

## 바이오필터와 황-석회석을 이용한 단일흐름 공정에서의 질산화와 탈질 연구

김태규<sup>†</sup>

충북대학교 환경공학과

### A Study on Nitrification and Denitrification in Biofilter & Sulfur-Limestone Single Stream Process

Kim, Tae-Kyu<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University  
(Received August 10, 2006/Accepted October 23, 2006)

#### ABSTRACT

When denitrification was connected with a single stream process by using biofilter and sulfur-limestone, it was found that such connection enabled highly efficient nitrification without special unit operation of microorganisms or injection of external carbon sources which is being shown in general biological treatment processes. It was observed that in the trickling filter bed, decomposition of organic substances and highly efficient nitrification by both the forced pressure feed trickling and the air fan were simultaneously done. In the denitrification tank where sulfur-limestone was mixed at a certain ratio, limestone was used by autotrophic microorganisms as a source of supply for alkalinity, and nitrate  $\text{NO}_3^-$ -N was denitrified into nitrogen gas. And in the sulfur-limestone autotrophic denitrification,  $\text{NO}_3^-$ -N or  $\text{NO}_2^-$ -N was denitrified as a sulfur compound in reduction state was oxidized into a final output of  $\text{SO}_4^{2-}$ . The mean concentration of the discharge water was 8.6 mg/l for T-N and 0.8 mg/l for T-P, respectively, and their mean treatment efficiency was 79.2% and 80.8%, respectively. Implementing highly efficient denitrification without injection of an external organic carbon source or internal return, it is concluded that the proposed process is suitable for a sewerage in a small village with the merits of low power consumption and easy maintenance.

**Keywords:** nitrification, denitrification, biofilter, sulfur-limestone

#### I. 서 론

우리나라의 질소 인 처리기준은 20 mg/l와 2 mg/l로 선진국 처리수준인 3-10 mg/l와 0.2~1.0 mg/l 보다 아직은 높은 수치이지만 머지않아 규제농도가 10 mg/l와 1.0 mg/l로 강화될 예정이다. 따라서 이 같은 기준을 충족할 수 있는 고도의 영양염류 처리기술 개발이 시급한 실정이다.<sup>1)</sup> 질소와 인을 제거하는 생물학적 처리공정에는 A2/O, 수정 Bardenpho 및 UCT 등 35종류의 공정이 있으며, 주로 혐기조, 탈질조, 포기조가 직렬로 연결되는 주류공정(Main Stream)으로 구성되어 있다. 그러나 이들 공법은 하수관거와 정화조가 제대로 정비

되어 있지 않은 우리나라에서는 실제 유입부하가 설계 부하보다 낮아(C/N비) 유입되는 유기물 부하에 민감하게 연동하는 질소와 인의 제거효율을 극대화하기가 매우 어렵다. 뿐만 아니라 미생물 단위조작에 의한 전문적인 유지관리, 호기조건 충족을 위한 공기 주입장치 시설 및 가동, 내부반송으로 인한 에너지 소모 과다, 15~24시간에 이르는 수리학적 체류시간 등으로 처리장 운영에 많은 문제점을 안고 있다.<sup>2)</sup>

생물학적 고도처리의 단점인 저부하에서의 처리효율 저하와 미생물 단위조작에 의한 유지관리의 어려움, 내부반송과 포기시설 등의 과다시설로 인한 과중한 비용 부담 등의 문제를 해소할 수 있는 경제적이고도 안정적인 하수처리기술 개발을 위해서는 실증시설을 이용한 data를 통해 단위공정의 질소 처리상태와 결과가 분석되고 처리효율성이 엄밀히 검토되어야 한다. 특히 유지관리의 편리성과 저렴한 운영비용, 오염물질의 처리

<sup>†</sup>Corresponding author : Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University  
Tel: 82-2-3663-0365, Fax: 82-2-3663-0364  
E-mail : yahn3665@hanmail.net

효율성을 극대화하고 내부반송이나 외부탄소원의 주입 없이도 질소와 인을 처리할 수 있는 유기적인 단일 공정이 이루어져야 한다. 본 연구는 유입원수를 고농도 DO 유지가 가능한 흡수성 여재로 충전된 바이오필터 조에서 고효율의 유기물 제거와 질산화를 실현하고 황석회석이 일정비율로 충전된 탈질조에서 독립영양미생물에 의해 석회석을 알칼리도 공급원으로 이용하여 질산성 질소를 질소가스로 탈질시키는 기술개발에 역점을 두었다.

흡수성여재를 이용한 오수처리 기술인 바이오필터와 황석회석을 이용한 탈질 공정에 관련된 실험과정과 결과를 분석했다. 생물학적 처리공정의 전단에 PH 및 알칼리도 강하가 적은 폴리염화알루미늄을 주입한 응집과 침전공정을 두어 인과 고형물을 제거하고 하수의 유입부하를 감소시켜 처리효율을 향상시키며 전체적인 처리용적을 절감시켰다. 기존의 살수여상방식은 쇄석이나 기타 매개층 여상에 하수를 살수함으로써 생물막과 유기물을 접촉시켜 제거하는 방식으로 운전이 간편하며 수질이나 수량변동에 강하고 활성슬러지법에 비해 온도영향을 적게 받는 장점이 있으나 소요부지가 과다하고 파리와 악취발생이 우려되며 유기물 제거효율이 상대적으로 떨어지는 단점이 있다. 살수여상 여재인 바이오필터는 개방된 구조가 아닌 밀폐형으로 비표면적이 크고 통기성이 양호한 폴리우레탄 계열의 흡수성 여재로, 간헐살수방식을 채택함으로써 살수여상방식의 고질적인 단점을 개선했다.

생물학적 질산화를 위한 활성슬러지공정에서는 3,000 mg/l 이상의 MLSS 농도조절이 필요하다<sup>3)</sup> 본 공정은 MLSS 농도조절이 필요 없어 유지관리가 용이한 특징을 보였다. 혐기조, 무산소조, 포기조, 침전조 형태의 일반적인 A2/O공정에서는 무산소조의 탈질효율 증대를 위해 1.0Q-2.5Q의 내부반송과 저부하시 별도의 탄소원 주입이 요구되나 무산소조 대신 독립탈질 공정인 황석회석 탈질조는 내부반송이나 외부 탄소원 주입 없이 질소처리가 가능하다. 일반적인 황탈질 공정은 NO-N를 전자수용체로 이용하여 여러 가지 황화합물을 황산염으로 산화시키는 알칼리도 소모반응이므로 알칼리도 보충이 필요하지만<sup>4)</sup> 본 공정에서는 황석회석을 일정비율로 혼합한 반응조에서 석회석이 알칼리도를 공급함으로써 외부로부터의 알칼리도 보충과 외부 탄소원 주입이 필요 없다. 본 연구에서는 응집침전조, 바이오필터조, 탈질조로 구성된 단일흐름의 공정(single stream process)으로 각 단위공정의 질산화와 탈질제거 특징을 분석, 새로운 고정으로서의 기술성과 효율성을 검증했다.

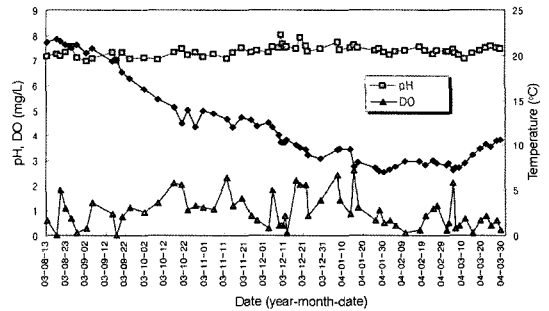


Fig. 1. Changes in pH, DO and temperature of the influent water.

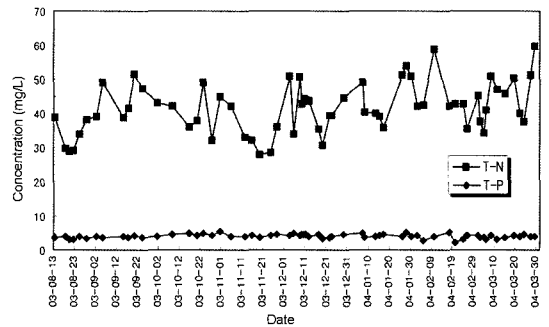


Fig. 2. Changes in T-N and T-P concentrations of the influent water.

## II. 재료 및 방법

실험재료는 실증시설인 마을하수도로 총 64회의 수질을 분석했으며 실험기간 동안 수온은 7.0~21.8°C, pH는 6.99~8.03, 용존산소는 0.0~2.62 mg/l이었다. 유입수의 평균 영양물질의 농도는 T-N 41.5 mg/l, T-P 4.0 mg/l로 조사되었다. 따라서 BOD:T-N:T-P 비는 평균 26.5:10.4:1로서 질소·인 농도에 비해 유기물의 농도가 적은 것으로 조사되었다. 유입폐수 성상을 Fig. 1, 2에 나타내었다.

시설의 처리규모는 60 m<sup>3</sup>/일로서 실험기간동안 39.0~77.6 m<sup>3</sup>/일이 유입되었으며, 평균적으로 약 51.8 m<sup>3</sup>/일이 유입되었다. 그리고 시간별 유입량 변화는 0.9~3.8 m<sup>3</sup>/hr이며, 평균적으로 약 2.2 m<sup>3</sup>/hr가 유입된 것으로 나타났다. 유입유량의 변화 중 8월에 특히 여러 번의 peak 값이 나타나는데 이는 빗물이 유입되면서 유입량이 늘어난 것으로 사료된다. Fig. 3에 시간대별 유량(m<sup>3</sup>/hr)의 변화를 나타내었다. 일평균 유입유량은 54 m<sup>3</sup>/일이었다. 야간에는 0.9~1.2 m<sup>3</sup>/hr 정도로 적은 양이 유입되다가 9시경에 감소하였다. 저녁 시간 무렵이 약 3.5 m<sup>3</sup>/hr 정도로 가장 많이 유입되는 시간대로

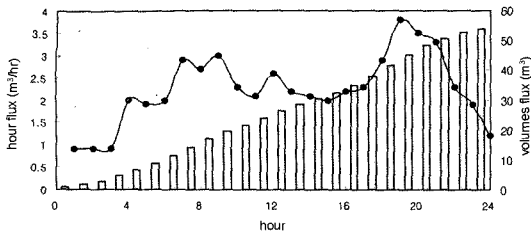


Fig. 3. Changes in inlet volume by hour.

나타났다.

바이오필터는 발포성 플라스틱 폼(foam) 내부의 피막을 제거하여 Open Cell Type으로 가공한 흡수성 여재로 충전된 살수여상 생물막으로 여재의 크기는 5 cm × 5 cm × 5 cm의 정육면체이며 공기투과도는 80 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>·sec 이상으로 여재표면 또는 내부를 통해 하수가 통과하면서 부착된 미생물에 의해 질산화 반응이 진행된다. 바이오필터는 신율이 우수한 부드럽고 탄력적인 재질특성과 강제압송 살수방식으로 색상이나 플라스틱 재질의 전통적인 살수여상에서 발생할 수 있는 여상의 폐색이나 Ponding 현상을 방지할 수 있다. 미생물이 부착되지 않은 흡수성여재를 SEM(Scanning Electron Microscopy)에 의해 촬영된 사진이다. 살수여상공법은 1차 침전 유출수를 미생물 점막으로 활성화된 여재 위에 분사하여 미생물 막과 하수중의 유기물을 접촉시키는 부착성장의 고정상에 의한 처리법으로, 미생물 막표면 또는 내부로 하수가 흘러내리면 용해된 유기물은 미생물에 의해 빠르게 분해되고 colloid상의 유기물은 표면에 흡착된다. 여상상부의 미생물 상태는 양분이 충분해서 대수성장단계(log growth phase)가 유지되나, 하부의 미생물은 충분한 유기물을 얻지 못하므로 여상 전체로 보면 내생성장 단계(endogenous growth phase)에서 운영된다고 할 수 있으며, 여재의 심층부와 여상바닥 부근에는 질산화 박테리아가 서식하여 질산화가 진행되는 경우가 많다. 미생물 부착량은 여상의 상부와 중부, 하부의 외부에서 50 cm되는 지점에서 105°C에서 24시간 건조하고 같은 조건에서 건조된 여재와의 무게 차이를 측정하는데 여재층의 상층부에 다량의 미생물이 성장하나 하부에도 약간의 미생물이 성장하며, 여재층 각 부위에서 미생물이 고르게 분포하고 상층부 여재 절개 시 내부에도 미생물이 성장한다.

공정의 설계는유입 원수와 처리수질 기준으로 바이오필터와 황-석회석을 이용한 질소 제거율로서 평균 40 ppm으로 유입된 하수를 10 ppm 이하로 처리할 수 있는 75%로 책정했다. 전체 공정의 단위 공정별 용량기준으로 시간과 일 최대하수량을 처리할 수 있는 기준

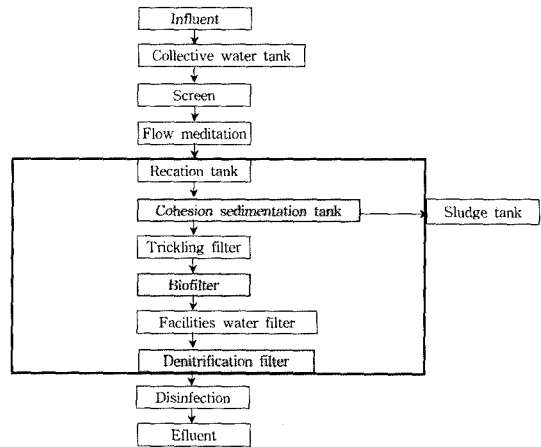


Fig. 4. Processes in the treatment facilities.

을 설정했으며 체류시간과 저장일수 등 설계인자의 기준이다. 전체 공정중 약품반응조와 침전조, 살수조, 바이오필터조, 탈질조는 주처리 공정으로 탈질을 위한 질산화와 실제적인 탈질을 수행하는 공정이다. 본 연구에서 분석한 주요 항목은 BOD, COD, DO, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, T-N, T-P, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 등이며 standard Methods와 HACH DR-4000에 준하여 측정하였으며 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, T-P는 HACH manual의 Nessler법 및 HACH phospho Ver3 방법을 이용하여 측정하였다. 여재물성을 알아보기 위해 유입수의 걸보기 밀도, 경도, 반발탄성율, 인장강도, 신장율, 인열강도, 공기투과도, 영구압축변형률 등을 JIS K 6400 방법으로 실험했으며 여재의 상부 중부 하부의 특성을 건조밀도에 의해 실험했다. 특히 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N는 유기물 간섭을 막기 위해 공극크기가 0.45인 membrane 여과지에 여과하여 측정하였다. 유입수 성상과 처리효율 분석을 위해 동질기와 하질기를 포함 총 64회 채집과 분석을 실시하였다. Fig. 4는 처리계통도로 약품반응조, 응집침전조, 살수조, 바이오필터조, 탈질조가 주 공정을 이루고 있으며 일반적인 생물학적 처리공정구조와는 달리 유기적으로 연결된 단일흐름의 공정이다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 질소계열의 물질거동

Fig. 5은 질소의 농도변화를 나타낸 것이다. T-N 농도는 41.5 mg/l였으며, 탈질조에서는 8.6 mg/l로 79.3%의 제거율을 나타내었다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 농도는 32.4 mg/l로 유입되어 바이오필터조에서 4.9 mg/l로 감소되었으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 농도는 바이오필터조에서 25.0 mg/l의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-

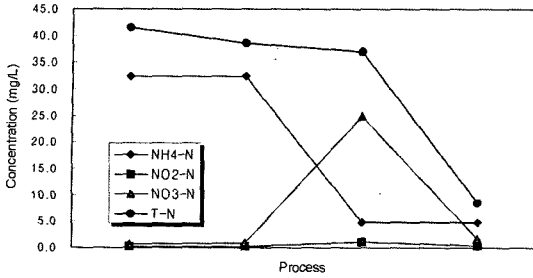


Fig. 5. Changes in nitrogen concentration by treatment process.

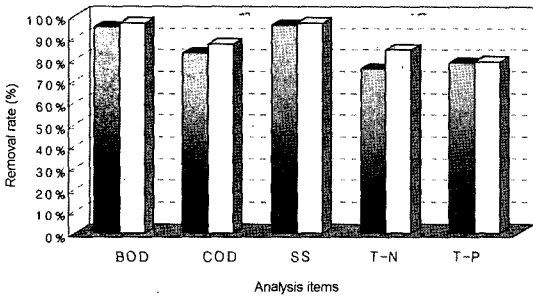


Fig. 6. Comparison of T-N, T-P removal efficiencies between the winter time and the summer time (unit: mg/l).

N가 생성되었고 탈질조에서 1.8 mg/l로 감소하였다. 이는 바이오필터조에서 질산화 반응을 거쳐 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N으로 전환된 후 탈질조에서 환원상태인 황화합물이 최종산물인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 산화되면서 전자수용체인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N이나 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N을 N<sub>2</sub>로 대기에 방출시켜 제거된 결과이다.<sup>9)</sup>

2. 영향인자별 질소 제거특성

Fig. 6은 동절기와 하절기의 유입 및 방류수 처리효율 비교를 나타낸 것이다. 유입항목별 동절기와 하절기의 처리효율은 크게 차이가 없었다. 하절기의 경우 모든 항목에서 강우의 영향으로 유입농도는 낮지만 유입 유량이 증가하여 유기물 부하량은 크게 차이가 없었으며, 수온에 의한 영향도 미비한 것으로 나타났다. T-N의 경우 하절기의 처리효율은 84.4%였으나 동절기에 75.6%로 감소하여 8.8%를 감소율을 나타내었다. 일반적으로 부유성장식 생물학적 처리에서는 계절적 변화에 따라 미생물의 활성도가 큰 차이를 보여 10%이상의 처리효율 감소를 야기시키지만 본 공정은 부착성 장 미생물을 이용하기 때문에 부유성장식 처리공정보다 온도변화에 대한 영향을 적게 받는 것으로 판단된다. T-P의 경우 하절기에 79.0%의 처리효율을 보였으나 동절기에 78.3%로 0.7% 감소하였다. 이는 T-P의

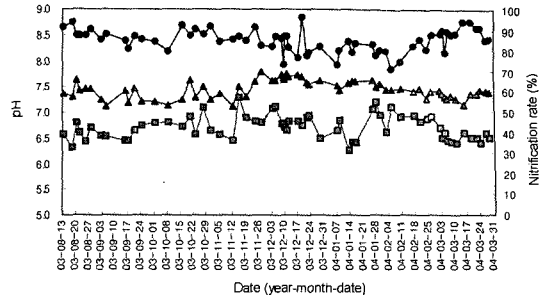


Fig. 7. Changes in pH and nitrification rate of the water flowed into/from the biofilter.

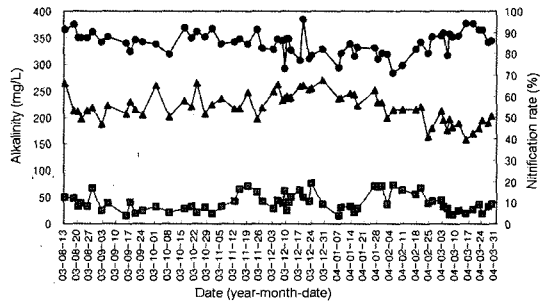


Fig. 8. Changes in alkalinity and nitrification rate of the water flowed into/from the biofilter.

처리공정이 화학적 처리이므로 계절적 영향을 거의 받지 않는 것을 의미한다.

3. 영향인자에 따른 질산화효율

질산화반응은 주로 바이오필터조 내에서 진행된다. 흡수성여재는 공기와 하수의 흐름이 분리되고 바이오필터조 내의 질산화 반응에 영향 조건인 pH, 알칼리도, DO, 수온, 용적부하 등의 영향인자와 질산화 효율과의 상관관계에 대해 조사하였다.

1) pH, 알칼리도, 수온에 따른 질산화특성

Fig. 7, Fig. 8는 바이오필터조 유입, 유출의 pH 및 알칼리도와 질산화와의 관계를 나타낸 것이다. 바이오필터조의 질산화반응은 pH 7.0~8.5 사이에서 일어나며, 6.3 이하에서는 정지되고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 1.0 mg/l를 산화시키는데 7.14 mg의 알칼리도가 소모된다. 따라서 질산화가 일어나기 위해서는 충분한 양의 알칼리도를 유지해 주어야 한다. 바이오필터조 유입 pH 및 알칼리도를 각각 평균 7.4 및 219.6 mg/l로 유지시킬 수 있었다. 이는 질산화에 필요한 최적의 pH와 알칼리도이며 바이오필터조에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N을 평균적으로 27.5 mg/l로 제거하여, 평균 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 제거율은 85% 정도로 안정적으로 유지할 수 있었다.

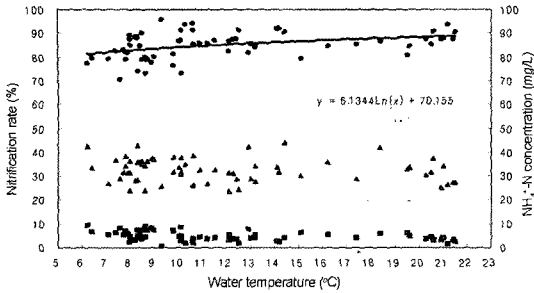


Fig. 9.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration and nitrification efficiency with changes of water temperature in the biofilter.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거는 대부분 바이오필터조에서 일어나며, 수온 변동에 따라 다소 차이가 있었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 10°C 이하에서는 질산화율이 감소하는 추세였지만 유출수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 평균 4.9 mg/l 이하로 안정적인 처리효율을 나타내었다. 바이오필터 유입수와 유출수의 온도를 나타낸 것으로 큰 차이는 없었지만 평균 0.3°C 정도 증가하였다. 이는 바이오필터 반응기가 완전개방형태가 아닌 밀폐형 구조로서 미생물 세포합성과 증식으로 인해 발생하는 열의 일부는 외기로 방출되지 않고 여상에 보존되어 동절기 기간 중에도 유입 수온보다 여상내부의 온도가 높게 유지되었기 때문이다. 질산화 반응은 4~45°C 범위에서 일어나며 질산화 미생물인 Nitrosomonas의 성장 시 최적온도 범위는 10~30°C이다.<sup>6)</sup>

2) DO에 따른 질산화특성

질산화에 작용하는 질산화 균은 독립영양미생물로서 증식속도가 유기물 분해에 작용하는 종속영양미생물의 증식속도에 비하여 아주 적어 약 1/10 정도에 불과하다. 따라서 질산화 반응이 효과적으로 일어나려면 슬러지 일령이 10일 이상 필요하다. 그러므로 질산화 균의 성장과 증식에 필요한 충분한 산소가 공급되어 평균 DO 농도를 2.5 mg/l 이상 유지할 수 있어야 한다. 바이오필터의 산소공급은 분사 시 대기중의 공기가 분사액 접촉면에 용해되어 이루어지며, 공기순환과 통기성 우수한 흡수성여체를 사용함으로써 생물막의 산소전달율을 극대화할 수 있었다. 바이오필터조 유출수 DO 농도는 평균 5.1 mg/l로, 질산화에서 요구되는 DO 농도 이상으로 생물막에 공급되었다.

3) BOD 및  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  용적부하에 따른 질산화특성

살수여상에서는 높은 유기물 부하에서 생물막이 종속영양미생물에 의하여 좌우되기 때문에 유기물 부하량이 질산화 효율에 영향을 미친다. 따라서 고효율의 질산화를 얻기 위해서는 BOD 용적 부하량을 0.048~

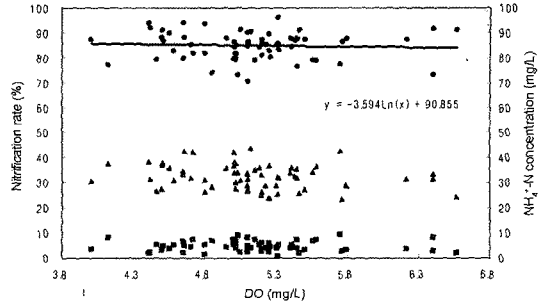


Fig. 10.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration and nitrification rate with changes of DO in the biofilter.

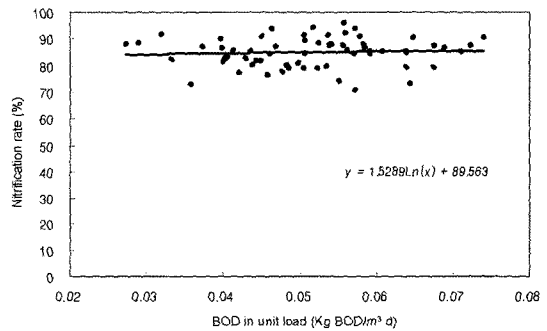


Fig. 11. Nitrification rate by changes in the unit load of BOD.

0.096 kg BOD/m<sup>3</sup> · 일로 유지하여야 한다.<sup>7)</sup> BOD 및  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 용적 부하와 질산화율과의 상관관계를 Fig. 11에 나타내었다. 바이오필터 살수여상의 BOD 용적 부하량은 0.03~0.07 kg BOD/m<sup>3</sup> · 일로 나타났으며, 이는 응집침전공정에서 유기물 부하량을 최대한 저감시켰기 때문이다. BOD 용적부하가 과다할 경우 질산화율도 급격히 감소할 수 있으나 유입되는 BOD 용적부하는 설계치 내로 유입되었으며, 유입구간 내에서의 질산화율도 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  용적 부하는 0.020~0.049 kg  $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{m}^3 \cdot \text{일}$ 로 유입되었고, 저부하로 유입 시 질산화 효율도 다소 증가하였다.

4. 영향인자에 따른 탈질효율

황이용 탈질균은 독립영양균으로서 생체합성을 위해 CO<sub>2</sub>나 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 같은 무기탄소를 이용하고, 전자공여체로 환원된 황 화합물을 이용하여 질산성 질소 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N를 질소가스로 환원시키는 대사과정을 통하여 에너지를 얻는다.<sup>8)</sup> 이러한 미생물의 대사과정에 영향을 미칠 수 있는 pH, 알칼리도, DO, 수온, 용적부하 등의 영향인자와 탈질율과의 상관관계를 조사하였다. 유입, 유출수는 탈질조의 유입, 유출수를 나타낸 것이며, 탈질율은 탈질조에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 제거율을 나타낸 것이다.

**Table 1.** pH and alkalinity concentration of the water flowed into/from the denitrification tank

Part	Influent			Effluent		
	Maximum	Minimum	Average	Maximum	Minimum	Average
pH	7.3	6.3	6.7	7.2	6.1	6.5
Alkalinity(mg/l)	77.5	15.0	40.0	68.0	15.0	37.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N(mg/l)	37.0	16.8	25.0	8.3	0.1	1.8

### 1) pH, 알칼리도에 따른 탈질특성

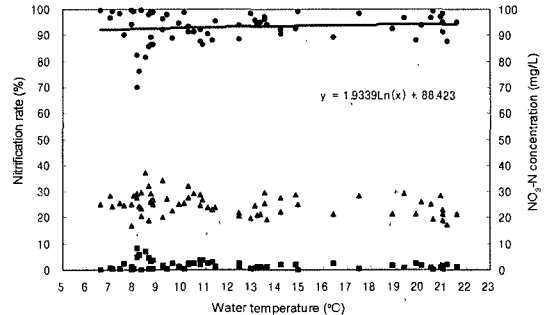
Table 1은 유입수 및 유출수의 pH와 알칼리도의 변화와 탈질율과의 관계로 유입수의 pH는 6.2~7.6을 유지하였으며, 유출수의 pH는 6.3~7.3으로 유입수보다 감소했다. 그러나 유출수의 평균 pH가 6.5로 나타나 황이용 탈질 시 심각한 저해를 일으키는 pH 6.0 보다 높게 유지되었다. 유입, 유출 pH는 황을 이용한 탈질공정에서 최적의 pH 조건인 7.0 보다는 낮은 경향을 나타내었다. 이는 독립영양미생물을 이용한 황탈질 공정이 최적의 pH 조건에서 95% 이상의 처리효율을 유지할 수 있으나 이를 저하시키는 요인으로 작용하였다. 그러나 유입, 유출 pH에서도 평균 85%의 처리효율을 나타내었으며, 이는 입상상에 부착 성장하는 미생물을 이용하였기 때문에 부유성장의 황탈질 공정보다 pH 변화에 영향을 적게 받는 것으로 판단된다. 유출수의 pH 변화는 알칼리도 변화와 비슷한 경향을 보이고 있다. 유입수의 알칼리도는 15.0~77.5 mg as CaCO<sub>3</sub>/l(평균 40.0 mg/l)로, 유출수의 알칼리도는 15.0~68.0 mg as CaCO<sub>3</sub>/l(평균 37.5 mg/l)로 별 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 탈질조에 충전된 석회석과 유입된 질산화 여액과의 충분한 접촉시간이 제공되어 석회석으로부터 알칼리도 공급이 원활하기 때문이다.

### 2) 수온에 따른 탈질특성

황이용 탈질균의 최적 온도는 30°C이며, 이때의 활성화 에너지(Ea)는 53.2 kJ/mole이다<sup>9)</sup>. 탈질조에 유입되는 유입수의 온도는 6.6~21.6°C로 나타났다. 유출수 수온은 6.0~20.6°C로 나타났으며, 동절기 유입수온인 6.6~10.0°C에서는 처리효율이 저하되는 것으로 나타났다. 그러나 부착성장 미생물이 부유성장 미생물에 비해 온도변화에 대한 영향을 적게 받으며, 탈질조를 지하구조물 안에 바이오필터와 함께 설치할 경우 동절기에도 평균수온 9.5°C를 유지하여 탈질율에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

### 3) DO에 따른 탈질특성

황이용 탈질시 DO가 탈질에 미치는 영향에 관해서는 *T. denitrificans*의 yield 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 환원효소가 감소하기 때문에 탈질반응을 저해한다는 주장과 호기성조건에서 비탈질균인 *T. thiooxidans*는 *T.*



**Fig. 12.** NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentration and denitrification efficiency by changes of water temperature in the denitrification tank.

*denitrificans*가 이용하기 쉬운 형태로 황을 산화시켜 주기 때문에 혐기성 조건보다 탈질효율이 우수하다는 의견이 있다<sup>10)</sup>. DO의 유입수는 4.0~6.6 mg/l로 변화가 있었으나 유출수 DO는 대부분 3.5 mg/l 이하로 유지되었으며 탈질 효율에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. DO 감소의 원인은 유입수중의 DO가 유기물이나 황이용 미생물의 자산화시 전자수용체로 사용되었거나 *T. thiooxidans*에 의한 황산화에 사용되었음을 의미한다.

### 4) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 및 T-N 용적부하에 따른 탈질특성

Fig. 14은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 용적부하에 따른 탈질효율을 나타낸 것이다. 일반적으로 용적부하와 탈질 효율의 실험적 결과에서는 0.53 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup>·일까지 용적부하가 증가할수록 탈질속도가 증가하며, 0.55 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup>·일에서 급격히 감소한다. 안전율을 고려 EBCT 1.9~2.7 hr에서 0.25~0.35 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup>·일을 적용하였으며, 실제 유입되는 용적부하는 0.14~0.30 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup>·일이었다. 그러므로 최대 용적부하인 0.3 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup>·일에서도 탈질효율에는 영향을 미치지 않았으며, 탈질율은 평균 93.0%로 매우 우수한 것으로 나타났다. T-N의 용적부하는 0.21~0.54 kg T-N/m<sup>3</sup>·일로 유입되었으며, 평균 0.36 kg T-N/m<sup>3</sup>·일로 유입되었다. Fig. 14에서 알 수 있는 바와 같이 T-N 용적부하의 증가에도 처리효율에는 큰 차이가 없었다. 이는 바이오필터조의 암모니아성 질소 유입용적부하가 낮고, 탈질조의 질

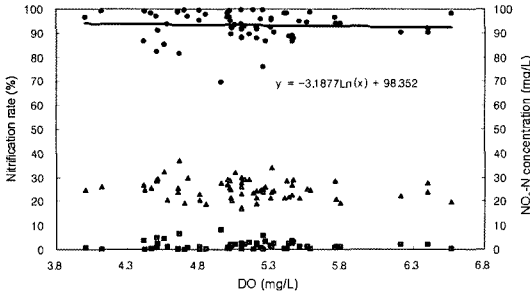


Fig. 13. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N denitrification rate by changes of DO in the denitrification tank.

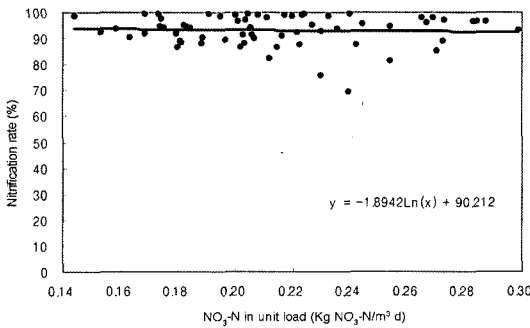


Fig. 14. Denitrification efficiency by changes in the unit load of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N in the denitrification tank.

산성 질소 설계용적부하(0.25~0.35 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup> · 일) 보다 실제 유입되는 용적부하가 낮았기 때문에 판단 된다.

5) 유입, 유출수의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도변화

황이용 탈질시 단점중의 하나는 황산염 이온의 생성이다.<sup>11)</sup> Fig. 15는 탈질조 유입 전, 후의 황산이온 변동을 나타낸 그림으로 유입에 비해 현저하게 증가하나 발생된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 199.0~268.0 mg/l로 나타났다. 최대 황산염 농도는 300 mg/l 이하로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 악영향은 없는 것으로 나타났다. 또한 처리 후 해양으로 방류할 경우 해수의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 2,600 mg/l이므로 전혀 문제 되지 않을 것으로 사료된다.

황이용 탈질에서 질산성 질소가 제거됨에 따라 이론적으로 발생하는 황산이온의 양은 5S + 20 CO<sub>2</sub> + 50 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 3 H<sub>2</sub>O + 4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → 4 C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N + 25 N<sub>2</sub> + 55 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 64 H<sup>+</sup> 반응식으로 예측할 수 있다. 황탈질에서 황산이온 생성은 이론적으로 1g의 질산성 질소처리 시 7.54 g의 황산이온이 생성된다.<sup>12)</sup> 1g 질산성질소 제거 당 황산이온의 증가량의 상관관계로 이론적인 값 7.54 g/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N과 비교할 때 78.6%의 상관도에 이론치 보다 많은 평균 7.87 g/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N (6.7~9.9) 값을 보였다.

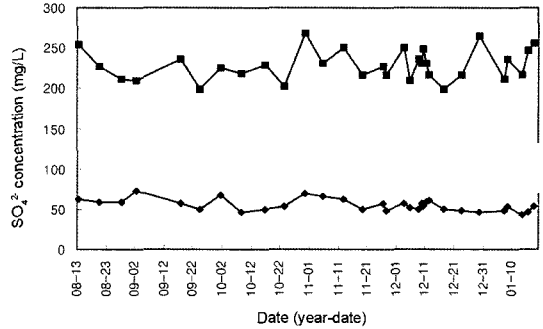


Fig. 15. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration of the water flowed into/from the denitrification tank.

실제 제거된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N당 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 생성량이 이론값보다 높은 것은 유입수에 포함된 DO가 *T. thiooxidans*에 의해 소모되어 황산염을 생성하였기 때문이다.

5. 질소제거 공정별 영향인자의 변화

살수조에서는 유입수의 pH와 침전에 사용한 약품량에 따라 pH가 변동하게 되지만 7.0 이상을 유지하여 바이오필터조의 질산화에 영향을 미치지 않았으며, 처리수조에서는 질산화에 따라 pH가 낮아졌다. 살수조 pH가 7.5 정도일 때 알칼리도는 평균 200 mg/l 이상 유지하는 것으로 나타났다. 질산화 단계인 바이오필터의 통과 후 pH, 알칼리도, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 농도는 낮아졌고 알칼리도는 7.1 g/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N을 소비하여 7.2에 가깝게 소비했다. pH가 탈질조 유입 전, 후에 거의 비슷하거나 오히려 높게 나타나는 경우도 있는데 이는 석회석에 의한 완충작용으로 판단된다. 유출수의 pH는 황이용탈질시 심각한 저해를 일으키는 6.0 보다 높게 유지되었으며 평균 6.5를 나타냈다. 질산화-탈질화의 주요단계인 바이오필터조와 황-석회석 반응조의 암모니아성 질소 및 질산성 질소 제거에 따른 알칼리도의 추세를 Fig. 16에 나타냈다. 질산화가 일어나는 바이오필터조를 통과하면서 pH는 7 이상에서 6.5로 감소한다. 알칼리도 또한 pH의 거동과 같이 감소되었다. 1g의 암모니아성 질소를 질산성 질소로 산화하는데 7.2g의 알칼리를 소모하는데 본 공정의 소모량은 평균 7.03으로 나타났다. 점선은 이론적 알칼리도 소모량이고, 실선은 실제 소모되는 경향이다.

충진된 석회석으로부터 알칼리도 추경적은 공급된 알칼리도 = 이론적 필요 알칼리도 + 유출알칼리도-유입알칼리도 이론적으로 소모되는 알칼리도 => 이론적 반응식으로 유추할 수 있다. 황탈질시 요구되는 알칼리도는 4.57 gas CaCO<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N g이다.<sup>13)</sup> 알칼리도는 유입되는

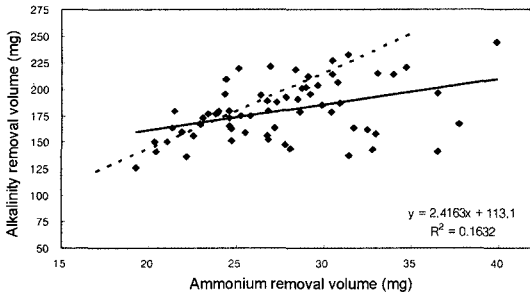


Fig. 16. Correlation between  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removals and alkalinity.

질산성질소량에 비례해 증가하고, 부족량은 유입되는 알칼리도량과 필요 알칼리도량의 차에 의해 나타났다. 부족한 알칼리도량은 -로 나타났다. 질산화이전 단계에서는 유입수의 성상 변화가 암모니아성 질소 농도를 나타내기 때문에 어느 정도 변동이 일어난다.<sup>14)</sup> 안정적인 질산화로 인하여 질산화 공정인 바이오필터 단계 이후에 암모니아성 질소의 농도가 일정 범위 이내에서만 변동하게 되며, 바이오필터 이후에는 질산화 과정이 없기 때문에 암모니아성 질소의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 바이오필터조로의 유입수  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  농도는 항상 5이내의 범위에 존재하며 대부분의 질소 성분은 암모니아성 질소로 유입된다. 하지만 질산화 단계인 바이오필터 단계를 거치면서 질소의 대부분이  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 로 변하게 되며 황-탈질조에서의 탈질산화 정도를 확인할 수 있다. 황-탈질조를 거친 상태에서의  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 변화없이 유지되며 이것으로 탈질산화가 이루어짐을 확인할 수 있다.

6. 영향인자에 따른 T-N 제거효율

본 공정에서 유입, 방류수의 T-N 제거율은 평균 79.2%로 나타났으며, 바이오필터조 전, 후의 질산화율은 평균 85.0%, 탈질율은 93.2%로 가장 효율이 높은 것으로 나타났다. Fig. 17은 유입수의 C/N 비(COD<sub>Mn</sub>/T-N)와 이에 따른 T-N 처리효율을 나타낸 것이다. 유입되는 C/N비는 1.10~3.13까지 평균 1.86으로 유입되었으며 T-N의 처리효율은 92.2~63.0%(평균 79.2%)로 나타났다. 또한 C/N 비가 낮은 조건에서도 T-N 제거

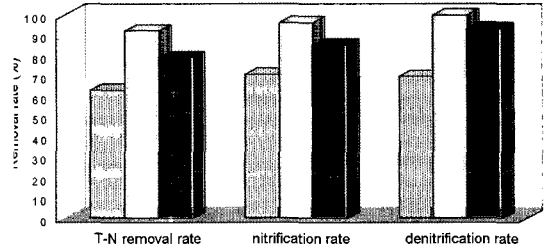


Fig. 17. Comparison among T-N removal rate, nitrification rate and denitrification rate.

효율에는 크게 영향을 미치지 않았다. 생물학적공정은 내부반응을 이용한 선 탈질-후 질산화의 방법으로 COD/N 값이 높은 경우에는 매우 효율적이다. 우리나라 하수의 경우 낮은 COD/N 값 때문에 메탄올, 에탄올 등의 외부탄소원이 필요하다. 또한 T-N의 처리효율은 반응비에 의해 결정되므로 동력비와 반응조 용적의 증가가 필요하다.

7. 질소 및 T-N 제거효율

유입되는 하수의 T-N 농도는 타 지역에 비해 다소 높은 편이었으며 변화의 폭은 28.0~59.8 mg/l로 나타났다. 유입수의 농도는 평균 41.5 mg/l이었고, 방류수의 농도는 평균 8.6 mg/l였으며, 제거효율은 평균 79.2%로 나타났다. T-N 제거를 위한 황-석회석 탈질조의 정상 운전은 여름철에 시작하였으며 이에 따라 초기 T-N 제거효율이 동절기인 후반 제거율에 비해 약간 높음을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

여상내부의 관찰결과 Rotaria sp., Philodina sp. 등이 관찰되었으며, 총균수 및 16S rDNA partial sequencing 분석결과 질산화에 관여하는 미생물종으로 추정되는 Proteobacteria의 분율(여상상부 54.3%, 중부 35.5%, 하부 58.9%)이 상당히 높은 것으로 나타났다. 황-석회석이 일정비율로 배합된 탈질조에서 독립영양미생물에 의

Table 2. N removal efficiency

Items	Removal efficiency					
	Influent (mg/l)		Effluent (mg/l)		Rate (%)	
	Range	Average	Range	Average	Range	Average
T-N	28.0~59.8	41.5	2.6~15.2	8.6	63.0~92.2	79.2
$\text{NH}_4^+\text{-N}^*$	23.4~44.1	32.4	1.0~9.6	4.9	70.9~96.1	85.0
$\text{NO}_3^-\text{-N}^{**}$	16.8~37.0	25.0	0.1~8.3	1.8	69.8~99.8	93.2



해 석회석을 알칼리도 공급원으로 이용하여  $\text{NO}_3^-$ -N를 질소가스로 탈질 시키고 환원상태인 황 화합물이 최종 산물인  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 산화되면서 전자수용체인  $\text{NO}_3^-$ -N이나  $\text{NO}_2^-$ -N을 탈질시킨다. 탈질조내  $\text{NO}_3^-$ -N의 제거효율은 pH 6.3~7.3 범위에서 16.8~37.0 mg/l  $\text{NO}_3^-$ -N로 유입 되었으며, 0.1~8.3 mg/l  $\text{NO}_3^-$ -N로 유출되어 평균 93.2%의 높은 제거율을 보였다. 황-석회석 탈질조에서 유입수의 알칼리도는 15.0~77.5 mg/l(평균 40.0 mg/l)로 낮았지만 석회석에 의한 알칼리도 공급으로 유출수 알칼리도는 15.0~68.0 mg/l(평균 37.5 mg/l)로 큰 변화를 보이지 않았으며, 이는 석회석에 의한 알칼리도 공급에 기인한 것으로 판단된다. 탈질조에서의 BOD, SS 농도변화는 각각 5.4~11.2 mg/l(평균 7.9 mg/l), 1.5~7.0 mg/l (평균 3.9 mg/l)로 유입되었으며, 1.2~7.7 mg/l(평균 3.6 mg/l), 1.3~5.6 mg/l(평균 2.8 mg/l)로 유출되었다. 이는 황-석회석이 충전된 탈질조에서 약간의 filtering 효과를 보이며, 일부 중속영양탈질도 진행되는 것으로 판단된다. 탈질조에서 탈질 생성물인  $\text{H}^+$ 로 인한 알칼리도의 소모( $\text{NO}_3^-$ -N 1 g당 4.38 g의 비율로 소모)와 pH 저하를 방지함으로서 별도의 알칼리도 조절이 필요 없이 처리되었다. 응집 침전조와 바이오필터조, 황-석회석 탈질조의 살수여상법과 독립영양탈질법을 접목한 공정으로 질소 제거효율을 극대화시키고 안정된 처리효율을 보였다. 화학응집 침전공정에 의한 유기물 제거로 바이오필터 살수여상조의 유입 유기물 부하율(0.03~0.07 BOD kg/m<sup>3</sup>/일)을 저감시킴으로서 질산화율을 향상시켰다. 중속영양탈질로 인한 다량의 슬러지 발생, 독립영양 미생물(autotrophic microorganism)을 이용한 질소제거로 낮은 C/N비에서도 외부 탄소원 주입 없이  $\text{NO}_3^-$ -N 제거율을 평균 93.2%까지 향상시켰다.

### 참고문헌

1. 환경부 : 2004 하수도사업 추진 관리 계획, 2004a.
2. 류재근 : 오폐수 방류수의 질소·인 배출규제 현황. *첨단환경기술*, 서울, 1, 21-27.
3. 환경부 : 국내 하수처리장 운영실태 및 개선방안, 2004a.
4. 유홍덕 : 접촉안정형 영양염류 처리 하이브리드 공정 개발. *박사학위논문*, 충북대학교, 26-37, 2005.
5. 최예덕 : 황-이용 탈질시 알칼리도 공급을 위한 두 가지 방안의 평가. *석사학위논문*, 인하대학교, 40-44, 2002.
6. Bitton, G. : "Wastewater Microbiology", John Wiley & Sons, INC., New York, 189-198, 1994.
7. Bergey's manual of systematic Bacteriology, (2nd ed.) Vol. II, G-Proterobacteria pylum. 12.
8. Rowan, A. K. et al. : Composition and diversity of ammonia-oxidising bacterial communities in wastewater treatment reactors of different design treating identical wastewater. *FEMS Microbiology Letters*, **43**, 195-206, 2003.
9. Beijerinck, M. W. : Chemosynthesis at denitrification with sulfur as source of energy. *Proceedings Amsterdam Academy of Science*, **22**, February 28, 898-908, 1920.
10. Driscoll, C. T. and Bisogni, J. J. : The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification. *Journal of Washington Press Club Foundation*, 569-577, 1978.
11. Batchelor, B. and Lawrence, A. W. : Autotrophic denitrification using elemental sulfur. *Journal of Washington Press Club Foundation*, **50**(8), 1986-2001, 1978.
12. 신형식, 박종운 : "질소·인 처리기술", 초판, 환경관리연구소, 서울, 21-26, 2002.
13. 김은용 : 황-이용 탈질시 알칼리도 요구량과 중속영양 탈질의 동시 수행 가능성. *석사학위논문*, 인하대학교, 1999.
14. Koenig, A. and Liu, L. H. : Autotrophic denitrification of landfill leachate by elemental sulfur. *Waste-water Science Technique*, **34**(5-6), 469-476, 1996.