

2상 혐기성 소화공정에서 탈질반응이 산생성에 미치는 영향

박상민 · 박노백 · 서태경 · 전항배[†]

충북대학교 환경공학과

(2008년 3월 24일 접수, 2008년 6월 2일 채택)

Effects of Denitrification on Acid Production in a Two-phase Anaerobic Digestion Process

Sang-Min Park · Noh-Back Park · Tae-Kyeong Seo · Hang-Bae Jun[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

ABSTRACT : Anaerobic denitrification in a two phase anaerobic digestion(TPAD) process combined with biological nutrients removal (BNR) system was studied for a piggery wastewater treatment. Denitrification efficiency and the effects of the nitrified effluent on acidification was investigated by recycling the nitrified effluent to the acidogenic reactor. Recycle of the nitrified effluent to the acidogenic reactor enhanced the conversion efficiency of the influent COD into volatile fatty acids(VFAs) in the TPAD-BNR system treating the piggery wastewater. Acidification rate of the acidogenic sludge acclimated with the nitrified effluent showed 6 times higher than that acclimated without it. VFA could be used for denitrification as carbon sources, however, nitrate could enhance acidification activity in the acidogenic reactor. VFA production rate was affected on the COD/Nitrate(COD/N) ratio, however, it depended much more whether the acidogenic sludge acclimated with nitrate or not. Denitrification with the acidogenic sludge acclimated without nitrified effluent followed zero-order reaction and the reaction rate constants were in the range of 1.31~1.90 mg/L · h. Denitrification reaction rate constants of the acidogenic sludge acclimated with nitrified effluent were 3.30 mg/L · h that showed almost twice of them evaluated from the previous tests. The stoichiometric ratios of utilized COD to removed nitrate showed similar in both tests which were in the range of 5.1~6.4 at COD/N ratio of 10.

Key Words : Two Phase Anaerobic Digestion, Denitrification, VFA Production, COD/N Ratio

요약 : 축산폐수를 처리하기 위한 2상 혐기성소화(TPAD)공정을 생물학적 질소제거공정(BNR)과 결합하여 운전하였다. 질산화된 유출수를 TPAD 공정의 산생성 반응조로 반송할 경우 탈질반응이 산생성 반응에 미치는 영향과 효율을 관찰하였다. 질산화된 유출수의 반송은 유입된 COD의 VFA로의 전환율을 향상시켰다. 질산화된 유출수에 적용된 산생성 슬러지의 산생성 속도는 적용되지 않은 슬러지보다 6배 빠른 것으로 관찰되었다. 탈질반응은 생성된 VFA를 탄소기질로써 사용하였지만 산생성 활성도를 향상시킬 수 있었다. 탈질속도는 COD/N비에 영향을 받았지만, 질산성 질소에 대한 산생성 슬러지의 적응여부에 더욱 지배적인 영향을 받는 것으로 나타났다. 산생성 슬러지에 의한 탈질반응은 0차 반응을 보였으며 탈질속도는 1.31~1.90 mg/L · h이었다. 반면, 질산화된 유출수에 적용된 산생성 슬러지의 탈질속도는 3.30 mg/L · h로 거의 2배가 빠른 것으로 나타났다. COD/N비 10에서 1g의 질산성 질소를 탈질반응에 의해 제거하는데 소비된 COD의 양론비는 5.1~6.4 범위이었다.

주제어 : 2상 혐기성소화공정, 탈질, VFA 생산, COD/N비

1. 서론

축산폐수는 고농도 유기성 폐수이기 때문에 주로 혐기성 소화공정을 이용하여 처리하였으나, 유기물 제거효율이 낮을 뿐만 아니라 암모니아성 질소와 같은 고농도 영양염류를 처리하기 위한 후속처리가 요구된다. 후속처리를 위하여 질산화-탈질공정이 반드시 필요하지만 경제적, 기술적 어려움은 여전히 남아있는 상태이다. 1990년 초부터 혐기성 공정의 후속처리 대안으로서 단일 반응조 내에서 혐기

성 탈질반응이 연구되었으며, 이를 이용한 유기물과 질소의 통합처리가 제안되었다.^{1~5)} 질산성 질소의 탈질반응은 메탄생성 반응을 저해한다는 문제점이 제기되었음에도 불구하고,^{2,5)} 실제로 후속되는 질산화 공정으로부터 질산화된 유출수를 혐기성 반응조로 반송시킴으로써 80~90%의 유기물과 질소제거 효율을 달성하였다.^{6~10)}

일반적으로 혐기성 상태에서 질산성 질소는 이학적 환원반응(dissimilatory reduction)에 의해 암모니아성 질소로 전환되는 것으로 알려져 왔다. 그러나 암모니아화 현상(ammonification)과 탈질반응(denitrification)은 혐기성 조건에서의 COD/N비와 탄소기질의 종류 등에 따라 상이한 결과들로 제시되었다. Akunna 등은 혐기성 슬러지의 ammonifi-

[†] Corresponding author

E-mail: jhbce@cbnu.ac.kr

Tel: 043-261-2470

Fax: 043-271-7976

cation은 glucose 또는 glycogen 등의 당류 탄소기질을 선호한다고 보고하였다.¹¹⁾ 반면, 산생성 반응에서 생산되는 유기산(VFA)을 이용하여 질산성 질소를 탈질반응에 의해 완전히 제거할 수 있다고 하였다. 이러한 질산성 질소의 환원반응경로는 암모니아 생성균과 탈질균의 기질경쟁 관계로 설명될 수 있는데, COD/N비 60 이하에서는 주로 탈질반응이 진행된다고 하였다.³⁾ 특히, Rustrian 등은 산생성 슬러지를 이용한 탈질능력은 확실히 보여주었으나, COD/N비 130 이상에서는 ammonification이 주로 발생하며, 탈질반응의 임계 COD/N비를 220 이상이라고 제시하였다.¹²⁾ 이와 동시에 높은 질산성 질소 부하율에서도 탈질반응에 생산된 유기산을 이용하기 때문에 질산성 질소가 산생성 반응을 저해하지 않는다고 주장하였다. 이 밖에도 Baloch 등은 산생성 반응조를 반응된 질산성 질소의 제거에 활용할 수 있으며, 생산된 VFA를 직접 이용함으로써 부족한 유기탄소를 보충하여 완전한 탈질반응을 달성할 수 있다고 보고하였다.¹³⁾

한편, 산생성 반응의 최종산물인 아세테이트(acetate)는 탈질반응을 위한 가장 우수한 유기탄소원으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 산생성 반응조를 이용한 VFA 생산과 이를 영양염류 제거공정(BNR)의 외부탄소원으로 활용하여 질소와 인 제거 효율을 향상시키고자 하는 노력은 최근까지도 진행되고 있다.^{12,15~18)} 반대로 산업폐수나 침출수에 질산성 질소 등을 주입함으로써 탈질반응을 이용하여 VFA와 유기물 제거효율을 향상시키고자 하는 연구결과가 발표되기도 하였다.^{19,20)} 이러한 연구들을 살펴볼 때, 혐기성 반응조에서 탈질반응을 이용한 유기물 및 질소의 동시제거에 있어서 가장 중요한 고려사항은 유기물과 질소의 물질수지 즉, COD/N비라고 할 수 있다.

기존의 연구들은 혐기성 반응조에 질산성 질소가 유입될 경우에 질산성 질소의 환원경로와 혐기성 반응(산생성, 메탄생성)에 대한 저해영향 등에 초점이 맞추어져 왔다. 또한, 혐기성 반응조를 탈질반응조로 이용하는 연구가 주로 이루어진 반면, 산생성 슬러지에 의한 VFA 생성 및 동시 탈질반응의 거동과 상호관계에 대한 연구는 미비한 상태이다. 본 연구에서는 낮은 COD/N비(0-20)에서 산생성 슬러지의 탈질반응이 산생성 반응에 미치는 영향과 상호관계를 관찰하였다. 또한, 축산폐수를 처리하기 위한 TPAD-

BNR 시스템에서 질산성 질소의 반응이 산생성 반응조의 VFA 생산 특성과 미생물 활성도에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 연속식 실험장치

본 연구에서는 2상 혐기성소화(Two-Phase Anaerobic Digestion; TPAD)공정과 호기성-무산소성 여과상으로 구성된 질소제거(Biological Nitrogen removal; BNR)공정을 결합한 돈분폐수 고도처리시스템(Fig. 1)을 구성하여 운전하면서 실험조건에 따라 산생성 슬러지를 채취하여 다양한 회분식 실험을 수행하였다. TPAD 공정은 완전혼합(CSTR)형 산생성 반응조와 UASB 메탄생성 반응조로 구성하였다. 후속되는 BNR 공정은 질산화(nitrification), 탈질(denitrification) 및 후폭기(post-aeration)공정을 직렬로 배열하여 운전하였는데, 이는 혐기성 소화공정의 유출수로부터 자가영양형(autotrophic) 질소제거를 목적으로 하였다. 정량펌프를 이용하여 7.2 L/day의 유량으로 산생성 반응조의 하단부로 폐수를 유입시켜 상향류식으로 운전하였으며, 폐수의 고른 분산과 미생물과의 원활한 접촉을 위해 낮은 속도의 교반을 수행하였다. 산생성 반응조의 유출수는 메탄생성 반응조로 유입하여 생산된 유기산을 메탄으로 전환하고 잔류 유기물과 질소는 후속되는 BNR 공정에서 제거하도록 하였다. 산생성 반응조와 메탄생성 반응조의 수리학적 체류시간(HRT)은 각각 1일, 5일이었으며 고�형물 체류시간(SRT)은 각각 15일, 40일로 운전하였다. 산생성 반응조의 고�형물 체류시간은 일일 슬러지 인발량을 기준으로 조절하지는 않았으나, 회분식 실험과 기타 분석 등을 위해 주기적으로 반응조에서 채취한 슬러지의 양을 기준으로 계산한 값이다. TPAD 공정에 후속되는 BNR 공정은 각 단위 공정 모두 미디어를 충전한 고정상 상향류식 필터(filter) 형태로 운전하였다. 충전한 미디어는 외경과 높이가 각각 25 mm(H×D=25×25)인 폴링(pall ring) 형태의 플라스틱 재질이었으며, 각 반응조의 충전율은 100%, 이 때 공극율은 90%이었다. Table 2는 기타 자세한 운전조건을 나타내었다.

TPAD-BNR 시스템의 운전시작 후 170일까지는 최종 유

Table 1. Operating conditions of TPAD-BNR system

Parameters	Process	TPAD		Nitrification	Denitrification	Post- Aeration
		Acidogenic	Methanogenic			
Working volume(L)		7.2	36	21.6	14.4	7.2
HRT(day)		1	5	3	2	1
SRT(day)		15	40	-	-	-
Recycle ratio(%)		100%(from post aeration to acidogenic CSTR)				
Temperature(℃)		35 ± 1 ℃				
DO(mg/L)		0	0	1~2	0	2~4
Reactor type		CSTR	UASB	Aerated Filter	Denitrifying Filter	Aerated Filter

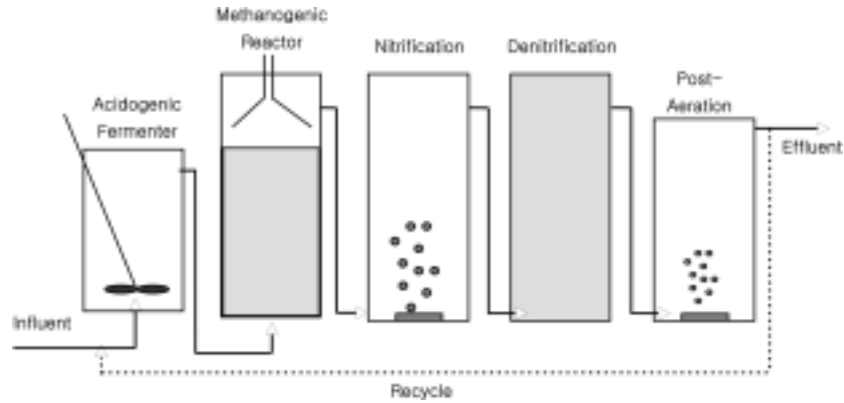


Fig. 1. Schematic diagram of TPAD-BNR system.

출수의 반송(recycle) 없이 운전하면서 산생성 반응조에서 산생성 거동을 관찰하였으며, 이후(170~280일)에는 질산화된 최종 유출수를 산생성 반응조에 반송(Fig. 1, recycle)시킴으로써 질산성 질소의 유입과 탈질반응이 산생성 반응에 미치는 영향과 질소제거 거동을 관찰하였다. 반송유량은 유입유량과 동일한 유량(100%)으로 하였다. 산생성 슬러지는 인근 하수종말처리시설의 혐기성 소화조에서 채취하여 식중하였으며 운전초기의 농도는 9,000 mgMLSS/L이었다. TPAD-BNR 시스템은 35°C로 유지되는 항온실 내에서 운전하였다.

2.2. 돈분 폐수특성

연속식 실험에 사용된 폐수는 슬러리 형태로 돈분폐수를 처리하는 축산폐수처리장에서 고액분리공정의 후단에서 채취하였다. 채취한 폐수는 150 μm 체로 여과시켜 큰 입자성 부유물질과 모래 등을 제거한 후 사용하였다. 여과된 폐수는 수돗물을 이용하여 적정농도로 희석한 후 폐수성상의 변화를 방지하기 위해 4°C 이하에서 냉장 보관하였다. Table 2는 실험기간 동안 실제로 사용된 폐수의 성상이다. 원폐수를 희석한 유입원수의 평균 TCOD_{Cr}와 SCOD_{Cr}의 농도는 각각 5,340 및 4,160 mg/L이었다. 총질소(TN)와 암모니아성 질소(NH₄⁺-N)는 각각 475 및 350 mg/L로 TCOD/TN비는 평균적으로 11.2이었고, BOD₅/TN 비는 6.6으로 낮았다.

Table 2. Components of raw piggery wastewater

Parameter	Range, mg/L	Average, mg/L
TSS	550 ~ 680	620
VSS	430 ~ 560	480
TCOD _{Cr}	3,860 ~ 6,700	5,340
SCOD _{Cr}	2,480 ~ 5,360	4,160
BOD ₅	1,780 ~ 4,500	3,150
TN	300 ~ 660	475
NH ₄ ⁺ -N	250 ~ 430	350
pH	7.2 ~ 7.8	7.6
Alkalinity as CaCO ₃	1,900 ~ 2,480	2,180

2.3. 회분식 실험

질산성 질소가 첨가될 경우 혐기성 산생성 슬러지에 의한 탈질반응이 산생성 반응에 미치는 영향을 관찰하였다. 슬러지는 연속식 실험장치의 산생성 반응조에서 채취하였는데, 질산염이 포함된 최종 유출수를 산생성 반응조에 반송하기 전과 반송 후에 적용된 슬러지를 각각 채취하여 탈질반응과 산생성 거동을 관찰하였다. 증류수를 이용하여 산생성 슬러지를 3~4회 이상 세척하여 슬러지에 부착되어 있는 유기물을 제거한 후 300 mL 시료병(serum bottle)에 식중하였다. 헬륨(helium)가스를 이용하여 잔류 용존산소를 제거한 후 미리 제조한 포도당(glucose) 용액을 이용하여 반응조 내의 최종 COD 농도가 600 mg/L가 되도록 조절하였다. 질산칼륨(KNO₃)을 이용하여 초기 COD/N비를 0~20 범위에서 변화시키면서 탈질반응과 산생성 반응을 관찰하였다. Table 3은 회분식 실험에 사용된 합성폐수의 성상을 나타내었다. 일정 COD/N비에 따라 포도당과 질산성 질소를 주입한 혼합액을 회전식 교반기(rotary shaker)에 고정된 후 35°C에서 교반시키면서 반응을 시작하였다. 반응 초기 pH는 7.0~7.5 범위로 조절하였으며 일정한 반응시간 간격으로 시료를 채취하여 질소산화물, COD, 유기산 등의 농도를 측정하였다.

2.4. 분석항목

질산성 질소(NO₃⁻-N) 및 아질산성 질소(NO₂⁻-N) 등의 음

Table 3. Components of the synthetic wastewater used for batch tests

Substrate as SCOD(mg/L)	Glucose	600
Nitrate as N(mg/L)	KNO ₃	0, 30, 60, 100
Phosphate buffer(mg/L) (adjusted to pH 7.0)	KH ₂ PO ₄	270
	K ₂ HPO ₄	350
	Alkalinity(NaHCO ₃)	180
Mineral salts(mg/L)	CaCl ₂ · 2H ₂ O	75
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	100
	FeCl ₃ · 4H ₂ O	20
	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.5

이온 농도는 conductivity detector가 설치된 ion chromatography(Metrohm modular, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acid; VFA)의 농도는 liquid chromatography(HPLC 9600, Younglin, Korea)를 이용하여 COD 기준으로 측정하였다. 암모니아성 질소는 Nessler 법(NH₄⁺-N Distillation method, HACH, USA)을 이용하여 측정하였으며, COD_{Cr}은 closed reflux 및 colorimetric method를 이용하여 측정하였다. 총질소 및 알칼리도(alkalinity) 등의 기타 분석항목은 Standard method에 준하여 측정하였다.²¹⁾

3. 실험결과 및 고찰

3.1. TPAD 연속공정에서 산생성 특성

Fig. 2는 TPAD-BNR공정을 연속적으로 운전하는 동안 산생성 반응조에서 VFA의 농도를 측정한 것이다. 초기 170일 동안은 질산화된 유출수를 산생성 반응조로 반송하지 않았고, 그 이후에는 최종 유출수를 유입폐수 유량의 100%에 해당하는 유량으로 산생성 반응조에 반송해 주었다. 반송 후 VFA 농도가 급격히 낮아진 것은 반송으로 인하여 산생성 반응조로 유입되는 유량이 두 배로 증가하였고, 최종 유출수내에는 VFA가 거의 없기 때문이다. 운전

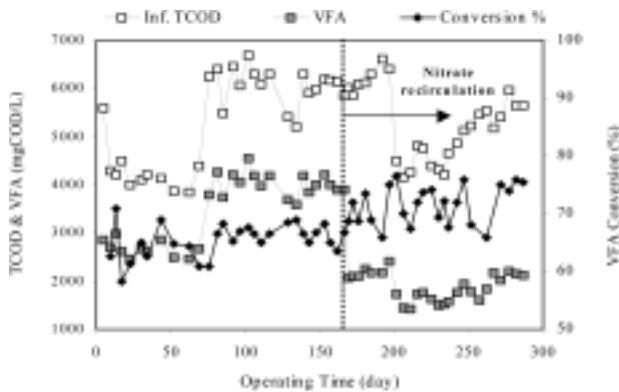


Fig. 2. VFA production in acidogenic reactor before and after recycle of the nitrified effluent.

초기 유입하는 TCOD의 약 60% 정도가 VFA로 전환되었으며, 운전기간이 증가할수록 점차 증가하여 67%가 되었다. 최종 유출수를 반송한 후에는 VFA 전환율이 대체적으로 반송하지 않은 경우보다 증가하여 최대 78%에 이르렀다. 질산성 질소가 포함된 유출수를 반송할 경우 VFA를 소비하면서 탈질반응이 진행되기 때문에, 유입 COD에 대비하여 생성된 VFA의 농도가 감소하고 전환율에 영향을 줄 수 있을 것으로 예상하였으나 오히려 더 증가하는 것으로 나타났다.

Table 4는 TPAD-BNR공정에서 최종 유출수를 산생성 반응조에 반송했을 때 TCOD와 질산성 질소 제거 및 VFA 생성특성을 정리한 것이다. 질산화된 유출수를 산생성 반응조에 반송하지 않은 경우와 반송할 경우에 VFA 전환율은 각각 평균적으로 65.4%와 71.4%로 질산성 질소가 유입 될 때 VFA 전환율이 약 6% 정도가 높은 것으로 나타났다. 반송된 질산성 질소는 산생성 반응조에서 탈질반응에 의하여 100% 제거되었으며, 이 때 소비된 유기물의 양은 5.0(mgCOD/mgNO₃⁻-N)을 적용하여 계산할 경우 약 250 mgCOD/L이기 때문에 실질적으로 VFA 전환율은 더 높을 것으로 예상할 수 있다.

산생성 반응조 유출입 물질에 대한 물질수지 분석에서 TCOD 제거율은 반송 전에는 8.6%, 반송 후에는 21.9%이었다. 반송 후 유출수에 포함되었던 질산성 질소가 탈질되면서 제거된 TCOD 농도 약 250 mg/L를 고려하면 TCOD 제거율은 약 13.8%가 된다. 탈질반응에 의해 소모된 TCOD를 제외하고 VFA 전환율을 계산할 경우 $[1890_{VFA} \cdot \text{mg/L} / (5290_{TCOD} \cdot \text{mg/L} / 2 - 250_{\text{mgCOD/mgNO}_3^- \cdot \text{N}}) \times 100]$ 약 78.9%가 되고, VFA가 탈질반응에 우선적으로 사용된다고 가정할 경우에는 약 80.9%가 된다. 따라서 산생성 반응조에서 탈질반응은 산생성 반응을 저해하지 않고 오히려 증가시킨다는 것을 알 수 있다.

3.2. 산생성 특성

Fig. 3은 300 mL 시료병에 산생성 반응조에서 채취한 슬러지 2,500 mg/L와 COD 600 mg/L로 조절된 포도당 용

Table 4. Comparison of TCOD, VFA and NO_x-N before and after recycle of the nitrified effluent

Item		Operating Condition	W/O NO _x Recycle		With NO _x Recycle	
			Range	Average	Range	Average
Influent	TCOD(mg/L)		3,840 ~ 6,700	5,390	4,150 ~ 6,600	5,290
	VFA(mgCOD/L)		18 ~ 45	29	19 ~ 43	27
	NO _x -N(mgN/L)		0	0	0	0
Acidogenic Effluent	TCOD(mg/L)		2,900 ~ 6,160	4,925	1,580 ~ 2,800	2,065
	VFA(mgCOD/L)		2,450 ~ 4,530	3,500	1,430 ~ 2,400	1,890
	VFA Conversion(%)		-	65.4	-	71.6
	Removal Eff. of COD(%)		-	8.6	-	21.9
Nitrification Effluent	TCOD		430 ~ 815	663	264 ~ 740	463
	NO _x -N		152 ~ 283	234	84 ~ 119	100

W/O; Without, VFA Conversion Efficiency = (VFA_{Acidogenic Eff.}/TCOD_{Inf.}) × 100

액을 혼합하여 35°C에서 반응시키면서 반응시간에 따라 시료를 채취하여 VFA(COD) 농도를 측정하였다. 반응 12시간 후 생성된 총유기산 농도는 약 520 mgCOD/L이었으며, 실측된 반응초기의 COD 농도를 기준으로 계산된 유기산 전환율은 83.3%이었다. 산생성 슬러지의 고형물생산 계수(Y)를 0.1 gVSS/gCOD라고 가정할 경우,¹⁴⁾ 슬러지 생산에 소비된 COD는 약 14.2%가 된다. 단순한 계산에 의하면 유입한 총 COD중 약 97.5%가 산생성 미생물의 세포합성과 산생성에 소비되었다. 그러므로 본 회분실험에 사용된 산생성 슬러지의 활성도는 양호한 상태라고 판단할 수 있다. 생성된 유기산 중 아세트산(acetic acid)과 락틱산(lactic acid)이 각각 약 50% 정도를 차지하고 있으며, 반응시간이 지날수록 아세트산의 농도는 거의 일정한 반면, 락틱산은 18시간 후부터 감소하였고, 기타의 유기산 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 본 실험에 사용한 산생성 슬러지는 락틱산이 다량 생산된 것으로 볼 때, 아세트산을 생성시키는 *Clostridium aceticum* 등과 함께 *Streptococcus*나 *Lactobacillus* 종이 우세할 것으로 예상된다.²²⁾

Fig. 4는 질산성 질소가 포함된 최종 유출수를 산생성 반응조로 유입유량 대비 100% 반응시켜 탈질시키면서 적

응시킨 후 슬러지를 채취하여 Fig. 3의 결과와 동일한 실험조건에서 반응시키며 VFA를 측정하였다. Fig. 3과 비교하였을 때 2시간 반응 후 유기산 생성이 거의 완료되었으며, 아세트산이 전체 유기산의 75% 이상으로 나타났다. 또한, 락틱산은 거의 관찰되지 않았으며, 프로피온산(propionic acid)이 관찰되고 있다. 질산성 질소가 포함된 유출수를 반응시키면서 적용된 산생성 슬러지는 산생성 속도가 월등히 빠르고(반응시간 대비 약 6배), 아세트산을 생성시키는 *Clostridium aceticum*이 활성화된 것으로 추정된다.

3.3. 탈질반응이 산생성에 미치는 영향

3.3.1. COD/N비에 따른 영향

혐기성 산생성 공정에 질산염을 첨가할 경우 두 가지 반응이 진행될 수 있는 것으로 알려져 있다. 첫 번째 반응은 탈질반응이며, 또 다른 반응은 암모니아 합성반응(ammonification)이다.²³⁾ Rustrian 등에 의하면, ammonification은 COD/N 비가 큰 조건(130 이상) 즉, 질산성 질소의 부하가 상대적으로 낮은 조건에서 주로 진행되며 COD/N 비가 88 이하에서는 탈질반응이 주로 진행된다고 하였고, COD/N 비가 10과 20일 때, 각각 제거된 총 COD의 78%, 47%가 탈질반응에 사용되었으며, 이 조건에서는 ammonification이 거의 발생하지 않았다고 하였다.¹²⁾

Fig. 5는 질산화된 최종 유출수를 반응하지 않은 산생성 반응조에서 채취한 슬러지를 이용하여 COD/N비에 따른 VFA 생성을 관찰한 것이다. 본 실험은 산생성 슬러지의 탈질반응에서 ammonification을 최소화하기 위하여 COD/N 비를 20 이하인 조건에서 수행하였으며, COD/N비가 5.3 이하일 경우에는 탈질을 위한 유기물이 부족할 수 있기 때문에,¹⁷⁾ COD/N비를 각각 6, 10, 20으로 세분화하여 Fig. 3의 결과와 동일한 반응조건에서 반응시간에 따른 VFA와 질산성질소의 농도를 측정하였다. 실험시작 후 6시간까지는 질산성 질소의 부하에 무관하게 유기산이 생성되었으며, 6시간 후 유기산 전환율은 약 75%이었다. 이 실험결과는 질산성 질소가 유기산의 생성에 영향을 주지 않는다는 것을 암시해 주는 것으로, 질산성 질소의 부하가 산생성 활성도에 어떠한 영향도 주지 않는다는 Rustrian 등의 결과를 확인할 수 있었다.¹²⁾ 반응 6시간 후부터 질산성 질소 부하량에 따라 유기산의 농도가 감소하기 시작하여 반응 12시간 후 유기산 전환율은 약 63.3%로 질산성 질소를 첨가하지 않은 경우(83.3%)에 비해 약 20% 정도 낮았다. 산생성 반응이 12시간 이후 COD/N 비에 따라 정상상태에 도달하고 있으므로(Fig. 5) 산생성이 활발한 6시간 이전에는 산생성 반응이 지배적이었고, 6시간 이후부터는 탈질반응이 지배적으로 나타나 생성된 유기산을 소모하기 때문에 유기산 농도가 점차 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 반응 6시간 이전에는 유기산의 농도가 질산성 질소를 주입하지 않은 경우에 비해 더 높고, 빠르게 생성되는 것을 알 수 있다. COD/N 비가 10과 20인 경우 반응 3시

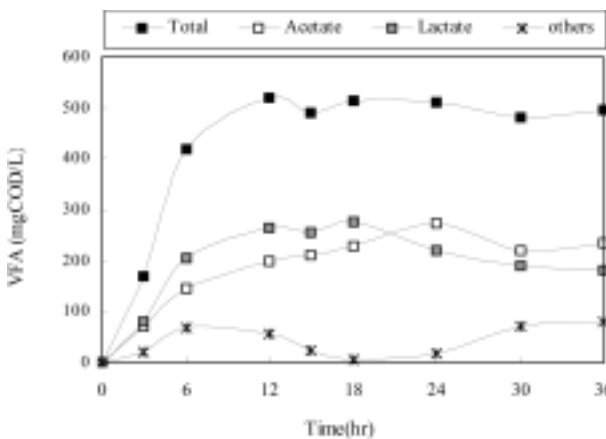


Fig. 3. Production of VFA with acidogenic sludge before recycle of the nitrified effluent.

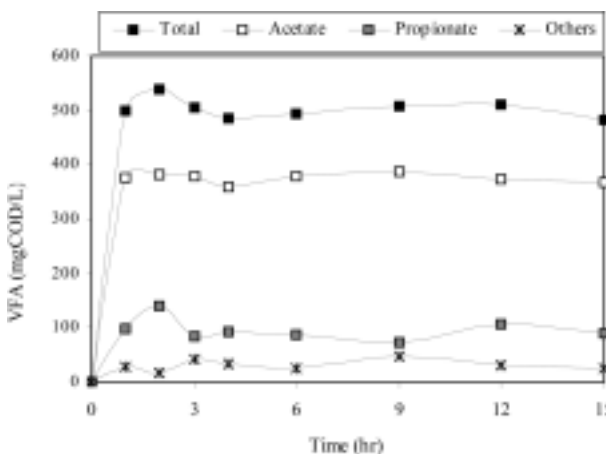


Fig. 4. Production of VFA with acidogenic sludge after recycle of the nitrified effluent.

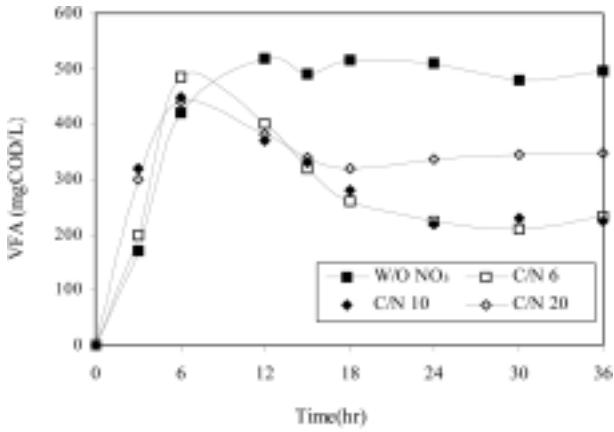


Fig. 5. Production and utilization of VFA at several C/N ratios with acidogenic sludge before recycle of the nitrified effluent.

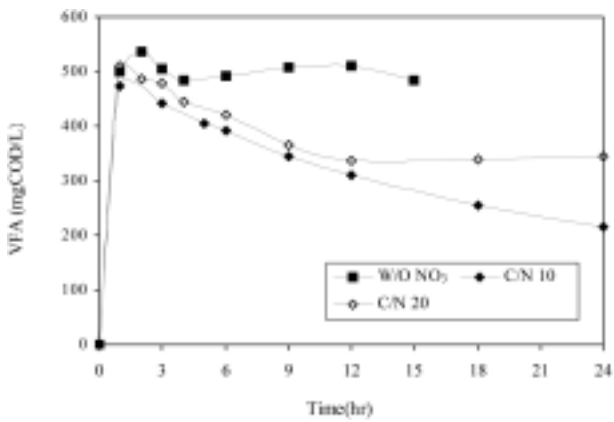


Fig. 6. Production and utilization of VFA at several C/N ratios with acidogenic sludge after recycle of the nitrified effluent.

간 후 총 유기산의 농도가 질산성 질소를 주입하지 않은 경우에 비해 2배 정도 높았다. 질산성 질소에 적용된 산생성 슬러지를 이용한 실험에서는 질산성 질소를 주입하지 않은 경우에도 COD/N비가 10과 20인 경우와 유사한 속도로 VFA가 생성되었으며, 반응 1시간 후부터 감소하기 시작하였다(Fig. 6). 그러나 반응이 거의 종료된 24시간 후에는 잔류 VFA 농도가 COD/N비 10일 경우 두 실험에서 각각 220, 216 mgCOD/L로 유사한 것으로 나타났다. 즉, VFA 생성속도의 차이는 있지만, 동일한 양의 질산성 질소를 탈질하기 위해 소비된 총 VFA 양은 거의 같았다. 질산성 질소에 적용된 산생성 슬러지의 VFA 생성속도는 빠르나 반면, 탈질능력은 유사한 것으로 나타났다.

3.3.2. COD/N비에 따른 탈질특성 및 속도

Fig. 7은 COD/N비별 반응시간에 따른 질산성 질소의 농도를 나타낸 것이다. 문헌에 따라 약간의 차이는 있지만, 탈질반응 속도는 질산성 질소의 농도가 0.3~1.0 mg/L 범위 이상에서 0차 반응에 따르며,^{14,24)} 유기물 농도에 대한 반포화상수(Ks)는 일반 중속영양 미생물과 유사한 값(약

10 mg/L)¹⁴⁾을 갖기 때문에 대부분의 혐기성 탈질반응 실험에서 탈질속도는 0차 반응을 따른다고 한다.¹⁷⁾ 질산성 질소에 노출된 경력이 없는 산생성 슬러지의 경우 탈질반응에 어느 정도 적응기간이 필요할 것으로 예상하였으나, Fig. 7과 같이 반응시작부터 탈질반응이 진행되었다. 각 COD/N비(6, 10, 20)에 따른 0차 반응속도상수, k₀는 각각 1.90, 1.67, 1.31 mg/L·h이었고, 상관성(R²)은 각각 0.84, 0.94, 0.99이었다(Table 5). 이 탈질속도상수 값은 문헌의 값(2.67 mg/L·h)¹⁷⁾보다 대체로 작은 것으로 나타났으나, 본 실험에 사용한 산생성 슬러지가 질산성 질소에 노출된 경력이 없었으며, 회분식 실험으로 진행된 것을 감안 할 때 의미 있는 값으로 생각된다. 특히, Elefsiniotis 등의 결과에서 COD/N비가 10 이상일 때 탈질속도상수 값은 1.4~1.8 mg/L·h 범위로 본 실험결과와 유사하다는 것을 알 수 있다.¹⁷⁾ 대부분의 탈질 미생물들은 혐기성 발효조건에서도 잘 성장하지만,²²⁾ 환경변화에 따른 적응기간이 필요하기 때문에 회분실험에서의 동력학적 상수들은 연속시스템에서의 값과 차이를 보일 수 있다.¹⁷⁾

0차 반응에 따를 경우 속도상수 값은 유입수의 질산성 질소농도와 무관해야 하나 여러 문헌상의 값들이 큰 차이를 보이고 있을 뿐 아니라 본 실험결과에서도 COD/N비에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. 그러나 COD/N비가 6과 10일 경우 반응시간 6시간 이전에는 탈질속도가 더 빠르고 그 이후에는 약간 느리게 진행되는 경향을 보이고 있다. 정확한 원인을 알 수 없지만, 운전초기 탈질 이외의 반응에 의해 질산성 질소가 제거되거나 높은 농도차 등에 의한 결과로 생각된다. 6시간 이후의 실험결과만을 분석하여 탈질속도를 계산하면, k₀가 COD/N비가 6, 10, 20일 경우 각각 1.21, 1.27, 1.41 mg/L·h로 유사한 것으로 나타났다.

Fig. 8은 질산성 질소에 적용된 산생성 슬러지를 이용하여 Fig. 7의 결과와 동일한 실험을 수행한 결과이다. COD/N비가 0인 실험결과는 포도당을 주입하지 않고, 질산성 질소만 60 mg/L로 주입하여 시간에 따른 질산성 질소의 농

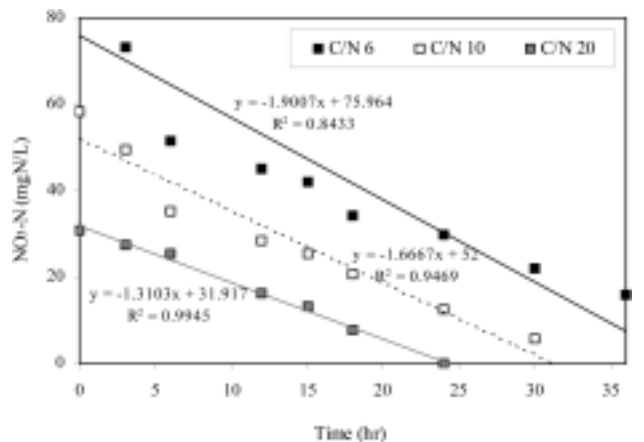


Fig. 7. Denitrification at several COD/N ratios with acidogenic sludge before recycle of the nitrified effluent.

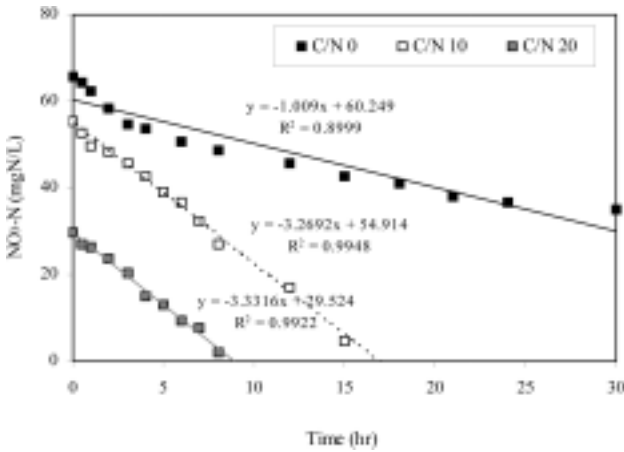


Fig. 8. Denitrification at several COD/N ratios with acidogenic sludge after recycle of the nitrified effluent.

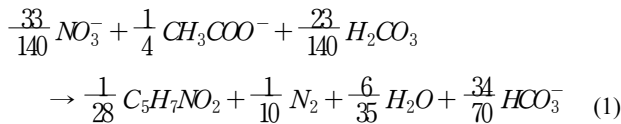
Table 5. Zero-order rate constants of denitrification with acidogenic sludges

Item	Zero-order rate(k_0) (mg/L · h)				
	Acidogenic sludge not acclimated with nitrate			Acidogenic sludge acclimated with nitrate	
	C/N 6	C/N 10	C/N 20	C/N 10	C/N 20
Denitrification rate(R^2)	1.90 (0.84)	1.67 (0.95)	1.31 (0.99)	3.27 (0.99)	3.33 (0.99)
Denitrification rate after 6 hrs(R^2)	1.21 (0.99)	1.27 (0.99)	1.42 (0.99)	-	-

도변화를 측정한 것이다. 채취한 산생성 슬러지를 여러 번 세척한 후 사용하였지만, 슬러지에 부착되어 있던 유기물질에 의해 탈질반응이 반응초기에 일부 진행된다는 것을 알 수 있고, 이는 Fig. 7에서 초기 탈질속도가 빠른 원인의 하나라고 생각된다. COD/N비가 10과 20일 경우 탈질속도상수 k_0 는 각각 3.27, 3.33 mg/L · h로 서로 유사하고, 문헌의 값(2.67 mg/L · h)¹⁷⁾보다 약간 큰 것으로 나타났다. 질산성 질소에 노출되어 적응된 산생성 슬러지의 탈질속도는 적응되지 않은 산생성 슬러지에 비해 약 두 배 이상 큰 것으로 나타났다.

3.3.3. 화학 양론적 VFA 소비분석

아세트산을 이용한 탈질반응식은 미생물의 성장을 고려한다면 아래와 같다.¹⁷⁾



상기 식에서 질산성 질소 탈질을 위한 이론적인 COD/N (mgO₂/mgN)비는 4.85이다. 총 유입 COD는 600 mg/L이었고, 질산성 질소를 첨가하지 않은 경우 산생성 과정에서 생성된 최대 총 VFA농도는 520 mg/L이었다. Table 6은

Table 6. The consumed COD/Nitrate ratios at different C/N ratios

C/N ratio	Calculated wt./ Total COD(600 mg/L)		Calculated wt./Max. VFA	
	Not acclimated with nitrate	Acclimated with nitrate	Not acclimated with nitrate	Acclimated with nitrate
6	4.6	-	3.6	-
10	6.4	6.2	5.1	5.1
20	8.5	8.9	5.9	6.7

탈질반응이 완전히 종료된 시점에서 그 때까지 제거된 COD 값을 이용하여 제거된 질산성 질소 1 g당 소비된 COD의 비(Δ COD/ Δ Nitrate)를 계산하여 정리하였다. COD/N비가 10 이상일 경우 Δ COD/ Δ Nitrate 값은 이론적인 값보다 약간 크고, COD/N비가 6일 경우에는 이론적인 값보다 약간 작게 나타났다. 실제로 COD/N비가 6일 경우 질산성 질소가 완전히 제거되지 않은 것으로 보아 유입수의 COD/N비는 이론적인 4.85보다 더 크게 해 주어야 함을 알 수 있다. COD/N비가 20인 경우 이론적인 값보다 더 많은 COD가 제거되었는데, 이는 VFA의 일부가 메탄가스로 전환된 것으로 추정되나 메탄가스의 발생여부는 측정하지 않았다. 최대로 생산된 VFA를 이용하여 소비된 Δ COD/ Δ Nitrate비를 계산하면, COD/N비가 6일 경우는 이론적인 값보다 작았으나, COD/N비가 10일 때는 5.1로 유사하였으며, 20일 때는 약간 큰 것으로 나타났다. 질산성 질소에 적응된 산생성 슬러지를 이용한 탈질실험에서 탈질속도는 큰 차이가 있었으나, COD/N비에 따라 소비된 COD의 양은 유사한 것으로 나타나 탈질반응의 화학적 양론에는 큰 차이가 없었다.

4. 결론

축산폐수와 같은 고농도 유기성폐수는 혐기성 소화에 의해 메탄가스로 회수할 수 있다. 그러나 방류수의 COD 농도가 여전히 높고 고농도의 암모니아성 질소성분을 함유하고 있기 때문에 호기성 고도처리(BNR)공정이 필요하다. 고농도의 암모니아성 질소를 함유하고 있는 혐기성 처리공정의 유출수에는 질소성분에 비하여 유기물질 농도가 상대적으로 낮기 때문에 질소성분을 완전히 제거하기가 어렵다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 혐기성 탈질방법이 연구되어 왔고, 혐기성 반응조에 질산성 질소를 반송시켜 탈질을 유도하고 있다. 본 연구에서는 산생성조와 메탄생성조로 분리된 이상소화공정(TPAD)에서 질산화된 최종유출수를 산생성조로 반송시킬 경우 산생성에 미치는 영향과 탈질효과를 분석하였다.

1) 돈분폐수를 처리하는 TPAD-BNR공정을 운영한 연속 실험결과 질산화된 최종유출수를 산생성 반응조로 반송시킬 경우 유입 COD의 VFA 전환율이 증가하였다. 즉, 질산성 질소는 산생성을 향상시키는 것으로 나타났다.

2) 질산성 질소에 노출된 채 배양된 산생성 슬러지의 산생성 속도는 노출된 이력이 없는 산생성 슬러지의 산생성 속도보다 6배 정도 빠른 것으로 나타났다. 탈질반응에는 VFA와 같은 유기물질을 소모하지만 산생성 반응을 활성화시켰다.

3) 탈질과 산생성 반응을 동시에 관찰한 결과 반응초기에는 질산성 질소가 존재할 때 산생성 반응이 더 활발하게 진행되어 VFA농도가 높았고, 반응시간이 경과함에 따라 VFA의 농도가 탈질반응에 의해 소비되면서 감소하였다. VFA의 생성속도는 COD/N비에도 영향을 받으나 산생성 슬러지가 질산성 질소에 적응되었는가의 여부에 더 영향을 받는 것으로 나타났다. 질산성 질소에 적응된 산생성 슬러지는 COD/N비가 10 이상일 때 1시간 이내에 VFA 농도가 최대값을 갖는 반면, 적응되지 않은 산생성 슬러지는 6시간이 지나야 최대값으로 나타났다.

4) 질산성 질소에 적응되지 않은 산생성 슬러지의 탈질반응은 영차반응에 따랐고, 탈질속도상수는 1.31~1.90 mg/L·h 이었다. 질산성 질소에 적응된 산생성 슬러지의 탈질속도상수는 COD/N비와 무관하게 약 3.30 mg/L·h로 약 2배 정도 큰 것으로 나타났다.

5) COD/N비가 10일 때 제거된 질산성 질소당 제거된 COD의 비는 5.1~6.4로 이론적인 값(4.85)과 유사하였으며, 질산성 질소에 적응된 여부에 관계없이 비슷하였다. 특히, 최대로 발생된 VFA 농도를 기준으로 계산할 경우 5.1로 이론적인 값과 큰 차이가 없었다. 즉, 산생성 반응조에는 질산성 질소에 노출여부와 관계없이 어느 정도 탈질반응에 관여하는 탈질미생물이 존재하고 있으며, 질산성 질소에 적응된 슬러지의 경우 탈질속도가 빠르고, 또한, 유기산 생성속도도 빠른 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- Hanaki D. and Polprasert, C., "Contribution of methanogenesis to denitrification with an upflow filter," *J. WPCF*, **61**(9), 1604~1611(1989).
- Akunna, J. C., Bizeau, C., and Moletta, R., "Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio," *Environ. Technol.*, **13**, 825~836(1992).
- Akunna, J. C., Bizeau, C. and Moletta, R., "Nitrate reduction by anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations: ammonification, denitrification and methanogenic activity," *Environ. Technol.*, **15**, 41~49 (1994).
- Lin, Y. F. and Chen, K. C., "Denitrification and methanogenesis in a co-immobilized mixed culture system," *Water Res.*, **29**(1), 35~43(1995).
- 박상민, 전항배, 최창욱, 이준상, "COD/Nitrate-N비가 혐기성 슬러지에서 탈질과 메탄화에 미치는 영향," *대한환경공학회지*, **27**(7), 739~745(2005).
- Garuti, G., "Anaerobic-aerobic combined for the treatment of sewage with nutrients removal: The ANAMMOX process," *Water Sci. Technol.*, **25**(7), 383~394(1992).
- Tilche, A., Bortone, G., Forner, G., Indulti, M., Stante, L., and Tesini, O., "Combination of anaerobic digestion and denitrification in a hybrid upflow anaerobic filter integrated in a nutrient removal treatment plant," *Water Sci. Technol.*, **30**(12), 405~414(1994).
- Bernet, N., Delgenes, N., Akunna, J. C., Delgenes, J. P., and Moletta, "Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater," *Water Res.*, **34**(2), 611~619(2000).
- Mosquera-Corral, A., Sanchez, M., Campos, J. L., Mendez, R., and Lema, J. M., "Simultaneous methanogenesis and denitrification of pretreated effluents from a fish cannery industry," *Water Res.*, **35**(2), 411~418(2001).
- 박상민, 전항배, 박노백, 오규환, "USB 반응조에서 NO₃⁻/COD비에 따른 탈질과 메탄화 동시반응," *대한환경공학회지*, **27**(11), 1174~1179(2005).
- Akunna, J. C., Bizeau, C., and Moletta, R., "Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol," *Water Res.*, **27**(8), 1303~1312(1993).
- Rustrian, E., Delgenes, J. P., Bernet, N., and Moletta, R., "Nitrate reduction in acidogenic reactor: Influence of wastewater COD/N-NO₃ ratio on denitrification and acidogenic activity," *Environ. Technol.*, **18**, 309~315(1997).
- Baloch, M. I., Akunna, J. C., and Collier, P. J., "Carbon and nitrogen removal in a granular bed baffled reactor," *Environ. Technol.*, **27**, 201~208(2006).
- Metcalf and Eddy, "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse," Fourth Edition., McGraw-Hill Inc.(2004).
- Hatziconstantinou, G. J., Yannakopoulos, P., and Andreadakix, A., "Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal," *Water Sci. Technol.*, **34**(1-2), 417~423 (1996).
- Rustrian, E., Delgenes, J. P., Bernet, N., and Moletta, R., "Acidogenic activity: Process of carbon source generation for biological nutrient removal," *Water Sci. Technol.*, **40**(8), 25~32(1999).
- Elefsiniotis, P., Wareham, D. G., and Smith, M. O., "Use of volatile fatty acids an acid-phase digester for denitrification," *J. Biotechnol.*, **114**, 289~297(2004).
- Elefsiniotis, P. and Wareham, D. G., "Utilization patterns of volatile fatty acids in the denitrification reaction,"

- Enzyme and Microbial Technology*, **41**, 92~97(2007).
19. Bories, A., Guillot, J-M., Sire, Y., Couderc, M., Lemaire, S-A., Kreim, V., and Roux, J-C., "Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification," *Water Res.*, **41**, 2987~2995(2007).
 20. Vignerot, V., Ponthieu, M., Barina, G., Audic, J-M., Duquennoi, C., Mazeas, L., Bernet, N., and Bouches, T., "Nitrate and nitrite injection during municipal solid waste anaerobic biodegradation," *Waste Management*, **27**, 778~791(2007).
 21. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater," American Public Health Association, Washington, D.C.(1995).
 22. Madigan, M. T., Martinko, J. M., and Parker, J., "Brock Biology of Microorganisms," Tenth Edition, Prentice Hall International, Inc.(2003).
 23. Barber, W. P. and Stuckey, D. C., "Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor(ABR): 1. denitrification," *Water Res.*, **34**, 2413~2422(2000).
 24. Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C., and Marais, G. R., "Activated sludge model No. 2," Scientific and Technical Report 3, IWAQ, London (1995).