

호기성 상향류 슬러지상 반응조를 이용한 고농도 암모늄 함유폐수의 독립영양 질소제거

안영호[†] · 최훈창

영남대학교 공과대학 건설환경공학부

(2006년 4월 12일 접수, 2006년 8월 30일 채택)

Lithoautotrophic Nitrogen Removal from Ammonium-rich Wastewater in Aerobic Upflow Sludge Bed(AUSB) Reactor

Young-Ho Ahn[†] · Hoon-Chang Choi

School of Civil and Environmental Engineering, Yeungnam University

ABSTRACT : The novel microbial process such as Anammox(anaerobic ammonium oxidation) and Canon(completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) processes is promising biotechnology to remove nitrogen from ammonium-rich wastewater like anaerobic sludge digester liquid. In this research, a new Canon-type nitrogen removal process adopting upflow granular sludge bed type configuration was investigated on its feasibility and process performance, using synthetic wastewater and sludge digester liquids. Air as an oxygen source was provided in an external aeration chamber with flow recirculation. In the first experiment using the synthetic wastewater(up to 110 mg NH₄-N L⁻¹), the ammonium removal was about 95%(92% for T-N) at effective hydraulic retention time(HRT) for 3.8 days. In the second experiment using the sludge digester liquids(438 ± 26 mg NH₄-N L⁻¹), the total nitrogen removal was 94 ± 1.7% at HRT for 5.4 days and 76 ± 1.5% at HRT for 3.8 days, respectively. Little nitrite and nitrate were observed in the effluent of both experiments. The process revealed quite a lower oxygen(0.29~0.59 g O₂ g⁻¹ N) and less alkalinity(3.1~3.4 g CaCO₃ g⁻¹ N) consumption as compared to other new technology in microbial nitrogen removal. The process also offers the economical compact reactor configuration with excellent biomass retention, resulting in lower cost for investment and maintenance.

Key Words : Anammox, Canon, Hydroxylamine, Hydrazine, Granule, Nitrogen Removal, Sludge Digester Liquids

요약 : Anammox(anaerobic ammonium oxidation)와 Canon(completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) 공정과 같은 새로운 미생물학적 공정은 혐기성 소화 슬러지 상정수와 같은 고농도 암모늄 폐수로부터 효과적으로 질소를 제거할 수 있는 미생물학적 처리 기술이다. 본 연구에서는 합성폐수와 슬러지 소화조 상정수를 대상으로 상향류식 입상슬러지상 형태를 가진 새로운 Canon 형 질소 제거공정의 적용 가능성과 그 운전특성에 대하여 연구하였다. 이때 산소공급원으로 주입된 공기는 유출수 반송라인에 설치된 외부폭기조에서 공급하였다. 합성폐수(≤ 110 mg NH₄-N L⁻¹)를 사용한 첫 번째 실험에서는 유효 HRT 3.8일에서 약 95%의 암모늄(T-N 기준 92%)이 제거되었다. 또한 슬러지 소화 상정액(438 ± 26 mg NH₄-N L⁻¹)을 이용한 두 번째 실험에서는 유효 HRT 5.4일과 3.8일에서 각각 94 ± 1.7%와 76 ± 1.5%의 질소가 제거되었다. 두 실험 모두 유출수에서의 아질산염과 질산염 농도는 매우 낮게 검출되었다. 다른 미생물학적 질소 제거 신기술과 비교하였을 때 이 공정은 상당히 낮은 산소소모량(0.29~0.59 g O₂ g⁻¹ N)과 알칼리 소모(3.1~3.4 g CaCO₃ g⁻¹ N)특성을 보였다. 이 공정은 또한 간단한 반응조 형상을 가지고 있으므로 효과적인 미생물 확보능력과 함께 시설투자 및 유지관리비용이 낮은 장점을 가지고 있다.

주제어 : Anammox, Canon, 하이드록실아민, 하이드라진, 입상슬러지, 질소제거, 슬러지 소화액

1. 서론

일반적으로 도시폐수처리장 슬러지처리계통에서 발생하는 반류수(recycle water)는 고농도 암모늄질소와 생물학적으로 분해가 되지 않는 유기물을 일부 포함하고 있다. 수처리 공정상의 질소제거효율 향상뿐만 아니라 처리시스템의 안정된 운영을 달성하기 위해서라도 반류수내 질소제거는 중요한 연구대상이 되고 있다. 국내의 경우 현장조사를 바탕으로 한

약 79개 처리장의 물질수지 분석결과, 반류수는 수처리 공정에 상당한 부하의 증가를 초래하고 있는 것으로 나타났는데, 일반적으로 1~3%의 유입수량 증가율에 비해 질소부하는 약 25% 정도 높은 증가율을 보였다.¹⁾ 특히 혐기성 소화조 상정수와 탈리액의 경우 질소부하 증가율은 약 20%로 두드러지게 높게 나타났는데, 이는 낮은 유량(유입수량의 0.53%)과 높은 질소 농도(약 500~600 mg N L⁻¹)의 발생특성을 가지기 때문이다.

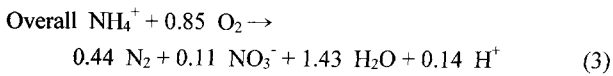
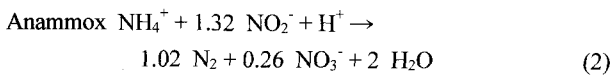
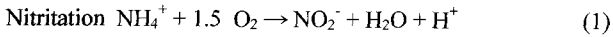
슬러지 소화조 상정액은 전통적인 질소제거 공정(즉, 독립영양 질산화-중속영양 탈질)의 적용에 있어 아주 열악한 특성(특히 낮은 COD/N 비)을 가지고 있다. 그러나 Sharon(sin-

[†] Corresponding author
E-mail: yhahn@yu.ac.kr
Tel: 053-810-3511

Fax: 053-814-2410

gle reactor system for high activity ammonia removal over nitrite), Anammox(anaerobic ammonium oxidation) 및 Canon(completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) 등과 같이 최근 새롭게 개발된 독립영양 미생물 공정은 이러한 폐수로부터 질소를 적절히 제거할 수 있는 지속가능한 처리기술로 인식된다.²⁻⁵⁾

Fux와 Siegrist³⁾는 부분적인 아질산화와 Anammox를 포함하는 완전한 독립영양 질소제거공정은 기존의 질소제거 공정에 비해 보다 더 경제적이며 친환경적이라고 주장하였다. 식 (1)과 식 (2)로 표현되는 각 단계별 반응은 식 (3)에 나타난 바와 같이 종합적으로 표현되는데, 한 반응조 내에서 동시에 일어날 수 있는 이 공정을 Canon 공정이라 부르고 있다.



이상의 독특한 공정은 낮은 산소소요량과 유기탄소를 필요로 하지 않는 고유특성으로 인하여 투자 및 운전비용 측면에서 보다 경제적으로 알려지고 있으나, Anammox 공정 뿐만 아니라 Canon공정 또한 실제 성공적인 적용사례는 매우 희박한 실정이다. 특히 실규모에서 시운전에 소요되는 기간은 아직 잘 알려져 있지 않은데, 이는 Anammox 박테리아의 최대 비성장률이 매우 낮기 때문에 충분한 산소전달율과 다량의 미생물 확보 등의 중요한 운전조건들은 공정의 성공을 위한 중요한 인자가 될 것이다.⁶⁾

분자생물학 기술의 혁신적인 발전으로 인해 Anammox 박테리아에 대한 다양한 정보가 밝혀지고 있다.⁷⁾ Anammox는 *Planctomycetales*에서 파생된 단일계통의 박테리아 그룹에 의해 진행된다. 비록 “Anammox”라는 명칭이 *Planctomyces* 같은 종류의 미생물에 의해 이루어지는 질소제거에 한하여 배타적으로 사용될지라도 *Nitrosomonas* 중 역시 호기성 상태에서 뿐만 아니라 혐기적인 조건하에서도 암모늄을 산화시킬 수 있는 능력을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.^{3,8-10)} 이들 박테리아를 포함하는 다양한 독립영양 질소제거 미생물은 Canon 반응조와 같은 산소가 제어된(혹은 무산소) 생물반응조내에서 동시에 배양될 수 있다. 특히 이러한 경우에는 NO₃-N나 N₂O와 같은 원치 않는 반응부산물까지도 효과적으로 제거함으로써 완전한 질소제거가 가능할 것이다. 이를 위해 고정상 생물공정(생물막 또는 입상슬러지상)과 같은 높은 미생물 보유능력을 가지는 반응조 형상이 필요하다. 높은 잠재적 적용 가능성에도 불구하고, Anammox와 Canon 공정 등과 같은 고율의 질소제거공정에 대한 연구는 주로 합성폐수를 대상으로 제한적으로 수행되어 왔다.^{4,6,11)}

본 연구는 고농도 암모늄 함유폐수를 효과적으로 처리할

수 있는 지속적 질소제거공정 개발을 목표로 수행하였다. 이를 위해 산소가 제한된 상향류식 호기성 입상슬러지상과 외부폭기식 공기주입방식을 채택한 새로운 Canon형 질소제거 공정에 대하여 그 공정의 가능성과 운전특성을 합성폐수와 함께 실험수로서 슬러지 소화조 상정수를 대상으로 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험실 규모 반응조

Fig. 1에서 보이는 것과 같이 7.7 L의 유효용적(총용적 10 L)을 가진 상향류식 호기성 입상슬러지상 반응조(내부 직경 9.9 cm)를 중온(30℃)조건하에서 운전하였는데, 이는 특별히 Canon공정과 유사한 운전특성을 가지도록 고안되었다. 합성폐수로 운전된 첫 번째 실험의 초기 운전기간(phase I)동안 산소는 유입수 저장조에서 직접 공기를 폭기함으로써 공급하였는데, 그 이후에는 산소소요량의 증가로 인하여 산소 공급의 위치를 반응라인에 별도로 마련된 외부폭기조로 변경하였다. 외부폭기조의 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)은 회분식 폭기실험을 통해 결정하였는데, 폭기로 인하여 암모니아 탈기나 미생물학적 질소변환이 이루어지지 않도록 하였다. 반응조의 형상은 반응조내에서 용존 혹은 부상하는 미세공기방울에 의해 슬러지층의 교란이나 입상슬러지의 파괴가 없이 안정된 슬러지층을 유지하도록 하였다. 유입공기량은 유량계로 조절하였으며, 외부폭기조의 용존산소(dissolved oxygen, DO)농도는 약 5.6~6.5 mg O₂ L⁻¹로 유지하였다. 반응조는 반연속식 주입시스템으로 유입기질을 하루에 네 번 주입 및 배출하는 방식으로 운전하였다. 실험 동안 외부폭기조의 질소와 DO농도 등은 회분식 폭기실험을 통해 주기적으로 검사하였는데, 그 대표적인 거동특성은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 이를 기준으로 외부폭기조는 26분 정도의 짧은 체류시간으로 일정하게 운전하도록 설정되었으며, 이때 아질산화 혹은 질산화 반응은 거의 일어나지 않았다. 이는 짧은 HRT 운전조건이 호기성 암모늄 산화에 거의 영향을 미치지 않았음을 의미한다.

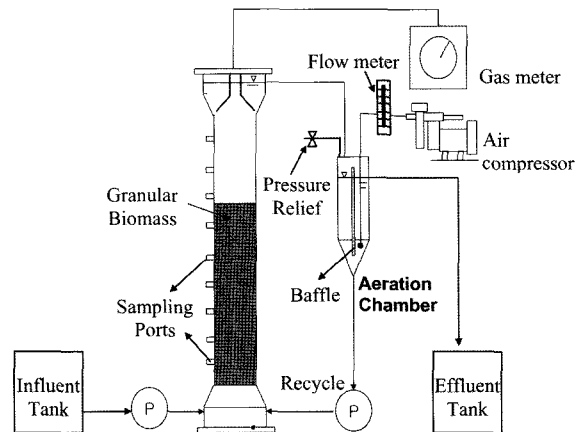


Fig. 1. Laboratory reactor setup.

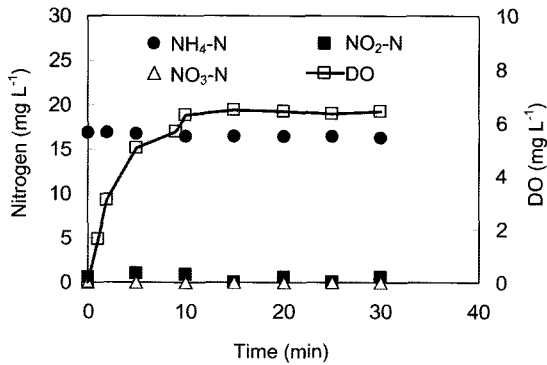


Fig. 2. Batch aeration test in external aeration chamber.

실험은 크게 두 부분으로 나누어 수행되었다. 즉, 첫 번째 실험에서 반응조는 각종 미량영양소¹²⁾와 암모늄((NH₄)₂SO₄ 형태)으로 제조된 무기성 합성폐수로 운전하였다. 유입수내 암모늄 농도는 운전초기 10 mg N L⁻¹에서 110 mg N L⁻¹ 까지 점차 증가 하였으며, HRT는 유효용적 기준으로 3.8일로 유지하였고, 주입된 공기와 반류수의 유량은 각각 100 mL min⁻¹와 20 L d⁻¹(R=Qr/Q=10)으로 설정되었다. 두 번째 실험에서 반응조는 미량영양물질의 첨가 없이 혐기성 하수슬러지 소화액(Table 1) 단독으로 운전하였다. 운전기간동안 유효 HRT는 11.6일에서 3.8일로 점차 감소하였으며, 이에 상응하는 질소부하는 약 0.04~0.12 g N L⁻¹ d⁻¹이었다. 반송수의 유량은 약 20 L d⁻¹로 유지되었으나, HRT 3.8일인 경우는 산소공급량을 늘리기 위해 50 L d⁻¹(R=25)로 증가하였다. 공기주입량은 phase I 과 phase II에서 각각 200 mL min⁻¹ 및 800 mL min⁻¹로 유지되었다. 혐기성 하수슬러지 소화액은 도시폐수처리장의 혐기성 소화조에서 채취하였으며 고액분리한 뒤 고형분을 제외한 상정액을 대상 기질로 사용하였다.

혐기성 입상슬러지와 무산소 활성슬러지를 혼합한 혼합슬러지(용적비기준 4:1) 5 L를 식종 슬러지로 사용하였다. 이때 입상슬러지(18.6 g VSS L⁻¹, 76% VSS/TSS)는 산업폐수를 처리하는 실규모 혐기성 처리시설에서 그리고 무산소 활성슬러지(2.3 g VSS L⁻¹, 75% VSS/TSS)는 도시폐수처리장

Table 1. Characteristics of anaerobic sludge digester liquids

Parameter	Range	AverageS.D.
pH	7.1~7.9	7.33 ± 0.26
TCOD(mg L ⁻¹)	770~2,240	1,762 ± 624
SCOD(mg L ⁻¹)	76~190	131 ± 59
TS(mg L ⁻¹)	1,150~2,010	1,660 ± 335
VS(mg L ⁻¹)	660~870	780 ± 110
TSS(mg L ⁻¹)	275~465	368 ± 68
VSS(mg L ⁻¹)	204~360	290 ± 57
TKN(mg L ⁻¹)	435~520	490 ± 13
NH ₄ -N(mg L ⁻¹)	405~480	438 ± 26
Alkalinity(mg CaCO ₃ L ⁻¹)	1,520~1,930	1,694 ± 80
(Alk/NH ₄ -N) ratio	3.22~4.28	3.89 ± 0.26

Note) S.D., standard deviation

의 생물학적 영양소 제거 반응조에서 수집하였다.

2.2. 분석방법

모든 질소(NH₄-N, NH₂-N and NO₃-N) 농도는 Standard Methods에 준하여 분석하였다.¹³⁾ 실험기간동안 pH(Orion 720, USA), 중탄산염(BA), 그리고 발생가스(습식가스측정기, Sina-gawa Model W-NK-0.5A, Japan)는 매일 측정하였다. 용존산소(DO)와 pH는 DO측정기(YSI 58, USA)와 pH측정기(Orion 720A, USA)를 사용하여 측정하였으며, 중탄산 알칼리도(bi-carbonate alkalinity, BA)는 Kapp 방법으로 분석하였다.¹⁴⁾ 가스성분(N₂O, N₂, CO₂, NH₃ and CH₄)의 분석에 있어서는 TCD 검출기와 Hayesap Q(80/100) 칼럼이 장착된 가스크로마토그래프(Shimadzu Model 8A, Japan)를 이용하였다. 이때 칼럼의 온도는 35℃로 유지하였으며, 주입부와 검출기의 온도는 120℃를 유지하였다. 이동상 헬륨가스는 30 mL/min의 유량을 유지하였다. 데이터 수집은 Varian 4270 Integrator를 사용하였다. 입상슬러지는 현미경분석법(Olympus BX60F5, Japan)에 의해 평가하였으며, 하이드록실아민과 하이드라진은 각각 Frear와 Burrell¹⁵⁾ 및 Watt와 Chrisp¹⁶⁾의 방법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성폐수로부터의 질소 제거

산소제어방식 호기성 슬러지상 공정내에서 독립영양질소 제거의 가능성을 조사하기 위해 저농도(10 mg N L⁻¹)의 암모늄 합성폐수를 이용해 반응조 운전을 시작하였는데, 운전결과는 Fig. 3에 나타나 있다. Phase I에서 공기는 유입폐수에 직접 공급하였으며, 이때 DO는 약 6.5 mg O₂ L⁻¹로 유지되었다. Phase I의 초기 운전기간동안 유출수의 암모늄농도는 유입수에 비해 높게 나타났고, 아질산염과 질산염으로 상당량의 암모늄 산화가 동시에 관찰되었다. 이러한 거동은 초기 운전단계에서 반응조내의 미생물 군집이 종속영양에서 독립영양으로 전환되는 과정에서 일어나는 일반적인 현상이다. 그러나 60일후 모든 종류의 질소가 제거되기 시작하였고, 80일 이후부터 50% 정도의 안정된 질소제거효율을 유지하였다. Phase I의 후반부인 90일 부터는 질소제거 반응을 촉진하기 위해 10 mg N L⁻¹의 Anammox 중간산물(hydroxylamine, H.A.; hydrazine, H.Z.)을 추가로 주입하였다. 이들 두 화합물은 매우 독성이 강하나 혐기성 암모늄 산화과정에서 중요한 역할을 하는 중간산물로 알려져 있다.^{17,19,25,26)} 특히, 생물학적 질소전환과정에서는 거의 나타나지 않는 hydrazine은 아질산성 질소와 hydroxylamine의 미생물학적 전환에 있어서 중요한 전자공여체의 역할을 한다. 실험결과에서 보는 바와 같이 이 기간동안 유출수내의 hydrazine은 상당히 증가하였으며, 그 결과 암모늄의 산화율 역시 감소하였다. 이러한 결과는 중간반응산물로써 hydrazine의 농도 수준이 운전특성에 매우 중요한 영향을 미치는 것을 의미하는 것으로 이는 혐기성 메탄발효공정에서 중간산물로서 유기산의 역할에 비교할 수 있을 것이다.

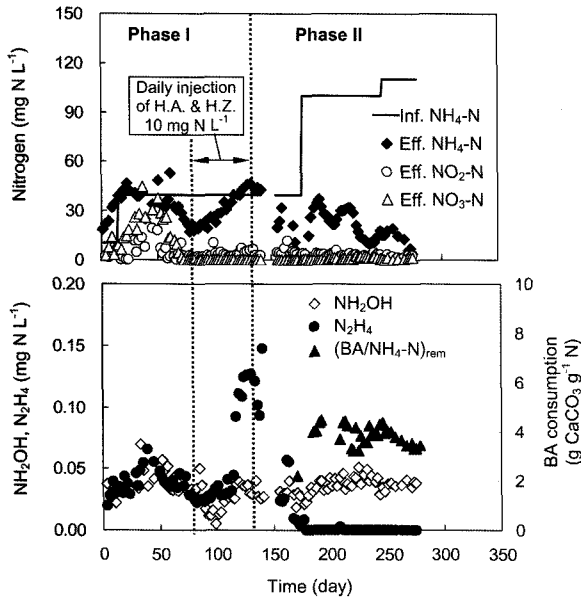


Fig. 3. Nitrogen conversion from synthetic wastewater.

Hydrazine의 주입에 대한 기대하지 않았던 운전결과로 인하여 130일 이후(phase II)부터 산소공급의 위치를 바꾸어 반송라인의 분리된 외부폭기조로 변경하였다. 이때 반송라인의 폭기조 DO는 5.6~6.5 mg O₂ L⁻¹로 유지하였다. 이러한 운전방법의 전환에 따라 질소제거능력은 상당히 증가하였다. 특히 유출수내 hydroxylamine은 비교적 일정한데 반하여 hydrazine의 농도는 질소제거와 유사한 경향을 보였다. Phase II에서 공급된 공기량은 반송비를 기준하여 phase I 경우의 약 10배에 해당한다. 이 단계에서의 상당한 질소제거가 중간산물의 주입으로 인한 영향인지에는 의문의 여지가 있다. 그러나 이러한 실험결과는 분명히 산소가 이 공정의 중요한 제한요소중 하나임을 보여주고 있다. 즉, 적용된 운전조건하에서 암모늄부하가 증가하더라도 질소제거는 향상되었고, 또한 유출수내 아질산염(<3 mg L⁻¹)과 질산염(<1 mg L⁻¹)의 농도 역시 매우 낮게 유지되었다. 실험 후반부에서, 유출수내 질소농도는 NH₄-N이 6.0±1.4 mg L⁻¹, NO₂-N이 2.1±0.6 mg L⁻¹ 그리고 NO₃-N이 1 mg L⁻¹ 정도였으며, 이와 상응하여 NH₄-N 제거효율은 94.5% 그리고 총 질소의 제거효율은 91.7%으로 나타났다. 중탄산 알칼리도 소모량은 phase II의 초반부 동안에 약 4 g CaCO₃ g⁻¹ N이었고, 실험 후반부에 들어서는 3.4±0.1 g CaCO₃ g⁻¹ N까지 점차 감소하였다. 실험 기간 동안에 유출수의 DO농도는 0.6±0.2 mg O₂ L⁻¹로 산소소모량은 0.59±0.25 g O₂ g⁻¹ N으로 산정되었는데, 이것은 Canon공정에서 요구되는 반응양론적 산소소모량에 비하여 상당히 낮은 값에 해당한다. 반응조에서 생산된 가스는 대부분 질소(N₂)가스로 확인되었으며, N₂O와 같은 다른 형태의 질소가스는 검출한계 이하로 유지되었다.

3.2. 슬러지 소화조 상징수로부터의 질소제거

합성폐수를 이용한 독립영양 질소제거 반응조의 성공적인

운전에 따라 두 번째 단계에서는 혐기성 슬러지 소화액을 이용한 암모늄 제거를 목표로 실험을 수행하였다. 합성폐수를 이용한 운전결과에 근거하여 Phase I의 초기 운전단계에서는 공기를 200 mL min⁻¹ 정도로 일정하게 공급하고, 외부폭기조의 DO농도를 5.5~6.0 mg O₂ L⁻¹로 유지하였다. 기질로 사용된 슬러지 소화액의 질소농도는 438±26 mg NH₄-N/L이었는데, 이때 질소부하는 0.04 g N L⁻¹ d⁻¹(HRT 11.6일)에서 0.08 g N L⁻¹ d⁻¹(HRT 6.2일)까지 단계적으로 증가하였다. 이 기간 동안 반복적인 질소부하조건하에서 유출수의 암모늄 농도는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 27~38 mg L⁻¹에서 169~179 mg L⁻¹으로 비교적 크게 영향을 받은 반면 아질산염농도(10.2±4.3 mg N L⁻¹)와 질산염 농도(1.9±1.1 mg N L⁻¹)는 별 차이를 보이지 않았다. 특히 외부폭기조내 DO농도는 질소부하의 증가에 따라 5.6 mg O₂ L⁻¹에서 1.6 mg O₂ L⁻¹으로 큰 변화를 보였다. Canon 공정에서 중요한 1단계 반응과정인 부분 아질산화 반응은 실제적으로 DO, 질소농도, pH 및 독성물질의 유입여부 등의 환경적 요인에 매우 민감한 공정이다. 이 결과에서 보는 바와 같이 일정한 공기 주입조건하에서의 질소부하의 증가는 외부폭기조의 DO 감소와 동시에 유출수의 암모늄 농도를 증가시키는 결과를 초래하였다. 이는 낮은 산소공급으로 인하여 부분 아질산화가 충분히 일어나지 않았음을 의미한다. 반면에 Canon 공정의 두 번째 단계인 혐기성 암모늄산화 반응은 낮은 DO 조건에 영향을 받지 않으므로 결국 유출수의 nitrite와 nitrate 농도는 낮은 농도를 그대로 유지하고 있다. 전체적으로 이러한 결과들은 적절한 산소공급이 이 공정의 성공에 있어서 중요한 운전인자중 하나임을 의미할 것이다.

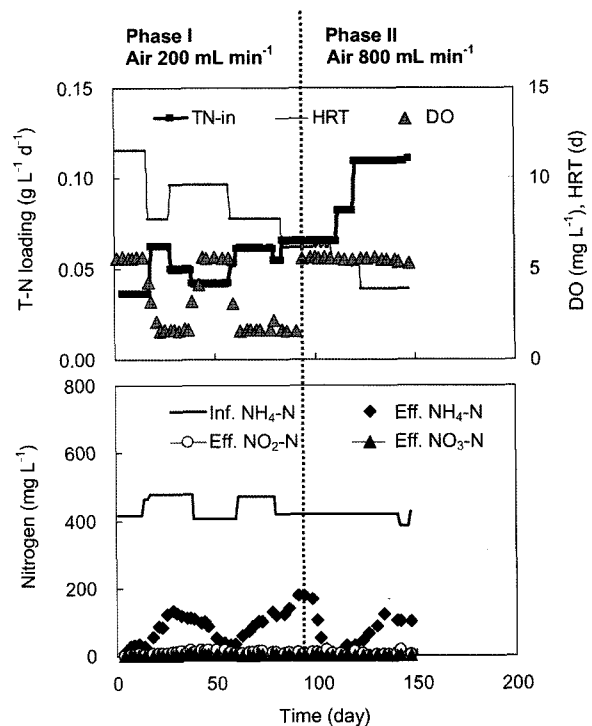


Fig. 4. Nitrogen conversion from sludge digester liquids.

질소부하의 변화에 따라 유출수내 반복적인 암모늄농도 상승에 따라 Phase II에서는 공기량을 800 mL min⁻¹까지 증가하였는데, Fig. 4에 나타난 바와 같이 이때 유출수내 암모늄농도는 두드러진 감소 추세를 보인다. 5.4~6.2일의 유효 HRT 조건하에서 NH₄-N 제거는 평균 95 ± 0.3%(유출수의 질소농도 21 ± 1.4 mg N L⁻¹)이었고, 약 0.12 g N L⁻¹ d⁻¹의 질소부하에 해당하는 HRT 3.8일에서는 평균 76 ± 0.5%의 제거율을 보였다. 이 기간 동안 유출수의 아질산염과 질산염은 각각 7.6 ± 5.0 mg NO₂-N L⁻¹ 및 1.3 ± 0.6 mg NO₃-N L⁻¹으로 매우 낮게 유지되었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 유입수와 비교하였을 때 유출수내 하이드라진은 상당한 감소를 보인 반면 하이드록실아민은 완만한 감소를 보였다. 첫 번째 실험과 마찬가지로 두 번째 실험에서도 상당한 감소를 보인 하이드라진의 분해특성은 Anammox 반응이 진행되고 있다는 증거로 판단된다.¹⁷⁾ 이 기간 동안 중탄산 알칼리도의 소모량은 2.9~3.5 g CaCO₃ g⁻¹ N이었고, 유출수내 DO는 약 0.6 ± 0.3 mg O₂ L⁻¹이었으며, 산소소모량은 0.21~0.36 g O₂ g⁻¹ N의 범위로 나타났다. Table 2에서 보는 것처럼, 반응조내 산소와 중탄산 알칼리도 소모량은 부분적인 아질산화-Anammox 공정 혹은 Canon 공정의 경우보다도 더 낮게 나타났다. 특히, 이 실험에서 산소소모량은 매우 낮게 나타났는데, 이러한 경향은 식 (1)에서 식 (3)의 반응양론식으로 설명하기 어렵다. 지금까지 산소가 제한되거나 무산소 환경하에서 발생하는 암모늄 산화시 적절한 산소공급원은 명확하게 알려진 바 없으나 이론상으로는 질산염, NO₂ 그리고 NO 등이 잠재적인 산소공급원이 될 수 있는 것으로 보고되어 있다.^{9,10,17)} 본 실험에서 보다 적은 산소소모량은 공정의 경제적인 장점이 될 것이다. 가스분석결과 반응조에서 발생한 가스는 대부분 질소(N₂)가스로 확인 되었다. 일부 문헌의 경우 산소가 제한되거나 혹은 무산소 조건하에서 암모늄산화 박테리아는 N₂O와 NO를 부산물로 발생한다는 보고가 있으나^{9,10,18)} 본 시스템에서는 이들 부산물 농도가 검출한계 이하로 거의 생성되지 않은 점은 특히 주목할 만하다.

반응조내 슬러지상층의 바닥에서 채취된 입상슬러지는 색깔, 크기 및 침전특성에서 앞선 혐기성 독립영양 질소제거

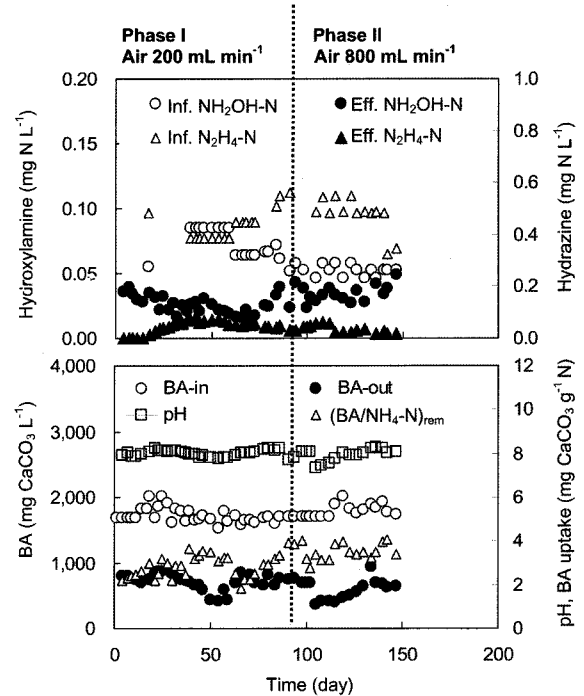


Fig. 5. Process intermediate and bicarbonate alkalinity during nitrogen conversion from sludge digester liquids.

혐기성 슬러지상 반응조의 분석결과¹⁷⁾와 유사한 물리학적 특성을 보였다. 전 운전기간동안 반응조로 부터 Biomass의 유실은 일어나지 않았으며, 이 공정에서의 이러한 우수한 Biomass 보유능은 이 시스템의 중요한 장점이라 할 수 있다.

현재까지 Canon 공정에 대한 국내의 연구는 대부분 실험실규모에서 합성폐수를 대상으로 수행되었을 뿐 실제폐수를 대상으로 한 사례는 없는 실정이다. 특히 본 실험에서와 같이 슬러지 소화액을 대상 기질로 처리된 Canon 반응조의 공정 성능에 대한 유용한 연구결과는 없으므로 본 연구결과와 직접적으로 비교가능한 자료는 없다. 실험실규모에서 배양된 약 80%의 Anammox 미생물을 이용한 Canon 반응조에서 합성폐수를 대상으로 처리한 결과를 보면 질소 전환율과 제거효율은 각각 SBR 형 반응조의 경우 0.04~0.11 g N L⁻¹

Table 2. Comparison of various nitrogen removal processes

Reaction	First reaction		Second reaction		Remark (Reference)
	Oxygen (g O ₂ g ⁻¹ N)	Alkalinity (g CaCO ₃ g ⁻¹ N)	Alkalinity (g CaCO ₃ g ⁻¹ N)	Organic* (g COD g ⁻¹ N)	
Nitrification/Denitrification	4.57 [4.18]	7.14 [7.07]	(3.57)	3.7	[20], [21]
Nitritation/Denitrification	3.43 [3.16]	7.14 [7.07]	(3.57)	2.3	[20], [21]
Partial nitritation/Anammox	1.71~2.06 ⁺	3.57	0.24	-	[5]
CANON	1.94	3.68	-	-	[6]
This research	Synthetic W/W	0.59 ± 0.25	3.4 ± 1.0	-	Phase I Phase II
	Digester liquids	0.21 ± 0.15	2.9 ± 0.5	-	
		0.36 ± 0.10	3.5 ± 0.4	-	

Note) *, based on methanol; +, 50~60% partial nitritation; [], calculated by combined dissimilation-synthesis equations; (), alkalinity production in heterotrophic denitrification/denitrification;

Table 3. Comparative performance of various processes treating anaerobic sludge digester liquids

Process type	Scale	HRT (day)	TKN (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	N removal (%)	Reference
Nitrification-Denitrification (SBR) ⁽¹⁾	Pilot	1~4	720 ± 80	65070	77~96	[2]
	Full	1.6	1177 ± 163	84099	90	[2]
Nitritation-Denitritation ⁽²⁾	Lab	4.5	609	365	75~80	[22]
Sharon ⁽³⁾	Pilot	5	720 ± 80	65070	> 95	[2]
Sharon-Anammox ⁽⁴⁾	Lab	3	n.a.	1180140	62	[5]
Partial nitritation-Anammox ⁽⁵⁾	Pilot	2	n.a.	620~660	> 90	[23]
This research	Synthetic w/w	Lab	3.8	110	110	92 ± 1.5
	Digester liquids	Lab	5.4	476 ± 15	438 ± 26	94 ± 1.7 (95 ± 0.3)
		Lab	3.8	476 ± 15	438 ± 26	76 ± 1.5 (76 ± 0.5)

Note) ⁽¹⁾ SBR cycle, 90 min aerobic/45 min anoxic/50 min sedimentation;
⁽²⁾ biofilm reactor with clay type media;
⁽³⁾ 50% aerobic condition;
⁽⁴⁾ HRT: 2 days for Sharon, 1 day for Anammox;
⁽⁵⁾ partial nitritation : Anammox = 2 : 1.6 (based on reactor volume);
 (), NH₄-N removal; n.a, not available

d¹와 36~92%⁽¹⁾)으로, gas-lift 형 반응조에서 0.06~1.5 g N L⁻¹ d¹와 42 ± 4.6%^(4,6)이었다. 또한 OLAND(oxygen limited autotrophic nitrification-denitrification)와 같은 산소가 제한된 단단 암모늄제거공정(oxygen limited one-step ammonium removal process)은 대부분 0.05 g N L⁻¹ d¹ 정도의 낮은 질소 전환율을 가지는 것으로 보고되어 있다.^(24,27)

Table 3에는 혐기성 하수슬러지 소화액을 처리하는 다양한 미생물학적 질소제거공정의 운전특성을 비교하여 나타내었다. 본 연구에서 얻어진 실험결과는 다른 공정의 경우와 비교하여 비교적 유사한 체류시간과 질소전환율을 보이고 있다. 특히 본 실험에서는 비교적 낮은 체류시간에서 타 공정에 비해 상대적으로 낮은 질소전환율을 보이고 있는데, 이는 극단적으로 낮은 성장특성을 가지는 독립영양 미생물의 고유특성 때문일 것이다. 더욱이 본 실험은 고농도의 독립영양 질소제거 미생물을 이미 식종균으로 활용한 타 연구의 실험조건과도 구별된다. 그러나 본 연구결과는 명백히 미생물학적 순응과 제거효율이 단계적으로 향상되고 있음을 보여주고 있으므로 장기간 운영시 더 높은 질소전환율을 기대할 수 있을 것이다. Anammox 미생물은 매우 낮은 증식율(0.07 g protein g⁻¹ NH₄-N)과 긴 배가시간(10.6 days)이란 생리학적 특성을 가지고 있다.⁽¹⁹⁾ 이것은 현장규모의 공정에서는 매우 긴 시운전 기간이 필요하다는 것을 의미하며, 이러한 단점은 궁극적으로 실제 규모에서의 공정적용에 실질적인 과제로 남을 것이다.⁽²⁷⁾

결론적으로 현장적용이 이루어질 수 있다면 본 연구에서 개발된 공정은 산소 및 중탄산 알칼리도 요구량 감소, 유출수의 아질산염과 질산염 유출 저하, N₂O와 같은 부산물의 비생산과 유기성 탄소의 불필요성 등 기존의 생물학적 질소제거공정이 안고 있는 다양한 문제점을 극복할 수 있는 지속

발전적 질소제거기술이 될 것이다. 이러한 공정은 혐기성 슬러지 소화액과 장기간 운영된 매립지 침출수와 같은 고농도 암모늄 폐수처리에 있어서 더 효과적이고 경제적이다. 또한 이 공정은 뛰어난 Biomass 보유능력을 가진 간단한 반응조 형상을 가지므로 초기투자가 낮은 장점이 있다. 장래 지속가능한 신기술로서 효과적인 현장적용을 위해서는, 산소 제한된 조건하에의 효율적인 산소전달 등과 같은 핵심 운전요소에 대하여 특히 추가적인 연구가 필요할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 외부폭기방식의 사용한 새로운 호기성 슬러지상 질소제거공정의 가능성과 그 운전특성을 합성폐수와 혐기성 하수슬러지 소화액을 대상으로 평가하였다. 폭기는 처리수 반송과 함께 외부폭기조를 통해 공급하였다. 합성폐수 (≤ 110 mg NH₄-N L⁻¹)를 이용한 첫 번째 실험에서 약 95% (총질소로는 92%)의 암모늄제거가 3.8일의 수리학적 체류시간(유효용적기준)하에서 이루어 졌다. 혐기성 하수슬러지 소화액(438 ± 26 mg NH₄-N L⁻¹)를 이용한 두 번째 실험에서 질소제거율은 유효 HRT 5.4일에서 94 ± 1.7% 그리고 유효 HRT 3.8일에서 76 ± 1.5%이었다. 전 운전기간동안 아질산염과 질산염은 유출수에서 매우 낮게 검출되었다. 다른 미생물학적 질소제거 신기술과 비교하여 본 연구에서 개발된 공정은 아주 낮은 산소소모량(0.29~0.59 g O₂ g⁻¹ N)와 적은 중탄산 알칼리도(3.1~3.4 g CaCO₃ g⁻¹ N) 소비량을 보였다. 따라서 이 공정은 산소 및 중탄산 알칼리도 요구량 감소, 유출수의 아질산염과 질산염 유출 저하, N₂O와 같은 부산물의 비생산, 유기성 탄소의 불필요성 및 우수한 미생물 보유능 등 다양한 장점을 가지고 있다. 이 공정은 혐기성 슬러지 소화

액과 장기간 운영된 매립지 침출수같은 고농도 암모늄 폐수 처리에 있어서 더 지속발전적이고 경제적인 공정이 될 것이다.

사 사

본 연구는 부분적으로 한국과학재단 지역대학 우수과학자 지원연구사업(과제번호: R05-2004-000-10012-0)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Gil, K. I. and Choi, E., "Nitrogen removal by recycle water nitrification as an attractive alternative for retrofit technologies in municipal wastewater treatment plants," *Water Sci. Technol.*, **49**(5-6), 39~46(2004).
- Fux, C., Lange, K., Faessler, A., Huber, P., Grueniger, B., and Siegrist, H., "Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite-SBR or SHARON?," *Water Sci. Technol.*, **48**(8), 9~18(2003).
- Fux, C. and Siegrist, H., "Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification /denitrification or partial nitrification/anammox: environmental and economical considerations," *Water Sci. Technol.*, **50**(10), 19~26(2004).
- Sliemers, A. O., Derwort, N., Campos Gomez, J. L., Strous, M., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor," *Water Res.*, **36**, 2475~2482(2002).
- Van Dongen, U., Jetten, M. S. M., van Loosdrecht, M. C. M., "The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater," *Water Sci. Technol.*, **44**(1), 153~160(2001).
- Sliemers, A. O., Third, K. A., Abma, W., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "CANON and Anammox in a gas-lift reactor," *FEMs Microbiol. Letter*, **218**, 339~344(2003).
- Schmid, M., Walsh, K., Webb, R., Rijpstra, W. I. C., van de Pas-Schoonen, K., Jan Verbruggen, M., Hill, T., Moffett, B., Fuerst, J., Schouten, S., Damste, J. S. S., Harris, J., Shaw, P., Jetten, M., and Strous, M., "Candidatus *Scalindua brodae*", sp. nov., Candidatus *Scalindua wagneri*", sp. nov., two new species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria," *System Appl. Microbiol.*, **26**, 529~538(2003).
- Lee, J. W., Kim H. C., Kwon, S. Y., and Ahn Y. H., "Autotrophic nitrogen removal with anaerobic granular sludge and its microbial community," *Proc. IWA World Congress on Anaerobic Digestion(AD10)*, Montreal, Canada, 30 August-3 Sept, 1183~1186(2004).
- Schmidt, I. and Bock, E., "Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by *Nitrosomonas europaea*," *Arch. Microbiol.*, **167**, 106~111(1997).
- Zart, D. and Bock, E., "High rate of aerobic nitrification and denitrification by *Nitrosomonas europaea* grown in a fermenter with complete biomass retention in the presence of gaseous NO₂ or NO," *Arch. Microbiol.*, **169**, 282~286(1998).
- Third, K. A., Sliemers, A. O., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "The CANON system(completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria," *System Appl. Microbiol.*, **24**, 588~596(2001).
- Van de Graaf, A. A., de Bruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M., and Kuenen, J. G., "Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor," *Microbiology*, **142**, 2187~2196(1996).
- APHA, WEF and ASCE Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Eds. Washington DC. USA(1998).
- Kapp, H., "Schlammfäulung mit hohem feststoffgehalt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungwasser-wirtschaft, Band 86, Oldenbourg Verlag, Munchen, 300(1984).
- Frear, D. S. and Burrell, R. C., "Spectrophotometric method for determining hydroxylamine reductase activity in higher plants," *Anal. Chem.*, **27**(10), 1664~1665(1955).
- Watt, G. W. and Chrisp, J. D., "A spectrophotometric method for the determination of hydrazine," *Anal. Chem.*, **24**(12), 2006~2008(1952).
- Ahn, Y. H. and Kim, H. C., "Nutrient removal and microbial granulation in anaerobic process treating inorganic and organic nitrogenous wastewater," *Water Sci. Technol.*, **50**(6), 207~216(2004).
- Kester, R. A., De Boer, W., and Laanbroek, H. J., "Production of NO and N₂O by pure cultures of nitrifying and denitrifying bacteria during changes in aeration," *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**, 3872~3877(1997).
- Jetten, M. S. M., Wagner, M., Fuerst, J., Van Loosdrecht, M., Kuenen, G., and Strous, M., "Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process," *Current Opinion in Biotechnology*, **12**, 283~288(2001).
- McCarty, P. L., Beck, L., and Amant, P., "Biological denitrification of wastewater by addition of organic materials," *Proc. 24th Annual Purdue Industrial Waste Conf.*, 1271(1969).
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L., *Environmental*

- Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill, New York, NY 10020(2001).
22. Gil, K. I., Lee, Y. H., Choi, E., Yun, Z., and Ha, Z. S., "Nitritation of anaerobic digester supernatant by suspended growth reactor and biofilm reactor," *J. KSEE*, **24**(8), 1415~1422(2002).
 23. Fux, C., Bohler, M., Huber, P., Brunner, I., and Siegrist, H., "Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation(anammox) in a pilot plant," *J. Biotechnol.*, **99**, 295~306(2002).
 24. Kuai, L. and Verstraete, W., "Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification - denitrification system," *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 4500~4506(1998).
 25. DeLong, E. F., "All in the packaging," *Nature*, **419**, 676~677(2002).
 26. Strous, M., Kuenen, J. G., and Jetten M. S. M., "Key physiology of anaerobic ammonia oxidation," *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(7), 3248~3250(1999).
 27. Ahn, Y. H., "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review," *Process Biochemistry*, **41**(8), 1709~1721(2006).