

# 질산성질소의 내생탈질기작을 이용한 하수내 영양소 제거에 관한 실험적 연구

박명균\* · 안원식 · 이의산\*\* · 허용록 · 박종복\*\*\*

\* 수원대학교 공과대학 토목공학과

\*\* (주)대우건설 기술연구소 환경연구팀

\*\*\* 고려대학교 토목환경공학과

## Experimental study of Nutrient Removal by Endogeneous Nitrate Respiration (ENR) Mechanism in domestic wastewater

Park, Myung-Gyun · Ahn, Won-Sik · Lee, Eui-Sin · Heo, Yong-Rok · Park, Chong-Bok

Corresponding author : mgpark08@mail.suwon.ac.kr

### 요 약

본 연구는 국내하수처리장에서 발생하는 하수내 질소와 인을 생물학적 영양소 제거공정을 이용하여 효율적으로 처리할 수 있는 설계 및 운전기술을 정립하는데 목적을 두고 있다. 혐기조 전단에 설치한 내생탈질조 (Endogenous nitrate respiration, ENR)는 외부탄소원 없이 내생으로 반송슬러지내 포함된 질산성질소를 연속적으로 탈질시켜 질산성질소를 3mg/L 이하로 줄여 혐기조로 이송시킨다. 공정에 대한 성능 실험은 파이롯에서 수행하였다. 실험결과 운전기간동안 유입수내 TCOD/TP 비는 40에서 60범위를 보였고 TCOD/TKN 비는 5~7을 유지하였다. 유출수는 총질소는 10에서 12mg/L을 유지한 반면 총인은 최저 1mg/L을 가리켰다. 혐기조에서  $SP_{rel}/SCOD_{m}$ 는 0.13에서 0.17을 유지하였다. 실험실규모에서는 ENR 반응률을 산정하였는데 0.042에서 0.057  $gNO_3-N/gMv.d.$ 를 보였다. 이들 인자들은 생물학적 영양소제거공정을 설계하는데 유용하게 이용될 수 있고 ENR 반응은 저농도 하수에서 질소, 인 처리시 효과적임을 알 수 있었다.

ABSTRACT : The purpose of this study is to develop the efficient nutrient removal process and to verify operation and design parameters in domestic sewage. Endogenous nitrate respiration (ENR) was used for denitrification of nitrate in return sludge without additional organic carbon source. ENR reactor before the anaerobic tank enable to reduce nitrate below 3 mg/L and increases phosphate release at anaerobic reaction. Primary effluent during pilot scale plant were shown as TCOD/TP ratio of 40~60 and TCOD/TKN ratio of 5~7. Effluent concentrations were 10 to 12mg/L as TN and 1mg/L as TP respectively. In lab scale experiments endogenous denitrification rate of ENR reactor ranges from 0.042 to 0.057  $gNO_3-N/gMv.d.$   $SP_{rel}/SCOD_{m}$  was shown as from 0.13 to 0.17 in anaerobic reaction. These kinetic parameters are expected to be available for BNR(Biological Nutrient Removal) plant design and ENR reaction is available for nutrient removal in low strength wastewater.

## 1. 서 론

우리나라 하수관거는 대부분이 합류식으로 설계되어 있어 강우시 하수농도가 낮아지고 비강우시 하수유속이 느려져 부유물이 관내 침전함에 따라 하수처리장으로 유입되는 하수의 유기물농도가 낮아지는 특성을 갖는다<sup>1)</sup>. 따라서 이와 같이 낮은 유기물농도를 갖는 하수에서 생물학적으로 하수내 질소와 인을 동시에 제거할 때는 유기물부족현상이 일어난다고 보고하였다<sup>2-3)</sup>. 특히 유입수내 COD/TKN 비가 7 이하가 되면 생물학적 영양소 제거시스템(Biological Nutrient Removal; BNR) 운영이 힘들다는 실험결과를 제시하였다<sup>2)</sup>. 그러나 COD/TKN 비가 낮은 하수에서도 효율적인 처리가 가능하였다는 보고도 있다<sup>3)</sup>. 따라서 기존의 BNR 시스템을 우리나라 하수처리장에 그대로 적용하기는 어렵다. 한편, A<sup>2</sup>/O의 공법의 단점으로 지적되고 있는 반송슬러지내 질산성질소 혐기조에서 일어나는 인 방출 저해현상이 낮은 유기물 하에서는 영향이 심하다고 알려졌다<sup>4)</sup>. 만일, 우리나라 하수처리장에서 최종침전지에서 반송되는 슬러지내 질산성질소(NO<sub>3</sub>-N)를 고율탈질(high rate denitrification)시키는 MUCT(Modified University of Cape Town) 나 VIP(Virginia Initiative Plant)공법을 적용한다면 반송슬러지내 nitrate가 효과적인 수는 있으나 유입하수의 분배주입 없이 질소와 인을 효과적으로 제거하기에는 무리가 따른다. 또한, 유기물농도가 낮은 경우 유입수를 분배하여 생물학적 질소 및 인제거를 하려는 시도도 있었다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 5 stage Bardenpho 공법의 후단 무산소조에서 일어나는 탈질반응(post-denitrification) 즉, 내생질산성질소 호흡(endogenous nitrate respiration)반응을 응용하여 하수처리장 최종침전지에서 반송되는 슬러지내 nitrate를 내생탈질시켰다. 유입하수 없이 혐기조 전단에 설치한 ENR(Endogenous nitrate respiration)조를 만들어 내생탈질을 유도하고, 유입하수는 혐기조로 직송하여 용존성유기물을 이용한 미생물에 의한 인 방출을 유도하였으며 후속 무산소조에서는 탈질반응을 일으켜 질소와 인을 제거하였다. 이와 같은 공정을 통하여 질소와 인의 처리상태를 알아보았으며 이들 영양소의 제거와 관련한 반응기

작등을 실험적으로 살펴보았다. 본 연구에서 이용한 내생질산성 질소호흡반응 또는 내생탈질(endogenous denitrification)반응은 무산소상태(anoxic condition)에서 외부탄소원인 유기물이 부족할 때 미생물의 세포내에서 일어나는 반응이다. 위 반응의 최종부산물인 미생물의 파괴와 더불어 자기산화에 따른 질소가의 생성이다. 이 반응이 일어나기 위한 환경조건은 nitrate가 존재하면서 DO가 부족하고 외부탄소원이 없거나 부족할 때 유도되는 반응이다. 실제로 ENR 반응은 기존의 유기물처리방법에서는 바람직하지 못한 기작으로 알려져 왔다. 그러나 표준활성슬러지법에 BNR 시스템이 적용되면서 Bardenpho 공정에서 호기성조 다음에 오는 후단무산소조에서 일어나는 반응으로 잔류 nitrate의 양을 감소시키기 위하여 이용되었다고 한다<sup>6)</sup>. 잔류 nitrate를 줄여 반송슬러지내 nitrate로 인해 혐기조에서 일어나는 인 방출 저해현상을 최대한 줄일 수 있다. 또한, ENR 반응은 슬러지의 소화공정에서도 일어날 수 있으며 하수처리장의 최종침전지 하부에서도 일어난다고 보고하였다<sup>7-8)</sup>.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 미생물 식종

본 실험에 사용된 식종슬러지는 생물학적 질소, 인 제거공정으로 운영중인 경기도 H 하수처리장에서 약 2년간에 걸쳐 생물학적 혐기-호기공정에서 적용된 미생물을 이용하였고 식종후 반응조내 초기 MLSS는 1,800mg/L이었고 MLVSS는 1,520mg/L이었다. 또한 식종 후 약 7일이 지난 후부터 혐기조에서 인의 방출현상이 관찰되기 시작하였다.

### 2.2 실험장치

경기도 Y 하수처리장 콘테이너내에 5m<sup>3</sup>/d 규모 패키지형 생물학적 질소, 인 처리용 pilot plant를 설치하여 운전하였다. 개발시스템은 HRT 8시간일 경우를 기준으로 슬러지탈질조 104L, 혐기조는 210L, 무산소조는 42L 및 호기조는 938L로 구성하였다. 본 연구에서 기본공정은 Fig. 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이, 반송슬러지내 포함된 질산성질소가 내생

탈질반응에 의하여 제거되도록 구성하였으며, 유입수는 혐기조로 유입시켜 하수내 용존성유기물(RBD COD, Readily biodegradable COD)흡수에 의한 인방출을 유도하였다. 또한 반응조의 운전상태를 파악하기 위하여 각각의 반응조에 pH, ORP, DO, MLSS Meter 등을 설치하였다.

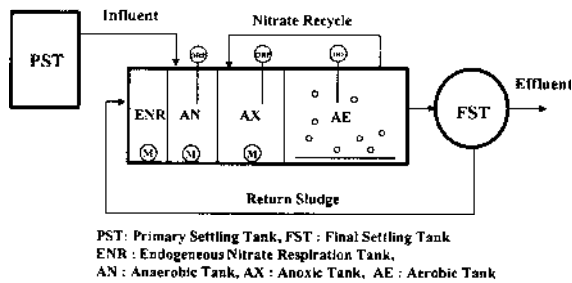


Fig. 1. Schematic diagram of pilot plant.

DO는 2에서 3mg/L, MLSS는 1,900에서 2,500mg/L, 슬러지반송은 유입수대비 30%에서 50% 범위에서 운전하였으며, 포기조에서 무산소조로 내부반송은 100%로 고정하여 운전하였다.

### 2.3 분석방법

본 연구에서 사용한 수질분석방법에 있어 COD, SS, MLSS는 Standard Methods<sup>9)</sup>에 의거하여 측정하였으며, NO<sub>3</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N, PO<sub>4</sub>-P는 Hach사의 분석시약(US EPA 인증)을 이용하여 측정하였으며 TN, TP는 시료를 digestion 시킨 다음 Hach사의 분석시약을 이용하여 같은 방법으로 측정하였다.

### 2.4 실험방법

처리성능은 Y 하수처리장 1차침전지 유출수를 대상으로 하였으며, F/M 비는 0.1~0.3, 호기조 (AE 또는 OX)말단에서 형성된 nitrate는 무산소조 AX로 유입하수량 대비 100%로 연속적인 내부반송에 의해 탈질반응을 유도하였다. 이와 같이 ENR 공정 운전 에 필요한 인자를 정리하면 Table 1. 과 같다.

공정에 대한 처리성능 파악은 물론 처리효율 변

화에 미치는 인자등도 살펴보기 위하여 batch 실험을 통하여 알아보았다. batch 실험에서는 ENR 조의 성능을 정확히 알아보기 위하여 민감도가 다소 큰 SRT나 온도를 변화시켜 가면서 영향을 알아보았고, 각 반응조에서 영양염류 제거기작은 track study를 수행하여 검토하였다.

Table 1. Operating condition of Process

구분	범위
F/M ratio(kgBOD/kgMLSS · d)	0.1~0.3
Aerobic SRT(d)	4.5~7.5
MLSS(mg/L)	1,900~2,500
Nitrate recycle(Q%)	100
RAS(Q%)	30~50
DO(mg/L)	1.0~2.5
ORP(mV)	AN, -350~-450 AX -250~-150

또한, ENR 반응조의 최적 체류시간은 KNO<sub>3</sub>를 가지고 탈질반응속도를 결정하였고, 이를 이용해 필요한 체류시간을 알아보았다. 수질에 대한 측정항목은 TCOD<sub>cr</sub>, SCOD<sub>cr</sub>, BOD, SS, TKN, NH<sub>4</sub>-N, TKN, NO<sub>3</sub>-N, TP, PO<sub>4</sub>-P 등이며 분석방법은 수질오염공정시험법과 standard method<sup>9)</sup>에 따라 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유입하수성상

Pilot plant 에서 사용된 실제 하수처리장 1차 침전지 유출수를 분석한 결과를 정리하면 Table 2 와 같다. 분석결과에서 보는 바와 같이 BOD 농도가 100mg/L 정도로 나타났으며 TKN농도는 20~35mg/L, TP농도는 3.0~5.0mg/L로 COD/TKN 비는 5~7, COD/TP 비는 30~65로 나타났고 이를 외국 하수와 비교하여볼 때 유기물과 인 농도가 상대적으로 낮은 것으로 성상을 보였다. 이는 기존의 연구자들이 실험한 결과와 비교해 볼 때 BNR 로 운영하기 위한 적정 COD/TKN 비<sup>3,4,10)</sup>는 아님을 알 수 있다.

Table 2. Characteristic of primary effluent

성분	범위(mg/L)	평균(mg/L)
pH	6.7~7.6	7.1
TCOD	200~300	185
SCOD	30~116	90
TBOD	60~150	95
SBOD	14~60	40
TSS	60~150	100
VSS	30~70	50
TKN	25~35	29
NH <sub>4</sub> -N	17~30	23
TP	3.0~5.0	4.2
PO <sub>4</sub> -P	2.5~4.0	3.1
Alkalinity	120~200	145

### 3.2 유입수와 유출수의 영양소 변화

유입수와 유출수의 질소변화 양상은 Fig. 2에 나타나 있는데, 그림에서 알 수 있듯이 초기 운전기간을 제외하고는 유출수의 TN은 10~12mg/L, 범위를 보이고 있다. 또한, 운전기간에 따른 유입과 유출수의 TP 양상은 Fig. 3에 나타나 있는데, 미생물의 탈인 및 섭취반응이 정상적으로 이루어지는 안정기에 접어들면서 0.8~1.2mg/L 이하의 유출수 양상을 보였다.

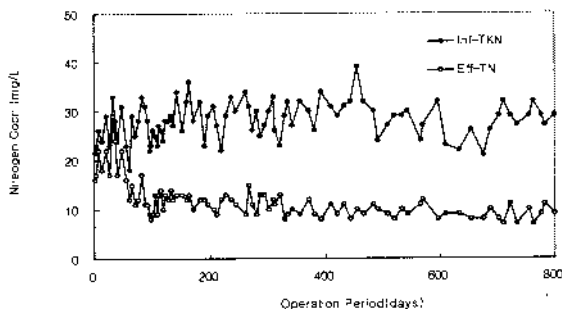


Fig. 2. Influent and Effluent TN.

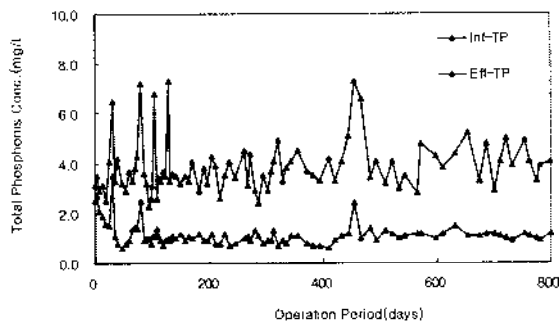


Fig. 3. Influent and Effluent TP.

### 3.3 유입수성상에 따른 유출수 질소와 인

전체 운전기간에 걸친 유입수의 TCOD/TP 비와 TCOD/TKN 비에 따른 유출수질을 분석한 결과 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 유입하수의 TCOD/TP 비율에 따른 유출수 TP 농도를 나타내고 있는데, 이 그림으로부터 유입하수의 TCOD/TP는 40~60 범위에 집중되어 있고, 유출수는 1~1.2 mg/L 범위를 보이는 것을 알 수 있다.

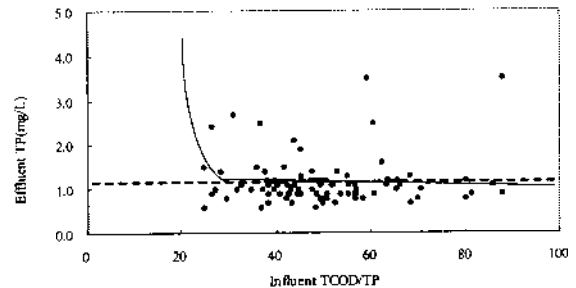


Fig. 4. Influent TCOD/TP and Effluent TP.

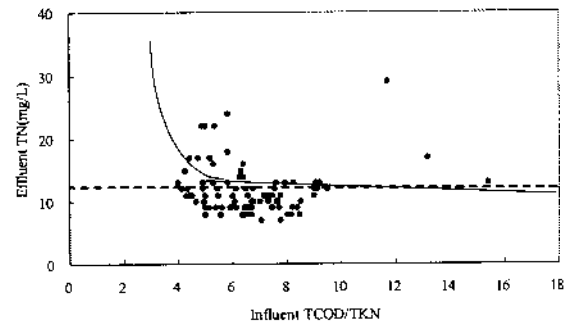


Fig. 5. Influent TCOD/TKN and Effluent TN.

이는 Randall *et al.*의 실험결과[10]와 유사한 함을 보이고 있고 이는 BOD 100mg/L 정도의 저농도에 서도 효율적인 생물학적인 인 제거가 가능함을 알 수 있다. 또한, Fig. 5는 TCOD/TKN비에 따른 유출수 TN을 나타낸 것인데, 유입수의 TCOD/TKN비는 5~7 범위를 나타내고 유출수는 10~12mg/L를 나타냈다. 이 결과는 Pitman *et al.*이 Bardenpho 공정으로 BOD 200mg/L에서 실험하여 얻은 처리결과<sup>11)</sup>과 유사한 데, 이 연구자는 체류시간이 10~24hrs로 길고 유입 BOD가 200mg/L으로 유기물이 충분한 상태로 본 연구의 운전상태보다 높은 유기물농도와 체류시간을 유지한 것과 비교할 때 본 연구 결과는 가치

가 있다 할 수 있다.

### 3.4 공정내 반응조별 오염물 거동

반응조 각 부분에 대한 정량적인 해석을 위하여 정상상태에서 연속실험을 수행하였다. Fig. 6은 ENR 조부터 호기조인 AE조까지 일어나는 유기물, 질소와 인의 거동을 알아본 것으로 그림에서 보는 바와 같이 인 방출에 따른 용존성 유기물의 이용정도가 산출될 수 있다. 혐기조인 AN에서 미생물의 세포 밖으로 PO<sub>4</sub>-P가 방출되면서 유입 PO<sub>4</sub>-P 농도가 형성되고 이때 에너지원으로 용존성유기물, SCOD가 유입량의 약 40% 이상이 소모되는 것을 알 수 있다. 따라서 PO<sub>4</sub>-P<sub>rel</sub>/SCOD<sub>utilized</sub>는 0.13~0.17 정도로 나타나 R. Tasli, N *et al.*<sup>12)</sup>의 실험결과와 비교해 볼 때 약 25% 정도 낮은 것으로 평가된다. 이는 용존성유기물 성상의 분해속도 차이 때문인 것으로 추측할 수 있다. 또한 인의 방출속도, SPRR(Specific phosphorus release rate)를 구한 결과, 1.61~2.15 mgPO<sub>4</sub>-P/gMv.hr로 기존의 저농도 하수에서 실험한 Lee *et al.*<sup>9)</sup>가 실험한 결과와 유사하거나 약간 낮은 것으로 나타났다.

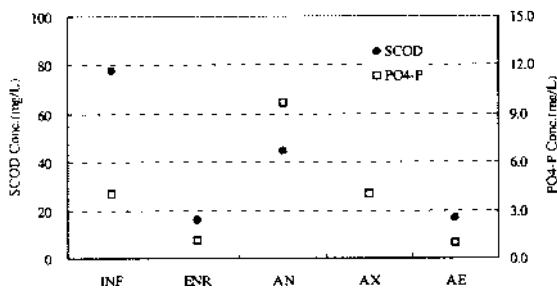


Fig. 6. PO<sub>4</sub>-P and SCOD change in each tank.

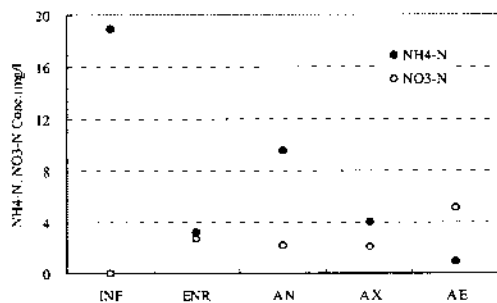


Fig. 7. Nitrogen behavior in each tank.

또한, Fig. 7은 연속실험에서 NH<sub>4</sub>-N와 NO<sub>3</sub>-N 농도를 추적한 결과이다. 이 그림을 보면 암모니아성 질소(NH<sub>4</sub>-N)가 18mg/L가 유입되어 AE 조를 거치면서 1mg/L 이하로 질산화되어 유출되고 NO<sub>3</sub>-N은 ENR 조를 거치면서 3mg/L 이하로 떨어지며 AE조를 거치면서 질산화된 것이 내부반송되어 AX조에서 탈질반응을 거치면서 2.5mg/L 이하로 제거된 것을 알 수 있다.

### 3.5 ENR 반응조에서 내생 호흡률

ENR 조에서 일어나는 질산성질소의 내생탈질 반응을 보다 정량적으로 파악하기 위하여 Potassium nitrate(KNO<sub>3</sub>)을 nitrate source로 하여 회분식 실험을 수행하였다. 이 실험은 Lab. 실험중에 정상상태에 있는 한 track을 설정하여 MLSS 8,000mg/L인 반송슬러지농도를 가지고 KNO<sub>3</sub>를 주입하여 시간에 따른 NO<sub>3</sub>-N 농도를 관찰하였다. 실험결과는 Fig. 8에 나타나 있는데, 이 실험결과로부터 ENR rate를 구한 결과, 0.042~0.057mgNO<sub>3</sub>-N/mgMv.d로 나타났다.

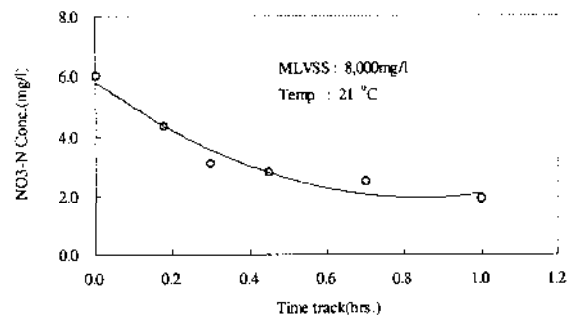


Fig. 8. Nitrate behavior in ENR tank.

### 3.6 혐기조에서 인 방출과 질산성질소

본 개발공정에서 ENR 조에서 일어나는 내생탈질반응이 혐기조에 어느 정도 영향을 미치는 가를 알아보기 위하여 pilot plant 운전 전체에 걸쳐 혐기조에 유입되는 nitrate 농도와 인 방출농도관계를 정리하였다. Fig. 9에서 보여주는 바와 같이 혐기조에서 nitrate 농도가 0.6~2.0mg/L 까지는 혐기조에서 PO<sub>4</sub>-P 방출량이 6.2~11.4mg/L로 나타났고, 포기조 유출수내 PO<sub>4</sub>-P 농도는 0.6~1.3mg/L 범위를 보였다.

나, nitrate 농도가 3mg/L 이상에서는 PO<sub>4</sub>-P 방출량이 3.5mg/L로 크게 떨어지는 현상을 볼 수 있었으며 유출수 PO<sub>4</sub>-P 농도도 따라서 높아지는 것으로 나타났다. 이 실험결과는 ENR 반응조의 nitrate에 대한 내생탈질 기능에 대한 중요성을 보여주는 것으로 해석할 수 있다.

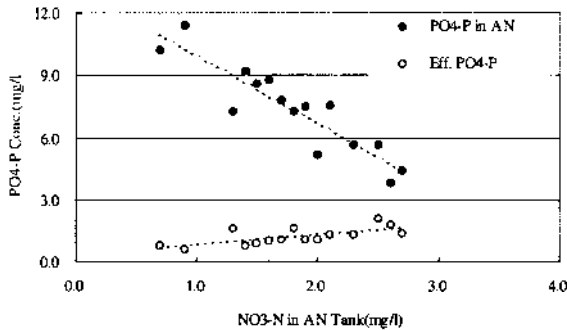


Fig. 9. behavior of PO<sub>4</sub>-P vs. NO<sub>3</sub>-N in AN Tank.

#### 4. 결 론

1) 공정에 대한 처리특성은 10m<sup>3</sup>/d 급 pilot plant 실험결과를 통하여 살펴보았으며 그 결과, 유입하수 BOD 100mg/L 이하의 농도에서 유출수는 BOD 8~12mg/L, SS 6~10mg/L, TN은 10~12mg/L, TP는 0.8~1.2mg/L의 범위를 보이고 있다.

2) 유입수 수질변화에 대한 유출수 특성을 살펴본 결과, 유입 TCOD/TP 비는 40~60에 집중되어 있고 이때 유출수 TP는 1.0mg/L 내외를 유지하였다. 또한, 유입 TCOD/TKN 비는 5~7범위에 있고 BNR 시스템을 거쳐 유출수 TN은 10~12mg/L을 유지하였다.

3) 인 방출시 유기물이용률을 측정한 결과, PO<sub>4</sub>-P<sub>rel</sub>/SCOD<sub>utilized</sub>가 0.13~0.17 범위를 보였고 인 방출속도는 1.61~2.15mgPO<sub>4</sub>-P/gMv.hr 로 나타났다.

4) ENR 조에 대한 성능을 평가한 결과, ENR rate는 0.042~0.057mgNO<sub>3</sub>-N/Mv.d 로 나타났다.

5) 우리나라와 같은 하수에서 ENR반응을 반송 슬러지내 nitrate를 탈질시키는데 효과적으로 이용할 수가 있으며 특히 하수가 저 농도 유입시 ENR 반응

이 효과적으로 이용될 수 있다는 가능성을 제시하였다.

#### 참 고 문 헌

1. 국립환경 연구원 : "하수도시설 개축 및 기능개선 전략 연구" 2차년도 보고서 (1998)
2. Hatwig, P., *et al.*, "The Combined Biological Nitrogen and Phosphorus Removal-Design and Large Scale Experience", *Wat. Sci. Tech.* 26, 2241-2244(1992)
3. Hang-Sik Shin, Myung-Gyun Park and Jin-Young Jung, "Nutrient removal processes for the low strength wastewater", *Env. Tech.* 22, 889-895(2001)
4. Lee *et al.*, "Performance characteristics of BNR systems for low strength municipal wastewater", Ph. D dissertation.(1995)
5. Ibrahim Ahmed Al-Ghusain, "Occurrence and utilization of endogenous nitrate respiration in wastewater treatment process", Ph. D dissertation (1990)
6. "Process Design Manual for Nitrogen Control", U.S. EPA, Office of Technology Transfer, Washington, D. C.(1993)
7. Burdick, C.R., *et al.*, "Advanced Biological Treatment to Achieve Nutrient Removal". *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 54(7), 1078-1086(1988)
8. Nakajima, J., *et al.*, "Practical Performance of Nitrogen Removal in Small-Scale Sewage Treatment Plants Operated in Intermittent Aeration Mode". *Wat. Sci. Tech.*, 23(4-6), 709-718(1991)
9. Standard Method for the Exam. of Water and Wastewater, 18th(1992).
10. Clifford W. *et al.*, "Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal". *Water Quality Management Library*, 5(1992)
11. Pitman, A.R., *et al.*, "Practical Experience with Biological Phosphorus Removal Plants in Johannesburg, in Phosphate Removal in Biological Treat-

- ment Processes", Wiechers, H.N.S., Pergamon Press, 233-259(1983)
12. Tasi, N., *et al.*, "The Influence of Different Substrate on Enhanced Biological Phosphorus Removal in a Sequencing Batch Reactor". Wat. Sci. Tech. 35(1), 75-80(1997)