Kor. J. Appl. Microbiol. Bioeng.
Vol. 11, No. 3, 169~174(1983)

미생물막을 이용한 유동층 반응기에서의 생물학적 탈질화에 관한 연구

김우식 · 유재욱
연세대학교 공과대학 화학공학과
(1983년 5 월11일 접수)

A Study on the Denitrification in the Fluidized Bed Biofilm Reactor

Woo Sik Kim and Jae Wook Yoo
Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea
Received May 11, 1983

The study was concerned with the biological denitrification of wastewater using the fluidization of biofilm-coated carbon particles. And the effect of Glucose and biofilm thickness on denitrification was mainly investigated.

Experimental results showed that biofilm thickness increased with the growth of bacteria and 14 days after the beginning of operation, the thickness approached 300-310 μm.

It was found that biofilm thickness was directly concerned with the removal efficiency of NO_3^--N. As the results of experiments to find out the influence of Glucose on denitrification, Glucose, 60% excess from stoichiometric quantity was adequate and sufficient to react the bacteria with NO_3^--N.

유동층 미생물막 반응기(FBBR)는 미생물을이용한 폐수처리 반응기로서, 반응기 내부에 모래 또는 활성탄 등과 같은 유동화 물질을 충전하여, 유동화시키고, 이들 물질 표면위에 미생물을 도포 (Coating)하고, 처리코자 하는 폐수를 반응기 하부에서 상부로 연속적으로 유입시키는 시스템이다.

Nitrate, Nitrite 등을 함유한 폐수가 유동층을 통하여 흐를때, 활성탄과 같은 지지체 표면에서 자라고 있는 균이 질화물질과 직접 접촉 반응하여 이들을 환원시켜 무해한 물질인 기체 질소를 배출시킨다.

균의 탈질화 반응으로 인하여 생성된 미생물막이 활성탄에 흡착되면, 입자 부피의 팽창에 따른 밀도의 감소로 인하여, 일정한 유속에서도 유동층의 높이가 점차 증가하게 된다.

결국 미생물막의 두께가 커질수록 유동층의 높이가 증가한다[1].

그러므로 유동층을 이용한 생물학적 탈질화 반응에서 지지체에 흡착된 미생물막의 두께 및 유동층의 높이는 시스템의 효율성을 결정하는 주요 인자이다[2].

본 연구에서는 유동층의 높이변화를 측정하므로써, 미생물막의 두께를 구하고 이와 더불어 탈질화 반응의 효율을 측정 분석하여 반응의 정상상태를 결정하였으며, 글루코오스의 투입량의 변화가 탈질화 반응의 효율에 미치는 영향을 규명하여 가장 적절한 글루코오스의 투입량도 결정하였다.

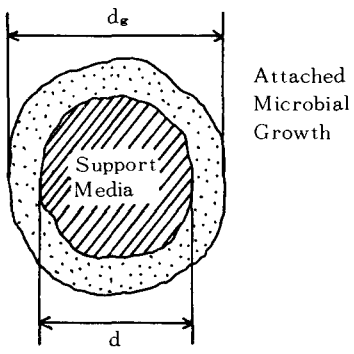

Fig. 1 Solid particle with a Layer of attached microbial Growth

이론적 배경

미생물막 두께

균체가 흡착된 활성탄 입자들을 유동화시키는 시스템에서 이들 흡착 균체의 두께가 각 입자의 위치에 무관하게 일정하며, Fig. 1과 같이 입자들이 구형(Spherical)이라고 가정할때,[3] 균체가 흡착된 입자들의 전체 부피는 식(1)과 같이 나타낼 수 있다[6,4].

$$V=\frac{W}{\rho_p \frac{\pi}{6} d^3}\cdot\frac{\pi}{6}dg^3=\frac{W}{\rho_p}\cdot(dg/d)^3 \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서, W는 처음에 투입된 입자의 총 무게이며, ρ_p는 입자건조밀도이다. 따라서 유동층의 공극율, $\in$는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\in=\frac{(\text{total expanded bed vol.}-\text{total vol. of particles with biofilm})}{(\text{total expanded bed vol.})}$$

$$=\frac{LA-(W/\rho_p)(dg/d)^3}{LA}$$

$$=1-[W/\rho_p LA](dg/d)^3 \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서 L은 유속에 따른 유동층의 높이이며 A는 유동층의 단면적이다. 유동이 일어나지 않는 상태에서의 공극율, $\in_s$는 식(3)과 같다.

$$\in_s=1-[W/\rho_p L_s A]\cdot(dg/d)^3 \quad \cdots\cdots (3)$$

여기에서 L_s는 유동이 일어나지 않는 상태에서의 입자층의 높이이다. (3)식을 변형하면,

$$dg/d=[\rho_p L_s A/W]^{1/3}(1-\in_s)^{1/3} \quad \cdots\cdots (4)$$

또한, 미생물막의 두께가 얇은 경우에는 다음과 같은 가정을 할 수 있다.

$$\in_s=\in_{sc} \quad \cdots\cdots (5)$$

여기서, $\in_{sc}$는 미생물막이 붙지 않은 상태에서 유동이 일어나지 않을 경우, 입자층의 공극율이다. 식(4)로부터 dg/d값을 알면 미생물막의 두께 δ는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\delta=(dg-d)/2 \quad \cdots\cdots (6)$$

탈질화 반응

글루코오스를 탄소원으로 사용하였을때, *P. denitrificans* 균에 의한 탈질화 반응의 양론관계를 균체 단위에 근거하여 분석하면 다음과 같은 양론식을 얻을 수 있다.

$$0.4C_6H_{12}O_6+NO_3^-+H^+\rightarrow$$
$$0.16C_5H_8O_2N+0.42N_2+1.6CO_2+1.88H_2O$$

$$0.24C_6H_{12}O_6+NO_2^-+H^+\rightarrow$$
$$0.1C_5H_8O_2N+0.45N_2+0.94CO_2+1.36H_2O$$

윗식에서 $C_5H_8O_2N$은 균체의 분자식이다.

실험장치 및 방법

실험장치

본 실험에 사용된 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 유동층 반응기로 내경 2 in인 아크릴관을 사용하였으며 유체 분산판을 반응기 하부에 설치하였고[5], 반응기 상부에는 활성탄에 과잉으로 부착된 성장 균체를 떨어뜨리기 위하여 mesh screen과 교반기를 설치하였다[6,7]. 또한 반응기 내의 온도를 30℃로 유지하기 위하여[8], 반응기 외부에 쟈켙을 설치하였다.

반응기 높이에 따른 기질의 농도 변화를 알기 위하여 반응기 높이 30cm 간격으로 시료채취구(sample tap)를 설치하였다.

균성장 및 조작조건

Table 1. Physical properties and quantity of known activated carbon particles used in the experiment

Item	Quantity
Mesh Size	20×30
Mean Particle Diameter, d(mm)	0.691
Particle Density, ρ_p(g/cc)	0.55~0.59
Total Weight of Activated Carbon Particles, W(g)	122
Bed Voidage of Settled Particles in Water, ϵ_s	0.31
Pore Volume(cc/g)	0.75~0.85
Settled Bed Height of Clean Particles in Water, Lsc(cm)	15.4
Fluidization Column Height(cm)	158
Surface Area(m^2/g)	1200~1300

Tabl 1와 같은 물성과 초기조건을 지닌 활성탄을 유동층 반응기에 15.4cm 높이로 적재한 후

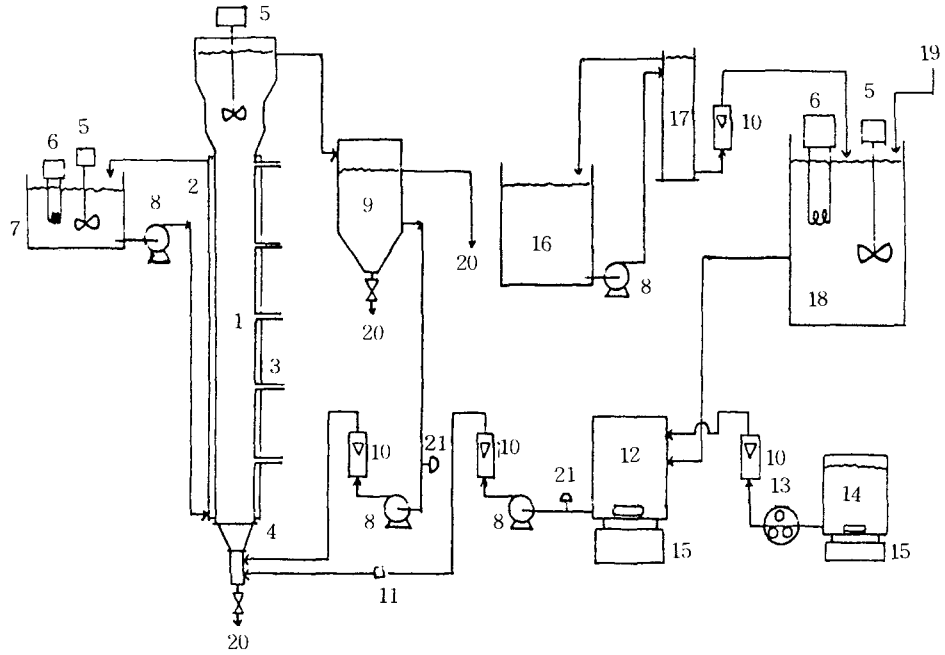

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

공급원액을 40mg NO_3-N/L의 농도로 희석하여 20ml/s의 유속으로 반응기 하부로 도입하면서, 호기성 및 혐기성 모든 상태에서 생존균을 진탕배양한 균주액 100ml를 반응기 상부에 뿌린후, 재순환율, 2/1로 하여 균체를 활성탄에 흡착시켜 균을 성장토록 하였다. 균성장 기간의 농축 공급원액의 조성은 Table 2와 같다.

Table 2. Concentrated feed solution during bacterial growth

Item	Concentration (mg/l)
$NaNO_3-N$	1200
$C_6H_{12}O_6$	8639
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	240
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	1.2
$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	2
$CaCl_2$	40
$FeCl_3 \cdot 7H_2O$	8
K_2HPO_4	17200
KH_2PO_4	12800

실험방법

(1) 미생물막 두께 측정

균성장기의 미생물막의 두께를 측정하기 위하여 식(3)과 (4)로부터 L_s값을 알아야 하므로, 이를 알기위하여 유속을 변화시키면서 각 유속에 대한 유동층의 높이를 측정하고, 유속이 0일때의 높이는 유동층 높이와 유속과의 그래프로 부터 외삽(Extrapolation)을 통하여 유추해 내었다. 위의 방법으로 구한 L_s값으로부터 식 (4)와 (6)을 이용하여 미생물막의 두께 δ를 결정하였다.

(2) 시료채취 및 분석방법

원하는 농도로 정상 상태에서 Sample tap을 통하여 채취된 시료는 즉시 3 - 5℃의 온도에서 10,000rpm으로 15분간 원심분리한 후 0.45/m 여과지를 통과시켜 분광광도계(UV Spectrophotom-

eter)를 이용, 질산염을 측정하였다.[4]

(3) 글루코오스의 영향 실험방법

탈질화 반응에 글루코오스가 어떤 영향을 미치는가를 실험하기 위하여 반응양론식을 기준으로, 글루코오스의 투여량을 여러 가지로 변화시키면서 실험하였는바, 이때 각 투여량에 대해 질산염의 초기 농도를 20, 40 및 80mg NO_3^- -N/L 로 하여 초기 농도에 따른 영향도 함께 규명하였다.

실험결과 및 검토

Bed Expansion 및 미생물막 두께

Table 1 및 2의 조작 조건하에서 균을 성장시킨지 7일이 지난 후 활성탄의 색깔이 회색으로 변하였고, 14일이 지난 후 백색으로 변하였으며 유동층의 높이가 일정하게 유지되었다.

미생물막의 두께를 결정하기 위하여 유속에 따른 유동층의 높이를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타냈으며, 이 그림으로 부터 외삽(Extrapolation)에 의해 구한 L_s값과 이 값을 이용하여 식(4)와(6)에 의해 구한 dg/d 및 미생물막의 두께 δ를 Table 3에 나타내었다.

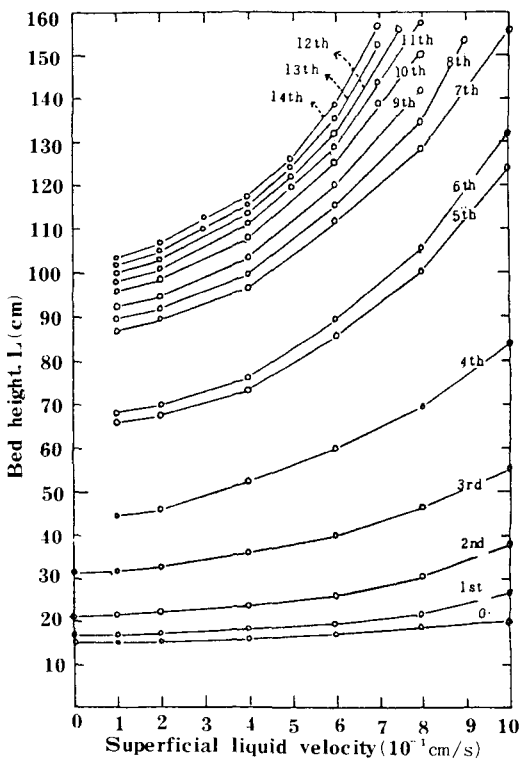

Fig. 3 Daily variation in bed height vs. liquid velocity

Table 3. Daily variation in settled bed height, L_s dg/d and biofilm thickness

Time after continuous OPR. (day)	Settled bed height L_s (cm)	dg/d	Biofilm thickness (μm)
0	15.4	1.00	0
1	16.3	1.02	7
2	21.2	1.11	38
3	31.5	1.27	93
4	43.4	1.41	141
5	65	1.61	210
6	67	1.63	217
7	86.5	1.78	269
8	88.5	1.79	272
9	91.7	1.81	279
10	94	1.83	286
11	96.8	1.85	293
12	98.5	1.86	279
13	100.4	1.87	300
14	101.8	1.88	304

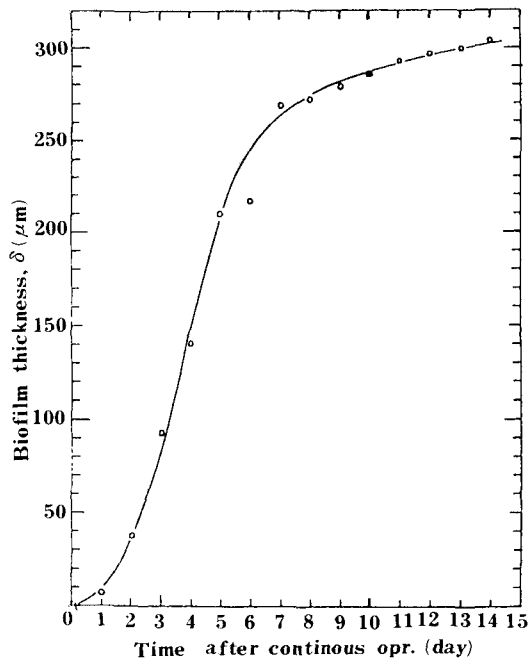

Fig. 4 Daily variation in biofilm thickness

Fig. 4는 시간 경과에 따른 미생물막의 두께변화를 나타낸 것으로서, 이 그림으로부터 실험 개시후 7일째 까지는 균이 급격히 성장하나 그후

부터는 성장율이 둔화됨을 알 수 있다. 이는 균의 과잉 성장으로 인한 Bed overexpansion을 방지하기 위하여 반응기 상부에 설치된 교반기를 작동시켜 과잉 균체를 탈리시킴으로서, 인위적으로 시스템이 정상 상태에 접근하도록 하였기 때문이다.

또한 정상 상태 조건을 결정하기 위하여 매일 매일의 질산염 제거율을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 4와 비교해볼 때, 그 양상이 비슷하며, Fig. 3,4,5로부터 본 실험계는 약 2주 후에 정상 상태에 도달됨을 알 수 있다. 따라서 Fig. 4에서 볼 때, 정상 상태에 도달하였을 무렵에 본실험계의 미생물막 두께는 300−310㎛정도임을 알 수 있었다.

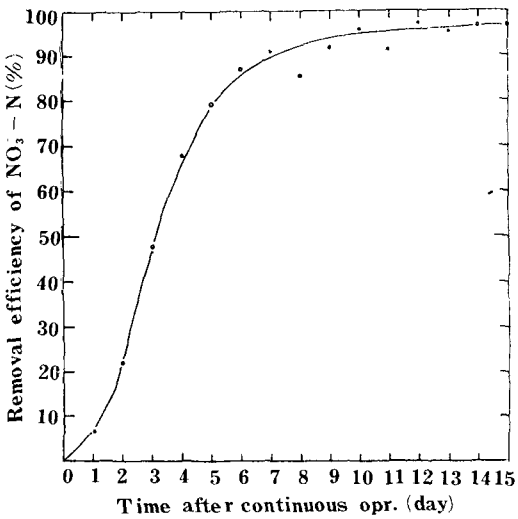

Fig. 5 Daily removal efficency of NO_3^- − N

글루코오스의 탈질화 반응에 대한 영향

Fig. 6은 초기농도가 20mg NO_3^- − N/L일때, 글루코오스 함량에 따른 질산염의 농도변화를 반응기 높이에 따라 측정한 결과이다. 그림에서와 같이 글루코오스 함량의 양식론에서 정한 값에 미치지 못한 경우에는 질산염의 제거정도가 훨씬 낮았으며 점차 글루코오스의 함량이 증가됨에 따라 그 제거정도는 향상되었다. 그러나 40%과량 이상의 경우에는 그 제거정도가 글루코오스 함량의 증가에 관계없이 거의 일정하였으며 이러한 경향은 초기농도가 40, 80mg NO_3^- − N/L인 경우에도 동일하였다.

Fig. 7은 글루코오스의 함량이 질산염 제거율에 미치는 영향을 질산염 초기 농도별로 종합적

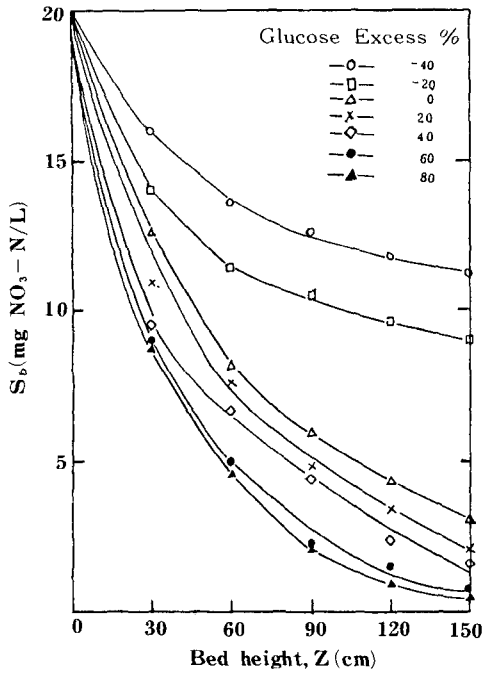

Fig. 6 Influence of glucose quantity on denitrification feed concentration = 20mg NO_3^- − N/L
F = 15cc/s, R/F = 0

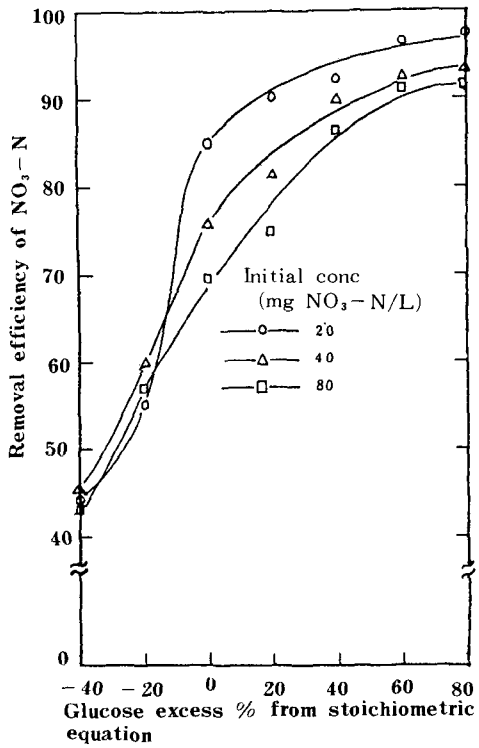

Fig. 7 Removal efficency of NO_3^- − N vs. glucose excess %

으로 분석한 결과를 나타낸 그림으로서, 글루코오스의 투여량이 양론식에서 정한 값 이상에서는 질산염의 초기농도가 낮을수록 그 제거율이 좋아짐을 알 수 있다.

또한 60%과량 이상의 글루코오스 투여량에서는 질산염의 제거율이 초기 농도에 관계없이 90% 이상임을 알 수 있었다.

결 론

(1) Bacillus licheniformis균에 의한 탈질화 반응에서, 미생물막의 두께는 실험개시 7일째까지는 급격히 증가하였으며, 두께에 비례하여 탈질화 효과는 증대되었다.

(2) 본 실험계에서는 실험개시후 2주째에 균의 성장이 정상 상태에 도달하였으며, 이때 미생물막의 두께는 300-310μm이었다.

(3) Feed용액에 투여되는 글루코오스의 함량이 증가할수록 질산염의 제거율이 향상되었다. 그러나 글루코오스의 함량이 양론식에서 정한 값보다 40%과량이상인 경우에서는 질산염 제거율의 증가폭이 감소하였으며, 질산염의 초기 농도에 관계없이, 90% 이상의 질산염 제거율이 요구될 경우, 60%과량의 글루코오스를 원액 폐수에 투여하는 것이 효과적이었다.

참고문헌

1. Kian-Fah Ngian and William R. B. Martin: *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1843 (1980)
2. Shieh, W. K.: *Biotechnol. Bioeng.* **22**, 667 (1980)
3. Richardson J. F. and Zaki W. N.: *Trans. Inst Chem. Eng.*, **32**, 35 (1954)
4. Kunii, D. and Levenspiel, O.: "*Fluidization Engineering*," John Wiley and Sons Inc., 1969
5. Jeris J. S. and Muller: *J. WPCF*, **46**, 2118 (1974)
6. Hancher, C. W., Taylor, P. A. and Napier, J. M.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **8**, 361 (1978)
7. Jeris, J. S. and Owens, R. W.: *J. WPCF*, **47**, 2043 (1975)
8. Dawson, R. N. and Murphy, K. L.: *Water Research*, **6**, 71 (1972)
9. Graham, F. A. and Chi. Tien: *AIChE J.*, **25** (4), 720 (1979)
10. Jeris, J. S., Owens, R. W., Hickley, R. and Flood, F., *J. WPCF*, **49**, 816 (1977)
11. Martin P. Wanine Lista and W. Wesley Eckenfelder, Jr.: "Advances in Water and Waste Water Treatment Bi logical Nutrient Removal," Chap. 10., Biological Fluidized beds for nitrogen control, J. S. Jeris and Roger W Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1978
12. Mulcahy, L. T., Sheih, WK. and LaMotta, E. J *Prog. Wat. Tech.*, **12**, 143 (1980)
13. Shieh, W. K., Mulcahy, L. T. and LaMotta, E. J *Proceedings of 2nd World Congress of Chem. Eng.*, Montreal Canada (1981)
14. "*Standard Methods for the Examination of Wastewater*," 15th Ed., Amer. Pub. Health Assn., New York, N. Y. (1981).
15. Stensel, H. D., Loehr. R. C. and Lawrence, A. W.: *J. WPCF*, **45** (2), 249 (1973)
16. Tatsuo Shimizu Tateo Furuki, Tetsuro Waki and Kunisuke Ichikawa: *J. Ferment. Tech.*, **56**, (3), 207 (1978)
17. Voets, J. P., Hanstaen, H. and Verstraete, W.: *J. WPCF*, **47**, 394 (1975)
18. 임교빈, "미생물막을 이용한 유동층 반응기에서의 생물학적 탈질화에 관한 연구(1), "연세대학교 대학원 (1982).