

고농도 질소폐수 처리 공정에서 환경인자가 아질산염 축적에 미치는 영향

Effects of Environmental Factors on Nitrite Accumulation in a Strong Nitrogen Removal System

박노백¹ · 최우영² · 윤애화² · 전항배^{2*} · 박상민³

Noh-Back, Park¹ · Woo-Yung, Choi² · Ae-Hwa, Yoon² · Hang-Bae, Jun^{2*} · Sang-Min, Park³

1 농촌진흥청 국립농업과학원, 2 충북대학교 환경공학과, 3 한국과학기술연구원 물환경센터

(2009년 10월 23일 접수 ; 2010년 1월 18일 1차수정 ; 2010년 1월 28일 2차수정, 2010년 2월 10일 채택)

Abstract

The high concentration of N in the wastewater from livestock farming generally renders the efficiency of the wastewater treatment. Therefore, removal of N in livestock wastewater is crucial for successful treatment. The current study was conducted to investigate the optimum conditions for partial nitrification under anaerobic condition following nitrification in TPAD-BNR(two-phase anaerobic digestion-biological nitrogen removal) operating system. Sequential operating test to stimulate partial nitrification in reactor showed that partial nitrification occurred at a ratio of 1.24 in $\text{NO}_2^- \text{-N} : \text{NH}_4^+ \text{-N}$. With this result, a wide range of factors affecting stable nitrification were examined through regression analysis. In the livestock wastewater treatment procedure, the hydraulic retention time (HRT) and pH range for optimum nitrite accumulation in the reactor were 1-1.5 days and 7-8, respectively. It was appeared that accumulation of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ in the reactor is due to inhibition of the $\text{NO}_2^- \text{-N}$ oxidizer by free ammonia (FA) while the effect of free nitrous acid was minimal. Nitrification was not influenced by DO concentration at a range of 2.0-3.0 mg/L and the difference in the growth rate between $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ oxidizer and $\text{NO}_2^- \text{-N}$ oxidizer was dependent on the temperature in the reactor.

Key words : Anammox, Biological nitrogen removal (BNR), Nitrite build-up, Two-phase anaerobic digestion (TPAD)

주제어 : 혐기성암모늄산화, 생물학적질소제거, 아질산성 질소 축적, 이상혐기소화

1. 서론

축산폐수는 매우 높은 고농도 유기성 및 질소성분을 함유한 폐수로 발생량은 적지만 환경오염 부하량이 매우 커서 처리에 많은 어려움을 야기하고 있다. 이에 따라 최근 축산폐수 및 반류수 처리 등에 비용 절감을 위한 노력 및 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적인 생물학적 질소제거는 질산화과정을 거쳐 탈질

과정에 의해 제거된다. 질산화과정은 유기질소가 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)로 전환되는 과정이 암모니아화이고, 암모니아성 질소가 질산성 질소로 산화되는 과정이 질산화(nitrification)반응이다. 질산화 반응에 관여하는 주요 미생물은 *Nitrosomonas* sp. 와 *Nitrobacter* sp. 로 알려져 있고, 성장에 필요한 에너지를 무기질소의 산화에 의해 얻기 때문에 독립영양세균으로 분류된다. $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ oxidizer에 의해 암모늄이온이 아질산성 질소로 산화되며, $\text{NO}_2^- \text{-N}$

* Corresponding author Tel:+82-43-261-2470, Fax:+82-43-271-7976, E-mail: jhbcbe@cbnu.ac.kr(Jun, H.B.)

oxidizer에 의해 생성된 아질산성 질소를 질산성 질소로 산화시킨다. 따라서 질산화 반응이 이루어지기 위해서는 위의 두 가지 연속적인 반응이 진행되어야 하며, 폐수처리 과정에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer와 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer의 공생을 위한 적절한 환경조건이 만족되어야 한다. 이와 같이 질산화 반응에서 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer가 저해를 받아 아질산성 질소의 축적이 발생하는 것은 일시적인 현상이며, 일반적인 환경조건에서는 질산화가 진행된다.

하지만 몇몇 선행 연구자들에 의하여 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 으로 질산화가 진행되지 않고 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 이 축적되는 부분질산화 현상이 보고되고 있다. Anthonisen 등(1976)은 유입 암모니아의 농도가 높으면 FA(free ammonia, NH_3) 및 FNA(free nitrous acid, HNO_2)에 의해 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer가 저해를 받아 완전질산화가 이루어지지 않는다고 보고하였다. 또한 Hellinga 등(1998)은 온도에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer와 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer의 비성장속도차를 이용하여 아질산화(Nitritation)반응을 제어할 수 있다고 하였다. 즉, 5~20°C에서는 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer의 성장률이 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer의 성장률보다 빠르기 때문에 완전질산화가 이루어지지만 35°C이상에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer의 성장률이 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer보다 빨라 SRT를 조절하여 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer를 wash-out 시킴으로써 아질산성 질소($\text{NO}_2^-\text{-N}$)를 축적시킬 수 있다고 하였다.

최근 고농도 질소함유폐수를 처리하는 방안으로 부유성장 형태의 SHARON-ANAMMOX의 혼합공정과 생물막을 이용한 Nitritation-Denitrification공정 등이 제시되고 있다(길, 2006). SHARON-ANAMMOX 공정은 혐기성 소화조 상정액의 질소제거 공정으로 개발되었다. SHARON 공정은 운전온도를 35°C로 하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer를 선택적으로 배양하여 유출수 내 Nitrite를 축적시키고, 후단에서 Autotrophic anammox 미생물을 이용하여 추가적인 외부 탄소원 없이 탈질반응을 유도하여 질소를 제거하는 공정이다. 하지만 부유성장공정을 이용한 Nitritation-Denitrification공정을 적용하려면 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer의 선택적 축적과 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer의 활성억제 등 안정적인 아질산화 과정의 유지가 요구된다. 이러한 요구를 만족하기 위하여 정 등(2003)은 생물막을 이용하여 해결 할 수 있다고 하였는데, 보통 질산화 미생물들이 소수성(hydrophobic) 표면에서 선택적으로 부착하는 특성이 있기 때문에 부유성장공정보다는 생물막 공정이 질산화 미생물 축적에 유리하다고 하였다.

독립영양형 미생물에 의한 생물학적 질산화 과정은 기질 농도, 온도, alkalinity, pH, DO, SRT 및 유기물 농도에 민감하게 반응하는 것으로 알려져 있다.

따라서 시스템 내 안정적인 Nitrite를 축적하기 위해서 여러 연구자들의 이론들을 적용할 수 있다. 첫째로 높은 암모니아 농도 조건에서 pH에 따라 생성되는 FA와 FNA에 의하여 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer의 활성을 억제하는 기작(Anthoisen et al., 1976; Turk and Mavinic, 1989)과 DO 농도를 조절하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer와 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer의 활성을 조절하는 기작(Bernet et al., 2001; Ruiz et al., 2003; Wang and Yang, 2004)과 셋째로 온도에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer와 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer의 비성장률 차이를 이용하여 35°C에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oxidizer는 축적하고 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oxidizer를 wash-out시키는 방법(Hellinga et al., 1998; STOWA, 2001)을 들 수 있다. 하지만 문헌상에 아질산화를 유도하기 위한 여러 가지 운전조건과 환경인자 등이 알려져 있지만, 환경인자에 대한 연구결과는 상이한 결과를 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 고농도 질소의 생물학적 질소제거를 위한 연속공정에서 아질산성 질소 축적현상을 관찰하고, 최적의 아질산화 반응 특성을 규명하기 위해 다양한 인자의 영향에 대하여 평가하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 실험재료 및 방법

2.1.1 연속식 실험

본 연구에서는 2상 혐기성소화(Two-Phase Anaerobic Digestion, TPAD) 공정과 호기성-무산소성 여과상으로 구성된 질소제거(Biological Nitrogen Removal, BNR)공정을 결합한 축산폐수 고도처리시스템(Fig. 1)을 구성하였다. TPAD 공정은 상향류식 산생성 반응조와 UASB 메탄생성 반응조로 구성하였다. 후속되는 BNR 공정은 탈질(denitrification), 질산화(nitrification) 및 후폭기(post-aeration)공정을 직렬로 배열하여 운전하였다(Run 1). 폐수의 유입유량은 7.2 L/day이었고, 산생성 반응조의 하단부로 유입시켰으며, 폐수의 고른 분산과 미생물과의 원활한 접촉을 위해 낮은 속도로 교반해 주었다. 산생성 반응조의 유출수는 메탄생성 반응조로 유입시켜 메탄(CH_4)으로 전환하고, 잔류 유기물과 질소는 후속되는 BNR 공정에서 제거하도록 하였다. 산생성 반응조와 메탄생성 반응조의 수리학적 체류시간(HRT)은 각각 1일, 5일 이었으며, 고형물체류시간(SRT)은 각각 15일, 40일로 운전하였다. 산생성 반응조의 고형물 체류시간은 회분식 실험과 기타 분석 등을 위해 주기적으로 반응조에서 채취한 슬러지의 양을 기준으로 계산한 값이다. TPAD 공정에서 후속되는 BNR 공정은 모두 플라스틱 미디어로 충전한 고정상 상향류식 필터(filter) 형태로 운전하였고, 충전한 미디어는 외경과 높이가 각각 25

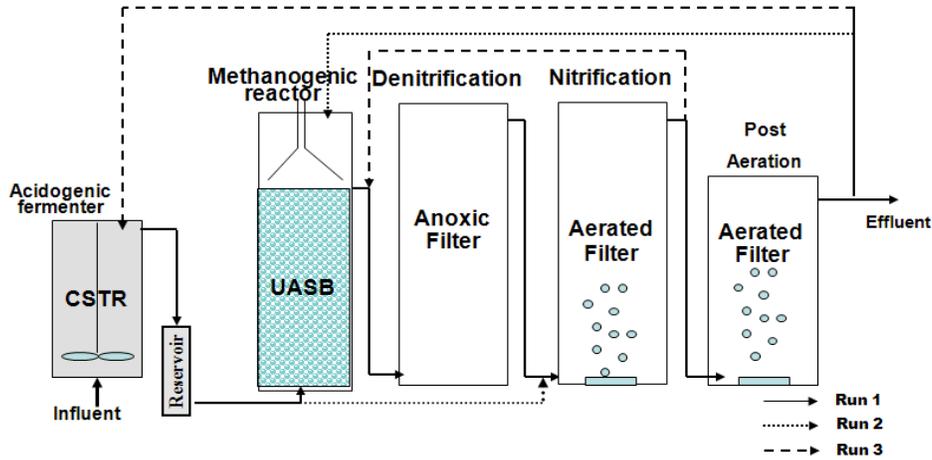


Fig. 1. Schematic diagram of TPAD-BNR system.

Table 1. Operating conditions of TPAD-BNR system

Parameters	TPAD		Denitrification	Nitrification	Post-Aeration
	Acidogenic	Methanogenic			
Working volume (L)	14.4	36	14.4	21.6	7.2
HRT (day)	1~2	2.5~5	1~2	0.5~3	0.5~1
Recycle ratio (%)	100% (from post aeration to acidogenic CSTR)				
Temperature (°C)	35 ± 1°C				
DO (mg/L)	0	0	0	2~3	2~4
Reactor type	CSTR	UASB	Denitrifying Filter	Aerated Filter	Aerated Filter
Operation mode	Run 1 : Without Recycle ; HRT of Nitrification = 3 day Run 2 : Recycle UASB ; HRT of Nitrification = 1.5 day Run 3 : Recycle 1Q to CSTR & 1Q to Predenitrifying filter ; HRT of Nitrification = 1 day Run 4 : HRT of Nitrification = 12 hr				

mm(H×D=25×25)인 폴링(pall ring) 형태의 플라스틱 재질이며, 각 반응조의 충전율은 100%, 이 때 공극율은 90%이었다. 기타 자세한 운전방법 및 조건은 **Table 1**과 같다.

TPAD-BNR 시스템은 운전시작 후 170일까지는 최종 유출수의 반응없이 운전하였다(Run 1). 질산성 질소의 제거와 산생성 반응의 영향을 관찰하기 위하여 170일 이 후부터는 TPAD-BNR 공정의 질산화된 최종 유출수를 산생성 조로 유입유량 대비 100% 반응(recycle)하였고(Run 2), 또한 질산화(nitrification) 반응조의 유출수를 탈질반응조로 내부순환(recirculation)시켜 중속영양형 탈질반응을 유도하고자 하였다(Run 3). 최종적으로 질산화반응조의 유입 유량 및 반응조 용량을 조절하여 체류시간에 따른 아질산화

반응의 영향을 관찰하였다(Run 4). 반응 및 내부순환 등으로 TPAD+BNR 시스템의 질산화 반응조는 각 운전조건(Run 1~4)에서 수리학적 체류시간이 3일, 1.5일, 1일, 0.5일로 단계적으로 감소하였고, 이에 따른 아질산화의 영향을 관찰하였다. 산생성 슬러지 및 메탄생성 슬러지는 인근 하수종말처리시설의 혐기성 소화조에서 채취하여 식중하였으며, 운전초기 농도는 산생성조 9,000 mg·MLSS/L, 메탄생성조 15,000 mg·MLSS/L이었고, 100일 정도 운전하여 적응시킨 후 분석 자료로 활용하였다. TPAD-BNR 공정은 35°C로 유지되는 항온실내에서 운전하였다.

2.1.2 회분식 실험

본 실험에서 사용된 회분식 실험 장치는 500 mL 용량의

삼각플라스크를 이용하였다. 반응조에 필요한 공기주입은 반응조의 바닥에 설치한 산기기를 통하여 주입하였으며, air pump는 반응조내 용존산소 농도가 조절이 가능한 것을 이용하였다. 운전온도는 0~100℃까지 온도조절이 가능한 수 욕조에서 실험을 수행하였고, 미생물과 합성폐수 사이의 원활한 접촉을 유지하기 위하여 적절한 교반을 실시하였다. 슬러지는 질산화 반응조에서 채취하여 DO농도, 온도, 기질 농도 등 다른 조건에서 실험을 수행하였고, 합성폐수의 성상은 Table 2와 같다.

2.2 분석방법

질산성 질소(NO_3^- -N) 및 아질산성 질소(NO_2^- -N) 등의 음이온 농도는 conductivity detector가 설치된 ion chromatography (Metrohm modular, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. 암모니아성 질소는 Nessler법

(NH_4^+ -N Distillation method, HACH, USA)을 이용하여 측정하였으며, CODcr은 closed reflux 및 colorimetric method를 이용하여 측정하였다. 총질소 및 알칼리도 (alkalinity) 등의 기타 분석항목은 Standard methods (APHA, 1995) 및 수질오염공정시험법 (환경부, 1999)에 준하여 측정하였다.

2.3 돈분폐수 성상

연속식 실험에 사용된 폐수는 슬러리 형태의 돈분폐수를 처리하는 축산폐수처리장 고액분리공정의 후단에서 채취하였다. 채취한 폐수는 150 μm 체로 여과시켜 큰 입자성 부유 물질과 모래 등을 제거한 후 사용하였다. 여과된 폐수는 수돗물을 이용하여 적정농도로 희석한 후 폐수성상의 변화를 방지하기 위하여 4℃ 이하에서 냉장 보관하였다. Table 3은 실험기간동안 실제로 사용된 폐수의 성상이며, 유입원수는

Table 2. Characteristics of the synthetic wastewater

	Chemicals	Concentration (mg/L)
Nitrogen source	NH_4Cl	200 ~ 1,000
Alkalinity	NaHCO_3	2,000 mg Alk./mg NH_4^+ -N
Inorganic salts	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75
	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
Trace metals	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.05
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.05
	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5
	H_3BO	0.05
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05
	NaSeO_3	0.05
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01

Table 3. Components of raw piggery wastewater

Parameter	Range. (mg/L)	Average. (mg/L)
TSS	550 ~ 680	620
VSS	430 ~ 560	480
TCOD _{Cr}	4,860 ~ 6,700	6,440
SCOD _{Cr}	2,480 ~ 5,360	4,160
BOD ₅	1,780 ~ 4,500	2,850
TN	300 ~ 660	475
NH_4^+ -N	250 ~ 430	350
TP	46 ~ 60	53
pH	7.2 ~ 7.8	7.6
Alkalinity as CaCO_3	1,900 ~ 2,480	2,180

원폐수를 희석하여 TCODcr와 SCODcr의 농도가 각각 평균 5,340 및 4,160 mg/L이었다. 총질소(TN)와 암모니아성 질소(NH₄⁺-N)는 각각 475 및 350 mg/L로 TCOD/TN 비는 평균적으로 13.6이었고, BOD₅/TN비는 6이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TPAD-BNR 연속공정에서 질산화 특성

Fig. 2는 TPAD-BNR 연속반응공정 중 질산화 반응조에서 질소화합물의 유입·유출 거동을 나타낸 것이다. 초기 질산화 반응조로 유입되는 암모니아성 질소의 농도는 약 350 mg/L이었고, 돈분의 채취시기에 따라 300~660 mg/L로 점차 증가하였다. 반응조는 35 ± 1°C 항온실에서 운전되었으며, 반응조 내 DO농도는 2.0~3.0 mg/L로 유지하였다. 운영초기 질산화반응조의 수리학적 체류시간(HRT)은 3일이었고(Run 1), 정상상태 도달 후 최종유출수를 혐기성 반응조로 반송(1Q, HRT 1.5일)하였으며(Run 2), 중속영양형 질소제거를 유도하기 위하여 탈질반응조로 내부순환(Run 3, HRT 1일)하여 운전하였다.

운전초기 암모니아성 질소의 농도가 300 mg/L에서 400 mg/L로 증가하였을 때 반응조 내 암모니아의 농도는 큰 변화가 없고 아질산성질소가 증가하면서 질산성 질소의 농도가 감소하였다. 운전기간 약 170일 이후에는 안정적인 아질산화 반응이 유도되었고, 이는 약 35°C 정도로 운전하는 동

안 NH₄⁺-N oxidizer와 NO₂⁻-N oxidizer의 비성장속도 차이로 인하여 NO₂⁻-N oxidizer의 wash-out에 의한 아질산성 질소의 축적으로 판단되어진다. 전반적으로 질산화 반응조의 암모니아성 질소의 제거효율은 70~80% 수준이었고, 유출되는 NO_x-N에 대한 Nitrite의 비율은 평균적으로 75~83%로 비교적 높고 안정적인 아질산화 반응을 유지하였다. 본 실험에서 유입 암모니아성 질소의 평균 농도는 384 mg/L이고, DO농도 2.0~3.0 mg/L 및 HRT가 3일로 운전 하였을 때 정상상태에서 NH₄⁺-N, NO₂⁻-N 및 NO₃⁻-N의 평균 농도는 각각 108, 143 및 80 mg/L로 유출되었고, 약 53 mg/L은 세포합성이나 stripping으로 감소되었을 것으로 판단된다. 이때 생성된 질소 혼합액의 NO₂⁻-N/NH₄⁺-N의 비는 약 1.4로써 암모니아성 질소가 과산화되는 경향이 있지만, Anammox 반응의 적용에 가능한 것으로 나타났다.

수리학적 체류시간에 따른 아질산화의 영향을 관찰하기 위하여 HRT를 단계적으로 감소시키며 운전하였다(Fig. 2). 정상상태 이후 질산화반응조의 아질산화 반응은 안정적이었으며, 체류시간을 3일에서 1.5, 1일까지 단계적으로 감소하였을 때(Run 1~3), 반송으로 인한 희석에 의하여 농도는 감소하였으나 암모니아성 질소와 아질산성 질소의 평균 유출농도는 각각 73과 81 mg/L이었고, NO₂⁻-N/NH₄⁺-N 비는 약 1.24를 유지하였다. Run 1에서 유입수의 암모니아성 질소의 농도가 약 300~400 mg/L 증가하였을 때 아질산

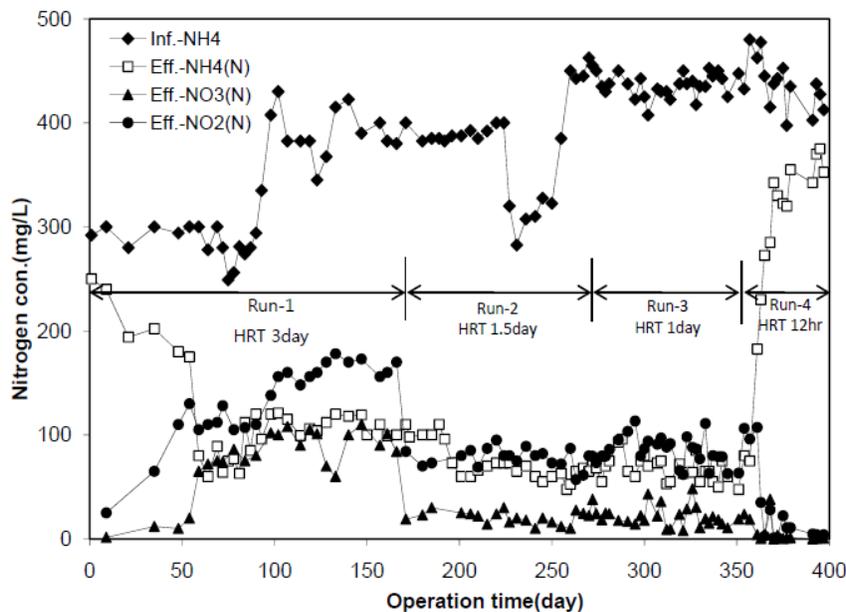


Fig. 2. Variations of nitrogen oxide(NO_x-N) in TPAD-BNR system.

성 질소의 농도도 증가하였고, 또한 질산성 질소의 농도는 평균적으로 약 75 mg/L 정도가 생성되었다. 이 때 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 의 비는 약 1.4 정도이고 질산성 질소의 농도가 높게 유지되었는데, 이는 수리학적 체류시간이 너무 길어 암모니아성 질소가 과산화 되었거나 일부 반응조내에 남아있는 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ oxidizer에 의해 질산성 질소가 생성된 것으로 판단된다. 이후 Run 2, 3에서 반응을 통한 체류시간 감소에 따른 아질산성 질소의 축적은 안정적이었고, 질산성 질소의 농도가 현격히 감소하였다. 또한 Run 2에서 유입원수의 농도 변화로 인하여 Run 3에서 유입 암모니아성 질소의 농도가 증가하였고, 체류시간은 1일로 감소하여 운전하였으나, Run 2와 마찬가지로 안정적인 아질산성 질소의 축적을 나타내었다. 그러나 Run 4에서 체류시간을 12 hr로 감소하였을 때 암모니아성 질소의 산화 및 아질산성 질소의 생성이 급격히 감소하여 운전기간 약 370일 이후에는 아질산성 질소의 생성이 거의 관찰되지 않았다. 따라서 질산화 반응조에서 안정적인 아질산성 질소의 축적을 위해서 수리학적체류시간을 1~1.5일 정도로 유지하거나, 체류시간이 길 경우 투입되는 공기량을 조절하여 안정적인 아질산화 반응을 유도할 수 있을 것으로 판단된다. 황 등(2006)은 체류시간을 1~1.7일까지 운전조건을 변경하여 운전하였는데, 아질산성 질소의 축적은 체류시간보다는 낮은 용존산소(DO)의 영향에 민감한 것으로 보고하였다. 또한 최 등(2001)은 30°C의 생물막 공정을 이용하여 8~12 hr의 짧은 체류시간에서도 평균적으로 54~68%의 아질산성 질소가 축적되며 18

hr 이후에서는 아질산성 질소가 질산성 질소로 전환된다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 용존산소의 농도를 일정하게 유지하고 체류시간을 최소 1일 이상으로 운전하였을 때 안정적으로 아질산화 반응을 유도할 수 있는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 TPAD-BNR 공정의 질산화 반응조에서 수리학적 체류시간에 따른 Nitrite/Ammonia의 비를 나타내었다. 정상상태 도달 후 HRT 1~3일까지 Nitrite/Ammonia의 비는 평균적으로 약 1.3으로 자가영양형 질소제거(Anammox)가 가능한 범위로 아질산성 질소가 축적되었다. 그러나 HRT가 12시간으로 감소하였을 때 암모니아성 질소의 산화율이 급격히 감소하여 안정적인 아질산성 질소의 축적을 위해서는 최소 1일 이상의 수리학적체류시간이 필요한 것으로 나타났다.

운전조건 Run 1(HRT; 3일)에서 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 비는 평균적으로 약 1.4 정도로 약간 과산화되는 것으로 판단된다. 따라서 자가영양형 질소제거를 위한 암모니아성 질소와 아질산성 질소의 최적 비율을 유도하기 위한 HRT는 1~1.5일 이었고, 이 때 약 1.4 정도의 비(ratio)를 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4는 TPAD-BNR 시스템의 질산화반응조에서 수리학적 체류시간에 따른 아질산성질소와 암모니아성 질소의 비를 분산분석을 통하여 비교하였다(SAS institute, 2003). 분산분석 결과 각 체류시간별 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 비는 통계적으로 유의한 값을 나타내었다(F=6.99, df=69, p=0.004).

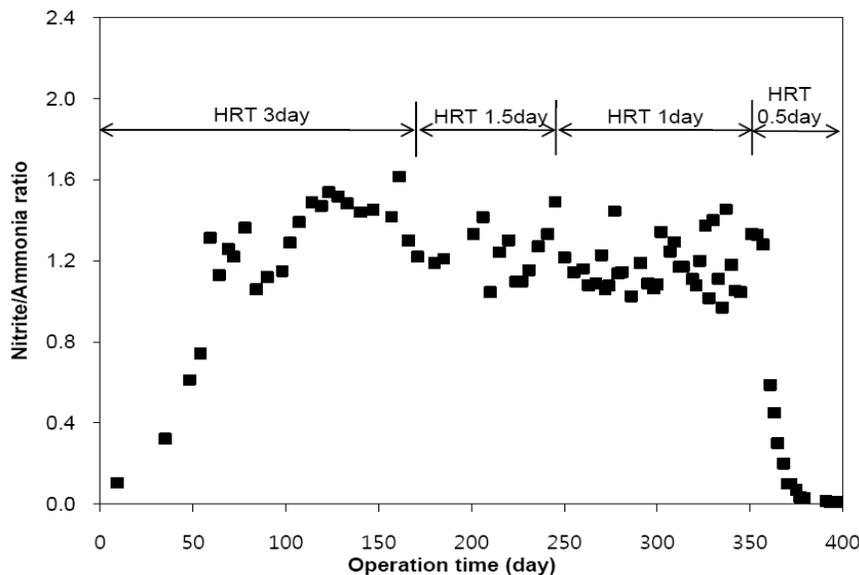


Fig. 3. Variations of nitrite/Ammonia ratio in TPAD-BNR system.

Table 4. Result of analysis variance for nitrite build-up of HRT in nitrification reactor

HRT(hydraulic retention time)	Nitrite/Ammonia ratio
3	1.44 ± s.e ^a
1.5	1.24 ± S.e ^{ab}
1	1.25 ± s.e ^{ab}

*The same letter within a column indicates that mean values are not significantly different at α=0.05.

3.2 pH 및 FA, FNA에 따른 아질산화 영향

본 연구에서 pH에 따른 아질산화의 효율은 pH 6.8~7.8 범위의 SHARON 공정을 운전한 van Dongen 등(2001)의 연구결과와 비슷하였다. 일부 연구자(van Hulle et al., 2004)들의 아질산화 최적조건은 온도 25~35°C, pH 6.5~7.5 범위에서는 ammonia affinity constant는 pH나 온도에 무관하다고 하였으나, van Dongen(2001) 등은 pH가 증가할수록 유리암모늄의 증가로 인하여 아질산성 질소의 농도가 증가할 수 있다고 하였다.

질산화 반응시 기질로 이용되는 암모니아성 질소 및 아질산성 질소는 이온화 되지 않은 상태인 FA(free ammonia) 및 FNA(free nitrous acid) 농도에 따라 질산화박테리아에 독성피해를 주는 것으로 보고되고 있으며, 중금속과 같은 물질은 이온상태로 존재할 때 독성에 영향을 미치는 것으로 보고되었다(Anthonisen et al., 1976). 이들의 연구결과에 의하면 *Nitrosomonas*는 FA가 10~150 mg/L일 때 저해를 받았으며, *Nitrobacter*는 FA 및 FNA가 각각 0.1~1.0 및 0.2~2.8 mg/L범위에서 피해를 받음을 보고하였다. 따라서

질산화 반응조내 운전 pH 농도와 질소산화물을 이용하여 미생물에 독성피해를 주는 FA 및 FNA의 농도를 식 (1), (2)을 산출하여 Fig. 4(a)에 나타내었다.

$$FA, mg/L = \frac{(TA)(10^{pH})(17/14)}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{pH}}$$

$$\frac{K_b}{K_w} = e^{(6,344)/(273+T)} \tag{1}$$

$$FNA(HNO_2), mg/L = \frac{(NO_2^- - N)}{(K_a)10^{pH}}$$

$$K_a = e^{-(2,300)/(273+T)} \tag{2}$$

여기서,

TA = total ammonia in solution including ammonia and free ammonia as N, mg/L

K_w = ionization constant of water

K_b = ionization constant of the ammonia equilibrium equation

K_a = ionization constant of the nitrous acid equilibrium equation

T = Temperature of solution, °C

Fig. 4(a)는 연속 운전된 질산화 반응조(nitrification reactor)의 pH와 NO_x의 농도를 이용하여 산출한 결과이다. 질산화 반응조내 FA와 FNA 농도는 각각 2.0~120 및 0.001~0.16 mg/L이었다. FNA농도에 따른 질산화 반응의 저해영향은 없었으며, FA에 의한 Nitrite의 축적현상이 뚜

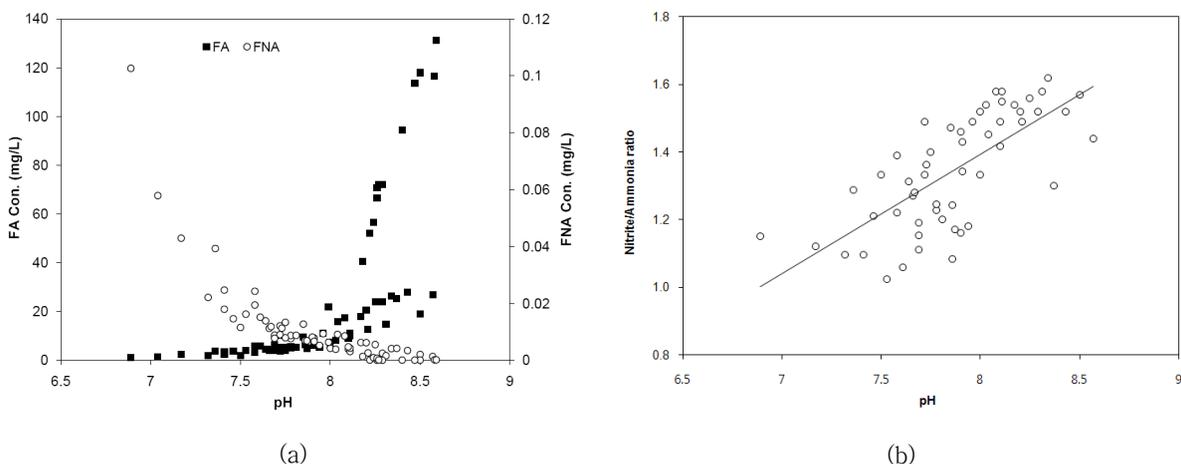


Fig. 4. Effect of reactor a) FA and FNA concentration, b) nitrite/Ammonia ratio on nitrification rate.

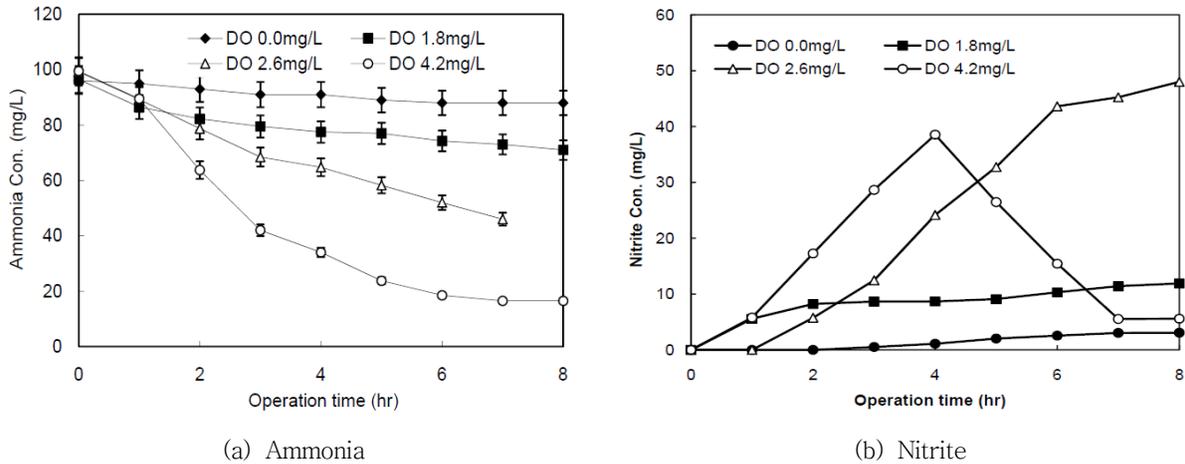


Fig. 5. Ammonia reduction and Nitrite production rate versus DO concentration.

렸한 것으로 나타났다. 다양한 환경요인이 질산화 반응의 저해를 유발하지만, 반응조내 Nitrite 축적은 FA에 의한 NO_2^- -N oxidizer 독성에 의해 기인된 것으로 판단된다.

Fig. 4(b)는 TPAD+BNR 공정의 질산화 반응조에서 정상 상태일 때 pH에 따른 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 비를 나타낸 것이다. pH 7~8.5 범위에서 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 비는 대부분 안정적이었으며, 특히 pH 7~8 범위에서 Nitrite/Ammonia의 비는 약 1.29로 나타났다. 그러나 pH 8 이상에서 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 비는 1.4 이상으로 나타났다. 따라서 pH 7.5 전후로 운전하였을 때 안정적인 아질산성 질소를 축적 및 이를 이용한 자가영양형 질소제거의 도입이 가능할 것으로 판단된다.

3.3 용존산소(DO) 농도에 따른 아질산화 영향

Fig. 5는 회분식 실험을 통하여 DO농도 변화에 따른 암모니아성 질소의 산화율 및 아질산화 전환율을 나타낸 것이다. 실험에 이용된 슬러지는 질산화 반응조에서 채취하였으며, 반응조 내부의 초기 암모니아성 질소의 농도는 100 mg/L 정도로 하였다. 실험 수행 온도는 35°C로 설정하여 시간에 따른 암모니아성 질소와 아질산성 질소의 농도 변화를 관찰하였다. 용존산소의 농도는 0.5 mg/L이하에서 Nitrite가 축적된다는 연구(Hanaki et al., 1992)와 1.5 mg/L 이하의 낮은 DO 농도의 산소가 제한된 조건(Bernet et al., 2001; Ruiz et al., 2003; Wyffels et al., 2004)에서 Nitrite 축적을 유도하였다는 선행연구자들의 연구 결과를 토대로 DO농도 0, 1.8, 2.6, 4.2 mg/L조건에서 DO농도에 따른 아질산화 영향을 관찰하였다. DO농도 0 mg/L에서는 암모니아성 질소가 거의 산화되지 않았으며, DO가 1.8 mg/L에서는 질산

화 반응은 일어났지만 산화율은 낮았다.

DO 0 mg/L에서 8시간 동안 약 9% 정도 산화되었는데, 이는 대기 중에 산소가 반응조 내에 녹아들어가고 일부 세포 합성에 의하여 제거된 것으로 판단된다. 문헌상 DO농도 1.5 mg/L이하에서 아질산화 반응이 일어난다는 결과에 따라 본 연구에서도 DO농도 1.8 mg/L 정도에서 충분한 암모니아성 질소의 산화 및 아질산성 질소생성을 기대하였으나 암모니아성 질소의 산화율은 약 26%이었다. 암모니아성 질소의 산화율 및 아질산성 질소의 전환율은 DO농도 2.6 mg/L에서 종속영양형 질소제거를 유도하기 위한 적합한 조건인 암모니아성 질소와 아질산성 질소의 비가 약 1:1.2정도였고, 이는 연속식 반응조에서 DO농도 약 2.0~3.0 mg/L에서의 결과와 유사하였다. 한 등(2007)은 HRT 0.5day, 35°C에서 0.8~3.9 mg·DO/L 범위에서 아질산화 반응에 영향이 없는 것으로 나타나 본 연구의 결과와 유사하였다.

따라서 본 연구에서 용존산소의 농도가 2.0~3.0 mg/L 범위에서도 DO농도가 아질산화 축적 반응에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났으며, 이는 운전초기 반응조가 정상상태에 도달하기 전에는 낮은 용존산소의 농도가 미생물간의 DO 경쟁에 필수 조건이 될 수 있지만, 운전온도 35°C에서 장기간 운전 할 경우 이 농도에 적응되어 문헌상의 결과와 상이한 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

3.4 온도 및 기질농도에 따른 아질산화의 영향

Fig. 6은 온도에 따른 아질산화의 영향을 회분식 실험을 통하여 관찰한 것이다. 회분식 반응조내 초기 암모니아성 질소의 농도는 약 200 mg/L이었고, 실험 온도는 25, 35, 45°C로 달리하여 시간에 따른 암모니아성 질소의 산화 및

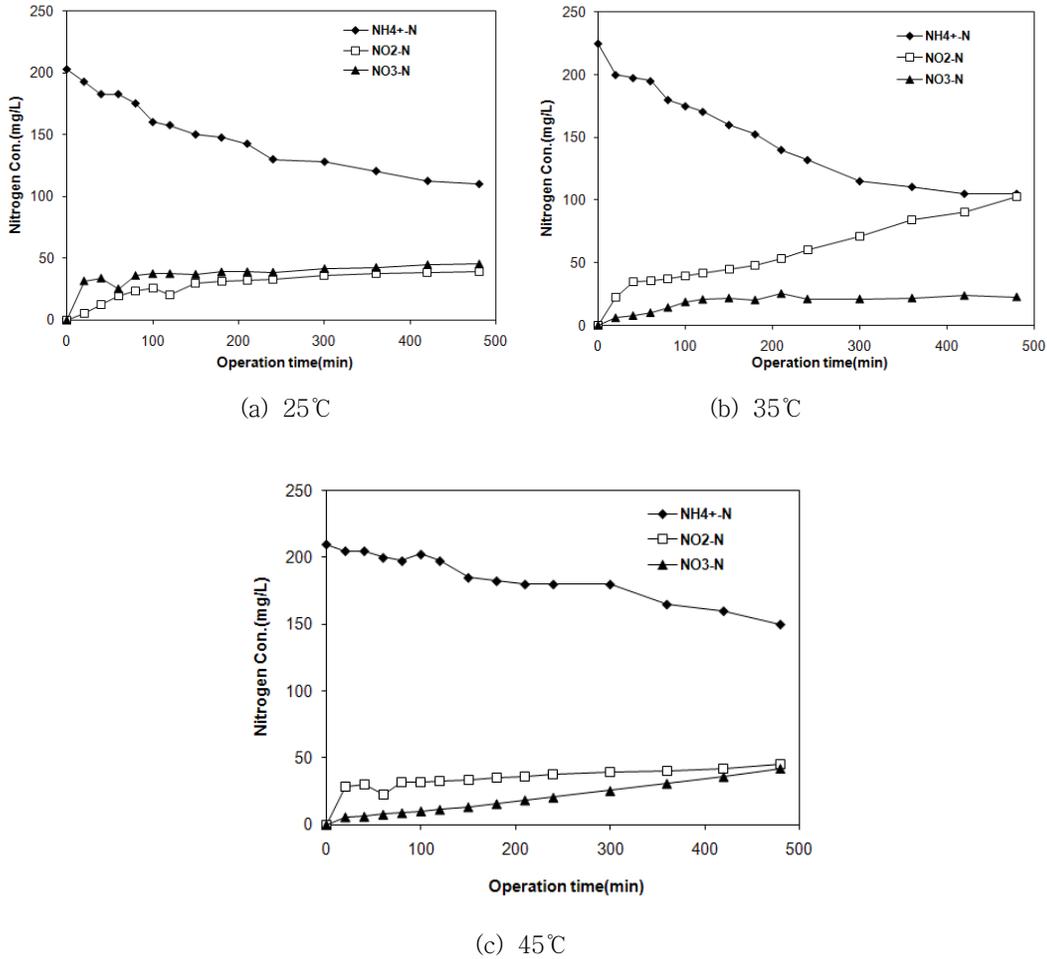


Fig. 6. Effect of different temperature condition on rate nitritation.

NO_x의 거동을 살펴보았다. 온도에 따른 Nitrite의 생성율은 35°C에서 가장 좋은 효율이 나타내었는데, 이는 회분식 실험에 사용된 슬러지가 장기간 35°C에 적응되었기 때문으로 사료되며, 25°C에서는 암모니아성 질소가 산화되었으나, Nitrite의 생성율은 미비하였다. 45°C에서는 암모니아성 질소의 산화가 거의 진행되지 않았는데, 이는 고온으로 인한 미생물이 저해를 받아 질산화율이 낮았으며, 산화된 암모니아성 질소의 일부는 탈기에 의하여 제거된 것으로 판단된다. NH₄⁺-N oxidizer와 NO₂⁻-N oxidizer의 비성장률 차이는 35°C에서 더욱 뚜렷하며 안정적인 아질산화 전환율을 보이는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 암모니아성 질소의 기질부하에 따른 아질산성 질소의 전환율을 회분식 실험을 통하여 나타낸 것이다. 유입 암모니아성 질소의 농도를 150, 300, 430, 800 mg/L까지 달리하여 실험을 수행한 결과 암모니아성 질소의 산화에 따

른 아질산성 질소의 생성율은 비슷하였는데, 이는 슬러지가 고농도 암모니아성 질소 농도에 적응되었기 때문으로 판단된다. 따라서 유입 기질 내 알칼리도가 충분하다면 1,000 mg/L이상의 고농도 암모니아성 질소 폐수의 적용도 가능할 것으로 생각된다.

3.5 생산물 저해영향(Product inhibition)

질산화 미생물은 FA(free ammonia)에 의해 독성피해를 받고, FA는 암모니아성 질소 농도, 온도 및 pH에 대하여 함수 관계를 가지고 있다. 특히 pH가 가장 큰 영향을 나타내며 pH가 높은 경우 FA는 많이 존재하게 된다. 또한 NH₄⁺-N oxidizer나 NO₂⁻-N oxidizer는 온도에 따라서 각각 다른 활성화 에너지를 가지고 있다. NO₂⁻-N oxidizer는 4 ~ 34°C 범위에서 하나의 활성화에너지 값(Ea)인 23.8 KJ/mol을 가지고 있으며, NH₄⁺-N oxidizer는 온도범위에

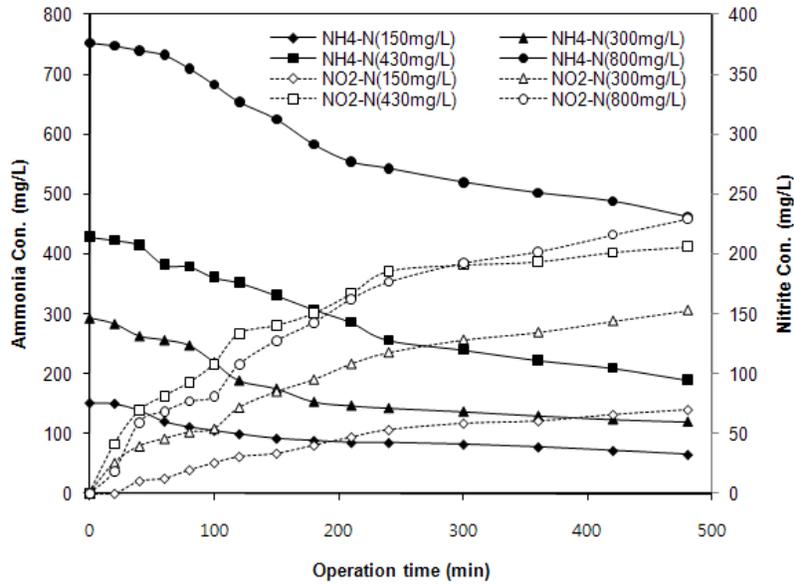


Fig. 7. Effect of Ammonia loading on ammonia reduction and nitrite production.

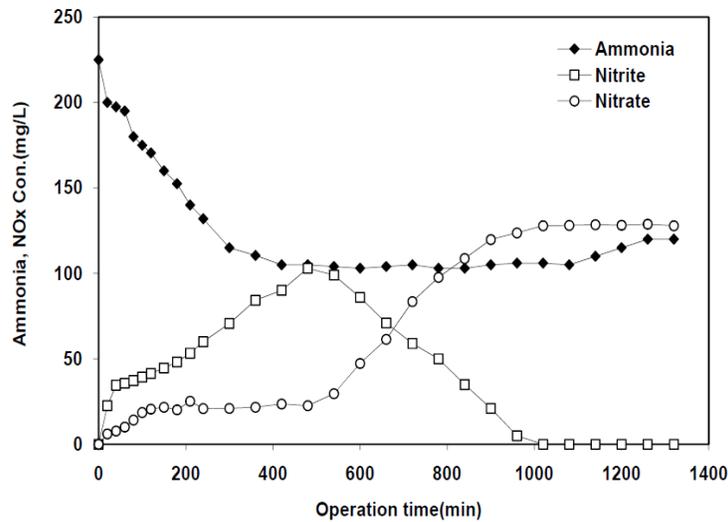


Fig. 8. Variation of ammonia consumption and NOx oxidation in batch test.

따라 11°C 이하에서는 169.5 KJ/mol, 11°C 이상에서는 20.4 KJ/mol로 보고되고 있는데(원, 1999), 이 활성화 에너지에 따라서 Nitrite가 축적되는 영향을 준다고 하였다. 따라서 질산화 반응에서 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ oxidizer는 FA 농도보다는 온도가 반응속도에 영향을 주는 것으로 보이며, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ oxidizer는 온도보다 FA 농도가 영향을 끼치는 것으로 생각된다. 하지만 회분식 조건에서는 문헌상의 결과와 상이한 모습을 보이고 있는데, Fig. 8을 살펴보면, 운전개시 약 8시간까지는 안정적인 암모니아성 질소의 산화와 아질산성 질

소의 생성을 보였지만, 8시간 이 후 더 이상의 암모니아성 질소는 산화되지 않았고 생성된 Nitrite가 Nitrate로 완전 질산화가 관찰되었다. 또한 Nitrite가 완전히 소비된 후 다시 암모니아성 질소가 산화될 것으로 기대하였으나 유입기질의 알칼리도 소모에 따른 pH 저하로 더 이상의 질산화는 진행되지 않았다. Nitrite가 완전히 소비되었을 때의 pH는 5.3이었다.

이러한 현상은 일반적으로 Haldane 속도론(또는 Andrews 속도론)이라 불리는 탄화수소와 염화용매에 대한

저해유형인 자가지해(self-inhibition) 현상으로 설명될 듯하다. 이 경우 효소 촉매에 의한 기질분해는 고농도의 기질 자체에 의해서 느려질 수 있지만, 자가지해가 분해효소의 작용에 직접적으로 발생하는 것인지 아니면 원래의 전자공여 반응 후 전자나 에너지 흐름을 방해함으로써 간접적으로 발생하는지는 분명하지 않다. Andrews(1968)에 의하면 반응 속도(reaction kinetics)에 미치는 기질 자가지해의 영향은 낮은 기질 농도에서는 반응속도가 기질의 증가와 함께 증가하나, 기질이 증가하여 최대속도에 도달하면 그 이상의 기질농도는 저해 현상을 유발하여 반응속도를 감소시킨다는 것이다.

따라서 Fig. 8에 나타난 현상은 질산화 미생물인 *Nitrosomonas* sp.와 *Nitrobacter* sp.는 편리공생(commensalism) 관계로 상호작용하여 성장하고, 이는 *Nitrosomonas* sp.의 생성물이 *Nitrobacter* sp.의 기질로 이용되어 공생하게 된다. 하지만 본 실험(회분식 조건)에서 *Nitrosomonas* sp.의 생성물인 Nitrite가 증가하여 최대농도에 도달하면 생성된 Nitrite가 오히려 *Nitrosomonas* sp.에 저해를 주는 자가지해(self-inhibition)나 product inhibition 현상으로 해석할 수 있다. 또한 반응시간 900분에서 최종 pH가 5.3 일 때 FA와 FNA의 농도는 0.027, 2.89 mg/L로 나타나 FNA에 의하여 질산화 미생물이 저해를 받은 것으로 생각된다.

4. 결 론

C/N비가 낮은 축산폐수의 질소처리를 위한 TPAD-BNR 공정에서 아질산화에 이은 혐기성과 무산소 탈질을 유도하는 연구를 수행하였다. 부분 질산화를 유도하기 위한 연속 운전 실험 결과 질산화조에서 $\text{NO}_2^- - \text{N} / \text{NH}_4^+ - \text{N}$ 의 비가 약 1.3정도로 부분질산화가 진행되었으며, 다양한 회분식 실험을 통하여 연속식공정에서 안정적인 아질산화 반응을 위한 인자에 대한 영향을 고찰하였고, 이에 대한 결과는 다음과 같다.

- 1) 축산폐수를 적용한 고농도 질소폐수 처리시 아질산성 질소의 축적을 위한 수리학적 체류시간(HRT)은 1~1.5일이었고, 이때 아질산성질소와 암모니아성 질소의 비는 약 1.24이었다. HRT 12hr부터 질산화 반응이 진행되지 않았으며, HRT 3일에서는 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 비가 1.4 정도로 과산화가 진행되는 것으로 나타났다.
- 2) 최적의 아질산성 질소와 암모니아성 질소의 비를 유지하기 위한 최적의 pH 조건은 7.5 범위에서 약 1.29이었고, pH 8 이상에서는 암모니아성 질소의 산화율이 낮아지는

것을 관찰하였다. 질산화 반응조 내의 아질산성 질소의 축적은 FA(free ammonia)에 의한 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ oxidizer의 저해에 의한 것으로 나타났고, FNA(free nitrous acid)의 영향은 미미하였다.

- 3) 반응조의 운전 DO농도 2.0~3.0 mg/L의 범위에서 DO가 아질산화 반응에 미치는 영향은 없었고, 반응조의 운전 온도에 따라 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ oxidizer와 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ oxidizer의 비성장율 차이를 회분식 실험을 통하여 알 수 있었다.
- 4) 질산화 미생물인 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*는 편리공생(commensalism) 관계로 상호작용하여 성장하는데, 이는 *Nitrosomonas*의 생성물이 *Nitrobacter*의 기질로 이용되어 공생하게 된다. 하지만 본 회분식 실험에서 *Nitrosomonas*의 생성물인 Nitrite가 증가하여 최대속도에 도달하면 생성된 Nitrite가 오히려 *Nitrosomonas*에 저해를 주는 product inhibition 현상이 관찰 되었으나, 이 부분에 대한 연구 및 고찰이 필요하다.

사 사

이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

길경익 (2006) 하수처리장 혐기성 소화조 상징액의 아질산화 반응 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **22**(3), pp. 540-545.

원성연 (1999) 질산화반응에 미치는 환경인자의 영향. 박사학위논문, 충북대학교.

정용호, 윤주환 (2003). 생물막 아질산화 반응기에서 유기물질 농도의 영향. *대한환경공학회지*, **25**(8), pp. 963-969.

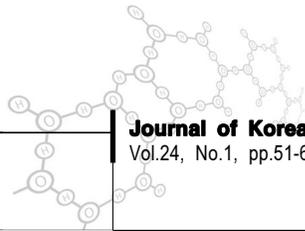
최지형, 이용우, 윤주환 (2001) 생물학적 아질산화-아탈질을 이용한 슬러지 처리 공정 반류수 내 고농도 질소제거. *대한환경공학회지*, **23**(3), pp. 371-381.

황인수, 민경석 (2006) 돈사폐수의 혐기성 질소제거에 있어서 온도의 영향: 낮은 현상온도 범위에서의 활성. *수질보전 한국물환경학회지*, **22**(2), pp.258-263.

한진희, 권민, 한중훈, 윤주환, 남해옥, 고주형 (2007) 반류수처리를 위한 현장 pilot plant 생물막 아질산화 반응조에서 운전인자 평가. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(5), pp. 636-641.

환경부 (1999) *수질오염공정시험법*, 동화기술.

Andrews, J. F. (1968) A Mathematical model for continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnol. Bioengr.*, **10**, pp. 707-723.



- Anthonisen, A. C., Loeth, R. C., Prakasam, T. B., and Srinath, E. G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **48**(5), pp. 835–852.
- APHA (1995) *Standard methods for the examination of water and wastewater*; American Public Health Association, Washington, D. C.
- Bernet, N., Dangcong, P., Delgenes, J. P. and Moletta, R. (2001) Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor. *J. of Environmental Eng.*, **127**(3), pp. 266–271.
- Hanaki, K., Hong, Z., and Matsuo, T. (1992) production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, pp. 1027–1036.
- Hellinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., Van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J. (1998) The SHARON process; an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Wat. Sci. Tech.*, **37**, pp. 135–142.
- Ruiz, G., Jeison, D., and Chamy, R. (2003) Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Wat. Res.*, **37**, pp. 1371–1377.
- STOWA report (2001) The combined Sharon/Anammox process; A sustainable method for N-removal from sludge water. *IWA Pub.*, Alliance House.
- SAS institute (2003) SAS OnlineDoc[□], Version 9.1. Cary, NC: SAS Institute.
- Turk, O. and Mavinic, D. S. (1989) Stability of nitrite build up in an activated sludge system. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **61**(8), pp. 1440–1448.
- van Hulle, S. W., Volcke, E. I. P., Teruel, J. L., Donckels, B., van Loosdrecht, M. C. M., and Van rolleghem, P. A. (2004) Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitritation process. *IWA 4th World Water Congress, Nitrogen Removal II*, pp. 19–24.
- van Dongen, L. G. J. M., Jetten, M. S. M., and van Loosdrecht, M. C. M. (2001) The Combined Sharon/anammox process. STOWA Report, *IWA Publishing*, London, UK.
- Wang, J. and Yang, N. (2004) Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions, *Process Biochemistry*, **39**, pp. 1223–1229.
- Wyffels, S., van Hulle, S. W. H., Boeckx, P., Volcke, E. I. P., Van Cleemput, O., Vanrolleghem, P. A., and Verstraete, W. (2004) Modeling and simulation of oxygen-limited partial nitritation in a membrane-assisted bioreactor (MBR), *Biotechnol. Bioengr.*, **86**(5), pp. 531–542.