

工学碩士 學位論文

DNR 공정에서 슬러지 탈질조에 반류수 주입이  
영양염류 제거효율에 미치는 영향

指導教授 李 柄 憲



이 論 文 은 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 提 出 함

2003年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

宋 元 哲

# 宋元哲의 工學碩士學位를 認准함

2002年12月26日

主 審 工學博士 姜 壬 錫 (印)

委 員 工學博士 金 一 奎 (印)

委 員 工學博士 李 炳 憲 (印)

## 목 차

목 차 .....	i
표 목 차 .....	ii
그 립 목 차 .....	iii
Abstract .....	v
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 문 헌 연 구 .....	4
2.1 질소제거 .....	4
2.1.1. 개 요 .....	4
2.1.2. 질산화 반응 .....	4
2.1.3. 탈질반응 .....	6
2.2 인 제거 .....	8
2.2.1 개요 .....	8
2.2.2 생물학적 인제거 원리 .....	8
2.3 질소·인 제거공정의 개발현황 .....	14
제 3 장 실험 장치 및 방법 .....	21
3.1 실험목적 .....	21
3.1.2 실험장치 및 재료 .....	21
3.1.3 유입원수 .....	26
제 4 장 결과 및 고찰 .....	27
4.1 유기물 제거 .....	27
4.2 질소제거 .....	32
4.3 인 제거 .....	37
제 5 장 결론 및 장래 연구 과제 .....	45
참 고 문 헌 .....	47

## 표 목 차

Table 3.1	Operating conditions of DNR and Modified DNR process .....	25
Table 3.2	Characteristics of External Carbon sources .....	26
Table 4.1	Average concentration and removal rate of COD, SS in each modes .....	30
Table 4.2	Average concentrations and removal rates of T-N, NH <sub>4</sub> -N and NO <sub>3</sub> -N with each modes .....	36
Table 4.3	Average concentrations and removal rates of T-P and PO <sub>4</sub> -P .....	41

## 그림 목 차

Figure 2.1	Basic concept of biological phosphorus removal(RRC, 1996). .....	9
Figure 2.2	Schematic diagram phosphorus release and uptake (이원기 등, 2001) .....	11
Figure 2.3	Phosphorus release under anaerobic conditions (Wentzel et al. 1991). .....	12
Figure 2.4	Phosphorus uptake under aerobic conditions (Wentzel et al. 1991). .....	13
Figure 2.5	Schematic diagram of A2/O process(Hong et al., 1981). .....	15
Figure 2.6	Schematic diagram of five-stage Bardenpho process (Barnard, 1974). .....	15
Figure 2.7	Schematic diagram of UCT process (Ekama and Marais, 1984). .....	17
Figure 2.8	Schematic diagram of MUCT process .....	17
Figure 2.9	Schematic diagram of VIP process .....	18
Figure 2.10	Schematic diagram of SBR(Sequencing Batch Reactor) process. .....	19
Figure 2.11	Schematic diagram of DNR(Daewoo Nutrient Removal) process. .....	19
Figure 3.1	Schematic diagram of Modified DNR process. ....	22
Figure 3.2	Schematic diagram of DNR process. ....	23
Figure 4.1	Variation of TCOD concentrations in operating periods .....	28
Figure 4.2	Variation of SCOD concentrations in operating periods .....	28
Figure 4.3	Variation of SS concentrations in operating periods. ....	29
Figure 4.4	Removal rate of TCOD and SCOD in each modes. ....	29
Figure 4.5	Variation of SCOD concentration in each reactors. ....	30
Figure 4.6	Variation of T-N concentration in operating periods. ....	34
Figure 4.7	Variation of $\text{NH}_4^+$ -N concentration in operating periods. ....	34
Figure 4.8	Removal rate of T-N and $\text{NH}_4$ -N with each modes .....	35
Figure 4.9	Variation of $\text{NO}_3$ -N concentrations with each reactors. ....	35
Figure 4.10	Variation of T-P concentrations in operating periods .....	38
Figure 4.11	Variation of $\text{PO}_4$ -P concentrations in operating periods .....	38

Figure 4.12 Removal rate of T-P and PO <sub>4</sub> -P with each modes .....	39
Figure 4.13 Variation of PO <sub>4</sub> -P concentrations in each reactors. ....	39
Figure 4.14 Variation of NO <sub>3</sub> -N and PO <sub>4</sub> -P Concentrations with each reactors .....	41
Figure 4.15 Variation of NO <sub>3</sub> -N and PO <sub>4</sub> -P Concentration with each reactors .....	42
Figure 4.16 Variation of NO <sub>3</sub> -N and PO <sub>4</sub> -P Concentration with each reactors .....	42
Figure 4.17 Variation of NO <sub>3</sub> -N and PO <sub>4</sub> -P Concentration with each reactors .....	43

Effect of recycle water input in Endogeneous Denitrification Tank on  
the removal efficiency of Nutrient in DNR process

Won-chul Song

*Department of Environmental Engineering, Graduated school,  
Pukyung National University*

Abstract

DNR process was developed for the N, P removal of the low organic materials concentration wastewater like domestic circumstances.

This study was conducted to improve the removal rate of N, P and denitrification rate in sludge denitrification tank by inflowing the recycle water of wastewater treatment plant to sludge denitrifier. It defends the inhibition of phosphorus release from anaerobic reactor.

To investigate effects of nitrogen removal in inflowing the recycle water of modified DNR, the process is accomplished by three steps.

First, compared the removal rates between DNR and modified DNR in utilizing methanol as external carbon. Second, grasped whether use the

recycle water as external carbon or not. And third, studied the removal effects of N, P in inflowing the recycle water to sludge denitrifier.

At that result, Modified DNR were higher about 78%, 74% in the removal rate of N,P than DNR 70%, 60%. As inflowing the recycle water to sludge denitrifier, the nitrogen removal rate was 70.4% in spite of the low C/N ratio. It was similar to DNR removal rate.

It was estimated that Modified DNR process show the better treatment effects than DNR in the low concentration wastewater treatment, it should be recognized that this process is suitable for DNR improvement.

## 제 1 장 서 론

우리나라는 최근 각종 수질오염이 가시화 되면서 하수처리에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 이러한 관심에 힘입어 그동안 하수처리 시설이 꾸준히 증가되어 왔으나, 이들 처리 시설의 60% 이상이 표준활성슬러지법을 사용하고 있어서 수질오염의 대표적인 현상인 부영양화를 막는데 크게 기여하지 못했다.

그러나 1996년부터 방류수 중의 영양소 물질에 대한 규제항목의 추가를 시작으로 하여, 영양소 제거에 많은 관심을 가지게 되었다. 정책적으로도 2000년도부터 질소인 처리중심의 처리시설을 확충하기 위한 신설 하수처리장을 우선 적용하고, 기존 하수처리장은 상수원 수질 영향권 지역부터 시설을 개선, 전국적으로 확대를 추진하는 것으로 방향을 두고 있다(환경부, 2002).

영양소제거 공법에는 물리, 화학 및 생물학적 처리 기술이 있으나, 유기물과 함께 처리하여야 하는 하수처리 특성과 경제적인 이유로 하수의 질소와 인 등의 영양 염류의 처리는 생물학적 처리 방법이 널리 시도되고 있다.

이러한 생물학적 영양소제거 공법에는 질소제거 공법과 인제거 그리고 질소와 인을 동시에 제거하는 공법 등으로 구분할 수 있다. 질소제거를 위한 공법으로는 MLE(Modified Ludzack Effinger) 공법과 4단계 Bardenpho 및 산화구 공법 등이 개발되었으며, 인 제거를 위해서는 A/O 및 Phostrip 공법 등이 연구되었다. 또한 질소와 인을 동시에 제거할 수 있는 공법으로는 A2/O와 UCT(University of cape town) 그리고 5단계 Bardenpho 공법 등이 있다.

그러나 유입 하수가 혐기조로 주입되는 A2/O(Hong 등, 1981)공법은 혐기조에서 인 방출을 위하여 유입하수 중의 분해 가능한 유기물을 소비하여, 무산소조에서 탈질에

필요한 탄소원이 부족하게 될뿐만 아니라, 반송슬러지 중에  $\text{NO}_3^-$ -N의 농도가 높을 경우 혐기조에서 인 방출에 저해 요인으로 작용할 수 있는 단점을 지니고 있다.

UCT(Ekama 등, 1984) 공법은 혐기조/무산소조/호기조/로 구성되어 있으며, 침전조 슬러지를 무산소조로 반송시키고, 무산소조에서 혐기조로 내부 반송시킴으로서 혐기조에서  $\text{NO}_3^-$ -N의 농도를 최소화시킬 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나 유입수가 혐기조로 주입되기 때문에 무산소조에서 탈질에 필요한 탄소원이 부족하게 되는 단점을 지니고 있다. 5단계 Bardenpho(Banard, 1975)공법은 질소를 제거하는 4단계 Bardenpho공법에 인 제거를 위하여 혐기조를 추가한 공정으로서, Bardick 등(1982)은 이 공법을 적용하여 인 제거 효율을 94.3%까지 높였으나, TN인 경우에는 65%로서 제거효율이 낮았다.

이상과 같은 영양소제거 공법들은 질소와 인을 동시에 제거하기에는 혐기조 또는 탈질조에서의 탄소원 부족현상과, 혐기조에서  $\text{NO}_3^-$ -N으로 발생하는 TP 방출의 저해요인 등으로 말미암아 만족할만한 처리효율을 기대하기가 어려운 것으로 판단된다. 그뿐만 아니라 우리나라 하수성상의 특성상 분해 가능한 유기물의 양이 절대적으로 부족한 상태에서 외국의 공법을 그대로 적용하는데 많은 문제가 있다.

따라서 최근에 들어와서 우리나라에서도 하수중의 영양소제거를 위한 새로운 공법의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 그 중에서 DNR 공법의 경우 하수 중의 영양소제거를 위하여 적용된 A2/O 공법의 단점인 혐기조 내에 질산성 질소의 농도가 높아 인의 방출에 저해요인으로 작용하며, 결국 호기조에서 인의 uptake되는 양을 감소시킬뿐만 아니라 탈질에 필요한 탄소원의 양도 부족하여 처리효율이 낮은 단점을 보완한 처리시스템으로서, 이 공법은 혐기조 앞에 슬러지 탈질조를 추가로 연결하여 여기서 질산성 질소가 제거되어 혐기조에서 인 방출이 원활히 발생하도록 만들었다(건설신기술, 1996).

그러나 슬러지 탈질조의 탈질속도가 VFAs가 충분히 존재할 경우보다도 무려 10배나 늦게 진행되므로(최, 1999), 혐기조와 무산소조에 탄소원의 공급이 충분하지 못한 단점을 지닌다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서 기존 DNR 공정의 수정 및 보완이 필요한 실정이다.

본 논문은 하수처리 시에 생물학적 영양소 제거를 위해 개발된 기존 공법의 효율 향상을 위하여 비교적 고농도의 유기물을 가진 반류수를 슬러지 탈질조에 분리 주입함으로써 질소와 인의 처리효율을 기존 DNR 보다 증대시킬 수 있는 Modified DNR 공법을 적용한 고도처리 시스템으로서, 기존 DNR이 유입수와 하수처리장 내에서 발생된 반류수를 혼합하여 1차 침전지에 주입하던 것과는 다른 시스템을 적용한 것이다.

따라서 본 연구에서는 반류수를 슬러지 탈질조에 주입한 DNR 공정의 운전특성을 파악하기 위하여 첫째, 반류수의 혐기조 주입(기존 DNR)과 슬러지 탈질조 주입(Modified DNR)에 따른 질소, 인 제거 효율 및 특성을 파악하였으며, 둘째로 Modified DNR 공정에서 반류수와 메탄올을 비교 실험하여 반류수의 탈질효율을 파악하였다.

셋째, 유입수의 C/N/P비 및 HRT를 변화시켜 Modified DNR의 처리 효율의 변화를 파악하였다

## 제 2 장 문 헌 연 구

### 2.1 질소제거

#### 2.1.1. 개 요

하수 처리장으로 유입되는 하수의 질소는 주로 용존성 및 입자상의 암모니아, 또는 유기질소의 형태로 존재하고 있으며 아질산염(nitrite)또는 질산염(nitrate)은 거의 없다. 용존 유기질소는 주로 요소(urea)와 아미노산(amino acids)의 형태로 있다.

이러한 하수 중의 질소제거는 크게 암모니아 탈기법(Ammonia Air Stripping), 이온교환법(Ion Exchange), 파괴점 염소소독(Breakpoint Chlorination) 등과 같은 물리화학적인 방법과 질산화(Nitrification)와 탈질산화(Denitrification) 등의 생물학적 방법으로 크게 나눌 수 있다.

그중 가장 많이 사용된 공정은 생물학적 방법으로서, 생물학적 질소제거 기작은 크게 2가지로 나누어진다. 첫째는 미생물이 암모니아성 질소를 동화(assimilation)하여 세포합성을 통해 제거하는 것이고, 둘째는 유입 하수내의 암모니아와 유기질소를 질산화 과정을 통하여 질산성 질소와 아질산성 질소로 변환한 후 탈질 미생물에 의하여 질산성 질소를 기체상 질소로 변화시키는 탈질과정을 통해 제거하는 것이다.

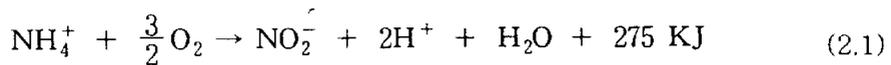
#### 2.1.2. 질산화 반응

암모니아는 세포합성 보다는 에너지를 얻기 위해서 이용하는 독립영양 미생물(autotrophic organism)에 의해서 주로 제거가 일어난다. 즉, 암모니아를 아질산으로 변화시키는 아질산균(Ammonium oxydizing bacteria, Nitrosomonas)과 아질산염을 질산으로 변화시키는 질산균(Nitrite oxydizing bacteria, Nitrobacter)에 의해서 제거가 되는 것으로서 , 암모니아 또는 아질산의 산화에 의해 에너지를

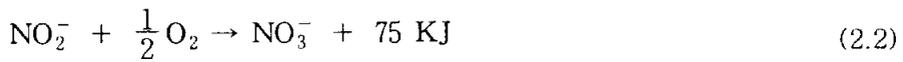
획득하여 탄산가스, 탄산 및 중탄산을 탄소원으로 하여 세포합성을 한다. 물론 종속 영양 미생물(e.g. *Arthrobacter*)나 fungi(e.g. *Aspergillus*)등도 질산화 능력이 있으나(Verstraete and Alexander, 1972) 자연상에 개체수가 적고 질산화 속도도 독립 영양 미생물보다 훨씬 느린 것으로 알려져 있다(Bitton, 1994).

독립영양 미생물에 의한 질산화 과정은 다음의 2단계 산화반응을 거치게 된다.

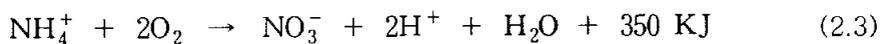
Nitrosomonas:



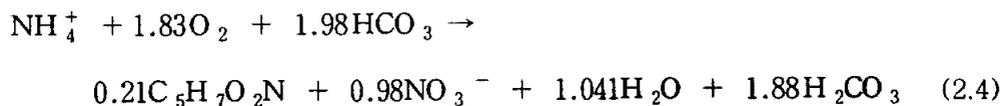
Nitrobactor:



Total:



앞의 식(2.3)을 기초하면, 14g의 질소가 64g의 산소와 결합하므로 이론적 산소요구량은 4.6g O<sub>2</sub>/(gN산화)이며 소모되는 알칼리도(Alkalinity)는 2H<sup>+</sup>의 산이 생성되어 Alkalinity를 중화시키므로 100/14 = 7.14g Alkalinity/(gN산화)로 계산된다. 미국 EPA에서 발행된 Nitrogen Control Manual(1975)에서는 아래 식 (2.4)를 통해 합성과 산화를 동시에 설명하고 4.2g O<sub>2</sub>/(gN산화)의 산소요구량을 나타낸다..



위 식(2.4)는  $0.15 \text{ gVSS}/(\text{gNH}_4^- \text{-N산화})$ 와  $0.02 \text{ gVSS}/(\text{gNO}_2^- \text{-N산화})$ 의 세포생산계수를 사용하여 세워졌다.

질산화 반응은  $4^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 의 매우 넓은 온도범위에서 일어날 수 있으나 온도변화에 매우 민감한 것으로 알려져 있다. Nitrosomonas의 경우 약  $35^\circ\text{C}$ , Nitrobactor의 경우  $35 \sim 42^\circ\text{C}$ 가 최적 범위로 여겨지고 있다(USEPA, 1993). 질산화 미생물(Nitrifier)는 완전 호기성으로 용존산소(DO)  $1\text{mg}/\ell$  이상에서는 산소에 의한 제한이 일어나지는 않으나 실제 적용시는  $2\text{mg}/\ell$  이상이 추천된다. pH또한 질산화에 영향을 주는 인자인데 대략 pH 5~8사이에서 질산화가 가능하나 최적 pH는 7.2~7.8로 보고되고 있다. 특히 질산화 과정에서 알칼리도가 소모되므로 적절한 pH유지를 위해서는 수계에 알칼리도가 충분히 존재하여야 한다.

질산화는 주어진 환경의 영향을 받는데 이러한 환경적인 요인에는 온도, 용존산소 농도, pH, SRT, 암모니아 농도, BOB/TKN ratio 등이 있다. 설계나 운전에서 이러한 영향들을 세심하게 고려해야 한다.

### 2.1.3. 탈질반응

생물학적인 질산의 환원은 두 개의 모드를 가지는데, 동화는 세포합성을 위해 질산을 아모니아로 환원하는 것으로 용존산소 농도와는 관계없이 일어나며 사용가능한 암모니아가 존재하지 않을 때 일어난다. 반면 이화는 호흡의 전자 체인과 관련이 있으며 무산소 조건(Anoxic)에서 최종적인 환원형태인  $\text{N}_2$ 로 바뀌게 되는데 아래와 같은 순서로 진행된다.

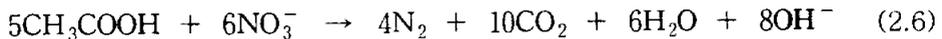


수계에 산소가 존재하지 않을 경우 nitrate( $\text{NO}_3^-$ ), nitrite( $\text{NO}_2^-$ ), sulfate( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 등이

산소 대신 전자전달계 내에서 전자수용체 (electron acceptor) 로 작용하게 된다. 역시 에너지 생성 반응이나 산소의 경우보다 에너지 생성량이 적다.

탈질에 관여하는 미생물로는 *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Spirillum* 등 다양한 종류가 존재하나 *Pseudomonas*가 지배적인 종으로 인식되고 있다. 탈질미생물(Denitrifier)은 유기탄소를 탄소원으로 하는 종속영양 미생물이다. 따라서 탈질을 위해서는 electron source로서 유기물의 존재가 필수적이다.

현재는 Acetic acid, Citric acid, Methanol 등 순수물질 뿐 아니라 생활하수나 음식물 침출수, 그리고 슬러지 등을 대상으로 한 연구 보고들이 활발히 진행되고 있다. 대표적인 예로 Methanol과 Acetic acid를 이용하여 탈질 시키는 경우 반응식은 다음과 같다.



두 경우 모두 1g의 질소를 환원시킬 때  $\text{OH}^-$ 의 생성으로 인해 3.6g의 Alkalinity가 형성된다. 따라서 탈질반응을 거칠 경우 질산화에 의한 Alkalinity소모를 어느 정도 회복시킬 수 있다. 또한 산소대신 질산성 질소가 사용되므로 이론적으로 1g N 제거당 2.86g의 산소가 회복되는 셈이다. 메탄올의 경우에 있어서 1g  $\text{NO}_3^-$ -N 제거당 2.5 ~ 3.0g의 메탄올이 필요한 것으로 알려져 있으며(USEPA, 1993) 탄소원의 종류에 따라 다소 차이가 있다.

탈질현상도 질산화와 같이 여러 가지 환경적인 요소에 의해서 영향을 받는다. 이러한 영향인자에는 온도, pH, 용존산소, COD/N 비등이 있다.

## 2.2. 인 제거

### 2.2.1 개요

인의 발생원은 생활하수나 산업폐수 및 분뇨 등이며 기타 농경지 유출수, 축산폐수와 같은 비점원 오염원에서도 상당량의 인이 발생된다. 도시하수의 인 중 오르토 인( $\text{PO}_4^{3-}$ )은, 오르토 인의 축합체인 폴리인 및 유기인으로 분류된다. 이들 중 폴리인과 유기인은 미생물에 의해 가수분해가 일어나며, 간단히 오르토 인으로 바뀐다.

하수 내에 함유되어 있는 인을 제거하기 위한 공정은 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 대별된다. 알루미늄염이나 철염 등을 첨가하여 인과 반응시켜 제거하는 응집침전법이나 인광석 등으로 인화합물을 석출시켜 제거하는 결정법등은 인 제거효능은 좋으나 일반적으로 처리비용이 높으며 첨가약품에 의한 발생슬러지 량이 증가하는 단점이 있다.

생물화학적 동시처리법으로 폭기조에 응집제를 첨가하고 인과 유기물을 동시에 처리하는 방법과 해수 등을 이용  $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ 의 비가 1:1:1이 되도록 하거나 인산 또는 마그네슘을 첨가하고 pH를 9정도로 조절하여  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 의 수화물로 침전시키는 방법이 있다.

생물학적 탈인법의 주요원리는 미생물이 혐기상태에서 인을 방출하고 호기상태에서 과량의 인을 섭취하는 것을 이용하는 혐기·호기법이 있으며 혐기상태에서 방출된 인을 약품첨가하여 탈인하는 포스트립법이 있다.

### 2.2.2 생물학적 인제거 원리

일반적인 활성슬러지 공정에서 인의 제거는 미생물의 세포합성에 필요한 양만큼 일어난다. 이러한 활성슬러지 공정에 의해 생산되는 슬러지는 1% ~ 2%의 인을

포함하는 것으로 알려져 있다. 그러나 인 제거 미생물(Phosphorous Accumulation Organism)은 인 함유량이 3% ~ 8%까지 이르기 때문에(USEPA, 1987) 추가적인 인 제거가 가능하다. 생물학적인 인 제거는 Luxury Uptake 현상으로 설명하고 있는데 연속적인 혐기/호기조건의 제공으로 이루어지게 된다. 즉 혐기조건하에서 아세트아이드 등과 같은 SCFA(Short Chain Fatty Acid)를 체내에 축적하면서 인을 방출하고 호기조건이 되면 축적된 유기물을 산화시키면서 bulk상태의 인을 과잉 섭취하게 된다. 혐기 상태에서 인의 방출은 분해 가능한 유기물을 소모하게 되는데, 만일 유기물 양이 부족할 경우 인의 방출이 원활하게 발생하지 않는다. 혐기와 호기 상태에서 인과 유기물의 농도분포를 살펴보면 Fig. 2.1 에 표시된 바와 같다(RRC, 1996). 인 제거 미생물은 완전호기성으로 *Acinitobactor*, *Pseudomonas*, *Aerobactor* 등 여러종이 있으나 *Acinitobactor* 가 우점종인 것으로 여겨지고 있다.

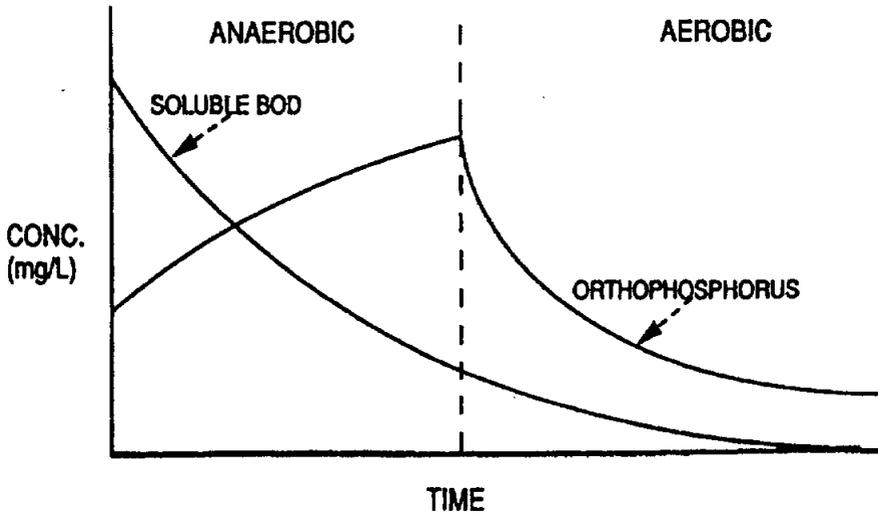


Fig. 2.1 Basic concept of biological phosphorus removal(RRC, 1996).

인 제거는 원수의 성상이나 DO, 질산염(NOx) 그리고 SRT(Solid Retention Time)등에 의해 크게 영향을 받는다. Randall등(1992)은 유출수의 TP농도를 1mg/l이하로 하기 위해서는 BOD<sub>5</sub>/TP가 20이상이어야 한다고 하였고, Ekama(1984)등은 COD소모/TP제거를 50~59로 보고하고 있다. 또한 사용되는 유기물의 성상에 따라 인제거 기작에 큰 영향을 주는데 가장 효과적인 유기물은 Acetate라고 알려지고 있다(Randall, 1992). 용존산소나 질산염등은 인 섭취시 전자수용체로 작용하게 되는데 에너지 생성능력이 용존산소가 크므로 훨씬 유리하다. SRT에 의한 영향은 경험상으로는 인제거에 예상만큼 큰 제한인자가 아닌 것으로 알려지고 있는데 3~60일의 다양한 범위에서 우수한 제거효율이 가능하다고 한다(Randall, 1992). 또한 Matsuo등(1996)은 Oxid조의 크기와 SRT를 변화시켜가며 인제거 효율을 관찰하였는데 Oxid조의 size는 제거효율에 큰 영향이 없었으나 슬러지의 성상은 SRT에 따라 차이를 보이고 있었다고 보고하였다. 인제거에 있어서 운전온도는 COD나 N의 경우에 비해 큰 영향이 없는 것으로 여겨지고 있다(Randall, 1992).

1976년 Barnard에 의해 EBPR(Enhanced Biological Phosphorous Removal)이 제안된 이래로 인의 과잉섭취 현상을 설명하기 위해 여러 가지 생화학적 모델이 제시되었는데 Comeau등(1986)이 처음으로 모델을 제시한 이후 Wentzel(1986), Mino(1987)등이 수정된 모델을 제안하였다.

Comeau등의 연구결과에 따르면 혐기성 조건에서는 미생물이 다중인산염(polyphosphate)의 가수분해로부터 생성된 에너지를 이용하여 탄소기질(substrate)을 흡수하여 poly-β-hydroxybutyrate(PHB)의 형태로 체내에 저장하면서 세포막 내외의 pH balance를 조절하게 되는데 이때 무기인의 방출이 일어나게 된다.

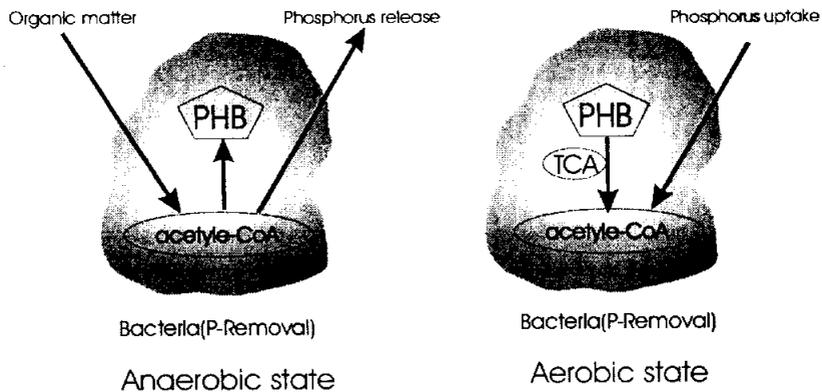


Figure 2.2 Schematic diagram phosphorus release and uptake.(이원기 등, 2001)

미생물에 의해 흡수된 아세트산등은 Acetyl CoA로 변환되고 TCA cycle에 의해 생성되는 NADH의 환원력에 의하여 최종적으로 PHB형태로 합성되는 것이다. 다음으로 호기성조건에서 저장된 PHB를 분해시키면서 생성된 에너지를 이용하여 다중인산염의 축적이 일어나며 이때 무기인이 과잉섭취 된다. Wentzel등(1986)은 ATP/ADP 그리고 NADH/NAD비의 변화가 PHB의 생성과 분해에 주된 역할을 한다고 보고하였다. 또한 Mino등(1987)은 Comeau나 Wentzel과는 달리 호기조건에서의 에너지 생성 메카니즘을 TCA cycle이 아닌 EMP(Embeden-Meyerhof-Panas) pathway라고 주장하였다. 그럼에도 인제거에 대한 다양한 이론적 및 실험적 메카니즘에 대한 연구가 계속적으로 진행되고 있다. Figure 2.2를 자세히 설명한 혐기와 호기상태에서 Wentzel 등(1991)이 제시한 인의 거동에 대하여 Fig. 2.3과 2.4에 수록하였다.

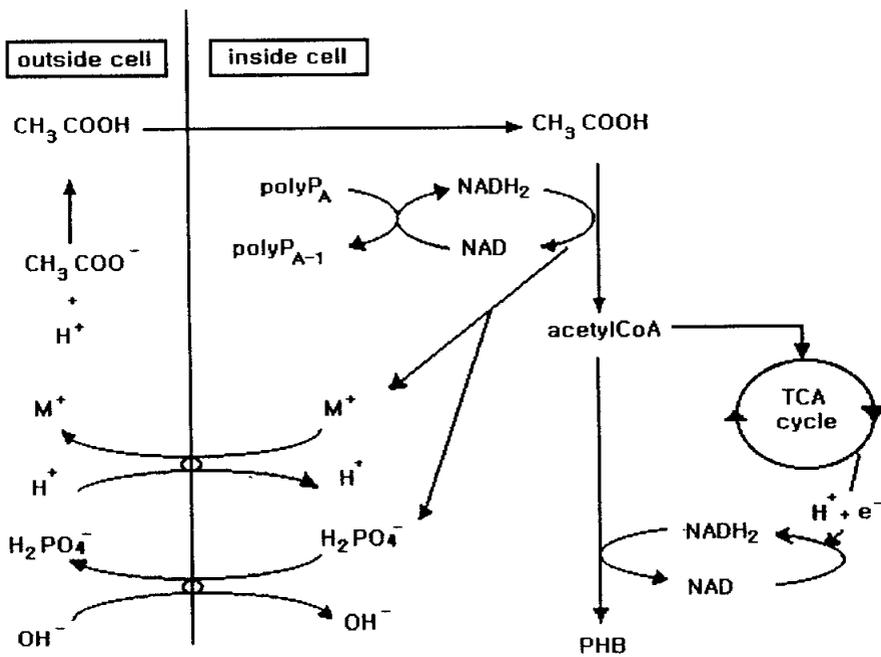


Fig. 2.3 Phosphorus release under anaerobic conditions(Wentzel et al. 1991).

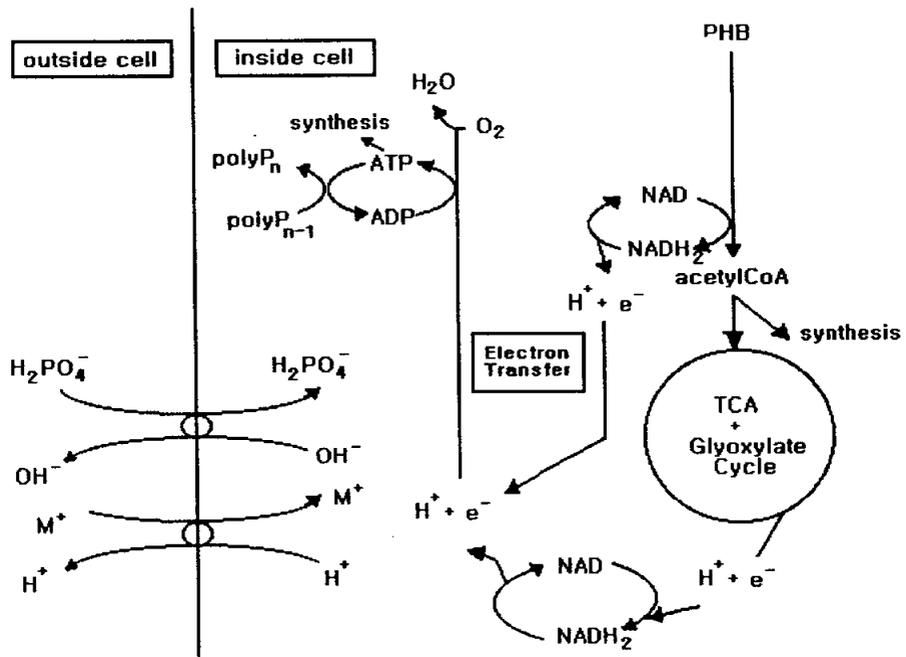


Fig. 2.4 Phosphorus uptake under aerobic conditions(Wentzel et al. 1991).

## 2.3 질소·인 제거공정의 개발현황

미국이나 일본을 중심으로 이미 외국에서는 호소를 중심으로 인근지역의 오·폐수 처리장에 대한 질소와 인 방류수 규제가 일찍부터 시작되었다. 과거에는 인 제거를 위하여 응집제를 투여하는 방법이 주로 이용되었으나, 고가의 약품비와 처리후 발생하는 슬러지의 처분 문제로 인해서 화학적 처리보다는 질소와 인의 처리효율이 동시에 우수하고 경제적이며 문제점이 화학적 처리보다 상대적으로 적은 생물학적 질소, 인 동시제거에 관한 공법 개발이 활발히 진행되어 왔다.

상용화된 생물학적 질소·인 동시제거 공법은 A/O, A<sub>2</sub>/O 공법들로 질소는 질산성 질소를 순환하여 탈질시켜 제거하고, 인은 혐기-호기 방법에 의한 미생물의 생물학적 특성을 이용하여 제거하는 원리로 되어 있다.

### 1) A<sub>2</sub>/O 공정

영양소 제거공정의 개발을 위하여 Hong 등(1981)은 A/O공정에서 혐기조와 호기조사이에 무산조를 첨가하여 혐기조/무산조/호기조로 구성되는 A<sub>2</sub>/O공법을 개발하였으며, 이를 Fig. 2.5에 나타내었다. 반응조내에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N는 인제거에 영향을 주기 때문에 호기조에서 질산화된 혼합액을 무산소조로 내부 반송시켜 탈질을 이용한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N을 제거하였다.

A<sub>2</sub>/O공정에서의 내부 반송율은 유입유량에 대하여 100% ~ 300%에 해당하며, 호기조에서 무산소조로 순환되었다. 그러나 A<sub>2</sub>/O공정은 무산소 반응조의 탈질반응에서 폐수중에 유기물이 전자공여체로서 쉽게 이용되지 못하기 때문에 무산소 반응조가 커지는 단점이 있고, 최종 침전지에서 혐기조로 반송되는 슬러지내 질산성 질소로 인해 혐기조내 인 방출이 저해되어 인 제거율이 낮아지는 문제점을 지니고 있다.

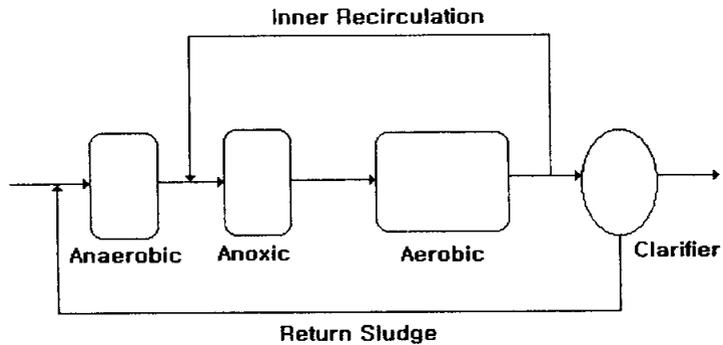


Figure. 2.5 Schematic diagram of A2/O process(Hong et al., 1981).

## 2) Bardenpho (BARNard DENitrification PHOSphate)공정

Barnard(1974)는 질소와 인을 동시에 제거하기 위하여 5단 Bardenpho공정을 개발하였으며 Fig. 2.6에 나타내었다. 이 공법의 특징으로는 혐기조에서 내생분해를 통하여 탄소원을 공급받아 인 방출을 촉진시키며, 인의 섭취는 호기조에서 발생하게 된다.

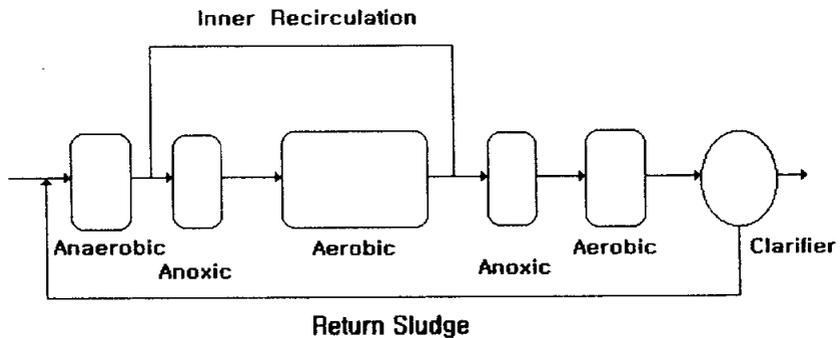


Figure. 2.6 Schematic diagram of five-stage Bardenpho process (Barnard, 1974).

Burdick 등(1982)은 이 공정을 이용하여 93.4%의 인과 65%의 질소를 제거하였다고 보고하였다. 그러나 체류시간이 10~24시간으로 길게 운전되어야 하는 단점을 지니고 있으며, 우리 나라 처리장에서 이 공법을 적용시 하수내 유기물의 농도가 저농도이기 때문에 탈질에 필요한 유기물 부족으로 질소, 인 처리효율이 감소될 것으로 판단된다.

### 3) UCT/MUCT 공정

Ekama와 Marais 등(1984)이 제안한 UCT공정은 Fig. 2.7, 2.8 과같이 혐기조/무산소조/호기조로 구성되어 있으며, 혐기조에서 인과 관련된 반응을 최적화하기 위해 혐기성 반응조에서  $\text{NO}_3^-$ -N의 부하량을 감소시키는 것이다. A2/O와 Bardenpho공정에서는 반응슬러지를 혐기조로 유입시키는 것에 비해 UCT공정은 무산소조로 재순환시키고, 2차 혼합액의 순환은 무산소조에서 혐기조로 유입시킨다.

혐기조로 반송되는 혼합액 중에  $\text{NO}_3^-$ -N를 최소화 하기 위해 변형된 MUCT공정이 도입되었다. 첫번째 무산소조는 반송된 슬러지내의  $\text{NO}_3^-$ -N을 제거하고, 두번째 무산소조에서는 내부반송액의 탈질화가 일어나게 된다.

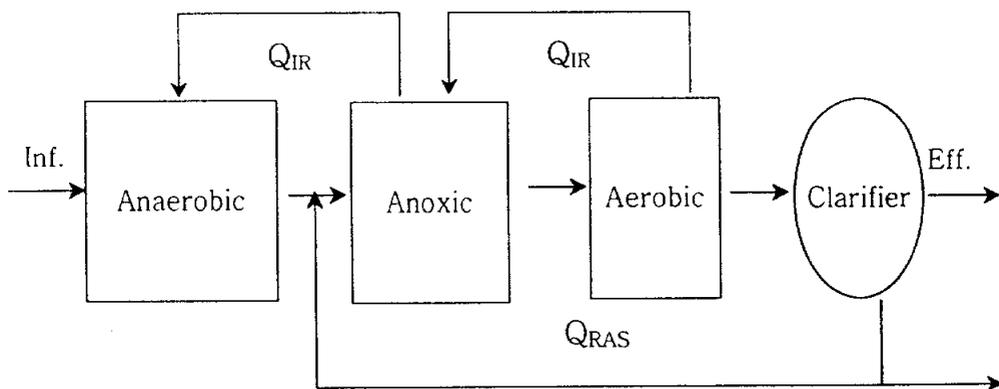


Figure 2.7 Schematic diagram of UCT process

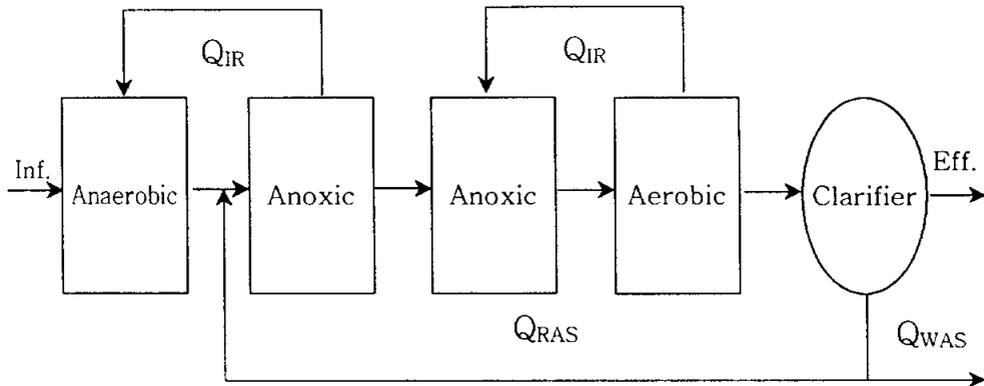


Figure 2.8 Schematic diagram of MUCT process

이러한 UCT(University of Cape Town), MUCT(Modified University of Cape Town) 공법은 A2/O 공법의 단점을 보완하여 질소, 인 제거 효율을 높인 공정법으로서 외국에서는 각광을 받고 있으나, 내부반송펌프의 추가 설치 및 유지관리상의 복잡성 및 많은 초기시설투자비등이 단점으로 지적되고 있다.

#### 4) VIP (Virginia Initiative Plant) 공정

VIP 공정은 Virginia Initiative Plant 공정에서 개발된 공정으로 UCT 공정과 유사하나 UCT 공정에 비해 고효율의 운전을 위해 개발된 공정이다. UCT가 10 ~ 30일의 SRT로 설계된 반면 VIP는 5~10일로 SRT를 줄이고, 활성 미생물을 증가시켜서 인 제거 효율을 높임과 동시에 반응조의 용량을 줄인 것이다.

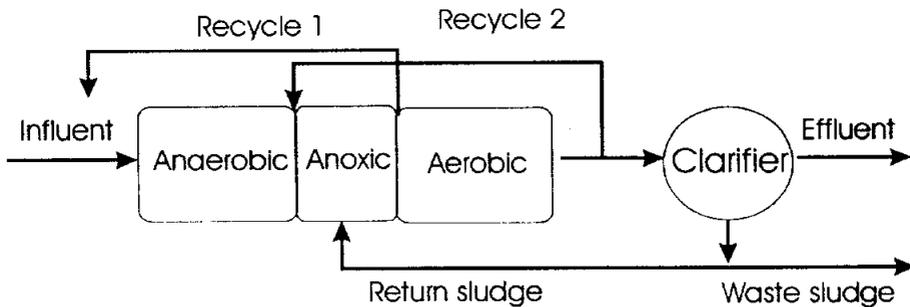


Figure 2.9 Schematic diagram of VIP process

VIP는 위의 Figure 2.9 에서와 같이 내부 반송과 슬러지 반송을 제외하고는 A2/O공정이나 UCT 공정과 유사하다. 무산소조에서 혐기조로 내부 반송과 호기조에서 무산소조로의 내부 반송으로 구분하였으며, 침전지에서 슬러지 반송은 두 번째 무산소조로 주입된다. 장점은 각 반응조에 부하를 감소시켜 내부 반송율에 따라 질소와 인의 제거율을 달리 할 수 있다는 점이다. 그러나 저온에서 질소제거가 타 공정에 비해 떨어진다는 것이 단점이다.

#### 5) SBR(Sequencing Batch Reactor) 공정

SBR 공정은 운전방법에 따라 다양한 효과를 얻을 수 있는데, 질소, 인 동시제거를 위한 SBR 공정은 아래 그림에 나타낸 바와 같이 혐기 단계 다음에 무산소 단계를 늘려 이 과정을 거치면서 외부 탄소원이나 기존 미생물의 내생 호흡에 의해 탈질 반응으로 인 제거와 함께 질소를 제거하는 공정이다. 각 단계는 유입 → 혐기 → 무산소 → 호기 → 침전기 → 유출기 → 휴지기 단계로 호기 단계와 무산소 단계에서 질산화 탈질소화로 질소가 제거되고, 혐기, 호기 단계에서 인의 방출과 과잉 섭취를 유발시켜 침전 단계에서 인이 풍부한 슬러지를 폐기함으로써 인을 제거하는 방법이다. 본 공정은 전술한 바와 같이 운전방법에 따라 다양한 조건에서 사용되어질 수 있는 장점이 있으나, 대용량의 하·폐수 처리에는 다소 적용하기가 어렵다는 단점이 있다.

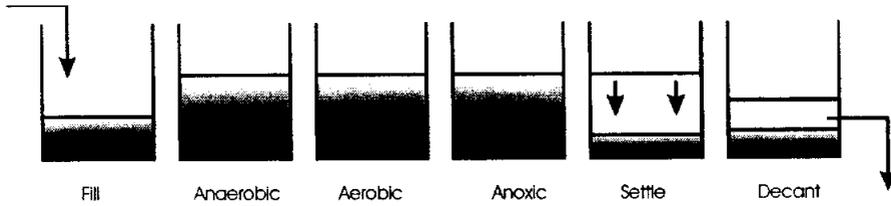


Figure 2.10. Schematic diagram of SBR(Sequencing Batch Reactor) process.

6) DNR(Daewoo Nutrient Removal) 공정

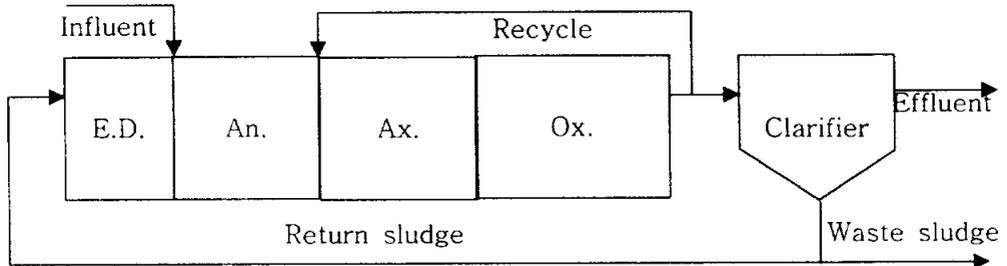


Figure 2.11. Schematic diagram of DNR(Daewoo Nutrient Removal) process.

DNR 공법은 표준활성슬러지법을 근간으로하여 포기조 외에 혐기와 무산소조 조건을 추가로 만들어 줌으로써 미생물의 특성을 이용하여 생물학적으로 하수내 질소 인을 동시에 처리할 수 있는 공법이다.

질산성 질소의 혼합액을 무산소조로 내부반송시켜 탈질시키는 방식은 A2/O공정과 유사하지만 A2/O 공법에서는 반송슬러지내의 질산성 질소로 인한 혐기조에서 인 방출에 끼치는 저해 영향을 받는다. 따라서 이러한 단점을 보완한 MUCT 및 VIP 공법이 질소, 인 처리를 위해서는 A2/O 공법보다 유리하다.

하지만 MUCT 및 VIP 공법은 반송 슬러지내의 질산성 질소를 제거하기 위해서 무산소조로 반송하여 탈질한 후 내부 반송으로 혐기조로 미생물을 공급하게 되는데

따른 내부 순환 펌프의 추가 설치로 경제성 저하뿐만 아니라 유지관리의 복잡성으로 적용상 어려운 단점이 있다. 따라서 이 DNR 공법은 A2/O의 단점 및 MUCT의 단점을 보완하여 반송슬러지내의 질산성 질소 제거 및 유지관리의 편리성을 도모하기 위하여 개발되었다.

이런 DNR의 특징은 기존 하수처리장의 시설 변경을 최소화하면서 신, 증설 가능하고, 운전이 용이하며, 슬러지 탈질조를 혐기조 앞단에 둠으로써 혐기조에서 잔류 질산성 질소로 인한 인 방출의 저해를 억제하여 인 제거 효율을 높인 것이다. 뿐만 아니라 탈질이나 인 방출을 위해서 별도의 외부탄소원을 주입하지 않고 유입 하수의 유기물만으로 처리가 가능하며, 특히 우리나라와 같이 유기물 농도가 낮고, 저수온 하수에 효과적인 처리가 가능하다.

### 3. 실험 장치 및 방법

#### 3.1 실험목적

DNR (Daewoo Nutrient Removal) 공정은 A2/O 공정에서 반송 슬러지 내의 질산성 질소가 혐기조에 유입되어 인의 방출을 억제하는 요인으로 작용하는 것을 방지하기 위하여 슬러지 슬러지 탈질조를 추가하여 슬러지가 내생탈질되면서 방출되는 유기탄소원으로 질산성 질소를 탈질시킨 후 혐기조에 슬러지를 반송시키도록 고안된 공정이다.

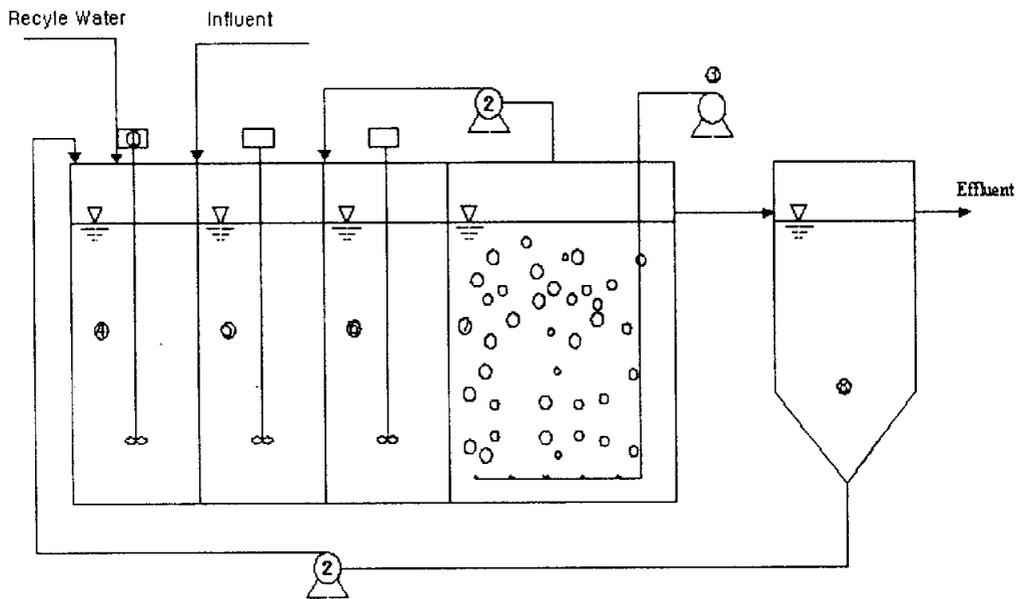
그러나 슬러지 내생탈질율은 VFA가 높은 유기탄소원이 유입 될 경우에 비하여 10%정도 (Chifford W. Randall, 1992)이므로 슬러지 내의 질산성 질소가 높은 경우 혐기조에서 인의 방출의 억제 현상이 일어날 수 있다.

본 연구에서는 하수처리장에서 발생하는 반류수를 기존 DNR 공정과 달리 혐기조 전단의 슬러지 탈질조에 주입함으로써 슬러지 탈질조에서 탈질물을 향상시켜 혐기조의 인방출을 용이하게 하도록 고안된 Modified DNR 공정을 고안하여 실험하였다. 본 연구에서는 첫 번째 메탄올을 이용하여 Modified DNR과 DNR의 영양소 제거 효율의 비교, 두 번째 Modified DNR에서 HRT 변화에 따른 처리 효율의 비교, 세 번째 Modified DNR에 메탄올 대신 실제 반류수 주입을 통한 영양소 및 유기물 제거 효율 비교의 실험을 진행하였다.

#### 3.1.2 실험장치 및 재료

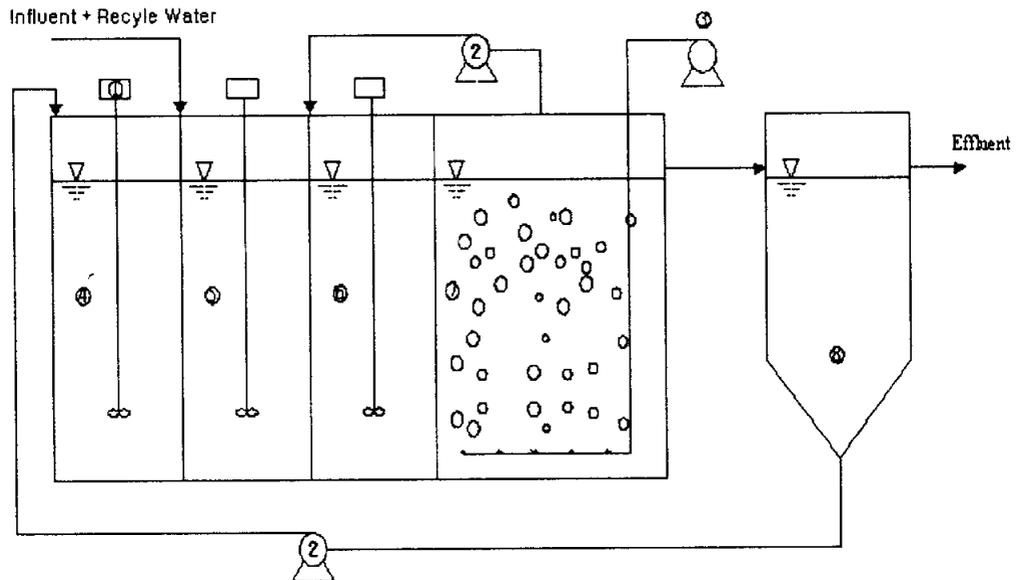
실험을 위한 반응조는 두께 5mm 아크릴 판을 사용하여 lab-scale의 반응조를 제작하였다. 본 실험에 사용된 장치의 모식도는 아래에 Figure 3.1 (Modified DNR)과 Figure 3.2 (DNR)에 나타내었다. 전체 반응조의 부피는 109.3ℓ이며 DNR 공정의 경우

슬러지 탈질조(Endogenous Denitrification Zone, E.D.), 혐기조 (Anaerobic zone, An), 무산소조(Anoxic zone, Ax) 그리고 호기조(Oxic zone, Ox) 순서로 구성되어 있는데 각각의 용량은 9ℓ, 18.5ℓ, 29.5ℓ, 52.3ℓ가 되도록 제작하였다. 또한 포기조 유출수의 액상분리를 위하여 1개의 2차 침전지를 사용하였다.



- |                                    |                   |
|------------------------------------|-------------------|
| 1. Stirrer                         | 5. Anaerobic tank |
| 2. Recycle pump                    | 6. Anoxic tank    |
| 3. Air pump                        | 7. Oxic tank      |
| 4. Endogenous denitrification tank | 8. Clarifier tank |

Figure 3.1 Schematic diagram of Modified DNR process.



- |                                    |                   |
|------------------------------------|-------------------|
| 1. Stirrer                         | 5. Anaerobic tank |
| 2. Recycle pump                    | 6. Anoxic tank    |
| 3. Air pump                        | 7. Oxic tank      |
| 4. Endogenous denitrification tank | 8. Clarifier tank |

Figure 3.2 Schematic diagram of DNR process.

적용단계에서는 COD 120mg/l, NH<sub>4</sub>-N 20 mg/l, PO<sub>4</sub>-P 5 mg/l의 인공하수를 제작하여 약 30일간 적용기간을 가졌으며, MLSS 농도 3500~4000 mgMLSS/l까지 증가할 때 까지 잉여슬러지를 폐기하지 않았으며, 이후 SRT 10~13일을 유지하기

위하여 일정량씩 폐기하였다.

DNR 공정의 경우 2차 침전지에서 반송되는 슬러지를 일정시간 체류시켜 슬러지 내에 존재하는 용존 산소와 질산성 질소를 감소시켜서 혐기성 반응조의 역할을 증대시킬 목적으로 슬러지 탈질조 (Endogenous denitrification tank, E.D.)를 설치하였는데 이때 2차 침전지로부터의 반송율은 100%로 유지하였다. 또한 호기조에서 질산화된 질소를 무산소조에서 탈질시키기 위해 호기조에서 무산소조로 내부반송을 실시하였으며 이때 반송율은 100%로 유지하였다.

반응조에 식종한 미생물은 부산광역시 J 하수처리장의 폭기조에서 운전되고 있는 MLSS를 채취하여 협잡물을 제거한 후 미생물 농도가 3000~4000 ppm을 유지할 수 있도록 주입하였다.

본 실험에서는 기존 DNR 공정과 같이 하수처리장에서 발생하는 반류수를 슬러지 탈질조에 유입하는 경우(Modified DNR)와 반류수를 유입수와 함께 혐기조에 주입하는 경우 (DNR)의 유기물 및 영양소의 거동을 관찰하였으며 이때 반류수의 유량은 전체 유입수의 0.7%로 Modified DNR, DNR 모두 일정하게 주입하였으며, 또한 체류시간은 8시간으로 유지하였다. 이때 2차 침전지의 체류시간은 2.8 시간으로 일정하게 유지하였다.

또한 본 연구에서는 Modified DNR과 기존 DNR의 성능을 비교 검토 하기 위하여 아래의 4가지 Mode로 실험 조건을 변화시키면서 실험을 진행하였으며, 또한 탈질률의 비교 검토를 위하여 별도의 회분식 탈질 실험을 진행하였다. Table 3.1 은 앞에서 언급한 운전조건을 요약한 것이다.

Table 3.1 Operation condition of DNR and Modified DNR process

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4
Carbon source	Methanol	Methanol	Methanol	Recycle water
HRT	8 hr	8 hr	10 hr	8 hr
COD Inf.	235±19	187±17	171±6	163±5
NH <sub>4</sub> -N	34.3±3.5	34.3±2.7	33.2±1.6	33.7±0.7
(T-N Inf.)	(36.2±2.8)	(37.8±2.2)	(35.5±1.6)	(36.4±0.8)
PO <sub>4</sub> -P	4.6±0.4	4.2±0.4	4.3±0.1	4.3±0.1
(T-P Inf.)	(4.8±0.5)	(4.6±0.4)	(4.6±0.1)	(4.6±0.1)
Return flow			100 %	
NRCY flow			100 %	
SRT			10~13 days	

주)

Mode 1, Mode 3, Mode 4 : Modified DNR process

Mode 2 : DNR process

### 3.1.3 유입원수

실험에 사용된 유입수는 전국 하수처리장의 유입수 평균 농도와 비슷한 성상으로 유기물질과 질소, 인을 첨가하여 사용하였으며, 슬러지 탈질조에 주입되는 반류수의 경우 Mode 1, 2, 3의 경우 메탄올을 이용하였고, Mode 4의 경우는 부산 S 하수처리장에서 발생하는 실제 반류수를 주입하여 실험하였다. Table 3.2는 슬러지 탈질조에 유입되는 외부탄소원의 평균 농도로, 여기서 사용한 외부 탄소원은 메탄올과 실제 하수 처리장의 반류수를 사용하였다. 유입하수 및 반류수의 평균 농도를 나타낸 것이다.

Table 3.2 Characteristic of External Carbon sources

	Methanol	Recycle Water
TCOD (mg/l)	5800	2400±275
SCOD (mg/l)	-	111±31
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	-	184±36
T-N (mg/l)	-	255±27
PO <sub>4</sub> -P (mg/l)	-	16.1±1.1
T-P (mg/l)	-	39.8±2.1

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 유기물 제거

Mode 1에서 유입수중 용존성 유기물의 분포는 COD가  $235 \pm 19$  mg/l로 Mode 2, 3, 4 보다 각각 20%, 27%, 30% 높게 유입하였다. Mode 2,3,4의 유기물 농도는 Table 3.1에서 나타낸 것과 같다. 그리고 인공하수를 사용하였기 때문에 유입수 중의 SS 농도는 측정하지 않았고, 유출수의 SS만 측정하였다.

Figure 4.1, 4.2, 4.3은 각 Mode 별 유입수와 유출수의 TCOD, SCOD 변화 및 유출수의 SS를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 유입수중의 유기물의 농도 변화가 있음에도 각 Mode 별 유출수의 유기물 농도는 큰 변화가 없어 각 Mode 별로 비교적 일정한 처리율을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

유기물/질소비에 따른 유기물 제거효율을 파악하기 위하여 SCOD/NH<sub>4</sub>-N과 SCOD 제거율의 상관관계를 나타낸 것이 Figure 4.4에 나타나 있다. Figure 4.4에 의하면 SCOD/NH<sub>4</sub>-N의 비가 7.8~4.1로 감소함에 따라 각 Mode 별로 유기물 제거율이 약간씩 감소함을 알수 있으나, 평균적으로 TCOD는 90% 이상, SCOD는 95% 이상의 처리율을 보였다.

그리고 Figure 4.5에서는 각 Mode에서 개별 반응조내의 SCOD의 평균 농도의 변화를 나타낸 것으로 각 반응조에서 유기물의 거동을 알수 있다.

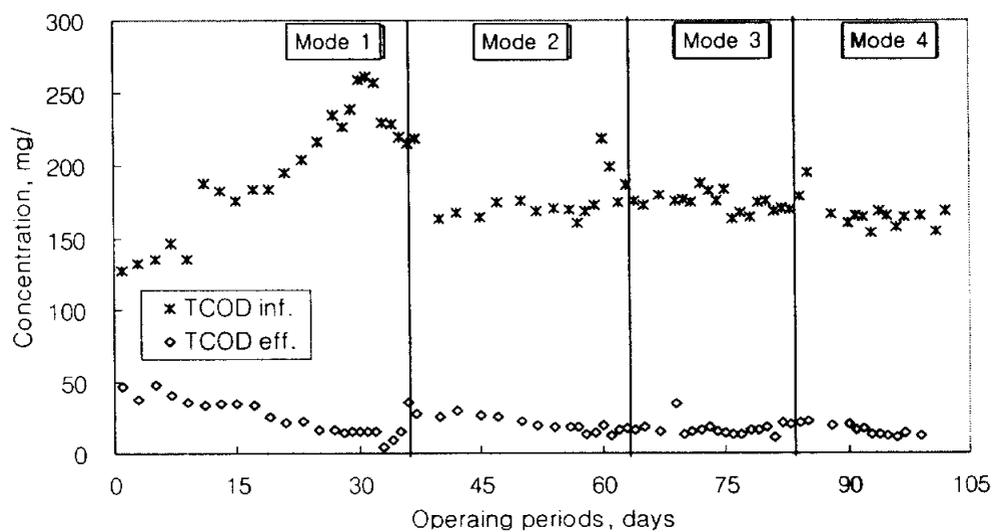


Figure 4.1 Variation of TCOD concentrations in operating periods

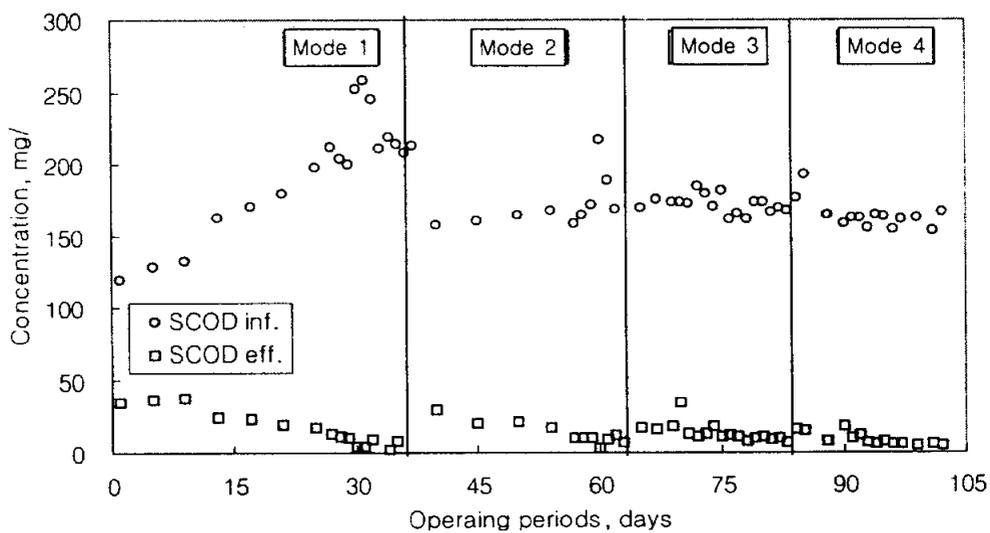


Figure 4.2 Variation of SCOD concentrations in operating periods

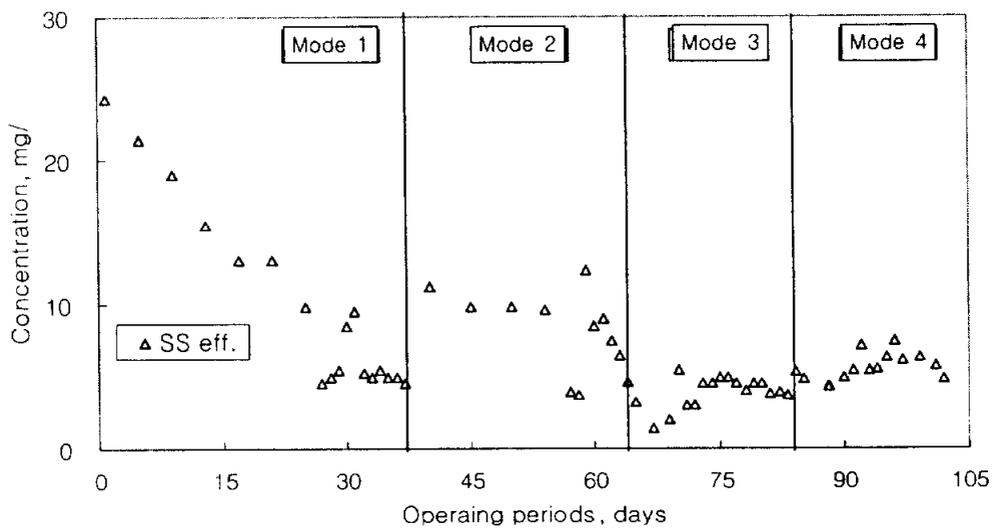


Figure 4.3 Variation of SS concentrations in operating periods.

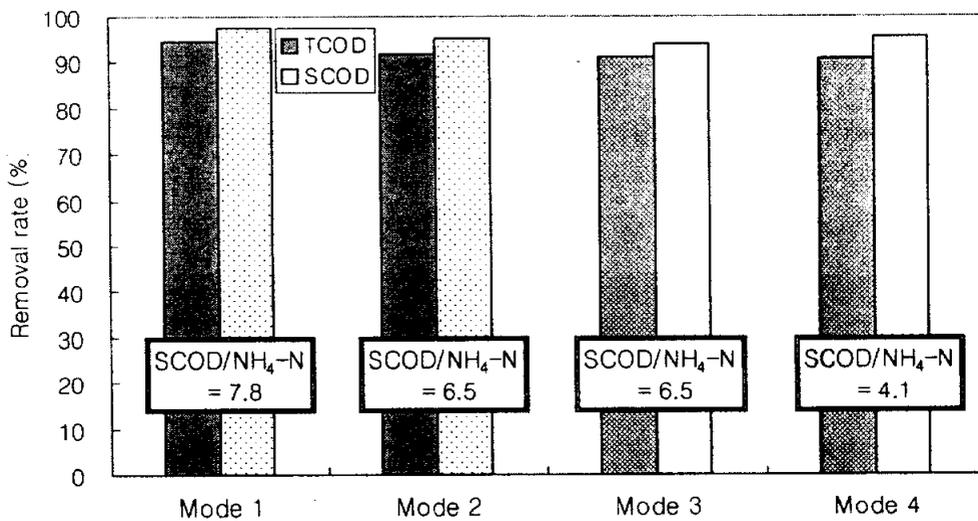


Figure 4.4 Removal rate of TCOD and SCOD in each modes.

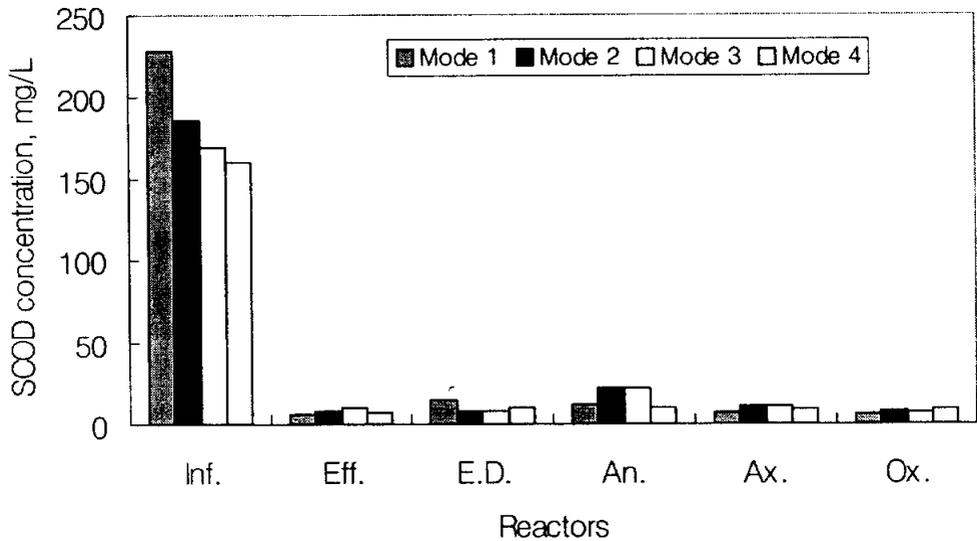


Figure 4.5 Variation of SCOD concentration in each reactors.

Table 4.1 Average concentration and removal rate of COD, SS in each modes

		Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4
TCOD	Inf. (mg/l)	235±19	188±18	171±6	163±5
	Eff. (mg/l)	12.9±4.0	15.5±3.1	15.0±2.3	14.9±3.2
	Removal rate (%)	94.5	91.6	91.2	90.8
SCOD	Inf. (mg/l)	228±20	186±22	169±6	160.8±4.6
	Eff. (mg/l)	5.7±2.8	8.1±3.6	10.1±1.7	7.2±2.2
	Removal rate (%)	97.6	95.2	94.0	95.5
SS	Eff. (mg/l)	6.0±1.8	8.1±2.6	4.4±0.5	6.1±0.8

주) 유입수의 SS는 인공하수를 사용하였기 때문에 측정하지 않았음.

이상의 결과를 요약하면 Modified DNR과 DNR 공정에서 유기물의 제거는 거의 비슷한 효율을 가지고 있으며, 메탄을 대신 실제 반류수를 사용하였을 경우에도 90% 이상의 유기물 제거 효율을 나타냈다.

## 4.2 질소제거

Figure 4.6와 4.7은 각 Mode 별 총질소 및  $\text{NH}_4^+$ -N의 농도 변화를 나타낸 것이며, Figure 4.8은 각 Mode 별 총질소 및  $\text{NH}_4^+$ -N의 제거율을 나타낸 것이다. 그리고 Figure 4.9의 경우 각 Mode에서 각각의 반응조에서  $\text{NO}_3^-$ -N의 농도 변화를 나타낸 것이다. Table 4.2는 각 Mode 별 유입수 및 유출수의 총질소 및  $\text{NH}_4^+$ -N의 농도를 나타낸 것이다.

Mode 1 단계에서 유입수의 총질소는 평균  $36.2 \pm 2.8 \text{mg}/\ell$ , Mode 2 단계에서  $37.8 \pm 2.2 \text{mg}/\ell$ , Mode 3 단계에서  $35.5 \pm 1.6 \text{mg}/\ell$ , 그리고 Mode 4 단계에서  $36.4 \pm 0.8 \text{mg}/\ell$ 로 대체적으로 거의 비슷한 수치로 유입되었다. 그러나 Mode 4의 경우 슬러지 탈질조에 주입되는 외부 탄소원으로 실제 반류수를 사용하였는데 반류수 내의 T-N 농도가 상대적으로 높고 그 변동이 심하였다.

그림에서와 같이 Mode 1의 경우 Modified DNR 공정으로써 SCOD/ $\text{NH}_4^+$ -N가 7.8 이었고 T-N 제거율은 평균  $77.8 \pm 3.0\%$  였다. Mode 2의 경우 일반 DNR 공정으로 SCOD/ $\text{NH}_4^+$ -N이 6.5 이었으며, T-N 제거율은 평균  $71.0 \pm 5.3\%$  이었다. Modified DNR 공정으로 HRT를 10시간으로 늘린 Mode 3의 경우 SCOD/ $\text{NH}_4^+$ -N이 6.5로 Mode 3과 동일하게 주입하였다. 이때 T-N 제거율은 평균  $75.0 \pm 3.4\%$ 로 나타났다. 또한 실제 반류수를 주입한 Mode 4의 경우 SCOD/ $\text{NH}_4^+$ -N이 4.1이었으며 T-N 제거율은 평균  $70.4 \pm 1.9\%$ 로 나타났다.

각 Mode 별 질산화 효율은 Mode 1에서 99.9%, Mode 2에서 94.8%, Mode 3에서 99.8%, Mode 4에서 99.6%로 모두 95% 이상의 효율을 나타내었다. Mode 1과 Mode 2 에서 Modified DNR 공정이 일반 DNR 공정보다 질소 제거 효율이 뛰어난 것으로 나타났다. 그리고 Mode 1과 Mode 4에서 Modified DNR 공정은 SCOD/ $\text{NH}_4^+$ -N비가 7.8에서 4.1로 낮게 유지 되어도 질소 제거 효율이 일반 DNR 공정보다 높게 나타남을

알 수 있다. 또한 HRT 변화에 대해서도 Mode 2과 Mode 3, Mode 4를 비교해 보면 HRT가 증가함에 따라서 동일한 SCOD/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N비에서 HRT가 증가하면서 총질소 제거율도 증가하였다.

이원기(2001) 등의 문헌에 의하면 DNR 반응조에서 유기물/영양염류의 비가 증가할수록 영양염류의 제거효율이 증가하며, 혐기/무산소/호기시간 1/1.5/3 시간에서 TCOD/N 7.7의 경우 최대 제거율인 66.1%를 나타내며, 뿐만 아니라 영양염류 제거효율은 혐기/무산소/호기 시간비보다는 유기물/질소, 유기물/인 비에 영향을 크게 받는다고 한다. Modified DNR의 경우 이러한 문헌의 실험 결과보다 10% 이상의 처리효율이 향상 되었다.

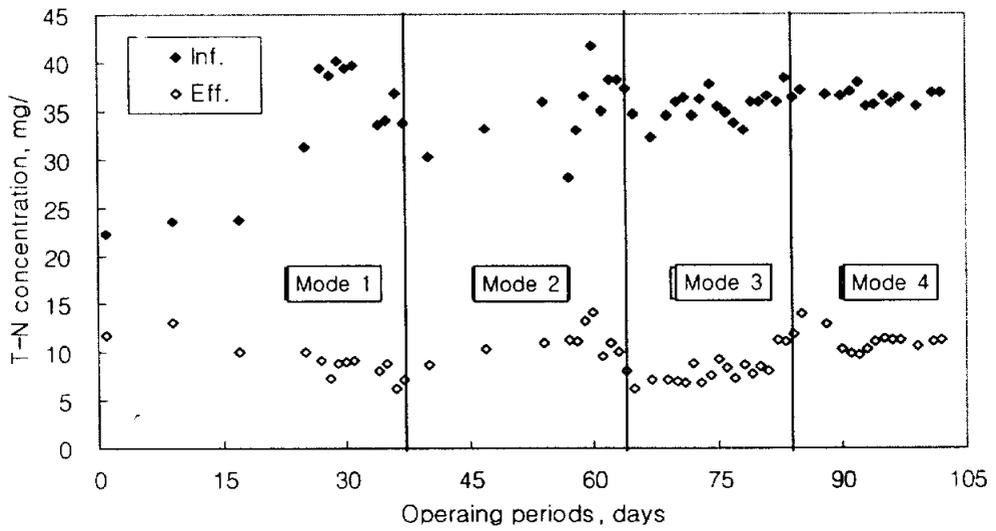


Figure 4.6 Variation of T-N concentration in operating periods.

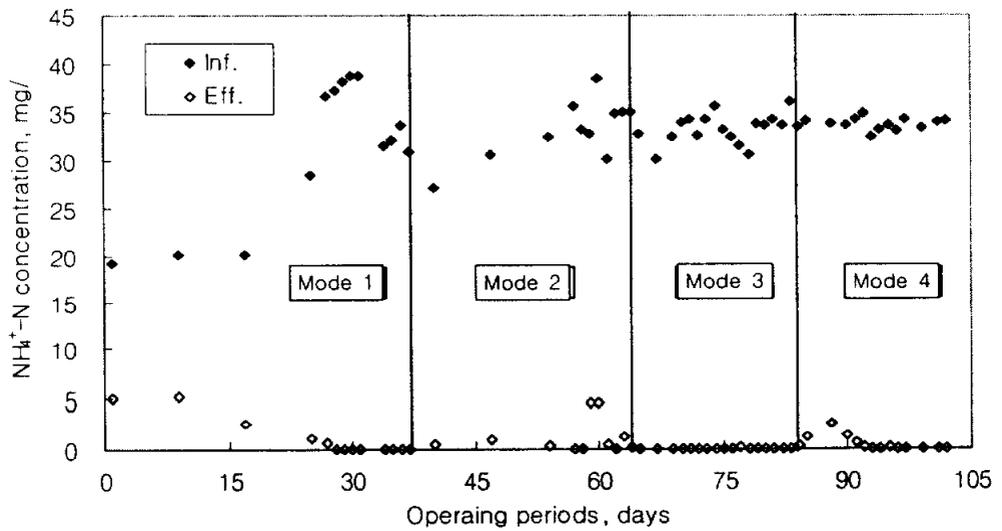


Figure 4.7 Variation of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration in operating periods.

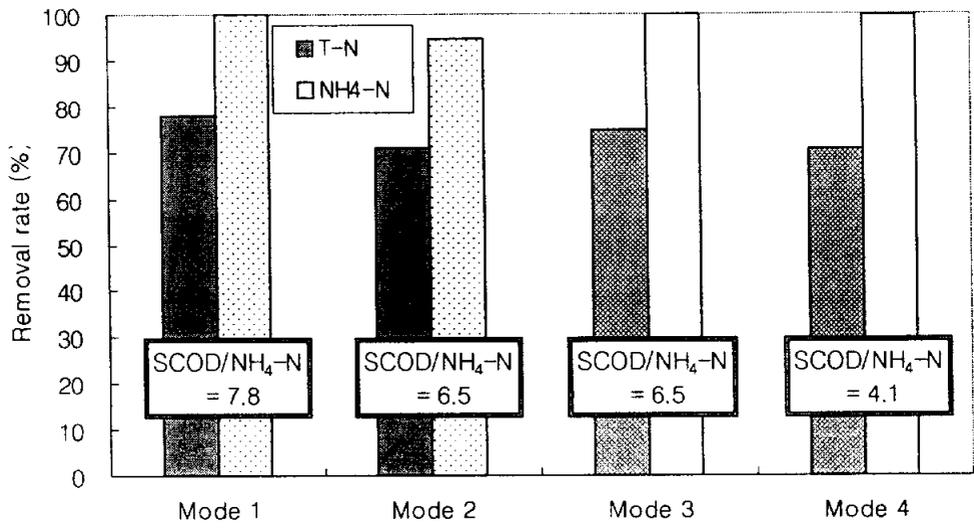


Figure 4.8 Removal rate of T-N and NH<sub>4</sub>-N with each modes

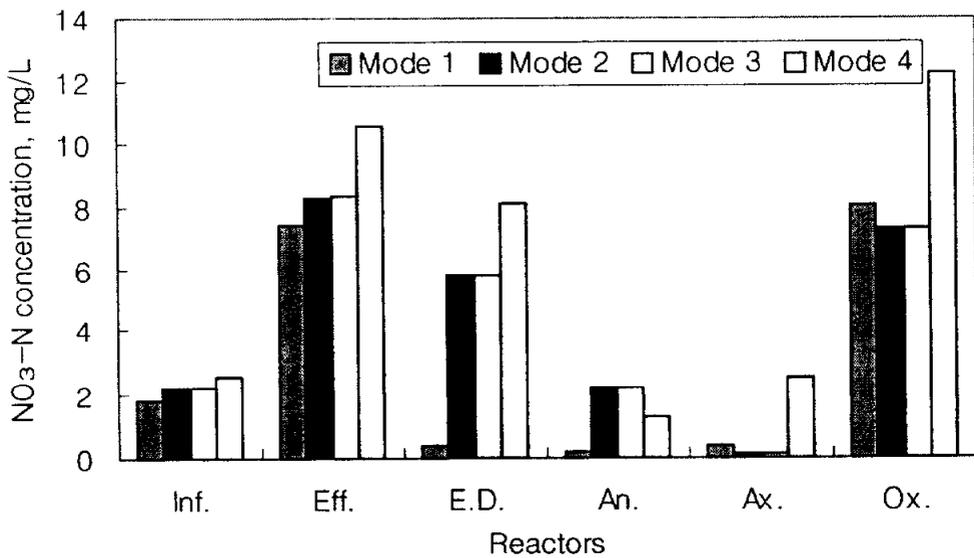


Figure 4.9 Variation of NO<sub>3</sub>-N concentrations with each reactors.

Table 4.2 Average concentrations and removal rates of T-N, NH<sub>4</sub>-N and NO<sub>3</sub>-N with each modes

		Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4
T-N	Inf. (mg/l)	36.2±2.8	37.8±2.2	35.5±1.6	36.4±0.8
	Eff. (mg/l)	8.0±1.2	11.0±2.3	8.9±1.4	10.7±0.6
	Removal rate (%)	77.8	71.0	74.9	70.4
NH <sub>4</sub> -N	Inf. (mg/l)	34.3±3.6	34.4±2.8	33.3±1.6	33.7±0.7
	Eff. (mg/l)	0.03±0.01	1.8±2.2	0.05±0.02	0.1±0.1
	Removal rate (%)	99.9	94.8	99.8	99.6
NO <sub>3</sub> -N	Inf. (mg/l)	1.8±0.3	2.3±0.1	2.3±0.1	2.7±0.3
	Eff. (mg/l)	7.5±1.4	8.3±0.6	8.4±1.3	10.6±0.7

Modified DNR과 DNR의 질소 제거 성능은 Modified DNR이 일반 DNR 보다 양호한 것은 Figure 4.9에서 Mode 4와 Mode 2를 비교할 때 슬러지 탈질조로 유입된 반류수의 TCOD가 반송슬러지 내의 NO<sub>3</sub>-N의 농도를 낮추는 외부탄소원으로 작용했기 때문으로 판단된다. 그러나 반류수의 슬러지 탈질조 주입할때 반류수 내에 고농도로 존재하는 NH<sub>4</sub>-N이 호기조에서 NO<sub>3</sub>-N으로 전환되어 무산소조로 내부 반송되면서 무산소조에서 NO<sub>3</sub>-N의 농도가 다른 경우에 비해서 높게 나타났다. 따라서 실제 반류수를 사용할 경우 유입수의 COD/NH<sub>4</sub>-N의 비가 4이하로 낮아지면 NO<sub>3</sub>-N의 축적으로 이 일어날 수 있다고 판단된다.

### 4.3 인 제거

Figure 4.10, 4.11은 운전기간 중 Modified DNR과 DNR의 유입수 및 유출수의 총인(T-P) 및  $PO_4$ -P 농도를 그림으로 나타낸 것이다. 인 제거의 경우는 유기물과 질소제거와 달리 전체적으로 처리효율이 차이가 큰 것으로 나타났다. 반응조가 정상상태에 도달한 이후 유입수 중의 평균 인의 농도는 비교적 일정하게 T-P와  $PO_4$ -P가 Mode 1, 2, 3 그리고 4에서  $4.3mg/l$  과  $4.6mg/l$  정도로 주입되었다.

그러나 유출수의 경우 Mode 1에서 T-P의 농도가  $1.3\pm 0.1mg/l$ ,  $PO_4$ -P의 농도가  $0.7\pm 0.2mg/l$ 로 나타났으며, Mode 2에서 T-P와  $PO_4$ -P의 농도가 각각  $1.8\pm 0.1mg/l$ ,  $1.5\pm 0.3mg/l$ , Mode 3에서  $1.6\pm 0.04mg/l$ ,  $1.2\pm 0.05mg/l$ , Mode 4에서는  $2.1\pm 0.1mg/l$ ,  $1.7\pm 0.1$ 로 나타났다.

인의 경우도 질소의 경우와 마찬가지로 Modified DNR의 처리효율이 일반 DNR보다 약 10% 이상 높게 나타났다. 그러나 Mode 4에서 실제 반류수를 주입했을 경우 T-P 처리효율이 53.4%로 일반 DNR 보다 낮게 나타났다. 이것은 일반 DNR로 운전한 Mode 3의 경우 SCOD/ $PO_4$ -P비가 52.5인데 반해, Mode 4의 경우 SCOD/ $PO_4$ -P비가 36.3이며, 반류수의 TCOD를 고려하여 계산한 TCOD/ $PO_4$ -P비도 39.7로 일반 DNR 보다 낮기 때문으로 생각된다. Ekama(1984)의 결과에 의하면  $COD_{소모}/T-P$ 계수를 50~59로 보고 있다. 따라서 Mode 4의 경우 유입되는 유기물의 양이 인제거에 필요한 양보다 부족했기 때문에 인제거 효율이 떨어진 것으로 판단된다.

그리고 실제 반류수의 주입으로 인해서 슬러지 탈질조로 유입되는  $NO_3$ -N의 농도가 Mode 1~3보다 높아졌기 때문에 슬러지 탈질조에서 충분한 탈질이 일어나지 못했기 때문에 혐기조로  $3mg/l$  이상 유입된  $NO_3$ -N이 혐기조에서 인 방출에 저해 작용을 한 것으로 생각된다.

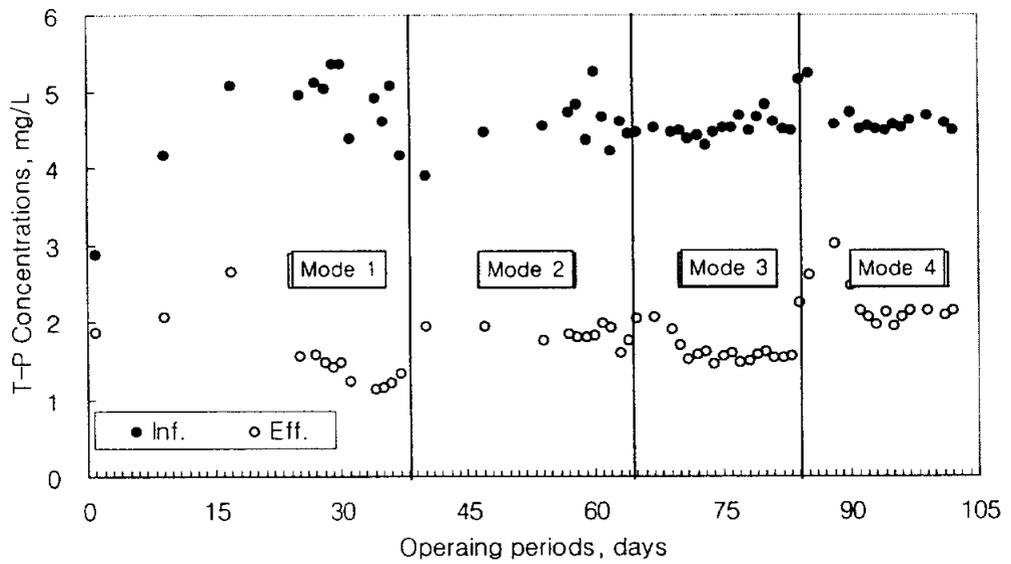


Figure 4.10 Variation of T-P concentrations in operating periods

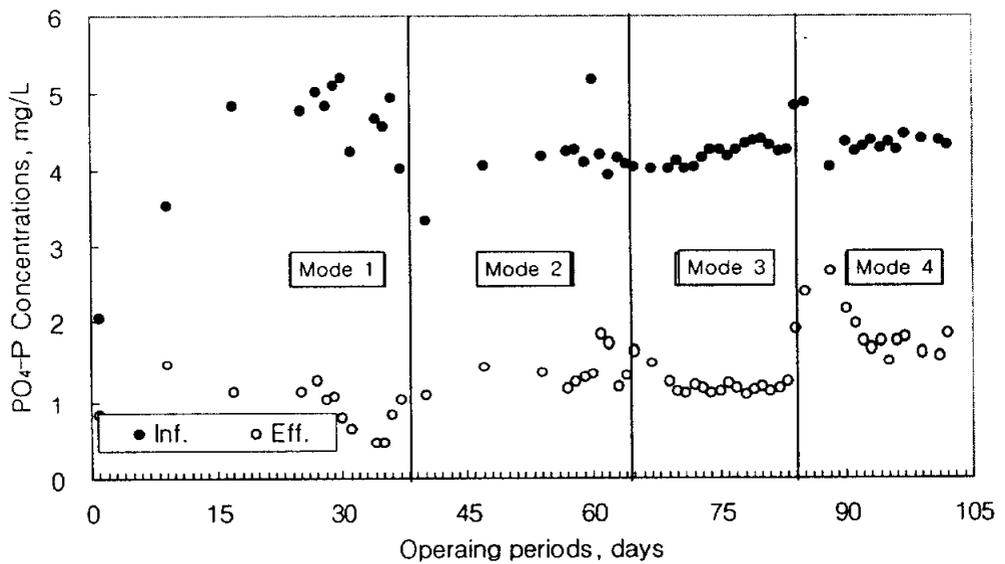


Figure 4.11 Variation of  $PO_4$ -P concentrations in operating periods

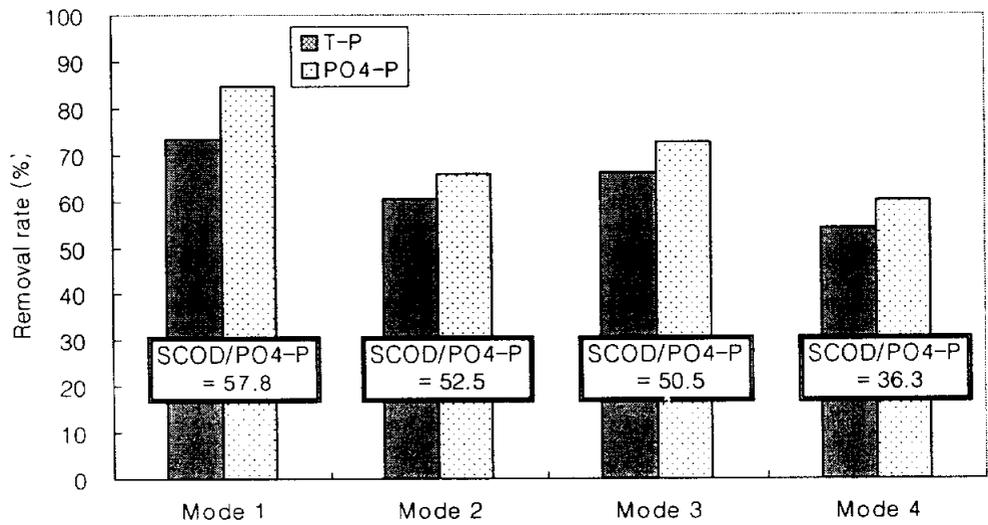


Figure 4.12 Removal rate of T-P and PO<sub>4</sub>-P with each modes

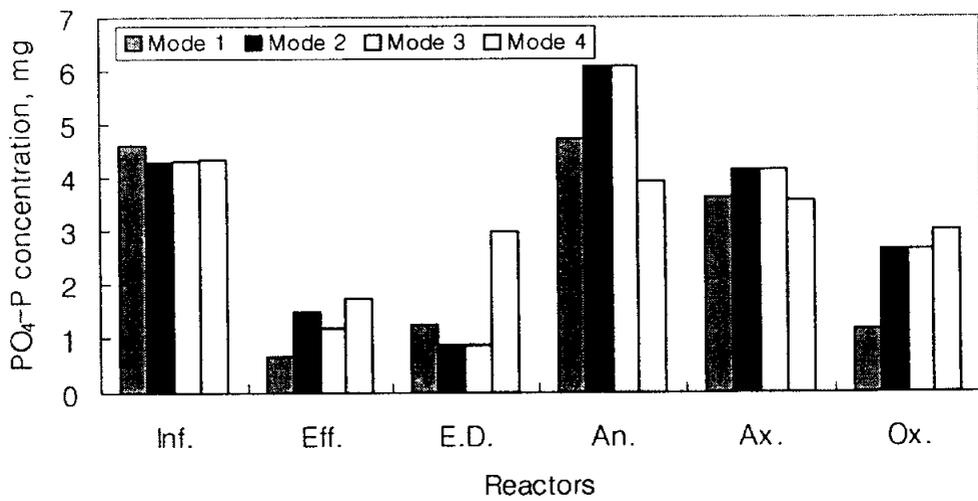


Figure 4.13 Variation of PO<sub>4</sub>-P concentrations in each reactors.

Table 4.3은 각 Mode 별 유입수 및 유출수의 총인 및  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도를 나타낸 것이다. Figure 4.12은 각 Mode 별 총인 및  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거율을 나타냈고, Figure 4.13은 각 Mode별로 각각의 반응조에서  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도 변화를 나타낸 것이다.

여기서 보면 비슷한  $\text{SCOD}/\text{PO}_4\text{-P}$ 비를 가졌을 때는 HRT가 길어짐에 따라서 인의 방출 및 과잉섭취로 인한 인 제거 효율이 증가함을 Mode 2와 Mode 3을 통해서 알수 있었다. 그리고 Mode 1과 Mode 2를 비교했을 때 비슷한  $\text{SCOD}/\text{PO}_4\text{-P}$  비에서 Modified DNR이 DNR에 비해서 인 제거 효율이 13% 정도 높은 것으로 나타났으며, Mode 2와 Mode 4를 비교했을 때 Modified DNR이 일반 DNR과 보다 낮은  $\text{SCOD}/\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{SCOD}/\text{PO}_4\text{-P}$  비를 가지고도 질소 제거 효율이 비슷하고, 인 제거 효율도 6% 정도로 그 차이가  $\text{SCOD}/\text{PO}_4\text{-P}$  비의 차이보다 적기 때문에 보다 더 효율적인 공정으로 판단된다.

Figure 4.14 ~ 4.17은 개별 실험 Mode에서 각각의 반응조 내에서  $\text{NO}_3\text{-N}$ 과  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도변화를 나타낸 것으로써, 각 Mode에서 반응조 내의  $\text{NO}_3\text{-N}$  및  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 거동과 혐기조에서  $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 인 방출에 미치는 영향을 파악할 수 있다.

Table 4.3 Average concentrations and removal rates of T-P and PO<sub>4</sub>-P with each modes

	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4
T-P Inf. (mg/l)	4.8±0.5	4.6±0.4	4.6±0.1	4.6±0.06
T-P Eff. (mg/l)	1.3±0.1	1.8±0.1	1.6±0.04	2.1±0.08
T-P Removal rate (%)	73.3	60.4	66.2	54.3
PO <sub>4</sub> -P Inf. (mg/l)	4.6±0.4	4.3±0.5	4.3±0.07	4.3±0.07
PO <sub>4</sub> -P Eff. (mg/l)	0.7±0.2	1.5±0.3	1.2±0.05	1.7±0.1
PO <sub>4</sub> -P Removal rate (%)	84.8	65.8	72.6	60.2

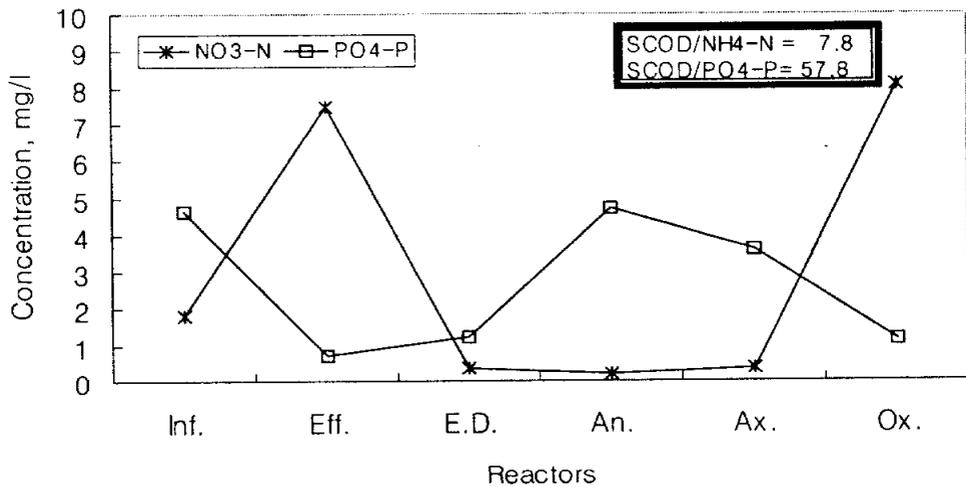


Figure 4.14 Variation of NO<sub>3</sub>-N and PO<sub>4</sub>-P Concentrations with each reactors (Mode 1 : Modified DNR, HRT 8hr)

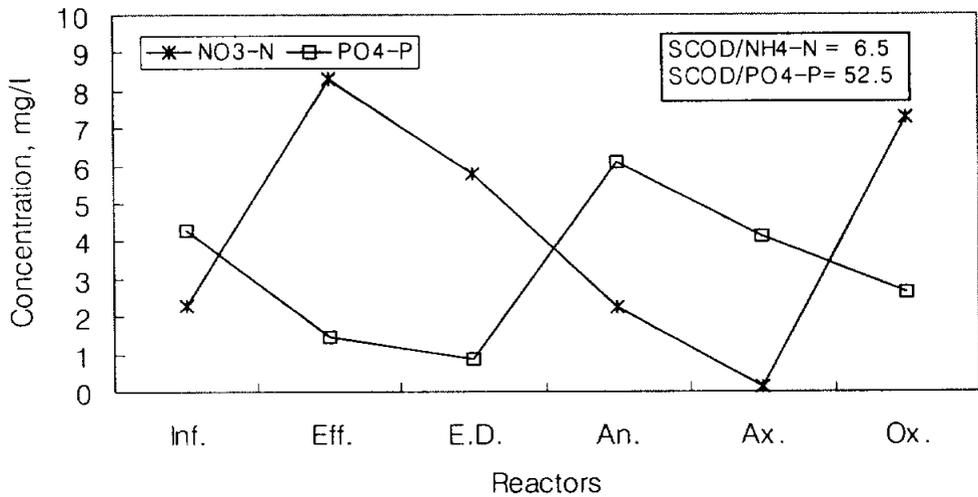


Figure 4.15 Variation of NO<sub>3</sub>-N and PO<sub>4</sub>-P Concentration with each reactors  
(Mode 2 : DNR, HRT 8hr)

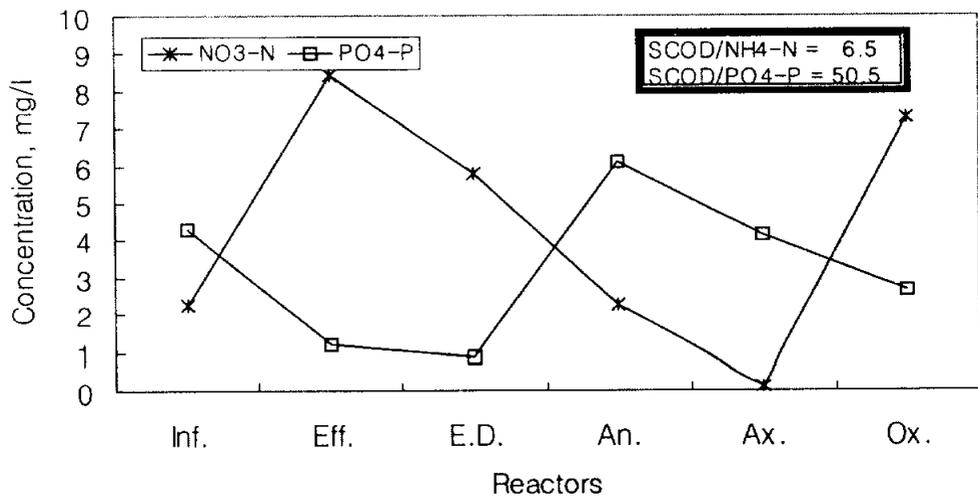


Figure 4.16 Variation of NO<sub>3</sub>-N and PO<sub>4</sub>-P Concentration with each reactors  
(Mode 3 : Modified DNR, HRT 10hr)

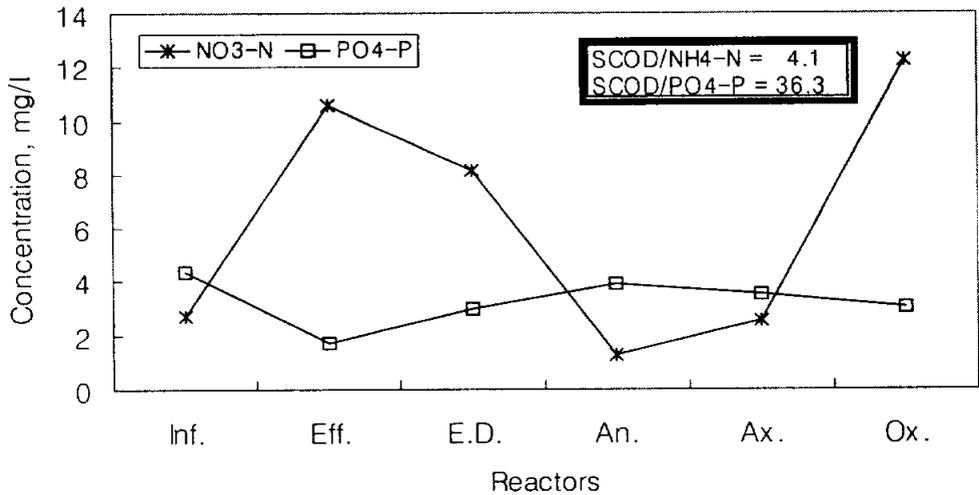


Figure 4.17 Variation of NO<sub>3</sub>-N and PO<sub>4</sub>-P Concentration with each reactors  
(Mode 4 : Modified DNR, HRT 8hr, Real recycle water use)

Figure 4.14 ~ 4.17을 참고하면 Modified DNR과 DNR process의 특성이 잘 나타남을 알 수 있다. Figure 4.14에서 Modified DNR에서는 슬러지 탈질조에 탈질을 위한 외부 탄소원이 주입되기 때문에 슬러지 탈질조에서 NO<sub>3</sub>-N의 농도가 Figure 4.15의 DNR 반응조 보다 낮게 나타나서 혐기조에서 인 방출에 NO<sub>3</sub>-N이 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 따라서 인 제거 효율 및 NO<sub>3</sub>-N 제거에 Modified DNR이 더 나은 공정이라고 판단된다.

Figure 4.17에서 실제 반류수를 주입한 경우 혐기조에서 인 방출량이 상대적으로 낮게 나타나는데 이는 Mode 4에서 반류수의 COD에서 SCOD의 농도가 TCOD의 10% 미만으로 슬러지 탈질조에서 충분한 NO<sub>3</sub>-N을 제거하지 못했기 때문이다. Mode 4에서 SCOD/NH<sub>4</sub>-N비 와 SCOD/PO<sub>4</sub>-P비가 Mode 1~3에 비해 30%이상 낮기 때문에

T-P의 처리효율이 Mode 2의 DNR과 비교할 때 6% 정도 차이가 나지만 T-N 처리 효율은 1% 미만으로 나타났다. 따라서 Modified DNR이 DNR에 비해서 낮은 C/N/P비에서 더 효과적인 것으로 판단된다. 그리고 Modified DNR의 성능을 향상시키기 위해서는 슬러지 탈질조에 주입되는 반류수의 C/N/P 비를 높일 필요가 있다고 생각된다..

## 5. 결론 및 장래 연구 과제

본 연구는 슬러지 탈질조에 하루처리장의 반류수를 주입함으로써 슬러지 탈질조에서 질산성 질소의 탈질 속도를 향상시키고, 혐기조로 유입되는 질산성 질소의 농도를 낮춤으로써, 혐기조에서 인 방출에 저해를 주지 않도록 하기위한 공정인 Modified DNR을 DNR 공정과 비교하여 실험한 것이다. 뿐만 아니라 메탄올과 하수처리장 종합 반류수를 사용하여 Modified DNR 공정에 적용했을 때 반류수의 처리 특성과 반류수가 수처리 시스템에 미치는 영향을 연구한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 메탄올 및 실제 종합 반류수를 슬러지 탈질조에 주입했을 때 유기물의 경우는 Modified DNR과 DNR 모두 90%이상의 효율을 보였다. T-N의 경우 Modified DNR이 70% ~ 78%로 DNR의 70.9%에 비해서 8%정도 효율이 향상 되었다. T-P의 경우 Modified DNR이 54% ~ 74% 정도로 DNR의 60.4%보다 최대 13% 정도 향상되었으며, SCOD/PO<sub>4</sub>-P비가 30%정도 낮아도 비슷한 효율을 나타내어서 유기물 농도가 낮은 하수에도 더 안정성이 있는 것으로 나타났다.

2) Modified DNR의 경우 슬러지 탈질조에 반류수 및 메탄올을 주입했을 때 NO<sub>3</sub>-N의 농도가 인 방출에 저해를 주는 3mg/l 보다 낮아 혐기조에서 인 방출이 용이했으며, DNR의 경우는 슬러지 탈질조에서 NO<sub>3</sub>-N의 농도가 5mg/l 정도로 높게 나옴으로써 혐기조에서 인의 방출보다 NO<sub>3</sub>-N 제거에 먼저 유기물이 소모되어 인 방출이 용이하지 못했기 때문에 인의 제거 효율이 떨어졌다.

3) Modified DNR은 C/N비 4.1 ~ 7.8에서도 70% 이상의 질소 제거 효율을 나타냈으며, C/P비 57 이상일 때 70% 이상의 처리효율을 나타내었다. 따라서 Modified DNR의 운전시 C/N비 및 C/P비를 조절하기 위해서는 슬러지 탈질조에 유입되는 반류수의 C/N/P 비를 높이는 것이 중요하다.

4) Modified DNR은 슬러지 탈질조에 외부탄소원으로 하수처리장에서 배출되는 반류수를 주입해서 슬러지 탈질조의 탈질 속도를 높인 것으로써 슬러지 탈질조 및 혐기조의 용량이 축소될 수 있고, 다른 생물학적 영양소 제거와 달리 하수처리장에서 발생하는 반류수를 사용하므로써 약품비가 들지 않는 장점이 있다.

이상의 결론으로 Modified DNR의 경우 기존 DNR의 성능향상을 위한 대안으로 적절한 것으로 판단되며 향후 Modified DNR에서 추가로 연구되어야 할 부분은 다음과 같다. 슬러지 탈질조로 유입되는 반류수의 경우 용존성 유기물의 함량이 입자상 유기물의 10% 정도로 낮으며 T-N, T-P의 농도가 높아 전체 공정에서 C/N/P비를 낮추는 문제점이 있다. 또한 반류수는 주로 농축조 상징액, 소화조 상징액 그리고 탈수 여액등으로 구성되는데 하수처리장 운전시 농축조나 소화조, 탈수기 등의 운전시간과 유입되는 유량 및 성상의 변화로 인해서 일정한 농도의 반류수를 얻기 힘들다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 별도의 저류조를 둘 경우 경제성 문제에 관한 연구와 반류수 내 용존성 유기물의 농도를 높이기 위해서 여러 가지 물리·화학적으로 분해 했을 때 반류수 주입이 Modified DNR에 미치는 영향에 관한 연구가 필요하다.

## 참 고 문 헌

하수도통계, 환경부, (1997).

Antonie, R. L.:"Nitrogen Control with the Rotating Biological Contactor," in M. Wanichita ste, *Advances in Water and Wastewater treatment-Biological Nutrient Removal*, (1978).

George Tchobanoglous, Franklin L. Burton. *Wastewater Engineering, Metcalf & Eddy, INC.*, (1993).

Monod, J.: " The Growth of Bacterial Cultures." *Ann. Rev. Microbiol.*, Vol. 3, (1949).

Mogens Henze. *Wastewater Treatment Biological and Chemical Processes*, *Spring-Verlag*, (1995).

U. S. EPA. *Manual Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, U.S. EPA, Washington, DC*, (1993).

이호식, 저농도 하수에서의 생물학적 영양염 제거공정의 처리특성, *고려대학교 환경공학과 박사학위논문*, p.111~ p.114, (1995).

Gabriel Bitton, *Wastewater Microbiology*, *John Wiley & Sons*, (1994).

Hemmers, E.N. et al: *Sew. and Ind. Wastes*, Vol.23, No.7, p.834 (1951).

Vacker D, et. al : Phosphate removal through municipal wastewater treatment at San Antonio Texas, *Journal W.P.C.F.* Vol.39, No.5, p.750 (1967).

Milibury, W.F et. al. : Operation of Conventional activated sludge for maximum Phosphorus removal, *Journal W.P.C.F.* Vol.43, No.9, p.1890 (1971).

Garber, W.F : Phosphorus removal by chemical and biological mechanisms, prog. *Int. Water Tech.*, Vol. 1, p.243, (1972).

Barnard,J.L. : The Influence of nitrogen on phosphorus removal in the activated sludge plants, *Water Science Technology*, Vol.14, p.31, (1982).

Levin,G.V. and J.Shapiro : Metabolic uptake of phosphorus by wastewater organisms, *Journal W.P.C.F.* Vol.37, No.6, p.800 (1965).

- Barnard,J.L : A review of biological phosphorus removal in the activated sludge process, *Water SA.*, Vol.2, No.3, p.136 (1976).
- Spector,M.L. : Production of non-bulking activated sludge, *US Patent, No.4*, p456~p.465 (1977).
- Qasim, S. R.: Wastewater Treatment Plants Planning, Design, and Operation, *Holi, Rinehart, and Winston, New York*, (1995).
- Monod, J. : Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes, *Herman et Cie., Paris*, (1942).

## 감사의 글

먼저 석사 학위 논문을 무사히 마치게 해주신 하나님께 감사와 영광을 돌립니다. 항상 곁에서 하나하나 점검해 주시고 하나님의 사랑으로 지도해 주신 이병현 교수님과 주심으로 신경써 주신 강임석 교수님, 세심하게 논문을 검토해 주셔서 더욱 좋은 논문이 되게 해주신 김일규 교수님, 그리고 항상 웃는 부드러운 모습으로 대해 주셨던 박청길 교수님과 이석모 교수님, 여석준 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

뿐만 아니라 생물학적 처리의 중요한 부분들을 가르쳐 주시고 부족한 저에게 끝없는 관심을 보여주신 이창근 선배님과 길대수 선배님께 감사를 드립니다. 그리고 함께 실험실에서 수고하면서 천방지축이었던 저를 사랑으로 품어주셨던 임성일, 강성재, 황은주 선배님들께 감사를 드립니다. 그리고 졸업하셨으면서도 종종 연락해주셔서 용기를 북돋아 주셨던 김정래, 이재성 선배에게도 고마움을 표합니다.

논문 실험 기간 내내 많은 도움을 주었던 학부 동생들.... 방명환, 이운희, 이재성, 최성훈, 그리고 서로 이쁘다고 토닥거렸던 정숙희, 전귀영... 모두 모두 소중했던 사람들임에도 이렇게 이름만 적어드리는 것으로 감사를 표해서 송구스럽기만 합니다. 함께 포항과 부산을 오가며 고생했던 김동인, 과제 수행을 하면서 서로 티격태격한 이광필, 실험실 컴퓨터와 실험장비를 고치며 고생했던 조윤식 선배... 정말 대학원 2년 동안 잊을 수 없는 소중한 사람들입니다.

그리고 학부를 졸업하고 부경대로 진학했음에도 때때로 연락해 주시고 많은 도움을 주셨던 울산대학교 이병호 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 또한 대학원 진학 기간동안 부족한 저를 위해서 항상 기도해 주셨던 연제교회 목사님과 성도님들, 우리 청년들에게도 깊은 감사를 드립니다.

마지막으로 자기 욕심만 채기려 했던 것 같은 대학원 기간을 끝까지 참고 저를 믿어주셨던 아버지와 어머니, 그리고 때때로 불공평한 대접을 받았음에도 불평하지 않고 수고했던 동생에게 다시 한번 더 감사를 전합니다.