

## 활성슬러지 공정에서 천연 clinoptilolite가 질산화 효율에 미치는 영향

이형술<sup>†</sup> · 윤태일\* · 김창균

서해연안 환경연구센터, \*인하대학교 지구환경공학부  
(2001년 1월 9일 접수, 2001년 6월 29일 채택)

## The Effect of Clinoptilolite Addition on Nitrification in Activated Sludge Process

Hyung Sool Lee<sup>†</sup>, Tae Il Yoon\* and Chang Gyun Kim

Regional Research Center for Coastal Environment of Yellow Sea, \*Department of Geosystem & Environmental Engineering,  
Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received 9 January 2001; accepted 29 June 2001)

### 요 약

본 연구는 활성슬러지 공정에서 clinoptilolite의 첨가가 질산화에 미치는 영향을 파악하기 위해 수행되었다. 실험결과, 주입된 clinoptilolite는 시스템내 미생물 농도를 10,800 mg · MLVSS/l까지 상승시켰다. 또한 peptone inhibition에 대해 표준 활성슬러지 공정과 달리 90% 이상의 질산화율을 나타냈고, 0.42 kg · TKN/m<sup>3</sup> · d의 질소 부하변동에도 빠른 순응을 보이며 전체 시스템에 안정한 질산화율이 유지되었다.

**Abstract** – This study was performed to evaluate the effect of clinoptilolite addition on nitrification in activated sludge process. As a result, clinoptilolite dosage increased microbial concentration by 10,800 mg · MLVSS/l. In addition, the application of clinoptilolite improved nitrification by 90% approximately, despite of peptone inhibition and revealed stable nitrification at 0.42 kg · TKN/m<sup>3</sup> · d.

**Key words:** Nitrification, Clinoptilolite, Bio-carrier, Peptone Inhibition

### 1. 서 론

수계의 질소는 부영양화의 주요 원인 물질일 뿐만 아니라 수생계의 어류와 생물에게도 독성 영향을 끼친다고 알려져 있으며[1], 이를 해결하기 위한 다양한 연구가 진행중이다. 질소 제거 방법으로는 크게 암모니아 탈기, 이온교환, 염소 주입 등의 물리화학적 방법과 질산화 탈질 반응을 이용한 생물학적 방법으로 구분할 수 있는데, 실제적으로는 경제성을 고려하여 생물학적 공정이 많이 적용되고 있다[2]. 생물학적 질소 제거 공정은 크게 질산화 반응과 탈질 반응으로 이루어진다. 먼저, 질산화 반응은 *Nitrosomonas*에 의해 암모니아가 산화되어 NO<sub>2</sub>-N으로 산화되고, 이것이 다시 *Nitrobacter*에 의해 최종적으로 NO<sub>3</sub>-N으로 산화되는 연속적인 반응이다. 그러나, 질산화 반응을 일으키는 nitrifiers는 CO<sub>2</sub>를 탄소원으로 하는 독립영양미생물로서, 유기물 제거 및 탈질 반응에 관여하는 종속영양미생물보다 주변 환경인자에 큰 영향을 받는다. 이러한 환경인자는 크게 온도, 용존산소, pH, 유기물과 질소의 비, 저해물질 등으로 구분되고 특히, 저해물질과 온도의 영향은 운전조작으로 조정할 수 없기 때문에 실제 적용 시 큰 문제가 되고 있다.

이러한 이유로 생물학적 공정의 질산화율을 상승시키기 위해 많은 연구가 진행 중에 있으며, 특히 무기 입자를 이용한 방법이 많은 관심을 받고 있다. 생물학적 공정에 적용된 무기 입자로는 활성탄, clinop-

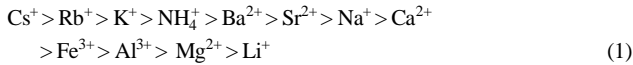
tilolite, clay, silicate, talc 등이 있으며, Cantet 등[3]에 의하면 분말 talc를 활성슬러지 폭기조에 주입한 결과 질산화율이 30% 증가하였으며 SVI(Sludge Volume Index)가 1/3까지 감소하였다고 보고하였다. 또한, 80-150 mg/l의 clay를 활성슬러지 공정에 적용한 결과, 미생물 농도가 표준 활성슬러지 공정보다 약 2배 높은 12,000 mg · MLSS/l까지 상승하였고, 질산화율도 25% 더 높은 결과를 얻었다고 보고하였다[4]. 또한 Olah 등[5]은 활성슬러지 공정에 clinoptilolite와 Fe<sup>3+</sup> 용액을 35-86 mg/l로 주입한 결과, 질산화율이 기존보다 60% 상승하고 미생물 활성도가 25%까지 개선되었다고 보고하였다.

이에 본 연구에서는 clinoptilolite를 주입한 활성슬러지 공정과 표준 활성슬러지 공정을 서로 비교하여, 첫째 clinoptilolite가 질산화 미생물에게 미생물 담체 역할을 수행하여 고농도의 질산화 박테리아가 증식할 수 있는지 알아보고, 둘째 질소 부하의 변동에 대해 clinoptilolite의 이온교환능이 미치는 영향을 파악해 보았다.

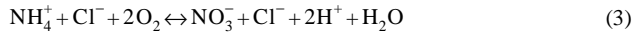
### 2. 이 론

Zeolite는 산화 규소와 산화 알루미늄의 사면체가 골격 형태를 이룬 결정으로, 단위격자의 구조에 따라 analcime, laumontite, natrolite, mordenite, heulandite 등으로 분류된다. Clinoptilolite는 heulandite에 속하며 zeolite 중에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N에 대한 이온교환 선택도가 높다고 알려져 있으며, 일반적인 이온교환 선택도는 아래와 같다[6].

<sup>†</sup>E-mail: leehs@munhak.inha.ac.kr



한편, Semmon 등[7, 8]은 zeolite를 이온교환수지로 이용하여 폐수내 암모니아를 효과적으로 제거할 수 있다고 하였으나, NaCl 등을 이용한 화학적 재생은 할 경우 고가의 유지비로 인해 실제 적용에 한계가 있다고 보고하였다. 그리고 NaCl 용액과 생물학적 질산화 반응을 이용한다면 경제적인 재생이 가능하다고 주장하였고, 그 반응은 아래 식과 같다고 주장하였다.



더욱이, Olah 등[5]은 clinoptilolite에 이온교환된  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  이온이 질산화 박테리아에 의해 직접 산화된다고 주장하였다. 즉, 활성슬러지 공정에 clinoptilolite를 주입할 경우 식 (3)이 NaCl의 주입 없이 직접 일어날 수 있다고 하였고, clinoptilolite는 미생물에게 매디아 역할을 수행할 수 있으므로, 결국 시스템내 고농도의 질산화 박테리아가 증식될 수 있다고 주장하였다[9].

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치 및 운전 조건

본 실험에서 사용된 활성슬러지 공정은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 5 L의 폭기조와 2.5 L의 침전지로 구성되었으며 compressor를 이용하여 폭기조의 용존산소가 3-5 mg/l로 유지되도록 공기를 주입하였다. 또한 온도 조절기를 이용하여 외부 수조의 온도를 약 25 °C로 유지하였고, 상기 하수처리장 반송슬러지를 식중독 후 15일간의 순응 기간을 두고 실험을 수행하였다. 대상 원수로는 인공 폐수를 사용하였으며, 탄소원으로는 Peptone(180 mg/l),  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (55 mg/l), Glutamate(72 mg/l)를, 질소원으로는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (80 mg/l),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20 mg/l)를, 무기 영양염류로는  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 를 사용하였고, 폭기조내 pH를 7.2-7.6으로 유지하기 위해  $\text{NaHCO}_3$ 를 580-860 mg/l로 충분하게 주입하였다. 유입수의 평균  $\text{COD}_C$ , T-N, T-P 농도는 각각 200 mg/l, 70 mg/l, 3 mg/l로 유지하였고, Table 1에 자세히 나타내었다.

표준 활성슬러지 공정(CU)과 clinoptilolite를 주입한 활성슬러지 공정(ZU)에 대해 유기물 부하를  $1.0 \text{ kg} \cdot \text{COD}_C/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 고정시키고 실험을 수행하였으며, clinoptilolite 주입을 제외하고는 두 반응기의 조건

Table 1. Influent characteristics

Parameters	Concentration(mg/l)
BOD <sub>5</sub>	180-200
COD	220-260
TKN	43-81(98-123)*
$\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$	35-72(83-103)*
T-P	3-5
pH	7.2-7.8
Alkalinity	580-860

(\*: run 2)

을 동일하게 하였다. Clinoptilolite는 비중 2.42, 평균 입경  $19.75 \mu\text{m}$ 를 갖는 분말형 입자로, 초기에 20 g을 주입하여 폭기조내 4,000 mg/l를 유지하였고, MLFSS(Mixed Liquor Fixed Suspended Solid)농도로 clinoptilolite의 농도를 결정하였다[10]. 두 반응기에 대해 125일간 SRT(Solid Retention Time)를 10일(run 1)로 유지하였고, 그 이후 20일(run 2)로 상승시켰다. 이때 SRT는 유출수 SS(Suspended Solid)량을 무시하고 슬러지 인출량으로 결정하였다. 또한, run 1에서는 질소 부하를  $0.28 \text{ kg} \cdot \text{TKN}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 유지하였고, run 2에서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 용액을 이용하여  $0.42 \text{ kg} \cdot \text{TKN}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 상승시켜 CU와 ZU의 질산화를 및  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  제거율을 비교하였다.

#### 3-2. 회분식 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 및 peptone 제거 실험

Clinoptilolite의  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  이온교환능을 평가하기 위해 3 g의 clinoptilolite에 대해 5,000 mg/l의  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액을 이용하여 수온  $15 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 초기 농도를 변화시키며, Jar test를 이용하여 180 rpm에서 총 24 시간 동안 혼합시켰다. 또한 peptone 혼합실험은 초기농도를 200 mg/l로 고정시킨 후, 위와 동일한 방법으로 수행하였고, peptone 혼합량은  $\text{COD}_C$ (Chemical Oxygen Demand)으로 결정하였다.

#### 3-3. 분석

실험 기간 동안 유입수와 유출수에 대해  $\text{COD}_C$ , TKN(Total Kjeldahl Nitrogen),  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ ,  $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ , SS를 Standard Methods[11]에 의해 분석하였고, 폭기조내 미생물 농도는 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid)와 MLVSS(Mixed Liquor Volatile Suspended Solid)로 측정하였다. 종속 영양미생물의 활동도는 폭기조에서 400 ml의 슬러지를 인출한 후, OUR(Oxygen Uptake Rate)로 상대평가하였으며, 부가적인 substrate의 주입없이 내생분해 상태에서 DO를 측정하였다[12]. 또한, 질산화 반응의 활성도는 200 ml의 슬러지에 대해, 5,000 mg/l의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 를 슬러지내  $50 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4\text{-N/l}$ 가 되도록 주입한 후, 30분 간격으로  $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$  농도를 측정하여 평가하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. Clinoptilolite의 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 이온교환능력과 peptone 흡착능력

본 연구에 사용된 clinoptilolite의  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  이온교환능을 평가하기 위해 초기 농도를 25에서 500 mg/l까지 변화시키며 측정한 결과, Fig. 2 처럼 초기 농도에 따라  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  이온교환능이 변화하였으며, 초기 농도가 높을수록  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  이온교환능도 비례하여 증가하였다. 즉, 초기 암모늄 농도에 따라 각각 2.50, 3.92, 7.00, 12.1, 13.2, 15.3  $\text{mg} \cdot \text{NH}_4^+ \cdot \text{N/g}$ 을 나타내었다. 이러한 결과는 첫째, 이온교환 평형반응에서 비롯되기 때문이고 둘째, 초기 암모니아 농도가 clinoptilolite와 암모니아 이온 사이의 물질전달 저항을 극복할 수 있는 추진력을 제공하기 때문이다. 위의 결과는 질소 부하 변동에 큰 의미를 갖는다. 즉, 실제 대부분의 하수처리장은 어느 정도의 산업폐수가 유입되기 때문에 유입부하가

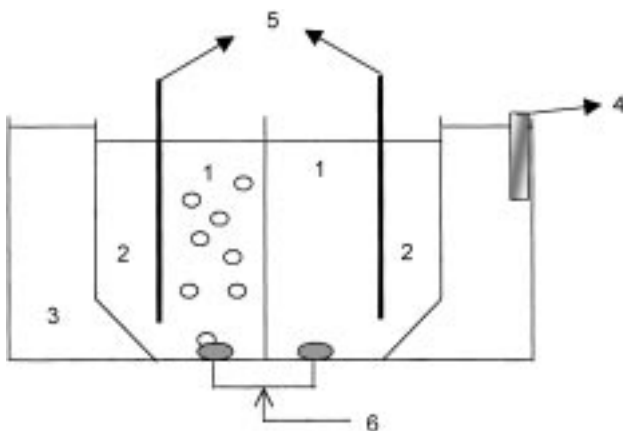


Fig. 1. Schematic diagram of activated sludge processes.

1. Aeration tank(5L×2)
2. Sedimentation tank(2.5L×2)
3. Water bath
4. Temperature controller
5. Baffle
6. Air

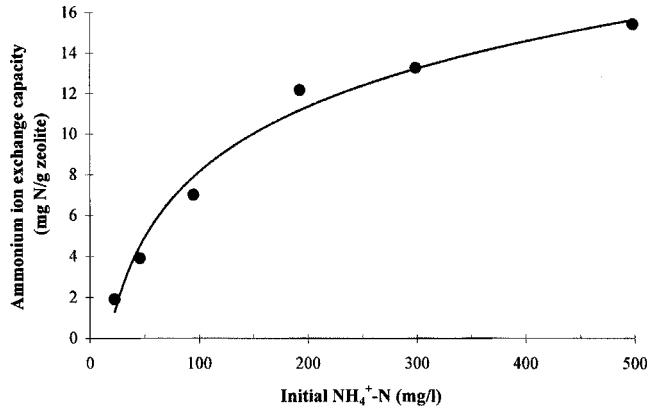


Fig. 2. Ammonium ion exchange capacity of clinoptilolite with initial  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration.

크게 변동될 수 있다. 특히, 유기물 제거와 달리 질소( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )부하의 상승은 질산화 효율을 감소시키고, 미생물에게 독성영향을 줄 수 있다. 그러나 일정량의 clinoptilolite가 폭기조내 존재할 경우, clinoptilolite의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  이온교환반응으로 질소부하 상승에 어느 정도 완충효과를 줄 수 있다고 사료된다. 한편, clinoptilolite의 peptone 흡착반응을 24시간 동안 관찰한 결과, 3시간 후 2.67  $\text{mgCOD}_C/\text{g}$ 의 peptone을 흡착하였으나, 전체적인 제거율을 고려할 경우 clinoptilolite에 의한 peptone흡착은 무시할 수 있다고 판단된다.

#### 4-2. Clinoptilolite가 미생물 농도 및 활동도에 미치는 영향

Fig. 3에 나타나 있듯이 ZU가 CU보다 고농도의 미생물이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 즉, run 1과 2에서 ZU는 MLSS와 MLVSS가 각

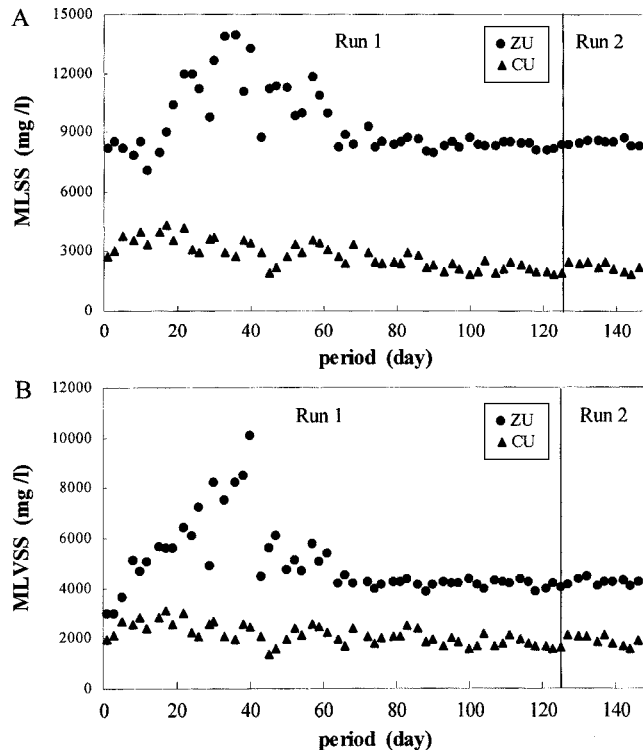


Fig. 3. The effect of clinoptilolite addition on microbial concentration; A(MLSS), B(MLVSS).

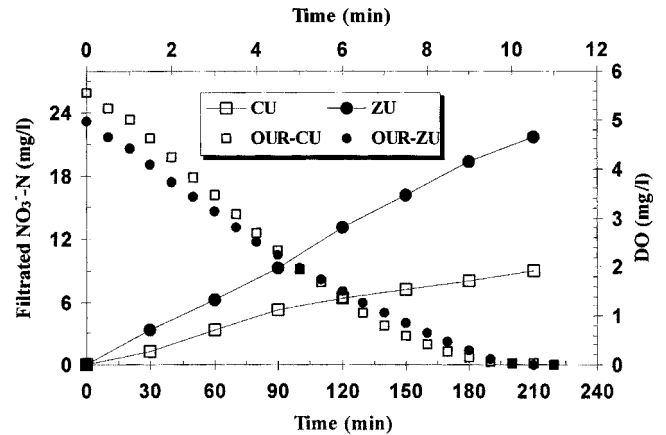


Fig. 4. Comparison of microbial activities between CU and ZU.

각 8,000-9,000  $\text{mg/l}$ 와 4,000-4,600  $\text{mg/l}$ 에서 일정한 미생물 농도를 나타내었으며, CU는 각각 1,900-2,500  $\text{mg/l}$ 와 1,700-2,300  $\text{mg/l}$ 를 보였다. 이러한 결과는 clinoptilolite가 미생물에 대해 미디어 역할을 수행한다는 사실을 뒷받침하고 있으며, Chudoba와 Pannier[4]도 활성슬러지 폭기조에 clay를 주입하여 폭기조내 미생물을 12,000  $\text{mg} \cdot \text{MLSS}/\text{l}$ 까지 유지할 수 있었다고 주장하였다.

또한, Son 등[13]은 zeolite에 미생물을 식종하여 미생물이 zeolite 표면에 부착·성장한다는 사실을 보였으며, Olah 등[5]도 활성슬러지에 clinoptilolite를 주입한 결과 미생물 농도가 상승한다고 보고하였다.

한편, clinoptilolite가 미생물 활동도에 미치는 영향을 평가하기 위해 11분간 내생분해 상태에서 OUR을 측정 한 결과, Fig. 4처럼 CU와 ZU가 각각 20.8과 25.1  $\text{mg} \cdot \text{O}_2/\text{l} \cdot \text{h}$ 를 보이며, 종속영양미생물에 대해 ZU가 약 20% 높은 활성도를 나타내었다. 또한, 질산화 활성도를 측정 한 결과 CU가 약 2.54  $\text{mg} \cdot \text{NO}_3\text{-N}/\text{l} \cdot \text{h}$ 를 나타낸 반면, ZU는 약 2.5배 높은 6.18  $\text{mg} \cdot \text{NO}_3\text{-N}/\text{l} \cdot \text{h}$ 를 보이며, ZU내에는 CU보다 상대적으로 높은 활성의 질산화 반응이 일어난다는 사실을 간접적으로 뒷받침하였다.

#### 4-3. Clinoptilolite가 질산화율에 미치는 영향

Run 1(SRT 10일)에서 CU와 ZU의 질산화율을 비교한 결과, Fig. 5에 나타나 있듯이 ZU가 빠른 순응을 나타내면서 약 90%의 질산화율을 보인 반면, CU에서는 56일간 질산화 반응이 거의 일어나지 않았으며, 100일이 경과한 후에야 ZU와 유사한 질산화율을 나타내며, 질산화 반응에 오랜 순응기간을 필요로 하였다.

이와 같이 run 1에서 질산화율의 차이가 발생한 이유는 탄소원으로 peptone(180  $\text{mg/l}$ )을 사용하였기 때문인데, Barnes[14]에 의하면 활성슬러지 공정에서 peptone이 1  $\text{mg/l}$ 과 10  $\text{mg/l}$ 로 존재시 *Nitrosomonas*의 성장을 각각 25%, 60%까지 감소시켰다고 보고하였다. 그러나, CU와는 다르게 ZU에서 높은 질산화율이 관찰되었는데, 이 결과는 다음과 같은 원인에 의해 발생할 수 있다고 판단된다.

- (1) Clinoptilolite의 peptone 흡착에 의한 질산화 inhibition 완화
- (2) Clinoptilolite에 의한 질산화 속도의 촉진
- (3) Clinoptilolite에 의한 고농도의 미생물 유지

먼저 (1)의 경우에 대해, 앞의 흡착실험을 통해 clinoptilolite가 peptone을 거의 흡착하지 않음을 확인하였으므로, 질산화율의 상승은 (1)에 의한 기작이 아님을 알 수 있다. 다음으로, 메카니즘 (2)에 의한 효과는 각각의 질산화 속도 비교에 의해 확인할 수 있다. 그러나, run 1과 2에서 ZU와 CU의 질산화 속도는 평균 1.4와 2.9  $\text{mg} \cdot \text{NO}_3\text{-N}/\text{mg} \cdot \text{MLVSS} \cdot \text{h}$

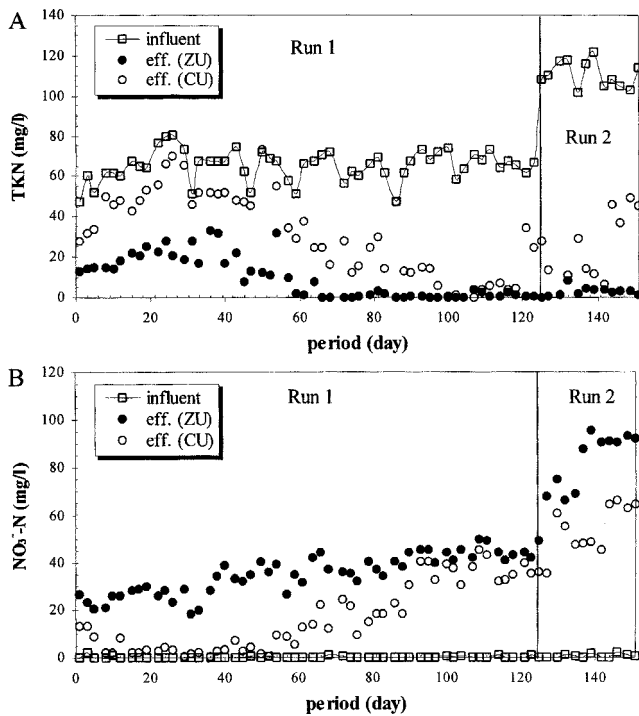


Fig. 5. Nitrification in control and clinoptilolite added units; A(TKN), B(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N).

h를 보이며 오히려 ZU의 경우가 낮은 값을 나타내었다. 이로부터 clinoptilolite는 질산화 속도에 어떠한 영향도 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 Jung 등[10]에 의해서도 보고되었다. 그들은 표준 활성슬러지와 제올라이트를 주입한 경우에 대해 질산화 속도를 비교한 결과, 표준 활성슬러지는  $4.8 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+ \cdot \text{N/g} \cdot \text{MLVSS} \cdot \text{h}$ 를 나타낸 반면, 제올라이트를 주입한 경우는 최대  $3.1 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+ \cdot \text{N/g} \cdot \text{MLVSS} \cdot \text{h}$ 를 나타내었다고 보고하였다. 마지막으로 메카니즘 (3)에 의한 영향은 Fig. 3과 4에서 확인할 수 있다. Fig. 3에 나타나 있듯이 ZU에서 미생물 농도가  $10,800 \text{ mg} \cdot \text{MLVSS/l}$ 까지 상승하였고 평균  $4,400 \text{ mg} \cdot \text{MLVSS/l}$ 를 유지하였으나, CU의 경우는 평균  $2,040 \text{ mg} \cdot \text{MLVSS/l}$ 가 유지되었다. 또한, Fig. 4처럼 ZU가 CU보다 20% 높은 OUR을 나타내었으며, 질산성 질소의 경우는 약 2.5배 높은  $6.18 \text{ mg} \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{N/l} \cdot \text{h}$ 를 나타내었다. 이러한 실험 결과는 run 1에서의 질산화를 상승이 clinoptilolite에 의한 고농도 미생물 유지 때문이라는 사실을 뒷받침하고 있다. 이 결론을 뒷받침하기 위해 ZU의 미생물 플럭을 SEM으로 측정하고 clinoptilolite 표면을 관찰해 보았다. Fig. 6(A)에서 거친 표면을 나타내는 것이 clinoptilolite이며, 이 clinoptilolite의 표면을 Fig. 6(B)처럼 9,000배로 확대한 결과 표면에 부착성장된 biofilm이 관찰되었다. 이렇게 clinoptilolite 표면에 고농도의 미생물이 부착 성장한다는 사실은 여러 학자들에 의해 제시되었으며[3-5], 특히 Lahav와 Green[9] 및 Chang[15]에 의하면, clinoptilolite는 다른 매체에 비해 질산화 박테리아에게 더욱 유리한 조건을 갖는다고 하였다. Chang은 clinoptilolite와 활성탄을 BAF(Biological Aerated Filter) 여재로 사용하여 두 여재에 대해 질산화율을 비교하였으며, clinoptilolite를 적용한 경우가 활성탄보다 높은 질산화율을 얻을 수 있다고 하였다. 그리고, 이는 활성탄에 비해 clinoptilolite에 고농도의 질산화 박테리아가 부착 성장했기 때문이라고 주장하였다.

한편, 질소부하 변동의 처리 대처능력을 비교하기 위해 run 2에서 질소 부하를  $0.28 \text{ kg} \cdot \text{TKN/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서  $0.42 \text{ kg} \cdot \text{TKN/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 상승시켰다. ZU는 부하 변동에 빠른 적응을 나타내면서 부하 변동 12일 이후, 다시 90% 이상의 질산화율을 나타내었다 그러나, CU는 부하 변동에 적

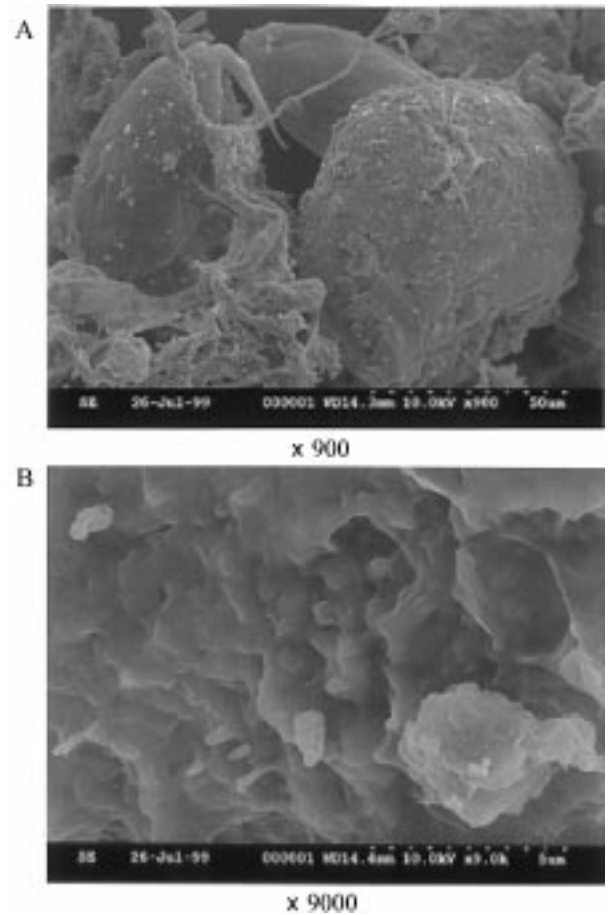


Fig. 6. SEM photo graphs of clinoptilolite embed floc; A(clinoptilolite), B(attached biofilm).

응하지 못하고 53%까지 질산화율이 감소하였으며, 부하변동이후 24일이 경과한 후에야 75%의 질산화율을 나타내었다. 이와 같이 ZU가 CU보다 부하 변동에 빠른 적응을 보이고 있는데, 그 이유는 첫째 ZU에 고농도의 질산화 박테리아가 존재하기 때문이고, 둘째 clinoptilolite가 상승된  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 을 이온교환하여 유입 질소부하를 일정량 감소시키기 때문이라고 사료된다. 위 현상을 확인하기 위해 각 반응기에서 채취한 500 ml의 슬러지에  $113 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+ \cdot \text{N/l}$ 를 공급하고, 6시간동안 폭기를 시킨 후 질소에 대한 물질수지를 세웠다. 이때 질소 성분은  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ ,

Table 2. Mass balance for nitrogen at both units

Parameter	ZU	CU
Inf. T-N( $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ )(mg/l)	113	113
Eff. $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ (mg/l)	5.2	81
Eff. $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ (mg/l)	48	22
Eff. $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ (mg/l)	ND	ND
Exchanged $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}^a$ (mg/l)	28.6	-
Eliminated nitrogen by air stripping <sup>b</sup> (mg/l)	3.39	3.39
Biomass increase(mgMLVSS/l)	210	60
Removed nitrogen by cell synthesis <sup>c</sup> (mg/l)	18.9	5.4
Estimated eff. T-N(mg/l)	104	112
Unaccounted portion(mg/l)	9	1

<sup>a</sup>calculation value:  $4,080 \text{ mg/(clinoptilolite concentration)} \times 7 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+ \cdot \text{N/g}$  (ammonium exchange capacity of clinoptilolite), <sup>b</sup>3% of influent T-N, Gupta and Sharma(1996), <sup>c</sup>removed nitrogen content by microbial synthesis is 9% of MLVSS, Gupta and Sharma(1996), ND: not detectable.

## 참고문헌

$\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N, clinoptilolite에 의해 이온교환된  $\text{NH}_4^+$ -N으로 구분하고, 공기에 의한 탈기 및 미생물 세포합성에 의해 질소가 제거된다고 가정하였다[16]. Table 2에 나타나 있듯이 CU가 28%의  $\text{NH}_4^+$ -N 제거율을 나타낸 반면, ZU는 95%의 높은 제거율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 큰 차이는 미생물 세포합성에 의한 질소제거 효과와 clinoptilolite에 의한  $\text{NH}_4^+$ -N 이온교환때문이라고 판단된다. CU의 슬러지는 6시간 폭기 이후 미생물 농도가  $60 \text{ mg} \cdot \text{MLVSS/l}$  증가하였으나, ZU는  $210 \text{ mg} \cdot \text{MLVSS/l}$ 로 높은 변화량을 보였다. 미생물 세포합성에 의한 질소제거량을 MLVSS의 9%라고 가정할 때[16], CU와 ZU에서 세포합성에 의한 질소제거량은 각각  $5.4$ 와  $18.9 \text{ mg} \cdot \text{N/l}$ 로 계산할 수 있으며, 유입 T-N에 대해 각각 4.8과 16.7%를 차지한다. 이온교환에 의한 질소제거의 경우, clinoptilolite의  $\text{NH}_4^+$ -N 이온교환실험으로부터  $113 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+$ -N/l에서 이온교환능이 약  $7.0 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+$ -N/g임을 확인하였다. 폭기조내 clinoptilolite의  $\text{NH}_4^+$ -N 이온교환반응이 완전하게 이루어진다면 최대 질소 제거량을  $28.6 \text{ mg} \cdot \text{NH}_4^+$ -N/l로 산정할 수 있으며, 이것은 전체 유입질소의 25.3%를 차지한다.

## 5. 결 론

본말 clinoptilolite를 활성슬러지 폭기조에 주입하여 표준 활성 슬러지 공정과 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Clinoptilolite는 미생물에게 미디어 역할을 하여 폭기조내 고농도의 미생물을 유지할 수 있게 하였고, 최대  $10,800 \text{ mg} \cdot \text{MLVSS/l}$ 를 나타내었다. 또한, 두 반응기의 미생물 활동도를 비교한 결과, 종속영양 미생물에 대해 ZU가 CU보다 20% 높은 활성도를 보였고, 질산화 활성도의 경우는 약 2.5배 높은  $6.18 \text{ mg} \cdot \text{NO}_3^-$ -N/l·h를 나타내었다.

(2) Run 1에서 CU는 peptone inhibition으로 인해 질산화 반응에 대해 100일의 순응기간을 필요로 했으나, ZU는 초기부터 90% 이상의 질산화율을 나타냈으며, 이것은 clinoptilolite 주입으로 폭기조내 고농도의 질산화 박테리아가 증식했기 때문이라고 판단된다.

(3) Run 2에서의 질소부하 상승( $0.42 \text{ kg} \cdot \text{TKN/m}^3 \cdot \text{d}$ )시, ZU는 CU와 달리 12일 이후 다시 90% 이상의 질산화율을 나타내며 빠른 순응을 나타냈다. 질소 부하상승시 질소에 대한 물질수지식을 세운 결과, clinoptilolite의  $\text{NH}_4^+$ -N 이온교환반응이 질소부하 변동 대응에 큰 영향을 끼친다고 판단된다.

## 감 사

본 논문은 서해연안환경연구센터로부터 연구비 지원을 받아(과제번호: 2000-특-2) 이루어진 연구의 일부를 정리한 것입니다. 서해연안환경연구센터에 감사의 뜻을 표합니다.

1. Argaman, Y., Barnard, J. L., Daigger, G. T., Enkenfelder Jr, W. W., Hermanowicz, S. W., Jenkins, D., Polson, S. R., Sigmund, T. W. and Stensel, H. D.: "Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principle and Practice," ed. Sedlak, R. I., US(1991).
2. Metcalf and Eddy: "Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse," third edition revised by Tchobanoglous, G. and Burton, F. L., McGraw-Hill, Inc., U.S.(1997).
3. Cantet, J., Paul, E. and Clauss, F.: *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 75(1996).
4. Chudoba, P. and Pannier, M.: *Environ. Tech.*, **15**, 863(1994).
5. Olah, J. J., Papp, J., Meszaors-kis, A., Mucsi, G. and Kallo, D.: "Simultaneous Separation of Suspended Solids, Ammonium and Phosphate Ions from Wastewater by Modified Zeolite. Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders," ed. Karge, H. G. and Weitkamp, J., Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands(1989).
6. Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N. and Filizova, L. D.: "Natural Zeolites," ed. Williams, P. A. Ellis Horwood, Ltd., England(1992).
7. Semmens, M. J., Wang, J. T. and Booth, A. C.: *J. WPCF*, **49**, 2431 (1977).
8. Semmens, M. J., Klieve, J., Schnobrich, D. and Tauxe, G. W.: *Wat. Res.*, **15**, 655(1981).
9. Lahav, O. and Green, M.: *Wat. Res.*, **32**, 2019(1998).
10. Jung, J. Y., Shin, H. S. and Jung, Y. Ch.: *Proceedings of KSWQ, KSWW and KWWA*, 33(2000).
11. APHA, AWWA and WEF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition(1998).
12. Panswad, T. and Polprucksas, P.: *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 133(1998).
13. Son, D. H., Kim, D. W. and Chung, Y. C.: *Biotech. Lett.*, **22**, 35(2000).
14. Barnes, D. and Bliss, P. J.: "Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment," E. & F. N. Spon, London, Great Britain(1983).
15. Chang, W. S.: "A Study on the Treatment of Textile Wastewater by BAF Process using Zeolite Media," Ph. D. Thesis, Inha University (1999).
16. Gupta, S. K. and Sharma, R.: *Wat. Res.*, **30**, 593(1996).