

## 합성 양어장수 속의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거 위한 질화세균 고정화된 생물반응기

서근학<sup>†</sup> · 김용하 · 김병진

부경대학교 화학공학과  
(1998년 9월 18일 접수, 1999년 1월 27일 채택)

### Nitrifier Consortium Immobilized Bioreactor for $\text{NH}_3\text{-N}$ Removal in Synthetic Aquaculture Water

Kuen-Hack Suh<sup>†</sup>, Yong-Ha Kim and Byong-Jin Kim

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University  
(Received 18 September 1998; accepted 27 January 1999)

#### 요 약

순양 질화세균군을 Ca-alginate에 포괄한 bead를 충전한 충전반응기를 이용한 합성 양어장수 속의 암모니아성 질소 제거 실험을 수행한 결과 수력학적 체류시간이 짧아질수록 암모니아성 질소 제거속도는 계속 증가하여 0.02시간의 수력학적 체류시간에서도 감소하지 않았다. 반응기 내경에 대한 충전층 높이의 비가 4일 경우 암모니아성 질소 제거속도가 가장 높은 것으로 나타났다. 암모니아성 질소의 제거속도는 공압 공기 유속의 증가에 대해 선형적으로 증가하였다. 높은 수력학적 체류시간에서 용존산소는 암모니아성 질소 제거반응의 한계요인으로 나타났으나 0.1시간 이하의 수력학적 체류시간에서는 공급용존산소량에 비해 암모니아성 질소 제거량이 작아 제거속도에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났다.

**Abstract** – Nitrifier consortium entrapped in Ca-alginate bead was packed into packed bed bioreactor and the performance of bioreactor was evaluated for the removal of ammonia nitrogen from synthetic aquaculture water. Total ammonia nitrogen (TAN) removal rate by packed bed bioreactor was continuously increased with decreasing hydraulic residence time (HRT). The optimum ratio of packing height and inner diameter of reactor (H/D) was 4. TAN removal rate was increased proportionally with superficial liquid velocity. Low dissolved oxygen (DO) concentration was limiting factor for nitrification but DO concentration does not affect nitrification below 0.1 hour of HRT.

**Key words:** Bioreactor, Nitrifier Consortium, Ca-Alginate Bead, Aquaculture, Ammonia

#### 1. 서 론

최근 경제력의 상승과 더불어 어류의 소비가 증가하는 반면 오염물질의 수계 방출로 인한 수질악화로 인하여 연근해 어장의 어류 자원이 고갈되고 있고 원양어업에서도 각국의 수자원 보호정책에 의해 타국의 자국 영해내의 조업을 금지하고 있는 상황이다.

부족한 어류 자원은 양식에 의해 보충이 가능한데 현재 이용되고 있는 어류의 양식 시스템으로는 유수식 양식, 가두리 양식과 순환 여과식 양식이 있다. 유수식 양식과 가두리 양식은 양식장이 위치한 자연 환경에 의존하는 개방적 시스템으로서 사육조 내로 지속적인 용수 공급을 필요로 하고 한번 사용된 용수는 수계로 방출되므로 용수 부족과 수질오염 등의 문제점을 유발한다. 순환 여과식 양식은 사육조에서 유출된 폐수를 양어장 밖으로 방출하지 않고 물리적 및 생물학적 여과과정을 통해 오염물질을 제거한 후 재사용하는 폐쇄식 시스템으로 최소의 용수를 이용하여 어류를 고밀도로 사육할 수 있어 생산력을 증대시킬 수 있고 배출수에 의한 수질오염 문제로 인하여 야기되는 각종 환경적 규제를 해결할 수 있을 뿐 아니라 소비자에 인접해

입지할 수 있으므로 부가가치를 높일 수 있는 장점을 지니고 있는 양식 시스템이다[1-2].

순환 여과식 양식은 어류를 고밀도로 사육함에 따라 사육조에서 발생하는 오염물질의 양도 많으므로 발생하는 오염물질의 효과적이고 신속한 제거가 요구된다. 사육조에서 발생하는 오염물질 중 어류의 대사작용과 미생물 사료와 어분의 분해에 의해서 발생하는 암모니아는 어류에 유해한 영향을 끼친다[3-5]. 암모니아는 수중에서 비이온성 암모니아( $\text{NH}_3$ )와 이온성 암모니아( $\text{NH}_4^+$ ) 형태로 평형을 이루고 있으며 온도와 pH에 따라 존재 비율이 달라진다. 비이온성 암모니아는 동물의 세포벽을 통과하여 저농도에서도 어류에게 치명적인 피해를 주게 되어[6] 미국 환경 보호청에서는 사육조 내의 비이온성 암모니아를 0.02 mg/L 이하로 유지하도록 권장하고 있다[7].

순환 여과식 양식에서 암모니아성 질소를 제거하기 위하여 주로 생물학적 처리법을 사용한다. 생물학적 암모니아성 질소 제거공정은 자연적인 미생물에 의한 정화기능을 증가시킨 방법으로 *Nitrosomonas* 속의 미생물에 의해 암모니아성 질소를 아질산성 질소로 산화시킨 후 *Nitrobacter* 속의 미생물에 의해 아질산성 질소를 질산성 질소로 산화시킨다[8-9].

현재 사용되고 있는 생물학적 암모니아성 질소제거 공정으로는 침

<sup>†</sup>E-mail : khsuh@dolphin.pknu.ac.kr

지식 생물막 공정, 살수 여상 공정, 회전 원판 접촉 공정 등으로 이들 공정은 지지체 표면에 자연적으로 부착되는 미생물을 이용하는 고정 생물막 공정이다[10]. 이러한 고정 생물막 공정은 생물막을 형성하는데 있어 오랜 시간이 걸리며 자연적으로 부착하기 쉬운 균이 우점종으로 밀집하게 되어 두꺼운 생물막을 형성시키는 단점이 있다. 이로 인해 생물막 내부에서는 혐기적 조건이 형성되고 외부에 부착된 미생물은 생물막과 유체의 접촉시 발생하는 전단응력에 의해 떨어져 나가게 됨으로써 반응기 내부의 생물함량이 낮아지게 되어 암모니아성 질소 제거효율이 저하되는 원인이 된다. 이와 같은 문제점을 유발하는 고정 생물막 공정을 대체하여 보다 더 높은 수처리 효율을 얻는 방법으로 포괄고정화 미생물을 이용한 암모니아성 질소 제거 공정에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[11-13].

미생물의 포괄고정화법은 한정된 공간 내에 미생물을 포획하여 이용하는 방법이다. 효소나 발효 미생물을 고정화시켜 이용할 경우 반응기 내 미생물 농도를 높이고 미생물의 세출현상(wash out)을 최소화할 수 있어 생산성을 높일 수 있다. 이러한 포괄고정화법은 생물공학 분야에서 오래 전부터 이용되어 왔으며 최근에는 생물학적 폐수처리 공정에 응용되고 있다[14-16]. 포괄고정화 미생물을 생물학적 폐수처리 공정에 이용할 경우 폐수처리에 관여하는 특정 미생물만을 순수 배양하거나 순치하여 고정화할 수 있어 높은 효율을 얻을 수 있고 전단응력에 의한 미생물의 유실이 없어 반응기 내에 유용한 미생물을 고농도로 유지할 수 있다. 포괄고정화된 미생물은 온도나 pH같은 환경조건이 급격히 변화하거나 독성물질이 유입되어도 고정화 미생물 자체의 완충작용에 의해 활성이 변하지 않는 장점을 가지고 있다. 또한 처리수와 미생물의 분리가 매우 용이하여 별도의 분리시설이 불필요하므로 공정의 규모를 대폭 줄일 수가 있다[17].

현재 연구되어지고 있는 고정화 미생물을 이용한 암모니아성 질소 제거 공정은 대부분 암모니아성 질소 산화에 소모되는 산소를 보충하기 위하여 간접 또는 직접 폭기를 하는 혼합 반응기 형태를 하고 있다. 반응기 내부의 고정화 미생물에 직접 폭기를 할 경우 공기의 전단응력에 의해 고정화 미생물이 쉽게 파손되는 문제가 발생한다. 간접 폭기의 경우 반응물이 고정화 미생물에 충분히 접촉하지 못해 제거 효율이 낮은 문제점이 있다[18,19].

본 연구는 순환 여과식 양식에서 고밀도 양식을 저해하는 가장 큰 환경인자인 암모니아성 질소를 효과적으로 제거할 수 있는 생물학적 처리장치의 개발을 위하여 고정화 미생물을 이용하는 폭기식 반응기의 문제점을 극복하고 보다 높은 질산화 효율을 얻을 수 있는 충전층 생물반응기를 개발하고 합성 양어장수 속의 암모니아성 질소 제거 실험을 수행하여 비폭기식 생물반응기의 순환 여과식 양어장 수처리 공정으로의 적용가능성을 검토하고 개발된 반응기의 암모니아성 질소 제거 특성과 운전인자 등을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 질화세균군

S하수처리장에 반입된 활성슬러지를 65 mesh( $\Phi$ : 0.21 mm) standard sieve를 이용하여 헹궈준 후, 질화세균군(nitrifier consortium)의 증식을 위하여 수돗물을 이용하여 Table 1에 나와 있는 기질을 조제하여 주입하면서 1개월 동안의 순양과정을 거쳤다. 미생물 주

Table 1. Composition of nitrifier acclimating solution

Composition	Concentration(g/m <sup>3</sup> )	Function
NH <sub>4</sub> Cl	59.43	N source
NaHCO <sub>3</sub>	71.4	Alkalinity control
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	18.85	P source

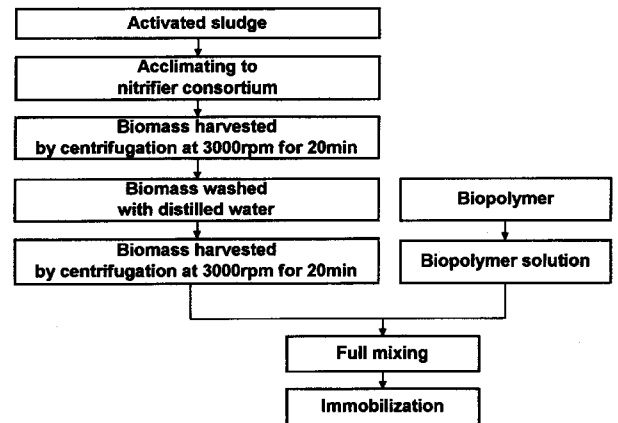


Fig. 1. Block diagram for the preparation of nitrifier consortium and polymer for immobilization.

위의 기질을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 세척한 후 원심분리를 거쳐 미생물만을 회수하였다.

### 2-2. 질화세균군 고정화 방법

질화세균군의 고정화 방법은 Fig. 1과 같다. 5%(W/V) sodium alginate용액과 4%(DW/V) 질화세균군 부유용액을 동일 부피로 혼합한 후 magnetic stirrer를 이용하여 교반되고 있는 0.1 M CaCl<sub>2</sub> 용액 속에 사출하여 Ca-alginate bead로 제조하였다. 균일한 크기의 bead를 제조하기 위하여 peristaltic pump를 이용하여 질화세균군과 alginate 혼합용액을 16 mL/min으로 일정하게 사출기로 공급하였으며 사출기 needle의 크기는 2 mm이었다. 사출된 bead는 각각 4°C의 0.1 M CaCl<sub>2</sub> 용액 속에 24시간 동안 보관한 후 사용하였으며 제조된 bead의 평균 직경은 4 mm이었다.

### 2-3. 충전층 반응기

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 2와 같으며 충전층 반응기는 내경 8 cm, 높이 55 cm의 아크릴 관으로 제작하여 사용하였다. 반응기 하부로부터 5 cm높이에 망을 설치하여 상부의 bead를 받쳐 줄 수 있도록 하였으며 미세망과 유입수 공급관 사이에 공간을 두어 충전층 단면에 대해 암모니아성 질소 농도의 구배가 없이 고루 공급될 수 있게 하였으며 바닥에 30°의 경사를 주어 고형물이 유입될 경우 침강하여 아래에 모일 수 있도록 하고 이를 제거할 수 있는 고형물 배출구를

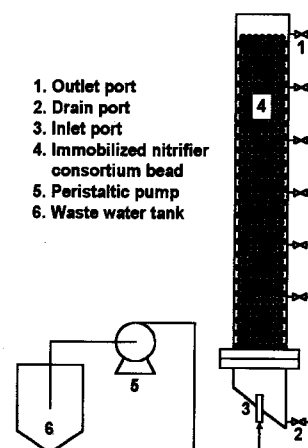


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for packed bed bioreactor.

Table 2. Composition of synthetic aquaculture water

Component	Composition, g/m <sup>3</sup>	Function
NH <sub>4</sub> Cl	9.6	N-source
Glucose	30.0	Organic carbon source
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	40.0	P source
MnSO <sub>4</sub>	2.0	Mn source
NaHCO <sub>3</sub>	68.8	Alkalinity control

설치하였다.

반응기 직경(D)에 대한 충전층 높이(H)의 비의 영향을 확인하기 위한 처리수 배출구는 미세망으로부터 8 cm 간격으로 6개의 배출구를 설치하였으며 충전층 직경에 대한 배출구의 높이 비는 각각 1부터 6이었으며 각 단의 부피는 400 mL이었다.

#### 2-4. 합성 양어장수

본 실험에 이용된 합성 양어장수의 조성은 Table 2와 같다. 반응기 내로 유입되는 암모니아성 질소의 농도는 양어장에서 권장 어류 성장 비이온성 암모니아성 질소농도로 알려진 0.02 g/m<sup>3</sup>[7]을 기준하여 25°C, pH 7.5일 때의 암모니아성 질소(total ammonia nitrogen, TAN)의 농도인 2.5 g/m<sup>3</sup>이 되도록 하였으며 암모니아성 질소원으로 염화암모늄(NH<sub>4</sub>Cl)을 이용하였다.

질산화에 소모되는 알칼리도의 보충을 위해 중탄산나트륨(NaHCO<sub>3</sub>)을 이용하였으며 유입되는 합성 양어장수 속의 암모니아성 질소가 완전히 질산화될 경우에도 알칼리도가 부족하지 않도록 암모니아성 질소 1 g에 대해 7.14 g as CaCO<sub>3</sub>가 되도록 하였다. 유기탄소원으로 glucose(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)를 사용하였으며 인성분으로 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 사용하였다. 기질의 용해는 수중에 존재하는 미량 금속성분의 보충을 위하여 수돗물을 사용하였다. 제조된 합성 양어장수는 pH와 용존산소 농도를 인위적으로 조절하지 않았다.

#### 2-5. 실험방법

비폭기 충전 반응기의 실험은 반응기 직경에 대한 충전 높이의 비가 높은 것부터 시작하여 하나의 높이에 대한 실험을 행한 후 충전되어 있는 bead를 제거하여 보다 낮은 충전 높이에 대한 실험을 행하였으며 하나의 높이에 대해 수력학적 체류시간을 0.55시간에서부터 0.02시간까지 줄이면서 행하였다. 수력학적 체류시간의 변화에 대해 반응기 출구 암모니아성 질소 농도가 거의 일정한 정상상태에서 2-3 회 시료를 채취하여 분석한 후 평균값을 자료로 사용하였다.

#### 2-6. 분석방법

실험에 필요한 수질의 분석은 TAN의 분석을 위하여 NH<sub>3</sub> 선택전극(Orion Research Inc., 9512BN)이 부착된 Ion meter(Orion Research Inc., Model 720A)를 이용하여 이온선택성 전극법[20]에 의해 분석하였고, COD는 산성 KMnO<sub>4</sub>법[21]에 따라 시료 채취 즉시 분석하였다. pH 미터(SUN TEX SP-701)를 사용하여 시료 채취와 동시에 pH를 측정하였으며 DO는 반응기 상단에 용존산소측정기(YSI, model YSI-55)의 전극을 쫓아 측정하였다. 알칼리도는 적정법[22]에 의해 분석하였다.

#### 2-7. Data 계산방법

암모니아성 질소와 COD의 제거속도와 용존산소의 소모속도,  $-r_a$ 는 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$-r_a = \frac{C_{i,a} - C_{o,a}}{V} \times Q = \frac{C_{i,a} - C_{o,a}}{\tau} \quad (1)$$

여기서  $-r_a$  : 반응기의 성분 a의 제거속도 또는 소모속도(g/m<sup>3</sup>·d)

$C_{i,a}$  : 반응기로 유입되는 성분 a의 농도(g/m<sup>3</sup>)

$C_{o,a}$  : 반응기에서 유출되는 성분 a의 농도(g/m<sup>3</sup>)

V : 반응기의 부피(m<sup>3</sup>)

Q : 반응기로 유입되는 합성폐수의 유량(m<sup>3</sup>/d)

$\tau$  : 유체의 반응기 내에서의 수력학적 체류시간(d)

a : 성분(TAN, DO, COD)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 수력학적 체류시간 및 충전층 높이의 영향

순환 여과식 양어장 순환수 처리의 목적은 사육조 내의 암모니아성 질소의 농도를 낮게 유지하는 것이다. 순환 여과식 양어장의 수처리 공정은 일반적인 폐수처리 공정과는 달리 수처리 공정에서 배출된 유출수가 사육조를 거쳐 다시 수처리 장치로 유입되는 재순환 공정이다[23]. 재순환 공정의 경우 반응기를 한번 통과할 때의 제거율도 중요하지만 1회의 흐름을 통해 제거된 암모니아성 질소의 제거율이 작다고 하더라도 유출수를 재순환시키면 원하는 제거율을 얻을 수 있으므로 반응기 1회 통과시 높은 제거율을 유지하는 것보다는 제거속도를 높게 유지하는 것이 더 중요하다[24]. 그러므로 제거 속도가 최대일 때 반응기의 성능이 최대라고 볼 수 있다.

최대의 암모니아성 질소 제거속도를 얻을 수 있는 충전층 반응기의 수력학적 체류시간과 충전높이를 구하기 위하여 반응기의 수력학적 체류시간을 0.55시간에서 0.02시간까지 변화시키고 반응기 내경(D)에 대한 충전 높이(H)의 비(H/D)를 6에서부터 3으로 변화시켰다. 이와 같은 조건하에서 암모니아성 질소 제거속도와 제거율의 변화에 대한 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 3과 4에 도시하였다.

수력학적 체류시간의 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거 속도의 변화는 수력학적 체류시간이 0.55시간에서 0.05시간으로 감소함에 따라 제거속도는 서서히 증가하였으며 0.05시간부터 0.02시간의 수력학적 체류시간 범위에서는 제거속도가 급속히 증가하였다.

Ca-alginate에 고정화한 질화세균균을 충전한 간접폭기식 반응기를 이용하여 합성 양어장수 속의 암모니아성 질소제거 실험을 행한 Suh 등[25]의 결과에 따르면 수력학적 체류시간이 짧아질수록 유입되는 암모니아성 질소가 증가하여 제거속도가 증가하여 0.3시간의 수력학적 체류시간에서 82 g/m<sup>3</sup>·d의 가장 높은 암모니아성 질소의 제거속도를 보였으며 그 이하의 수력학적 체류시간에서는 유입되는 암모니아성 질소가 미생물에 의해 처리되기 전에 유출되는 암모니아성 질소의 비율이 증가하여 제거속도는 오히려 감소한다고 하였다. Lee 등[26]도 침지식 여과조를 이용한 양어장 순환수 속의 암모니아성 질소

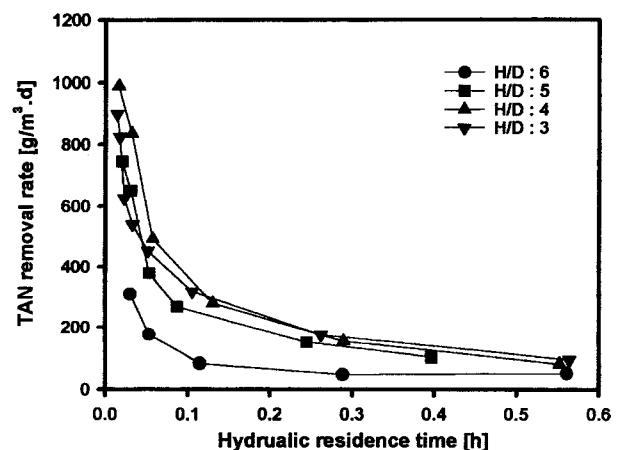


Fig. 3. Changes of TAN removal rate on hydraulic residence time.

제거실험을 통해 2시간의 수력학적 체류시간에서  $64 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 가장 높은 암모니아성 질소의 제거속도를 보였으며 2시간 이하의 수력학적 체류시간에서는 제거속도가 감소한다고 하였다.

그러나 본 연구에 사용한 충전층 반응기는 유입된 합성 양어장수가 반응기 내부에 충전된 고정화 미생물과 완전히 접촉한 후 유출되는 형태로서 0.02시간의 매우 짧은 수력학적 체류시간에서도 제거속도가 감소하지 않고 계속하여 증가하는 것으로 생각되며 고정화 미생물을 이용한 질산화 공정에서 간접 폭기식 반응기보다 반응기 내부에서 폭기를 하지 않는 충전층 반응기를 사용하는 것이 더 유리하며 유동층 반응기나 침지식 반응기보다 높은 제거속도를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

충진층 높이가 제거속도에 미치는 영향은 Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 H/D가 4인 경우 가장 높은 제거속도를 보였으며 H/D가 3과 4일 경우 0.1시간 이상의 수력학적 체류시간에서는 거의 같은 제거속도를 보였으나 6인 경우는 제거속도가 다른 조건에 비해 낮은 것으로 나타나 H/D가 6인 경우는 유입된 암모니아성 질소가 충전된 고정화 미생물의 상단에 도달하기 전에 용존산소가 고갈되어 더 이상의 질산화가 진행되지 않기 때문인 것으로 사료된다.

암모니아성 질소 제거율은 Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 수력학적 체류시간이 증가함에 따라 암모니아성 질소 제거율은 증가하였다. 0.2 시간까지의 수력학적 체류시간 변화에서는 제거율이 급속히 증가하였으나 0.3시간 이상의 수력학적 체류시간에서는 증가폭이 둔화되었다.

수력학적 체류시간이 증가함에 따라 제거율이 증가하는 것은 반응기로 유입된 암모니아성 질소가 반응기 내부에서 체류하는 시간이 길어짐에 따라 고정화 미생물과의 접촉기회가 증가함에 따른 현상이며 0.3시간 이하의 수력학적 체류시간에서 수력학적 체류시간의 감소에 따라 제거율이 급속하게 감소하는 것은 유입되는 암모니아성 질소가 미생물 내부로 전달되는 속도보다 액본체의 흐름속도가 더 커서 암모니아성 질소 제거율이 급속히 감소하는 것으로 생각된다.

0.2시간 이상의 수력학적 체류시간에서 제거율이 더 이상 증가하지 않고 거의 일정한 제거율을 보이는 것은 암모니아성 질소가 반응기에 유입된 후 0.2시간 정도에 반응이 거의 완결된 것으로 그 이유는 유입된 암모니아성 질소가 거의 소비되어 반응기 내 농도가 낮아져 고정화 미생물로의 물질전달 속도가 저하되는 현상과 반응에 소모되는 용존산소가 고갈되어 일어나는 현상으로 사료된다.

H/D의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거율의 변화에 대해서는 0.3 시간 이상의 수력학적 체류시간에서는 H/D가 3인 경우가 70-80%의 가장 높은 제거율을 보였으며 H/D가 4와 5인 경우는 60%정도의 제

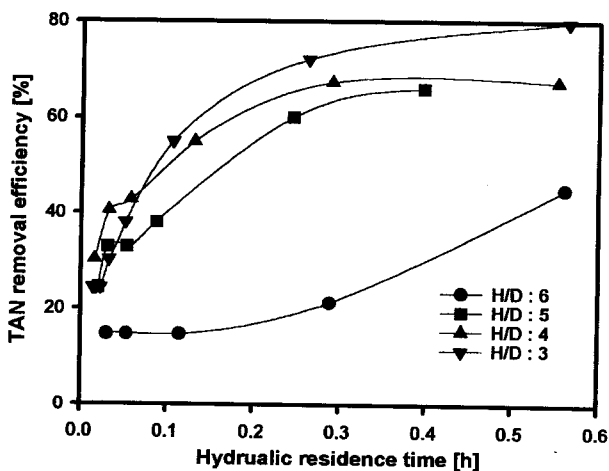


Fig. 4. Changes of TAN removal efficiency on hydraulic residence time.

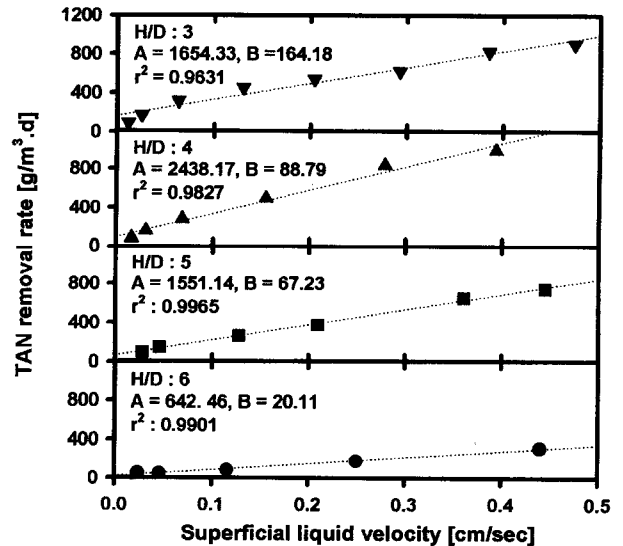


Fig. 5. Correlation between TAN removal rate and superficial liquid velocity.

거율을 나타내었다. H/D가 6인 경우 다른 조건에 비해 낮은 제거율을 보였다. 이는 H/D가 6인 경우 다른 조건에 비해 암모니아성 질소 제거속도가 낮아 반응기 내에서 반응이 완결되지 못하여 나타나는 현상으로 사료된다.

### 3-2. 공탑 액체 속도 및 충전층 높이의 영향

Fig. 5는 비폭기 충전 반응기의 공탑 액체 속도의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거속도의 변화와 공탑 액체 속도의 변화에 대한 암모니아성 질소 제거속도의 변화를 각각 H/D에 대해 1차 선형 회귀 분석한 결과를 도식한 것이다. 공탑 액체 속도는 충전층 반응기 내부에 충전물이 없을 때 공급되는 액체의 이동 속도로서 내부 충전물에 가해지는 유량 및 반응 물질의 부하량을 의미한다. 공탑 액체 속도의 증가에 따라 암모니아성 질소 제거속도는 선형적으로 증가하였다. 이는 공탑 액체 유속이 빨라수록 고정화 미생물과 유입수 속의 암모니아성 질소의 접촉시간이 짧아져서 제거되는 암모니아성 질소의 비율은 감소하지만 유량의 증대에 의한 접촉기회의 증가에 의하여 단위시간에 제거할 수 있는 암모니아성 질소의 총량은 증가하여 제거속도가 증가하는 것으로 사료된다.

공탑 액체 속도의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거속도의 변화는 1차 선형 회귀 직선으로 잘 표현되었으며 결정계수  $r^2$ 은 0.9316에서 0.9965이었다. 공탑 액체 속도의 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거속도는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$-r_{TAN} = A \times v + B$$

선형 회귀 직선의 기울기인 A는 공탑 액체 속도의 증가폭에 따른 암모니아성 질소 제거속도의 증가량으로 그 값이 클수록 동일한 공탑 액체 속도에서 높은 암모니아성 질소 제거속도를 나타낼 수 있다는 것을 알 수 있다. 선형회귀분석 결과 H/D가 4일 때 가장 높은 값을 나타내어 암모니아성 질소 제거에 가장 적합하다고 판단되었고 H/D가 3, 5인 경우는 비슷하게 나타났다. 위 식과 선형 회귀분석의 결과를 이용하면 반응기의 성능에 대한 척도로 사용할 수 있을 뿐 아니라 실제 운전시 필요한 제거속도에 따른 공탑 액체 유속을 추정하는데 사용할 수 있다.

### 3-3. 용존산소의 영향

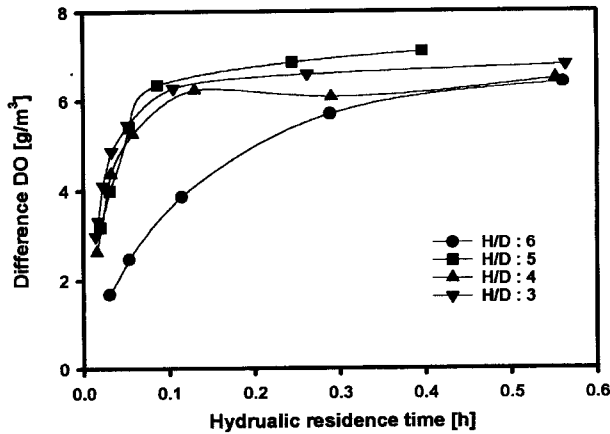


Fig. 6. Changes of difference between input and output DO concentration on hydraulic residence time.

용존산소는 미생물에 의한 암모니아성 질소의 질산화에 있어 한계 인자로 작용한다. Fig. 6은 수력학적 체류시간의 변화에 따라 유입되는 합성 양어장수 속의 용존산소 농도와 반응기를 통과한 처리수 속의 용존산소농도를 측정하여 반응기 내에서 변화된 용존산소량의 변화를 도시한 것이다. 수력학적 체류시간이 0.02시간에서 0.1시간으로 증가함에 따라 용존산소 변화량은 급격히 증가하였으며 0.2시간 이상의 수력학적 체류시간에서는 동일한 H/D에 대해서 용존산소차가 거의 일정하게 나타났다.

수력학적 체류시간의 증가에 따라 용존산소차가 증가하는 것은 공급되는 합성 양어장수의 단위 부피에 있어 제거되는 암모니아성 질소의 양이 증가하여 용존산소차가 증가하게 되는 현상이며 0.2시간 이상의 수력학적 체류시간에서 용존산소차가 일정하게 나타나는 것은 유입수 속의 용존산소가 고갈되어 나타난 현상으로 사료된다. 용존산소가 고갈되면 더 이상의 암모니아성 질소 제거반응이 발생하지 않는 것을 의미한다. 이 때문에 본 연구에서는 0.2시간 이상의 수력학적 체류시간에서 암모니아성 질소 제거율이 일정하게 유지된 것으로 사료된다.

0.1시간 이하의 수력학적 체류시간에서는 유입된 합성 양어장수 일정 유량에 대해 암모니아성 질소 제거율이 낮으므로 용존산소가 많이 소비되지 않아 유입수와 유출수의 용존산소차가 크지 않으므로 질산화 반응을 저해하지 않는 것으로 나타났다. 그러므로 본 공정을 높은 암모니아성 질소 제거속도를 필요로 하는 양어장 순환수 처리 공정에 적용할 경우 유입양어장수의 용존산소량 보다 반응기 내부에서 소모되는 용존산소량이 적도록 하여 운전해야 할 것으로 생각되어진다. 폐수처리 공정과 같이 반응기 1회 통과시 높은 암모니아성 질소 제거율을 필요로 하는 공정에 본 반응기를 적용할 경우 폐수가 반응기로 유입되기 전에 폭기시켜 용존산소 농도를 높여주면 보다 높은 암모니아성 질소 제거율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

H/D의 변화에 따른 용존산소차의 변화는 암모니아성 질소의 제거율과 유사한 형태로 나타났다. H/D가 3에서 5인 경우 큰 차이를 나타내지 않았으나 H/D가 6인 경우 암모니아성 질소의 제거율이 낮아 유입수와 유출수의 용존산소차도 작게 나타났다.

일반적으로 암모니아성 질소 1g을 질산화시키는데 4.18g의 용존산소가 필요하다고 알려져 있다[10-11, 27]. 질산화에 필요한 용존산소의 소모속도는 식(7)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$-r_{O_2} = 4.18 \times (-r_{TAN}) \quad (3)$$

Fig. 7은 H/D가 5일 때 암모니아성 질소의 제거속도에 의해 계산된

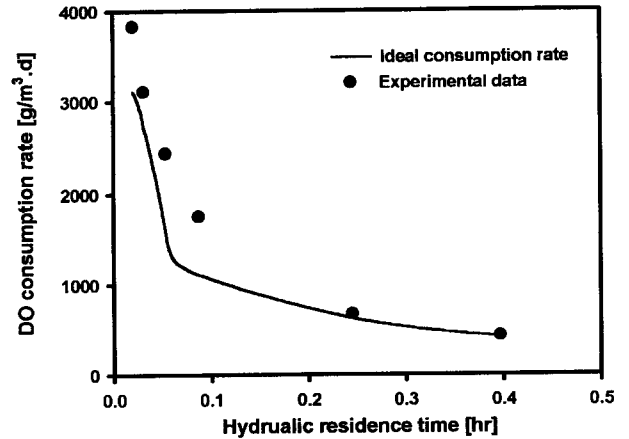


Fig. 7. Comparison between ideal DO consumption rate and experimental DO consumption rate(H/D : 5).

이론적인 용존산소의 소모속도와 실제 실험에서 소모된 용존산소 소모속도의 변화를 수력학적 체류시간의 변화에 따라 도시한 그림이다.

그림에서 보듯이 실제 용존산소 소모속도가 이론적인 용존산소 소모속도보다 높은 것으로 나타났는데 이는 본 반응기가 암모니아성 질소만을 제거하는 것이 아니라 양어장수 속의 다른 성분을 제거하는 효과도 있다는 것을 나타낸다. 또한 수력학적 체류시간이 짧아짐에 따라 실제 용존산소 소모속도가 이론적인 용존산소 소모속도보다 점점 더 커지는 경향을 보이는 것은 수력학적 체류시간이 짧아짐에 따라 암모니아성 질소 제거속도만이 증가하는 것이 아니라 다른 성분의 제거속도 또한 증가하는 것으로 생각된다.

### 3-4. COD 제거 실험

Fig. 8은 수력학적 용존산소의 변화에 따른 유입수와 유출수의 화학적 산소 요구량의 차와 제거속도를 도시한 것이다. 그림에서 보듯이 유입수와 유출수의 화학적 산소 요구량의 차는 0.1이상의 수력학적 체류시간에서는  $6-7 \text{ g/m}^3$  정도로 큰 차이를 보이지는 않았고, 0.1시간 이하의 수력학적 체류시간에서는 수력학적 체류시간이 짧아짐에 따라 급속히 감소하였다. 화학적 산소 요구량의 제거속도는 수력학적 체류시간의 감소에 따른 처리 유량의 증가에 의해 급격히 증가하여 0.02시간의 수력학적 체류시간까지 계속하여 증가하였으며 이는 암모니아성 질소 제거의 거동과 유사한 형태를 보였다.

암모니아성 질소의 질산화에 관여하는 미생물은 *Nitrosomonas* 속과 *Nitrobacter* 속의 자가영양체 미생물로서 탄소원으로 무기탄소인 이산

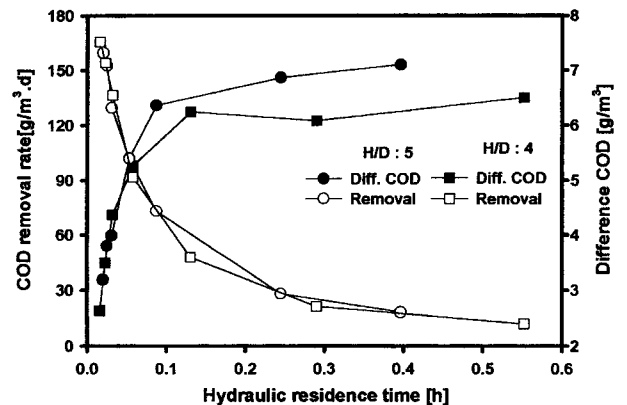


Fig. 8. Changes of COD removal rate and difference between input and output COD on hydraulic residence time.

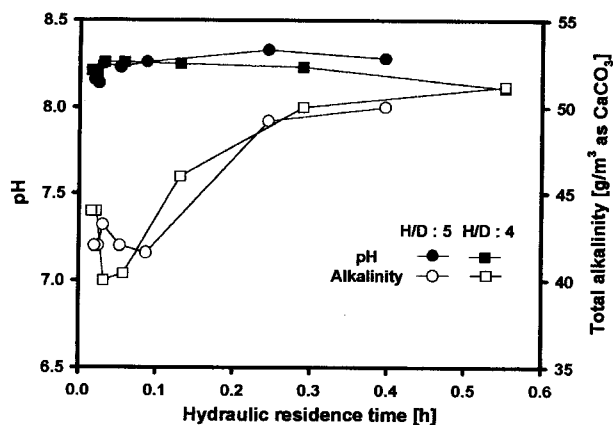


Fig. 9. Changes of pH and alkalinity on hydraulic residence time.

화탄소를 사용하므로 [11, 27] 양어장수 속의 유기탄소를 분해할 수 없으며 이로 인해 화학적 산소 요구량을 감소시킬 수 없다. 본 실험에서 유출수의 화학적 산소 요구량이 감소하는 것은 반응기에 충전된 고정화 bead에 포괄된 미생물이 순수 질산화 미생물이 아니라 활성슬러지를 순양한 질화세균군이므로 순양 미생물 중의 종속영양체 미생물에 의해 유입수 중의 유기탄소원인 glucose가 분해되었기 때문으로 생각된다. 종속영양체 미생물에 의해 유기탄소가 분해되면 이산화탄소가 발생한다. 수중에서 유기탄소의 분해에 의해 발생하는 이산화탄소는 화학적 평형에 의해 중탄산 이온( $\text{HCO}_3^-$ ) 형태로 존재하게되며 [28]  $\text{HCO}_3^-$ 는 질산화과정에서 소모되는 알칼리도의 공급원으로 작용할 수 있을 것으로 생각된다.

### 3-5. pH 및 알칼리도 변화

1 g의 암모니아성 질소의 질산화 과정에서 요구되는 알칼리도의 소비량은 6-7.4 g 정도로 알려져 있다 [14]. 암모니아성 질소의 질산화가 진행되면 알칼리도가 소모되어 pH가 저하되며 낮은 알칼리도는 질산화 반응을 저해하게 된다.

Fig. 9는 유입수의 pH가 8.2이고 알칼리도가 42 g/m³일 때 수력학적 체류시간의 변화에 따른 유출수의 pH와 알칼리도의 변화를 도시한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 수력학적 체류시간의 변화에 따른 pH의 변화는 거의 없었으며 유입수의 pH와도 거의 차이가 없었다. 유출수의 알칼리도는 짧은 수력학적 체류시간에서는 유입수와 거의 같은 값을 보였으나 수력학적 체류시간이 길어질수록 유입수보다 높은 값을 나타내었다.

pH가 저하되지 않고 유출수의 알칼리도가 증가하는 것은 COD 제거시 발생한 이산화탄소가 수중에서  $\text{HCO}_3^-$  형태로 전이되어 질산화에 소모되는 알칼리도가 보충되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 수력학적 체류시간이 짧아질수록 유출수의 알칼리도가 감소하는 것은 수력학적 체류시간이 짧아짐에 따른 암모니아성 질소 제거속도의 증가보다 COD 제거속도의 증가율이 더 커서 질산화에 필요한 알칼리도보다 더 많은 알칼리도가 발생하여 유출수의 알칼리도가 증가하는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

활성슬러지로부터 순양된 질화세균군을 포괄 고정화한 Ca-alginate bead를 충전한 충전층 생물반응기를 이용하여 합성 양어장수 속의 암모니아성 질소 제거실험을 수행하였다. 수력학적 체류시간이 짧아질수록 암모니아성 질소 제거속도는 계속 증가하여 0.02시간의 수력학적 체류시간에서도 감소하지 않았다. 암모니아성 질소 제거속도는 공탁 액

체 속도의 증가에 비례하여 증가하였으며 선형적인 관계를 얻을 수 있었다. 또한 선형화된 직선의 기울기는 반응기 성능에 대한 지표로 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 높은 암모니아성 질소 제거속도를 얻을 수 있는 최적의 반응기 내경에 대한 충전층 높이의 비(H/D)는 4였으며 0.134시간의 수력학적 체류시간에서 278 g/m³·d의 제거속도를 얻을 수 있었다. 높은 암모니아성 질소 제거율을 얻을 수 있는 최적의 H/D는 3이었으며 0.56시간의 수력학적 체류시간에서 79.7%의 암모니아성 질소 제거율을 얻을 수 있었다.

긴 체류시간에서 용존산소는 질산화 반응의 한계요인으로 작용하였으나 0.1이하의 체류시간에서는 공급되는 유입수의 용존산소량에 비해 암모니아성 질소 제거량이 작아 제거속도에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났으며 효율적인 질산화를 위해서는 0.1시간 이하의 수력학적 체류시간을 유지해야 할 것으로 사료되었다. 본 반응기는 암모니아성 질소 뿐 아니라 유기탄소도 제거하여 COD 제거효과를 보였으며 이때 발생하는 이산화탄소에 의해 질산화시 소모되는 알칼리도를 보충할 수 있어 보다 효과적으로 암모니아성 질소 제거를 수행할 수 있는 것으로 생각되었다.

## 감 사

본 연구는 해양수산부에서 시행한 첨단 기술 개발 사업 연구의 연구비 지원에 의해서 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 사용기호

- D : diameter of packed bed bioreactor [cm]
- H : packing height of immobilized nitrifier consortium [cm]
- r : removal rate or consumption rate [g/m³ · d]
- r<sub>TAN</sub> : TAN removal rate [g/m³ · d]
- r<sub>O₂</sub> : DO consumption rate [g/m³ · d]
- C : concentration [g/m³]
- V : volume of reactor [m³]
- Q : volumetric flowrate [m³/d]
- A : slope of 1st order regression
- B : intercept of 1st order regression
- v : superficial liquid velocity [cm/sec]

## 그리스 문자

- τ : hydraulic residence time [d]

## 하첨자

- a : component
- i : influent
- o : effluent

## 참고문헌

1. Rijn, J. V.: *Aquaculture*, **39**, 181(1996).
2. Chin, K. K., Ong, S. L. and Foo, S. C.: *Wat. Sci. Tech.*, **27**, 141(1993).
3. Miller, G. E. and Libey, G. S.: *Aquacultural Engineering*, **3**, 39 (1984).
4. Roger, G. L. and Klementson, S. L.: *Aquaculture Engineering*, **4**, 135 (1985).
5. Spotte, S. H.: "Seawater Aquariums, the Captive Environment", Wiley (1979).

6. Liao, P. B. and Mayo, R. D.: *Aquaculture*, **3**, 61(1974).
7. Environmental Protection Agency: "Quality Criteria for Water, Office of Technology Transfer," Washington D. C.(1976).
8. Environmental Protection Agency: "Process Design for Nitrogen Control," Office of Technology Transfer, Cincinnati, Ohio(1975).
9. Sharma, B. and Ahlert, R. C.: *Water Research*, **11**, 897(1977).
10. Grady, C. P. L. and Lim, H. C.: "Biological Wastewater Treatment ; Theory and Applications," Marcel Dekker, Inc.(1980).
11. Ariga, O., Takagi, H., Nishizawa, H. and Sano, Y. J.: *Ferment. Tech.*, **65**, 651(1987).
12. Asano, H., Myoga, H., Asano, M. and Toyao, M.: *Water Sci. Tech.*, **26**, 1037(1992).
13. Myoga, H., Asano, H., Nomura, Y. and Yoshida, H.: *Water Sci. Tech.*, **23**, 1117(1991).
14. Sofer, S. S., Lewandowski, G. A., Lodaya, M. P., Lakhwala, F. S., Yang, K. C. and Singhi, M.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **62**, 73(1990).
15. Tanaka, K., Tada, M., Kimata, T., Harada, S., Fujii, Y., Mizugu-chi, T., Mori, N. and Emori, H.: *Water Sci. Tech.*, **23**, 681(1991).
16. Nitisoravut, S. and Yang, P. Y.: *Water Sci. Tech.*, **26**, 923(1992).
17. Kim, E. Y.: *KICHe/Biochemical Eng. & Biotech.*, **7**, 85(1993).
18. Tanaka, K., Nakao, M., Mori, N., Emori, H., Sumino, T. and Nakamura, Y.: *Water Sci. Tech.*, **29**, 241(1994).
19. Kim, S. K., Kong, I. S., Seo, J. K., Kim, B. J., Lee, M. G. and Suh, K. H.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **12**, 543(1997).
20. APHA, AWWA and WEF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 18th ed., EPS Group, 4(1992).
21. Korea Institute of Industry and Technology: "Standard Methods for the Examination of Environmental Pollution"(1990).
22. American Society for Testing and Materials: "Standard Methods for Acidity or Alkalinity of Water," Publ. D.1067-70. American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa(1992).
23. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(1972).
24. Losordo, T. M. and Westers, H.: "System Carrying Capacity and Flow Estimation, Aquaculture Water Reuse System : Engineering Design and Management," Timmons, M. B. and Losordo, T. M. eds, Elsevier, Amsterdam, 14(1994).
25. Suh, K. H., Kim, B. J., Cho, M. C., Cho, J. K., Kim, Y. H. and Kim, S. K.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **13**, 238(1998).
26. Lee, S. M., Kim, D. H. and Song, K. O.: *Bull. Korean Fish. Soc.*, **25**, 176(1992).
27. Bitton, G.: "Wastewater Microbiology," John Wiley & Sons(1994).
28. Umbreit, W. W., Burris, R. H. and Stauffer, J. F.: "Manometric Techniques," Burgess Publishing Company, Minnesota(1957).