

혐기성 질소제거를 위한 고농도 질소폐수의 부분질산화

황인수 · 민경석^{†*}

상주시축산폐수처리사업소 · *경북대학교 환경공학과

(2005년 10월 19일 접수, 2006년 3월 28일 채택)

Partial Nitrification of Wastewater with Strong N for Anaerobic Nitrogen Removal

In-Su Hwang · Kyung-Sok Min^{†*}

Off. Livestock Wastewater Treatment Plant, Sangju, Kyungpook

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

ABSTRACT : Effluent from an anaerobic digestion system with an elutriated phased treatment(ADEPT, Anaerobic Digestion Elutriated Phase Treatment) for piggery waste treatment using anaerobic ammonium oxidation(ANAMMOX) process was used as a substrate of partial nitrification reactor. In mesophilic condition(35°C), controlling parameters of nitrite accumulation were HRT, pH, free ammonia(FA) and hydroxylamine rather than dissolved oxygen. Bicarbonate alkalinity consumption ratio including bicarbonate stripping and buffering was 8.78 g Alk-consumed/g NH₄-N_{converted}. In steady state for 1 day of HRT and 2.7~4.4 mg/L of DO, NO₂-N/NH₄-N ratio of partial nitrification effluent was about 1~3, which was applicable to ANAMMOX reactor influent for the combined partial nitrification-ANAMMOX process.

Key Words : ANAMMOX, Nitrite Accumulation, Piggery Wastewater, Partial Nitrification

요약 : 세정단계를 거치는 혐기성 소화시스템(ADEPT, Anaerobic Digestion Elutriated Phase Treatment)에서 돈사폐수를 처리한 유출수를 혐기성 암모늄 산화공정(ANAMMOX)에 적용하기 위하여 부분질산화 반응조의 기질로 사용하였다. 중온(35°C)에서 아질산성 질소를 축적하는 조절인자는 용존산소보다는 오히려 HRT, pH, 유리 암모니아(FA)였다. 중탄산의 스트립핑과 완충에 사용된 양을 포함한 중탄산알칼리도의 소모량은 전환된 NH₄-N g당 8.78 g이었다. HRT 1일, DO 농도가 2.7~4.4 mg/L의 안정상태에서 부분질산화 반응 유출수의 NO₂-N/NH₄-N 비는 약 1~3으로서, 부분질산화-혐기성 암모늄산화 결합공정의 ANAMMOX 반응조의 유입수로서 적합하였다.

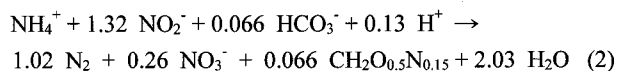
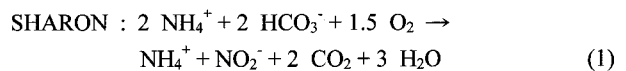
주제어 : 혐기성 암모늄 산화, 아질산성 질소축적, 돈사폐수, 부분질산화

1. 서론

돈사폐수는 발생량에 비하여 수계에 미치는 영향이 매우 큰 고농도 질소를 함유한 폐수이다. 우리나라에서 발생하는 축산폐수 중 돈사폐수가 차지하는 비율은 전체발생량의 60% 이상으로써 수계보전을 위해서 반드시 처리하여야 할 대상이다. 최근 축산폐수처리에 있어서 비용절감적인 공정에 대한 연구가 활발하게 연구되고 있으며, 그 중의 하나가 아질산성 질소를 이용한 질소제거이다. 이 부분질산화 공정은 질산화/탈질공정과 비교하여 이론적으로 25%의 산소가 절감됨은 물론, 탈질시 약 40%정도의 탄소요구량이 줄어드는 장점을 가지고 있다.

SHARON(Single reactor system for high ammonium removal over nitrite) 공정은 암모늄 산화세균에 의해 호기조건에서 암모늄을 아질산성 질소로 전환시키는 공정이다. 식 (1)과 같이 약 50%의 NH₄⁺가 NO₂⁻로 전환되며, HCO₃⁻가 알칼리도

로서 사용된다.¹⁾ 또한 ANAMMOX 공정과 결합하여 운영하면, 산소소모량이 질산화의 3/8만 소요될 뿐 아니라, 탈질시 외부 탄소원을 필요로 하지 않는다. 세포생성을 포함한 ANAMMOX 반응식은 식 (2)와 같다.²⁾



문헌상 아질산화를 유도하기 위한 운전조건으로는 온도, pH, FA(free ammonia), FNA(free nitrous acid), HRT, DO, 염(salt), 유기탄소화합물(organic compounds), hydroxylamine 등이 알려져 있으며, 영향인자에 대한 여러 연구결과는 조금씩 상이한 결과를 보이고 있다.^{1,3~8)} 단축질소제거공정으로 는 아질산화/아탈질 공정 또는 부분질산화/ANAMMOX 공정이 알려져 있다. 단순히 NO₂-N을 축적하는 부분질산화/아탈질공정과 달리, 아질산성 질소 축적공정과 ANAMMOX 공정을 결합하여 운영하기 위해서는 ANAMMOX 공정의

[†] Corresponding author
E-mail: ksmin@knu.ac.kr
Tel: 053-950-6581

Fax: 053-950-6579

NO₂-N/NH₄-N 반응비율에 맞는 유출수를 생성해야 한다. 문헌상 ANAMMOX 반응에서 관찰되는 NH₄-N에 대한 NO₂-N의 반응비율은 0.5~4로서 기질과 반응조의 형태에 따라 다양하다고 알려져 있다.⁹⁻¹⁷⁾ 본 연구자들은 선행연구¹⁴⁻¹⁶⁾에서 아질산성 질소용액과 돈사폐수의 혼합기질을 사용하여 ANAMMOX 반응을 유도하는데 성공하였다. ANAMMOX 유입기질로서 돈사폐수와 아질산성 질소용액을 1:1의 부피비로 혼합한 기질을 사용한 결과, NO₂-N/NH₄-N 반응비율은 약 1.5~1.8이었다.

본 연구에서는 부분질산화 반응조의 기질로서 슬러리형 돈사폐수를 세정산발효와 메탄생성과정을 거친 ADEPT 공정 유출수를 사용하였으며, ANAMMOX 공정의 기질로 적합한 질소 혼합액을 생성하기 위한 반응조의 운전조건을 도출하는데 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

아질산성 질소를 축적하기 위하여 13 cm^W×15 cm^L×40 cm^H(최고 유효용적 6 L) 크기의 부분질산화 반응조를 투명 아크릴판으로 제작하여 사용하였다. 반응조 측면에 HRT를 조절하기 위한 유출구를 설치하였고 1 L 용량높이의 유출구에서 자연유하로 처리액을 유출하였다. 초기 부분질산화 반응조는 S시 축산폐수처리장의 질산화조에서 채취한 TSS 18,000 mg/L 및 VSS 13,000 mg/L인 슬러지를 식중하였고, 중온인 35°C에서 운전하였다. 종속영양세균의 과잉성장과 암모니아 산화균의 wash-out을 방지하기 위하여 기질은 3시간 간격으로 5분간 fill-and-draw 방식의 회분식으로 주입하였다. 운전기간을 통하여 암모니아성 질소부하는 약 1 kgNH₄-N/m³ reactor-day로 일정하게 유지하였다. 포기는 연속식으로 하였으며, 반응조 하수에 air baffle을 설치하여 고르게 포기되도록 하였다. 슬러지는 반송하거나 인출하지 않았다. 본 반응조에서 COD 함량이 높은 ADEPT 공정의 초기 유출수를 사용한 초기 50일간은 반응조의 VSS가 약 6,500 mg/L로 높게 유지되었으나, ADEPT 공정이 안정화 된 후 기질의 COD 농도가 저하된 50일 이후의 안정상태에서는 약 1,020 mgVSS/L로 유지되었다. 본 연구의 예비운전단계로서 HRT 3.3일 및 시료주입직전 DO를 5.5 mg/L로 하여 50일, HRT를 1.4~2.2일로 변경하면서 기질주입 직전 DO를 4.8~6.0 mg/L로 하여 20일간 운전하였다.

본 실험에서는 약 200일 동안 부분질산화 반응조를 운전하였으며, 질산화 저해가 관찰되거나 과도한 질산성 질소생성 시에는 DO 및 HRT를 변경하여 변화를 관찰하였다. 기질의 알칼리도를 제외한 반응조의 인위적인 pH 조절은 없었다. DO 농도는 회분식의 특성상 기질주입 후 시간에 따라 변하므로 시료를 반응조에 주입하기 직전 약 10~20분 전의 농도 즉, 한 주기의 최고농도를 기준으로 하였다.

2.2. 유입기질

부분질산화 반응조의 원수는 S시 축산폐수처리장에 유입

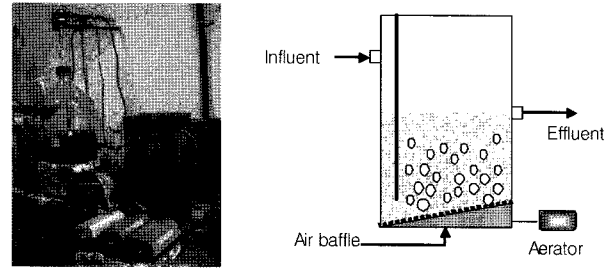


Fig. 1. Photograph and schematic diagram of partial nitrification reactor.

Table 1. Characteristics of influent

Parameters	Range	Average±S.D.
pH	7.9~8.4	8.1±0.1
COD	1,220~4,190	2,940±1,100
SCOD	1,030~2,900	1,920±575
T-N	1,210~1,950	1,550±155
NH ₄ -N	894~1,070	972±45
TSS	430~980	600±95
VSS	320~830	430±110
T-P	70~622	206±138
S-P	40~73	53±8
BA	5,410~7,750	6,780±581
VFA(as HAc)	964~1,980	1,450±254
BA/NH ₄ -N	5.60~8.07	7±0.7

Note) Unit: mg/L except pH and BA/NH₄-N, S.D.: standard deviation, BA: bicarbonate alkalinity, HAc: acetic acid

되어 혼합물처리기와 원심분리기를 거친 돈사폐수를 ADEPT 공정을 거친 후 사용하였다.

시료는 pH 7.9~8.4였으며, NH₄-N은 894~1,070 mg/L로서 TKN의 약 63%를 차지하였다. SCOD/NH₄-N 비율은 약 1.98로서 질산화/탈질공정으로 질소를 제거하기에는 부적합하였으며, 생물학적으로 분해가능한 SCOD(biodegradable soluble COD, BDSCOD)는 SCOD의 약 40~60%였다. 질산화를 위한 충분한 알칼리도 조건을 조성하기 위하여 기질에 NaHCO₃를 주입하여 중탄산알칼리도와 NH₄-N의 비율이 약 7이 되도록 조절하였다.

2.3. 실험방법

본 실험에서 시료는 Standard Methods¹⁷⁾에 준하여 측정하였으며, 알칼리도와 VFA(volatil fatty acid)는 Kapp 등의 측정법을 수정한 Buchauer¹⁸⁾의 적정법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 암모니움의 질산화 특성

Fig. 2는 부분질산화 반응조를 이용하여 아질산성 질소축적을 실험한 결과로서, 용존산소, pH 및 HRT에 따른 질산화 특성을 나타낸 것이다.

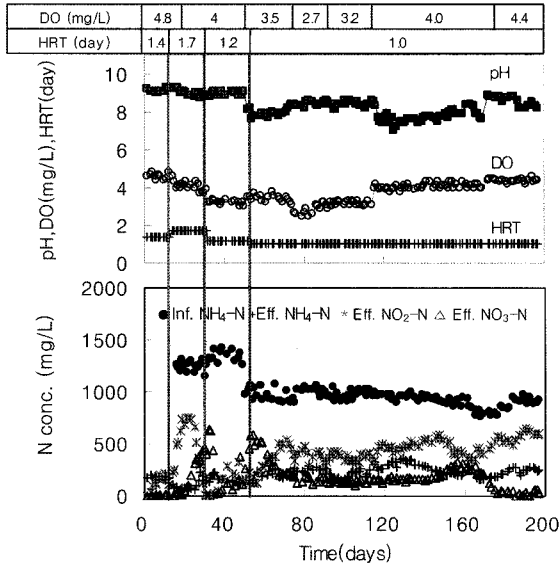


Fig. 2. Nitrification of NH₄-N to NO_x-N.

3.1.1. 용존산소와 HRT에 따른 아질산화의 영향

본 연구의 예비운전단계로서 운전초기 부분질산화 반응조에는 기질을 주입하지 않고 축산폐수처리장의 질산화조 슬러지만을 주입한 후 약 70일 동안 연속포기하였다. 따라서 DO 4.8 mg/L와 HRT 1.4일인 조건에서 본 반응의 개시와 함께 NO₂-N이 축적되기 시작하였으며, 15일 이후부터 HRT를 1.7일로 증가시키자 NO₂-N이 급속하게 증가하였다. 그러나 HRT를 1.7일로 고정하고 DO 농도를 4 mg/L로 감소시킨 약 20일 경에는 NO₂-N가 급속하게 감소한 반면에 NO₃-N의 농도는 급격하게 증가하는 양상을 보였다. DO 4.8 mg/L 및 HRT 1.4일의 조건으로 운전한 초기의 조건과 비교하여, DO 4 mg/L와 HRT 1.7일로 운전조건을 변경하였을 때 질산화율은 감소하지 않으면서도 NO₃-N가 증가하였다. 이러한 현상은 본 조건과 동일한 1 kgNH₄-N/m³ reactor-day의 부하율과 DO 4 mg/L의 조건에서 HRT를 1일로 하여 운전한 약 70일 이후의 운전에서는 NO₂-N이 안정적으로 축적된 것과는 매우 다른 결과이다. 반응조의 FA 측정결과, DO 4.8 mg/L와 HRT 1.4일의 초기운전조건에서는 반응조의 평균 FA가 약 113 mg/L인 반면에, DO 4 mg/L와 HRT 1.7일 조건에서는 약 48 mg/L로서 낮게 나타났다.

30일 이후에는 동일한 DO를 유지하면서 HRT만을 1.2일로 감소시키자 NO₃-N의 생성이 급감하였고, 35~40일 경에는 질산화가 일시적으로 저해되었다. 40일 이후 다시 NO₂-N이 축적되었으나, 이내 아질산성 질소산화균의 순응으로 NO₃-N의 농도가 다시 증가하였다. 약 50일 이후에는 pH 7.0~8.6 범위에서 HRT를 1일로 고정하고 DO 농도를 2.7~4.4 mg/L 까지 다양하게 변화시켰으나, 안정한 NO₂-N 유출수를 얻을 수 있었다.

실험결과 아질산성 질소축적은 낮은 DO에서는 HRT가 중요한 인자로서 작용하는 것으로 나타났다. Ruiz 등¹⁹⁾은 질산화는 pH 6.45~8.95 범위에서 가능하며, DO 1.4 mg/L 이하에서는 NO₂-N이 축적되었다고 보고하였다. 또한 DO 0.7

mg/L에서 NO₂-N는 최대 축적되지만 1.7~5.7 mg/L에서는 축적량에 영향이 없다고 하였다.

질산화 반응에서 이론적으로 NH₄-N 1 g을 NO₃-N으로 전환하는데 4.6 gO₂가 필요한 반면, NO₂-N으로 부분질산화 시에는 3.4 gO₂가 필요하다. NH₄-N 972 mg/L인 기질과 DO 2.7~4.4 mg/L 및 HRT 1일의 조건으로 운전한 약 50일 이후의 안정조건에서, NH₄-N, NO₂-N 및 NO₃-N이 각각 362 mg/L, 411 mg/L 및 161 mg/L인 질소혼합액이 생성되었으며, 약 38 mgNH₄-N/L은 세포합성과 스트립핑으로 감소되었다. 이때 생성된 질소혼합액의 NO₂-N/NH₄-N 비는 1.14로서 ANA-MMOX에 적용 가능한 범위였다. 세포합성을 고려하였을 때 이론적으로 1 g의 NH₄-N이 NO₂-N과 NO₃-N로 질산화하는데 필요한 산소요구량은 각각 3.28 gO₂/NO₂-N_{formed} 및 4.34 gO₂/NO₃-N_{formed}이다.²⁰⁾ 따라서 기질 1 L를 완전질산화 했을 때를 기준으로 한다면, NO₂-N 축적으로 인하여 완전질산화 했을 때[(411+161)/1000×4.34 = 2.48 gO₂]보다 약 17.7%(411/1000×(4.34-3.28) = 0.44 gO₂)의 산소가 절감된 것으로 계산된다. 또한 이론상 ANAMMOX 유입기질을 생성하는데 약 2.05 g[(411/1000×3.28)+(161/1000×4.34)]의 산소가 소모되므로, NH₄-N을 전량 질산화/탈질할 경우[(362+411+161)/1000×4.34 = 4.05 gO₂]보다 약 49%의 산소가 절감되었다.

3.1.2. pH에 따른 아질산화의 영향

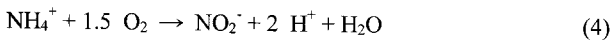
Fig. 3은 부분질산화 반응조의 유입수와 유출수의 pH와 알칼리도를 나타낸 것이다. 운전개시 후, 약 50일, 80일, 120일 및 170일까지 부분질산화 반응조는 각각 평균 약 pH 9, pH 8, pH 8.2 및 pH 7.8로 유지되었다. 120일 부근에서는 유입 기질의 중탄산알칼리도를 낮추자 pH가 급격하게 저하하였으며, 기질의 중탄산알칼리도의 회복과 함께 pH도 회복되었다. 170일 이후에는 약 pH 8.6까지 상승하였다. 이와 같이 유입수 pH가 큰 변화가 없었음에도 반응조의 pH가 큰 폭으로 변한 것은 NH₄-N의 질산화율과 관련이 깊다. 식 (3)에서 보는 바와 같이, 중탄산이 암모니아와 질산화 반응을 하기 전에 기질로부터 스트립핑 될 때, pH는 상승하게 된다. 따라서 질산화율 저하로 인하여 기질의 중탄산이 질산화에 사용되지 않을 경우, 스트립핑에 의해 중탄산이 소모되고 pH는 상승한다. 120~170일 구간과 170일 이후의 구간에서는 pH가 7.8에서 pH 8.6으로 급격히 상승하였는데, 이 구간에서 NO_x-N 농도는 각각 평균 685 mg/L과 608 mg/L로서 약 13% 차이를 보였다.



아질산성 질소축적이 안정화된 50일 이후, DO 농도 2.7~4.4 mg/L에서 HRT를 1일로 고정하였을 때, pH가 높은 운전조건에서 다소 높은 아질산성 질소의 축적을 보였다. pH가 7.6까지 저하된 160일 이후 낮은 pH 조건에 의해 일시적으로 아질산성 질소의 축적률이 급격히 감소하였으나, 170일 이후 반응조 pH가 8.5 이상으로 상승함에 따라 NO₂-N 생성량은 급속하게 회복되어 유출수의 NO₂-N/NO_x-N 생성비를

이 100%에 이르렀다. pH 상승에 따라 아질산화율의 증가한 현상은 pH 6.8~7.8 범위에서 SHARON 반응조를 운전한 van Dongen 등⁵⁾의 연구결과와 동일하였다. 반면에 van Hulle 등²¹⁾은 질산화는 온도 35~45°C와 pH 6.5~8이 최적조건이며, 온도 25~35°C와 pH 6.5~7.5 범위에서는 ammonia affinity constant는 pH나 온도에 무관하다고 보고하였다. 그러나 본 pH 범위에서 ammonia affinity constant가 pH에 독립적이라 하더라도, pH가 증가할수록 실제적인 질산화균의 기질인 유리 암모늄(NH₃)의 비율이 높아지므로 NO₂-N의 축적은 증가할 수 있다.⁵⁾ 본 연구에서는 8~9의 높은 pH 운전조건 때문에 NH₄⁺/NH₃ 존재비율이 감소하여 NO₂-N의 축적량이 증가한 것으로 판단된다.

안정상태에 도달한 약 50일까지는 질산화에 있어서 매우 높은 알칼리도가 소모되었으나, 50일 이후에는 1 g NH₄-N당 질산화에 소모되는 알칼리도는 7.78 g(as CaCO₃)이었다. 이 결과는 일반적인 NO₂-N 질산화시의 7.12와 NO₃-N 질산화시의 7.14 보다 높은 수치이다. 이것은 식 (4)에 나타난 바와 같이, 중탄산 알칼리도가 고농도 암모니아성 질소의 질산화 과정에서 발생한 많은 양의 H⁺의 중화에 사용되었고, 한편으로는 중탄산의 스트립핑에 의해서도 소모된 것으로 사료된다(식 (3)).



van Dongen 등⁵⁾은 밀폐되지 않은 유입수 저장조와 발생기체만 외부로 유출되도록 밀폐된 SHARON 반응조를 35°C, HRT 1일 및 평균 pH 6.83인 조건에서 운전하였다. 운전 결과, 29~74 NH₄⁺mmol/L가 전환하는 데 50~87 mmol/L의 HCO₃⁻가 소모되었는데, 이를 각각 환산하면 전환 NH₄-N g 당 2.86~8.93 g의 중탄산알칼리도가 소모된 것이다. 이 값을 분석해 보면, 활발한 질산화로 인하여 전환된 NH₄⁺mmol/L가 높을수록 중탄산알칼리도의 소모량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 질산화가 활발하게 일어나기 전에 공기와 접촉하고 있는 반응조의 폐수로부터 CO₂가 대기로 확산되기 때문이며, 중탄산알칼리도를 소모하는 스트립핑 효과를 줄이기 위해서는 유입수도 혼합하지 말아야 한다고 하였다.

중탄산의 스트립핑에 대한 대조실험으로서 본 연구의 조건과 유사한 pH 8.1 및 BA 6,800 mg/L인 시료를 제조한 후 35°C 조건에서 식중을 하지 않고 단순 포기만으로 공실험을 실시하였다. 실험 결과, 시료는 1일 후 pH 8.2 및 BA 5,480 mg/L, 2일 후 pH 9.4 및 BA 3,940 mg/L로 알칼리도가 감소하였다. 이 결과는 열린 반응조건에서 혼합만으로도 중탄산이 스트립핑된다는 van Dongen 등⁵⁾의 주장과 일치하였다. 결국, 본 연구에서도 질산화뿐만 아니라 중탄산의 스트립핑으로도 BA가 감소한 것으로 사료된다. 따라서 50일 이전에는 낮은 질산화율로 인하여 질산화에 소모된 중탄산보다 스트립핑에 의한 감소가 더 큰 것으로 판단되며, 질산화 공정을 안정적으로 유지하기 위해서는 이론적인 수치 이상의 총

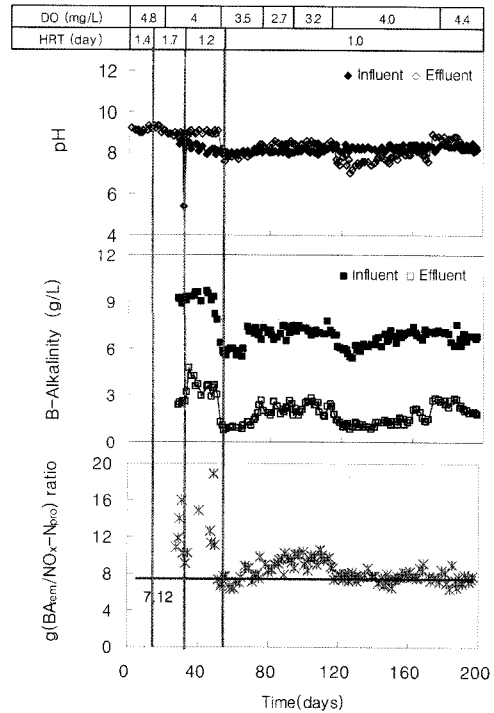


Fig. 3. pH and alkalinity in partial nitrification.

분한 알칼리도가 필요한 것으로 판단된다. 본 반응조에서 유입수와 유출수의 pH는 약 8.1로서 변화가 없었으나, 중탄산 알칼리도는 유입수와 유출수가 각각 6,780 및 1,810 mg/L였다. 또한 본 연구에서와 같이 고농도 NH₄-N을 함유한 폐수의 질산화에는 식 (4)와 같이 H⁺ 생성에 따른 pH 저하가 유도될 수 있는데, 이를 완충하는데 추가로 알칼리도가 소모된 것으로 사료된다. Peng 등²²⁾은 알칼리도가 과량으로 존재하면, pH는 질산화에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 운전 120일경에 동일한 pH에서 중탄산알칼리도가 낮은 폐수가 유입되자 유출수의 pH가 저하하였다가 유입수의 중탄산알칼리도를 높이자 이내 회복되었다.

3.1.3. FA, FNA에 따른 아질산화의 영향

Fig. 4는 pH 및 FA, FNA(free nitrous acid)의 아질산성 질소 축적과의 관계를 나타낸 것이다. Anthonisen 등³⁾은 FA와 FNA는 Nitrobacter를 저해시켜 결국 아질산성 질소가 축적되며, 그 범위를 FA 10~150 mg/L, FNA 0.2~2.8 mg/L이라고 제시하였다. FA와 FNA는 식 (5)와 (6)을 이용하여 계산할 수 있다.



FA as NH₃(g),

$$\text{mg/L} = \frac{17}{14} \times \frac{\text{TA as N}(\text{mg/L}) \times 10^{\text{pH}}}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{\text{pH}}} \quad (6)$$

$$K_b : K_w = e^{\frac{6344}{273 + C}}$$

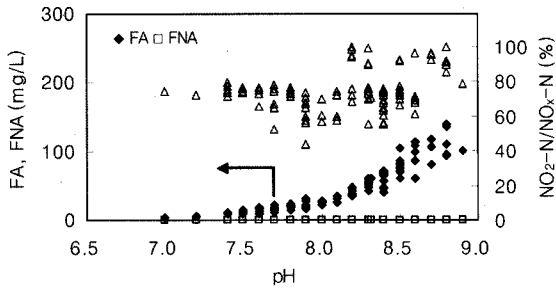


Fig. 4. FA and FNA vs. partial nitrification.

$$FNA \text{ as } HNO_2, \text{ mg/L} = \frac{46}{14} \times \frac{NO_2-N, \text{ mg/L}}{K_a \times 10^{pH}} \quad (7)$$

$$K_a = e^{-\frac{2300}{273 + T}}$$

본 연구에서 유입 FA와 FNA는 각각 0~0.6 mg/L 및 0.1~0.7 mg/L였으나, 반응 유출농도는 각각 4.4~114 mg/L 및 0~0.3 mg/L였다. 따라서 FNA에 의한 영향은 거의 없으나 FA에 의한 NO₂-N의 축적현상은 뚜렷하게 나타났다. pH 7.0~9.3의 범위에서 반응조의 운전 pH가 높아짐에 따라 FA 농도는 급속히 증가하는 경향을 보였으며, 높은 pH와 FA 농도에서 아질산화율이 증가하였다.

3.1.4. 유기물 제거와 아질산화의 영향

Fig. 5는 부분질산화 반응조에서의 유기물 제거를 나타낸 것이다. 질산화가 일어나기 위해서는 유기물 제거가 선행되어야 하는데, 유입기질의 SCOD량에 상관없이 난분해성 COD를 제외하고는 대부분 제거되었다. 평균 유입수 및 유출수의 SCOD는 각각 1,920 mg/L 및 1,520 mg/L로서 총 SCOD 제거율 및 NO₂-N에 의해 유발되는 COD(1.14 gCOD/gNO₂-N)를 제외한 유기성 SCOD 제거율은 각각 약 20.8% 및 45.3%였다(Table 3). 반응에서는 629~986 mg/L의 용존성 COD가 제거되지 않았는데, 이는 대부분 생물학적으로 분해가 어려운 COD(non biodegradable COD, NBDCOD)로 추측된다. 유기물 농도가 높은 초기반응의 경우, 휘발성 유기산의 유입수 및 유출수의 농도는 각각 3,680 mg/L 및 600 mg/L(as HAc)였으나, 약 50일 이후 유기물 농도가 낮은 안정상태에서는 각각 1,440 mg/L 및 830 mg/L이었다. 체류시간이 짧아질수록 반응 전후의 VFA 농도는 큰 차이를 보이지 않았

Table 2. Calculation of soluble organics removal

Item	Influent	Effluent
Soluble COD	1,920 mg/L	1,520 mg/L
NO ₂ -N	-	411 mg/L
Induced COD by NO ₂ -N	-	468 mg/L(411×1.14)
Organic SCOD	1,920 mg/L	1,050 mg/L(1,520-468)
Total SCOD removal		20.8% [(1920-1,520)/1920×100]
Organic SCOD removal		45.3% [(1920-1,050)/1920×100]

Note) NO₂-N induce 1.14 gO₂ per gN as COD following NO₂⁻ + 1/2 O₂ → NO₃⁻

다. 유입기질에는 대부분 butyric acid와 acetic acid인 반면에 propionic acid는 소량이었으나, 반응 유출수에는 소량의 butyric acid만 검출되었다.

본 연구에서는 기질을 fill-and-draw 방식으로 주입하였고, 생물학적으로 분해가능한 COD(biodegradable COD, BDCOD) 함량이 낮았기 때문에 슬러지 인출을 하지 않았음에도 종속 영양세균의 증식속도가 저하되어 비교적 안정된 운전이 가능하였다. ADEPT 공정의 초기 유출수를 기질로 사용한 초기 반응조의 MLVSS는 약 5,500 mg/L로 유지되었으며, 50일 이후의 안정상태에서는 약 1,020 mg/L로 유지되었다. 안정 상태인 50일 이후의 운전조건에서 사용한 기질은 혐기성 처리를 거친 유출수로서 TSS 및 VSS가 각각 약 600 mg/L 및 430 mg/L로 낮았다. 따라서 반응조의 MLVSS가 급격하게 증가하지 않았다. 그러나 MLVSS가 고농도일 경우, 산소전달효율 저하에 따른 과도한 에너지가 소모되므로 슬러지의 인출이 필요할 것으로 보인다.

본 연구에서는 유기물 농도가 높은 기질을 주입한 초기 운전조건에서 일부 유기물에 의한 저해를 관찰할 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 슬러지 인발이 없었으므로 질산화균의 wash-out을 방지할 수 있었으나, 슬러지가 배출되는 연속공정에서는 종속영양세균의 증식속도가 전체 슬러지 중 질산화균이 비율을 좌우하므로 COD가 부분질산화의 중요한 조절 인자가 될 수 있다. 유와 윤²³⁾은 종속영양세균의 존재로 질산화균이 유기물환경에 대한 적응력이 높아지므로 유기물에 의해서는 아질산화가 저해되지 않을 수 있다고 하였으나, Mosquer-Corral⁷⁾ 등은 C/N비가 0.3이상이면 암모늄 산화율이 약 10% 감소한다고 보고하였다.

3.2. 부분질산화/ANAMMOX 결합공정을 위한 운전조건

ANAMMOX 공정은 외부탄소원 없이 혐기성 조건에서 암모늄과 아질산성 질소를 질소가스로 전환시키는 공정으로서, 부분질산화 공정과 결합하여 운영 시 많은 장점을 가지고 있다. 식 (2)와 같이 이론적인 NH₄-N과 NO₂-N의 반응비율은

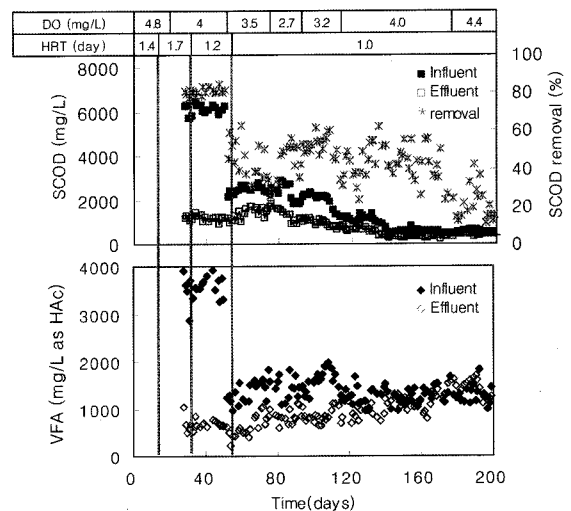


Fig. 5. COD removal in partial nitrification reactor.

Table 3. Comparative results on ANAMMOX reaction

Substrate	Reactor	NH ₄ -N(mg/L)	NO ₂ -N/NH ₄ -N(g/g) in reaction	Reference
Synthetic	FBR	70	1.31±0.06	9
	FBR	70~840	1.4~1.5	10
	Fixed bed	70~840	1~1.2	10
	SBR	-	1.3~4	11
	SBR	450	1.03~1.05	5
	Gas-lift	1,360	1.34	13
Digester effluent	FBR	1,100~2,100	0.06~0.55	10
	SBR	550±10	1.03	5
	SBR	620~657	1.29~1.47	12

Note) FBR : Fluidized bed reactor; SBR : Sequencing batch reactor

1.32지만, 실제 운전에서는 반응조 형태와 기질에 따라 0.5~4까지의 다양한 값을 가진다(Table 3).^{9~16)}

Fig. 6에서 보는 바와 같이 운전 50일 이후의 안정조건에서 부분질산화 반응조 유출수의 NO₂-N 및 NH₄-N은 각각 333~629 mg/L 및 151~336 mg/L로서 NO₂-N/NH₄-N 비율은 약 1~3이었다. 따라서 DO 농도 2.7~4.4 mg/L와 HRT 1일인 본 연구조건에서 부분질산화 유출수는 ANAMMOX의 유입수로 적합하였다.

안정상태에서 ANAMMOX 유입수로 적합한 부분질산화 유출수를 생성시킨 50일 이후, T-N 및 NH₄-N 부하가 각각 1.55 및 0.97 kg/m³ reactor-day인 조건에서 T-N 제거 및 NH₄-N 전환율은 각각 0.43 및 0.75 kg/m³ reactor-day였다. 이때 T-N 및 NH₄-N의 제거율은 각각 약 22% 및 75%였다. 따라서 호기성 조건을 감안할 때, 유기성 질소에 의한 ammonification과 세포생성에 의한 감소량을 무시한다면 NH₄-N의 제거율은 55.2%의 질산화와 19.4%의 스트립핑에 의한 감소로 사료된다. 안정상태에서 SHARON 반응조는 약 1,020 mgVSS/L로 운전되었으며, 슬러지를 폐기하지 않았음에도 불구하고 급격한 VSS의 증가는 관찰되지 않았다. 이것은 본 조건에서 유입기질의 SCOD가 500 mg/L 이하였으며, 이중 BDSCOD는 약 40%미만으로서 유기물 함량이 낮았기 때문으로 사료된다. T-N 및 NH₄-N의 제거량은 각각 0.31 gT-N/day 및 0.73 gNH₄-N/day였으며, 비질소제거율은 각각 0.31 및 0.73 kgN/kgVSS-day였다.

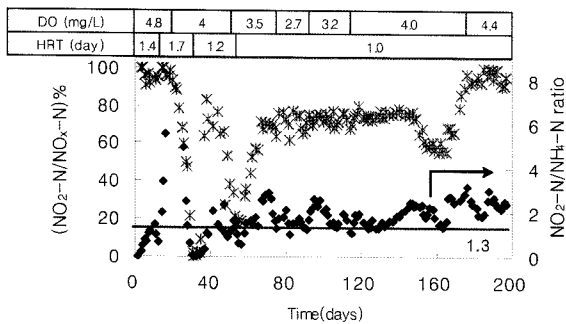


Fig. 6. NO₂-N/NO_x-N vs. NO₂-N/NH₄-N of partial nitrification effluent.

4. 결론

C/N 비가 낮은 돈사폐수의 ADEPT 공정 유출수를 이용하여 ANAMMOX에 적합한 기질을 생성하기 위하여 증온 조건에서 부분질산화 반응조를 운전하였다. 연구결과, 아질산성 질소의 축적은 DO보다는 pH와 FA 그리고 HRT에 의해 많은 영향을 받았다. HRT 1일, DO 2.7~4.4 mg/L인 운전조건에서 부분질산화 유출수의 NO₂-N/NH₄-N의 비율은 약 1~3의 범위로서 ANAMMOX를 운전하기 위한 기질로 적합하였으며, 부분질산화 유출수를 ANAMMOX 공정과 결합운할 경우 질산화/탈질공정보다 약 52%의 산소가 절감될 것으로 예상되었다.

pH 7.0~9.3의 운전조건에서 pH 상승에 따라 FA의 증가와 함께 아질산성 질소축적도 증가하였다. 부분질산화 반응조에서 질산화를 위한 중탄산알칼리도 소모는 NO_x-N 1 g 생성당 8.78 g이었으며, 이론적인 NO₂-N 질산화시의 7.12와 NO₃-N 질산화시의 7.14보다 높았다. 이것은 질산화 과정에서 생성된 H⁺의 중화 및 중탄산의 스트립핑에 의한 감소 때문인 것으로 사료된다.

참고문헌

- Hellinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J., "The SHARON process; an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater," *Water Sci. Technol.*, **37**(9), 135~142(1998).
- Strous, M., Heijen, J. J., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study do slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganism," *Appl. Environ. Microbiol.*, **50**, 589~596(1998).
- Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., and Srinath, E. G., "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *J. Water Poll. Cont. Fed.*, **48**(5), 836~852(1976).
- Helmer, C., Kunst, S., Jaretschko, S., Schmid, M. C., Schleifer, K. H., and Wagner, M., "Nitrogen loss in a nitrifying biofilm system," *Water Sci. Technol.*, **39**(7), 13~21(1999).
- van Dongen, L. G. J. M., Jetten, M. S. M., and van Loosdrecht, M. C. M., *The Combined Sharon/Anammox process*, STOWA Report, IWA Publishing, London, UK (2001).
- Wang, J. and Yang, N., "Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions," *Process Biochemistry*, **39**, 1223~1229(2004).
- Mosquera-Corral, A., González, F., Campos, J. L., and Méndez, R., "Partial nitrification in a SHARON reactor

- in the presence of salts and organic carbon compounds," *Process Biochemistry*, **40**, 3109~3118(2005).
8. Cui, Y. W., Peng, Y. Z., Peng, C. Y., Gan, X. Q., and Ye, L., "Achieving biological nitrogen removal via nitrite by salt inhibition," Proc. of 1st IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, Singapore 10~15 July(2005).
 9. van de Graaf, A. A., de Bruijin, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M., and Kuenen, J. G., "Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganism in a fluidized bed reactor," *Microbiology*, **142**, 2187~2196(1996).
 10. Strous, M., van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation(ANAMMOX) process in different reactor configurations," *Water Res.*, **31**(8), 1988~1962(1997).
 11. Strous, M., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "Key physiology of anaerobic ammonia oxidation," *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(7), 3248~3250(1999).
 12. Fux, C., Bohler, M., Huber, P., Brunner, I., and Siegrist, H., "Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation(ANAMMOX) in a pilot plant," *J. Biotechnology*, **99**, 295~306(2002).
 13. Sliemers, A. O., Third, K. A., Abma, W., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "CANON and ANAMMOX in gas-lift reactor," *FEMS Microbiol. Letter.*, **218**, 339~344(2003).
 14. 황인수, 안영호, 민경석, "혐기성 슬러지상 반응조를 이용한 돈사폐수의 암모늄 제거," 대한토목학회지, **22**(4-B), 615~621(2001).
 15. Min, K. S., Ahn, Y. H., Hwang, I. S., and Choi, E., "Feasibility of ammonium removal from piggery waste by an anaerobic sludge bed reactor," Proc. Animal Residuals 2002 Conference and Workshop, May 6~8, Washington, USA, 373~386(2002).
 16. Ahn, Y. H., Hwang, I. S., and Min, K. S., "ANAMMOX and partial denitrification in anaerobic nitrogen removal from piggery waste," *Water Sci. Technol.*, **49**(5-6), 145~153(2004).
 17. APHA, WEF and ASCE, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Eds., Washington DC. USA(1998).
 18. Buchauer, K., "A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to wastewater and sludge treatment processes," *Water SA*, **24**(1), 49~56(1998).
 19. Ruiz, G., Jeison, D., and Chamy, R., "Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration," *Water Res.*, **37**, 1371~1377(2003).
 20. U.S.EPA, Manual Nitrogen Control. EPA 625/R-93/010, Cincinnati, Ohio, USA(1993)
 21. van Hulle, S. W. H., Volcke, E. I. P., Teruel, J. L., Donckels, B., van Loosdrecht, M. C. M., and Vanrolleghem, P. A., "Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process," IWA 4th World Water Congress, Nitrogen Removal II, 19-24 Sep., Marrakech, Morocco(2004).
 22. Peng, Y. Z., Gao, J. F., Wang, S. Y., and Sui, M. H., "Use of pH as fuzzy control parameter for nitrification under different alkalinity in SBR process," *Water Sci. Technol.*, **147**(11), 77~84(2003).
 23. 유진, 윤주환, "생물막 아질산화 반응조에서 고형물 및 유기물의 영향," 한국물환경학회 · 대한상하수도학회 공동 춘계학술발표회 논문집, 국립금오공과대학교, A-9, pp. 65~68(2005).