

고정화 질화세균의 암모니아 제거속도식

김병진 · 이정훈 · 서근학[†]

부경대학교 화학공학과

(2001년 2월 21일 접수, 2001년 11월 7일 채택)

Removal Kinetics of Low Concentration Ammonia by Immobilized Nitrifier Consortium

Byong-Jin Kim, Jung-Hoon Lee and Kuen-Hack Suh[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received 21 February 2001; accepted 7 November 2001)

요 약

본 연구는 polyvinyl alcohol에 고정화한 질화세균을 이용하는 공기 부상식 생물반응기의 총 암모니아성 질소(total ammonia nitrogen, TAN) 제거속도식을 도출하고자 하였다. 유입 합성폐수 내의 TAN 농도는 5 g/m^3 , 온도는 25°C 를 유지하여 0.05-1.0 hr의 수력학적 체류시간에서 실험하였다. TAN제거속도식은 Monod 식과 잘 일치하였으며 얻어진 최대 TAN제거속도, R_{max} 와 반포화상수, K_s 는 각각 $640 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 1.667 g/m^3 이었다. $0.6-4.8 \text{ g/m}^3$ 의 농도 범위에서는 1/2차 속도식도 TAN제거속도식으로 적합하였다. 본 공정을 정수처리 공정에 적용시킬 경우 6 g/m^3 의 농도를 가지는 원수를 TAN의 음용수 처리기준 이하로 유지하기 위해서 0.9 hr의 수력학적 체류시간이 필요할 것으로 추정되었다. 높은 제거속도를 필요로 하는 공정에 적용시킬 경우 수력학적 체류시간을 감소시킬수록 높은 제거속도를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

Abstract – The kinetics parameters for total ammonia nitrogen(TAN) removal in a airlift bioreactor using nitrifier consortium entrapped in polyvinyl alcohol(PVA) were evaluated by using a synthetic wastewater at 25°C . Influent TAN concentration were 5.0 g/m^3 with hydraulic residence time(HRT) ranging from 0.05 to 1.0 hr. TAN removal rate followed Monod kinetics in overall concentration range and maximum TAN removal rate and half saturation constant were $640 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ and 1.667 g/m^3 , respectively. For TAN concentration ranging from 0.6 to 4.8 g/m^3 , the TAN removal rate can be described by half order kinetics. If this process applied to the water treatment process(influent TAN concentration: 6 g/m^3), 0.9 hr of HRT was required for drinking water quality of TAN. To get high TAN removal rate, a low HRT was favorable.

Key words: Ammonia Removal, Immobilized Nitrifier Consortium, PVA, Kinetics, HRT

1. 서 론

수중의 질소 성분은 유기 질소, 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소 등의 네 가지 형태로 존재하지만 미처리 폐수중의 주된 형태는 유기질소와 암모니아성 질소로서 약 40%가 유기질소이고 60%는 암모니아성 질소이다[1]. 유기질소는 주로 단백질 및 요소와 결합되어 있고 세균에 의해 암모니아성 질소로 분해된다[2]. 암모니아는 수중에서 비이온성 암모니아(NH_3)와 이온성 암모니아(NH_4^+) 두 가지 형태로 존재한다. 중성의 pH에서 암모니아의 99%는 이온성 암모니아로 존재하며 pH 9이상에서는 비이온성 암모니아의 농도가 증가한다. 1 g/m^3 이상의 암모니아는 구리 파이프를 부식시키며[3] 비이온성 암모니아는 동물의 세포벽을 통과하여 저농도에서도 어류에게 치명적인 피해를 주게 된다[4]. 암모니아가 수계로 방출되면 생물학적 산화에 의해 질산성 질소나

아질산성 질소로 산화되면서 수중의 용존산소를 고갈시키므로 암모니아성 질소를 신속히 제거하는 처리 공정이 필요하다.

EPA[1]에서는 어류를 사육하는 수계의 비이온성 암모니아 농도를 0.02 g/m^3 이하로 유지하도록 권장하고 있다. 비이온성 암모니아는 수중에 존재하는 비율은 pH 7-7.8인 경우 0.6-2.45%이므로 수중의 비이온성 암모니아를 0.02 g/m^3 이하로 유지하기 위해서는 총 암모니아성 질소(TAN, total ammonia nitrogen)를 2.5 g/m^3 이하로 유지하여야 한다. 또한 음용수의 총 암모니아성 질소의 수질은 0.5 g/m^3 이하이므로 2.5 g/m^3 의 농도를 가지는 저농도 암모니아의 고도처리 기술이 요구된다.

수중의 암모니아를 제거하는 방법으로는 미생물을 이용하는 생물학적 처리법이 주로 사용되고 있으며[5] 질화세균의 비 증식속도는 일반 미생물에 비해 매우 낮으며 이로 인해 미생물을 지지체에 부착시켜 사용하는 공정이 주로 이용되나 높은 수력학적 부하에 대해서는 미생물의 탈리가 발생하여 공정의 효율이 저하되는 단점이 있다[6, 7]. 포괄 고정화 미생물을 이용하면 수력학적 부하의 크기에 상관없이 반응기 내의 미생물을 고농도로 유지할 수 있어 이에 대한 연구가 많이 수행되고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khsuh@mail.pknu.ac.kr

있다[8-10].

생물학적 암모니아 처리공정의 효율적인 설계를 위해서는 생물반응기의 암모니아 제거속도식을 구하여 처리시스템의 최적 용량을 구하여야 한다. 그러나 현재까지 진행된 고정화 미생물을 이용한 암모니아 제거공정에 대한 연구는 고정화 재질의 특성이나 장치의 운전효율에 대한 것으로 속도식에 대한 연구는 부족하다.

미생물에 의한 암모니아 제거에 대한 속도식은 일반적으로 Monod 식에 의해 표현된다[5, 11]. Jung 등[12]은 모래를 지지체로 사용한 유동층에 의한 암모니아 제거에 대해서 1차 속도식을 사용할 수 있다고 하였으며 Nijoh[13]는 살수 여상 공정에 대해 1/2차 속도식을 적용할 수 있다고 하였다. van Ginkel 등[14]은 포괄 고정화 미생물에 대해서도 Monod 식에 의해 제거속도식을 표현할 수 있다고 하였다.

본 연구에서는 polyvinyl alcohol(PVA)을 이용하여 고정화 질화세균을 제조하고 이를 공기부상식 생물반응기에 적용하여 저농도 암모니아 제거 실험을 수행하였다. 고정화 질화세균에 의한 저농도 암모니아 제거에 있어 적합한 암모니아 제거속도식을 도출하고 이를 이용하여 최적의 암모니아 제거 공정을 설계하기 위한 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 고정화 질화세균

본 연구에서 사용한 고정화 질화세균은 질화세균을 PVA에 포괄 고정화 하여 사용하였으며 고정화 질화세균의 제조에 사용한 질화세균은 활성슬러지를 순양하여 사용하였으며 그 방법은 Suh 등[10]의 연구와 동일하게 수행하였다.

고정화 질화세균은 PVA-boric acid법[15]을 이용하여 제조하였다. 3,000 rpm에서 10분간 원심분리시켜 얻은 농축 질화세균을 4.5%(D.W./V)로 희석하고, 30%(W/V) PVA-HC(saponification: 100%; degree of polymerization: 2000) 용액과 동량의 부피로 기포가 생기지 않도록 천천히 혼합하여 PVA 15%-질화세균 2.25%인 혼합용액을 만들었다. 이 혼합용액을 정량펄프를 이용하여 일정한 속도로 8°C로 냉각한 포화 boric acid 용액에 떨어뜨려 구형의 고정화 질화세균을 제조하였다. 이때 제조된 고정화 질화세균의 직경은 4 mm이었다.

2-2. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치의 모식도는 Fig. 1과 같으며 고정화 질화세균을 이용하는 생물반응기로 split-cylinder형태의 공기부상식 생물반응기를 제작하여 사용하였다.

공기부상식 생물반응기는 반응기 내부로 공기를 직접 주입하기 때문에 고정상에 비하여 막힘현상이 없고 혼합특성이 좋은 장점을 가지고 있으며 교반반응기에 비하여 구조가 간단하고, 대형화가 용이하며 균일한 혼합성과 낮은 전단력, 높은 물질전달속도 등의 장점을 가지고 있다. Split-cylinder 공기부상식 생물반응기는 반응기 내부에 방해판을 설치하여 상승부와 하강부를 분리한 형태로서 원통형 공기 부상식 반응기보다 더 높은 유동성을 얻을 수 있는 형태이다[16].

본 연구에서 제작하여 사용한 공기부상식 생물반응기는 내경 6 cm, 높이 20 cm의 아크릴 관을 이용하여 제작하였으며 유출구의 높이는 18 cm로서 반응기내 액체 체적은 500 mL이었다.

방해판은 상승부에 공급되는 공기의 체적을 고려하여 반응기 내부의 유체 흐름속도를 일정하게 유지하도록 상승부와 하강부의 단면적의 비가 6:4가 되도록 설치하였다. 상승부의 하부에는 산기석을 이용한 공기 분산기를 설치하여 고정화 질화세균의 유동과 질산화에 필요한 산소 공급에 이용하였다. 합성 폐수 유입구는 상승부의 공기 분산기 옆면에 설치하여 폐수가 유입됨과 동시에 반응기 내 순환액과 혼합되어 고정화 질화세균과 충분히 접촉 후 반응기 밖으로 배출되도록 하였다.

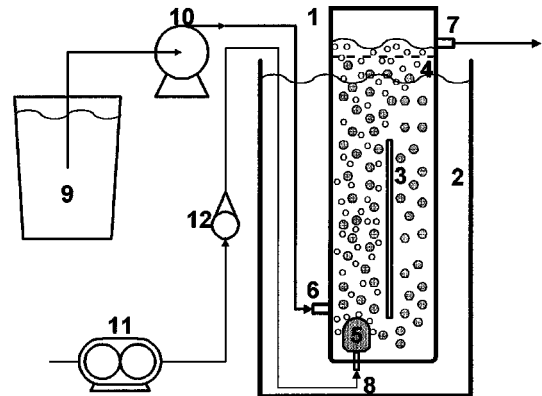


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system using airlift bioreactor for ammonia removal.

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1. Airlift bioreactor | 7. Liquid outlet port |
| 2. Water bath | 8. Air inlet port |
| 3. Baffle | 9. Feeding tank |
| 4. Screen | 10. Peristaltic pump |
| 5. Air distributor | 11. Air pump |
| 6. Liquid inlet port | 12. Rotameter |

Table 1. Composition of substrate nutrient[17]

Ingredient	Composition(g/m ³)
NH ₄ Cl	19.107
NaHCO ₃	48.570
Na ₂ HPO ₄	2.197
KH ₂ PO ₄	2.211
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.497
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.076

유출구는 하강부 상부에 설치하였으며, 반응기 상부에는 고정화 질화세균의 유출을 막기 위하여 유출구 아래에 미세망을 설치하였다.

일정한 온도를 유지할 수 있도록 생물반응기를 항온수조 내에 설치하였으며 고정화 질화세균의 유동과 질화세균의 생장에 필요한 공기는 rotameter를 설치하여 일정한 유량으로 공급할 수 있도록 하였다.

2-3. 실험방법

반응기에 투입한 고정화 질화세균의 양은 50 mL로 반응기 액체 용적의 10%(V/V)였다. 실험에 사용한 암모니아 함유 폐수는 Liu와 Capdeville[17]이 사용한 것과 동일하게 Table 1과 같은 비율로 TAN 농도를 $5 \pm 0.2 \text{ g/m}^3$ 으로 조제하여 사용하였으며 유입수의 pH는 7.3 ± 0.1 였다. 반응기내의 온도는 $25.4 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 수력학적 체류시간은 1.0시간에서부터 0.05시간까지 줄이면서 행하였다. 고정화 질화세균은 장치의 운전은 합성 폐수를 연속적으로 공급하면서 1일 간격으로 각 반응기 내의 폐수를 채취하여 분석하였다. 공기 공급량은 10%의 고정화 질화세균에 대하여 제거속도의 변화가 없고 충분한 용존산소를 공급할 수 있는 2.4 vvm(1.2 L/min)[18]으로 공급하였다.

2-4. 분석방법

시료의 채취는 매일 1회 수행하였으며 수력학적 체류시간의 변화에 대해 반응기 출구 암모니아성 질소 농도가 일정하게 유지되는 정상상태에서 3-4회 시료를 채취하여 분석한 후 평균값을 자료로 사용하였다.

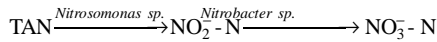
암모니아성 질소 분석을 위하여 암모니아 선택 전극(Orion Research Inc., 9512BN)이 부착된 ion meter(Orion Research Inc., 720A)를 이용하여 이온선택성 전극법[19]에 의해 분석하였다. 질산성 질소 및 아질

산성 질소의 농도는 ion chromatography(Dionex, DX 120)를 사용하여 분석하였다. 용존산소는 반응기 상단에 용존산소측정기(YSI, YSI 55)를 꽂아 측정하였으며, pH는 pH meter(Orion Research Inc., 290A)를 사용하여 시료 채취와 동시에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 암모니아 제거의 속도지배 단계

포괄 고정화 질화세균군에 의한 암모니아 제거반응은 *Nitrosomonas sp.*에 의해 암모니아성 질소를 아질산성 질소로, *Nitrobacter sp.*가 아질산성 질소를 질산성 질소로 완전 산화시키는 연쇄반응이다[2, 11, 20].



이와 같은 비가역 연쇄 반응에서 반응물인 TAN의 농도는 수력학적 체류시간이 길어짐에 따라 감소하며 최종 생성물인 질산성 질소의 농도는 계속 증가한다. 그러나 중간 생성물인 아질산성 질소의 농도는 수력학적 체류시간의 증가에 따라 증가하다가 감소하는 형태를 가지게 된다[21].

포괄 고정화 질화세균군의 암모니아 제거 반응에서 수력학적 체류시간의 영향을 알아보기 위하여 수력학적 체류시간을 1.0시간에서 0.05시간으로 감소시키면서 암모니아 제거실험을 수행하였다. 실험기간 중 질산화 반응에 영향을 미치는 인자인 용존산소 농도와 pH는 수력학적 체류시간의 변화에 의해 크게 변화하지 않고 각각 $6.58 \pm 0.2 \text{ g/m}^3$, 7.55 ± 0.2 의 범위에서 유지되어서 용존산소와 pH의 변화에 의한 암모니아 제거속도의 영향은 없었을 것으로 생각된다.

Fig. 2에 5 g/m^3 의 유입 TAN 농도에서 수력학적 체류시간의 변화에 따른 유출수 중의 질소 성분의 조성비와 그 농도 변화를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 TAN 농도는 수력학적 체류시간이 0.05 hr에서 0.375 hr로 증가되면서 거의 직선적으로 감소하였으며 그 이후 감소폭이 점차 줄어들었으며 1.0 hr의 수력학적 체류시간에서 0.37 g/m^3 의 농도를 나타내었다. 아질산성 질소의 농도는 수력학적 체류시간이 증가함에 따라 증가하여 0.25 hr에서 0.32 g/m^3 의 최고 농도를 나타낸 후 점차 감소하였으며 질산성 질소의 농도는 감소된 TAN 농도와 증가된 아질산성 질소 농도의 차이만큼 증가하였다.

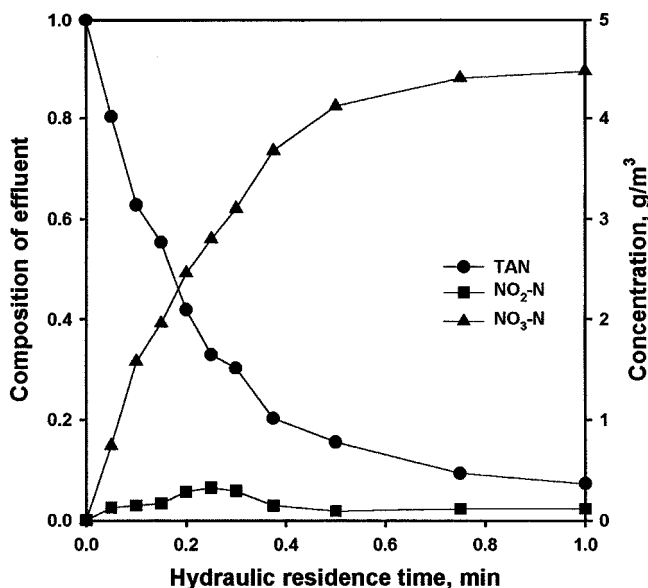


Fig. 2. Changes of compositions and concentrations of nitrogen compounds in effluent on different hydraulic residence time.

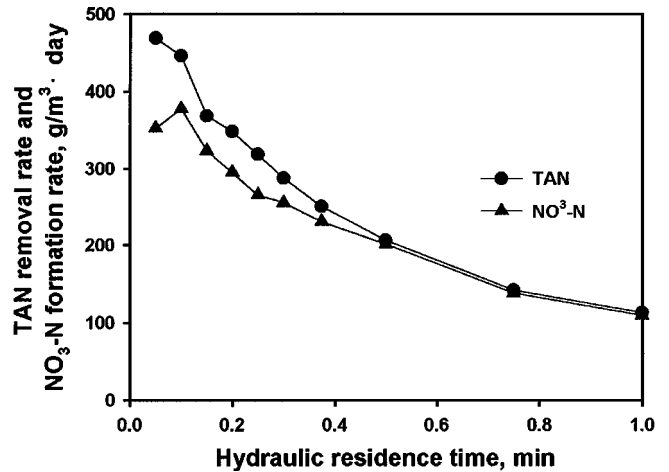


Fig. 3. Changes of total ammonia nitrogen(TAN) removal rate and nitrate nitrogen(NO_3^- -N) formation rate on different hydraulic residence time.

암모니아농도의 감소는 *Nitrosomonas sp.*의 암모니아 제거속도에 의해 결정되어지며 아질산성 질소는 전체 반응의 중간체로서 *Nitrosomonas sp.*에 의한 암모니아 제거속도와 *Nitrobacter sp.*에 의한 질산성 질소 생성속도의 차에 의해 그 농도가 결정된다. 정상상태에서 두 번째 반응의 반응속도는 첫 번째 반응속도보다 더 커질 수는 없으며 두 번째 반응속도의 크기가 작을수록 중간체인 아질산성 질소의 농도가 커지게 되며 두 번째 반응이 전체 반응의 속도 결정 단계가 된다. 중간체인 아질산성 질소의 농도가 낮게 유지될 경우에는 첫 번째 반응이 속도 결정 단계가 된다[21].

Fig. 3에 본 연구에서 나타난 수력학적 체류시간의 변화에 따른 TAN의 제거속도와 질산성 질소의 생성속도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 TAN제거속도와 질산성 질소의 생성속도는 수력학적 체류시간이 짧을수록 높고 수력학적 체류시간이 증가함에 따라 점점 감소하는 것으로 나타났다. TAN제거속도와 질산성 질소의 생성속도의 차이는 수력학적 체류시간이 감소함에 따라 조금 증가 하였으나 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났다.

아질산성 질소에서 질산성 질소로 산화되는 반응의 속도가 암모니아가 아질산성 질소로 산화되는 속도와 거의 유사하고 중간체인 아질산성 질소의 최고 농도가 0.32 g/m^3 으로 전체 질소 성분의 6.4%만을 차지하여 전체적으로 다른 성분의 비율에 비해 매우 작은 것으로 보아 전체적인 암모니아 제거에 있어 전체 반응의 속도를 지배하는 단계는 첫 번째 반응이라고 볼 수 있다. 따라서 저농도 암모니아의 제거에 대한 속도식 고찰에 있어서는 연쇄반응의 첫 단계인 암모니아의 아질산성 질소로의 산화반응에 대한 속도식만 고찰하면 된다고 생각된다.

3-2. 총 암모니아성 질소(TAN)제거속도식

포괄 고정화 질화세균군을 이용한 질산화 반응 중 암모니아성 질소를 아질산성 질소로 산화시키는 *Nitrosomonas sp.*의 산화속도는 Monod 식[14], 1차식[20], 1/2차식[13]으로 표현할 수 있다. Fig. 4는 본 연구의 결과를 세 가지 속도식에 따라 선형화시킨 결과를 나타낸 것이다.

Monod 식은 생물반응에서 가장 일반적인 형태로 다음과 같이 표현된다.

$$-r = \frac{-r_{\max} \cdot C}{K_s + C} \quad (1)$$

여기서 $-r$ 은 고정화 질화세균군 체적 기준 TAN제거속도, $-r_{\max}$ 은 고정화 질화세균군 체적 기준 최대 TAN제거속도, K_s 는 반포화상수이며

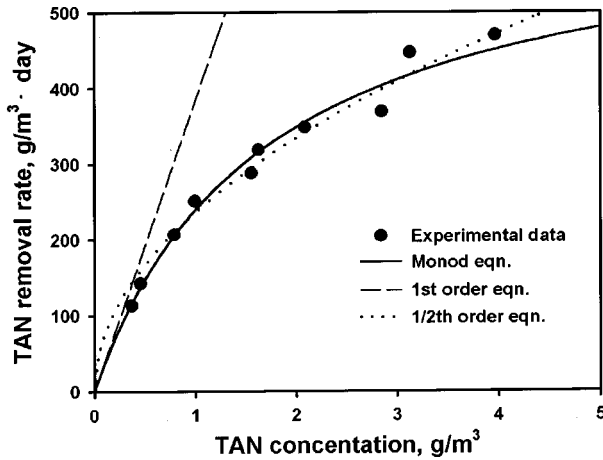


Fig. 4. The comparison between the experimental data and the three different kinetic models.

C는 TAN 농도이다.

포괄 고정화 질화세균군을 이용하는 생물반응기에서 반응기의 암모니아성 질소 제거속도는 고정화 질화세균군의 양과 비례하므로 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R = -r \cdot \frac{V_B}{V_R} \quad (2)$$

여기서 R은 반응기 액체 체적 기준 TAN제거속도, V_B 는 반응기 내에 투입한 고정화 질화세균군의 총 부피이며 V_R 은 반응기의 액체 체적이다. V_B/V_R 을 고정화 질화세균군 투입률, ε 라 두고, $-r_{max} \cdot \varepsilon$ 를 반응기 액체 체적 기준 최대 TAN제거속도, R_{max} 로 두면 식 (2)는 식 (3)으로 정리된다.

$$R = \frac{-r_{max} \cdot C}{K_S + C} \cdot \frac{V_B}{V_R} = -r_{max} \cdot \varepsilon \cdot \frac{C}{K_S + C} = \frac{R_{max} \cdot C}{K_S + C} \quad (3)$$

식 (3)의 R_{max} 와 K_S 는 다음의 Lineweaver-Burk plot에 의해 구할 수 있다[20]. Lineweaver-Burk plot은 식 (3)에 이중 역수를 취한 형태로 가장 보편적으로 사용하는 형태이다.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{max}} + \frac{K_S}{R_{max}} \cdot \frac{1}{C}$$

Lineweaver-Burk plot을 이용한 선형회귀 분석 결과 상관계수 r^2 가 0.993으로 나타나 고정화 질화세균군의 TAN제거속도식은 Monod 식에 의해 잘 표현되었으며 최대 TAN제거속도 R_{max} 는 $640 \text{ g/m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{day}$, 반포화상수 K_S 는 1.667 g/m^3 이었다. 본 연구에서 반응기에 투입한 고정화 질화세균의 양은 반응기 체적의 10%이므로 고정화 질화세균군 단위 체적당 최대 TAN제거속도는 $6,400 \text{ g/m}^3 \text{ bead} \cdot \text{day}$ 로 추정된다.

K_S 값은 미생물의 기질과의 친화도를 나타내는 간접지표로서 이용될 수 있다[20]. *Nitrosomonas europaea*를 calcium alginate에 고정화한 고정화 미생물의 K_S 가 30°C 에서 5.95 g/m^3 이었다고 하는 van Ginkel 등[14] 연구 결과에 비해 본 연구 결과에서 나타난 1.667 g/m^3 은 1/3정도로 낮은 값이다. 이것으로 보아 PVA가 calcium alginate보다 고정화 담체 내부로의 확산저항이 더 작은 것으로 생각되며 질화세균을 고정화하는 재료로 더 우수하다고 생각된다.

1차 속도식은 반응속도를 표현하는 가장 간단한 형태 중의 하나로서 Monod 식의 경우 저농도에 대해서 식 (3)을 다음과 표시할 수 있다[20].

$$R = \frac{R_{max}}{K_S} C \quad (5)$$

R_{max}/K_S 는 하나의 속도상수로 볼 수 있으므로 식 (5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R = k_1 C \quad (6)$$

여기서 k_1 은 1차 속도식의 속도상수이다.

식 (5)에 의한 1차 속도식의 경우 반응물의 농도가 K_S 에 비해 매우 낮은 경우에만 성립한다. 본 실험의 결과 Monod식에 의한 1차 속도상수는 384 day^{-1} 로 매우 크게 나타났고 실험결과와는 0.3 g/m^3 이하의 농도에 대해서만 부합되는 것으로 나타났다.

Monod 식은 고정화 미생물에 의한 암모니아 제거속도식을 전반적으로 잘 표현할 수는 있으나 분수형태로 농도항을 분자와 분모에 모두 포함하고 있어 공정을 모델링하는데 있어 불편하다. 이를 단순화하기 위하여 저농도에서 1차 속도식, 고농도에서는 0차 속도식으로 나누어 적용하기도 하나 이 또한 용이하지 않고 1차 속도식에서 영역 0차 속도식 영역사이의 전이 영역에 대해서는 적용이 불가능하다[20].

Nijoh[13]는 저농도와 살수여상 생물막 공정을 이용한 질산화 반응에 있어 1/2차 속도식을 이용할 경우 저농도와 전이영역에 대해 잘 적용될 수 있다고 하였고 그 이상의 농도에 대해서는 0차 속도식을 제시하였다.

본 연구에서 목적으로 하는 저농도 암모니아의 경우 TAN제거속도가 최대농도에 도달하지 않고 전이영역에 머무르므로 1/2차 속도식을 사용할 경우 보다 용이하게 이용할 수 있다. 미생물에 의한 암모니아 제거 반응에 있어 포괄법에 의해 고정화된 미생물의 제거속도 기작은 생물막 공정과 크게 다르지 않으므로 다음과 같은 1/2차 속도식을 적용시킬 수 있다.

$$R = k_{1/2} C^{1/2} \quad (7)$$

여기서 $k_{1/2}$ 는 1/2차 속도식의 속도상수이다.

1/2차 속도식의 속도상수를 구하기 위한 선형회귀 분석의 결과 상관계수 r^2 이 0.972로 높은 상관성을 보였으며 이때 구해진 속도상수 $k_{1/2}$ 는 $235(\text{g/m}^3)^{0.5} \cdot \text{day}$ 였다. 본 실험에서 수행한 범위에 대해서 실험결과와 잘 부합되는 것으로 나타나 식 (7)은 저농도만이 아니라 전이 영역에 대해서도 적용시킬 수 있는 것으로 나타났으며, Monod 식에 비해 간단한 형태로 저농도 암모니아에 대한 제거속도식으로 이용할 수 있는 것으로 사료된다.

3.3. TAN제거속도식의 비교

폐수처리에 있어 가장 중요한 것은 처리수의 수질이며 반응기의 제거속도식을 알면 유출수의 수질을 예측할 수 있다.

본 연구에서 사용한 공기부상식 반응기는 혼합흐름 반응기이므로 반응기 내부의 TAN 농도와 유출수의 TAN 농도는 동일하다고 가정하면, 반응기 주변의 TAN에 대한 정상상태 물질수지식은 다음과 같다.

$$QC_O = QC + RV_R \quad (8)$$

여기서 Q는 폐수의 유입 유량이며 C_O 와 C는 유입수와 유출수의 TAN 농도이다.

이때 반응기의 제거속도, R이 Monod 식을 따른다면 식 (8)에 식 (3)을 대입하면 식 (9)와 같이 쓸 수 있으며 이를 유출수 농도, C에 대해 정리하면 식 (10)을 얻을 수 있다.

$$C_O = C + \tau \frac{R_{max} C}{K_S + C} \quad (9)$$

$$C = \frac{1}{2} \left\{ C_O - \tau R_{max} - K_S + \sqrt{(C_O - \tau R_{max} - K_S)^2 + 4C_O K_S} \right\} \quad (10)$$

여기서 τ 는 수력학적 체류시간(V_R/Q)이다.

반응기의 제거속도가 1차 속도식과 1/2차 속도식을 따른다고 가정할 경

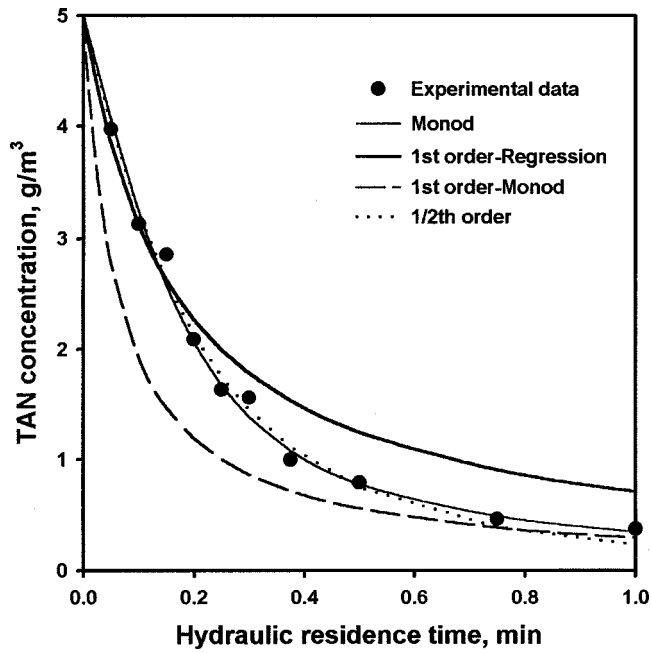


Fig. 5. The comparison of total ammonia nitrogen concentration of effluent between the experimental data and estimated results by three kinetics.

우 이와 동일하게 식 (8)에 (6)과 (7)을 대입하여 C에 대해 정리하면 1차 속도식은 식 (11)[21], 1/2차 속도식에 대해서는 식 (12)를 얻을 수 있다.

$$C = \frac{C_0}{1 + \tau k_1} \quad (11)$$

$$C = \frac{1}{2} \{ 2C_0 - \tau^2 k_{1/2}^2 + \sqrt{\tau^2 k_{1/2}^2 (4C_0 - \tau^2 k_{1/2}^2)} \} \quad (12)$$

Fig. 5는 본 연구에서 얻어진 각 속도식의 매개변수를 이용하여 유입수의 TAN 농도가 5.0 g/m³일 때 수력학적 체류시간의 변화에 따른 유출수의 TAN 농도변화를 예측하여 실험결과와 비교한 것이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 Monod 식은 본 연구에서 수행한 시험영역 전반에 걸쳐 실험결과에 잘 부합되는 것으로 나타났고 1/2차 속도식의 경우에도 전반적으로 실험결과와 잘 일치하였다. 그러나 1/2차 속도식의 경우 수력학적 체류시간이 길어져 유출수의 TAN 농도가 낮아질수록 Monod 식에 비해 낮은 TAN 농도를 표현하는 것으로 나타났다.

실험결과에 의한 1차 속도식은 짧은 수력학적 체류시간에서, Monod 식에 의한 1차 속도식은 유출수의 농도가 낮아지는 긴 체류시간의 영역에서만 실험결과에 부합되는 것으로 나타났다. 즉 1차 속도식의 속도상수를 구하기 위한 직선의 기울기가 실제 곡선의 기울기와 부합되는 영역에 대해서만 적용시킬 수 있었다. 이러한 이유로 1차 속도식의 경우 속도식이 간단하고 속도상수를 구하기 용이한 등의 장점이 있으나 넓은 범위에 대해서는 적용시키기가 곤란하였다. 그러나 유출수의 수질이 좁은 범위에서만 변화하는 정수 처리장과 같은 공정에 대해서는 넓은 범위에 대한 속도 변화가 없으므로 단순화된 속도식으로 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 6은 비교적 넓은 영역에서 Monod 식과 잘 부합되는 1/2차 속도식의 적용범위를 고찰하기 위하여 1-6 g/m³의 유입 TAN 농도에 대해 수력학적 체류시간의 변화에 따른 잔존 TAN 농도비(C/C_0)의 변화를 나타낸 것이다.

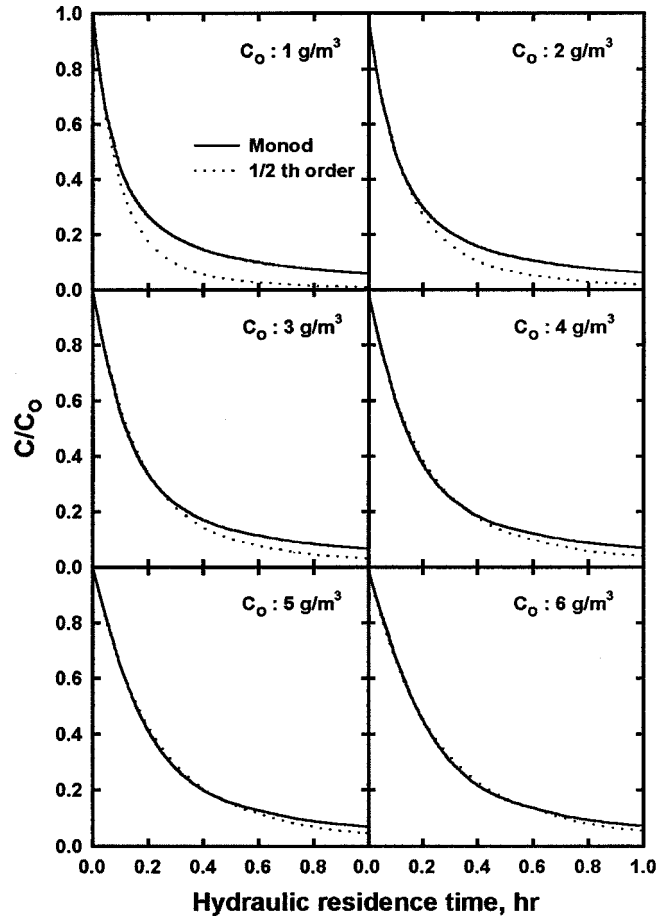


Fig. 6. Changes of estimated total ammonia nitrogen remain by Monod kinetics and 1/2th order kinetics on different hydraulic residence time.

그림에서 나타난 바와 같이 1/2차 속도식에 의해 얻어진 잔존 TAN 농도 예측 결과는 유입수의 농도가 감소하고, 수력학적 체류시간이 길어져 잔존 TAN 농도가 낮아질수록 Monod 식과의 차이가 커지는 것으로 나타났다. 유입 TAN 농도가 1-5 g/m³인 경우 높은 농도에서는 Monod 식과 잘 일치하였으며 0.6 g/m³ 이하의 잔존 TAN 농도에 대해서는 Monod 식보다 낮은 잔존 농도를 표시하였다. 6 g/m³인 유입 TAN 농도에 대해서 4.8 g/m³ 이상, 0.6 g/m³ 이하의 잔존 농도에서 Monod 식보다 낮은 농도를 나타내었다. 이것으로 보아 1/2차 속도식이 잘 적용될 수 있는 농도 범위는 0.6-4.8 g/m³으로 생각된다.

3.4. 공정 설계의 응용

3.4-1. 정수처리 시설 적용시 수력학적 체류시간의 예측

포괄 고정화 질화세균을 이용한 생물반응기에 의한 TAN제거는 수력학적 체류시간의 영향을 크게 받는다. 수력학적 체류시간은 반응기의 제거속도와 제거율을 결정하는 중요한 운전 인자이며 반응기 용량을 결정하는 설계인자이다.

정수처리 시설은 저농도의 오염물을 수질 기준 이하로 감소시키는 시설로서 잔존 농도가 매우 낮은 높은 제거효율을 요구한다. 따라서 유입수의 수질에 따라 필요한 잔존 농도를 얻을 수 있는 수력학적 체류시간의 예측은 매우 중요하다.

Monod 식을 따르는 혼합흐름 반응기에서 일정한 유출 농도를 얻기 위해 필요한 수력학적 체류시간은 식 (9)를 다음의 식 (13)과 같이 수력학적 체류시간에 대해 정리함으로써 구할 수 있다.

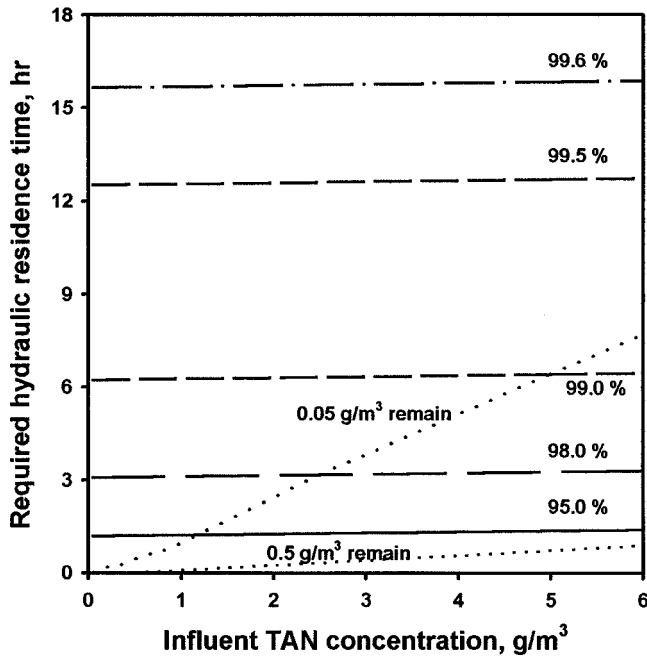


Fig. 7. The changes of required hydraulic residence time on influent total ammonia nitrogen for various removal efficiency.

$$\tau = \frac{C_0 - C}{\left(\frac{R_m C}{K_s + C} \right)} \quad (13)$$

유출 농도 C 는 전하율, x 를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau = \frac{x C_0 \{K_s + (1-x)C_0\}}{R_m (1-x)C_0} \quad (14)$$

Fig. 7은 $1-6 \text{ g/m}^3$ 의 유입 TAN 농도에 대해서 95-99.6%의 제거율을 얻기 위해 필요한 수력학적 체류시간의 변화와 국내 음용수 수질 기준인 0.5 g/m^3 과 그 10%인 0.05 g/m^3 의 TAN 농도를 얻기 위해 필요한 수력학적 체류시간의 변화를 도시한 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 각 제거율의 유입 농도의 변화에 따른 필요 수력학적 체류시간의 차이는 크지 않은 것으로 나타났으며 제거율이 증가함에 따라 요구되는 수력학적 체류시간은 더욱 증가되었다. 음용수 기준인 0.5 g/m^3 의 TAN 농도를 얻기 위한 수력학적 체류시간은 6 g/m^3 의 유입 농도에 대해 0.9 hr을 필요로 하는 것으로 나타났으며 음용수 기준의 10%인 0.05 g/m^3 의 TAN 농도를 얻기 위해서는 7.7 hr의 수력학적 체류시간을 필요로 하는 것으로 예측되었다.

3-4-2. 순환식 공정 적용시 수력학적 체류시간

순환여과식 양어장의 순환수 처리 시설은 사육조 내의 암모니아성 질소의 농도를 낮게 유지하는 것을 목적으로 한다. 순환여과식 양어장의 수처리 공정은 일반적인 폐수처리 공정과는 달리 수처리 공정에서 배출된 유출수가 사육조를 거쳐 다시 수처리 장치로 유입되는 재순환 공정이다[22]. 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 통과 시 높은 제거율을 유지하는 것보다는 제거속도를 높게 유지하는 것이 더 중요하다[20].

Monod 식을 따르는 혼합흐름 반응기에서 유입 농도와 수력학적 체류시간의 변화에 따라 얻어지는 TAN제거속도가 달라지므로 일정한 유출 농도를 얻기 위해 필요한 수력학적 체류시간은 식 (10)을 식 (3)에 대입

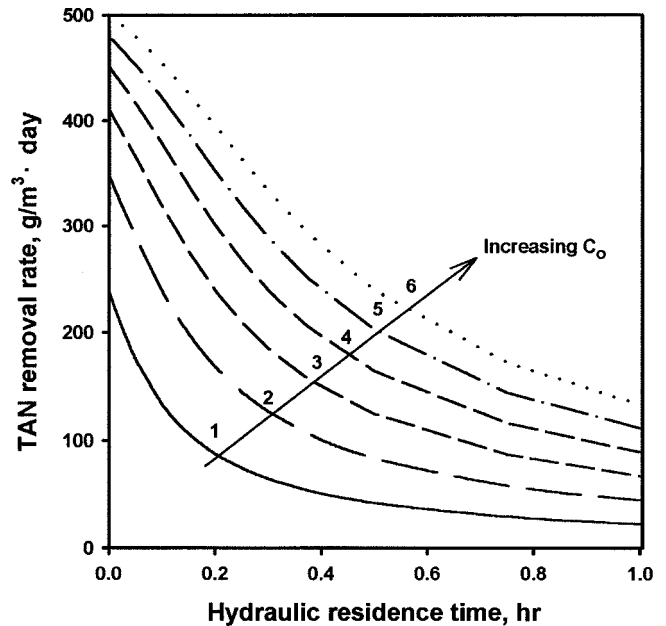


Fig. 8. The changes of total ammonia nitrogen removal rate on hydraulic residence time for various influent total ammonia nitrogen concentration.

하여 예측할 수 있다.

Fig. 8은 $1-6 \text{ g/m}^3$ 의 유입 TAN 농도에 대해서 수력학적 체류시간의 변화에 따라 얻어지는 반응기의 TAN제거속도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 유입 농도가 낮아질수록 반응기의 제거속도도 낮아지며 수력학적 체류시간의 증가함에 따라 제거속도가 감소한다.

따라서 순환식 공정의 경우 높은 제거속도를 얻기 위해서 반응기의 수력학적 체류시간을 짧게 유지하여야 하나 이는 유량의 증가는 동력비의 증가를 동반하므로 경제성 비교를 통해 수력학적 체류시간을 결정하여야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

PVA에 고정화한 질화세균군을 이용한 공기부상식 생물반응기를 이용하여 5 g/m^3 의 저농도 암모니아 합성 폐수의 제거 실험을 수행하여 고정화 질화세균군의 암모니아 제거속도식을 도출하고 이를 이용하여 최적의 암모니아 제거 공정을 설계하기 위한 조건을 제시하고자 하였다.

수력학적 체류시간의 증가에 따라 유출 TAN 농도는 감소하였으며 아질산성 질소의 농도는 수력학적 체류시간이 증가함에 따라 증가하여 0.25 hr 에서 0.32 g/m^3 의 최고 농도를 나타낸 후 점차 감소하였다. 질산성 질소의 농도는 감소된 TAN 농도와 증가된 아질산성 질소 농도의 차이만큼 증가하였다.

TAN제거속도는 수력학적 체류시간이 짧을수록 높고 유량이 감소하여 수력학적 체류시간이 증가함에 따라 점점 감소하는 것으로 나타났다. 질산성 질소 생성속도는 수력학적 체류시간이 0.1 hr 일 때 최대 생성 속도를 보였으며 0.05 hr 에서는 감소되는 것으로 나타났다.

포괄 고정화 질화세균군을 이용한 암모니아성 질소의 제거속도는 Monod 식과 잘 부합하였으며 최대 TAN제거속도는 $640 \text{ g/m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{day}$, 반포화상수 K_s 는 1.667 g/m^3 이었다. Monod 식에 의한 반응기의 유출 농도 추정식은 다음과 같다.

$$C = \frac{1}{2} \{ C_0 - \tau R_{max} - K_s + \sqrt{(C_0 - \tau R_{max} - K_s)^2 + 4 C_0 K_s} \}$$

0.6-4.8 g/m³의 TAN 농도 범위에서는 1/2차 속도식도 실험결과와 잘 부합하였으며 속도상수 $k_{1/2}$ 는 235 (g/m³)^{0.5} · day였다. 1/2차 속도식에 의한 반응기의 유출 농도 추정식은 다음과 같다.

$$C = \frac{1}{2} \{ 2C_0 - \tau^2 k_{1/2}^2 + \sqrt{\tau^2 k_{1/2}^2 (4C_0 - \tau^2 k_{1/2}^2)} \}$$

정수처리 시설에 본 공정을 이용할 경우 국내 음용수 수질 기준인 0.5 g/m³의 TAN 농도를 얻기 위한 수력학적 체류시간은 6 g/m³의 유입 농도에 대해 0.9 hr을 필요로 하는 것으로 나타났다.

높은 제거속도를 요구하는 순환식 공정에 적용시킬 경우 반응기의 수력학적 체류시간을 짧게 할수록 높은 제거속도를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지역대학우수과학자지원사업(과제번호: 2000-1-30700-005)에 의하여 수행된 결과의 일부이며, 지원에 감사드립니다.

사용기호

$-r$: TAN removal rate based on bead volume [g/m ³ · day]
$-r_{max}$: maximum TAN removal rate based on bead volume [g/m ³ · day]
C	: TAN concentration [g/m ³]
C_0	: TAN concentration of influent [g/m ³]
k_1	: first order rate constant [day ⁻¹]
$k_{1/2}$: 1/2th order rate constant [(g/m ³) ^{1/2} · day]
K_s	: half saturation constant [g/m ³]
Q	: flowrate [m ³ /day]
R	: TAN removal rate based on reactor volume [g/m ³ · day]
R_{max}	: maximum TAN removal rate based on reactor volume [g/m ³ · day]
V_B	: total volume of bead in reactor [m ³]
V_R	: working volume of reactor [m ³]
x	: conversion, $1 - C/C_0$ [-]

그리스 문자

ϵ	: ratio of entrapped microorganisms volume to reactor volume [-]
τ	: hydraulic residence time [hr or day]

참고문헌

1. Environmental Protection Agent: "Process Design Manual for Nitrogen Control," Office of technology transfer(1975).

2. Sedlak, R. I.: "Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater," Lewis publishers(1991).
3. Dean, R. B. and Lund, E.: "Water Reuse: Problems and Solution," Academic(1981).
4. Liao, P. B. and Mayo, R. D.: *Aquaculture*, **3**, 61(1974).
5. Bitton, G.: "Wastewater Microbiology," John Wiley & Sons, 88(1994).
6. Green, M., Ruskol, Y., Lahav, O. and Tarre, S.: *Water Research*, **35**, 284(2001).
7. Ng, W. J., Kho, K., Ong, D. L., Sim, T. S. and Ho, J. M.: *Aquaculture*, **139**, 55(1996).
8. Kim, S. K., Seo, J. K., Lee, J. S., Kong, I. S. and Suh, K. H.: *J. Korean Fish. Soc.*, **30**, 816(1997).
9. Myoga, H., Asano, H., Nomura Y. and Yoshida, H.: *Water Sci. Tech.*, **23**, 1117(1991).
10. Suh, K. H., Kim, Y. H. and Kim B. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 487(1999).
11. Sharma B. and Ahlert, R. C.: *Water Research*, **11**, 897(1977).
12. Jung, W. C., Kim, H. G. and Lee, B. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 381(1986).
13. Nijhof, M.: *Aquaculture*, **134**, 49(1995).
14. van Ginkel, C. G., Tramper, J., Luyben, K. Ch. A. M. and Klappwijk, A.: *Enzyme Microb. Technol.*, **5**, 297(1983).
15. Hashimoto, S. and Furukawa, K.: *Biotech. & Bioeng.*, **30**, 52(1987).
16. Chisti, M. Y.: "Airlift Bioreactors," Elsevier Applied Science, London and New York, 96(1989).
17. Liu, Y. and Capdeville, B.: *Environ. Techn.*, **15**, 1001(1994).
18. Cho, J. K.: Ph.M. Dissertation, Pukyong National Univ., Pusan, Korea (1999).
19. APHA, AWWA and WEF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 18th ed., EPS Group(1992).
20. Shuler, M. L. and Kargi, F.: "Bioprocess Engineering - Basic Concepts," Prentice-Hall, New Jersey, 84(1992).
21. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(1972).
22. 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).