

Biological nitrogen removal of ammonium-rich industrial wastewater by suspended bacterial growth

임준택, 성세현, 황석환

포항공과대학교 환경공학부 환경생물공정연구실

전화 (054) 279-8317, FAX (054) 279-8299

Abstract

Industrial wastewater with high ammonium concentration was treated in batch biological systems which was a modified Ludzack-Ettinger process. Up to 78% conversion of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to $\text{NO}_x^-\text{-N}$ was achieved in batch culture condition. Under anoxic condition with methanol as the carbon source, the denitrifiers decreased $\text{NO}_x^-\text{-N}$ concentration from 608 mg/L to 5.6 mg/L in 22 d. As well as anoxic denitrification of NO_x^- to N_2 , dissimilatory nitrate reduction to ammonium also occurred under the condition as respiratory denitrification.

서론

가정 하수 및 산업 폐수의 질소 화합물을 효과적으로 감소시키는 방법으로 생물학적 질소 제거 공정이 폭넓게 응용되어왔다. 특히 산업폐수에 있어서, 특수한 원료 물질 사용에 따른 공장 배출수 성상의 특이성 및 특정 물질 농도부하의 증가는 그 처리에 있어서 더 큰 어려움을 주고 있다. 2000년 10월 수질환경보전법의 개정으로 2003년 1월 1일부터 총질소 배출농도의 규제가 60 mg/L 이하로 강화되면서 많은 사업장에서 이에 대한 대비가 시급한 실정이다.

폐수중의 질소는 유기 질소와 무기 질소의 통합 개념인 총질소로 대변되는데 무기 질소는 다시 암모니아성 질소와 질산성 질소로 구분된다. 질소를 함유한 방류수는 수생 생태계의 부영양화를 가속시킬 수 있고 하천에서 조류와 수생생물의 성장을 촉진할 수 있으며, 심미적인 면에서 불쾌감을 줄 수 있다. 또한 방류수의 질소농도가 높은 경우 수중의 용존산소를 고갈시켜 어패류 폐사의 원인이 될 수 있으며, 수생생물에 독성을 유발하며, 염소소독 과정에서 염소 요구량을 증가시키는 등 부정적인 영향을 나타낼 수 있기 때문에 문제시 되는 영양 염류이다.

생물학적 질소제거는 질산화와 탈질연속, 반복 공정을 통해 이루어지는데, 질산화는 암모니아성 질소를 아질산성 질소로 산화시키는 *Nitrosomonas*와 아질산성 질소를 질산성 질소로 산화시키는 *Nitrobacter*의 두 독립영양미생물이 관여한다. 이들은 무기 질소 화합물을 산화하므로써 증식에 필요한 에너지를 얻고 무기탄소를 세포합성에 필요한 탄소원으로 사용한다. 탈질은 자연계에 폭넓게 존재하는 여러 탈

질 미생물들에 의해 진행되며 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 의 과정을 거치는 복합 효소 반응의 결과로 이루어진다.¹⁾ 제시된 일련의 탈질 반응은 하나의 미생물에서 완전하게 이루어지지 않으며 여러 미생물들간의 독립적인 효소 반응의 종합을 통해서만 이루어지므로 폐수에 존재하는 질산성 질소를 효과적으로 제거하기 위해서 미생물 컨소시움을 구성하는 일이 보다 유리하다. 폐수처리 시스템에서 흔히 관찰되는 탈질 미생물들로는 *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, *Chromobacterium*, *Paracoccus*, *Thiobacillus* 등이 있다.

재료 및 방법

1. 폐수성상

고농도의 암모니아성 질소를 함유하는 폐수를 120 L 채취 후 균일하게 교반한 다음 20 L 용기에 분주하여 4°C에서 냉장보관하였다. 폐수 내의 암모니아성 질소의 자연 증발 현상을 방지하기 위해 용기 내부에서 공기와 닿는 면이 없도록 가득 채우고 밀봉하였다. 폐수의 성상분석은 공정시험법 및 standard method²⁾에 준하여 실시하였으며, 이온 분석은 790 Personal IC(Metrohm)를 이용하였고, 그 결과는 Table 1. 과 같다.

분석항목	Concentration (mg/L)	St. Dev.	분석항목	Concentration (mg/L)	St. Dev.
pH	5.49	-	COD	1,827	78.9
TN	552	123.7	SCOD	1,698	59.8
TKN	744	62.7	TC	18.1	1.1
NH_4^+	680	119.7	TS	1,225	260
NO_2^-	6.4	0.3	TSS	36	25.1
TOC	501	89.3	VSS	32	24.8

*TN : Total nitrogen

COD : Chemical oxygen demand

TKN : Total Kjeldahl nitrogen

SCOD : Soluble chemical oxygen demand

TOC : Total organic carbon

TC : Total carbohydrate

TSS : Total suspended solid

VSS : Volatile suspended solid

Table 1. Physico-chemical characteristics of the ammonium-rich wastewater

2. Biotreatability test

질산화 반응 실험을 위해 포항시 하수 종말 처리장의 폭기조 반응 슬러지를 접종균으로 하여 접종 후 초기 MLVSS 농도가 2,000 mg/L가 되도록 하였다. (14.8% v/v) 최종 working volume은 5 L로 하였고, pH 8.0의 조건을 유지하기 위하여 pH controller와 6N NaOH를 사용하였으며, 온도는 25°C로 유지하였다. 호기 조건을 위

해 기포 발생 장치를 이용하여 반응기내 DO값이 4~5ppm 이상을 유지하도록 공기를 주입하였다.

질산화 반응 완료후 Imhoff corn에서 24h 동안 침전시킨 상등액만을 취하여 탈질 반응의 기질로 공급하였으며, 질산화 반응의 접종균과 동일한 접종균을 2,000 mg MLVSS/L 가 되도록 새로 접종하였다. pH는 7.0이 유지되도록 1N H₂SO₄를 이용하여 버퍼링하였으며, 온도 28°C, 50 rpm의 조건으로 운전하였다. 외부탄소원으로 질산성 질소 질량당 필요로 하는 메탄올의 주입량을 이론적으로 계산하여 초기에 공급하였다.

결과 및 고찰

최초 390 mg NH₄⁺-N/L의 농도를 지니는 폐수를 질산화 반응을 통해 78 mg NH₄⁺-N/L 까지 처리하여 78%의 처리율을 얻어 낼 수 있었다. 약 20일 정도의 적응기간을 거쳤는데 그 이후 3~5일만에 질산화 반응이 급격하게 이루어지는 현상을 보임에 따라 연속 질산화 공정을 도입하므로써 긴 적응기간의 불리함을 극복할 수 있다. 25일 이후 더 이상 질산화가 진행되지 않았으며, 22%의 잔류 암모니아성 질소는 더 이상 감소되지 않았다. 이는 생성되는 질산 이온의 농도 부하가 증가하면서 질산화 미생물들이 저해받고 있음을 시사한다. 이러한 현상 또한 연속 질산화 공정을 통해 새 에너지를 공급하고 생성되는 질산이온을 지속적으로 배출시킴으로써 해결할 수 있다. 감소된 암모니아성 질소의 당량비에 부합하는 양의 질산성, 아질산성 질소의 농도가 증가됨이 관찰되었다. 30일 시점에서 탈질 반응을 시작하였고 탈질 미생물들의 적응기는 약 7~8일 가량으로 문헌에서 제시된 바와 같이³⁾ 질산화 미생물들보다 쉽게 적응하고 있음이 확인되었다. 38일째부터 42일째 사이에 급속히 탈질반응이 진행되었으며, 더 이상 진행되지 않는 현상이 관찰되었다.

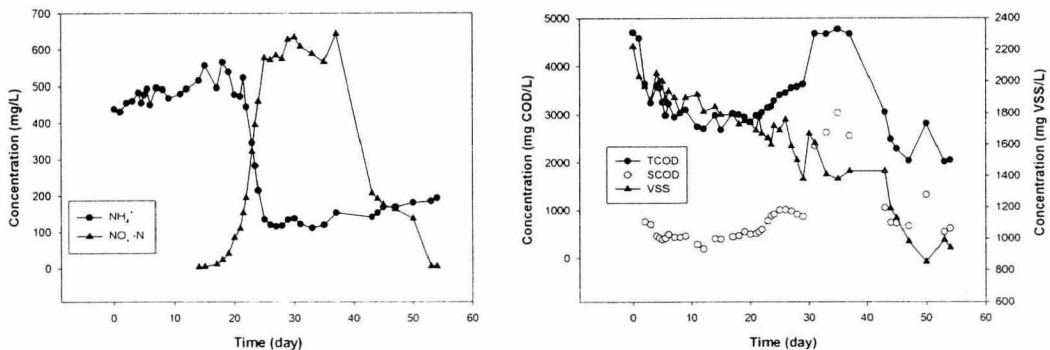


Figure 1. Conversion of nitrogen species and concentration profiles of COD and VSS in predenitrification system

이 시기에 외부탄소원으로 투입된 메탄올의 고갈이 예상되어 이를 gas chromatography로 확인하였으며, safety factor를 고려해서 최초 투여했던 이론치 투입량의 0.6배에 해당하는 양의 메탄올을 46일째 추가로 투여하였다. 그 결과 잔류하던 질산성 질소는 완전히 제거되었다.

탈질 반응 중 질산화 반응결과 잔류하던 암모니아성 질소의 농도가 78 mg/L에서 150 mg/L의 수준까지 완만하게 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 VSS가 지속적으로 감소하는 현상을 보이는데 근거하여 이 시기에 세포의 사멸현상이 진행되면서 세포내의 유기질소가 암모니아성 질소로 전환되면서 노출되기 때문이라 볼 수 있으며, 두 번째 가능성으로는, 질산성 질소의 환원은 assimilatory ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{cell synthesis}$) 와 dissimilatory ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$)의 두 가지 메커니즘을 통해 이루어지는데 무산소 조건에서 호기 조건보다 세포의 수율이 낮으므로 dissimilatory가 70~75% 가량으로 우세하지만⁴⁻⁵⁾ 반응조가 완전 무산소 상태가 안되었을 경우 세포 합성을 위한 assimilatory pathway가 활성화 되면서 암모니아성 질소 농도가 증가할 수 있다.

본 treatability test를 통해 본 실험의 처리 대상물질인 고농도의 암모니아성 질소 함유 폐수를 modified Ludzack-Ettinger (MLE) process를 통해 처리할 수 있는 가능성을 확인 할 수 있었다. MLE 공정은 유입수가 탈질조로 먼저 들어가고 1~4Q의 내부반송을 통해 질산성 질소를 탈질조의 에너지 원으로 공급해주는 시스템으로 single sludge system에 속하며 탈질조 내에서 탈질 반응과 함께 유입수의 유기물의 제거반응이 함께 일어나므로 외부탄소원의 투입을 감소 할 수 있는 장점을 지니고 있다. 현재 lab-scale의 MLE 공정 실험이 진행중이다.

참고문헌

1. Knowles, R. "Denitrification" (1982), Microbiological Reviews, **46**, 43-70
2. American Public Health Association, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1998), Washington DC
3. Environmental Protection Agency, "Manual Nitrogen Control" (1993), EPA/625/R-93/010
4. Bendfield, D. L. and Randall, W. C. "Biological Process Design for Wastewater Treatment" (1985), Charlottesville, Virginia
5. Zala, S. et al. "Biotreatment of nitrate-rich industrial effluent by suspended bacterial growth" (1999), Biotechnology Letters, **21**, 481-485