

## 물질수지를 이용한 A<sub>2</sub>O 고정생물막법에서의 호기탈질평가

윤조희 · 박승환 · 이상훈 · 김승현\*

경남대학교 정밀화학공학부

\*경남대학교 공간환경시스템공학부

(1999년 7월 19일 접수, 1999년 10월 29일 채택)

## Evaluation of Oxidic Denitrification in A<sub>2</sub>O Fixed Biofilm System through Mass Balance

Cho-Hee Yoon · Seung-Hwan Park · Sang-Hoon Lee · Seung-Hyun Kim\*

*Division of Fine Chemistry and Chemical Engineering, Kyungnam University*

*\*Division of Architectural, Civil and Environmental Engineering, Kyungnam University*

### ABSTRACT

This study was investigated to estimate optimal conditions and biological oxidic denitrification to treat wastewater with low C/N ratio and high strength total inorganic nitrogen (TIN) concentration by using A<sub>2</sub>O fixed biofilm system. The lab-scale experimental system packed with media, which were composed of polyvinylidene chloride fiber (oxic basin) and ceramic ball (anaerobic and anoxic basin), was used. This system was operated with various influent alkalinities at the C/N(OC/TIN) ratio of 0.5. The study results showed that OC were removed over 96.0% at all operation conditions. The removal efficiencies over 93.5% for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and 81.8% for TIN were obtained at the alkalinity of about 1210mg/L(Run 5). Among the removal of TIN, 64.9% was occurred by biological denitrification at an oxic basin. It was confirmed through mass balance of alkalinity and nitrogen that the amount of alkalinity produced during biological denitrification at oxic basin was 2.49~3.46 mg Alkalinity/mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N. ΔOC/ΔDEN of 0.34 (Run 5) was obtained at an oxic basin, which was less than the theoretical value of 1.22.

---

Key Words : A<sub>2</sub>O, Fixed Biofilm, Oxidic Denitrification, High Strength Nitrogen, Low C/N Ratio, Mass Balance

## 요 약 문

본 연구는  $A_2O$  공정을 적용한 고정생물막법을 이용하여 고농도의 총무기성질소(TIN) 유입으로 인해 C/N비가 낮은 폐수를 처리하기 위하여 최적의 운전조건 탐색과 생물학적 호기탈질을 평가하였다. 혐기조와 무산소조에 세라믹 여재를 그리고 호기조에 PVC 여재를 충전한 실험장치는 C/N(TOC/TIN)비를 0.5로 일정하게 유지하고 알칼리도를 변화시켜 실험을 실시하였으며 그 결과는 다음과 같다. 유기물제거는 운전조건에 관계없이 96.0% 이상의 높은 제거효율을 얻었다. 유입수의 알칼리도를 약 1210mg/L(Run 5)로 운전하였을 때,  $NH_4^+-N$ 와 총 질소 평균 제거효율은 각각 93.5%, 81.8%이었으며, 제거된 총 질소 중 64.9%가 호기조에서 생물학적 탈질에 의해서 제거되었다. 호기조에서 물질수지를 이용하여 질소와 알칼리도를 분석한 결과, 1mg의  $NO_2^-N$ 가 탈질에 의해 제거될 때 2.49~3.46mg의 알칼리도가 생성되었다. 호기조에서의 생물학적 탈질은  $\Delta TOC/\Delta DEN$ 의 이론적인 비 1.22보다 낮은 0.34(Run 5)에서 일어났다.

주제어 : 혐기/무산소/호기, 고정생물막, 호기탈질, 고농도 질소, 낮은 C/N비, 물질수지

## 1. 서 론

현재 우리나라는 대규모 축산농가에서 배출되는 축산폐수를 처리하기 위해서 공동 축산폐수처리시설을 설치하여 가동하고 있다. 그러나, 중소규모 축산농가나 농촌의 부업형 축산시설에서 배출되는 축산폐수는 오염도에 있어서 높은 비중을 차지하고 있음에도 불구하고 이들에 적절한 처리시설이 없어 대책이 시급한 실정이다. 특히 부업형 농가는 극히 소규모이기 때문에 처리시설을 설치하기에는 어려움이 있어 생활오수와 혼합하여 처리하는 것이 바람직한 방법으로 제안되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나, 이러한 경우에 고농도의 질소가 함유된 축산폐수의 유입으로 생활오수의 C/N비가 감소되어, 생물학적 탈질에 있어 전자공여체의 부족으로 인한 탈질효율의 저하를 야기, 불안정한 방류수 수질의 요인이 되고 있다.<sup>2)</sup>

이러한 요인들을 해결하고자 최근에 저농도의 질소를 함유한 낮은 C/N비의 오폐수처리<sup>3)</sup> 및 고농도 질소를 함유한 낮은 C/N비의 오폐수처리<sup>4)</sup>에 대한 연구 등이 발표되고 있으나 실험결과를 통한 현상론적인 연구에 그치고 있다. 또한 탄소원은 없고 질소만 함유한 폐수의 경우에 적용 가능한 방법으로는 전자공여체로써  $NH_4^+-N$ 를 이용하는 Anammox 공정<sup>5,6)</sup>, 황을 전자공여체로 이용하는 방법<sup>7)</sup> 등이 제시되고 있지만 아직까지 실용화하기에는 해결해야

할 과제가 많다.

한편, 지금까지  $A_2O$  공정에서 질소제거는 대부분 혐기조와 무산소조에서 제거되는 것으로 알려져 있으나, 일부 연구자들에 의해서 호기탈질, 특히 생물막에서의 호기탈질이 제안되어지고 있다.<sup>8)</sup> Watanabe 등<sup>9,10)</sup>은 RBC 고정생물막을 이용하여 산소 분압에 따른 호기탈질을, 윤 등<sup>2)</sup>은 C/N비에 따른 호기탈질 변화, Gupta 등<sup>11)</sup>은 호기성 생물막 내에서 질소와 유기물의 동시제거를 연구하였으나 정량적 고찰이 미흡한 실정이다.

따라서, 본 실험은  $A_2O$  공정을 기본으로, 부하변동 및 환경변화에 비교적 강해 유지관리가 용이하며 유기물과 질소 제거에 우수한 것으로 알려진 고정생물막을 적용하여 공정의 최적조건을 탐색하고 알칼리도 변화에 따른 각 반응공정별 유기물질 및 질소 제거거동과 알칼리도와 질소에 대한 물질수지를 이용하여 호기조내에서의 탈질량을 정량적으로 검토하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치 및 실험조건

Fig. 1은 본 실험에서 사용된  $A_2O$  고정생물막 반

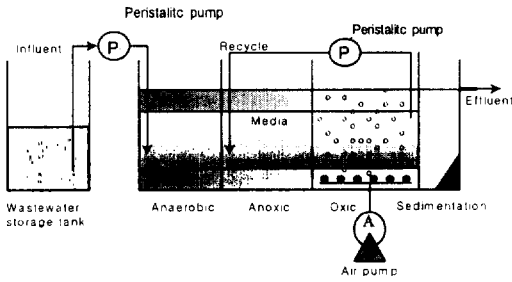


Fig. 1. Schematic diagram of A<sub>2</sub>O reactor.

용조로 혐기-무산소-호기-침전조로 구성되었으며, 각각의 부피용적은 2L, 2L, 3L, 1L이다. 접촉여재는 혐기조와 무산소조에는 세라믹볼(제품)을 호기조에는 PVC 섬유상 여재(제품)를 충전하였으며, 세라믹 여재의 경우는 반응조 용적의 50%까지 충전시켰으며, 접촉여재 및 미생물 고정은 윤 등<sup>2)</sup>이 사용한 방법에 따라 수행하였다. 호기조의 유출수는 탈질화가 이루어지도록 내부순환을 통해 무산소조로 반송시켰고, 호기조의 저면 측면에 산기 장치를 설치하여 DO 농도를 6mg/L 정도로 유지하였으며, 항온조를 사용하여 혐기조, 무산소조, 호기조의 온도를 22±2℃로 일정하게 유지시켰다. 그리고 인공폐수의 공급과 내부순환은 정량펌프를 사용하였다.

Table 1은 A<sub>2</sub>O 공정을 운전함에 있어서의 실험 조건으로 C/N(이하 TOC/TIN)비를 0.5로 내부순환은 유입수의 약 200%로 유지하였고 알칼리도와 HRT를 변화시켜 운전하였다.

### 2.2. 인공폐수

인공폐수 중 유기물은 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>를 질소원은

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>Cl을 사용하였고, 인은 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하여 제조하였다. 알칼리도는 각 조건에 맞추어서 NaHCO<sub>3</sub>양을 380±10에서 1520±20까지 변화시켜 유입하였다. 이 때에 TOC 160mg/L, TIN 320mg/L, TP 8mg/L 정도이며, 기타 미량 무기원으로 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(85mg/L), CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(60mg/L), FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(1mg/L), ZnCl<sub>2</sub>(0.05mg/L) 등을 첨가하였다.

### 2.3. 분석방법

시료채취 및 분석은 3~5일을 주기로 하였으며, 시료채취는 각 반응조에서 최종 유출되는 지점에서 채취하였고, 시료 채취 후 즉시 1.0μm(Whatman Co.,GF/C) 여과지로 여과 후 분석하였으며 즉시 분석이 어려운 경우에는 4℃ 냉장고에 시료를 보관하였다. TOC는 TOC 분석기(Shimadzu 5000A)로 분석하였으며, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, Alkalinity는 Standard Methods<sup>12)</sup>와 수질공정 시험법<sup>13)</sup>에 준해서 분석하였다. 그리고 pH, DO 및 온도는 해당 측정기를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. TOC 제거 특성

Table 2는 Run 1~6의 TOC의 유입·유출농도의 범위 및 평균값과 제거효율을 나타낸 것으로

Table 1. Operating conditions in this study

	Operating Time [day]	TOC*/TIN** ratio[-]	Alkalinity [as CaCO <sub>3</sub> mg/L]	HRT*** [hr]	Internal recycle
Run 1	1~35	0.5	380±10	12	200%
Run 2	35~80		460±10		
Run 3	80~130		660±15		
Run 4	130~165		1210±20	18	
Run 5	165~190				
Run 6	190~220				

\* Total Organic Carbon, \*\* Total Inorganic Nitrogen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N), \*\*\* Hydraulic Retention Time

TOC의 제거효율은 96.0~99.8%이었고, 실험기간동안 운전조건에 관계없이 유출수의 TOC 농도는 9.0mg/L 이하로 아주 양호한 수질을 얻었다. Run 1~6을 통해서 제거된 TOC 중에서 혐기조에서 41.7~59.6%, 무산소조에서 0.9~36.9%, 호기조에서 9.7~40.6%의 제거효율을 나타내었고 많은 양의 TOC가 혐기조에서 제거되었다. Run 4~5의 경우는 무산소조에서의 TOC 제거는 거의 일어나지 않고 혐기조와 호기조에서 대부분 일어났다. 특히, TOC가 호기조에서 무산소조보다 많이 제거되었는데 이에 대한 원인은 명확히 알 수 없으나, 이는 TOC 제거량이 호기탈질량과 유사한 경향을 보이고 있어 탈질시에 이용된 것으로 여겨졌다.

### 3.2. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 제거특성

Table 3은 실험 조건에 따른 유입 · 유출수 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N

및 알칼리도의 농도를 나타낸 것이다. Run 1~6에서 유입수의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 평균 농도 범위는 294.0~327.1mg/L, 유출수 농도는 17.4~186.6mg/L를 나타내었다. 각 운전조건에서 제거된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N농도는 107.4~305.7mg/L로 상당히 큰 폭의 변화를 보이고 있다. Run 1~4의 운전조건에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 제거가 낮은 것은 유입 알칼리도가 낮기 때문으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 1mg을 질산화 · 탈질화에 필요한 이론적 알칼리도량 3.57mg보다 많은 알칼리도량을 유입시킨 Run 5, 6에서는 90%이상의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N가 제거되었다.

Run 3과 4는 유입 알칼리도를 660mg/L로 하고 HRT를 12hr에서 18hr로 증가시켰을 경우의 운전결과를 나타낸 것으로, HRT가 증가함에 따라 제거된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N가 133.4mg/L에서 177.4mg/L로 증가하였으나 더 이상 증가하지 않았다. 이는 반응조 내의 알칼리도의 부족으로 더 이상의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N가

Table 2. Influent and effluent concentrations and the removal efficiencies for TOC

	Influent (mg/L)		Effluent(mg/L)		Removal efficiency(%)			
	Range	Average	Range	Average	Anaerobic	Anoxic	Oxic	Average
Run 1	133~141	137.2	3~5	4.0	50.5	36.9	9.7	97.1
Run 2	133~154	140.3	4~7	5.4	41.7	30.1	24.4	96.2
Run 3	148~161	154.1	5~9	6.2	58.4	6.9	30.7	96.0
Run 4	142~164	151.9	0~3	2.2	59.6	0.9	38.0	98.5
Run 5	159~160	160.2	0~1	0.3	58.2	1.0	40.6	99.8
Run 6	161~165	162.0	3~5	4.0	49.9	14.6	33.0	97.5

Table 3. Influent and effluent concentrations for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, alkalinity and the removed concentrations for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N(Run 1~6)

	Influent NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)		Effluent NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)		Removed NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N(mg/L)	Influent Alkalinity	Effluent Alkalinity
	Range	Average	Range	Average	Average	(mg/L)	(mg/L)
Run 1	277~304	294.0	155~232	186.6	107.4 (1,051)*	380±10	30(±10)
Run 2	286~337	302.2	139~230	180.8	121.4 (1,079)*	460±10	70(±10)
Run 3	285~352	313.3	128~225	179.9	133.4 (1,118)*	660±15	250(±20)
Run 4	291~336	323.5	105~190	146.1	177.4 (1,152)*	660±15	150(±10)
Run 5	321~342	327.1	5~34	21.4	305.7 (1,166)*	1210±20	150(±20)
Run 6	286~322	316.4	14~32	17.4	299.0 (1,130)*	1520±20	550(±30)

\*Values in parentheses indicate theoretical alkalinity requirement

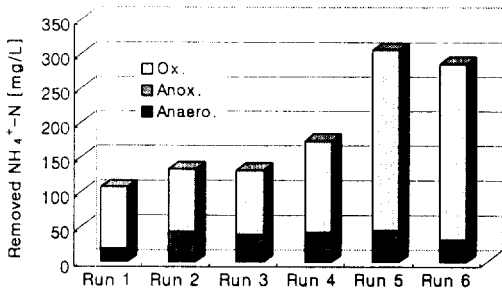


Fig. 2. Removed NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration of each unit basin(Run 1~6).

제거되지 않는 것으로 판단되었다. 따라서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 제거를 위해서는 질산화·탈질화에 충분한 HRT의 확보와 더불어 알칼리도량이 중요한 인자임을 알 수 있었다.

본 실험에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N을 90% 이상 제거하기 위해서는 1210mg/L 이상(Run 5)의 알칼리도가 필요하고 호기조 내에 잔류 알칼리도가 적어도 150mg/L 이상 존재하여야 했다. 그러나 Run 6에서 나타난 바와 같이 이론값보다 과량으로 존재하면 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 제거량이 감소하였다. 이는 pH 상승으로 인해 질산화균의 활성이 저해되기 때문이며<sup>14)</sup>, 최적의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N을 제거하기 위해서는 알칼리도량을 이론값인 3.57(mg Alkalinity/mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)을 기준으로 유입시키는 것이 바람직하였다.

Fig. 2는 각 운전조건에서 혐기조, 무산소조, 호기조에서의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 제거 농도를 나타낸 것으로 Run 1~6의 운전조건에서 전체 공정을 통해서 제거된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N은 107.4~305.7mg/L이었으며 이

중 호기조에서 88.8~260.4mg/L이 제거가 되었다. 특히, Run 5와 6의 운전조건에서는 전체 제거된 양 중 각각 85.2%인 260.4mg/L와 85.3%인 255.0mg/L가 호기조에서 제거되었다. 이는 고정생물막을 이용한 A<sub>2</sub>O 공정에서 호기조가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N를 제거하는데 중요한 기능을 하고 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. TIN 제거 특성

Table 4는 실험 조건에 따라 각 반응조에서 유출되는 TIN의 농도를 나타내는 것으로 Run 1~6의 유입수의 평균 농도는 295.2~328.5mg/L이고 유출수는 59.9~193.3mg/L까지 변화를 보였다. 각 운전조건에서 제거된 TIN농도는 103.3~268.6mg/L로 운전조건에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 제거 특성과 유사하였다. TIN의 경우도 Run 5, 6에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 제거와 마찬가지로 높은 제거를 나타내었으며, Run 5에서 TIN 제거 농도가 268.6mg/L로 가장 높았다.

Table 4의 각 운전조건별 TIN 제거농도는 103.3~268.6mg/L의 범위였다. 이 중 무산소조에서 39.6~69.0mg/L, 호기조에서 28.0~180.8mg/L, 혐기조에서 6.0~24.0mg/L범위로 제거되어 많은 양이 호기조에서 제거되었다. 또한 무산소 공정에서의 제거되는 양은 변화폭이 적어 거의 일정하다고 볼 수 있으나 호기공정에서는 상당히 큰 폭으로 변화하고 있다. 이와 같이 단위공정에서 무산소조보다는 오히려 호기조에서 더 많이 제거되고 있는데 이

Table 4. Influent and effluent concentrations and the removed TIN concentrations of each unit basin(Run 1~6)

	Influent TIN [mg/L]		Effluent TIN [mg/L]		Removed TIN[mg/L]			
	Range	Average	Range	Average	Anaerobic	Anoxic	Oxic	Average
Run 1	278~307	295.2	162~239	191.9	6.0	69.0	28.0	103.3
Run 2	286~337	302.9	147~225	188.9	9.0	39.6	65.4	114.0
Run 3	286~354	315.0	151~234	193.3	14.0	44.9	62.8	121.7
Run 4	293~336	323.9	121~200	163.3	16.6	44.1	99.9	160.6
Run 5	321~344	328.5	46~73	59.9	24.0	63.8	180.8	268.6
Run 6	290~322	318.1	69~94	73.4	11.7	65.0	168.0	244.7

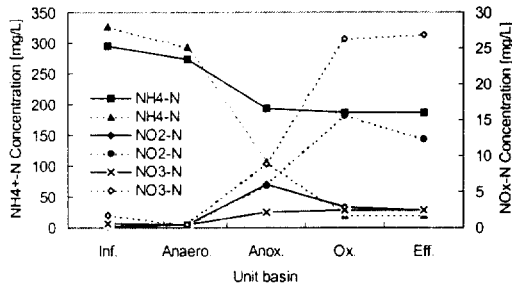


Fig. 3. Concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N at unit basin(solid lines: run 1, dot lines: run 5).

는 호기조내의 생물막층 내부에서는 무산소층이 형성되어 호기조 탈질, 즉 호기조에서 동시에 질산화·탈질화가 일어나고 있기 때문으로, 생물막층에서의 질소 동시제거에 대한 연구보고는 일부 연구자<sup>8-11)</sup>에 의해 발표되고 있다.

### 3.4. 질소제거 특성 비교

본 실험에서 각 운전조건 중 제거효율이 가장 나쁜 Run 1과 가장 좋은 Run 5를 비교하였다. Fig. 3은 Run 1과 5 조건의 유입수, 혐기, 무산소, 호기조, 유출수에 존재하는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 농도를 나타낸 그림이다.

Run 1에서 유출수의 TIN 농도 중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 농도는 각각 187.0, 2.4, 2.5mg/L였으며 Run 5는 유출수의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N농도는 각각 20.8, 12.3, 26.8 mg/L로, Run 1에서는 대부분 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N이고 Run 5에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N이었다.

### 3.5. 호기조에서 질소제거량

호기조에서 제거된 TIN 양을 물질수지식을 통하여 정량적인 고찰을 하였다. 호기조에서 제거된 TIN 양은 다음 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta \text{TIN} = \Delta \text{NH}_3 + \Delta \text{DEN} + \Delta \text{X} \quad (1)$$

여기서, ΔNH<sub>3</sub>는 탈기에 의해 제거된 질소량, ΔDEN는 생물학적 탈질에 의해 제거된 질소량 그

리고, ΔX는 미생물 증식에 의해 제거된 질소량이며 이들 전체는 총질소 제거량 즉, ΔTIN으로 나타낼 수가 있다.

본 고찰에서는 정상상태로 가정하여 우변의 세 번째 항을 무시하였다. 먼저, 회분식 반응조를 이용하여 A<sub>2</sub>O 공정에서의 호기조와 같은 온도, pH 및 DO 조건에서 초기 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 농도를 100, 200 mg/L의 농도를 주입시켰을 때 폭기로 인해 시간에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N가 탈기된 양(ΔNH<sub>3</sub>)을 조사하였다. 용액은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N와 pH 완충용액인 NaHCO<sub>3</sub>만을 주입시켰다. A<sub>2</sub>O 공정에서 호기조에 유입되는 농도가 Run 1~4의 경우 201.8, 198.6, 212.2, 192.7mg/L이므로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 농도를 200mg/L로 그리고, Run 5~6의 경우는 유입농도가 107.3, 114.8mg/L이므로 100mg/L로 초기농도를 설정하였다. 이들 측정값을 분석한 결과, 탈기된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 양은 A<sub>2</sub>O 공정의 호기조에 유입된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 중, Run 1~4의 경우는 3%이며 Run 5~6의 경우는 2% 정도가 탈기되었다. 따라서, 호기조내에서 생물학적 탈질로 제거된 양은 Run 1~6가 각각 9.8, 47.5, 43.7, 82.6, 174.4, 161.1mg/L이며, 탈기된 양은 각각 18.2, 17.9, 19.1, 17.3, 6.4, 6.9mg/L임을 실험을 통해서 알 수가 있었다. 이들 값은 Anthonisen 등<sup>15)</sup>과 Ford<sup>16)</sup>가 제시한 식을 이용하여 계산한 값 4~5%와 EPA<sup>17)</sup>에서 제공한 자료를 이용하여 분석한 값은 2~3%로 본 실험에서 실제 측정된 값은 EPA에서 발표한 값과 일치하였다.

두 번째, TOC/TIN의 비가 낮을 때 호기조의 생물학적 탈질량을 파악하기 위하여 실험 변수로 사용된 알칼리도와 호기조의 탈질량의 관계를 다음과 같이 물질수지식을 세워 이를 정량적으로 분석하여 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다.

호기조내에서 제거된 알칼리도, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, TIN 양을 각각 ΔA, ΔN, ΔTIN으로 표기하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 스트리핑 전환율(실제 측정값), F<sub>CP</sub>를 적용하여 호기조내에 유입된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 중 스트리핑되어 전환되어진 양을 구하여 ΔNH<sub>3</sub>로 표기하였다. 한편, 호기조에서 생물학적 질산화에 의해 제거된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 양은 ΔNIT로 표기하였고, TIN 제거에 있어서도 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N와 마찬가지로 호기조에서 제거된 TIN중 ΔNH<sub>3</sub> 양을 제외한 양, 즉 생물학적

Table 5. Mass balance at oxyc basin(Run 1~6)

	ΔA [mg/hr]	ΔN [mg/hr]	ΔTIN [mg/hr]	ΔNH <sub>3</sub> [mg/hr]	A <sub>NIT</sub> [mg/hr]	A <sub>NH3</sub> [mg/hr]	ΔDEN [mg/hr]	A <sub>PRO</sub> /ΔDEN [mg/mg]
Run 1	347.0	59.2	21.6	12.1	336.7	43.2	9.5	3.46
Run 2	272.0	59.2	45.2	11.9	338.1	42.5	33.3	3.26
Run 3	301.0	62.0	41.9	12.7	352.3	45.5	29.2	3.32
Run 4	294.3	58.4	38.0	7.7	362.4	27.5	30.3	3.16
Run 5	607.0	115.7	80.4	2.9	807.0	10.2	77.5	2.71
Run 6	621.0	113.3	74.7	3.0	788.4	10.9	71.7	2.49

ΔA = Alkalinity<sub>in</sub> - Alkalinity<sub>out</sub> [mg/hr], ΔN = ΔNIT + ΔNH<sub>3</sub> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N<sub>in</sub> - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N<sub>out</sub> [mg/hr]

ΔTIN = ΔDEN + ΔNH<sub>3</sub> = TIN<sub>in</sub> - TIN<sub>out</sub> [mg/hr], ΔNH<sub>3</sub> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N<sub>in</sub> × F<sub>CF</sub> [mg/hr]

F<sub>CF</sub> : Conventional fraction of stripping ammonia (-), F<sub>CF</sub> = 0.03 at Run 1~4(measured)

F<sub>CF</sub> = 0.02 at Run 5~6(measured), A<sub>NIT</sub> = ΔNIT × 7.14 (mg alkalinity/mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)

A<sub>NH3</sub> = ΔNH<sub>3</sub> × 3.57 (mg alkalinity/mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), A<sub>PRO</sub> / ΔDEN = (A<sub>NIT</sub> + A<sub>NH3</sub> - ΔA) / ΔDEN

탈질을 통해서 제거된 양을 ΔDEN으로 표기하였다. 호기조에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N가 생물학적 질산화시에 소비되는 이론적인 알칼리도 양을 A<sub>NIT</sub>로, 스트리핑시 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N에 의해 소비되는 이론적인 알칼리도 양을 A<sub>NH3</sub>로 표기하였다. 이들 관계로부터 호기조에서 스트리핑과 생물학적 질산화·탈질화가 동시에 일어날 때 생물학적 탈질에 의해서 회복되는 알칼리도를 A<sub>PRO</sub> / ΔDEN로 표기할 수가 있다.

Table 5를 보면 유입수의 알칼리도 변화에 따라 호기조에서의 총질소 제거량(ΔTIN) 중에 스트리핑량(ΔNH<sub>3</sub>)과 생물학적 탈질량(ΔDEN)의 비율이 달라짐을 알 수 있다. Run 1의 경우에 생물학적 탈질량(9.5mg/hr)보다 탈기량(12.1mg/hr)이 높고 Run 5의 경우에는 생물학적 탈질량(77.5mg/hr)이 탈기량(2.9mg/hr)보다 높았다. 이는 유입수의 알칼리도가 낮은 Run1의 경우에 알칼리도의 부족으로 질산화균의 성장이 제한되어 생물학적 탈질이 적은 반면, 유입수의 알칼리도가 높은 Run 5의 경우는 질산화균에 의한 질산화가 잘 일어났기 때문에 사료된다.

한편 본 실험에서는 호기탈질시 1mg의 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 당 2.49~3.46mg의 알칼리도가 회복되는 것으로 나타났는데, 이 값은 Chen 등<sup>4)</sup>이 보고한 2.4~3.7mg과 매우 유사하였다. 그러나 윤 등<sup>2)</sup>은 이 값보다 다소 적은 2.29~2.50mg의 알칼리도가 호기탈질에 의해 생성되는 것으로 보고하고 있다. 이와

같이 호기조에서 물질수지를 검증한 결과 생물막 공정에서는 상당량의 질소가 호기 탈질에 의해 제거되었다.

### 3.6. 생물학적 호기 탈질에 의해 제거된 TOC와 DEN의 관계

Fig. 4는 호기조내에 제거된 TOC와 생물학적 탈질에 의해 제거된 DEN의 양(ΔTOC/ΔDEN)에 대한 관계를 나타낸 것이다. 전자 공여체로써 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>를 사용시 탈질화 반응은 다음 식(2)~(4)과 같이 반응하며, 1mg의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N를 제거하기 위해서는 최소한 1.22mg의 TOC가 필요하다. A의

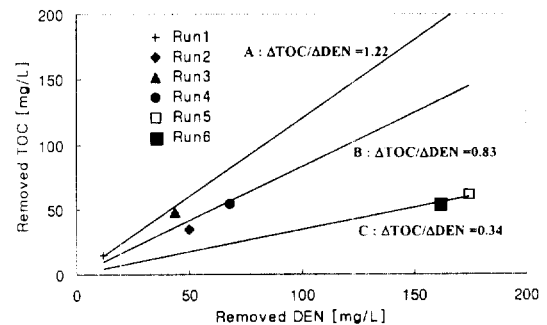
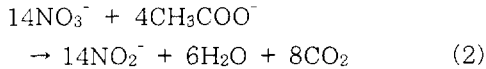


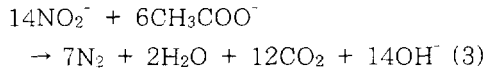
Fig. 4. Removed TOC conc. vs DEN conc. at oxyc basin: A slope(Theoretical value), B slope(Run 1~4), C slope(Run 5~6).

경우는 이론적인 비 1.22로 본 실험에서는 유입수의 TOC/TIN비가 0.5로 낮은 값임에도 불구하고 모든 실험조건에 있어서 호기조에서 상당량의 TIN이 제거되었다. B는 Run 1~4에서  $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{DEN}$ 비를 나타낸 것으로 그 비가 0.83이며, C는 Run 5와 6에서 더 낮아 0.34이었다. C는 B와 비슷한 양의 전자공여체를 사용하여 더 많은 TIN가 제거되었는데 원인에 대해서는 아직 불명확하여 더욱 연구할 필요가 있다. 그러나, 낮은 C/N비 폐수에서도 고농도의 질소가 제거될 수 있음이 확인되었다.

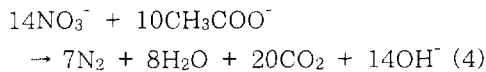
First step



Second step



Overall



#### 4. 결 론

A<sub>2</sub>O 고정생물막공법에서 고농도 질소가 함유된 낮은 C/N비의 폐수를 이용하여 실험한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) Run 1~6의 실험기간동안 유출수의 TOC 농도는 9.0mg/L 이하의 양호한 수질을 얻었고, TOC 제거효율은 96.0% 이상이었으며 이중 혐기조에서 41.7~59.6%가 제거되었다.
- 2) 전체 제거된 TIN 농도(103.3~268.6mg/L) 중에서 상당량이 호기조(28.0~180.8mg/L)에서 제거되었다.
- 3) 실험조건 중 Run 5가 TIN 제거효율(81.8%)이 가장 양호하였으며, 총 제거된 TIN 농도는 268.6mg/L으로 이중 호기조에서 제거된 TIN 농도는 180.8mg/L(생물학적 탈질량 : 174.4mg/L, 64.9%, 탈기된 양 : 6.4mg/L,

2.4%)를 차지하였다.

- 4) 물질수지식을 통하여 호기조에서 질소와 알칼리도를 정량적으로 검토한 바  $\text{NO}_2^-$ -N 1mg 탈질시에 2.49~3.46mg의 알칼리도가 회복되었으며,  $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{DEN}$ 비는 이론값 1.22보다 낮은 0.83(Run 1~4), 0.34(Run 5~6) 값에서 탈질이 일어났다.

#### 사 사

본 논문은 과학기술부와 한국과학재단으로부터 지정받은 경남대학교 연안역 폐자원 및 환경연구센터(CRERC)와 참여기업인 (주)동진기계 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Segall, B. A., et al., "Monitoring septage addition to wastewater treatment plants. Vol. I : Addition to the liquid stream." US EPA, pp. 200~211(1979).
2. 윤조희, 이상훈, "A<sub>2</sub>/O 공정을 이용한 고정생물막법에서 C/N비 변화에 따른 유기물과 질소 제거특성," 대한환경공학회지, **21**(6), 1037~1045(1999).
3. Choi, E. S., Lee, H. S., Park, M. G. and Chang, Y. S., "Selection of nutrient removal process for low strength municipal wastewater," *Proc. 5th IAWQ Asia Regional Conference on Water Quality and Pollution Control*, pp. 382~397 (1995).
4. Chen, S. K., Juaw, C. K. and Cheng, S. S., "Nitrification and Denitrification of high strength ammonium and nitrite wastewater with biofilm reactor," *Wat. Sci. Tech.*, **23**(3), 1417~1425(1991).
5. Mulder, A., Van de Graaf, A. A., Robertson, L. A. and Kuenen, J. G., "An-



- aerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor." *FEMS Microbiol. Ecol.*, **16**, 177~184 (1995).
6. Strous, M., Van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M., "Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations." *Wat. Res.*, **30**(8), 1955~1962(1997).
  7. Koenig, A., "Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulfur." *Wat. Sci. Tech.*, **34**(5-6), 469~476(1997).
  8. Barnes, D. and Bliss, P. J., Biological control of nitrogen in wastewater treatment. (1st ed) E. & F. N. Spon Co., pp. 89~112(1983).
  9. Watanabe, Y., Masuda, S. and Ishiguro, M., "Simultaneous nitrification and denitrification in microaerobic biofilms." *Wat. Sci. Tech.*, **26**(3-4), 511~522(1992).
  10. Masuda, S., Watanabe, Y. and Ishiguro, M., "Biofilm properties and simultaneous nitrification and denitrification in Aerobic RBCs." *Wat. Sci. Tech.*, **23**(3), 1355~1363(1991).
  11. Gupta, A. B., Gupta, S. K., "Simultaneous carbon and nitrogen removal in a mixed culture aerobic RBC biofilm." *Wat. Res.*, **33**(2), 555~561(1999).
  12. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 19th Edition(1995).
  13. 최규철, 수질오염 공정시험법주해, 동화기술 (1995).
  14. Villaverde, S., Garcia-Encina, P. A., Fdz-Polanco, F., "Influence of pH over nitrifying biofilm activity." *Wat. Res.*, **31**(5), 1180~1186(1997).
  15. 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).
  16. Ford, D. L., "Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters," *JWPCF*, **52**(11), 2726~2746 (1980).
  17. Environmental Protection Agency, Manual Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, Center for Environmental Research Information, Cincinnati, Ohio, USA(1993).