

COD/Nitrate-N비가 혐기성 슬러지에서 탈질과 메탄화에 미치는 영향

박상민[†] · 전항배 · 최창옥 · 이준상*

충북대학교 환경공학과 · *(주)선진엔지니어링

(2005년 3월 24일 접수, 2005년 7월 15일 채택)

Influence of COD/Nitrate-N Ratio on Denitrification and Methanogenesis in Anaerobic Sludge

Sang-Min Park[†] · Hang-Bae Jun · Chang-Ok Choi · Joon-Sang Lee*

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

*Department of Engineering and Architecture, Sunjin Co., Ltd

ABSTRACT : Simultaneous denitrification and methanogenesis at various influent COD/Nitrate-N(below C/N) ratio was investigated with two different anaerobic sludges of which one was inoculated with glucose only and the other was inoculated with glucose and nitrate. Three different C/N ratios of 30, 20, and 10 were applied with each anaerobic sludge in serum bottles agitated in a rotary shaker to monitor the time related changes of amount of gas production and gas composition. Glucose was used as a single carbon source, which was adjusted to 1,000 mg/L as COD and potassium nitrate was used as a nitrogen source to adjust the each C/N ratio. COD removal by methanogenesis was dominant at higher C/N ratios, while COD removal by denitrification was dominant at lower C/N ratios. With the sludges cultured at C/N ratios below 10, SMA and SDNR using different carbon substrates were investigated. The most efficient carbon substrate was acetate and the highest SMA and SDNR were 0.76 g COD/g VSS · day with pure anaerobic sludge and 1.38 g NO₃-N/g VSS · day with sludge cultured at C/N ratio of 5, respectively.

Key Words : Simultaneous Denitrification and Methanogenesis, C/N(COD/Nitrate-N) Ratio, SMA(Specific Methanogenesis Activity), SDNR(Specific Denitrification Rate)

요약 : 포도당을 사용하여 적용된 전형적인 혐기성 소화 슬러지와 포도당과 질산성 질소를 동시에 사용하여 적용된 혐기성 소화 슬러지, 두 가지를 이용하여 다양한 C/N 비에서의 탈질반응 및 메탄반응의 동시연구가 수행되었다. 세 가지 다른 serum bottle에 잘 적용된 혐기성 소화 슬러지를 넣어 잘 혼합한 후, 탄소 기질로는 포도당을 사용하여 1,000 mg/L로 고정하였다. 질산칼륨을 이용하여 질산염을 주입하여 C/N 비를 30, 20, 및 10으로 변화시키면서 시간에 따른 가스 발생량, 가스 조성 및 유기물질 제거를 관찰하였다. C/N 비가 높을수록 메탄생성반응에 의한 유기물질제거가 우세한 반면, C/N 비가 낮을수록 메탄생성 반응보다는 탈질에 의한 유기물질제거가 주를 이룸을 알 수 있었다. 10 이하의 낮은 C/N 비에 적용된 슬러지에서 다른 종류의 탄소기질을 이용한 SMA실험 결과, 순수 혐기성 슬러지에서 아세테이트를 사용하였을 경우에 가장 높은 0.76 g COD/g VSS · day을 보여주었고, SDNR실험 결과, 낮은 C/N 비 5에서 적용된 슬러지에서 아세테이트를 탄소기질로 사용하였을 경우에 가장 높은 SDNR 값 1.38 g NO₃-N/g VSS · day를 나타내었다.

주제어 : 탈질/메탄생성 동시반응, C/N(COD/Nitrate-N) 비, SMA(specific methanogenesis activity), SDNR(specific denitrification rate)

1. 서론

혐기성 폐수처리는 질산염과 같은 전자수용체뿐만 아니라, 용존 산소를 완전히 제거한 상태에서 혐기성 미생물에 의해 처리하는 공법이다. 혐기성 미생물들은 전자수용체로 이산화탄소를 사용하고, 유기탄소를 메탄가스나 새로운 세포물질로 전환시킨다. 이 같은 혐기성 처리 공법은 낮은 슬러지 발생, 높은 유기물 부하에 대한 적용가능성 및 발생하는 메탄가스의 에너지 활용성 면에서 고농도의 폐수에 널리 사용되었지만, 하수 내 유기질소가 암모니아로 전환되

는 문제점 때문에 과거에는 혐기성 반응조를 고농도의 유기물 부하를 감소시키는 전처리 공법으로만 사용되어왔다. 그러나 1990년대부터 혐기성 반응조 내에서 탈질과 메탄화 동시반응에 대한 연구가 수행된 후, 단일 혐기성 반응기에서 유기물과 질소의 동시 제거에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.^{1,2)} 여러 연구자들에 의해, 기존의 혐기성 반응조를 개량하여 고율 혐기성 반응조를 개발함으로써 혐기성 탈질/메탄화 동시반응에 의한 폐수처리를 보다 더욱 효율적으로 이용하는 사례가 증가하고 있다. 이 같은 고율 혐기성 반응조에는 UASB(Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) 반응기,³⁾ ABR(Anaerobic Baffled Reactor),⁴⁾ USBF(Up-flow Sludge Bed-Filter)⁵⁾ 등과 같은 것들이 있다. 혐기성 반응기에 주입된 질소산화물은 탈질과 메탄반응에 영향을 미치는

[†] Corresponding author

E-mail: psm37@chungbuk.ac.kr

Tel: 043-261-2470

Fax: 043-271-7976

것으로 보고되었으며,⁶⁾ Kluber(1997) 등의 연구에 의한 메탄생성 반응에서 질소산화물을 첨가하면 질소산화물이 메탄생성반응에 직·간접적으로 저해를 나타내는 것으로 보고되었다.⁷⁾ 그러나 Manuel(1998) 등은 메탄생성 반응의 저해는 질소산화물 자체의 영향보다는 혐기성 슬러지 내에서 탈질미생물의 성장과 관련된다고 주장하기도 하였다.⁸⁾ 이러한 연구들에서 알 수 있듯이 혐기성 반응조 내에서 탈질 반응과 메탄반응에 있어 슬러지 내의 탈질균과 메탄생성 아카이아(Archaea)의 비와 C/N 비 등은 질소산화물의 탈질 반응 및 메탄생성 반응에 영향을 주는 것으로 알려져 있으나, 그 명확한 원인과 기작에 대해서는 명확히 정립되지 않은 상태이다.

본 연구에서는 UASB(Upflow Anaerobic or Anoxic Sludge Blanket)반응조에 플라스틱 여재를 충전하여 개량한 UBF (Upflow Bio Filter) 반응조를 이용하여, 질산염을 전혀 첨가하지 않은 상태에서 메탄생성 반응만으로 적응된 순수혐기성 슬러지와 질산염을 첨가하여 각각의 C/N 비에서 적응된 혼합슬러지를 이용하여 탈질과 메탄 반응에 미치는 영향과 특성을 관찰하였다. 탄소기질로서 포도당 이외에 다른 기질(acetate, methanol, propionate)들을 사용하여 그에 따른 탈질 및 메탄반응의 변화를 관찰하고, SMA(Specific Methanogenic Activity), SDNR(Specific Denitrification Rate) 및 각각의 반응속도 상수들을 결정하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 회분식 실험장치

Fig. 1은 회분식 실험과 시료를 채취하기 위한 serum bottle 장치이다. 실험 장치는 내장된 실리콘 마개로 막고 알루미늄 뚜껑으로 밀봉한 후, 발생된 가스는 가스시료 채취용 주사기(syringe)를 이용하여 측정하였다.

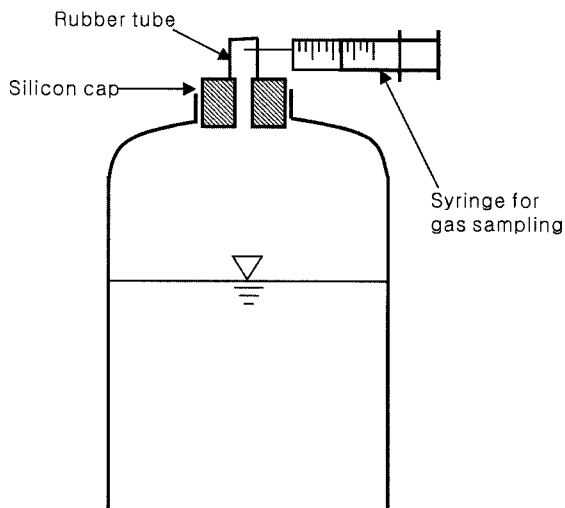


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2.2. C/N 비에 따른 탈질 및 메탄화 실험

UBF 혐기성 소화공정에서 질산염을 주입하지 않은 순수 메탄생성 슬러지와 각각의 C/N 비에서 적응된 슬러지를 채취하여 100 mL serum bottle에 넣은 후, 포도당을 탄소기질로 사용하여 COD로 1,000 mg/L와 질산성 질소를 질소원으로 각각 33, 50, 100 mg/L로 각각 첨가하여, C/N 비를 각각 30, 20, 10으로 조절하였다. 미생물의 농도는 MLVSS로 2,500 mg/L가 되도록 조절한 후 시간에 따른 탈질과 메탄 반응을 관찰하였다.

2.3. 메탄생성 활성도(Specific Methanogenic Activity, SMA) 실험

혐기성 메탄생성 미생물의 활성도를 분석하기 위하여 SMA 실험을 수행하였다. 헬륨가스를 이용하여 슬러지를 퍼징(purging)한 후, serum bottle 내에 존재하는 미량산소를 완전히 제거하기 위하여 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 최종 농도가 0.24 g/L가 되도록 가스채취용 주사기를 이용하여 주입하였다. 포도당 이외에 아세테이트, 메탄올 및 프로피오네이트를 사용하여 초기농도를 COD 기준으로 2.0 g/L로 고정하였다. 메탄가스발생량은 총 가스발생량에 메탄의 조성 비율을 곱하여 계산하였다. SMA 값은 미생물(MLVSS)당 누적 메탄축적 곡선을 이용하여 변곡점에서의 접선의 기울기를 COD로 환산한 값을 사용하였다.

2.4. 비탈질속도(Specific Denitrification Rate, SDNR) 실험

SDNR 실험은 Akunna(1993) 등의 실험방법을 변형하여 실험하였다.⁹⁾ SDNR 실험은 100 mL 용량의 serum bottle을 사용하였고, 질산염은 질산칼륨을 첨가하여 반응조 내의 질산염의 농도가 133 mg $\text{NO}_3^-/\text{N/L}$ 가 되게 조정하였다. 기질은 포도당, 아세테이트, 메탄올 및 프로피오네이트를 COD 기준으로 1.5 g/L로 고정하였다. pH는 7.5로 고정하였으며, 질소가스로 30분간 퍼징(purging)한 후, 중온(35°C)에서 시간에 따라 5 mL씩 균일하게 시료를 채취하여 질산염의 농도를 측정하였다. SDNR은 미생물(MLVSS)당 질산염의 제거속도로 나타내었다.

2.5. 분석항목

가스 발생량은 수위 변위식 포집기를 이용하여 측정하였으며, 발생가스의 성분은 Porapak Q(80/100 mesh)가 충전된 6ft×2 mm(i.d.)stainless steel 컬럼의 TCD가 장착된 GC(Gow Mac series 580)를 이용하였다. carrier gas는 초순수 헬륨을 이용하였고, 유속은 15 mL/min으로 고정하였다. column, injector 및 detector의 온도는 각각 50, 80 와 90°C로 고정하였다. COD_C 은 Closed Reflux, Colorimetric Method에 의해 측정하였다. 질산염과 아질산염의 분석은 conductivity detector가 설치된 Ion Chromatography(Methrom modular)를 이용하여 측정하였다. 측정에 사용된 eluent 용액은 NaHCO_3 와 Na_2CO_3 를 각각 1.7, 1.8 mM 농도로 하여 사용하였다. 기타 모든 분석항목은 Standard Method(APHA, 1995)에 준하여 측정하였다.¹⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 순수 메탄생성 슬러지의 탈질/메탄화 반응

Kirste(1993)의 연구에 의하면 질소산화물이 존재하지 않는 완전 혐기성 환경에서도 일부 탈질균들이 생존한다고 하였다.¹¹⁾ Fig. 2는 유입수로 COD만 첨가하여 배양한 순수 메탄생성 반응조에서 슬러지를 채취하여 유입수의 C/N 비에 따른 가스 발생량과 질소산화물의 농도를 측정하는 것이다. 운전초기부터 질산염 농도의 감소와 함께 아질산염이 생성되었다가 감소하는 전형적인 탈질반응을 보여주었는데, 이는 질소가스의 발생으로 알 수 있었다. 즉, 순수 혐기성 메탄 반응만을 유도시켰던 슬러지 내의 혐기성 미생물 중 일부는 탈질반응에 관여한다는 사실을 확인할 수 있었다. 순수 혐기성 메탄생성 반응조에 질산염이 공급될 경우 적용시간 없이 탈질반응이 진행된다는 것을 확인하였다.

C/N 비에 따라 질산염과 아질산염은 일정한 속도로 반응하고 있음을 알 수 있으며, C/N 비가 30, 20, 10일 때, 질산염이 완전히 제거되는데 소요되는 시간은 각각 4, 5, 9시간이었고, 축적된 아질산염의 농도는 10, 19, 50 mg/L 이었다. 질산염이 완전히 탈질 되어 제거되는데 소요된 시간은 각각 6, 9, 17시간이었다. 탈질반응 결과 생성된 질소가스는 질산염이 감소하기 시작하면서 함께 발생되었고, 아질산염이 완전히 제거될 때 까지 발생하였다.

C/N 비에 따라 질산염의 농도가 증가할수록 메탄생성반응이 시작되는 시간이 지연되었다. C/N 비가 30, 20, 10일 경우, 메탄생성반응은 실험시작 후 3, 5, 7시간 후부터 진행되었고, 발생된 가스량은 C/N 비가 낮을수록 감소하는 경향을 보였다. 또한 메탄반응이 시작되는 시간은 질산염이 완전히 제거된 시간과 일치하였다. 아질산염이 10 mg/L 이상 존재할 때는 20 mL/L 이하로 적은 양의 메탄가스가 발생하다가 아질산염이 완전히 제거된 이후에는 100 mL/L 이상으로 급격히 증가하였다. 메탄가스의 발생은 유기물 농도가 100 mg/L 이하로 낮아질 때까지 지속되었다.

C/N 비에 따른 SCOD 제거거동은 유사하였으며 질산염이 탈질 되는 반응초기부터 급격하게 감소하기 시작하였는데, C/N 비 30과 20 이하에서 질산염이 모두 제거된 후의 농도는 각각 500 및 400 mg/L 이하이었다. 아질산염의 탈질과정에는 유기물의 소비가 적었으며 이때의 메탄가스 발생량도 낮은 수준이었다. 그러나 아질산염이 완전히 제거된 후, 메탄가스의 발생속도가 증가하면서 유기물의 소비량이 다시 증가하여 100 mg/L 이하로 감소하는 경향을 보였다. 즉, 유기물질은 반응초기 탈질을 위한 전자공여체로 이용되고, 그 이후에는 메탄반응에 이용되면서 제거됨을 알 수 있었다. 질산염이 소멸된 후 아질산염만이 존재할 경우 유기물 농도의 변화가 적은 것은 메탄생성반응이 활발하지 않고 탈질반응에 필요한 유기물량이 감소하기 때문으로 사료된다. 순차적인 탈질반응과 메탄생성 반응에 의한 유기물 총 제거효율은 83~89%인데, 아질산염이 완전히 제거된 이후에 메탄생성 반응에 의해 제거된 유기물은 C/N 비가 30에서 10으로 감소함에 따라 유기물 제거효율은 45%에서

32%로 감소하였다. C/N 비에 관계없이 실험종료 후 잔류하는 COD 농도는 모두 100 mg/L 이하이었다. 질소산화물의 종류와 농도에 따른 메탄반응의 저해에 대한 연구결과,¹²⁾ 아질산염이 질산염보다 저해 영향이 큰 것으로 알려져 있으며, 아질산염의 메탄반응에 대한 저해 원인이 단순히 산화환원 전위의 변화나 기질에 대한 경쟁관계가 아니라 더 복잡한 상호관계에 있다고 제안한 바 있다. 그러나 본 실험결과 메탄반응에 대한 저해작용은 있으나, 아질산염이 존재하더라도 메탄반응은 동시에 진행된다는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 순수 혐기성 조건에서 배양된 슬러지에도 탈질능력이 있다는 것이 확인되었으며, 일부 문헌에서는 메탄생성 아키아가 탈질능력이 있거나 혹은 탈질균이

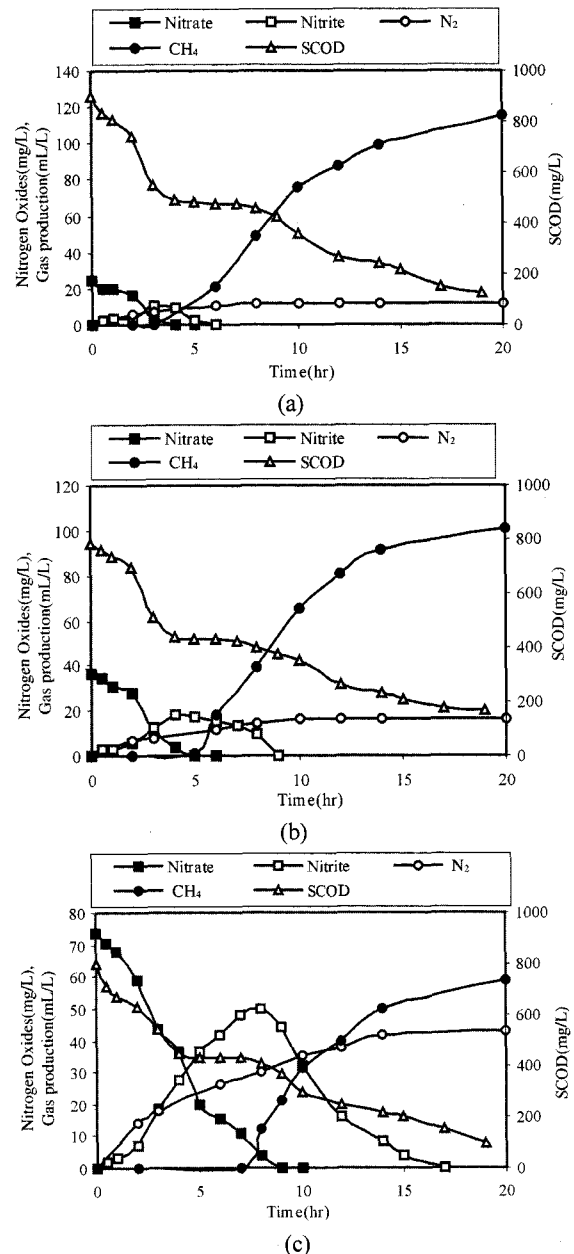


Fig. 2. Denitrification and methanogenesis at C/N ratio of (a) 30, (b) 20 and (c) 10 using sludge cultured without nitrate.

존재할 수 있다는 것을 증명해주고 있다.¹³⁾ 질소산화물이 존재할 경우 메탄생성반응은 저해를 받으나, 탈질과 메탄생성 반응이 동시에 진행된다는 것을 확인할 수 있었고, 질산염과 아질산염이 동시에 존재할 경우 메탄생성 반응은 진행되지 않는 것으로 나타났다.

3.2. 혼합 혐기성 슬러지의 탈질/메탄화 반응

유기물과 질산염을 동시에 주입시켜 적용된 슬러지를 채취하여 C/N 비에 따른 탈질과 메탄생성반응을 조사한 결과, 유기물만 주입하여 배양한 순수 메탄생성 반응조에서와 유사한 경향을 나타냈다. Fig. 3은 각 C/N 비에 적용된 슬러지를 채취한 후 적용된 슬러지와 동일한 C/N 비가 되도록 조절한 후, 시간에 따른 유기물과 질소산화물 및 가스 발생량을 나타낸 것이다. 순수 메탄생성 반응조의 슬러지와 각 C/N 비에 적용된 슬러지의 경우는 질소산화물에 의한 메탄반응의 저해가 되는 것으로 나타났다.

운전초기 질산염 농도의 감소와 함께 아질산염이 축적되고, 탈질반응에 의해 질소가스가 발생되기 시작하였으나, 순수 혐기성 조건에서 배양된 슬러지의 실험결과와 달리 각 C/N 비에 적용된 슬러지를 이용한 실험에서는 주입된 농도에 무관하게 질산염을 제거하는데 소요되는 시간은 거의 유사하였다. 즉, 질산염의 초기농도가 33, 50, 100 mg/L 일 때, 질산염이 아질산염으로 전환되는 시간과 아질산염이 완전히 제거되는데 소요되는 시간이 약간 차이는 있으나, 이는 약 2시간과 4시간 정도이었다.

C/N 비에 따른 메탄생성반응은 C/N 비가 낮아질수록 메탄반응이 시작되는 시간은 지연되었으나, C/N 비 30과 20에서는 반응초기부터 메탄가스가 발생하기 시작하였고, 10에서는 질소산화물이 완전히 제거되는 2시간 후부터 발생하여 순수 혐기성 메탄생성 반응조의 슬러지와는 다른 결과를 보이고 있다. 이는 각 C/N 비에 적용된 슬러지에는 탈질 능력이 있는 메탄생성 아키아의 활성이 향상되었거나, 많은 양의 탈질균들이 배양된 결과 탈질속도가 증가되었고, 질소산화물이 빨리 제거되어 메탄생성반응에 미치는 영향이 감소하였기 때문이라 사료된다. 순수 혐기성 메탄생성 반응조의 슬러지를 이용한 실험결과와 비교할 때 반응 종료 후 메탄가스 발생량이 약 20% 정도 감소하였는데, 이는 탈질반응속도가 증가함에 따라 메탄가스로 전환된 잔류 유기물의 양이 상대적으로 부족하였기 때문이다.

C/N 비에 따른 유기물의 농도 변화는 순수 혐기성 메탄생성 반응조 슬러지의 경우와 유사한 경향을 보였다. 그러나 C/N 비가 30에서 10으로 감소함에 따른 순수메탄생성 슬러지의 탈질속도는 0.07~0.08 g/g VSS · day 범위에서 질산염에 적용된 슬러지의 경우 0.20~0.32 g/g VSS · day 범위로 증가하였다. 또한, 탈질반응의 전자 공여체로 이용되는 유기물의 제거속도도 평균 0.96에서 질산염에 적용되었을 경우 1.35 g SCOD/g VSS · day로 증가된 것으로 나타났다. 질산염 및 아질산염이 탈질 되어 제거되는 시간이 감소되었기 때문에 메탄생성반응의 저해도 줄어 대체로 유기물의 제거가 1차 함수적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

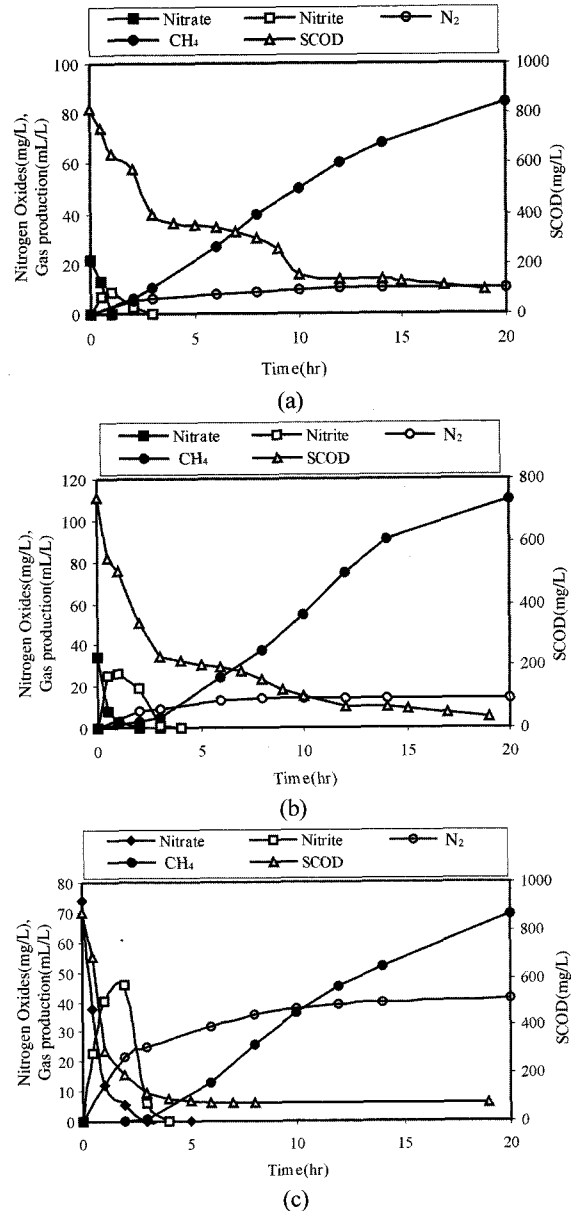


Fig. 3. Denitrification and methanogenesis at C/N ratio of (a) 30, (b) 20 and (c) 10 using sludge cultured with nitrate corresponding to each C/N ratio.

혐기성 반응조에서 탈질반응과 메탄반응은 슬러지의 여러 배양조건에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 순수혐기성 메탄생성 반응에 적용된 슬러지와 질산염을 첨가하여 각 C/N 비에 적용시킨 슬러지에서 질산염의 농도변화와 메탄생성 결과이다. Fig. 4의 (a)와 같이 순수혐기성 메탄생성조건에서 배양된 슬러지를 이용한 실험결과, C/N 비가 감소할수록 질산염이 탈질 되는데 많은 시간이 소요되며, 이에 따라 메탄이 생성되는 시간이 순차적으로 지연되는 것을 알 수 있다. 그러나 절대 혐기성 조건에서 배양된 슬러지도 탈질 능력을 가지며, 메탄생성반응은 탈질반응, 특히 질산염이 반응조에서 완전히 사라질 경우에 진행됨을 알 수 있다.

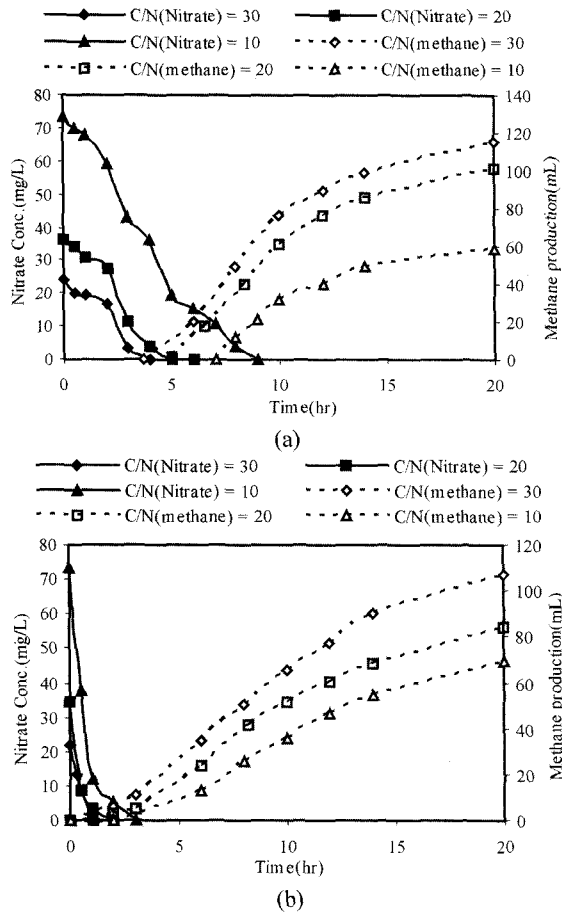


Fig. 4. Nitrogen oxides reduction and methane formation by (a) culture of the methanogen, (b) mixed culture of methanogen and denitrifying sludge.

Fig. 4의 (b)는 각 C/N 비 30, 20, 10에서 적용된 슬러지로 C/N 비에 따른 질산염 농도와 메탄 발생량에 관한 결과이다. 순수 혐기성 조건에서 배양된 슬러지와 달리 C/N 비의 감소에 따른 질산염 농도의 증가에도 불구하고, 질산염이 탈질 되는 시간은 거의 일치하였고, 메탄생성반응은 질산염의 유무와 관계없이 반응시작부터 진행되었다. 이런 결과는 질소산화물과 유기물이 함께 존재할 경우, 혐기성 반응조에서 탈질과 메탄생성 반응이 거의 동시에 진행될 수 있으며 탈질 속도가 3배 정도 향상됨을 보여주었다. 순수 혐기성 메탄생성 슬러지의 실험결과와 비교할 때 동일한 C/N 비에서 질소가스의 발생량은 거의 동일하였으나, 메탄가스의 발생량은 약 20% 정도가 감소하였다. 이는 높은 C/N비 10 이상에서는 탈질반응에 관여하는 미생물이 충분히 존재한다면, 유기물은 탈질속도의 제한인자가 아니며 메탄생성 반응의 제한인자로서 작용하였기 때문으로 사료된다.

3.3. 탈질속도 및 메탄생성 속도

반응조에서 운전 모드의 변화에 따라 혐기성 슬러지의 활성도를 파악하기 위하여 각 C/N비에서 정상상태에 도달한 후, 운전 연속반응조의 슬러지를 채취하여 탄소기질 종

Table 1. SMA and SDNR values with the sludges cultured at different C/N ratios using various carbon substrates (Unit : SMA : gCOD/gVSS.day, SDR : gNO₃-N/gVSS.day)

Carbon Sludge	Glucose		Acetate		Methanol		Propionate	
	SMA ¹⁾	SDNR ²⁾	SMA	SDNR	SMA	SDNR	SMA	SDNR
Methanogen	0.624	0.141	0.756	0.105	0.053	0.075	0.302	0.081
C/N : 10	0.319	0.153	0.245	0.157	0.029	0.156	0.058	0.109
C/N : 7.5	0.295	0.158	0.161	0.7	0.026	0.246	0.053	0.186
C/N : 5	0.150	0.194	0.017	1.382	0.008	0.265	0.014	0.371

$$1) \text{ SMA(Specific Methanogenesis Activity)} = \frac{\Delta \text{COD}(\text{g/L})}{\text{MLVSS}(\text{g/L}) \cdot \Delta t}$$

$$2) \text{ SDNR(Specific Denitrification Rate)} = \frac{\Delta \text{NO}_3^-(\text{g/L})}{\text{MLVSS}(\text{g/L}) \cdot \Delta t}$$

류에 따른 SMA, SDNR 및 탈질속도상수를 다음과 같은 (식 1~3)을 이용하여 결정하였다(Table 1).

$$\text{SMA} = \frac{\Delta \text{COD}(\text{g/L})}{\text{MLVSS}(\text{g/L}) \cdot \Delta t} \tag{1}$$

$$\text{SDR} = \frac{\Delta \text{NO}_3^-(\text{g/L})}{\text{MLVSS}(\text{g/L}) \cdot \Delta t} \tag{2}$$

Denitrification rate constant =

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k[\text{NO}_3^-][\text{C/N}] \tag{3}$$

탄소기질에 따른 SMA 실험 결과, 순수 혐기성 배양조건에서 아세테이트를 탄소기질로 사용하였을 경우에 SMA 값이 0.756 g COD/g VSS · day로 가장 큰 반면, C/N 비 5에 적용된 슬러지에서 메탄올을 사용하였을 경우 SMA 값이 0.008 g COD/g VSS · day로 가장 낮았다. 혐기성 슬러지에 의한 메탄생성 반응에 대한 탄소기질 선호도는 아세테이트나 프로피오네이트와 같은 휘발성 유기산이 메탄올과 같은 발효성 탄소기질보다 높았다. 하지만, 본 실험결과에서 발효성 탄소기질인 포도당을 이용하고도 높은 SMA 값을 갖는 것은 실험에 사용된 슬러지들이 포도당에 적응되었기 때문이라 사료된다. 또한 SMA 값은 C/N 비가 낮을수록 작았고, C/N 비 5에 적용된 슬러지에서는 SMA 값이 포도당을 기질로 사용할 경우 0.15 g COD/g VSS · day로 나타났다.

탄소기질에 따른 SDNR 실험 결과, SMA 실험과는 달리 C/N 비가 가장 낮은 5에 적용된 슬러지에 탄소기질로 아세테이트를 사용할 경우 SDNR 값이 1.382 g NO₃-N/g VSS · day로 가장 높았고, 순수 혐기성 배양슬러지에 메탄올을 탄소기질로 사용하였을 경우에 0.075 g NO₃-N/g VSS · day로 가장 낮았다.

Fig. 5와 6은 SDNR 실험을 통해 탄소기질과 슬러지 종류에 따른 탈질반응상수 값을 보여주는 것으로 슬러지 종류에 관계없이 탄소기질로 아세테이트를 사용하였을 경우, 다른 탄소기질을 사용하였을 때보다 탈질반응상수 값이 크고, 낮은 C/N 비에 적용된 슬러지일수록 탈질반응상수 값

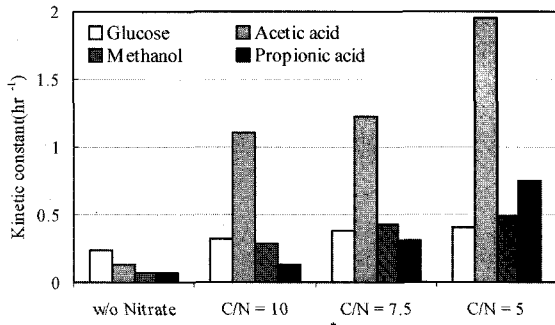


Fig. 5. Denitrification rate constant* with several pure anaerobic sludges cultured at different carbon substrate and C/N ratios.

* Denitrification constant : $\frac{d[NO_3^-]}{dt} = k[NO_3^-][C/M]$

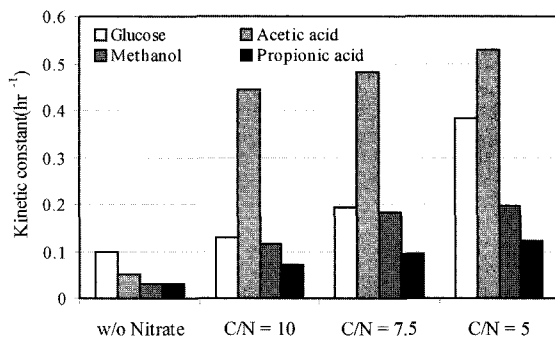


Fig. 6. Denitrification rate constant* with several mixed anaerobic sludges cultured at different carbon substrate and C/N ratios.

* Denitrification constant : $\frac{d[NO_3^-]}{dt} = k[NO_3^-][C/M]$

이 큰 것으로 나타났다. Martinez 등은 UASB 반응조에서 탈질속도상수를 0.23 hr⁻¹로 보고하였으며,¹⁴⁾ Metcalf와 Eddy는 BNR 공정설계시 메탄올을 이용한 SDNR 값을 0.21~0.32 gNO₃-N/gVSS · day 범위로 권장하였다.¹⁵⁾ Henz는 실제규모의 호기성 질소제거 공정에서 다양한 탄소기질을 사용한 SDNR 값을 0.17~0.48 gNO₃-N/ gVSS · day 범위로 보고하였는데,¹⁶⁾ 이들의 연구결과들은 본 실험에서 얻은 값들과 잘 일치하였다. 따라서 혐기성 슬러지에 의한 탈질반응에 의한 질소제거속도는 호기성 질소제거 공정에서와 유사한 수준으로 달성할 수 있음을 시사하고 있다.

4. 결론

- 1) 절대 혐기성 조건에서 배양된 슬러지에 질산염을 주입할 경우, 질산염은 반응 시작부터 감소하기 시작하여 아질산염으로 환원되며 질소가스가 발생되었다.
- 2) C/N 비 10 이하에서 적용된 슬러지일수록 질소산화물의 탈질속도가 증가하였고, 메탄생성반응이 저해를 받지 않고, 반응시작부터 진행되었다.
- 3) 순수 메탄생성 슬러지에서 아세테이트를 사용하였을

경우, SMA 값은 0.76 g COD/g VSS · day로 가장 높았고, SDNR 측정결과 탈질균의 비율이 상대적으로 높은 C/N 비 5에 적용된 슬러지에서 아세테이트를 탄소기질로 사용하였을 경우에 가장 높은 1.38 g NO₃-N/g VSS · day이었다.

4) 혐기성 탈질반응 및 메탄 생성반응은 탄소기질 및 슬러지의 종류에 따라 영향을 받았다. C/N 비 5에 적용된 슬러지에서 다른 탄소기질보다 아세테이트를 사용하였을 경우에 가장 높은 탈질반응상수 값은 1.96 hr⁻¹로 가장 높았다.

사사

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Akunna, J. C., Bizequ, C., and Moletta R., "Denitrification in anaerobic digesters : Possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio," *Environ. Technol.*, **13**, 528~836(1992).
2. Garuti, G., Dohanyos, M., and Tilch, A., "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(1991).
3. Hanne, V. H. and Birgitte, K. A., "Intergrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Operating performance," *Water Res.*, **30**(6), 1451~1458(1996).
4. William, P. B. and David, C. S., "Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 1. Denitrification," *Water Res.*, **34**(9), 2413~2422(2000).
5. Mosquera-Corral, A., Sanchez, M., Campos, J. L., Mendez, R., and Lema, J. M., "Simultaneous methanogenesis and denitrification of pretreated effluents from a fish canning industry," *Water Res.*, **35**(2), 411~418(2001).
6. Lin, Y. F. and Chen, K. C., "The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimate sludges," *Water Res.*, **27**(12), 1749~1759(1993).
7. Detlef, K. H. and Ralf, C., "Effect of nitrate, nitrite, NO and N₂O on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil," *FEMS Microbiol.*, **25**, 301~378(1997).
8. Manuel, C., Nicolas, B., Jean-Philippe, D., and Rene, M., "Effect of nitrogen oxides and dentirification by *Pseudomonas stutzeri* on acetotrophic methanogenesis by *Methanosarcina mazei*," *FEMS Microbiol. Ecol.*, **25**,

- 271~276(1998).
9. 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**, 1303~1312(1993).
 10. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater," *American Public Health Association*, Washington, D.C.(1995).
 11. Kirsten, S. J. and James, M. T., "Survival of denitrifiers in nitrate-free, anaerobic environments," *J. Appl. Environ. Microbiol.*, **59**(10), 3297~3305(1993).
 12. Chen, K. C. and Lin, Y. F., "The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludge," *Water Res.*, **27**, 1749~1759(1993).
 13. Michael, T. M., John, M. M., and Jack, P., "Biology of Microorganisms," Ninth Edn. Prentice Hall International, Inc., pp. 441~445(2000).
 14. Martinez, J. R., Garza, I. R., Flores, E. P., Balagurusamy, N., Santillan, G., and Garcia, G., "Kinetics of anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in batch and upflow anaerobic sludge blanket reactor," *Bioresour. Technol.*, **85**, 235~241(2002).
 15. Metcalf and Eddy, "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse," Fourth Edition. McGraw-Hill Inc(2004).
 16. Henze, M., "Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater," *Water Sci. Technol.*, **23**, 669~679(1991).