

工學碩士 學位論文

亞窒酸鹽 및 窒酸鹽의 生物學的 除去
動力學에 關한 研究

指導教授 孫 仁 植

이 論文은 工學碩士 學位論文으로 提出함



2002年 2月

釜慶大學校 産業大學院

土 木 工 學 科

孫 正 基

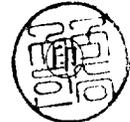
이 論文을 孫正基의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2001年 12月 15日

主 審 工學博士 金 相 瑢



委 員 工學博士 鞠 承 奎



委 員 工學博士 孫 仁 植



목 차

List of Tables	ii
List of Figures	iii
Abstract	iv
I 서 론	1
II 문헌연구	3
2.1 생물학적 탈질	3
2.2 동력학 관계식	7
III 실험 및 방법	10
3.1 실험장치	10
3.2 실험방법	11
3.3 시료 조제 및 분석	11
3.3.1 합성폐수의 조성	11
3.3.2 식중 미생물	12
3.2.3 시료 채취 및 수질 분석	12
IV 결과 및 고찰	14
4.1 아질산염 부하 변화에 따른 탈질 특성 평가	14
4.2 질산염 부하 변화에 따른 탈질 특성 평가	18
V 결 론	22
참고문헌	23
감사의 글	24

List of Table

Table 2.1 Denitrification rates with various carbon sources	3
Table 3.1 Operating conditions	11
Table 3.2 Composition of synthetic waste water(based on 1,000 mg COD/L) ..	12
Table 3.3 Analytical methods and instruments	13
Table 4.1 Summarized results of kinetic parameters $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ denitrification.	20

List of Figures

Fig. 3.1 Schematic diagrams of experimental apparatus.	10
Fig. 4.1 Results of NO_2^- -N denitrification.	14
Fig. 4.2 Gas production in NO_2^- -N denitrification.	15
Fig. 4.3 Kinetic of NO_2^- -N denitrification.	16
Fig. 4.4 Results of NO_3^- -N denitrification.	18
Fig. 4.5 Gas production in NO_3^- -N denitrification.	19
Fig. 4.6 Kinetic of NO_3^- -N denitrification.	21

Study on biological kinetics for nitrite and nitrate removal

Jung-Gi, Son

*Department of Civil Engineering, Graduate school of Industry,
Pukyong National University*

Abstract

This study was conducted to evaluate biological denitrification characteristics and kinetics for nitrite and nitrate removal.

When the applied COD and NO_2^- -N were 1,000 and 600 mg/ℓ, respectively, and HRT was decreased 1.0 to 0.25 day in complete mixing reactor, it was shown to be the average 90 % of relatively high COD and NO_2^- -N removal efficiency. COD/N ratio was 1.87 at this experiment. Kinetic constants, Y, k_e , K_s and μ_{\max} for NO_2^- -N denitrification were 4.808 mg VSS/mg NO_2^- -N, 0.009 hr^{-1} , 823.7 mg NO_2^- -N/ℓ and 5.076, respectively.

When the applied COD and NO_3^- -N were increased by stages, more than 90 % removal efficiency could be obtained. But, NO_3^- -N denitrification rate was relatively low compared to that of NO_2^- -N. This mean that denitrification was estimated that the accumulation of NO_2^- -N was contributed in the achievement effective denitrification.

I 서론

질소는 처리된 폐수 배출시 고려하여야 할 주요 영양염류이다. 질소를 포함한 배출수는 호수와 저수지의 부영양화를 가속시킬 수 있고 얕은 하천에서 조류와 수생식물 성장을 촉진할 수 있다. 조류와 수생식물의 존재는 수자원의 이용을 저해하는데, 특히 상수원과 어류 양식 및 리크리에이션으로 사용되는 경우 심미적인 면에서 좋지 못하다. 처리된 유출수내의 질소 농도가 높은 경우 수자원의 용존 산소를 고갈시키고, 수중생물에 독성을 유발하며, 염소소독의 효율을 저하시키고, 공공보건상의 위해를 야기, 하수 재사용시 적합성에 영향을 끼치는 등의 부정적 영향을 나타낼 수 있다. 따라서 질소의 제거는 수질관리와 하수처리장 설계에 점차 중요해지고 있다.

미처리된 하수 내의 질소는 주로 용존성 및 입자상이며 암모니아 또는 유기 질소의 형태로 있다. 용존 유기질소는 주로 요소(urea)와 아미노산(amino acids)의 형태로 존재한다. 미처리된 하수내에는 아질산염(nitrite) 또는 질산염(nitrate)은 거의 없거나 또는 존재하지 않는다. 입자상 유기질소의 일부는 일차침전에 의하여 제거되고, 생물학적 처리를 거치는 동안 대부분은 암모늄(ammonium)과 기타 무기질소 형태로 변환된다. 암모늄의 일부는 생체의 세포 물질로 동화되며, 처리된 2차 유출수 내의 대부분의 질소는 암모늄의 형태로 존재하고, 총 질소(total nitrogen; T-N)의 30 % 미만이 재래식 2차 처리에 의하여 제거된다.

질소 제거를 위한 여러 가지 방법 중에서 생물학적 질산화/탈질화 공정은 (1) 잠재적 처리 효율이 높고, (2) 공정의 안정성과 신뢰도가 높으며, (3) 공정 운전이 비교적 쉽고, (4) 토지 소요 면적이 작고, 그리고 (5) 비용이 적당하기 때문에 많이 이용되고 있다.

암모니아성 질소의 생물학적 제거 방법인 질산화-탈질화 공정에서 중요한 환경인자 중의 하나가 COD/N 비인데, 이러한 탈질에 요구되는 이론적인 COD/N 비는, 질산성 질소의 경우($\text{NO}_3^- \text{-N} \rightarrow \text{N}_2$) 2.86 g COD/g N, 아질산성

질소의 경우($\text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{N}_2$)는 1.71 g COD/g N으로 보고되고 있다. 또한, 암모니아의 질산에 관한 연구는 국내외적으로 많은 연구가 진행되고 있으나, 국내의 경우 생물학적 탈질화 반응에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 생물학적 무산소 탈질화 반응 특성을 평가하고 아질산염 및 질산염의 탈질화 반응 동력학을 고찰함으로써 이를 설계 기초 자료로 사용하고자 하는데 그 목적을 두고 있다.

II 문헌연구

2.1 생물학적 탈질

탈질은 질산 및 아질산을 기체 질소 화합물로 전환시키는 공정이며 가스 상태의 질소화합물은 N_2 , N_2O 와 NO_2 를 포함한다. 미생물이 유기물을 분해할 때 산소 대신 질산성 질소를 최종전자수용체(final electron acceptor)로 사용하면서 아질산성 질소가 질소 가스로 변화되는 것이 탈질반응이다. 생물학적 질소제거시 사용되는 유기탄소의 형태는 세가지 형태로 공급될 수 있으며, 유입 폐수중의 유기물질, 외부로부터의 유기물질 첨가 및 세포의 내생호흡 단계에서 분해된 유기물질을 이용하는 방법이 있다.

탈질에 이용되는 유기 탄소원은 대부분의 물질이 사용가능하나 벤젠 등과 같은 방향족 화합물은 불가능하며 일반적으로 가장 많이 사용되는 탄소원은 메탄올, 에탄올, 초산 그리고 도시하수 및 공장폐수 등이며 각각의 탈질율은 Table 2.1과 같다(EPA, 1975; Beccari et al., 1976).

Table 2.1 Denitrification rates with various carbon sources

Carbon sources	Denitrification rates (g NO_3^- -N/g VSS-day)	Temperature(°C)
Methanol	0.21~0.32	25
	0.12~0.90	20
Sewage	0.03~0.11	15~27
	0.072~0.72	-
Endogenous Metabolism	0.017~0.048	12~20

탈질에 관여하는 미생물은 *Pseudomonas* sp., *Micrococcus* sp., *Archromobactor* sp., *Bacillus* sp. 등과 같은 속이 있으며, 무산소 조건하에서 질산기나 아질산기를 전자 수용체로 사용하는 혐의성 종속영양 박테리아 등도 여기

에 속한다.

질산염 환원은 두가지 명백한 생리학적 메카니즘 즉, 질산염 동화작용(nitrate assimilation)과 질산염 이화작용(nitrate dissimilation)에 의해 이루어진다. 이화작용 과정(질산염 호흡 과정)동안, 질산염은 산소 대신에 수소 수용체로서 작용하며, 이 때 일어나는 동화작용으로 인하여 질산염이 감소하며 세포내 질소성 물질로 된다. 만약 암모니아가 이미 존재한다면, 질산염의 동화작용은 세포 합성에 필요한 양이 충분하기 때문에 일어나지 않는다.

이화적인 질산염 환원에는 다음과 같은 세 가지의 미생물학적 반응들이 있다.

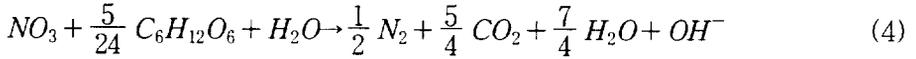
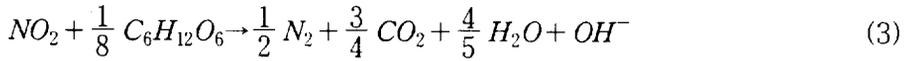
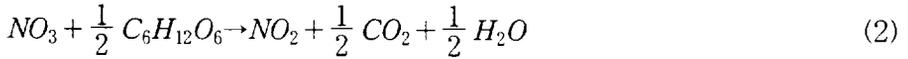
- 1) 암모니아로 완전한 환원, 즉 암모니아화(ammonification), 이것은 아질산염의 일시적 존재시 흔히 일어난다.
- 2) 불완전한 환원과 배지내 아질산의 축적,
- 3) 질산염으로 환원된 후 가스상 화합물로 방출, 또는 탈질(denitrification)

질소 가스로 질산염의 환원은 다음과 같은 많은 단계를 거치면서 진행된다.



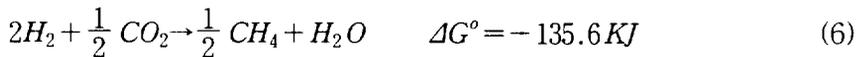
Akunna et al.(1992)은 초기 COD(글루코스) : NO₃-N 비가 5.3보다 높은 동안 암모니아화가 주요한 질산염 환원 경로라고 하였다. 질산염 농도가 증가함에 따라, 암모니아화가 감소한 반면 탈질율은 증가하였다. 또한, Akunna et al.(1993)은 혐기성 슬러지에 의한 암모니아화가 글루코스와 글리세롤(glycerol)과 같은 발효 가능한 유기탄소 화합물의 존재시에만 일어나며, 초산과 젖산(lactic acid) 같은 비 발효성 탄소 화합물 존재시에는 탈질산화가 주요한 질산염 환원 경로라고 제시하였다.

탈질은 2 단계의 반응 즉, 질산염이 생물학적으로 질소가스로 환원되는 것이다. 전자공여체로서 글루코스를 사용할 때 화학양론식으로 나타내면 다음과 같다.

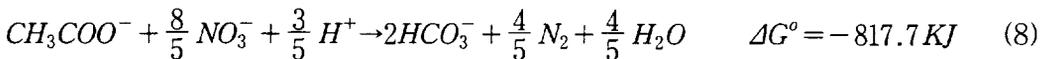


반응식에 있어서, 완전한 탈질을 위한 글루코스/질산염 그리고 글루코스/아질산염의 양적 비는 각각 2.68과 1.72이다. 그러나, 미생물 합성을 위해 글루코스가 이용되기 때문에 실제 비는 위의 것보다 많다(Akunna et. al, 1992). 혐기성 처리 시스템에서 메탄생성과 탈질은 함께 일어나지만, 일반적으로 메탄을 생성하는 활성도(Methanogenic activities)는 다음과 같은 열역학적 측면에서 살펴볼 때 단지 탈질산화가 일어난 후에 일어나게 된다(McCarty and Smith, 1988; Harper and Pohland, 1985).

Methanogenesis



Denitrification



탈질 박테리아는 메탄생성 박테리아보다 수소에 대한 친화력이 훨씬 크며 낮은 수소 분압을 유지할 수 있다. 수소에 대한 경쟁 외에도, 또한 탈질 박테리아와 메탄생성 박테리아는 개미산, 초산, 프로피온산 그리고 다른 유기산에 대해서도 경쟁관계에 있다.

탈질시 pH는 중요한 화학적 인자이며, 반응과정에서 알카리도가 생성되기 때문에 이론적으로 처리수 중의 pH는 상승한다. 즉, 탄소원으로 메탄올, 펩톤, 초

산+프로피온산을 주입한 경우 pH는 9~10로 높게 나타났다. 그러나, 글루코스를 주입한 경우 탈질반응에도 불구하고 처리수의 pH가 원수의 pH보다 낮게 나타났는데 이것은 글루코스의 분해과정에서 생성된 중간산물(휘발성산)에 의한 중화작용 때문이다(Takasi et al., 1989).

그리고, UASB 반응조에서 탈질반응은 탄소원으로 메탄올과 글루코스를 주입했을 때, 입상슬러지 층 하부에서 빠르게 진행되어 하부 25~30 cm에서 반응이 종결되며(Takasi et al., 1989), 탈질 반응조의 빠른 초기 활성회복은 탈질 박테리아가 통성 혐기성균으로 산소 또는 질산염이 없는 환경에서도 그들의 생존에 필요한 최소한의 발효를 행할 수 있는 능력을 가지고 있기 때문이다(Jorgensen and Tiedje, 1993).

2.2 동력학 관계식

생화학 반응에 대한 기타 동력학적 개념은 Michaelis-Menten 식과 Monod 식을 기초로 한다. Monod 개념의 근본적인 표현은

$$\frac{dX}{dt} = \mu X = Y \frac{dS}{dt} \quad (9)$$

여기서, $\frac{dX}{dt}$ = 미생물 증식속도, 질량/(부피)(시간)

μ = 비성장 계수, 시간⁻¹

비성장계수는 Monod 식으로부터 주어진다.

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (10)$$

여기서, μ_{\max} = 최대 비성장계수, 시간⁻¹

$K_s = \mu$ 값이 μ_{\max} 값의 1/2일 때의 유기물 농도

내생분해(감소) 속도는 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k_e X \quad (11)$$

완전혼합 시스템에 대해서 미생물 세포에 대한 물질 수지식은

[축적] = [증식에 의한 증가] - [내생분해에 의한 감소] - [유출]

$$dX_1 \cdot V = V \mu X_1 dt - V k_e X_1 dt - Q X_1 dt \quad (12)$$

또는, 양변을 $V \cdot dt$ 로 나누면

$$\frac{dX}{dt} = \mu X_1 - k_e X_1 - \frac{Q}{V} X_1 \quad (13)$$

정상상태에서 $dX_1/dt=0$, 유입수를 기준으로 한 체류시간 $\theta_i = V/Q$ 이므로 식 (13)을 다시 정리하면

$$\mu = \frac{1}{\theta_i} + k_e \quad (14)$$

질소에 대한 물질수지식을 취하고 증식으로 인한 질소의 감소는 식 (1)을 정리하여 대입시키면

$$[\text{축적}] = [\text{유입}] - [\text{유출}] - [\text{증식으로 인한 감소}]$$

$$dS_1 \cdot V = QS_1 dt - QS_1 dt - V \frac{\mu}{Y} X_1 dt \quad (15)$$

비정상 상태에 대한 방정식에서 양변에 $V \cdot dt$ 를 나누면 다음과 같다.

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{Q}{V} S_i - \frac{Q}{V} S_1 - \frac{\mu}{Y} X_1 \quad (16)$$

정상상태에서 $dS_1/dt = 0$, 그리고 $\theta_i = V/Q$ 이다. 식 (16)을 재정리하면

$$\mu = \frac{Y}{X_1 \theta_i} (S_i - S_1) \quad (17)$$

반송이 없는 시스템에 대해서는 $\theta_i = \theta_c$ 이다. 그러므로 식 (17)과 (14)를 등식으로 놓고 정리하면

$$X_1 = Y \frac{(S_i - S_1)}{1 + k_e \theta_c} \quad (18)$$

식 (18)과 알고 있는 다른 인자를 이용하면 요구되는 MLSS 농도 X_1 을 결정할 수 있다. 다른 유용한 식은 식(14)와 식(10)을 등식으로 놓고, $\theta_c = \theta_i$, 그리고 $S_f = S$ 로 대입하면

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu_{\max} \left(\frac{S_1}{K_s + S_1} \right) - k_e \quad (19)$$

식(19)를 설계 방정식으로 재정리하면

$$S_1 = K_s \frac{(1 + k_e \theta_c)}{(\theta_c \mu_{\max} - k_e) - 1} \quad (20)$$

Y와 k_e 값을 결정하기 위해 식 (17)과 (14)를 등식으로 놓고 재정리하면

$$\frac{S_i - S_1}{X_i \theta_i} = \frac{k_e}{Y} + \frac{1}{Y \theta_i} \quad (21)$$

이 식은 $y = b + mx$ 형태이므로 하나의 연속흐름 반응조나 여러 가지 유량에서 운전되는 몇 개의 연속흐름 반응조로부터 얻은 자료에서 $(s_i - S_1)/X_i \cdot \theta_i$ 는 y 축, 그리고 $1/\theta_i$ 는 x 축에 도시하면 이 때 직선의 기울기는 $1/Y$ 이고 y축 절편은 k_e/Y 이다.

k_e 와 μ_{\max} 를 결정하기 위해서 식 (14)와 (10)을 등식으로 놓고 다시 정리하면 k_e , μ_{\max} 항과 S_1 , k_e , θ_i 와의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{\theta_i}{1 + k_e \theta_i} \right) S_1 = \frac{K_s + 1}{\mu_{\max}} S_1 \quad (22)$$

값을 y 축에, S_1 값을 x 축에도시하면 기울기가 $1/\mu_{\max}$ 이고 y 축 절편이 K_s/μ_{\max} 인 직선을 얻을 수 있다.

III 실험 및 방법

3.1 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 3.1과 같이 아크릴 원통으로 제작한 반응조를 사용하였으며, 반응조 본체의 규격은 내경 10 cm, 높이 30 cm로써 2ℓ 유효용량의 회분식 반응조이다. 내부에는 draft tube를 설치하여 반응조 내의 미생물 유실이 없도록 하였으며, 감속기의 설치를 위하여 반응조 내 수위 아래로 직경 2.5 cm의 관을 장착하여 가스의 유출이 없도록 하였다. 이 때 감속기의 회전 속도는 60 rpm으로 하였으며, 반응조는 25℃ 항온항습실에 설치하였다. 유입수는 정량 펌프(IPC peristaltic pump, IPC-8)를 사용하여 일정 유량으로 연속적으로 반응조 내에 주입하였다.

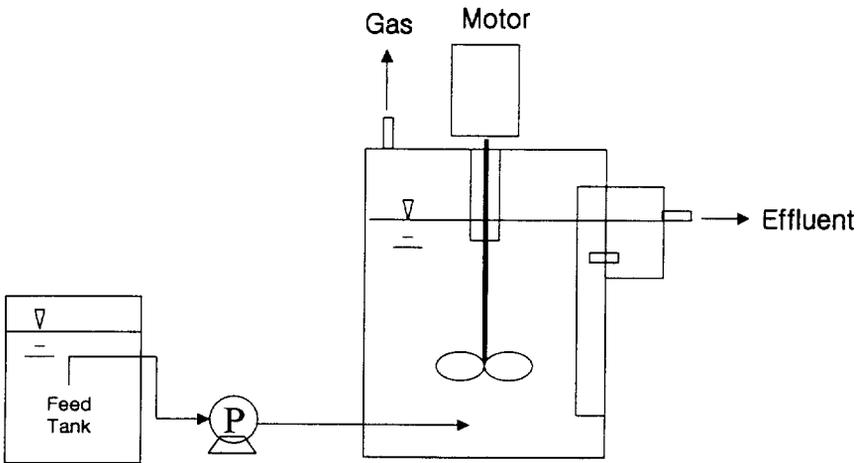


Fig. 3.1 Schematic diagrams of experimental apparatus

3.2 실험방법

아질산염 및 질산염의 무산조에서의 탈질 특성을 평가하기 위하여 Table 3.1과 같이 실험을 수행하였다. 표에 나타난 바와 같이 I ~ IV 단계에는 유입수 중의 COD 및 아질산염과 질산염의 농도는 일정하게 유지하고 수리학적체류시간(HRT)를 변화시켜 부하를 점차 증가시켜가며 실험하였으며, V 단계에서는 앞단계의 아질산염 및 질산염의 농도는 일정하게 유지하고 COD를 1.5배 증가시켜 실험을 수행하였으며, VI 단계에는 I ~ IV 단계와 동일한 COD 농도에서 아질산염 및 질산염의 농도를 증가시켜 실험을 수행하였다.

Table 3.1 Operating conditions

Item	NO ₂ ⁻ -N denitrification						NO ₃ ⁻ -N denitrification					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
Inf. COD(mg/ℓ)	1,000			1,500	1,000		1,000			1,500	1,000	
Inf. N(mg/ℓ)	600				830		350				600	
MLVSS(mg/ℓ)	2500						2500					
HRT(hrs)	24	12	6	4	12	12	24	12	6	4	12	12

3.3 시료 조제 및 분석

3.3.1 합성폐수의 조성

본 실험에 사용한 시료는 인조 합성 폐수로서 조성은 Table 3.2와 같다. 특히 미소 영양염의 경우는 아질산염 및 질산염이 함유되지 않도록 하여 조제하였다.

아질산염 및 질산염의 주입은 실험 조건에 따라 Table 3.2의 합성 폐수에 대해 KNO₂ 및 KNO₃를 용해하여 실험에 사용하였다.

Table 3.2 Composition of synthetic waste water (based on 1,000 mg COD/L).

Constituents	Concentration	Remarks
Glucose	1.2 g/L	
$NaHCO_3$	1 g/L	
* Trace element solution	0.5 mL/L	See the composition below
Tap water	to 1 Liter	
* Trace element solution		Concentrated
H_3BO_4	50 mg/L	
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	2,000 mg/L	
$ZnCl_2$	50 mg/L	
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	500 mg/L	
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	80 mg/L	
$(NH_4)_6Mo_7O_2 \cdot 4H_2O$	50 mg/L	
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	90 mg/L	
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2,000 mg/L	
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	50 mg/L	
Na_2SeO_3	100 mg/L	
EDTA	1,800 mg/L	
HCl (30 %)	1 mL/L	

3.3.2 식종 미생물

본 실험에 사용한 식종 미생물은 하수종말처리장의 농축조에서 가져온 슬러지를 사용하였으며, 슬러지의 TS, VS 함량 및 함수율은 각각 22.8 g/L, 18.8 g/L 및 97 %였다. 이 미생물을 반응조 내에 2,500 mg/l 가 되도록 넣고 식종 후 약 30 일간 아질산염 및 질산염을 주입하여 인조 합성 폐수에 순응시킨 후 본 실험에 사용하였다.

3.2.3 시료 채취 및 수질 분석

실험에 사용한 시료는 유입수와 유출수에 대해 2 일 1 회 채취하였다. COD는 유입수에 대해서는 TCOD를 분석하였으며, 유출수에 대해서는 유리 섬유 여과지로서 여과한 시료를 이용하여 SCOD를 분석하였다. 또한 반응조의 운전 상태를 평가하기 위해 GC를 이용하여 gas 조성을 분석하였다. 본 실험의 모든 분석은

Standard Methods(APHA, AWWA, WPCF, 1992)에 따랐으며 이에 사용한 수질 분석 항목 및 방법은 Table 3.3과 같다.

Table 3.3 Analytical methods and instruments

Item	Unit	Method and Instrument
COD	mg/ℓ	Potassium Dichromate Open Reflux Method
TS	mg/ℓ	Total Solids Dried at 103~105℃
VS	mg/ℓ	Volatile Solids Ignited at 550℃
NO ₂ ⁻ -N	mg/ℓ	Sulfanilamide and n-(1-naphthyl)-ethylene diamine Method (Hach DR/4000 spectrophotometer)
NO ₃ ⁻ -N	mg/ℓ	Brucine Method (Hach DR/4000 spectrophotometer)
Gas	ℓ/day	Gas Chromatography (HP 5890)

IV 결과 및 고찰

4.1 아질산염 부하 변화에 따른 탈질 특성 평가

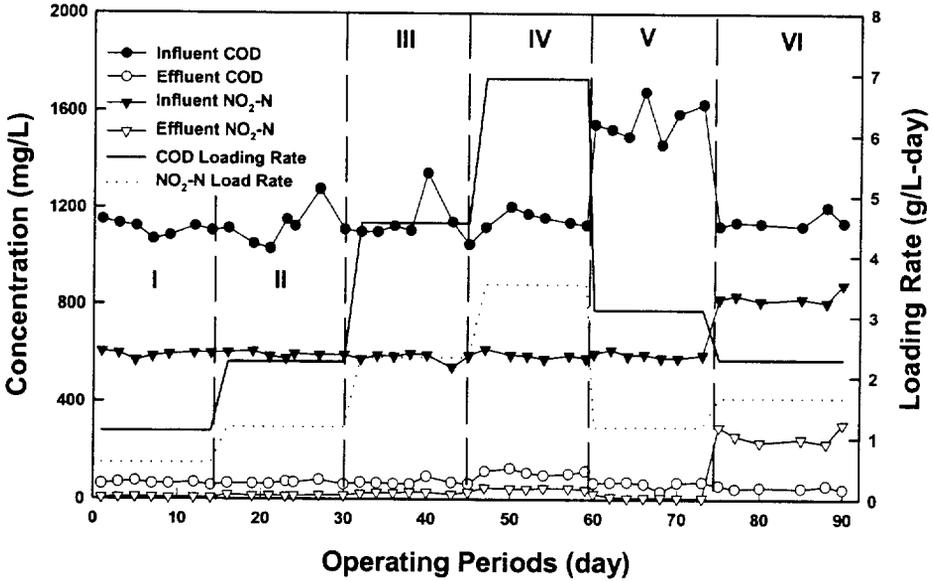


Fig. 4.1 Results of NO_2^- -N denitrification

아질산염의 무산소조에서의 탈질 특성을 평가하기 위해 완전혼합 반응조에서 실험한 결과를 Fig. 4.1에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이, 운전 I ~ IV 단계에서는 COD 및 NO_2^- -N를 약 1,000 및 600 mg/l로 유입시키면서 체류시간을 0.25 ~ 1.0 day로 변화시켜 가며 유출수 내의 유기물질 및 아질산염의 농도를 관찰하였다.

실험기간 동안 유기물질 및 아질산염은 유입 부하량의 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보였으나, 90 % 이상의 매우 높은 제거효율을 보였다.

운전기간 V 단계에는 체류시간 12 시간에서 아질산염의 농도는 고정하고 유입수 COD를 약 1,500 mg/l로 증가시켜 보았다. 그러나 이전의 동일 체류시간에서의 운전 결과와 비교해 볼 때 유기물질 및 아질산염의 제거효율이 다소

증가할 뿐 공정상의 처리효율에는 아무런 저해를 주지 않았다. 그러나, 운전 기간 VI 단계에서는 유입 COD를 다시 약 1,000 mg/ℓ로 유지하고 아질산염의 농도를 약 830 mg/ℓ로 증가시킨 결과 유기물질의 제거효율에는 아무런 영향을 미치지 않았으나, 아질산염의 탈질을 약 68 %로 급격히 감소하였다.

따라서, 본 연구에서 탈질에 있어 COD/N의 비가 매우 중요함을 알 수 있었으며, 이 때 아질산염의 탈질을 위한 COD/N의 비는 약 1.87 이었다.

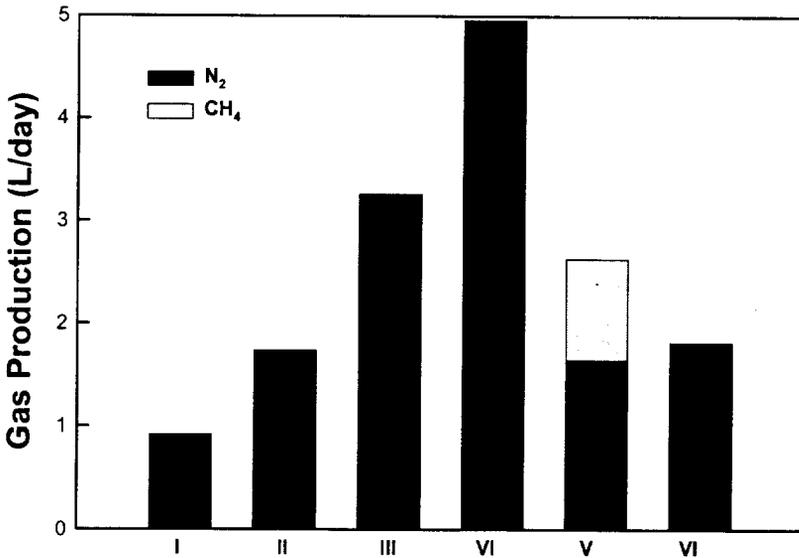


Fig. 4.2 Gas production in NO₂⁻-N denitrification

Fig. 4.2는 실험 기간 동안의 gas 생성량을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 COD/N 비가 약 1.86인 I ~ IV 단계에서는 gas 중의 대부분이 질소로 나타났다. 그러나, COD/N 비가 2.58 인 V 단계에서는 질소가 약 1.65 L, 그리고 메탄이 0.98 L로 측정되었는데 이는 탈질을 위한 충분한 탄소원이 공급될 경우 메탄 생성이 일어남을 나타낸다. 이러한 것은 탄소원이 절대적으로 부족한 VI 단계에서 메탄 생성이 없는 것으로 나타나 더욱 명백하다.

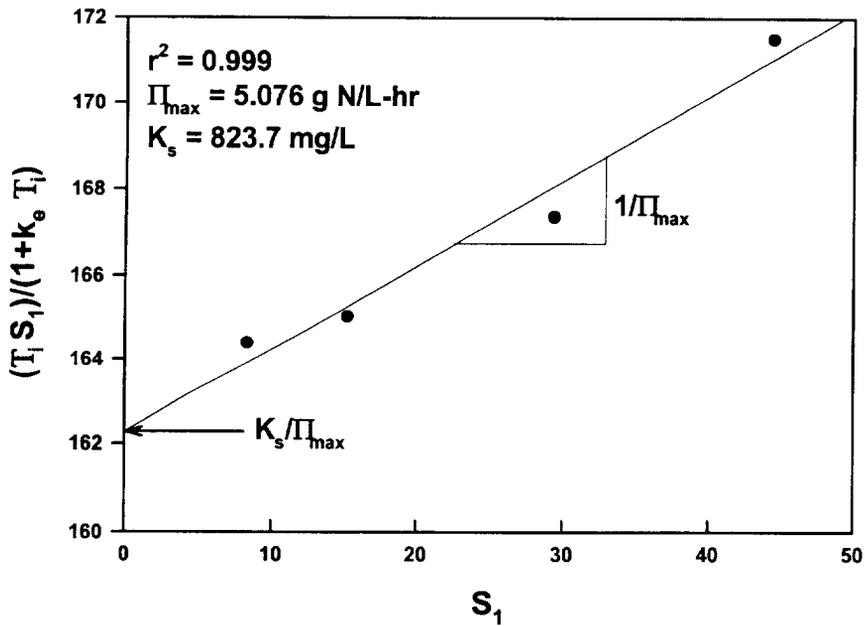
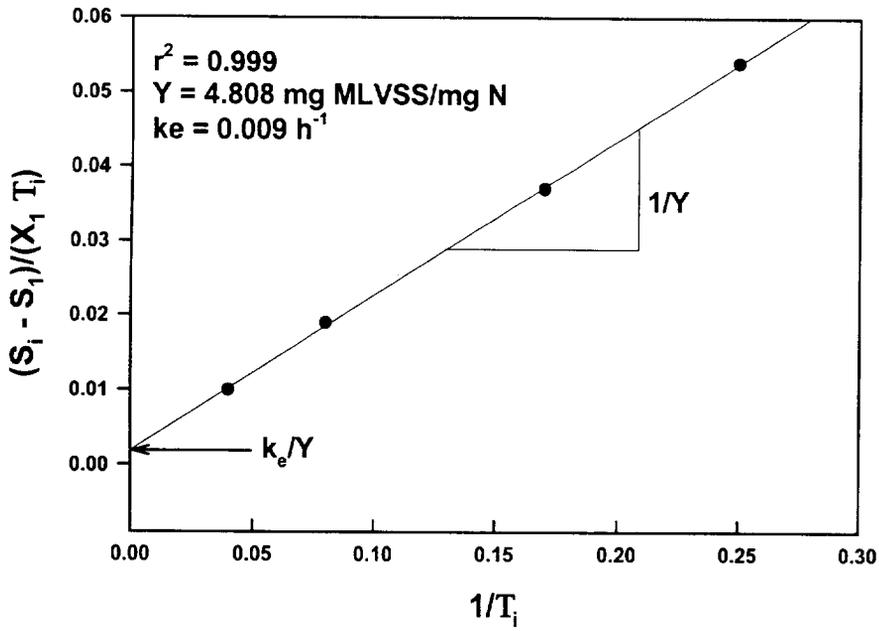


Fig. 4.3 Kinetic of $\text{NO}_2\text{-N}$ denitrification

Fig. 4.3은 Fig. 4.1의 결과를 이용하여 아질산염의 무산조에서의 탈질에 따른 동력학 인자를 도출한 것이다.

미생물 전환계수 Y 와 내생호흡계수 k_d 의 결정은 비기질이용속도, $(S_i - S_1)/X_1 \cdot \theta_i$ 대 슬러지 일령의 역수, $1/\theta_c$ 를 도시한 Fig. 4.3의 직선회귀 분석으로부터 산출하였는데, Y 는 4.808 mg VSS/mg NO_2^- -N으로 나타났으며, k_e 값은 0.009 hr^{-1} 로 나타났다. 또한, Fig. 4.3에서 S_1 대 $S_1 \cdot \theta_i / (1 + k_e \theta_i)$ 에 대해 도시하여 산출한 K_s 값은 $823.7 \text{ mg NO}_2^- \text{-N}/\ell$ 로 나타났으며, μ_{\max} 값은 5.076으로 나타났다. 이상의 결과를 검토해 볼 때 일반적으로 알려져 있는 유기물질에 대한 동력학 인자들과 많은 차이가 나는데, 이것은 동력학적으로 볼 때 무산소 또는 혐기 조건에서 기질의 이용 속도가 메탄 생성 박테리아보다 질소 환원균이 더 크다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 도출한 동력학 인자는 탈질을 위한 반응기 설계에 매우 중요한 것으로 본 연구의 4.2절에 다시 언급하겠다.

4.2 질산염 부하 변화에 따른 탈질 특성 평가

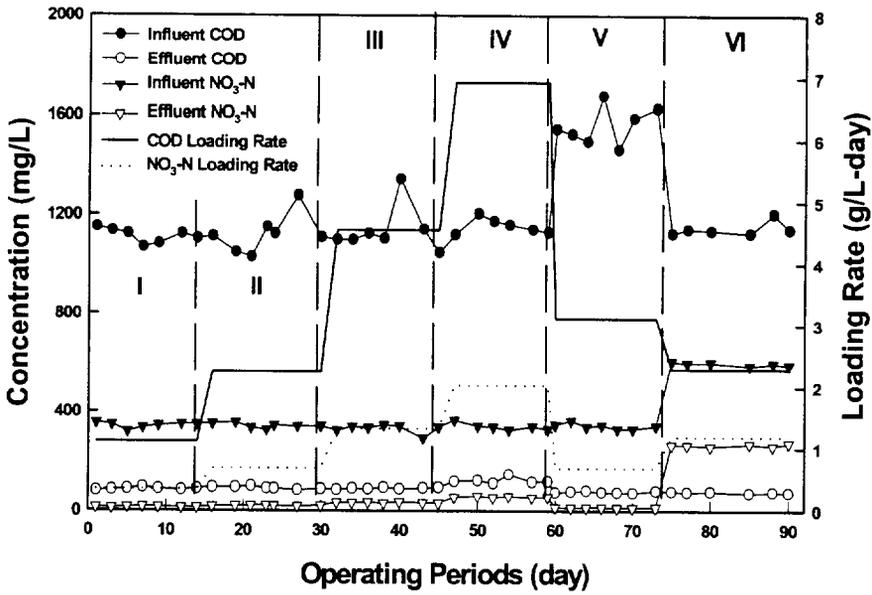


Fig. 4.4 Results of $\text{NO}_3\text{-N}$ denitrification

아질산염의 무산소조에서의 탈질 특성을 평가한 방법과 동일한 방법으로 질산염의 탈질 특성을 평가하였다. Fig. 4.4에 나타난 바와 같이, 운전 I ~ IV 단계에서는 COD 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 를 약 1,000 및 350 mg/l로 유입시키면서 체류시간을 0.25 ~ 1.0 day로 변화시켜 가며 유출수 내의 유기물질 및 질산염의 농도를 관찰하였다.

실험 결과는 Fig. 4.1과 유사한 결과를 나타내었는데, 유기물질 및 질산염은 유입 부하량의 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보였으나, 90 % 이상의 높은 제거효율을 보였다. 그러나, 탈질속도에 있어 질산염의 탈질이 아질산염의 탈질속도보다 낮게 나타났는데 이는 질산염이 아질산염으로 환원된 후 질소가스로 환원되기 때문인 것으로 판단된다.

운전기간 V 단계에는 체류시간 12 시간에서 질산염의 농도는 고정하고 유입수 COD를 약 1,500 mg/l로 증가시켜 보았다. 실험 결과 아질산염의 탈질 특

성과 마찬가지로 이전의 동일 체류시간에서의 운전 결과와 비교해 볼 때 유기 물질 및 질산염의 제거효율이 다소 증가할 뿐 공정상의 처리효율에는 아무런 저해를 주지 않았다. 그러나, 운전 기간 VI 단계에서는 유입 COD를 다시 약 1,000 mg/ℓ로 유지하고 질산염의 농도를 약 600 mg/ℓ로 증가시킨 결과 유기물질의 제거효율에는 아무런 영향을 미치지 않았으나, 질산염의 탈질율이 약 55%로 급격히 감소하였다. 이는 앞서 언급한 바와 마찬가지로 탈질에 있어 COD/N의 비가 매우 중요함을 알 수 있었으며, 이 때 질산염의 탈질을 위한 COD/N의 비는 약 3.37 이었다. 이는 아질산염의 탈질시 보다 탈질을 위한 탄소원을 약 1.8배 더 요구하는 것으로 나타났으며, 본 결과에서는 EPA(1993)에서 보고한 값이 2.86보다 높게 측정되었다.

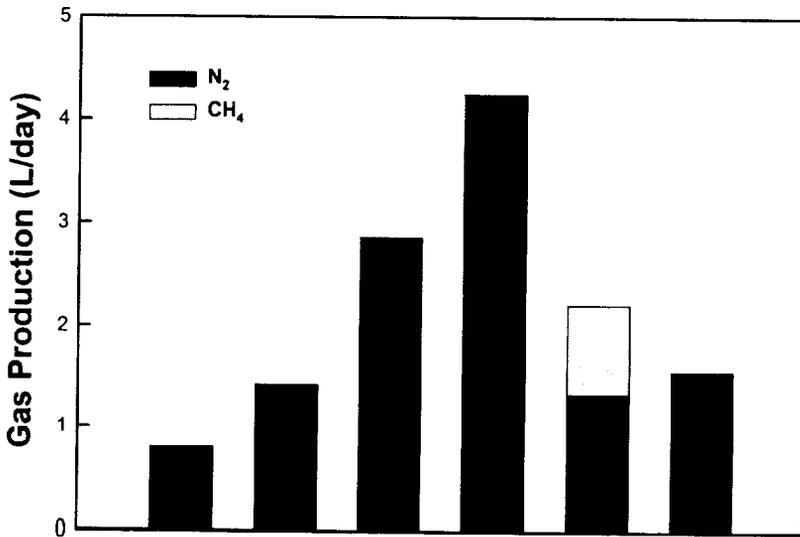


Fig. 4.5 Gas production in NO₃⁻-N denitrification

Fig. 4.5는 실험 기간 동안의 gas 생성량을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 COD/N 비가 약 3.37인 I ~ IV 단계에서는 gas 중의 대부분이 질소로 나타났다. 그러나, COD/N 비가 4.51 인 V 단계에서는 질소가 약 1.34 L, 그리고 메탄이 0.87 L로 측정되었는데 이는 탈질을 위한 충분한 탄소원이 공급될

경우 메탄 생성이 일어남을 나타낸다. 이러한 경향은 아질산염의 탈질에서도 나타났는데 탄소원이 절대적으로 부족한 VI단계에서 메탄 생성이 없는 것이다. 질산염의 탈질의 경우 아질산염의 탈질시 보다 질소 gas의 생성량이 적게 나타났는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 아질산염의 탈질속도가 질산염의 탈질속도보다 빠르기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4.6은 Fig. 4.4의 결과를 이용하여 질산염의 무산조에서의 탈질에 따른 동력학 인자를 도출한 것이다.

미생물 전환계수 Y 와 내생호흡계수 k_d 의 결정은 비기질이용속도, $(S_i - S_1)/X_1 \cdot \theta_i$ 대 슬러지 일령의 역수, $1/\theta_c$ 를 도시한 Fig. 4.6의 직선회귀분석으로부터 산출하였는데, Y 는 $0.103 \text{ mg VSS/mg NO}_2^- \text{-N}$ 으로 나타났으며, k_e 값은 0.002 hr^{-1} 로 나타났다. 또한 Fig. 4.3에서 S_1 대 $S_1 \cdot \theta_i / (1 + k_e \theta_i)$ 에 대해 도시하여 산출한 K_s 값은 $761.8 \text{ mg NO}_2^- \text{-N}/\ell$ 로 나타났으며, μ_{\max} 값은 3.367 로 나타났다.

Table 4.1 Summarized results of kinetic parameters $\text{NO}_2^- \text{-N}$ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ denitrification.

Kinetic Parameter	$\text{NO}_2^- \text{-N}$ Denitrification	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ Denitrification
Y	4.808	0.103
k_e	0.009	0.002
μ_{\max}	5.076	3.367
K_s	823.7	761.8

Fig. 4.3 및 4.6의 결과를 Table 4.1에 요약했다. 표에 나타난 바와 같이 본 연구에서 질소원의 이용 속도 즉 아질산염의 탈질율이 질산염의 탈질율보다 약 1.5배 더 큼을 알 수 있었다. 따라서 탈질 공정의 운전에 있어 질산화시 아질산

염의 저해농도 이하에서의 축적을 유도할 경우 탈질율의 증가를 유도할 수 있으며, 인위적으로 주입하는 메탄올을 양을 줄임으로서 보다 경제적인 공정의 운전을 이룰 수 있을 것으로 판단된다.

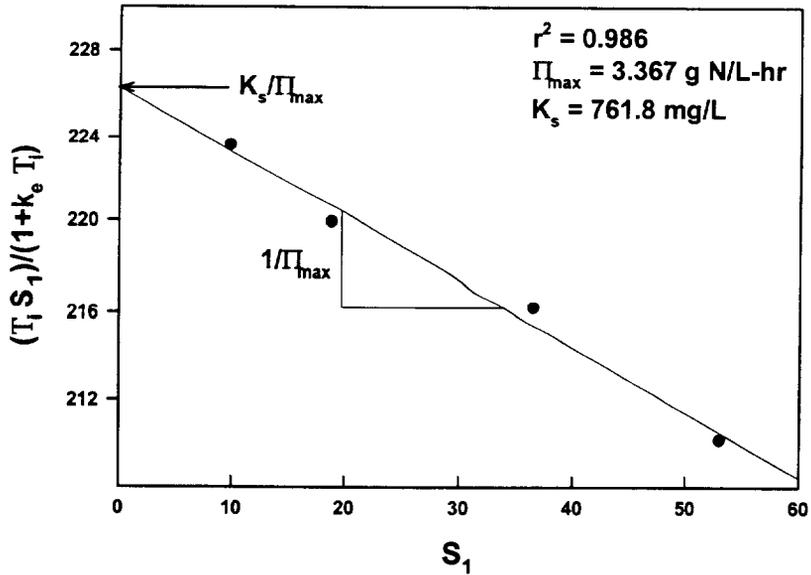
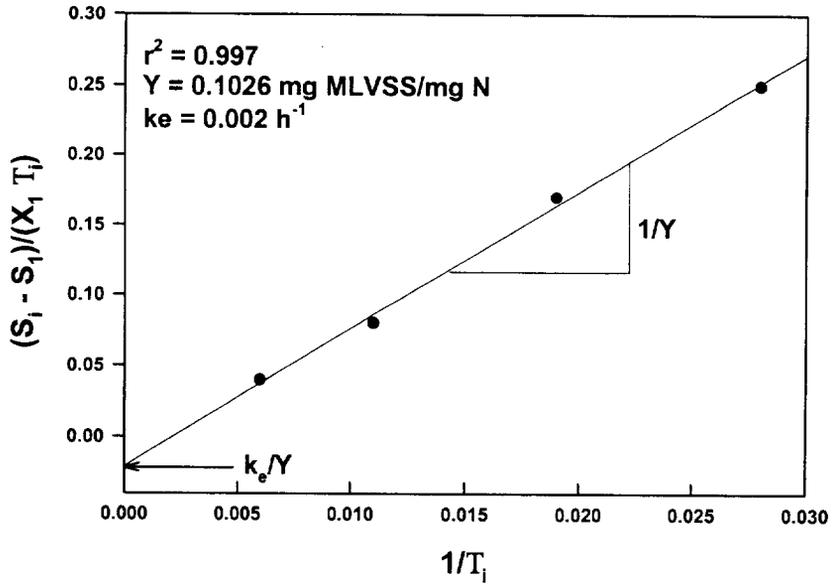


Fig. 4.6 Kinetic of $\text{NO}_3\text{-N}$ denitrification

V 결 론

생물학적 무산소 탈질화 반응 특성을 평가하고 아질산염 및 질산염의 탈질화 반응 동력학을 고찰함으로써 이를 설계 기초 자료로 사용하고자 하는데 그 목적을 두고 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아질산염의 무산소조에서의 탈질 특성을 평가하기 위해 완전혼합 반응조에서 COD 및 NO_2^- -N를 약 1,000 및 600 mg/ℓ로 유입시키면서 체류시간을 0.25 ~ 1.0 day로 변화시켜 가며 유출수 내의 유기물질 및 아질산염의 농도를 관찰한 결과 실험기간 동안 유기물질 및 아질산염은 유입 부하량의 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보였으나, 90 % 이상의 매우 높은 제거효율을 보였다. 이 때, 아질산염의 탈질을 위한 COD/N의 비는 약 1.87 이었다.
2. 미생물 전환계수 Y와 내생호흡계수 k_d 의 결정을 위해 직선회귀분석으로부터 산출하였는데, Y는 4.808 mg VSS/mg NO_2^- -N으로 나타났으며, k_e 값은 0.009 hr^{-1} 로 나타났다. 또한, K_s 값은 823.7 mg NO_2^- -N/ℓ로 나타났으며, μ_{\max} 값은 5.076으로 나타났다.
3. 유기물질 및 질산염은 유입 부하량의 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보였으나, 90 % 이상의 높은 제거효율을 보였다. 그러나, 탈질속도에 있어 질산염의 탈질이 아질산염의 탈질속도보다 낮게 나타났다.
4. 아질산염의 탈질율이 질산염의 탈질율보다 약 1.5배 더 크게 나타남으로써, 탈질 공정의 운전에 있어 질산화시 아질산염의 저해농도 이하에서의 축적을 유도할 경우 탈질율의 증가를 유도할 수 있으며, 인위적으로 주입하는 메탄올의 양을 줄임으로서 보다 경제적인 공정의 운전을 이룰 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) Akunna, J. C., Bizeau, C., and Moletta, R. (1992) Denitrification in Anaerobic Digesters; Possibilities and Influence of Wastewater COD/N-NO_x Ratio, *Environ. Tech.*, **13**, 825~836.
- 2) Akunna, J. C., Bizeau, C., and Moletta, R. (1993) Nitrate and Nitrite Reductions with Anaerobic Sludge Using Various Carbon Sources: Glucose, Glycerol, Acetic Acid, Lactic Acid and Methanol, *Wat. Res.*, **27(8)**, 1303~1312.
- 3) APHA, AWWA, WPCF (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18th Ed., *APHA, AWWA, WPCF*.
- 4) Beccari, M. (1976) Design and Operation of Nutrient Removal Activated Sludge Processes, *Wat. Res.*, **9**, 485.
- 5) Harper, S. R. and Pohland, F. C. (1985) Recent Developments in Hydrogen Management during Anaerobic Biological Wastewater Treatment. *Biotechn. and Bioengr.*, **31**, 585~602.
- 6) Jorgensen, K. S. and Tiedje, J. M. (1993) Survival of Denitrifiers in Nitrate-Free Anaerobic Environments, *Appl. environ. Microbiol.*, **59(10)**, 3297~3305.
- 7) McCarty, P. L. and Smith, D. P. (1988) Anaerobic Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Techn.*, **20(12)**, 1200~1206.
- 8) Takashi Tomozawa, Yuji Saito and Toshihiro Hoaki (1989) USB 法を用いた脱窒素處理特性. 用水と廢水, **31(1)**, 35~41.

감사의 글

모든 일에 최선을 다한다는 각오로 시작한 배움의 길이였지만 뒤돌아 보니 아쉬움과 미련이 남는건 아마도 앞으로의 삶에 대한 기대와 희망이 엿보이기 때문이라 생각합니다.

지난 몇 해 동안 저에게 항상 격려와 큰 사랑으로 배움의 길을 지도하여 주시고 이끌어주신 지도교수 손인식 교수님께 머리숙여 진심으로 감사드립니다.

그리고 항상 바쁘신 가운데에도 저의 부족한 논문을 다듬고 지도하여 주신 김상용 교수님, 국승규 교수님, 김종수 교수님, 장희석 교수님, 이종섭 교수님, 이동욱 교수님, 이종출 교수님, 이영대 교수님, 김명식 교수님, 정진호 교수님, 이환우 교수님, 정두희 교수님, 이상호 교수님께도 감사드리며, 본 논문이 완성될 수 있도록 정성을 다하여준 (주)이애펙 연구실의 정승현 박사님, 그리고 대학원 학우, 정인주 선생님과 여러 선·후배님들에게도 고마움을 전합니다.

“성실, 근면, 창조”의 사훈처럼 저에게 학문의 길을 갈 수 있도록 모든 배려와 보살핌을 아끼지 않으신 (주)대저토건 박용덕 회장님, 박용동 전무님께 진심으로 감사드리며, 남태우 고문님, 김성옥 사장님, 박일동 상무님, 이영희 이사님, 박용근 이사님, 이하 전 직원에게 감사의 마음을 전합니다.

지난 긴 세월동안 가이없는 사랑으로 용기와 희망을 불돋아 주시며, 모든 희생을 마다하지 않고 뒷바라지 해주신 어머님과 이미 돌아가신 아버님께 이 논문이 그 큰 은혜에 대한 작은 보답이나마 될 수 있으면 감사하겠습니다.

그동안 바쁘다는 핑계로 아빠와의 많은 시간을 가질 수 없었던 임찬, 우찬이에게도 미안한 마음이 앞서고, 씩씩한 사나이로 성장할 것을 바라며, 늘 같은

자리에서 가정의 충실한 버팀목으로 희생과 사랑을 아낌없이 보여준 사랑하는 아내 송명화에게 진심어린 고마움을 전합니다.

끝으로 그동안 작은 결실이 맺어질 수 있도록 물심 양면으로 도와주신 모든 분들께 다시 한번 깊은 감사를 드립니다.