

Pilot-scale modified SBR 공정에서 외부탄소원의 종류에 따른 탈질효율 비교 연구

서인석 · 김병균 · 홍성택 · 정위득*

한국수자원공사 수자원연구소

*(주)한국퓨어테크

A Study on Denitrification Efficiency with External Carbon Sources in Pilot-scale Modified SBR

In-Seok Seo · Byung-Goon Kim · Sung-Taek Hong · Wi-Deuk Chung*

Water Resources Research Institute, KOWACO

*PURE TECH KOREA INC.

Abstract

Pilot-scale PSSBR(Phase Separated Sequencing Batch Reactor) was operated to evaluate requirement of external carbon sources($\Delta g\text{COD}/\Delta g\text{NO}_3^- \text{-N}$) in denitrification. Methanol and fermented food waste were used as external carbon sources. Methanol and fermented food waste were fed to the anoxic state of first reactor and concentration were 50 and 40 mgCOD/L on the basis of concentration in reactor, respectively. In case that external carbon source was not used, average $\text{NO}_3^- \text{-N}$ concentration in effluent was 22.49 mg/L. When methanol and fermented food waste were fed, average $\text{NO}_3^- \text{-N}$ concentration in effluent were 10.13 mg/L and 6.5 mg/L, respectively and requirement of external carbon sources were 4.04 and 2.5 $\Delta g\text{COD}/\Delta g\text{NO}_3^- \text{-N}$, respectively. Fermented food waste was better than methanol in denitrification efficiency.

Therefore fermented food waste could be one of the excellent external carbon sources for nitrogen removal in biological nutrient removal process.

Key words : SBR, Denitrification, External carbon source, Methanol, Fermented food waste

I. 서 론

BNR 공정의 운영에 있어서 질소 및 인의 제거 효율은 적용하는 공정에도 영향을 받으나, 무엇보다도 큰 영향인자는 유입수 중의 유기물과 질소 및 인의 비율이다. 유기물 중에서도 탈질 및 인의

방출 시 미생물이 용이하게 이용할 수 있는 유기물의 종류인 SCVFA(Short Chain Volatile Fatty Acids)의 양에 큰 영향을 받는다. IAWQ¹의 연구에 의하면 일반적인 하수의 경우, 유입수 중의 TCOD_{cr} 성분 중 약 19.2% 정도가 생물학적으로 쉽게 분해 가능한 유기물(readily biodegradable

substrate(S_A) + fermentation products(S_F)인 것으로 조사되었고, 이러한 유기물의 농도에 의해 질소 및 인의 제거효율이 좌우되며, 이중에서도 유기물의 종류에 따라 탈질속도에 영향을 크게 미치게 된다. 우리나라의 하수특성을 볼 때, 유기물의 농도에 비해 질소 및 인의 농도가 비교적 높은 편이며, 특히, 농촌부락 등의 소규모 마을에서 발생하는 오수는 C/N 비율이 훨씬 낮다.²⁾ 따라서, 우리나라 하수의 고도처리를 위한 BNR 공정의 도입시 효율적인 유기물 공급방안이 수립되어야 할 것으로 판단된다.

유입수 중에 부족한 유기물을 질소 및 인 제거과정에서 효과적으로 공급하는 외부탄소원에 대해서는 많은 연구자들에 의해 실험이 수행되었다. 탈질에 관여하는 박테리아는 호기성 상태에서는 유기성 화합물을 광범위하게 이용할 수 있지만 무산소(anoxic) 상태에서는 단지 몇몇의 유기물만을 이용한다.³⁾ 따라서, 효과적인 질소 및 인 제거를 위해서는 부족한 유기물을 외부에서 추가로 공급해 주어야 한다는 필요성이 인식되었다. McCarty 등⁴⁾은 메탄올을 전자공여체로 사용하여 95%의 질소를 제거하기 위한 메탄올(CH_3OH):질산성 질소($NO_3^- - N$)의 비는 3:1 이라고 보고하였으며, 질산성 질소를 완전 탈질시키기 위한 메탄올의 소모량은 3.45 ~ 3.7 g COD/g $NO_3^- - N$ 이며, 또한, 폐수 중의 유기물을 이용하는 경우에는 4.2 gCOD/g $NO_3^- - N$ 이라는 결과도 보고되었다.⁵⁾

일반적인 외부탄소원으로 메탄올, 아세트이트, 글루코우스 등이 많이 이용되었으나 메탄올 가격이 비싸짐에 따라 값싼 대체 외부탄소원의 발굴이 시도되었다. 많은 연구자들은 외부탄소원을 유기성 폐기물로부터 얻어 영양염류 처리와 폐기물 처리, 두 가지를 동시에 해결하려는 연구를 시도하였다. Monteith 등⁶⁾은 30 종류의 산업 부산물을 탈질 반응 중 메탄올 대체용으로 조사한 바, 그 중 27 종류는 가능성이 있음을 알았다. Wilson 등⁷⁾에 의해 양조장 폐기물은 용해성이 높고, 질소농도가 낮아 전자공여체로 이용하기에 적합하며, 탈질속도도 우수한 것으로 보고되었다. 이외에도 내생 호흡단계에서 생성되는 유기물을 활용하여 탈질반응에 이용하기도 하나, 반응속도 및 시설측면에서 많은 어려

움이 있다.

최근 들어 우리나라에서도 축산폐기물, 분뇨 및 음식물 쓰레기 등 폐기물로부터 외부탄소원을 얻으려는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 음식물 쓰레기는 우리나라의 음식문화의 특성이 발효음식이 많은 등의 특수성을 고려할 때, 매우 유용하게 이용될 수 있는 외부탄소원이다. 이상일⁸⁾ 등은 유기산 발효과정이 고형물질을 쉽게 용존화시키며 SBR 공정에 양돈폐수의 폐기물을 유기산 발효시켜 전자공여체로 주입한 결과, 아세트이트를 이용한 경우와 유사한 결과를 얻었으며, 양돈분 및 1차 침전슬러지를 산발효(acid fermentation) 시켰을 때 얻어지는 유기산은 전자공여체로의 이용이 가능하며 실험에 사용한 미생물을 적용시키지 않은 경우에는 메탄올에 비해 2배 이상 탈질속도를 보였으며, 적용시킨 미생물에서는 거의 유사하거나 약간 우수한 탈질율을 나타냄을 보고하였다.

본 연구에서는 실제 댐 상류 마을의 오수처리를 위해 설치한 pilot scale modified SBR 공정을 이용하여 외부탄소원으로 메탄올 및 음식물 쓰레기 발효 유기산을 주입했을 때 탈질효율에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 유입하수의 특성

본 연구대상지역의 마을에서 발생하는 오수는 가정에서 발생하는 생활오수와 가축의 사육으로 발생하는 축산폐수 등이 혼합되어 발생하며, 이는 차집관로를 통해 처리장으로 이송된다. 본 연구에서 pilot plant 운영에 이용한 오수의 특성은 table 1과 같다. 유입수의 평균 pH는 7.2로 중성이었으며, 평균 alkalinity는 302 mgCaCO₃/L이었다. TCOD_{cr} 및 SCOD_{cr}의 평균농도는 각각 130.6 mg/L 및 94.9 mg/L 이었으며, BOD₅는 67 mg/L 이었다. NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N의 평균농도는 각각 34 mg/L 및 1.04 mg/L이었으며, PO₄³⁻-P 농도는 4.3 mg/L 이었다. 유입수의 TCOD/NH₄⁺-N 비는 3.84, BOD₅/NH₄⁺-N 비는 1.97 이었고, TCOD/PO₄³⁻-P 비는 30.4, BOD₅/PO₄³⁻-P 비는 15.6 으로서 유기물에 대한 질소의 농도가 매우 높다.

Table 1. Characteristics of domestic wastewater

| Items | Conc., mg/L |
|----------------------------------|-------------|
| TCOD _{cr} | 130.6 |
| SCOD _{cr} ¹⁾ | 94.9 |
| BOD ₅ | 67 |
| TSS | 28 |
| NH ₄ ⁺ -N | 34 |
| NO ₃ ⁻ -N | 1.04 |
| PO ₄ ³⁻ -P | 4.3 |
| pH | 7.1 |
| Alkalinity | 302 |
| C/N ²⁾ | 3.84 |
| C/P ³⁾ | 30.4 |

- 1) SCOD : Soluble COD(1.2 μ m GF/C filter)
- 2) C/N : TCOD_{cr}/NH₄⁺-N ratio
- 3) C/P : TCOD_{cr}/PO₄³⁻-P ratio

2. 외부탄소원


외부탄소원으로 이용한 메탄올은 공업용으로 펌프의 공급능력 및 농도를 고려하여 10배 정도로 희석하여 정량펌프를 이용하여 주입하였다. Pilot plant에 음식물 쓰레기의 발효 유기산을 외부탄소원으로 적용시키기 위해 음식물 쓰레기를 200 l 통에 물과 함께 혼합하여 6일 동안 발효시켰다. 음식물 쓰레기는 C대학 기숙사에서 발생하는 음식물 쓰레기를 이용하였으며, 1일 1회 같은 시간에 혼합을 해주면서 발효를 시켰다. 발효 후, 고형물로 인하여 정량주입펌프를 이용하여 pilot plant에 주입이 곤란하기 때문에 침전 및 스크린을 이용하여 고형물을 제거하였다. 6일 동안 발효한 결과, 용존 유기물인 SCOD_{cr}는 40,000 mg/L 정도이었고, NH₄⁺-N의 농도는 120 mg/L로 발효음식물폐기물의 자체 SCOD_{cr}/NH₄⁺-N 비는 333이었다.

3. Pilot-scale 실험장치 및 운영방법

Modified SBR은 댐상류에 위치한 마을에서 발생하는 오수처리를 위해 설치, 운영하였으며, 조정조, 제 1 반응조 및 제 2 반응조로 구성하여 fill and draw 방식으로 운영하였다(Fig. 1).

Pilot plant 조정조의 부피는 5.4 m³, 제 1 반응조

의 부피는 2.55 m³, 제 2 반응조의 부피는 2.415 m³이었으며, 제 2 반응조는 슬러지의 원활한 반응을 위하여 45° 기울기의 호퍼 형태로 제작하였다. 또한, 제 1 및 2 반응조 사이에는 격막을 설치하고 바닥으로부터 1.2m 부근에 지름 20cm 정도의 구멍을 뚫어 제 1 및 2 반응조의 흐름을 원활하게 하였다.

본 연구에서 처리수의 배출방법으로 이용한 솔레노이드 밸브는 2개를 설치하였다. 한 개는 제 2 반응조의 바닥으로부터 1.25m 지점의 중앙에 설치하고 나머지 하나는 바닥으로부터 1.8m 지점에 설치하여 타이머에 의해 순차적으로 처리수를 배출하도록 하였으며 배출구의 구조는  형태로 설치하여 상부에 부상한 스크럼 및 이물질의 배출을 방지하였다. Pilot plant 1일 처리용량은 6 m³/day 규모이다.

운영은 유입단계(fill) - 무산소단계(anoxic) - 간헐폭기단계(intermittent aeration) - 침전단계(settling) - 방류단계(draw) - 휴지단계(Idle)로 1 사이클을 구성하며, 1사이클은 12시간으로 1일 2사이클로 운영된다. 유입단계는 유입수를 조정조에서 제 1 반응조로 10분 동안 유입하는 단계, 무산소단계는 유입이 종료되는 시점으로부터 1시간동안 제 1 및 2 반응조의 수중펌프를 가동시킨 상태에서 잔존된 질산성 질소를 탈질시키는 단계, 간헐폭기 단계에서는 제 1 반응조와 제 2 반응조를 간헐폭기로 운영하는 단계이며, 간헐폭기의 폭기 및 비

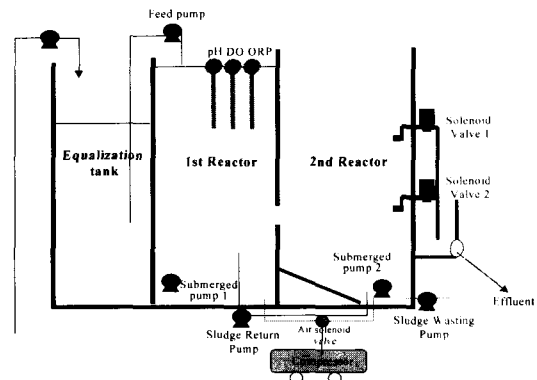


Fig. 1. Schematic diagram of modified SBR process

폭기 시간은 1시간 간격으로 하였다. 무산소 상태 후 우선적으로 제 1 반응조는 비폭기 상태로 운영하고 제 2 반응조를 폭기상태로 운영하며, 1시간 간격으로 교대로 설정하였다. 침전단계는 반응이 완료된 후 고액분리를 위한 단계로 1.5시간으로 운영하였으며, 이때, 처리수의 배출을 원활하게 하기 위해 침전된 슬러지를 제 2 반응조에서 제 1 반응조로 이송하였다. 방류단계에서는 처리된 처리수를 효율적으로 방출하기 위한 단계로서 설치된 솔레노이드 밸브를 열어 유출수를 배출하고, 마지막으로 40분간의 유지단계를 두었다. modified SBR 공정의 각 단계별 시간, 공기공급, 혼합, 펌프 및 각 밸브의 운영조건을 요약하면 table 2와 같다.

본 연구에서 처리하고자 하는 오수의 특성상 유기물질의 농도에 비해 질소 및 인의 농도비가 비교적 높기 때문에 탈질 효율의 향상 및 인의 방출을 유도하기 위해 메탄올과 음식물 쓰레기 발효 유기산을 외부탄소원으로 주입하면서 실험을 수행하였다. 운영 50~97일까지는 외부탄소원으로 메탄올을 주입하고, 98~99일까지는 음식물 쓰레기 발효 유기산을 주입하였다. 메탄올 주입 시는 COD_{cr} 농도가 50mg/L 증가하도록 하였으며, 음식물 쓰레기 발효 유기산 주입으로는 COD_{cr} 농도가 40mg/L 정도 증가하도록 하였다. 외부탄소원의 주입시점은 제 1 반응조가 비폭기 상태가 되는 시점(유입수 주입 후 7시간 경과)에서 30분 동안 연속적으로 주입하였다.

본 연구에서는 유입수 중의 유기물만을 이용한

경우, 외부탄소원으로 메탄올을 이용한 경우 및 외부탄소원으로 음식물 쓰레기 발효 유기산을 이용한 경우 등 3가지 형태로 실험을 수행하였으며, 모든 실험에 있어서 working volume은 60%로 하였으며, SRT는 20일로 하였다. 또한, 측정을 위해 채취된 활성슬러지 시료는 즉시, GF/C(pore size = 1.2μm) 여과지로 여과한 후 여액을 측정에 이용하였다. 모든 측정은 standard method(18eds.)에 따라 수행하였다.⁹⁾

III. 실험결과 및 고찰

1. Pilot plant 운영결과

생물학적인 유기물, 질소 및 인의 제거공정에서 질소를 제거하는데 있어서 COD/TKN 비가 매우 중요한 영향인자이다. Grady등¹⁰⁾에 의하면 COD/TKN 비가 5 이하, BOD₅/NH₄⁺-N 비가 4 이하, BOD₅/TKN 비가 2.5 이하인 경우에는 질소의 제거효율이 매우 낮으며, COD/TKN 비가 9 이상, BOD₅/NH₄⁺-N 비가 8 이상, BOD₅/TKN 비가 5 이상인 경우에는 매우 우수한 것으로 보고하고 있다. 또한, 간헐폭기 공정의 운영에 있어서 효과적으로 질소를 제거하기 위해서는 BOD₅/T-N 비가 대략 4 이상을 유지해 주는 것을 고려하면¹¹⁾, 본 연구에서 이용한 유입수의 BOD₅/NH₄⁺-N의 비가 2 정도, COD_{cr}/NH₄⁺-N 비는 3.84로서 질소제거에 있어서 유기물이 크게 부족하다는 것을 알 수 있다(Fig. 2).

Table 2. Operation condition of modified SBR process

| stage | Time | Air Supply | | Mixing | | Feed pump | Drain valve | Sludge return pump |
|------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|--------------------|
| | | 1st reactor | 2nd reactor | 1st reactor | 2nd reactor | | | |
| Fill | 10min | × | × | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| Anoxic | 2hr | × | × | ○ | ○ | × | × | ○ |
| Intermittent aeration* | 8hr | × | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| Settling | 1.5hr | × | × | × | × | × | × | ○ |
| Draw | 40min | × | × | × | × | × | ○ | × |
| Idle | 40min | | | | | × | × | ○ |

* Aeration/nonaeration time : 1hr/1hr

○ : ON, × : OFF

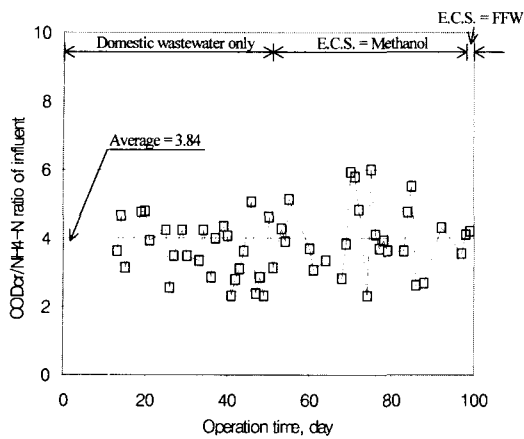


Fig. 2. Temporal variation of COD_{cr}/NH_4^+-N ratio of influent (E.C.S : External Carbon Source, FFW : Fermented Food Waste)

Modified SBR 공정에서 반응조 내 평균 MLSS 농도는 평균 1,381 mg/L이며, 평균 MLVSS 농도는 평균 1,126 mg/L로 MLVSS/MLSS는 평균 82% 이었다. MLSS 및 MLVSS 농도는 안정적으로 유지되고 있으며, MLSS 대 MLVSS의 비도 82%로 상당히 양호한 미생물 상태를 유지하였다.

유입수 $TCOD_{cr}$ 은 최소 약 50 mg/L에서 최대 330 mg/L 범위로 유입수의 농도변화가 심하며, 유입수 $TCOD_{cr}$ 은 평균 130.6 mg/L, $SCOD_{cr}$ 은 평균 94.9 mg/L이다. 방류수의 $SCOD_{cr}$ 은 대부분 50 mg/L 이하를 유지하였으며, 평균 21 mg/L의 농도를 보이고 있다. COD_{cr} 의 처리효율은 평균 84%의 높은 처리효율을 보였다.

유입수 및 유출수의 암모니아성 질소, 질산성 질소 농도변화와 질산화 효율 등을 Fig. 3에 나타내었다. 유입 암모니아성 질소 농도는 20~43 mg/L 범위이며, 평균 34 mg/L이었다. 유출 암모니아성 질소 농도는 운영초기에는 적응기간으로 비교적 높게 유출되었으나, 정상상태에 도달하면서 안정화되었다. 오수만을 처리한 경우, 외부탄소원으로 메탄올 및 음식물 쓰레기 발효 유기산을 외부탄소원으로 적용한 경우에 있어서 유출수의 평균 암모니아성 질소 농도는 각각 0.26 mg/L, 2.84 mg/L 및 3.3 mg/L로서 모두 90% 이상의 질산화율을 보였다. 그림에서 보여주는 것과 같이 몇 군데 지점에서 질산화 효율이 급격히 낮아지는데 이는 pilot

plant 운전 중 공기공급장치의 고장 등으로 인하여 운전이 원활하지 못하였기 때문이다.

본 실험에서 초기 49일까지는 실제 총탄소에서 발생하는 오수만을 유입하였으며, 유입수의 특성상 $BOD_5/T-N$ 비가 상대적으로 낮아 탈질에 필요한 유기원을 충분히 공급하지 못하는 것으로 판단되어 운전 후 50일부터는 메탄올을 외부탄소원으로 공급하였으며, 98일, 99일 이틀간은 음식물 쓰레기를 발효한 유기산을 외부탄소원으로 이용하여 탈질을 수행하였다.

운전초기에 완전한 질산화가 이루어지지 않은 20일까지의 운영자료를 제외하고 외부탄소원을 공급하지 않고 하수만으로 운영한 경우, 평균 22.49 mg/L 정도의 질산성 질소가 유출수내에 존재하여 탈질을 수행하는데 있어서 유기물이 부족하다는 것을 확연하게 보여주고 있다(Fig. 4). 외부탄소원으로 메탄올을 공급시에는 탈질반응의 촉진으로 인하여 질산성 질소농도의 농도가 급격하게 감소하여 평균 10.13 mg/L를 나타내었다. 그리고 음식물 쓰레기 발효 유기산을 공급한 경우에는 탈질효율이 메탄올보다도 증진되어 평균 6.5 mg/L를 나타내었다.

Fig 4에서는 초기 유입 질산성 질소와 질산화 반응에서 소모된 암모니아성 질소의 합($(NH_4^+-N)_{in} - (NH_4^+-N)_{out} + (NO_3^--N)_{in}$)에서 탈질되지 않고 남아

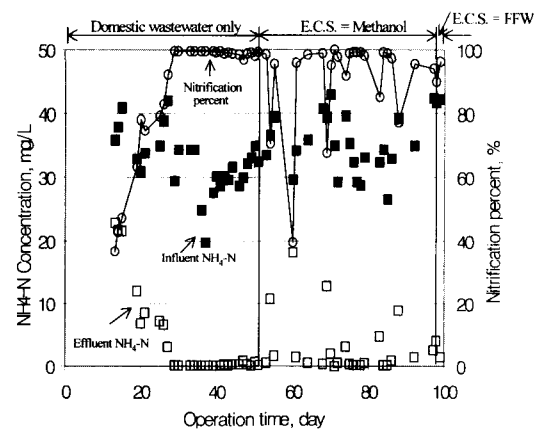


Fig. 3. Temporal variation of NH_4^+-N concentration in influent and effluent, nitrification percent (E.C.S : External Carbon Source, FFW : Fermented Food Waste)

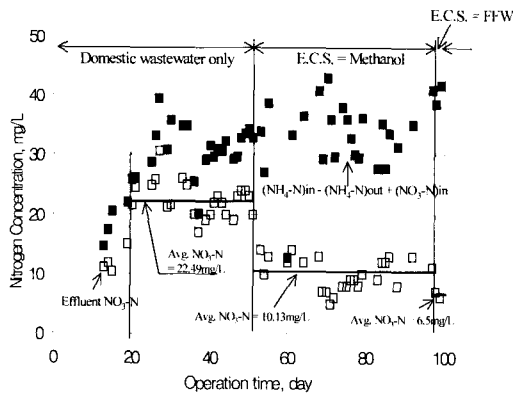


Fig. 4. Temporal variation of nitrogen concentration in influent and NO_3^- -N concentration in effluent of modified SBR with each external carbon sources(E.C.S: External Carbon Source, FFW : Fermented Food Waste)

있는 질산성 질소 잔존 농도와와의 차를 구하여 보았다. 외부탄소원을 공급하지 않고 하수만으로 운영한 경우, 평균 30.7 mg/L, 외부탄소원으로 메탄올을 공급한 경우, 평균 33 mg/L, 그리고 음식물 쓰레기 발효 유기산을 공급한 경우는 평균 40.5 mg/L를 나타내었다. 세포합성에 이용되는 질소성분이 비교적 일정하다고 가정한다면, 외부탄소원 주입에 의해 차이가 급격하게 증가하는 경향을 보이며, 이는 탈질효율이 증진되었다는 것을 의미한다.

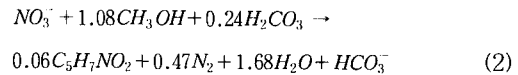
2. 외부탄소원의 종류 따른 탈질효율 평가

NO_3^- -N을 최종 전자수용체(terminal electron acceptor)로 이용하여 질소가스를 생성하는 기작인 탈질반응(denitrification)에서 전자공여체(electron donor)인 유기물의 존재는 필수적이다. 특히, 아세테이트나 프로피오네이트 등이 효과적인 것으로 알려져 있으나, 경제적인 문제로 인하여 메탄올이 통상적으로 많이 이용되고 있다. 이론적으로 탈질을 시키는데 필요한 유기물질의 양($\Delta S/\Delta N$)은 다음 식으로부터 구할 수 있다.¹²⁾

$$\frac{\Delta S}{\Delta N} = \frac{2.86 (1 + b_H \cdot \theta_c)}{1 + (b_H \cdot \theta_c) - Y_H (1 + f_D \cdot b_H \cdot \theta_c)} \quad (1)$$

여기서 2.86은 질소에 대한 산소의 conversion factor, b_H 는 타가영양미생물의 Decay coefficient(day^{-1})이며, θ_c 는 Solids retention time(day), Y_H 는 타가영양미생물의 true growth yield (COD/COD basis, g/g), f_D 는 fraction of active biomass contributing to biomass debris(dimensionless) 이다.

메탄올을 외부탄소원으로 이용한 경우, 1g의 질산성 질소를 제거하는데 필요한 이론적 메탄올 공급량은 1.9g(2.86 gCOD)이 필요하나, 실제적으로 외부탄소원은 에너지를 생산하기 위해 전자를 제공하는 역할 이외에도, 새로운 세포를 합성하는데 필요한 탄소도 제공함에 따라 이론적인 값보다 많은 양의 유기물이 필요하게 된다. 질산성 질소를 전자수용체로 이용하는 탈질반응에 있어서 메탄올을 전자공여로 공급하는 경우, 세포합성을 고려한 실험식은 다음과 같다.¹³⁾



이때, 1g의 질산성 질소를 탈질시키는데 대략 2.47g의 메탄올이 소요되며, 이를 COD로 환산하면 약 3.7g 정도이다. CSTR을 이용한 실험을 통해 얻은 결과에 의하면, SRT에 따라 약간의 차이를 보이고 있으나, 대략 2.5~3.2 $\Delta\text{g methanol}/\Delta\text{g NO}_3^-$ -N 범위이다.¹⁰⁾ 이를 COD로 계산하면 3.75~4.8 gCOD/g NO_3^- -N 이다.

McCarty 등⁴⁾의 연구에 의하면 1g의 NO_3^- -N을 N_2 로 완전히 탈질시키는데 2.5~3.0 $\Delta\text{g methanol}/\Delta\text{g NO}_3^-$ -N(3.75~4.5 gCOD/g NO_3^- -N)의 범위인 것으로 나타났다. 메탄올의 소비량은 질산성 질소 농도뿐만 아니라, 아질산성 질소 및 용존산소의 농도에 의해서도 영향을 받는 것으로 나타났으며, 이에 따라, 다음 식을 제안하였다.

$$M = 2.47 \times \text{NO}_3^- \text{-N} + 1.53 \times \text{NO}_2^- \text{-N} + 0.87 \times \text{DO} \quad (3)$$

여기서 M은 메탄올의 필요량(mg/L)이며, NO_2^- -N 및 NO_3^- -N은 제거하고자 하는 아질산성 및 질산성 질소의 농도(mg/L)이며, DO는 용존산

소의 감소량(mg/L)이다.

Christensen과 Harremoes¹⁴⁾에 의하면 separate-stage 탈질공정의 경우, 100% 탈질을 시키기 위해서는 2.5 ΔgMethanol/ΔgNO₃⁻-N (3.75 ΔgCOD/ΔgNO₃⁻-N)의 메탄올이 공급되어야 적정하며, U.S. EPA¹³⁾에서는 메탄올을 탈질공정에 외부탄소원으로 이용하여 완전한 탈질을 위한 설계인자로 4.5ΔgCOD/ΔgNO₃⁻-N 를 적용하였다.

상기의 다른 연구자들에 의해 도출된 값들과 본 연구에서 메탄올을 외부탄소원으로 이용한 경우와 비교해 보면, 본 연구에서는 메탄올의 주입 유무에 따라 평균 12.36 mg/L의 NO₃⁻-N 농도차를 보이고 있으며, 주입된 메탄올의 농도가 약 50 mgCOD/L 수준으로 ΔgCOD/ΔgNO₃⁻-N 값은 4.04의 범위이다. 이는 다른 연구자들과 유사한 값을 나타내는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 메탄올의 주입 지점이 무산소 상태이고 NO₃⁻-N의 농도가 0 부근까지 탈질되도록 충분한 메탄올을 공급해주지 않았기 때문에 투입된 유기물이 무산소 조건하에서 탈질에 효과적으로 이용되었기 때문인 것으로 판단된다. 만약 간헐폭기 형태의 운영에 있어서 비폭기 시간에 주입된 유기원이 후속되는 폭기시간에도 존재하는 경우, 이 비율은 증가하게 되었을 것이며, 유기물의 이용이 비효율적이었을 것으로 판단된다.

음식물 쓰레기 발효 유기산을 외부탄소원으로 주입 시 질소의 농도는 비교적 높게 유입되었으며, 질산화율이 우수한 조건에서 방류수 중의 질산성 질소의 농도는 평균 6.5mg/L로 낮게 유출되었다 (Fig. 5). 이는 외부탄소원을 공급하지 않은 상태의 평균 22.49mg/L나 외부탄소원으로 메탄올을 50mg/L 주입한 상태에서 10.13mg/L의 질산성 질소의 농도와 비교하여 탈질효율이 크게 증진되는 것을 알 수 있으며, 탈질에 필요한 유기물양(ΔgCOD/ΔgNO₃⁻-N)은 2.5 정도로 메탄올에 비해 적은 양의 유기물이 공급되는 것으로 나타났다. 이 이유는 유기산 발효과정에서 생성된 아세테이트나 프로피오네이트 등이 메탄올에 비해 미생물들이 용이하게 이용하고 탈질효율도 우수하기 때문인 것으로 판단된다. 여러 연구자들의 연구결과와 본 연구에서 얻은 ΔgCOD/ΔgNO₃⁻-N는 table 3과

Table 3. Results of ΔCOD_{cr}/ΔNO₃⁻-N according to external carbon sources

| External organic sources | References | $\frac{\Delta g COD}{\Delta g NO_3^- - N}$ |
|--------------------------|-----------------------------------|--|
| Methanol | Theoretical value | 2.86 |
| | Grady et al. ¹⁰⁾ | 3.75~4.8 |
| | McCarty et al. ⁴⁾ | 3.75~4.5 |
| | U.S. EPA ¹³⁾ | 4.5 |
| | Christensen et al. ¹⁴⁾ | 3.75 |
| | In this research | 4.04 |
| Fermented food waste | In this research | 2.5 |

같다. 메탄올을 이용한 경우에는 다른 연구자들의 연구결과와 유사한 값을 나타내었다.

이상에서와 같이 각 외부탄소원별 탈질효율을 비교한 결과, 음식물 쓰레기의 발효로 얻어진 유기산은 메탄올보다 매우 우수한 탈질효율을 나타내었다. 따라서, 음식물 쓰레기는 발효과정을 거쳐 C/N비가 낮은 폐수에서 질소 및 인의 처리에 필요한 외부 전자공여체로 유용하게 쓸 수 있는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

유기물이 부족한 BNR 공정에서 메탄올 및 음식물 쓰레기 발효유기산 등의 외부탄소원을 이용 시 효율성 및 투입율을 검토한 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 외부탄소원을 공급하지 않고 TCOD_{cr}/NH₄⁺-N의 비가 3.84인 하수를 처리 시, 유출수 암모니아성 질소 및 질산성 질소의 평균농도는 각각 0.26 mg/L, 22.49 mg/L로 질산화 반응은 원활히 이루어지나, 유기물의 부족으로 탈질반응은 잘 일어나지 않았다. 이에 효과적인 질소제거를 위해서는 외부탄소원의 공급이 필요한 것으로 판단된다.
2. 외부탄소원으로 메탄올을 공급하여 COD_{cr} 농도를 50 mg/L 증가시켰을 때, 탈질반응의 촉진으로

로 인하여 질산성 질소 농도가 급격하게 감소하여 평균 10.13 mg/L를 나타내었으며, 음식물 쓰레기 발효 유기산을 공급하여 COD_{cr} 농도를 40 mg/L 증가시켰을 때는 탈질효율이 메탄올보다도 증진되어 유출수 질산성 질소 농도가 평균 6.5 mg/L를 나타내었다.

3. 외부탄소원으로 메탄올을 이용하였을 때, 1g의 NO₃⁻-N을 탈질시키는데 필요한 유기물의 양은 4.04 ΔgCOD/ΔgNO₃⁻-N이었으며, 음식물 쓰레기 발효 유기산을 이용하였을 때는 2.5 ΔgCOD/ΔgNO₃⁻-N으로 음식물 쓰레기 발효 유기산을 이용하는 것이 메탄올을 이용하는 경우보다 우수한 탈질효율을 나타냈다.
4. 음식물 쓰레기는 발효과정을 거쳐 유용한 유기산을 생성할 수 있으며, 특히, C/N비가 낮은 하수에서 질소 및 인의 처리에 필요한 외부 전자공여체로 유용하게 쓸 수 있는 것으로 판단된다.

V. 참고 문헌

1. Henze, M., Guger, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C. and Marais G. v. R., "Activated sludge model No. 2," *IAWQ Scientific and Technical Reports No. 3*, IAWQ, London, 1995.
2. 김병균, 서인석, "소규모 합병 오수처리장치개발 연구(1차년도)", 한국수자원공사, 1999.
3. Patkai, T., "Utilization of amino acids by *Pseudomonas stutzeri* under aerobic condition and during nitrate respiration," *Agrokem Talajtan*, 19, 157~163, 1970.
4. McCarty, P.L., L. Beck, and P. St., "Amant Biological Denitrification of wastewaters by addition of Organic Materials." *Proceedings of the 24th Purdue Ind. Waste Conference.*, Purdue University, Lafayette, IN., 1969.
5. Ben Koopman, John Zoltek, Jr., "Design of advanced wastewater treatment system," University of Florida, 1985.
6. Monteith, H. D., T. R. Bridle, and P. M. Sutton. "Industrial waste carbon sources for biological denitrification." *Progress in Water Technology*. 12, 127~141, 1980.
10. Wilson, T.E. and Newton, D., "Brewery wastes as a carbon sources for denitrification at Tempa, Florida," *Proceedings of 28th industrial waste conference*, Purdue University, Ext. Ser. 142~149, 1972.
11. 이상일, 박승국, "축산폐수중 고형 유기물을 이용한 영양염 제거 및 공정개발." 한국과학재단, 1994.
12. APHA-AWWA-WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18th edition", 1992.
13. Leslie Grady C.P. Jr., Daigger G.T., and Lim H.C., "Biological wastewater treatment," Marcel Dekker, Inc., 1999.
14. 서인석, 김병균, 이상일, "간헐폭기 활성슬러지 공정에서 C/N비와 질소제거의 관계" 대한위생학회지, 13(2), 57~65, 1998.
15. Orhon D., and Artan N., Modelling of activated sludge systems, Technomic Publishing Co. Inc., 1994.
16. U.S. EPA., "Process design manual for nitrogen control, Office of technology transfer," U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1975.
17. Christensen, M. H. and P. Harremoes, "Biological denitrification of sewage," A literature review, *Prog. Wat. Tech.*, 8(4/5), 509, 1977.