

## Biological Aerated Filter에서 유입 질소농도에 따른 아질산화 특성

유익근<sup>†</sup>

울산대학교 화학공학부

## Nitritation Characteristics Depending on Influent Nitrogen Concentration in a Biological Aerated Filter

Ik-Keun Yoo<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 13 November 2013, Revised 9 December 2013, Accepted 11 December 2013)

### Abstract

The purpose of this study was to investigate the nitrification characteristics of biological aerated filter (BAF) packed with ceramic media, especially focusing on nitrite build-up during nitrification. When increasing the nitrogen load above 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d, ammonium removal efficiency decreased to less than 60% and the nitrite ratio (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N/NO<sub>x</sub>-N) of higher than 75% was achieved due to the inhibitory free ammonia (FA, NH<sub>3</sub>-N) concentration and oxygen limitation. FA inhibition, however, is not recommended strategy to promote nitrite build-up since FA concentration in the reactor is coupled with decreased ammonium removal efficiency. Nitrite ratio in the effluent was also affected by aeration rate and influent ammonium concentration. Ammonium oxidation was enhanced at a higher aeration rate regardless of influent ammonium concentration but, the nitrite ratio was dependent on both aeration rate and influent ammonium concentration. While a higher nitrite ratio was obtained when BAFs were fed with 50 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L of influent, the nitrite ratio significantly decreased for a greater influent concentration of 200-300 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L. Taken together, aeration rate, influent ammonium concentration and FA concentrations kept in the BAF were found to be critical variables for nitrite accumulation in the BAF system.

**Key words** : Biological Aerated Filter, Nitrification, Nitrite, Wastewater

### 1. Introduction

폐하수 중의 질소를 제거하기 위한 생물학적 질소제거 공정은 호기성 독립영양균에 의한 질산화와 무산소 상태에서의 종속영양균에 의한 탈질 과정으로 구성된다. 질산화 과정은 암모니아성 질소 산화 및 아질산성 질소 산화의 2 단계로 이루어지는데, 각 단계에서 활성을 보이는 암모니아 산화균과 아질산 산화균 모두 수율 및 성장속도가 낮아서 종속영양균에 의해 수행되는 유기물 산화에 비해 약점을 가지고 있다. 특히 질산화 과정에서 생성되는 질산성 질소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)의 탈질에 필요한 유기물의 양이 부족하여 외부 탄소원을 공급해야 할 경우, 필요한 메탄올의 양은 3.2-6 gCOD/gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 정도로 질소 농도가 높을수록 비용이 문제가 된다(Wiesmann, 1994). 따라서 이를 해결하기 위해 질산화 효율 향상 및 탈질 과정의 경제성을 확보하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다(Lee and Kim, 2001; Lee et al., 2010; Lim et al., 2006; Shim et al., 2002; Wett and Rauch, 2003; Yoo et al., 2006).

활성오니법과 같은 부유성장 시스템에서 발생할 수 있는

질산화균의 wash-out을 방지하고 안정성을 확보할 수 있는 방법으로 생물막 시스템의 장점이 부각되어 왔다. 생물막 시스템은 담체에 고정화된 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있어, 질산화의 안정성을 확보하고 높은 처리부하 및 슬러지 생성량이 적은 장점이 있다. 한편, 질산화에서의 폭기 및 탈질에 필요한 유기물 비용을 절감하기 위해서, 질산성 질소로의 완전 질산화가 아닌 아질산성 질소(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N)로의 아질산화에 대한 연구가 수행되었다(Garrido et al., 1997; Anthonisen et al., 1976; Kim et al., 2003; Turk and Mavnic, 1989). 아질산화는 주로 free ammonia(FA, NH<sub>3</sub>-N) 농도, 용존산소(DO) 농도, 온도 변화에 따른 질산화 특성을 살펴보는 측면에서 연구되고 있다. 특히 0.1-1.0 mgNH<sub>3</sub>-N/L 정도의 낮은 FA 농도에서 아질산 산화균의 활성이 저해되는 현상과 암모니아 산화균에 비해 아질산 산화균의 산소 친화력이 낮은 특성을 활용한 연구들이 대표적으로 발표되었다(Kuai and Verstraete, 1998; Wiesmann, 1994). 다양한 생물막 시스템 중에서 생물여과 반응기(Biological Aerated Filter, BAF)는 대표적인 고정상 생물막 반응기의 하나로서, 단위 부피당 처리 효율이 높고 부유물질(SS) 제거가 가능한 여과기능을 동시에 가지고 있다(Hasan et al., 2011; Pujol et al., 1994; Yoo et al., 1998). 또한 다른 생물막 반

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

ikyoo@ulsan.ac.kr

응기와 마찬가지로 질산화 균을 충전 담체의 생물막 층에 고정화시킬 수 있어 높은 처리 효율과 안정성을 가지고 있다. 따라서 질소제거 공정의 경제성 측면에서 장점이 많은 아질산화를 BAF에서 구현할 수 있다면 특히 질소폐수의 부하가 높을수록 경제적인 공정 구성이 가능해진다. 예를 들어 순수한 암모니아성 질소 폐수의 탈질에 메탄올을 사용할 경우, 질산성 질소 1g의 탈질에 2.47g의 메탄올이 필요한 반면에 아질산성 질소 1g에는 1.53g의 메탄올이 필요하여 약 40% 절감 효과가 있다(Joo et al., 2000; Mann et al., 1998; Qiu et al., 2010; U.S.EPA, 1993; Villaverde et al., 1997; Yoon and Kim, 2003).

본 연구에서는 세라믹 담체를 충전한 BAF에서 아질산화에 의한 아질산성 질소의 축적이 이루어지는 조건을 다양하게 검토하였다. 효율적인 실험을 위해 두 개의 BAF를 다른 질소 부하 및 조건에서 동시에 운전하였다. 질소폐수의 농도 및 부하, 폭기량을 변화시켜 2개의 BAF가 다양한 조건에서 운전되도록 하여, BAF 내에서의 DO 농도의 변화, 원수 질소농도 및 부하의 변화, 체류시간의 변화에 따른 특성을 종합적으로 검토하였다. 마지막으로 실험 후반부에는 합성 질소폐수와 비슷한 농도의 암모니아성 질소를 포함한 석유화학 실험수에 대해서도 아질산화가 적절하게 구현되는지 확인하였다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. 실험장치

Fig. 1과 같이 BAF는 원통형 아크릴 형태로 제작되었으며, 직경 3 cm, 길이 110 cm의 중간에 70 cm 깊이로 담체층을 두고 지름 5~8 mm의 다공성 세라믹 담체를 충전하였다(공극률 32%). 담체층 하부에는 폐수 유입, 공기 유입, 슬러지 배출에 필요한 출구를 각각 두었으며, 담체층 하부에서 시작하여 7, 22, 48, 63 cm 높이에 각각 처리수 시료 채취구를 설치하였다.

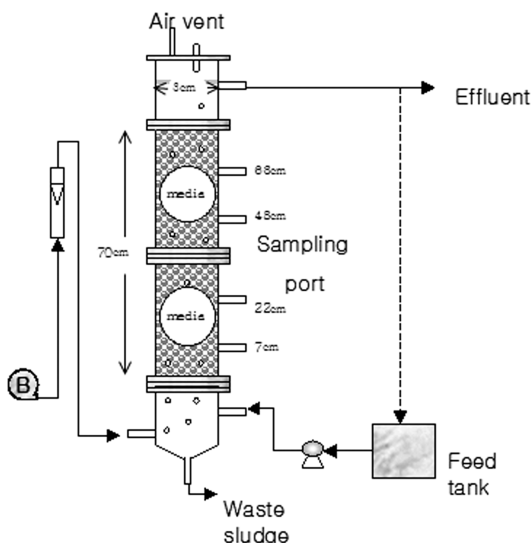


Fig. 1. Schematic diagram of biological aerated filter set-up.

### 2.2. BAF 운전 조건

폐수의 온도는 실험기간 동안 실온(19~25°C)에서 유지되었으며, 산소 전달을 위해 폭기량은 100~200 ml/min(선속도 기준 0.23~0.46 cm/sec) 범위에서 변화시켰다. 슬러지는 C 석유화학 폐수처리장의 슬러지를 2달간 암모니아 합성폐수에 적응시킨 것이다. 적응과정은 수집된 슬러지가 접종된 BAF에 합성폐수의 질소 농도를 20 mgN/L에서 50 mgN/L까지 서서히 증가시키면서 동시에 질소 부하도 0.2 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d에서 1.6~3.2 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d까지 2달에 걸쳐 증가시키는 방법으로 적응시켰다. 2개의 BAF를 동시에 운전하였는데(BAF-1, BAF-2), 질소 부하는 BAF-1에서는 1.63~3.26 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d 범위에서 변화시키고 BAF-2에서는 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d로 일정하게 유지하였다. 원수의 암모니아성 질소 농도를 50, 200, 300 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L로 변화시켰으며 동일한 질소 부하에 대해서 질소 농도가 달라지면 결국 BAF에서 머무르는 폐수의 체류시간이 달라지게 된다. 예를 들어 질소 부하 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d에서는 공탁체류시간(empty bed contact time, EBCT) 기준으로 질소농도 50 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L에서 EBCT 0.74h, 200 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L에서 2.95h, 300 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L에서는 4.42h의 EBCT가 BAF에서 유지되었다. BAF-2는 일정한 질소 부하를 유지하였지만 실험 후반부에는 유기물이 없고 대부분 암모니아성 질소로 구성된 석유화학 실험수를 비슷한 질소부하(1.47~1.68 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d)로 공급하여 합성폐수와 차이점을 비교하였다. BAF 운전에서 필수적으로 요구되는 역세척은 가능한 일정한 주기로 실시하였으며, 대체로 3~4일 간격의 주기로 약 2분 정도의 과폭기 및 슬러지 인발을 실시하였다.

### 2.3. 폐수의 조성

사용한 폐수는 2가지로서 암모니아성 질소를 포함한 합성폐수와 C 석유화학사의 활성오니조에서 유기물만 처리된 채 종말처리장으로 보내지는 암모니아성 질소를 포함한 방류수를 각각 이용하였다. 합성폐수는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 주 질소 원료로 하고 1 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N당 7.13 gCaCO<sub>3</sub>의 비율로 NaHCO<sub>3</sub>를 넣어 pH 조절 및 무기탄소원으로 사용하였다. 또한 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 50 mg/L, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 50 mg/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 50 mg/L, yeast extract 50 mg/L, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 1 mg/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 2 mg/L, NaHCO<sub>3</sub> 7.14 g (CaCO<sub>3</sub> 기준)/gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N으로 구성하였다. C 석유화학 방류수 조성은 COD<sub>Cr</sub> 30~50 mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 270~310 mgN/L였다.

### 2.4. 분석방법

폐수의 분석은 Standard Method(APHA, 1992)에 따라 실시하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 농도는 네슬러(Nesslerization)법에 의해 425 nm에서 측정하였으며, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 농도는 이온 크로마토그래프(Basic IC, Metrohm)로 분석하였다. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N은 디아조반응(Diazotization)에 근거한 Hach 분석키트(Hach 8507)로도 병행하여 분석하였다. DO는 DO meter(YSI 55)를 이용하여 측정하였고, 온도, pH도 주기적으로 측정하였다.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. BAF 운전 특성 개요

2개의 BAF(BAF-1, BAF-2)에 각각 슬러지를 접종후 50 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L의 합성 암모니아 폐수를 공급하고 질소 부하를 2개월에 걸쳐 BAF-1은 3.26 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d, BAF-2는 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d까지 서서히 증가시키면서 적응시켰다. 그 후 Fig. 2, Fig. 3에서와 같이 2개의 BAF에서 각각 6~7개월 동안 폭기량, 원수의 암모니아성 질소 농도, 질소 부하를 변경하면서 처리결과를 분석하였다. BAF-1은 질산화율이 낮고 처리수의 암모니아성 질소 농도가 높게 배출되는 조건이 유지되도록 유입 질소부하를 높은 범위에서 변화시켰다. BAF-2는 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d의 질소 부하를 일정하게 유지하였으며, 운전 후반부에는 석유화학 실패수를 공급하였다. 전 구간에서의 질산화 특성은 아질산성 질소, 질산성 질소, 암모니아성 질소 농도로 각각 구분하여 분석하였다.

Fig. 2의 BAF-1의 운전 결과에서는 질소 부하의 감소 및 폭기량의 증가에 따라(A-D 구간), 처리수의 암모니아성 질소가 감소하는(질산화 효율이 향상되는) 전형적인 질산화 특성이 잘 나타났다. 폭기량을 일정하게 유지한 상태에서 질소 부하를 점차 감소시킨 구간(F-H 구간)에서도 마찬가지로

질소 부하 감소에 따라 질산화 효율이 증가하였다. 다른 조건은 동일하고 원수의 질소 농도만을 각각 50, 200 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L로 다르게 한 D, H 구간을 서로 비교해보면, 원수 농도가 낮은 D 구간에서는 아질산성 질소 축적비가 높은 아질산화가 활발한 반면에, H 구간에서는 대체로 질산성 질소 농도가 더 높았다. BAF-2에서도 같은 조건에서 원수의 질소 농도를 변화시킨 Fig. 3의 B, C 구간을 비교해보면, 마찬가지로 농도가 낮은 B 구간에서 아질산화 비율이 크고 C 구간에서는 질산성 질소가 더 증가하였다. BAF-2의 운전 후반부에는 실패수의 질산화 효율을 검증하였는데(Fig. 3, F 구간), 같은 조건에서 합성폐수를 공급한 E 구간에 비해 아질산성 질소 축적이 현저하게 증가하였다. F 구간에서는 비슷한 농도 조건의 E 구간에 비해 질산화 효율도 많이 감소하여 약 80% 정도의 질산화 효율을 보였다. 즉, 암모니아성 질소의 산화율도 합성 폐수에 비해 감소하였고 아질산성 질소의 산화 효율은 더욱 크게 감소하였는데, 원인으로는 실패수 중에 아질산 산화균 등의 질산화 박테리아 저해물질이 포함되어 있을 가능성을 생각해볼 수 있다. 본 연구에서는 해당 원인을 밝히기 위해 저해물질의 종류에 따른 분석은 실시하지 못했다.

Fig. 3, F 구간의 170일 전후에 질산화 효율이 급격히 감소한 이유는 BAF의 역세척 방법을 다르게 한 결과이다.

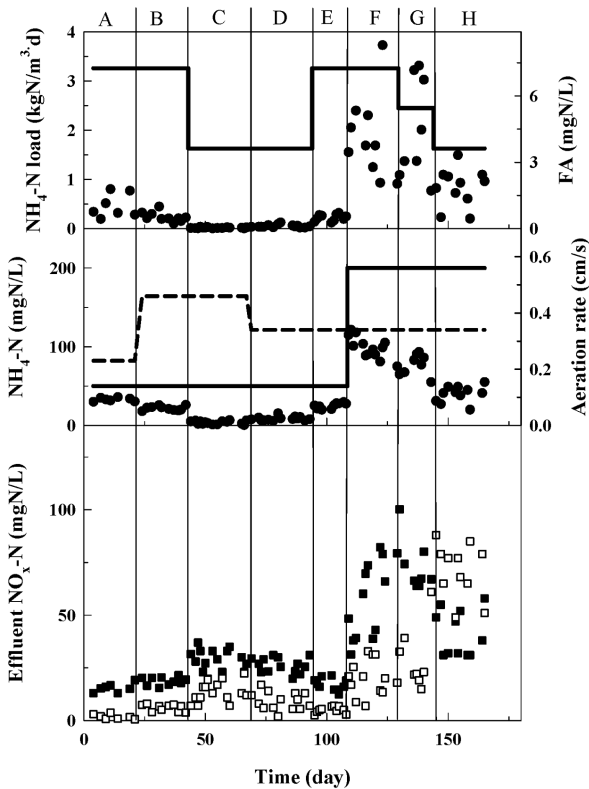


Fig. 2. Time courses of the nitrogen concentrations and operation conditions in biological aerated filter (BAF-1) operated with varied nitrogen load. (solid line: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N load, influent NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N; dotted line: aeration rate; ●: effluent NH<sub>3</sub>-N(FA), effluent NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N; ■: effluent NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N; □: effluent NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)

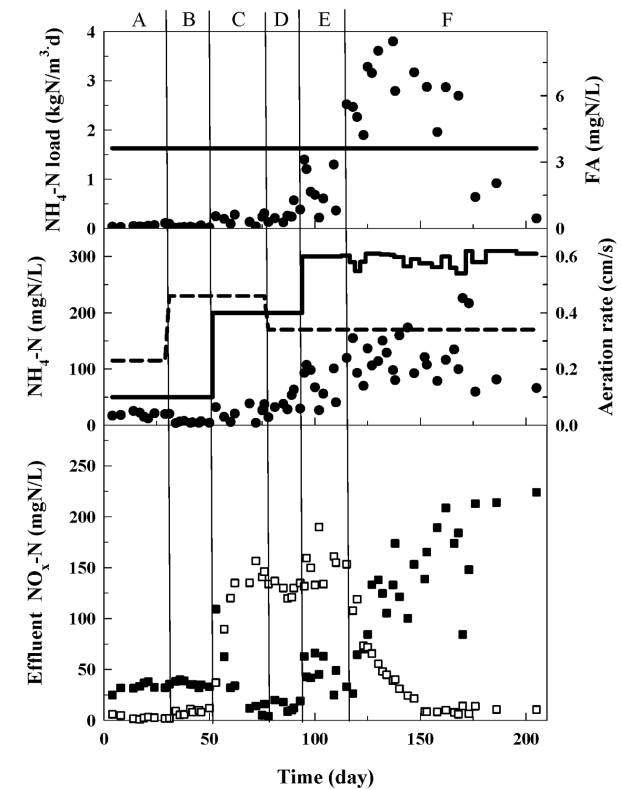


Fig. 3. Time courses of the nitrogen concentrations and operation conditions in biological aerated filter (BAF-2) kept at constant nitrogen load. (solid line: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N load, influent NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N; dotted line: aeration rate; ●: effluent NH<sub>3</sub>-N(FA), effluent NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N; ■: effluent NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N; □: effluent NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)

다른 실험 구간에서의 BAF 역세척은 1주일에 2~3차례 잠깐 동안 폭기량을 급격히 늘린 상태에서 상부 및 하부로 유출되는 과잉 슬러지를 인발하는 형태로 수행하였다. 그러나 170일 전후에는 담체 층에 누적된 슬러지 층이 과도하게 쌓여 압력이 상승하고 채널링이 관찰되어 3~4일 간격으로 약 2분간 공기 공급량을 3 cm/s로 유지하여 이때 탈리되는 슬러지를 인발하는 기존의 역세척 방법으로는 충분한 역세척이 어려웠다. 그러나 실험실 규모의 BAF 운전에서는 체계적인 역세척 프로토콜을 수립하기 어렵고 BAF의 용량과 구조에 따라 최적화 변수가 다르므로, 실험실에서 확립된 역세척 방법이 실제 플랜트에서 적용되기는 어렵다 (Pujol et al., 1994; Yoo et al., 1998). 따라서 본 연구에서는 실험실 규모에서 역세척 방법의 변화 및 이로 인한 질산화 영향은 검토하지 않았다. 다만, 담체층의 안정성 확인을 위해 170일 전후에 운전을 잠시 멈춘 후 BAF에서 담체를 꺼내 대략적으로 세척하고 다시 운전을 재개하였는데, Fig. 3의 처리수 농도 변화에서 보듯이 운전 재개 후 4일째 시료 분석에서 질산화 성능에 큰 변화가 없었으며 이를 통해 생물막의 안정성을 확인하였다.

BAF는 구조적으로 plug flow type의 반응기로서, 담체에 형성된 생물막의 두께에 따른 농도 경사 외에도 층진 담체층의 깊이에 따라 반응기의 유입부에서 출구까지의 반응물,

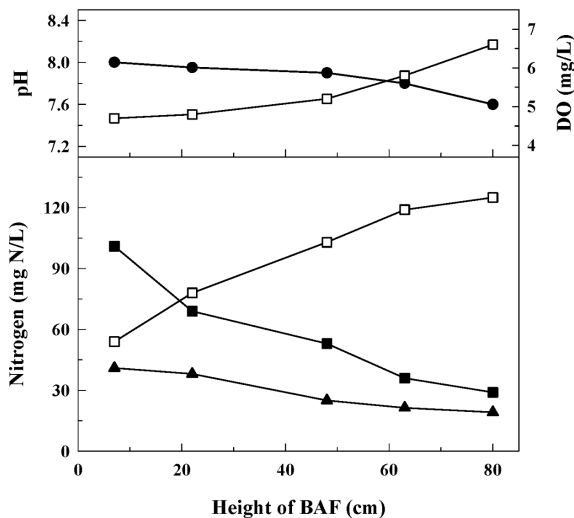


Fig. 4. pH, DO, and nitrogen concentrations according to the height of BAF. (●: pH; □: DO, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N; ■: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N; ▲: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N)

pH, DO 농도 등의 경사가 존재한다. Fig. 4에서는 BAF-2 반응기의 D 구간에서 BAF 층 별로 질소농도 및 pH, DO 농도 분포를 분석하였다. 각각의 채취구 별로 시료를 분석한 결과 DO 농도는 BAF 상부로 갈수록 4.7 mg/L에서 6.6 mg/L까지 증가하였는데, BAF 하부가 상부에 비해 질산화가 더 활발함을 뜻한다. 또한 최소 DO 농도가 4.7 mg/L 이상인데도 아질산성 질소의 축적이 일어나고 있는 점이 특징적이다. 담체에 형성된 생물막은 대체로 DO의 물질전달 확산에 의해 산소를 전달받는다. 따라서 생물막의 깊이 및 위치에 따라 DO에 제한이 걸리는 지역이 발생하여 아질산 축적이 일어나는 것으로 보인다. 질소 농도의 분포를 볼 때 대체로 70cm의 담체 층에서 BAF 전반부에서 대부분의 질산화가 일어나고, 아질산성 질소는 BAF 상부로 갈수록 완전 질산화에 의해 농도가 감소하는 것을 볼 수 있다.

### 3.2. 질소부하 및 폭기량에 따른 질산화 특성

Fig. 2, 3에서 총괄적으로 나타낸 운전 결과를 조건별로 대조가 되는 구간에 대해서 평균값과 표준 편차를 각각 구하여 비교하였다. Table 1은 BAF-1에서 원수의 농도를 50 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L로 유지했을 때 폭기량 및 질소부하의 변화에 따른 질산화 결과이다. 암모니아성 질소의 제거율(질산화 효율), 처리수 중의 아질산성 질소의 비율, 처리수의 FA 농도를 나타냈는데 FA 농도는 아래의 식에 의해 계산되었다 (Yoon and Kim, 2003).

$$NH_3 - N = \frac{NH_4^+ - N \times 10^{pH}}{\exp\left(\frac{6344}{273 + T}\right) + 10^{pH}} \quad (1)$$

질산화 효율은 질소부하에 상관없이 폭기량에 따라 증가하였는데, 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d 질소 부하에서는 최대 92.8%의 질산화 효율을 얻었다. 반면에 3.26 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>·d의 고부하에서는 폭기량의 증가에 따라 질산화 효율이 증가하는 정도가 크지 않았으며, 최대 질산화 효율은 56.5%였다. 이는 산소의 부족으로 인한 결과라기보다는, 본 연구에서 이용한 BAF 용량에 비해 질소 부하가 과도하였음을 의미한다. Fig. 4의 DO 농도 분포를 보더라도 BAF에서 유지되는 DO는 최소 4.7 mg/L 이상으로 충분히 높기 때문에, 폭기량의 증가가 DO 증가 및 질산화 효율 향상으로 연결되기는 어렵다. 다른 이유로는 폭기량의 증가로 인해 반응기

Table 1. Nitrification characteristics according to the variation of nitrogen load and aeration rate in BAF-1 (Influent ammonium = 50 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L)

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N load (kgN/m <sup>3</sup> ·d)	Phase	Aeration rate (cm/s)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N removal (%)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N / NO <sub>x</sub> -N (%)	NH <sub>3</sub> -N (mgN/L)
3.26	A	0.23	34.3 ± 3.8	90.0 ± 4.9	1.0 ± 0.45
	E	0.34	50.0 ± 5.6	77.4 ± 5.3	0.49 ± 0.13
	B	0.46	56.5 ± 4.6	75.5 ± 5.8	0.53 ± 0.16
1.63	D	0.34	82.9 ± 3.7	74.5 ± 7.9	0.11 ± 0.05
	C	0.46	92.8 ± 3.6	68.1 ± 9.2	0.04 ± 0.02

**Table 2.** Nitrification characteristics according to the variation of nitrogen load in BAF-1 (Influent ammonium = 200 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/L, aeration rate = 0.34 cm/s)

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N load (kgN/m <sup>3</sup> ·d)	Phase	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N removal (%)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N / NO <sub>x</sub> - N (%)	NH <sub>3</sub> - N (mgN/L)
3.26	F	49.6±5.0	72.6±9.8	6.4±3.4
2.46	G	60.2±4.3	76.1±3.5	4.5±1.9
1.63	H	79.5±4.0	38.1±8.1	1.9±0.61

내의 mixing 효과가 증가하고 이로 인해 생물막으로의 산소전달이 활발해져서 질산화 효율이 증가하였다고 추측할 수 있다. 유입수의 농도를 200 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/L로 유지한 구간에서도 질소 부하가 감소함에 따라(F-H 구간), 질산화 효율은 49.6%에서 79.5%까지 큰 차이로 증가하였다(Table 2). 따라서 본 실험에서 제작한 BAF의 적절한 처리용량은 3.26 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/m<sup>3</sup>·d 미만으로 추정된다. 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/m<sup>3</sup>·d의 일정한 부하로 운전한 BAF-2에서는, 0.45 cm/s 폭기량에서 90% 이상의 질산화 효율을 얻었다(Table 3). 이는 BAF-1에서와 비슷한 결과로서, 결국 90% 이상의 질산화 효율을 얻기 위해서 필요한 폭기량은 0.45 cm/s 이상이 필요함을 알 수 있다.

기존 연구에서 아질산 축적율에 영향을 미치는 대표적인 인자들은 산소 제한(Garrido et al., 1997; Joo et al., 2000; Yoo et al., 2006)과 FA 저해(Anthonisen et al., 1976; Kim et al., 2003; Yoon et al., 2003)로 알려졌다. 본 연구에서도 폭기량의 증가에 따라 아질산 축적 비율이 감소하는 현상을 확인할 수 있었다(Table 1). 3.26 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/m<sup>3</sup>·d 부하에서 폭기량의 증가에 따라 아질산 비율은 90%에서 75.5%까지 감소하였고, 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/m<sup>3</sup>·d 부하에서는 74.5%에서 68.1%로 감소하였다. 이때 출구에서 측정된 FA 농도는 대체로 1 mgNH<sub>3</sub> - N/L 이하였으므로, BAF 하부에서는 이보다 높은 FA 농도가 유지되었다고 볼 수 있다. 기존의 아질산 연구에서 아질산 산화균은 0.1~10 mgNH<sub>3</sub> - N/L의 FA 농도에서 저해가 일어났고, 암모니아 산화균은 10~150 mgNH<sub>3</sub> - N/L 범위에서 저해가 일어났다(Anthonisen et al., 1976; Randall and Buth, 1984). 따라서 BAF-1은 대체로 아질산 산화균이 저해받는 FA 농도에서 운전되었을 것이다. BAF-1에서 원수의 질소 농도를 200 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/L로 증가시킨 구간에서는 FA 농도가 1.9~6.4 mgNH<sub>3</sub> - N/L로 높게 유지되었다(Table 2). 따라서 FA 저해에 의한 아질산 축적이 일어나게 되는데, 3.26, 2.46 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/m<sup>3</sup>·d 부하에서 아질산 비율은 각각 72.6%, 76.1%로 높게 나타나고 있다. 반면에 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/m<sup>3</sup>·d의 낮은 부하에서는 38.1%로 아질산 비율이 크게 감소하여 FA 저해 효과가 약화되는 것을 확인할 수 있다.

### 3.3. 원수의 질소 농도 변화에 따른 아질산 축적 특성

Table 2에서 1.63 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/m<sup>3</sup>·d 질소 부하에서는 아질산 비율이 38.1%로 현저히 감소하였지만, 이때의 FA 농도는 1.9 mgNH<sub>3</sub> - N/L로 비교적 높게 유지되었다. 오히려 Table 1에서는 비슷한 질소 부하 및 폭기량 조건에서 FA 농도가 0.04~0.11 mgNH<sub>3</sub> - N/L로 낮았는데도 불구하고 아

질산 비율이 68.1~74.5%로 높게 유지되었다. BAF-1의 운전에서 Table 1, 2의 차이는 원수의 질소 농도이므로, 질소 농도가 높을 경우 아질산 축적 비율이 감소한다고 생각할 수 있다. 또한 원수의 질소 농도가 달라지면 동일한 질소 부하에서는 결국 BAF에서의 체류시간이 달라지므로, 체류시간이 길수록 아질산 축적 비율이 감소하는 것이다.

일정한 질소 부하에서 운전한 BAF-2의 결과를 비교한 Table 3에서 이러한 경향성을 다시 확인할 수 있다. BAF-2는 동일한 질소 부하에서 유지하였으므로 동일한 폭기량에서 질산화 효율이 비슷하다면 생물막에서의 산소 소비량도 비슷하여 용존산소 분포도 비슷할 것이다. 따라서 원수의 질소를 50, 200, 300 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/L로 변화시켰을 때 질산화 효율은 73.3~92.5% 범위로 폭기량의 증가에 따라 약간 증가하였으나, BAF 내의 용존 산소 분포가 크게 다르다고 하기는 어렵다. 그럼에도 아질산 비율은 200, 300 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N/L 원수 농도에서는 10.5~24.6%로 매우 낮게 나타났다. 이때 아질산 축적에 영향이 큰 FA 농도는 오히려 높은 원수 농도에서 더 높게 유지되어 아질산 산화에 미치는 저해 효과가 더 커지는데도, 아질산 비율은 낮아지는 결과를 보였다. 따라서 동일한 질소 부하, 비슷한 폭기량 하에서 FA 농도가 낮은데도 불구하고 아질산 축적비가 더 높아지는 이유는, 원수의 질소 농도의 차이 혹은 이로 인한 체류시간의 영향으로 생각할 수 있다. 체류시간의 차이를 이용하여 아질산 축적을 유도하는 시스템으로, 30~35°C 정도의 온도에서 아질산 산화균의 성장 속도가 암모니아 산화균에 비해 느리다는 점을 이용하는 SHARON 시스템이 있다(Hellinga et al., 1998). 그러나 SHARON 시스템은 CSTR 형태로서 폐수 및 슬러지의 체류시간을 매우 짧게 유지하여 아질산 산화균을 wash-out 시켜서 아질산 축적을 유도하는 개념이지만, BAF는 담체를 이용한 고정상 생물막 반응기이므로 아질산 산화균 슬러지를 절대적으로 wash-out시킬 수는 없으므로 관련이 멀다. 다른 가능성으로는 고정상 생물막 반응기라는 BAF의 구조상 부분적인 채널링, 확산에 의존하는 산소전달 제한 등의 이유로 생물막 내 분포되어 있는 아질산 산화균이 폐수 및 산소와 충분히 접촉할 수 없었기 때문이라고 볼 수 있다. 만약 후속 연구로 생물막 내에서의 농도 경사를 분석할 수 있다면 보다 체계적인 결과를 얻을 수 있을 것으로 보인다. 한편 본 연구는 실험 준비기간을 포함하여 총 운전기간이 1년이 안되는 단기간의 결과로서, 문헌에 보고된 바와 같이 질산화 생물막 반응기에서 아질산 산화균의 FA 순응(acclimation)에 따른 영향은 충분히 살펴보기 못하였다(Villaverde et al, 2000). 따라서 후속 연구를 통해 생물막 내에서의 농도 경사, 장기

**Table 3.** Nitrification characteristics according to the variation of influent  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentration and aeration rate in BAF-2 ( $\text{NH}_4\text{-N}$  load =  $1.63 \text{ kgNH}_4^+ \text{-N/m}^3 \cdot \text{d}$ )

Influent $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mgN/L)	Phase	Aeration rate (cm/s)	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ removal (%)	$\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NO}_x \text{-N}$ (%)	$\text{NH}_3 \text{-N}$ (mgN/L)
50	A	0.23	73.3±4.8	91.6±3.9	0.11±0.04
	B	0.46	90.1±4.4	82.1±5.2	0.08±0.04
200	D	0.34	86.8±4.5	10.5±3.9	0.55±0.26
	C	0.46	92.5±4.0	16.0±9.8	0.40±0.18
300	E	0.34	82.4±6.2	24.6±5.9	1.8±0.81

간 운전과정에서의 FA 순응 현상을 검토하게 된다면 보다 체계적인 결론을 얻을 수 있을 것이다.

#### 4. Conclusion

세라믹 담체가 충전된 BAF를 제작하여 아질산 축적에 초점을 맞추어 질소폐수의 처리 특성을 살펴본 결과 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) 기존 연구에서 아질산 축적 인자로 잘 알려진 FA 및 폭기량 조절에 의해 BAF에서 아질산 축적을 유도할 수 있음을 확인하였고 또한 원수의 질소 농도에 따라 아질산 축적비가 달라지는 것을 추가적으로 확인하였다.
- 2) 같은 질소 부하에서는 원수의 질소 농도가 낮은 경우 BAF에서 아질산 축적 비율이 향상되는 것을 확인하였다. 아질산 축적에는 FA, DO, 질소 부하, 원수의 질소 농도가 복합적으로 작용하였으며, 장기간 운전에 따라 일어날 수 있는 미생물의 순응에 따른 아질산 축적비 변화에 대해서는 후속 연구가 필요하다.
- 3) BAF에서 유도되는 아질산화 조건을 후속 연구를 통해 탈질 공정과 연계할 경우, 가능하면 암모니아성 질소의 산화율과 아질산 축적비를 동시에 높게 유지하는 것이 유리하다. 따라서 이를 위한 최적의 운전 조건(폭기량, 원수의 질소 농도, 질소 부하 등)을 찾아내기 위한 다양한 연구가 필요할 것이다.

#### Acknowledgements

이 논문은 2011년 울산대학교 교내 연구비에 의하여 연구되었습니다.

#### References

American Public Health Association (APHA). (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., American Public Health Association, Washington DC, pp. 4-75.

Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., and Stinath, E. G. (1976). Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitric Acid, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48, pp. 835-852.

Garrido, J. M., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J. (1997). Influence of Dissolved Oxygen Concentration on

Nitrite Accumulation in a Biofilm Airlift Suspension Reactor, *Biotechnology and Bioengineering*, 53, pp. 168-178.

Hasan, H. A., Abdullah, S. R. S., Kamarudin, S. K., and Kofli, N. T. (2011). Response Surface Methodology for Optimization of Simultaneous COD,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  Removal from Drinking Water by Biological Aerated Filter, *Desalination*, 275, pp. 50-61.

Hellinga, C. A., Schellen, A. J. C., Mulder, J. W., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J. (1998). The Sharon Process: An Innovative Method for Nitrogen Removal from Ammonium-rich Wastewater, *Water Science and Technology*, 37, pp. 135-142.

Joo, S. H., Kim, D. J., Yoo, I. K., Park, K., and Cha, G. C. (2000). Partial Nitrification in an Upflow Biological Aerated Filter by  $\text{O}_2$  Limitation, *Biotechnology Letters*, 22, pp. 937-940.

Kim, D. J., Chang, J. S., Lee, D. I., Han, D. W., Yoo, I. K., and Cha, G. C. (2003). Nitrification of High Strength Ammonia Wastewater and Nitrite Accumulation Characteristics, *Water Science and Technology*, 47, pp. 45-51.

Kuai, L. and Verstraete, W. (1998). Ammonium Removal by the Oxygen-limited Autotrophic Nitrification-denitrification System, *Applied and Environmental Microbiology*, 64, pp. 4500-4506.

Lee, S. C. and Kim, D. J. (2001). A Study on the Nitrification and Denitrification of an Anoxic-oxic Upflow Biological Aerated Filter, *Korean Chemical Engineering Research*, 39, pp. 123-129. [Korean Literature]

Lee, W. S., Hong, S. H., Chung, J. S., Ryu, K., and Yoo, I. K. (2010). Comparison of the Operational Characteristics between a Nitrifying Membrane Bioreactor and a Pre-denitrification Membrane Bioreactor Process, *Journal of Industrial Engineering and Chemistry*, 16, pp. 546-550.

Lim, K. J., Kim, S. H., Kim, D. J., Cha, G. C., and Yoo, I. K. (2006). Characterization of Microbial Distribution of Nitrifiers and Nitrogen Removal in Membrane Bioreactor by Fluorescence in Situ Hybridization, *Korean Journal of Microbiology and Biotechnology*, 34, pp. 257-264. [Korean Literature]

Mann, A., Mendoza-Espinosa, L., and Stephenson, T. (1998). A Comparison of Floating and Sunken Media Biological Aerated Filters for Nitrification, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, pp. 273-279.

Pujol, R., Hamon, M., Kandel, X., and Lemmel, H. (1994). Biofilters: Flexible Reliable Biological Reactors, *Water Science and Technology*, 29, pp. 33-38.

Qiu, L., Zhang, S., Wang, G., and Du, M. (2010). Performances and Nitrification Properties of Biological Aerated Filters with Zeolite, Ceramic Particle and Carbonated Media, *Bioresour*

- Technology*, 101, pp. 7245-7251.
- Randall, C. W. and Buth, D. (1984). Nitrite Build-up in Activated Sludge Resulting from Combined Temperature and Toxicity Effects, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 56, pp. 1045-1049.
- Shim, J. K., Yoo, I. K., and Lee, Y. M. (2002). Design and Operation Considerations for Wastewater Treatment Using a Flat Submerged Membrane Bioreactor, *Process Biochemistry*, 38, pp. 279-285.
- Turk, O. and Mavinic, D. S. (1989). Maintaining Nitrite Build-up in a System Acclimated to Free Ammonia, *Water Research*, 23, pp. 1383-1388.
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). (1993). Manual: Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, Washington DC, pp. 101-110.
- Villaverde, S., FDZ-Polanco, F., and Garcia, P. A. (2000). Nitrifying Biofilm Acclimation to Free Ammonia in Submerged Biofilters. Start-up Influence, *Water Research*, 34, pp. 602-610.
- Villaverde, S., Garcia-Encina, P. A., and FDZ-Polanco, F. (1997). Influence of pH over Nitrifying Biofilm Activity in Submerged Biofilters, *Water Research*, 31, pp. 1180-1186.
- Wett, B. and Rauch, W. (2003). The Role of Inorganic Carbon Limitation in Biological Nitrogen Removal of Extremely Ammonia Concentrated Wastewater, *Water Research*, 37, pp. 1100-1110.
- Wiesmann, U. (1994). Biological Nitrogen Removal from Wastewater, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 51, pp. 692-699.
- Yoo, I. K., Kim, G. H., and Kim, D. J. (1998). A Study on Paper Industry Wastewater Treatment by Pilot-scale Biological Aerated Filter and Optimum Backwash Condition, *Korean Chemical Engineering Research*, 36, pp. 945-950. [Korean Literature]
- Yoo, I. K., Lim, K. J., Lee, W. S., Kim, D. J., and Cha, G. C. (2006). Study on Operational Factors in a Nitrite-accumulating Submerged Membrane Bioreactor, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16, pp. 469-474.
- Yoon, H. J. and Kim, D. J. (2003). Nitrification and Nitrite Accumulation Characteristics of High Strength Ammonia Wastewater in a Biological Aerated Filter, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, pp. 377-383.