

## Biofilm airlift 반응기를 이용한 선택적 질산화의 연구

윤호준, 장재선, 김동진

한림대학교 환경학과 환경공정연구소

전화 (033)240-1533, FAX (033)256-3420

### Abstract

A biofilm airlift reactor filled with biomass-covered carriers (sand) were used to remove ammonium by selective nitrification (ammonium to nitrite). The effects of experimental conditions (ammonium load, pH, dissolved oxygen) on nitrification and nitrite accumulation were investigated. The reactor showed more than 90% nitrification efficiencies at 2.5 kg  $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{m}^3/\text{d}$  and  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  could be accumulated between 75% and 90% in the effluent. It is likely that nitrification (nitrite oxidizer) was inhibited by low dissolved oxygen concentration while nitrification (ammonium oxidizer) was kept stable.

### 서론

질소는 부영양화, 수중 용존 산소의 소비, 암모니아 독소로 인한 수중 생물에 대한 직접적인 영향 등으로 제거되어야 할 성분이고 질소 제거의 연구는 지속적으로 이루어지고 있다. 그 중 폐수 속의 질소제거의 방법으로 가장 안정적이고 경제적인 방법으로 미생물을 이용한 생물학적 방법이 연구되고 있다. 미생물에 의한 질소의 제거는 질산화 반응과 탈질화 반응으로 구성된다. 폐수의 질소제거 공정은 기존의 유기물 제거 공정에 비하여 처리시설이 복잡하고 폭기에 필요한 에너지 및 탈질화 과정시 필요한 유기물 비용으로 인하여 경제적으로 많은 부담이 되고 있다. 이에 선택적 질산화, 즉  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 를  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 까지만 산화시키고 이를 탈질화 반응에 사용하는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 경우 호기성 질산화 단계에서 약 25%의 산소 요구량을 감소시킬 수 있고 탈질화 단계에서 탄소원인 전자 공여체의 요구량을 40% 절약할 수 있어 경제적이다.<sup>1)</sup> 또 이때 탈질 속도 또한 1.5-2 배가 빨라지고 필요한 alkalinity의 절감 효과도 갖는다. nitrite 축적에 관여하는 인자로는 free ammonia, nitrous acid, DO, pH, 온도 등이 있다. 본 연구에서는 공기부상 반응기를 이용하여 질소가 함유된 폐수의 처리 효율과 선택적 질산화 과정에 영향을 미치는 인자들에 대해서 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 공기부상 반응기는 폭기와 교반이 동시에 수행됨으로써 이들을 각각 수행할 때 보다 에너지가 절약되고 생물막을 이용하므로 높은 biomass를 유지할 수 있다.<sup>2)</sup>

### 재료 및 방법

본 연구에서 사용된 biofilm airlift 반응기는 아크릴 소재의 이중 원형관으로 되어 있고 유효부피는 2.5 L이다. 그 구성은 인공폐수가 유입되는 유입부, pH controller, 공기 유입부, 유출부로 되어있다. biomass carrier로 사용된 모래는 직경이 180~220  $\mu\text{m}$ 이고 반응기 내에 약 50 g/L로 유지되었다. 모래는 air에 의하여 반응기 내부를 순환하도록 하였다. 반응기 내의

미생물의 양은 평균 11.4 g/L이고, 이중 부착된 미생물이 다수로 유지되었다. 본 실험에서 사용한 합성폐수의 조성은 질소원으로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (500 mg-N/L)를 사용하였고 미량원소로  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5 mg/L,  $\text{KCl}$  7 mg/L,  $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  29 mg/L,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  7 mg/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  11 mg/L,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 mg/L의 농도로 주입하여 주었으며 질산화가 진행되는 과정의 pH 저하를 막기 위해서  $\text{NaHCO}_3$ 를 사용하였다. 유입되는 폐수에는 유기물이 없어 독립영양 미생물인 질산화 미생물이 주로 성장하도록 하였다. 유입수와 유출수의 질소 농도의 분석은 각각의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 를 Standard Method에 의거하여 분석하였고, 반응기내의 용존산소 농도, 온도, pH를 측정하였다.

Figure 1.은 실험 기간 중 공기부상 반응기내에 존재하는 미생물을 보여준다. (A)는 biomass carrier인 모래를 보여주고, (B)는 모래에 nitrifying bacteria가 부착되어 있는 모습을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

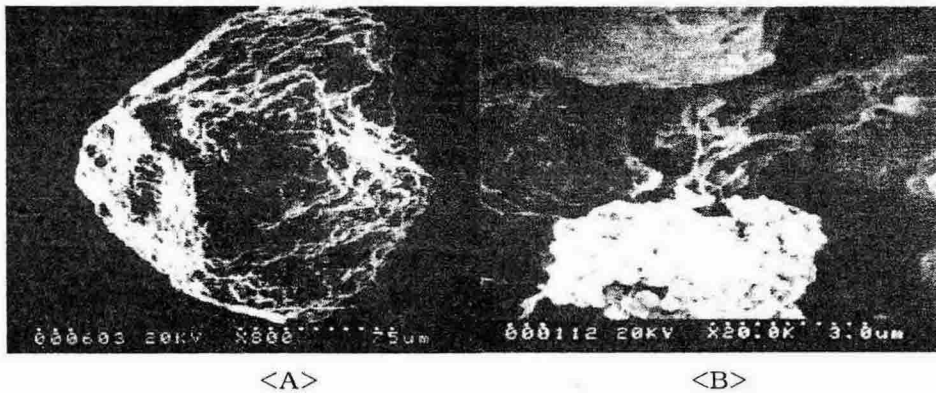


Figure 1. SEM (scanning electron microscopy) of nitrifying bacteria  
(A:  $\times 800$  ; B:  $\times 20000$  )

## 결과 및 고찰

Figure 2.는 유입되는 합성 폐수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도를 500 ppm으로 유지시켜주고 각 기간들의 실험 조건의 변화에 따른 질산화 효율을 나타내었다. 기간 A(1-40 days)에서는  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  load를 2 kg-N/m<sup>3</sup>/d로 유지시켜 주었고  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거율은 평균 99.22%로 유지되었다. A 이후의 모든 구간(B, C, D)동안은  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  load를 2.5 kg-N/m<sup>3</sup>/d로 유지시켰다. B(41-167 days) 기간에서는 A기간보다 load가 증가하여  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거율이 약간 저하됨을 보이나 nitrite ratio는 현저하게 높게 유지되었는데 이는 용존산소 농도의 저하에 따른 nitrite 축적으로 생각된다. C(168-197 days)기간에서는 pH controller의 setting을 7.0에서 7.5로 변화시킨 상태를 보여준다. C기간 이전에는 pH controller를 7.0으로 setting한 상태였으나 6.9에서 7.5 사이로 측정되었었는데 이 이유는 합성폐수의 조제시에 질산화 반응에 의해 감소하는 pH의 buffer작용을 하는 bicarbonate를 이론적인 값인 7.14 g-CaCO<sub>3</sub>/g-N로 넣어주어 pH의 감소가 없었기 때문이었다. 이에 C기간에는 주입하는 bicarbonate의 양을 1/2로 줄였고, 이후 pH는 pH controller에서 setting된 수치의 범위인 7.4-7.6에서 조절되었다. C기간에서는  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거율이 평균 80% 정도였다. 이 기간중의 용존산소의 농도는 1.6 mg/L로 유지되

었다. D(198-237 days)에서는 air의 유량을 2.5 L/min에서 3.0 L/min으로 변화시킨 기간이다. 이 기간 중 용존 산소의 양은 이전 기간들에 비하여 증가된 2.6 mg/L였다. D기간 중 제거율이 약 96%였고 nitrite ratio는 0.80으로 감소하였는데 이는 용존산소 농도가 증가하였기 때문이다. Table 1.은 운전기간 동안의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  load와  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거율(%), nitrite ratio를 나타낸 것이다. load가 증가함에 따라 제거율이 약간 떨어졌으나 그다지 크게 저하된 것은 아니며 nitrite ratio의 축적은 2 mg/L이하 (A, B, C), 2.6 mg/L (D)로 유지된 용존산소 농도의 영향으로 보인다. 이는 nitrite oxidizer의 oxygen affinity에 영향을 주는 4 mg/L 이하로 유지되어 nitrite oxidizer가 저해를 받았기 때문이다.

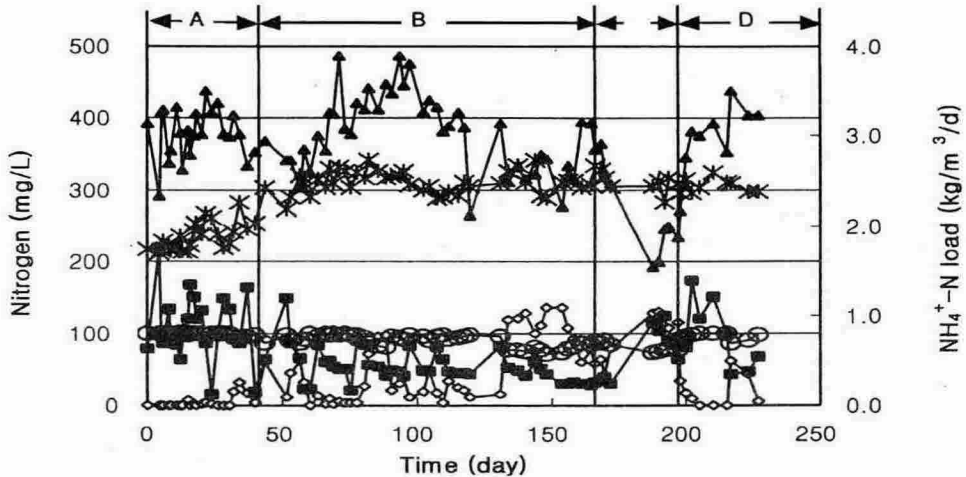


Figure 2. Time courses of nitrification at various condition

(●:  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , ▲:  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ , ■:  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , ◆: 제거율(%), □:  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  load)

Table 1. Selective nitrification characteristics of biofilm airlift

	Operation days	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ load (kg-N/m <sup>3</sup> /d)	평균 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율(%)	pH	DO	Nitrite ratio $\text{NO}_2^-\text{-N}/(\text{NO}_2^-\text{-N}+\text{NO}_3^-\text{-N})$
Phase A	1-40	1.9	99.2	7.4	1.9	0.78
Phase B	41-167	2.5	92.7	7.4	1.7	0.90
Phase C	168-197	2.5	80.2	7.4	1.6	0.75
Phase D	198-237	2.5	96.2	7.4	2.6	0.80

Figure 3.은  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 100 ppm, 합성폐수 400 mL당 biofilm이 부착된 media 10g을 넣고 batch test를 한 결과를 나타낸다. Figure 3.은 산소가 충분하게 공급되는 조건에서 실시되었고 A, B 모두 실험조건은 같은 상태에서 이루어 졌다. pH는 모두 7.2, 온도는 28°C로 실험을 수행하였으며 실험 기간중의 pH의 변화는 알칼리도의 역할로 저해를 일으킬 정도인 pH 6 이하로 감소하지 않았다.

Figure 3.의 <A>는 ammonia oxidizer의 activity를 알아보기 위한 실험으로 전형적인 질산화 과정을 나타내나 nitrate의 생성은 초기에는 ammonium 과다로 free ammonia의 저해를 받고 이후 nitrite에 의한 nitrous acid의 저해를 받아서 10hr 이후에서 급격히 증가함을

보였다. <B>는 nitrite oxidizer를 위한 실험으로 nitrite가 nitrate로 산화되는 과정이다. AO는 ammonium을 완전 산화시키는 데 12시간을 소모한 반면 NO는 nitrite를 nitrate로 산화시키는 데 24시간이 소요되었다. AO와 NO의 yield coefficient는 각각 0.05-0.29 g VSS/g  $\text{NH}_3\text{-N}$  과 0.02-0.08 g VSS/g  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  으로 기질에 따른 미생물의 전환 현상이 더 큼을 나타낸다. 이를 참고하여 생각해보면 현재 반응기에는 AO의 개체수가 NO의 개체수 보다 많은 양을 차지하고 있다고 판단된다. 그리고 AO 배지에서는 NO의 activity가 상당히 늦게 나타나고 있고 NO 배지에서는 NO의 activity가 즉각적으로 나타나고 있는 이유는 AO 배지에서 용존산소에 대해 AO가 친화력이 커서 NO와의 경쟁에서 유리하였기 때문이라고 판단된다. 이에 NO 배지에서는 암모니아가 없으므로 NO가 용존산소의 사용에서 제한을 받지 않았기 때문에 빠른 시간에 활성을 보였다.

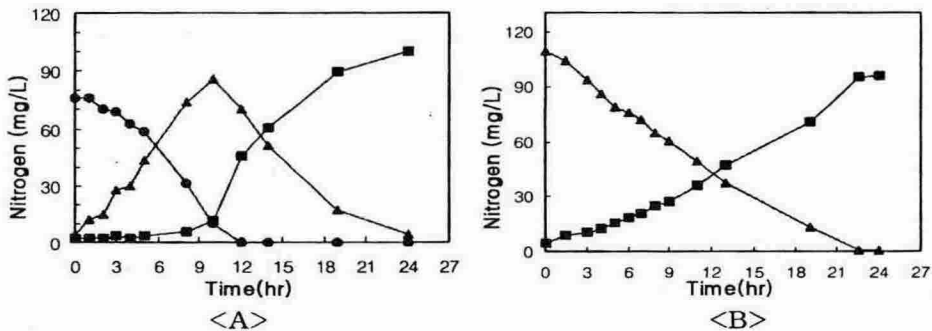


Figure 3. Batch kinetic analysis of nitrite accumulating biofilm media.

( DO unlimited ; ● :  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , ▲ :  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ , ■ :  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )

### 요약

Biofilm airlift 반응기를 이용한 선택적 질산화는 air가 2.5 L/min,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  load가 2.5 kg-N/m<sup>3</sup>/d에서 약 90% 이상의 질소 제거율과 75-90%의 아질산성 질소의 축적이 일어났다. nitrite oxidizer가 낮은 DO의 영향으로 activity가 저해를 받아서 nitrite를 산화시키지 못하여 축적을 일으킨 것으로 보인다. 반응기 내부의 미생물의 양이 가장 많은 기간에 질소 제거율이 저하하고 nitrite ratio가 약간 감소됨을 보였다. 이는 많은 미생물의 양으로 용존산소가 감소되었기 때문이다. 미생물의 양에 따른 질소 부하의 증가로 F/M 비를 맞추어 그에 따른 질산화를 관찰하는 연구를 할 수 있을 것 같다.

### 참고문헌

1. J. M. Garrido, W. A. J. van Benthum, M. C. M. van Loosdrecht, and J. J. Heijnen, "Influence of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrite Accumulation in a Biofilm Airlift Suspension Reactor"(1996), *Biotechnology and Bioengineering*, Vol(53), 168-178
2. L. Tjihuis, J. L. Huisman, H. D. Hekkelman, M. C. M. van Loosdrecht, and J. J. Heijnen, "Formation of Nitrifying Biofilms on Small Suspended Particles in Airlift Reactors"(1995), *Biotechnology and Bioengineering*, Vol(47), 585-595