

이귀향

(주) 세진환경 이사

서울산업대학교 석사 논문

# 2단 SBR 공정을 이용한 돈사폐수 처리에 관한 연구<3>

## 목 차

### 1. 서론

### 2. 이론적고찰

#### 1. 축산폐수, 폐기물의 현황 및 특성

- 1) 축산현황
- 2) 축산분뇨 발생량
- 3) 오염물질 발생량과 성상
- 4) 축산시설 및 관계법규
- 5) 축산폐수 처리방법

#### 2. 생물학적 질소 및 인의 제거공정

- 1) 생물학적 질소전환 및 제거
- 2) 생물학적 인제거 공정
- 3) 생물학적 질소 인 동시제거 공정

### 3. 실험장치 및 방법

### 4. 실험결과 및 고찰

1. 돈사폐수의 특성 및 주요 성분분석 결과
2. 2단 SBR 공정에서 유입부하량에 따른 유기물제거 효과
3. 2단 SBR 공정에서 유입부하량에 따른 질소 제거효과
4. 24hr/1cycle에서의 pH 및 ORP 변화

### 5. 결론

### 5) 축산 폐수 처리 방법

표 2-12 축산폐수 정화시설 및 점검항목

구분	점검 항목	
시	저장액 비확방법	누수의 발생여부, 저류조의 저류량 및 저류시간, 발효된 축산 폐수(액비)의 실패상태, 방류수의 상태
	매립처분 방법	축산폐수매립상태, 복토두께, 매립된 축산폐수의 누출여부
시	퇴비화 방법	건조정도, 통기장치의 통기량, 저장시설에서의 퇴비화정도
	토양침투 처리방법	부유물질 감소여부, 암거집수설비의 집수정도
시	실수여상 방법	실수 여상방법시설 각 부위의 스크발생여부, 침전지의 오니 침 전량, 방류수의 상태
	산화구 방법	침전지의 오니침전량, 고체, 액체의 분리 또는 회석정도, 산화 구에서의 산화정도, 방류수의 상태
설	장기폭기 방법	각 설비의 관리상태, 활성오니조의 용존산소량, 오니의 적정제 거여부, 방류수의 상태
	표준활성 오니 방법	각 설비의 관리상태, 접촉폭기조의 용존산소량, 오니의 적정 제 거여부, 방류수의 상태
설	접촉산화 방법	각 설비의 관리상태, 접촉폭기조의 용존산소량, 오니의 적정 제 거여부, 방류수의 상태
	회전원판 접촉 방법	각 설비의 관리상태, 회전원판의 생물막상태, 오니의 적정제거 여부, 방류수의 상태

표2-13. 축산폐수 처리시설

구분	점검항목
시	혐기성 소화조 유출수의 수질(생물학적 산소요구량, 부유물질량), 온도, 수소이온 농도, 유기산 농도, 축산폐수의 교반상태, 가스 발생량, 스킴상태.
	호기성 소화조 유출수의 수질(생물학적 산소요구량, 부유물질량), 공기공급상태, 용존산소량, 스킴상태.
설	활성오니조 회석수의 배율, 공기공급상태, 용존산소량, 활성오니용량(SV), 미생물 상태.
	침전조 방류수의 수질(생물학적 산소요구량, 부유물질량), 오니반송률
	소독조 잔류염소량
기기류	주요기기의 성능, 고장기기 교체여부.

	치는 이물질이 유입되지 아니하는 구조로 하여야 하며, 방출량을 설치하여야 한다.
생물학적 처리 방법	• 유입구는 분과 노(세척수 포함)를 분리할 수 있는 설비를 하여야 한다.
	• 유입량이 변동되더라도 가능수행에 지장을 받지 아니하는 구조로 설치하거나, 유입량을 일정한 수준으로 유지할 수 있는 시설을 설치 하여야 한다.
	• 부식 또는 변형이 되지 아니하는 재료를 사용하여야 한다.
	• 비닐하우스등과 같은 지붕을 설치하여 빗물의 침투를 방지할 수 있어야 한다.

### ③ 간이 축산폐수 정화조

축산폐수 배출시설 중 신고대상 시설과 허가대상시설의 의 시설에서 발생하는 축산폐수의 적절한 처리를 위하여 필요하다고 인정되는 경우에는 그 소유자 또는 점유자에게 총리령이 정하는 간이 축산폐수정화조의 설치를 시장, 군수, 구청장은 권고할 수 있는데 이 시설은 방류수의 수질이 생물화학적 산소요구량 1,500mg/L 이하인 시설과, 퇴비화방법 또는 저장액비화법에 의한 시설을 말하며, 설치기준을 보면 다음 표 2-14와 같다.

표 2-14. 간이 축산폐수 정화조

구분	구조 및 규격
퇴비화 방법	• 퇴비사는 사육시설에서 배출되는 가축의 분을 30일 이상 충분한 건조, 발효하여 퇴비화 할 수 있는 용량으로 설치하여야 한다.
	• 비닐하우스등과 같은 지붕을 설치하여 빗물의 침투를 방지할 수 있어야 한다.
	• 바닥은 방수재료로 만들거나 방수재를 사용하여 축산폐수가 지하로 스며들지 아니하도록 하여야 한다.
저장액비화 방법	• 유입구는 분과 노를 분리할 수 있는 설비를 하여야 한다.
	• 2실 이상 직렬로 접속하여야 한다.
	• 저장액비조는 사육시설에서 배출되는 축산폐수를 30일 이상 저장할 수 있는 규모로 설치하여야 한다.
	• 구조물의 천장 바닥 및 벽은 방수재료로 만들거나 방수재를 사용하여 누수되지 아니하도록 하여야 한다.
	• 밀폐식으로 하되, 내부 청소를 하거나 스킴을 제거 할 수 있도록 맨홀을 설치하여야 한다.
	• 발생가스를 배출할 수 있는 배출 장치를 갖추어야 하고, 배출장

## 2. 생물학적 질소 및 인의 제거 공정

### 1) 생물학적 질소 전환 및 제거

폐수 중의 질소는 주로 단백질 및 요소 형태의 유기성 질소와 암모니아성 질소, 아질산성 및 질산성 질소형태의 무기성 질소로 구분할 수 있다. 이들 질소화합물들이 환경중에 노출되었을 때 조건에 따라 각각 다른 형태의 화합물로 전환된다. 호기성 환경에서는, 세균이 암모니아성 질소를 아질산염과 질산염으로 산화시킨다. 그러나, 질산염 상태의 질소는 조류및 기타 수생 식물이 섭취하여 조류의 급성장으로 수계에 수화현상(Algal blooms)을 발생시키기도 한다. 질산화된 아질산성 질소 및 질산성 질소는 탈질화 미생물에 의하여 질소가스로 되어 다시 대기중으로 환원 배출된다.

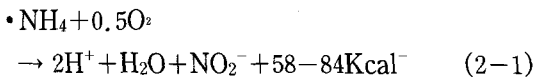
### 1) 질산화(Nitrification)

질산화는 암모니아성 질소가 두 단계를 거쳐 질산화 박테리아에 의해 산화되는데, 암모늄염이 일차로 아질산염으로, 이차로 질산염의 형태로 생물학적으로 산화되는 반응을 말한다. 생물학적 질산화과정은 독립영양 미생물과 종속영양 미생물 둘다 관여하는데, 지배적인 역할을 담당하는 세균의 속은 독립영양균(Autotrophic organism)인 Nitrosomonas와 Nitrobacter로 매우 호기적인 그람음성 비포자형성 간균이다. 둘 다 화학 독립영양균인데 Nitrosomonas는 에너지원으로서 암모니아를 이용하고 Nitor

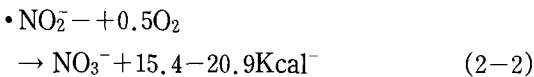
bacter는 아질산염을 에너지원으로 이용한다. 이들 세균은 유기물을 산화하여 얻는 종속영양세균(Heterotrophic organism)과는 달리 무기질소 화합물을 산화하여 성장에 필요한 에너지를 얻는 생리적 특성을 가지고 있다. 또한 질산화균의 증식속도는 BOD산화에 작용하는 종속영양 미생물의 증식속도에 비하면 1/10정도는 느린 증식속도를 가지므로 질산화 반응이 효과적으로 일어나려면, 슬러지 일령이 Nitrosomonas 증식속도의 역수보다 커야하며, 적어도 3-5일이 필요하다. 이보다 적을 경우 질산화 미생물의 washout현상이 일어나게 된다.

① 에너지 합성단계

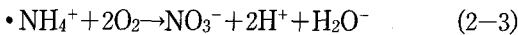
Nitrosomonas에 의한 암모니아성질소의 산화에 대한 이론적인 반응식은 다음과 같다.



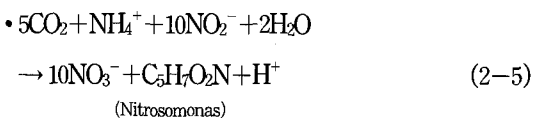
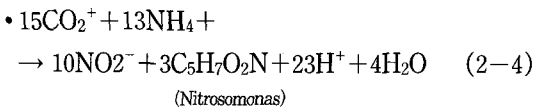
아질산염이 Nitrobacter에 의해 질산염으로 반응하는 반응식은 다음과 같다.



Nitrosomonas는 Nitrobacter보다 1mole의 질소를 산화하는데 더 많은 에너지를 얻게 되며 단위 에너지당 합성하는 세포가 일정하다고 가정하면 Nitrosomonas와 Nitrobacter에 의한 전체 산화반응은 다음과 같다.



이와같은 반응은 질산화균이 성장에 필요한 에너지를 공급하며 박테리아 세포의 성분은  $C_5H_7O_2N$ 이라면, Nitrosomonas와 Nitrobacter의 성장식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



에너지 생산에 관한 화학식(2-1), (2-2)와 세포합성에

관한 화학식 (2-4), (2-5)를 합쳐서 질산화균에 대한 종합적인 합성-산화에 관련된 증식 계수 (Yield coefficients)의 개념으로 나타내면, Nitrosomonas에 관한 실험적인 증식계수의 값은 암모니아성 질소 1g을 산화하면서 생성되는 VSS(Volatile Suspended Solid)는 0.04-0.13g으로 생성되는 세포 합성량(VSS)은 0.02-0.07g인 것으로 알려졌다.

② 질산화에 영향을 미치는 인자

질산화 과정에서 용존산소 소모량은 암모니아성질소 1mg당 4.47mg이 소요된다. 그리고 질산화를 이루기 위한 용존산소의 농도는 2mg/L이상이며, 최적 pH는 8.4 ~ 9.0이며 pH 6.6이하에서는 질산화에 큰 영향을 미치므로 충분히 알칼리도를 공급해 주어야 한다.

Nitrobacter의 최적 pH는 7.3 ~ 8.4로 알려져 있으며 암모늄이온의 존재하에서 pH 9.5이상이면 생장이 억제되며, 이런 알칼리상태에 존재하에서는 독성이 있는 아질산염의 축적이 일어나게 된다.

질산화는 온도에 의해서도 영향을 받으며, 질산화반응의 최적온도는 40℃이며, 5℃이하의 낮은 온도나 40℃이상의 높은 온도에서는 활성이 없다.

③ 활성슬러지 공법에서의 질산화를

질산화를 위한 질산화 시스템 내의 미생물중 질산화균이 차지하는 비율을 계산한 암모니아 산화율 (Qn)을 이용하여 산출가능하며 식 (2-1)과 같이 질산화율 (Rn)을 도출해 낼 수 있다.……

$Rn = Qn \cdot f$  ..... (2-6)

f=Nitrification fraction of the Mixed Liquor Solids

Rn=Nitrification rate Lb NH<sub>4</sub>N oxidized/Lb MLSS/day

현재 질산화균의 분포비율을 측정하는 특수한 분석기술은 아직 없지만 f값은 독립영양균과 종속영양균의 세포 생성량으로 식 (2-2)과 같이 계산할 수 있다.

$f = Mn / (Mn + Mc)$  ..... (2-7)

Mn=Nitroifiers grown through oxidation of Ammonia

Mc=Heterotropic grown through oxidation of organic varbou

Mn과 Mc는 (2-6)과 (2-7)로 계산할 수 있다.

$$Mn = Yn(N0 - N1) \dots\dots\dots (2-8)$$

No = TKN in the influent, mg/L

$$Mc = Yb(S0 - S1) \dots\dots\dots (2-9)$$

S0 = Carbon (BOD or COD) in the influent, mg/L

S1 = Carbon (BOD or COD) in the Effluent, mg/L e Yb

= Net yield of VSS of Heterotrophic per unit of Carbon (BOD or COD) removed

YN = Orgnism yield coefficient, kg Nitrosomonas grown (VSS) per Kg

NH<sub>4</sub>-N removed 처리수의 BOD와 암모니아는 무시한다는 가정하에서 식(2-7)을 유입수 BOD<sub>5</sub>/TKN의 비로서 식(2-10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = \frac{1}{\left(\frac{S_0}{N_0}\right) \cdot \left(\frac{YB}{YN}\right) + 1} \dots\dots\dots (2-10)$$

Table 2-15는 식 (2-10)을 이용하여 질산화균의 분포비를 계산하여 나타낸 것인데 이때의 Yn의 값은 0.15, Yb의 값은 0.55의 조건에서였다. 대부분의 분리된 질산화 시스템에서는 BOD<sub>5</sub>/TKN의 비가 1.0보다크고 3.0보다는 작다. 그러므로 분리된 질산화 시스템에서도 균의 분포비는 상대적으로 작은 것이 통례이다.

표 2-15 Relationship between Nitrifier Fraction and the BOD<sub>5</sub>/TKN Ratio

BOD <sub>5</sub> /TKN ratio	Nitrifier fraction	BOD <sub>5</sub> /TKN ratio	Nitrifier fraction
0.5	0.35	5	0.054
1	0.21	6	0.043
2	0.12	7	0.037
3	0.038	8	0.033
4	0.064	9	0.029

세포생성량을 추정하면 질산화균의 분포비는 8%보다 크고 20%보다는 작다.

표 2-16에서는 BOD<sub>5</sub>/TKN의 비가 질산화균의 분포에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 1940년대에 Sawyer에 의하여 BOD/NH<sub>3</sub>의 비가 각종 활성슬러지 공법에서 질산화 능력과 높은 상관성을 나타내는 것으로 연구 보고 하였다.<sup>5)</sup>

(2) 탈질산화 (Denitrification)

탈질화는 질산화 과정에서 생성된 질산기나 아질산기를 전자수용체로 사용하는 미생물에 의해 질소가스로 환원하는 과정을 의미한다.

전자전달계의 NADH에 의한 산화과정에서 전자수용체로 산소외에 Nitrate, Nitrite, Sulfate 및 Ferric ion 등을 이용하기도 한다. 결합된 산소를 이용하는 것을 혐기호흡(Anaerobic respiration)이라고 하며, 이러한 환경을 보통 무산소(Anoxic)상태라 부른다.

Nitrate를 Nitrite로 환원시키는데 필요한 Reduction potential이 +0.4V인데 반해 O<sub>2</sub>의 Reduction potential은 +0.8V로 Nitrate보다 O<sub>2</sub>에 의한 산화력이 강하기때문에 용존산소가 충분할 경우에 미생물에 의한 탈질, 즉 Nitrate의 환원은 크게 저해를 받는다.

탈질화균에는 Pseudomonas, Micrococcus, Archrobacter, Bacillus 등과 같은 종이 있으며 이 미생물들은 임의성 Facultative 중속영양 미생물이므로 용존산소가 존재할 때에는 이를 전자수용체로 이용하기 때문에 탈질화는 잘 일어나지 않는다.

① 생화학적 관계

탈질화 과정은 2단계를 거치는데, 첫단계가 질산성질소에서 아질산성질소로의 변화이고, 두번째 단계가 질소가스까지 두개의 중간생성물을 거쳐 일어난다. 보통 이 두단계를 Nitrate dissimilation 또는 respiration이라 하는데, 미생물(Micrococcus, Pseudomonas, Denitrobacillus, Spirillum, Bacillus, Achromobacter)들은 무산소 조건하에서 최종 전자수용체로서 질산성 질소를 사용한다. 한편, 질산화질소를 암모니아까지 환원시키는 전 과정을 Nitrate assimilation이라고 하는데, 여기에 관여하는 미생물은 Neurospora, Achromobacter, Aspergills, Lactobacillus, Escheichiacoki, Azoto bacter가 있다.

② 에너지 합성관계

산소를 마지막 전자수용체로 이용하는 것은 질산염을

이용하는 것보다 에너지측면에서 볼때에 훨씬 유용하다. 한편 산소는 질산성 질소의 환원효소의 형성을 방해하기 때문에 무산소 조건하에서 질산성질소 또는 아질산성 질소를 이용하여 탈질화를 한다.

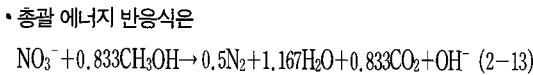
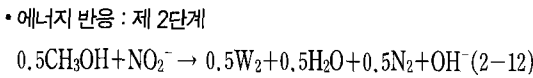
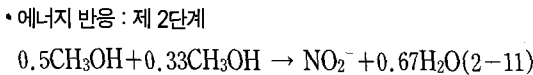
Table 2-16은 산소와 질산성질소를 전자수용체로 사용할 경우, Glucose 1 mole당 에너지 생산량을 나타낸 것인데 산소에 대한 방출 자유에너지가 산화질소보다 더 크다. 탈질화 반응에서 전자공여체 기질(electron donor substrate)을 필요로 하는데 기질의 선택이 실제 system 운영에 있어서 경제성을 좌우하게 된다. 현재에 사용되는 기질로는 외부탄소의 공급, 유기폐수에서의 유기탄소성분, 박테리아에 저장된 탄소원 등이 있다.

표 2-16 Comparison of Energy Yields of Nitrate Dissimilation vs Oxygen Respiration for Glucose

Reaction	Energy yield per mole glucoss Kcal
Nitrate dissimilation $5\text{CH}_2\text{O} + 24\text{KNO}_3 \rightarrow 30\text{CO}_2 + 24\text{KOH} + 12\text{N}_2$	570
Oxygen respiration $\text{CH}_2\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	686

표에서 보는바와 같이 산소를 이용할 경우 더 많은 에너지가 발생하게 되므로 유리산소가 있을경우 박테리아는 이를 이용하므로 탈질산화 처리시에는 반드시 질산염을 전자수용체로 하기 위하여 무산소 상태를 유지하여야 한다.

메탄올을 탄소원으로 사용할 때의 에너지 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



실제 에너지로서 필요한 메탄올의 25-30%가 합성반응에서 소요된다. 탈질하여야 하는 생물학적처리 폐수중에는 아질산염과 용존 산소가 다소 들어있다. 질산염, 아질산염, 용존산소가 존재하는 경우에는 이론 Methanol의

요구량과 biomass생성량을 다음과 같은 실험식을 이용하여 계산할 수 있다.

•  $C_m = 2.47\text{NO}_3^- - N + 1.53\text{NO}_2^- + N + 0.87\text{DO} \quad (2-14)$

•  $C_b = 0.53\text{NO}_3^- - N + 0.32\text{NO}_2^- - N + 0.19\text{DO} \quad (2-15)$

여기서  $C_m$  = 요구된 Methanol의 양, mg/l

$\text{NO}_3^-$  = 요구된 질산성 질소의 농도, mg/l

$\text{NO}_2^-$  = 요구된 아질산성 질소의 농도, mg/l

$\text{DO}$  = 제거된 용존 산소의 농도, mg/l

$C_b$  = Biomass생산량, mg/l

최근의 연구는 내생 호흡과 생체수의 유기탄소원에 대해서 활발히 진행되고 있다. 이러한 탈질화 반응은 엄격한 혐기성 조건보다 무산소 조건에서 일어나는데, 산소농도가 0.5mg/l이하 조건의 산화질소의 존재하에서 일어난다. 탈질화 반응에서 무산소 조건(Anoxic)은 근본적인 생화학적 단계는 혐기성이 아니라, 단지 호기성 생화학적 단계를 약간 수정한 형태로 거치면서 산소부재의 환경조건을 말한다고 했다.

### ③ 알칼리도와 pH관계

Table 2-17은 질산성 혹은 아질산성 질소가 질소가스로 환원될때 산화질소 mg당 3.57mg의 알칼리도(as  $\text{CaCO}_3$ )가 생성되는 것을 보여준다. 그러나 실험상에서는 2.95 - 2.89mg정도의 알칼리도가 생성된다고 한다. 따라서 질산화와 탈질화가 일어나는 곳에서는 질산화에서 소모된 알칼리도가 탈질화 과정에서 소량생성되고, pH도 증가한다.

표 2-17 Relationships for Nitrate Dissimilation and Growth in Denitrification Reactions

Reaction	Equation
Nitrogen dissimilation Nitrate to nitrite	$\text{NO}_3^- + 0.33\text{CH}_3\text{OH} = \text{NO}_2^- + 0.33\text{H}_2\text{O} + 0.33\text{HCO}_2^-$
Nitrite to nitrogen gas	$\text{NO}_2^- + 0.5\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{HCO}_2^- = 0.5\text{N}_2 + \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
Nitrate to nitrogen gas	$\text{NO}_3^- + 0.833\text{CH}_3\text{OH} + 0.167\text{HCO}_2^- = 0.5\text{N}_2 + 1.33\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_2^-$
Synthesis - denitrifiers	$14\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3 = 3\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{HCO}_2^-$