

## SRT와 온도 변화를 통한 돈사폐수 내 고농도 암모니아의 아질산화 평가

임지열 · 길경익<sup>\*,†</sup>

서울과학기술대학교 토목공학과

\*서울과학기술대학교 건설공학부

## Evaluation of Nitritation of High Strength Ammonia with Variation of SRT and Temperature using Piggery Wastewater

Jiyeol Im · Kyungik Gil<sup>\*,†</sup>

Department of Civil Engineering, Seoul National University of Science and Technology

\*School of Civil Engineering, Seoul National University of Science and Technology

(Received 16 September 2010, Revised 14 February 2011, Accepted 15 February 2011)

### Abstract

The purpose of this study is to investigate the high strength ammonia oxidation of piggery wastewater. Laboratory scale reactors was operated using influent of piggery wastewater and effluent of anaerobic digester from piggery wastewater at 35°C and 20°C. Results of various operating conditions were compared and analyzed. After analyzing the results, effluent of anaerobic digester from piggery wastewater required shorter Solid retention time (SRT) than influent of piggery wastewater. In terms of the temperature, stable ammonia removal and denitrification was achieved on the both of the condition. At the temperature of 35°C, nitrite conversion rate was better than 20°C. It can be concluded that treating the piggery wastewater using anaerobic digester on the condition of the temperature at 35°C is more efficient on the nitritation of the piggery wastewater.

**keywords** : Ammonia, Nitritation, Nitrogen, Piggery wastewater

## 1. 서론

가축 분뇨는 소·돼지·닭 등 가축의 두 수 증가와 함께 그 발생량이 증가한다. 계속되는 경제 성장과 더불어서 축산물의 수요가 증가함에 따라 가축의 사육규모 및 두수도 증가하여 가축분뇨의 양도 점차 증가하는 추세이다. 농림수산식품부 발표에 따르면 전국에서 집계된 돼지의 두수는 2004년 8,908,456두, 2008년 9,087,434두로 꾸준히 증가하는 추세이며(농림수산식품부, 2009) 국내에서 발생하는 가축분뇨의 발생량은 총 152,161 m<sup>3</sup>/day로 그 중 돈사폐수 발생량은 83,639 m<sup>3</sup>/day로 50% 이상의 부분을 차지하고 있다(환경부, 2007). 돈사폐수는 일반하수에 비해 고농도의 유기물, 질소, 인 등의 오염물질이 포함되어 있다. 특히 질소에 포함되는 암모니아(ammonia: NH<sub>4</sub>)의 경우에는 140배 이상의 고농도로 존재하는 것으로 알려져 있다(최의소와 황호재, 1993). 이는 발생량이 상대적으로 적은 돈사폐수이지만 고농도의 질소를 함유하고 있어서 적절한 처리 없이 하수처리장 및 수계로 유입될 경우 하수처리장 처리 효율에 영향을 미치거나 부영양화 등 다양한 문제를 야기시키는 것으로 알려져 있다. 특히 가축 분뇨에 포함되어 있는

고농도의 질소를 제거하기 위해서는 일반적으로 완전질산화 반응을 이용하여 질소를 제거하게 된다. 하지만 최근 들어 아질산화 반응을 이용하는 다양한 공정들이 연구되고 있다. 아질산화 반응은 완전 질산화 반응에 비해 질산화 단계에서 약 25%의 산소요구량이 절감되고, 탈질 단계에서 약 40%의 탄소원이 절감되는 경제적 장점이 있기 때문이다(최의소와 황호재, 1993; 최지형 등, 2001; Hellinga et al., 1998; Mulder et al., 2001; Ruiz et al., 2003). 또한 부수적 효과로 아질산성 질소에서의 탈질은 질산성 질소에서의 탈질 과정에 비해 속도가 빠르다고 알려져 있다(길경익, 2006; Picioreanu et al., 1997). 본 연구에서는 돈사폐수에 포함된 다양한 오염물 중 질소 특히 아질산화에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다. 35°C와 20°C의 조건으로 동일한 돈사폐수 원수와 가축 분뇨 혐기 소화 상정액을 대상으로 장기적인 실험실 규모 아질산화 반응조 운전을 실시하였다. 돈사폐수에 포함된 고농도 질소의 아질산화 과정에서 아질산성 질소(nitrite: NO<sub>2</sub>-N) 축적을 가능하게 하는 운전 인자, 축적 조건 등을 알아보려고 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 대상 시료

실험 대상 시료는 H 돈사폐수 처리장의 유입 원수와 혐

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

kgil@seoultech.ac.kr

**Table 1.** Characteristics of piggery wastewater by H treatment plant

Parameters	Concentration ranges	Average
pH	7.7 ~ 8.3	8.0
Alkalinity	13,270 ~ 14,090	13,950
COD	17,800 ~ 21,800	18,950
BOD	9,600 ~ 10,800	9,970
NH <sub>4</sub> -N	1,870 ~ 1,960	1,920
T-N	3,140 ~ 3,620	3,320

\*All units in mg/L, except pH (dimensionless) and alkalinity in mg/L as CaCO<sub>3</sub>

**Table 2.** Characteristics of anaerobic digester by H treatment plant

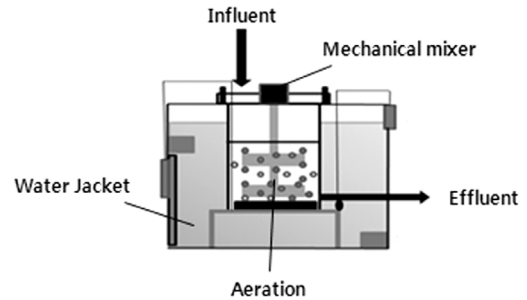
Parameters	Concentration ranges	Average
pH	7.6 ~ 8.4	7.9
Alkalinity	11,860 ~ 13,800	12,740
COD	12,680 ~ 14,240	13,480
BOD	1,840 ~ 2,200	1,980
NH <sub>4</sub> -N	1,650 ~ 1,920	1,830
T-N	2,870 ~ 3,120	2,960

\*All units in mg/L, except pH (dimensionless) and alkalinity in mg/L as CaCO<sub>3</sub>

기 소화를 거친 돈사폐수를 채취하여 사용하였다. Table 1 와 Table 2 에서는 H 돈사폐수 처리장의 유입 원수와 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 성상을 나타내었다. 유입수의 평균 암모니아 농도는 각각 1,920 mg/L와 1,830 mg/L로 고 농도의 질소를 함유하고 있음을 알 수 있다. 또한 돈사폐수 유입 원수의 경우 BOD가 COD의 약 50%정도를 차지하고 있었지만, 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우에는 약 15%정도를 차지하고 있어 COD와 BOD에서 확연한 차이를 보였다. 유입 전 질산화에 필요한 이론적인 값 7.14이상의 Alkalinity를 공급하기 위해 NaHCO<sub>3</sub>를 이용하여 Alkalinity를 보충한 후 실험실 규모 반응조로 유입을 실시하였다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험실 규모 아질산화 반응조의 모식도를 나타내고 있다. 실험실 규모 반응조는 Batch type의 아질산화 반응조로서 총 용적 8 L 부피의 원통형 아크릴로 제작되었다. 동일한 온도를 유지하기 위하여 실험실 규모 반응조 외부에 항온 수조를 설치하였다. 반응조 온도 조건은 질산화 미생물의 최적 성장을 위한 온도 35°C와 상온을 대표할 수 있는 온도 20°C를 실험 제한 조건으로 설정하였다(US EPA, 1993). 또한 반응조 내부에 교반기를 사용하여 반응조 내부가 완전 혼합 상태가 되어 균일한 수질이 되도록 유지하였다. 연속적인 공기 공급을 통해 반응조 내 DO농도를 3 mg/L 이상으로 유지하였는데, 이는 질산화에 필요한 산소를 부족함 없이 공급해 주기 위해서였다. 공기량을 조절할 수 있는 공기유량계를 사용하여 질산화에 요구되는 산소를 반응조의 바닥에 설치한 산기기를

**Fig. 1.** Schematic diagram of laboratory scale nitrification reactor.

통하여 공급하였다. 반응조는 슬러지 반송 및 폐기가 없는 완전 혼합 반응조로 SRT와 HRT가 동일하게 운전하는 방법을 사용하여 SRT를 조절하는 방식으로 운전하였다(김경익, 2006).

OUR 실험 장치는 3 L의 폭기조와 0.5 L의 DO 측정부로 구성하였다. 유량 조절 펌프를 이용하여 실험 대상 시료와 슬러지를 혼합액을 폭기조와 DO 측정부로 반송 및 체류시키며, DO 변화를 측정하였다. 실험 진행시에는 초기에는 짧은 간격으로 산소 소모의 변화가 적어지는 시점에서는 간격을 길게 하여 미생물이 사용하는 산소 농도 측정하였다. DO 측정부에선 외부 공기에 대한 영향을 방지하기 위해 밀폐시켜 접촉을 차단하였다. 실험이 진행되는 동안 질산화로 인한 DO소모를 방지하기 위하여 질산화 억제제인 1-Allyl-2-thiourea를 이용하여 질산화를 억제하였고, 실험진행에 사용된 슬러지는 실험 전 24시간 폭기 후 내생 호흡단계에 이르도록 하여 연구를 진행하였다(노해연, 2007). pH는 pH meter (Accumet-AB15), DO는 DO meter (YSI-550A)를 이용하여 측정하였다. 암모니아는 DR2800 (HACH company)를 이용하여 측정하였고, 아질산성 질소, 질산성 질소는 Ion chromatography (Dionex ICS-1000)를 사용하여 측정하였다. TSS는 Whatman GF/C glass fiber filter paper를 사용하여 drying oven 110°C로 건조하여 측정하였다. Standard methods (APHA, 1998)에 따라서 Alkalinity는 Titration method (2320 B), COD는 closed reflux colorimetry (5220 D)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유기물의 성상 분석 결과

유기물 성상 분석을 통하여 각 돈사폐수 내 포함되어 있는 유기물의 성상을 분석 후 비교하였다. 본 연구에 사용된 돈사폐수의 OUR 실험 결과와 유기물 성상은 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 유기물 성상은 S<sub>I</sub> (Soluble Inert), S<sub>S</sub> (Soluble Biodegradable), X<sub>I</sub> (Suspended Inert), X<sub>S</sub> (Suspended Biodegradable) 4가지 성분으로 분류하였다. 일반적인 OUR 실험 결과는 3단계로 구분되어 나타난다고 보고되고 있는데 본 연구에서 나타난 OUR 실험 결과에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다(Metcalf and Eddy, 2001). 실험 대상 시료를 유입시킨 후 초기 변곡점이 나타나는 구간

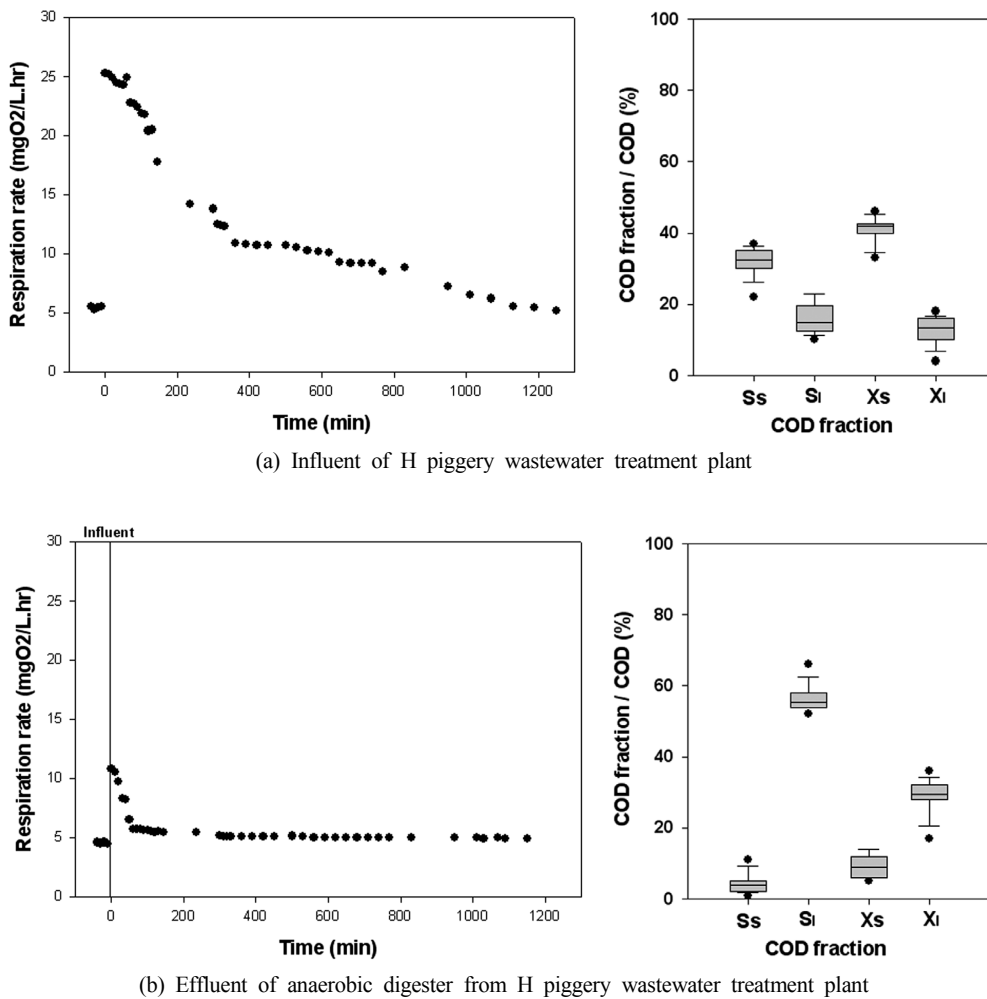


Fig. 2. OUR response in batch respirometric test and results of statistics.

을 통해 유입수 내  $S_s$ 부분을 산정할 수 있다. 그 이후 내 생호흡 초기 변곡점 이후 내생호흡 상태보다 산소 소모가 높게 나타나는 구간을 통해  $X_s$ 성분에 대한 부분이 산정된다(노해연, 2007). 돈사폐수 원수의 경우 대상 시료를 혼합 시키자마자 미생물의 산소 소모가 혐기 소화를 거친 돈사폐수에 비해 급증하는 경향을 보였다. 또한 전체적으로 미생물이 소모하는 산소도 많은 것으로 나타났다. 초기 변곡점이 나타나는 시간은 돈사폐수 원수의 경우 약 1시간, 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우 약 3시간 정도로 나타났다. 분석 결과를 살펴보면, 돈사폐수 처리장으로 유입되는 원수의 경우에는 대체로 생물학적으로 분해 가능한 유기물이 약 70% 이상으로  $X_s$ 성분이 가장 큰 부분을 차지하는 것으로 나타났다. 하지만 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우에는 80%이상의 유기물이 생물학적으로 분해 불가능한 성분으로 존재하며  $S_i$  성분이 가장 큰 부분을 차지하고 있었다. 각 돈사폐수의 유기물 성상은 돈사폐수 원수의 경우  $S_i$ : 16%,  $S_s$ : 31%,  $X_i$ : 13% 그리고  $X_s$ : 40%, 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우에는  $S_i$ : 57%,  $S_s$ : 3%,  $X_i$ : 31% 그리고  $X_s$ : 9%로 나타났다. 이는 혐기 소화를 거치며 돈사폐수 내 유기물 중  $S_s$ 와  $X_s$  성분의 제거가 이루어진 것으로 판단할 수 있다.

### 3.2. 35°C 반응조 운전 결과

반응조 운전은 반류수를 이용한 35°C 아질산화 반응조 유출수를 이용하여 운전을 시작하였다. 이는 일반 원수에서 초기 운전을 시작하는 경우보다 반응조의 빠른 안정화를 유도하기 위함이었다. Fig. 3은 35°C 실험실 규모 아질산화 반응조의 운전기간동안 각 구간 별로 안정화가 이루어진 이후 운전 결과를 나타내었다. Q 구간은 H 돈사폐수 처리장 유입 원수를 이용하여 SRT에 변화를 주어 운전을 실시하였고, D 구간은 유입 원수가 아닌 혐기 소화를 거친 돈사폐수를 이용하여 반응조 운전을 실시하였다. Q와 D구간의 운전 조건은 SRT의 조건에 따라 Q1~Q4, D1~D4구간으로 분류하였다. Q구간의 유입수의 평균 COD는 18,950 mg/L, D구간 유입수의 평균 COD 13,480 mg/L로 나타났으며, COD 값의 차이는 큰 BOD값의 차이로 인한 것으로 나타났다. 운전 기간 중 유입수의 평균 BOD는 Q구간에서 9,970 mg/L, D구간에서 1,980 mg/L로 측정되었다. 3.1절에서 제시한 돈사폐수 원수와 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 유기물 성장 결과를 이용하여 돈사폐수 원수 내  $S_s$ 와  $X_s$ 성분이 70% 이상 존재하지만 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우에는 10% 내외로 존재하는 것으로도 설명될 수 있다. 이는 혐기성 소화 처리를 통해 돈사폐수 내  $S_s$ 와  $X_s$  성분

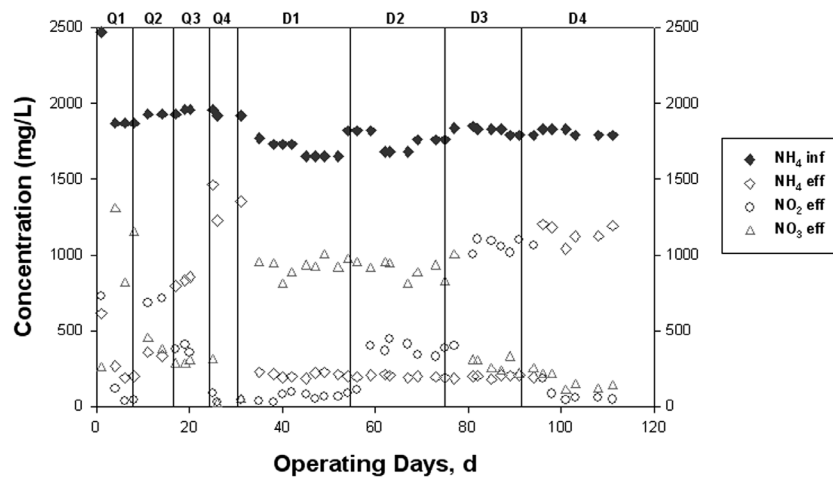


Fig. 3. Operation results of 35°C laboratory scale nitrification reactor.

이 제거된 것으로 생물학적 분해 가능한 유기물이 적으면 효율적인 아질산화 반응을 유도할 수 있을 것이라는 가정 하에 초기 SRT를 짧게 운전을 실시하였다(성기달 등, 2001; 임수빈과 이재근, 2008). Table 3 Q1 ~ Q4, D1 ~ D4 구간 별로 운전 조건 및 결과를 나타내었다. 돈사폐수 원수로 운전한 Q구간에서 Q1과 Q2구간은 안정적인 암모니아 제거율(NH<sub>4</sub> removal rate, 제거된 암모니아 농도 / 유입수의 암모니아 농도)을 보였다. Q1구간에서는 상대적으로 긴 SRT로 인하여 질산성 질소(nitrate: NO<sub>3</sub>-N)로 전환되는 완전질산화 반응이 일어났으나 SRT를 줄여 운전한 Q2구간에서는 제거된 암모니아가 주로 아질산성 질소로 전환되는 결과가 나타났다. 이 후 Q3구간에서부터는 암모니아 제거율이 감소하기 시작하였다. 암모니아 제거율이 감소하면서 유출수에서 검출되는 아질산성 질소와 질산성 질소의 양도 감소하기 시작하였다. Q4구간에서는 암모니아 제거량이 급격히 감소하여 암모니아 제거가 원활하게 이루어지지 않았다. D 구간에서는 혐기 소화를 거친 돈사폐수를 유입시켜 운전을 실시하였다. D1 ~ D3 구간에서는 안정적인 암모니아 제거가 이루어진 반면 D4 운전 조건으로 운전조건을 변화 시켰을 때, 암모니아 제거율이 급격하게 감소하였다. 결과적으로 D4 구간보다 짧은 SRT로 운전할 경우 안정적인 암모니아제거가 이루어지지 않을 것이라 판단되었다.

D1 구간에서 제거된 암모니아는 대부분 질산성 질소로 검출되었고 주로 질산성 질소로의 전환을 보였다. 이 후 점차 SRT를 줄여감에 따라 D2구간에서는 아질산성 질소로 전환이 일어나기 시작하였다. 이 후 D3 구간에서는 제거된 암모니아 중 질산성 질소에 비해 많은 양이 아질산성 질소로 전환이 일어났다. 운전기간 중 이 구간에서 가장 높은 암모니아 제거율과 아질산화율(NO<sub>2</sub>-N conversion, 유출수 아질산성 질소 농도 / 유출수 질소산화물 농도)이 나타났기 때문에 최적 운전 조건이라 판단하였다. D4구간에서는 암모니아 제거량이 감소함에 따라 아질산성 질소와 질산성 질소로의 전환이 급감하여 미비하게 검출 되었다. 반응조 운전 결과 SRT에 따라 암모니아 제거와 아질산화율이 분명하게 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 나타난 운전 결과는 암모니아 제거와 아질산화 반응은 SRT에 영향을 받으며 SRT 조절을 통해 아질산화 반응이 유도 가능하다는 기존 연구인들의 결과와 유사한 결과를 보였다. 따라서 35°C 조건에서 SRT조절을 통해 아질산화 반응을 유도할 수 있을 것으로 판단된다(김경익, 2006; Helinga et al., 1998; Mulder et al., 2001).

3.3. 20°C 반응조 운전결과

Fig. 4는 20°C 반응조 운전 기간 동안 유입수의 암모니아

Table 3. Summary of operation condition and result in 35°C laboratory scale nitrification reactor

Parameter	Characteristics of piggery wastewater and operation condition							
	Q (Influent H piggery wastewater treatment plant)				D (Effluent of anaerobic digester from H piggery wastewater treatment plant)			
	Q1	Q2	Q3	Q4	D1	D2	D3	D4
SRT (d)	16	8	4	2	8	6	4	2
Inf ammonia (mg/L)	1,870	1,930	1,950	1,933	1,720	1,747	1,815	1,810
Eff ammonia (mg/L)	263	417	995	1,619	250	238	241	1,374
Eff nitrite (mg/L)	80	836	459	63	84	462	1,275	97
Eff nitrate (mg/L)	1,088	410	286	122	924	902	267	152
Ammonia removal rate (%)	86	78	49	16	86	86	87	24
Nitrite conversion rate (%)	5	55	48	26	10	45	80	41

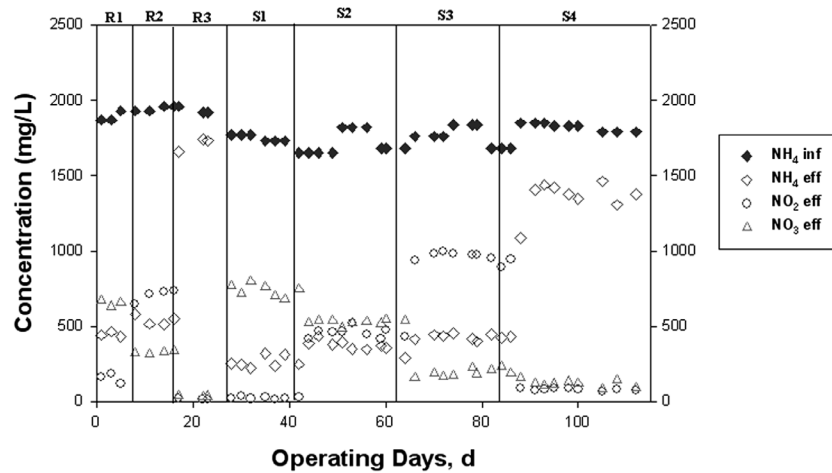


Fig. 4. Operation results of 20°C laboratory scale nitritation reactor.

아 유출수의 암모니아, 아질산성 질소, 질산성 질소의 안정화가 이루어진 이 후의 운전 결과를 나타내었다. 돈사폐수 유입 원수로 운전한 R구간, 혐기 소화를 거친 돈사폐수로 운전한 S구간 모두 35°C와 동일하게 SRT 변화에 따라 R1 ~ R3, S1 ~ S4구간으로 나누어 운전을 실시하였다. 35°C 유입수를 유입시켜 R구간과 S구간의 COD는 18,950 mg/L, 13,480 mg/L BOD는 9,970 mg/L, 1,980 mg/L로 유입되었다. 구간별 운전 조건 및 결과는 Table 4에 나타내었다. R1 구간은 운전 초기 구간으로 안정화를 도모하기 위하여 SRT를 16일로 길게 운전하였다. 긴 SRT의 영향으로 인하여 75%이상의 안정적인 암모니아의 제거가 이루어짐을 확인하였다. 제거된 암모니아는 거의 대부분이 질산성 질소로 완전 질산화가 이루어졌다. R2구간에서는 SRT를 8일로 하여 운전을 하였다. R2구간 역시 안정적인 암모니아 제거가 이루어졌다. R2구간에는 운전 기간 중 유일하게 아질산성 질소로의 전환이 질산성 질소로의 전환보다 높게 나타나는 구간으로 나타났다. R3구간은 SRT를 4일로 줄이며 운전을 실시하였다. R3구간으로 운전하였을 때에는 암모니아 제거가 급격하게 감소하여, 그에 따라 유출수 내 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도도 미비하게 검출되었다. S1 ~ S4 구간은 혐기 소화를 거친 돈사폐수를 이용하여 운전하였다. S1 ~ S2 구간에서는 안정적으로 암모니아 제거가 이루어지

었지만 제거된 암모니아는 대부분 질산성 질소로 전환이 이루어졌다. S3 운전 조건으로 운전조건을 변화 시켰을 때, 암모니아 제거율은 S1, S2구간과 크게 변화가 없었지만, 유출수 내 아질산성 질소는 가장 높은 농도로 검출이 되었다. SRT를 4일로 하여 운전한 S4 구간에서는 암모니아 제거가 이루어지지 않으며 유출수 내 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도도 미비하게 검출 되었다. 20°C 반응조 운전 결과 역시 3.2절의 35°C 반응조 운전 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었으며 이는 20°C 조건에서도 SRT 조절을 통한 아질산화 반응이 유도가능하다는 것을 보여준다.

Fig. 5와 Fig. 6은 확률그래프를 이용하여 35°C와 20°C의 암모니아 제거율과 아질산화율을 나타내었다. SRT/SRT<sub>Max</sub>는 SRT에 따른 영향을 분석하기 위하여 반응조 운전조건 중 가장 긴 SRT (16day)에 대한 각 운전 조건 SRT의 상대적인 시간을 나타낸 것이다. 이를 통해 반응조 운전 결과에 대해 전반적인 효율을 확인할 수 있으며 SRT 조건에 대한 변화를 확인할 수 있다. 암모니아 제거율에 대한 분석결과 35°C와 20°C 반응조의 전반적인 암모니아 제거율은 약 80% 이상 70% 이상의 암모니아가 제거되는 이루어지는 안정적인 효율을 나타냈다. 70% 이상 제거된 구간의 SRT/SRT<sub>MAX</sub>는 상대적으로 길게 운전이 되었을 때로 나타났으며 SRT/SRT<sub>MAX</sub>가 변화하여도 큰 변화를 나타내지 않았다. 반

Table 4. Summary of operation condition and result in 20°C laboratory scale nitritation reactor

Parameter	Influent						
	R (Influent H piggery wastewater treatment plant)			S (Effluent of anaerobic digester from H piggery wastewater treatment plant)			
	R1	R2	R3	S1	S2	S3	S4
SRT (d)	16	8	4	16	8	6	4
Inf ammonia (mg/L)	1,890	1,945	1,930	1,735	1,716	1,760	1,823
Eff ammonia (mg/L)	446	541	1,710	263	366	429	1,558
Eff nitrite (mg/L)	156	705	18	24	454	958	80
Eff nitrate (mg/L)	653	325	37	737	526	191	119
Ammonia removal rate (%)	75	72	13	85	77	76	27
Nitrite conversion rate (%)	10	49	8	2	34	72	18

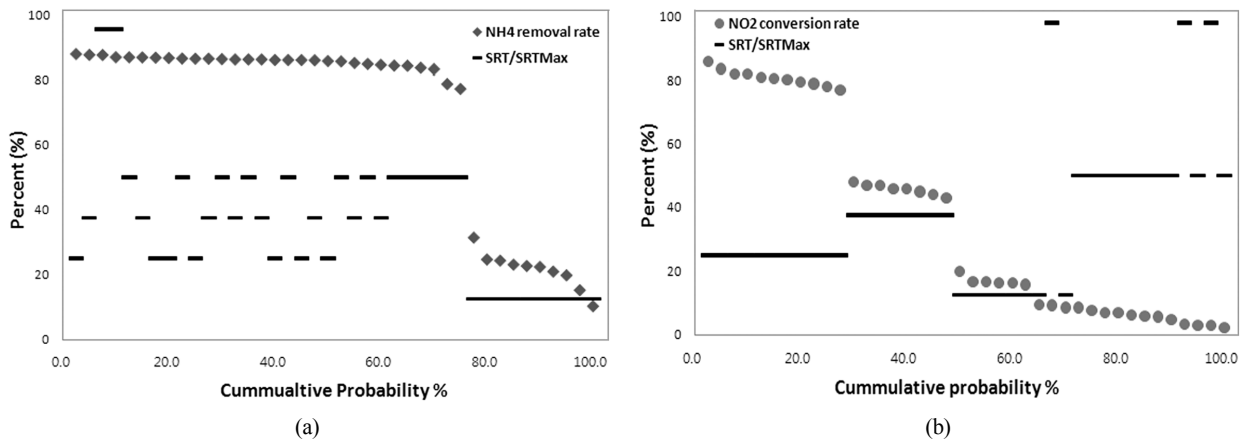


Fig. 5. Ammonia removal rate, nitrite conversion rate and SRT/SRT<sub>MAX</sub> in 35°C laboratory nitrification reactor.

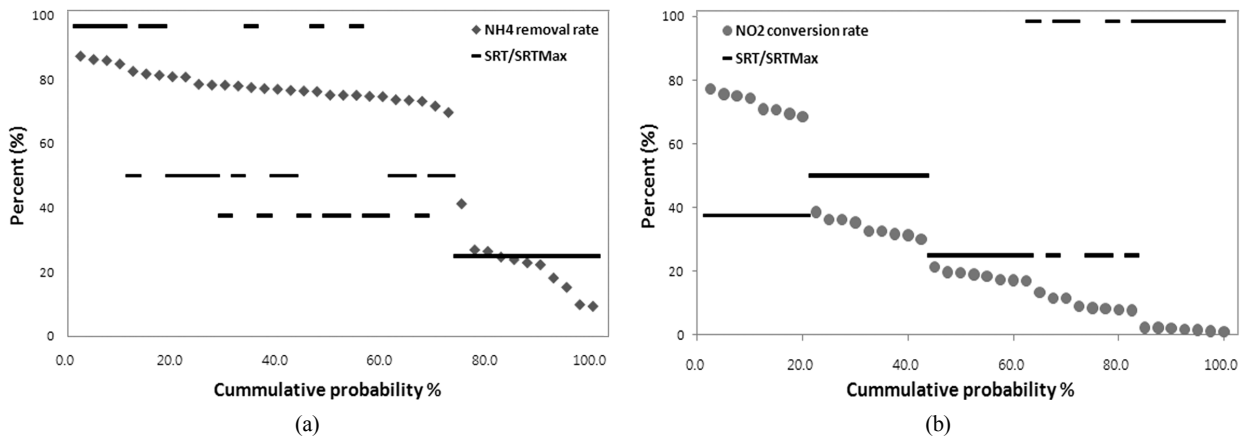


Fig. 6. Ammonia removal rate, nitrite conversion rate and SRT/SRT<sub>MAX</sub> in 20°C laboratory nitrification reactor.

면 가장 짧게 운전된 구간에서는 20% 이하의 낮은 암모니아 제거 효율을 보이는 것으로 나타났다. 아질산화물 분석결과 아질산화 반응은 전반적으로 암모니아 제거 반응과 비교하여 SRT에 상당히 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. SRT/SRT<sub>MAX</sub>의 변화에 따라 아질산화율이 암모니아 제거율에 비해 뚜렷한 변화를 나타냈다. SRT/SRT<sub>MAX</sub>가 상대적으로 길거나 짧은 구간에서는 20% 이하의 낮은 아질산화율을 보였고, SRT/SRT<sub>MAX</sub>가 적절히 유지된 구간에 대해서만 비교적 높은 효율이 나타났다. 이는 3.2절에서 설명한 암모니아 제거율과 아질산화율은 SRT에 영향을 받는 것으로 설명될 수 있다. 또한 아질산화 반응은 35°C 조건에서 SRT에 따라 민감하게 반응하기는 하였으나 운전 기간 중 최고 효율을 보였으며, 아질산화 반응이 유도 가능한 SRT도 20°C에 비해 비교적 짧은 것으로 나타났다. 따라서 고효율의 아질산화 반응을 안정적으로 유도하기 위해서는 SRT와 효율적인 측면에서도 뛰어난 35°C가 유리할 것이라 판단된다.

Fig. 7의 온도와 SRT에 따른 아질산화율간의 관계를 보여준다. 35°C의 경우 SRT 2일~4일 구간에서는 아질산화율이 증가하는 경향을 나타냈으며, 4일~8일 구간은 점차 감소하는 경향을 보였다. 8일 이후 구간에서는 SRT에 따라 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다. 아질산화율 60% 이상의 효율을 기대하기 위해선 SRT를 3일~5일로

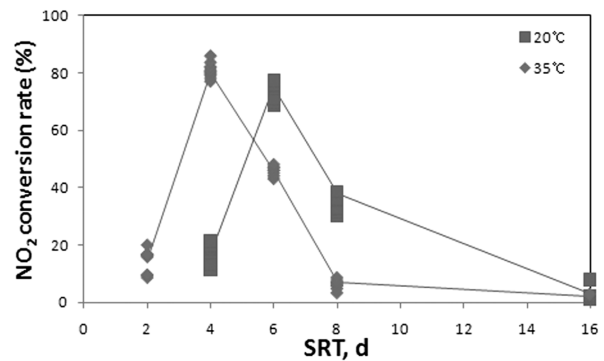


Fig. 7. Trend line of nitrite conversion rate in laboratory nitrification reactor.

조절하여 운전할 경우 아질산화율 60% 이상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 20°C의 경우에는 SRT 4일~6일 구간은 아질산화율이 증가하는 경향 6일~8일과 8일 이후 구간은 감소하는 경향을 나타냈다. 아질산화율 60% 정도의 효율을 기대하기 위해선 SRT를 5일~7일로 조절하여야 하는 것으로 나타났다. 35°C의 경우 20°C에 비해 짧은 SRT를 요구하는 것으로 나타났는데 빠른 질산화로 인하여 하수처리장 전체 공정에 걸리는 시간의 감소를 가져 올 수 있을 것으로 기대된다.

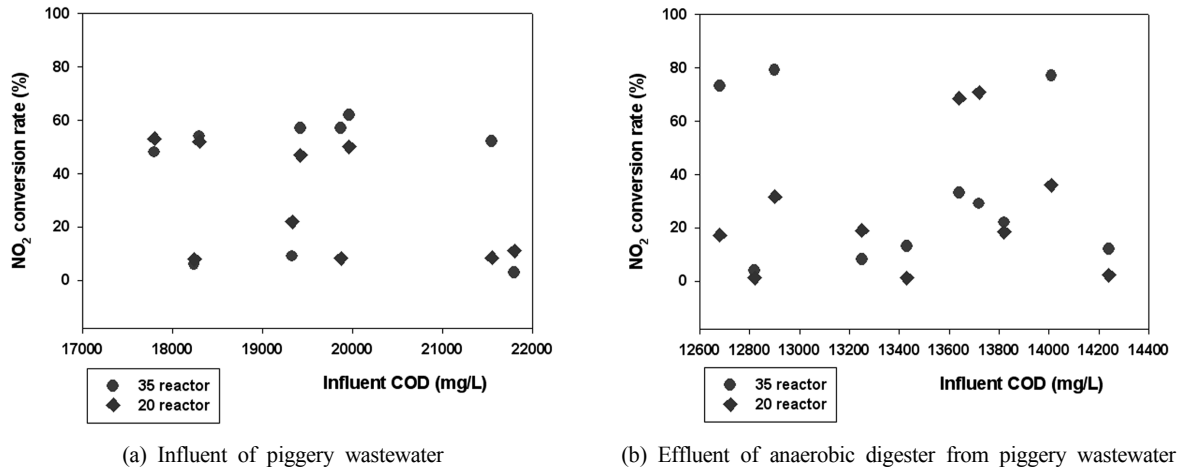


Fig. 8. Effect of COD on NO<sub>2</sub> conversion in the laboratory scale reactor.

3.4. 유기물의 영향

Fig. 8(a)는 돈사폐수 원수, (b)는 혐기 소화를 거친 돈사 폐수에 대한 유입수의 COD와 암모니아 제거율 그리고 아질산화율간의 관계를 나타냈다. 돈사폐수 원수의 COD는 17,800 ~ 21,800 mg/L 사이로 유입되었으며 혐기 소화를 거친 돈사폐수는 12,680 ~ 14,240 mg/L의 범위를 보였다. 혐기 소화를 거친 돈사폐수가 돈사폐수 원수에 비해 다소 높은 아질산화율을 보였는데 이는 유입수의 COD성분 2.2절과 3.1절에서 기술한 바와 같이 생물학적 분해 가능한 유기물로 분류될 수 있는 S<sub>s</sub>와 X<sub>s</sub>의 영향에 의한 것으로 사료된다. 반면 유입수 COD범위 내에서는 안정화가 이루어진 35°C와 20°C에서의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

3.5. pH와 FA/FNA의 영향

Anthonisen 등(1976)은 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 대한 inhibition을 pH와 ammonia 및 nitrite 농도로 설명하는 system control diagram을 발표하였다. Zone 1~4와 같은 총 4개의 Zone으로 나누어 아질산성 질소의 축적 요인으로 FA (Free Ammonia), FNA (Free Nitrous Acid)의 영향을

파악할 수 있다.

- Zone 1 : FA inhibition to *Nitrobacter* & *Nitrosomonas*
- Zone 2 : FA inhibition to *Nitrobacter*
- Zone 3 : Complete nitrification
- Zone 4 : FNA inhibition to *Nitrobacter*

FA농도는 아래의 식 (1)과 FNA농도는 식 (2)를 통해 계산할 수 있다.

$$FA \text{ as } NH_3 \text{ (mg/L)} = \frac{\text{total ammonia as } N \text{ (mg/L)} \cdot 10^{pH} \cdot \frac{17}{14}}{e^{\frac{6344}{(273+T)}} + 10^{pH}} \quad (1)$$

$$FNA \text{ as } HNO_2 \text{ (mg/L)} = \frac{46}{14} \times \frac{NO_2^- - N \text{ (mg/L)}}{e^{\frac{-2300}{(273+T)}} \times 10^{pH}} \quad (2)$$

Fig. 9(a) 35°C 반응조, (b) 20°C 반응조의 운전결과를 system control diagram에 적용한 것이다. 35°C와 20°C 조

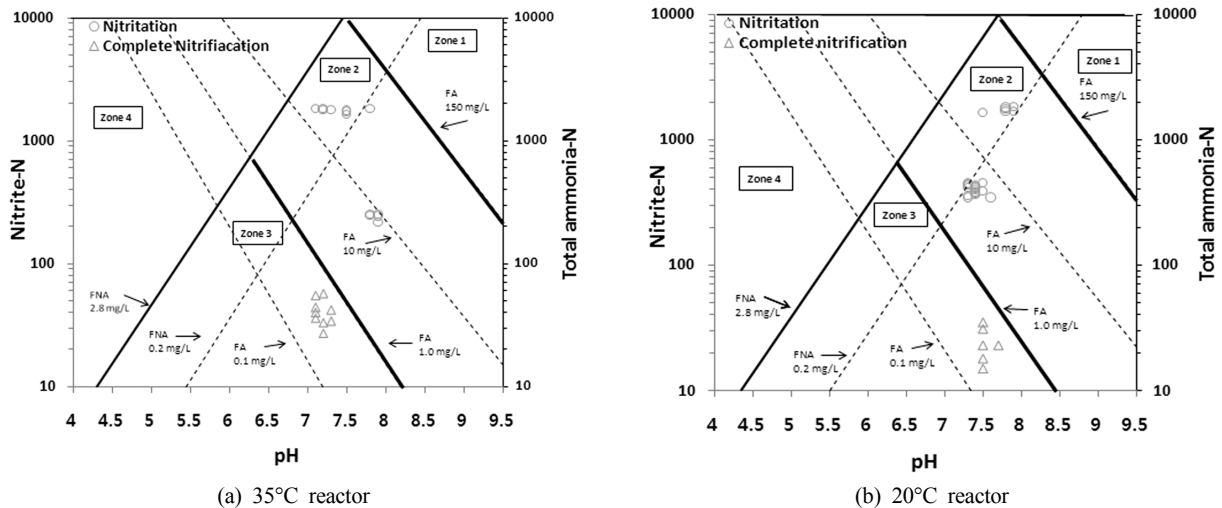


Fig. 9. Inhibition condition in laboratory scale nitrification reactor.

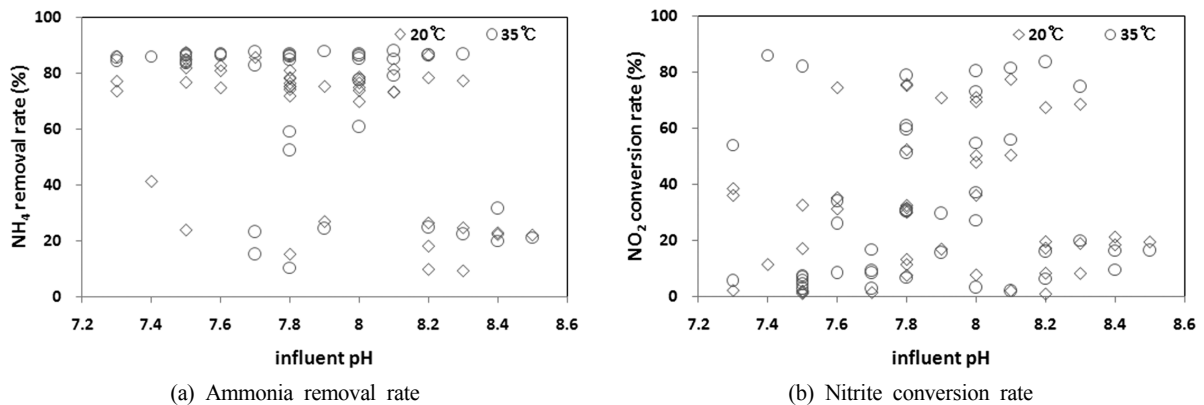


Fig. 10. Effect of pH on Ammonia removal rate and nitrite conversion in the laboratory scale reactor.

건 모두에서 아질산화 반응이 안정적으로 일어난 구간에서는 결과 값들이 Zone 2에 위치하였다. Zone 3에 위치하는 경우는 완전 질산화가 일어난 경우에 위치하는 것으로 나타났다. Fig. 9의 (a), (b)를 통해 35°C와 20°C에서 FA가 *Nitrobacter*에 inhibition을 일으켜 아질산성 질소의 축적이 일어났으며, 35°C와 20°C 조건에서 FA 영향에 의해 아질산성 질소가 축적되는 것을 파악 할 수 있다.

또한 전체 운전 기간 중 pH는 7.3~8.5 사이의 범위로 유입되었다. Fig. 10에서는 온도 별 유입수의 pH에 따른 암모니아 제거율과 아질산화율을 나타내었다. pH 유입 범위 내에서 전반적으로 다양한 효율을 나타냈다. 반면 pH 8.4~8.5 범위에서 35°C와 20°C 모두 다소 낮은 효율이 나타났는데 이는 pH의 영향보다 3.2절과 3.3절에서 설명한 SRT에 의한 영향으로 판단된다. 질산화 미생물의 최적 pH 범위는 7.5~8.5 사이로 발표되고 있는데, 미생물이 안정화를 이루게 되면 최적 pH 범위는 넓어진다는 연구 결과가 발표되었다(Paintner, 1977). 본 연구의 pH 유입 범위인 7.3~8.5에서는 미생물의 안정화가 이루어져 유입 pH범위와 특별한 상관관계를 보이지 않는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 돈사폐수 유입 원수와 혐기 소화를 거친 돈사폐수를 이용하여 아질산화 반응조를 운전하였다. 장기간 아질산화 반응조 운전을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 35°C 실험실 규모 반응조에서 돈사폐수 유입 원수의 아질산화 반응을 유도하기 위해서는 SRT운전 조건은 4~8일, 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우 아질산화 반응이 일어나기 위한 SRT는 4일~6일이라 판단된다. 혐기 소화 상등액의 SRT 4일 운전조건은 고효율의 아질산화 반응을 유도할 수 있을 것이다.
- 2) 20°C 실험실 규모 반응조에서 돈사폐수 유입 원수의 아질산화 반응을 유도하기 위한 SRT는 8일, 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우 아질산화 반응이 일어나기 위한 SRT는 6일~8일이였다. 고효율의 아질산화 반응을 위해서는 혐기 소화를 거친 돈사폐수를 6일의 SRT로 운전

해야 한다고 판단된다.

- 3) 35°C와 20°C조건에서 7.3~8.5 범위의 유입수 pH농도는 아질산화 반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한 아질산성 질소가 축적의 원인은 FA에 의해 영향을 받아 아질산성 질소가 축적된 것으로 판단된다.
- 4) 유기물 성분 분석 결과 돈사폐수 유입 원수에는 70%이상, 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 경우에는 10%정도 생물학적 분해 가능한 유기물로 구성되어있다. 안정적인 아질산화 반응을 위한 SRT는 혐기 소화를 거친 돈사폐수가 상대적으로 짧게 나타났다. 각 돈사폐수 내 함유된 생물학적 분해 가능한 유기물 때문에 SRT의 차이를 가져온 것으로 분석된다. 따라서 혐기 소화를 거친 돈사폐수가 아질산화 반응 유도에 있어 유리할 것이라 판단된다.
- 5) 35°C, 20°C 운전 결과를 비교하여 보면, 두 온도에서 모두 안정적인 암모니아 제거와 아질산화 반응을 유도할 수 있다. 아질산화 반응은 암모니아 제거 반응보다 SRT에 더 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. 또한 35°C조건이 20°C조건에 비해 효율이 높게 나타났으며, 고효율의 아질산화 반응을 유도할 수 있는 SRT도 짧은 것으로 나타났다. 따라서 35°C 조건이 아질산화 반응에 있어 유리할 것이라 판단된다.

아질산화 반응을 돈사폐수에 적용시킬 때, 혐기 소화 등의 전처리 과정을 통하여 돈사폐수 내  $S_0$ 와  $X_0$  성분을 제거한 후 35°C조건에서 아질산화 반응조를 운전하는 것이 유리한 것으로 나타났다. 또한 본 논문에서 돈사폐수와 혐기 소화를 거친 돈사폐수의 유기물 성분과 아질산화 반응 운전 조건은 실제 돈사폐수 처리장에 아질산화 공법을 도입할 경우 중요한 자료로 이용 가능할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- 김경의(2006). 하수처리장 혐기성 소화조 상등액의 아질산화 반응 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, 22(3), pp. 540-545.
- 노해연(2007). 시뮬레이션 기법을 이용한 기존 BNR공정의 운전조건 최적화. 석사학위논문, 서울과학기술대학교.
- 농림수산식품부(2009). *농림통계연보*.
- 성기달, 류원률, 김인환, 조문환(2001). BACC를 이용한 축산폐수의 암모니아성 질소 및 유기물의 제거 II. COD/N



- 비가 질소 및 유기물 제거에 미치는 영향. *한국생물공학 회지*, **16**(2), pp. 140-145.
- 임수빈, 이재근(2008). 연속회분식 공정에서 COD부하에 따른 질산화/탈질을 및 유출질소 분류. *수질보전 한국물환경학회지*, **24**(1), pp. 30-35.
- 최의소, 황호재(1993). 하수처리장 반송수로부터의 영양소 제거에 관한 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **9**(4), pp. 201-207.
- 최지형, 이용우, 윤주환(2001). 생물학적 아질산화-아탈질을 이용한 슬러지 처리공정 반류수 내 고농도 질소 제거. *대한환경공학회지*, **23**(3), pp. 371-381.
- 환경부(2007). *가축분뇨 처리통계*.
- Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B., and Srinath, E. G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **48**(5), pp. 835-852.
- APHA, AWWA, and WEF (1998). *Standard Method for Examination of Water and Wastewater*. 20th edition, Washington DC., USA.
- 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**(9), pp. 135-142.
- Metcalf and Eddy (2001). *Wastewater Engineering 4th Edit*, McGraw Hill.
- Mulder, J. W., van Liisdrecht, M. C. M., Hellinga, C., and van Kempen, R. (2001). Full scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Wat. Sci. Tech.*, **43**(11), pp. 127-134.
- Painter, H. A. (1977). Microbial transformations of inorganic nitrogen. *Prog. Wat. Technol.*, **8**(4-5), pp. 3-29.
- Picioreanu, C., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijene, J. J. (1997). Modelling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Wat. Sci. Tech.*, **36**(1), pp. 147-156.
- Ruiz, G., Jeison, D., and chamy, R. (2003). Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, pp. 1371-1377.
- U.S. EPA. (1993). *Manual Nitrogen Control*. EPA 625/R-93/010, Cincinnati, Ohio.