

## 무산소-호기 상향류식 생물여과 반응기에서 질산화 및 탈질 연구

이수철 · 김동진<sup>†</sup>

한림대학교 환경학과

(2000년 9월 22일 접수, 2000년 12월 13일 채택)

### A Study on the Nitrification and Denitrification of an Anoxic-Oxic Upflow Biological Aerated Filter

Soo-Choul Lee and Dong-Jin Kim<sup>†</sup>

Department of Environmental Science, Hallym University, 1 Okchon, Chunchon, Kangwon 200-702, Korea

(Received 22 September 2000; accepted 13 December 2000)

#### 요 약

본 연구에서는 생물여과 시스템에서 암모니움 부하, C/N 비, 반응기 내 공기 선속도가 생물학적 질소제거 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 세라믹 담체가 충전된 실험실 규모의 상향류 무산소-산소 생물여과 반응기에 연속적으로 폐수를 주입하여 질산화와 탈질을 수행하였다. 다양한 범위의 C/N 비와 공기 선속도와 암모니움 부하  $0.26-1.76 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N/m}^3 \cdot \text{d}$  범위에서 생물여과 반응기는 90% 이상의 질산화율을 보였고 C/N 비 1에서 평균 65%의 총 질소제거 효율을 보였다. 본 연구에 사용된 생물여과 반응기의 부피당 처리속도가 매우 높아 반응기 공탁체류시간(EBCT) 1.1 시간, 수리학적 체류시간(공극률 35%) 0.38 시간에서도 높은 제거효율을 보인다. 총 질소 제거율은 공기 선속도에 따라 증가하는데 이는 질산화율이 향상된 때문이다. 일부 질소는 유기 탄소원이 거의 없는 호기성 질산화 지역에서 탈질되고 있다. 이는 생물막의 산소전달 저항으로 인해 생긴 생물막 내부의 무산소 지역에서 혐기성 암모니아 산화에 의한 것이 아닌가 사료된다.

**Abstract** – This study was carried out to investigate the effects of influent  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  load, C/N ratio, and superficial air velocity on the biological nitrogen removal efficiencies of a biological aerated filter. The laboratory scale upflow anoxic-oxic biological aerated filter(AO-BAF) with porous ceramic media was continuously operated for nitrification and denitrification with synthetic wastewater. Various influent C/N ratios and superficial air velocity had been applied to investigate their effects on nitrogen removal. The AO-BAF showed more than 90%  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  removal efficiencies in the ranges of  $0.26-1.76 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N/m}^3 \cdot \text{d}$  and an average 65% of T-N removal efficiencies at the C/N ratio of 1. The reactor is very compact in size when considering the empty bed contact time(EBCT) of 1.1 h and the hydraulic retention time(void fraction: 35%) of 0.38 h. The average T-N removal efficiencies were increased with the superficial air velocity because of the enhanced nitrification efficiencies. Some parts of the denitrification occurred in aerobic nitrification zone where organic carbons are rarely available. It is likely that the denitrification without organic carbon may be the anaerobic ammonium oxidation due to the oxygen mass transfer resistance within the biofilms even though the mechanism is still unclear.

Key words: Anoxic-Oxic, Biological Aerated Filter, Denitrification, Nitrification, Nitrogen Removal

#### 1. 서 론

질소를 포함한 폐수는 하천과 호수의 부영양화를 유발하고 용존 산소 결핍, 암모니아의 수생 생물에 대한 직접적인 독성을 야기하여 수환경에 나쁜 영향을 끼치고 있어 선진국에서는 이미 배출을 엄격히 규제하고 있다. 현재 생물학적 폐수처리 공정 중 일반적으로 사용되고 있는 활성슬러지법은 대부분 부유물질이나 유기물질 제거를 목적으로 개발되어 질소 성분의 제거효율은 저조한 실정이다. 또한 활성슬러지법은 고도의 유지관리기술과 넓은 부지면적을 필요로 하며 잉여 슬러지가 많

은 단점이 있다[1]. 이러한 문제를 개선하기 위한 방법의 하나로 생물여과공정이 많은 관심을 모으고 있다. 생물여과는 일종의 생물막 공정으로 충전 여체에 부착된 미생물에 의한 생물학적 산화환원반응과 생물여체층에 의한 물리적 여과가 동시에 일어나는 처리방법이다. 이러한 생물여과공정은 생물반응기 규모가 작아지고 2차침전조가 필요 없어 시설비가 저렴하고, 소요 부지면적이 적고, 자동운전이 쉬운 경제적 이점과 함께 처리수질이 우수한 장점이 있어 폐수나 하수의 고도처리에 많이 적용되고 있다[2-5].

일반적으로 폐수중 질소성분의 제거는 질산화 미생물에 의한 질산화반응과 종속영양 미생물에 의한 탈질 반응으로 설명되어 왔다. 그러나 최근에는 폐수처리장에서 일어날 수 있는 생물학적 질소제거 기작으로

<sup>†</sup>E-mail: dongjin@sun.hallym.ac.kr

heterotrophic nitrification과 aerobic denitrification[6], anaerobic ammonium oxidation[7, 8], 독립질산화 미생물에 의한 탈질[9] 등이 보고되고 있어 질소제거의 평가를 매우 복잡하게 만들었다. 또한 혼합배양 시스템인 실제 폐수처리 시스템에서는 질소제거 기작을 미생물학적 대사로 정확히 밝히는 것이 질소 물질수지의 난이성 등으로 인하여 쉽지 않다[7, 9-10].

가장 일반적인 폐수처리 시스템에서의 질소제거 기작은 다음과 같다. 미생물에 의하여 암모니아성 질소를 질산화시키는 반응은 *Nitrosomonas*로 대표되는 ammonia oxidizer와 *Nitrobacter*로 대표되는 nitrite oxidizer에 의한 2단계 반응으로 진행된다. 질산화 미생물의 yield coefficient는 0.17 g VSS/g  $\text{NH}_3\text{-N}$ 이며 이때 1g의 암모니아성 질소의 산화에 4.3g의 산소, 7.14g의 alkalinity( $\text{CaCO}_3$  기준)가 소모된다. 이러한 질산화 미생물은 온도와 독성물질에 대해 미생물 활성도가 쉽게 저해받고 미생물 비성장속도와 yield가 낮아 유기물을 이용하는 중속 미생물과의 경쟁에서 매우 불리한 조건에 있다. 질소 성분과 유기물이 함께 유입되는 일반적인 폐수처리 시스템에서 질산화 미생물의 wash-out이 쉽게 일어난다[11, 12]. 그러므로 질산화를 안정하게 유지하기 위해서는 질산화 미생물이 부착될 수 있는 생물막 시스템을 이용하는 것이 효과적이다[13].

질산이온을 질소( $\text{N}_2$ )로 환원하는 탈질반응은 무산소(anoxic) 조건에서 비교적 다양한 중속 미생물에 의해 진행되며 메탄올과 같은 외부 탄소원이 전자공여체로서 필요하다. 메탄올을 주입한 유입수의 적정량은 3.2-6 g COD/g  $\text{NO}_3^-$ -N으로 알려졌다[13-14]. 탈질단계에서 용존산소는 미생물의 탈질에 저해를 주게 된다. 또한 용존산소는 호흡에 의해 탈질 환원반응을 위해 공급한 유기탄소를 소비함으로써 전자공여체의 탈질 효율을 저하시키는 문제가 있다. 따라서 효율적인 탈질을 위해서는 가능한 용존산소가 없는 조건을 만들어야 한다. 그러나 탈질을 위해서는 먼저 질산화 단계를 거쳐야 하고 이를 재순환하여 유입수의 유기탄소원으로 탈질되므로 일부 잔류 용존산소의 유입이 불가피하다. 이와 같은 이유로 인해 생물막 시스템을 탈질에 이용할 경우 두터운 생물막 내부로의 물질전달 저하에 의해 용존산소의 탈질 저해를 줄일 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 질산화와 탈질을 한 반응기에서 동시에 진행하는 다공성 세라믹 여재가 충전된 무산소-호기공정이 결합된 순환식 생물여과장치를 개발하고자 한다. 본 실험에 사용한 폐수는 하수나 오수처리장에 해당하는 수질로서 암모니아성 질소 50 mg/L, 유기물로 acetate를 이론적 산소요구량(ThOD) 기준 42와 133 mg/L 범위에서 실험하였다. ThOD가 42 mg/L인 경우는 2차처리 방류수의 고도처리를 목표로 하고 133 mg/L의 경우는 1차침전지의 유출수를 기준으로 2차처리와 동시에 고도처리하는 시스템을 목표로 실험하였다.

생물여과 반응기의 호기 구역에는 증식속도가 낮은 질산화균을 여재에 부착시켜 반응기에 고농도로 유지하여 높은 암모니아성 질소의 부하에서 안정적으로 질산화가 일어나도록 한다. 무산소 구역에서는 부착된 탈질균에 의해 재순환된 질산성 이온과 유입된 유기탄소원에 의해 탈질이 일어나도록 설계되었다. 본 연구의 목적은 개발된 생물여과 반응기에서 질산화와 탈질을 연속적으로 수행함에 있어 유입수의 C/N비와 superficial air velocity로 나타낸 공기공급량이 질산화와 탈질화에 미치는 영향을 검토하고 이로부터 높은 처리효율을 얻을 수 있는 질소제거 생물여과기의 설계 및 운전인자를 도출하는 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2-1. 순환식 생물여과 반응기 실험장치 및 운전

본 연구에 사용된 순환식 생물여과 반응기를 비롯한 실험장치 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 생물여과 반응기는 내경 3 cm, 높이 110 cm, 유효높이 75 cm의 아크릴 소재의 원형관으로 제작되었다. 반응기에서 시료를 채취하는 곳은 반응기의 유입부분을 기준으로 60 cm 높이까지

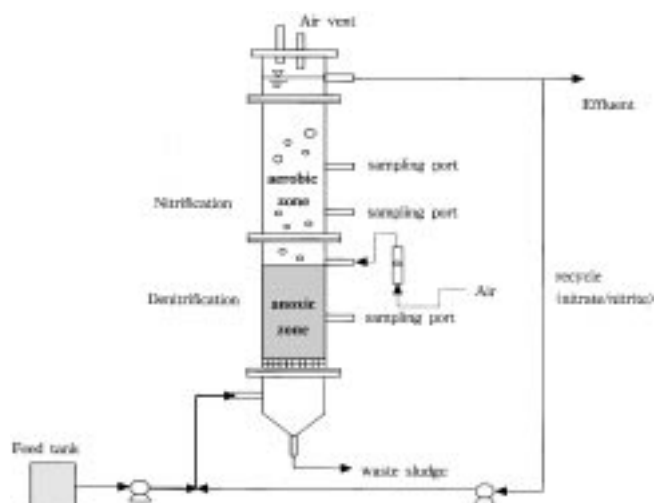


Fig. 1. Schematic diagram of the anoxic-oxic upflow BAF experimental set-up for biological nitrogen removal.

15 cm 간격으로 위치하고 85 cm의 높이에 유출부가 위치한다. 나머지는 침전조와 유출가스를 포함한 head space로 이루어졌다. 반응기 내부에는 직경이 4-6 mm인 다공성의 세라믹 여재를 충전하였다(공극률: 35%). 또한 반응기 하부에는 유효부피의 약 40% 정도로 무산소 구역을 형성하였고 상부에는 호기 구역을 형성하게 하였다. 폐수는 상향류식으로 공급하였고 암모니아성 질소의 농도는 50 mg-N/L로 유지하였다. 약 290일의 운전기간 동안 초기 0.26 kg-N/m<sup>3</sup>·d의 암모니아성 질소 부하에서 반응기내의 수리학적 부하를 증가시켜 1.76 kg-N/m<sup>3</sup>·d까지 암모니아성 질소의 부하를 증가시켰다.

호기성 구역에서 질산화된 폐수는 펌프를 이용하여 반응기 하부의 탈질조로 반송시켜 탈질을 유도하였다. 질산이온의 탈질조로의 반송비(반송유량/원폐수량)는 평균 2로 조절하여 운전하였다. 공기는 air flow meter를 이용하여 조건에 맞게 일정하게 공급하였다.

실험조건은 Table 1과 같다. 탈질에 필요한 유기탄소원은 sodium acetate를 이용하여 C/N비 1까지 점차적으로 증가시키며 실험하였고 정량펌프를 이용하여 주입하였다. 본 실험은 총 4가지 조건으로 변화시키며 실험하였다. 초기 A구간에서는 유입수에 탈질에 필요한 유기탄소원을 공급하지 않고 암모니아성 질소만을 공급하였다. 폐수의 평균 수리학적 체류시간은 0.65 시간이었다. 이때 공기는 평균 132 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·day의 superficial air velocity로 반응기에 공급되었다. B구간에서는 superficial air velocity는 변화시키지 않고 탈질화에 필요한 유기탄소원을 공급하기 위하여 sodium acetate를 넣어주었으며 이때 C/N비는 탄소량과 질소량을 기준으로 평균 0.32(ThOD: 42.7 mg-O<sub>2</sub>/L)로 조정하였으며 폐수의 평균 수리학적 체류시간은 0.47 시간이었다. C구간에서는 C/N ratio를 1(ThOD: 133 mg-O<sub>2</sub>/L)로 높여 공급하였으며 superficial air velocity는 평균 132 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·day로 계속 유지하였으며 폐수의 평균 수리학적 체류시간은 0.43 시간이었다. 마지막 구간인 D구간에서는 C/N ratio를 1로 유지한 반면 superficial air velocity를 평균 305 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·day로 높여 공급하였고 폐수의 평균 수리학적 체류시간은 0.30 시간이었다.

### 2-2. 생물학적 탈질의 회분 실험

실험은 생물여과 반응기에 있는 탈질 미생물을 이용하였으며 1g의 여재에 8.73×10<sup>-3</sup> g VSS가 부착되어 있었다. 본 회분 실험에서는 C/N에 따른 탈질속도를 명확히 비교하기 위하여 무산소조에 있는 미생물을 0.095 g VSS/L의 매우 낮은 농도로 넣어 주었다. 질소원으로는 질산성 질소를 50 mg-N/L, 유기탄소원은 sodium acetate로 C/N비를 0에서

**Table 1. Experimental conditions and nitrogen removal efficiencies of the anoxic-oxic upflow biological aerated filter**

	A	B	C	D	Total
Operation period(day)	0-41	42-69	70-157	158-287	287
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N load(kg-N/m <sup>3</sup> · d)	0.73*(0.26-1.09)	0.93*(0.77-1.11)	0.99*(0.58-1.33)	1.39*(1.18-1.76)	1.07*(0.26-1.76)
C/N ratio	0	0.32	1	1	-
Superficial air velocity(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · d)	132	132	132	305	-
Hydraulic retention time <sup>‡</sup> (h)	0.65*(0.44-1.53)	0.47*(0.37-0.52)	0.43*(0.32-0.71)	0.3*(0.23-0.34)	0.38*(0.23-1.53)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N removal efficiency(%)	95.4*(80-100)	95.1*(66-100)	82.1*(48-100)	92.1*(62-100)	90.5*(48-100)
T-N removal efficiency(%)	28.5*(7-60)	45.9*(16-66)	58.3*(26-78)	71.4*(43-97)	55.8*(7-99)

\*average value, <sup>‡</sup>total reactor volume basis(void fraction: 35%).

**Table 2. Composition of the synthetic wastewater**

Component	Concentration	Component	Concentration
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	7 mg/L	NaHPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	29 mg/L
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1 mg/L	NaHCO <sub>3</sub> (as CaCO <sub>3</sub> )	7.13 g/g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N
KCl	7 mg/L	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 mg-N/L
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	11 mg/L	CH <sub>3</sub> COONa	0, 16, 50 mg-C/L
MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	5 mg/L		

2가지 질량비로써 조절하여 넣어주었다. 각 C/N비에 대해 3 set의 실험을 하였으며 고무마개를 하여 DO를 0.5 mg/L 이하로 유지하였다. pH는 7.5와 8 사이에서 조절하였고 온도는 25 °C를 유지하였다.

### 2-3. 폐수 및 시료 분석방법

본 실험에서는 합성폐수를 사용하였으며 실험기간 암모니아성 질소는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 형태로 50 mg-N/L, alkalinity는 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N당 7.13 g CaCO<sub>3</sub>로 넣어주었다. 또한 탈질에 필요한 유기 탄소원은 CH<sub>3</sub>COONa의 형태로 넣어주었으며 C/N비는 총 탄소량과 질소량의 비로써 0에서 1로 증가시키며 실험하였다. 실험에 사용한 폐수의 조성은 Table 2에 나타났다.

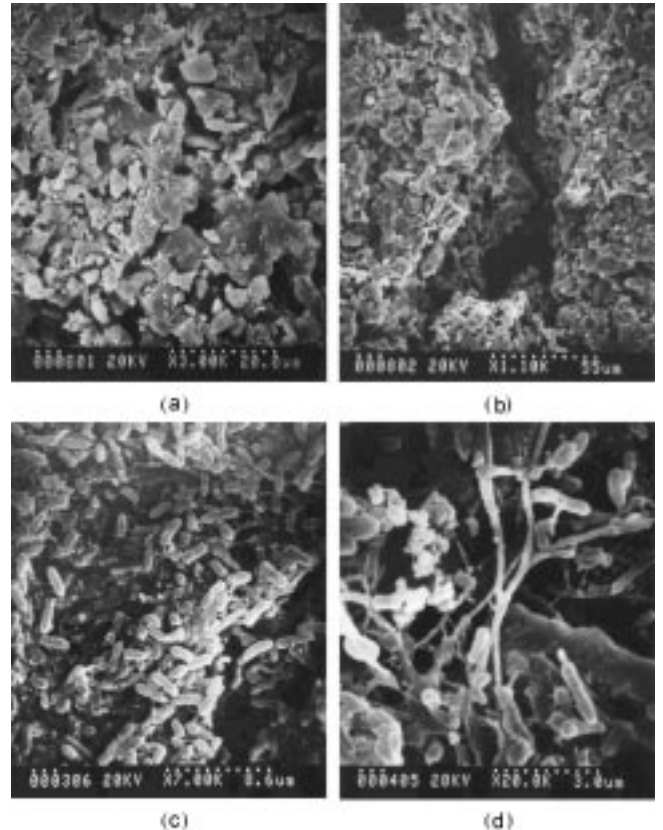
폐수의 분석은 Standard method의 방법[15]에 의해 수행하였으며 시료는 0.45 µm의 GF/C filter로 여과한 후 실험하였다. 암모니아성 질소는 Nesslerization method[15]에 의해 425 nm에서 흡광도를 측정하였다(UV 1601, Shimadzu). 아질산성 질소는 543 nm에서 흡광도를 측정하는 colorimetric method[15]를 이용하였으며 질산성 질소는 220 nm에서 흡광도를 측정하는 ultraviolet spectrophotometric screening method[15]를 이용하였다. 또한 아질산성 질소와 질산성 질소는 0.2 µm의 syringe filter로 부유물을 거른 후 ion chromatography(DX 500, Dionex)로 병행하여 분석하였다[15].

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 생물여과 반응기 충전 여재

생물여과 반응기에 충전된 여재는 직경이 4-6 mm의 다공성의 세라믹 재질이다. SEM(scanning electron microscopy: Hitachi S-2500)을 통해 촬영한 여재 표면 모습은 Fig. 2(a), (b)에서와 같이 2-200 µm 정도의 pore를 갖는 다공성의 물질이다. Fig. 2(b)에서와 같이 여재에는 균열이 형성되어 있어 미생물 부착에 용이하고 용존산소의 확산을 저해할 수도 있다. 질산화조에서 여재에 부착된 생물막 표면은 호기성 조건을 형성하고 생물막 내부는 산소의 확산 저항에 의해 무산소 상태가 되어 같은 반응기에서 질산화와 탈질을 동시에 수행할 수 있다.

Fig. 2(c), (d)는 각각 본 생물여과 반응기의 질산화조와 탈질조에서 성장하는 미생물의 SEM 사진이다. 세라믹 여재에 많은 미생물이 부착되어 있음을 확인할 수 있다. 질산화조의 여재 표면에 부착된 미생물은 0.8에서 1.2 µm 크기의 막대형태를 하고 있어 Wolfe 등[16]이 분리한



**Fig. 2. Scanning electron microscopy of the surface of the ceramic media and biofilms.**

(a: surface of ceramic media; b: crevice of ceramic media; c: aerobic zone biofilm; d: anoxic zone biofilm)

*Nitrosomonas* 종과 크기와 형태가 유사함을 알 수 있다. 여재 내부에는 표면과는 달리 많은 종류의 미생물이 부착되어 있는 것으로써 생물막 내부에 산소의 제한에 의해 무산소 상태를 형성 일부 탈질을 수행하는 미생물이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 호기성 구역에서 여재에 부착된 미생물량은 반응기의 역세척 주기와 암모니아성 질소 부하에 따라 차이를 보이지만 일반적으로 역세척 전에  $4.12 \times 10^{-2}$  g VSS/g media를 나타냈고 역세척 후에는  $8.73 \times 10^{-3}$  g VSS/g media를 나타냈다.

Fig. 2(d)의 여재 표면에는 호기성 구역에서 발견된 미생물과 유사한 미생물이 분포하였고 여재 안쪽으로 다양한 미생물이 발견되었다. 이는 여재 표면에서 반송수에 포함된 용존산소에 의하여 호기성 독립영양 미생물이 서식하며 여재 안쪽으로는 무산소 상태가 되어 다양한 종류의 탈질 미생물이 서식하는 것이다. 무산소 구역의 종속영양 미생물은 역세척 주기로 비교해 볼 때 호기성 구역의 질산화 미생물에 비해 같은 기간 약 5배 이상의 빠른 미생물 증식속도를 나타냈다.

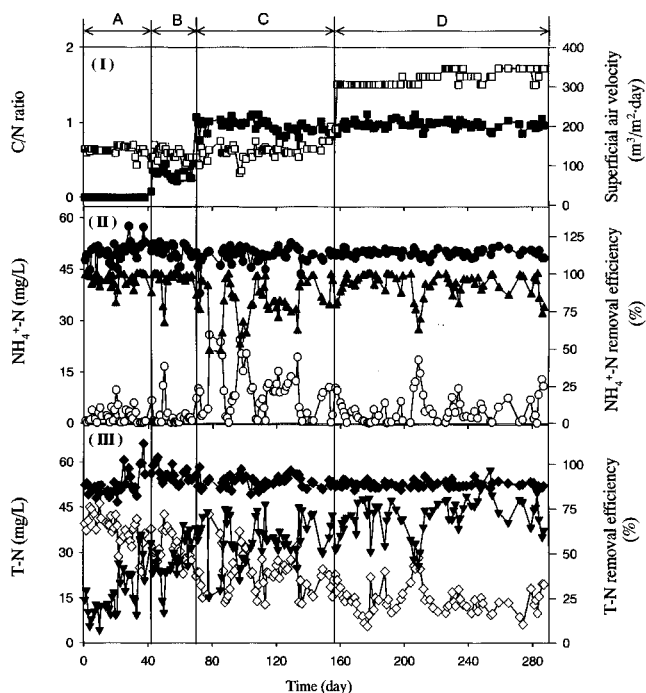


Fig. 3. Time courses of the nitrogen concentration, C/N ratio, superficial air velocity and nitrogen removal efficiencies of the BAF.

(■: C/N ratio; □: superficial air velocity; ●: Influent  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration; ○: Effluent  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration; ▲:  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal efficiency; ◆: Influent T-N concentration; ◇: Effluent T-N concentration; ▼: T-N removal efficiency)

### 3-2. 생물학적 질산화

연속식 생물여과공정을 이용한 질산화 실험은 대부분 하수의 1차 침전지 및 2차 침전지의 유출수를 대상으로 하고 있으며 충진된 여재의 종류 및 운전방식에 따라 암모니아성 질소의 제거 용적부하는  $0.24\text{--}1.7\text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 범위로 다양하게 보고되고 있다[3, 5, 17-18]. 본 연구에서도 암모니아성 질소의 부하를 평균  $1.07(0.26\text{--}1.76)\text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 공급하였다. 그러나 질산화조와 탈질조의 전체 생물여과 반응기에서 차지하는 유효부하는 각각 60%와 40%이므로 실제 질산화 및 탈질조에서의 질소부하는 이보다 높게 적용된다.

실험기간 중 C/N비와 superficial air velocity에 따른 암모니아성 질소의 농도와 제거율을 Fig. 3에 나타내었다. Superficial air velocity를  $132\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 유지한 A, B, C 구간에서 유입수의 C/N비가 증가할수록 암모니아성 질소의 제거율은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 C/N비의 증가에 따라 호기성 조건에서 산소의 친화도가 높은 호기성 중속영양 미생물에게 유리한 조건을 형성하여 상대적으로 질산화 미생물의 활성도를 떨어뜨리는 결과를 가져왔기 때문이다[11, 19].

본 연구에서 superficial air velocity를 평균  $132\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 유지한 상태에서 C/N비를 0.32 이하로 유지할 때 평균 95% 이상의 질산화율을 보였다(Table 1). Superficial air velocity를 고정시킨 상태에서 C/N비를 1로 증가시키자 질산화율은 50에서 100% 사이의 값을 보이며 평균 질산화율은 82%로 낮아졌다. 이는 C/N비가 높아지면서 유기물 산화균과 질산화균과의 경쟁에 의해 질산화율이 낮아진 것으로 판단된다. 그러나 superficial air velocity를 평균  $132\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 에서  $305\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 증가시키자 질산화율이 평균 92%로 증가하며 다시 안정된 모습을 보였다. 이는 앞서서도 설명했듯이 질산화 미생물이 산소 친화도가 높은 호기성 중속영양 미생물에게 기질(산소) 경쟁에서 불리한 조건에 있기 때문이다. Superficial air velocity를 증가시켜 산소공급량을 높이자

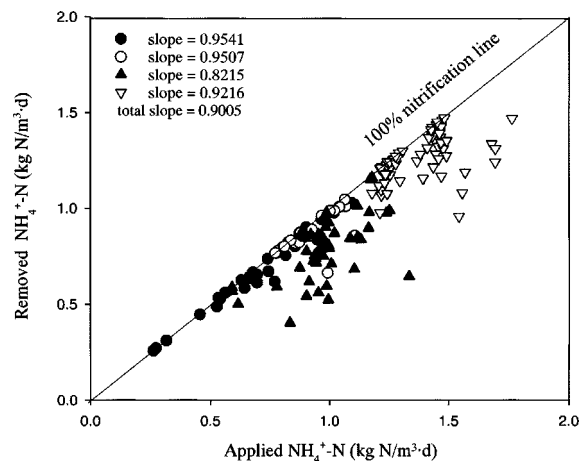


Fig. 4. Applied and removed  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  loads of the BAF.

(●: A; ○: B; ▲: C; ▼: D).

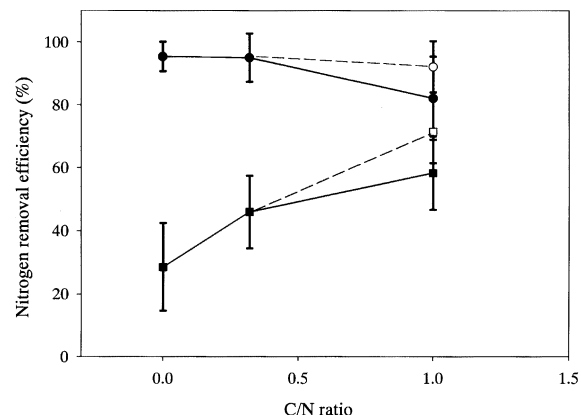


Fig. 5. Effect of C/N ratio on nitrogen removal efficiency.

(●, ○:  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal efficiency; ■, □: total nitrogen removal efficiency; solid lines: superficial air velocity= $132\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ; dashed lines: superficial air velocity= $305\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ; error bar represents standard deviation)

용존산소농도가 높아지며 질산화 미생물의 활성이 회복된 것이다[20].

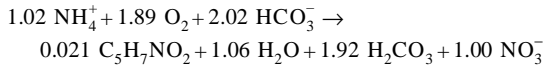
Fig. 4는 암모니아성 질소 부하에 따른 암모니아성 질소의 제거량(질산화율)을 나타낸다. 전체 반응기 기준 암모니아성 질소의 최고 제거량은 약  $1.5\text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 나타났다. 평균 C/N비를 1, superficial air velocity를  $132\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 유지한 실험 C 기간에서 암모니아성 질소의 제거는 유입 부하와 관계없이 전 범위에서 낮은 처리효율을 보였다. 공기의 공급량을 증가시킨 D 기간에는 암모니아성 질소의 부하가 증가함에도 불구하고 암모니아성 질소 제거량이 증가하며 질산화율이 증가함을 Fig. 5의 점선에서 확인할 수 있다. 이는 C/N비가 커지면 질산화효율이 저감하지만 공기공급량이 증대되면 질산화효율은 다시 회복되는 효과를 얻을 수 있었기 때문이다.

### 3-3. 생물학적 탈질화

본 실험에서 탈질화에 필요한 유기탄소원으로 sodium acetate를 이용하였다. 탈질화에 필요한 유기탄소원은 질산성 질소 1 M당 0.625 M의 acetate로 계산되며 pH를 7과 8사이에서  $\text{HNO}_2$ 의 농도를 낮게 하고 최적의 운전조건으로 유지하면 적정 C/N비를 질량비로 1.07까지 낮출 수 있다[14]. 본 연구에서는 탄소량과 질소량을 질량비 기준으로 C/N비를 0에서 1로 변화시키면서 공급되었으며 반응기 상부에서 생성된 질산성 질소를 포함한 폐수는 탈질화를 위하여 반응비 2로 유입수와 함께 반

응기 하부로 공급된다.

Fig. 3(III)은 실험기간중의 탈질 결과를 보여준다. 실험기간 중 유기탄소원을 공급하지 않은 기간에서도 평균 28.5%의 총 질소 제거율을 보였다. 즉 공급된 암모니아성 질소중 약 28%가 사라진 것이다. 그 중 일부는 미생물로 전환된 것이 있겠으나 질산화에 의한 에너지 생성반응과 미생물 합성반응을 양론식으로 표시하면 다음과 같다[12].



따라서 유기물이 없는 상태에서 질산화에 의해 미생물로 전환되는 질소는 투입 질소의 약 2%에 불과하며 나머지 대부분의 암모니아성 질소는 세포합성과 기타 대사에 필요한 에너지를 얻기 위해 질산이온으로 전환된다. 따라서 약 26% 이상의 질소는 탈질에 의해 제거된 것으로 판단된다. 유기탄소를 이용한 전자공여체의 외부 공급이 없는 환경에서의 탈질은 반응기 내 미생물의 분해과정에서 생성된 유기산을 이용하는 방법과 앞에서 설명한 aerobic denitrification, anaerobic ammonium oxidation, 독립질산화 미생물에 의한 탈질 등의 방법이 있다. 호기성 탈질은 *T. pantotropha* 등 특정 미생물에 의해 일어나며 그 활성은 그다지 크지 않은 것으로 보고되고 있다[6]. 그 외의 다른 탈질방법은 무산소 혐기성 조건을 필요로 하는데 본 연구에서 사용된 다공성 여체에 부착된 생물막 내부로는 용존산소가 결핍되어 부분적으로 무산소 혐기성 조건이 될 가능성을 배제할 수는 없다. 그러나 자세히 어떤 기작에 의해 탈질이 일어났는지를 밝히는 것은 현재의 실험방법으로는 어려움이 있어 논문에서는 다루지 않았다.

C/N비의 증가는 총 질소 제거율을 증가시켰으며 이러한 결과는 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 이 결과에서 C/N비의 증가는 탈질률을 증가시키지만 호기조에서 중속영양 미생물의 분포를 증가시켜 유입 암모니아성 질소의 질산화를 낮추는 결과를 가져왔다. 그러나 질산화를 수행하는 호기조의 superficial air velocity를 높일 경우 질산화를 외에 총 질소 제거율도 증가하였다.

Fig. 6은 C/N비 1에서의 총 질소의 제거율과 호기조에서 암모니아성 질소의 질산화율과의 상호 관계를 보여준다. 질산화율이 증가함에 따라 총 질소 제거율은 일정한 기울기로 증가하는데 산화된 암모니아성 질소 대비 약 85%의 총 질소가 제거되었다.

위의 총 질소 제거율 증가는 2가지로 설명할 수 있다. 첫째, 공기 공급량을 높임에 따라 질산화율이 증가하여 무산소조로 반송되는 질산이온이 증가한 때문이다. 이는 앞에서 구간 C에서 평균 질산화율이 82%에서 공기공급량을 늘려서 평균 질산화율이 92% 이상이 된 것과 관련이 있다. 둘째, 공기공급량 증가는 질산화조 배출수의 용존산소를 높이

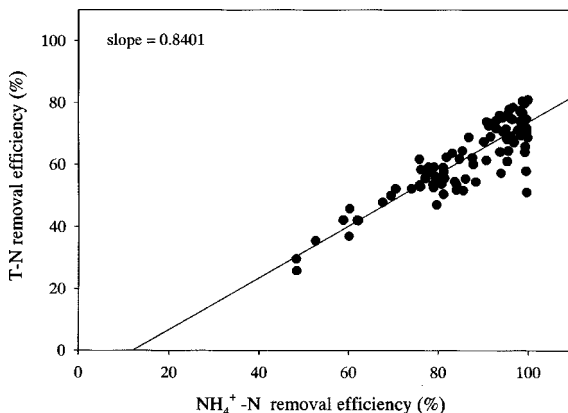


Fig. 6. Effect of  $\text{NH}_4^+$ -N removal efficiency on T-N removal efficiency. (C/N ratio=1)

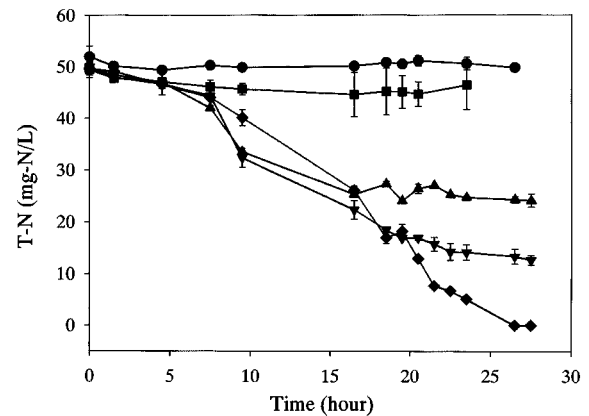


Fig. 7. Relationships between denitrification and C/N ratio in batch experiment.

(●: C/N ratio=0; ■: C/N ratio=0.5; ▲: C/N ratio=1; ▼: C/N ratio=1.5; ◆: C/N ratio=2; error bar represents standard deviation)

게 되고 이를 무산소조로 반송하면 무산소조 내의 용존산소가 증가되어 탈질을 저해할 수 있다. 그러나 여체 표면에 형성된 두터운 생물막 층에 의한 산소의 확산 저항에 의해 생물막 내부에는 무산소 상태가 되어 탈질을 수행하는데 영향을 미치지 않았다고 사료된다. 또한 질산화조에서 유기탄소원을 이용하는 호기성 미생물의 분포를 줄이고 무산소조에서 탈질 미생물이 유기탄소원을 효과적으로 이용할 수 있게 한 것도 원인이다.

Fig. 7은 반응기의 탈질 미생물에 대하여 적정 C/N비를 구하고 specific denitrification activity를 측정하기 위한 회분 실험의 결과이다. 본 회분 실험에서 미생물 접종량을 인공폐수 1 L당 0.095 g VSS로 매우 낮게 유지하여 탈질에 걸리는 시간이 길었다. C/N비 0에서는 탈질이 거의 일어나지 않았으며 C/N비가 증가함에 따라 탈질률이 증가하였다. 또한 C/N비를 2로 실험한 플라스크에서 100% 탈질이 일어났으며 C/N비가 1과 2사이에서의 specific denitrification activity는 약 1.5 g-N/g-VSS · day로 별 차이를 보이지 않았다.

회분 실험에서 C/N비를 1로 유지하였을 때 질산성 질소의 제거율은 약 60%이다. 이는 생물여과 반응기에서 총 질소 제거율이 같은 C/N비에서 평균 70%를 보이는 것과 비교할 때 다소 낮은 값을 보였다. 그 이유는 회분 탈질실험에서 미생물의 접종 농도가 생물여과 반응기에 비해 매우 낮아 용존산소 등에 의한 저하가 큰 것으로 판단된다.

회분 탈질실험에서 C/N비가 0일 때 탈질이 거의 일어나지 않은 것은 접종된 미생물이 무산조 탈질조에서 유기탄소원을 이용하여 탈질하는 중속영양 미생물이 대부분인 때문이다. 따라서 앞에서 생물여과 반응기에서 C/N비가 0으로 운전될 때 일부 탈질이 일어난 것은 호기 질산화조에서 일어났을 가능성이 높다. 이때 호기상태의 질산화 생물막에서의 탈질 현상은 Helmer와 Kunst[10]의 보고와 유사하며 생물막 내부에서의 혐기성 동시 질산화/탈질(anaerobic ammonium oxidation)의 가능성이 크다.

### 3.4. 생물여과 반응기의 높이에 따른 질산화 및 탈질

생물여과 반응기의 높이별 질소 성분의 농도와 탈질 전자공여체인 acetate 농도를 Fig. 8에 나타냈다. 본 실험에서 암모니아성 질소의 부하는  $1.25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ , superficial air velocity는  $305 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 로 공급되었으며 C/N비는 1로 유지되었다. 반응기에 폐수가 유입되는 부분에서 농도가 급격히 떨어진 것은 반응비 2로 유출수의 일부가 반응기의 유입부분에 공급되었기 때문에 유입수와 처리된 반응수가 혼합되어 농도가 급격히 떨어진 결과이다. 이 후 무산소구역을 형성하는 약 30 cm의 높이까지에서는 질산화는 거의 관찰되지 않았으며 acetate는 약 96%

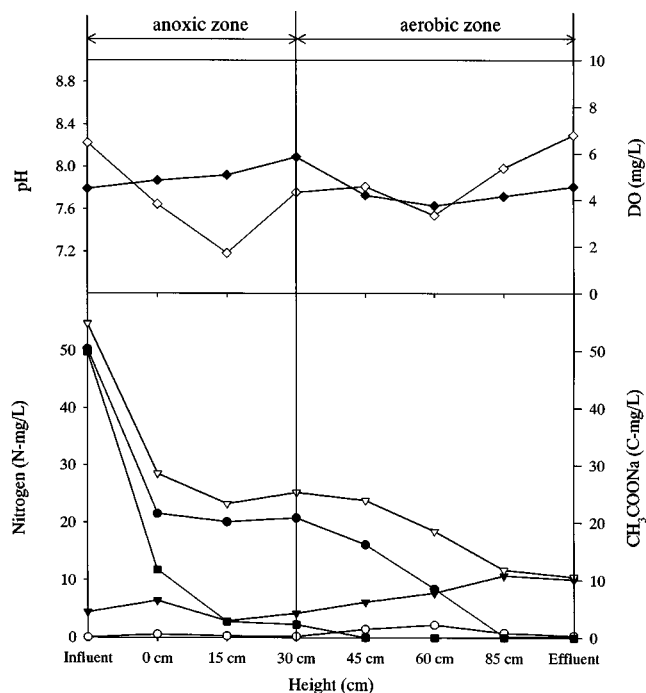


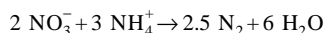
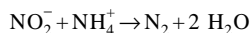
Fig. 8. Profiles of pH, dissolved oxygen, nitrogen compounds and acetate concentration in the BAF.

(◆ : pH; ◇ : dissolved oxygen; ■ : acetate concentration; ▽ : total nitrogen; ● :  $\text{NH}_4^+$ -N; ○ :  $\text{NO}_2^-$ -N; ▼ :  $\text{NO}_3^-$ -N)

이상이 제거되었다. 이에 따라 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도도 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 구간에서는 용존산소농도가 낮게 유지되었으며 탈질되는 과정에서 alkalinity가 증가하여 pH가 증가하는 모습을 보여주었다.

호기성 질산화조에서는 암모니아성 질소의 농도가 약 85 cm의 높이에서 99% 정도의 제거를 보였으며 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 구간에서는 pH가 저하되었으며 용존산소농도는 감소하다가 질산화가 거의 진행된 부분에서 다시 증가하는 경향을 보였다.

총 질소가 acetate가 거의 없는 호기성 질산화조에서 상당량 제거되는 것으로 보아 질소가 유기탄소원에 의한 탈질이 아닌 다른 기작에 의해 제거될 가능성이 있다. 아니면 미생물 내부로 acetate가 흡수된 후 탈질에 이용되기까지의 time lag 때문일 가능성도 있다. 그러나 일반적으로 탈질반응은 매우 빠르게 일어나기 때문에 그 가능성은 희박하다. 이는 앞에서의 C/N비가 0에서의 탈질 결과와 부합된다. 외부 유기탄소원의 도움없이 탈질이 일어나는 현상은 몇 건 보고된 바 있다[7-10]. 이에 대한 대부분의 추론은 혐기성 동시 질산화/탈질 가설인데  $\text{NH}_4^+$ 이  $\text{NO}_2^-$  또는  $\text{NO}_3^-$ 와 각각 전자공여체와 전자수용체로 작용하여 동시에 질산화되고 탈질된다는 것이다. 그 동시 질산화/탈질의 반응 양론식은 다음과 같다.



즉 혐기성 상태에서 질산 이온이나 아질산 이온이 암모니아와 반응하여 암모니아의 산화와 (아)질산 이온의 탈질이 동시에 일어난다는 것이다[7].

본 실험에서 사용한 다공성 여재는 생물막 내부에 용존산소의 확산 저항에 의해 무산소구역을 형성하며 이때 산화된 암모니아와 (아)질산성 질소의 일부가 생물막 내부로 확산되어 혐기상태에서 동시 질산화/탈질 현상을 보인다고 추론할 수 있다.

본 실험에 이용된 상향류 무산소-호기 생물여과 반응기는 적절한 산소와 유기탄소원이 공급될 경우(D) 평균 수리학적 체류시간 0.3 시간에서 평균 질산화율 92%, 평균 탈질률 71%의 높은 효율을 보인다. 반응기의 공극을 고려한 EBCT(empty bed contact time)로는 약 1.1 시간에 해당한다. 이는 기존의 활성슬러지를 개조한  $\text{A}_2\text{O}$ 나 VIP 공정의 6 내지 10 시간에 비해 현저히 향상된 것으로 이 공정의 기술적, 경제적 우수성을 잘 보여주고 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 유입 암모니아성 질소의 부하, C/N비, 공기 선속도 등이 생물여과 반응기에서의 생물학적 질소 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 수행되었다. 실험실 규모의 상향류식 생물여과 반응기는 다공성의 세라믹 여재를 충전시켜 무산소-호기 구역으로 구성되었으며 합성폐수를 이용하여 질산화 및 탈질 실험이 진행되었다. C/N비와 공기 선속도에 따른 질소제거율이 검토되었다. 무산소-호기 생물여과 반응기는 암모니아성 질소의 부하가  $0.26\text{--}1.76 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 범위에서 평균 90% 이상의 암모니아성 질소의 제거율을 보였으며 C/N비가 1일 때 평균 65%의 총 질소 제거율을 보였다. 이때 폐수의 EBCT(empty bed contact time)는 1.1 시간이고 공극을 고려한 평균 수리학적 체류시간은 0.38 시간으로 다른 처리공정에 비하여 처리속도가 매우 빠름을 알 수 있다. 공기 선속도가 증가함에 따라 평균 총 질소의 제거율은 증가하였는데 이는 질산화율이 증가하였기 때문이다. 상단 부분의 탈질이 유기탄소원이 거의 없는 호기성 질산화조에서 일어났다. 그 원인은 명확하게 밝혀지지 않았으나 생물막에서의 용존산소의 확산저항에 의한 혐기성 동시 질산화/탈질일 가능성이 높다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 1999년도 선도연구자 지원사업(과제 번호: KRF-99-041-E00383)에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Yoo, I. K., Kim, K. H. and Kim, D. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 945(1998).
2. Frank, R.: *JWPCF*, **62**, 169(1992).
3. Tschui, M.: *Wat. Sci. Tech.*, **29**(10-11), 53(1994).
4. Tom, S., Allan, M. and John, U.: *Chemistry & Industry*, **19**, 533(1993).
5. Cecen, F. and Gonenc, I.: *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 409(1994).
6. Gupta, A.: *Enz. Microb. Tech.*, **21**, 589(1997).
7. Astrid, A. and Van, D. G.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**, 1246(1995).
8. Strous, M., Fuerst, J., Kramer, E., Logemann, S., Muyzer, G., Pas-Schoonen, K., Webb, R., Kuenen, J. and Jetten, M.: *Nature*, **400**, 446 (1999).
9. Kuai, L. and Verstraete, W.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 4500(1998).
10. Helmer, C. and Kunst, S.: *Wat. Sci. Tech.*, **37**, 183(1998).
11. Satoshi, O., Kikuko, H., Yuko, O. and Yoshimasa, W.: *Biotechnol. and Bioeng.*, **50**, 24(1996).
12. U.S. EPA, Manual: Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010(1993).
13. Suh, K., Kim, B., Cho, M., Cho, J., Kim, Y. and Kim, S.: *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, **13**, 238(1998).
14. Charles, G. and Joann, S.: *Wat. Res.*, **32**, 831(1998).
15. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., Washington DC(1992).

16. Wolfe, R., Lieu, N. I., Izaguirre, G. and Means, E. G.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 451(1990).
17. Joeseph, A.: *Wat. Sci. Tech.*, **30**(12), 297(1994).
18. Ryhiner, G.: *Wat. Sci. Tech.*, **29**(10-11), 111(1994).
19. Okabe, S., Ozawa, Y., Hirata, K. and Watanabe, Y.: *Wat. Res.*, **30**, 1563 (1996).
20. Joo, S. H., Kim, D. J., Yoo, I. K., Park, K. and Cha, G. C.: *Biotechnol. Lett.*, **22**, 937(2000).