

## 생물여과 반응기에서 수리학적 체류시간 및 폭기량에 따른 아질산 축적 특성

윤종문 · 김동진\* · 유익근†

울산대학교 생명화학공학과  
680-749 울산시 남구 무거2동 산29  
\*한림대학교 환경생명공학과  
200-702 강원도 춘천시 한림대학길 39  
(2005년 10월 19일 접수, 2006년 3월 7일 채택)

### Nitrite Accumulation Characteristics According to Hydraulic Retention Time and Aeration Rate in a Biological Aerated Filter

Jong Moon Yoon, Dong Jin Kim\* and Ik-Keun Yoo†

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, San 29, Muger 2-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea  
\*Department of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, 39, Hallymdaehak-gil, Chuncheon, Gangwon-do 200-702, Korea  
(Received 19 October 2006; accepted 7 March 2006)

#### 요 약

세라믹 담체가 충전된(공극률 32%) 생물여과 반응기(BAF)를 이용하여 암모니아성 질소폐수를 처리할 때, 수리학적 체류시간(HRT) 및 폭기량의 변화가 아질산 축적에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다. 암모니아성 합성 폐수 및 석유 화학 실패수를  $1.6 \text{ kgNH}_4^+ \cdot \text{N/m}^3 \cdot \text{d}$  내외의 질소 부하로 BAF에 공급하였을 때, 암모니아성 질소의 제거율은 폭기량 증가에 비례하였으나 아질산 축적률은 폭기량 외에도 HRT의 영향을 받았다. 0.23시간의 HRT에서(공탑 체류시간 기준 0.7시간)는 0.23, 0.45, 0.56 cm/s로 공기 선속도를 증가시키면, 암모니아성 질소 제거율은 각각 73, 90, 92%로 증가하였으나 아질산 축적비( $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ )는 0.92, 0.82, 0.48로 점차 감소하였다. 반면에 HRT 0.9시간, 공기 선속도 0.34~0.45 cm/s 범위에서는 암모니아성 질소 제거율 89%, 아질산 축적비 0.13 내외로 아질산 축적률이 급격하게 감소하였다. 공기 선속도 0.34 cm/s, HRT 1.4시간에서는 암모니아성 질소 제거율의 감소로 free ammonia(FA,  $\text{NH}_3\text{-N}$ ) 농도가 상승하였고, 이후 약 50일에 걸쳐 아질산 축적비는 0.95 이상까지 점차 증가하였다. 본 연구에서는 HRT 0.23시간에서의 FA 농도 및 폭기 조건이 HRT 0.9시간 조건에 비해 아질산 축적에 더 불리했음에도 HRT 0.23시간에서의 아질산 축적률이 더 높게 나타났다. 따라서 FA 농도, 폭기 조건 외에도 HRT, 질소 부하 조건에 따라 BAF에서 아질산 축적률이 영향을 받았다. 반면에 FA 농도가 매우 높게(FA 5~15 mgN/L) 유지되는 조건에서는 운전 조건에 상관없이 아질산 축적이 안정하게 일어났으며 이 경우는 암모니아성 질소 제거율이 감소하였다.

**Abstract** – In a biological aerated filter (BAF) packed with ceramic media (void fraction of BAF=0.32), nitrite accumulation was studied with the variation of hydraulic retention time (HRT) and superficial air velocity. Synthetic ammonium wastewater and petrochemical wastewater were fed at a constant load of  $1.6 \text{ kgNH}_4^+ \cdot \text{N/m}^3 \cdot \text{d}$ . Ammonium removal rate was mainly affected by the superficial air velocity in BAF, but nitrite ratio( $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ ) in the effluent was dependent on both HRT and superficial air velocity. For a fixed HRT of 0.23 hr (corresponding to the empty bed contact time of 0.7 hr) ammonium removal rate was 73/90/92% and nitrite ratio was 0.92/0.82/0.48 at the superficial air velocity of 0.23/0.45/0.56 cm/s, respectively. When HRT is increased to 0.9 hr with superficial air velocity ranging from 0.34 to 0.45 cm/s, the ammonium removal rate was 89% on average. However nitrite ratio decreased significantly down to 0.13. When HRT was further increased to 1.4 hr, ammonium removal rate decreased, thereby resulting in the free ammonia ( $\text{NH}_3\text{-N}$ , FA) build-up and nitrite ratio gradually increased (>0.95). Although aeration rate and FA concentration at HRT of 0.23 hr were unfavorable for nitrite accumulation compared with those at HRT of 0.9 hr, nitrite ratio at HRT of 0.23 hr was higher. Taken together, HRT and nitrogen load were found to be critical, in addition to FA concentration and aeration condition, for nitrite accumulation in the BAF tested in the present study.

Key words: Biological Aerated Filter, Nitrite Accumulation, Hydraulic Retention Time, Aeration Rate, Nitrification

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ikyoo@uou2.ulsan.ac.kr

### 1. 서 론

폐하수중의 질소는 생태계에 유입시 부영양화, 용존산소 고갈 등의 문제를 일으키기 때문에 이를 제거하기 위한 노력이 최근 활발하다. 이러한 질소의 제거 방법은 크게 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 나눌 수 있는데, 일반적으로 질소를 제거하는 가장 경제적인 방법은 미생물을 이용한 생물학적 방법으로 알려져 있다. 생물학적 질소제거 공정은 호기성 독립영양 미생물에 의한 질산화와 무산소 상태에서의 종속영양 미생물에 의한 탈질 과정으로 구분된다. 질산화 반응은 암모니아성 질소의 산화와 이로 인해 생성된 아질산성 질소의 산화 2단계로 구성되며, 각각의 단계에서 작용하는 암모니아 산화균과 아질산 산화균의 수율과 성장속도가 낮고 산소에 대한 친화력이 종속영양 세균에 비해 낮기 때문에 통상적인 유기물 폐수처리에 비해 어려움이 있다. 또한, 질산화에서 생성된 아질산 혹은 질산의 탈질 반응에는, 유기물이 부족한 질소폐수의 경우 메탄올과 같은 외부 탄소원을 전자공여체로서 공급해야 하는데 이때 필요한 메탄올의 양은 3.2~6 gCOD/g NO<sub>3</sub>-N 정도로 질소의 농도가 높을수록 유기물에 대한 경제적 비용이 많이 부담 된다[1].

따라서 질산화 과정의 효율과 안정성, 탈질 과정의 경제성 확보가 생물학적 질소처리 공정에 있어 매우 중요한 문제이며 이에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[2-5]. 여러 가지 방법 중 활성오니법으로 대표되는 전형적인 부유상장 시스템에서는 질산화 미생물의 wash-out이 일어날 가능성이 높아, 질산화의 안정성 확보를 위해서 생물막 시스템이 그 해결책의 하나로 제시되어 왔다. 생물막 시스템은 부유상 혹은 고정상 담체에 고정화된 미생물을 이용하기 때문에 반응기 내에 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있어, 질산화의 안정성뿐만 아니라 높은 처리 부하, 낮은 슬러지 생성량 등의 장점도 있다. 한편, 질산화에서의 폭기 에너지 및 탈질에 필요한 유기물 비용을 절감하기 위한 경제성 측면으로는 질산성 질소(NO<sub>3</sub>-N)로의 완전 질산화가 아닌 아질산성 질소(NO<sub>2</sub>-N) 축적에 대한 연구가 활발하다[6-9]. 아질산성 질소의 축적은 암모니아 산화균의 활성을 최대화하고 아질산 산화균의 활성을 억제함으로써 가능한데, 이 경우 호기성 질산화 단계에서 약 25%의 산소 요구량을 감소시킬 수 있고, 탈질 과정에서 필요한 탄소원의 양을 약 40%까지 감소시킬 수 있어 폐수 중의 질소 농도가 높을수록 경제성을 확보할 수 있다. 아질산 축적을 유도하기 위한 연구는 주로 free ammonia(FA, NH<sub>3</sub>-N) 농도, 용존산소(DO) 농도, 온도, 질소 부하의 관점에서 이루어져 왔다. 그중에서도 특히 0.1~1.0 mgN/L 정도에서 시작되는 FA에 의한 아질산 산화균 활성 저해와, 암모니아 산화균의 산소에 대한 포화상수(K<sub>s</sub>) 값이 0.3 mg/L인데 비해 아질산 산화균은 1.1 mg/L 정도로 산소에 대한 친화력이 상대적으로 낮은 점을 이용해 낮은 용존 산소하에서 아질산 산화 활성을 제한하려는 연구가 대표적이다 [1, 10].

Biological aerated filter(BAF)로 흔히 불리는 생물여과 반응기는 유기물 처리 및 유기물/질소의 복합 처리를 위해 개발된 대표적인 고정상 생물막 반응기의 하나이다[11-13]. BAF는 rotating biological contactor, trickling filter와 같은 재래식 고정상 생물막 시스템보다 단위 부피당 처리 효율이 높고, 특히 여과 기능이 추가되는 장점을 지녀 국내에서도 점차 BAF 시스템의 도입이 증가하고 있다. 질소 제거의 관점에서도 BAF는 성장속도가 느리고 수율이 낮은 질산화균을 담체의 생물막에 고정화시킬 수 있어 높은 처리 효율과 안정

성을 기대할 수 있다. 따라서 BAF가 가지고 있는 처리효율 측면의 장점과 함께 유기물/폭기 비용 절감을 위한 아질산 축적을 BAF에서 유도할 수 있다면, 특히 폐수의 질소부하가 높을수록 경쟁력 있는 질소제거 시스템이 될 것이다[13-16].

본 연구에서는 세라믹 담체를 충전한 BAF에서 아질산성 질소를 효율적으로 축적하기 위한 조건을 검토하였다. 질소 부하를 1.6 kgN/m<sup>3</sup>·day로 일정하게 유지한 상태에서 시간별로 원수의 질소 농도를 변화시켜 수리학적 체류시간이 달라지도록 했고 폭기량도 각각 변화시켰다. 질소 부하가 일정하므로 폭기량의 변화는 BAF 내의 용존산소량 분포를 변화시켜 아질산 축적을 유도할 수 있다. 본 연구는 이와 같은 용존산소 제한 외에도 동일한 질소부하에서의 수리학적 체류시간 변화가 고정상 생물막 반응기에서의 아질산 축적에 미치는 영향을 보고자 하였다. 이를 위해서 질소 농도를 변화시킬 수 있는 합성폐수를 이용하여 폭기량 및 체류시간의 변화에 따른 질산화 특성을 모니터링 하였으며, 합성 폐수와 비슷한 농도의 석유화학 실험수에 대해서도 적용성을 검토해보았다.

### 2. 실험장치 및 방법

#### 2-1. 생물여과 반응기 및 운전

본 연구에 사용된 BAF 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. BAF는 원통형 아크릴 반응기로서 제작되었으며, 내경 3 cm, 높이 110 cm로써 중간에 약 70 cm의 담체층에 직경 5~8 mm의 다공성 세라믹 담체를 충전하였다(공극률 32%). 담체층 하부의 침전 공간에 공기 유입구, 폐수 유입구, 슬러지 유출구가 각각 있으며, 담체층 하부로부터 7, 22, 48, 63 cm 높이에 시료 채취구가 있다. 소형 blower에 의해 공급되는 공기는 air flow meter에 의해 100~250 ml/min (0.23~0.56 cm/sec) 범위에서 운전 시간별로 조절되었으며, 폐수의 온도는 실험기간 동안 대체로 상온(19~25 °C)에서 유지되었다. 실험에 사용된 슬러지는 C 석유화학 폐수처리장의 슬러지를 집중하여 약 2달간 암모니아 합성폐수에 적응시켰다. Table 1은 본 실험기

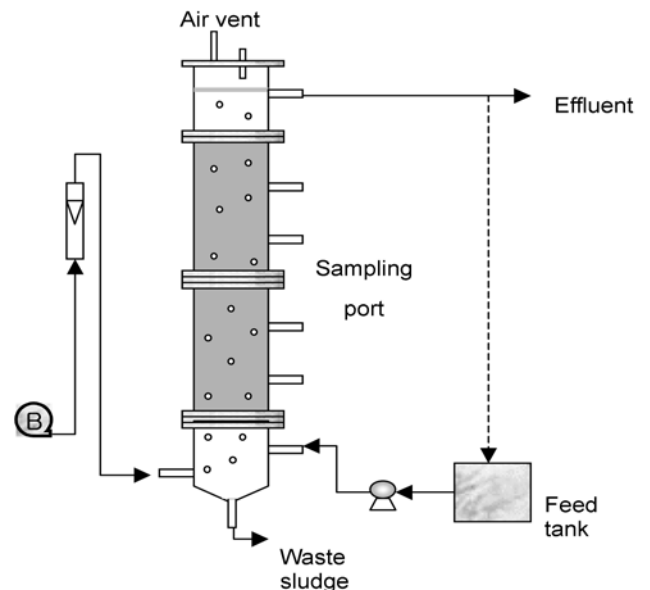


Fig. 1. Schematic diagram of the upflow BAF experimental set-up.

**Table 1. Experimental conditions of Biological Aerated Filter**

Phase (day)	Superficial air velocity(cm/s)	HRT (h)	Influent NH <sub>4</sub> -N (mg N/L)
A (1~30)	0.23	0.23	50
B (31~52)	0.45		
C (53~77)	0.34	0.9	200
D (78~94)		1.4	270-310
E (95~114)	300		
F (115~205)	0.56	300	
G (207~244)		50	
H (245~313)			

간 동안의 BAF의 운전 조건을 요약한 것이며, 암모니아 합성폐수에 슬러지가 적용한 이후 313일간의 운전 조건이다. 암모니아 부하는 약 1.6 kgN/m<sup>3</sup>·day에서 일정하게 유지한 상태에서 폭기량을 변화시켰고, 또한 폐수의 암모니아 농도를 조절하여 BAF에서의 수리학적 체류시간이 변화되도록 하였다. 실험 기간 중 석유화학공장의 실패수를 동일한 질소부하로 공급하여 합성폐수와와의 차이점 및 질산화율 변화에 따른 아질산 축적 특성을 비교하고자 했다. 운전 기간 중의 BAF 역세척은 3~4일 간격의 주기로 약 2분 정도의 과폭기 및 슬러지 인발에 의해 실시하였으며, 170일째는 BAF 내의 담체를 외부로 꺼내고 담체 사이와 반응기 내부에 축적되었던 슬러지를 완전히 제거 후 연속 운전하였다.

## 2-2. 폐수 및 분석조건

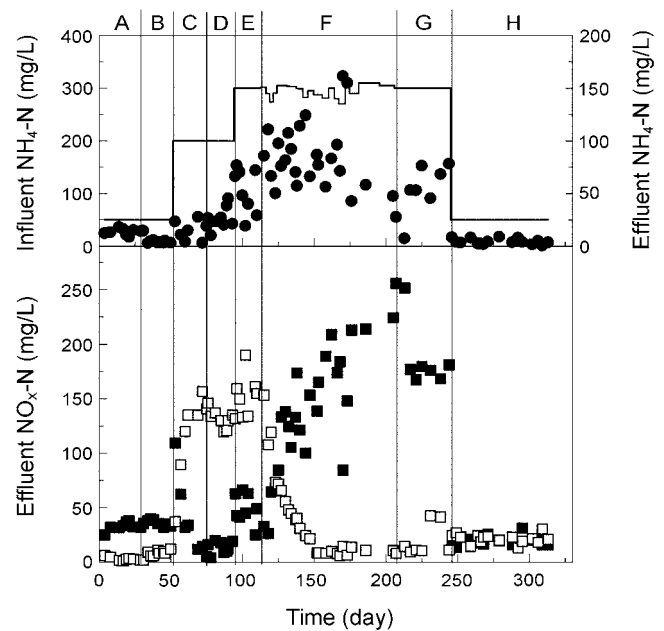
실험에 사용된 폐수는 2가지로 실험실에서 제조한 합성폐수와 C 석유화학 회사의 활성오니조에서 유기물만 처리된재 종말처리장으로 보내지는 암모니아성 질소를 포함한 방류수를 각각 이용하였다. 합성 폐수는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 주 질소원으로 하고 g NH<sub>4</sub>-N당 7.13 g CaCO<sub>3</sub>의 비율로 NaHCO<sub>3</sub>를 넣어 pH 조절 및 무기탄소원으로 사용하였다. 미량 원소로는 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 50mg/L, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 50mg/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 50mg/L, yeast extract 50 mg/L, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 1 mg/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 2 mg/L, NaHCO<sub>3</sub> 7.14 g(CaCO<sub>3</sub> 기준)/g NH<sub>4</sub>-N을 주입하였다. C 석유 화학 폐수 처리장에서의 방류수 조성은 CODcr 30~50 mg/L, NH<sub>4</sub>-N 270~310 mg/N/L 였다.

폐수의 분석은 standard method에 따라 실시하였으며 시료는 0.45 μm의 GF/C filter로 여과한 후 분석하였다[17]. 암모니아성 질소는 Nesslerization 방법(425 nm)에 의해 분석하였고 아질산성 질소, 질산성 질소는 이온 크로마토그래프(Metrohm, Basic IC)로 분석하였다. 아질산성 질소는 또한 Diazotization 방법 기반의 분석 kit(Hach Laboratory method 8507)를 이용하여 병행 측정하였다. 반응기 내의 용존산소(YSI 55), 온도, pH는 주기적으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. BAF에서의 질산화 특성

석유화학 폐수처리장의 반송 슬러지를 BAF에 접종 후 약 2달간 암모니아 합성폐수에 적용시켰다. 50 mgN/L의 합성 질소폐수를 0.5~1.6 kgN/m<sup>3</sup>·d 부하로 공급하였고 폭기량은 공기 선속도 기준으로 0.5 cm/sec 이상으로 유지하였다. Fig. 2는 이와 같은 안정화된 BAF의 폭기량을 0.23 cm/sec로 줄이고 질소 부하를 1.6 kg NH<sub>4</sub>-N/m<sup>3</sup>·d로



**Fig. 2. Time courses of the nitrogen concentrations in a biological aerated filter. Detailed experimental conditions of aeration and hydraulic retention time are give in Table 1 (solid line: influent NH<sub>4</sub>-N; ●: effluent NH<sub>4</sub>-N; ■: NO<sub>2</sub>-N; □: NO<sub>3</sub>-N).**

일정하게 공급하면서부터의 결과이다. 이후 Table 1의 세부 운전 조건과 같이 폭기량과 유입 폐수의 질소 농도를 변화시켜가며 운전하였고, 질소 부하가 일정하였으므로 질소 농도가 증가할수록 BAF 내의 수리학적 체류시간(HRT)은 늘어나게 된다. HRT는 담체층의 부피와 담체를 채운 후의 공극률 32%를 근거로 계산되었다. F 구간에서는 암모니아성 석유화학 실패수(CODcr 기준으로 30~50 mg/L)를 공급하였으며 질소 농도 변동에 따라 부하는 1.45~1.65 kgN/m<sup>3</sup>·d 범위에서 다소 변화하였다. 이와 같이 질소 부하를 대체로 유지한 상태에서 폭기량을 변화시켰으므로 폭기량 및 암모니아성 질소 제거율의 변화에 따라 BAF 담체 층 내의 용존산소 (DO) 분포가 달라지게 된다. Fig. 2에서도 Table 1에서의 조건에 따라 구간별로 data를 표시하였다. 같은 농도의 유입 폐수에 대해 각각 비교해보면 50 mgN/L 질소를 공급한 A~B 구간에서 공기 선속도가 0.23에서 0.45 cm/s로 2배 증가하였을 때 유출수의 암모니아 농도는 감소하였으나 아질산성 질소의 농도차는 크지 않았고 질산성 질소의 농도가 약간 상승하였다. C 구간에서는 200 mgN/L로 질소 농도를 증가시켰는데 아질산성 질소의 농도가 급격히 감소하면서 질산성 질소의 농도가 상승하였다. 용존산소를 제한할 경우 아질산성 질소의 축적을 유도할 수 있다는 기존 연구결과를 근거로 [6, 9, 10, 16], D 구간에서는 폭기량을 0.34 cm/s로 감소시켜 아질산성 질소의 농도가 다시 증가하는지를 관찰하였다. 그러나 D 구간에서도 C 구간에서 감소되었던 아질산성 질소의 농도는 크게 회복되지 않았다. 용존산소 외에도 free ammonia(FA, NH<sub>3</sub>-N) 저해에 의해 아질산 축적을 유도할 수 있었고[3, 7, 8], 본 연구에서도 C~D 구간의 경우 A~B 구간에 비해 유입폐수의 질소 농도가 높고 HRT가 증가함에 따라 BAF 내에서 FA에 의한 저해가 더 심할 가능성이 있었음에도 오히려 아질산성 질소는 더욱 감소하고 있다. BAF는 구조적으로 plug flow type의 반응기로서, BAF 충전 담체층의 깊이, 생물막의 두께에 따른 농

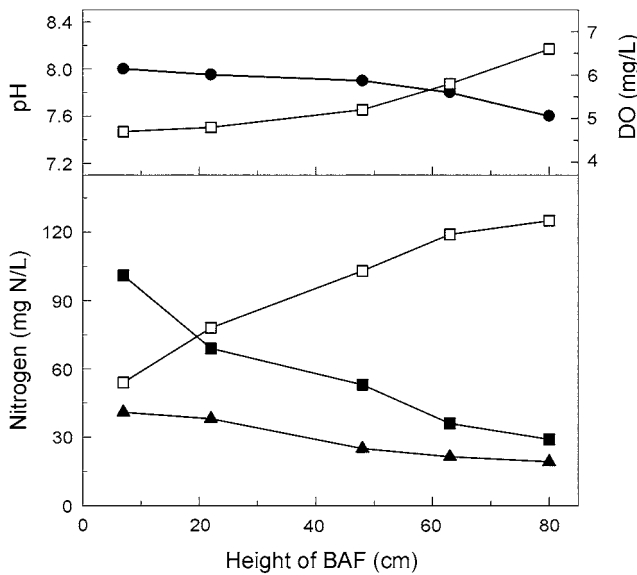


Fig. 3. Profiles of pH, dissolved oxygen (DO), nitrogen compounds according to the height of BAF (●: pH; □: DO, NO<sub>3</sub>-N; ■: NH<sub>4</sub>-N; ▲: NO<sub>2</sub>-N).

도 구매 외에도 반응기의 유입부에서 출구까지의 반응물, pH, DO 등의 농도 구매가 존재한다. 따라서 본 연구에서 암모니아성 질소 및 FA의 농도는 반응기 입구에서 출구로 갈수록 낮아지므로, 입구 부분에서의 저해 효과가 가장 크고 이와 같은 효과는 특히 유입폐수의 질소 농도가 높을수록 커질 가능성이 있는데도 C-D 구간의 아질산성 질소 농도가 더 낮다는 점이 특징적이다.

Fig. 3에서는 200 mgN/L 질소를 공급했을 때의 BAF 내의 질소 농도 및 pH, DO 분포를 Fig. 1에서의 시료 채취구 별로 나타내었다. 실험 방법에서와같이 70 cm의 담체층에 4곳의 시료 채취구가 있고 80 cm 위치에 처리수 유출구가 존재한다. 따라서 각각의 채취구 별로 샘플링을 하였는데 DO의 경우 BAF 상부로 갈수록 4.7 mg/L에서 6.6 mg/L까지 상승하고 있다. DO 증가는 BAF 하부에서 질산화가 활발히 일어난다는 것을 의미하며 DO의 농도가 최소 4.7 mg/L 이상인데도 아질산성 질소의 축적이 활발하다는 점이 BAF와 같은 생물막 반응기의 특징이다. 담체에 형성된 생물막은 상향하는 공기 방울과 직접 닿아 기액 전달에 의해 산소를 공급받는 지역도 있겠지만, 대체로 대부분은 용존산소의 물질전달 확산에 의해 산소를 전달받는다. 따라서 자연적으로 산소 농도의 구매가 발생하여 생물막의 깊이 및 위치에 따라 용존산소에 제한이 걸리는 지역이 발생하게 되어 아질산 축적 현상이 일어나는 것으로 보인다. 질소 농도 (NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N)의 분포를 볼 때 대체로 70 cm의 담체 층 중에서 전반부 60% 내외에서 대부분의 질산화 활성이 일어나는 것으로 보이며, 본 그림에서 아질산성 질소의 경우는 초반에 비해 오히려 BAF 상부로 갈수록 농도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 DO가 BAF 상부로 갈수록 증가하고 암모니아성 질소의 농도는 감소함에 따라 아질산성 질소의 축적에 불리하기 때문이다.

공기 선속도를 0.34 cm/s로 유지한 채 질소 농도를 300 mgN/L로 증가시킨 E 구간에서는 아질산성 질소의 농도가 40~60 mgN/L로 약간 상승하였다. 비슷하게 유출수의 암모니아성 질소 농도도 40~80 mgN/L로 증가하였으므로 BAF 내의 암모니아성 질소의 농도 분포

도 전반적으로 상승하게 된다. 질산화 균에 저해 효과를 미치는 FA 농도는 암모니아성 질소(NH<sub>4</sub>-N) 농도와 비례하므로, 따라서 E 구간에서의 FA 증가가 아질산성 질소가 증가하게 된 원인 중의 하나일 것이다. 그러나 질소 제거율의 관점에서는 아질산성 질소의 축적을 유도하기 위해서 처리수의 암모니아 농도를 높게 유지하는 것이 바람직하지는 않다. 한편, 석유화학 실험수를 공급한 F 구간에서는 시간에 따라 아질산성 질소가 점점 증가하였고 유출수의 암모니아성 질소 증가로 암모니아 제거율은 감소하였는데, 아질산 축적비는 최대 0.95 이상까지 상승하였다.

170일 전후에서 실험 data가 급격히 변환(예를 들어 암모니아 농도는 150 mgN/L 이상으로 상승) 이유는 BAF의 역세척 방법을 기존과 다르게 했기 때문이다. 170일 전후를 제외하고 본 연구에서 BAF의 역세척은 실험방법에서 기술한 바와 같이 1주일에 2~3차례 잠깐 동안 폭기량을 급격히 늘리고 상부 및 하부로 유출되는 과잉 슬러지를 인발하는 방식이었다. 그러나 170일 전후 담체 층에 누적된 슬러지가 과도하여 압력 상승, 채널링 등의 문제점이 관찰되었다. 실험실 규모의 BAF는 역세척을 체계적으로 실시하기가 규모상 어려우며 이는 실험실 규모로 BAF를 연구할 때의 단점이다. 또한, BAF 운전에서 중요한 인자인 역세척은 BAF의 용량과 구조에 따라 달라지므로 실험실에서 수행한 역세척 방법론이 실제 플랜트에서 적용되기도 어렵다[11]. 따라서 본 연구에서는 역세척 방법론과 이로 인한 영향은 검토하지 못했으며, 170일 전후에만 예외적으로 운전을 잠시 멈춘 후 BAF를 분리하여 담체를 꺼내 세척한 후 다시 충전하여 운전을 재개하였다. 그 이후에도 아질산 축적 및 암모니아 제거율이 안정적으로 유지되었는데, 이는 본 연구에서 사용한 담체에 형성된 생물막의 처리 안정성을 보여주는 결과이다.

G 구간에서는 다시 합성폐수를 300 mgN/L로 공급하였으며 공기 선속도를 0.56 cm/s로 증가시켰다. 이는 F 구간에서 유지된 아질산 축적률이 폭기량을 증가시켰을 때 다시 감소하는지를 보기 위한 것으로, 아질산성 질소의 농도가 200 mgN/L 이하로 감소하였으나 그 폭이 심하지는 않았다. 이는 아마도 F 구간에서 약 3달간 높은 농도의 FA에 의한 장기간 저해로 아질산 산화균의 분율이 BAF 내에서 감소하였기 때문이다. H 구간에서는 폭기량은 변화시키지 않고 유입 질소농도만 다시 50 mgN/L로 감소시켰다. H 구간의 실험 목적은 A-B 구간에서의 아질산 축적 원인이 단순히 용존산소 제한에 의한 것인지 확인하기 위해서이다. H 구간에서는 A-B 구간에 비해 0.56 cm/s의 폭기량을 유지하였는데 약 2달 만에 걸쳐 아질산성 질소와 질산성 질소가 약 절반 정도의 비율로 안정적으로 유지되었다. 질소 부하는 전 구간에 걸쳐 동일하였기 때문에 암모니아성 질소의 제거율이 동일하다면 폭기량이 증가할수록 BAF 내의 용존산소 농도 분포가 높아질 수밖에 없다. 그럼에도, H 구간은 C-E 구간에 비해 유출수의 암모니아성 질소 농도가 낮고 폭기량은 높고 암모니아성 질소의 제거율도 높아서, 전반적으로 아질산성 질소 축적에 불리한 조건이었는데도 C-E 구간에 비해 아질산성 질소의 축적이 효과적으로 나타나고 있다. 기존 연구에서는 아질산성 질소의 축적을 위한 운전 변수로 FA 농도와 용존산소 제한이 대표적이었으나 본 연구에서는 그 외에도 유입 질소의 농도 변화 혹은 그로 인해서 야기되는 수리학적 체류시간이 영향을 미친다고 생각할 수 있다.

### 3-2. 수리학적 체류시간에 따른 질산화 특성

Fig. 2에서 A, B, H 구간의 아질산성 질소가 축적되는 원인을 분

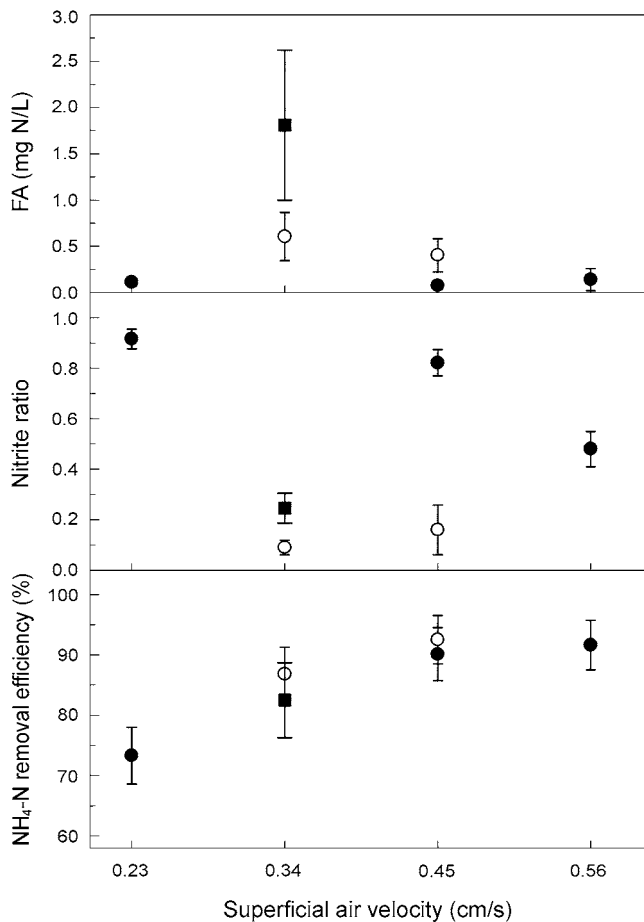


Fig. 4. Effects of superficial air velocity, free ammonia (FA) and hydraulic retention time (HRT) on nitrite accumulation and ammonium removal (●: HRT=0.23 hr; ○: HRT=0.9 hr; ■: HRT=1.4 hr; error bar represents standard deviation).

석하기 위해 각 구간에서의 암모니아성 질소 제거율, 아질산성 질소 축적비, FA 농도 변화를 평균값 및 표준편차를 계산하여 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 data는 A-E 구간, H 구간의 실험 data를 재 정리한 것이며 유입 질소의 농도를 근거로 각 구간별로 폐수의 수리학적 체류시간(HRT)에 따라 평균값들을 취했으며 FA 농도는 유출수의 NH<sub>4</sub>-N 농도에 근거하여 아래의 식에 의해 계산되었다.

$$\text{NH}_3 - \text{N} = \frac{\text{NH}_4 - \text{N} \times 10^{pH}}{\exp \frac{6344}{273 + T} + 10^{pH}} \quad (1)$$

NH<sub>4</sub>-N 제거율은 유입수와 유출수의 암모니아성 질소 농도 차에 의해 계산했는데 HRT에 상관없이 폭기량이 증가할수록 대체로 증가하는 모습을 보이고 있다. 또한, 0.34 cm/s의 동일한 폭기량에서 HRT 0.9 hr 하의 암모니아 제거율이 HRT 1.4 hr에 비해 높게 나타나는 것과 같이, 동일한 폭기량 하에서 각각의 HRT 별로 암모니아 제거율이 조금씩 다르기는 하지만 data의 편차를 감안하면 큰 의미는 없어 보인다. 이러한 결과는 폭기량이 증가할수록 용존산소 농도가 증가하여 암모니아 제거율이 향상되는 기존 개념과 잘 일치하는 것이다. 반면에 아질산 축적비의 경우는 다른데, 아질산 축적비

가 최소 0.5 이상을 보이는 HRT 0.23 hr 조건에서의 경우(A, B, H 구간) 폭기량이 증가할수록 아질산 축적비는 감소하고 있다. 이러한 결과는 용존산소 제한에 의해 아질산성 질소 축적을 유도할 수 있다는 기존 개념에 상응하는 결과이다. 그러나 예를 들어 0.56 cm/s의 가장 높은 폭기량에서 HRT 0.23 hr일 경우 암모니아 제거율은 92% 내외를 유지하면서도 0.48 내외의 아질산 축적비를 나타낸 반면에, HRT 0.9, 1.4 hr에서는 0.56 cm/s 보다 낮은 폭기량에서 암모니아 제거율은 82~92% 내외로 약간 감소하였지만 아질산 축적비는 0.09~0.24 정도로 매우 낮게 유지되었다. 기존 연구에서 아질산 축적에 절대적인 영향을 미치는 것으로 알려진 FA 농도의 경우 HRT 0.23, 0.9, 1.4 hr에서 각각 평균 0.1, 0.5, 1.8 mgN/L로 HRT가 증가할수록 급격히 증가하였다. 그럼에도 불구하고 폭기량 0.56 cm/s, HRT 0.23 hr에서의 아질산 축적비가 FA 농도가 절대적으로 높고 폭기량도 낮았던 HRT 0.9, 1.4 hr 조건에 비해 더 높게 나타났다는 점이 특징적이다. 질소 부하의 관점에서 계산해보면 1.6 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d의 유입 질소가 0.56 cm/s, 0.23 hr HRT에서는 0.71 kg-N/m<sup>3</sup>·d의 아질산성 질소와 0.76 kg-N/m<sup>3</sup>·d의 질산성 질소로 전환되었으며, 0.45 cm/s, HRT 0.9 hr에서는 0.24 kg-N/m<sup>3</sup>·d의 아질산성 질소와 1.24 kg-N/m<sup>3</sup>·d의 질산성 질소로 전환되는 것으로 계산된다. 이러한 BAF의 유출수를 후속 반응기에서 탈질 처리할 경우 아질산성 질소의 양이 많을수록 탈질 경제성이 향상될 수 있기 때문에 HRT가 짧은 조건, 유입폐수의 질소 농도가 낮은 조건이 유리하다.

본 연구는 동일한 질소 부하에서 BAF를 운전하였으므로 동일한 폭기량 하에서 암모니아 제거율이 비슷하다면 생물막의 산소 소비량도 비슷하다는 가정하에 결과를 해석하였다. 물론 장기간 운전 기간 중의 처리효율 변동성과 역세척을 체계적으로 할 수 없는 실험실 규모의 BAF였다는 점 등을 고려하면 운전 변수가 거의 일정했다고 단정하기는 어려우나, 실험치의 평균값은 상당히 의미 있는 차이를 보이고 있다. 즉, 기존의 폭기량 감소에 의한 용존산소 제한, FA에 의한 아질산 산화 저해만으로는 HRT 0.23 hr에서 아질산 축적비가 높게 나타나는 원인을 설명하기에 불충분하다. 다른 원인으로 A~B 구간에서 아질산성 질소가 축적되는 이유가 아질산 산화균이 BAF 생물막에서 안정화하는데 A 구간 이전의 안정화 기간을 포함하여 4달 정도로는 충분치 않았기 때문이라고 생각할 수도 있다. 그러나 BAF 유출수의 암모니아성 질소 농도가 5 mgN/L 내외로 매우 낮고, 이는 전형적인 폐수처리장의 처리 수 질소 농도보다도 오히려 낮다는 점을 고려하면 적절한 설명이 못 된다. 왜냐하면, 폐수 처리장을 포함한 실제 환경에서는 아질산 산화균의 활성이 매우 높아 아질산성 질소가 매우 낮은 수준에서 검출되기 때문이다. 또한, Fig. 2에서 F~G 구간에서 성장이 억제된 아질산 산화균이 H 구간의 2달 이상의 기간 동안에 충분히 회복될 수 있었음에도, H 구간에서 아질산 축적비가 0.5 내외로 유지되었다는 점을 생각해보면 더욱 그렇다. 더군다나 H 구간에서는 폭기량도 운전 기간 중 가장 높은 0.56 cm/s를 유지하였기 때문에, 아질산 축적을 유발하는 인자인 용존 산소도 가장 높은 범위였을 것이다. Fig. 4에서 암모니아성 질소의 제거율이 대체로 폭기량과 비례적으로 증가하는 것을 보면 용존산소 분포가 상승했음을 알 수 있다. 따라서 동일한 질소 부하, 동일하거나 비슷한 폭기량 하에서 FA 농도가 낮은데도 불구하고 아질산 축적비가 더 높아지는 이유는, 유입 질소의 농도 차로 인한 수리학적 체류시간(HRT)의 차이로 생각할 수 있다.

HRT 차이를 이용하여 아질산 축적을 유도하는 시스템으로,

30~35 °C 정도의 온도에서 아질산 산화균의 성장 속도가 암모니아 산화균에 비해 느리다는 점을 이용하는 SHARON 시스템이 있다 [18]. SHARON 시스템은 CSTR 형태로서 폐수 및 슬러지의 HRT를 매우 짧게 유지하여 아질산 산화균을 wash-out 시켜서 아질산 축적을 유도하는 개념이지만, 본 연구의 BAF는 담체를 이용한 고정상 생물막 반응기이므로 아질산 산화균 슬러지를 절대적으로 wash-out 시킬 수는 없다. 다른 가능성으로는 고정상 생물막 반응기라는 BAF의 구조상 부분적인 채널링, 확산에 의존하는 산소 및 질소의 물질전달 제한 등의 이유로 생물막 내 분포되어 있는 아질산 산화균이 폐수 및 산소와 충분히 접촉할 수 없었기 때문이라고 생각해 볼 수 있다. 본 연구팀에서 세부적인 생물막 농도 구배 분석은 수행하지 않았으나, 이 경우 폐수의 HRT에 따라 아질산 산화율이 달라질 수 있을 것이다.

본 연구에서는 질산화에 한정하여 연구를 수행했지만 아질산 축적 목적상 후속 탈질 공정까지 연계하여, 질소 처리의 효율성 및 경제성을 모두 고려한다면 가능한 한 암모니아성 질소의 제거율을 높게 유지하면서 아질산 축적비를 증가시키는 것이 유리하다. 예를 들어 공기 선속도 0.23 cm/s, HRT 0.23 hr 조건에서 아질산 축적비가 가장 높았지만 암모니아 제거율이 73%로 낮았고, 암모니아 제거율을 증가시키기 위해 공기량을 0.56 cm/s까지 증가시키면 아질산 축적비가 감소하는 단점이 있었다. 반면에 공기량을 0.45 cm/s 정도로 유지하면 아질산 축적비를 크게 희생하지 않으면서도 암모니아 제거율을 높게 유지할 수 있었다. 이와 같은 적절한 공기량은 폐수의 성상 및 유량에 따라 달라질 수 있으므로 BAF를 활용하여 질소 제거 공정을 구성하는 경우, 다양한 방법과 조건에서 BAF를 시험하면 실용적인 결과를 얻을 수 있을 것이다.

**3-3. Free ammonia 저해에 의한 아질산성 질소 축적**

Fig. 2에서 실패수를 공급했던 F 구간에서 아질산 축적률이 점차 상승하는 이유를 자세히 분석해보기 위해 E~G 구간에 한정하여 NH<sub>4</sub>-N 제거율, 아질산 축적비, 공기 선속도, FA 농도를 계산하여 Fig. 5에 나타내보았다. E 구간에서의 FA 농도는 대체로 1~4 mgN/L 범위였으며 암모니아 제거율은 75~95% 범위였고 아질산 축적비는 뚜렷할 정도는 아니지만 시간에 따라 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 이후 F 구간에서는 암모니아 제거율이 80% 이하로 감소하면서 FA 농도는 4 mgN/L 이상의 고농도를 나타내고 있다. 아질산 축적비는 F 구간 초반 한 달여 동안 점차 상승하여 150일 이후에는 0.9~0.95 정도의 높은 비율을 나타내었으며, 따라서 F 구간에서 아질산 축적비가 상승한 이유는 높은 농도의 FA가 영향을 미쳤음을 알 수 있다. E 구간에 비해 F 구간에서 아질산 축적률이 상승한 이유는 다음 두 가지 정도로 생각해볼 수 있다. 첫 번째는, F 구간에서 이용한 석유화학 실패수 중에 암모니아 산화 저해물질이 일부 포함되어 있을 가능성이 있다. 이로 인해 암모니아 산화율이 감소하면서 FA 농도가 상승하고, FA의 저해효과로 인해 아질산 산화균이 저해 받으면서 BAF 내 아질산 산화균의 비율이 서서히 감소했을 가능성이 있다. 두 번째는, 암모니아 산화 저해물질이 포함되어 있었는지 여부와 상관없이 E 구간에서부터 이미 암모니아 산화율이 감소하면서 FA 농도가 높게 유지되기 시작하여, A~D 구간에서는 크게 저해받지 않았던 아질산 산화균이 E~F 구간에서 약 3달 이상에 걸쳐 저해 받으면서 BAF 내의 생물막에서 점차 그 비율이 감소되었을 가능성이 있다. F 구간의 결과와 비교해보면 상대적으로 E 구간에서

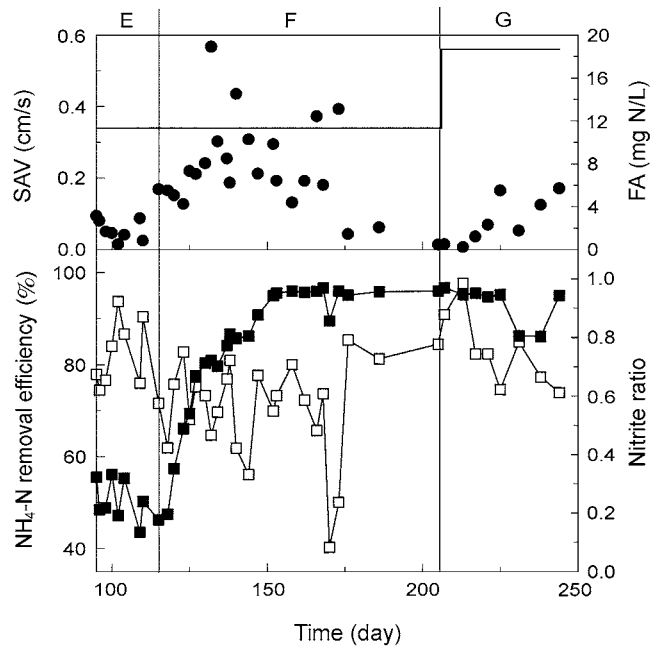


Fig. 5. Variation of nitrification characteristics in a BAF under the hydraulic retention time of 1.4 hr (solid line: SAV(superficial air velocity); ●: FA(free ammonia); □: NH<sub>4</sub>-N removal efficiency; ■: nitrite ratio).

아질산 축적비가 줄어들고 있다고 결론 내리기에 data가 불충분하지만, F 구간에서는 암모니아 제거율도 80% 이하로 감소하였으므로 첫 번째 가능성인 실패수 중에 암모니아 저해물질이 존재했을 가능성이 더 커보인다. 어쨌든 FA 농도가 4 mgN/L 이상으로 고농도일 경우 아질산 산화가 저해 받는다는 점은 분명하다. 기존 아질산 축적 연구에서는 0.1~10 mgNH<sub>3</sub>-N/L의 FA 농도에서 아질산 산화균이 저해 받으며 암모니아 산화균은 10~150 mgNH<sub>3</sub>-N/L 범위에서 저해 받았다[7, 19]. 따라서 기존 발표대로라면 본 연구의 F 구간에서 아질산 산화균의 저해는 비슷한 결과이며, FA에 의한 암모니아 산화는 저해 받지 않는 농도에 속해 암모니아 산화 저해물질의 존재를 짐작케 한다. G 구간에서 공기 선속도를 0.56 cm/s로 증가시켰음에도 F 구간에서 유지된 초반에 아질산 축적비가 대체로 유지되는 것을 볼 수 있다. 이는 F 구간에서 약 3달간 높은 농도의 FA에 의한 장기간 저해로 아질산 산화균의 비율이 BAF 내에서 상당부분 줄어든 결과로 생각되며 생물막 내에서 아질산 산화균의 회복에는 시간이 많이 걸리기 때문이다.

**4. 결 론**

본 연구에서는 기존 연구에서 아질산 축적 인자로 알려진 free ammonia 및 폭기량 조절에 의한 용존산소 제한이 BAF에서의 아질산 축적에 미치는 영향을 살펴보고, 그 과정에서 폐수의 수리학적 체류시간도 BAF에서의 아질산 축적비에 영향을 미친다는 사실을 알았다. 동일한 질소부하에서 BAF를 유지했을 때 암모니아성 질소의 제거율은 대체로 폭기량의 증가와 비례하는 모습을 보였으나, 아질산 축적비는 HRT가 짧을수록 동일한 폭기 조건에서도 높게 나타났다. 따라서 FA 저해, 폭기량 조절에 의한 용존산소 저해, 질소

부하 등 기준에 알려진 변수 외에도 HRT 조절에 의해 BAF에서의 아질산 축적비가 달라질 수 있다고 판단했다. 단, FA 농도가 4 mgNL 이상으로 매우 클 경우는 HRT에 상관없이 아질산 축적비가 0.9 이상으로 높게 유지되었다.

## 감 사

이 논문은 2003년 울산대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Wiesmann, U., in A. Fiechter(Ed.), Biological Nitrogen Removal from Wastewater: Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology., **51**, Berlin:Springer-Verlag, 113-154(1994).
2. Lee, S. C. and Kim, D. J., "A Study on the Nitrification and Denitrification of an Anoxic-Oxic Upflow Biological Aerated Filter," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(1), 123-129(2001).
3. Abelling, U. and Seyfried, C. F., "Anaerobic-aerobic Treatment of High Strength Ammonium Wastewater-Nitrogen Removal using Nitrite," *Water Sci. Technol.*, **26**(5), 1007-1015(1992).
4. Wett, B. and Rauch, W., "The Role of Inorganic Carbon Limitation in Biological Nitrogen Removal of Extremely Ammonia Concentrated Wastewater," *Water Res.*, **37**(5), 1100-1110(2003).
5. Ghyoot, W., Vandaele, S. and Verstraete, W., "Nitrogen Removal from Sludge Reject Water with a Membrane-assisted Bioreactor," *Water Res.*, **33**(1), 23-32(1999).
6. Garrido, J. M., van Benthum, W. A. J., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J., "Influence of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrite Accumulation in a Biofilm Airlift Suspension Reactor," *Biotechnol. Bioeng.*, **53**(2), 168-178(1997).
7. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. and Srinath, E. G., "Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous acid," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(5), 835-852(1976).
8. Kim, D. J., Chang, J. S., Lee, D. I., Han, D. W., Yoo, I. K. and Cha, G. C., "Nitrification of High Strength Ammonia Wastewater and Nitrite Accumulation Characteristics," *Water Sci. Technol.*, **47**(11), 45-51(2003).
9. Turk, O. and Mavinic, D. S., "Maintaining Nitrite Build-up in a System Acclimated to Free Ammonia," *Water Res.*, **23**(11), 1383-1388(1989).
10. Kuai, L. and Verstraete, W., "Ammonium Removal by the Oxygen-limited Autotrophic Nitrification-denitrification System," *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**(11), 4500-4506(1998).
11. Yoo, I. K., Kim, G. H. and Kim, D. J., "A Study on Paper Industry Wastewater Treatment by Pilot-scale Biological Aerated Filter and Optimum Backwash Condition," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(6), 945-950(1998).
12. Pujol, R., Hamon, M., Kandel, X. and Lemmel, H., "Biofilters: Flexible Reliable Biological Reactors," *Water Sci. Techn.*, **29**(10-11), 33-38(1994).
13. Mann, A., Mendoza-Espinosa, L. and Stephenson, T., "A Comparison of Floating and Sunken Media Biological Aerated Filters for Nitrification," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**(3), 273-279(1998).
14. Villaverde, S., Garcia-Encina, P. A. and FDZ-Polanco, F., "Influence of pH over Nitrifying Biofilm Activity in Submerged Biofilters," *Water Res.*, **31**(5), 1180-1186(1997).
15. Cecen, F. and Gonenc, I., "Nitrogen Removal Characteristics of Nitrification and Denitrification Filters," *Water Sci. Techn.*, **29**(10), 409-416(1994).
16. Joo, S. H., Kim, D. J., Yoo, I. K., Park, K. and Cha, G. C., "Partial Nitrification in an Upflow Biological Aerated Filter by O<sub>2</sub> Limitation," *Biotechnol. Lett.*, **22**(11), 937-940(2000).
17. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., APHA, Washington, D.C(1996).
18. Hellinga, C. A., Schellen, 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).
19. Randall, C. W. and Buth, D., "Nitrite build-up in Activated Sludge Resulting from Combined Temperature and Toxicity Effects," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **56**(9), 1045-1049(1984).