

工學博士 學位論文

제올라이트를 함유한 PE 담체의 水處理 및
VOCs 處理工程에의 應用 研究

이 論文을 提出함



2004年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

金 炳 彩

金炳彩의 工學博士 學位論文을 認准함

2003年 12月 日

主	審	理學博士	朴	淸	吉
副	審	工學博士	呂	碩	峻
委	員	工學博士	姜	壬	錫
委	員	工學博士	嚴	泰	奎
委	員	工學博士	李	濟	根



<제 목 차 례>

제목차례	i
표 차 례	iv
그림차례	v
Abstract	x
제 1 장 서 론	1
제 2 장 문헌고찰	5
2.1 미생물 부착용 담체 특성	5
2.1.1 담체의 표면 거칠기	5
2.1.2 담체의 공극	5
2.1.3 담체의 화학적 성질	6
2.2 수처리에서 생물막 형성 및 특성	6
2.2.1 미생물 부착 및 생물막 형성 원리	6
2.2.2 생물막의 형태	7
2.2.3 생물막의 물리화학적 성질	9
2.2.4 생물막의 원소 조성	10
2.2.5 생물막을 구성하고 있는 미생물	12
2.2.6 미생물 부착과 생물막 형성에 영향을 주는 요소	13
2.2.7 미생물 부착 메카니즘	15
2.3 생물막 공법	21
2.3.1 유기물 제거 원리	21
2.3.2 생물학적 질소제거	23
2.3.3 생물학적 인 제거	25
2.4 연속 회분식반응기(SBR)에 의한 영양염류 제거공정	27
2.4.1 Fill Phase	29
2.4.2 Reaction Phase	31

2.4.3 Settling Phase	32
2.4.4 Decanting Phase	32
2.5 생물학적 중수 처리	33
2.5.1 중수도 정의	33
2.5.2 중수 용도별 수질기준	33
2.5.3 중수처리 공정	34
2.6 생물학적 VOCs 제거 기술	36
2.6.1 VOCs 처리기술의 종류	36
2.6.2 VOCs 처리기술 비교	37
2.6.3 생물학적 VOCs 처리기술	39
제 3 장 제올라이트를 함유한 PE 담체의	
물리화학적 특성 연구	48
3.1 서 론	48
3.2 제조원리 및 방법	50
3.2.1 미생물 담체 제조	50
3.2.2 담체의 물리화학적 특성	55
3.2.3 미생물 부착특성	56
3.3 결과 및 고찰	60
3.3.1 물리화학적 특성	60
3.3.2 미생물 부착 특성	69
3.4 결과요약	89
제 4 장 제올라이트가 함유된 PE 담체를 이용한 수처리 적용	91
4.1 서 론	91
4.2 중수처리 시스템에서의 제올라이트를 함유한 PE 담체의 적용연구 ..	93
4.2.1 실험장치 및 방법	93
4.2.2 결과 및 고찰	99
4.2.3 결과 요약	120
4.3 제올라이트가 함유된 PE 담체를 이용한 폐수처리 공정에서의	
적용 연구	122

4.3.1. 실험장치 및 방법	122
4.3.2 결과 및 고찰	125
4.3.3 결과 요약	141
제 5 장 제올라이트를 함유한 PE 담체를 이용한 가스상 VOCs 제거공법에 적용	143
5.1 서론	143
5.2 실험장치 및 방법	145
5.2.1 실험장치	145
5.2.2 실험방법	145
5.3. 결과 및 고찰	148
5.3.1 유입농도 변화에 따른 제거특성	148
5.3.2 EBCT 변화에 따른 제거특성	152
5.3.3 유입농도 및 EBCT 변화에 따른 압력강하변화 특성	157
5.4. 결과요약	161
제 6 장 결 론	163
참고문헌	165

<표 차례>

Table 2-1 Reported biofilm thickness and biofilm dry density	10
Table 2-2 Reported composition of biofilms as compared with suspended biomass	12
Table 2-3 Comparison of microorganisms appeared biofilm and activated sludge	13
Table 2-4 Variables affecting the attachment of microorganisms by solid surface	14
Table 2-5 Standard of water quality according to use for various purposes	33
Table 2-6 Comparison of waste gas control technologies	38
Table 2-7 Summary of important properties of common media materials	45
Table 3-1 X-Ray Fluorescence analysis results of natural zeolite	53
Table 3-2 Description of support carrier	54
Table 3-3 Characteristics of artificial wastewater used in this study	59
Table 3-4 Physical characteristics of each media made from this study	63
Table 3-5 Contact angle and surface roughness of each media made from this study	68
Table 4-1 Characteristics of influent water used in this study	97
Table 4-2 Standard of reused water quality	98
Table 4-3 Analytical item and methods (Standard method 20th, 1998)	98
Table 4-4 Characteristics of artificial water used	124
Table 5-1 Composition of nutrient solution	147
Table 5-2 Analytical condition of gas chromatography	147

<그림차례>

Fig. 2-1 Characteristic progression of biofilm accumulation with time.	8
Fig. 2-2 Schematic diagram of base and surface film.	8
Fig. 2-3 Different compartments in a biofilm, including a gram- negative (left) and a gram-positive micro-organism(right). CY- cytoplasm; CM-cytoplasmic membrane; M-murein; OM-outer membrane; LPS-lipoploysaccharide; C- capsule; LTA- lipoteichoic acid.	11
Fig. 2-4 Contact angle equilibrium on a smooth, homogeneous and rigid surfaces.	17
Fig. 2-5 Wetness of rough surface.	17
Fig. 2-6 Schematic diagram of organic matters removal in surface of water film and biofilm.	22
Fig. 2-7 Schematic diagram of dissolved organic matters removal in biofilm.	22
Fig. 2-8 Nitrogen transformation in biological treatment processes	25
Fig. 2-9 Biochemical model of phosphorus and organic material under anaerobic and aerobic conditions(Grady et al., 1999).	26
Fig. 2-10 Typical operating strategy of sequencing batch reactor.	28
Fig. 2-11 Rapid filtration + AC tower process.	34
Fig. 2-12 Micro filter + AC tower process.	35
Fig. 2-13 Micro filter + Disinfection tank process.	35
Fig. 2-14 Membrane filtration process.	35
Fig. 2-15 Schematic diagram for waste gas treatment in biofiltration.	40
Fig. 2-16 Schematic diagrams of above-ground closed biofilter.	41
Fig. 2-17 Schematic diagrams of below-ground open biofilter.	42
Fig. 2-18 Schematic diagram of biological trickling filter.	42
Fig. 2-19 Schematic diagram of bioscrubber.	43
Fig. 3-1 Zeolite containing PE media manufacturing process.	52
Fig. 3-2 Photographs of zeolite containing PE media.	53
Fig. 3-3 The schematic diagram of reactor for biofilm formation experiment.	59
Fig. 3-4 SEM images of support carrier((a):Media-1, (b):Media-2, (c):Media-3, (d):Media-4, ×1000).	64

Fig. 3-5 SEM image and EDX analysis result of Media-1.	65
Fig. 3-6 SEM image and EDX analysis result of Media-2.	66
Fig. 3-7 SEM image and EDX analysis result of Media-3.	67
Fig. 3-8 Effect of substrate concentration on the microbial attachment with operating time(MLSS: 5000mg/L, support carrier: Media-2).	73
Fig. 3-9 Effect of initial pH on the microbial attachment with operating time (MLSS: 5000mg/L, support carrier: Media-2).	74
Fig. 3-10 Effect of activated sludge concentration on the microbial attachment with operating time (support carrier: Media-2).	75
Fig. 3-11 Effect of substrate concentration on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; support carrier: Media-3).	76
Fig. 3-12 Effect of support carrier on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 6,000mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m ³ · day). ...	78
Fig. 3-13 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m ³ · day).	79
Fig. 3-14 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m ³ · day).	82
Fig. 3-15 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m ³ · day).	83
Fig. 3-16 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 1.0kg COD/m ³ · day).	84
Fig. 3-17 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-1 support media.	85
Fig. 3-18 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-2 support media.	86
Fig. 3-19 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-3 support media.	87
Fig. 3-20 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-4 support media.	88

Fig. 4-1 Schematic diagram of media-biofiltration reactor.	94
Fig. 4-2 Schematic diagram of commercial reuse water system.	95
Fig. 4-3 SEM images of microorganism attached on the surface of the PE media contained zeolite.	100
Fig. 4-4 Variation of the attachment of activated sludge with operating days (initial MLSS: 3500mg/L).	101
Fig. 4-5 Variation of influent and effluent COD during operation (internal recycle ratio: 4Q).	104
Fig. 4-6 Relationship of COD removal rate to organic loading rate under varied HRT (internal recycle ratio: 4Q).	104
Fig. 4-7 Variation of influent and effluent SCOD during operation (internal recycle ratio: 4Q).	105
Fig. 4-8 Relationship of SCOD removal rate to SCOD loading rate under varied HRT(internal recycle ratio: 4Q).	105
Fig. 4-9 Variation of influent and effluent $\text{NH}_4^+\text{-N}$ during operation (internal recycle ratio: 4Q).	107
Fig. 4-10 Relationship of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ loading rate under varied HRT(internal recycle ratio: 4Q).	107
Fig. 4-11 Variation of influent and effluent SS during operation (internal recycle ratio: 4Q).	110
Fig. 4-12 Relationship of SS removal rate to SS loading rate under varied HRT (internal recycle ratio: 4Q).	110
Fig. 4-13 Variation of influent and effluent turbidity during operation (internal recycle ratio: 4Q).	111
Fig. 4-14 Variation of removal efficiency with HRT (internal recycle ratio: 4Q).	111
Fig. 4-15 Relationship of COD removal rate to organic loading rate under varied internal recycle ratio (HRT: 2hr).	114
Fig. 4-16 Relationship of SCOD removal rate to organic loading rate under varied internal recycle ratio (HRT: 2hr).	114
Fig. 4-17 Relationship of SS removal rate to SS loading rate under varied internal recycle ratio(HRT: 2hr).	115

Fig. 4-18 Variation of influent and effluent turbidity during operation (HRT: 2hr).	115
Fig. 4-19 Variation of removal efficiency with internal recycle ratio (HRT: 2hr).	116
Fig. 4-20 Variation of influent and effluent COD concentration during operation.	118
Fig. 4-21 Variation of influent and effluent SS concentration during operation.	119
Fig. 4-22 Variation of influent and effluent turbidity during operation.	119
Fig. 4-23 Schematic diagram of SBR.	123
Fig. 4-24 Operating conditions for SBR.	124
Fig. 4-25 Variation of DO with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].	127
Fig. 4-26 Variation of pH with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].	128
Fig. 4-27 Effect of operating types on COD removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].	130
Fig. 4-28 Variation of COD with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].	131
Fig. 4-29 Influence of operating types on NH_4^+ -N removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].	134
Fig. 4-30 Variation of NH_4^+ -N with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].	135
Fig. 4-31 Influence of operating types on T-N removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)]	136
Fig. 4-32 Influence of operating type on NO_3^- -N concentration [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].	136

Fig. 4-33 Variation of T-N with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680)]	137
Fig. 4-34 Influence of operating types on T-P removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].	139
Fig. 4-35 Variation of T-P with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].	140
Fig. 5-1 Schematic diagram of biotrickling filter.	146
Fig. 5-2 Removal efficiency of toluene at the exit of the biotrickling filter vs. toluene inlet concentration (EBCT 1min).	149
Fig. 5-3 The elimination capacities of toluene as a function of influent loading rate (EBCT 1min).	149
Fig. 5-4 Variation of toluene removal efficiency as a function of bed height under different influent concentration (EBCT 1min).	151
Fig. 5-5 Variation of toluene concentration as a function of bed height under different influent concentration (EBCT 1min).	151
Fig. 5-6 Effect of residence time on the toluene removal efficiency.	153
Fig. 5-7 Relation of influent loading rate to elimination capacity under various EBCT (toluene concentration: 200ppmv).	155
Fig. 5-8 Relation of influent loading rate to elimination capacity under various EBCT (toluene concentration: 400ppmv).	155
Fig. 5-9 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBCT (toluene concentration : 200ppmv).	156
Fig. 5-10 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBCT (toluene concentration : 400ppmv).	156
Fig. 5-11 Evolution of the removal efficiency and the pressure drop in the biotrickling filter vs. time	158
Fig. 5-12 SEM images of microorganism attached media before backwash(A) and microorganism attached media after backwash(B) which taken from biotrickling filter.	159
Fig. 5-13 Variation of pressure drop as a function of concentration under different EBCT.	160

A study on the practical application of zeolite contained PE media to water and VOCs treatment processes

Pyung-Tchai Kim

*Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Biological treatment process is widely used to remove organic compounds and nutrients in wastewater as well as some air contaminants such as volatile organic compounds (VOCs) and malodorous compounds in gaseous streams. Suspended-growth systems for the microbial process have been successfully used to treat various wastewaters. However, they are not always suitable for a small-scale wastewater treatment plant due to their big land requirement, high running cost and operational complexity, and for wastewater having a highly fluctuating water temperature and organic loading. In contrast, the alternative to suspended-growth process is to place fixed media in the reactor that is called an attached-growth system. The attached-growth processes are not washed out of the reactor with the liquid, so very high sludge age and concentrations of microorganisms can be achieved in these reactors. Therefore, they can be a compact process due to the availability of biofilm media with high specific surface area.

The biofilm system as an attached-growth system has been successfully applied to both the wastewater treatment processes, such as biological aerated filters, rotating biological contactor, fluidized bed reactors, moving-bed reactors, and biofilter or biotrickling filter reactors for VOCs treatment. However, the operational efficiency of the biofilm system is very

affected by the characteristics of packing media because the media affects the characteristics of cell immobilization, the detachment of biofilm, and the clogging on the surface. Therefore, there is a need to manufacture the media for preventing these problems.

The objectives of this study are to make zeolite-containing PE media for improving cell immobilization, reducing biofilm detachment, and preventing from clogging to apply into the wastewater and gaseous VOCs treatment processes. In order to evaluate the stability of zeolite-containing PE media, the removal characteristics of pollutants in wastewater and wastewater effluent for water reclamation and reuse system are investigated by using SBR packed with the media. In addition, the removal characteristics of toluene in air are also investigated by using biotrickling filter system packed with the media.

The PE media used as a packing material in both the sequency batch reactor (SBR) and the biotrickling filter has a diameter of 2.52 cm, the height of 2.3 cm, the surface area of 74.93 cm^2 , and the weight of about 1.20 g/cm^3 . The specific area and void fraction of the PE media in the reactor were $5.0 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ and $0.77\sim 0.82$, respectively. The compressive strength of the media was fairly high at $250 \text{ kg}/\text{cm}^2$. The initial rate of cell attachment on the PE media was relatively faster than that on the other commercially available media. In addition, the initial rate of cell immobilization rate was significantly affected by the surface characteristics of the PE media. Also the cell immobilization rate had a maximum at neutral pH range.

When treating wastewater by sequencing batch reactor (ID 150mm×H 230 mm, acryl) packed with 40 % of PE media, COD removal efficiency shows very high at above $92\sim 97 \%$ regardless of the changes in operating conditions. And removal efficiencies of nitrogen and phosphorus are 80% and 81% , respectively.

When applying the PE media into the water reclamation and reuse plant(capacity of 300m³/day) operated commercially, the biofiltration system was very efficient for the removal of organic matters and turbidity, as consistently maintaining the COD of 3 mg/l and turbidity of 1.0 NTU.

The biotrickling filter system (ID 400mm×H 1600mm, stainless steel) packed with the media to remove toluene in air showed above 98 % of removal efficiency with for inlet concentration of 200 ppmv, and about 82 % with inlet concentration of 530 ppmv at EBCT of 1.0 min. When EBCT increased from 1 min to 2 min at inlet concentration of 200 ppmv, the removal efficiency is also increased from 96 % to 98 %. When increasing EBCT from 1 min to 2 min at 300 ppmv and 400 ppmv, the removal efficiency of toluene increased from 92 % to 96 % and 85 % to 92 %, respectively.

제 1 장 서 론

급속한 산업 발달과 생활수준의 향상 등으로 다양한 종류의 환경오염물질들이 발생한다. 대부분의 환경오염물질들은 처리공정을 거친 후에도 심각한 2차, 3차 오염원이 발생하는 경우가 많다. 그러므로 환경오염물질은 2차, 3차 오염물질을 유발하는 단순한 물리·화학적 처리공법에서 환경친화적이며, 안정적인 처리가 가능한 생물학적 처리에 대한 연구가 절실히 필요하다.

생물학적 처리공법은 수처리 및 대기오염물질 처리공정 모두 적용할 수 있다. 현재 수처리 분야에 적용되고 있는 생물학적 처리공법으로는 하·폐수내 유기물 제거를 위해 사용되는 부유성 미생물을 이용한 활성슬러지법과 호소나 하천의 부영양화를 초래하는 영양염류를 제거하는 부유성 미생물을 이용한 생물학적 처리법이 있다. 하지만 부유성 미생물을 이용한 생물학적 처리공법은 유기물 부하량이 높고 C/N 비가 높은 유입수에 적합하며, 수온과 유입수질의 부하변동에 매우 민감한 단점이 있다. 또한 유입원수의 유기물 농도가 매우 낮은(일반적으로 200-300mg/l) 폐수의 경우, 부유성 미생물에 의한 유기물, 질소, 인 제거면에서 높은 처리효율을 기대하기는 어려운 실정이다.

그러므로 최근에는 반응조 내부에 미생물 부착용 담체(media)를 주입하여 담체 표면에 생물막을 형성시킴으로써 미생물 접촉시간을 증가할 수 있고 폐슬러지 발생량을 감소시키며, 소요 부지면적을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 미생물 담체 표면에 안정적으로 부착된 미생물에 의해 높은 처리효율과 유입원수의 부하변동에 강한 생물막 공법이 개발되고 있다. 특히 생물막 공법은 온도, pH, 충격 부하 및 난분해성 물질에도 강하고 슬러지 벌킹 현상에 의한 슬러지 부상 현상 등이 없어 운전관리가 용이하며, 단위체적당 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있어 처리효율이 높은 장점을 가지고 있다. 따라서 담체를 이용한 생물막 공법에 관한 연구가 현재 다양한 측면에서 활발히 진행되고 있다. 그러나 미생물이 고체나 담체표면에서 생물막을 형성하는 것은 자연에서 일반적으로 관찰할 수 있는 현상이지만 고정화가 일어나는 담체 내부와 담체 사이의 물리화학적 구조와 성질, 그에 따른 미생물 상호작용이 복잡하기 때문에 담체에 미생물이 부착

되고 생물막이 축적되는 생물고정화(bioimmobilization)의 세부과정은 잘 알려지지 않고 있다. 또한 생물막 공정에서는 사용되는 담체의 종류, 형상 및 물리적, 화학적 성질에 따라 생물막 형성 및 폐수 처리효율이 크게 좌우되므로 미생물이 잘 부착되는 담체를 선정하기 위한 기준도 필요하다. 따라서 미생물의 특성에 맞게 담체 재질 및 형태를 선택하는 것이 필요하며 적절한 부착 미생물 양을 유지하면서 담체에 적당한 최적의 조건으로 운전하는 것이 담체를 실제 공정에 적용하는데 있어 가장 중요하다. 하지만 담체 표면의 미생물 부착 특성과 생물막 형성 메카니즘 등이 아직 정확히 규명되지 못하고 있으며, 미생물 부착용 담체도 다양한 종류의 담체가 개발되고 있으나 아직 안정적인 수처리 효율을 가지는 담체는 없는 실정이다. 그러므로 이러한 문제점을 해결할 수 있는 미생물 담체 제조에 관한 연구가 필요하다.

대기분야에서의 생물학적 처리공법은 대부분 악취성분 및 휘발성유기물질(Volatile Organic Compounds, VOCs) 처리에 적용되고 있다. 특히 대기 중에서 질소산화물과의 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN(Peroxyacetyl nitrate)류 등의 생성시켜 그 물질자체의 독성과 발암성에 의해 동·식물뿐만 아니라 인간의 건강에도 많은 악영향을 초래하는 VOCs 처리에 대한 연구가 증가하고 있다.

현재 연구되고 있는 VOCs 처리방법은 응축법, 흡착법, 연소법 등의 물리화학적 처리방법과 생물학적 처리방법이 있다. 물리화학적 처리법은 제거효율은 높지만 시설비 및 운전비가 많이 소모되며, 2차 오염물질을 생성하고 운전상의 문제점과 아울러 저농도 고유량의 VOCs 처리시 비경제적인 단점이 있다. 이에 반해 생물학적 처리법은 설치비 및 운전비가 저렴하고 미생물을 이용하여 VOCs 물질을 산화·분해 처리하기 때문에 2차 오염물질의 생성 우려가 없다. 특히 저농도 고유량의 VOCs 처리에 대해 타 공법에 비해 훨씬 경제적이며 효과적인 방법으로 평가되고 있다.

생물학적으로 VOCs를 처리하는 방법으로는 biofilter, bioscrubber, biotrickling filter가 있다. Biofilter는 현재 가장 많이 사용되는 처리방법이지만 역세척(backwash)이 불가능하여 잦은 매디아 공급 폐쇄현상이 일어나고 유입되는 산성가스에 의해 미생물의 활성을 저하시키는 피독현상이 일어나 제거효율

을 낮추는 단점이 있다. Bioscrubber는 VOCs 처리에 높은 제거효율을 가지지 못하며 전처리 공법으로 인식되고 있다. 반면에 biotrickling filter는 미생물의 성장조건 조절이 쉽고 반응부산물의 축적을 막을 수 있으며 반응기 내부에 미생물들이 고농도로 자랄 수 있어 반응기 부피당 처리효율이 커지는 장점이 있다. 그리고 역세척이 가능하고 pH를 조절할 수 있어 biofilter에서 문제가 되는 압력강하 및 피독 현상을 적절히 제어할 수 있다. 그러므로 biotrickling filter가 적용성과 경제성면에서 적절한 공법이라고 평가되고 있다.

하지만 biotrickling filter는 사용되는 미생물 부착용 media에 의해 운전 및 처리효율에 많은 영향을 받는다. 매디아의 크기가 작고 비표면적이 큰 경우에는 주기적으로 역세척을 해야 하며 ceramic 또는 metal 재질의 매디아의 경우 역세척시 많은 유량이 필요하다. 또한 플라스틱 매디아의 경우 표면이 매끄럽기 때문에 역세척시 미생물이 과도하게 탈리되어 역세척후 처리효율이 떨어지는 단점이 있다. 그러므로 미생물의 부착 및 증식이 쉽고 역세척시 과도한 미생물 탈리 현상을 방지할 수 있는 적합한 매디아 제조에 관한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 고효율의 안정적인 운전이 가능하고 수처리 뿐만 아니라 가스상 VOC(toluene) 처리용 담체로 활용될 수 있는 제올라이트를 함유한 PE 담체를 제조하고자 한다. 제올라이트는 우수한 이온교환능을 가지고 있으며, 흡착 및 분자체 특성, 촉매특성, 탈수 및 재흡수 특성이 다른 물질에 비해 월등히 높은 환경 친화적인 물질로서, 현재 토양개량, 축산폐기물 처리, 폐수처리, 건조제, 약취제거, 오일흡수제등 산업적으로 여러 분야에 적용되고 있다 (Breck, 1974; Ouki, 1994). 그러나 생물학적 처리시스템에서 담체로 사용되고 있는 제올라이트는 대부분 자연석이나 분말형태로 취급되어 회수가 용이하지 않은 문제점이 있어 실제 처리장에 적용되지 못하고 있다. 최근에는 bead형 및 세라믹 담체 제조에 대한 연구가 진행되고 있으나 이 또한 대량 생산의 어려움과 제조상의 어려움이 있고 역세 등에 의한 마모 현상으로 인해 담체 교체주기가 짧아지는 단점과 역세시 세라믹 담체의 높은 비중으로 인해 역세수량이 증가하는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 제올라이트를 PE와 혼합하여 재조가 용이하고 반영구적이며, 취급이 용이할 뿐만 아니라 미생물의 부착특성이 우수한 제올

라이트의 특성을 최대한 얻을 수 있는 미생물 담체를 제조하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트가 함유된 PE 담체를 제조하고, 본 담체의 물리·화학적 특성 및 폐수의 성상에 따른 미생물 초기 부착특성과 생물막 성장 특성을 비교·분석하고자 하였다. 또한 제조된 본 담체의 수처리 시스템에서의 적용가능성을 평가하고자 먼저, 본 담체를 사용한 생물막 공법을 중수처리시스템에 적용하여 저농도의 유기물, SS 및 탁도의 제거특성을 파악하고 본 담체가 충전된 연속회분식 반응기를 이용하여 하·폐수내 유기물, 질소 및 인 제거 특성을 살펴보고자 하였다. 그리고 본 제올라이트를 함유한 PE 담체로 충전된 biotrickling filter를 사용하여 가스상 톨루엔 제거 특성을 살펴보고 이러한 연구결과를 통해 본 담체를 이용한 생물학적 처리공정에 의한 가스상 VOCs 처리 및 적용 가능성도 평가해보고자 하였다. 이러한 연구결과를 토대로 하여 생물막 공법을 이용하는 모든 분야에 본 제올라이트를 함유한 PE 담체를 활용함으로써 기존 담체를 이용한 공법들의 문제점 개선 및 처리 효율성을 증대하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

제 2 장 문헌고찰

2.1 미생물 부착용 담체 특성

미생물 부착용 담체 설계시 담체의 유형, 크기 및 형태가 미생물 체류 특성과 폐수처리 성능에 영향을 미친다(Young and Dahab, 1983). 또한 충전 담체의 크기, 공극율, 담체의 유형 및 충전 담체의 표면적과 생물막 반응기의 성능은 큰 상관관계가 있다(Anderson *et al.*, 1994). 그러나 Albaganic(1990)은 혐기성 고효율 반응기에서 미생물 체류 특성을 지배하는 요소에 대한 연구 결과 충전 담체가 처리효율에 중요한 영향을 준다고 보고하였다.

2.1.1 담체의 표면 거칠기

담체의 표면 거칠기가 초기 생물막 형성에 큰 영향을 미치며 일반적으로 거친 표면에서의 부착량은 매끄러운 표면에서의 부착량 보다 크다고 알려져 있다. 매끄러운 표면에 비해 거친 표면에서의 미생물 부착속도가 빠른 것은 두 가지 이유가 있다. 첫 번째는 표면을 거칠게 하면 부착에 이용되는 표면적이 넓어지고 두 번째는 거친 표면의 틈은 미생물이 매끄러운 표면에 부착될 때에 비해서 전 단력에 보호될 수 있는 피난처를 제공한다는 것이다(Baker, 1984). Costerton 등(1978)은 미생물이 분비하는 세포외 다당류인 glycocalyx가 미생물 부착에 영향을 주는데 glycocalyx가 매끄러운 표면보다 거친 표면에 더 쉽게 부착되기 때문에 미생물이 잘 부착된다고 하였다.

2.1.2 담체의 공극

Huysman 등(1983)과 Murry와 Van der Berg(1981)는 고정층 반응기의 초기 생물막 형성과 발달에 대해 여러 가지 다공성 또는 비다공성 담체에 대한 연구에서 비다공성 담체에서의 생물막 발달은 주로 물질의 표면에 있는 갈라진 틈에서 일어나며, 다공성 담체에서는 주로 공극의 크기와 공극율의 정도에 영향을 받는다는 것을 확인하였다. Murrys 등(1981)은 공극 지름이 미생물 크기보다 1~5배 클 때 미생물 축적이 최적으로 된다고 하였으며, macro pore를 가지고

있는 다공성 물질이 다량의 biomass를 함유할 수 있고 적절한 확산 경로의 길이 (length of diffusion path)로 인해 생물막 성장에 제한을 주지 않기 때문이라고 하였다.

2.1.3 담체의 화학적 성질

Kida 등(1992)은 혐기성 유동층 반응기(AFBR: anaerobic fluidized bed reactor)에서 메탄발효를 한 결과 대체로 음으로 하전된 담체보다 양으로 하전된 담체에 미생물이 많이 부착되었으며, 양으로 하전된 cristobalite가 최적 담체였으며, 음으로 하전된 zeolite가 두 번째로 우수한 담체였다고 보고하였다. Eldin 등(1996)은 molybdenum이 피복된 7가지 종류의 stainless steel과 type 304 steel을 아라비아만의 해수에 넣어서 미생물 부착 실험을 행하였는데 12~15일 내에 생물막이 형성되었으며 steel의 표면 조성에는 관계가 없었다고 보고하였다.

2.2 수처리에서 생물막 형성 및 특성

2.2.1 미생물 부착 및 생물막 형성 원리

생물막은 고체 표면에 부착되어 있는 미생물로 구성되며 미생물 세포와 여러 가지 생성물로 구성되어 있다(Marshall, 1992). 생물막은 유기 고분자 겔 속에 갇혀 있는 살아있는 미생물과 유기 고분자 겔로서 구분할 수 있다(Flemming, 1993). 생물막 공정에서 미생물 부착, 생물막의 형성과 증식은 다음과 같은 과정의 조합으로 이루어진다(Zahid, 1993).

- (1) 담체 표면으로 미생물 이동
- (2) 담체 표면에 미생물 부착
- (3) 흡착된 세포의 대사와 성장, 생물막 세포 수의 증가와 다른 유기 생성물 형성(세포 외 고분자 물질)
- (4) 생물막에 세포와 다른 입자상 물질의 부착
- (5) 생물막 부분 탈착

좀 더 세분화하여 생물막이 형성·축적되는 과정을 Fig. 2-1에 나타내었다.

1. 유기물 분자들이 bulk 유체로부터 담체 표면으로 이동하여, 일부가 부착되어 미생물이 쉽게 부착할 수 있는 “조절된 담체 표면(conditioned substratum)”을 형성한다(Fig. 2-1 a).
2. 부유하는 형태의 미생물 세포가 bulk 유체로부터 조절된 담체 표면으로 이동된다 (Fig. 2-1, b).
3. 담체에 도달한 세포 중 일부는 가역적으로 담체에 부착하였다가 탈착한다. 이 과정을 가역 부착(reversible attachment)이라고 한다(Fig. 2-1, b). 탈착은 주로 유체의 전단력에 의해 발생되지만 다른 물리적, 화학적 또는 생물학적 요소들도 영향을 미칠 수 있다(Fig. 2-1, b).
4. 가역적으로 부착된 세포 중 일부는 어느 일정기간 이상 담체 표면에 고정되고 비가역적으로 부착된다(Fig. 2-1, b). 비가역적으로 부착된 세포는 bulk 유체로부터 기질과 영양염을 이용하여 성장함에 따라 생물막 세포수가 증가하고 다른 신진대사 후 생성물을 만드는데 이 중 일부분은 배출된다. 이러한 생산물의 한 종류는 bulk 유체의 기질 에너지를 소모하는 미생물 대사과정을 통하여 축적된다.
5. 미생물과 다른 입자성 물질이 생물막에 부착된다(Fig. 2-1, c).
6. 생물막의 일부분이 탈착되어 bulk 유체에 유입된다(Fig. 2-1, d). 여기서 탈리(detachment)는 생물막으로부터 세포외 고분자 물질의 유실을 의미하나, 탈착(desorption)은 담체 표면으로부터 미생물과 세포외 고분자 물질의 유실을 의미한다. 탈리는 침식(erosion)이나 탈락(sloughing)에 의한 손실을 말하며, 미생물 증식과정중 딸세포를 bulk 유체상으로 방출할 수도 있다.

2.2.2 생물막의 형태

생물막은 Fig. 2-2와 같이 보통 표면막(surface film)과 기초막(base film) 두 부분으로 나누어진다(Peyton, 1992). 하지만 생물막은 표면막이나 기초막 하나로 이루어지거나 두 부분의 조합으로 이루어진다. 표면막은 생물막-bulk 액체 계면근처에서의 불균일한(heterogeneous) 생물막 영역으로 정의된다.

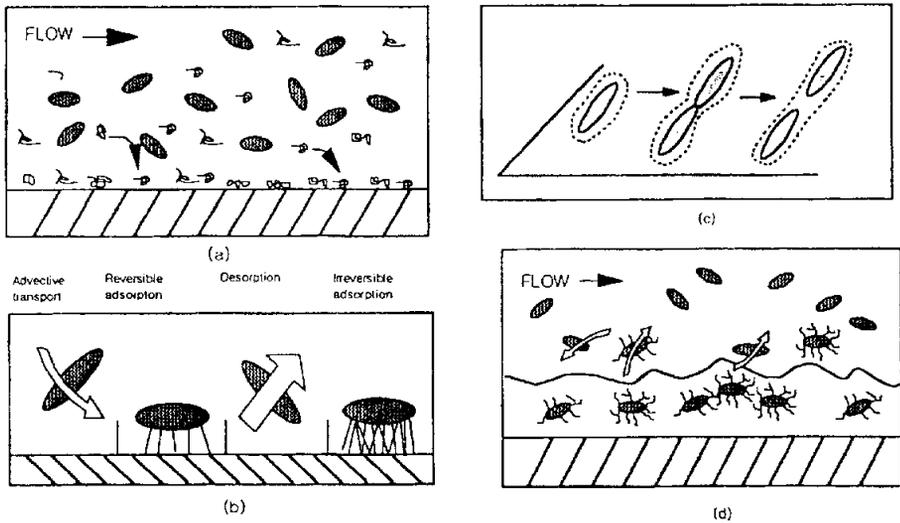


Fig. 2-1 Characteristic progression of biofilm accumulation with time (Park, 1998).

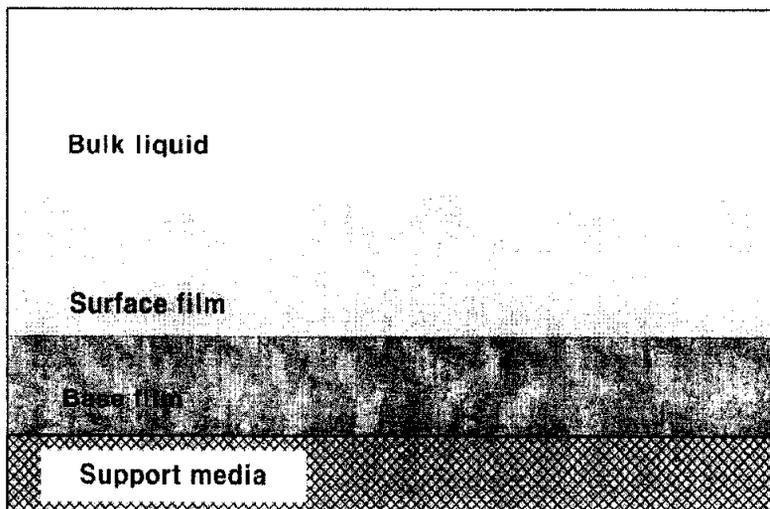


Fig. 2-2 Schematic diagram of base and surface film(Park, 1998).

표면막은 거칠고 점탄성 표면(visco-elastic)을 가지며, 유체의 마찰저항을 받는다. 표면막에 유기물이나 무기물이 전달된다. Suschka(1987)는 살수여상 공정에는 두개의 생물막층(기초막과 표면막)이 존재하며, 기초막의 공극율과 표면막의 공극율이 다르다고 주장하고 표면막층에서는 액체가 흐른다고 하였다.

2.2.3 생물막의 물리화학적 성질

생물막의 물리화학적 성질은 생물막의 조성(미생물과 세포외 고분자 물질)과 관계된다. 세포외 고분자 물질은 생물막 유기탄소의 약 50%-90% 정도로 구성되어 있다(Bakke *et al.*, 1984).

가. 생물막 두께

생물막 두께는 기질과 산소의 확산에 매우 중요하고, 유체 마찰저항과 열전달 저항을 결정하는데 필요하기 때문에 생물막 공정 분석에 있어 매우 중요한 요소 중의 하나이다. 생물막 두께는 기질, 유속, 영양물질 및 미생물 종에 따라 상당히 변한다.

Trulear(1983)는 *Pseudomonas aeruginosa*를 실험실에서 배양하였을 때 생물막 두께가 50 μ m를 넘지 않는다고 보고하였으나 Characklis(1980)는 같은 조건 하에서 혼합미생물로 배양하였을 때의 생물막 두께는 120 μ m를 훨씬 초과하였다고 보고하였다. Bakke(1984)는 생물막 두께가 생물막 연령의 함수라고 하였다.

나. 생물막 건조밀도

생물막 건조밀도는 생물막 두께와 함께 생물막을 평가하는 중요한 요소이며, 생물막에 존재하는 미생물 종, 유체 전단력 및 기질 등이 생물막 두께와 밀도에 영향을 준다. 생물막 건조밀도는 105kg/m³(Hoehn and Ray, 1973)에서 10kg/m³(Characklis, 1980)까지 보고되고 있다(Table 2-1). McCoy와 Costerton(1982)은 생물막에서 사상성 미생물이 우점종일 때 생물막 건조밀도가 낮았다고 하였으며, Kornegay와 Andrews(1967)는 roto torque 반응기에서 전단력이 증가하여도 생물막 건조밀도는 변하지 않았으나 기질 flux는 증가하였다고 하였다.

Table 2-1 Reported biofilm thickness and biofilm dry density

Reference	Thickness (μm)	Density (kg/m^3)	Type of biofilm
Korneygay and Andrews(1968)	160-210	66-130	a
Hoehn and Ray(1973)	30-1300	20-105	b
Williamson and McCarty(1976)	150-580	42-109	c
Rittman and McCarty(1978)	100	50 ¹	a
Rittman and McCarty(1980)	119-126	5 ²	b
Rittman and McCarty(1981)	0-125	5 ²	b
Trulear and Characklis(1982)	0-124	10-65	b
Trulear(1983)	36-47	14-47 ³	d
Bakke(1986)	0-60	27	b

a: steady state, heterotrophic, mixed population; b: heterotrophic, mixed population; c: steady state, nitrifying, mixed population; d: steady state, *Pseudomonas aeruginosa*; 1: calculated assuming biofilm is 80% volatile solids; 2: calculated assuming biofilm is 50% carbon; 3: calculated from measured thickness corrected for refractive index of biofilm.

2.2.4 생물막의 원소 조성

일반적으로 생물막은 대략 다섯 영역으로 나눌 수 있으며, Fig. 2-3에 개요도를 나타내었다(Flemming, 1995).

(1) EPS 피막(capsule)을 포함해서

- 아미노당과 단백질에서의 양이온 그룹($-\text{NH}^+$)
- uronic 산과 단백질의 음이온 그룹($-\text{COO}^-$, $-\text{HPO}_4^-$)
- 단백질의 무극성 그룹
- 다당류와 같은 잠재적인 수소결합능을 가진 그룹

(2) 세포 외부막과 지질 다당류(lipopolysaccharide)(그람 음성균), lipoteichoic acid(그람 양성균)

(3) N-acetylglusamine과 N-acetylmuramic acid로 구성된 세포벽

(4) 원형질막 (5) 원형질(cytoplasm)

여러 가지 생물막에 대한 원소조성이 Table 2-2에 나타나 있으며, 105°C에서 1시간 동안 건조된 시료를 550°C에서 연소시켜 유기, 무기 생물막 성분의 상대적인 양을 얻는다(APH-AWWA-WPCE, 1992). 일반적으로 휘발 고형분은 유기물이고 비휘발 고형분은 무기물이다. 휘발 고형분은 생물막 건조무게의 약 80% 정도라고 보고되고 있다(Kornegay and Andrews, 1967). 그러나 생물막의 휘발 고형분은 생물막 매트릭스에 무기성분이 흡착되고 포획되거나 침전되기 때문에 부유 미생물의 휘발 고형물 분율(> 90%) 보다 보통 작다. 자연 생태계에서 축적된 생물막에서는 silt, clay 및 침전물이 생물막 매트릭스에서 포획되기 때문에 무기 고형물이 높은 비율로 존재한다. 일부 생물막 성분 중에서 C/N 비는 미생물 세포보다 상당히 높다. 높은 C/N 비는 세포의 고분자 물질이 많거나 (일반적으로 낮은 N) 탄산염이 많기 때문이다.

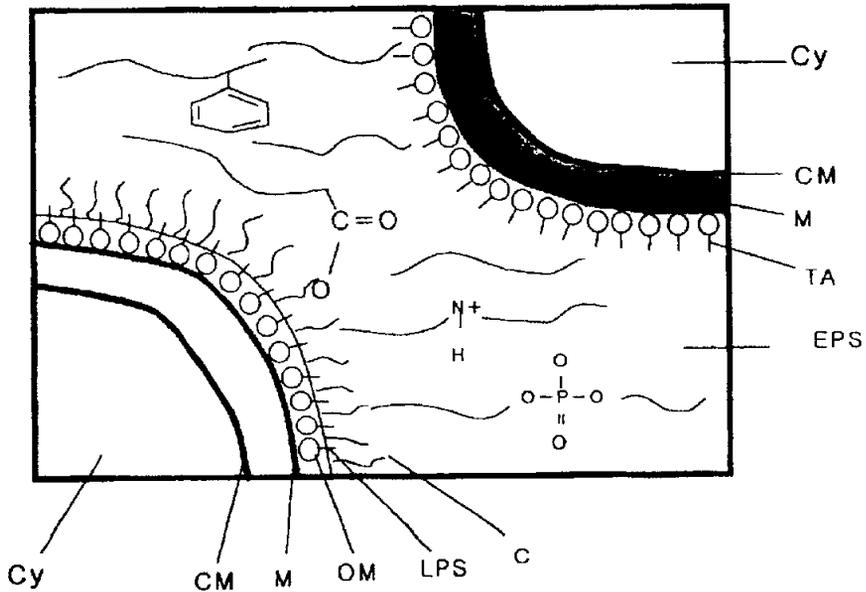


Fig. 2-3 Different compartments in a biofilm, including a gram- negative (left) and a gram-positive micro-organism(right). CY- cytoplasm; CM- cytoplasmic membrane; M-murein; OM-outer membrane; LPS- lipopolysaccharide; C- capsule; LTA- lipoteichoic acid.

Table 2-2 Reported composition of biofilms as compared with suspended biomass

Reference	% Dry weight		% Volatile solids			Type
	Ash	Volatile	C	H	N	
Biofilms						
Turakhia,	13.3	86.7	53.1	6.1	12.4	a
Kornegay and Andrews,	8	92	29.2	6.1	9.8	b
Characklis,	20	80	42.8	10		c
Characklis,			6-14	0.5-3		c
Suspended biomass						
Wang <i>et al.</i> ,	3	97				d
Herbert,	3.6	96.4				e

a: laboratory *Pseudomonas aeruginosa* biofilm, b: laboratory heterotrophic, mixed population biofilm, c: natural, heterotrophic, mixed population biofilm, d: *Pseudomonas C₁₂B* biofilm, e: *Klebsiella aerogenes*.

2.2.5 생물막을 구성하고 있는 미생물

호기성 생물막에 관여하는 미생물은 활성슬러지에 출현하는 미생물과 거의 유사하다. Table 2-3에 보인 바와 같이

- 햇빛에 노출되는 부분에 조류가 출현한다.
- 사상균류나 사상세균이 다량 출현한다.
- 원생동물, 특히 편모충류, 육질충류가 많다.
- 선충류, 윤충류, 빈모류 및 곤충류 등의 미소 후생동물 출현빈도가 높다.

그러나 생물막을 구성하고 있는 미생물 종류는 활성슬러지에서 출현하는 미생물 보다 상당히 많다(정, 1994). 활성슬러지 및 생물막에 출현하는 미생물로서 중요한 것은 세균, 균류, 원생동물, 윤충류 및 빈모류 등이다.

Table 2-3 Comparison of microorganisms appeared biofilm and activated sludge

Types of microorganism	Activated sludge	Biofilm
Bacteria	CC	CC
Fungi	R	C
Algae	RR	+
Protozoa		
Peritrichida	+	C
Hypotrichida	CC	CC
Suctoria	C	+
Ciliate	R	R
the others	+	C
Metazoa		
Rotaria	R	C
Nematoda	R	+
Oligochaeta	RR	+
the others	RR	R

CC: very frequently appear C: frequently appear +: generally appear R: rarely appear
 RR: very rarely appear

2.2.6 미생물 부착과 생물막 형성에 영향을 주는 요소

미생물 부착과 생물막 형성에는 상당히 많은 요소들에 의해 복합적으로 작용하고 있다. 혼합배양(mixed culture)의 경우는 이들 요소들의 영향에 대한 구체적인 사항이 아직 명확하게 알려져 있지 않으며, 특히 생물막 반응기의 seeding에 사용되는 활성슬러지의 경우는 더욱더 명확하게 규명되지 않았다(Bitton and Marshall, 1980; Baker, 1984; Van Loosdrecht *et al.*, 1989; Daniels, 1971). 지금까지 알려진 요소들은 Table 2-4와 같이 환경, 미생물 및 담체의 특성으로 나눌 수 있다. McEldowney와 Fletcher(1986)는 복잡한 유기물 분자가 부착 정도에 영향을 주며, 담체, 유기물 농도, 박테리아 종 변화에 따라 부착되는 미생물 수가 달라진다고 하였다. 자연 수생조건에서 영양조건 변화는 생물막의 구조에 영향을 주는

데 미생물 종에 따라 영향을 받는 정도가 다르다고 하였다.

기질 농도와 C/N 비는 질산화와 생물막 두께를 변화시켜 폐수처리 효율에 영향을 미친다(Zhang and Bishop, 1996). 또한 C/N 비에 따라 생물막 내의 질산화 미생물과 종속영양균(*heteroproth*)의 공간적인 분포도 달라진다(Okabe *et al.*, 1996). Peyton(1996)에 의하면 기질 부하율이 증가하면 정상상태 생물막 두께가 크게 증가한다고 보고하였다. Martin 등(1993)은 혐기성 조건하의 유리표면에서 *Pseudomonas aeruginosa*, *Citrobacter amalonaticus*, *Methanosarcina barkeri*에 대한 부착 실험을 행하여 기질이 있는 배지에서 성장한 미생물이 기질이 없는 배지에서 성장한 미생물에 비해 상당히 많이 부착되었고 순수 배양에서 얻어진 *M. barkeri*는 전혀 부착되지 않았다고 하였다.

Table 2-4 Variables affecting the attachment of microorganisms by solid surface

Environment	1) pH 2) temperature 3) ion strength 4) hydraulic characteristic (feed rate, agitator, shear stress) 5) contact time
Microorganism	1) species 2) cell age 3) concentration 4) culture medium 5) suspension medium 6) chemical properties of surface
Support media	1) species 2) chemical properties of surface 3) particle size 4) concentration 5) roughness and porosity 6) surface area

2.2.7 미생물 부착 메카니즘

가. 정전기 상호작용

미생물 표면의 전기하전은 아미노기(amino)와 카르복실기(carboxyl), 인산(phosphate)와 같은 라디칼의 전기적 해리에 의해 생기며, 전기하전 상태는 용액의 pH에 의해 영향을 받는다. 미생물 표면이 전기적으로 하전되지 않았을 때의 pH값(등전위점: isoelectric point)보다 용액의 pH가 낮으면 양전하를 띠게 되며, 높으면 음전하를 띠게 된다(Rouxhet and Mozes, 1990). 미생물 표면의 등전위점이 산성범위(pH4-5)에 있기 때문에 자연환경에 있는 거의 모든 미생물 세포와 양으로 하전된 입자나 표면사이에 정전기 항력(electrostatic drag force)이 작용하여 쉽게 부착될 수 있다. 반면에 음으로 하전된 입자나 표면에 미생물이 부착하는 것은 어렵다.

나. 양이온의 영향

Marshall(1974)은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 같은 양이온은 미생물이 표면에 부착되는데 영향을 주는데, 양이온 첨가는 전기이중층의 두께를 감소시켜 담체와 세포 표면사이의 반발력이 줄어들면서 부착이 증가하기 때문이라고 하였다. Hardene와 Harris(1953)는 *Bentic cyanobacteria*를 이용한 실험에서 양이온은 세포 표면을 중화시키고 음이온을 차폐(masking) 시킨다고 하였다.

Huang과 Pinder(1995)는 혐기성 생물막에서 성장 배지 속에 Ca^{2+} 농도가 0~120mg/l 범위에 있을 때 질량축적 속도와 총 질량이 증가하였고 더 높은 Ca^{2+} 농도에서는 생물막 축적이 감소하였으며, 기질 소비속도와 생물막 단위부피에 대한 최적 Ca^{2+} 농도는 100mg/l 에서 120mg/l 이었다고 보고하였다.

다. 소수성

소수성이라는 개념은 일반적으로 하전 되지 않고 수소결합을 형성할 수 없거나 낮은 표면 에너지를 가지고 물을 피하는 성질을 의미한다(Mozes and Rouxhet, 1987). 물에서 소수성 물질 사이의 강한 인력은 소수성 상호작용으로 불리고 Van Der Waals force 보다 훨씬 클 수 있다.

1960년대 이후 담체의 표면 특성과 생물막의 성장의 관계를 규명하려는 많은 연구가 있었다(Powl and Jeffrey, 1985; Stenstrom, 1989; Wiencek *et al.*, 1990; Sorongon, 1991; Reid *et al.*, 1992; Daffonchio *et al.*, 1995). Weiss(1968)는 젖음도, 접촉각, 임계표면장력의 개념을 생물막 부착에 도입하였다. 이중 접촉각을 계산하는 방법으로는 다음과 같다.

1) Young equation

액체 한 방울을 편평한 고체표면에 놓으면 표면 전체에 완전히 퍼지든지 그렇지 않으면 명확한 접촉각(contact angle)을 가진 액체 방울로서 남게 된다(Fig. 2-4). 이상적으로 매끄럽고 균질하고 평면인 표면에서 액적(liquid droplet)에 대한 평형 접촉각(θ 로 표현)은 다음의 Young 식과 같은 여러 가지 계면 장력에 관계되는 것으로 표현된다(이 등, 1981).

$$r_{LV}\cos\theta = r_{SV} - r_{SL} \quad (2-1)$$

여기서, γ_{LV} : 포화증기와 평형에 있는 액체의 표면장력

γ_{SV} : 액체의 포화증기와 평형에 있는 고체의 표면장력

γ_{SL} : 고체와 액체사이의 계면 장력

액-고 사이의 인력이 액-액 사이의 인력과 같거나 그보다 클 경우 접촉각은 0° 가 되고 액-액의 응집보다 고체에 부착하기 어려울 때 0° 이상의 접촉각을 가지게 된다. 접촉각이 0° 인 경우는 고체는 액체로 완전히 적셔지고 접촉각이 유한인 경우는 부분적으로 적셔진다는 것을 의미하며, 액체에 의해 적셔지지 않을 때의 접촉각은 180° 이다.

2) Wenzel equation

고체 표면에 요철이 있을 때 고체 표면의 거칠기 정도를 γ 로 표시한다. 겉보기 표면적 A' 에 대한 참된 표면적 A (표면의 peak와 valley를 고려한 표면적)를 표면거칠기 요소 $\gamma = A/A'$ 로 정의된다.

거친면이란 $\gamma > 1$ 을 말하며 거친 면의 젖음도는 겉보기 접촉각과 참된 접촉각으로 표현된 다음과 같은 관계가 있으며, 겉보기 접촉각과 참된 접촉각의 정의는 Fig. 2-5에 나타난 바와 같다.

$$\cos \theta = r \cos \theta^o \quad (2-2)$$

여기서, θ : Wenzel 접촉각, θ^o : 참된(intrinsic) 접촉각

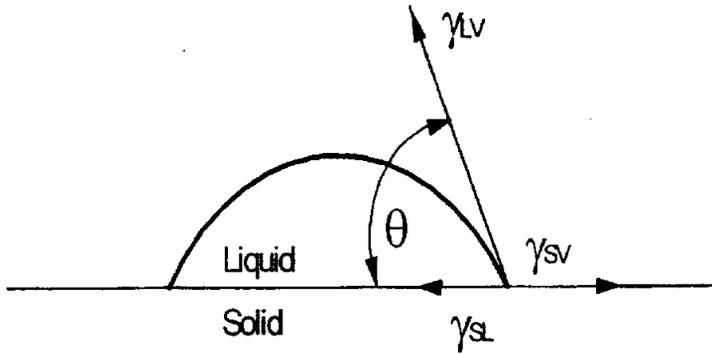
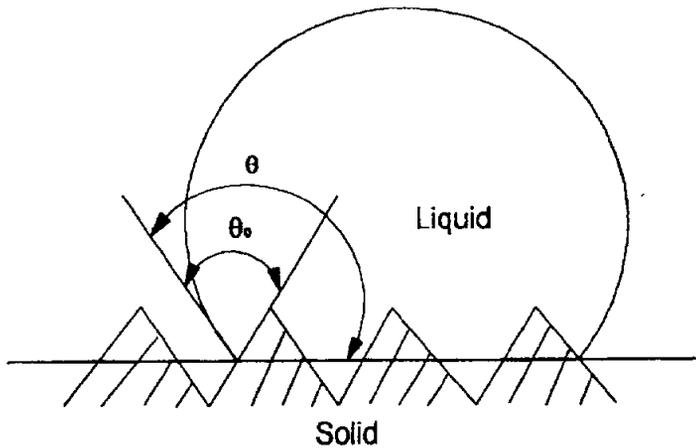


Fig. 2-4 Contact angle equilibrium on a smooth, homogeneous and rigid surfaces.



θ^o : true contact angle
 θ : superficial contact angle

Fig. 2-5 Wetness of rough surface.

위 식을 Wenzel equation이라고 하며, 이 식으로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있다. (1) θ 의 값이 $0 < 90$ 일 때 즉, 젖기 쉬운 표면을 가진 입자에서는 표면을 거칠게 한 경우는 $\theta < \theta^0$ 가 되어 더 젖기 쉽게 된다. (2) θ 의 값이 $0 > 90$ 일 때 즉, 젖기 어려운 표면을 가진 입자에서는 표면을 거칠게 할 경우 $\theta > \theta^0$ 가 되어 오히려 더 젖기 힘들게 된다.

3) 미생물의 소수성

미생물 표면 소수성은 고체 표면에 미생물이 부착하고 증식할 때뿐만 아니라 슬러지 응집과 침전에도 영향을 미치는 중요한 요소이다.

접촉각 측정, 소수성 상호작용 크로마토그래피(hydrophobic interaction chromatography), 탄화수소에 미생물 부착(MATH: microbial adhesion to hydrocarbons), 상 분배(phase distribution), 염 응집 테스트(salt aggregation test) 등의 다양한 기술이 미생물의 상대적인 소수성을 측정하는데 사용되었다 (Rosenberg, 1980; Rosenberg *et al.*, 1980; Mozes and Rouxhet, 1987; Van Der Mei *et al.*, 1987; Limdahl, 1981). 그 중에서 물의 접촉각을 측정하는 것은 비교적 쉽고 상대적인 소수성을 평가하기 위해 자주 사용된다(Chaudhury, 1992).

4) 담체의 소수성

Dexter 등(1975)은 유리, 비독성 고분자 물질(PS, PP, PVF) 니켈, 구리에 해양 박테리아를 부착시켰을 경우 초기에는 유리>니켈>PS>PP>PVF>구리의 순서로 부착되었는데 24시간 경과 후에는 비독성 고분자와 니켈 표면과 높은 독성을 가지는 구리 표면에 부착되는 박테리아 수는 구별하기 어려웠다고 보고하였다. 그러나 500시간 노출하였을 경우 구리 표면은 고 에너지, 무독성 유리 표면과 비교할 때 단위 cm^2 에 부착된 양이 1.5승 정도 감소하였다고 하였다. Fletcher와 Loeb(1979)는 표면이 하전되지 않거나 거의 하전되지 않은 표면을 가진 소수성 플라스틱(teflon, polyethylene, polyethylene terephthalate)에 다량의 박테리아가 부착하였으며 양의 표면하전(platinum) 또는 중성 표면하전(germanium)을 가진 친수성 금속에 중간 정도 부착되었으며, 친수성이고 음으로 하전된 표면

(glass, mica, oxidized plastics)에는 박테리아가 거의 부착되지 않는다고 보고되었다. Prigle과 Marshall은(1986)은 hydrogel을 담체로 하였을 경우 hydrogel의 수분함유량이 증가하면 박테리아와 담체 표면사이의 상호작용을 수화된 물 층이 방해하기 때문에 부착이 감소하게 된다고 하였다. Doss 등(1993)은 유리와 산화 polyethylene 등에 *Botrytis cinerea Conidia*를 부착시키는 실험을 수행한 결과 부착은 *Botrytis cinerea Conidia*와 담체 사이의 소수성 상호작용에 영향을 받는데 유리를 Dimethyldichlorosiline으로 처리하였을 때 접촉각이 45도에서 17도로 감소하는데 접촉각이 클 때 미생물이 많이 부착되었다고 보고하였다.

라. 세포외 고분자 물질(Extracellular polymer substances: EPS)

대부분의 미생물은 부유성장을 하거나 생물막에서 성장할 때 세포외 고분자 물질을 생산한다고 알려져 있다. Wilkinson(1958)은 활성슬러지로부터 분리된 많은 박테리아가 세포외 고분자 물질을 생산하며, 이 고분자 물질은 점액질의 형태로서 세포벽에 부착되어 환경의 해로운 요인으로부터 세포를 보호하는 기능을 가지고 있다고 하였다. 또한 세포외 고분자 물질은 연구자에 따라 ECM(bacterial extracellular matrix), Glycocalyx, EPC(extracellular polysaccharide) 등으로 불린다.

1) 세포외 고분자 물질의 성분

그람음성균의 경우 세포외 고분자 물질은 지질 다당류(lipopolysacchride), 피막(capsule)과 세포 표면에 약하게 결합하는 다른 다당류와 단백질로 구성되어 있다. 그람양성균의 경우는 다당류, 단백질 외에 lipoteichoic acid가 존재한다. 세포외 고분자 물질 단백질의 상당한 부분은 세포외 효소이다.

2) 세포외 고분자 물질의 특성

세포외 고분자 물질은 활성슬러지의 응집과 침전성, 탈수, 플럭 강도와 같은 슬러지의 물리화학적 특성에 영향을 준다고 알려져 있으며(Morgan *et al.*, 1990), 영양물질을 농축하여 부착된 세포의 미세 환경을 수정하고 계면활성제,

bacteriophage와 항생제에 의한 공격으로부터 미생물을 보호하기도 한다 (Geesey *et al.*, 1977; Costerton *et al.*, 1981).

생물학적 폐수처리에서 박테리아는 플러, 생물막 및 granules를 형성한다. 이것은 더 많은 박테리아가 반응기 내에 체류하게 하고 박테리아 유실을 줄이는데 세포와 고분자 물질이 결정적인 역할을 한다고 알려져 있지만 생물학적 응집 공정에 대한 정확한 메카니즘은 없다(Jia *et al.*, 1996). 세포외 고분자 물질은 일반적으로 1-2%(w/w)의 고분자 물질과 98% 이상의 물로 되어 있어 물과 친화성을 가지는데 이 친화성은 biomass의 건조를 막고 carboxyl, phosphoryl 및 sulphate와 같은 음이온 group을 가지기 때문에 양이온 교환능이 있다 (Christensen and Characklis, 1990).

3) 세포외 고분자 물질의 영향

미생물의 부착에 대한 세포외 고분자 물질의 역할에 대해서 많은 논의가 있어 왔다. Marshall(1971)과 Fletcher와 Floodgate(1973)가 현미경관찰에서 세포외 고분자 물질이 미생물 부착에 대한 원인이 되고 생물막에서 박테리아 세포를 함께 유지시키는 구조라고 하였으며, Flemming(1995)은 세포외 고분자 물질이 미생물 부착과 생물막의 cohesion에 관여하는데 Van Der Waals force, 정전기 상호작용과 수소결합과 같은 약한 상호작용에 의해 부착된다고 하였다.

그러나 Katilainen 등(1975)은 미생물 표면에 결합된 잉여고분자가 표면을 포화시키기 때문에 표면사이의 상호 반발력이 생기는 입체 장애(steric exclusion) 때문에 미생물 부착을 방해한다고 보고하였다. Rouxhet와 Mozes(1990)는 세포와 담체 표면에 세포외 고분자가 존재할 경우 고분자에 의한 입체 장애 때문에 반발력이 생겨 부착이 감소하지만 한쪽 표면만 세포외 고분자로 덮여 있거나 두 표면이 부분적으로 덮여 있으면 자유로이 움직이는 고분자 사슬이 반대표면에 흡착되고 세포와 담체 사이에 가교를 형성하여 부착이 증가한다고 하였다.

2.3 생물막 공법

2.3.1 유기물 제거 원리

생물막법은 여재의 표면에 형성된 생물막(biofilm)과 폐수를 접촉시켜서 폐수 중의 오염물질을 제거하는 공정이다. 하천의 바닥에 있는 자갈의 표면은 세균, 조류, 원생동물, 운충류 등의 미생물이 구성하는 slime(일종의 생물막)으로 덮여져 있으며, 하천의 자정능력은 이러한 slime에 의존한다. 이와 같은 생물막에 의한 정화능력을 반응조내에서 인위적으로 고효율화 시킨 처리법이 생물막법이다.

생물막법을 이용한 유기물 제거는 활성슬러지법의 분산 플러에 의한 정화작용을 가미한 것으로 먼저 고정 생물막에 의한 용존성 물질의 제거와 부유성 물질의 제거로 구분하여 고려할 수 있다.

가. 용존성 물질의 제거기구

생물막을 수막 중에 L_1 과 L_2 로 가상하여 수막(A), 생물막(B) 및 접촉재 단면(C)으로 나누어 오염물질과 용존산소(DO)와의 막내 확산속도를 반응속도에 관한 용존물질의 제거기구의 모식도를 Fig. 2-6에 나타내었다(배 등, 1999). 초기 생물막의 형성은 seeding에 의하거나 접촉면에 발생되어 점차로 생육, 증식되어 일정한 두께 이상이 되면 생물산화 기능을 갖는 호기성층(L_e)과 호기성층에 의한 산소차단의 혐기성층(L_o)이 발생된다. 호기성층의 유기성 물질(BOD)과 산소(O_2)의 이화, 동화 작용에 의하여 계속 유기물의 부착 산화분해(CO_2 , H_2O)가 일어나는 반면에 혐기성층에서는 혐기분해에 의해 H_2S , CH_4 , CO_2 , N_2 가 방출, 생물막의 표면에서의 점도가 낮아져 고착력을 감소시켜 생물막의 탈락을 촉진한다. 생물막에서의 유기물질의 산소분해 제거 메카니즘은 Fig. 2-7과 같다.

$$\frac{ds_m}{dt} = -AcDc \frac{dsc}{dz} \quad (2-3)$$

여기서, ds_m/dt : 물질 이동속도, Ac : 생물막 면적, Dc : 확산속도, dsc/dz : 물질의 생물막 면에 직각방향의 농도구배이다.

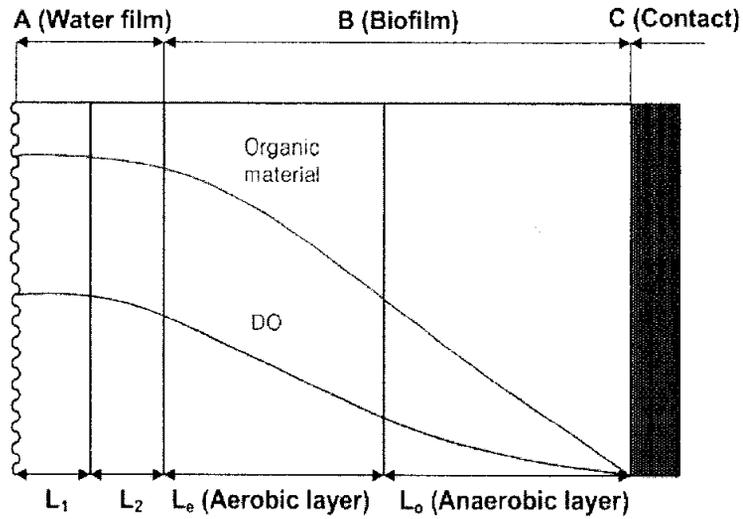


Fig. 2-6 Schematic diagram of organic matters removal in surface of water film and biofilm.

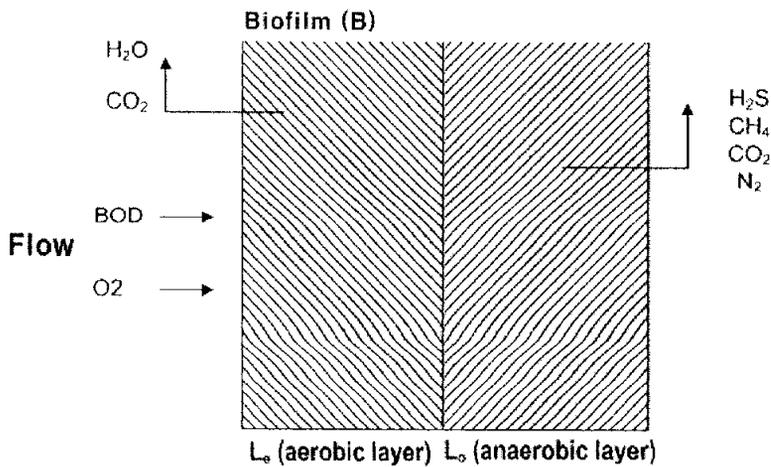


Fig. 2-7 Schematic diagram of dissolved organic matters removal in biofilm.

생물막내의 물질확산 이동속도에 대하여는 Fick's law을 적용시킬 수 있다.

$$\frac{ds_c}{dt} = \frac{-kScXc}{Sc+Ks} \quad (2-4)$$

여기서, ds_c/dt : 물질 이동속도, k : 물질의 최대이용속도, K_s : Monod의 반송 계수($k=1/2$), X_c : 막내 생물농도, S_c : 물질농도이다.

또한 용존성 물질의 이용속도에 대하여는 Monod 식을 적용하면

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{AcK \times Sc \times Xc}{Sc+Ks} \times Dc \quad (2-5)$$

위의 Eq. (2-3)과 (2-4) 식으로부터 물질제거량은 Eq. (2-5)와 같다. 위 식에서 생물막법은 확산계수 D_c 와 ML(V)SS 농도(X_c)가 다른 방법보다 크므로 그만큼 물질 제거량이 크다는 것을 나타낸다.

나. 부유성 물질의 제거기구

생물막법에서의 부유성 물질의 제거는 활성슬러지 공법과 같은 비산 플럭에 의한 BOD 제거 기구와는 개념상 차이가 있다. 부유성 물질의 제거는 생물막내의 기능보다 생물막의 표면에서의 생물작용을 계통화 하는 것이 요구되기 때문에 BOD를 함유한 유기성 물질은 물론이고 무기성 물질이라도 생물막의 표면에 부착, 생화학적 작용을 행함으로 용존성 물질과 같은 뜻으로 해석할 수 있다. 그러나 부유성 물질도 용존성 물질로 간주하여 유기성의 제거 분해 작용에 중요한 역할을 하는 것이 사실이나 이를 양적으로 계통화 하려면 아직 충분한 자료가 없는 것이 실정이다.

2.3.2 생물학적 질소제거

생물학적 질소제거를 위한 기작들은 Fig. 2-8에서와 같이 2가지로 나누어진 다. 첫째는 미생물이 암모니아성 질소를 동화(assimilation)하여 세포로 합성되어 제거되는 부분이고, 둘째는 유입 하·폐수내의 암모니아와 유기질소 등이

일정 조건하에서 질산성 질소와 아질산성 질소로 변화(질산화과정)되어 탈질 미생물에 의해 질산성질소를 질소가스로 변화(탈질화 과정)시키는 것이다.

Schloesing과 Muntz(1887)는 모래칼럼을 이용한 생활하수 여과 실험에서 칼럼에 클로로포름 증기를 투입하면 암모니아가 질산성 질소나 아질산성 질소의 전환이 멈추는 것을 착안하여 이 전환은 미생물에 의한 것이라고 밝혔다. Winogradsky(1891)의 고전적 실험에서 암모니아를 아질산성 질소로 전환하는 *Nitrosomonas*와 아질산을 질산성 질소로 전환하는 *Nitrobacter*가 분리되었다. Painter(1970)의 경우 *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosocycitis*, *Nitrosoglea* 등의 암모니아를 산화하여 에너지를 얻는 미생물종과 아질산성 질소를 산화하는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 의해 진행된다.

Painter(1970)는 아질산성 질소와 질산성 질소를 생산 할 수 있는 수많은 종의 종속영양미생물을 밝혔다. Eylar와 Schmidt(1959)의 연구에 의하면 토양으로부터 1000종류의 종속 영양미생을 분리할 수 있으나, 이들 중 질산화 능력을 가지고 있는 미생물은 약 15% 정도이다. Focht와 Chang(1975)은 종속영양성의 질산화는 bacteria, fungi, *actinomycetes* 등의 여러 종류의 미생물에 의해서도 진행될 수 있다고 지적하였으나 독립영양성 질산화율이 종속영양성보다 10배정도 크기 때문에 종속영양미생물에 의한 질산화율의 정도는 의문이다. 종속영양성 질산화는 일반적인 자연환경에서 alkalinity나 pH에 더 영향을 받는다. Bock 등(1988)은 유기물 기질로 acetate, pyruvate, glucerine을 이용하여 *Nitrobacter*의 성장능력을 보고한 바 있는데 이들은 호기/혐기 조건에서 아질산성 질소가 *Nitrobacter*의 성장을 제한한다고 밝혔으나 폐수처리에 있어서 이것은 더 많은 연구가 필요하다.

생물학적인 질산의 환원은 두 개의 모드를 가지는데, 동화는 세포합성을 위해 질산을 암모니아로 환원하는 것이며, DO와는 관련 없이 일어나며 사용가능한 암모니아가 존재하지 않을 때 일어난다. 반면에 이화는 호흡의 전자체인과 관련이 있으며, $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 의 순서를 따른다. 탈질과정은 산소가 없는 혐기성 조건에서 진행되며, 유기물 혹은 유기전자공여체가 필요하다. 그러나 용존산소가 존재할 경우에는 박테리아가 이용하는

전자수용체는 에너지(APT) 생성이 높은 산소를 이용하게 되므로 탈질반응이 크게 저하된다.

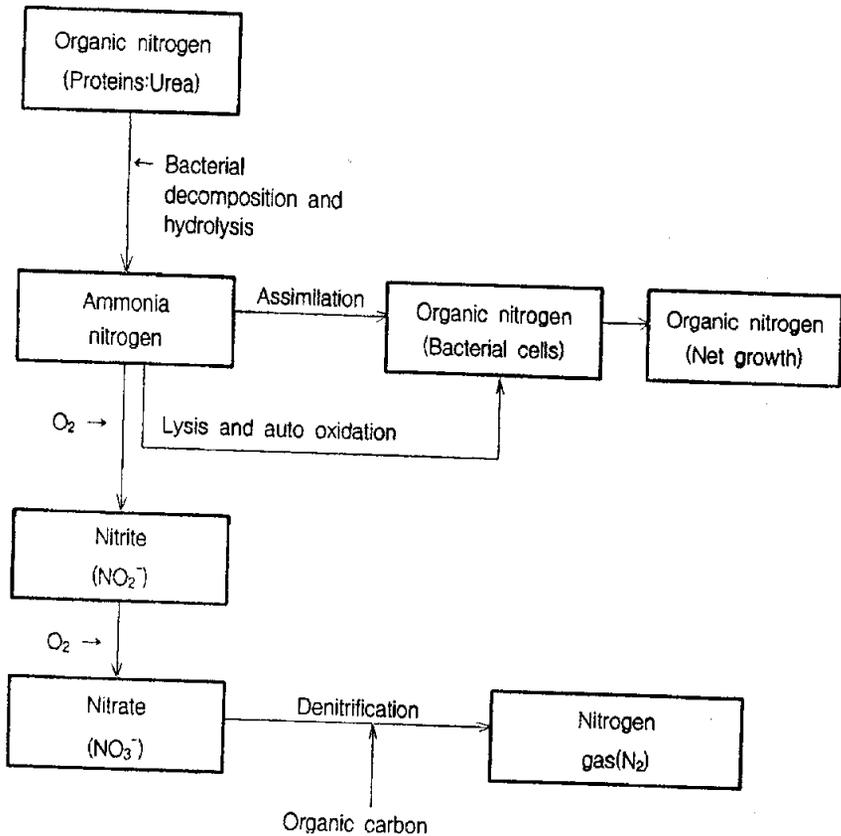


Fig. 2-8 Nitrogen transformation in biological treatment processes(EPA, 1993).

2.3.3 생물학적 인 제거

활성슬러지의 세포내 인은 1.5~2.0%로서 동화에 의한 인 제거율은 도시하수의 경우 10~30%에 불과하다. 그러나 인을 함유한 폐수의 혐기조건과 호기조건을 부여하면 인을 과잉 섭취하는 미생물이 선별되어 혐기조건에서는 슬러지내의 인을 용출시키고, 호기조건에서는 인을 과잉 섭취하게 된다. 이렇게 생

성된 슬러지의 인 함유량은 3~8%까지 이르며, 인 제거율을 90% 이상까지 얻을 수 있다. 활성슬러지의 인 과잉 축적현상이 생물학적 기작에 기인하고 있다는 것을 최초로 밝힌 것은 Levin와 Shapiro(1965)에 의해서였다. Fuhs와 Chen (1975)은 *Acinetobacter*와 특히 Lwoffii 계통이 영양분으로서 acetate같은 단쇄지방산(short chain fatty acids, SCFAs)이 존재 할 때, 세포내로 인을 과잉 섭취하는 미생물임을 확인했다. Osborn와 Nicholls(1978)은 *Acinetobacter*가 선택적으로 아세테이트를 세포내로 섭취하고 저장된 다중인산염을 에너지원으로 사용해서 phosphate를 액체상으로 방출하는데 Barnard에 의해 제안된 nitrate가 없는 혐기성 단계가 필요하다고 주장하였다. Fig. 2-9에서 보듯이, 섭취된 아세테이트는 세포내에 poly- β hydroxybutyrate(PHB)의 형태로 저장되고 호기지역에 도달하면 PHB는 대사되어 orthophosphate를 섭취하기 위한 에너지원으로 사용된다.

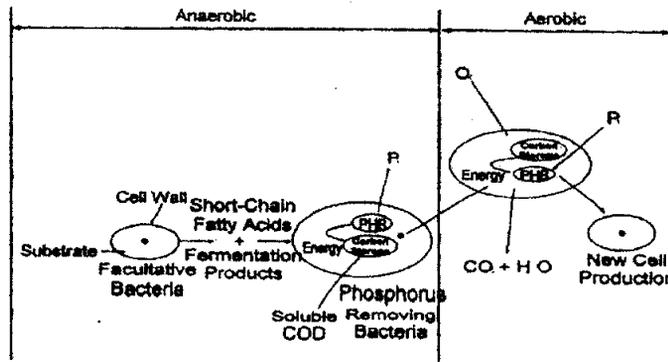


Fig. 2-9 Biochemical model of phosphorus and organic material under anaerobic and aerobic conditions(Grady *et al.*, 1999).

2.4 연속 회분식반응기(SBR)에 의한 영양염류 제거공정

SBR(sequency batch reactor)은 1914년에 최초로 활성슬러지라는 용어를 사용한 Ardern과 Lockette등이 Fill and Draw방식으로 논하였던 방법으로 1970년대에 Irvine에 의해 Sequencing Batch Reactor로 명명하였다. SBR은 주변기기 등 기술상의 문제로 인해 적용되지 못하다가 1970년대 후반부터 각종 밸브류, 전자제기, 유량계와 각종 공정제어기 등의 기술개발과 많은 연구자들이 체계적인 연구와 경험 축적으로 SBR의 효용성을 재인식하게 되었으며(Irvine and Bush, 1979; Dennis and Irvine, 1979; Hoepker and Shroeder, 1979), 공정의 신뢰성과 강화된 유출수의 기준을 달성할 수 있을 뿐만 아니라 낮은 초기 투자비와 운전비로 인하여 소규모 하·폐수처리에 널리 이용할 수 있는 이론적 근거를 마련하게 되었다. 그리고 1980년 초 EPA는 Culver에서 현장규모의 SBR을 운전한 결과 SBR에 대한 관심을 제고 시켰을 뿐만 아니라 도시하수 처리에 SBR을 도입하는 계기를 마련하였다(Irvine and Ketchum, 1982).

연속 회분식 반응기의 공정 운전형태는 기본적으로 Fig. 2-10과 같이 다섯 단계로 이루어진다(김, 2003)

- ① Fill phase
- ② Reaction phase
- ③ Settling phase
- ④ Decanting phase
- ⑤ Idle phase

Fill 단계에는 전 cycle의 마지막 단계에서 슬러지로 25%정도 채워져 있던 반응기에 원 폐수를 유입하여 100% 채우게 된다. 원폐수의 유입에 소요되는 시간은 전체 운전주기의 25%정도의 시간이 소요되며 이 시간 동안에 혼합 및 폭기를 할 수도 있고 하지 않을 수도 있다. 반응시간에는 폭기를 하게되며 소요시간은 폐수의 농도 및 분해정도에 따라 다르나 전체주기의 35% 가량 된다. 침전시간에는 폭기를 멈추고 중력침강에 의한 침전으로 슬러지와 처리수를 분리한다.

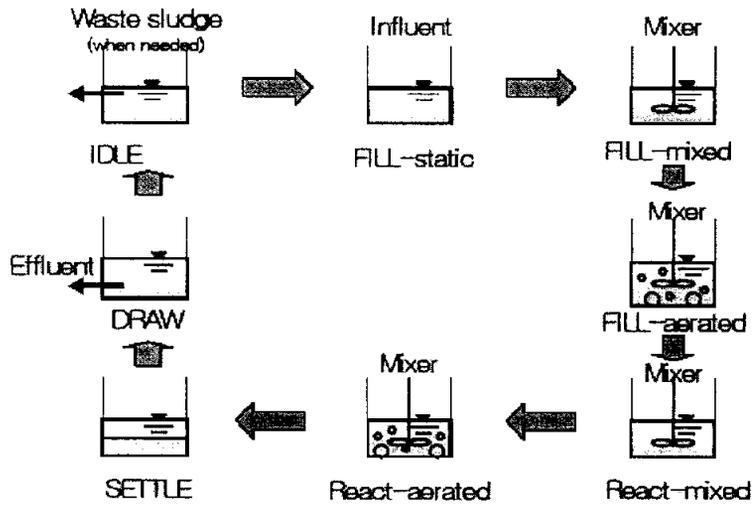


Fig. 2 10 Typical operating strategy of sequencing batch reactor.

소요시간은 반응기 상태에 따라서 달라지겠지만 이론적으로는 전체 주기의 20% 정도이다. 마지막으로 침전이 완료되는 상등수를 배출하게 된다.

① 장점

SBR은 기타 활성슬러지 공법과 비교하여 다음과 같은 여러 가지 장점들이 있다.

- 초기 투자비 및 운전비가 저렴하다. (필요면적 최소)
- 단회로 현상 방지로 인한 침전효율 극대화
- 수리학적 과부하로 인한 미생물의 손실 방지
- 부하변동에 강함
- 중·소규모 처리에 효율적

② 적용 범위

SBR은 몇 가지 변형된 형태의 공법을 혼합하여 여러 가지 폐수처리에 적용이 가능하다.

- 유기물이 나량 함유된 산업폐수에 적용가능

- 혐기성 소화조와의 연계운전 가능
- 중수도를 위한 폐수처리에 적합
- 2기 이상의 반응기를 설치하여 연속적 배출가능
- 전해처리와 연계하여 고농도·난분해성 물질도 처리가능

2.4.1 Fill Phase

일반적인 SBR feeding 형태에는 single feeding, continuous feeding, intermittent feeding 등의 주입방법이 있다. single feeding의 경우 처음에 호기 기간이 시작되고 그 이후에 무산소 기간이 연이어서 운전되는 연속식 공정의 post-denitrification과 같은 형태이기 때문에 100% 외부기질이 공급되어야 한다. 그러나 continuous feeding과 intermittent feeding의 경우는 호기와 무산소 기간이 번갈아 운전되는 간헐폭기 형식을 취하면서 원수가 연속적으로 주입되기 때문에 외부기질을 주입해야 하는 외부탄소원의 주입량을 줄일 수 있다.

가. Fill strategies

(1) Batch fill

Fill phase에서 전체 원수를 유입시키는 방법으로 일반적이고 전형적인 SBR 운전방법이다. 이러한 짧은 시간 동안에 폐수를 유입시키는 dump fill strategy는 미생물의 최대 비성장속도 μ_{max} 를 크게 할 수 있고, 이로 인해서 사상균의 성장을 억제할 수 있는 장점을 가지고 있다. 반면 고농도 폐수나 난분해성 산업폐수를 처리하는 경우에는 reaction phase 초기에 substrate inhibition을 초래할 수 있다.

(2) Fill과 reaction 중 anoxic 기간 동안에 원수 유입

부산소 반응은 탈질을 위해서 반드시 필요하다. 따라서 탈질 미생물은 에너지원으로 탄소를 반드시 필요로 하는데, 일반적으로 탄소산화 반응이 질산화 반응보다 빨리 일어나므로 호기 단계에서 질산화가 완료되었을 경우 무산소 단계에는 거의 모든 탄소원이 소비된 상태이다. 전통적인 방법(완전 회분식)으

로 반응기를 운전하는 경우 무산소 단계에서 외부탄소원을 주입해야 하며 이러한 경우 많은 추가 비용이 든다. 이러한 이유로 무산소 반응동안에 원수를 유입시킴으로써 부족한 탄소원을 원수로부터 공급을 받으면 운전비용을 절감할 수 있다.

(3) Fill과 reaction 기간 동안에 원수 유입

무산소 기간뿐만 아니라 호기기간을 포함하는 전체 반응기간에 원수를 유입시킨다. 이전 단계에서 충분히 제거되지 않고 잔류하고 있는 탄소원을 제거하기 위해 마지막 호기 단계에서는 원수를 유입하지 않을 수도 있다.

(4) Continuous Feed and Intermittent Decant(CFID)

Operation step에 상관없이 항상 원수를 주입하는 방법이다. 이 방법으로 운전하는 경우 침전단계에서 유입되는 원수 흐름이 침전을 방해하지 않도록 baffle을 설치해야 한다. 잔류 질산염이 있다면 침전기간 동안에 유입수내 기질을 이용하여 탈질이 일어나므로 전체 반응시간을 줄일 수 있는 반면, 탈질을 통해 발생하는 N_2 gas로 인하여 슬러지 침전율이 저하될 수 있다.

나. Fill method

(1) Static fill

폭기 또는 혼합을 전혀 하지 않고 가라앉은 슬러지 위에 원수를 주입한다. 이 경우 슬러지층과 원수층 사이의 얇은 표면에서만 미미한 반응이 일어난다. 폭기·혼합에 드는 에너지 소모가 없으므로 fill phase에서 요구되는 에너지가 가장 작다.

(2) Mixed fill

교반기를 이용하여 슬러지와 원수를 혼합하면서 주입하는 방법으로 fill phase 동안 무산소 반응이 일어난다. 원수 내에 질산염이 다량 존재할 경우 탈질반응을 통해 질소가 제거될 수 있다. 에너지 요구량이 비교적 적은 편이

며, 생물학적 인 제거가 필요할 때 fill phase가 무산소 또는 혐기 반응시간으로 작용할 수 있다.

(3) Aerated fill

폭기하는 동안에 원수를 주입하는 방법이다. 호기성 반응이 일어나므로 fill phase 동안에도 reaction phase에서와 유사한 형태의 유기물 제거 및 질산화가 일어난다. 따라서 reaction time과 전체 cycle time을 줄일 수 있다. 독성물질이 존재하는 경우 유리하다.

다. Fill ratio

Fill ratio는 원수주입량 대 반응기 부피의 비로 연속식 공정의 HRT와 동일한 개념이라 할 수 있다. Fill ratio를 크게 할수록 한정된 부피의 반응기를 효율적으로 사용하고, 현장적용시 plant 건설 및 운전비용을 절감할 수 있다. 그러나 fill ratio가 지나치게 크면 미처 처리되지 않은 오염물이 그대로 유출됨으로써 유출수 수질과 반응기 성능의 저하를 가져온다.

2.4.2 Reaction Phase

연속 회분식 반응기에서 reaction phase 동안에 일어나는 반응은 연속흐름 반응기의 경우와 크게 다르지는 않다. 호기기간 동안에 탄소 산화와 질산화 반응이 일어나며 무산소 기간 동안에는 주로 탈질 반응이 일어난다. 연속 회분식 반응기의 Main-cycle time은 반응에 요구되는 시간에 fill, settling, decanting 및 idle phase의 시간을 더함으로써 얻어진다. 유입 원수내에 있는 질소성분의 완전한 제거를 위해 호기기간과 무산소 기간의 분배가 중요한데, 이 점에서 연속회분식 반응기는 연속흐름 반응기에 비해 대단히 유연성이 크다. Aerobic/anoxic sequence는 전체 반응시간에 못지 않게 중요한 운전변수이다. 탈질에 요구되는 외부 탄소원을 최소화하기 위해 적절한 원수 분배 (influent distribution)가 같이 이루어져야 한다. 유입되는 기질을 탈질에 필요한 탄소원으로 이용하기 위해 무산소 기간에만 원수를 주입하는 anoxic fill

strategy가 선호된다.

2.4.3 Settling Phase

침전이 이루어지는 동안에는 모든 외란의 영향을 최소화하여야 한다. 연속식 공정에서 침전속도는 슬러지내 고형물의 침강속도와 반응조로부터의 원수 유입 및 반응, 폐슬러지 배출로 인해 발생하는 flux의 합으로써 구해진다. 그러나 회분식 반응기에서 특별한 경우를 제외하고는 침전이 이루어지는 동안에 원수유입 및 반응슬러지 인출이 없으므로 고형물의 침강속도만이 고려된다. 침전이 잘 이루어지도록 하기 위해서는 SVI를 적절한 값(100~150) 이하로 유지하는 것이 중요하다. 그러기 위해서는 SRT가 지나치게 길어지지 않도록 하고, 원수가 공급되지 않는 starvation 기간을 충분히 둘 필요가 있다.

Anoxic fill의 이용은 사상균 성장 제어에 도움이 된다. Sheker 등(1993)에 의하면 질소가 부족한 조건에서 anoxic fill은 bulking 슬러지 성장을 억제하는데 실패하였으나 질소가 풍부한 경우에는 anoxic fill을 도입함으로써 침전능이 크게 향상되었음을 보였다. 그러나 침전후 SS 농도는 oxic fill의 경우가 더 작았으며 이것은 oxic fill의 경우 dispersed bacteria의 성장이 제한되기 때문으로 판단하였다.

2.4.4 Decanting Phase

침전 후 상등수를 유출시킬 때는 반응기 하단에 농축된 슬러지가 같이 빠져나가지 않도록 하는 것이 중요하다. 그렇지 않으면 유출수 내 고형물 농도가 높아져 방류수 허용기준을 초과할 우려가 있고 장기적으로는 슬러지 농도가 감소하여 반응기의 처리능이 감소할 수 있다.

SBR의 decanting system은 수면 바로 아래에 떠 있거나 아래로 조금씩 움직이는 형태를 취한다. 그러나 수면에 너무 가까우면 표면의 scum이 유출되어 유출수 SS 농도가 높아진다. 연속식 공정에서처럼 배출지점이 sludge blanket 위에 고정된 형태도 가능하지만 fill ratio가 큰 경우에는 바람직하지 않은 것으로 보인다.

2.5 생물학적 중수 처리

2.5.1 중수도 정의

중수도는 상수도와 하수도의 중간에 위치하는 새롭게 고려된 개념으로써 수도수로 공급되고 있는 많은 용도 중에서 음용수와 같은 수질의 청정도를 필요로 하지 않는 용도에 대하여 그 각각의 용도에 알맞은 물을 공급하는 시설을 말한다. 수도법에 의한 중수도의 정의는 “사용한 수돗물을 생활용수, 공업용수 등으로 재활용할 수 있도록 다시 처리하는 시설”이다.

2.5.2 중수 용도별 수질기준

중수도의 수질은 용도별 기준에 적합하도록 유지되어야 한다. Table 2-5에 건설부에서 정한 중수 용도별 수질기준을 나타내었다.

Table 2-5 Standard of water quality according to use for various purposes

Item \ Purpose	Lavatory water	Spray water	Garden water
E. Coli	under 10/ml	not detected	not detected
Residual chlorine	not detected	over 0.2mg/ℓ	not detected
Appearance	not discomfort	not discomfort	not discomfort
Turbidity	under 5	under 5	under 5
BOD(mg/l)	under 10	under 10	under 10
Small	not detected	not detected	not detected
pH	5.8-8.5	5.8-8.5	5.8-8.5

2.5.3 중수처리 공정

원수의 수질, 중수 이용수량 및 용도별 수질을 고려하여 중수처리 공정을 결정한다. 중수 원수내에는 부유성 유기물, 용해성 유기물, 질소, 인 무기염류, 중금속, 색도성분, 냄새성분, 대장균 등이 함유되어있다. 이들 오염물질에 대한 기본적인 처리공정은 먼저 중수 원수를 생물학적 처리를 한 후 응집침전 단계를 거쳐 여과 처리된 중수를 소독하는 것이다. 그러나 이용목적에 따라 여과 처리된 중수를 활성탄 흡착조 또는 오존 산화 단계를 거친 후 소독 단계로 가는 공정도 있다. Fig. 2-11~14에서는 기존의 오폐수처리시스템에 중수처리시스템이 추가된 여러 공법들을 나타내었다. Fig. 2-11은 오폐수처리시스템을 거친 후의 처리수를 중수에 적합한 수질로 처리하기 위해 유기물과 SS를 제거할 수 있는 금속여과기와 활성탄 흡착탑이 설치된 시스템이며, Fig. 2-12에서는 한외 여과기와 금속여과기를 병렬로 설치하여 SS성분을 제어한 후 활성탄 흡착탑을 거쳐 중수로 이용하는 시스템이다. 반면에 Fig. 2-13과 2-14는 일반적인 오폐수처리시스템 이외에 한외 여과기 또는 분리막(MF, UF, NF, RO) 각 하나의 장치만 거친 후 중수로 사용하는 시스템을 나타내었다.

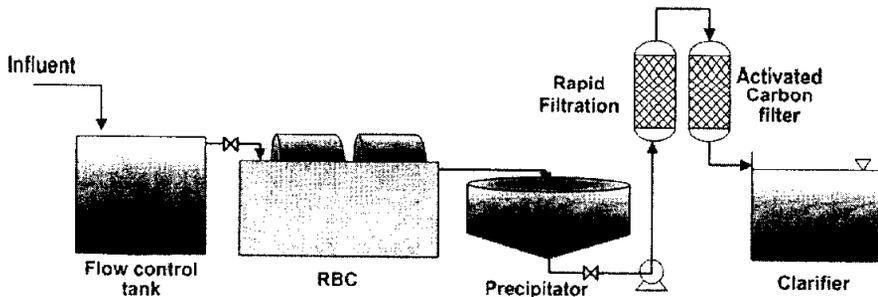


Fig. 2-11 Rapid filtration + AC tower process.

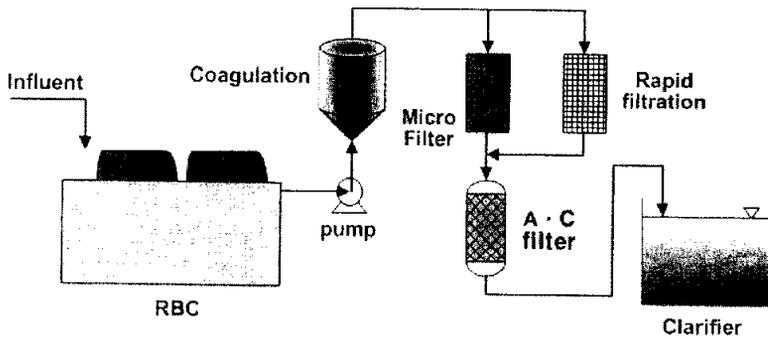


Fig. 2-12 Micro filter + AC tower process.

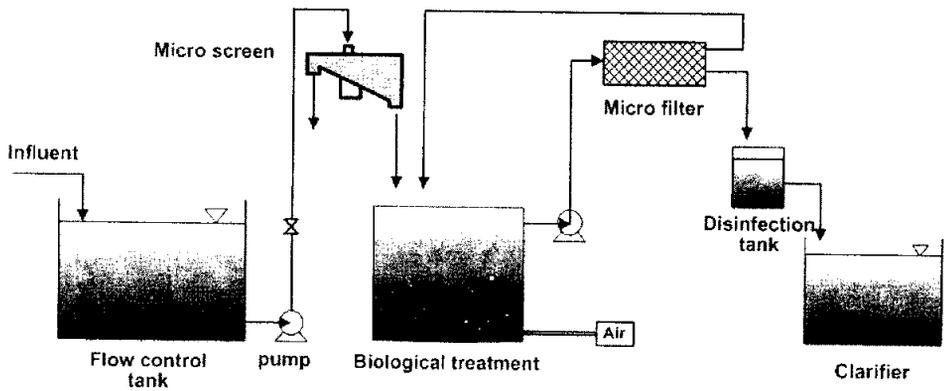


Fig. 2-13 Micro filter + Disinfection tank process.

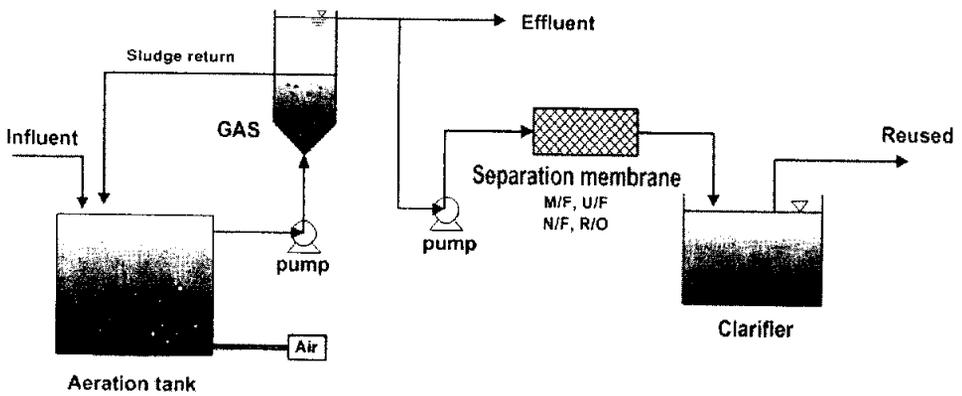


Fig. 2-14 Membrane filtration process.

2.6 생물학적 VOCs 제거 기술

2.6.1 VOCs 처리기술의 종류

현재 VOCs를 함유한 폐가스를 처리하는 기술에는 응축, 흡착, 소각 등과 같은 물리화학적 방법과 VOCs를 생분해하는 미생물을 이용한 생물학적 방법이 있다.

가. 응축

응축은 냉각조작에 의해 비응축성 가스로부터 VOCs를 분리해주는 공정으로 운전방법에는 일정한 압력에서 온도를 낮추는 방법과 일정한 온도에서 압력을 높여주는 방법이 있다. 이 기술은 연속적인 냉각, 가압에 의한 오염물질 회수가 가능한 장점이 있으며, 유류저장탱크, 이송터미널에서 발생하는 VOCs의 제거에 많이 사용되며 회수율은 90~99%가 가능하나 일반적으로 다른 처리기술과 조합하여 사용되며 VOCs의 농도가 고농도인 경우에만 경제성이 있어 적용분야에 제한이 있는 문제점이 있다 (Deshusses, 1993).

나. 흡착

흡착은 VOCs가 흡착제와 접촉해서 약한 분자간의 인력에 의해 결합하여 분리되는 공정이다. 일반적으로 활성탄이 가장 널리 사용되고 있으며 실리카겔, 알루미나, 제올라이트 등도 사용된다. 입상 활성탄의 경우 충분히 넓은 표면적을 가지며 압력강하가 적고 흡착된 VOCs를 비교적 쉽게 회수할 수 있어 가장 널리 사용되고 있다. 흡착법은 높은 제거효율로 인하여 많은 시설에서 사용되고 있으나 흡착제의 교체 및 최종처리로 인한 비용 증가의 문제점이 있다.

다. 소각

VOCs를 소각 처리하는 방법에는 크게 2가지가 있다. 먼저 VOCs를 고온에서 연소시켜 제거하는 방법이고 두 번째는 촉매를 이용하여 열소각 보다는 낮은 온도에서 VOCs를 연소시켜 제거하는 방법이다. 열소각의 경우 보통 800~900℃의 고온에서 연소를 시키므로 연소온도의 유지를 위해서 천연가스나 경유 등과

같은 보조연료를 필요로 한다. 소각처리를 하는 경우 대부분의 VOCs 처리가 가능하나 높은 시설비 및 운영비 그리고 안전성의 문제점이 여전히 남아 있다.

촉매소각의 경우 열소각 보다는 낮은 온도에서 Pt, Pb, Rh, CuO₂/MnO₂ 등의 촉매를 사용하여 VOCs를 제거한다. 보통 촉매소각의 경우 산화온도를 300~500℃ 범위에서 이용하며 VOCs 농도가 낮은 폐가스를 처리하는데 사용된다. 이는 농도가 높은 경우 높은 발열량에 의해 촉매가 쉽게 활성을 잃어버릴 수 있기 때문이다.

라. 생물학적 처리

VOCs를 생분해하는 능력을 이용하여 미생물에 의해 VOCs를 제거하는 기술이다. 제거원리는 VOCs가 담체 표면에 형성된 생물막(biofilm)사이를 통과하는 동안 생물막으로 VOCs가 흡착/흡수되고 이것이 생물막내에서 확산에 의해 미생물까지 이동된 후 미생물에 의해서 분해 되어 최종산물로 CO₂ 및 H₂O를 방출한다. 일반적으로 biofilter에서 사용되는 담체는 미생물이 포함되어 있는 흙이나 퇴비 등의 유기성 담체를 사용하고 있고 최근에는 활성탄, 알루미나 혹은 기타 다양한 물질들로 제작된 무기성 담체가 개발되어 사용하고 있다. 생물학적 처리 기술은 낮은 설치 및 운전비용과 유동성 및 안전성에 있어서 타 방법에 비해 상대적으로 우수한 것으로 알려져 있다.

2.6.2 VOCs 처리기술 비교

VOCs 처리기술 중 모든 산업현장에서 가장 경제적이고 효과적으로 적용되는 기술은 없다. 즉 다양한 기술들 중에서 특정현장에 적용이 가능한가의 여부는 풍량 및 오염물질 농도, 오염물질 성분에 따라서 결정되어진다(임, 2000).

폐가스 처리기술에 대한 소요비용은 현장이 다르기 때문에 매우 다양할 수밖에 없다. 소각의 경우 고유량 고농도의 VOCs처리 및 농도의 변화와 다양한 성분 분에 대한 적응성이 좋은 장점이 있는 반면에 저농도의 VOCs에 대해서는 연소 온도의 유지를 위해 많은 양의 보조연료가 필요하고 소각 후 2차 오염물질을 발생시킨다는 단점이 있다. 흡착의 경우 높은 제거효율과 낮은 시설비의 장점이

있으나 활성탄의 교체와 처분문제와 같은 운전비가 많이 드는 단점이 있다. 생물학적 방법은 낮은 설치비 및 운전비의 장점이 있지만 고농도 및 생물학적으로 분해가 어려운 물질에 대해서는 처리의 제한이 따른다. 일반적으로 biofilter가 가장 경제적으로 적용될 현장은 풍량 1000 ~ 50,000 m³/hr, 오염물질 농도 1 g/m³ 이하이다(Kok, 1992). Table 2-6에 각 VOCs 처리장치의 장·단점에 대해서 나타내었다.

Table 2-6 Comparison of waste gas control technologies

Control technologies	Advantage	Disadvantage
Biofilter	<ul style="list-style-type: none"> - Low operating and capital costs - Effective removal of compounds - No further waste streams produced 	<ul style="list-style-type: none"> - Large footprint requirement - Medium deterioration will occur - Less suitable for high concentrations - Moisture and pH difficult to control
Biological trickling filter	<ul style="list-style-type: none"> - Medium operating and capital costs - Effective removal of compounds - Treats acid-producing contaminants 	<ul style="list-style-type: none"> - Clogging by biomass - More complex to construct and operate - Further waste streams produced
Bioscrubber	<ul style="list-style-type: none"> - Low capital costs - Effective removal of odors - No medium disposal required - Can handle high flow rates - Can operate with a moist gas stream - Ability to handle variable loads 	<ul style="list-style-type: none"> - High operating costs - Need for complex chemical feed system - Does not remove all VOCs - Nozzle maintenance often required
Carbon adsorption	<ul style="list-style-type: none"> - Effective removal of compounds - Short retention time/small unit - Suitable for low/moderate loads - Consistent, reliable operation 	<ul style="list-style-type: none"> - High operating costs - Moderate capital costs - Carbon life reduced by moist gas stream
Incineration	<ul style="list-style-type: none"> - Effective removal of compounds - System is simple - Small area required - Suitable for very high loads - Performance is uniform and reliable 	<ul style="list-style-type: none"> - High operating and capital costs - High flow/low concentrations not cost effective - Creates a secondary waste stream

2.6.3 생물학적 VOCs 처리기술

생물학적 처리 기술은 미생물을 이용하여 공기 중에 함유되어 있는 VOCs를 CO₂, H₂O 등의 무해한 물질로 전환시키는 것을 말하며 일반적인 처리 모식도는 Fig. 2-15에서 보는 바와 같다. 오염원에서 방출된 VOCs가 반응기내의 생물막을 통과하게 되면 흡수/흡착과 생물학적 산화의 두 가지 기본 제거 기작이 동시에 일어나게 된다. 즉 VOCs는 생물막 표면에 형성된 액상에 흡수 또는 흡착되며 충분한 체류시간을 거치면서 생물막층에 부착성장하고 있는 미생물에 의해 산화 분해된다.

이러한 기본원리는 생물막 공정과 유사하며 3단계의 기본과정으로 제거된다.

- (1) 폐가스 내에 있는 VOCs가 담체 표면에 형성된 생물막에 흡수/흡착
- (2) 흡수/흡착된 VOCs가 확산을 통하여 미생물로 전달
- (3) 미생물이 VOCs를 기질로 산화하여 에너지를 얻거나 효소반응으로 대사

이 과정에서 VOCs는 CO₂, H₂O, 무기염, biomass 등으로 전환된다(하 등, 2000). 이러한 생물학적 분해는 초기에는 흡착에 의한 제거가 주를 이루지만 계속되는 오염물질 유입으로 흡착에 의한 제거보다는 생물학적 반응에 의한 제거가 주 메커니즘이 된다(남 등, 2000).

생물학적 처리에 있어서 미생물 성장과 대사는 생물막내에 충분한 산소와 적절한 영양염류와 수분 그리고 적절한 범위의 온도와 pH가 필요하다.

가. 생물학적 처리공정 종류

(1) Biofilter

Biofilter는 생물학적 처리 방법 중 가장 오래 되었으며 오염가스를 제거하기 위하여 개발되었다. 이 공정은 오염가스가 퇴비(compost)나 흙(peat)등의 충전 담체 층을 통과하면서 담체 내의 미생물의 산화반응에 의해 처리된다. Biofilter는 크게 형태에 따라서 개방형(open biofilter)과 폐쇄형(closed biofilter) 두 가지로 나누어지며 Fig. 2-16~17에 처리공정의 개략도를 나타내었다. 폐쇄형의 경우는 적은 설치면적, 성능과 운전의 편리성으로 인하여 최근에 많이 이용되고

있다. 담체는 soil, peat, compost, wood chip, bark 등과 같은 유기성 담체가 주로 사용된다.

(2) Biotrickling filter

Biotrickling filter는 biofilter와 유사하나 질소, 인, 무기염류 등의 미생물 성장에 요구되는 영양분을 살수시켜주어 담체표면에 적절한 미생물막을 유지하여 이 미생물막으로 VOCs를 처리한다. Biofilter에서와 같이 VOCs는 생물막에서 분해되지만 계속적으로 순환되는 액으로 영양분 농도나 반응 조건들을 제어할 수 있게 된다. 개략도는 Fig. 2-18과 같으며 담체로 많이 사용되는 물질로는 clay, stoneware ring, sintered glass raschig ring, activated carbon pellets 등이 적용되었고, 최근에는 플라스틱, 페타이어, 합성 담체 등 다양한 형태로 시도되고 있다. 그 외에 충분한 영양분 공급에 따른 미생물의 과잉성장의 결과로 나타나는 clogging 현상을 막기 위해 역세(backwashing) 등의 공정을 도입하는 것이 가능하여 최근에 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다.

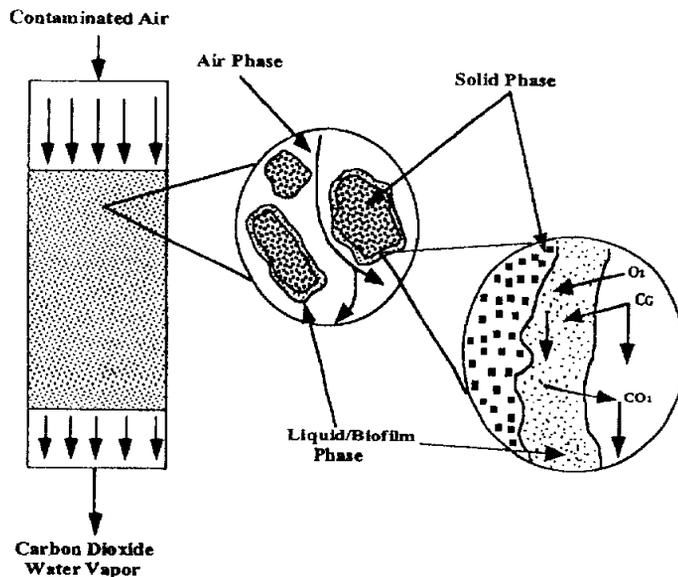


Fig. 2-15 Schematic diagram for waste gas treatment in biofiltration.

(3) Bioscrubber

Fig. 2-19에 개략도를 나타낸 bioscrubber는 두 부분으로 나누어져 있는데, 첫 번째 scrubbing 반응기에서는 미생물이 포함되어 있거나 포함되어 있지 않는 액체를 내부 충전층에 분사해서 VOCs와 접촉시켜 액체로 흡수시킨다. 그 후에 흡수된 VOCs는 활성 슬러지나 생물막이 고정된 bioreactor로 이동하여 분해가 일어나고, 물은 다시 재순환되어 분사된다.

그러나 낮은 용해도를 가지는 VOCs에 대해서는 액체로의 흡수를 위해 큰 접촉면적을 요구하게 되어 scrubbing 반응기의 크기가 커질 수밖에 없어 실제 적용에 많은 제한을 가지며 많은 물이 필요하게 되어 활성 슬러지공정의 규모 또한 커질 수밖에 없다. 따라서 일부 적합한 VOCs에 대해 제한적으로 사용될 뿐이다.

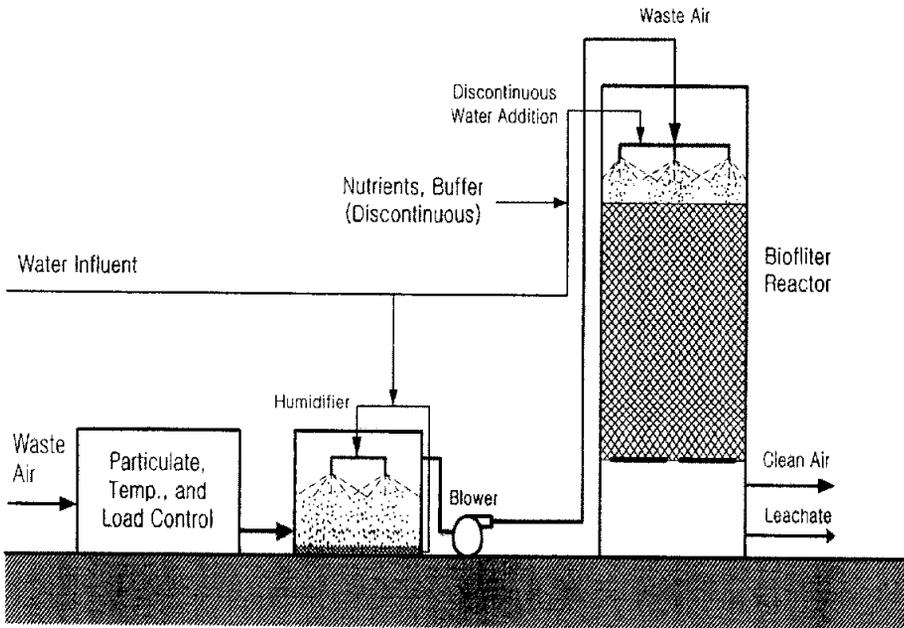


Fig. 2-16 Schematic diagrams of above-ground closed biofilter.

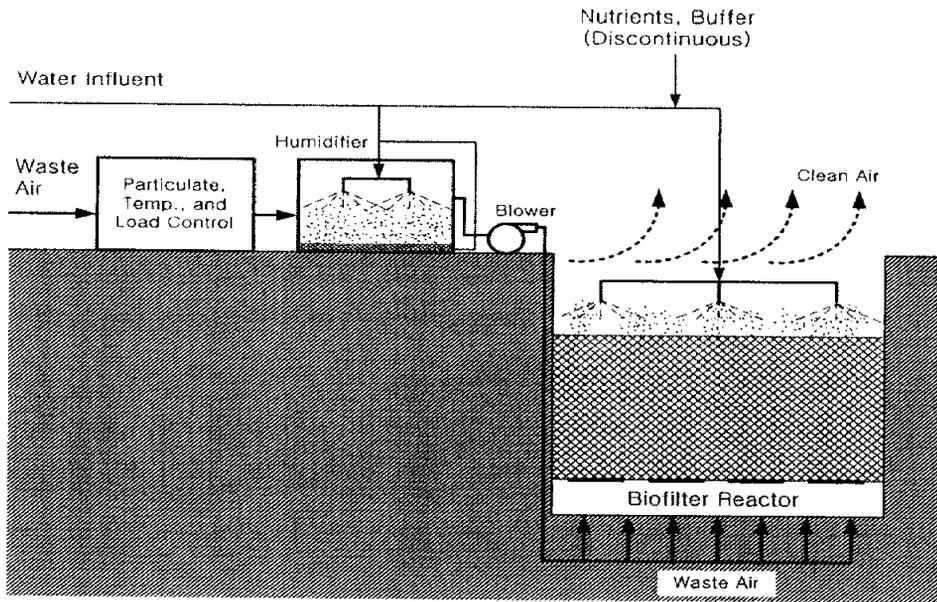


Fig. 2-17 Schematic diagrams of below-ground open biofilter.

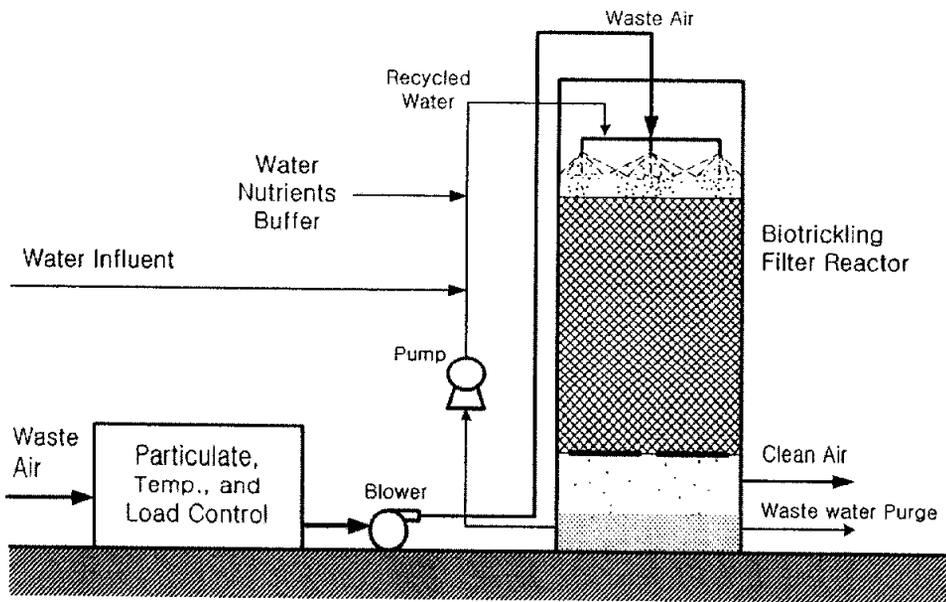


Fig. 2-18 Schematic diagram of biological trickling filter.

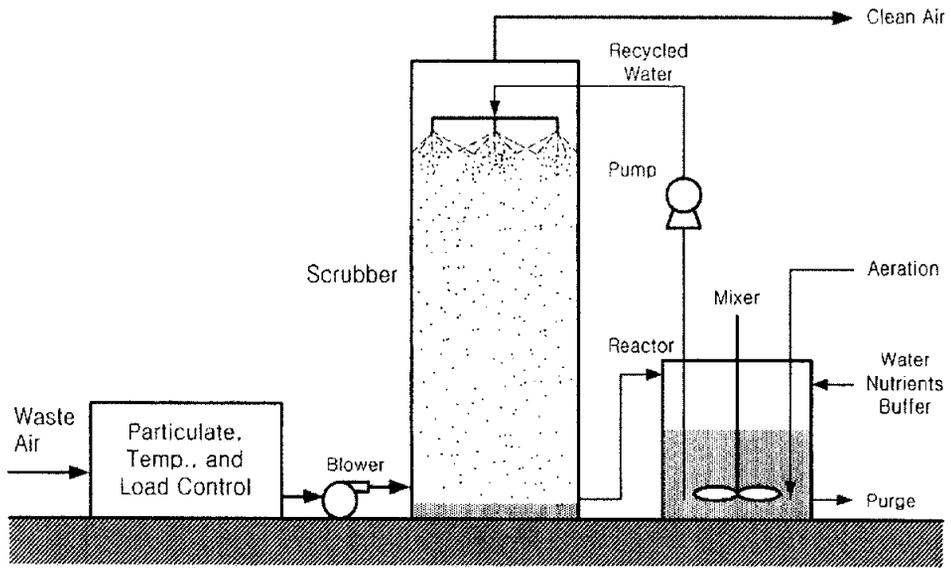
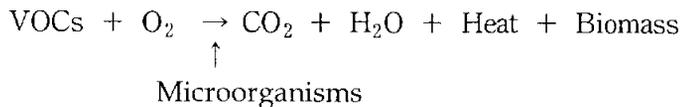


Fig. 2-19 Schematic diagram of bioscrubber.

나. 생물학적 처리기술의 운전요소

(1) 미생물

생물학적 처리 과정 중에서 미생물의 역할은 오염물질을 무해한 물질로 전환시키는 것으로 그에 대한 반응식은 아래의 식과 같다.



주로 사용되어지는 미생물은 bacteria, actinomycetes 그리고 fungi가 주로 사용되어진다. VOCs 제거에 사용되는 미생물은 대부분 *Chemoheterotrophs*로 알려져 있으며 biofilter에서 발견되는 대부분의 미생물들은 토양에서 발견되는 미생물과 유사하다. 미생물의 성장과 활성은 반응기 내부에 녹아 있는 산소의 존재에 일차적으로 영향을 받으며, 가용성 영양분, 수분함량, 온도, pH에 영향을 받는다. 따라서 이들 인자들을 적절히 조절하는 것이 제거효율을 높이는 본질이

라고 할 수 있다(Leson and Winer, 1991).

(2) 담체

담체는 생물학적 처리에 있어서 중요한 구성요소로서 일부 흡착제의 역할을 수행하면서 동시에 표면에 생물막이 형성되도록 한다. 담체의 특성에는 밀도, 기체 투과성 및 압력손실, 유기물 함량, 함수능, 토착미생물의 양, pH, 가격 등이 포함되며 담체 선정시 다음과 같은 조건들을 고려해야 한다(김, 1999).

- ① 미생물 성장을 위해서는 영양분, 수분함량, pH 등이 적절히 있어야 한다.
- ② 넓은 비표면적으로 생물막의 번적을 극대화할 수 있어야 하며 흡착능이 있으면 좋다.
- ③ 구조적 우수성을 갖춰 장시간 사용에도 담체 압축에 따른 압력손실 증가나 actual EBCT(Empty Bed Contact Time)의 감소를 방지할 수 있어야 한다.
- ④ 미생물 활성화에 있어서 결정적인 인자인 수분 보유능이 좋아야 한다.
- ⑤ 기체 투과성이 좋아 동일한 EBCT에서 actual EBCT를 크게 할 수 있어야 하며 공기의 흐름저항을 최소화해야 한다.

현재까지 biofilter에서는 퇴비가 저렴하고 다양한 종류의 미생물을 보유하고 있으며 풍부한 영양분까지 제공하며 통기성이 우수하며 적절한 흡착능까지 지니고 있어 가장 많이 사용되고 있다. 또한 질석, 실리카겔, 활성탄으로 코팅되거나 혹은 코팅되지 않은 세라믹 단일체, polyurethane foam, 성형구조토, 분말 활성탄으로 코팅된 폴리스티렌, glass wool 또는 기타 섬유 물질 등이 미생물 담체로 사용되는 것으로 보고되고 있으며 최근 국내에서도 인공합성 담체에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. Table 2-7은 현재 사용 중인 담체의 특성에 대해서 나타내었다.

(3) 수분

수분은 미생물 생육에 절대적이며 생물막을 형성하고 담체의 공극형성에 중요한 역할을 한다. Biofilter의 경우 수분함량은 최소한 40% 이상이 존재해야 하

며 공극의 50%를 물로 채워져 있을 때가 최적조건이다(Zilli *et al.*, 1993). 그러나 물이 과량으로 공급되었을 경우에 부분적으로 혐기영역이 형성되어 제거성을 저하시키고 공극공간이 물로 채워짐에 따라 공기의 접촉면적을 줄이거나 압력손실이 일시에 크게 걸리게 된다. 그러나 biological trickling filter나 bioscrubber와 같은 시스템은 근본적으로 상기와 같은 문제는 발생하지 않는다.

Table 2-7 Summary of important properties of common media materials

media properties	Compost	Peat	Soil	A.C, perlite and other inert materials	Synthetic material
Indigenous microorganisms popular density	High	Medium - low	High	None	None
Surface area	Medium	High	Low - medium	High	High
Air permeability	Medium	High	Low	Medium - high	Very high
Assimilable nutrient content	High	Medium - high	High	None	None
Pollutant sorption capacity	Medium	Medium	Medium	Low-high ^a	None to high, very high ^c
Life time	2~4 year	2~4 year	> 30 years ^b	> 5 years	> 15 years
Cost	Low	Low	very low	Medium - high ^a	Very high
General applicability	Easy, cost effective	Medium, water control problems	Easy, low- activity biofilter	Needs nutrient may be expensive ^a	Prototype only or biotrickling filters

a: activated carbon, b: Bohn (1988, 1996), c: Synthetic coated with activated carbon

(4) 온도

미생물의 활성도는 온도에 의해 크게 영향을 받는다. 미생물은 화학물질과 효소의 무수히 많은 화학적 반응이 일어난다. 이 반응은 일정온도까지 온도가 높을수록 빠르게 진행되며 대부분의 반응은 온도가 10℃ 증가할 때 두 배로 증가하게 된다. 따라서 온도가 높은 반응기에서는 오염물질의 분해가 빠르게 진행된다. 하지만 온도에도 제한이 있다.

(5) pH

각 미생물 종은 그에 맞는 최적 pH 범위를 갖고 있어서 이 범위를 벗어나면 활동을 방해받거나 사멸하게 된다. 최적 pH의 범위는 미생물 종에 따라 좁을 수도 있고 넓을 수도 있다. 일부 미생물들은 높은 pH에 적합하고, 또 다른 미생물들은 낮은 pH에 적합하기도 하지만, 대부분의 경우에는 중성 pH에 적합하다. 급격한 pH의 변화는 대부분의 미생물에 악영향을 미친다. 그러나 미생물들이 이루는 생태계에서는 그 종류가 다양하므로 약간의 pH의 변화에 대해서는 바뀐 pH에 적합한 미생물들이 주종을 이루면서 전체적으로 적응하게 된다.

(6) 외부영양물질

Biofilter에서 주로 사용되는 퇴비는 담체 내에 영양분을 포함하고 있다는 이점이 있다. 퇴비는 식물조직, 하수 슬러지 그리고 다른 유기 조직으로부터 만들어짐으로 이러한 것들이 분해되면서 미생물이 필요로 하는 영양분이 방출된다. 그러나 분해속도와 용해성 영양분의 생성속도가 너무 느릴 수 있기 때문에 높은 농도의 VOCs 제거시 영양분의 방출속도가 제한 요건이 될 수 있다.

(7) 독성

고농도의 VOCs 유입이나 갑작스런 농도의 증가는 미생물의 성장에 역효과를 미칠 수 있다. 일반적으로 독성의 충격은 Henry 상수가 낮은 오염물에서 더 잘 발생한다. 이는 고농도 자체가 미생물의 성장에 독성을 가지는 것은 아니지만 분해 시 중간생성물에 의한 가능성 때문이다. 따라서 유입되는 농도가 독성을

씨는 농도일 경우나 전혀 다른 성질의 화합물을 처리할 경우에는 미생물의 영향을 최소화하는데 세심한 주의를 기울여야 한다.

(8) Biomass clogging

미생물의 성장이 내생 호흡량을 초과하면 미생물은 축적이 되기 시작한다. 만약 반응기의 오염 부하량이 크고 무기영양분이 충분하다면 미생물은 과도하게 성장하여 담체의 공극을 막게 된다. 이러한 현상은 압력손실의 증가와 함께 channeling을 형성하게 되어 공기 공급장치의 부하 및 전력 사용량을 증가시킨다. 따라서 정상적인 운전을 위해서는 미생물의 과도한 성장을 제한하는 것이 필수적이다.

제 3 장 제올라이트를 함유한 PE 담체의 물리화학적 특성 연구

3.1 서 론

수질오염물질과 대기오염물질은 물리·화학적 또는 생물학적 처리방법에 의해 처리되고 있다. 하지만 물리·화학적 처리방법들은 심각한 2, 3차 오염물질들을 발생시키는 경우가 많기 때문에 최근에는 안정적인 처리효율과 부차적인 오염물질을 발생시키지 않는 생물학적 처리기술에 대한 많은 연구가 활발히 연구되고 있다. 그러나 생물학적 처리방법은 비교적 긴 체류시간과 넓은 부지면적이 소요됨으로 이를 줄이기 위해 미생물 담체를 이용한 연구가 현재 활발히 이루어지고 있다. 특히 미생물 담체를 이용한 오·폐수 처리, VOCs 및 악취처리 공정에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 미생물 담체를 이용한 생물학적 처리공정은 pH 변화, 충격부하에 강하고, 난분해성 물질제거가 가능하며 부지소요면적의 최소화 및 슬러지의 침전성 향상 등 많은 장점들이 알려지면서 오·폐수 처리뿐만 아니라 VOCs 및 악취제거 공정까지 그 활용성이 증대되고 있다.

미생물 담체를 이용한 오·폐수처리, VOCs 및 악취처리 분야에서는 지금까지 반응기 해석과 생물막에 의한 기질제거율과 속도 등에 대해 많은 연구가 이루어졌으며, 최근에는 생물막 자체의 특성이나 미생물 부착, 생물막 형성과 매커니즘에 대한 연구가 진행 중에 있다. 특히 미생물의 부착을 높일 수 있는 미생물 담체 개발에 대한 연구가 이루어져 polyethylene, polypropylene, polyvinylchloride 등과 같은 플라스틱 담체와 silica, alumina, celite 등을 주원료로 하는 세라믹 담체가 많이 적용되고 있다.

플라스틱 담체는 소수성, 강도, 반영구성 등에서 우수한 장점을 지니고 있어 최근 들어 많은 개발이 이루어지고 있으나, 플라스틱 담체의 대부분이 중성영역에서 음전하(negative charge)의 표면전하를 갖기 때문에 표면전하가 음성이고 친수성이 강한 미생물의 흡착이 용이하지 않으며, 생물막 형성기간이 긴 단점이

있다. 또한 세라믹 담체의 경우 소각재, perlite, zeolite, fly ash 등을 이용한 담체개발의 연구가 이루어지고 있으나 대체로 원재료 비용이 비싸며, 성형 및 소결공정 비용이 높고, 제조방법이 까다로우며 역세척시 역세척수량 증가 등의 경제적·기술적인 문제점이 있다. 최근 들어 플라스틱 담체의 미생물 부착특성을 향상시키기 위해 담체의 표면을 chemical etching과 같은 화학적 표면 전처리법을 사용하거나, 담체표면의 거칠기를 증가시키는 물리적 전처리법을 적용하고 있다.

따라서 본 연구에서는 플라스틱 담체와 세라믹 담체의 단점을 보완한 고기능성 미생물 담체를 개발하고자 polyethylene 수지에 천연제올라이트, CaCO_3 를 첨가하여 새로운 미생물 담체를 제조하고자 하였다. 이 제올라이트를 함유한 PE 담체의 물리적·화학적 특성을 분석하고 폐수내 유기물 농도, MLSS 농도, 초기 pH에 따른 미생물의 초기 부착특성을 파악하고자 하였으며, 또한 제조된 미생물 담체특성에 의한 생물막 성장특성을 연구하고자 하였다.

3.2 제조원리 및 방법

3.2.1 미생물 담체 제조

초기에 미생물 담체는 단순히 비표면적을 크게 하여 수중의 미생물을 부착시키는 것에 불과하였지만, 최근에는 오염물질 제거의 극대화 및 난분해성 물질 제거에도 우수한 고기능성 담체를 제조하는 방향으로 연구되어지고 있다. 또한 기존 담체의 원료는 바다공성의 모래 또는 쇄석, 플라스틱, 페타이어 등의 폐자원을 활용하였으나, 환경오염에 대한 규제강화로 인해 적절한 원료 선택과 담체의 효율성을 높일 수 있는 적합한 비중, 강도, 기공률을 가지는 담체가 필요하다. 최근에 선정되는 담체의 재질은 폴리아우레탄, PVC, 폴리프로필렌, cellulose 및 페타이어 등의 고분자 유기물과 천연광물, 제올라이트, 석탄회, 폐주물사, 폐유리와 같은 무기물로 크게 구분할 수 있다.

본 연구에서는 플라스틱 담체의 높은 소수성과 복합구조 형상에 의해 미생물 초기 부착과 생물막 형성에 소요되는 시간을 줄이고, 기공율과 미생물 흡착능을 높일 수 있는 제올라이트를 첨가함으로써 미생물 부착력이 우수한 미생물 담체를 제조하고자 한다. 본 연구에서 제조한 담체는 미세한 다공질의 결정구조를 가진 제올라이트와 polyethylene을 주원료로 하였다.

본 연구에 사용된 제올라이트는 Table 3-1에서 보는 바와 같이 대부분 SiO_2 , Al_2O_3 로 구성되어 있으며, 일부 Na_2O , CaO , MgO 등의 양이온으로 구성되어 있다. 특히, 제올라이트는 우수한 이온교환능을 가지고 있으며, 흡착 및 분자체 특성, 촉매특성, 탈수 및 재흡수 특성이 다른 물질에 비해 월등히 높은 환경 친화적인 물질이다. 현재 제올라이트는 토양개량, 축산폐기물 처리, 폐수 처리, 건조제, 약취제거, 오일 흡수제 등 산업적으로 여러 분야에 적용되고 있다 (Breck, 1974; Ouki, 1994). 특히 수처리 분야에서는 암모니아 및 중금속 이온교환능력이 우수하여 오·폐수중의 질소성분 제거, 산업폐수 중의 중금속 제거 및 회수 등에 이용되고 있고, 최근 들어 유독 난분해성 물질의 제거 및 생물학적 처리시스템에서의 담체이용 등의 연구가 진행되고 있다(Soares, 1996; Ouki, 1994).

그러나 생물학적 처리시스템에서 담체로 사용되고 있는 제올라이트는 대부

분 자연석이나 분말형태로 취급되어 회수가 용이하지 않은 문제점이 있어 실제 처리장에 적용되지 못하고 있다. 최근에는 bead형 및 세라믹 담체 제조에 대한 연구가 진행되고 있으나 대량 생산 및 제조상의 어려움이 있고, 역세 등에 의한 마모 현상으로 인해 담체 교체주기가 짧아지는 단점과 역세기 세라믹 담체의 높은 비중으로 인해 역세수량이 증가하는 문제점이 있다.

플라스틱 담체는 주로 polyethylene, polypropylene, polyvinylchloride 등을 이용하여 ring lace, 어망형 접촉재, bio-module형 담체가 제조되고 있다. 최근에는 polyvinylacetate를 활성탄과 함께 발포한 담체가 개발되는 등 다양한 형태의 담체가 제조되고 있다. 그러나 플라스틱 담체는 물리·화학적 특성에 의해 안정적이고 효과적인 오염물 제거특성을 보이지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 제올라이트를 PE와 혼합하여 제조가 용이하고 반영구적이며, 취급이 용이할 뿐만 아니라 미생물의 부착특성이 우수한 제올라이트의 특성을 최대한 얻을 수 있는 미생물 담체를 제조하고자 하였다.

본 연구에 사용된 제올라이트가 함유된 PE 담체의 제조방법을 Fig. 3-1에 나타내었다. 제올라이트와 polyethylene을 친수성 고분자 물질을 첨가하여 혼합한 후 polyethylene의 용융점 온도(melting point; 85~110℃)에서 입자화하는 1단계, 입자화된 재료와 첨가제로서 합성수지를 혼합하여 일정한 형상으로 사출하는 2단계, 사출된 미생물 담체에 표면처리를 하는 3단계로 나누어질 수 있다. 사출성형 후 제조된 담체를 Fig. 3-2에 나타내었다. Table 3-2에 본 연구에 사용된 첨가제 및 담체의 표면처리 방법 등의 제조조건을 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 담체의 주성분인 PE와 부원료로 사용되는 무기물의 종류를 변화시켜 그 특성을 파악하고자 Media-1~3에는 제올라이트를, Media 4에는 CaCO₃를 사용하였다. 그리고 담체 표면에 물리적 표면처리 방법을 달리 하여 미생물 부착특성을 파악하고자 하였다. A type으로 표면을 처리한 Media-2 담체는 표면거칠기 보다는 담체표면에 제올라이트가 충분히 돌출될 수 있게 한 것이며, B type으로 처리한 Media-3 담체는 표면거칠기를 크게 높인 것이다.

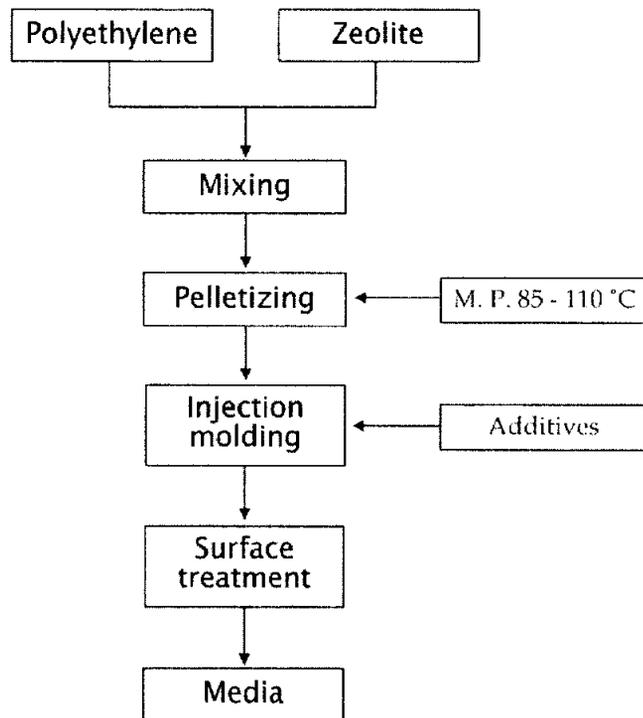


Fig. 3-1 Zeolite containing PE media manufacturing process.

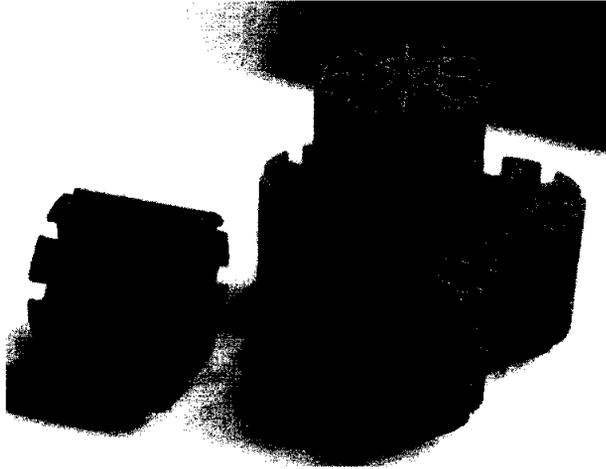


Fig. 3-2 Photographs of zeolite containing PE media.

Table 3-1 X-Ray Fluorescence analysis results of natural zeolite

Item	Unit	Value
SiO ₂	wt. %	39.7
Al ₂ O ₃	wt. %	30.8
Na ₂ O	wt. %	12.2
CaO	wt. %	12.3
MgO	wt. %	1.17
P ₂ O ₅	wt. %	1.4

Table 3-2 Description of support carrier

Support Carrier	Raw materials	Additive	Surface treatment
Media-1	Polyethylene	Zeolite	Without
Media-2	Polyethylene	Zeolite	A type
Media-3	Polyethylene	Zeolite	B type
Media-4	Polyethylene	CaCO ₃	Without
Commercial media	Polypropylene	-	Without

3.2.2 담체의 물리화학적 특성

본 연구에서는 미생물 담체의 물리화학적 특성을 파악하기 위해 압축강도, 비표면적, 접촉각, 표면거칠기 등을 측정하였다.

가. 압축강도

담체의 압축강도를 측정하기 위해 압축강도 측정장치(Universal Testing Machine; AG-10TG, Shimadzu, Japan)를 사용하여 5mm/min의 속도로 압축강도를 측정하였으며, 각 담체마다 3회 측정하여 평균하였다.

나. 표면거칠기 및 접촉각

담체의 표면을 거칠게 만들기 위하여 물리적 처리(Type A, B)를 수행하였다. 담체의 표면거칠기 측정은 표면거칠기 측정기(Surfcorder SE-40D, Japan)를 사용하였으며, 담체의 소수성을 나타내는 접촉각을 접촉각 측정장치(krüß contact angle measuring system G10)를 이용하여 담체표면에 증류수를 떨어뜨려 담체표면과 증류수가 이루는 접촉각을 측정하였으며, 각 담체마다 15회 측정하고 평균하였다.

다. 담체표면의 물리·화학적 특성

담체표면의 거칠기와 형상을 좀더 세밀히 관찰하기 위해 전자현미경(SEM)을 사용하여 측정하였으며, 또한 표면의 화학적 특성을 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 측정하여 담체표면에 존재하는 원소를 조사하였다.

3.2.3 미생물 부착특성

가. 실험장치

Fig. 3-3에 미생물 초기 부착특성을 파악하기 위한 회분식 실험장치를 나타내었다. 반응기는 아크릴로 제작되었으며, 유효용량이 7L(100W×250L×300H)이다. 담체의 위치는 폭기에 의해 담체에 부착된 미생물 탈리를 최소화하기 위해 공기를 공급하는 분산판과 고정된 담체사이에 격막을 설치하였으며, 수중의 DO농도는 3~5mg/L이 되도록 하였다.

나. 실험방법

미생물 담체의 물리·화학적 특성에 따른 미생물 부착 특성을 파악하고자 활성슬러지를 이용하여 미생물 부착실험을 수행하였다. 부착 미생물로는 부산광역시 소재 하수처리장의 반송슬러지를 사용하였다. 초기 미생물 부착 특성을 파악하기 위해 초기 기질농도 변화, pH 변화, 초기 MLSS농도 변화에 따른 부착특성과 제조된 미생물 담체 종류에 따른 초기 부착특성 및 생물막 성장 특성을 파악하고 상용화된 담체와의 초기 미생물 부착속도를 비교하였다.

(1) 초기 기질농도 변화에 따른 초기 부착특성

초기 기질농도변화에 따른 미생물의 초기 부착 특성을 파악하기 위하여 Media-2 담체를 미생물 부착실험의 주 담체로 사용하였다. 미생물 부착용 담체를 Fig. 3-3에 나타낸 부착실험 장치에 설치한 후 활성슬러지를 5000mg MLSS/L가 되도록 주입하고 Table 3-3과 같이 조제된 합성폐수를 사용하여 초기 기질농도를 COD_{Cr} 기준으로 0, 100, 300, 500mg/L가 되도록 주입하였으며, DO농도를 5mg/L가 유지되도록 하여 24시간동안 부착실험을 수행하였다.

(2) 초기 pH 변화에 따른 초기 부착특성

0.1M HCl과 NaOH를 이용하여 초기 pH를 6.0, 7.0, 8.0, 9.0으로 각각 조절된 활성슬러지를 부착 실험장치에 주입한 후 초기 pH 변화에 따른 미생물 부착실험을 수행하였다. 실험에 사용된 미생물 담체는 Media-2 담체를 사용하였

으며, MLSS 농도는 5,000mg/L가 되도록 주입하여 24시간동안 기질공급 없이 미생물 부착실험을 수행하였다.

(3) 초기 미생물 농도에 따른 초기 부착특성

미생물 농도에 따른 초기부착 특성을 파악하기 위하여 MLSS농도를 1,000mg/L, 2,000mg/L, 3,000mg/L, 5,000mg/L로 조절하여 부착실험장치에서 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 미생물 담체는 Media-2 담체를 사용하였으며, 기질의 주입 없이 24시간동안 수행하였다.

(4) 기질농도 변화에 따른 미생물 부착 특성

기질농도 변화에 따른 미생물 부착특성을 파악하기 위하여 MLSS 농도를 3,500mg/L가 되도록 조절하였으며, 유기물 부하량을 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0kg COD_{cr}/m³·day로 주입하였다. DO농도 및 pH는 각각 5.0mg/L, 7-8로 유지하였다. 운전 시작 후 일정기간(3일, 5일, 10일, 15일, 20일) 경과한 담체에 부착된 미생물 양을 측정하였다.

(5) 담체특성에 따른 미생물 부착 특성

미생물 담체특성에 따른 미생물 부착 실험은 크게 첨가제 종류에 따른 실험과 담체표면 처리에 따른 실험으로 나누어 수행하였다. 첨가제 종류에 따른 실험으로 첨가제를 제올라이트를 사용한 Media-1과 CaCO₃를 사용한 Media-4 그리고 상용화된 담체(Greensys. co)를 사용하여 실험을 수행하였다. 담체표면 처리에 따른 실험으로 A type과 B type의 물리적 표면처리를 수행한 담체와 물리적 표면처리를 수행하지 않은 담체를 각각 사용하여 실험하였다. 유기물 부하량은 1.0kg COD_{cr}/m³·day로 조절하였고 DO농도와 pH는 각각 5.0mg/L, 7-8로 유지하였다.

다. 분석방법

미생물 초기 부착량과 생물막 성장을 측정하는 방법에는 크게 세포수 측정, 세포의 양 측정, 간접적 방법이 있다. 세포수 측정법에는 특별히 수를 셀 수 있도록 고안된 판에 놓인 세포를 현미경을 이용한 측정과 평판 세포수 측정을 수행하는 생세포수 측정, Coulter 측정기(Coulter counter)를 사용하는 Coulter 측정법이 있다. 세포의 양을 측정하는 방법에는 세포건조질량을 측정하는 방법과 세포현탁액에 의해 빛이 분산되는 양을 광학적으로 측정하는 혼탁도 방법이 있다. 마지막으로 간접적인 방법으로는 성장이나 생산물 생산에 대한 전체 화학량론 식에 근거를 둔 영양분 소모측정, 생산물형성 측정, 세포성분 측정, 열발생 측정, 점도 측정법이 있다(김 등, 1994).

본 연구에서는 세포의 양을 측정함에 있어서 세포건조질량을 측정하여 부착 미생물량을 측정하였다. 즉 미생물이 부착된 담체를 증류수를 이용하여 2-3번 세척하고 담체를 200mL 비이커에 넣어 25℃에서 20분간 초음파로 담체에 부착된 미생물을 탈착시켰다. 탈착된 미생물을 유리섬유여과지를 이용하여 여과한 후 110℃에서 1시간동안 건조한 후 건조무게를 측정하고 이를 담체의 단위 표면적당 무게(mg MLSS/m²)로 환산하였다. 또한 담체에 부착된 미생물을 더욱 세밀하게 관찰하기 위하여 SEM 사진을 촬영하였다.

SEM 분석은 미생물이 부착된 담체 표면을 적당한 크기(5mm×5mm)로 절단하고 2% glutaraldehyde 용액에 1~2시간 동안 전고정 시킨 후 증류수로 세척한 다음 1% OsO₄로 1시간 후 고정시켰다. 후고정 후 증류수로 깨끗이 세척한 다음 에탄올(20%, 40%, 60%, 80%, 100%) 용액에 시료를 넣어 각 단계별로 15분간 탈수시켰다. 탈수 후 isoamyl acetate로 15분간 치환한 다음 최종적으로 CO₂ 임계점 온도 이하에서 건조(Critical Point Dryer, Peico)하여 gold coating(Hitachi Japan E-1010, Japan)을 수행하였다. Scanning electron microscope(Hitachi Japan E-2400, Japan)장치를 이용하여 미생물 부착을 확인하였다.

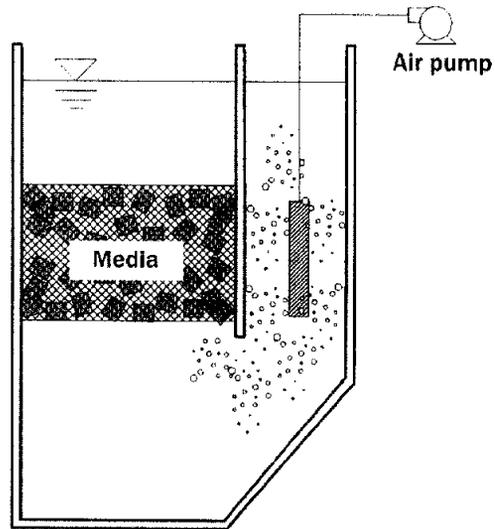


Fig. 3-3 The schematic diagram of reactor for biofilm formation experiment.

Table 3-3 Characteristics of artificial wastewater used in this study

Compounds	Value(g/L)
Glucose	4.0
NH ₄ Cl	1.0
K ₂ HPO ₄	0.5
CaCl ₂	0.25
NaCl	0.35
MgSO ₄	0.25

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 물리·화학적 특성

가. 물리적 특성

본 연구에 의해 제조된 미생물 담체의 물리적 특성을 Table 3-4에 나타내었다. 표에서 나타난 바와 같이 담체의 크기는 직경이 2.52cm, 높이가 2.3cm로 표면적은 74.93cm²이며, 상용화 담체의 경우 구형으로 직경이 5.0cm이다. 비중은 제올라이트가 함유된 Media-1~3의 경우 1.20g/cm³을 나타내었으며, CaCO₃가 함유된 Media-4는 1.30g/cm³으로 제올라이트가 함유된 담체보다 높은 비중을 나타내었으며, 상용화 담체의 경우 0.96g/cm³으로 1g/cm³ 보다 낮은 비중을 나타내었다. 비표면적과 공극율은 Media-1~4 담체에서 5.0cm²/cm³, 0.8의 값을 나타내었으며, 상용화 담체의 경우 1.93cm²/cm³, 0.73의 값을 나타내었다. 압축강도는 제올라이트가 함유된 Media-1~3의 경우 250kg/cm²로 가장 높은 압축강도를 나타내었다. 반면에 CaCO₃를 첨가한 Media-4 담체의 경우 230kg/cm²의 값을 나타내었다. 일반적으로 미생물 담체는 반응조 내에 쌓여지고(random stack) 역세척과 같은 물리적 충격에도 충분히 견딜 수 있는 강도를 가져야 한다.

본 연구에 사용된 제올라이트는 규산염 광물로서 미세한 기공을 통하여 흡착과 분리작용을 하고 다공성 구조로서 세공속의 비표면적이 1000m²/g에 이르며, 가스 흡착력, 수분 흡수력이 매우 뛰어나기 때문에 polyethylene과 혼합할 경우 소수성을 감소시키며, 표면 거칠기를 향상시킬 수 있다. 또한 담체의 비중을 1.1~1.2로 조절이 가능하기 때문에 역세척 역세척 수량을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 미생물 부착력 및 여과속도를 향상시킬 수 있다.

각 담체의 표면을 SEM으로 분석하여 그 결과를 Fig. 3-4에 나타내었다. Fig. 3-4(a)의 경우 제올라이트를 첨가한 Media-1 담체는 다른 담체에 비해 기공이 많이 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며, A type의 물리적 표면처리를 한 Media-2 담체의 경우 (b)에서 보는바와 같이 기공보다는 담체 표면이 많이 거칠어져 있음을 확인할 수 있다. B type의 물리적 표면처리를 한 Media-3 담체의 경우 A type에 비해 담체 표면이 상당히 매끄러운 형상을 나

타내었다. (d)의 경우 CaCO_3 를 첨가한 Media-4 담체로서 제올라이트를 첨가한 Media-1 담체에 비해 기공이 잘 형성되어 있지 않고 표면 또한 매끄러운 형상을 나타내었다.

나. 화학적 특성

Kida 등(1992)은 혐기성 유동층 반응기(AFBR: anaerobic fluidized bed reactor)에서 cristobalite, zeolite, GAC, granulated clay, pottery stone, volcanic ash 및 slag 등을 사용하여 메탄발효를 한 결과 대체로 음으로 하전된 담체보다 양으로 하전된 담체에 미생물이 많이 부착되었으며, 양으로 하전된 cristobalite가 최적 담체로 나타났고 음으로 하전된 zeolite가 두 번째로 우수한 담체로 보고하였다.

Figs. 3-5~7에 담체표면을 SEM과 EDX로 분석한 결과를 나타내었다. Fig. 3-5는 제올라이트를 부원료로 사용하고 표면처리를 하지 않은 Media-1 담체의 표면을 나타낸 것으로, 그림에서 보는바와 같이 담체의 표면이 대부분 polyethylene으로 코팅되어 있는 것을 볼 수 있으며, 담체표면에 부분적으로 제올라이트가 돌출되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 SEM 사진의 원으로 표시된 지점을 EDX로 분석한 결과, 표에서 보는 바와 같이 구성성분의 Table 3-1의 값과 일치하는 것으로 알 수 있다.

Fig. 3-6은 제올라이트를 부원료로 사용하고 A type의 물리적 표면처리를 한 Media-2 담체의 SEM 사진과 EDX 분석결과를 나타낸 것으로 SEM 사진에서 보는바와 같이 담체표면에 많은 제올라이트가 돌출되어 있는 것을 확인할 수 있었다. SEM 사진의 ① 지점을 EDX로 분석한 결과 제올라이트와 동일한 성분으로 나타났으며, ② 지점의 경우 EDX 그래프에서 탄소성분이 검출되어 담체표면이 polyethylene으로 코팅된 것으로 나타났다.

Fig. 3-7은 제올라이트를 부원료로 사용하고 B type의 물리적 표면처리를 수행한 Media-3 담체표면을 나타낸 것으로, SEM 사진을 보면 Media-2 담체에 비해 표면이 매끄러운 형상을 나타내었으며, SEM 사진의 원으로 표시된 지점을 EDX로 분석한 결과 그래프에서 탄소성분이 검출되어 polyethylene으

로 코팅된 것으로 판단되며, B type의 물리적 처리의 경우 polyethylene에 혼합된 제올라이트가 표면으로 돌출되지 못한 것으로 나타났다.

다. 접촉각 및 표면 거칠기

미생물 담체의 접촉각 및 표면 거칠기를 측정하여 Table 3-5에 나타내었다. Media-1 담체의 경우 접촉각 85°, 표면거칠기는 7 μ m로 나타났다. Media-1 담체를 A type의 표면처리한 Media-2 담체의 접촉각은 95°로 접촉각이 증가하였으나 표면거칠기는 7 μ m로 변화가 없었다.

B type의 표면처리를 한 Media-3 담체의 경우 접촉각이 85°에서 81°로 감소하였으며, 표면거칠기는 7 μ m에서 30 μ m로 거칠기가 증가하는 경향을 나타내었다. Media-4 담체의 경우 접촉각이 73°로 제올라이트를 첨가한 Media-1 담체보다 친수성 경향을 보였으며, 표면거칠기 6 μ m로 Media-1 담체보다 낮은 거칠기를 나타내었다.

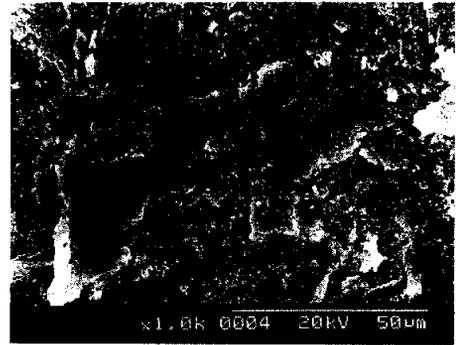
Wenzel equation에 의하면 초기 접촉각이 90°이상인 표면을 거칠게 하였을 경우는 접촉각이 증가하고, 접촉각이 90°이하인 표면을 거칠게 하면 접촉각이 감소한다고 하였다. 본 연구결과에 의하면 Media-1 담체의 접촉각은 85°로써 A type의 물리적 표면처리를 한 Media-2 담체의 경우 95°로 접촉각이 증가한 것으로 나타나 Wenzel equation에 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 B type의 물리적 표면처리를 수행한 Media-3 담체의 경우 오히려 접촉각이 85°에서 81°로 감소하여 Wenzel equation에 반대되는 결과를 나타내었다. 이는 표면거칠기에 영향을 받은 것으로 Media-1 담체의 표면거칠기는 7 μ m로서 A type의 표면처리를 한 경우 7 μ m로 변화가 없었지만 B type의 표면처리를 한 Media-3 담체의 경우 32 μ m로 많은 증가를 보여 접촉각에 영향을 미친 것으로 사료된다.

Table 3-4 Physical characteristics of each media made from this study

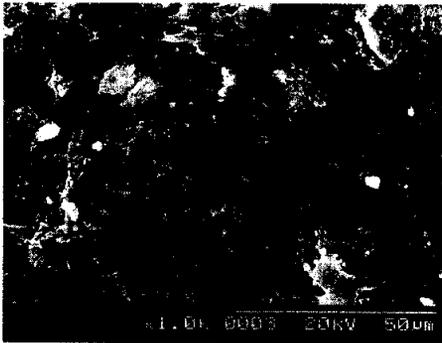
Support Carrier	Size (cm)	Surface area (cm ² /EA)	Specific gravity (g/cm ³)	Specific area (cm ² /cm ³)	Bed voidage (-)	Compression intensity (kgf/cm ²)
Media-1	ø2.54×H 2.3	74.93	1.20	5.00	0.80	250
Media-2	ø2.54×H 2.3	74.93	1.20	5.00	0.80	250
Media-3	ø2.54×H 2.3	74.93	1.20	5.00	0.80	250
Media-4	ø2.54×H 2.3	74.93	1.30	5.00	0.80	230
Commercial media	ø5.0	241.25	0.96	1.93	0.73	-



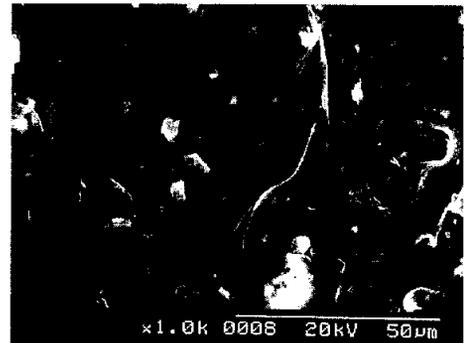
(a)



(b)

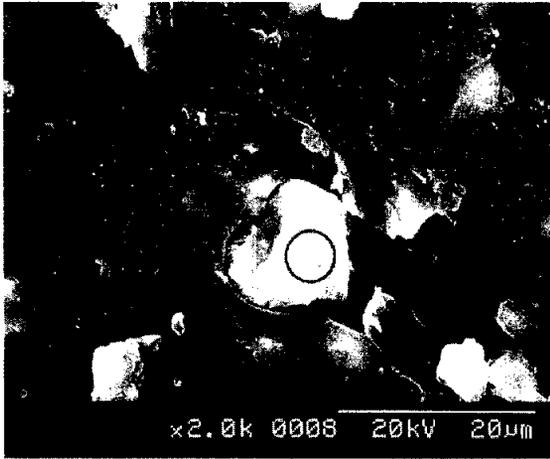


(c)



(d)

Fig. 3-4 SEM images of support carrier((a):Media-1, (b):Media-2, (c):Media-3, (d):Media-4, $\times 1000$).



Elements	Value(wet. %)
O	48.13
Na	4.32
Al	7.79
Si	36.96
K	1.24
Ca	1.11
Fe	0.46

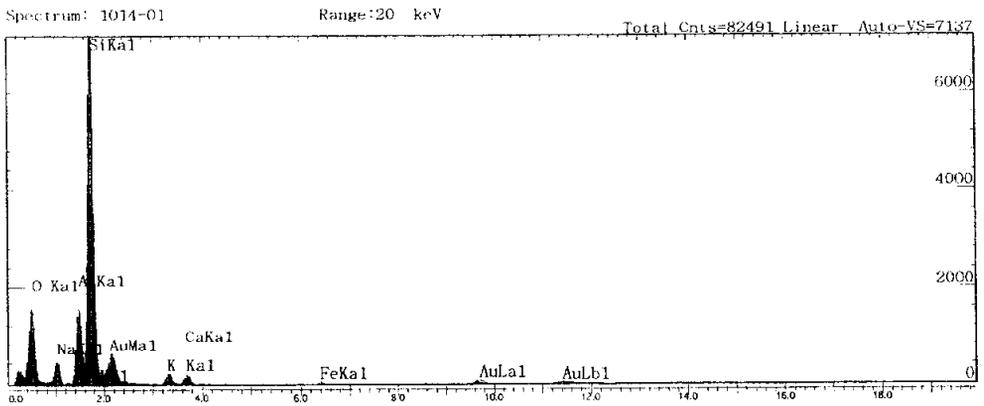
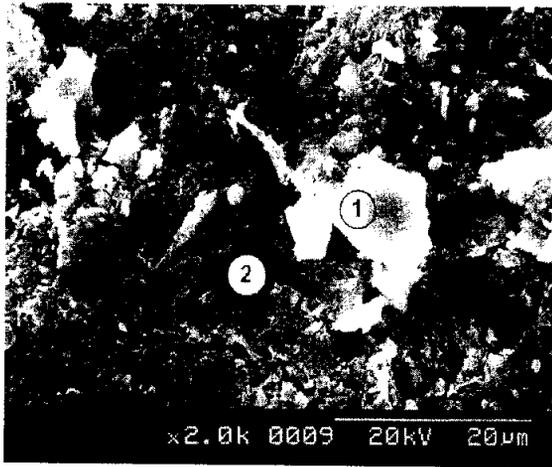


Fig. 3-5 SEM image and EDX analysis result of Media-1.



Elements	Value(wet. %)	
	1	2
O	45.58	39.20
Na	1.45	1.59
Al	11.11	31.13
Si	38.72	22.99
K	1.01	0.72
Ca	1.61	1.06
Fe	0.53	3.30

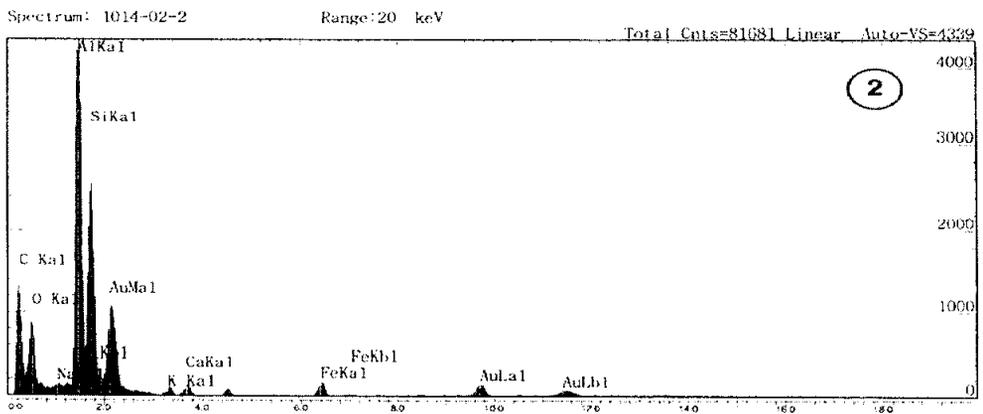
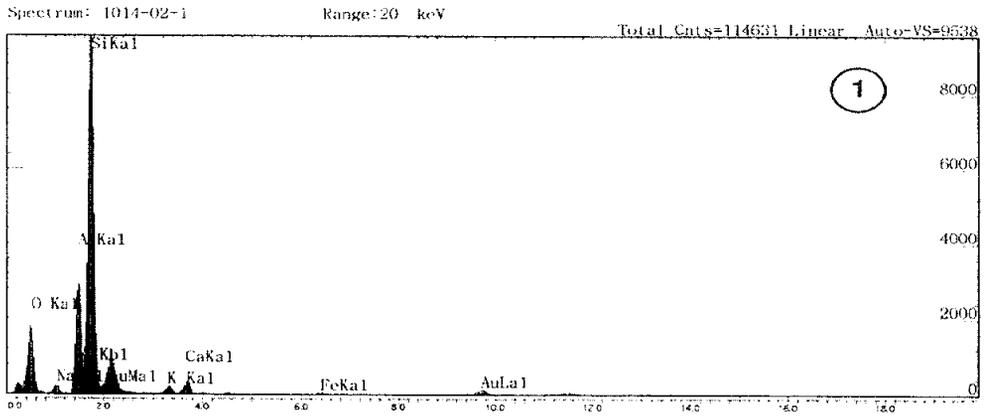
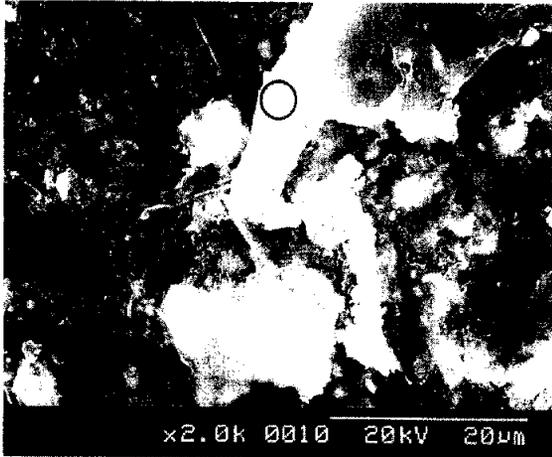


Fig. 3-6 SEM image and EDX analysis result of Media-2.



Elements	Value(wet. %)
O	14.04
Na	4.78
Al	5.81
Si	22.13
Cl	1.04
K	1.60
Ca	1.06
Fe	49.53

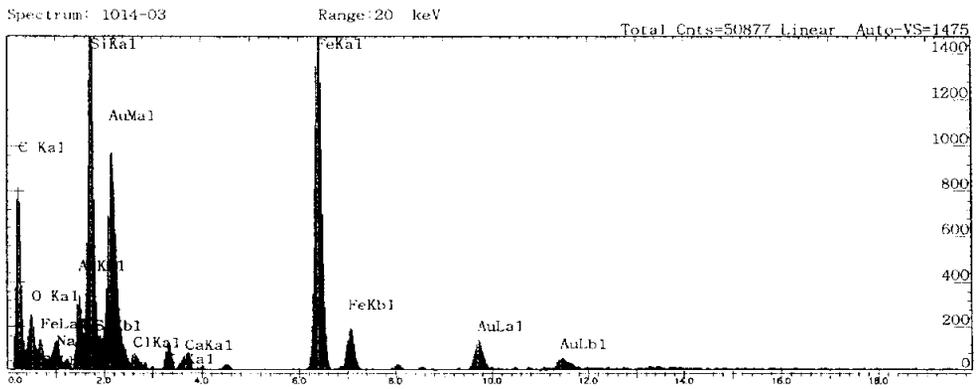


Fig. 3-7 SEM image and EDX analysis result of Media-3.

Table 3-5 Contact angle and surface roughness of each media made from this study

Support carrier	Contact angle(°)	Surface roughness(μm)
Media-1	85	7
Media-2	95	7
Media-3	81	30
Media-4	73	6

3.3.2 미생물 부착 특성

가. 담체 표면에서의 미생물 부착특성

생물막을 이용하여 폐수를 처리하는 생물여과막 공정은 유기물 처리율은 높지만 생물막이 형성되는 기간이 길다는 것이 가장 큰 단점이다. 특히 혐기성 미생물은 그 증식속도가 매우 느리고, 생육활동의 폭이 느리기 때문에 start-up 또한 느려 안정된 생물막 형성에 수개월이 소요됨으로 인해 생물막 공정에서는 생물막을 빠르게 형성하는 것이 매우 중요하다(Tay and Yan, 1996; Murry and Van, 1996).

생물막 공정에서는 미생물 부착이 일어나는 담체 내부와 담체 사이에서의 생물막 형성의 복잡성, 구조와 미생물 상호작용이 복잡하기 때문에 담체에 미생물이 부착되고 생물막이 성장하는 것에 대해서는 잘 알려지지 않고 있다. 그러나 생물막 공정의 올바른 운영을 위해서는 담체 표면에서 미생물이 부착되는 부착특성과 생물막 성장에 대한 고찰이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 담체 표면에서의 미생물 부착 특성을 파악하기 위해 초기 미생물 부착특성과 부착된 미생물의 생물막 성장특성 실험을 수행하고자 하였다. 초기 미생물 부착특성 실험은 초기 기질농도 변화와 초기 pH 변화, 그리고 초기 미생물 농도에 따른 초기 부착특성을 파악하고자 하였으며, 생물막 성장특성 실험은 기질농도 변화와 담체특성에 따른 생물막 성장 특성을 파악하고자 하였다.

(1) 초기 기질농도 변화에 따른 초기 부착특성

McEldowney(1986)와 Fletcher(1979)에 의하면 복잡한 유기물 분자가 부착 정도에 영향을 주는데 담체, 기질농도 및 박테리아 종 변화에 따라 부착되는 미생물 수가 달라진다고 하였다. 기질농도와 C/N 비는 질산화와 생물막 두께를 변화시켜 폐수처리 효율에 영향을 미친다고 보고되고 있다.

Fig. 3-8은 미생물 초기 부착에 미치는 기질농도의 영향을 살펴본 것으로 기질농도에 따른 부착된 미생물량을 나타내었다. 기질을 주입하지 않았을 경우 1시간 후 418mg MLSS/m²로 가장 높은 부착량을 나타내었으나, 전반적으

로 운전 후 5시간까지는 기질농도에 따라 미생물 부착특성에 영향이 없는 것으로 나타났다. 기질농도가 300mg COD/L이하에서는 미생물 부착에 영향이 없는 것으로 나타났으며, 기질농도가 500mg COD/L인 경우에 10시간까지는 미생물 부착량의 변화가 아주 느렸으며, 15시간 이후 부착량이 증가하기 시작하여 24시간 이후에는 기질이 없는 경우와 비슷한 부착량을 나타내었다. 이와 같은 결과는 기질농도가 300mg COD/L이하에서는 미생물농도에 비해 기질농도가 낮아 초기 부착특성에 크게 영향을 미치지 못한 것으로 사료되며, 기질농도가 500mg COD/L인 경우 초기 10시간까지 부착속도가 상당히 느린 것은 기질의 영향으로 판단되며, 10시간 이후 부착량이 증가하는 이유는 미생물에 의해 기질이 제거되어 빈영양 상태가 되기 때문이다. 따라서 초기 미생물 부착에 미치는 기질의 영향은 저농도 일수록 부착량이 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 기질이 풍부한 부영양 환경에서는 미생물이 부유상태에서 기질을 섭취하고 기질이 적은 빈영양 환경에서는 미생물이 부착하려는 “starvation- survival” 현상으로 설명되어질 수 있다(Morita, 1982).

(2) 초기 pH 변화에 따른 초기 부착특성

초기 pH에 변화에 따른 미생물 부착량 및 pH 변화를 Fig. 3-9에 나타내었다. 반응시간 1시간 후 초기 pH 8에서 가장 높은 미생물 부착 특성을 보였으며, pH 7, pH 9, pH 6의 순으로 감소하는 경향을 나타내었다. 초기 pH가 6인 경우 반응시간 3시간 후 가장 높은 부착특성을 나타내었지만 그 후 부착량의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 반면 pH 9의 경우 초기 3시간까지 낮은 부착특성을 보였으나 5시간 이후부터 초기 pH 변화에 상관없이 비슷한 결과를 나타내었다. 이와 같은 이유는 그림에서 보는바와 같이 초기 pH가 8과 9인 경우 시간이 지남에 따라 pH가 7로 중성화되는 경향을 보였는데, 이는 미생물 pH 완충 작용 및 폭기 등으로 인해 발생하는 CO₂가 물속에 용해됨으로서 pH가 중성화되는 것으로 판단된다.

(3) 초기미생물 농도에 따른 초기 부착특성

초기 미생물 농도에 따른 부착특성을 Fig. 3-10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 1시간 동안에는 미생물 농도가 2000~5000mg MLSS/L 일 때 유사한 부착특성을 보였으며, 3시간까지 미생물 농도에 대한 부착특성이 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그러나 3시간 후부터 5000mg MLSS/L 이상에서 미생물 부착속도가 증가하기 시작하였으며, 12시간이 지나면서 미생물 농도에 따른 부착특성이 초기와 달라지는 경향을 보였다. 24시간 이후에는 미생물 농도가 높을수록 담체에 부착되는 속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 Marshall 등(1984)의 연구결과와 유사하게 나타났으며, Marshall 등(1984)의 연구결과에 의하면, 미생물 부착은 3시간을 경계로 3시간 이전에는 미생물이 가역적으로 부착되지만 3시간 이후에는 비가역적으로 부착된다고 보고하였다. 시간이 경과하여 3시간 이상이 되면 미생물이 비가역적으로 부착되기 시작하고, 부착된 미생물 위에 다른 미생물이 응결(flocculation)되거나 교착(agglutination)되기 시작하기 때문에 다중층 부착형태를 띄게 되며, 미생물 농도가 높을수록 시간이 지남에 따라 잘 부착되는 것을 알 수 있었다. 미생물 부착의 초기 단계는 세포와 담체사이의 상호작용에 의해 부착이 일어나며, 단층부착이 끝나면, 세포-세포 상호작용에 의해 부착이 일어나기 때문에 다중층 부착형태를 띄게 된다고 보고한 Lupton과 Marshall(1981)의 결과와도 유사하였다.

(4) 기질부하 변화에 따른 생물막 성장 특성

Fig. 3-11은 각 기질부하 변화에 따른 생물막 성장특성을 나타내었다. 실험 결과 초기 3일간은 기질부하에 관계없이 비슷한 부착특성을 나타내었지만 시간이 지남에 따라 기질부하가 가장 높은 2.0kg COD/m³·day에서 가장 높은 생물막 건조무게를 나타내었다. 기질부하가 2.0kg COD/m³·day일 때 생물막은 5일까지 2,162mg MLSS/m²로 성장하였으나, 그 후 생물막이 탈리되어 1,227mg MLSS/m²까지 감소되었다. 10일 이후 생물막이 다시 성장하였으며 탈리와 성장이 반복되었다.

유기물 부하가 가장 낮은 $0.5\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 에서는 초기 3일까지는 높은 부착특성을 나타내었지만 시간이 지날수록 성장속도가 감소하여 가장 낮은 생물막 성장특성을 나타내었다. 또한 유기물 부하가 $1.5\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 이하에서는 유기물 부하에 따른 생물막 성장특성이 나타나지 않았지만, 유기물 부하가 $2.0\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 이상에서 성장특성이 뚜렷하게 나타났다. 이는 반응기 내 부착 미생물과 부유 미생물의 경쟁관계에 기인한 것으로 유기물 부하가 $1.5\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 이하에서 부유 미생물의 기질제거율이 높아 상대적으로 부착 미생물이 성장할 수 있는 기질량이 작아 생물막 성장속도가 낮은 것으로 판단된다. 또한 유기물 부하가 낮을 경우 초기 부착속도는 빠른 반면 생물막 성장 속도는 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 생물막 성장은 기질부하에 밀접한 관계가 있는 것으로 사료되며, 기질이 없어야 부착이 잘되는 초기 부착특성과 생물막 성장특성은 서로 상이하다는 것을 알 수 있었다.

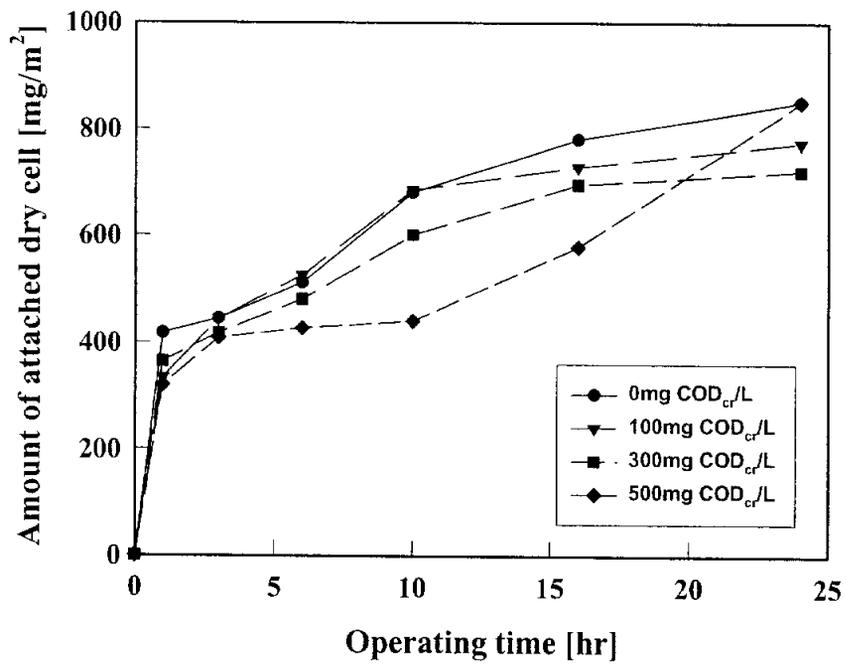


Fig. 3-8 Effect of substrate concentration on the microbial attachment with operating time (MLSS: 5000mg/L, support carrier: Media-2).

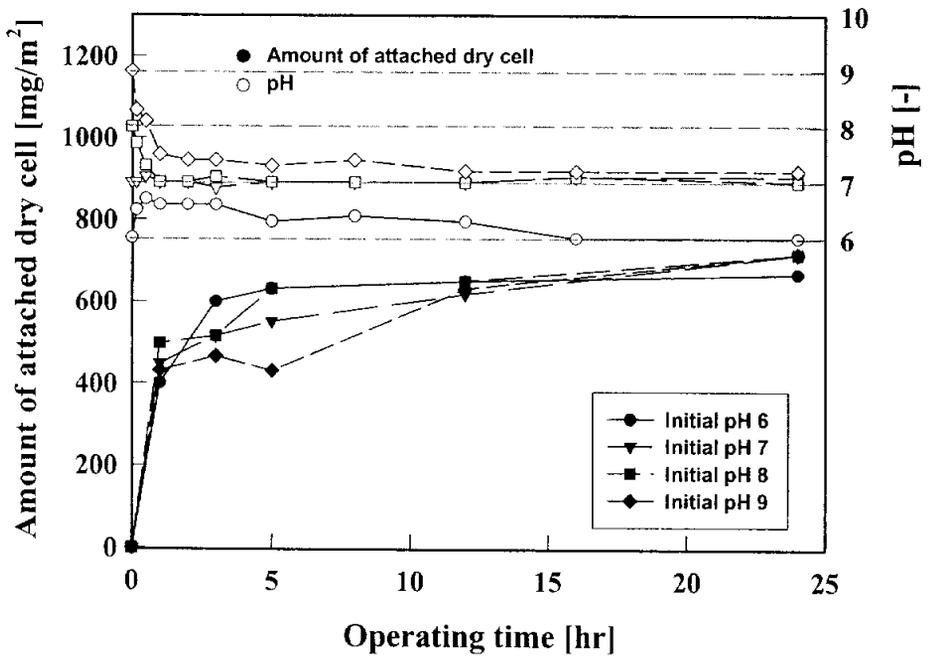


Fig. 3-9 Effect of initial pH on the microbial attachment with operating time (MLSS: 5000mg/L, support carrier: Media-2).

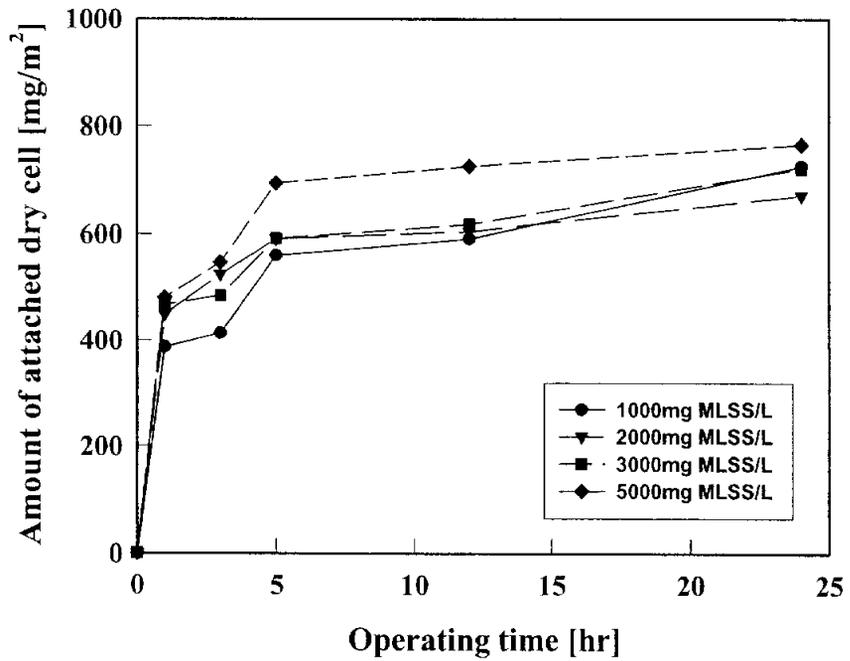


Fig. 3-10 Effect of activated sludge concentration on the microbial attachment with operating time (support carrier: Media-2).

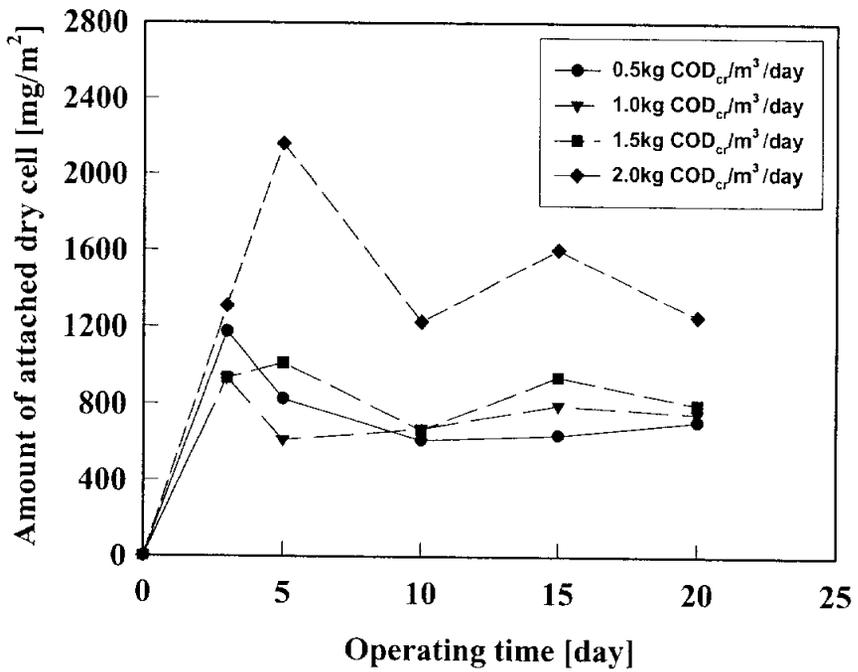


Fig. 3-11 Effect of substrate concentration on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; support carrier: Media-3).

나. 첨가제 종류에 따른 미생물 부착특성

첨가제 종류에 따른 초기 부착특성을 비교하기 위해 polyethylene에 제올라이트를 첨가한 Media-1 담체와 CaCO₃를 첨가한 Media-4 담체, 그리고 polypropylene이 주원료인 상용화 담체를 사용하여 초기 24hr 동안의 부착량을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3-12에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 미생물 부착속도를 시간에 따른 부착량으로 나타내어 기울기 값을 비교해 보면, Media-1 담체의 경우 26.3357mg MLSS/m²·hr, Media-4 담체의 경우 11.2922mg MLSS/m²·hr, Commercial Media 경우 9.6310mg MLSS/m²·hr를 나타내어 제올라이트가 첨가된 Media-1의 경우가 가장 높은 부착속도를 나타내었다.

첨가제 종류에 따른 생물막 성장 특성을 Fig. 3-13에 나타내었다. 제올라이트가 첨가된 Media-1 담체의 경우 시간이 경과함에 따라 부착량이 증가하는 경향을 보였으며, 운전개시 후 20day에 미생물 탈착이 일어나 부착량이 감소하였으나, 탈착 후 계속적인 생물막 성장을 나타내었다. CaCO₃가 첨가된 Media-4 담체의 경우 초기 생물막 성장 속도가 제올라이트가 첨가된 Media-1 담체보다 낮은 성장 속도를 나타내었다.

이와 같이 제올라이트가 첨가된 미생물 담체의 경우가 부착특성이 뛰어난 이유는 제올라이트의 물리·화학적 특성으로 설명되어질 수 있다. 박 등(1998)의 연구결과에서 규석과 규조토 등과 같은 광물 원료와 점토질 광물에 대한 미생물 부착 실험결과 표면이 거칠어 미생물이 쉽게 부착될 수 있고, 표면적이 넓어서 미생물이 부착할 수 있는 부착점이 다른 입자보다 큰 활성탄에서 가장 많이 부착되었으며, 두 번째로 입자의 표면은 거칠지 않고 음으로 하전되어 있지만 표면적이 넓기 때문에 미생물이 부착할 수 있는 부착점이 많고 접촉각이 낮은 편에 속하는 제올라이트가 미생물 부착에 많은 영향을 미치는 것으로 나타나 제올라이트가 다른 광물질에 비해 미생물 부착능이 뛰어난 것으로 판단된다.

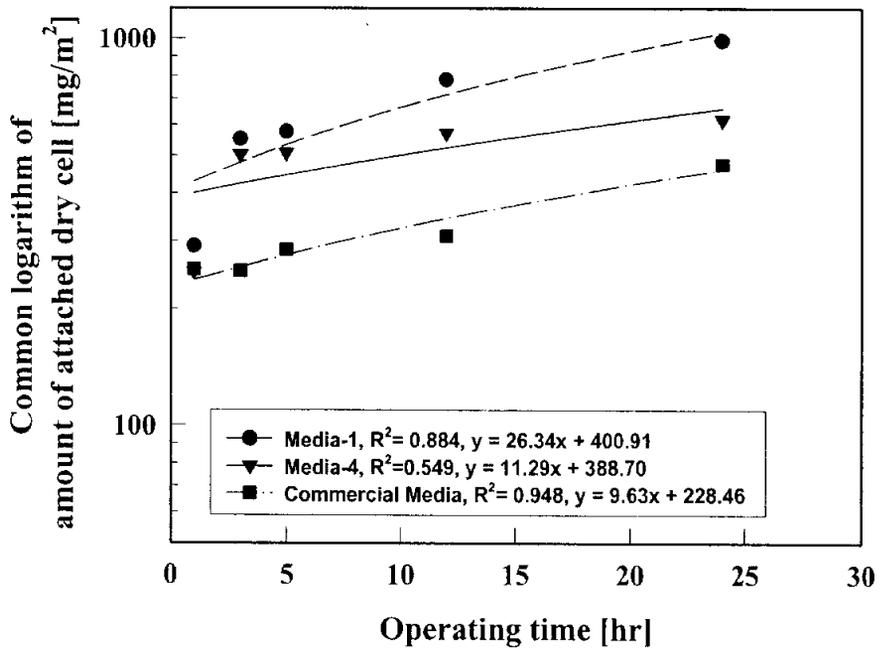


Fig. 3-12 Effect of support carrier on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 6,000mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m³ · day).

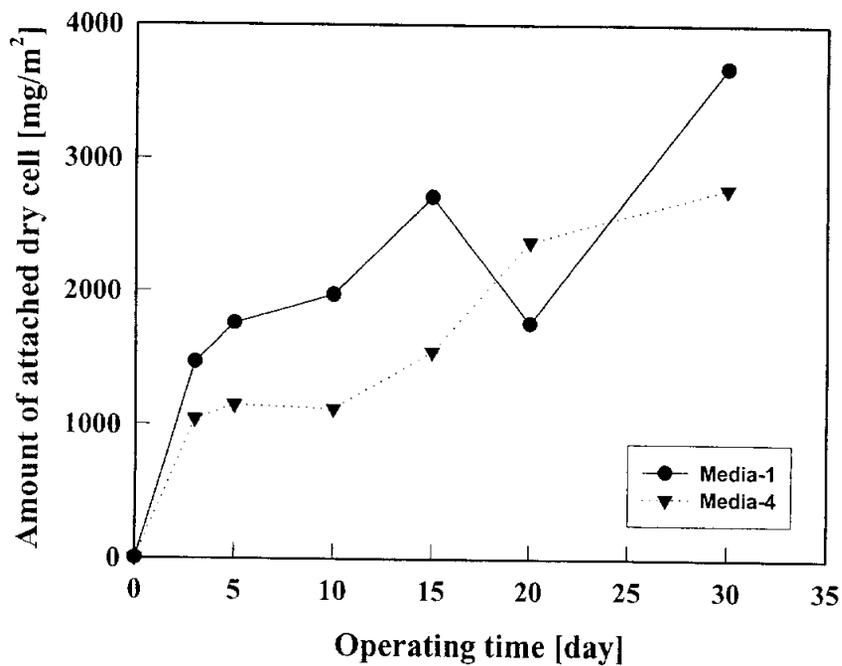


Fig. 3-13 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m³ · day).

다. 담체 표면에 따른 부착특성

담체의 표면특성에 따른 초기 미생물 부착특성을 Fig. 3-14에 나타내었다. 초기 24시간내 미생물 부착량은 Media-2 담체에서 가장 높았으며, Media-1과 Media-3 담체는 비슷한 증가량을 나타내었다. 물리적 표면 처리를 하지 않은 Media-1 담체에서 12시간 후 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 운전 5시간까지의 미생물 부착속도를 시간에 따른 부착량으로 계산하여 Fig. 3-15에 나타내었다. 부착속도를 1차 식으로 직선으로 나타내어 기울기 값을 비교해 보면 Media-1 담체의 경우 $14.4579\text{mg MLSS/m}^2 \cdot \text{hr}$, Media-2 담체의 경우 $34.4766\text{mg MLSS/m}^2 \cdot \text{hr}$, Media-3 담체의 경우 $16.6822\text{mg MLSS/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 나타나 Media-2담체의 경우 가장 빠른 부착속도를 나타낸 반면 Media-1 담체가 가장 낮은 부착속도를 나타내었다. 따라서 A type의 물리적 표면 처리를 수행한 경우가 가장 높은 부착속도를 나타내었으며, 표면 처리를 하지 않은 경우가 가장 낮은 초기 미생물 부착속도를 나타내었다. 또한 표면거칠기를 높인 B type의 물리적 표면처리 보다는 제올라이트를 충분히 돌출시킨 A type의 표면처리가 더 효과적인 것으로 나타났다. 이는 담체의 비표면적이나 표면거칠기 등이 초기 생물막 형성에 영향을 주는 것으로 판단된다. 특히 담체의 표면거칠기는 초기 미생물 막의 형성에 큰 영향을 미치는데 이는 담체의 표면 거칠기가 클수록 유체의 전단응력으로부터 부착된 미생물을 보호하게 되어 초기 생물막 형성을 용이하게 하기 때문이다(Annachatre, 1996; Harendranath *et al.*, 1996).

Fig. 3-16에 담체표면 특성에 따른 생물막 성장특성을 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 Media-2 > Media-1 > Media-3으로 천연제올라이트에 A type의 물리적 표면처리를 한 경우가 가장 많이 부착된 반면, CaCO₃ 첨가제에 B type의 물리적 표면처리를 한 Media-3 담체가 가장 적게 부착되어 초기 부착 특성과 다른 결과를 나타내었다.

미생물 부착량과 접촉각 및 표면거칠기의 상관관계를 살펴보면 각 담체의 접촉각은 Media-3 < Media-1 < Media-2로 Media-3 담체가 가장 작은 접촉각을 나타내어 소수성이 가장 큰 담체로 나타났다. 표면거칠기는 Media-3 >

Media-1, 2로 나타나 Media-3 담체가 가장 큰 표면거칠기를 나타내었다. 이와 같이 Media-3 담체의 경우 Media-2 담체에 비해 접촉각이 작고, 표면 거칠기가 크지만 미생물 부착량은 Media-2 담체에 비해 생물막 성장속도가 낮은 것으로 나타나 박 등(1997)의 연구결과와 상반되는 결과를 보였다. 박 등(1997)의 연구결과에 의하면 접촉각이 감소함에 따라 부착되는 미생물의 수가 증가하는 경향을 보였으며, polyethylene 담체의 경우 표면을 거칠게 함에 따라 소수성이 증가하였으며, 부착된 미생물의 수도 증가하는 결과를 보였다.

이와 같은 결과는 Fig. 3-4에서 본 바와 같이 Media-2 담체의 표면을 보면 담체표면에 상당히 많은 제올라이트가 돌출되어 있는 반면 Media-3 담체의 경우 표면거칠기는 높은 반면 표면이 미끄러운 형상을 하고 있다. 즉, 담체의 표면거칠기와 접촉각이 미생물 부착에 영향을 주지만 유체의 전단응력으로부터 미생물을 보호하여 탈착속도를 감소시킬 수 있는 거친 표면과 넓은 부착면적이 미생물 부착에 더 많은 영향을 주리라 판단된다. 또한 Media-1 담체의 경우 상당히 많은 다공성을 볼 수 있었으며 이는 미생물 부착시 전단응력으로부터 미생물을 보호할 수 있는 큰 기공이 존재하여 미생물의 피난처 구실을 한다는 것을 알 수 있었다. 위의 결과로 보아 큰 기공이 작은 기공보다 미생물 부착에 유리하다는 것을 알 수 있었다. 이는 공극의 지름이 미생물 크기보다 1~5배 클 때 미생물 축적이 최대로 되었다고 보고한 Murray 등 연구결과와 유사하였다.

Figs. 3-17~20에서는 부착된 미생물을 좀더 세밀하게 관찰하기 위해 SEM 사진 결과를 나타내었다. SEM 분석결과 미생물의 초기 부착 특성은 담체의 표면에서보다는 담체의 공극이나 표면의 갈라진 틈에서 시작된다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 거친 담체표면에서 미생물이 더 많이 부착하는 것은 표면 부착점이 더 많고 미세 표면거칠기는 부착된 미생물의 피난처가 되어 유체의 전단력으로부터 미생물을 보호하므로 미생물의 탈착속도가 감소되기 때문이다(Characklis, 1990). 따라서 이러한 결과들을 통해 미생물의 초기 부착은 담체의 갈라진 틈이나 기공에서 시작된다는 것을 알 수 있으며, 담체의 공극 및 표면거칠기 또한 미생물 초기 부착에 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

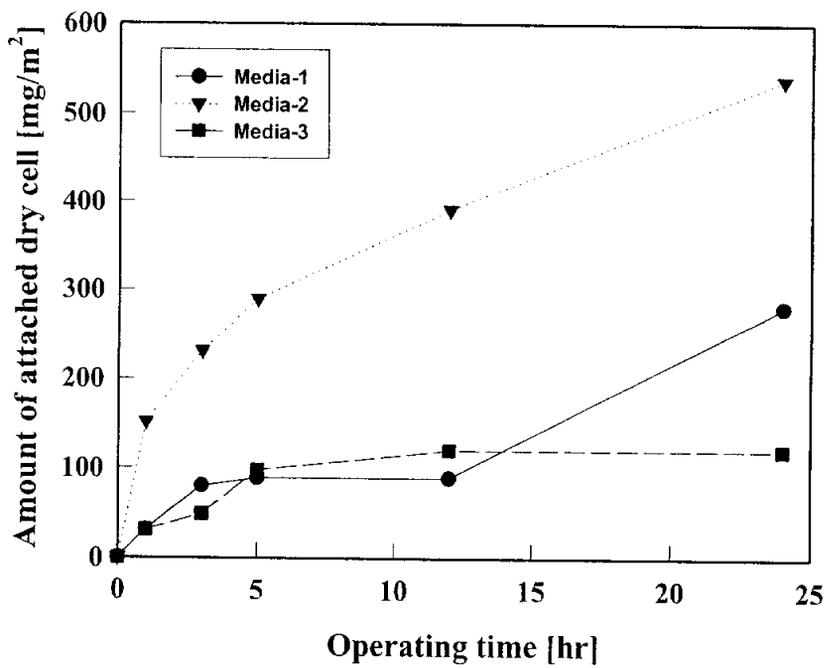


Fig. 3-14 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m³ · day).

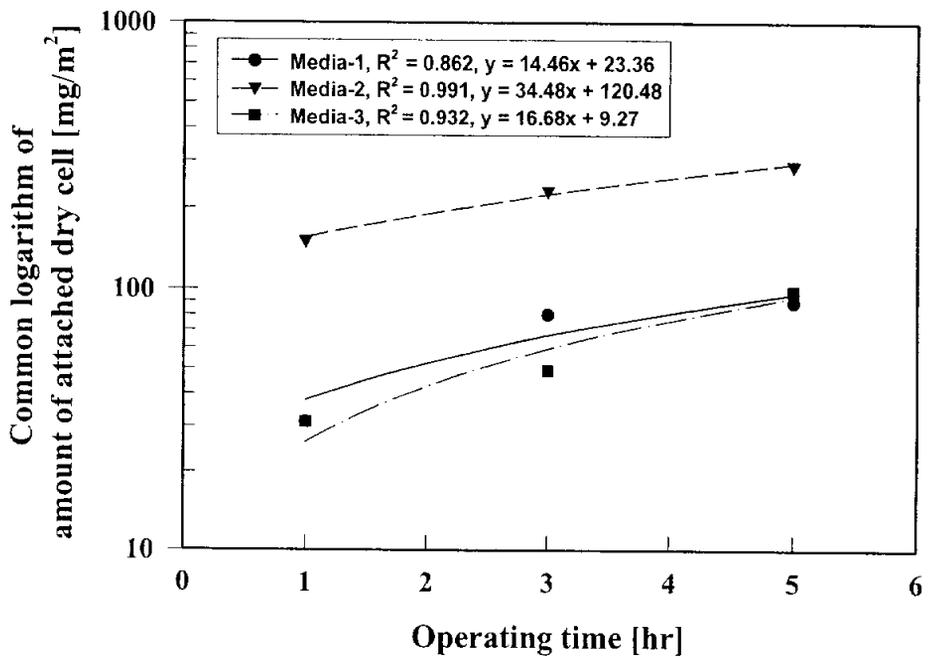


Fig. 3-15 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 0kg COD/m³ · day).

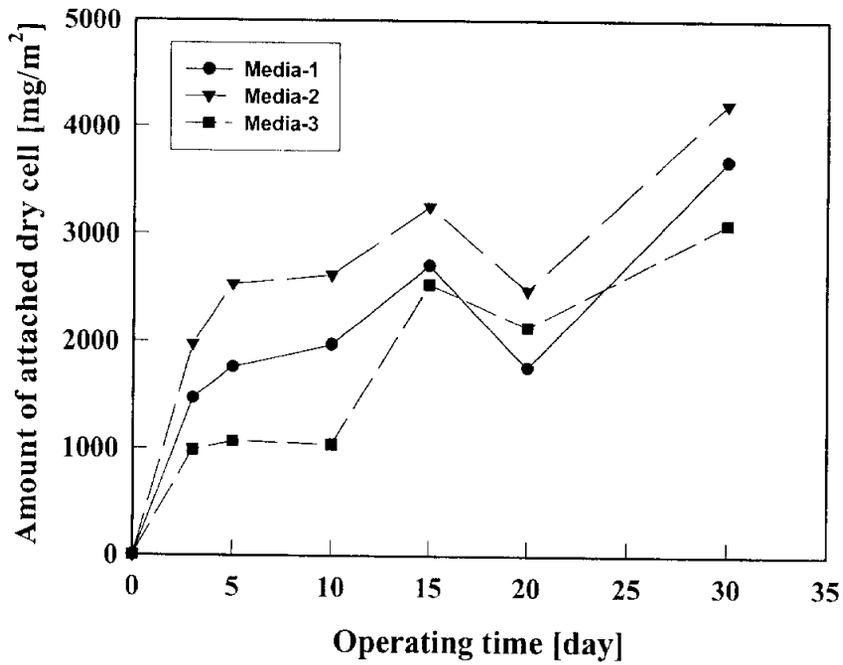
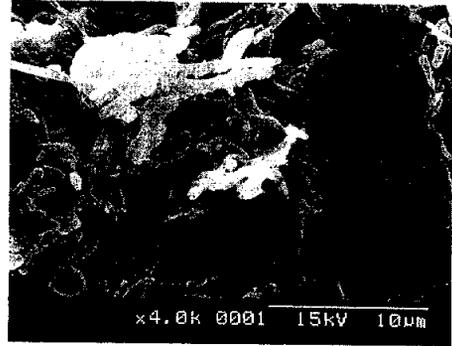


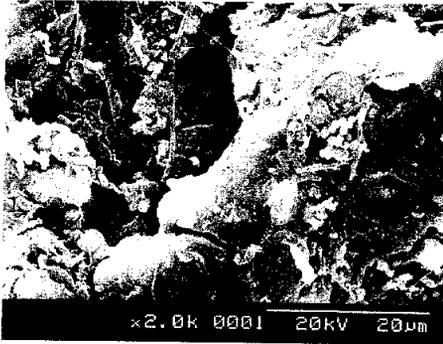
Fig. 3-16 Effect of support carrier surface on the microbial attachment with operating time (initial MLSS: 3500mg/L; organic loading rate: 1.0kg COD/m³ · day).



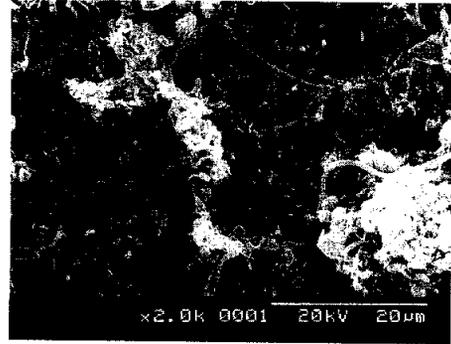
(a) before



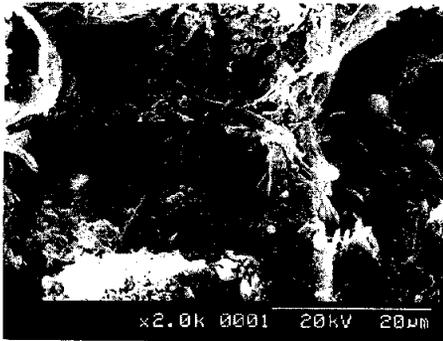
(b) after 5 days



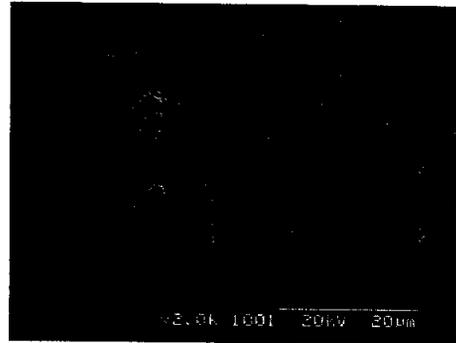
(c) after 10 days



(d) after 15d ays

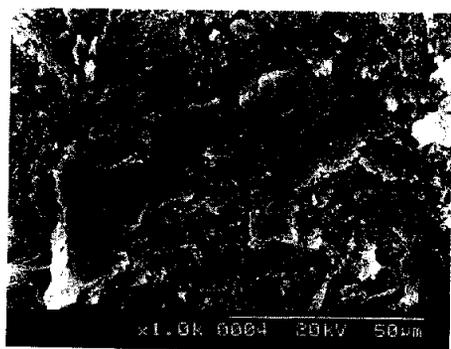


(e) after 20 days

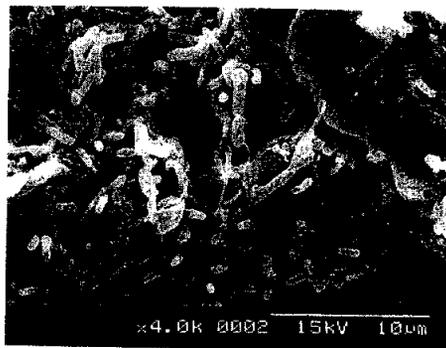


(f) after 30 days

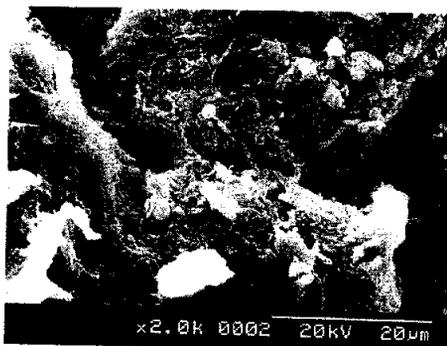
Fig. 3-17 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-1 support media.



(a) before



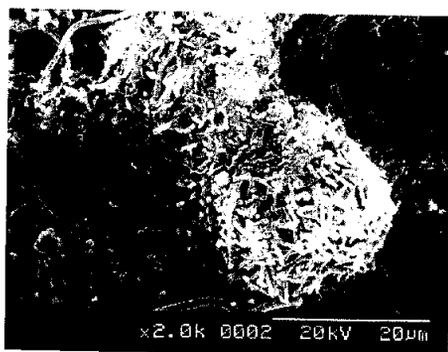
(b) after 5 days



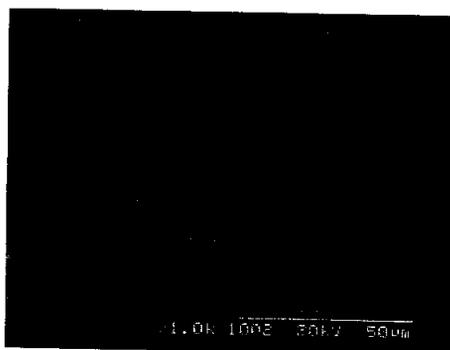
(c) after 10 days



(d) after 15 days

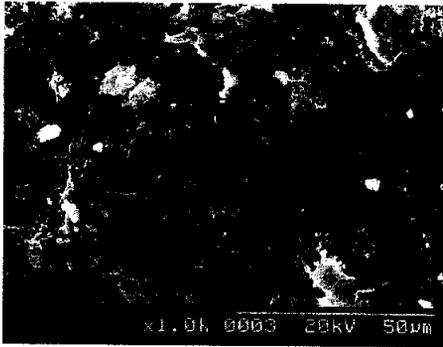


(e) after 20 days



(f) after 30 days

Fig. 3-18 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-2 support media.



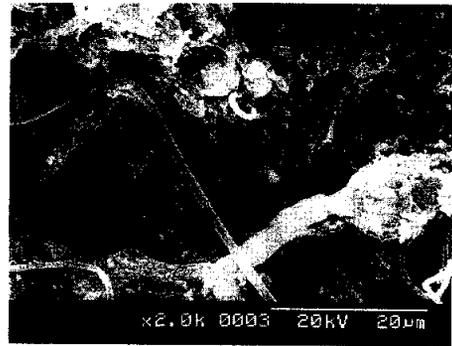
(a) before



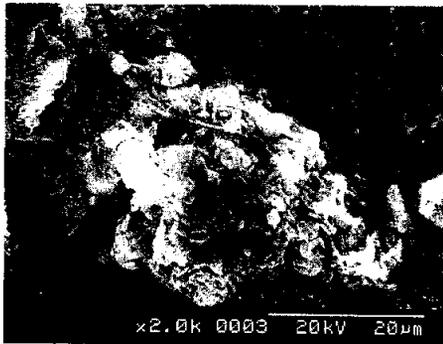
(b) after 5 days



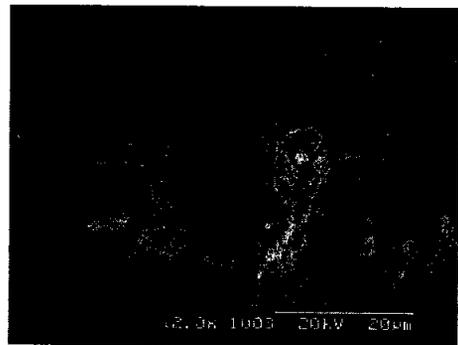
(c) after 10 days



(d) after 15 days

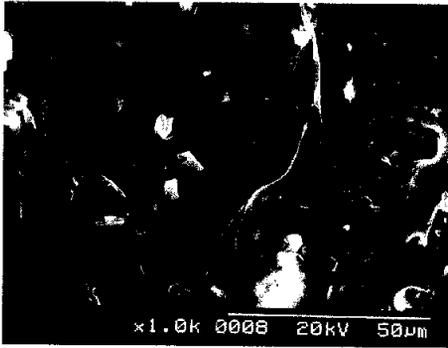


(e) after 20 days

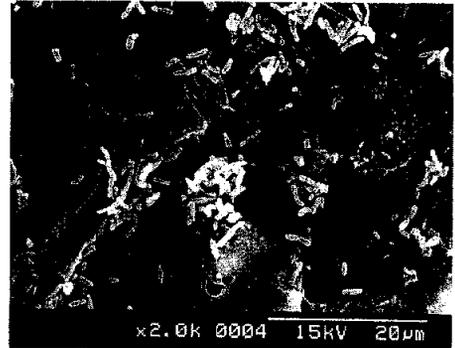


(f) after 30 days

Fig. 3-19 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-3 support media.



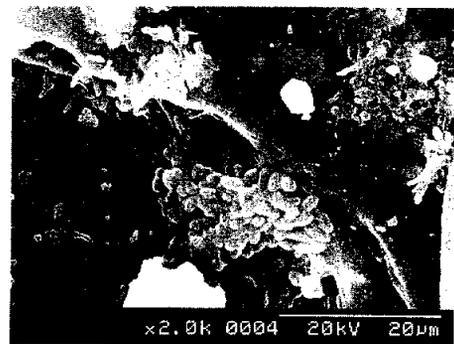
(a) before



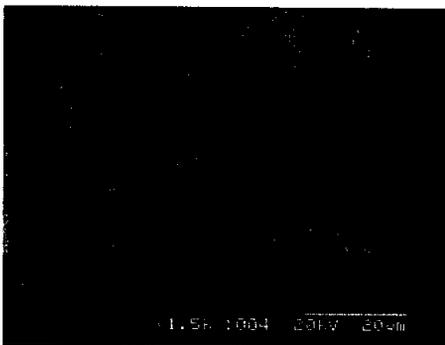
(b) after 5 days



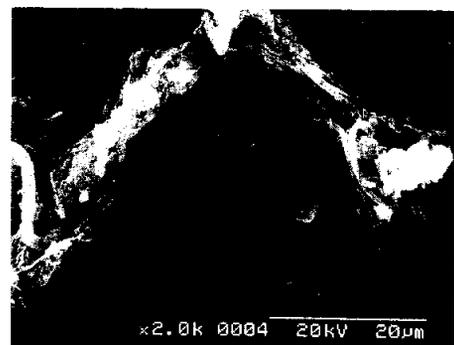
(c) after 10 days



(d) after 15 days



(e) after 20 days



(f) after 30 days

Fig. 3-20 SEM images of microorganisms attached on the surface of Media-4 support media.

3.4 결과요약

1. 본 연구에 의해 제조된 담체(Media-1~3)의 크기는 직경이 2.52cm, 높이가 2.3cm로 표면적은 74.93cm^2 이며, 비중은 제올라이트가 함유된 Media-1~3의 경우 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 을 나타내었으며, Media-4는 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 제올라이트를 첨가한 담체보다 높은 값을 나타내었다. 비표면적과 공극율은 모든 담체에서 $5.0\text{cm}^2/\text{cm}^3$, 0.77~0.82의 값을 나타내었다. 압축강도는 Media-1~3의 경우 $250\text{kg}/\text{cm}^2$, Media-4의 경우 $230\text{kg}/\text{cm}^2$ 를 나타내어 제올라이트가 첨가된 담체에서 압축강도가 높게 나타났다.

2. 미생물 담체의 표면을 관찰한 결과 천연제올라이트를 첨가한 Media-1 담체의 경우 다른 담체에 비해 기공이 많이 형성되어 있는 것을 볼 수 있었으며, A type의 물리적 표면처리를 한 Media-2 담체의 경우 기공보다는 담체 표면이 많이 거칠어져 있음을 확인할 수 있었다. B type의 물리적 표면처리를 한 Media-3 담체의 경우 A type에 비해 표면거칠기는 상당히 높아졌지만 담체 표면이 상당히 매끄러운 형상을 나타내었다. CaCO_3 를 첨가한 Media-4 담체는 제올라이트를 첨가한 Media-1 담체에 비해 기공이 잘 형성되어 있지 않았으며, 표면 또한 매끄러운 형상을 나타내었다.

3. 초기 미생물 부착특성을 살펴본 결과 유기물 농도가 낮을수록, 미생물 농도가 높을수록 초기 미생물 부착량이 증가하는 경향을 보였으며, 초기 pH에 따른 영향을 살펴본 결과 pH가 중성일 때 가장 높은 부착속도를 나타내었다. pH 8, 9일 경우 폭기 등으로 인한 CO_2 형평반응에 의해 pH가 중성으로 바뀌어 부착속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 담체의 표면 특성에 따른 부착특성은 Media-2 담체에서 가장 빠른 부착속도를 나타내었으며, Media-1 담체의 경우 초기 12시간 이후 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 첨가제 종류에 따른 초기 미생물 부착특성을 살펴본 결과 제올라이트가 함유된 Media-1 담체의 경우 $26.3357\text{mg MLSS/m}^2 \cdot \text{hr}$, CaCO_3 가 함유된 Media-4 담체의 경우 $11.2922\text{mg MLSS/m}^2 \cdot \text{hr}$, 상용화 담체의 경우 $9.6310\text{mg MLSS/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 부착속도를 나타내어 제올라이트가 함유한 Media-1의 담체가 가장 높은 초기 미생물 부착속도를 가진 것으로 나타났다.

5. 담체표면 특성에 따른 생물막 성장특성을 살펴본 결과 Media-2 > Media-1 > Media-3로 제올라이트에 A type의 물리적 표면처리를 한 Media-2 담체의 경우가 가장 빠른 생물막 성장속도를 나타낸 반면, B type의 물리적 표면처리를 한 Media-3 담체가 가장 낮은 생물막 성장 속도를 나타내었다. SEM 분석결과 미생물의 초기 부착 특성은 담체의 표면에서보다는 담체의 공극이나 표면의 갈라진 틈에서 시작된다는 것을 확인할 수 있었다.

제 4 장 제올라이트가 함유된 PE 담체를 이용한 수처리 적용

4.1 서 론

기존의 오·폐수처리는 크게 물리적, 화학적 그리고 생물학적 처리로 분류된다. 그 중 가장 환경친화적인 생물학적 처리는 미생물을 이용하여 비침강성 콜로이드 고형물을 응집시켜 제거하고, 유기물을 안정화하는 방법으로 활성슬러지법, 살수여상법, 혐기성 소화법, 산화지법, 회전원판법 등이 이용되고 있다. 현재 가장 많이 적용되고 있는 유기물 및 영양염 제거에 효과적인 활성슬러지법은 다량의 슬러지 생성과 사상균의 번식 등에 의한 슬러지 팽화현상 등과 넓은 부지면적, 유입원수의 충격부하에 민감한 단점이 있다. 그러므로 최근에 새로운 수처리 공법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 생물막에 의한 유기물질 분해공정과 물리적인 방법에 의한 여과공정이 한 반응조 안에서 동시에 일어나도록 고안한 공법인 생물막 공법은 미생물이 부착하여 성장할 수 있는 공간인 담체를 조 내에 충전시켜 기존의 활성슬러지법에 비해 보다 넓은 미생물 서식공간을 제공함으로써 소요 부지면적을 줄일 수 있고 유입원수의 충격부하에 안정적이며, 담체의 특성에 의해 부유물질까지 동시에 제거할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 생물막 공법은 사용하는 미생물 담체에 의해 오염물질 제거효율에 상당한 영향을 받으며 운전상의 문제점이 나타나기도 한다. 그러므로 생물막 공법에 있어 미생물 담체의 선정은 매우 중요한 요인이다. 그러나 현재까지 생물막 공법에 널리 적용될 수 있는 안정적인 처리효율을 가지는 담체가 개발되지 못하고 있다.

따라서 본 연구를 통해 개발 제조된 제올라이트를 함유한 PE 담체를 이용하여 수처리 공정에 적용가능성을 파악하기 위해 중수도 시스템에서 저농도 유기물질 및 SS를 제거하기 위한 전처리 시설 및 오폐수 처리시설에서 고농

도 질소·인 제거 시설로 각각 적용하는 연구를 하고자 하였다.

먼저 본 담체를 사용한 호기성 침지식 생물여과막 공법을 중수도의 전처리 공정으로 이용하여 체류시간 및 순환비에 따른 저농도 유기물 제거 특성 및 SS, 탁도 제거 특성을 살펴보고자 하였다.

또한 오·폐수 중의 질소와 인을 제거하기 위한 방법으로 생물막 기능과 여과기능을 결합시킨 생물여과막 공법과 유기물과 SS 및 질소, 인을 동시에 처리할 수 있는 연속회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor, SBR)를 조합하여 기존 폐수처리 시스템의 활성슬러지 공법의 문제점을 해결하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트가 함유된 PE 담체를 SBR 반응기에 충전시켜 운전조건(Aerobic/Anoxic 비, Aerobic/Anoxic 반복횟수, 유입방식)에 따른 유기물 및 질소제거 특성을 살펴보았다.

4.2 중수처리 시스템에서의 제올라이트를 함유한 PE 담체의 적용연구

4.2.1 실험장치 및 방법

가. 실험장치

본 연구에 사용된 pilot plant급 저농도 유기물 제거용 생물여과막 장치의 모식도를 Fig. 4-1에 나타내었다. 생물여과막 장치는 크게 유입부, 생물여과막 반응장치, 유출부로 구성되어 있다. 유입부는 유입원수를 저장하는 저장조와 유입원수를 일정하게 생물여과막 장치에 주입할 수 있는 정량펌프로 구성되어 있다. 생물여과막 장치는 내경 400mm, 높이 1,200mm인 원통형으로 재질은 stainless steel로 제작되었으며, 바닥으로부터 10cm 상부에 다공판을 설치하여 담체를 전체용적의 80%로 충전하였다. 또한 충전층 상부로부터 10cm지점에 산기석을 설치하였으며, blower를 이용하여 폭기시켰다.

실증실험에 적용된 중수도 시스템은 일 300톤의 중수를 생산할 수 있는 상용화 중수도 시설로써 중수처리 공정도를 Fig. 4-2에 나타내었다. 본 중수처리 시스템은 크게 오수처리 방류수를 저장하는 저장조와 본 연구에서 제조된 담체가 충전된 생물여과막 반응기, 활성탄 여과조, Micro-filter, 살균조, 중수저장조로 구성되어 있다. 생물여과막 반응기는 전체용량이 $12\text{m}^3(3000\text{W}\times 2000\text{L}\times 2000\text{H})$ 으로 여기에 담체를 반응조 전체용적의 50%로 충전하였으며, 충분한 산소공급과 혼합을 위해 순환펌프를 사용해 유입유량 Q에 대해 순환비를 4Q로 하였다. 활성탄 여과조는 전체용량이 $3.01\text{m}^3(\phi 1600\times 1500\text{H})$ 으로 입상활성탄을 2m^3 , 여과사리를 1m^3 로 채웠으며, 하향류 흐름을 유지하였다. 또한 활성탄 여과조 후단에 pore size가 $1\mu\text{m}$, $\phi 50\text{mm}\times 750\text{mm(L)}$ 인 카트리지 필터인 micro filter를 설치하였다. 각 단위공정의 유출구 마다 시료채취를 위한 sampling port를 설치하였다.

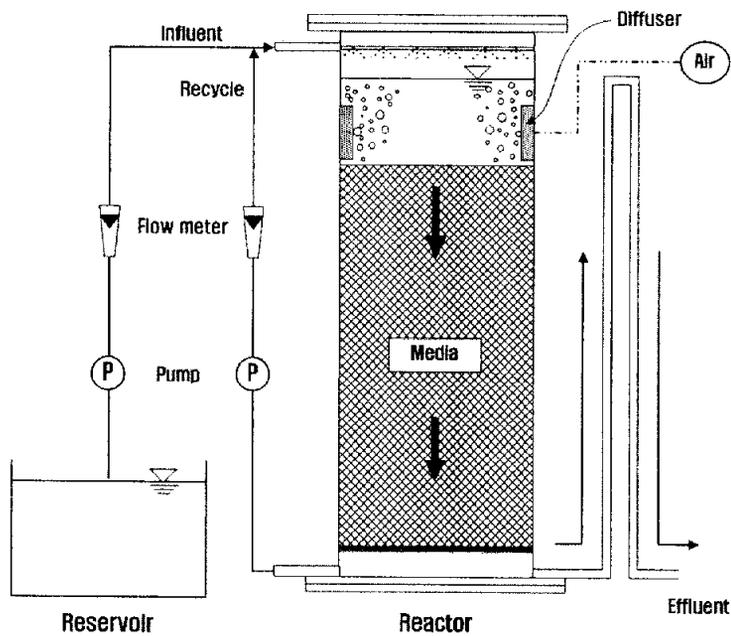


Fig. 4-1 Schematic diagram of media-biofiltration reactor.

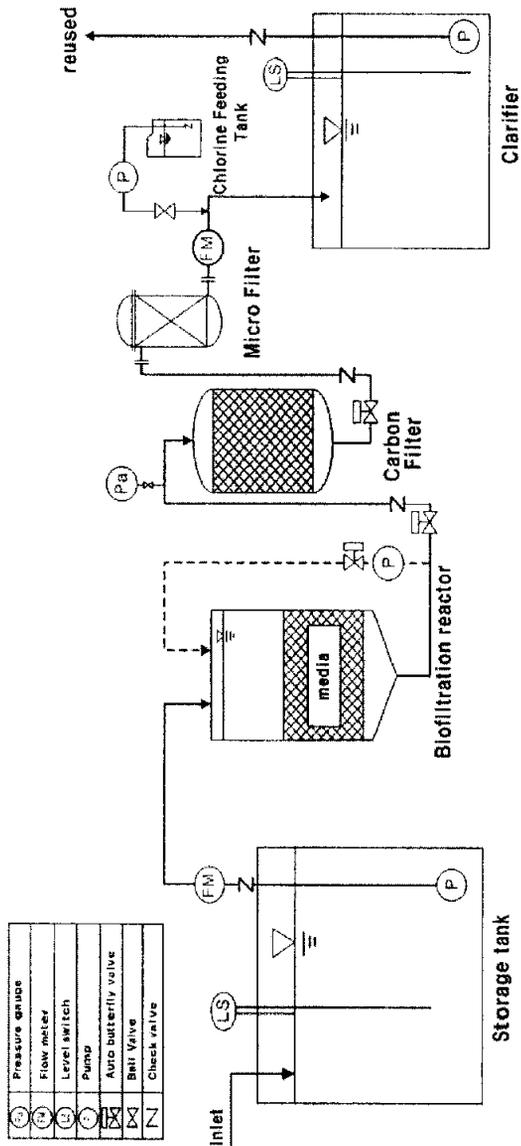


Fig. 4-2 Schematic diagram of commercial water reuse system.

나. 실험방법

(1) Pilot-scale

본 실험의 식중에 사용된 미생물은 부산시 소재 하수처리장의 반송슬러지를 60L(MLSS: 5000mg/L)을 이용하였으며, 약 7일간 순치하여 생물막을 형성시켰다. 본 실험에 사용된 원수는 중수도 및 정수장에서 저농도의 유기물 및 SS를 제거하기 위한 전처리 시설로 사용하기 위해 중수도 및 정수장 유입수의 특성과 비슷한 담수양어장의 유출수를 사용하고자 하였다. Table 4-1에 본 연구에 사용된 양어장 유출수의 특성을 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 본 양어장 원수의 특징으로는 유기물 농도가 15.16~77mg/L로서 유입농도의 변화가 상당히 큰 것으로 나타났으며, 탁도 및 SS농도 또한 0.95~26.11 NTU, 1.88~69mg/L로 유입농도의 변화가 크게 나타났다. pH는 6.6~7.2로 큰 변화를 보이지 않았으며, 암모니아성 질소는 1ppm이하의 낮은 농도로 유입되었다.

본 연구에서는 중수 및 정수처리장의 전처리로 사용하기 위해 처리수의 수질을 Table 4-2에 나타낸 바와 같이 수세식 화장실 용수나 살수용수, 조경용수로 사용하고자 하였다. 원수는 유입펌프에 의해 반응기의 상부로 주입되어 하향류 흐름상태를 유지하였으며, blower를 이용하여 반응기내 DO농도를 3~4ppm으로 유지되도록 하였다. HRT(0.8hr, 1.6hr, 2.4hr, 3.2hr) 및 순환비(0Q, 2Q, 4Q, 6Q)에 따른 유기물, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, SS 및 탁도 제거특성을 살펴보았다.

(2) Commercial-scale

본 실증 실험의 식중에 사용된 미생물은 부산시 소재 하수처리장의 반송슬러지(MLSS: 5000mg/L)를 이용하였다. 생물여과막 반응기로 유입되는 원수는 평균적으로 COD_{Cr} 농도가 2.78mg/L, SS 5.19mg/L, 탁도가 2.5 NTU로써 상당히 낮은 유기물 부하를 나타내었다. 유입유량은 15m³/hr, 순환수 유량을 60m³/hr로 하였으며, 하향류 흐름상태로 HRT를 0.8hr로 유지하였다. 처리수의 COD, SS, 탁도의 제거 특성을 파악하고자 하였으며 시료의 분석 및 측정방법을 Table 4-3에 나타내었다.

Table 4-1 Characteristics of influent water used in this study

Item	Pilot scale		Commercial scale	
	Range	Mean	Range	Mean
pH (-)	6.6~7.2	6.9	6.9~7.5	7.1
COD _{Cr} (mg/L)	15.16~77	41.91	0.79~5.53	2.78
SCOD _{Cr} (mg/L)	8.57~31.26	20.56	-	-
NH ₄ ⁺ ·N (mg/L)	0.048~0.778	0.213	-	-
SS (mg/L)	1.88~69	29.6	1.7~9.5	5.19
Turbidity (NTU)	0.95~26.11	9.618	1.96~3.78	2.57

Table 4-2 Standard of reused water quality

Purpose Item	Lavatory water	Spray water	Garden water
E. Coli	not detected	not detected	not detected
Combined chlorine	not detected	over 0.2mg/L	not detected
Appearance	not discomfort	not discomfort	not discomfort
Turbidity	under 2NTU	under 2NTU	under 2NTU
BOD	under 10mg/L	under 10mg/L	under 10mg/L
Small	not detected	not detected	not detected
pH	5.8~8.5	5.8~8.5	5.8~8.5
Color	under 20 unit	-	-
COD _{Mn}	under 20mg/L	under 20mg/L	under 20mg/L

Table 4-3 Analytical item and methods (Standard method 20th, 1998)

Item	Analytical methods
pH	pH meter
DO	DO meter
COD, SCOD	Potassium dichromate reflux method
NH ₄ ⁺ -N	Indophenol method
SS	Total solid dried at 103~105°C

4.2.2 결과 및 고찰

가. pilot scale에서의 수처리 특성

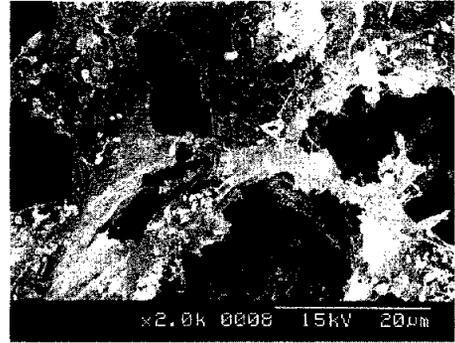
(1) 미생물 부착 특성

Fig. 4-3은 생물여과막 반응기 내부에 충전된 담체 표면을 SEM 사진을 이용하여 나타낸 것이다. 관찰된 미생물은 일반적으로 폐수내 유기물 부하가 낮을 때 발생하는 사상형 미생물과 rod형, 구형의 미생물들을 관찰할 수 있었다. Fig. 4-3 (a)의 경우 운전 개시전 미생물 담체에 대한 사진이며, (b)의 경우 7일 후 사진으로 미생물이 담체의 표면보다는 갈라진 틈이나 공극에 부착되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 초기 미생물 부착특성이 미생물이 초기에 액체의 전단력으로부터 보호받을 수 있는 틈이나 담체와 쉽게 접촉할 수 있는 표면에 부착하기 때문이다. Fig. 4-3 (c)는 운전개시 12일 경과 후 사진으로 (b)보다 상당히 많은 미생물이 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 시간이 지날수록 담체의 기공이나 틈뿐만 아니라 표면에도 미생물이 부착되어 있는 것을 확인할 수 있다. 22일과 30일 경과 후에는 더 많은 미생물이 담체와 미생물에 부착되고 주위의 생물막이 합쳐지는 현상이 나타나고 있으며, 불균일한 생물막이 형성되는 것도 확인할 수 있다.

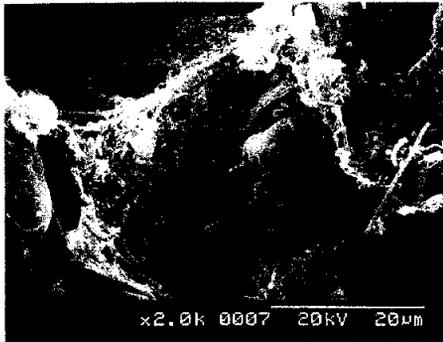
Fig. 4-4는 담체에 부착된 미생물 양을 측정한 것으로 12일까지 부착된 미생물량이 증가한 후 탈리되어 부착된 생물량이 감소하였으며, 시간이 지나면서 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 임(1987)의 연구결과에 의하면 유기물질 부하량이 $1\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 이하에서는 부하량이 증가할수록 부착량은 증가하는 반면 부착농도는 감소하며 $1\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 이상에서는 부하량이 증가할수록 부착량과 부착농도가 감소한다고 하였다.



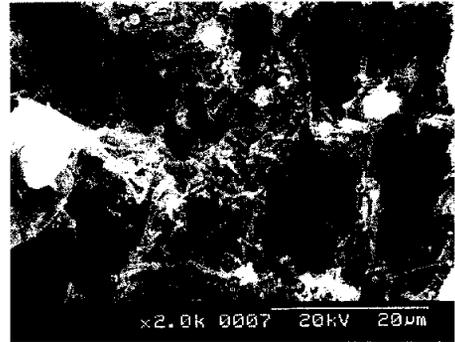
(a) before



(b) after 7days



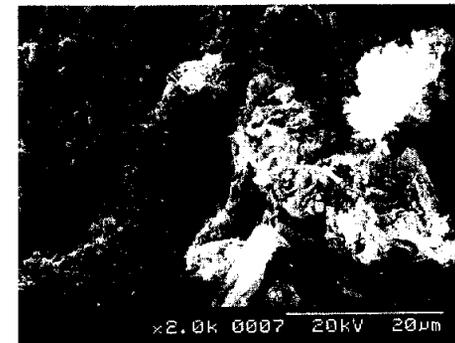
(c) after 12days



(d) after 17days



(e) after 22days



(f) after 30days

Fig. 4-3 SEM images of microorganism attached on the surface of the PE media contained zeolite.

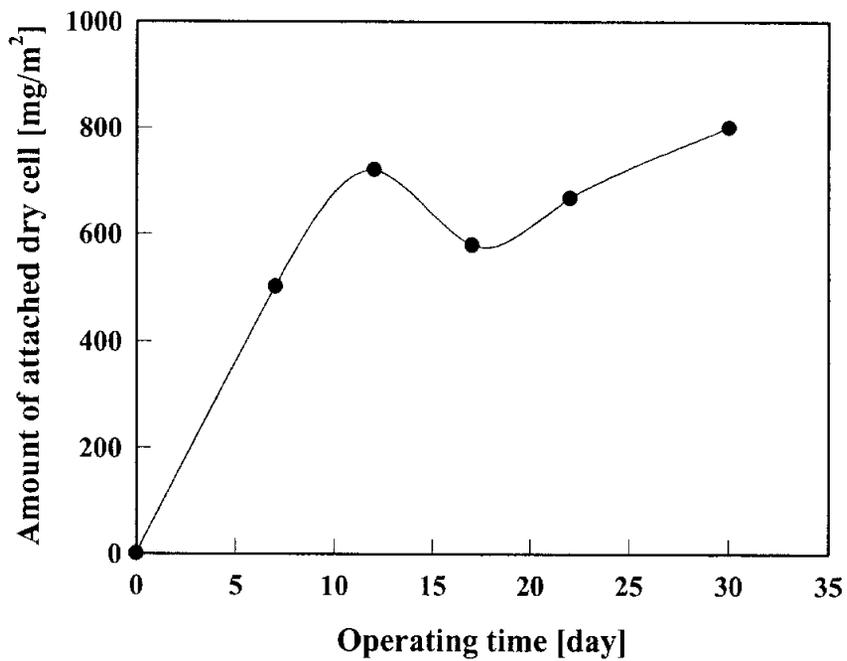


Fig. 4-4 Variation of the attachment of activated sludge with operating days (initial MLSS: 3500mg/L).

(2) HRT 변화에 따른 수질특성

(i) 유기물 제거

Fig. 4-5는 실험기간 동안 체류시간 변화에 따른 COD 농도 및 제거효율을 나타낸 것으로 HRT 0.8시간에서 유입수의 COD 농도는 22~44mg/L이며, 유출수의 COD 농도는 12~27mg/L로 나타났다. 유입 COD 농도변화 폭 $\pm 11\text{mg/L}$ 에 대해 유출 COD 농도는 $\pm 7.5\text{mg/L}$ 로 유입 COD 농도 변화에 비해 비교적 안정적인 것으로 나타났다. 이와 같이 유입수의 유기물 농도가 불안정함에도 불구하고 유출수중의 유기물 농도가 비교적 안정하게 나타난 것은 생물막 공정의 장점인 충격부하에 대하여 적응력이 강하고 인위적인 자산화를 도입함으로써 미생물의 활성도가 높기 때문이다.

Fig. 4-6은 유기물 부하에 따른 유기물 제거율을 나타낸 것으로 HRT 0.8시간에서 COD 부하율이 $0.54\sim 1.06\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 범위에서 제거율은 $0.15\sim 0.697\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 나타났으며, HRT 1.6시간에서는 $0.24\sim 0.83\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 부하율에서 $0.106\sim 0.699\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거율을 나타내었다. HRT 2.4시간에서는 $0.12\sim 0.612\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 부하율에서 $0.029\sim 0.526\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거율을, HRT 3.2시간에서는 $0.115\sim 0.589\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 부하율에서 $0.0612\sim 0.5180\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거율을 나타내었다.

유기물 제거속도(y)와 유기물 부하속도(x)를 1차 관계식으로 나타내면, HRT 0.8시간에서 $y=0.933x-0.037$, HRT 1.6시간에서 $y=0.875-0.071$, HRT 2.4시간에서 $y=1.001x-0.118$, HRT 3.2시간에서 $y=1.017x-0.796$ 의 값을 나타내어 체류시간이 증가할수록 유기물 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 4-7은 실험기간동안 체류시간 변화에 따른 SCOD 농도 및 제거효율을 나타낸 것으로 COD에 비해 유입부하변동이 다소 낮게 나타났다. 그러나 SCOD 제거효율은 유입 SCOD의 농도에 따라 유출수의 SCOD 농도 변화가 상당히 크게 나타났다. 유입 SCOD 농도가 높을수록 제거효율이 낮아 Fig. 4-5에서 설명되어진 바와 같이 유입 COD 농도가 높을 때 제거효율이 높은 COD의 경향과 반대의 결과를 보였다.

Fig. 4-8은 SCOD 부하율에 따른 SCOD 제거율을 나타낸 것으로 HRT 0.8 시간에서 SCOD 부하율이 $0.389\sim 0.743\text{kg SCOD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 부하율에서 $0.142\sim 0.395\text{kg SCOD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거율을 나타내었으며, HRT 1.6시간에서 SCOD 부하율이 $0.102\sim 0.495\text{kg SCOD/m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 $0.066\sim 0.196\text{kg SCOD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거율을 나타내었다. HRT 3.2시간에서 SCOD 부하율이 $0.079\sim 0.246\text{kg SCOD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 부하율에서 $0.030\sim 0.160\text{kg SCOD/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거율을 나타내었다.

용존성 유기물 제거속도(y)와 용존성 유기물 부하속도(x)를 1차 관계식으로 나타내면, HRT 0.8시간에서 $y=0.557x-0.067$, HRT 1.6시간에서 $y=0.368x+0.010$, HRT 2.4시간에서 $y=0.707x-0.037$, HRT 3.2시간에서 $y=0.757x-0.026$ 의 값을 나타내어 체류시간이 증가할수록 용존성 유기물 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다.

박 등(2002)의 고정상 생물막 공법을 이용한 상수원수 전처리에 대한 연구에서 COD_{Mn} 농도가 $2.8\sim 14.4\text{mg/L}$ 인 저농도 유기물 제거 특성을 살펴본 결과 약 35~38%의 유기물 제거 효율을 나타내었으며, 색도, 탁도 및 클로로필-a의 처리효율이 약 78~94.9%로 매우 높은 처리율을 나타내어, 유기물 및 색도, 탁도, 조류를 효과적으로 제거하는 고정상 생물막 공정은 정수 전처리로 매우 효율적임을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 적용한 생물여과막 반응기에서의 저농도 유기물 제거 특성을 살펴본 결과 40~70%의 높은 제거효율을 나타내어 상수원수의 전처리 및 중수도 전처리 시설로 효율적일 것으로 판단된다.

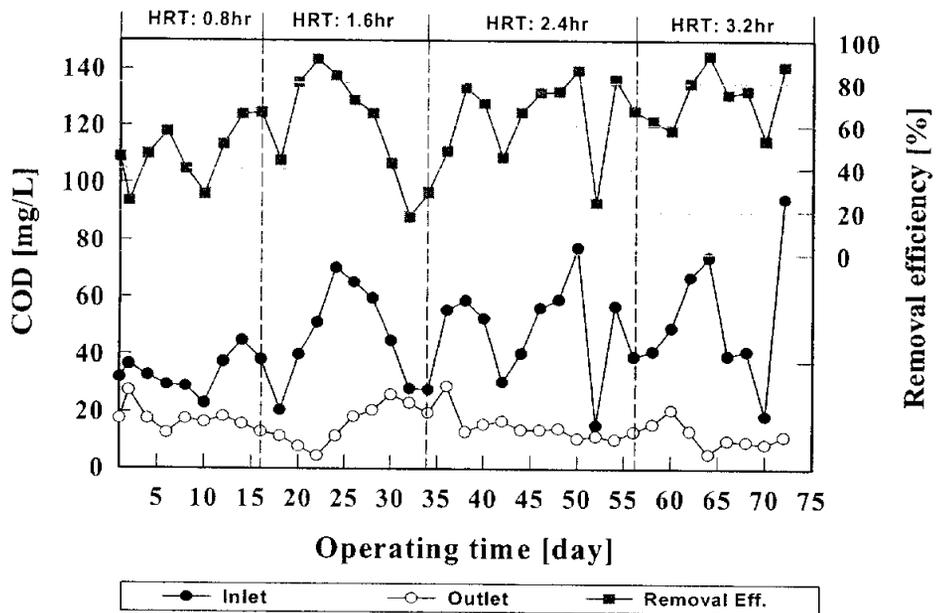


Fig. 4-5 Variation of influent and effluent COD during operation (internal recycle ratio: 4Q).

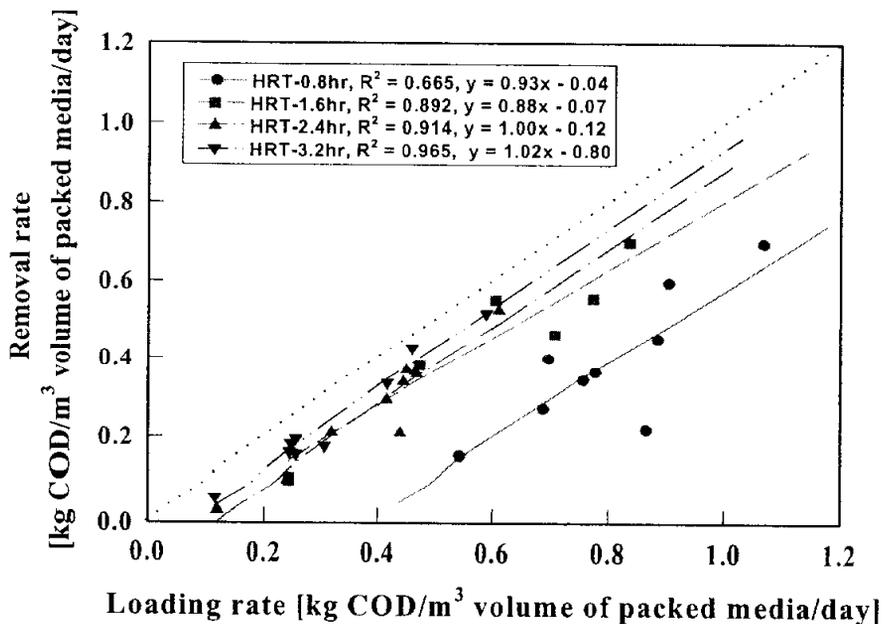


Fig. 4-6 Relationship of COD removal rate to organic loading rate under varied HRT (internal recycle ratio: 4Q).

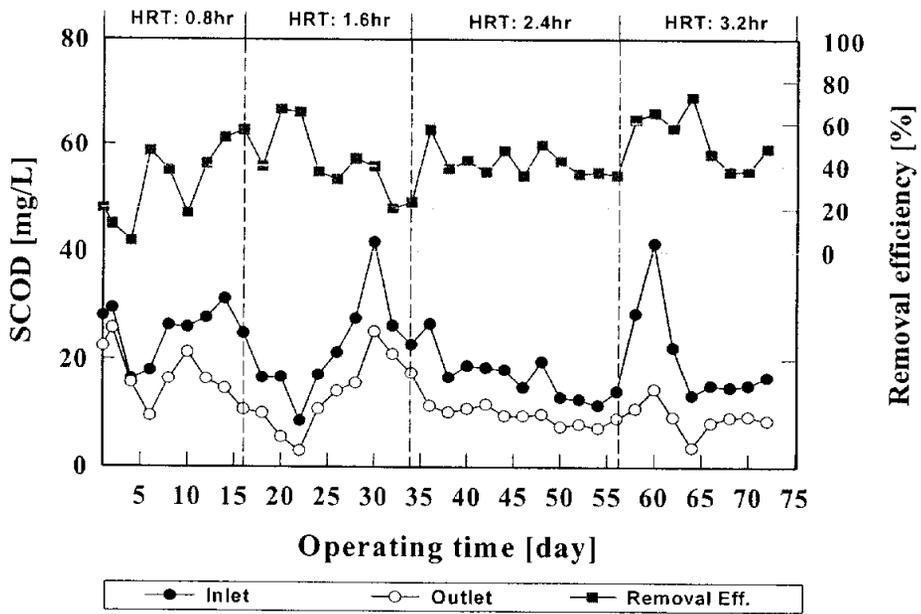


Fig. 4-7 Variation of influent and effluent SCOD during operation (internal recycle ratio: 4Q).

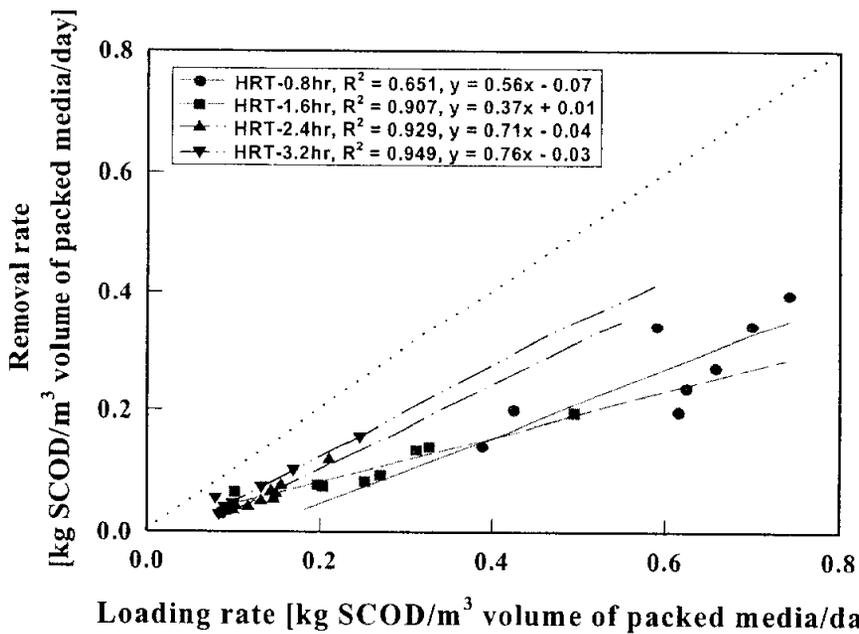


Fig. 4-8 Relationship of SCOD removal rate to SCOD loading rate under varied HRT(internal recycle ratio: 4Q).

(ii) 암모니아 제거

Fig. 4-9는 실험기간 동안 체류시간 변화에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 및 제거효율을 나타낸 것으로 생물여과막 반응조로 유입되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 0.048~0.778mg/L이며, 평균 0.213mg/L로써 상수원수에서의 농도와 비슷한 수준을 나타내었다. 또한 실험기간동안 유입수의 암모니아 농도변화가 크게 나타났으나 유출수의 암모니아 농도는 HRT 2.4와 3.2시간에서 0.05mg/L의 낮은 농도를 나타내어 안정적인 처리가 가능하였다. 이와 같은 이유는 질산화균은 독립영양 미생물로서 CO_2 를 탄소원으로 이용하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 을 산화시켜 에너지를 획득하며, 이러한 에너지 획득과정에서는 동시에 CO_2 를 유기성 중간대사산물로 환원시키기 위한 환원력을 얻기도 하며, 최종적인 전자수용체는 산소이다. 따라서 CO_2 의 동화작용은 독립영양 미생물의 주요한 에너지 소비원이 된다. 그러나 질소의 산화를 통해 얻을 수 있는 자유에너지는 종속영양균이 유기물의 산화를 통해 얻은 에너지에 비해 매우 작기 때문에 질산화균의 성장속도는 종속영양균에 비해 매우 느리다. 그러므로 유기물질이 풍부한 폐수의 경우 종속영양 미생물이 반응조내의 우점종을 이루어 질산화균의 성장조건을 방해할 수 있지만, 유기물 농도가 낮은 상수원수를 기질로 하는 생물막에서는 이러한 질산화균이 훨씬 빠르게 성장할 수 있기 때문이다(Rittmann, 1987).

Fig. 4-10은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 부하율에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거속도를 나타낸 것으로 HRT 0.8시간에서는 이론적인 100%의 전환율 직선에 비해 낮은 전환율을 나타내었으며, HRT 1.6시간에서는 0.002kg $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 의 부하율까지 이론적인 제거율에 접근하여 직선적으로 증가하지만, 그 이상의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 부하율에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율이 급격히 감소하는 것으로 나타났다. HRT 2.4시간에서도 HRT 1.6시간과 비슷한 경향을 나타내었다. 암모니아 제거속도(y)와 암모니아 부하속도(x)를 1차 관계식으로 나타내면 HRT 0.8시간에서 $y=0.252x+0.001$, HRT 1.6시간에서 $y=0.648x+0.0001$, HRT 2.4시간에서 $y=0.716x+0.000$, HRT 3.2시간에서 $y=0.861x-0.000$ 의 값을 나타내어 체류시간이 증가할수록 암모니아 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다.

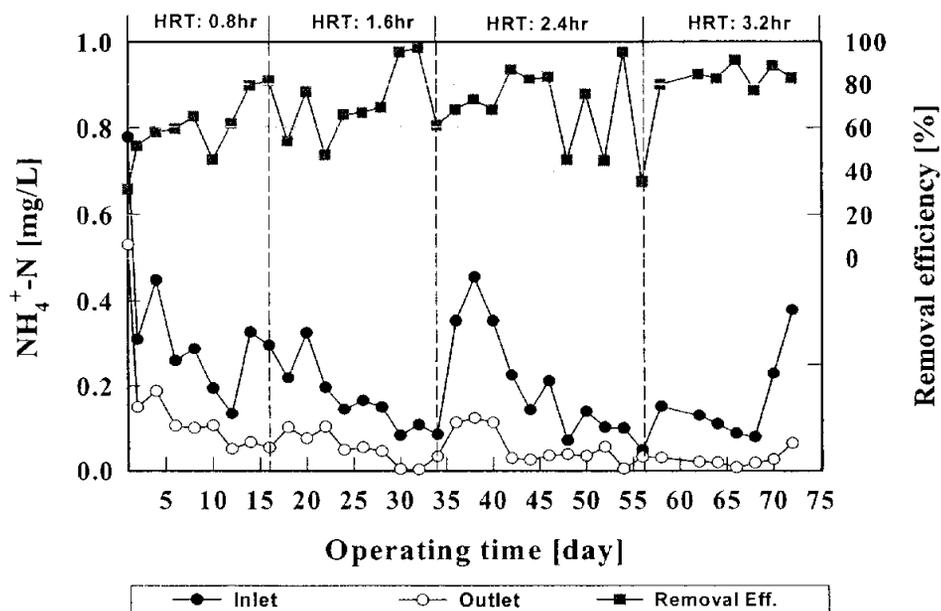


Fig. 4-9 Variation of influent and effluent $\text{NH}_4^+\text{-N}$ during operation (internal recycle ratio: 4Q).

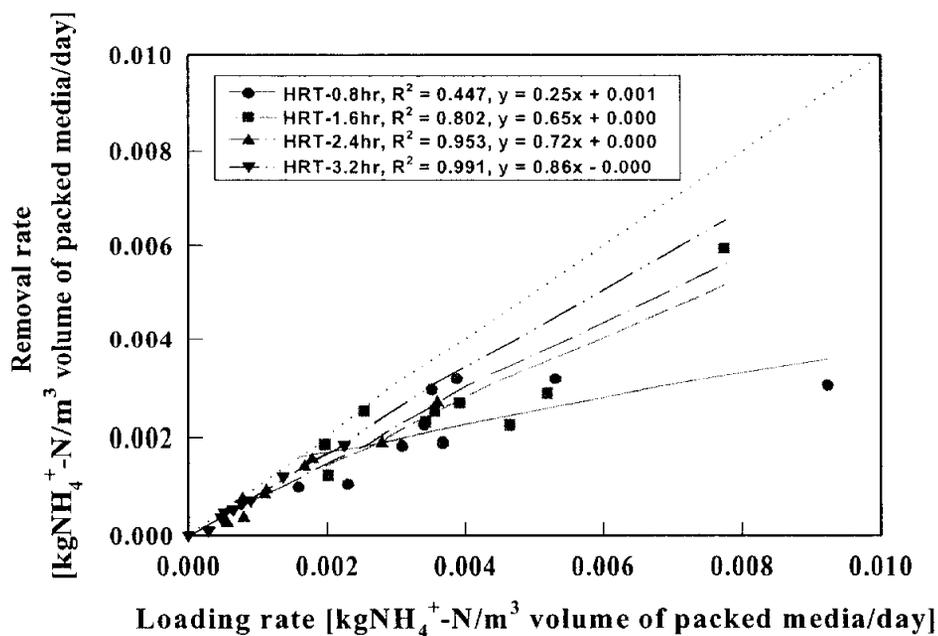


Fig. 4-10 Relationship of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ loading rate under varied HRT (internal recycle ratio: 4Q).

(iii) SS 및 탁도제거

Fig. 4-11에 실험기간동안 생물여과막 반응기로 유입되는 원수의 SS농도와 체류시간에 따른 SS 제거효율을 나타내었다. 유입원수의 SS농도는 1.88~69mg/L로 유입농도의 변동폭이 상당히 큰 변화를 나타내었으며, 평균 29.64mg/L을 나타내었다. 그러나 유출수의 SS농도는 0.1~1mg/L로 매우 안정적인 처리효율을 보였다.

Fig. 4-12는 SS 부하율(x)에 따른 SS 제거율(y)을 나타낸 것으로 체류시간에 관계없이 이론적인 100% 제거율 직선과 동일한 기울기를 나타내었으며, SS 유입부하량의 큰 변동에서도 높은 SS 제거율을 나타내었다. SS 제거속도를 살펴보면 HRT 0.8시간에서 $y=1.011x-0.011$, HRT 1.6시간에서 $y=1.009x-0.010$, HRT 2.4시간에서 $y=0.998x+0.001$, HRT 3.2시간에서 $y=1.152x-0.038$ 의 값을 나타내어 0.8시간의 짧은 체류시간에서도 높은 SS제거 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

Fig. 4-13은 생물여과막 반응기로 유입되는 탁도 및 유출수의 변화를 나타내었다. 실험결과 유입원수의 탁도가 0.95~26.11 NTU로 상당히 높은 농도변화를 보였으나, 처리수의 탁도가 0.5 NTU로 안정적인 처리효율을 나타내었다. 이는 Benson(1983)이 발표한 것처럼 고정상 생물막 공법의 특징인 생물학적 분해와 물리적 여과작용과 동시에 대량의 생물막 biomass에 기인한 cake여과의 상승작용 때문으로 사료된다. 특히 SS의 경우 유입 SS의 변화가 급격히 변화하였지만, 처리수의 SS변화는 1mg/L이하로 매우 안정한 SS농도를 유지하는 것을 볼 수 있다.

(iv) HRT에 따른 제거효율

체류시간 변화에 따른 유기물, 암모니아, SS 및 탁도의 관계를 Fig. 4-13에 나타내었다. 체류시간에 따른 유기물 제거효율은 HRT 0.8시간에서 3.2시간으로 증가할수록 COD 제거율은 47.1%에서 72.5%로 증가하는 결과를 나타내었다.

체류시간 변화에 따른 SCOD 제거효율은 HRT 0.8hr에서 32.3%의 제거효율

을 보였으며, 1.6시간에서 40.8%, 3시간에서 42.2%, 3.2시간에서 51.3%의 제거 효율을 나타내어 HRT 0.8~2.4시간까지는 SCOD 제거효율에 크게 영향을 미치지 않았으며, HRT 3.2시간에서 제거효율이 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

체류시간 변화에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거 효율은 HRT 0.8시간에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율은 59.4%로 나타났으며, HRT 1.6시간에서 70.4%, HRT 2.4시간에서 72.3%, HRT 3.2시간에서 77.9%의 제거효율을 나타내어 체류시간이 증가할수록 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다.

체류시간 변화에 따른 SS제거 특성은 HRT 0.8시간에서 96.7%, HRT 1.6시간에서 98.4%, HRT 2.4시간에서 99.1%, HRT 3.2시간에서 99.4%로 체류시간이 증가할수록 SS제거효율의 변화는 거의 나타나지 않았으며, HRT 0.8시간에서도 96.7%의 높은 SS제거 효율을 나타내었다.

체류시간 변화에 따른 탁도 제거효율은 HRT 0.8시간에서 87%의 제거효율을, HRT 1.6시간에서는 91%의 제거효율을, HRT 2.4시간에서 96.2%, HRT 3.2시간에서 97.3%의 탁도 제거효율을 나타내어 체류시간이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하는 경향을 나타내었다.

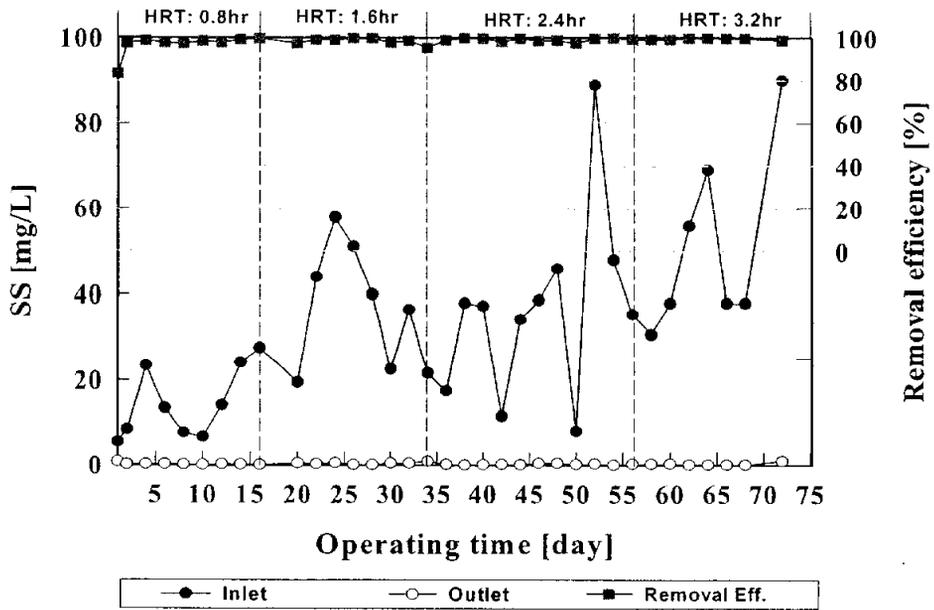


Fig. 4-11 Variation of influent and effluent SS during operation (internal recycle ratio: 4Q).

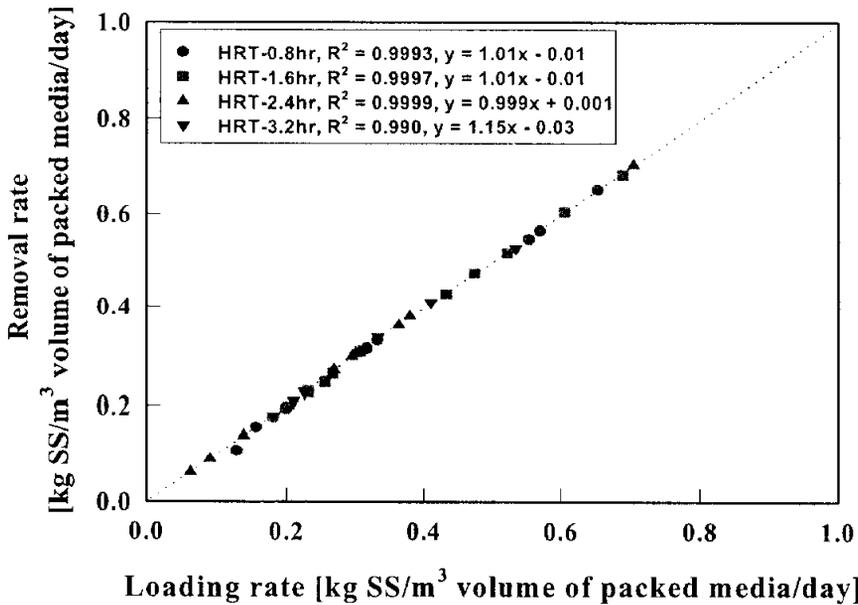


Fig. 4-12 Relationship of SS removal rate to SS loading rate under varied HRT (internal recycle ratio: 4Q).

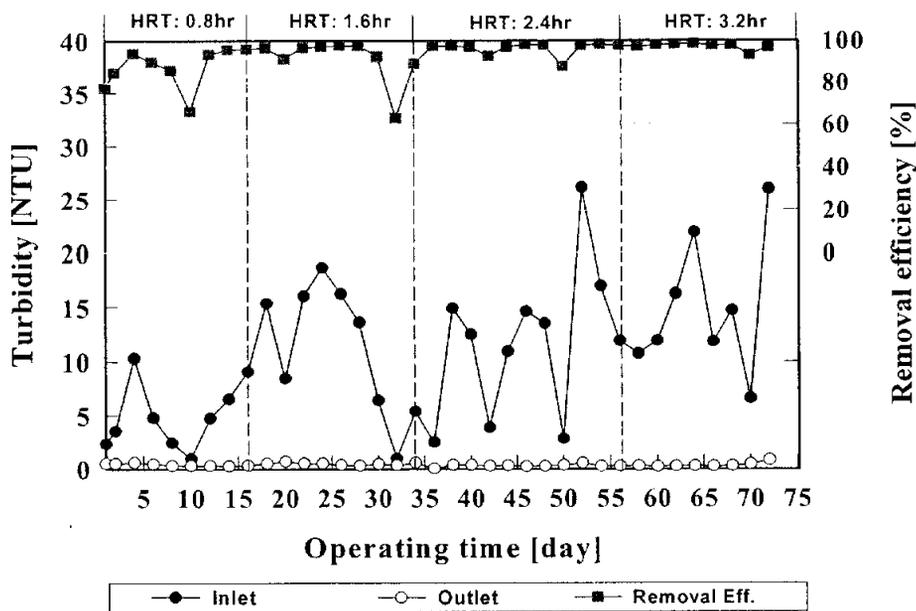


Fig. 4-13 Variation of influent and effluent turbidity during operation (internal recycle ratio: 4Q).

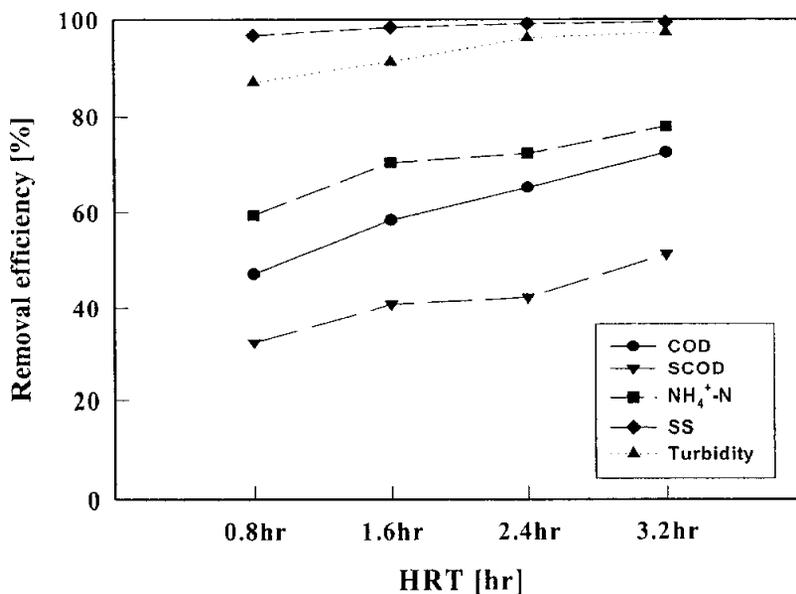


Fig. 4-14 Variation of removal efficiency with HRT (internal recycle ratio: 4Q).

(3) 내부 순환비에 따른 수질 특성

(i) 유기물 제거

Fig. 4-15는 유기물 부하(x)에 따른 유기물 제거율(y)을 나타낸 것으로 앞서의 HRT에 따른 유기물 제거율(Fig. 4-7 참조)에 비교해 볼 때 순환비에 따른 유기물 제거율은 뚜렷한 상관관계를 찾지 못하였다. 유기물 제거속도를 살펴보면 순환비가 없는 0Q에서 $y=0.952x-0.142$, 2Q에서 $y=1.249x-0.310$, 4Q에서 $y=0.858x-0.102$, 6Q에서 $y=1.119x-0.242$ 의 값을 나타내어 순환비에 따른 유기물 부하에는 아무런 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. Nobuyuk(1995)는 순환비 변환시 제거되는 유기물의 분율이 달라질 뿐 유기물의 전체량은 거의 일정함으로써 순환비가 유기물 제거에는 큰 영향을 미치지 않는다고 하였다.

Fig. 4-16은 SCOD 부하율에 따른 SCOD 제거율을 나타낸 것으로 실험기간 동안 순환비 변화에 따른 SCOD 농도 및 제거효율을 나타낸 것으로 순환비 0Q에서 $y=0.606x-0.058$, 2Q에서 $y=0.85x-0.121$, 4Q에서 $y=0.802x-0.057$, 6Q에서 $y=0.404x+0.005$ 의 값을 나타내어 유기물 제거와 마찬가지로 용존성 유기물 제거에도 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

(ii) SS 및 탁도제거

Fig. 4-17은 SS 부하율에 따른 SS 제거율을 나타낸 것으로 체류시간 변화에서의 결과와 마찬가지로 내부순환비에 관계없이 이론적인 100% 제거율 직선과 동일한 기울기를 나타내어 내부순환비에 관계없이 높은 SS제거 효율을 나타내었으며, 또한 유입수의 SS농도 변화에도 안정적인 처리특성을 나타내었다. SS 제거속도를 살펴보면 순환비 0Q에서 $y=0.931x-0.0002$, 2Q에서 $y=0.537x+0.0004$, 4Q에서 $y=0.910x-0.0001$, 6Q에서 $y=0.781x-0.0001$ 의 값을 나타내었다.

Fig. 4-18은 생물여과막 반응기로 유입되는 원수의 탁도와 내부순환비에 따른 탁도 제거효율을 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 순환비에 상관없이 90% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다.

(iii) 내부순환비에 따른 제거효율

Fig. 4-19는 내부 순환비에 따른 유기물, SS 및 탁도 제거효율을 나타낸 것으로 순환비에 따른 COD 제거효율은 내부순환비가 없는 경우가 67.1%, 2Q일 경우 40.8%, 4Q일 경우 48.2%, 6Q일 경우 71.4%의 제거효율을 나타내어 순환비와 뚜렷한 관계를 찾아볼 수 없었다. 또한 SCOD의 경우 내부순환비가 없는 경우 31.9%, 2Q일 경우 35.5%, 4Q일 경우 51.3%, 6Q일 경우 47.6%의 SCOD 제거효율을 나타내었다.

내부순환비에 따른 SS제거 특성은 내부순환비가 없는 경우 97.8%의 SS 제거효율을 나타내었으며, 2Q일 경우 94.9%, 4Q일 경우 95.4%, 6Q일 경우 98%의 제거효율을 나타내어 내부순환비가 없는 경우와 내부 순환비 6Q일 경우가 가장 높은 SS제거율을 나타내었다. 내부 순환비에 따른 탁도 제거효율은 내부 순환비가 없는 경우 93%의 제거효율을, 2Q일 경우 92.2%, 4Q일 경우 93%, 6Q일 경우 93.1%를 나타내어 내부 순환비에 관계없이 93%의 높은 제거효율을 나타내었다. 따라서 위의 결과를 종합해 볼 때 저농도의 유기물 제거에 적용되는 생물여과공정에서 내부순환비에 따른 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

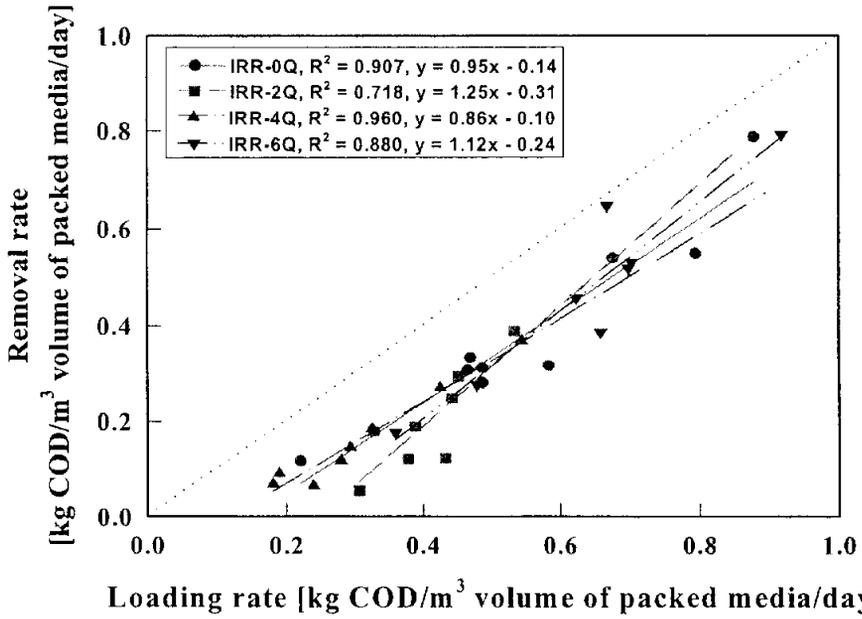


Fig. 4-15 Relationship of COD removal rate to organic loading rate under varied internal recycle ratio (HRT: 2hr).

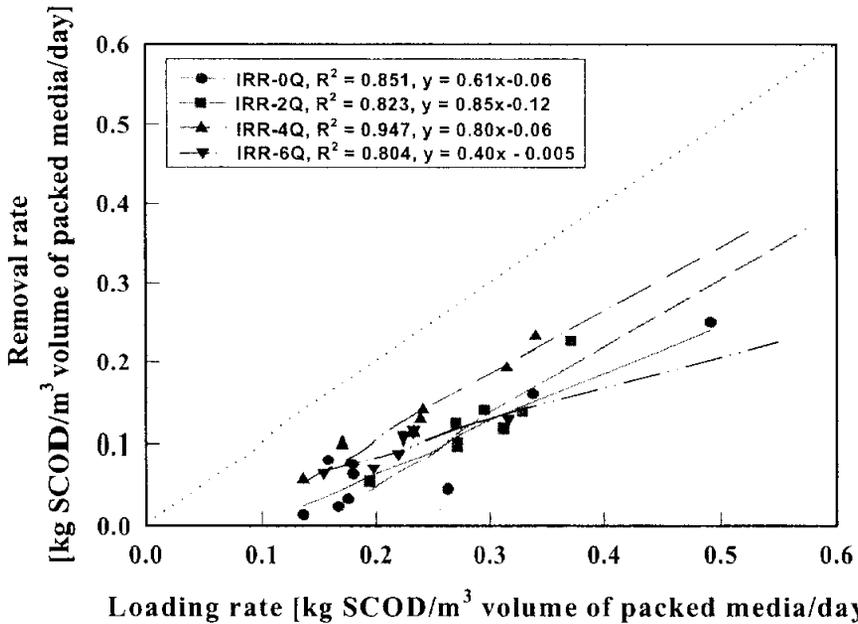


Fig. 4-16 Relationship of SCOD removal rate to organic loading rate under varied internal recycle ratio (HRT: 2hr).

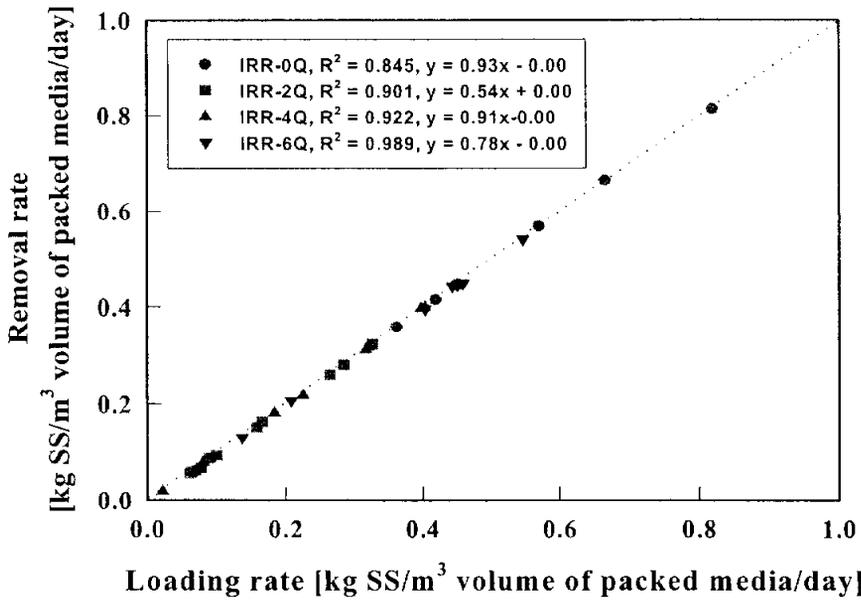


Fig. 4-17 Relationship of SS removal rate to SS loading rate under varied internal recycle ratio(HRT: 2hr).

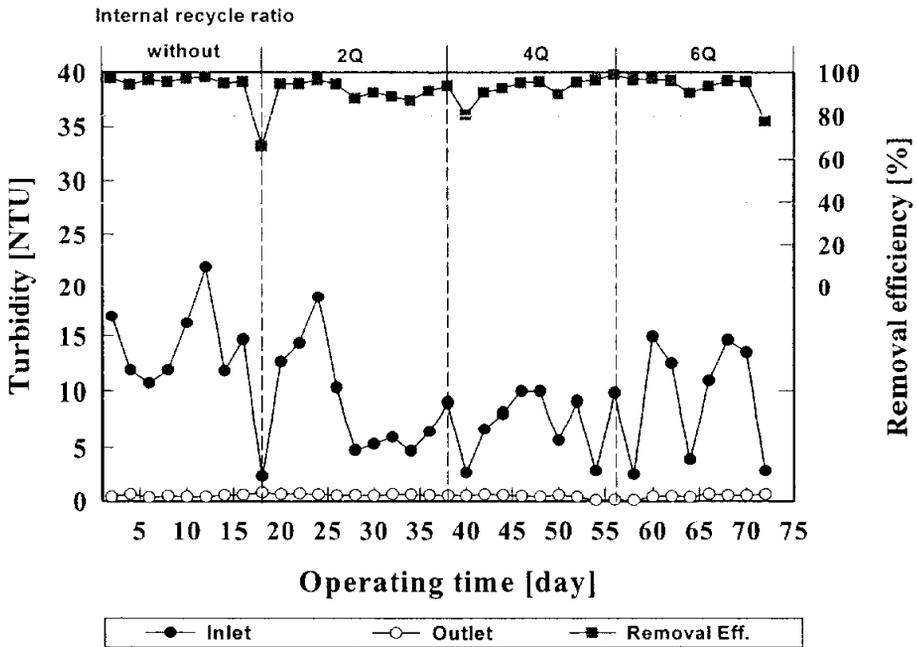


Fig. 4-18 Variation of influent and effluent turbidity during operation (HRT: 2hr).

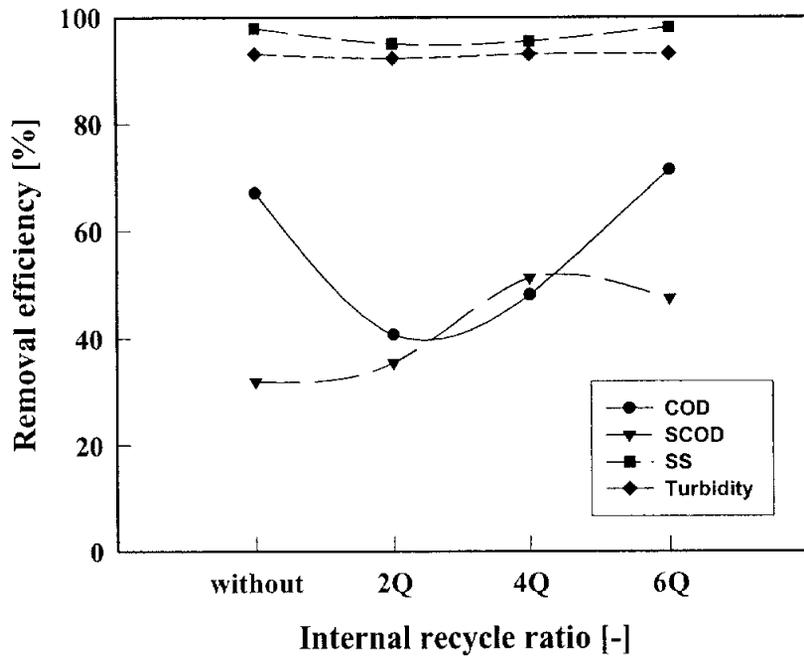


Fig. 4-19 Variation of removal efficiency with internal recycle ratio (HRT: 2hr).

나. 상용설비(Commercial plant)에서의 수처리 특성

본 연구에 사용된 담체로 증진된 생물여과막 반응장치를 상용화급 중수처리 시스템에서 활성탄 공정 및 막분리 공정(Micro filter)의 전단에 설치하여 중수처리 시스템 중 전처리 시설에 적용하고자 한다. Fig. 4-20에 생물여과막 장치를 이용한 유기물 제거 특성을 나타내었다. 유기물 유입 부하율이 0.2~0.5kg COD/m²·day로써 매우 낮은 부하율을 나타내었으며, HRT를 0.8시간으로 약 60여 일간 운전한 결과 처리수가 2~3mg/L이하로 유지되었으며, 50~60%의 유기물 제거효율을 보였다. 유기물 제거효율이 pilot plant에 비해 다소 낮은 효율을 보였는데, 이는 pilot plants의 경우 원수 중 용존성 유기물의 농도가 높은 반면 상용화 시설의 경우 생물학적 1차 처리수로서 용존성 유기물의 농도가 매우 낮기 때문인 것으로 판단된다.

Lee 등(1995)과 Bowers 등(1989)은 1차적으로 생물학적 처리를 통한 유출수 내에는 상당한 양의 난분해성 유기물질과 부유 및 용존성 물질들이 포함되어 있어 이들의 제거를 위해서는 화학적 산화제를 사용하는 것이 효과적인 것으로 보고하였는데, 이러한 연구결과를 살펴볼 때 본 생물여과막 반응기를 이용하여 화학적 산화제를 전혀 사용하지 않고도 50~60%의 COD 제거효율을 얻을 수 있다는 것은 최종방류수의 2차 처리에 효과적인 것으로 판단된다.

Fig. 4-21에 생물여과막 장치를 이용한 SS 제거특성을 나타내었다. SS제거효율은 60~70%로 COD 제거효율과 마찬가지로 pilot plant에서 보다 낮은 제거효율을 보였다. 이는 유입원수의 SS농도 및 유기물 농도가 낮아 생물막의 성장이 느려 생물막 biomass에 의한 여과작용이 떨어지기 때문으로 사료된다.

Fig. 4-22에 생물여과막 장치를 이용한 탁도 제거효율을 나타내었다. 유입수질의 탁도의 범위가 2~3.5 NTU로 50~60%의 제거효율을 보였으며, 유출수질의 탁도가 1.0 NTU 이하로 비교적 높은 탁도 제거효율을 나타내었다.

이러한 결과를 통해 본 연구에서 개발한 미생물 담체를 이용한 생물여과막 장치는 안정된 유기물 제거와 함께 생물막 biomass에 의한 물리적 여과작용이 동시에 일어나기 때문으로 저농도의 유기물질 및 부유물질의 제거효율이 뛰어나 중수도 시설 및 분리막 공정(UF, NF, RO)을 적용하고 있는 정수처리

시설의 전처리로 사용할 경우 분리막의 유입부하를 줄여줄 뿐만 아니라 간단하고 콤팩트한 시스템의 적용이 가능하리라 판단된다.

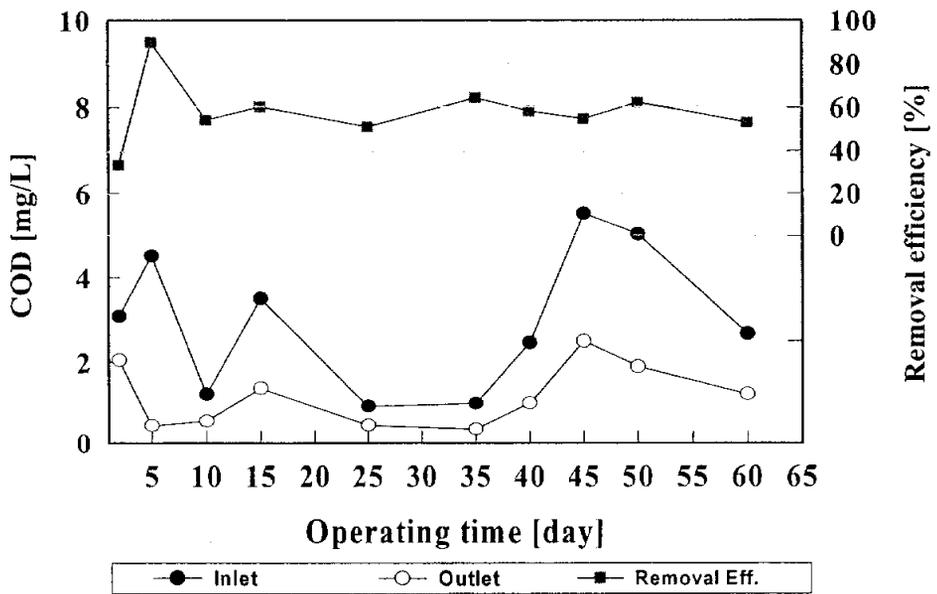


Fig. 4-20 Variation of influent and effluent COD concentration during operation.

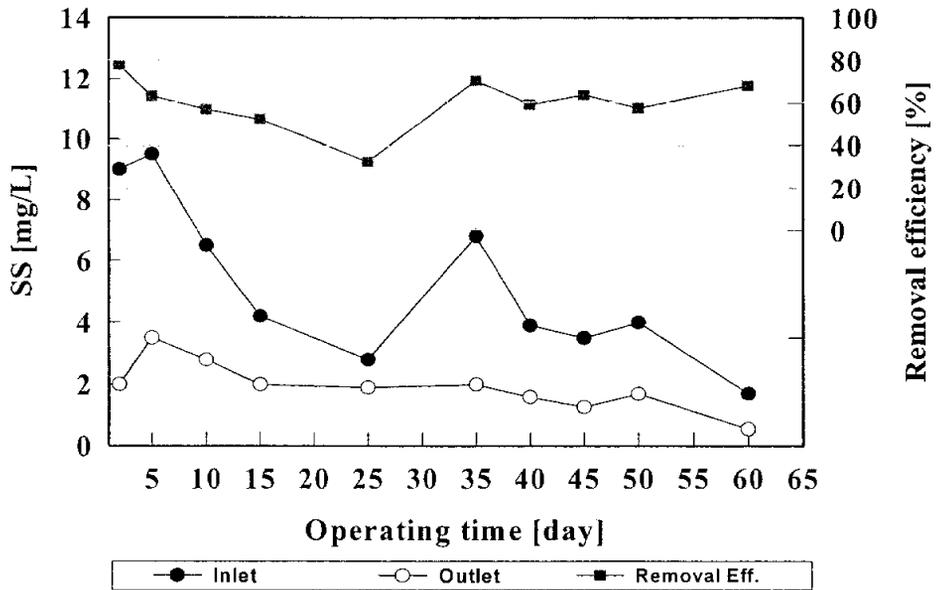


Fig. 4-21 Variation of influent and effluent SS concentration during operation.

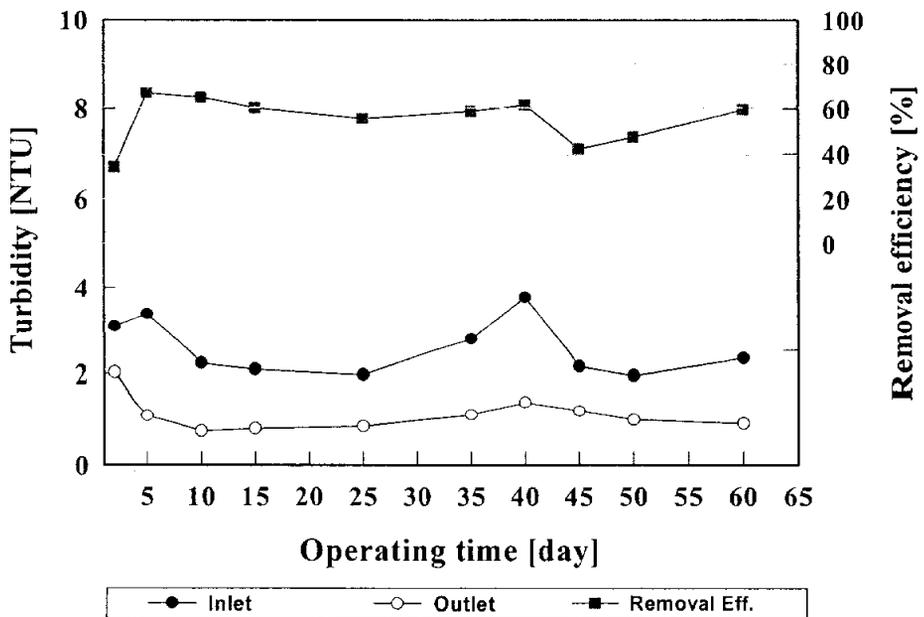


Fig. 4-22 Variation of influent and effluent turbidity during operation.

4.2.3 결과 요약

1) 체류시간 변화에 따른 유기물 제거효율을 살펴본 결과 HRT가 0.8시간에서 3.2시간으로 증가할수록 COD 제거율은 47.1%에서 72.5%로 증가하는 결과를 나타내었으며, 용존성 유기물을 나타내는 SCOD의 경우 32.3%에서 51.3%의 제거효율을 나타내어 체류시간이 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 내부순환비에 따른 유기물 제거효율은 순환비가 없는 경우가 67.1%, 2Q일 경우 40.8%, 4Q일 경우 48.2%, 6Q일 경우 71.4%의 제거효율을 나타내어 순환비와 뚜렷한 관계를 찾아볼 수 없었다.

2) 체류시간 변화에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율을 살펴본 결과 HRT 0.8시간에서 3.2시간으로 증가함에 따라 59.4%에서 70.4%, 72.3%, 77.9%의 제거효율을 나타내어 체류시간이 증가할수록 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 내부순환비에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거특성은 내부순환비가 없는 경우 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율이 77.2%, 2Q일 경우 72.5%, 4Q일 경우 86.4%, 6Q일 경우 72.9%의 제거효율을 나타내어 내부순환비가 4Q일 경우가 가장 높은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거 특성을 나타내었다.

3) 체류시간 변화에 따른 SS 및 탁도 제거특성을 살펴본 결과 체류시간이 증가할수록 SS제거효율 및 탁도의 변화는 거의 나타나지 않았으며, HRT 0.8시간에서도 96.7%의 높은 SS 제거효율을 나타내었다. 내부순환비에 따른 SS 및 탁도 제거특성 또한 체류시간 변화와 비슷한 결과를 나타내어 순환비에 따른 특별한 상관관계를 찾을 수 없었다. 이와 같이 SS 및 탁도의 제거효율이 높은 이유는 고정상 생물막 공법의 특징인 생물학적 분해와 물리적 여과작용이 동시에 대량의 생물막 biomass에 기인한 cake여과의 상승작용 때문으로 사료된다.

4) Commercial plant 중수도 처리공정에서 유입 유기물 부하량이 $0.2\sim 0.5\text{kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 약 60여 일간 운전한 결과 처리수 COD 농도가 2 ppm이하로 유지되었으며, 유입수의 SS 농도는 $1.7\sim 9.5\text{ppm}$ 로 SS 제거율은 평균 60~70%를 나타내었다. 유입수의 탁도는 2~3.5 NTU로 제거효율은 50~60% 정도로 비교적 양호한 제거효율을 나타내었다.

5) 본 연구에서 개발한 미생물 담체를 이용한 생물여과막 장치는 안정된 유기물 제거와 함께 생물막 biomass에 의한 물리적 여과작용이 동시에 일어나기 때문에 저농도의 유기물질 및 부유물질의 제거효율이 뛰어나 중수도 시설 및 분리막 공정(UF, NF, RO)을 적용하고 있는 정수처리시설의 전처리로 사용할 경우 분리막의 유입부하를 줄여줄 뿐만 아니라 간단하고 콤팩트한 시스템의 적용이 가능하리라 판단된다.

4.3 제올라이트가 함유된 PE 담체를 이용한 폐수처리 공정에의 적용 연구

4.3.1. 실험장치 및 방법

가. 실험장치

본 연구에 사용된 SBR 반응기는 Fig. 4-23에서 보는 바와 같이 원통형 아크릴로 제작되었다. 반응기의 직경은 150mm, 높이는 1000mm로 반응기 유입 후 최대 액량을 15L, 처리수 방류 후 6L로 하였다. 본 연구에 사용된 제올라이트가 함유된 PE 담체를 전체 반응기 용적의 40% 정도로 채웠다. 폭기시설은 aerator를 이용하여 산기관을 통해 미생물 담체 상단 100mm지점에서 공기가 주입되도록 설치하였다. 호기조건일 때 약 3-4mL/min의 공기를 계속적으로 주입하였다. 순환펌프를 이용하여 5m/hr의 선속도로 순환 혼합하였다. 그리고 모든 장치들은 자동제어시스템에 의해 연속적으로 처리되도록 하였다.

나. 실험방법

본 실험에 사용된 유입수는 우리나라 하수처리장의 유입수 특성을 맞추기 위해 Table 4-4와 같이 조제하였다. 식중에 사용한 미생물은 부산시 소재의 하수처리장 반송슬러지를 사용하였으며, 본 담체 표면에 미생물 막을 형성하기 위해 약 10일간 순치하였으며, 반응조내 MLSS 농도는 약 2500~3000mg/L로 유지하도록 하였다.

실험조건으로 Fig. 4-24에 나타낸 바와 같이 1 cycle 당 12시간으로 설정하여 하루 2 cycle로 운전하였다. 유입시간은 3분으로 설정하였으며, 침전시간은 두지 않고 바로 배출되도록 하였고, 배출이 끝난 후 30분간의 휴지기를 두었다. 운전변수는 Anoxic/Aerobic 비, Anoxic/Aerobic 반복횟수, 유입방법 등으로 하였다. 본 연구에서는 운전변수 변화에 따른 유기물, T-N, T-P, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거 특성을 파악하고자 하였다. 각 조건의 변경 후에는 일정기간동안의 순응기간을 두고 실험 분석치가 안정되는 정상상태에서 유입수와 처리수에 대하여 시료를 채

취하여 분석하였다. 여기서 T-N과 T-P 농도 분석시 고압멸균기를 이용하여 전처리 하였으며, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도분석은 GF/C 여지로 여과 후 Table 4-2에 나타난 분석방법으로 측정하였다.

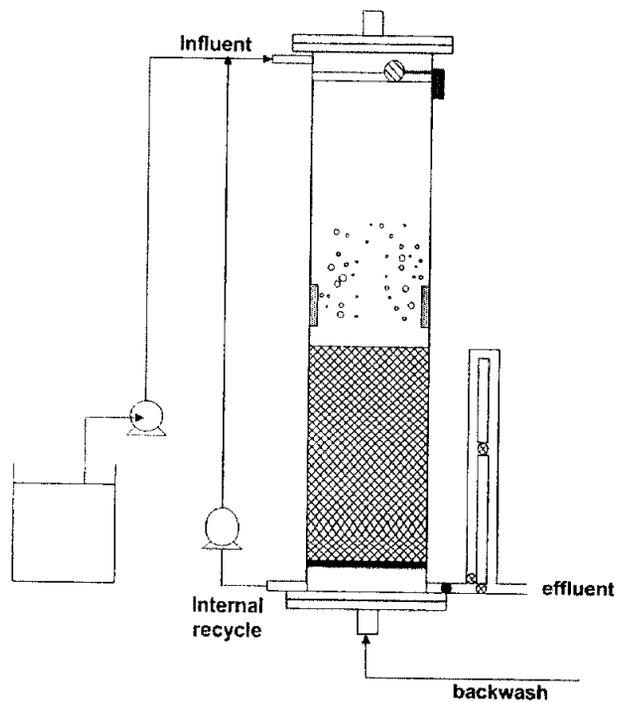


Fig. 4-23 Schematic diagram of SBR.

Table 4-4 Characteristics of artificial water used

Item	Concentration(mg/L)
Glucose	225
NaHCO ₃	336
KCl	17.5
NH ₄ Cl	118.8
CaCl ₂	17.5
NaCl	37.5
MgSO ₄	12.5
KH ₂ PO ₄	35.1

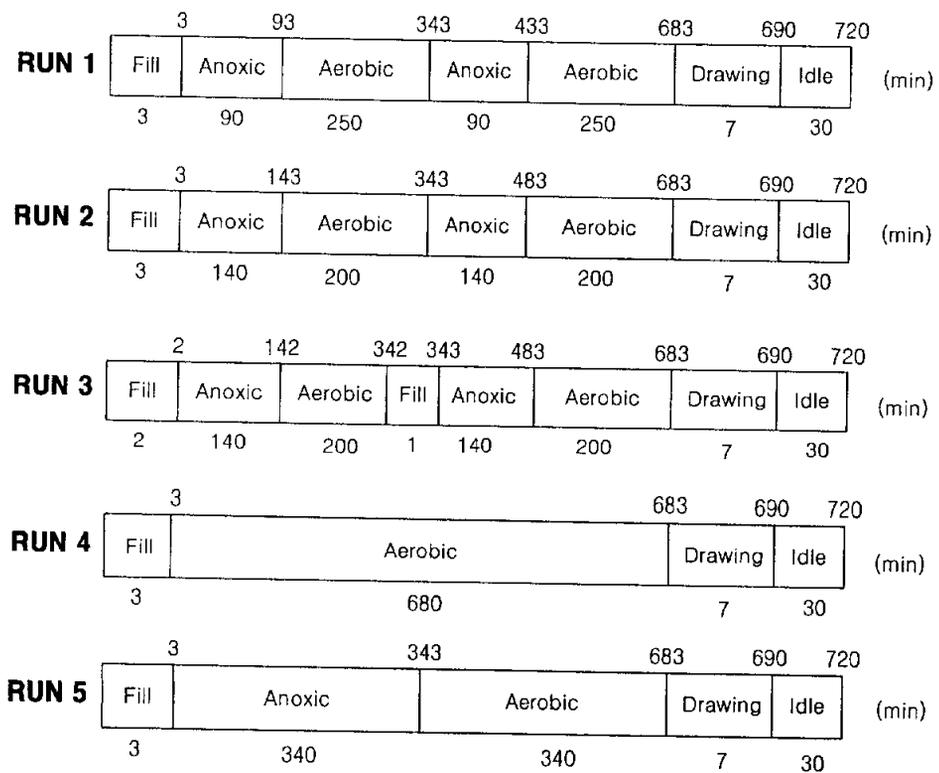


Fig. 4-24 Operating conditions for SBR.

4.3.2 결과 및 고찰

가. 운전조건에 따른 DO 및 pH 변화

각 운전조건별 1 cycle 동안의 시간 경과에 따른 반응조내 DO 변화를 Fig. 4-25에 나타내었다. 전체적으로 호기성 조건에서 DO 농도는 6~7mg/L로 유지하였다. 1단계 호기성 지역보다는 2단계 호기성 지역에서 높은 DO 농도를 유지하는 것을 알 수 있다. 이는 1단계 호기성 지역의 경우, 유입수의 유기물 농도가 높기 때문에 산소의 섭취량이 증가하는 반면 2단계 호기성 지역에서는 유기물 농도가 낮아 산소의 소모율이 낮기 때문으로 판단된다. 그러나 Run-3의 경우 2 단계에서의 DO 농도가 다른 운전조건에 비해 낮게 나타났는데 이는 Run-3의 경우 유입방식을 초기에 총 유입수의 2/3를 주입하고 1단계 호기성이 끝난 뒤 나머지 유입수를 주입하는 2단계 주입방식으로 선정하였기 때문에 2단계 호기성 지역에서 유기물의 농도가 높아져 유기물 제거에 따른 산소의 소모율이 증가한 것으로 판단된다.

Anoxic/Aerobic 비(이하 'An/Ao 비'로 기술함)가 1인 Run-5의 경우 호기성 단계에서 가장 높은 DO 농도를 나타내었다. 무산소 단계가 없는 Run-4의 경우 An/Ao 비가 1인 경우와 An/Ao 비가 0.36인 Run-2 보다 낮은 DO 농도를 나타내었다.

폭기를 중단한 무산소 단계에서는 활성슬러지에 의해 30분에서 길게는 1시간 이내에 무산소 상태가 되었다. 무산소 상태에 도달하는 시간도 유기물의 영향을 많이 받는 것으로 나타났는데 1단계 무산소 단계의 경우 대부분 30분 이내에 무산소 상태에 도달한 반면 2단계 무산소 단계의 경우에는 1시간 정도 소요되었는데 1단계보다 상당히 많은 시간이 요구되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 무산소 상태에 도달하는 시간이 길어질수록 탈질에 요구되는 시간이 줄어들고 인을 흡수하는 시간이 단축되므로 T-N과 T-P의 제거효율에도 영향을 줄 수 있기 때문에 호기성 단계에서 수중의 DO농도를 지나치게 높게 유지하는 것은 제거효율 측면과 경제성 측면에서도 비효율적일 것으로 판단된다.

Fig. 4-26은 운전조건에 따른 pH의 변화를 나타낸 것으로, 유입 후 무산소 상태에서 pH가 감소하는 경향을 나타내었는데 이런 결과는 다른 연구자(전 등,

2002)들의 결과와 상반되는 결과로서, 일반적으로 무산소 상태에서는 탈질반응에 의해 NO_2^- -N과 NO_3^- -N이 N_2 가스로 환원될 때 중탄산염이 생성되고 탄산의 농도가 감소하여 pH가 약간 증가하는 경향을 나타내는 반면에 본 연구에서는 pH가 감소하는 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 초기 DO농도로 설명될 수 있는데 유입 후 DO농도를 보면 초기 30분까지는 무산소 상태보다는 호기성 상태라고 볼 수 있다. 따라서 초기 30분 동안 암모니아성 질소의 질산화에 의해 pH가 저하한 경우라 볼 수 있다. 또한 질산염의 농도가 감소하고 탈질화가 완료될 때 pH값은 최대치가 되지만 그 후 질산염이 고갈될 때 fatty acids의 생성으로 pH가 감소한다(양 등, 1999). 호기성 단계의 경우 pH가 갑자기 높아져 서서히 감소하는 경향을 보였는데 이는 용해된 탄산가스의 방출에 의한 것으로 사료되며, 그 이후 암모니아의 산화에 의해서 알카리도가 소모되고 탄산염의 생성으로 pH가 감소하는 것으로 사료된다(Barnes and Bliss, 1983). 또한 Allenman과 Irvine(1980)는 이러한 경향에 대해 폭기 직전까지 잔류한 단백질의 분해에 의한 것으로 보고하였다.

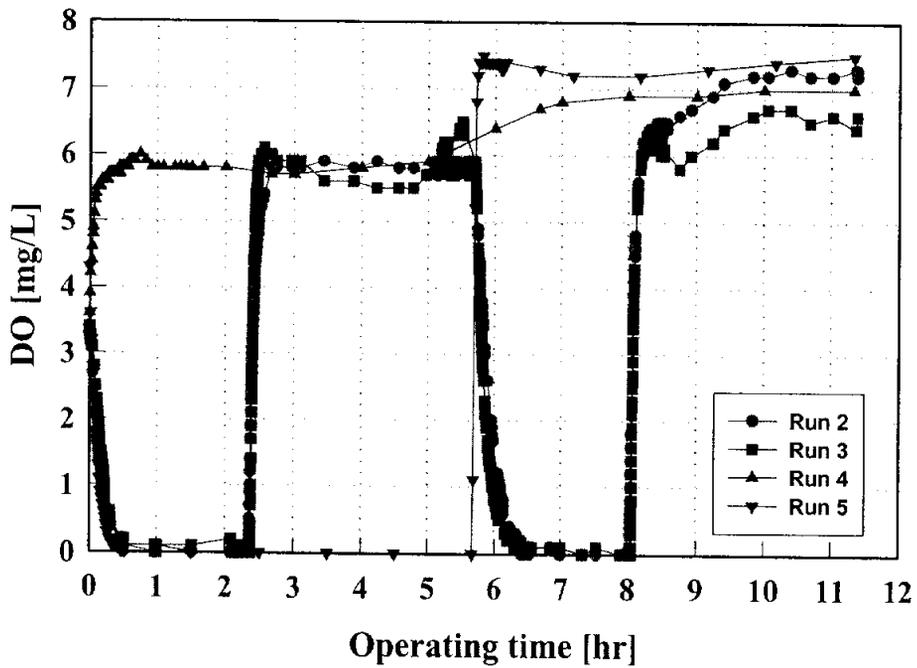


Fig. 4-25 Variation of DO with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].

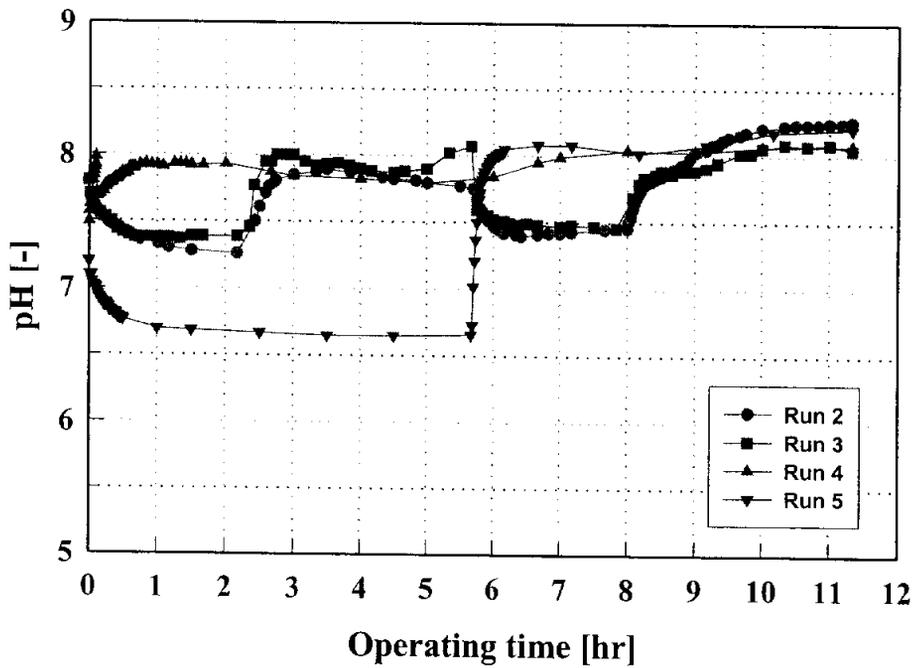


Fig. 4-26 Variation of pH with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].

나. 운전조건에 따른 COD 제거특성

운전조건에 따른 COD 제거효율을 Fig. 4-27에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Run 1의 경우 95.1%, Run 2의 경우 92.4%, Run 3의 경우 96.5%, Run 4의 경우 96.2%, Run 5의 경우 97.7%의 제거율을 나타내어 Run 5의 운전조건에서 가장 높은 COD 제거효율을 나타내었다. An/Ao 비에 따른 COD 제거효율을 비교해 보면 An/Ao 비가 0.36인 Run 1의 경우가 An/Ao 비가 0.7인 Run 2보다 높은 제거효율을 나타내었으며, An/Ao 비가 0인 Run 4의 경우 An/Ao 비가 0.36과 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 COD 제거효율은 An/Ao 비가 감소함에 따라 제거율은 상승하는 것으로 나타났다. 그러나 Run 3의 경우 Run 2의 경우와 동일한 An/Ao 비이지만 제거효율이 높은 이유는 Run 3의 경우 유입수를 2단계로 주입하는 방법으로 두 번째 주입에 따른 유기물이 2단계 무산소 상태에서 탈질반응의 외부 탄소원으로 작용하기 때문에 유기물의 소비율이 좀더 증가했던 것으로 생각된다.

An/Ao 비의 반복횟수에 따른 유기물 제거효율 변화특성은 An/Ao 비가 1회인 Run 5의 경우 97.7%의 제거효율을 나타내어 An/Ao 비의 횟수가 2회인 Run-2에 비해 높은 제거효율을 나타내었다.

Fig. 4-28에 각 운전조건에서 시간에 따른 COD변화를 연속적으로 측정하여 그 값을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 유기물의 경우 대부분 유입 후 50분이내로 1단계 무산소 상태에서 대부분 제거되는 것으로 볼 수 있다. 무산소 상태가 없는 Run 4의 경우 다른 운전조건에 비해 초기 유기물 제거효율이 좀더 완만한 경향을 나타내었다. 일반적으로 유기물 농도는 유입직후부터 급감하는 경향을 나타내는데 그 원인은 미생물의 분해 작용과 더불어 대부분이 미생물의 유기물 흡착에 의한 것으로 판단된다(Dajai, 1982; Deguchi and Kashiwaya, 1987). 유기물은 대부분 무산소 상태 및 혐기성 상태에서 탈질과 인 방출에 필요한 외부기질로 이용되어 비교적 완만한 감소경향을 보이지만 폭기 개시 후 호기성 상태에서 미생물 분해에 의하여 급속히 감소한다(전 등, 2002). 따라서 호기성 상태가 긴 운전조건일 때 유기물 제거가 보다 효과적일 것으로 판단된다.

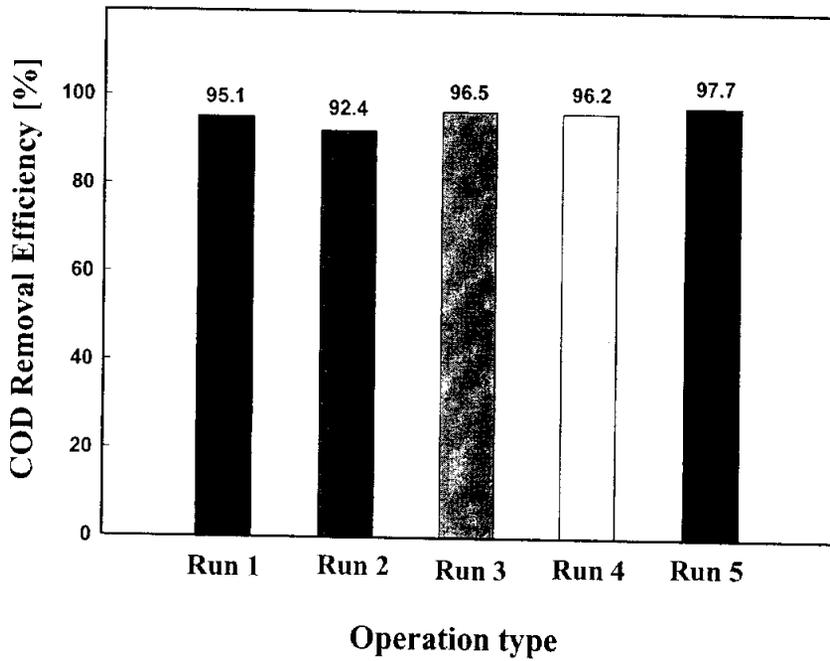


Fig. 4-27 Effect of operating types on COD removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].

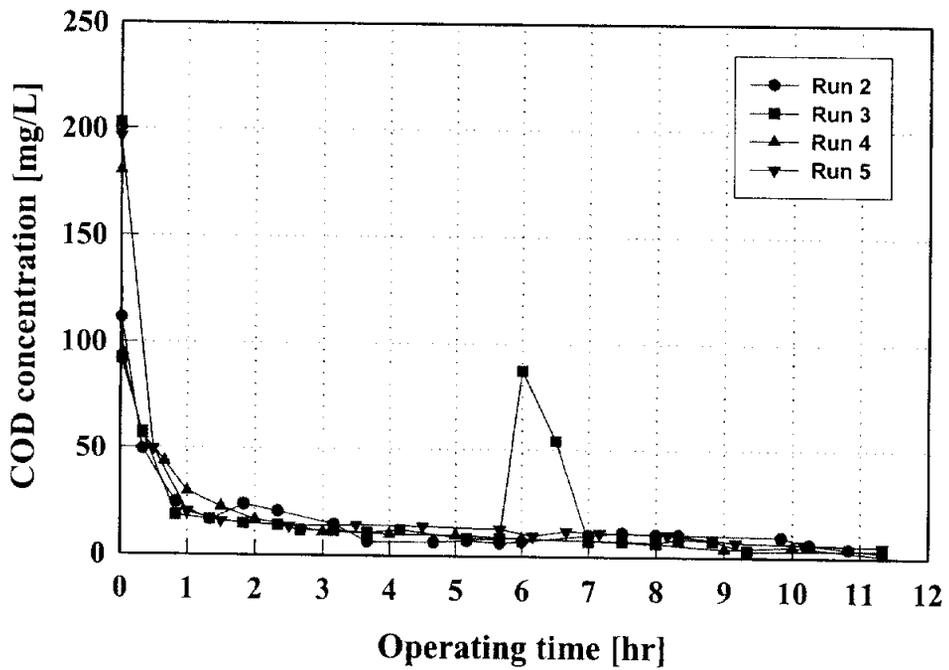


Fig. 4-28 Variation of COD with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].

다. 운전조건에 따른 질산화 및 T-N 제거특성

생물학적 질산화는 부유성장 미생물 또는 부착성장 미생물에 의하여 이루어지며, 유기물 산화와 동시에, 혹은 유기물 산화 다음에 순차적으로 이루어진다. 활성슬러지 공법으로 유기물 산화와 질산화가 동시에 일어나는 경우는 BOD_5/NH_4^+-N 비가 매우 중요하며(Sawyer, 1940), 부유성장 미생물에 의한 질산화의 효율이 BOD/TKN 비, DO 농도, 온도, pH 등에 크게 영향을 받는다(McCarty, 1970). 또한 폭기조의 DO농도를 일정하게 함으로서 질산화 효율을 좀 더 안정되게 할 수 있다(Linne, 1989). 대체적으로 폐수의 BOD/TKN 비가 5 이상이면 유기물의 산화와 질산화가 동시에 일어나며, 3 이하인 경우에는 질산화는 별도의 공정에서 이루어지도록 권장하고 있다(US EPA, 1976).

본 연구에서는 생물막 공법을 SBR에 적용하였기 때문에 활성슬러지 공법에 비해 운전 및 유지가 용이할 뿐만 아니라 침전지가 필요 없다는 장점 외에 질산화 박테리아가 부유하기보다는 흡착하려는 특성으로 인해 많은 부착 표면적을 제공할 수 있다는 측면에서 매우 효과적이라고 판단된다(Barnes, 1983).

운전조건에 따른 암모니아 제거효율 변화를 Fig. 4-29에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Run 1의 경우 96.2%, Run 2의 경우 96.3%, Run 3의 경우 96.7%, Run 4의 경우 95.8%, Run 5의 경우 99.2%의 제거율을 나타내어 운전변화에 관계없이 96%의 높은 제거효율을 보였다.

An/Ao 비에 따른 암모니아 제거효율을 비교해 보면 An/Ao 비에 상관없이 96% 이상의 높은 제거효율이 나타났다. An/Ao 비보다는 An/Ao 반복횟수에 더 영향을 받는 것으로 나타났으며 An/Ao 횟수가 1인 경우 더 높은 암모니아 제거효율을 보였다.

일반적으로 암모니아 제거는 호기성 조건에서 제거되는데 Run 1~3과 Run 5의 경우 유입초기에 암모니아가 어느 정도 제거되는 경향을 보인다. 이는 유입시 무산소 상태까지 약 30분간의 호기조건이 존재하기 때문이라 판단된다. 더욱이 질산화의 제한인자인 유입수내의 유기물이 대부분 빠른 시간내에 제거되므로 질산화에 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 4-30에 각 운전조건별 운전시간에 따른 암모니아 농도를 연속적으로 측

정한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 무산소 단계에서는 질산화가 거의 이루어지지 않고 대부분 호기성 단계에서 질산화가 일어나는 것을 볼 수 있다. Run 1과 Run 2를 비교해볼 때 Run 1의 경우가 50분 더 긴 호기성 단계를 유지하고 있지만 Run 2에 비해 질산화율의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 생물막 공법에 의한 질산화율은 운전조건의 변화에 따른 영향이 크기 때문에 SBR의 운전조건을 최적화한다면 기존의 활성슬러지 공법에 비해 효과적인 질산화가 이루어질 것으로 판단된다.

운전조건 변화에 따른 T-N 제거효율을 Fig. 4-31에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Run 1의 경우 69.6%, Run 2의 경우 81.0%, Run 3의 경우 71.7%, Run 4의 경우 32.1%, Run 5의 경우 67.5%의 제거율을 나타내어 Run 2의 경우가 81.0%의 가장 높은 제거효율을 보였다. An/Ao 비에 따른 질소제거효율은 An/Ao 비가 0.36인 Run 1 보다 An/Ao 비가 0.7인 Run 2에서 더 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 앞서의 암모니아 제거효율에서 나타난 것과 같이 Run 1~5에서 비슷한 제거효율을 나타내었으나 T-N 제거율 면에서는 무산소 상태가 긴 운전조건에서 보다 높게 나타남으로써 T-N 제거율을 높이기 위해서는 An/Ao 비를 높게 유지할 필요가 있을 것으로 판단된다. 하지만 Run 5의 경우 2단계의 혐기, 호기조건을 가진 Run 1~3에 비해 T-N 제거효율이 낮아 An/Ao 횟수가 1회보다 2회인 운전조건에서 보다 효과적인 것으로 나타났다.

An/Ao 비가 동일한 조건인 Run 2와 Run 3의 경우에는 유입수를 다단으로 주입한 Run 3의 경우가 보다 낮은 제거율을 보였다. 이는 Fig. 4-32에서 보는 바와 같이 2단 유입수 중에 포함되어 있는 암모니아성 질소가 다음 단계인 2단계 호기성 상태에서 NO_2^- -N, NO_3^- -N로 질산화 되어 그대로 배출되기 때문으로 판단된다.

Run 4의 경우 무산소 상태가 없는 조건으로서 Fig. 4-33에 나타낸 바와 같이 시간이 지날수록 질소 제거율이 낮은 속도로 제거되는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 무산소 조건이 존재하지 않을 경우 탈질효과가 없는 것으로 보고되고 있으나, 본 연구에서는 32%의 제거효율을 나타냄으로써 무산소 조건이 없는 경우에도 일부 제거되는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 생물막의 특징으로 설명 될 수 있는데 일반적으로 단일 슬러지를 이용한 생물막 공정의 특징은 호기성 생물막 내에서도 혐기성 환경이 형성되어 탈질이 일어나는 것으로 수 mm 두께의 생물막 내에서 용존산소가 깊숙이 침투하지 못하여 혐기성 상태를 형성하므로 그 혐기성 층내에서 탈질이 일어나는 것으로 판단된다(최 등, 2002). Kenji 등(1996)도 호기성조 안에 존재하는 생물막 표면에 생물막이 두꺼워짐에 따라 같은 생물막 층에서도 혐기성 층이 형성됨으로 인해 탈질이 일어난다고 보고하고 있다.

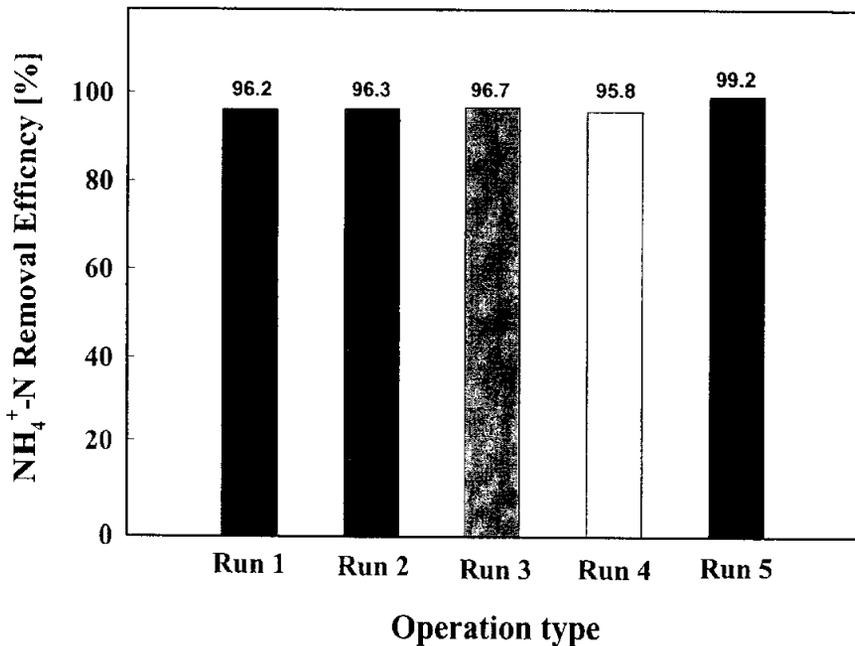


Fig. 4-29 Influence of operating types on NH₄⁺-N removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].

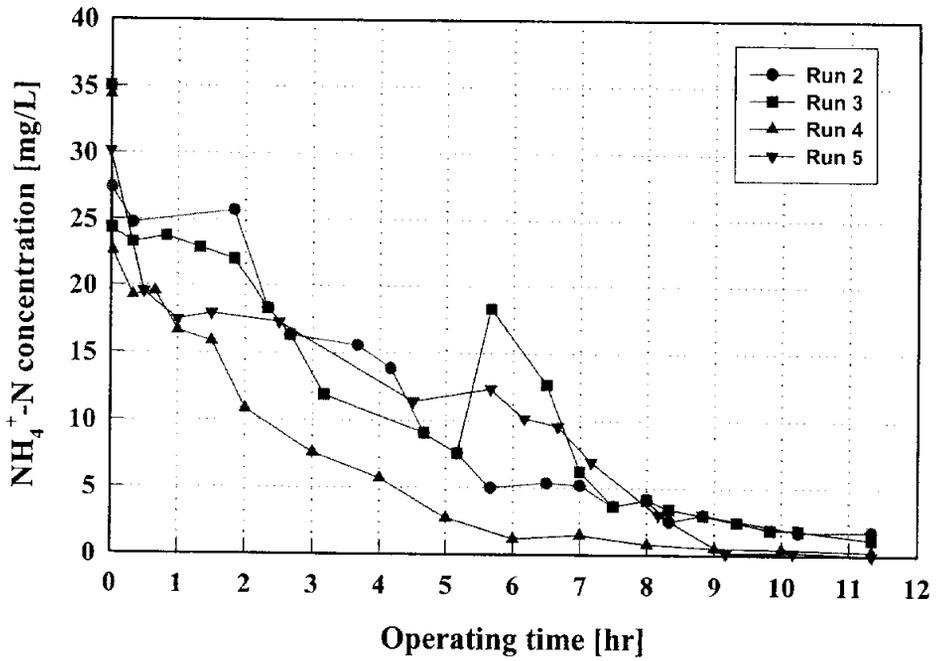


Fig. 4-30 Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680), Run-5(340/340)].

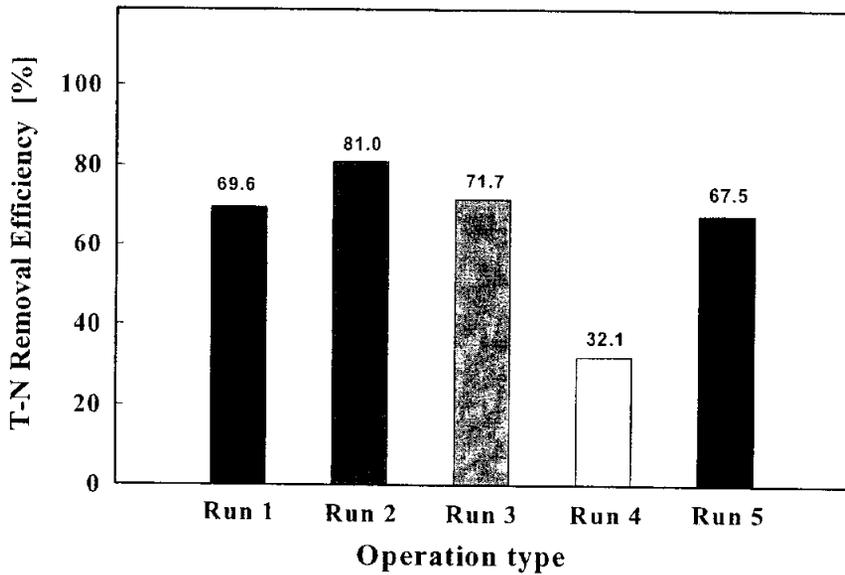


Fig. 4-31 Influence of operating types on T-N removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)]

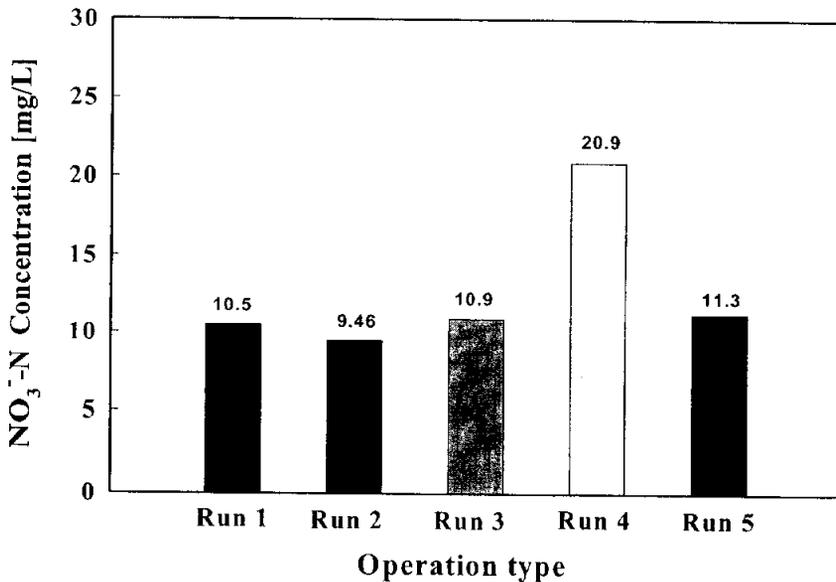


Fig. 4-32 Influence of operating type on NO₃⁻-N concentration [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].

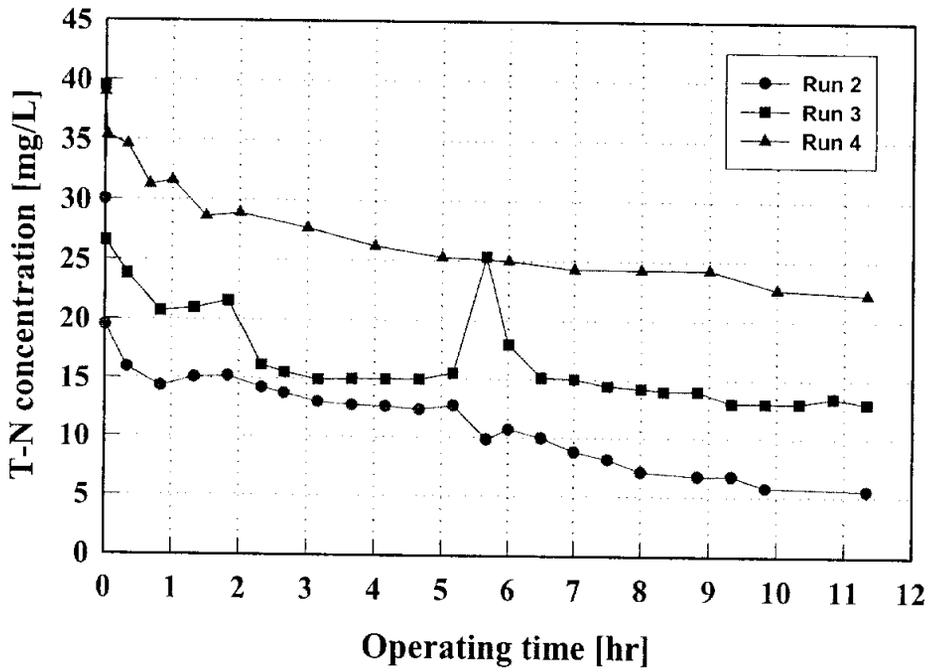


Fig. 4-33 Variation of T-N with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run-2(140/200), Run-3(140/200), Run-4(0/680)]

마. 운전조건에 따른 인 제거효율

운전조건 변화에 따른 인 제거효율 변화를 Fig. 4-34에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Run 1의 경우 43.8%, Run 2의 경우 65.2%, Run 3의 경우 80.9%, Run 4의 경우 39.8%, Run 5의 경우 34.4%의 제거율을 나타내어 Run 3의 경우가 가장 높은 제거효율을 보였다. Run 3의 경우 가장 높은 제거효율을 보인 것은 다단 주입에 의한 것으로 판단된다. 폭기시간이 길어질수록 인 제거효율은 낮게 나타나는데 이는 질산화 과정에서 생성된 NO_2^- -N, NO_3^- -N이 탈질 반응을 통해 제거되지 못하고 반응조 내에 잔존하기 때문에 인 축적 미생물이 산소대신 잔존하는 NO_2^- -N, NO_3^- -N을 이용하여 인 섭취(uptake)를 하기 때문이다. 또한 탈인에 관여하는 미생물은 NO_2^- -N, NO_3^- -N이 잔존하는 상태에서 탈질균에 비해 유기물 섭취능력 면에서 성능이 떨어지기 때문에 무산소 상태에서 인 방출(release)은 저하되게 된다(Petter *et al.*, 1993; Schon *et al.*, 1993). 또한 무산소 상태에서 내부탄소원을 확보하지 못한 인 제거 미생물은 호기성 상태에서도 인을 섭취하지 못하여 인 제거 효율이 급격하게 저하되므로 충분한 탈질 반응이 일어날 수 있는 시간과 외부탄소원의 공급이 필요하다. 이는 Fig. 4-35에서 보는 바와 같이 Run 3의 경우로서 2단계 무산소 상태로 전환되기 전 유입원수의 1/3이 유입되어 유입원수 자체가 외부 탄소원으로 작용하기 때문으로 사료된다.

생물학적 인 제거의 기본원리는 인을 생리학적 필요량 이상으로 과도하게 세포 내에서 축적시켜 제거한다. 즉 인의 제거에 관련된 균체들이 혐기성 상태에서 유기물을 섭취하여 세포안에 저장생성물PHB(Poly- β -Hydroxybutyrate), PHV (Poly- β -Hydroxy-valerate)로 합성하기 위한 에너지를 얻기 위해 세포내의 Poly-phosphate를 분해하는데 이때 유리된 인(orthophosphate)을 방출하며, 호기성 상태에서는 저장생성물(PHB, PHV)을 분해하고 이때 에너지로 인을 과잉 섭취하여 다중인산염의 형태로 합성하여 세포내에 저장하게 된다. 최종적으로 미생물을 침전시켜 제거함으로써 미생물 내 축적되어 있는 인을 제거하는 원리이다. 실질적인 인 제거는 무산소 반응조와 생체내의 인을 과다 섭취한 미생물을 최종 단계에서 배출시킴으로써 달성될 수 있다(이 등 1998).

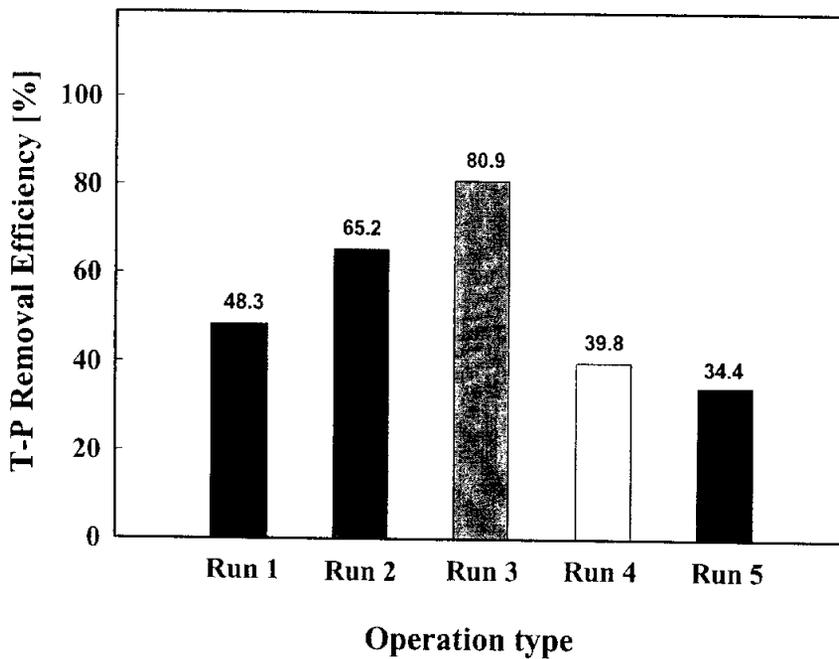


Fig. 4-34 Influence of operating types on T-P removal efficiency [Anoxic/Aerobic; Run 1(90/250), Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].

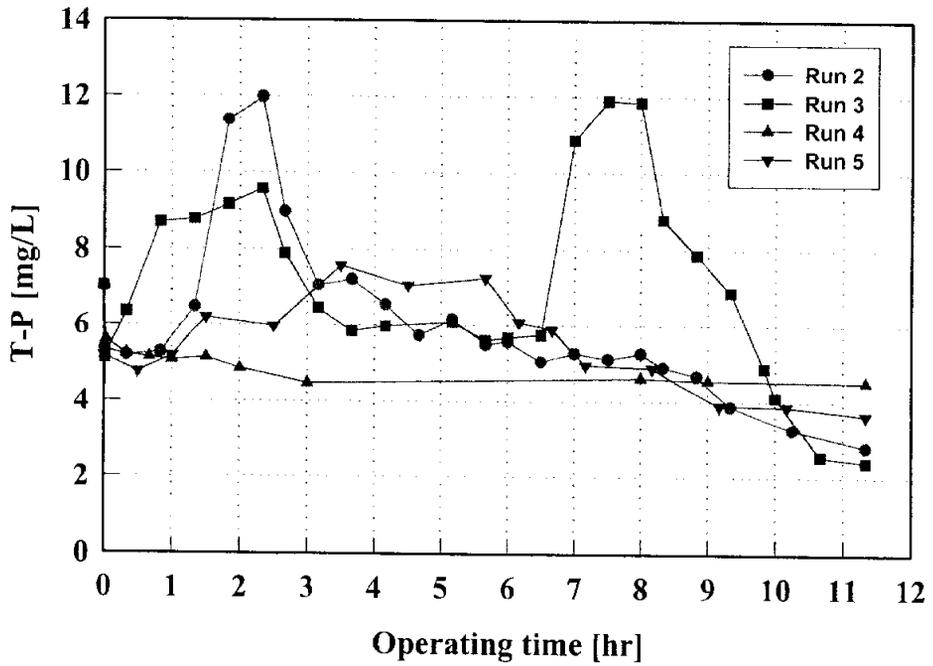


Fig. 4-35 Variation of T-P with the operating time on each run type [Anoxic/Aerobic; Run 2(140/200), Run 3(140/200), Run 4(0/680), Run 5(340/340)].

4.3.3 결과 요약

1) 생물막을 이용한 SBR공법을 적용한 결과 암모니아성 질소의 제거효율은 운전조건 변화에 관계없이 96%이상의 높은 제거효율을 나타내어 기존 질소제거공법에 비하여 운전 및 유지가 용이할 뿐만 아니라 침전지가 필요 없는 장점이 있다 또한 질산화 박테리아의 흡착하려는 특성을 이용함으로써 부착을 위해 많은 표면적을 제공할 수 있는 생물막 공법이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

2) 생물막을 이용한 SBR공법을 적용한 결과 COD제거효율은 Run 1의 경우 95.1%, Run 2의 경우 92.4%, Run 3의 경우 96.5%, Run 4의 경우 96.2%, Run 5의 경우 97.7%의 제거율을 나타내어 Run 3, Run 4, Run 5의 운전조건에서 가장 높은 COD 제거효율을 나타내었다. 다만 유입방식의 경우 탈질과정에서 탄소원으로 작용하여 메탄올의 주입과 같은 외부탄소원의 대체원으로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

3) 생물막을 이용한 SBR공법을 적용한 결과 T-N제거효율은 Run 1의 경우 69.6%, Run 2의 경우 81.0%, Run 3의 경우 71.7%, Run 4의 경우 32.1%, Run 5의 경우 67.5%의 제거율을 나타내어 Run 5의 경우가 99.2%의 가장 높은 제거효율을 보였다. Anoxic/Aerobic 비에 따른 질소제거효율은 Anoxic/Aerobic 비가 0.36인 Run 1보다 Anoxic/Aerobic 비가 0.7인 Run 2에서 더 높은 제거효율을 나타냈다. 하지만 Run 5의 경우 Anoxic/Aerobic 비가 1일지라도 낮은 T-N 제거율을 보였다. 그러므로 T-N제거율을 높이기 위해서는 적합한 Anoxic/Aerobic 비가 유지되어야 할 것으로 판단된다.

또한 무산소 상태가 없는 Run 3 조건에서 T-N이 32%의 제거효율을 나타냄으로써 무산소 조건이 없는 경우에도 일부 제거되는 것으로 나타났다. 이는 생물막 공법의 특징으로 생물막 내부에서 혐기성 환경이 형성되어 탈질이 일어난 것으로 판단된다.

4) 생물막을 이용한 SBR공법을 적용한 결과 T-P제거효율은 Run 1의 경우 43.8%, Run 2의 경우 65.2%, Run 3의 경우 80.9%, Run 4의 경우 39.8%의 제거율을 나타내어 Run 3의 경우가 가장 높은 제거효율을 보였다. 이와 같은 결과는 질산염의 농도와 외부탄소원의 주입과 깊은 관련이 있는 것으로 판단된다.

제 5 장 제올라이트를 함유한 PE 담체를 이용한 가스상 VOCs 제거공법에 적용

5.1 서 론

최근 물질자체의 독성과 발암성에 의해 인간의 건강에 심각한 악영향을 초래하는 휘발성 유기화합물(이하 VOCs)에 대한 관심이 증가하고 있다. 또한 VOCs 배출은 해마다 그 양이 증가하고 있는 추세로 이미 선진국에서는 VOCs의 배출을 억제하기 위해 이에 대한 규제를 강화하고 있는 실정이다.

지금까지 사용되고 있는 VOCs 처리방법 중 응축법, 흡착법, 연소법 등의 물리화학적 처리방법의 경우 제거효율은 높지만 시설비 및 운전비가 많이 소모되며 2차 오염물질 생성 및 운전상의 안전성 문제 해결이 요구되며, 특히 저농도 고유량 처리시 비경제적이라는 단점이 있다. 이에 반해 생물학적 방법은 설치비 및 운전비가 저렴하고 미생물을 이용하여 VOCs 물질을 분해 처리하기 때문에 2차 오염물질의 생성이 없다. 특히 고유량, 저농도 VOCs처리에 대해서는 다른 처리방법보다 훨씬 경제적이며 적합한 방법으로 평가되고 있다.

VOCs를 생물학적으로 처리하는 방법에는 크게 biofilter, biotrickling filter, bioscrubber로 이중 biofilter가 가장 많이 사용되고 있으며 현재 biofilter에서 주로 사용되는 담체는 compost, bark, wood chip등과 같은 유기성 담체를 사용하고 있다. 이들 담체는 값이 저렴하고 통기성이 우수하며 다양한 종류의 미생물이 존재하고 우수한 흡착능을 보유하고 있다. 하지만 이러한 담체는 담체 자체가 미생물의 영양분으로 작용하여 장시간 운전시 분해에 의한 압밀현상이 발생하게 되어 biofilter 내부에 압력강하를 증가시키게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 세라믹, 플라스틱, 활성탄 등과 같은 무기물질을 compost 등과 섞어 압력강하를 줄여주고 담체의 수명을 연장할 수는 있으나 담체 제조비용의 증가 및 미생물의 과도한 증식에 의한 담체 공극의 폐쇄로 결국에는 압력강하의 증가와 함께 처리효율이 저하된다. 그러므로 반드시 담체를 일정기간 후 교체해야 하는데 담체를 교체하는 일은 번거로우며 비용이 많이 소요되고 또한 교체한 담체는 일반적으로 유해폐기물은 아니지만 이들을 처리하는 것 역시 비용이 소요되는

문제점이 있다.

따라서 유기성 담체가 가지고 있는 문제점을 보완하기 위하여 무기성 담체의 개발 및 압력강하 문제에 대해서도 연구가 이루어지고 있으며 그 중 biotrickling filter가 적절한 시스템으로 인식되어 활발히 연구가 이루어지고 있다. biotrickling filter는 미생물의 성장조건 조절이 쉽고 반응부산물의 축적을 막을 수 있으며 반응기 내부에 미생물들이 고농도로 자랄 수 있어 반응기 부피당 처리효율이 커지는 장점이 있다. 그리고 biofilter에서 문제가 되는 압력강하에 대해서도 영양분 제어 및 간헐적인 배출가스 주입 방법, 원생동물을 이용하는 방법 등으로 압력강하 문제를 해결할 수 있다.

하지만 이러한 방식도 문제점을 가지고 있는데 영양분 제어에 의한 방법은 미생물의 활성을 떨어뜨리기 때문에 제거효율을 높이기 위해서는 큰 반응기가 필요하고, 배출가스의 간헐적인 주입에 의한 경우는 반응장치가 2개가 설치되어야 한다는 단점이 있다. 그리고 원생동물을 이용하는 방법은 biotrickling filter 내에 원생동물의 적절한 유지가 어렵다. 그러므로 압력강하의 문제를 해결하기 위한 적절한 방안으로 역세척에 의한 방법이 제시되고 있다. Sorial 등(1995)과 Smith 등(1996)은 물을 이용하여 주기적으로 역세척을 함으로써 안정적인 운전이 가능하였다고 하였다. 하지만 담체의 크기가 작고 비표면적이 큰 경우에는 주기적인 역세척을 해야 하며 세라믹 및 금속재질의 담체의 경우 역세척 시 많은 유량이 필요하고 담체를 유동시키기 위해서는 반응기 부피가 40% 증가되어야 하며, 플라스틱 담체의 경우 역세척 시 미생물이 과도하게 탈리될 경우 역세척 후 처리효율이 급격히 떨어져 처리효율 회복시간이 많이 소요되는 단점이 있다.

따라서 미생물의 부착 및 증식이 쉽고 역세척에도 과도한 미생물의 탈리를 방지할 수 있는 적정 담체가 필요하며 본 연구에서는 제올라이트를 함유한 PE 담체를 이용하여 biotrickling filter에서 toluene 제거시 제거특성을 파악하여 VOCs 제거용 미생물 담체로서 효용성을 연구하고자 한다.

5.2 실험장치 및 방법

5.2.1 실험장치

본 연구를 위한 biotrickling filter용 실험장치는 크게 biotrickling filter 반응기, 저장조(reservoir), VOCs 발생기로 구성되어 있으며 실험장치의 모식도는 Fig. 5-1에 나타내었다. Biotrickling filter 반응기는 원통형 stainless steel (내경 40cm, 높이 160cm)로 제작되었으며, 내부에는 제올라이트가 함유된 PE 담체(직경 2.54cm, 높이 2.53cm)를 반응기 하부 30cm 지점에서 60cm 높이로 채웠다. 담체가 채워진 충전층에 각 20cm마다 압력측정 및 시료채취가 가능하도록 측정공을 만들었다. 반응기 상부에는 노즐을 설치하여 수분과 영양물질이 담체 전체에 고르게 분사되도록 하였으며, 반응기 하부에서 높이 30cm 지점까지 톨루엔이 함유된 가스 유입시 농도분극을 최소화하기 위해 혼합 chamber를 설치하였다. 반응기 하부에서 배출되는 순환수는 저장조로 유입된다. 저장조는 직경 40cm, 높이 50cm의 PP 재질로 제작되었고, 저장조 외부에 항온조를 설치하여 온도의 영향을 최소화 하였다. 또한 pH meter(ORION, model370, U.S.A)를 설치하여 순환수의 pH를 연속적으로 측정하였다. VOCs 발생장치는 VOC 발생기와 혼합탱크로 구성되어 있으며, VOCs 발생기에는 액체 톨루엔을 담아 blower를 이용하여 가스상 톨루엔을 발생시켜 이를 혼합조에서 일정한 농도로 희석시켜 반응기에 유입하도록 하였다.

5.2.2. 실험방법

반응기가 정상적으로 운전되기 위해서는 담체에 미생물이 충분히 부착되어야 하므로 담체에 미생물을 접종 후 매일 톨루엔 3ml 및 탄소원을 배제한 영양분 250ml를 주입하여 순치를 시킨 후 담체에 생물막이 형성되도록 하였다. 이때 주입된 영양분의 조성은 Table 5-1과 같다(Kinney, 1996).

생물막이 형성된 담체를 반응기에 충전하고 저농도의 톨루엔이 함유된 가스를 EBCT(Empty Bed Contact Time) 1.5분으로 유지시키면서 공급하였다. 톨루엔 분석은 하루에 2회씩 유입과 유출가스를 1L Teflon bag에 포집하여 gas tight syringe (Hamilton, U.S.A)를 이용하여 150 μ l를 주입하여 FID detector가

설치된 가스크로마토그래피 (HP 5890 series II)로 분석하였다. 가스크로마토그래피 분석조건은 Table 5-2에 나타내었다.

실험조건으로 유입농도와 EBCT를 변화에 따른 톨루엔 제거효율 및 제거량, 압력강하 특성을 살펴보고자 유입 톨루엔의 농도를 200 ppmv에서 400 ppmv까지 단계적으로 증가시켰으며 각 유입농도에서 EBCT를 1 m, 1.5 min, 2 min으로 증가시켜 변화를 관찰하였다. 그리고 역세척(backwashing) 전과 후에 반응기내의 담체를 채취하여 담체에 부착되어 있는 미생물을 전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하여 미생물의 부착정도를 확인하였다.

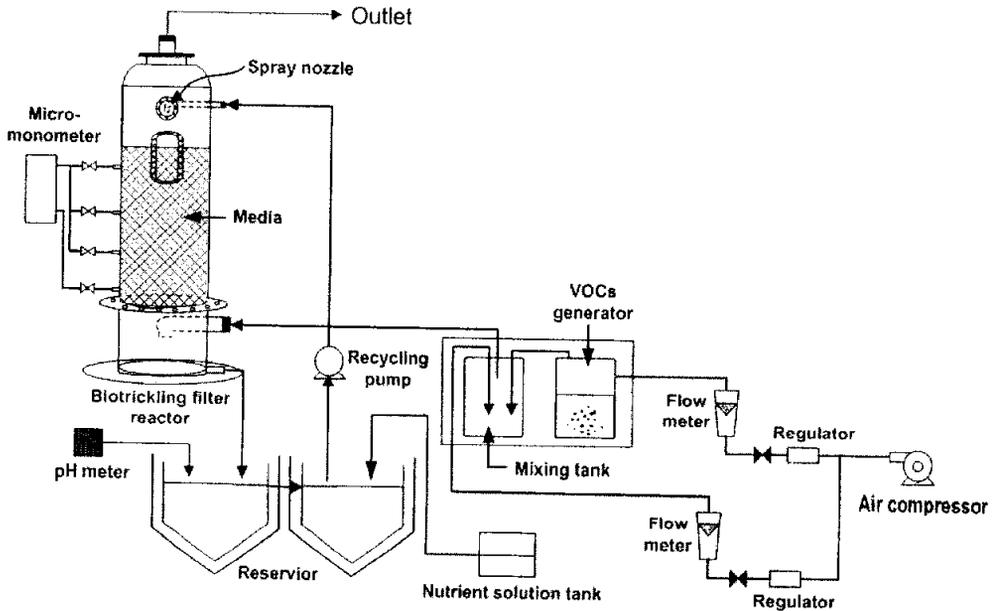


Fig. 5-1 Schematic diagram of biotrickling filter.

Table 5-1 Composition of nutrient solution

Solution components	Concentration (g/L)
K_2HPO_4	4.3
KH_2PO_4	3.5
KNO_3	18.1
$FeSO_4$	0.001
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.02

Table 5-2 Analytical condition of gas chromatography

Item	Analytical condition
Detector	Flame ionization detector (FID)
Column	Ultra 1 (25m×0.32mm×0.52 μ m film thickness)
Carrier gas	Helium
Oven temperature	45°C
Detector temperature	200°C
Injecton port temperature	150°C

5.3. 결과 및 고찰

5.3.1 유입농도 변화에 따른 제거특성

EBCT 1min에서 유입농도 변화에 따른 톨루엔 제거특성을 Fig. 5-2에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 유입 톨루엔 농도가 200ppmv에서는 제거효율은 98%를 보이나 유입농도가 증가하여 530ppmv에서는 82%의 제거효율을 보임으로써 유입농도가 증가함에 따라 제거효율은 낮아지는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 유입부하량에 대한 제거용량의 변화를 Fig. 5-3에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 유입 부하량(x)에 따른 제거용량(y)를 살펴보면 유입 부하량이 $80\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 이하에서는 이론적인 100% 제거효율 직선에 근접하게 나타났으나, $80\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 이상에서는 유입 부하량이 증가할수록 제거용량이 감소하는 결과를 나타내었다.

Leson 등(1995)과 Wanner 등(1995)의 연구에 의하면 높은 VOCs 유입농도는 biomass 생성을 증가시키고 이것이 담체 표면의 biofilm의 부피를 증가시켜 bed의 다공성이 감소하며 결국 bed에 channeling이 형성되어 제거효율이 떨어진다고 하였으며, Leson 등(1991)의 연구에 의하면 VOCs 유입농도의 증가는 biofilm으로 VOCs의 전달율을 증가시키나 높은 농도의 VOCs는 미생물의 대사활동에 억제효과를 발생한다고 하였다. 유입 VOCs 부하량이 증가함에 따라 제거용량이 증가하는 이유는 VOCs의 유입농도가 증가함에 따라 기체상의 VOCs가 biofilm으로 전달률이 증가되어 더 많은 미생물이 생분해에 관여하게 되기 때문이라고 하였다(Hasnaa Jorio *et al.*, 2000). 따라서 본 연구에서 유입농도가 증가함에 따라 제거용량이 증가하는 이유는 유입농도가 증가함에 따라 biofilm으로 톨루엔의 전달율이 증가하여 제거용량이 증가하는 것이며, 또한 유입농도의 증가가 biofilm의 부피 증가에 의한 부분적인 channeling 형성 및 미생물의 대사활동에 억제 효과를 발생시켜 제거효율은 감소하는 것으로 판단된다.

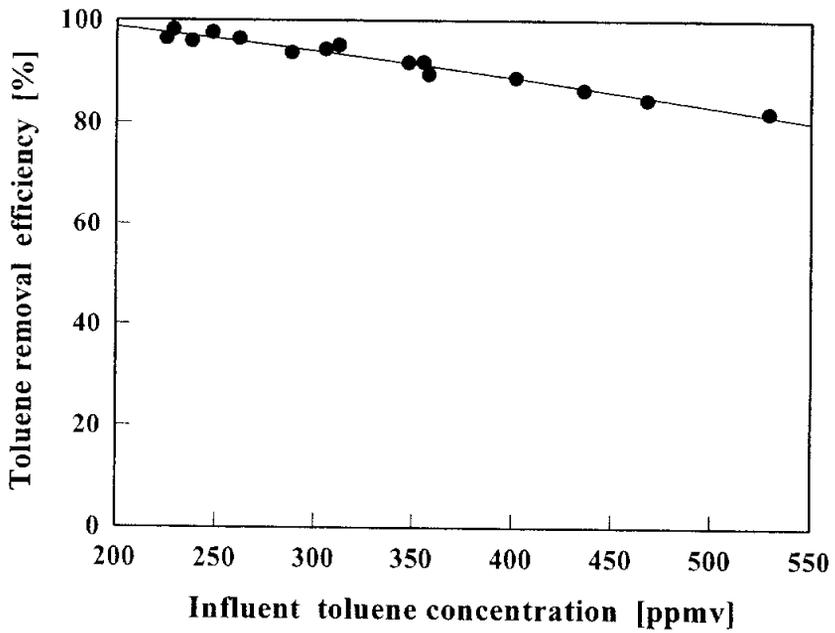


Fig. 5-2 Removal efficiency of toluene at the exit of the biotrickling filter vs. toluene inlet concentration (EBCT 1min).

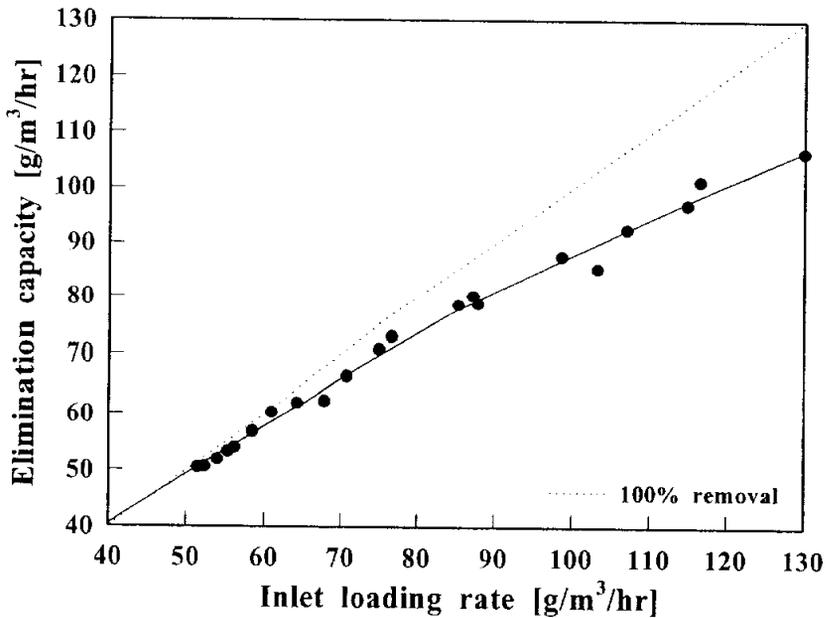


Fig. 5-3 The elimination capacities of toluene as a function of influent loading rate (EBCT 1min).

Fig. 5-4는 층높이에 따른 제거특성을 나타낸 것으로 0cm는 가스 유입지점을, 100cm는 가스유출지점을 나타내고 있다. 유입 톨루엔의 농도가 200ppmv의 경우 20cm에서 40cm로 증가시 0.85에서 0.95의 제거를 보였으며, 60cm 지점에서도 0.95를 유지하였다. 300ppmv의 경우 20cm에서는 0.65, 40cm에서 0.78, 60cm에서 0.85로 층높이가 증가할수록 제거율이 증가함을 보였으며, 400ppmv의 경우 300ppmv 보다 더 낮은 제거율을 나타내어 20cm에서 60cm로 증가시 0.55에서 0.75로 증가함을 보였다. 따라서 층높이에 따른 제거특성을 살펴본 결과 200ppmv과 같이 비교적 낮은 농도에서는 담체 충전층 내에서 최대의 제거효율을 보였으나, 톨루엔 농도가 300ppmv, 400ppmv의 비교적 고농도에서는 충전층 높이에 따라 계속적인 증가를 나타내었으며, 제거효율 또한 상당히 낮게 나타내었다.

Fig. 5-5는 EBCT 1min에서 농도변화에 따른 반응기내의 각 높이별 농도분포를 나타낸 것이다. 유입농도가 250ppmv에서는 20cm 높이에서 톨루엔의 대부분이 제거됨을 알 수 있었으며 20cm 이상에서는 거의 일정함을 알 수 있었다. 그러나 농도가 350ppmv과 430ppmv으로 증가할 때 톨루엔의 제거는 bed 전체에서 일어남을 알 수 있었다. Mono-chlorobenzene을 biotrickling filter에서 제거 실험을 수행한 Mpanias and Baltzis (1998)의 연구에 의하면 유입농도가 낮을 때 반응기 bed의 첫 번째 절반의 영역에서 mono-chlorobenzene의 제거량이 나머지 절반 영역에서의 제거량보다 높음을 나타냈으며 유입농도가 높을 경우 bed 내의 농도분포는 선형적으로 나타낸다고 보고하였다. 이는 낮은 농도의 경우에는 mono-chlorobenzene의 제거가 농도에 의존하며 높은 농도의 경우에는 biofilm 내의 산소공급의 제한에 의해 제거의 제한을 받는다고 보고하였다. 따라서 250ppmv의 낮은 농도에서는 톨루엔의 제거가 톨루엔의 농도에 의존하며 350ppmv과 430ppmv으로 농도가 증가할 때는 톨루엔의 제거는 biofilm 내 공급되는 산소에 의해 제한되는 것으로 판단된다.

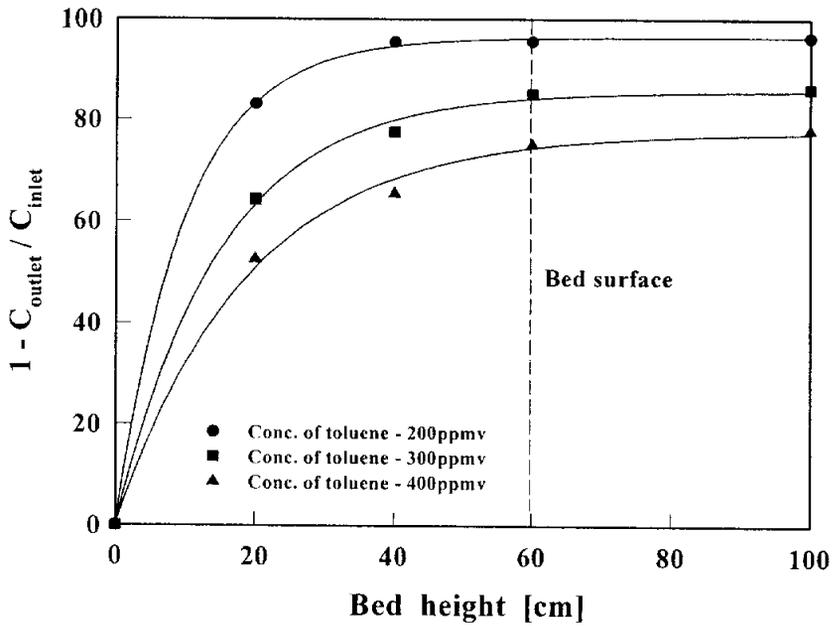


Fig. 5-4 Variation of toluene removal efficiency as a function of bed height under different influent concentration (EBCT 1min).

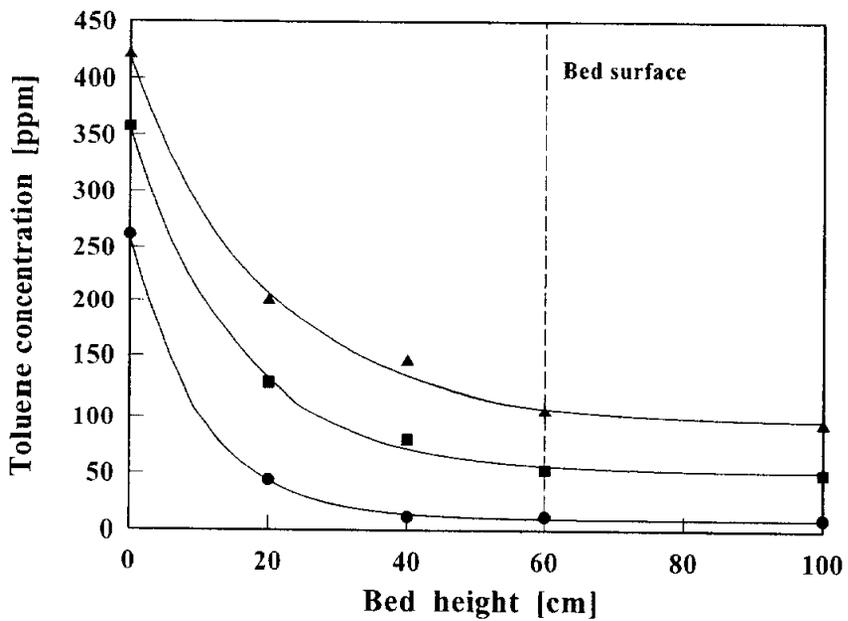


Fig. 5-5 Variation of toluene concentration as a function of bed height under different influent concentration (EBCT 1min).

5.3.2 EBCT 변화에 따른 제거특성

VOCs를 함유한 가스는 담체 표면의 biofilm과의 충분한 접촉이 있어야만 이류, 확산, 흡착/흡수 등이 일어나며 이들은 생물학적 분해단계를 거치면서 제거된다. 그러므로 적정 유입가스속도를 찾아내는 것도 중요한 연구인자가 될 수 있으며 적정 유입가스속도는 곧 EBCT와 관계가 있다. Fig. 5-6은 각 농도에 대해서 EBCT 변화에 따른 제거효율을 나타낸 것이다. 200ppmv, 300ppmv, 400ppmv의 각 유입농도에서 각각 EBCT가 증가함에 따라 제거효율이 증가함을 알 수 있었으며, 200ppmv의 경우 EBCT 1min에서 제거효율이 96%, EBCT 1.5min에서 97%, EBCT 2min에서는 98%를 나타내어 EBCT가 1min인 짧은 체류시간에서도 높은 제거효율을 보였다. 유입 톨루엔 농도가 300ppmv의 경우 EBCT 1min에서 제거효율이 92%, EBCT 2min에서는 96%를 나타내었으며, 400ppmv의 경우 EBCT 1min에서 제거효율은 85%, EBCT 2min에서는 92%를 나타내어 유입 톨루엔의 농도가 높을수록 제거효율이 낮아지는 경향을 나타내었으며, 긴 EBCT가 요구되었다.

톨루엔과 스틸렌을 biofilter에서 제거실험을 한 Zilli 등(2001)의 연구에 의하면 제거효율의 감소는 유입농도의 증가나 EBCT이 감소할 때 나타난다고 보고하였다. 또한 mono-chlorobenzene을 biotrickling filter에서 제거 실험한 Mpanias(1997)에 의하면 EBCT이 증가할수록 제거효율은 증가하나 제거용량은 감소한다고 하였다. 톨루엔을 compost-bed biofilter에서 제거실험을 한 Delhoméie 등(2002)의 연구에 의하면 EBCT 160sec 일 때 제거효율은 90%정도이나 EBCT을 60sec로 감소시키면 제거효율은 40%로 감소한다고 보고하였다. 이는 톨루엔을 함유한 가스가 biofilm과의 표면에서 매우 빠른 속도로 통과하여 미생물과 톨루엔 사이의 접촉시간이 너무 짧아 미생물이 톨루엔을 분해하는 충분한 시간을 가질 수 없기 때문이라고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 EBCT이 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 이유는 EBCT가 높을수록 톨루엔을 제거하는 미생물과 톨루엔사이의 접촉시간이 길어져 미생물이 톨루엔을 분해하는 충분한 시간을 가지기 때문이라고 판단된다.

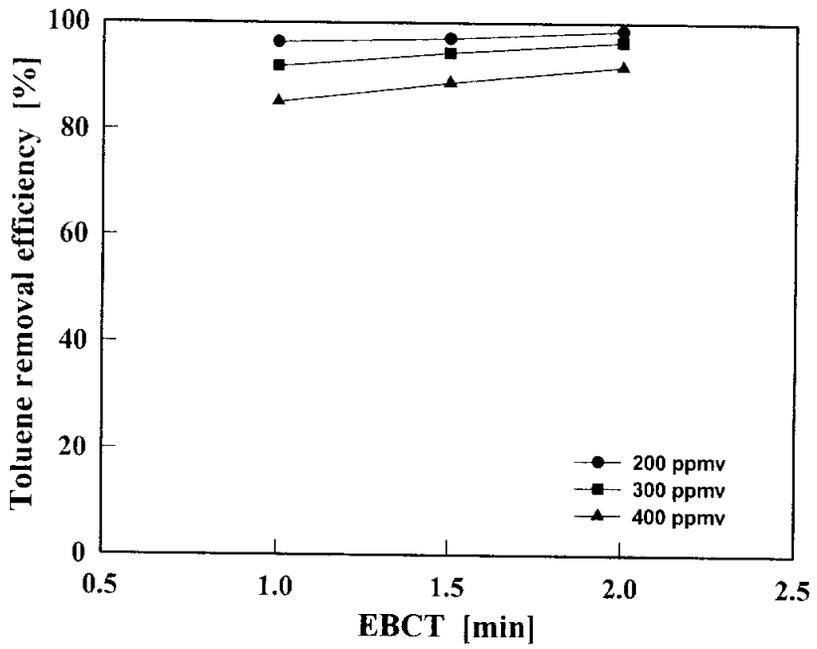


Fig. 5-6 Effect of residence time on the toluene removal efficiency.

Fig. 5-7과 Fig. 5-8은 유입농도 200ppmv과 400ppmv에서 가스체류시간에 따른 제거용량의 변화를 나타낸 것으로 각 체류시간에서 유입부하량(x)과 제거용량과(y)의 관계를 1차 식으로 나타내면 200ppmv의 경우 가스체류시간 1분일 때 $y = 0.8784x + 4.6112$, 1.5분일 때 $y = 0.9608x + 0.3429$, 2분일 때 $y = 0.9911x - 0.1676$ 이며 400ppmv의 경우 1분일 때 $y = 0.6173x + 26.9836$, 1.5분일 때 $y = 0.8046x + 6.7964$, 2분일 때 $y = 0.8759x + 1.6483$ 으로 가스체류시간이 증가함에 따라 톨루엔의 제거용량은 100% 제거직선에 근접함을 알 수 있었다.

Fig. 5-9와 Fig. 5-10은 유입농도 200ppmv과 400ppmv에서 가스체류시간 변화에 따른 반응기의 높이별 제거특성을 나타낸 것이다. 유입농도 200ppmv과 400ppmv 모두 가스체류시간이 증가할수록 톨루엔 제거는 증가함을 보였으며 유입농도 200ppmv의 경우 층 높이 20cm에서 톨루엔의 제거가 대부분 일어남을 알 수 있었다. 또한 가스체류시간과 상관없이 층 높이 40cm 이후에서는 톨루엔 제거의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 전체 톨루엔 제거에 대해 층 높이 20cm에서의 제거 비율은 가스체류시간 1분, 1.5분, 2분에서 각각 0.86, 0.90, 0.96으로 나타나 가스체류시간이 증가할수록 이 비율은 증가함을 알 수 있었다. 유입농도 400ppmv에서도 가스체류시간이 증가함에 따라 제거 효율이 증가함을 보이고 있는데 400ppmv의 경우 가스체류시간 1분에서 톨루엔의 제거가 층 높이 60cm까지 이루어지고 있으나 가스체류시간이 증가할수록 톨루엔의 제거는 층 높이 60cm까지 제거가 이루어지는 것보다 층 높이 40cm에서 톨루엔의 제거가 일정하게 이루어짐을 알 수 있었다.

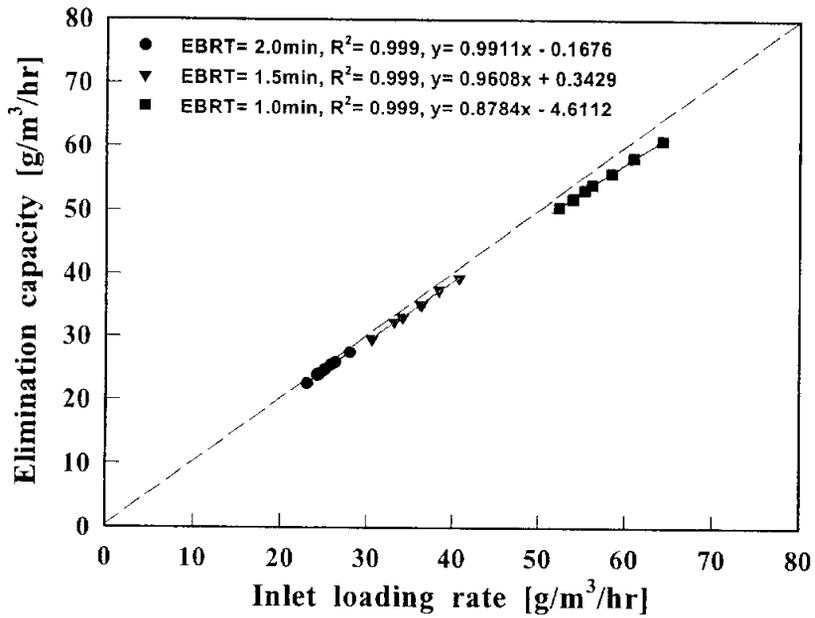


Fig. 5-7 Relation of influent loading rate to elimination capacity under various EBCT (toluene concentration: 200ppmv).

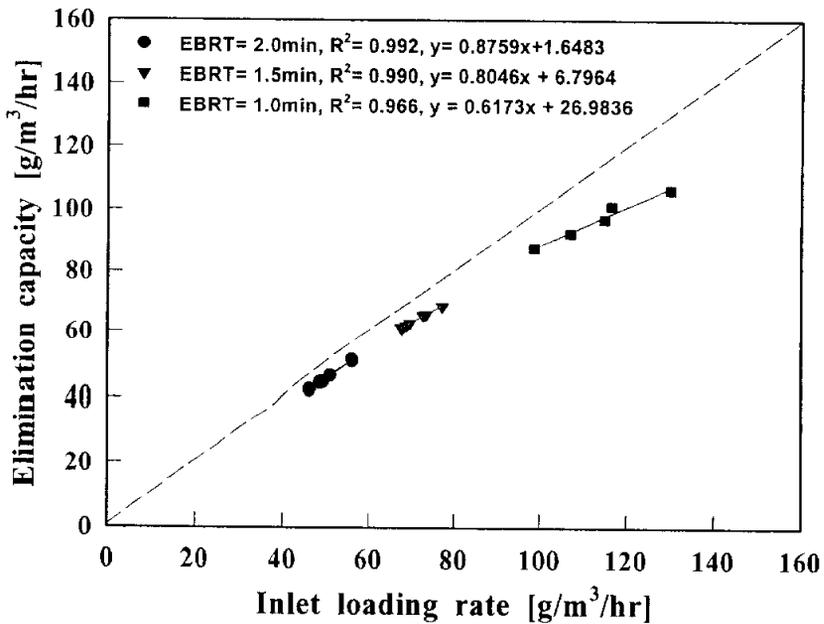


Fig. 5-8 Relation of influent loading rate to elimination capacity under various EBCT (toluene concentration: 400ppmv).

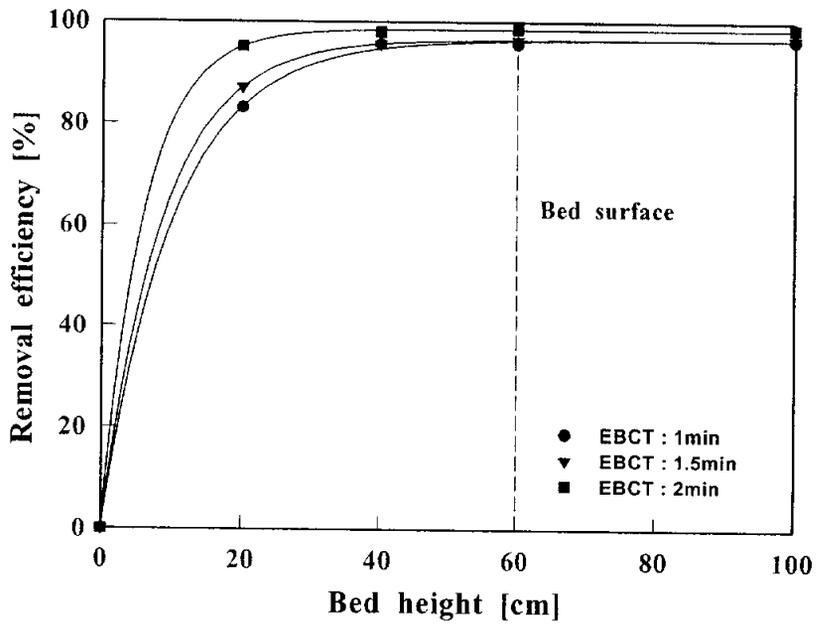


Fig. 5-9 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBCT (toluene concentration : 200ppmv).

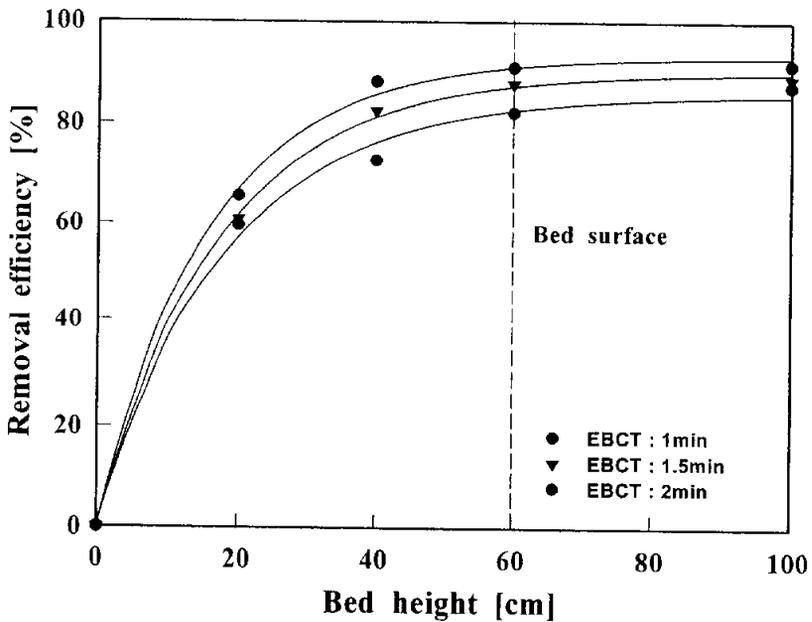


Fig. 5-10 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBCT (toluene concentration : 400ppmv).

5.3.3 유입농도 및 EBCT 변화에 따른 압력강하변화 특성

압력강하는 VOCs를 함유한 gas를 bed내에 통과시키는데 필요한 송풍기의 에너지양을 결정하는데 중요한 역할을 한다(Abumaizer, 1998). Fig. 5-11은 운전 시간에 따른 톨루엔 제거효율 및 압력강하 변화를 나타낸 것이다. 운전시작 후 166일까지 압력강하는 2mmH₂O이하로 상당히 낮게 유지하였으며, 톨루엔 제거효율이 90%이상으로 나타났다. 그러나 운전 170일 이후 압력강하가 증가하기 시작하여 174일에 14mmH₂O로 증가하였으며, 톨루엔 제거효율이 60% 까지 감소하였다. 본 연구에서는 압력강하를 줄이기 위해 역세(backwash)를 실시하여 담체 내에 생성된 과도한 미생물을 제거하였다. 역세 실시 후 압력강하는 1mmH₂O 이하로 감소하였으며 역세 후 12시간이 지난 후에 90%의 톨루엔 제거효율을 나타내어 빠른 시간내에 안정적인 처리가 가능할 것으로 판단된다.

위의 결과에서와 같이 압력강하가 커짐에 따라 제거효율이 감소하는 이유는 미생물의 과도한 증식에 의해 가스가 통과할 수 있는 공극이 폐쇄되고 bed 내에 channeling이 형성되어 공기공급이 균일하게 공급되지 않아 톨루엔과 biofilm과의 접촉시간이 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 역세척 후 빠른 시간 내에 효율이 안정화된 이유는 담체 표면의 과잉 미생물과 공극을 폐쇄시키고 있는 미생물이 탈리되어 담체에 부착되어 있는 biofilm의 표면적이 증가되었으며, 공극을 폐쇄시키고 있는 미생물을 제거함으로써 미생물 담체층을 통과하는 실질적인 EBCT가 증가되었기 때문으로 판단된다. Fig. 5-12는 역세 전·후의 담체 표면을 SEM 사진으로 나타낸 것으로 사진에서 보는 바와 같이 backwash 후에도 담체의 표면에 많은 양의 미생물이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 5 13은 각 EBCT에서 유입농도에 따른 압력강하의 변화를 나타낸 것으로 동일 EBCT에 대해 유입농도가 증가할수록 압력강하는 증가하고 있으며 동일농도에 대해 EBCT가 감소할수록 압력강하는 증가함을 보였다. Tang 등 (1995)의 연구결과에 의하면 biofilter에서 compost를 담체로 사용하였을 경우 3개월 이후 압력강하가 40% 이상 증가하였다고 보고하였으며 이러한 원인은 biomass 및 대사산물이 계속 공극을 막은 결과로 보고하였다. 그러므로 유입농도가 증가할수록 더 많은 미생물이 증식하게 되고 증식된 미생물이 담체내의 공

극이나 층내의 공극을 폐쇄시키기 때문에 EBCT가 감소할수록 bed를 통과하는 유속이 빨라져 압력강하가 증가하는 것으로 판단되었다.

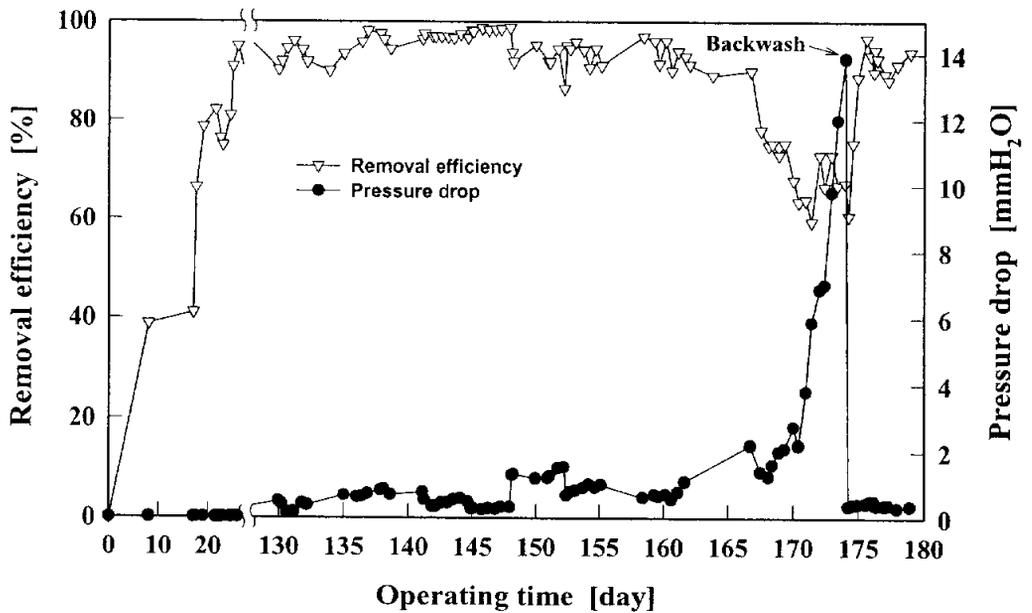
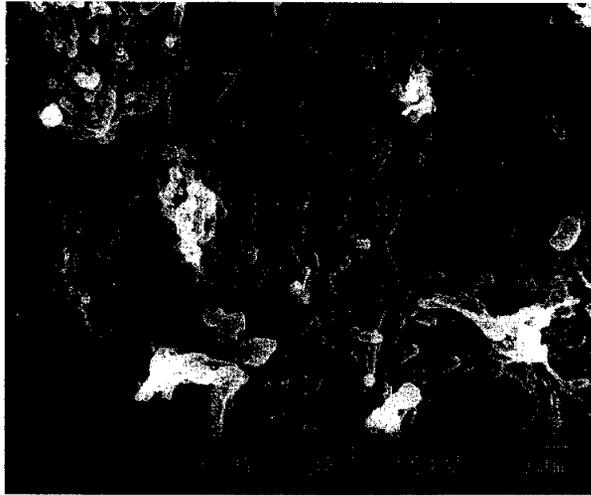


Fig. 5-11 Evolution of the removal efficiency and the pressure drop in the biotrickling filter vs. time



(A)



(B)

Fig. 5-12 SEM images of microorganism attached media before backwash(A) and microorganism attached media after backwash(B) which taken from biotrickling filter.

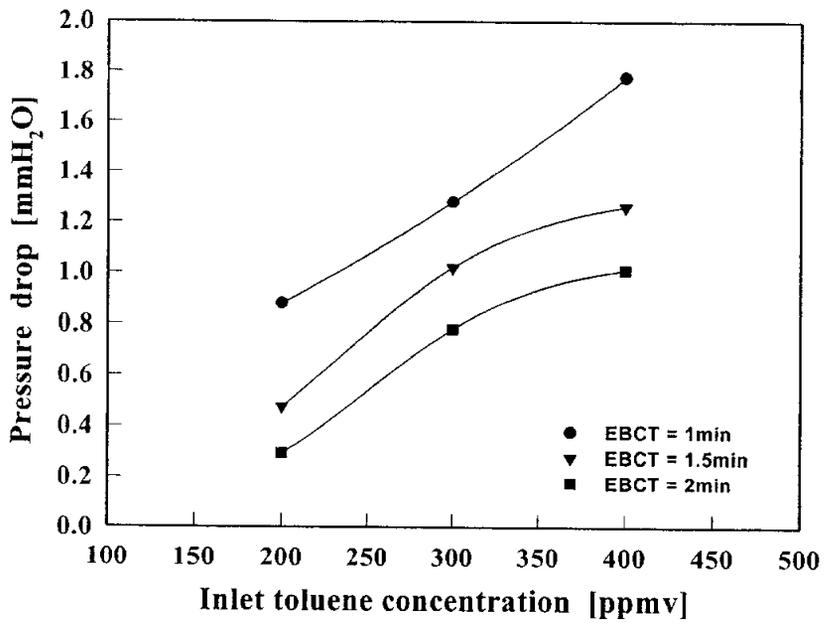


Fig. 5-13 Variation of pressure drop as a function of concentration under different EBCT.

5.4. 결과요약

제올라이트를 함유한 PE 담체를 biotrickling filter에 적용하여 톨루엔 제거실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) EBCT 1min에서 유입농도 200ppmv의 경우 98%의 높은 제거효율을 보였으나 530ppmv의 비교적 고농도에서는 82%로 감소하는 결과를 나타내었다. 유입부하량 $55\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 일 때 제거용량은 $50\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 를 나타내나 $130\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 일 때는 $107\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 으로 유입 부하량이 증가할수록 제거용량은 제한적으로 증가하여 이론적인 제거용량에 비해 감소하는 것으로 나타났다. 이는 유입농도가 증가함에 따라 biofilm으로 톨루엔의 전달율은 증가하나 미생물 대사활동에 억제효과를 발생시켜 제거효율이 감소되며, biofilm의 부피증가에 의한 부분적인 channeling 형상에 기인한 것으로 판단된다.

2) Biotrickling filter내 담체 높이에 따른 톨루엔 제거특성을 살펴본 결과 유입농도 250ppm인 경우 톨루엔은 층 높이 40cm에서 대부분 제거되었으나, 유입농도가 증가할수록 층 높이 40cm 이상에서도 반응이 진행되었다. 또한 층 높이 20cm 이상에서 농도분포가 선형적인 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 따라서 유입부하량이 증가함에 따라 생물막으로 전달되는 톨루엔의 양이 증가하여 제거용량은 증가하는 반면 생물막으로 전달되는 산소의 양은 제한되어 제거효율은 낮아지는 것으로 판단되었다.

3) EBCT에 따른 톨루엔 제거특성을 살펴본 결과 유입농도 200ppmv에서 EBCT 1분에서 2분으로 증가할 경우 제거효율은 96%에서 98%로 증가하였으며 유입농도 300ppmv과 400ppmv에서도 EBCT 1분에서 2분으로 증가할 경우 제거효율이 각각 92%에서 96%로 85%에서 92%로 증가하여 EBCT가 증가할수록 제거효율이 증가하는 결과를 나타내었다. 유입 부하량과 제거용량과의 관계식을 1차식으로 나타내었을 때 EBCT가 증가함에 따라 톨루엔의 제거용량은 100%

제거직선에 근접함을 알 수 있었다. 또한 전체제거효율에 대한 높이 20cm에서의 제거효율의 비율도 EBCT가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다.

4) 운전개시 후 166일까지 압력변화를 측정한 결과 $2\text{mmH}_2\text{O}$ 이하로 나타났으며, 제거효율은 90%이상으로 유지되었다. 170일 이후 압력변화가 $14\text{mmH}_2\text{O}$ 로 증가하였으며 톨루엔 제거효율은 60%로 감소하였다. 역세척을 통하여 담체의 생성된 과도한 미생물을 제거하였으며 역세척 후 압력강하는 $1\text{mmH}_2\text{O}$ 이하로 감소하였고, 역세척 후 12시간이 지난 후에 제거효율은 90%에 도달하였음을 알 수 있었다. 또한 동일 EBCT에 대해 유입농도가 증가할수록 압력강하는 증가하였으며 동일농도에 대해 EBCT가 감소할수록 압력강하는 증가함을 보였다.

제 6 장 결 론

본 연구에서는 개발된 미생물 부착용 담체를 수질 및 대기분야의 생물학적 처리공법에 적용하여 그 가능성을 평가하기 위한 연구를 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 담체의 크기는 직경이 2.52cm, 높이가 2.3cm로 표면적은 74.93cm²이며, 비중은 제올라이트가 함유된 Media-1~3의 경우 1.20g/cm³을 나타내었으며, CaCO₃가 함유된 Media-4 담체의 경우 1.3g/cm³을 나타내었다. 비표면적과 공극율은 모든 담체에서 5.0cm²/cm³, 0.77~0.82의 값을 나타내었다. 압축강도는 Media-1~3의 경우 250kgf/cm², Media-4의 경우 230kgf/cm²를 나타내어 제올라이트가 첨가된 담체에서 압축강도가 높게 나타났다.

2) 초기 미생물 부착특성을 살펴본 결과 유기물 농도가 낮을수록, 미생물 농도가 높을수록 초기 미생물 부착량이 증가하는 경향을 보였으며, 초기 pH에 따른 영향을 살펴본 결과 pH가 중성일 때 가장 높은 부착속도를 나타내었다. pH 8, 9일 경우 미생물의 pH 완충작용 및 폭기 등으로 인해 발생하는 CO₂가 물속에 용해됨으로 인해 pH가 산성화됨에 따라 pH가 중성으로 바뀌어 부착속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 담체의 표면 특성에 따른 부착특성은 Media-2 담체에서 가장 빠른 부착속도를 나타내었으며, Media-1 담체의 경우 초기 12시간 이후 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

3) 담체표면 특성에 따른 생물막 성장특성을 살펴본 결과 Media-2 > Media-1 > Media-3로 제올라이트에 A type의 물리적 표면처리를 한 Media-2 담체의 경우가 가장 빠른 생물막 성장속도를 나타낸 반면, B type의 물리적 표면처리를 한 Media-3 담체가 가장 낮은 생물막 성장 속도를 나타내었다. SEM 분석결과 미생물의 초기 부착 특성은 담체의 표면에서보다는 담체의 공극이나 표면의 갈라진 틈에서 시작된다는 것을 확인할 수 있었다.

4) 생물막을 이용한 SBR공법을 적용한 결과 COD와 암모니아성 질소의 제거효율은 조업조건 변화에 관계없이 92~97%이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 특히 암모니아성 질소의 제거 면에서 기존 질소제거공법에 비하여 운전 및 유지

가 용이할 뿐만 아니라 침전지가 필요 없는 장점이 있다 또한 질산화 박테리아의 흡착하려는 특성을 이용함으로써 부착을 위해 많은 표면적을 제공할 수 있는 생물막 공법이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

5) 생물막을 이용한 SBR공법을 적용한 결과 T-N제거율을 높이기 위해서는 적합한 Anoxic/Aerobic 비가 유지되어야 할 것으로 판단된다. T-P제거효율은 Run 1의 경우 43.8%, Run 2의 경우 65.2%, Run 3의 경우 80.9%, Run 4의 경우 39.8%의 제거율을 나타내어 Run 3의 경우가 가장 높은 제거효율을 보였는데 이와 같은 결과는 질산염의 농도와 외부탄소원의 주입과 깊은 관련이 있는 것으로 판단된다.

6) 상용화된 중수도 시스템에 적용한 결과 본 연구에서 개발한 미생물 담체를 이용한 생물여과막 장치는 저농도의 유기물질 및 부유물질의 제거효율이 뛰어나 중수도 시설 및 분리막 공정을 적용하고 있는 정수처리시설의 전처리로 사용할 경우 분리막의 유입부하를 줄여줄 뿐만 아니라 간단하고 콤팩트한 시스템의 적용이 가능하리라 판단된다.

7) 본 연구에서 제조한 미생물 담체를 biotrickling filter에 적용하여 toluene 제거실험을 행한 결과 EBCT 1min에서 유입농도 200ppm의 경우 98% 이상의 제거효율을 보였으며, 그리고 유입농도가 530ppm에서도 82% 이상의 높은 제거효율을 보인다는 것을 알 수 있다. 또한 180일 동안의 운전결과 166일까지 압력강하는 2mmH₂O이하로 제거효율은 90%이상으로 유지하였음을 알 수 있었으며 170일 이후 압력강하가 14mmH₂O로 증가하였으며 제거효율은 60%까지 감소하였다. 이때 역세척을 통하여 담체의 생성된 과도한 미생물을 제거하였으며 역세척 후 압력강하는 1mmH₂O 이하로 감소하였고 역세척 후 12시간이 지난 후에 제거효율은 90%에 도달하였음을 알 수 있었다. 따라서 주기적인 역세공정을 통해 안정적인 제거효율과 반응기내 압력을 유지할 수 있다고 판단된다.

이러한 연구결과를 통해 개발된 미생물 담체는 대기 및 수질분야의 생물막 공법을 이용하는 모든 분야에 충분히 활용할 수 있을 것으로 판단되며 이로써 기존 담체를 이용한 공법의 개선 및 처리 효율성을 증대하는데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- Abumaizer R J, Kocher W, and E. H. Smith : "Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media", *Hazardous Materials*, **60**, pp.111-126, 1998.
- Albaganic, G. : "Biomass Retention in Activated Anaerobic Reactors", *Wat. Sci. Tech.*, **22(1/2)**, pp.17-24, 1990.
- Anderson, G. K., Kasapgil, B., O., and Ince : "Comparison of Porous and Non-porous Media in Upflow Anaerobic Filters when treating Dairy Wastewater", *Wat. Res.* **28**, pp.1619-1624, 1994.
- APH-AWWA-WPCE : "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th Ed., APHA, Washington D. C., 1992.
- Baker, J. H. : "Factors Affecting the Bacterial Colonization of Various Surfaces in River", *Can. J. Microbiol.*, **30**, pp.511-515, 1984.
- Bakke, R., Trulear, M. G., Robinson, J. A., and W. G., Characklis : "Activity of *Pseudomonas aeruginosa* in Biofilms: Steady State", *Biotech Bioeng.*, **26**, pp.1418-1424, 1984.
- Bitton, G. : "Wastewater Microbiology", John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- Bitton, G. and K. C., Marshall : "Adsorption of Microorganisms to Surfaces", John Wiley and Sons, New York, Ch3-5, 1980.
- Breck, D. W., : "Zeolite molite molecular Sieves", John Wiley & Sons, 1974
- Bright, J. J. and M., Fletcher : "Ammonia Acid Assimilation and Electron Transport System Activity in Attached and Free-living Marine Bacteria", *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, pp.818-825, 1983.
- Brown, M. J., and J. N., Lester, : "Comparison of Bacterial Extracellular Polymer extraction method", *Appl. Environ. Microbiol.*, **40**, pp.179-185, 1980.

- Characklis, W. G. : "Final report, Project RP902-1", Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA, 1980.
- Characklis, W. G. and K. C. Marshall, *Biofilms*, John Wiley & Sons, pp.219-224, 1990.
- Chaudhury, M. K. and G. M., Whitesides, : "How to make water run uphill", *Science*, **256**, pp.1539-1541, 1992.
- Christensen, B. E. and W. G., Characklis, : "physical and chemical properties of biofilms", In: *biofilms*, W. G. Characklis and K. C. Marshall(Eds). John Wiley, New York, pp.93-130, 1990.
- Christos J. Mpanias, Basil C. Baltzis : "An experimental and modeling study on the removal of mono-chlorobenzene vapor in biotrickling filters", *Biotechnology and Bioengineering*, **59**, pp.328-343, 1997.
- Corpe W. A. : "Factors influencing growth and polysaccharide formation by strains of chromo bacterium *Violaceum*", *J. Bact.* **88**, pp.1433-1441, 1964.
- Corpe, W. A. : "Microbial surface components involved in adsorption of microorganisms onto Surface", in *adsorption of microorganisms to surfaces*, G. Bitton, and K.C. Marshall,(Eds), John Wiley and Sons, New York, 1980.
- Costerton, J. W., Geesey, G. G. and K. j., Cheng : "How bacteria stick", *Sci. Am.*, **238**, pp.86-95, 1978
- Costerton, J. W., Irving, R. T., and K. L., Cheng : "Bacterial surface structures in pathogenesis", *Brit. Rev., Microbic*, pp.303-338, 1981
- Costerton, J. W., Marrie, T. J. and K.J., Cheng : "Phenomena of bacterial adhesion", In D.C., Savage, and M. Fletcher, (Eds.), *Bacterial Adhesion*. Plenum Press., New York, 1985.
- Daniels, S. L., "The adsorption of microorganisms onto solid surface: A

- review," *Dew. Ind. Microbiol.*, **13**, pp.211-251, 1971.
- Delhoménie, M. C., Bibeau, L., N. Bredin, S. Roy, S. Broussau, R. Brzezinski, J. L. and M. Heitz Kugelmass, : "Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed", *Advances in Environmental Research*, **6**, pp.239-254, 2002.
- Dexter, C. E., Sullivan, J. D., Williams, Jr. J., and S. W., Watson : "Influence of Substrate Wettability on the Attachment of Marine Bacteria to Various Surfaces", *Appl. and Environ. Microbiol.*, **30**, pp.298-308, 1975.
- Doss, R. P., Potter, S. W., Chastgner, G. A., and J.K., Christian : "Adhesion of Nongerminated *Botrytis cinerea* Conidia to Serveral Substrata", *Appl., and Environ. Microbiol.*, **59**, pp.1786-1791, 1993.
- Drozd, C., Schwartzbrod, J. : "Hydrophobic and Electrostatic Cell Surface Properties of *Cryptosporidium*", *Appl. and Environ. Microbiol.*, **62**, pp.1227-1232, 1996.
- Dufrêne, Y. F. and P. G., Rouxhet, : "Surface Composition, Surface Properties, and Adhesiveness of *Azospirillum brasilense*-Variation during Growth", *Can. J. Microbiol.*, **42**, pp.548-556, 1996.
- Fletcher, M., and G. l., Loeb, : "Influence of substratum characteristics on the attachment of a marine *Pseudomonad* to solid surfaces", *Appl. and Environ. Microbiol.*, **37**, pp.67-72, 1979.
- Geesey, G. G., and J. W., Costerton : "Microbiology of a Northern River : Bacterial distribution and relationship to suspended sediment and organic carbon", *Can. J. Microbiol.* **25**, pp.1058-1062, 1979.
- Geesey, G. G., Richardson, W. T., Yeomans, H. G., Irvin, R. T. and J. W., Costerton : "Microscopic examination of natural sessil bacterial populations from an alpine stream", *Can. J. Microbiol.*, **23**, pp.1733-1736, 1977.

- Hasnaa Jorio, Louise Bibeau, Guy Viel, Michéle Hetiz : "Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance", *Chemical Engineering Journal*, **76**, pp.209-221, 2000.
- Ho, C. S. : "An understanding of the forces in the adhesion of micro-organisms to surfaces", *Process Biochemistry*, October, pp.148-152, 1986.
- Hsiu-Mu Tang, Shyh-Jey Hwang, : "Biofiltration of waste gas containing triethylamine", *J. of the Chin. I. Ch. E.*, **26**, pp.245-252, 1995.
- Huang J. and K. L., Pinder : "Effects of Calcium on Development of Anaerobic Acidogenic Biofilms", *Biotechnol. Bioeng.*, **45**, pp.212-218, 1995.
- Israelchvili, J. N. : "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, New York, 1995.
- Jia, X. S., Furuma, H., and H. P., Fang : "Extracellular Polymers of Hydrogen-Utilizing Methanogenic and Sulfate-Reducing Sludges", *Wat. Res.*, **30**, pp.1439-1444, 1996.
- Jorand, F., Guicherd, P., Urbine, V., Manem, J., and J.C., Block, : "Hydrophobicity of Activated Sludge Floccs and Laboratory-grown Bacteria", *Wat. Sci. Tech.*, **30**, pp.211-218, 1994.
- Kaufman, M. H., Huberman, E., and L., Sachs : "Polymer Exclusion, Cell Adhesion, and Membrane Fusion", *Nature*, **254**, pp.695-696, 1975.
- Kida, K., Morimura, Y., Sonada, Y., and T., yanoh : "The Importance of the Surface Charge on Support Media for Microbiol Adhesion", *J. of Ferment. Bioeng.*, **73**, pp.323-325, 1992.
- Kinney, K. A., Chang, D. P. Y., Schroeder, E.D., and K.M., Scow : "Performance of a directionally-switching biofilter treating toluene contaminated air", In Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, Air and

- Waste Management Association, Pittsburgh, PA. 1996.
- Kotilainen, P., Oksman, P., Viljanen, M. K., Nikoskelainen, J. and P., Huovinen : "Analysis of the relationship between bacterial adherence and extracellular production of mannose, galactose, glucose and ribose in *Staphylococcus epidermidis* and *Staphylococcus hominis*", *Eur. J. Microbiol. Infect. Dis.*, pp.9873-9879, 1990.
- Leson, G. and A. M. Winer, "Biofiltration : an innovative air pollution control technology for VOC emissions", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **41**, pp.1045-1054, 1991.
- Leson, G., Charvira, R., Winer, A. M. and D. S. Hodge : "Experiences with a full-scale biofilter for control of ethanol emissions", In proceedings of the 1995 Air & Waste Management Association, 88th Annual Meeting&Exhibition, San Antonio, TX, USA, pp.18-23, 1995.
- Lupton, F. S, and K. C., Marshall, : "Specific adhesion of bacteria to heterocysts of *Anabaena* spp. and its ecological significance", *Appl. Environ. Microbiol.*, **41**, 1085-1092, 1981.
- Mario Zilli, Emilio Palazzi, Luciane Sene, Attilio Converti, Marco Del Borghi : "Toluene and styrene removal from air in biofilters", *Process Biochemistry*, **37**, pp.423-429, 2001.
- Marshall, K. C. : "Biofilms : An Overview of Bacterial Adhesion, Activity, and Control at Surfaces", *ASM News*, **58**, pp.202-207, 1992.
- Marshall, K. C. and R. H., Cruickshank : "Cell surface hydrophobicity and the Orientation of certain bacteria at interfaces", *Arch. Microbiol.*, **91**, pp.29-40, 1973.
- Marshall, K. C., and R. H., Cruickshank : "Cell Surface Hydrophobicity and the Orientation of Certain Bacteria at Interfaces", *Arch. Microbiol.*, **91**, pp.29-40, 1973.
- Marshall, K. C., Stout, R. and T., Mitchell : "Mechanism to the initial

- events in the sorption on marine bacteria at surfaces", *J. Gen. Microbiol.*, **68**, pp.337-348, 1971.
- Marshall, K. C.,(Eds.) : "Microbiol. Adhesion and Aggregation", Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- Martin, M. S., Busch, C., and G., Diekert : "The Attachment of Bacterial Cells to Surfaces under Anaerobic Conditions", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **38**, pp.667-673, 1993.
- McCourtie, J. and L. J., Douglas : "Extracellular polymer of *Candida albicans* isolation, analysis and role in adhesion", *J. Gen. Microbiol.*, **131**, pp.5038, 1985.
- McEldowney, S., and M., Fletcher : "Effect of Growth Conditions and Surface Characteristics of aquatic Bacteria on Their Attachment to Solid Surfaces", *J. of Gen. Microbiology*, **132**, pp.513-523, 1986.
- McEldowney, S., and M., Fletcher : "Variability of the Influence of Physicochemical Factors affecting Bacterial Adhesion to polystyrene Substrata", *Appl. and Environ. Microbiol.*, **52**, pp.460-465, 1986.
- Meadows, P. S. : "Attachment of Marine-and Fresh-water Bacteria to Solid Surfaces", *Nature*, pp.207, 1965.
- Morita, R. Y., "starvation-survival of heterotrophs in the marine environment " *Adv. Micro. Ecol.*, **6**, pp.171-198, 1982.
- Mpanias, C. J. and B. C. Baltzis : "Biocatalytic removal of monochlorobenzene vapor in trickling filters", *Catalysis Today*, **40**, pp.113-120, 1998.
- Murray, W. D. and Van Den Berg : "Effect of support materials on the development of Microbial fixed films converting acetic acid to methane", *J. Appl. Bacteriol.* **51**, pp.305-308 1981.
- Okabe, S., Hiratia, K. Ozawa, Y., and Y., Watanabe : "Spatial Microbiol Distributions of Nitrifiers and Heterotrophs in Mixed-Population

- Biofilms", *Biotechnol. Bioeng.*, **50**, 1996.
- Ouki, S. K., Cheeseman, C. R. and R. Perry, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **59**, 1994
- Pedersen, K. : "Biofilm Development on Stainless steel and PVC Surfaces in Drinking Water", *Wat. Res.*, **24**, pp.239-244, 1990.
- Pringle, J. H. and M., Fletcher : "Influence of substratum wettability on attachment of freshwater bacteria to solid surfaces", *Appl. Environ. Microbiol.* **45**, pp.811-817, 1983.
- Rosenberg, M. : "Bacterial adherence to hydrocarbons : A useful technique for studying cell surface hydrophobicity", *FEMS Microbiology Letters*, **22**, pp.289-295, 1984.
- Rosenberg, M., Beyer, E. A., Delarea, J., and E., Rosenberg : "Role of thin fimbriae in adherence and growth of *Acinobacter calcoaceticus* RAG-i on hexadecane", *Appl. and Environ. Microbiol.*, **44**, pp.929-937, 1982.
- Rosenberg, M., Gutnick, D., and E., Rosenberg : "Adherence of bacteria to hydrophobicity", *FEMS Microbiol.*, **42**, pp.375-377, 1980.
- Rouxhet, P. G. and N., Mozes : "Physical chemistry of the interface between attached micro-organisms and their support", *Wat. Sci. Tech.*, **22**, pp.1-16, 1990.
- Schmitt, J., Nivens, D., White, D. C., and H-C., Flemming : "Changes of biofilms properties in Response to sorbed substances-an FTIR-ATR study", *Wat. Sci. Tech.*, **32**, pp.149-155, 1995.
- Singh, K. K, and W. S., Vincent : "Clumping characteristics and hydrophobic behavior of an isolated bacterial strain from sewage sludge", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **25**, pp.396-398, 1987.
- Smith F. L., Sorial G. A., Suidan M. T., Breen A. W., Biswas P. and R. C., Brenner : "Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene

- loadings", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp.1744-1751, 1996.
- Soares, J., Silva, S. A., Oliveira, R. de., Araujo, A. L. C., Mara, D. D. and H. W. Pearson, "Ammonia removal in a pilot-scale WSP complex in Northeast Brazil", *Water Science and Technology*, **33**, pp.165~171, 1996
- Sorial G. A., Smith F. L., Suidan M. T. and P., Biswas : "Evaluation of trickle bed biofilter media for toluene removal", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **45**, pp.801-810, 1995.
- Sorongon, M. L., Bloodgood, R. A., and R. P., Burchard : "Hydrophobicity, Adhesion, and surface-exposed proteins of Gliding bacterial", *Appl. and Environ. Microbiol.*, **57**, pp.3193-3199, 1991.
- Sterstrem, T. A. and S., Kjelleberg : "Fimbriae mediated nonspecific adhesion of Salmonella typhimurium to mineral particles", *Archives of Microbiology*, **143**, pp.6-10, 1985.
- Tay, J. H. and Y. G., Yan : "Influence of substrate concentration on Microbial selection and granulation during start-up of upflow anaerobic sludge blanket reactor", *Water Environment Research*, **68**, pp.1140-1148 1996.
- Turakhia, M. H. : "The influence of Calcium on Biofilm Process", ph. D. Thesis., Montana State Univ. Bozeman, 1986.
- Urbain, V., Pys E., Block J. C. and J., Manem : "Composition and Activity of Activated Sludge under Starvation Cinditions", *Environ. Technol.*, **14**, pp.731-740, 1993.
- Van der Mei, H. C., Weerkamp, A. H. and H. J., Busscher : "A Comparison of Various Methods to Determine Hydrophobic Properties of Streptococcal Cell Surfaces", *J. of Microbiological Methods*, **6**, pp.277-287, 1987.
- Van Loosdrecht, C. M., Lyklema, Norde, W. and Zehender : "Bacterial Adhesion: A Physicochemical Approach", *Microbiol Ecology*, **17**,

- pp.1-15, 1989.
- Verran, J. G. L., and A. P., Shakesphere : "Biofouling. The Effect of Surface Roughness on the Adhesion of *Candida albicans* to Acrylic", **3**, pp.183-192. 1991.
- Wanner, O., Cunningham, A. B. and R., Lundman : "Modeling biofilm accumulation and mass transport in a porous medium under high substrate loading", *Biotechnology and Bioengineering*, **47**, pp.703-712, 1995.
- Young, K. C. and M. F., Dahab : "Effect of media design on the performance of fixed-bed anaerobic reactor", *Wat. Sci. Tech.*, **15**, pp.369-383, 1983
- Zahid, W. W. K : "Physical Properties of Rotating Biological Contactor Biofilms", Ph. D. Thesis, 1993.
- Zhang, T. C., and P. L., Bishop : "Evaluation of Substrate and pH Effects in a Nitrifying Biofilm", 1996.
- Zobell, C. E. : "The effect of solid surfaces upon bacterial activity", *J. of Bacteriology*, **46**, pp.39-56, 1943.
- 강용대, 현길수, "고율수처리 시스템구성을 위한 생물막 여과공정의 특성", *한국수처리기술연구회*, **4**, pp. 59~67, 1996
- 김도환 : "ORP와 DO를 이용한 SBR 호기기간의 제어 및 최적화" 부산대학교 대학원 석사논문연구, 2003.
- 김승욱, 이진석, 정용섭, 조영일, 홍석인 : "생물화학공학", 회중당, pp.121-124, 1994.
- 박대원, 김동건, 장원석, 고창일, "고정상 생물막 공법을 이용한 상수원수 전처리에 대한 연구", *한국물환경학회지*, **18**, pp. 647~655, 2002
- 박영식, 구기우, 나영수, 송승구, "미생물 고정화 담체의 물리적 특성", *한국환경공학회지*, **7**, pp.269~274, 1998
- 박영식, 서정호, 송승구 : "담체의 소수성과 표면거칠기가 미생물 부착에 미치

- 는 영향”, *한국환경과학회지*, **6**, pp.689-696, 1997.
- 안갑환, 송승구 : “역유동층 반응기를 이용한 아파트 생활오수처리에 관한 연구”, *동일산업 연구보고서*, pp.28-30, 1995.
- 양병수 : “용수 및 폐수처리”, *동화기술*, 1998.
- 이근무, 고광호 : “콜로이드 및 계면화학”, *탐구당*, 1981.
- 임봉수 : “호기성과 혐기성 생물막 공법에서의 기초 설계 인자의 비교연구”, *고려대학교 대학원 박사학위논문*, 1987.
- 정재춘 : “생물막의 미생물학적 측면”, *대한환경공학회논문집*, **16**, pp.589-600, 1994.
- 정재춘, 정영륜 : “환경미생물학”, *자유아카데미*, 1994.