HWAHAK KONGHAK Vol. 40, No. 2, April, 2002, pp. 259-264

공기리프트 생물막 반응기에서의 폐수 질화

서일순† · 허충회

건국대학교 화학공학과
(2001년 8월 3일 접수, 2001년 11월 30일 채택)

Wastewater Nitrification in Airlift Biofilm Reactors

Il-Soon Suh† and Choong Hoi Heo

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea
(Received 3 August 2001; accepted 30 November 2001)

요 약

온도와 용존산소농도의 질화속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 질화 생물막을 27.7 L의 공기리프트 생물반응기에서 직경 0.613 mm 활성탄 입자 담체에 형성시켰다. 질화 박테리아의 최대 비생장속도보다 큰 희석률을 사용하여 130일 동안 운전한 후에 두께 0.140 mm의 생물막이 형성되었다. 공기유속과 암모니움 부하율을 순차적으로 증가시킴에 따라, 암모니움 산화속도는 단계적으로 증가하여 6.34 cm/s 상승관 공기유속 및 30 °C 온도에서 5 kg N/m^3 · d의 최대속도를 나타내었다. 암모니움 산화속도는 용존산소농도를 증가시킴에 따라 증가하였다. 아질산 산화속도는 반응기 운전 초기에는 용존산소농도에 거의 영향을 받지 않았다. 그러나 후기에 형성되는 생물막은 아질산 축적을 소멸시켰으며 용존산소농도가 증가함에 따라 증가하는 아질산 산화속도를 보였다. 질화속도는 온도를 증가시킴에 따라 5 °C에서 20 °C의 낮은 온도범위에서는 상당히 증가하였고 20 °C에서 30 °C의 높은 온도범위에서는 약간 증가하였다. 높은 온도에서는 생물막에서의 산소 물질확산이 질화 반응속도론 보다 중요한 역할을 하였다.

Abstract – The nitrifying biofilm was formed on the carriers of granular activated carbon with the diameter of 0.613 mm in the airlift bioreactor of 27.7 L to investigate the influences of temperature and dissolved oxygen concentration on the nitrification rate. The biofilm of 0.140 mm thickness was obtained after the operation of 130 days with the dilution rate higher than the maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. As raising alternately air velocity and ammonium loading rate, ammonium oxidation rate increased stepwise up to the maximum value of 5 kg N/m^3·d at the riser air velocity of 6.34 cm/s and the temperature of 30 °C. The ammonium oxidation rate increased with increasing the dissolved oxygen concentrations, while the nitrite oxidation rates were almost independent from the dissolved oxygen concentration during the early stages of the reactor operation. The biofilm formed at the late phase, however, led the nitrite build-up to disappear and exhibited the nitrite oxidation rates which increased with the dissolved oxygen concentration. As raising temperature, the nitrification rate increased appreciably at the low temperatures of 5 °C to 20 °C and then slightly at the high temperatures of 20 °C to 30 °C. The oxygen diffusion in the biofilm played a dominant role at high temperatures rather than the nitrification kinetics.

Key words: Nitrification, Airlift Biofilm Reactor, Biofilm Formation, Dissolved Oxygen, Temperature, Nitrite Build-up

1. 서 론

폐수 중의 유기성 질소는 미생물에 의한 분해나 가수분해에 의해 암모니움성 질소로 변하고, 암모니움은 독립영양균주에 의해 산화되어 아질산을 거쳐 질산으로 변한다. 암모니움 및 아질산 이온은 에너지 생성을 위한 호흡과정에서 전자주게로 작용하며 이때 전자받게로 산소를 사용한다. 질화단계에서 생성된 질산성질소는 종속영양균주에 의해 다시 아질산성 질소를 거쳐 최종적으로 가스상태의 질소분자로 변하여 폐수로부터 제거된다.

질화균주의 낮은 생장속도 때문에 활성슬러지 질화공정에서 희석률은 반응기로부터 균체 세출을 막기 위하여 낮게 유지되어야 한다. 비교적 큰 유입수 유량은 큰 생물반응기를 요구한다. 생물막 형태의 담체표면 균체 고정화방법은 희석률을 질화 균주의 최대 비생장속도 이상으로 확장하는데 이용될 수 있다. 공기리프트 반응기는 공기가 주입되는 상승관에서의 기체 체유량이 하강관에서의 기체 체유량보다 높은 값을 나타내어 상승관과 하강관 사이에 빠른 유체순환을 유발하여 생물입자를 반응기 내에 고루 분포시킬 수 있으며, 높은 기-액 물질전달속도과 좋은 혼합특성을 보여 생물화학반응의 반응기로서 생물공학분야에서 적용범위를 넓히고 있다[1, 2]. 생물막 반응기는 반응기 내 균체농도를 높

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: issuh@konkuk.ac.kr

Table 1. Previous works on the biological nitrification in various reactors

Reactor (media)	Oxygen source	Ammonium oxidation rate[kg N/m^{3}d]	Biomass conc. [kg/m^3]	Reference
Activated sludge	air	0.199	1.95	Benniger and Sherrard[3]
Activated sludge	air	0.384	2.5-3.5	Adams and Eckenfelder[4]
Rotating disk	air	0.137	n.a.	Prakasama et al.[5]
Submerged filter(2.8-3.4 mm vitrified clay)	air	0.23-0.41	n.a.	Stensel et al.[6]
Sand filter(1 mm diam.)	hydrogen peroxide	1.39	n.a.	Mueller[7]
Submerged filter(25-38 mm diam. quartzite stone)	pure oxygen	1.73	2.7	Huag and McCarty[8]
Fluidized bed$^{(a)}$(sand)	pure oxygen	2.57	8.5	Jeris et al.[9]
Fluidized bed$^{(a)}$(activated carbon)	pure oxygen	6.72	30	Tsunoda et al.[10]
Fluidized bed$^{(a)}$(0.27 mm diam. sand)	pure oxygen	9.60	20	Tanaka et al.[11]
Fluidized bed$^{(a)}$(0.4-0.6 mm diam. sand)	pure oxygen	0.50-1.09	4.4-9.9	Cooper and Williams[12]
Fluidized bed$^{(a)}$(0.05-0.15 mm diam. sand)	air	3.60	n.a.	Gauntlett[13]
Airlift(0.26 mm diam. basalt)	air	6	n.a.	Tijhuis et al.[14]
Airlift(0.1-0.3 mm diam. basalt)	air	0.9-2.0$^{(b)}$	15-40	Heijnen et al.[15]
Bubble column(9.9 mm diam.×8.1 mm height polyethylene)	air	0.24$^{(b)}$	n.a.	Hem et al.[16]
Three-phase draft-tube fluidized bed (1.3 mm diam. activated carbon)	air	1.92$^{(b)}$	6.24	Cheng and Chen[17]

(a) oxygenated indirectly in the external liquid recycle stream.
(b) in the case of the simultaneous nitrification and organic oxidation.
n.a.: not available

게 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. Table 1에 활성슬러지[3, 4], 회전원판[5], 고정층[6-8], 유동층[9-13] 및 공기리프트[14-17] 등의 여러 형태의 반응기를 이용한 폐수 질화에 관한 연구들을 요약 정리하였다. Tanaka 등[11]은 직경 0.27 mm의 모래 담체를 이용한 액-고 유동층 생물막 반응기를 폐수 질화에 적용하여 20 kg/m^{3}의 반응기 균체농도와 9.60 kg N/m^3 · d의 높은 암모니움 산화속도를 보고하였다. 액-고 유동층 반응기 내의 생물입자 생물막 균체에 외부 순환루프에서 순산소를 액상에 용해시킴으로서 산소를 공급하였다. 이러한 간접포기 방법은 생물막으로부터의 낮은 균체이탈 속도 때문에 생물막 형성면에서는 유리하나 반응계의 복잡성 때문에 반응기 운전에 어려움이 있다.

질화균주의 낮은 생장속도는 생물막 형성과 증식에도 어려움을 유발한다. 담체 내 능동적 균체 고정화를 고려할 수 있으나 생물입자 내 물질확산에 대한 큰 저항이 문제이다[18, 19]. 반면에 담체 표면 위 생물막 형태로의 수동적 균체 고정화는 생물막 내 물질확산에 대한 저항은 작으나 유체의 난류도, 전단응력 및 입자 간 충돌에 의한 생물막 균체 이탈문제 때문에 균체 고정화에 어려움이 있다. 담체의 밀도, 크기, 표면특성 및 수 농도 등이 균체 고정화에서 균체 이탈속도를 결정하는 중요한 인자이다[20]. 담체 밀도가 크면 입자 간 충돌에 의한 충격이 커서 그리고 담체의 반응기 내 수 농도가 크면 충돌빈도가 커서 생물막 형성 및 증식면에서 불리하다. 담체 주위 유체로부터의 수력학적 영향과 담체입자 간 충돌충격에 대한 피난처를 표면에 부착된 균체에 제공할 수 있는 거친 담체 표면특성이 생물막 형성에 유리하다.

본 연구에서는 생물막 형성에 유리한 밀도는 작고 불규칙한 표면특성을 보이는 활성탄 입자를 균체 고정화 담체로 사용하였다[21]. 낮은 밀도의 담체는 공기리프트 반응기 내에 담체입자 순환에 있어서도 유리하다. 즉 생물입자를 반응기 내에서 순환시키는데 낮은 액체 순환속도가 필요하며 비교적 작은 공기 주입유량을 사용할 수 있다. 낮은 공기유량은 낮은 생물막 균체 이탈속도 때문에 생물막 형성 및 증식 면에서는 유리하나 낮은 기-액 산소전달속도로 인한 낮은 반응기 액상 용존산소 농도 때문에 생물입자 표면 주변의 균체만 활성이 유지되어 질화속도 면에서는 불리할 것으로 생각된다. 따라서 공기유량이 암모니움 및 아질산 산화속도에 미치는 영향도 검토하였다. 마지막으로, 본 연구에서는 온도가 질화속도에 미치는 영향을 용존산소농도 영향과 함께 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 반응기

본 연구에서 사용된 공기리프트 생물막 반응기를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 전체부피 27.7 L의 ABR-I과 4.5 L의 ABR-II를 사용하였다(Table

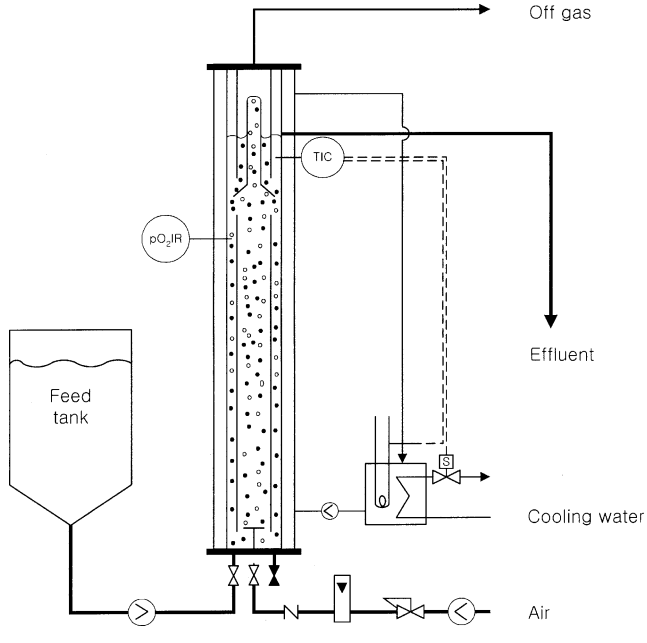

Fig. 1. Airlift biofilm reactor.

Table 2. Dimensions of the airlift biofilm reactors

Reactor	ABR-I	ABR-II
Diameter[m]	0.14	0.08
Height[m]	1.8	0.9
Draft-tube		
Diameter[m]	0.10	0.054
Height[m]	1.0	0.6
Total volume[L]	27.7	4.5
Working volume[L]	21.2	3.6

2). 반응기는 공기 스파저, 동심축 내관 및 기-액-고 삼상 분리기로 구성되었으며, 공기를 내관에 분사함으로서 내관이 상승관으로 작동하게 하였다. 반응기 외벽에 물 재킷을 설치하여 온도를 조절하였다. 반응기 내 용존산소농도는 산소전극(CellOx 325, WTW)을 사용하여 측정하였다.

2-2. 기질

일정한 암모니움 부하속도를 유지하기 위하여 마그네슘, 몰리브덴, 칼슘, 구리 및 철 등의 미량영양분을 함유한 농축합성폐수(NH_4Cl; 2.513 g/L, KH_2PO_4; 1.984 g/L, $NaHCO_3$; 6.414 g/L)를 수돗물로 희석하여 반응기에 연동펌프(Model 302s, Watson Marlow)로 공급하였다[16].

2-3. 미생물 순응 및 식종

서울시 중랑천 종말처리장에서 활성슬러지를 채취하여 부유물질을 침전시켜 제거한 후 반응기에 기질 및 활성탄 담체와 함께 주입하여 미생물의 순응 및 담체 표면에의 균체 부착을 위하여 14일간 회분식으로 반응기를 운전하였다. 이때 담체표면에 질화균주의 부착을 쉽게 하기 위하여 글루코오스 수용액을 간헐적으로 주입하므로서 세포외 다당류를 분비하는 종속영양균주의 담체표면에의 부착 및 증식도 함께 유도하였다[17].

2-4. 암모니움성, 아질산성 및 질산성 질소농도

반응기 유출수의 암모니움, 질산이온 및 아질산이온의 농도는 시료 중 부유물질을 0.2 μm의 기공 직경을 갖는 필터로 제거한 후 분광광도계(DR 2000, Hach)를 이용하여 측정하였다[22]. 암모니움성질소 농도는 네슬러법을 이용하여 분광광도계(380 nm)를 사용하여 측정하였다. 질산성질소 농도는 카드뮴 환원법으로 측정하였다. 시료 중 질산이온을 카드뮴으로 아질산이온으로 환원시킨 후 아질산이온을 sulfanilic 산과 반응시켜 디아조늄염을 형성시킨다. 디아조늄염은 genistic 산과 결합하여 황갈색의 화합물을 형성하며, 황갈색 화합물 농도를 분광광도계(500 nm)를 이용하여 측정함으로서 시료 중 질산성 및 아질산성 질소농도를 측정하였다. 아질산성질소 농도는 ferrous sulfate 방법을 이용하여 분석하였다. 아질산이온은 황산제일철에 의해서 NO로 환원된 후 황산제일철과 결합하여 연두색의 $FeSO_4 \cdot NO$ 화합물을 형성하며, 이의 농도를 분광광도계(585 nm)를 이용하여 측정함으로서 시료 중 아질산성질소 농도를 측정하였다.

2-5. 생물막의 두께 및 균체량

생물막 두께는 생물현미경(RM-TH-10, Meiji)의 마이크로메타를 이용하여 각 생물입자의 최대 및 최소직경을 측정하여 평균직경을 산출하여 측정하였다. 최소 50개 이상의 입자를 채취하여 대표평균입자직경을 산출하였다. 생물입자 생물막으로 존재하는 균체량은 생물입자와 생물입자에서 생물막을 제거하여 얻은 담체를 각각 80 °C에서 48시간 동안 건조시킨 후 건조중량을 측정함으로서 산출하였다. 생물입자를 4 M 수산화나트륨 수용액에 4시간 동안 담근 후 초음파 세척기를 이용하여 담체에 부착된 생물막을 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질화균주 생물막 형성

공기리프트 생물막 반응기 ABR-I에서의 생물막 형성과 질화과정을 Fig. 2에 나타내었다. 반응기 온도는 30±1 °C로 유지하였으며, 직경 0.613 mm 활성탄 입자 600 g을 담체로 사용하였다. 생물막 두께가 증가함에 따라 공기유속과 암모니움 부하속도를 교대로 증가시켰다. 반응기 운전 초기에는 담체표면에 부착된 균체의 이탈을 막기 위하여 낮은 공기유속을 사용하였으며 반응기 운전 후기에는 생물막 균체의 증식속도를 증가시키기 위하여 높은 공기유속(반응기 액상 용존산소농도)을 유지하였다. 암모니움 부하속도는 주로 유입수 유량을 변화시킴으로서 증가시켰다. 생물막 형성 및 증식을 가속시키기 위하여 질화균주의 최대 비생장속도의 역수(12 h at 30 °C) 보다 작은 0.94-7.07 시간의 수리학적 체류시간을 적용하였다. 짧은 수리학적 체류시간을 유지하면 반응기 액상 부유균체의 세출이 일어나 기질이 주로 생물막 균체에 의해 소모되어 생물막 형성 및 증식에 유리한 반면 긴 체류시간을 적용하면 기질이 주로 물질확산 저항을 받지 않는 반응기 액상 부유균체에 의해 소모되어 생물막 형성 및 증식에 불리하다[20]. 반응기 운전 60일 후부터 생물막 두께를 측정하기 시작하였으며 생물막 두께가 계속 증가하여 사용한 공기유속과 유입수 유량 및 암모니움성질소 농도 등의 운전조건하에서 정상상태 두께를 결정하기 어려웠다. 반응기 운전 130일 후에 두께 140 μm의 생물막이 형성되었다.

초기 회분식 운전에서 연속식 운전으로 전환한 후 약 2 주간에 걸쳐서 반응기 유출수의 암모니움성질소 농도는 약 120 mg N/L에서 약 20 mg N/L까지 계속 감소한 후 거의 일정한 값을 보였다. 그 후에 공기유속 및 유입수 유량을 증가시킴에 따라 암모니움 산화속도는 단계적으로 증가하여 약 80일의 반응기 운전 후 6.2 cm/s의 상승관 기준 공기 공탑속도와 540 L/d의 유입수 유량 및 260 mg N/L의 유입수 암모니움성 질소농도를 사용한 운전에서 5 kg $N/m^3 \cdot d$의 암모니움 산화속도를 보였다. 반응기 운전 초기에는 담체 표면의 생물막으로 존재하는 균체량이 적어 암모니움 산화속도는 생물막 내 기질확산에 의해 제한되지 않고 균체량에 의해 제한되어 생물막 균체량이 증가함에 따라 증가하였다. 반면에, 반응기 운전 후기에는 생물막 내 물질확산이 질화 반응속도를 제한하여 반응기 액상 용존산소농도 등의 운전 조건이 변함에 따라 암모니

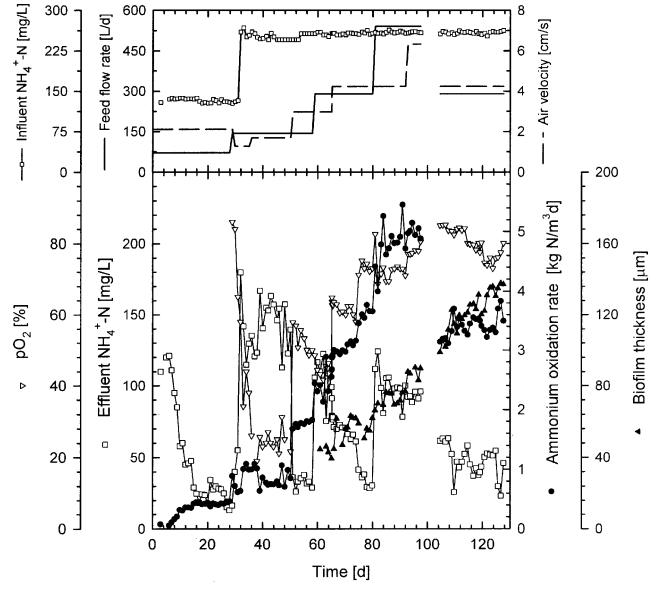

Fig. 2. Biofilm formation of nitrifying bacteria and nitrification performance in the airlift biofilm reactor ABR-I at 30 °C.

움 산화속도가 단계적으로 증가한 것으로 생각된다. Tijhuis 등[14]은 175 g/L의 basalt(직경 0.26 mm, 밀도 2,600 kg/m^3)를 담체로 사용한 부피 2.6 L의 공기리프트 생물막 반응기에서 7.5 cm/s의 공기유속, 온도 30 °C, 그리고 pH 7의 조건에서 6 kg N/m^3 · d의 반응기 단위부피 당 최대 암모니아 산화속도를 보고하였다. 아질산 산화속도는 105일까지의 반응기 운전 동안에는 암모니움 산화속도의 20%에서 40%까지의 낮은 값을 보이다 105일에서 128일까지의 반응기 운전 후기에 1.36 kg N/m^3 · d에서 3.46 kg N/m^3 · d로 급격히 증가하였다[23].

Fig. 3은 Fig. 2에 나타낸 질화과정의 마지막 단계에서 채취한 생물입자의 현미경 사진이다. 담체 주변에 고루 형성된 생물막을 관찰할 수 있다. 균체 증식속도가 낮은 질화균주의 생물막 형성은 생물막 반응기를 이용한 질화공정에서 가장 중요한 문제중 하나이다. 생물막 형성 및 증식은 생물막 생성과 이탈의 결과이다. 특히 생물막 이탈은 높은 난류도를 나타내는 공기리프트 반응기에서 중요한 의미를 지닌다. 생물막에서 형성되는 균체 중 약 90%가 생물막으로부터 반응기 액상으로 이탈되어 반응기로부터 세출된다. Heijnen 등[20]은 담체 특성과 수리학적 체류시간이 질화균주 생물막 형성 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 21 종류의 담체를 사용하였다. 담체를 생물막을 거의 형성시키지 않는 담체, 담체 표면의 cavity에 patch 형태의 생물막을 형성시키는 담체, 담체 표면에 고루 생물막을 형성시키는 담체로 구분하였다. 생물막의 형태와 질화반응의 행태를 또한 연관시켰다. 고른 생물막의 생물입자는 암모니움을 질산으로 완전 산화시키는 반면에 patch 형태의 생물막을 가지는 생물입자는 암모니움을 아질산까지만 부분 산화시킨다고 하였다. 작은 직경(0.2-0.3 mm)의 거친 표면특성을 나타내는 담체(basalt)가 담체 표면 주위의 고른 생물막 형성에 유리하다고 보고하였다. 작은 직경의 담체는 생물입자간 충돌에 의한 충격이 적어서 생물막으로부터의 균체이탈이 적어 생물막 형성에 유리하고, 거친 담체표면 특성은 담체 표면에 흡착된 단일균체 및 microcolony의 생물막으로의 증식과정에서 반응기 액상이 생물입자 표면에 작용하는 전단응력 및 생물입자 간 충돌에 의한 충격에 대하여 피난처를 제공함으로서 생물막으로부터의 균체이탈을 막는다고 하였다. 본 연구에서 사용한 활성탄 담체와 비슷한 밀도(1,450 kg/m^3)를 갖는 anthracite 담체도 사용하였으며, 본 연구에서 사용한 담체와 비슷한 직경(0.4-1.0 mm)을 갖는 anthracite 담체 표면에는 거의 생물막이 형성되지 않았고 반면에 작은 직경(0.2-0.3 mm)의 anthracite는 균일한 생물막을 형성시켰다고 보고하였다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 본 연구에서는 비교적 큰 직경(0.613 mm)의 활성탄 담체 표면에도 균일한 생물막이 형성됨을 관찰할 수 있었고, 암모니움은 질산으로 거의 완전 산화되었다. 본 연구실에서는 또한 유동층 생물막 반응기를 이용한 폐수의 탈질화에서 비교적 직경이 크고 가벼운 활성탄이 크기가 작고 무거운 모래입자에 비해서 생물막 형성과 증식에 유리함을 확인할 수 있었다[21]. 작은 입자를 담체로 사용할 경우 높은 생물입자 수 농도를 통한 높은 농도의 생물막 균체 및 넓은 생물입자 비표면적을 얻는데 유리하나 크기가 작고 밀도가 낮은 담체의 경우 반응기 상단에서의 액-고 분리에 불리할 수 있다.

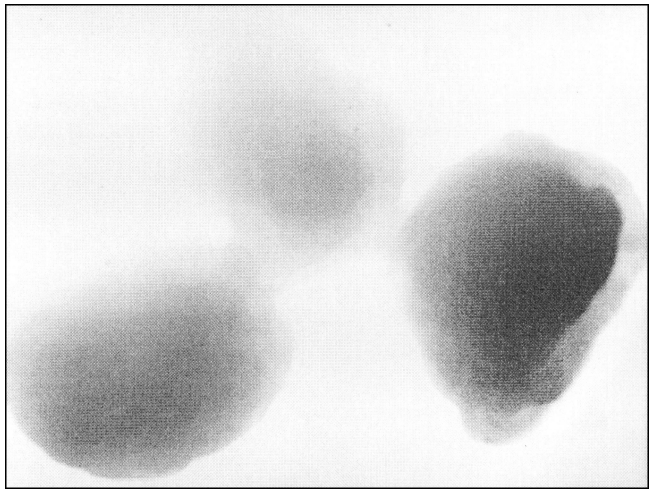

Fig. 3. Microscopic observation shows the activated carbon media to be covered with the homogeneous nitrifier biofilm.

3-2. 공기유속 및 용존산소 농도의 영향

질화에 미치는 공기유속의 영향을 조사하기 위하여 반응기 ABR-I을 98일 동안 운전한 후 공기의 상승관 기준 공탑속도를 6.34 cm/s에서 1.27 cm/s 이하로 단기에 걸쳐 단계적으로 감소시켰으며 Fig. 4에 나타내었다. 생물입자의 생물막 두께는 평균 91.5±8.6 μm의 거의 일정한 값을 보여 생물막 두께에 대하여 준정상상태를 가정할 수 있었다. 공기리프트 반응기에서 공기가 주입되는 상승관에서의 기체 체류량은 하강관에서의 체류량 보다 크므로 반응기 액상은 상승관에서 하강관으로 순환된다. 공기유속을 감소시킴에 따라 기체체류량의 차가 감소하여 액상 순환속도가 감소한다[24]. 높은 공기유속에서는 공기기포가 상승관과 하강관 사이를 완전히 순환하였으나 낮은 공기유속에서는 공기기포가 하강관으로 재 순환되지 않았다. 따라서 낮은 공기유속에서는 기-액 산소전달이 상승관에서만 일어났으며, 낮은 반응기 단위부피 당 기-액 산소전달계수 때문에 낮은 용존산소 농도를 보였고, 암모니움성 질소의 반응기 액상농도는 90 mg N/L에서 170 mg N/L까지 증가하였으며, 아질산성 질소 농도는 100 mg N/L에서 40 mg N/L까지 감소하였다. 영차 반응속도론 및 생물막 내에서의 암모니움과 용존산소의 유효물질확산계수가 같다고 가정하면, 생물막에서의 암모니움 산화속도를 제한하는 기질을 결정하는데 반응기 액상 용존산소 농도의 암모니움성 질소 농도에 대한 임계농도비(3.5 mg O_2/mg NH_4^+ - N)를 사용할 수 있다[25]. 반응기 운전조건이 임계농도비 이하일 때는 산소가 생물막에서 부분적으로 침

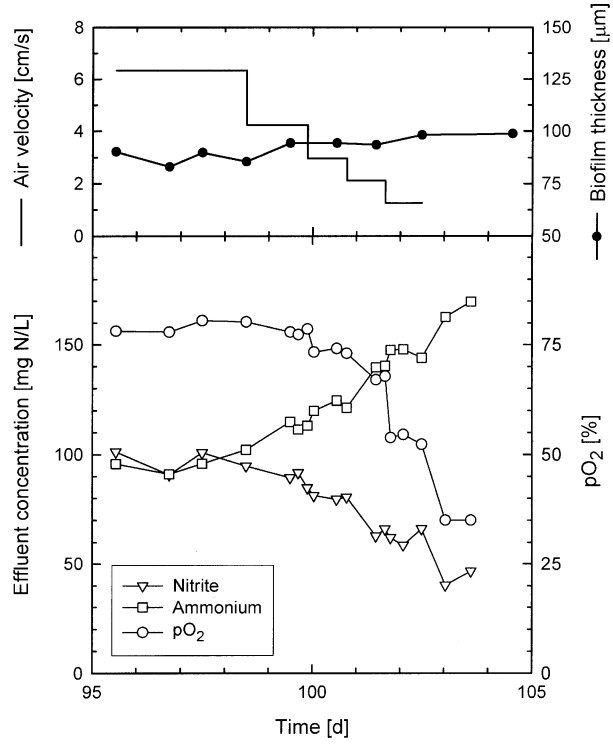

Fig. 4. Influences of air velocity on the nitrification in ABR-I.

투되어 반응속도를 결정하고, 임계농도비 이상에서는 암모니움이 생물막을 부분적으로 침투하여 반응기 액상 암모니움성 질소농도가 전체 반응속도를 결정한다. Fig. 4의 실험결과는 암모니움 산화속도를 결정하는 기질은 용존산소임을 보여준다. 따라서 반응기 액상 용존산소 농도가 감소함에 따라 용존산소의 생물막 침투깊이가 감소하여 생물막 내 암모니움 산화속도가 감소하여 반응기 액상 암모니움 질소농도가 증가하였고, 생물막 내 암모니움 산화에 의한 아질산 생성속도도 감소하여 반응기 액상 아질산성 질소농도가 감소한 것으로 생각된다. Garrido 등[26]은 일정한 공기유속(2.2 cm/s)을 사용한 직경 0.32 mm basalt 담체(35 g/L reactor)의 공기리프트 생물막 반응기에서 생물입자 생물막 두께가 증가함에 따라 기-액 산소전달계수가 감소하고 용존산소 농도가 감소하여 아질산 축적이 일어난다고 보고하였다. 그들은 반응기 질화 용량에 비해 비교적 적은 암모니움 부하율(5 kg N/m^3d)을 적용하여 용존산소 농도가 감소함에도 불구하고 암모니아는 항상 거의 모두 아질산으로 산화되어 아질산 생성속도는 감소하지 않았고 아질산 산화속도만 감소하여 반응기 내 아질산성 질소농도가 증가한 것으로 생각된다. 즉 암모니아, 용존산소 그리고 아질산의 순서로 생물막 내에서 더 침투한 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 5에 반응기 액상 용존산소 농도와 반응기 단위부피 당 암모니움 및 아질산 산화속도의 상관관계를 나타내었다. 반응기 액상 용존산소 농도가 암모니움성 질소농도 및 생물막 두께에 비하여 낮은 값을 보였기 때문에 생물막 내 암모니움 및 아질산 산화속도는 생물막 용존산소 침투깊이에 의하여 결정된다. 용존산소 농도가 증가함에 따라 암모니움 산화속도는 증가한 반면에 아질산 산화속도는 용존산소농도에 거의 영향을 받지 않았다. 암모니움 산화균주는 생물막 전체에 고루 분포되어 암모니움 산화속도는 용존산소 생물막 침투깊이에 영향을 받는 반면에 아질산 산화균주는 생물입자 표면 주위에 분포되어 있어 아질산 산화속도는 용존산소 생물막 침투깊이에 거의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 공기유속을 변화시키어 반응기 액상 용존산소 농도를 변화시키었기 때문에 용존산소 농도가 액체-생물입자 간 물질전달에 대한 저항의 영향을 동시에 보이고 있다. 생물입자 주위에 형성되는 액막에 의한 액-고 물질전달에 대한 저항의 영향은 생물막 부분침투의 경우 크게 나타난다[27, 28]. 따라서 실제 용존산소의 생물막 내 물질확산 영향은 다소 적을 것으로 생각된다. 또한 앞서 언급한 아질산성 질소농도의 급격한 변화는 생물막 내 아질산 산화균주의 분포 변화를 의미할 수 있다[29]. 반응기를 230일 동안 운전한 후 얻은 약 240 μm의 생물막 두께를 나타내는 생물입자를 사용하여 공기와 순산소 혼합기체를 이용한 용존산소 농도의 넓은 범위에 걸친 변화(34-325% at 20 °C)에 대한 암모니움 및 아질산 산화속도의 단기응답 결과는 용존산소 농도가 증가함에 따라 모두 증가하였다[23].

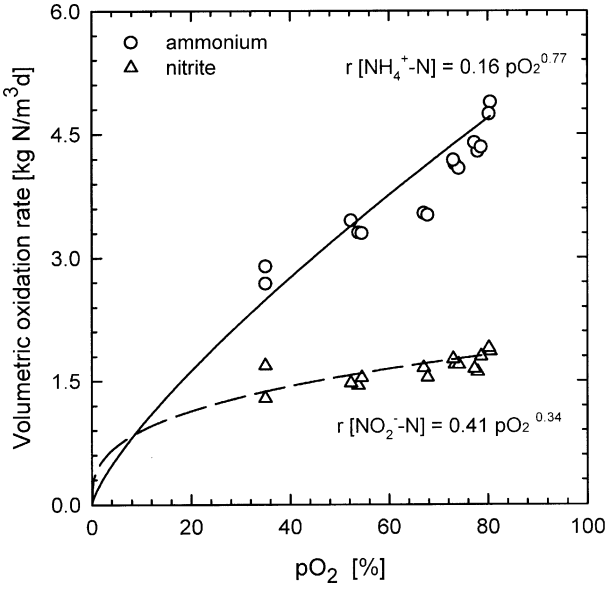

Fig. 5. Variation of the volumetric ammonium and nitrite oxidation rate with the dissolved oxygen concentration in ABR-I.

3-3. 온도의 영향

반응온도가 질화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응기 ABR-II에서 반응온도를 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 5 °C에서 30 °C까지 단계적으로 변화시켰다. 생물입자는 반응기 ABR-I을 약 175일 동안 운전한 후에 채취하여 사용하였으며 생물막 두께는 약 230 μm이었고 담체 표면에 생물막 형태로 존재하는 균체의 반응기 내 농도는 6.42 g/L이었다. 유입수의 유량과 암모니움성 질소농도는 각각 40 L/d와 260 mg N/L이었고, 공기의 상승관 기준 공탑속도는 0.74-2.66 cm/s의 범위에서 변화시켰다. 온도를 증가시킴에 따라 유출수 암모니움성 질소농도는 감소하였고 아질산성 질소농도는 낮은 값을 유지하였다. 특히 온도를 15 °C에서 20 °C로 20 °C에서 30 °C로 각각 증가시켰을 때 초기에 아질산이 축적되다 후기에 감소하면서 암모니움성 질소농도의 증가를 동반하였다. 반응기 내 아질산 축적은 생물막에서의 암모니움 산화에 의한 아질산 생성속도가 아질산 산화에 의한 아질산 제거속도보다 클 때 일어난다. 이는 생물막 단위부피 당 최대 반응속도가 암모니움 산화반응의 경우가 아질산 산화반응의 경우 보다 커서 일어난다고 생각할 수 있다[28]. 그러나 아질산 축적이 소멸되는 것으로 보아 일시적 아질산 축적은 암모니움 및 아질산 산화균주의 생물막 내 분포차에 의존하는 최대 반응속도 차에 의해서 일어나는 것이 아니라 기질에 의한 암모니움 또는 아질산 산화반응에 대한 저해작용에 의해서 일어날 수 있다고 생각할 수 있다. 또한 암모니움 산화속도는 5 °C의 낮은 온도에서는 용존산소 농도에 거의 영향을 받지 않고 반면에 20 °C의 비교적 높은 온도에서는 용존산소 농도의 영향이 큼을 반응기 운전 36일 후의 실험결과로부터 알 수 있다. 이는 낮은 온도에서는 생물막 내 반응속도론이 그리고 고온에서는 생물막 내 용존산소 물질확산이 반응기 단위부피 당 암모니움 산화속도를 결정하는 주요인자임을 의미한다[25, 28].

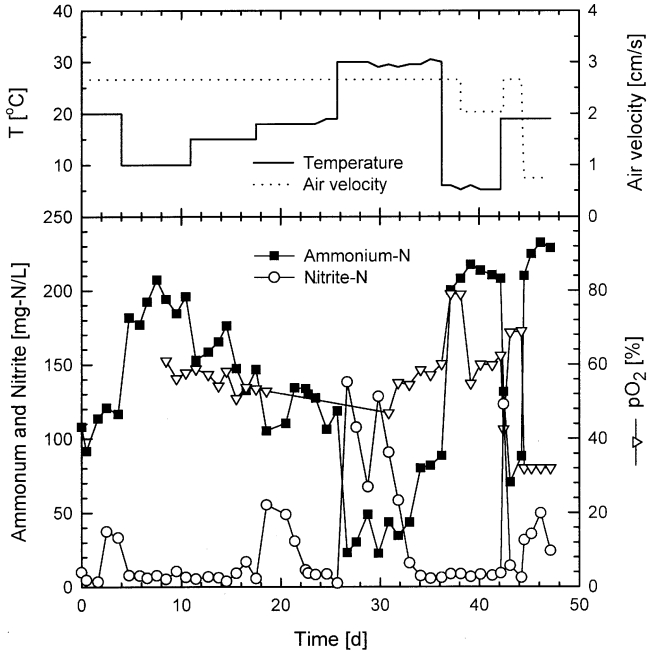

Fig. 6. Temperature variation in the airlift biofilm reactor ABR-II.

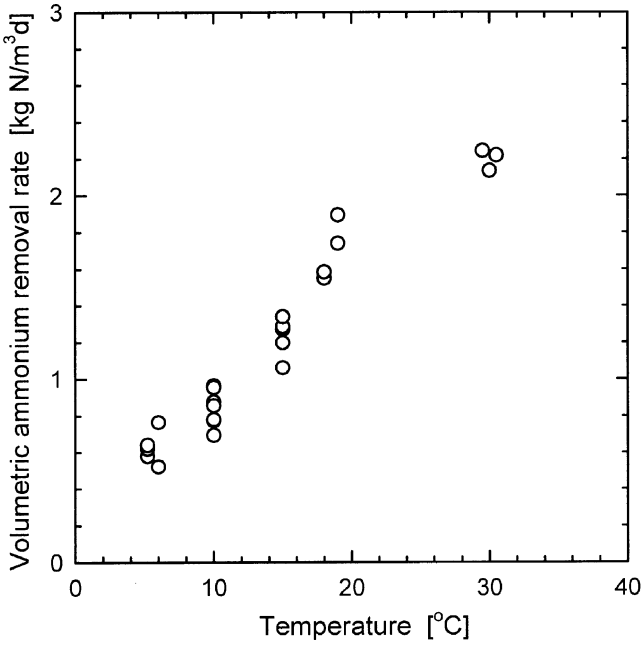

Fig. 7. Effects of temperature on the volumetric ammonium removal rates in ABR-II.

Fig. 7에 반응온도가 반응기 단위부피 당 암모니움 산화속도에 미치는 영향을 나타내었다. 온도변화 후에 나타나는 아질산 축적이 소멸되면서 암모니움 산화속도는 감소하였고 아질산 산화속도는 증가하여 암모니움 산화속도와 아질산 산화속도는 거의 같은 값을 보였으며, 아질산 축적이 소멸된 경우만 고려하였다. 암모니움 산화속도는 반응기 온도를 5 °C에서 20 °C까지 증가시키는 동안 약 0.6 kg N/m^3 · d에서 1.8 kg N/m^3 · d로 상당히 증가한 반면에 20 °C에서 30 °C로 증가시키었을 때는 1.8 kg N/m^3 · d에서 2.2 kg N/m^3 · d로 증가하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 암모니움 산화속도가 낮은 온도범위에서는 반응속도론에 의해 결정되고 높은 온도범위에서는 생물막 내에서의 용존산소 물질확산에 의해 결정되었기 때문이다.

4. 결 론

직경 0.613 mm 활성탄입자를 생물입자 담체로 사용한 공기리프트 생물막 반응기를 폐수 질화에 적용하여 생물막을 형성시켰다. 공기유속과 암모니움 부하속도(유입수 유량)를 순차적으로 증가시키어 반응기 운전 약 130일 만에 140 μm 두께의 생물막이 형성되었다. 온도 30 °C 및 상승관 공기유속 6.34 cm/s에서 5.0 kg N/m^3 · d의 암모니움 산화속도를 얻었다. 생물막 형성 초기에는 암모니움 산화균주가 주로 형성되어 아질산 축적이 발생하였으며 아질산 산화균주는 후기에 형성되어 암모니움이 질산으로 완전 산화되었다. 암모니움 산화속도를 결정하는 주요인자는 20 °C 이상의 비교적 높은 온도에서는 용존산소의 생물막 내 물질질확산이고 20 °C 이하의 낮은 온도에서는 반응속도론임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단 1997년도 자유공모과제 학술연구조성비(E00543)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Siegel, M. H. and Robinson, C. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3215(1992).
2. Heijnen, S. J., Mulder, A., Weltevrede, R., Hols, P. H. and van Leeuwen, H. L. J. M.: *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 202(1990).
3. Benniger, R. W. and Sherrard, J. H.: *J. WPCF*, **50**, 2132(1978).
4. Adams, Jr., C. E. and Eckenfelder, Jr., W. W.: *J. WPCF*, **49**, 413(1977).
5. Prakasama, T. B. S., Robinson, W. E. and Lue-Hing, C.: Proc. Ind. Waste Conf., Purdue University, Lafayette, 745(1977).
6. Stensel, H. D., Brenner, R. C., Lee, K. M., Melcer, H. and Rakness, K.: *J. Envir. Engng*, **114**, 655(1988).
7. Mueller, R.: in B. Mattock(Ed.), "New Processes of Waste Treatment and Recovery," Ellis Horwood, Chichester(1978).
8. Haug, R. T. and McCarty, P. L.: *J. WPCF*, **44**, 2086(1972).
9. Jeris, J. S., Owens, R. W. and Hickey, R.: *J. WPCF*, **47**, 816(1977).
10. Tsunoda, S., Shimada, K. and Aoyagi, Y.: *Kagaku Kogaku*, **40**, 402(1976).
11. Tanaka, H., Uzman, S. and Dunn, I. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 1683(1981).
12. Cooper, P. F. and Williams, S. C.: *Wat. Sci. Tech.*, **22**, 431(1990).
13. Gauntlett, R. B.: in P. F. Cooper and B. Atkinson(Eds.), "Biological Fluidized Bed Treatment of Water and Wastewater," Ellis Horwood, Chichester, 48(1981).
14. Tijhuis, L., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J.: *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 2207(1992).
15. Heijnen, J. J., van Loosdrecht, M. C. M., Mulder, R., Weltevrede, R., and Mulder, A.: *Wat. Sci. Tech.*, **27**, 253(1993).
16. Hem, L. J., Rusten, B. and Odegaard, H.: *Wat. Res.*, **28**, 1425(1994).
17. Cheng, S.-S. and Chen, W.-C.: *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 131(1994).
18. Wijffels, R. H., de Gooijer, C. D., Kortekaas, S. and Tramper, J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **38**, 232(1991).
19. Monbouquette, H. G., Sayles, G. D. and Ollis, D. F.: *Biotechnol. Bioeng.*, **35**, 609(1990).
20. Heijnen, J. J., van Loosdrecht, M. C. M., Mulder, A. and Tijhuis, L.: *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 647(1992).
21. Shin, S. H., Suh, I.-S. and Chang, I. Y.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **16**, 337(2001).
22. "Water Analysis Handbook," 2nd ed., Hach, Loveland(1992).
23. Heo, C. H. and Suh, I.-S.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **7**, 4015(2001).
24. Heijnen, J. J., Hols, J., van der Lans, R. G. J. M., van Leeuwen, H. L. J. M., Mulder, A. and Weltevrede, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2527(1997).
25. Denac, M., Uzman, S., Tanaka, H. and Dunn, I. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 1841(1983).
26. Garrido, J. M., van Benthum, W. A. J., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 168(1997).
27. Suh, I.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 368(2001).
28. Suh, I.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 501(2001).
29. Wanner, O. and Gujer, W.: *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 314(1986).