The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment 22(1) 110~123(2012)

보건환경연구원보

침출수 처리공정 중 질소화합물 거동 변화 연구

정경원† · 윤나나 · 지화성 · 최성화 · 정재은 · 김광수

수질보전과

A study on Transformation and Change of Nitrogen in Leachate Treatment Process

Jung Kyung-won†, Yun Na-na, Ji Hwa-sung, Choi Sung-hwa, Jung Jae-eun and Kim Kwang-soo

Water Preservation Division

Abstracts

In urban waste landfill, BOD_5 concentration of influent leachate sharply decreases with time, and as a result, nitrification and de-nitrification do not occur because the C/N ratio becomes inaccurate and unsuitable. Before the influent leachate reaches the RABC(Rotating Activated Bacillus Contactor) reactor, the ammonia nitrogen of influent leachate should be reduced so that nitrification and de-nitrification reactions may easily occur. The RABC reactor adopted by the S. leachate treatment plant in S. Korea does not emit odor, has high energy efficiency and makes little sludge compared to other activated sludge processes. If there is much leachate, the microbial activity will be weakened and the treatment capacity will rapidly decrease. Consequently, the retention time of nitrification reactor will be longer. After the summer season, the nitrogen density increases in the effluent because the decreased BOD_5 concentration in influent leachate caused by precipitation increment results in the decrease of microbial activity and increase of nitrogen compounds in the effluent. Therefore, this study aims to find the economical and effective operating factors in the current condition that would prevent a low load and remove the inorganic nitrogen.

Key words : C/N ratio, methanol substitutes, inorganic nitrogen

서 론

침출수는 쓰레기를 매립한 뒤 강우 또는 지하수가 쓰레기 층을 통과하면서 발생되는 침출수로 매립초기에는 BOD_5 10,000~50,000 ㎎/L 그 농도가 매우 높다가 시간이 지날수록 BOD_5는 급격히 감소하며 질소화합물은 초기 농도가 NH_3^+-N 200~500 ㎎/L에서 매립완료 후 분해가 진행될수록 1,000~1,500 ㎎/L까지 농도가 증가한다. 따라서 침출수를 처리하는 공정도 하수 및 폐수를 처리하는 공정과 달리 본 연구사업은 생곡에 위치한 환경자원공원사업소가 현재 운영중인 침출수처리장(제1처리장)을 중심으로 침출수중 질소화합물을 제거하는 공정(질산화-탈질산화 공정)을 중심으로 질소화합물의 각 조별 변화를 조사하였다.

현재 운영중인 생곡 제1처리장의 하루 침출수 처리량은 1,200 ㎥/d로 1차 SEIL-BC(BIO)장치(특수섬유를 사용한 망상형 회전식 미생물 접촉장치)와 2차 생물반응조(탈질, 질산화조)를 거쳐 1차침전조, 화학반응조, 2차 침전조를 거쳐 강변하수처리장으로 유입된다. 생곡에서 채택한 미생물 접촉장치는 기존의 표준 활성슬러지공법에 비해 슬러지 발생량이 적으며, 취기가 발생하지 않고 동력비가 적게 드는 장점이 있는 반면 미생물의 활성도가 떨

† **Corresponding author.** E-mail : jkw1187@korea.kr
Tel : +82-51-309-2935, Fax : +82-51-309-2739

어지면 폐수의 처리능력이 급격히 저하되고 질산화조의 체류시간이 길어 침출수 발생량이 많을 경우 그 처리가 곤란하다. 그리고 하절기(8월 이후)이후 강우량의 증가로 유입BOD가 감소하여 질산화조의 영향균형(Carbon : Nitrogen = BOD_5 : NH_3^+-N)이 무너져 질산화, 탈질산화 미생물의 활성도가 떨어져 처리수 중 질소화합물의 농도가 증가한다. 따라서 본 연구에서는 하절기 빈영양상태에서 발생할 수 있는 저부하를 예방하고 무기성질소를 제거하기 위한 방법으로 현재의 운영조건에서 보다 경제적이고 효율적인 운영인자를 찾는데 그 목적이 있다.

재료 및 방법

환경자원공원 및 침출수 처리장

환경자원공원은 부산시 강서구 생곡동 367-20번지 봉화산에 위치하여 총 면적 758,000㎡으로 현재 1단계 매립은 완료, 2단계 매립장이 조성 중에 있으며 1단계 매립면적 321,000㎡(97,000평), 2단계 69,000㎡(21,000평)으로 조성되어 있다. 차기 매립장도 현재와 같은 위치에서 외곽에 위치하고 있으며 368,000㎡(111,000평)로 조성될 예정이다.

현재 매립장에서 발생하는 침출수는 2000㎥/d로, 년간 730천㎥/년을 처리하는 처리장은 현재 제1처리장과 제2처리장으로 나누어서 운전 중인데 제1처리장은 SEIL-BC 장치를 이용한 생물학적 탈질 반응조를 운영중이며 제2처리장은 음폐수(음식물처리폐수, 이하 "음폐수")를 전기화학적 응집처리 및 2차 생물학적 탈질 반응조를 운영 중에 있다. Fig. 1은 제1처리장의 처리공정으로 침출수가 유입되면 분배조(Feed tank)를 거쳐 생물접촉반응조(RABC)에서 1차 처리 후 생물반응조 #1, #2, #3번순으로 유입되게 된다.

본 연구사업에선 제1처리장을 중심으로 현재 2011년 침출수 처리장의 갱년변화를 조사한 결과 하절기(7월 말) 강우로 인한 침출수의 BOD감소로 생물반응조의 질산화 및 탈질산화가 제대로 일어나지 않는 것으로 조사되었으며, 이로 인해 무기성질소의 농도가 증가하는 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 생물학적 질산화조를 하절기에 처리효율을 증가시키는 방안과 질산화조의 빈영양상태인 현재의 가동조건에서 최적의 운전조건을 모색하여 질산화조의 무기성 질소 처리효율 증가 및 운영상태 개선 및 운영비 절감방안을 찾는데 그 목적이 있다.

질산화와 탈질산화

물속에 존재하는 질소화합물의 형태는 용해성 상태인 암모니아성 질소나 암모늄 이온상태나 침전이 가능한 유기성 질소 형태로 존재하며, 유기성 질소는 침전에 의해서 제거가 가능하나 용해성 형태의 질소는 화학적 방법이나 생물학적 방법에 의해서만 제거가 가능하다. 질소제거를 위해 사용되는 화학적 방법에는 염소를 이용하는 파과점 염소주입(break-point chlorination) 등이 있지만 하수처리와 같이 대량 처리 시에는 경제성 등을 이유로 잘 사용되지 않는다.

하폐수 중의 질소는 유기질소(organic nitrogen : 요소, 아미노산)와 무기질소(inorganic nitrogen : ammonia/ ammonnium, nitrite, nitrate)의 상태로 주로 존재한다. 생물학적 질소제거는 질산화(nitrification)와 탈질화(denitrification)로 이루어지며 질산화는 호기성 독립영양 미생물에 의해 암모니아성 질소가 아질산성 질소로 아질산성 질소가 질산성 질소로 산화되는 것을 말하고, 탈질화는 무산소 종속영양 미생물에 의해 질산성 질소가 질소가스(N_2)로 환원되어 제거되는 것을 말한다. 하수처리과정에서 생물학적인 질소제거 경로는 미생물의 세포합성(cell synthesis)물질로 소모시키는 경로와 질산

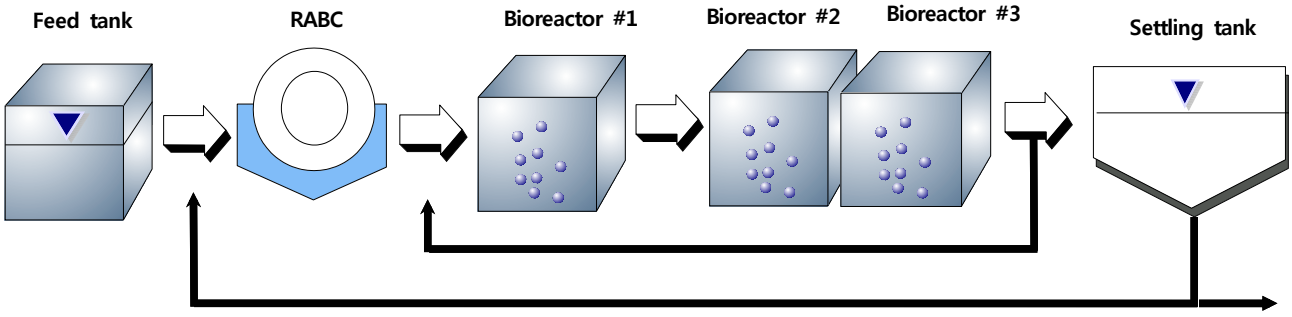

Fig. 1. Schematic diagram of the first leachate treatment plant.

화(NH_4^+−N → NO^-, NO_2^- → NO_3^-)와 탈질반응을 연속적으로 일어나게 하여 질소를 제거시키는 경로를 이용한다. 미생물의 화학적 조성식을 $C_5H_7O_2N$으로 가정하면 미생물내의 질소함량은 약 12.4 %이므로 유기물과 질소성분의 비가 한정되어 있어서 동화과정을 통한 질소제거는 한계가 있어서 질산화와 탈질경로를 통해서 대부분 질소를 제거한다.

질산화

질소의 산화는 2가지의 연속적인 과정으로 나눌 수 있으며, 펩티드 결합으로 연결되어 있는 아미노산이 박테리아에 의해 해리되고 다시 암모니아(NH_3^+)로 분리되는 호기성조건에서의 탈아미노화(deamination)와 분리된 암모니아가 질산화박테리아에 의해 아질산성질소와 질산성질소로 산화되는 질산화로 분류될 수 있다[1].

하폐수 내의 질소는 아미노산의 펩티드결합으로 이루어진 단백질에 존재한다. 단백질은 세포원형질의 근간이므로 다양한 형태로 광범위하게 존재할 뿐만 아니라 그 구조가 복잡하여 생분해 시에도 쉽게 분해되기 어렵다. 유기질소화합물이 무기질소로 전환하는 것으로 암모니아화 반응(ammonification)이라고 하며, 이 반응에 의해서 단백질은 아미노산으로 전환되고 탈아미노화 반응(deamination)에 의해 펩티드결합으로 되어 있는 아미노산이 암모늄이온(NH_4^+)으로 전환된다. 이 반응은 질산화반응과 달리 종속영양미생물에 의해 이루어지며, 탈아미노화 시 아미노산에서 분리되어 나온 NH_3^+가 NH_4^+의 형태로 전환되며 알칼리도를 발생시키는데, 이때 NH_4^+로의 전환율은 pH에 의해 좌우된다[2].

물속에 존재하는 암모니아성 질소는 독립영양미생물에 의해 아질산성 질소와 질산성 질소로 산화된다. 암모니상 질소의 산화는 흔히 2단계로 이루어지는데, 1단계에서 암모니아성 질소는 아질산성 질소로 산화되며, 이 반응은 주로 *Nitrosomonas sp.*의 미생물에 의해 수행되는 것으로 알려져 있다. 한편, 2단계에서는 아질산성질소가 질산성 질소로 산화되는데, 이 반응은 주로 *Nitrobactor sp.*의 미생물에 의해 발생한다. 이 반응들을 총괄하여 질산화라 한다. 유기질소화합물로부터 질산성 질소로의 변화는 Fig 2와 같다.

암모니아성 질소를 산화함으로써 에너지를 얻는 미생물종으로는 *Nitrospira*, *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosololbus*, *Nitrosocyctis* 등이 있으며, 아질산성 질소로부터 질산성 질소로 변환 시 관여하는 미생물종으로는 *Nitrobactor*, *Nitrospira*, *Nitrocystis* 등이 있다. Focht와 Chang[3]의 연구에 의하면 종속영양미생물에 의해서도 질산화가 일어난다고 하였으나, 종속영양미생물의 질소산화능력은 독립영양 미생물의 질소산화능력의 1/10정도로 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 알려져 있다.

Painter[4]에 의하면 1 mole의 NH_4^+−N이 NO_2^-−N으로 산화될 때에는 66~84 kcal가 방출되고, 1 mole의 NO_2^-−N이 NO_3^-−N으로 산화될 때에는 17.5 kcal가 방출된다고 한다. 만약 질산화 시 세포 합성량이 방출된 에너지 량에 비례한다고 하면 NH_4^+−N이 NO_2^-−N으로 산화될 때가 NO_2^-−N이 NO_3^-−N으로 산화될 때보다 더 많은 양의 미생물이 생성된다고 추정할 수 있다. 미국 환경청(U.S. EPA) 자료에 의하면 이론적인 에너지 방출관계로부터 1g의 NH_4^+−N이 산화되면 0.29g의 *Nitrosomonas sp.*가 합성된다고 하며, *Nitrobactor sp.*는 1g의 NO_2^-−N 산화당 0.084g이 합성된다고 하여 Painter[4]의 질산화반응에서 방출 에너지와 합성되는 세포의 양은 비례할 수 있다는 연구결과를 뒷받침하고 있다. 그러나 실험결과에 의하면, 질산화미생물의 증식계수는 *Nitrosomonas sp.*가 0.04~0.13 gVSS/g NH_4^+−N정도이고 *Nitrobator sp.*의 경우에는 0.02 ~ 0.07 gVSS/g NO_2^-−N로 측정되어 이론적인 수치보다 작은 것으로 나타났으며 반응식은 Table 1과 같다.

질산화가 진행되는 동안에 생성되는 수소이온(H^+)은 알카리를 소비한다. 소비하는 알카리량은 암모니아성 질소 1 g 당 7.1 g $CaCO_3$로 알려져 있으며 반응식은 다음과 같다.

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow CO_2 + Ca_2+ + H_2O$$

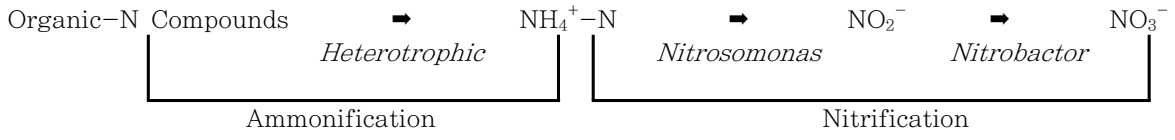

Fig. 2. Variation of organic nitrogen compound to nitric nitrogen.

Table 1. Two step reactions of nitrification by nitrification microorganism

Energy reaction stoichiometry
1 step : $NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_2^-$ (Ammonia oxidizing bacteria : 240~350 KJ)
2 step : $NO_2^- + 0.5O_2 \rightarrow NO_3^-$ (Nitrite oxidizing bacteria : 60~90 KJ)
Total : $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_3^-$
Biosynthesis stoichiometry
$1.02\ NH_4^+ + 1.89O_2 + 2.02HCO_3^- \rightarrow 0.021C_5H_7O_2N + 1.06H_2O + 1.92H_2CO_3 + NO_3^-$

Table 2. Relationship of BOD_5/TKN ratio and nitrification microorganism ratio[5)]

BOD_5/TKN ratio	Nitrification microorganism ratio	BOD_5/TKN ratio	Nitrification microorganism ratio
0.5	0.35	5	0.054
1	0.21	6	0.043
2	0.12	7	0.037
3	0.083	8	0.033
4	0.064	9	0.029

질산화 미생물은 거의 대부분의 호기성 생물학적 처리 공정 내에 존재하지만, 대개 그 수는 제한되어 있다. 여러 활성슬러지 공정의 질산화 능력은 BOD_5/TKN의 비와 상관된다.[6)] 분리단계 질산화 공정에서 BOD_5/TKN 비는 대략 1에서 3사이인데, 총 미생물 중 질산화 미생물의 비는 BOD_5/TKN 비가 1에서 0.21이고 BOD_5/TKN 비가 3일 때 0.083으로 변화하는 것으로 추정된다(Table 2 참조).

대부분의 재래식 활성슬러지에서 질산화 미생물의 비율은 0.083의 값보다 아주 작다. BOD_5/TKN 비가 5보다 클 때 그 공정은 탄소산화와 질산화의 혼합공정으로 분류할 수 있으며, 그 비가 3이하 이면 분리단계 질산화 공정으로 분류될 수 있다[5)].

질산화 인자

생물학적 질산화반응은 하나의 영향인자에 의해 지배받기도 하지만, 여러 가지 인자들이 복합적인 요인으로 인한 것도 있으므로 안정적인 질산화를 유지하기 위해서는 온도, DO, pH 및 알카리도, 유기물부하, 독성물질, 영양염류 등의 영향인자들을 동시에 고려하여야 한다[8-12)].

pH

질산화에 대한 pH 영향의 정도는 연구자에 따라 약간 다른 결과를 나타내지만 대개 일정범위를 벗어나면 질산화에 큰 영향이 발생하는 것으로 알려져 있다. Hall[13)]은 pH 7.0에서 pH 9.4사이에는 완전 질산화가 이루어질 수 있지만, pH 6.3이하에서는 질산화가 이루어지지 않는다는 연구결과를 제시하였다. pH 변화에 대한 적응(acclimation)실험을 생물막 반응조에서 수행한 결과 pH 6.6에서의 질산화가 pH 8.4에서의 질산화율의 85%까지 발생한다는 결과가 보고되었다. 그러나 적응과정을 거친 반응조나 적응과정을 거치지 않은 반응조 모두 pH변화에 대한 영향이 같다는 연구결과도 있다. 즉, Antonoiu 등[10)]은 20℃에서 pH 6.9에서의 질산화 율은 pH 7.9에서의 질산화율의 84%정도이고 15 ℃에서는 pH 6.8에서의 질산화 율이 pH 7.8에서 구한 질산화율의 42%라고 보고하여 온도가 낮을수록 pH의 영향이 크다고 하였다.

용존산소(Dissolved Oxygen, DO) 농도

일반적으로 용존산소농도가 일정농도 이상으로 유지되면 질산화율에 대한 영향이 크지 않다. 미국 환경청(U.S. EPA)에서는 용존산소에 의한 영향을 나타내는 Monod 식에서 K_o를 1.3 ㎎/L로 나타내는데, 이를 수식과 함께 나타내면 Table 3과 같다.

Table 3. K_o values for nitrification[4)]

Types of organisms	K_o (㎎/L)	References
Nitrosomonas sp.	0.30	Loveless and Painter(1968)
	0.25	Peeters et al. (1969)
	0.50	Laudelout et al. (1974)
Nitrobacter sp.	1.84	Peeters et al. (1969)
	0.72	Laudelout et al. (1974)
Activated sludge	0.43	Stankvich (1972)
	2.00	Nagel and Haworth (1969)
	0.45,0.56	Stenstorm and Song (1991)

온도

온도는 질산화속도에 큰 영향을 줌에도 불구하고 실제 처리장 설계와 운전 시 가장 조절하기 어려운 변수이다. 질산화 반응이 일어날 수 있는 온도는 미국 환경청(U.S. EPA) 자료에는 4~45 ℃로 제시되고 있지만, *Nitrosomonas sp.*의 최적성장을 위한 온도를 약 35 ℃로 그리고 *Nitrobacter sp.*의 경우에는 35~42 ℃로 나타내고 있다. 온도에 의한 질산화의 영향은 흔히 다음과 같은 식을 이용하여 평가한다.

탈질산화

생물학적으로 질산염(NO_3^--N)을 제거하는 방법은 NO_3^--N 형태의 질소를 NH_4^+-N로 바꾸거나 NO_3^--N 형태로 세포합성에 이용하는 동화반응(assimilation)과 NO_3^--N(nitrate) 형태를 거쳐 최종적으로 N_2 gas로 환원(denitrification)하는 방법으로 구분된다. 탈질(denitrification)은 종속영양미생물(heterotrophic bacteria)이 DO가 존재하지 않는 무산소(anoxic) 조건에서 NO_3^--N를 전자수용체(electron acceptor)로 그리고 유기물을 전자공여체(electron donor)로 이용하여 세포를 증식하는 과정이다.

탈질에 관여하는 것은 통성미생물(facultative organism)로 알려져 있으며[14)], 산소의 유무에 상관없이 이들의 신진대사 과정은 기본적으로 동일하다. 탈질반응에 관여하는 미생물은 질산화 균에 비해 상대적으로 다양하다. 일반적으로 알려진 탈질미생물로는 *Achrovacteria*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Spirillum*, *Thiobacillus*, *Brevibacterium*, *Entrobacter*, *Lactobacillus*, *Paracalobactrium*, *Bacillus*, *Micrococcus* 등이 있다. 탈질미생물의 대부분은 절대혐기성미생물이 아닌 통성종속미생물이다[15)].

탈질미생물은 유기물을 산화시킬때 최종전자수용체로 산소, 질산성질소, 아질산성 질소, 황산염, 철염 등을 이용한다. Glucose를 사용할 때 산소가 최종 전자수용체인 경우 glucose의 분해과정에서 38ATP가 생성되고 질산성질소가 최종 전자수용체인 경우 26APT가 생성되기 때문에 산소와 질산성질소가 같이 존재할 경우 산소를 선호하게 된다. 따라서 탈질반응시 용존산소가 존재하면 탈질효율에 영향을 주므로 무산소 환경이 필수적이다. 무산소 상태에서는 산소 다음으로 환원전위가 높은 질산성질소가 최종 전자수용체로 이용된다.[16)] 일반적으로 산소의 존재는 질소를 환원시키는 효소의 합성을 방해하는데, 효소에 대한 산소의 존재는 질소를 환원시키는 효소의 합성을 방해하는데, 효소에 대한 산소의 저해는 미생물의 종류에 따라 차이가 있다[3)].

화학양론 측면에서 본 반응에는 1 g의 질소 산화에 2.86 g의 O_2 환원이 필요하고, 2.86 g의 유기물의 필요하다.

침출수 내에 탄소원이 부족하면 외부에서 탄소를 추가적으로 공급해 주어야 하며, 외부탄소원으로서 methanol, acetic acid, methane 등이 이용되며, 공급원별 질산화 속도는 Table 4와 같다.

한편 메탄올을 탄소원으로 사용하는데 있어 분리단계 탈질화의 화학양론은 다음과 같이 설명할 수 있다. 에너지 반응도 다음 식들에서 나타낸다.

에너지 반응, 1단계 : $6NO_3^- + 2CH_3OH \rightarrow 6NO_2^- + 2CO_2 + 4H_2O$

에너지 반응, 2단계 : $6NO_2^- + 2CH_3OH \rightarrow 3N_2 +$

Table 4. Denitrification rates for carbon sources[7)]

Carbon Source	Denitrification rate (g NO_3^--N/g VSS/d)	Temp.(℃)
Methanol	0.21~0.32	25
Methanol	0.12~0.90	20
Sewage	0.03~0.11	15~27
Sewage	0.072~0.72	-
Endogenous Metabolism	0.017~0.048	12~20

$3CO_2 + 3H_2O + 6OH^-$

총괄적 에너지 반응 : $6NO_2^- + 5CH_3OH \rightarrow 5CO_2 + 3N_2 + 7H_2O + 6OH^-$

McCarty[3)]에 의하면 전형적인 합성반응은 다음과 같다.

합성 : $3NO_3^- + 14CH_3OH + CO_2 + 3H^+ \rightarrow 3C_5H_7O_2N + H_2O$

실제적으로 에너지로 요구되는 메탄올량의 25 %에서 30 %가 합성에 소요된다. 실험실 연구에 의하면 총괄적인 질산염의 제거반응을 설명하는데 있어서 다음 경험식이 만들어 졌다.[3)]

총괄적인 질산염 제거 : $NO_3^- + 1.08CH_3OH + H^+ \rightarrow 0.065C_5H_7O_2N + 0.47N_2 + 0.76CO_2 + 2.44H_2O$

만약 모든 질소가 질산염의 형태로 있다면, 총괄적인 메탄올 요구량은 식(2.2)를 이용하여 구할 수 있다. 하지만 생물학적으로 탈질화시켜야 할 폐수내에는 약간의 아질산염(nitrite)과 용존산소가 있을 수 있다. 질산염, 아질산염 그리고 용존산소가 존재하다면 메탄올 요구량은 다음의 경험식에 의하여 구할 수 있다[3)].

$Cm = 2.47No + 1.53Nl + 0.87Do$

여기서, Cm = 요구되는 메탄올 농도, mg/L
No = 초기 질산성 질소 농도, mg/L
Nl = 초기 아질산성 질소 농도, mg/L
Do = 초기 용존산소 농도, mg/L

따라서 다음 식을 이용하여 생곡침출수 처리장의 2월 생물반응조 #1번의 이론적 메탄올 요구량을 구해보면

$Cm = 2.47 \times 25\ mg/L + 1.53 \times 326.7\ mg/L + 0.87 \times 1.6\ mg/L = 562.99\ mg/L$

여기서 우수기를 제외하고 생물반응조 #1번의 유입유량이 최대 1,000 m^3/d임을 감안하면

메탄올 요구량은 $562.99\ mg/L \times 1000\ m^3/d \times 10^{-3}\ kg/g = 562.99\ kg/d$

실험 및 검토

본 실험을 위해 현재의 수질상태를 알아보기 위해 환경자원화시설 침출수 처리장의 유입수가 들어오는 분배조와 생물반응조 #1, 생물반응조 #2, 생물반응조 #3의 유출를 채수하여 각 조별로 BOD_5, MLSS, MLVSS, Alkalinity, Conductivity, pH, DO, Temp., Cl^-, NH_3^+-N, NO_2^--N, NO_3^--N, Inorganic-N 등 13개 항목을 월별로 조사하였다.

2011년부터 2년 동안의 무기성 질소의 갱년변화를 보면 하절기에는 온도상승과 우수의 유입으로 200 mg/L정도를 유지되지만 온도가 하강하는 동절기에는 처리효율의 감소로 무기성질소의 농도가 500 mg/L정도를 나타내고 있다.

이는 동절기에 온도하강에 따른 미생물의 활동저하 및 DO의 농도 증가가 원인인 것으로 조사되었다. 또한 유입농도의 증가로 각 반응조의 C/N비가 맞질 않아 미생물이 활동하기에 부적합한 환경이 조성되고 있었다. Fig. 3을 보면 2011년 9월부터 무기성 질소가 증가하여 2012년 1월까지 계속 이어지는 경향을 보이고 있다.

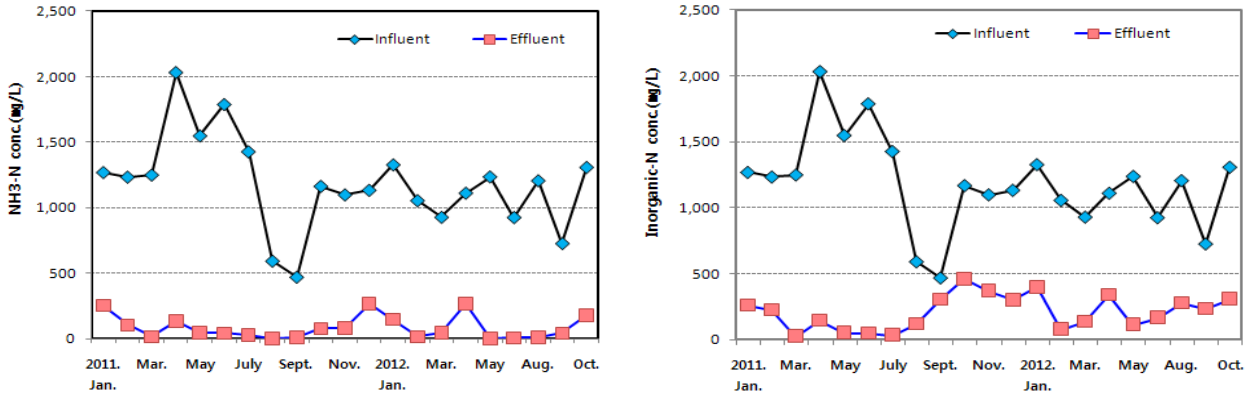

Fig. 3. Variation of monthly influent and effluent water quality(NH_3^+-N, Inorganic-N) for leachate in Busan Resource Recycling Park(2011~2012).

아래 그림은 유입수의 BOD_5 및 암모니아성 질소 변화를 나타낸 그림으로 현재 유입수 중 BOD_5 농도가 상당히 감소한 상태이며 이로 인해 생물반응조의 C/N비의 조정이 힘든 상황이다. 따라서 Fig. 4에서 보면 2011년 상반기(3월 까지)는 유입수 중 질소성분이 적었으며 2012년으로 갈수록 BOD_5의 농도가 떨어져 폭기조의 C/N비가 맞

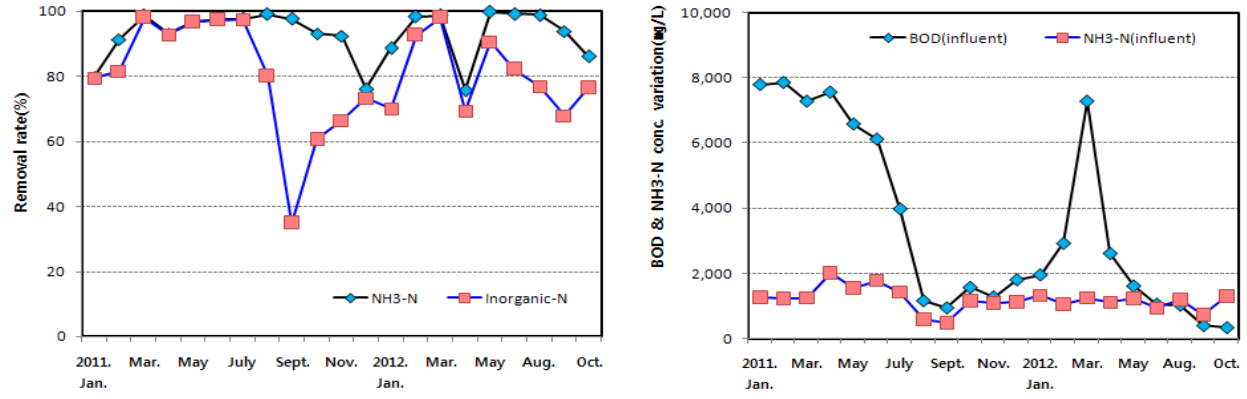

Fig. 4. Variation of monthly influent and effluent removal rate(NH_3^+-N, Inorganic-N) and BOD_5 &NH_3^+-N concentration for leachate in Busan Resource Recycling Park(2011~2012).

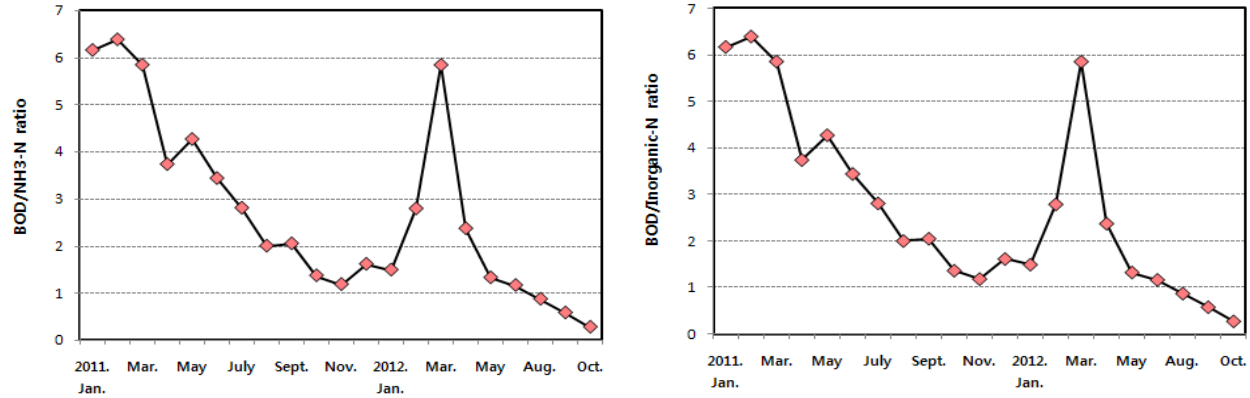

Fig. 5. Variation of monthly influent BOD_5/NH_3-N and BOD_5/Inorganic-N ratios for leachate in Busan Resource Recycling Park(2011~2012).

지 않는 상태이다. 일반적으로 문헌상[7]으로는 C/N비가 4~6으로 알려져 있으나 질산화와 탈질산화를 위한 C/N 비는 3~4 사이가 가장 적합한 것으로 나타나 있다. 생곡의 경우도 2011년 유입 BOD_5가 감소하는 5월경부터 무기성질소 제거율이 최고조에 달하고 있다. 따라서 2012년에는 유입 BOD_5의 급격한 감소가 조사되어 반송량 조정 및 생물반응조의 체류시간 등을 조정하여 C/N비를 맞추어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 유입수의 C/N비 구성과 C/N비 변화를 월별로 나타내었다. 현재 유입수의 C/N비가 2011년 3월부터 급격히 하락하는 추세이다. 이는 생곡매립장의 안정화가 진행되면서 Carbon 즉 BOD_5의 급격한 하락과 Nitrogen의 상승으로 C/N비가 급속히 감소하는 추세이다. 그리고 무기성 질소의 대부분이 암모니아성 질소(NH_3^+-N)로 구성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 적정 C/N비 조성을 위하여 유입수 중 NH_3^+-N의 농도를 낮추는 것이 시급한 실정이다.

본 실험을 위하여 각 반응조의 암모니아성 질소 및 아질산성 질소, 질산성 질소, 무기성 질소 농도를 알아본 결과 2012년 2월 현재 분배조(feed tank)에 유입되는 침출수의 무기성 질소 중 약 99 %가 암모니아성 질소로 이루어져 있으며, 생물반응조 #1은 암모니아성 질소 28 %, 아질산성 질소 67 %, 질산성 질소 5 %로 이루어져 있었다. 반응조 #2, #3번은 각각 암모니아성 질소 13 %, 8 %, 아질산성 질소 81 %, 84 %, 질산성 질소 6 %, 8 %로 이루어져 있다. 즉 이는 초기 유입되는 분배조의 암모니아성 질소 농도에 따라 각 반응조에 부담되는 무기성 질소량이 결정되며 이로 인해 미생물의 활동성이 결정된다. 문헌에 보면 암모니아성 질소가 100~150 ㎎/L에서 질산화 미생물(*Nitrosomonas sp.*)의 활동에 저해인자로 작용한다고 되어 있다[5]. 따라서 본 분석결과에서도 나타났듯이 초기 암모니아성 질소를 낮추면 각 반응조의 무기성 질소부하량을 낮추어 보다 효율을 증가시킬 수 있다. 따라서 현재 12기로 되어 있는 유량조정조를 활용하여 분배조에 원수를 바로 투입하기 전 암모니아성 질소를 1,000 ㎎/L이하로 감소시키는 것이 보다 효율적으로 반응조를 운영할 것으로 판단된다.

Fig. 6과 7은 생물반응조의 메탄올 투입 전·후에 질소

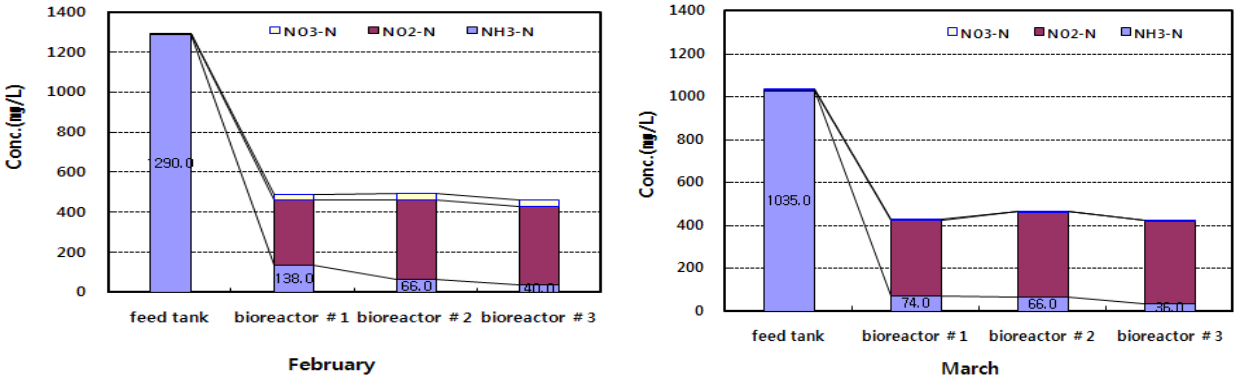

Fig. 6. Variation of NH_3^+-N, NO_2^--N and NO_3^--N concentration by each bioreactor in February and March.

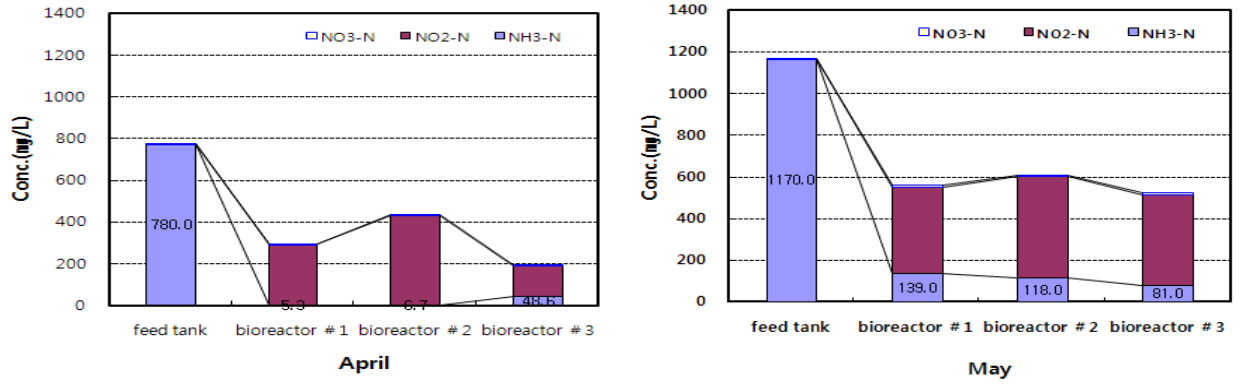

Fig. 7. Variation of NH_3^+-N, NO_2^--N and NO_3^--N concentration by each bioreactor in April and May.

화합물 변화를 나타낸 그림으로 2, 3월은 메탄올 투입 전, 4월은 메탄올 투입, 5월에는 메탄올 투입을 중지함으로써 각 반응조별 질소화합물의 변화를 보여준다. 2월과 3월의 분배조(feed tank)의 질소화합물의 99 %이상의 암모니아성 질소로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 생물반응조 #1번의 DO를 약 1.0 mg/L로 유지함으로써 약 90 %정도의 암모니아성 질소를 제거하는 효과를 보였다. 그러나 생물반응조 #2번의 경우 DO를 #1번과 유사하게 운전함으로써 암모니아성 질소는 일부 제거되었으나, 아질산성 질소(NO_2^--N)가 증가하여 전체적으로 볼때 무기성질소의 총 농도에는 변화가 없음을 나타낸다. 3월에는 생물반응조 #2번의 무기성질소(inorganic-N)의 농도가 다소 증가하는 경향을 보여 DO를 증가시키는 것만으로는 아질산성 질소와 질산성 질소가 제거되지 않음을 보여준다. 4월의 경우 메탄올 투입과 함께 생물반응조 #2번과 #3번의 폭기를 줄여 DO 농도를 감소시켜본 결과 질산화 과정이 일어나는 것을 볼 수 있다. 즉 생물반응조 #1번에서 일부 탈기효과로 암모니아성질소를 제거하고 #2번과 #3번 반응조에서 DO 농도를 낮춘 결과 질산화가 진행되는 것으로 조사되었다. 질산화과정은 4월의 Fig. 8의 pH 변화를 보면 8이상 상승하는 것으로 나타났다. 이는 질산화과정에서 소모되는 수소이온농도 〔H^+〕 의 감소가 pH 상승으로 이어졌다.

Fig. 8의 각 조별 pH와 DO변화를 살펴보면 2월, 3월에 생물반응조 #2, #3번의 DO농도 증가는 유기물의 활발한 산화작용이어져 pH가 하락하는 경향을 보였다. 그러나 4월에 생물반응조 DO농도를 줄이자 질산화반응이 시작되면서 pH가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 8을 보면 4월의 각 조별 질산화 변화를 보면 생물반응조 #3번의 농도가 200 mg/L이하로 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 질산화 반응을 촉진시키는 메탄올(methanol)의 투입하고 생물반응조 DO농도를 낮추자 자동적으로 pH가 8.0 이상으로 상승하여 질산화에 적합한 조건이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 9와 10은 2012년 4월에 질산화 과정이 진행될 때의 각 조별 미생물 사진으로 분배조(feed tank)와 생물반응조 #1번, 생물반응조 #2번, 생물반응조 #3번의 DO조건을 각각 다르게 하여 운전한 결과 *Bacillus sp.*의 증식과 포자화를 반복하면서 우점화를 시켰다. Fig. 9는 분배조(feed tank)에서 발견된 간균(rod-shaped)과 구균(round-shaped)이 혼합되어 있는 그림이다. 즉 이는 분배조로 유입되는 침출수 원수는 폭기 없이 유입됨으로써 침출수내 질산화 세균과 사상균이 혼합되어 있는 집략을 보인다. 그러나 생물반응조(bioreactor #1) 1번조에서 DO 〉 2 mg/L 이상으로 조정하자 질산화 세균의 대표적 종인 *Bacillus sp.*가 활성화되는 것을 볼 수 있다. Fig. 10은 생물반응조(bioreactor #2) 2번조에서도 소폭이지만 DO 〈 0.5 mg/L 이하로 운전한 결과 질산화 세균들이 우점종이 되는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 생물반응조(bioreactor #3) 3번조에서는 폭기를 하지 않은 상태로 운전한 결과 호기성 상태에서 활성화되는 질산화 세균들보다 구균과 사상균이 우점화되는 것으로 나타났다. 이는 초기 폭기화로 침출수 내의 암모니아성 질소를 제거하고 2번, 3번조에서 질산화와 탈질산화를 반복하면서 침출수 내의 무기성 질소를 제거하는 것으로 판단된다.

메탄올대체재의 무기성 질소제거 비교실험

단기적으로 생곡침출수처리장에 메탄올을 투입하는 것으로 문제가 해결될 수는 있으나 메탄올의 경우 경제적 부담과 유출수 중 COD를 증가시키는 단점을 가지고 있

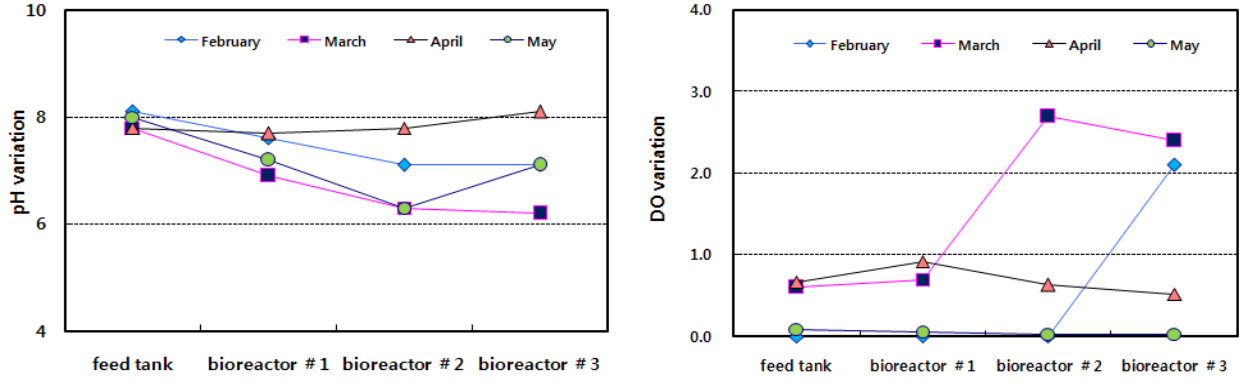

Fig. 8. Variation of pH, DO values by each bioreactor.

다. 따라서 본 연구에서는 현재 사용 중인 메탄올 대체재와 자체개발 메탄올대체재와의 비교실험(무기성질소 제거율)에서 그 해답을 찾고자 한다.

현재 S하수처리시설에서 사용 중인 상용 메탄올대체제 3종(BSRC, RCS5, RCS10)과 침출수 원수에 메탄올 주입량을 조정한 3종(메탄올 주입량 10 %, 25 %, 50 %)을 비교 실험하였다. 그리고 침출수 원수의 단순폭기에 의한 무기성질소 제거율을 알아보기 위하여 3가지 종류별(no aeration, DO 〉 0.5 ㎎/L., DO 〈 2.0 ㎎/L)로 운전하여 무기성질소 제거율을 알아보았다. 아래 그림과 같이 무기성 질소 제거율면에서 큰 차이를 보이지 않아 추후 메탄올대체재로 사용가능함을 보여주었다. 그림에서와 같이 현재 사용 중인 상용 메탄올대체재(3종)의 무기성질소 제거율은 BSRC 51.1 %, RCS5 33.4 %, RCS10 50.9 %로 평균 45 %의 제거율을 나타내었다. 반면 자체개발 메탄올대체재(3종)의 무기성질소 제거율은 B10 45.3 %, B25 58.2 %, B50 62.3 %로 평균 55 %의 제거율을 나타내었다. 물론 여기에는 사용하는 대체재의 사용단가 등을 고려하지 않고 순수하게 메탄올량만으로 제거율을 알아보았다. 그러나 자체개발 메탄올대체재는 침출원수에 메탄올을 첨가하여 생물반응조의 미생물이 순응하기에 편하며 상용되는 메탄올대체재보다 아질산성 질소(NO_2^--N) 제거율이 뛰어난 것으로 조사되었다. 이는 생물반응조에 존재하는 암모니아나 암모늄이온들이 DO가 감소하는 반응조에서 빠르게 탈질산화가 일어나는 것으로 판단된다.

Fig. 11은 상용 메탄올대체재 3종(BSRC, RCS5, RCS10)과 자체개발 메탄올대체재(B10, B25, B50)의 무기성 질소제거율과 질소화합물의 변화추이를 나타낸 것으로 상용 메탄올대체재 중 BSRC와 RCS10의 무기성 질소제거율이 약 50 %로 비슷한 경향을 보였으나 질산화합물의 구성비를 보면 RCS10이 질산화 과정이 더 진행된 것을 알 수 있다. 그리고 자체개발 메탄올대체재 3종의 경우 메탄올 투입량을 10 %, 25 %, 50 % 조정하여 실험한 결과 메탄올 투입량에 비례하여 전체 무기성 질소 농도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 경제성을 고려할 때 B25의 제거율이 약 50 %이상이며 암모니아성 질소 농도

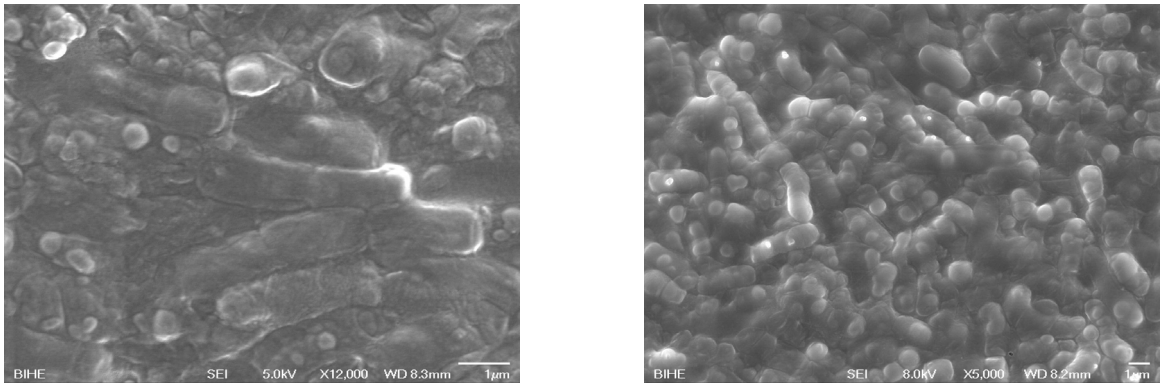

Fig. 9. Scanning electron microscopic photography of strain Bacillus sp.(×12,000, ×5,000) in Feed tank and Bioreactor #1.

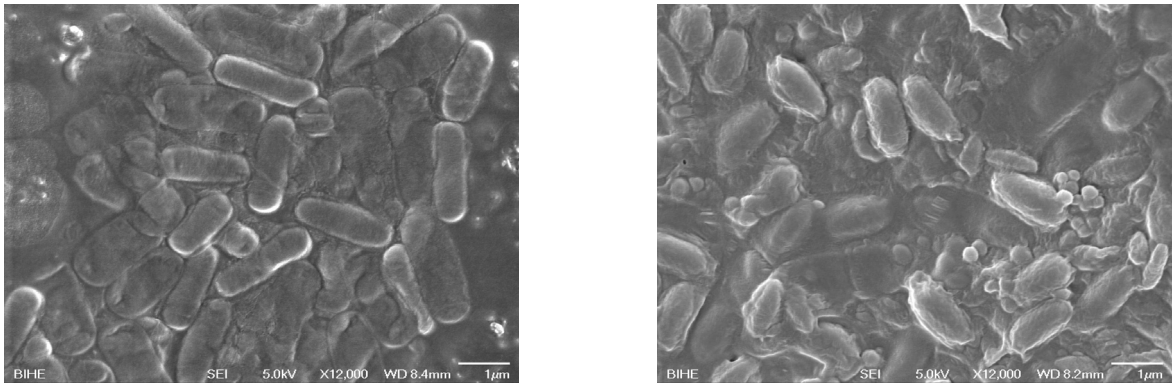

Fig. 10. Scanning electron microscopic photography of strain *Bacillus sp.*(×12,000) in Bioreactor #2, #3.

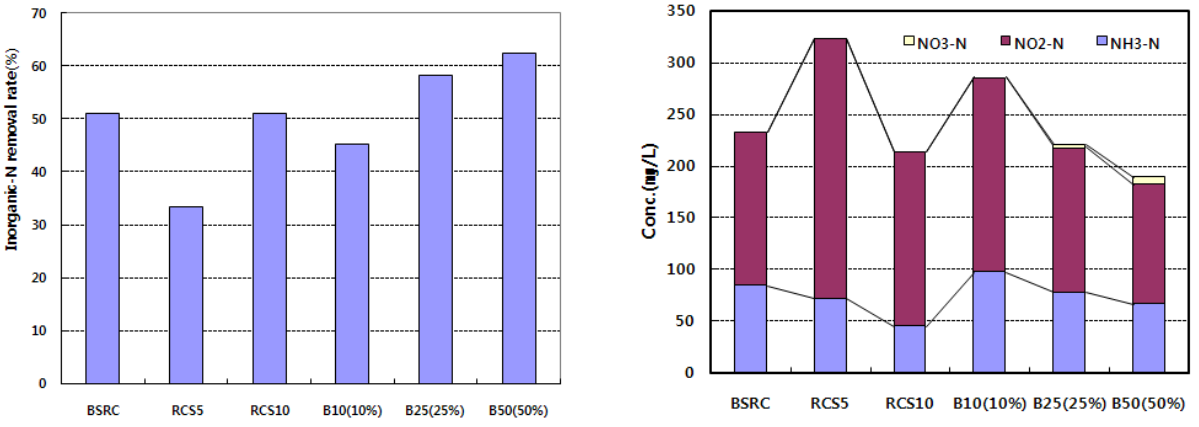

Fig. 11. Inorganic-N removal rate and nitrogen compound by each methanol substitute.

가 100 mg/L이하로서 질산화 미생물에 미치는 영향을 고려할 때 가장 적합한 것으로 판단된다. 또한 운전비용면에서도 자체개발 메탄올대체재 B25를 사용할 경우 현재의 메탄올 투입량(약 410,000원/ton)의 약 75 %를 절감할 것으로 판단되며 이를 비용으로 환산하면 ton당 약 30만원의 운전비용이 절감될 것으로 판단된다.

Table 5와 같이 현재 제1침출수 처리장은 하절기 강우에 대비하여 유량조정조 6조를 증설하여 하절기 강우에 대비하고 있다. 그런데 이 유량조정조가 하절기를 제외하고는 봄·가을·겨울에는 비어 있는 상태로 운전이 되고 있다.

따라서 침출수 원수가 바로 RABC조로 유입되기 전에 비어 있는 유량조정조를 이용하여 선(先)폭기를 할 경우 (단, DO를 2.0 mg/L 이상 유지) 약 30 %이상의 암모니아성 질소 제거효과가 있는 것으로 조사되었다. 따라서 RABC조에 원수를 유입하기 전 유량조정조 일부를 2부분으로 나누어서 운전할 경우 RABC조의 유입 부하량을 낮출 뿐만 아니라 미생물의 활성도도 증가시킬 것으로 판단된다.(단 여기에는 pH와 온도조건이 맞아야한다는 가정이 있어야 가능)

메탄올대체재에 대한 검토

5월 중순부터 메탄올 투입 중지된 이후 각 반응조의 C/N비 및 pH, DO 등 *Bacillus sp.*가 활동할 수 있는 적정 조건이 맞질 않아 생물반응조의 처리효율 저하로 침출

Table 5. Situation of the leachate treatment facilities in Busan Resource Recycling Park

Facilities names	Item	Form and size	Materials	Etc
Settling site	Form	Rectangle, closed type	R·C	Gravity remove of settling material
	Size	10.5W × 4.0L × 0.3H × 4set		
Flow control reservior(existing)	Form	Rectangle, closed type	R·C	Mixing and control of leachate
	Size	11.3W × 20.0L × 7.7H × 12set		
Flow control reservior(additional)	Form	Rectangle, closed type	R·C	
	Size	16.2W × 20.0L × 7.7H × 6set		
RABC	Form	Reticulated round organism facility	R·C	Organic matter and nitrogen removal facility
	Size	Ø200 × 50t		
Bioreactor	Form	Rectangle, closed type	R·C	Denitrification and organic matter removal.
	Size	13.5W × 42.0L × 5.3H × 1set 14.0W × 42.0L × 5.0H × 2set		

수내의 무기성 질소가 급격히 상승하는 결과를 나타내었다(무기성 질소(3번조 기준) : 195.9 → 524.7 ㎎/L로 4월과 비교하여 약 300 ㎎/L 증가). Table 6은 2~5월 사이의 무기성 질소 변화를 나타내었다.

따라서 현재 처리장 운전방법의 수정이 불가피하여 상용되는 메탄올대체재(3종)와 침출원수를 이용한 자체개발 메탄올대체재와 비교한 결과, 무기성질소 제거율(%)에서 큰 차이를 나타내지 않아 향후 침출원수를 이용한 메탄올 투입량 감소 및 가용시설 활용 등으로 처리효율이 개선될 것으로 판단된다.

▷ **운전조건 제시 : 유량조정조를 사용 하지 않는 경우**

- ○ Bioreactor #1 : 메탄올 주입이 중지된 이후 pH, C/N비 등 하락으로 반응조의 조건이 악화되었음. 따라서 반송량 25% 감소, DO 2.0 ㎎/L 이상 유지(탈기효과), 체류시간 증가, 원수 투입 등으로 적정 조건을 맞추어야 한다.
- ○ Bioreactor #2 : 현재 전체 반응조의 과폭으로 pH가 하락하여 암모니아성 질소는 제거가 가능하나 아질산성 질소의 제거가 불가능하므로 이에 대한 운전조건 변경이 불가피 할 것으로 보인다.(아질산성 질소 제거를 위해 DO를 0.5 ㎎/L 이하 유지, pH 8.0 이상 유지)
- ○ Bioreactor #3 : 후질산화조로 DO를 0.5 ㎎/L 이하로 유지시켜 무기성 질소 및 유기물질을 제거시킨다.

▷ **메탄올대체재에 대한 검토**

현재 강변하수처리시설에서 사용 중인 상용 메탄올대체재 3종(BSRC, RCS5, RCS10)과 침출원수에 메탄올 주입량을 조정한 자제개발 메탄올대체재 3종(메탄올주입량 10 %, 25 %, 50 %)을 비교 실험하였다. 그리고 침출원수의 단순폭기에 의한 무기성 질소제거율(%)을 알아보기 위하여 3가지 종류별(no-aeration, 0.5 ㎎/L 이하, 2.0 ㎎/L 이상)로 운전하여 무기성 질소제거율(%)을 알아보았다.

Table 6. Variation of inorganic-N concentration in bioreactor #3

Item	Monthly			
	February	March	April	May
Inorganic-N(㎎/L)	**442.4**	**427.2**	**195.9**	**524.7**
Etc	Before inputting the methanol	Before inputting the methanol	After inputting the methanol	Stop to input the methanol

Table 7. Removal rate of inorganic-N by each methanol substitute

Substutes for methanol	Removal of inorganic-N(%)	Etc
BSRC(10 %)	51.1	Methanol substutes in K sewage treatment plant
RCS5(10 %)	33.4	
RCS10(10 %)	50.9	
Leachate+MeOH(10 %)	45.3	Methanol substutes which were developed in this study by using leachate
Leachate+MeOH(25 %)	58.2	
Leachate+MeOH(50 %)	62.3	
Leachate(DO 〈 0.5 ㎎/L)	19.7	Simplex aeration in 1 step
Leachate(DO 〉 2.0 ㎎/L)	38.1	
Leachate(No aeration)	15.2	

※ operating dates : 4 days, by using batch method, operating temperature was above 25℃
Leachate(침출원수) + CH_3OH(32.04g, 99.9%, 총량에 각각 10%, 25%, 50% 첨가)

Table 7과 같이 비교 실험 결과 자체개발 중인 메탄올대체재의 효율이 강변하수처리장에서 사용 중인 것과 비교하여 거의 차이가 없어 차후 운전관리 비용절감에 일조할 것으로 판단된다. 또한 현재 제1처리장 생물반응조의 계절별 C/N비 변화가 심하고 이에 따른 운전조건 변화에 빠르게 대응하기 위하여 상용 메탄올대체재보다는 침출원수를 이용한 메탄올대체재가 적합할 것으로 판단된다.

▷ 유량조정조 및 RABC조의 활용방안

현재 하절기 강우에 대비하기 위하여 11.3W × 20.0L × 7.7H × 12조와 16.2W × 20.0L × 7.7H × 6조 설계 처리용량인 2,000 ㎥/일 기준으로 약 16일을 저장할 수 있는 용량이 갖추어져 있다. 그런데 이 유량조정조는 하절기를 제외하고는 비어 있는 상태로 운전되고 있다. 따라서 이 유량조정조 중 일부를 이용하여 침출원수가 RABC조로 유입되기 전 단순폭기 처리조로 활용할 경우 탈기효과(암모니아성 질소 제거율 : 약 30 %) 및 RABC조의 주 미생물(*Bacillus sp.*)에 미치는 악 영향을 어느 정도 저감시킬 수 있으며 유기물질 또한 제거 될 것으로 판단된다. 또한 RABC조의 개보수로 생물반응조 #1번에 투입되는 침출원수의 부하를 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구사업은 환경자원공원사업소의 요청으로 수행되었으며 보건환경연구원, 서희건설, 블루워터가 공동참여하여 처리장별 문제점을 조사하였고, 운전조건에 제시된 제안은 우리원의 의견임을 밝힙니다.

결 론

생곡에 위치한 침출수처리장의 각 반응조별 운전조건과 상용 중인 메탄올대체재와의 비교 실험 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침출수처리장의 갱년변화를 보면 유입수 중 BOD_5와 NH_3^+-N 변화가 가장 크다. 그리고 분배조의 유입농도 변화가 생물반응조의 부하량을 결정하므로 반응조 유입 전에 C/N비를 맞추어야 할 것으로 판단된다
2. 따라서 접촉미생물 산화조(RABC조)에 유입되기 전에 암모니성 질소를 줄여야 생물반응조에서 질산화 반응이 쉽게 일어날 것으로 판단되며 이때의 조건은 C/N비가 3~4사이로 운전하는 것이 가장 효율적인 방법인 것으로 조사되었다.
3. 또한 생물반응조의 DO와 온도는 각 반응조별로 조금씩 다르나 #1번 반응조는 DO 〈 0.5 ㎎/L, #2번 반응조 DO 〉 2.0 ㎎/L, #3번 반응조 DO 〈 0.5 ㎎/L이하로 운전하면 질산화 및 탈질산화 반응이 일어나 무기성 질소의 농도가 낮아지는 것으로 조사되었으며, 이때의 반응조 온도는 최소한 25 ℃이상이 되어야 최대 효율을 나타내는 것으로 조사되었다.
4. 각 반응조의 pH는 DO를 감소시키면 자동적으로 pH가 알카리성으로 되어 질산화 및 탈질산화에 필요한 조건을 만족시키는 것으로 조사되어 별도의 pH조정용 약품을 투입할 필요가 없는 것으로 조사되었다.
5. 현재의 운전방식에서 기존에 설치된 유량조정조를 이용한 가용시설 활용방안의 방법으로 RABC조에 투입되기 전 비어 있는 유량조정조 일부를 이용한 선(先)폭기를 할 경우 암모니아성질소를 약 38% 저감되는 것으로 조사되었으며, 이때 유량조정조를 2단계로 나누어 이용하는 것이 보다 효율적일 것으로 판단된다.
6. 메탄올대체재를 이용한 무기성질소 제거율 비교실험에서 S하수처리시설에서 사용 중인 메탄올대체재 3종(BCRS, RCS5, RCS10)과 침출원수를 이용한 자체개발 메탄올대체재 3종(B10, B25, B50)과 비교 시 무기성질소 제거율에서 유사한 것으로 조사되어 추후 침출원수를 이용한 자체개발 메탄올대체재의 사용이 가능할 것으로 판단된다.
7. 운전비용면에서도 자체개발 메탄올대체재(Leachate +MeOH(25%))를 사용할 경우 현재의 메탄올 투입량(410,000 원/ton)의 약 75%를 절감할 것으로 판단되며 비용으로 환산할 경우 약 30만원/ton이 절약될 것으로 판단된다.
8. 그러나 장기적으로 볼때 계절별 부하변동이 심한 침출수처리장에서 총질소 제거를 위해 투입한 메탄올대체재로 인해 방류수의 COD가 상승하는 경우가 있어 점진적으로 메탄올 투입량을 줄여 나가는 방법으로 개선할 필요가 있다.

참고문헌

1. Bitton, G., Wastewater Microbiology, *Wiley-Liss*, Inc., pp.147~150(1994).

2. Gaudy, A. F. and Gaudy, E. T., Microbiology for environmental scientists and engineers, McGraw-Hill Inc., New York, U.S.A.(1980).
3. Focht, D. D. and Chang, A. C., Nitrification and denitrification processes related to waste water treatment, Advances in Applied Microbiology, 19, pp.153~186(1975).
4. Painter, H. A., A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms, *Water Research*, 4, pp.393~450(1970).
5. U.S. Environmental Protection Agency : Process Design Manual for Nitrogen Control, Office of Technology Tranfer, Washington,D.C.,(1975).
5. Development of Utilizing Technology of Advanced Sewage/Wastewater Treatment for Improvement of Nitrification Efficiency, pp.85~86(2006).
6. Halling, S. B. and Jorgensen, S. E., The removal of nitrogen compounds from wastewater, Elsevier Science Publishers, pp.245~252(1993).
7. Nitrification and denitrification facilities Wastewater Treatment, U.S. EPA(1973).
8. Stenstrom, M. K. and Song, S. S., Effect of oxygen transport limitation on nitrification in the activated sludge process, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 63, pp.208~219(1991).
9. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. and Srinath, E. G., Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 48(5), pp.835~851(1976).
10. Antoniou, P., Hamilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, B., Lyberatos, G. and Svoronos, S. A., Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria, *Water Research*, 24(1), pp.97~101(1990).
11. Belser, L. W., Bicarbonate uptake by nitrifiers : Effects of growth rate, pH, substrate concentration and metabolic inhibitors, *Applied Environmental Microbiology*, 48(6), pp.1100~1104(1984).
12. Painter, H. A. and Loveless, J. E., Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the actinated sludge process, Water Research, 7, p.237(1983).
13. Hall, E. R., Some studied on nitrification in activated sludge process, J. Water Pollution Control Federation, 73, pp.538~547(1974).
14. Wild, H. E., Sawyer, C. N. and McMahon, T. D., Factors affecting nitrication kinetics, Journal of Water Pollution Control Federation, 43(9), pp.1845~1854(1971).
15. Development of Utilizing Technology of Advance Sewage/Wastewater Treatment for Improvement of Nitrification Efficiency, 2(2), pp.113~114(2006).