

호기성 고정생물막 반응조에서 인의 제거

임재명* · 한동준** · 우영국***

Removal of Phosphorus in Aerobic Fixed Biofilm Reactor

Jay-Myoung Rim* · Dong-Joon Han** · Young-Gug Woo***

ABSTRACT

While the enhanced biological phosphorus removal(EBPR), in anaerobic/aerobic condition, was known to remove phosphorus by means of metabolism of poly-P microorganisms, the phosphorus removed could be released in the form of ortho-P in the aerobic fixed biofilm reactor. This study was initiated to investigate the cause of ortho-P release in the aerobic fixed biofilm reactor. The results indicated that the phosphorus release was caused by autooxidation. The synthesis and release of phosphorus were related to the ORP and the boundary value for the phase change was about 170mV. In the synthesis phase, the phosphorus removal rate per COD removed was $0.023\text{mgP}_{\text{syn}}/\text{mgCOD}_{\text{rem}}$. The phosphorus contents of the microorganism were 4.3 ~ 6.0% on a dry weight basis.

1. 서론

최근 생물학적 폐수처리에 있어 영양염류의 제거는 국·내외적으로 많은 관심을 갖고 연구가 진행되고 있다. 특히 지표수의 부영양화에 가장 많은 영향을 주는 인(phosphorus)에 대한 제어기술이 연구되고

있는데, 그 중 고도 생물학적 인제거공정(enhanced biological phosphorus removal process ; EBPR process)들이 경제적 잇점 등이 있어 많이 적용되고 있다. 생물학적 인제거는 미생물의 신진대사 경로를 이용하므로써 적용되는데, 재래적 처리공법 보다 미생물의 인 함량이 높은 *Acinetobacter*

* 강원대학교 교수

** 강원대학교 시간강사, 공학박사

*** 강원대학교 대학원, 박사과정

와 같은 poly-P 미생물이 이용된다. 슬러지상태의 poly-P 미생물은 혐기성조건에서 VFA(volatile fatty acid)가 PHB/PHV (poly- β -hydroxybutyrate/poly- β -hydroxyvalerate)로 전환되면서 생성되는 에너지에 의하여 ortho-P형태의 인을 용출(release)하게 되며, 호기성조건에서는 과잉섭취(luxury uptake)를 하고 이를 폐기시키므로서 인은 제거된다. 이러한 혐기/호기조건에서의 인의 거동 연구는 생화학적 수치모델의 개발과 실험적연구를 통하여 많이 이루어진 바 있다.^(1, 2, 3, 4) 이들 연구는 대부분 미생물의 부유성장조건에서 이루어졌으며, 질산화(nitrification)를 위한 호기성 반응조의 유기기질 제한조건에서 수행된 바는 없으며, 특히 생물막과 같은 내부 혐기성층과 외부 호기성층을 함께 갖는 호기성 반응조에서 인의 거동에 대한 연구는 전무한 실정이다. 또한 생물막 공정은 질소 제거의 유리한 장점을 지니고 있어 인제거와 함께 앞으로 많이 적용될 것으로 판단된다. 그리고 기 개발된 수치모델을 생물막에 적용할경우 인의 거동에 있어 많은 어려움이 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 생물학적 폐수처리 방법중의 하나인 생물막공정에 있어 호기성 반응조내에서의 인 제거를 고찰하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험 장치

인의 거동을 고찰하기 위한 실험장치는 호기성 고정생물막 반응조 (aerobic fixed biofilm reactor)가 이용되었으며, 실험은 회분식으로 이루어졌다.

Figure 1 은 실험을 위한 호기성 고정생물막 반응조의 모식도를 나타낸 것으로 장

치는 반응조, 산기관 그리고 생물막 여재등으로 구성되어 있으며, 반응조는 두께 5 mm의 투명한 아크릴 사각형으로 32cm × 32cm × 30cm 크기이며, 공기와 폐수의 완전한 혼합이 이루어지도록 하였고 반응조의 유효용적은 23 L로 제작되었다. 반응조 내부여재는 20cm × 16cm × 2cm의 망상형(lock or luffa type) 여재를 6개 설치하였고 미생물의 충분한 부착을 위하여 초기 단계를 두었으며, 반응조내의 여재 비표면적은 총 0.192m²이었다. 본 실험에 사용된 여재(media)는 S/LTM(Sun Lock)여재로, 일반 plastic media에 비하여 비표면적과 공극율이 크며, 생화학적으로 안정하며, 가벼운 특징을 가지고 있다. 구성형태는 부착미생물을 많이 확보할 수 있는 Luffa 또는 Lock 형태의 망상(網狀)형으로 이루어졌다. 다음 Table 1 은 여재(S/LTM)의 물리적 특성을 나타내고 있다.

Table 1. Characteristics of S/LTM media.

Type	Specific Surface Area (m ² /m ³)	Density (g/m ³)	Porosity (%)
Lock or Luffa	400	1.875	95.6

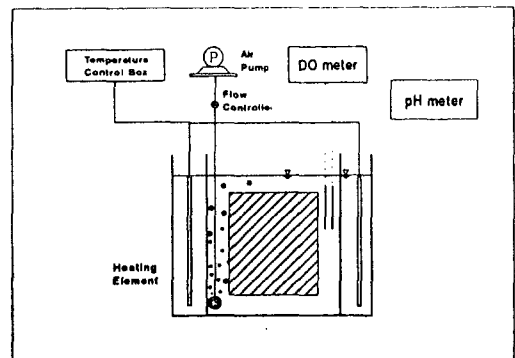


Figure 1. Schematic diagram of aerobic fixed biofilm reactor.

2.2 실험 방법

초기 반응조내의 생물막형성은 anaerobic-oxic 시스템으로 이루어진 연속반응조에서 미생물막이 충분히 형성된 여재를 회분식 반응조로 운반하여 일정량의 돈사폐수를 주입하여 10일 이상의 적응기간을 두었다. 반응조내에는 호기성과 완전혼합을 유지하기 위하여 포기장치를 설치하였으며, 연속적인 pH, ORP, 온도등을 측정하기 위하여 각각의 electrode를 장착하였다.

Table 2 는 호기성 고정생물막 반응조에서 인의 거동을 파악하기 위한 회분식 실험조건으로 먼저 질산화가 진행되는 조건에서 고찰하였고, pH의 간헐적 조절과 유기물의 영향을 고찰하기 위하여 glucose의 첨가 실험을 수행하였다. 또한 반응조내의 pH를 연속조절하는 실험등 모두 세가지 조건에서 수행되었다. 특히 연속 pH와 ORP의 제어는 submersible probe를 반응조내에 장착하여 pH/ORP controller(Chemcadet, Cole-Parmer Ins. Co.)에서 자동적으로 희석된 1N NaOH와 HCl이 미량펌프를 이용하여 주입되므로서 이루어졌다.

2.3 분석

분석을 위한 시료 채취는 1 ~ 2시간 간격으로 하였고, Standard Methods⁽¹³⁾에 의하여 시료 채취 후 바로 분석함을 원칙으

로 하였다. 반응조내의 용존산소(DO)농도는 3 ~ 4 mg/L로 유지하기 위해 DO probe(model 57, YSI)를 고정 설치하여 공기주입량을 조절하였다. 용존성(soluble)성분의 분석은 시료를 0.45 μ m GF/C(Whatman)여과지로 여과한 후 측정하였고, 질산화 억제제가 필요한 실험에서는 질산화억제제(nitrification inhibitor formula 2533 : HACH Co.)를 주입하였다. Ion chromatography (Dionex 2000, Column Ionpac AS4A, Guard Ionpac AG4A, 1.8 mM Na₂CO₃ + 1.7mM NaHCO₃ Eluent, 25mM H₂SO₄ Reagent)에 의하여 측정되는 항목은 시간에 따른 성상의 변화를 방지하기 위하여 시료채취 즉시 분석함을 원칙으로 하였으며, 보관이 필요한 경우는 여과 후 시료의 pH를 2 이하로 유지하였다. 생물막에서의 미생물량(VSS)의 측정은 가로, 세로, 두께의 크기가 2 cm×2 cm×2 cm 여재를 반응조 가운데에 장착하여, 각 실험 조건에 따라 이에 부착된 생물막을 증류수로 세척하여 탈리시킨 다음 탈리된 슬러지를 측정하므로써 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2 는 회분식 호기성 고정생물막 반응조를 이용하여 반응시간에 따른 인의 제거 거동을 용존유기물(SCOD)제거와 함께 제시한 것이다.

Table 2. Initial conditions and control of experimentals for phosphorus removal.

Items	Influent Concentration(mg/L)				Controls
	pH	DO	SCOD	PO ₄ -P	
batch 1	8.5	3 - 4	1110	68	glucose added
batch 2	8.5	3 - 4	1110	68	intermittent pH control
batch 3	8.4	3 - 4	970	55	continuous pH control

초기 $PO_4\text{-P}$ 의 농도는 68 mg/L이었으며, 반응시간 약 40 시간까지 급속한 감소를 나타내었다. 이 시간 동안 SCOD의 변화를 고려해 볼때 SCOD내의 생물학적 분해가 쉬운 유기물이 heterotrophs에 의해 급속히 감소됨에 따라 미생물의 세포합성에 관여한 것으로 판단된다. 그러나 반응시간 40 시간 이후 유기물이 제한됨에 따라 반응조내의 인의 농도는 급속히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 기질제한으로 인한 미생물의 내생호흡(endogeneous respiration)이 일어나 자산화(auto-oxidation)에 의한 합성된 인의 용출(release)이 일어나는 것으로 판단된다. 반응시간 160시간 경과 후 반응조내에 glucose를 사용하여 SCOD농도 1,500mg/L를 첨가하여 유기물 제한이 일어나지 않는 조건에서 인의 합성을 유도해 보았다. Glucose를 첨가한 후 약 15시간 동안은 SCOD감소와 함께 감소되는 경향을 보였으나 다시 용출되는 현상을 나타내었다. 따라서 유기물과 초기 인의 용출은 밀접한 관계를 보였으나, 용출된 인의 재합성을 위한 유기물의 첨가는 효과가 없는 것으로 나타났다.

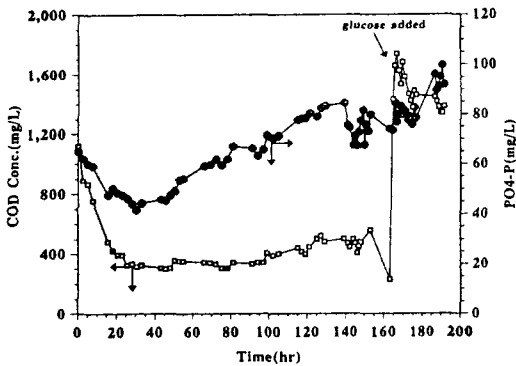


Figure 2. Variations of SCOD and $PO_4\text{-P}$ concentrations with batch time

Figure 3은 반응시간에 따른 인의 거동과 질산화, 그리고 pH 변화를 나타낸 것으로, 돈사폐수의 질산화특성인 아질산염의

축적(nitrite build-up)현상⁽⁵⁾이 반응시간 20 시간 이후부터 일어났으며, pH도 반응시간 80시간 이후 부터 급격히 감소하였다. 반응시간 약 140시간이 경과한 후 반응조내의 pH를 5 N NaOH를 이용하여 약 7.5 ~ 8.0 내외로 조절하여 인의 거동을 고찰한 바 pH가 높아짐에 따라 인의 농도는 다소 감소하였으나, 이는 pH 충격으로 판단되며, 다시 인의 농도는 높아지는 것으로 나타났다. 따라서 인의 용출이 일어난 조건에서는 pH의 영향이 거의 없는 것으로 판단된다.

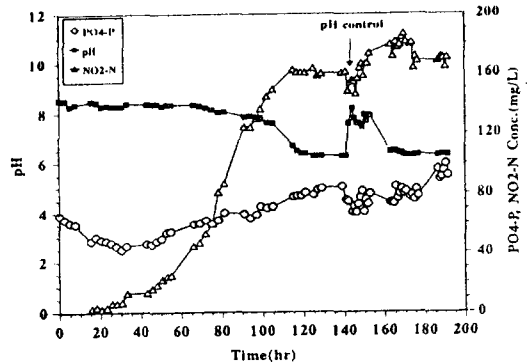


Figure 3. Variations of $PO_4\text{-P}$, pH and $NO_x\text{-N}$ concentrations with batch time

Figure 4와 Figure 5는 인의 용출 후 반응조내 pH를 지속적으로 일정하게 유지하여 인제거를 고찰하였다. 원폐수의 초기 pH는 8.35였으며, 반응시간 80시간까지는 반응조내의 pH가 8.0이상을 유지하였으나 질산화가 진행되면서 alkalinity 소모와 nitrite의 축적으로 pH는 8.0이하로 감소하는 것으로 나타났다. 이 시점을 기준으로 반응조내의 pH를 8.5와 9.5를 유지하였다.

pH가 8.0 이상으로 진행된 반응초기에 인의 감소는 SCOD의 감소와 같은 경향으로 이루어졌으며, SCOD가 제한되는 약 40 시간부터 인은 용출되었다. 이때의 반응조내의 pH는 변화하지 않았으며, 약 8.0 이상으로 pH가 유지 되고 있어 초기 인의 용출

에 있어 pH의 영향은 없는 것으로 판단된다.

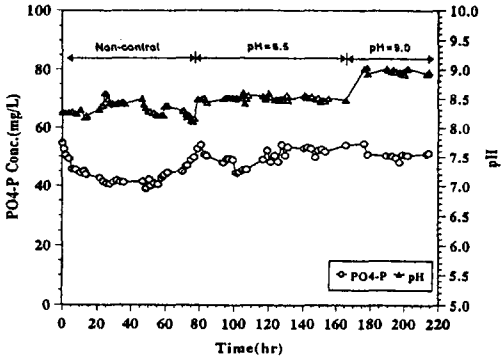


Figure 4. Variations of PO_4 -P concentration and pH with batch time

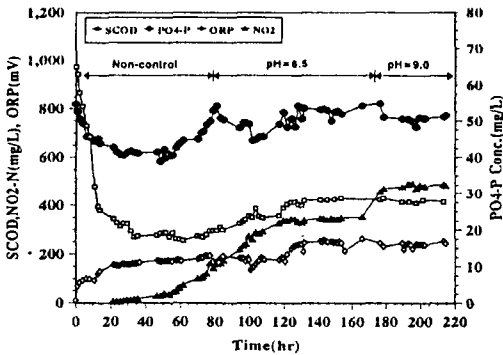


Figure 5. Variations of SCOD, PO_4 -P, NO_x -N concentrations and ORP with batch time.

Figure 6은 호기성고정생물막 반응조에서 PO_4 -P의 농도와 ORP의 관계를 나타낸 것으로, 인이 세포 합성에 이용되는 시간동안의 ORP와 PO_4 -P의 농도와 관계는 반비례의 관계로 매우 높은 상관관계를 보이고 있으며, PO_4 -P의 농도가 약 40mg/L이 되는 시점, 즉 최대의 세포합성이 이루지고 유기물이 제한되는 시점부터는 인의 용출과 ORP의 관계는 서로 비례하는 것으로 나타났다. 따라서 기질이 제한되면서 미생

물의 자산화가 활발히 일어나고 있음이 확인되고 있다. 본 실험 결과, ORP가 약 170mV에서 합성과 용출의 경계가 뚜렷이 나타났다. ORP의 측정은 nitrification와 denitrification을 제어하기 위하여 많은 연구자들에 의하여 이용된 바 있다^(6, 7, 8). 또한, 혐기성조건에서 인의 release 제어에도 적용되었다⁽⁹⁾. Charpentier등⁽⁷⁾은 생물학적 고도처리공정에서의 ORP와 반응기작에 대한 관계를 제시한 바 있으며, 생물학적인 제거를 위한 최적 ORP의 범위는 Lo 등⁽¹⁰⁾에 의하여 제시된 바 있는데, 이들은 장기폭기법에 의한 도시하수처리공정에서 질소와 인의 처리효율을 향상시키기 위하여 연구되었다. Lo 등⁽¹⁰⁾이 제시한 인제거를 위한 최적 ORP는 70 ~ 180 mV였으며, 본 실험에서 인의 합성(synthesis)에 의한 제거시 측정된 70 ~ 170 mV범위와 매우 유사하게 나타났다. 그러나 ORP제어를 위한 적정범위는 폐수의 종류와 처리 시스템등에 따라 상이할 것으로 판단된다.

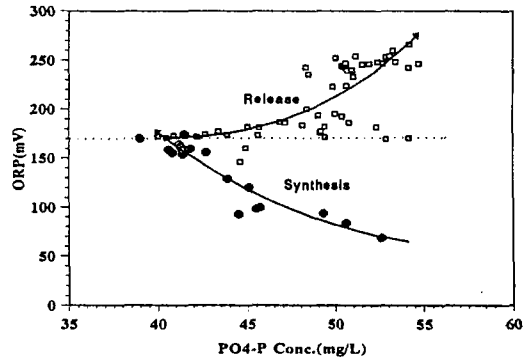


Figure 6. Relationship PO_4 -P concentration and ORP with conditions.

Figure 7은 호기성 고정생물막에서 세포 합성에 관여한 인의 소모속도 및 용출속도를 나타낸 것으로, 합성(synthesis)과정에 소모되는 인의 소모속도는 $0.80mgP_{syn}/hr$ 이었으며, 용출속도는 $0.42mgP_{rel}/hr$ 로 나타

났다. 합성단계에 있어 미생물당 세포합성에 관여하는 인은 미생물의 생성계수와 관련이 있다. 돈사폐수 처리를 위한 호기성 생물막공정에서 미생물의 생성계수는 돈사폐수의 경우 Rim등⁽¹¹⁾에 의하여 $0.47 \text{ gVSS}_{\text{prod}}/\text{mgCOD}_{\text{rem}}$ 로 제시된 바 있다. 따라서 합성과정에서 기질의 소모속도는 $35\text{mgCOD}_{\text{rem}}/\text{hr}$ 이며, COD제거당 인의 제거는 $0.023\text{mgP}_{\text{syn}}/\text{mgCOD}_{\text{rem}}$ 로 계산된다. 또한 VSS생성당 인의 소모율은 미생물 생성계수를 적용하여 산정한 결과 $0.049 \text{ mgP}_{\text{syn}}/\text{mgVSS}_{\text{prod}}$ 로 산정되었다. 이는 생물막에 부착된 미생물의 인 함량과 관계될 수 있는데, 실험결과 생물막의 인 함량은 VSS 건조중량당 4.3 ~ 6.0 %로 나타났으며, 평균 함량은 5.3% 로서 uptake rate $0.049\text{mgP}_{\text{syn}}/\text{mgVSS}_{\text{prod}}$ 와 거의 유사함을 알 수 있다.

Kwon⁽¹²⁾의 연구결과에 의하면, 생물막의 내호흡에 의한 자산화경향은 두가지 형태로 나타났는데 초기 6일 동안은 비교적 완만하였으며, 6일 이후부터는 급격히 감소됨을 보였다. 초기 내호흡단계에서의 자산화율은 여재표면적당 약 $0.10\text{mgVSS}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ 로 나타났으며, 6일 이후에는 약 $0.37 \text{ mgVSS}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ 로 3배 이상 크게 나타났다. 본 실험에 있어 호기성 인의 용출은 기질 제한 후 약 4일간에 걸쳐 고찰된 것으로 Kwon⁽¹²⁾의 초기 6일 동안의 자산화율인 $0.10\text{mgVSS}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ 의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 그리고 본 연구결과에서 도출된 VSS중 평균 인의 함량 5.3%를 적용하면 자산화 단계에서 $53.0\text{mgP}_{\text{rele}}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 의 인 용출율을 산정할 수 있다. 따라서 본 실험에서 도출된 호기성 인의 용출 속도 $0.42\text{mgP}_{\text{rele}}/\text{hr}$ 를 여재 비표면적 0.192m^2 를 적용하여 비표면적당 용출율로 산정하면 $52.5\text{mgP}_{\text{rele}}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 나타낼 수 있다. 이는 Kwon⁽¹²⁾의 연구결과와 비교할 때 거의 일치하는 것으로 나타났다.

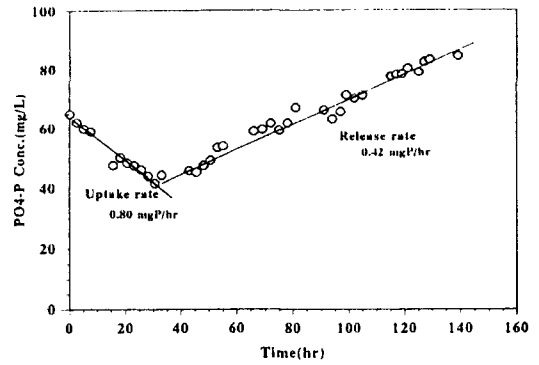


Figure 7. PO₄-P uptake rate and aerobic release rate.

4. 결 론

생물막공정에서 돈사폐수의 생물학적 영양염류 제거를 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 호기성 고정생물막에서의 인의 용출은 유기물이 제한됨에 따라 미생물은 내생 단계 조건으로 변화되어 자산화가 일어나며, 이로 인하여 cell에 합성된 인이 용출되는 것으로 판단되며, pH의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.
- 2) 인 합성과 용출은 ORP와 밀접한 관계를 지니고 있었는데 합성과 용출의 경계는 ORP 약 170 mV부근에서 나타났다.
- 3) 합성단계에서 COD제거당 인의 제거는 $0.023\text{mgP}_{\text{syn}}/\text{mgCOD}_{\text{rem}}$ 였으며, 미생물 건조 중량당 인 함량은 4.3 ~ 6.0% 범위였다. 그리고 호기성 인의 용출속도는 $52.5\text{mgP}_{\text{rele}}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 로 나타났다.
- 4) 생물학적 영양염류제거에 있어 호기성 생물막공정은 질산화에 유리한 점이 있어 많이 적용되고 있으나, 질산화를 위한 과도한 기질제한은 인의 용출현상이 일어나는 문제를 유발할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Comeau, Y., Hall, K. J., Hancock, R. E. W., and Oldham, W. K., Biological Model for Enhanced Biological Phosphorus Removal, *Wat. Res.*, 20, 12 1511-1521, 1986.
- [2] Wentzel, M. C., Lotter, L. H., Ekama, G. A., Loewenthal, R. E., and Marais, G. v. R., Evaluation of Biological Models for Biological Excess Phosphorus Removal, *Wat. Sci. Tech.*, 23, Kyoto, 567-574, 1991.
- [3] Draaijer, H. et al., Full Scale Experience with Nutrient Removal at Two WWTPs in the Netherlands. *Wat. Sci. Tech.*, 27, 5-6, 343-355, 1993.
- [4] Jespersen, J. P. K., Henze, M. and Strube, R., Biological Phosphorus Release and Uptake under Alternating Anaerobic and Anoxic Conditions in A Fixed-Film Reactor, Rapid Communication, *Wat. Res.*, 28, 5, 1253-1255, 1994.
- [5] Han, D. J., Reaction Characteristics of the Development of Biofilm Process Combined Upflow Blanket Filter and Anoxic-Oxic Process for Nutrient Removal, Ph. D. Thesis, Dept. of Civil Eng. Kangwon Nat'l Univ., 1996.
- [6] Bejaoui, H., Application des Mesures de Potential d'oxydo-reduction a l'exploitation des stations d'epuration per boues activees. *Techn. Eau et Ass.*, 365, 11-33, 1977.
- [7] Charpentier, J., Florentz, M., and David, G., Oxidation-Reduction Potential(ORP) Regulation : A Way to Optimize Pollution Removal and Energy Savings in The Low Load Activated Sludge Process, *Wat. Sci. Tech.*, 19, 645-655, 1987.
- [8] Charpentier, J., Godart, H., Martin, G., and Mogni, Y., Oxidation-Reduction Potential(ORP) Regulation as A Way to Optimize Aeration and C, N, and P Removal : Experimental Basis and Various Full-scale Examples, *Wat. Sci. Tech.*, 21, 1209-1223, 1989.
- [9] Koch, F. A., and Oldham, W. K., A Tool for Monitoring, Control and Optimization of Biological Nutrient Removal Systems, *Wat. Sci. Tech.*, 17, 11-12, 259, 1985.
- [10] Lo, C. K., Yu, C. W., Tam, N. F. Y., and Traynor, S., Enhanced Nutrient Removal by Oxidation-Reduction Potential(ORP) Controlled Aeration in a Laboratory Scale Extended Aeration Treatment System, *Wat. Res.*, 28, 10, 2087-2094, 1994.
- [11] Rim, J. M., Kwon, J. H., and Han, D. J., Package of AFBR/ANFBR Process for Piggery Wastewater Treatment, *JKSEE*, 17, 12, 1221-1233, 1995.
- [12] Kuba, T., Smolders, M. C. M. van Loosdrecht, and Keijen, J. J., Biological Phosphorus Removal from Wastewater by Anaerobic-Anoxic Sequencing Batch Reactor, *Wat. Sci. Tech.*, 27, 5-6, 241-252, 1993.
- [13] Kwon, J. H., Piggery Wastewater Treatment by Biofilm Process, Ph. D. Thesis, Dept. of Civil Eng. Kangwon Nat'l Univ., 1994.
- [14] APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed., Washington, D. C., 1992.