

#### 저작자표시 2.0 대한민국

#### 이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

#### 다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 <u>이용허락규약(Legal Code)</u>을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🗖





## 공학석사 졸업논문

# PPFR(완전혼합변형)공정과 CMFR(완전혼합형)공정을 이용한 생물학적 고농도 COD와 질소의 동시제거 비교연구

Comparision of high concentration of COD and nitrogen removal in PPFR(Pseudo Plug Flow Reactor) and CMFR(Completely Mixed Flow Reactor) Processes

울 산 대 학 교 대학원 건 설 환 경 공 학 과 윤 성 화

### 공학석사 졸업논문

# PPFR(완전혼합변형)공정과 CMFR(완전혼합형)공정을 이용한 생물학적 고농도 COD와 질소의 동시제거 비교연구

Comparision of high concentration of COD and nitrogen removal in PPFR(Pseudo Plug Flow Reactor) and CMFR(Completely Mixed Flow Reactor) Processes

지 도 교 수 이 병 호

울 산 대 학 교 대학원 건 설 환 경 공 학 과 윤 성 화

# PPFR(완전혼합변형)공정과 CMFR(완전혼합형)공정을 이용한 생물학적 고농도 COD와 질소의 동시제거 비교연구

Comparision of high concentration of COD and nitrogen removal in PPFR(Pseudo Plug Flow Reactor) and CMFR(Completely Mixed Flow Reactor) Processes

이 논문을 공학석사 석사논문으로 제출함

2018 년 2월

울 산 대 학 교 대학원 건 설 환 경 공 학 과 윤 성 화 審查委員오 석 영(印)審查委員박 홍 석印)審查委員이 병 호(印)

울 산 대 학 교 대학원 2018년 2월

### 감사의 글

울산대학교에 입학하여 대학원생활까지 어느덧 7년이란 시간동안 울산에서 많은 사람들을 만나며 저에게 새로운 추억을 많이 만들어준 곳인 것 같습니다.

벌써 졸업을 앞두고있는데, 연구실 생활을 돌이켜보면서 많은 주변사람들의 도움으로 이렇게 졸업을 하게 되지않았나라고 생각을 합니다.

먼저 항상 걱정 하고 응원해주신 부모님들과 2년동안 상하수도 연구실 대학원생으로 졸업을 할수 있도록 아낌없는 격려와 도움을 주신 이병호 교수님에게도 큰 감사의 인사를 드리고 싶습니다.

사회에 나가서도 교수님의 제자로써 최선을 다하고 열심히 일하겠습니다.

그리고 대학원생활을 할 때 많은 도움을준 나의 동기들과 후배들에게도 많은 고마 움을 느낍니다.

그리고 실험할때마다 많은 도움을 준 미시간기술 직원분들에게도 너무 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

뿐만아니라 다른 대학원 연구실 선배님들, 후배님들 모두 잊지 못할 것 같습니다. 항상 어디가서든 울산대학교를 잊지않고 열심히 살아 가겠습니다. 감사합니다.

## <Title contents>

<title contents="">&lt;/th&gt;&lt;th&gt;······ 1&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;&lt;Table contents&gt;&lt;/th&gt;&lt;th&gt; IV&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;&lt;Figure contents&gt;&lt;/th&gt;&lt;th&gt; V&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;국 문 요 약&lt;/th&gt;&lt;th&gt; VI&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;Abstract ·····&lt;/th&gt;&lt;th&gt; VII&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;제 1 장 서 론&lt;/th&gt;&lt;th&gt;1&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;1.1 연구배경 및 목적&lt;/th&gt;&lt;th&gt; 1&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;제 2 장 문 헌 연 구&lt;/th&gt;&lt;th&gt;2&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.1 질소와 인의형태&lt;/th&gt;&lt;th&gt;3&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.1.1 질산염의 반응 기작&lt;/th&gt;&lt;th&gt;3&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2 질소의 제거&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.1 질산화 미생물&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.2 질소의 양론식&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.3 질산화 영향 인자&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.4 질소의 온도&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.5 PH,Alkalinity ······&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.6 inhibitors ·····&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.7 Nitrification Rates in Activated Sludge&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.2.8 Nitrification rates in BNR Systems&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;th&gt;2.3 질소 제거 공정의 구분&lt;/th&gt;&lt;th&gt;&lt;/th&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;td&gt;2.3.1 물리화학적 처리 질소 제거 공정&lt;/td&gt;&lt;td&gt;&lt;/td&gt;&lt;/tr&gt;&lt;tr&gt;&lt;td&gt;2.3.2 생물학적 처리 질소 제거 공정&lt;/td&gt;&lt;td&gt;&lt;/td&gt;&lt;/tr&gt;&lt;/tbody&gt;&lt;/table&gt;</title>
--

2.4 탈질소화18
2.4.1 탈질 미생물18
2.4.2 탈질소 양론식19
2.4.3 탈질 동역학22
2.4.4 탈질소화 영향인자28
2.5 반응조의 종류31
2.5.1 회분식 반응조31
2.5.2 연속식 반응조32
제 3 장 실험장치 및 분석방법33
3.1 실험 개요33
3.2 PPFR 실험장치 ····································
3.2.1 PPFR 실험 장치의 구조 및 특징35
제 4 장 결과 및 고찰39
4.1 원수 성상분석
4.2 Reactor의 변화도 ···································
4.3 NH3-N
4.4 NO3-N
4.5 NO2-N
4.6 CODcr44
4.7 MLSS45
제 5 장 결 론46
Reference47

## <Table contents>

Table. 2.1 Characteristics of the nitrifying bacteriaa ························6
Table. 2.2 Oxygen Utilization, Biomass Yield, and Alkalinity Destruction
Coefficients Acceptable for Design of Nitrification Systems8
Table. 2.3 table 2.3 Maximum Specific Growth Rate Values for Nitrosomonas as
a Function of Temperature10
Table. 2.4 Industrially Significant Organic Compounds Inhibiting Nitrification · 13
Table. 2.5 Calculated Threshold Values of Ammonia Plus Ammonium-Nitrogen and
Nitrite Plus Nitrous Acid-Nitrogen Where Nitrification Inhibition May Begin14
Table. 2.6 Values for Denitrification Yield and Decay Coefficients for
Various Investigations Using Methanol27
Table. 2.7 Temperature Correction Coefficients for Modeling Denitrification
(Endogenous Rate)30
Table. 3.1 실험실 조제폐수 농도34
Table. 3.2 분석항목 및 측정법40
Table. 4.1 조제 폐수 성상 ···································
Table. 4.2 각각의 Reactor 변화도41
Table. 4.3 PPFR공정 처리수의 NH3-N농도 및 제거율42
Table. 4.4 PPFR공정 처리수의 NO3-N의 제거율43
Table. 4.5 PPFR공정 처리수의 NO2-N의 제거율44
Table. 4.6 PPFR공정 처리수의 COD의 제거율45
Table 4.7 PPFR공정 처리수의 MLSS의 양

## <Figure contents>

Fig	2.1 Diagram of the marine nitrogen cycle	4
Fig	3.1 조제폐수 제조	35
Fig.	3.2 미생물 영양물질 유입채수병	35
Fig.	3.3 SBR SYSTEM ·····	37
Fig.	3.4 PPFR의 구조 ···································	37
Fig.	3.5 PPFR의 각각 Reactor 구조 ······	38
Fig.	3.6 침전조	39

## 국 문 요 약

## PPFR(완전혼합변형)공정과 CMFR(완전혼합형)공정을 이용한 생물학적 고농도 COD와 질소의 동시제거 비교연구

울산대학교 대학원 건설환경공학과 윤 성 화

#### 제 1 장 서 론

#### 1.1 연구배경 및 목적

현재 하수종말처리장 방류수의 총인(T-P)기준은 2.0 mg/L로 점점 강화되어 왔다. 최근 들어 총인(T-P)의 규제가 1일 하수처리용량 500 m³ 이상의 시설의 경우 최대 0.2 mg/L 이하까지 강화 되면서 기존의 공법으로 수질기준을 달성하기 어려운 실정이다. 그리고 안정된 수자원의 확보차원에서 1일 하수처리용량 5,000 m³ 이상의 공공하수처리시설을 대상으로 법적 의무 재이용을 10%로 하는 관련 법령을 시행함에 따라 재처리수에 요구되는 수질항목들 중 총인(T-P), 총질소(T-N) 및 부유물질(SS), 색도의 기준이 강화되면서 기존 처리시설의 추가공법 도입 및 변경이 불가피한 실정이다.(하수도법 시행규칙, 공공하수처리시설의 방류수 수질기준 (제3조 제1항 제1호 관련))

따라서 활성슬러지 공법과 막분리 공정을 조합하여 질소, 인 제거가 가능한 생물학적막처리기술(Membrane Bio Reactor, MBR)들이 개발되어 적용되고 있으나 시시각각 변화되는 규제기준과 정책변화뿐만 아니라 환경변화에 민감한 하수의 특성으로 설계단계에서 설계 대비 실제 적용에 따른 처리수질 유지 및 운전대응 미흡으로대규모 처리시설에서의 적응이 어려운 경우가 많다. 그리고 MBR공정은 긴 고형물체류시간(Solid Retention Time, SRT)와 높은 미생물 농도를 유지하므로 안정적인수질을 얻을 수 있지만 인 제거율이 저하된다. 또한 기존의 도입된 MBR공정의 분리막은 막오염에 따른 잦은 세정주기와 분리막 세정 등으로 효율성면에서 한계점을 드러내고 있다. 그래서 PPFR공정과CMFR공정에 의한 질소 제거를 하려고한다.

그러나 PPFR공정과 CMFR공정으로 폐수에 포함된 총질,총인을 제거할 때 미생물에 의해 제거를 시키는데 미생물이 혐기조 및 폭기조에서 PH 및 온도 와 DO를 적정양을 맞추지않으면 제거효율이 많이 떨어지는 것을 확인하였다.

그러므로 최대한의 효율을 만들기 위하여 미생물 성장에 필요한 환경을 조성하기위 하여 실험을 하고 분석을 하였다.

### 제 2 장 문 헌 연 구

#### 2.1 질소 와 인의 형태

질소 와 인이 처리된 폐수 배출시 고려하여할 주요 영양염류이다.

질소와 인을 포함한 유출수 호수와 저수지의 부영양화를 가속시킬 수 있다.

즉 질소와 인은 얕은 하천에서 조류와 수생식물 성장을 촉진시킬수 있고, 조류와 수생식물의 존재는 수자원의 이용을 저해하게 된다. 처리된 유출수 내에 질소농도가 높은 경우 수자원의 용존산소(DO/dissolved oxygen)을 고갈시키고 수중생물에 독성을 유발하고 염소소독의 효율에 영향을 끼치며, 공공보건상의 위해를 야기하고 하수 재사용시 여부를 결정하는데 부정적인 영향을 끼칠수가 있다.

수중의 인은 여러 형태로 존재하며 용해 여부에 따라 용해성인, 불용성인으로 구분하고 결합물질에 따라 무기인, 유기인으로 구분 한다.

수중의 질소는 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소로 구분이 된다.

호기성 환경과 혐기성환경에서 질소의 형태를 Fig 2.1에서 질소의 형태를 나타내었다.

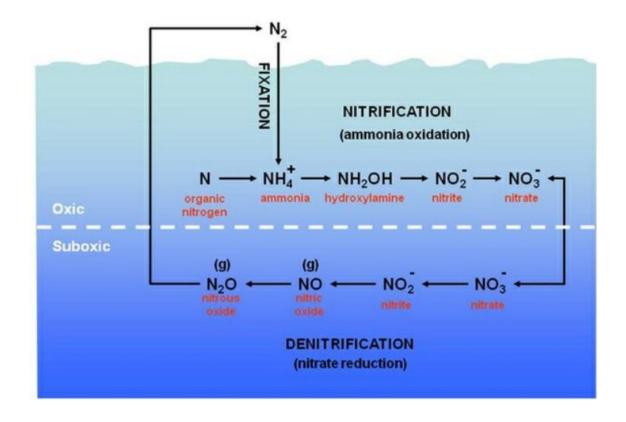


Fig 2.1 Diagram of the marine nitrogen cycle, Arrigo K. R. (2005) Marine microorganisms and global nutrient cycles.

#### 2.1.1 질산염의 반응 기작

질산염은 PH가 낮은 구역에서는 NH4+로 존재하고 PH가 높은 구역에서는 NH3로 존재 한다. 자연 해수의 PH인 8.2정도에서는 두 물질중 NH4+의 비율이 더높다. NH4+는 NH3보다는 덜 유독하다. PH가 높아질수록 암모니아의 비율이 높아진다. 해수수조에서 암모니아 폭탄이 잦은이유는 PH상승요인이 담수수조에 비해서 많기때문이다.

상대적으로 PH가 낮은 수초수조에서는 암모니아로 인한 폭탄의 위험이 적다.

#### 2.2 질소의 제거

생물학적 질소 제거는 두가지 단계에 의해 이루어진다. 이중 첫 번째 단계(질산화)에서 암모니아가 질산화질소로 산화되고 이후 두 번째 단계(탈질소화)에서 종속영양미생물(heterotrophic bacteria)들에 의해 질산성질소가 전자수용체로 사용되어 질소가스로 제거되어진다.

#### 2.2.1 질산화 미생물(Nitrifying microorganisms)

질산화 미생물에 대한 초기연구는 사여과상을 이용해 하수를 처리하는 연구를 진행중이던 Schloesing et al.(1877)에 의하여 미생물들에 의한 질산화가 확인되었다. 이후 Winogradsky(1890)는 autotrophic nitrifying bacteria인 Nitrosomonas와 Nitrobacter를 동정・분리하는 실험을 행하였고, 1970년대에 들어서서 Painter(1970)는 「Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrospira, Nitrosocyctis, Nitrosoglea」를 ammonia의 산화로부터 에너지를 얻을 수 있는 autotrophic bacteria genera로「Nitrobacter, Nitrocystis」를 nitrite의 산화로부터 에너지를 얻을 수 있는 autotrophic bacteria genera로 각기 분류하였다.

또한 Painter(1970)는 상당한 수의 heterotrophic bacteria가 nitrite 또는 nitrate를 형성할 수 있다고 하였으며, 그 이전에 Eylar et al.(1959)은 토양에서 분리한 약 1000개의 heterotrophic organisms 중 오직 15개가 질산화를 할 수 있음을 밝혔고 Focht et al.(1975)은 heterotrophic nitrification이 bacteria, fungi, actinomycetes에 의해서도 가능함을 지적하였다. 그러나 Barnard et al.(1992)은 autotrophic nitrification이 heterotrophic nitrification 보다 약 10배 가량 빠르므로 heterotrophic bacteria에 의해 생성된 nitrate는 그 양이 무시되어질 수 있다고 하였다.

Table 2.1 Characteristics of the nitrifying bacteria (Brock, 1997)

Characteristics	D Genus	DNA	
Ulai autoi 151165	Genus (	mol % GC)	Habitats
Oxidize ammonia:			
Gram-negative short to long rods, motile			Soil,
(poral flagella) or nonmotile; peripheral	Nitrosomonas	45-53	sewage
membrane systems	,,, e, eeemenae	10 00	freshwater,
			marine
Large cocci, motile; vesicular or	Nitrosococcus	49-50	freshwater,
peripheral membranes Spirals, motile (peritrichous flagella); no			marine, soil
	Nitrosospira	54	Soil
obvious membrane system Pleomorphic, lobular, compartmented cells;			
motile (peritrichous flagella)	Nitrosolobus	54	Soil
Slender, curved rods	Nitrosovibrio	54	Soil
Oxidize nitrite:			
Short rods, reproduce by budding,			Soil,
occasionally motile(single subterminal	Nitrobacter	59-62	freshwater.
flagellum); membrane system arranged as a	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	00 02	marine
polar cap			iliai iiio
Long, slender rods, nonmotile; no obvious	Nitrospina	58	Marine
membrane system Large cocci, motile (one or two subterminal			
	A/: /	0.1	
flagella); membrane system randomly	Nitrococcus	61	Marine
arranged in tubes Helical to vibrioid-shaped cells,			
	Nitrospira	50	Marine
nonmotile; no internal membranes <sup>a</sup> Phylogenetically, all nitrifying bacteria thu:	s far examined are	e either α	or β purple
Bacteria			, , , , ,
Daotoria			

#### 2.2.2 양론식

대표적인 질산화 미생물인 Nitrosomonas와 Nitrobacter의 질산화 반응식은 다음과 같다.

Nitrosomonas: 2NH4+ + 3O2 ----> 2H2O + 2NO2- + 4H+

Nitrobacter: 2NO2-+O2 ----> 2NO3-

Overall Reaction

여기서 생산되는 에너지는 질산화 미생물들이 CO2, HCO3-, CO32- 등과 같은 무기 탄소원으로부터 자신에게 필요한 유기물질을 합성하는데 사용하므로 질산화 자체가 미생물의 성장 등에 매우 중요한 역할을 하게 된다(WEF, 1994).

박테리아 Cell의 경험적인 식(C5H7O2N)을 적용하여 Nitrosomonas와 Nitrobacter의 Cell 합성식을 정리하면 다음과 같다.

#### Nitrosomonas:

Nitrobacter:

박테리아 Cell의 성장은 에너지를 생산하는 반응과 Cell 합성식을 조합함에 의해서 완성되어지며 에너지의 Cell로의 전환효율은 Yield Coefficient(Y)로 나타내며 이론적인 Y값은 암모니아 질소의 경우 0.29 g VSS/g NH4+-N 이고, 아질산성질소의경우는 0.084 g VSS/g NO2--N 이다(McCarty, 1964). 그러나 Painter(1970)의 실험에 의해 관측된 Y값은 0.04~0.13 g VSS/g NH4+-N 과 0.02~0.07 g VSS/g NO2--N 으로 나타났는데, 이는 Cell의 유지기능에 에너지가 사용되었기 때문인 것으로 판단되었다고 한다. 질산화 과정을 단일단계의 반응으로 고려할 때, nitrifier에 대한 Total Yield는 0.06~0.20 g VSS/g NH4+-N oxidized 이다

Nitrosomonas와 Nitrobacter에 대한 Yield값을 0.08 g VSS/g NH4+-N와 0.05 g VSS/g NO2--N 로 각각 적용하여 최종적으로 정리하면 반응식은 다음과 같다

Overall Reaction(Complete Nitrification)

위의 최종반응식에 의하면 암모니아성 질소 20mg/L가 산화될 때 소요되는 산소 량은 86.4mg/L이고 질산화 미생물의 발생량은 2.6mg/L이며, 알칼리니티 파괴량은 141.4mg/L(as CaCO3)이다. 이를 실제 질산화 시스템을 설계하는데 적용하는 값으로 나타내면, 다음 표와 같다.

Table 2.2 Oxygen Utilization, Biomass Yield, and Alkalinity

Destruction Coefficients Acceptable for Design of

Nitrification Systems

Parameter	Equation	Coefficient	
0xygen	g O <sub>2</sub> required	4.6	
utilization	g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	4.0	
Riomaca viold	g VSS produced (as nitrifiers)	0.1	
Biomass yield	g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N		
Alkalinity	g alkalinity (as CaCO <sub>3</sub> )		
destroyed	g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	7.1	

#### 2.2.3 질산화 영향인자

#### (1) DO

DO 농도는 생물학적 폐수처리공정에서 질산화미생물 성장률과 질산화에 대하여 중요한 영향을 미친다. growth-limiting substrate concentration 으로 DO를 가지고 Monod 식을 Nitrosomonas의 성장에 대하여 모델링한 연구에 의하면 half-saturation coefficient 는 0.15~2.0mg/L O2 로 보고되었다(EPA, 1975).

역사적으로 보면 질산화율에 대한 DO의 영향은 많은 논쟁의 대상이 되어왔으며, EPA(1975)의 Design Manual에서는 DO농도가 0.5mg/L 이하인 특정한 조건하에서 완전한 질산화가 관찰되었다고 하였다.

최근에는 질산화에 대한 DO의 확실한 영향과 이러한 관계에 영향을 미치는 요소에 대하여 심층적인 연구가 수행되고 있다.

질산화동역학과 DO 사이의 관계를 정의할 때, 연구의 수행으로부터 다음과 같은 결과가 도출되었다.

- 부유성장형 및 부착성장형 공정에서 질산화는 SRT 및 물질이송, 확산저항에 의존하며, DO 농도는 0.5~2.5 정도이다.
- DO 농도가 낮고 확산저항이 뚜렷한 조건에서는 완전한 질산화를 위해서 긴 SRT가 필요하다.
- 유기물질의 shock loading 조건하에서는 확산저항과 heterotrophic 미생물과 질산화 미생물간의 경쟁으로 인하여 필요한 DO 농도는 상승한다.
- 질산화과정에서 특정한 경우에 Nitrite의 Nitrate로의 전환은 rate-limiting step 이 될 수 있지만, 궁극적으로 발생하는 Nitrite가 낮은 DO 수치와 관련이 있지는 않다.

이러한 연구결과를 종합하면, DO 농도 1.0mg/L 이상에서 Nitrosomonas의 성장은 영향을 받지 않으나 실제 질산화 공정에서는 ammonia의 peak load를 고려하여 최소 2.0mg/L 이상으로 DO를 유지할 수 있으면 될 것으로 나타났다고 하였다.

#### 2.2.4 온도

알질산화 반응은 온도에 강하게 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 대략  $4\sim45$   $^{\circ}$  의 온도범위에서 일어난다. 최적의 반응온도는 Nitrosomonas의 경우 35  $^{\circ}$   $^{\circ}$  Nitrobacter의 경우  $35\sim42$   $^{\circ}$  이다.  $10\sim30$   $^{\circ}$  범위에서 Nitrosomonas의 최대 성장율 (maximum growth rate)는 다음 표와 같다.

Table 2.3 Maximum Specific Growth Rate Values for Nitrosomonas as a Function of Temperature

Temperature, ℃	$\widehat{\mu}_N$ , $d^{-1}$
10	0.3
20	0.65
30	1.2

위의 Table.에서 Maximum growth rate는 10℃ 상승시마다 2배 증가하여 Van't Hoff-Arrhenius 식과 매우 유사하며, 5~30℃범위에서 질산화에 대한 온도의 영향이 Arrhenius-type 형태에 잘 맞는다는 사실이 여러 연구자들에 의해서 관찰되어졌다(WPCF, 1983). 질산화율(Nitrification rate)은 30~35℃ 이상에서 감소하는 것으로 관찰되어지는데, 이는 이러한 범위에서 다음과 같은 두 가지의 반응이 일어나기때문이다. 우선 온도가 상승함에 따라 질산화율이 증가하고 그 다음으로 특정 온도를 넘어서면 미생물 세포내부의 단백질 변성이 일어나게 된다.

5~30℃의 온도범위에서 실제 설계를 위한 Nitrosomonas의 Maximum growth rate에 대한 온도의 영향을 나타내는 Arrhenius-type equation은 다음과 같다.

$$\hat{\mu}_{N} = 0.47 e^{0.098(T-15)}$$

T = temperature, ℃

#### 2.2.5 pH, Alkalinity

질산화에 대한 pH의 영향은 연구자들에 따라서 다양한 결과를 나타내며, 또한 이러한 결과들이 순응(acclimation)단계를 거치지 않은 회분식(batch)실험이라는 점을 고려하여야 할 것이다(Barnard et al., 1992). Wild et al.(1975)의 연구결과에 따르면 pH 7.0 에서의 Maximum specific growth rate는 pH 8.0 에서의 값의 50%이며 이들 사이에는 선형관계가 있다고 하였다. 반면 Engle과 Alexander(1958) 그리고 Downing et al.(1964)은 7.2에서 8.0사이의 pH에서는 질산화에 대한 영향이 거의 없으며, pH 7.2 이하에서는 질산화율이 선형적으로 감소하였다고 보고하였다. 또한 Hall(1974)은 pH 7.0과 9.4 사이에서는 완전한 질산화가 이루어졌으며, pH 6.3 에서는 질산화가 이루어지지 않았음을 보고하였다.

U.S. EPA(1975)는 "Process Design Manual for Nitrogen Control"에서 pH 7.2 이하에서의 pH 영향을 나타내는 식을 다음과 같이 제안하였다.

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

또한, University of Capetown(1984)의 연구보고서에도 pH 7.2이하의 영향을 나타내는 식이 다음과 같이 제안되어 있다.

$$\mu_{N,pH} = (\mu_N, 7.2)(2.35)^{pH-7.2}$$

위의 두 관계식에 따르면 pH 4.2에서의 질산화율은 pH 7.2에서의 질산화율의 55%이다.

순응되지 않은 미생물을 이용한 Antoniou et al.(1990)의 최근 연구는 낮은 온도에서 질산화에 대한 pH의 영향이 더 커짐을 다음과 같이 보고하였다. 20 ℃에서 pH 6.9의 질산화율은 pH 7.9의 84%이며, 15℃에서는 pH 6.8의 질산화율이 pH 7.8의 42% 이였다.

이론적으로 암모니아성 질소 1mg이 산화되는데 7.1mg의 알칼리도가 소비되는데, 실제 반응기에서는 낮은 alkalinity에서도 높은 pH가 유지된다. 이는 실제 생물학적 반응기에서는 산소공급을 위하여 open system의 형태로 공기를 공급하므로

CO2가 탈기되어 질산화과정에서 요구되는 이론적인 alkalinity 값 보다 적은 값이 소모되기 때문이다.

실제 공정을 설계할 경우, 고려되어야 할 사항은 다음과 같다(U.S. EPA,1993).

- 1. pH 6.5~8.0 사이의 값을 유지하는 것이 공정 운전의 안정성을 확보하는데 중 요하다.
- 2. 중성의 값 이하로 떨어질 경우, 질산화율이 저하될 수 있다.
- 3. 질산화반응조의 크기를 결정함에 있어서 순응함에 따라 질산화율에 대한 pH 의 영향이 저감될 것으로 예상되더라도 낮은 pH값으로 인한 문제는 무시되어 질 수 없다.

#### 2.2.6 Inhibitors

질산화 미생물은 하수 또는 폐수에 버려지는 광범위한 유기, 무기화합물들에 매우 민감한 것으로 알려져 있다(Barnard, 1992). 실제 처리공정에 대한 독성의 정량화는 질산화에 영향을 미치는 인자가 많으므로 매우 어렵다. 그러므로 독성을 판정하는 데에는 Batch test와 Respirometer를 이용한 방법이 주로쓰인다.

질산화 저해를 야기하는 주요 유기 화합물의 영향을 다음 표에 나타내었다.

Table 2.4 Industrially Significant Organic Compounds Inhibiting
Nitrification (Hockenbury et. al., 1977)

Company	Concentration of Compound Giving at Least	
Compound	50 Percent Inhibition, mg/L	
Acetone	2,000	
Carbon disulfide	38	
Chloroform	18	
Ethanol	2,400	
Pheno I	5.6	
Ethylenediamine	17	
Hexamethylene diamine	85	
Aniline	< 1	
Monoethanolamine	< 200	

질산화 미생물은 질소의 어떠한 형태에 민감한데, un-ionized ammonia(NH3) - Free Ammonia(FA)와 un-ionized nitrous acid(HNO2) - Free Nitrous Acid(FNA)는 어떠한 농도에서 질산화 미생물에 해약을 끼치는 것으로 믿어지고 있다(U.S. EPA, 1993). FA는 10~150mg/L의 농도에서 Nitrosomonas를 저해하기 시작하며, 0.1~1.0mg/L의 범위에서 Nitrobacter에게 영향을 끼친다(Anthonisen et. al., 1976). FNA는 0.22~2.8mg/L의 범위에서 Nitrosomonas와 Nitrobacter에게 영향을 미치기시작한다. FA와 FNA 농도는 암모니아(NH3)와 암모늄(NH4+)의 합, 그리고 아질산염과 아질산의 합의 pH, 온도, 농도와 상관관계가 있으며, 다음과 같은 반응을 가지고 평형을 이루고 있다.

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O$$
  
 $H^+ + NO_2^- \leftrightarrow HNO_2$ 

질산화에 저해인자로 작용할 수 있는 암모니아(NH3)와 암모늄(NH4+)의 합, 그리고 아질산염과 아질산의 합에 대한 계산된 Threshold 값을 다음 표에 나타내었다.

Table 2.5 Calculated Threshold Values of Ammonia Plus Ammonium-Nitrogen and Nitrite Plus Nitrous Acid-Nitrogen Where Nitrification Inhibition May Begin(Anthonisen et. al., 1976)

Inhibitory	Equivalent Ammonia plus Equivalent Nitrite plus	
FA or FNA	Ammonium-N at pH 7.0 and	Nitrous Acid-N at pH
Concentration, mg/L	20℃, mg/L	7.0 and $20^{\circ}\text{C}$ , mg/L
FA		
10 (Nitrosomonas	1,000	-
Inhibition)		
0.1 (Nitrobacter	20	-
Inhibition)		
FNA		
0.22 (Nitrification	-	280
Inhibition)		

혐기성 소화조 상징액을 포기조로 반송시키는 일은 포기조의 질산화율을 저감시킬 수 있다. Gujer(1977)는 연구결과에서 혐기성 소화상징액이 포기조에 유입되면 Nitrosomonas의 성장속도는 약 20% 감소될 수 있다고 하였다.

#### 2.2.7 Nitrification Rates in Activated Sludge

활성슬러지 공정에서 Nitrification rate는 혼합액(Mixed Liquor)의 농도, 유입수의 질소농도, BOD, 그리고 inert solids, 운전 SRT, heterotrophic organisms와 nitrifiers의 yield coefficients등을 포함하는 수많은 인자의 함수이다. specific nitrification rate(SNR)는 다음 식으로 나타내어진다(Barnard et al., 1992).

$$SNR = \frac{N_{ox}}{(HRT)(X)} = \frac{N_{ox}}{[Y_{nH}(So-S) + Xi + Y_{nN}(N_{ox})]SRT}$$

SNR = Specific nitrification rate, g/g-d

HRT = Hydrauric retention time, V/Q, d

X = Aeration tank mixed liquor concentration, mg/L

So = Influent  $BOD_5$ , mg/L

 $S = Effluent BOD_5, mg/L$ 

 $N_{ox}$  = Ammonia in influent flow oxidized, mg/L

 $Y_{nH}$  = Net yield of heterotrophic organisms at design SRT including endogenous decay, g TSS/g BOD<sub>5</sub> removed

 $Y_{nN}$  = Net yield of nitrifying bacteria, g TSS/g N oxidized

Xi = Influent non-biodegradable inert solids concentration, mg/L

$$Y_{nH} = Y/(1 + K_d SRT)$$

Y = Heterotrophic synthesis yield coefficient, gTSS/g BOD5 used

K<sub>d</sub> = Endogenous decay coefficient, g TSS lost/g TSS-d

일차처리를 하지 않은 상태에서 높은 SRT로 운전을 하게 되면, nitrifying organisms 이 mixed liquor의 작은 분율 만을 차지하게 된다. 3000mg/L의 MLSS농

도와 20일의 SRT로 일차처리 공정을 가진 Process가 운전되어진다고 가정할 때, SNR 은 2.7 mg/L-hr 이며, 일차처리 공정이 없는 경우에는 1.2 mg/L-hr 이다. 실제 공정에서 질산화를 제한하고 촉진하는 조건은 매우 다양하다. 연구결과에 의하면 19일에 달하는 SRT를 가진 소규모 시스템의 동절기 운전에서 완전한 질산화를 이루기 위해서는 3주 이상의 시간이 필요하였고 16~23℃에서는 5일의 SRT를 가지고 충분한 질산화를 이룰 수 있었으며 11~13℃에서는 완전한 질산화를 위해서 10일 이상의 SRT가 필요하다고 하였다.(Barnard et al., 1992). Barth 와 Stensel(1981)은 5℃의 동절기 질산화에서 75일의 SRT를 이용하여 0.5mg/L이하의 암모니아성 질소 농도를 달성하였다.

#### 2.2.8 Nitrification Rates in BNR Systems

일반적으로 계속 폭기되는 conventional single sludge보다 second-stage activated sludge reactor의 nitrification rate가 높은 것으로 알려져 있다. 이는 second-stage activated sludge reactor의 첫 번째 단계에서 유기물질이 제거되어 두 번째 단계에서는 heterotrophic bacteria와의 경쟁이 완화되기 때문이다(Barnard et al., 1992).

Hanaki et al.(1990)의 연구에 의하면 biodegradable organics는 암모니아 산화를 저해하지만, Nitrite의 산화는 저해하지 않는다고 하였다. 또한 그들은 낮은 DO 농도는 ammonia oxidizers의 growth yield를 증가시키고, 이는 결국 낮은 DO 농도에서의 감소된 비기질소비율(specific substrate utilization rate)을 보상하게 된다고 보고하였다. 그러나 nitrite oxidizer는 0.5mg/L의 DO 농도에서 강하게 저해 받는다.

single sludge biological nutrient removal activated sludge 공정은 일반적으로

혐기(anaerobic)와 무산소(anoxic)조에서 biodegradable COD의 거의 대부분을 제거함으로 호기(aerobic)조에서 nitrifiers의 생장을 위한 이상적인 조건을 제공하게 된다(Barnard et al., 1992).

Randall et al.(1991)은 conventional activated sludge system과 BNR system의 비교연구에서 conventional activated sludge system 보다 BNR system의 호기조로 유입되는 ammonium의 농도가 낮아서 결국 ammonium loading rate가 낮아지게 되므로 BNR system의 호기조가 conventional activated sludge system의 호기조보다 작게 설계될 수 있음을 지적하였다.

#### 2.3 질소 제거 공정의 구분

자연계의 질소 순환과정의 일환으로 protein 등의 형태로 고정화된 질소가 ammonification 등에 의하여 NH4+-N으로 분해된후 , NH4+-N이 미생물학적 전환과정에 의하여 보다 단순한 형태의 질소(NO2--N,NO3--N)로 전환되는 과정을 질산화(nitrification)이라고 한다.

질산화미생물은 질소의 산화과정과 세포의 합성을 동시에 수행할 수 있다.

질산화에 영향을 미치는 요소는 PH,DO,온도,고형물체류시간,독성물질 등이 있고, 특히 온도의 영향을 많이 받기 때문에 동절기가 긴 우리나라는 질산화가 충분히 일어나기 위한 SRT를 적절히 설계해야 한다.

전형적인 미생물학적 탈질은 질산화반응을 통해 산화된 형태의 질소를 환원과정을 통해 질소가스로 만드는 반응이다.

탈질반응도 두가지 형태로 이루어지는데, 세포합성에 필요한 질소가 부족할 때, 합성에 의한 것과, 또 다른 형태는 탈질 또는 dissimilation이다.

탈질은 종속영양 미생물이 DO가 존재하지 않는 anoxic 조건에서 질산성 질소를 electron acceptor로 유기물을 electron donor로 이용하여 에너지를 회득하고 세포를 증식하는 현상이다.

탈질시 1mole의 NO3--N이 환원되어 1mole의 OH-가 생성되고 3.57g의 alkalinity가 회복되는 것을 알수 있는데, 탈질반응을 적절히 이용하면 처리장에서 산소소요량을 줄일수가 있어 동력비가 절감되고 부족한 Alkalinity를 보충하기위해 투입되는 약품소요량도 줄일수가 있다.

#### 2.3.1 물리화학적 처리 질소 제거 공정

- (1) 파괴점 염소주입법
- 암모니아성 질소가 염소와의 화학반응으로 질소가스로 제거되나, 유기성 질소나 질산성 질소가 포함될 경우 제거효과는 적은편이다.
- 운전비용 과다와 탈염소화단계가 필요한 단점이 있다.

#### (2) 암모니아 stripping

- PH를 10~11이상으로 높이고 수중 암모늄 이온 (NH4+)을 암모니아(NH3)로 변형 Air stripping로 공기와 접촉제거한다.

#### (3) 이온교환법

- 암모늄염을 선택적으로 치환하는 특성이 강한 Clioptilolite Column을 통과시킴으로써 암모늄 이온을 제거하는 방법이다.

#### 2.3.2 생물학적 처리 질소 제거 공정

#### (1) Single Sludge Process

- 침전조가 1개이며, 질화균과 탈질화균들이 공존하므로 탈질 반응에 필요한 탄소원 (Methanol)으로 미생물이 분해될 때 생성되는 탄소원을 이용한다.

#### (2) Triple Sludge Process

- 유기물, 암모니아, 질소산화물을 각각의 반응조에서 제거하는 공정이다.

#### (3) Oxidation Ditch Process

- 산화조(Oxidation ditch)는 한 반응조에서 질산화와 탈질소화를 진행시키는 Loop형태의 반응조로서 폐수가 Anoxic 지역과 Aerobic 지역을 통과하면서 유기물과 질소원이제거된다.

#### 2.4 탈질소화

생물학적 폐수처리 공정에서 질소의 제거는 두 가지 형태로 이루어지는데, 그 첫 번째가 동화-이화작용이며 두 번째가 탈질소화 반응이다.

탈질소화를 위해서는 산소가 없고 Nitrate가 존재하는 무산소(Anoxic)조건을 구비하여야 하며, 유기 및 무기 전자공여체(electron donor)가 필요하다.

탈질을 위한 반응경로에 대한 연구는 다양하게 수행되었는데 일반적으로 알려진 경로는 다음과 같다.

> $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ nitrate nitric oxide nitrous oxide nitrogen

폐수처리공정에서의 탈질소화는 공정에 alkalinity의 상승, 산소요구량의 저감, 침 전성 향상 등의 장점을 제공한다(U.S. EPA, 1993).

#### 2.4.1 탈질 미생물(Denitrifiers)

질산화 반응과는 달리 폭넓은 범위의 미생물들이 탈질소화 반응을 수행할 수 있는 것으로 알려지는데, 탈질을 할 수 있는 bacteria는 heterotrophic과 autotrophic 모두이다.

Payne(1981)은 heterotrophic organisms 중 Achromobacter, Acinetobacter, Bacillus, Agrobacterium, Alcaligenes, Arthrobacter, Chromobacterium, Flavobacterium, Hypomicrobium, Moraxella, Neisseria, Paracoccus, Propionibacterium, Pseudomonas, Rhizobium, Rhodopseudomonas, Spirillum, Vibrio denitrifier로 분류하였으며, Gayle al.(1989)은 et Halobacterium과 Methanomonas를 추가로 분류하였다. 이들 bacteria는 nitrate 뿐만 아니라 산소를 이용할 수 있으며, 몇몇 종은 nitrate와 산소가 없는 환경하에서 발효(fermentation) 반응을 진행시킬 수 있다.

autotrophic denitrification 과정에서 bacteria는 유기탄소(organic carbon) 대신에 탄소원(carbon source)으로 carbon dioxide와 bicarbonate를 이용할 수 있다. Paracoccus denitrifiers와 Thiobacillus denitrificans는 denitrification 과정에서 hydrogen과 reduced surfur compound를 이용할 수 있다(Barnard et al., 1992).

Payne(1981)은 Pseudomonas 종이 모든 탈질 미생물들 중 가장 일반적이고 폭넓게 분포되어 있으며, 다양한 종류의 유기 화합물을 이용할 수 있다고 보고하였다.

Bacillus는 NO3와 NO를 제거할 수 있으나 NO2와 N2O는 불가능하며, Moraxella는 탄소원으로 aromatic compound 만을 이용한다. 또한 Paracoccus denitrifiers는 methanol과 같은 간단한 기질로부터 복잡한 종류의 기질까지 폭넓게 이용할 수 있다. Rhodopseudomonas와 Azospirillum은 질소고정(nitrogen fixation)과 탈질소화를 수행할 수 있는 것으로 알려져 있으며, Thiobacillus denitrificans는 최종 전자수용체(terminal electron acceptor)로 Nitrate와 함께 sulfur, sulfide, thiosulfate를 산화시킬 수 있다(Payne, 1981).

그리고 독특한 heterotrophic bacteria인 Thiosphaera pantotropha는 Robertson et al.(1988)의 연구결과에 의하면 호기조건하에서 질산화와 탈질소화를 동시에 진행시킬 수 있는 능력이 있다

#### 2.4.2 양론식

이론적인 화학양론식(stoichiometric equations)은 생물학적인 탈질소화 과정에서 소모되어진 전자공여체(electron donor)인 탄소기질(carbon substrate)과 수용체 (acceptor)인 oxygen, nitrate, nitrite의 양과 생산되어지는 세포의 양을 예측하는데 쓰여질 수 있다. 탈질소화 반응은 공여체로부터 수용체에게로 전자를 전이시키는 반응을 수반하기 때문에 반쪽반응(half-reactions)이 화학양론식을 완성하기 위하여 사용되어 지며, 다음은 전자수용체인 oxygen, nitrate, nitrite에 대한 반쪽반응이다.

$$\frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 O$$

$$\frac{1}{5} NO_3^- + \frac{6}{5} H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{10} N_2 + \frac{3}{5} H_2 O$$

$$\frac{1}{3} NO_2^- + \frac{4}{3} H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{6} N_2 + \frac{2}{3} H_2 O$$

위의 식에서 산소 8g은 질산성질소 2.86g에 해당하므로, 1g 질산성질소 감소는 2.86g의 산소감소에 해당한다. 따라서 앞 절의 질산화에서 ammonia nitrogen 1g을 nitrate nitrogen으로 산화시키기 위해서 4.6g의 산소가 이론적으로 필요하지만 탈질 반응 중에 유기물질을 이용하므로 실제 포기조에서 질산성질소 1g이 제거될 때 2.86g의 산소가 회복된다고 할 수 있을 것이다. 따라서 63%에 달하는 정도까지 에너지를 절약할 수 있을 것이다(U.S. EPA, 1993).

전자수용체(oxygen, nitrite, nitrate)의 제거를 위해서는 하·폐수에 존재하는 유기물질 또는 하·폐수에 첨가되는 외부기질과 같은 전자공여체가 필요하게 된다. 탈질반응이 분리된 단계로서 이루어질 때, 가장 일반적으로 사용되는 외부탄소원 (external carbon source)은 메탄올(methanol)이며 전자공여체로서의 메탄올에 대한 반쪽반응은 다음과 같다.

$$\frac{1}{6} CH_3OH + \frac{1}{6} H_2O \rightarrow \frac{1}{6} CO_2 + H^+ + e^-$$

nitrate의 반쪽반응과 methanol의 반쪽반응을 합해서 만든 반응식은 다음과 같으며, 이 관계에 따르면 nitrate 1g당 1.9g의 methanol이 필요하게 된다.

$$NO_3^- + \frac{.5}{6}CH_3OH \rightarrow \frac{.5}{6}CO_2 + \frac{.1}{2}N_2 + \frac{.7}{6}H_2O + OH^-$$

자연수계에서 탈질반응증에 생성되는 hydroxide (OH-)는 carbonic acid(carbon dioxide)와 반응하여 bicarbonate ion을 생성하고 nitrate 1g당 bicarbonate alkalinity 3.57g이 생성된다. 그 반응식은 다음과 같다(McCarty et al., 1969).

$$NO_3^- + \frac{5}{6}CH_3OH + \frac{1}{6}H_2CO_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{4}{3}H_2O + HCO_3^-$$

유기물질은 에너지를 생산하는데 전자를 제공할 뿐만 아니라 heterotrophic microorganism의 새로운 세포를 만드는데 탄소를 공급하므로 순수하게 nitrate만을 제거하기 위하여 필요한 것보다 더 많은 양이 필요하게 된다.

McCarty et al.(1969)은 위의 반쪽반응들과 실험을 통하여 얻어진 미생물 성장 (biomass yield)을 모두 고려하는 메탄올 소비에 대한 화학양론식을 구성하기 위한 기반을 제공하였으며, 최종 반응식은 다음과 같다(U.S. EPA, 1975).

$$NO_3^- + 1.08CH_3OH + 0.24H_2CO_3 \rightarrow$$
  
 $0.056C_5H_7NO_2 + 0.47N_2 + 1.68H_2O + HCO_3^-$ 

$$NO_2^- + 0.67CH_3OH + 0.53H_2CO_3 \rightarrow$$
  
 $0.04C_5H_7NO_2 + 0.48N_2 + 1.23H_2O + HCO_3^-$ 

$$O_2 + 0.93CH_3OH + 0.056NO_3^- \rightarrow$$
  
 $0.056C_5H_7NO_2 + 1.04H_2O + 0.59H_2CO_3 + 0.056HCO_3^-$ 

위의 식에서 질산성질소(nitrate-nitrogen) 1g을 제거하기 위해서 필요한 이론적인 메탄올양은 2.47g 이며, 실험적인 값은 2.5~3.0 g methanol/g nitrate nitrogen으로 나타났다. 또한 메탄올은 수중에 존재하는 nitrite와 oxygen을 제거하는 데에도소요되는데, 총 메탄올 필요량을 구하기 위해서는 다음의 식이 쓰여진다

(McCarty et al., 1969).

$$M = 2.47 (NO_3^--N) + 1.53 (NO_2^--N) + 0.87 DO$$

M = methanol required, mg/L

 $NO_3^--N = nitrate nitrogen removed, mg/L$ 

 $NO_2^--N$  = nitrite nitrogen removed, mg/L

DO = DO removed, mg/L

어떠한 유기물질에 대하여 제거되어야 할 질소에 대해 필요한 COD를 정의하는 식은 다음과 같다(Stensel, H.D. 1981).

$$\frac{COD}{N} = \frac{2.86}{1 - 1.134 Y_{SNET}}$$

 $Y_{SNET}$  = biomass net yield based on COD, g VSS/g COD removed

위 식에서 생산되어지는 VSS의 COD는 1.42 g COD/g VSS로 그리고 질소성분 은 10%로 가정하였다.

질소제거에 소요되는 유기기질의 양을 계산해내는 또 하나의 방법은 2.86 mg oxygen/mg nitrate nitrogen 의 값을 이용하는 것이다. 예를 들어 어떠한 공정과 유기물질에 대하여 그 공정에서 필요한 산소요구량이 200mg/L라면, 이론적으로 질산성질소 70mg/L가 제거되게 된다(U.S. EPA, 1993).

#### 2.4.3 탈질 동역학(Kinetics of Denitrification)

탈질 동역학은 질산화, 유기물질 제거와 같은 다른 미생물학적인 반응을 위한 식과 동일한 형태의 식을 이용함으로서 묘사되어질 수 있다.

Monod-type 식은 nitrate의 농도에 대해 탈질미생물의 성장률을 연관짓기 위하여 사용되어질 수 있으며, 그 반응식은 다음과 같다.

$$\mu_D = \widehat{\mu_D}(\frac{D}{K_D + D})$$

 $\mu_{\it D}$  = specific denitrifier growth rate,  $\rm d^{-1}$ 

 $\widehat{\mu}_D$  = maximum specific denitrifier growth rate, d<sup>-1</sup>

D = concentration of nitrate nitrogen, mg/L

 $K_D$  = half-saturation coefficient, mg/L

위의 식은 반포화계수(KD) 가 질산성질소 농도(D)보다 훨씬 작으면 0차 반응  $(\mu_D = \widehat{\mu_D})$ 으로 전환되고, 반대로 질산성질소 농도(D)가 반포화계수(KD)보다 작으면 1차 반응  $(\mu = (\frac{\widehat{\mu_D}}{K_D}) \times D)$ 으로 전환된다.

순성장율(net specific growth rate)은 SRT(solid retention time)의 역수이며 다음 식으로 표현된다.

$$\frac{1}{\Theta_c} = \mu'$$

 $\Theta_c$  = solid retention time, d

 $\mu$ ' = net specific growth rate,  $d^{-1}$ 

질산성질소 제거율(nitrate removal rate)은 미생물의 성장과 관련 있고, 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$q_D = \frac{\mu_D}{Y_D} = \widehat{q}_D(\frac{D}{K_D + D})$$

 $qD = nitrate removal rate, g NO_3 - N/g VSS/d$ 

YD = denitrifier true yield coefficient, g biomass (VSS)  $grown/g NO_3^--N removed$ 

 $\widehat{q}_D$  = maximum nitrate removal rate, g NO<sub>3</sub>-N/g VSS/d

고형물체류시간(solid retention time, SRT)은 질산성질소 제거율(nitrate removal rate)과 관련지을 수 있고, 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{\Theta_c} = Y_D q_D - b_d$$

 $b_d$  = denitrifier decay coefficient,  $d^{-1}$ 

또한 유기 기질의 농도는 질산성질소 제거율에 영향을 끼치므로 제거율은 유기 물질 농도의 함수로서 다음과 같이 표현되어질 수 있다.

$$q_D = \widehat{q}_D \left( \frac{S}{K_S + S} \right)$$

S = concentration of organic substrate, mg/L

 $K_S$  = half-saturation constant, mg/L

그리고 nitrate와 electron donor 농도가 탈질율을 제한할 수 있으므로, 더 정확한 표현은 이중 또는 다중의 Monod-type 표현이다(Grady et. al., 1980, U.S. EPA, 1975).

$$q_D = \widehat{q}_D \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{D}{K_D + D} \right)$$

nitrate에 대한 반속도상수(half-saturation constant, KD)의 값은  $0.1\sim0.2$ mg/L로 매우 낮게 보고(Christen et. al., 1977, Engber et. al., 1974, Moore et. al., 1971)되었으며, 일반적으로 nitrate 농도가 매우 낮지 않다면 탈질율에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.

위의 식에 탈질에 대한 DO의 영향이 고려되어지면 다음과 같은 형태로 되어진다.

$$q_D = \widehat{q}_D \left( \frac{S}{K_S + S} \right) \left( \frac{D}{K_D + D} \right) \left( \frac{K_O}{K_O + S_O} \right)$$

 $K_0$  = half-saturation constant for oxygen, mg/L

 $S_0 = DO$  concentration, mg/L

위의 식에서 KO/(KO+SO)은 탈질의 on/off를 결정하는 전환함수이며, IAWPRC model에서는 KO의 값으로 0.1mg/L를 이용한다.

nitrate 제거는 유기물질 제거와 매우 밀접하게 연관되어 있으므로 탈질동역학은 기질제거율로 표현될 수 있다.

$$q_s = \widehat{q}_s \left( \frac{S}{K_S + S} \right)$$

 $q_s$  = substrate removal rate, g COD or BOD<sub>5</sub>/g VSS/d

 $\widehat{q}_{s}$  = maximum substrate removal rate, g COD or BOD $_{5}/\mathrm{g}$  VSS/d

nitrate 제거율은 유기기질에 대한 산소소비와 관련되어 일반적으로 사용되는 수식과 같은 형태로 기질제거율과 관련되어 표현될 수 있다(Stensel, H.D 1981)). 이식에서 첫 번째 항목은 미생물 세포합성를 위해서 사용되는 nitrate와 기질의 분율을 표현하기 위해서 사용되었고, 두 번째 항목은 내생호흡을 위해서 쓰여지는 nitrate의 분율을 묘사하기 위해서 사용된다. 1.42는 생산된 세포당 이론적 COD값이다.

$$q_D = (1-1.42 Y_S) \frac{q_S}{2.86} + \frac{1.42}{2.86} b_d$$

Y<sub>S</sub> = biomass true yield, g biomass(VSS) grown/g COD removed

미생물성장에 기인한 true yield와 net yield의 관계는 다음과 같다.

$$Y_{D_N} = \frac{Y_D q_D - b_d}{q_D} = \frac{Y_D}{(1 + \Theta_C b_d)}$$

 $Y_{D_{\rm N}}$  = denitrifier net (observed) yield, g VSS/g NO $_{\rm 3}$ -N removed

가용한 자료가 없는 경우 이론적으로 YD 값을 유도하기 위하여 bd에 0.04 d-1의 값을 적용한다.

Table 2.6 Values for Denitrification Yield and Decay Coefficients for Various Investigations Using Methanol(Park et. al., 1973)

$q_d, d^{-1}$	$Y_{D_N}$	$Y_D$	$b_d$ , $d^{-1}$	Temp., ℃	$\widehat{q}_s$	Y <sub>S</sub>	K <sub>S</sub>
variable	variable	0.57	0.05	10			
variable	variable	0.63	0.04	20			
variable	variable	0.67	0.02	30			
0.12-0.32	0.55-1.4	_	_	20			
0.16-0.9	0.57-0.73	_	_	20			
variable	0.53	_	_	20			
_a	0.58	0.77 <sup>b</sup>	0.04°	10-20			
0.131-0.34	0.542-0.70	0.04	0.04	00			
7	3	0.84	0.04	20			
0.25	0.49	0.65 <sup>b</sup>	0.04°	16-18			
_d	0.7-1.4	0.83-1.6	0.04°				
0.30	0.61	0.65	0.19 <sup>b</sup>	19-20			
0.12-0.24	_	_	_	20			
	_	_	0.04	10	3.1	0.17	12.6 <sup>f</sup>
	_	_		20	10.3	0.18	9.1
0.1-0.45 <sup>e</sup>	_	_	_	16-23			
0.3-0.56	_	_	_	16-18			

a q not given, but  $\Theta_{C} = 8.0$ 

q<sub>D</sub> = Nitrate removal rate

b Calculated

 $Y_{\rm DN}$  = Net yield based on nitrate = gVSS/gNO $_3$ -N removed

c Assumed

Y<sub>D</sub> = True yield based on nitrate = gVSS/gNO<sub>3</sub>-N removed

d  $\Theta_{C}$  = 3 to 6 days  $b_{d}$  = Endogenous decay coefficient

e with a 1-hour aerobic stabilization step

f Based on total COD (methanol plus any nonbiodegradable material)

 $Y_S$  = True yield based on COD = gVSS/gCOD

 $K_S = COD \text{ half-saturation constant(based on total COD)} = mg/LCOD$ 

 $\widehat{q}_{\mathrm{s}}$  = Maximum specific COD removal rate = gCOD/gVSS/d

Burdick et al.(1982)은 Bardenpho 공정의 첫 번째 무산소(Anoxic)조에서의 탈질율을 연구하고, 다음과 같이 food/biomass (F/M) loading 에 관련지어 표현하였다.

$$SDNR_1 = 0.03(\frac{F}{M_1}) + 0.029$$

SDNR<sub>1</sub> = specific denitrification rate in the first anoxic zone, g  $NO_3^--N/g$  VSS/d

 $F/M_1 = F/M$  loading ratio on the first anoxic zone, g BOD/g mixed liquor VSS in the first anoxic zone/d

The Soap and Detergent Association(1989)의 연구보고에 의하면 일반적으로 첫 번째 무산소조에서의 탈질율은 0.04에서 0.15 g NO3--N/g VSS/d사이의 값을 갖는 다고 한다.

두 번째 무산소조에서의 탈질율은 일반적으로 미생물의 내생분해에 의하여 유도되므로 첫 번째 무산소조에서의 탈질율 보다 훨씬 낮은 값을 갖게된다. 이러한 두번째 무산소조에서의 탈질율은 첫 번째 무산소조 탈질율의 20~50%인 것으로 알려지고 있다(U.S. EPA, 1975, The Soap and Detergent Association, 1989). 내생감소율(The rate of endogenous decay)은 공정과 SRT의 함수이며, 현재까지 두 번째 무산소조에서의 탈질율을 묘사하기 위하여 유도된 반응식은 다음 두 가지 이다(Burdick et. al., 1982, Stensel, 1981).

$$SDNR_2 = 0.12 \times \Theta_c^{-0.706}$$

$$SDNR_2 = \frac{0.175 A_n}{\widehat{Y} \Theta_c}$$

SDNR<sub>2</sub> = specific denitrification rate in the second anoxic zone, g  $NO_3^--N/g$  VSS/d

 $\widehat{Y}$  = net TSS production across the entire activated sludge system,

including inert solids and biomass, g TSS/g B0D<sub>5</sub> removed  $A_n = \text{net amount of oxygen required across the entire activated sludge}$   $\text{system/TB0D removed, g O}_2/\text{g B0D}$ 

#### 2.4.4 탈질소화 영향인자

## (1) DO

denitrifier로 하여금 oxygen에서 nitrate로 electron acceptor를 전환하도록 하는 제어기전은 2단계로 이루어지며, 첫 번째가 탈질을 위해 필요한 효소(enzymes)의합성이다. 순수배양을 통한 연구에서 산소는 이들 효소의 합성을 억제하는 것으로 밝혀졌고, 세포가 호기에서 무산소 환경으로 전환되어질 때 효소를 합성하기 위해서는 2~3시간이 필요한 것으로 나타났다. 그러나 Simpkin et al.(1988)은 활성슬러지 공정에 대한 연구에서 무산소조건을 포함하고 있지 않은 공정에서도 탈질효소 (denitrifying enzymes)가 존재함을 제안하였다.

연구에 의하면 순수배양에서 탈질반응이 정지하는 산소농도는 0.2mg/L라고 보고 (Focht et al., 1975)되었고, 활성슬러지 공정에서는 0.3~1.5mg/L로 보고되었다 (Burdick et al., 1982). 그러나 Robertson et al.(1984)은 몇몇의 박테리아 종이 최종 전자수용체(terminal electron acceptors)로 산소와 아질산성질소를 동시에 이용할수 있다고 하였고, Kugelman et. al.(1991)은 높은 DO 농도에서도 산소와 아질산성질소를 동시에 이용할수 있는 것으로 제안하였다.

#### (2) Temperature

미생물의 활성도와 관련하여 nitrate removal rates는 온도에 의해 크게 영향받으며, 20℃ 이상보다는 이하의 온도에서 더 많은 영향을 받는다.

생물학적 공정에 대한 온도의 영향은 다음의 Arrenhius-type 함수로서 일반적으로 표현된다(U.S. EPA,1993).

$$q_{D,T} = q_{D,20} \Theta^{(T-20)}$$

 $q_{D,T}$  = denitrification rate at temperature T(°C), g NO<sub>3</sub>-N/g VSS/d  $q_{D,20}$  = denitrification rate at 20°C, g NO<sub>3</sub>-N/g VSS/d

비록 이러한 함수가 탈질반응을 모델링 하는데 유용하지만, 이는 일정한 온도범 위에서만 유용할 뿐만 아니라 theta(θ)값도 환경에 따라 변형되어야 한다.

Table 2.7 Temperature Correction Coefficients for Modeling

Denitrification (Endogenous Rate)-U.S. EPA(1993)

θ	Reference
1.08	Lewandowski, Z.(1982)
1.09	Barnard, J.L.(1974)
1.20	Van Haandel et. al.(1981)
1.08	Van Haandel et. al.(1981)
1.03	Van Haandel et. al.(1981)
1.08	Marten, W.L.(1984)

#### (3) pH, alkalinity

일반적으로 질산화과정에서 pH가 저하되는 것과는 반대로 탈질과정에서는 Alkalinity가 생성되고 pH가 상승한다. 따라서 질산화미생물과는 달리 탈질율 (denitrification rates)에 대한 pH의 영향은 적다고 알려져 있다.

그러나 연구결과(Focht and Chang, 1975)에 따르면 탈질율에 대한 pH의 영향은 매우 다양한 관계에 있는데, Dawson et al.(1972)에 따르면 최적의 pH는 7.0이며 U.S. EPA(1975)에 의하면 6.0이하와 8.0이상에서는 탈질율이 저하된다고 하였다.

#### (4) Inhibitor

denitrifiers는 저해물질(inhibitory compounds)에 대하여 nitrifiers보다 훨씬 덜민감하다. U.S. EPA (1993)는 보고서에서 일반적으로 denitrification과 heterotrophic aerobic respiration은 저해물질에 대하여 같은 정도의 영향을 받을 것으로 판단되므로 활성슬러지에 대한 영향을 탈질에 대한 영향으로 간주하면 될 것으로 보고하였다.

#### 2.5 반응조의 종류

#### 2.5.1 회분식(Batch Reactor)

회분식 반응조는 1회 처리량을 받아서 연속적인 흐름이나 배출없이 일정 시간 처리후 배출하는 방법이다. 처리수의 유출입이 없는 정지 상태에서 수처리를 하는 시설이고, 반응조에 1회 처리분량의 물을 넣고 처리한 후 유출시킨다. 하나의 공정이 끝나고 순차적으로 다음 공정으로 진행되며, 반응시간이 연속식 반응조보다 다소 길고, 경우에 따라 시퀀스제어와 같은 제어장치와 디켄터 등 배출설비도 필요하다. 하나의 반응조에서 여러 공정을 진행시킬 수 있는 장점이 있어 소규모 처리에 적합하다. 반응기로의 유입과 유출이 없고 액상내용물은 완전 혼합된다.

설치비용이 연속식에 비하여 적고 대신 운영비가 많이 들고 대용량시설에 적용하기 곤란하고 소규모시설에 한정되어 사용되고 있다.

### 2.5.2 연속식(Continuous Reactor)

#### (1) 플러그 흐름반응조(PFR : Plug Flow Reactor)

- 유체의 성분들이 피스톤과 같은 방식으로 반응조를 통과하며 동시에 외부로 유출 되는데, 반응조를 통과하는 동안 횡적인 혼합은 이루어지지 않는다.

대체로 긴 형태의 탱크나 관 으로 구성되며 축방향으로 연속적으로 흐르도록 되어 있다.

예를들면 길고 좁게 설계된 직사각형 활성슬러지 반응조가 이에 해당된다.

플러그 흐름반응조가 1차반응에 따를 경우 회분식과 체류기간이 동일하다.

유체입자는 도입순서대로 반응기를 거쳐 유출되고 지체시간과 이론적 체류시간이 동일하다.

길이 방향의 분산은 최소이거나 없는 상태이고 길이에 따라 생물학적 환경조건이 변한다.

기질은 입구에서 과부하,출구는 내호흡수준까지 낮게 되고 충격부하,부하변동, 독성물질등에 취약한 단점이 있다.

#### (2) 분산 플러그 흐름반응조(AFR : Arbitary Flow Reactor)

- 종방향으로 분산이 있는 플러그 흐름을 가지므로 플러그 흐름(PFR)과 완전혼합흐름(CFSTR)의 중간형태이다.

일반적으로 플러그 흐름반응조보다 전환율이 낮은 것으로 알려져있다.

짧고 넓은 활성슬러지 반응조가 이에속하고 분산이 있는 플러그 흐름 또는 분산 플러그 흐름으로 정의된다.

분산계수(d)가 0일 때 확산은 무시되며 플러그 흐름을 가지고 분산계수(d)가 무한대이면 완전혼합 흐름을 가진다.

#### (3) 완전혼합 흐름반응조(CFSTR : Continuous Flow Strried Tank Reactor)

- 활성슬러지 공정에서 사용되고 있는 원형,정방형,장방형 반응조는 대체로 완전혼합 반응조에 속한다.

반응조 중에서 반응시간이 짧으나 기질사용이 O차반응일 때에는 반응 시간이 플러그 흐름과 같게 된다.

반응조의 부피는 1차 반응으로 가정하는 경우 플러그 흐름반응조보다 약 2.6배의 반응조 부피를 가지며 유입과 동시에 유출이 일어나는 일종의 단락 흐름현상이 있 는데 이러한 현상은 체류시간이 짧을수록 심하게 나타난다.

반응물의 유입과 부분적으로 반응된 물질의 유출이 동시에 일어나고 반응조내의 유체는 즉시 완전히 혼합된다고 가정한다. 그리고 반응조를 빠져나오는 입자는 통계학적인 농도로 유출된다.

# 제 3 장 실험장치 및 분석방법

## 3.1 실험 개요

본 시료는 원자력 폐수와 신고리폐수의 실험을 토대로 제조한 조제폐수를 대상으로 실험 및 연구하였다. 미생물이 살아갈수 있는 적정 온도와 PH. DO를 유지하기위하여 노력했다.

조제폐수는 COD를 4000mg/L , NH3-N을 1200mg/L , T-P가 100mg/L , Alk가 4800mg/L를 맞추기 위하여

Ethanol을 2.56mg/L , NH4Cl을 4.58g/L , KH2PO4을 0.44g/L , NaHCO3을 8.1g/L 를 넣어 주었다.

조제폐수는 20L기준 30RPM으로 24시간 교반시켰다.

Table. 3.1 실험실 조제폐수 농도

	값
Ethanol	2.56(mg/L)
NH4Cl	4.58(g/L)
KH2PO4	0.44(g/L)
NaHCO3	8.1(g/)

이때 위의 시료뿐만아니라 미생물들이 살아가는데 필요한 영양분을 공급하기 위해

영양액 A: Buffer , 영약액 B: Magnesuim sulfate soultion

영양액 C : Calcium chloride , 영양액 D : ferric chloride solution등을 추가적으로 넣어서 미생물들의 살아가는 환경에 있어서 부족한 부분까지 채워주도록 노력하였다.

# 3.2 PPFR 실험장치

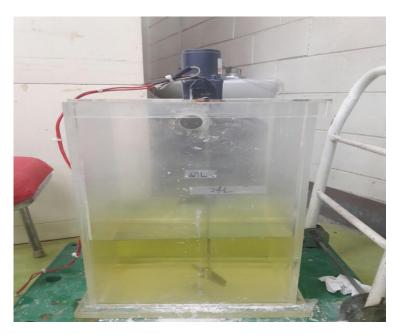


Fig. 3.1 조제폐수 제조



Fig. 3.2 미생물 영양물질 유입채수병

#### 3.2.1 PPFR 실험장치의 구조 및 특징

실험장치의 구성은 reactor 8 개의 반응기로 구성되며 마지막 반응기는 혐기성이다.

PPFR 공정에서 폭기조는 PH7.5 ~ 7.8 사이에서, 혐기조는 PH8 ~ 8.5 사이에서,

그리고 DO의 경우, 질산화 구간에서 2이상 4이하가 적당하였다.

NH3-N 제거가 반응reactor 8번째로 진행될 때 90 % 이상의 높은 제거율을 보였다.

질소 제거율은 미생물이 PPFR 과정에서 시간이 지남에 따라 반응기에 적응함에 따라 서서히 증가했다.

폭기조와 혐기조가 연결되어있어 면적 요구가 적고 경제적으로 유리함을 확인 하였다.

혐기성 반응기 : 혐기성 반응기는 용존 산소 나 질산 질소 (NO3-N)가 존재하지 않는 혐기성 상태를 유지하여 활성화 된 슬러지에서 인을 방출합니다.

무산소 반응기: DO는 무산소조에 존재하지 않지만 NO3-N과 함께 산화 질소 순환이 유지되는 무산소 상태가 유지되어 소진이 촉진됩니다.

호기성 반응기 : 암모니아 성 질소 (NH4-N)의 질소 산화물은 DO의 존재 하에서 섭취되다.

이실험은 수질방류기준에 맞추기 위하여 CODcr,NH3-N,NO2-N,NO3-N 에대한 실험을 하였다.

PPFR공정은 각각의 Reactor가 연결되어있고 질산화 및 탈질반응를 동시에 각조에서진 행되게함으로써 처리가경제적이고 효율적인방법이되도록구성하였다.

각각의 Reactor에 교반기, 온도계, 산소공급기를 설치하여 생물학적반응을 극대화시킬수 있도록제작하였다.

각각의 Reactor에 유입되는 폐수가 다음 조로 이동됨에 따라 생물학적 반응에 의하여 CODcr과 NH4+의 제거 효율이 증가 하였다.

처리수와 같이 유출되는 미생물들은 침전장치를 이용하여 미생물들만 다시 반송펌프를 이용하여 반송시켰다.



Fig. 3.3 SBR SYSTEM



Fig. 3.4 PPFR의 구조

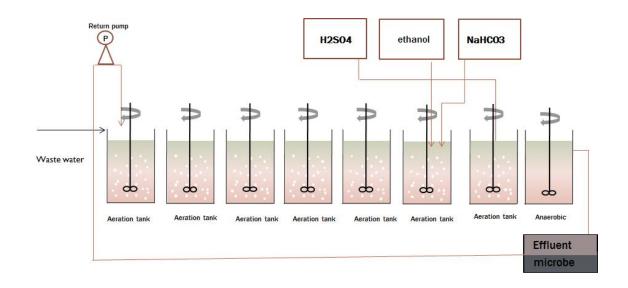


Fig. 3.5 PPFR의 각각 Reactor 구조

#### (1) 호기조

호기조에서는 호기성 미생물에 의해 유기물이 산화되고 암모니아성 질소가 질산성 질소로 전환되는 질산화가 일어나며 인 축적 미생물은 혐기조에서 체내에 축적된 PHB를 이용하여 혼합액 중의 인을 과잉 섭취한다. 또한 질산성 질소는 DO저감조로 내부 반송되어 무산소조의 탈질조건을 만족시킨다.

#### (2) 혐기조

혐기 조건에서 인 축적 미생물이 유기물 섭취와 동시에 성장을 하면서 인 축적 미생물 내에 포함되어 있는 인을 혼합액 중으로 방출하고 호기조에서 인 축적 미생물 내부로 혼합액 중의 인을 과잉 섭취되도록 한다.

## (3) 무산소조

유입수와 막분리 호기조에서 반송된 슬러지 혼합액의 유기물을 제거하고 반송슬러지 내 포함된 질산성 질소 및 아질산성 질소가 탈질 미생물에 의해 전자공여체로 사용되면서 질소가스로 환원되는 탈질반응이 일어나 질소를 제거한다.

# (4) 침전조

마지막 Reactor를 처리된폐수와 미생물들이 방류되면 침전조를 거쳐서 미생물들을 침전시켜 다시 Reactor 로 반송시켜 미생물들의 유실이 일어나지않도록 하는 구조 이다.



Fig. 3.6 침전조

Table. 3.4 분석항목 및 측정법

항 목	측 정 법
pH	전위차 법(유리전극과 비교전극으로 된 pH미터 사용)
CODmn (mg/L)	적정법 (과망간산칼륨 적정에 의한 산소소비량 측정)
SS (mg/L)	중량법 (여과 평량)
T-N (mg/L)	흡광광도법 (220nm)
T-P (mg/L)	흡광광도법 (880nm)

# 제 4 장 결과 및 고찰

# 4.1 원수 성상분석

Table. 4.1 조제 폐수 성상

	Concentrations
pH	8.0
Alkalinity (mg/L)	4800
$COD_{cr}$ (mg/L)	4000
T-P (mg/L)	100
T-N(mg/L)	1500
MLSS	6000

### 4.2 Reactor 의 변화도

실험실에서 가동되고 있는 PPFR 공정에 대하여 미생물의 성장 및 환경에 영향을 끼칠 수 있는 요인들을 Table 4.2에 나타내었다.

Table. 4.2 각각의 Reactor 변화도

		1	2	3	4	5	6	7	8
	조정 전	8.06	7.98	8.16	8.21	8.27	7.81	7.76	7.76
PH	(1+9) H2SO4 (mL)	1.5	0.5	1	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2
	조정 후	7.55	7.72	7.78	7.71	7.62	7.25	7.24	7.2
	DO (mg/L)	5.6	6	6.03	6.27	6.26	0.04	0.03	0.02
Temp.(°C)		29.7	31.3	30.3	29.1	30.4	31.4	30.4	30.6

PPFR 공정의 실험실의 Reactor 변화도를 분석 해보면 질산화 반응이 잘일어나면 NH3-N이 NO3-N으로 바뀌게됨으로써 수중의 나오는 H+이온 에 의하여 수중의 PH는 낮아지게 된다. 따라서 각 Reactor에 질산화 반응이 잘일어나게 되면 수중의 PH는 적정 PH보다 낮아지게 되고, 질산화 반응이 일어나지 않으면 PH는 유지되거나 침전조에서 재순환된 미생물들에 의해 PH가 증가 하게 된다.

따라서 유입수가 Reactor 에 들어오는 양에 따라 PH를 주기적으로 확인하여 (1+9) 황산으로 PH를 조절하여 미생물들의 성장영향에 악영향을 끼치지 않도록 계속해서 확인하고 조절해줘야한다.

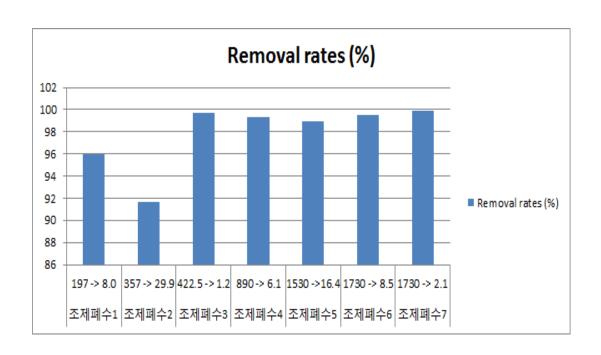
따라서, PPFR공정은 실험실에서 처리하였을 때 효율을 좋게 하기위해서는 PH 및 DO와 온도를 1시간간격으로 체크하여 바로바로 조치를 취하여 줌으로써 미생물 들의 성장을 극대화 시킬 수 있다.

# 4.3 NH3-N

조제폐수의 NH3-N농도를 저농도에서 고농도로 올리면서 처리효율을 분석하였다.

Table. 4.3 PPFR공정 처리수의 NH3-N농도 및 제거율

Sample	유입수	8번Reactor	Removal rates (%)
조제폐수1	197	8.0	95.93
조제폐수2	357	29.9	91.62
조제폐수3	422.5	1.2	99.71
조제폐수4	890	6.1	99.31
조제폐수5	1530	16.4	98.92
조제폐수6	1730	8.5	99.50
조제폐수7	1730	2.1	99.87

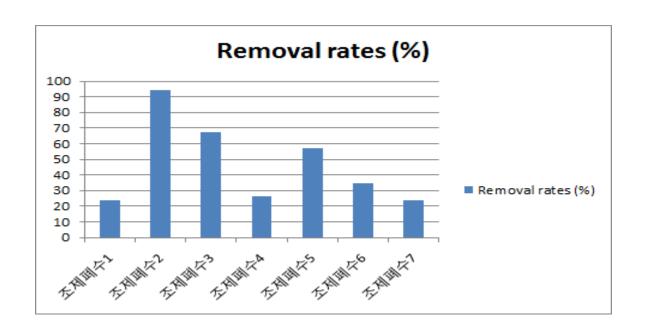


# 4.4 NO3-N

조제폐수의 NH3-N농도에 따른 NO3-N 농도를 분석하였다.

Table. 4.4 PPFR공정 처리수의 NO3-N의 제거율

Sample	1번Reactor	8번Reactor	Removal rates (%)
조제폐수1	18	13.7	23.88
조제폐수2	27.8	1.5	94.60
조제폐수3	36	11.7	67.55
조제폐수4	118.5	87.3	26.32
조제폐수5	137	59	56.93
조제폐수6	149	97	34.89
조제폐수7	155	118	23.87



# 4.5 NO2-N

NO3-N의 농도에따른 탈질화에 의한 NO2-N의 농도를 분석하였다.

Table. 4.5 PPFR공정 처리수의 NO2-N의 제거율

Sample	1번Reactor	8번Reactor	Removal rates (%)
조제폐수1	1.8	0.3	83.33
조제폐수2	34.5	1.8	94.78
조제폐수3	36	1.2	96.67
조제폐수4	57	12	78.94
조제폐수5	103.8	25	75.91
조제폐수6	103.8	28	73.02
조제폐수7	110	20	81.81

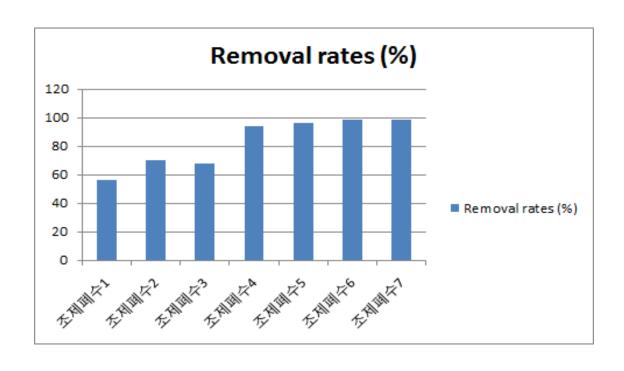


### 4.6 CODcr

Reactor안의 유기물들의 오염물질을 산화제로 산화분해시켜 정화하는데 소비되는 산소량을 측정하기 위하여 COD 농도를 분석 하였다.

Table. 4.6 PPFR공정 처리수의 COD의 제거율

Sample	유입수	8번Reactor	Removal rates (%)
조제폐수1	100	44	56.0
조제폐수2	110	33	70.0
조제폐수3	142	46	67.60
조제폐수4	370	21.3	94.24
조제폐수5	750	30	96.0
조제폐수6	3200	40	98.75
조제폐수7	4500	78	98.26

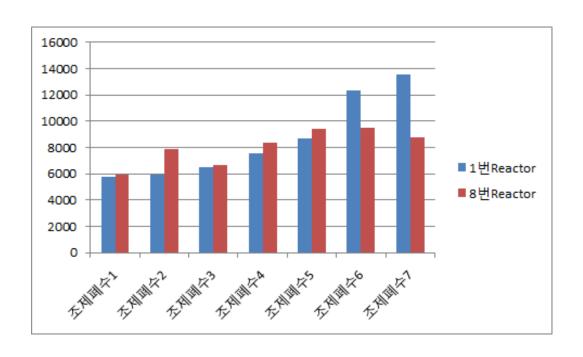


#### **4.7 MLSS**

폭기조내 혼합액의 부유물 농도를 알기 위하여 MLSS 농도를 분석 하고 미생물의 반송률을 계산하였다.

Table. 4.7 PPFR공정 처리수의 MLSS의 양

Sample	1번Reactor	8번Reactor
조제폐수1	5780	5960
조제폐수2	5960	7860
조제폐수3	6460	6670
조제폐수4	7520	8400
조제폐수5	8720	9400
조제폐수6	12340	9500
조제폐수7	13550	8800



# 제 5 장 결 론

PPFR공정을 통해 미생물을 이용하여 연구를통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.

PPFR	1st	2nd	4th	6th	7th	8th
NH3-N	1,490	875	813	154	4.2	1.7
NO3-N	20.5	2.7	1.7	1.7	0.1	0.2
NO2-N	7.8	3.0	6.0	7.2	0.6	0.6
COD	405	_	152	_	_	73

Inflow wastewater NH3-N: 1,720 mg/L

Inflow wastewater COD: 4,500 mg/L

미생물을 이용한 실험을 통해 고농도 폐수의 NH3-N, NO3-N, NO2-N, COD 의 농도를 90%이상 제거되는 효과를 볼수 있다.

2. PPFR 공정은 각 Reactor마다 질산화 및 탈질이 동시에 수행되어 경제적이며 부지소요 또한 크지 않으며 효율적인 방법으로 처리되도록 구성되어 있다.

3. 각 Reactor에서 교반기, 온도계 및 산소 공급기를 장착하여 생물학적 반응을 최대화하였고, CODcr 과 NH4+ 제거효율은 각 반응기로 흘러 들어가는 폐수가 다음 그룹으로 이동함에 따라 생물학적 반응에 의해 증가 되었다.

# Reference

- 1. 최현락,생물학적 막처리공법(MBR)에서 용존공기부상법에 의한 인의 제거(p2~3), 울산대학교 석사학위 논문(2016).
- 2. Arrigo K. R, Marine microorganisms and global nutrient cycles.(2005).
- 3. 원성연,생물학적 질산화 반응 이론,충북대학교 박사학위논문(1999).
- 4. uni-tech, uni-tech Technology 설명서,(2000).
- 5. Brock, "Oxygen Utilization, Biomass Yield, and Alkalinity Destruction Coefficients Acceptable for Design of Nitrification Systems",(1993)
- 6. Hockenbury, "Industrially Significant Organic Compounds Inhibiting Nitrification",(1977)
- 7. Anthonisen, "Calculated Threshold Values Ammonia Plus of Ammonium-Nitrogen and Nitrite Plus **Nitrous** Acid-Nitrogen Where Nitrification Inhibition May Begin",(1976)
- 8. 양병수, 용수 및 폐수처리(p285), 동화기술(1996)
- 9. 환경부, 반응조의 설비 , P176~182(2005).