

생물학적 질소제거시 운전조건의 변화가 N₂O 발생에 미치는 영향

Effects of Operational Condition on N₂O Production from Biological Nitrogen Removal Process

장현섭^{1*} · 김태형² · 이명주² · 황선진^{2*}

Hyun-Sup Jang¹ · Tae-Hyeong Kim² · Myoung-Joo Lee² · Sun-Jin Hwang^{2*}

1 (주) 엑센, 2 경희대학교 건설환경공학부 및 환경연구센터

(2009년 4월 21일 접수; 2009년 9월 10일 수정; 2009년 9월 28일 채택)

Abstract

The objectives of this research were focused on the effects of various operating parameters on nitrous oxide emission such as C/N ratio, ammonia concentration and HRT in the hybrid and suspension reactors. With the decreasing of C/N ratios, N₂O emission rates in the both processes were increased because organic carbon source for denitrification was depleted. In case of biofilm reactor operated using medium, N₂O release from the nitrification was not affected by the variation of ammonia concentration. But in the suspension reactor, N₂O production from the nitrification was rapidly increased with the increase of ammonia. Nitrite accumulation caused by undesirable nitrification conditions could be a important reason for the increase in the N₂O production from the aerobic reactor. And rapid increase in N₂O production was reflected by the decrease of HRT, similar to the results observed in the results of ammonia loading changes. So it could be said that it is very important to put in consideration both its optimum conditions for wastewater treatment efficiency and suitable conditions for N₂O diminish, simultaneously, in order to development an eco-friendly and advanced wastewater treatment, especially in BNR process.

Key words : Nitrous oxide, Nitrification, Denitrification, Ammonia loading, HRT, C/N ratio

주제어 : 아산화 질소, 질산화, 탈질, 암모니아 부하, 수리학적 체류시간, C/N 비

1. 서론

최근 지구온난화 문제는 세계적인 관심을 불러일으키고 있으며, 각종 국제환경협약은 온난화 문제를 시장경제와 연계시키고 있는 실정이다. 지구온난화를 일으키는 온실가스로는 CO₂, CH₄, N₂O, CFCs 등이 잘 알려져 있으며, 이중 N₂O는 온실효과를 일으키는 잠재능(Global Warming Potential; GWP)이 CO₂의 약 320배에 달하므로 온실효과 기여도 관점

에서 새롭게 관심이 집중되고 있는 온실기체이다(IPCC, 1990; Hasegawa *et al*, 2000). N₂O는 대기 중의 농도가 310 ppb 정도로서 미량으로 존재하지만, 대기 중에서의 수명이 약 150년으로 매우 안정한 물질로 알려져 있으며 명확하지는 않지만 하폐수처리과정에서 전체 인위적 발생량의 약 20%가 발생할 가능성이 있다고 보고된 바 있다(IPCC, 1995). 따라서 하폐수처리 과정에서 발생하는 N₂O에 대한 발생특성 및 제어기술 등에 관한 연구가 절실히 요구되고 있

* Corresponding author Tel:+82-31-201-2497, Fax:+82-31-203-4589, E-mail: sjhwang@khu.ac.kr(Hwang, S.J.)

다. 하폐수처리 시 N₂O는 생물학적 질산화과정과 탈질과정에서 부산물(byproduct) 및 중간생성물(intermediate)로 발생한다(Wrage 등, 2001).

질산화과정으로부터 발생하는 N₂O는 암모니아의 생물학적 산화과정에서 Fig. 1.과 같은 기작으로 생성되며, N₂O 발생에 영향을 미치는 인자로는 산소농도, 온도, pH, 암모니아 농도, 아질산 축적 등이 있다(Focht and Chang, 1975 ; Wrage 등, 2004).

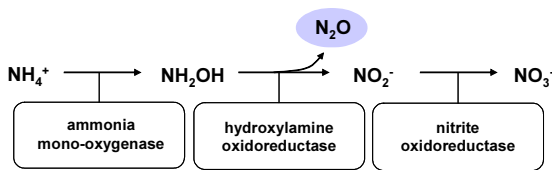


Fig. 1. Biological nitrification process

질산화는 호기성 반응으로 산소의 영향을 강하게 받으며, 일반적으로 산소가 제한되면 질산화 속도는 감소하고, 생성물 중의 N₂O 비율은 증가한다(Granli 등, 1994). 활성슬러지를 이용한 연속배양 실험에 있어서도 혼합액의 DO가 0.5 mg/L 이하의 조건에서는 N₂O 생성량이 증가하는 것으로 보고되어 있지만, DO가 0.1 mg/L 수준까지 낮아지면 질산화 자체가 진행되기 어렵게 되므로, N₂O 발생량이 감소한다는 연구결과도 있다(Hong 등, 1994). 또한, 질산화조에 유입되는 유기물의 부하가 증가되면 종속영양 미생물이 활발히 성장하게 되고, 독립영양에 해당하는 질산화 반응이 저해되어 암모니아 및 아질산이 반응조 내에 축적되는 현상이 일어나 N₂O 발생량이 증가된다고 보고된 바가 있다(Benckiser 등, 1996). 생물학적 탈질과정에서의 N₂O 발생은 Fig. 2.와 같은 기작에 의해 진행되며, anoxic 수준, pH, 온도, BOD, NOx 농도, 저해제 등의 영향을 받는다(Hanaki 등, 1992; Barbara 등, 1998).

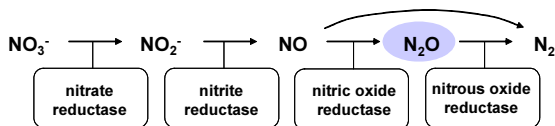


Fig. 2. Biological denitrification process

탈질 반응조에 산소가 존재할 경우에는 각 환원과정의 효소들이 저해를 받아 중간생성물이 축적되는데, 산소에 의한 탈질의 저해는 효소의 합성억제와 활성저해라는 두 가지 작용에 의한 것이라고 할 수 있다(Schulthess 등, 1996). 이 경우, N₂O에서 N₂로의 환원반응에 촉매로 작용하는 아질산 환원효소가 가장 저해를 받기 쉽기 때문에 산소농도가 증가하면 탈

질에 의해 생성된 N₂O/N₂ 비는 증가한다 (Benckiser 등, 1996 ; Itokawa 등, 1996). 그러나 산소농도가 증가하면 탈질자체의 속도(탈질량)가 감소하며, N₂O도 N₂와 같은 탈질 생성물이기 때문에 N₂O/(N₂O+N₂) 지표를 이용하여 N₂O 발생량을 평가하는 것이 일반적이다. 아질산은 질산화와 탈질반응의 중간생성물로서 토양, 해양, 하폐수처리 등을 대상으로 진행된 연구들에 의해 아질산 축적으로 인한 N₂O 발생 증가현상이 검증된 바 있어, 아질산이 N₂O 생성에 있어 중요인자로 인식되고 있다(Itokawa 등 2001). 특히 하폐수처리장의 경우에는 유입수내의 암모니아 농도가 일정하지 않고 간혹 암모니아 충격부하가 발생하는 경우가 있는데, 이를 대비하여 생물학적 질소제거 공정의 안정성과 처리효율 유지에 관한 연구가 많이 진행된 바 있으나, 이때 발생하는 N₂O의 경향 및 특성에 대한 연구는 미진한 실정이다.

한편 질소의 유입부하는 HRT(Hydraulic retention time)와 밀접한 관계가 있는데, HRT의 증감에 따라 유입수의 암모니아 부하가 달라져 질산화 반응에 적지 않게 영향을 미칠 수 있으므로, HRT도 N₂O 발생에 있어서의 주요 운전인자라고 할 수 있다(Hong 등, 1994; Hwang 등, 2006). 또한, 근래 들어 생물학적 질소제거를 위하여 여러 가지 형태의 담체를 적용하는 시스템이 많이 연구되고 나아가 상용화되고 있는데, 이러한 담체의 적용은 성장속도가 늦은 질산화 미생물의 유실을 방지함으로써 질산화를 촉진시키는 효과가 있다는 사실은 알려졌지만, N₂O 발생에 미치는 영향과 관련된 연구사례는 매우 드물다고 할 수 있다. 본 연구에서는 고농도 질소를 함유한 폐수의 생물학적 질소제거에 있어서, C/N 비와 질소 유입부하, HRT 등의 변화가 N₂O 발생특성 및 발생량에 미치는 영향을 담체의 투입여부에 따라 조사하고 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치 및 조건

본 연구에 사용된 반응조는 질산화조와 탈질조의 유효용적이 각각 4 L인 선탈질 후폭기식의 무산소-호기 공정이며, 아크릴 모형으로 2 set를 제작하여 담체의 주입여부에 따라 biofilm reactor와 suspension reactor로 나누어 운전을 실시하였다(Fig.3). Biofilm reactor의 질산화조에는 polyethylene 재질의 정방형(6mm×6mm×6mm) 스폰지 담체를 충진율 20%(v/v)로 투입하여 운전하였으며, 각 반응조에 투입된 유입수의 조성은 K₂HPO₄ 1.5 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.05 g/L, FeSO₄·7H₂O 0.02 g/L, CaCl₂ 0.04 g/L, MnSO₄·H₂O 0.05 g/L, KCl 0.07g/L, NH₄HCO₃ 3.39 g/L, CH₃COOH 4.0 g/L 이었다.

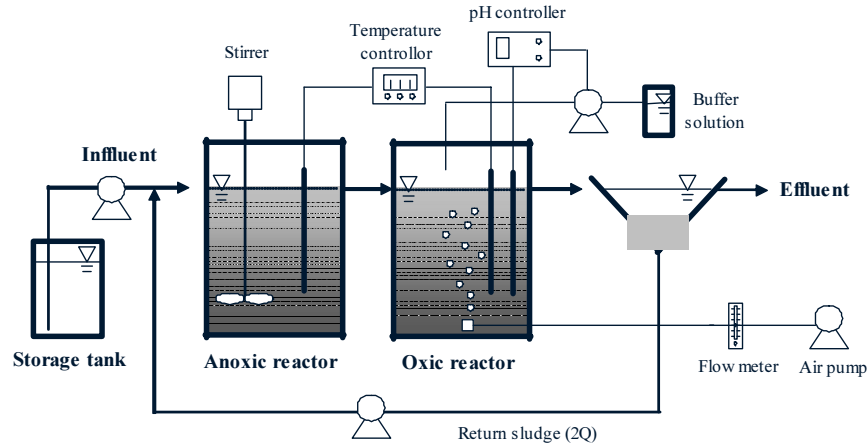


Fig. 3. Schematic of the biological nitrogen removal systems used this study.

무산소조(탈질조)와 호기조(질산화조)에는 교반기를 설치하여 최대한 균일한 반응이 진행되도록 하였고 biofilm reactor와 suspension reactor 모두 질산화 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 DO(Dissolved oxygen) 농도를 3~4 mg/L, pH는 7~8, 온도는 25±0.5℃로 유지시켰으며, MLSS는 2,000~2,500 mg/L, HRT는 1 일로 운전하였다. 각 공정의 유입수 및 반송슬러지는 정량펌프로 이송하였고, 침전조에서 무산소조로의 슬러지 반송비는 유입유량(Q)의 두 배인 2Q로 하였으며, SRT(Solid retention time)는 20~23 일로 유지하였다.

반응 100일 동안은 C/N비 변화에 따른 N₂O 발생 경향을 살펴보기 위해 암모니아 농도를 400 mg/L로 고정시킨 후, 유입수의 C/N비를 운전개시 시점부터 16일까지는 C/N비 3으로, 17일부터 48일까지는 C/N비 1.5로, 49일부터 90일까지는 C/N비 1로 운전하였다. 또한, 유입 암모니아 농도가 N₂O 발생에 미치는 영향을 조사하기 위해 두 질산화 반응조의 C/N비를 2로 고정시키고 암모니아 농도를 300 mg/L로부터 400 mg/L 및 500 mg/L로 단계적으로 증가시켜 운전 하면서 N₂O 발생패턴을 조사하였다.

HRT는 탈질조와 질산화조의 유효용적을 합한 용량(8L)을 기준으로 1일에서 0.5 일로 변화시켜 HRT 감소에 따른 N₂O 발생경향을 조사하였고, 다시 0.5일에서 1.5일로 변화시켜 HRT 증가가 N₂O 발생에 미치는 영향을 평가하였으며 Table 1에는 앞서 제시한 운전방법과 실험조건의 변화를 요약하여 나타냈다.

2.2 분석방법

N₂O 가스의 분석은 headspace method를 수정하여 분

석하였는데 다음과 같은 전처리 방법을 사용하였다. 먼저 50mL vial에 반응조에서 채취한 시료를 37mL 주입하고, 미생물에 의한 추가적인 N₂O 발생을 억제시키기 위하여 5%(w/v) Hibitane (Chlorohexidine gluconate)을 0.1mL 주입하여 시료 중 미생물의 활성을 정지시킨 후, He gas로 vial의 headspace를 치환하고 밀봉한 후 10회 가량 진탕하였다. 그 후 25℃로 유지되는 배양기에서 1시간 동안 정지시켜 기액평형이 이루어지도록 한 후, headspace의 gas를 gastight syringe로 4 mL를 취하여 PDD(Pulsed Discharge Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatography, Younglin, M600D, Korea)로 분석하였다. N₂O 분석을 위한 GC column의 packing material 은 Molecular sieve 13X(Injection Temp. : 80℃, Oven Temp. : 80℃, Detector Temp. 100℃)였으며, carrier

Table 1. Operation parameters and experimental conditions.

Parameters	Operating period (days)	Values
C/N ratio	0-16	3.0
	17-48	1.5
	49-90	1.0
Inlet ammonia concentration (mg/L)	0-8	300
	9-26	400
	27-40	500
HRT (days)	0-7	1.0
	8-33	0.5
	34-40	1.5

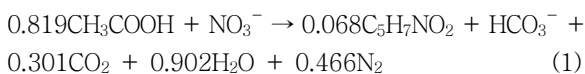
gas로는 헬륨(99.999%, flow rate : 50 mL/min)을 사용하였다.

이 밖에 암모니아성 질소는 Nessler method로 분석하였고, NO₂⁻-N과 NO₃⁻-N은 IC(Ion Chromatography, JL science Co, 792 Basic IC, Korea) 분석법을 이용하여 분석하였으며, 기타 항목의 분석들은 Standard Methods(1998)에 준하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 C/N비 변화가 N₂O 발생에 미치는 영향

유입수의 C/N비(g COD/g NH₄⁺-N)를 3, 1.5, 1로 변화시켰을 경우, biofilm reactor와 suspension reactor의 탈질효율과 COD/NO_x-N비의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 COD/NO_x-N비는 질산화조에서 생성되어 탈질 반응조에 유입되는 NO_x-N(NO₂⁻-N and NO₃⁻-N)양과 반응조 내 유기물량의 비를 의미하며, NO₃⁻-N를 N₂ gas로 완전 탈질하는데 요구되는 이론적 COD/NO_x-N비는 Eq. (1)에 의해 3.74(g COD/g NO₃⁻-N)에 해당함을 알 수 있다.



Biofilm reactor의 경우, 유입수의 C/N비를 3에서 1.5로 조정함에 따라 COD/NO_x-N비가 급격하게 저하하였으나, 탈질효율에는 별다른 영향이 없었다. 그러나 유입수의 C/N비를 1까지 낮추었을 경우, 두 탈질조의 COD/NO_x-N비는 이론적 최저치 이하로 운전되었으며, 탈질효율 또한 60% 수준으로 급감하였다. 일반적으로 효과적인 생물학적 질소 제거를 위해서는 질산화반응과 탈질반응이 유기적으로 진행되어야 하며 이를 위해 탈질 반응에 전자공여체로 사용되는 유기탄소의 충분한 공급이 무엇보다 중요하다. 그러나 실제로는 유기탄소원의 부족현상이 종종 발생하여 탈질반응이 저해되고 전체적으로 질소 제거효율이 저하되어 다량의 N₂O가 발생할 가능성이 높다고 할 수 있다.

Fig. 5은 유입수의 C/N비 변화가 각 reactor의 탈질조내 nitrite와 nitrate의 농도변화에 미치는 영향을 나타내었다. 유입수의 C/N비가 3과 1.5 인 경우 두 reactor 모두 아질산 이온이 탈질조에서 거의 존재하지 않았으나, C/N비가 1로 조정된 구간에서는 아질산 축적현상이 나타남을 알 수 있다. 이는 C/N비가 1로 조정된 시점에서 완전탈질 반응에 대한 저해현상이 발생했음을 의미한다.

생물학적 질소제거 공정에 있어서 유입수의 C/N비는 원활한 탈질을 위해 일정한 수준 이상 유지되어야 하며, 본 연구에 의하면 정상적인 탈질이 진행되기 위한 최소한의

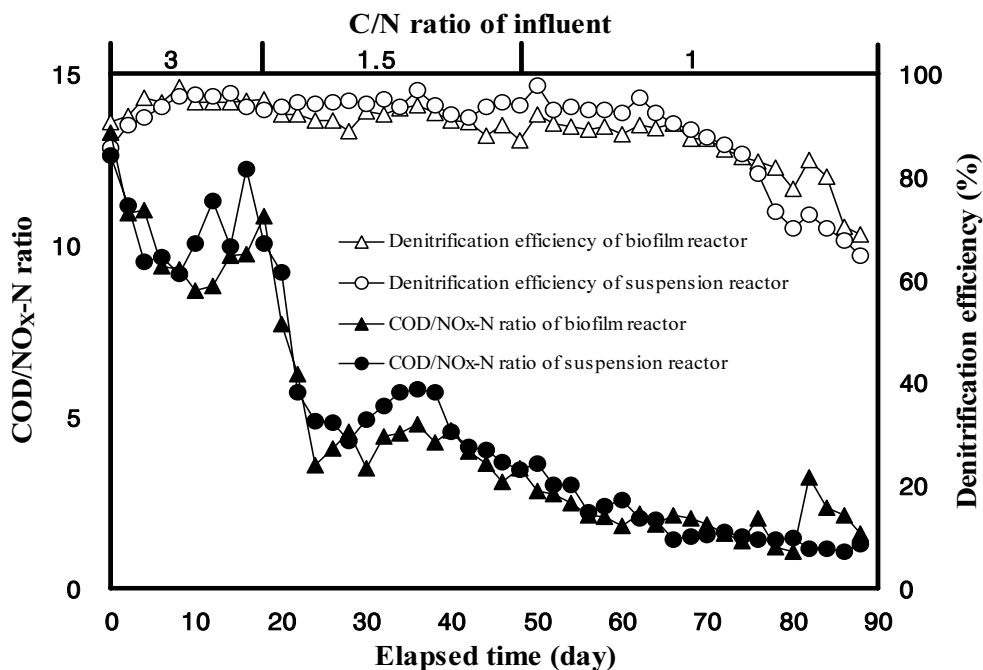


Fig. 4. Effects of C/N ratio on COD/NO_x-N ratio and denitrification efficiency in the anoxic biofilm and suspension reactor. (here, NO_x-N = NO₂⁻-N + NO₃⁻-N)

C/N비는 약 1.5 정도인 것을 알 수 있다. 그러나 탈질에 필요한 적절한 COD/NO_x-N비는 nitrate와 nitrite의 농도에 따라 달라지는데 대체로 nitrate의 농도가 높을수록 탈질에 필요한 최적 COD/NO_x-N비는 낮아지며 여러 운전 조건에 따라 최적 COD/NO_x-N비는 크게 달라질 수도 있다 (Chiu, 2003). 이러한 이유로는 COD/NO_x-N 비의 변화로 인해 미생물의 대사경로나 기질경쟁의 양상이 변하기 때문이며, 여러 형태의 BNR(Biological nutrient removal) 시스템 마다 최적 C/N비가 상이한 것도 이러한 이유에 기인한다고 할 수 있다.(Chiu 등, 2003; Hwang 등, 2006)

Fig. 6에는 biofilm reactor와 suspension reactor에 각각 유입되는 유입수의 C/N비 변화에 따른 N₂O 발생농도를 headspace법을 이용하여 측정된 결과를 제시하였다.

탈질 반응에서의 N₂O 발생은 biofilm reactor와 suspension reactor에서 유의적인 발생패턴의 차이를 보였는데 C/N비를 1.5~3으로 운전한 경우, biofilm reactor로부터는 C/N비 1.5에서 최고 800 ppm 정도로 고농도의 N₂O가 발생하였으며, C/N비 3에서도 50~100 ppm의 N₂O가 지속적으로 발생하였고 일시적으로 500 ppm에 이르는 고농도의 N₂O 발생이 관찰되었다. 반면, suspension reactor에서는 C/N비 3에서 N₂O의 발생이 거의 없었으며, C/N비가 1.5로 낮아진 경우에서도 일시적으로 2~3회의 N₂O 발생한 것 이외에는 거의 N₂O가 측정되지 않아 biofilm reactor와는 대조적

인 결과를 나타내었다.

그러나 C/N비가 1로 조정된 시점부터는 suspension reactor에서도 고농도의 N₂O가 발생하였는데 이는 Fig. 4와 Fig. 5의 결과에서 알 수 있듯이 낮은 C/N비로 인해 탈질에 필요한 유기탄소원이 부족하여 탈질반응이 저해를 받아 일어난 현상으로 설명될 수 있다. 이와 같은 결과로부터 N₂O 발생 저감을 위한 유입수의 적정 C/N비는 1.5 이상이라고 할 수 있으며, 탈질과정에서의 N₂O 발생억제 측면에서는 유기탄소원의 충분한 공급이 무엇보다 중요하다고 할 수 있는데 biofilm reactor의 경우 담체 투입으로 suspension reactor에 비해 질산화 반응이 양호하게 진행되었고 이로 인해 NO_x 생성량이 많아져, suspension reactor 보다 무산소조에서의 탈질부하가 상승함으로 인해 N₂O의 발생이 많았다고 할 수 있다. 한편 biofilm reactor와 suspension reactor의 평균 질산화 효율은 각각 78~81%, 63~71%로써 biofilm reactor의 질산화 효율이 다소 높았으며, C/N비 변화에 따른 질산화 효율의 유의적인 변화는 일어나지 않았다(Fig. 7). 이는 C/N비의 변화가 질산화의 저해요인으로 작용하지 않았기 때문으로 판단되며 N₂O 발생 측면에서도 유의적인 변화는 관측되지 않았다.

3.2 유입 질소농도에 따른 N₂O 발생 특성

Fig. 8은 각 반응조에 유입되는 유입수의 C/N비를 2로

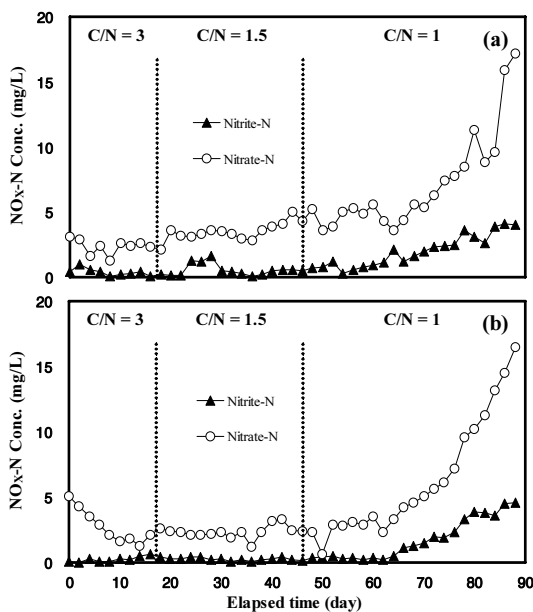


Fig. 5. Change of nitrite and nitrate concentration in the anoxic reactors with different influent C/N ratio. (a) biofilm reactor, (b) suspension reactor

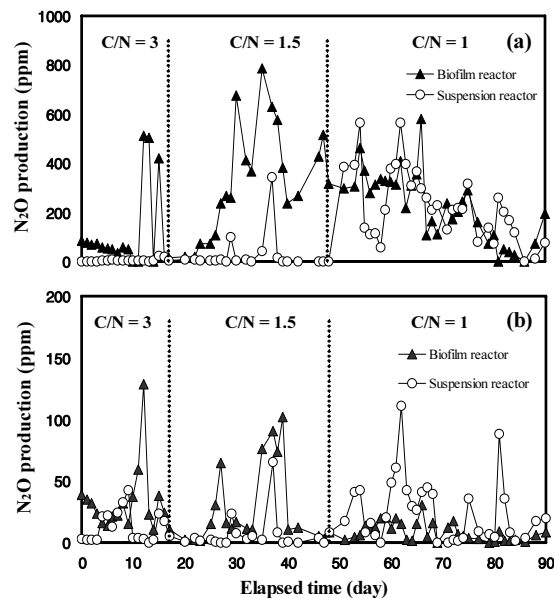


Fig. 6. Effects of C/N ratio on nitrous oxide production from the biofilm and suspension reactor. (a) denitrification, (b) nitrification

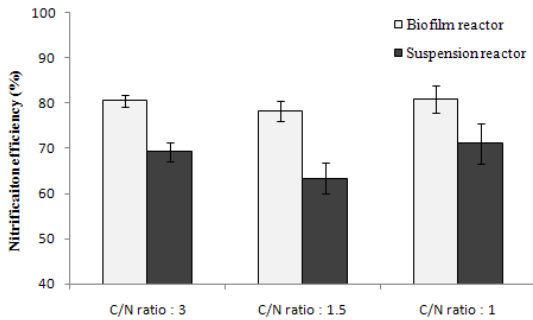


Fig. 7. Effects of C/N ratio on nitrification efficiency of biofilm and suspension reactor.

고정시키고 암모니아 농도를 300 mg/L, 400 mg/L, 500 mg/L로 단계적으로 상승시키며 운전하였을 때의 N₂O 발생 패턴을 분석한 결과이다.

Biofilm reactor의 경우 유입 암모니아 부하가 증가하여도 질산화 과정에서 발생하는 N₂O는 큰 변화 없이 낮은 수준을 유지하였으나, suspension reactor에서는 암모니아 부하를 400 mg/L로 증가시킨 시점으로부터 150 ppm 수준의 N₂O가 약 1주일간 발생되다가 감소하였고, 이어 암모니아 유입농도를 500 mg/L로 더욱 증가시킨 구간에서는 최고 200 ppm에 달하는 고농도의 N₂O가 지속적으로 발생하였다. 이러한 이유는 질산화에 있어 암모니아 부하를 증가시키면 free ammonia (FA)의 증가로 인해 아질산이 축적되고, 질산화 과정의 부산물인 N₂O의 발생을 촉진시킨다는 기존의 연구결과를 근거로 설명할 수 있다(Granli and Bockman, 1994).

Fig. 9에는 Eq. (2)를 이용하여 계산한 FA 농도를 nitrite 축적율과 함께 나타내었다. Biofilm reactor는 suspension reactor와는 달리 유입 암모니아 농도 400 mg/L 구간에서는 암모니아 부하증가에 따른 nitrite 축적현상은 발생하지 않았으며 N₂O 발생량 변화도 거의 없었다. 그러나 suspension reactor는 유입 암모니아가 증가되는 시점에서 급격한 nitrite 축적현상이 발생하였으며 이는 FA 농도와 매우 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있다. 특히 유입암모니아 부하변동에 의해 일시적으로 N₂O 농도가 증가하였으나, 시간이 경과함에 따라 다소 높아진 FA 환경에 질산화 미생물이 적응하여 축적되었던 nitrite를 소비하면서 안정화되어 N₂O 발생량도 급감하였다고 판단되며, 유입 암모니아 농도 500 mg/L 구간에서는 1.0mg/L 이상으로 높아진 FA 농도로 인해 축적된 고농도 nitrite의 nitrification inhibition 때문에 고농도의 N₂O 발생이 지속되었다고 판단된다.

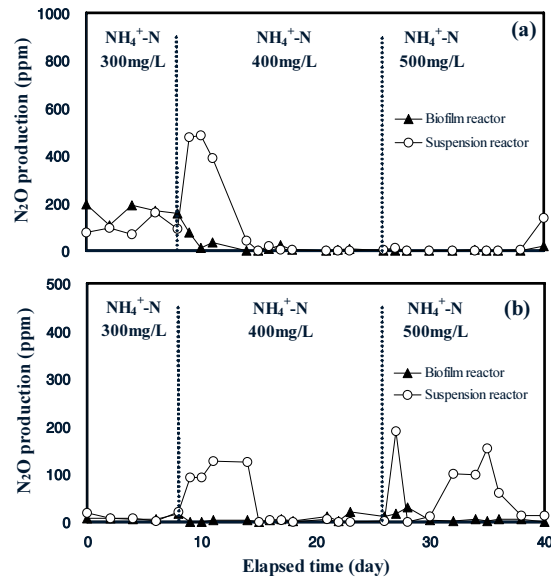


Fig. 8. Effects of NH₄⁺-N loading on nitrous oxide production from the biofilm and suspension reactor. (a) denitrification (b) nitrification

$$FA \text{ (mg/L as } NH_3^+ \text{-N)} = \frac{17}{14} \times \frac{A \times 10^{pH}}{(k_b/k_w) + 10^{pH}} \quad (2)$$

FA : free ammonia concentration

A : total ammonia concentration including the ammonium ion and the free ammonia

k_b : the ammonia equilibrium constant

k_w : the water dissociation constant

그러나 biofilm reactor의 경우는 suspension reactor에 비해 상당히 낮은 20 ppm 이하 수준의 N₂O 농도가 측정되었는데, 이는 질산화조에 투입한 담체에 질산화 미생물이 부착하여 biofilm을 형성하고 성장하므로 suspension reactor에 비해 상대적으로 다양하고 많은 양의 질산화 미생물을 반응조 내에 유지시킬 수 있어, 암모니아 부하증가에 대한 대응력이 컸기 때문에 판단되며 biofilm 내부에서의 탈질에 의한 nitrite 제거 가능성도 배제할 수 없다.

한편, 두 반응조 모두 유입 암모니아가 500 mg/L까지 증가하면서 nitrate로의 완전 질산화 보다 nitrite가 축적되는 부분질산화 현상을 발생하였는데, 이러한 경향은 suspension reactor에서 더욱 확실하게 나타났으며 FA 농도 증가로 인한 nitrite의 축적이 N₂O 발생에 직접적인 영향을 주는 것임을 알 수 있다. 결과적으로 고농도의 암모니아가 유입되는 경우, 질산화조에 담체를 투입하여 처리하는

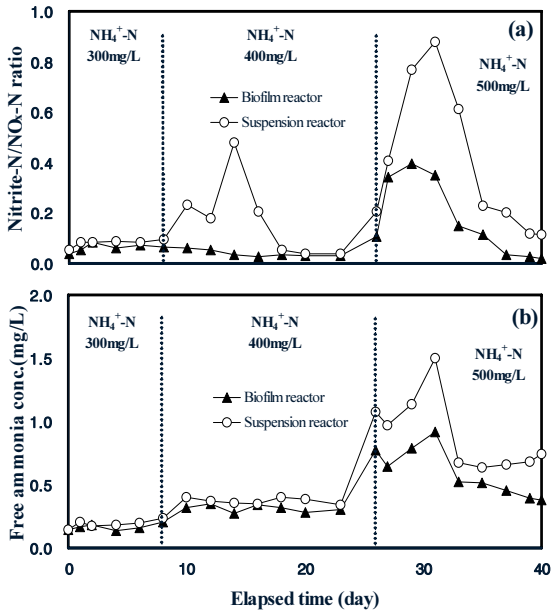


Fig. 9. Effects of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ loading on nitrite accumulation and free ammonia concentration at the aerobic reactor in the biofilm reactor and the suspension reactor.
(a) Nitrite accumulation ratio
(b) Free ammonia concentration

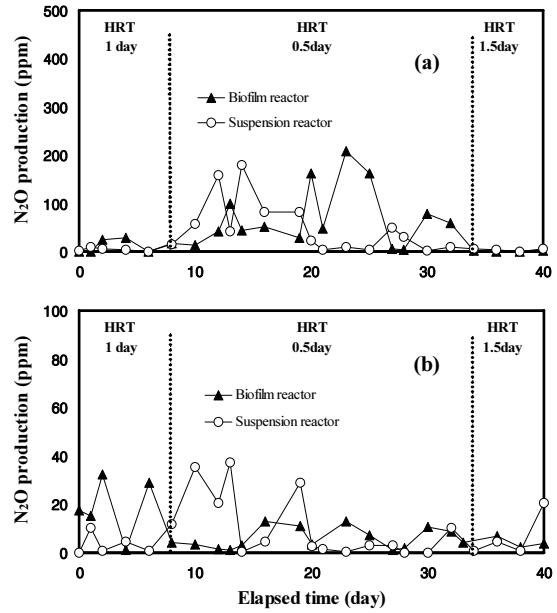


Fig. 10. Effects of HRT on nitrous oxide production from the biofilm reactor and the suspension reactor. (a) Denitrification, (b) Nitrification

방식이 암모니아 고부하에 안정적으로 대처하고, 더 나아가 질산화조로부터의 N_2O 발생을 억제하는데 효과적이라고 할 수 있으며 이러한 결과는 질산화가 순조롭게 진행될 경우 N_2O 발생량이 감소하는 경향이 있다는 Itokawa 등(2001)의 보고와도 일치한다.

3.3 HRT 변화에 따른 N_2O 발생 특성

Fig. 10에는 각 반응조의 HRT를 1일에서 0.5일로 다시 0.5일에서 1.5일로 변화시킬 경우 각 반응조의 N_2O 발생특성을 나타내었다. Biofilm reactor의 경우 질산화조로부터의 N_2O 발생은 HRT에 관계없이 30 ppm 이하의 낮은 수준이 유지된 반면, 탈질조로부터의 N_2O 발생량은 HRT 1일에서 30 ppm 이하이었던 것이 HRT를 0.5일로 감소시키자 N_2O 발생이 급격히 증가하여 최고 200 ppm까지 발생하였으며, HRT를 1.5일로 증가시키자 N_2O 는 발생하지 않았다. 이는 HRT를 1일에서 0.5일로 감소하였을 경우 일시적인 질산화 효율 감소현상(77%에서 66%로 저하)이 발생하였으나 빠르게 회복된 결과라 할 수 있으며 탈질에서의 N_2O 발생이 증가된 원인은 $\text{COD}/\text{NO}_x\text{-N}$ 비가 4.4에서 3.0으로 급격히 감소하였기 때문으로 판단된다. Suspension reactor의 경우도 HRT가 1.5에서 0.5로 감소함에 따라 탈

질과정에서의 N_2O 발생량이 급증하고, HRT를 0.5에서 1.5일로 증가시키면 N_2O 발생량은 5 ppm 이하로 크게 감소하였다. 질산화 과정에서는 biofilm reactor와는 달리 HRT가 0.5일로 줄어드는 시점부터 N_2O 의 발생량이 다소 증가하였는데 이는 FA의 증가로 인한 nitrite 축적의 영향이라고 판단된다. 이러한 결과는 질산화 반응시 HRT가 짧아질수록 N_2O 발생이 증가한다고 보고 한 Hong 등(1994)의 연구결과와 유사하다고 할 수 있다.

Fig. 11은 질산화조에서의 HRT 변화에 따른 FA의 농도와 nitrite 축적율의 변화를 분석한 결과이다. HRT가 감소함에 따라 suspension reactor의 free ammonia 농도는 증가하여, 질산화조의 nitrite 농도가 최고 15 mg/L 수준으로 축적되는 현상이 발생하였으며 이는 질산화가 저해될 수 있는 농도로서 이 구간에서 N_2O 발생량이 증가된 원인으로 작용함을 알 수 있다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 N_2O 의 발생량이 감소하는 추세를 나타내었는데 이는 질산화 미생물이 FA에 적응하였기 때문으로 사료된다.

Nitrite의 축적현상은 suspension reactor에서 biofilm reactor보다 민감하게 나타났으며 HRT를 1.5일로 증가시키자 nitrite 농도가 1 mg/L 내외로 감소하여 축적현상은 사라졌으며, N_2O 발생 역시 Fig. 10에서 보는 바와 같이 매우 낮은 수준으로 억제되었다.

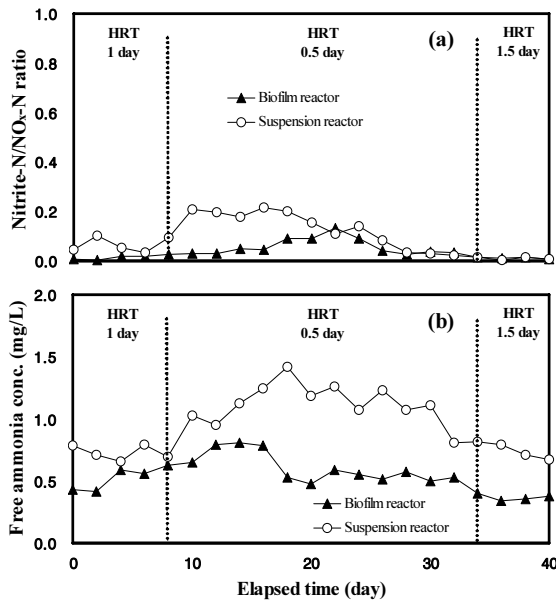


Fig. 11. Effects of HRT on nitrite accumulation and free ammonia concentration at the aerobic reactor in the biofilm reactor and the suspension reactor.
(a) Nitrite accumulation ratio
(b) Free ammonia concentration

HRT와 관련한 운전결과로부터 HRT의 감소는 탈질과 질산화 과정에서의 N₂O 발생을 증가시킬 가능성이 매우 크며 담체의 적용은 질산화 과정에서의 N₂O 발생억제를 위한 하나의 대안으로 판단된다. 또한 N₂O 발생을 억제시키기 위해서는 nitrite가 축적되지 않을 정도의 긴 HRT가 바람직하며, 본 실험 결과에 의하면 고농도 질소 제거시 적어도 1일 이상의 충분한 HRT를 유지시키는 것이 적절하다는 사실을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 생물학적 질소제거시 C/N비와 유입 암모니아 부하, HRT 등의 운전조건 변화가 N₂O 발생에 미치는 영향을 질산화조에의 담체 투입여부에 따라 평가하였으며, 얻어진 주요 결과는 다음과 같다.

1. 유입수의 C/N비 변화에 따른 N₂O 발생을 평가한 결과, COD/NO_x-N의 비가 최적치(3.7) 이하로 유지될 경우 탈질의 저해현상이 발생하고 N₂O의 급격한 증가현상이 나타났으며 특히 biofilm reactor의 경우 질산화 효율은 suspension reactor 보다 우수하였으나 탈질반응에서

의 N₂O 발생량은 suspension reactor 보다 많았다. 따라서 질산화로 인한 NO_x-N의 증가는 탈질에 필요한 최적 COD/NO_x-N의 감소를 야기하여 탈질과정에서 N₂O 발생을 증가시키므로 질산화조에 담체를 투입할 경우 N₂O 발생 억제를 위해서는 suspension reactor 보다 많은 양의 유기탄소원 공급이 필요하다고 판단된다.

2. 암모니아 부하변동이 N₂O 발생에 미치는 영향을 조사한 결과, 암모니아 농도가 증가함에 따라 N₂O 발생량이 급격히 증가하는 현상이 나타났는데, 이는 FA 농도의 증가로 인한 nitrite의 축적이 질산화 반응을 저해하였기 때문으로 판단된다. 이러한 현상은 suspension reactor에서 보다 명확하게 나타났으며 질산화조에 담체를 투입하는 방식이 N₂O 발생과 직결된 아질산 축적을 억제(담체 완충능)하므로 질산화를 보다 안정적으로 수행할 수 있을 뿐만 아니라, N₂O 발생을 억제하는데 효과적이라는 사실이 확인되었다.

3. HRT 변화는 탈질과정에서의 N₂O 발생을 자극하는 것으로 나타났으며, 질산화 과정에서는 암모니아 부하변동과 유사하게 HRT가 감소함에 따라 nitrite 축적으로 인한 N₂O 발생 증가현상이 suspension reactor에서 나타났다. HRT 관점에서 N₂O 발생을 억제하기 위해서는 nitrite가 축적되지 않을 정도의 충분한 HRT를 유지하는 것이 바람직하며, 본 실험 결과에 의하면 biofilm reactor와 suspension reactor 모두 적어도 1일 이상의 HRT를 만족시키는 것이 바람직하다는 결론이 얻어졌다.

사 사

본 연구는 경희대학교 교비연구비 지원(KHU-20070260)에 의해 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Barbara Sch nharting, Ruxandra Rehner, J rg W. Metzger, Karlheinz Krauth and Manfred Rizzi (1998) Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge caused by H₂S-containing wastewater: quantification and application of a new mathematical model, *Water Science and Technology*, 38, pp.237 ~ 246.
2. Benckiser G., Eilts R., Linn A., Lorch Hj., S mer E., Weiske A. and Wenzh fer F. (1996) N₂O emissions from different cropping systems and from aerated

- nitrifying and denitrifying tanks of a municipal waste water treatment plant, *Biol. Fertil. Soild*, 23, pp.257-265.
3. Chiu Y. C., Chung M. S. (2003) Determination of optimal COD/nitrate ratio for biological denitrification, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51, 43-49.
 4. Focht, D. D., and Chang, A. C. (1975) Nitrification and Denitrification Process related to Waste water Treatment, *Adv. Appl. Microbiol.*, 20, pp.631-644.
 5. Granli, T.m and Bockman, O. C. (1994) Nitrous oxide from agriculture. *J. Agriculture Science*. pp.7-47
 6. Hanaki K., Hong Z. and Matsuo T. (1992) Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater, *Wat. Sci. Thechol.*, 26, pp.1027-1036.
 7. Hasegawa K., Hanaki K., Mastuo T., Hidaka S. (2000) Nitrous oxide from the agriculture water system contaminated with high nitrogen, *Chemosphere-Global Change Science*, 2, pp.335-345.
 8. Hong Z., Hanaki K. and Matsuo T., (1994) Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 30, pp.133-141.
 9. Hwang S, Jang K, Jang H, Song J, and Bae W., (2006) Factors affecting nitrous oxide production: a comparison of biological nitrogen removal processes with partial and complete nitrification" *Biodegradation*, 17, pp.19-29.
 10. IPCC (1990) Houghton, J. T., Jenkins, G. J., Ephraums, J.J.(Eds.),, *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge University press, Cambridge.
 11. IPCC (1995) Houghton, J. T., Jenkins, G. J., Ephraums, J.J.(Eds.),, *Climate Change: The Science of Climate Change*. Cambridge University press, Cambridge.
 12. Itokawa H, Hanaki, K and Matsuo, T. (1996) Nitrous oxide emission during nitrification and denitrification in a full-scale night soil treatment plant, *Wat. Sci. Tech.*, 34, pp. 277-284.
 13. Itokawa, H., Hanaki, K., Matsuo, T. (2001) Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition, *Water Res.*, 35(3), pp.657-664.
 14. Poon K. F., Raymond W.H.W., Michael H.W.L., Yeung H.Y. and Tony K. T. C. (1996) A model for predicting nitrous oxide production during denitrification in activated sludge," *Water Science and Technology*, 34, pp.99~106.
 15. Schulthess van R & Gujer W. (1996) Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge: verification and application of a mathematical model. *Water Res.*, 30, pp.521-530.
 16. Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, 20th edn (1998) American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
 17. Wrage N., Velthof G. L., Beusichem M. L., and Oenema O. (2001) Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide, *Soil Bio. and Biochemistry*, 33, pp.1723-1732.
 18. Wrage N, Velthof G. L., Laanbroek H. J. & Oenema O. (2004) Nitrous oxide production in grassland soils: assessing the contribution of nitrifier denitrification, *Soil Biol. Biochem.*, 36, pp.229-236.