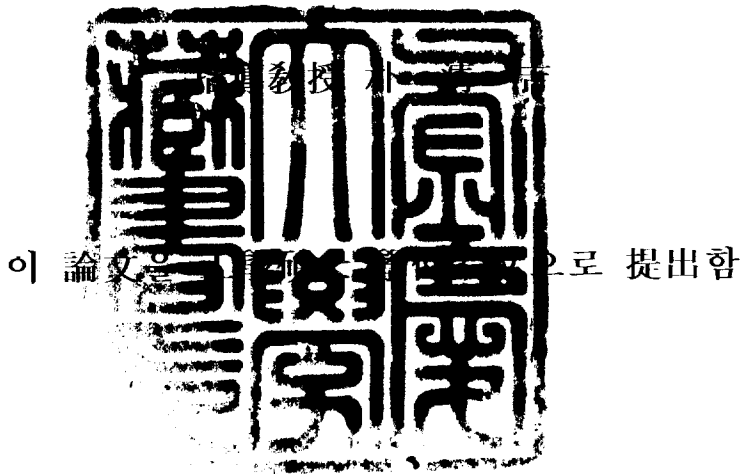


工學碩士 學位論文

하수처리장 유출수의 NOD를 고려한
BOD 측정에 관한 연구



2006年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

張 世 周

장세주의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 日

主 審 工學博士 李 柄 憲



委 員 工學博士 姜 壬 錫



委 員 理學博士 朴 淸 吉



목 차

List of Tables	ii
List of Figures	iii
Abstract	iv
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	4
1. BOD의 정의	4
2. BOD 반응	4
3. 질산화	9
4. 하수처리공법	14
III. 재료 및 방법	26
1. 조사시기 및 대상지점	26
2. 분석방법	27
IV. 결과 및 고찰	29
1. BOD와 NOD	29
2. NOD의 계산값과 측정값의 비교	32
3. 시간에 따른 BOD와 질소의 변화	36
V. 결 론	39
감사의 글	40
참 고 문 헌	41

List of Tables

Table 3.1. Source and process of sample	26
Table 4.1. Analytical results of effluent from biological treatment plants	29
Table 4.2. Range and mean level of BOD, CBOD, NOD and NOD/BOD of effluents corresponding to biological treatment processes	30
Table 4.3. Variation of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, $\text{NO}_2^- \text{-N}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ of effluent from biological treatment plants	33
Table 4.4. Comparison of calculated and observed NOD of effluent from biological treatment plants	34
Table 4.5. Analytical results of effluent from activated sludge plant	36

List of Figures

Fig.2.1. Changes in organic matter during biochemical oxidation of polluted waters under aerobic condition	7
Fig. 2.2. The BOD curve (a) Normal curve for oxidation of organic matter (b) The influence of nitrification	8
Fig. 2.3. The typical oxygen demand curve for treatment plant achieving incipient nitrification	8
Fig. 2.4. Molecular structure of 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine	13
Fig. 2.5. Theoretical metabolism of organic matter by microorganisms	15
Fig. 2.6. Schematic diagram of activated sludge process	20
Fig. 2.7. Schematic diagram of AOAS process	21
Fig. 2.8. Schematic diagram of B3 process	23
Fig. 3.1. Schematic diagram of sewage treatment plant	26
Fig. 3.2. Analysis method of inhibited and uninhibited BOD	27
Fig. 4.1. Comparison of mean level of BOD, CBOD and NOD of effluent from biological treatment plants	31
Fig. 4.2. Comparison of calculated and observed NOD	35
Fig. 4.3. BOD growth curve of an effluent from activated sludge process	37
Fig. 4.4. Nitrogen of an effluent from activated sludge process	38

Effect of NOD on BOD test for the effluents of biological treatment plant

Se-Joo Jang

*Department of Environmental Engineering, Graduate school
Pukyung National University*

abstract

The biochemical oxygen demand(BOD) test is widely used to determine the pollution strength of water, to evaluate the performance of wastewater treatment plants and to judge compliance with discharge permits.

However, nitrification is a cause of significant errors in measuring BOD, particularly when a large population of nitrifying organisms are existing in water such as effluents from biological treatment plants.

In order to investigate the amount of nitrogenous oxygen demand(NOD), BOD with and without inhibitor were measured as samples in the biological treatment plants.

The NOD comprised about 77% of BOD from the effluents of biological treatment plants. In the case of influent, the NOD accounted for about 9% of BOD.

The inhibited 5-day BOD(Carbonaceous BOD) test must be considered in evaluating the performance of wastewater treatment plant and judging compliance with discharge permit limitations.

I. 서론

수중의 산소를 소모하는 유기물질의 양을 나타내는 지표로 오래전부터 생물화학적 산소요구량(BOD, Biochemical Oxygen Demand)이 사용되고 있다.

BOD 측정치는 하천수의 하·폐수에 의한 오염정도를 측정하고 하수처리장 유입수의 오염부하량과 하수처리장 처리효율과 방류수 수질기준의 준수여부를 판정하는데 사용되고 있다.

BOD란 수중의 분해 가능한 유기물질이 호기적인 조건하에서 미생물에 의해 분해·안정화 되는데 소비되는 산소량이다(Sawyer and McCarty, 1967).

일반적으로 오염된 하천수나 하수의 BOD를 측정할 때 처음에는 수중에 많이 함유된 saprophytic bacteria(腐生細菌)이 유기물질(탄소화합물)을 산화·분해하는데 산소를 소모하게 된다(CBOD, Carbonaceous Oxygen Demand).

자영양세균인 질산화 세균도 적은 숫자로 존재하지만 20℃에서 증식속도가 탄소화합물 산화 세균에 비하여 매우 느리기 때문에 8~10일이 경과한 후에야 질소화합물의 산화·분해에 의한 산소 소모(NOD, Nitrogenous Oxygen Demand)가 일어나므로 BOD₅(5-Day BOD)를 측정할 때 NOD는 큰 영향을 주지 않는다(Sawyer and McCarty, 1978).

그러나 활성슬러지법이나 살수여상법과 같은 생물학적 처리 공법을 사용하는 하수처리장의 유출수 중에는 질산화균이 다량 함유되어 있기 때문에 질소화합물(암모니아 질소)이 남아 있는 경우에는 5일간 BOD 측정기간 중에 질산화균에 의한 질소화합물의 산화가 일어나서 BOD 측정값에 상당한 영향을 줄 수 있기 때문에 질산화균 억제제로서 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine(TCMP)를 사용하여 CBOD와 NOD를 따로 측정해서 하수처리장의 설계자료로 사용하거나 처리효율을 평가할 때 사용해야 한다(Young, 1973).

생물학적 하수처리과정에서 질산화가 완전히 일어나서 유출수 중에 암모니아질소가

거의 없는 경우에도 유출수의 BOD를 측정할 때 보강희석수 중에 암모니아질소를 첨가하기 때문에 NOD가 추가로 발생하게 된다(Young et al., 1981).

그래서 Standard Methods 15th Ed.(American Public Health Association, 1981)에서는 BOD는 수중의 유기물질이 생물화학적으로 분해되는데 소비되는 산소량(CBOD₅)이므로 질산화균 억제제로 처리해서 질소에 의한 산소소비량(NOD)은 BOD측정치에서 배제시키도록 했다.

일본에서는 下水試験方法(日本下水道協會, 1984)에서는 BOD는 용존산소가 존재하는 수중의 분해가능한 유기물질이 생물화학적으로 안정화되는데 요구되는 산소량이라고 정의했다.

그래서 유기오염물질의 처리가 주목적인 하수처리장의 효율을 측정하거나 방류수 수질기준의 준수여부를 판정하는 자료로 하수의 BOD를 측정할 때 질산화균 억제제를 처리해서 BOD 측정치에서 NOD를 삭제해야 한다고 되어있다.

그러나 수질오탁방지법에 의한 공정법인 JIS(日本規格協會, 1974)에서는 BOD는 수중의 호기성 미생물의 증식과 호흡작용에 의해서 소비되는 용존산소량으로 정의되어 있다.

우리나라 공해공정시험법(환경청고시 제81-2호, 1981)에서도 BOD는 시료 중의 호기성 미생물의 증식과 호흡작용에 의해서 소비되는 용존산소량으로 정의하고 있다.

일본의 JIS와 동일하게 정의되어 오늘날까지 사용되고 있다.

하천수나 호수의 수질오염정도를 수질환경기준과 비교하여 판정하기 위해 BOD를 측정할 때에는 NOD가 BOD측정치에 미치는 영향이 그리 크지 않기 때문에 질산화균 억제제에 관한 언급이 없다.

하수처리장을 설계하고 운전할 때 유입수의 BOD부하량을 파악하고 처리효율을 점검하여 방류수 수질기준에 적합여부를 판정하기 위하여 유출수의 BOD를 측정할 때 유기물질을 설계한대로 잘 처리되었는데도 불구하고 방류수 중에 잔류된 무기 암모니아질소의 NOD 때문에 BOD값이 비정상히 높게 나와서 방류수 수질기준을 초과하는 예가 미국과 일본에서 많이 있었다(Dague, 1981; Hall and Foxen, 1983; Washington et al., 1983; Shutou et al., 1990).

우리나라에서도 하수의 고차처리가 점차 확대되고 있어서 하수처리장 유출수의 BOD를 측정할 때 NOD의 영향 때문에 많은 문제가 발생하고 있으나 연구논문으로 발표된 바가 없다.

그래서 우리나라에서 현재 가동되고 있는 하수처리장을 대상으로 하여 유출수와 유입수의 BOD를 조사하여 처리공법에 따른 NOD의 기여율을 검토하고자 한다.

II. 이론적 배경

1. BOD의 정의

생물화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand ; BOD)라 함은 「시수 중 분해 가능한 유기물이 호기적 조건하에서, 미생물에 의해 5일간 산화·안정화되는데 소모되는 산소의 양」이다(Sawyer and McCarty, 1967). 따라서, BOD는 주로 생물학적 처리공법 특히, 활성슬러지공법에 의한 하수처리시 유입수의 처리 정도에 대한 평가 등에 유용한 방법으로 이용되었다. 또한 과량의 유기물을 함유한 미처리된 하수가 하천에 유입함으로 인해, 하천의 용존산소 고갈이 하천의 수질관리에 중요한 관심이 되어 왔다. 따라서, 하수가 하천에 유입되어 얼마만큼의 용존산소를 소모시킬 것인가를 결정짓는 수중의 용존산소를 소모하는 유기물농도를 나타내는 간접적인 지표로 이용되어 왔다(Stoker and Seagar, 1976).

2. BOD의 반응

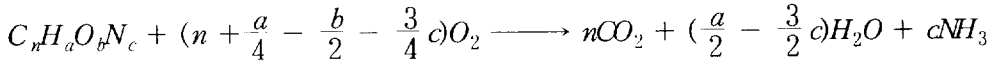
수중의 용존산소를 소모하는 피산화성물질에는 호기성 세균에 의해 분해되는 유기물질과 질산화세균에 의해 질산화되는 암모니아질소와 아질산질소와 같은 무기물질이 있다.

일반적으로 호기성 미생물에 의해 분해되는 유기물질이 약 90% 정도 분해되는데 20℃에서 12~14일이 소요되는데 유기물질 분해가 완료된 후 질산화세균에 의해 암모니아질소와 아질산질소의 질산화가 시작된다. 그래서 5일간 BOD는 유기물질 분해에 소비되는 산소량을 CBOD(탄소에 의한 산소요구량)라고 한다.

그러나 활성슬러지법 등 생물학적 처리를 거친 방류수의 BOD를 측정할 때는 수중에 질산화세균이 많이 번식하고 있기 때문에 암모니아질소나 아질산질소의 질산화가 일어나서 무기질소에 의한 산소소비(NOD)가 포함되어 BOD값이 높게 나타난다.

CBOD를 BOD로 했을 때 일반유기물질의 이론적인 산소요구량은 다음 식으로 계산

한다(Sawyer and McCarty, 1978).



질산화에 의한 산소요구량을 포함한 최종산소요구량(UOD)

$$UOD = 2.67C + 4.57N + 1.14(NO_2^- - N)$$

C : 유기탄소 농도(mg/L)

N : 유기질소, 암모니아질소 농도(mg/L)

산소를 소모하는 유기물질 즉, BOD의 분해반응속도는 일차반응의 특성을 가진다.

즉, 반응속도는 어떤 시각에 남아있는 분해 가능한 유기물질의 농도에 비례한다.

$$\frac{dL}{dt} = -kL \quad (\text{Phelps 식})$$

L : 어떤 시각 t 에 남아있는 유기물질의 농도(mg/L)

k : 반응속도 상수(day⁻¹)

위 식을 적분하면

$$L = L_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{또는} \quad \ln L = \ln L_0 - kt$$

여기서 L_0 는 t = 0일때 최초의 유기물질 농도이다.

이때 L 즉, t 시각에 남아있는 유기물질의 농도를 직접 측정할 수 없기 때문에 시각에 따라 측정할 수 있는 매개변수로 바꾸기 위하여 위 식을 변형시켜야 한다.

$y = L_0 - L$ 이라하면

$$y = L_0(1 - e^{-kt}) \qquad k = \frac{2.303}{2.303}$$

$$y = L_0(1 - 10^{-kt})$$

이때 y 는 t 시각에 분해되어버린 유기물질의 농도이다. y 값은 어떤 시각에서의 용존산소 소모량을 측정하여 얻을 수 있다. 즉, $y=t$ 시각에서의 BOD이다.

t 에 대하여 y 즉, $BOD_1, BOD_2, \dots BOD_5$ 를 도면에 찍은 자료를 이용하여 k 와 L_0 값을 구하는 방법 중의 하나로 Thomas slope법이 있다.

t 와 y 의 관계식을 변형하여 직선식을 만들었다.

$$\left(\frac{t}{y}\right)^{\frac{1}{3}} = (L_0 k)^{-\frac{1}{3}} + \left(\frac{k^{\frac{2}{3}}}{6L_0^{\frac{1}{3}}}\right)t$$

$$(L_0 k)^{-\frac{1}{3}} = a \text{라 놓고}$$

$$\frac{k^{\frac{2}{3}}}{6L_0^{\frac{1}{3}}} = b \text{라 놓으면}$$

$$k = \frac{6b}{a}$$

$$L_0 = \frac{1}{ka^3}$$

$t(\text{day})$ 를 x 축으로 하고 $\left(\frac{t}{y}\right)^{\frac{1}{3}}$ 을 y 축으로 하여 t 에 따른 $\left(\frac{t}{y}\right)^{\frac{1}{3}}$ 값을 찍어 놓으면 직선이 얻어진다. 직선의 기울기 b 값을 구하고 절편 a 값을 구해 k 와 L_0 값을 구할 수 있다.

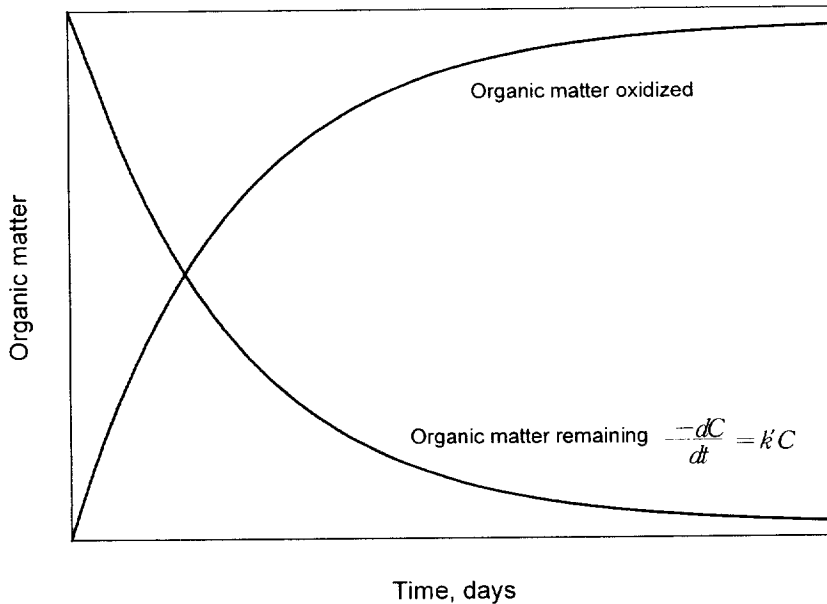


Figure 2.1. Changes in organic matter during biochemical oxidation of polluted waters under aerobic condition.

BOD 반응은 반응의 첫 번째 순서의 형태에 가깝게 설명되므로, 시간에 대한 남겨진 유기물의 양의 그래프는 방사성 물질의 자연붕괴 곡선과 유사한 포물선을 나타낸다. 마찬가지로, 만약 이 그래프가 시간에 대한 산화되는 유기물질의 양을 나타내는 것으로 그린다면, 또 다른 포물선은 처음 곡선에 상반되게 나타날 것이다. 이 변화들을 설명하는 곡선이 Figure 2.1이다.

산소는 생물화학적 산화작용에서 산화된 유기물질의 양을 정비로 사용하기 때문에, 시간에 대한 사용된 산소의 그래프는 Figure 2.1에 산화된 유기물질에 관한 곡선과 같은 형태의 포물선이 만들어진다. 전형적인 BOD나 소비된 산소 곡선은 Figure 2.2에 보여진다. 하지만 초기에 질산화가 일어나는 하수처리장의 유출수의 경우에는 Figure 2.3과 같이 BOD 측정시 CBOD와 NOD가 함께 보여진다.

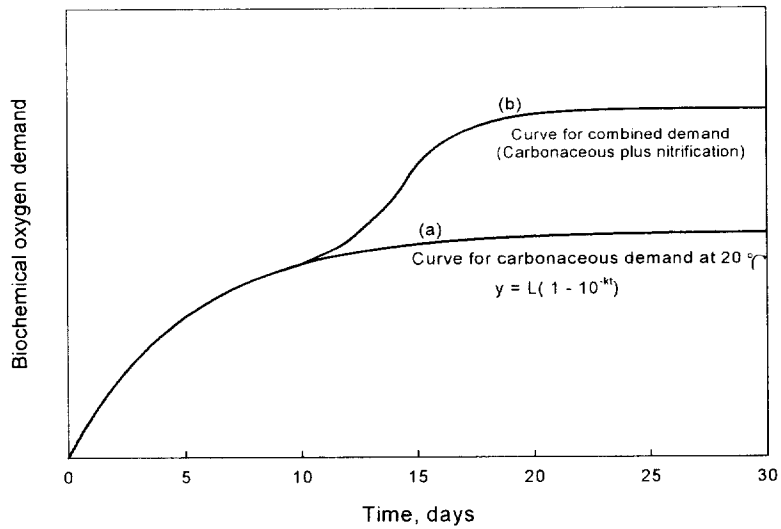


Figure 2.2. The BOD curve. (a) Normal curve for oxidation of organic matter. (b) The influence of nitrification.

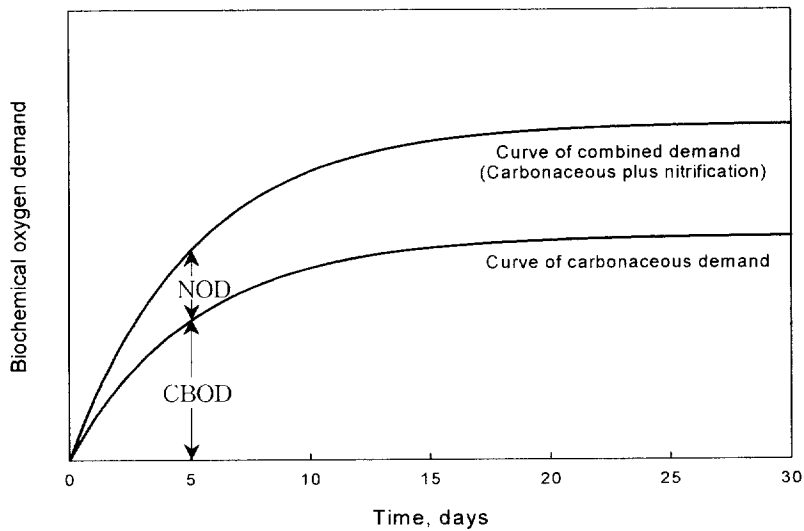
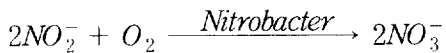


Figure 2.3. The typical oxygen demand curve for treatment plant achieving incipient nitrification.

3. 질산화

3.1. 질산화 반응

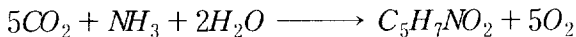
질산화는 두 미생물을 포함하는 두 단계의 반응이다. Nitrosomonas는 암모니아질소를 아질산질소로 산화시키고 Nitrobacter는 아질산질소를 질산질소로 산화시킨다. Nitrosomonas와 Nitrobacter은 둘 다 성장을 위해 그들의 유일한 탄소 자원으로 이산화탄소 또는 중탄산염을 이용한다. 세포 합성을 위한 에너지는 분해된 질소 화합물의 산화에 의해 제공된다. 반응은 산소의 사용을 포함한다.



이론적으로 보면 NH_3-N 이 Nitrosomonas의 작용에 의해서 NO_2^-N 로 되는데 그램 당 산소분자 3.43g이 사용되고, 다시 NO_2^-N 가 Nitrobacter에 의해서 NO_3^-N 로 변화하는데 1.14g의 산소가 사용된다.

즉, 1mg의 암모니아질소를 질산질소로 산화시키는데 4.57mg의 산소가 소모된다.

그러나 분해된 질소 중 어떤 것은 이산화탄소 고정 반응에 세포요소로 동화되었다. 추측한 세포요소는 $C_5H_7NO_2$ 의 성분을 가졌고 합성은 다음과 같이 표현되어 질 수 있다.



여기의 암모니아질소는 세포 요소로 동화되었고 아질산질소 또는 질산질소로 바뀌지 않았다.

정밀한 산소 균형을 맞추기 위해 동화된 암모니아질소의 산소 당량은 질산화를 위

해 이론적으로 필요한 것으로부터 제외시켜야 한다. 비록 이들의 양을 결정하기 위한 정밀한 방법이 없을 지라도 Montgomery and Borne(1966)와 Wezrnak and Gannon(1968)은 다음 식으로 계산하였다.

$$NOD = 3.22(NH_3 - N \rightarrow NO_2^- - N) + 1.11(NO_2^- - N \rightarrow NO_3^- - N)$$

이 식은 20mg/L의 암모니아질소를 포함한 하수는 87 mg/L의 잠재적 NOD를 가진다는 것을 나타냈다. 따라서, 만약 암모니아질소가 어느 정도 들어 있다면 대부분이 도시나 공장 폐수에 있는 것으로 잠재적 BOD의 많은 부분을 질산화로 추정될 수도 있다(Minear and Keith, 1984).

다행히도, 도시하수나 산업폐수에서 질산화의 원인이 되는 미생물은 느리게 성장한다. 질산화는 보통 BOD 실험 시작 후 5일 혹은 더 뒷날까지도 일어나지 않는다. 이것은 명백히 5일이 BOD 실험에서 표준 배양기 시간으로 된 중요한 이유 중 하나다. 질산화 미생물은 생물학적 처리 과정에서의 유출수와 질산화가 BOD 실험에서 빠르게 진행된 하천 시료에는 충분한 수가 존재한다. 측정된 5일 BOD의 중요한 부분으로 생각된다. 20일 또는 그 보다 더 긴 오랜 기간의 실험 동안에 질산화는 CBOD 측정에 큰 오차를 준다.

3.2. 질산화 억제

BOD 실험에서 큰 오차를 주는 원인으로 질산화를 인식하면서 질산화 억제를 위한 방법을 연구하는 많은 연구자들이 생겼다. 이들에 의해 연구된 방법은 시수변형 방법과 화학적 방법의 두개의 범주로 나누어 질 수 있다.

1) 시료변형 방법

Sawyer and Bradney(1946)는 질산화가 저온 살균한 하수 시료에 의해 효과적으로 제어 될 수 있다는 것을 보여 주었다. 이 방법은 시료의 온도를 80℃로 올리고 즉시 20℃로 냉각시키는 것이다. 냉각 후에는 시료는 산소를 재포기시키고, 다시 식중시켜서 BOD 측정을 수행한다.

저온살균법은 실험절차를 정확히 따른다면 아주 잘 될 것이나, 그러기 쉽지 않다. 만약 온도가 너무 높거나 시료가 특정 온도에서 너무 오래 보관되어 진다면, 유기물 질은 아마 단백질의 가수분해나 변성으로 인해 심각하게 변할 것이다. 재식중 또한 폐수 시료와 일치하는 양으로 식중 미생물을 제공하는 것은 어렵기 때문에 문제점이 있다. 잘못된 식중은 BOD 곡선에서 지체 기간을 나타낸다. 결과적으로 측정된 5일 BOD는 원래 값보다 낮은 값을 보일 것이다.

Hurwitz et al.(1947) 은 시료를 황산으로 산성화하는 질산화 억제 방법을 제안했다. 시료의 pH는 적어도 15분 동안 pH2~3으로 유지된다. 시간이 더 길어진데도 최종 결과에 크게 영향을 주지 않는다. 그리고 나서 시료는 BOD 측정을 위한 시료로 다시 중화되고 식중되고 처리된다.

일반적으로 산성화법은 저온살균법과 같은 결과를 나타내고 단점은 정온살균법과 비슷하지만 과정은 다소 간단하다.

시료변화로 질산화를 억제하는 세번째 방법은 질산화 미생물을 죽이기 위해 시료를 염소소독 하는 것이다. 효과적이지만 이 방법은 몇몇의 결점이 있다. 첫 번째로, 염소 자체가 유기물질을 산화시켜서 화학적으로 CBOD₅가 감소할 것이다. 두 번째로, 완벽하게 질산화 억제를 위한 적당한 염소량을 정하는 것이 어렵다. 마지막으로, 식중은

저온살균법과 산성화법과 같은 문제를 가진다.

모든 시료 변형 방법들은 실험 결과를 처리하고 해석하기 위해 경험 많고 숙련된 분석자를 필요로 한다. 분석자는 시료 준비와 식종과 관련된 문제를 완벽히 이해해야 한다.

2) 화학적 방법

시료 변형 방법과 관한 문제점 때문에 연구자들은 실험하기 더 간편한 질산화 억제 방법을 찾기 시작했는데, 이 방법들은 질산화 박테리아를 화학적으로 억제하는 것이었다.

첫 번째 화학적 방법은 3~4mg/L methylene blue를 사용하는 것이다. 그러나 methylene blue는 용존산소와 아질산염 측정을 방해해서, CBOD에 크게 영향을 미친다는 것을 알아냈다. 그래서 이 방법은 BOD 실험에서 질산화를 억제하기 위해 잘 쓰이지 않는다.

Thiourea도 질산화를 억제하는 것으로 알려져 왔다. 그러나 Thiourea는 생물에 분해되고 그 효과가 상대적으로 짧다. 또한 Thiourea는 Winkler Azide 변법의 용존산소 측정을 방해함으로써 표준 BOD 실험에서 문제점을 나타낸다. 측정된 용존산소 농도에 큰 오차를 나타내는 요오드가 Thiourea의 존재 하에서 요오드화 칼륨에서 유리된다.

Montgomery and Borone(1966)은 allylthiourea(ATU)가 질산화를 억제하는데 사용될 수 있다는 것을 보여주었다. 희석 BOD 법에서 완전히 질산화를 억제하기 위해 약 0.5mg/L의 ATU가 요구된다. 비록 ATU가 느리게 변화되지만 BOD측정에서 큰 오차를 내지는 않는다. ATU를 이용한 용존산소 실험은 Thiourea보다 방해가 작다. 그러나 만약 요오드를 유리하기 위해 황산을 넣은 후 즉시 적정하지 않는다면 문제가 있다.

1960년대 초에 Dow chemical Co.(Going, 1962a, b)은 토양에서 질산화를 제어하기 위한 방법을 실험하기 시작했다. 이 제어는 아질산질소와 질산질소의 여과를 통해서 질소의 유실을 막는 것이 중요하다. 만약 질소가 ammonium 형태로 유지될 수 있다

면, 비료로 사용된 암모니아질소의 유용성이 효과적으로 증가해서 토양 안에 점토입자에 흡착되고 훨씬 더 오랫동안 유지될 것이다.

앞에서 언급했던 것처럼, 이번 연구에 쓰이는 질산화 억제제는 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine(TCMP)이다(Figure 2.4). 이것은 Young(1973)의 연구에서 기초를 두고 있다. 질산화를 효율적으로 억제시키는 TCMP의 농도 10mg/L이고 이는 CBOD에 큰 영향을 주지 않는 것을 알아냈다. 그리고, TCMP는 오랜 기간의 BOD 실험에서 allylthiourea(ATU)과 N-Hib와 같은 다른 화학적 억제제와 비교했을때 생물학적으로 분해가 되지 않았다.

TCMP는 암모니아의 아질산염으로의 변환을 억제한다. 따라서 실질적인 NOD는 비교적 높은 초기 아질산 농도의 시료에 의해 발휘될 수 있다. 그러나, 초기 아질산 농도는 이 연구에서 조사된 시료에서는 낮았다(<1mg/L).

Goring(1962b, 1968), Tuner et al.(1962), 그리고 Tuner and Going(1966)에 의한 TCMP에 관한 연구는 먼저 토양 시료로 실시했다. 그리고 업적은 수 환경에서 질산화의 억제에 관해서 그것의 특성을 연구한 것이 아니다. 그러나, 다른 미생물들에 영향을 받지 않고 선택적으로 질산화를 억제하는 능력은 TCMP가 BOD 실험에서 이상적인 질산화 억제제임을 나타내는 것이다(Young, 1973).

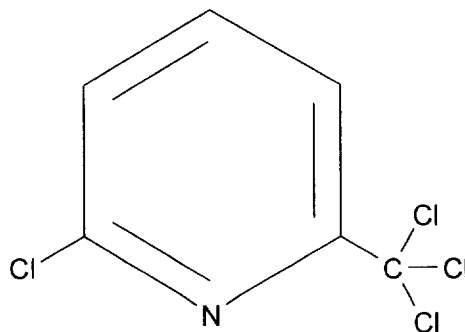


Figure 2.4. Molecular structure of 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine.

4. 하수처리공법

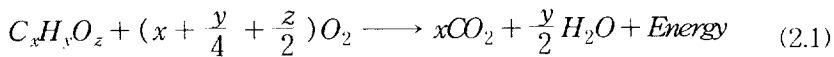
4.1 하수처리의 원리

1) 정화원리 및 기능

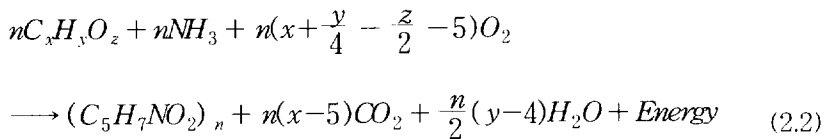
활성슬러지법의 정화원리는 생물반응조에 공기(산소)를 불어넣어 부유하는 호기성 미생물 즉, 활성슬러지에 의해 하수중의 유기물(탄소화합물)은 슬러지중에 흡착되어 분해 제거된다. 미생물군의 대사기능에 따라 (식 2.1)과 같이 산화(酸化, oxidation) 작용에 의해 탄산가스와 물로 분해되거나 일부는 동화(同化, assimilation)에 의한 세포합성으로 (식 2.2)와 같이 생물체(활성슬러지)의 전환으로 미생물이 증식된다.

그러나 하수중의 유기물량이 줄어들면 (식 2.3)에 나타난 바와 같이 활성슬러지 미생물은 체내에 축적된 유기물과 세포물질을 산화하여 증식을 위한 필요한 에너지를 얻기 위한 내생호흡(자기분해)을 행하게 된다.

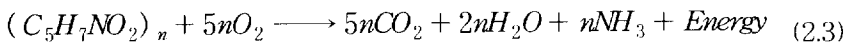
유기물의 산화



세포의 합성(증식)



활성슬러지 미생물의 내생호흡(세포질 산화)



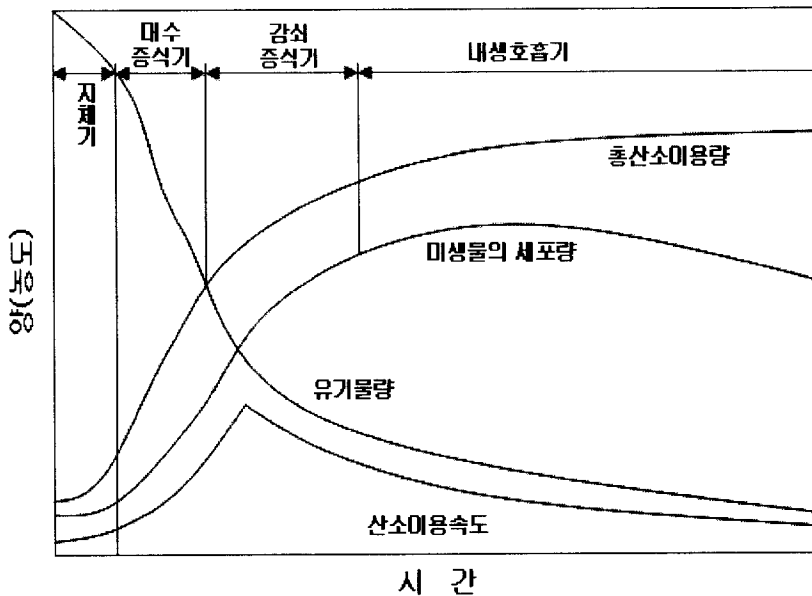


Figure 2.5. Theoretical metabolism of organic matter by microorganisms.

위의 과정을 거쳐 형성된 활성슬러지 미생물이 응집(플록 형성)·침전을 통하여 최종적으로 깨끗한 수질의 처리수가 얻어진다. 활성슬러지의 응집성 및 침강성은 Figure 2.5와 같이 미생물의 성장시기에 따라 다르다.

미생물에 대한 유기물의 비율 즉, F/M비(Food/Microorganism ratio)가 큰 대수증식기(log growth phase)에는 유기물의 제거량은 커지지만 응집성이나 침강성이 불량하고, 반면에 F/M비가 작을 때는 미생물의 흡착력, 응집성 및 침강성이 높아진다.

활성슬러지법의 처리과정은 스크린과 저류조(pH와 수량을 조절)를 거쳐 유입하는 하수는 먼저 일차침전지(최초침전지)에서 중력침전에 의한 침전되기 쉬운 물질의 1차 고액분리로 유기물(BOD)이나 부유물(SS) 등이 일부 제거된 하수는 다음 공정인 생물반응조로 유입된다. 생물반응조에서는 흡착, 산화, 동화작용에 의해 오탁물질을 제거하고 반응조로부터 유출된 플록상태의 활성슬러지 혼합액(Mixed Liquor Suspended Solid, MLSS)은 이차침전지(최종침전지)에서 중력침전에 의해 고액분리되고 그 상정수로 방류된다.

그리고 이차침전지에서 침전·농축된 활성슬러지의 일부는 유입하수 중의 오탁물질에 대한 생물반응조의 흡착과 흡수능력을 일정하게 유지시키기 위하여 생물반응조로 반송되고, 일부는 잉여슬러지로서 일차침전 슬러지와 함께 탈수 및 처리·처분하는 슬러지처리 공정으로 보내진다.

따라서 하수의 공급, 하수와 활성슬러지의 혼합 및 고액분리, 활성슬러지 반송등의 연속적인 조작에 있어서 본 법의 처리효율을 최대화하기 위해서는 반응조 내의 생물 산화능력을 최적조건으로 유지시키는 것이 절대적으로 중요하다.

4.2 하수처리장시설

1) 유입 펌프장

유입하수와 처리장내에서 발생된 처리 상등수는 유입펌프, 스크린을 통하여 침사지에 도달한다.

2) 스크린 및 침사지

스크린의 목적은 적절한 처리장 운영을 방해하는 헝잡물과 큰 고형물질을 거르기 위한 처리방법이며 침사지는 유입하수중에 함유되어 있는 사질류 및 비부패성 무기물질을 제거함으로써 펌프 및 슬러지 제거기 등 기계설비의 마모, 처리장의 배관내에 모래가 침적되어 발생할 수 있는 관의 폐쇄, 소화조나 침전지에 모래가 침전하는 것을 방지하기 위한 효과를 얻는다.

3) 최초 침전지

침사지를 거친 하수는 각 최초 침전지로 유입된다. 이때 유입하수에 함유되어 있는 고형물의 침전을 방지하기 위하여 CHANNEL AIR DIFFUSER에 의해 수로 폭기를 실시한다.

최초 침전지는 유입된 하수에 포함된 침전이 쉬운 물질을 침전시킨다. 체류시간동안 침전지 바닥에 침전한 물질은 SLUDGE COLLECTOR에 의해서 침전지 유입부의 SLUDGE PIT로 모아진다. 처리상등수는 침전지 후반부의 V-NOTCH TYPE WEIR를 월류하여 수로를 따라 다음 처리시설의 폭기조로 이송된다.

한편 침전지 수면에 발생하는 SCUM은 SCUM SKIMMER로 모아져서 배출, 1차 슬러지와 함께 처리된다. 슬러지 PIT에 모아진 침전 슬러지는 슬러지 DRAW-OFF V/V에 의해 수동 및 자동(TIMER SETTING)에 조작되어 배출된다. 슬러지 DRAW-OFF V/V에 의해 배출된 슬러지는 1차 슬러지에 슬러지 처리를 위하여 농축조 시설로 압송된다.

4) 폭기조

최종침전지를 거친 하수는 폭기조로 유입된다. 폭기조에서는 하수에 함유된 유기물이 호기성 미생물에 의해 분해된다. 이러한 생물학적 처리공정은 부유성 유기물과 산소를 이용하여 자신의 세포를 분해 변화시키는 박테리아와 원생동물 등에 의해 이루어지는데 하수처리 공정에서 매우 중요한 공정이다.

미생물의 분해에 필요한 산소는 AERATION BLOWER에 의해 폭기조로 공급되며 폭기는 폭기조 하부에 설치되어 있는 AERATION DIFFUSER(FINE BUBBLE)에 의해 미세한 기포가 폭기조 상부로 상승함에 따라 공기중 산소성분이 하수속에 용해되어 미생물은 이러한 용존상태의 산소를 유기물 분해에 이용한다. 또한 폭기조에 일정한 미생물 농도를 유지하기 위해 최종침전지의 침전 슬러지를 폭기조로 반송시킨다.

생물학적처리법(표준활성슬러지법)은 폭기조내에 존재하는 미생물량(MLSS), 용존산소농도(DO), 유입하수 농도, 하수량, pH, 수온에 따라 처리효율(유기물 분해능력)에 영향을 끼친다.

5) 생물반응조

생물학적 반응조는 BOD제거와 질소(TN)를 위하여 전무산소조, 호기성조, 후무산소조, 탈기조로 구성되어 있으며, 생물반응조의 운전방식은 산기식 전면폭기방식으로 하수량 및 수질의 이상변동에 대응하기 위하여 경우에 따라 단계폭기방식이 가능하도록 하였다.

BOD-SS부하 0.2kg BOD/kg SS의 생물반응조는 송풍기로부터 공기가 주입된다. 산기장치는 멤브레인 산기관이며 각 수로 유입부의 지관에 오리피스를 설치하여 전동 버터플라이밸브로 공기량의 조절을 행한다.

반송슬러지는 생물반응조 전단으로 유입되고, 생물반응조 내의 DO 및 유입수와 주입공기량은 연산되어 송풍기 대수제어가 가능한 계장설비로 되어있다.

6) 2차 침전지

유기물 생물학적 분해과정을 거친 폭기조의 유출수는 부유성 침전가능 물질과 처리수를 고액 분리시키는 시설이며 침전된 슬러지는 SLUDGE COLLECTOR에 의해 SLUDGE PIT에 모아져서 잉여 슬러지 P/P 및 반송슬러지 P/P로, 고액 분리된 처리수는 침전조 측벽의 V-NOTCH WEIR를 월류하여 최종 방류를 위해 다음 시설인 염소 소독조 또는 자외선 소독시설로 이동된다.

7) 염소 소독조

물리 생물학적 처리를 거친 최종 침전지 유출수는 방류하기 전에 유출수에 함유되어 있는 박테리아, 병원성, 세균 등 질병을 유발시킬 수 있는 매체를 살균소독 처리하기 위해 염소 소독을 행한다.

염소 소독 공정은 염소투입, 혼합 그리고 하수성분과의 접촉시간 등 복합적 효과로 이루어진다. 사용약품은 액체성 염소인 NaOCl이며, 약품공급펌프에 의해 염소 소독조의 입구에 투입된다. 염소 소독조에서는 염소 투입을 1-4mg/L, 접촉시간은 약 15분을 거친 후 방류된다.

4.3. 표준활성슬러지 공법

활성슬러지법에는 반응조의 HRT, MLSS 농도, F/M비, 반응조의 수심 및 형상 등에 따른 많은 방식이 있다. 현재 전국에서 가동되고 있는 하수처리장에 가장 많이 채용되고 있는 처리법이 표준활성슬러지법이다.

표준활성슬러지법은 처리수질, 시설의 건설비, 운전관리 등을 모두 고려할 때, 중규모 이상의 하수처리장에 경제적인 처리법으로 채용되고 있다. 표준활성슬러지법의 처리계통은 반응조(폭기조)에의 유입수는 반송슬러지와 함께 반응조(폭기조)에 투입되어 조내에서 혼합되며, 일정기간동안 연속적으로 폭기가 이루어진다. 그 후 활성슬러지 혼합액은 2차침전지로 유출되어 고액분리를 행하게 된다. 2차침전지의 상징수는 처리수로서 월류되고, 침전된 슬러지는 반송슬러지로서 반응조(폭기조)에 이송되어 다시 생물처리에 사용된다. 이중 일부는 잉여슬러지로서 배출되게 된다.

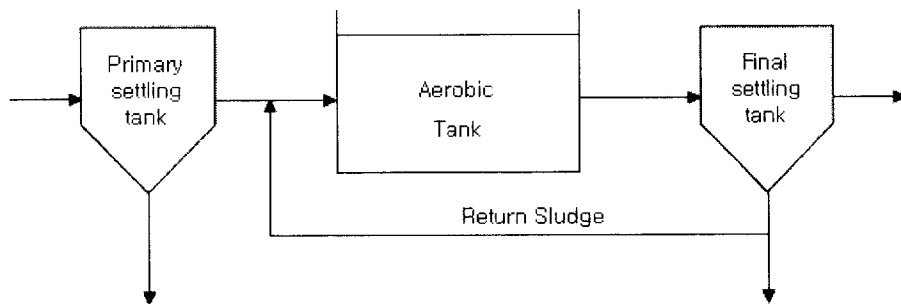


Figure 2.6. Schematic diagram of activated sludge process.

4.4. AOAS(Anoxic-Oxic-Anoxic-Stripper) 공법

일반적인 하수처리 방법은 표준활성슬러지법으로서 하수중에 함유된 오염물질(유기물(BOD, COD)과 부유물질(SS))을 산화, 분해, 동화작용 등을 거쳐 정화하는 것이며 AOAS 공법은 표준활성슬러지법의 기능에 하천, 호소, 해양에 부영양화를 일으키는 질소를 제거하기 위한 기능을 추가시킨 공법으로서 폭기조 내부를 분할하여 무산소, 호기, 무산소, 탈기순으로 배열한 공법이다.

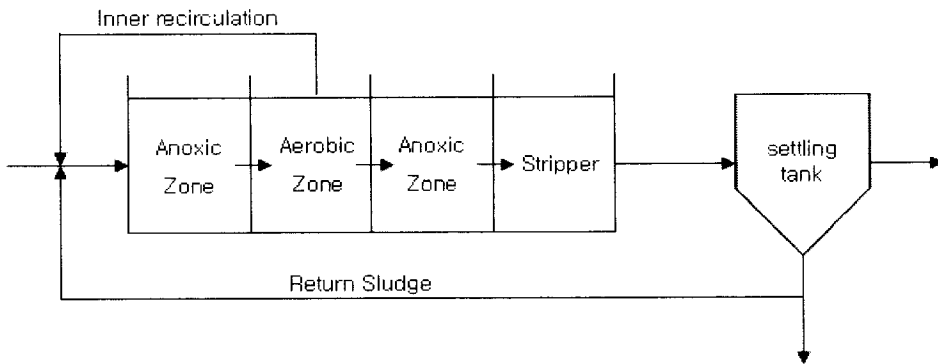


Figure 2.7. Schematic diagram of AOAS process.

1) 전무산소조 [$\text{NO}_3^- - \text{N} \Rightarrow \text{N}_2 \uparrow$]

호기조에서 산화(질산화)된 질산질소를 무산소상태에서 질소가스로 환원(탈질화)시켜 대기중에 배출시킨다.

이 때 탈질반응으로 탄소원이 소모되는데 유입하수의 탄소원(BOD)만으로는 부족하므로 메탄올을 탄소원으로 공급하여 탈질화를 원활하게 한다.

2) 호기조 [$\text{NH}_4^+ - \text{N} \Rightarrow \text{NO}_3^- - \text{N}$]

탈질 과정 이후 잔존하는 BOD제거와 암모니아를 생물학적으로 질산화 시킨다. 호

기조의 폭기방식은 BOD제거 및 질산화에 필요한 산소가 충분히 공급토록 조절한다.
이 때 질산화로 소모되는 알칼리도를 확보하기 위하여 가성소다를 투입하여 질산화를 돕는다.

3) 후무산소조 $[\text{NO}_3\text{-N} \Rightarrow \text{N}_2\uparrow]$

호기조에서 산화(질산화)된 질산질소를 무산소상태에서 질소가스로 환원(탈질화)시켜 대기중에 배출시킨다.

4) 탈기조 $[\text{N}_2\uparrow]$

후무산소조에서 탈질과정을 거쳐 발생된 질소가스가 충분히 대기중으로 방출이 되도록 수중에 공기를 공급하여 질소가스가 수중에 존재하는 경우를 방지한다.

4.5. B3(Bio Best Bacillus)공법

기존 활성슬러지공법 및 호기성소화공법에 다소 변화를 주고 바실러스균을 선택배양하고 우점화시킨 후 이를 포자화시킴으로서 포자의 침강성은 물론 슬러지의 침강성도 향상시킬 뿐 아니라 B3 반응조내에서 비교적 변화의 폭이 큰 유기물의 부하변동이나 외부 조건 변화에도 적응하는 특징이 있으며, 동시에 악취제거에도 유용하며 슬러지 발생량이 기존 처리 방법에 비해 훨씬 적고 탈수효율도 양호하며, 유기물질의 제거는 물론 질소·인 제거까지 되는 고도처리방법이다.

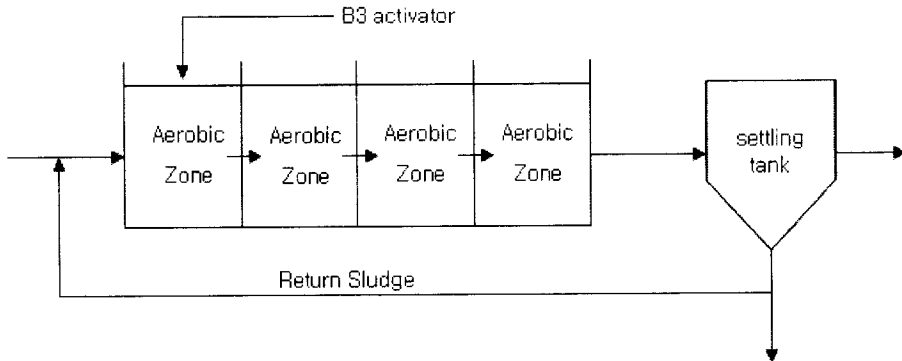


Figure 2.8. Schematic diagram of B3 process.

1) 바실러스균의 우점화 배양

배양 미생물인 바실러스균은 모양이 단간균 형태이고 불리한 환경이 되면 포자를 만드는 그람양성통성균이다. 침전이 전혀 안되는 팽화현상의 주요 원인의 하나로 사상체(Filament)를 만드는 사상균의 번식을 일반 처리장에서 기피하고 있었으나, B3 system에 관여하는 *Bacillus* sp.와 같이 바실러스균의 증식과 포자화 현상을 반복하면서 바실러스균을 우점화하여 바실러스균의 증식이 일정농도 이상을 유지하면서 유기물 및 질소, 인이 함께 제거되며 슬러지의 침강도 향상된다는 점에 착안한 것이다.

영양분이 충분한 상태에서 바실러스균이 급속하게 성장하면서 사상체를 형성하면

결과적으로 영양분의 부족상태가 초래되고 이때 균체량을 반송비 증가 등을 통해 오히려 늘려주면 사상체를 형성한 개별 균체량은 더욱 심한 영양분 부족상태가 되고 이것이 한계점에 도달하면 자기 생존을 위하여 포자를 형성하면서 사상체가 해체되고 포자를 포함한 균체수가 증가하게 된다.

2) 점감포기

B3 1반응조 및 2반응조의 운전 방법은 실별 점감포기로 표현할 수 있다. 바실러스균을 배양하기 위해서는 B3 1반응조 및 B3 2반응조를 4개의 실로 분할하여 포기를 하는데 제1실에 B3 반응조 전체 포기량의 60~80%로 집중 포기하고, 제2실, 제3실, 제4실은 20~40%로 차례로 줄여 가면서 포기를 실시하나, 화상시스템에 의하여 관찰된 바실러스균의 상태에 따라 포기량을 조절한다. B3 반응조에서 *Bacillus sp.*의 성장 조건에서 보는 바와 같이 용존산소량은 제1실에서만 0.5~1.0mg/L 정도로 존재하게 하고, 나머지 실은 혐기상태가 되지 않을 정도만 유지시키면 절대 호기성 균의 정상적인 성장이 어려운 대신 용존산소 농도가 낮은 상태하에서도 잘 자랄 수 있는 통성균인 바실러스균류만 번식하게 되면서 유기물, 질소 및 인이 제거된다.

또한 제4실을 지나면 *Bacillus sp.*의 포자형성 조건에서 보는 바와 같이 대부분의 유기물, 질소 및 인이 제거되어 빈영양상태가 되고 거의 혐기성 상태가 됨으로서 바실러스균의 생존에 열악한 환경이 조성되어 바실러스균은 포자를 형성하게 되고 침전지로 유입되어 고액분리가 쉽게 일어난다. 이때 포자화 과정에서 Bacitracin, Polymyxin, Tyrocidin, Gramicidin, Ciraulin 등의 항생물질을 방출하는데 이는 방류수에 존재하는 일반세균 및 대장균을 용균, 사멸시킴으로서 별도의 소독시설이 필요없을 뿐만 아니라 염소 등의 소독제를 투입함으로써 발생하는 2차 공해를 유발하지 않는 이점도 있다.

3) 악취물질 제거

전처리시설, 유량조정조 및 슬러지 처리시설 등에서 발생하는 강한 악취를 흡수하여 B3 반응조 제1실에 투입하여 처리함으로써 냄새물질을 제거한다. 즉, 악취물질을

B3 반응조액에 용해시키고 B3반응조에서 우점적으로 배양되어 있는 바실러스균으로 하여금 이들 악취물질을 대사하게 하여 분해 섭취하며, 황화수소는 호기성상태를 유지하기 때문에 냄새가 나지 않는 황산화물로 변화하게 된다.

III. 재료 및 방법

1. 조사시기 및 대상지점

본 조사는 2005월 4월부터 9월까지 실시하였으며, Table 3.1에 대상지점인 4곳의 하수처리장과 각 하수처리장의 공정을 나타내었다.

Table 3.1. Source and process of sample

Sample source	Process
S. sewage treatment plant	Activated Sludge
J. sewage treatment plant	Activated Sludge
J. sewage treatment plant	Anoxic-Oxic-Anoxic-Stripper
C. sewage treatment plant	Bio Best Bacillus

Figure 3.1은 일반적인 하수처리장의 계통도를 나타내었고 각각 S·J하수처리장에서 운영되는 표준활성슬러지공법의 처리계통도는 Figure 2.6나타내었다. J하수처리장에서 운영되는 AOAS 공정의 처리계통도는 Figure 2.7에 나타냈으며, B3 공법은 Figure 2.8에 나타내었다. 여기서 유입수와 염소소독조 전의 시수를 채수하였다.

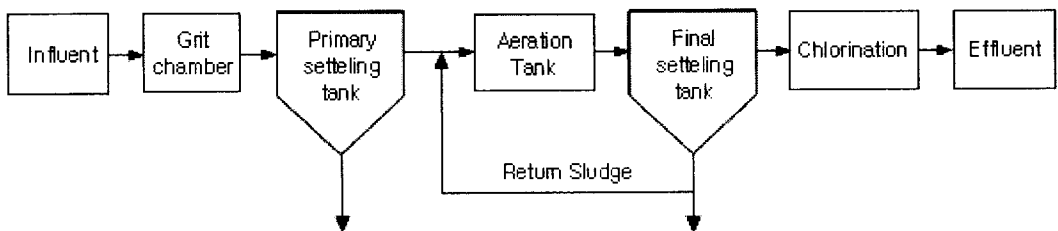


Figure 3.1. Schematic diagram of sewage treatment plant.

2. 분석방법

2.1. BOD 측정

BOD 측정은 standard methods 20th.(American Public Health Association, 1998)에 따라 5-day BOD test 법으로 측정하였다.

NOD 측정을 위하여 희석 조제된 300mL 용량의 BOD 병에 질산화균 억제제로 TCMP(2-chloro-6-(trichloro methyl)pyridine)를 3mg씩 넣어 최종농도가 10mg/L가 되도록 한 후 5일간 배양하였다.

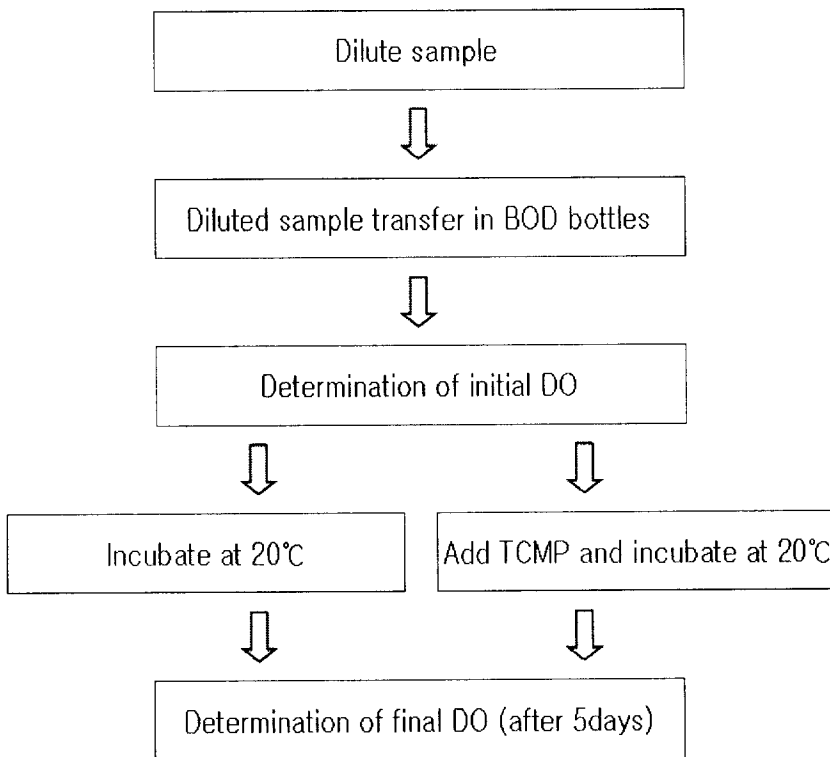


Figure 3.2. Analysis Method of inhibited and uninhibited BOD.

질산화균 억제제를 첨가해서 측정한 BOD를 탄소에 의한 산소요구량(CBOD, carbonaceous oxygen demand)이라 하고 NOD는 질산화균 억제제를 넣지 않고 측정한 BOD에서 CBOD를 뺀 값으로 측정한다.

$$NOD = BOD - CBOD$$

2.2. 일반항목 분석

나머지 항목들은 아래와 같은 방법으로 분석하였다.

용존산소(DO) : 윙클러 아지드화 변법으로 측정(Standard Methods, 1998).

암모니아질소($\text{NH}_4^+ \text{-N}$) : Indophenol법에 의한 비색정량(Solorzano, 1969).

아질산질소($\text{NO}_2 \text{-N}$) : NED법에 의한 비색정량(Standard Methods, 1998).

질산질소($\text{NO}_3 \text{-N}$) : 카드뮴환원법에 의한 비색정량(Standard Methods, 1998).

총부기질소(TIN) : $\text{NH}_4^+ \text{-N} + \text{NO}_2 \text{-N} + \text{NO}_3 \text{-N}$

IV. 결과 및 고찰

1. BOD와 NOD

각 하수처리장의 유입수와 유출수를 채수하여 BOD, NOD, CBOD, NOD/BOD 백분율과 무기질소를 분석하여 그 결과를 Table 4.1에 나타내었다. 하수처리공정별로 각 측정치의 범위 및 평균값은 Table 4.2에 나타내었으며, 공정별로 각 측정치의 평균값을 Fig. 4.1에 표시하였다.

Table 4.1. Analytical results of effluent from biological treatment plants

Sample source	Process	BOD	CBOD	NOD	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NOD/BOD
					mg/L			(%)
J. STP								
Influent		103.0	99.1	3.9	18.5	0.08	0.09	3.80
Effluent	AS	11.2	1.4	9.9	6.40	0.47	0.45	88.0
		17.5	2.1	15.5	17.29	0.24	1.82	88.3
		19.8	4.4	15.4	17.06	0.33	15.35	77.8
	AOAS	6.1	2.1	4.0	3.27	0.10	6.27	64.9
		10.4	2.2	8.7	14.27	0.09	6.26	83.5
		5.9	2.2	3.7	3.27	0.03	16.10	62.8
S. STP								
Influent		90.1	77.2	13.0	15.00	0.09	0.11	14.4
Effluent	AS	10.8	3.2	7.6	3.64	0.14	12.32	70.2
C. STP								
Effluent	B3	7.4	1.5	5.9	0.32	0.12	0.11	79.7
		31.4	4.9	26.6				84.6
B. STP								
Effluent	B3	6.6	1.4	5.1	1.57	0.53	0.04	78.1

STP : Sewage Treatment Plant

AOAS : Anoxic-Oxic-Anoxic-Stripper

AS : Activated Sludge

B3 : Bio Best Bacillus

Table 4.2. Range and mean level of BOD, CBOD, NOD and NOD/BOD of effluents corresponding to biological treatment processes

Process	BOD	CBOD	NOD	NOD/BOD
	mg/L			(%)
AS	11.2	1.4	9.9	88.0
	17.5	2.1	15.5	88.3
	19.8	4.4	15.4	77.8
	10.8	3.2	7.6	70.2
Mean	14.8	2.8	12.1	81.1
AOAS	6.1	2.1	4.0	64.9
	10.4	2.2	8.7	83.5
	5.9	2.2	3.7	62.8
Mean	7.5	2.2	5.4	70.4
B3	7.4	1.5	5.9	79.7
	31.4	4.9	26.6	84.6
	6.6	1.4	5.1	78.1
Mean	15.1	2.6	12.5	80.8

활성슬러지공정을 사용하고 있는 J하수처리장과 S하수처리장 유출수의 BOD는 평균 14.8mg/L이고 CBOD는 평균 2.8mg/L이며 NOD는 12.1mg/L로 BOD 중 NOD가 차지하는 비율을 평균 81.1%였다.

AOAS 고도처리공정을 채택하고 있는 J하수처리장 유출수의 BOD는 평균 7.5mg/L이고 CBOD는 평균 2.2mg/L이고 NOD는 평균 5.4mg/L로 BOD 중 NOD가 차지하는 비율은 70.4%로 활성슬러지공정의 유출수의 비율보다 다소 낮았다.

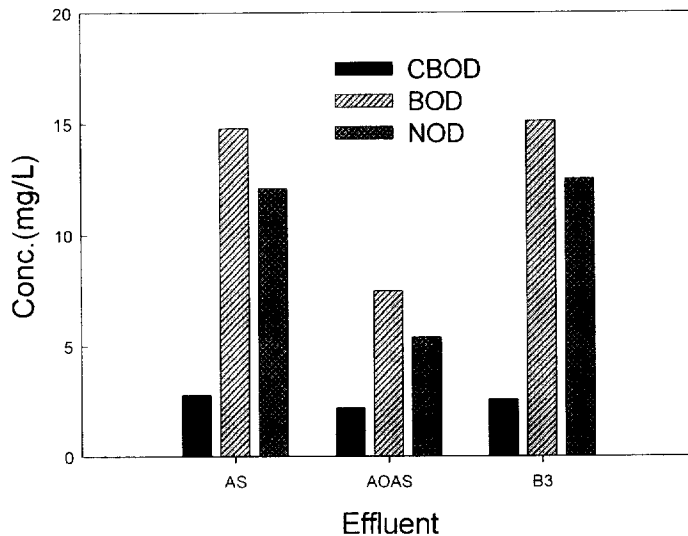


Figure 4.1. Comparison of mean level of BOD, CBOD and NOD of effluent from biological treatment processes.

B3 고도처리공정을 채택하고 있는 C하수처리장과 B하수처리장의 유출수의 BOD는 평균 15.1mg/L이고 CBOD는 평균 2.6mg/L이고 NOD는 평균 12.5mg/L로 BOD 중 NOD가 차지하는 비율은 80.8%로 활성슬러지공정의 비율과 거의 유사한 값을 보였다.

특히 B3 고도처리공정을 채택하고 있는 C하수처리장의 경우 유출수의 BOD가 31.4mg/L로 방류수 수질기준을 초과하고 있었으나 standard methods(1998) 나 日本下水道協會(1984)에 의해서 CBOD로 평가하면 4.9mg/L로 방류수 수질기준 10mg/L을 만족하고 있다.

BOD에 대한 NOD의 기여율을 보면 생물학적 처리공정의 하수처리장 유출수의 경우 62.8~88.3% 범위에서 평균 77.4%로 매우 높은 기여율을 보이고 있었다.

하수처리장의 유입수의 경우 BOD에 대한 NOD의 기여율은 3.8~14.4% 범위로 평균 9.1%로 매우 낮은 기여율을 보였다.

Hall and Foxen(1983)에 의하면 미국의 40개 하수처리장 유출수의 BOD에 대한

NOD의 기여율을 조사한 결과 24~84%의 범위로 평균 60%로 본 연구의 기여율보다 다소 낮은 값을 보였다.

일본의 경우 Shutou et al.(1990)에 의하면 하수처리장의 유출수의 BOD에 대한 NOD의 기여율은 약 70%였고 유입수의 경우 10%로 본 연구의 기여율과 유사한 값을 보였다. 일본의 하천수의 경우 상류에서는 BOD에 대한 NOD의 기여율이 거의 없으나 중·하류로 내려오면서 12~39%로 증가함을 알 수 있다.

2. NOD의 계산값과 측정값의 비교

질산화 과정에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 Nitrosomonas 균의 작용에 의해서 $\text{NO}_2\text{-N}$ 로 되는데 $\text{NH}_4\text{-N}$ 그램당 산소 3.43g이 사용되고, 다시 $\text{NO}_2\text{-N}$ 가 Nitrobacter 균에 의해서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 산화 되는데 $\text{NO}_2\text{-N}$ 그램당 1.14g의 산소가 사용된다.

즉, 이론적으로 보면 1mg의 암모니아질소를 질산질소로 산화시키는데 4.57mg의 산소가 소모된다.

그러나 실제로는 일부의 암모니아질소가 세균의 세포물질로 동화되기 때문에 정확한 산소 수치를 맞추기 위해 동화된 암모니아질소에 상당하는 산소는 질산화를 위해 이론적으로 소모되는 산소량에서 빼주어야 한다. Montgomery and Borne(1966)와 Wezrnak and Gannon(1968)은 다음과 같은 NOD계산식을 제시하였다.

$$NOD = 3.22(NH_3-N \rightarrow NO_2^- -N) + 1.11(NO_2^- -N \rightarrow NO_3^- -N) \quad (4.1)$$

NOD를 계산하기 위해 하수처리장 유출수를 공정별로 초기와 5일후의 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소 값을 측정해서 Table 4.3에 나타내었다.

초기 값과 5일 뒤 값을 비교해보면 암모니아질소 농도는 낮아졌고, 아질산질소와 질산질소의 농도는 높아졌다.

Table 4.3. Variation of $NH_4^+ -N$, $NO_2^- -N$, $NO_3^- -N$ of effluent from biological treatment plants

Sample source	Process	Initial			After 5 days		
		NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N
		mg/L			mg/L		
J. STP							
Effluent							
	AS	17.06	0.33	15.35	11.94	1.73	16.72
	AOAS	3.27	0.03	16.10	2.06	0.18	16.63
S. STP							
Effluent							
	AS	3.64	0.14	12.32	1.94	0.77	14.97

Table 4.3에 나와 있는 질소 값들을 이용해서 암모니아질소 감소량과 질산질소 증가량을 식(4.1)에 적용해서 NOD 값을 계산하였고, 실측한 NOD와 비교한 것을 Table 4.4에 나타내었다.

Table 4.4. Comparison of calculated and observed NOD of effluent from biological treatment plants

Sample source	Process	NOD		Observed/Calculated
		Calculated	Observed	
		mg/L		%
J. STP				
Effluent				
	AS	18.0	15.4	86
	AOAS	4.1	3.7	90
S. STP				
Effluent				
	AS	6.2	7.6	123

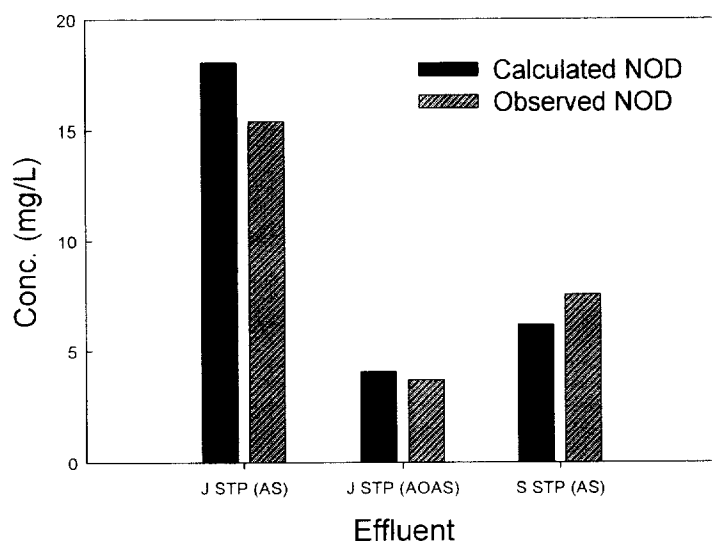


Figure 4.2. Comparison of calculated and observed NOD.

Figure 4.2 는 Table 4.4에 있는 계산된 NOD값과 측정된 NOD값을 비교해서 그래프로 나타내었다. 이상의 계산결과를 보면 계산값과 측정값이 16% 상대오차 범위로 비교적 근접하게 나온다는 것을 알 수 있다.

3. 시간에 따른 BOD와 질소 값의 변화

하수처리장 유출수를 20℃에서 배양시켰을 때 질산화 일어나는 시기와 정도를 알아보기 위하여 10일 동안 매일 한번씩 BOD, CBOD, NOD, 그리고 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소를 분석하였다.

Table 4.5은 J하수처리장의 활성슬러지 공정 유출수에 관한 자료이다. BOD, CBOD와 NOD의 시간에 따른 변화량은 Figure 4.3에 나타내었고 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소의 시간에 따른 변화량은 Figure 4.4에 나타내었다.

Table 4.5. Analytical results of effluent from activated sludge plant

day	BOD	CBOD	NOD	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	TIN
	mg/L						
1	2.52	1.67	0.85	17.06	0.33	15.35	32.73
2	4.47	2.21	2.26	16.68	0.38	15.47	32.54
3	7.86	4.16	3.69	16.15	0.72	15.84	32.71
4	11.93	4.30	7.63	13.98	1.49	16.19	31.66
5	19.78	4.40	15.39	11.94	1.73	16.72	30.39
6	23.34	5.13	18.20	11.28	2.69	17.19	31.16
7	25.89	5.60	20.29	11.55	2.71	19.20	33.46
8	36.73	5.74	30.99	8.33	3.79	21.75	33.88
9	39.20	6.64	32.56	6.26	5.41	22.24	33.91
10	40.10	6.88	33.22				

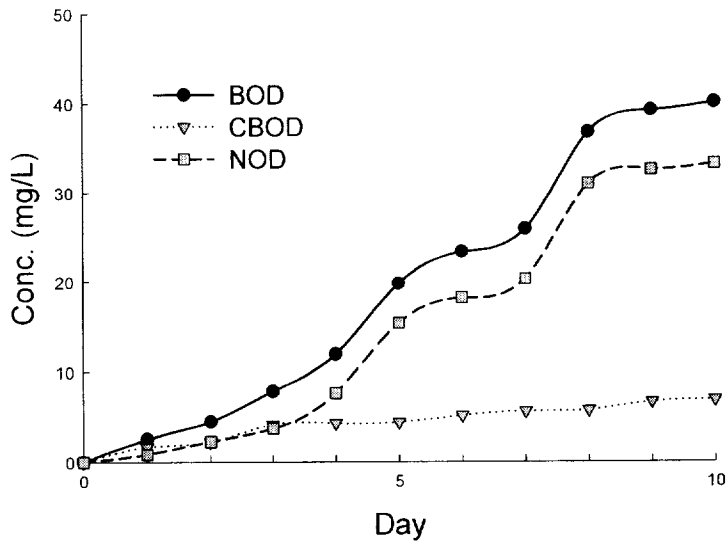


Figure 4.3. BOD growth curve of an effluent from activated sludge process.

Figure 4.3을 보면 NOD가 초기부터 발생하며, 3일째부터 NOD가 급격하게 증가해서 BOD값과 비슷하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 생물학적 처리를 거친 유출수의 경우 BOD의 대부분을 NOD가 차지하고 있다는 것을 보여주는 단적인 예이다. CBOD의 경우 3일까지 급격히 증가하다가 그 이후에는 완만하게 증가하는 전형적인 CBOD 성장곡선을 나타내었다.

Shutou et al.(1990)는 연구논문에서 하수처리장 유출수의 일별 BOD 성장곡선을 그래프로 나타냈는데, 이는 Figure 4.3과 아주 유사한 모습을 하고 있었다.

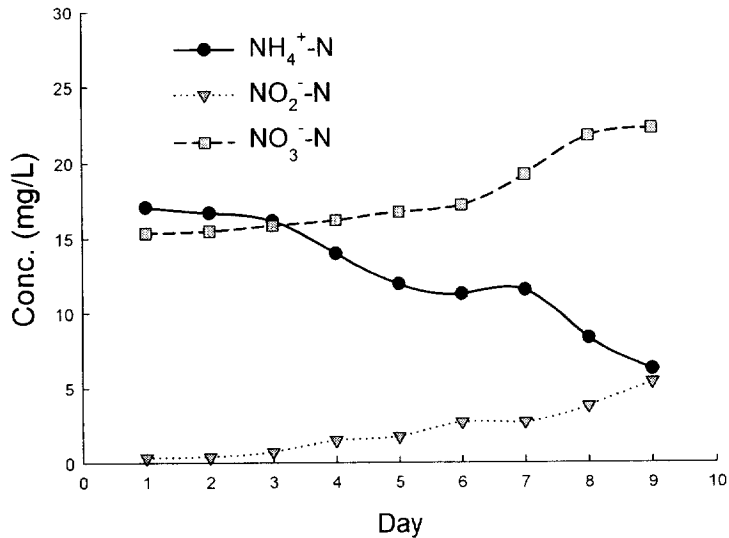


Figure 4.4. Variation of nitrogen of an effluent from activated sludge process.

Figure 4.4은 유출수의 시간에 따른 무기질소의 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 시간이 갈수록 암모니아질소는 감소하고 아질산질소와 질산질소가 증가하는 모습을 볼 수 있다. 여기서 암모니아질소의 농도가 3-5일, 7-8일 사이에 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것을 Figure 4.3과 비교해보면 그와 같은 시기에 NOD값 역시 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아 하수처리장 유출수의 경우 5-day BOD를 측정할 때 질산화가 급격히 일어나서 BOD 값의 77%가 NOD가 차지하고 있음을 알 수 있다.

V. 결 론

생물학적 처리공법을 사용하는 하수처리장 유출수의 BOD를 측정할 때 NOD의 기여율을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 생물학적 처리를 거친 하수처리장 유출수 중의 BOD 값에 포함된 NOD의 비율은 63~88% 범위로 평균 77%로 많은 부분을 차지하고 있었으며, 유입수 중의 NOD 비율은 평균 9%로 낮은 값을 보였다.
2. NOD 측정값과 이론적 계산값을 비교해본 결과 약 16% 상대오차 범위내로 일치하였다.
3. 하수처리장 유출수의 시간에 따른 BOD와 NOD 그리고 암모니아질소를 측정한 결과 3일째부터 암모니아질소 농도가 급격히 감소하면서 NOD값이 급격히 증가하는 현상을 보여 BOD를 측정할 때 NOD의 기여율이 높음을 알 수 있었다.
4. 하수처리장 처리효율과 방류수 수질기준의 준수여부를 판정하기 위하여 하수처리장의 유출수의 BOD를 측정할 때는 NOD를 배제한 CBOD를 측정해야 한다.

감사의 글

처음 실험실에 들어와 6년동안 공부하고 실험하던 실험실 책상에서 지난 시간을 돌아보면, 기쁜일도 많았지만 힘든일도 많았습니다. 하지만 그때마다 언제나 기준이 되어주신 교수님과 힘들때마다 앞에서 끌어주고, 뒤에서 밀어주는 선후배님 덕에 잘 마무리할 수 있게 되었습니다. 많은 고마운 이들에게 감사의 말을 전할까 합니다.

학문적인 지식과 더불어 사람의 정에 대해서도 몸소 가르쳐주신 박청길 선생님, 심사과정에서 세심한 배려와 조언을 아끼지 않으셨던 이병현 교수님, 강임석 교수님과 이석모 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

자주 뵙지는 못하지만 언제나 격려를 아끼지 않으셨던 여러 선배님들, 최영찬 교수님, 김광수 교수님, 박종수 박사님, 최희구 박사님, 유선재 교수님, 조현서 교수님, 송교육 박사님, 신성교 박사님, 김경태 박사님, 김태운 박사님, 김도희 교수님, 조은일 교수님, 김동명 박사님, 이대인 박사님, 백경훈 박사님, 김형철 선배님께도 감사의 뜻을 전합니다.

연구수행과정에서 채수에서 실험, 자료정리 그리고 마지막 교정까지 정말 자신의 일처럼 꼼꼼하게 챙겨주신 이성호 선배님, 채수를 할 수 있게 도와주시고 질책과 조언을 아끼지 않으셨던 박해식 박사님, 홍석진 박사님, 무슨 질문이든 성심껏 대답해주시던 장주형 박사님, 이경진 선배님과 구준호 박사님, 무슨일이든 달려와 도움을 주시고 챙겨주시고 조언을 해주신 이정만 선배님, 박성은 선배님, 제 물음에 귀찮아하지도 않고 잘 가르쳐주던 김현승 선배님, 가까이에서 있는 것만으로도 든든한 김영근 동기님과 이창녕 동기님, 어려운 실험실 생활중에 불평 하나 없이 따라와준 고마운 윤민수 후배님, 전병률 후배님, 박지혜 후배님, 이주현 후배님, 그리고 지금은 졸업하고 없지만 형제의 정을 알게 해준 김영재 선배님과 윤수진 선배님께도 감사드립니다.

끝으로 어딘가에서 저를 지켜보고 계실 아버지, 아직도 못한 아들 걱정애 잠을 못 이루시는 어머니, 언제나 든든한 후원자인 누이들과 언제나 제 옆에서 힘이되어준 사랑하는 그녀와 저를 아껴주시는 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

여기에 다 열거하지 못했지만, 너무나도 많은 분들에게 말로는 다할 수 없는 감사를 표현해야하며, 이 분들로부터 제가 누릴 수 있었던 은혜가 의미없는것이 되지 않도록 앞으로 최선을 다하겠습니다.

참 고 문 헌

환경청(1981). 공해공정시험법.

환경부(2000). 수질오염공정시험법.

日本下水道協會(1984). 下水試驗方法. 日本下水道協會, 東京.

日本工業標準調査會(1974). JIS K0102 工場排水試驗方法. 日本規格協會, 東京.

American Public Health Association, Washington, D.C. (1981). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15th Ed.

American Public Health Association, Washington, D.C. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed.

Dague, R.E.(1981). Inhibition of nitrogenous BOD and treatment plant performance evaluation. J. Water Pollut. Control Fed., 53(12), 1738-1741.

Going, C.I.A.(1962a). Control of Nitrification by 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine. Soil Science., 93(3), 211.

Going, C.I.A.(1962b). Control of Nitrification of Ammonium Fertilizers and Urea by 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine. Soil Science., 93(6), 431.

Going, C.I.A.(1968). The Dow Chemical Company, Agricultural Research Division, Personal Communication.

Hall, J.C. and R.J., Foxen(1983). Nitrification in the BOD test increases POTW noncompliance. J. Water Pollut. Control Fed., 55(12), 1461-1469.

Hurwitz, E., G.R., Barnett., R.E., Beaudoin, and H.P., Kramer(1947). Nitrification and BOD. 19(6), 995.

Mongomery, H.A.C., and B.J., Borne(1966). The Inhibition of Nitrification in the BOD Test. Journal and Proceedings of the Institute of Sewage Purification. Part 4, 3-14.

Miner, R.A. and L.H., Keith(1984). Water Analysis (Organic species). Academic Press. Inc. vol.III.

Sawyer, C.N. and L., Bradney(1946). Modification of the BOD Test for Determining the Efficacy of Sewage Treatment Processes. Sewage Works Journal., 18(6), 1113.

Sawyer, C.N. and P.C., McCarty(1967). Chemistry for Environmental Engineers. 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, N. Y.

Sawyer, C.N. and P.C., McCarty(1978). Chemistry for Environmental Engineers. 3rd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, N. Y.

- Shutou, T., H., Hori, M., Koga, T., Akiyama, I., Tanaka(1990). The amount of Nitrogenous Oxygen Demand(NOD) in BOD.-Study on effluent and influent from biological treatment plants and river waters in Kitakyushu Area-J. UOEH(University of Occupational and Environmental Health), Japan. 12(4), 449-455.
- Solorzano, L.(1969). Determination of Ammonia in Natural Waters by the Phenol-Hypochlorite Method. Limnology and Oceanography., 14, 799-801.
- Stoker, H.S. and S.L, Seager(1976). Environmental Chemistry (Air and water pollution). Scott, Foresman and company.
- Turner, G.O., L.E., Warren, and F.G., Andriessen(1962). Effect of 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine on the Nitrification of Ammonium Fertilizers in Field Solids. Soil Science., 94(4), 270.
- Turner, G.O., and C.I.A. Going(1966). N-Serve..a Status Report. Down to Earth., 22(2), 19.
- Washington, B., C., Lue-Hing, D.R., Zenz, K.C., Rao, A.W., Obayashi(1983). Exertion of 5-day nitrogenous oxygen demand in nitrifying wastewaters. J. Water Pollut. Control Fed., 55(9) 1196-1200.
- Wezetnak, R.L. and J.J., Gannon(1968). Evaluation of Nitrification in Streams. Journal of the Saintry Engineering Division, ASCE., 94, 883-891.

Young, M.C.(1973). Chemical Method for nitrification control. J. Water Pollut. Control Fed., 45, 637-646.

Young, J.C., G.N., McDermott and D., Jenkins(1981). Alterations in the BOD procedure for the 15th edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. J. Water Pollut. Control Fed. 53(7), 1253-1259.