

## 내부탄소원을 이용한 돈사폐수의 탈질화

임재명\* · 한동준\*\* · 우영국\*\*\*

### Denitrification of Piggery Wastewater by Internal Carbon Source

Jay-Myoung Rim\* · Dong-Joon Han\*\* · Young-Gug Woo\*\*\*

---

#### ABSTRACT

This research aims to investigate the effects of an internal carbon source in the denitrification of piggery wastewater. In this study, the raw wastewater and the effluent from each of anoxic basin and anaerobic basin were used as the internal carbon sources. The experiments were carried out in batch system and the results are as follows ; i) Denitrification rates were the highest in the raw wastewater and the lowest in the anaerobic effluent. ii) The piggery wastewater contained about 60 percent of the readily biodegradable organic(RDCOD), which led to a conclusion that the raw wastewater could be used as the internal carbon source for the denitrification. For the efficient denitrification, pre-denitrification process was found profitable. iii) In denitrification, alkalinity production rates were in the range of 3.4 to 3.6mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N. iv) The denitrification of piggery wastewater came out to be possible, and the rate of organic carbon consumption decreased about 10 percent.

---

#### 1. 서론

최근 국내에는 1996년 부터 수질 규제기준이 강화되면서 생물학적 폐수처리에 의한 영양염류제거의 관심이 매우 고조되어 있는 실정이다.

특히 돈사폐수와 같이 고농도의 유기물과 질소를 함유하고 있는 폐수는 생물학적 처리방법에 의한 다양한 공정들이 적용되고 있다. 폐수내에 함유되어 있는 질소는 호기성조건에서 질산화공정(nitrification)을 유도하고 무산소조건(anoxic)에서 탈질화공정

---

\* 강원대학교 교수

\*\* 강원대학교 시간강사, 공학박사

\*\*\* 강원대학교 대학원, 박사과정

(denitrification)을 수행하므로써 질소를 제거할 수 있다. 일반적으로 질산화 공정이 유도되기 위해서는 유기물이 어느정도 제한되는 것이 유리한 반면, 탈질화공정에서는 탈질미생물의 전자공여체(electron donor)로 작용할 수 있는 유기탄소원이 필요하게 된다. 따라서 암모늄 이온( $\text{NH}_4^+$ )을 질산화와 더불어 탈질화공정을 거쳐 질소 가스( $\text{N}_2$ )로 환원시키는 생물학적 질소제거에서는 유기탄소원의 부족으로 효과적인 탈질화공정이 이루어지지 않는 경우가 있다. 이러한 문제의 해결은 외부에서 methanol, acetate 등과 같은 유기탄소원을 공급하는 방법이 이용되거나, 탈질반응조를 질산화반응조 앞에 배치하여 유입 원폐수의 탄소원을 이용하는 전탈질공정(pre-denitrification)을 수행하기도 한다. 또한 외부탄소원 없이 후탈질공정(post-denitrification)에서 미처리된 유기물과 미생물의 내생단계를 이용하는 방법이 있다.

따라서 본 연구에서는 고농도의 질소를 함유한 돈사폐수의 탈질화를 위하여 외부탄소원이 이용될 경우 경제적 부담이 클 것으로 판단되어, 유입 원폐수 및 미처리 탄소원을 내부탄소원으로 이용하기 위한 기초자료를 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 실험 재료

탈질화실험을 위한 초기 미생물 식종(seeding)은 돈사폐수처리를 수행하고 있는 SBR(sequencing batch reactor)공정의 활성슬러지를 일정량씩 채취하여 혼합하였으며, 미생물의 활성도와 순응을 위하여 nitrate (as  $\text{NaNO}_3$ )와 돈사폐수를 함께 혼합주입하여 배양하였다. 초기 순응기간은 약 15일간 하였으며, 충분한 탈질화 반응이 확인된 후 각 실험을 수행하였다. 단계별

실험이 종료된 후 다음 단계의 실험을 위하여 약 10일 이상의 적응기간을 두었다.

Figure 1. 은 탈질특성을 고찰하기 위한 준혐기성 회분식 반응조로서 내경 15cm, 높이 45cm의 아크릴 원형관으로 제작되었고 총용량은 7.95 L이다. 상부 여유용량을 제외한 유효용량은 6.0L로서 상부는 공기를 차단하기 위하여 밀폐하였고 완전혼합을 위하여 30 rpm의 저속모터 및 혼합패들을 설치하였다. 준혐기성 미생물은 부유성장 조건에서 성장하였으며, 반응조내의 DO는 0.1 mg/L이하를 유지하였다.

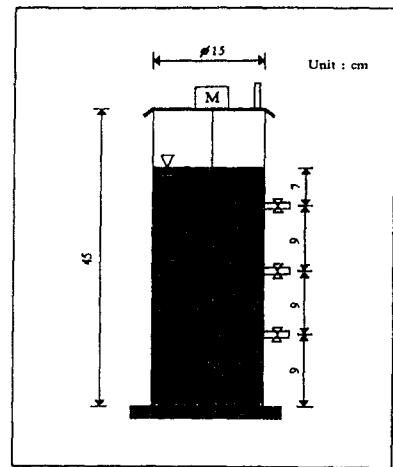


Figure 1. Schematic diagram of reactor for denitrification.

### 2.2 실험 방법

내부탄소원에 따른 탈질율결정을 위하여 이용된 탄소원은 원폐수(raw)인 돈사폐수, 준혐기성유출수(Ax. eff.), 그리고 혐기성유출수(An. eff.)가 이용되었으며, 이들 내부탄소원들은 돈사폐수 처리가 이루어지는 anoxic/oxic과 anaerobic/anoxic/oxic 시스템에서 채취되었고, 최종유출수의 반송 여부에 따라 반송유출수(recycle)와 무반송 유출수(non-recycle)로 다시 구분하였다. 가능한 초기 유기탄소원의 농도와 질산염의 농도를 동일하게 조정하였고, 탄소원의 농

도를 동일조건으로 유지하고자 0.45 $\mu$ m의 GF/C(Whatman)여과지로 여과하여 사용하였다. 원폐수를 탄소원으로 사용하는 경우는 고농도의 돈사폐수를 희석하여 다른 탄소원과 동일농도를 유지해 주었고, 초기 NO<sub>3</sub>-N의 농도도 질산화된 유출수와 NaNO<sub>3</sub>가 첨가된 인공시료를 혼합하여 각 반응조마다 동일하게 유지하여 실험을 하였다. 각 회분식 실험의 초기 운전조건은 다음 Table 1에 나타내었다.

또한 질산화저해로 인하여 생성되는 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N의 탈질을 고찰하기 위하여 denitrification (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>)과 denitrification (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>)을 서로 비교하는 실험을 하였다. 반응조내의 MLSS는 2,100 mg/L, MLVSS는 1,600 mg/L로 유지되었고, 유기탄소원은 원폐수, 준혐기성 유출수, 혐기성 유출수를 혼합하여 초기농도를 500 mg/L로 하였다. NO<sub>2</sub>-N과 NO<sub>3</sub>-N의 초기농도는 각각 73 mg/L로서 NaNO<sub>2</sub>

와 NaNO<sub>3</sub>를 사용한 인공시료를 적용하였다.

### 2.3 분석

시료의 이화학적 분석은 모두 Standard Methods<sup>(17)</sup>에 의하여 시료채취 후 바로 수행함을 원칙으로 하였으나, 실험조건에 따라 다소 차이가 있었다. 용존성(soluble)성분의 분석은 시료를 0.45 $\mu$ m GF/C(Whatman)여과지로 여과한 후 측정하였고, ion chromatography(Dionex 2000, Column Ionpac AS4A, Guard Ionpac AG4A, 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7mM NaHCO<sub>3</sub> Eluent, 25mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Reagent)에 의하여 측정되는 항목은 시간에 따른 성상의 변화를 방지하기 위하여 시료채취 즉시 분석함을 원칙으로 하였으며, 보관이 필요한 경우는 여과 후 시료의 pH를 2이하로 유지하였다.

Table 1. Operation conditions of batch experiment for denitrification.

Item	Stage	Internal Carbon Source		
		Raw wastewater (Raw)	Anoxic (Ax. Eff)	Anaerobic (An. Eff)
Temp. (°C)	Non-Recycle	23.5	23.2	23.8
	Recycle	24.1	23.9	24.3
pH	Non-Recycle	8.2	8.28	8.36
	Recycle	8.23	8.3	8.34
DO (mg/L)	Non-Recycle	≤0.1	≤0.1	≤0.1
	Recycle	≤0.1	≤0.1	≤0.1
MLVSS (mg/L)	Non-Recycle	2920	3190	3240
	Recycle	2220	3000	2990
COD-VLR (kg/m <sup>3</sup> /d)	Non-Recycle	0.011	0.0109	0.0108
	Recycle	0.0723	0.074	0.0735
N-VLR (kg/m <sup>3</sup> /d)	Non-Recycle	0.044	0.0436	0.0442
	Recycle	0.02	0.02	0.02

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 탈질화속도 결정

내부탄소원의 탈질화 속도 결정은 원폐수, 준혐기성 유출수, 그리고 혐기성 유출수를 유기탄소원으로 사용한 실험과 anoxic/oxic과 anaerobic/anoxic/oxic 연속반응조 시스템에서 유출수 반응이 이루어진 준혐기성 유출수와 혐기성 유출수를 탄소원으로 사용한 실험으로 구분하였다.

Figure 2. 는 무반송 유출수를 내부탄소원으로 이용한 실험결과로서, 탈질화 속도는 원폐수, 준혐기성 유출수 그리고 혐기성 유출수의 순으로 나타났다. 일반적으로 탈질화 공정에 유리한 탄소원은 저분자물질인 유기산(VFA)등을 함유한 생물학적 분해가 쉬운 유기물(readily biodegradable COD ; RDCOD)이 가장 유리한 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서 이용된 혐기성 및 준혐기성 유출수는 UASB와 생물막공정의 유출수로 유기물 제거효율이 70% 이상으로 높아 RDCOD의 생성보다, 제거가 대부분 이루어져 오히려 분해속도가 느린 유기물(slowly biodegradable COD ; SDCOD)의 함량이 높은 것으로 판단된다. 또한 원폐수로 이용된 돈사폐수는 유기물의 특성에 있어 RDCOD가 약 60% 내외로 비교적 높은 함량을 보이고 있다<sup>(1)</sup>. 따라서 탈질화 공정을 수행하는데 있어 다른 처리수보다 유리함을 보인 것으로 판단된다. 탈질화 진행중의 질산염의 감소는 Barnard<sup>(2)</sup>가 제시한 3 단계의 형태를 보여주고 있으며, 각 단계별 탈질화속도는 많은 차이가 있는 것으로 나타났다. 탈질화 공정에 있어서 탈질화율은 미생물량과 시간에 따른 총질산염의 감소량으로 표현될 수 있는데, 원폐수를 이용한 탈질화 실험에서는 RDCOD단계에서의 탈질화율은 9.31 mgN/gMv · hr이고, SDCOD단계에서는 1.53mgN/gMv · hr, 그리고 endogenous단

계에서는 0.17mgN/gMv · hr으로 각각 나타났다. 무반송 준혐기성 유출수는 RDCOD단계에서의 탈질화율은 7.05mgN/gMv · hr이고, SDCOD단계에서 1.9mgN/gMv · hr 그리고 endogenous단계에서는 0.31 mgN/gMv · hr의 탈질화율을 각각 나타내었다. 그리고 무반송 혐기성 유출수의 탈질화율은 RDCOD단계에서 6.62mg N/gMv · hr, SDCOD단계에서 1.8mgN/gMv · hr, 그리고 endogenous단계에서는 0.313mgN/gMv · hr으로 각각 나타났다.

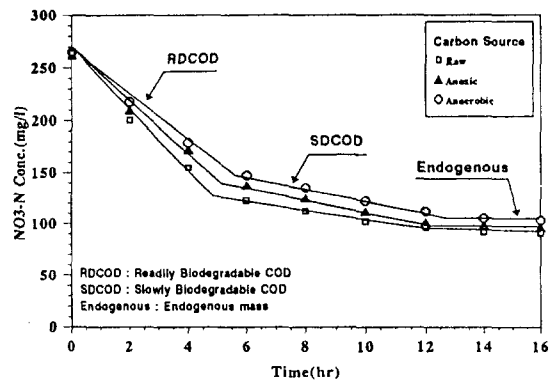


Figure 2. Variations of nitrate concentration with batch time(non-recycle).

반송을 포함한 공정의 유출수에 대한 탈질화 실험결과는 Figure 3 에 제시하였다. 탈질화 속도는 무반송시스템의 탄소원과 같은 경향으로 원폐수가 가장 빠른 탈질화율을 보였으며, 준혐기성 유출수와 혐기성 유출수의 순으로 나타났다. 탈질화율에 있어서 원폐수는 RDCOD단계에서 9.27mgN/gMv · hr, SDCOD단계에서 1.56mgN/gMv · hr으로 각각 나타났다. 준혐기성 유출수는 RDCOD단계에서 5.37mgN/gMv · hr이고, SDCOD단계에서 1.05mgN/gMv · hr으로 무반송 준혐기성 보다 탈질화율이 비교적 낮은 것을 알 수 있다. 혐기성 유출수는 RDCOD단계에서 4.54mgN/gMv · hr,

SDCOD단계에서 1.17mgN/gMv·hr로 각각 나타났다. Endogenous mass에 의한 탈질화 경향은 유입 nitrate의 농도가 낮아 나타나지 않았다. 따라서 무반송 시스템에서의 유출수를 유기 탄소원으로 이용된 결과와 반송시스템의 유출수를 비교하여 볼 때 전체적으로 탈질화 속도가 낮음을 알 수 있었다. 그러나 원폐수의 탈질화속도는 높아 탈질반응조의 배열에 있어 전탈질(pre-denitrification)공정이 유리함을 알 수 있다. 최근 분뇨를 이용한 탈질화 실험에서 탈질화율은 RDCOD단계에서 10.05mgN/gMv·hr, SDCOD단계에서 1.33mgN/gMv·hr 그리고 endogenous단계에서 0.12mgN/gMv·hr인 것으로 보고된 바 있다<sup>(3)</sup>. Henze등<sup>(4)</sup>은 RDCOD의 탈질속도를 10 ~ 20mgNO<sub>3</sub>-N/gMv·hr의 범위로 보고한 바 있으며, Ekama와 Marais<sup>(5)</sup>는 endogenous mass에 의한 탈질속도는 2.9mgNO<sub>3</sub>-N/gMv·hr로 제시하였다. 또한, Carucci등<sup>(6)</sup>은 RDCOD에 의한 탈질화속도 10.4mgNO<sub>3</sub>-N/gMv·hr와 endogenous carbon에 의한 탈질화속도 2.9mgNO<sub>3</sub>-N/gMv·hr를 보고한 바 있다. 또한 Nyberg등<sup>(7)</sup>은 full-scale처리시설에서 외부탄소원을 이용한 탈질율을 제시하였는데, acetate는 2.0 ~ 2.3mgN/gVSS·hr, methanol은 0.9 ~ 2.6mgN/gVSS·hr, 그리고 endogeneous는 0.4 ~ 0.6mgN/gVSS·hr로 보고 하였다. 본 연구의 결과와 비교할 때 RDCOD에 대한 결과치는 문헌자료들과 유사한 것으로 나타났으나, SDCOD와 endogenous mass는 다소 차이가 있는데, 이는 문헌자료의 endogenous mass에 대한 결과는 SDCOD의 탈질율을 포함하고 있는 것에 기인 된다.

Figure 4는 탈질화 시간에 따른 무반송 유출수의 SCOD제거 형태를 나타낸 것으로 질산염의 탈질화와 유사한 경향을 나타내었다. 탈질을 위한 외부 유기탄소원인 methanol을 사용할 경우 1mgNO<sub>3</sub>-N이 탈

질화 하는데 8.5 ~ 3.5mgCOD가 필요한 것으로 알려져 있다<sup>(8, 9, 10)</sup> Barnes<sup>(9)</sup>는 95%이상의 탈질율을 얻기 위한 적정 M/N (mg methanol/mg initial nitrogen)비가 3.0임을 추천하였고, Nyberg등<sup>(7)</sup>은 full-scale하수처리시설에서 methanol과 hydrolyzed starch, sodium acetate, 그리고 sodium formate을 이용한 탈질화에서 4 ~ 6gCOD/gNO<sub>3</sub>-N의 범위로 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 원폐수의 경우 2.5mgSCOD/mgNO<sub>3</sub>-N, 준혐기성 유출수는 2.48mgSCOD/mgNO<sub>3</sub>-N 그리고 혐기성 유출수는 2.39mgSCOD/mgNO<sub>3</sub>-N으로 비교적 낮음을 알 수 있다.

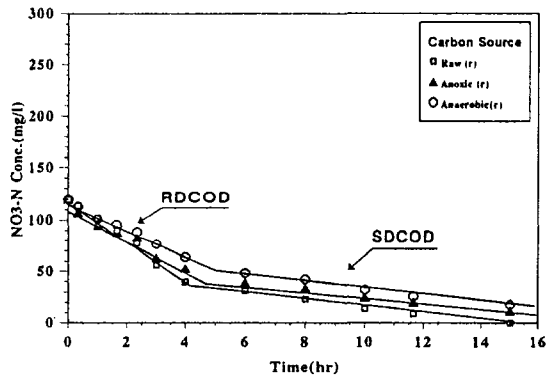


Figure 3. Variations of nitrate concentration with batch time(recycled).

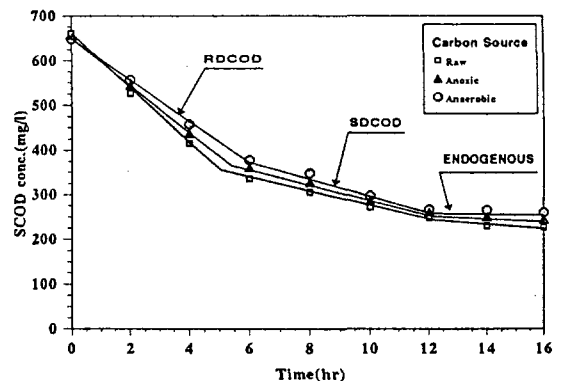


Figure 4. Variations of SCOD concentration with batch time(non-recycled).

Figure 5에 제시된 반응유출수에서는 원폐수가 2.27mgSCOD/mgNO<sub>3</sub>-N, 준혐기성 유출수는 2.74mgSCOD/mgNO<sub>3</sub>-N, 혐기성 유출수는 2.73mgSCOD/mgNO<sub>3</sub>-N로 나타났다.

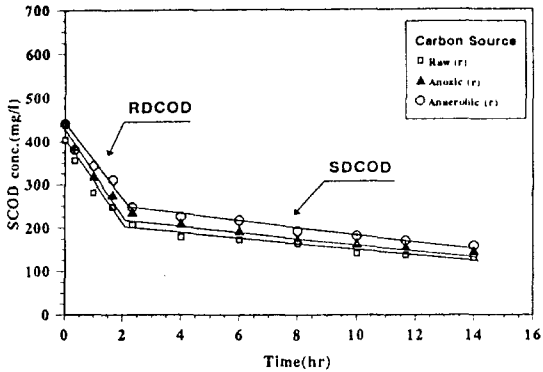


Figure 5. Variations of SCOD concentration with batch time(recycled).

Figure 6은 탈질화가 진행됨에 따른 alkalinity 생성량을 나타낸 것으로 질산염 제거당 생성된 alkalinity(as CaCO<sub>3</sub>)로 표현하면 무반송 원폐수는 3.56mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N, 준혐기성 유출수는 3.51mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N, 혐기성 유출수는 3.46mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N으로 생성됨을 알 수 있다.

Figure 7은 반응을 고려한 탄소원을 이용할때 alkalinity 생성량을 나타낸 것으로 원폐수는 3.52mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N, 준혐기성 유출수는 3.54mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N, 혐기성 유출수는 3.59mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N으로 나타났다. 탈질화 반응식에 의한 이론적 alkalinity 생성량은 2.3 ~ 3.0mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N으로 산정되며<sup>(11)</sup>, Eckenfelder<sup>(10)</sup>는 1mgNO<sub>3</sub>-N 탈질당 3.57mg alkalinity가 생성되는 것으로 보고하였다. 본 실험결과에서 나타난 3.46 ~ 3.59mgCaCO<sub>3</sub>/mgNO<sub>3</sub>-N은 Eckenfelder<sup>(10)</sup>의 주장과 매우 일치함을 알 수 있다.

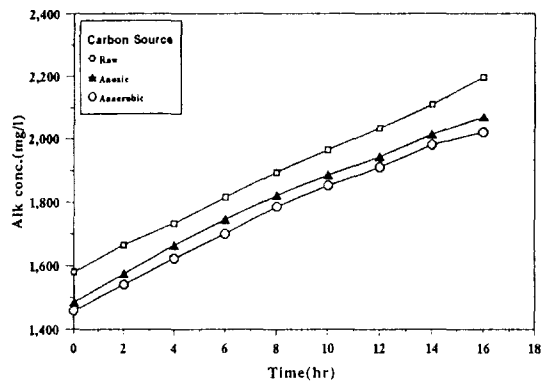


Figure 6. Variations of alkalinity production with batch time(non-recycled).

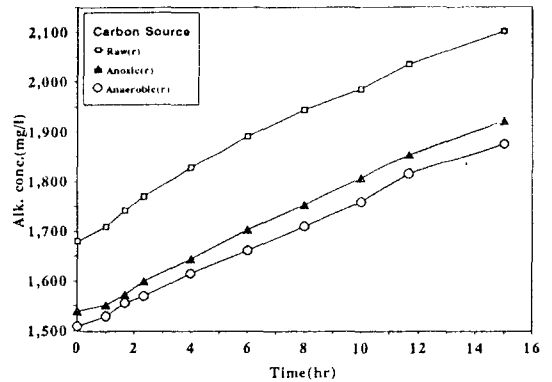


Figure 7. Variations of alkalinity production with batch time(recycled).

Figure 8은 반응이 고려된 유출수의 SCOD와 탈질화된 NO<sub>3</sub>-N의 상관관계를 나타낸 것으로, 탄소원에 따라 차이가 있었으며 두개의 기울기를 나타내었다. 이는 반응으로 인한 유기물의 특성이 비교적 분해속도가 느린 유기물의 함량과 분해불가능한 유기물이 많아진 것에 기인된다. 특히 완만한 기울기를 나타낸 것은 탄소원내의 SDCOD에 의한 영향과 탄소원의 농도가 낮은 이유로 판단된다. 다음 Table 2는 탄소원에 따른 회분식 실험 결과를 제시한 것이다.

Table 2. Batch experimental results for denitrification by internal carbon source.

ITEMS		Non-recycled system			Recycled system		
		Raw	Ax.eff.	An.eff.	Raw	Ax.eff.	An.eff.
Denitrification (mgNO <sub>3</sub> -N/gMv · hr)	RDCOD	9.31	7.05	6.62	9.27	5.37	4.54
	Rate						
	SDCOD	1.53	1.91	1.84	1.56	1.05	1.17
	Endogenous	0.17	0.31	0.31	-	-	-
Organic Removal (mgSCOD/gMv · hr)	RDCOD	21.9	17.08	14.66	22.36	21.06	19.21
	Rate						
	SDCOD	5.05	5.36	5.91	2.41	2.12	2.31
	Endogenous	0.51	0.94	0.93	-	-	-
Carbon Consumption Rate (mgCOD/mgNO <sub>3</sub> -N)		2.50	2.48	2.39	2.27	2.74	2.73
Alkalinity Production Rate (mgCaCO <sub>3</sub> /mgNO <sub>3</sub> -N)		3.56	3.51	3.46	3.52	3.54	3.59

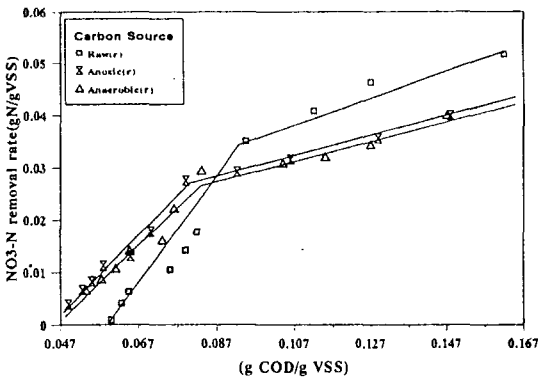


Figure 8. Relationship of SCOD and nitrate removal rate(recycled).

### 3.2 연속반응조 탄소원의 탈질화

두번째 회분식 실험은 연속반응조내의 탈질화 특성을 파악하기 위한 실험으로 돈사폐수를 처리하기 위하여 개발된 연속반응조와 유사한 탄소원의 농도를 적용하여 수행되었다. 따라서 탈질화공정에 사용된 유기 탄소원은 anoxic/oxic 과 anaerobic/anoxic/oxic시스템에서 최종 유출수 반응이 이루어진 유출수의 탄소원을 사용하여 실험을 하였다. 실제 연속반응조에서의 유기

탄소원은 반응조 운전조건에 따라 상이한 농도를 지니고 있으므로 탄소원의 특성은 많은 차이를 갖게된다. 따라서 2단계 회분식 실험에서는 운전중에 있는 각 반응조의 유출수가 탈질조에서의 내부탄소원으로 이용될 경우 탈질율과 탄소원의 소모량, 그리고 alkalinity생성량을 고찰하고자 하였다.

Figure 9는 반응시간에 따라 탈질화에 의한 질산염 제거를 나타낸 것으로 탈질화 유형은 RDCOD와 SDCOD에 의한 2개의 형태로 나타났다. 이는 비교적 질산염의 농도가 낮은 반면 탄소원의 농도가 높아 endogenous mass에 의한 탈질화가 일어나지 않은 것으로 판단된다. 각 탄소원에 따른 탈질화율은 원폐수의 경우 RDCOD 단계에서 9.7mgNO<sub>3</sub>-N/Mv · hr이고, SDCOD 단계에서는 1.6mgNO<sub>3</sub>-N/Mv · hr로 나타났다. 준혐기성 유출수를 사용한 경우는 RDCOD 단계에서 6.17mgNO<sub>3</sub>-N/Mv · hr, SDCOD 단계에서는 1.3mgN/gMv · hr으로 각각 나타났다. 그리고 혐기성 유출수인 경우는 RDCOD단계에서 5.3mgNO<sub>3</sub>-N/Mv · hr, SDCOD단계에서 1.32mgNO<sub>3</sub>-N/Mv · hr으로 나타났다. 비교적 1단계 실험결과와 비슷한 경향을 나타내었으나, 각 탄소원별

로 다소 큰 차이를 보이는 것도 있는데, 이는 탄소원의 초기농도에 따라 탈질화 속도에 큰 차이가 있는 것으로 판단된다. 특히 돈사폐수의 경우는 유입 SCOD의 약 20% 정도가 NBDCOD(non-biodegradable COD)로 알려져 있다<sup>(1)</sup>. 따라서 최종 질산화된 유출수의 탈질을 위하여 탈질조로 반송된 준혐기유출수는 상대적으로 NBDCOD성분이 많아 탈질에 관여하는 유기탄소원은 적어지게 된다. 또한 고율혐기성 공정에서의 유출수는 쉽게 분해될 수 있는 유기물이 제한될 수 있으며, 탈질속도에 영향을 줄 수 있다.

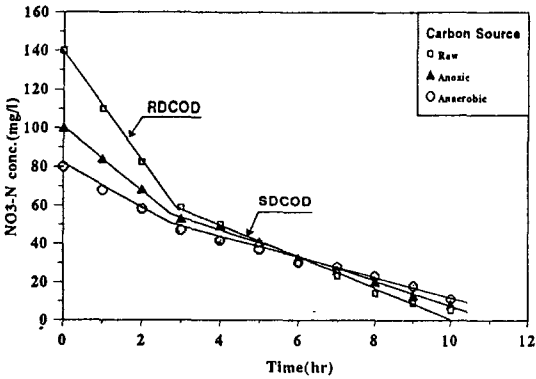


Figure 9. Variations of nitrate concentration with batch time(continuous).

Figure 10 은 반응시간에 따른 SCOD의 변화를 나타낸 것으로 비교적 완만한 감소 추세를 보이고 있어 SDCOD와 NBDCOD가 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. 따라서 SCOD 제거당 NO<sub>3</sub>-N의 탈질화 비율도 비교적 낮게 나타났다. 원폐수의 경우는 2.8mgNO<sub>3</sub>-N/mgSCOD, 준혐기성 유출수는 2.68mgNO<sub>3</sub>-N/mgSCOD, 그리고 혐기성 유출수의 경우는 2.74mgNO<sub>3</sub>-N/mgSCOD로 각각 나타났다.

Figure 11은 탈질화에 따른 alkalinity 생성량을 나타낸 것으로 1mgNO<sub>3</sub>-N당 생성되는 alkalinity는 원폐수인 경우 3.66

mgCaCO<sub>3</sub>, 준혐기성 유출수는 3.53 mgCaCO<sub>3</sub>, 그리고 혐기성 유출수는 3.57 mgCaCO<sub>3</sub>로 각각 나타났다.

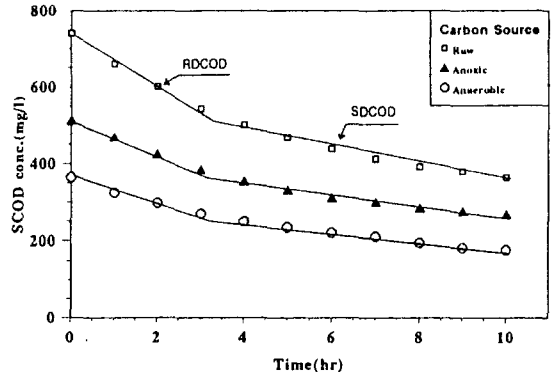


Figure 10. Variations of SCOD concentration with batch time(continuous).

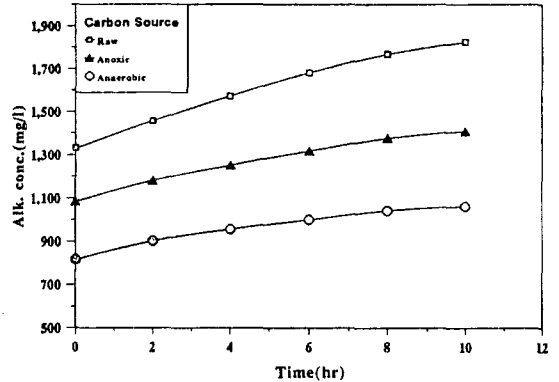


Figure 11. Variations of alkalinity production with batch time(continuous).

실험결과를 분석해 볼때, 탈질화율을 결정하는 것은 탈질화 미생물에 의해 쉽게 분해될 수 있는 탄소원(RDCOD)의 농도임을 알 수 있는데, 돈사폐수는 쉽게 분해될 수 있는 유기물(RDCOD)의 양이 약 60% 정도로 탈질화에 있어 충분한 내부탄소원의 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 돈사폐수의 탈질화공정은 전탈질(pre-denitrification)조에서 원폐수에 의하여 수행될 수 있음을 제시하고 있다. 그러



나 혐기성 및 준혐기성 유출수를 탄소원으로 사용한 경우는 각 반응조에서의 유기물 제거효율이 높은 고율혐기성 반응조(upflow sludge blanket reactor)와 준혐기성 반응조를 사용하였기 때문에 RDCOD제거가 대부분 이루어진 상태로서 분해속도가 느린 유기물(SDCOD)의 함량이 높아서 탈질화효율이 낮게 나타났다. 따라서 혐기성과 준혐기성 유출수를 탄소원으로 사용할 경우 기질제한으로 인한 영향을 고려하여 부하의 조절이 중요하다고 판단된다.

Table 3 은 연속반응조의 유출수를 이용한 탈질화 실험의 운전조건과 실험 결과를 나타내고 있다.

### 3.3 Denitrification과 Denitritation

축산폐수와 같이 고농도 암모니아성 질소를 함유한 폐수에서는 정상적인 질산화 과정이 아닌 아질산염의 축적 현상(nitrite build-up)이 나타나게 된다<sup>(12)</sup>.

이러한 질산화의 저해는 이온화 되지 않는 암모니아(free ammonia,  $\text{NH}_3$ , FA)와 이온화 되지 않은 질산염(free nitrous acid,  $\text{HNO}_2$ , FNA) 의 농도에 따라 *Nitrobacter*에 저해를 가져오는 것으로 알려져 있다<sup>(13)</sup>. 따라서 3단계 회분식 실험은 *Nitrobacter*에 의한 질산화 저해 조건에서 축적된  $\text{NO}_2\text{-N}$ 에 의한 탈질화 여부를 고찰하기 위하여 수행되었다.

Figure 12는 반응시간에 따른  $\text{NO}_2\text{-N}$ 과  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 탈질화를 나타낸 것으로, 아질산성질소 상태에서 탈질화가 유도되는 탈아질산화(denitritation)가 질산성 질소상태에서의 탈질화(denitrification)보다 탈질화율이 우세함을 알 수 있었다. 이는 Suthersan과 Ganczarczyk<sup>(14)</sup>, 그리고 Turk와 Mavinic<sup>(15)</sup>의 주장과 일치되었다. 탈질화 속도에 있어 denitrification은  $3.26 \text{ mgNO}_3\text{-N/Mv} \cdot \text{hr}$ 이고, denitritation은  $4.01 \text{ mgNO}_2\text{-N/Mv} \cdot \text{hr}$ 으로 denitritation이 약 1.23배 정도 빨리 진행됨을 알 수 있다.

Table 3. Batch experimental results for denitrification by continuous reactor effluent.

ITEMS	Effluent for Carbon Source			
	Raw	Ax. eff.	An. eff.	
MLVSS(mg/L)	4,000	3,700	3,000	
Denitrification Rate ( $\text{mgNO}_3\text{-N/gMv} \cdot \text{hr}$ )	RDCOD	9.70	6.17	5.30
	SDCOD	1.60	1.30	1.32
	Endogenous	-	-	-
Carbon Consumption Rate ( $\text{mgCOD/mgNO}_3\text{-N}$ )	2.80	2.68	2.74	
Akalinity Production Rate ( $\text{mgCaCO}_3/\text{mgNO}_3\text{-N}$ )	3.66	3.53	3.57	

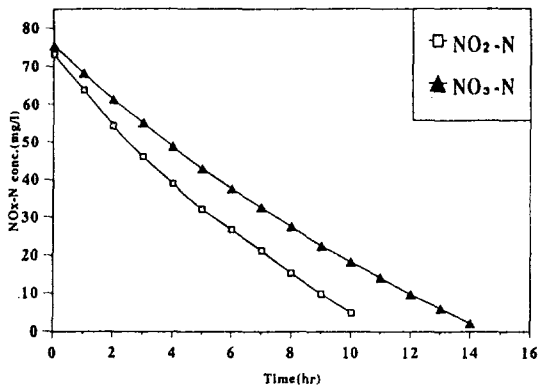


Figure 12. Denitrification and denitritation with batch time.

Figure 13은 탈질과정 중의 탄소 소모율로서 denitrification의 경우는 SCOD/NO<sub>3</sub>-N의 비가 3.13이고, denitritation의 경우는 SCOD/NO<sub>2</sub>-N은 2.84로 denitrification이 약 10% 정도의 유기탄소원 소비가 적음을 알 수 있다. 이는 앞서 연구된 자료<sup>(14, 15)</sup>에서의 40% 보다는 작게 나타났으며, 전분폐수를 이용한 혐기-호기공정 연구<sup>(16)</sup>에서는 2.08gCOD/gNO<sub>3</sub>-N과 1.56gCOD/gNO<sub>2</sub>-N를 나타내어 약 33%의 유기탄소원이 감소됨을 보고한 바 있다.

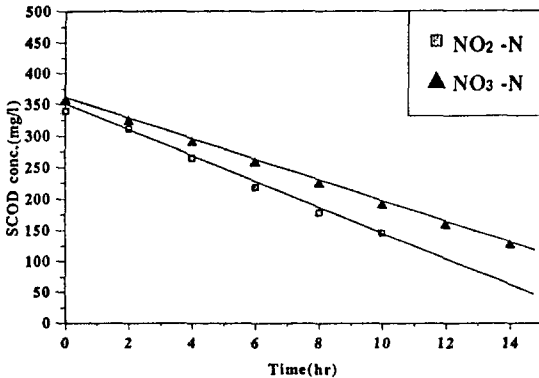


Figure 13. Variations of SCOD during denitrification and denitritation.

Figure 14는 탈질과정 중의 pH 변화로서 denitrification이 진행될 때 현저한 pH 변화가 나타났다. 이는 탈아질산화의 경우 OH<sup>-</sup>이온이 탈질산화보다 더 많이 생성됨이 이론과 일치함을 알 수 있다. 폐수에 포함된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>농도가 높고 또한 pH가 생리적 환경하에서 아질산 지배형 탈질화(NO<sub>2</sub>-N → N<sub>2</sub>)를 유도할 수 있음을 알 수 있었다. 그러므로 외부 환경요인으로 질산화의 저해를 받거나, 고농도의 암모니아를 함유한 폐수가 완전한 질산화에 도달하지 못하고 아질산염으로 축적이 되더라도 탈질화가 가능함이 입증되었다. 또한 아질산형 탈질화의 유도는 질산화에 필요한 산소량과 탈질화에 필요한 전자공여체의 절감을 가져올 수 있으며, 탈질화 반응조의 크기를 절대적으로 감소시킬 수 있는 것으로 판단된다.

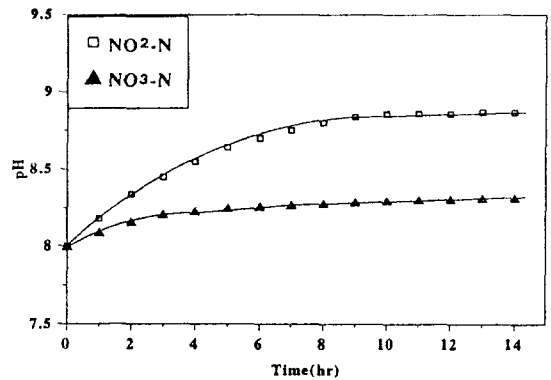


Figure 14 Variations of pH during denitrification and denitritation.

Figure 15는 탈질화로 인한 alkalinity 생성량으로 denitrification인 경우는 1mg NO<sub>3</sub>-N당 3.51mgCaCO<sub>3</sub>이 생성되었고, denitritation인 경우는 3.46mgCaCO<sub>3</sub>으로 생성되었다. 이는 Eckenfelder<sup>(10)</sup>에 의한 1mgNO<sub>3</sub>-N이 탈질화될때 3.57mgCaCO<sub>3</sub>가 생성되는 것과 유사하게 나타났다.

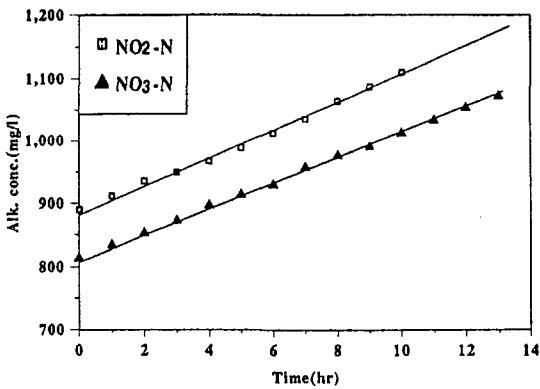


Figure 15. Variations of alkalinity during denitrification and denitritation.

Table 4 에는 3단계 탈질화 특성실험의 운전조건과 실험결과를 요약하여 제시하였다.

Table 4. Batch experimental results for denitrification and denitritation.

ITEMS	Denitri- fication	Denitri- tation
MLVSS(mg/L)	1,600	1,600
Denitrification rate (mgNO <sub>3</sub> -N/gMv · hr)	3.26	4.01
Carbon consum.rate (mgCOD/mgNO <sub>3</sub> -N)	3.13	2.84
Alkalinity prod. rate (mgCaCO <sub>3</sub> /mgNO <sub>3</sub> -N)	3.51	3.46

#### 4. 결 론

- 1) 내부탄소원의 탈질화속도는 원폐수, 준 혐기성 유출수, 그리고 혐기성 유출수 순으로 나타났으며, 전탈질 시스템에 의한 탈질화공정이 유리한 것으로 나타났다.
- 2) 질소제거당 탄소원 소모량은 무반송시스템에서 원폐수 2.5mgSCOD/mgN, 준 혐기성유출수 2.48mgSCOD/mgN 그리고

혐기성유출수는 2.39mgSCOD/mgN 이었고, 반송시스템에서는 원폐수가 2.27 mgSCOD/mgN, 준 혐기성유출수 2.74 mgSCOD/mgN 그리고 혐기성유출수는 2.73mgSCOD/mgN으로 각각 나타났다.

- 3) 탈질화에 따른 alkalinity생성량은 3.46 ~ 3.59mgCaCO<sub>3</sub>/mgN의 범위를 보였다.
- 4) 고농도의 암모니아를 함유한 돈사폐수가 질산화 과정중 *Nitrobacter*의 저해로 아질산염으로 축적되더라도 denitrification이 가능하였고, 약 10%정도 유기탄소원의 소모가 감소되었다.
- 5) 생물학적 탈질화 공정에 있어서 고농도의 유기질소와 암모니아성 질소를 함유한 돈사폐수는 고가의 외부탄소원을 사용하지 않고도 처리공정의 개선과 적절한 내부탄소원을 선택하면 경제성은 물론 효율적인 탈질화가 가능할 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Rim, J. M., Kwon, J. H., and Han, D. J., Package of AFBR/ANFBR Process for Piggery Wastewater Treatment, *JKSEE*, 17, 12, 1221-1233, 1995.
- [2] Barnard, J. L., Biological Nutrient Removal without the Addition of Chemicals, *Water Res.*, 9, 485, 1975.
- [3] Oa, S. W., A Study on Nutrient Removal Dynamics from a Concentrated Waste such as Nightsoil, Ph.D. Thesis, Dept. of Civil & Env. Eng. Korea Univ., 1995.
- [4] Henze, M., Holm Kristensen, G., and Strube, R., Rate-capacity Characterization of Wastewater for Nutrient Removal Process, *Wat. Sci. Tech.*, 29, 101-107, 1994.
- [5] Ekama, G. A., and Marais, G. v. R., Theory, Design, and Operation of

- Nutrient Removal Activated Sludge Processes, *Wat. Res.*, Commission, Pretoria, South Africa, 1984.
- [6] Carucci, A., Ramadori., Rossetti, S., and Tomei, M. C., Kinetics of Denitrification Reactions in Single Sludge Systems, *Wat. Res.*, 30, 1, 51-56, 1996.
- [7] Nyberg, N., Aspegren, H., Andersson, B., Jensen, J. IaC., and Villadsen, I. S., Full-Scale Application of Nitrogen Removal with Methanol as Carbon Source. *Wat. Sci. Tech.*, 26, 5-6, 1077-1086, 1992.
- [8] McCarty, P. L., Stoichiometry of Biological Reactions. Presented in the Summer Inst. in Biological Waste Treatment, Manhattan College, May, 1974.
- [9] Barnes, D., Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment, F. N. Son Ltd., 1983.
- [10] Eckenfelder, W. W., Industrial Water Pollution Control, McGraw-Hill, Inc., 1989.
- [11] U. S. EPA, Process Design Manual for Nitrogen Control, EPA/625/1-77/007, Washington D. C., 1975.
- [12] Han, D. J., Reaction Characteristics of the Development of Biofilm Process Combined Upflow Blanket Filter and Anoxic-Oxic Process for Nutrient Removal, Ph. D. Thesis, Dept. of Civil Eng., Kangwon Nat'l Univ., 1996.
- [13] Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., and Srinath, E. G., Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid, *JWPCF*, 48, 5, 835-851, 1976.
- [14] Suthersan, S., and Ganczarczyk J. J., Inhibition of Nitrite Oxidation during Nitrification, Some Observations. *Wat. Poll. Res. J. Can.*, 21, 257-226, 1986.
- [15] Turk, O., and Mavinic, D. S., Preliminary Assessment of a Shortcut in Nitrogen Removal from Wastewater. *Can. J. Civ. Engrs.* 13, 600-605, 1986.
- [16] Abeling, U., and Seyfried, C. F., Anaerobic-Aerobic Treatment of High-strength Ammonium Wastewater Nitrogen Removal via Nitrite, *Wat. Sci. Tech.*, 2b, 5-6, 1007-1015, 1992.
- [17] APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed., Washington, D. C., 1992.