

# 생물막 반응조에서 아질산염 축적에 미치는 운전인자 영향과 하수슬러지 가용화에 의한 탈질반응의 외부탄소원 공급에 관한 연구

## Influence of Operating Parameters on Nitrite Accumulation in a Biofilm Reactor and Supplement of External Carbon Source for Denitrification by Sewage Sludge Solubilization

안혜민 · 이대성<sup>†</sup>

Hye Min Ahn · Dae Sung Lee<sup>†</sup>

경북대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

(2012년 1월 7일 접수, 2013년 1월 30일 채택)

**Abstract :** A combined process consisted of a biofilm reactor and a continuously stirred-tank reactor (CSTR) was investigated for highly loaded ammonium wastewater treatment via nitrite accumulation. To enhance ammonium oxidizing bacteria over nitrite oxidizing bacteria on the surface of carriers, the biofilm reactor was operated at temperature of 35°C for more than three months but the influent ammonium (500 mg-N/L) was partially oxidized to nitrite (240 mg-N/L). As pH was increased from 7.5 to 8.0, nitrite accumulation was fully achieved due to the inhibition of nitrite oxidizing bacteria under high free ammonia concentration. The biofilm reactor performance was severely deteriorated at the hydraulic retention time of 12 hr, at which incomplete nitrification of ammonia was observed. Various solubilization methods were applied to sewage sludge for enhancing its biodegradability and the combined method, alkaline followed by ultrasonic, gave the highest solubilization efficiency (58%); the solubilized solution was used as the external carbon source for denitrification reaction in CSTR. FISH analysis showed that the dominant microorganisms on the carriers were ammonium oxidizing bacteria such as *Nitrosomonas* spp. and *Nitrospirar* spp. but low amounts of nitrite oxidizing bacteria as *Nitrobacter* spp. was also detected.

**Key Words :** Biofilm Reactor, Nitrogen Removal, Nitrite Accumulation, Sludge Solubilization

**요약 :** 고농도 질소를 함유한 하·폐수를 아질산염 축적 경로를 통하여 처리하고자 생물막공정과 연속혼합반응조의 탈질공정을 결합하여 운전하였다. 생물막 반응조의 폴리에틸렌 담체 표면에 아질산염 산화균에 비해서 암모늄 산화균의 성장을 촉진하여 아질산염을 선택적으로 축적하고자 반응조 온도를 35°C로 유지하면서 석달 이상 장기간 운전하였음에도 불구하고 유입수 암모늄(500 mg-N/L)의 일부만 아질산염(240 mg-N/L)으로 전환되었다. 하지만 pH를 7.5에서 8.0으로 증가시켰을 때, 아질산염 산화균들이 높은 암모니아 농도에 성장 저해를 받아 생물막 공정에서 아질산염 축적을 성공적으로 이끌어낼 수 있었다. 생물막 공정의 수리학적 체류시간을 12시간으로 운전하였을 때, 반응조의 성능이 급격하게 저하되어 유입수의 암모늄이 완전히 산화되지 않았다. 하수슬러지의 생분해성을 높이기 위해서 다양한 가용화 기술을 적용한 결과, 알칼리와 초음파 처리를 순차적으로 병합하였을 때, 가장 높은 가용화율(58%)을 얻을 수 있었으며, 이를 탈질반응조의 외부탄소원으로 사용하였다. FISH 분석결과로부터 담체표면에 암모늄 산화균인 *Nitrosomonas*와 *Nitrospirar*계열의 미생물들이 우점종이었으며 일부 아질산염 산화균인 *Nitrobacter* 계열의 미생물도 소량이지만 관찰되었다.

**주제어 :** 생물막, 질소제거, 아질산염 축적, 슬러지 가용화

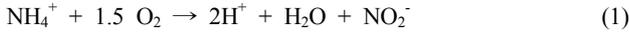
### 1. 서론

질소화합물들은 자연계에서 암모늄(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 아질산염(NO<sub>2</sub>), 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 등의 무기성 화합물과 단백질, 아미노산 등의 유기성 화합물의 형태로 존재하는데, 하·폐수 내에서는 대부분의 경우 암모늄 이온과 유기성 질소화합물의 형태로 존재한다.<sup>1)</sup> 질소화합물 제거 공정은 암모니아 탈기(ammonia stripping)라는 물리/화학적인 방법에서 시작되었다. 이 공정은 1960년대에 미국에서 신기술로 각광을 받았으나 높은 pH값(11.0)에서 암모니아가 제거되기 때문에 유지비가 많이 소요되며, 석회수를 사용하는 경우 탈기탑(stripping tower)을 막히게 하는 문제점, 물에 재용해되

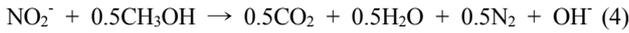
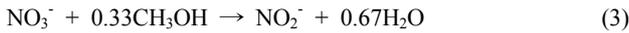
기 쉬운 암모니아의 형태로 대기로 방산되어 또 다른 환경오염을 일으키는 관계로 적절한 공정이 아닌 것으로 판단되었다. 이때부터 생물학적 방법을 이용한 질소화합물의 제거에 대한 연구가 주로 이루어 졌다. 물리·화학적 처리 방법은 비싼 화학약품과 에너지 등을 다량 요구하고, 2차 오염의 문제점까지 내포하고 있는 반면, 생물학적 질소 제거방법은 잠재적인 처리효율, 경제성 등의 장점이 있어 현재까지 가장 많이 사용되고 있다. 생물학적 질소제거 공정은 크게 질산화반응, 탈질반응의 두 단계 반응에 의한다. 생물학적 질산화 과정에서 암모니아성 질소(NH<sub>3</sub>-N)의 산화는 *Nitrosomonas*와 같은 암모늄 산화균(ammonia oxidizing bacteria)에 의해 아질산염으로 바뀌고, 아질산염은 *Nitrobacter*와 같

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: daesung@knu.ac.kr Tel: 053-950-7286 Fax: 053-950-6579

은 아질산염 산화균(nitrite oxidizing bacteria)에 의해 질산염으로 전환된다. 암모니아성 질소의 산화식과 아질산염의 산화식은 다음과 같다.



탈질반응은 질산화를 거치면서 생성된 질소산화물이 전자수용체로 사용되어 질소가스로 환원되는 과정이다. 탈질반응에 관여하는 미생물은 *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Archromobacter*, *Thiobacillus*와 *Bacillus* 등으로 이들 대부분은 질산성 질소를 가스상의 질소로 환원시킬수 있는 reductase라는 효소를 가지고 있다. 탈질과정은 질산염을 아질산염으로 변환시키는 과정과 아질산염을 질소가스로 변환시키는 과정으로 나눌 수 있다. 이들 과정은 분리된 효소에 의해 촉매되어 진행되며, 그 반응메카니즘은 다음과 같다.



즉, 기존의 생물학적 질소제거 공정들은 미생물의 질산화/탈질 작용을 유도한 것으로 화학적/물리학적 처리 방법에 비해서 경제적이고 효과적인 기술들이나 다음의 한계를 지니고 있다.<sup>2)</sup>

- 질산화는 다량의 산소(4.6 g-O<sub>2</sub>/g-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)를 필요로 하므로 운전비용이 높다.
- 질산화 미생물의 낮은 성장률 때문에 큰 용량의 질산화 반응조가 필요하다.
- 질소의 농도가 다소 높을 경우에는 원폐수를 희석하는 방법 등이 있으나 시설 설치에 필요한 비용 및 부지확보 등의 문제점이 있어 현실적으로 적용하기가 거의 불가능하다.

지난 십여년간 전통적인 질산화와 탈질반응을 거치지 않고 단축된 생화학적 경로를 따라 하·폐수 내의 질소 화합물을 제거하는 부분 질화, 탈질 질화균, 혐기성 암모늄 산화와 이들이 결합된 새로운 공정들이 제안되고 있다.<sup>2-5)</sup> 이러한 공정들은 질산화와 탈질반응을 순차적으로 거치지 않으므로 외부탄소원이 적게 소요되고, 슬러지 생산과 산소 요구량이 작은 장점을 가지고 있지만, 여전히 관련 미생물의 기질이용 및 성장특성에 대한 이해가 완전히 이루어지지 않아 최적 공정의 설계 및 핵심 운전인자의 도출에 많은 어려움을 겪고 있다.

한편, 국내 하수슬러지는 2010년도에 하루 8천4백톤 가량이 발생하였으며, 하수처리장의 신설과 고도화로 해마다 증가하고 있는 추세이다. 2012년부터 해양환경관리법이 개정되어 하수슬러지의 해양배출이 전면적으로 금지됨에 따라 하수슬러지의 감량화와 함께 자원화 원천기술의 개발 및

적용이 시급한 실정이다. 이로 인하여 하수슬러지의 감량화를 위한 가용화 기술에 대한 연구가 주목을 받고 있으며 특히, 가용화 시 발생하는 SCOD성분을 하·폐수처리 시설의 외부탄소원 또는 에너지 생산을 위한 기질로 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 하수슬러지 가용화 기술로는 열처리, 기계적 처리, 산 및 알칼리, 오존, 초음파 등 다양한 방법이 연구되어 왔으며, 이들을 단독적으로 적용하거나 병합하는 적용하는 연구들이 진행되어 왔다.<sup>6,7)</sup>

본 연구에서는 기존의 질산화반응, 탈질반응을 이용한 질소제거 공법을 개선하여 하·폐수 내의 고농도의 암모니아성 질소를 아질산염으로만 선택적으로 전환하고 이를 탈질 시킴으로서 기존의 질소제거 공정과 비교할 때, 질산화에 필요한 산소량과 탄소원 요구량을 절감할 수 있는 질소제거 공법에 대한 연구를 수행하였다. 질산화 미생물들의 낮은 성장률을 고려하여 담체를 사용하는 생물막 반응조를 사용하였으며, 아질산염 축적에 대한 pH와 수리학적 체류시간(HRT)의 영향에 대해서 주로 살펴보았다. 또한 고농도의 아질산염 탈질반응에 필요한 외부탄소원은 하수슬러지에 다양한 가용화 기술을 적용하여 얻은 가용화액을 사용하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 반응조

본 연구에 사용된 아질산화를 위한 생물막 반응조와 탈질을 위한 연속혼합 반응조(Continuous stirred-tank reactor, CSTR)를 결합한 복합공정은 Fig. 1과 같다. 생물막 반응조는 유효부피 3 L로 폴리에틸렌 재질의 담체를 사용하여 유효면적 대비 30%로 충전하였다. 사용된 담체는 지름 1.2 cm, 높이 0.7 cm의 튜브칩 형태를 지니며 표면적과 밀도는 각각 900 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 0.97~0.98 g/cm<sup>3</sup>였다. 성장속도가 늦은 질산화 미생물을 빠른 시간 동안에 담체표면에 성장시켜 질산화 공정을 안정화시키기 위해 생물막 반응조와는 별도로 운전되고 있던 연속회분식반응기로부터 질산화 미생물을

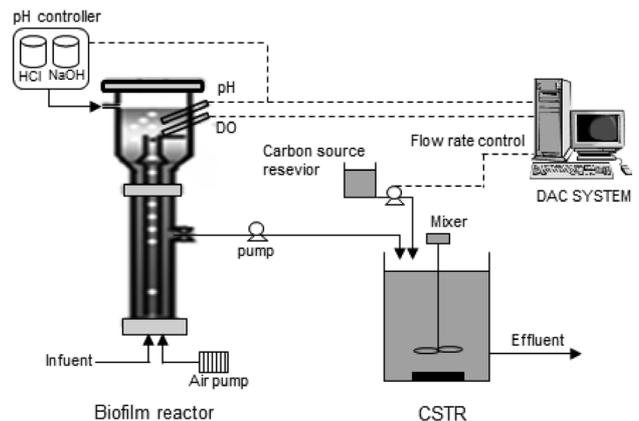


Fig. 1. Schematic diagram of the combined reactor system for nitrogen removal.

**Table 1.** The composition of synthetic wastewater

Elements	mg/L
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,38
NaHCO <sub>3</sub>	7100
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	52,65
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	37,58
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	184
Yeast extract	10
Traces solution I, II	1 mL/L

반응조에 접종하였다. 생물막 반응조는 Labview (National Instruments Inc.) 프로그램에 의해서 작동되는 Data Acquisition and Control (DAC) 시스템에 의해서 실험에 필요한 반응조 내의 pH (7~8)와 용존산소 농도(0.5~2 mg/L)를 조절, 유지하였다. 또한 반응조의 온도는 가온기 및 온도조절기를 사용하여 약 35 ± 0.5℃로 유지하였다. 반응조는 HRT 1.0일을 기준으로 하여 운전하였으며, 슬러지 발생량이 매우 적은 관계로 반송은 하지 않았다. 반응조에는 고농도의 질소 화합물을 함유한 합성폐수를 사용하여 유입수의 암모늄 농도를 500 mg-N/L로 주입하였다(Table 1). 탈질을 위한 CSTR은 아크릴로 제작된 유효부피 1.2 L의 반응조로 운전하였으며 HRT는 0.34일로 유지하였다. 반응조의 pH는 0.5 M의 HCl을 사용하여 7.5의 값으로 유지하였으며 별도의 온도제어는 적용하지 않았다. 탈질에 필요한 외부탄소원으로 하수슬러지를 가용화하여 만든 용액을 연속적으로 반응조에 투입하였다.

## 2.2. 슬러지가용화

본 연구에서는 생물학적 탈질공정의 외부탄소원으로 사용하기 위하여 D시 S하수처리공정에서 발생하는 잉여슬러지를 다양한 가용화 기술을 적용하였다. 실험에 사용한 잉여슬러지의 MLSS, MLVSS, SCODcr 평균 농도는 각각 6,350 mg/L, 5,860 mg/L, 24 mg/L이었다. 가용화 실험에는 산, 알칼리, 열, 오존, 초음파 처리 및 이들의 병합처리를 적용하였으며 60분 동안 가용화 처리를 진행하였다. 산처리를 위해서는 HCl을 이용하여 pH 2 조건하에서 실험을 진행하였으며, 알칼리 처리를 위해서는 NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>을 이용하여 pH 12 조건 하에서 가용화 처리를 진행하였다. 열처리를 위해서는 고온·고압 습식 멸균기를 사용하여 120℃에서 가열을 한 후 실온으로 냉각한 다음 가용화 효율을 측정하였다. 초음파 전처리 실험에서는 20 kHz의 주파수로 운전되는 초음파 분산기(Ultrasonic Processor VCX 750, Sonics & Materials, Inc.)를 사용하였다. 오존 접촉장치는 2 L의 반응기 내에 공기를 주입하여 무성방전식으로 오존을 발생시켜 2.8 wt%의 오존농도가 유지되도록 하였으며 산기관을 통하여 반응기 내로 분산 주입하고 펌프를 사용하여 내부순환이 이루어지도록 하였다. 또한 알칼리와 초음파를 병합한 가용화 처리를 적용하여 가용화 효율을 비교하였다. 다양한 가용화 기술을 적용하여 얻은 SCOD, TCOD

의 값들을 다음의 식에 대입하여 가용화 정도를 정량화 하였다.

$$\text{가용화율(solubilization efficiency)} = \frac{SCOD_f}{TCOD_f} \times 100 \quad (5)$$

## 2.3. 분석방법

본 실험에서 사용한 시료는 0.45 μm PVDF syringe filter로 여과하여 여과액을 4℃에서 냉장 보관한 후 분석하였으며 수질분석 방법은 기본적으로 Standard Methods에 의거하여 실시하였다.<sup>8)</sup> 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi S-4300, Japan)을 사용하여 담체 표면의 미생물 구조를 관찰하였다. 미생물 담체 시료는 2% glutaraldehyde에 담그고 4℃ 냉장실에 2시간 동안 보관한 후 saline용액으로 세척하였으며, 에탄올 30, 50, 70, 90%에 각각 3분, 100%에 15분 보관 후 상온에서 건조시켜 백금으로 코팅하였다.

담체표면의 미생물 분포를 확인하기 위한 Fluorescence *in situ* hybridization (FISH) 실험은 시료를 4% paraformaldehyde 용액에 4℃에서 6시간 고정하고, 에탄올과 phosphate buffered saline (PBS)를 50:50으로 혼합시킨 용액에 시료를 4℃에서 12시간 동안 보관하였다. 에탄올 희석액(50, 80, 100%)으로 각 10분간, 에탄올-xylene (50:50) 용액에서 20분, 100% xylene 용액에서 20분간 탈수과정을 거친 시료는 hybridization buffer (5 M NaCl, 1 M Tris-HCl, 10% SDS, formamide)와 probe로 hybridization chamber에서 3시간 동안 반응시켰다. Hybridization이 끝난 후 미리 예열된 washing buffer와 3차 증류수를 이용하여 48℃에서 20분간 세척과정을 수행하였다. 세척단계가 끝난 시료는 공기 중에서 건조한 후 mounting medium을 첨가하여 시료를 완성하였다. FISH 실험에 사용한 oligonucleotide probe와 이들의 염기서열, specificity는 Table 2에 나타내었다. 이들 probe는 fluorescein isothiocyanate (FITC), hydrophilic sulfoindocyanine dye (Cy3, Cy5)로 형광표식하여 합성하였다(MWG Biotech, Germany). *In situ* hybridization 이 끝난 시료는 Ar laser (488 nm)와 He-Ne laser (543 nm)로 구성된 confocal laser scanning microscopy (LSM-5-Exitor, Carl Zeiss, USA)으로 이미지 관찰하였다. 모든 이미지의 처리 및 분석은 standard software package로 수행하였다(zen2008, Carl Zeiss, USA).

**Table 2.** 16S rRNA oligonucleotide probes

Probe	Specificity	Sequence (5'-3')	Ref.
EUB338I	Bacteria	GCTGCCTCCCGTAGGAGT	9)
EUB338II	Bacteria	TATTAGCACATCTTTCGAT	10)
EUB338III	Bacteria	GCTGCCACCCGTAGGTGT	10)
NSM156	<i>Nitrosomonas</i> spp.	TATTAGCACATCTTTCGAT	11)
NSV443	<i>Nitrosospria</i> spp.	CCGTGACCGTTTCGTTCCG	11)
NIT3	<i>Nitrobacter</i> spp.	CCTGTGCTCCATGCTCCG	12)

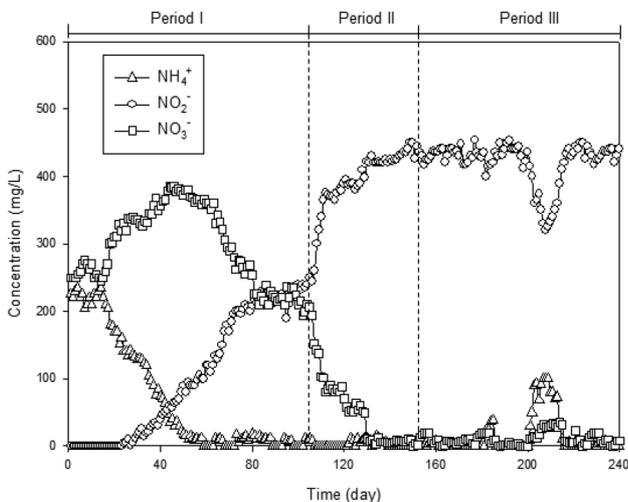
**Table 3.** Experimental conditions of nitrification in the biofilm reactor

Period	Day	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg-N/L)	HRT (hr)	pH	DO (mg/L)	Reactor operation
I	1~104	500	24	7.5	2.0	Biofilm reactor
II	105~150	500	24	8.0	2.0	Biofilm reactor
III	150~240	500	12~24	8.0	2.0	Biofilm reactor
IV	240~270	500	24	8.0	-	Biofilm reactor + CSTR

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 생물막 반응조에서 아질산염 축적에 미치는 영향 인자들

생물막 반응조가 아질산염 축적에 영향을 미치는 영향인자를 파악하기 위하여 pH와 HRT를 변동시켰다. 실험에 대한 운전조건은 Table 3에 요약하였다. 실험구간 I에서는 유입 암모늄 농도를 500 mg-N/L로 유지하였고 HRT는 24시간으로 일정하게 유지하였다. 실험구간 동안 DAC 시스템에 의해서 용존산소 농도는 평균 2 mg-O<sub>2</sub>/L, pH는 7.5 ± 0.1로 유지하였다. 반응조 내 온도는 35°C로 유지하여 아질산염 산화균에 비해 암모늄 산화균의 성장을 촉진하여 반응조 내에 아질산염을 선택적으로 축적하고자 하였다. 하지만 실험구간 I에서 담체표면에 미생물막이 형성되고 비교적 장기간 반응조를 운전하였음에도 불구하고 질산염농도는 340 mg-N/L까지 증가하다가 250 mg-N/L까지 감소하였으며, 아질산염은 240 mg-N/L까지 증가하였다(Fig. 2). 본 실험에서는 암모늄 산화균과 아질산염 산화균의 최적 pH값이 다르다는 점에 착안하여 실험 105일째 되는 날(실험구간 II)부터 pH를 7.5에서 8.0으로 증가시켜 아질산염 축적을 촉진하고자 하였으며 나머지 운전조건은 동일하게 유지하였다. pH값을 증가시키자 유출수 내 아질산염의 농도가 급격하게 증가하여 440 mg-N/L까지 도달하였으며, 질산염 농도는 10 mg-N/L 이하로 유지되었다. 이러한 아질산염의 축적은 pH 증가에 따라 암모늄 산화균보다 아질산염 산화균이 활동성을 더 많이 저해 받았기 때문이다.<sup>13)</sup> 암모니아 산화균에 비

**Fig. 2.** Effluent concentrations in the biofilm reactor (Period I-III).

해서 아질산염 산화균이 암모니아 농도에 대해 낮은 억제 상수를 지니고 있어 높은 암모니아 농도에서 아질산염 산화균의 성장이 보다 억제된다.<sup>14)</sup> 실험조건에서 계산된 암모니아 농도는 pH 7.5와 8.0에서 각각 21.69, 63.68 mg-N/L이다. 실험구간 I에서는 비교적 높은 암모니아 농도에서 불구하고 아질산염 산화균이 이에 적응하여 저해인자로 작용하지 않은 것으로 판단된다. 하지만 실험구간 II에서는 pH 증가에 따른 암모니아 농도의 급격한 증가로부터 아질산염 산화균의 성장이 저해되어 반응조 내에서 아질산염의 축적을 관찰할 수 있었다. 실험구간 III에서는 HRT를 24시간에서 12시간으로 점차적으로 감소시키면서 HRT가 아질산염 축적에 미치는 영향을 조사하였다. HRT를 24시간에서 18시간으로 감소시켰을 때(실험 151~200일), 유입수 내 암모늄의 아질산염으로의 완전한 산화를 계속 진행되었으며, 유출수 내 암모늄, 질산염 농도의 변화는 관찰되지 않았다. HRT를 18시간에서 12시간으로 감소시켰을 때(실험 200~208일), 암모늄, 질산염, 아질산염 유출농도의 변화가 나타났다. 암모늄이 완전히 산화되지 않고 유출수 내에서 100 mg-N/L까지 증가하였으며 질산염은 33 mg-N/L까지 관찰되었다. 따라서 반응조를 HRT 12시간까지 감소시킬 경우, 유입수 내 암모늄의 완전한 산화가 이루어지지 않으며 최적의 아질산염 축적을 유지할 수 있는 HRT는 12~18시간으로 산정되었다. 반응조의 안정화를 위해서 실험일 209일 이후로 HRT를 24시간으로 재조정하였으며 아질산염 축적은 곧 회복되었다.

#### 3.2. 탈질반응조의 외부탄소원 공급을 위한 하수슬러지 가용화

하수슬러지를 탈질반응의 외부탄소원으로 사용하고자 하수슬러지에 다양한 가용화 기술을 적용한 결과는 Fig. 3과 같다. 산처리와 열처리의 가용화 효율은 낮았으며 가용화율은 처리전 2.1%에서 각각 11.2%와 8.6%로 소폭 증가하였다. 알칼리 처리를 위해서 사용된 네 가지의 서로 다른 시약의 가용화 실험결과, NaOH가 가장 높은 가용화율을 보였다. 초음파 처리에서는 주파수 20 kHz, 전력 750 W의 조건에서 1시간 동안 반응시켰을 때 가용화 효율은 19.6%까지 증가하였다. 초음파 처리 동안에 시료의 온도가 최대 65°C까지 상승함으로써 시료 내 수분의 일부가 증발하여 시료가 감소하였기에 가용화 효율 계산에 있어 수분증발 영향을 배제하였다. 가용화율은 반응시간이 경과함에 따라 초기에 빠르게 증가하였으나 30분이 경과한 후에는 가용화 효과가 크지 않았으며, 최종 가용화율은 32.1%였다. 오존처리에도 반응시간이 경과함에 따라 SCOD 농도가 빠르게 증가하였으나

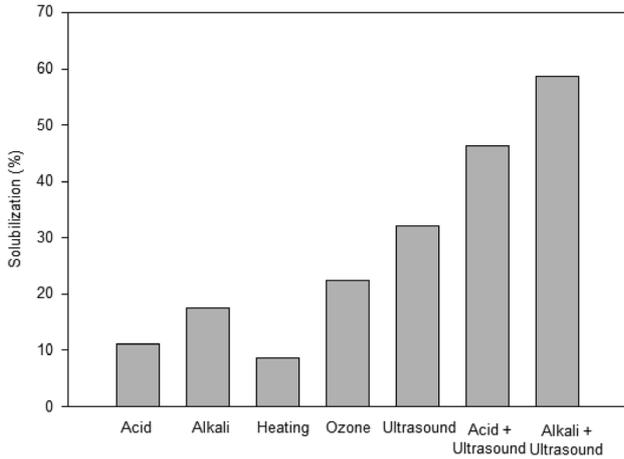


Fig. 3. Solubilization of sewage sludge using various solubilization technologies.

초음파 처리와 비교해 볼 때 상대적으로 낮은 가용화율을 나타내었다.

단독처리에서 가장 높은 가용화 효율을 나타낸 초음파와 알칼리의 병합처리가 가용화 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 알칼리 처리를 먼저 적용한 경우와 초음파 처리를 먼저 적용한 경우의 가용화율을 서로 비교하였다. 병합 처리에 있어 알칼리처리 30분후 초음파처리를 적용하였을 때 가장 높은 가용화율(58%)을 얻을 수 있었다. 초기 알칼리를 적용하였을 때, 하수슬러지의 플락(floc)이 붕괴되고 연이어 적용된 초음파의 cavitation에 의해서 미생물 세포벽이 붕괴됨에 따라 매우 효과적으로 하수슬러지의 가용화가 가능한 것으로 판단되었다.<sup>6)</sup> 슬러지 가용화 실험결과로부터 알칼리와 초음파를 병합처리가 가장 최적 기술임을 확인하였으며, 탈질반응에 필요한 외부탄소원으로의 이용 가능성을 확인하고자 회분식 실험을 수행하였다(Fig. 4). 아세트산 주입시 탈질 속도는 33.6 mg-N/gVSS·hr였으며, 하수슬러지 가용화 용액은 11.5 mg-N/gVSS·hr의 비탈질을 (specific denitrification rate)을 보였다. 이는 아세트산은 탈

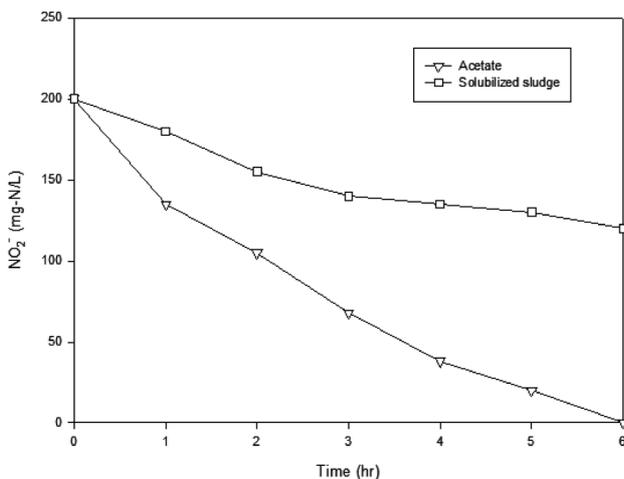


Fig. 4. Effect of solubilized sludge by alkali and ultrasonic treatment on the denitrification.

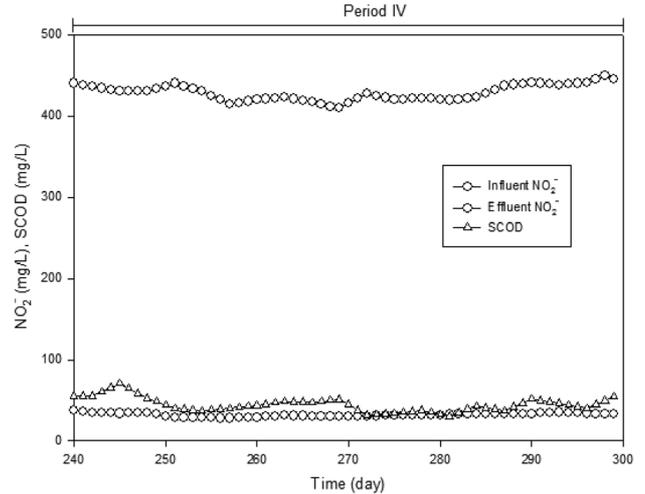


Fig. 5. Influent and effluent concentrations in the CSTR (Period IV).

질 미생물들이 쉽게 이용할 수 있는 유기물인 반면에 가용화 용액은 쉽게 이용할 수 있는 유기물과 함께 미생물이 이용하기 어려운 유기물질들이 복합적으로 이루어져 있기 때문에 판단된다. 실험기간 IV에서는 생물막 반응기의 유출수를 탈질반응조에 유입시킴과 동시에 가용화 용액을 외부탄소원으로 주입시켜 아질산염으로부터 탈질반응을 유도하였다. Fig. 5는 운전기간중의 탈질반응조 내 COD, 아질산염 농도변화를 나타낸다. 실험기간 동안 안정적인 탈질반응이 진행되었으며 유출수 내 아질산염과 SCOD 농도는 각각 평균 33.4 mg-N/L와 54.4 mg/L였다. 슬러지 전처리액에 포함된 탈질미생물이 사용하기 어려운 유기물에 기인하여 탈질반응조 유출수 내 유기물질 농도가 비교적 높게 유지되었음에도 불구하고 하수슬러지를 가용화하여 얻은 용액을 탈질반응의 외부탄소원으로 효과적으로 사용할 수 있음을 확인하였다.

### 3.3. 생물막 반응기 미생물분석

생물막이 형성되기 전의 담체 두께는 평균 537 μm이었으며, 생물막 반응조가 안정적으로 운전되고 있던 실험기간 II에서 담체 두께는 평균 656 μm로 측정되었다. 미생물 담체 표면을 SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 6과 같다. 담체표면에

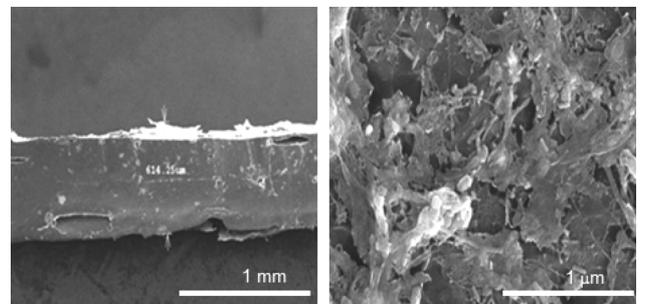


Fig. 6. SEM images of the surface of carriers in the biofilm reactor.

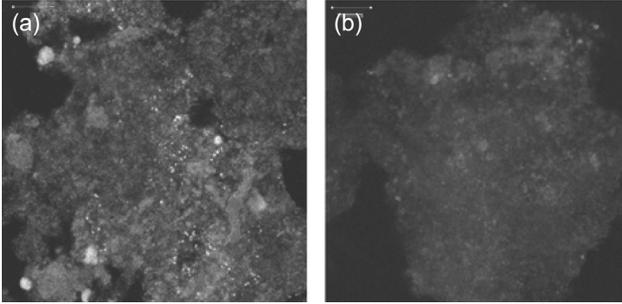


Fig. 7. FISH images of ammonia oxidizing bacteria and nitrite oxidizing bacteria in the biofilm reactor. (a): simultaneous *in situ* hybridization with EUB probes and NSM156 probe (*Nitrosomonas* spp.), (b): simultaneous *in situ* hybridization with EUB probes and NIT3 probe (*Nitrobacter* spp.).

부착된 미생물은 전형적인 암모늄 산화균인 *Nitrosomonas* spp.와 같은 타원형(cocci-type) 구조의 미생물과 사상균이 함께 있는 복잡한 입체구조를 보였다. Fig. 7은 실험구간 IV에서 생물막 반응조 내 담체 표면의 미생물 시료를 고정하여 FISH로 관찰한 이미지이며 담체 표면에는 암모늄 산화균인 *Nitrosomonas* spp.와 *Nitrosospira* spp.가 모두 우점종으로 관찰되었고 아질산염 산화균인 *Nitrobacter* spp.도 일부 존재하였다. 생물막 반응조가 암모늄 산화균의 성장에 최적인 조건에서 운전되었기 때문에 미생물막 표면은 높은 암모니아 농도로부터 저해를 받은 아질산염 산화균이 성장하기 불리한 조건이었지만, 미생물막 내부는 높은 아질산염 농도와 함께 암모니아 농도가 낮아서 아질산염 산화균이 성장하기에 유리한 조건을 조성하였기에 일부 아질산염 산화균이 관찰된 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 고농도의 질소화합물을 함유한 하·폐수로부터 효율적으로 질소를 제거하기 위하여 생물막 반응조와 연속혼합 반응조를 결합한 공정 운전과 하수슬러지 가용화에 대한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

생물막 반응조에서 선택적으로 암모늄 산화균을 성장시키기 위해서 35℃에서 장기간 운전하였지만 안정적인 아질산염 축적은 어려웠다. 반응조의 pH를 7.5에서 8.0으로 증가시켰을 때, 암모니아 농도의 증가로부터 아질산염 산화균의 성장이 저해되면서 반응조 내에서 아질산염의 효과적인 축적을 얻을 수 있었다.

안정적으로 운전되고 있는 아질산화 반응조에 미치는 HRT의 영향을 조사하기 위해서 HRT를 24시간에서 12시간으로 점차적으로 감소시켰을 때, HRT 12시간부터는 유입수 내 암모늄의 완전한 산화가 이루어지지 않았으며, 유출수 내에서 암모늄 농도가 100 mg-N/L까지 증가하였다. 따라서 생물막 반응조에서 아질산염 축적을 위한 최적의 HRT는 12~18시간의 범위에 있는 것으로 판단되었다.

하수슬러지에 다양한 가용화 기술을 적용하여 가용화 효과를 알아본 결과 알칼리와 초음파를 순차적으로 병합하여 처리하였을 때, 가장 높은 가용화 효율을 얻을 수 있었다. 회분식 실험으로부터 가용화된 슬러지의 비탈질율은 11.5 mg-N/gVSS·hr으로 계산되었으며, 가용화된 슬러지를 외부탄소원으로 탈질반응조에 투입하였을 때 효과적인 탈질반응을 얻을 수 있었다.

생물막 반응조의 담체표면을 SEM와 FISH로 분석한 결과 담체표면에 미생물막이 효과적으로 형성되었으며, 암모늄 산화균인 *Nitrosomonas* spp.와 *Nitrosospira* spp.가 모두 우점종으로 관찰되었고 아질산염 산화균인 *Nitrobacter* spp.도 일부 존재함을 확인하였다.

#### 사사

이 논문은 2009년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

KSEE

#### 참고문헌

1. Focht, D. D. and Chang, A. C., "Nitrification and denitrification process related to wastewater treatment," *Adv. Appl. Microbiol.*, **19**, 153~186(1975).
2. 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 waste water," *Water Sci. Technol.*, **37**, 135~142 (1998).
3. Mulder, J. W., Van Loosdrecht, M. C. M., Hellinga, C. and Van Kempen, R., "Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering," *Water Sci. Technol.*, **43**, 127~134(2001).
4. Third, K. A., Sliemers, A. O., Kuenen, J. G. and Jetten, M. M., "The CANON System (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria," *Syst. Appl. Microbiol.*, **24**, 588~596(2002).
5. Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J. G., Jetten, M. S. M. and Strous, M., "New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater," *FEMS Microbiol. Rev.*, **772**(1), 1~12 (2003).
6. Choi, K., Kim, S., Lee, T., Park, D. and Lee, L., "Characteristics of biological hydrogen production from sewage sludge treated by optimal solubilization technology," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **21**(5), 353~359(2006).
7. Bougrier, C., Albasi, C., Delgenes, J. P. and Carrere, H., "Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilization and anaerobic biode-

- gradability," *Chem. Eng. Proc.*, **45**, 711~718(2006).
8. APHA, WEF and ASCE, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Eds. Washington DC, USA(1998).
  9. Amann, R. I., "In situ identification of microorganisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic probes," In: Akkermans, A. D. L., van Elsas, J. D. and de Bruijn, F. J. (Eds.) "Molecular Microbial Ecology Manual," Kluwer Academic Publications, London, MEM-3.3.6/1-MEM-3.3.6/15(1995).
  10. Daims, H., Bruhl, A., Amann, R., Schleifer, K. H. and Wagner, M., "The domain specific probe EUB338 is insufficient for the detection of all bacteria: Development and evaluation of a more comprehensive probe set," *Syst. Appl. Microbiol.*, **22**, 434~444(1999).
  11. Amann, R. I., Binder, B. J., Olson, R. J., Chisholm, S. W., Devereux, R. and Stahl, D. A., "Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations," *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 1919~1925(1990).
  12. Wagner, M., Rath, G., Koops, H. P., Flood, J. and Amann, R., "In situ analysis of nitrifying bacteria in sewage treatment plants," *Water Sci. Technol.*, **34**, 237~244(1996).
  13. Balmelle, B., Nguyen, K. M., Capdelville, B., Cornier, J. C. and Deguin, A., "Study of the factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification," *Water Sci. Technol.*, **26**(5-6), 1017~1025(1992).
  14. Anthonisen, A. C., "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *J. Water Pollut. Control*, **48**(1), 835~852 (1976).