

공기리프트 생물막 반응기에서의 폐수 질화 및 유기물 동시산화에 관한 모델링과 수치모사

서 일 순

건국대학교 화학공학과
(2001년 3월 29일 접수, 2001년 6월 1일 채택)

Modeling and Simulation of the Simultaneous Wastewater Nitrification and Organics Oxidation in Airlift Biofilm Reactors

Il-Soon Suh

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received 29 March 2001; accepted 1 June 2001)

요 약

공기리프트 반응기에서의 생물입자를 이용한 폐수 질화 및 유기물 동시산화에 대한 반응기 모델을 제시하였다. 생물막 내에서 물질화산과 반응, 액-고 물질전달 및 기-액 산소전달을 고려하였으며, 반응기 액상 부유균체에 의한 질화 및 유기물 산화도 동시에 고려하였다. 이중 모노드식을 질화 및 유기물 산화 반응을 묘사하는데 적용하였다. 수치모사방법을 사용하여 생물막 유기물질화산계수, 담체크기, 공기유속 및 반응기 운전압력, 유입수 유량 및 유기물농도, 그리고 생물막 내 유기물 최대산화속도가 공기리프트 반응기에서의 폐수 질화 및 유기물 산화에 미치는 영향을 분석하였다. 공기유속, 담체질량 및 생물막 두께 등의 주어진 조건에서 담체크기가 감소함에 따라 암모니움 및 아질산 산화속도는 증가하였다. 질화 및 유기물 동시산화 반응에서 반응기 용존산소농도에 아질산 산화반응이 먼저 영향을 받으며 유기물 산화반응은 부유균체 농도에 영향을 받는 것을 보았다. 유입수 유기물농도가 증가함에 따라 유기물 산화속도는 증가하였고 암모니움 및 아질산 산화속도는 감소하였다.

Abstract – A reactor model was developed for the simultaneous nitrification and organic oxidation of wastewater in airlift reactors with bioparticles. The diffusion and reaction in the biofilm of bioparticles, liquid-solid mass transfer, and gas-liquid oxygen transfer were taken into account together with the consideration of the nitrification and organic oxidation by the biomass suspended in the liquid phase of the reactor. Double Monod-type kinetics was employed for representing the reactions of the nitrification and the organic oxidation. Using the numerical simulation, it was discussed how the nitrification and the organic oxidation of the wastewater were influenced in the airlift reactor by effective diffusivity in the biofilm, bioparticle media size, air velocity and reactor operation pressure, flow rate and organic concentration of the feed, and maximum organic oxidation rate in the biofilm. The oxidation rate of ammonia and nitrite increased at the given conditions of the air velocity, the media amount and the biofilm thickness, as decreasing the media size. It was demonstrated in the simultaneous nitrification and organic oxidation of wastewater that the nitrite oxidation was first affected by the reactor liquid-phase concentration of dissolved oxygen and the organic oxidation was influenced by the biomass suspended in the liquid phase of reactor. As increasing the organic concentration of the feed, the organic oxidation rate increased but the oxidation rates of ammonia and nitrite decreased.

Key words: Nitrification, Organic Oxidation, Airlift Biofilm Suspension Reactor, Biofilm Model, Gas-Liquid Mass Transfer, Liquid-Solid Mass Transfer

1. 서 론

폐수 중의 유기성 질소는 미생물에 의한 분해나 가수분해에 의해 암모니움성 질소로 변하고(암모니움화), 암모니움성 질소는 독립영양균주에 의해 산화되어 아질산성 질소를 거쳐 질산성 질소로 변한다(질화).

암모니움 및 아질산 이온은 에너지 생성을 위한 호흡과정에서 전자주제로 작용하며 이때 전자받개로 산소를 사용한다. 질화단계에서 생성된 질산성 질소는 종속영양균주에 의해 다시 아질산성 질소를 거쳐 최종적으로 가스상태의 질소분자로 변하여 폐수로부터 제거된다(탈질화). 이 때 질산 및 아질산 이온은 에너지 생성을 위한 호흡과정에서 전자받개로 작용하며 전자주제로서 메탄올, 에탄올, 초산 및 포도당을 전자주제로 사용할 수 있다.

[†]E-mail: issuh@konkuk.ac.kr

공기리프트 반응기는 공기가 주입되는 상승관에서의 기체 체유량이 하강관에서의 기체체유량보다 높은 값을 나타내어 상승관과 하강관 사이에 빠른 유체순환을 유발하며, 높은 기-액 물질전달속도와 좋은 혼합특성을 보여 생물화학반응의 반응기로서 생물공학에서의 적용범위를 넓히고 있다[1, 2]. 생물막 반응기는 반응기 내에 균체농도를 높게 유지하며, 작은 크기(직경 0.30 mm)의 담체를 사용하는 공기리프트 생물막 반응기는 액-고 물질전달속도를 결정하는 생물입자 비표면적을 높게 유지할 수 있어 높은 반응속도를 나타내어 공간수요와 초기투자비를 상당히 줄일 수 있는 장점이 있다. 특히 낮은 비생장속도를 나타내는 질화독립영양균주를 담체에 생물막으로 고정시킨 생물입자를 이용한 공기리프트반응기는 폐수의 질화에 성공적으로 적용할 수 있다[3, 4].

Livingston과 Chase[5]는 공기리프트 생물막 반응기에서 폐놀 폐수처리의 산소와 폐놀 액체-생물입자간 물질전달과 생물막에서의 물질화산 및 반응을 고려한 정상상태 모델링을 보고하였다. 모델링 결과 계산되는 반응기 전체 폐놀 분해속도와 실험에 의해 측정된 폐놀 분해속도를 비교하여 생물막 내 유효물질화산계수를 산출하였다. 생물막 밀도가 증가함에 따라 생물막 내 유효물질화산계수의 액상 물질화산계수에 대한 비가 0.88에서 0.05까지 감소함을 보고하였다. 반응기 액상 용존산소농도가 폐놀/산소 임계농도비(0.9-1.1) 이상의 범위에서 변화할 때 생물막에서의 폐놀분해속도는 용존산소농도에 영향을 받고 임계농도비 이하에서는 용존산소농도에 영향을 받지 않고 폐놀농도에만 영향을 받음을 이중 기질제한 반응속도론으로 예측하였다. 공기리프트 생물막 반응기에서의 액-고 물질전달이 폐놀분해속도에 커다란 영향을 미친다고 보고하였다. Denac 등[6]은 액-고 유동층 생물막 반응기에서의 질화에 관한 실험결과를 묘사하기 위하여 이중 Michaelis-Menten 속도론을 이용한 생물막 모델링을 보고하였다. 질화반응을 암모니움 산화단계(nitrification)와 아질산 산화단계(nitrification)로 구분하였으며 액-고 물질전달의 영향은 고려하지 않았다. 생물막에서의 암모니움성질소 소모속도를 제한하는 기질을 결정하는 반응기 액상 용존산소농도의 암모니움성질소농도에 대한 임계농도비($3.5 \text{ mg O}_2/\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N}$)를 제안하였다. 반응기 운전조건이 임계농도비 이하일 때는 산소가 생물막에서 부분적으로 침투되어 반응속도를 결정하고, 임계농도비 이상에서는 암모니움이 생물막을 부분적으로 침투하여 반응기 액상 암모니움성질소농도가 전체 반응속도를 결정한다고 보고하였다.

Garrido 등[7]은 공기리프트 생물막 반응기에서 질화균주의 생물막 균체량이 증가함에 따라 반응기 단위부피 당 기-액 산소전달계수와 용존산소농도의 감소와 아질산성질소의 반응기 내 축적을 관찰하였다. 아질산성 질소의 축적을 설명하기 위하여 질화반응을 암모니움 산화단계와 아질산 산화단계로 구분하였다. 질화 생물막에서의 산소소비속도를 산출하기 위하여 산소에 대한 영차 및 Blackman 속도론을 암모니움 및 아질산산화단계에 대하여 각각 가정하였고 액-고 물질전달을 고려하였다. van Benthum 등[8]은 공기리프트 생물막 반응기에서의 질화 및 유기물 동시산화에서 수력학적 채류시간을 조절함으로서 높은 비생장속도(약 $0.3\text{-}0.5 \text{ h}^{-1}$ at 30°C)를 나타내는 유기물 산화와 관계있는 종속영양균주는 반응기 액상의 부유균체로 생장시키고 낮은 비생장속도(최대 약 0.08 h^{-1} at 30°C)를 나타내는 질화균주는 생물막균체로 생장시킴으로서 생물막에서의 질화균주에 작용하는 종속영양균주에 의한 물질화산체한을 감소시킬 수 있다고 제안하였다. 그러나 이와 같은 반응기 운전조건하에서 반응기 액상으로 존재하는 종속영양균주 부유균체는 용존산소에 대한 물질화산 저항을 받지 않고 산소를 소모할 수 있어 반응기 액상 용존산소를 감소시킬 수 있다. 낮은 반응기 액상 용존산소농도는 산소의 생물막 침투깊이를 감소시켜 생물막의 질화용량을 저하시킬 수 있다. 이러한 현상은 앞서 소개한 생물막 모델링으로는 설명할 수 없으며 기-액 산소전달과 반응기 액상 부유균체 및 생물막에 존재하는 균체에 의한 유기물산화와 질화를 함께 묘사할 수 있는 모델을 필요로 한-

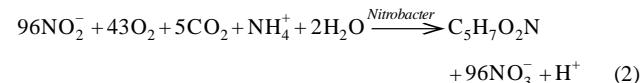
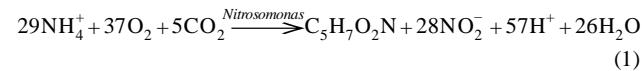
다. 그러나 앞서 설명한 생물막 반응기 모델링에 관한 연구에서는 반응기 기-액 물질전달 및 반응기 액상 부유균체에 의한 기질소모는 고려되지 않았다.

본 연구에서는 모래 또는 활성탄 작은 입자를 생물입자 담체로 사용한 공기리프트생물막 반응기를 폐수의 질화에 적용할 때, 생물막 내 유효물질화산계수, 생물입자 담체 크기, 생물막 두께, 공기유속, 유입수 유량 그리고 반응기 압력 또는 기포의 산소분압이 암모니움성질소 및 아질산성질소 제거속도에 미치는 영향을 고찰하였다. 물질화산과 반응을 동시에 고려한 생물막 모델, 기포-액상 간 산소전달, 액상-생물입자 간의 물질전달, 그리고 부유균체농도의 영향을 함께 고려하였다. 특히 용존산소의 사용을 경쟁하는 유기물 산화가 질화와 동시에 진행될 때, 유기물 산화가 질화에 미치는 영향을 분석하였다.

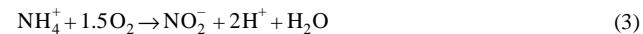
2. 모델링

2-1. 반응속도론

질화 반응은 *Nitrosomonas*에 의한 암모니움이온의 아질산이온으로의 전환과 *Nitrobacter*에 의한 아질산이온의 질산이온으로의 전환으로 구분할 수 있으며 균체 중식을 고려하면 다음 식으로 각각 표현할 수 있다[9]:



낮은 중식속도 및 수율을 나타내는 균주의 생성을 무시하면 질화는 다음 두 단계로 표현되는 암모니움의 생물학적 산화과정으로 생각할 수 있다[6]:



암모니움성질소, 아질산성질소 및 유기물의 제거속도는 각각 암모니움, 아질산 및 유기물 산화균주의 중식속도와 수율계수를 이용하여 산출할 수 있으며 균주들의 중식속도는 이중 모노드식들로 표현할 수 있다:

$$r_{\text{NH}_4^+-\text{N}} = -\frac{\mu_{m,\text{NH}_4^+}}{Y_{X/N,\text{NH}_4^+}} \left(\frac{\text{NH}_4^+}{K_{\text{NH}_4^+} + \text{NH}_4^+} \right) \left(\frac{\text{O}_2}{K_{\text{O},\text{NH}_4^+} + \text{O}_2} \right) X_{\text{NH}_4^+} \quad (5)$$

$$r_{\text{NO}_2^--\text{N}} = -\frac{\mu_{m,\text{NO}_2^-}}{Y_{X/\text{NO}_2^-,\text{NO}_2^-}} \left(\frac{\text{NO}_2^-}{K_{\text{NO}_2^-} + \text{NO}_2^-} \right) \left(\frac{\text{O}_2}{K_{\text{O},\text{NO}_2^-} + \text{O}_2} \right) X_{\text{NO}_2^-} \quad (6)$$

$$r_s = -\frac{\mu_{m,\text{het}}}{Y_{X/S}} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \left(\frac{\text{O}_2}{K_{\text{O},\text{het}} + \text{O}_2} \right) X_{\text{het}} \quad (7)$$

여기서, 질화 균주들의 최대 비생장속도 및 수율계수는 Table 1에 보인 바와 같이 유기물 산화균주의 최대 비생장속도 및 수율계수에 비하여 낮은 값을 보인다[10].

2-2. 생물막 모델

암모니움, 아질산 및 유기물 산화균주의 생물막 내 균일한 분포, 구형의 담체와 생물입자, 그리고 생물막 내 위치에 상관없이 일정한 암모니움이온, 아질산이온, 유기물 및 용존산소 유효물질화산계수를 가정하면, 암모니움성질소, 아질산성질소, 유기물 및 용존산소에 대한 생물막 내 정상상태 무차원 물질수지식은 다음과 같이 표현할 수 있다:

Table 1. Typical values of Monod constants for nitrifying bacteria[10]

Constant	Nitrosomonas	Nitrobacter	Heterotrophs ^(a)
Cell yield	0.03-0.13	0.02-0.08	0.37-0.79
[wt cells/wt energy substrate]			
$\mu_{max} [d^{-1}]$	0.46-2.2	0.28-1.44	7.2-17.0
K[mg/L]			
Energy substrate	0.06-5.6	0.06-8.4	<1-181
Electron acceptor	0.3-1.3	0.25-1.3	0.0007-0.1

(a)from activated sludge with glucose substrate.

$$\frac{d^2 \overline{\text{NH}_4^+}}{d\bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \left(\frac{d\overline{\text{NH}_4^+}}{d\bar{r}} \right) = \frac{v_{NH_i}(r_p + \delta)^2}{D_{NH_i,f} \overline{\text{NH}_{4R}^+}} \left(\frac{\overline{\text{NH}_4^+}}{\beta_{NH_i} + \overline{\text{NH}_4^+}} \right) \left(\frac{\overline{O}_2}{\beta_{O_s,NH_i} + \overline{O}_2} \right) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \overline{\text{NO}_2^-}}{d\bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \left(\frac{d\overline{\text{NO}_2^-}}{d\bar{r}} \right) &= \frac{(r_p + \delta)^2}{D_{NO_i,f} \overline{\text{NO}_{2R}^-}} \left[-v_{NH_i} \left(\frac{\overline{\text{NH}_4^+}}{\beta_{NH_i} + \overline{\text{NH}_4^+}} \right) \left(\frac{\overline{O}_2}{\beta_{O_s,NH_i} + \overline{O}_2} \right) \right. \\ &\quad \left. + v_{NO_i} \left(\frac{\overline{\text{NO}_2^-}}{\beta_{NO_i} + \overline{\text{NO}_2^-}} \right) \left(\frac{\overline{O}_2}{\beta_{O_s,NO_i} + \overline{O}_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{d^2 \overline{S}}{d\bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \left(\frac{d\overline{S}}{d\bar{r}} \right) = \frac{v_s(r_p + \delta)^2}{D_{s,f} S_R} \left(\frac{\overline{S}}{\beta_s + \overline{S}} \right) \left(\frac{\overline{O}_2}{\beta_{O_s,het} + \overline{O}_2} \right) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \overline{O}_2}{d\bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \left(\frac{d\overline{O}_2}{d\bar{r}} \right) &= \frac{(r_p + \delta)^2}{D_{O_s,f} \overline{O}_{2R}} \left(s_s v_s \left(\frac{\overline{S}}{\beta_s + \overline{S}} \right) \left(\frac{\overline{O}_2}{\beta_{O_s,het} + \overline{O}_2} \right) \right. \\ &\quad \left. + s_{NH_i} v_{NH_i} \left(\frac{\overline{\text{NH}_4^+}}{\beta_{NH_i} + \overline{\text{NH}_4^+}} \right) \left(\frac{\overline{O}_2}{\beta_{O_s,NH_i} + \overline{O}_2} \right) \right. \\ &\quad \left. + s_{NO_i} v_{NO_i} \left(\frac{\overline{\text{NO}_2^-}}{\beta_{NO_i} + \overline{\text{NO}_2^-}} \right) \left(\frac{\overline{O}_2}{\beta_{O_s,NO_i} + \overline{O}_2} \right) \right) \end{aligned} \quad (11)$$

생물입자 표면에서의, $\bar{r}=1$, 경계조건은 생물입자 표면 주위에 형성되는 액막에서의 물질전달에 대한 저항을 고려하여 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$\left(\frac{d\overline{\text{NH}_4^+}}{d\bar{r}} \right) = \frac{k_{s,NH_i}(r_p + \delta)}{D_{NH_i,f}} (1 - \overline{\text{NH}_{4S}^+}) \quad (12)$$

$$\left(\frac{d\overline{\text{NO}_2^-}}{d\bar{r}} \right) = \frac{k_{s,NO_i}(r_p + \delta)}{D_{NO_i,f}} (1 - \overline{\text{NO}_{2S}^-}) \quad (13)$$

$$\left(\frac{d\overline{S}}{d\bar{r}} \right) = \frac{k_{s,S}(r_p + \delta)}{D_{s,f}} (1 - \overline{S}_s) \quad (14)$$

$$\left(\frac{d\overline{O}_2}{d\bar{r}} \right) = \frac{k_{s,O_2}(r_p + \delta)}{D_{O_s,f}} (1 - \overline{O}_{2s}) \quad (15)$$

생물입자의 생물막과 담체 경계에서의, $\bar{r}=r_p/(r_p + \delta)$, 경계조건은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$\frac{d\overline{\text{NH}_4^+}}{d\bar{r}} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{d\overline{\text{NO}_2^-}}{d\bar{r}} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{d\overline{S}}{d\bar{r}} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{d\overline{O}_2}{d\bar{r}} = 0 \quad (19)$$

여기서, 무차원 수들은 다음과 같이 정의된다:

$$\bar{r} = \frac{r}{r_p + \delta}, \quad \overline{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_{4R}^+}, \quad \overline{\text{NO}_2^-} = \frac{\text{NO}_2^-}{\text{NO}_{2R}^-}, \quad \overline{S} = \frac{S}{S_R}, \quad \overline{O}_2 = \frac{O_2}{O_{2R}}$$

$$\beta_{NH_i} = \frac{K_{NH_i}}{\text{NH}_{4R}^+}, \quad \beta_{NO_i} = \frac{K_{NO_i}}{\text{NO}_{2R}^-}, \quad \beta_s = \frac{K_s}{S_R}$$

$$\beta_{O_s,NH_i} = \frac{K_{O_s,NH_i}}{O_{2R}}, \quad \beta_{O_s,NO_i} = \frac{K_{O_s,NO_i}}{O_{2R}}, \quad \beta_{O_s,het} = \frac{K_{O_s,het}}{O_{2R}}$$

$$\overline{\text{NH}_{4S}^+} = \frac{\text{NH}_{4S}^+}{\text{NH}_{4R}^+}, \quad \overline{\text{NO}_{2S}^-} = \frac{\text{NO}_{2S}^-}{\text{NO}_{2R}^-}, \quad \overline{S}_s = \frac{S_s}{S_R}, \quad \overline{O}_{2S} = \frac{O_{2S}}{O_{2R}} \quad (20)$$

2-3. 반응기 모델

본 연구에서 다루는 공기리프트 반응기는 동심축 상승관과 하강관으로 구성되며 하강관과 공기가 주입되는 상승관에서의 기체 채류량의 차이 때문에 액상 순환이 유발된다. 공기리프트 생물막 반응기에서 액상 순환은 생물입자의 유동화에 이용되어 반응기 내 균일한 생물입자 분포를 유발한다. 따라서 기포탑에 비해 낮은 공기유속으로 생물입자를 반응기 내에 부유시킬 수 있다[11]. 공기리프트 생물막 반응기를 이용한 폐수 질화 및 유기물산화에서 생물입자 생물막에 존재하는 균체가 필요로 하는 산소는 반응기에 주입되는 공기의 기포로부터 반응기 액상으로 전달된 후 액상 부유균체에 의해 소모되거나 반응기 액상에서 생물입자로 전달된 후 생물막 균체에 의해 소모된다.

반응기 액상 암모니움성질소, 아질산성질소, 유기물 및 용존산소 농도와 암모니움, 아질산 및 유기물 산화균주의 액상 부유농도에 대하여 정상상태를 가정하고, 생물막에서 소모된 기질들이 모두 반응기 액상 부유균체의 생성에 사용된다고 가정하였다. 반응기 액상과 기상의 완전 혼합을 가정하였다.

부유균체에 의한 기질소모 및 기-액 산소전달과 액-고 물질전달을 고려한 반응기 액상 암모니움성질소, 아질산성질소, 유기물 및 용존산소에 대한 물질수지식은 다음과 같이 표현할 수 있다:

$$0 = (F/V_L)(\text{NH}_{4F}^+ - \text{NH}_{4R}^+) - \frac{\mu_{m,NH_i}}{Y_{X/N,NH_i}} \left(\frac{\text{NH}_{4R}^+}{K_{NH_i} + \text{NH}_{4R}^+} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,NH_i} + O_{2R}} \right) \\ X_{NH_{4s}} - K_{s,NH_i} a_p' (\text{NH}_{4R}^+ - \text{NH}_{4S}^+) \quad (21)$$

$$0 = (F/V_L)(\text{NO}_{2F}^- - \text{NO}_{2R}^-) + \frac{\mu_{m,NH_i}}{Y_{X/N,NH_i}} \left(\frac{\text{NH}_{4R}^+}{K_{NH_i} + \text{NH}_{4R}^+} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,NH_i} + O_{2R}} \right) \\ X_{NH_{4s}} - \frac{\mu_{m,NO_i}}{Y_{X/N,NO_i}} \left(\frac{\text{NO}_{2R}^-}{K_{NO_i} + \text{NO}_{2R}^-} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,NO_i} + O_{2R}} \right) X_{NO_{2s}} \\ - k_{s,NO_i} a_p' (\text{NO}_{2R}^- - \text{NO}_{2S}^-) \quad (22)$$

$$0 = (F/V_L)(S_F - S_R) - \frac{\mu_{m,het}}{Y_{X/S}} \left(\frac{S_R}{K_S + S_R} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,het} + O_{2R}} \right) X_{hetR} \\ - k_{s,S} a_p' (S_R - S_s) \quad (23)$$

$$0 = (F/V_L)(O_{2F} - O_{2R}) - \frac{\mu_{m,het}}{Y_{X/O_s,het}} \left(\frac{S_R}{K_S + S_R} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,het} + O_{2R}} \right) X_{hetR} \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\mu_{m,NH_4^+}}{Y_{X/O_s,NH_4^+}} \left(\frac{NH_{4R}^+}{K_{NH_4^+} + NH_{4R}^+} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,NH_4^+} + O_{2R}} \right) X_{NH_{4s}} \\
 & -\frac{\mu_{m,NO_2^-}}{Y_{X/O_s,NO_2^-}} \left(\frac{NO_{2R}^-}{K_{NO_2^-} + NO_{2R}^-} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,NO_2^-} + O_{2R}} \right) X_{NO_{2s}} \\
 & -k_{s,O_s} a_p' (O_{2R} - O_{2s}) + k_L a' (O_2^* - O_{2R}) \quad (24)
 \end{aligned}$$

식 (21)의 오른편 두 번째, 세 번째 항은 각각 반응기 액상 부유균체 및 생물막에 존재하는 균체에 의한 암모니움성 질소 제거속도를 나타낸다. 식 (22)의 오른편 두 번째 항은 암모니움산화 부유균체에 의해 암모니움이 아질산으로 전환될 때 생성되는 아질산성질소의 생성속도를 나타내고 세 번째 항은 아질산산화 부유균체에 의한 아질산성질소 제거속도를 나타내며 마지막 항은 생물막 내 암모니움산화 및 아질산산화 균체에 의한 아질산성질소의 순 제거속도를 나타낸다. 식 (24)의 오른편 두 번째, 세 번째 그리고 네 번째 항들은 반응기 액상 부유균체에 의한 용존산소 소모속도를, 다섯 번째 항은 생물막에 존재하는 균체에 의한 산소소모속도를, 그리고 마지막 항은 공기 기포로부터 반응기 액상으로의 산소전달속도를 나타낸다.

식 (21)-(24)에서 암모니움성질소, 아질산성질소, 유기물 및 용존산소의 액체-생물입자 물질전달속도는 다음과 같이 생물막 내 기질들의 농도 분포로부터 산출 할 수 있다:

$$k_{s,NH_4^+} a_p' (NH_{4R}^+ - NH_{4s}^+) = \left[D_{NH_4^+,f} a_p' \left(\frac{NH_{4R}^+}{r_p + \delta} \right) \right] \cdot \left(\frac{d\overline{NH_4^+}}{dr} \right)_{\bar{r}=1} \quad (25)$$

$$k_{s,NO_2^-} a_p' (NO_{2R}^- - NO_{2s}^-) = \left[D_{NO_2^-,f} a_p' \left(\frac{NO_{2R}^-}{r_p + \delta} \right) \right] \cdot \left(\frac{d\overline{NO_2^-}}{dr} \right)_{\bar{r}=1} \quad (26)$$

$$k_{s,S} a_p' (S_R - S_s) = \left[D_{S,f} a_p' \left(\frac{S_R}{r_p + \delta} \right) \right] \cdot \left(\frac{d\overline{S}}{dr} \right)_{\bar{r}=1} \quad (27)$$

$$k_{s,O_s} a_p' (O_{2R} - O_{2s}) = \left[D_{O_s,f} a_p' \left(\frac{O_{2R}}{r_p + \delta} \right) \right] \cdot \left(\frac{d\overline{O_2}}{dr} \right)_{\bar{r}=1} \quad (28)$$

균체들의 반응기 액상 부유농도들은 다음과 같은 암모니움, 아질산 및 유기물 산화균주에 대한 반응기 액상 물질수지식에서 산출된다:

$$0 = (F/V_L)(X_{NH_{4s}} - X_{NH_{4s}}) + \mu_{m,NH_4^+} \left(\frac{NH_{4R}^+}{K_{NH_4^+} + NH_{4R}^+} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,NH_4^+} + O_{2R}} \right) \\ X_{NH_{4s}} + Y_{X/N,NH_4^+} k_{s,NH_4^+} a_p' (NH_{4R}^+ - NH_{4s}^+) \quad (29)$$

$$0 = (F/V_L)(X_{NO_{2s}} - X_{NO_{2s}}) + \mu_{m,NO_2^-} \left(\frac{NO_{2R}^-}{K_{NO_2^-} + NO_{2R}^-} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,NO_2^-} + O_{2R}} \right) \\ X_{NO_{2s}} + Y_{X/N,NO_2^-} \{ k_{s,NO_2^-} a_p' (NH_{4R}^+ - NH_{4s}^+) \\ + k_{s,S} a_p' (NO_{2R}^- - NO_{2s}^-) \} \quad (30)$$

$$0 = (F/V_L)(X_{hetF} - X_{hetR}) + \mu_{m,het} \left(\frac{S_R}{K_S + S_R} \right) \left(\frac{O_{2R}}{K_{O_s,het} + O_{2R}} \right) X_{hetR} \\ + Y_{X/S} k_{s,S} a_p' (S_R - S_s) \quad (31)$$

식 (29)-(31)의 오른편 마지막 항들은 일정한 생물막 두께를 나타내는 정상상태 조건에서 반응기 액상으로부터 생물입자로 전달된 암모니움성질소, 아질산성질소 및 유기물이 각각 생물막 내에서 암모니움 산화균주, 아질산 산화균주 및 유기물 산화균주로 변환된 후에 생물막으로부터 이탈되어 반응기 액상 부유균체로 전환되는 것을 나타낸다.

공기리프트 반응기의 상승관, 하강관, 탑정부분 및 탑저부분을 구분하지 않고 반응기 평균 기체체유량, 단위부피 당 기-액 산소전달계수 및 액-고 물질전달계수를 산출하여 사용하였다[3]. 기체체유량은 Akita와 Yoshida[12]에 의해 제안된 기포탑에서의 상관식을 사용하여 산출하였다:

$$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)^4} = 0.25 \left(\frac{gD_c^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{1/8} \left(\frac{gD_c^3}{v_L^2} \right)^{1/12} \left(\frac{u_G}{\sqrt{gD_c}} \right) \quad (32)$$

기-액 산소 물질전달계수는 Nguyen-Tien 등[13]o 1 mm 이하 작은 입자를 사용한 기-액-고 삼상 유통층에 대하여 제안한 상관식을 실제 절화 배지조성에서 작은 기포발생을 유발하는 염의 효과를 고려하여 다음과 같이 수정하여 사용하였다[4, 14]:

$$k_L a = 0.73 \left(1 - \frac{\Phi_s}{0.58} \right) u_G^{0.67} \quad (33)$$

여기서, Φ_s 는 액-고 부유상에서 고체상의 체류량을 나타내며 고체상 체류량 증가에 따른 액상 유효접도의 증가로 인한 기-액 물질전달의 감소를 묘사하는 데 사용되었다.

액-고 물질전달계수는 Saenger와 Deckwer[15]에 의해 제안된 슬러리 기포탑에서의 상관식을 이용하여 산출하였다:

$$\frac{k_s d_p}{D} = 2 + 0.545 \left(\frac{v_L}{D} \right)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon d_p^4}{v_L^3} \right)^{0.264} \quad (34)$$

여기서, ε 은 단위질량 당 에너지소모속도이며 다음과 같이 계산된다:

$$\varepsilon = u_G g \quad (35)$$

2-4. IAWQ Activated Sludge Model ASM3과의 비교

IAWQ Task Group[16]은 활성 슬러지 반응기에 대한 구조적 모델 ASM3를 제안하였다. 반응기 액상의 기질이 활성 슬러지 내 균체에 의해 세포 내 저장물질로 섭취된 후 균체 생장 및 유지 등에 사용된다는 가정 하에 다중 모노드형 반응속도론을 사용하였다. 균체는 유기물 산화 또는 탈질화에 관여하는 종속영양균주 및 질화에 관여하는 독립영양균주로 구분하였고, 종속영양균주는 산소호흡(aerobic) 조건에서는 유기물산화에 관여하고 비산소(anoxic) 호흡조건에서는 탈질화공정에 관여한다고 가정하였다. 호기성 조건 하에서 유기물 산화 및 질화에 관여하는 반응들은 용존산소 스위치 함수 $O_{2s}/(K_o + O_{2s})$ 를 사용하여 묘사하였고, 무산소 조건에서 탈질화에 관여하는 반응들에는 스위치 함수 $K_o/(K_o + O_{2s})$ 를 반응속도론에 적용하였다. 탄산수소 이온(HCO_3^-)농도에 관한 모노드 식을 사용하여 pH 영향을 고려하였다. 특히, 질화에서의 암모니움 산화단계를 전체 반응의 율속단계로 가정하였고, 탈질화에서는 질산환원단계와 아질산환원단계를 구분하지 않았다.

본 연구의 반응기 모델과 비교할 때 ASM3는 균체 유지 등에 필요한 기질소모와 비산소 조건 하에서의 탈질화공정을 고려하였으나, 반응기 액상과 활성슬러지 사이의 물질전달 및 활성슬러지 내 물질확산 저항을 무시한 반응기 액상 부유균체에 의한 반응들만 고려한 모델이다. 특히, 질화 공정에서의 아질산 산화단계를 고려하지 않았기 때문에 생물막 반응기에서 자주 관찰되는 아질산의 반응기 내 축적을 묘사할 수 없다[4, 6, 7, 17].

3. 수치모사 및 고찰

생물막 모델에 관한 2차 비선형 상미분방정식들에 유한체차분 방법을 적용하였으며 이 결과 생성되는 비선형 방정식들과 반응기 모델로부터 생성되는 비선형 방정식들의 해는 global method로 구하였다[18].

수치모사에 필요한 질화 및 유기물 산화 반응의 반응속도론 매개변수

Table 2. Kinetic parameters and physical properties of the biofilm used in the simulation^(a)

Parameter	Value	Reference
$D_{NH_4,f}$	$0.048 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$	
$D_{NO_2,f}$	$0.048 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$	
$D_{O_2,f}$	$0.048 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$	
$D_{S,f}$	$0.048 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$	
O_2^*	7.540 mg/l	
$v_{NH_4^+}$	$20.8 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N/l} \cdot \text{min}$	Denac et al.[6]
$v_{NO_2^-}$	$12.6 \text{ mg NO}_2^- \text{-N/l} \cdot \text{min}$	Denac et al.[6]
v_s	$121.8 \text{ mg COD/l} \cdot \text{min}$	Chen et al.[19]
$K_{NH_4^+}$	$5.0 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N/l}$	Denac et al.[6]
$K_{NO_2^-}$	$2.8 \text{ mg NO}_2^- \text{-N/l}$	Denac et al.[6]
$K_{O_2,het}$	$0.2 \text{ mg O}_2/\text{l}$	Chen et al.[19]
K_{O_2,NH_4^+}	$0.5 \text{ mg O}_2/\text{l}$	Denac et al.[6]
K_{O_2,NO_2^-}	$0.25 \text{ mg O}_2/\text{l}$	Denac et al.[6]
K_s	20.0 mg COD/l	Chen et al.[19]
$s_{NH_4^+}$	$3.50 \text{ mg O}_2/\text{mg NH}_4^+ \text{-N}$	Denac et al.[6]
$s_{NO_2^-}$	$1.14 \text{ mg O}_2/\text{mg NO}_2^- \text{-N}$	Denac et al.[6]
s_s	$0.56 \text{ mg O}_2/\text{mg COD}$	Chen et al.[19]
μ_{max,NH_4^+}	1.33 d^{-1}	Sharma and Ahlert[10]
μ_{max,NO_2^-}	0.86 d^{-1}	Sharma and Ahlert[10]
$\mu_{max,het}$	12.1 d^{-1}	Sharma and Ahlert[10]
$Y_{X/N,NH_4^+}$	$0.278 \text{ mg cell/mg NH}_4^+ \text{-N}$	Huang and McCarty[9]
$Y_{X/O_2,NH_4^+}$	$0.0954 \text{ mg cell/mg O}_2$	Huang and McCarty[9]
$Y_{X/N,NO_2^-}$	$0.0841 \text{ mg cell/mg NO}_2^- \text{-N}$	Huang and McCarty[9]
$Y_{X/O_2,NO_2^-}$	$0.0821 \text{ mg cell/mg O}_2$	Huang and McCarty[9]
$Y_{X/S,het}$	$0.31 \text{ mg cell/mg COD}$	Chen et al.[19]
$Y_{X/O_2,het}$	$0.55 \text{ mg cell/mg O}_2$	Chen et al.[19]

^(a)unless stated otherwise.**Table 3. Reactor and media characteristics**

Reactor diameter	0.14 m
Reactor volume	18 L
Media particle	
Mass	600 g
Diameter	0.30 mm ^(a)
Density	1.22 g/cm ³

^(a)unless stated otherwise.

와 생물막 특성을 Table 2에, 반응기 및 생물입자 담체의 특성을 Table 3에 요약 정리하였다.

3-1. 생물막 유효물질확산계수의 영향

Fig. 1은 생물막 유효물질확산계수가 반응기 액상 용존산소, 암모니움 성질소 및 아질산성질소 농도에 미치는 영향을 나타낸다. 생물입자 담체 직경은 0.30 mm, 유입수 유량은 200 L/d, 유입수 암모니움성질소 농도는 260 mg N/L, 공기 유속은 3.0 cm/s이다. 암모니움 및 아질산 산화속도가 약 0.050 mm 생물막 두께까지는 생물막으로 존재하는 균체량에 의해 결정되고 0.050 mm 이상의 두께에서는 생물막 내 용존산소 농도에 의해 크게 영향을 받는다. 생물막 유효물질확산계수가 감소함에 따라 생물막 내 용존산소 평균농도는 감소한다. 암모니움 산화속도는 주어진 반응기 운전조건에서 $0.9D_w$ 와 $0.5D_w$ 의 경우 생물막 내 암모니움성질소 농도에 의해 영향을 받고 $0.1D_w$ 와 $0.2D_w$ 의 경우 생물막 내 용존산소 농도에 의해 제한된다.

본 연구에서 적용한 아질산의 생물막 내 최대산화속도가 암모니움 최

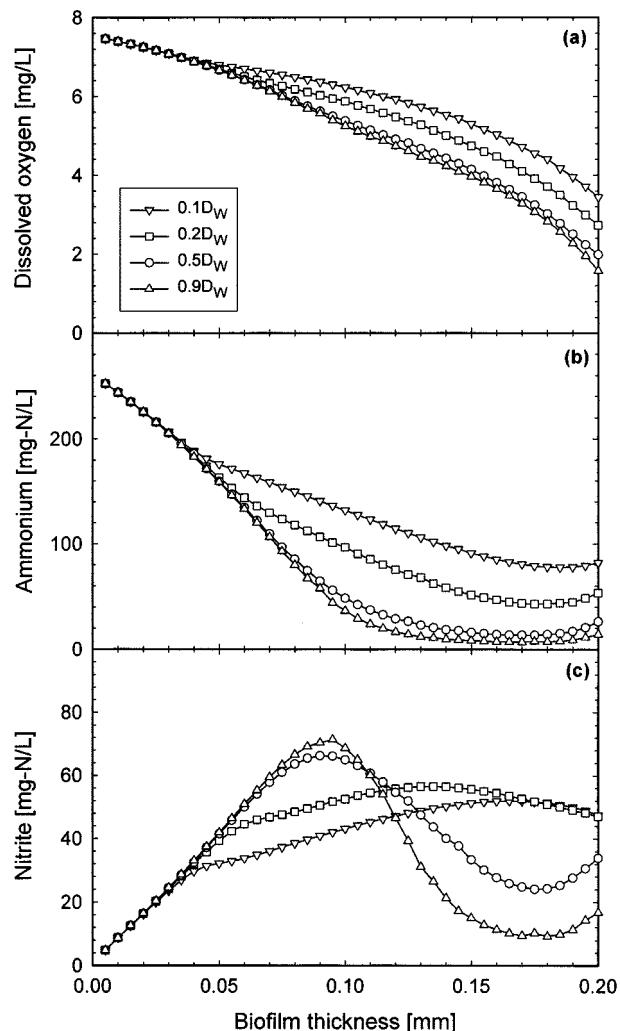


Fig. 1. Influences of effective diffusivity in biofilm on the reactor concentrations of (a) dissolved oxygen, (b) ammonium, and (c) nitrite in the pure nitrification with the feed flow rate of 200 L/d, the feed ammonium concentration of 260 mg-N/L, and the air velocity of 3.0 cm/s.

대산화속도보다 낮은 값을 보이므로 생물막 내 암모니움 산화속도가 용존산소 및 암모니움성질소 농도에 의해 제한되지 않을 때는 생물막 두께가 증가함에 따라 아질산성질소 액상농도가 증가한다. 생물막 내 암모니움 및 아질산 최대산화속도는 생물막 내 균체농도에 의해 영향을 받는다[20]. 생물막 내 암모니움 산화속도가 암모니움성질소에 의해 먼저 제한된 후에도 생물막 내 아질산성질소농도는 여전히 높은 값을 보이므로 아질산 산화속도는 영양분 농도에 의해 제한되지 않고 생물막 두께가 증가함에 따라 증가하여 아질산성질소의 반응기 액상농도는 감소하여 생물막 두께에 대하여 최대치를 보인다. 생물막 두께가 0에서 0.200 mm까지 증가함에 따라 반응기 내 생물입자 체류량은 0.028에서 0.347까지 증가하는 것으로 기액 산소물질전달계수는 0.075에서 0.043 s⁻¹로 감소하는 것으로 계산된다. 따라서 약 0.175 mm 이상의 생물막 두께에서 생물막 내 아질산 산화속도가 용존산소 농도에 의해 제한되어 생물막 두께가 증가함에 따라 아질산 산화속도는 감소하여 아질산 성질소 반응기 액상농도는 다시 증가하기 시작한다.

생물막 내 물질확산 저항을 많이 받는 유효물질확산계수가 $0.1D_w$ 와 $0.2D_w$ 인 경우, 생물막 내 암모니움 및 아질산 산화속도는 용존산소 농도에 의해 제한된다. 생물막 두께가 증가함에 따라 기액 물질전달계수

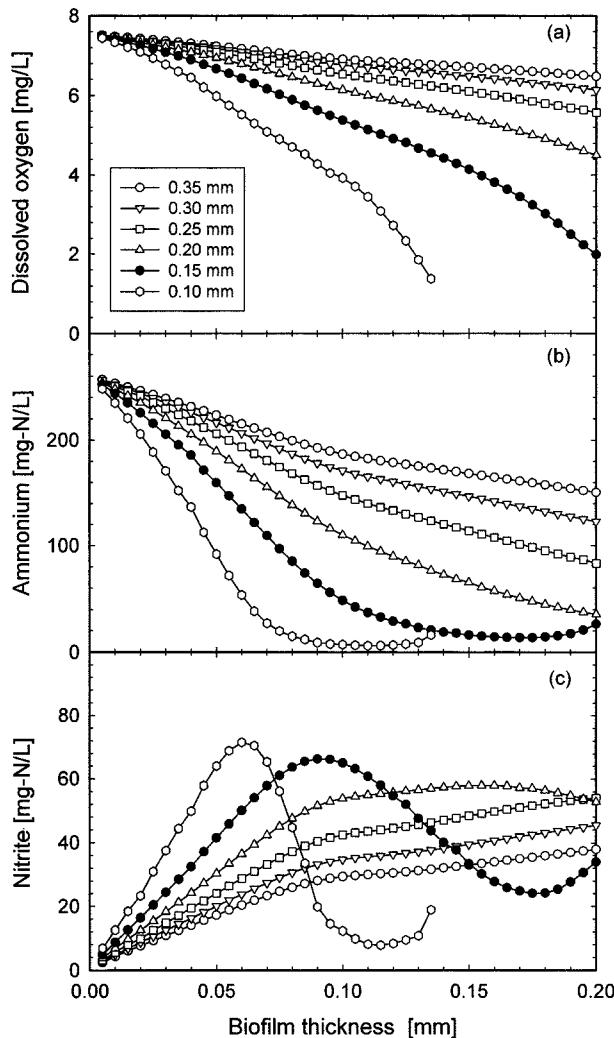


Fig. 2. Influences of the media radius on the reactor concentrations of (a) dissolved oxygen, (b) ammonium, and (c) nitrite in the pure nitrification with the feed flow rate of 200 L/d, the feed ammonium concentration of 260 mg-N/L, the effective diffusivity in biofilm of $0.5 D_w$, and the air velocity of 3.0 cm/s.

는 감소하나 액-고 물질전달 표면적은 증가하여 산화속도는 증가한다. 생물막 균체량에 의해 산화속도가 결정되는 경우와 비교할 때 생물막 두께 증가에 따른 산화속도 증가율이 현저히 작음을 알 수 있다. 생물막 내 암모니움 및 아질산 산화속도가 용존산소 농도에 의해 동시에 제한되므로, 반응기 액상 아질산성질소 농도는 생물막 두께가 증가함에 따라 최대치를 강하게 보이지 않는다.

3-2. 담체 크기의 영향

Fig. 2는 생물입자 담체 크기가 반응기 액상 용존산소, 암모니움성질소 및 아질산성질소 농도에 미치는 영향을 나타낸다. 공기유속은 3.0 cm/s이고, 생물막 유효물질확산계수는 액상 물질확산계수의 50%로 가정하였다. 주어진 담체질량 및 생물막 두께에서 담체크기가 감소함에 따라 생물막으로 존재하는 균체량 및 생물입자의 표면적은 증가한다. 생물막 내 용존산소의 무차원 농도분포는 담체크기에 거의 영향을 받지 않으며 약 0.110 mm 이상의 생물막 두께에서 용존산소의 부분침투가 시작된다. 용존산소 완전침투 영역에서는 암모니움 및 아질산 산화속도는 용존산소 농도에 거의 영향을 받지 않고, 생물막 균체량에 영향을 받아서 주어진 생물막 두께에서 암모니움 및 아질산 산화속도는 담

체반경이 감소함에 따라 증가한다. 용존산소 부분침투 영역에서는 암모니움 및 아질산 산화속도는 반응기 액상 용존산소 농도와 생물입자 표면적에 영향을 받는다. 주어진 생물막 두께에서 암모니움 및 아질산 산화속도는 담체반경이 감소함에 따라 증가하는 수치모사 결과로부터 생물입자 표면적의 영향이 반응기 액상 용존산소의 영향보다 큼을 알 수 있다. 담체반경 0.100 mm 및 0.150 mm의 경우 암모니움 산화속도는 각각 0.060 mm 및 0.090 mm 이상의 생물막 두께에서 암모니움성질소 농도에 의해 영향을 받기 시작하여 반응기 아질산성질소 농도는 생물막 두께에 대해 최대치를 나타낸다. 아질산 산화속도가 용존산소농도에 의해 제한받기 시작하면 아질산 산화속도는 기-액 산소전달속도에 의해 결정된다. 기-액 산소전달계수는 생물막 두께가 증가함에 따라 반응기 고체상 체류량 증가로 인하여 감소한다. 따라서 아질산 산화속도가 용존산소에 의해 제한되어 생물막 두께가 증가함에 따라 감소하면 반응기 아질산성질소 농도는 다시 증가한다.

3-3. 공기 유속 및 반응기 운전압력의 영향

Fig. 3은 공기 유속이 반응기 액상 용존산소, 암모니움성질소 및 아질산성질소 농도와 반응기 단위부피 당 암모니움 및 아질산의 산화속도

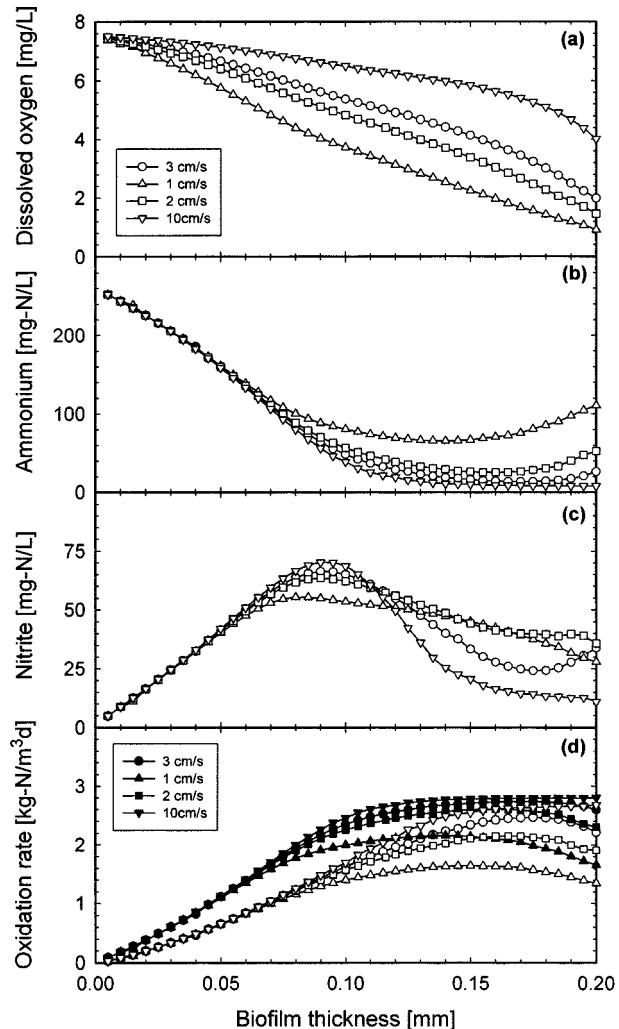


Fig. 3. Influences of the air velocity on the reactor concentrations of (a) dissolved oxygen, (b) ammonium, and (c) nitrite and (d) the volumetric oxidation rates of ammonium (close symbols) and nitrite (open symbols) in the pure nitrification with the feed flow rate of 200 L/d, the feed ammonium concentration of 260 mg-N/L, and the effective diffusivity in biofilm of $0.5 D_w$.

에 미치는 영향을 나타낸다. 생물입자 담체의 직경은 0.30 mm이다. 공기 유속을 증가시킴에 따라 기-액 물질전달계수가 증가하여 주어진 생물막 두께에서 높은 반응기 용존산소 농도가 나타난다. 따라서 생물막 단위부피 당 암모니움 및 아질산 산화속도는 증가한다. 약 0.070 mm 이상의 생물막 두께에서 나타나는 공기유속의 영향은 암모니움 산화속도에 비해 아질산 산화속도에 크게 나타나고 낮은 범위의 유속에서 크게 나타난다. 생물막 내 암모니움 산화속도는 아질산 산화속도보다 높기 때문에 암모니움 산화는 주로 높은 용존산소농도를 나타내는 생물입자 표면 영역에서 일어나는 반면 아질산 산화는 낮은 용존산소농도를 나타내는 생물막 내 깊은 영역에서도 계속 진행되어야 한다. 따라서 아질산 산화속도는 반응기 액상 용존산소농도 즉 공기유속에 암모니움 산화속도 보다 더욱 민감하게 영향을 받는다.

Fig. 4는 반응기 운전압력 또는 기포 중의 산소분압이 반응기 액상 용존산소, 암모니움성질소 및 아질산성질소 농도와 반응기 단위부피 당 암모니움 및 아질산의 산화속도에 미치는 영향을 나타낸다. 공기유속은 1.0 cm/s이다. 일반적으로 반응기 압력을 증가시킴에 따라 미세한 공기

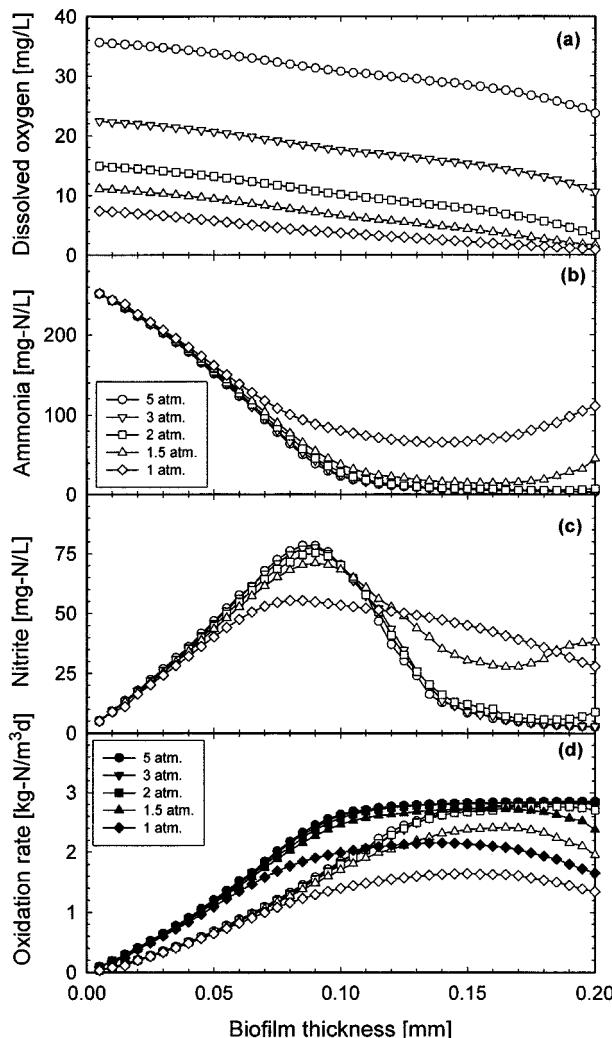


Fig. 4. Influences of the reactor pressure on the reactor concentrations of (a) dissolved oxygen, (b) ammonium, and (c) nitrite and (d) the volumetric oxidation rates of ammonium (close symbols) and nitrite (open symbols) in the pure nitrification with the feed flow rate of 200 L/d, the feed ammonium concentration of 260 mg-N/L, the effective diffusivity in biofilm of $0.5 D_w$, and the air velocity of 1.0 cm/s.

기포가 발생되어 압력증가에 의한 포화용존산소농도 증가 외에도 기-액 산소 전달표면적 증가가 유발되어 기-액 산소 전달속도가 증가된다. 본 수치모사에서는 운전압력 증가에 의한 기-액 산소 전달표면적의 증가는 고려하지 않고 포화용존산소농도의 증가만 고려하였다. 따라서 이 경우는 순산소 사용에 의한 기포 내 산소분압의 증가를 통한 포화용존산소농도 증가의 경우와 유사하다. 주어진 반응기 운전조건에서 암모니움 및 아질산 산화속도는 2 기압 이상의 반응기 운전압력 조건에서 용존산소 농도에 거의 영향을 받지 않고, 1 기압 및 1.5 기압의 압력 조건에서 용존산소 농도의 영향을 받는 생물막 두께가 존재한다.

3-4. 유입수 유기물의 영향

Fig. 5는 질화와 유기물 산화가 동시에 진행되는 반응기에서 유입수 유량이 (a) 암모니움성질소, 아질산성질소, 유기물 및 용존산소 농도, (b) 부유균체 농도, 그리고 (c) 반응기 단위부피 당 암모니움성질소, 아질산성질소 및 유기물 제거속도에 미치는 영향을 나타낸다. 생물막 두께는 0.100 mm, 공기유속은 3 cm/s, 유입수 암모니움성질소 및 유기물 농도는 각각 260 mg N/L와 1,500 mg COD/L, 그리고 생물막에서의 최대 유기물 제거속도는 121.8 mg COD/L min의 값을 가정하였다. 유입수

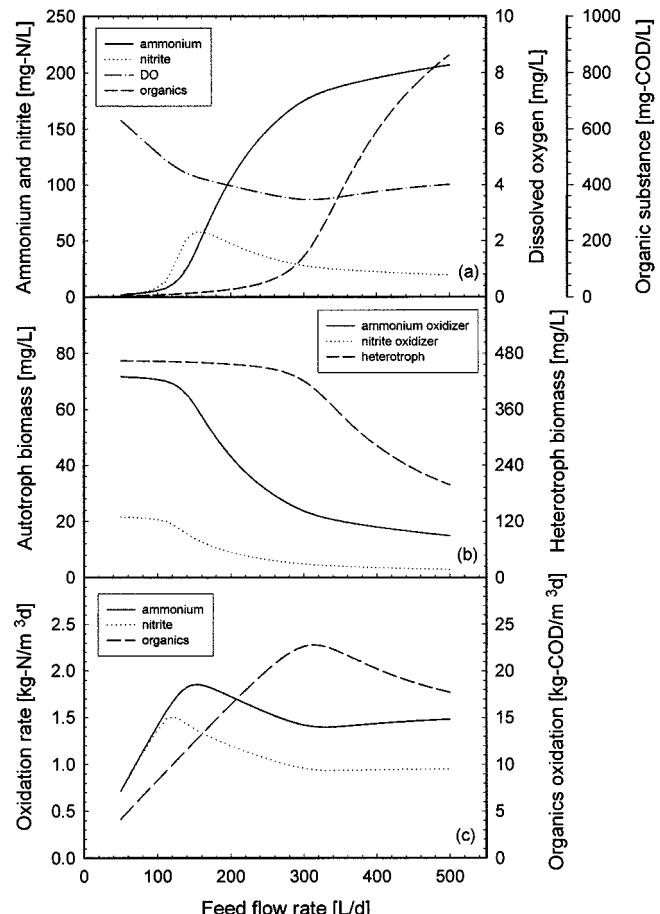


Fig. 5. Effects of feed flow rate on (a) effluent concentrations of ammonium, nitrite, organic substance and dissolved oxygen, (b) suspended biomass concentrations, and (c) volumetric oxidation rates of ammonium, nitrite, and organic substance in the simultaneous nitrification and organic oxidation (biofilm thickness of 0.100 mm, air velocity of 3 cm/s, influent concentrations of ammonium and organic substance of 260 mg N/L and 1,500 mg COD/L, respectively, and maximum oxidation rate of organic substance in biofilm of 121.8 mg COD/L min).

유량이 증가함에 따라, 반응기 아질산성질소, 암모니움성질소, 유기물 농도 순으로 급격히 증가하였고, 부유균체농도는 낮은 생장속도를 보이는 아질산 및 암모니움 산화균주 그리고 높은 생장속도를 보이는 유기물 산화균주의 순으로 급격히 감소한다. 유기물 산화균주의 부유농도가 암모니움 및 아질산 산화균주의 부유농도에 비해 최소 6 배 이상 높은 값을 보인다. 반응기 액상 용존산소 농도는 유입수 유량을 증가시킴에 따라 감소하다 약 300 L/d 이상의 유입수 유량에서 나타나는 종속영양균주 부유농도가 급격히 감소하는 영역에서는 부유 종속영양균주에 의한 용존산소 소모가 감소하여 다시 증가하기 시작한다. 따라서 암모니움성질소 및 아질산성질소 제거속도는 유입수 유량이 증가함에 따라 다시 약간 증가한다. 반면에 물질학산에 대한 저항을 적게 받는 용존산소의 이용 면에서 유리한 부유 종속영양균주의 농도가 감소함에 따라 반응기 용존산소 농도가 증가함에도 반응기 단위부피 당 유기물 산화속도는 감소한다. 생물막 반응기에서 F/V_R 로 정의되는 회석률을 균주 최대 비생장속도 이하에서 유지하면 높은 부유균체 농도를 유지하고 낮은 생물막 균체농도를 유발한다. 따라서 van Benthum 등[8]은 반응기 회석률을 독립영양균주의 최대 비생장속도 보다 크고 종속영양균주의 최대 비생장속도 보다 작은 값에서 유지하면 생물막에서의 독립영양균주 농도는 높게 종속영양균주의 농도는 낮게 유지할 수 있어 생물막에서의 질화 면에서 유리하다고 보고하였다. 그러나 본 수치모사 결과 반응기 회석률을 종속영양균주의 최대 비생장속도 보다 크게 유지하면 종속영양균주의 부유농도를 낮게 액상 용존산소농도를 높게 유지할 수 있

어 생물막 독립영양균주의 입장에서 유리한 점도 있음을 알 수 있다.

Fig. 5의 수치모사에서 나타나는 생물막 내 용존산소, 유기물, 암모니움성질소 및 아질산성질소 농도분포를 Fig. 6에 각 유입수 유량에 대해서 나타내었다. 유입수 유량을 증가시킴에 따라 유기물, 암모니움성질소 및 아질산성질소의 반응기 액상농도에 대한 무차원농도는 증가하고, 생물막 내 용존산소 무차원농도는 감소한다. 유입수 유량을 낮은 범위에서 증가시키면 유기물, 암모니움성질소 및 아질산성질소의 생물막 내 농도 증가에 따른 제거속도의 증가 효과가 생물막 내 용존산소농도 감소에 따른 제거속도의 감소 효과 보다 커서 제거속도는 증가하게 된다. 반면에 유입수 유량을 높은 범위에서 증가시키면 유기물, 암모니움성질소 및 아질산성질소의 생물막 내 농도 증가에 따른 제거속도의 증가 효과가 생물막 내 용존산소농도 감소에 따른 제거속도의 감소 효과 보다 작아서 제거속도는 감소하게 된다. 유입수 유량 증가에 따른 생물막 내 무차원농도의 증가는 아질산성질소, 암모니움성질소 및 유기물 순으로 한계에 도달하게 된다. 따라서 유입수 유량 증가에 따른 제거속도 감소영역도 아질산성질소, 암모니움성질소 그리고 유기물의 순으로 높은 유량에서 시작된다(Fig. 5). 용존산소에 의해 생물막이 부분적으로 침투될 때 생물막 표면에서의 용존산소농도는 반응기 액상 용존산소농도에 비해 더욱 낮은 값을 보인다. 이는 생물막 내 물질학산 저항이 반응속도를 제한할 때 액체-생물막 물질전달속도가 전체 반응속도를 결정하는 데 무시 못 할 역할을 할을 의미한다. 본 연구에서 액-고 물질전달계수 산출에 적용한 식 (34)는 문헌에 보고된 다른 식 들에 비해 높은 값을 예측한다[21].

Fig. 7은 순수 질산화 반응계에서 유입수 유량이 (a) 반응기 액상 암모니움성질소, 아질산성질소 및 용존산소 농도, (b) 부유균체 농도, 그리고 (c) 반응기 단위부피 당 암모니움성질소 및 아질산성질소 산화속도에 미치는 영향을 나타낸다. 생물막 두께는 0.100 mm, 공기유속은 3 cm/s, 유입수 암모니움성질소 농도는 260 mg N/L의 값을 가정하였다. 유입수 유량이 증가함에 따라 아질산성질소 농도가 급격히 증가한 후 암모니움성질소 농도가 증가하는 경향을 보이고 반응기 용존산소 농도는 감소한 후 190 L/d 이상의 유입수 유량에서 일정한 값을 보인다. 암모니움 및 아질산의 산화속도는 유입수 유량이 증가함에 따라 증가하다 일정한 값을 보이며 최대산화속도는 용존산소 농도에 의해 거의 제한되지 않고 생물막으로 존재하는 균체량에 의해 제한된다. 즉 생물막은 암모니움, 아질산 및 용존산소에 의해 완전히 침투되고 유입수 유량을 증가함에 따라 암모니움성질소 및 아질산성질소의 생물막 내 농도가 증가하여 최대 제거속도를 보일 때까지 무차원 농도는 증가한다. 유기물 산화반응이 동시에 진행되는 Fig. 5의 경우는 유입수 유량이 증가함에 따라 암모니움 및 아질산의 산화속도는 증가하다 용존산소의 생물막 두께에 비해 낮은 반응기 액상 농도 및 낮은 생물막 내 농도에 의해 제한된 후 감소한다. 유기물 산화에 의한 용존산소 소모 때문에 낮은 액상 및 생물막 내 농도가 나타난다. 유기물 산화속도는 용존산소 농도가 감소함에도 불구하고 유입수 유량이 증가함에 따라 유기물 농도가 증가하여 계속 증가한 후 더욱 낮은 용존산소 농도에서 용존산소 농도에 의해 제한된 경우이다.

본 연구에서는 생물막 내 균일한 균체농도분포를 가정하였으나 생물막 균체농도는 반응기 운전조건 및 생물막 내 위치에 따라서 변할 수 있다[20, 22]. Fig. 8은 생물막 균체농도에 의존하는 생물막에서의 유기물 최대 산화속도가 반응기 (a) 용존산소 및 유기물 농도, (b) 암모니움성질소 및 아질산성질소 농도, (c) 부유균체 농도, 그리고 (d) 단위부피 당 암모니움, 아질산 및 유기물의 산화속도에 미치는 영향을 나타낸다. 생물막 두께는 0.100 mm, 공기유속은 3 cm/s, 유입수 암모니움성질소 농도는 260 mg N/L, 유입수 유량은 200 L/d이다. 생물막 내 유기물 최대 산화속도는 24.36 mg COD/L min와 121.8 mg COD/L min의 값을 가정하였다. 반응기 액상 용존산소 농도는 생물막 내 최대 유기물산화

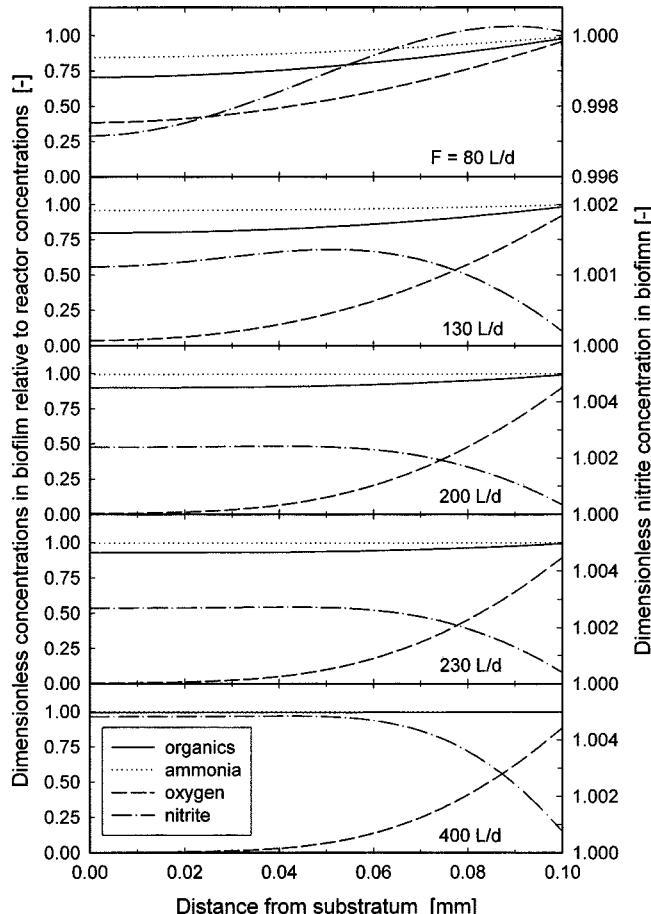


Fig. 6. Dimensionless concentration profiles of ammonia, nitrite, organics and dissolved oxygen in the biofilm with 0.100 mm thickness relative to the reactor concentrations which are observed at the given feed flow rates in the operations represented in Fig. 5.

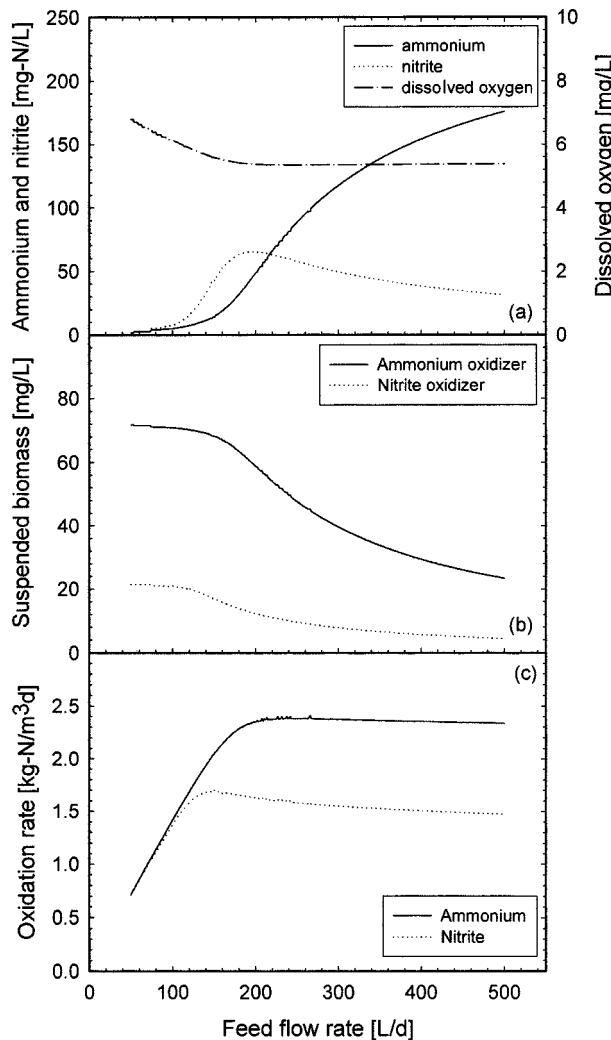


Fig. 7. Effect of feed flow rate on (a) effluent concentrations of ammonium, nitrite, and dissolved oxygen, (b) suspended biomass concentrations, and (c) volumetric oxidation rates of ammonium and nitrite in the pure nitrification (biofilm thickness of 0.100 mm, air velocity of 3 cm/s, influent ammonium concentration of 260 mg-N/L, and maximum organic oxidation rate in biofilm of 121.8 mg-COD/L min).

속도에 거의 영향을 받지 않았으며, 높은 최대 유기물 산화속도를 보일 때 낮은 반응기 액상 유기물농도, 높은 반응기 액상 암모니움성질소 농도 및 낮은 반응기 액상 아질산성질소농도를 나타낸다. 이는 종속영양균주와 독립영양균주 사이에 공통 영양분인 용존산소에 대하여 경쟁이 있음을 의미한다. 생물막 내 최대 유기물 산화속도가 높은 값을 보일 때는 생물막에서의 종속영양균주 생성속도는 높은 값을 보이고 독립영양균주의 생성속도는 낮은 값을 보여 높은 종속영양균주 부유농도 및 낮은 독립영양균주 부유농도를 유발한다. 유입수 유기물농도가 증가함에 따라 반응기 액상 유기물농도 및 암모니움성질소 농도는 증가하고 반응기 단위부피 당 유기물산화속도는 증가하며 암모니움 및 아질산 산화속도는 감소한다.

4. 결론

생물막 유효물질화산계수가 큰 값을 보일 때 생물막 내 암모니움 및

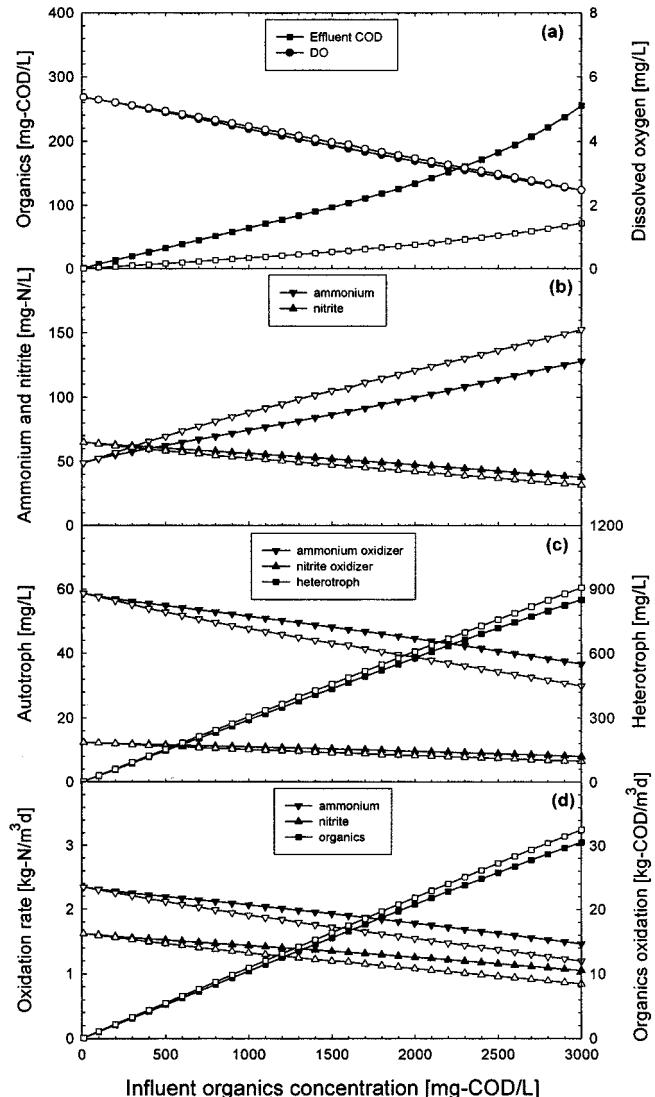


Fig. 8. Influence of maximum organic oxidation rate in biofilm on (a) dissolved oxygen and organic concentrations of the reactor liquid-phase, (b) ammonium and nitrite concentrations, (c) suspended biomass concentrations of ammonium oxidizer, nitrite oxidizer, and heterotroph, and (d) volumetric oxidation rates of ammonium, nitrite, and organic substance; biofilm thickness of 0.100 mm, air velocity of 3 cm/s, feed flow rate of 200 L/d, and influent ammonium concentration of 260 mg-N/L (open symbol, 24.36 mg-COD/L min; close symbol, 121.8 mg-COD/L min).

아질산 산화속도는 반응기 액상 용존산소농도에 의해 거의 제한되지 않고 생물막 두께가 증가함에 따라 생물막 내 암모니움 산화속도는 반응기 액상 암모니움성질소 농도에 영향을 받기 시작하여 거의 일정한 값을 보이고 아질산 산화속도는 증가하여 반응기 액상 아질산성질소 농도는 감소하기 시작하여 최대치를 강하게 나타낸다. 반면에 생물막 유효물질화산계수가 작은 값을 보일 때 암모니움 및 아질산 산화속도가 동시에 반응기 액상 용존산소농도에 의해 제한되므로 생물막 두께가 증가함에 따라 반응기 액상 아질산성질소 농도의 최대치가 강하게 나타나지 않는다. 주어진 담체량, 생물막 두께 및 공기유속에서 담체크기가 감소하면 생물입자의 균체량 및 표면적이 증가하여 암모니움 및 아질산 산화속도 면에서 유리하다. 공기유속 또는 반응기 운전압력 즉 반응

기 액상 용존산소농도는 암모니움 산화속도 보다 아질산 산화속도에 크게 영향을 미친다.

질화 및 유기물 산화가 동시에 진행되는 계에서 유입수 유량을 증가시킴에 따라 생물막 내 암모니움성질소, 아질산성질소 및 유기물 농도는 증가하였으며 생물막 용존산소농도는 감소하였다. 유입수 유량을 증가하여 최대치를 보인 후 감소하였다. 특히 유입수 유량을 유기물 산화균주의 부유균체 농도를 낮게 유발하는 높은 영역에서 증가시키면 반응기 단위부피 당 유기물 산화속도는 감소하는 반면 반응기 액상 용존산소농도는 증가하여 암모니움성질소 및 아질산성질소의 제거속도는 다시 증가하기 시작한다. 일정한 유입수 유량을 유지하면서 유입수 유기물 농도를 증가시킴에 따라 유기물 산화속도는 증가하고 반응기 액상 용존산소농도, 암모니움 및 아질산 산화속도는 감소하였다. 생물막 내 최대 유기물 산화속도의 증가는 반응기 액상 용존산소농도에 거의 영향을 미치지 않았으며 반응기 단위부피 당 유기물 산화속도의 증가 그리고 암모니움 및 아질산 산화속도의 감소를 유발한다.

감 사

This work is dedicated to Professor Wolf-Dieter Deckwer on the occasion of his 60th birthday.

사용기호

a	: surface area of air bubbles referred to reactor volume [m^2/m^3]
a'	: surface area of air bubbles referred to liquid volume [m^2/m^3]
a_p	: surface area of bioparticles referred to reactor volume [m^2/m^3]
a'_p	: surface area of bioparticles referred to liquid volume [m^2/m^3]
d_p	: bioparticle diameter [m]
D	: molecular diffusivity [m^2/min]
D_c	: column diameter [m]
$D_{NH_4^+}$: molecular diffusivity of NH_4^+ [m^2/min]
$D_{NO_2^-}$: molecular diffusivity of NO_2^- [m^2/min]
D_{O_2}	: molecular diffusivity of dissolved oxygen [m^2/min]
D_S	: molecular diffusivity of organic substrate [m^2/min]
$D_{NH_4^+,f}$: effective diffusivity of NH_4^+ in biofilm [m^2/min]
$D_{NO_2^-,f}$: effective diffusivity of NO_2^- in biofilm [m^2/min]
$D_{O_2,f}$: effective diffusivity of dissolved oxygen in biofilm [m^2/min]
$D_{S,f}$: effective diffusivity of organic substrate in biofilm [m^2/min]
D_w	: molecular diffusivity in water, $0.096 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$
F	: feed flow rate [L/min]
g	: gravity acceleration [m/s^2]
k_L	: gas-liquid mass transfer coefficient [m/s]
k_s	: liquid-solid mass transfer coefficient [m/s]
$K_{NH_4^+}$: saturation coefficient for NH_4^+ -N in the nitrification [mg-N/l]
$K_{NO_2^-}$: saturation coefficient for NO_2^- -N in the nitrification [mg-N/l]
K_O	: constant in the dissolved oxygen switching functions of Activated Sludge Model [$\text{mg-O}_2/\text{l}$]
$K_{O_2,het}$: saturation coefficient for dissolved oxygen of the heterotroph [$\text{mg-O}_2/\text{l}$]
K_{O_2,NH_4^+}	: saturation coefficient for dissolved oxygen in the nitrification [$\text{mg-O}_2/\text{l}$]
K_{O_2,NO_2^-}	: saturation coefficient for dissolved oxygen in the nitrification [$\text{mg-O}_2/\text{l}$]
K_s	: saturation coefficient for COD of the heterotroph [mg-COD/l]

NH_4^+	: ammonium-N concentration [mg-N/l]
NO_2^-	: nitrite-N concentration [mg-N/l]
O_2	: dissolved oxygen concentration [mg/l]
O_2^*	: saturation dissolved oxygen concentration [mg/l]
r	: radial distance of bioparticle [mm]
r_p	: media radius of bioparticle [mm]
S	: organic substrate concentration [mg-COD/l]
$s_{NH_4^+}$: oxygen stoichiometric coefficient for NH_4^+ -N [$\text{mg-O}_2/\text{mg-N}$]
$s_{NO_2^-}$: oxygen stoichiometric coefficient for NO_2^- -N [$\text{mg-O}_2/\text{mg-N}$]
s_s	: oxygen stoichiometric coefficient for organic substrate [$\text{mg-O}_2/\text{mg-COD}$]
u_G	: superficial air velocity [m/s]
V_L	: reactor liquid volume [L]
V_R	: reactor volume [L]
X_{het}	: biomass concentration of heterotroph [mg/l]
$X_{NH_4^+}$: biomass concentration of nitrification autotroph [mg/l]
$X_{NO_2^-}$: biomass concentration of nitrification autotroph [mg/l]
$Y_{X/N,NH_4^+}$: biomass yield for NH_4^+ -N of nitrification autotroph [g cell/g NH_4^+ -N]
$Y_{X/N,NO_2^-}$: biomass yield for NO_2^- -N of nitrification autotroph [g cell/g NO_2^- -N]
$Y_{X/O_2,het}$: biomass yield for dissolved oxygen of heterotroph [g cell/g O_2]
$Y_{X/O_2,NH_4^+}$: biomass yield for dissolved oxygen of nitrification autotroph [g cell/g O_2]
$Y_{X/O_2,NO_2^-}$: biomass yield for dissolved oxygen of nitrification autotroph [g cell/g O_2]
$Y_{X/S,het}$: biomass yield for organic substrate of heterotroph [g cell/g COD]

그리이스 문자

$\beta_{NH_4^+}$: dimensionless saturation coefficient for $K_{NH_4^+}$ [-]
$\beta_{NO_2^-}$: dimensionless saturation coefficient for $K_{NO_2^-}$ [-]
$\beta_{O_2,het}$: dimensionless saturation coefficient for $K_{O_2,het}$ [-]
β_{O_2,NH_4^+}	: dimensionless saturation coefficient for K_{O_2,NH_4^+} [-]
β_{O_2,NO_2^-}	: dimensionless saturation coefficient for K_{O_2,NO_2^-} [-]
β_s	: dimensionless saturation coefficient for K_s [-]
δ	: biofilm thickness [mm]
ϵ	: energy dissipation rate per unit mass of liquid [m^2/s^3]
ϵ_G	: gas holdup [-]
ϵ_s	: solid holdup [-]
$\mu_{max,het}$: maximum specific growth rate of heterotroph [1/d]
μ_{max,NH_4^+}	: maximum specific growth rate of nitrification autotroph [1/d]
μ_{max,NO_2^-}	: maximum specific growth rate of nitrification autotroph [1/d]
v_L	: kinematic viscosity of liquid [m^2/s]
$v_{NH_4^+}$: maximum removal rate of NH_4^+ -N in biofilm [$\text{mg-N/l}\cdot\text{min}$]
$v_{NO_2^-}$: maximum removal rate of NO_2^- -N in biofilm [$\text{mg-N/l}\cdot\text{min}$]
v_s	: maximum removal rate of organic substrate in biofilm [$\text{mg-COD/l}\cdot\text{min}$]
ρ_L	: liquid density [kg/m^3]
σ	: surface tension
Φ_s	: solid fraction in the suspension, $\epsilon_s/(1-\epsilon_G)$ [-]

하첨자

F	: feed
R	: reactor
s	: bioparticle surface

참고문헌

1. Siegel, M. H. and Robinson, C. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3215(1992).
2. Suh, I.-S., Schumpe, A. and Deckwer, W.-D.: *Biotechnol. Bioeng.*, **39**, 85(1992).
3. Heijnen, S. J., Mulder, A., Weltevrede, R., Hols, P. H. and van Leeuwen, H. L. J. M.: *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 202(1990).
4. Heo, C. H. and Suh, I.-S.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **3**, 1049(1997).
5. Livingston, A. G. and Chase, H. A.: *AICHE J.*, **35**, 1980(1989).
6. Denac, M., Uzman, S., Tanaka, H., and Dun, I. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 1841(1983).
7. Garrido, J. M., van Bentum, W. A. J., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 168(1997).
8. van Bentum, W. A. J., van Loosdrecht, M. D. M. and Heijnen, J. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 398(1997).
9. Haug, R. T. and McCarty, P. L. (1971): cited in Williamson, K. and McCarty, P. L.: *Journal WPCF*, **48**, 281(1976).
10. Sharma, B. and Ahlert, R. C.: *Water Res.*, **11**, 897(1977).
11. Muroyama, K., Mitani, Y. and Yasunish, A.: *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 87(1985).
12. Akita, K. and Yoshida, F.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **12**, 76(1973).
13. Nguyen-Tien, K., Patwari, A. N., Schumpe, A. and Deckwer, W.-D.: *AICHE J.*, **31**, 194(1985).
14. Schumpe, A., Saxena, A. K. and Fang, L. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1787(1987).
15. Saenger, P. and Deckwer, W.-D.: *Chem. Eng. J.*, **22**, 179(1981).
16. Gujer, W., Henze, M., Mino, T. and van Loosdrecht, M.: *Wat. Sci. Tech.*, **39**, 183(1999).
17. Cheng, S. S. and Chen, W.-C.: *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 131(1994).
18. Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. and Flannery, B. P.: "Numerical Recipes in FORTRAN: the Art of Scientific Computing" 2nd ed., Cambridge University Press, New York, NY(1994).
19. Chen, G. H., Ozaki, H. and Terashima, Y.: *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 791 (1989).
20. Hunik, J. H., Bos, C. G., van den Hoogen, Gooijer, C. D. D. and Tramper, J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **43**, 1153(1994).
21. Livingston, A. G. and Chase, H. A.: *Chem. Eng. Commun.*, **92**, 225 (1990).
22. Wanner, O. and Reichert, P.: *Biotechnol. Bioeng.*, **49**, 172(1996).