

## USB 반응조에서 $\text{NO}_3^-$ -N/COD 비에 따른 탈질과 메탄화 동시반응

박상민 · 전항배<sup>†</sup> · 박노백 · 오규환

충북대학교 환경공학과

(2005년 9월 12일 접수, 2005년 11월 23일 채택)

### Simultaneous Denitrification and Methanogenesis at Various $\text{NO}_3^-$ -N/COD Ratios in an USB Reactor

Sang-Min Park · Hang-Bae Jun<sup>†</sup> · Noh-Back Park · Gyu-Hwan, Oh

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

**ABSTRACT** : Up-flow sludge blanket(USB) reactors were used to investigate the effects of N/C( $\text{NO}_3^-$ -N/COD) ratio on simultaneous denitrification and methanogenesis processes. Without nitrate feeding, 84% of the influent COD was converted into methane. With the increase of N/C ratio, nitrogen gas increased while methane production decreased and stopped finally at the N/C ratio over 0.20. Influent nitrate was completely denitrified into nitrogen gas while nitrate removal efficiency dropped below 40% at N/C ratio of 0.40 because of deficiency in organic carbon. Fraction of COD utilized by denitrification increased at higher N/C ratios. Methanogenesis started to be effected at N/C ratio of 0.05, which could explain the competition for organic carbon between these microorganisms such as denitrifiers and methanogens, rather than inhibitory effect of nitrate and its intermediates. Critical N/C ratio for simultaneous denitrification and methanogenesis was found to be 0.20. Influent COD was removed over 92% by denitrification, methanogenesis and other biochemical reactions including cell growth at these N/C ratios.

**Key Words** : Up-flow Sludge Blanket(USB) Reactor, N/C( $\text{NO}_3^-$ -N/COD) Ratio, Simultaneous Denitrification and Methanogenesis

**요약** : 상향류식 슬러지 블랭킷(USB) 반응조에서 탈질 및 메탄생성 동시반응에 N/C ( $\text{NO}_3^-$ -N/COD)비가 미치는 영향을 관찰하였다. 질산염을 첨가하지 않은 반응조에서 84%의 유입 COD가 메탄가스로 전환되었다. N/C 비가 증가함에 따라, 질소가스의 발생량은 증가하였으나, 메탄가스 발생은 감소하여 N/C 비 0.20 이상에서 중지되었다. 유입된 질산염은 완전히 질소가스로 탈질 되었으나 N/C 비가 0.40에서는 유기탄소원의 부족으로 인해 질산염 제거효율이 40% 미만으로 감소하였다. N/C 비가 증가함에 따라 탈질반응에 의해 소비된 COD 양은 증가하였다. 메탄생성 반응은 N/C 비 0.05 이상에서 영향을 받기 시작하였는데, 이는 질산염과 이들의 탈질과정에서 발생된 중간생성물의 저해영향보다는 탈질과 메탄생성에 관여하는 미생물간의 유기탄소원에 대한 기질경쟁으로 설명될 수 있다. 동시 탈질과 메탄생성반응이 발생할 수 있는 임계 N/C 비는 0.20이었으며, 이 범위에서 유입된 COD는 탈질, 메탄생성 및 세포합성을 포함하는 기타 생화학적 반응들에 의해 92% 이상 제거되었다.

**주제어** : USB 반응조, N/C( $\text{NO}_3^-$ -N/COD)비, 탈질과 메탄생성 동시반응

## 1. 서론

1990년대부터 일부 연구자들에 의해 혐기성 단일 반응조에서 탈질 및 메탄생성 동시반응에 대한 연구가 시작되었고, 최근에는 유기물과 질소를 동시에 제거하기 위한 혐기성 공정에서의 탈질화 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 또한, 혐기성 조건에서 가수분해 및 용해 작용에 의한 슬러지 감소를 목적으로 하는 전처리 공정에 대한 연구도 여러 연구자들에 의해 진행된 바 있다.<sup>3,4)</sup> 혐기성 탈질공법은 질산염이 다량 함유된 폐수에 외부탄소원을 주입하여 탈질하고 남은 탄소원을 혐기성 메탄반응에 의해 제거할 목적으로 개발되었

다.<sup>5)</sup> 국내의 경우 김(1998)등이 이러한 연구를 시도한 바 있으나, 탈질 및 메탄생성 동시반응보다는 주로 혐기성 반응조를 탈질 반응조로 이용하는 측면에서 검토하였다.<sup>6)</sup> 최근에는 USBF(Upflow Sludge Bed Filter)와 같은 고정상 또는 UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)와 같은 공법들을 이용하여 고농도 유기물은 물론 동시에 질소를 제거하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>7,8)</sup> 그러나 탈질 반응을 위해 혐기성 반응조에 주입된 질소산화물은 탈질과 메탄 생성반응에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. Kluber 등(1997)은 메탄생성반응에 질소산화물을 공급하면 메탄 생성반응에 직·간접적으로 영향을 주는 것으로 보고하였다.<sup>9)</sup> 한편, 박 등(2005)은 질산염과 이들의 탈질과정에서 발생하는 중간생성물 즉, 아질산염이 동시에 존재할 때에는 메탄생성반응이 영향을 받았으나, 질산염이 완전히 제거되고 아

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: jhbcb@chungbuk.ac.kr

Tel: 043-261-2470

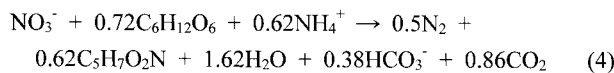
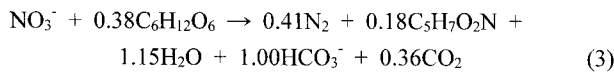
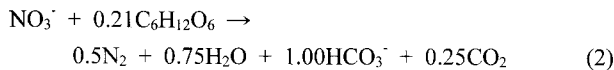
Fax: 043-271-7976

질산염만이 존재할 때에는 메탄생성반응이 진행됨을 보여주었다. 그러나 N/C 비가 증가하여 유기탄소원이 부족할 경우에는 메탄생성반응속도가 감소한다고 하였다.<sup>10)</sup> 이러한 연구들에서 알 수 있듯이 탈질반응과 메탄 생성 반응은 혐기성 슬러지 내에 존재하는 탈질균과 메탄 생성 아키아의 비는 물론 유입되는 질소와 유기물의 비에도 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

동시 탈질과 메탄생성 반응이 진행되는 혐기성 공정에 유입된 유기물질은 1) 메탄전환, 2) 탈질 및 3) 호흡에 의해 소비되며, 포도당을 기질로 사용할 경우, 메탄 생성반응식은 다음과 같다.



1 몰의 포도당이 메탄생성 아키아(*archaea*)에 의해 3 몰의 메탄가스로 전환된다. 이상기체상태방정식에 의하면 메탄가스의 발생량은 표준상태(0°C, 1 atm)에서 0.35이고, 이를 35°C 중온으로 보정하면 0.4 L-CH<sub>4</sub>/g-COD가 된다. 또한, 혐기성 조건에서 포도당을 이용한 탈질반응식은 탈질미생물의 세포합성을 무시할 경우(식 (2)), 세포합성을 고려하여 질산염을 질소원으로 이용하는 경우(식 (3)) 및 암모니아성 질소를 이용하는 경우(식 (4))에는 다음과 같이 표현 된다.<sup>11)</sup>



상기의 식 (2)에 의한 탈질반응으로부터, 발생되는 질소가스는 표준상태에서 0.28이고, 이를 35°C로 보정하면 0.32 L-N<sub>2</sub>/g-COD가 되며, 동일한 식으로부터 생성되는 이산화탄소는 0.16 L-CO<sub>2</sub>/g-COD가 된다. 질산염을 이용한 세포합성을 고려할 때, 35°C일 경우 식 (3)으로부터 발생하는 질소가스와 이산화탄소는 각각 0.14 L-N<sub>2</sub>/g-COD와 0.13 L-CO<sub>2</sub>/g-COD이며 세포생산량은 0.28 g-cell/g-COD가 된다.

단일 혐기성 반응조에서의 탈질과 메탄생성 반응에 대한 기존의 연구들은 질소산화물에 의한 메탄생성 반응의 저해영향이나 탈질반응에 의한 질소제거 측면에서만 수행되어 왔으나, 탈질과 메탄생성 반응의 상호작용과 동시 탈질/메탄생성에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 혐기성 USB 반응기내에서 N/C(Nitrate/COD)비 변화에 따라 발생된 가스의 분석을 통하여 탈질과 메탄생성 반응의 상호관계를 관찰하였고, 유기물에 대한 물질수지 분석을 수행하여 혐기성 단일 USB 반응조에서 질소 및 유기물의 동시제거 특성을 평가하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 합성폐수

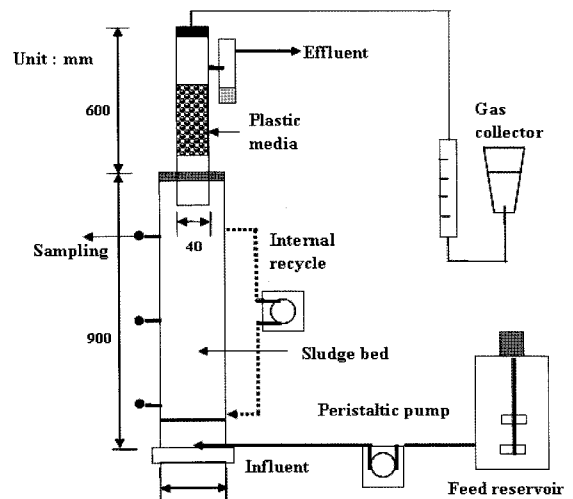
실험에 사용된 폐수는 수돗물에 포도당과 질산칼륨(KNO<sub>3</sub>)을 용해시켜 조제한 합성폐수를 사용하였다. 유입원수의 COD<sub>Cr</sub>을 1,000 mg/L로 고정시킨 상태에서 질산염을 첨가하여 N/C 비를 각각 0.03, 0.05, 0.10, 0.13, 0.20 및 0.40으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 각각의 N/C비에서 실험결과는 질산염을 주입하지 않은 대조 반응조의 결과와 비교하였다. 조제된 합성폐수는 성분의 변화를 방지하기 위하여 4°C 이하에서 보관하였으며, 모든 실험은 35°C로 유지되는 중온항온실에서 수행하였다. 합성폐수 1 L당 첨가된 기질과 영양양류 및 기타 미량성분의 농도는 Table 1과 같다.

### 2.2. 연속식 실험장치

실험에 사용된 USB 반응조의 하부에는 슬러지 블랭킷(USB)에 의한 반응구역으로, 상부에는 침전 분리장치로서 표면부하율이 0.46 m/hr이었다. 침전 분리장치의 내부에는 플라스틱 미디어(media)를 충전하여 효율적인 상분리와 슬러지

**Table 1.** Composition of the synthetic wastewater used in this study

N/C ratio	0	0.033	0.05	0.10	0.133	0.2	0.4
Glucose as COD (mg/L)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Nitrate (mg/L)	0	34	50	100	134	200	400
Phosphate buffer (g/L)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 0.27; K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0.35						
Mineral salts (g/L)	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O, 0.075; MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O, 0.100; FeCl <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O 0.020; MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O, 0.50						
Trace metals (mg/L)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0.05; ZnCl <sub>2</sub> , 0.05; CuCl <sub>2</sub> , 0.03; Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O, 0.01; CoCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O, 0.5; NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O, 0.05; Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> , 0.05						



**Fig. 1.** Schematic diagram of the experimental USB reactor system.

유실(wash-out)을 방지할 수 있도록 하였다. USB 반응조의 수리학적 체류시간(HRT)은 12시간으로 하였고, 기타의 자세한 규격은 Fig. 1과 같다. 유입수의 균등한 분배와 혐기성 슬러지와와의 원활한 물질전달을 위하여 USB 반응기 상부에서 하부로 내부순환을 수행하였다. 반응조에서 발생된 가스는 분리장치 상단에 연결된 가스포집용 비닐백을 설치하여 포집하였다.

2.3. 식종 슬러지

실험에 사용된 슬러지는 하수종말처리장 내의 혐기성 슬러지 소화조에서 채취한 것이며, 혐잡물을 제거한 후 식종하였다. 운영초기 슬러지의 TS(Total Solid)와 VS (Volatile Solid)는 각각 24,000과 16,250 mg/L로 VS/TS 비가 0.68이었다.

2.4. 분석방법

질산염 등의 음이온 농도는 이온 크로마토그래피(Metrohm, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. 측정에 사용된 용리액(eluent)은 각각 1.7, 1.8 mM 농도의  $\text{NaHCO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액을 사용하였다. 질소, 메탄 및 이산화탄소 등의 가스조성과 발생량은 열전도도 검출기(TCD)가 장착된 가스 크로마토그래피(Gow-mac series 580, USA)를 이용하여 측정하였다. 유기물질( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )은 closed reflux법과 colorimetric method를 이용하여 측정하였다. 기타 모든 분석항목들은 Standard method(1995)에 준하여 수행하였다.<sup>12)</sup>

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 제거 및 가스발생량

반응조 운전 시작 후 10일 동안은 질산염을 첨가하지 않고, 포도당을 이용하여 유기물만 1,000 mg- $\text{COD}_{\text{Cr}}$ /L 농도로 유입시켰다. 기질주입 10일 후 각 반응조의 유출 COD 농도는 100 mg/L 이하로 감소하였으며, 총 가스 발생량은 4,000 mL/day이었다. 혐기성 슬러지에 의한 유기물제거와 가스발생을 확인한 후, 대조 반응조를 제외한 각각의 반응조에 N/C 비가 각각 0.03, 0.05, 0.10, 0.13, 0.20 및 0.40이 되도록 합성폐수에 질산염을 첨가하여 실험하였다. 운전 40일까지는 N/C 비를 각각 0.03, 0.05 및 0.10로 운전하였고, 가스 발생량과 COD 제거효율을 기준으로 판단하여 정상상태에 도달한 후 N/C 비를 각각 0.13, 0.20 및 0.40으로 증가시켜 연속적으로 실험하였다. Fig. 2는 각 반응조에서 N/C 비에 따른 가스 발생량과 COD 농도의 변화를 나타내었다. 각각의 N/C 비에서 가스발생량은 질산염을 첨가함과 동시에 급격히 감소하였다가 운전 시작 후 20일(질산염 첨가 후 10일)부터 각각의 가스 발생량은 일정하게 유지되었다. N/C 비가 0인 경우에 5,000 mL/day 이상의 가스가 포집되어 가장 많은 가스발생량을 보였으며 실험기간 동안 일정하게 유지되었다. N/C 비를 0.13 이상으로 변화시켜 운전한 결과, 15일 정도의 적응시간이 필요하였으며, 이후 가스발생량이

안정화되었다. N/C 비가 증가함에 따라 총가스 발생량이 감소하였는데, 0.10 이상에서는 감소정도가 둔화되어 큰 차이가 없는 것으로 나타났다(Fig. 2(a)).

COD의 제거효율은 가스 발생량과 비례적인 관계를 보였으나, N/C 비 변화에 따른 차이는 크지 않았다. N/C 비가 0.40인 경우 다른 N/C 비에 비하여 COD 농도가 다소 높게 유출되었으나, N/C 비가 0.13 이하에서는 COD 제거효율은 더 이상 증가하지 않고 90% 정도로 일정한 값을 유지하였다(Fig. 2(b)). 이는 질산염의 농도가 증가하면서 메탄생성반응이 감소하고 있다는 것을 암시하는 것이며, N/C 비가 0.20 이상에서는 주로 탈질반응이 진행되어 총 가스 발생량이 감소한 것으로 추정할 수 있다. 이러한 실험결과는 Chen(1993)의 연구결과와 유사한 것으로, 유입된 유기물은 질산염을 탈질하기 위한 전자공여체로 먼저 사용되고, 남은 유기물이 메탄생성 반응에 의해 메탄가스로 전환된 것으로 사료된다.<sup>13)</sup> 그러나 N/C 비가 상대적으로 높은 경우에는 메탄생성반응이 감소하거나 진행되지 않는데, 이러한 결과는 USB 반응조 내에서 질산염과 아질산염이 동시에 존재하면서 메탄생성반응이 영향을 받는 것으로 해석할 수 있다. 이는 탈질반응이 완전히 종료된 후 남아있는 유기물이 메탄생성반응에 사용되어야 하지만, 박 등(2005)의 회분식 실험결과 질산염과 아질산염이 동시에 존재하는 조건에서는 메탄생성반응이 정지된다는 연구결과와 일치하는 것이다.<sup>10)</sup> 실제로 N/C 비 0.20

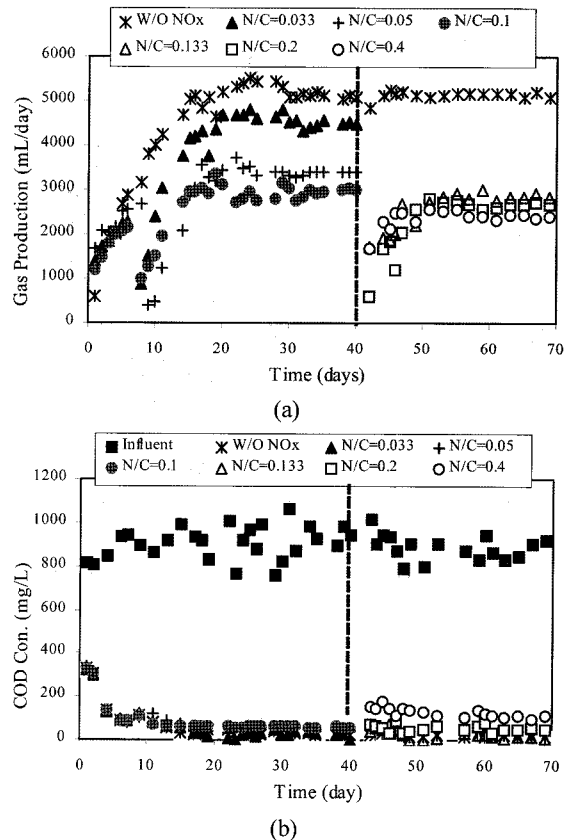


Fig. 2. Total gas production(a) and  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal(b) at various N/C ratios.

이상에서는 탈질반응에 필요한 전자공여체가 부족하였기 때문에 질산염이 질소가스로 전환되는 과정에서 발생된 중간생성물인 아질산염이 축적되고, 가스 발생량도 급격히 감소한 것으로 나타났다(Fig. 3). 동일한 농도의 아질산염은 질산염보다 메탄생성반응에 더 큰 저해영향을 준다는 Chen 등(1993)의 연구결과에서와 같이 N/C 비 0.40에서는 메탄생성반응이 완전히 중지되었다.<sup>13)</sup>

### 3.2. 가스성분

Fig. 3은 각각의 N/C 비에서 제거된 COD 당 성분별 가스 발생량을 나타내었다. 각각의 반응조에서 발생된 가스는 질소, 메탄, 이산화탄소 및 미량의 미지가스를 포함하고 있으며, 총 가스발생량은 각각의 N/C 비에 적용된 혐기성 슬러지의 활성도를 간접적으로 판단할 수 있는 지표로 사용할 수 있다. N/C 비가 0.40으로 증가할 때, 총 가스발생량이 240 mL/g-COD까지 감소하였으며, N/C 비가 낮아질수록 상대적으로 메탄가스 발생량이 증가되는 반면, 탈질반응에 의한 질소가스 발생량은 감소하였다. 0.20 이상의 N/C 비에서 메탄가스가 검출되지 않았으며, 질소가스만이 100 mL/g-COD 정도가 일정하게 발생하였다. 이는 N/C 비가 증가함에 따라 유기물 부족으로 메탄생성 활성도가 감소하였던 것으로 해석할 수 있으며, 고농도의 질산염은 메탄생성반응의 중요한 영향인자로 작용한다고 할 수 있다.

Fig. 4는 서론에서 언급한 식 1과 3을 적용하여 N/C 비의 변화에 따라 각각 탈질반응과 메탄생성반응으로 제거된 COD의 양을 분율로 계산한 결과이다. 탈질반응의 전자공여체로서 이용된 COD는 N/C 비가 높아짐에 따라 일정한 기울기를 갖는 선형적 관계로 증가하였으며, 0.20 이상에서는 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되었다. 메탄가스가 생성되는 N/C 비 범위 내에서 메탄생성반응에 이용된 COD는 탈질반응과는 상반된 경향을 보였는데, N/C 비 0.05를 경계로 서로 다른 기울기를 갖는 선형적 관계를 보였다. 0.05 이하의 N/C 비에서는 질산염 농도가 증가할수록 메탄생성반응에 의해 이용된 COD가 급격하게 감소한 반면, 그 이상에서는 메탄생성반응이 중지될 때까지 COD 소비량이 완만하게 감소하였다. 각각의 N/C 비 범위에서 탈질반응과 메

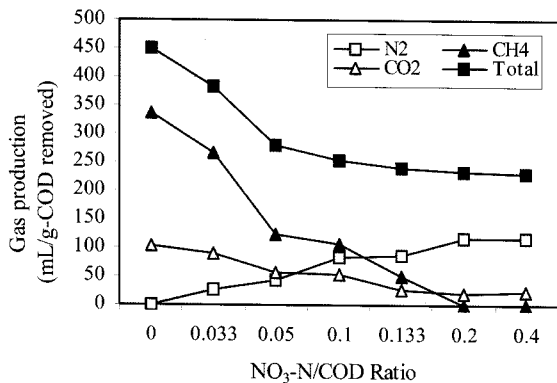


Fig. 3. Production of methane, carbon dioxide and nitrogen gas at various N/C ratios.

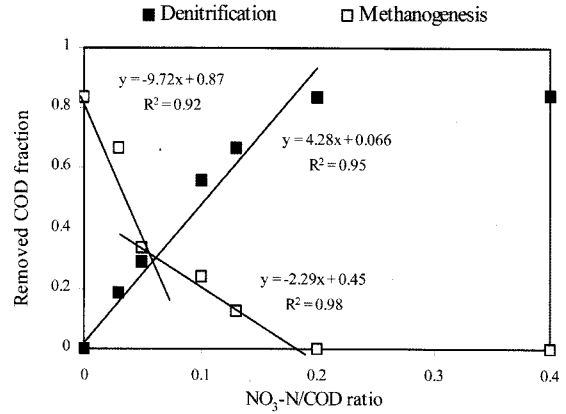


Fig. 4. COD fraction removed by methanogenesis and denitrification at various N/C ratios.

탄생성반응에 관여하는 미생물의 활성도를 선형식의 기울기로서 간접적으로 표현할 수 있다. 탈질반응은 메탄생성균에 의한 영향을 받지 않았으나, 메탄생성반응은 탈질반응과의 기질경쟁관계로부터 질산염의 영향을 받기 시작한 것으로 사료된다. 또한, 질산염 농도 200 mg/L 이상(N/C 비 0.20 이상)에서는 메탄생성반응이 진행되지 않았다. 이러한 결과는 유입된 질소 산화물이 메탄생성반응에 직·간접적으로 영향을 주었던 것을 시사하는 것이며, Balderston 등(1976)이 수행한 회분식 실험 결과 질산염이 100 mg/L 이상일 때 메탄생성반응을 저해한다는 결과와 일치 한다.<sup>14)</sup> Chen 등(1992)은 질소산화물의 농도가 140 mg/L 이상일 때 메탄생성균의 활동이 완전히 정지된다고 보고하였다.<sup>2)</sup> 한편, Akunna 등(1992)은 질산염 농도가 800 mg/L까지 증가하여도 메탄생성반응의 저해현상을 발견하지 못하였다고 하였으나, 연속식 실험을 통해 탈질반응과 메탄생성반응이 동시에 일어날 수 있는 임계 N/C 비를 0.46이라고 보고하였다.<sup>1)</sup> 또한, 박 등(2005)은 회분식 실험을 통하여 질산염의 탈질과정에서 아질산염이 50 mg/L 이상 축적되어도 메탄생성반응의 진행됨을 보여주었다.<sup>10)</sup> 본 실험에서는 질산염 주입 후 메탄생성반응이 영향을 받기 시작하였으며, 질산염 농도가 200 mg/L까지는 메탄생성반응이 진행되었다. 결과적으로, 탈질과 메탄생성반응이 동시에 진행될 수 있는 임계 N/C 비는 0.20이었으며, 그 이상에서는 메탄생성반응이 완전히 중지되었다.

### 3.3. COD Balance

Table 2는 정상상태에서 각각의 N/C 비에서 생화학적 반응에 의해 이용된 총 COD량과 실제로 발생된 질소, 메탄 및 이산화탄소 가스의 양을 정리하였다. N/C 비 0.40에서 COD의 제거효율 86%를 제외하고 모든 N/C 비에서 92% 이상의 유사한 제거효율을 나타내었다. N/C 비 0.10 이하에서는 세포활성을 고려한 탈질반응식(식 (3))을 이용하여 계산된 이론적 질소가스 발생량과 실제 측정량이 유사하여 완전한 탈질반응을 확인할 수 있었다. 그러나 N/C 비 0.20과 0.40에서는 질산염 제거효율이 각각 78%와 38%로 감소하였으며, 질소가스 발생량도 동시에 감소하였다. 이 때 질산염 제거에

**Table 2.** Removal of COD and nitrate corresponding to each gas produced at various N/C ratios

N/C ratio	COD removal			NO <sub>3</sub> -N removal			Gas production (L/day)		
	Eff. <sup>a)</sup> mg/L	g/day	%	Eff. <sup>b)</sup> mg/L	g/day	% <sup>c)</sup>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	26	10.88	97.6	-	-	-	0	3.65	1.12
0.03	31	10.84	95.6	0(0)	0.41	100	0.28	2.89	0.96
0.05	47	10.36	94.0	0(0)	0.62	100	0.45	1.27	0.58
0.10	58	10.15	93.2	0(0)	1.25	100	0.85	1.09	0.53
0.13	28	10.92	93.8	0(12)	1.66	91	0.94	0.55	0.28
0.20	50	10.56	92.6	10(34)	2.31	78	1.24	0	0.22
0.40	107	9.66	85.6	76(172)	2.40	38	1.14	0	0.24

<sup>a)</sup>Effluent COD, <sup>b)</sup>Effluent nitrate(nitrite),

$$c) \left[ \frac{\text{Influent } NO_3 - (\text{Effluent } NO_3 + \text{Effluent } NO_2)}{\text{Influent } NO_3} \right] \times 100$$

이용된 COD는 평균 4.3 g-COD/g-Nitrate로 완전한 탈질 반응에 필요한 이론적인 COD량 5.2 g/g에 비해 다소 낮았는데, 이는 탈질반응에 필요한 전자공여체로써 이용되는 유기탄소원이 부족했기 때문이며 메탄가스 역시 발생하지 않았다. 0.10 이하의 N/C 비에서는 유입된 질산염이 탈질반응에 의해 완전히 질소가스로 전환된 반면, N/C 비가 0.40로 증가함에 따라 질산염과 중간생성물인 아질산염의 농도는 각각 70과 170 mg/L 이상 유출되었다. 결과적으로 N/C 비가 0.13 이상으로 증가하면서 유기탄소원이 결핍되어 질산염이 완전히 질소가스로 전환되지 않고, 중간생성물인 아질산염이 축적되기 시작하였으며 질산염과 아질산염이 동시에 존재하였기 때문에 메탄생성반응이 영향을 받은 것으로 사료된다.

Table 3은 정상상태에서 각각의 N/C 비에서 USB 반응기로부터 발생된 가스의 양을 기준으로 계산된 COD 소비량을 정리하였다. N/C 비가 0일 경우 즉, 질산성 질소를 첨가하지 않은 완전혐기성 조건에서는 메탄가스만으로 전환된 COD량을 계산하였다. 그 외의 N/C 비에서는 유입된 질산성 질소를 세포합성을 위한 질소원으로 사용한 것으로 가정하여 상기의 식 (3)으로부터 탈질반응을 위한 전자공여체의 양을 계산하였으며, 메탄가스로 전환된 COD량은 식 (1)로부터 계산하여 실제 측정된 COD 제거와 비교하였다. N/C 비가 증가함에 따라 메탄생성에 사용된 유기물질의 양은 감소하였고, 탈질을 위한 전자공여체로 사용된 유기물질 양은 증가하는 경향을 보였다. 메탄가스로 전환된 COD의 양과 탈질반응의 전자공여체로 이용된 COD의 양의 합은 실제로 제거된 COD의 양보다 작았는데, 그 차이는 1.3~2.8 g-COD/day 범위이었다. 이는 USB 반응기에 유입된 COD는 탈질반응과 메탄생성 반응뿐만 아니라 혐기성 종속영양형 미생물의 증식이나 호흡을 위해 사용되는 것으로 추정할 수 있다.

질산염의 유입농도가 증가할수록 메탄가스로 전환된 COD의 양은 감소하기 시작하여 N/C 비 0.20 이상에서는 메탄생성 반응에 의한 COD 소비는 없었다. 이는 USB 반응조에서 탈질과 메탄생성반응이 유기물에 대한 기질경쟁의 결과로도

**Table 3.** Calculated COD utilization by methanogenesis and denitrification

N/C ratio	Calculated COD Utilization by stoichiometric equations (g/day)			Measured COD Utilization (g/day)	Surplus COD Utilization (g/day)
	N <sub>2</sub> *	CH <sub>4</sub> **	Total		
0	0	9.13	9.13	10.88	1.75
0.03	2.00	7.23	9.23	10.84	1.61
0.05	3.21	3.18	6.39	10.36	3.97
0.10	6.07	2.73	8.80	10.15	1.35
0.13	6.71	1.38	8.09	10.92	2.83
0.20	8.86	0	8.86	10.56	1.70
0.40	8.14	0	8.14	9.66	1.52

(applied to equation 1\*\* and 4\*)

해석할 수 있으며, 질산염 유입과 탈질과정에서 생성된 아질산염과 같은 중간생성물이 메탄생성반응을 저해한 것으로도 해석할 수 있다. 이와 관련하여 일부 연구자들은 고농도의 질산염은 메탄생성 반응을 저해한다고 하였으며,<sup>2,14)</sup> Manuel 등(1998)은 메탄생성 반응은 질산염 자체의 영향보다는 탈질과정에서 발생하는 아질산염, N<sub>2</sub>O 등에 의해 더 많이 저해를 받는다고 보고한 바 있다.<sup>15)</sup> 또한, 박 등(2005)은 질산염과 아질산염이 동시에 존재할 때에만 메탄생성반응의 저해영향이 발생하며, 그렇지 않은 조건에서는 탄소기질에 대한 경쟁관계가 있는 것으로 해석하였다.<sup>10,16)</sup> 본 실험에서는 N/C 비가 0.20까지 증가할 때, 메탄생성반응은 진행되었으나 그 속도는 감소하였으며, N/C 비 0.13 이상에서 아질산염이 축적되기 시작되어 0.20 이상에서는 메탄생성반응이 완전히 정지하였다.

### 4. 결론

단일 혐기성 반응조에서 탈질과 메탄생성 동시반응에 대한 질산염과 유기물농도의 영향을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) N/C비 0.40를 제외하고 USB 반응조에서 탈질반응과 메탄생성 반응에 의해 유입된 COD는 90% 이상이 제거되었으며 유출농도는 100 mg/L 이하이었다.
- 2) 총 가스발생량은 질산염을 주입하지 않은 순수 혐기성 USB 반응조에서 가장 많았으나, 유입 질산염 농도를 증가시키면 따라 메탄가스 발생량은 감소하였으며 질소가스 발생량은 증가하였다.
- 3) N/C 비 0.10 이하에서 질산염은 완전히 질소가스로 전환되었으며, 0.20 이상에서는 질소가스만 발생하였으나, N/C 비 0.40에서는 질산염 제거효율이 40% 이하로 감소하였다. 이 때 메탄가스는 발생되지 않았다.
- 4) 질산염 농도가 증가함에 따라 탈질반응에 의해 소비된 COD의 양은 직선적으로 증가하였으나, 메탄가스로 전환된 COD

의 양은 질산염 농도 50 mg/L 전/후에서 다른 비율로 감소하였으며, 질산염 농도 200 mg/L 이상에서는 관찰되지 않았다.

5) 탈질반응과 메탄생성반응이 동시에 가능한 임계 N/C 비는 0.20이었다. 질산염의 증가는 메탄생성반응에 저해영향을 주었으며, N/C 비 0.20 이하에서는 유기탄소원에 대한 탈질반응과의 기질경쟁으로 인하여 메탄생성반응이 감소하였다. 또한, N/C 비 0.20 이상에서는 유출되는 질산염과 아질산염이 동시에 각각 10과 30 mg/L 이상 발생하여 메탄생성 반응을 완전히 정지시켰다.

### 사 사

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

### 참고문헌

1. Akunna, J. C., Bizeau, C., and Moletta, R., "Denitrification in anaerobic digesters : possibilities and influence of wastewater COD/N-NOx ratio," *Environ. Technol.*, **13**, 825~836(1992).
2. Chen, K. C. and Lin, Y. F., "Inhibitory effect of ionic nitrogen oxides on methanogenic sludge," *Biochem. Engng.*, 839~841(1992).
3. Tarek A. E., Jesko, Sl, Arie, D. K., Harry, B., Grietje, Z., and Gatze, L., "Biodegradability and change of physical characteristics of particles during anaerobic digestion of domestic sewage," *Water Res.*, **35**, 1311~1317(2001).
4. Jun, H. B., Park, S. M., Park, J. K., Choi, C. O., and Lee, J. S., "Nitrogen removal in an upflow sludge blanket(USB) reactor combined by aerobic biofiltration system," *Water Sci. Technol.*, **49**(5-6), 191~197(2004).
5. Mosquera-Corral, A., Sanchez, M., Campos, J. L., Mendez, R., and Lema, J. M., "Simultaneous methanogenesis and denitrification of pertreated effluents from a fish canning industry," *Water Res.*, **35**(2), 411~418(2001).
6. 김구용, "UBF 반응조를 이용한 단일 반응조에서의 탈질과 메탄화," 한국과학기술원 석사학위 논문(1998).
7. Hanaki D. and Polprasert C., "Contribution of methanogenesis to denitrification with an upflow filter," *J. of WPCF*, **61**(9), 1604~1611(1989).
8. Hanne, V. H. and Birgitte, K. A., "Integrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Operating performance," *Water Res.*, **30**(6), 1451~1458(1996).
9. Kluber, H. D. and Ralf, C., "Effect of nitrate, nitrite, NO and N<sub>2</sub>O on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil," *FEMS microbiol.*, **25**, 301~378(1997).
10. 박상민, 전항배, 최창욱, 이준상, "COD/Nitrate-N 비가 혐기성 슬러지에서 탈질과 메탄화에 미치는 영향," 대한환경공학회지, **27**(7), 739~745(2005).
11. Lee, D. U., Lee, I. S., Choi, Y. D., and Bae, J. H., "Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification," *Process biochemistry*, **36**, 1215~1224(2001).
12. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater," *American Public Health Association*, Washington, D.C.(1995).
13. Chen, K. C. and Lin, Y. F., "The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludge," *Water Res.*, **27**, 1749~1759(1993).
14. Balderston, W. L. and Payne, W. J., "Inhibition of methanogenesis in salt marsh sediments and whole-cell suspensions of methanogenic bacteria by nitrogen oxides," *Appl. Environ. Microbiol.*, **32**(2), 264~269(1976).
15. Manuel, C., Nicolas, B., Jean-Philippe, D., and Rene, M., "Effect of nitrogen oxides and denitrification by *Pseudomonas stutzeri* on acetotrophic methanogenesis by *Methanosarcina mazei*," *FEMS Microbiology Ecology*, **25**, 271~276(1998).
16. Jun, H. B., Park, S. M., Park, N. B., Kim, D. H., "Denitrification ability of anaerobic mixed culture at different COD/NO<sub>3</sub>-N ratios," *Proc. 1<sup>st</sup> IWA- ASPIRE Conf.*, Singapore(2005).