

## Selective nitrification and denitrification in fixed bed biofilm reactors

윤희준, 안승호<sup>1)</sup>, 김동진\*

한림대학교 환경학과 환경공정연구실, SK건설<sup>1)</sup>

전화 (033)240-1533, FAX (033)256-3420

### Abstract

A fixed bed biofilm reactor filled with ceramic media were used to remove nitrogen by selective nitrification (ammonium to nitrite). The effects of experimental conditions (nitrogen load, dissolved oxygen, nitrite ratio, C/N ratio) on denitrification were investigated. The reactor showed more than 80% average T-N removal efficiencies at T-N loading in the range of 1.1~3.3 kg T-N/m<sup>3</sup>·d at the C/N ratio of 1. T-N removal efficiencies increased as nitrite ratio.

### 서론

질소는 하천과 호수의 부영양화를 유발하고 용존 산소 결핍, 암모니아의 수생 생물에 대한 직접적인 독성을 야기하여 수환경에 나쁜 영향을 끼치고 있어 선진국에서는 이의 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 많은 단점이 있다. 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<sup>1)</sup>.

질산이온을 질소(N<sub>2</sub>)로 환원하는 탈질반응은 무산소(anoxic) 조건에서 비교적 다양한 종속 미생물에 의해 진행되며 메탄올과 같은 외부 탄소원이 전자공여체로서 필요하다. 메탄올을 주입한 유입수의 적정량은 3.2~6 g COD/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N으로 알려졌다<sup>2)</sup>. 탈질단계에서 용존산소는 미생물의 탈질에 저해를 주게된다. 또한 용존산소는 호흡에 의해 탈질 환원반응을 위해 공급한 유기탄소를 소비함으로써 전자공여체의

탈질 효율을 저하시키는 문제가 있다. 따라서 효율적인 탈질을 위해서는 가능한 용존산소가 없는 조건을 만들어야한다. 그러나 탈질을 위해서는 먼저 질산화 단계를 거쳐야하고 이를 재순환하여 유입수의 유기탄소원으로 탈질되므로 일부 잔류 용존산소의 유입이 불가피하다. 이와 같은 이유로 인해 생물막 시스템을 탈질에 이용할 경우 생물막 내부로의 물질전달 저항에 의해 용존산소의 탈질 저해를 줄일 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 탈질을 진행하는 다공성 세라믹 여재가 충전된 무산소 생물여과장치를 이용해 BAS 반응기에서 질산화 과정을 거친 처리수와 유기물로 acetate를 사용하여 높은 처리효율을 얻을 수 있는 질소를 제거하는 시스템을 목표로 실험하였다.

## 재료 및 방법

### 순환식 생물여과 반응기 실험장치 및 운전

본 연구에 사용된 생물여과 반응기는 내경 5 cm, 높이 35 cm, 유효부피 0.58 L의 아크릴 소재의 원형관으로 제작되었다. 반응기 내부에는 직경이 4~6 mm인 다공성의 세라믹 여재를 충전하였다(공극율: 35%). 질소원은 BAS 반응기의 유출수를 이용하였고 따라서 BAS의 질산화 효율에 따라 본 반응기에 유입되는 질소농도와 nitrite ratio가 변화하였다. BAS 유출수의 DO는 3.5에서 5.5 mg/l로 나타났다. 탈질에 필요한 유기 탄소원은  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 의 형태로 넣어주었으며 C/N비는 총 탄소량과 질소량의 비로써 0.3에서 1로 증가시키며 실험하였다. 약 70일의 운전기간 동안 초기 0.54에서 7.0  $\text{kg-N/m}^3\cdot\text{d}$  까지 유입수의 유량과 농도를 증가 시켜 질소의 부하를 증가시켰다. 폐수의 분석은 standard method에 의해 수행하였으며 시료는 0.45  $\mu\text{m}$ 의 GF/C filter로 여과한 후 실험하였다. 암모니아성 질소는 Nesslerization method에 의해 425 nm에서 흡광도를 측정하였다(UV 1601, Shimadzu). 아질산성 질소는 543 nm에서 흡광도를 측정하는 colorimetric method를 이용하였으며 질산성 질소는 220 nm에서 흡광도를 측정하는 ultraviolet spectrophotometric screening method를 이용하였다. 또한 아질산성 질소와 질산성 질소는 0.2  $\mu\text{m}$ 의 syringe filter로 부유물을 거른 후 ion chromatography (DX 500, Dionex)로 병행하여 분석하였다.

### 생물학적 탈질의 회분 실험

실험은 생물여과 반응기에 있는 탈질 미생물을 이용하였다. 본 회분 실험에서는 질소원의 형태에 따른 탈질속도를 명확히 비교하기 위하여 질소원으로는 질산성 질소와 아질산성 질소를 여러가지 ratio로 조절하였고, 유기탄소원은 acetate로 C/N비를 3 으로 조절하여 넣어주었다. 각 조건에 대해 2 set의 실험을 하였으며 고무마개를 하여 DO를 0.5 mg/L 이하로 유지하였다. 초기 pH는 7.0으로 조절하였고 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다.

## 결과 및 고찰

본 실험기간동안 반응기에 유입되는 load를 증가시켜 주었으며 Fig. 2는 각 기간동안의 탈질 반응의 상태를 나타냈다. 기간 A는 반응기 내에 탈질 미생물의 성장을 목적으로 하였고 그 기간동안 C/N 비는 0.3 유지시켜 주었다. 기간 B는 유량을 100 ml/h로 증가시켜 질소원의 load가 0.55에서 1.23 kg/m<sup>3</sup>/d로 약 두 배가 증가하였다. 이후 기간동안 C/N 비는 1로 유지시켜 주었으며 0.98-1.17로 관찰되었다. 기간 C와 D에서 역시 유량을 146.8 ml/h와 300ml/h로 증가시켜 load를 증가시켜 주었으며 E 기간에서는 유입농도와 유량이 증가시켜 load가 7.0 kg/m<sup>3</sup>/d로 증가시켜 주었다. 전 기간동안 탈질효율을 살펴보면 각 기간에서 load가 증가할 경우와 nitrite ratio가 감소할 때 효율 역시 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 전 기간동안 유입되는 탄소원이 모두 소모되어 유출수에서는 관찰되지 않은 것으로 C/N 비가 약간 부족한 상태에서 유입수에서의 질소원의 형태가 nitrate 보다 nitrite가 많은 경우에 탈질 효율이 더 높아지는 것을 알 수 있다.

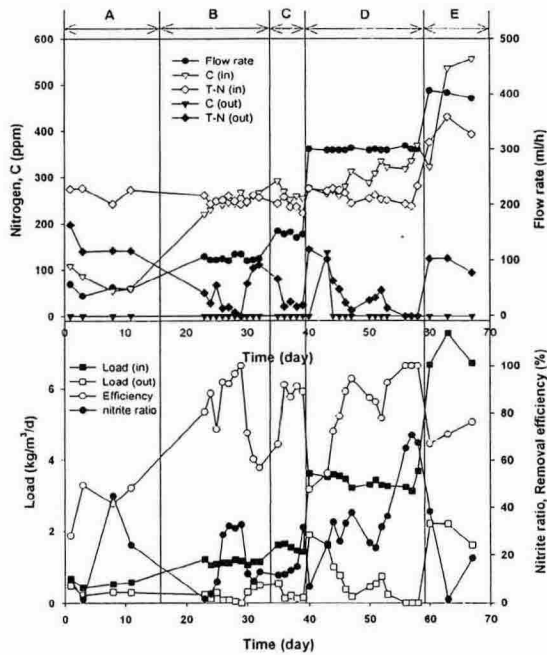


Figure 1. Time courses of denitrification in the biological fixed bed reactor.

이와 같은 이유에서 Fig. 2는 탄소원이 충분한 상태인 C/N 비 3에서 질소원의 형태에 따른 탈질의 activity를 살펴보았다. 먼저 nitrite만 존재하는 경우의 specific activity는 101.8 mg-N/g-vss/h이고 nitrate만 존재하는 경우에는 76.2 mg-N/g-vss/h로 nitrite만 존재하는 경우가 더 빠름을 알 수 있다.

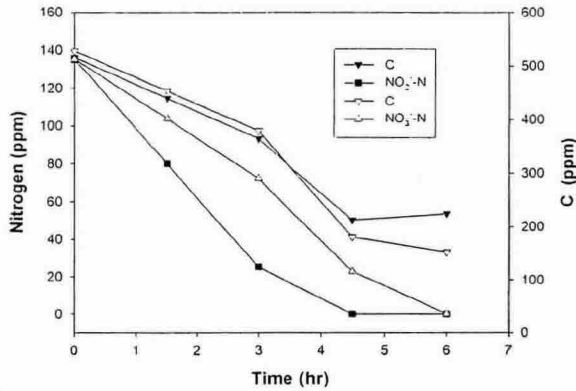


Figure 2. Relationships between denitrification in batch experiment.  
(initial condition open :  $\text{NO}_2^-$ -N, close :  $\text{NO}_3^-$ -N)

Table 4는 batch test를 통해 nitrite ratio를 변화시켜주고 탄소원이 충분할 경우에 각 ratio에 따른 탈질효율과 탄소원의 소모량을 알아보았다. 이번 실험에서 역시 nitrate만 존재하는 경우에서 보다 nitrite ratio가 높을수록 specific activity는 더 크고 소모된 C/N 비가 더 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응기에서의 결과같이 nitrite ratio가 증가할 경우 탈질 효율이 증가하는 것과 일치함을 알 수 있다.

Table. Specific activity and removal C/N ratio on nitrite ratio

Nitrite ratio	Specific activity	Removal C/N ratio
1	89.75	1.55
0.67	89.06	1.97
0.33	78.08	2.29
0	65.66	2.36

위와 같은 실험결과 free ammonia 또는 DO에 의해 nitrite 축적이 용이한 BAS 반응기에서 nitrite를 충분히 축적한 유출수를 이용하여 탈질 할 경우 그 효율이 specific activity나 필요로한 탄소원의 양에서 훨씬 좋음을 알 수 있다.

#### 참고문헌

1. Cecen, F. and I. Gonenc (1994), Nitrogen Removal Characteristics of Nitrification and Denitrification Filters, *Wat. Sci. Tech.* **29**, 409-416.
2. Charles, G. and S. Joann (1998), Denitrification Kinetics of High Nitrate Concentration Water : pH Effect on Inhibition and Nitrite Accumulation, *Wat. Res.* **32**, 831-839.