

## 하수처리 공정별 아산화질소(N<sub>2</sub>O) 배출계수 산정

양형재\* · 박정민 · 김민정  
국립환경과학원 환경총량관리연구부

(2008년 6월 17일 접수, 2008년 12월 30일 채택)

### Estimate of Nitrous Oxide Emission Factors from Municipal Wastewater Treatment Plants

Hyung-Jae Yang\* · Jung-Min Park · Min-Jung Kim

*Environmental Cap System Research Department, National Institute of Environmental Research*

**ABSTRACT :** Nitrous oxide(N<sub>2</sub>O) is well known as a greenhouse gas that contributes to the global warming (310 times more per molecule than carbon dioxide) and to the destruction of the ozone layer. The objective of this study is to estimate N<sub>2</sub>O emission factor using an emission isolation flux chamber from municipal wastewater treatment plants. N<sub>2</sub>O gas was analysed by GC/ECD with 6 port gas sampling valve. The results of this study were as follows. N<sub>2</sub>O emission factor of 5-Stage process from Y wastewater treatment plants was lowest as 0.94 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN. And that of other processes were 2.65 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN for Activated sludge process, 9.30 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN for Denipho process, and 26.73 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN for Sequencing Batch Reactor process. We have known that 5-Stage process is most appropriate process to reduce greenhouse for municipal wastewater treatment plants.

**Key Words :** Wastewater Treatment, N<sub>2</sub>O, Emission Factor

**요약 :** 하수처리과정에서 온실가스인 N<sub>2</sub>O가 발생하는데, N<sub>2</sub>O의 지구온난화 기여율은 CO<sub>2</sub>의 310배에 달한다. 본 연구에서는 하수처리공정에 따라 온실가스 배출계수가 어떤 차이를 보이는지를 분석하기위해 운전 중인 4개의 하수처리공정을 대상으로 조사하였다. 배출계수 산정을 위한 시료채취는 Flux Chamber를 이용하였으며, N<sub>2</sub>O 정량은 6 port gas sampling valve가 장착된 Agilent사의 GC로 분석하였으며, 검출기는 ECD를 사용하였다. 하수처리공정별 오염물질 유입 부하에 대한 N<sub>2</sub>O 배출계수 산정결과 5-stage 공정은 0.94 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN으로 가장 낮았으며, 다음으로 활성슬러지공정이 2.65 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN, Denipho공정이 9.30 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN, 그리고 SBR공정이 26.73 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN으로 가장 높게 나타났다. 하수처리에서 N<sub>2</sub>O 배출량 감소를 위해서는 조사대상 시설 중 5-stage 공정이 가장 적절한 것으로 평가하였다.

**주제어 :** 하수처리, N<sub>2</sub>O, 배출계수

### 1. 서론

하수도는 국민의 생활환경의 향상이나 공공 수역의 수질 보전에 대해서도 중요한 사회자본이다. 그렇지만 하수도 시설에서는 유지관리에 필요한 전기·석유 등 에너지 생성·소비에 의해 배출하는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)나 하수처리 및 슬러지 소각시에 생성되는 아산화질소(N<sub>2</sub>O), 수처리 공정에서 포기에 의해 배출되는 메탄(CH<sub>4</sub>), N<sub>2</sub>O 등의 온실효과 가스가 배출되고 있다. 이 때문에, 하수도시설로부터 배출되는 온실효과 가스의 제어기술이 필요하다.<sup>1,2)</sup>

하수도시설로부터 배출되는 온실효과 가스 가운데, 주 배출원으로는 「전력 석유 등의 에너지의 생성 소비에 의해 배출하는 CO<sub>2</sub>」, 「슬러지 소각시에 배출하는 N<sub>2</sub>O」 「수처리시에 배출되는 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O」의 3가지가 있다. CO<sub>2</sub>에 관

해서는 다른 연구에 대해 하수처리장의 에너지 절약 등의 연구가 많이 이루어지고 있지만 N<sub>2</sub>O에 관한 연구는 많지 않다. 그러나 N<sub>2</sub>O는 지구온난화 기여율이 CO<sub>2</sub>에 비해 310 배 정도로 알려져 있기 때문에 배출량이 작은 값이어도 그 효과는 꽤 크다.<sup>1,3)</sup> N<sub>2</sub>O 배출에 대한 자료는 매우 불확실하거나 아니면 없는 것이 일반적이다. 이러한 이유 때문에 중요한 모든 발생원에 대해 규명하고 이들을 감소시키는 일은 매우 어렵다. 하수처리에서 우리가 주목해야 할 것은 잠정적인 N<sub>2</sub>O 배출원이라 할 수 있다.

국가하수도 종합계획의 “기후협약에 대비한 하수처리시설관리 방안”에 하수처리공정개선을 통한 온실가스 배출을 최소화하는 공정개선이 필요하다고 설명하고 있다. 이의 이행을 위해 하수처리장에서 온실가스 배출배턴을 추적 조사하고 배출계수를 산정하여 배출최소화 공정을 제시하기 위해 처리공정이 각기 다른 4개의 하수처리장(활성슬러지 공정, 5-Stage 공정, Denipho 공정 및 연속회분식 공정)을 실험대상으로 선정하여 N<sub>2</sub>O 배출량에 대해 실험

\* Corresponding author

E-mail: hyungyang@korea.kr  
Tel: 032-560-7579

Fax: 032-561-7087

하였다. 지속적인 이러한 연구를 위해 하수처리에서 질산화 및 탈질화 과정에서의 N<sub>2</sub>O가스 생성 메커니즘을 이해하는데 필요한 준비가 있어야 할 것으로 생각된다. 본 연구에서는 이상에서 설명한 운전 중인 4가지의 하수처리공정별 N<sub>2</sub>O 배출계수를 제시한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시료 채취방법

하수처리장의 수면에서 배출되는 온실가스 시료채취 및 Surface flux를 측정하기 위하여 US EPA (Environmental Protection Agency)에서 제안<sup>4)</sup>한 Dynamic Flux Chamber는 기체유입부/Chamber/샘플링부 세부분으로 구성된다. Chamber의 용량은 30 L이고, 하부원의 바닥면적은 0.130 m<sup>2</sup>이다. 가스 유입관은 Chamber 내에서 가스가 원활하게 완전 혼합이 되도록 원통을 따라 등글게 하고 전체적으로 가스가 유입되도록 설치하였다. 본 연구에서 시료채취에 사용한 Flux Chamber는 상부 dome과 하부 원통 모두를 Stainless steel로 제작한 후 불활성 재질은 테플론으로 코팅하였다. 채취·분석기간은 2007. 4월부터 11월 사이에 3회 측정하여 평균치를 사용하였다.

Fig. 1에 나타낸 Chamber를 혐기성 조에서는 중심부에 설치하고 호기성조는 대푯값을 나타낼 수 있도록 포기량이 평균치로 보이는 곳으로 지정하였다. Flux Chamber의 측정순서는 ① 측정지역을 선정한 후 ② 표면 위에 Chamber를 띄워 ③ Chamber로 유입가스(Ar)를 흘려보내어 ④ 분석용 가스를 채취하였다 ⑤ 채취 후에는 Chamber를 세척하고 ⑥ 다른 측정 지역으로 이동하는 순서였다.<sup>5)</sup>

Chamber의 설치방법은 하수면 위에 띄우고 끈으로 고정시켰는데, 포기조에서는 포기의 수류에 의해 Chamber가 움직여 내부 가스가 수면으로 배출되는 경우가 발생하기도 하는데, 이를 방지하기 위해서 끈으로 사방으로 고정시켰다. 내부의 압력이 증가하면 수면으로 배출이 되므로 끈으로 고정시켰다. 그래도 배출이 일어나면 발로 Chamber위를 밟아 이를 방지하기도 하였다.

Chamber 내부 배출가스 온도의 측정을 위해 내부에 thermocouple을 장착하였고, 적산유량계에 고정되어있는 온도계로 시료가 채취되기 직전의 온도를 기록하였다.

Chamber의 원통하부가 수면에 잠기도록 설치하여 운전하였고 시료채취를 위한 가스의 포집은 수면에서 발산되는 가스와 유입하는 아르곤(Ar) 가스가 혼합되어 유출되는 가스를 채취하였다. 유입 가스는 carrier gas로써 발산가스와 반응하지 않는 불활성기체인 Ar가스를 사용하였고 유입속도는 1 L/min 정도로 하였다.

Flux Chamber를 이용하는 방법은 장치의 구성과 설치, 운전이 비교적 간단하지만 실제 배출계수 산정의 신뢰성에 영향을 줄 수 있는 Chamber의 항목은 Chamber로의 유입 유량, Chamber 내부의 압력 그리고 Chamber 내부의 온도이다.<sup>5,6)</sup>

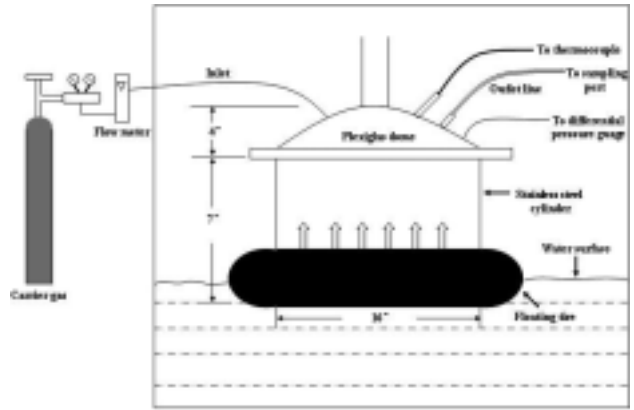


Fig. 1. Flux Chamber.

Chamber 설치 후에 시료를 채취하는 시기는, 배출가스와 유입 Ar가스가 내부에 충분히 차서 샘플링 관으로 나오는 이후에 시작하였다. 호기단계/혐기단계가 교대로 일어나는 간헐포기 조에서는 각 단계별 온실가스 배출량을 비교하기 위하여 초기/중기/말기로 구분하여 채취하였다.

포기조가 큰 시설에서는 위치에 따라 배출계수가 차이가 날 것으로 생각되어 유입부, 중앙부, 유출부 3개조로 나누어서 샘플링 하였다. 매 시료 채취가 끝나면 유입가스의 최종 유량과 온도 등을 각각 기록하였다. 모든 파라미터들은 샘플링 시 발생할 수 있는 오차를 줄이기 위해 샘플링 전 후에 각각 측정하였으며 채취된 시료는 빛을 차단하고 신속하게 분석실로 옮겨 분석하였다.

### 2.2. 분석방법

N<sub>2</sub>O 정량은 6 port gas sampling valve가 장착된 Agilent사의 GC로 분석하였으며, 검출기는 ECD와 FID를 사용하였다(Table 1). 분석을 위한 GC의 조건은 아래 표에 나타내었다. 정량을 위한 표준가스는 산업기술시험원의 인증을 받아 사용하였으며 검량선의 R<sup>2</sup>값은 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> 모두 0.999 이상이었다.

### 2.3. 시료채취 대상시설 및 처리공정

#### 2.3.1. SBR 공정(D 마을하수도 처리장)

“집수조→침전분리조→유량조정조→IC-SBR→처리수조→방류조→슬러지저류조”으로 처리하는 SBR 공정으로 1

Table 1. GC conditions to analyze GHC

Detector	FID	ECD
Column	Porapack Q(80/100) Stainless steel	HP-PLIOT molsieve 5A
Inj. Temp	50 °C	50 °C
Oven Temp.	50 °C	50 °C
Det. Temp	150 °C	280 °C
Carrier gas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Flow rate	30 mL/min	30 mL/min
Loop	1 mL	1 mL

일 평균 44 m<sup>3</sup>이 유입되는 원수는 생활하수와 분뇨 등으로 원활하게 공정이 운전되고 있었다.

2.3.2. Denipho 공정(H 하수종말처리장)

“유량조→간헐포기조→발효조→침전조→UV조→저류조”로 처리되는 H 하수종말처리장의 1일 유입하수량은 1,000 m<sup>3</sup>로 생활하수, 분뇨이다. 호기상태와 혐기상태를 일정 시간 교대 운전함으로써 인 처리에 중점을 두고 있었다.

2.3.3. 5-stage 공정(Y 환경 사업소)

Y 환경사업소는 “혐기조→1차무산소조→1차호기조→2차무산소조→2차호기조”의 순서로 장방형으로 된 연속처리 공정을 선택하여 총 5단계(5-stage 공정)로 하수를 처리하고 있다. 1일 유입하수는 생활하수, 분뇨 10,766 m<sup>3</sup>이었다.

2.3.4. 활성슬러지 공정(K환경사업소)

“집수조→pH 조정조→응집반응조→1차침전지→포기조→2차침전지”로 처리하고 있는 K환경사업소의 유입하수는 생활하수 및 분뇨로 1일 8,230 m<sup>3</sup>이 유입되고 있다. Sampling 지점은 1차 침전지, 포기조 및 2차 침전지를 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. N<sub>2</sub>O 발생 메카니즘

N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> 등의 Nitrogen Oxides는 폐수의 생물학적인 탈질화, 화학적인 탈질화 그리고 질산화에서 배출하는 것이 대부분이다. 생물학적 탈질화는 질소원소가 형성되는 과정으로, NO<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> → NO → N<sub>2</sub>O → N<sub>2</sub>의 순으로 이루어진다.

이 공정은 혐기성 상태에서 활동하는 탈질 박테리아의 Metabolism에 의한 것이다. 화학적인 탈질화는 같은 환원 과정을 거치며 이 경우의 Driving force는 화학적인 환원제의 존재에 의한다. 탈질화는 암모니아 질소가 아질산성 질소 또는 질산성질소로 산화되는 항상 생물학적인 공정이다. 폐수에서 배출되는 양은 이들 N<sub>2</sub>O의 생성 기작에 의한 것이라고 보고하였다.<sup>7,9)</sup>

그러나 N<sub>2</sub>O가스 발생에 관한 연구는 일본 등에서 약 15년 이전부터 연구되어와 그 발생 메카니즘을 충분히 이해하고 있지만 구체적으로 명확하게 규명되어있지는 않다. 아래의 N<sub>2</sub>O가스 발생 그림은 여러 가설중 하나로 N<sub>2</sub>O가

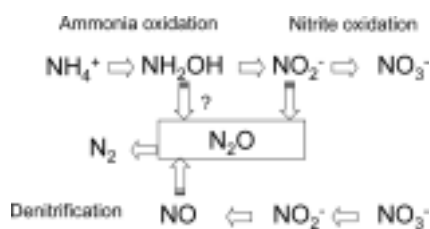


Fig. 2. N<sub>2</sub>O emissions during nitrification-denitrification process.

스 발생에 대한 가장 설득력 있는 일본의 연구 결과로 보여 진다(Fig. 2).<sup>9,15)</sup>

3.2. 처리 공정별 온실가스 배출량

3.2.1. Denipho 공정

혐기조인 제1조의 하수 m<sup>3</sup>처리 당 N<sub>2</sub>O 배출계수는 16.3 mg/m<sup>3</sup>, 간헐포기조인 제2조의 평균 배출계수는 65.6 mg/m<sup>3</sup>이었다. 호기/혐기기간의 배출계수는 각각 76.2 mg/m<sup>3</sup> 및 54.7 mg/m<sup>3</sup>로 큰 차이는 없었다.

제3조(간헐포기)의 평균 배출량은 5,708 mg/d이며 배출계수는 51.1 mg/m<sup>3</sup>이었다. 호기기간 중에는 조의 표면적 9 m<sup>2</sup>에서 9,357 mg/d 배출되어 혐기기간 중의 배출량 2,059 mg/d에 비하여 약 4.5배 많아, 배출계수는 각각 83.8 mg/m<sup>3</sup> 및 18.4 mg/m<sup>3</sup>로 나타났다. 호기조인 마지막 반응조(제4조)의 평균 배출량은 14,465 mg/d이며 배출계수는 129.5 mg/m<sup>3</sup>이었다(Fig. 3).

3.2.2. 5-stage 공정

혐기조인 제1조에서 N<sub>2</sub>O가 18,689 mg/d 배출되어 배출계수는 1.74 mg/m<sup>3</sup>이었다. 제2조(무산소조)의 배출계수는 6.54 mg/m<sup>3</sup>으로 1조에서보다 3.8배 높은 값을 나타내었다. 제3조(포기조)에서는 포기가 시작되면서 N<sub>2</sub>O가 대기로 배출되어 유입부의 배출계수는 25.08 mg/m<sup>3</sup>이었고, 다음 중앙부의 배출계수는 유입부보다 9.4% 감소한 22.72 mg/m<sup>3</sup>, 유출부는 중앙의 50% 정도인 12.47 mg/m<sup>3</sup>으로 감소하였다. 무산조인 제4조의 배출계수는 3.68 mg/m<sup>3</sup>로 감소하였고, 이후 제5조에서는 호기조이지만 44조의 38% 정도인 1.4 mg/m<sup>3</sup>로 감소하는 양상을 보여주었다(Fig. 4).

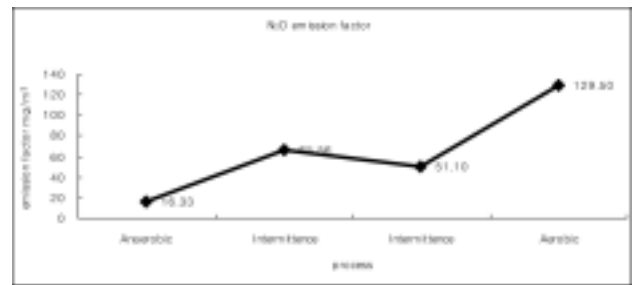


Fig. 3. N<sub>2</sub>O Emission factors for Denipho process.

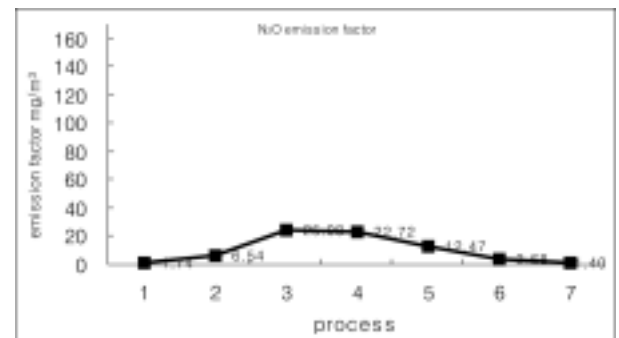


Fig. 4. N<sub>2</sub>O Emission factors for 5-stage process.

일본에서 조사된 하수처리장 N<sub>2</sub>O 배출계수는 10 mg/m<sup>3</sup> 정도이며, 지구전체 배출계수도 같은 값인 10 mg/m<sup>3</sup> 정도로 보고하였다. 하수처리에서 질산화와 탈질화 공정에서 N<sub>2</sub>O의 생성에 대해서는 정확히 알려지지 않았으나 우선 탈질소화에 중점을 두는 것은 대사경로 중에 N<sub>2</sub>O가 중간체로서 배출하고 또한 세균에 의해서 N<sub>2</sub>O를 N<sub>2</sub>로 환원하는 능력을 가지지 못하고 최종산물로 N<sub>2</sub>O를 배출하기 때문에 N<sub>2</sub>O의 생성가능성이 크다고 볼 수 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 N<sub>2</sub>O가 배출하기 쉬운 조건에 대해 실험으로 조사하지는 않았지만 문헌조사에서 COD/NO<sub>3</sub>-N 비가 낮을 때, SRT가 짧을 때 그리고 pH가 낮을 때 N<sub>2</sub>O가 잘 배출한다고 알려져 있다.<sup>10,11)</sup> 본 처리장의 N<sub>2</sub>O의 배출계수가 낮게 나타난 것은, 다른 처리장에 비해 N<sub>2</sub>O배출이 낮은 운전조건으로 운영하고 있는 것으로 판단된다. 또한 DO농도가 높아질수록 N<sub>2</sub>O배출량은 현저히 줄어들며 그 발생원은 질산화에 기여한다고 보고한비<sup>9)</sup>와 같이, 호기단계에서의 DO농도를 비교적 높게 유지하고 있는 것이 배출계수가 낮은 원인인 것으로 보인다.

벨기에 VITO에서의 연구에서 미생물학적인 탈질화의 폐수모형 결과에서 N<sub>2</sub>O 배출 연구에서 폐수를 실험대상으로 배출계수 조사하였는데, 오수의 수온 12.5℃일 때 추론한 N<sub>2</sub>O 배출계수는 비교적 낮았는데, 폐수에서의 N<sub>2</sub>O배출량은 총 배출량의 0.6% 정도로, 배출계수는 미처리 하수는 23±21 µgN<sub>2</sub>O/gss(gram suspended solids), 침전하수는 770±170 µgN<sub>2</sub>O/gss 정도라고 보고하였다.<sup>7)</sup>

N<sub>2</sub>O의 축적과 N<sub>2</sub>O의 배출 사이에는 상관관계가 있고, 특히 N<sub>2</sub>O-N이 10 mg/L를 초과하는 경우에는 반드시 5 mg/L 이상의 N<sub>2</sub>O-N이 배출 된다<sup>10)</sup>고 하였으며, 실제 하수처리장 공정 중에는 포기와 함께 배출되므로 정확히 파악하기는 쉽지 않았다.

3.2.3. SBR 공정(D 마을오수처리장)

SBR 공정은 단일 반응조에서 혐기/호기상태가 번갈아 일어나는 간헐포기 폐수처리공정으로, 혐기/호기/혐기/호기 단계 이후에 침전을 거쳐 상등수가 배출되는 연속회분식으로 조의 면적은 29.4 m<sup>2</sup>이다. 각각의 4단계에서 초기/중기/말기의 배출가스를 Sampling하였다.

초기 호기단계에서는 배출계수가 836.4 mg/m<sup>3</sup>이었으나, 다음 혐기단계에서는 453.3 mg/m<sup>3</sup>으로 앞의 호기단계의

54% 정도의 배출계수를 나타내었다. 다음의 호기단계에서 다시 배출량은 증가하여 전 호기단계보다 배출계수가 더 높은 907.7 mg/m<sup>3</sup>를 보이다가 마지막 혐기기간 중에는 다시 감소하여 378.5 mg/m<sup>3</sup>으로 초기 혐기기간 보다는 다소 낮은 값으로 Inamori 등의 결과와 비슷한 양상이었다.<sup>11,12)</sup> 호기단계에서는 많이 배출되고 혐기단계에서는 배출량이 감소하였는데 CH<sub>4</sub> 배출양상과 거의 흡사하였다(Fig. 5).

3.2.4. 활성슬러지 공정(K 환경사업소)

최초침전지(175 m<sup>2</sup>)에서 1일 48,374 mg의 N<sub>2</sub>O가 배출되어 배출계수는 2.71 mg/m<sup>3</sup> 정도이었고, 다음의 포기조(336 m<sup>2</sup>) 유입부에서는 155,260 mg이 배출되어 배출계수는 8.71 mg/m<sup>3</sup>로 전단계인 최초침전지에 비해 3.2배 높은 값이고, 포기조 유출부에는 유입부보다 많은 182,090 mg의 N<sub>2</sub>O가 배출되어 유입부보다 17% 증가한 값이었다. 다음의 최종침전지(294 m<sup>2</sup>)에서는 1일 258,428 mg으로 가장 많이 배출되어 배출계수는 14.49 mg/m<sup>3</sup>으로 가장 높은 값을 보였다. 활성슬러지법은 반응조에서 계속 포기를 하지만 침전지에서는 혐기조에 해당되는데, 모두의 조에서 꾸준히 발생하고 있는 것으로 판단된다(Fig. 6).

3.3. SBR 공정과 5-Stage 공정의 N<sub>2</sub>O 배출 패턴

SBR 공정의 N<sub>2</sub>O배출계수를 비교한 Fig. 7에서, 호기 1차의 평균 배출계수는 1,014 mg/m<sup>3</sup>, 호기 2차의 평균 배출계수는 955 mg/m<sup>3</sup> 정도로 나타났는데 1차에 비해 2차의 배출계수는 약 6% 감소한 것으로, 오염물질 제거가 일어나면서 N<sub>2</sub>O가스는 조금씩 감소하지만 꾸준히 배출하였다.

혐기기간 중에는 1차에는 평균배출계수가 235 mg/m<sup>3</sup>, 2차에서는 247 mg/m<sup>3</sup>으로 감소하지 않고 오히려 4.7%증가하였는데, 증가의 의미보다는 꾸준히 N<sub>2</sub>O가 배출되고 있다고 볼 수 있다. 혐기기간 중에는 내부반송이 일어나면서 탈질화가 진행되어 질소가 제거되고 N<sub>2</sub>O가 배출되는 것으로 보인다.

본 SBR공정에서의 N<sub>2</sub>O 배출계수는 상당히 높은 값으로 앞으로도 주목하여야할 것으로 보인다. 호기기간 전체의 평균 배출계수가 984 mg/m<sup>3</sup>, 혐기조의 평균은 241 mg/m<sup>3</sup>를 나타낸 것은 하수에서 N<sub>2</sub>O가스로 전환되는 것이 지구 환경에의 영향은 무시될 수 없고 그런 의미에서 N<sub>2</sub>O배출량은 많은 편이라<sup>14)</sup>설명한 것이 의미가 있는 것으로 받아들일 수 있다.

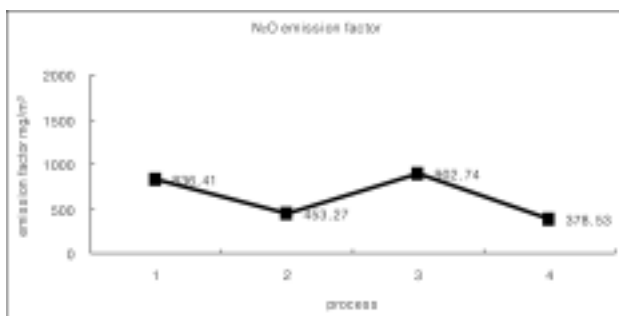


Fig. 5. N<sub>2</sub>O Emission factors for SBR process.

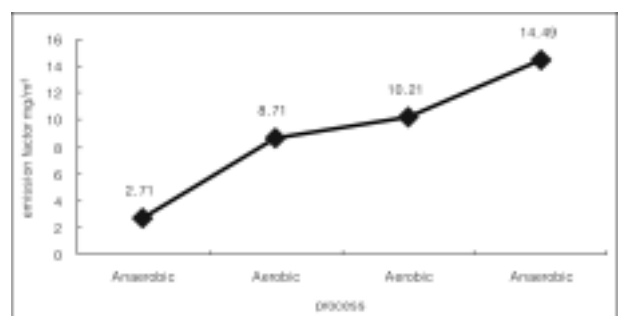


Fig. 6. N<sub>2</sub>O Emission factors for active sludge process.

실험 수치로는 호기기간 중 배출계수가 혐기기간 보다 4배 이상 많이 배출하는 것이지만, 호기기간 중에는 포기에 의해 바로 배출이 가능하므로 그 수치 비교는 명확하지는 않을 것이다. 그러나 水落元之 등<sup>15)</sup>의 보고에 따르면 생물학적 질산화/탈질화 공정에서 N<sub>2</sub>O는 질산화 과정에서 다량 배출하고, 그 량은 탈질과정에 배출량과 비교하여 약 4.5배에 달하는 것으로 알 수 있었다고 한 보고와 거의 일치하였다.

담체를 이용한 생물학적 질소제거 시 생성되는 N<sub>2</sub>O의 배출량과 발생원을 N tracer method를 적용하여 검증한 결과, 탈질반응이 진행될 경우 N<sub>2</sub>O는 초기 주입비율에 대한 완전제거형의 이론적 비로써 배출된다는 것을 증명하였으며 이를 바탕으로 질산화반응이 진행되는 과정에 배출되는 N<sub>2</sub>O의 발생원 추정 가능성이 있다. DO 농도가 0~0.5 mg/L 정도인 미호기성 영역에서는 많은 양의 N<sub>2</sub>O가 배출되며 발생원의 대부분이 탈질반응이고 DO농도가 높아질수록 N<sub>2</sub>O배출량은 현저히 줄어들며 그 발생원은 질산화에 기여한다고 보고<sup>9)</sup>한 바 있다. 또한 본 SBR 공정의 N<sub>2</sub>O 배출계수가 대상시설 4개 공정 중 가장 높았는데, 이는 비교적 낮은 SRT의 유지, 호기성기간에 포기가 시작되는 초기에 포기량이 작아 낮은 DO농도기간을 비교적 오래 유지하는 등의 운전조건에 기인하는 것으로 생각된다.

생물학적 폐수처리에서 질산화 및 탈질화 반응과정에서 모두 N<sub>2</sub>O가 배출되지만 우선 질산화반응에 유의하여 회분배양계를 이용한 수중의 산화농도가 N<sub>2</sub>O 배출에 미치는 영향은 질산성질소 농도를 낮게 유지하는 것은 N<sub>2</sub>O의 배출을 억제하기 위해서는 효과적이라고 하였는데 계속적으로 N<sub>2</sub>O 배출 메커니즘 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한, 실제 운전 중인 생활하수처리 시설에서 간헐포기식과 연속포기방식의 2종류의 처리방식에 대한 N<sub>2</sub>O 배출량 및 처리수질에 관해 검토한 결과, 연속포기방식은 수중의 질소농도가 높고 질소의 제거율도 낮음과 함께 N<sub>2</sub>O의 배출량도 상당히 많다<sup>12)</sup>고 보고한 바 있다. 또한 처리과정에서 운전방법에 따라 배출계수의 차이가 있다고 보고하고 있으므로 실험실에서의 운전방법 변화에 따른 배출계수 증가 및 감소를 분석하는 실험 또한 필요할 것으로 보인다.

시료채취시점의 SBR 공정을 적용한 대상하수처리시설의 유입수 TN 농도는 28.9 mg/m<sup>3</sup>, 유출수 농도는 4.8 mg/m<sup>3</sup>로 제거율은 83% 정도로 제거된 농도는 24.1 mg/m<sup>3</sup>이었다.

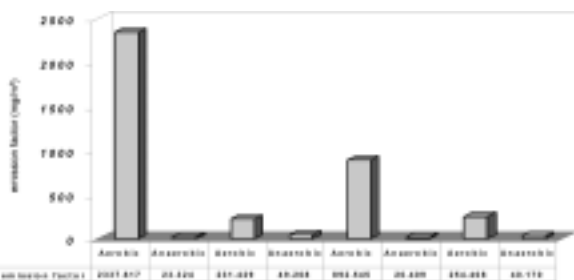


Fig. 7. N<sub>2</sub>O Emission factors during the aerobic & anaerobic phase for SBR process.

Kimochi 등<sup>16)</sup>은 회분조에서 간헐포기 운전하면서 30분간의 포기기간이후 혐기기간을 30분, 60분 및 90분으로 운전하여 N<sub>2</sub>O배출량의 변화를 관찰한 결과, N<sub>2</sub>O-N 전환율의 감소와 함께 연간 1인당 N<sub>2</sub>O배출계수도 급격하게 감소한다고 보고하였다. 30분포기/30분 혐기로 운전할 경우 배출계수는 1.89 g-N<sub>2</sub>O/person · y이었으나, 혐기기간을 60분으로 할 경우 1.43 g-N<sub>2</sub>O/person · y으로 24% 감소하고 혐기기간을 90분에서는 0.43 g-N<sub>2</sub>O/person · y으로 77% 정도 감소하였다고 보고하였다.

본 연구에서 적용대상으로 한 마을단위 연속회분식 공정의 운전 Mode는, 1cycle에서 50분포기/50분혐기/50분포기/50분혐기 이후에 내부반송과 휴지기 그리고 유입단계로 이어지는 포기기간과 혐기기간을 같은 비율로 운전하고 있다. SBR 공정의 N<sub>2</sub>O배출계수가 높았던 것은 운전방법에서도 원인이 있는 것으로 판단된다.

SBR공정 운전에서, 혐기기간을 혼합하면서 100분으로 유지한다면, 배출계수 642.7 mg-N<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>에서 476 mg-N<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>로, 혐기기간을 150분으로 한다면 149 mg-N<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>로 감소가 가능하다고 제시할 수 있다. 그러나 혐기기간이 너무 길어질 경우 유기물질 제거효율의 감소나, 인 제거과정에서 과잉섭취 후 장기간의 인 배출로 미생물에 의한 인의 섭취를 저하 등과 같은 오염물질 제거효율에 영향을 줄 수 있으므로 적정시간을 산출하여야 할 것으로 생각된다.

또한 혐기기간은 유기물질의 혐기성산화를 위해 전자수용체로 nitrate가 사용되는 동안 미생물의 호흡과정이다. 이 기간 중에는 특정 효소에 의해 촉매작용을 일으키는 다음의 4가지의 연속적인 반응이 일어나는 과정에서 N<sub>2</sub>O가 생성된다.<sup>17)</sup>

다음 Fig. 8은 5-stage 공정의 오염물질 처리단계별 N<sub>2</sub>O 배출계수를 나타낸 것이다. 5-stage 공정에서도 다른 공정의 경우와 마찬가지로 혐기/호기단계에서 발생한 N<sub>2</sub>O가 포기와 함께 배출되므로 포기조에서 배출계수가 매우 높은 것으로 보인다.

포기조에서는 유입부에서 제일 많이 배출되지만 중앙부와 유출부에서도 상당한 량이 배출되고 있음을 보여주고 있다. 이는 질산화 과정에서도 N<sub>2</sub>O가 배출되므로 중앙부와 유출부에서 계속 배출되는 것으로 보인다. 유입부에 비해 배출계수가 비교적 낮기는 하나, 중앙부는 70% 정도 유출부는 62% 정도인데, 유출부는 중앙부에 비하여 13% 감소한 것으로 나타났다.

다른 하수처리공정과 배출계수를 비교하여 보면, 활성슬러지 공정보다는 약간 높은 값이지만 비슷한 수준으로 볼 수 있으며, Denipho 공정의 13% 정도, SBR 공정의 5% 정도에 불과하며 공정전체 평균 배출계수 241 mg/m<sup>3</sup>의 14% 수준인 33.5 mg/m<sup>3</sup>으로 나타나, N<sub>2</sub>O 배출량 감소를 위해서 적절한 공정임을 알 수 있었다.

5-stage 공정의 각 조별 N<sub>2</sub>O 평균 배출계수를 살펴보면, 제1조 혐기조는 2.0 mg/m<sup>3</sup>, 제2조 무산소조는 4.4 mg/m<sup>3</sup>, 제3조 포기조 유입부는 15.5 mg/m<sup>3</sup>, 제3조 포기조 중앙부

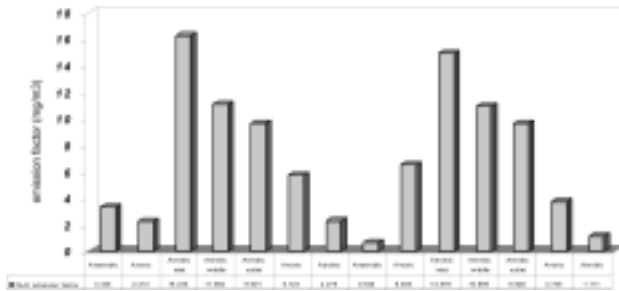


Fig. 8. N<sub>2</sub>O Emission factors during the aerobic & anaerobic phase for 5-Stage process.

는 10.9 mg/m<sup>3</sup>, 3조 포기조 유출부는 9.6 mg/m<sup>3</sup>, 제4조 무산소조 4.7 mg/m<sup>3</sup>, 제5조 호기조 1.7 mg/m<sup>3</sup>로 전체적으로 비교적 낮은 값을 보여주고 있다. 포기조에 대한 혐기조 배출계수는 16.5%, 최초무산소조는 36.2%, 최종무산소조는 39.3%, 호기조는 14.1% 정도였다. 시료채취시점의 처리장 유입수의 TN 평균농도는 47.1 mg/m<sup>3</sup>, 유출수 농도는 11.7 mg/m<sup>3</sup>로 제거율은 약 75%로 제거된 농도는 35.4 mg/m<sup>3</sup>이었다.

4개 공정의 질소제거효율은 활성슬러지 32.5%, SBR 83.4%, 5-stage 76.2% 그리고 Denipho 83.2%로 고도처리공정에서는 큰 차이가 없으나 활성슬러지 공정은 매우 낮다. 이후에는 제거된 단위 질소당 배출계수를 산정하고자 한다.

#### 4. 결론

하수처리장에서 온실가스 최저배출 공정을 제시하기 위하여 활성슬러지 공정, 5-Stage 공정, Denipho 공정 및 연속회분식(SBR) 공정, 4개의 처리공정을 대상으로 N<sub>2</sub>O 배출배턴을 분석하고 배출계수를 산정한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

하수처리장의 처리공정별 제거된 질소 부하량에 따른 N<sub>2</sub>O 배출계수 산정결과, 5-stage 공정은 1.25 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN, 활성슬러지 공정이 8.28 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN, Denipho 공정이 11.20 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN, 그리고 SBR공정이 32.20 g-N<sub>2</sub>O/kg-TN으로 나타나, 5-stage 공정의 배출계수가 가장 낮은 것으로 평가하였다.

배출계수가 가장 높았던 SBR 공정에서, 1차 호기단계의 폐수 1 m<sup>3</sup>당 배출계수는 1,014 mg/m<sup>3</sup>이었으나 2차 호기단계에서는 약 6% 정도만 감소한 955 mg/m<sup>3</sup>으로 오염물질이 제거되면서 N<sub>2</sub>O가스는 조금씩 감소하지만 꾸준히 배출하였다. 1차 혐기단계의 배출계수가 235 mg/m<sup>3</sup>, 2차 혐기단계에서는 오히려 4.7% 증가한 247 mg/m<sup>3</sup>이었는데 이는 증가의 의미보다는 꾸준히 N<sub>2</sub>O가 배출되고 있는 것으로 나타났다.

SBR공정에서 N<sub>2</sub>O가 배출계수가 높게 나타난 것은, 비교적 낮은 SRT의 유지, 호기성기간 중 낮은 DO농도기간을 비교적 오래 유지하는 등의 운전조건도 영향이 있었던 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

1. 平出, 中島, “下水道施設から排出される地球温暖化物質(CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O)排出Inventory算定と排出制御技術,” 日本下水道協会誌, **42**(508), (2005).
2. 日本國立環境研究所, “N<sub>2</sub>O,CH<sub>4</sub>放出原および放出量究明に関する研究,” (1993).
3. IPCC Forth Assessment Report, IPCC(2007).
4. US EPA, “Measurement of Gaseous Emission Rates from Land Surfaces using and Emission Isolation Flux Chamber User's Guide,” EPA-68-02-3889-1986.
5. 강경희, “플릭스 챔버를 이용한 하수처리장 HAPs 배출특성 연구,” 서울시립대학교 대학원 공학박사학위논문(2006).
6. Gostelow, P., Longhurst, P., Parsons, S. A., and Stuetz, R. M., “Sampling for the Measurement of Odours,” IWA Publishing(2003).
7. Debruyne, Walter, Lissens, Gilbert, Rensbergen, Jan Van, VITO, Boeretang 200, B-2400 MOL, Belgium(1993).
8. 日本國立環境研究所, “N<sub>2</sub>O,CH<sub>4</sub>放出原および放出量究明に関する研究,” (1992).
9. 日本國立環境研究所, “N<sub>2</sub>O,CH<sub>4</sub>の標準活性汚泥法および標準活性汚泥法および嫌気・無酸素・好氣法から放出量の比較解析,” (1996).
10. 花木啓祐, “排水の生物學的窒素除去實規模施設から亞酸化窒素の發生制御に関する研究,” 東京大學 先端科學技術研究Center(1997).
11. Inamori, R., Gui, P., Dass, M., Matsumura, K., Xu, Q., Kondo, T., Ebie, Y., and Inamori, Y., “Investigating CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from eco-engineering wastewater treatment processes using constructed wetland microcosms, Process Chemistry,” PRBI-8096, p. 11(2006).
12. 日本國立環境研究所, “廢水處理から發生するN<sub>2</sub>Ogas制御研究,” (1991).
13. 花木啓祐, 鄭紅, 松尾, “脫窒から一酸化二窒素生成と操作因子の關係,” 東京大學先端科學技術研究Center(1992).
14. 日本國立環境研究所, “N<sub>2</sub>O,CH<sub>4</sub>放出原および放出量究明に関する研究,” (1994).
15. 水落元之, 佐藤和明 등, “GHG CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>Oの標準活性汚泥法および嫌気・無酸素・好氣法から放出量の比較分析,” 日本水處理生物學會誌, **35**(2), 109~119(1999).
16. Kimochi, Y., Inamori, R., Mizuochi, M., Xu, K., and Matsumura, M., “Nitrogen Removal and N<sub>2</sub>O Emission in a Full-Scale Domestic Wastewater Treatment Plant with Intermittent Aeration,” *J. Fermentation and Bioeng.*, **86**(2), 202~206(1998).
17. Gaelle Tallec, Josette Garnier, Gilles Billen, Michel Goussailles, “Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: Effect of oxygenation level,” *Water Res.*, **40**, 2972~2980(2006).