

고정화 질화세균을 이용한 저농도 암모니아 폐수의 고도처리

이정훈 · 김병진* · 김용하 · 이경범 · 임준혁 · 천재기 · 서근학†

부경대학교 화학공학과

*부산바이오기업 지원센터

(2001년 12월 20일 접수, 2002년 8월 19일 채택)

Advanced Wastewater Treatment of Low Concentration Ammonia Using the Immobilized Nitrifier Consortium

Jung-Hoon Lee, Byong-Jin Kim*, Yong-Ha Kim, Gyeong-Beom Yi, Jun-Heok Lim, Jae-Kee Cheon and Kuen-Hack Suh†

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

*Busan Bio-Industry Support Center(BiSC), Busan 608-737, Korea

(Received 20 December 2001; accepted 19 August 2002)

요 약

본 실험은 polyvinyl alcohol을 이용하여 고정화한 질화세균을 공기부상식 생물반응기에 충전시켜 저농도의 암모니아성 질소(total ammonia nitrogen, TAN)를 제거시켰다. 공압 공기 유속 0.83 cm/sec에서 제거속도는 $316.6 \pm 7.2 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 제거효율은 $92.8 \pm 2.2\%$ 였다. 수력학적 체류시간이 0.5시간에서 0.05시간으로 감소함에 따라 제거속도는 점점 증가하였으며, 제거효율은 체류시간이 증가함에 따라 증가하였고 체류시간 0.35시간 이상에서 최대 제거효율을 나타냈다. 질산화의 최적 온도는 30°C 였으며 제거효율은 $95.5 \pm 1.5\%$ 였고 10°C 의 저온에서도 79%의 제거효율을 보여줌으로써 저온에서의 질산화가 가능하며, 반응기 내 pH 7-9에서 제거속도와 제거효율이 각각 $310 \pm 10 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 $94 \pm 3\%$ 를 유지했다.

Abstract – This study was performed in the airlift bioreactor using the nitrifier consortium entrapped in polyvinyl alcohol(PVA) for removing low concentration total ammonia nitrogen(TAN). At the superficial air velocity of 0.83 cm/sec, TAN removal rate and removal efficiency was $316.6 \pm 7.2 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ and $92.8 \pm 2.2\%$ respectively. Removal rate was continuously increased with decreasing hydraulic residence time(HRT) from 0.5 hr to 0.05 hr, whereas removal efficiency decreased with decreasing HRT. The optimum temperature for nitrification was 30°C at which removal efficiency was $95.5 \pm 1.5\%$. Nitrification was effectively performed at low temperature, 10°C . In the pH range from 7 to 9 in the bioreactor, removal rate and removal efficiency was $310 \pm 10 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ and $94 \pm 3\%$ respectively.

Key words: Nitrification, Entrapped Nitrifier Consortium, Airlift Bioreactor, PVA

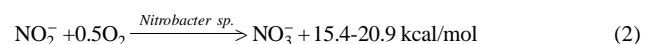
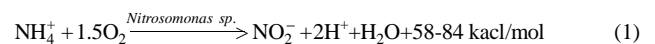
1. 서 론

우리나라 하폐수 배출 체계를 보면 크게 생활오수, 공업폐수, 축산폐수로 나누어지며, 그에 따른 하폐수 처리나 분뇨처리 시설에 의해 처리되고 있으나 일부 하수와 혼합처리가 가능한 경우에는 하수 관거로 방류시키고 있는 합류식 하수관거 시스템을 적용하고 있어 처리에 있어 용이하지 못하고, 처리시스템이 복잡해지고 있다. 생활오수나 축산폐수에 의한 유기질소 성분은 인과 함께 부영양화를 초래하고 녹조류나 남조류가 발생하여 정수처리에 있어 장애를 일으킬 수 있으며, 수돗물의 냄새 및 맛의 저하, 호소에서의 수산피해등의 여러 문제를 발생시킨다.

하폐수 중 암모니아성 질소는 암모니아 탈기법, 파과점 염소주입법,

이온교환법 등의 물리·화학적 방법의 처리효율이 높아서 많이 이용되고 있었으나 유지, 관리비가 많이 소요되고 2차 환경오염물질이 생기는 단점이 있어 최근에는 경제적이고 환경 친화적인 생물학적 처리방법을 이용하고 있다.

자연적인 미생물에 의한 정화기능을 향상시킨 생물학적 암모니아 제거방법은 암모니아성 질소를 미생물에 의해서 산소를 소비하여 아질산성 질소, 질산성 질소로 산화시키는 방법으로 다음과 같이 두 단계로 이루어진다[1-3].



질화세균의 *Nitrosomonas sp.*는 $10-20^\circ\text{C}$, pH 6.5-7.5인 조건에서 $0.1-0.61 \text{ day}^{-1}$ 의 비증식속도를 가지며 *Nitrobacter sp.*는 같은 조건에서

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

0.1-0.45 day⁻¹의 비증식속도를 가진다[3]. 그러나 이는 일반 미생물에 비해 매우 낮은 증식속도를 보이는 것으로 이로 인해 미생물을 지지체에 부착시켜 사용하는 공정이 주로 이용되나 높은 수력학적 부하에 대해서는 미생물의 탈리가 발생하여 공정의 효율이 저하되는 단점이 있다[4, 5]. 포괄 고정화 미생물을 이용하면 처리수와 미생물의 분리가 용이하고, 반응기 내부의 미생물 농도를 고농도로 유지할 수 있기 때문에 유입되는 폐수를 짧은 시간 안에 처리할 수 있다. 또한 온도나 pH 같은 환경조건이 급격히 변화하거나 독성물질이 유입되어도 고정화 미생물 자체의 완충작용에 의해 활성이 크게 변하지 않는 장점을 가진다. 포괄고정화법에 사용되는 담체로는 천연고분자인 k-carrageenan, alginate 등과 합성고분자인 PEG(polyethylene glycol), PVA(polyvinyl alcohol), PEI(poly ethyleneimine) 등이 있다. Tanaka 등[6]은 PEG를 이용하여 질화세균을 고정화하였으며 Matsumura 등[7]은 PEI 담체로 가교법에 의해 고정화하였고 Rostron 등[8]은 PVA 담체를 이용하여 고농도 암모니아성 질소제거를 연구하였다. 또한 천연고분자와 합성고분자를 혼합하여 PVA-SbQ/Alginate gel로써 고정화하여 생활하수의 질산화를 연구한 Vogelsang 등[9]이 있다. 이와 같이 여러 담체를 이용하여 고정화하여 질산화를 수행하고 있으나 이중 PVA는 가격이 저렴하고 고정화시 강도가 강하고 장기간의 사용에 대한 내구성이 크며 미생물에 대한 독성이 없는 장점이 있는 것으로 알려져 있다[10, 11].

본 실험에서는 하폐수의 고도처리에 있어서 저농도 암모니아성 질소의 제거를 위하여 질화세균을 포괄고정화한 PVA bead를 공기부상식 생물반응기에 충전시켜, 충전율에 따른 공기 유입량의 변화가 암모니아 제거에 미치는 영향과 수력학적 체류시간(hydraulic residence time, HRT), 유입수의 암모니아성 질소의 농도 변화, 온도, pH가 암모니아성 질소의 질산화반응에 미치는 영향에 대하여 연구하여 최적 운전 조건을 도출하려 하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 실험에서 사용한 질화세균은 외부 환경에 대한 적응성이 높고, 질화세균을 고농도로 유지할 수 있도록 PVA-boric acid법[11]에 의해 고정화시켰다.

활성슬러지를 순양하여 3,000 rpm에서 10분간 원심분리시켜 얻은 농축 질화세균균을 4.5%(D.W/V)로 희석하고, 30%(W/V) PVA-HC(saponification: 100%; degree of polymerization: 2000) 용액과 동량의 부피로 혼합하여 PVA 15%(D.W/V)-질화세균균 2.25%(D.W/V)의 혼합용액을 8 °C로 냉각한 포화 boric acid 용액에 떨어뜨려 3 mm 구형의 고정화 질화세균 균을 제조하여 실험에 사용하였다[12].

실험장치는 공기부상식 생물반응기로 충전되어진 질화세균 고정화된 PVA bead의 유동성을 높이기 위하여 반응기 내부에 baffle을 설치한 split-cylinder 공기부상식 생물반응기 형태로 제작하였으며[13], 공기부상식 생물반응기 및 실험장치의 모식도는 Fig. 1과 같다. 공기부상식 생물반응기는 내경 6 cm, 높이 20 cm의 아크릴 관을 이용하여 제작하였으며 이때 반응기 체적은 500 ml 이었다.

질화세균 고정화된 bead를 유동시키고, 질산화에 필요한 산소를 공급하기 위하여 공기펌프를 이용하였고 반응기 내부에 공기분산기를 설치하였으며, rotameter에 의해 공기량을 조절하였다. 조제된 합성 폐수는 정량펌프를 이용하여 일정한 유량으로 반응기의 상층부 하부에 설치된 유입구를 통하여 공급하였으며, 유입된 합성 폐수가 질화세균 고정화된 bead와 충분히 접촉 후 반응기 밖으로 배출되도록 유출구를 하강부 상부에 설치하였고, 반응기 상부에는 bead의 유출을 막기 위하여 유출구 아래에 미세망을 설치하였다[12].

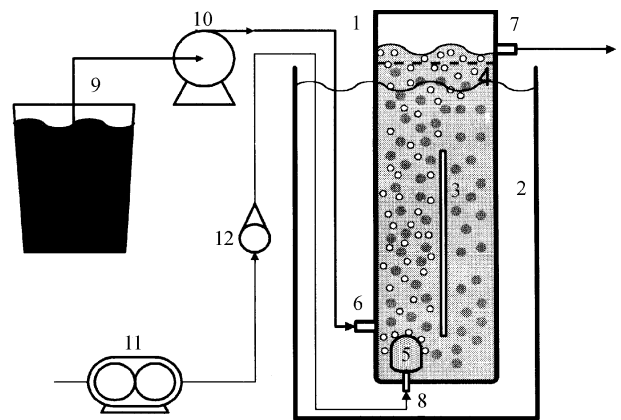


Fig. 1. Schematic diagram for airlift bioreactor.

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 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. Synthetic feedstock solution

Component	Concentration(g/m ³)
NH ₄ Cl(NH ₃ -N)	19.39(5.0)
NaHCO ₃	138.44
Na ₂ HPO ₄	6.20

2-2. 실험방법

합성 폐수는 Table 1의 폐수 성분 농도비로 원하는 농도의 암모니아성 질소(total ammonia nitrogen, TAN)를 조제하여 실험에 사용하였다. 합성 폐수의 성분은 암모니아성 질소원으로 NH₄Cl, 질산화에 소모되는 알칼리도를 보충하기 위해 NaHCO₃ 그리고 인성분으로 Na₂HPO₄이었으며 수돗물을 사용하여 용해시켰다.

질화세균 고정화된 PVA bead는 반응기 체적에 대하여 10, 15, 20%(V/V)로 충전하여 실험을 수행하였고, 공기부상식 생물반응기 내부의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기를 항온수조에 넣어 실험을 수행하였다.

공기 유입량의 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거 영향을 알아보기 위하여 공압 공기 유속을 0.28, 0.33, 0.39, 0.44, 0.55, 0.66, 0.83, 0.99 및 1.22 cm/sec로 변화를 주어 암모니아 제거효율을 관찰하였고 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도 변화를 알아보았다.

수력학적 체류시간이 암모니아 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수력학적 체류시간을 0.05시간에서 0.5시간으로 점차 변화시켜 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율을 구하였으며 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도 변화를 알아보았고, 유입 암모니아 농도의 변화가 암모니아 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유입수의 TAN 농도를 2.5, 5, 7.5 및 10 g/m³으로 변화시켜 암모니아 제거속도 및 제거효율을 구하였다. 질화세균 고정화된 bead의 pH 및 온도 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거 영향을 알아보기 위하여 pH를 5.6에서 9.0으로, 온도를 10에서 35 °C로 변화시켜 암모니아 제거에 대한 pH 및 온도의 영향을 관찰하였고 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도 변화를 알아보았다.

질소성분의 분석은 standard method[14]에 따라 암모니아성 질소 농도는 이온 선택성 전극(ORION-9512BN)을 사용하여 측정하였고, 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도는 Ion chromatography(DX-120)를 사용하여 측정하였다. 용존산소는 용존산소 측정기(YSI-55)를 사용하여 측정하였으며, pH는 pH meter(ORION-290A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공기 유입량에 따른 암모니아성 질소 제거특성

공기 부상식 생물반응기는 균일한 혼합과 낮은 전단력, 높은 물질전달과 열전달 특성을 갖는 장점이 있다[15]. 이로 인하여 공기나 다른 기체의 유입량이 중요한 요소로 작용하게 되며, 질산화를 위한 본 실험에서는 질산화 과정 중 필요한 산소를 공급한다는 점에서 공기 유입량에 더욱 관심을 가지게 된다.

Fig. 2는 bead 충전율 10, 15, 20%(V/V)에 유입수 암모니아 농도가 5 g/m^3 , 수력학적 체류시간이 0.35시간 일 때 공기 유입량 변화에 따른 암모니아 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 이때 질화세균 고정화된 PVA bead를 유동하기 위한 최소 공기량은 0.28 cm/sec 였다.

공기 유입량 및 충전율이 증가함에 따라 제거효율 및 제거속도는 증가하였으나, 공압 공기 유속이 0.83 cm/sec 이상에서는 각 충전율에 대한 암모니아성 질소의 제거효율 및 제거속도는 거의 일정하였다. 또한 공압 공기 유속 0.83 cm/sec 에서 각 충전율에 따라 제거속도는 $316.6 \pm 7.2 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 제거효율은 $92.8 \pm 2.2\%$ 를 보였다.

Fig. 3은 공기 유입량에 따라 반응기 내의 DO 변화와 25°C 에서의 포화 산소에 대한 비율을 나타낸 것이다. 공기 유입량의 증가에 따라 DO가 5.5 g/m^3 에서 6.8 g/m^3 로 증가하였으며 0.83 cm/sec 이상에서는 안정적인 값을 보여 보여주었고 최대 82.7%의 포화율을 가졌다. Garrido 등[16]에 의하면 암모니아의 질산화는 산소의 물질 전달 한계로 인해 영향을 받으며, Rostron 등[8]은 DO가 5에서 10 g/m^3 으로 증가시켰을 때

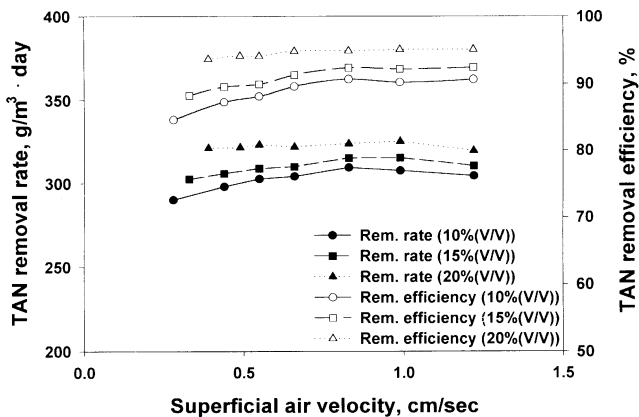


Fig. 2. The effect of superficial air velocity on total ammonia nitrogen removal rate and total ammonia nitrogen removal efficiency.

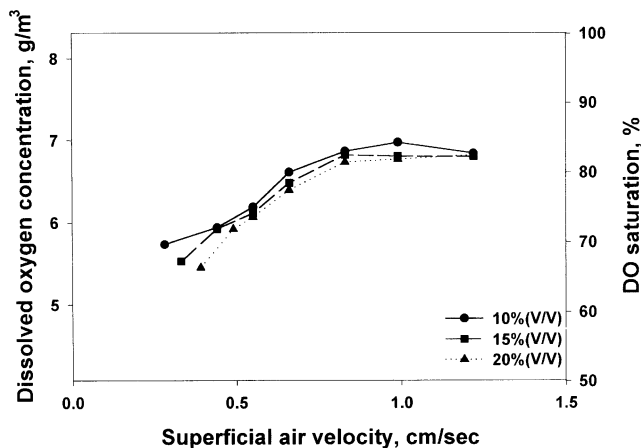


Fig. 3. The effect of superficial air velocity on dissolved oxygen concentration at DO saturation.

질산화가 증가한다고 하였다. 그리고 Matsumura 등[7]은 DO가 $6-7 \text{ g/m}^3$ 에서 최대 암모니아 제거속도를 보인다고 하였는데 본 실험의 결과와 잘 일치하였다.

본 실험에서도 공기 유입량의 증가에 따라 제거속도, 제거효율, 그리고 DO가 증가하다가 0.83 cm/sec 이후에는 동일한 값을 유지하였고 또한 반응기 내의 포화율에 있어서도 안정적인 값을 유지하는 것으로 보아 질산화에 있어서 산소 공급에 따른 한계에 도달한 것으로 판단되어지며 0.83 cm/sec 이상의 공기 유입량은 운전비의 증가를 초래하게 될 것으로 본다.

이로 인하여 본 실험에서 질산화에 필요한 산소를 공급하고, 동시에 최대의 제거속도와 제거효율을 얻기 위한 최적 공압 공기 유속은 0.83 cm/sec 로 판단되어 이후의 실험에서는 공기 유입량을 0.83 cm/sec 로 실험을 수행하였다.

3-2. 수력학적 체류시간에 따른 암모니아성 질소 제거특성

수력학적 체류시간은 반응기 내에서 질화세균 고정화된 PVA bead와 암모니아성 질소의 접촉시간과의 관계에 있어서 영향을 주는 요소이다. 일반적으로 체류시간이 감소할수록 반응 시간이 감소함에 따라 반응효율은 낮아지게 되지만 반응속도에 있어서는 높아지게 된다. 이로 인하여 체류시간에 따른 실험을 통하여 반응기 내 암모니아성 질소 농도 변화에 따른 제거속도 변화를 알아보고 최대 제거속도를 구할 수 있을 뿐만 아니라, 적정 효율을 얻기 위한 체류시간을 찾아 최적의 운전조건을 통한 운전비 절감을 가져올 수 있다.

Fig. 4는 유입수 암모니아성 질소 농도가 5 g/m^3 일 때 공기부상식 생물반응기에 질화세균 고정화된 bead를 10, 15, 20%로 충전시켜, 수력학적 체류시간을 0.05, 0.1, 0.175, 0.25, 0.35 및 0.5시간으로 변화시켰을 때 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율의 변화를 나타낸 것이다. 수력학적 체류시간이 0.5시간에서 0.05시간으로 감소함에 따라 충전율 10, 15, 20%(V/V)의 암모니아성 질소의 제거속도는 점점 증가하였으며, 수력학적 체류시간 0.05시간에서 충전율 10%(V/V)는 $1,007 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 15%는 $1,199 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 20%는 $1,352 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거속도를 나타내었다. 이는 Tanaka 등[6]이 PEG를 사용하여 실험한 결과인 $540 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 비교하여 암모니아성 질소의 제거속도가 높은 것으로 나타났고, 동일한 PVA 고정화로 실험을 한 Rostron 등[8]의 $700 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 비교하여도 높은 제거 속도를 보여주었고 있다. 이는 동일 PVA 고정화라 할지라도 bead의 크기가 본 실험의 3 mm 보다 크기 때문에 물질전달에 있어 확산 저항이 더 크게 나타남으로써 결과의 차이를 보이는 것으로 판단되어 진다. 또한 저농도에서의 trickling filter로 실험한 Timmons와 Greiner[17]의 질산화 속도에 비해서도 높은 제거 속도를 보여 줌으로써

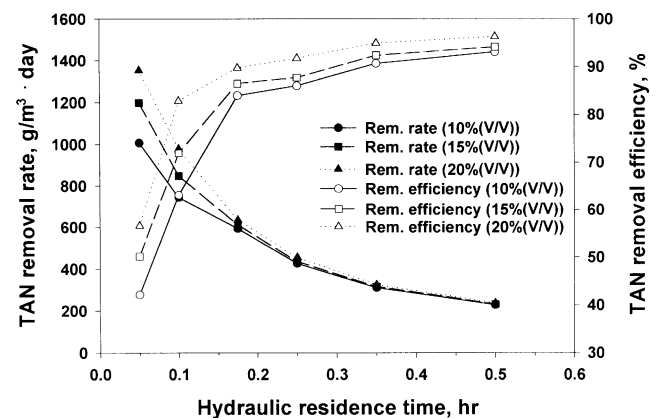


Fig. 4. The effect of hydraulic residence time on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency.

본 실험의 질산화균이 고정화된 PVA bead에 의한 저농도 암모니아의 고도처리에 있어서 효과적으로 수행할 것으로 판단되어 진다.

암모니아성 질소의 제거효율은 체류시간이 증가함에 따라 점점 증가하였으며 체류시간 0.35시간에서 충진율 10, 15, 20%(V/V)의 암모니아성 질소의 제거효율은 모두 90% 이상으로 나타났고, 체류시간이 0.5시간에서는 최대 제거효율이 각 충진율에 대해서 각각 93.1%, 94.1%, 96.3%를 나타냈다.

체류시간이 감소함에 따라 제거효율 또한 감소하여 충진율 10%(V/V)는 42.1%, 충진율 15%(V/V)는 50.2%, 충진율 20%(V/V)는 56.6%의 낮은 제거효율을 나타내고 있다. 이는 체류시간이 짧을 경우 고정화된 질화세균과 유입 암모니아성 질소와의 접촉기회가 증대하고 반응기 내의 암모니아성 질소 농도가 높으므로 기질의 물질 전달이 용이하여 제거 속도는 증가하는 반면, 질산화를 위한 충분한 접촉시간이 확보되지 못함으로 제거효율은 낮은 것으로 보고되고 있다[12].

Fig. 5는 유입수 암모니아성 질소 농도가 5 g/m³ 일 때 공기부상식 생물반응기에 질화세균 고정화된 PVA bead를 10, 15, 20%(V/V)로 충진시키고 수력학적 체류시간을 0.05, 0.1, 0.175, 0.25, 0.35, 0.5시간으로 변화시켰을 때 암모니아성 질소, 질산성 질소, 아질산성 질소 농도의 변화와 총 무기질소의 농도를 나타내었다.

수력학적 체류시간이 0.05시간에서 0.5시간으로 증가함에 따라 모든 충진율에서 반응기내 암모니아성 질소의 농도는 감소하였고 아질산성

질소의 농도는 0.05시간에서 0.1시간 사이에서는 증가하다가 0.1시간에서 0.5시간 사이에서는 점점 감소하였으며 최대점을 갖는 0.1시간에서 질산성 질소의 증가율이 가장 큰 것을 볼 수 있다. 질산성 질소는 수력학적 체류시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 충진율이 커질수록 총 무기질소의 양에 접근하는 것을 볼 수 있다. 유출수의 총 무기질소 농도는 유입수의 암모니아성 질소 농도와 같은 양이 나오는 것으로 보아 본 실험 조건 하에서 사용한 공기부상식 생물반응기내 질화세균 고정화된 PVA bead에서 질산화 반응만 일어나고 탈질반응은 일어나지 않은 것으로 판단된다. 이는 공탐 공기 유속이 0.83 cm/sec로 각 충진율에 대하여 충분히 산소를 전달할 수 있는 최적 공기량을 공급했기 때문인 것으로 판단되어진다.

3.3. 유입수 암모니아 농도 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

하폐수의 고도처리에 있어서 현장에서의 암모니아성 질소의 유입 농도가 변하므로 이에 대한 공기 부상식 생물반응기에서의 질화세균 고정화된 PVA bead의 질산화 특성을 알아보았다.

Fig. 6은 수력학적 체류시간이 0.35시간이고 질화세균 고정화된 PVA bead를 10, 15, 20%(V/V)로 충진시켜, 유입 합성폐수의 암모니아성 질소 농도를 2.5, 5, 7.5 및 10 g/m³으로 변화시켰을 때 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율을 나타낸 것이다.

충진율 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거속도 차는 크지 않았고 2.5 g/m³에서는 155 g/m³ · day, 10 g/m³에서는 630 g/m³ · day를 나타내었다. 또한 유입수 암모니아성 질소의 농도변화에 따른 제거속도가 직선성을 나타내는 것은 제거 효율이 모든 충진율에서 90% 이상을 나타냄으로써 완전 혼합형 반응기로 보고 유출수의 암모니아성 질소의 농도가 Fig. 7에서 보여주듯이 1 g/m³ 이하의 저농도로 유지된다고 보았을 때 그에 따른 제거속도는 모든 충진율에 있어서 1차의 직선성을 보여줌으로써, Timmons와 Greiner[17]가 2.5 g/m³ 이하에서 제거속도식을 1차식으로 본 것과 같은 결과를 보여주고 있다.

그리고 Suh 등[18]은 25 g/m³ 이상으로 유입수의 암모니아성 질소 농도가 높아짐에 따라 암모니아성 질소의 제거속도가 증가한다고 하였고 이는 질화세균 고정화된 bead 외부와 내부사이에 암모니아성 질소의 농도차가 커져 물질전달 속도의 증가로 인하여 암모니아 제거속도가 증가한 것으로 보고하였고 제거 효율은 감소한다고 하였다. Rostron 등[8]도 같은 결론을 내리고 있다.

그러나 본 실험의 유입수 농도가 10 g/m³ 이하의 저농도이고 고정화되는 질화세균은 bead의 표면에 모이기 쉽다는 것[2, 9]으로 보아 암모니아성 질소의 부하량이 증가하여도 질화세균 고정화된 bead 내의 질화세균에 의해 충분히 제거가 가능하므로 제시된 모든 유입 암모니아

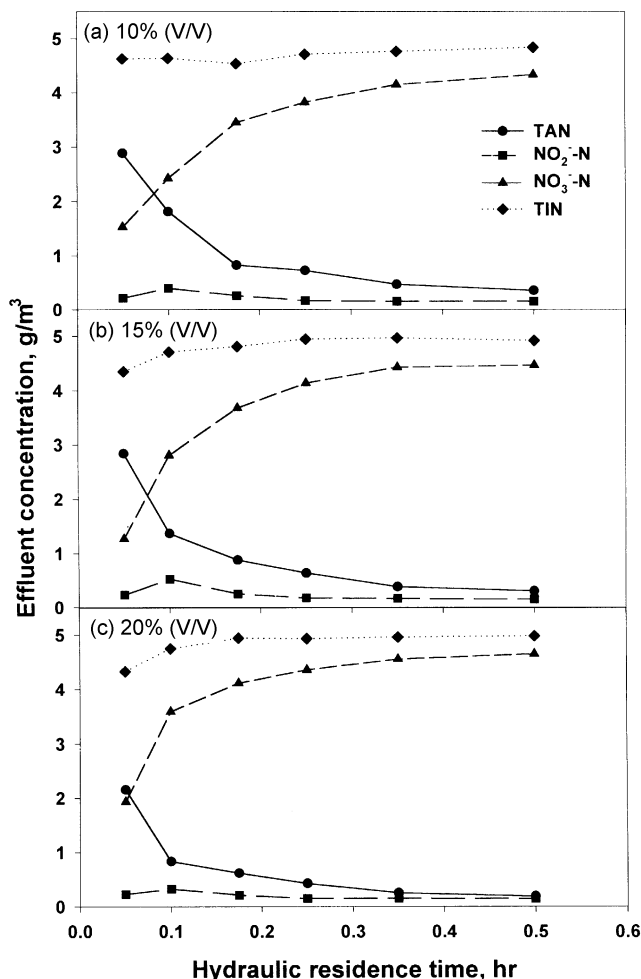


Fig. 5. The effect of hydraulic residence time on effluent total ammonia nitrogen, nitrite nitrogen, nitrate nitrogen and total inorganic ammonia concentration.

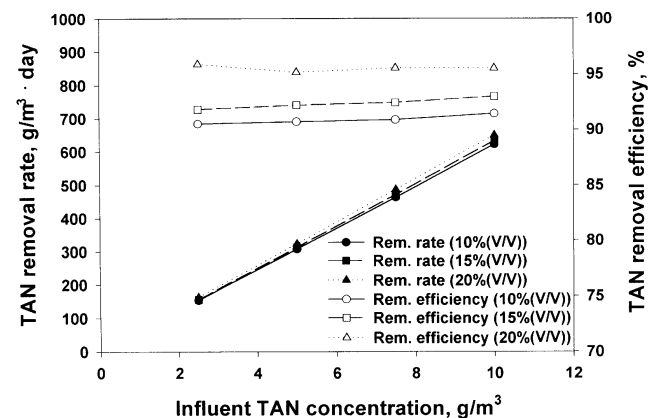


Fig. 6. The effect of influent total ammonia nitrogen concentration on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency.

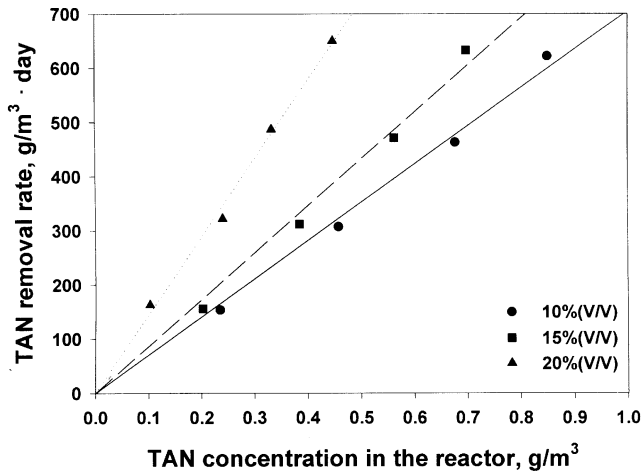


Fig. 7. The effect of the reactor TAN concentration on total ammonia nitrogen removal rate.

성 질소 농도조건에서 제거효율이 90% 이상의 효율을 보여주고 있으며 제거되는 대부분의 암모니아성 질소는 bead 내부로 확산되기 이전에 bead 표면에 밀집되어 있는 질화세균에 의해 제거됨으로 bead 내부로의 기질확산이 적을 것으로 판단되어진다. 이와 같이 포괄 고정화법은 질화세균을 고농도로 유지할수 있는 장점을 지니므로 저농도 암모니아성 질소 제거 시 질화세균을 충분히 보유할 수 있으므로 높은 제거효율을 가질 수 있으나 Rostron 등[8]이나 Suh 등[18]에서처럼 고농도 암모니아성 질소 제거 시에는 기질 확산저항이 존재하므로 제거효율의 감소를 보일 수도 있다.

3-4. 온도 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

암모니아의 생물학적 처리에 있어서 온도는 미생물 증식과 밀접한 관계가 있으며 Strotmann와 Windecker[3]은 질화세균의 고정화가 낮은 성장률에 대한 문제를 해결하는 방법으로 이용 가능하다고 하였고 특히 사계절이 뚜렷한 우리나라의 계절적 특성에 따라 질화세균 고정화된 PVA bead에 의한 암모니아성 질소 제거에 대한 온도의 영향을 실험하였다.

Fig. 8은 수력학적 체류시간이 0.35시간이고 질화세균 고정화된 PVA bead를 10, 15, 20% (V/V)로 충전시켜, 공기부상식 생물반응기내 온도를 10, 15, 20, 25, 30, 그리고 35°C로 변화시켰을 때 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율의 변화를 나타낸 것이다.

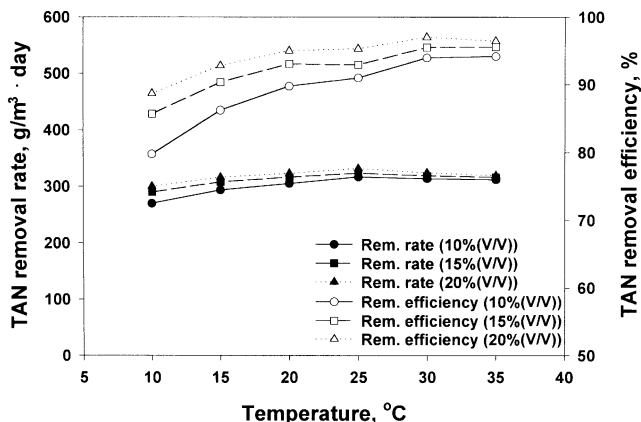


Fig. 8. The effect of temperature on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency.

온도가 높아짐에 따라 암모니아 제거속도는 각 충전율에 있어서 큰 변화가 없었으며 온도에 따른 제거속도 또한 차이를 보이지 않으나 25°C에서 $323 \pm 8 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거속도를 보이고 있으며, 10°C에서 15, 20% (V/V)의 충전율에서는 $295 \pm 5 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거속도를, 10% (V/V)의 충전율은 $270 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 다소 낮은 값을 나타냄으로써 25°C에서 10°C로 온도가 낮아짐에 따라 암모니아 제거속도는 8.7-16.4%의 감소를 보여주고 있다.

제거효율은 30°C에서 모든 충전율에 있어서 $95 \pm 2\%$ 의 효율을 보여주고 있으며 35°C에서도 큰 차이가 없다. 이는 질화세균의 생장은 8-30°C 범위의 온도에서 이루어지며, 질화세균의 최적 성장 온도는 약 30°C인 것[19]으로 보고되어 있는 것과 같은 결과를 보여주고 있다. 그러나 충전율 10% (V/V)는 10°C로 온도가 감소함에 따라 제거효율이 79.8%로 감소하였다. Pano와 Middlebrooks[20]은 Rotating Biological Contactor에 의한 온도 영향 실험에서 온도가 20°C의 99% 제거효율에서 15°C일 때는 제거효율이 87%로 감소하였으며, 5°C에서는 암모니아성 질소의 제거가 일어나지 않는다고 보고하고 있으며, Nishio 등[21]의 실험에서 15-35°C에서는 제거효율에 크게 영향을 미치지 못하고 15°C 이하에서 감소폭이 커진다고 하였다. 그리고 Vogelsang 등[9]은 PVA-SbQ/alginate gel bead에 의한 질산화 실험에 있어서 10-30°C의 온도 변화에 대해 25%의 활성 변화가 나타나 비교적 온도 변화에 대해 덜 민감하다고 하였다. 이는 본 실험의 결과와 비슷한 결과를 보여주고 있다. 그러나 Randall와 Buth[22]의 activated sludge에 의한 질산화 시 30°C, 14-17°C, 그리고 10°C의 온도 조건에서 암모니아성 질소 제거효율이 각각 99%, 96-97%, 그리고 28%를 나타냄으로써 10°C에서의 제거효율 감소를 상당히 크다는 것을 보여주고 있다.

이는 고정화 담체로 사용된 PVA는 고정화된 질화세균이 질산화 과정에서 발생하는 열을 bead 내에 보존할 뿐만 아니라 유입되는 폐수의 온도변화에 대하여 질산화균을 보호해 줌으로써 10°C의 낮은 온도에서도 충전율이 15, 20% (V/V)에서 제거효율이 각각 85.7%와 88.7%를 유지할 수 있는 이유라고 판단되어지며, 이는 우리나라 하폐수의 평균 수온이 10-15°C이고 이에 따른 고도처리에 있어서 온도에 대한 질산화에 큰 영향 없이 제거효율을 유지할 수 있는 것으로 판단되어진다.

3-5. pH 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

질화세균에 의한 질산화는 온도와 함께 pH의 영향을 받게 된다. 이에 따라 고정화된 질화세균이 pH의 변화에 따라 어떤 특성을 가지는가를 알아보았다.

Fig. 9는 수력학적 체류시간이 0.35시간이고 질화세균 고정화된 PVA bead를 10, 15, 20% (V/V)로 충전시켜, 유입 합성 폐수의 pH를 6-9.6으로 변화시켜 반응기 내의 pH 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거 속

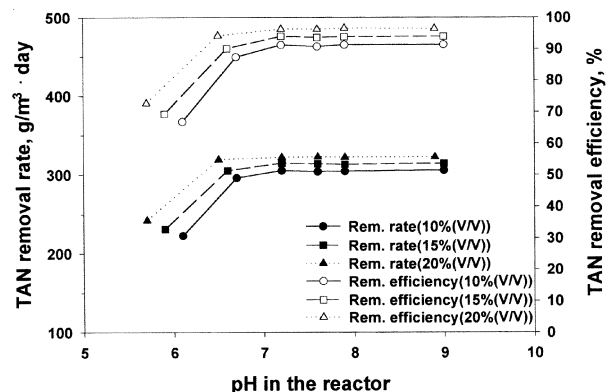


Fig. 9. The effect of pH on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency.

도 및 제거 효율의 변화를 나타낸 것이다.

유입 합성 폐수의 pH보다 반응기 내의 pH가 0.8까지 감소하는 것은 질화세균에 의한 질산화 과정에 의한 것이며, 충진율 10, 15, 20%(V/V) 모두 반응기 내 pH 7.9에서 제거속도와 제거효율이 각각 $310 \pm 10 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 94 \pm 3%로 유지함으로써 Sharma and Ahlert[23]에 의해 보고된 질산화에 있어서의 최적 pH 조건인 7-8.5의 범위에 접근하는 것을 볼 수 있다. 그러나 pH가 6.1 이하로 감소하면서 제거속도와 제거효율 모두 급격히 감소하였고 이는 Lahav 등[24]이 보고한 pH 6.2 이하에서 최대 제거 속도의 50% 이상 감소한다는 결과와 비슷한 경향을 보이고 있다.

그러나 본 실험에서는 충진율 10%(V/V) 일 때 최적 pH조건에서 최대 $305 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거속도에서 pH 6으로 낮추었을 때 $223 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 26.9%의 감소를 보여주고 있으며, 이는 Stuckey 등[2]이 PVA로 질화세균을 고정화하여 pH 영향에 대한 실험에서 pH의 감소에 따라 22.8%의 제거속도 감소를 보여준 것과 같은 결과를 보여주고 있다.

이와 같이 PVA에 의해 고정화된 질화세균은 유입 암모니아성 질소 폐수와 직접 접하게 되는 생물막법에 비해 PVA로 포괄 고정되어 있으므로 pH 변화에 덜 민감하게 반응하는 것으로 판단되어진다. 이는 포괄 고정화법의 장점인 pH, 온도 변화 그리고 독성물질의 유입에 대한 완충효과로 보여진다.

4. 결 론

질화세균을 PVA에 의해 고정화시켜 공기부상식 생물반응기로 저농도의 암모니아성 질소 제거 실험을 수행하였다.

충진율이 10, 15%(V/V)에서는 공기 유입량이 증가할 수록 제거속도와 제거효율 모두 증가하였으며, 0.83 cm/sec에서 모든 충진율에 대해 제거속도는 $316.6 \pm 7.2 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 제거효율은 $92.8 \pm 2.2\%$ 의 결과를 보였다.

수력학적 체류시간이 0.5시간에서 0.05시간으로 감소함에 따라 충진율 10, 15, 20%(V/V)의 암모니아성 질소의 제거속도는 점점 증가하였으며, 수력학적 체류시간 0.05시간에서 충진율 10%(V/V)는 $1,007 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 15%는 $1,199 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$, 20%(V/V)는 $1,352 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거속도를 나타내었고, 제거효율은 체류시간이 증가함에 따라 증가하였으며 체류시간 0.35시간 이상에서 충진율 10, 15, 20%(V/V)에 대해 각각 93.1%, 94.1%, 96.3%의 최대 제거효율을 나타냈다. 또한 수력학적 체류시간이 0.05시간에서 0.5시간으로 증가함에 따라 암모니아성 질소의 농도는 감소하였고 아질산성 질소의 농도는 0.05시간에서 0.1시간 사이에서는 증가하다가 0.1시간에서 0.5시간 사이에서는 점점 감소하였으며 질산성 질소는 증가하였으며, 충진율이 커질 수록 총 무기질소의 양에 접근하였다.

암모니아 제거속도는 유입수 암모니아성 질소의 농도 변화에 비례적으로 증가하였으며 제거효율은 각 충진율에 따라 93 \pm 2%를 보여주었다.

온도변화의 영향에 있어서 30°C에서 10°C로 낮추었을 때 제거속도는 최대 $323 \pm 8 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 최소 $270 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 18.4%의 감소를 보여주고 있다. 제거효율은 30°C에서는 모든 충진율이 95.5 \pm 1.5%의 효율을 보였고, 10°C로 낮추었을 때 충진율 10%(V/V)가 79.8%로 가장 낮았으나 낮은 온도에서도 암모니아성 질소 제거에 효과적이라고 볼 수 있다.

유입 합성 폐수의 pH 변화에 따른 영향은 반응기 내 pH 7.9에서 최대 제거속도와 제거효율은 각각 $310 \pm 10 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 94 \pm 3%로 유지

하였다.

결론적으로, 암모니아의 고도처리에 있어서 공기 유입량과 수력학적 체류시간과 같은 운전 조건에 대한 최적 조건을 구하고 유입수 농도, 온도, pH와 같은 환경적 영향에 대해 제거속도와 제거효율을 알아본 결과 공기 부상식 생물반응기로 질화세균 고정화된 PVA bead을 이용한 저농도 암모니아성 질소제거에 있어서의 효과적임을 알 수 있었다.

참 사

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

참고문헌

1. Campos, J. L., Garrido-Fernández, J. M., Méndez, R. and Lema, J. M.: *Biore. Technol.*, **68**, 141(1999).
2. Stuckey, D. C. and Barber, W. P.: *Wat. Res.*, **31**, 2423(2000).
3. Strotmann, U. J. and Windecker, G.: *Chemosphere*, **35**, 2939(1997).
4. Green, M., Ruskol, Y., Lahav, O. and Tarre, S.: *Wat. Res.*, **35**, 284(2001).
5. Ng, W. J., Kho, K., Ong, D. L., Sim, T. S. and Ho, J. M.: *Aquacul. Eng.*, **139**, 55(1996).
6. Tanaka, K., Nakao, M., Mori, N., Emori, H., Sumino, T. and Nakamura, Y.: *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 241(1994).
7. Matsumura, M., Yamamoto, T. and Wang, P. C.: *Wat. Res.*, **31**, 1027(1997).
8. Rostron, W. M., Stuckey, D. C. and Young, A. A.: *Wat. Res.*, **35**, 1169(2001).
9. Vogelsang, C., Husby, A. and Østgaard, K.: *Wat. Res.*, **31**, 1659(1997).
10. Ariga, O., Yamakawa, T., Fujimatsu, H. and Sano, Y.: *J. Ferment. Bioeng.*, **68**, 293(1989).
11. Hashimoto, S. and Furukawa, K.: *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 52(1987).
12. Suh, K. H., Kim, Y. H., Cho, J. K., Kim, B. J., Sae, J. K., Park, E. J. and Kim, S. K.: *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **8**, 479(1999).
13. Chisti, M. Y.: "Airlift Bioreactors, Elsevier Applied Science," London and New York, 1(1989).
14. APHA, AWWA and WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., EPS Group, 4-106(1998).
15. Kim, C. W.: *J. Environ. Hi-Tech.*, **5**, 2(1998).
16. Garrido, J. M., van Benthum, W. A. J., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 168(1997).
17. Timmons, M. B. and Greiner, A. D.: *Aquacul. Eng.*, **18**, 189(1998).
18. Suh, K. H., Cho, J. K. and Kim, B. J.: *Theories and Application Chem. Eng.*, **5**, 1077(1999).
19. Liu, Y. and Capdeville, B.: *Environ. Technol.*, **15**, 1001(1994).
20. Pano, A. and Middlebrooks, E. J.: *J. WPCF*, **55**, 956(1983).
21. Nishio, T., Yoshikura, T., Mishima, H., Inouye, Z. and Itoh, H.: *J. Ferment. Bioeng.*, **86**, 351(1998).
22. Randall, C. W. and Buth, D.: *J. WPCF*, **56**, 1045(1984).
23. Sharma, B. and Ahlert, R. C.: *Wat. Res.*, **11**, 897(1977).
24. Lahav, O., Artzi, E., Tarre, S. and Green, M.: *Wat. Res.*, **35**, 397(2001).