

MBR 공정에서의 인 제거 특성

최희정 · 이승목[†]

관동대학교 환경방재학과

(2006년 7월 28일 접수, 2007년 2월 5일 채택)

Characteristics of Biological Phosphorus Removal in the MBR

Hee-Jeong Choi · Seung-Mok Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Kwandong University

ABSTRACT : The reciprocal effects towards the enhanced biological phosphorus removal were performed for anaerobic, aerobic and anoxic phases. The batch experiments showed that the p-absorption in the anoxic phase was 50% lower than aerobic phase. The correlation coefficient between p-back-solution and p-absorption was found to be $R^2=0.557$ however, the coefficient $b(b=8.4049)$ was relatively higher than the other researchers results. The increase and/or acceptance of the K^+ , Mg^{2+} and NH_4-N -concentration was proportional to those of the PO_4-P -concentration in the batch test. The relationship between K^+ , Mg^{2+} and PO_4-P was determined. The average value of this relationship agreed with 0.2 mol K^+ Ion/mol PO_4-P Ion and 0.21 mol Mg^{2+} Ion/mol PO_4-P Ion in the anaerobic phase. The absorbed ratio of K^+ to Mg^{2+} over PO_4-P was found to be 1 : 5.

Key Words : Bio-p, Phosphorus-Back Solution, Phosphorus-Absorption

요약 : 이 연구는 EBPR(enhance biological phosphorus removal)의 혐기조건, 호기/무산소 조건 사이의 상호작용을 알아보고 인의 제거 속도와 인 제거에 미치는 영향인자들을 Batch-test로 조사하였다. 실험결과 무산소단계에서 인의 흡수율은 호기 단계보다 50% 정도 낮았고, 인 방출과 인 흡수의 상관관계는 다른 논문들에 비하여 낮았으며, 계수 b는 높았다. Batch-test의 측정 결과 다른 논문들에 비하여 인 방출과 인 흡수의 상관관계($R^2=0.557$)는 낮았고 계수b ($b=8.4049$)는 높았다. 또한, 하수에서 인의 중요한 결합 파트너는 Ca, Mg^{2+} , Al, Fe 그리고 K^+ 인데 이 실험 결과 칼륨, 마그네슘 그리고 암모늄은 인과 함께 증감함으로써 인의 방출과 흡수에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, 혐기 단계에서 0.2 mol K^+ Ion/mol PO_4-P Ion과 0.21 mol Mg^{2+} Ion/mol PO_4-P Ion이 측정되어 인에 대한 칼륨 및 마그네슘의 비율은 1 : 5 정도임을 알 수 있었다.

주제어 : 생물학적 인 제거, 인 방출, 인 흡수

1. 서론

하수에서 인을 제거하는 방법은 기본적으로 아래와 같은 세가지 방법이 있다. 첫째는 인을 생물학적으로 제거하는 방법이고 둘째는 화학적-물리적으로 인을 제거하는 방법, 그리고 세 번째는 생물학적인 방법과 화학적인 방법을 혼합하여 인을 제거하는 방법이다.¹⁾ 인의 생물학적인 처리는 하수처리에서 광범위하게 사용되고 있는데 그 방법은 혐기 조건과 호기조건의 시간적, 공간적 교환과 높은 인의 함량을 가진 박테리아가 바이오 매스 안에 농축되는 것에 기초한다. 다른 경쟁관계에 있는 박테리아에 비해서 그 특별한 박테리아는 정해진 환경에서 인을 축적하여 성장하는 장점을 가지고 있다.²⁾ 용존 산소나 다른 물질과 결합된 산소가 없는(혐기조건) 상태에서 인을 저장 할 수 있는 박테리아는 쉽게 분해 할 수 있는 물질(acetate)들을 받아들여 PHB(Poly-β-Hydroxy butyric

acid)의 형태로 저장할 수 있다. 그럼으로써 저장되었던 복합 인은 에너지가 충분한 phosphorus anhydrite connections으로 분열되는데 필요한 에너지를 얻을 수 있다. 그 과정을 통해 PO_4^{3-} 는 에너지를 주변의 생물체에 주어 하수 안에 인을 방출 하게 된다.³⁾ 즉, 혐기 상태에서 합성되고 세포 안에 저장된 물질들은 에너지를 얻기 위해 호기조건과 무산소조건에서 산화 분해 된다. 그 에너지는 복합인 생물체가 하수로부터 인을 흡수하고 복합인 저장자(poly phosphate accumulator)를 재생시키는데 사용되며 복합인 생물체의 성장을 통해 호기와 무산소의 조건 아래 총체적인 바이오 매스의 복합인 저장 능력은 증가 한다. 인은 호기와 무산소단계에서 혐기 상태의 방출보다 훨씬 더 많은 양이 축적되는데 이러한 방출과 축적의 차이를 순 인 제거(net-p-elimination)라 한다.⁴⁾ 혐기조와 호기조의 반복되는 공정의 시행에 따라 미생물들은 인이 복합 인으로 세포 안에 많이 저장될 수 있도록 활성 슬러지 안에 농축되고 활성 슬러지의 양이 증가하면 잉여 슬러지를 제거함으로써 인 덩어리도 함께 제거할 수 있다.⁵⁾

생물학적 인 제거의 영향인자에는 온도, pH, 하수의 특성,

[†] Corresponding author
E-mail: leesm@kd.ac.kr
Tel: 033-670-3355

Fax: 033-672-7635

혐기 단계의 접촉시간, 하수의 산소함유량, 슬러지 일령 그리고 Nitrate 등이 있다.⁸⁾ 지금까지 MBR의 슬러지 일령, 온도, pH 등에 관하여 많은 연구가 이루어졌으나 K, Mg 및 Ca과 인 방출, 흡수와 상관계 그리고 그 상관계가 EBPR에 미치는 영향에 대한 연구는 아직까지 미흡하다. 이에 본 연구는 EBPR에 영향을 미치는 영향 인자(pH, 온도, 슬러지 일령 등)를 여러 자료에 근거하여 최적의 조건에 맞추어 인 제거와 이온들과의 관계를 질적, 양적 평가 하는 데에 주안점을 두었으며 또한 인 제거 속도와 인 제거에 미치는 영향 인자들을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료선정

실험을 위한 하수는 Berlin 북부의 종합 하수처리장인 Klaerwerk Ruhleben과 Berlin 남부의 하수처리장인 Klaerwerk Mariendorf에서 가져왔다. 복합 인을 저장하는 박테리아들이 농축되기 위해서는 최소한의 슬러지 일령이 필요한데 2~3 일의 슬러지 일령과 낮은 온도에서 박테리아들은 농축되지 않았으며 또한 30일 이상의 높은 슬러지 일령에서도 역시 인 제거를 효과적으로 할 수 없었다. Boll⁵⁾은 활성슬러지의 인 함유량을 위해 가장 좋은 슬러지 일령은 10일이며 Scheer⁹⁾은 질산화 과정에 따라 슬러지 일령을 선택해야 한다고 주장했다. 생물학적 인 제거의 효과를 최대한 높이고자 본 실험에서는 슬러지의 일령을 10일로 결정하였다. 분석을 위한

batch-test는 Klaerwerk Ruhleben 실험실과 베를린 공대 처리공학 실험실에서 실시하였다. HRT는 각 조 체적에 따라 결정하였으며, 여러 문헌들^{1,4,8)}의 실험결과 체적의 1/10이 가장 최적의 조건이라는 판단 하에 1/10로 책정하였다. 접촉시간(contact time)이란 혐기조에서 호기조, 멤브레인조로 또는 호기조, 멤브레인 조에서 무산소조로 넘어가는 이행 과정의 접촉시간이며, HRT는 각 조에서 머문 시간을 말한다. 실험조의 운전방법, 체적, 접촉시간 그리고 체류시간은 Table 1에 정리하였다.

MBR-laboratory plant는 무산소 4개조와 호기조 3개 그리고 혐기조 1개로 구성되어 있으며 필터조는 밖에 따로 설치하였다. 유입수는 먼저 혐기조를 거쳐 3개의 호기조를 통과하여 무산소조로 100% 이송이 되며 무산소조로 들어온 하수는 마지막 4번째 무산소조에서 혐기조로 재반송된다. 슬러지의 잉여 부분은 4번째 무산소조에서 필터조를 거쳐 배출하여 인을 제거하게 된다. 필터조에서 나온 슬러지는 다시 호기조로 재반송하게 된다. 혐기조에서는 유입수와 함께 무산소조에서 반송 슬러지가 유입되어 발효반응이 일어나면서 인을 방출시키고 유기물을 제거하게 된다. 호기조에서는 암모니아를 질산성질소로 산화시키는 질산화 과정이 일어나며 동시에 BOD제거와 함께 인을 세포 안에 흡수하여 무산소조에서 유입수 중의 용해성 유기물을 전자 공여체로 하여 호기조로부터 내부 반송된 혼합액의 질산성 질소를 탈질시킨다. 질산성 질소가 혐기조로 유입되면 인의 방출이 저하되므로 혐기조로 반송되는 슬러지 내의 질산성 질소함량을 최대한 낮추기 위해 무산소조를 4단계까지 설치하였다. Fig. 1에 MBR-laboratory plant를 도식화하였다.

Table 1. Operating parameters of the MBR-laboratory plant

| | | | |
|--|--|--|--|
| Volume flow(net): 10 L/h | | | |
| Recirculation anoxic-anaerobic R ₂ : 10 L/h(100%) | | | |
| Recirculation aerobic-anoxic R ₁ : 10 L/h(100%) | | | |
| Sludge age: 10 d | | | |

| Reactor | Volume [L] | Contact time [h] | HRT [h] |
|------------------------|-----------------|--------------------|---------|
| AN | 37 | 1.85 | 3.7 |
| AE(with Filterchamber) | 41(AE) 33(F) | 1.4(AE) 1.65(F) | 7.4 |
| AX | 99 | 1.76 | 9.9 |
| Total | 210 | ---- | 21 |

2.2. 실험방법

모든 샘플은 MBR-laboratory plant에서 1.9 L(AN)의 생하수와 세번째 무산소조(AX3)에서 1.9 L를 가져왔다. 여러 자료들에 근거하여 본 실험은 혐기단계를 2시간으로 하고 호기/무산소 단계는 최소한의 시간을 잡아 각각 2시간씩 정하였다. Bio-P에서 혐기 단계 접촉시간의 영향은 발표된 자료에 따라 다양하게 평가되어 있다. Boll⁵⁾은 인 제거율을 $t_{k,anaerob} = 0.7$ h 때에 80%, $t_{k,anaerob} = 0.27$ h 때에 37%, Schoenberger¹⁰⁾은 $t_{k,anaerob} = 0.93$ h 때에 인 제거율은 80% 이상 즉, 혐기 단

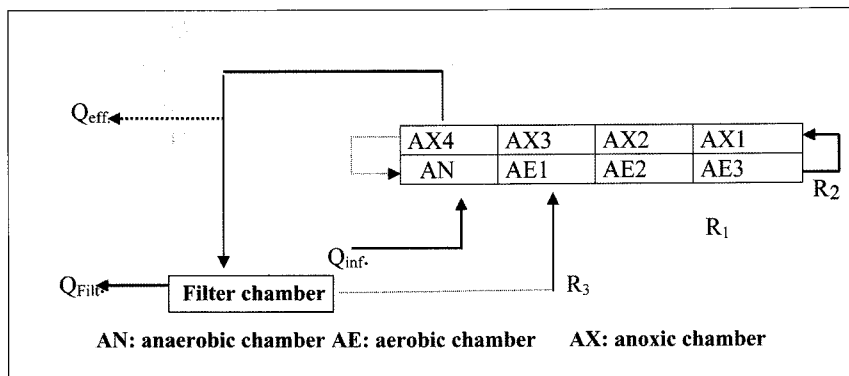


Fig. 1. Scheme of the MBR-laboratory plant.

계의 접촉시간을 2시간 이상으로 길게 할 경우 인 제거를 개선하는데 별 다른 영향을 미치지 못한다는 것을 확인했다. 따라서 발표된 논문들에 따르면 Bio-P를 위해 필요한 혐기 단계의 접촉시간은 1~2시간 사이인 것을 알 수 있다.

또한 온도는 Bio-P에 중요한 영향인자이기 때문에 온도의 차이에 의한 영향을 줄이기 위해 온도조절기를 통해서 전 실험과정 동안 18~22°C로 온도를 유지하였다. 대부분의 토양과 물의 박테리아는 중온 세균이며 20~42°C의 온도범위에서 활발하게 성장한다.¹¹⁾ Boll⁵⁾은 인의 방출과 인의 흡수를 알아보기 위해 여러 가지 온도에서 실험을 해 본 결과, 온도가 10°C 상승을 하면 인의 방출률이 1.95~2.1배까지 상승하며 생물학적 인 제거를 위한 가장 이상적인 온도는 20~27°C 사이라는 것을 알 수 있었다. 실험방법은 아래와 같다.

1단계: AN(Anaerobic phase) (Phosphate back-solution)

- 실험수를 부드럽게 섞는다. 공기주입은 하지 않는다.
- 용량: 3.8 L(슬러지 1.9 L + 생하수 1.9 L)
- 관찰: pH: 7-7.2, 온도, 용존 산소
- 온도: 18~22°C
- 시간: 2시간
- 시료: 0분, 10분, 20분, 30분, 60분, 120분
- 측정: TS(total solid), oTS(organic total solid), COD, PO₄-P, NO₃-N, NO₂-N, SO₄, NH₄-N, K⁺, Mg⁺, Ca⁺, 생하수와 슬러지 안의 P_{total}

2단계: AE(Aerobic phase) (Phosphate absorption)

- 실험수를 부드럽게 섞는다. 공기주입을 하였다(O₂-Concentration > 2 mg/L O₂)
- 관찰, 실험수의 온도, 시료 채취등은 1단계와 같다.
- 측정: PO₄-P, NO₃-N, NO₂-N, SO₄, NH₄-N, K⁺, Mg⁺, Ca⁺

3단계: AX(Anoxic Phase) (Phosphate absorption)

- 실험수를 부드럽게 섞는다. 공기주입은 하지 않는다(O₂-concentration < 0.05 mg/L) 관찰, 실험수의 온도, 시료 채취등은 1단계와 같다. 측정은 2단계와 같다.

총 18개(매 단계마다 6개) 시료를 채취했으며 채취한 시료들은 곧바로 여과하여 분석하였다. pH 또한 Bio-P에 중요한 영향인자인데, Nolting¹²⁾은 Bio-P를 위한 가장 이상적인 pH는 6.5~7.5이며 pH 8 이상 또는 6 이하였을 때는 인의 흡수율이 현저히 떨어진다는 것을 발표했다. 본 실험에서는 pH에 따른 침전반응을 막기 위해 6시간의 실험시간 동안 NaCl과 HCl를 이용하여 pH를 7~7.2로 일정하게 유지하였다.

2.3. 실험장치

플렉시 글래스로 된 실린더 형태의 반응기(내부직경: 143 mm, 높이: 283 mm, 용량: 4 L, Fig. 2)는 공기주입과 측정을 위한 구멍을 가진 덮개로 형성되어 있고 두 개의 벽으로

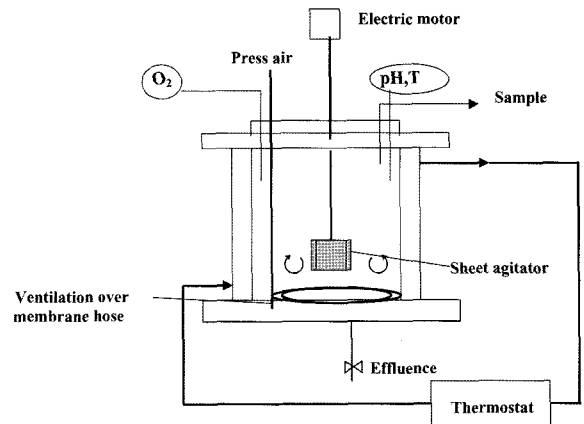


Fig. 2. Scheme of the batch-test.

되어 있으며 바깥층에는 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위해 온도 조절기를 통하여 일정한 온도로 물이 흐르게 하였다. 내용물의 혼합은 전기모터와 연결된 교반기를 이용하였고 교반기의 rpm은 난류의 형성을 막고 슬러지의 균등한 혼합을 위해 약 125 rpm 정도로 하였다. 또한 반응기 바닥에 관을 넣어 호기단계 때의 공기주입을 하였으며 격자형태의 쇠로 관의 위치를 고정 시켰다.

진행되는 미생물들의 활동을 통하여 샘플에 대한 생물학적인 영향을 막기 위해 10 mL의 주사기를 통해 채취한 샘플을 곧장 0.2 μm의 멤브레인 필터로 여과하여 슬러지와 액체를 분리하였다. 분리된 용액은 플라스틱 용기에 넣어 5°C 이하로 냉장 보관하여 생물학적 공정을 분석 하는데 사용하였다.

2.4. 분석방법

채취한 샘플은 여과하거나 여과하지 않은 상태에서 P_{total}, PO₄-P, COD, K⁺, Mg⁺, NO₂-N, NO₃-N, Ca⁺ 그리고 NH₄-N을 DIONEX 사의 IC(Ion Chromatography)로 분석하였으며, 그 외에 강열감량과 강열잔류물은 DIN38414(German institute for standardization) 규정에 따라 측정하였고, 용존 산소농도는 WTW(Wissenschaftlich Technische Werkstaetten)사의OXI 340으로 측정하였으며, Bio-p에 주요한 영향인자인 pH와 온도는 WTW사의 pH 340/set와 SenTiX 41로 측정하였다.

2.5. 해석방법

실험결과 평가를 위한 공식들은 이 논문을 이해하는데 도움을 주고자 참고문헌을 소개한다.⁴⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. Ammonium(암모늄)

NH₄-N의 농도변화과정은 Fig. 3에 그래프화 하였다. Batch-test 결과 혐기 단계에서 처음 30분 동안 암모늄 농도의 증가를 눈에 띄게 확인 할 수 있었다. 외부의 질산화 과정은 혐기와 무산소 순환 단계 사이의 실험과정에서 암모늄이 질산성 질소로 전환되기 위해 형성된다. 질산화는 가장 이상

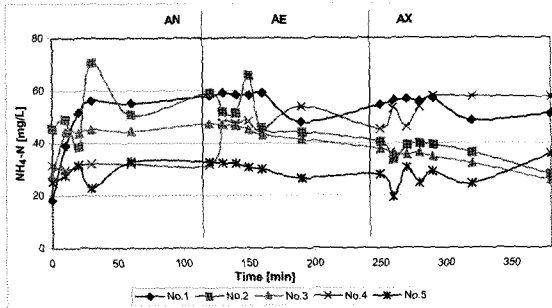


Fig. 3. NH₄-N-process in the AN, AE and AX of the batch-test.

적인 경우 무산소 단계 연결 때에 전자를 받아들임으로써 질소 분자가 환원되고 그럼으로써 하수로부터 제거된다. 만약에 암모니움이 바이오 매스에 흡수된다면 독립영양생물의 질산화는 더 이상 일어나지 않는다. 그로 인해 무산소단계의 암모니움 방출은 질소의 활동과정에 현격한 영향을 미친다.¹³⁾ Smolders 등¹⁴⁾은 인 제거를 위한 여러 가지 분해 모델로서 암모니움은 호기단계와 무산소단계에서 바이오 매스의 형성을 위해 불가피하다고 서술했다(질소 동화작용). 실험 후 호기단계와 무산소단계의 총 평가 결과 본질적으로 암모니움 농도의 큰 변화는 없었으며 무산소 단계에서 평균 39.28 mg/L 가 남아 있었다. 암모니움은 실험결과 대부분이 마이너스 제거율을 나타내었는데 그 이유는 호기단계에서 암모니움 농도는 감소현상을 보였으나 무산소 단계에서는 부분적으로 다시 증가하거나 무산소 단계가 끝날 때까지 거의 일정한 수치가 측정되었다. 이러한 현상은 뒤에 나오는 Mg⁺과 K⁺에서도 나타났다.

3.2. K⁺, Ca⁺과 Mg⁺

바이오 매스로부터 인의 흡수와 방출 때에 전자가 변한다. 즉, 전자의 균형을 이루기 위해 나란히 금속이온의 운반이 이루어지는데¹⁵⁾ 그것은 한쪽 측면의 방출된 인, 용해된 마그네슘 및 용해된 칼슘 그리고 다른 한 측면의 미생물 안에서 형성되고 분해되는 복합인 사이의 환경인자 종속도를 비교함으로써 나타낼 수 있다. 칼슘이온을 보는 관점은 논문마다 상이하다. Wolf⁶⁾은 마그네슘과 칼슘이온 없이 칼슘이온이 홀로 존재할 경우 복합인의 저장용량은 약 50% 줄어든다고 했고, Röske 등¹⁷⁾은 마그네슘과 칼슘은 사슬의 길이가 짧아서 복합인과 역동적으로 결합되는 반면, 칼슘은 사슬의 길이가 길어서 복합인과 결합할 때 역동성이 떨어질 것이라고 했다. 인산의 침전을 막기 위해 모든 실험에서 pH를 엄격하게 조절하여 칼슘의 농도는 전 실험시간 동안 거의 일정하게 유지되었다.

혐기/호기/무산소 단계의 칼륨의 농도 변화는 Fig. 4에 혐기/호기/무산소단계의 마그네슘의 농도 변화는 Fig. 5에 정리해 놓았다. 혐기 단계의 K⁺는 14.75~49.64 mg/L(평균 26.65 mg/L), Mg⁺은 1.92~13.49 mg/L(평균 7.92 mg/L)가 측정되었다. 그래프의 경사에 따라 초기 30분 동안에 빠르게 증가하는 칼륨의 농도와 혐기 단계 마지막까지 천천히 증가하

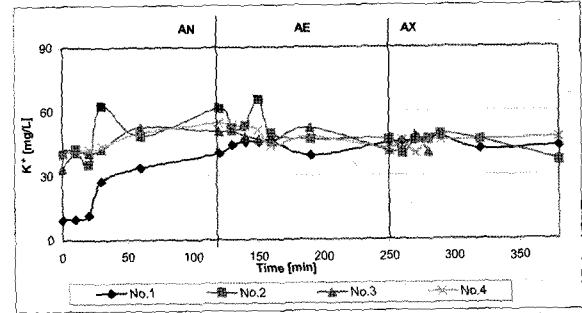


Fig. 4. K⁺-process in the AN, AE and AX of the batch-test.

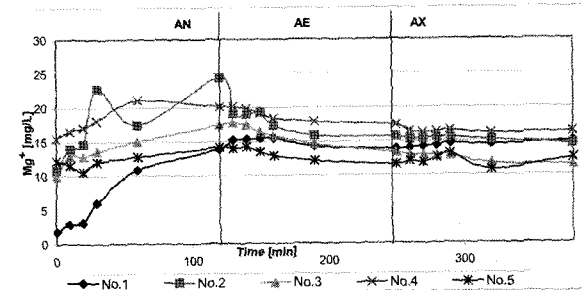


Fig. 5. Mg⁺-process in the AN, AE and AX of the batch-test.

는 칼륨농도 사이의 차이를 확인할 수 있었는데 이러한 현상은 혐기 단계에서 마그네슘 농도 변화와 비슷하다. 또한 인 농도의 감소에 따라 호기/무산소 단계에서 칼륨과 마그네슘의 감소도 측정되어 흡수된 인과 칼륨 사이의 일정한 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 흡수된 칼륨의 농도는 0.71~15.79 mg/L(평균 9.45 mg/L), 흡수된 마그네슘의 농도는 0.3~4.63 mg/L(평균 3.04 mg/L)로 호기/무산소단계의 마그네슘 농도의 변화는 혐기 단계와 비교하여 눈에 띄는 변화를 찾

Table 2. Important characteristic data of the K⁺ and Mg²⁺

| | Average | Range |
|---|---------|----------------|
| Back-solution of the K ⁺ -concentration [mg K/L] | 20.90 | 14.75 ~ 30.82 |
| Absorption of the K ⁺ -concentration [mg K/L] | 9.48 | 0.71 ~ 15.79 |
| Bio. elimination [mg K/L] | -11.42 | -1.37 ~ -30.11 |
| Specific back-solution [mg K/g TS] | 5.27 | 3.50 ~ 10.27 |
| Specific absorption [mg K/g TS] | 1.85 | 0.24 ~ 3.22 |
| Specific elimination [mg K/g TS] | -3.42 | -0.28 ~ -10.03 |
| Back-solution rate [mg K/g TS h] | 2.64 | 1.75 ~ 5.14 |
| Absorption rate [mg K/g TS h] | 0.47 | 0.06 ~ 0.81 |
| Back-solution of the Mg ⁺ -concentration [mg Mg/L] | 9.42 | 4.61 ~ 13.49 |
| Absorption of the Mg ⁺ -concentration [mg Mg/L] | 3.04 | 0.30 ~ 4.63 |
| Bio. elimination [mg Mg/L] | -6.38 | -0.77 ~ -11.75 |
| Specific back-solution [mg Mg/g TS] | 2.28 | 1.10 ~ 4.02 |
| Specific absorption [mg Mg/g TS] | 0.64 | 0.10 ~ 0.91 |
| Specific elimination [mg Mg/g TS] | -1.64 | -0.19 ~ -3.92 |
| Back-solved rate [mg Mg/g TS h] | 1.14 | 0.55 ~ 2.01 |
| absorptive rate [mg Mg/g TS h] | 0.16 | 0.03 ~ 0.23 |

을 수 없었다. 칼륨도 비슷한 현상을 보였는데 혐기 단계와 비교하여 호기/무산소단계에서는 절반 정도로 낮은 농도의 변화가 측정되었다. Table 2에 TS를 제외한 측정치를 정리해놓았다. 본 실험에서 K^+ 제거의 모든 측정치는 마이너스였다. K^+ 의 용해율이 $2.64 \text{ mg } K^+/\text{g TS h}$ 그리고 Mg^{2+} 용해율이 $1.14 \text{ mg } Mg^{2+}/\text{g TS h}$ 로 측정되었으나 흡수율은 K^+ 이 $0.47 \text{ mg } K^+/\text{g TS h}$, Mg^{2+} 은 $0.16 \text{ mg } Mg^{2+}/\text{g TS h}$ 측정됨으로써 흡수율이 용해율 보다 현저하게 낮은 것을 알 수 있었다. 칼륨과 마그네슘은 비슷한 농도의 변화를 보였는데 TS 양의 증감에 따라 K^+ 과 Mg^{2+} 용해도와 흡수도가 증감함을 알 수 있었다. 마그네슘과 마찬가지로 칼륨도 Carbonate로 침전되어 바이오 매스에 흡수된 상태로 머물게 된다.¹⁸⁾

3.3. Nitrate와 Nitrite

Bio-P의 또 다른 영향인자로 혐기 단계의 질산성 질소의 등장을 볼 수 있는데 높은 질산성질소의 양은 인 방출에 마이너스 영향을 준다. 왜냐하면 혐기 단계의 인 방출 때 높은 질산성 질소의 농도는 탈질화와 인 방출의 두 물질 교환 과정 사이에서 유기물질들의 경쟁(특히 쉽게 분해되는 물질)을 약화시켜서 동시에 탈질화와 Bio-P과정에 참여하게 되고 통상 혐기성균을 통한 탈질이 일어나지 않으며 그럼으로써 유기산의 새로운 형성이 되질 않는다.⁸⁾

전 실험에서 호기단계 때에 질산성 질소는 형성되었으며, 형성된 질산성 질소는 무산소 단계 동안에 전부 소비되었다. 복합인 생물체의 호흡사슬 안에서 전자 공여체로서 질산성 질소가 소비되는데 산소의 존재는 탈질화 때 유기 물질의 유실을 이끈다. 질산성 질소의 변화과정은 Fig. 6에 그래프화하였다. 호기단계의 질산성 질소의 농도는 $3.69 \sim 10.23 \text{ mg/L}$ (평균 6.28 mg/L), 무산소 단계에서는 $3.05 \sim 9.65 \text{ mg/L}$ (평균 6.22 mg/L)로 측정되었다.

Fig. 7은 총 실험시간 동안의 아질산성 질소 변화과정을 관찰한 것이다. 혐기 단계의 초기 30분 동안은 일정 양의 아질산성 질소가 측정되었으나 빠른 속도로 소비가 되었고 호기단계에서 형성된 아질산의 양은 무산소 단계에서 형성된 아질산성 질소의 양보다 많은데 질소는 호기상태 아래에서 바이오 매스 분해 때 형성되기 때문이다. 아질산성 질소는 호기단계에서 0.44 mg/L , 무산소 단계에서는 0.09 mg/L 가 측정되었다.

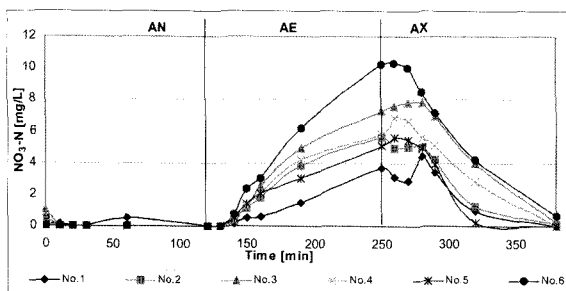


Fig. 6. $NO_3\text{-N}$ -process in the AN, AE and AX of the batch-test.

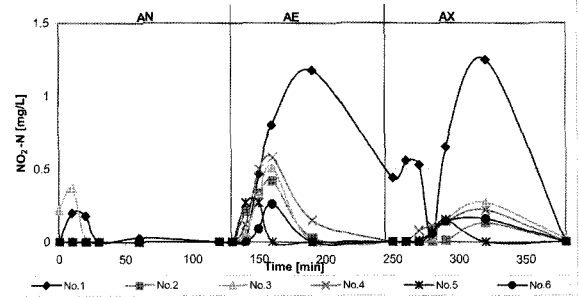


Fig. 7. $NO_2\text{-N}$ -process in the AN, AE and AX of the batch-test.

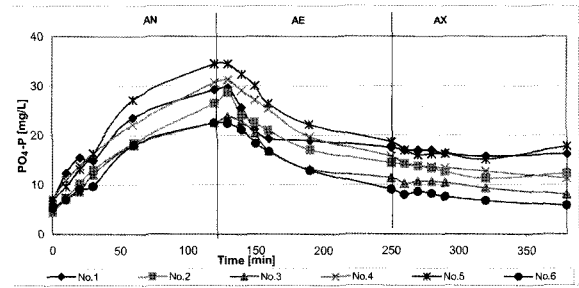


Fig. 8. $PO_4\text{-P}$ -process in the AN, AE and AX of the batch-test.

3.4. Phosphate(인산)

3.4.1. 인 방출과 인 흡수

Batch-test의 호기/무산소단계에 인산 흡수의 농도변화를 Fig. 8에 그래프화하였다. 바이오매스는 획득된 에너지를 유기물질의 흡수를 위해 호기단계에 저장했다가 혐기 단계에서 다시 분해시킨다. 그 유기물질은 세포로부터 용해되고 흡수단계에서 인산의 농도가 높아지게 한다. 실험에 의하면 혐기 단계에 방출된 인산의 농도는 $17.31 \sim 27.62 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$ (평균 $21.42 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$)로 측정되어 혐기 단계에서 인산농도가 증가되었음을 확인할 수 있었다. 인산은 호기/무산소 단계에서 복합인 생물체 안의 세포로 이동, 운반되어 복합인으로 저장된다.¹⁹⁾ 호기 단계에서 인은 빠른 흡수 과정을 보였으나 호기 단계의 마지막과 무산소단계에서는 거의 변화가 없었으며, 무산소 단계의 마지막에는 $5.84 \sim 17.81 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$ 정도의 인산이 남아 있었다. 흡수된 인의 양은 호기단계에서는 $12.23 \sim 23.52 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$ (평균 $15.34 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$), 무산소 단계에서는 $0 \sim 4.41 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$ (평균 $1.89 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$)가 측정되었다.

3.4.2. P-Elimination(인 제거)

모든 실험에서 인 방출이 인 흡수보다 더 많이 측정되었는데 그 이유는 호기/무산소 단계에서 인이 많이 흡수되지 않았기 때문이다. 호기/무산소 단계에서 적은 양의 인이 흡수된 원인은 두 단계의 짧은 흡수 시간으로 추측된다. 이 실험에서는 호기/무산소 단계를 총 4시간으로(호기 2시간, 무산소 2시간)하였다. Jansen²⁰⁾은 호기/무산소 단계를 총 8시간으로 하였는데 4시간 후의 인의 농도는 이번 실험과 마찬가지로 무산소 단계에서 $5 \sim 12 \text{ mg } PO_4\text{-P/L}$ 가 남아 있으며

Table 3. Specific p-back-solution and absorption of the PO₄-P

| Specific p-back-solution | F/M | Initial sludge at the beginning of related to specific p-back solution in the AN | P-content in the activated sludge | TS |
|------------------------------|---------------------|--|-----------------------------------|--------------------|
| [mg P _{back} /g TS] | [g COD/g TS] | [mg P _{back} /g COD] | [g P _{total} /g TS] | [g TS/L] |
| 2.60 (1.77~3.84) | 0.17 (0.09~0.24) | 0.03 (0.02~0.04) | 0.06 (0.04~0.08) | 4.84 (3.00~6.1) |

8시간 후의 무산소 단계에서는 인이 거의 다 흡수되어 0~2 mg PO₄-P/L만 남아 있음을 확인 할 수 있다. 또 다른 가능성은 pH인데, 전 실험기간 동안 엄격하게 pH 7~7.2로 통제를 했다. 적절한 pH는 각 논문마다 조금씩 다르고 하수의 합성도가 달라서 최적의 pH를 찾는 것은 어렵다. 미생물의 성장이 감소하고 인 흡수가 감소되는 pH는 8.5 이상이며, pH가 상승하면 칼슘의 침전을 막는데 효과적이라고 발표한 논문이¹⁰⁾ 있는가 하면, Felipe 등²¹⁾은 pH 6.5에서 pH 7.5 보다 인의 흡수율이 감소한다고 발표했다. 여러 가지 자료와 논문으로 보아 이 실험에서 인의 흡수가 낮은 또 다른 이유는 하수의 성분에 따른 차이가 있지만 pH가 낮은 것에도(pH 7~7.2) 영향이 있을 것이라고 추측된다.

복합인 생물체의 흡수 능력은 먼저 있었던 혐기 단계에서 유기적 저장물질(예를 들면 PHB)을 형성하기 위해 복합인 저장자가 어떤 범위에 사용되었는지에 달려있기 때문에 혐기 단계와 호기/무산소 단계 사이의 인 농도 차이가 직선 관계인지 아닌지를 확인해 볼 필요가 있다.

$$P_{abs} = a * P_{back-solution} + b$$

위의 반 경험적 상관관계식은 물론 단지 정해진 범위 안과 순 정류관계에서만 유용하다. 하수처리에서 부정류 유입수와 역동성을 계산할 때는 인의 방출과 인 흡수 사이의 직선관계가 항상 성립되지는 않는다. 계수 a는 Bio-P메커니즘 또는 PHA분해를 통하여 이루어지는 인 제거 과정을 나타내고 계수 b는 직접적으로 Bio-P과정을 이끌어지 않은 부분 즉, 인 제거 과정을 다시 조명한다.⁴⁾ 호기/혐기의 환경전환 아래 계수 a와 b의 다양한 수치의 연관관계는 Gao 등²²⁾ 그리고 Boll⁵⁾에 의해 확인되었다. 계수 b는 5.4 mg PO₄-P/L까지 0.52인 반면 계수 a는 0.96~1.14 범위 안에서 미세하게 변화하였다. Gao 등은 혐기/호기단계 사이의 슬러지 변환과 함께 laboratory-plant로 활성 슬러지를 광범위하게 조사하였는데 계수 b의 높은 수치는 생물학적으로 유도된 침전을 다시 되돌린다는 것을 알았다. 즉, 계수 b가 높으면 생물학적인 분해에

좋은 영향을 미친다. 이 실험을 통하여 얻은 계수 a = 0.4385, b = 8.4049, R² = 0.5557로 계산되었으며, 인 방출과 흡수의 상관관계(R² = 0.557)가 아주 낮았고 계수 b는 다른 논문들에 비하여 높았다. 합성하수보다 활성 슬러지나 지역하수의 실험에서 계수 b의 수치가 높게 나옴을 알 수 있는데 계수 b에 중요한 영향인자는 슬러지 안의 인의 화학적 결합이다.⁴⁾ Table 4에 인 방출비와 인 흡수비를 정리하였다. 인 방출 비는 1.59~3.68 mg P/g TS h(평균 2.41 mg P/g TS h), 인 흡수비는 호기단계에서 0.56~1.50 mg P/g TS h(평균 1.02 mg P/g TS h), 무산소 단계에서는 -0.06~0.20 mg P/g TS h(평균 0.09 mg P/g TS h)가 측정되었으며 인 방출 최대치는 4.04 mg P/g TS h인 흡수 최대치는 호기단계에서 1.31 mg P/g TS h, 무산소 단계에서 0.21 mg P/g TS h가 측정되었다. Scheer⁹⁾의 실험 결과 값과 비교해 볼 수 있는데, 인 방출율은 1.5~4.7 mg PO₄-P/g TS h, 인 흡수율은 1.8~11.4 mg PO₄-P/g TS h 사이로 측정되었다. Termink 등²³⁾과 Petersen 등²⁴⁾ 역시 서로 다른 기초요소와 범위들을 고려하여 생 하수를 실험한 결과 Scheer와 비슷한 수치를 얻었다. Kunst²⁵⁾는 인 흡수가 인 방출보다 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었으며 실험 결과 Scheer의 실험 결과와 많은 연관 관계가 있었다. 물론 위의 실험 결과들과 정반대되는 실험 결과들도 있었다.^{22,24)} 발표된 논문들과 비교해보면 이 실험에서는 인 방출율은 보통이었으나 인 흡수율은 낮게 측정되었다. Henze 등²⁶⁾은 2시간에 걸친 활성 슬러지 모델 실험에서 무산소 단계의 PHA 분해율은 호기 단계의 PHA 분해율의 40% 정도라고 발표하였다. 본 실험에서도 다른 논문들과 비슷하게 호기 단계보다 에너지가 낮은 무산소에서 현저하게 낮은 인의 흡수율이 측정되었는데 그로 인하여 인의 제거율은 마이너스를 기록하였다.

다양한 잉여 슬러지들 안에 있는 인 함유량을 비교할 때에는 활성 슬러지 안에 생물학적으로 안정된 인과 함께 인의 화학적 연결 형태도 존재한다는 것에 주의 하여야 한다. 특히 하수의 다양한 양이온의 농도들은, 예를 들면 칼슘, 철, 알루미늄 등은 활성 슬러지 안의 화학적 인 결합에 결정적인 영향을 준다.⁴⁾ 활성 슬러지에서 TS(total solid)와 oTS(organic total solid)를 구하는 것은 의미가 있는데 그 이유는 생물학적 분해 과정의 속도는 MBR 최적화를 위한 척도이기 때문이다. 이 실험에서 TS안의 인 함유량은 5.67%를 차지하였는데 다른 논문들을 보면 평균적으로 2~6%로 제시하고 있다.¹⁵⁾

3.5. 칼슘, 마그네슘 과 인 방출, 흡수와의 관계

하수에서 인의 중요한 결합 파트너는 Ca, Mg, Al, Fe 그리

Table 4. Specific phosphorus back-solved rate and specific phosphorus absorptive rate in the Laboratory plant of the batch-test

| Γ _{P-back-solution} | Γ _{spec. P-back-solution} | Γ _{spec. P-back-solution, max} | Γ _{P-abs.} | | Γ _{spec. P-abs.} | | Γ _{spec. P-abs., max} | |
|------------------------------|------------------------------------|---|---------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------|
| [mg P/L h] | [mg P/g TS h] | [mg P/g TS h] | [mg P/L h] | | [mg P/g TS h] | | [mg P/g TS h] | |
| AN | | | AE | AX | AE | AX | AE | AX |
| 10.88 (8.66~11.78) | 2.41 (1.59~3.68) | 4.04 (2.50~5.75) | 8.11 (6.12~13.4) | 0.75 (-0.43~1.45) | 1.02 (0.56~1.50) | 0.09 (-0.06~0.20) | 1.31 (0.69~2.54) | 0.21 (0.04~0.65) |

Table 5. Stoichiometry of the K^+ , Mg^{2+} and PO_4-P

| | K^+/PO_4-P | | Mg^{2+}/PO_4-P | |
|-----------|--------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | [mg/mg] | [mol Ion/mol Ion] | [mg/mg] | [mol Ion/mol Ion] |
| AN | 0.99 | 0.2 | 1.84 | 0.21 |
| AE and AX | 0.50 | 0.16 | 0.25 | 0.10 |

고 K이다. Fe과 Al은 용해된 상태로는 거의 존재하지 않는다. Mg^{2+} 과 K^+ 은 Bio-p 박테리아의 복합 인 형성을 위한 중요한 상대이온으로 가치가 있다.¹⁹⁾ 마그네슘, 칼륨 그리고 인산은 혐기, 호기/무산소단계에서 측정되었는데, K^+ , Mg^{2+} 과 PO_4-P 의 상관관계 평균치를 총괄하여 Table 5에 정리하였다.

Batch-test에서 기본적으로 K^+ 농도와 Mg^{2+} 농도는 인의 농도와 비례하여 증가와 감소를 하였는데, 다시 말해서 혐기 단계에서는 농도가 증가하였고 호기/무산소 단계에서는 농도가 감소하였다. 이 측정치로 K^+ , Mg^{2+} 와 PO_4-P 의 농도 변화 사이의 관계를 확립할 수 있다. 상호관계의 평균치는 혐기 단계에서 0.991 mg K^+ /mg PO_4-P 과 1.844 mg Mg^{2+} /mg PO_4-P 호기/무산소 단계에서는 0.5 mg K^+ /mg PO_4-P 과 0.25 mg Mg^{2+} /mg PO_4-P 이 측정되었다. 이온의 양 수 균형을 맞추기 위해서 K^+ 과 Mg^{2+} 은 이에 상응하여 세포에 축적된다. Arvin²⁷⁾은 혐기 단계에서 방출된 인에 대한 K^+ 은 0.20 mol Ion/mol Ion과 Mg^{2+} 은 0.25 mol Ion/mol Ion로 측정하였는데, 본 실험에서는 0.20 mol K^+ /mol PO_4-P Ion과 0.21 mol Mg^{2+} /mol PO_4-P Ion이 측정되어 Bio-p에서 K^+ 과 Mg^{2+} 그리고 PO_4-P 의 상관관계는 다른 논문들과 비슷함을 알 수 있다. 칼륨, 마그네슘과는 반대로 인과 같이 농도가 증가 내지는 감소하는 상관관계를 칼슘에서는 확인할 수 없었다. 혐기 단계에서 증가한 칼슘의 농도는 호기/무산소단계에서도 여전히 높은 농도가 측정되었으며 실험 결과의 평균값은 혐기 단계에서 1.49 mg Ca^{2+} /mg PO_4-P 가 측정되었으며 이는 0.23 mol Ca^{2+} /mol PO_4-P 와 일치한다.

4. 결론

MBR공정에서 인제거 특성 실험결과 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 하수에서 인의 중요한 결합 파트너는 Ca, Mg, Al, Fe 그리고 K인데 이 실험 결과 칼륨, 마그네슘 그리고 암모니움은 인과 함께 감소, 증가를 함으로서 인의 방출과 흡수에 밀접한 관계가 있었다. 즉, 혐기 단계에서 0.2 mol K^+ /mol PO_4-P Ion과 0.21 mol Mg^{2+} /mol PO_4-P Ion이 측정되어 인에 대한 칼륨, 마그네슘의 흡수 비율은 1:5 정도임을 알 수 있었다.

2) 혐기 단계에서 인의 방출률은 호기 단계에서 인의 흡수율을 보다 뚜렷하게 높았으며, 무 산소단계에서는 인의 흡수율이 호기 단계보다 50% 정도 낮음을 확인할 수 있었다.

3) 혐기 단계의 초기 30분 동안은 아질산성 질소가 측정되었으나 빠른 속도로 소비되었다. 또한 호기단계에서 형성된

아질산성 질소의 양은 무산소 단계에서 형성된 아질산성 질소의 양보다 많은데 이는 질소가 호기상태 아래에서 바이오매스 분해 때 형성되기 때문이다. 호기단계에서 생성된 실험 수 안의 질산성 질소는 무산소 단계에서 인의 흡수 때 전부 사용되었다.

4) Batch-test의 측정 결과에서 인 방출과 인 흡수의 상관관계($R^2=0.557$)는 낮았고 계수 $b(b=8.4049)$ 는 다른 논문들에 비하여 높았다.

사 사

이 논문은 베를린 공대 폐수처리공학 연구실과 Ruhleben 하수 처리장에서 공동 연구한 것을 2006학년도 관동대학교 교내 연구비 지원에 의하여 정리한 것으로 이에 감사드리며, 특히 실험에 여러 가지로 도움을 아끼지 않은 베를린공대 Kraume교수께 감사드립니다.

참고 문헌

- Günder, B., "Das Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserbehandlung," expert Verlag(2001).
- Scheer, H., "Vermehrte biologische Phosphorelimination in der Abwasserreinigung," *Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik(ISAH) der Universität Hannover, Mitteilungen der OSTWALD-SCHULZE-STIFTUNG*, **19**, 11~110(1995).
- Günder, B., "Das Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserbehandlung," *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, **153**, München(1999).
- Sieker, C., "Kombination der Denitrifikation und der vermehrten biologischen Phosphorelimination in einer alternierend betriebenen Biofiltrationsanlage," *Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, **12**, TU Berlin(1999).
- Boll, R., "Zur erhöhten biologischen Phosphorentfernung mit dem Belebungsverfahren," *der Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft TU Braunschweig*, **46**(1988).
- Murnleitner, E., Kuba, T., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J., "An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal," *Biotechnology and Bioengineering*, **54**(5), 434~450(5 June 1997).
- Schmolders, G. J. F., van der Meij J., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J., "Stoichiometric model of aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process," *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, 837~848(1994b).
- Dai, X., "Biologische Phosphatelimination-Einflussparameter, Randbedingungen," *Verfahrensoptimierung, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum*, **23**, 34~76, 93~124

- (1992).
9. Scheer, H., "Vermehrte biologische Phosphorelimination-Bemessung und Modellierung in Theorie und Praxis-," *Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover*, **88**, 65~105, 154~179(1994).
 10. Schönberger, R., "Optimierungsmöglichkeiten bei der biologischen Phosphorelimination," *Berichte aus Wasser-gütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen Technische Universität Münschen*, **19**, 143~172(1989).
 11. Schön, G., "Mikrobiologische und biologische Grundlagen der biologischen Phosphorelimination," *Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der Techn. Hochschule Darmstadt e. V. Schriftenreihe WAR*, **51**, 143~162(1991).
 12. Nolting, B., "Auswirkungen von Nitratstickstoff auf die erhöhte biologische Phosphatelimination," *Zeitschrift Entsorgungspraxis*, **5**(1990).
 13. Seyfried, C. F. and Hartwig, P., "Neue Erkenntnisse zur biologischen Stickstoff-und Phosphorelimination in verschiedenen Kläranlagen," *Veröffentlichung des Instituts für Stadtbauwesen der TU Braunschweig*, **50**, 231~246(1991).
 14. Schmolders G. J. F., van der Meij J., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J., "Model of Anaerobic Metabolism of the Biological Phosphorus Removal Process: Stoichiometry and pH Influence," *Biotechnol. Bioeng.*, **43**, 461~470(1994a).
 15. Comeau, Y., Hall, K. J., Hancock, R. E. W., and Oldham, W. K., "Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal," *Water Res.*, **20**, 1511~1521(1986).
 16. Wolf, P., "Vergleichende Untersuchungen zur erhoechten biologischen Phosphorelimination," *Verein zur Foederung des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft an der Universitaet-Gesamthochschule Kassel*(1995).
 17. Röske, I., "Schönborn Ch., Berechnungsansatz fuer die biologische Phosphorelimination durch Bewertung processabestimmender Teilschritt," *gwf-Wasser/Abwasser*, **5**, 262~270(1992).
 18. Schönberger, R., "Optimierung der biologischen Phosphorelimination bei der kommunalen Abwasserreinigung," *Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitswesen*, Tu München, **93**(1990).
 19. Kunst, S., "Grundlagen der vermehrten biologischen Phosphorelimination," *ATV-Schriftreihe*, **3**(1996).
 20. Jansen, T., "Biologische Phosphorelimination," *Verfahrenstechnik TU-Berlin*(2002).
 21. Filepe, C., et al., "Effects of pH on the Rates of Aerobic Metabolism of Phosphate-Accumulating and Glycogen-Accumulating Organisms," *Water Environ. Res.*, **73**(2), 213~222(2001).
 22. Gao, Y. and Wiesmann, U., "Untersuchungen zur biologischen Phosphoreliminierung," *gwf Wasser/Abwasser*, **136**(13), 3~16(1995).
 23. Termink, et al., "Recovery of biological phosphorus removal after periods of low organic loading," *Water Sci. Technol.*, **34**(1-2)(1996).
 24. Petersen, et al., "Phosphate uptake kinetics in relation to PHB under aerobic conditions," *Water Res.*, **32**, 92~100(1998).
 25. Kunst, S., "Untersuchung zur biologischen Phosphorelimination im Hinblick auf ihre abwassertechnische Nutzung," *Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover*, **77**(1991).
 26. Henze, et al., "Activated Sludge Model no.2d," *Proceedings of the IAWQ Kolekolle conference on activated sludge modelling*, **16.3-18.3**(1998).
 27. Arvin, E., "Phosphatfaellung durch biologische Phosphorentfernung," *gwf-Wasser/-Abwasser*, **126**(5), 250~256(1985).