

고농도 질산 및 아질산성 질소 함유 폐수의 생물학적 탈질에 관한 연구

Study for Biological Denitrification of High-Strength Nitrate and Nitrite Industrial Wastewater

이 병 희

Byong Hee Lee

경기대학교 토목환경공학부

(2005년 4월 26일 접수; 2005년 8월 1일 최종 수정논문 채택)

Abstract

An economic treatment method to remove oxidized nitrogen from wastewater is biological denitrification with organic matters. Several organics can be used, however, methanol is commonly used. When methanol is provided, M:N (Methanol to Nitrogen) ratio is used to define methanol demand for denitrification. In this study, two artificial wastewaters were provided to a biological system to evaluate denitrification performance. Differences of influent total COD_{Cr} from effluent soluble COD_{Cr} were converted to methanol equivalent and oxidized nitrogen difference between influent and effluent were converted to nitrate equivalent to define M:N ratios. Modes I, II, III, I-1 and IV showed 5.1, 2.7, 3.3, 2.3 and 2.6 of M:N ratios, respectively. Since denitrifying microorganisms had to build a new metabolic system for methanol and influent organics, initial operation mode, Mode I, required more methanol and this resulted in high M:N ratios compared with later operation mode, Mode I-1. Salt in influent did not show inhibitory effects on denitrification, although this was believed to increase effluent SS and soluble COD_{Cr} concentrations in Mode III, I-1 and IV, respectively. The concentrations of effluent soluble COD_{Mn} did not changed much with influent salt.

Key words: methanol, denitrification, M:N ratio, nitrate, nitrite

주제어: 메탄올, 탈질, M:N 비, 질산성 질소, 아질산성 질소

1. 서 론

국내 수질환경보전법에 의하면 모든 폐수 배출시설의 배출수질은 총질소 60mg/L, 총인 8mg/L 이하

를 만족해야 하므로, 질소 및 인을 다량 함유한 공장 폐수에서는 이를 반드시 제거해야 한다. 현재 대부분의 공장폐수 처리시설에서는 규모가 작은 관계로 인해 인 제거시 화학적 제거방법을 사용하고 있으며, 질소의 경우 많은 전기를 필요로 하는 화학적 처리공

*Corresponding author Tel: +82-31-249-9737, FAX: +82-31-244-6300, E-mail: bal@kyonggi.ac.kr (Lee, B.H.)

정이 아닌 생물학적 공정을 선택·운영하고 있다.

주 제조공정에서 다량의 질산(HNO₃) 및 아질산(HNO₂)를 사용하는 화학공장 폐수의 질소성분은 질산성(NO₃⁻-N) 및 아질산성 질소(NO₂⁻-N)로 구성되는데, 이 같은 폐수에서 질소를 제거하는 경우에는 미생물을 이용하는 생물학적 공법을 사용하는 것이 경제적이다. 폐수 중에 포함된 이들 질소성분은 유기물이 공급되는 무산소 조건에서의 탈질 공정을 통해 제거된다.

무산소 조건에서 질소제거를 위해 미생물이 필요로 하는 유기물량은 여러 문헌에서 보고되고 있으며, 가장 대표적인 연구로는 McCarty et al.(1969)의 연구로서 이 연구에서는 메탄올, 아세트산, 에탄올, 아세톤, 설탕 등을 이용한 탈질 실험을 수행해서 단위 NO₃⁻-N을 제거하는데 필요한 각 유기물량을 등가(equivalent weight)개념으로 제시하였고, 메탄올의 경우에는 M:N 비(Methanol: Nitrate Nitrogen Ratio)를 2.47로 보고하였다. Nurse(1980)는 메탄올을 이용한 탈질 반응의 생화학 반응식을 이용해서 M:N 비를 2.34로 제시하였다. Timmermans & Van Haute(1983)은 메탄올을 이용해서 탈질하는 미생물 중 *hyphomicrobium* spp.에 대해서 온도와 pH에 따른 탈질 정도에 대한 연구를 수행하였는데, 이들 연구에서는 pH가 8.3이고, 온도가 25°C인 경우 M:N 비는 2.52가 되는 것을 실험적으로 증명하였다. Nyberg et al.(1992)는 호기-무산소법의 무산소조에 메탄올을 투입하는 탈질을 실험 규모처리장에서 수행하였는데, 이 경우에는 M:N 비가 4.9가 되는 것으로 제시하였다. 그리고 이 같이 높은 M:N 비는 무산소조가 호기조 후단에 설치된 것으로 인해 발생된 것으로 평가하였다. Purtschert et al.(1996)는 M:N 비를 3.5로 해서 실험 규모처리장에서의 탈질을 수행하였는데, 이 경우에 있어서는 내부반송이 없는 무산소-호기법의 무산소조에 메탄올을 투입하였다. Siegrist(1996)는 하수처리장의 혐기성 소화조에서 배출되는 암모니아성 질소 제거를 위해 간헐포기를 수행하여 질산화-탈질을 수행하였는데, 비 포기시간인 무산소 반응 시간대에 메탄올을 주입시켜 탈질을 수행하였다. 이 경우에도 M:N 비는 3.5로 하였다. Koch & Siegrist(1997)은 이차처리수 여과시설에 메탄올을 주입시켜 생물학적 탈질을 실험 규모처리장에서 시도하였는데, 이 경우에 메

Table 1. M:N ratios from literatures

References	M:N Ratio	Remarks
McCarty et al. (1969)	2.47	
Nurse (1980)	2.34	
Timmermans & Van Hante (1983)	2.52	pH=8.3, Temp=25
Nyberg et al. (1992)	4.9	
Purtscher et al. (1996)	3.5	
Siegrist (1996)	3.5	
Koch & Siegrist (1997)	4.25	4.0-4.5
Stephenson & Blackburn (1998)	3.0	2.5-3.5
Louzeiro et al.(2002)	2.147	
Santos et al. (2004)	2.18	

탄올은 M:N 비 4.0-4.5로 주입되었다. Stephenson & Blackburn(1998)은 화학양론적인 M:N 비는 2.5이나 그 비가 3.0까지 높아질 수 있다고 하였고, Louzeiro et al.(2002)는 실험 규모 SBR(sequencing batch reactor)에서 메탄올 주입여부에 따른 탈질 정도를 파악하였는데, 이들 연구에서는 2.147의 M:N 비가 탈질에 적절한 것으로 나타났다. Santos et al.(2004)는 1.5L의 폐쇄된 반응조에 메탄올, 에탄올과 메탄가스를 이용한 탈질 실험을 수행하였는데, 이 연구에서의 메탄올의 M:N 비는 2.18로 나타났다. Table 1은 문헌에서 조사된 M:N비를 제시한 것으로 탈질시 요구되는 메탄올량의 범위가 매우 큰 것으로 나타났다. 그리고 대부분의 연구가 질산화 후 탈질에 필요한 메탄올량을 파악하였지, 유기물이 포함된 고농도의 질산성 및 아질산성 질소 폐수의 탈질에 필요한 메탄올량을 파악하는 연구는 미약한 것으로 나타났다.

전라남도 Y국가산업단지에 신설되는 외국계 기업의 화학공장에서는 고농도의 유기물, 질산성 및 아질산성 질소의 폐수가 배출되는 것으로 계획되었고, 외국 설계사는 이 폐수를 국내 환경기준을 만족시킬 수 있게 처리할 수 있는 폐수처리 시스템을 제시하였다. 본 연구에서는 외국 설계사가 제시한 시스템의 설계수량, 수질 및 물리적 특성을 근거로 실험실 규모의 반응조를 설치하여 처리장 운전 시 부딪힐 수 있는 운전조건을 가정하여 5가지 운전 모드로 실험을 수행하였다. 이 실험을 통해서 탈질에 필요한 유기물, 즉 메탄올량 및 설계의 적정성을 파악하였고, 또한 연구 대상 화학공장 폐수에 염분이 포함될 수 있는 관계로 후판 3개의 운전 모드에서는 유입수 염분 농도 변화에 따른 적정 메탄올 주입량 및 처리수 특성을 파악

Table 2. Wastewater characteristics from a proposed chemical plant - influent for this study

Element	Dry Season	Wet Season
Average CODcr mg/L	1,700	1,300
Average NO ₃ ⁻ -N, mg/L	305	211
Average NO ₂ ⁻ -N, mg/L	257	161
Average NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻ -N mg/L	562	309
Average TKN mg/L	43	43
Average Total N mg/L	605	352
Salt, %	0 - 9	2

하였다. 이 같이 실험실 규모의 탈질 실험을 통해서 얻어진 질산성 및 아질산성 질소 제거량은 탈질에 요구되는 메탄올 주입량 및 유입수 유기물 양과 함께 계산되어 각 운전 모드에서의 M:N 비를 파악하고 이를 제시하였다.

2. 실험 방법

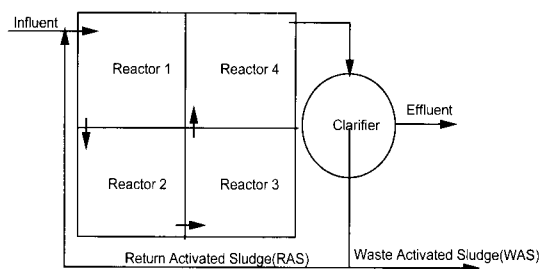
본 연구에서의 유입수 성상은 전라남도 Y국가공업 단지 화학공장 설계사에서 제시하였고, **Table 2**는 본 연구에서 사용된 유입수 수질을 제시하였다. 상기 표에 있는 바와 같이 화학공장 폐수는 두 가지 조건에서 배출되는데, 하나는 건기 조건(Dry Season)으로 주 제조공정으로부터 배출되는 폐수수질이고, 다른 하나는 주 제조공정 배출 폐수뿐만 아니라 우천시 공장 전체에서 발생하는 우수를 포함한 우기 조건(Wet Season)에서 폐수처리장에 유입이 예상되는 폐수수질이다. 또한 화학공장 폐수에 염분이 함유될 수 있는 관계로 유입수 염분 농도를 변화시켜, 탈질에 대한 영향을 파악하였다.

화학공장 폐수를 처리하기 위해 외국 설계사에서 제시한 폐수 처리장 반응조 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)은 **Table 3**에 있다. 이 표에서 보여주는 바와 같이 건기 조건의 수리학적 체류시간은 우기 조건 수리학적 체류시간보다 1.43배 정도 긴 것으로 나타났다. 또한 제시된 체류시간에서의 최적의 운전 조건 파악과 처리장 설계의 적정성을 파악하기 위해 건기 조건에서 체류시간을 1/2로 줄인 경우에 있어서의 탈질에 대한 연구를 수행하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 반응조 계통도인데 총 4개의 동일한 크기의 반응조와 침전지로 구성되었다.

Table 3. Hydraulic Retention Time of each bioreactor for respective operational season, hrs.

	Dry Season		Wet Season
	4-reactor system	2-reactor system	4-reactor system
Reactor 1	21.7	21.7	15.2
Reactor 2	21.7	21.7	15.2
Reactor 3	21.7	Not Used	15.2
Reactor 4	21.7	Not Used	15.2
Total	86.8	43.4	60.8



Note: Reactor 4 & 3 were not used in Mode IV

Fig. 1. Bioreactor schematic and layout.

그리고 각 반응조는 혼합장치와 포기장치가 설치되어 운전 조건에 따라 포기 및 비포기/혼합이 가능하도록 하였으며, 메탄올 공급 시설 및 pH 조절을 위한 화학약품 펌프 시설을 갖추었다. 본 실험에서는 경기도 S시에 위치한 하수종말처리장 포기조 슬러지를 식용 미생물로 이용하였다.

본 연구에서의 유입수량은, 건기 조건(Dry)에서는 22.4L/일, 우기 조건(Wet)에는 32.5L/일로 하였고, **Table 2**의 수질을 가지는 인공폐수를 공급하였다. 그리고 연구대상 화학공장 주 공정에서 배출되는 폐수의 온도는 상시 20°C가 되는 관계로, 여름철 폐수처리장 반응조 온도는 탈질 미생물 반응에 영향을 줄 수 있는 30°C에 이를 것으로 예측하였다. 그러므로 본 연구에서는 반응조 온도를 30°C로 설정하였는데, 이를 위해서 전체 반응조를 water bath로 둘러싸고 순환 수조(제오텍, VTRC-620)에서 공급되는 물이 흐르도록 하였다. 순환수조 수온설정은 반응조 water bath에서의 열 손실을 고려하여 40°C로 설정하였고, 매일 반응조 온도를 측정하여 순환수조의 수온을 조절하였다. 본 연구에서는 순도 98% 이상인 공업용 메탄올을 사용하였으며, 탈질에 따른 알칼리도 증가

Table 4. Experimental period and operation modes

Mode	Period	Season	Reactor Functions and Methanol Injection				Influent salt conc., %
			Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4	
I	12/18-1/30	Dry	Anoxic I	Oxic	Anoxic I	Oxic	0
II	1/31-2/7	Dry	Anoxic I	Anoxic I	Anoxic	Oxic	0
III	2/8-2/21	Wet	Anoxic I	Oxic	Anoxic I	Oxic	0.5 - 2
I-1	2/21-2/26	Dry	Anoxic I	Oxic	Anoxic I	Oxic	2
IV	2/27-3/25	Dry	Anoxic I	Oxic			2 - 9

Note: I indicates methanol injection

로 인한 높은 pH가 탈질에 영향을 주는 것으로 나타나, 6N 황산을 다이아프램 펌프를 이용해서 Reactor 1에 일정량 주입시켜 반응조 전체 pH가 6-8 사이에 있도록 하였다.

Table 4는 각 운전 모드의 운전 기간, 각 반응조 반응상태, 반응조로의 메탄올 공급 여부, 유입수 염분 농도를 보여주고 있다. Mode I은 건기조건에서 Reactor 1과 3을 비포기 시키고 메탄올을 공급하는 무산소조로 사용하고, Reactor 2와 4는 Reactor 1과 3에서 탈질 후 남은 유기물을 호기 조건에서 제거하기 위해 호기조로 운전하였다. Mode II는 내생탈질 정도를 파악하기 위해 운전한 것으로 Reactor 1, 2, 3를 비포기/혼합시켜 무산소조로 운전하였는데, Reactor 1과 2에만 메탄올이 공급되고, Reactor 3에서는 메탄올을 공급시키지 않아 내생 탈질반응조가 되게 하였다. Mode III는 Mode I과 동일 운전조건이나, 유입수에 염분을 첨가하였다. 이 모드에서는 염분 주입농도를 0.5%에서 2%까지 증가시켰다. Mode I-1은 Mode I과 동일 운전 조건이나, 유입수 염분을 2%로 일정하게 하여 염분에 의한 영향을 파악하고자 하였다. Mode IV는 Reactor 1, 2만 사용하는 것으로 Reactor 1은 비포기 및 메탄올이 공급되는 무산소조로, Reactor 2는 탈질반응 후 남은 유기물을 제거시켜주는 호기조로 운전하는 것으로 유입수 염분 농도는 2%에서 9%까지 증가시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 질소제거 및 유입수 염분 영향

암모니아성 및 유기질소, 즉 TKN은 미생물 합성의 질소원으로 우선적으로 사용되고, 이들이 소진된 후에 질산성이나 아질산성 질소가 사용되는 것으로

알려져 있다(Grady and Lim, 1980). 미생물 합성에 필요한 TKN량을 파악하기 위해서는, 유입수 유기물을 이용한 미생물 성장량을 계산하고, 이 성장에 소요되는 질소량을 계산하는 것이 필요하다. Table 2의 건기 조건에서 유입수 CODcr 및 처리수 용존 CODcr 농도를 각각 1,700mg/L 및 35mg/L로 한 경우, 유입수량 22.4L/일에서의 제거된 유기물 총량은 37,296mg/일이다. IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment(1986)에서는 타가영양계 미생물 수율을 0.6g cell COD/g COD oxidized, 미생물에 합성에 필요한 질소는 0.086gN/g cell COD로 하였으므로, 총 미생물 발생량은 22,377mg cell COD/일, 그리고 이들 미생물 합성에 필요한 질소는 1,924mgN/일로 계산된다. 이를 농도로 환산하면 약 85mg/L의 유입수 중의 질소가 미생물 합성에 사용된다고 계산될 수 있다. 그러므로 43mg/L의 유입수 TKN은 질산화 및 탈질 과정 없이 미생물 합성에 의해서 제거된 것으로 판단될 수 있다. 우기 조건에서도 65mg/L의 TKN이 미생물 합성에 필요하다고 계산되므로 유입수 TKN 43mg/L는 모두 미생물 합성에 사용되었다고 판단된다. 그러므로 본 연구에서는 유입수 TKN은 질산화/탈질반응이 아닌 미생물 합성에 의해서 제거되는 것으로 하였고, 질산성 및 아질산성 질소는 유입수 유기물 및 추가된 메탄올을 유기물 성분으로 사용하는 탈질반응으로 제거되는 것으로 하였다.

Fig. 2는 각 운전 모드별 유입수 및 처리수의 질산성 + 아질산성 농도, 그리고 제거 효율을 보여주고 있는데, Mode I 중반까지 제거 효율이 나쁜 것은 운전 초기의 적응기간이라는 것 외에, 나중에 설명될, 탈질반응에서 생성되는 알칼리도에 의해 반응조 pH

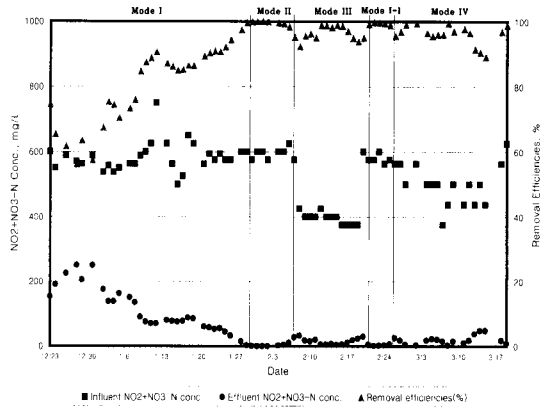


Fig. 2. Daily profile of influent and effluent $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \text{N}$ concentrations and $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \text{N}$ removal efficiencies.

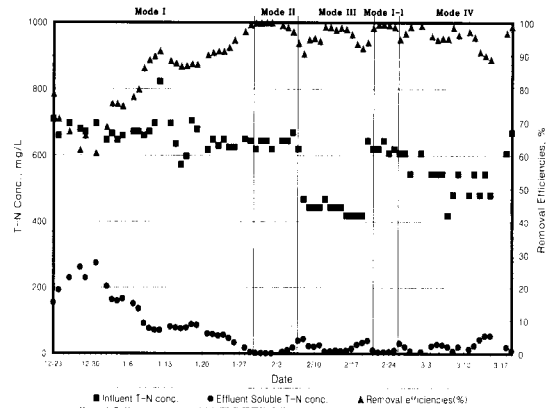


Fig. 3. Daily profile of influent T-N and effluent soluble T-N concentrations and T-N removal efficiencies.

가 8.8까지 상승함에 따라 탈질 반응 저해가 일어났기 때문이다. 이 같은 이유로, pH를 떨어뜨릴 목적으로, 6N 황산이 투입된 Mode I 후반부터 제거 효율이 상승하는 것으로 나타났고, 종반에는 100%에 가까운 질산성 + 아질산성 질소 농도 제거 효율을 보여주었다. Mode II에서의 질산성 + 아질산성 질소 제거 효율은 운전기간 내내 95%에 가까운 제거 효율을 보여주고 있어 내생 호흡에 의한 질소제거가 가능함을 보여주고 있다. Mode III의 경우는 우기 조건(wet)을 가정한 운전으로 유입수량이 1.4배 정도 증가하고 유입수 질산성 + 아질산성 질소 농도가 562mg/L에서 309mg/L로 떨어진 경우에도 질산성 + 아질산성 질소 제거 효율은 95% 정도에 근접하고 있음을 보여주고 있다. 또한 이 모드부터는 유입수에 염분을 투입하였는데, 이후 운전 결과에서 보여주고 있는 바와 같이 염분에 의해 질소제거는 영향을 안 받는 것으로 나타났다. Mode I-1은 Mode I과 같고 유입수 염분농도를 2%대로 일정하게 유지시킨 것으로 이 시기에도 질산성 + 아질산성 질소 제거는 영향을 받지 않았고, 9%대까지 증가시킨, Mode IV에서도 영향을 안 받은 것으로 나타났다.

Fig. 3은 유입수 T-N, 처리수 용존 T-N 및 제거 효율을 보여주고 있다. 여기서 용존 T-N은, 처리수의 용존 유기질소가 거의 없는 것으로 가정하였기 때문에, 처리수의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 및 질산성 + 아질산성 질소 농도의 합을 말하는 것이다.

Fig. 4는 유입수, 처리수 용존 T-N 농도 및 메탄올

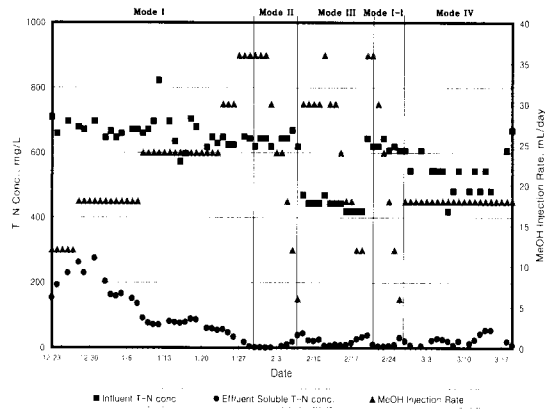


Fig. 4. Daily profile of influent T-N and effluent soluble T-N concentrations and methanol injection rates.

주입율을 보여주는 것으로 Mode I의 경우 주입율이 36mL/일인 경우 처리수 용존 T-N 농도는 1.1mg/L까지 떨어졌다. 그리고 내생탈질을 이용한 Mode II의 경우에 있어서는 주입율이 6mL/일로 감소시킨 경우 처리수 용존 T-N 농도는 21.6mg/L까지 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 유입수에 염분이 포함되기 시작한 Mode III의 경우, 주입율을 12mL/일까지 저감시켰을 때, 처리수 용존 T-N 농도는 24.0mg/L까지 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 유입수 염분농도가 2%대로 일정하게 유지된 Mode I-1의 경우, 주입율을 6mL/일까지 떨어뜨렸을 때, 처리수 용존 T-N 농도는 30.6mg/L까지 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 Mode IV의 경우에 있어서는 주입율을 18mL/일

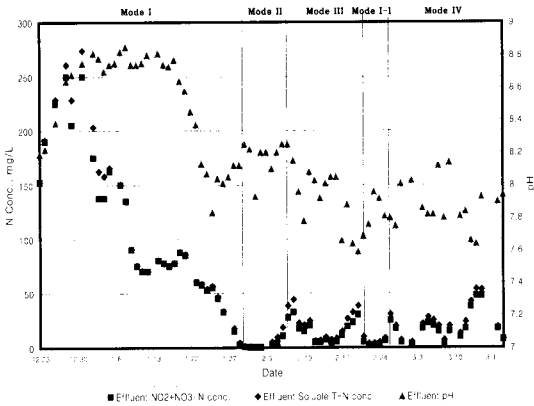


Fig. 5. Daily profile for effluent $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- - \text{N}$, soluble T-N concentrations and effluent pH.

로 일정하게 유지하고 유입수 염분 농도를 증가시킨 경우로 처리수 용존 T-N 농도는 증가된 유입수 염분 농도에 큰 영향을 받지 않고 12.5mg/L까지 떨어지는 것으로 나타났다. 이 같이 메탄올 주입율을 저감시키면서 T-N 제거 정도를 파악한 것은 운전 초기에 다량의 메탄올을 주입시켜 처리수 용존 T-N 농도를 저감시킨 후에, T-N의 법적 규제치 농도인 60mg/L를 안정적으로 만족시킬 수 있는 40mg/L 이하를 보여주는 메탄올 주입율을 파악하고자 함이었다. 각 운전 모드별로 파악된 최소 메탄올 주입율에서의 운전을 지속적으로 수행하지 못한 것은 한정된 연구 기간에서 최적의 운전 모드 및 주입율을 파악하고자 하였기 때문이다.

Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 Mode I과 I-1의 메탄올 주입율이 차이가 보이는 것은 반응조 미생물의 유입수 유기물 및 메탄올에 대한 적응력의 차이 때문이라 사료된다. Nyberg et al.(1992)는 반응조 미생물이 메탄올에 적응하는데 최소한 3주 정도가 걸리는 것 보고하였는데, 이 같은 이유로 같은 운전 모드인 Mode I-1의 메탄올 주입율은 Mode I의 주입율의 6배 정도가 낮아지는 것으로 나타났다. 즉 Mode I-1에서는 탈질미생물이 유입수 및 메탄올에 완전히 적응하여서 탈질에 요구되는 메탄올 양이 줄어든 것을 보여주고 있다. 그리고 짧은 Mode II의 운전 기간을 고려할 때, 내생호흡을 이용한 Mode II의 운전 가능성을 보여주고 있다.

최적 탈질을 위한 최소 메탄올 주입량은 Fig. 4에서

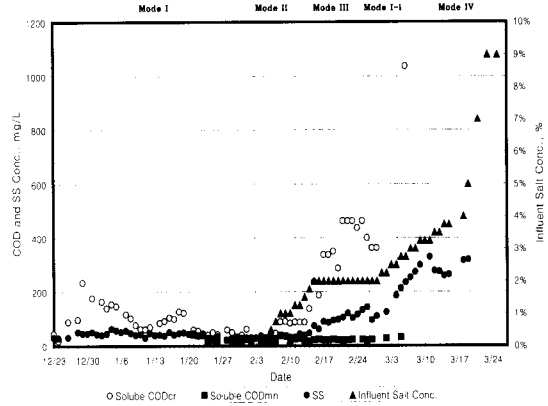


Fig. 6. Daily profile for effluent soluble CODcr, soluble CODMn, SS and influent salt concentrations.

보여주는데, Mode I에서는 36mL/일, Mode II에서는 6mL/일, Mode III에서는 12mL/일, Mode I-1에서는 6mL/일로 나타났다. Mode I-1과 Mode I을 비교하였을 때, 메탄올 사용량이 차이라는 것은, Fig. 4에서 보여주는 바와 같이, Mode I-1에서는 반응조 미생물이 유입수 유기물 및 메탄올에 완전히 적응되어 이들을 효과적으로 탈질에 사용한 결과로 판단된다. Mode IV의 경우에 있어서는 메탄올 주입을 일정하게 하고 유입수 염분농도 변화에 따른 탈질 효율을 파악하고자 한 관계로 최적 메탄올 주입량을 파악하지 않았다.

Fig. 5는 처리수 질산성 + 아질산성 질소, 용존 T-N 농도 및 pH를 보여주는 것으로 Mode I의 운전 초기에 높은 pH에 의해 탈질이 방해받고 있음을 보여주고 있다. 이 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 처리수 pH가 8.8 정도가 되는 경우에는 탈질에 방해가 되는 것으로 나타났다. 그러나 반응조 1로의 산 주입에 의해 처리수 pH가 8.3 이하가 되기 시작한 Mode I 후반부터는 pH가 탈질에 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 처리수 용존 T-N 농도는 처리수 질산성 + 아질산성 질소 농도와 동일한 경향을 보여주고 있어 pH가 TKN 제거에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 6는 유입수 소금농도가 유기물 및 처리수 SS 농도에 미치는 영향을 보여주고 있는 것으로 유입수 소금농도가 1% 정도로 증가되었을 때, 처리수 용존 CODcr 농도가 증가하기 시작하여 2.5%가 되는 경우

Table 5. Summary of influent and effluent characteristics

Mode	Influent Characteristics						Effluent Characteristics						
	Flow, L/day	Total COD _{Cr} mg/L	TKN mg/L	NO ₂ -N Conc., mg/L	NO ₃ ⁻ -N Conc., mg/L	Total NO ₃ ⁻ -N Equivalent mg/L	Soluble COD _{Cr} mg/L	NH ₃ -N Conc. mg/L	NO ₂ ⁻ -N Conc., mg/L	NO ₃ ⁻ -N Conc., mg/L	Total NO ₃ ⁻ -N Equivalent mg/L	SS Conc. mg/L	Soluble COD _{Mn} Conc. mg/L
I	22.4	1,760	43	260	320	476	35	0.6	0.1	0.4	0.46	32	14.0
II	22.4	1,670	43	250	330	483	35	11.0	11.0	16.0	22.6	25	6.6
III	32.5	1,300	43	163	211	309	300	5.0	5.8	13.2	16.7	104	18.0
I-1	22.4	1,700	43	240	330	474	460	5.6	6.6	18.4	22.4	140	15.0
IV	22.4	1,700	43	280	240	508	680	5.0	0.3	7.2	7.4	318	25.0

Note: NO₃⁻-N Conc + NO₂⁻-N Conc. x 0.6 = NO₃⁻-N Equivalent (McCarty et al., 1969)

에는 1000mg/L까지 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 처리수 SS농도는 유입수 소금농도가 1.5%가 될 때까지는 40mg/L 내외로 유지하다가, 소금농도가 증가함에 따라서 처리수 SS농도는 증가하는 것으로 나타나, 유입수 소금농도가 4%가 되는 경우 처리수 SS농도는 310mg/L까지 증가하였다. 그러나 처리수 용존 COD_{Mn} 농도는 유입수 소금농도의 영향을 크게 받지 않은 것으로 나타났는데, 유입수 소금농도가 2.75%에서도 그 농도가 30mg/L가 되는 것으로 나타났다.

3.2. 결과 고찰

본 연구에서 수행된 여러 운전 모드에서 M:N비는 각 모드에서 정상운전이라 판단된 상태에서의 유입수 및 처리수 특성을 파악하고 이를 근거로 COD_{Cr}으로 표시되는 유입수 및 처리수 유기물 량은 메탄을 당량가로, 그리고 유입수 및 처리수 NO₂⁻-N량은 NO₃⁻-N 당량가로 환산한 후에, 반응조에 유입되는 메탄을 당량과 제거되는 NO₃⁻-N 제거당량을 계산을 통해서 구할 수 있다. 이를 위해서 Table 5 및 6이 작성되었고, Table 5는 각 운전모드별 정상운전이라고 판단되는 상태에서의 유입수량, 유입수 각 요소별 농도 그리고 처리수 요소별 농도를 제시하였다. 이 표에서의 유입수 특성 중 Total NO₃⁻-N Equivalent는 NO₂⁻-N 농도를 NO₃⁻-N농도로 환산한 것으로 McCarty et al. (1968)가 발표한 탈질 반응 양론식에 근거한 것이다.

처리수 특성에서 유입수에 염분이 주입된 Mode III, I-1과 IV에서, SS 및 용존 COD_{Cr} 농도가 유입수에 염분이 주입 안 된 Mode I 및 II에 비해서 증가하는 것으로 나타났고, 특히, Mode IV에서는 그 농도가

각각 318mg/L 및 680mg/L로 가장 최고 값을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 이 같이 침전지에서의 슬러지 침강성 악화에 따른 처리수 SS농도 및 용존 COD_{Cr} 농도 증가에도 불구하고 처리수 NO₃⁻-N, NO₂⁻-N 및 NH₃-N 농도는 급격히 증가하는 경향이 없는 것으로 나타났다. 또한 처리수 용존 COD_{Mn}도 처리수 질소성분과 같이 운전 Mode에 따른 변화가 없는 것으로 나타났다. 이 같이 운전 Mode에 따른 처리수 요소별 농도 차이는 유입수 염분에 의한 변화로 판단되는데, 유입수에 염분이 포함된 Mode III부터 처리수 SS 및 용존 COD_{Cr}농도가 증가하고, 염분농도가 9%까지 증가한 Mode IV에서 이들 농도가 최대치를 가지는 것은, 유입수 중에 들어 있는 염분이, COD_{Mn}으로는 나타나지 않고 COD_{Cr}으로 나타나는 난분해성 용존 유기 물질 분해에 어려움을 주는 것으로 판단된다.

Table 5는 각 Mode에서의 탈질에 소요된 메탄을 량(M:N비)을 계산한 것으로, 이 표에서는 질산성 및 아질산성 질소와 함께 포함된 유입수의 유기물 성분이 탈질에 관여한 것으로 판단되어 유입수 중의 COD_{Cr}성분을 메탄올로 환산하였다. Nyberg et al. (1992)는 단위 g의 메탄올이 1.5g의 COD_{Cr}(1.5g COD_{Cr}/g MeOH)을 가지는 것으로 하였으므로 이 표의 Influent COD_{Cr} used MeOH Equivalent 항은 유입수 중 총 COD_{Cr}에서 처리수 용존 COD_{Cr} 농도의 차 (COD_{Cr} removed)를 유입 수량(flow)에 곱하여 얻어진 Influent COD_{Cr} used에 1.5를 나누어서 유입수 COD_{Cr} 소모량을 탈질에 소요된 메탄올 량으로 환산하였다. 이 같이 계산된 유입수 COD_{Cr} 소모량의 메탄올 당량과 주입된 메탄올 량을 더하여 각 Mode에

Table 6. Calculation M:N ratios for each period

Mode	Flow, L/day	Removed COD _{Cr} , mg/L	Removed NO ₃ ⁻ -N Equivalent, mg/L	MeOH dosing rate mL/day	Removed COD _{Cr} , g/day	Removed NO ₃ ⁻ -N Equivalent, g/day	MeOH dosing rate g/day	Influent COD _{Cr} used MeOH Equivalent, g/day	Total Equivalent MeOH amount, g/day	M:N Ratio
I	22.4	1,725	475	36	38.6	10.6	28.4	25.8	54.2	5.1
II	22.4	1,635	460	6	36.6	10.3	4.7	24.4	29.1	2.7
III	32.5	1,000	292	12	32.5	9.5	9.5	21.7	31.1	3.3
I-1	22.4	1,270	451	6	28.4	10.1	4.7	19.0	23.7	2.3
IV	22.4	1,020	500	18	22.8	11.2	14.2	15.2	29.5	2.6

Notes: Density of MeOH = 0.79 g/cm³COD_{Cr} content of MeOH = 1.5g COD_{Cr}/g MeOH (Nyberg et al., 1992)

서 사용된 총 메탄을 당량을 계산하였다. 질소 성분 에 있어서는 유입수 중의 NH₃-N은 모두 미생물 합성에 사용된 것으로 가정하고, NO₂⁻-N는 McCarty et al.(1969)가 제안한 식에 준해 0.6을 곱해서 NO₃⁻-N 당량을 구해서 제거된 총 NO₃⁻-N 당량을 계산하였다.

이 표의 마지막 열 M:N Ratio에서는 시스템에서 제거된 총 질산성 질소 당량을 메탄을 당량으로 나눈 값으로 각 Mode에서 단위 질산성 질소 탈질에 소요된 메탄을 량을 비교하였다. 이 열에서 보여주는 바와 Mode I에서는 이 비가 5.1로 최대치를 보여주고 있는데, 문헌에서는 3주 정도면 시스템상의 미생물이 메탄올에 적응될 수 있다고 했음에도 불구하고, 43일 간의 운전에도 미생물이 완전히 적응되지 못해서 발생한 결과라 사료된다. 내생 탈질을 유도하는 Mode II에서는 짧은 운전 기간임에도 불구하고 시스템의 미생물이 메탄올에 적응되어서 M:N비가 2.7로 나타났는데, 이는 Table 1의 문헌상에서 나타난 값의 범위에 드는 것으로 나타났다. 우천시를 가장한 Mode III에서는 이 비가 3.3으로 나타났는데, 이는 유입수에 포함되어 있는 염분이 시스템의 미생물에 영향을 주어서 발생한 결과로 판단된다. 이 같은 유입수 염분의 영향은 처리수 용존 COD_{Cr}농도로 보여주는데, Mode I과 II에서의 SS는 그 농도가 각각 32 및 25mg/L로 보여주고 있는 반면에, Mode III에서는 104mg/L로 나타나 0.5%에서 2%로 증가하는 유입수 염분 농도가 시스템 미생물에 영향을 주어 안정적인 정상상태를 유지하지 못하였기 때문에 발생한 현상으로 파악된다. 이 같은 이유로 이 운전 모드에서의 M:N비는 3.3으로 Mode I 다음으로 높은 것으로 나

타났다. 유입수에 일정한 염분 농도 2%가 포함되고 Mode I과 동일한 운전 형태인 Mode I-1에서는 M:N비가 본 연구에서 제일 낮은 2.3을 나타내고 있는데, 이는 시스템내의 미생물이 유입수 중 일정 염분 농도인 2%에 적응되어서 발생한 결과로 판단되며, 또한 처리수 용존 COD_{Cr}이 460mg/L로 시스템에 탈질에 필요한 충분한 유기물이 존재하기 때문에 발생한 현상이라 사료된다. 즉, Mode II의 경우에 있어서는 처리수 용존 COD_{Cr} 농도가 35mg/L로 그 농도가 비분해성 용존 유기물 농도 범위에 있는 관계로, 탈질에 사용된 유기물 량을 100% 정확하게 산정할 수가 없어 탈질에만 관여한 유기물 량을 근거로 M:N비를 계산한다는 것은 불가능하여 Mode II의 M:N비가 Mode I-1보다 높은 것으로 나타났다고 판단된다. Mode IV에서의 M:N비는 2.6으로 Mode II보다 0.1작은 것으로 나타났는데, 이는 Mode III과 같이 처리수 용존 COD_{Cr}이 680mg/L로 시스템에 탈질에 필요한 충분한 유기물이 존재하기 때문에 발생한 현상으로 판단된다. Mode IV는 다른 Mode와는 다르게 한 개의 무산소조와 한 개의 호기조를 사용하였는데, 전체적인 체류시간을 1/2로 줄여도 탈질에는 문제가 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

가) 유기물, 질산성 및 아질산성 질소가 포함된 유입수 중 질소성분을 제거하기 위해서 요구되는 메탄올 량을 산정하기 위해서는 유입수 중의 아질산성 질

소를 질산성 질소로, 유기물을 메탄올로 환산하여 사용하면 적정 메탄올량을 산정할 수 있는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 제거된 질산성 및 아질산성 질소량을 유입수 유기물과 투입된 메탄올량을 합한 값으로 나는 M:N비는 미생물이 완전히 적응된 경우 2.3-3.3의 값을 갖는 것으로 나타났다.

나) 유입수에 들어있는 염분은 침전지에서의 미생물 플록 형성에 악영향을 주어 처리수 SS농도를 높이는 결과를 초래하였고, 또한 유기물 분해에 영향을 준 것으로 파악되었으나, 탈질에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나 용존 COD_{Mn}인 경우 그 차이를 보여주지 않아, 염분 성분이 포함된 유입수를 처리하는 경우에는 처리수의 COD_{Cr}을 측정하여 유기물 처리성을 파악하는 것이 중요하다.

다) 본 연구에서는 Reactor 1에 황산을 주입하여 처리수 pH를 8.4 이하가 되는 경우 효과적인 탈질이 관찰되었다. 그러므로 효과적인 탈질을 위해서는 처리수 pH가 8.4 이하가 되도록 유지해야 되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- Grady, C.P. Leslie, Jr., and Lim., Henry C. (1980) *Biological Wastewater Treatment-Theory and Applications*, pp 234-235, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA.
- IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment (1987) *Activated Sludge Model No. 1. Scientific and Technical Report No. 1*, p 20, International Water Association, London, UK.
- Koch, G. and Siegrist, H. (1997) Denitrification with Methanol in Tertiary Filtration at Wastewater Treatment Plant Zurich-Werdholzli, *Water Science and Technology*, **36**(1), pp. 165-172.
- Louzeiro, Nuno R., Mavinic, Donald S., Oldham, William K., Meisen, Axel and Gardner, Ian S. (2002) Methanol-induced Biological Nutrient Removal Kinetics in a Full-Scale Sequencing Batch Reactor, *Water Research*, **36**(11), pp. 2721-2732.
- McCarty, Perry L., Beck, Louis and Amant, Percy ST. (1969) Biological Denitrification of Wastewaters by Addition of Organic Materials, 24th Industrial Waste Conference, pp. 1271-1285.
- Nurse, George R. (1980) Denitrification with Methanol: Microbiology and Biochemistry, *Water Research*, **14**(5), pp. 531-537.
- Nyberg, U., Aspegren, H., Andersson, B., Jansen, J. la C. and Villadson, I.S. (1992) Full-Scale Application of Nitrogen Removal with Methanol as Carbon Source, *Water Science and Technology*, **26**(5-6), pp. 1077-1086.
- Purtschert, I., Siegrist, H. and Gujer, W. (1996) Enhanced Denitrification with Methanol at WWTP Zurich-Werdholzli, *Water Science and Technology*, **33**(12), pp. 117-126.
- Santos, Savia Gavazza dos, Varesche, Maria Bernadete Amancio, Zaiat, Foresti, Marcelo and Eugenio. (2004) Comparison of Methanol, Ethanol, and Methane as Electron Donors for Denitrification, *Environmental Engineering Science*, **21**(3), pp. 313-320.
- Siegrist, H. (1996) Nitrogen Removal from Digester Supernatant-Comparison of Chemical and Biological Methods, *Water Science and Technology*, **34**(1-2), pp. 399-406.
- Stephenson, R. L. and Blackburn, J. B., Jr. (1998) *The Industrial Wastewater Systems Handbooks*, pp. 290-293, Lewis, Boca Raton, FL, USA.
- Timmermans, P. and Haute, A. Van. (1983) Denitrification with Methanol - Fundamental Study of The Growth and Denitrification Capacity of *Hyphomicrobium* sp., *Water Research*, **17**(10), pp. 1249-1255.