

# 질소제거공정과 결합한 2상 혐기성 소화공정에서 돈분폐수의 메탄생성 및 질소제거

박노백 · 박상민\* · 최우영 · 전항배†

충북대학교 환경공학과

\*한국과학기술연구원 환경기술연구단

## Methane Production and Nitrogen Removal from Piggery Wastewater in the TPAD Coupled with BNR Process

Noh-Back Park · Sang-Min Park\* · Woo-Young Choi · Hang-Bae Jun†

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

\*Center for Environmental technology Research, Korea Institute of Science and Technology (KIST)

(Received 31 August 2008, Revised 31 October 2008, Accepted 10 November 2008)

### Abstract

Nitrogen removal and methane production from piggery wastewater were investigated in two-phase anaerobic digestion (TPAD) coupled with biological nitrogen removal (BNR) process at 35°C. Methane production rate was about 0.7 L/L·day at organic loading rate (OLR) of 1.2 g·TCOD/L·day in methanogenic UASB. Conversion efficiency of the removed TCOD into methane in UASB was as high as 72% and overall TCOD removal efficiency in this system was over 97%. Ammonia nitrogen were stably removed in BNR system and overall efficiency were 98%. With recirculation of the nitrified final effluent to TPAD, nitrogen oxides were completely removed by anaerobic denitrification in the acidogenic reactor, which did not inhibit the acidogenic activities. Overall TN removal efficiency in the TPAD-BNR system was as high as 94%.

**keywords** : Biological nitrogen removal (BNR), Methane production, Nitrogen removal, Two-phase anaerobic digestion (TPAD)

## 1. 서론

돈분폐수는 유기물과 고형물의 농도가 매우 높아 환경오염 부하량이 크기 때문에 적정 처리를 목적으로 연구되어 왔다. 그러나 최근 유기갑등과 CO<sub>2</sub> 배출갑등으로 대체 에너지에 대한 관심이 고조되면서 돈분폐수로부터 에너지를 회수하는데 관심이 집중되고 있다(Chynoweth and Oweens, 2001).

단일 혐기성 처리 공정에서는 산생성 단계에서 가수분해 및 산생성속도가 메탄생성 속도보다 빠르기 때문에 혐기성 반응조 내에 유기산이 축적되어 pH가 낮아진다. 메탄생성균은 낮은 pH(7.0 이하)에 민감하여 활성에 저해를 받기 쉽고, 고농도의 암모니아성 질소도 메탄생성균의 활성을 저해시킨다(Sánchez et al., 2005). 한편, 문헌상에 암모니아성 질소에 의한 저해농도는 매우 다양하게 보고되고 있으나, 일반적으로 pH 7 이상에서 1,500~3,000 mg/L로 알려져 있다(Calli et al., 2005). Koster 등(1986)은 2,400 mg/L의 TAN(total ammonia nitrogen)에 적응된 슬러지는 5,000 mg/L의 TAN 농도에서도 메탄생성의 저해가 없었다고 하였다. 메탄생성균 중에는 수소보다 Acetate를 기질로 소비

하는 미생물군이 독성에 더 민감한 것으로 보고되고 있다(Poggi-Varaldo et al., 1997).

2상 소화공정(two-phase anaerobic digestion)은 산생성 단계와 메탄생성 단계에 관여하는 두 그룹의 미생물을 최적의 조건(HRT, pH)에서 성장을 동시에 극대화 할 수 있도록 반응조를 분리한 것이다(Ince, 1998). Pohland and Ghosh(1971)는 산생성 및 메탄생성 미생물의 성장동력학적 차이점을 이용하여 분리공정을 제안하였고, 막분리 기술(Fernandes, 1986)을 이용한 분리, 동력학적 제어기술(Cohen et al., 1979)을 이용한 분리 그리고 pH 제어기술(Pohland and Mancy, 1969)에 의한 분리 등이 소개되고 있다. 2상 분리 혐기성 공정은 산생성과 메탄생성 미생물을 위한 최적의 조건을 만족시킴으로써 각각의 단계에서 유기물의 전환속도를 최대로 할 수 있기 때문에 반응조의 부피를 감소시킬 수 있고, 산생성 단계에서 고농도의 고형물 및 유기물 부하, 수리학적 부하에 대한 균등조 역할을 수행하기 때문에 환경인자 변화에 민감한 메탄생성 미생물의 저해를 줄일 수 있다는 장점(Fox and Pohland, 1994)이 있다.

Ghosh 등(1975)은 bench 규모의 2상 소화 공정을 증온에서 운영한 결과 VS와 유기물 제거효율이 기존의 단일 혐기성 반응기에 비하여 우수함을 입증하였고, Raynal 등(1998)은 식물성 고형폐기물을 처리하는데 있어 여러 개의 산생성 반응조와 1개의 메탄생성 증온 소화조를 조합한 상

† To whom correspondence should be addressed.

jhbce@cbnu.ac.kr

분리된 시스템을 이용하여 유기물 부하율(OLR) 4.0 g/L·day 부근에서 약 87% 이상의 높은 유기물 제거효율을 달성하였다. 한편, 상 분리된 소화공정에서 메탄생성 슬러지의 낮은 침전성 문제를 극복하기 위하여 메탄생성 공정에 생물막을 이용하기도 하였는데, Oliva 등(1990)은 주정공장 폐수처리를 위해 유동상 공정을 이용하였고, Ince(1998)은 상향류식 혐기여상(anaerobic filter)을 메탄생성 반응조에 적용하기도 하였다.

고농도 유기성 폐수는 주로 혐기성 소화공정을 이용하여 처리하였으나 암모니아성 질소와 같은 고농도 영양염류를 처리하기 위하여 후속처리가 요구되어 질산화/탈질공정이 필요하지만 경제적, 기술적 어려움이 남아있다. 1990년대 초부터 혐기성 공정의 후속처리 대안으로 탈질과 메탄화 동시반응에 대한 연구가 수행된 후, 단일 혐기성 반응기에서 유기물과 질소의 동시제거가 활발히 진행되었고(Akunna et al., 1992; Garuti et al., 1991), 여러 연구자들에 의해 기존의 혐기성 반응조를 개량하여 고효율 혐기성 반응조를 개발함으로써 혐기성 탈질/메탄화 동시반응에 의한 폐수처리 사례가 증가하고 있다(박상민 등, 2008; Hanne and Birgitte, 1996; Mosquera-Corral et al., 2001; William and David, 2000). 그러나 탈질반응을 위해 혐기성 반응조에 주입된 질소산화물은 탈질과 메탄생성 반응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, Kluber and Ralf(1997)는 메탄생성 반응에 질소산화물을 공급하면 메탄생성 반응에 영향을 주는 것으로 보고하였다. 질산성 질소의 탈질반응이 메탄생성 반응에 저해한다는 문제점(박상민 등, 2005a; Akunna et al., 1992)에도 불구하고, 실제 후속되는 질산화공정에서 질산화된 유출수를 혐기성 반응조로 반송시킴으로써 80~90%의 유기물과 질소제거 효율을 달성하였다(박상민 등, 2005b; Bernet et al., 2000; Garuti, 1992; Mosquera-Corral et al., 2001; Tilche et al., 1994).

본 연구에서는 고농도 유기물과 암모니아성 질소를 함유한 돈분폐수로부터 메탄회수율을 극대화하고, 후속공정과 결합하여 질소를 제거할 목적으로 TPAD-BNR 공정을 구성하여 운전하였다. 혐기성 반응조는 2상으로 구성하여 고효율 혐기성 소화공정에서 가스발생 및 유기물 제거특성과, 후속되는 BNR 공정에서 질소제거 특성을 관찰하였다. 질소제거 공정은 반송 및 내부순환 등 운전조건을 변화하여 질소제거 효율을 평가하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험 장치

본 연구에서는 2상 혐기성소화(Two-Phase Anaerobic Digestion, TPAD) 공정과 호기성-무산소성 여과상으로 구성된 질소제거(Biological Nitrogen Removal, BNR)공정을 결합한 축산폐수 고도처리시스템(Fig. 1)을 구성하였다. TPAD 공정은 상향류식 산생성 반응조와 UASB 메탄생성 반응조로 구성하였다. 후속되는 BNR 공정은 탈질(denitrification), 질산화(nitrification) 및 후폭기(post-aeration)공정을 직렬로 배열하여 운전하였다(Run 1). 폐수의 유입유량은 7.2 L/day 이었고, 산생성 반응조의 하단부로 유입시켰으며, 폐수의 고른 분산과 미생물과의 원활한 접촉을 위해 낮은 속도로 교반해 주었다. 산생성 반응조의 유출수는 메탄생성 반응조로 유입시켜 메탄(CH<sub>4</sub>)으로 전환하고, 잔류 유기물과 질소는 후속되는 BNR 공정에서 제거하도록 하였다. 산생성 반응조와 메탄생성 반응조의 수리학적 체류시간(HRT)은 각각 1일, 5일이었으며, 고힐물체류시간(SRT)은 각각 15일, 40일로 운전하였다. 산생성 반응조의 고힐물 체류시간은 일일 슬러지 인발량을 기준으로 조절하지 않았으나, 회분식 실험과 기타 분석 등을 위해 주기적으로 반응조에서 채취한 슬러지의 양을 기준으로 계산한 값이다. TPAD 공정에서 후속되는 BNR 공정은 모두 플라스틱 미디어로 충전한 고정상 상향류식 필터(filter) 형태로 운전하였고, 충전한 미디어는 외경과 높이가 각각 25 mm(H×D=25×25)인 폴링(pall ring) 형태의 플라스틱 재질이였으며, 각 반응조의 충전율은 100%, 이 때 공극율은 90%이었다. 기타 자세한 운전방법 및 조건은 Table 1과 같다.

TPAD-BNR 시스템은 운전시작 후 170일까지는 최종 유출수를 혐기성 공정으로 반송하지 않고 운전하였으며(Run 1), 170일 이후부터는 TPAD-BNR 공정의 질산화된 최종 유출수를 산생성조로 유입유량 대비 100% 반송(recycle)하여 질산성 질소제거와 산생성 반응에 미치는 영향을 관찰하였다(Run 2). 또한 질산화(nitrification) 반응조의 유출수를 탈질반응조로 유입유량 대비 100% 내부순환(recirculation)시켜 종속영양형 탈질반응을 유도하였다. 산생성 슬러지 및 메탄생성 슬러지는 인근 하수종말처리시설의 혐기성 소화조에서 채취하여 식종하였으며, 운전초기 농도는 산생성조 9,000 mg·MLSS/L, 메탄생성조 15,000 mg·MLSS/L

**Table 1.** Operating conditions of TPAD-BNR system

| Parameters         | TPAD  |              | Denitrification     | Nitrification  | Post-Aeration  |
|--------------------|---|--------------|---------------------|----------------|----------------|
|                    | Acidogenic                                      | Methanogenic |                     |                |                |
| Working volume (L) | 14.4  | 36           | 14.4                | 21.6           | 7.2            |
| HRT (day)          | 1~2   | 2.5~5        | 1~2                 | 1.5~3          | 0.5~1          |
| Recycle ratio (%)  | 100% (from post aeration to acidogenic reactor) |              |                     |                |                |
| Temperature (°C)   | 35±1°C  |              |                     |                |                |
| DO (mg/L)          | 0   | 0            | 0                   | 2~3            | 2~4            |
| Reactor type       | Upflow  | UASB         | Denitrifying filter | Aerated filter | Aerated filter |
| Operation mode     | Run 1 : Without recycle                         |              |                     |                |                |
|                    | Run 2 : Recycle to acidogenic reactor           |              |                     |                |                |

이었고, 100일 정도 운전하여 적응시킨 후 분석 자료로 활용하였다. TPAD-BNR 공정은 35°C로 유지되는 항온실내에서 운전하였다.

2.2. 돈분폐수 특성

연속식 실험에 사용된 폐수는 슬러리 형태의 돈분폐수를 처리하는 축산폐수처리장 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 위하여 4°C 이하에서 냉장 보관하였다. Table 2는 실험기간동안 실제로 사용된 폐수의 성상이며, 유입원수는 원폐수를 희석하여 TCODcr와 SCODcr의 농도가 각각 평균 5,340 및 4,160 mg/L이었다. 총질소(TN)와 암모니아성 질소(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)는 각각 475 및 350 mg/L로 TCOD/TN비는 평균적으로 11.2이었고, BOD<sub>5</sub>/TN비는 6.6이었다.

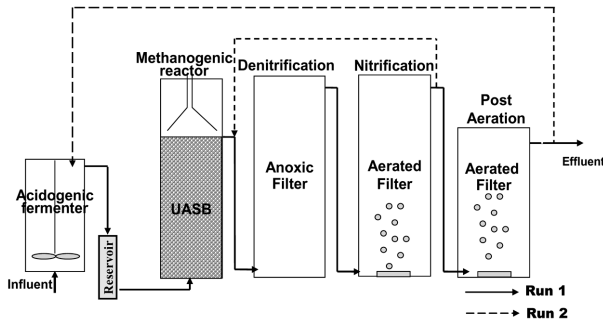


Fig. 1. Schematic diagram of TPAD-BNR system.

Table 2. Components of raw piggery wastewater

| Parameter                       | Range, mg/L   | Average, mg/L |
|---------------------------------|---------------|---------------|
| TSS                             | 550 ~ 680     | 620           |
| VSS                             | 430 ~ 560     | 480           |
| TCOD <sub>Cr</sub>              | 4,860 ~ 6,700 | 6,440         |
| SCOD <sub>Cr</sub>              | 2,480 ~ 5,360 | 4,160         |
| BOD <sub>5</sub>                | 1,780 ~ 4,500 | 2,850         |
| TN                              | 300 ~ 660     | 475           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | 250 ~ 430     | 350           |
| TP                              | 46 ~ 60       | 53            |
| pH                              | 7.2 ~ 7.8     | 7.6           |
| Alkalinity as CaCO <sub>3</sub> | 1,900 ~ 2,480 | 2,180         |

2.3. 분석방법

질산성 질소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) 및 아질산성 질소(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) 등의 음이온 농도는 conductivity detector가 설치된 ion chromatography(Metrohm modular, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acid, VFA)은 liquid chromatography(HPLC 9600, YoungLin, Korea)를 이용하였고, 가스발생량은 수위 변위식 포집기를 이용하여 측정하였다. 발생가스의 성분은 Porapak Q(80/100 mesh)가 충전된 182.9 cm × 2 mm(i.d) stainless steel 컬럼의 TCD가 장착된 gas chromatography(GowMac series 580)를 이용하였다.

분석을 위한 carrier gas는 초순도 헬륨을 이용하였고, 유속은 15 L/min으로 고정하였으며 column, injector 및 detector의 온도는 각각 50, 80과 90°C로 고정하였다. 암모니아성 질소는 Nessler법(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N Distillation method, HACH, USA)을 이용하여 측정하였으며, TKN은 Micro-Kjeldahl method를 이용하였고, CODcr은 closed reflux 및 colorimetric method를 이용하여 측정하였다. 총질소 및 알칼리도(alkalinity) 등의 기타 분석항목은 Standard methods(APHA, 1995) 및 공정시험법(환경부, 1999)에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 제거 및 산생성 특성

Fig. 2는 TPAD 시스템에서 TCOD의 거동을 나타낸 것이다. 메탄생성조의 유기물 부하(OLR)율은 0.7~1.2 g·TCOD/L·day 범위였다. 운전초기 유기물 부하가 0.7 g·TCOD/L·day일 때 TCOD 제거효율은 TPAD 공정에서 약 70~80%이었고, SCOD 제거율은 약 60~70%이었다. 최종 유출수를 반송하지 않는 경우(Run 1) TPAD-BNR 공정에서 유출되는 TCOD농도는 평균 457 mg/L로 약 91%의 유기물이 제거되었다. 그러나 최종유출수를 반송하고 내부순환 할 경우(Run 2) 최종 유출수내 TCOD는 320~500 mg/L로 총 제거효율은 약 95% 이었다. 이 때 최종 유출수내 BOD<sub>5</sub> 농도는 약 10~30 mg/L이었다. 유입원수의 BOD<sub>5</sub>/TCOD 비는 0.4이고, 최종처리수의 BOD<sub>5</sub>/TCOD비는 0.06으로 유출수내 TCOD는 난분해성 물질임을 알 수 있다.

두 집단 사이의 평균 차이를 검정하는 통계학적인 방법인 T-검정을 통하여 각기 다른 두 개의 운전조건(Run 1, 2)의 TCOD 제거효율을 비교한 결과, 유의확률(P-value)이 0.05보다 작아 유의수준(significant level) 5%에서 두 운전조건에 따른 평균제거효율에 차이가 존재하며, 평균 비교결과 Run 2에서 총유기물 제거율이 높은 것으로 나타났다 (Table 3).

Fig. 3은 TPAD-BNR 공정을 연속적으로 운전하는 동안 산생성 반응조에서 VFAs의 농도를 측정된 것이다. 170일

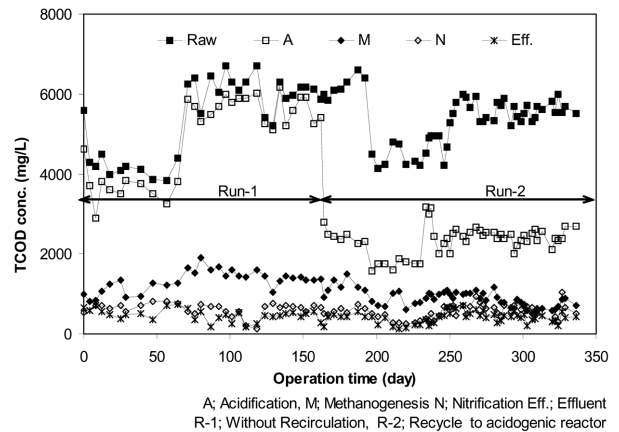
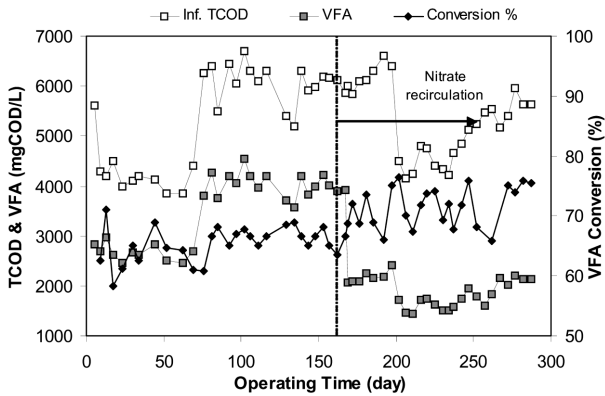


Fig. 2. TCOD removal in each reactor at different operation modes.

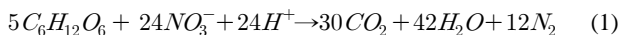
**Table 3.** Result of analysis of variance for TCOD removal efficiencies of TPAD-BNR system

| TCOD           | t-value | P-value |
|----------------|---------|---------|
| Run 1 vs Run 2 | -2.0668 | 0.04485 |
| Removal (%)    | Run 1   | Run 2   |
|                | 91      | 95      |

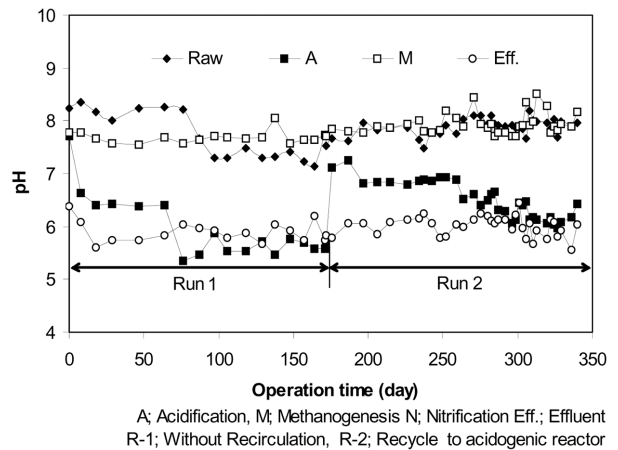


**Fig. 3.** VFA production in acidogenic reactor before and after recycle of the nitrified effluent (VFA conversion efficiency=VFA<sub>Acidogenic Eff</sub>/TCOD<sub>Inf.</sub>).

이후 질산화된 최종 유출수를 산생성 반응조로 100% 반송한 후 VFAs가 낮아진 것은 반송으로 인하여 유량이 두 배로 증가하였기 때문이다. 운전 초기 유입하는 TCOD의 약 60% 정도가 VFA로 전환되었으며, 운전기간이 증가할수록 점차 증가하여 67%가 되었다. 최종유출수를 반송한 후에는 VFA 전환율이 반송하지 않은 경우보다 증가하여 최대 78%에 이르렀다. 질산성 질소가 포함된 유출수를 반송할 경우 VFAs를 소비하면서 탈질반응이 진행되기 때문에 VFA의 농도가 더 감소하거나 VFAs 생성반응이 저해를 받을 것으로 예상하였으나 더 증가하는 것으로 나타났다. 선행연구(박상민 등, 2008)에 의하면 질산화된 유출수를 산생성 반응조에 반송하지 않은 경우와 반송할 경우에 VFAs 전환율(VFA<sub>Acidogenic Eff</sub>/TCOD<sub>Inf.</sub>)은 각각 평균적으로 65.4, 71.4%로 질산성 질소가 반송될 때 VFAs 전환율이 약 6% 정도 높았다. 산생성 반응조 유출입 물질에 대한 물질수지 분석에서 TCOD 제거율은 반송 전(Run 1) 8.6%, 반송 후(Run 2) 21.9%로 나타나 반송된 질산성 질소의 탈질반응에 의해 유기물이 소모되었으나 산생성 반응이 오히려 증가되었다는 것을 알 수 있다. 반송된 질산성 질소는 산생성 반응조에서 탈질반응에 의하여 100% 제거되었으며, 이때 소비된 유기물 양은 5.0(mg·COD/mg·NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)을 적용하여 계산할 경우 약 250 mg/L이고, 평균적으로 약 50 mg/L의 질산성 질소가 반송될 때 생성된 알칼리도의 양은 약 180 mg·alk. as CaCO<sub>3</sub>/mg·NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N이었다.



본 실험에서 산생성조의 HRT는 2일이었기 때문에, 반송 후에는 1일로 운전되었다. 원철휘 등(2004), 강호 등(1999),



**Fig. 4.** Variation of pH in each reactor at different operation modes.

Chen and Shyu(1996)의 축산폐수나 돈분폐수의 산생성 실험에서 최적 HRT는 1~2일이었고, Andrews and Pearson (1965)은 2.4일까지 VFAs 생성이 증가한다고 하였다. 반면 Elefsiniotis and Oldham(1994)은 다양한 HRT 범위에서 HRT가 증가함에 따라 VFAs가 증가하지만, 그 이상에서는 메탄생성균의 활동이 시작되기 때문에 VFAs가 감소한다고 하였다. 본 연구에서 산생성조의 HRT가 1~2일로 문헌의 최적조건과 유사한 것으로 판단되고, 메탄생성은 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 산생성조, 메탄생성조, 질산화조, 최종유출수의 pH 변화이다. 최종 유출수의 반송이 없는 경우 산생성조의 pH는 5~6 범위였다. Elefsiniotis and Oldham(1994)은 pH 4.3~7.0에서 VFAs 생성반응이 영향을 받지 않았고, 최적의 pH는 6.3이라고 하였다. 최종유출수를 반송하였을 경우 산생성조의 초기 pH가 7.0까지 증가하였으나, 이 후 6.0~6.6 범위로 안정화되었다. 유출수 pH가 평균 6.0이고 알칼리도가 질산화 과정에서 소모될 수 있으나 반송에 따른 탈질반응으로 pH는 약간 상승하였고, 이로 인해 VFAs의 생성이 증가된 것으로 생각된다.

### 3.2. 운전모드별 메탄가스 발생특성

Fig. 5는 TPAD 시스템의 메탄 생성반응조에서 메탄, 질소 및 이산화탄소 가스 발생량이다. Run 1에서 OLR을 증가시키기에 따라 가스 총 발생량은 증가하였으며, OLR 1.2에서 약 0.79 L/L·day[단위 반응조 부피당 하루에 발생한 gas의 양]가 발생하였다. 이때 메탄가스 발생량은 0.38 L/L·day로 약 48%이었다. 제거된 COD를 포도당으로 환산하여 계산된 이론적 메탄 발생량(식 (2))은 평균 0.5 L/L·day이었고 실제 메탄발생량은 계산값의 약 75% 정도였다. OLR 1.14 g/L·day에서 반송이 없을 경우 평균 0.19 L/L·day의 메탄가스가 발생하였고, 반송을 하였을 경우 평균 0.32 L/L·day의 메탄가스가 발생하였다(Table 4). 또한 메탄 생성조에서 제거되는 유기물은 반송이 없을 경우 75.4%, 반송하였을 경우 85.2%로 나타났는데, 이는 질소산화물의 반송으로 탈질반응에 의하여 일부 유기물이 소모되고 메탄발생량이 증가함에

따라 유기물 제거효율이 향상된 것으로 나타났다.

$$\text{이론적메탄발생량(L/Lday)} = \text{소비된 COD(mg/L)} \quad (2)$$

$$\times \frac{\text{메탄전환율}}{\text{소비된 COD(mg/L)}} \times 0.3974\text{L/g-COD}$$

오성모 등(2007)의 연구에 의하면 TPAD 시스템을 이용한 양돈폐수의 메탄발효 실험을 통하여 OLR 1.8~14.4 g/L·day에서 0.3~0.42 L·CH<sub>4</sub>/g·COD<sub>removed</sub>의 메탄가스가 발생되었다. 또한 Chen and Shyu(1996)은 CSTR(continuous-flow stirred tank reactor) 공정과 UASB(upflow anaerobic sludge blanket)공정을 이용하여 VS 주입에 따른 메탄 수율은 동일한 HRT(2일) 조건에서 각각 0.056, 0.164 m<sup>3</sup>·CH<sub>4</sub>/kg·VS<sub>add</sub>. 나타내었다. 이국희와 김종수(1999)는 양돈폐수를 대상으로 2상 혐기소화 공정을 이용하여 OLR 2.2 g·COD/L·day에서 0.333~0.492 L·CH<sub>4</sub>/g·COD·day의 메탄가스가 발생하였고, 운전기간동안 HRT와 유기물 부하에 관계없이 50% 이상의 메탄함량을 나타내었다. 또한 Cavaleiro 등(2008)은 도시하수에 저분자유기산을 병합하여 OLR 3.6 g·COD/L·day에서 0.45 L·CH<sub>4</sub>/g·COD·day의 메탄가스가 발생했다고 보고하였는데, 폐수의 성상은 다르나 OLR을 기준으로 볼 때 메탄전환율은 유사한 값으로 나타났다. 질소산화물의 반응이 없는 경우(Run 1)는 산생성조에서 질소가스의 발생량은 없었으나 운전개시 170(Run 2)일 이후 TPAD-BNR 공정의 질산화된 최종 유출수를 산생성조로 유입유량 대비 100% 반송한 후 질소가스발생량을 관찰하였다. 질소산화물의 반응으로 인하여 산생성조에서 질소가스가 발생하였다. TPAD에서 제거된 총 COD를 바탕으로 전환된 메탄가스 발생량은 반송 전후 큰 차이가 없었고, 유기물 부하의 증가와 VFAs 전환율 증가(박상민 등, 2008)로 반송으로 인한 전체 가스 발생량 및 메탄가스 발생량이 증가하였다.

Sánchez 등(2005)과 Mosquera-Corral 등(2001)은 2상 혐기성 소화공정에서 총유기산(TVA)과 알칼리도의 비(TVA/alkalinity)가 0.3~0.5 이상에서 운전효율이 저하된다고 하였는데, 본 연구에서 이 비는 0.4 이하로, 운전기간 동안 메탄생성 저하는 관찰되지 않았다.

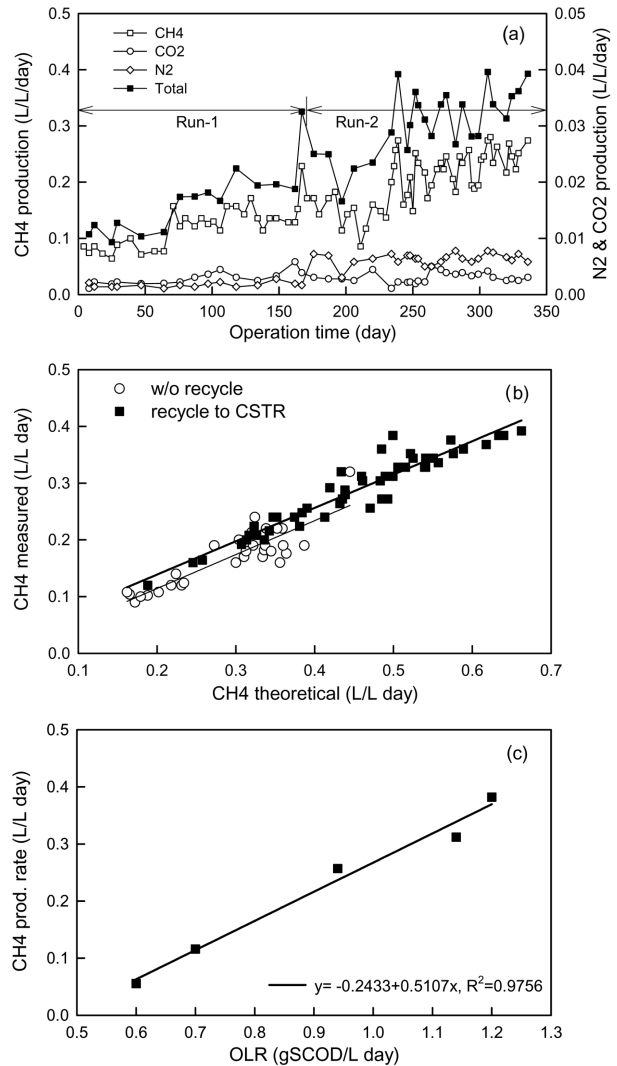
T-검정을 통하여 각기 다른 두 개의 운전조건(Run 1, 2,

**Table 4.** Comparison of TCOD and methane production before and after recycle of nitrified effluent at OLR 1.14

|                                      | w/o* recycle (Run 1) | Recycle to CSTR (Run 2) |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| CH <sub>4</sub> production (L/L·day) | 0.19                 | 0.32                    |
| Removal eff. of TCOD (%)             | 75.4                 | 85.2                    |
| CH <sub>4</sub> conversion**         | 0.58                 | 0.62                    |
| t-value                              | -3.5898              |                         |
| P-value                              | 0.0001               |                         |

\*W/O: Without

\*\*CH<sub>4</sub> conversion = CH<sub>4</sub> measured/CH<sub>4</sub> theoretical



**Fig. 5.** Biogas production rate various operation modes in methanogenic UASB reactor. (a) gas production, (b) methane measured, (c) methane production rate.

at OLR 1.14)에서 메탄전환효율을 비교한 결과, 유의확률이 0.05보다 매우 작은 것으로 나타나 유의수준 5%에서 methane conversion에 대한 평균차이가 존재하였다. 즉, 질소산화물의 반응으로 메탄생성량은 감소하지 않았다고 해석할 수 있고, 탈질에 소요된 유기물질의 양은 산생성효율의 증가로 가용 유기산 농도가 증가하여 최종 메탄전환율은 약간 증가한 것으로 해석할 수 있다(Table 4).

### 3.3. TPAD-BNR 공정을 이용한 질소제거

Fig. 6은 혐기성 소화공정과 고도처리공정이 결합된 TPAD-BNR 공정에서 질소의 거동을 나타내었다. 실험시작 후 170일(Run 1)까지는 질산염이 함유된 유출수를 반송하지 않았기 때문에 암모니아성 질소가 300~400 mg/L 범위로 혐기성 소화공정으로 유입하였으며, 거의 농도변화가 없이 유출되었다. 질산화조로 유입한 암모니아성 질소는 호기성 필터에서 60~75%가 제거되어 80~120 mg/L가 유출하였으며 후폭기조에서 추가적으로 제거되어 최종적으로 30~40

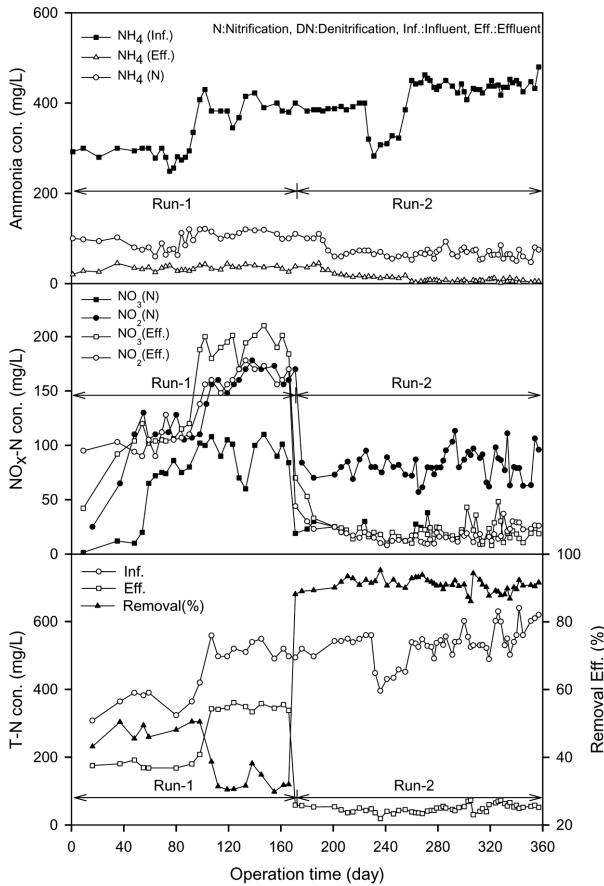


Fig. 6. Variations of nitrogen in TPAD-BNR system.

mg/L가 유출되었다. 이 때 암모니아성 질소의 총제거효율은 90% 정도였다. 실험시작 170일 이후(Run 2) 질산화된 TPAD-BNR 공정의 최종 유출수를 산생성 반응조로 유입 유량 대비 100%를 반송하였다. 혐기성 반응조에서 유출되는 암모니아성 질소는 150~200 mg/L로 희석효과에 의하여 감소하였으며, 질산화조와 후폭기조에서 산화되어 최종적으로 5~15 mg/L 정도로 유출하였다. 이때 총 암모니아성 질소제거 효율은 98% 이상이었다.

질산화 반응이 진행되면서 실험시작 후 30일(Run 1) 이후부터 서서히 질산염(NO<sub>3</sub>-N)농도가 100 mg/L 내외로 증가하였고, 아질산염(NO<sub>2</sub>-N) 농도도 100 mg/L 내외로 축적되었다. 이는 질산화 과정에 관여하는 Nitrite oxidizing bacteria가 일부 저해를 받고 있는 것을 암시해 주는 것으로, 이온화되지 않은 상태의 FA(free-ammonia)와 FNA(free-nitrous acid)에 의한 독성피해(FA: 50~150 mg/L, FNA: 0.1~1.0 mg/L; Anthonisen, 1976) 또는 Hellinga 등(1998)이 말한 35°C 이상의 고온에서의 미생물 최대성장속도차에 의한 것으로 볼 수 있다. 본 연구에서는 유입되는 암모니아성 질소가 400 mg/L 이상이었고, 이때 반응조 내에서 계산된 FA는 2.0~40 mg/L, FNA 0.001~0.1 mg/L이며, 혐기성 반응조와 함께 35°C에서 운전되었기 때문에 아질산성 질소가 축적된 것으로 생각된다. 운전개시 170일(Run 2) 이후 유출수 반송으로 폭기조의 질산성 질소가 감소하고 있다. 이는 내부반송으로 인하여 FA 등의 농도가 희석된 효과보

다 체류시간이 1/3로 단축된 효과가 아질산성 질소 축적에 더 큰 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. 혐기성 반응조에서 미처리된 유기물을 이용하여 질산화 반응조에서 산화된 질소산화물을 탈질반응조로 내부순환시켜 종속영양형 탈질반응에 의한 질소제거를 유도하였다. 또한 TPAD-BNR 공정의 최종 유출수를 산생성 반응조로 반송하여 산생성조에서 생성된 유기산을 유기탄소원으로 이용하여 높은 탈질 효율을 얻을 수 있었다. Run 2에서 최종적으로 유출되는 질소산화물의 농도는 30 mg/L 이하였다.

총질소의 거동은 실험초기 지속적으로 총질소의 농도가 증가하면서 100일 이후에는 500 mg/L 이상이 유입되었다. 이 때 혐기성 소화공정에서 처리되지 않은 고농도 유기물질이 유입되어 질산화 효율이 60%로 높지 않았고, 외부탄소원의 공급이 없었기 때문에 약 40~50% 이하의 낮은 질소제거 효율을 나타내었다. 반면 실험 170일 이후(Run 2)에 TPAD-BNR 공정의 운영조건을 변경하여 최종유출수를 산생성조로의 반송시키고, 질산화조 유출수를 탈질조로 내부순환 시킬 경우 질소제거효율을 94% 이상으로 향상시킬 수 있었다. 이 때 총질소의 유출농도는 평균 40 mg/L이었다.

T-검정을 통하여 각기 다른 두 개의 운전조건(Run 1, 2)의 TN 제거효율을 비교한 결과, 유의확률이 매우 작아 유의수준 5%에서 두 운전조건의 효율에 대한 평균 차이가 명확하게 존재함을 알 수 있었다. 즉 95% 신뢰수준에서 Run 2의 제거효율이 높음을 검증할 수 있었다(Table 5).

Table 5. Result of analysis of variance for TN removal efficiencies of TPAD-BNR system

| TN             | t-value  | P-value |
|----------------|----------|---------|
| Run 1 vs Run 2 | -26.1659 | <0.0001 |
| Removal (%)    | Run 1    | Run 2   |
|                | 45       | 94      |

#### 4. 결론

2상 혐기성(TPAD)공정과 고도처리(BNR)공정을 결합하여 고농도 축산폐수로부터 질소를 제거하고 메탄을 회수하고자 하였다. TPAD 유출수내 질소를 제거하기 위한 BNR 시스템은 MLE 공법을 기본으로 구성하였다. TPAD-BNR 공정에서 질산화된 최종 유출수를 반송하여 질소제거 효율과 메탄가스 발생량의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) TPAD 공정에서 운전초기 유기물 부하가 1.2 g·TCOD/L·day일 때 TCOD 제거효율은 약 70~80% 정도이었고, OLR 1.2에서 약 0.79 L/L·day의 가스가 발생하였다. 이 때 메탄가스 발생량은 0.31 L/L·day이었다.
- 2) 최종 유출수의 반송이 없는 Run 1에서 질산화 반응조 유출수내 질산염(NO<sub>3</sub>-N)농도는 약 100 mg/L, 아질산염(NO<sub>2</sub>-N) 농도는 150 mg/L 내외로 축적되었다. 최종 유출수의 반송이 있는 Run 2에서는 질산염(NO<sub>3</sub>-N)농도는 평균 20 mg/L, 아질산염(NO<sub>2</sub>-N) 농도는 17 mg/L이었다.

- 3) 최종 유출수 반송이 없는 Run 1의 경우 질산화 효율이 60%이었고, 최종 질소제거 효율은 약 50%이었다. 반면 실험 170일 이후(Run 2)에는 최종유출수의 산생성조로의 반송과 질산화조의 탈질조로의 내부순환을 통하여 질소제거효율을 94% 이상으로 향상시킬 수 있었다. 이때 총질소의 유출농도는 평균 40 mg/L이었다.

### 참고문헌

강호, 최영, 김철규, 진창숙(1999). Hybrid UASB 공정에 의한 양돈폐수의 혐기성 전처리가 질소·인 후속 고도처리에 미치는 영향평가. *한국폐기물학회지*, **16**(4), pp. 412-422.

박상민, 박노백, 서태경, 전항배(2008). 2상 혐기성 소화공정에서 탈질반응이 산생성에 미치는 영향. *대한환경공학회지*, **30**(6), pp. 628-636.

박상민, 전항배, 박노백, 오규환(2005a). USB 반응조에서  $\text{NO}_3^-/\text{N}/\text{COD}$ 비에 따른 탈질과 메탄화 동시반응. *대한환경공학회지*, **27**(11), pp. 1174-1179.

박상민, 전항배, 최창욱, 이준상(2005b). COD/Nitrate-N비가 혐기성 슬러지에서 탈질과 메탄화에 미치는 영향. *대한환경공학회지*, **27**(7), pp. 739-745.

오성모, 김문호, 배윤선, 박철휘(2007). 2상 혐기공정의 축산폐수 공공처리시설 적용 가능성에 관한 실험적 연구. *상하수도학회지*, **21**(3), pp. 331-339.

원철희, 김병욱, 한동준, 임재명(2004). UASB 공정에 의한 슬러리형 돈사폐수 처리. *수질보전 한국물환경학회지*, **20**(6), pp. 583-588.

이국희, 김중수(1999). 혐기성 생물반응기에 의한 축산폐수 처리. *한국환경농학회지*, **18**(1), pp. 54-60.

환경부(1999). *수질오염공정시험법*, 동화기술.

Akunna, J. C., Bizequ, C., and Moletta R. (1992). Denitrification in anaerobic digesters : possibilities and influence of wastewater COD/N- $\text{NO}_x$  ratio. *Environ. Technol.*, **13**, 528-836.

Andrews, J. F. and Pearson, E. A. (1965). Kinetics and characteristics of volatile acid production in anaerobic fermentation process. *J. of Air Wat. Poll.*, **9**, pp. 439-469.

Anthonisen, A. C. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. of Wat. Poll. Control Fed.*, **48**, pp. 835-852.

APHA (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, D. C.

Bernet, N., Delgenes, N., Akunna, J. C., Delgenes, J. P., and Moletta, R. (2000). Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater. *Wat. Res.*, **34**(2), pp. 611-619.

Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., and Yenigun, O. (2005). Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochem.*, **40**, pp. 1285-1292.

Cavaleiro, A. J., Pereira, M. A., and Alves, M. (2008). Enhancement of methane production from long chain fatty acid based effluents. *Bioresour. Technol.*, **99**, pp. 4089-4095.

Chen, T. H. and Shyu, W. H. (1996). Performance of four

types of anaerobic reactor in treating very dilute dairy wastewater. *Biomass and Bioenergy*, **11**(5), pp. 4314.

Chynoweth, D. P. and Oweens, J. M. (2001). Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable Energy*, **22**, pp. 1-8.

Cohen, A., Zoetomeyer, A., van Deursen, A., and van Andel, J. A. (1979). Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. *Wat. Res.*, **13**, pp. 571-580.

Elefesiniotis, P. and Oldham, W. K. (1994). The effect of operation parameter on the acid-phase anaerobic fermentation in the biological phosphorus removal process. *Proc. ASCE. Natl. Conf. Environ. Eng.*, pp. 325-330.

Fernandes, M. (1986). Application of porous membrane for biomass retention in a two-phase anaerobic process. *Univ. of Newcastle upon Tyne, UK, Ph. Doc. thesis*.

Fox, P. and Pohland, F. (1994). Anaerobic treatment application and fundamentals; substrate specificity during phase separation. *Wat. Environ. Res.*, **66**, pp. 716.

Garuti, G. (1992). Anaerobic-aerobic combined for the treatment of sewage with nutrients removal: The ANAMMOX process. *Wat. Sci. Tech.*, **25**(7), pp. 383-394.

Garuti, G., Dohanyos, M., and Tilch, A. (1991). Anaerobic-aerobic combined process for the treatment of sewage with nutrient removal: the ANANOX process. *In proc. 6th int. symp. on Anaerobic digestion*, Sao Paulo, Brazil, pp. 371-379.

Ghosh, S., Conrad, J. R., and Klass, D. L. (1975). Anaerobic acidogenesis of waste water sludge. *J. of WPCF.*, **47**(1), pp. 1126-1140.

Hanne, V. H. and Birgitte, K. A. (1996). Intergrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Operating performance. *Wat. Res.*, **30**(6), pp. 1451-1458.

Hellinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., Van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J. (1998). The SHARON process; an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, pp. 135-142.

Ince, O. (1998). Performance of a 2-phase anaerobic-digestion system when treating dairy wastewater. *Wat. Res.*, **32**, pp. 2707-2713.

Kluber, H. D. and Ralf, C. (1997). Effect of nitrate, nitrite,  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil. *FEMS Microbiol.*, **25**, pp. 301-378.

Koster, I. W. (1986). characteristics of the pH-influenced adaptation on methanogenic sludge to ammonia toxicity. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, pp. 445-455.

Mosquera-Corral, A., Sanchez, M., Campos, J. L., Mendez, R., and Lema, J. M. (2001). Simultaneous methanogenesis and denitrification of pretreated effluents from a fish canning industry. *Wat. Res.*, **35**(2), pp. 411-418.

Oliva, E., Jacquart, J. C., and Prevot, C. (1990). Treatment for wastewater at the El Aguila brewery methanization in fluidized bed reactor. *Wat. Sci. Tech.*, **22**, pp. 486-490.

Poggi-Varaldo, H. M., Rodriguez, R., Fernandez-Villagomez, G., and Esparza-Garcia, F. (1997). Inhibition of mesophilic solid-substrate anaerobic digestion by ammonia nitrogen. *Appl. Microb. Biotech.*, **47**, pp. 284-291.

Pohland, F. G. and Mancy, K. H. (1969). Use of pH and pE

- measurements during methane biosynthesis. *Biotechnol Bioeng.*, **11**(4), pp. 683-699.
- Poland, F. G. and Ghosh, S. (1971). Development in anaerobic stabilization of organic wastes; The two phase concept. *Environ. Letter*, **1**, pp. 255-266.
- Raynal, J., Delgen, J. P., and Moletta, R. (1998). Two-phase anaerobic digestion of solid waste by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresource Technology*, **65**(1-2), pp. 97-103.
- Sánchez, E., Borja, R., Travieso, L., Martín, A., and Colmenarejo, M. F. (2005). Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. *Bioresource Technology*, **96**(3), pp. 335-344.
- Tilche, A., Bortone, G., Forner, G., Indulti, M., Stante, L., and Tesini, O. (1994). Combination of anaerobic digestion and denitrification in a hybrid upflow anaerobic filter integrated in a nutrient removal treatment plant. *Wat. Sci. Tech.*, **30**(12), pp. 405-414.
- William, P. B. and David, C. S. (2000). Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 1, Denitrification. *Wat. Res.*, **34**(9), pp. 2413-2422.