

생물학적인 제거 원리 및 공정

〈상〉



*김창원 · 한기백

(부산대 환경공학과 부교수, 경주전문대학 환경공업과 조교수)

목 차

1. 부영양화와 인의 규제
2. 생물학적 폐수처리시 인제거
 - 2.1 일반 생물학적 폐수처리 공정
 - 2.2 생물학적 고율 인 제거 공정
3. 생물학적 고율인 제거 메카니즘
 - 3.1 인 농축 박테리아
 - 3.2 혐기성 반응기의 산화환원 전위
 - 3.3 기질 특성 및 상관관계
4. 생물학적 고율인 제거 공정
 - 4.1 인 제거 공정
 - 4.2 인 및 질소 통합 제거 공정
5. 인 제거 공정 설계
 - 5.1 공정 선택 조건
 - 5.2 공정설계시 고려사항
6. 참고문헌

1. 부영양화와 인의 규제

하폐수중에는 인(phosphorous)이 orthophosphate, condensed phosphate, organic phosphate 와 같은 다양한 형태의 인산염으로 존재하

며, 생활하수중에는 각각 3-4mg / l, 2-3mg / l, 1mg / l 정도가 함유되어 있다. 그리고 0.45 / μm membrane filter를 통과하는 것은 용존 인, 그렇지 못한 것은 입자상 인으로 구분하기도 한다. 하폐수중에 포함된 인의 발생원은 사람 및 동물의 배설물, 공장폐수, 합성세제 및 가정용 세척제 등인데, 1993년 현재 국내자료가 없어 미국의 자료에 의해서, 생활하수에 인의 기여를 원단위로 살펴보면, 인체배설물, 0.6kg / capita / yr (EPA, 1987); 인 사용규제가 안된 경우의 세탁용세제, 0.3kg / capita / yr; 기타 가정용 세제 및 세척제, 0.2kg / capita / yr 이며 공장, 각종 기관 및 상업지역에서의 발생원 단위는 변동이 아주 크다.

미국의 경우에 생활하수의 인농도는 과거 수십년에 걸쳐 감소 추세를 보이고 있다. 1960년대에는 총인농도가 10-12 mg / l 였으나, 합성세제의 인산염 사용이 규

제되고 있는 80년대 후반기에는 3 ~ 7 mg / l 정도로 낮아지고 있다. 그리고 방류수 인 규제기준은 지역에 따라 다양한 편인데 Great Lakes, Florida, Lake Tahoe 같은 지역에는 1.0 mg P / l 이고 Chesapeake Bay 같은 경우에는 위치에 따라 0.2-2.0mg P / l 의 기준을 적용하고 있다. (EPA, 1987). 스위스와 스웨덴에서는 1.0mg P / l 를 방류수 기준으로 규제하고 있다. 네델란드의 경우에 1987년 초에 합성세제에 인의 사용을 완전 금지함으로써, 그 이전에는 생활하수내의 인농도가 20mg / l 정도이던 것이 10mg / l 이하로 감소되었다. 그리고 이러한 생활하수를 고도처리하여 처리수내의 인농도를 1-2mg / l 로 낮추어 방류하고 있다(Janssen, 1990).

인(phosphorous)과 질소(nitrogen)가 하천이나 호수와 같은 지표수(surface water)상에 과다하게 잔존하면 수계가 부영양화(eutro-

plication)되어 조류(algae)의 과다 성장을 촉진케 된다. 과다 성장한 조류가 사멸하고 하상에 퇴적하여 미생물에 의해 분해되는 과정에서 지표수내에 용존산소 부족현상, 역한 냄새 발생 및 독성물질 배출등의 문제점이 발생한다. 그 결과로 물고기 및 해산물이 폐사하여 어업 생산성이 저하되고, 지표수의 공업용수 및 오락 용수로의 사용이 제한되고, 상수원수 수질이 저하된다. 우리나라에서도 상수원수로 사용되고 있는 호소 및 강이 점차로 부영양화 되어가는 과정에 있어 상수 생산에 심각한 위협이 되고있다. 그리고 대부분의 근해 연안이 부영양화에 따른 적조 발생으로 어민의 생계에 타격을 주고 엄청난 어업피해를 내고 있다.

따라서 국내에서도 1996년 1월 1일 부터 환경처장관이 정하여 고시하는 지역에 대하여 총인 및 총질소의 배출이 규제된다. 배출허용기준은 청정지역에 대해서는 총질소와 총인이 각각 $30\text{mg}/\ell$, $4\text{mg}/\ell$ 이하이고 “가” 및 “나” 지역에 대해서는 각각 $60\text{mg}/\ell$, $8\text{mg}/\ell$ 이다. 폐수처리후 배출수 규제기준으로 영양염류의 규제를 시행하는 것은 바람직한 변화이나, 선진 공업국의 경우 총인의 배출수 허용기준이 대개 $1-2\text{mg}/\ell$ 인 것과 비교할 때, 우리나라는 선진국에 비하여 규제기준이 너무 미약한 형편이다.

이러한 부영양화현상을 제어하기 위해서는 당연히 주요 무기영양염류인 인과 질소가 지표수에 유입되는 것을 방지해야한다. 이 두가지 영양염류중에서도 특히 인

이 조류의 성장제한 요소(growth limiting factor)가 되는 경우가 많은 것으로 알려져 있다. 주요한 인 공급원은 인이 포함된 합성세제인 것으로 알려져 있으며, 합성세제 성분에서 인의 사용을 금지함으로써 위에서 살펴본 바와 같이 선진 제국에서는 인 제어에 상당한 효과를 보고있다. 여기에 더하여 폐

응집침전에 의한 인 제거공법은 처리효율이 좋고 비교적 간편한 이점이 있으나 불필요한 화학슬러지가 부산물로 발생하고, 응집제 공급 및 슬러지처리에 비용이 들며, 지표수에 염류(salts)를 추가하는 문제점이 있다.

수처리장에서 이 제거를 위한 고도처리를 하여 부영양화에 따른 환경오염문제를 제어할수 있을 것이다.

2. 생물학적 폐수처리시 인 제거

2.1 일반 생물학적 폐수처리공정 특별한 운전조작이 없이는 일반적인 생물학적폐수처리공정에서 미생물에 의한 동화(assimilation)로 용존상 인 일부가 생체내의 인으로 전환되어 제거된다. 그리고

전통적으로 인제거를 위해서 사용 해온 공법은 calcium, ferric, ferrous aluminum salts 등의 응집제를 투여하여 인을 부유물질로 침전, 제거하는 방법이다.

유입수의 BOD₅가 약 $200\text{mg}/\ell$ 인 재래식 활성슬러지 공정에서 1차 2차처리에 의해서 제거될 수 있는 인의 농도는 약 $2\text{mg}/\ell$ 정도에 불과하며, 이의 계산 근거를 아래에 간단히 나타내었다.

전제 : 유입수 BOD₅= $200\text{mg}/\ell$; 유출수 BOD₅≤ $30\text{mg}/\ell$; 유출수 TSS≤ $30\text{mg}/\ell$ 유입수 총인= $10\text{mg}/\ell$

가정 : 1차침전 인제거=10%, BOD₅ 제거=30%; P / VSS=0.023; VSS / TSS=0.8; YBOD₅=0.7

계산 : 폐활성슬러지=(1-0.3)(0.7mg TSS / mg BOD₅)(200mg BOD₅ / ℓ)(0.8mg VSS / TSS) = $78\text{mg VSS} / \ell$

폐활성슬러지내 인 농도=(78)(0.023)= $1.8\text{mg T-P} / \ell$

1차침전시 제거 인 농도 ≤ $1\text{mg} / \ell$

총 제거 인 농도= $1.8+1=2.8\text{mg} / \ell$

따라서 방류수 규제 기준에 따라 차이는 있지만 추가로 인을 제거해야할 필요성이 있음을 알 수 있다. 응집침전에 의한 인 제거공법은 처리효율이 좋고 비교적 간편한 이점이 있으나 불필요한 화학슬러지가 부산물로 발생하고, 응집제 공급 및 슬러지처리에 비용이 들며, 지표수에 염류(salts)를 추가하는 문제점이 있다. 이에 비해서 생물학적 고율 인제거(Enhanced Biological Phorous Rem-

oval; EBPR)공법은 이러한 문제점이 전혀 없다는 장점이 있다.

2.2 생물학적 고율 인 제거 공정

EBPR은 1955년에 Greenburg et al.에 의하여 그 가능성이 처음으로 제안되었고, Srinath (1959)와 Alarcon (1961)에 의해서 폐수처리장 슬러지에서 생물학적 인 제거 연구에 대한 최초의 보고가 있었다. 초기에는 현장에서 현저한 인 제거가 보고된 것을 원인규명을 해나가는 과정에서 개발되기 시작하였다. 최근에 이르러 이론적인 체계를 형성해 가고 있기 때문에 처리효율 및 적용범위에 안정성이 아직 부족한 점은 있으나, 현장경험을 바탕으로 다양한 공법이 개발되어 있다. (Paepcke, 1983; Peter and Sarfert, 1989).

생물학적 고율 인 제거 공법은, 활성슬러지 내에서 생존하는 *Acinetobacter* spp.로 대표되는 인 저장 박테리아가, 혐기성과 호기성 상태를 차례로 유지하는 특정한 운전 조건에서 생체 (biomass)내에 인을 과량 저장하는 특성을 이용한 생화학적 공정이다. 활성슬러지 공법의 일반적인 운전 조건 하에서는 이 박테리아가 별로 증식하지 못해서, 일반 활성슬러지 미생물의 세포 재생산을 위한 인 요구량에 기인한 인 제거율은 10-30%에 불과하다. 따라서 건조무게 기준으로 슬러지내의 인 농도도 약 1.5-2% 정도에 불과하다 (Morgan and Fruh, 1974). 그러나 이 *Acinetobacter* spp.는 인산염 중합체 (poly-phosphate) 형태의 인을 건조무게 기준으로 자기 무게의 10%까지 축적하는 능력이 있다

(Malnon et al., 1983). 그래서 생물학적 인 제거를 위한 운전조건 하에서는 인 제거율이 90% 이상까지 될 수도 있고 슬러지내의 인 함유량도 3-6% 이상이 될 수 있다 (Levin et al., 1972). 이 정도의 인 함유량을 가진 슬러지는 대용비료로 충분히 될 수 있는 장점이 있다.

생물학적 고율 인 제거공정의 유출수는 총인농도 1-2mg / ℓ까지 처리되어 방출될 수 있고, 폐수중에서 제거되어진 인은 폐슬러지에 농축된다. 이 폐슬러지를 적정 처리함으로써 생물학적 고율 인 제거공정이 완료된다.

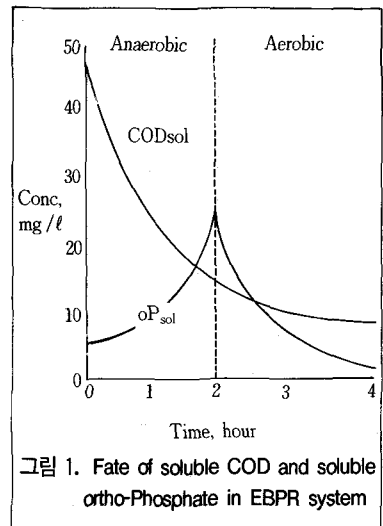
따라서 생물학적 고율 인 제거공정의 유출수는 총인농도 1-2mg / ℓ까지 처리되어 방출될 수 있고, 폐수중에서 제거되어진 인은 폐슬러지에 농축된다. 이 폐슬러지를 적정 처리함으로써 생물학적 고율 인 제거공정이 완료된다. 단 폐슬러지를 혐기성 소화할 경우에는 농축된 인산염이 다시 유출되어지므로 혐기성 소화조의 상등수를 처리장 유입수에 혼입시킬 경우에는 인 유입 부하량을 증가시켜 처리효율을 감소시킬 수 있으므로 이에 대한 대책이 필요하다. 이에 대한 대안으로 혐기성 소화조의 상등수를 화학처리하여 인을 침전시키는 sidestream 방법 혹은 모래

유동층을 이용해서 인을 모래 위에 석출시키는 등의 방법이 제시되고 있다 (Miyamoto-Mills et al., 1983).

3. 생물학적 고율 인 제거 메커니즘

3.1 인 농축 박테리아

많은 논문에서 발표된 생물학적 고율 인 제거공정의 연구결과, 그림 1에 나타낸 바와 같이 차례로 연결된 혐기성 및 호기성 완전혼합 반응조와 “용존 무기 오르토 인산염”(orthophosphate, oP_{sol})의 액상농도의 변화로 보고하고 있다. 즉, 혐기성반응조에서는 oP_{sol} 농도의 감소와 동시에 “용존 유기물질”(COD $_{sol}$)농도의 감소가 있고, 호기성반응조에서는 oP_{sol} 농도가 유입수 농도이하로 감소되면서 COD $_{sol}$ 농도가 천천히 약간 감소한다. 그리고 활성슬러지의 총인산염 양이 혐기성반응조에서는 감소하고 호기성반응조에서는 증가하는 경향을 나타낸다는 것이다.



이상의 내용을 종합해 볼 때 E-BPR의 메카니즘은 다음의 중요한 몇가지 사실에 기초하여 설명할 수 있다.

(1) 탈인 박테리아는 인(phosphorous)을 인산염중합체 (polyphosphate)의 형태로 과량 저장할 수 있는 능력이 있다.

(2) 혐기상에서 이 박테리아는 폐수내의 단순한 형태의 발효기질(fermentation substrates)을 제거하여 세포내에 저장생성물질(storage products)로 동화할 수 있는 능력이 있다. 이 과정은 인산염의 방출과 연계되어 있다.

(3) 호기상에서 에너지는 저장생성물질의 산화에 의해 생산되고 폐수중의 인산염이 과량 섭취되어 세포내에 인산염중합체로 저장된다.

지금까지 발표된 많은 연구결과에 의하면 *Acinetobacter* spp가 활성슬러지를 이용한 EBPR 공법에서 가장 대표적인 탈인(인을 과량 세포내에 저장하는) 박테리아로 보고되어 있다(Fuhs and Chen, 1975). 이 박테리아는 길이가 1-1.5 μm 로 short, plum, gram-negative rods로서 쌍으로, 짧은 체인으로, 혹은 cluster 형태로 존재한다. 그리고 EBPR 공법내에 필수적인 혐기성 영역은 이와 같은 탈인 박테리아를 생물학적으로 선별(biological selector) 하는 것으로 이해되고 있다.

Acinetobacter spp에 의한 인 제거의 메카니즘으로 제시된 가설 가운데 다음과 같은 가설이 현재는 가장 인정을 받고 있다(Marais et al., 1983). 우선 이 박테리아는 호기성으로 저성장 속도를 가지고

있고, 기질로는 저 지방산(low fatty acids)인 아세트산(acetate)등을 주로 섭취하며 세포내에 인산염을 인산염중합체로 저장하는 성질이 있음이 알려져 있다(Fukase, 1982). 생물학적인 제거를 유도하기 위하여 의도적으로 산소공급을 중단한 혐기성 상태에서는, 일반적 호기성 박테리아는 전자 수용체(electron acceptor)가 없으므로 기질을 섭취하지 못하고 따라서 증식이 중지되고 개체군(population)이 감소한다. 그러나 *Acinetobacter* spp.는 이 상태에서도 특별한 호소를 사용하여 저장되어진 인산염 중합체를 인산염(ortho-phosphate)으로 분해하여 에너지를 생산할 수 있다. 따라서 이 에너지를 이용하여 기질을 섭취하여 PHB로 저장함으로써 개체군이 유지되어 활성슬러지 내에서 선별(selective) 되어진다. 다시 호기성 상태가 되었을 때, *Acinetobacter* spp.는 저장된 PHB를 분해하여 에너지를 생산하고, 이 에너지로 인을 섭취하여 인산염 중합체로 ATP에 저장하면서, 기질을 섭취하여 성장한다. 결과적으로 *Acinetobacter* spp.는 선택적으로 증식되어 상대적으로 높은 성장율을 유지하고 따라서 높은 인 제거율을 얻을 수 있게 된다. 따라서 혐기성 및 호기성 상태를 단계적으로 적절히 운용하여 *Acinetobacter* spp를 선택적으로 증식하는 데에 생물학적인 제거의 기본 메카니즘이 있다.

3.2 혐기성 반응기의 산화환원 전위

EBPR에 필수적으로 요구되는

운전조건은 첫번째 반응조내에 용존산소(DO)와 질산염(NO_3) 농도가 거의 없는 상태인데, 일반적으로 첫번째 반응조의 상태를 “혐기성”이라고 하는 표현은 부적절하다. 이때의 산화환원력(redox potential)은 탈질반응(NO_3 가 N_2 로 환원)과 황산염환원반응(SO_4^{2-} 가 HS^- 로 환원)이 일어날 수 있는 조건 사이에서 균형을 이룬 정도이다. 따라서 탈질반응과 황산염 환원반응이 일어난다는 것은 모두 EBPR에 부정적인 영향을 미치는 상태라는 것을 의미한다. 즉, 전자는 탈인 박테리아보다 CODsol을 더 효율적으로 사용하는 탈질 박테리아의 성장을 촉진하기 때문에 만일 발효조 같은 것이 EBPR 앞에 있어서 탈질반응이 일어난다면 EBPR에서 필수적인 CODsol을 미리 다 소모해 버릴 것이다. 후자는 용존산소가 황산염 환원미생물에게는 독성이 되므로 산소존재 상태에서는 일어날 수 없는 반응인데, 만일 황산염 환원반응이 일어날 정도로 EBPR 공정에서 지속적으로 절대 혐기성이 유지된다면 인 제거에 아주 유용한 절대호기성 박테리아가 성장할 수가 없을 것이다.

3.3 기질 특성 및 상관관계

EBPR이 적절히 기능하기 위해서는 초기 혐기성에서 oPsol 방출(release)은 CODsol 섭취(uptake)와 반드시 동시에 일어나야 한다. 활성슬러지에서 EBPR을 촉진하는 미생물은, 내부저장된 무기 인산염 중합체(polyphosphate, poly-P)를 가수분해하여 에너지를 공급하고, 이 에너지를 이용하여 C-

ODsol을 섭취하고 이를 DO와 NO₃⁻가 없는 상태에서 내부 탄소 저장 생성물 (PHB 혹은 PHV)로 전환할 수 있는 능력으로 경쟁도 구로 사용하고 있음에 틀림이 없다.

혐기상에서 opsol의 방출시에는 증가의 생체 polyP의 감소가 동시에 일어난다. 역으로, 호기상에서 oPsol 흡수는 생체 polyP가 증가 되는 것으로 균형을 이룬다. oPsol의 방출 및 섭취시에는 Mg²⁺, K⁺, CA²⁺ 같은 양이온이 전하(charge) 기준으로 증가량의 섭취 및 방출이 동반되어야 한다 (Comeau et al., 1986). 이들 양이온 섭취 대인 방출 간의 몰비율은 각각 0.28, 0.26, 0.09이다. 혐기상에서 가수분해되어 탄소원 흡수와 관련이 있는 polyP는 저분자량 polyP (L-PP)이고, 고분자량 polyP (H-PP)는 큰변화가 없으며, 따라서 후자는 P 저장만을 위한 역할을 하는 것으로 판단된다. (Mino, 1985). L-PP는 차거운 perchloroacetic acid 용액에서 추출되고 H-PP는 뜨거운 perchloroacetic acid 용액에서만 추출된다. 그러나, 호기상에서 세포의 oPsol은 L-PP 및 H-PP 어느쪽으로도 전환된다.

polyP는 volutin 입자(granule)로 관찰되며 (Levin and Shapiro, 1965) 입자내에서는 polyP 외에도 lipids, protein, RNA, Mg²⁺를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. volutin 입자는 toluidine이나 methylene blue 염료에 의한 염색법으로 일반현미경으로 관찰할 수 있다.

CODsol 성분중 acetate, propionate, butyrate, lactate와 같은 휘발성 유기산(Volatile Fatty Acid, VFA)

단순 용존 유기물(Gerber et al., 1986)이 일률적이지는 않지만, 혐기성 oPsol 방출에 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 생물학적으로 인을 제거하는 배양균에 acetate를 공급했을 때 몰비율 (moles acetate added / mole P release)은 0.6 - 1.0이었다. (Fukase et al, 1982; Arvin, 1985; Rabinowitz, 1985; Wentzel et al, 1984). 한편 nitrate이 존재할 경우에는 acetic, propionic, formic, acids를 주입하는 경우에는 인이 방출되었으나 butyric, lactic, citric, succinic, acids, glucose, ethanol, metanol 등 여타의 간단한 휘발성 유기산(volatile fatty acids)에서는 인이 방출되지 않았다. (Gerber et al, 1986). Acinetobactor의 세포수율은 0.4g VS-S/g HAc 이며, Wentzel et al. (1988)은 8.9 g HAc를 주입해서 1g의 인이 제거됐다는 보고를 했는데 이 경우 세포내 인 함량은 인농축박테리아의 28% 이었을 것이다. 63% acetate 와 37% propionate로 구성된 VFA를 pilot plant에 주입시 6.4g VFA에 1g의 인이 제거됐고 (Comeau, 1989), Bardenpho 현장공정에서 6.7g VFA 주입시 1g의 인이 제거되었다는 보고가 있다(Oldham and Stevens, 1985)

혐기상에서 폐수내의 CODsol이 감소되면서 세포내 탄소저장생성물인 polyhydroxybutyrate (PHB) (Fuhs and Chen, 1975; Timmerman, 1979; Hart and Melmed, 1982; Comeau et al, 1986; Bordacs and Tracy, 1988; Lindrea et al, 1989), polyhydroxyvalerate (PHV) (Comeau et al, 1987), glycoge-

n (Fukase et al, 1982)가 증가되고 호기상에서는 저장생성물의 량이 감소된다. 혐기상에서 박테리아 세포내의 PHB는 acetoacetate로부터 합성되는데, 이 acetoacetate는 전자수용체로서 oxidative electron transport chain을 이용하지 않고서도 NADH가 NAD로 재산화되도록 작용한다. acetate가 acetyl CoA로 전환되기 위해서는 세포내부에서 에너지가 요구된다 (Comeau, 1989). 동화(assimilation)된 탄소원저장물질은 건조무게 기준으로 세포의 50% 정도가 될 때까지 세포내에 축적된다. PHB 저장은 염색법, 현미경관찰, 및 추출에 의한 GC 분석등으로 확인할 수 있다. 호기상에서 PHB는 분해되는데 acetyl CoA로 산화되어서 TCA cycle로 들어 감으로써 에너지를 생산할 수 있게 된다. 이와 같은 산화과정은 박테리아 세포가 다른 분해할만한 기질이 없을 때 수행한다.

이상에서 논의한 EBPR에 의한 인 제거 메커니즘을 요약하면 다음 표 1과 같이 정리할 수 있다.

표 1. Summary of Enhanced Biological Phosphorous Removal Mechanism

Anaerobic Zone	
1. Fermentation	SBOD converted to VFAs by lactative organisms
2. Biological P storing organism obtains VFA	VFA transferred into cell Pi release provides energy from polyphosphate break down VFA converted to PHB / PHV
Aerobic Zone	
1. Phosphorous uptake	PHB oxidized Energy captured in polyphosphate bonds
2. New cells produced	Pi removed from solution to make polyphosphate
System Phosphorous Removal	
1. Excess sludge wasting	Phosphorous removal via wasted sludge