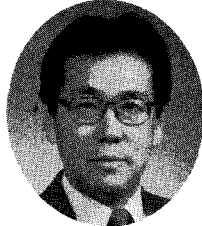


# 폐하수의 고도 처리

〈2〉



이상은  
한국건설기술연구원 부원장

## 목 차

1. 서언
2. 폐수처리와 신기술
  - 1) Biotechnology의 이용  
생물막법, 포괄고정화법, 자기조립법
  - 2) 분리막의 이용
3. 생물학적 인·질소 제거
  - 1) 생물학적 질소 제거  
가. 세포합성에 의한 질소의 제거  
나. 질산화  
다. 탈질  
라. 생물학적 질소제거 공정
  - 2) 생물학적 인 제거  
가. 기본원리  
나. 생물학적 인 제거 공정
4. 폐수의 고도처리방법의 예
  - 1) Carousel Process
  - 2) TF / SC Process
  - 3) SBR
  - 4) BAF Process
  - 5) PACT Process
  - 6) MARS Process
  - 7) 초심층 폭기법

### 3. 생물학적 인·질소 제거

#### 1) 생물학적 질소제거

생물학적 질소의 제거는 기본적으로 다음 3가지 process에 의하게 되며 물리/화학적 처리보다 유지관리가 용이하고 경제성이 높아 널리 사용되고 있으며 물리/화학적 처리는 생물학적 처리공정의 보완공정으로 주로 사용된다.

- 세포합성에 세포구성요소의 하나로 사용
- Nitrifying 미생물에 의해 암모니아와 유기성 질소를 질산으로 변화
- Denitrifying 미생물에 의해 질산성 질소를 질소로 변환

그림-4는 생물학적 처리공정에서의 질소의 변화를 나타낸 것으로 우선 세포의 12.5%(건조무게 기준)가 질소이기 때문에 이만큼의 양의 세포합성에 사용되면서 순환된다.

#### 가. 세포합성에 의한 질소의 제거

질소가 세포합성에 필수적인 요소이기 때문에 생물학적 처리과정의 세포합성에 따라 세포구성에 필요한 만큼 질소가 제거되며 F/M비의 변화에 따라 제거되는 BOD당 NH<sub>3</sub>-N이 제거되는 비율은 다음 식과 같이 표현된다.

$$\frac{d\text{NH}_3\text{-N}}{d\text{BOD}} = 0.125Y - \frac{0.125Xd}{F/M}$$

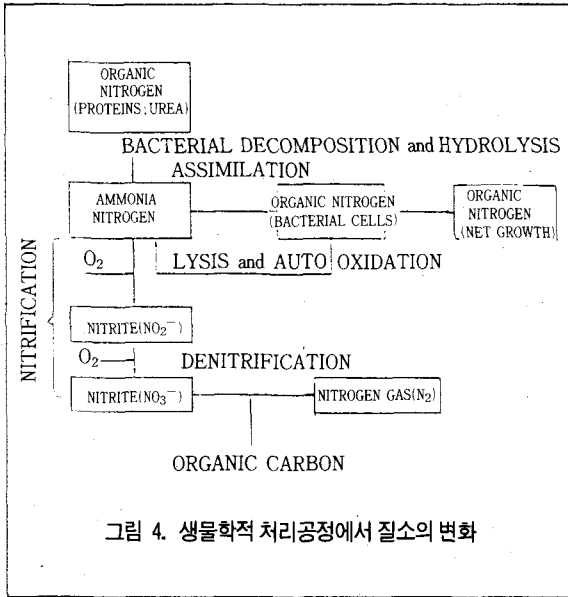


그림 4. 생물학적 처리공정에서 질소의 변화

Y : yield coefficient, g VSS/g BOD

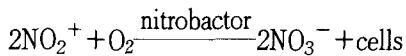
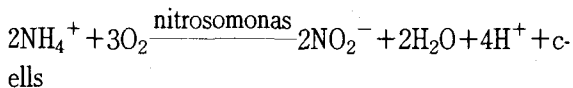
$X_d$  : 분해가능한 MLVSS

$k_b$  : decay rate, g VSS/g VSS · day

만약 F/M비가  $0.1 \text{ day}^{-1}$  운전될 경우  $d\text{NH}_3\text{-N/d}$  BOD비는 0.018이 되어 유입수의 BOD가  $120 \text{ mg/L}$ 이고 유입수 질소농도가  $30 \text{ mg/L}$ 인 도시하수를 활성슬러지법으로 처리할 때 질소제거효율은 8~20% 정도가 된다. 그러나 일부 산업폐수 등 BOD가 높은 폐수의 처리를 할 경우는 제거되는 질소의 양도 상당한 양이 될 수도 있다.

#### 나. 질산화(Nitrification)

질산화는 호기성상태에서 암모니아가 Nitrosomonas와 Nitrobacter에 의해 아질산을 거쳐 질산으로 산화되는 과정으로 아래와 같이 표현된다.



Nitrosomonas와 Nitrobacter의 yield coefficient는 각각  $0.05 \sim 0.29 \text{ gVSS/gNH}_3\text{-N}$ 과  $0.02 \sim 0.08 \text{ gVSS/gNO}_2^- \text{-N}$ 이며 설계목적으로는 일반적으로  $0.15 \text{ gVSS/gNH}_3\text{-N}$ 이 사용된다. 결국 1g의  $\text{NH}_3\text{-N}$  환경관리인. 1995. 5

이 제거됨에 따라서 4.33g의 산소가 소모되고 7.1g의 alkalinity가 제거되며 0.15g의 새로운 세포가 합성되는데 alkalinity가 제거되기 때문에 lime 등에 의한 pH 조절이 필요하다.

#### 다. 탈질(Denitrification)

미생물이 유기물을 분해할 때 산소대신 nitrate를 final electron acceptor로 사용하면서 nitrate가 질소가스로 변화되는 것이 탈질반응이다. 따라서 산소가 존재하지 않는 상태에서 탈질반응이 진행되거나 약산성 상태에서는 산소가 존재해도 탈질이 진행된다고 보고되어 있다. 탈질반응은 유기물의 분해반응이기 때문에 탄소원이 필요하며 탄소원으로는 methanol이 주로 사용되는 반응은 다음과 같다.

따라서 1g의  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 이 탈질됨에 따라 2.47g의 methanol(3.7g의 COD)이 소요되고 0.45g의 세포가 합성되며 3.57g의 alkalinity가 형성된다. 또한 탈질은 내성호흡반응에서도 산소대신 nitrate를 사용함으로써 진행되며 이 경우 세포의 탄소가 탄소원이 된다. 탈질반응은 zero order반응으로 해석되는 것이 일반적이고 표-7과 같이 탄소원의 종류에 따라 탈질율이 달라진다. 호기성상태에서의 탈질율은  $0.006 \text{ mg NO}_2^- \text{-N/mgVSS/일}$ 이 되어 미미한 것으로 보고되어 있으며 특히 DO 농도가  $10 \text{ mg/L}$  이상이면 탈질은 무시하는 것이 보통이다.

표 7. 탄소원에 따른 탈질율

탄 소 원	탈 질 율 ( $\text{gNO}_3^- \text{-N/gVSS/day}$ )	온 도( $^{\circ}\text{C}$ )
methanol	0.21-0.22	25
methanol	0.12-0.90	20
하 수	0.03-0.11	15-27
하 수	0.072-0.72	-
내성호흡	0.019-0.048	12-20

#### 라. 생물학적 질소제거 공정

생물학적 질소의 제거공정은 질산화된 폐수를 탈질시키는 공정으로서 기본적으로는 그림-5와 같은 3종류의 형태를 고려할 수 있다. 각 형태들 중에서 BOD 제거와 질산화를 분리하는 공정도 있으나 일반적으로 하나의 폭기조에서 BOD 제거와 질산화를 진행시킨다.

그림-5a의 Two-sludge system은 전형적인 질산

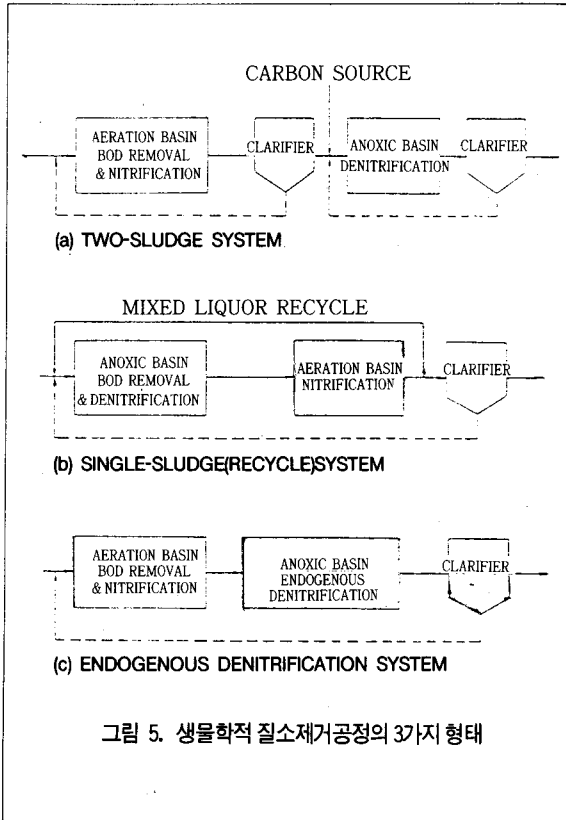


그림 5. 생물학적 질소제거공정의 3가지 형태

화/탈질공정으로서 첫번째 단계에서 탄소원이 대부분 제거됨으로 탈질을 위해서 탄소원으로 methanol을 별도로 투입하는데 실제 소요되는 methanol의 양은 반응식에 의한 산정량의 2~3배가 되는 것이 보통이다.

Single-sludge system(그림-5b)는 별도의 탄소원의 공급이 없이 폐수의 유기물이 탄소원이 되어 탈질이 진행되도록 하여 산소소요량과 화학약품사용량을 절감시키는 장점이 있으나 내부 반송비에 따라 처리효율이 달라지고 적절한 내부반송비는 다음 식에 의해 개략적으로 정해질 수 있다.

$$R = \frac{(\text{NH}_3\text{-N})_0 - (\text{NH}_3\text{-N})_e}{(\text{NO}_3\text{-N})_e}$$

R=반송비(mixed liquor+반송슬러지)

$(\text{NH}_3\text{-N})_0, (\text{NH}_3\text{-N})_e$  = 유입수와 유출수 암모니아 농도, mg/L

$(\text{NO}_3\text{-N})_e$  = 첫번째 anoxic조의 F/M비, gBOD/gMLSS-day

또한 2개의 anoxic조가 사용된다고 할 경우 첫번째

anoxic조의 탈질율은 F/M비에 비례하며 다음과 같이 표시되고 2번째 anoxic조의 탈질율은 첫번째의 anoxic조의 20~50% 정도가 된다.

$$\text{SRDN}_1 = 0.03(F/M_1) + 0.029$$

$\text{SRDN}_1$  = 첫번째 anoxic조의 specific denitrification rate, gNO<sub>x</sub>-N/gMLSS-day

F/M<sub>1</sub> = 첫번째 anoxic조의 F/M비, gBOD/gMLSS-day

생물학적 질소제거를 위해 개발된 process는 그림-5a와 같이 전형적인 질산화/탈질 시스템외에 Bardenpho를 비롯한 여러방법들이 있으며 Bardenpho를 제외한 다른 방법들은 인의 제거가 동시에 이루어지는 방법들이다.

### Bardenpho Process

남아프리카의 Barnard에 의해 개발된 방법으로서 기본공정도는 그림-6과 같으며 질소 제거 외에 인의 제거도 어느 정도 가능한 방법으로 이 공정의 단계별 체류시간과 진행되는 반응은 표-8에 정리하였다.

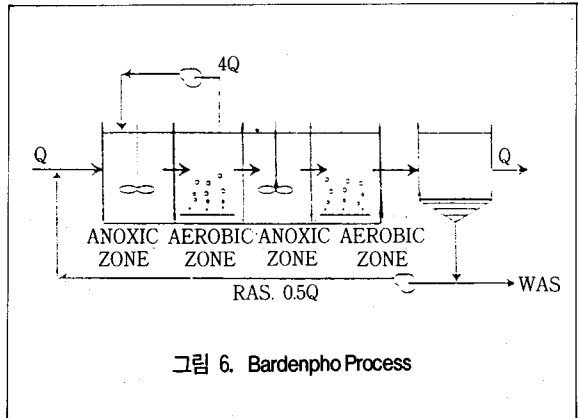


그림 6. Bardenpho Process

표 8. Bardenpho공정의 운전

(단위 : 시간)

단 계	반 응	체 류 시 간	
		20°C	10°C
I	탈질, 인방출	2	4
II	질산화, BOD제거, 인과인성취	6	12
III	탈질	2	4
IV	재폭기	0.5	1

Packed bed denitrification reactor

그림-7은 플라스틱 매체가 채워진 packed bed syst-

em을 보여주는데 살수여상과 같은 형태로 질산화된 폐수가 가해진다. 매체에 부착된 미생물이 떨어져 나가기 때문에 침전이나 여과가 필요한데 그림-7의 방법은 bed 안에서 여과가 진행되기 때문에 별도의 침전조가 필요없으며 다만 필요에 따라 역세척을 해주어야 한다.

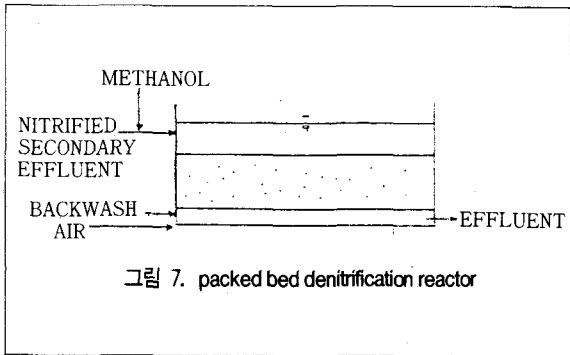
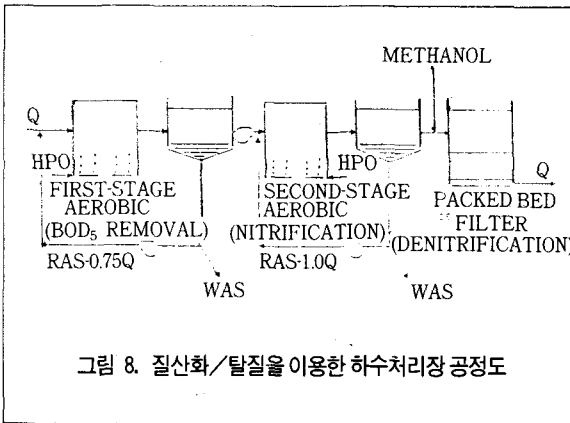
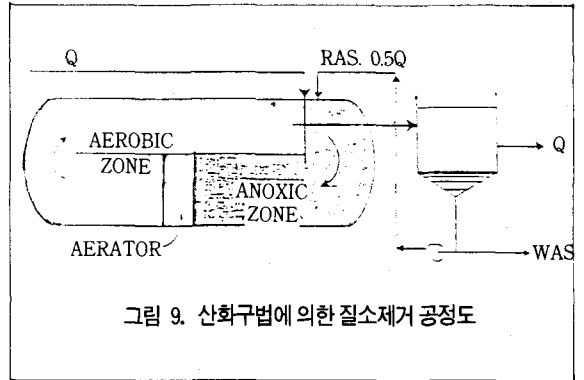


그림-8은 BOD제거와 nitrification을 2단계로 실시하고 마지막 단계로 Packed bed 탈질조를 설치한 실제 규모의 처리장의 공정도로서 처리수의 총질소 농도를 3mg/L 이하로 유지하고 있다.



소규모시설에 많이 사용되는 Sequencing Batch Reactor(SBR)이나 산화구(OD)법 등이 호기성, 혐기성이 교차되면서 질소의 제거가 가능하다. 그림-9는 산화구법에서 질소의 제거가 되도록 설계가 된 것으로 유입수가 anoxic zone으로 유입된 후 aerobic zone으로 흐르게 함으로서 질소의 제거가 가능하도록 한 것이다.



## 2) 생물학적 인제거

### 가. 기본원리

세포내의 인 함량은 건조무게비로 1.5~2% 정도가 되어 기존의 활성슬러지법에 의해서는 세포합성에 필요한 양만큼의 인이 제거되기 때문에 처리효율이 낮다. 그러나 그림-10에 나타난 바와 같이 혐기성상태에서 인을 방출하고 호기성상태에서 인을 과잉섭취하는 Luxury uptake를 이용한 처리방법은 인을 함유한 폐수가 혐기성과 호기성상태를 거치면서 인이 방출되고 또 과잉섭취됨으로서 높은 인제거효율을 얻을 수가 있다.

Luxury uptake에 대해서는 아직도 여러 학설이 대립되고 있는 실정이나 Acinetobacter가 중요한 역할을 하며 혐기성 상태에서 유기물은 PHB 형태로 저장되고 Polyphosphate가 Orthophosphate로 변화되어 방출되고 호기성 상태에서 축적과 유기물의 산화분해가 진행되면서 인을 과잉섭취한다는 기본개념은 일치한다.

또한 중요한 사실은 호기성 상태에서 인의 과잉섭취가 일어나는 것과 같이 산소외에 다른 electron acceptor 즉,  $\text{NO}_3^-$ 와 같은 물질들이 존재하면 산소가 없는 상태에서도 인의 방출이 방해받게 되어 혐기성조에서 인의 방출을 효율적으로 하기 위해서는  $\text{NO}_3^-$ 를 제거해야 한다는 것이다.

### ■ 생물학적 인제거 모델

생물학적 인제거작용을 설명하기 위한 모델들이 제시되어 있는데 이 모델들은 모두 다음과 같은 공통사항을 갖고 있다.

- 생물학적 인제거를 위해서는 혐기성/호기성의 Sequencing이 필요하다.
- 아세테이트와 같은 짧은 지방산(Short Chain Fat-

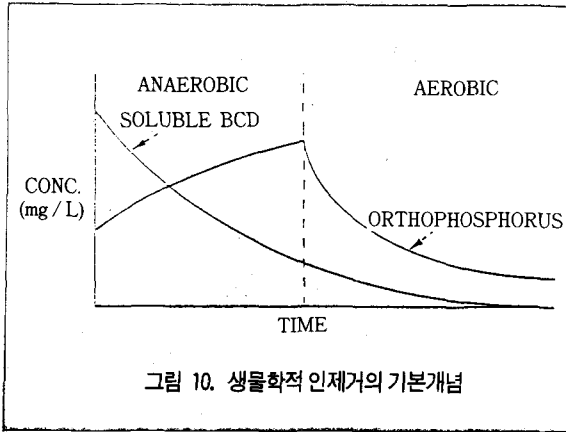


그림 10. 생물학적 인제거의 기본개념

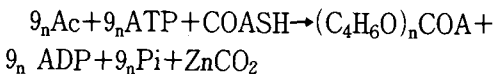
ty Acid, SCFA)이 혐기성 단계에서의 반응에 중요한 역할을 한다.

생물학적 인제거에는 여러 종류의 미생물이 관여하게 되는데 이들을 Bio-P 또는 Poly-P 미생물이라고 하며 이들 중 Acinetobacter가 대표적인 미생물이다.

이들은 gram negative 미생물로서 탄수화물의 분해를 위한 경로중의 하나인 glycolysis을 거치는 기능이 결여되어 있으나 TCA Cycle을 거치기에 필요한 효소들을 보유하고 있다. Acinetobacter와 같은 Bio-P 미생물의 특성들을 고려하여 제안된 모델들 중 최근 제시된 모델들을 설명하면 다음과 같다.

#### Model-I Comeau / Wintel의 제안

• 혐기성상태 : 혐기성 상태에서 아세테이트가 분해되면서 인이 방출되며 결과적으로 아세테이트(Ac)가 Acetyl-Co A를 거쳐 PHB $[(C_4H_6O_2)_n]$ 으로 변화된다. 이들 반응을 종합하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



즉 1mol의 아세테이트가 분해되면서 1mol의  $P_i$ 가 방출되는 것을 알 수 있는데 NAD(P) $H_2$ 는 아세테이트가 TCA cycle을 거치면서 생성되며 아세테이트가 PHB로 변화되는 것과 TVA cycle을 거치는 것이 구분이 되어야 한다.

• 호기성상태 : 호기성상태에서의 반응은 다음과 같이 종합될 수 있다.

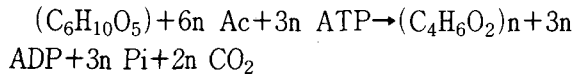
1) PHB가 갈라져 대사작용에 사용되게 되는데 일부는 세포와 구성물로서 사용된다.

2) 다른 일부는 Acetyl COA로 변하고 TCA cycle로 진입하여 TCA cycle을 거치면서 NAD $H_2$ 가 생성되고 NAD $H_2$ 가 산화되면서 ATP를 형성한다.

3) 생성된 ATP는 세포합성과 Poly-P의 재합성에 사용되며 Poly-P를 합성하기 위한 인의 섭취와 양이온의 섭취가 진행된다.

#### Model-II : Mino Model

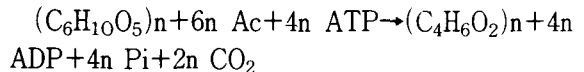
• 혐기성 상태 : 이 모델에서는 혐기성 상태에서의 반응으로 탄수화물의 분해가 필요하다는 것을 제안했으며 결국 glycogen의 분해와 아세테이트가 PHB로 저장되면서 인을 방출하여 반응은 다음과 같이 표현되고 이 모델에 의하면 2mol의 아세테이트로부터 1mol의 인이 방출된다.



• 호기성 상태 : 호기성 상태에서의 반응은 Comeau / Wintel이 제안한 모델과 비슷하며 다만 PHB로부터 탄수화물이 다시 생산되어야 계속 다음의 혐기성 단계에서의 반응이 진행될 수 있다는 점이 다르다. 아직 PHB가 어떤 경로를 거쳐 탄수화물로 재합성되는가는 분명하지 않다. Mino의 Model은 실험실규모의 실험 결과에 의해 제안된 것으로서 Acinetobacter가 EMP 경로를 거칠 수 없다는 사실에도 불구하고 혐기성 상태에서 EMP경로가 필요하게 되어 모순이 있다.

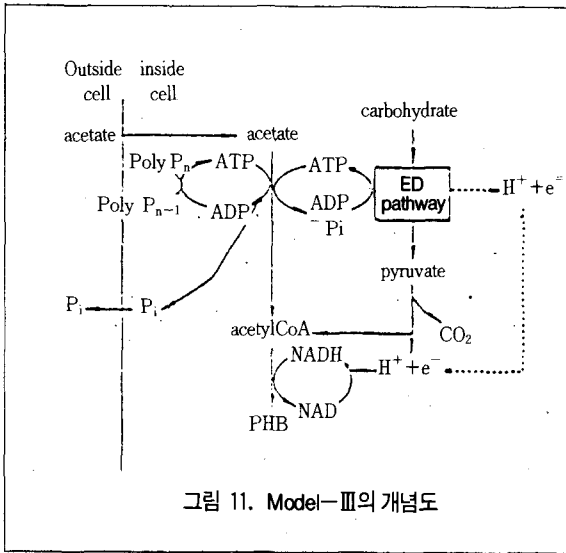
Model-III : Mino Model의 모순을 해결하기 위해 EMP 경로가 아닌 Enter-Doudorff(ED) 경로를 거친다는 가정하에 변형된 Mino Model을 제안하였다.

• 혐기성 상태 : 이 모델에서 제시하고 있는 혐기성 상태에서의 반응은 그림-11과 같은데 Mino가 제시하는 모델과 비슷하여 다음과 같은 반응식으로 종합될 수 있으며 이 모델에 의하면 1.5mol의 아세테이트 분해로부터 1mol의 인이 방출된다.



• 호기성 상태 : Mino가 제시한 모델의 경우와 같으며 역시 PHB로부터 탄수화물이 재생되는 과정이 필요하다.

지금까지는 아세테이트가 기질인 경우 일을 고려해 보았는데 아세테이트가 아니고 glucose 등의 탄수화물의 경우는 각 모델들이 분명한 해석은 못하고 있다. Mino가 제시한 모델과 Model-III는 탄수화물의 분해



가 설명되고 있으나 이때 생성되는 NADH<sub>2</sub>의 축적이 EMP 경로나 ED 경로를 저해하기 때문에 glucose가 직접 Poly-P 미생물에 의해 분해되는 것은 불가능하다고 볼 수 있다.

따라서 glucose 등이 존재할 경우는 Poly-P 미생물의 범위에 포함되지 않은 미생물이 glucose를 일단 아세테이트로 변화를 주어야만 분해가 진행된다.

■ 생물학적 인제거의 종합

지금까지 설명된 생물학적 인제거 과정을 단계적으로 정리하면 표-8과 같다. 즉 아세테이트나 다른 형태의 SCFA가 혐기성 상태에서 보통 활성슬러지에 존재하고 혐기성 미생물에 의해 형성되는데 이들은 주로

유입수의 용해성 유기물(Soluble BOD)로 부터 형성된다. 형성된 SCFA는 Bio-P / Poly-P 미생물들에 의해 분해가 되는데 저장된 Pi / olyphosphate의 가수분해에서 발생하는 에너지를 이용하여 인이 방출되고 SCFA는 PHB로 세포내에 저장된다.

혐기성 상태는 인을 축적하는 미생물의 형성을 촉진시키는데 Acinetobacter는 느린 성장속도를 갖고 있으며 간단한 탄수화물을 기질로 사용하기 때문에 혐기성 조건이 없는 활성슬러지 공정에서는 많이 발견되지 않는다.

호기성 상태에서는 저장된 기질이 사용되면서 인이 섭취되어 Polyphosphate 형태로 저장되며 Bio-P / Poly-P 미생물이 증가된다.

표 8. 생물학적 인제거 과정

단 계	반 응
혐기성 단계 1. Fermentation 2. 인의 방출	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SBOD가 SCFA로 변화됨(혐기성 미생물)</li> <li>• SCFA가 세포내로 이송</li> <li>• 인의 방출</li> <li>• SCFA는 PHB로 변화되어 축적</li> </ul>
호기성 단계 1. 인의 섭취 2. 새로운 세포의 합성	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PHB는 산화</li> <li>• 인의 용액으로부터 제거됨</li> <li>• 인이 풍부한 세포의 형성</li> </ul>
인의 제거 1. 슬러지 폐기	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 슬러지 폐기에 의해 인제거</li> </ul>

회고

## ‘오염물질 저감 성공사례’ 공모

본 연합회에서는 ‘오염물질 10% 줄이기’의 효과적인 추진을 위해 우리 환경관리인의 지혜와 노력이 생생하게 담긴 오염물질저감 성공사례를 찾습니다. 원고분량과 제출기간은 제한이 없으며, 우수 사례는 회보에 게재, 실질적인 정보를 널리 알릴 것입니다. 채택된 분께는 소정의 원고료를 드립니다. 기업체 환경관리업무에 큰 도움이 될 이번 공모에 여러분의 적극적인 참여를 바랍니다.

보내실 곳 : 서울시 구로구 구로5동 40-13 전국환경관리인연합회

문 의 : 862-2591, 837-1964~5