

슬러리상 돈사폐수의 혐기성 처리수의 아질산성 질소 축적

황인수 · 민경석*[†] · 윤주환**

상주시축산폐수처리사업소

*경북대학교 환경공학과

**고려대학교 환경시스템공학과

Nitrite Accumulation of Anaerobic Treatment Effluent of Slurry-type Piggery Waste

In-Su Hwang · Kyung-Sok Min*[†] · Zuwhan Yun**

Office of Livestock Wastewater Treatment Plant, Sanju city

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

**Department of Environmental Engineering, Korea University

(Received 18 April 2006, Accepted 26 May 2006)

Abstract

The effluent from anaerobic digestion process of slurry-type piggery waste has a characteristic of very low C/N ratio. Because of high nitrogen content, it is necessary to evaluate nitrogen removal alternative rather than conventional nitrification-denitrification scheme. In this study, two parallel treatment schemes of SBR-like partial nitrification reactor coupled with anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) reactor, and a nitrification reactor followed by nitrite denitrification process were evaluated with a slurry-type piggery waste. The feed to reactors adjusted with various NH₄-N and organics concentration. The nitrite accumulation was successfully accomplished at the loading rate of about 1.0 kgNH₄-N/m³-day. The NO₂-N/NH₄-N ratio 1~2.6 in nitrified effluent that operated at HRT of 1 day indicated that SBR-like partial nitrification was applicable to ANAMMOX operation. Meanwhile, the nitrite accumulation of 87% was achieved at SBR operated with HRT of 3 days and 0.4 mgO₂/L for denitrification. Experimental results further suggested that HRT (SRT) and free ammonia(FA) rather than DO are an effective control parameter for nitrite accumulation in piggery waste.

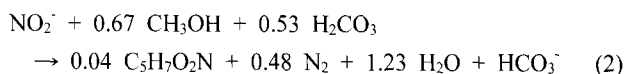
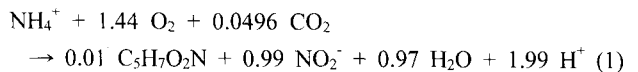
keywords : Control parameter, Nitrite accumulation, Piggery waste

1. 서론

국내에서 발생하는 전체 축산폐수발생량의 60% 이상을 차지하고 있는 돈사폐수는 고농도의 유기물 및 고형물과 질소를 함유하고 있을 뿐 아니라(140 gCOD/L, 96 gTSS/L, 12 gTKN/L), 대부분 슬러리형 돈사에서 배출되어 고액분리 또한 어려운 실정이다. 이러한 돈사폐수의 특징은 처리에 있어서 많은 비용과 공정상의 문제점을 야기하는 원인이 된다. 최근 돈사폐수의 처리에 있어서 슬러지 감량과 자원화를 위하여 주목받고 있는 혐기성 산세정 위상 소화(anaerobic digestion elutriated phased treatment, ADEPT)공정은 혐기성 조건에서 세정수를 주입하여 고형물을 가용화시키고 유기산을 회수한 후 메탄발효조를 설치하여 자원을 회수하는 공정인데, 슬러지 감량 효과도 동시에 가지고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고, 혐기성 공정을 거친 폐수는 유기물만 제거되므로 생물학적으로 질소를 제거하

기에 C/N비가 매우 불리해진다.

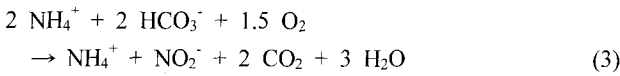
한편, 아질산성 질소까지 질산화시키는 아질산화/아탈질 공정을 이용하면 완전질산화/탈질공정과 비교하여 이론적으로 질산화공정에서 25%의 산소가 절감되며, 탈질과정에서 40%의 탄소원절감이 가능한데 아질산화와 아탈질 반응식은 각각 식 (1)과 (2)와 같다(U.S.EPA, 1993). 또한 반응조 용적이 30~40% 감소되고, 탈질속도도 1.5~2배 증가한다는 보고도 있다(Turk et al., 1986, 1987; Albeling et al., 1992).



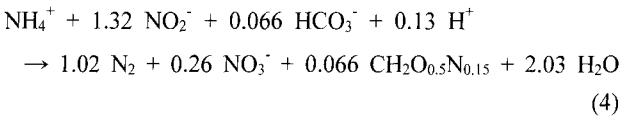
SHARON(Single reactor high activity ammonia removal over nitrite) 공정은 폐수내 아질산성 질소를 축적하기 위하여 고안된 공정이다(Hellinga et al., 1998). 이 공정은 특

[†] To whom correspondence should be addressed.
ksmin@knu.ac.kr

히 소화슬러지의 탈수액이나 매립지의 침출수, 공장폐수와 같은 고농도 질소폐수를 처리하는 데 적합하다. 공정의 개념은 35°C 정도의 높은 온도에서 Nitrite oxidizer가 Ammonium oxidizer 보다 성장률이 낮다는 특성을 이용하는 것으로서, chemostat 형태의 반응조에서 체류시간을 조정하여 Nitrite oxidizer를 wash-out시켜 결과적으로 Ammonium oxidizer를 반응조내에 축적시키도록 설계한다(식 (3)).



한편, ANAMMOX 공정은 혐기성 조건에서 전자수용체로서 아질산성 질소를 이용하여 Ammonium을 질소가스로 전환하는 공정이다(Mulder et al., 1995). 이 공정을 SHARON 공정과 결합하여 운전하면, 일반적인 질산화/탈질에 비하여 산소가 3/8만 소모되며, 탈질과정에 탄소원을 필요로 하지 않는다. 또한 슬러지 발생량이 극히 적다는 장점을 가지고 있다. 다음 식 (4)는 ANAMMOX 미생물에 의한 반응양론식을 나타낸 것이다.



고농도 질소를 함유한 폐수에서 아질산성 질소로의 부분 질산화 공정의 핵심은 NH_4^+ 의 전환율의 과도한 감소없이 NO_2^- 의 산화를 억제하는 데 있다(Wang et al., 2004). 여러 연구를 통하여 고농도 질소함유 폐수에서 아질산성 질소를 축적하는 인자로는 free ammonia(FA) 농도(Anthonisen et al., 1976; Jenicek et al., 2003; Peng et al., 2003), free nitrous acid(FNA) 농도(Anthonisen et al., 1976), 높은 pH (Peng et al., 2003; Ruiz et al., 2003; van Hulle et al., 2004), 높은 온도조건(Hellinga et al., 1998; van Hulle et al., 2004), 고농도 free hydroxylamine(Yang et al., 1992; Mossakowaska et al., 1995), 중급속, 유기물(Rhee et al., 1997; Hanaki et al., 1990), 낮은 DO 농도(Turk et al., 1989; Kuai et al., 1998; Ruiz et al., 2003; Wang et al.,

2004; Ciudad et al., 2005), 염류(Cui et al., 2005)와 화학적 저해제 등이 보고되고 있다. 그러나 이러한 인자들은 기질의 특성과 특수한 운전조건에 따른 것이 많으므로 일반화 하기는 어렵고, 여러 가지 복합적인 인자들의 결합에 의해 목적을 달성할 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서는 슬러리상 돈사폐수를 혐기성 처리한 유출수를 기질로 하여 ANAMMOX 및 아탈질 공정에 적용가능한 아질산성 질소를 축적하는 운전인자를 도출하고 가능성을 검토하는데 목적을 두었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치

ANAMMOX에 적합한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 질소혼합액을 조성하기 위한 부분 아질산화 반응조와 최대의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 수율로 아탈질을 위한 아질산성 질소 축적조를 운전하였다. ANAMMOX 공정에서는 적절한 혼합질소용액의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 비율이 요구되는 반면에, 아탈질 공정에 적용하기 위해서는 최대의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 축적이 필요하다. 따라서 목적에 따라 운전조건이 상이할 것으로 예상되어 ANAMMOX 적용과 아탈질을 위한 반응조를 별개로 운전하였다. ANAMMOX 적용을 위한 부분 아질산화 반응조는 유효용적 6 L로 운전하였으며, 반응조 측면에 HRT를 조절하기 위한 유출구를 설치하였다. 또한 유기물에 의한 종속영양세균의 성장을 방지하기 위하여 HRT와 SRT가 동일한 SHARON 반응조 형태로 운전하였으며, 슬러지의 반송없이 자연유하로 처리액을 유출하였다. 아탈질을 위한 아질산성 질소축적조는 2.7 L로 제작하여 사용하였으며, 침전과 SRT 조절을 위하여 후단에 침전조를 설치하였다. Fig. 1은 각 반응조를 도식한 것이다.

초기 반응조는 S시 축산폐수처리장의 질산화조에서 채취한 TSS 18,000 mg/L 및 VSS 13,000 mg/L인 슬러지를 식종하였고, 중온인 35°C에서 운전하였다. 종속영양세균의 과잉성장에 의한 암모니아 산화균의 wash-out을 방지하기 위하여 기질은 fill-and-draw 방식의 회분식으로 주입하였고 포기는 연속식으로 하였다. 기질의 특성에 따라 부분 아질산화 반응조에서는 phase 1과 2로 구분하여 운전하였으며,

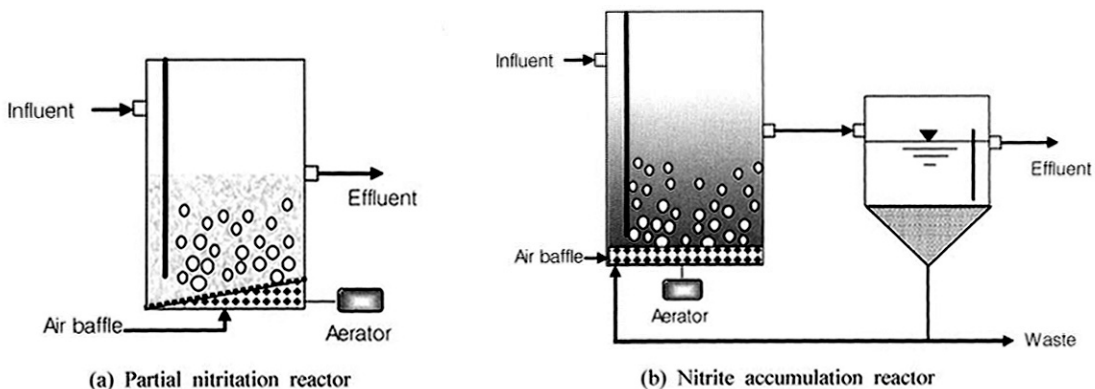


Fig. 1. Schematic diagram of laboratory set up.

아질산성 질소 축적조에서 phase 3을 운전하였다. Phase 1~3의 안정운전조건에서 MLSS는 각각 8,400 mg/L, 2,500 mg/L 및 3,170 mg/L이었으며, MLVSS는 각각 6,500 mg/L, 1,020 mg/L 및 2,330 mg/L이었다. 모든 phase는 최종적으로 약 1.0 kgNH₄-N/m³-day의 부하율로 운전하였다. 본 연구에서는 35°C 중온조건에서 HRT (SRT), DO를 달리하여 기질과 운전조건에 따른 아질산성 질소 축적 특성을 도출하고자 하였으며, 반응조의 운전상태를 관찰하면서 질산화가 저해되거나 NO₂-N 축적이 급감할 때는 즉시 조절하였다. 알칼리도 보충을 제외한 반응조의 pH, FA는 인위적으로 조절하지 않았다. DO는 기질이 간헐적으로 주입되기 직전, 즉 최대 DO 농도를 측정하여 평균하였으며 포기기의 주입공기유량을 조절하여 변화시켰다. 반응조와 각 phase에 따른 운전조건을 Table 1에 요약하였다.

2.2. 유입수 성상

본 연구에서 ADEPT 공정에 사용한 원폐수는 S시 축산폐수공공처리장에 유입하는 슬러리형 돈사폐수로서, 협잡물만 제거한 후 사용하였다. Phase 1은 ADEPT 공정의 초기 유출수를 사용하였으며, phase 2와 3은 ADEPT 공정이 안정된 후의 유출수를 기질로 사용하였다. ADEPT 공정은 35°C 중온조건에서 UASB를 이용하여 세정산발효와 매탄

을 생산하는 공정으로서 질산화/탈질에 적용하기에 C/N비가 낮은 유출수가 발생하였다. Phase 1의 기질은 SCOD에 대한 BDSCOD 비율이 약 79%였으나, phase 2는 약 60%였다. 또한 ADEPT 공정의 운전후반부 유출수를 기질로 사용한 phase 3은 BDSCOD/SCOD의 비율이 약 41%로 가장 낮았다. Phase 1~3의 기질의 중탄산알칼리도는 각각 약 3,300 mg/L, 1,800 mg/L 및 2,700 mg/L(as CaCO₃)로서 NH₄-N에 대한 비율이 각각 2.80, 1.85 및 4.84였다. 따라서 질산화 시에 알칼리도의 부족현상을 방지하기 위하여 기질에 NaHCO₃를 보충하였으며, NH₄-N에 대한 중탄산알칼리도 비율을 7이상으로 조절하였다.

분석은 Standard Methods(APHA et al., 1998)에 준하여 측정하였으며, 알칼리도는 Buchauer(1998)의 적정법을 사용하였다. Table 2에 운전조건에 따른 기질의 특성을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 각 기질의 NH₄-N과 유기물 농도가 상이한 각각의 phase에 따른 NO₂-N 축적 특성을 나타낸 것이다. ANAMMOX 적용을 위한 부분 아질산화 반응조에서는 실험초기 식종한 슬러지만을 연속포기하다가 본격적인 질산

Table 1. Summary of operation conditions

Reactor	Phase	HRT (day)	SRT (day)	DO (mg/L)	Inf. SCOD (mg/L)	NH ₄ -N loading (kg/m ³ -day)
Partial nitrification reactor	Phase 1	3.3	3.3	6.0±0.3	5,550	0.4
		2.2	2.2	5.5±0.3	5,700	0.7
		1.5	1.5	4.8±0.2	6,110	0.8
		1.2	1.2	4.0±0.2	6,160	1.1
	Phase 2	1	1	3.5±0.2	2,470	0.9
				3.0±0.2	2,130	1.0
				4.0±0.2	820	0.9
Nitrite accumulation reactor	Phase 3	1.5	8	5.0±0.3	1,100	0.4
				0.4±0.2	889	0.8
		1.5	5	0.4±0.2	1,710	0.7
				0.4±0.2	1,810	1.1
		1.5	3	5.0±0.3	2,200	0.8
				2.5±0.2	2,250	1.2

Table 2. Substrate characteristics

Items	Partial nitrification reactor		Nitrite accumulation reactor
	phase 1	phase 2	phase 3
pH	8.4 ± 0.1	8.1 ± 0.1	8.2 ± 0.4
COD	25,600 ± 460	2,940 ± 1,100	2,820 ± 830
SCOD	5,680 ± 490	1,920 ± 580	1,580 ± 530
TSS	4,460 ± 690	600 ± 95	660 ± 110
VSS	4,090 ± 320	430 ± 110	470 ± 55
T-N	1,640 ± 320	1,550 ± 160	1,180 ± 190
NH ₄ -N	1,180 ± 190	972 ± 45	474 ± 140
BA (as CaCO ₃)	8,700 ± 540*	6,780 ± 580*	2,700 ± 610
BA/NH ₄ -N	7.2 ± 0.6	7.0 ± 0.7	7.3 ± 0.4

Note) unit, mg/L except pH and BA/NH₄-N; *: after adding NaHCO₃

화 활성이 관찰된 22일째부터 기질을 주입하였다. 아탈질을 위한 아질산화 축적조인 반응조에서는 실험초기 식중슬러지만을 포기하다가 4일째부터 기질을 주입하였다.

3.1. DO 및 HRT (SRT)에 따른 질산화 경향

Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이, 반응초기 충분한 질산화를 위하여 phase 1에서는 초기 DO 6.0 mg/L과 HRT 3.3일 조건에서 운전하였다. 이 조건에서 67% 이상의 NH₄-N 제거 효율을 보였으나 30% 이상이 탈기에 의한 감소였다. 임 등 (2004)은 유기물이 포함되지 않은 합성폐수를 이용하여 35°C, 4일 HRT(SRT) 및 DO 5~8 mg/L로 하여 연속회분식 아질산화 반응조를 운전하였다. 1,000~4,000 mg/L의 NH₄-N의 기질로 80일간 0.25~1.0 kgN/m³-day의 범위에서 유입부하를 6단계로 증가시켜 운전한 결과, 0.25~0.5 kgN/m³-day 범위의 유입부하에서는 91~99.8%의 NH₄-N 질산화율과 85.3~91.4%의 NO₂-N 축적율을 보이며 비교적 안정적인 아질산화가 이루어졌다. 그러나 0.75 kgN/m³-day 이상으로 유입부하가 점차 증가함에 따라 질산화율의 감소와 함께 아질산화율이 최저 9.14%까지 저하하였으며, 유출수 내 NH₄-N과 NO₃-N의 농도가 급격히 증가하였다고 보고하였다.

본 연구의 phase 1의 경우 0.4~1.1 kgNH₄-N/m³-day의 부하 범위에서 DO 4~6 mg/L로 약 120일간 운전하였으나, NO₂-N의 안정적인 축적은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 NH₄-N으로 구성된 합성폐수(임 등, 2004)와 COD 농도가 낮은 돈사폐수를 기질로 사용한(최 등, 2001) 것과는 달리 고농도 질소와 동시에 고농도 유기물이 포함된 실제 돈사

폐수의 경우 NO₂-N을 축적하는 것이 매우 어렵다는 것을 보여준다. 기질을 주입하지 않은 15일경부터 질산화현상이 두드러지게 일어나기 시작하였는데, 이는 초기 식중슬러지가 T-N 952 mg/L, NH₄-N 23 mg/L, NO₃-N 47 mg/L로서, 식중슬러지의 ammonification에 의해 생성된 NH₄-N의 질산화에 의한 것으로 판단된다. 기질을 연속적으로 주입하기 시작한 22일 이후, NO₂-N의 급격한 증가가 관찰되었으나 약 20일이 경과하자 NO₃-N가 급격하게 증가하였다. NO₃-N의 생성을 감소시키기 위하여 50일경에 DO 5.5 mg/L와 HRT 2.2일로 운전조건을 변경하자, 질산화율이 급격하게 저하되었다. 이러한 결과는 유기물 함유량이 높은 기질로 인하여 반응조에는 종속영양세균이 우점하였고, DO 감소에 따라 상대적으로 DO에 민감한 아질산성 질소산화균은 물론 암모니아 산화균도 저해되었기 때문으로 사료된다. 68일째부터 DO와 HRT를 각각 4.8 mg/L 및 1.5일로 더욱 감소시키자, 아질산성 질소가 급속히 증가하였으며, 질산화율이 회복됨과 동시에 약 20일이 경과한 후부터는 질산성 질소가 급속하게 증가하였다. 이러한 현상은 DO와 HRT가 앞선 운전조건보다 낮았음에도 불구하고, 운전기간의 경과에 따라 아질산성 질소산화균이 순용하였기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 본 운전조건에서는 아질산성 질소산화균의 순용기간은 약 20일 정도인 것으로 사료된다. 99일 이후에는 다시 DO와 HRT를 각각 4.0 mg/L 및 1.2일로 감소시켰으나, 이내 아질산성 질소산화균이 순용하여 질산성 질소가 주를 이루었다. 따라서 비록 동일한 DO와 HRT의 운전조건에서 장기간 운전하지 않은 것을 감안하더라도 질산화가 저해되지 않는 DO 조건에서는 DO가 NO₂-N의 축적

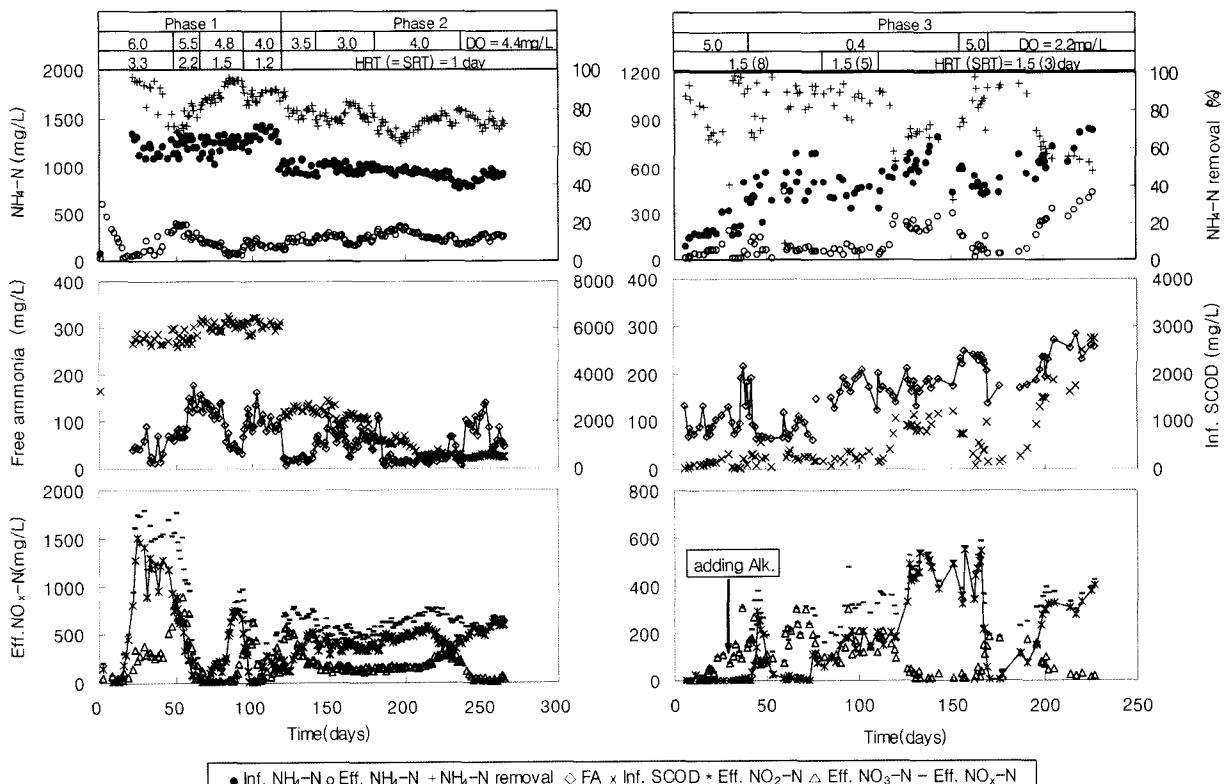


Fig. 2. Nitrite accumulation in nitrification phases.

에 중요한 역할을 하지 않은 것으로 사료된다.

기질의 유기물 농도가 높은 초기 ADEPT 공정의 유출수를 사용하여 약 4개월 동안 DO 4~6 mg/L과 1.2~3.3 HRT 조건에서 phase 1을 운전한 결과, 종속영양세균의 질산화 저해와 질산화 미생물의 순응 등 많은 영향인자로 인하여 DO와 HRT 조절만으로는 안정적으로 아질산성 질소를 축적할 수 없었다.

Phase 1과 동일한 반응조에서 기질을 변경하여 phase 2를 연속적으로 운전하였다(Fig. 2(a)). Phase 2에 사용한 기질은 ADEPT 공정이 안정화 된 이후의 유출수로서 phase 1에 비하여 유기물과 $\text{NH}_4\text{-N}$ 농도가 모두 낮았다. DO 3.5 mg/L 및 1일 HRT의 초기 운전조건에서, 시간경과에 따라 FA의 증가와 함께 $\text{NO}_2\text{-N}$ 가 급속하게 증가하였다. DO를 3.0 mg/L로 낮춘 운전조건에서는 이전 조건보다 FA가 증가하였고, 생성된 질산성 질소의 약 72%(평균 378 mg/L)가 $\text{NO}_2\text{-N}$ 으로서 안정적으로 축적되었다. 183일 이후 DO를 4.0 mg/L로 증가시키고 기질의 유기물 농도와 반응조의 FA 농도가 저하하였음에도 불구하고 안정적으로 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 축적되었다. 유입기질의 유기물 농도가 급격하게 저하된 240일째 이후에는 DO를 4.4 mg/L로 더욱 상승시켰다. 그러나 높은 DO 조건에도 불구하고 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 일시적으로 증가되었다가 약 10일 경과 후에는 FA의 상승과 함께 650 mg/L의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 축적되었다.

HRT를 1일로 고정하고 운전한 phase 2의 결과, DO 3.0~4.4 mg/L 범위에서는 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 축적에 대한 DO의 중요한 영향이 관찰되지 않은 반면에 FA에 대한 영향은 크게 나타났다. 이 운전조건에서 기질은 $\text{NH}_4\text{-N}$ 972 mg/L이었으며, 부하율 0.972 kg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{m}^3\text{-day}$, SCOD 525~2,470 (평균 1,400) mg/L 및 pH 7.4~8.9(평균 8.3)으로서 평균 436 mg/L의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 약 5개월 이상 안정적으로 축적되었다. ANAMMOX 반응에서 $\text{NO}_2\text{-N}$ 과 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 반응비율은 반응조의 종류 및 기질의 특성에 따라 0.5~4로 보고되고 있는데(van de Graaf et al., 1996; Strous et al., 1997, 1999; van Dongen et al., 2001; Fux et al., 2002; Sliker et al., 2003), 본 운전조건에서 유출수의 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 의 비율은 1~2.6으로서 적용 가능한 범위였다. 그러나 ANAMMOX 반응에 적합한 질소혼합비율을 조성하기 위해서는 부분아질산화조와 ANAMMOX 반응조 사이에 혼합질소용액 조정조를 설치하면 효과적인 것으로 보인다. 즉, 부분아질산화 반응조의 유출액이 과잉의 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 비율을 나타낼 경우에는 이 조정조에서 부분아질산화조 유출액과 적정량의 처리하지 않은 유입기질을 혼합하여 적정한 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 비율로 조정하는 것이다. 본 연구결과는 pH를 제외하고 본 연구와 유사한 운전조건에서 실험한 van Dongen 등(2001)과 Mosquera-Corral 등(2005)의 결과와 유사하였다. van Dongen 등(2001)은 10 L의 SHARON 반응조를 이용한 실험에서, 1,156 mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$, COD 1,184 mg/L, BOD 230 mg/L, pH 8.1~8.4인 소화슬러지 유출수를 35°C, pH 6.75~6.83 및 HRT 1일 조건으로 운전한 결과, $\text{NO}_2\text{-N}$ 547 mg/L을 축적하였다고 보고하였다. Mosquera-Corral 등

(2005)도 1 g $\text{NH}_4\text{-N}$ 를 pH 7.16, HRT 1.1일 및 DO 2 mg/L 이상의 조건에서 염과 유기탄소화합물이 함유된 기질을 이용하여 실험한 결과, 1개월간 지속적으로 $\text{NO}_2\text{-N}$ 50%의 혼합용액을 얻을 수 있었다.

Fig. 2(b)는 phase 3에서의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 축적 특성을 나타낸 것이다. Phase 3에서는, 1.5일 HRT 조건에서 슬러지 반송 조절로 SRT를 각각 8일, 5일 및 3일로 변화시켜 7개월 이상 운전하였다.

초기 40일 동안 HRT 1.5일(SRT 8일) 및 DO 5.0 mg/L 조건에서, 주입 SCOD 및 반응조 FA는 각각 685~2,160(평균 1,100) mg/L 및 2.0~30.7(평균 11.2) mg/L였으며, 63.4% 이상의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 제거되었다. 30일경부터는 시료의 BA/ $\text{NH}_4\text{-N}$ 비율이 약 3.7로서 질산화에 알칼리도의 부족이 예상됨에 따라 NaHCO_3 를 첨가하여 보충하였다. 그러나 BA/ $\text{NH}_4\text{-N}$ 비율을 약 7이상으로 유지하자 $\text{NO}_2\text{-N}$ 은 증가하지 않은 반면에 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 급속하게 증가하였다.

41일 이후 아질산성 질소산화균을 억제하기 위하여 DO를 0.4 mg/L로 낮추자 질산화율이 급격하게 감소하였으며, $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 급감한 반면에 $\text{NO}_2\text{-N}$ 은 증가하였다. 그러나 66일경부터는 아질산성 질소산화균의 순응으로 인하여 $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 약 300 mg/L까지 증가하였다. 85일째부터 DO를 0.4 mg/L로 유지하면서 SRT만을 5일로 낮추자, 다시 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 축적되기 시작하였으며, 113일 이후, SRT를 3일로 낮추자 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 급격하게 증가하다가 130일 이후에는 $\text{NO}_2\text{-N}$ 만이 안정적으로 생성되었다. 162일 이후, SRT를 고정하고 DO만을 5.0 mg/L로 급속하게 상승시킨 결과, 초기 8일 동안은 지속적으로 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 축적되었으나, 170일부터 급격하게 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 생성되었다. 176일 이후에는 DO를 2.5 mg/L로 낮추자, $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 급격히 증가하기 시작하였고 220일 이후에는 안정적으로 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 축적되었다.

Phase 3 운전결과, $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 축적은 유사한 유기물 농도와 동일한 SRT 조건에서 짧은 시간동안은 DO의 영향이 관찰되었으나, 시간경과에 따라 아질산성 질소산화균의 순응으로 인하여 DO에 의한 중대한 영향은 보이지 않았다. 반면에 동일한 DO 조건에서의 SRT의 영향이 매우 크게 나타났다. 따라서 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 축적을 위해서는 제한된 적정 DO와 함께 효과적으로 SRT(HRT)를 조절하는 것이 매우 중요한 것으로 사료된다. DO의 영향에 대하여 많은 연구자들은 낮은 DO에서 $\text{NH}_4\text{-N}$ 산화미생물보다 $\text{NO}_2\text{-N}$ 산화미생물이 산소에 대한 친화력이 낮기 때문에 낮은 DO에서 아질산성 질소산화미생물이 저해된다고 하였다(Turk et al., 1989; Wiesmann, 1994; Wyffels et al., 2004). Ruiz 등(2003)의 연구에서, 질산화는 DO 1.7~5.7 mg/L 범위에서는 영향이 없었으며, DO 0.7 mg/L에서는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 98%가 전환되었고, 65%의 $\text{NO}_2\text{-N}$ 이 축적되었다. Ciudad 등(2005)은 합성폐수를 이용한 활성슬러지 반응조 실험에서 기질이 500 mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$ 일 때, DO 1.4 mg/L 조건에서는 높은 ammonia 제거율을 유지하면서 $\text{NO}_2\text{-N}$ 의 축적이 가능하였다.

Table 3에 나타낸 것과 같이, 질산화에 있어서 DO의 영향은 여러 문헌에서 상이하게 나타나고 있으며, 아마도 기

Table 3. Low dissolved oxygen inhibition of nitrification

Dissoved oxygen (mg/L)	Effect of inhibition	Reference
0.5 or lower	Inhibitory to both ammonia and nitrite oxidizer	U.S.EPA, 1975
0.5 or lower	Nitrite accumulation	Ruiz et al., 2003
1 or lower	Inhibitory to ammonia oxidizer	Helder et al., 1983
1	Maximum nitrite accumulation but inhibitory to ammonia oxidizer at 500 mgNH ₄ -N/L	Ciudad et al., 2005
1.7 or higher	No effected	Ruiz et al., 2003
1.5~5.7	No effected	Ruiz et al., 2003
3.8 or lower	Inhibitory to nitrite oxidizer	Helder et al., 1983

질의 특성과 반응조의 운전형태에 따른 복합적인 인자에 의한 것으로 사료된다.

3.2. 유기물에 따른 질산화 경향

본 연구에서 phase 1~3에 사용한 기질의 평균 용존성 유기물 농도는 각각 5,680 mg/L, 1,920 mg/L 및 1,580 mg/L로서, SCOD에 대한 BDSCOD(biodegradable soluble COD) 비율은 각각 약 79%, 60% 및 41%였다. 혐기성 소화공정의 초기 유출수인 phase 1에 비하여 공정이 안정된 후의 유출수인 phase 2와 3의 기질은 NBDSOCOD(non biodegradable soluble COD)의 비율이 매우 높게 나타났는데, 이러한 성분들은 색도유발 물질 및 미생물 대사부산물인 SMP(soluble microbial product) 등으로 구성된 것으로 판단된다.

기질의 유기물 농도가 높은 phase 1의 경우, 아질산성 질소산화균의 적용과 성장으로 인하여 26일째를 정점으로 NO₂-N 농도는 감소하기 시작하였다. 반면에 NO₃-N 발생량은 45일경부터 증가하기 시작하였으며, NH₄-N의 제거효율은 점차 감소하는 질산화 저해현상이 나타났다. 질산화세균은 고농도 유기물이 함유된 기질을 사용한 phase 1에서는 종속영양세균의 활성이 높아짐에 따라 질산화율은 DO와 HRT에 매우 민감하였다. 반면에 상대적으로 기질의 유기물 농도가 낮은 phase 2와 3의 경우에는 DO의 영향이 작았으며, HRT(SRT) 조절에 의해 안정적으로 NO₂-N 축적이 가능하였다. Phase 3에서는 동일한 DO와 SRT(HRT) 조건에서는 주입 기질의 유기물 농도에 의존한 질산성 세균의 저해로 인하여 반응조 내 NH₄-N의 농도가 증가하였다. Jenicek 등(2003)은 COD/N 비율이 0.6으로 낮은 기질에서 8.5의 높은 pH 및 0.3~0.8 mg/L의 낮은 DO 조건으로 90% 이상의 NO₂-N이 축적되었다고 보고하였는데, 이는 낮은 COD/N 조건에서는 종속영양세균과 질산화 미생물이 공존 가능하다는 것을 보여준다고 하였다. Mosquera-Corral 등(2005)은 염과 유기탄소화합물(acetate)이 함유된 기질을 이용하여 DO 2 mg/L 이상으로 유지하면서 실험한 결과, 0.2 gTOC/L의 유기물 농도에서는 NO₂-N으로의 전환에 큰 영향이 없었다. 그러나 0.3 gTOC/L(C/N=0.3 g/g) 이상일 경우 종속영양세균과 질산화균의 경쟁이 유발하였고, ammonia 산화율이 약 10% 감소하였다. Hanaki 등(1990)은 동일한 SRT에서 암모니아 산화율은 높은 COD 조건에서 감소하지만, 일정한 COD에서는 SRT 증가에 따라 ammonia 산화에

대한 종속영양세균의 영향을 최소화 할 수 있기 때문에 회복된다고 하였다. 질산화 반응은 유기물이 제거되면서 순차적으로 일어나는 반응이다. 따라서 본 연구의 phase 1과 같이, 고농도 질소와 동시에 고농도 유기물을 함유한 폐수를 질산화 시키기 위해서는 고농도 DO를 요구하게 된다. 결국 이러한 조건은 암모늄 산화균에게 있어서 불리하므로 아질산성 질소산화균의 우점에 따라 NO₂-N의 축적이 불안정하게 되는 것으로 사료된다.

3.3. FA와 pH에 따른 질산화 경향

Fig. 3은 안정운전 상태에서 ANAMMOX 적용을 위한 부분아질산화 반응조와 아탈질을 위한 아질산화 축적조의 FA와 pH에 따른 NO₂-N 축적특성을 나타낸 것이다. FA와 FNA의 농도는 total ammonium(TA) 농도와 pH, 온도에 의해 영향을 받게 되며(Anthonisen et al., 1976; U.S.EPA, 1993), 일정한 농도 이상에서는 미생물 생육을 저해하는 것으로 알려져 있다. 높은 pH에서는 고농도 FA에 의해 nitrite oxidizer인 *Nitrobacter*가 더 많이 저해를 받아 결과적으로 NO₂-N을 축적한다.

Sharma 등(1977)은 *Nitrobacter*의 최적 pH 범위는 7.2~7.6으로서, *Nitrosomonas*의 최적 pH인 7.9~8.2보다 다소 낮게 나타난다고 보고하였다. Ruiz 등(2003)은 활성슬러지 반응조에서 합성폐수를 사용하여 610 mgNH₄-N/L, 부하 3.3 kgNH₄-N/m³-day 조건에서 실험한 결과, pH 6.45~8.95 범위에서는 완전질산화가 일어났으며, pH 6.45이하와 pH 8.95이상에서는 질산화 자체가 저해되었다고 보고하였다. 본 연구에서 phase 1의 기질의 경우 평균 pH는 약 8.4로서 아질산화조 내에서는 pH 8.3~9.2를 나타내었다. 반면에, phase 2와 3에서는 유입 기질의 pH가 약 8.1~8.2였으며, 아질산화조 내의 pH는 7.4~8.9를 나타내었다. 본 연구에서 사용한 기질은 고농도의 NH₄-N를 함유하고 있기 때문에 FA에 의한 NO₂-N의 축적이 가능하였지만, FNA는 극히 낮은 농도로 존재하여 NO₂-N 축적에 대한 영향은 미미한 것으로 판단된다.

기질의 유기물 농도가 높은 phase 1의 경우 본 실험의 운전조건에서 DO와 HRT의 조절로는 안정적인 NO₂-N의 축적이 매우 어려웠으나, 상대적으로 유기물 농도가 낮은 phase 2와 3에서는 안정적인 NO₂-N의 축적이 가능하였다. Phase 2(Fig. 3(a))의 경우 FA 농도 4~140 mg/L 범위에서 안정적인 NO₂-N 축적이 가능하였으며, 본 실험 조건인

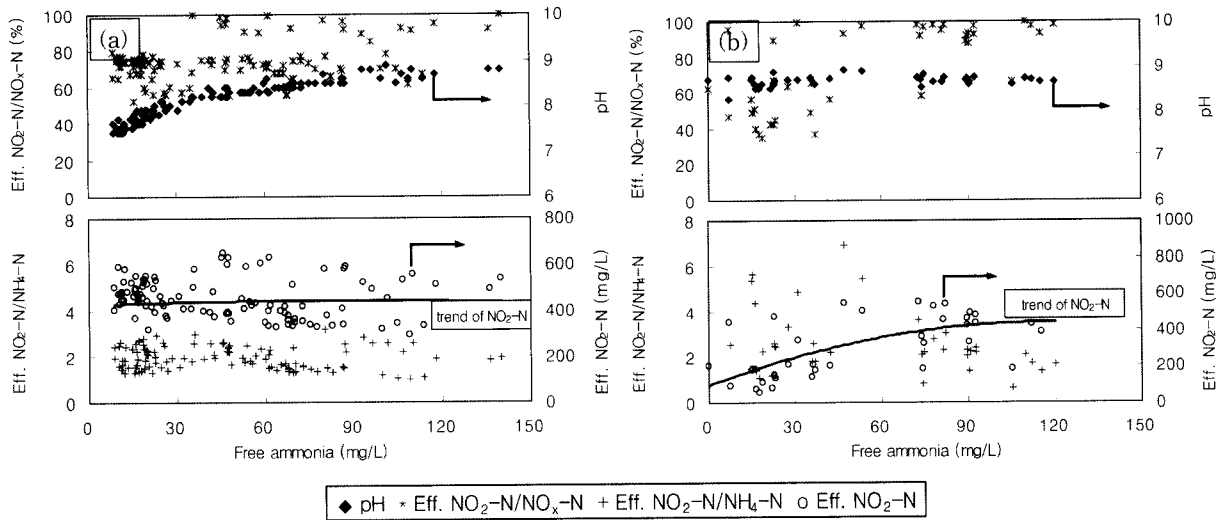


Fig. 3. NO₂-N accumulation vs. FA in phases. (a) phase 2 in partial nitrification reactor for ANAMMOX; (b) phase 3 in nitrification reactor for denitritation.

140 mg/L 부근까지 질산화 저해가 일어나지 않았다. Phase 3(Fig. 3(b))에서는 pH 8.5~9.1의 범위에서 FA 농도가 73 mg/L 이상일 때, 약 80% 이상의 NO₂-N이 축적되었으며, FA 120 mg/L 범위까지도 비교적 안정적인 질산화와 NO₂-N 축적경향을 보였다. 따라서 유기물 농도가 높은 기질을 사용한 phase 1과는 달리, 유기물 농도가 낮은 기질인 경우(phase 2와 3)에는 pH에 따른 FA의 조절로 NO₂-N을 축적하기가 용이한 것으로 판단된다. Anthonisen 등(1976)은 합성시료와 순수 미생물을 가지고 연구한 결과, pH에 따른 FA의 저해작용으로서 0.1~1.0 mg/L 범위에서는 암모니아 산화가 저해되고, 10~150 mg/L의 농도에서는 아질산성 질소산화균물론 암모니아 산화균도 저해된다고 하였다. 본 연구결과는 Anthonisen 등(1976)의 보고와 상당한 차이를 보이고 있는데, 이는 반응조 질산화 미생물의 높은 FA에 대한 적응과 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다. 초기 반응조에 식중환 슬러지는 pH 8.0, 4,500 mgNH₄-N/L(FA 560 mg/L)이상의 고농도 폐수를 처리하는 축산폐수처리장의 질산화조에서 채취한 것으로서, 고농도 FA에 대하여 이미 순응력을 가지고 있거나 순응능력이 탁월한 미생물들이 다량 존재하고 있을 가능성이 높다. Turk 등(1989)은 높은 FA 조건에서도 nitrite 축적은 nitrite oxidation 미생물의 순응으로 장기간 유지가 어렵다고 보고하였는데, 순응되지 않은 슬러지의 경우 FA 3.5 mg/L에서 Nitrobacter가 저해를 받았지만, 순응된 경우 40 mg/L에서도 저해를 받지 않았다

고 보고하였다.

Table 4는 본 연구와 유사한 NH₄-N 농도에서의 free ammonia의 nitrification inhibition에 대한 문헌상의 연구 결과들을 요약한 것이다.

4. 결론

운전기간 경과에 따라 유기물과 NH₄-N 농도가 상이한 슬러리상 돈사폐수의 혐기성 처리 유출수를 기질로 사용하여 NO₂-N 축적을 실험하였다. 실험결과, COD 약 25,000 mg/L 및 NH₄-N 약 1,200 mg/L로서 NH₄-N과 유기물의 농도가 모두 높은 기질의 경우, 종속영양세균에 의한 질산화 저해 및 질산화 미생물의 순응 등 복잡한 영향인자로 인하여 NO₂-N을 축적할 수 있는 조건을 도출하기가 매우 어려웠다. FA는 아질산성 질소 축적에 관여하는 매우 효과적인 조절요소였으며, 저농도 유기성 기질의 경우 10~120 mg/L 범위에서는 물론 140 mg/L 부근의 FA 농도에서도 질산화가 가능하였다. 또한 돈사폐수 혐기성처리 유출수의 NO₂-N 축적은 기질의 유기물 농도가 약 2,900 mg/L 이하로서 낮은 경우 DO, NH₄-N과 유기물의 농도보다는 HRT(SRT)에 크게 의존하는 것으로 나타났다.

DO 3.0~4.4 mg/L 및 HRT 1일로 운전한 부분 아질산화조에서 NH₄-N 972 mg/L, SCOD 525~2,470(평균 1,400) mg/L 및 pH 7.4~8.9(평균 8.3)인 돈사폐수의 혐기성 처리

Table 4. References of free ammonia(FA) inhibition on nitrification in high ammonium concentration

Substrate ammonium conc. (mg/L)	FA (mg/L)	pH	Effect of inhibition	Reactor type	References
490	17	7.8	Inhibitory to nitrite oxidizers	fill and draw	Verstraete et al., 1977
500	20	8.2	Inhibitory over 90% for nitrite oxidizers	oxidation ditch	Murray et al., 1975
650	24	8.0	Transient nitrite accumulation	batch with AS	Wong-Chong et al., 1975
800	3.2	7.0	No nitrite accumulation		
up to 840	14~32	8.0	Nitrite accumulation	cultured	Wong-Chong et al., 1978

Note) FA, free ammonia; AS, activated sludge

수를 기질로 하여 부하율 약 0.9 kgNH₄-N/m³-day로 운전한 결과, 유출수의 NO₂-N/NH₄-N 비율은 1~2.6으로서 ANAMMOX 공정에 적용가능하였다. 또한 아탈질을 위한 아질산화조에서는 HRT 5일(SRT 3일) DO 2.5 mg/L인 조건에서 부하율 약 1.2 kgNH₄-N/m³-day로 운전한 결과, pH 8.5~9.1 및 FA 73 mg/L 이상의 조건에서 80% 이상의 NO₂-N이 축적되었다. 따라서 C/N비가 낮은 돈사폐수의 혐기성 처리수를 아질산성 질소로 축적하여 ANAMMOX 또는 아탈질공정과 연계할 경우 효율적인 처리가 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

- 임세호, 고흥백, 오영기, 혐기성 암모늄산화 반응을 촉진하기 위한 선단 연속회분식 아질산화 반응조의 운전조건 도출, *대한토목학회논문집*, **24**(4B), pp. 373-380 (2004).
- 최의소, 호재호, NO₂-N 질산화를 통한 돈사폐수의 질소 제거, *한국물환경학회지*, **17**(2), pp. 273-281 (2001).
- Abeling, U. and Seyfried, C. F., Anaerobic-Aerobic Treatment of High-Strength Ammonia Wastewater-Nitrogen Removal via Nitrite, *Wat. Sci. Tech.*, **26**(5-6), pp. 1007-1015 (1992).
- Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. S. and Srinath, E. G., Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid, *J. Wat. Pollut. Cont. Fed.*, **48**, pp. 835-852 (1976).
- APHA, WEF and ASCE, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Eds. Washington DC. U.S.A. (1998).
- Buchauer, K., A Comparison of Two Simple Titration Procedures to Determine Volatile Fatty Acids in Influent to Wastewater and Sludge Treatment Processes, *Water SA*, **24**(1), pp. 49-56 (1998).
- Ciudad, G., Rubilar, O., Muñoz, P., Ruiz, G., Chamy, R., Vergara, C. and Jeison, D., Partial Nitrification of High Ammonia Concentration Wastewater as a Part of a Shortcut Biological Nitrogen Removal Process, *Process Biochemistry*, **40**, pp. 1715-1719 (2005).
- Cui, Y. W., Peng, Y. Z., Peng, C. Y., Gan, X. Q. and Ye, L., Achieving Biological Nitrogen Removal via Nitrite by Salt Inhibition, *Proc. 1st IWA-ASPIRE Conference & Exhibition*, 10-15 July, Singapore (2005).
- Fux, C., Boehler, M., Huber, P., Brunner, I. and Siegrist, H., Biological Treatment of Ammonium-rich Wastewater by Partial Nitritation and Subsequent Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) in a Pilot Plant, *J. Biotechnology*, **99**, pp. 295-306 (2002).
- Hanaki, K., Wantawin, C. and Ogaki, S., Nitrification at Low Levels of Dissolved Oxygen with and without Organic Loading in a Suspended-Growth Reactor, *Wat. Res.*, **24**, pp. 297-302 (1990).
- Helder, W. and de Vries, R. T. P., Estuarine Nitrite Maxima and Nitrifying Bacteria, *Netherlands Journal of Sea Research*, **17**, pp. 1-18 (1983).
- 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, *Wat. Sci. Tech.*, **37**(9), pp. 135-142 (1998).
- Jenicek, P., Svehla, P., Zabranska, J. and Dohanyos, M., Factors Affecting Nitrogen Removal by Nitrification/Denitrification, *Proc. of IWA International Speciality on Strong Nitrogenous and Agro-Wastewater*, June 11-13, Seoul, Korea (2003).
- Joo, J. H., Kim, D. J., Yoo, I. K., Park, K. and Cha, G. C., Partial Nitrification in an Upflow Biological Aerated Filter by O₂ Limitation, *Biotechnol. Lett.*, **22**, pp. 937-940 (2000).
- Kuai, L. and Verstraete, W., Ammonium Removal by the Oxygen Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification System, *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, pp. 4500-4506 (1998).
- Mosquera-Corral, A., González, F., Campos, J. L. and Méndez, R., Partial Nitrification in a SHARON Reactor in the Presence of Salts and Organic Carbon Compounds, *Process Biochemistry*, **40**, pp. 3109-3118 (2005).
- Mossakowska, A. and Reinius, L. G., Nitrification Reaction Treatment of Supernatant from Dewatering of Digested Sludge, *Proc. of 68th WEF Annual Conference*, Florida, USA, **1**, pp. 757-766 (1995).
- Mulder A., van de Graaf, A., Robertson, L. A. and Kuenen, J. G., Anaerobic Ammonium Oxidation Discovered in a Denitrifying Fluidized Bed Reactor, *FEMS Microbiol. Ecol.*, **16**, pp. 177-184 (1995).
- Murray, I., Parsons, J. W. and Robinson, K., Inter-Relationship between Nitrogen Balance, pH and Dissolved Oxygen in an Oxidation Ditch Treating Farm Animal Waste, *Wat. Res.*, **9**, pp. 25-30 (1975).
- Peng, Y., Yu, D., Li, M., Song, X. and Zhu, G., Nitrogen Removal from the Sewage Containing Seawater via Nitrite Pathway, *Proc. IWA International Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro-Wastewater*, 11-13 June, Seoul, Korea (2003).
- Rhee, S. K., Lee, J. J. and Lee, S. T., Nitrite Accumulation in a Sequencing Batch Reactor during the Aerobic Phase of Biological Removal, *Biotechnol. Lett.*, **19**, pp. 195-198 (1997).
- Ruiz, G., Jeison, D. and Chamy, R., Nitrification with High Nitrite Accumulation for the Treatment of Wastewater with High Ammonia Concentration, *Wat. Res.*, **37**, pp. 1371-1377 (2003).
- Sharma, B. and Ahlert, R. C., Nitrification and Nitrogen Removal, *Wat. Res.*, **11**, 897-925 (1977).
- Slikers, A. O., Third, K. A., Abma, W., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M., CANON and ANAMMOX in Gas-Lift Reactor, *FEMS Microbiol. Letter.*, **218**, pp. 339-344 (2003).
- Strous, M., Kuenen, J. and Jetten, M. S. M., Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(7), pp. 3248-3250 (1999).
- Strous, M., van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M., Ammonium Removal from Concentrated Waste Streams with the Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Process in Defferent Reactor Configulations, *Water Res.*, **31**(8), pp. 1955-1962 (1997).
- Turk, O. and Mavinci, D. S., Preliminary Assessment of Shortcut in Nitrogen removal from wastewater, *Can. J. Civ. Eng.*, **13**, pp. 600-605 (1986).
- Turk, O. and Mavinci, D. S., Selective Inhibition : a Novel Concept for Removing Nitrogen from Highly Nitrogenous

- Wastes, *Environ. Technol. Lett.*, **8**, pp. 419-426 (1987).
- Turk, O. and Mavinci, D. S., Maintaining Nitrite Build-up in a System Acclimated to Free Ammonia, *Wat. Res.*, **23**, pp. 1383-1388 (1989).
- U.S.EPA, *Process Design Manual for Nitrogen Control* (1975).
- U.S.EPA, *Manual Nitrogen Control*, EPA 625/R-93/010, Cincinnati, Ohio (1993).
- van de Graaf, A. A., de Bruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M. and Kuenen, J. G., Autotrophic Growth of Anaerobic Ammonium-Oxidizing Microorganisms in a Fluidized Bed Reactor, *Microbiology*, **142**, pp. 2187-2196 (1996).
- van Dongen, L. G. J. M., Jetten, M. S. M. and van Loosdrecht, M. C. M., *The Combined Sharon/Anammox Process*, STOWA Report, IWA Publishing, London, UK (2001).
- van Hulle, S. W. H., Volcke, E. I. P., López-Teruel, J., Donckels, B., van Loosdrecht, M. C. M. and Vanrolleghem, P. A., Influence of Temperature and pH on the Kinetics of the SHARON Nitritation Process, *Proc. IWA 4th World Water Congress*, 19-24 September, Marrakech, Morocco, Nitrogen removal II (2004).
- Verstraete, W., Vanstaen, H. and Voets, J. P., Adaptation to Nitrification of Activated Sludge Systems Treating Highly Nitrogenous Waters, *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, **49**, pp. 1604-1608 (1977).
- Wang, J. and Yang, N., Partial Nitrification under Limited Dissolved Oxygen Conditions, *Process Biochemistry*, **39**, pp. 1223-1229 (2004).
- Wiesmann, U., *Biological Nitrogen Removal from Wastewater, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- Wong-Chong, G. M. and Loehr, R. C., The Kinetics of Microbial Nitrification : Nitrite-nitrogen Oxidation, *Wat. Res.*, **12**, pp. 605-609 (1975).
- Wong-Chong, G. M. and Loehr, R. C., The kinetics of Microbial Nitrification, *Wat. Res.*, **9**, pp. 1099-1106 (1978).
- Wyffels, S., Boeckx, P., Pynaert, K., Zhang, D., van Cleemput, O., Chen, G. and Verstraete, W., Nitrogen Removal from Sludge Reject Water by the Two-stage Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification Denitrification Process, *Wat. Sci. Tech.*, **49**, pp. 57-64 (2004).
- Yang, L. and Alleman, J. E., Investigation of Batchwise Nitrite Build-up by an Enriched Nitrification Culture, *Wat. Sci. Tech.*, **26**(5-6), pp. 997-1005 (1992).