

아질산성 질소의 축적에 대한 용존 산소와 free ammonia의 영향 연구

한동우, 이수철, 이남희, 김동진†

한림대학교 환경학과 공정실험실

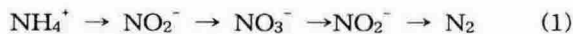
(033) 240 - 1533, FAX (033) 256 - 3420

ABSTRACT

For an integrated nitrification-denitrification process, nitrite formation in the aerobic stage leads to big savings. Dissolved oxygen concentration, temperature, pH and free ammonia concentration have been meet for nitrite accumulation. Also their effects over the ammonia oxidizers and nitrite oxidizers have been studied. Dissolved oxygen limitation and free ammonia inhibition led to slow nitrification and nitrite build up. In this study batch kinetics of ammonium and nitrite oxidations were performed with free ammonia accumulated nitrifiers. From the results it is likely the nitrite oxidizers are inhibited by oxygen limitation rather than free ammonia.

서 론

폐수 중의 질소는 대부분 암모니아성 질소로 존재하며 이의 제거를 위해서는 크게 ammonium을 nitrate까지 산화시키는 질산화 과정과 산화된 nitrate를 질소 가스로 환원시키는 탈질 과정을 거쳐 이루어지고 있다(식 1). 일반적으로 질산화 과정은 ammonia oxidizer에 의해 ammonium을 nitrite으로 산화시키는 과정(nitritation)과 nitrite oxidizer에 의해 nitrite를 nitrate까지 산화(nitratation)시키는 2단계 반응으로 진행된다. 그러나 최근에 Wagner 등(1996)은 활성 슬러지 공정에서 ammonia oxidizing group인 *Nitrosomonas sp.*가 지배적이고 상대적으로 nitrite oxidizing group인 *Nitrobacter*는 매우 적은 상태를 확인하였다. 이 경우 질산화 단계는 ammonia의 산화가 nitrate까지 이루어지지 않고 nitrite까지만 일어나 곧바로 탈질 과정에 의해 질소 가스로 전환을 이룰 수 있다(식 2).



이러한 동시 질산화-탈질 과정(nitrification-denitrification)은 기존의 분리된 질산화, 탈질 공정에 비해 호기성 질산화 단계에서 약 25%의 산소 소비를 줄일 수 있고, 탈질 단계에서 탄소원인 전자공여체의 필요량을 40% 절감할 수 있다. 또한 하나의 시스템에서 운전 될 수 있기 때문에 반응기의 부피를 30~40%정도 줄일 수 있으며 높은 탈질율과 낮은 슬러지 발생 등의 장점이 있어 매우 경제적이다¹⁾. 위와 같은 동시 질산화-탈질화가 일어나기

위해서는 고농도의 nitrite의 축적이 필요하다. Nitrite의 축적은 pH, 온도, 용존 산소, alkalinity, ammonia load 등의 요인을 변화 시켜 이를 수 있다.

본 연구에서는 nitrite 축적을 위한 biofilm airlift suspension(BAS) 반응기에서 장기간 적응된 미생물을 이용하여 용존 산소의 농도와 pH 변화 그리고 암모니아성 질소의 농도에 따른 free ammonia의 저해를 회분 실험을 통하여 알아보았으며 이러한 미생물의 특성을 기존의 연구 결과와 비교하여 보았다.

재료 및 방법

생물막 공기 부상 반응기(Biofilm airlift suspension reactor;BASR)는 유효부피가 2.5L인 아크릴 소재의 이중 원형관으로 제작하였다. 반응기 내부에는 직경 약 160 μ m의 모래를 biomass carrier로 사용하여 반응기 부피 1 L당 13 g의 양을 넣어 주었으며 미생물의 양은 6.2 g/L MLVSS로 유지하였다. 인공 폐수는 유기물을 배제시켜 독립영양 미생물만 선택적으로 성장하도록 하였다. 상향류식으로 공기를 공급하여 내부 순환이 일어나도록 하였다. 반응기 내 pH는 pH controller를 이용하여 7.5로, 폐수 및 공기양은 유량 조절계를 통해 일정하게 유지시켜 주었다. 또한 용존 산소 농도를 1.3 ~ 2.5 mg/L로 유지하여 최적의 nitrite 축적이 일어나도록 하였다.

BAS 반응기에서 nitrite 축적 조건에 장기간 적응된 질산화 미생물을 이용하여 회분 실험을 수행하였다. 용존 산소에 의한 질산화 저해 현상을 관찰하기 위하여 두 개의 2 L 플라스크 내 배지의 용존 산소 농도를 각각 5 mg/L이상, 1 mg/L이하로 유지시켰다(Fig. 1) 암모니아의 산화가 끝난 이후에는 각각 7mg/L 이상, 5 mg/L이하로 용존 산소의 양을 늘려 주었다. 공기는 air blower로 일정하게 공급하였다. pH, 온도 및 다른 모든 조건을 동일하게 유지하여 주었다. 또한 free ammonia와 암모니아성 질소의 농도에 따른 질산화 저해 현상을 관찰하기 위해서 pH 8과 9에서 각각 암모니아성 질소 50, 100, 150 mg/L를 함유한 인공 폐수로 회분 실험을 하였다. 암모니아가 분해되는 동안 pH가 떨어지는 것을 방지하기 위하여 NaHCO₃ 용액으로 일정하게 pH를 유지시켜 주었다. 실험은 상온(20~25 $^{\circ}$ C)에서 수행하였다. Free ammonia의 농도는 식 3에 의하여 계산하였다.

$$\text{NH}_3\text{-N (mg/L)} = \frac{\text{NH}_4^+\text{-N (mg/L)} \times 10^{\text{pH}}}{K_a / K_w + 10^{\text{pH}}} \quad (3)$$

K_a = the ionization constant of the ammonia equilibrium equation.

K_w = the ionization constant of water.

$K_a / K_w = \exp[(6334+T)].$

Ammonia oxidizer의 specific activity(mg N/g VSS/h)는 암모니아 제거량에 대한 미생물과 시간의 비로 나타내었으며, nitrite oxidizer는 질산성 질소의 생성량에 대한 미생물과 시간의 비로 나타내었다. 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소의 농도는 모두 standard method(APWA, 1995)에 준하여 분석하였다.

결과 및 고찰

용존 산소농도에 의한 질산화의 저해 및 nitrite 축적

Fig. 2에서 보듯이 용존 산소 농도가 1 mg/L 이하로 제한적으로 공급된 경우, 5 mg/L 이상으로 충분히 공급된 경우에 비해 질산화 속도가 느림을 알 수 있었다. 즉 질산화 미생물들이 낮은 용존 산소 농도에서 저해를 받았기 때문이다. 산화된 질소화합물 중 nitrate의 비율을 계산한 결과 충분한 용존 산소에서 nitrate의 비율이 높게 나타났는데 이 또한 제한된 용존 산소 내에서 nitrite oxidizer의 성장이 저해 받아 nitrite를 nitrate로 많은 양 산화시키지 못했기 때문이다. Maximum specific activity의 비교는 ammonia oxidizer가 낮은 용존 산소 농도에서 저해 받은 nitrite oxidizer에 비해 높은 기질 이용률을 나타냄을 보여주었다. 결과적으로 nitrite 축적은 용존 산소가 충분한 조건에서는 62%이었고 제한된 상태에서는 72%로 10%정도 더 높은 축적률을 보였다. 실제로 용존 산소가 2 mg/L 이하로 제한적으로 공급될 때 질산화 반응은 저해를 받게 된다. 특히 산소에 대한 K_s 값이 ammonia oxidizer와 nitrite oxidizer의 경우 각각 $30 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$ 와 $125 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$ 로 nitrite oxidizer의 산소에 대한 affinity가 낮기 때문에 용존 산소의 농도를 제한적으로 공급할 경우 nitrite의 성장을 선택적으로 제한 할 수 있을 것이다.

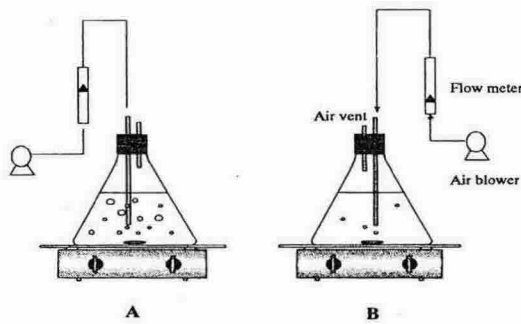


Figure 1. Diagram of batch kinetic analysis of nitrification inhibition by dissolved oxygen. (A: air flow rate 500 mL/min B: air flow rate 80 mL/min)

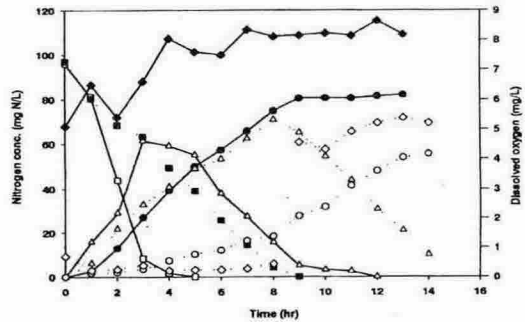


Figure 2. Batch kinetic analysis of nitrification inhibition by dissolved oxygen. (NH₄⁺-N=100 mg/L; ■: NH₂⁺-N; ▲: NO₂⁻-N; ●: NO₃⁻-N; ◆: DO; close: sufficient DO; open: limited DO)

pH 변화에 따른 free ammonia의 질산화 저해 및 nitrite 축적

Fig. 3-(A), (B), (C)는 암모니아성 질소의 농도가 50, 100, 150 mg/L이고 각각의 농도에 pH를 8과 9로 유지시켜 주었을 때 질산화 대한 회분 실험 결과를 보여준다. 모든 경우에 높은 암모니아성 질소의 농도와 높은 pH에서 질산화가 더디게 일어났다. 이는 질산화 미생물에 독성을 나타내는 free ammonia가 식 3에서와 같이 높은 pH와 암모니아성 질소 농도에서 큰 값을 나타내므로 질산화 미생물의 저해가 더 많았을 것으로 판단된다. 이러한 free ammonia는 ammonia oxidizer에 비해 nitrite oxidizer에 더 큰 저해를 주기 때문에 pH를 높게 유지할 경우 선택적으로 nitrite 축적을 이룰 수 있을 것이다. Nitrite oxidizer의

activity는 free ammonia의 농도가 증가함에 따라 크게 감소하는 경향을 보이지만 ammonia oxidizer의 경우 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(Fig. 4). 또한 같은 농도의 free ammonia 농도에서 nitrite oxidizer의 specific activity가 ammonia oxidizer에 비해 현저히 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 실제 nitrite oxidizer의 activity가 급격히 떨어지는 free ammonia의 농도는 10~20 mg N/L로 1~5 mg N/L의 이전의 연구 결과¹⁾와는 많은 차이를 보였다. 이는 실험에 사용한 질산화 미생물이 nitrite 축적을 위한 BAS 반응기에서 장기간 적응되었기 때문으로 판단된다.

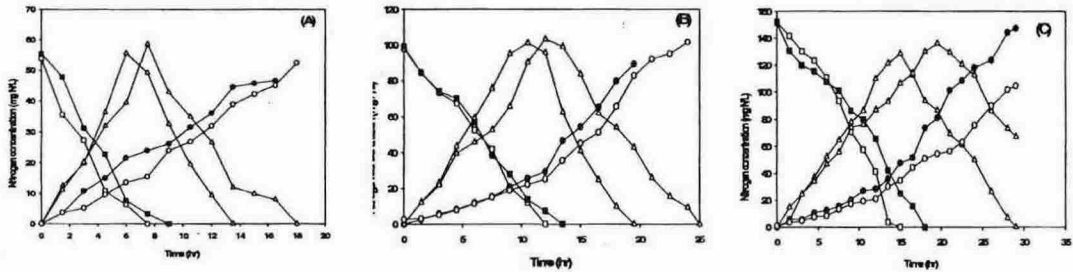


Figure 3. Batch kinetic analysis of nitrification inhibition by free ammonia. ($\text{NH}_4^+\text{-N}$: A- 50mg/L; B-100mg/L; C-150mg/L) (■: $\text{NH}_4^+\text{-N}$; ▲: $\text{NO}_2^-\text{-N}$; ●: $\text{NO}_3^-\text{-N}$; close: pH 8; open: pH 9)

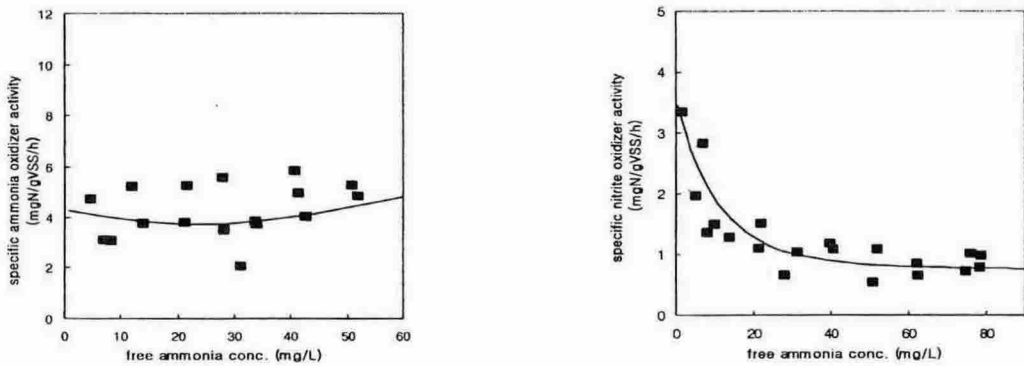


Figure 4. Free ammonia concentration (mg/L) vs. specific Nitrite and Ammonia oxidizer activity (mg N/g VSS/h)

참고문헌

1. Villaverde, S., FDZ-Poanco, F., and Garcia-Encina, P.A., "Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilter. Start-up influence" (2000)., *Wat. Res.*, 34(2) : 602-610
2. Garrido, J.M., van Benthum, W.A.J., and Heijnen, J.J., "Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor" (1997)., *Biotechnol. Bioeng.*, 53 : 168-178