

이중층 중공사 생물막 담체를 이용한 유동층 생물막 반응기에서의 동시 질산화와 탈질

이 수 철 · 이 현 용 · 김 동 진
한림대학교 환경학과, ¹강원대학교 식품생명공학부
(접수 : 2000. 9. 2., 게재승인 : 2000. 10. 4.)

Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Fluidized Biofilm Reactor with a Hollow Fiber Double Layer Biofilm Media

Soo-Choul Lee, ¹Hyun Yong Lee, and Dong-Jin Kim[†]
Department of Environmental Science, Hallym University, Chunchon 200-702,
¹Division of Food and Biotechnology, Kangwon National University, Chunchon 200-701
(Received : 2000. 9. 2., Accepted : 2000. 10. 4.)

Simultaneous nitrification and denitrification of ammonia and organic compounds-containing wastewater were performed in a fluidized bed biofilm reactor with polysulfone(PS) hollow fiber as a double layer biomass carrier. The PS hollow fiber fragment has both aerobic and anoxic environments for the nitrification and denitrification at the shell and lumen-side respectively. The reactor system showed about 80% nitrification efficiency stably throughout the ammonia load conditions applied in the experiment. Denitrification efficiency depended on organic load and C/N ratio. High free ammonia concentration and low dissolved oxygen resulted in nitrite accumulation which leads to enhance organic carbon efficiency in denitrification when compared to nitrate denitrification. The simultaneous nitrification and denitrification reactor system has an economic advantages in reduced chemical cost of organic carbon for denitrification as well as compact reactor configuration.

Key Words : denitrification, fluidized biofilm reactor, hollow fiber, nitrification

서 론

폐수의 생물학적 질소 제거 공정은 호기 상태에서 독립영양 미생물에 의한 질산화 반응과 무산소 상태에서 전자공여체의 도움을 받아 산화 질소를 전자수용체로 사용하는 종속영양 미생물에 의한 탈질 반응으로 이루어진다. 질산화 과정에는 다량의 산소 (4.6 g O₂/g NH₄⁺-N)가 필요하고 탈질에는 methanol 기준 약 1.9 g/g NO₃⁻-N의 유기 탄소원을 필요로 한다. 대개 폐수중의 COD:N의 비율이 3 - 3.5 사이면 외부 탄소원 없이도 탈질이 가능하며 COD와 산화질소의 비율이 3 에서 6.6 사이가 탈질이 일어나기에 적당한 비율이다. 외부 탄소원으로는 methanol, glucose, acetate 등이 있으며 특히, acetate는 탈질속도가 빨라 많이 이용된다(1).

폐수처리에 있어서 고정화된 미생물을 이용하는 공정은 상

당한 관심을 끌어들였다. 특히 고정화 세포를 이용하는 질산화나 탈질 공정에 있어서 저온이나 고농도 폐수 등 최적 조건이 아닌 환경에서도 높은 처리 효율을 보여주었다(2-5).

생물학적 질소제거 공정은 호기성 상태의 질산화와 무산소 상태의 탈질을 위한 반응기가 분리되어 있어야 하므로 처리 시설의 규모나 공정이 기존의 유기물 제거 공정에 비하여 더욱 크고 복잡하다. 또한 두 반응의 서로 다른 환경조건 때문에 한 반응기에서 두 반응을 동시에 진행하기는 실제적으로 어렵다. 그러나 하나의 생물반응기 내에 질산화와 탈질을 위한 적절한 조건을 충족시키는 경우에는 질산화와 탈질이 동시에 일어날 수 있다. 즉, 암모니아와 적절한 용존산소 농도가 유지되는 조건에서 질산화 미생물에 의해 질산화가 진행된다. 또한 질산화과정에서 산화된 (아)질산 이온과 전자공여체, 그리고 용존산소 농도가 질산화과정에서 충분히 낮아질 경우에는 탈질 미생물에 의해 탈질이 일어날 수 있다(6,7).

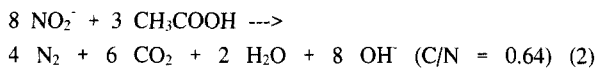
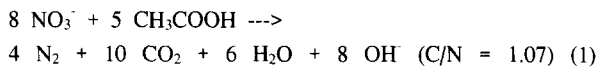
특수한 경우로 'Anammox (anaerobic ammonium oxidation)'로 불리는 혐기성 상태에서의 암모니아와 (아)질산성 질소의 동시 산화/환원 반응에 의한 탈질(8,9), 산소 결핍조건에서의 독립영양 미생물에 의한 질산화 및 탈질(10), 호기성 현탁배

[†]Corresponding Author : Department of Environmental Science, Hallym University, 1 Okchon, Chunchon, Kangwon 200-702, Korea
Tel: +82-33-240-1537, Fax: +82-33-256-3420
E-mail: dongjin@sun.hallym.ac.kr

양 및 생물막 상태에서의 동시 질산화 탈질(11,12) 등의 질소 제거 사례가 발표되었다.

한 반응기에서 질산화와 탈질이 동시에 일어날 수 있는 방법으로 질산화 미생물을 담체의 바깥쪽에 탈질 미생물을 담체의 내부층에 공동으로 고정화하는 방법이 있다. 이때 질산화 미생물은 산소전달 저항 때문에 담체 표면에 주로 증식하면서 내부를 무산소 상태로 만들게 된다. 탈질 미생물은 산소가 없는 담체 내부에서 질산화 미생물이 산화시킨 (아)질산 이온을 적절한 유기탄소원을 이용하여 탈질하게 된다. 즉 첫 번째 미생물의 생산물이 두 번째 미생물의 기질이 되어 두 단계의 생물 전환공정이 한 단계 공정한 것처럼 진행된다. 그러나 이러한 질산화/탈질 시스템을 구성하기 위해서는 두 미생물이 물리적으로 분리되어야 한다. 만약에 두 미생물이 단순히 혼합되어 고정화되면 유기물 존재하에 성장속도가 빠른 탈질 미생물이 성장속도가 느린 질산화 미생물을 우점하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 alginate나 carrageenan에 질산화 미생물과 탈질 미생물을 별도로 고정화한 이중층 담체를 제작하여 연구하였다(13-15).

이러한 이중층 담체를 이용한 동시 질산화와 탈질 시스템을 이용할 경우 아질산성 질소에서 직접 탈질이 수행될 수 있으며 이에 따라 호기성 질산화 단계에서 약 25%의 산소 소비를 줄일 수 있고, 탈질에 필요한 전자공여체의 필요량을 40% 까지 절감할 수 있다. 다음 식은 질산성 질소와 아질산성 질소의 탈질에 필요한 acetate의 양을 양론식으로 표시한 것이다.



특히 아질산성 질소에서 직접 탈질은 COD/TKN의 비가 낮은 경우에도 질소를 효율적으로 제거할 수 있다. 또한 아질산성 질소에서 탈질 될 경우 질산성 질소에서 탈질되는 것에 비해 탈질속도가 1.5에서 2배 빨라질 수 있어 장치의 축소 및 시설비를 절감 할 수 있는 장점이 있다(16). 그러나 이러한 시스템도 많은 문제를 내포하고 있다. 첫째, 이중층의 미생물 고정화 방법은 대량 생산하기에 적합하지 않고 비용이 많이 든다. 둘째, 이러한 이중층을 만드는데 적합한 alginate나 carrageenan 같은 담체는 기계적 강도나 화학적 안정성이 약해 폐수처리장에서 장기간 운전하기에는 적합하지 않다. 세째, 담체 내부에서 탈질에 의해 생성된 질소가스가 담체 밖으로 확산되어 나오는데 어려움이 있다. 이 경우 담체 내부의 질소 기포는 물질전달 속도를 저하시키며 가압 상태에서 기포가 빠져 나오면서 담체의 균열을 야기하거나 담체의 비중이 서로 달라 반응기 내에서 담체의 유동 특성이 달라지는 단점 등이 있다.

본 연구에서는 동시 질산화/탈질의 장점을 살리면서 위의 이중층 담체가 갖고 있는 문제점을 해결하기 위해 polysulfone hollow fiber 담체를 이용한 유동층 생물반응기에서 동시 질산화 탈질의 적용 가능성과 C/N 비율에 따른 폐수의 질산화

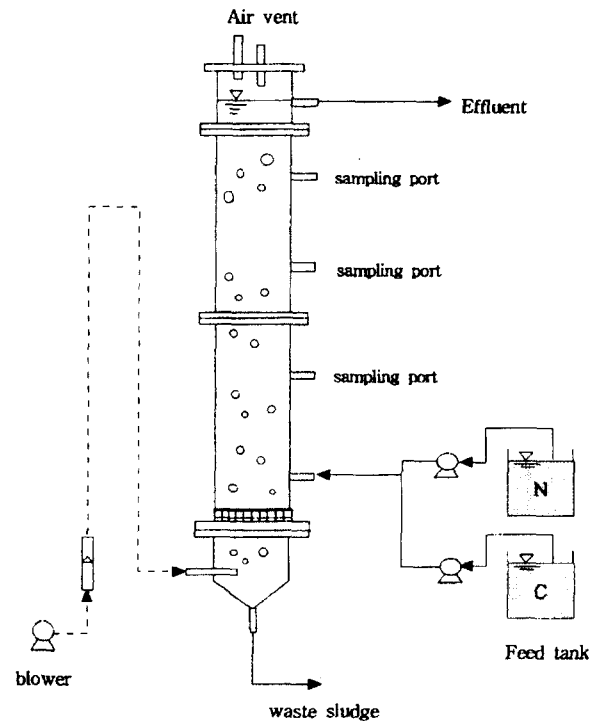


Figure 1. Schematic diagram of fluidized biofilm reactor system for simultaneous nitrification and denitrification.

와 탈질화의 효율을 알아보는 실험을 수행하였다. 유동층 생물반응기는 공기의 공급을 통하여 폭기와 교반을 동시에 수행하므로 에너지 소비가 적고 생물막을 이용함으로써 미생물을 고농도로 유지할 수 있어 높은 암모니아성 질소 부하에서도 안정적인 질산화를 기대할 수 있다.

재료 및 방법

실험장치 및 담체

본 연구에서 사용된 유동층 생물막 반응기는 직경 3 cm, 높이 75 cm, 유효부피 0.53 l 인 아크릴 소재 원형관으로 내부에 반응기의 약 40% (V/V) 정도를 담체로 채워 공기에 의해 유동되도록 하였다(Figure 1). 폐수는 유기 탄소원 (acetate) 과 질소원이 별도로 각각 정량펌프에 의해 반응기에 유입되었다. 공기는 소형 blower에 의해 공급되고 공기 유량은 control valve를 이용하여 조절하였다. 반응기내에는 길이 3 mm, 외경 1.1 mm 크기의 polysulfone hollow fiber를 이중층 생물막 담체로 사용하였다(Figure 2-(A)). 실험에 사용된 미생물 슬러지는 C 하수처리장의 활성오니를 접종하여 사용하였으며 담체에는 인위적으로 미생물을 고정화하지 않고 연속 운전을 통하여 질산화 미생물은 호기성 영역인 hollow fiber 담체의 외벽에 주로 부착되고 탈질 미생물은 용존산소가 결핍된 hollow fiber 내부에 부착하도록 하였다.

Table 1은 본 실험기간 동안의 유동층 생물막 반응기의 운전조건을 표시하고 있다. 실험은 약 1개월간의 시운전 기간을 제외하고 150일 가량 진행되었다. 실험 A 기간은 유기 탄소원이 없이 암모니아성 질소만이 유입되는 조건에서의 질산화 및 탈질 효율을 검토했다. B, D 기간은 C/N가 1로 공급되었

Table 1. Experimental conditions of fluidized biofilm reactor with hollow fiber media for the simultaneous nitrification and denitrification

Period	A	B	C	D
Operation (days)	0 - 56	57 - 84	85 - 116	117 - 143
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	100	100	200	50
Acetate (mg C/l)	-	100	100	50
NH ₄ ⁺ -N load (kg N/m ³ · d)	1.4 - 2.0 (평균 1.8)	1.9 - 2.4 (평균 2.1)	3.7 - 4.7 (평균 4.2)	1.0 - 1.2 (평균 1.1)
Hydraulic retention time (h)	1.3 - 1.7	1.0 - 1.3	1.0 - 1.2	0.9 - 1.2
Aeration (l/min)	0.2	0.2 - 0.4	0.2 - 0.4	0.2 - 0.4

고 C 기간에서는 C/N 비가 0.5로 질소원에 비해 유기 탄소가 결핍되는 조건으로 공급되었다.

공기는 생물막 형성에 따른 반응기의 수두 변화로 인해 기간 A를 제외하고는 0.2에서 0.4 l/min 범위에서 공급되었다.

폐수

본 실험에서 사용한 폐수의 조성은 미량원소로 MgSO₄ · H₂O 5 mg/l, KCl 7 mg/l, NaHPO₄ · 12H₂O 29 mg/l, CaCl₂ · 2H₂O 7 mg/l, KH₂PO₄ 11 mg/l, FeCl₃ · 6H₂O 1 mg/l, NaHCO₃ (CaCO₃ 기준) 7.1 g/g NH₄⁺-N을 주입하였으며 이때 반응기의 pH는 7.3에서 7.5 범위에서 유지되었다. 암모니아성 질소원으로 (NH₄)₂SO₄를 50, 100, 200 mg N/l, 외부 탄소원으로 sodium acetate(CH₃COONa)를 탄소 기준으로 0, 50, 100 mg/l 를 주입하였다. 본 논문에서 나타낸 acetate 농도는 모두 탄소 질량을 기준으로 표시되었다.

분석

폐수는 Standard Method(17)에 따라 분석하였다. 시료는 0.45 μm GF/C filter로 여과한 후 실험하였다. 암모니아성 질소는 Nesslerization method에 의해 425 nm에서 흡광도를 측정하였다 (UV 1601, Shimadzu). 아질산성 질소는 543 nm에서 흡광도를 측정하는 colorimetric method를 이용하였으며 질산성 질소는 220 nm에서 흡광도를 측정하는 ultraviolet spectrophotometric screening method를 이용하였다. 또한 acetate, 아질산성 질소와 질산성 질소는 0.2 μm의 syringe filter로 부유물을 거른 후 ion chromatography (DX 500, Dionex)로 병행하여 분석하였다.

결과 및 고찰

Hollow fiber 담체 및 생물막

Figure 2는 본 실험에서 사용한 hollow fiber의 전자현미경 사진이다. Figure 2-(A)에서 보듯이 polysulfone hollow fiber는 양끝으로 직경 약 0.8 mm의 구멍이 있어 외부 표면 뿐 아니라 내부로도 미생물이 이동하여 부착 서식할 수 있다. 또한 양끝을 통하여 미생물의 성장, 반응에 필요한 물질이 전달될 수 있다. 그 외에도 본 연구에 사용된 polysulfone hollow fiber 재질은 다공성이라 fiber의 벽면을 통해서도 물질의 이동이 가능하다.

Figure 2-(B)는 반응기의 운전을 시작한지 약 100일이 경과한 후 polysulfone hollow fiber 외벽에 부착된 미생물의 모습을 찍은 전자현미경 사진이다. 미생물은 gram-negative이며 0.8에서의 1.2 μm 크기의 막대형태를 하고있고 움직임이 없

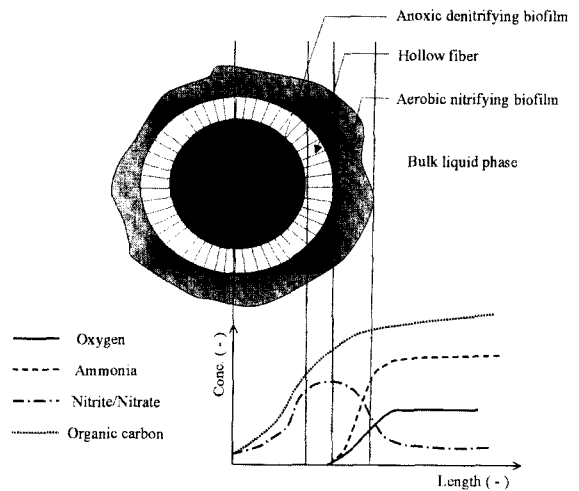


Figure 2. Scanning electron micrographs of PS hollow fiber and biofilms. (A: control; B: nitrifying biofilm, shell-side(after 100-day operation); C: denitrifying biofilm, lumen-side(after 100-day operation))

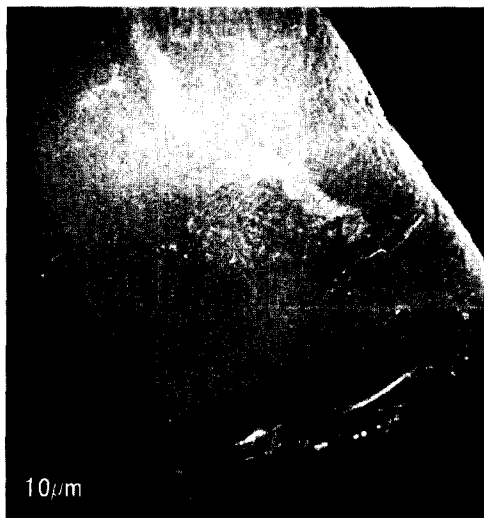
어 대표적인 질산화 미생물인 *Nitrosomonas* 종과 유사하다 (18). Hollow fiber 외벽은 호기성 상태에 노출되어 있어 질산화세균 (ammonia oxidizer, nitrite oxidizer)에 의한 암모니아성 질소나 아질산성 질소의 산화와 함께 유기물의 산화도 일어날 수 있다.

Hollow fiber 내부로는 산소 확산 저항에 의해 용존산소가 결핍되어 혐기성 미생물인 탈질균이 외부에서 암모니아의 산화에 의해 생성된 아질산 이온이나 질산 이온을 유기 탄소원을 이용하여 탈질하게 된다. Figure 2-(C)는 hollow fiber 내부에 형성된 미생물 군집의 모습을 보여주고 있다.

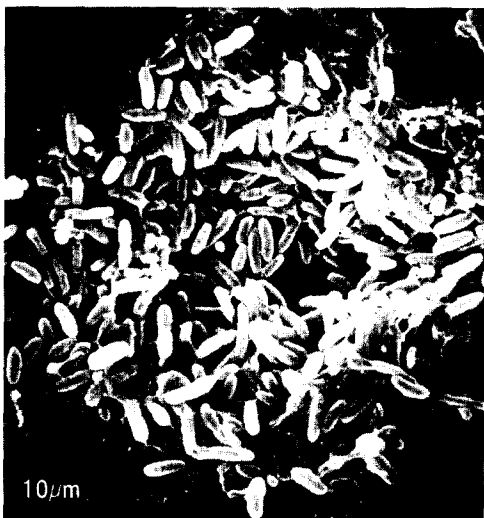
Figure 3은 동시 질산화와 탈질이 일어나는 hollow fiber 생물막의 개념도이다. 폐수의 유기물과 같이 도입된 암모니아성 질소는 hollow fiber 외벽에 부착된 질산화 미생물에 의해 산소와 반응하여 (아)질산 이온으로 전환된다. 생성된 (아)질산 이온은 hollow fiber의 미세기공을 통해 hollow fiber의 안쪽과 bulk liquid phase 양쪽으로 확산된다. Hollow fiber의 미세 기공과 양끝을 통하여 확산된 (아)질산 이온과 유기물은 hollow fiber 내부의 탈질 미생물에 탈질된다. 이때 용존산소는 질산화 미생물에 의해 소비되고 전달저항에 의해 hollow fiber 내에서는 결핍되어 무산소 조건이 된다(6).

유동상 생물막 반응기의 질산화 및 탈질

Figure 4는 실험기간 동안의 암모니아성 질소 부하, 암모니아성 질소 및 총 질소 제거율, 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도를 보여준다. 이 기간 동안 암모니아성 질소는 50에



(A)



(B)



(C)

Figure 3. Conceptual diagram and concentration profiles of simultaneous nitrification and denitrification in a hollow fiber media.

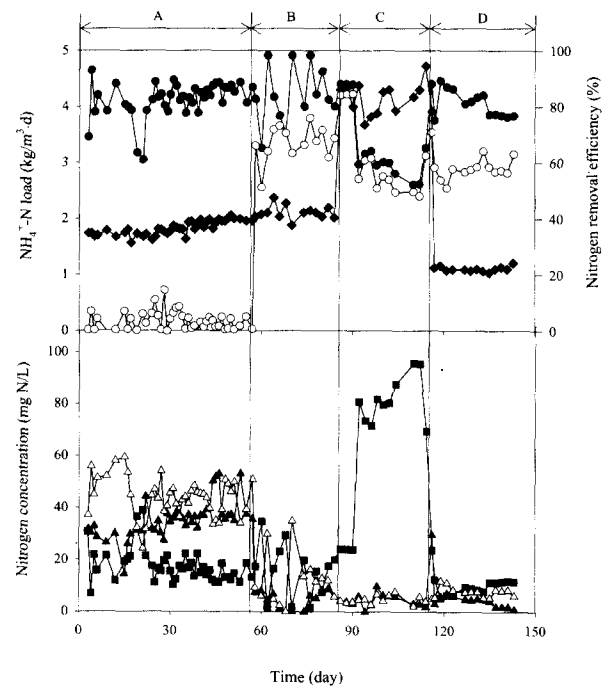


Figure 4. Time courses of simultaneous nitrification and denitrification in the fluidized biofilm reactor. (■: $\text{NH}_4^+\text{-N}$; Δ : $\text{NO}_3^-\text{-N}$; \blacktriangle : $\text{NO}_2^-\text{-N}$; \circ : denitrification efficiency; \bullet : nitrification efficiency; \blacklozenge : applied $\text{NH}_4^+\text{-N}$ load)

서 200 mg/l 범위에서 공급되었고, acetate는 기간에 따라 100 mg/l로 공급하였다.

1) 기간 A

암모니아성 질소의 제거율(질산화율)은 61% 에서 93% 범위에서 유지되었으며 평균 82% 정도로 유지되었다. 이때 질산성 질소는 평균 44 mg/l 정도로 유지되었으며 아질산성 질소는 평균 35 mg/l 범위에서 꾸준히 유지되었다. 유입된 암모니아성 질소와 유출수의 질소 성분 수치를 취해보면 탈질반응은 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다.

반응기 유출수의 전체 질소산화물 중 아질산성 질소의 비율은 약 36% 정도로 나타나고 있다. 일반적인 생물학적 폐수처리의 질산화 시스템에서 아질산은 거의 나타나지 않는다. 아질산성 질소가 축적되는 것은 몇 가지 원인이 있는데 주로 free ammonia (NH_3)나 용존산소 결핍에 의한 nitrite oxidizer의 활성 저해가 주요 원인이다(10,16,19). 보통 nitrite oxidizer를 저해하기 시작하는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 농도는 0.1 내지 1.0 mg/l로 알려져 있다. 그러나 $\text{NH}_3\text{-N}$ 에 의한 저해는 미생물에 의한 적용효과가 있어 장기간 운전에는 질산화과정에서 반응기내 아질산성 질소의 축적에 의한 직접 탈질반응은 효과가 떨어진다(19).

유출수의 암모니아성 질소의 농도와 온도, pH로부터 free ammonia의 농도를 아래의 식으로부터 계산할 수 있다. 유동상 생물막 반응기는 완전혼합 반응기와 유사하다고 볼 수 있고 이때 반응기 내의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도는 0.26 mg/l 정도로 nitrite oxidizer를 저해하기에는 약간 낮은 농도이다. 여기서 K_a 와 K_w 는 ammonia와 물의 이온화 상수이고 T는 온도(°C)이다.

$$\text{NH}_3\text{-N} = [(\text{NH}_4^+\text{-N}) 10^{\text{pH}} / (\text{K}_a/\text{K}_w + 10^{\text{pH}})] \quad (3)$$

$$\text{K}_a/\text{K}_w = \exp[6334/(273 + T)] \quad (4)$$

Nitrite oxidizer의 활성을 저해하는 또 다른 방법은 용존산소의 농도를 낮게 유지하여 ammonia oxidizer와의 기질 경쟁을 이용하는 것이다. Ammonia oxidizer의 산소에 대한 K_s 값이 $30 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$ 인데 비해 nitrite oxidizer의 K_s 는 $125 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$ 으로 nitrite oxidizer가 ammonia oxidizer에 비하여 산소에 대한 affinity가 낮기 때문에 용존 산소의 농도를 제한적으로 공급할 경우 nitrite oxidizer의 성장을 선택적으로 제한할 수 있다(6,18-22). 용존 산소가 2 mg/l 이하로 제한적으로 공급될 때 아질산성 질소의 산화 반응이 저해를 받게 된다(10,20).

본 실험에서는 공기 공급량이 0.2 l/min 로 낮아 용존산소 농도가 $1-2 \text{ mg/l}$ 로 낮게 유지되었고 hollow fiber 내부로의 산소전달저항에 의해 nitrite oxidizer가 산소를 효율적으로 이용하지 못해 일부 아질산성 질소가 질산성 질소로 산화되지 못하고 축적된 것으로 보인다. 최근의 다른 연구에서도 용존산소 농도 제어에 의해 아질산성 질소가 축적됨을 밝힌 바 있다.(10,16,20)

2) 기간 B

유출수에 acetate는 나타나지 않아 유기물은 완전히 산화된 것으로 나타났다. 질산화율은 65%에서 98% 범위로 평균 84% 정도의 높은 질산화율을 보였다. 일반적으로 유기물과 암모니아성 질소가 함유된 폐수가 유입될 경우 유기물이 우선적으로 산화되고 그 다음에 질산화가 진행된다. 그 이유는 유기물을 산화하는 종속영양 미생물의 성장속도나 specific activity가 질산화 미생물에 비해 현저하게 크기 때문이고 산소에 대한 affinity도 종속영양 미생물이 훨씬 크기 때문이다.

아질산성 질소와 질산성 질소의 농도는 각각 평균 5 mg/l 와 12 mg/l 정도로 낮게 나타났다. 이렇게 (아)질산성 질소의 농도가 낮게 나타난 것은 질산화와 더불어 유기물을 이용한 탈질반응이 일어났음을 의미한다. 반응기에 유입된 유기물은 호기성 조건에서 산화되거나 무산소 조건에서 탈질 반응에 이용된다. 기간 B에서의 총 질소 제거율은 총 유입 질소 기준으로 약 67% 정도를 나타내었다. 이는 일반적인 유기물과 암모니아성 질소가 같이 유입되는 폐수처리와 비교할 때 매우 높은 질산화율과 총 질소 제거율을 보여주는 것으로 본 실험에 이용한 hollow fiber 담체가 동시 질산화 및 탈질에 뛰어난 성능을 보여주는 것이다.

본 실험에서 소모된 acetate 중 일부는 미생물에 의해 흡수되어 탈질반응에 전자공여체로 역할을 하고 나머지는 탈질반응과 관계없이 미생물의 성장과 에너지 생산에 사용된다. 경제적인 질산화 탈질공정이 되기 위해서는 가능하면 유기물이 탈질반응에 많이 사용되도록 조절해줘야 한다(21-24).

만약에 본 실험에서 탈질이 모두 질산성 질소에서 일어났다고 가정할 경우 탈질에 필요한 유기탄소는 최대가 된다. 이때 유기탄소는 탈질에 필요한 이론양 만큼 공급되었고 모두 소비되었다. 이때 탈질율이 70%이면 약 70%의 유기탄소가 탈질반응에 소비되었고 나머지 30%가 기타 반응에 소비되었다고 볼 수 있다. 모든 질소가 아질산성 질소에서 탈질

된다고 하면 탈질에 필요한 유기 탄소원은 앞의 식 (1), (2)와 같이 약 40% 줄어들게 된다. 이때는 계산상으로 약 42%의 유기 탄소원이 탈질반응에 참여하고 나머지 58%는 다른 반응에 소비된 것이다. 따라서 암모니아성 질소가 아질산성 질소로 산화되어 바로 탈질되면 질산성질소로 산화된 후 탈질되는 것에 비해 그만큼 탈질에 필요한 유기 탄소원은 줄어들게 된다.

3) 기간 C

유출수의 acetate 농도는 0 mg/l 로 거의 제거되었으며 암모니아성 질소의 평균 질산화율은 67% 정도로 나타났으며 질산화에 비해 유기물 제거가 우선적으로 일어남을 확인할 수 있다. 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도는 각각 평균 6 mg/l 와 5 mg/l 로 낮게 나타나 탈질반응이 활발했음을 알 수 있다. 탈질율은 62% 정도로 높게 나타나 질산화된 질소 성분은 거의 탈질된 것으로 나타났다.

기간 C에서 소비된 유기물의 양은 기간 B와 같으나 탈질량은 약 2 배 수준에 이르고 있다. 앞에서의 해석과 같이 질소가 전부 질산성 질소에서 탈질 되고 유기물이 모두 탈질에만 사용된다면 도입된 암모니아성 질소에 대해 같은 양의 유기탄소 (acetate)가 필요하다. 따라서 도입된 질소기준 62%의 질소가 탈질 되었다면 현재 도입된 탄소에 비해 약 1.3 배 ($0.66 \times 2 \times 1.07 = 1.33$)가 필요하게 된다. 즉 도입된 유기 탄소량은 탈질량에 비해 약 25% 부족하게 된다. 만약에 모두 아질산성 질소에서 탈질 되었다면 필요 유기탄소는 $0.79(0.62 \times 2 \times 0.64 = 0.79)$ 로 공급된 유기탄소는 이론적 탈질에 필요한 유기탄소에 비해 약 20%가 남는다. 과잉 유기탄소는 탈질을 제외한 다른 반응에 소비되었다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험조건을 보면 반드시 일부분의 질소가 아질산성 질소에서 탈질 되었음을 질소 및 유기물의 물질수지로부터 확인할 수 있다.

이러한 아질산성 질소의 축적 원인은 대체로 암모니아와 유기물 부하가 늘어나면서 반응기내의 free ammonia($\text{NH}_3\text{-N}$) 농도가 1.0 mg/l 로 높아지고 용존산소 농도는 2 mg/l 이하로 감소해 아질산성 질소가 축적된 것으로 판단된다. 즉, 아질산성 질소에서 질산성 질소로 전환되지 않고 바로 탈질 된 것이 많기 때문에 유기물 소모량이 줄어든 것으로 판단된다. 이는 다른 실험기간과 비교해 볼 때 반응기 내 아질산성 질소 농도가 질산성 질소보다 많은 것으로도 확인할 수 있다.

4) 기간 D

유출수의 acetate는 거의 검출되지 않아 유입 유기물은 모두 제거되었으며 암모니아성 질소의 질산화율은 81% 정도로 높게 나타났다. 이는 유기물과 암모니아성 질소의 유입 부하가 감소한 때문으로 판단된다. 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도는 각각 평균 약 4 mg/l 와 8 mg/l 로 나타났으며 탈질율은 58% 정도를 나타내었다.

암모니아성 질소 부하에 따른 질산화 및 탈질 효율

Figure 5는 암모니아성 질소 부하에 따른 질산화 및 탈질 효율을 본 것이다. Figure 5-(A)는 기간 A의 C/N 비가 0일 때, 즉 유기물이 없을 때의 암모니아성 질소 부하에 따른 질

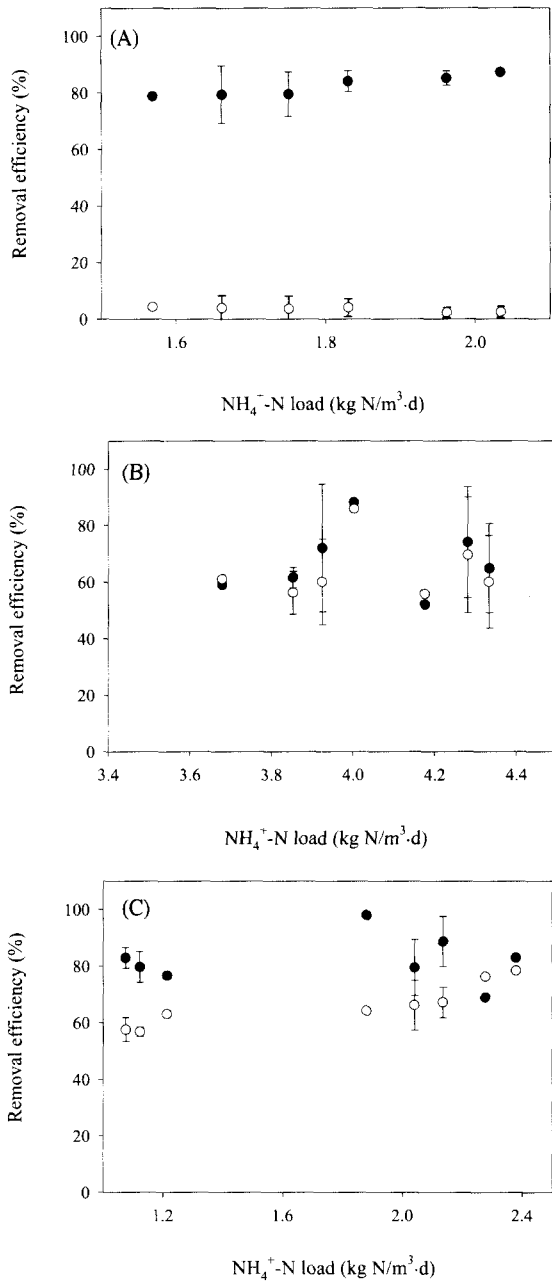


Figure 5. Nitrification and denitrification efficiencies with the applied $\text{NH}_4^+\text{-N}$ load. (A: C/N = 0; B: C/N = 0.5; C: C/N = 1; ○: denitrification efficiency; ●: nitrification efficiency)

산화 효율과 탈질 효율이다. 약 $1.9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 범위까지 질산화율은 80% 이상을 보여주고 있다. 탈질율은 거의 무시할 수 있는 값이다.

Figure 5-(B)는 기간 B에서 C/N 비가 0.5일 때의 암모니아성 질소 부하에 따른 질산화 및 탈질율을 나타낸 것이다. 이 기간은 이론적 탈질에 필요한 유기탄소원의 절반정도가 주입되어 질소가 과잉인 상태이다. 암모니아성 질소 부하가 $3.8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 $4.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 범위에서 질산화율은 52에서 88%를 보이고 있다. 이때 탈질율도 유입질소 대비 48에서 85%를 보이고 있다. 이때 탈질율은 질산화율에 밀접한 관계를 보이고 있는데 질산화율이 증가할수록 탈질율도 증가하는

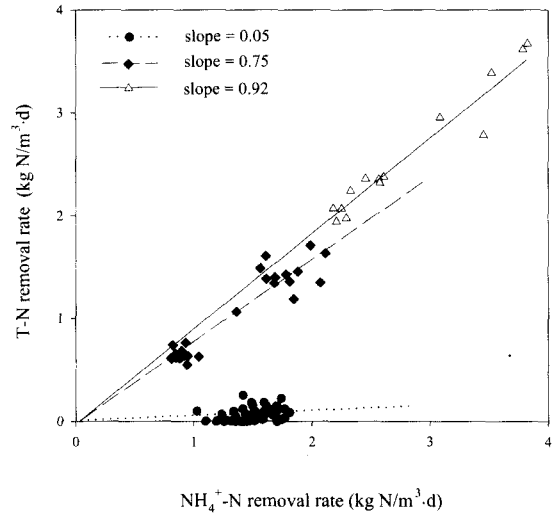


Figure 6. Relationships between nitrification rate and denitrification rate with C/N ratio. (●: C/N = 0; △: C/N = 0.5; ◆: C/N = 1)

결과를 보여주고 있어 이 반응조건에서는 질산화 단계가 율속단계임을 확인할 수 있다.

Figure 5-(C)는 기간 B와 D에서 C/N비가 1 일 때 암모니아성 질소 부하에 따른 암모니아성 질소의 질산화율과 탈질율을 나타낸 그림이다. 기간 B와 D는 암모니아성 질소와 acetate (C 기준)가 각각 100 mg/l , 50 mg/l 이고 acetate와 암모니아성 질소 부하가 $1.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 $2.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 범위에서의 결과이다. 이 범위에서 질산화율과 탈질율은 거의 일정한 값을 보여주고 있다.

Figure 6은 각 실험 조건에서의 질산화율에 따른 탈질율을 보여준다. A(C/N = 0)의 경우는 질산화에 따라 탈질율이 거의 무시할 수 있는 정도이고 B나 D(C/N = 1)의 경우 질산화에 따른 탈질율은 약 75%를 나타내고 있다. 암모니아성 질소 및 유기물 부하가 가장 큰 C(C/N = 0.5)의 경우는 92%의 비율을 보여주고 있다. 즉 질소에 비해 유기탄소가 제한적으로 공급되는 환경에서는 유기탄소의 탈질 이용 효율이 높아짐을 확인할 수 있다. 또한 앞에서 서술한 바와 같이 유기탄소의 탈질에의 효율적인 이용은 탈질 미생물 대사에 변화가 있었다기보다는 질산화 단계의 중간산물인 아질산성 질소에서 바로 탈질되는 경우가 많았기 때문에 판단된다. 아질산성 질소와 질산성 질소에서의 탈질 비율을 결정짓는 인자는 아직 명확히 밝혀져 있지 않아 추후 이에 대한 연구가 필요하다.

요 약

유동상 생물막 반응기에 polysulfone 재질의 hollow fiber 이중층 생물막 담체를 이용하여 유기탄소와 같이 유입되는 폐수중의 암모니아성 질소의 질산화와 탈질을 동시에 진행하는 반응을 연구하였다. Hollow fiber 담체의 외부와 내부는 각각 호기성 및 무산소 조건을 유지할 수 있어 질산화와 탈질에 적합한 조건을 갖추고 있다. 본 담체를 이용하였을 때 암모니아성 질소 부하에 따라 질산화율은 안정적으로 거의 80% 이상을 유지하였다. 탈질율은 유기물 부하나 C/N 비에 따라 달라짐을 확인할 수 있었다. 동시 질산화 탈질 실험에

서 free ammonia 농도가 높거나 용존산소 농도가 적은 경우는 아질산이 축적되면서 바로 탈질되어 유기탄소의 탈질 이용효율이 높았다. 이러한 담체 특성을 이용한 동시 질산화 탈질은 반응기 규모의 축소 외에도 유기탄소의 탈질 이용효율이 높아지는 장점이 있다.

REFERENCES

1. U.S. EPA. (1993), Manual: Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010.
2. Frank, R. (1992), Nitrification and Phosphorus Precipitation with Biological Aerated Filters, *JWPCF*. **62**, 169-176
3. Tschui, M. (1994), Tertiary Nitrification in Aerated Pilot Biofilters, *Wat. Sci. Tech.* **29**(10-11), 53-60.
4. Cecen, F. and I. Gonenc (1994), Nitrogen Removal Characteristics of Nitrification and Denitrification Filters, *Wat. Sci. Tech.* **29**, 409-416.
5. Suh, K., Kim, B., Cho, M., Cho, J., Kim, Y. and Kim, S. (1998), Removal of Ammonia-N by Immobilized Nitrifier Consortium. *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* **13**, 238-243.
6. Santos, V., L. Marchal, J. Tramper, and R. Wijffels (1996), Modeling and Evaluation of an Integrated Nitrogen Removal System with Microorganisms Co-immobilized in Double-layer Gel Beads. *Biotechnol. Prog.* **12**, 240-248.
7. Pochana, K., J. Keller, and P. Lant (1999), Model Development for Simultaneous Nitrification and Denitrification. *Wat. Sci. Tech.* **39**(1), 235-243.
8. Astrid, A. and D. G. Van (1995), Anaerobic Oxidation of Ammonium is Biological Mediated Process, *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, 1246-1251.
9. Strous, M., J. Fuerst, E. Kramer, S. Logemann, G. Muyzer, K. Pas-Schoonen, R. Webb, J. Kuenen, and M. Jetten (1999), Missing Lithotroph Identified as New Planctomycete, *Nature* **400**, 446-449.
10. Kuai, L. and W. Verstraete (1998), Ammonium Removal by the Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification System, *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 4500-4506.
11. Gupta, A. (1997), *Thiosphaera pantotropha*: a Sulphur Bacterium Capable of Simultaneous Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification, *Enzyme Microb. Tech.* **21**, 589-595.
12. Helmer, C. and S. Kunst (1998), Simultaneous Nitrification/Denitrification in an Aerobic Biofilm System, *Wat. Sci. Tech.* **37**, 183-187.
13. Hooijmans, C., S. Geraats, E. van Neil, L. Robertson, J. Heijnen, and K. Luyben (1990), Determination of Growth and Coupled Nitrification/Denitrification by Immobilized *Thiosphaera pantotropha* Using Measurement and Modeling of Oxygen Profiles. *Biotechnol. Bioeng.* **36**, 931-939.
14. Hunik, J., C. Bos, M. van den Hoogen, C. De Gooijer, and J. Tramper (1994), Co-immobilized *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter agilis* cells: Validation of a Dynamic model for simultaneous substrate conversion and growth in K-carrageenangel beads. *Biotechnol. Bioeng.* **43**, 1153-1163.
15. Santos, V., M. Bruijnse, J. Tramper, and R. Wijffels (1996), The Magic Bead Concept: An Integrated Approach to Nitrogen Removal with Co-Immobilized Microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **45**, 447-453.
16. Joo, S.H., D.J. Kim, I.K. Yoo, K. Park, and G.C. Cha (2000), Partial Nitrification in an Upflow Biological Aerated Filter by Oxygen Limitation, *Biotechnol. Lett.* **22**, 937-940.
17. American Public Health Association (1992), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., Washington DC.
18. Wolfe, R. N.I. Lieu, G. Izaguirre, and E.G. Means (1990), Ammonia-Oxidizing Bacteria in Chloraminated Distribution System: Seasonal Occurrence Distribution and Disinfection Resistance, *Appl. Environ. Microbiol.* **56**, 451-462
19. Villaverde, S., P. Garcia-Encin, O. Turk, and D. Mavinic (1989), Maintaining Nitrite Build up in a System Acclimated to Free Ammonia, *Wat. Res.* **23**, 1383-1388.
20. Garrido, J., van Benthum, M. van Loosdrecht, and J. Heijnen (1997), Influence of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrite Accumulation in a Biofilm Suspension Reactor, *Biotechnol. Bioeng.* **53**, 168-178.
21. Joeseeph, A. (1994), Combined Organic Carbon and Complete Nitrogen Removal Using Anaerobic and Aerobic Upflow Filters, *Wat. Sci. Tech.* **30**(12), 297-306.
22. Ryhiner, G. (1994), Biofilm Reactors Configuration for Advanced Nutrient Removal, *Wat. Sci. Tech.* **29**(10-11), 111-117.
23. Okabe, S., Y. Ozawa, K. Hirata, and Y. Watanabe (1996), Relationship between Population Dynamic of Nitrifiers in Biofilms and Reactor Performance at Various C:N Ratios. *Wat. Res.* **30**, 1563-1572.
24. Satoshi, O., H. Kikuko, O. Yuko, and W. Yoshimasa (1996), Spatial Microbial Distributions of Nitrifiers and Heterotrophs in Mixed-Population Biofilms, *Biotechnol. Bioeng.* **50**, 24-35.