

암모니아 폐수의 부분아질산화에서 최적 운전 pH의 변동 Variation of Optimum Operational pH in Partial Nitrification

배우근 · Hammad Khan[†]
Wookeun Bae · Hammad Khan[†]

한양대학교 건설환경공학과
Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

(Received February 26, 2016; Revised March 14, 2016; Accepted March 25, 2016)

Abstract : Nitrite accumulation is essential for constructing an anammox process. As the pH in the reactor exerts a complicated and strong influence on the reaction rate, we investigated its effects upon treatment of an ammoniac wastewater (2,000 mgN/L) through modeling and experiment. The modeling results indicated that the reaction stability is strongly affected by pH, which results in a severe reduction of the ‘stable region’ of operation under alkaline environments. On a coordinate of the total ammonia nitrogen (TAN) concentration vs. pH, the maximal stable reaction rates and the maximal nitrite accumulation potentials could be found on the ‘stability ridge’ that separates the stable region from the unstable region. We achieved a stable and high ammonia oxidation rate (~6 kgN/m³-d) with a nitrite accumulation ratio of ~99% when operated near the ‘stability ridge’. The optimum pH that can be observed in experiments varies with the TAN concentrations utilized, although the intrinsic optimum pH is fixed. The direction of change is that the optimum operational pH falls as the TAN concentration increases, which is in excellent accordance with the observations in the literature. The optimum operational pH for 95% nitrification was predicted to be ~8.0, whereas it was ~7.2 for 55% partial nitrification to produce an anammox feed in our experimental conditions.

Key Words : Ammonia, Nitrification, Nitrite Accumulation Potential, Optimum pH, Reaction Stability

요약 : 아질산화 반응을 통한 nitrite 축적은 단축질소제거 혹은 anammox 공정 수립을 위해 필수적이고 이 반응의 속도가 전체 질소제거공정의 효율에 큰 영향을 미칠 수 있다. 본 연구는 부유 미생물 연속류 반응기에서 pH 농도가 암모니아 폐수 (2,000 mgN/L) 처리에 주는 복잡하고 다양한 영향 들을 modeling과 실험을 통해 종합적으로 분석하였다. modeling 연구 결과 반응의 안정성(stability)은 pH에 의해 지대한 영향을 받으며, free ammonia 저해가 심해지는 알칼리성 환경일수록 안정적 운전 영역(stable region)은 축소되었다. 기질과 pH의 좌표 상에서 stable region과 unstable region을 가르는 경계(stability ridge) 근처에서 안정적인 최대반응속도를 얻을 수 있고, 이 운전조건에서 아질산 축적 가능성도 최대가 되었다. stability ridge 근처의 조건에서 반응기를 운전한 결과 아질산화속도는 안정적으로 약 6 kgN/m³-d까지 얻을 수 있었고, 아질산축적율은 약 99% 이었다. 그러나 unstable region에서는 부하증가를 통한 반복된 교란 결과 유출수 암모니아 농도가 회복 불가능한 상태로 상승하였다. Modeling 결과 고유(intrinsic) 최적 pH 값을 고정하여도 실험에서 관찰되는 최적 운전 pH는 사용 기질의 농도가 높을수록 낮아지는 것으로 나타났으며, 이는 문헌에서 보고된 경향과 일치 하였다. 본 연구의 modeling 조건에서 95% 아질산화 (5%는 암모니아로 잔존)를 위한 최적 운전 pH는 ~8.0인 것으로 예측되었으나, anammox 유입수 생산을 위해 55% 아질산화하려 할 때의 최적 운전 pH는 ~7.2로 낮아 졌다.

주제어 : 암모니아, 아질산화, 아질산 축적 잠재력, 최적 pH, 반응 안정성

1. 서론

단축질소제거¹⁻³⁾ 혹은 SHARON (Single reactor system for High activity Ammonium Removal Over Nitrite)⁴⁾ 공정이 소개되면서 아질산화(nitrification) 영향 인자에 대한 연구가 많이 이루어 졌다.^{2,5,6)} 그 후 anammox^{7,8)} 반응이 발견되고 획기적인 질소제거 방법으로 인정받으면서 아질산화 공정은 필수불가결한 전단 공정으로 자리 잡게 되었다. 아질산화는 nitrification의 두 번째 단계인 NO₂(아질산)의 산화를 억제하여 아질산을 반응기내에 축적하는 반응을 일컫는다. 그러나 이 반응의 중요성에 비해 아질산화 혹은 부분아질산화(partial nitrification, 암모니아의 일부만을 아질산으로 전환)를 달성하기 위한 설계/운전 인자에 관한 종합적 연구는 미흡하다. 많은 연구가 아질산화에 영향을 주는 특정 인자에

초점이 맞추어 진 관계로 연구들 간에 상반된 주장이 있는가 하면 전체로서 각 인자들이 어떻게 상호작용하는지 잘 알려지지 않은 상태이다. 일례로 free ammonia (FA, NH₃)가 주된 영향인자라는 주장^{5,9)}이 있는가 하면 낮은 용존산소(DO) 농도가 보다 중요한 인자라는 주장¹⁰⁾이 있고, 짧은 HRT(혹은 SRT)가 필수적인 것으로 받아들여지는가 하면¹¹⁾ 훨씬 긴 SRT서 아질산화를 성공적으로 달성한 경우도 많다.^{12,13)}

아질산화에 대한 불완전한 지식은 이 반응의 활용에 장애가 될 소지가 크다. 본래 아질산화 반응은 느린 편인데, 이를 달성하기 위해 흔히 쓰는 DO를 낮춘다든지 하는 등의 억제(suppressive) 운전방식은 아질산화 반응속도를 더욱 낮추기 때문이다. 문헌들을 보면 완전질산화(complete nitrification) 반응기의 단위용적당 암모니아 제거능력은 ~5 kgN/m³-d 정도¹⁴⁾인데 비해 아질산화의 경우는 약 1~3 kgN/m³-d 정

[†] Corresponding author E-mail: hammadkhan217@gmail.com Tel: 031-400-4030 Fax: 031-417-8139

도^{13,15,16})로 상당히 낮다. 더욱이 anammox 혹은 탈질 반응기의 질소제거 능력이 5 kgN/m³-d을 상회하는 경우가 많으므로^{8,13}) 전체 질소제거 공정에서 아질산화 공정이 일종의 rate-controlling 공정이 되고, 가장 많은 공간을 필요로 하게 될 공산이 크다. 그러므로 아질산화 효율을 극대화할 수 있는 연구가 anammox 공정 혹은 아질산화-탈질을 통한 단축 질소제거 공정의 효율 증대를 위해 필요하다.

아질산화 반응과 pH 간의 상호작용은 매우 중요하고 흥미롭다. 암모니아 산화로 인한 H⁺ 생성 및 이로 인한 과도한 pH 저하가 반응에 악영향을 줄 뿐 아니라 아질산산화균(nitrite oxidizing bacteria, NOB)의 성장억제에 큰 영향을 주는 FA의 농도가 pH의 함수이기 때문이다. 나아가, 암모니아 산화균(ammonia oxidizing bacteria, AOB)의 직접적 기질이 NH₄⁺가 아니라 NH₃ 즉 FA라는(그러므로 높은 pH 일수록 AOB 성장에 유리) 연구 결과가 있는가 하면,^{17,18}) 과도한 FA 농도는 AOB의 활동도 저해한다.^{5,19}) 대체로 알칼리성 환경이 아질산화에 유리하나 고농도 폐수에서는 오히려 독이 될 소지가 있는 것이다. 암모니아의 자가저해(self-inhibition)적 성질은 또한 반응의 안정성에 악영향을 줄 수 있다. 고농도 혹은 높은 pH 환경에서 FA inhibition으로 인해 암모니아 산화속도가 점점 느려질 수 있는데, 높은 암모니아 농도의 anammox 반응조 유입수를 생산하는 경우 이러한 불안정성의 가능성이 높아진다. 한편, NOB의 선택적 도태의 다른 중요 수단인 free nitrous acid (FNA, HNO₂)의 농도는 산성에서 급격히 높아지므로 경우에 따라서는 상대적으로 낮은 pH가 유리할 수도 있다.^{20,21}) Partial nitrification 공정의 목표가 반응속도와 반응 안정성을 높이되 nitrite의 축적이 이루어지도록 해야 하므로, 적정 pH는 아질산화에서의 여러 영향인자들을 감안하여 종합적으로 검토되어야 한다.

본 연구는 부유 미생물 연속류반응기(continuous stirred tank reactor, CSTR)를 이용한 고농도 암모니아 폐수(2,000 mgN/L)의 부분아질산화에서 pH의 복잡다단한 영향을 modeling과 실험을 통해 살펴보고자 하였다. 이를 통해 반응의 안정성을 유지하면서 아질산화 속도를 극대화하는 pH 조건을 여러 암모니아 제거율에 대해 정량적으로 도출하고자 하였다. Modeling의 기본이 되는 암모니아 산화 kinetic equation의 선정과 그 배경, 특히 AOB의 직접기질 선택에 대한 검토가 함께 이루어 졌다.

2. 연구방법

2.1. Modeling

pH가 아질산화 반응에 끼치는 영향을 이해하기 위해서는 pH가 영향을 주는 여러 반응들을 수식화하고, 이를 하나의 kinetic equation으로 엮어낼 필요가 있다. 이렇게 함으로써 전반적인 영향은 물론 각각의 영향(예로 pH자체의 고유 영향 혹은 FA농도를 변화시킨 데 따른 저해의 영향 등)을 파악할 수 있다. 아질산화 반응의 변수(영향인자)로 기질농도

와 pH 외에 이들에 따라 변하는 FA 및 FNA 농도가 있고, DO 농도 및 반응온도도 매우 중요하다. 그 외, 세포 생성에 필요한 무기탄소와 영양염류 공급도 필수적이거나 이들은 대부분의 폐수에서 충분히 함유되어 있거나 간단히 보충할 수 있는 것들이어서 여기서는 다루지 않았다.

본 연구를 위한 kinetic equation은 상기 중요 인자들을 두루 포함하고 있는 Van Hulle 등¹⁸)이 제안한 growth equation을 차용하였다.

$$\mu_{AOB} = \mu_{max}^{AOB} \frac{S_{NH_3}}{K_{S,NH_3}^{AOB} + S_{NH_3}} \frac{K_{I,NH_3}^{AOB}}{K_{I,NH_3}^{AOB} + S_{NH_3}} \frac{K_{I,HNO_2}^{AOB}}{K_{I,HNO_2}^{AOB} + S_{HNO_2}} \frac{S_{DO}}{K_{S,DO}^{AOB} + S_{DO}} \frac{K_{pH}^{AOB}}{K_{pH}^{AOB} - 1 + 10^{pH_{opt,AOB} - pH}} \left([a(T - T_{min}^{AOB})]^2 \{1 - e^{-(T - T_{max}^{AOB})}\} \right) \quad (1)$$

$$SNH_3 = FA = \frac{S_{TAN} \cdot 10^{pH}}{e^{\left(\frac{6344}{273+^{\circ}C}\right)} + 10^{pH}} \quad (\text{mgN/L}) \quad (2)$$

$$SHNO_2 = FNA = \frac{S_{INN}}{\left(e^{\left(\frac{-2300}{273+^{\circ}C}\right)} \cdot 10^{pH} \right) + 1} \quad (\text{mgN/L}) \quad (3)$$

여기서, μ_{max}^{AOB} 는 최적 pH, 최적 온도, 포화 DO 및 기질 조건에서 FA, FNA 저해가 일어나지 않는 것으로 가정할 경우에 얻어 질 수 있는 가상적인 최대 비성장속도(hypothetical maximum specific growth rate (d⁻¹))이다. SNH₃, SHNO₂ 및 SDO는 각각 NH₃-N, HNO₂-N, DO 농도(mg/L)이고, K_{S,NH₃}, K_{S,DO}는 각각 NH₃, DO에 대한 반포화속도상수(mg/L)이다. K_I는 NH₃ 혹은 HNO₂에 의한 저해상수(mg/L)이다. K_{S,NH₃}와 K_{I,NH₃}는 모두 NH₃ 농도를 변수로 갖는 상수들이나 전자는 기질에 대한 affinity를 표현하는 것으로 이 값이 작을수록 비성장속도는 커진다. 반면 K_{I,NH₃}는 NH₃의 독성영향을 표현하기 위한 상수로서 이 값이 작을수록 비성장속도는 작아진다. 식 (1)의 다른 변수들이 일정할 때 μ_{AOB} 의 극대치는 $S_{NH_3} = \sqrt{K_{S,NH_3} \cdot K_{I,NH_3}}$ 에서 발견된다. T_{max}와 T_{min}는 각각 성장이 가능한 최고 및 최저 온도이고, a, c는 온도상수이다. pH_{opt}^{AOB} 와 K_{pH}^{AOB} 는 각각 고유(intrinsic) 최적 pH(균의 효소 반응을 극대화하는 최적 농도)와 pH 상수이다.

식 (1)은 기질이용에 대한 Monod equation을 기본으로 하고, FA 및 FNA 저해, DO 농도, pH 값, 반응온도의 영향을 고려하고 있다. 식 (1)의 가장 큰 특징은 AOB 성장의 직접적인 기질로 전통적인 총암모니아 농도(TAN, NH₄⁺ + NH₃) 대신 FA 농도를 사용한 것이다. 동일한 pH 환경에서 일어나는 질산화 반응에서는 기질을 어느 쪽으로 보든 결과가 같으나, 그렇지 못한 경우(실제 환경에서 pH가 일정하게 유지되기는 어려움)에는 영향을 줄 수 있다. pH가 7 혹은 8일 때 두 농도의 차이가 각각 약 100배, 10배가 되기 때문이

다. FA를 직접적인 기질로 보는 근거는, 다수 실험결과에서 TAN을 기질로 할 때는 pH에 따라 반포화속도상수 K_s 값이 크게 변동하나 FA를 기질로 하면 거의 일정해 지는데 있다.^{17,18)} 한편 Park과 Bae⁵⁾의 연구에서는 pH 변화에 상응하는 K_s 값 변화가 관찰되지 않아 아직은 더 연구가 필요한 부분이나 일단 여기서는 Van Hulle 등¹⁸⁾의 제안을 따랐다. FA, FNA 농도에 의한 저해영향은 noncompetitive inhibition model을 적용하고 있는데, 무엇보다도 식의 단순성이 매력적이다. Noncompetitive inhibition으로 보는 근거가 제시되지는 않았으나 일종의 경험식으로 받아들일 수 있을 것이다. Park과 Bae⁵⁾의 실험분석 결과도 FNA에 의한 저해는 non-competitive inhibition에 가까웠으며, FA의 경우는 uncompetitive에 좀더 가까웠으나 noncompetitive inhibition model을 적용해도 결과는 큰 차이가 없는 것으로 보고한 바 있다. 따라서, 본 연구에서는 Van Hulle 등¹⁸⁾의 제안을 그대로 수용하였다. pH 항과 온도 항은 관찰된 결과에 맞춘 경험식들로 각각 Henze²²⁾의 제안과 modified Ratkowsky model²³⁾을 따른 것이다.

본 연구에서는 암모니아 산화 속도에 초점을 맞추어 식 (1)을 비기질소비속도(q , specific substrate utilization rate) 식으로 변형한 후 이를 q_{max} 에 대한 상대적 값 q^* 로 나타낸 식 (4)를 사용하였다.

$$q_{AOB}^* = \frac{q_{AOB}}{\hat{q}_{max}} = \frac{S_{NH_3}}{K_{S,NH_3} + S_{NH_3}} \frac{K_{I,NH_3}^{AOB}}{K_{I,NH_3}^{AOB} + S_{NH_3}} \frac{K_{I,HNO_2}^{AOB}}{K_{I,HNO_2}^{AOB} + S_{HNO_2}} \frac{S_{DO}}{K_{S,DO} + S_{DO}} \frac{K_{pH}^{AOB}}{K_{pH}^{AOB} - 1 + 10^{pH_{opt,AOB} - pH}} \left([a(T - T_{min}^{AOB})]^2 \{1 - e^{c(T - T_{max}^{AOB})}\} \right) \quad (4)$$

여기서, q_{AOB} 와 \hat{q}_{max} 는 각각 μ_{AOB}/Y , μ_{max}^{AOB}/Y 이며(Y 는 세포합성계수), 따라서 \hat{q}_{max} 는 가상적 최대비기질소비속도로, 자가저해적 성격을 갖는 암모니아 산화에서는 실제로 관찰될 수 없는 값이다. 식 (4)는 AOB에 관한 식이나 동일한 형태를 NOB에 대해서도 적용하여 q_{NOB}^* 를 계산할 수 있다.¹³⁾ 이 경우 기질 및 상수의 값들은 상황에 맞게 변경되어야 한다. 이 때, q_{AOB}^*/q_{NOB}^* 비를 nitrite accumulation potential

(NAP)로 볼 수 있으며,¹³⁾ 이 값이 커질수록 반응기 내에 아질산 축적이 용이해 진다.

$$NAP = q_{AOB}^* / q_{NOB}^* \quad (5)$$

2.2 반응기 및 실험

반응기는 5 L 용량의 포기조와 같은 크기의 침전조로 구성되었다. CSTR로 운전하였으며, 온도, pH 및 DO controller를 설치하여 실시간으로 모니터링과 제어가 가능하게 하였다. 특히 pH는 online pH controller (ISTEK pH-910)를 이용하여 알칼리(bicarbonate) 혹은 산 용액을 주입하여 원하는 값을 유지하였다. 혐기성소화를 거친 축산폐수의 수질을 모사하기 위해 TAN 농도 약 2,000 mgN/L, 분해성 COD 약 800 mg/L의 합성폐수를 조제하여 사용하였고, 하수처리장 활성슬러지로 식종하였다. 원활한 아질산화 반응을 위해 충분한 량(10,000 mg/L)의 알칼리도를 주입하였다.

Modeling에 필요한 K_s 및 K_i 값은 AOB, NOB 각각에 대해 다음과 같이 측정하였다. 모든 실험은 500 mL Erlenmeyer flask를 이용하여 회분식으로 진행하였으며, air diffuser, pH meter, DO meter를 장착하고 수온은 $30 \pm 1^\circ C$ 를 유지하였다. 초기 암모니아 및 아질산 농도 범위 10-1,000 mgN/L에서 최대 6개의 기질농도에 대해 실험을 수행하였다(Table 1). AOB 분해속도 실험 때는 NOB의 활동을 억제하기 위해 sodium azide (NaN_3)를 주입하였고, 반대로 NOB 분해속도 실험 때는 필요시 AOB를 억제하기 위해 allylthiourea (ATU)를 주입하였다. FA inhibition 영향을 보고자할 때는 FA 농도가 충분히 커질 수 있도록 pH를 8.0으로 조절했고, FNA inhibition 영향을 보고자할 때는 충분한 FNA 농도 확보를 위해 pH 7.0을 유지하였다(Table 1). 회분식 실험 개시 후 1-2 시간 동안에 얻은 data로부터 기질농도(Y 축)와 시간(X 축) 좌표 상에서 분해속도가 최대가 되는 직선부의 slope를 그 때의 반응기 내 미생물 농도(1,500-2,000 mg/L)로 나누어 비기질소비속도(q)를 구하고, 최고속도 slope가 형성된 직선부의 평균 기질농도(S)¹³⁾를 취하여 여러 쌍의 S - q data를 구하였다. 획득한 S - q data로부터 $K_{S,FA,AOB}$, $K_{I,FA,AOB}$ 와 $K_{S,FNA,NOB}$ 그리고 $K_{I,FNA,NOB}$ 값을 비선형회귀분석(non-linear

Table 1. Batch tests to estimate K_s and K_i

Organisms	Parameters	Initial concentration (mgN/L)												pH	Suppressing agent	Estimation method
		TAN (mgN/L)						TNN (mgN/L)								
AOB	$K_{S,FA}$	11	26	51	106	380	930	-	-	-	-	-	-	8	Sodium azide (1.5 mg/L)	NLR*
	$K_{I,FA}$													7		
	$K_{I,FNA}$			25, 60, 95					50, 500, 1000, 2000 (as FNA : 0.01, 0.1, 0.2, 0.4)							
NOB	$K_{S,FNA}$	-	-	-	-	-	-	12	52	95	205	490	905	7	-	NLR
	$K_{I,FNA}$															
	$K_{I,FA}$	5, 14, 50, 110 (as FA : 0.4, 1, 3, 8)							25, 55, 100					8	Allylthiourea (10 mg/L)	DLP

* Operating conditions : Temperature $30^\circ C$, Dissolved oxygen >6.0 mg/L, Cell concentration 1,500-2,000 mg/L (dry basis), Overall sampling time 1-2 hrs, Sampling interval 10 min

** Non-linear regression, ** Direct linear plot method

regression analysis)으로 구하였다. 한편, non-substrate inhibition(즉, AOB에 대한 FNA 저해와 NOB에 대한 FA 저해) 상수인 $K_{I,FNA,AOB}$ 와 $K_{I,FA,NOB}$ 는 direct linear plot method⁵⁾로 구하였다. 기타 시험방법과 분석방법은 일반적인 방법을 따랐고, 자세한 내용은 다른 문헌³⁰⁾에 수록되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기질농도와 pH 변화에 따른 q_{AOB}^*

Fig. 1은 반응기 내 TAN 농도와 pH가 변할 때 예상되는 q_{AOB}^* 를 여러 경우에 대해 나타낸 것이다. 식 (2)를 사용하여 계산하였고, 사용된 인자 값은 Table 2와 같다. 인자 값들 중 K_S 와 K_I 는 본 연구에서 직접 구하였고, K_{DO} 는 여러 문헌에 보고된 값들의 평균치이며, 온도항과 pH항에 필요한 값들은 Van Hulle 등¹⁸⁾을 따랐다. 온도 항 중 T_{min}^{AOB} 와 T_{max}^{AOB} 의 값들은 Van Hulle 등¹⁸⁾이 실험 data로부터 외삽(extrapolation)을 통해 얻은 것이다. 최저 성장온도가 10.12°C로 다소

Table 2. Kinetic parameters for the model calculations

Parameter	Definition	Kinetic parameters		Source
		AOB	NOB	
K_S	half-max-rate concentration (mgN/L)	4,70 (FA)	0,02 (FNA)	This study ^{a)}
K_{DO}	half-max-rate concentration (mgDO/L)	0,50	1,00	Literature*
K_{I,NH_3}	inhibition concentration (mgNH ₃ -N/L)	12 ^{a)}	0,95 ^{b)}	This study
K_{I,HNO_2}	inhibition concentration (mgHNO ₂ -N/L)	0,33 ^{b)}	0,06 ^{a)}	This study
T_{max}	Maximum temperature at which growth is observed	56,06		
T_{min}	Minimum temperature at which growth is observed	10,12		Van Hulle ¹⁸⁾ **
a	Temperature dependency coefficients	0,045		
c		0,046		
K_{pH}	pH range	8,21		
pH_{opt}	intrinsic optimum pH	7,80	7,23	Assumed

*Average of 20 reported values.¹³⁾

**Temperature coefficients for AOB and NOB are considered same.

^{a)}By non-linear regression following the reference.⁵⁾

^{b)}By the direct linear plot method.⁵⁾

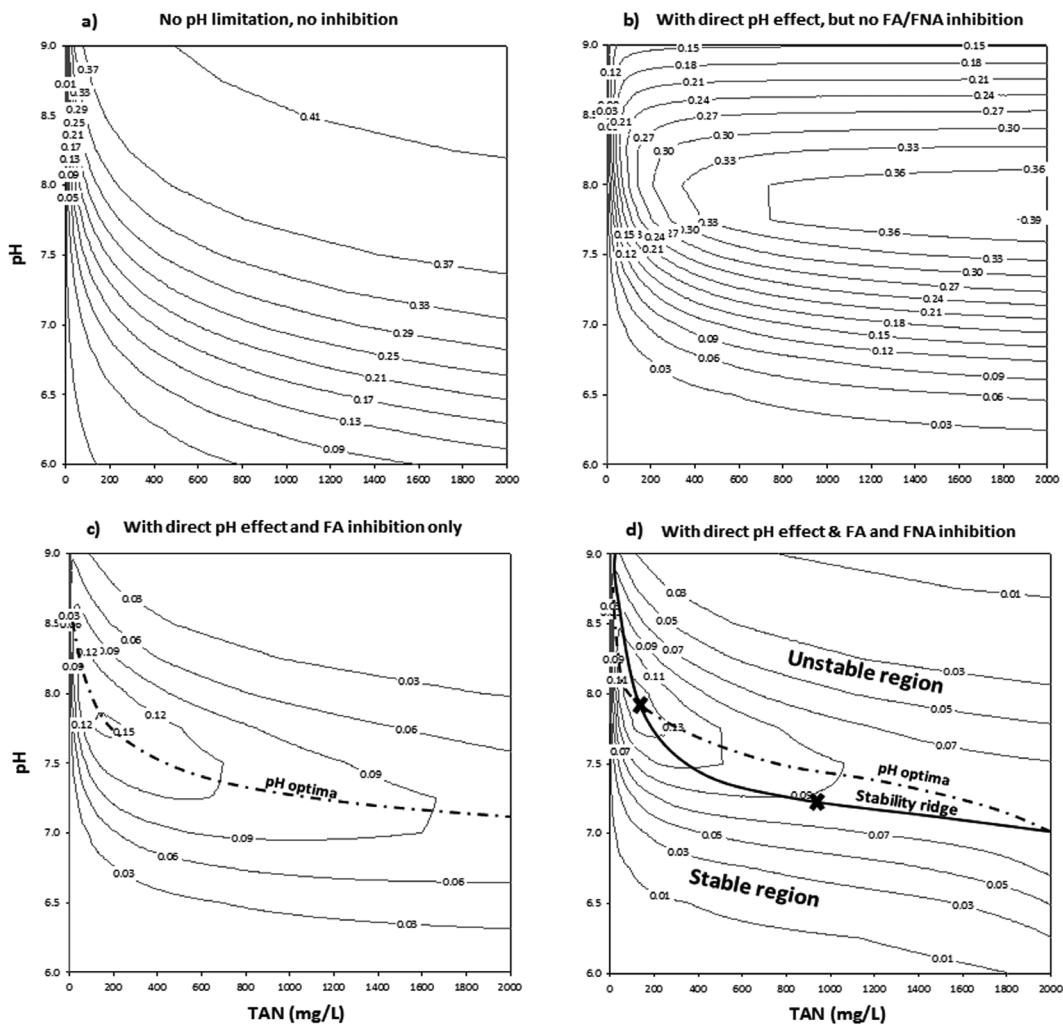


Fig. 1. Variations in q_{AOB}^* at various substrate concentrations and pH with (a) no pH limitation, no FA/FNA inhibition, (b) direct pH effect, but no FA/FNA inhibition, (c) with direct pH effect and FA inhibition only, and (d) direct pH effect and simultaneous inhibition by FA and FNA.

높게 나타난 것은 35°C에 적응된 미생물을 써서 단기간의 batch test로 얻은 결과이어서 미처 저온에 적응하지 못한 때문인 것으로 추정된다. 다만 AOB에 대한 고유 최적 pH(pH_{opt}) 값은 가정치를 썼으며, 이의 적정성에 대해서는 실험결과를 이용하여 검토하려 한다. q^*_{AOB} 값은 TAN 1% 변동(즉, 20 mgN/L)마다, 그리고 pH 0.1 단위 변동마다 계산하였으며, Sigmaplot (ver. 12)을 이용하여 등가선을 그렸다.

Fig. 1(a)는 pH의 직접적 영향이나 기질저해가 없다고 가정할 경우 예상되는 q^*_{AOB} 값, 즉 기질농도, DO 및 온도의 영향만을 나타낸 것이다. DO와 온도는 각각 1.5 mg/L, 30°C로 고정했으므로 두 항의 값(각각 0.75와 0.56)은 상수이다. 온도에 의한 속도감소가 다소 과도해 보이나 이는 미생물의 종류, 적응 상태 등에 따라 달라질 수 있는 것이므로 실험을 통해 보정할 문제이다. 본 연구에서는 온도를 일정한 것으로 가정했으므로 온도 항이 상수화 되어 다른 분석에 영향을 주지 않으므로 Van Hulle등¹⁸⁾의 제안 값을 그대로 차용하였다. 따라서 포화기질 농도에서 얻을 수 있는 q^*_{AOB} 극대치는 0.41(0.75 × 0.56)이다. Fig. 1(a)의 q^* 값은 오직 기질(FA)농도에 의해서만 변하는 것으로 가정하고 있다. 따라서 등가선 상에서는 FA 농도가 동일하므로 이 그림은 반응기 내 FA농도가 TAN, pH에 의해 어떻게 변해가는지 그 방향성을 알게 해 준다. 즉, pH 상승에 따라 q^* 값이 빠르게 증가하는 것은 기질(FA) 농도가 pH 한 단위 증가 시 마다 거의 10배 증가하기 때문이다. Fig. 1(b)는 pH의 직접적 영향을 추가한 것이다. 미생물은 과도한 산성 혹은 알칼리성 환경에서는 활동하지 못하는 모습을 나타내 주고 있다. 본 연구에서 채택한 고유 최적 pH는 7.8이었으나 기질효과 때문에 Fig. 1(b)에서는 pH 8.0 근처에서 가장 높은 q^* 값을 보이고 있다.

Fig. 1(c)는 다시 FA inhibition 영향을 부가한 것인데, 전체적으로 q^* 값이 크게 낮아졌고 알칼리성 환경일수록 그 영향이 심해지는 것을 잘 보여주고 있다. 적정 pH는 FA inhibition 때문에 이제 산성 쪽으로 이동하였는데, 반응기 TAN 농도에 따라 변하는 모습이다(파선, pH optima). 이 결과는 다수의 연구보고에서 질산화 반응의 최적 pH 값을 상당히 다르게 보고^{24,25)}하고 있는 현상을 설명하는 것으로 생각된다. 아질산화균들은 오직 암모니아만을 기질로 사용하므로 다양한 기질을 분해하는 중속영양세균에 비해서는 최적 pH 값의 변화가 적어야 할 것으로 생각되지만 실제 보고된 값들은 6.5²⁴⁾에서 9.1²⁵⁾로 광범위한데, Fig. 1(c)는 고유 최적 pH가 동일해도 기질 농도에 따라 관측되는 최적 pH가 크게 변할 수 있음을 보여주고 있다. q^* 극대치는 pH_{opt}^{AOB} 근처, TAN 200 mg/L 조금 아래서 관찰되고 있으나, 이 결과는 FNA inhibition이 배제된 것이다. Fig. 1(d)는 마지막으로 FNA inhibition 까지 고려한 그림이다. 본 연구는 연속류반응기에서 산화된 암모니아가 전량 아질산으로 축적되는 것을 가정하고 있으므로 유출 TAN 농도가 낮을수록 반응기내 아질산의 농도가 높아진다. FNA 분율은 낮은 pH에서 커지므로 그림에서 왼쪽 아래로 갈수록 FNA inhibition 효과가 커지는 것을

볼 수 있다. 그러나 FA inhibition에 비해 그 영향은 적다. 파선은 여러 TAN 농도에 대한 최적 pH 값들을 연결한 것으로 pH optima로 명명된 바 있다.¹³⁾ 예로, 유출수 TAN 농도를 900 mg/L로 유지하고자 할 때 반응속도가 가장 빨라지는 pH는 약 7.5가 된다. 실선은 pH가 고정될 때 최대의 반응속도를 내는 기질농도를 연결한 선이다. 즉, 임의의 pH(예로, 7.5)에서 최대 아질산화 속도는 TAN 약 340 mg/L에서 관찰될 것이고 이 농도(critical concentration, S_c)보다 더 높은 농도에서는 FA inhibition이 과도해져 속도가 떨어지게 된다. S_c 보다 높은 기질농도에서는 반응이 불안정해 지므로 유입수질이나 부하 등 운전조건이 변하는 환경에서는 steady state를 유지할 수 없다. 본 연구에서 TAN ~900 mg/L, pH 7.5에서 암모니아 부하를 6시간 동안 6% 올린 결과 유출수 TAN 농도는 일평균 약 150 mg/L씩 증가하여 회복되지 않았다(상세자료 생략). 질산화 CSTR 반응기 운전 초기 암모니아 농도가 너무 높으면 전혀 처리가 되지 않는 이유도 이 때문으로 생각된다. 따라서, Fig. 1(d)의 실선은 stability ridge¹³⁾로 부를 수 있고, stability ridge의 우상 측은 unstable region이 된다. CSTR에서 안정된 반응을 유지하기 위해서는 운전 조건이 stability ridge 좌하 측 stable region에 머물러야 한다. 안정된 최대 반응속도는 pH optima와 stability ridge의 교점(좌측 X)에서 나타나고, 본 연구의 조건에서는 pH 7.8, TAN 140 mg/L (S_{opt})이다. Fig. 1(d)에서 stability ridge는 또한 안정된 반응이 보장된 최대 반응속도를 얻는데 필요한 pH와 TAN을 지시하고 있다. 그러므로 효율적인 아질산화 반응을 얻기 위해서는 stable region을 지키되 가급적 stability ridge 가까이에서 운전될 필요가 있다. 다만, TAN < S_{opt} 에서는 pH optima 선상의 조건에서 최대 반응속도가 된다. S_{opt} 보다 높은 TAN 농도에서 pH optima는 unstable region에 위치하므로 이 농도 범위에서는 최적 pH보다 조금 낮추어 운전할 필요가 있다. Fig. 1(d)는 연고자 하는 유출수 농도에 따라 적정 운전 pH가 상당히 달라져야 함을 보여주고 있다. Anammox 유입수를 생산하기 위해서는 약 55% 아질산화(잔존 TAN ~900 mg/L)가 필요하므로 반응조 pH는 7.25를 넘지 말아야 한다(그림의 우측 X). 그러나 95% 이상의 아질산화 효율을 원한다면(잔존 TAN < 100 mg/L) pH는 약 8 이상을 유지하는 것이 반응속도 면에서는 유리하다.

3.2. 획득 가능한 최대 nitrite accumulation potential

Stability ridge가 최적 운전조건을 보장하기 위해서는 이때 NOB가 도태되고 아질산이 축적될 수 있어야 한다. 이를 검토하기 위해 stability ridge 상의 TAN과 TNN (total nitrite nitrogen, nitrite + nitrate) 및 pH 값에 대해 q^*_{NOB} 를 계산하고 이로부터 식 (3)을 이용하여 NAP를 계산하였다(Fig. 2). Khan과 Bae¹³⁾는 반응의 안정성이 보장된 범위에서 최대 NAP는 stability ridge 선상에서 얻어지는 것을 밝힌 바 있다. Fig. 2에 보인 바와 같이 저농도(TAN < ~35 mg/L)를 제외하고는 모든 범위에서 NAP가 2를 초과하였다. Khan과 Bae¹³⁾의 문헌연구에 의하면 NAP 2 이상에서 아질산 축적

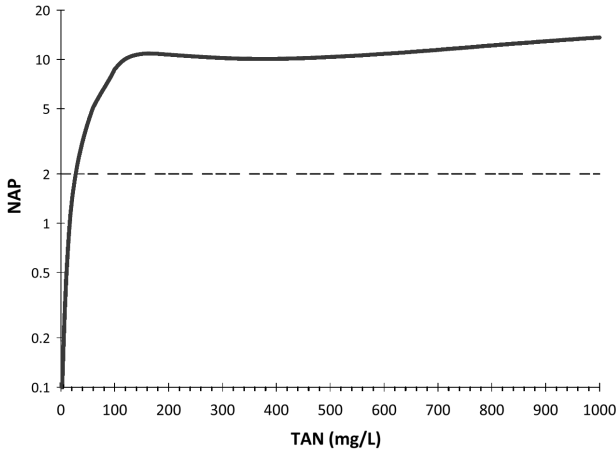


Fig. 2. Variations in nitrite accumulation potential at various substrate concentrations on the stability ridge (S^0 : 2,000 mgN/L, temp: 30°C and DO: 1.5 mg/L).

율이 예외 없이 약 95%를 상회하였으므로 stability ridge에 근접한 조건에서의 반응기 운전은 충분히 만족할 만한 결과를 기대하게 한다. 이에 대해서는 실험결과를 통해 다음 절에서 추가로 논의하려 한다.

3.3. 반응기 운전 및 결과

Fig. 1(d)로 보인 modeling 결과를 검증하기 위하여 CSTR을 운전하였다. Fig. 3은 운전 개시 후 243-331일 사이의 반응기 운전결과를 나타낸 것이다. 나머지 기간의 운전 데이터는 다른 문헌에 수록되었다.³⁰⁾ 이 기간 동안 유입수질 (2,000 mgN/L)과 HRT(수리학적체류시간, 8 h)는 일정하게 유지하였고 따라서 암모니아 유입부하도 약 $\sim 6.2 \text{ kgN/m}^3\text{-d}$ 로 일정하였다. SRT는 phase I-II에서는 8일, phase III에서는 5.5일로 유지했고 pH는 phase I에서는 ~ 7.5 , phase II-III에서는 ~ 7.1 로 조절하였다. DO는 일정하게 유지하고자 했으나 암모니아 제거율 감소와 함께 초기 약 1.5에서 약 2.1-2.2 mg/L로 증가하였다. pH가 7.5 (phase I)에서 7.1 (phase II)로 낮아지면서 유출수의 TAN 농도(TAN_{eff})는 평균 185에서 485 mgN/L로 높아졌다. DO 증가로 약간의 반응속도 증가효과(약 7%)가 있었음에도 잔존 암모니아 농도의 상승을 막지는 못했다. 이는 Fig. 1(d)에서 예측한 바와 같이 pH가 반응속도에 끼치는 영향이 매우 큰 것임을 보여 준다. phase II에서 phase III로 넘어 가면서 SRT(고형물체류시간)을 8일에서 5.5일로 감소시킨 결과(이 때 pH, DO는 고정)

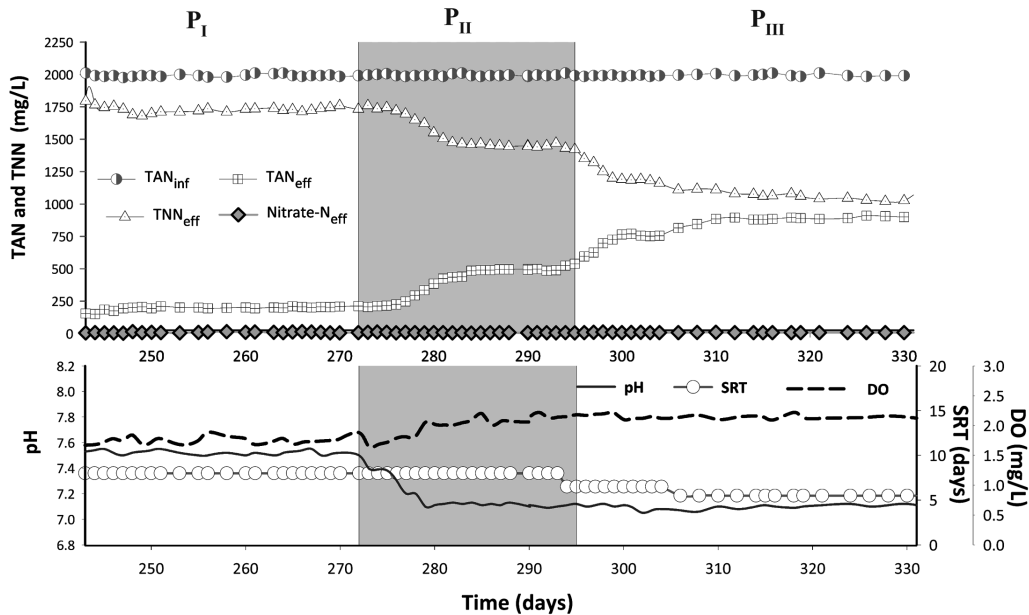


Fig. 3. Daily profile and performance of CSTR (TAN: 2,000 mg/L, Temp: $\sim 30^\circ\text{C}$).

Table 3. Summary of the reactor performance for the different operational conditions

Nominal ARR (%)	Operational days	Controlled or Observed										Calculated	
		S_{TAN} (mg/L)	pH	DO (mg/L)	SRT (d)	MLVSS* (mg/L)	NAR (%)	ALR (kgN/m ³ -d)	SAOR (kgN/kgVS S _{AOB-d})	NAP ^a	q ^a	Correlation coefficient b/t SAOR and q*	pH ^{opt} : 7.8
90%	251-272 (PI)	185 ± 10	~7.5	1.7 ± 0.2	8	7450 ± 280 (0.43)	~99%	6.17 ± 0.02	1,709	5.8	0.108		
75%	280-294 (PII)	485 ± 25	~7.1	2.1 ± 0.5	8	6520 ± 200 (0.40)	~99%	6.18 ± 0.03	1,668	7.2	0.084	0.999	0.84
55%	352-365 (PIII)	900 ± 25	~7.1	2.2 ± 0.03	5.5	5500 ± 185 (0.37)	~99%	6.15 ± 0.05	1,664	12.2	0.081		

^{a)} under the given experimental conditions of DO, pH, temperature, S_{TAN} and NAR.

[†] Values in the () are the estimated fractions of active biomass of AOB($X_{a, \text{AOB}}$) under the given operating conditions based on Rittman and McCarty.²⁶⁾
 Note: ARR=ammonium removal rate; NAR=nitrite accumulation ratio; ALR=ammonium loading rate; SAOR=specific ammonium oxidation rate).

유출수 TAN 농도는 다시 ~900 mg/L로 증가하였다. TAN과 TNN의 농도 변화에도 불구하고 유출수 중의 nitrate 농도는 ~10 mgN/L 이하를 유지하여 nitrite 축적이 원활하였다.

Phase I-III의 결과를 Table 3에 요약하였다. 표의 왼쪽은 조절되거나 관찰된 값들이며, NAP부터 그 오른쪽은 modeling 혹은 수식을 통해 계산한 값이다. Fig. 1(d)로부터 추정된 q^* 값과 관찰된 단위 활성미생물당 암모니아 산화속도(SAOR)는 높은 상관관계를 유지하였다(상관계수 0.99). 이 결과는 식 (1)로부터 생성된 Fig. 1(d)의 q^* 값으로부터 믿을 만한 기질분해속도 예측이 가능함을 보여주는 것이다. 또한, 식 (1)을 수립하는데 사용된 가정과 인자 값들이 총체적으로 수용 가능함을 간접적으로 보여주는 것으로 볼 수 있을 것이다. 한편, Van Hulle 등¹⁸⁾이 제안한 $pH_{opt}^{AOB} = 7.23$ 을 쓰면 SAOR과 q^* 의 상관계수는 0.84로 낮아지며, 이는 pH_{opt}^{AOB} 값 추정의 중요성을 잘 보여주는 것이다.

Fig. 1(d)에서 pH_{opt}^{AOB} 값이 달라져도 stable region의 범위는 달라지지 않는다(즉, stability ridge 불변). 55% 산화시(TAN 900 mg/L) 최적 운전 pH는 $pH_{opt}^{AOB} 7.8$ 에서나 $pH_{opt}^{AOB} 7.23$ 에서나 7.25로 차이가 없다. 그러나 반응속도가 최대가 되는 운전조건은 달라진다. $pH_{opt}^{AOB} 7.8$ 일 때는 운전 pH 7.8, TAN 140 mg/L에서 약 0.13의 q^* 최대치를 보인 반면(Fig. 1(d)), $pH_{opt}^{AOB} 7.23$ 일 때는 운전 pH ~7.4, TAN ~400 mg/L에서 q^* 극대치(~0.11)를 보이고, pH ~7, TAN 2,000 mg/L에서 최대치(~0.13)를 보였다(상세자료 생략). 한편, 다음 Fig. 4는 Fig. 1(c)로부터 추출한 q^* 값을 pH에 대해 나타낸 것이다. 고유 최적 pH 값 pH_{opt}^{AOB} 은 7.8로 동일함에도 관찰되는 최적 pH는 기질농도에 따라 변하고 있다. TAN 농도 5, 50, 혹은 1,000 mg/L에서 batch 실험을 수행 한다면 각각 pH 약 8.6, 8.1, 7.3에서 최대 반응속도를 얻게 되는데, 이러한 경향은 Suzuki 등¹⁷⁾의 실험 data를 분석하여 얻은 Quinlan²⁵⁾의 관찰 결과와 일치한다. 그는 TAN 3.1, 9.5, 48, 238 mg/L에서 각

각 약 9.1, 8.8, 8.5, 8.2의 최적 pH 값을 얻었다. 또한, Van Hulle 등¹⁸⁾은 TAN 1,000 mg/L에서 7.23을 얻었고, Park 등²⁷⁾은 상이한 반응기들에서 채취한 세 종류의 슬러지를 써서 TAN 35-65 mg/L에서 공히 약 8.5 내외의 최적 pH 값을 얻었는데, 이는 Fig. 4의 결과와 거의 일치하는 것이다.

이상의 결과들은 선정된 반응속도식과 반응상수들을 써서 얻은 결과이므로 이것이 달라지면 결과도 달라질 수 있다. FA에 의한 저해상수 K_i 값이나 AOB에 대한 직접기질을 FA, TAN 중 어느 것으로 하는가가 stability ridge 위치에 상당한 영향을 줄 것으로 생각된다. 반포화속도상수 K_s 값도 문헌마다 일정하지 않은데,^{5,29)} 이 또한 stability ridge 위치에 상당한(특히, 저농도 폐수 처리에서) 영향을 줄 것이다. 확인된 AOB 만도 5종류의 속(Genera)에 25종 이상이 있으므로²⁸⁾ 균의 종류에 따라 반응 특성이 달라질 수 있고, 또한 적용 정도에 따라 K_i ,^{5,18)} K_s ^{5,29)} 등 상수 값이 다르게 관찰되고 있으므로 더 많은 연구가 필요해 보인다. 따라서 본 연구에서 제시된 결과들은 아직은 하나의 경향으로 이해해야 할 것이다.

4. 결론

고농도 암모니아 폐수의 부분아질산화에 대한 modeling 및 반응기 운전을 통해 다음의 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 부유미생물 연속류 반응기에서 반응의 안정성은 pH에 의해 지대한 영향을 받으며, 알칼리성 환경일수록 안정적 운전 영역(stable region)은 축소된다.
- 2) 기질과 pH의 좌표 상에서 stable region과 unstable region을 가르는 경계(stability ridge)에서 단위미생물당 최대 반응속도를 안정적으로 얻을 수 있고, 이 운전조건에서 아질산 축적 잠재력도 최대가 된다. 반응기 운전 결과 아질산화 속도는 약 6 kgN/m³-d까지 관찰되었고, 아질산 축적율은 약 99%였다.
- 3) 고유 최적 pH 값(pH_{opt}^{AOB})이 일정하더라도 관찰되는 최적 pH는 실험에 사용된 기질 농도에 따라 크게 변동하며, 고농도 일수록 최적 pH는 낮게 관찰된다. 본 연구의 반응기에서는 pH_{opt}^{AOB} 가 약 7.8인 것으로 추정되며, modeling 결과 운전 최적 pH는 TAN 5, 50, 1,000 mg/L에서 각각 8.6, 8.1, 7.3인 것으로 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 환경산업선진화기술개발사업(과제번호 201300-1340001)의 연구비 지원으로 수행되었다. 저자 일동은 반응기 운전과 논문 편집에 도움을 준 박준민 군에게 감사를 표하고자 한다.

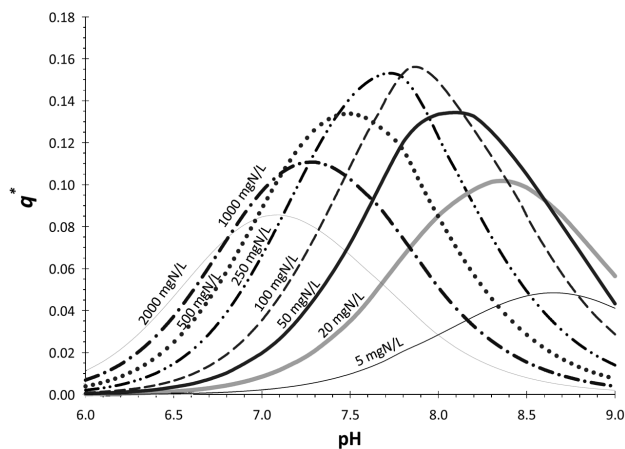


Fig. 4. Variations in observed optimum pH for AOB at various substrate concentrations (TAN : 5-2,000 mg/L, Temp : 30 °C, DO : 1.5 mg/L).

References

- Alleman, J. E. and Irvine, R. L., "Nitrification in the sequencing batch biological reactor," *Water Pollut. Control Fed.*, **52** (11), 2747~2754(1980).
- Bae, W., Baek, S., Chung, J. and Lee, Y., "Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors," *Biodegradation.*, **12**(5), 359~366(2001).
- Chung, J. and Bae, W., "Nitrite reduction by a mixed culture under conditions relevant to shortcut biological nitrogen removal," *Biodegrad.*, **13**(3), 163~170(2002).
- 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**(9), 135~142(1998).
- Park, S. and Bae, W., "Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid," *Proc. Biochem.*, **44**(6), 631~640(2009).
- Blackburne, R., Yuan, Z. and Keller, J., "Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor," *Biodegrad.*, **19**(2), 303~312(2008).
- Mulder, A., van de Graaf, A. A., Robertson, L. A. and Kuenen, J. G., "Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor," *FEMS Microbiol. Ecol.*, **16**(3), 177~183(1995).
- van der Star, W. R. L., Abma, W. R., Blommers, D., Mulder, J. W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C. and van Loosdrecht, M. C. M., "Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam," *Water Res.*, **41**(18), 4149~4163 (2007).
- Chung, J., Shim, H., Park, S. J., Kim, S. J. and Bae, W., "Optimization of free ammonia concentration for nitrite accumulation in shortcut biological nitrogen removal process," *Bioprocess and Biosystems Eng.*, **28**(4), 275~282(2006).
- Hanaki, K., Wantawin, C. and Ohgaki, S., "Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor," *Water Res.*, **24**(3), 297~302(1990).
- Hellinga, C., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J., "Model Based Design of a Novel Process for Nitrogen Removal from Concentrated Flows," *Math. and Computer Modelling of Dynamical Syst.*, **5**(4), 351~371(1999).
- Chung, J., Bae, W., Lee, Y. W. and Rittmann, B. E., "Shortcut biological nitrogen removal in hybrid biofilm/suspended growth reactors," *Proc. Biochem.*, **42**(3), 320~328(2007).
- Khan, H. and Bae, W., "Optimized operational strategies based on maximum nitrification, stability, and nitrite accumulation potential in a continuous partial nitrification reactor," *Proc. Biochem.*, (in Press)(2016).
- Campos, J. L., Garrido-Fernández, J. M., Méndez, R. and Lema, J. M., "Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit," *Bioresour. Technol.*, **68**(2), 141~148(1999).
- Ganigué, R., Gabarró, J., Sánchez-Melsió, A., Ruscalleda, M., López, H., Vila, X., Colprim, J. and Balaguer, M. D., "Long-term operation of a partial nitrification pilot plant treating leachate with extremely high ammonium concentration prior to an anammox process," *Bioresour. Technol.*, **100**(23), 5624~5632(2009).
- Yamamoto, T., Takaki, K., Koyama, T. and Furukawa, K., "Long-term stability of partial nitrification of swine wastewater digester liquor and its subsequent treatment by Anammox," *Bioresour. Technol.*, **99**(14), 6419~6425(2008).
- Suzuki, I., Dular, U. and Kwok, S. C., "Ammonia or Ammonium Ion as Substrate for Oxidation by Nitrosomonas europaea Cells and Extracts," *J. Bacteriol.*, **120**(1), 556~558(1974).
- Van Hulle, S. W. H., Volcke, E. I. P., Teruel, J. L., Donckels, B., van Loosdrecht, M. C. M. and Vanrolleghem, P. A., "Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**(5), 471~480(2007).
- Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. and Srinath, E. G., "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(5), 835~852(1976).
- Vadivelu, V. M., Yuan, Z., Fux, C. and Keller, J., "The Inhibitory Effects of Free Nitrous Acid on the Energy Generation and Growth Processes of an Enriched Nitrobacter Culture," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(14), 4442~4448(2006).
- Wang, Q., Ye, L., Jiang, G., Hu, S. and Yuan, Z., "Side-stream sludge treatment using free nitrous acid selectively eliminates nitrite oxidizing bacteria and achieves the nitrite pathway," *Water Res.*, **55**, 245~255(2014).
- Henze, M., *Wastewater treatment: biological and chemical processes*, Springer-Verlag(1995).
- Zwietering, M. H., de Wit, J. C., Cuppers, H. G. A. M. and van't Riet, K., "Modeling of Bacterial Growth with Shifts in Temperature," *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**(1), 204~213(1994).
- Magri, A., Corominas, L., Lopez, H., Campos, E., Balaguer, M., Colprim, J. and Flotats, X., "A model for the simulation of the SHARON process: pH as a key factor," *Environ. Technol.*, **28**(3), 255~265(2007).
- Quinlan, A. V., "Prediction of the optimum pH for ammonia-nitrogen oxidation by nitrosomonas Europaea in well-aerated natural and domestic-waste waters," *Water Res.*, **18**(5), 561~566(1984).
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L., *Environmental biotechnology: principles and applications*, McGraw-Hill, Boston(2001).
- Park, S., Bae, W., Chung, J. and Baek, S. C., "Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate," *Proc. Biochem.*, **42**(12), 1671~1676(2007).
- Ge, S., Wang, S., Yang, X., Qiu, S., Li, B. and Peng, Y., "Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review," *Chemosphere.*, **140**, 85~98(2015).
- Shieh, W., K. and La Motta, E., J., "Effect of initial substrate concentration on the rate of nitrification in a batch experiment," *Biotechnol. Bioeng.*, **21**(2), 201~211(1979).
- Jin, C., "Development of high-efficiency nitrogen removal system by autotrophic bacteria" (in Korean), Advanced technology program for environmental industry, Project number: 2013001340001 (Final Report), Korea Environmental Industry & Technology Institute(2016).