

## 단일 반응기를 이용한 동시 질산·탈질에 관한 연구

박종일 · 이태진<sup>†</sup>

서울산업대학교 환경공학과

(2006년 10월 20일 접수, 2007년 2월 14일 채택)

### A Study of the Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Single Bioreactor

Jong-Il Park · Tae-Jin Lee<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

**ABSTRACT :** In this study, effective simultaneous nitrification and denitrification reaction was accomplished in a completely mixed single bioreactor. As the important factors on the reaction, optimal DO concentration and effective range of influent C/N ratio was investigated with the synthetic wastewater. Experimental results show that stable nitrogen removals were accomplished with 0.5 mg/L DO concentration and over 7 C/N ratio. Nitrogen removal efficiency of the real municipal wastewater was low with 0.5 mg/L DO concentration because of its low C/N ratio. The increment of the C/N ratio at the inflow of the municipal wastewater with addition of external carbon source (glucose) over 7 (up to 14) shows over 70% nitrogen removal in the single bioreactor.

**Key Words :** Simultaneous Nitrification and Denitrification(SND), Nitrogen Removal, CFSTR, DO

**요약 :** 본 연구에서는 완전혼합 방식의 단일 반응기에서 동시 질산·탈질반응을 구현하여 유입수 내 질소를 효과적으로 제거하고자 하였다. 동시 질산·탈질반응 적용 시 반응조 내의 용존산소 농도와 유입수의 C/N비가 중요한 인자라는 점에 착안하여 적정 용존산소 농도와 C/N비를 규명하고자 하였다. 합성 폐수 실험 결과 0.5 mg/L의 용존산소 농도 및 7 이상의 C/N비에서 안정적인 질소 제거가 이루어짐을 알 수 있었다. 인근 하수처리장 실제 유입수를 이용한 실험결과 0.5 mg/L의 용존산소 농도의 유지만으로는 원래 가지고 있던 낮은 C/N비로 인해 안정적인 질소 제거가 어려웠으나 외부 탄소원(glucose)의 주입을 통해 C/N비를 7 이상으로(최대 14까지) 높여주었을 경우 70% 이상의 안정적인 질소 제거가 단일 반응조에서 가능하였다.

**주제어 :** 동시 질산·탈질, 질소 제거, CFSTR, 용존산소

## 1. 서론

수계 내 질소의 다량 유입은 부영양화를 야기하며 질산화를 거치는 과정에서 수중의 용존산소를 소모하여 어·패류를 폐사시키는 등의 악영향을 미쳐 수자원 확보에 문제점을 일으킨다. 국내 하수 처리장의 대부분은 표준 활성슬러지 공법으로 설계·운전되고 있어 유기물 및 부유물질의 제거율은 90% 정도로 나타나는 반면 질소 제거 효율은 미흡한 실정이다. 이에 따라 법적 관리 주체인 정부에서는 배출 제한, 농도 제한 및 처리장 설치 등 다양한 방안을 제시 또는 시행하고 있으며 많은 연구자들에 의해 다양한 고도처리 공법에 관한 연구가 진행·완료되었다.

생물학적 질소 제거는 유기성 질소 및 암모니아성 질소가 질산성 질소로 산화되는 질산화 과정과 질산성 질소가 질소가스로 환원되는 탈질 과정을 통해 이루어진다.<sup>1)</sup> 이러한 질산화 및 탈질 과정은 각각 호기성 상태와 무산소 상태에서 이루어지기 때문에 완전한 질소 제거를 위해서는 호기성 반

응조와 무산소 반응조를 분리하여 설치하는 공간 분할 공법(A<sub>2</sub>O, BARDENPHO 공법 등)이나 시간에 따라 반응조 내의 조건을 호기성 조건과 무산소 조건으로 변환시켜 운영하는 시간 분할 공법(SBR, 간헐 폭기 공법 등)이 적용되었다.

하지만 전자의 경우 독립적인 반응조의 설계로 인해 넓은 부지면적을 필요로 하며, 후자의 경우 연속적인 처리의 어려움이 한계로 나타나게 되어, 연속적인 처리가 가능하면서 부지면적을 최소화할 수 있는 경제적이고 컴팩트한 공정 개발이 필요한 실정이다.

최근에는 질산화와 탈질화가 한 반응조에서 동시에 발현될 수 있는 동시 질산·탈질반응(simultaneous nitrification and denitrification; SND)이 관심의 대상이 되고 있다.

동시 질산·탈질반응은 낮은 용존산소 조건에서 활성슬러지 floc 내부로의 산소 전달이 저해를 받음으로써 호기와 무산소 영역이 공존하는 이중 구조의 floc이 형성되어 질산화와 탈질화가 동시에 일어나는 것이다.<sup>1)</sup>

Rittmann과 Langeland 그리고 Trivedi와 Heinen은 산화구 공정에 낮은 dissolved oxygen(DO) 농도(0.1~0.5 mg/L)와 긴 수리학적 체류시간 적용 시 높은 수준의 질소 제거율을 나타냄을 보고하였다.<sup>2,3)</sup>

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: leetj@snut.ac.kr  
Tel: 02-970-6614

Fax: 02-970-5776

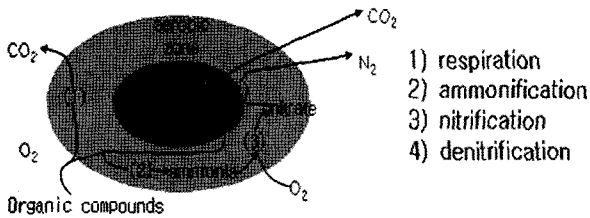


Fig. 1. Schematic diagram of SND floc.

동시 질산·탈질반응을 적용한 IOWA의 full-scale SBR에서는 80% 이상의 무기성 질소 제거율을 보였고,<sup>4)</sup> 다양한 full-scale의 연속식 프로세스<sup>5,6)</sup>와 생물학 접촉 반응기,<sup>7)</sup> 상향류식 고정식 반응기<sup>8)</sup>에 적용한 결과들이 보고되었다. 최근에는 다양한 프로세스에서 질산화와 탈질화가 한 반응조에서 동시에 발생됨이 밝혀졌다.<sup>9~16)</sup>

Porchana와 Keller는 반응조 내 floc의 크기가 40~80 μm 인 경우 동시 질산·탈질반응을 통해 21~52%의 질소 제거가 이루어진다고 보고하였다.<sup>17,18)</sup>

Holman과 Wareham은 SBR 운전 시 폭기 구간의 용존산소 농도를 0.5 mg/L 이하로 적용하여 약 75% 정도의 질소 제거가 가능함을 보고하였다.<sup>19)</sup>

국내에서는 권문선과 김환홍이 회분식 실험을 통하여 *Pseudomonas*는 DO 0~4 mg/L, ORP 50 mV 이하에서, *Moraxella-Acinetobacter*는 DO 1 mg/L, ORP -15~50 mV에서 질산염 환원능력이 있음을 보고하였다.<sup>20)</sup>

기존의 연구 보고서에서 동시 질산·탈질에 영향을 미치는 주요 인자는 DO(또는 ORP)와 floc size 등으로 제안된 바 있으나<sup>17,18,20,21)</sup> floc size는 C/N비와 용존산소에 의존하여 변화하는 개연성을 가지므로 중요한 인자로서 DO와 floc size뿐만 아니라 C/N의 역할도 중요하다고 판단된다.

이에 본 연구에서는 기존의 회분식 실험이나 여재를 이용한 동시 탈질반응이 아닌 연속흐름식 완전 혼합 반응조(Continuance Flow Stirred Tank Reactor)운전 시 동시 질산·탈질반응 유도를 통한 질소 제거 가능성을 알아보기 위해 반응조 내의 적정 DO 농도를 선정하고, 유입수의 C/N비에 따른 질소 제거 효율을 비교하여 질소제거에 효과적인 C/N비의 범위를 규명하고자 하였으며, 도출된 조건에서 실제 하수를 유입함으로써 완전 혼합방식의 단일 반응조에서 동시 질산·탈질반응의 실제 적용 가능성을 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 실험 장치

본 연구에서 사용된 완전혼합식 반응기는 23 cm × 23 cm × 33 cm(W×L×H)의 아크릴로 제작되었으며 유효용적은 12 L이다.

반응조 내의 DO, ORP, pH, 온도는 반응조 내부에 설치된 각각의 sensor(주) 대양 E.I engineering)에 의해 6초마다 실시간으로 측정되었고 측정된 data는 panel box로 전달되어 computer에 기록될 수 있도록 구성하였다.

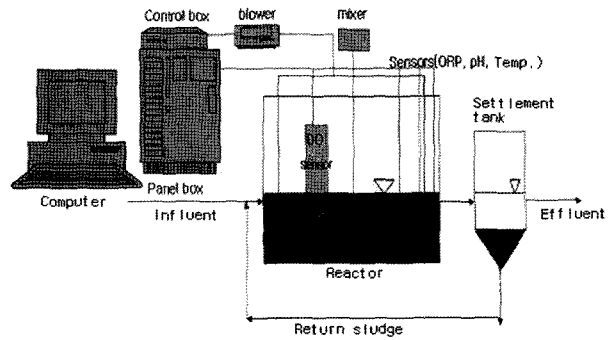


Fig. 2. Schematic diagram of the completely mixed single bio-reactor.

Computer에 설치된 DAQ 2005 program을 이용하여 반응조 내부의 DO 농도를 설정하면 DO sensor를 통해 측정된 DO data 값이 설정한 DO 농도보다 낮아질 경우 control box와 연결된 blower가 작동하여 반응조 내부를 포기시키고, 설정 DO 농도 이상이 되면 blower의 작동은 멈춘다(ON/OFF 제어 방식).

일반적인 CFSTR의 경우 포기가 연속적으로 일어나기 때문에 포기를 통해 반응조 내부가 교반될 수 있지만, 본 반응조의 경우 간헐 포기가 일어나기 때문에 반응기 내부의 농도를 균일하게 유지시키고 유입수와 미생물의 원활한 접촉을 위해서 교반기를 별도로 설치하였다. 반응조 내부의 MLSS(mixed liquor suspended solids)는 1,800~2,200 mg/L, 교반속도 150 rpm, 반송비 80%, pH 7.1-7.5, 약 20℃ 그리고 포기 유량은 3.5 L/min로 설정하여 운전하였다.

### 2.2. 실험 방법

동시 질산·탈질반응을 위한 반응조의 주요 제어 인자가 용존산소라는 점에 주목하여 적정 농도를 선정하는 실험을 먼저 실시하였다. 실험 시 질산화와 탈질화의 효율을 비교하기 위하여 인공하수 1을 사용하였다. 수리학적 체류시간을 24 시간으로 고정된 후 DO를 2, 1, 0.5, 0.1 mg/L로 변화시켜 각각의 농도에서의 COD 및 질소화합물의 제거효율을 비교하여 적정 DO를 선정하였다.

Table 1. Composition of the Synthetic Wastewater<sup>13)</sup>

Compound	Synthetic Wastewater 1(mg/L)	Synthetic Wastewater 2(mg/L)
Glucose(as COD)	200	variable
NH <sub>4</sub> Cl(as N)	14	28
KNO <sub>3</sub> (as N)	14	5.6
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (as P)	6.8	6.8
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (as P)	2.7	2.7
KHCO <sub>3</sub> (as HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	366	366
Nutrient solution*	1 mL	1 mL

\*: The nutrient solution contains per liter: 90 g MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 6 g CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 1.5 g FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 6.5 g MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 1.7 g ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0.1 g CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 1.9 g CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 6.5 g NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 0.1 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.6 g(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 1 g yeast extract.

**Table 2.** The characteristic of the municipal wastewater (unit : mg/L)

	Min. - Max.	Average concentration
COD <sub>Cr</sub>	47-118	83
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	22-29	26
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	0-0.05	0.03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0-4	0.4
T-N	24-31	28

선정된 적정 DO를 적용하여 반응조 운전 시 유입수의 C/N 비가 질소 제거 효율에 영향을 줄 수 있는 인자로 작용할 수 있다는 점에 착안하여 COD<sub>Cr</sub>/T-N으로서의 C/N비를 3, 7, 10, 20으로 변화시킨 인공하수 2를 이용하여 C/N비 변화에 따른 처리 효율을 비교함으로써 동시 질산·탈질에 적합한 유입수의 C/N비를 규명하였다. 인공하수에 대한 성상은 Table 1에 나타내었다.

마지막으로 U시 하수처리장의 유입원수를 이용하여 실제 하수 적용 실험을 실시하였다.

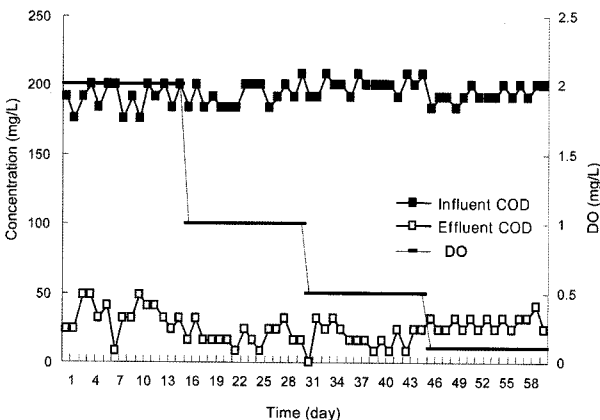
**2.3. 분석 방법**

유입수와 유출수를 1일 1회 채취하여 시료로 사용하였다. 시료의 COD<sub>Cr</sub>은 standard methods<sup>22)</sup>의 closed reflux법으로 측정하였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N과 T-N은 standard methods의 흡광광도법에 준하여 실험 하였으며, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 분석에는 Ion Chromatography(Metrohm, Germany)를 사용하였다. 반응조 내 DO, ORP, pH, 온도는 센서에 의해 측정되어 computer에 실시간으로 저장되었다.

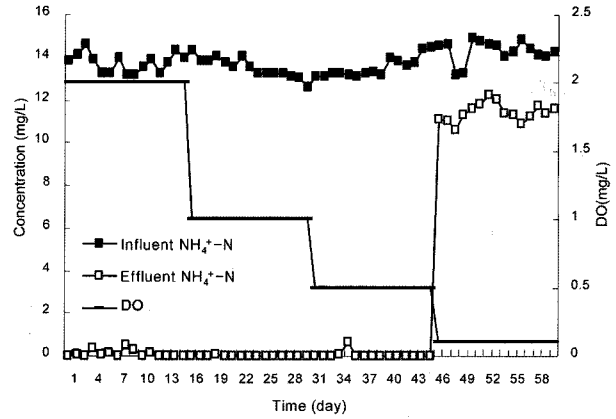
**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 적정 용존산소의 농도 선정에 관한 연구**

동시 질산·탈질반응을 통한 안정적인 질소 제거가 가능한 반응조 내 용존산소 농도를 선정하기 위해 용존산소 농도를 2, 1, 0.5, 0.1 mg/L로 각각 변화시켜 각각의 조건에서의 COD<sub>Cr</sub> 및 질소 화합물 제거 효율을 비교하였다.



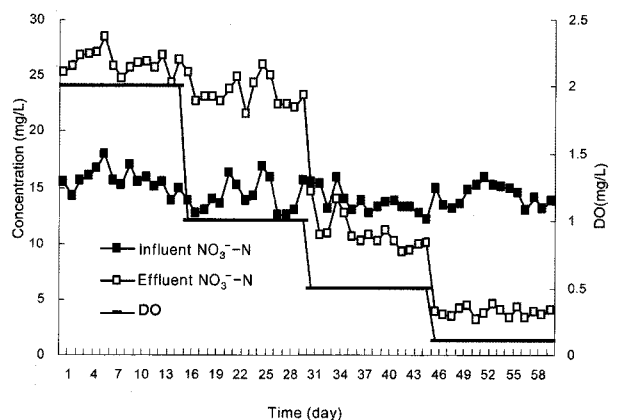
**Fig. 3.** COD<sub>Cr</sub> concentration profiles with various DO concentration in the bioreactor.



**Fig. 4.** NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration profiles with various DO concentration in the bioreactor.

Fig. 3에 각 용존산소 농도에 따른 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율을 도식하였다. 유입하수의 COD<sub>Cr</sub>은 평균 200 mg/L였고 DO 농도를 변화시켜 실험한 결과 전 DO 농도에서 약 8~24 mg/L 정도로 유출되어 88~96% 정도의 제거효율을 나타내었다. 이를 통하여 평균 200 mg/L COD 값을 가지는 유입수 내 유기물의 제거는 0.1 mg/L의 용존산소 농도에서도 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이는 비록 낮은 농도의 용존산소가 반응기 내에 유지 되지만 유기물 분해를 위해 필요한 용존산소는 일정하게 또한 충분하게 공급되고 있다는 것을 나타내기도 한다.

Fig. 4에 나타나듯이 유입수 중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N은 평균 13.8 mg/L였고 반응기 내 용존산소 농도를 2, 1, 0.5 mg/L로 각각 변화시켰을 때 모든 경우에서 99% 이상의 산화가 진행되었으나 용존산소의 농도가 0.1 mg/L에서는 산화율이 급격히 감소하여 약 20% 정도의 산화만이 일어났다. 이를 통하여 0.1 mg/L의 DO 농도에서는 유기물의 산화를 위한 용존산소의 공급은 되고 있지만 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 안정적인 질산화 일어나기 어려우며 질산화를 위해서는 운전된 체류시간 동안 암모니아의 적절한 산화를 이루기 위해서는 반응조 내 최소한 0.5 mg/L 이상의 용존산소 농도가 필요함을 알 수 있었다. 본 실험에서 채취된 모든 시료에서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N는 검출되지 않았다. 이는 산화된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N이 모두 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N로 전환되었음을 의미한다.



**Fig. 5.** Variations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentration with various DO concentration in the bioreactor.

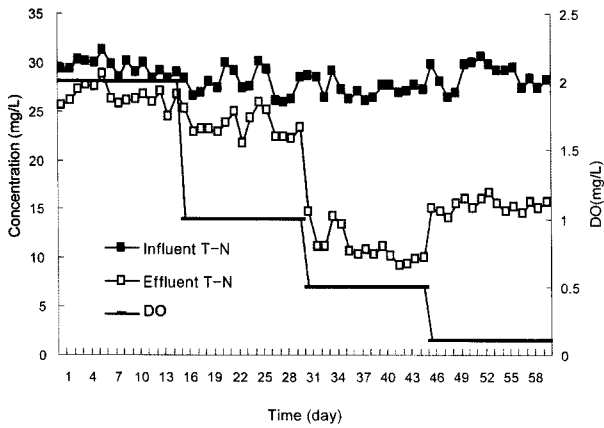


Fig. 6. Removal of T-N with various DO concentration in the reactor.

유입수 중의  $\text{NO}_3^-$ -N는 평균 14.46 mg/L였다. Fig. 5에서 용존산소 농도가 2 mg/L와 1 mg/L에서는  $\text{NO}_3^-$ -N가 9~10 mg/L 정도 증가했고 DO 농도 0.5 mg/L에서는 2.7 mg/L, 0.1 mg/L에서는 10.45 mg/L가 감소했음을 알 수 있다. 용존산소 농도 2 mg/L와 1 mg/L에서는 제거된  $\text{NH}_4^+$ -N 대비 각각 76.55%와 68.65%의  $\text{NO}_3^-$ -N가 증가한 것을 확인할 수 있다.

실험 결과 측정된  $\text{NO}_2^-$ -N가 없었으며 제거된  $\text{NH}_4^+$ -N의 양보다  $\text{NO}_3^-$ -N가 증가한 양이 더 적으므로 일부의 탈질반응이 일어났다고 판단할 수 있었다. 그리고 0.5 mg/L에서는 유입수의  $\text{NH}_4^+$ -N의 농도보다 유출수의  $\text{NO}_3^-$ -N 농도가 더 낮은 것을 통해 확실한 탈질반응이 일어난 것을 알 수 있었다. 또한 0.1 mg/L의 용존산소 농도에서는 73%의  $\text{NO}_3^-$ -N 제거율을 나타내 탈질반응을 위해서는 0.1 mg/L의 용존산소 농도를 유지하는 것이 바람직하나 Fig. 4에서 나타난 바와 같이  $\text{NH}_4^+$ -N의 산화가 이루어지지 않은 것을 고려하여야 할 것이다.

반응조 내 전체적 질소의 제거양상은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 반응조 내 각각의 용존산소에서 T-N의 변화율을 이용하여 살펴보았다. T-N은 용존산소 2 mg/L에서 약 10%, 1 mg/L에서 약 15%의 제거율을 보였다. 0.5 mg/L의 DO 농도에서는 60%의 비교적 높은 T-N 제거율을 보였으며 DO 0.1 mg/L에서는 46%의 제거율을 나타내었다.

이를 통해 T-N 제거에 가장 효과적인 DO 농도는 0.5 mg/L임을 알 수 있었다. 0.1 mg/L에서 T-N 제거율이 상대적으로 높게 나타난 것은 실험에 사용된 인공하수 1에  $\text{NH}_4^+$ -N와  $\text{NO}_3^-$ -N가 각각 14 mg/L가 되도록 제조하였기 때문에 준혐기성 조건에서  $\text{NO}_3^-$ -N가 탈질반응을 일으켰기 때문이라는 것을 주목할 필요가 있다. 실제 유입 하수 중 질소의 대부분은 유기성 질소와  $\text{NH}_4^+$ -N로 존재하기 때문에 실제 하수 적용 시에는 DO 농도 0.1 mg/L에서의 제거율은 더 낮아질 것으로 예상된다.

### 3.2. C/N비가 동시 질산·탈질에 미치는 영향

유입수 성장 중 동시 질산·탈질에 가장 큰 영향을 줄 수 있는 가장 큰 인자는 C/N비라 할 수 있다. 이 실험에서는 유

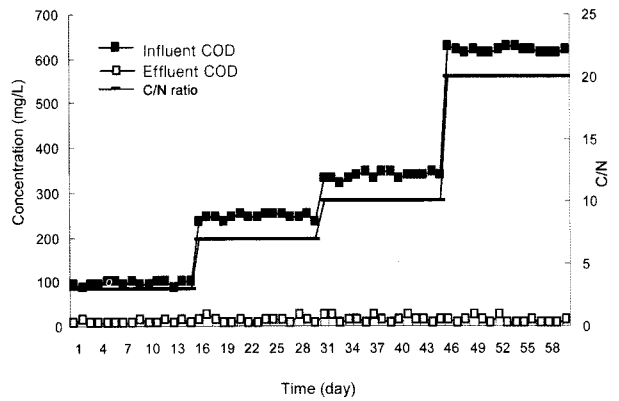


Fig. 7.  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  concentration profiles with various C/N ratios of the synthetic wastewater.

입수의 C/N비를 변화시키기 위하여 T-N 농도는 일정하게 유지시킨 상태에서 glucose를 유입수에 첨가함으로써  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ /T-N으로서의 C/N비를 3, 7, 10, 20으로 인위적으로 변화시켜 C/N비 변화에 따른 처리 효율을 비교함으로써 동시 질산·탈질에 적합한 유입수의 C/N비를 규명하고자 하였다.

Fig. 7에 제시된 것과 같이 실험에서 사용된 유입수의 C/N비는 3, 7, 10, 그리고 20이었고, 이 때 유입수의  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  농도는 각각 평균 93.0, 245.0, 336.8, 620.1 mg/L였다. 반응 후 유출수  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  농도는 7.9~24.6 mg/L로 나타나 본 실험조건에서 유입수  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 의 증감에 관계없이 안정적인 수준의 유기물 제거가 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 8은 여러 C/N비 조건에서 유입수의  $\text{NH}_4^+$ -N의 산화량을 나타내는 그래프이다. 유입 하수 중  $\text{NH}_4^+$ -N은 평균 28.5 mg/L의 농도로 반응조로 유입되었다. C/N비가 3, 7, 10이었을 때의 유출  $\text{NH}_4^+$ -N은 0 mg/L로 완전한 질산화가 이루어진 반면 C/N비가 20인 인공하수가 유입되었을 때의 유출수  $\text{NH}_4^+$ -N은 평균 4.2 mg/L로 나타나  $\text{NH}_4^+$ -N의 질산화가 완전히 이루어지지 않고 일부 잔류하는 것을 확인할 수 있었다.

이 실험 결과를 통해 본 반응조의 운전 조건(DO 농도 0.5 mg/L, HRT 24시간)에서는 평균  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 이 620.1 mg/L인 C/N비 20의 하수 처리 시 질산화가 저해를 받아 일부  $\text{NH}_4^+$ -N가 미산화된 상태로 유출될 수 있음을 나타낸다. 본 실험 과

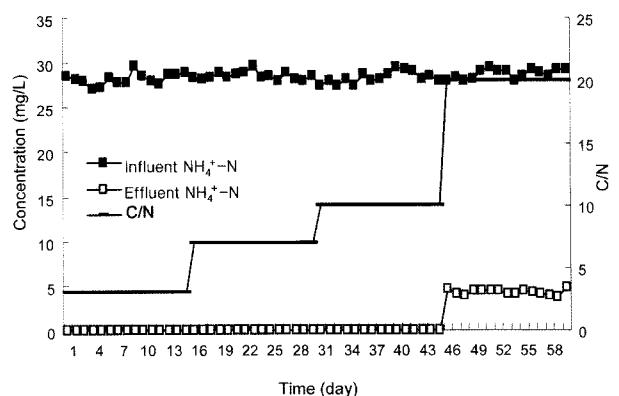


Fig. 8. The oxidation of  $\text{NH}_4^+$ -N with various C/N ratios of the synthetic wastewater.

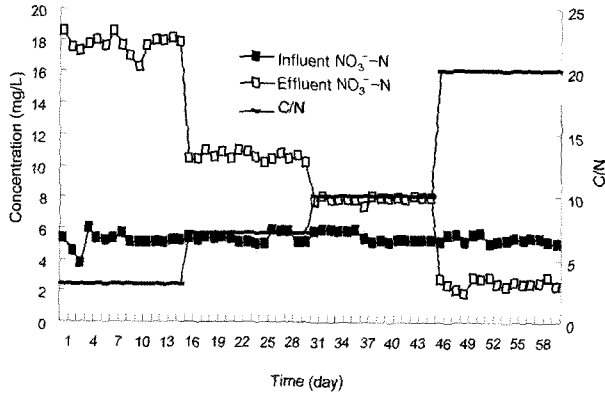


Fig. 9.  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration profiles with various C/N ratios of the synthetic wastewater.

경에서도 채취된 시료에서  $\text{NO}_2\text{-N}$ 는 검출되지 않았다. 이는 산화된 암모니아가 모두  $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 전환되었음을 나타낸다.

Fig. 9은 여러 C/N비에서 유입 인공하수의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 평균 5.3 mg/L일 때 유출수의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 거동을 나타내는 그래프이다. C/N비가 3, 7, 그리고 10이었을 때 유출수 중  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도는 각각 17.8, 10.55, 7.84 mg/L로 나타나 유입  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도보다 증가하는 양상을 보인다.

유입수 중의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도가 28.47 mg/L인 것을 감안할 때 완전한 질산화만이 일어났을 경우 유출수 중의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 평균 33.77 mg/L로 계산된다. 그러나 실제 실험 결과에서 알 수 있듯이 제거된  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도보다 증가된  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 더 낮으므로 질산화와 더불어 탈질반응도 동시에 이루어졌다고 판단할 수 있었다.

C/N비가 20인 경우의 유출수 중  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 평균 농도는 2.74 mg/L로 유입  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도보다 더 적게 나타났다. C/N비 20인 경우 평균 24.25 mg/L의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거가 일어났으며 질산성 질소 역시 2.56 mg/L가 제거되어 질산화와 탈질화가 동시에 일어났음을 알 수 있었다.

유입수 중 C/N비가 높을수록 유출수 중의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 낮아지는 경향을 보이는데 이는 C/N비 증가에 따라 탈질반응에 요구되는 유기탄소원의 농도가 높아졌기 때문으로 판단된다. 또한 C/N비의 증가는 floc 내부의 무산소 영역을 확대시켜 탈질 효율이 더 높아진 것으로도 사료된다. 이는 Stenstrom과 Song에 의해 제안된 용존성 BOD의 농도가 높으면 높을수록, floc 외부에서는 더 많은 산소섭취율이 일어나고, 그에 따라 floc의 호기 영역이 감소하고 floc 내부의 무산소 영역이 증가된다는<sup>23)</sup> 내용과 일치하는 것으로 C/N비의 증가는 floc 내부의 무산소 영역의 증가를 유도하여 더 높은 탈질 효율을 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 10은 여러 조건의 C/N비에서 총질소 제거율을 나타낸 것이다. 본 실험에서 반응조로 유입되는 인공하수 중의 T-N 농도는 평균 34.68 mg/L였다.

C/N비 3, 7, 10, 20에서의 유출수 중 T-N의 농도는 각각 18.3, 11.1, 8.3, 6.7 mg/L로 나타나 각각 44.2, 70.0, 74.9, 79.9%의 T-N 제거율을 보였다.

전술한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 제거 및 변화 양상을 고려할

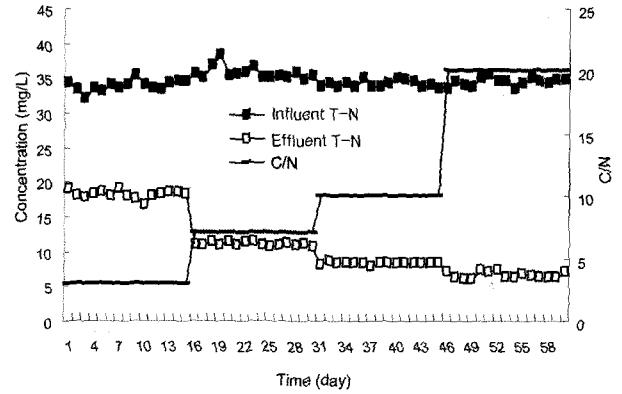


Fig. 10. T-N concentration profiles with various C/N ratios of the synthetic wastewater.

때 C/N비 3, 7, 10, 그리고 20에서 모두 질산화 및 탈질반응의 동시 발현으로 인해 질소가 제거 되었다고 판단할 수 있었다.

특히 C/N비 3, 7, 10에서는 제거된  $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 100%  $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 변환되지 않고 일부는 동시에 탈질되는 것을 확인할 수 있었는데 탈질 정도는 유입수 중 유기물의 농도가 높을수록 높은 효율을 보임을 알 수 있었다.

또한 C/N비 20에서는 질산화가 다소 저해되는 양상을 나타내었으나, 질산화 반응으로 인한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 제거와 유입수 중에 존재하는 일부  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 탈질로 인해 높은 T-N 제거율을 보였다고 사료된다.

따라서 본 실험을 통하여 한 반응조에서 매개되는 동시 질산·탈질반응은 C/N비 7 이상이고  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 의 농도가 200~600 mg/L 정도인 하수에 적용 시 70% 이상의 질소 제거가 가능하며, 이 때 C/N비는(최대 20까지) 높을수록 동시 질산·탈질반응에는 긍정적 효과로 작용한다고 판단되었다.

### 3.3. 실 하수를 이용한 단일 반응조에서 동시 질산·탈질

동시 질산·탈질반응의 실제 하수 적용 가능성을 규명하기 위하여 U시 하수처리장의 1차 침전지를 거친 하수를 유입하수로 하여 실험을 실시하였다. 수리학적 체류시간은 24시간으로 하고 단일 반응조의 용존산소의 농도는 0.5 mg/L로 유지하였다. 단, C/N비는 실 하수가 가지는 C/N비를 인위적으로 조정하지 않고 반응조로 유입하였으며 미생물의 농도는 평균 2,000 mg/L로 유지하였다. 완전한 혼합을 위해 기계적 교반이 실시되었다.

실 하수를 이용한 실험에서  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 은 47.2~118 mg/L로 유입되었으며 유출수 중의  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 은 7.9~31.5 mg/L로 실제 하수 적용 시에도 유기물의 안정적인 분해가 가능함을 알 수 있었다(Fig. 11 참조).

실 하수 유입수의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도는 21.8~28.9 mg/L였고 유출수 중의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도는 0 mg/L로 나타나 용존산소의 농도를 0.5 mg/L로 비교적 낮게 유지함에도 완전한 질산화가 이루어졌음을 알 수 있었다(Fig. 12 참조). 용존산소의 농도가 일반적인 활성슬러지 공정에서 사용되는 용존산소의 농도와 비교하였을 때 상대적으로 낮다고는 볼 수 있으나 본

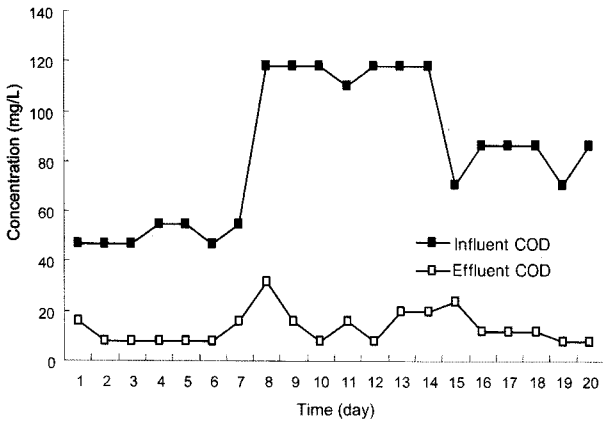


Fig. 11. COD<sub>Cr</sub> concentration profiles of the municipal wastewater in the bioreactor.

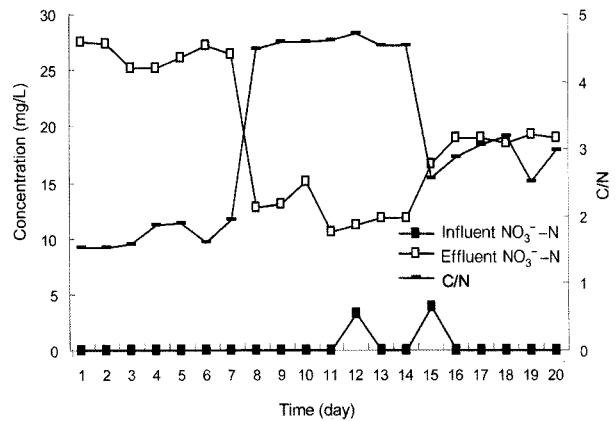


Fig. 13. Variations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentration of the municipal wastewater in the bioreactor.

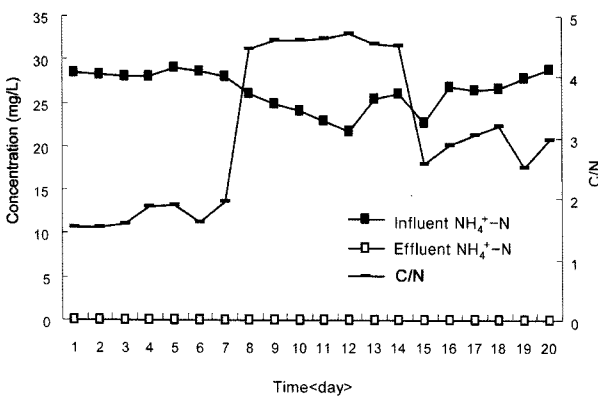


Fig. 12. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oxidation profiles of the municipal wastewater in the bioreactor.

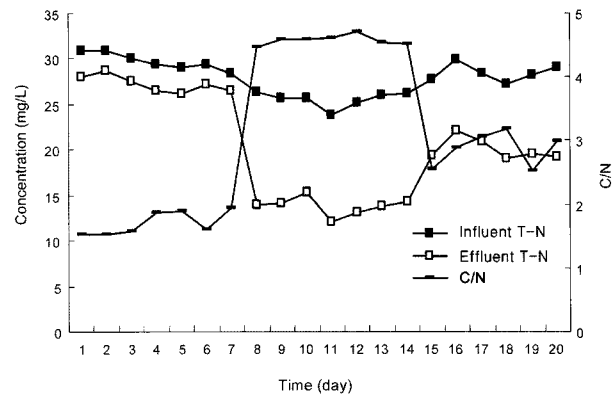


Fig. 14. T-N concentrations of the municipal wastewater in the bioreactor.

실험에서는 반응에 필요한 만큼의 용존산소가 blower와 연동되어 충분히 공급되므로 0.5 mg/L에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 완전한 산화는 예상되는 결과라고도 볼 수 있다.

본 실험에서 실 하수 유입수의 C/N비가 1.5~4.7의 범위로 변화하였으나 이 C/N비의 변화는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 질산화에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다. 선행된 인공하수를 이용한 실험의 경우 C/N비 10 이하의 하수는 질산화에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였는데 실 하수의 경우에서도 같은 결과를 나타내었다. 채취된 시료에서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N는 검출되지 않았으며 산화된 암모니아는 모두 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N로 전환되었음을 알 수 있었다.

Fig. 13에 나타나듯이 유출수 중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 농도는 실 하수 유입수의 C/N비에 따라 다르게 나타나는 양상을 보인다.

유입수의 C/N비가 1.8~1.9 정도일 때의 유출수 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 농도는 25.1~27.5 mg/L로 나타났으며, 2.5~3.2의 C/N비에서는 16.6~19.2 mg/L, 4.5~4.9의 C/N비에서는 10.5~15.1 mg/L로 나타나 C/N비가 높을수록 유출수의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 농도는 낮아지는 것을 알 수 있었다.

이를 통해서 실제 하수에서도 동시 질산·탈질반응을 통한 효과적인 질소 제거를 위해서는 높은 C/N비의 하수가 유리함을 유추할 수 있었다.

Fig. 14에 나타난 바와 같이 유입수 중의 T-N은 23.8~30.8

mg/L로 유입되었으며 유출수 중의 T-N은 유입수의 C/N비에 따라 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 유입수의 C/N비가 1.8~1.9일 때 유출수의 T-N은 26.2~28.7 mg/L로 6.5~10.2%의 T-N 제거율을 나타내었다.

C/N비가 2.5~3.2인 하수가 유입되었을 때의 유출수의 T-N은 19.1~22.0 mg/L로 26.1~34.0%의 T-N 제거율을 보였으며 C/N비 4.5~4.7의 하수가 유입되었을 때는 12.0~15.3 mg/L의 T-N이 유출되었다.

유입수와 유출수의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N을 고려할 때 유입수 중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N은 완전히 질산화되는 반면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 탈질로 인한 질소의 제거 효율이 떨어짐을 알 수 있었고 C/N비가 낮아질수록 제거 효율이 저하됨을 알 수 있었다.

이를 통해 동시 질산·탈질반응을 위한 질소 제거 시 탈질반응 유도를 위해서는 유입수 중의 C/N비가 높을수록 유리하나, U시 하수처리장의 하수는 COD<sub>Cr</sub> 농도가 낮아 C/N비가 상대적으로 낮아 최대 34.0%의 낮은 질소 제거율을 보였다고 사료되었다.

따라서 실 하수의 탈질반응을 촉진시키는 방법의 일환으로 유입수 중에 탄소원(본 실험의 경우 glucose)을 추가 주입하여 COD<sub>Cr</sub> 농도를 높임으로써 유입수의 C/N비를 인위적으로 증가시켰을 때 나타나는 유기물 및 질소 화합물의 제거 효율을 시험해 보았다.

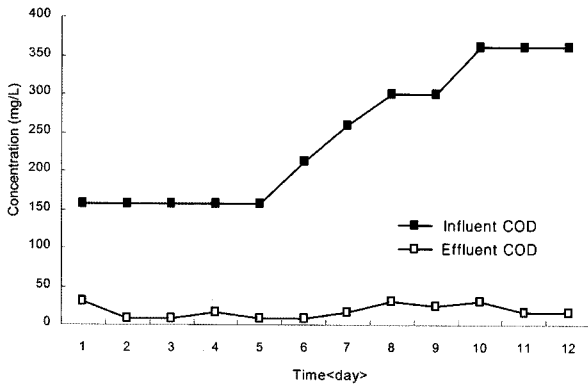


Fig. 15. COD<sub>Cr</sub> concentration of the municipal wastewater in the bioreactor.; C/N ratio was adjusted by the addition of glucose.

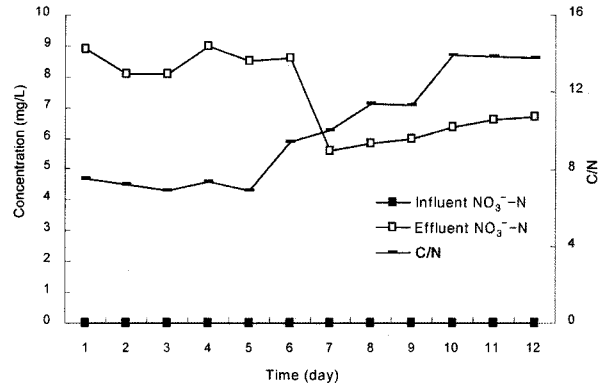


Fig. 17. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentration of the municipal wastewater in the bioreactor.; C/N ratio was adjusted by the addition of glucose.

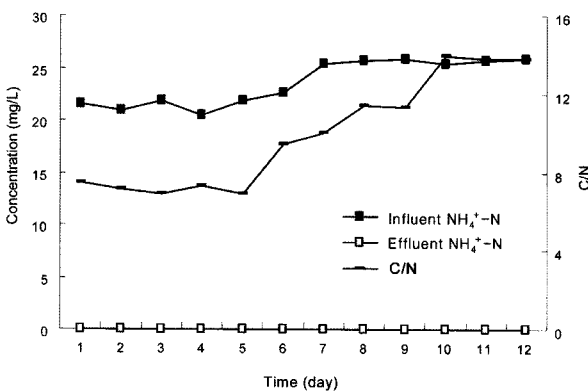


Fig. 16. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oxidation of the municipal wastewater in the bioreactor.; C/N ratio was adjusted by the addition of glucose.

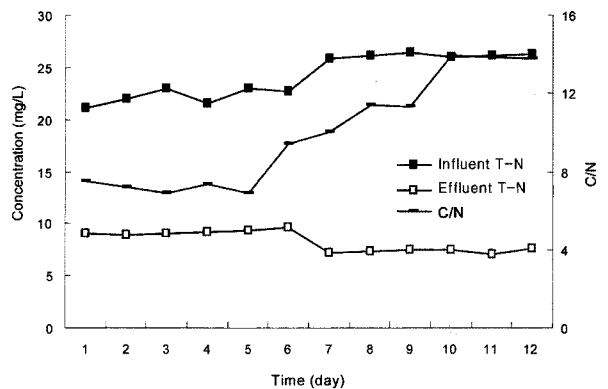


Fig. 18. T-N concentrations of the municipal wastewater in the bioreactor.; C/N ratio was adjusted by the addition of glucose.

Fig. 15에서는 U시 하수처리장 유입수에 인위적으로 glucose를 주입하여 유입수의 COD<sub>Cr</sub> 농도를 157.4~362.0 mg/L로 변화시켰을 때 유입수와 유출수에서 COD<sub>Cr</sub>의 변화를 나타내는 그래프이다. 인위적으로 탄소원이 주입되었음에도 유출수 중 COD<sub>Cr</sub> 농도는 7.9~31.5 mg/L로 나타나 안정적인 유기물의 제거 효율을 보임을 알 수 있었다.

실 하수 유입수에 함유된 20.9~25.9 mg/L의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N은 glucose에 의해 인위적으로 조정된 6.8~14.0의 C/N비에서 모두 100% 제거되어 완전히 질산화 되었음을 판단할 수 있었다 (Fig. 16 참조).

이를 통해 DO 농도 0.5 mg/L, HRT 24시간으로 운전되는 동시 질산·탈질 CFSTR에서 14 정도의 C/N비는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 질산화에 저해를 미치지 않아 안정적인 질산화가 이루어질 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 17은 인위적으로 공급된 유기물(glucose)에 의해 C/N비가 조정된 상태에서 반응조 내 실 하수의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 거동을 나타낸다. 유출수 중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 농도는 유입수 C/N비가 6.9~7.5일 때 8.1~9.0 mg/L로 나타났으며, C/N비가 10~14일 때는 5.6~6.7 mg/L로 나타났다.

이를 통해 유입수 중 C/N비가 높을 경우 높은 효율의 탈질반응이 나타남을 인위적으로 C/N비를 조정한 실 하수 실험을 통해 다시 한 번 확인할 수 있었다.

Fig. 18에 glucose에 의해 조정된 C/N비의 상태에서 실 하수에서 질소의 거동을 전체적으로 살펴보기 위해 반응조 내 T-N의 농도를 나타내었다. T-N은 21.1~26.3 mg/L의 농도로 유입되었으며 유출수 중의 T-N 농도는 유입수의 C/N비가 6.9~7.5일 때 8.9~9.3 mg/L로 나타나 57.1~60.8%의 T-N 제거율을 보였으며 C/N비가 10~14일 때 7.0~7.7 mg/L로 나타나 70.9~72.5%의 T-N 제거율을 보였다.

본 실험을 통하여 낮은 COD<sub>Cr</sub>의 농도로 인해 낮은 C/N비를 가지는 하수에서도 유기탄소원 주입을 통해 C/N비를 증가시킬 경우 T-N 제거율을 높일 수 있고, C/N비가 14인 경우 질산화에 저해를 미치지 않고 동시 질산·탈질반응을 통해 70% 이상의 T-N제거율을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 단일 반응조에서 동시 질산·탈질반응을 유도하여 효과적인 질소 제거를 이루고자 하였다. 동시 질산·탈질반응 조건 유도를 위해서 반응조 내의 DO 농도와 유입수의 C/N비가 중요한 인자라는 점에 착안하여 적정 DO 농도 선정 및, 효과적인 질소 제거를 위한 유입수의 C/N비를

규명 하고자 하였다. 또한 U시 하수처리장의 1차 침전지를 거친 실 하수를 유입수로 하여 실제 하수 적용 가능성을 검토하였다. 단, 본 연구결과를 실제 현장에 적용할 경우 scale up에 따른 문제가 수반 될 수 있으므로 현장 적용 시 본 실험 결과에서 제시하는 적정 범위에 대한 검토가 필요할 수도 있다.

본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 동시 질산·탈질반응을 유도하기 위한 단일 반응기 내 적정 용존산소 농도를 선정하기 위하여 용존산소 농도를 2, 1, 0.5, 0.1 mg/L로 변화시켜 실험을 실시하였을 때 안정적인 유기물 제거 및 질소 제거가 가능한 DO 농도는 0.5 mg/L로 선정할 수 있었다.

2) 본 실험에서 적용된 여러 비율의 C/N비에서 COD<sub>Cr</sub>은 안정적인 수준으로 제거되었으나, T-N 제거율은 C/N비에 따라 변화가 있음을 알 수 있었다. 유입수 C/N비가 3인 경우 40%의 T-N 제거율이 나타났으나 C/N비 7, 10, 20에서는 70% 이상의 T-N제거율을 보였다. 단, C/N비 20에서는 가장 높은 T-N 제거율(79.9%)를 보이긴 하였으나 유출수에 20% 정도의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N이 잔류하는 것을 통해 질산화에 저해를 미침을 알 수 있었다.

3) U시 하수처리장의 하수를 유입시킨 결과 유기물의 제거는 안정적으로 이루어지는 반면, T-N은 최대 34% 제거되어 낮은 제거율을 보였다. 이는 유입수 중의 낮은 COD<sub>Cr</sub> 농도로 인해 C/N비가 1.8~4.7로 낮았기 때문으로 판단되었다.

4) U시 하수처리장 하수의 T-N 제거율을 높이기 위하여 유입수에 외부탄소원(glucose)을 추가 주입하여 C/N비를 6.9~14로 높여 실험을 실시하였을 때 유기물의 안정적인 제거는 물론 T-N 제거율도 최대 72.5%로 나타났다. 이를 통해 C/N비가 낮은 유입수의 경우 외부탄소원을 주입함으로써 단일 반응조에서 동시 질산·탈질반응을 촉진함으로써 하수에 포함된 질소 제거율을 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

### 참고문헌

1. Metcalf & Eddy, 고희백 외 13인 공역, "폐수처리공학2," 동화기술, pp. 1048~1064, 1098~1248(2004).
2. Rittman, B. E. and Langeland, W. E., "Simultaneous Denitrification with Nitrification in Single-Channel Oxidation Ditches," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **57**, 300(1985).
3. Trivedi, H. and Heinen, N., "Simultaneous Nitrification/Denitrification by Monitoring NAOH Fluorescence in Activated Sludge," Proceedings of the Facility Operations II: Innovative Technology Forum; 73d Annual Conference, Water Environment Federation, Anaheim, CA(2000).
4. Irvine, R. L., Murthy, D. V. S., Arora, M. L., Copeman, J. L., Heidman, J. A., "Analysis of full-scale SBR operation at Grundy Centre, IOWA," *J. Water pollut. Control Fed.*, **59**(3), 132~138(1987).

5. Kugleman, I. J., Spector, M., "Nutrient removal in staged biological reactors," Proceedings of the third WPCF Joint Technical Seminar on Sewage Treatment Technology, Tokyo, Japan, May 12-14, pp. 4~27(1988).
6. Moriyama, K., Sato, K., Harada, Y., Washiyama, K., Okamoto, K., "Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus using oxic-anaerobic-oxic process," *Water Sci. Technol.*, **22**(7/8), 61~66(1990).
7. Masuda, S., Watanabe, Y., Ishiguro, M., "Biofilm properties and simultaneous nitrification and denitrification in aerobic rotating biological contactors," *Water Sci. Technol.*, **23**, 1355~1363(1991).
8. Halling, S. B., Hjulser, H., "Simultaneous nitrification and denitrification with an upflow fixed bed reactor applying clinoptililite as media," *Water Treat.*, **7**, 77~88(1992).
9. Watanebe, Y., Masuda, S., Ishiguro, M., "Simultaneous nitrification and denitrification in micro-aerobic biofilms," *Water Sci. Technol.*, **26**(3/4), 511~522(1992).
10. Gupta, S. K., Raja, S. M., Gupta, A. B., "Simultaneous nitrification and denitrification in a rotating biological contactor," *Environ. Technol.*, **15**, 145~153(1994).
11. Munch, E. V., Lant, L., Keller, J., "Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors," *Water Res.*, **30**(2), 277~285(1996).
12. Sen, P., Dentel, S. K., "Simultaneous nitrification and denitrification in a fluidized bed reactors," *Water Sci. Technol.*, **38**(1), 247~254(1998).
13. Menoud, P., Wong, C. H., Robinson, H. A., Farquhar, A., Barford, J. P., Barton, G. W., "Simultaneous Nitrification and Denitrification Using SIPORAXTMPACKING," *Water Sci. Technol.*, **40**(4/5), 153~160(1999).
14. Fuerhacker, M., Bauer, H., Ellinger, R., Sree, U., Schmid, H., Zibuschka, F., Puxbaum, H., "Approach for a novel control strategy for simultaneous nitrification-denitrification in activated sludge reactors," *Water Res.*, 2499~2506(2000).
15. Watanebe, T., Hashimoto, S., Kuroda, M., "Simultaneous nitrification and denitrification in a single reactor using a bioelectro-chemical process," *Water Sci. Technol.*, **46**(4/5), 163~169(2002).
16. Hibiya, K., Tereda, A., Tsuneda, S., Hirata, A., "Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane-aerated biofilm reactor," *J. Biotechnol.*, **100**, 23~32(2003).
17. Pochana, K., Keller, J., "Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification(SND)," *Water Sci. Technol.*, **39**(6), 61~68(1999).
18. Pochana, K., Keller, J., Lant, J., "Model development for simultaneous nitrification and denitrification," *Water*



- Sci. Technol.*, **39**(1), 235~243(1999).
19. Holman, J. B. and Wareham, D. G., "COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process," *Biochemical Engineering J.*, **22**, 125~133(2005).
  20. 권문선, 김환홍, "탈질균의 호기성상태에서 탈질 특성에 관한 기초적 연구," *대한환경공학회지*, **14**(3), 143~148(1992).
  21. 정인조, "수리학적 체류시간 및 내부반송율이 각종 BNR 공정의 유기물, 질소 및 인 제거 효율에 미치는 영향," 인하대학교 대학원 환경공학과, 공학박사학위 논문 pp. 2~10(2003).
  22. APWA, AWWA, WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.(1999).
  23. Stenstrom, M. K. and Song, S. S., "Effects of Oxygen Transport Limitations on Nitrification in the Activated Sludge Process," *Res. J. Water Pollut Control Fed.*, **63**, pp. 208(1991).