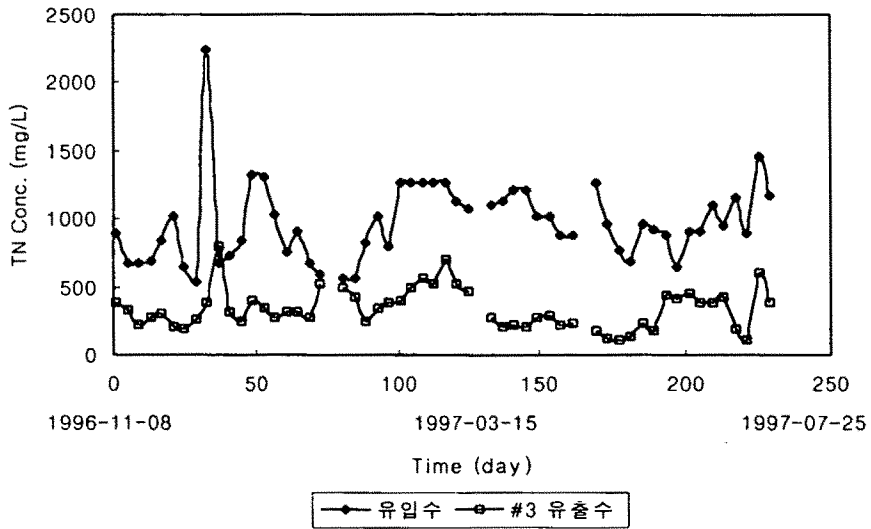


그림 5-59. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의
유입수 및 유출수 총질소 농도변화

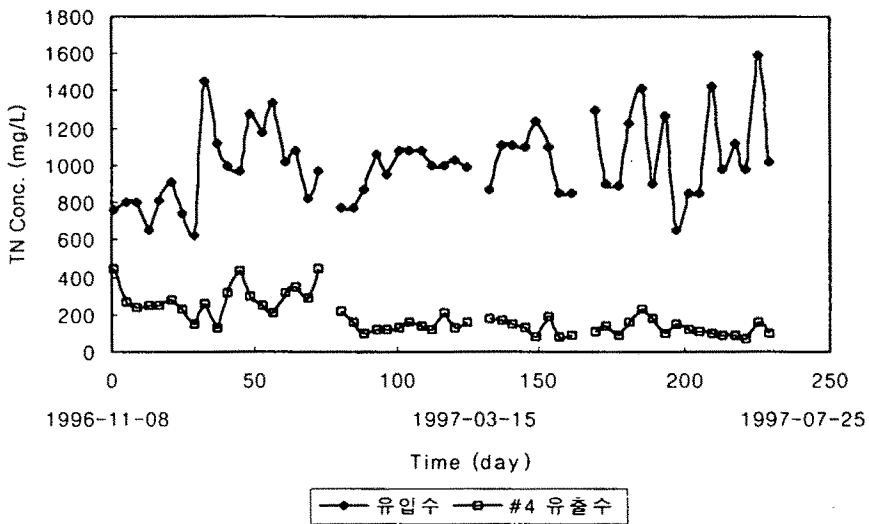


그림 5-60. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의
유입수 및 유출수 총질소 농도변화

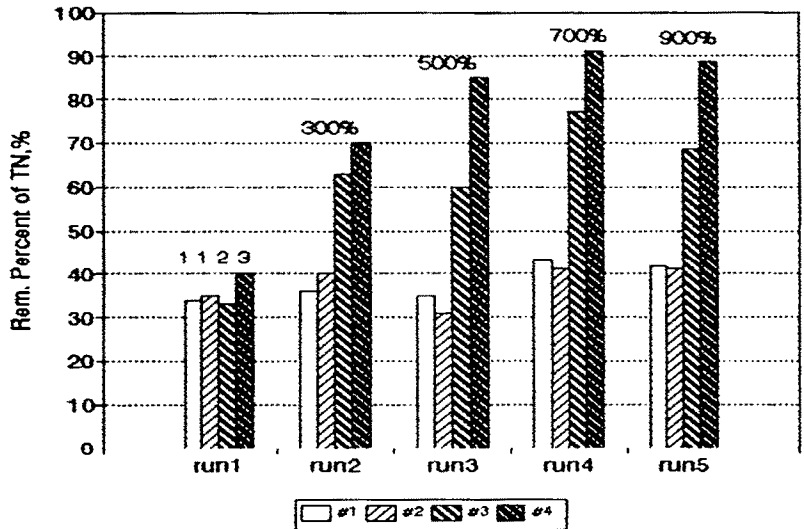


그림 5-61. 무산소-호기반응조운전에서 내부반송율에 따른 총질소제거효율

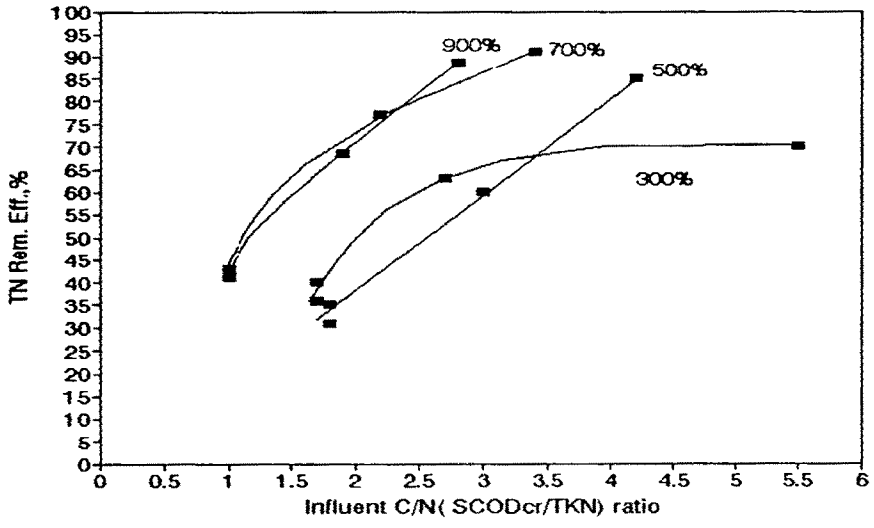


그림 5-62. 무산소-호기반응조 운전에서 유입수 C/N비와 내부반송율에 따른 총질소제거효율

3) 인 제거

철봉을 투입한 무산소-호기공정에서 철봉의 전기분해에 의한 질산화반응과 탈질반응에 미치는 영향은 거의 나타나지 않았으며, 오히려 전기분해로 유기물질 제거효율이 향상되는 것으로 나타났다. 1차년도에서는 돈분발효액이 투입되지 않은 활성슬러지 시스템에서 철봉의 전기분해로 석출된 철염은 색도 제거, 슬러지침강성 및 질산화속도를 향상시키는 것으로 나타났다. 본 무산소-호기공정에서는 유입수에 돈분발효액이 투입됨에 따라 인 부하량이 증가되었지만 내부반송율과 유입수 C/N비와는 무관하게 T-P 제거효율은 그림 5-70에 나타난것과 같이 약 95%이상으로 나타났다. 이는 돈분발효액투입으로 인해 인부하량이 증가되어도 철봉의 전기분해로 석출된 철염은 인을 효과적으로 제거시키는 것으로 나타났다. 또한 유입수 돈분발효액 투입으로 T-P농도 변화폭은 RUN#1의 유입수인 경우 150mg/L~400mg/L로 나타났으며 RUN #2의 유입수인 경우는 100mg/L~400mg/L로, RUN #3의 유입수인 경우는 200mg/L~600mg/L로 나타나 유입수 돈분투입에 따른 C/N비 증가로 인해 T-P농도 변화폭이 심하게 나타났으며 유입수 PO_4 -P농도는 30~52mg/L의 변화를 나타내었다.

무산소조 유출수중에 포함된 PO_4 -P농도는 유입수 농도보다 높게 나타났는데 이는 무산소반응조에서 철염과 결합된 인이 탈착 혹은 탈리되어 PO_4 -P농도가 높게 나타났거나 혹은 유입수의 PO_4 -P 농도의 영향으로 판단되지만 후자의 영향이 클 것으로 사료된다. 그러나 무산소조의 PO_4 -P은 다시 포기조내에 설치된 철봉의 전기분해에 의해 석출된 인에 의해 제거되는 것으로 나타났다.

포기조내 슬러지를 채취하여 질산 및 황산으로 소화하여 용출된 이온성물질을 AAS로 분석하여 슬러지내에 함유된 철과 인의 양을 정량분석하였다. 슬러지에 결합된 T-P의 양은 철의 양과 상관관계를 나타내고 있으며 인이 철과 결합하여 존재함을 알수 있었다. 이렇게 철과 인이 결합되어 고농도를 유지하는 슬러지를 침전지에서 효과적으로 제거할 경우 전기분해를 이용한 인제거가

효과적이라 사료된다. 유입 T-P농도가 200mg/L이고 유출 T-P농도가 13mg/L일 때 일일 1mg의 T-P를 제거하는데 요구되는 철량의 비는 0.35 ~ 0.4(mgT-Fe released/mgT-P removed)범위의 값을 보여주어 T-P 제거효율이 90%이상 진행되기 위해서는 최소 0.4mgT-Fe released/mgT-P removed 이상으로 유지하여야 함을 알 수 있었다. 본 2차년도와 1차년도 실험결과에서 90%의 T-P제거 효율을 얻기 위해서 요구되는 철량으로 0.4mgT-Fe released/mg T-P removed로 나온것과 거의 일치하는 값을 나타내었다. 또한 유입 PO₄-P농도가 45mg/L이고 유출 PO₄-P농도가 10mg/L이하일 때 일일 1mg의 PO₄-P를 제거하는데 요구되는 철량의 비는 2.5(mgT-Fe released/mg PO₄-P removed)로 나타났다. 그림 5-63 ~ 5-68은 연속식 무산소-호기반응조 운전기간동안 유입수 및 유출수의 T-P 및 PO₄ -P의 농도를 나타낸 것이다.

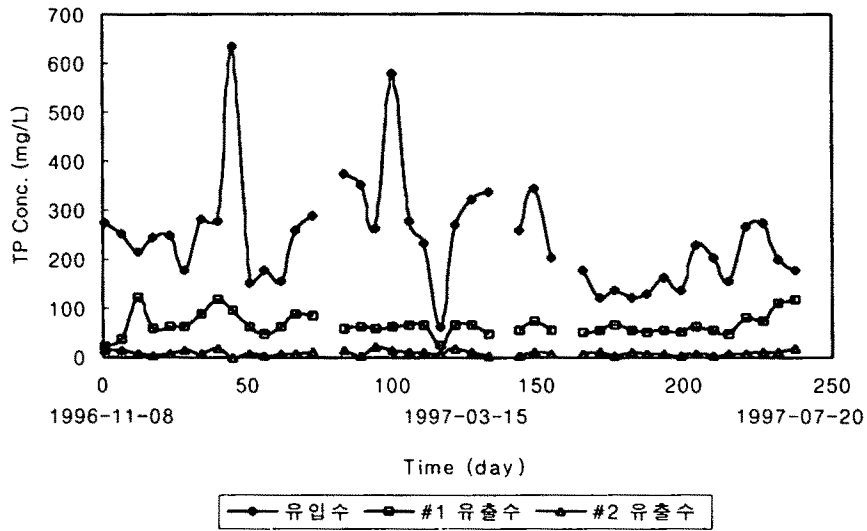


그림 5-63. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수 T-P 농도변화

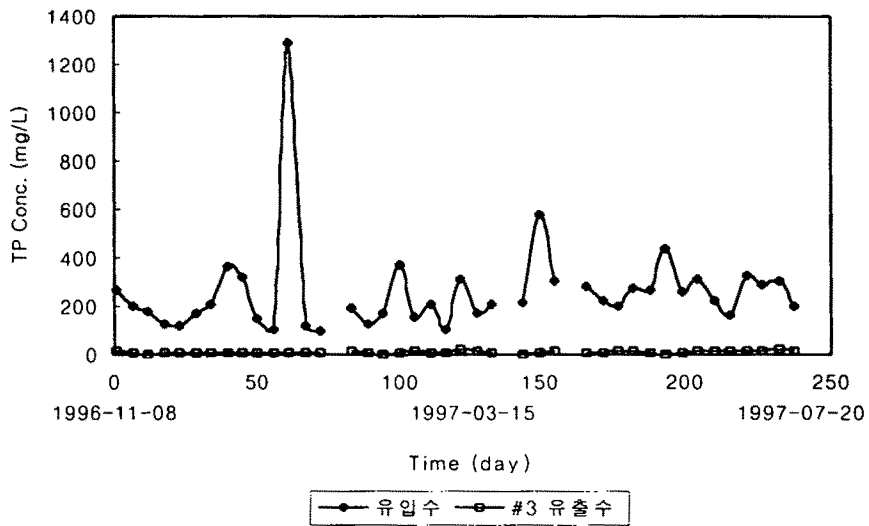


그림 5-64. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의 유입수 및 유출수 T-P 농도변화

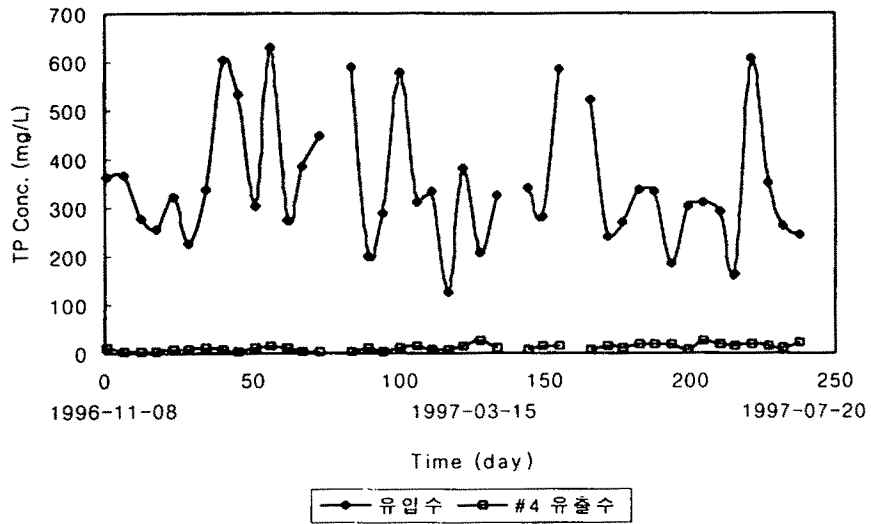


그림 5-65. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의 유입수 및 유출수 T-P 농도변화

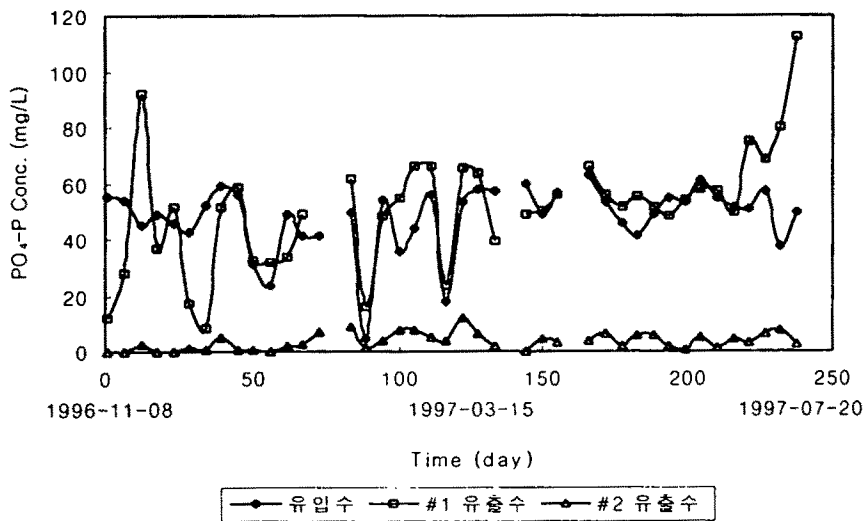


그림 5-66. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #1, #2의 유입수 및 유출수 $PO_4^{3-}-P$ 농도변화

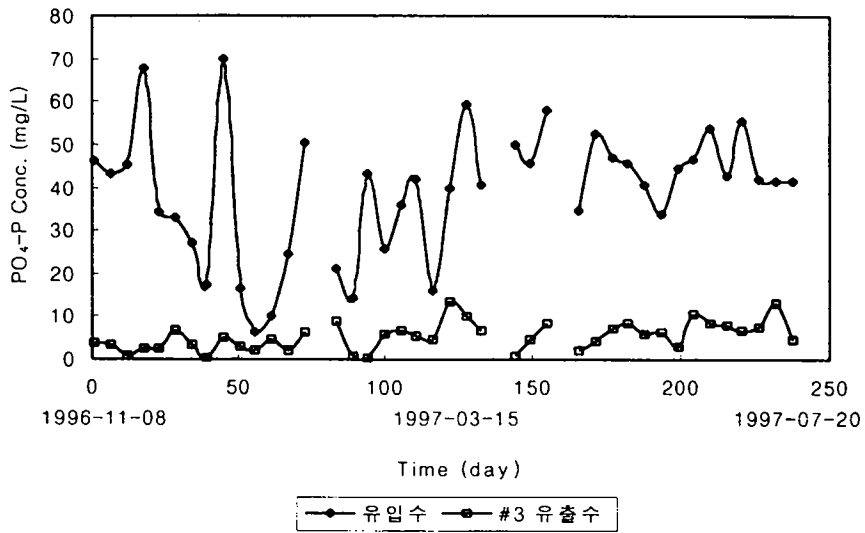


그림 5-67. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #3의
유입수 및 유출수 PO_4^{3-} -P 농도변화

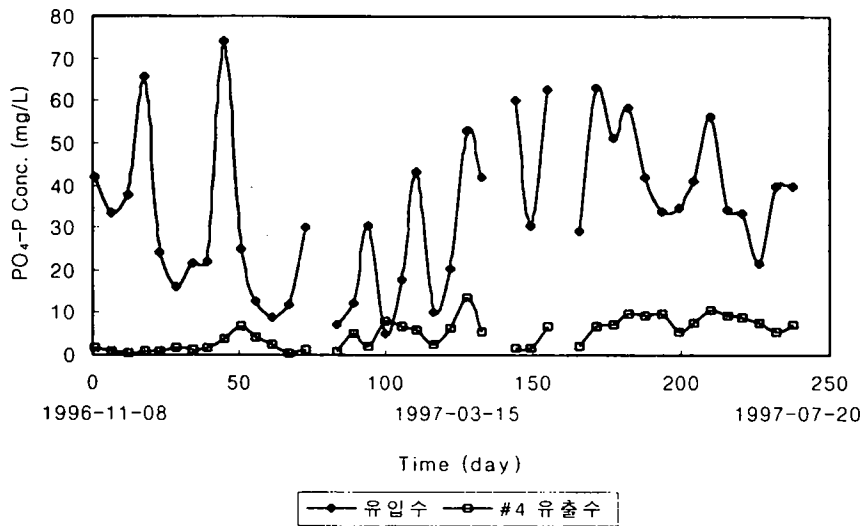


그림 5-68. 무산소-호기반응조 운전기간동안 반응조 #4의
유입수 및 유출수 PO_4^{3-} -P 농도변화

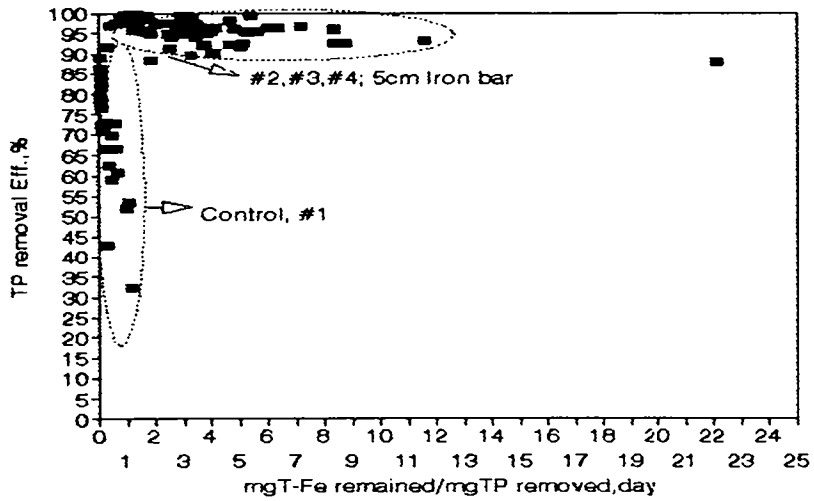


그림 5-69. 무산소-호기반응조 운전기간동안 일일 단위 1mg의 T-P를 제거하는데 포기조내에 유지되어야 할 철량

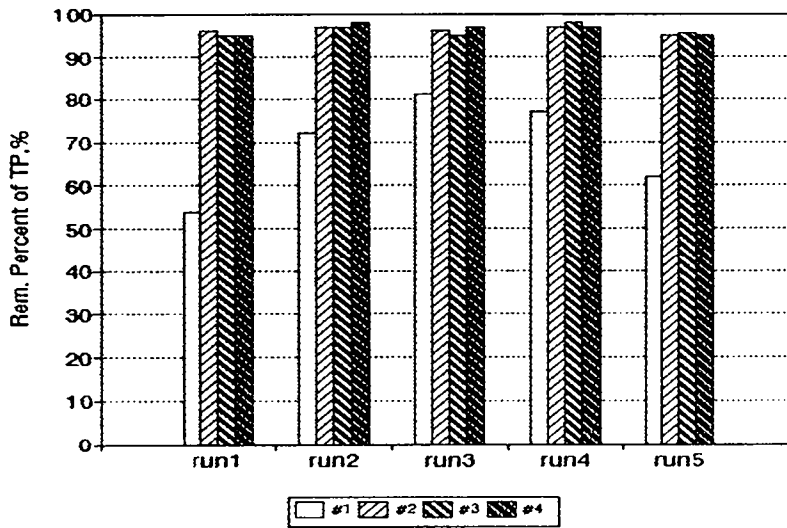


그림 5-70. 무산소-호기반응조 운전기간동안 내부반송율변화에 따른 T-P제거효율

제 3 절. 파일럿플랜트 설계도 작성과 건설

파일럿플랜트를 설치하기 위하여 축산폐수의 배출량과 수질이 비교적 일정한지, 파일럿플랜트 설치에 제한조건이 있는지, 유지관리가 용이한가 여부 등을 고려하여 위치를 분석, 선정된 결과 경기도 용인시 갈담리 독점마을에 위치한 양돈규모 약 10,000두의 축산단지내 폐수처리장인 산화구 부지내로 장소를 결정하였다. 본 파일럿플랜트가 위치한 지역은 산 상부에서 하부까지 축사가 일렬로 배열되어 있고 축산폐수는 차집관거를 통해 하류 산화구지로 자연 유하되어 처리되고 있는 실정이다. 각 농가에서 돈분은 분리되어 퇴비로 사용하고 있으며 잔류 돈분과 뇨가 폐수로 방류되고 있으며 배출된 폐수는 일차적으로 정화조에서 반혐기성 조건에서 분해된 상태로 차집관거를 통해 처리장으로 유입되고 있다. 각 농가에서 배출된 폐수는 주관거로 연결되어 차집되도록 하였으나 관거 연결부가 불량하여 하절기에는 지하수와 지표수가 유입되는 등 계절에 따라 농도변화가 심한 것으로 나타났다.

현장 파일럿플랜트 건설은 국내 수처리 파일럿 플랜트시공 분야 중소기업 3개사를 선정하여 공개 입찰하였으며 설계 및 시공은 (주)광일종합플랜트에 일괄 의뢰하여 공사를 진행하였다. 본 공사는 1997년 3월초부터 공사 인허가와 전기시설 허가, 5월초부터는 지반공사, 전기시설 및 배관공사를 완료하였지만 장마와 우기로 인해 다소 늦어진 6월초에 완공하여 시운전에 들어갔으며 7월초부터는 연속식으로 정상운전하였다.

그림 5-71은 파일럿 플랜트 공정도를 나타낸 것으로 집수조를 통해 유입된 유입수는 저류조를 거쳐 무산소조와 포기조, 침전조를 거쳐 유출되며 pH조절을 위한 약품탱크가 있으며 ORP meter와 전기분해장치 등이 설치되어있다. 각 농가에서 배출된 폐수가 산화구 처리장으로 유입되는 관거에 집수조를 설치하여 1마력, 양정 10m의 수중펌프를 통해 양돈폐수가 저류조로 유입되도록 하였다. 이때 저류조의 수위를 일정범위로 유지하기 위해 수위조절기(Level

sensor)를 설치하여 수중펌프가 작동되도록 하였으며 수중펌프 2대를 설치하여 하루씩 교대로 작동시켜 과부하를 방지하였다.

저류조는 총용량을 10m^3 정도로 하여 유입폐수의 수질을 균등하게 하는 유량 조절 뿐만 아니라 향후 유기산 형성 발효조로 활용할 예정으로 여유 있게 용량을 선택하였다. 본 파일럿의 용량은 일일 처리용량이 $2 \sim 8\text{m}^3$ 내외로 설계되었으며 무산소-호기반응조 각각 4m^3 으로 하였으며 무산소조와 호기조 사이에 이동식 칸막이를 설치하여 무산소-호기반응조의 수리학적 체류시간을 변경할 수 있도록 설계하였다. 이는 실험실규모의 예비실험결과 질소부하량이 $0.2\text{kgTKN}/\text{m}^3/\text{day} \sim 1.3\text{kgTKN}/\text{m}^3/\text{day}$ 이었을 때 질산화율이 92%이상으로 나타나 이러한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하를 적용하기 위하여 총반응조 용적을 8톤으로 정하였다. 호기조 Blower의 용량은 용존산소의 농도를 여유 있게 조절하기 위하여 3마력의 Blower 2대를 설치하여 하루씩 교대로 운전하였다. 슬러지 반송펌프는 HRT를 24시간으로 운전하였을 경우 유입 유량대비 0.5Q~10Q까지 조절이 가능하도록 용량조절이 가능할뿐만 아니라 양돈폐수 슬러지에 적합한 펌프를 선택하였다. 모든 펌프의 전원과 RPM조절은 Control Panel을 통해서 조절이 가능하도록 하였다. 호기반응조에는 pH측정과 pH가 항상 7.0 ± 0.2 로 유지할 수 있도록 NaOH용액 주입장치를 설치하였다. 또한 무산소조에는 ORP meter를 설치하여 산화환원전위와 탈질과의 관계를 관찰할 수 있도록 하였다.

슬러지폐기는 침전조에서 폐기시키는 것이 일반적이지만 본 파일럿 플랜트는 분단위의 조절이 가능한 Timer의 작동으로 호기조에서 자동 폐기되도록 하여 유출되는 슬러지 농도를 보다 정확히 예측할 수 있도록 하였다.

또한 포기조에 설치된 철판은 두께 1cm, 가로 10cm인 철판을 포기조에 20cm 정도 투입하였으며, 1V~50V의 직류전압과 0.1A~20A의 전류를 쓸 수 있는 전기분해 장치를 통해서 효과적으로 전기분해되도록 시간에 따라 양·음극전환의 조절이 가능한 장치를 별도로 설치하였다.

앞으로 C/N비, 온도, 유입수의HRT, NH₄-N loading, T-P loading, 내부·외부 반송율등의 운전조건을 변화시키며 운전하여 질소제거와 인제거에 관한 연구를 수행할 예정이다. 설계도면은 다음장에 나타내었고 사진 1~4는 파일럿 플랜트 건설진척에 따른 현장상황을 나타낸 것이다.

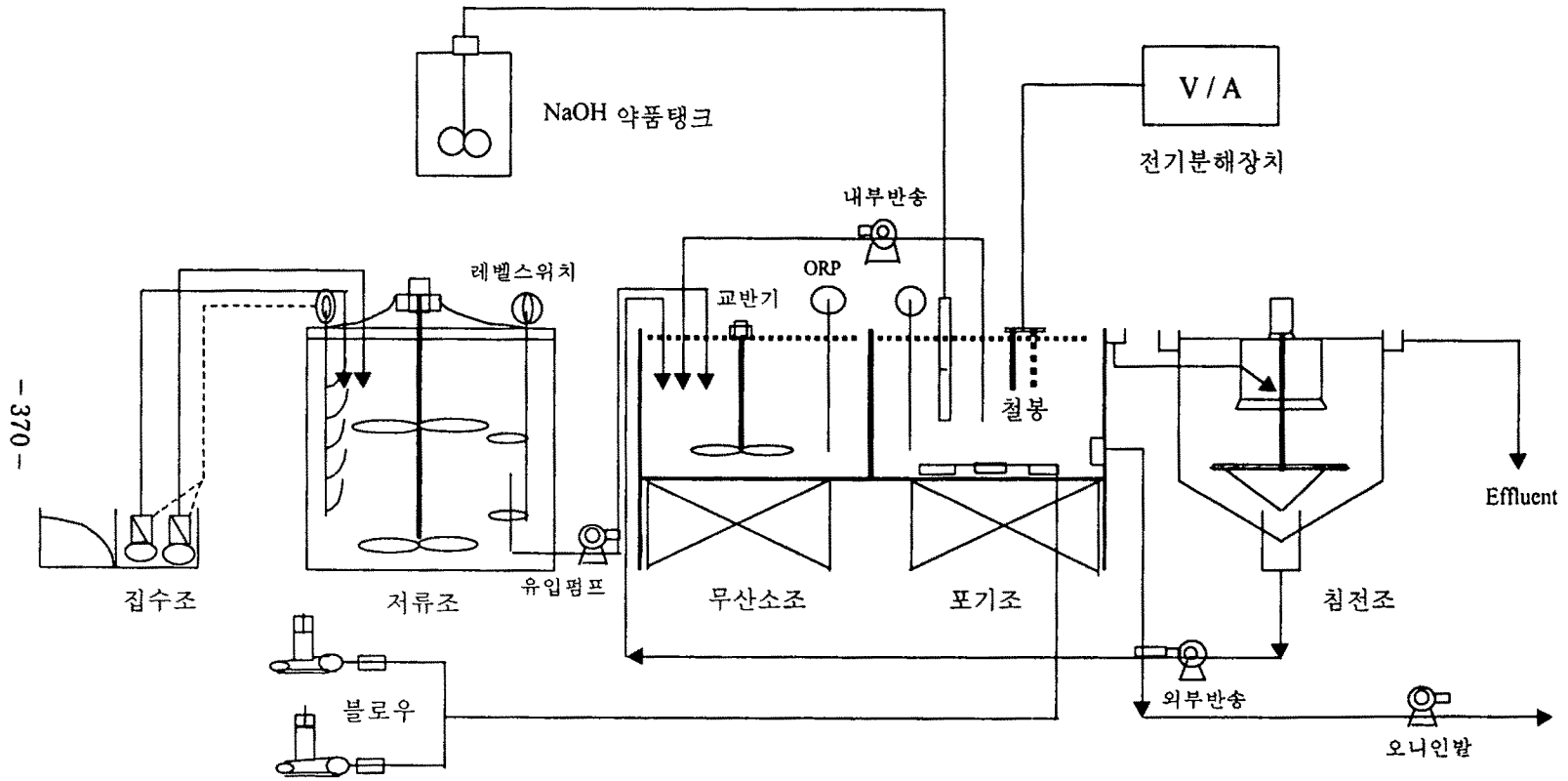


그림 5-71. 파일럿 플랜트 공정도

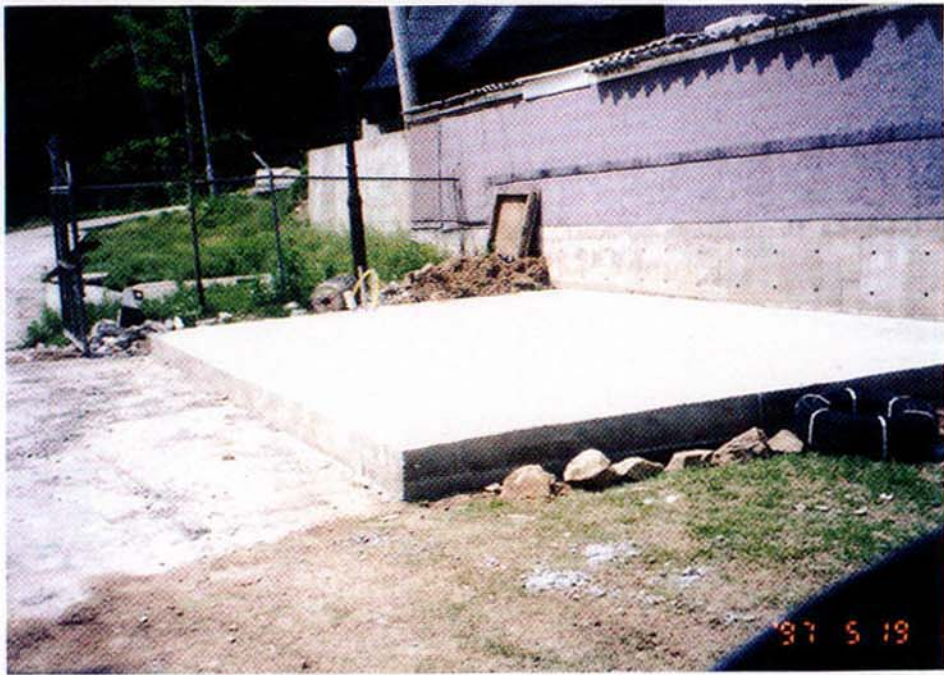


사진 1. 파일럿 플랜트 기초 건설 현황



사진 2. 파일럿 플랜트 포기조 및 침전조 설치 현황

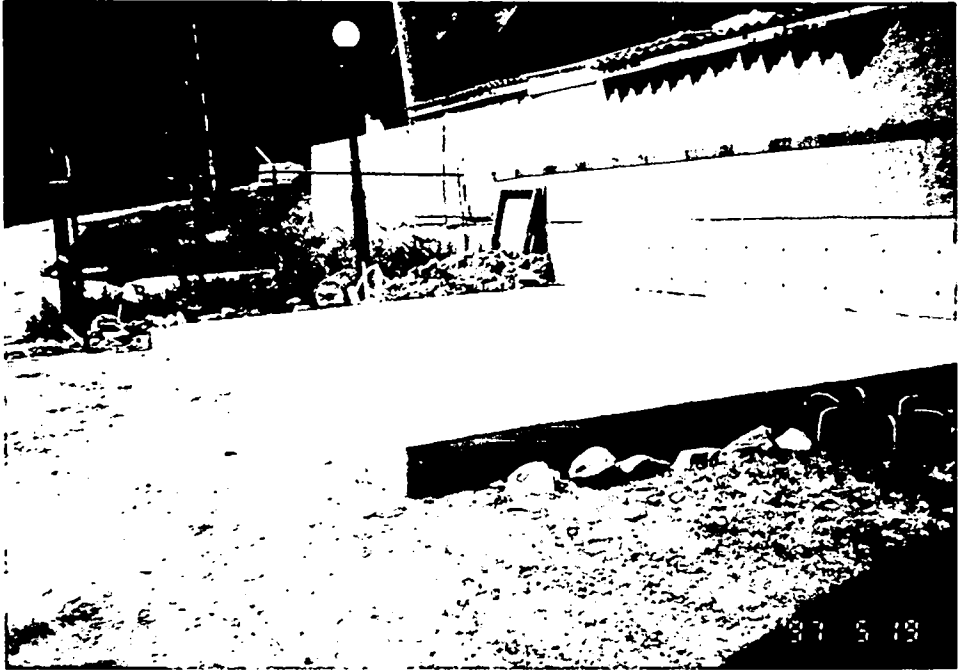


사진 1. 파일럿 플랜트 기초 건설 현황

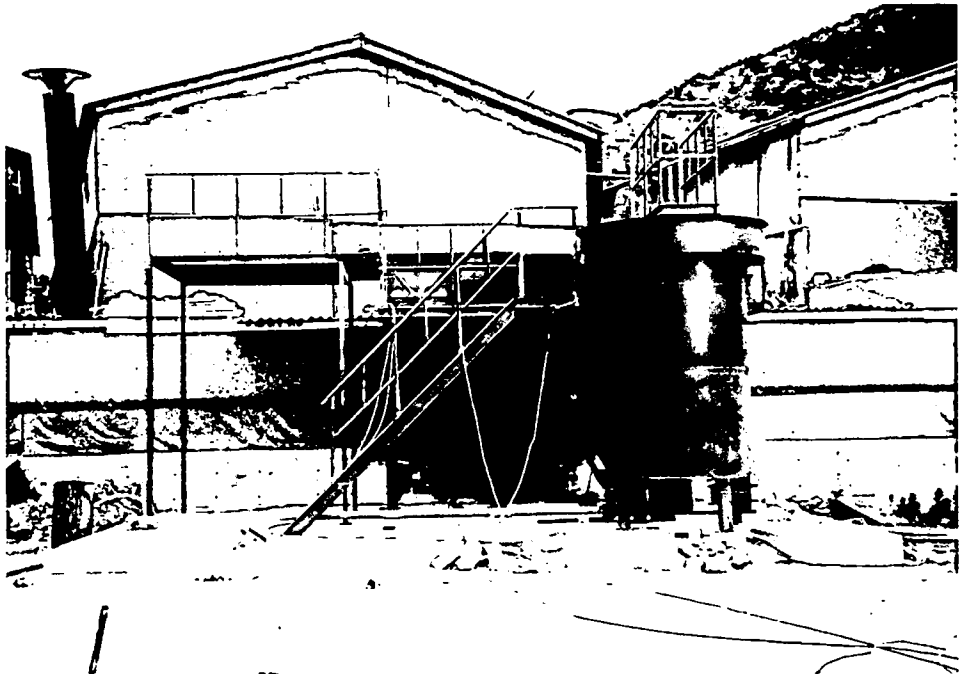


사진 2. 파일럿 플랜트 포기조 및 침전조 설치 현황

여 백



사진 3. 파일럿 플랜트 저류조, 포기조 및 구조물 설치 현황



사진 4. 완공된 파일럿 플랜트 모습



사진 3. 파일럿 플랜트 저류조, 포기조 및 구조물 설치 현황



사진 4. 완공된 파일럿 플랜트 모습


여 백

경희대학교 PILOT PLANT

1997. 5.

(주) 광일종합플랜트


그림 5.3.1 파일럿플랜트 현장 실험장치 계략도

 光一綜合플랜트			
	BY	DATE	TITLE
DRAWN			PROJECT
CHECKED			
AS PROVED			
SCALE			CLIENT 전원코(주)
DRAWING NO.		SHEET NO.	
SPEC. NO.		OF	

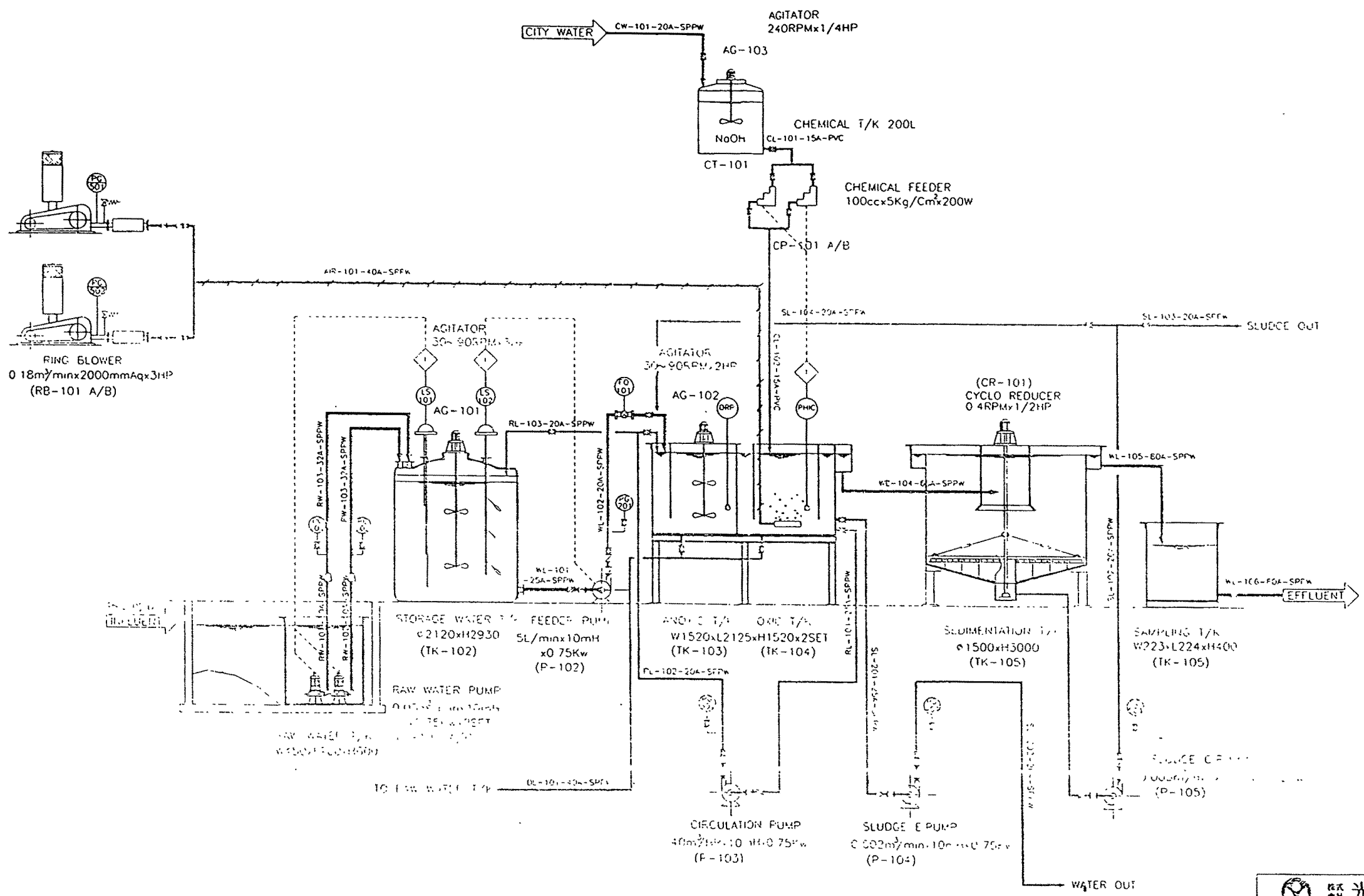
여 백

DRAWING LIST

도면번호	도면명	도면번호	도면명
W-001	P & ID DWG.	W-007	SAMPLING TANK DWG.
W-002	LAY-OUT DWG.	W-008	RAW WATER TANK DWG.
W-003	수리 단면도 DWG.	W-009	PIPING LAY-OUT
W-004	STORAGE WATER TANK DWG.	W-010	건축 평면도
W-005	ANOXIC & OXIC TANK DWG.	W-011	건축 입면도
W-006	SEDIMENTATION TANK DWG.	W-012	기초 상세도

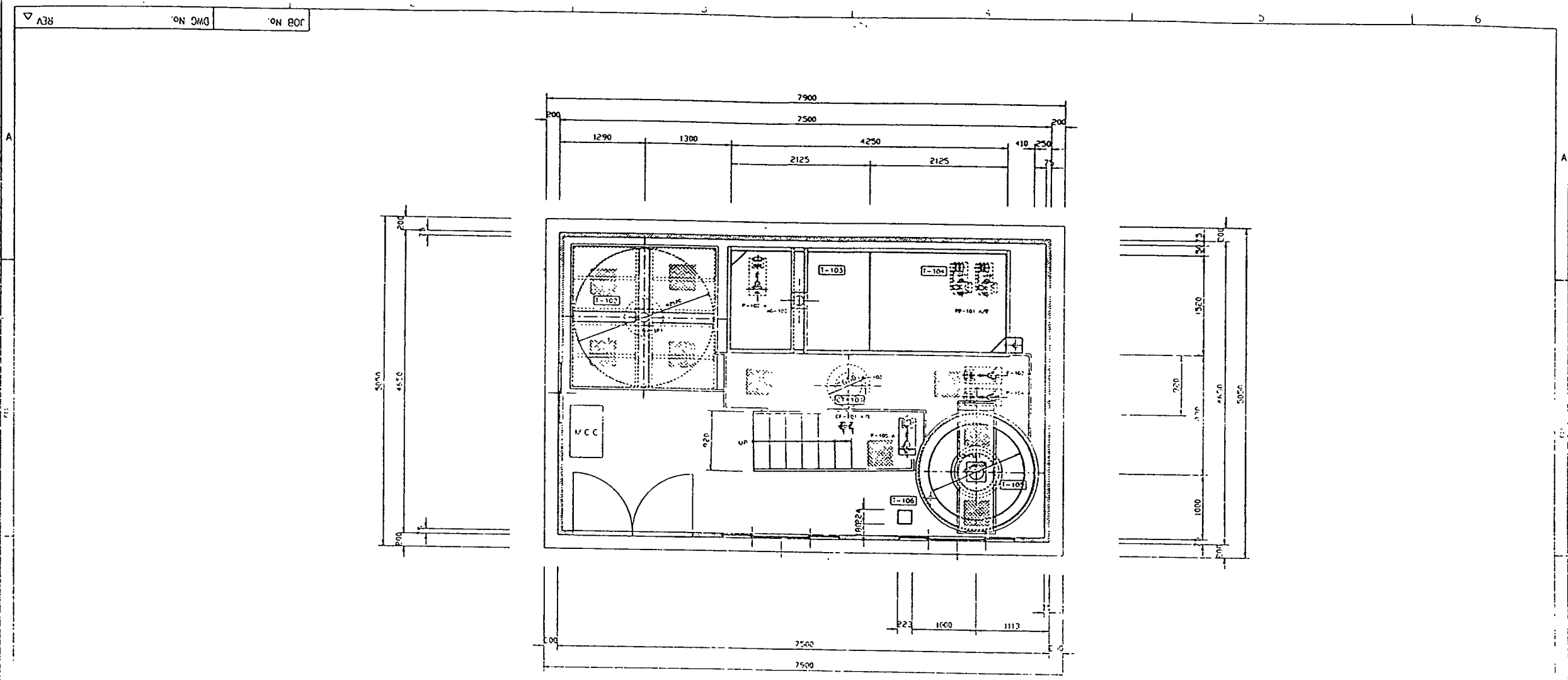
 株式会社 光一綜合프랜트			
DRAWN	BY	DATE	TITLE
CHECKED			PROJECT
APPROVED			CLIENT
SCALE			
DRAWING NO.		REVISED NO.	
SYMBOL NO.		OF	

여 백




株式会社 光一綜合工業			
DATE	BY	DATE	TITLE
		97.5.1	
CHECKED			PROJECT
APPROVED			PILOT PLANT
SCALE	5cm		PLANT
DATE			

여 백



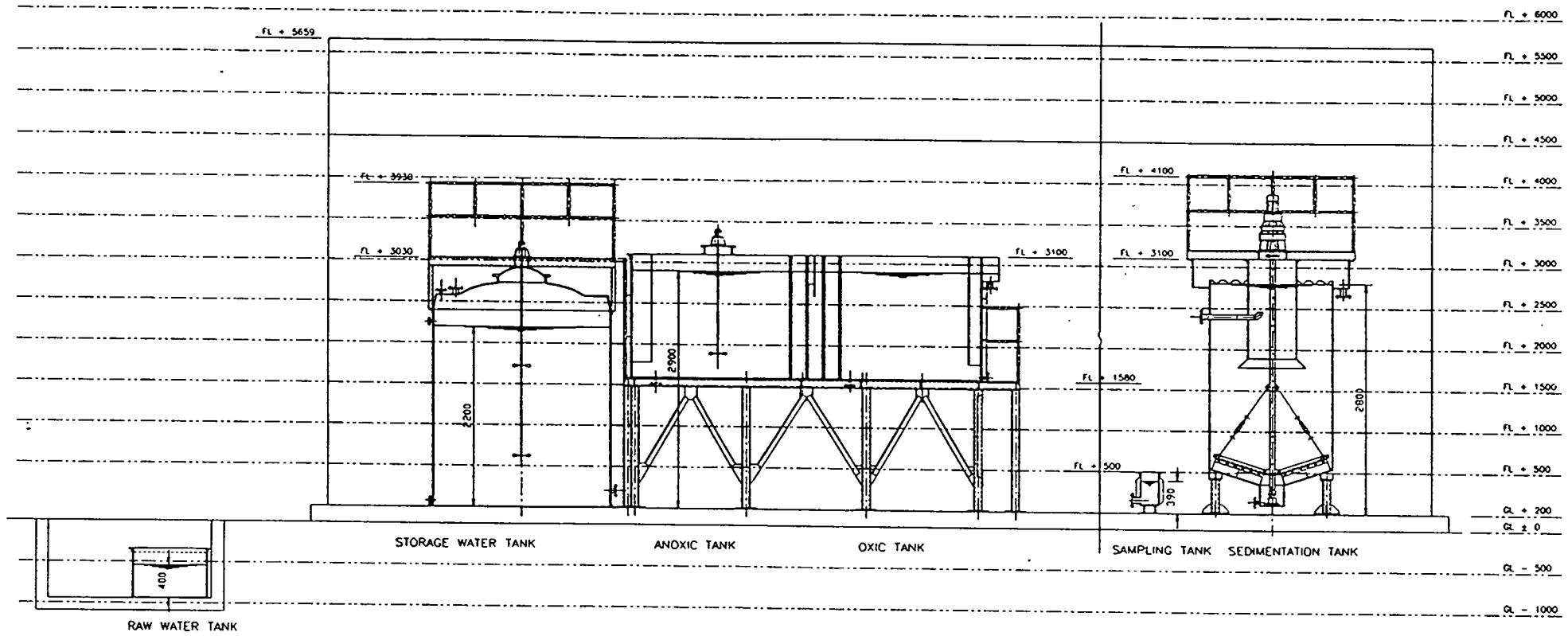
LAY-OUT
SCALE 1/20

NO	DESCRIPTION	SP.	QTY	단위	NO	DESCRIPTION	SP.	QTY	단위	NO	DESCRIPTION	SP.	QTY	단위
T-101	RAW WATER T/K	W1500xL900xH600	1		CT-101	NaOH T/K	200L	1		AC-101	STORAGE T/K AGIATOR	30 ~ 40 RPMx3HP	1	
T-102	STORAGE WATER T/K	φ2120xH1295	1		P-101 A/B	RAW WATER PUMP	0.05m ³ /minx10mHx0.75kw	2		AC-102	ANOXIC T/K AGIATOR	30 ~ 40 RPMx2HP	1	
T-103	ANOXIC T/K	W1520xL125xH1520	1		P-102	FEEDER PUMP	5L/minx10mHx0.75kw	1		AG-103	NaOH T/K AGIATOR	240 RPMx1.4HP	1	
T-104	OXIC T/K	W1520xL2125xH1520	1		P-103	CIRCULATION PUMP	40m ³ /HRx10mHx0.75kw	1		CR-101	CYCLOR REDUCER	0.4 RPMx1/2HR	1	
T-105	SEDIMENTATION T/K	φ1500xH3000	1		P-104	SLUDGE E PUMP	0.001m ³ /minx10mHx0.2kw	1		RB-101 A/B	ROOT'S BLOWER	0.18m ³ /minx2000mmHg 3HP	2	
T-106	SAMPLING T/K	W225xL174xH400	1		P-105	SLUDGE C PUMP	0.005m ³ /minx10mHx0.4kw	1		CE-101 A/B	CHEMICAL FEEDER	1000ccx1000ccx200W	2	


 廣陽 光一綜合프랜트

DRAWN	BY	DATE	TITLE
CHECKED		97.5.5	1. 1. 1. 1.
APPROVED			PROJECT
SCALE		1/20	PROJ. NAME
DATE OF ISSUE		97.5.5	1. 1. 1. 1.

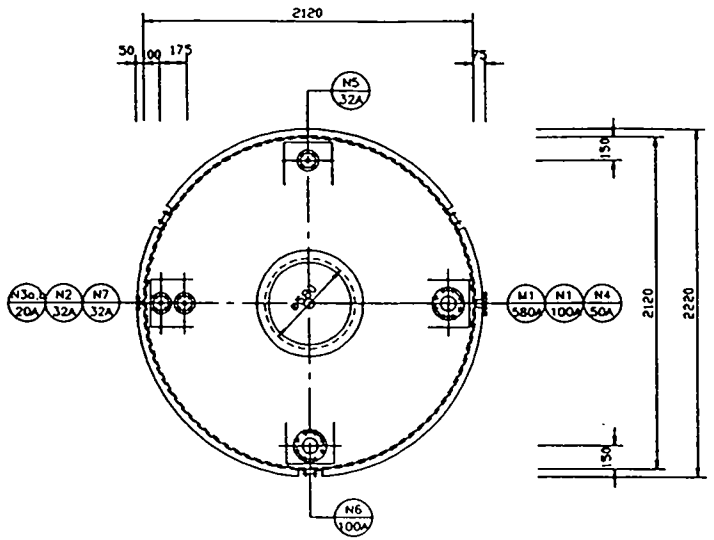
여 백



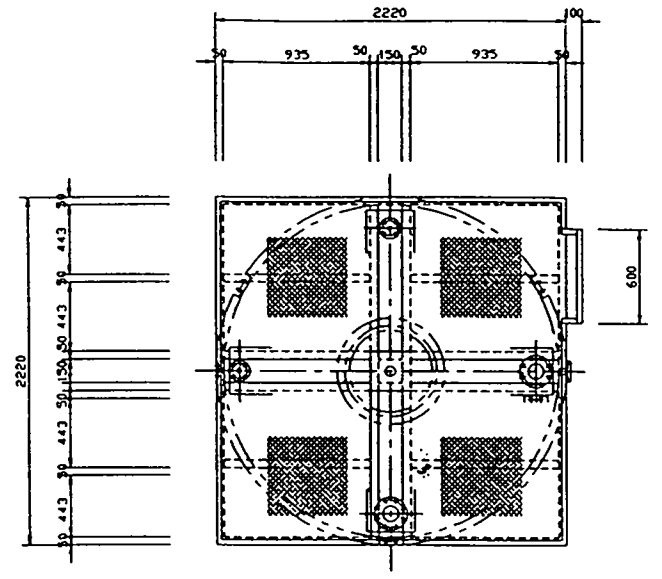
수리 단면도
SCALE : 1/30

慶光一綜合프랜트			
DRAWN	BY	DATE	TITLE
		97.5.5	수리 단면도
CHECKED			PROJECT
APPROVED			PILOT PLANT
SCALE	1/30		
DRAWING NO	W-002	SHEET NO	CLIENT
SERIAL NO		OF	강원대학교

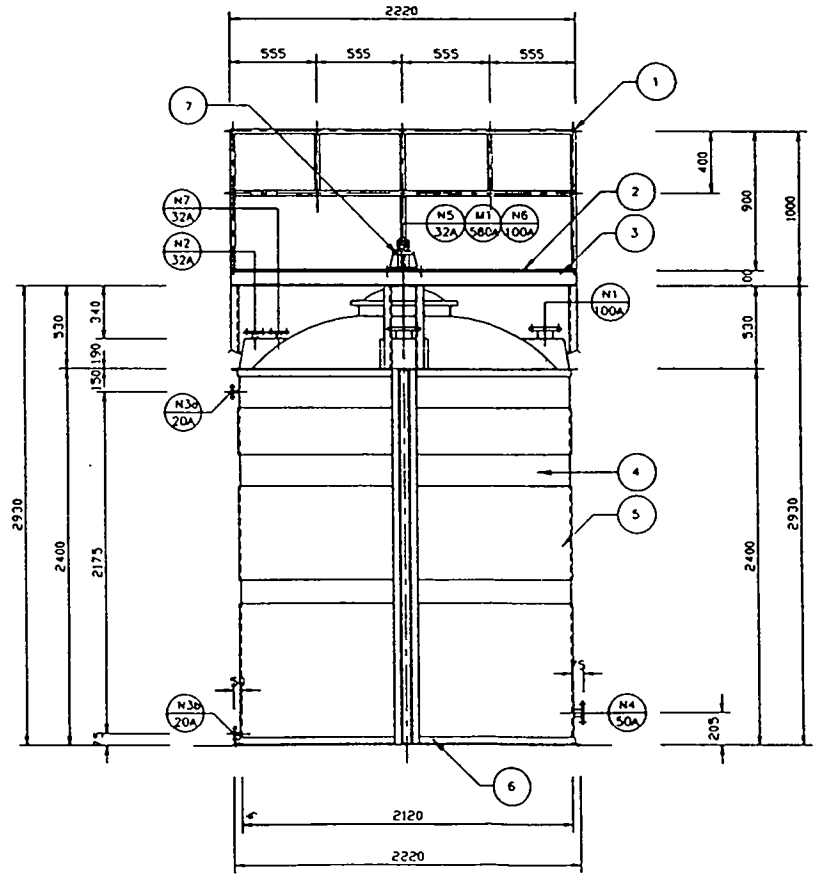
여 백



PLAN
SCALE 1/20



TOP PLAN
SCALE 1/20



ELEVATION
SCALE 1/20

MARK	SERVICE	QTY	SIZE	FACTORY	RATING	REMARK
N1	LEVEL SWITCH	1	100A	FF	KS10K	PVC
N2	WATER IN-LET	1	32A	FF	KS10K	PVC
N3	LEVEL GAUGE	2	20A	FF	KS10K	PVC
N4	PUMP IN-LET	1	50A	FF	KS10K	PVC
N5	WATER RETURN	1	32A	FF	KS10K	PVC
N6	LEVEL SWITCH	1	100A	FF	KS10K	PVC
M1	MANHOLE	1	580A			P.E

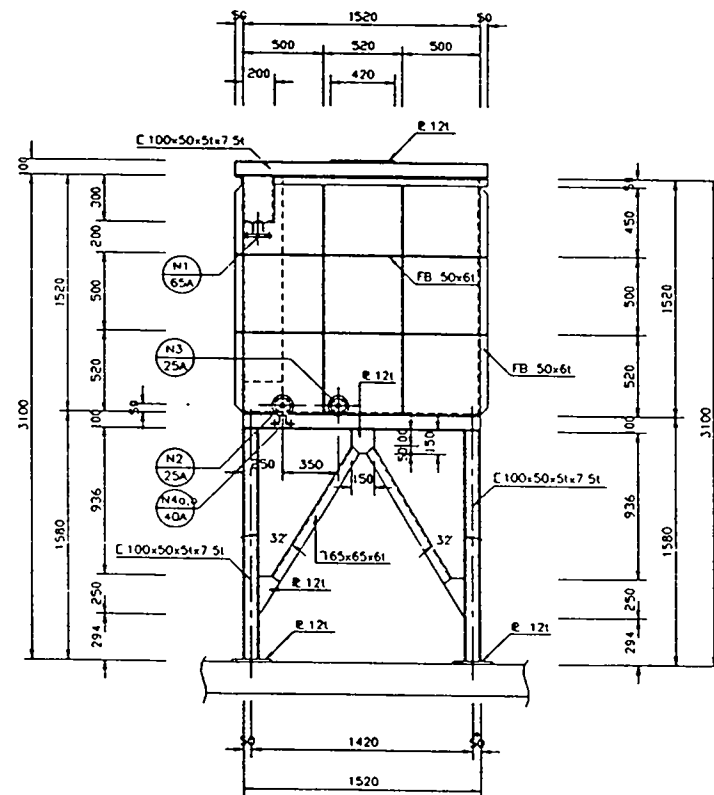
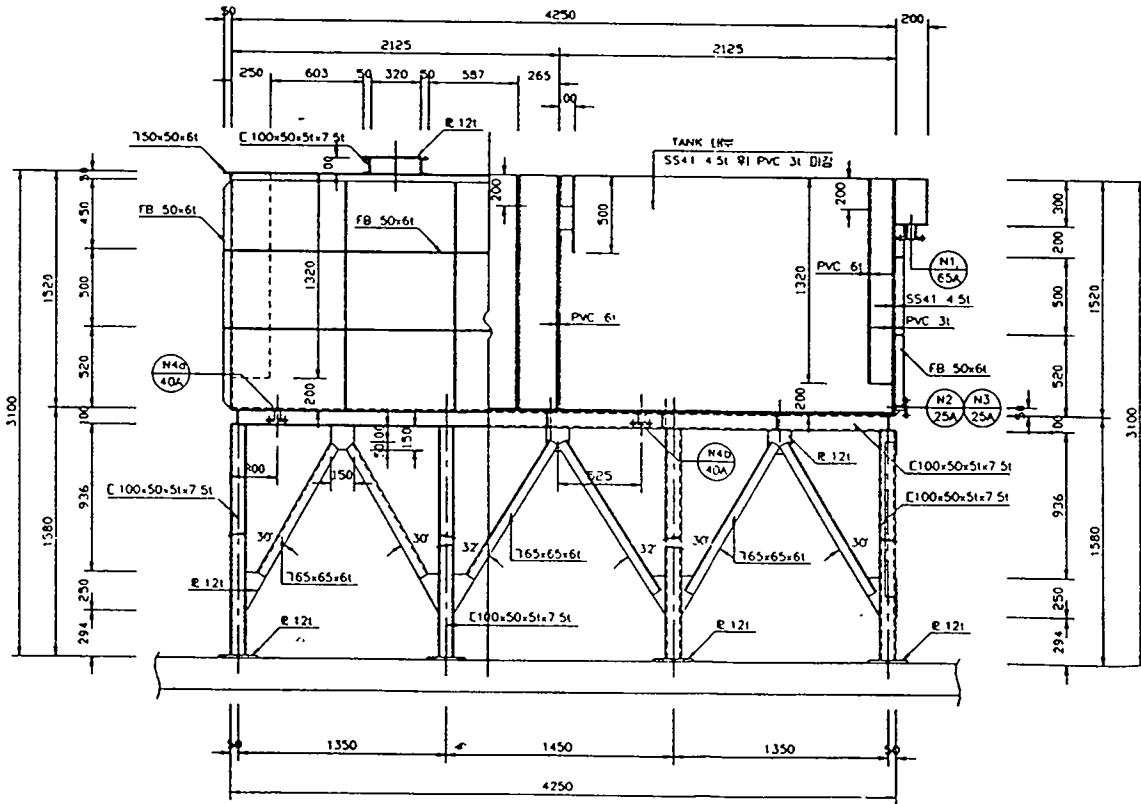
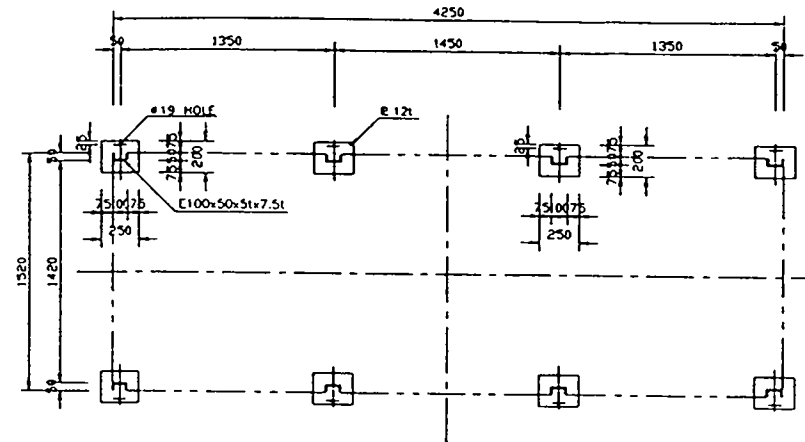
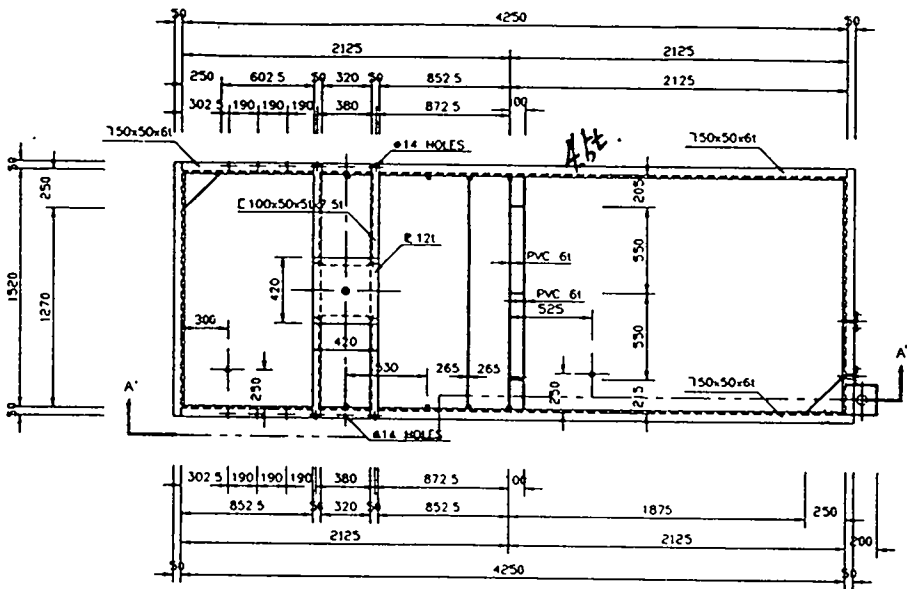
MARK	DESCRIPTION	QTY	MATERIAL	SPEC	REMARK
7	AGITATOR	1	G.C	30 ~ 90 RPM=3HP	
6	SUPPORT		SS 41	750x50x41	
5	MAIN BODY	1	P.E	φ2120xH2400	
4	BODY GUARD		SS 41	R 1.6t	
3	CHANNEL		SS 41	C100x50x5t R 3.2t	
2	CHECK PLATE	1	SS 41	R 3.2t	
1	HAND RAIL		SPPW	32A	

株式会社 光一綜合프렌트

BY	DATE	TITLE
	97.5.5	STORAGE WATER TANK DETAIL
PROJECT		Pilot Plant
CLIENT		경희대학교

여 백

MARK	SERVICE	QTY	SIZE	FACING	RATDHC	REMARK
N1	WATER OUT-LET	1	65A	FF	KS10K	SPPW
N2	CIRCULATION OUT-LET	1	25A	FF	KS10K	SPPW
N3	SLUDGE PUMP IN-LET	1	25A	FF	KS10K	SPPW
N4	DRAIN	2	40A	FF	KS10K	SPPW

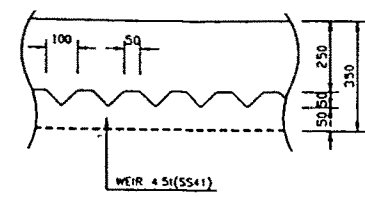
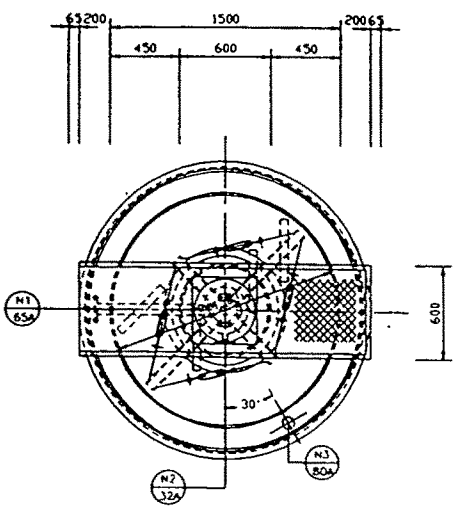


NOTE
1. PAINT 2MM EPOXY 30% (상도.8도)

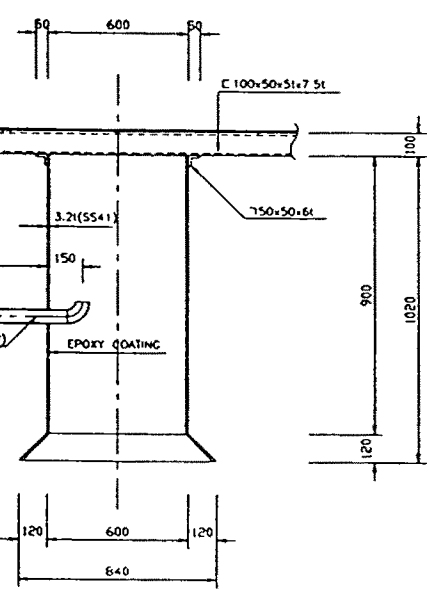
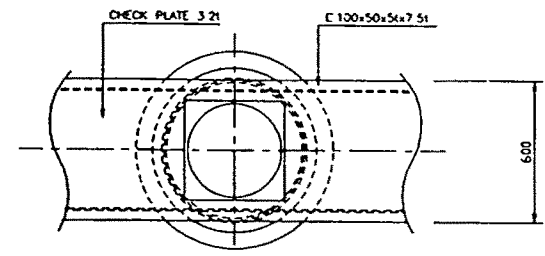
MARK	DISCRIPTION	QTY	MATERIAL	SPEC	REMARK
廣陽工程建設株式會社					
BY	DATE	TITLE			
CHECKED		PROJECT			
APPROVED		PILOT PLANT			
SCALE	1/20	CLIENT			
DRAWING NO	W-005	SHEET NO	2 of 2		
SERIAL NO		OF			

여 백

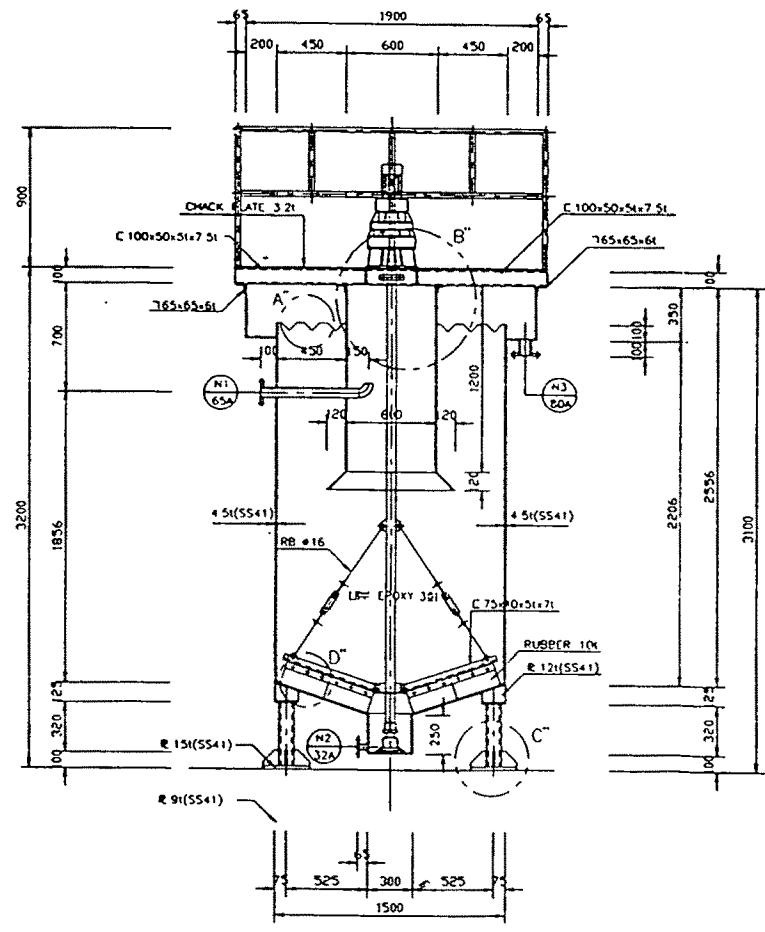
MARK	SERVICE	QTY	SIZE	FACING	RATING	REMARK
N1	WATER IN-LET	1	65A	FF	KS10K	SPPW
N2	SLUDGE OUT-LET	1	32A	FF	KS10K	SPPW
N3	WATER OUT-LET	1	80A	FF	KS10K	SPPW



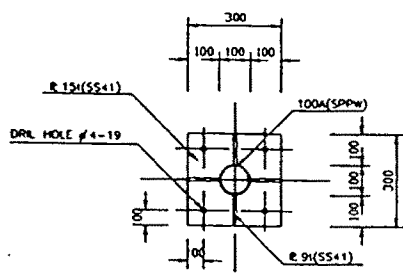
A'' DETAIL
SCALE: 1/10



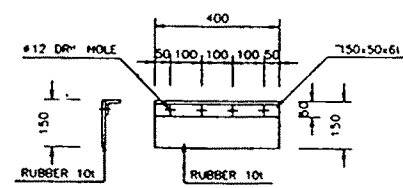
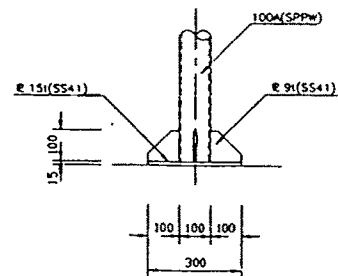
B'' DETAIL
SCALE: 1/15



SECTION
SCALE: 1/20



C'' DETAIL
SCALE: 1/10



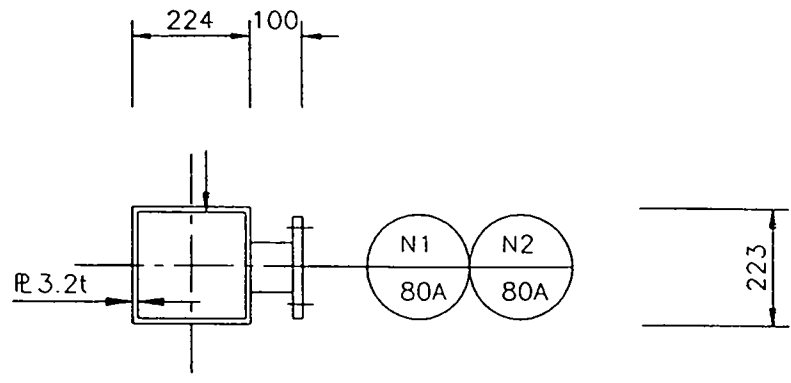
D'' DETAIL
SCALE: 1/10

NOTE
1 PAINTING UFF EPOXY 700 300 (85%)
2 EPOXY 700 300 (85%)

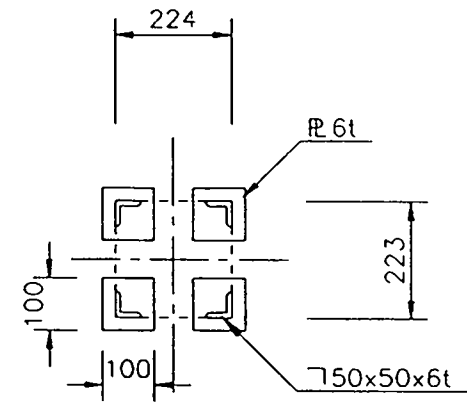
MARK	DISCUSSION	QTY	MATERIAL	SPEC	REMARK
株式会社 廣一綜合プラント					
DRAWN	BY	DATE	TITLE		
CHECKED			SEDIMENTATION TANK DETAIL		
APPROVED			PROJECT		
SCALE	1/20		PILOT PLANT		
DRAWING NO	W-006	SHEET NO	CLIENT		
SERIAL NO		OF	경희대학교		

여 백

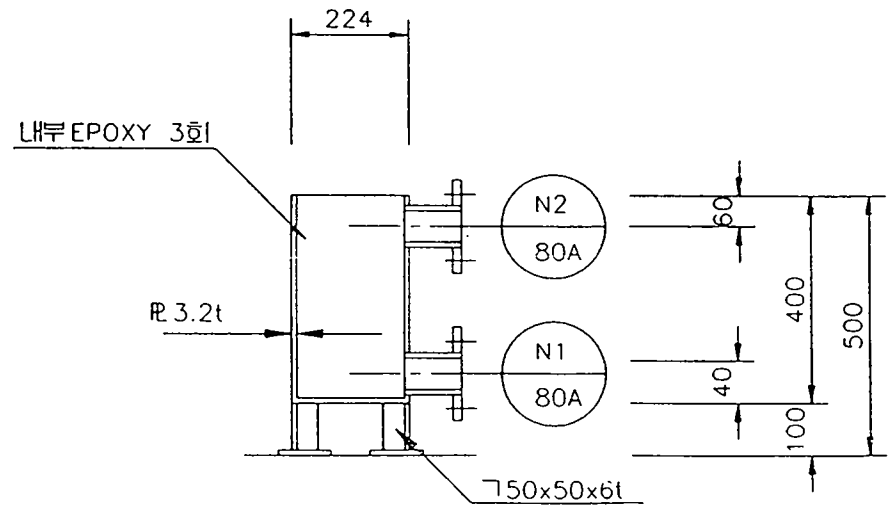
MARK	SERVICE	Q'TY	SIZE	FACING	RATING	REMARK
N1	WATER OUT-LET	1	80A	FF	KS10K	SPPW
N2	WATER OUT-LET	1	80A	FF	KS10K	SPPW



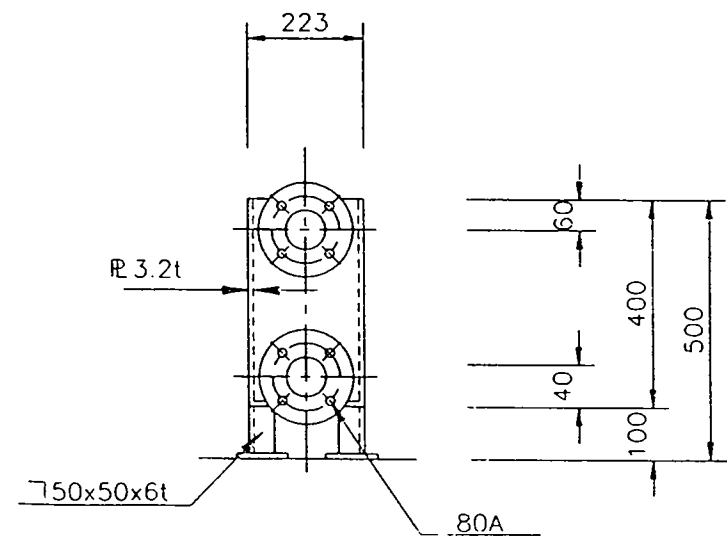
PLAN
SCALE : 1/6



BASE PLAN
SCALE : 1/6



SECTION
SCALE : 1/6

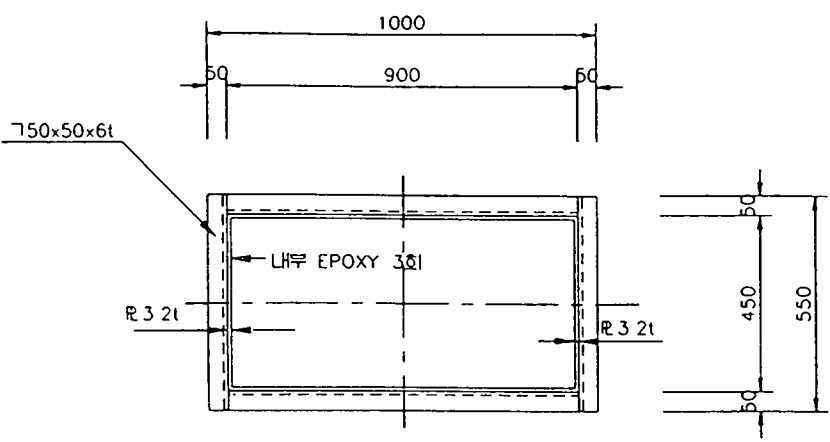


SIDE ELEVATION
SCALE : 1/6

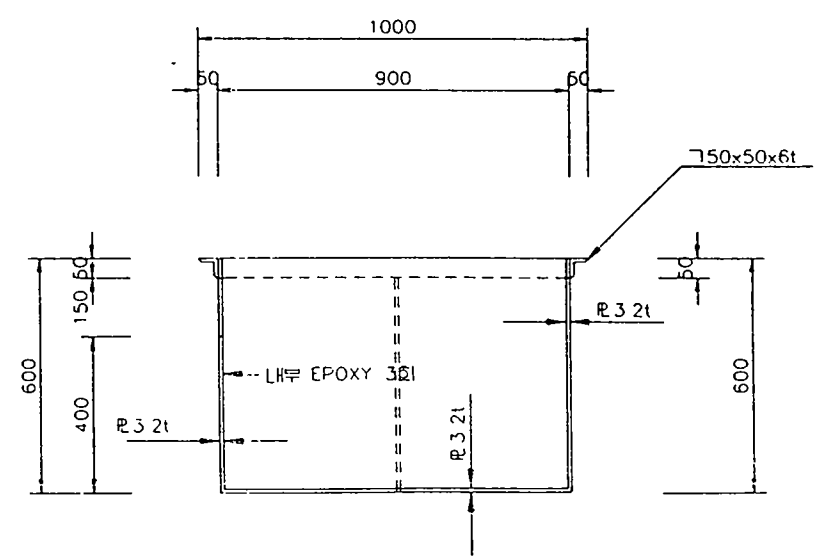
NOTE
1. PAINTING 내부 EPOXY 3회 (히도)
외부 EPOXY 3회 (히도,성도)

MARK	DESCRIPTION	Q'TY	MATERIAL	SPEC	REMARK
株式会社 光一綜合프랜트					
DRAWN	BY	DATE	TITLE		
CHECKED		97.5.5	SAMPLING TANK DETAIL		
APPROVED			PROJECT		
SCALE		1/6	PILOT PLANT		
DRAWING NO.	W-007	SHEET NO.	CLIENT		
SERIAL NO.		OF	경희대학교		

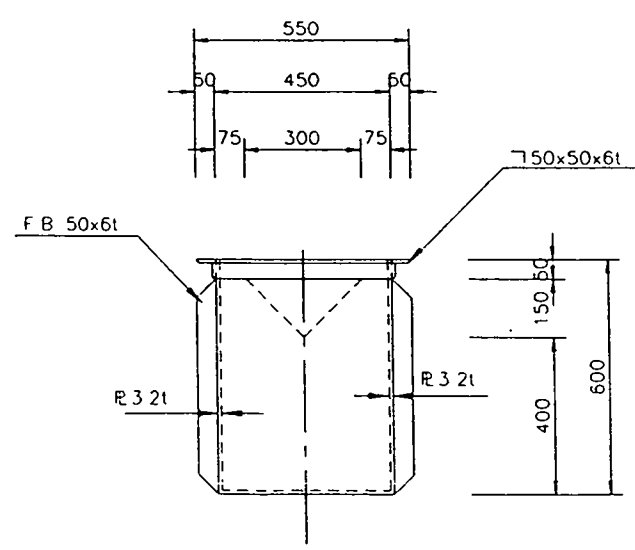
여 백



PLAN
SCALE 1/8




SECTION
SCALE 1/8

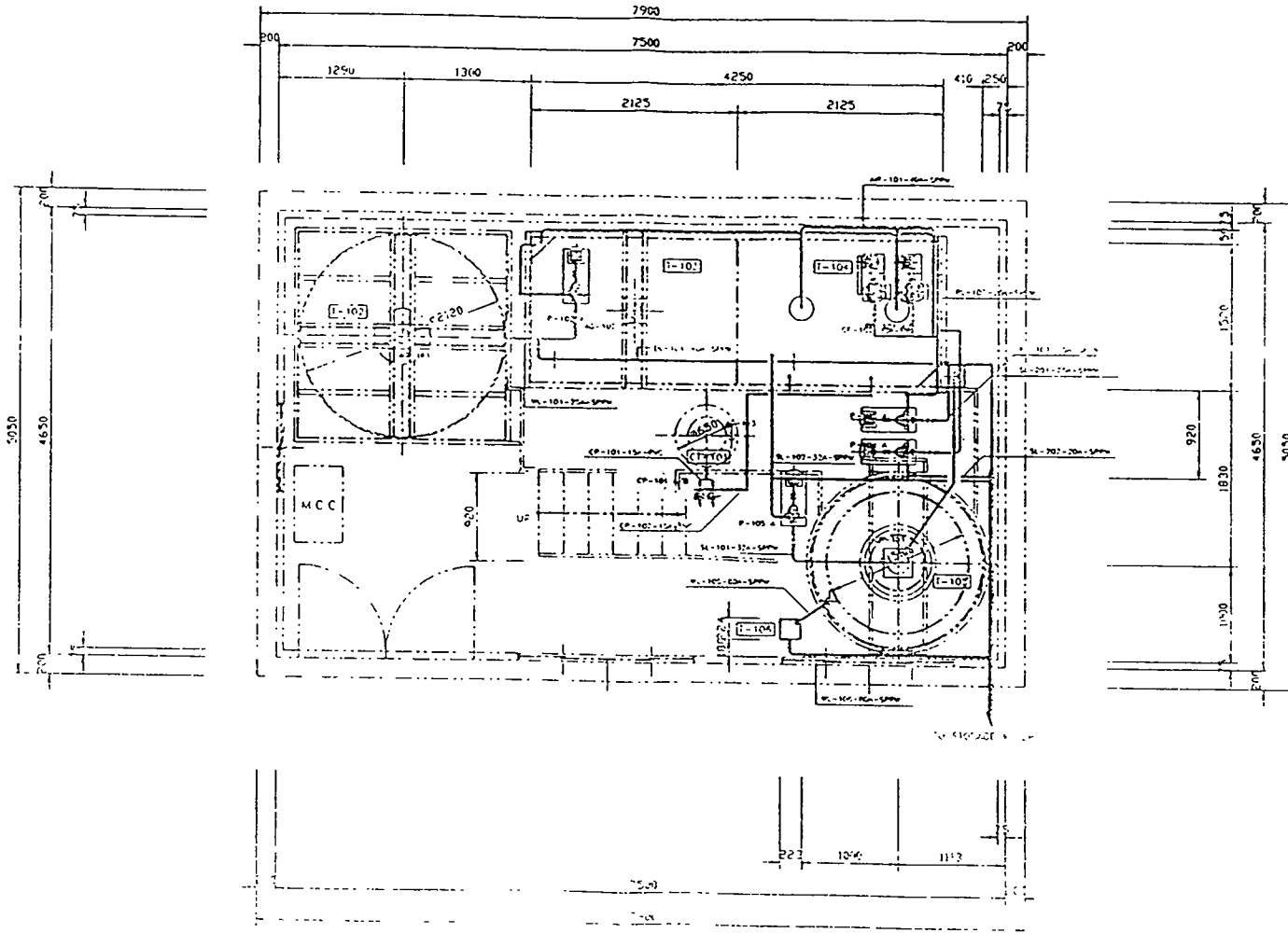


SIDE ELEVATION
SCALE 1/8

NOTE
1 PAINTING 내부 EPOXY 도장 3회 (하도)
외부 EPOXY 도장 3회 (하도상도)

MARK	DESCRIPTION	QTY	MATERIAL	SPEC	REMARK
 광일종합플랜트 株式会社 光一綜合프랜트					
DRAWN	BY	DATE	TITLE		
CHECKED		97.5.5	RAW WATER TANK DETAIL		
APPROVED			PROJECT		
SCALE		1/8	PILOT PLANT		
DRAWING NO.	W-005	SHEET NO.	CLIENT		
SERIAL NO.		OF	광일(주) 공		
			A1(841K594)		

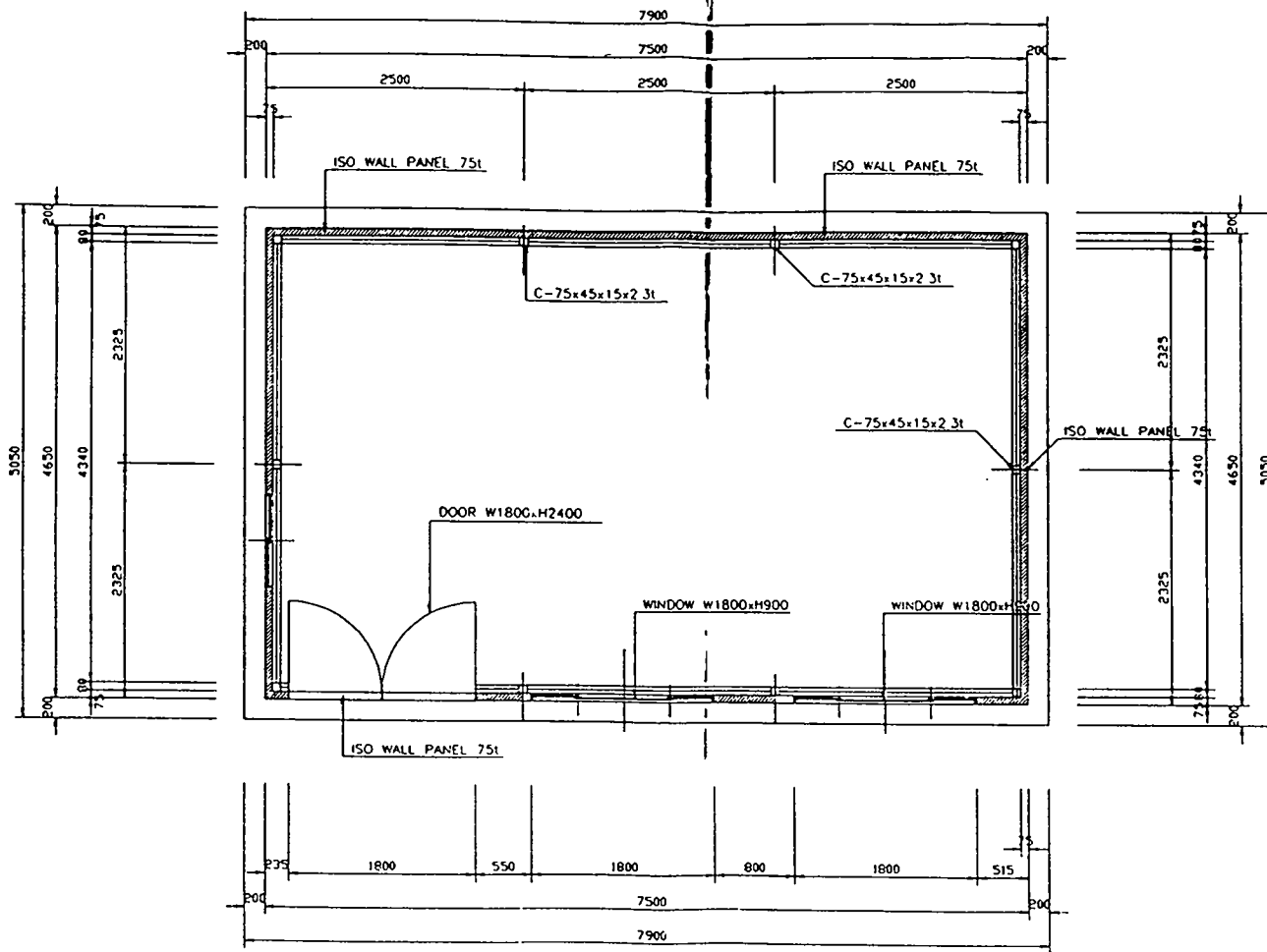
여 백




PIPING LAY-OUT
SCALE 1/30

株式会社 光一綜合工務			
BY	DATE	TITLE	
CHECKED		PROJECT	
APPROVED			
SCALE			

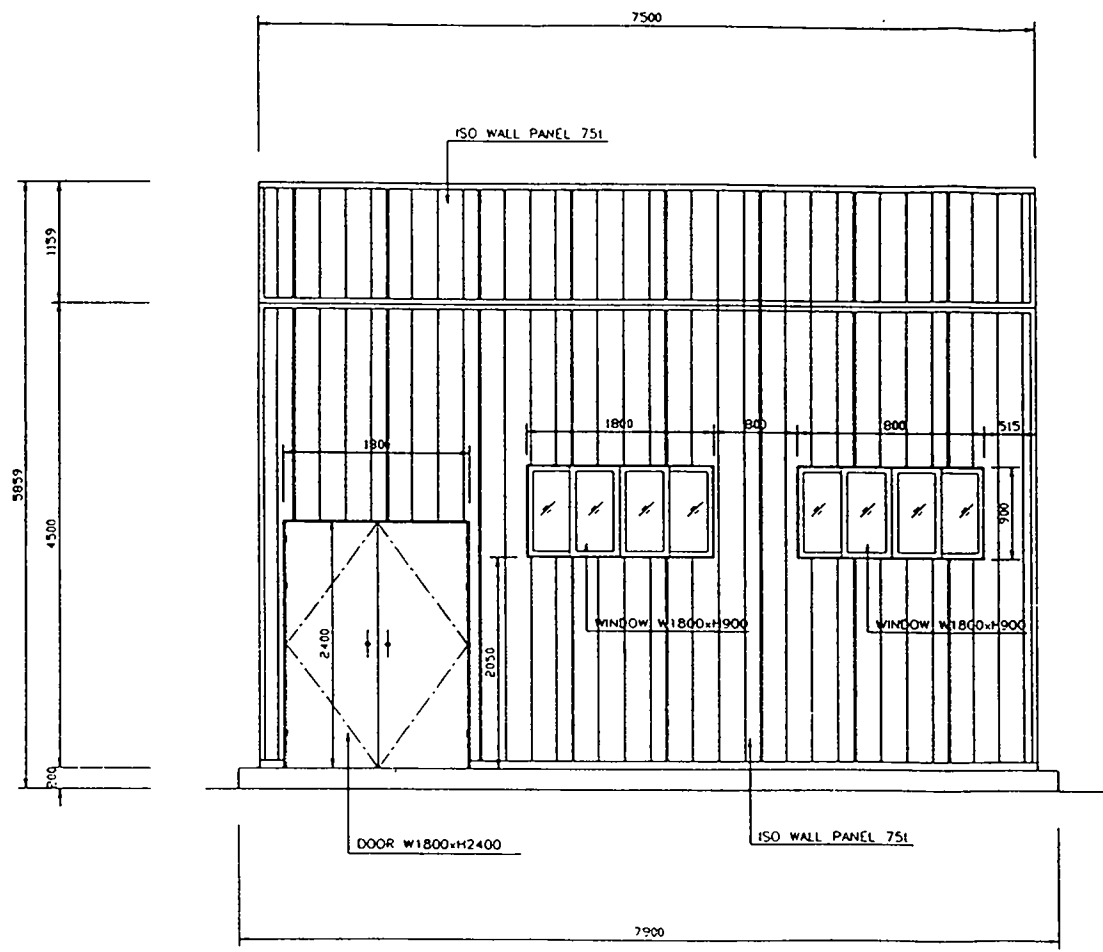
여 백



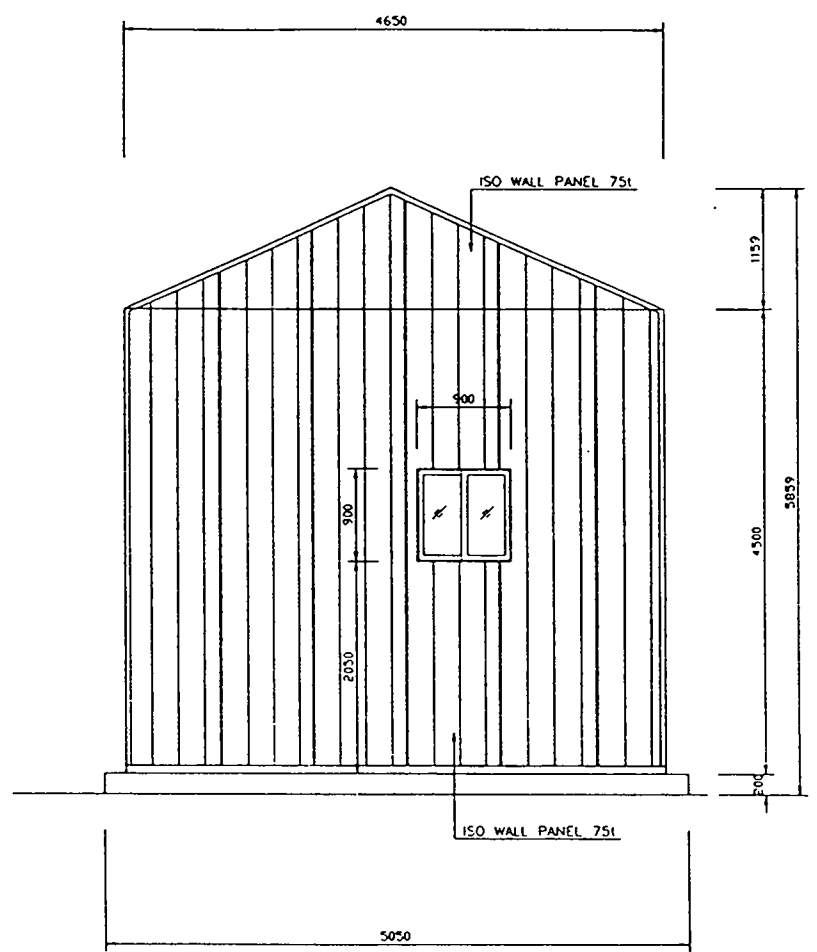
폐수처리장 평면도
SCALE 1/30

 現光 綜合프랜트			
DRAWN	BY	DATE	TITLE
		97.5.5	폐수처리장 평면도
CHECKED			PROJECT
APPROVED			PILOT PLANT
SCALE	1/30		CLIENT
DRAWING NO	W-010	SHEET NO	강원대학교
SERIAL NO		OF	

여 백



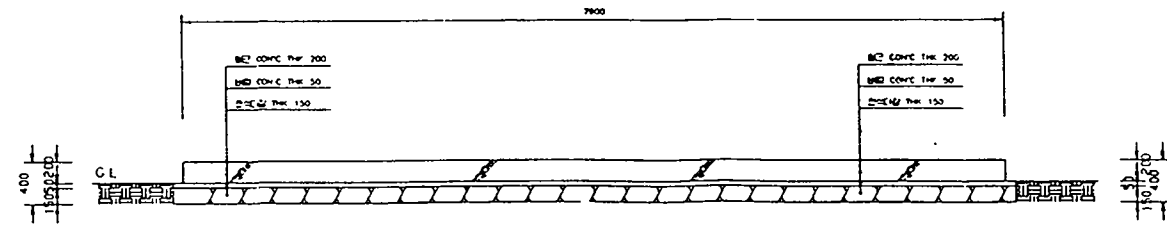
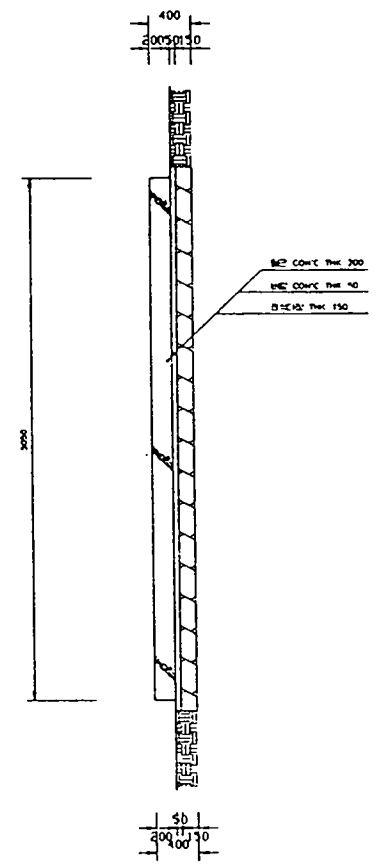
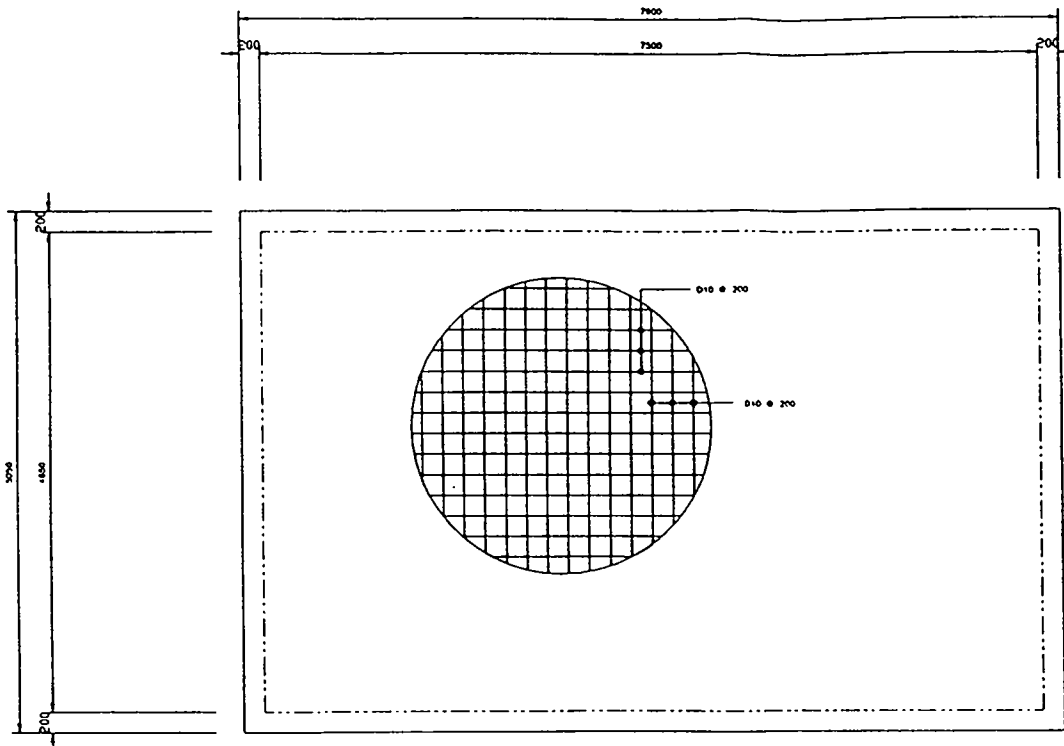
폐수처리장 정면도
SCALE 1/30



폐수처리장 측면도
SCALE 1/30

光一綜合프랜트			
BY	DATE	TITLE	
	97.5.5	폐수처리장 정면도	
CHECKED		PROJECT	
APPROVED		PILOT PLANT	
SCALE	1/30	CLIENT	
DRAWING NO	W-011	SHEET NO	2
SERIAL NO		OF	2

여 백



기초상세도
SCALE 1/30

		BY	DATE	TITLE
			97.5.5	기초상세도
CHECKED				PROJECT
APPROVED				PILOT PLANT
SCALE		1/30		CLIENT
DRAWING NO.	W-012	SHEET NO.		경희대학교
SERIAL NO.		OF		

여 백

제 4 절. 파일럿플랜트에서 유입수성상에 따른 최적 유기물제거와 질산화 및 탈질효율분석

1. 유기물제거

파일럿 플랜트의 종오니 식종을 위하여 1997년 6월초, 서울에 위치한 T 하수처리장의 반송오니 1ton을 운송하여 포기조에 투입하였으며 양돈폐수를 주입하여 한달간의 적응기간을 거쳐 7월 중순부터 정상운전에 들어갔다. 파일럿 플랜트의 수리학적 체류시간은 유입수의 TKN농도가 $1000 \pm 300 \text{mg/L}$ 인 조건하에서 1.5일로 예정하여 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하량이 $0.9 \pm 0.1 \text{kg TKN/m}^3/\text{day}$ 가 되도록 유지하며 운전할 예정이었다. 파일럿 플랜트 준공후 가동하기 시작한 시점이 장마철 우기인 관계로 유입수 성상변화가 심하고 특히 유입수 TKN농도가 400mg/L 정도로 낮아져 유입수 $\text{NH}_4\text{-N}$ 용적부하량을 기준으로 수리학적체류시간을 감소시켜가며 운전하였으며 파일럿플랜트가 정상적으로 운전되기 시작한 7월 15일부터는 수리학적 체류시간 변화에 따른 유기물질, 질소 및 인제거효율에 대해 조사하였다.

그림 5-72에 파일럿 플랜트 운전기간동안의 수리학적 체류시간 변화를 나타내었다. 운전초기 수리학적 체류시간을 18시간으로 유지하여 운전하였으며 8월 까지 계속된 장마로 인해 유입수 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도가 낮게 유입되어 평균 17시간대로 낮게 운전하였으며 9월8일부터 8월20일까지는 질산화반응을 억제시킬수 있는 최대 질소 부하량을 도출하기 위해 HRT를 12시간으로 단축하여 질소부하량이 $1.2 \text{kg NH}_4\text{-N/m}^3/\text{day}$ 가 되도록 운전하였다. 그러나 9월초에 수리학적체류시간을 12시간으로 단축하여 운전한 경우 미생물에 의한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 질산화반응 억제와 유입수 고형물농도 증가로 슬러지 발생량이 급격히 증가하였으며 이로 인해 침전지에서 슬러지부상과 슬러지 팽화현상이 나타나 처리수의 수질이 악

화되었다. 이후 다시 수리학적체류시간을 22시간으로 증가시켜 운전하면서 질산화반응이 정상상태로 진행되는지 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도를 측정하며 확인한 후 계획된 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하량에 상응되도록 10월 20일부터 11월 5일 까지 수리학적체류시간을 17시간으로 감소시켜 운전하였으며 질산화반응이 억제되는 수리학적 체류시간 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 부하량을 확인한 후 다시 수리학적 체류시간을 증가시키는 방법으로 지속적으로 유입수 수질변화에 따라 수리학적 체류시간을 변화시키며 운전하였다. 11월 6일 부터는 HRT를 26시간으로 운전하였으며 이때 내부반송율과 외부반송율은 각각 초기 유입수 유량대비 200%로 운전한 후 탈질반응에 따라 증가시킬 예정이었으나 외부반송과 내부반송을 합쳐 400%내외의 반응에서도 효과적으로 탈질반응이 진행되어 슬러지반송율을 내부와 외부 각각 200%, 200%로 일정하게 유지하였다. 차기년도에는 외부반송과 내부반송을 변경하여 질소제거에 미치는 영향을 조사하였다.

그림5-73에 운전기간동안의 MLSS농도를 나타내었다. 포기조내 슬러지 농도는 HRT 변화와 유입수 고형물질농도 변화에 신속적으로 대응하면서 운전하였다. 초기 MLSS농도는 4000mg/L로 운전하였으며 8월 중순이후 계속된 가뭄으로 인하여 유입수의 고형물농도 증가에 따라 MLSS농도도 계속 증가하여 9월 15일경에 12000mg/L까지 증가하였으나 9월 20일경부터는 1차년도 실험실 반응조운전에서 유지된 농도와 거의 동일한 8000mg/L내외로 운전하였다. 운전기간동안 포기조와 무산소조의 슬러지농도는 거의 동일한 농도로 유지되어 무산소조와 포기조가 균등하게 혼합되고 있음을 확인할 수 있었다. 무산소조의 경우 MLVSS/MLSS비는 0.818이었으며 포기조의 경우, MLVSS/MLSS 비는0.816으로 유지되었다. 한편 외부반송비는 반송슬러지의 경우 MLVSS/MLSS 비는 0.804를 나타내 전체 처리시스템 내에 슬러지가 비슷한 성상임을 알수 있었다.

운전기간동안 유입수와 유출수의 TSS농도변화를 그림 5-74에 나타내었다. 운전초기인 7월 중순 장마철에는 유입수의 TSS농도가 500mg/L로 매우 낮았다가

장마가 끝나면서 서서히 증가하여 1600mg/L까지 증가하였으며 9월 초부터는 날씨가 시원한 관계로 돼지들의 물소비량이 줄어 진한 농도의 분과 뇨가 배출되어 유입TSS농도가 2000mg/L~2700mg/L범위로 높게 나타났고 이에 따른 유입 펌프의 막힘으로 인하여 10월말에 저류조 청소를 실시하여 10월 말부터는 유입 TSS농도가 700mg/L로 낮게 유지되었다. 유출수TSS농도는 운전기간중 40mg/L이하를 일정하게 유지하였으며 9월초에 HRT를 12시간으로 운전하였고 유입 TSS농도가 2700mg/L로 높았을 때 유출수 TSS농도가 250mg/L로 나온 것을 제외하고는 평균 97%의 제거효율을 나타냈으며 SVI는 약 100 ± 20 으로 나타나 슬러지침강성은 좋은 것으로 판단되었다. 저류조를 설치하였음에도 일일 TSS 농도 변화폭이 크게 나타나 실제처리장 설계, 운전에서는 유입수 변동에 대비한 저류조 용량결정에 각별한 주의가 요구된다 하겠다. 11월 증순경에 소독약이 함유된 것으로 보이는 유독물질이 유입수에 포함되어 유입을 중단하고 내부, 외부반송만을 지속적으로 진행시키며 미생물의 활성이 재생되는지 여부를 $\text{NH}_4\text{-N}$ 및 유기물농도 등을 측정하여 관찰하였다.

한편 운전기간동안 유입수 VSS/TSS비는 0.826이었으며 유출수 VSS/TSS비는 평균 0.737로 나타났는데 이는 유입수에 포함된 VSS성분이 무산소-호기반응조에서 산화되고, 포기조에 설치된 철의 전기분해 장치로부터 석출된 철이 유출수에 포함되었기 때문으로 사료된다.

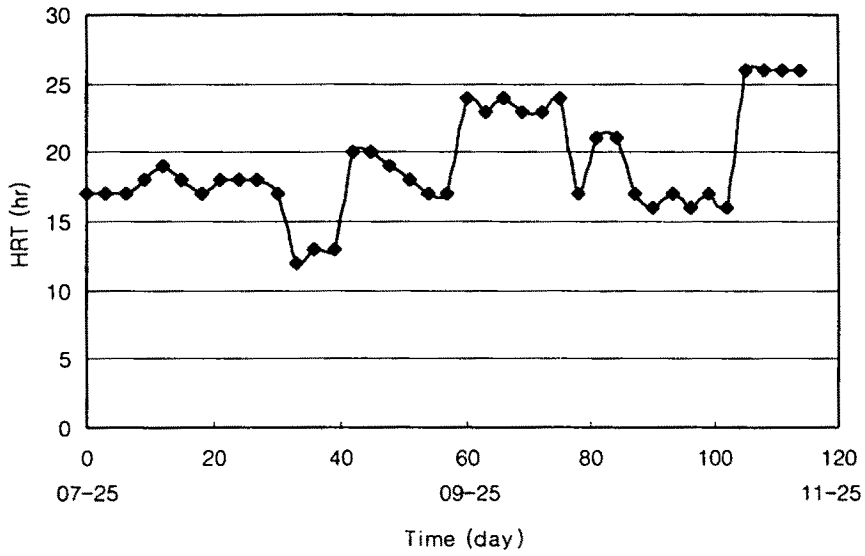


그림 5-72. 파일럿 플랜트 운전기간동안 HRT변화

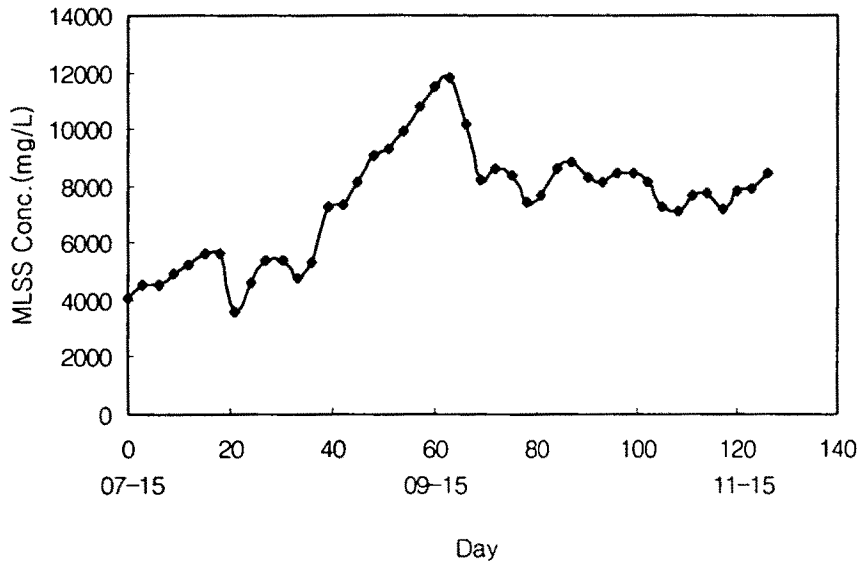


그림 5-73. 파일럿 플랜트 운전기간동안 MLSS농도변화

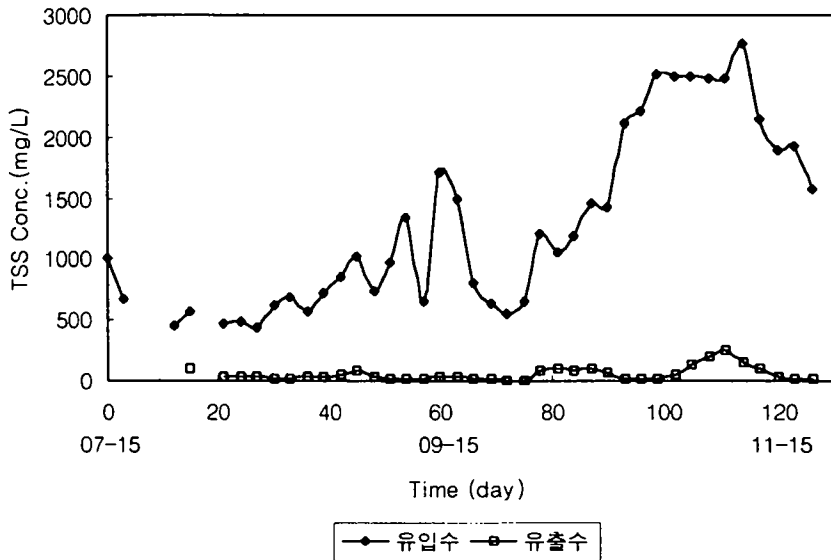


그림 5-74. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TSS 농도변화

파일럿플랜트에 유입되는 유입수와 유출수의 유기물농도 변화는 그림 5-75부터 그림 5-78에 나타내었다. 7월 중순부터 11월까지의 운전기간동안 유입수의 유기물농도변화는 TCODcr 경우 유입수 TSS농도에 비례하여 나타났는데 7월중순부터 8월초까지는 평균 2500mg/L의 농도로 비교적 낮게 유입되었으며 장마가 끝난 9월초부터는 점차로 증가하여 4000mg/L내외로 유입되어 평균 약 4200mg/L로 나타나 지하수 및 지표수의 관거 유입량에 따라 농도변화가 매우 심한 것으로 나타났으며 운전기간중 농도범위는 900~5920mg/L로 나타났고 평균적으로 3322mg/L로 나타났다. 운전기간동안 유기물 부하량은 2.0kgTCODcr/m³day~6.1kgTCODcr/m³day범위로 유지되었으며, 플랜트 가동 40일이 지난후 부터인 9월중에는 평균 약 4.0kgTCODcr/m³day내외로 유지되었고 10월, 11월중에는 3.65kgTCODcr/m³day로 비교적 일정하게 유지되었고 평균 제거율은 91%를 나타냈다.

SCODcr 경우 TCODcr의 경우와 비례하여 유입되었으며 농도범위는 430mg/L ~ 3670mg/L로 나타났으며 평균 유기물농도는 1807mg/L로 나타났다. 운전기간중 유입수 TCODcr/SCODcr비는 평균 2.0~2.25를 나타내 1차년도 실험실 규모의 무산소-호기반응조 운전에 사용하였던 유입수와 거의 유사한 비를 나타냈다. 한편 TCODmn의 유입수 농도는 7월중순에는 800mg/L정도로 유입되었으나 8월말 부터 증가하는 경향을 보여 1200mg/L정도로 유입되다가 10월초에는 농도가 다시 떨어지는 추세를 보였고 10월말부터 다시 증가하는 경향을 나타내어 역시 농도변화가 매우 심한 것으로 나타났으며 운전기간중 TCODmn농도범위는 500mg/L~1940mg/L였으며 평균농도는 약 936mg/L를 나타냈다.

유입수 SCODmn의 범위는 이보다 낮은 125~735mg/L를 나타내 TCODmn/SCODmn비는 3.0으로 나타났다.

유입수의 TBOD5 농도는 500mg/L~3900mg/L의 범위를 나타내었으며 SBOD농도는 390mg/L~2300mg/L로 TBOD5/TCODcr의 비는 약 0.5를 나타내 정화조를 거쳐 유입되는 폐수의 성상이 생물학적으로 분해되기 쉬운 유기물로 구성되어 있음을 알 수 있다. 모든 유기물의 유입농도 변화가 매우 심하여 실제 처리장에서는 이의 해결을 위한 저류조설치를 반드시 고려하여야 겠다.

유입수의 유기물농도 변화폭에 비하여 유출수의 유기물농도는 비교적 일정하여, TCODcr은 초기 250mg/L내외로 유지되다가 8월 이후 장마가 끝나면서 11월 까지 150mg/L~500mg/L 사이를 나타내 평균 300mg/L로 유출되어 평균제거율 91%를 보였다. SCODcr의 유출수농도는 운전초기보다 조금씩 증가하는 경향을 나타내지만 평균 271mg/L로 제거율 85%를 나타내었고 1997년 11월 12일 경 소독약이 포함된 것으로 보이는 유입수가 들어오면서 유출수농도가 급격히 악화되어 900mg/L를 상회하였다. TCODmn의 유출수농도는 유입수농도에 비례하여 나타났으며, 농도범위는 59~340mg/L를 보여 평균 154mg/L의 농도로 유출되어 84%의 제거율을 나타내었다. TBOD5의 유출수 농도는 거의 일정하여 평균

59mg/L를 나타내 평균제거율 97%를 보였으며 운전기간중 최대 용적부하 0.8kg BOD5/m³/day에서도 95%의 제거율을 나타내었다. 한편, SCODcr 및 SCODmn 경우 유출수, 무산소조, 포기조의 농도가 비슷하여 내부 및 외부 순환에 따른 완전 혼합이 진행되고 있음을 알 수 있었다. 유출수 유기물농도의 경우, 유입수량의 변동에 따른 질산화억제로 인해 유출수 농도 변화가 다소 나타났지만 제거효율은 94%이상으로 나타났다.

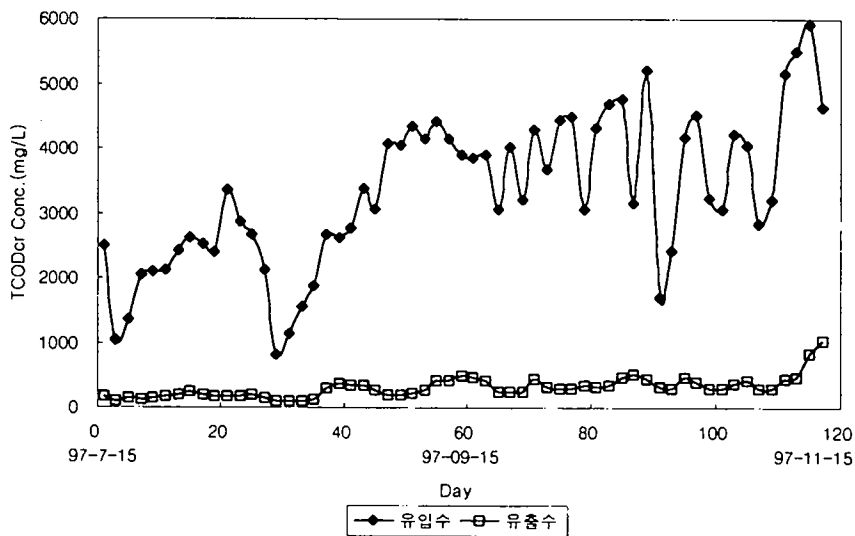


그림 5-75. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCODcr 농도변화

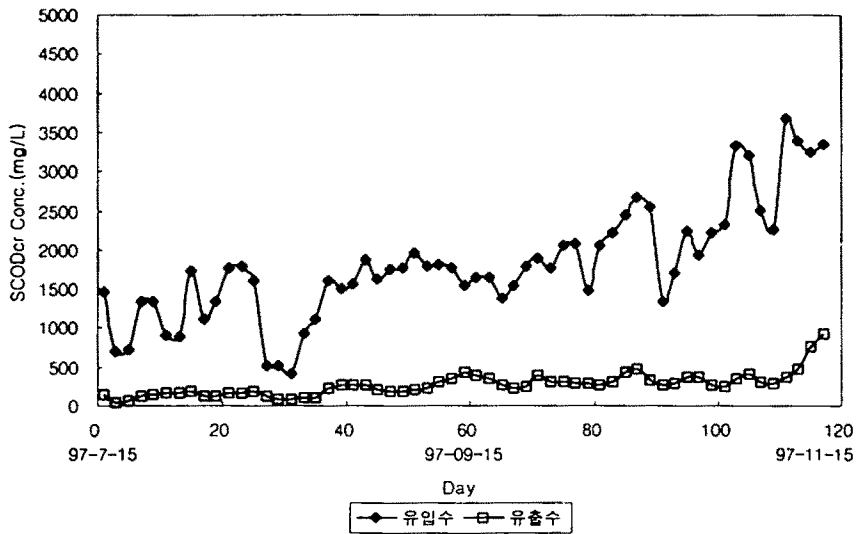


그림 5-76. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 SCODcr 농도변화

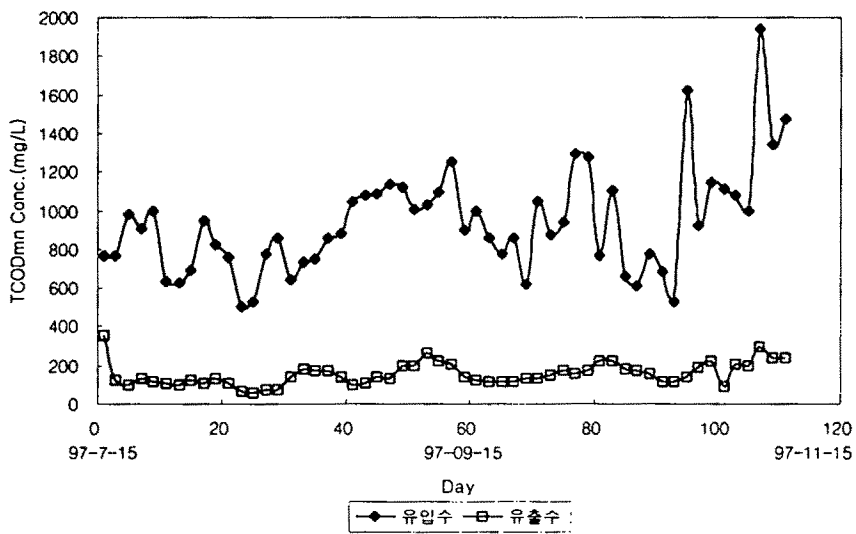


그림 5-77. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCODmn 농도변화

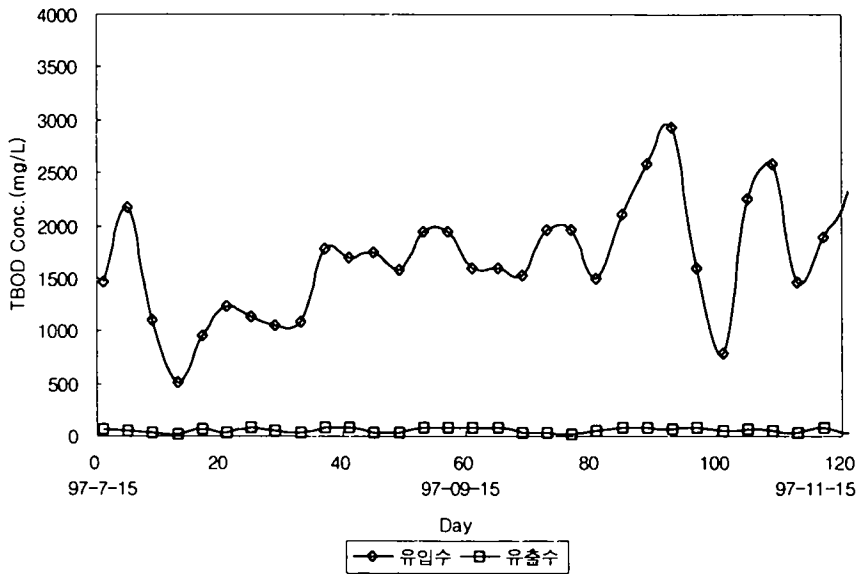


그림 5-78. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TBOD5 농도변화

2. 질소제거

파일럿플랜트 운전기간동안 유입수의 질소농도와 유기물농도(SCODcr/TKN) 비가 약 2.5~3.0 내외로 유지되어 생물학적 질산화반응과 탈질반응이 효과적으로 진행될수 있는 조건이었다. 7월 하순부터 11월중순 기간에 포기조 온도는 20℃~33℃까지의 변화폭을 나타내어 질산화 및 탈질반응이 제한 없이 진행될수 있는 조건이었다. 한편 장마로 인해 유입수의 유기물 및 NH₄⁺-N 농도가 낮게 유입되어 NH₄⁺-N 부하량을 계획된 부하량에 상응되게 유지하기 위하여 수리학적 체류시간을 단축하여 운전하였다.

그림 5-79와 그림 5-80은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TKN, NH₄⁺-N의농도 변화를 나타낸 것이다. 유입TKN농도도 역시 유기물농도와 마찬가지로 운전기간동안 변화폭이 매우 심하였다. 운전초기인 7월초에는 350mg/L로 낮게 유입

되다가 점차적으로 증가하는 경향을 보여 7월중순부터 8월중순까지 TKN농도가 500mg/L로 유입되었고 계획된 질소부하를 맞추기 위하여 8월중순부터 HRT를 12시간으로 줄여 질소부하를 맞춰 운전하였고, 9월 한달간은 유입수 TKN농도가 700mg/L정도로 일정하게 유입되었다. 가뭄으로 인하여 10월부터 유입 TKN농도가 계속 높아져 11월 초에는 1550mg/L까지 증가되었으며 이때의 TKN용적부하는 1.32kg TKN/m³·day였다. 11월 중순경에 유독물질이 포함된 것으로 보이는 유입수가 유입됨에 따라 유출수의 TKN농도가 500mg/L이상을 나타내 포기조내 질산화미생물이 사멸된 것으로 사료되어 유입을 중단시키고 반송만 시키며 NH₄-N 농도를 계속 측정하여 질산화미생물의 회복여부를 관찰하였다. 1997년 7월 15일부터 11월 중순까지의 운전기간동안 유입수의 TKN농도범위는 214~1550mg/L를 나타내 평균농도 786mg/L를 보였고 입자상물질에 의한 질소농도는 0.083mg TKN/mg TSS를 나타내었으며 부하량범위는 0.29kgTKN/m³day에서 최대 1.5kgTKN/m³day로 유지되었으며 이때 TKN제거율은 42%~99%로 나타나 90%이상의 TKN제거율을 얻기 위해서는 TKN부하량은 0.9kgTKN/m³day이하로 유지되어야 함을 알수있다. 전체적으로는 질산화반응이 TKN 부하량과 역상관 관계를 가지는 것으로 나타났다. 이는 유입수 TKN 농도가 증가되면 질산화반응을 억제시키는 유리NH₄-N농도가 증가되어 질산화박테리아의 활동을 억제하기 때문인 것으로 판단된다.

유출수의 TKN농도는 적정TKN부하량을 알기위하여 HRT를 줄여서 운전한 시기에 질산화가 억제된 경우를 제외하고는 100mg/L이상으로 유출된 경우는 없었으며 운전기간중 유출수의 TKN범위는 2~330mg/L를 나타냈고 유출수평균 TKN농도는 78mg/L를 보여 평균 TKN제거율은 90%를 나타내었다.

유입수의 NH₄-N농도도 역시 변화폭이 심하였으며 운전초기에는 400mg/L정도로 낮게 유입되었으나 파일럿 플랜트 운전이 진행되면서 점차적으로 유입농도가 증가하여 8월 한달간은 600mg/L로 일정하게 유입되었고 8월중순 이후부터 계

속된 가뭄과 돼지들의 물소비감소로 인하여 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도가 큰폭으로 증가하여 11월초순 1450mg/L까지 증가하였다. 운전기간동안 $\text{NH}_4\text{-N}$ 유입농도범위는 208~1450mg/L를 보였으며 평균은 679mg/L로 나타났다. 유출수 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도는 8월말과 9월중순경에 질산화가 억제된 시점에서 301mg/L까지 증가하였으나 그 외의 운전기간동안에는 60mg/L이하로 유출되어 평균제거율 91%이상을 보였으며 유출수 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도범위는 2~301mg/L로 측정되어 평균 65mg/L를 나타내었다.

질산화반응이 억제되어 질산화율이 50%이하로 떨어졌을 경우 다시 정상상태로 복귀하는데 걸리는 시간은 1차년도 실험실규모의 반응조를 운전하였을 경우보다 빨리 진행되었는데 이는 유입수 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도가 비교적 높고 반응조의 수온도 20℃이상으로 높게 유지되었기 때문으로 사료된다.

그림 5-81, 5-82는 운전기간중 유입수 및 유출수의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도와 질산성 질소 농도를 나타낸 것이다. $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 농도는 유입수의 경우 1mg/L이상으로 유입된 경우는 없었으며, 유출수의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도는 파일럿 플랜트가 정상화되기전 20mg/L를 나타낸 경우를 제외하고는 최대 38mg/L이상으로 증가하지는 않아 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 누적 현상은 나타나지 않았으며, $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 경우 운전초기에 정상화가 되기 전에 유출수 농도가 55mg/L가 나왔으나 곧 질산화와 탈질이 진행되어 1mg/L를 넘지 않았으며 질산화가 억제된 시점에서도 10mg/L를 넘은 경우는 없었다. 운전기간동안 질산화반응에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 및 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 농도 변화폭은 미미한 것으로 나타나 질산화반응이 진행되면 탈질반응이 곧바로 진행되는 것을 알 수 있었다. 그러나 1997년 11월 14일경부터 일부 농가의 소득으로 인한 독성물질이 포함된 폐수가 유입되어 질산화 미생물의 사멸로 인해 질산화반응이 진행되지 않아 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 농도가 200mg/L이상으로 높아졌으며 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 경우 50mg/L로 높아졌으며 질산화가 완전히 억제된 11월 말경에는 유출수의 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 모두 검출되지 않았다.

그림 5-83, 5-84는 유입, 유출수의 총질소 농도와 유입수 C/N비에 따른 총질소 제거 효율을 나타낸 것이다. 총질소 농도는 초기에 낮은 농도인 400mg/L ~ 600mg/L로 유입되었으나 가을로 접어들면서 다시 700mg/L ~ 1400mg/L의 범위로 나타나 유입수 희석효과가 감소하는 것으로 나타났으며 또한 온도가 낮아지면서 가축들의 물소비량이 줄어서 진한 농도의 뇨가 나오기 때문으로 나타났다. 총질소농도 변화도 질산화반응이 억제되는 기간과 비슷한 변화를 나타냈으며 질산화반응이 억제되는 시기의 유출수 총질소농도는 최대 350mg/L까지 증가하였으며 질산화반응이 정상상태로 도달되면서 탈질반응이 진행되는 시기에는 30mg/L내외로 나타났다.

무산소조에 설치된 산화환원 전위를 통해 운전기간동안 산화환원 전위의 폭은 초기 -50mV에서 탈질반응이 원활히 진행되는 시기에는 -500mV ~ -280mV범위로 나타났다.

총질소제거율은 유입수 TN농도에서 유출수 TN농도의 차이로 나타났으며 C/N비는 SCODcr/TKN농도로 계산하였다. 유입수 C/N비가 2로 유지되었을 경우 총질소 제거율의 범위는 39%~96%를 나타내었으며 C/N비 3이상으로 유지되었을 경우에는 96%이상의 제거효율을 보여 C/N비를 3이상으로 유지하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

NO₃-N를 제거시키는데 소비된 유기물의 양은 다음식을 이용하여 계산하였으며 이때 세포합성에 의한 질소제거는 무시하였다.

$$\text{mgCOD/mg NO}_3 \text{ removed} = \frac{\text{유입 COD} - \text{유출 COD}}{\text{유입 TKN} - (\text{유출 NH}_3 + \text{유출 NO}_3)}$$

파일럿 플랜트 운전기간중 NO₃-N가 제거되는데 소비된 유기물의 양은 TCODcr의 경우 평균 4.24mg TCODcr/mgNO₃ removed로 나타났으며 SCODcr의 경우는 2.17mg SCODcr/mgNO₃ removed로 나타났고 이때 NO₃-N의 제거율은 98%이상으로

나타나 SCODcr/TKN으로 계산한 C/N비가 2.17이상이면 탈질이 원활히 진행될수 있는 것으로 판단된다. NO₃-N가 제거되는데 소비되는 유기물의 양을 TCODcr으로 나타내는 경우가 SCODcr으로 나타내는 경우보다 2배정도 높은 값을 나타냈는데 이는 본 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입된 유입수의 COD농도중 TSS에 의한 COD농도가 약 45%를 차지하여 TCOD농도가 SCOD농도의 약 2배정도 높았기 때문으로 사료된다.

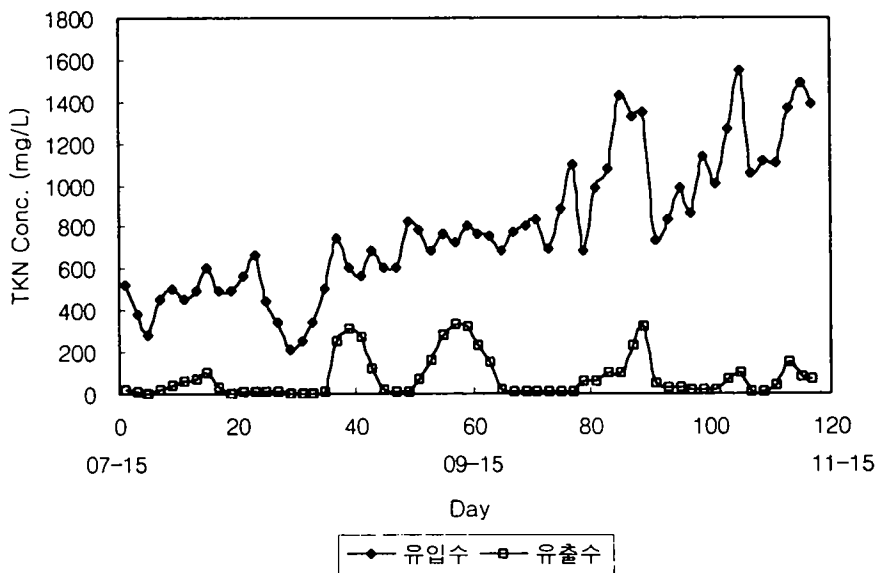


그림 5-79. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TKN 농도변화

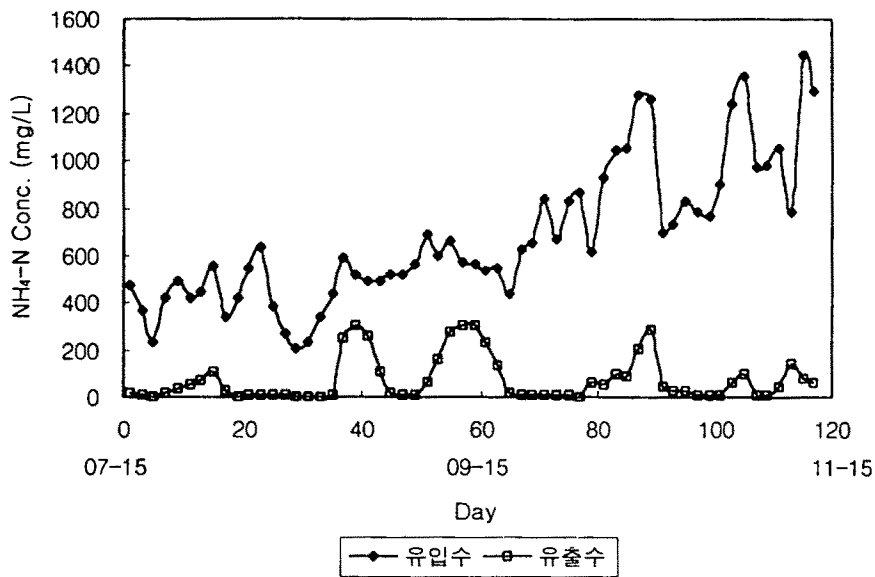


그림 5-80. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 NH₄-N 농도변화

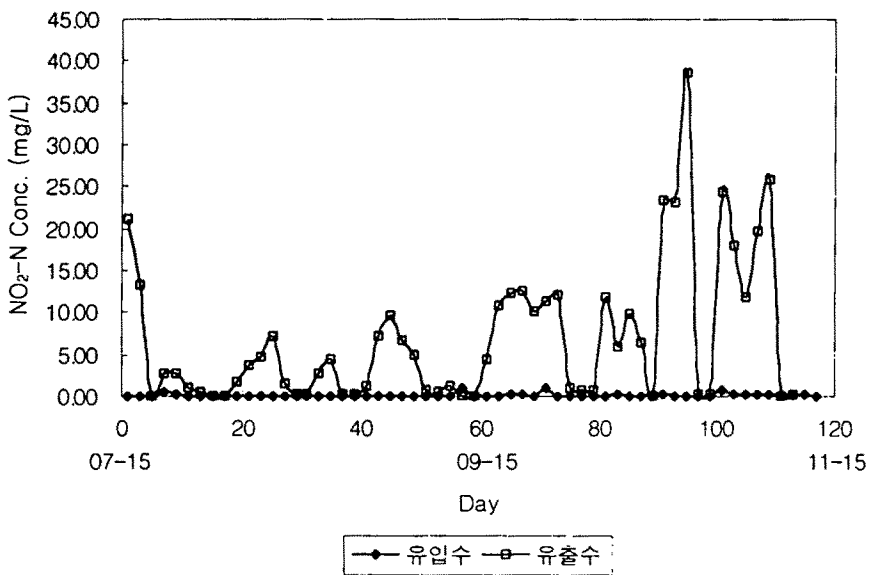


그림 5-81. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 NO₂-N 농도변화

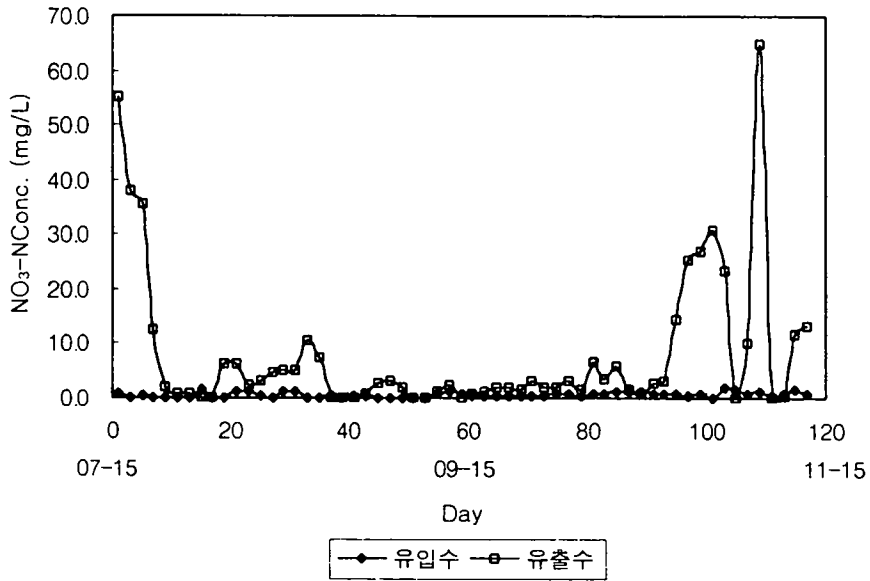


그림 5-82. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 NO₃-N 농도변화

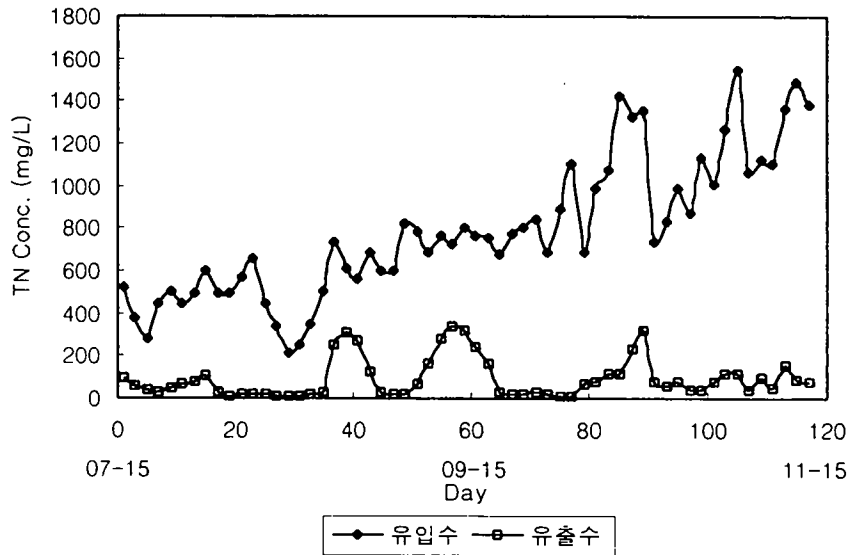


그림 5-83. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TN 농도변화

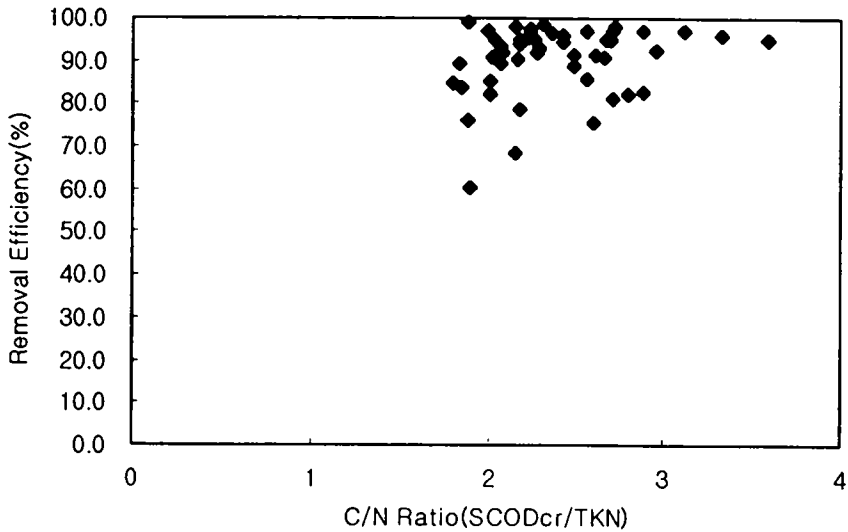


그림 5-84. 유입수 C/N비에 따른 총질소 제거효율

제 5 절. 파일럿 플랜트에서 철석출량에 따른 인제거와 미생물 활성도 분석

현장 파일럿플랜트에서 철판의 전기분해로 인해 석출되는 철염에 의한 인 제거 효율을 조사하기 위해서 2차년도에서는 1차년도에서 실행한 실험조건과 다르게 적용전압(V)과 적용전류(A), 두 철판의 간격과 침수면적을 조정할 수 있게 실험 장치를 설치, 운전하였으며 철석출량에 따른 인제거 효율과 함께 최적 인제거를 위해 요구되는 포기조내 철유지량을 도출하기 위하여 적용전압 및 전류, 철판접촉면적 및 간격등의 조건을 결정하기 위한 연구를 수행하였다.

한편, 유입수 유기물부하량에 따른 유기물제거 특성, 유입수성상파악 및 전압

에 따른 미생물 활성도를 조사하기 위해 주기적으로 산소섭취속도(Oxygen Uptake rate : $\text{kg O}_2/\text{kgMLVSS} \cdot \text{day}$)를 측정하였다.

1. 철의 전기분해

1차년도 실험실규모의 반응조를 운전하여 도출된 철석출영향조건을 설계기준으로하여 파일럿플랜트 운전초기에는 포기조내에 철판의 접촉면적을 100cm^2 로 하여 투입하였고, 두 철판의 간격은 초기 30cm로부터 시작하여 철석출속도를 조사하였다.

그림 5-85는 운전기간중 파일럿 플랜트의 포기조에 유지된 T-Fe의 농도를 나타낸 것이다. 두 철판에 적용되는 극은 자동 극전환기로 1시간 간격으로 전환시켰으며 유출되는 인농도와 포기조내 유지되는 T-Fe농도를 고려하여 단계적으로 3V(0.10A~0.12A), 6V(0.2A~0.32A)씩 전압을 상승시켰다. 철석출량이 증가하여 포기조내의 철농도가 9월 말경에 100mg/L까지 증가하였으나 유출수 PO_4 -P농도가 여전히 15~20mg/L로 높게 유지되었다.

낮은 철석출속도로 인해, 생성된 철염이 효과적으로 인을 제거할 수 없다고 판단되어 철석출속도를 결정하는 운전조건의 하나인 철판의 포기조와의 접촉면적을 200cm^2 로 증가시켰으며 두철판의 간격도 실험실운전조건과 같은 6cm로 좁혀서 유지하여 두 철판의 저항을 최대한 감소시켰다. 이로 인해 두 철판의 전류흐름이 원활하게 유지되어 0.32A를 유지하기 위한 전압조정범위는 6V에서 4V로 단축되었다. 그러나 9월 말부터 포기조내 철농도가 감소하는 경향을 나타내 전압을 8V, 전류를 0.45A로 승압시켰으나 10월 한달동안 계속 철농도가 감소하였다. 이에 여러 전압과 전류를 적용하여 포기조의 철농도를 증가시키려 하였으나 11월 초에는 포기조 철농도가 30mg/L로까지 떨어졌다. 이는 전류가 철판으로 직접 전달되지 않고 철판을 지지하고 있는 철구조물로 전류가 흘러 철판에서 철이 석출되지 못하였기 때문으로 사료된다. 또한 2달간 적용전

압과 전류가 매우 낮은 상태에서 포기조에 철판이 침적되어 있어 철용출이 원활하게 이루어 지지않아 철판표면이 불균등하게 부식되고 슬러지가 표면에 흡착되어 철의 전기분해작용을 방해한 것으로 판단된다.

한편, 파일럿플랜트를 운전하면서 유입수 및 유출수의 철농도를 측정한 결과 유출수 철농도는 평균 1.29mg/L로 낮게 나타났으며, 유입수 철농도는 15.59mg/L로 유출수 농도에 약 13배이상 유입되는 것으로 나타났다. 이는 유입폐수가 양돈농가로부터 양돈농가 집수로, 관거등을 통하여 집수되는 과정에서 철을 함유한 물질들과 접촉하여 철이 용출되었거나 사료성분중에 철의 농도가 높아 양돈폐수에 섞여 배출되어 생물반응조에 유입되는 철농도가 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단된다.

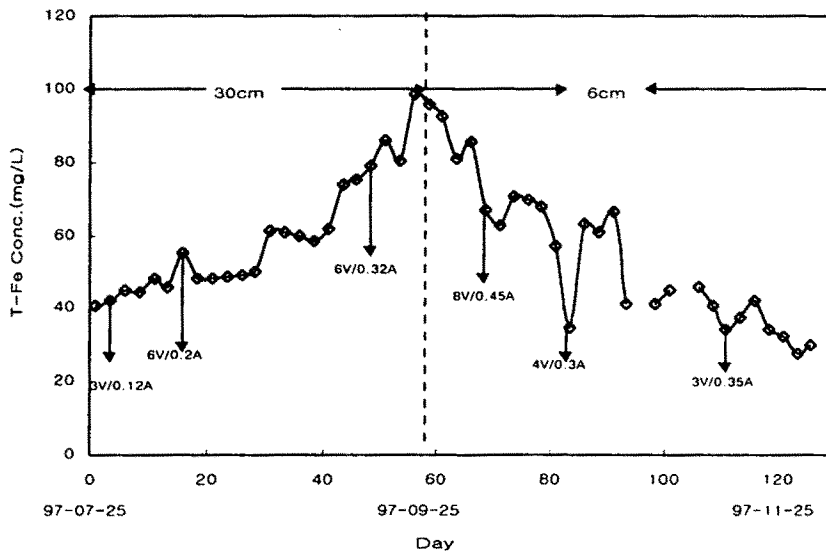


그림 5-85. 파일럿 플랜트 운전기간동안 포기조의 T-Fe농도

2. 인제거

파일럿 플랜트 운전 초기에는 수리학적 체류시간변동에 따라 인부하량의 변화가 심하게 나타났는데 그림 5-86에서 보는바와 같이 유입수 T-P의 농도는 64mg/L~270mg/L 범위로 유입되어 불규칙하였으며 9월 30일경부터는 조금씩 안정화되는 경향을 보여 평균 102mg/L로 비교적 안정된 수준을 유지하였다. 유출수의 T-P농도는 7~9월까지의 평균 38mg/L를 나타냈으나 9월 20일부터는 평균 10mg/L로 낮게 유출되었다.

그림 5-87에 PO_4 -P의 농도를 나타냈는데 역시 유입수량에 따라 변화가 심하게 나타났으며 운전기간중 유입농도범위는 5~47mg/L를 나타냈으며 평균 25mg/L로 유입되었다. 유출수의 PO_4 -P의 농도는 9월말까지는 불규칙적이었으나 10월 부터는 5mg/L이하의 수준으로 일정하게 유출되었다.

운전기간동안 유입수의 평균 PO_4 -P/T-P비는 0.2정도로 나타나 유입수 중에 입자상 인의 함유비가 매우 높아 유입수의 입자상 인농도가 포기조에서 가용화되면서 유출수의 높은 용존성 인농도를 보이곤 하였다.

철봉이 투입된 후 유출수 T-P 농도는 9mg/L~50mg/L의 농도범위를 나타내 앞으로 철봉의 전기분해속도를 높일 필요성이 대두되었다. 1997년 10월에 6cm 간격에 3V ~ 4V, 0.25A ~ 0.35A 조건에서 유출수 T-P 농도가 20이하로 감소하는 경향을 나타내 비교적 만족스러웠으나 10월초의 포기조의 T-Fe농도가 40mg/L정도로 낮게 유지되었음에도 유출수의 T-P제거 효율이 80%이상을 나타내는 것으로 보아 유출수의 TSS제거에 따른 감소가 큰 것으로 사료되며 방류수 기준인 8mg/L를 충족시킬수 있도록 전류를 중심으로 지속적으로 실험이 진행되었다.

한편, 무산소와 호기조의 용존성 인농도는 20mg/L로 비슷한 수치를 나타내 두 반응조간 완전혼합이 진행되고 있는 것으로 판단된다. 하지만 1차년도와 비교할 때 유출수 PO_4 -P의 농도가 5mg/L이하로 감소시켜야 하기 때문에 보다 많

은 철석출량이 요구된다 하겠다. 그림 5-88은 파일럿플랜트 운전기간 동안 포기조내 T-Fe농도를 측정하여 인제거시 요구되는 철량을 나타낸 것으로 일일 1mg T-P을 제거시키는데 포기조내에 유지되어야 할 T-Fe량을 T-P제거효율과 관계를 통해서 최적 철석출량을 도출할 수 있다.

1차년도에서 T-P제거효율을 90%이상 달성하기 위해서는 일일 단위 1mg의 T-P를 제거하는데 포기조에 유지되어야 할 T-Fe량은 0.4 (mg T-Fe released/mg T-P removed/day)로 나타났지만 2차년도 파일럿 플랜트 운전결과, 85%의 T-P제거 효율을 보이기 위한 단위 mg 인제거량 대 T-Fe량의 비가 약 0.2mg T-Fe released/mg T-P removed/day로 1차년도 보다 낮았으나 비슷한 T-P제거율을 나타내었는데 이는 파일럿 플랜트 유출수의 T-P농도가 1차년도 유출수 T-P농도 10mg/L보다 2배이상 더 높았기 때문으로 판단된다.

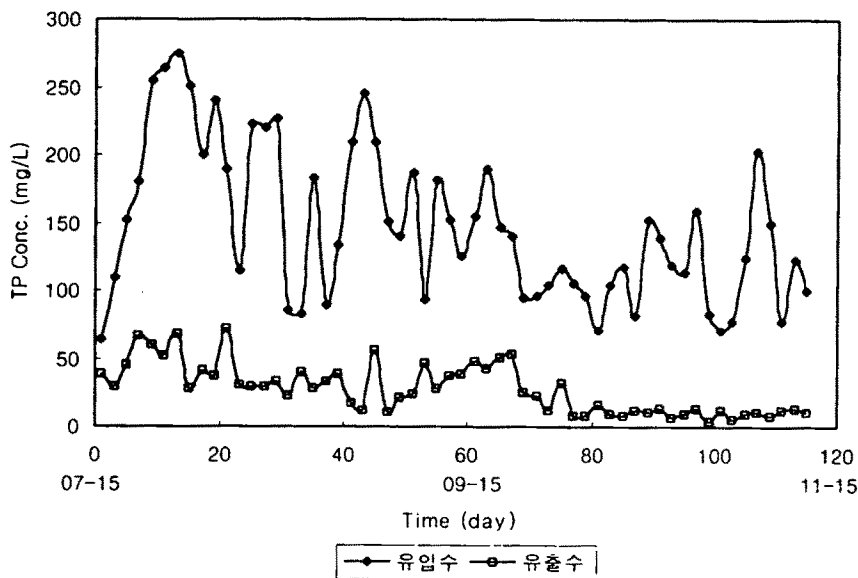


그림 5-86. 파일럿 플랜트 운전기간중 유입수 및 유출수의 T-P농도

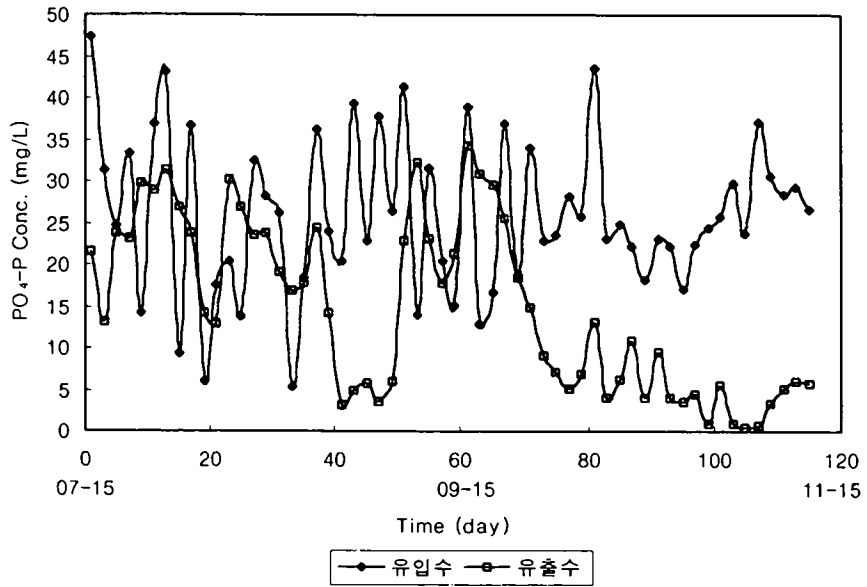


그림 5-87. 파일럿 플랜트 운전기간중 유입수 및 유출수의 PO₄ -P 농도

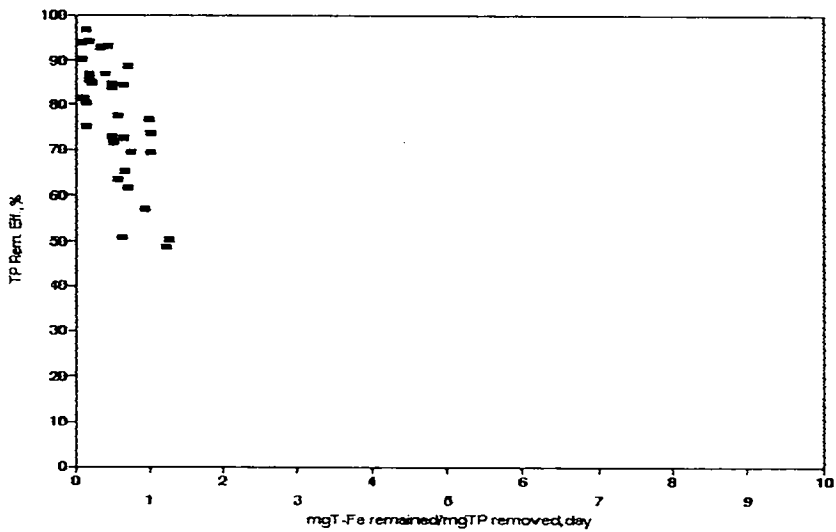


그림 5-88. 파일럿플랜트 운전중 일일 단위T-P제거량당 반응조내 유지되어야 할 철량

3. 미생물활성도

전기분해로 석출된 철염은 미생물활성도를 향상시켜 유기물 및 질산화속도를 향상시키는 것으로 나타나 본연구에서는 현장 유입수 유기물부하량 조건에 따라 미생물이 산소를 소모하는 속도(OUR)를 측정하였다. 파일롯 플랜트 운전결과 질산화반응이 억제될 경우 회복되는데 걸리는 기간이 철봉이 투입되지 않은 반응조 보다 높게 나타나 철염에 의한 유기물제거뿐만 아니라 질산화반응에 효과적이라는 것을 알수 있어 이에 대한 보충연구가 고려되어야 할 것으로 판단된다. 7월 중순이후부터 수행된 산소섭취율은 그림 5-89와 같이 F/M 비에 따라 뚜렷한 산소섭취율의 차이는 나타나지 않으나 F/M 비가 약 0.45kgTCODcr/kg MLVSS day ~ 0.75kgTCODcr/kgMLVSS day 일 때 산소섭취율은 0.15kgO₂/MLVSS day ~ 0.4kgO₂/MLVSS day로 나타났다. 그림 5-90은 CODcr 용적부하에 따른 산소섭취율을 나타낸 것으로 유기물 부하가 3.3kg TCODcr/m³/day 일 때 산소섭취율은 0.15kgO₂/kg MLVSS/day로 나타났으며 유기물부하가 5.3kg TCODcr/m³/day 일 때 산소섭취율은 1.08kgO₂/kgMLVSS/day을 나타내 부하에 비례하는 결과를 보여주고 있다. OUR은 유입수 수량변화에 따른 유기물부하량 변동시 미생물이 유기물을 섭취하는 속도를 평가하는 척도로 이용되기 때문에 향후 지속적으로 유기물부하량에 따른 산소섭취율을 측정하였다. 사진 5-5 ~ 5-8은 파일롯 플랜트 운전기간동안 출현했던 미생물들의 사진이다. 원생동물들인 Phodophrya, Vorticella, Epystilis, Trachelophylum 등은 일반활성슬러지법에서 용존산소가 높고 유기물부하가 일정할 때 많이 출현하는 미생물들로서 파일롯 플랜트 운전초기에 많은 수가 보였으나 파일롯 플랜트가 정상화되고 질산화, 탈질화가 원활히 진행되면서 사진 5-9, 5-10과 같이 원생동물들의 수가 줄어들었다. 이는 축산폐수의 성장, 철의 전기분해로 석출된 철염이 포기조에 높은 농도로 존재하여 미생물의 환경이 변화되었기 때문으로 판단되며 사진 9와 10에 보이는 검은 점들은 석출된 철로 판단된다.

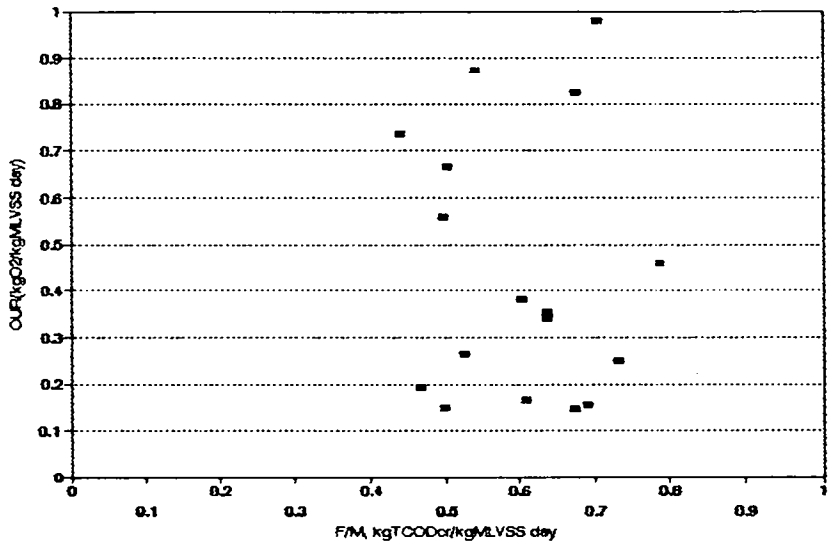


그림 5-89. 파일럿플랜트 운전기간 동안 F/M비에 대한 미생물의 산소섭취율

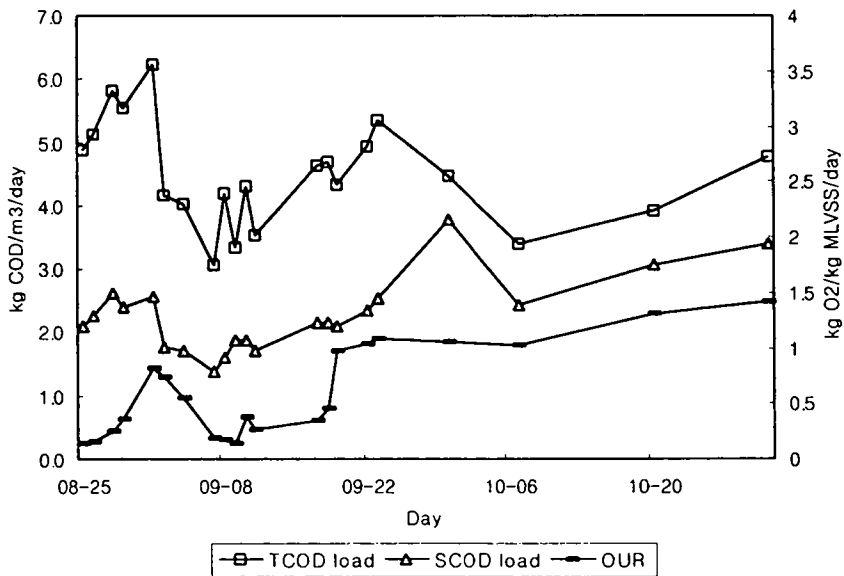


그림 5-90. 파일럿 플랜트 운전기간동안 CODcr용적부하에 따른 OUR



사진 5-5. 파일럿 플랜트 운전초기 포기조에 존재한 *Phodophrya*

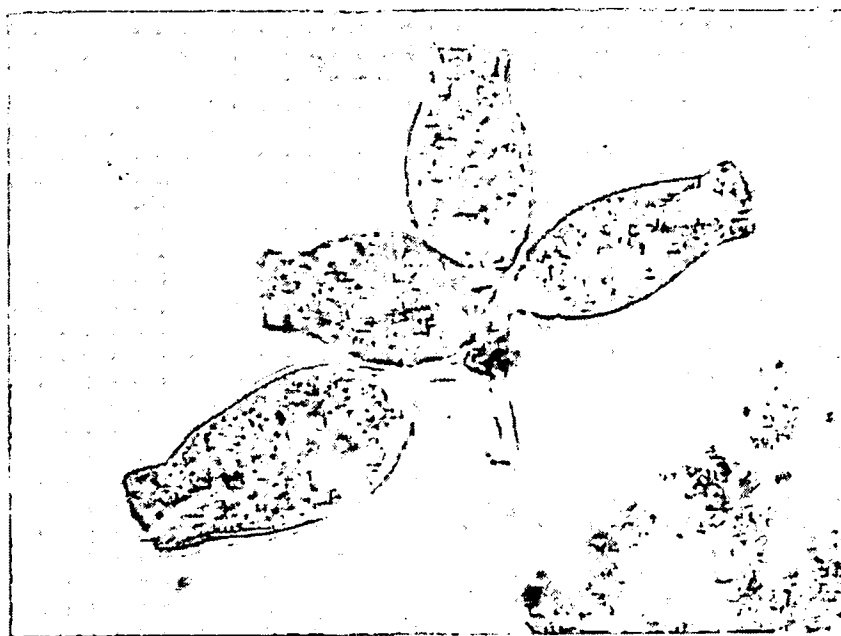


사진 5-6. 파일럿 플랜트 운전초기 포기조에 존재한 *Epystilis*

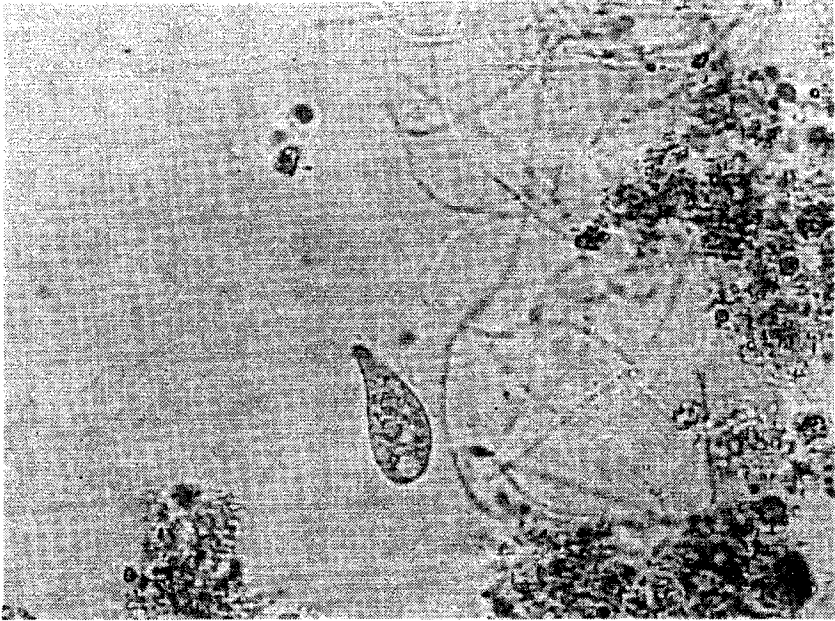


사진 5-7. 파일럿 플랜트 운전초기 포기조에 존재한 *Trachelophylum*



사진 5-8. 파일럿 플랜트 운전초기 포기조에 존재한 *Vorticella*

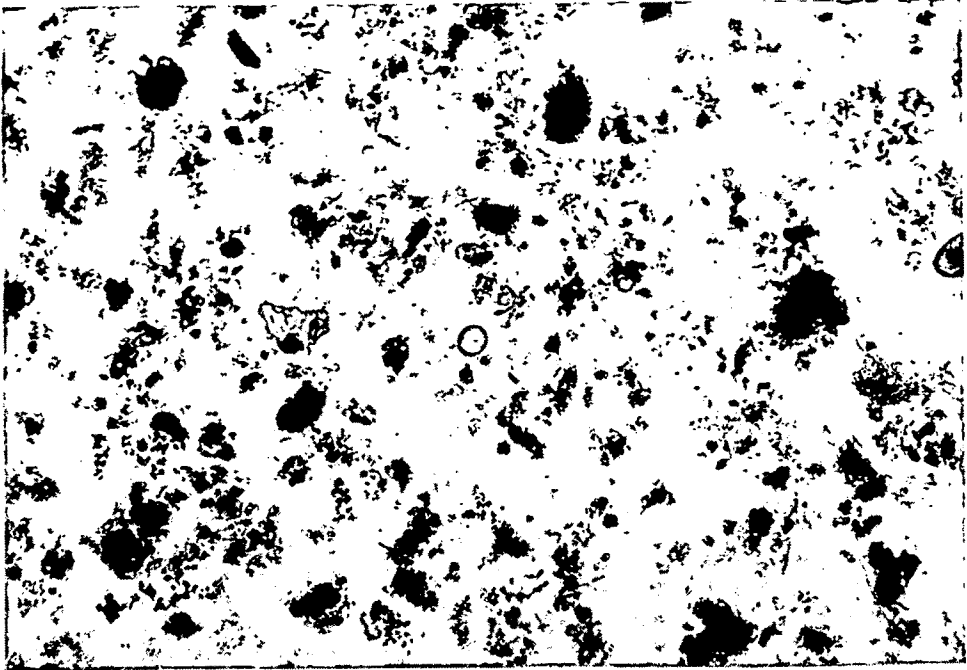


사진 5-9. 파일럿 플랜트 운전기간동안 미생물 사진

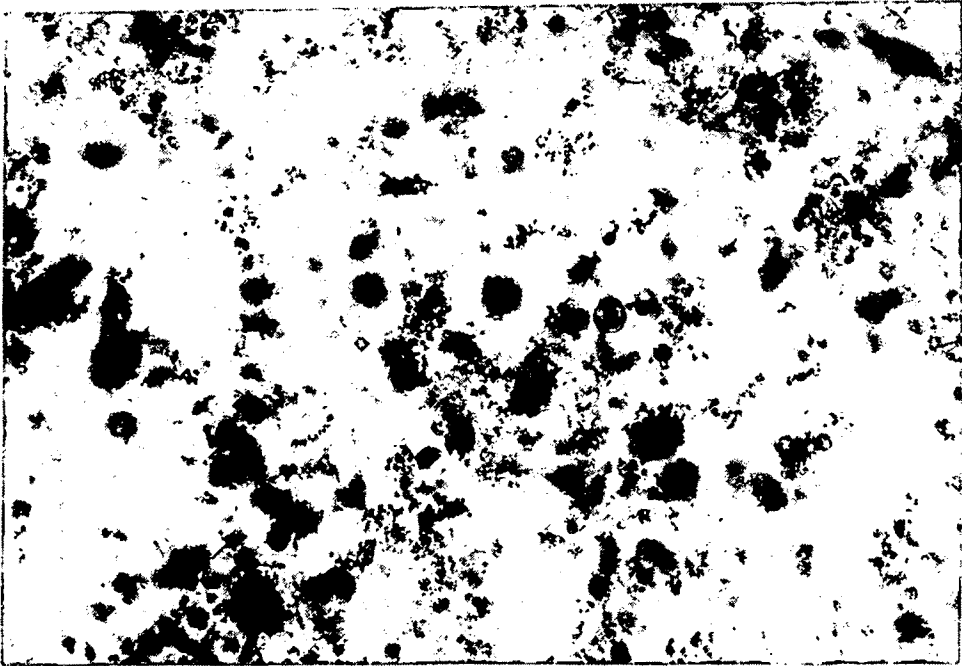


사진 5-10. 파일럿 플랜트 운전기간동안 미생물 사진

제 6 절. 철의 석출양상과 철판의 지속기간을

연장하기 위한 조건도출

철판의 전기분해로 석출되는 철염의 발생량은 수리학적체류시간, 미생물 체류시간, 철판의 간격, 철판의 침수면적, 철판에 적용된 전압 및 전류, 철판의 청소상태 그리고 극전환 주기등에 따라 철석출량이 달라지므로 3차년도와 연계하여 최대의 효율을 얻을수 있는 조건을 찾았다. 특히 패러데이의 전기분해법칙에 의하면 석출되는 철량은 전류와 시간의 곱에 비례한다고 알려져 있어 전류에 중점을 두고 연구하였다.

본 연구에서는 유입수량을 변화시켜가면서 초기 30cm철판간격에 각각 100cm²의 면적을 적용하여 포기조내 T-Fe의 농도가 높아졌으나 철석출속도가 매우 느리게 진행되어 효과적으로 인이 제거되지 않았다. 따라서 철판의 간격을 6cm로 줄이고 표면적을 200cm²정도로 증가시켜 철석출량을 빠르게 하였으나 너무 낮은 전류와 철판의 표면상태가 고르지 못해 예상했던 것 보다는 포기조내 철량이 증가하지 않았다. 전압을 일정하게 하고 철판의 간격을 감소시킴에 따라 저항이 감소하여 전류가 쉽게 흐르기 때문에 동일 전압하에서도 높은 전류값을 나타내어 그만큼 철석출량은 증가한다. 1997년 10월, 철판은 6cm 이격시켜 3V~4V(0.25A~0.35A)하에서 철판을 전기분해시키고 있다.

철판의 분해기간을 연장하기 위한 연구는 1차년도에서 과도한 철염이 오히려 유출수 고형물을 증가시키고 또한 색도를 유발하기 때문에 최소량의 철염으로 최대 인제거를 달성하기위해 철판의 간격과 전압을 조정하면서 운전하고 있다. 또한 3차년도와 연계하여 최대 인제거를 위한 적정 전압, 전류, 철판면적 및 철석출량을 구하고 효율적으로 철을 석출시킬수 있는 조건을 도출하여 현장에서 적용할수 있도록 하였다.

제 7 절. 결론

1. 유입수의 C/N비 및 입자상 유기물질의 농도가 질산화와 탈질에 미치는 영향을 분석한 결과, 유입수의 입자상 유기물질을 용존유기물질로 전환할 경우 탈질율의 향상과 질산화반응을 원활하게 유도할 수 있음을 예상할 수 있었다. 본 2차년도에서는 고품질농도, 발효조 온도, 발효기간, pH등이 돈분발효에 미치는 영향을 연구하였다. 돈분의 혼합비가 20%인 발효조에서, 발효온도가 15℃, 25℃, 35℃, 45℃로 증가됨에 따라 단위g VSS감소에 따른 TVFAs의 생성량은 0.03gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.14gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.3gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.39gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타나 유기산 생성량은 온도가 증가될수록 높게 나타났으며, 25℃, 35℃, 45℃로 운전된 반응조의 TVFAs생성계수 Y의 증가율은 15℃로 운전된 경우보다 각각 560%, 260%, 145%가 증가되었으며, 고품질 농도 5%, 10%, 20%로 운전된 반응조의 생성계수 Y의 증가율은 고품질 혼합비 1%로 운전된 경우보다 각각 100%, 132%, 118%증가된 것으로 나타났다. 또한 발효조의 온도를 25℃로 유지하고 초기pH를 5와 10으로 조절하여 실험한 결과 TVFAs 생성량은 각각 0.08gTVFAs produced/gVSS destroyed, 0.19gTVFAs produced/gVSS destroyed로 나타나 초기 pH가 높은 반응조에서 생성율이 조금 높은 것으로 나타났다. NH₄-N와 인의 생성량은 유기산생성량보다 매우 적은 양이므로 생물학적 탈질공정에서 발효액 투여는 NH₄-N 및 인 부하량 증가에 큰 영향은 미치지 않을 것으로 사료된다.
2. 유기산 생성공정에서 pH가 운전에 미치는 영향은 미비하였으며, 고품질농도는 높을수록, 운전온도도 높을수록 유기산생성율은 높은 것으로 나타났다. 그러나 운전온도 35℃와 45℃를 비교해볼 때 온도상승에 비해 유기산생성율증가폭이 크지 않아 돈분발효조는 35℃로 운전하는 것이 효율적이라고 사료된다.

3. 유기산 발효조들에서 생성된 TVFAs종류는 주로 Acetic acid, Propionic acid, Butyric acid, Valeric acid, Caproic acid로 나타났다. 특히 Acetic acid, Propionic acid, Butyric acid가 전체유기산의 90%를 차지하는 것으로 나타났다.
4. 탈질반응에 요구되는 외부탄소원으로 양돈폐수와 돈분발효액을 사용하여 탄소원이 탈질반응속도에 미치는 영향을 회분식 반응조를 운전하여 실험하였다. 초기 SCODcr/NO₃⁻-N비가 2.4~4.1내외로 운전된 경우 발효액을 이용한 탈질속도는 4.38~7.07mgNO₃⁻-N/gMLVSS/hr로 나타나 양돈폐수만을 이용한 경우의 2.67~3.44mgNO₃⁻-N/gMLVSS/hr보다 높게 나타나 돈분 발효액이 생물학적 탈질공정에서 탄소원으로 유용하게 이용될 수 있음이 판명되었다.
5. 회분식 탈질반응조 온도를 15, 25, 30℃로 운전한 경우 탈질반응 완료는 15, 12, 6시간내에 이루어졌으며 초기 SCODcr/NO₃⁻-N비를 3이상으로 운전한 경우 탈질속도는 반응조 온도에 따라 각각 2.40~3.90mgNO₃⁻-N/gMLVSS/hr, 6.1~7.6mgNO₃⁻-N/gMLVSS/hr 및 14.4~15.8mgNO₃⁻-N/gMLVSS/hr로 나타나 온도가 증가됨에 따라 탈질속도도 크게 증가하였으며 반응시간은 크게 단축되는 것으로 나타났다.
6. 연속식 무산소~호기반응조의 내부반송율을 100%~900%, 유입수 C/N비를 1~5.5, SRT를 6일~15일 까지로 조정하면서 운전한 결과 유입수 C/N가 동일한 경우에는 질소제거효율은 내부반송율이 증가할수록 약간 증가하는 경향을 나타내었으며, 유입수 C/N비가 5.4 (5200mgSCODcr/960mgTKN)로 높아도 내부반송율을 약 300%로 낮게 유지한 경우에는 총질소제거효율이 70%로 나타나, C/N비 3.3 (3474mgSCODcr/1070mgTKN), 내부반송율을 700%로 유지한 반응조의 총질소제거효율 91%보다 낮게 나타났다. 이는 유입수의 C/N

비의 증가를 위해 입자상 유기물농도를 증가시킴으로 인해 오히려 질산화 반응이 억제되었기 때문으로 사료된다.

유입수 C/N비가 높게 유지되어도 내부반송율이 낮을 경우 질소제거효율 면에서는 유입수의 C/N비를 낮추고 내부반송율을 증가시킨 경우보다 질산화 반응이 억제되어 탈질효율이 감소되는 결과를 나타내어 유입수 C/N비에 따라 반송율이 적절히 선택되어 운전되어야 할 것이다. 적정 운전조건은 연속식 반응조에서 내부반송율을 700%로 유지하고 유입수의 SCOD_{cr}/TKN비가 약 3일 때 TKN 부하량 $0.7\text{kg TKN/m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 총질소제거효율은 약 90%정도 달성되는 것으로 나타났다. HRT를 1.5일로 유지한 무산소-호기공정에서 유입수의 TKN 부하량이 $0.7\text{kg TKN/m}^3 \cdot \text{day}$ 인 경우 총질소제거효율을 90% 이상 얻기 위해서는 유입수의 SCOD_{cr}/TKN비를 3이상, 내부반송율은 약 700%로 유지되어야 함을 알수 있었다.

7. HRT를 12~24시간, 내부·외부반송율을 각각 200%, 유입수 C/N비를 2.0~3.0으로 유지하여 운전한 파일럿 플랜트 운전결과, 유입수 NH₄-N 부하량은 최소 $1.0\text{kgTKN/m}^3 \cdot \text{day}$ 이하로 유지되어야 95%이상의 질산화효율을 달성할 수 있었으며 NO₂⁻-N의 축적은 나타나지 않았다. 유입수의 TCOD_{cr}농도범위는 900~4200mg/L를 나타내 변화가 심하였으나 적용된 운전조건에서 90%의 제거효율을 얻을수 있었다. 유출수의 평균 TN농도는 90mg/L로 나타나 89%의 총질소 제거효율을 나타내었다.

8. 파일럿 플랜트 운전기간동안 유입수의 평균 T-P농도는 177mg/L이었으며, 철분을 투입한 후 유출수 T-P농도는 평균 27.7mg/L로 나타났다. 철판간격 6cm, 적용전압 3V에서 0.35A의 전류를 통과시키며 운전된 경우 포기조 철농도는 90mg/L를 나타냈고 유입수와 유출수 T-P농도는 각각 150mg/L, 10mg/L

이하로 나타나 약93%의 제거율을 나타냈다.

실험실규모의 무산소-호기 반응조 운전결과, T-P농도가 약 200mg/L일 때 T-P제거율을 90%이상 유지하기 위해서는 단위 mg T-P제거당 철석출량이 약 0.4mg T-Fe released/mg T-P removed이 요구되는 것으로 나타났으며 유입수의 PO₄-P농도가 40mg/L의 경우에 제거율을 85%이상 유지하기 위해서는 2.5mg T-Fe released/mgPO₄-P removed가 요구되는 것으로 나타났다.

여 백

제 6 장 철의 전기분해를 이용한
축산폐수의 질소·인
제거공정개발(3차년도)

여 백

제 6 장. 철의 전기분해를 이용한 축산폐수의 질소·인제거 공정개발(3차년도)

3차년도에서는 1차년도에서 운전된 연속식 무산소-호기공정의 반응조를 운전하여 도출한 결과를 이용하여 2차년도에 설계, 제작된 파일럿플랜트를 운전하여 다음과 같은 연구를 수행하였다. 반응조의 수리학적체류시간과 고형물질 체류시간 변화에 따른 유기물, 질소 및 인제거효율을 분석하여 최적 운전조건을 도출하였으며 내부반응을 변화에 따른 질소제거효율을 분석했으며 적용된 전류에 따른 인제거효율을 분석하여 인제거를 위한 최적 전류량과 철판용출면적을 도출하였다. 1차년도 실험실규모의 반응조를 운전하여 도출된 슬러지 발생량 예측식과 실제 현장 파일럿플랜트에서 발생하는 슬러지 발생량을 비교하였으며 철의 전기분해에 의하여 생성된 슬러지의 탈수성을 분석하였다. 또한 미생물동정 및 미생물활성도를 측정하였으며 위의 결과를 바탕으로 질소·인에 대한 물질수지식을 작성하였다.

3차년도 연구수행내용은 다음과 같다.

1) 온도 변화에 따른 질소 및 인제거 영향

2차년도 현장 파일럿플랜트 운전은 1997년 7월중부터 정상적으로 운전되어 비교적 낮은 암모니아 부하량에 적합한 운전조건이 도출되었다. 특히, 계절적 온도 변화에 따른 생물학적 질소제거에 대한 연구가 미비한 것으로 사료되어 이를 위해 유입수의 암모니아 농도가 비교적 높은 농도로 일정하게 유입되는 겨울철에 온도저하에 따른 질산화효율을 측정하고 탈질효율에 대한 연구를 중점적으로 수행하려 하였으나 1997년 11월 초 소독약을 함유한 유입수가 유입되어 미생물을 사멸시켜 질산화반응이 전혀 진행되지 않았다. 따라서 파일럿플랜트를 이용한 실험계획을 변경하여 실험실 규모의 반응조 운전을 통하여

온도변화에 따른 질소제거효율에 대한 연구를 수행하였다.

2) 유기물질제거를 고려한 최적 HRT 및 SRT 운전조건 도출

무산소·호기공정에서 전자공여체로 이용되는 유기물질은 생물학적으로 분해가 쉬운 유기물질 형태(RBDCOD)이므로 무산소조에서 이용되지 않는 유기물질이 호기반응조에서 미생물 기질 합성에 필요한 에너지원으로 이용되지 않거나 또는 완전히 산화분해되지 않을 경우 최종 유출수의 BOD 증가요인으로 작용한다. 따라서 수리학적 체류시간과 고형물질체류시간 변화에 따른 유기물질 제거효율을 분석하여 유기물질 제거를 위한 최적 HRT 및 SRT 운전조건을 도출하였다.

3) 내부반송율에 따른 탈질효율 분석

2차년도 실험실규모의 무산소·호기공정 반응조를 운전하여 도출된 탈질반응에서 반송율은 유입 유량대비 70, 유입수의 C/N비는 3이상으로 나타났다. 그러나 이러한 운전조건은 양돈폐수의 성상 변화에 따라 매우 다양하게 변화될 수 있으므로 현장 파일럿플랜트의 조건에 적합한 운전조건을 도출할 필요성이 요구되었다. 이를 위하여 실험실 규모의 반응조 운전 결과로부터 도출된 내부반송률의 검증실험을 위하여 파일럿플랜트에서 내부반송율 변화에 따른 질산화 및 탈질효율에 대한 연구를 수행하였다.

4) 전류변화에 따른 인제거

1차년도 실험실규모의 활성슬러지반응조를 운전한 결과 총인 제거효율을 80%이상 얻기 위해서는 단위 mg 인제거당 1.5mg의 철이 요구되는 결과를 얻었고 2차년도 무산소·호기공정의 반응조 운전결과 85%이상의 총인 제거효율을 얻기 위해서는 단위 mg 인제거당 0.75-2.5mg 철이 요구되는 결과를 근거로 3차년도 파일럿플랜트의 무산소·호기공정에 철의 전기분해를 적용하여 실험실

규모의 결과를 검증하고 인제거효율을 얻기 위하여 요구되는 적용전류, 철판 용출면적을 도출하였다.

5) 슬러지발생량 및 탈수성분석

대상폐수인 양돈폐수는 유입수 고형물질 농도가 매우 높아 잉여슬러지 발생량이 매우 높을 것으로 판단된다. 따라서 발생한 잉여슬러지의 적정처리가 전체 양돈폐수의 처리에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되며 잉여슬러지의 적정 처리를 위한 시설설계를 위해 잉여슬러지의 발생량 산정은 매우 중요하다 하겠다. 1차년도에서 도출된 미생물생성계수(Yield Coefficient) 및 내생감소계수(Endogenous decay coefficient)를 이용하여 제안된 슬러지발생량 예측식을 이용하여 산정된 잉여슬러지 양과 실제 현장 파일럿플랜트에서 발생한 잉여슬러지량을 비교 분석하여 제안된 식의 효용성에 대해 검증하였다. 정확한 슬러지 발생량 산정은 차후 잉여슬러지 처리에 대한 기본 자료로 이용될 수 있다. 또한 재래식 활성슬러지공정에서 발생한 잉여슬러지에 철염을 투여한 후 탈수성을 분석한 자료와 철의 전기분해에 의해 생성된 전염 슬러지와 비교 분석하여 철의 전기분해에 의해 석출된 철이 슬러지 탈수성에 미치는 영향을 분석하였다.

6) 미생물 활성도 및 동정

1차년도 및 2차년도 실험 결과로부터 철의 전기분해로 활성슬러지 반응조의 미생물의 활성에는 전혀 영향을 미치지 않고 오히려 유기물질제거 및 질산화율을 향상시킬 뿐만 아니라 슬러지 침강성을 향상시키고 처리수의 색도와 악취를 반응조에서 저감시키는 효과를 나타내었다. 파일럿플랜트 이러한 현상을 검증하기 위해 운전기간동안 포기조내 슬러지의 미생물 활성도는 미생물의 산소섭취율(Oxygen Uptake Rate)을 측정하여 관찰하였으며 또한 미생물 동정도 실시하였다.

제 1 절. 온도 변화에 따른 질소 제거효율

1. 서론

2차년도 현장 파일럿플랜트 운전은 1997년 7월중부터 정상적으로 운전되어 비교적 낮은 암모니아 부하량에 적합한 운전조건이 도출되었다. 특히, 계절적 온도 변화에 따른 생물학적 질소제거에 대한 연구가 미비한 것으로 사료되어 이를 위해 유입수의 암모니아 농도가 비교적 높은 농도로 일정하게 유입되는 겨울철에 온도저하에 따른 질산화효율을 측정하고 탈질효율에 대한 연구를 중점적으로 수행하려 하였으나 1997년 11월 초 소독약을 함유한 유입수가 유입되어 미생물을 사멸시켜 질산화반응이 전혀 진행되지 않았다. 따라서 파일럿플랜트를 이용한 실험계획을 변경하여 실험실 규모의 반응조 운전을 통하여 온도변화에 따른 질소제거효율에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

현장 파일럿플랜트에서 온도변화에 따른 질소, 인 및 유기물질 제거효율을 분석하기 위하여 1997년 12월 1일부터 실험을 수행할 예정이었으나 이 시기에 일부 축산농가의 소독으로 인해 독성물질 포함된 양돈폐수가 유입되어 생물반응조내 질산화미생물이 사멸되어 질산화반응이 진행되지 않아 1997년 11월 14일경 경기도 소재 K 하수처리장의 반응슬러지 1000L를 채취하여 현장 파일럿플랜트의 포기조에 투입하여 질산화 반응을 유도하였으나 겨울철의 반응조 온도가 10℃ 이하로 유지되는 날이 많아 질산화반응이 정상화되지 않았다. 현장 파일럿플랜트에서 실험을 수행하기 어려워 실험계획을 변경하여 온도조절이 가능한 냉장고안에 실험실규모의 반응조 3set를 설치하여 실험을 수행하였다. 또한 온도를 20℃로 유지한 대조반응조 1set도 동시에 운전하였다. 온도저하가 질소 제거효율에 미치는 영향과 질소제거를 위한 부하량을 산정하기

위하여 당해연도에서 반응조 온도는 각각 20℃, 17℃, 15℃, 13℃ 10℃ 및 7℃ 등의 운전조건에서 각각 약 35일간을 운전한 후에 다음 온도조건으로 변경하여 운전하였고 각각의 온도에서 SRT 변화에 따른 질소 제거효율도 분석하였다. 운전초기 SRT를 10일, 20일, 30일로 유지하려 하였으나 SRT를 30일로 유지한 반응조의 MLSS농도가 15000mg/L를 넘게 유지되어 침전지에서의 슬러지 부상이 심하여 운전하기가 불가능하였다. 따라서 온도가 조절된 반응조 3대의 고형물질체류시간은 반응조 순서대로 10일, 15일, 20일로 운전되었으며 대조 반응조의 경우 15일로 운전하였다. 이때 각각의 온도에서 운전된 반응조들의 효율을 분석하기 위하여 온도 변경후 유출수의 농도가 안정된 후의 수집된 자료를 사용하였다. 일반적으로 유출수의 암모니아 농도가 210mg/L이상이 되면 암모니아의 독성으로 인하여 질산화가 되지 않는 것으로 알려져 있기 때문에 (The removal of nitrogen compounds from wastewater by Halling Sorenson, 1993) 향후 각 온도조건에서 유출수의 암모니아 농도가 약200mg/L이상으로 상승하면 온도에 의한 영향으로 간주하여 실험 중단을 계획하였다.

실험에 사용된 유입수는 현장 파일럿플랜트에 유입되는 양돈폐수를 채취하여 사용하였다. 실험실 규모 반응조는 무색투명한 아크릴로 제작하였으며 원통형 무산소반응조의 용량은 5L이며 무산소상태를 유지하기 위해 반응조 상단에 원통형 덮개를 설치하였으며 반응조내 미생물과 유입수 및 반송 슬러지와의 원활한 접촉을 위해 교반기를 설치하여 교반속도를 약 70rpm으로 유지하였다. 호기 반응조의 기포가 직접 닿지 않는곳에 직경 6mm인 파이프를 설치하여 호기 반응조의 혼합액이 무산소 반응조로 반송되도록 하였다.

호기 반응조는 포기조와 침전지 사이에 칸막이(Baffle)를 설치하여 각각 5L와 2L로 분리되어 있다. 포기조의 중앙 하단에 공기압축기(Air compressor)에 의한 미세 산기관을 사용하여 DO 2mg/L이상을 유지하기 위한 충분한 산소공급과 슬러지가 완전 혼합되도록 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

가. 반응조 온도가 20℃로 운전된 경우

반응조 온도가 20℃로 운전된 무산소·호기공정에서 SRT 변화에 따른 질소 및 인제거효율에 미치는 영향을 분석한 결과는 표 6-1에 나타내었다. 실험기간동안 20±2℃로 운전된 반응조의 경우 유입수 TCODcr/TKN 및 SCODcr/TKN비는 각각 3.3과 1.8내외로 유지되었고 호기반응조 용적대비 평균 유기물부하량은 1.82kg TCODcr/m³·d이었다. 유입수의 평균 TSS에 의해 나타나는 유기물량 즉 단위 mgTSS가 나타내는 입자상 유기물 농도비는 1.03mg TCODcr/mgTSS로 매우 높은 것으로 나타났다. 그리고 운전기간동안 평균 MLSS 농도는 반응조 순서대로 7020mg/L, 7100mg/L 및 7089mg/L 내외로 유지되어 각 반응조에 적용된 SRT 변화에 따른 MLSS농도 차이는 미비하였다. 이때 MLVSS/MLSS비는 각각 0.73, 0.63 및 0.65로 나타났다.

유입수의 평균 TSS 농도는 1230mg/L이었으며 유출수 농도는 반응조 순서대로 120mg/L, 121mg/L, 101mg/L로 나타나 약 91%이상의 제거효율을 나타내었다. 그림 6-1은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCODcr의 농도변화를 나타낸 것으로 운전초기 유출수 농도는 높게 나타났지만 차츰 정상상태에 도달한 후 일정한 경향을 보였다. 유입수의 평균 TCODcr과 SCODcr 농도는 각각 2735mg/L와 1462mg/L로 나타났으며 유출수의 평균 TCODcr농도는 반응조 순서대로 328mg/L, 341mg/L 및 329mg/L로 나타나 87%이상의 제거효율을 나타냈다. SCODcr의 제거효율은 반응조 순서대로 각각 79%, 77%, 77%로 나타냈다. TBOD₅의 제거효율은 모든 반응조에서 98% 이상으로 높게 나타났다. 본 실험에 적용된 20℃의 온도조건에서는 SRT 변화에 따른 유기물 제거효율의 차이는 매우 미비하였다.

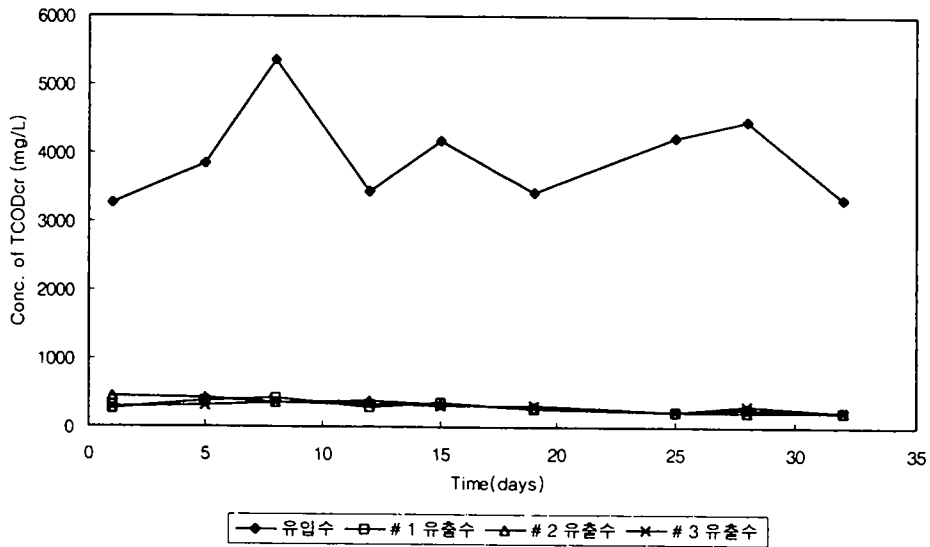


그림 6-1. 반응조 온도가 20℃로 유지된 운전기간동안
유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화

그림 6-2는 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TKN 농도변화를 나타낸 것으로 운전초기 유출수 농도가 높게 나타났으나 정상상태에 도달후 부터 유출수 농도가 안정적으로 낮게 나타났다. 유입수 평균 TKN 농도는 822mg/L로 유입되어 호기성 반응조 용량대비 0.54kgTKN/m³·day의 TKN 부하량을 나타냈다. 유출수의 평균 TKN 농도는 반응조 순서대로 62mg/L, 80mg/L 및 78mg/L로 제거효율은 각각 92%, 90% 및 90%로 나타나 반응조 온도가 20℃로 운전된 조건에서는 질산화반응이 원활하게 진행되었다. SNR (Specific nitrification rate)은 SRT가 10, 15, 20일로 증가됨에 따라 0.102mgTKN/mgMLVSS·d, 0.097mgTKN/mgMLVSS·d 및 0.096mgTKN/mgMLVSS·d로 SRT에 따른 차이는 미비하였다. 이때 SNR은 유입되는 TKN농도에서 유출되는 TKN농도 차이를 포기조의 MLVSS와 HRT로 나누어서 계산되었다. 차후 반응조 온도를 17℃, 15℃, 13℃, 10℃ 및 7℃로 유지되며 운전된 실험결과를 이용한 SNR을 위와 같이 계산하였다.

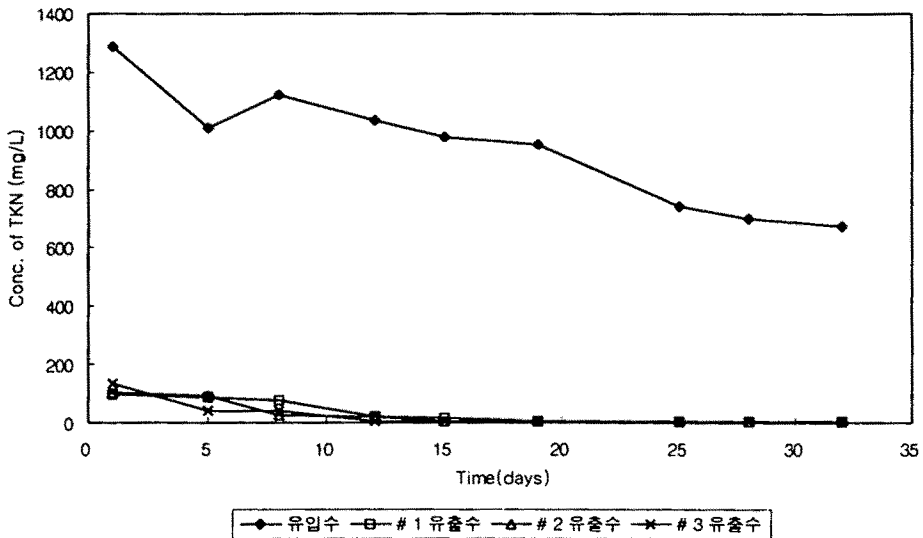


그림 6-2. 반응조 온도가 20℃로 유지된 운전기간동안
유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화

그리고 유출수의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도는 반응조 순서대로 17mg/L, 10mg/L 및 9mg/L로 나타났으며 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 132mg/L, 134mg/L 및 132mg/L로 높게 나타난 것은 유입수의 C/N비가 원활한 탈질반응이 진행되기에는 충분하지 않았기 때문으로 사료된다. 이와 같이 반응조 온도가 20℃로 운전된 경우 온도에 의한 질산화반응에 미치는 영향은 미비하였다.

그림 6-3은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TN의 농도변화를 나타낸 것으로 모든 반응조에서 유출수는 안정적으로 나타났다. 유입수 평균 TN 농도는 824.5mg/L로 유입되어 유출수 평균 TN농도는 211mg/L, 224mg/L 및 219mg/L로 나타나 제거효율은 반응조 순서대로 74%, 73%, 73%로 나타났다. 이때 단위 mg TN제거당 소비되는 mgSCOD량은 각각 1.89, 1.89 및 1.87로 나타나 적용된 온도 범위내에서 SRT 변화에 따른 제거효율의 차이는 미비하였다. 이때 단위 mgTN 제거당 소비되는 mgSCOD량은 유입되는 SCODcr농도에서 유출되는 SCODcr농도 차이값을 유출수에서 제거되는 TN 농도로 나누어 환산한 값이며 차후 실험에

서 같은 방법으로 계산하여 결과를 분석한 것이다. 또한 SDNR(Specific Denitrification Rate)은 반응조 순서대로 각각 $0.07\text{mgN/mgMLVSS} \cdot \text{d}$, $0.088\text{mgN/mgMLVSS} \cdot \text{d}$ 및 $0.086\text{mgN/mgMLVSS} \cdot \text{d}$ 로 Panzer(1980)가 보고한 $0.05\text{--}0.4\text{mgN/mgMLVSS} \cdot \text{d}$ 의 범위내로 나타났다. 이때 계산된 SDNR값은 유입되는 TKN농도에서 유출되는 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도를 빼고 이를 무산소조의 MLVSS와 무산소조 HRT로 나누어 계산된 값이며 슬러지 생성에 소비된 질소량은 무시하고 계산된 값이다. 차후 적용된 온도에서 진행된 실험결과를 이용하여 SDNR산정은 위와 같이 계산하였다. 이와 같이 반응조 온도가 20°C 로 운전된 경우 온도에 따른 질산화 및 탈질에 미치는 영향은 미비한 것으로 나타났다. $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 28mg/L 로 유입되어 반응조를 거친 후 각각 49mg/L , 49mg/L , 48mg/L 로 유출되어 오히려 증가되는 경향을 보였는데 이는 유입수의 입자상물질에 포함된 인이 반응조내 체류하는 동안 가용화 현상으로 인해 인이 용출되었기 때문으로 사료된다.

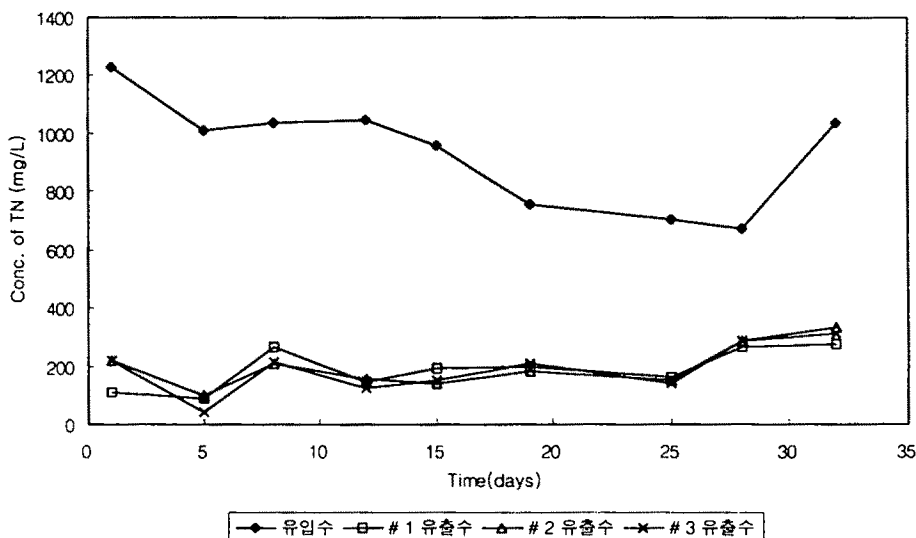


그림 6-3. 반응조 온도가 20°C 로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화

표 6-1. 반응조 온도가 20℃로 운전된 무산소·호기공정의 실험결과

반응조 항목	No. 1	No. 2	No. 3
SRT, day	10	15	20
HRT, day	1.5		
내부 반송율, (유입유량 대비 Q)	7.0		
C/N (SCODcr/TKN) ratio	1.8		
TSS inf. (mg/L)	1230	1230	1230
eff. (mg/L)	120	121	101
MLSS (mg/L)	7020	8100	9589
MLVSS/MLSS	0.73	0.63	0.65
TCODcr inf. (mg/L)	2735	2735	2735
eff. (mg/L)	328	341	331
R, E (%)	(88)	(87)	(88)
SCODcr inf. (mg/L)	1462	1462	1462
eff. (mg/L)	301	328	329
R, E (%)	(79)	(77)	(77)
TCODmn inf. (mg/L)	468	468	468
eff. (mg/L)	152	160	116
R, E (%)	(67)	(65)	(75)
SCODmn inf. (mg/L)	316	316	316
eff. (mg/)	109	112	116
R, E (%)	(65)	(66)	(63)
TBOD5 inf. (mg/L)	2600	2600	2600
eff. (mg/L)	26	35	30
R, E (%)	(99)	(98)	(99)
TN inf. (mg/L)	824.5	824.5	824.5
eff. (mg/L)	211	224	219
R, E (%)	(74%)	(73%)	(73%)
TKN inf. (mg/L)	822	822	822
eff. (mg/L)	62	80	78
R, E (%)	(92)	(90)	(90)
NO ₂ -N inf. (mg/L)	1.6	1.6	1.6
eff. (mg/L)	17	10	9
NO ₃ -N inf. (mg/L)	0.9	0.9	0.9
eff. (mg/L)	132	134	132
PO ₄ -P inf. (mg/L)	28	28	28
eff. (mg/L)	49	49	48

나. 반응조 온도가 17℃로 운전된 경우

반응조 온도가 17℃로 운전된 무산소·호기공정에서 SRT 변화에 따른 질소 및 인제거효율에 미치는 영향을 분석한 결과는 표 6-2에 나타내었다. 실험기 간동안 유입수 TCOD_{cr}/TKN 및 SCOD_{cr}/TKN비는 각각 8.26과 2.8내외로 유지되어 원활한 탈질반응을 일으키기 위해 충분한 C/N비가 유지되었다. 이때 평균 유기물용적 부하량은 4.54kg TCOD_{cr}/m³·d이었다. 유입수에 포함된 입자상 고형물질은 대부분이 유기물질로 1mg TSS는 3.1mgTCOD_{cr}로 나타났고 TBOD₅/TCOD_{cr}비가 0.36으로 나타나 입자상 유기물질중 난분해성 유기물질이 상당부분 차지하고 있는 것으로 나타났다. 그리고 운전기간동안 평균 MLSS 농도는 반응조 순서대로 7021mg/L, 8610mg/L 및 10200mg/L 내외로 유지되어 각 반응조에 적용된 SRT 변화에 따라 MLSS농도도 증가하였고 대조반응조의 평균 MLSS농도는 7560mg/L로 유지되었다. 이때 모든 반응조에서 MLVSS/MLSS비는 0.69-0.73내외이었다.

유입수의 평균 TSS 농도는 1450mg/L로 유입되어 유출수 농도는 반응조 순서대로 98mg/L, 122mg/L 및 152mg/L이며 대조반응조의 유출수 평균 TSS농도 110mg/L로 나타났다. SRT가 증가됨에 따라 포기조내의 높게 유지된 슬러지가 침전조에서 유출되어 유출수의 TSS농도에 영향을 미친 것으로 사료된다. 그림 6-4는 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCOD_{cr}의 농도변화를 나타낸 것으로 운전초기에는 20℃에서 17℃로 낮추었기 때문에 20℃로 운전될 때의 영향으로 유출수 농도가 낮게 유출되다 차츰 높아지는 경향을 볼 수 있었다. 유입수의 평균 TCOD_{cr}과 SCOD_{cr} 농도는 각각 6811mg/L와 2306mg/L로 나타났고 유출수의 평균 TCOD_{cr}농도는 반응조 순서대로 409mg/L, 345mg/L 및 444mg/L로 나타나 93%이상의 제거효율을 나타냈으며 SCOD_{cr}의 제거효율은 반응조 순서대로 각각 87%, 91%과 88%로 나타났다. 대조반응조의 유출수 평균 TCOD_{cr} 및 SCOD_{cr}는 각각 343mg/L 및 232mg/L로 제거효율은 95% 및 90%로 나타나 반응조 온도가 17℃로 운전된 경우의 유기물제거효율의 차이는 미비하였다. 또한 TBOD₅의 제

거효율은 모든 반응조에서 99% 이상으로 높게 나타났다. 반응조 온도가 17℃로 운전된 조건에서도 20℃로 운전된 결과와 마찬가지로 SRT 및 온도변화에 따른 유기물 제거효율의 차이는 매우 미비하였다.

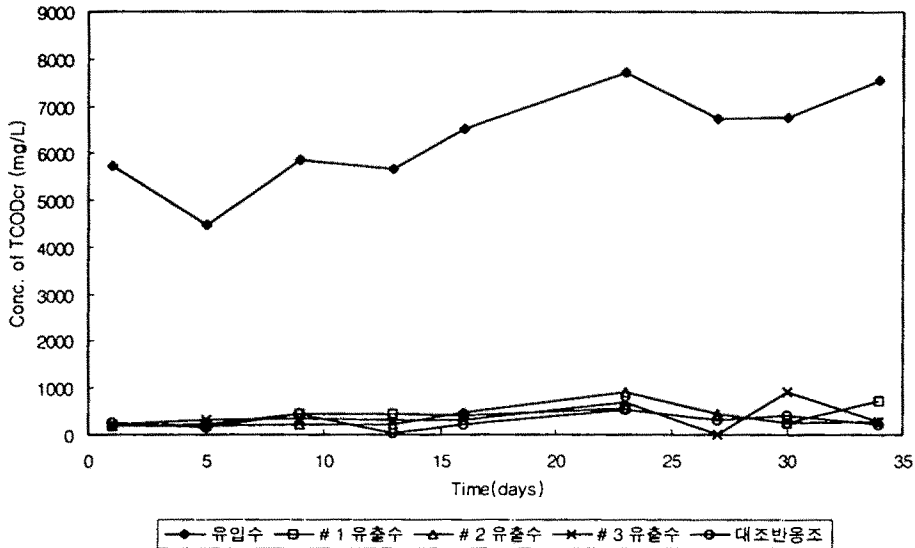


그림 6-4. 반응조 온도가 17℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TCODcr 농도변화

그림 6-5는 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TKN의 농도변화를 나타낸 것으로 운전기간동안 유출수의 농도가 안정적으로 나타났다. 유입수 평균 TKN 농도는 823mg/L로 유입되어 호기성반응조 용량대비 0.54kgTKN/m³·day의 TKN 용적부하량을 나타냈다. 유출수의 평균 TKN 농도는 반응조 순서대로 61mg/L, 14mg/L 및 10mg/L로 나타나 제거효율은 각각 93%, 98% 및 99%로 나타났고 대조반응조의 유출수 평균 TKN 농도는 16mg/L로 98%의 제거효율을 보여 반응조 온도가 17℃로 유지되어 운전된 경우도 20℃의 운전결과에서 처럼 질산화반응이 원활히 진행되었다. 또한 SNR (Specific nitrification rate)은 SRT가 10, 15, 20일로 증가됨에 따라 0.1mgTKN/mgMLVSS·d, 0.088mgTKN/mgMLVSS·d 및

0.075mgTKN/mgMLVSS · d로 나타났고 20℃로 운전된 대조반응조에서는 0.104mg TKN/mgMLVSS · d로 나타나 반응조 온도가 17℃로 운전될 때 SRT가 증가됨에 따라 SNR이 감소한 것은 높은 슬러지 농도 때문으로 사료된다. 그리고 유출수의 NO₂-N 농도는 반응조 순서대로 19mg/L, 1mg/L 및 39mg/L이며 대조반응조의 경우 19mg/L로 나타났다. 또한 NO₃-N 농도는 반응조 순서대로 138mg/L, 197mg/L 및 148mg/L며 대조반응조는 192mg/L로 나타났다.

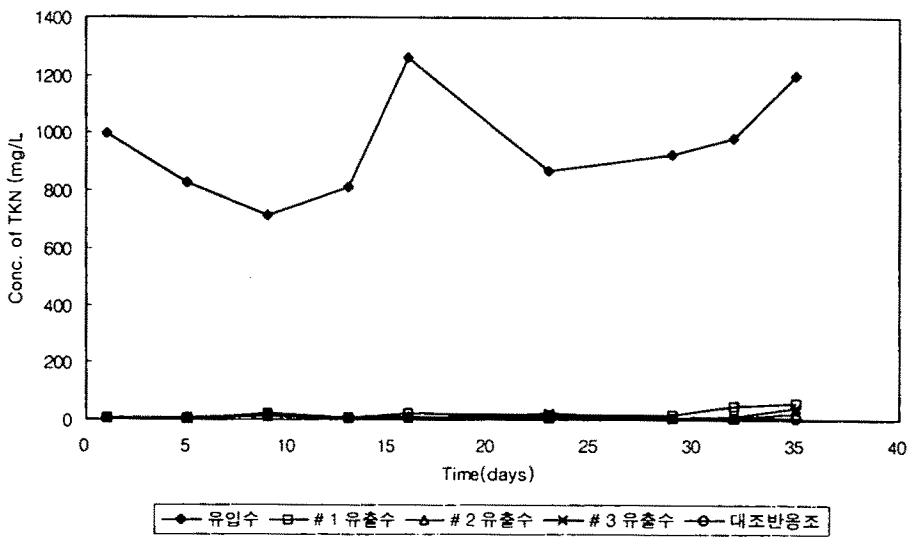


그림 6-5. 반응조 온도가 17℃로 유지된 운전기간동안
유입수 및 각 반응조의 유출수의 TKN 농도변화

그림 6-6은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TN의 농도변화를 나타낸 것으로 운전초기 갑작스런 온도저하로 인하여 유출수의 TN농도가 불규칙적으로 높게 유출되었으나 운전경과 15일부터는 안정적으로 나타났다. 유입수 평균 TN 농도는 824mg/L였으며 유출수 평균 TN농도는 반응조 순서대로 218mg/L, 212mg/L 및 199mg/L며 대조반응조의 경우 227mg/L로 나타나 제거효율은 각각 74%, 75%, 76% 및 73%로 나타났다. 이때 단위 mg TN제거당 소비되는 mgSODD량

은 각각 3.32, 3.42 및 3.26으로 나타났고 대조반응조의 경우 3.47로 적용된 온도 범위내에서 SRT 및 온도 변화에 따른 제거효율의 차이는 미비하였다. 이때 반응조 순서대로 SDNR(Specific Denitrification Rate)는 각각 0.079mgN/mgMLVSS · d, 0.067mgN/mgMLVSS · d 및 0.058mgN/mgMLVSS · d며 대조반응조의 경우 0.077mgN/mgMLVSS · d로 나타나 고형물체류시간이 증가할수록 SDNR이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 SRT가 길어질수록 무산소조에 미생물 농도가 증가하여 탈질미생물의 양이 증가하였기 때문으로 사료된다.

반응조 온도가 17℃로 운전된 경우도 20℃로 운전된 경우와 동일하게 유출수의 TKN농도가 낮게 나타나 완전한 질산화반응이 일어난 반면 유출수 NO₃-N 농도가 높게 나타나 완전한 탈질반응은 일어나지 않았다. 이처럼 완전한 탈질반응이 일어나지 않는 것은 유입수의 C/N의 부족에 의한 원인으로 사료된다. 이는 대조반응조에서도 유출수 NO₃-N의 농도도 여타반응조와 비슷한 192mg/L를 나타내고 있는 것으로부터 추측할 수 있다.

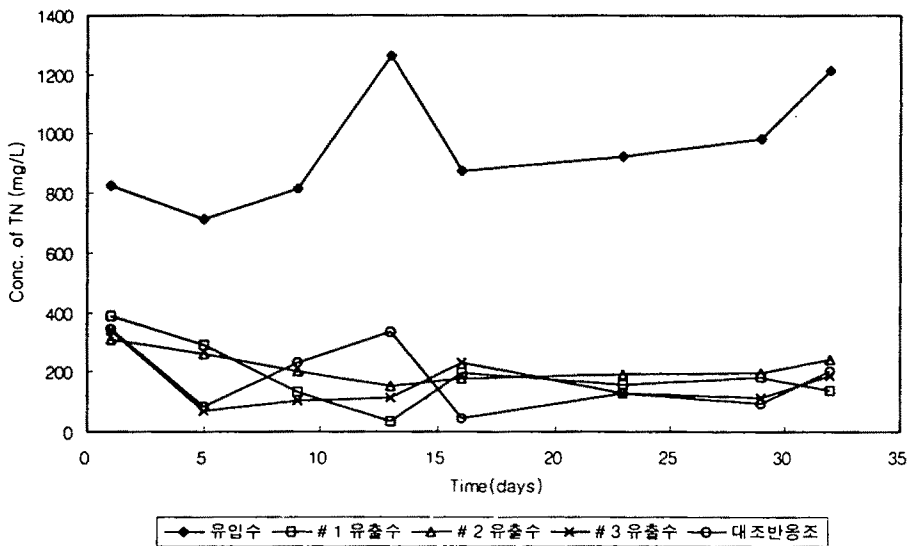


그림 6-6. 반응조 온도가 17℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TN 농도변화

PO₄-P 농도는 30mg/L로 유입되어 반응조를 거친 후 각각 40mg/L, 38mg/L, 39mg/L로 유출되어 오히려 증가되는 경향을 보였는데 이는 유입수의 입자상물질에 포함된 인이 반응조내 체류하는 동안 가용화 현상으로 인해 인이 용출되었기 때문으로 사료된다. 대조반응조의 유출수 PO₄-P 농도는 39mg/L로 나타나 SRT에 따른 인제거효율에는 차이가 미비하였다.

표 6-2. 반응조 온도가 17℃로 운전된 무산소·호기공정의 실험결과

반응조 항목	No. 1	No. 2	No. 3	대조반응조
SRT, day	10	15	20	15
HRT, day	1.5			
내부 반송율, (유입유량 대비 Q)	7			
C/N (SCODcr/TKN) ratio	2.8			
TSS inf. (mg/L)	1450	1450	1450	1450
eff. (mg/L)	98	122	152	110
MLSS (mg/L)	7021	8610	10200	7560
MLVSS/MLSS	0.73	0.71	0.71	0.69
TCODcr inf. (mg/L)	6811	6811	6811	6811
eff. (mg/L)	409	345	444	343
R.E (%)	(94)	(95)	(93)	(95)
SCODcr inf. (mg/L)	2306	2306	2306	2306
eff. (mg/L)	295	211	269	232
R.E (%)	(87)	(91)	(88)	(90)
TCODmn inf. (mg/L)	1296	1296	1296	1296
eff. (mg/L)	271	202	215	227
R.E (%)	(79)	(84)	(83)	(82)
SCODmn inf. (mg/L)	646	646	646	646
eff. (mg/L)	209	206	166	169
R.E (%)	(67)	(68)	(74)	(74)
TBOD5 inf. (mg/L)	2480	2480	2480	2480
eff. (mg/L)	21	14	17	14
R.E (%)	(99)	(99)	(99)	(99)
TN inf. (mg/L)	824	824	824	824
eff. (mg/L)	218	212	199	227
R.E (%)	(74%)	(75%)	(76)	(73%)
TKN inf. (mg/L)	823	823	823	823
eff. (mg/L)	61	14	12	16
R.E (%)	(93)	(98)	(99)	(98)
NH ₄ -N inf. (mg/L)	800	800	800	800
eff. (mg/L)	55	10	11	7
R.E. (%)	(93)	(99)	(99)	(99)
NO ₂ -N inf. (mg/L)	0.93	0.93	0.93	0.93
eff. (mg/L)	19	1	39	19
NO ₃ -N inf. (mg/L)	2.65	2.65	2.65	2.65
eff. (mg/L)	138	197	148	192
PO ₄ -P inf. (mg/L)	30	30	30	30
eff. (mg/L)	40	38	39	39

다. 반응조 온도가 15℃로 운전된 경우

반응조 온도가 15℃로 무산소·호기공정의 실험결과는 표 6-3에 나타냈다. 17℃로 운전된 반응조의 운전조건과 유사하게 유입수 TCODcr/TKN 및 SCODcr/TKN 비는 각각 9.5 및 2.4 내외였다. 그리고 반응조내 MLSS 농도는 6906mg/L, 7893mg/L, 8500mg/L로 유지되었으며, 대조 반응조의 MLSS농도는 7603mg/L 내외로 나타났다. 이때 유기물 용적부하량은 5.38kgTCODcr/m³·d로 나타났다.

유입수의 평균 TSS 농도는 4315mg/L였으며 유출수 농도는 반응조 순서대로 58mg/L, 71mg/L 및 87mg/L이며 대조반응조의 유출수 평균 TSS농도는 61mg/L로 나타났다. SRT가 증가됨에 따라 유출수의 TSS 농도가 약간 높게 나타난 것은 포기조내의 높게 유지된 슬러지가 침전조에서 유출되어 유출수의 TSS농도에 영향을 미친 것으로 사료된다. 그림 6-7은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCODcr 농도변화를 나타낸 것으로 운전기간동안 SRT가 20일로 운전된 반응조의 유출수가 특히 높게 나타났다. 이는 고농도로 유지된 반응조에서 슬러지 유출에 의한 영향으로 사료된다. 유입수의 평균 TCODcr과 SCODcr 농도는 각각 8077mg/L와 1983mg/L로 나타났고 유출수의 평균 TCODcr농도는 반응조 순서대로 487mg/L, 558mg/L 및 887mg/L로 각각 94%, 93% 및 90%의 제거효율을 나타냈다. SRT가 증가함에 따라 TCODcr의 제거효율은 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 포기조내 고농도 슬러지가 유출수에 포함되어 유출되었기 때문으로 사료된다. SCODcr의 제거효율은 반응조 순서대로 각각 85%, 86%과 84%로 나타났다. 대조반응조의 유출수 평균 TCODcr 및 SCODcr농도는 각각 302mg/L 및 202mg/L로 제거효율은 96% 및 89%로 나타나 반응조 온도가 15℃로 운전된 경우의 유기물제거효율의 차이는 미비하였다. 또한 유입수 평균 TBOD₅는 2850mg/L로 반응조 순서대로 각각 17mg/L, 21mg/L 및 21mg/L였으며 대조반응조의 경우 21mg/L로 모든 반응조에서 99%의 제거효율을 보였다. 이는 유입수

의 $TBOD_5 / TCOD_{cr}$ 의 비가 0.35로 나타나 난분해성 유기물질이 많이 포함되어 미생물에 의한 유기물 이용시 생물학적 분해 가능한 유기물을 우선적으로 사용하여야기 때문에 사료된다. 반응조 온도가 15℃로 운전된 조건에서도 20℃와 17℃로 운전된 결과와 마찬가지로 SRT 및 온도변화에 따른 유기물 제거효율의 차이는 미비하였다.

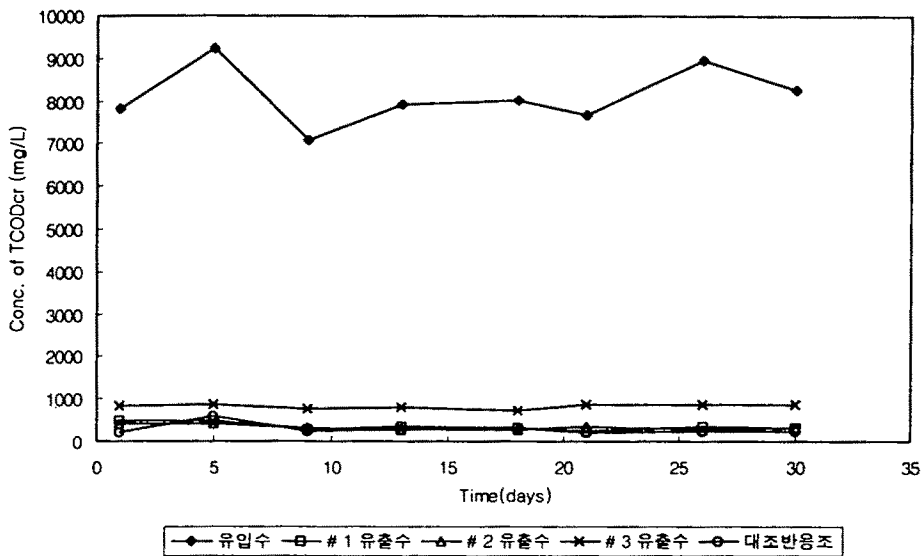


그림 6-7. 반응조 온도가 15℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TCODcr 농도변화

그림 6-8은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TKN의 농도변화를 나타낸 것으로 운전경과 15일경에 유입수 TKN농도가 높게 나타나 미생물 충격부하를 초래하여 유출수의 농도도 또한 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 유입수 평균 TKN 농도는 850mg/L였으며 $0.56\text{kgTKN}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 의 TKN 부하량을 나타냈다. 유출수의 평균 TKN 농도는 반응조 순서대로 35mg/L, 34mg/L 및 71mg/L로 나타나 제거효율은 각각 96%, 96% 및 92%로 나타났고 대조반응조의 유출수 평균

TKN 농도는 14mg/L로 96%의 제거효율을 보여 반응조 온도가 15℃로 유지되어 운전된 경우도 20℃ 및 17℃의 운전결과에서처럼 질산화반응은 원활히 진행되었다. 또한 SNR (Specific nitrification rate)은 SRT가 10, 15, 20일로 증가됨에 따라 0.1mgTKN/mgMLVSS · d, 0.09mgTKN /mgMLVSS · d 및 0.08mgTKN/mgMLVSS · d로 나타났고 20℃로 운전된 대조반응조에서는 0.066mgTKN/mgMLVSS · d로 나타나 반응조 온도가 15℃로 운전될 때 SRT가 증가됨에 따라 SNR이 감소한 것으로 나타났다. 이는 SRT가 증가함에 따라 포기조내 슬러지농도가 증가하여 유입되는 질소의 MLSS부하량이 감소하였기 때문으로 사료된다. 그리고 유출수의 NO₂-N 농도는 반응조 순서대로 9.5mg/L, 2.8mg/L 및 13.6mg/L였으며 대조반응조의 경우 0.1mg/L로 나타났다. 또한 NO₃-N 농도는 반응조 순서대로 66mg/L, 156mg/L 및 97mg/L며 대조반응조는 166mg/L로 나타났다.

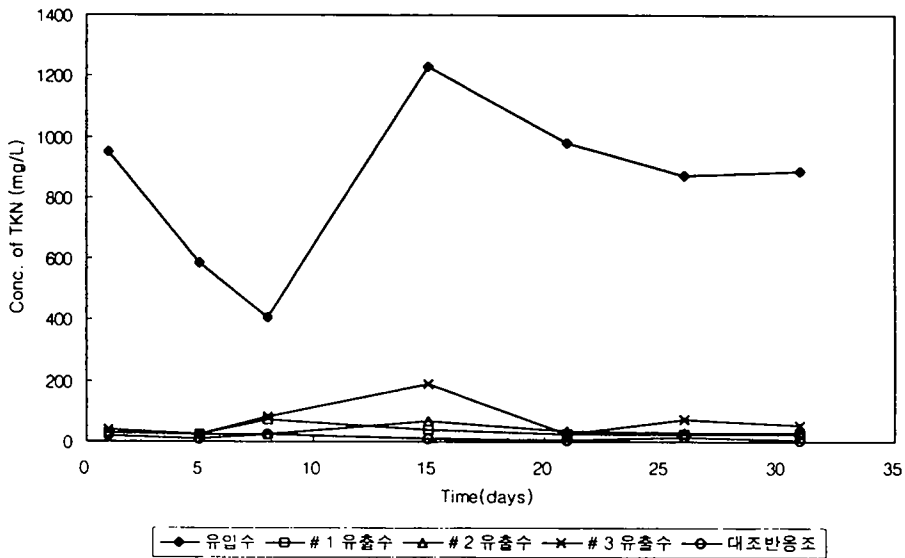


그림 6-8. 반응조 온도가 15℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TKN 농도변화

그림 6-9는 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TN의 농도변화를 나타낸 것이다. 유입수 평균 TN 농도는 854mg/L였으며 유출수 평균 TN농도는 반응조 순서대로 110mg/L, 192mg/L 및 181mg/L며 대조반응조의 경우 180mg/L로 나타나 제거효율은 각각 87%, 78%, 79% 및 79%로 나타나 온도에 따른 질소제거효율에는 차이가 미비하였다. 이때 단위 mg TN제거당 소비되는 mgSCOD량은 각각 2.27, 2.27 및 2.47로 나타났고 대조반응조의 경우 2.64로 적용된 온도 범위 내에서 SRT 및 온도 변화에 따른 제거효율의 차이는 미비하였다. 이때 반응조 순서대로 SDNR(Specific Denitrification Rate)는 각각 0.092mgN/mgMLVSS · d, 0.073mgN/mgMLVSS · d 및 0.066mgN/mgMLVSS · d며 대조반응조의 경우 0.074mgN/mgMLVSS · d로 나타나 SRT가 증가함에 따라 SDNR이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 무산소조내의 미생물량이 증가하여 탈질미생물의 비율이 증가하였기 때문으로 사료된다.

반응조 온도가 15℃로 운전된 경우 17℃와 유사하게 온도가 질산화 반응에는 큰 영향은 미치지 못했지만 유출수 TN중에 TKN이 차지하는 비율은 17℃에서 보다 증가하여 질산화 반응에 영향을 미치는 것으로 사료되며 탈질반응의 영향은 미비하였다.

PO₄-P 농도는 47mg/L로 유입되어 반응조를 거친 후 각각 25mg/L, 40mg/L, 39mg/L로 유출되어 오히려 증가되는 경향을 보였는데 이는 유입수의 입자상물질에 포함된 인이 반응조내 체류하는 동안 가용화 현상으로 인해 인이 용출되었기 때문으로 사료된다. 대조반응조의 유출수 농도는 53mg/L로 또한 유입농도보다 증가되었다.

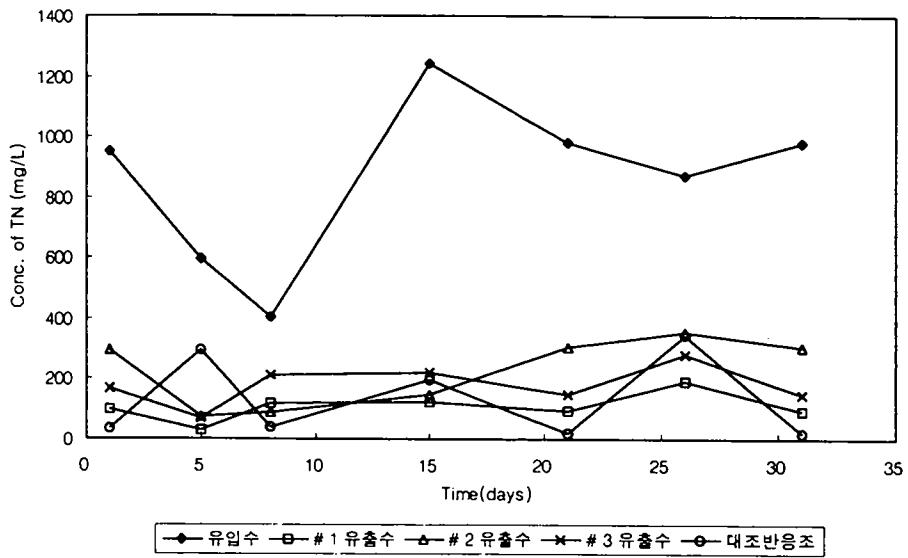


그림 6-9. 반응조 온도가 17°C로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화

표 6-3. 15℃로 운전된 무산소·호기공정의 실험결과

반응조 항목	No. 1	No. 2	No. 3	대조반응조
SRT, day	10	15	20	15
HRT, day	1.5			
내부 반응율, (유입유량 대비 Q)	7			
C/N (SCOD _{cr} /TKN) ratio	2.4			
TSS inf. (mg/L)	4315	4315	4315	4315
eff. (mg/L)	58	71	87	61
MLSS (mg/L)	6906	7893	8500	7603
MLVSS/MLSS	0.78	0.77	0.85	0.80
TCOD _{cr} inf. (mg/L)	8077	8077	8077	8077
eff. (mg/L)	487	558	887	302
R.E (%)	(94)	(93)	(90)	(96)
SCOD _{cr} inf. (mg/L)	1983	1983	1983	1983
eff. (mg/L)	296	280	318	202
R.E (%)	(85)	(86)	(84)	(89)
TCOD _{mn} inf. (mg/L)	711	711	711	711
eff. (mg/L)	323	342	345	211
R.E (%)	(55)	(52)	(52)	(71)
SCOD _{mn} inf. (mg/L)	545	545	545	545
eff. (mg/L)	225	258	262	158
R.E (%)	(59)	(53)	(52)	(71)
TBOD ₅ inf. (mg/L)	2850	2850	2850	2850
eff. (mg/L)	17	21	21	21
R.E (%)	(99)	(99)	(99)	(99)
TN inf. (mg/L)	854	854	854	854
eff. (mg/L)	110	192	181	180
R.E (%)	(87)	(78)	(79)	(79)
TKN inf. (mg/L)	850	850	850	850
eff. (mg/L)	35	34	71	14
R.E (%)	(96)	(96)	(92)	(98)
NH ₄ -N inf. (mg/L)	650	650	650	650
eff. (mg/L)	33	26	19	10
R.E (%)	(95)	(96)	(97)	(98)
NO ₂ -N inf. (mg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1
eff. (mg/L)	9.5	2.8	13.6	0.1
NO ₃ -N inf. (mg/L)	4.5	4.5	4.5	4.5
eff. (mg/L)	66	156	97	166
PO ₄ -P inf. (mg/L)	47	47	47	47
eff. (mg/L)	25	40	39	53

라. 반응조 온도가 13℃로 운전된 경우

반응조 온도가 13℃로 운전된 무산소·호기공정에서 SRT 변화에 따른 질소 및 인제거효율에 미치는 영향을 분석한 결과는 표 6-4에 나타내었다. 실험기간 동안 유입수 TCODcr/TKN비 및 SCODcr/TKN비는 각각 6.71과 1.2로 원활한 탈질반응에 요구되는 C/N(SCODcr/TKN)비인 3에는 미치지 못해 TN제거율이 낮게 나타날 것으로 예상되었다. 이는 반응조의 유입수로 사용하는 파일럿플랜트의 저류조의 대청소 및 여름철의 장마로 유입수가 희석되어 C/N비가 낮아졌으며, 질소 농도도 약간의 감소를 보였다. 이때 유기물 용적부하량은 $3.17\text{kgTKN}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 나타났다. 그리고 운전기간동안 적용된 SRT에 따른 평균 MLSS 농도는 4680mg/L, 5200mg/L 및 5744mg/L였으며, 대조반응조의 MLSS농도는 6720mg/L 내외로 유지되었다. 이때 반응조 온도가 20℃, 17℃ 및 15℃로 운전된 경우보다 MLSS농도가 낮아졌는데 이는 유입수의 TSS농도가 약간 낮아졌으며 온도저하로 인해 미생물성장이 억제되었기 때문으로 사료된다. MLVSS/MLSS비는 모든 반응조에서 0.77-0.82내외로 나타났다. 유입수의 평균 TSS 농도는 3677mg/L였으며 각 반응조의 유출수 농도는 반응조 순서대로 59mg/L, 70mg/L 및 81mg/L였으며 대조반응조의 경우 55mg/L로 나타났다. 그림 6-10은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TCODcr 농도변화를 나타낸 것으로 운전기간내내 유출수 농도가 낮게 유지되었다. 유입수 평균 TCODcr농도는 4756mg/L였고 유출수 농도는 각각 238mg/L, 282mg/L, 341mg/L로 나타났고 대조반응조의 경우 195mg/L로 나타나 모든 반응조에서 93%이상의 제거효율을 보였다. SCODcr의 제거효율은 반응조 순서대로 각각 81%, 78%, 69%이며 대조반응조의 경우 82%로 나타났다. 이처럼 반응조 온도가 20℃내외로 운전된 대조반응조에 비해 유기물질 제거효율이 낮게 나타난 것은 온도가 감소됨에 따라 미생물 활성이 저하되었기 때문으로 사료된다. 이때 유입수 평균 TBOD₅농도는 2712mg/L이었고 유출수 농도는 순서대로 각각 48mg/L, 44mg/L 및 64mg/L로

모든 반응조에서 97%이상의 제거효율을 보였다. 대조반응조의 유출수 TBOD₅ 농도는 21mg/L로 유출되어 99%의 제거효율을 보였다.

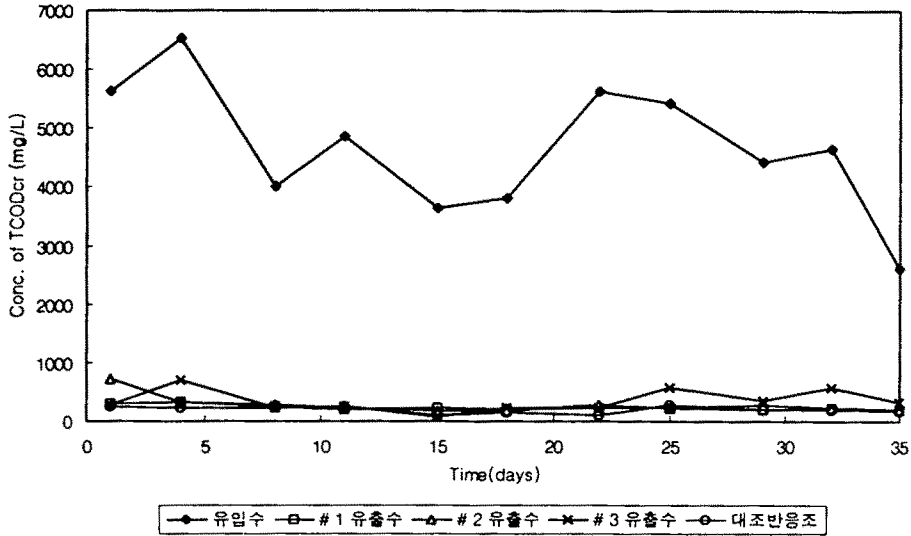


그림 6-10. 반응조 온도가 13℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화

그림 6-11은 운전기간동안 유입수와 유출수의 TKN 농도를 나타낸 것으로 유입수 평균 TKN농도는 704mg/L였으며 TKN 용적부하량은 0.46kg/m³·day이었다. 유출수 농도는 반응조 번호대로 58mg/L, 54mg/L, 67mg/L로 나타나 제거효율은 각각 92%, 92%, 90%로 나타나 SRT 변화에 따른 TKN 제거효율의 차이는 미비하였다. 반면 20℃로 운전된 대조 반응조의 경우 유출수 TKN농도는 22mg/L로 나타나 97%의 제거효율을 보여 반응조 온도가 13℃로 유지된 경우 유출수 TKN농도가 높게 나타난 것은 온도 저하에 따라 미생물활성이 저하되고 또한 질산화 미생물의 비율이 감소되었기 때문으로 사료된다. 온도저하에 따른 제거효율의 상당한 감소를 예상했으나 미비한 차이를 보인 이유는 원수가 무산소조를 통과하면서 유기물의 1차제거가 이루어져서 포기조내 독립영양미생물의 함량이

높기 때문에 사료된다. 적용된 실험조건에서 1mg의 MLVSS당 제거되는 mgTKN량은 SRT에 따라 각각 0.12mgTKN/mgMLVSS/d, 0.11mgTKN/mgMLVSS/d, 0.097mgTKN/mgMLVSS/d로 나타났으며 20℃로 유지하며 운전된 대조 반응조에서는 0.09mgTKN/mgMLVSS/d로 나타났다.

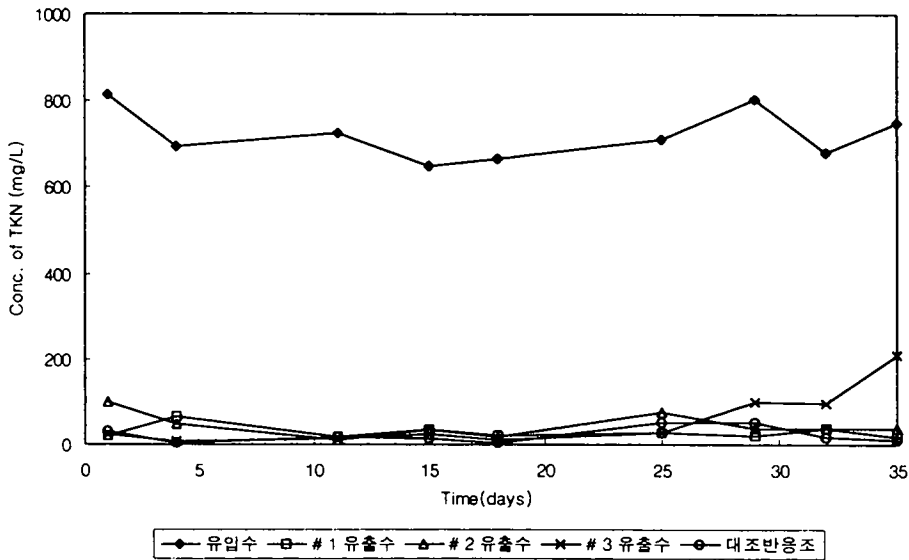


그림 6-11. 반응조 온도가 13℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화

그림 6-12는 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TN농도변화를 나타낸 것으로 모든 반응조에서 TN농도가 높게 나타난 것은 C/N비가 1.7내외로 유지되어 원활한 탈질반응이 진행되지 않아 NO₃-N의 농도가 높게 유출되었기 때문으로 사료된다. 운전기간동안 유입수 평균 TN농도는 708mg/L로 나타났고 유출수 평균 TN농도는 반응조 순서대로 219mg/L, 239mg/L 및 247mg/L로 나타나 각각 69%, 66% 및 65%의 제거효율을 보였다. 이때 대조반응조의 유출수 평균 TN농도는 218mg/L로 69%의 제거효율을 나타냈다. 이처럼 모든 반응조에서 TN제거효율이

낮게 나타난 것은 반응조 온도가 13℃로 유지된 경우에는 질산화반응의 억제
 로 TKN농도가 높게 나타났고 질산화된 NO₃-N이 C/N비의 부족에 의해 탈질반
 응이 진행되지 않고 유출되었기 때문으로 사료된다. 반응조 온도가 13℃로 유
 지될 때와 20℃로 운전된 대조반응조의 탈질효율의 차이는 미비하여 온도에
 따른 탈질반응에 영향은 미비하였다. 이때 단위 mgTN 제거당 소비되는 mgSCOD
 량은 반응조 순서대로 1.40, 1.40, 1.26 및 1.40로 나타나 대조반응조가 여타
 반응조에 비해 약간 낮게 나타났는데 이는 비슷한 질소제거율에서 20℃내외로
 운전된 대조반응조에서 유기물을 적게 소비하며 질소를 제거하는 것으로 나타
 났다. 또한 이때 SDNR은 반응조 순서대로 0.084mgN/mgMLVSS·d, 0.078mgN
 /mgMLVSS·d 및 0.070mgN/mgMLVSS·d였고 대조반응조의 경우 0.063mgN/
 mgMLVSS·d로 나타나 대조반응조에서 약간 낮게 나타났다. 유출수의 NO₂-N 농
 도는 15mg/L 이하로 매우 낮게 나타나 대부분 질산화가 이루어져 NO₃-N 농도
 로 전환됨을 알 수 있었으며 NO₃-N의 농도는 평균적으로 180mg/L로 나타나 탈
 질효율은 감소되는 것으로 나타났다.

이와 같이 반응조 온도가 13℃로 운전된 경우 17℃ 및 15℃로 운전된 경우
 보다 유출수 TN중에 TKN이 차지하는 비율이 증가하여 질산화반응에 미치는 영
 향이 15℃보다 증가한 것으로 사료된다. 반면에 유출수 TN중에 NO₃-N이 차지
 하는 비율이 감소하였다. 13℃로 운전된 반응조 및 대조반응조에서 NO₃-N농도
 는 비슷하게 유출되어 온도에 따른 탈질반응에 미치는 영향은 미비한 것으로
 판단된다.

PO₄-P 농도는 26mg/L로 유입되어 반응조를 거친 후 각각 20mg/L, 21mg/L,
 21mg/L로 유출되어 약간 감소되는 경향을 보였으며 대조 반응조에서는 32mg/L
 로 증가하였다. 이는 유입수의 입자상물질에 포함된 인이 온도가 낮은 반응조
 내 체류하는 동안 가용화 현상으로 인한 인의 용출이 활발하지 못하였기 때문
 으로 사료된다.

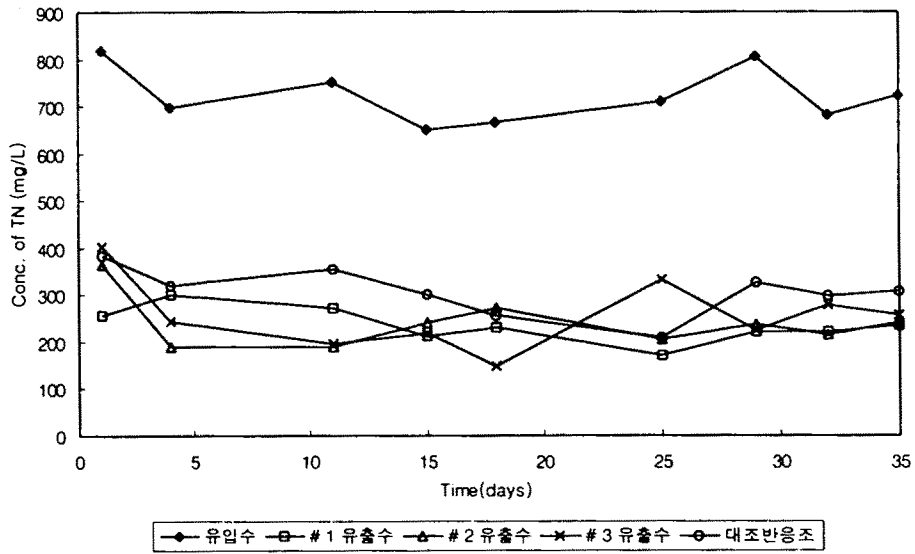


그림 6-12. 반응조 온도가 13℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화

표 6-4. 13℃에서 운전된 무산소·호기공정의 실험결과

반응조	No. 1	No. 2	No. 3	대조반응조
항목				
SRT, day	10	15	20	15
HRT, day	1.5			
내부 반응율, (유입유량 대비 Q)	7			
C/N (SCODcr/TKN) ratio	1.7			
TSS inf. (mg/L)	3677	3677	3677	3677
eff. (mg/L)	59	70	81	55
MLSS (mg/L)	4680	5200	5744	6720
MLVSS/MLSS	0.77	0.77	0.83	0.76
TCODcr inf. (mg/L)	4756	4756	4756	4756
eff. (mg/L)	238	282	341	195
R.E (%)	(95)	(94)	(93)	(96)
SCODcr inf. (mg/L)	843	843	843	843
eff. (mg/L)	160	180	264	155
R.E (%)	(58)	(78)	(69)	(82)
TCODmn inf. (mg/L)	867	867	867	867
eff. (mg/L)	139	136	189	109
R.E (%)	(84)	(84)	(79)	(88)
SCODmn inf. (mg/L)	274	274	274	274
eff. (mg/L)	111	106	157	80
R.E (%)	(60)	(61)	(53)	(71)
TBOD5 inf. (mg/L)	2712	2712	2712	2712
eff. (mg/L)	48	44	64	21
R.E (%)	(98)	(98)	(97)	(99)
TN inf. (mg/L)	708	708	708	708
eff. (mg/L)	219	239	247	218
R.E (%)	(69)	(66)	(65)	(69)
TKN inf. (mg/L)	704	704	704	704
eff. (mg/L)	58	54	67	22
R.E (%)	(94)	(92)	(90)	(97)
NH ₄ -N inf. (mg/L)	650	650	650	650
eff. (mg/L)	50	39	13	9
R.E (%)	(92)	(94)	(98)	(99)
NO ₂ -N inf. (mg/L)	3	3	3	3
eff. (mg/L)	15	6	15	2.4
NO ₃ -N inf. (mg/L)	1	1	1	1
eff. (mg/L)	176	189	176	194
PO ₄ -P inf. (mg/L)	26	26	26	26
eff. (mg/L)	20	21	21	32

마. 반응조 온도가 10℃로 운전된 경우

운전기간동안 10℃로 운전된 반응조의 경우 표 6-5와 같이 13℃로 운전된 반응조의 운전조건과 유사하게 유입수 C/N(SCODcr/TKN) 비는 2 내외로 운전하였다. 그리고 반응조내 MLSS 농도는 4467mg/L, 5510mg/L 및 6580mg/L였으며, 대조반응조의 경우 6000mg/L 내외로 나타나 앞선 실험에서의 농도보다 떨어지는 경향이 나타났는데 이는 온도저하로 인한 미생물성장이 억제되었기 때문으로 사료된다.

유입수의 평균 TSS 농도는 2920mg/L였으며 유출수 농도는 반응조 번호대로 52mg/L, 61mg/L, 70mg/L로 나타나 대조반응조 유출농도인 44mg/L보다는 조금 높은 농도를 나타내었다. 그림 6-13은 10℃로 운전된 기간동안 유입수 및 유출수 TCODcr 농도변화를 나타낸 것으로 운전초기 13℃에서 운전될 때의 영향으로 유출수 농도가 증가한 후 정상상태에 이르러 일정하게 나타났다. 유입수의 평균 TCODcr농도는 5609mg/L였으며 유출수 평균 농도는 반응조 순서대로 각각 501mg/L, 479mg/L 및 506mg/L로 나타나 각각 91%, 92% 및 91%의 제거효율을 나타냈다. 반면 대조반응조의 유출수 평균 TCODcr 농도는 377mg/L로 94%의 제거효율을 나타냈다. 이는 온도저하에 따른 미생물활성 저하로 인하여 유기물 제거효율이 감소한 것으로 사료된다. SCODcr의 경우 반응조 순서대로 각각 78%, 79% 및 78%로 나타나 SRT에 따른 SCODcr의 제거효율은 미비하였다. 또한 대조반응조에서 SCODcr의 제거효율은 83%로 나타나 TCODcr과 마찬가지로 10℃로 운전된 반응조보다 높은 제거효율을 보였다. 반면에 유입수 평균 TBOD₅농도는 2686mg/L로 나타났고 유출수 농도는 반응조 순서대로 59mg/L, 45mg/L 및 47mg/L로 모든 반응조에서 98%이상의 제거효율을 보였고 대조반응조에서도 유출수 농도는 23mg/L로 약 99%의 제거효율을 보여 온도에 따른 제거효율의 차이는 미비하였다. 이는 생물학적 분해 가능한 유기물을 무산소조에서 탈질반응시 미생물에 의해 유기물로 이용하므로 인하여 유출수의 TBOD₅ 농도가 낮게 나타난 것으로 사료된다.

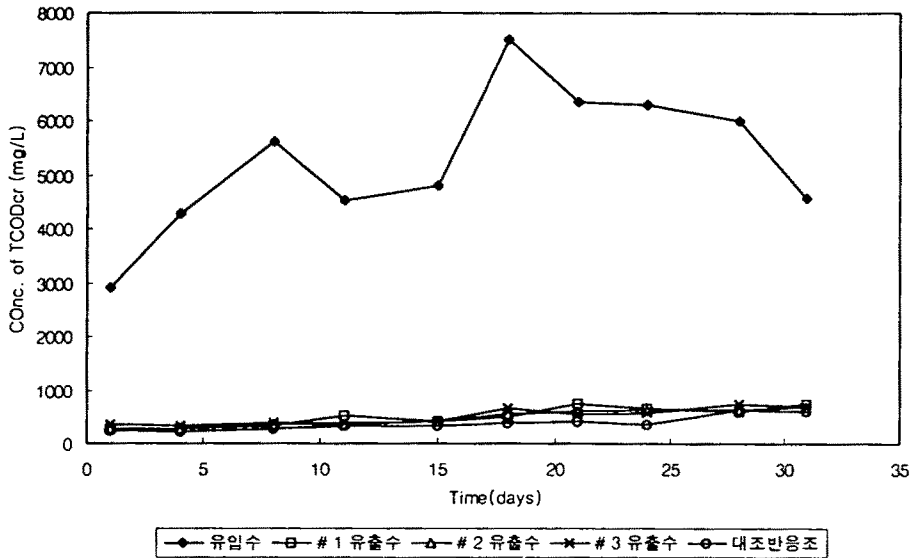


그림 6-13. 반응조 온도가 10℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화

그림 6-14는 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TKN 농도변화를 나타낸 것으로 유출수 TKN농도는 운전초기 13℃로 운전될 때의 영향으로 낮게 나타났으며 운전경과 18일경부터 정상상태에 도달한 후부터는 반응조에 따라 200mg/L-350mg/L내외로 일정하게 나타났다. 유입수의 평균 TKN농도는 1177 mg/L였으며 TKN 부하량은 $0.78\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이었다. 유출수의 평균 TKN농도는 반응조 번호대로 368mg/L, 254mg/L 및 213mg/L로 각각 69%, 78% 및 82%의 제거효율을 보여 SRT에 따른 TKN제거효율의 차이를 나타냈다. 낮은 온도에서 미생물활성이 낮아 질산화미생물이 많이 존재하는 SRT를 30일 유지한 반응조에서 제거효율이 가장 높게 나타난 것으로 사료된다. 반면 대조반응조의 유출수 평균 TKN농도는 30mg/L로 97%의 제거효율을 나타냈다. 반응조 온도가 10℃로 운전된 반응조의 TKN제거효율이 대조반응조에 비해 낮게 나타난 것은 온도저하

에 따른 질산화미생물의 활성이 감소되었기 때문으로 사료된다. 적용된 실험 조건에서 1mg의 MLVSS당 제거되는 mgTKN 량은 SRT가 증가됨에 따라 각각 0.15mgTKN/ mgMLVSS/d, 0.14mg TKN/mgMLVSS/d, 0.12mgTKN/mgMLVSS/d로 나타났으며 20 ℃로 유지하며 운전된 대조 반응조에서는 0.15mgTKN/mgMLVSS/d로 나타났다.

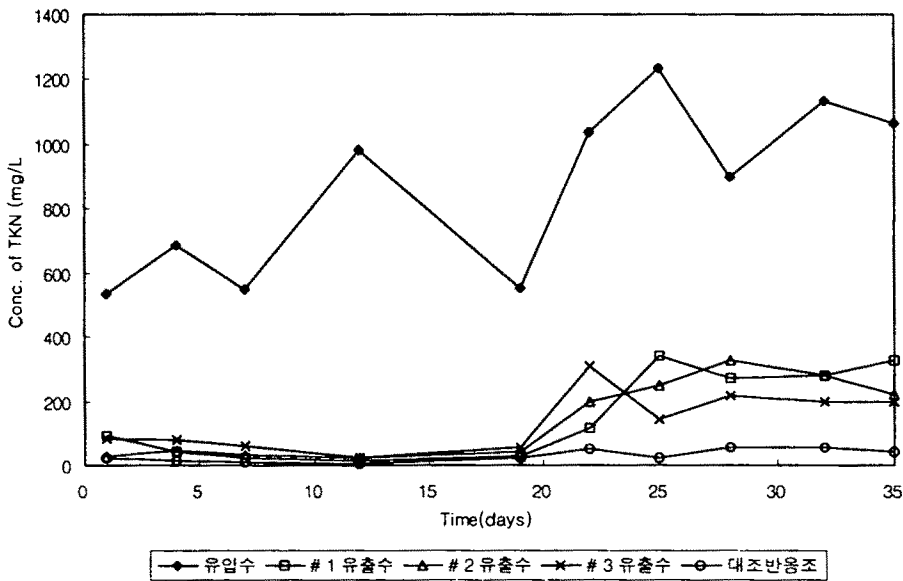


그림 6-14. 반응조 온도가 10℃로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화

그림 6-15는 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TN농도변화를 나타낸 것으로 유입수 평균 TN농도는 1179mg/L였고 유출수 농도는 반응조 순서대로 452mg/L, 361mg/L 및 272mg/L로 나타나 각각 62%, 69% 및 77%의 제거효율을 보였다. 이때 단위 mg TN제거당 소비된 mgSCOD량은 1.99, 1.78 및 1.58로 SRT가 증가함에 따라 감소했는데 이는 미생물농도를 높게 유지한 반응조에서 효과적으로 질소를 제거했기 때문으로 사료된다. 반면에 대조반응조의 유출수

평균 TN농도는 223mg/L로 81%의 제거효율을 나타냈지만 유입수의 낮은 C/N비로 인하여 탈질반응이 활발히 이루어지지 않아 NO₃-N농도가 약 188mg/L로 높게 유출되었다. 또한 이때 유출수의 평균 NO₂-N 농도는 반응조 순서대로 약 22mg/L, 19mg/L 및 20mg/L로 일정하게 나타나 온도저하로 Nitrosomonas에 영향을 미쳐 NO₂-N의 축적이 발생한 것으로 사료된다. 또한 SDNR(Specific Denitrification Rate)는 반응조 순서대로 0.14mgN/mgMLVSS · d, 0.12mgN/mgMLVSS · d 및 0.12mgN/mgMLVSS · d며 대조반응조의 경우 0.13mgN/mgMLVSS · d로 나타나 고형물체류시간이 증가할수록 SDNR이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 SRT가 길어질수록 무산소조에 체류하는 미생물농도가 증가하여 탈질미생물량이 증가하였기 때문으로 사료된다.

이와 같이 10℃로 운전된 반응조 경우 17℃, 15℃ 및 13℃의 경우와 비교하여 유출수의 TN농도중 TKN농도가 차지하는 비율이 높게 나타나 온도저하로 인한 질산화미생물의 활성저하를 초래하여 질산화반응이 원활히 진행되지 못한 것으로 사료되며 반면, 대부분의 질산화된 NO₃-N은 무산소조에서 탈질되어 질소가스로 배출되었지만 잔존하는 NO₃-N이 유출수 TN중 차지하는 비율이 낮아 온도저하가 탈질반응에 미치는 영향은 미비했던 것으로 사료된다. 이는 대조반응조의 경우 유출수 TN농도 중 TKN농도가 차지하는 비율은 매우 낮게 나타나 질산화반응에는 영향을 없었지만 NO₃-N농도는 높게 나타나 유입수의 C/N비 부족으로 인하여 완전탈질이 일어나지 않는 것으로부터 온도에 의한 탈질반응에 영향을 미친 것은 아니라고 판단된다.

PO₄-P 농도는 34mg/L로 유입되어 반응조를 거친 후 각각 26mg/L, 27mg/L, 27mg/L로 유출되어 약간 감소되는 경향을 보였으며 대조 반응조에서는 42mg/L로 증가하였다. 이는 유입수의 입자상물질에 포함된 인이 온도가 낮은 반응조 내 체류하는 동안 가용화 현상으로 인한 인의 용출이 활발하지 못하였기 때문으로 사료되며 대조반응조에서는 가용화현상이 활발한 것으로 나타났다.

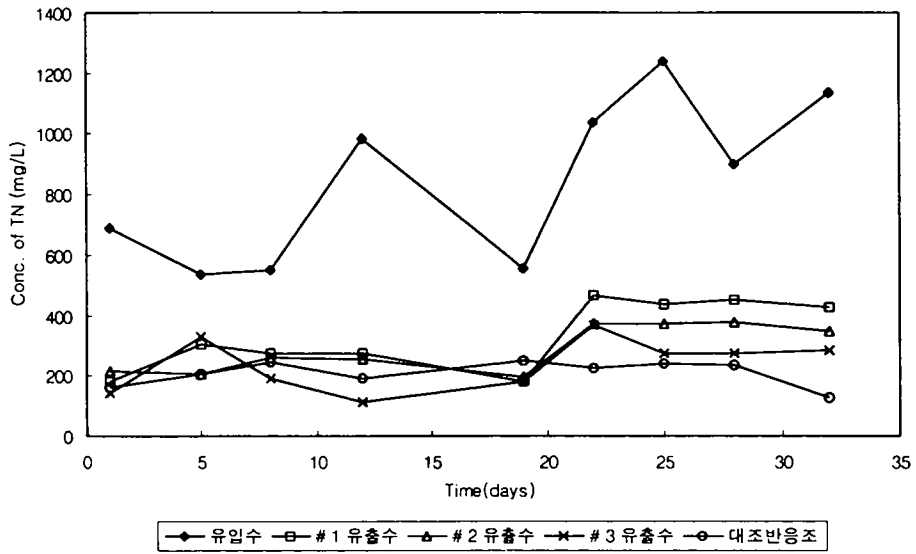


그림 6-15. 반응조 온도가 10℃로 유지된 운전기간동안
유입수 및 각 반응조의 유출수 TN 농도변화

표 6-5. 10℃에서 운전된 무산소·호기공정의 실험결과

항목	반응조			
	No. 1	No. 2	No. 3	대조반응조
SRT, day	10	15	20	15
HRT, day	1.5			
내부 반송율, (유입유량 대비 Q)	7			
C/N (SCODcr/TKN) ratio	2			
TSS inf. (mg/L)	2920	2920	2920	2920
eff. (mg/L)	52	61	70	44
MLSS (mg/L)	3720	4420	5500	4700
MLVSS/MLSS	0.83	0.80	0.84	0.78
TCODcr inf. (mg/L)	5609	5609	5609	5609
eff. (mg/L)	501	479	506	377
R.E (%)	(91)	(92)	(91)	(94)
SCODcr inf. (mg/L)	1854	1854	1854	1854
eff. (mg/L)	404	399	417	324
R.E (%)	(49)	(79)	(78)	(83)
TCODmn inf. (mg/L)	1512	1512	1512	1512
eff. (mg/L)	290	278	317	228
R.E (%)	(81)	(82)	(79)	(85)
SCODmn inf. (mg/L)	647	647	647	647
eff. (mg/L)	249	230	279	202
R.E (%)	(62)	(64)	(57)	(69)
TBOD5 inf. (mg/L)	2686	2686	2686	2686
eff. (mg/L)	59	45	47	23
R.E (%)	(98)	(98)	(98)	(99)
TN inf. (mg/L)	1179	1179	1179	1179
eff. (mg/L)	452	361	272	223
R.E (%)	(62)	(69)	(77)	(81)
TKN inf. (mg/L)	1177	1177	1177	1177
eff. (mg/L)	368	254	213	30
R.E (%)	(69)	(78)	(82)	(97)
NH ₄ -N inf. (mg/L)	842	842	842	842
eff. (mg/L)	285	193	148	19
R.E (%)	(66)	(77)	(82)	(98)
NO ₂ -N inf. (mg/L)	0.8	0.8	0.8	0.8
eff. (mg/L)	22	19	20	5
NO ₃ -N inf. (mg/L)	0.8	0.8	0.8	0.8
eff. (mg/L)	62	88	39	188
PO ₄ -P inf. (mg/L)	34	34	34	34
eff. (mg/L)	26	27	27	27

바. 반응조 온도가 7℃로 운전된 경우

반응조 온도가 7℃ 운전된 무산소·호기공정에서 SRT 변화에 따른 실험결과를 표 6-6에 나타내었다. 운전기간동안 유입수의 TCODcr/TKN비 및 SCODcr/TKN비는 각각 2.56 및 1.08로 나타나 원활한 탈질반응을 진행시키기 위한 SCODcr/TKN비인 3이상에는 미치지 못해 질소제거효율이 낮을 것으로 예상되었다. 반응조내 순서대로 MLSS 농도는 3520mg/L, 4440mg/L 및 5230mg/L로 유지되었으며 대조반응조의 경우 4980mg/L 내외로 유지되었다. 이때 MLVSS/MLSS비는 모든 반응조에서 약 0.75 ~ 0.77로 나타났다.

유입수의 평균 TSS 농도는 4200mg/L였으며 유출수 농도는 반응조 번호대로 42mg/L, 51mg/L 및 56mg/L로 나타나 대조반응조의 유출수 TSS농도인 31mg/L로 보다는 조금 높게 나타났지만 SRT에 따른 차이는 미비하였다. 그림 6-16은 7℃로 운전된 기간동안 유입수 및 유출수 TCODcr 농도변화를 나타낸 것으로 10℃로 운전된 후반부터 유출수 TCODcr농도가 증가하여 7℃로 운전된 기간동안에도 높게 나타났다. 유입수의 평균 TCODcr농도는 3169mg/L였으며 유출수 평균 농도는 반응조 순서대로 각각 441mg/L, 523mg/L 및 543mg/L로 나타나 각각 86%, 83% 및 83%의 제거효율을 나타내 SRT 변화에 따른 제거효율은 미비하였다. 대조반응조의 유출수 평균 TCODcr 농도는 474mg/L로 85%의 제거효율을 나타냈다. SCODcr의 경우 반응조 순서대로 각각 76%, 67% 및 66%의 제거효율을 나타냈고 대조반응조의 SCODcr 제거효율은 72%로 나타났다. 반면에 유입수 평균 TBOD₅농도는 1293mg/L로 나타났고 유출수 농도는 반응조 순서대로 55mg/L, 80mg/L 및 35mg/L로 모든 반응조에서 94%이상의 제거효율을 보였으며 대조반응조에서도 유출수 농도는 30mg/L로 약 98%의 제거효율을 보였다. 위의 결과로부터 온도에 따른 유기물질 제거효율은 미비하였다. 이는 생물학적 분해 가능한 유기물을 무산소조에서 탈질반응시 미생물에 의해 유기물로 이용하므로 인하여 유출수의 TBOD₅농도가 낮게 나타난 것으로 사료된다.

그림 6-17은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TKN 농도변화를 나타낸 것으로

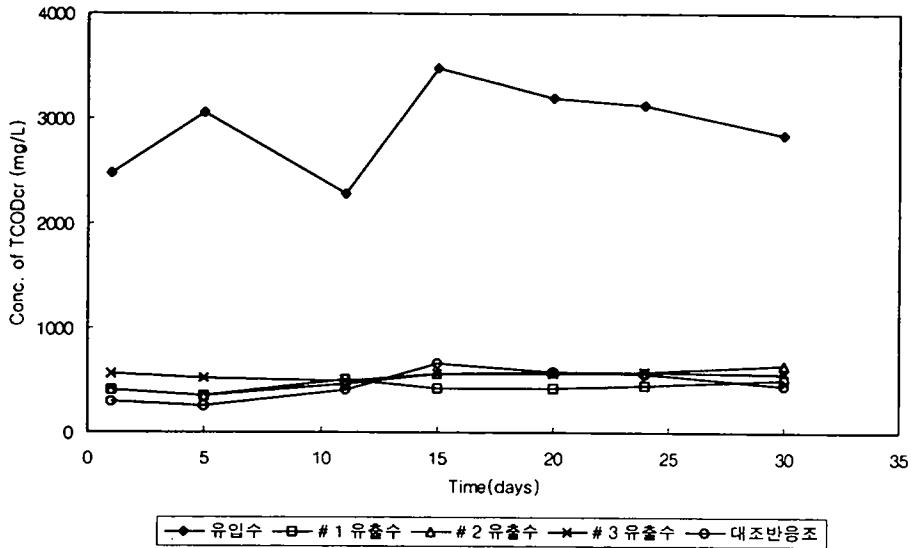


그림 6-16. 반응조 온도가 7℃로 유지된 운전기간동안
유입수 및 각 반응조의 유출수 TCODcr 농도변화

유출수 TKN농도는 운전초기 약간 증가하는 경향을 나타내다가 운전경과 15일경부터 정상상태에 도달한 후부터는 일정하게 나타났다. 유입수의 평균 TKN농도는 1237 mg/L로 TKN 용적부하량은 $0.82\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 를 나타냈다. 유출수의 평균 TKN농도는 반응조 번호대로 600mg/L, 704mg/L 및 611mg/L로 각각 52%, 43% 및 51%의 제거효율을 보여 SRT에 따른 TKN제거효율의 차이는 미비하였다. 반면 20℃내외로 운전된 대조반응조의 유출수 평균 TKN농도는 34mg/L로 97%의 제거효율을 보였다. 이는 7℃의 낮은 온도에서 미생물활성이 감소하여 질산화반응이 원활히 진행되지 않아 대조반응조에 비해 유출수 TKN농도가 높게 나타난 것으로 사료된다. 적용된 실험조건에서 1mg의 MLVSS당 제거되는 mgTKN 량은 SRT가 증가됨에 따라 각각 $0.16\text{mgTKN}/\text{mgMLVSS}/\text{d}$, $0.11\text{mgTKN}/\text{mgMLVSS}/\text{d}$, $0.11\text{mgTKN}/\text{mgMLVSS}/\text{d}$ 로 나타났으며 20℃로 유지하며 운전된 대조 반응조에서는 $0.21\text{mgTKN}/\text{mgMLVSS}/\text{d}$ 로 나타나 20℃로 운전된 대조반응조에서 TKN제거율이 높게 나타났다.

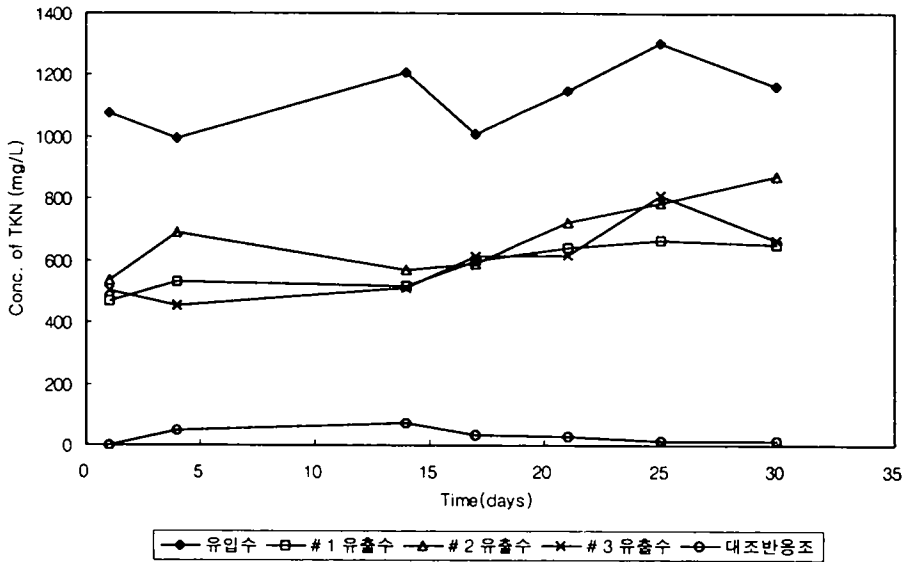


그림 6-17. 반응조 온도가 7℃로 유지된 운전기간동안
유입수 및 각 반응조의 유출수 TKN 농도변화

그림 6-18은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TN농도변화를 나타낸 것으로 운전기간내내 일정하게 나타난 것은 10℃로 운전된 경우의 실험의 연장으로서 미생물의 성장이 낮은 온도에 적응하였기 때문으로 사료된다. 유입수 평균 TN농도는 1254mg/L였고 유출수 농도는 반응조 순서대로 689mg/L, 715mg/L 및 612mg/L로 나타나 각각 44%, 42% 및 50%의 제거효율을 나타냈다. 이때 단위 mg TN제거당 소비된 mgSCOD량은 1.84, 1.71 및 1.41로 SRT가 증가함에 따라 감소했는데 이는 미생물농도를 높게 유지한 반응조에서 효과적으로 질소를 제거했기 때문으로 사료된다. 반면에 대조반응조의 유출수 평균 TN농도는 440mg/L로 64%의 제거효율을 나타냈다. 이처럼 7℃로 운전된 경우 온도저하로 인하여 질산화미생물의 활성저하로 질산화반응은 원활히 진행되지 않았고 탈질반응에도 영향을 미쳐 7℃이하로 운전시 질산화 및 탈질반응의 진행이 미비

할 것으로 사료된다. 그리고 대조반응조에서 TN 농도가 높게 나타난 것은 유입수의 낮은 C/N비로 인하여 탈질반응이 활발히 이루어지지 않아 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 약 403mg/L로 높게 유출되었기 때문이다. 또한 이때 유출수의 평균 $\text{NO}_2\text{-N}$ 농도는 반응조 순서대로 약 21mg/L, 5mg/L 및 6mg/L로 나타났다. 또한 SDNR(Specific Denitrification Rate)는 반응조 순서대로 0.14mgN/mgMLVSS · d, 0.10mgN/mgMLVSS · d 및 0.10mgN/mgMLVSS · d며 대조반응조의 경우 0.14mgN/mgMLVSS · d로 나타나 고형물체류시간이 증가할수록 SDNR이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 SRT가 길어질수록 무산소조에 체류하는 미생물량이 증가하여 탈질미생물의 비율이 증가하였기 때문으로 사료된다.

이와 같이 10℃로 운전된 반응조 경우 17℃, 15℃, 13℃ 및 10℃의 경우와 비교하여 유출수의 TN농도중 TKN농도가 차지하는 비율이 매우 높게 나타나 온도저하로 인한 질산화미생물의 활성저하를 초래하여 질산화반응이 원활히 진행되지 못한 것으로 사료되며 반면, 대부분의 질산화된 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 무산소조에서 탈질되어 질소가스로 배출되어 잔존하는 유출수 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 매우 낮게 나타나 온도저하가 탈질반응에 미치는 영향은 미비했던 것으로 사료된다.

$\text{PO}_4\text{-P}$ 농도는 51mg/L로 유입되어 반응조를 거친 후 각각 50mg/L, 51mg/L, 52mg/L로 SRT에 따른 유출수 인농도 차이는 미비하였다. 대조 반응조에서는 56mg/L로 증가하였다. 이는 유입수의 입자상물질에 포함된 인이 온도가 낮은 반응조내 체류하는 동안 가용화 현상으로 인한 인의 용출이 활발하지 못하였기 때문으로 사료되며 대조반응조에서는 가용화현상이 활발한 것으로 나타났다.

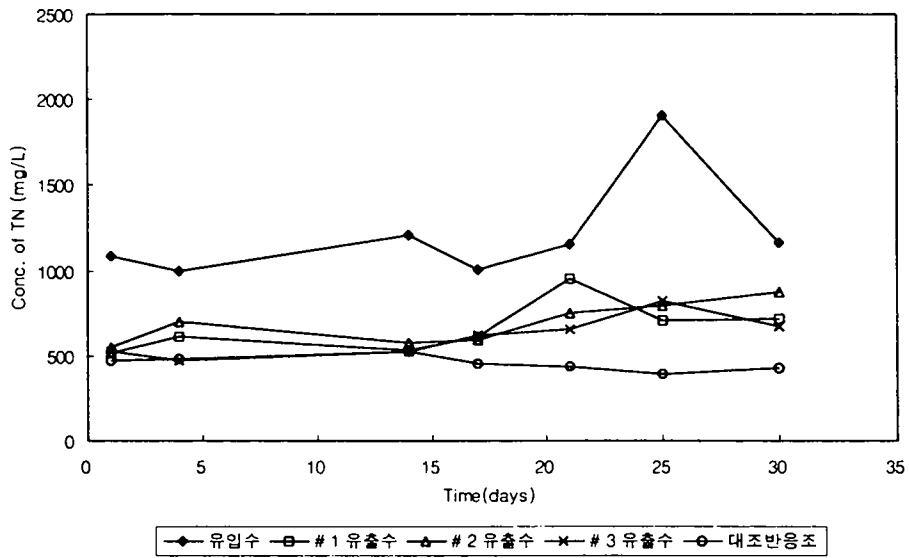


그림 6-18. 반응조 온도가 7°C로 유지된 운전기간동안 유입수 및 각 반응조의 유출수의 TN 농도변화

표 6-6. 7℃에서 운전된 무산소·호기공정의 실험결과

항목 \ 반응조	No. 1	No. 2	No. 3	대조반응조
SRT, day	10	15	20	15
HRT, day	1.5			
내부 반응율, (유입유량 대비 Q)	7			
C/N (SCODcr/TKN) ratio	1.08			
TSS inf. (mg/L)	4200	4200	4200	4200
eff. (mg/L)	42	51	56	31
MLSS (mg/L)	3520	4440	5230	4980
MLVSS/MLSS	0.75	0.76	0.75	0.77
TCODcr inf. (mg/L)	3169	3169	3169	3169
eff. (mg/L)	441	523	543	474
R.E (%)	(86)	(83)	(83)	(85)
SCODcr inf. (mg/L)	1335	1335	1335	1335
eff. (mg/L)	326	441	455	373
R.E (%)	(76)	(67)	(66)	(72)
TCODmn inf. (mg/L)	866	866	866	866
eff. (mg/L)	230	287	258	274
R.E (%)	(73)	(67)	(70)	(68)
SCODmn inf. (mg/L)	461	461	461	431
eff. (mg/L)	229	248	235	202
R.E (%)	(50)	(46)	(49)	(56)
TBOD5 inf. (mg/L)	1293	1293	1293	1293
eff. (mg/L)	55	80	35	30
R.E (%)	(96)	(94)	(97)	(98)
TN inf. (mg/L)	1238	1238	1238	1238
eff. (mg/L)	689	715	612	440
R.E (%)	(44)	(42)	(51)	(64)
TKN inf. (mg/L)	1237	1237	1237	1237
eff. (mg/L)	600	704	611	34
R.E (%)	(52)	(43)	(51)	(97)
NH ₄ -N inf. (mg/L)	936	936	936	936
eff. (mg/L)	557	666	510	33
R.E (%)	(41)	(29)	(46)	(96)
NO ₂ -N inf. (mg/L)	1.1	1.1	1.1	1.1
eff. (mg/L)	21	5	6	3
NO ₃ -N inf. (mg/L)	0.3	0.3	0.3	0.3
eff. (mg/L)	68	6	9	403
PO ₄ -P inf. (mg/L)	51	51	51	51
eff. (mg/L)	50	51	52	56

사. 온도 변화에 따른 유기물질 및 질소제거율 비교분석

온도에 따른 유기물질 및 질소제거 실험결과 반응조 온도가 20℃, 17℃, 15℃, 13℃ 및 10℃로 운전될 때 유기물질 제거효율은 TCOD_{cr}의 경우 적용된 모든 온도에서 90%이상의 제거효율을 얻을 수 있었다. 이때 각각의 적용된 온도에서 SRT변화에 따른 TCOD_{cr}의 제거효율 또한 90%이상으로 나타나 온도 및 SRT변화에 따른 유기물질 제거효율에 미치는 영향은 미비하였다. 온도가 저하되므로 인하여 미생물활성의 저하를 초래하여 유기물질 제거효율에 차이가 있을 것으로 예상했으나 무산소·호기공정을 이용한 질소제거시 온도저하에 따른 탈질반응에 미치는 영향이 미비하여 무산소조에서 1차적으로 탈질미생물에 의하여 탈질과정에서 유기물질을 탄소원으로 이용하였기 때문이며 2차적으로 포기조에서 종속영양미생물에 의하여 유기물질을 산화시켰기 때문으로 사료된다. 반면 반응조 온도가 7℃로 운전된 경우 TCOD_{cr} 제거효율은 SRT에 관계없이 83%내외로 나타나 여타 온도에 비해 낮게 나타났다. 이는 온도저하에 따른 미생물의 활성저하로 인한 원인으로 사료된다.

온도 및 암모니아 부하량이 질소 제거효율에 미치는 영향을 분석하기 위하여 운전된 반응조들의 유입TKN의 농도는 400mg/L -1050mg/L 내외로 나타났다.

그림 6-19는 본 실험에 적용된 포기조 TKN 부하량과 NH₄-N 제거효율과의 관계를 나타낸 것으로 13℃까지는 TKN 부하량이 0.69kg/m³·day이하의 범위에서 90% 이상의 NH₄-N의 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 10℃에서 TKN부하량이 증가함에 따라 NH₄-N제거효율은 감소하는 것으로 나타났다. 반응조내 온도의 감소 변화폭에 비해 NH₄-N의 제거효율 차이가 미비한 이유는 온도를 단계적으로 약 35일간의 시간간격을 두고 저하시켰기 때문에 미생물들이 낮은 온도에 적응을 한 것으로 사료된다. 또한 유입수가 주로 미생물로 분해 가능한 유기물질로 구성된 양돈폐수이며 무산소조를 거치면서 유기물분해가 이루어져서 포기조의 독립영양 미생물의 함량이 높았을 것이며 유입수의 성상

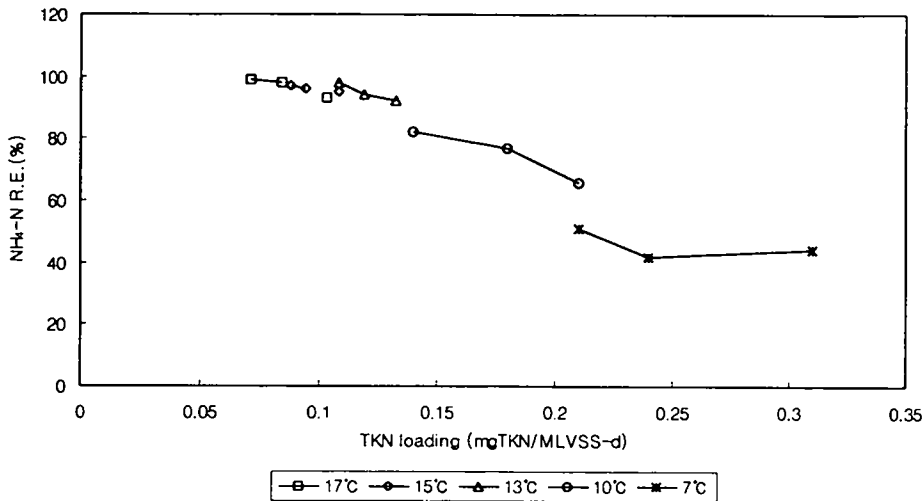


그림 6-19. 적용된 온도에서 TKN Loading에 따른 NH₄-N제거효율

이 실험기간동안 큰 변화폭을 보이지 않았고 pH를 일정하게 유지시켜 주었기 때문에 사료된다.

Buth 등(1984)은 TKN농도를 100 ~ 110mg/L 범위로 제조한 인공폐수를 주입한 활성슬러지공정에서 온도가 질산화율에 미치는 영향에 관한 연구에서 HRT를 11~14hr, SRT를 11~14d로 약 3개월 동안 총 6대의 반응조를 운전한 결과 반응조 온도가 20°C ~ 14°C로 운전될 때 96%이상의 질산화율을 보였으며 10°C이하에서는 28%의 질산화율을 나타내는 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 반응조 온도가 13°C로 운전될 때까지는 90%이상의 질산화율을 보였으며 10°C에서는 68%, 7°C 경우 50%의 질산화율을 나타내 위의 연구결과보다 높은 질산화율을 나타냈는데 이는 20°C부터 온도를 단계적으로 감소시키며 운전하여 미생물이 쉽게 변화되는 온도에 적응하였기 때문에 사료된다.

또한 Randal 등(1993)은 BNR시스템에서 유입수 TKN농도가 30mg/L 내외로 나타나 TKN용적부하량이 0.09kg/m³·d일 때 HRT를 8hr, SRT를 15d로 운전한 결과 반응조 온도가 20°C, 15°C 및 10°C일 때 99%이상의 질산화율을 나타내

온도에 따른 영향은 미비하다고 하였다. 반면 본 연구에서는 13℃이상에서는 90%이상의 제거효율을 나타냈지만 반응조 온도가 10℃로 운전된 경우 78%의 질산화율을 나타냈는데 이는 TKN용적부하량이 $0.78\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 높게 나타났기 때문으로 사료된다.

SRT를 15일로 운전하며 반응조 온도가 각각 20℃, 17℃, 15℃, 13℃, 10℃ 및 7℃로 유지될 때 유입수 C/N비는 1.8, 2.8, 2.4, 1.7, 2 및 1.08로 나타났다. 이때 온도 변화에 따른 탈질반응시 단위 mgN 제거당 소모되는 SCOD_{cr} 량은 적용된 온도에서 각각 1.89, 3.42, 1.4, 1.78, 1.71 및 1.71로 나타나 온도에 따른 차이는 미비하였다. 그러나 유입수 C/N비가 증가될수록 단위 mgN 제거당 소모되는 SCOD_{cr} 량이 증가하였다. 이는 유입수 C/N비가 낮게 유지된 경우 유기물질이 탈질반응에 우선적으로 사용되고 C/N비가 높게 유입되는 경우에는 탈질반응에 의해 소모되는 유기물질량 이외에 여타 종속영양미생물에 의해 소모되는 유기물질량이 증가하였기 때문으로 사료된다. 그림 6-20은 SRT를 10일로 운전한 경우 각각의 온도조건에 따른 질소제거효율을 나타낸 것이다. 반응조 온도가 15℃에서 7℃로 감소될수록 질소제거효율이 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 온도가 감소될수록 미생물의 활성에 영향을 미쳐 질산화반응이 억제되어 유출수중 TKN농도가 증가하였기 때문이다. 반응조 온도가 15℃, 17℃ 및 20℃로 운전된 경우에는 질산화반응이 원활히 진행되어 유출수 TKN농도는 낮게 나타나 73%이상의 질소제거율을 얻을 수 있었다. 반면 20℃로 운전된 반응조에서 15℃ 및 17℃로 운전된 경우보다 질소제거율이 낮게 나타난 것은 반응조 온도가 20℃일 때 유입수의 C/N비가 1.8로 반응조 온도가 15℃일 때의 유입수 C/N비인 2.8보다 낮았기 때문으로 사료된다.

McClintock 등(1993)은 저농도 도시하수에서 VIP공정을 이용한 온도에 따른 영양염류제거에 관한 실험에서 HRT를 8h, SRT를 15d로 운전한 경우 SDNR은 반응조 온도가 20℃, 15℃ 및 10℃일 때 $6 \sim 7\text{mgN}/\text{gMLVSS} \cdot \text{d}$ 로 나타나 온도에

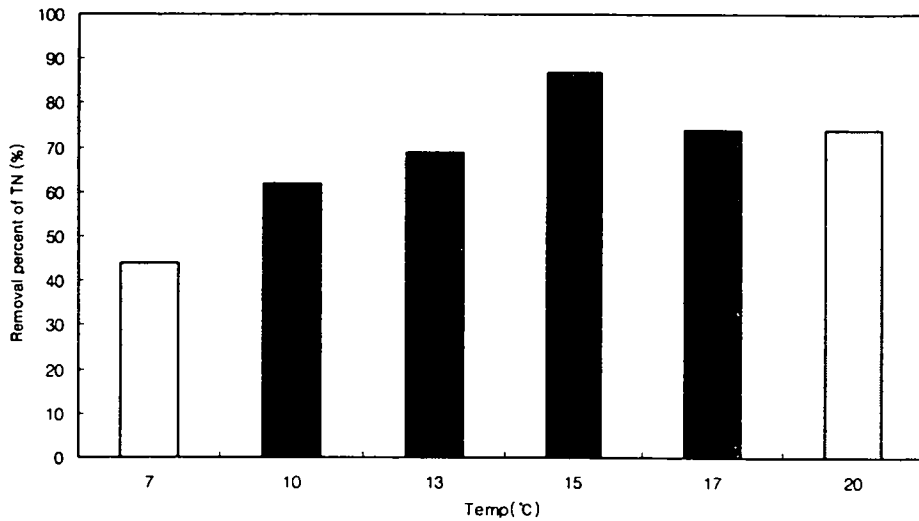


그림 6-20. 온도변화에 따른 질소제거효율

다른 차이는 미비하다고 보고하였다. 반면 본 연구에서는 SRT를 15일로 운전하며 반응조 온도가 각각 20°C, 15°C 및 10°C일 때 SDNR은 3.7mgN/gMLVSS · d, 3.04mgN/ gMLVSS · d 및 5mgN/gMLVSS · d로 나타나 반응조 온도가 10°C로 운전된 반응조에서 SDNR이 높게 나타났는데 이는 유입수 TN농도가 높았기 때문으로 사료된다. 이때 온도에 따른 영향은 위의 연구결과와 동일하게 미비한 것으로 나타났다. 반면 본 연구결과 SDNR이 위의 연구결과보다 낮게 나타난 것은 무산소조의 HRT가 1.5일로 무산소반응조 미생물농도가 높았기 때문으로 사료된다.

온도에 따른 유기물질 및 질소제거 분석결과 무산소 · 호기공정에서 수리학적 체류시간 및 고형물체류시간을 각각 1.5일, 10일 이상으로 운전하며 반응 유입수 TKN농도가 704mg/L로 TKN 용적부하량이 0.46kgTKN/m³ · d일 때 유출수 TKN농도가 67mg/L이하로 나타나 90%이상의 질산화율을 달성하기 위해 반응조 온도가 13°C이상 유지되어야 할 것으로 사료된다. 또한 90%이상의 유기물질제거효율 및 80%이상의 질소제거효율을 얻기 위해서는 유입수 C/N비를 3.0이상, 포기조내 온도를 13°C 이상으로 유지되어야 할 것으로 사료된다.

제 2 절. 파일럿플랜트에서 HRT 및 SRT변화에 따른 유기물질 제거

1. 파일럿플랜트 운전조건

그림 6-21은 파일럿플랜트의 운전조건인 운전기간동안 온도, HRT 및 SRT변화를 나타낸 것이다. 온도는 1997년 12월 1일에 약 15℃정도로 겨울철의 계절적 특성으로 인해 감소하는 경향을 나타내고 있으며 4월 1일경부터 온도가 15℃이상으로 상승하여 98년 9월11일경에는 최고 30℃까지 증가하였으며 9월 중순부터 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다.

1997년 11월 14일경에 양돈농가의 축사소독으로 인하여 독성물질로 추정되는 물질이 양돈폐수에 포함되어 현장 파일럿플랜트에 유입되므로 인해 질산화 미생물 및 여타 미생물이 사멸되어 질산화반응이 거의 진행되지 않았다. 질산화 반응을 유도하기 위하여 1997년 11월 17일경에 경기도 소재 K 하수처리장의 반송슬러지 1000L를 채취하여 현장 파일럿플랜트의 포기조에 식종한 후 12월 22일까지 회분식으로 운전을 수행하였다. 회분식으로 운전한 결과 질산화반응이 일어남을 확인한 후 12월 23일부터 HRT를 20일로, 내부반송율을 70Q로 길게 유지하여 운전하였다. 현장 파일럿플랜트의 유입, 반송펌프가 적은 유량으로 운전될 수 없어 유입펌프는 소형펌프를 따로 설치하여 운전하였고 반송펌프는 펌프량을 최소로하여 운전하였다. 이후 계절적 요인으로 인하여 파일럿플랜트의 생물반응조 온도가 10℃이하로 급격히 저하되어 질산화반응은 거의 진행되지 않았다. 질산화 반응이 진행되지 않아 pH가 9내외인 원수가 유입되므로 인해 포기조내 pH가 상승하고 과다한 거품이 발생하였다. 2월 3일경에 생물반응조의 pH를 조절하기 위해 산 주입을 위한 pH자동조절장치를 설치하였으며 pH상승에 따른 질산화억제를 방지하기 위해 2N H₂SO₄를 포기조에 주입하

여 pH범위를 7 ± 0.2 내외로 일정하게 유지하였다. 2월 중순경부터 파일럿플랜트의 온도가 10°C 이상으로 점진적으로 증가되면서 질산화반응이 원활히 진행되어 HRT를 10일에서 5일로 감소시켰다. 그러나 3월 5일경에 독성물질로 추정되는 양돈폐수가 다시 유입되므로 인하여 질산화 박테리아의 활성저하 및 사멸로 인하여 질산화 반응이 거의 진행되지 않았다. 이후 포기조를 회분식으로 운전하여 질산화반응이 회복되도록 유도하였으나 여의치 않아 4월 15일경에 다시 경기도 소재 K 하수처리장의 반송슬러지 1000L를 채취하여 현장 파일럿플랜트의 포기조에 식중한 후 일주일 동안 회분식으로 운전하면서 질산화 반응이 95%이상 진행된 것을 확인한 후에 HRT를 서서히 감소시키며 실험을 수행하였다. 질산화 반응으로 인해 감소된 알칼리도를 보충하기 위해 pH자동조절장치로 5% NaOH를 주입하여 알칼리도를 보충하고 반응조내의 pH를 7 ± 0.2 로 유지하였다. 1997년 12월부터 1998년 4월 30일까지는 반응조내 질산화 미생물을 보존, 증식시키기 위하여 슬러지 인출을 행하지 않았다.

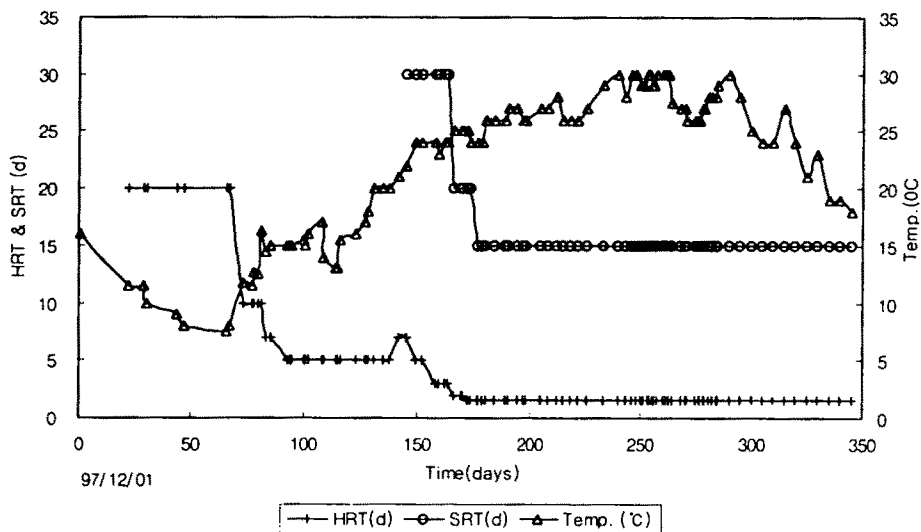


그림 6-21. 파일럿플랜트 운전기간동안 HRT, SRT 및 반응조 온도변화

질산화 반응 및 탈질반응이 원활히 진행된 5월 20일경부터는 HRT를 1.5일, SRT는 15일로 운전되었다. 이때 외부반송을 1Q로 운전한 경우 침전조에서 슬러지의 부상이 일어나므로 인해 2Q로 고정하여 운전하였다.

2. HRT 및 SRT변화에 따른 유기물질제거

축사소독으로 인한 독성물질이 유입원수에 포함되어 유입되므로 인해 질산화 미생물 및 여타 미생물의 사멸로 질산화반응 및 탈질반응이 진행되지 않아 경기도 소재 K하수처리장의 반송슬러지 1000L를 포기조에 식중한 후 질산화반응을 진행시키기 위해 12월 23일부터 HRT를 20일로 길게 운전하였다. 질산화반응 및 탈질반응이 원활히 진행된 98년 2월 10일경부터는 HRT를 10일, 5일, 3일, 2일 및 1.5일로 감소시켰으며 SRT는 30일, 및 15일로 운전하였다.

운전기간동안 유기물부하량은 수리학적 체류시간의 변화에 따라 $0.2\text{kg TCODcr}/\text{m}^3 \cdot \text{d} \sim 6.0\text{kg TCODcr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 범위로 나타났다. 그림 6-22는 운전기간동안 무산소조 및 포기조의 MLSS농도 변화 및 유기물 용적부하($\text{kgTCODcr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$)를 나타낸 것이다. 운전기간동안 반응조 슬러지농도는 유기물 용적부하 및 유입수의 고형물의 농도가 증가할수록 MLSS농도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 무산소조 및 포기조의 MLSS농도가 거의 유사한 경향을 나타내고 있는데 이는 무산소조와 포기조내의 슬러지가 완전혼합이 되고 있음을 알 수 있다. 무산소조 및 포기조의 MLVSS/MLSS비는 운전초기에 0.823정도 였지만 운전기간이 경과할수록 MLVSS/MLSS비가 0.65정도까지 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 철의 전기분해에 의해 석출된 전염의 영향으로 슬러지내의 MLVSS량이 증가되었기 때문으로 판단된다.

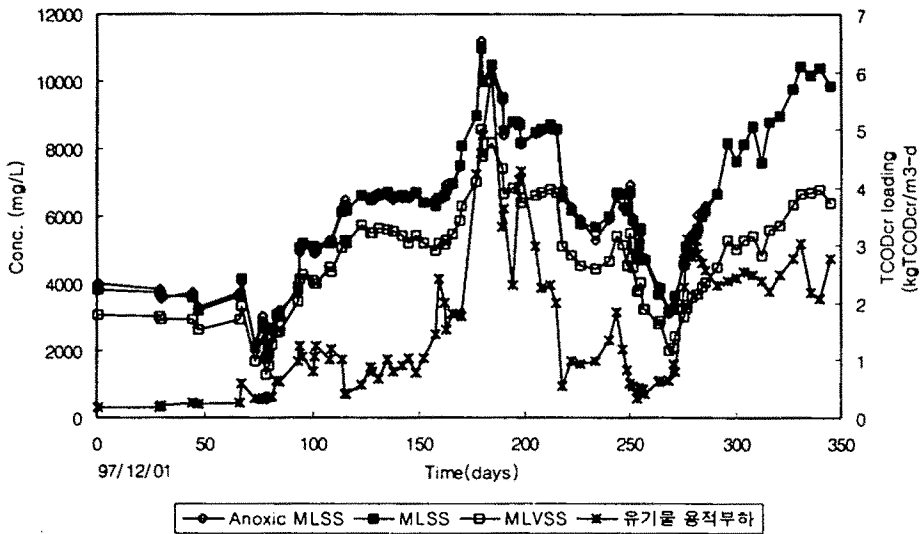


그림 6-22. 파일럿플랜트 운전기간동안 유기물용적부하, 무산소조 MLSS농도와 포기조 MLSS 및 MLVSS농도변화

파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 유기물 농도변화는 그림 6-23 ~ 그림 6-27에 나타냈다. 97년 12월부터 7월 초까지 유입수의 TSS농도 변화는 1000mg/L~2500mg/L내외로 나타났고 7월 중순부터 장마로 인하여 파일럿플랜트의 유입수가 우수와 혼합됨으로 인하여 유입수 고형물농도가 500mg/L 내외로 낮게 나타났다. 한편 97년 12월 23일부터 98년 5월 20일까지 수리학적 체류시간이 20일, 10일, 5일 및 3일로 운전될 때 유출수 TSS농도는 약 100mg/L 내외였으며 수리학적체류시간을 1.5일로 운전한 5월 23일 이후의 유출수 TSS농도는 30mg/L내외로 유출되었다. 운전기간동안 유입수의 TCODcr농도 및 SCODcr의 농도변화는 각각 3000mg/L~7500mg/L 및 1500mg/L~3500mg/L로 계절적인 변화에 따라 농도변화가 매우 심하게 나타났으며 특히 장마로 인해 농도가 희석된 경우의 TCODcr농도 및 SCODcr농도는 2000mg/L 및 1000mg/L이하로 나타났다. 운전초기 수리학적 체류시간이 길게 유지된 경우 유입수 TCODcr

농도는 약 4000mg/L 내외였으나 미생물활성 저하 또는 무산소·호기반응조의 미생물의 활성화가 완전히 이루어지지 않았기 때문에 유출수의 TCODcr 농도가 약 700mg/L 내외로 나타났다. 반면 수리학적체류시간이 1.5일로 운전된 경우 TCODcr 농도가 700mg/L~5000mg/L범위내에서 변화하며 온도가 20℃이상으로 유지되고 질산화반응이 원활히 진행되어 반응조운전이 정상상태로 유지되었기 때문에 유출수 TCODcr농도는 250mg/L이하로 나타났다. 유출수 SCODcr농도는 TCODcr농도와 비슷한 경향을 나타냈다. 한편 무산소, 포기조 및 유출수의 SCODcr의 농도는 비슷하게 나타나 내부 및 외부순환에 의한 완전혼합이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이처럼 5월 20일부터 유출수 TCODcr농도가 낮게 나타난 것은 질산화반응이 원활히 진행되고 무산소조에서 탈질반응시 유기물을 탄소원으로 이용함으로 인하여 낮게 나타난 것으로 사료된다. 또한 운전기간 동안 유입수의 TBOD5농도는 1000mg/L~4000mg/L내외였고 SBOD5농도는 500mg/L~2500mg/L로 나타났다. 이때 유입수 TBOD5/TCODcr비는 평균 0.45~0.53으로 나타나 2차년도 파일럿플랜트를 운전한 기간과 유사하게 나타나 유입수에 생물학적으로 분해 가능한 유기물이 50%내외로 함유하고 있음을 알 수 있었다. 운전초기 수리학적체류시간이 3일 이상으로 유지된 경우 유입수 TBOD5농도는 2500mg/L 내외로 나타났으나 미생물활성 저하 및 무산소·호기반응조의 미생물의 활성화가 완전히 이루어지지 않았기 때문에 유출수 TBOD5농도는 200mg/L 내외로 나타났다. 반면 유입수 TBOD5 농도가 700mg/L~2000mg/L 범위내에서 변화하고 수리학적 체류시간이 1.5일로 운전된 5월 중순경부터는 질산화반응 및 탈질반응이 진행되므로 질소제거시 무산소조의 탈질미생물이 유기물을 탄소원으로 이용될 뿐만 아니라 호기성 반응조에서도 미생물에 의해 산화되어 유출수 농도는 30gm/L내외로 나타났다. 또한 유출수 SBOD5농도는 TBOD5농도와 마찬가지로 운전초기에는 비교적 높게 나타났지만 운전경과 180일경부터는 낮게 나타났다. 운전경과 250일경 유입수 농도가 낮게 유입되어도 처리수의 농

도가 크게 저하되지 않는 이유는 무산소·호기반응조 및 2차침전지의 체류시간이 총 약 4.9일이고 유입수가 반응조 및 침전조에서 혼합되어 방류되므로 인하여 처리수의 농도가 유입수 농도변화에 따라 낮아지지 않는 것으로 사료된다.

무산소조 및 포기조 MLSS농도를 2500mg/L~6500mg/L로 유지하며 수리학적 체류시간을 3일 이상으로 운전하며 슬러지를 폐기하지 않고 고형물 체류시간을 길게 운전해도 유기물제거율이 낮게 나타난 것은 겨울철 온도저하 및 미생물의 활성저하로 인한 영향으로 사료되며 수리학적체류시간을 1.5일로 운전한 봄철에는 온도상승에 따른 미생물활성이 좋아지고 안정되었기 때문으로 사료된다.

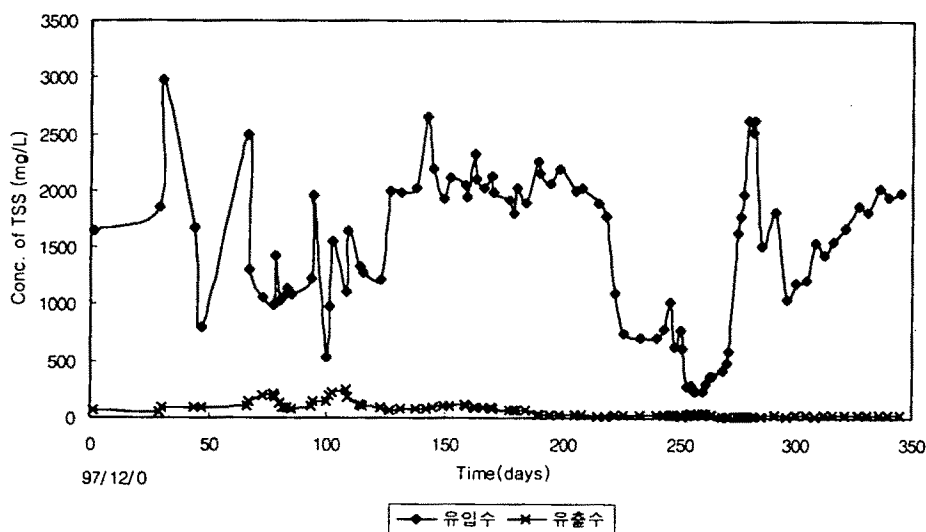


그림 6-23. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TSS 농도변화

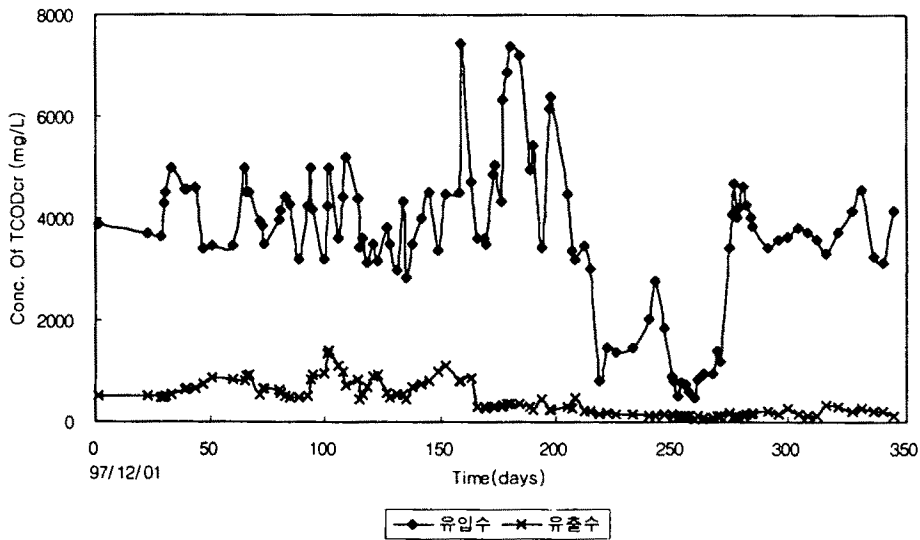


그림 6-24. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TCODcr 농도변화

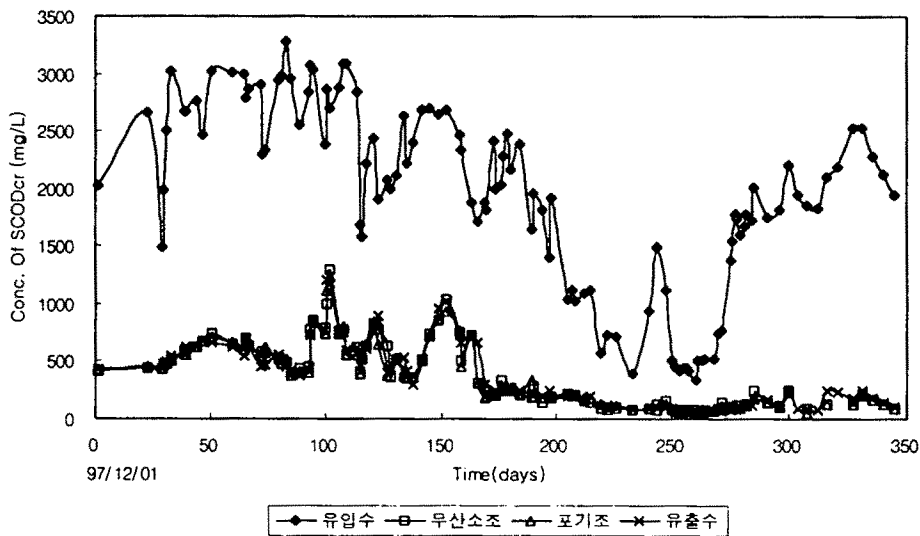


그림 6-25. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수, 무산소조, 포기조 및 유출수 SCODcr 농도변화

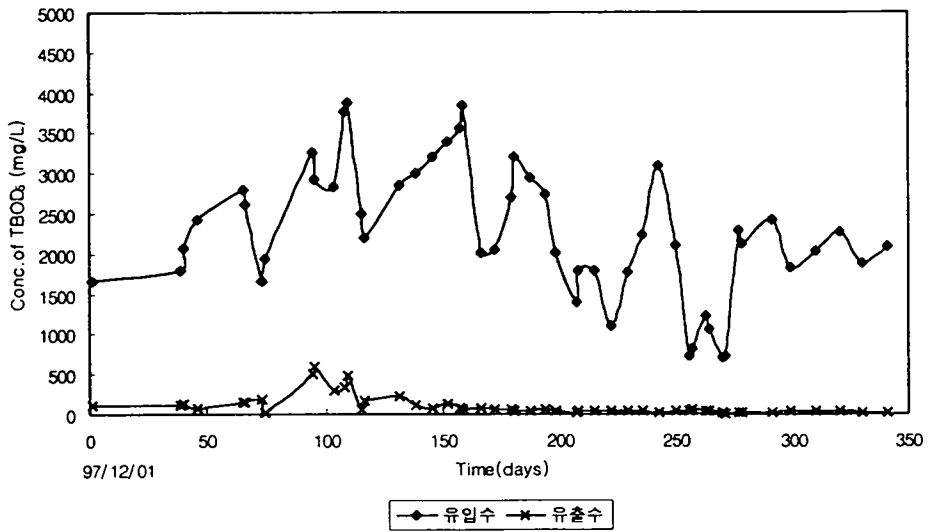


그림 6-26. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 TBOD₅ 농도변화

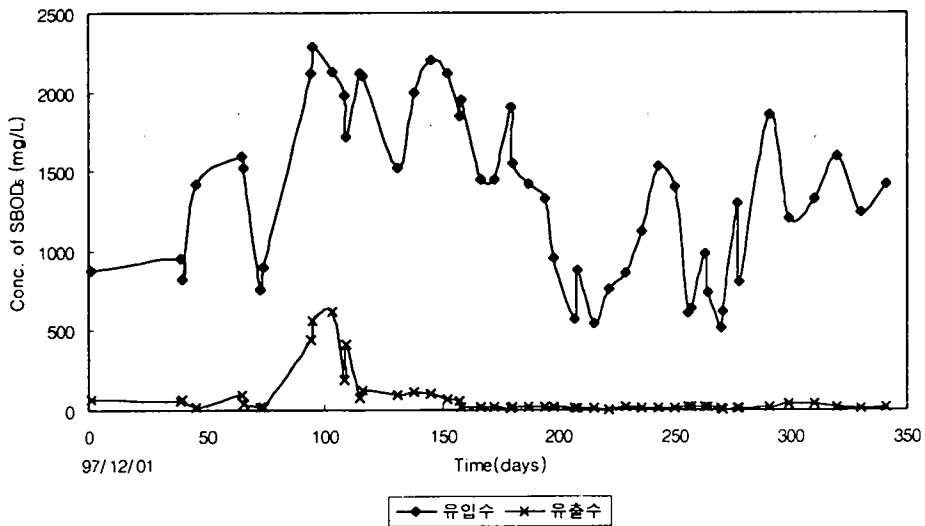


그림 6-27. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 및 유출수 SBOD₅ 농도변화

무산소·호기공정의 파일럿플랜트에서 수리학적체류시간의 변화에 따른 유기물질 제거효율을 분석하기 위하여 각 조건에 따라 5가지의 경우로 나누었다. 겨울철 온도저하 및 미생물활성저하로 인해 HRT 및 SRT를 길게 운전한 기간에는 Case No.1, Case No.2 및 Case No.3으로 나누었으며 온도상승에 따라 원활한 질산화 반응이 일어난 후부터 운전된 기간에는 Case No.4와 Case No.5로 나누어 유기물질 제거효율을 분석하였다. Case No.1은 97년 12월 23일경부터 2월 5일까지 약 40일간 수리학적 체류시간을 20일로 운전한 경우이며 Case No.2의 기간은 2월 6일경부터 2월 20일경까지 수리학적 체류시간을 10일로 운전했다. Case No.3은 수리학적체류시간을 5일로 유지하며 3월 3일경부터 4월 14일까지 약 40일 동안 운전된 기간이다. 위의 3가지 운전기간 동안 질산화미생물 보존을 위해 슬러지 인출은 행하지 않았고 각 Case에 따라 운전기간이 동일하지 않는 것은 질산화반응에 따라 유입유량을 변화시켰기 때문이다. Case No.4의 기간에는 수리학적체류시간 및 고품물체류시간을 각각 3일과 30일로 유지하여 5월 2일경부터 5월 19일까지 약 17일간 운전했으며 Case No.5는 5월 20일경부터 수리학적 체류시간을 1.5일과 고품물체류시간은 15일로 운전하였다. Case No. 5의 기간에는 내부반송율을 4Q, 3Q 및 2Q로 변화시켜 운전했으며 이후 원활한 탈질반응을 유도하기 위해 유입수의 C/N비를 증가시키는 방안으로 돈분을 투여하였다. 돈분을 투여한 기간에는 내부반송율을 2Q, 1Q 및 0Q로 11월 20일까지 운전하였다.

표 6-7은 무산소-호기공정에서 철의 전기분해를 이용한 질소, 인제거 공정에서 수리학적 체류시간 및 고품물체류시간에 따른 유기물질제거에 관한 결과를 나타낸 것이다. 수리학적체류시간을 5일 이상, 또한 질산화미생물의 보전을 위해 슬러지인출을 하지 않아 고품물체류시간이 길게 운전된 Case No.1, No.2 및 No.3경우 유입수의 평균 TSS농도는 1727mg/L, 1125mg/L 및 1610mg/L였으며 반응조의 MLSS농도는 3485mg/L, 2290mg/L 및 6580mg/L로 유지되었다.

이때 F/M비는 각각 0.034 kg TBOD₅/kgMLVSS · day, 0.14kg TBOD₅/kgMLVSS · day 및 0.11kg TBOD₅/kgMLVSS · day로 나타났다. 이때 유입수의 평균 TCOD_{cr}농도는 4169mg/L, 4055mg/L 및 3870mg/L였으며 유출수의 농도는 각각 663mg/L, 604mg/L 및 778mg/L로 약 84%, 85% 및 80%의 제거효율을 나타냈다. 또한 SCOD_{cr}은 각각 79%, 82% 및 74%의 제거효율을 나타냈다. 또한 Case 순서대로 유입수의 평균 TBOD₅농도는 2120mg/L, 2550mg/L 및 3027mg/L였으며 유출수의 농도는 117mg/L, 202mg/L 및 208mg/L로 약 94.5%, 92% 및 93%의 제거효율을 나타냈다. SBOD₅는 모든 운전조건에서 92%이상의 제거효율을 나타냈다. 이처럼 BOD 제거효율이 높게 나타난 것은 유입수에 생물학적 분해 가능한 유기물이 많이 포함되어 있기 때문으로 사료된다.

Case No. 4 및 No.5 경우 유입수의 평균 TSS농도는 2105mg/L와 1338mg/L였으며 유출수농도는 98mg/L 및 25mg/L로 나타났다. 운전기간동안 평균 MLSS농도는 Case에 따라 각각 6500mg/L 및 7185mg/L로 나타났으며 이때 F/M비는 0.23kgTBOD₅/kgMLVSS · day와 0.22kgTBOD₅/kgMLVSS · day로 나타났다. 유입수의 평균 TCOD_{cr}농도는 4083mg/L 및 3247mg/L였으며 유출수 농도는 854mg/L와 192mg/L로 약 79% 및 94.3%의 제거효율을 나타냈다. SCOD_{cr}의 제거효율은 73% 및 90%로 나타났다. 이때 Case No.5의 경우에 유기물질 제거효율이 가장 높게 나타난 것은 온도상승에 따른 미생물의 활성이 향상되었기 때문으로 사료된다. 또한 case No.4 및 No.5의 유입수 평균 TBOD₅농도는 3709mg/L 및 1706mg/L였으며 유출수 농도는 64mg/L 및 31mg/L로 나타났다. 이때 TBOD₅ 제거효율은 모두 98%이상으로 나타났고 SBOD₅의 경우 약 97%이상의 제거효율을 나타냈다.

이와 같이 모든 운전조건에서 COD 제거효율에 비해 BOD₅의 제거효율이 높게 나타난 것은 유입수의 TBOD₅/TCOD_{cr}비가 0.5이상으로 나타나 정화조를 거쳐 유입되는 폐수의 성상이 생물학적으로 분해되기 쉬운 유기물로 구성되어 있기 때문으로 사료된다. 수리학적체류시간을 5일 이상, 고형물 체류시간을

길게 운전한 경우 유기물 제거효율이 수리학적 체류시간을 1.5일과 고형물 체류시간을 15일로 운전될 때 보다 낮게 나타났는데 이는 수리학적체류시간과 고형물 체류시간을 각각 1.5일 및 15일로 유지하며 반응조를 운전하기 시작한 5월 20일 이후부터 포기조의 온도가 25℃이상을 유지되어 질산화반응이 원활히 진행되고 미생물활성이 정상상태로 유지되었기 때문으로 사료되며 유입수의 유기물 농도가 낮게 유입되었기 때문으로 사료된다.

무산소·호기공정의 파일럿플랜트에서 수리학적 체류시간 및 고형물체류시간의 변화에 따른 유기물질 제거효율의 분석결과 무산소조 및 포기조내 MLSS 농도는 7000mg/L내외로 유지하며 수리학적 체류시간과 고형물 체류시간을 각각 1.5일 및 15일로 운전할 때 유입수 TCODcr 농도가 3247mg/L로 TCODcr용적부하량은 $2.2\text{kgTCODcr}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$, F/M비는 $0.22\text{kgTBOD}_5/\text{kgMLVSS} \cdot \text{d}$ 로 유지되면 유출수 TCODcr 농도가 192mg/L로 나타나 90%이상의 유기물질 제거효율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

표 6-7. HRT 및 SRT변화에 따른 유기물질제거효율

운전조건 분석항목	Case No. 1 (97/12/23 ~98/02/05)	Case No. 2 (2/6~2/20)	Case No. 3 (3/3~3/14)	Case No. 4 (5/2~5/19)	Case No. 5 (5/20~11/20)
HRT(Oxic) (day)	20	10	5	3	1.5
SRT(day)	-	-	-	30	15
MLSS (mg/L)	3485	2290	6580	6560	7085
MLVSS/MLSS	0.81	0.81	0.84	0.79	0.72
F/M (kgTBOD ₅ /kgMLVSS · day)	0.034	0.14	0.11	0.23	0.22
TSS inf. (mg/L) TSS eff. (mg/L)	1727 104	1125 154	1610 79	2105 98	1338 25
TCOD _{cr} inf. (mg/L) TCOD _{cr} eff. (mg/L) 제거효율(%)	4169 663 84	4055 604 85	3870 778 79.9	4083 854 79.1	3247 192 94.3
SCOD _{cr} inf. (mg/L) SCOD _{cr} eff. (mg/L) 제거효율(%)	2596 547 78.9	2950 530 82	2476 651 74	2678 725 73	1418 141 90
TBOD ₅ inf. (mg/L) TBOD ₅ eff. (mg/L) 제거효율 (%)	2120 117 94.5	2550 202 92	3027 208 93	3709 64 98	1706 31 98
SBOD ₅ inf. (mg/L) SBOD ₅ eff. (mg/L) 제거효율 (%)	1106 46 96	1420 105 92.6	1797 115 94	1900 54 97	1022 14 99

제 3 절. 파일럿플랜트에서 내부반송율 변화에

따른 질소제거

1. 질소제거

1차년도 및 2차년도의 실험실규모의 반응조 실험에서 내부반송율과 유입수의 C/N (SCODcr/TKN) 비가 각각 유입유량 대비 7Q와 3으로 운전된 경우 탈질반응이 효과적으로 진행됨을 알 수 있었다. 2차년도 후반 현장 파일럿플랜트의 운전조건에서 내부반송율을 유입유량 대비 4Q로 운전하여도 탈질반응이 효과적으로 진행된 것이 확인되었기 때문에 현장 파일럿플랜트에서 내부반송율 변화에 따른 탈질효율을 분석하였다.

내부반송율 변화에 따른 질소제거에 관한 실험은 질산화 및 탈질반응이 원활히 진행된 5월 20일 경부터 고품물 체류시간을 질산화반응의 최적조건으로 제시된 7일 이상(EPA,1993)보다 긴 포기조 용적대비 15일로 유지하여 운전하였고 수리학적 체류시간은 포기조 용적대비 1.5일로 유지되도록 유입유량을 조정하여 운전되었다. 본 실험을 수행하는 동안 내부반송율의 변화 및 유입수 SCODcr/TKN비에 따라 총 6개의 운전조건으로 나누었다. Case No.1은 5월 20일부터 6월 2일까지 내부반송율을 유입유량대비 4Q로 운전한 경우이며, No.2는 내부반송율을 유입유량대비 3Q로 조정하여 6월21일부터 7월20일까지 운전된 경우이다. No.3은 7월21일부터 8월20일까지 내부반송율을 유입유량대비 2Q로 운전하였으며 내부반송율 4Q, 3Q, 및 2Q로 운전된 기간동안 유입수의 SCODcr/TKN비가 2.0~2.2내외로 유지되었다. 이때 유출수 질소 농도가 높게 나타나 Case No.4, Case No.5 및 Case No.6은 인위적으로 돈분을 투입하여 유입수의 SCODcr/TKN비를 2.7 ~3.0내외로 유지하였다. case NO.4는 8월21일부터 9월 20일 까지 내부반송율을 유입유량대비 2Q로, case NO.5는 9월 21일부터 10월 20일까지 내부반송율을 유입유량대비 1Q로 운전했으며 case NO.6은 내부반송율을 유입유량대비 0Q로 10월21일부터 11월 20일까지 운전된 경우이

다. 이때 각각의 내부반송율에 따른 운전조건에서 운전기간은 약 30일 동안 운전되었으며 외부반송율은 유입유량대비 2Q로 운전되었다.

그림 6-28은 운전기간동안 유입수 및 유출수의 TKN농도변화를 나타낸 것이다. 운전초기 내부반송율 4Q로 운전된 기간중에 유입수 TKN농도가 1000mg/L로 유입되던 중 장마로 인해 유입수 TKN농도는 300mg/L까지 감소되었다. 내부반송율 3Q로 운전된 기간에는 유입수 TKN농도가 200mg/L내외였으며 내부반송율을 2Q로 운전된 기간의 유입수 TKN농도는 서서히 증가하여 평균 240mg/L내외로 나타났다. 이후 탈질반응을 원활히 유도하기 위해 인위적으로 돈분을 투여하며 내부반송율을 2Q, 1Q 및 0Q로 운전될 때 유입수의 평균 TKN농도는 각각 583mg/L, 770mg/L 및 953.3mg/L내외로 나타났다. 또한 각각의 운전조건에서 TKN용적 부하량은 0.45kgTKN/m³·d, 0.14kgTKN/m³·d, 0.16kgTKN/m³·d, 0.4kgTKN/m³·d, 0.51kgTKN/m³·d 및 0.69kgTKN/m³·d로 낮게 유지되었으며 모든 운전조건에서 유출수 TKN농도는 10mg/L 이내로 나타나 질산화 반응은 원활히 진행됨을 알 수 있었다. 이는 1차년도 실험실규모의 활성슬러지 반응조 운전결과 유입수의 TKN용적 부하량이 1.038kg TKN/m³·d로 유지된 경우 질산화율은 91%로 유지된 실험결과와 부합된다. SNR은 유입수 C/N비가 2.1내외로 낮게 유지된 내부반송율이 4Q, 3Q 및 2Q일 때 각각 2.15mgN/gMLVSS·hr, 1.43mgN/gMLVSS·hr 및 2.26mgN/gMLVSS·hr로 나타나 2차년도 실험실규모의 무산소·호기공정에서 내부반송율이 1Q, 2Q 및 3Q일 때 도출된 3.02mgN/gMLVSS·hr보다 낮게 나타났다. 또한 유입수 C/N비가 2.7이상으로 유지되며 내부반송율이 2Q, 1Q 및 0Q일 때의 SNR은 각각 3.45mgN/gMLVSS·hr, 3.23mgN/mgMLVSS·hr 및 3.12mgN/gMLVSS·hr로 나타나 실험실규모의 무산소·호기반응조 운전결과 내부반송율을 증가시킴에 따라 SNR이 증가된다는 결과와 같은 결과를 나타내었다. Randal(1993)등은 BNR시스템에서 SNR은 SRT에 따라 1.49mgN/gMLVSS·hr ~ 6.9gN/mgMLVSS·hr범위로 나타낸다고 보고하였는데 본 연구결과에서 도출된 SNR 계산값은 위의 범위내에 있는 것으로 나타났다.

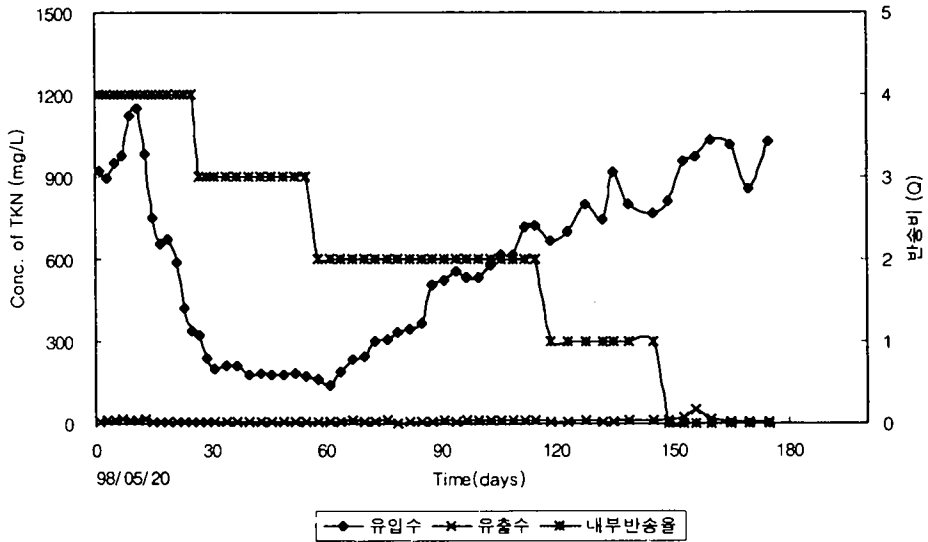


그림 6-28. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율변화,
유입수 및 유출수 TKN농도변화

그림 6-29와 그림 6-30은 운전기간동안 유입수, 무산소조, 포기조 및 유출수의 NO_2^- -N 및 NO_3^- -N 농도변화를 나타낸 것이다. 운전기간동안 유입수 NO_2^- -N 농도는 운전초기 5월 20일부터 1mg/L이하로 나타났다. 이때 내부반송율이 4Q에서 2Q로 감소함에 따라 유출수의 NO_2^- -N의 농도가 증가하는 경향을 나타내고 있으나 돈분이 투여된 후부터는 낮게 나타났다. 이처럼 NO_2^- -N의 농도가 높게 나타난 것은 Nitrobactor의 활성저하로 NO_2^- -N의 누적현상이 나타난 것으로 사료된다.

운전기간동안 유입수 NO_3^- -N 농도는 1mg/L이하로 나타났다. 각 Case의 운전조건에서 유출수의 NO_3^- -N 농도는 각각 105.8mg/L, 50.4mg/L, 45.9mg/L 및 15.2mg/L, 45.9mg/L 및 64.5mg/L였다. 내부반송율이 4Q로 운전될 때 3Q 및 2Q로 운전될 때 보다 NO_3^- -N 농도가 높게 나타난 것은 유입수의 TKN농도가 높게 유입되어 질산화된 NO_3^- -N이 낮은 C/N비로 인하여 탈질이 충분히 이루어지지

않았기 때문에 사료된다. Carley(1991)에 의하면 무산소조 SCODcr/NO_x-N비는 완전 탈질을 진행시키기 위하여 3내외라고 보고하였다. 내부반송율을 2Q로 운전하며 인위적으로 돈분을 투여한 운전조건에서 유출수의 NO₃⁻-N 농도가 10mg/L로 다른 운전조건에 비해 낮게 유출된 것은 무산소조에서 NO₃⁻-N을 탈질시키기에 충분한 C/N비인 3.0내외로 유지되었기 때문에 사료된다. 하지만 내부반송율을 1Q 및 0Q로 운전된 기간에 유출수의 NO₃⁻-N의 농도가 40mg/L 및 65mg/L내외로 나타났는데 이는 C/N비를 증가시키기 위해 돈분을 투여했지만 C/N비가 증가되지 않고 약 2.7내외로 나타나 완전 탈질화는 충분히 일어나지 않았으며, 또한 내부반송율 감소에 따라 질산화된 NO₃⁻-N량이 무산소조에 적게 유입되었기 때문에 사료된다.

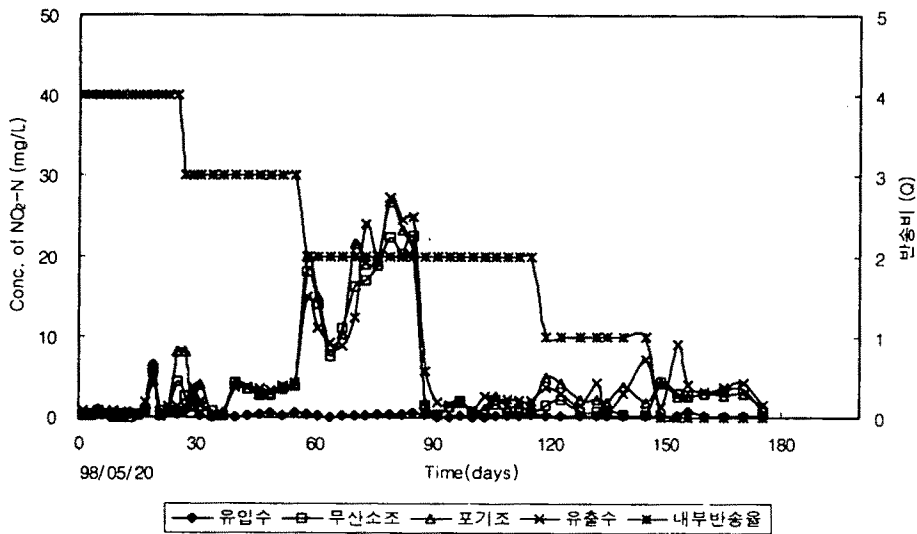


그림 6-29. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율변화 및 유입수, 무산소조, 포기조 및 유출수 NO₂⁻-N농도변화

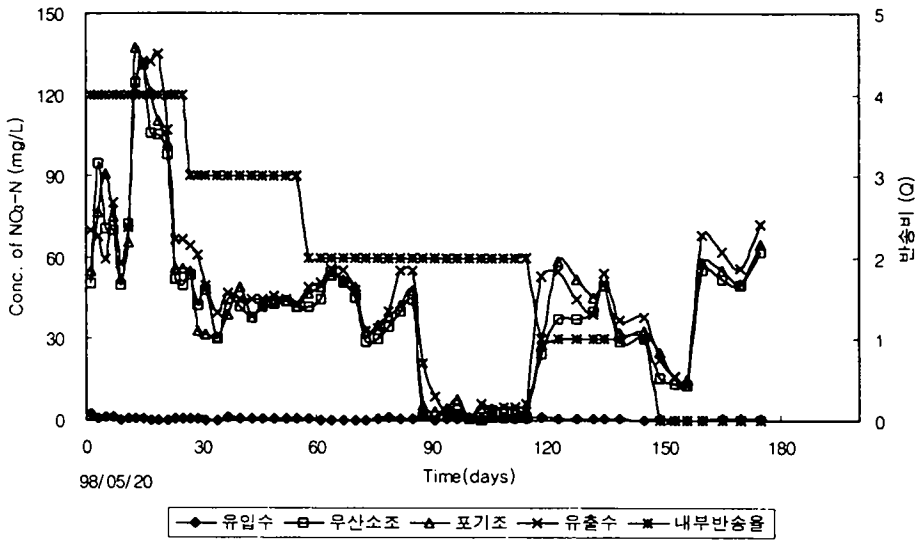


그림 6-30. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반응율 변화 및 유입수, 무산소조, 포기조 및 유출수 NO_3^- -N농도변화

그림 6-31은 운전기간동안 유입수 및 유출수 TN농도 변화를 나타낸 것이다. 유입수 TN 농도는 운전시작 후 5월 10일경까지 20일 동안은 1000mg/L 내외였으며 7월 20일까지는 장마로 인해 파일럿플랜트로 유입되는 양돈폐수와 빗물이 혼합되어 200mg/L 까지 감소하였다. 장마 이후 유입수 TN농도는 서서히 증가되었으며 운전시작 90일경부터는 유입수 C/N비를 증가시키기 위한 방안으로 인위적으로 돈분을 투여하였다. 유입수의 C/N비가 2.1내외로 비슷하게 유지 될 때 내부반응율이 4Q, 3Q 및 2Q로 감소됨에 따라 유출수의 TN농도는 각각 118mg/L , 72.4mg/L 및 68.4mg/L 로 감소되었는데, 이는 유입수 TN농도가 급격히 감소됨으로 인하여 반응조로 유입되는 TKN용적부하가 감소하였기 때문이다. 돈분을 투여하여 C/N비가 3.0 이내로 유입된 8월 20일경부터는 유출수의 TN농도가 15.2mg/L 로 나타나 다른 운전조건에 비해 매우 낮게 유출되었는데 이는 무산소조로 유입되는 SCODcr/TKN비를 3.0내외로 유지시켜 주었기 때문에

탈질미생물에 의해 탈질반응을 일으키기 위한 충분한 조건을 형성되었기 때문으로 사료된다. 또한 내부반송율을 1Q 및 0Q로 운전된 기간에는 유입수의 C/N비는 2.7내외로 유지되었으며 이때 유출수 평균 TN농도는 각각 57.6mg/L 및 78.2mg/L로 나타났다. 이는 유출수중에 NO_3^- -N이 대부분으로 탈질반응시 요구되는 C/N비가 3.0 보다 적게 유입되었을 뿐만 아니라 내부반송율의 감소에 따른 무산소조로 유입되는 NO_3^- -N량이 감소하였기 때문이다.

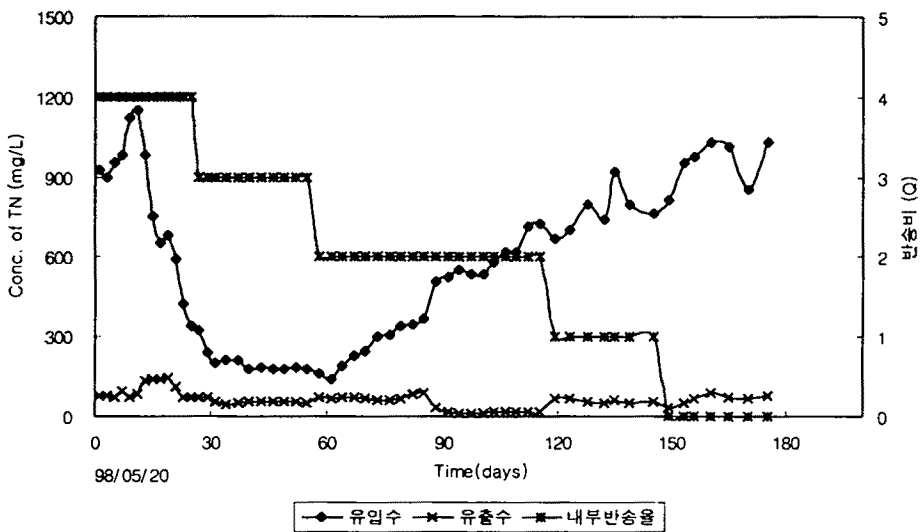


그림 6-31. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율 변화, 유입수 및 유출수 TN농도변화

그림 6-32는 유입수 $\text{SCOD}_{\text{cr}}/\text{TKN}$ 비에 따른 질소제거효율을 나타낸 것이다. 위에서 언급한 것처럼 질산화반응이 원활히 진행될 때 내부반송율보다 유입수의 C/N비가 질소제거효율에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 차후에 유입수의 C/N비에 따른 질소제거효율을 예측하는데 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

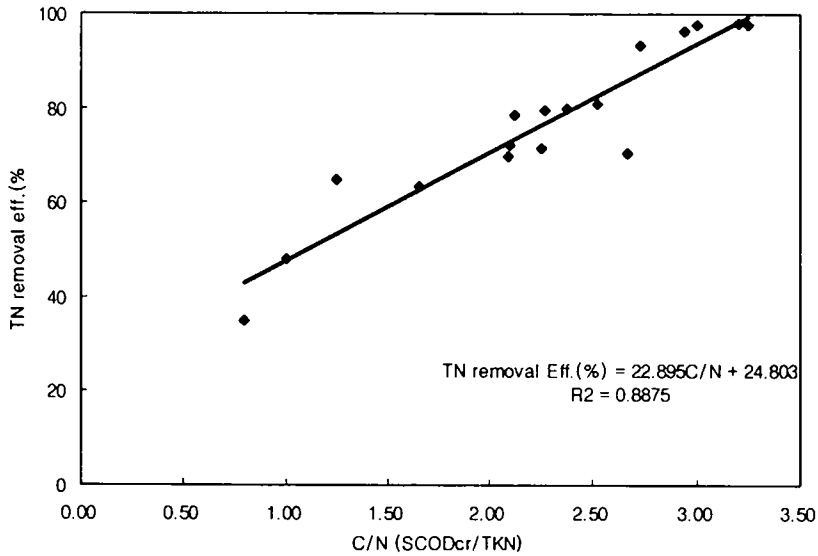


그림 6-32. 파일럿플랜트 운전기간동안 유입수 C/N비
변화에 따른 질소제거효율

표 6-8은 파일럿플랜트에서 수리학적 체류시간을 1.5일로 운전하며 내부반송을 변화에 따른 실험결과를 나타낸 것이다. 유입수 평균 TKN농도는 Case에 따라 627mg/L, 218.9mg/L, 239mg/L, 583mg/L, 770mg/L 및 953.3mg/L였으며 유출수 농도는 11mg/L, 7.6mg/L, 6.6mg/L, 9.0mg/L, 8.3mg/L 및 16.2mg/L로 나타나 모든 운전조건에서 96%이상의 TKN제거효율을 나타내 실험실규모의 무산소·호기공정 운전결과 90%이상의 질산화율을 얻은 결과와 같은 결과를 나타내었다. 이는 실험실규모의 활성슬러지반응조 운전시 TKN용적부하량이 $1.038\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 91%이상의 질산화율을 얻은 결과와 같은 결과를 나타냈다. 유입수의 평균 TN농도는 Case 순서대로 629mg/L, 220mg/L, 240mg/L, 584mg/L, 770mg/L 및 953.9mg/L였으며 유출수 농도는 118mg/L, 60.7mg/L, 68.4mg/L, 15.2mg/L, 57.6mg/L 및 78.2mg/L로 나타났다. 이때 TN제거효율은 각각 81.2%, 72.4%, 71.5%, 97.4%, 92.4% 및 91.8%로 나타났다. 이와 같이 C/N비가 2.0~2.5내외로 유입될 때 내부

반송율이 40인 운전조건에서 질소제거효율이 가장 높게 나타나 실험실규모의 무산소·호기공정 반응조 운전결과와 유사하게 내부반송율됨에 따라 TN제거효율이 증가되는 결과를 보였다. 이는 내부반송율이 증가됨에 따라 무산소반응조에서 NH_4^+-N 농도가 희석되는 효과가 발생되어 호기반응조에 유입되는 NH_4^+-N 농도가 낮아지므로 인해 질산화반응이 원활히 진행되었기 때문이며 또한 질산화된 NO_3^--N 량이 무산소 반응조에 더 많이 유입되어 질소제거효율이 향상된 것으로 사료된다. 반면에 내부반송율을 20로 운전하고 인위적으로 C/N비를 3이상으로 증가시켜 운전한 경우에는 97.4%의 TN 제거효율을 나타내 C/N비를 증가시키지 않은 운전조건에서 보다 매우 높은 질소제거효율을 나타냈다. 이는 유입수의 C/N비 증가가 내부반송율의 증가에 비해 질소제거효율 향상에 더 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. 유입수의 C/N비가 2.7내외로 유지되며 내부반송율이 10 및 00로 운전된 경우 질소제거효율은 93%내외로 나타났다. 또한 1mg TN 제거당 소비된 1mg SCODcr비는 case에 따라 2.24mg SCODcr/mg TN, 2.38mg SCODcr/mg TN, 2.88mg SCODcr/mg TN, 2.78mg SCODcr/mg TN, 2.77mg SCODcr/mg TN 및 2.38mg SCODcr/mgTN로 나타났다.

무산소·호기공정의 파일럿플랜트에서 운전결과 수리학적체류시간 및 고형물 체류시간이 각각 1.5일 및 15일로 운전될 때 유입수 TKN농도가 953mg/L로 TKN 용적부하량이 $0.64\text{kgTKN}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 나타났고 유출수 TKN농도가 16.2mg/L로 나타나 95%이상의 질산화율을 얻을 수 있었다. 이때 탈질반응을 고려하여 완전 탈질반응이 진행될 유입수의 C/N비가 3.0내외로 유지되며 내부반송율이 유입유량대비 20로 운전될 때 유입수 TN농도가 584mg/L로 유입되어 유출수 농도는 15.2mg/L로 나타나 90% 이상의 질소제거효율을 얻을 수 있어 99년 강화될 축산폐수공동처리 시설의 방류수 TN농도 규제기준인 60mg/L이하로 유지할 수 있을 것이다. 반면에 유입수의 C/N비가 2.0내외로 낮게 유지되며 내부반송율을 40이상으로 운전될 때 유입수 TN농도가 629mg/L로 유입되어 유출수 농도는 118mg/L로 나타나 80%이상의 질소제거효율을 얻을 수 있을 것이다.

표 6-8. 무산소-호기공정의 파일럿플랜트에서 내부반송율 변화에 따른 질소제거

운전조건 항목	Case No.1 (5/20~6/20)	Case No.2 (6/21~7/20)	Case No.3 (7/21~8/20)	Case No.4 (8/21~9/20)	Case No.5 (9/021~10/20)	Case No.6 (10/21~11/20)
Internal recycle ratio (유입량대비, Q)	4	3	2	2	1	0
C/N ratio (SCODcr/TKN)	2.0	2.1	2.2	3.0	2.75	2.7
TKN loading (kg TKN/m ³ · d)	0.45	0.14	0.16	0.4	0.51	0.69
TKN inf. (mg/L)	627	218.9	239	583	770	953.3
TKN eff. (mg/L)	11.0	7.6	6.6	9.0	8.3	16.2
R. E. (%)	98.2	96.5	97.3	98	98.9	98.3
NH ₄ ⁺ -N inf. (mg/L)	476	190	204	452	601	749.4
NH ₄ ⁺ -N eff. (mg/L)	5.3	5.0	4.9	3.3	5.5	9.9
NO ₂ ⁻ -N inf. (mg/L)	1.00	0.65	0.19	0.12	0.12	0.3
NO ₂ ⁻ -N eff. (mg/L)	1.20	2.80	16.0	1.92	3.34	3.8
NO ₃ ⁻ -N inf. (mg/L)	0.4	0.43	0.36	0.6	0.5	0.4
NO ₃ ⁻ -N eff. (mg/L)	105.8	50.4	45.9	4.3	45.9	64.5
TN inf. (mg/L)	629	220	240	584	770	953.9
TN eff. (mg/L)	118	60.7	68.4	15.2	57.6	78.2
R. E. (%)	81.2	72.4	71.5	97.4	92.4	91.8
Total Alk. inf.	2890	2545	2440	3020	3460	3760
TotalAlk. eff.	380	358	365	407	340	454

2. 유기물제거

무산소·호기공정의 파일럿플랜트에서 내부반송율의 변화에 따른 유기물제거효율을 분석하기 위해 여섯 조건의 case에 따라 실험을 수행하였다. 본 실험을 수행하는 동안 내부반송율의 변화 및 유입수 SCODcr/TKN비 따라 총 6개의 운전조건으로 실험을 수행하였다. Case No.1, No.2 및 No.3는 유입수의 SCODcr/TKN비가 2.0~2.7내외로 유입된 조건에서 내부반송율을 4Q, 3Q 및 2Q로 감소시키며 운전된 경우이다. Case No.4, Case No.5 및 Case No.6의 경우는 인위적으로 돈을 투입하여 유입수의 SCODcr/TKN비를 2.7 ~3.0내외로 유지하면서 내부반송율은 2Q, 1Q 및 0Q로 운전되었다. 각각의 운전조건에서 운전기간은 약 30일 동안 운전되었으며 외부반송율은 유입유량대비 2Q로 운전되었다.

운전기간중 평균 MLSS농도는 각 Case에 따라 8079mg/L, 5220mg/L, 3543mg/L, 5486mg/L, 8042mg/L 및 10130mg/L 등으로 유지되었으며 MLVSS/MLSS비는 0.75 ~0.64로 나타났다. 그림 6-33에서 처럼 MLVSS/MLSS비가 운전기간 동안 내부반송율의 변화에 따라 감소된 것은 철의 전기분해에 의한 인제거시 전류가 증가되어 철판에서 석출된 입자상 철산화물이 슬러지에 응집·흡착되어 슬러지중에 차지하는 비율이 상대적으로 높아져 MLSS중 MLVSS의 양이 증가되었기 때문으로 사료된다.

유입수의 평균 TSS 농도는 Case에 따라 1272mg/L, 361mg/L, 395mg/L, 2093mg/L, 1373mg/L 및 1780mg/L였으며 유출수의 평균 TSS농도는 모든 운전조건에서 32mg/L이하로 낮게 나타났다. 이때 SVI는 모든 경우에 92ml/g이하로 나타나 전기분해로 석출된 전염에 의해 슬러지와 응집, 흡착되어 침전성이 양호했기 때문으로 유출수의 TSS농도가 낮게 나타난 것으로 사료된다.

그림 6-34와 그림 6-35는 내부반송율 변화에 따른 운전기간동안 유입수와 유출수의 TCODcr 및 SCODcr 농도변화를 나타낸 것이다. 각 Case에 따라 유입

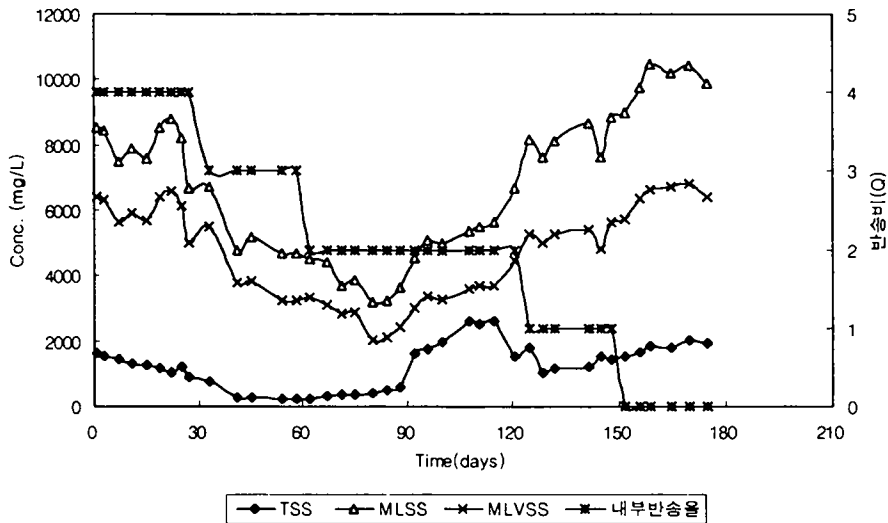


그림 6-33. 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율변화,
유입수의 TSS, 포기조 MLSS 및 MLVSS농도변화

수의 평균 TCODcr농도는 계절적 변화에 의해 최저 727mg/L에서 최고 4432mg/L로 나타났으며 유출수 평균 TCODcr 농도는 각각 147mg/L, 117mg/L, 100mg/L, 130mg/L, 194mg/L 및 217mg/L로 나타나 각 Case에 따라 95.3%, 84%, 89.1%, 96.8%, 96.6% 및 95.1%의 제거효율을 나타냈다. 이때 SCODcr의 제거효율도 또한 모든 Case에서 84%이상의 제거효율을 나타냈다. 이때 유입유량대비 내부반송율이 3Q로 운전된 case NO.2 경우 제거효율이 가장 낮았으며 돈분을 투여한 case NO3, NO4 및 NO 5 경우 유기물질제거효율이 약간 증가되었다. TCODmn 및 SCODmn의 제거효율도 CODcr 제거와 비슷한 경향을 나타냈다. 본 실험을 통하여 내부반송율에 따른 유기물질의 제거에 미치는 영향은 미비한 것을 알 수 있다. 이는 무산소·호기공정의 포기조에서 질산화된 NO₃-N을 무산소조로 반송시켜 무산소조에서 질소가스로 전환하는 과정에서 탈질미생물에 의해 유입수내의 유기물이 사용되어 1차적인 유기물질 제거가 일어나며 호기성 반응조에서 종속영양미생물에 의하여 2차적인 유기물제거가 이루어지기 때문으로 사료된다.

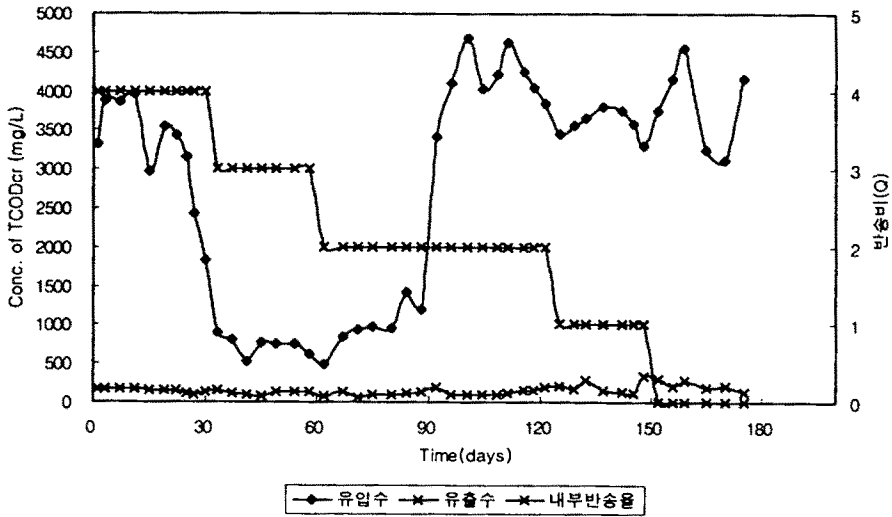


그림 6-34 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반응율 변화,
유입수 및 유출수 TCODcr 농도변화

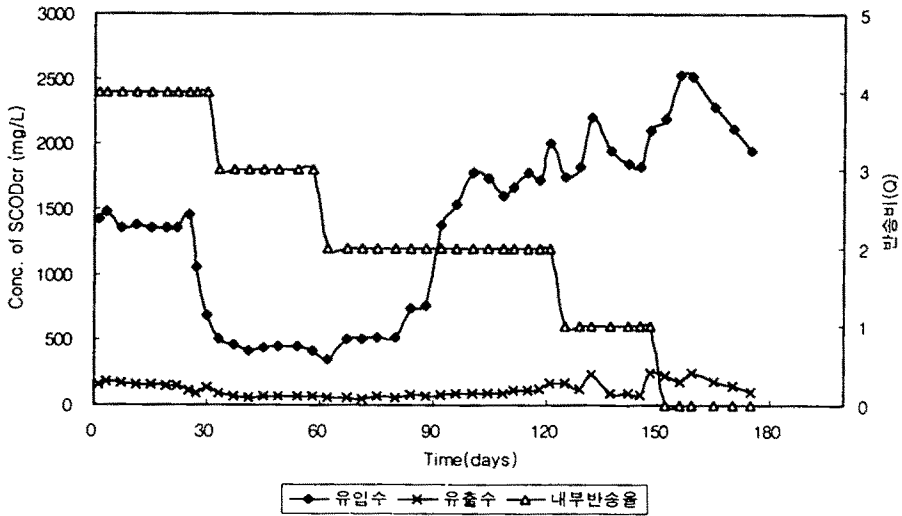


그림 6-35 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반응율 변화,
유입수 및 유출수 SCODcr 농도변화

표 6-9 내부반송율에 따른 유기물제거

운전조건 항목	Case No.1 (5/20~6/20)	Case No.2 (6/21~7/20)	Case No.3 (7/21~8/20)	Case No.4 (8/21~9/20)	Case No.5 (9/21~10/20)	Case No.6 (10/21~11/20)
HRT (d)	1.5					
SRT (d)	15					
Internal recycle ratio (유입량대비, Q)	4	3	2	2	1	0
C/N ratio (SCODcr/TKN)	2.0	2.1	2.2	3.0	2.75	2.7
MLSS (mg/L)	8079	5220	3543	5486	8042	10130
MLVSS/MLSS	0.75	0.69	0.69	0.66	0.64	0.65
SVI (ml/g)	88	78	92	64	70	75
TSS inf. (mg/L)	1272	361	395	2093	1373	1780
eff. (mg/L)	32	28	22	9.4	22	22.3
TOCDcr inf. (mg/L)	3237	727.1	968	4134	3586	4432
eff. (mg/L)	147	117	100	130	194	217
R.E. (%)	95.3	83.7	89.1	96.8	94.6	95.1
SCODcr inf. (mg/L)	1287	444	555	1688	2120	2473
eff. (mg/L)	145	69.4	61.3	106	146	178
R.E. (%)	88.3	84.4	88.5	93.7	94.6	92.8
TOCD _{int} inf. (mg/L)	800	349.6	320	1010	807	947
eff. (mg/L)	149	90.4	63	75.9	83	96
R.E. (%)	81.0	73.4	80.8	92.0	89.7	90.0
SCOD _{int} inf. (mg/L)	418	169	167	307	404	461
eff. (mg/L)	92.5	46.6	45	59.8	77	84
R.E. (%)	77.6	71.8	72.0	80.5	81.5	81.8
TBOD ₅ inf. (mg/L)	2903	726	936	2210	2095	2082
eff. (mg/L)	46	43.7	26	13.5	38	27
R.E. (%)	98.4	94.0	97.2	99.4	98.2	98.7
SBOD ₅ inf. (mg/L)	1548	520	713	1050	1462	1415
eff. (mg/L)	17	15.3	12	5.5	29	10.5
R.E. (%)	98.9	97.1	98.4	99.5	98.0	98.8

제 4 절. 파일럿플랜트에서 철석출량에 따른 인제거

철석출량에 따른 인제거는 철판의 전기분해로 석출된 전염이 인제거에 미치는 영향을 조사하기 위해 수행되었다. 1차년도와 2차년도 연구보고에 의하면 철의 전기분해에 의해 생성된 전염은 포기조내 슬러지와 결합하여 PO_4 -P와 화학반응을 통하여 제거되기도 하며 물과 반응하여 수산화철염을 형성한다. 수산화철염은 슬러지와 결합하여 슬러지철염의 형태로 인 화합물과 반응하여 흡착 제거된다고 보고하였다. 2차년도 파일럿플랜트에서 포기조에 투입된 두께 철판의 간격, 포기조의 접촉면적, 전용된 전압 및 전류 등의 변화에 따른 석출된 철 농도변화를 관찰하였다. 이에 따른 인 제거효율의 분석 결과를 토대로 당해연도에서도 철판의 전기분해 속도를 높이기 위해 전류를 증가시키며 유출수의 T-P 농도를 낮추기 위해 실험을 수행하였다. 현장 조건에 적용 가능한 운전조건을 도출하기 위하여 현장 파일럿플랜트에서 수행에서 나타난 문제점 등을 고려하면서 최적 운전조건을 도출하였다.

1. 철의 전기분해

철 석출량은 Faraday's 법칙에 따라 전류의 흐름에 의해 전기분해 물질 당량을 결정하여 이론적인 철 석출량을 얻을 수 있다. 하지만 철판의 접촉면적, 철판간격등이 실제 철석출량에 영향을 미쳐 이론적인 철석출보다 낮게 석출되므로 인하여 전류효율을 감소시키는 요인이 될 것으로 판단된다. 2차년도 파일럿플랜트에서 철의 전기분해에 의해 석출된 철량에 따라 유출수의 T-P 농도가 9-50mg/L의 농도범위로 유출되었다. 본 3차년도에서는 폭 100mm * 두께 0.32mm인 철판을 사용하여 2차년도의 운전조건에서 보다 많은 철량을 석출시켜 유출수의 인농도를 최대한 감소시키기 위해 두 철판의 간격은 5cm로 고정하고 철판 용출면적 및 전류를 변화시켜 실험을 수행하였다. 철판용출면적은

두 철판중 전기분해시 철이 석출되는 1개의 철판면적만을 계산한 것이다. 운전초기 포기조의 철용출면적을 400cm²로 투입하였고, 전압 및 전류는 각각 4V 및 0.25A로 실험을 시작하였다. 이후 유출수의 인농도를 고려하여 단계적으로 철용출면적을 철판의 침수깊이를 증가시키는 방법으로 600cm² 및 1200cm²로 증가시켰으며 전류는 1A, 1.6A, 1.8A, 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A로 증가시켜 실험을 실시하였다. 운전기간 중 Ohm's의 법칙에 의해 철용출면적을 증가시키면 저항이 감소하여 전류는 증가하는 것을 알 수 있었다. 이때에는 철용출면적을 변화시키기 전과 동일한 전류를 흘려주기 위해 전기분해장치의 전압조정기를 이용하여 전압을 조정시키면서 실험을 수행하였다. 그림 6-36은 운전기간동안의 전류, 철용출면적 및 포기조의 철농도를 나타낸 것으로 운전초기 400cm²의 철용출면적과 0.25A의 전류가 흐를 때 포기조 T-Fe 농도는 40mg/L였으며 철용출면적을 1200cm²로 고정하고 전류를 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A로 단계적으로 증가시키므로 인하여 포기조의 총철 농도는 각각 229mg/L, 235mg/L, 303mg/L, 438mg/L 및 800mg/L로 증가하였다. 이처럼 전류가 증가함에 따라 포기조내 총철농도가 증가된 것은 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A에서 이론적으로 일일 석출되는 철량이 각각 100g/d, 200g/d, 300g/d, 400g/d 및 500g/d 되므로 포기조내 총철농도가 증가된 것으로 나타났다. 또한 전류가 4A 이상으로 적용된 운전기간동안에 포기조내 철농도가 일정하지 않고 계속 증가하는 경향을 나타낸 것은 일일 석출되는 철량이 고형물 체류시간을 일정하게 유지시키기 위해 일일 폐기되는 슬러지에 함유된 철량에 비해 높게 석출되기 때문으로 사료된다. 이는 운전경과 310일경부터는 일일 석출되는 철량과 일일 폐기되는 철량이 동일하게 되어 포기조내 철농도가 일정하게 유지되는 것으로부터 알 수 있다. 또한 운전기간동안 유입수 및 유출수의 철농도를 측정된 결과 유입수 평균 T-Fe 농도는 9.7mg/L였으며 유출수 평균 T-Fe 농도는 2.0mg/L로 나타나 석출된 철이 유출되는 현상은 관찰되지 않았다.

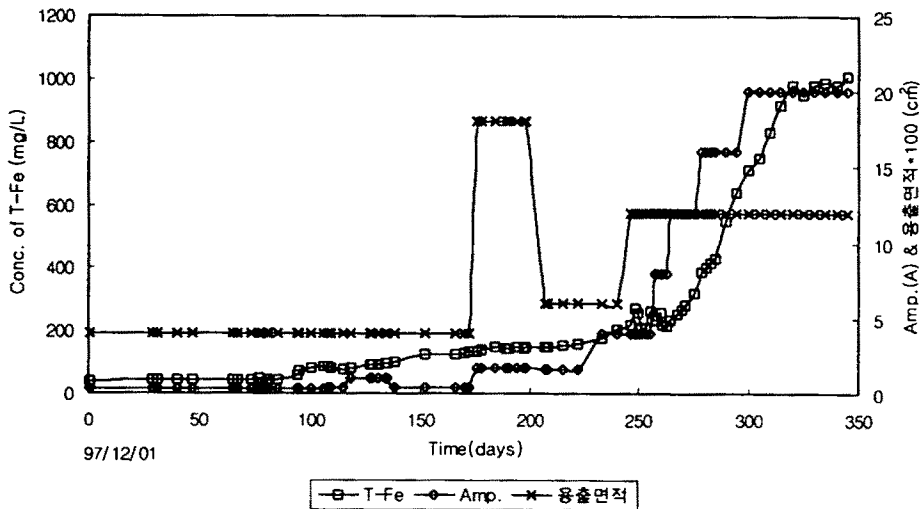


그림 6-36. 파일럿플랜트 운전기간동안 포기조의 철농도, 전류 및 철용출면적 변화

그림 6-37은 철용출면적과 전류에 따른 전압을 나타낸 것이다. 본 실험은 현장 파일럿플랜트에서 사용된 두께 3.2mm*폭 100mm*길이 1500mm인 철판을 포기조 상단에 설치하여 철판의 침수깊이, 즉 철용출면적을 증가시킨 후 전류의 변화에 따라 전압을 측정하였다. Ohm's의 법칙에 의해 전류가 증가할수록 전압은 증가하고 또한 저항이 감소할수록 전압은 감소한다. 그림에서 보듯이 동일한 철용출면적, 즉 저항이 일정할 때 전류가 증가함에 따라 전압은 증가하고 동일한 전류하에서 철용출면적이 증가함에 따라 즉 저항이 감소함에 따라 전압이 감소하는 것을 알 수 있다. 그러므로 철용출면적은 전류를 변화시키는 인자일 뿐 철 석출량을 직접적으로 결정하는 인자는 아니라는 사실을 알 수 있었다. 즉 Faraday의 법칙에 의하여 적용된 전류에 의해 반응한 당량수가 결정되어 일일 석출된 철량이 계산되므로 철석출량을 직접적으로 결정하는 인자는 전류라는 것을 알 수 있다.

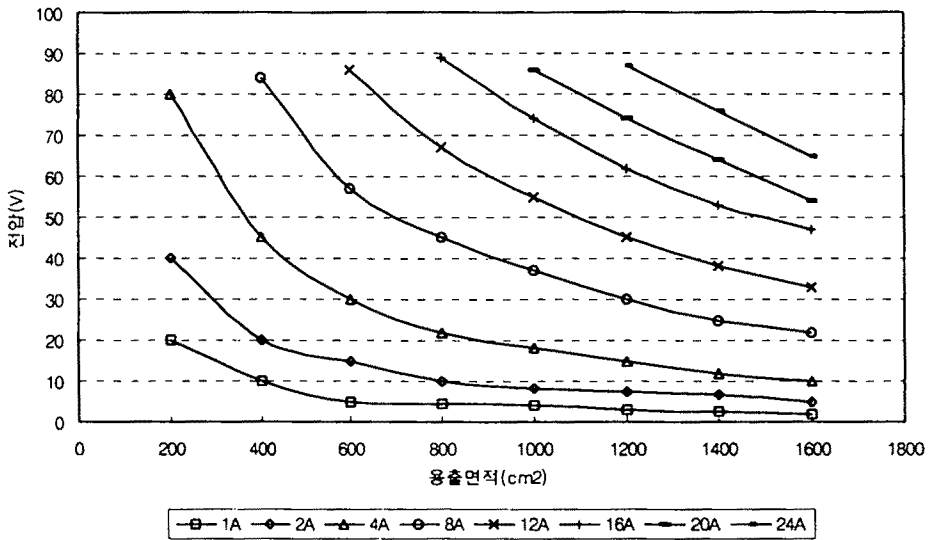


그림 6-37. 적용된 전류에서 철용출면적에 따른 전압변화

그림 6-38은 파일롯플랜트 운전기간동안 적용된 철용출면적과 전류에 따른 철석출량과 이론적인 철석출량을 이용한 전류효율을 나타낸 것이다. 전류효율은 전기분해시 값이며 이론적인 철석출량은 Faraday의 법칙에 따라 반응한 당량값을 분자량으로 환산함으로 얻을 수 있다. 철용출면적, 철판간격 및 전도도등이 전류효율에 영향을 미칠것으로 예상된다. 적용된 전류가 0.3A이며 철용출면적이 200cm², 400cm² 및 600cm²일 때 일일 석출되는 철량은 4.9g/d, 4.8g/d 및 4.95g/d로 나타났다. 이때 이론적인 철석출량은 7.5g/d이므로 전류효율은 그림에서와 같이 약 65%내외로 나타났다. 또한 적용된 전류가 0.5A인 경우도 0.3A의 전류가 적용될 때의 결과와 유사하게 나타났다. 이처럼 동일한 전류하에서 철용출면적의 변화는 철석출량에 영향을 미치지 않았다. 또한 철용출면적이 1200cm²이며 적용된 전류가 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A일 때 석출된 철량은 67g/d, 130g/d, 207g/d, 280g/d 및 365g/d로 나타나 약 70%내외의 전류효율을 보였다. Harris(1991)은 철의 전기분해시 석출되는 철과 함께 철 석

출을 방해하는 다른 전기활성 화학종(Electroactive species)이 있을 수 있으며 높은 전압 하에서 H₂O는 H₂ 및 1/2O₂로 분해되어 전극표면에서 철의 석출을 방해한다고 보고하였다. 또한 파일롯프랜트 운전시 철판에서 철이 석출됨에 따라 철용출면적이 감소하여 전류의 흐름이 감소되는 것을 관찰할 수 있었다.

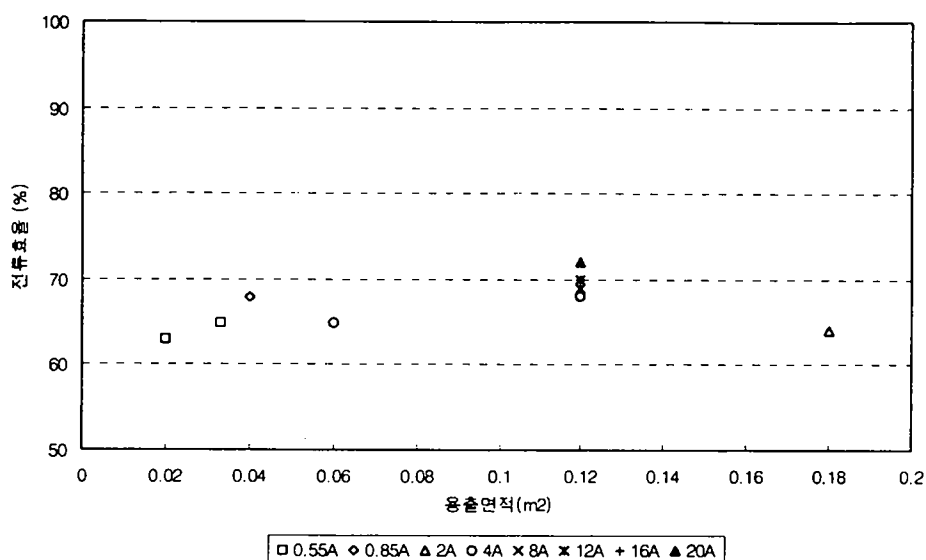


그림 6-38. 적용된 전류에서 철용출면적에 따른 전류효율

예로써 1A의 전류를 흘려줄 때 이론적인 일일 철석출량은 Faraday 법칙에 의해 25g/d가 석출되어야 한다. 하지만 위의 실험결과로부터 전류효율을 65%로 가정하면 실제 16.25g/d의 철량이 석출될 것이다. 그림 6-37과 그림 6-38을 이용하여 전력소비량으로 최소로 하여 인제거시 요구되는 철석출량을 얻을 수 있는 철판면적과 적용될 전류를 도출해 낼 수 있을 것으로 사료된다.

2. 철판접촉면적과 전류에 따른 철석출량이 인제거에 미치는 영향

파일럿플랜트 운전기간동안 유입수의 $PO_4\text{-P/T-P}$ 비는 평균 0.38로 나타나 유입수 T-P 농도중에 입자상 인이 차지하는 비율이 높아 철의 전기분해가 이루어지지 않거나 유입수의 T-P에 비해 철량이 적게 석출되는 경우에는 반응조 내에서 미생물에 의하여 $PO_4\text{-P}$ 의 가용화현상이 발행하여 유출수의 $PO_4\text{-P}$ 농도가 상승할 것으로 사료된다.

그림 6-39와 그림 6-40은 현장 파일럿플랜트에서 운전기간동안 유입수와 유출수의 T-P 및 $PO_4\text{-P}$ 의 농도변화를 나타낸 것이다. 운전기간동안 유입수의 T-P농도는 변화가 매우 심하게 나타났다. 운전경과 50일경부터 140일경까지 유출수의 T-P 농도는 유입수 농도와 거의 비슷하게 유출되었다. 이 기간동안 유입수의 pH가 9내외로 높게 유입되므로 인해 암모니아성질소의 질산화를 효과적으로 유도하기 위해 포기조에 $2N\text{-H}_2\text{SO}_4$ 를 주입하여 pH를 7내외로 유지하면서 운전하였는데 이때 주입된 SO_4^{2-} 이온이 반송슬러지와 함께 무산소조로 반송되어 무산소조에서 체류하는 동안 황이온으로 환원된 후 포기조로 유입되므로 인해 포기조에 투여된 철판표면에 FeS 형태로 흡착되어 철판표면에서 철석출을 방해하기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 현장 파일럿플랜트에서 철염을 생성시키는 철판의 전기분해 장치의 작동이 중지되거나 고장으로 인하여 전염이 전혀 생성되지 않았기 때문으로 사료된다. 철판의 전기분해를 시작한 후 1998년 4월 18일 포기조의 철농도가 100mg/L 이었고 4월 20일의 포기조의 철농도가 127mg/L 로 나타났으나 4월 30일까지 포기조의 색깔은 검은색을 띠면서 더 이상 포기조의 철농도가 증가되지 않았다.

4월 중순경부터 유입수의 $PO_4\text{-P/T-P}$ 비는 0.35로 입자상 인 물질이 매우 높게 유입되었다. 이때 유출수 T-P농도는 유입수의 입자상 인이 침전제거되므로 인하여 유입수에 비해 낮게 나타난 것으로 사료된다. 하지만 이 시기에도 유출수의 T-P농도는 약 70mg/L 내외로 유출되었는데 이는 전기분해에 의해 석출된 철량이 유입수 인부하량에 비해 적게 석출됨으로 인하여 유출수 인농도가

높게 나타난 것으로 사료된다. 또한 입자상인의 가용화로 인해 유출수의 $PO_4\text{-P}$ 농도가 유입수와 비슷하거나 높게 유출되었다. 5월 20일경 즉 운전경과 170일경부터 포기조의 원활한 질산화반응이 일어나 슬러지를 인출하므로 반응조내 황이온이 잉여슬러지와 함께 인출되고 첼판 접촉면적의 증가로 인해 철석출량이 증가되어 포기조의 철농도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 7월 20일경부터 철용출면적을 1200Cm^2 으로 고정하고 전류를 각각 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A로 증가시켜 실험한 후부터는 유출수의 T-P 및 $PO_4\text{-P}$ 의 농도가 유입수보다 낮게 나타나는 경향을 보였다. 적용된 전류가 각각 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A 일 때 유입수 평균 T-P농도는 순서대로 각각 48mg/L, 27mg/L, 82mg/L, 96mg/L 및 85.4mg/L로 일일 유입되는 인량은 72g/d ~ 256g/d였다. 이때 유출수 평균 T-P농도는 각각 21.7mg/L, 10mg/L, 9.1mg/L, 6.9mg/L 및 1.9mg/L로 나타나 전류가 증가될수록 유출수 인농도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 적용된 전류가 증가될수록 석출되는 철량이 증가하여 인과의 결합이 잘 이루어진 것으로 사료된다.

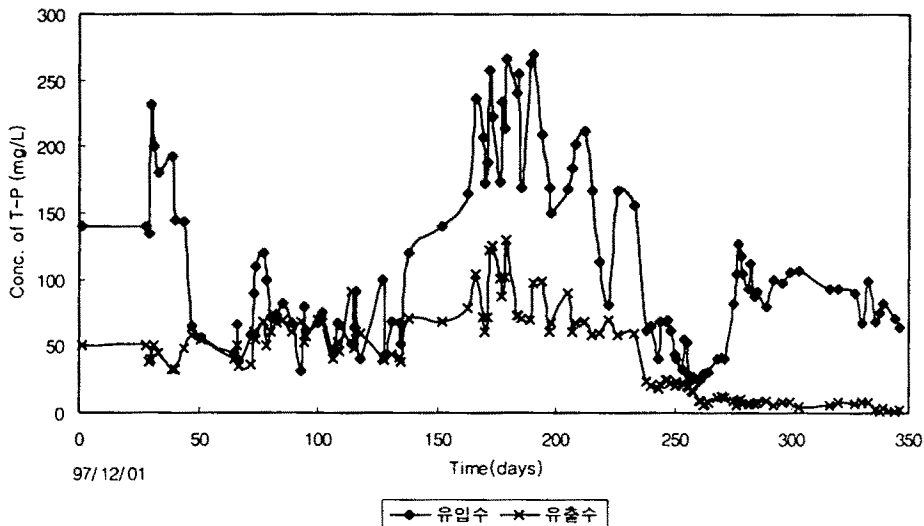


그림 6-39. 파일럿플랜트에서 운전기간동안 유입수와 유출수의 T-P 농도변화

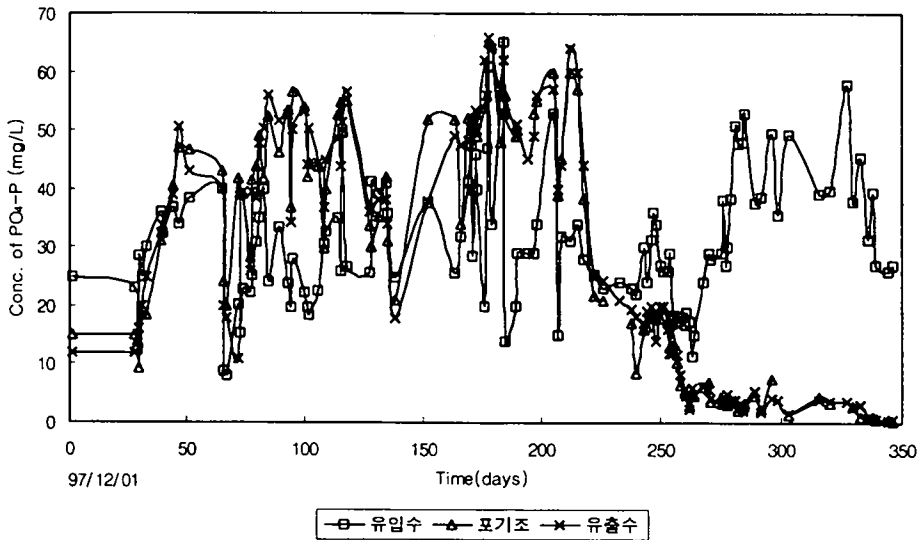


그림 6-40. 파일럿플랜트의 운전기간동안 유입수, 포기조 및 유출수의 PO_4-P 농도변화

표 6-10은 파일럿플랜트에서 수리학적 체류시간을 1.5일, 고형물체류시간을 15일로 운전중 1998년 7월 26일부터는 철판용출면적을 1200cm^2 로 고정하고 전류의 변화에 따른 실험결과를 나타낸 것이다. Case No.1은 전류를 4A로 7월 26일부터 8월 12일까지 약 18일 동안, Case No.2는 전류를 8A로 8월 21일까지 약 10일간, Case No.3은 9월 5일까지 약 15일간 12A로 운전했으며 Case No.4는 16A의 전류를 통해 9월 15일까지 약 10일간 운전하고, Case No.5는 9월 26일 이후부터 전류를 20A로 적용하여 실험한 결과를 평균한 자료이다. 운전기간동안 철농도는 전류를 상승시키므로 점진적으로 증가하여 각 운전조건에서 철농도는 229mg/L , 235mg/L , 303mg/L , 438mg/L 및 878mg/L 로 상승되었다. 이처럼 전류가 증가함에 따라 포기조의 철농도가 증가한 것은 Faraday의 법칙에 따라 전류가 증가됨에 따라 철석출량이 증가되었기 때문이다. 적용된 전류가 각각 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A로 운전된 조건에서 평균 T-P농도는 48mg/L .

27mg/L, 82mg/L, 96mg/L 및 85.4mg/L였으며 유출수 평균 T-P농도는 순서대로 각각 21.7mg/L, 10mg/L, 9.1mg/L, 6.9mg/L 및 1.9mg/L로 나타나 적용된 전류 순서대로 51%, 62%, 85%, 93% 및 98%의 제거효율을 나타냈다. 또한 유입수 평균 PO₄-P농도는 26.8mg/L, 16.4mg/L, 30.4mg/L 및 49.9mg/L 및 39mg/L로 나타났고 유출수 평균 PO₄-P농도는 각각 15.6mg/L, 6.2mg/L, 4.4mg/L, 2.8mg/L, 0.6mg/L로 나타나 42%, 62%, 86%, 94% 및 98%의 제거효율을 나타냈다. 이처럼 적용된 전류가 증가할수록 유출수 인농도가 감소하는 경향을 나타낸 것은 전류상승에 따른 철석출량이 증가하여 석출된 전염이 인과 효과적으로 흡착·응집되었기 때문으로 사료된다. 전류를 4A로 운전한 경우에는 철석출량이 67g T-Fe/d로 인유입량 128g T-P/d에 비해 적게 석출되어 인을 제거할 철량이 부족하여 만족할 만한 유출수의 인농도를 보이지 못한 것으로 사료된다.

표 6-10. 파일럿플랜트에서 전류에 따른 포기조 철농도 및 인 제거효율

운전조건 항목	Case No.1 (7/26~8/12)	Case No.2 (8/13~8/21)	Case No.3 (8/22~9/05)	Case No.4 (9/06~9/20)	Case No.5 (9/21~11/20)
전류(A)	4	8	12	16	20
철판용출면적 (cm ²)	1200	1200	1200	1200	1200
T-P loading (g T-P/d)	128	72	219	256	227
T-P inf. (mg/L)	48.0	27.0	82	96	85.4
T-P eff. (mg/L)	21.7	10.0	9.1	6.9	1.9
R.E. (%)	51	62	85	93	98
PO ₄ -P inf. (mg/L)	26.8	16.4	30.4	49.9	39
PO ₄ -P eff. (mg/L)	15.6	6.2	4.4	2.8	0.6
R.E. (%)	42	62	86	94	98
T-Fe (oxic, mg/L)	229	235	303	438	879
철석출량 (g T-Fe/d)	67	132	206	278	365

그림 6-41과 그림 6-42는 인제거량과 석출된 철량과의 비에 따른 인제거효율을 나타낸 것이다. 최적 철요구량은 제거효율을 얻기 위해 단위 mgT-P (PO_4 -P) 제거당 요구되는 철석출량을 말한다. 본 연구결과 80%이상의 인 제거효율을 얻기 위해서는 T-P의 경우 단위 1mg T-P제거당 1mg이상의 철량이 요구되고 PO_4 -P의 경우 단위 1mg PO_4 -P제거당 3mg 이상의 철량이 요구되는 것으로 나타났다. 실험실규모의 연속식 활성슬러지공정에서 철의 전기분해를 이용한 인제거 연구결과 단위 mgP제거당 요구되는 mg철량비가 각각 0.41mgT-Fe released/mgT-P removed 및 0.68mgT-Fe released/mg PO_4 -P removed이상으로 나타나 파일럿플랜트에서 도출된 결과보다 낮게 나타났다. 이는 실험실 반응조나 파일럿플랜트의 유입수 T-P농도는 약 85mg/L 내외로 비슷하였으나 유출수의 T-P농도는 실험실 반응조의 경우 약 10mg/L, 파일럿플랜트의 경우 약 2.0mg/L로 나타나 처리수의 T-P농도가 낮아 즉 철염과 흡착, 결합되어 제거되는 T-P의 평형농도가 낮아져 단위 mgT-P제거당 요구되는 철의 양이 증가되었기 때문이다. 반면 실험실규모의 무산소·호기공정 운전결과 90%이상의 인 제거효율을 얻기 위해 단위 mgP제거당 요구되는 mg철량비가 각각 0.4mgT-Fe released/mgT-P removed 및 2.5mgT-Fe released/mg PO_4 -P removed이상으로 나타나 파일럿플랜트에서 도출된 결과보다는 낮게 나타났다. 이는 실험실규모의 무산소·호기공정의 유입수 T-P농도가 200mg/L로 유입되어 유출수 농도는 15mg/L로 나타난 반면 파일럿플랜트에서 유입수 농도가 85mg/L일 때 유출수농도는 2.0mg/L로 나타나 처리수의 T-P농도가 낮아 철염과 흡착, 결합되어 제거되는 T-P의 평형농도가 낮아져 단위 mgT-P제거당 요구되는 철의 양이 증가되었기 때문으로 사료된다. EPA 보고서에 의하면 철염대 PO_4 -P의 이론적인 질량비는 1.8mgFe/1mg PO_4 -P라고 하였다. 또한 Kavanaugh 등(1978)은 유입수 평균 T-P 및 PO_4 -P농도가 각각 3.8mg/L, 2.5mg/L인 원수를 이용하여 HRT를 18h 운전한 파일럿플랜트 규모의 상수처리 응집실험결과 80%의 T-P제거효율을 얻기 위해 mgT-P 제거당 요구되는 mg철량비는

7.2mgFe/mgT-P로 나타나 본 연구결과와 차이를 보이고 있다. 이는 주입된 전염이 상수처리 공정시 원수내에 존재하는 여타 유기물질등과 반응하여 철 요구량이 증가하는 것으로 사료되며 본 연구에서는 무산소·호기공정내의 미생물이 유기물질을 제거하기 때문에 mgT-P 제거당 요구되는 mg철량비가 낮게 나타난 것으로 사료된다.

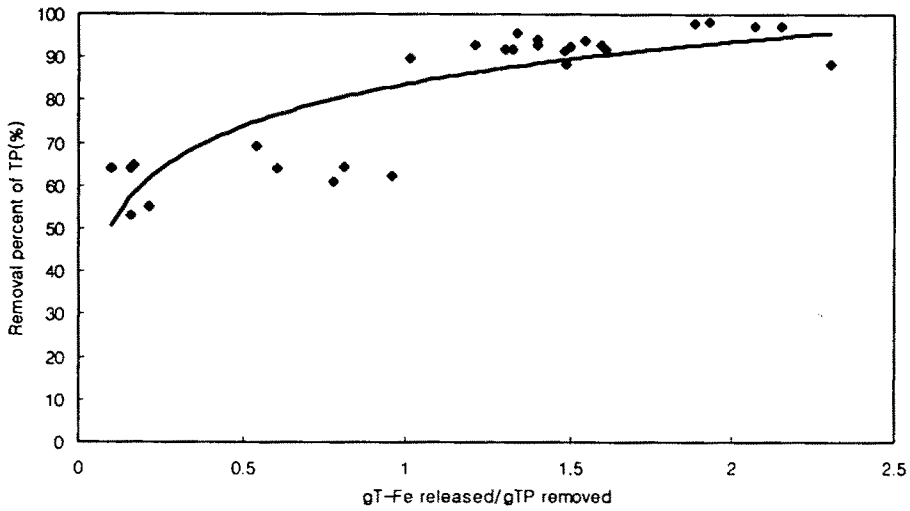


그림 6-41. 단위 gT-P제거당 석출된 g철량에 따른 인제거효율

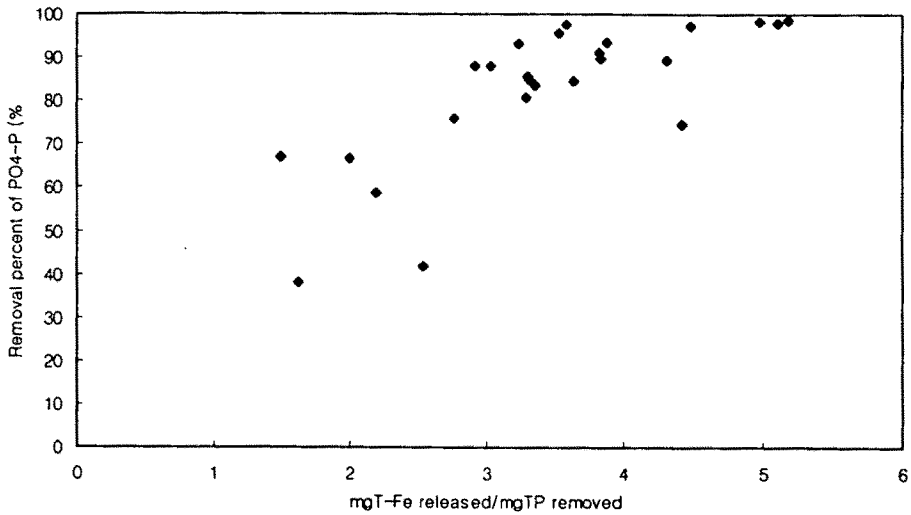


그림 6-42. 단위 gT-P제거당 석출된 g철량에 따른 인제거효율

그림 4-36, 그림 4-37 및 그림 4-41의 결과를 이용하여 최소의 전력을 소모하여 일일 100g/d의 T-P를 제거하는데 필요한 철석출량, 전류 및 접촉면적은 다음과 같이 산출될 수 있다. 파일럿플랜트 운전결과 1mg의 T-P를 제거하기 위하여는 약 1mg이상의 철석출량이 요구되므로 일일 총철석출량은 약 100g임을 알 수 있다. 이때 전류효율을 약 65%라고 가정하여 실제 철석출량을 전류효율로 나눠주면 일일 약 153g의 철석출량이 요구됨을 알 수 있다. Faraday의 법칙을 이용하면 153g의 철석출량을 얻기 위해서는 약 6.14A의 전류가 적용되어야 함을 알 수 있다. 철석출에 소비되는 에너지의 양을 최소화시키기 위해서는 될 수 있는대로 낮은 전압하에 철판의 전기분해로 유도해야 하므로 7A의 전류와 1200cm²의 용출면적을 적용하면 일일 약 113g정도의 철석출량을 얻을 수 있겠다

제 5 절. 슬러지 발생량 및 탈수성

1. 무산소·호기공정의 파일럿플랜트에서 슬러지발생량

슬러지 발생량을 산정하기 위해서는 먼저 미생물생성계수(Y_t)와 내생호흡계수(K_d)를 구해야한다. 이를 위해 1차년도 실험실규모의 3개의 반응조를 운전하여 SCOD_{cr} 농도 자료를 기초로 계산한 미생물생성계수(Y_t)와 내생호흡계수(K_d)는 각각 0.282mgMLVSSproduced/mg SCOD_{cr} removed와 0.04/day로 나타났다. 유입된 고형물은 반응조내에서 미생물에 의한 산화되어지고 일부는 슬러지로 전환되었다는 가정하에서 다음과 같은 식이 도출되었다. 이때 유입된 고형물 산화시 미생물내생호흡계수(K_d)는 0.15/day로 계산되었다.

$$Px(\text{mgMLSS/day}) = \frac{Y_t * (\text{SCOD inf.} - \text{SCOD eff.})}{(1 + K_{ds} * \theta_c) * \text{MLVSS/MLSS}} * Q + \frac{(\text{TSS inf.} - \text{TSS eff.})}{(1 + K_{dt} * \theta_c)} * Q$$

위식에 적용된 미생물 생성계수는 호기성 미생물이 산소를 최종 전자수용체로 활성슬러지공정을 반응조 운전으로 도출된 값으로 NO₂나 NO₃에 결합된 산소를 유기물산화에 필요한 최종 전자수용체로 이용할 경우에는 일반적으로 낮은 미생물 생성계수를 나타내는 것으로 알려졌다. 그러나 본 3차년도에서는 위 식을 통해 구한 예측 슬러지발생량과 현장 파일럿플랜트에서 철의 전기분해를 이용한 무산소-호기공정에서 슬러지 인출에 의해 폐기된 슬러지 발생량을 비교 분석한 자료를 표 6-11에 나타내었다. 이용된 자료는 수리학적 체류시간을 1.5일로 유지한 6월 7일 이후의 자료를 이용하여 유입수 TSS농도가 각각 2084mg/L, 1772mg/L 및 1321mg/L로 높게 나타나는 경우 현장 파일럿플랜트에서 슬러지발생량은 각각 2.78kg/d, 2.81kg/d 및 2.24kg/d로 나타나 예측 슬러지발생량과 오차가 약 9% 이내로 나타났지만 유입수 TSS농도가 705mg/L

및 288mg/L로 낮게 나타나는 경우 슬러지발생량은 1.96kg/d 및 1.49kg/d로 나타나 예측 슬러지발생량과 오차가 크게 나타났다. 이처럼 오차가 크게 나타난 것은 유입되는 고형물량이 적어 미생물에 의해 거의 산화되고 슬러지로 전환되는 고형물량이 적었기 때문으로 사료된다. 이에 고형물 농도가 높게 배출되는 양돈폐수경우 위에 산정된 예측식을 이용하여 슬러지발생량을 정확하게 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

표 6-11. 예측식에 의한 슬러지발생량 및 실제 발생된 슬러지량비교

항목 \ 기간	6/7~7/3	7/14~8/8	8/10~8/21	9/1~11/10	전기간
SRT	15				
Kds(d ⁻¹)	0.04				
Kdt(d ⁻¹)	0.15				
Yt (mgMLVSS/mgSCODcr)	0.282				
예측치 kgMLSS/day	2.43	0.98	0.46	3.36	2.08
실측치 kgMLSS/day	2.78	1.96	1.49	2.81	2.24

2. 슬러지 탈수성분석

용수 또는 상수처리장, 도시하수처리장, 기타 산업폐수 처리장에서 생산되는 슬러지의 처리에 있어서 폐기할 슬러지의 양을 감소시키기 위하여 탈수공정을 통해 슬러지내의 수분을 제거시키고 있다. 탈수방법에는 크게 토지에 주입하여 자연적으로 탈수시키는 방법과 기계적인 방법에 의한 것으로 구분할 수 있다.

자연적으로 탈수시키는 방법으로는 모래 건조상법과 라군법이 있다. 모래 건조상법은 탈수방법에 있어 가장 오래 사용된 방법으로 투수성이 좋은 모래

와 자갈을 깔고 그 위에 처분할 슬러지를 놓아 슬러지내의 수분이 밑으로 배수됨과 동시에 자연건조에 의한 증발에 의해 수분이 제거된다. 라군법은 모래 건조상법과 유사하나 다만 모래 건조상보다 3-4배 깊이에 슬러지를 1-3년간 저장하여 오직 자연건조에 의해서만 수분함량을 줄이는 방법이다. 기계적인 방법은 크게 4가지로 구분된다. 슬러지에 진공압력을 적용시켜 여과막을 통해 수분을 제거시키는 진공여과기법, 슬러지에 원심력을 적용시켜 슬러지의 입자의 침전속도를 증대시켜 수분을 제거하는 원심분리기법, 1개 또는 2개의 이동되는 벨트에 의해 슬러지를 압축시켜 수분을 제거하는 Belt Press 및 여과실에 슬러지를 주입후 정압력을 가해 여과막을 통해 탈리액을 유출시키는 압력 여과기법등이 있다.

처리장에서 생산되는 슬러지의 처리문제가 중요시 되고 있는 실정이며 현재 국내 대부분의 슬러지는 기계적인 방법으로 탈수시킨 후에 최종 처분시키고 있다. 탈수공정은 폐수처리장내의 다른 공정과 비교하여 기계적인 변수들이 많기 때문에 실험실내의 간단한 실험으로는 적용이 어렵다. 다만 이들 실험으로 탈수가 잘되는지 여부의 상대적인 비교와 약품개량시 적정 약품량의 선정에 이용될 뿐이다. 효율적인 슬러지의 처리를 위해서는 탈수기의 최적운전을 위한 주입 적정 약품량의 결정을 위하여 슬러지의 탈수특성을 예측하여야 한다. 본 연구에서는 탈수 특성을 수치화하는 방법으로 가장 많이 사용되고 있는 비저항실험을 실시하였다. 또한 이때 사용된 계산식은 다음과 같다.

$$\gamma = \frac{2PA^2b}{\mu C}$$

여기서, P : 여과압력 (kg/m²·sec)

b : 기울기 (sec/m⁶)

A : 여과면적 (m²)

μ : 점성계수 (kg/m·sec)

C : 슬러지내의 단위체적당 고형물질 무게 (kg/m³)

탈수시험방법으로는 Buchner funnel method을 이용한 진공탈수법으로 실험을 수행하였다. 이때 사용한 여지는 Whatman Filter Papers No. 2(Circles 55mm \varnothing)여지이고 진공펌프에 의한 진공도는 15 in. Hg로 실험을 수행하였다. 그리고 시료의 pH는 조절을 하지 않았으며 여과시간에 따른 여액량을 분석하였다. 비저항계수는 고형물 농도에 따라 변하기 때문에 본 연구과제에서는 적정 농축 가능 농도에서 수행하였다. 이와 같은 실험을 이용하여 현장 파일롯 플랜트의 포기조에 부여된 철판의 전기분해에 의해 석출된 전염이 슬러지 탈수성에 미치는 영향을 조사하여 현장 탈수기의 운전에 미치는 기초자료를 제공하고자 한다.

가. 약품주입량에 따른 비저항계수변화

기계적인 방법에 의한 탈수시 화학약품에 의한 개량의 위해 소요되는 약품의 적정량을 구하기 위한 실험방법으로 비저항계수 측정, CST(Capillary Suction Time), 비저항계수 실험에서 일정부피의 탈리액이 걸리는 시간의 측정(Time to collect)으로 대별된다. 여기서는 철의 전기분해에 의해 생성된 전염의 농도에 따른 탈수특성과 비교하기 위해 세 번째 방법을 이용하여 경기도 소재 Y하수처리장의 2차침전슬러지로 응집제 $FeCl_3$ 의 농도에 따라 비저항계수를 측정하였다. 그림 4-43은 활성슬러지공정의 2차침전지 슬러지를 이용하여 철 주입농도에 따른 비저항계수를 나타낸 것이다. 철 주입농도가 200mg/L로 증가함에 따라 비저항계수는 급격히 감소하는 경향을 나타냈으나 200mg/L이상의 철 주입농도에서는 감소폭이 미비하였다.

심(1989)에 의하면 2차침전지 슬러지는 약 1.2%의 약품주입에 의해 2.98×10^{13} 에서 9.0×10^{10} 까지 감소한다고 했다. 이는 1000mg/L의 철 주입농도로 비저항계수를 $9.84 \times 10^{12} \text{m/kg}$ 에서 $1.201 \times 10^{12} \text{m/kg}$ 까지 낮출수는 있었지만 약품주입량이 적었기 때문에 효과적인 탈수를 이루지는 못하였다.

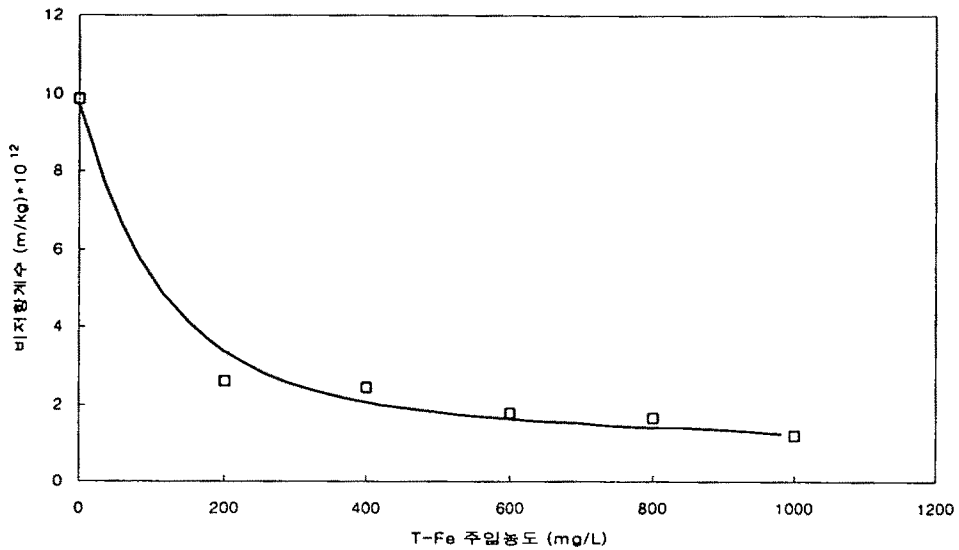


그림 6-43. 철 주입농도에 따른 비저항계수

나. 전기분해에 의해 생성된 전염의 탈수성분석

현장 파일럿플랜트에서 철의 전기분해에 의해 생성된 전염과 결합된 슬러지를 대상으로 철의 전기분해로 석출된 각각의 철농도에 따라 여과특성을 분석하였다.

그림 6-44는 현장 파일럿플랜트 슬러지 철농도가 280mg/L일 때 비저항실험 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 초기 탈리액량이 22mL까지는 짧은 시간내에 탈수가 일어난다. 즉 탈수가 잘되는 슬러지의 경우 순식간에 탈수가 거의 완료된 후 케이크의 저항이 급격히 증가하게 되어 직선의 구간이 거의 없거나 짧은 범위내에서만 발생하게 된다. 이때 기울기(b)는 0.1379sec/Cm⁶으로 나타났다.

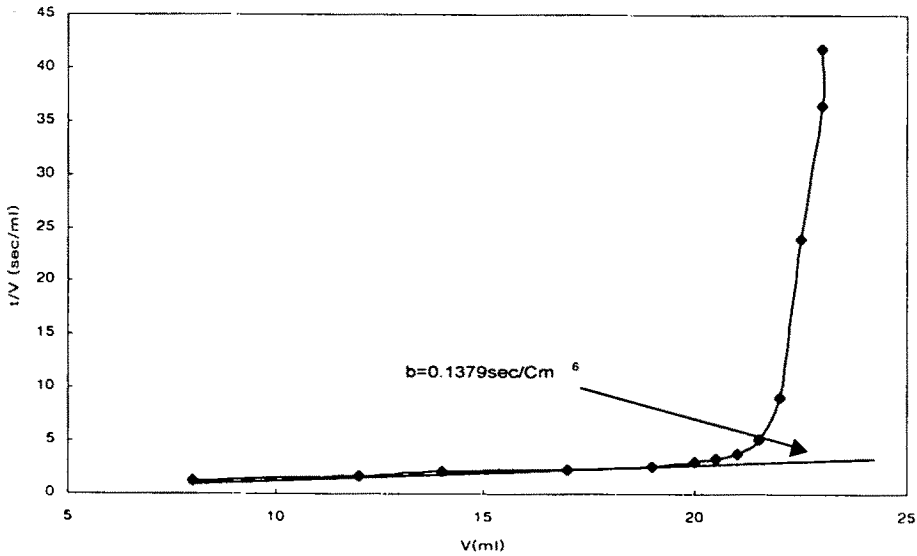


그림 6-44. 비저항 실험결과

표 6-12는 철농도에 따른 탈수 실험결과를 나타낸 것이다. 전염이 결합된 슬러지의 철농도가 210mg/L, 280mg/L, 350mg/L, 480mg/L, 650mg/L 및 825mg/L 일 때 비저항계수는 각각 $2.48 \times 10^{12} \text{m/kg}$, $3.68 \times 10^{12} \text{m/kg}$, $2.40 \times 10^{12} \text{m/kg}$, $5.03 \times 10^{12} \text{m/kg}$, $3.73 \times 10^{12} \text{m/kg}$ 및 $3.56 \times 10^{12} \text{m/kg}$ 으로 나타났다. 응집제 주입농도에 따른 실험에 의하면 주입농도의 증가에 따라 비저항계수가 증가하였으나 전염이 결합된 슬러지의 철농도가 증가함에 따라 비저항계수가 증가하지 않는 것은 현장 파일롯플랜트에서 각각의 철농도에 따라 2차침전지 슬러지의 플러 형성정도 및 슬러지농도에 따라 차이가 있기 때문으로 사료된다. 심(1989)에 의하면 상수슬러지와 하수 1차 및 소화슬러지농도가 4-7배증가시 비저항계수는 약 1.5-2배정도 증가하였고 2차슬러지의 경우 농도가 7.5배 정도 증가한 경우 비저항계수는 약 4배 정도 증가하였다. 파일롯플랜트의 전염이 결합된 슬러지의 비저항계수는 기존 활성슬러지의 2차침전지 슬러지의 비저항계수 $9.84 \times 10^{12} \text{m/kg}$ 에 비해 낮게 나타났다. Gale에 의하면 화학약품에 의한 양호하

게 개량된 슬러지의 경우 비저항계수는 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}$ 범위이며 기계적인 탈수에 있어 경제적인 탈수를 위한 한계치는 1×10^{12} 이라고 하였다. 철의 전기분해에 의해 생성된 전염과 결합된 슬러지가 기존 활성슬러지의 2차침전지 슬러지의 비저항계수보다는 낮게 나타났지만 기계적인 탈수를 하기 위해서는 화학약품에 의한 개량이 요구된다.

표 6-12. 전염이 결합된 슬러지의 철농도에 따른 비저항계수결과

철농도 (mg/L)	압력 (kg/m · sec ²)	단면적 (m ²)	기울기 (sec/m ⁶)	점성계수 (kg/m · sec)	C (kg/m ³)	r (m/kg)
210	5.17×10^4	2.38×10^{-3}	0.77×10^{11}	1.45×10^{-3}	12.6	2.48×10^{12}
280	5.17×10^4	2.38×10^{-3}	1.379×10^{11}	1.60×10^{-3}	13.7	3.68×10^{12}
350	5.17×10^4	2.38×10^{-3}	0.669×10^{11}	1.40×10^{-3}	11.6	2.40×10^{12}
480	5.17×10^4	2.38×10^{-3}	1.016×10^{11}	1.51×10^{-3}	7.188	5.03×10^{12}
650	5.17×10^4	2.38×10^{-3}	0.97×10^{11}	1.48×10^{-3}	10.3	3.73×10^{12}
825	5.17×10^4	2.38×10^{-3}	0.92×10^{11}	1.45×10^{-3}	10.4	3.56×10^{12}

제 6 절. 미생물 활성화도 및 동정

1. 유기물 부하량에 따른 미생물 활성화도분석 및 동정

1차년도 및 2차년도 연구결과로부터 포기조에 투입된 철판의 전기분해로 석출된 전염은 미생물 활성화도에 악영향을 미치기 보다는 오히려 미생물활성도를 향상시키는 것으로 나타나 당해연도에서는 현장 Pilot -plant의 유기물질

부하량 변동 및 온도 조건 등에 따라 활성 미생물이 산소를 소모하는 속도 즉, OUR를 주기적으로 분석하였다. 그림 4-45는 파일럿플랜트의 포기조내 슬러지를 채취하여 F/M비에 따른 산소소비속도(Oxygen Uptake Rate)를 나타낸 것이다. 운전기간동안 F/M비가 0.1 kg TCODcr/kg MLVSS·day~0.9 kg TCODcr/kg MLVSS·day 내외일 때 산소소비속도는 0.1 kgO₂/MLVSS·day~ 0.8 kgO₂/MLVSS·day로 나타나 운전조건에 따라 OUR은 약간의 변동폭을 나타내었다.

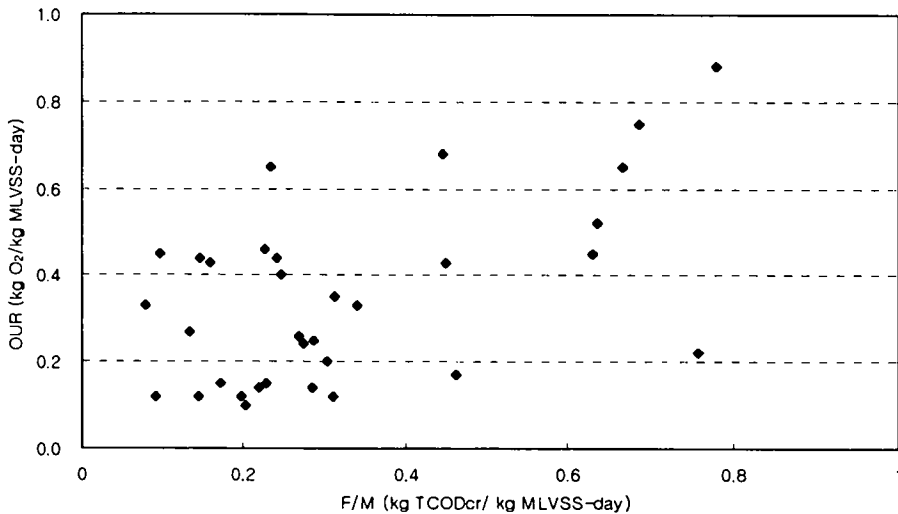


그림 6-45. F/M비에 따른 산소소비속도(OUR)

그림에서 F/M비가 증가할수록 미생물의 산소섭취속도도 증가하는 경향을 나타냈으며 파일럿플랜트 운전기간동안 질산화반응에 따라 산소소비속도가 다르게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 온도 변화, 양돈폐수의 성상변화 및 독성물질 유입 등에 따라 미생물활성에 영향을 미쳤기 때문에 OUR값이 다르게 나타난 것으로 사료된다. 유입유량 변화에 따른 유기물 부하량에 변동에 의한 미생물이 유기물질을 섭취하는 속도를 평가하는 척도로 이용되기 때문에

유기물질 및 암모니아 부하량 변화에 따른 OUR을 측정하는 것이다.

파일럿플랜트 운전기간동안 반응조내 출현하는 미생물을 파악하기 위해 위상차현미경으로 주기적으로 관찰하고 현미경 사진을 촬영하였다. 활성슬러지 공정에 나타나는 미생물은 세균을 비롯하여 원생동물, 미소 후생동물등이 공존하는데 미생물중 세균이 폐수의 정화에 탁월한 것으로 알려져 있다. 또한 원생동물 및 미소 후생동물도 유기물을 제거시킨다.

사진 1~6은 파일럿플랜트 운전기간동안 반응조내 출현한 미생물을 위상차현미경으로 촬영한 것이다. 사진 1, 2 및 3은 파일럿플랜트의 포기조에서 나타난 미생물을 촬영한 것으로 원생동물에 속하는 Epystylis 종으로 판단된다. Epystylis종은 일반적으로 반응조 벽면에 부착성장하거나 슬러지플러에 부착하여 성장한다. 사진 1과 2는 슬러지플러에 부착하는 것으로 관찰되었는데 사진 3의 경우 부착된 부분이 잘려 나가 부유상태로 존재하는 모습을 관찰할 수 있었다. 폐수의 생물학적처리에 있어서 원생동물은 플러형성 및 슬러지의 감량화에 크게 공헌하므로 활성슬러지 처리의 지표미생물로서 중요하다. 원생동물은 부유하는 미세한 세균을 포식하므로 우점하게 되어 미생물활성을 증대시켜 유기물섭취능력을 향상시킨다. 또한 침강속도가 빠르기 때문에 세균과 함께 침강되어 처리효율을 향상시킨다. 사진 3에 나타난 미생물은 플러를 형성하는 Zoogloea로써 활성슬러지공정의 슬러지에 존재하는 세균중 현미경으로 동정가능한 것으로 일반적을 출현하는 세균이다. Zoogloea는 슬러지의 플러를 형성하는 본체세균으로 알려져 왔으며 수백 ~ 수천 의 세포가 젤라틴상 물질에 둘러싸여 손가락 또는 나뭇가지 모양의 플러를 형성하게 된다. 이러한 사상세균이 다량으로 출현하면 슬러지별킹을 초래하여 처리수의 수질을 악화시킨다. 하지만 본 연구기간동안 다량의 사상균은 관찰되지 않았고 침전조에서 슬러지별킹 현상도 발생되지 않았다. 사진 5와 6에 나타난 미생물은 사상균의 일종으로 사진 4에 나타난 Zoogloea처럼 슬러지의 플러를 형성하지만 다량으로 존재시 슬러지별킹을 초래하게 된다.



사진 1. 파일럿플랜트의 포기조에 존재한 미생물



사진 2. 파일럿플랜트의 포기조에 존재한 미생물

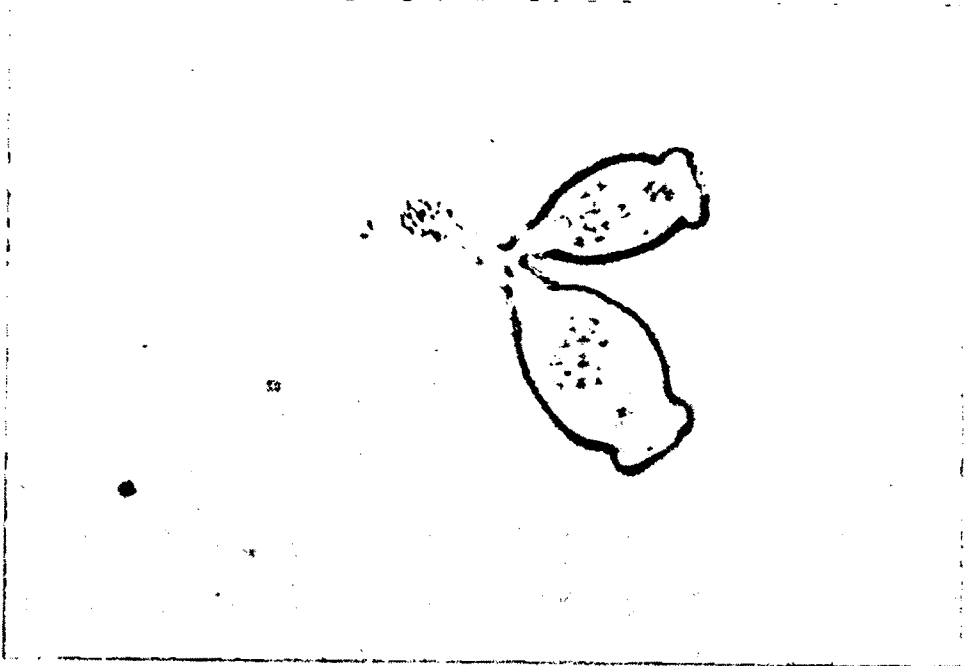


사진 3. 파일럿플랜트의 포기조에 존재한 미생물

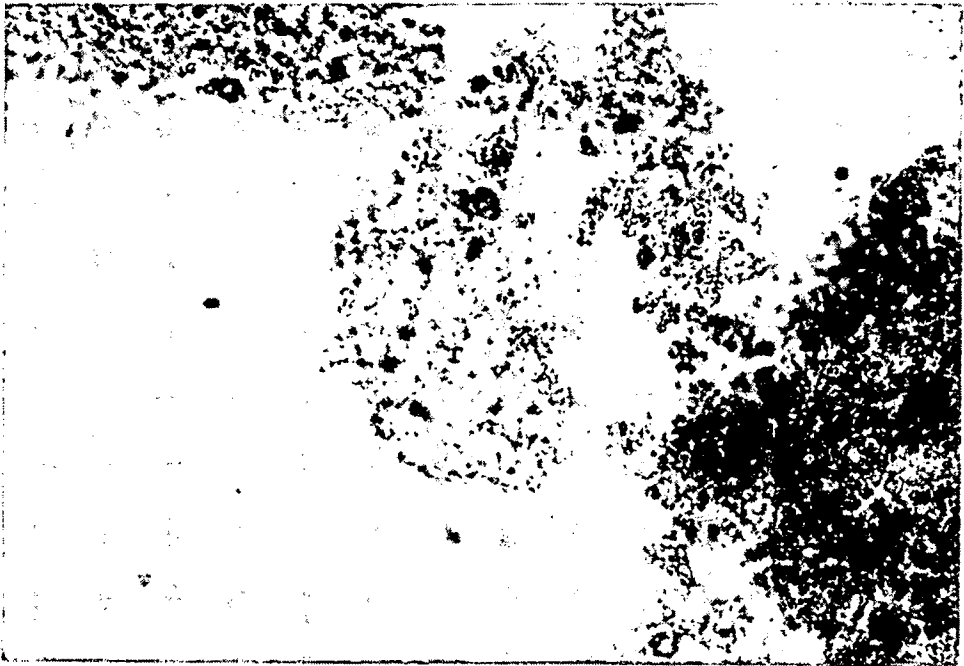


사진 4. 파일럿플랜트의 포기조에 존재한 미생물

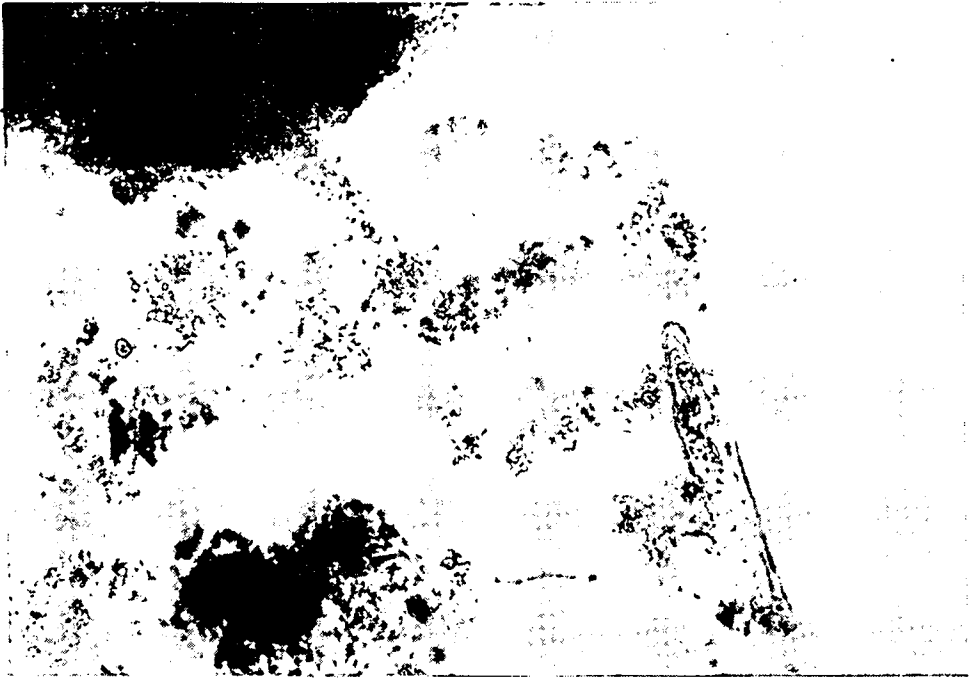


사진 5. 파일럿플랜트의 포기조에 존재한 미생물

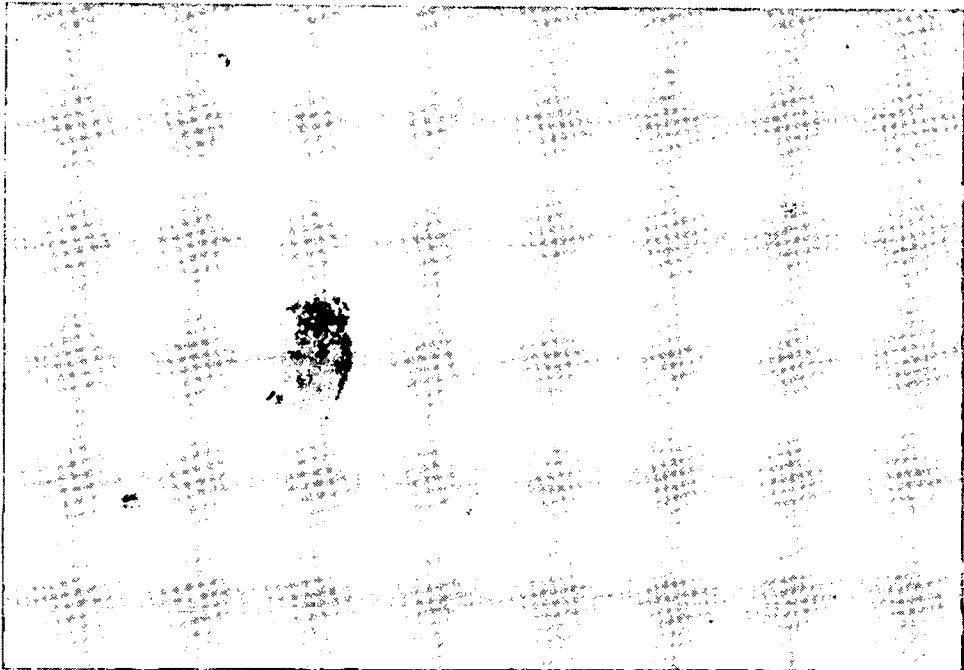


사진 6. 파일럿플랜트의 포기조에 존재한 미생물

제 7 절. 파일럿플랜트의 질소 및 인에 관한 물질수지

1. 질소 물질수지

표 6-13은 현장 파일럿플랜트 운전기간동안 내부반송율 변화에 따른 질소 물질수지를 나타낸 것이다. 질소 물질수지는 Ekama등이 제시한 방법을 이용하였다. 반응조로 유입되는 질소 100%중 각각의 반송율에 따라 슬러지 인출시 제거되는 질소량은 5.74~9.43% 내외로 반송율에 따른 차이는 미비하였다. 또한 슬러지 인출시 제거되는 질소량 계산시 단위 gVSS에 포함된 gTKN량은 내부반송율에 따라 0.06gTKN/gVSS, 0.05gTKN/gVSS, 0.07gTKN/gVSS, 0.08gTKN/gVSS, 0.09gTKN/gVSS 및 0.091gTKN/gVSS로 나타나 Ekama가 제시한 0.1gN/gVSS 및 이론적인 호기성미생물이 함유한량인 0.124gN/gVSS보다 약간 낮았는데 이는 유입수 성상, 슬러지의 활성등의 차이에 의한 것으로 사료된다. 반응조에서 일일 유출되는 질소의 양은 내부반송율이 4Q, 3Q 및 2Q 감소함에 따라 각각 279.78g/d, 144.78g/d 및 163.59g/d로 유입량의 각각 15.9%, 24.67% 및 25.52%로 나타나 내부반송율이 증가함에 따라 유출되는 질소량이 증가하였는데 이는 내부반송율이 감소함에 따라 질소제거율이 감소하였기 때문이다. 또한 C/N비를 3으로 유입되고 내부반송율이 2Q 일때는 1.51%로 낮게 나타났으며 돈분을 투여하여 유입수 C/N비를 약 2.5내외로 유지하며 내부반송율을 1Q 및 0Q로 운전한 경우 유출되는 질소량은 6.72% 및 7.92%로 나타났다. 이때 NO_x-N이 차지하는 비율은 내부반송율이 4Q에서 2Q로 감소함에 따라 14.9%에서 22.7%로 증가하였는데 이는 내부반송율 감소에 따라 유출되는 NO₃⁻-N의 농도가 증가하였기 때문으로 사료된다. C/N비가 3.0이며 내부반송율이 2Q일 때에는 1%이하로 매우 낮게 나타났다. 반면에 유입수 C/N비가 2.5내외로 유지되며 내부반송율이 1Q 및 0Q인 경우 각각 5.24% 및 6.3%로 나타났다. 이와같이 C/N비가 유사할 때 반응조에서 유출되는 질소량은 NO_x-N이 대부분을 차지하는

것으로 나타났다.

생물학적 탈질반응에 의해 N₂ 가스로 배출된 질소량은 유입되는 질소량에서 유출되는 질소량과 슬러지 폐기에 의해 제거된 질소량의 차이로 계산되었다. N₂가스로 배출된 질소량은 C/N비가 비슷하게 운전된 경우에는 내부반송율이 증가할수록 높게 나타났다.

표 6-13. 현장 파일럿플랜트의 질소 물질수지

Operating condition		Mass of input T-N (g/d)	Mass of output					
C/N ratio	Internal recycle ratio		Effluent				Sludge wasting	N ₂ gas
SCODcr/TKN			TKN	TSS	NOx-N	T-N		
2.0	4Q	1679.4 (100%)	25.85 (1.55%)	2.53 (0.15%)	251.4 (14.9%)	279.78 (16.6%)	108.8 (6.50%)	1290.8 (76.9%)
2.1	3Q	587.40 (100%)	17.9 (3.05)	1.88 (0.32%)	125.0 (21.3%)	144.78 (24.67%)	55.40 (9.43%)	387.22 (65.9)
2.2	2Q	640.80 (100%)	15.5 (2.42%)	2.59 (0.40%)	145.5 (22.7%)	163.59 (25.52%)	57.28 (8.94%)	419.93 (65.54%)
3.0	2Q	1559.28 (100%)	21.2 (1.36%)	1.1 (0.07%)	14.6 (0.94%)	23.49 (1.51%)	89.60 (5.74%)	1446.19 (92.75%)
2.75	1Q	2055.9 (100%)	19.5 (0.95%)	2.96 (0.53%)	115.7 (5.24%)	138.2 (6.72%)	152.0 (7.39%)	1768.7 (86.0%)
2.7	0Q	2546.9 (100%)	38.1 (1.50%)	3.06 (0.12%)	160.5 (6.3%)	201.7 (7.92%)	191.4 (7.52%)	2204.4 (86.6%)

* 유출수 TN = TKN + TSS(유출수의 TSS에 포함된 질소의 농도) + NOx-N

N₂ gas = 유입되는 질소량 - (유출수 TN + 폐슬러지에 포함된 질소량)

2. 인 물질수지

파일럿플랜트에서 철의 전기분해를 이용한 인제거시 전류 변화에 따른 인 물질수지를 표 9-14에 나타내었다. 인제거는 전기분해에 의해 생성된 철염과 결합된 슬러지에 의해 인을 응집·흡착 제거하는 것으로 슬러지 인출에 의해 대부분의 인이 제거되었으리라 사료된다. 표 6-14에 나타난 것과 같이 적용된 전류가 각각 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A일 때 슬러지에 함유된 인의 함량은 57%, 66.1%, 71.7%, 74.8% 및 93.5%로 증가되어 전류가 증가함에 따라 전기분해에 의해 석출된 전염과 응집, 흡착되어 슬러지 폐기에 의해 제거되는 인의 양이 증가하는 것으로 사료된다. 슬러지 인출시 단위 gMLSS량에 포함된 T-P의 양은 각각 적용된 전류에서 0.04gT-P/gMLSS 0.06gT-P/gMLSS, 0.07gT-P/gMLSS, 0.11gT-P/gMLSS 및 0.06gT-P/gMLSS로 나타났다. 이는 전류가 증가함에 따라 철석출량이 많아져 슬러지내에 인 함량이 증가되었기 때문으로 사료된다.

표 6-14. 현장 파일럿플랜트의 인 물질수지

Operating condition			Mass of Input T-P(g/d)	Mass of Output	
전류(amp.)	접촉면적(cm ²)	HRT(d)		Sludge wasting	Effluent T-P
4	1200	1.5	127.89 (100%)	72.96 (57.0%)	50.9 (39.8%)
8	1200	1.5	93.9 (100%)	62.08 (66.1%)	23.45 (25.0%)
12	1200	1.5	93.0 (100%)	66.7 (71.7%)	21.4 (23.0%)
16	1200	1.5	237.6 (100%)	177.75 (74.8%)	16.2 (6.8%)
20	1200	1.5	227.0 (100%)	212.4 (93.5%)	4.94 (2.2%)

제 8 절. 결론

1. 2차년도 파일럿플랜트 운전결과 독성물질의 유입과 겨울철 온도 저하로 인하여 질산화 반응이 중단되거나 매우 낮게 나타남에 따라 실제 처리장에서 온도변화에 따른 질소제거 효율을 분석하기 위한 실험을 대체하여 실험실규모의 반응조를 운전하였다. 이때 반응조 온도는 20℃, 17℃, 15℃, 13℃, 10℃ 및 7℃로 유지하였으며, 각 온도에서 HRT는 1.5일, SRT는 10일, 15일 및 20일로 운전한 결과는 다음과 같다. 유입수의 TKN농도가 820mg/L로 유지되어 TKN 용적부하량은 0.54kgTKN/m³·day이며 반응조 온도가 20℃, 17℃, 15℃ 및 13℃로 유지될 경우 유출수 TKN농도는 70mg/L이하로 유출되어 약 92%이상의 질산화율을 나타내 적용된 반응조 온도 및 SRT에 따라 질산화율에는 큰 차이가 나타나지 않았다. 반응조 온도가 10℃로 운전된 경우 SRT에 따라 69%, 78%, 82%의 질산화율을 보였고 7℃인 경우 각각 52, 43, 51의 질산화율을 나타냈다. 이때 유입수 평균 TKN농도는 각각 1179mg/L 및 1237mg/L로 TKN용적부하량은 각각 0.78kgTKN/m³·day 및 0.82kgTKN/m³·day였다. 또한 반응조의 온도가 20-15℃로 운전된 경우 SRT에 관계없이 75% 이상의 TN제거율을 나타내었고 13℃의 경우 65%의 제거율을 나타냈다. 반면 10℃로 운전된 경우 SRT에 따라 62, 69, 77%의 TN제거율을 나타냈고 7℃의 경우 SRT에 관계없이 50%이하의 질소 제거 효율을 나타내었다. 반응조 온도가 10℃ 및 7℃로 운전된 경우 TN제거율이 낮게 나타난 것은 질산화반응 억제에 따른 유출수 TKN농도의 증가되었기 때문이다.

이때 TCODcr 평균 제거효율은 반응조 온도가 20℃, 17℃, 15℃, 13℃, 10℃ 및 7℃로 운전될 때 SRT에 관계없이 각각 87%, 95%, 90%, 93%, 91% 및 83%로 나타나 7℃로 운전된 경우를 제외하고는 온도 저하가 TCODcr 제거효율에 미치는 영향은 크지 않았다.

2. 파일럿플랜트에서 HRT 및 SRT를 변화시키며 운전한 결과 슬러지를 인출하지 않아 SRT를 길게 운전하고 HRT를 5일 이상으로 운전된 조건에서 TCODcr은 약 80%정도의 제거 효율을 보였으며 SCODcr의 제거효율은 80%를 나타냈다. 이때 유입수의 평균 TCODcr농도는 4000mg/L, 유출수의 평균 TCODcr농도는 약 780mg/L이었다. HRT를 3일로 SRT를 30일로 운전된 조건에서 TCODcr은 약 79%의 제거효율을 보였으며 SCODcr의 제거효율은 73%로 나타났다. 이때 유입수 평균 TCODcr 농도는 4000mg/L였으며 유출수 평균 TCODcr농도는 850mg/L였다. 또한 HRT를 1.5일로 SRT를 15일로 운전된 조건에서 유입수 평균 TCODcr농도는 3011mg/L였으며 유출수 농도는 180mg/L로 약 94%의 제거효율을 보였고 SCODcr 제거효율은 89%를 나타냈다. TBOD₅의 제거효율은 모든 운전조건에서 90%이상으로 나타났는데 이는 유입수TBOD₅/TCODcr비가 0.5이상으로 유입되어 생물학적으로 분해되기 쉬운 유기물로 구성되어 있기 때문으로 사료된다. 위와 같이 HRT를 감축하여도 TCODcr제거율이 향상되는 것은 수온의 증가로 미생물의 활성도가 향상되었고 무엇보다도 반응조내 미생물의 활성도가 안정화되었기 때문으로 사료된다.

3. 파일럿플랜트의 내부반송율을 유입유량대비 4Q, 3Q 및 2Q로 변화시키며 운전한 기간동안 유입수 평균 SCODcr농도는 각각 1254mg/L, 550mg/L 및 526mg/L였으며 유입수 평균TKN농도는 각각 627mg/L, 219mg/L 및 239mg/L로 유입수 SCODcr/TKN비는 2.0~2.5내외였다. 이때 유출수 평균 TN농도는 내부반송율에 따라 118mg/L, 60.7mg/L 및 68.4mg/L로 약 81.2%, 72.4% 및 71.5%의 TN제거효율을 나타냈다. 내부반송율이 2Q, 1Q, 0Q로 운전되며 C/N비를 높여주기 위해 돈을 투입한 경우 유입수 평균 SCODcr농도는 각각 1688mg/L, 2120mg/L 및 2473mg/L며 유입수 평균 TKN농도는 583mg/L, 770mg/L 및 953mg/L로 나타나 SCODcr/TKN비가 2.7-3.0내외로 유지되었다. 이때 유출수 평균 TN농도는

15.2mg/L, 57.6mg/L, 78.2mg/L로 나타나 약 92%이상 제거효율을 나타냈다. 내부반송율이 증가됨에 따라 질소제거효율은 약간 향상되지만 유입수의 C/N비가 질소 제거효율에 더 큰 영향을 미친 것으로 나타났다. 또한 내부반송율에 따른 TCODcr 및 SCODcr의 제거 효율은 85%이상으로 나타났고 BOD₅의 경우 95%이상의 제거 효율을 보여 내부 반송율변화에 관계없이 유기물 제거 효율에 따른 유기물 제거 효율에 미치는 영향은 미비하였다. 유입수의 C/N비가 3.0내외로 유지되며 유입수 TKN농도가 584mg/L 이내로 유입될 때 내부반송율을 유입유량 대비 2Q로 운전하여 90%이상의 질소제거효율을 얻을 수 있었으며 반면 유입수 C/N비가 2.0내외로 유지되며 유입수 TKN농도가 630mg/L이하로 유입될 경우 내부반송율을 유입유량대비 4Q이상으로 운전하여 80%이상의 질소제거효율을 얻을 수 있어 내부반송율이 증가될수록 질소제거효율은 약간 상승하는 것으로 나타났다.

4. 철의 전기분해를 위해 철판에 적용된 전류를 4A, 8A, 12A, 16A 및 20A로 증가시키며 운전한 기간동안 유입수 평균 T-P농도는 적용된 전류조건에 따라 각각 48mg/L, 27mg/L, 82mg/L, 96mg/L 및 85.4mg/L였으며, 유출수 농도는 21.7gm/L, 10mg/L, 9.1mg/L 6.9mg/L 및 1.9mg/L로 약 51%, 62%, 85%, 93%, 및 98%의 T-P제거효율을 나타냈다. PO₄ -P의 제거효율은 42%, 62%, 86%, 94% 및 98%의 제거효율을 나타냈다. 이때 80%이상의 T-P와 PO₄ -P의 제거효율을 얻기 위한 철과 인의 비는 각각 1.0mgT-Fe released/mgT-P removed 및 3.0mgT-Fe released/mgT-P removed이상으로 나타났다. 이때 슬러지에 포함된 철의 농도는 229mg/L에서 1020mg/L로 증가되었지만 유기물질 및 질소 제거효율과 슬러지의 침강성에는 전혀 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

5. 철 석출을 위한 전류 효율은 철용출면적과 전류변화에 관계없이 약 65% 이

내로 나타났다. 유입수 인 부하량에 따라 철의 전기분해를 이용한 철 석출시 소비된 에너지량을 최소화하기 위해서는 철용출면적을 넓게 하여 낮은 전압 하에서 철의 전기분해를 유도해야 하는 것으로 나타났다.

6. 도시하수처리장 활성슬러지공정의 2차침전지 슬러지의 비저항계수는 $9.84 \times 10^{12} \text{m} / \text{kg}$ 였는데 철 주입량이 1000mg/L 가 되도록 응집제를 투여한 결과 비저항계수가 $1.20 \times 10^{12} \text{m} / \text{kg}$ 까지 감소되었다. 파일럿플랜트에서 철의 전기분해에 의해 생성된 철염과 결합된 슬러지의 철농도가 약 200mg/L 일 때 비저항계수는 2.48×10^{12} 로 나타나 석출된 철염이 슬러지의 탈수성을 향상시키는 것으로 나타났다. 반면 슬러지의 철농도가 증가하여도 탈수성이 향상되지 않아 응집제 투여에 의한 슬러지 탈수성 향상이 요구된다. 실험실규모의 활성슬러지공정에서 구한 예측식을 이용하여 예측된 슬러지발생량은 2.08kg MLSS/d 로 나타났지만 현장 파일럿플랜트에서 일일슬러지 인출에 의해 발생한 슬러지량은 2.24kg MLSS/d 나타나 약 7.2%가량 차이를 나타내어 활성슬러지 반응조를 운전한 결과로부터 제안된 슬러지발생량 예측식은 미생물을 이용한 양돈폐수의 슬러지발생량 산정에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

7. 무산소-호기공정에서 산소섭취율은 F/M비가 $0.1 \text{ kg TCODcr/kg MLVSS} \cdot \text{day}$ 에서 $0.9 \text{ kgTCODcr/kg MLVSS} \cdot \text{day}$ 증가할 때 $0.1 \text{ kgO}_2/\text{MLVSS} \cdot \text{day}$ 에서 $0.8 \text{ kgO}_2/\text{MLVSS} \cdot \text{day}$ 증가하는 경향을 나타냈다.

參 考 文 獻(참고문헌)

1. 국립환경연구원, “ 廢下水中 營養成分의 生物學的 除去技術에 關한 研究 ”, 과학기술처, 1991
2. 국립환경연구원, “ 오폐수 탈질·탈인 및 슬러지 처리 기술개발 ”, G7 환경과학기술개발과제 중간발표회, 1996
3. 국립환경연구원, 일본국제협력사업단, “ 畜産廢水處理 및 堆肥化 實用技術 ” 오수정화실용기술 세미나, 1996
4. Adams, Jr. C. E., Eckenfelder, Jr. W. W., “ Nitrification design approach for high strength ammonia wastewaters ”, J. WPCF, pp.413-421, Mar.1977
5. Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S. and Srinath, E. G., “ Inhibition of nitrification by ammonia nitrous acid ”, Vol. 48, No. 5, May pp. 835-852, 1976
6. Arthur H.B., M. Steve Merrill, Gary s. Mauseth, “ Sludge production, waste composition, and BOD loading effects for activated sludge systems ”, J. WPCF, Vol. 51, No. 12, pp. 2898-2915

7. Beccari, M., Passino, R., Ramadori, R., Tandoi, V., " Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture ", J. WPCF, Vol. 55, No 1, pp. 58-64, 1983
8. Bill Batchelor, " Kinetic analysis of alternative configuration for single-sludge nitrification/denitrification ", J. WPCF, Vol 54, No. 11, pp. 1493-1504, 1982
9. Blsck, S,A, "Experience with phosphorus Removal at Existing Ontario Municip[al Wastewater treatment Plants. In : Phosphorus Management Strategies for Lakes ", eds: R.C. Loehr, C.S. Martin, W. Rast. Ann Arbor Science Publishers, inc, Ann Arbor, MI, 1980
10. Carley, B. N. and Mavinic, D. S., " The effects of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high-ammonia landfill leachate ", J. WPCF; Vol. 63, No. 1, pp. 51-59, 1991
11. Charley, R. C., Hooper, D. G. and McLee, A. G., " Nitrification Knetics in activated sludge at various temperatures and dissolved oxygen concentrations ", Wat. Res. Vol 14, pp. 1387-1396, 1979
12. Christensen, M. H., Harremoes, P. 등(Christensen, M. H. , Harremoes, P., Biological denitrification of sewage: a literature review, prog. wat. tech., Vol. 8, No. 4/5, pp. 509-555, pergamon press, 1977

13. Daigger, G. T., Waltrip, G. D., Romm, E. D. and Morales, L. M.,
" Enhanced Secondary treatment Incorporating Biological Nutrient
Removal ", J. WPCF, Vol. 60, No. 10, 1988

14. Dennis K, Woon and George Tchobanoglous, " Trace elements in
biological waste treatment ", J. WPCF, 1933-1945, Vol. 47, No. 7,
1975

15. Ekama, G. A., et al, " Procedures for Determining influent COD
fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in
activated sludge systems ", Wat. Sci. Tech. Vol. 18, pp. 91-114,
1986

16. Ekama, G. A. and G.V. R. Marais. 1984. " biological nitrogen
removal", In : Theory , design, and operation of nutrient removal
activated sludge processes. water research commission 17. Ferhan,
C., Lbrahim E. GÖnenc, " Criteria for nitrification and
denitrification of high-strength wastes in two upflow submerged
filters ", Water envir. Res., Vol. 67, No. 2, pp. 132-141,1995

18. Focht, D. D. and Chang, A. C., " Nitrification and Denitrification
Processes Related to Waste Water Treatment ", Department of Soil
Science and agricultural Engineering, Univ. of California,
Riverside, California, pp. 153-186

19. Frank Rogalla, M. P., Gilles, B., Marie, M. B., Jacques, B., Pierre, G., "Nitrification and phosphorus precipitation with biological aerated filters", J. WPCF, Vol. 62, NO. 2, pp. 169-176, 1990
20. Glen T. Daigger and Daniel Nolasco, " Evaluation and Design of full-scale wastewater treatment plants using biological process models ", Wat. Sci. Tech. Vol. 31, No. 2, pp. 245-255, 1995
21. Glen T. Daigger, Lynn E. Norton, Richard S. Watson, Deborah Crawford, Ronald B. Sieger, " Process and Kinetic analysis of nitrification in coupled trickling filter/activated sludge processes ", Wat. Envr. Res., Vol 65, No 6, pp. 750-758, 1993
22. Gupta S. K. and Sharma, R., "Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater ", Wat. Res. Vol. 30, 593-600, 1996
23. Henze, M., " Nitrate vs oxygen utilization rates in wastewater and activated sludge system", Wat. Sci. Tech., 18, pp 115-122, 1986
24. Henze, M., " Theories for estimation of the fraction of denitrifiers in combined nitrifying - denitrifying treatment plants " Wat. Res., 21, pp. 1521-1524, 1987

25. Henze, M. and Bundgaard, E., " Benennung von kombinierten Nitrifikations- und Denitrifikationsanlagen " GWF-Wasser/Abwasser, 123, pp. 240-246, 1981
26. Henze, M., Gujer, W., Grady, C.P.L., Jr., Marais, G.v.R. and Matsuo, T., " Activated sludge Model No. 1, Scientific and Technical Report No. 1, IAWPRC " London, 1987
27. Henze, M. and Harremoës, P., " Biological denitrification of sewage. A literature review " Prog. Wat. Tech. 8, pp 509-555, 1977
28. Henze, M., Harremoës, P. and Røed Jensen, O., " Combined sludge denitrification of sewage utilizing internal carbon sources ", Prog. Wat. Tech. 8, pp 589-599, 1977
29. Hutton, W.C. and Larocca, S. A., " Biological treatment of concentrated ammonia wastewater ", J. WPCF, 989-997, Vol. 47, No. 5, May 1975
30. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, Vol. 48, No. 5, May 1976
31. Joseph H. Sherrard, M. ASCE, Deborah K. Manning, and Debra A. Smith, " Nitrification Rates in Activated sludge ", Associate Members, ASCE, J. Envi. Eng. Div. Vol. 108, No. EE5, pp. 1074-1078, 1982

32. Kiene, R. P., " Production and Consumption of methane in aquatic systems ", in Mich. Prod. and Consum. of greenhouse gases: Methane, Nitrogen oxides, and halomethanes, J.E. Rogers and W. B. Williams, eds., American Society of Microbiology, pp. 111-146, 1991
33. Kousei Saaki, Yasuji Yamamoto, Kazushi Tsumura, Shigeru Hatsumata and Masashiro Tatewaki, " simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in intermittently aerated 2-tank activated sludge process using DO and ORP-bending-point control ", Wat. Res. Vol. 28, No. pp. 11-12, 513-521, 1993
34. Leonard E. Ripley, William C. Boyle and James C. Converse, " Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of poultry manure ", Purdue pp. 141-149
35. Lewandowski, Z., Bakke, R. and Characklis, W. G., " Nitrification and autotrophic denitrification in calcium alginate beads ", Wat. Sci. Tech. Vol. 19, pp. 175-182, 1987
36. Liao, C. M., Maekawa, T., Chiang, H. C. and Wu, C. F., "Removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater by intermittent aeration processes", J. Environ. Sci. Health, B28(3), pp. 335-374, 1993
37. Marais, G. V. R. et al : Wat. Sci. Tech., 15, p 15, 1983

38. Melvin R. Hockenbury, Leslie Grady Jr, C. P., " Inhibition of nitrification-effects of selected organic compounds ", J. WPCF, 768-777, May 1977
39. Michael K. Stenstrom, Stephen S. Song, " Effects of oxygen transport limitation on nitrification in the activated sludge process ", J. WPCF, Vol. 63, No. 3, pp. 208-219, 1991.
40. Mohamed F. Dahab, Young Woon Lee, " Nitrate removal from water supplies using biological denitrification ", J. WPCF, Vol. 60 No. 9, pp. 1670-1674, 1988.
41. Morales, L. M., Daigger, G. T. and Borberg, J. R., " Capability assessment of biological nutrient removal facilities ", J. WPCF, Vol. 63, No. 6, pp. 900-909, 1991
42. Nutrient Control. WPCF Manual of Practice No. FD-7 Warwe Pollution Control Federation, Washing, DC, 1983
43. Olsen, R. J., Hensler, R. F. and Attoe, O. J., "Effect of Manure Application, Aeration, Soil pH on Soil Nitrogen Transformation and on Certain Soil Test Values ", Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol. 34, pp. 222-225, 1970

44. Paul M. Sutton, Keith L. Murphy, Bruce E. Jank and Brian A. Monaghan, " Efficiency of biological nitrification ", J. WPCF, Vol. 47, No. 11, pp. 2665-2673, Nov. 1975
45. Prakasam, T. B. S. and Loehr, R. C., " Microbial Nitrification and Denitrification in concentrated wastes ", Wat. Res. Vol. 6, pp. 859-869, 1972
46. Richard A. Poduska and John F. Andrews, " Dynamics of nitrification in the activated sludge process ", J. WPCF, Vol.47, No. 11, pp. 2599-2615 Nov. 1975
47. Samuel A. McClintock, Clifford W. Randall, Vikram M. Pattarkine, " Effects of temperature and mean cell residence time on biological nutrient removal processes ", Wat. Envi. Res. Vol. 65, No 2, pp. 110-118, 1993
48. Samuel A. McClintock, Joseph H. Sherrard, John T. Novak, Clifford W. Randall, " Nitrate versus oxygen respiration in the activated sludge process ", J. WPCF, Vol 60, No. 3, 342-350, 1988
49. Satish Kamath, David A. Sabatini, Larry W. Canter, " Treatment of high nitrogen(NaNO_2) wastewater by Biological nitrification/denitrification ", 46th Purdue industrial waste Conference Proceedings, pp. 623-630, 1992

50. Schroeder, E. D., " Water and wastewater treatment ", McGraw Hill, New York, 1977
51. Singer, P. C., " Anaerobic Control of Phosphate by ferrous Iron ", J. WPCF, 44, pp. 663-669, 1972
52. Soap and Detergent Association : Principles and practice of Nutrient removal from municipal wastewater, October 1988
53. Takaaki Maekawa, Chung-Min Liao and Xing-Dong Feng, " Nitrogen and Phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process ", Wat. Res. Vol. 29, No. 12, pp. 2643-2650, 1995
54. Takashi Osada, Kiyonori Haga and Yasuo Harada, " Removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater by the activated sludge units with the intermittent aeration process ", Wat. Res. Vol. 25, No. 11, pp. 1377-1388, 1991
55. Thauer, R. K., Jungermann, K. and Dekker, K., " Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria ", Bacteriological reviews, 41, pp. 100-180, 1977

56. Thomas G. Potter, Ben Koopman and Spyros A. Svoronos, " Optimization of a periodic biological process for nitrogen removal wastewater ", Wat. Res. Vol. 30, No. 1, pp. 142-152, 1996
57. Thomas W. Keyes and Takashi Asano, " Application of kinetic models to the control of activated sludge processes ", J. WPCF, Vol. 47, No. 11, pp. 2574-2585, 1975
58. Turk, O., Mavinic, D. S., " Stability of nitrite build-up in an activated sludge system ", J. WPCF, Vol 61, No. 8, pp. 1440-1448, 1989.
59. US EPA, Process Design Manual for Nitrogen control, Office of Technology transfer, Washington, D.C., Oct. 1975
60. Verstraete, W., Vanstaen, H., Voets, J.P., " Adaptation to nitrification of activated sludge systems treating highly nitrogenous waters ", J. WPCF, pp. 1604-1608, July 1977
61. Voets, J. P., Vanstaen, H. and Verstraete, W., " Removal of nitrogen from highly nitrogenous wastewaters ", J. WPCF, Vol.47, No. 2, pp. 394-397, Feb. 1975

62. Warner, A. P. C., Ekama, G. A. and Marais, G. V., " The Activated sludge process-IV, Application of the general kinetic model to anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge ", Wat. Res, Vol. 20, No. 8, pp. 943-958, 1986

63. Willuiam J. Jewell and Robert J. Cummings, J., " Denitrification of concentrated nitrate eastewaters " WPCF, Vol. 47, No. 9, pp. 2281-2291, Sep. 1975

64. WPCF : Wastewater treatment planr design , Draft Manual of practice No. 8, October, 1988