

MBR 반응조에서 아질산염 축적에 미치는 암모니아와 용존산소 농도의 영향 연구

최인수[†] · 우도 비스만*

서울시립대학교 환경공학부 · *독일 베를린 공과대학교, 환경공정공학연구소

(2007년 6월 5일 접수, 2007년 7월 30일 채택)

Influence of Ammonia and Dissolved Oxygen Concentrations on Nitrite Accumulation in a MBR

In Su Choi[†] · Udo Wiesmann*

Department of Environment Engineering, University of Seoul, Korea

*Department of Environment Engineering, Faculty III, TU Berlin, Germany

ABSTRACT : The complete oxidation of ammonia to nitrate is a distinctive two-step process divided into the oxidation of ammonia to nitrite(nitritation) by *Nitrosomonas* and the oxidation of nitrite to nitrate(nitratation) by *Nitrobacter*. The nitrogen removal via nitrite accumulation offers several advantages such as saving costs for aeration, saving carbon source and finally reduction of sludge discharge. In this work a suspended bioreactor coupled with membrane filtration(MBR) was used to find the process conditions of nitrite build-up. The MBR enables to reach sufficient nitrifying bacteria in the bioreactor, although the autotrophic bacteria can be easily washed out due to their lower growth rate. The dissolved oxygen concentration c_{O_2} and ammonia concentration c_{NH_3} in the reactor were varied and investigated as parameters for nitrite accumulation. As a result the higher ammonia concentration in the reactor is very effective for starting nitrite build-up and the effect was strengthened in combination with lower dissolved oxygen concentration. With lower $c_{O_2} < 0.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$ and high $c_{NH_3} = 6.3 \sim 14.9 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ the 74% of the nitrite accumulation was achieved. Specially, it was found that the nitrite accumulation could occur not only in biofilm reactor as many references showed but also in the membrane bioreactor carried out in this study.

Key Words : Nitrogen Removal, Partial Nitrification, Nitrite Build-up, Nitrite Accumulation, MBR

요약 : 암모니아의 질산염으로의 산화는 2개의 산화과정으로 구분된다. 나이트로좀머나스(*Nitrosomonas*)에 의한 암모니아의 아질산염으로의 산화와 나이트로박터(*Nitrobacter*)에 의한 아질산염의 질산염으로의 산화이다. 아질산염 축적 과정을 거치는 질소의 제거는 포기를 위한 에너지의 절약, 탈질과정에서 투입되는 유기물의 절약 및 발생하는 슬러지의 양을 감소시킬 수 있는 다양한 장점들을 가지고 있다. 본 연구에서는 아질산염 축적의 조건들을 찾기 위해 막분리 장치를 장착한 생물분리막 반응조(MBR)가 사용되었다. 생물분리막 반응조는 성장속도가 늦어 쉽게 유실되어질 수 있는 독립영양 질산화 박테리아를 반응조내 충분히 유지시키는데 중요한 역할을 한다. 반응조내 용존산소와 암모니아의 농도를 변화시키며 아질산염 축적의 영향인자들을 조사하였다. 연구의 결과로 반응조내 높은 암모니아 농도는 아질산염 축적을 시작하는데 매우 효과적이었으며, 이러한 효과는 반응조내 낮은 용존산소 농도가 동시에 존재할 시 더욱 강화되었다. 낮은 용존산소 농도 $c_{O_2} < 0.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$ 와 높은 암모니아 농도 $c_{NH_3} = 6.3 \sim 14.9 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ 에서 아질산염 축적을 74%에 달성될 수 있었다. 특히 아질산염 축적이 많은 연구자들이 제시하는 것처럼 생물막 반응조에서 뿐만 아니라, MBR 반응조에서도 일어날 수 있음을 밝힌 것은 본 연구의 중요한 성과라 할 것이다.

주제어 : 암모니아성 질소 제거, 아질산염 축적, MBR, 질산화

1. 서론

각종 생활하수와 산업폐수로부터 질소성분을 제거하는 것은 수질 정화에 있어서 매우 중요한 목적중의 하나이다. 하폐수내의 질소성분은 비료로서도 사용되어질 수 있는 매우 유용한 성분이나, 적절한 처리를 거치지 않고 자연수로 질소 성분이 유입되어, 과잉으로 자연수에 존재할 시에는 수중생태에 다양한 해를 미칠 수 있다.^{1,2)} 유입된 암모늄 성분은 수중 생물에게 직접적으로 독성을 나타낼 수 있으며, 지표수의 부영양화를 유발하거나, 제어되지 않는 질산화에 의해 산소가 소

비되고 물의 산성화를 야기하게 된다. 이러한 문제들은 적절한 처리 공정을 통해 암모늄을 제거함으로써 해결될 수 있다.^{1~3)}

질산화 박테리아와 탈질 박테리아에 의한 질산화와 탈질화 공정을 통한 생물학적 질소제거는 하폐수로부터 질소를 제거하기 위한 매우 유용한 공정중의 하나이다. 질산화 공정에서는 암모늄이 호기성 독립영양 미생물에 의해 아질산염이나 질산염과 같은 질소화합물로 산화된다.^{1~3)} 암모니아의 질산염으로의 질산화는 뚜렷이 구분되는 2개의 단위 공정으로 구분되어질 수 있는데, *Nitrosomonas*에 의해 암모니아가 아질산염으로 산화되는 아질산염화(nitritation)와 *Nitrobacter*에 의해 아질산염이 질산염으로 산화되는 질산염화(nitratation)의 단위 공정이다.^{1,4)} 아질산염화로 표현되는 첫번째 공정은 전

[†] Corresponding author
E-mail: cischoi@hotmail.com
Tel: 02-2210-5647

Fax: 02-2244-2245

체 질산화 공정의 속도결정단계로서 병목현상(bottleneck)과 같은 역할을 한다.¹⁾

이처럼 호기성 조건(Aerobic condition)에서 질산화 과정을 통해 형성된 질소화합물은 무산소 조건(Anoxic condition)의 탈질화 공정에서 중속영양 탈질 미생물에 의해 질소가스로 환원되게 된다.^{1~3,5)} 경제적 관점에서 볼 때, 질소화합물의 아질산염까지의 산화(NH₃ → NO₂)와 아질산염에서 질소가스로의 환원과정(NO₂ → N₂)을 통한 질소성분의 제거는 질산화 공정에서 폭기를 위한 에너지 비용의 절감과 탈질화공정에서 투입되는 유기화합물(탄소원)의 절감 등 다양한 장점들을 제공하게 된다. 따라서, 하폐수내에 존재하는 질소화합물의 생물학적 제거를 행함에 있어서, 아질산염 축적을 이끄는 조건들에 대해 연구가 수행되어 왔다.^{6~8)}

아질산염의 축적을 이끄는 주요한 영향인자는 낮은 용존산소 농도, 일정농도 이상의 높은 아질산염 또는 암모니아 농도 및 반응조내 높은 온도를 들 수 있다.

- 낮은 용존산소 농도는 암모늄 산화 박테리아(AOB)보다 아질산염 산화 박테리아(NO_B)의 활성성을 더욱 제한한다. 이는 두 박테리아종이 산소에 대해 서로 다른 친밀성(반포화계수 K')을 나타내기 때문이다.^{6,7,9,10)}
- 일정농도 이상의 높은 아질산염과 암모니아 농도는 반응조내 pH 조건에 따라 암모늄 산화 박테리아(AOB)에 비해 아질산염 산화 박테리아(NO_B)의 활성성을 더 촉진하거나 제한한다.^{11~16)}
- 반응조내 높은 온도는 아질산염 산화 박테리아(NO_B)에 비해 암모늄 산화 박테리아(AOB)의 최고 성장속도를 더욱 향상시킨다.^{10,17)} 아질산염 산화 박테리아(NO_B)의 유실률을 높이는 짧은 슬러지 일령(SRT)은 생물분리막 반응조(MBR)에 비해 침전조를 장착한 일반 활성슬러지 반응조에서 더욱 효과를 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 위에 언급된 아질산염 축적에 대한 3가지 주요 영향인자중 낮은 용존산소 농도와 높은 암모니아 농도

의 영향에 대해 주로 살펴보았다. 한편 성장 속도가 낮은 질산 박테리아의 반응조로부터의 유출(washout)을 막고, 안정된 질산화 공정이 이루어질 수 있도록 분리막을 장착한 생물반응조(Membrane Bioreactor; MBR)가 사용되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치의 구성

본 질산화 연구는 분리막 시스템을 장착한 생물분리막 반응조(MBR)에서 진행되었다. 반응조의 용적은 약 13 L이며, 완전혼합 연속식 반응조(Completely Stirred Tank Reactor; CSTR)이다. 반응조내 용존산소의 농도는 컴퓨터와 연결된 용존산소 측정기(Oxi 340, WTW, Germany)를 통하여, 스위치 조작에 의해 원하는 용존산소의 농도로 조절, 유지되었다. 교반속도는 약 500~600 rpm이었으며, 반응조의 온도는 약 22.5 ± 0.5 °C로 유지되었다. 또한 반응조내의 pH는 0.2~0.3 M NaOH의 투입으로 실험에 필요한 pH를 유지하였다. 반응조의 용적에 비해 매우 적은 양의 희석된 NaOH가 투입되어 미생물에 미치는 영향은 극히 미미하거나 없을 것으로 판단되었다. 반응조에는 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)을 질소(N)원으로 하고 인산수소이칼륨(K₂HPO₄)과 인산이수소칼륨(KH₂PO₄)을 인(P)원으로 한 합성폐수(N:P = 10:1)를 조제하여 주입하였다. 미량원소는 베를린의 수돗물에 충분히 존재하기에 추가적으로 주입하지 않았다. 슬러지 일령(SRT)은 약 2시간 간격으로 일정량의 슬러지를 collecting container(Fig. 1 참조)로부터 배출시키고 샘플링을 통한 슬러지 유출량을 추가 계산함으로써 구하였다. 반응조와 결합된 분리막은 교차여과(cross-flow filtration)의 방식으로 운전되었다. 분리막의 원료는 폴리비닐이덴플로라이드(Polyvinylidene fluoride; PVDF)이었으며, 분리막의 공극크기는 40 nm(Molecular Weight Cut Off; MWCO of 50,000 D)였다. Fig. 1은 사용된 실험장치의 개략도를 보여준다.

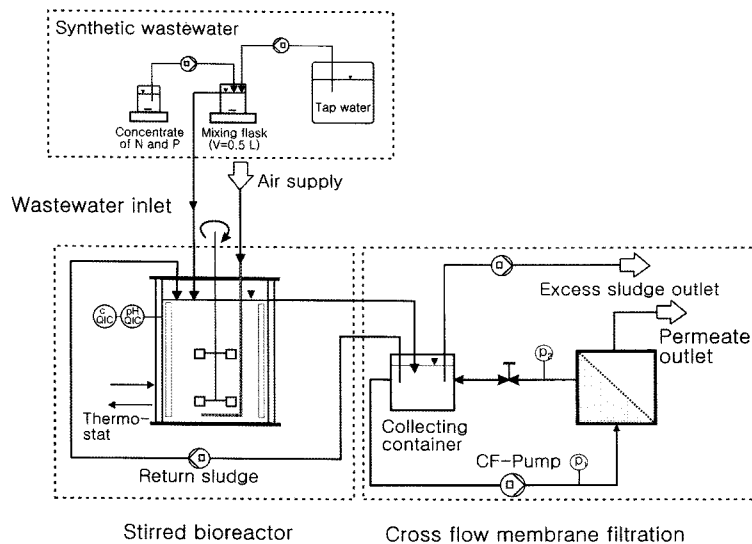


Fig. 1. Bioreactor with the membrane filtration for the nitrification.

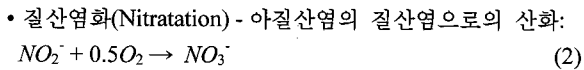
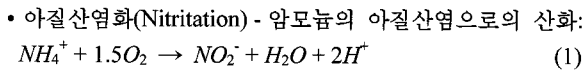
2.2. 분석방법

암모니아, 아질산염 및 질산염의 농도를 측정하기 위한 샘플은 반응조로부터 추출되며, 추출 즉시 공기 가압에 의해 공극 크기 0.2 μm의 막(cellulose acetate filter Sartorius, Göttingen, Germany)에 의해 여과하여, 분석시까지 4°C 상태로 냉장 보관하였다. 이는 분석시까지 발생되어질 수 있는 샘플 내 성분의 변화 및 변질을 방지하기 위함이다. 샘플 채취부터 분석시까지 성분변화 여부를 알아보기 위해 몇몇 샘플에 대해 시간에 따른 성분 변화여부를 측정하였으나 질소성분의 변질은 없었다.

암모늄 농도는 712 nm 파장에서 흡광도에 의해 측정하였으며, 흡광도를 위한 흡광광도계는 독일 머크사의 Spectroquant® Nova 60(Merck, Darmstadt, Germany)가 사용되었다. 한편 아질산염(NO₂-N)과 질산염(NO₃-N)의 농도는 이온크로마토그래피(Ion Chromatography DIONEX 2000i/SP Dionex, Idstein, Germany)에 의해 측정되었으며, 흡광도에 의한 아질산염과 질산염에 대한 농도 측정(Spectroquant®, Merck)은 이온 크로마토그래피가 정상적으로 작동하지 않을 때 수행되었다. IC와 흡광도에 의한 측정오차는 적었으며, 표준 샘플을 마련하여 측정한 후 오차를 보정하였다. 반응조내의 용존산소는 용존산소 측정기(Oxi 340 WTW, Weinheim, Germany)로, pH는 가성소다(NaOH)를 자동적으로 투입함으로써 pH를 조절할 수 있는 pH 측정기(Dulcometer®, ProMinent, Heidelberg, Germany)를 사용하였다.

2.3. 평가방법

암모늄 산화 박테리아 Nitrosomonas에 의한 아질산염화(nitritation)와 아질산염 산화 박테리아 Nitrobacter에 의한 질산염화(nitrataion)의 두 단계로 구분되는 질산화는 다음과 같은 수식으로 표현되어진다.



한편 암모니아(ammonia)와 질산(nitric acid)은 각각 암모늄 산화 박테리아(AOB; Nitrosomonas)와 아질산염 산화 박테리아(NO₂; Nitrobacter)에게 제공되는 주요한 기질의 형태이다.^{18,19)} 암모니아는 암모늄과 아질산염은 아질산과 평형을 이룬다.



pH와 온도에 의존하는 해리 평형식에 기반을 둔 암모니아 질소(NH₃-N)와 암모늄 질소(NH₄-N)와의 관계식은 다음과 같

이 표현 될 수 있다.^{11,20)}:

$$a) C_{NH_3-N} = \frac{C_{NH_4-N}}{1 + K_{D,NH_3} \cdot 10^{-pH}}; \quad b) K_{D,NH_3} = \exp\left(\frac{6344}{273+T}\right)$$
 (5)

질산 질소(HNO₂-N)와 아질산염 질소(NO₂-N)와의 관계는 다음과 같이 표현된다:

$$a) C_{HNO_2-N} = \frac{C_{NO_2-N}}{1 + K_{D,HNO_2} \cdot 10^{pH}}; \quad b) K_{D,HNO_2} = \exp\left(\frac{2300}{273+T}\right)$$
 (6)

암모니아 질소와 아질산 질소처럼 해리되지 않은 질소성분의 농도는 질산화 동역학 모델에 이용되어진다.

암모늄 전환율은 수식 (7)과 같이, 질산화의 중간산물로서의 아질산염 축적율은 수식 (8)과 같이 표현되어진다.

$$\alpha = \frac{\text{concentration of } NH_4 \text{ removed}}{\text{influent concentration of } NH_4} = \frac{C_{NH_{4,0}} - C_{NH_{4,1}}}{C_{NH_{4,0}}} \quad \text{in \%}$$
 (7)

$$\beta = \frac{\text{effluent concentration of } NO_2}{\text{sum of all effluent components}} = \frac{C_{NO_{2,1}}}{C_{NH_{4,1}} + C_{NO_{2,1}} + C_{NO_{3,1}}} \quad \text{in \%}$$
 (8)

3. 결과 및 고찰

아질산염 축적에 미치는 영향인자를 파악하기 위해 유입 암모늄 농도(~반응조내 암모니아 농도)와 용존산소 농도를 변동시켰다. 성장속도가 낮은 질산화 박테리아를 빠른 시일 안에 반응조내에 성장시켜 질산화 공정을 안정화시키기 위해 MBR 반응조와 별도로 한달여 전부터 운전되고 있던 다른 질산화 반응조에서 질산 박테리아를 공급받아 MBR 반응조에 접종하였다.

3.1. 반응조내 용존산소 농도의 변화(Period from I to V)

실험구간 I부터 V까지에서는 무엇보다도 용존산소 농도가 아질산염 축적에 미치는 영향을 밝히는 데 주력하였다. 결과는 Fig. 2에 나타나 있으며, 실험에 대한 운전조건은 Table 1에 요약하였다.

실험구간 I부터 V까지 구간중 극히 일정구간을 제외하고는 유입 암모늄의 농도는 약 180 mgL⁻¹ NH₄-N로 유지되었다. 수리학적 체류시간도 구간 II(HRT = 15.5 h)를 제외하고는 HRT = 16.5 h로 일정하게 유지하였다. 박테리아의 활동성에 대한 주요한 지표인 SRT도 12.6 d에서 16.0 d사이에서 변동되었다. 전체 실험구간동안 용존산소의 농도는 평균 0.05부터 5.9 mgL⁻¹ O₂의 수치로 다양하게 변화시키며 아질산염 축적에 미치는 용존산소의 영향을 파악하고자 하였다.

실험구간 I에서 매우 낮은 용존산소 농도에 의해 암모늄의 질산염으로의 완전한 산화는 제한을 받았으며, 이러한 제한을 통해, 암모늄의 유출 농도는 C_{NH4,1} = 120 mgL⁻¹ NH₄-N까지 증

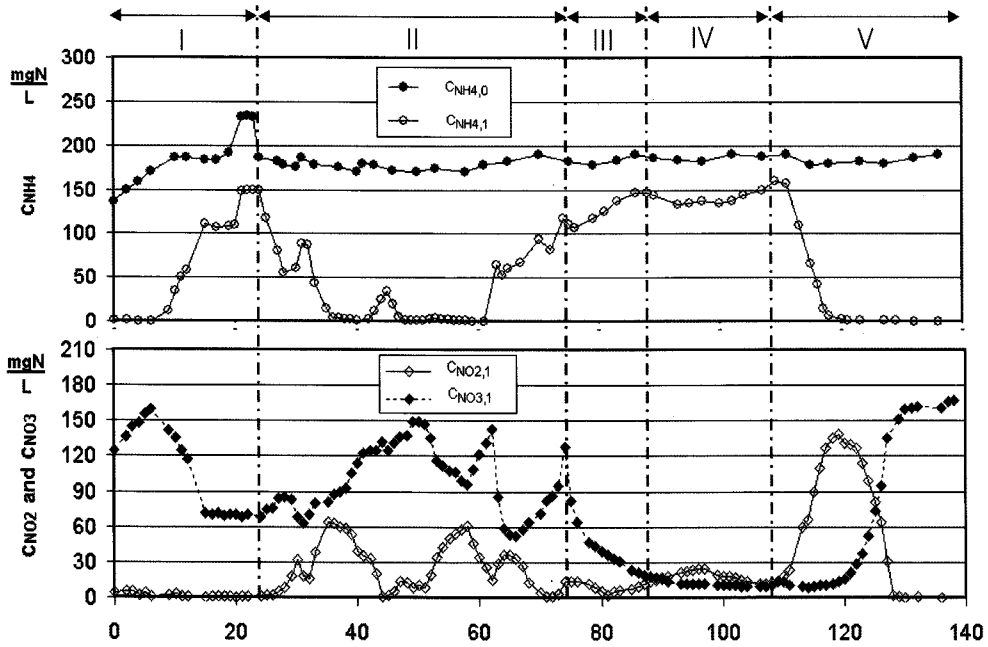


Fig. 2. Nitrification in MBR with various dissolved oxygen concentrations c'_{O_2} (Period from I to V; Index: 0 = influent, 1 = effluent)

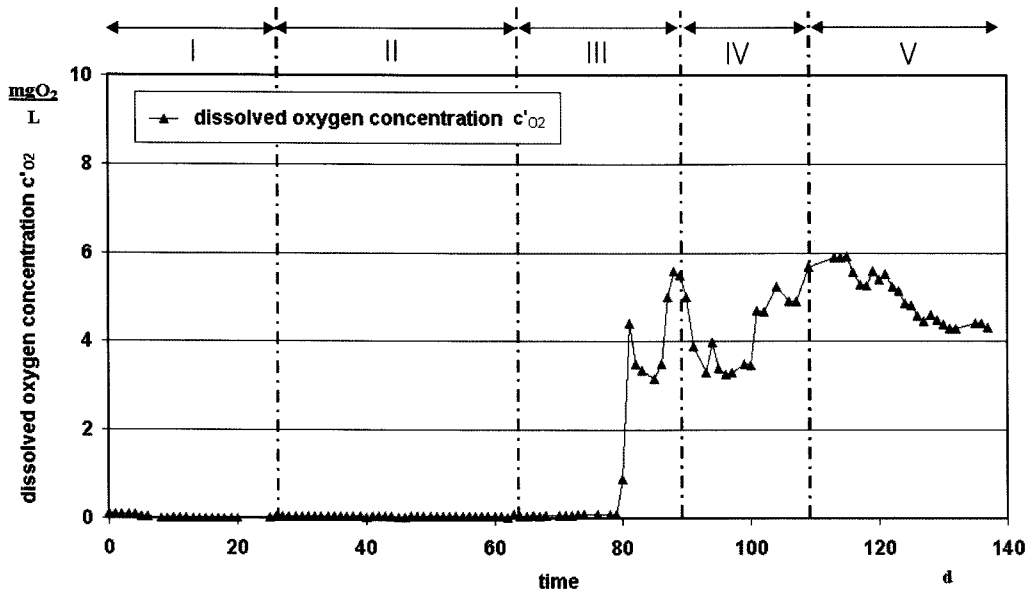


Fig. 3. Dissolved oxygen concentrations in the reactor(Period from I to V)

Table 1. Experimental conditions of nitrification in the MBR for varying c'_{O_2} with regard to nitrite accumulation(Period from I to V)

Period	Day	$C_{NH_4,0}$ [mgL ⁻¹]	HRT [h]	SRT [d]	pH	c'_{O_2} [mgL ⁻¹]	MLVSS [gL ⁻¹]	Comment
I	1 ~ 26	135 ~ 230	16.5	12.6	7.8	0.1 ~ 0.2	0.9 → 0.3	Variation of c'_{O_2}
II	27 ~ 64	~ 180	15.5	16.0	7.8	0.05 ~ 0.1	0.3 → 0.7	Low c'_{O_2}
III	65 ~ 76	~ 180	16.5	14.0	8.25	~ 0.07	~ 0.55	pH increased
IV	77 ~ 90	~ 180	16.5	14.4	8 ~ 9.2	~ 4.0	0.8 → 0.2	High c'_{O_2}
V	91 ~ 109	~ 180	16.5	14.4	8 ~ 9.2	3.2 ~ 5.5	0.3 ~ 0.6	pH disturbance
V	110 ~ 140	~ 180	16.5	15.9	8.0	4.3 ~ 5.9	0.6 → 1.4	Recovery phase from pH disturbance, high c'_{O_2}

가하였으며($\alpha = 33\%$), 질산염의 유출농도는 $C_{NO3,1} = 70 \text{ mgL}^{-1}$ $\text{NO}_3\text{-N}$ 까지 감소하였다. 암모늄과 질산염의 유출농도는 일정한 농도를 나타내었으며, 아질산염의 농도는 $C_{NO2,1} < 1.0 \text{ mgL}^{-1}$ $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 매우 낮은 농도를 보여주었다. 실험일 20일에 암모늄의 유입농도를 230 mgL^{-1} $\text{NH}_4\text{-N}$ 으로 증가시켰으며, 암모늄의 유출농도는 이에 상응하여 150 mgL^{-1} $\text{NH}_4\text{-N}$ 증가하였으나, 아질산염이나 질산염의 유출농도에는 변화가 없었다.

실험구간 II에서 행해진 용존산소의 추가적 저하($c'_{O_2} = 0.05 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$)는 암모늄 유출농도를 $3 \sim 4 \text{ mgL}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ 로 감소시키고, 아질산염의 농도를 64 mgL^{-1} $\text{NO}_2\text{-N}$ ($\beta = 40\%$)까지 증가시켰다. 이후 아질산염과 질산염 농도는 상반되는 증감 변동을 보여주었다. 이는 암모니아의 아질산염을 거친 질산염으로의 산화라는 2단계 질산화 과정에 기반한 것이다(식 (1)과 (2) 참고).

용존산소가 질산화의 제한요소일 경우, 암모늄과 아질산염의 질산화율은 제한될 수 있으며,⁶⁾ 아질산염 축적에 도달하기 위한 낮은 용존산소의 유지는 전체 질산화 공정의 효율에 단점으로 작용할 수 있다.^{21,22)}

본 연구에서 시간에 따른 DO 농도 변화에 따른 영향을 관찰하는 가운데, 운전시간에 따라 미생물 농도를 일정하게 유지하는 것은 쉽지 않았다. 이러한 미생물의 농도(MLVSS) 변화는 암모늄 산화 박테리아(AOB)와 아질산염 산화 박테리아(NOBS)의 농도 또한 변화하였음을 의미하며, 두 종간의 산소

에 대한 서로 다른 친밀성(반포화계수 K')에 의해 유출수의 아질산염 농도가 달리 나타나게 되었음을 알 수 있다.^{9,10)}

한편 Wiesmann²⁰⁾은 AOB에 대한 반포화계수로 $K'_{NS} = 0.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2(20^\circ\text{C})$ 를 Lindemann²³⁾은 $K'_{NS} = 0.25 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2(22.5^\circ\text{C})$ 를 제시하고 있으며, NOB에 대한 반포화계수로 각각 $K'_{NB} = 1.1 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2(20^\circ\text{C})$ ²⁰⁾와 $K'_{NB} = 1.27 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2(22.5^\circ\text{C})$ ²³⁾를 제시하였다.

pH 변동이 아질산염 축적에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 실험 77일째 되는 날(실험구간 III), pH를 7.8에서 8.25로 증가시켰고, 아질산염 농도의 변화가 없어 용존산소의 농도를 $c'_{O_2} > 3.5 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$ (실험구간 III-V)로 높게 유지하였다. 한편 실험구간 IV에서 암모늄과 아질산에 대한 낮은 효율이 계속되어 원인을 점검한 결과, pH 측정기 및 조절장치에 장애가 있었다. pH에 의한 운전장애의 원인을 없앤 후, 용존산소의 농도 $c'_{O_2} > 5.0 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$ 와 $\text{pH} = 8.0$ 로 하여 질산화에 대한 실험을 계속 진행하였다. 실험구간 V에서 질산화는 운전장애를 완전히 극복하고 높은 질산화율을 회복하였다.

3.2. 암모니아 농도 변화의 영향(Period from VI to XI)

암모니아 농도 변화가 아질산염 축적에 미치는 영향을 조사하기 위해, 암모늄 유입농도를 순차적으로 변동시켰다. 다음은 이에 대한 결과이다.

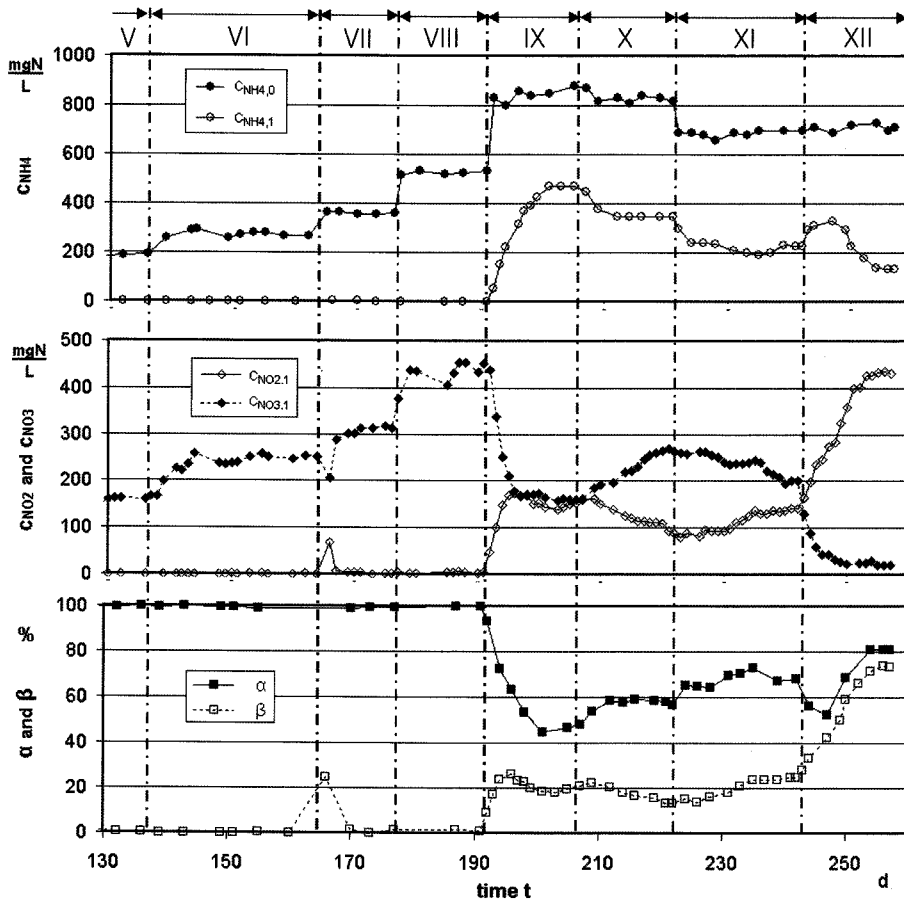


Fig. 4. Nitrification in MBR with different $C_{NH4,0}$ resulting in varied loading rate BVN(Period from VI to XII).

암모늄 유입농도 $c_{NH_4,0}$ 는 초기 180에서 850 mgL^{-1} NH_4-N (실험구간 V에서 IX까지)으로 단계적으로 상승되었다. 고정된 pH에서 반응조내 암모늄 농도의 증가는 암모늄 부하의 증가와 식 (5)에 의해 반응조내 암모니아 농도의 증가를 의미한다. Fig. 5는 같은 실험구간내에서의 용존산소 농도변화와 반응조내 암모니아 농도의 변화를 보여주고 있다.

실험구간 VI에서 VIII까지 암모늄 유입농도가 $c_{NH_4,0} = 280$ mgL^{-1} NH_4-N 에서 530 mgL^{-1} NH_4-N 로 증가할 때, 암모늄 질소의 부하율은 $B_{VN} = 0.42$ $gN\ m^{-3}d^{-1}$ 에서 0.72 $gN\ m^{-3}d^{-1}$ 로 증가하였다. 이때 암모늄 질소의 질산염 질소로의 완전한 산화는 계속되었고, 아질산염과 암모늄 유출 농도에는 큰 변화가 없었다. 따라서 실험구간 IX의 시작과 더불어 암모늄 유입농도를 530 mgL^{-1} NH_4-N 에서 850 mgL^{-1} NH_4-N 로 한차례 더 큰 폭으로 증가시켰다. 마침내 320 mgL^{-1} NH_4-N 에 이르는 암모늄 농도의 큰 폭 증가로 암모늄, 아질산염, 질산염 유출농도의 변화가 나타났다. 암모늄 유출농도는 $c_{NH_4,1} = 470$ mgL^{-1} NH_4-N 까지 증가하고, 아질산염 유출농도도 $c_{NO_2,1} = 170$ mgL^{-1} NO_2-N 로 증가한 것이다. 또한 질산염의 유출농도도 급격히 감소하여 약 160 mgL^{-1} NO_3-N 의 유출농도를 나타내었다.

아질산염의 축적이 시작되었다. 이는 증가하는 암모니아 농도에 대해 아질산염 산화 박테리아(NO_B)보다 암모니아 산화 박테리아(AO_B)가 더 나은 활동성을 보여준 결과이다. 즉 아질산염 산화 박테리아가 높은 암모니아 농도에 의해 활동성을 억제 받았기 때문이다.^{12,13,15)}

본 연구에서 암모늄 유입농도를 운전인자로써 변화시킨 이유는 암모니아의 농도가 아질산염 축적에 미치는 영향을 살펴보기 위해 암모니아 농도를 상승시켜야 한다. 이는 2가지의 방법으로 가능하다. pH의 조절을 통해 반응조내 암모니아 농도를 변화시키는 방법과 암모늄의 유입농도를 변화시키는 방법이다. 본래 pH의 조절을 통해 반응조내 암모니아 농도를 증가시키고자 하였으나, pH의 조절만으로는 반응조내 암모니아 농도를 높은 농도로 일정하게 유지시키는 것이

어려웠다. 왜냐하면 반응조내 존재하는 용존산소에 의해 암모니아가 산화되어 아질산염이 생성되자마자 질산염으로 빠르게 산화되어 반응조내 암모니아의 농도는 급격히 0에 가까워지기 때문이다(ex. 실험구간 VI에서 VIII까지). 따라서 일정한 pH에서 암모늄 유입농도를 큰 폭으로 상승시켜 우선적으로 반응조내 암모니아 농도를 증가시킨(실험구간 IX) 후, 높은 농도의 암모니아가 반응조에 과잉으로 존재하게 되면 비로서 반응조내 암모니아 농도가 아질산염 축적을 위한 운전인자로써 기능할 수 있게 되는 것이다.

3.3. MBR에서의 연속적인 아질산염의 축적(Period from X to XII)

반응조내 암모늄, 아질산염, 질산염의 유출농도가 일정한 값에 도달한 후 암모늄의 유입농도를 다시 단계적으로 감소시켰다.

실험구간 X에서 암모늄 유입농도가 $c_{NH_4,0} = 850$ 에서 820 mgL^{-1} NH_4-N 로 감소되고, HRT는 17.6 h에서 18.2 h로 약하게 증가되어, 질소 부하율은 $B_{VN} = 1.17$ 에서 1.09 $gN\ m^{-3}d^{-1}$ 로 감소하였다. 이러한 암모늄 유입농도의 감소에 따른 질소 부하율의 감소는 암모늄과 아질산염 유출농도의 감소를 가져온 반면, 질산염 유출농도는 증가하였다. 이는 반응조내 암모니아 농도의 변화가 아질산염 산화 박테리아(NO_B)의 활동성에 영향을 미친다는 것을 보여주는 것이다.

또한 연이은 실험구간 XI에서도 암모늄 유입농도를 $c_{NH_4,0} = 820$ 에서 690 $mg\cdot L^{-1}$ NH_4-N 로 감소시키고, 동시에 HRT = 18.2 h에서 16.7 h로 변화시켰다(질소부하율 감소; $B_{VN} = 1.09 \rightarrow 0.99$ $gN\ m^{-3}d^{-1}$). 이러한 운전조건의 변화는 암모늄, 아질산염, 질산염의 유출농도를 약하게 변화시켰으며, 3개의 유출농도는 일정한 값에 수렴되었다.

반응조내 용존산소의 농도가 암모늄을 질산염으로 산화시키기에 충분하였음에도 불구하고, 암모늄의 질산염으로의 완전한 산화는 관찰되지 않았다(Fig. 4 and 5). 실험구간 IX - XI에서 상대적으로 높은 pH = 8.0과 반응조내 온도 T = 23 °C

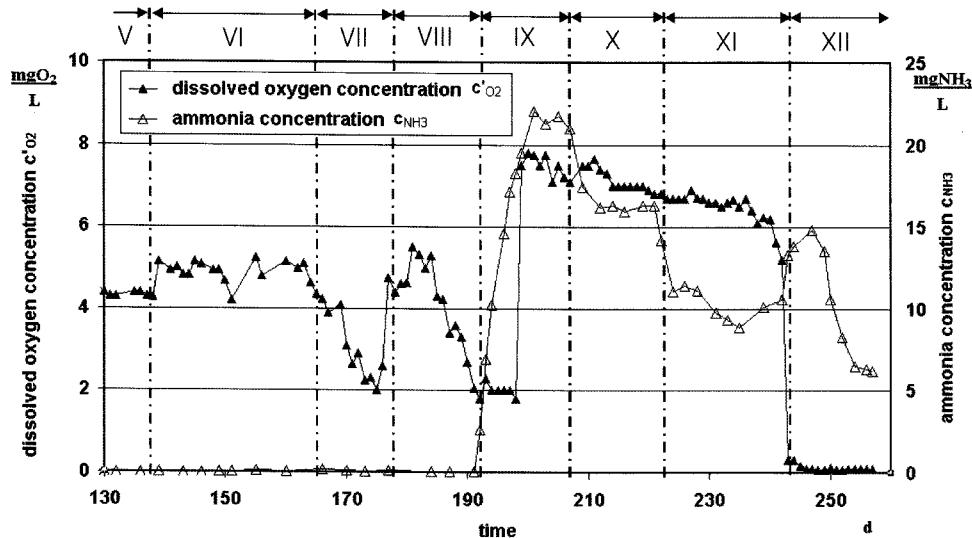


Fig. 5. Concentrations of dissolved oxygen and ammonia in the bioreactor(Period from VI to XII).

Table 2. Experimental conditions of nitrification in the MBR for varying $c_{NH_4,0}$ (pH = 8.0, Period from VI to XII)

Period	Day	$c_{NH_4,0}$ [mgL ⁻¹]	HRT [h]	SRT [d]	B_{VN} [gNm ⁻³ d ⁻¹]	c'_{O_2} [mgL ⁻¹]	MLVSS [gL ⁻¹]	Comment
VI	141~165	~280	16.5	8.5	0.42	~4.8	1.2→0.6	Increase in $c_{NH_4,0}$
VII	166~177	~360	17.6	10.5	0.50	~3.3	~0.66	Increase in $c_{NH_4,0}$
VIII	178~192	~530	17.6	10.3	0.72	4.2	~0.98	Increase in $c_{NH_4,0}$
IX	193~206	~850	17.6	8.0	1.17	2 and 7.5	0.7→1.1	Increase in $c_{NH_4,0}$
X	207~222	~820	18.6	8.5	1.09	~7.0	0.9~1.2	Decrease in B_{VN}
XI	223~243	~690	17.0	9.5	0.99	~6.5	~0.85	Decrease in $c_{NH_4,0}$
XII	244~258	~710	17.6	9.5	0.99	< 0.3	0.7→1.0	Lower c'_{O_2}

에서 식 (5)와 (6)에 의해 계산된 암모니아의 농도는 $c_{NH_3} = 21.1$ 과 $6.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ 사이에, 아질산 농도는 $c_{HNO_2} = 0.0027$ 과 $0.01030 \text{ mgL}^{-1} \text{ HNO}_2\text{-N}$ 사이에 위치하였다. 이와 같이 높은 암모니아 농도는 질산화 박테리아의 활성도를 억제하는 영향인자로 작용한 반면, 아질산 농도는 질산화에 억제인자로 작용하지 않은 것이다. 일반적으로 암모니아 산화 박테리아는 아질산염 산화 박테리아와 비교하여 암모니아 농도에 대해 높은 억제 상수(inhibition constant)를 지니며, 이로써 상승하는 암모니아 농도에 대해 더 높은 경쟁력을 가지게 된다.¹¹⁾ 본 연구에서의 암모니아에 의한 AOB 억제 효과가 나타나는 암모니아 범위는 $c_{NH_3} = 6.3 \sim 21.1 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ 으로써 Anthonisen¹¹⁾이 암모니아에 의한 AOB 억제 효과의 범위로 밝혀낸 약 $8\text{-}124 \text{ gm}^{-3} \text{ NH}_3\text{-N}$ 농도보다 약간 낮고 좁은 범위를 보여주어 있다. Anthonisen¹¹⁾은 또한 암모니아에 의한 NOB 억제효과가 나타나는 암모니아 농도를 $0.1 \sim 1.0 \text{ gm}^{-3} \text{ NH}_3\text{-N}$ 로 밝혀내었다.

결과적으로 암모늄 유입농도의 큰폭 상승에 기반하여, MBR 반응조에서 아질산염 축적의 시작과 연속적이고 일정한 아질산염 축적을 관찰할 수 있었다.

3.4. 높은 암모늄 농도와 낮은 용존산소 농도조건의 영향(Period XII)

암모니아 농도가 아질산염 축적에 미치는 영향은 반응조내 낮은 용존산소 농도조건에서 강화됨이 관찰되었다(Period XII in Fig. 4). 용존산소의 농도는 $c'_{O_2} < 0.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$ 로 감소시켰으며, 암모늄의 유입농도와 HRT와 같은 운전인자들은 변화없이 일정하게 유지되었다(Table 2).

Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 높은 암모늄 유입농도($c_{NH_4,0} = 710 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_4\text{-N}$)와 낮은 용존산소 농도($c'_{O_2} < 0.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$)에서 암모늄의 유출농도는 우선 $c_{NH_4,1} = 330 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_4\text{-N}$ 까지 증가하였으며, 이후 $135 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_4\text{-N}$ 로 감소하여 일정한 수치를 보여주었다. 질산염의 유출농도는 $c_{NO_3,1} = 20 \text{ mgL}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ 로 급격히 감소하였고, 아질산염 유출농도는 급격히 상승하여 $c_{NO_2,1} = 430 \text{ mgL}^{-1} \text{ NO}_2\text{-N}$ 을 보였다(아질산염 축적율 $\beta = 74\%$). 아질산염 축적은 높은 암모니아 농도의 조건하에서 용존산소를 동시에 감소시킴으로써 명백하게 증가함을 알 수 있었다. 즉 낮은 용존산소 농도와 높은 암모니아 농도는 높은 아질산염 축적에 도달하기 위한 매우 중요한 영향인자인 것이다.

본 연구에서 아질산염 축적은 액상과 고체상간 또는 가스상과 액상간의 산소전달에 제한을 받는 생물막(biofilm) 반응조에서^{6,8,24,25)} 뿐 아니라, 높은 암모니아 농도를 반응조에 유지할 경우 생물분리막 반응조(MBR)에서도 일어날 수 있음을 밝혀냈다. 즉 생물막(biofilm) 반응조와 비교하여 매우 작은 미생물 플록(floc)이 주를 이루고, 미생물 군집의 밀도가 낮아, 폭기효율이 좋은 시스템이라는 특징을 갖는 MBR 반응조에서 산소전달율이 높음에도 불구하고 아질산염 축적이 일어날 수 있음을 확인한 것은 본 연구의 매우 중요한 성과라 할 수 있다.

4. 결론

아질산염 축적을 목표로 한 본 질산화 실험에서 용존산소의 농도, 유입 암모늄 농도의 변화를 통한 암모니아 농도 변화가 아질산염 축적에 미치는 영향에 대해 평가하였다.

다음은 본 질산화 연구를 통한 결론이다.

1) 안정적이고 연속적인 질산화가 MBR 반응조에서 성공적으로 수행되었다. 생성된 아질산염은 아질산염 산화 박테리아(NO₂)에 의해서 생성되자마자 빠르게 질산염으로 산화되기 때문에 반응조내 아질산염 축적을 시작시키는 것은 용이하지 않았다. 암모니아 산화 박테리아(AOB)와 아질산염 산화 박테리아의 서로 다른 반포화계수 K'를 이용한 낮은 용존산소를 반응조에 유지하였을 때 아질산염의 축적은 쉽게 일어나지 않았다.

2) 반응조내 높은 암모니아 농도는 아질산염 축적을 시작시키는데 매우 중요한 요소였으며, 일정농도 이상의 높은 암모니아 농도는 아질산염 축적을 지속시키는데 매우 유효하였다. 따라서 높은 암모늄 농도를 함유한 폐수는 아질산염으로의 질산화와 질산염으로의 산화없이 아질산염으로부터의 탈질화를 통해 질소성분을 제거하게 되면, 이는 에너지 효율면에서 매우 효과적이라 할 것이다.

3) 아질산염 축적에 대한 높은 암모니아 농도의 영향은 반응조내 용존산소의 농도가 낮게 존재할 때 그 영향이 더욱 증가하였으며, 아질산염 축적율 $\beta = 74\%$ ($c'_{O_2} < 0.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$, $c_{NH_3} = 6.3 \sim 14.9 \text{ mgL}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$)에 도달하는 뛰어난 아질산화 효율을 보여주었다.

아질산염 축적은 액상과 고체상간 또는 가스상과 액상간의

산소전달율에 제한을 받는 생물막(biofilm) 반응조에서 뿐 아니라, 암모니아 농도가 높은 생물분리막 반응조(MBR)에서도 일어날 수 있음을 확인한 것은 본 연구의 매우 중요한 성과라 할 수 있다.

참고문헌

1. Wiesmann, U., Choi, I. S., Dombrowski, E.-M., Fundamentals of biological wastewater treatment, Wiley-VCH, pp. 223~265, ISBN: 3-527-31219-6(2006).
2. Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering, treatment and reuse, Mc Graw Hill, pp. 545~657, ISBN: 007-124140-x, 3th edition(2004).
3. Grady JR, C.P. Leslie, Daigger Glen T, Lim Henry C., Biological wastewater treatment, Marcel Dekker, Inc. pp. 487~560, ISBN: 0-8247-8919-9(1999).
4. Focht, D.D. and Verstraete, W., "Biochemical ecology of nitrification and denitrification," *Adv. Microb Ecol.*, **1**, 135~214(1977).
5. ATV, Abwassertechnische Vreinigung ATV(Hrsg.): Handbuch der Abwassertechnik, Bd. IB; 3. Aufl., Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin(1985).
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. Ruiz, G., Jeison, D., and Chamy, R., "Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration," *Water Res.*, **37**(6), 1371~1377(2003).
8. Yun, H. J. and Kim, D. J., "Nitrite accumulation characteristics of high strength ammonia wastewater in an autotrophic nitrifying biofilm reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**(4), 377~383(2003).
9. Jayamohan, S., Ohgaki, S., and Hanaki, K., "Effect of DO on kinetics of nitrification," *Water Supply*, Jönköping, Sweden, **6**, 141~150(1988).
10. Hunik, J. H., Trampler, J., and Wijffels, R. H., "A strategy to scale up nitrification processes with immobilized cells of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter agilis*," *Bioprocess Eng.*, **11**(2), 73~82(1994).
11. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T.B.S., and Srinath, E.G., "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *Journal Water Pollution Control Federation.*, **48**(5), 835~852(1976).
12. Abeling, U. and Seyfried, C.F., "Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater - nitrogen removal via nitrite," *Water Sci. Technol.*, **26**(5-6), 1007~1015(1992).
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. Turk, O. and Mavinic, D.S., "Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia," *Water Res.*, **23**(11), 1383~1388(1989).
15. Smith, R.V., Burns, L.C., Doyle, R.M., Lennox, S.D., Kelso, B. H. L., For, R. H., and Stevens, R. J., "Free ammonia inhibition of nitrification in river sediments leading to nitrite accumulation," *J. Environ. Qual.*, **26**, 1049~1055(1997).
16. Surmcz-Górska, J., Cichon, A., and Miksch, K., "Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification," *Water Sci. Technol.*, **36**(10), 73~78(1997).
17. 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).
18. Suzuki, I., Kwok, S.C., and Dular, U., "Ammonia or ammonium ion as substrate for oxidation by nitrosomonas cells and extracts," *J. Bact.*, **120**, 555(1974).
19. Bergeron, P., Untersuchungen zur Kinetik der Nitrifikation; Karlsruher Berichte zur Ingenieurbiologie, Heft 12 (1978).
20. Wiesmann, U., "Biological nitrogen removal from wastewater," *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, **51**, 113~154(1994).
21. Kuai, L. and Verstraete, W., "Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system," *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**(11), 4500~4506 (1998).
22. Joo, S.H., Kim, D.J., Yoo, I.K., Park, K.M., and Cha, G.C., "Partial nitrification in an upflow biological aerated filter by O₂ limitation," *Biotechnol. Lett.*, **22**, 937~940(2000).
23. Lindemann, J., Stickstoffeliminierung in Rotationsscheiben-Biofilmreaktoren. PhD Thesis, Reihe 3 Verfahrenstechnik, Nr. 758, Duesseldorf: VDI-Verlag, ISBN 3-18-375803-2 (2002).
24. Bernet, N., Dangcong, P., Delgenes, J.P., and Moletta, R., "Nitrification at low oxygen concentration in a biofilm reactor," *J. Environ. Eng.*, **127**(3), 266~271(2001).
25. Chen, S.K., Juaw, C.K., and Cheng, S.S., "Nitrification and denitrification of high-strength ammonium and nitrite wastewater with biofilm reactors," *Water Sci. Technol.*, **23**(7-9), 1417~1425(1991).