

순환 유동상 생물막 반응기를 이용한 고농도 암모니아 폐수의 질산화에서의 아질산 축적 특성

장재선 · 차기철* · 김동진†

한림대학교 환경학과

*연세대학교 환경공학과

(2001년 8월 3일 접수, 2001년 11월 16일 채택)

Nitrite Accumulation Characteristics in the Nitrification of High Strength Ammonia Wastewater with Biofilm Airlift Suspension Reactor

Jae-Sun Chang, Gi-Cheol Cha* and Dong-Jin Kim†

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

*Department of Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 3 August 2001; accepted 16 November 2001)

요 약

고농도 암모니아성 질소의 경제적인 제거를 위하여 순환 유동상 반응기를 이용한 선택적 질산화를 수행하였다. 반응기 내에서 모래 담체 표면에 고농도로 부착 성장한 생물막은 최대 15 g/L의 농도까지 유지되었다. 운전기간 동안 암모니아성 질소 부하 2.5 kg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3/\text{d}$ 에서 90% 이상의 질산화율을 보였으며 처리수의 산화질소 중 아질산성 질소가 90% 이상을 차지하여 성공적으로 선택적 질산화가 수행되었다. 순환 유동상 생물막 반응기 운전 전 기간동안 아질산 산화균이 free ammonia와 용존 산소 농도의 저해에 의해 아질산성 질소가 질산성 질소로 전환되지 못했다. 회분 실험으로 반응기 내의 아질산 산화균의 활성을 확인해 본 결과 특히 free ammonia가 존재할 때 저해를 받았으며 이것이 아질산성 질소 축적의 주요 원인으로 판단된다.

Abstract – Selective nitrifications of high strength ammonia wastewater was performed with biofilm airlift suspension reactor for the economical removal of nitrogen via nitrite. Biofilms were successfully attached on the surface of the carriers(sand) and the biomass concentration reached up to 15 g/L with the reactor. During the experiment more than 90% nitrification was obtained at 2.5 kg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3/\text{d}$ and selective nitrification was successfully carried out to have more than 90% nitrite accumulation of the total oxidized nitrogen. Nitrite accumulation was achieved by the inhibitions on nitrite oxidizers with free ammonia and low dissolved oxygen in the biofilm airlift suspension reactor. From the batch nitrification analysis it was shown that the existence of free ammonia is the main cause of nitrite accumulation.

Key words: Biofilm Airlift Suspension Reactor, Nitrification, Nitrite Accumulation, Nitrogen Removal

1. 서 론

폐수에 함유되어 있는 질소 성분은 기존의 유기물과 더불어 처리해야 하는 영양염류의 대표적인 물질이다. 질소가 수중 생태계에 미치는 영향은 하천의 부영양화, 수중 용존 산소 소비, 암모니아 독소로 인한 수중 생물에 대한 직접적인 악영향 등이다. 이러한 질소의 제거 방법으로는 물리·화학적 방법과 생물학적 방법이 있지만 그 중 가장 경제적인 방법인 미생물을 이용한 생물학적 방법의 연구가 활발히 진행 중이다.

생물학적 질소 제거는 호기 상태에서 독립영양 미생물에 의한 질산화 반응과 무산소 상태에서 산화 질소를 전자 수용체로 사용하는 종속 영

양 미생물에 의한 탈질 반응으로 이루어진다. 질산화는 암모니아성 질소를 hydroxylamine(NH_2OH)를 거쳐 아질산성 질소로 산화시키는 암모니아 산화균(ammonia oxidizer)과 아질산성 질소를 질산성 질소로 산화시키는 아질산 산화균(nitrite oxidizer)에 의해 이루어지며 이 과정을 각각 nitrification과 nitrataion으로 말할 수 있다. 폐수처리장에서의 대표적인 암모니아 산화균으로는 *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira* 속과 아질산 산화균인 *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospina*, *Nitrospira* 속 등이 있다[1]. 암모니아 산화균이나 아질산 산화균은 yield coefficient가 낮고(0.06 g biomass/g N) 질산화 미생물이 낮은 성장 속도를 갖기 때문에 질산화 공정이 폐수처리 공정에서 병목 요인이 된다[2-4].

질산화 전 과정인 nitrification과 nitrataion 두 과정에는 다량의 산소(4.6 g $\text{O}_2/\text{g NH}_4^+-\text{N}$)가 필요하다. 따라서 폭기에 필요한 에너지 및 탈질 과정에 필요한 유기물 비용으로 인하여 경제적으로 많은 부담이 되고 있다[5].

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dongjin@hallym.ac.kr

이로 인하여 에너지 절약 측면에서 아질산성 질소 수준의 질산화에 대한 연구가 부각되었다. 아질산성 질소의 농도는 실제 환경에서 이용되고 있는 활성 슬러지 공정에서는 매우 낮은 수준에서 검출된다. 이것은 아질산 산화균의 활성이 매우 높아 암모니아성 질소가 아질산성 질소로 산화되자마자 바로 질산성 질소로 산화되기 때문이다. 이에 암모니아 산화균의 활성을 최대화시키고 아질산 산화균의 활성을 낮추어 암모니아성 질소를 아질산성 질소까지만 산화시킨 후 이를 바로 탈질 반응에 사용하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다[6-9].

이러한 경우 호기성 질산화 단계에서 약 25%의 산소 요구량을 감소시킬 수 있고 탈질 단계에서 탄소원인 전자공여체 투입량을 40% 절약할 수 있어 COD/TKN의 비가 낮은 경우에도 질소를 효율적으로 제거할 수 있다[10]. 탈질 속도 또한 1.5-2배가 빨라져 장치의 축소 및 시설비를 절감할 수 있는 장점을 지닌다[11]. 그 외에도 biomass의 yield를 줄일 수 있으며 pH 유지를 위해 필요한 alkalinity 절감 효과도 가질 수 있다.

아질산성 질소가 질산성 질소로 산화(nitrification)되는 것을 저해하는 작용에 관여하는 인자로 현재까지 알려진 바로는 pH, 온도, 용존 산소 농도[12], free ammonia 농도, ammonium 부하 등이 있다. pH 변화에 따라 암모니아성 질소와 free ammonia(NH₃), 아질산성 질소와 nitrous acid(HNO₂)의 평형상수가 변하기 때문에 이를 이용하여 질산화 미생물, 특히 아질산 산화균의 활성을 저해하는 free ammonia나 nitrous acid의 농도를 조절하여 선택적으로 아질산성 질소를 축적할 수 있다[13-14]. Free ammonia(NH₃)에 대한 아질산 산화균의 활성 저해는 보통 0.1-1.0 mg/L에서 시작되는 것으로 문헌에 알려져 있다[15]. 용존 산소 농도에 의해 아질산 산화균의 성장을 저해하는 것은 암모니아 산화균의 산소에 대한 K_s 값이 30 μmol O₂/L(0.96 mg/L)인데 비해 아질산 산화균의 K_s는 125 μmol O₂/L(4 mg/L)로 산소 친화력이 상대적으로 낮기 때문에 용존 산소를 낮게 유지할 경우 아질산 산화균의 활성을 부분적으로 제한할 수 있다[15-17].

생물학적 처리 공정 중 고정화된 미생물을 이용하는 생물막 공정은 생물 반응기의 크기를 축소시키고 슬러지 반응이 불필요하고 소요부지면적이 줄어 경제적이다. 또한 처리수질이 우수하다는 장점이 있어 고도처리 공정에 많이 적용되고 있다. 특히 이 공정은 앞서 말한 바와 같이 증식 속도가 느린 질산화 미생물 등의 배양에 유리하다. 생물막 공정은 질산화 탈질 공정에 있어서 지온이나 고농도 폐수 등 미생물의 최적 조건이 아닌 환경에서도 높은 처리 효율을 보여주었다[18-21]. 생물막이 형성된 유동층 생물막 반응기는 미생물 슬러지가 접촉해 표면에 생물막으로 부착 성장하기 때문에 담체의 비표면적이 크면 클수록 biomass 양을 크게 할 수 있다. 또한 슬러지 일령이 길므로 다종다양한 생물상은 물론 고농도의 biomass로 인해 생화학적인 반응 속도가 빨라질 수 있다[22].

본 연구에서는 순환 유동상 생물막 반응기(biofilm airlift suspension reactor)를 이용하여 고농도의 암모니아성 질소가 함유된 폐수의 질소 처리 효율 향상과 선택적 질산화 과정을 수행하기 위하여 아질산 산화균을 저해하는 시스템을 구축하는 실험을 수행하였다. 또한 회분 실험을 수행하여 반응기 내의 암모니아 산화균과 아질산 산화균의 활성을 확인하여 반응기 내의 질산화 미생물의 질산화 특성과 아질산 축적 현

상을 설명하였다. 실험에 사용된 순환 유동상 생물막 반응기는 폭기와 교반이 동시에 수행됨으로써 이들을 각각 수행할 때 보다 에너지가 절약되고 생물막을 이용하므로 높은 biomass를 유지할 수 있는 특징을 갖고 있다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. Biofilm Airlift Suspension Reactor 실험장치 및 담체

본 연구에서 사용된 순환 유동상 생물막 반응기는 아크릴 소재의 이중 원형관으로 제작되었다. 반응기는 riser와 down comer, 상부의 침전기 기능을 하는 기액고 분리기(gas-liquid-solid separator), pH controller로 구성된 순환 유동 반응기이다. 유입부는 합성폐수가 정량 펌프에 의해 반응기 분리기 수면으로부터 공급되었고 공기는 소형 blower에 의해 공급되어 공기의 공급과 함께 담체가 반응기 내부를 순환하도록 하였다. 반응기는 높이 100 cm, 분리기 내경 40 mm, 분리기 외경 100 mm, riser 내경 40 mm, down comer 내경 70 mm, riser와 반응기 하부 바닥의 간격은 10 mm이다. 공기 유량은 조절밸브를 이용하여 조절하였으며 유출부는 분리기의 수면과 같은 높이에 위치하였다. pH 제어기를 이용하여 반응기 내의 pH를 7.3-7.5 범위에서 유지하였다. Fig. 1은 반응 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

실험에 사용된 담체는 직경이 180-215 μm인 모래이고 반응기 내에 약 45-50 g/L로 유지되었다. 담체는 미생물이 부착된 형태로 공기에 의하여 반응기 내부를 순환하도록 하였다.

Table 1은 본 실험기간 동안의 순환 유동상 생물막 반응기의 운전조건을 표시하고 있다. 실험은 질산화 미생물 양이 정상상태에 이른 후 약 150일의 실험기간으로 두 가지 실험을 수행하였다. 실험 I의 기간 A, B는 유입되는 암모니아성 질소 부하의 변화에 따른 질산화 효율 및 아질산성 질소

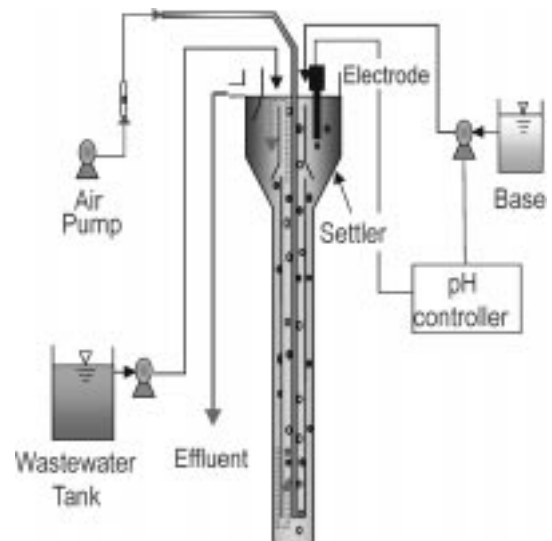


Fig. 1. Schematic experimental setup of the biofilm airlift suspension reactor.

Table 1. Experimental conditions of biofilm airlift suspension reactor

Period	Experiment I		Experiment II			
	A	B	a	b	c	d
Operation(days)	1-46	47-147	1-37	38-63	64-131	132-150
NH ₄ ⁺ -N(mg/L)	500	500	500	500	500	500
NH ₄ ⁺ -N load(kg N/m ³ ·d)	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Air flow rate(L/min)	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	3.5

Table 2. Experimental conditions of batch nitrification kinetic analysis

Condition	Batch test of AO and NO	
	AO medium	NO medium
NH ₄ ⁺ -N(mg/L)	100	0
NO ₂ ⁻ -N(mg/L)	0	100
Wastewater: trace elements	1:1	1:1
MLVSS(g/L)	1.5	1.5
Mixing velocity(rpm)	100	100
Initial pH	7.2	7.2
Temperature(°C)	28	28
Medium amount(mL)	400	400

의 측정에 대해 실험하였다. 실험 II의 기간 a-d 기간은 공급하는 공기 유량을 변화시켜 반응기 내 용존 산소의 양을 변화시켜 실험한 기간이다.

2.2. 반응기 생물막을 이용한 질산화 회분 실험방법

실험에 사용된 반응기 내의 암모니아 산화균과 아질산 산화균의 활성을 알아보기 위한 회분 실험과 암모니아 산화균과 아질산 산화균이 암모니아성 질소와 아질산성 질소가 공존할 때의 분해능을 알아보았다. 실험 조건은 Table 2에 나타내었다. 회분 실험은 500 mL Erlenmeyer flask에 암모니아 산화(AO) 및 아질산 산화(NO) 배지를 400 mL로 2회 이상 실시하였다. 실험에 사용한 생물량(Mixed Liquor Volatile Suspended Solid, MLVSS)은 실험이 종료한 후 그 질량을 측정하였다. 회분실험에서 암모니아 및 아질산 산화 회분 실험에서 1.5 g/L의 MLVSS를 사용하였다. 실험이 진행되는 전 시간동안 용존 산소 농도, 온도, pH를 연속적으로 측정하였다. 초기 실험 조건은 pH 7.2, 온도는 28 °C로 실험을 수행하였으며 실험 기간 중의 pH는 6 이하로 감소하지 않아서 pH 저하로 인한 질산화 저해가 없도록 하였다.

2.3. 폐수 및 시료 분석방법

본 실험에서 사용한 폐수의 질소원으로는 (NH₄)₂SO₄를 사용하였고 질산화가 진행되는 동안 반응의 pH 저하를 막기 위해서 NaHCO₃를 사용하였다. pH controller에 1 M NaHCO₃를 사용하였으므로 이론적으로 계산된 7.14 g/g NH₄⁺-N의 1/2의 양인 3.57 g/g NH₄⁺-N을 주입시켜 주었다. 이때 반응기의 pH는 7.3에서 7.5 범위에서 유지되었으며 유입되는 폐수에는 유기물이 없어 독립영양 미생물인 질산화 미생물이 주로 성장하도록 하였다. 미량 원소로 MgSO₄ · H₂O 5 mg/L, KCl 7 mg/L, NaHPO₄ · 12H₂O 29 mg/L, CaCl₂ · 2H₂O 7 mg/L, KH₂PO₄ 11 mg/L, FeCl₃ · 6H₂O 1 mg/L를 넣어 주었다.

유입수와 유출수의 질소 농도의 분석은 각각의 NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N를 Standard Method에 의거하여 분석하였으며 모든 시료는 0.45 µm GF/C filter로 여과하여 부유 물질을 제거한 후 실험하였다[23]. 암모니아성 질소는 Nesslerization method에 의해 425 nm에서 흡광도(UV 1601, Shimadzu)를 측정하였고 질산성 및 아질산성 질소는 0.2 µm syringe membrane filter를 사용하여 한번 더 미세 부유물질을 거른 후 ion chromatography(DX 500, Dionex)로 측정하였다. 반응기 내의 MLVSS는 Standard Method의 Fixed and Volatile Solids 측정에 의거해서 550 °C에서 15분간 회화하여 측정하였으며 반응기내의 용존 산소 농도(Istek 215D), 온도, pH(Istek 720P) 등은 연속적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 생물막의 현미경적 관찰 및 생물량

본 반응기에 이용된 질산화 미생물은 담체 표면에 부착 성장하여 생물막을 형성하였으며 Fig. 2는 본 실험에서 담체로 사용한 모래와 이의

표면에 형성된 생물막을 전자 현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 2(A)는 반응기 안에 존재하는 모래의 모습을 SEM(scanning electron microscopy)으로 관찰한 것이다. 이는 생물막이 형성되기 전의 담체를 보고자 한 것으로 표면이 거칠어 비표면적이 크므로 미생물이 부착 성장하기 용이한 형태임을 알 수 있다. Fig. 2(B)는 모래 담체에 형성되기 시작하는 생물막의 형상을 보여주며 표면에 구형 형태의 미생물막이 형성되어 있음이 보인다. Fig. 2(C)는 생물막이 안정적으로 형성된 후 담체에 완전하게 부착 성장한 생물막을 SEM으로 관찰한 것으로 둥근 granule 형태의 응집입자를 형성하였다. Fig. 2(D)는 TEM(transmission electron microscopy)으로 관찰한 반응기 내의 미생물 응집입자이다. 배율 110,000배에서 0.28 µm 크기이며 세포막에 형성된 intracytoplasmic membranes(ICM)은 질산화 미생물이 산소가 충분할 때 나타나는 저전자밀도(low electron density)로 채워진 모습을 보이고 있다. 이 미생물은 질산화 미생물인 *Nitrosomonas europaea*와 비슷한 특징을 보인다[24-25].

Fig. 3은 본 반응기를 운전하기 시작하여 반응기 내에 다수의 질산화 미생물이 성장하고 있음을 육안으로 확인한 후 반응기내 MLVSS 농도를 측정하기 시작한 시점에서 미생물량이 일정한 수준으로 유지된 시점까지의 profile이다. 운전 기간동안의 MLVSS는 초기에 7 g/L(70일 경과)에서 15 g/L(280일 경과)까지 꾸준히 증가하는 현상을 보였으며 평균 12 g/L로 유지되었고, 이 중 부착된 미생물이 다수로 유지되었다.

3-2. 실험 I: 암모니아성 질소 부하에 따른 질산화율과 아질산성 질소 축적

순환 유동상 생물막 반응기를 이용하여 고농도 암모니아 폐수의 질산화를 수행하였다. 유입되는 폐수의 암모니아성 질소 농도를 500 mg/L으로 일정하게 유지시켜준 상태에서 유량을 400 mL/hr(기간 A)에서 500 mL/hr(기간 B)로 증가시켜 암모니아성 질소 부하에 따른 질산화율과 아질산성 질소의 축적 현상을 비교하였다. Fig. 4는 실험기간 A, B의 암모니아성 질소부하, 질산화 효율과 유출되는 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소의 농도를 보여준다. Free ammonia 농도는 유출수의 ammonium 농도와 온도, 반응기 내의 pH로부터 아래의 식으로 계산하였다[26].

$$[\text{NH}_3 - \text{N}] = \{([\text{NH}_4 - \text{N}])10^{pH} / (K_a / K_w + 10^{pH})\} \quad (1)$$

$$K_a / K_w = \exp\{6334 / (273 + T)\} \quad (2)$$

여기서 K_a와 K_w는 ammonia와 물의 이온화 상수이고 T는 온도(°C)이다.

기간 A는 암모니아성 질소 부하를 2.0 kg-N/m³/d로 유지하여 질산화 효율을 실험한 기간이다. 합성 폐수의 암모니아성 질소 농도 500 mg/L과 유량을 400 mL/hr로 수리학적 체류시간을 6.25시간으로 실험하였다. 평균 질산화율은 99% 이상을 유지하였다. 반응기 유출수에 제거되지 않고 존재하는 암모니아성 질소는 매우 낮아서 최대 30 mg/L 이하로 유지되었으며 평균 4 mg/L의 농도로 유지되어 안정된 질산화 효율을 보여주었다. 이때 질산성 질소는 80 내지 150 mg/L 범위에서 유지되었으며 평균 100 mg/L의 농도를 보였다. 유출수 중의 아질산성 질소 농도는 지속적으로 높게(평균 370 mg/L) 유지되었다. 유출수 내의 아질산성 질소의 축적 정도를 알아보기 위하여 nitrite ratio를 다음과 같이 반응기에서 유출되는 처리수 중의 아질산성 질소 농도와 질산성 질소의 농도로 나타내었다.

$$\text{nitrite ratio} = \frac{[\text{NO}_2^- - \text{N}]}{[\text{NO}_2^- - \text{N}] + [\text{NO}_3^- - \text{N}]} \quad (3)$$

이 기간 동안의 nitrite ratio는 평균 0.8로 유지되었으며 free ammonia의 평균 농도는 0.05 mg/L로 유지되었다. 이 농도는 서론에서 설명한 바와 같이 아질산 산화균의 활성에 저해를 주기에는 다소 낮은 값이다.

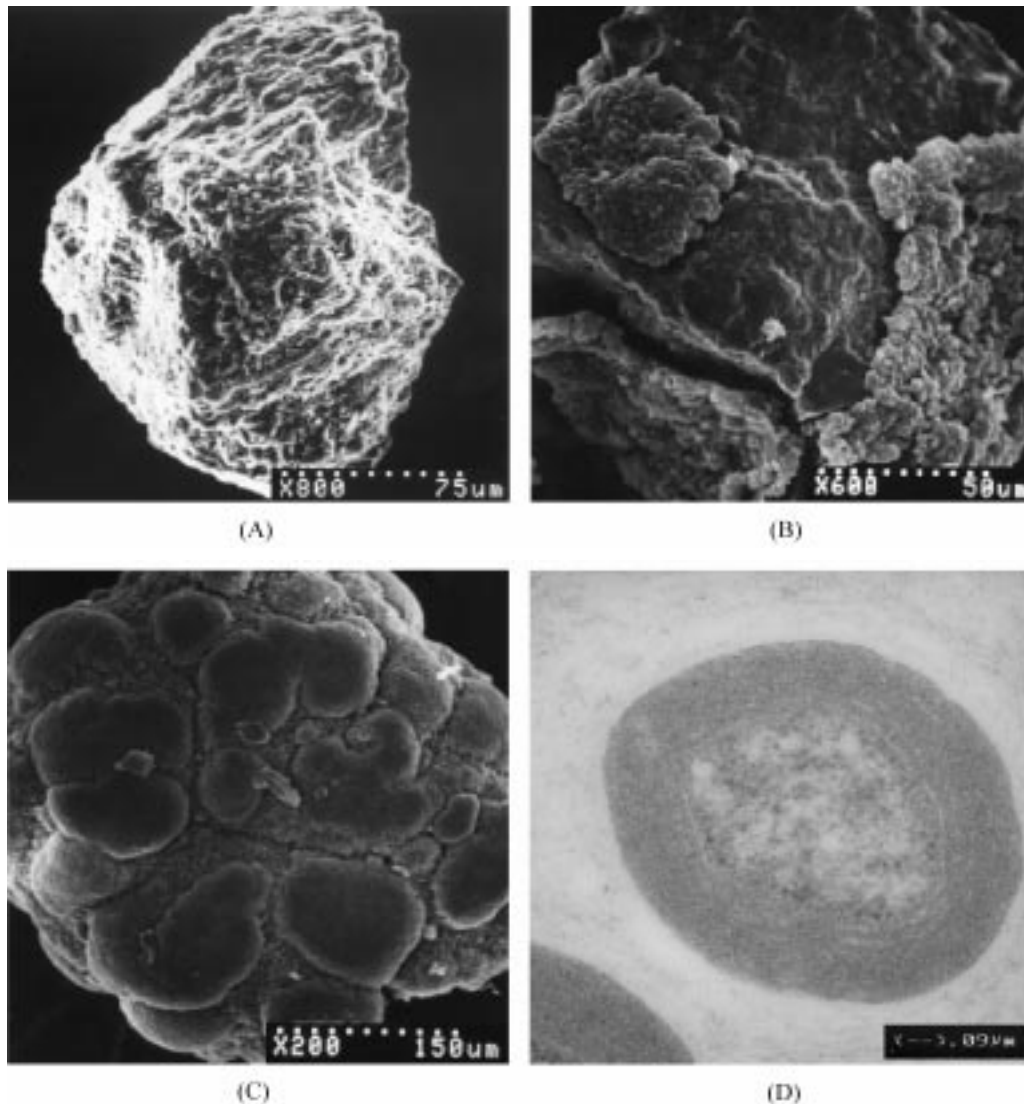


Fig. 2. Electron micrographs of nitrifying bacteria.

(A) Sand as biofilm media(SEM, $\times 800$). (B) Nitrifying biofilm on the media(SEM, $\times 600$). (C) Nitrifying biofilm on the media, as granule(SEM, $\times 200$). (D) Nitrifying bacteria(TEM, $\times 110,000$)

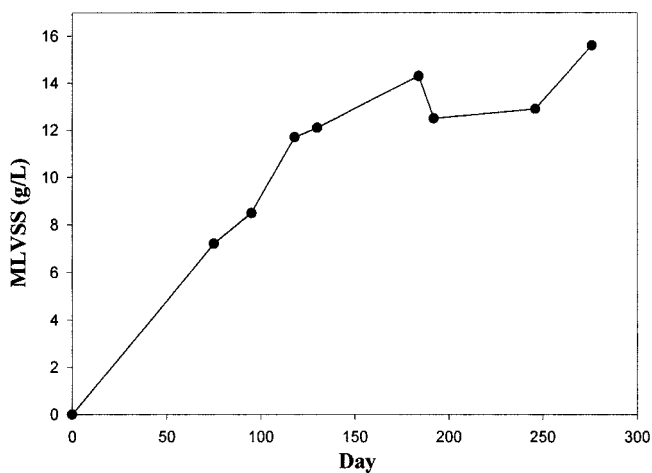


Fig. 3. Mixed liquor volatile suspension solid profile of the biofilm airlift suspension reactor.

오히려 이 기간 동안 반응기의 용존산소 농도가 2 mg/L 보다 약간 낮은 상태를 유지하여 아질산 산화균의 활성 저하에 기여했을 수 있다.

기간 B에서는 암모니아성 질소 부하를 25% 증가시킨 $2.5 \text{ kg-N/m}^3/\text{d}$ 로 유지하여 실험하였다. 유입 폐수의 암모니아성 질소의 농도는 그대로 하고 수리학적 체류시간을 짧게(6.25 시간에서 5 시간으로) 하여 질소 부하를 증가시켰다. 이에 따라 질산화를 약간 저하됨을 보이나 평균 92% 로 높은 수준으로 유지되었고 유출되는 질산성 질소의 농도는 평균 75 mg/L 로 기간 A에서보다 낮은 농도로 유출되었다. 아질산성 질소의 농도는 평균 372 mg/L 이다. 이때 nitrite ratio는 0.83 정도로 유지되어 기간 A에서보다 약간 증가하였다. 기간 B 동안의 free ammonia의 농도는 평균 0.5 mg/L 을 유지하였다.

Free ammonia에 의한 저해는 미생물의 적응 효과가 있어 장기간 운전에는 효과가 떨어진다[27]고 알려져 있지만 본 반응기의 아질산 산화균은 운전기간 150 일 이상의 실험에서 그 같은 현상은 볼 수 없었다. 암모니아성 질소부하가 증가(암모니아성 질소의 반응기 내 체류시간 감소)하면서 질산화가 완결되지 못하고 잔류한 암모니아성 질소 농도가 기간 A에 비해 증가하였다. 따라서 free ammonia의 농도가 높아지며

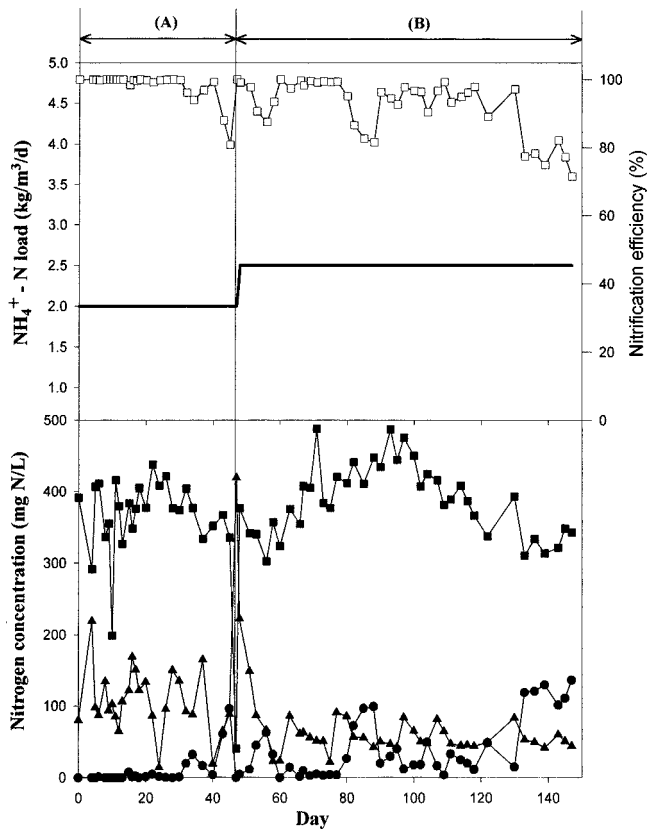


Fig. 4. Effect of NH_4^+ -N load on nitrification in the biofilm airlift suspension reactor.
(●: NH_4^+ -N; ■: NO_2^- -N; ▲: NO_3^- -N; □: nitrification efficiency; —: NH_4^+ -N load)

아질산 산화균의 활성을 저해한 것으로 판단된다.

3.3. 실험 II: 용존 산소 변화에 따른 질산화율과 아질산성 질소 축적

앞의 실험 I에서 암모니아성 질소의 부하가 증가하면서 질산화율은 감소하고 아질산 축적율은 약간 증가하였다. 아질산 축적의 원인을 알아보기 위해서 암모니아성 질소 부하는 일정하게 유지한 채로 반응기의 공기 공급량을 변화시켜 아질산 축적 영향을 조사하였다. 공기 유량을 2.5-3.5 L/min의 속도로 변화를 주었고 그에 따른 용존 산소 농도의 변화를 측정하여 암모니아 제거율과 아질산성 질소 축적과의 관계를 실험하였다. Fig. 5는 반응기의 질산화 결과를 나타낸 것이다. 기간 a-d 모두 암모니아성 질소 부하를 $2.5 \text{ kg-N/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 유지하였으며 Table 3은 실험결과를 정리한 것이다.

기간 a에서는 공급되는 공기 유량을 2.5 L/min으로 유지하여 질산화 효율과 아질산성 질소의 축적을 관찰하였다. 질산화율은 평균 85%이고 nitrite ratio는 0.83으로 유지되었다. 반응기에서 유출되는 암모니아성 질소 농도가 약 80 mg/L 수준으로 측정되었다. 이때 free ammonia는 1.0 mg/L 수준으로 아질산 산화균에 저해를 줄 수 있는 농도이다. 이렇게 질산화율이 낮은 것은 암모니아 부하가 높거나 또는 질산화 과정에 필요한 산소가 충분히 공급되지 못한 결과로 생각할 수 있다. 반응기의 용존 산소 농도가 1에서 2.5 mg/L 수준에서 유지되었으며 평균 1.8 mg/L이다. 이 농도는 일반적으로 아질산 산화균의 활성이 저해를 받는다고 알려진 2 mg/L보다 낮은 농도이다. 공기 공급량이 감소하면 용존산소가 낮아지고 이 경우 질산화 효율이 감소하여 폐수중의 암모니아성 질소의 농도가 높게 유지된다. 이때 free ammonia의 농도도 높아지게 되므로 아질산 산화균에 대한 저해가 더 커지게 되어 아질산 축적이 심화된다.

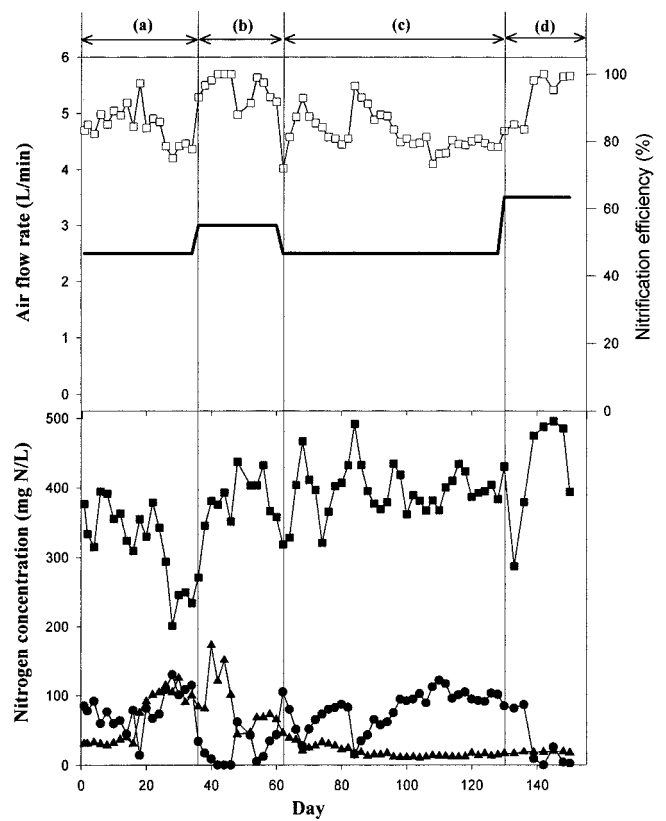


Fig. 5. Effect of air flow rate on nitrification in the biofilm airlift suspension reactor.
(●: NH_4^+ -N; ■: NO_2^- -N; ▲: NO_3^- -N; □: nitrification efficiency; —: air flow rate)

Table 3. Effect of dissolved oxygen concentration on the nitrification of the biofilm airlift suspension reactor

Characters	Period			
	a	b	c	d
Nitrification efficiency(%)	85	95	82	97
Nitrite ratio	0.83	0.79	0.95	0.96
Dissolved oxygen concentration(mg/L)	1.8	2.6	1.2	2.7

즉 용존산소 농도가 낮을 경우 용존산소 농도 자체가 아질산 산화균 외 에암모니아 산화균의 활성도 감소시켜 질산화 효율이 낮아지며 그로 인하여 free ammonia의 농도가 높아지게 되므로 낮은 용존산소 농도와 free ammonia가 동시에 아질산성 질소를 축적시키는 원인이 된다[28].

기간 b에서는 반응기의 용존 산소 농도를 증가시키기 위하여 공기 유량을 3.0 L/min으로 조절하였고 그 결과 용존 산소 농도가 평균 2.6 mg/L로 되었다. 이에 따라 질산화율은 95%로 향상되었으며 유출수의 질산성 질소 농도가 증가하여 100 mg/L에 가까운 농도를 보였다. 이에 따라 nitrite ratio가 0.79로 약간 감소된 결과를 얻을 수 있었다. 이는 공급되는 산소가 증가함에 따라 아질산 산화균이 아질산성 질소를 질산성 질소로 전환시켰기 때문이다. 하지만 유입되는 암모니아성 질소의 전량이 질산성 질소로 전환된 것은 아니며, 이 정도의 free ammonia나 용존산소 농도에서도 아질산 산화균의 활성이 어느 정도 저해를 받고 있다고 판단된다.

기간 c에서는 유출수 내의 아질산성 질소 축적을 위하여 다시 공기 유량을 2.5 L/min으로 낮추어 주었다. 이때 반응기 내의 용존 산소의 농도는 지속적으로 낮은 상태에서 유지됨을 알 수 있다. 이에 따라 질산

화율은 82%로 저하되었으나 질산성 질소의 농도가 20 mg/L 이하로 매우 적은 농도로 유출됨을 보였다. 따라서 nitrite ratio는 0.95로 대부분의 암모니아성 질소가 아질산성 질소까지 산화된 것을 알 수 있다. 이 기간 동안 용존 산소 농도가 a기간에서 측정된 것보다 더 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 이 기간 동안 반응기의 미생물량이 15 g/L로 증가하여 미생물이 필요로 하는 용존 산소의 양이 더 많아서 나타난 결과로 판단된다. 이로 인하여 증가된 free ammonia와 낮은 용존 산소 농도가 같이 작용하여 아질산성 질소가 매우 높은 비율로 축적되었다고 생각된다.

기간 d에서는 매우 낮은 농도로 유지된 용존산소 농도를 b 기간보다도 높은 농도로 유지시켰을 때의 아질산성 축적 현상을 보기 위하여 air flow rate를 3.5 L/min으로 유지하였다. 그러나 용존산소 농도의 값은 평균 2.7 mg/L으로 c 기간보다 상승하였다. 폐수의 질산화율은 10일 정도 지나면서 향상되었으나 질산성 질소는 여전히 낮은 농도로 유지되었다. 질산성 질소 농도는 Fig. 5에서는 경향이 뚜렷하게 나와 있지 않으나 수치적으로 매우 낮은 속도로 서서히 증가되었다. 이는 아질산 산화균이 오랜 기간 저해를 받아서 효소 활성을 회복하는 속도가 느리거나 암모니아 산화균에 비해 비성장속도가 낮아 wash-out이 일어난 것으로 판단된다.

앞의 실험 a-d에서 알 수 있는 것은 용존산소의 결핍은 암모니아성 질소의 산화와 아질산 산화균의 활성에 저해를 준다는 것이다. 암모니아성 질소의 산화율이 낮으면 반응기 내 ammonium과 free ammonia 농도가 높아지며 이는 다시 아질산 산화균의 활성에 저해를 주게 된다. 따라서 질산화율을 높게 유지하면서 아질산 축적을 하려면 반응기의 용존 산소 농도의 최적 제어가 중요한 요소가 된다.

3.4. 회분실험에 의한 아질산성 질소의 축적 해석

순환 유동상 생물막 반응기에서 아질산성 질소가 장기간 축적된 원인으로는 두 가지가 있을 수 있다. 첫 번째로는 free ammonia나 용존 산소 농도에 의해 아질산 산화균이 저해를 받은 경우이고, 두 번째로는 아질산 산화균이 지속적으로 저해를 받아 낮은 비성장속도로 반응기 내에 장기간 있게 되면 아질산 산화균의 미생물 농도 자체가 암모니아 산화균에 비해 감소할 수 있다. 이들 두 가지 가정 중에서 어떤 것이 현 반응기의 아질산 축적 현상을 정확히 설명하는지를 확인하기 위하여 암모니아와 아질산성 질소가 있는 회분 실험을 수행하였다. 이때 암모니아 산화균과 아질산 산화균의 질소 분해능과 specific activity를 측정하였다.

Fig. 6(A)는 암모니아가 포함된 배지로 암모니아 산화균과 아질산 산화균에 의한 암모니아와 아질산의 산화 반응을 본 것이다. 시간이 경과됨에 따라 전형적인 질산화 과정을 나타내었다. 암모니아 산화균은 적응 시간 없이 암모니아성 질소를 산화시켜 아질산성 질소로 전환시킴을 알 수 있다. 암모니아성 질소의 대부분이 아질산성 질소로 산화된 뒤 바로 아질산 산화균에 의해 질산성 질소로 산화되었다. 따라서 반응기에서의 아질산 이온의 축적이 아질산 산화균의 wash-out에 의한 것이 아님을 확인할 수 있었다.

그러나 이때 아질산성 질소는 생성과 동시에 질산성 질소로 산화되지 않고 암모니아가 거의 다 분해가 되고 난 후부터 본격적으로 분해되고 있다. 이것은 아질산 산화균이 배지내의 암모니아에 의해 저해를 받고 있기 때문이거나 순환 유동상 반응기에서부터 아질산 산화에 관계된 효소 시스템의 발현이 억제되거나 저해에 의한 지체현상이라고 생각할 수도 있다. 이를 확인하기 위하여 아질산만 있는 폐수로 회분실험을 하였다. Fig. 6(B)는 아질산만 있는 폐수에서의 아질산 산화균의 분해실험 결과이다. 초기의 아질산성 질소 농도가 비교적 높은 것은 순환식 유동상 생물막 반응기 내에 아질산성 질소의 농도가 고농도로 유지되고 있는 상태에서 꺼낸 미생물이기 때문에 표면에 남아있는 아질산성 질소의 농도가 측정된 것으로 판단된다. 그림에서 아질산성 질소가 즉각적으로 질산성 질소로 전환되는 결과를 보이고 있다. 이는 본 반응기 내의 아질산 산화균의 아질산 산화효소 시스템의 발현 억제가 저해에 의한 지체현상이

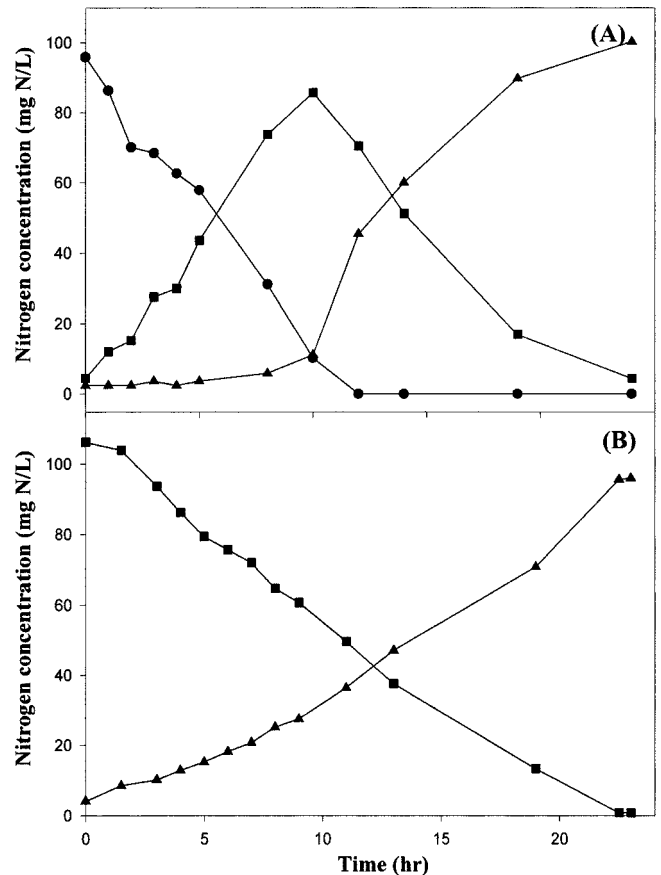


Fig. 6. Batch nitrification kinetic analysis of nitrite accumulating biomass from the biofilm airlift suspension reactor[(A): ammonia oxidation, (B): nitrite oxidation].

(●: NH_4^+-N ; ■: NO_2^--N ; ▲: NO_3^--N)

아니고 암모니아의 저해에 의한 것임을 보여주는 직접적인 증거가 된다.

반응기에서 인출한 미생물군의 암모니아 산화 및 아질산 산화의 specific activity는 Fig. 6(A)의 암모니아성 질소의 분해 속도와 Fig. 6(B)의 아질산성 질소의 분해 속도로 계산하였다. 암모니아 산화 specific activity는 평균 5 mg-N/g VSS/hr으로 아질산 산화 specific activity(평균 3 mg-N/g VSS/hr) 보다 질소 분해능이 더 큼을 보였다. 이는 일반적인 폐수처리장의 질산화 시스템과는 다른 결과이다. 보통의 질산화 과정에서는 아질산 축적 현상이 나타나지 않는다. 즉 암모니아 산화 specific activity에 비해 아질산 산화 specific activity가 더 높기 때문이다. 본 실험에서 이용한 순환 유동상 생물막 반응기에서의 아질산 축적 현상과 회분 실험에서 확인한 암모니아와 아질산 산화의 specific activity 결과는 서로 일치하고 있다. 본 실험에서 사용된 미생물군은 일반 활성슬러지를 접종하여 사용하였으나 장기간의 반응기 운전을 통해 지속적으로 아질산 산화균의 활성을 저해하여 왔기 때문에 암모니아 산화균 대비 아질산 산화균의 농도 비율이 감소되었거나 아질산 산화균의 효소 시스템 활성 저해에 인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험은 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 폐수를 처리하는 공정에 있어서 질산성 질소로의 질소 제거가 아닌 아질산성 질소까지의 선택적 질산화 과정을 수행하기 위하여 순환 유동상 생물막 반응기를 이용하였다. 질산화 미생물이 안정하게 부착된 생물막은 미생물이 최대

15 g/L의 고농도로 유지되었다. 암모니아 제거를 성공적으로 수행하는 상태에서 아질산성 질소를 축적시키는 운전 조건을 도출하였으며 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 순환 유동상 생물막 반응기의 운전 결과 유입되는 암모니아의 대부분이 아질산성 질소까지 전환되어 유출되고 일부분만이 질산성 질소의 형태로 유출되었다. 운전 기간 암모니아성 질소 부하 $2.5 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N/m}^3/\text{d}$ 에서 90% 이상의 질산화율과 처리수 내 아질산성 질소 농도가 90% 이상 축적할 수 있었다.

(2) 암모니아 부하의 증가는 질산화율을 감소시키고 아질산 비율을 높인다. 반면에 용존산소 농도의 증가는 질산화율을 높이고 아질산 비율을 낮추게 된다.

(3) 선택적 질산화에 의한 아질산성 질소 축적의 주요 원인은 반응기 내 비교적 높은 free ammonia 농도에 의한 아질산 산화균의 활성 저해 때문이라고 판단된다. 이는 회분 실험에서 아질산 산화균이 free ammonia가 존재할 때 저해를 받아 아질산성 질소 산화시키지 못하는 결과와 일치한다. 반응기 내의 낮은 용존산소 농도 또한 아질산 산화균의 활성을 저해하여 아질산을 축적하는 요인으로 판단된다.

(4) 순환 유동상 생물막 반응기의 미생물군의 암모니아 및 아질산 산화 specific activity를 비교해 본 결과 암모니아 산화 specific activity가 더 높게 나타나며 이는 오랜 기간동안의 아질산 산화균에 대한 저해 현상의 결과로 해석된다.

감 사

본 연구는 중소기업청의 산학연 지역 컨소시엄 사업에 의해 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Stefan, J., Gabriele, T., Markus, S., Karl-Heinz, S., Andreas, P. R., Hans-Peter, K. and Michael, W.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 3042 (1998).
2. Painter, H. A. and Loveless, J. E.: *Wat. Res.*, **17**, 237(1983).
3. Keen, G. A. and Prosser, J. I.: *Arch. Microbiol.*, **147**, 73(1987).
4. Groeneweg, J., Sellner, B. and Tappe, W.: *Wat. Res.*, **28**, 2561(1994).
5. EPA, "Manual: Nitrogen Control," EPA/625/R93/010(1993).
6. Abelling, U. and Seyfried, C. F.: *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 165(1993).
7. Elisabeth, V., Münch, Paul Lant and Jurg Keller: *Wat. Res.*, **30**, 277 (1996).
8. Garrido, J. M., van Benthum, W. A. J., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 168(1997).
9. Fdz-Polanco, F., Villaverde, S. and Garcia, P. A.: *Wat. Sci. Tech.*, **31**, 121(1994).
10. Turk, O. and Mavinic, D. S.: *JWPCF*, **61**, 1440(1989).
11. Sheng-Kun, C., Chin-Kun, J. and Sheng-Shung, C.: *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 1417(1991).
12. Joo, S. H., Kim, D. J., Yoo, I. K., Park, K. and Cha, G. C.: *Biotechnol. Lett.*, **22**, 937(2000).
13. Wiesmann, U.: *Advances in Biochemical Eng. & Biotechnol.*, **51**, 113(1994).
14. Villaverde, S., Fdz-Polanco, F. and Garcia, P. A.: *Wat. Res.*, **34**, 602 (1998).
15. Villaverde, S., Garcia-Encin, P., Turk, O. and Mavinic, D.: *Wat. Res.*, **23**, 1383(1989).
16. Joeseeph, A.: *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 297(1994).
17. Ryhiner, G.: *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 111(1994).
18. Yoo, I., Kim, G. and Kim, D.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 945(1998).
19. Tschui, M.: *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 53(1994).
20. Ceçen, F. and Gonenc, I.: *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 409(1994).
21. Lee, S. and Kim, D.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 123(2001).
22. Tijhuis, L., Huisman, J. L., Hekkelman, H. D., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J.: *Biotechnol. and Bioeng.*, **47**, 585(1995).
23. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., Washington DC(1992).
24. Wolfe, R. L., Lieu, N. I., Izaguirre, G. and Means, E. G.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 451(1990).
25. Eberhard, B., Ingo, S., Ralf, S. and Dirk, Z.: *Arch. Microbiol.*, **163**, 16(1995).
26. Ford, D. L.: *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **52**, 2726(1980).
27. Villaverde, S., Fdz-polanco, F. and Garcia, P. A.: *Wat. Res.*, **34**, 602 (2000).
28. Kuai, L. and Verstraete, W.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 4500(1998).
29. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. and Srinath, E. G.: *J. WPEF*, **48**, 835(1976).