

유동층 생물막 반응기를 이용한 고농도 질산성 폐수의 탈질화에 관한 연구

신승훈 · 김민수 · 박동일 · 안재동 · 장인용
건국대학교 화학공학과

The High Rate Denitrification of Nitric Acid Wastewater in a Fluidized Bed Biofilm Reactor

Seung-Hun Shin, Min-Soo Kim, Dong-Il Park, Jae - Dong Ahn and In-Yong Chang
Department of Chemical Engineering, KonKuk University

ABSTRACT

The objectives of this study are to investigate the effect of media on the removal efficiency of nitrate-nitrogen and the biofilm thickness in the fluidized bed biofilm reactor(FBBR) used for the high rate denitrification of nitric acid wastewater. Granular activated carbon(GAC) of 1.274 mm diameter and sand of 0.455 mm diameter were used as the media in the FBBR of 0.05 m diameter and 1.5 m height. As the nitrate-nitrogen concentration of the influent was increased stepwise from 600 to 4800 mg/l, the nitrate- and nitrite-nitrogen concentration of the effluent, biofilm thickness and biofilm dry density were measured to study the effects of media on the denitrification efficiency. The biofilm thickness increased with the substrate loading rate, and the biofilm dry density decreased with the increase of the biofilm thickness. At the influent nitrate-nitrogen concentration of 2400 mg/l, the removal efficiency in the FBBR with GAC was 88%, while that in the FBBR with sand was 99.6%. The biofilm in the FBBR with GAC was so thick, 754.9 μm , as to increase the mass transfer resistance, compared to that, 143.7 μm , in the FBBR with sand. The maximum specific denitrification rate in the FBBR with GAC was 15.0 $\text{kg-N/m}^3 \cdot \text{day}$, while that in the FBBR with sand was 18.0 $\text{kg-N/m}^3 \cdot \text{day}$. The biomass concentration in the FBBR with sand exhibited the high value 37 kg/m^3 .

Keywords : denitrification, FBBR, Biofilm, Biomass.

I. 서 론

산업·문명이 발달하므로써 생활폐기물, 생활하수 및 산업폐수의 양이 방대해지고, 이와 같은 폐수가 하천으로 방류됨에 따라 유기물, 부유고형물, 영양염류 및 기타 독성물질에 의해 수질오염이 크게 악화되고 있다. 특히, 다량의 영양염류가 호수에 유입되면 정체수역에서 수생생물이 이를 섭취하여 과도하게 이상성장하는 부영양화(eutrophication)와 적조현상(red tide)을 유발한다. 대표적인 영양염류인 질소는 암모니아성 질소, 질산성 질소, 아질산성 질소 및 유기성 질소의 형태로 존재하는데, 이 중 암모니아성 질소는 질화반응의 과정에서 상당량의 산

소를 소비함으로써 수중 용존산소를 고갈시켜 수생생물의 환경을 악화시킨다. 질산성 질소는 유아에게 methemoglobinemia(blue baby syndrome, 청색증)를 일으키며, 체내에서 아질산성 질소로 환원되면서 강한 발암물질인 nitrosoamine을 생성한다.¹⁾ 따라서, 인체 및 환경에 해를 미치는 질소는 규정치 이하로 제거해야하며 이에 따라 효과적인 질소처리 공정의 연구가 필요한 실정이다.

질소에 대한 배출 허용 농도는, WHO에서는 45 $\text{mg NO}_3^-/\text{l}$ (10 $\text{mg NO}_3^- - \text{N}/\text{l}$), U.S. EPA(Environmental Protection Agency)에서는 44 $\text{mg NO}_3^-/\text{l}$, 국내 환경보전법은 총질소 60 mg/l 로 규정하였고, 국내 음용수 수질 기준은 10 $\text{mg NO}_3^- - \text{N}/\text{l}$ 이다.

질소 제거 공정은 크게 물리·화학적방법과 생물학적방법으로 구분되며, 물리·화학적 방법으로는 암모니아 탈기법(ammonia stripping), 파괴점 염소주입법(breakpoint chlorination), 이온교환법(ion exchange), 오존산화법(ozone oxidation)등이 있다. 생물학적방법은 이용되는 미생물의 성장형태에 따라 부유식성장(suspended growth), 부착식성장(attached growth)으로 나눌 수 있는데 특히, 부착식성장의 경우에는 미생물이 고정상 또는 이동상의 매질에 부착하여 형성된 생물막을 이용하는 방법으로 살수여상법(trickling filter), 회전원판법(rotating biological contactor), 유동층 생물막 반응기(fluidized bed biofilm reactor)등이 있다.

물리·화학적방법에서 암모니아 탈기법은 높은 pH(10.5~11.5)에서 암모늄이온을 암모니아 가스로 하여 제거하는 공정이고, 파괴점 염소주입법과 오존산화법은 각각 산화제인 염소와 오존을 주입하여 암모늄이온을 질소가스로 제거하는 공정이며, 이온교환법은 암모늄이온에 대하여 선택성이 있는 이온교환수지를 이용하여 암모늄이온을 분리하는 공정이다.

이와 같은 물리·화학적 방법은 암모니아성 질소만이 제거되고, 운전비용과 유지상에 많은 문제점이 있어, 모든 형태의 질소화합물이 제거 가능하고, 처리효율이 높고 안정하며, 최종생성물로 질소가스가 발생하여 2차 공해를 유발하지않는 생물학적방법이 이용되고 있다.

생물학적방법에서 살수여상법은 여재에 부착된 미생물에 의하여 질소를 제거하는 공정이고, 회전원판법은 회전하는 얇은 원형판에 부착된 미생물을 이용하는 공정이며, 유동층 생물막 반응기는 담체를 유동시키면서 담체 표면에 형성된 생물막에 의해 질소를 분해하는 공정이다. 그러나, 살수여상법은 연못화현상(ponding)과 막힘이 자주 일어나고, 회전원판법은 미생물량의 조절이 불가능하며, 온도의 영향을 많이 받는 단점을 가지고 있는 반면, 유동층 생물막 반응기는 모래나 활성탄과 같은 미립자의 담체를 사용하므로써 2625~3937 m²/m³정도의 높은 비표면적과 8000~40000 mg/l의 높은 균체농도를 유지할 수 있어 유기물의 부하변동에 강하고, 고부하에서도 처리가 가능하며, 설치부지가 적게 요구되고, 편류현상(channeling)을 방지할 수 있는 장점을 가지고 있어, 질소제거를 위한 반응기로 많이 이용되고 있다.

유동층 생물막 반응기에서 대표적으로 사용되는

담체는 활성탄과 모래이다. 이에 본 연구에서는 생물학적 탈질화에 유동층 생물막 반응기를 응용하여 담체로써 활성탄과 모래를 각각 사용하였을 때, 반응기 단위부피당 부하변화에 따른 처리 효율을 비교하고 질소제거속도를 구하며, 반응기 높이에 따른 생물막 두께와 균체 건조 밀도의 변화를 비교하여 어느 담체가 더 효율적인지를 고찰하고자한다.

II. 이론적 배경

1. 탈질화의 원리

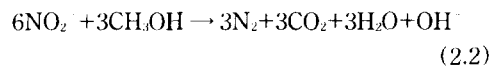
생물학적 탈질(denitrification)은 미생물에 의해 질산염(NO₃⁻)이 질소가스(N₂ gas), 산화질소(NO), 아산화질소(N₂O) 등의 형태로 환원되어 대기중으로 방출되는 과정이다.

탈질화 반응에는 *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Archromobacter* 및 *Bacillus* 등의 균주가 관여한다.¹⁾ 탈질균은 유기물을 산화·분해할 때 발생하는 최종 전자수용체(terminal electron acceptor)로서 산소를 이용하는 데 산소가 부족하거나 없는 상태에서는 무산소 호흡(anoxic respiration)을 하며, 이때는 최종 전자수용체로써 질산(NO₃⁻), 황산(SO₄²⁻), 인산(PO₄³⁻) 등을 이용한다. 전자주계로는 유기탄소원을 필요로하며, 일반적으로 메탄올, 에탄올, 아세트산, 당밀 등이 이용되고 있다.

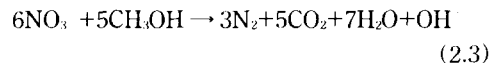
NO₃⁻-N은 탈질균에 의해서 환원되어 최종적으로 N₂, N₂O, NO 가스로 대기중에 방출되게 되는데 대부분은 N₂ 가스로 된다.



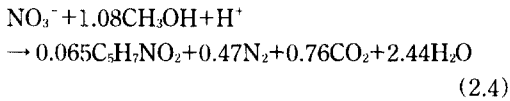
1) 전자주계로 메탄올 사용시, 탈질반응은 식(2.1)과 식(2.2)와 같다.



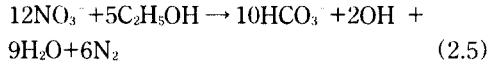
총괄반응식은



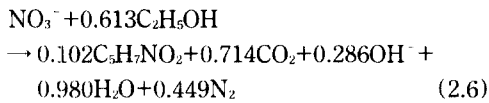
질산염이 미생물의 성장에 이용될 경우에는 식(2.4)와 같은 반응으로 진행된다.



2) 전자주계로 에탄올 사용시, 총괄반응식은 식(2.5)와 같다.



질산염이 미생물의 성장에 이용되는 경우는 식(2.6)과 같다.



위 식에서 볼 수 있듯이 탈질화과정에서는 환원된 질산성 질소 1 g당 2.9~3.0 g의 알칼리도가 생성되어 최종 반응후 pH는 초기보다 증가한다.

2. 탈질화의 영향인자

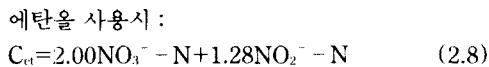
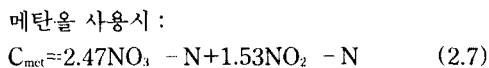
탈질화에 영향을 미치는 인자로는 다음과 같은 것이 있다.

1) 용존 산소 농도 : 용존 산소는 제거되어야 한다. 질산염을 아질산염으로 환원시키는데 필요한 환원전위는 +0.4V인데 반해 산소의 환원전위는 +0.8V로 질산염보다 산소에 의한 산화력이 강하기 때문에 용존 산소가 충분할 경우에 미생물에 의한 탈질 즉, 질산의 환원은 크게 저해를 받는다.

2) pH : 적정 pH 범위는 7~8로서 폐수의 조성과 미생물의 종류에 따라 적정범위가 변화한다.

3) 온도 : 탈질화 반응은 0°C~50°C에서 일어날 수 있지만, 최저온도는 20°C~40°C로 알려져 있다.

4) 전자주계의 양 : 전자주계로 사용되는 유기분자의 소요되는 양은 다음과 같다¹⁾:



이때 필요량 이상 유기분자들이 공급되지 않으면 제효율이 감소되므로, 충분한 양을 공급하여야 한다.

3. 유동층 생물막 반응기의 유동화 특성

유동층 생물막 반응기에서의 균체농도를 산출하

는데 생물입자의 체류량이 필요하다.

Richardson과 Zaki¹²⁾는 균일한 입자들의 유동층에서, 유동화 속도 v_f 와 공극율 ϵ 와의 상관식을 다음과 같이 나타내었다.

$$\frac{V_z}{V_i} = \epsilon^n \quad (2.9)$$

여기서, V_i 와 n 은 상수이다. 구형입자인 경우, V_i 와 n 은 다음과 같다.

$$\frac{V_i}{U_i} = 10^{-\frac{d}{D}} \quad (2.10)$$

$$n = 4.65 + 20 \frac{d}{D} \quad (\text{Re}_i < 0.2) \quad (2.11a)$$

$$n = (4.4 + 18 \frac{d}{D}) \text{Re}_i^{-0.03} \quad (0.2 < \text{Re}_i < 1) \quad (2.11b)$$

$$n = (4.4 + 18 \frac{d}{D}) \text{Re}_i^{-0.1} \quad (1 < \text{Re}_i < 200) \quad (2.11c)$$

$$n = 4.4 \text{Re}_i^{-0.1} \quad (200 > \text{Re}_i < 500) \quad (2.11d)$$

$$n = 2.4 \quad (\text{Re}_i > 500) \quad (2.11e)$$

$$\text{Re}_i = \frac{U_i \cdot d \cdot \rho_l}{\mu_l} \quad (2.12)$$

Ngian과 Martin¹³⁾은 생물막이 형성된 단일입자의 종말속도, U_i 에 관한 식을 다음과 같이 제시하였다.

$$U_i = \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_s - \rho_l)}{18\mu_l} \quad (\text{Re}_p > 0.2) \quad (2.13a)$$

$$U_i = \frac{0.153 \cdot d^{1.14} \cdot (\rho_s - \rho_l)^{0.71} \cdot g^{0.71}}{\rho_l^{0.29} \cdot \mu_l^{0.43}} \quad (20 < \text{Re}_p < 500) \quad (2.13b)$$

여기서, ρ_s 는 생물막이 형성된 입자의 밀도로 다음과 같이 나타낸다.

$$\rho_s = \frac{\frac{1}{6} \pi \cdot (d_g^3 - d^3) \cdot \rho_w + \frac{1}{6} \pi d^3 \cdot \rho_{sw}}{\frac{1}{6} \pi \cdot d_g^3} \quad (2.14)$$

여기서, ρ_{sw} 는 담체의 밀도, ρ_w 는 생물막의 젖은 균체 밀도이다. Ngian과 Martin은 $1.10 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 의 ρ_w 값을 사용하였다.¹³⁾

III. 실험

1. 실험 장치

본 실험에 사용된 장치는 유동층 생물막 반응기로 그 형태는 Fig. 1과 같다. 반응기는 직경이 5 cm이고, 높이가 150 cm, 부피가 2.95 l인 투명한 아크릴 원통관으로 제작하였으며 16 cm간격으로 시료를 채취하기 위하여 sampling port를 설치하였다. 일정한 온도를 유지하기 위하여 반응기 외부에 직경이 12 cm, 높이가 150 cm인 아크릴 원통관으로 된 water jacket을 설치하여 25±1°C로 유지하도록 하였다.

기질(Substrate)은 반응기 하단에서 상단으로 정량펌프를 이용하여 18 l/day의 일정한 유속으로 유입되었고, 유동화시키는데 사용된 담체는 활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)과 모래를 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

처리수와 분리된 질소가스는 반응기 상단에 연결된 포화 식염수로 채워진 아크릴 포집기에 포집하였다.

2. 실험 방법

1) 식종 및 순응

미생물은 서울시 중랑천 종말 처리장의 메탄 발효조에서 채취하여 체로 거른 후 반응기에 주입하였다

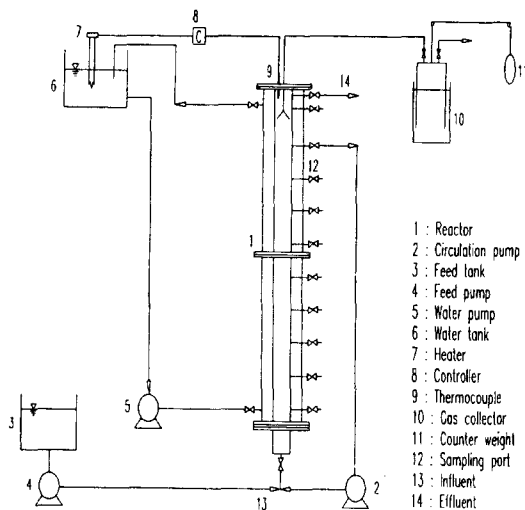


Fig. 1. Schematic diagram of the FBBR.

Table 1. Characteristics of the media.

	diameter(mm)	density(g/cm ³)	quantity(g)
GAC	1.274	1.338	156
sand	0.455	2.611	300

다. 여기에 7일간 매일 3번씩 300 ml의 질산성 질소 함유 기질(4000 mg NO₃ - N/l)을 주입하여 탈질 미생물을 활성화시켰다.

2) 기 질

본 연구에서는 핵연료 처리 폐수를 모사한 합성폐수를 사용하였고,⁶⁾ Table 2의 조성을 갖는 농축합성 폐수를 수돗물로 희석하여 부하를 조절하였다.

기질 성분중 trace element의 조성은 Table 3과 같다.

실험변수로 반응기 단위부피당 부하를 변화시키기 위해 주입되는 기질의 양은 18 l/day로 고정시키고, 주입되는 기질의 농도만 변화시켜 주었다. 주입되는 질산성 질소의 농도 변화에 따른 반응기 단위부피당 부하의 변화는 Table 4와 같다.

3) 분석 방법

질산성 질소는 카드뮴 환원법을 이용하여 분석하

Table 2. Composition of feed solution.⁶⁾

Component	Concentration(mg/l)
HNO ₃	35.412
NH ₄ OH	30.864
C ₂ H ₅ OH	14.4
MgSO ₄	0.072
Trace element	0.0072

Table 3. Composition of trace element.

Composition	g/l
H ₃ BO ₃	1
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.4
NH ₄ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	0.2
MnSO ₄ · 7H ₂ O	0.25
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.45
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.25
KI	10
Fe - chelate	200

Table 4. Experimental variables.

Media	NO ₃ - N concentration (mg/l)	Loading rate (kg NO ₃ - N/m ³ · day)
GAC	600	3.66
	1200	7.32
	2400	14.64
sand	2400	14.64
	3600	21.97
	4800	29.29

였다.¹⁶⁾ 고농도의 질산성 질소가 함유된 시료 25 ml에 NitraVer 5 Nitrate Reagent Powder Pillow를 주입하면 그 안에 포함된 카드뮴이 질산염을 아질산염으로 환원시킨다. 아질산염은 diazonium salt를 형성하도록 sulfanilic acid과 반응한다. Diazonium salt는 gentisic acid와 결합하여 황갈색 화합물을 형성한다. 이를 spectrophotometer(DR 2000, Hach CO.)에 넣어 농도를 측정하였다.

아질산성 질소는 Ferrous sulfate method를 이용하여 분석하였다.¹⁶⁾ 고농도의 아질산성 질소가 함유된 시료 25 ml에 NitriVer 2 Nitrite Reagent Powder Pillow를 주입하면 그안에 함유된 ferrous sulfate가 아질산염을 환원시킨다. Ferrous ion은 NO와 결합하여 연두색 화합물을 형성한다. 이를 spectrophotometer에 넣어 농도를 측정하였다.

생물막 두께는 현미경(MEJI Techno CO.)으로 관찰하였다. 담체의 형태는 완전히 둥근 형태가 아니기 때문에 40개의 시료를 채취, 시료의 긴쪽직경의 길이와 짧은쪽 직경의 길이를 구해 평균치직경을 내었다.

생물막 형태는 주사 전자 현미경(SEM, Alpha-25A, AKASHI CO.)으로 관찰하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 활성탄 유동층 생물막 반응기에서의 탈질화

유동층 생물막 반응기에 활성탄을 담체로 이용하였을 때, 유입되는 질산성 질소의 농도를 600, 1200,

2400 mg/l로 증가시키면서 유출되는 질산성 및 아질산성 질소의 농도, 반응기 높이에 따른 질산성 및 아질산성 질소의 농도와 생물막 두께의 변화를 고찰하였다.

1) 유출수의 질산성 및 아질산성 질소의 농도

Fig. 2는 유입되는 질산성 질소의 농도가 600, 1200, 2400 mg/l일 때 유출되는 질산성 및 아질산성 질소농도의 변화를 시간에 따라 나낸 것이다. 유입되는 질산성 질소의 농도가 600 mg/l인 경우 유출되는 질산성 질소의 농도는 초기 116 mg/l에서 감소하여 6일부터는 완전히 제거되었다. 아질산성 질소는 초기부터 15 mg/l로 일정한 값을 유지하였다.

22일에, 유입되는 질산성 질소의 농도를 1200 mg/l로 증가시킨 경우 질산성 질소는 23일부터 약간씩 증가하다 25일부터 13 mg/l로 일정한 값을 유지하였다. 아질산성 질소는 15 mg/l에서 105 mg/l까지 증가하였다가 감소하여 28일부터 34 mg/l로 일정한 값을 유지하기 시작하였다.

유입되는 질산성 폐수의 농도가 증가하면, 과량의 질산성 질소가 유입되어 이를 환원시키는 미생물에 의해 아질산성 질소로 되지만, 이를 질소가스로 환원시키는 미생물이 과다한 양에 피해를 받아 초기에 아질산성 질소의 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

43일에, 유입되는 질산성 질소의 농도를 2400 mg/l로 증가시킨 경우 유출되는 질산성 질소는 13 mg/l에서 증가하여 288 mg/l의 높은 농도가 유출되었다. 아질산성 질소는 초기에 34 mg/l에서 49 mg/l로 증가하였다가 32 mg/l로 일정한 값을 유지하였

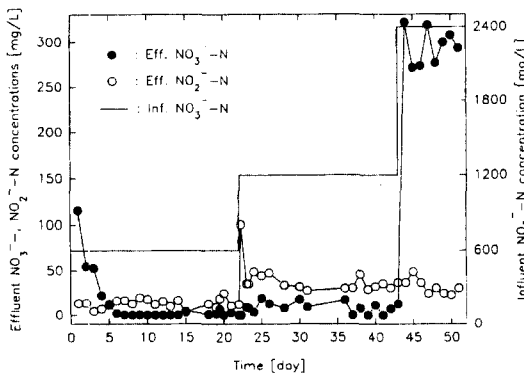


Fig. 2. Effluent NO_3^- and NO_2^- -N concentrations at the influent NO_3^- -N concentration of 600, 1200 and 2400 mg/l in the FBBR with GAC media.

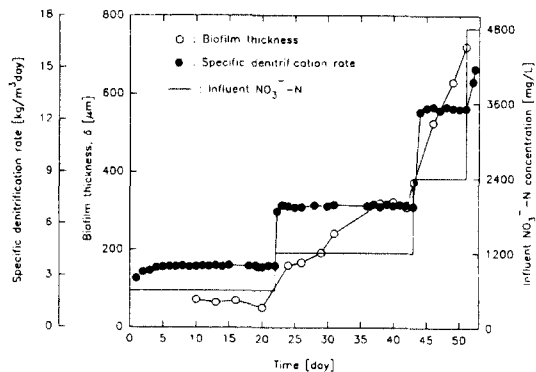


Fig. 3. Biofilm thickness and specific denitrification rate at the influent NO_3^- -N concentration of 600, 1200, 2400, 4800 mg/l in the FBBR with GAC media.

다. 이를 통해 본 반응기는 담체로 활성탄을 이용하였을 경우 완전히 제거시킬 수 있는 농도가 1200에서 2400 mg/l 사이이며 그 이상의 농도는 효율이 감소함을 볼 수 있다.

Fig. 3은 유입되는 기질내의 질산성 질소의 농도가 600, 1200, 2400, 4800 mg/l 일 때 질소 제거속도와 활성탄에 부착된 생물막의 두께의 변화를 나타낸다. 초기에 생물막의 두께는 600 mg/l로 유입되는 질산성 질소를 제거하기에 충분한 두께를 가지고 있어 6일경부터 질산성 질소는 완전히 제거되었다. 유입되는 질산성 질소의 농도가 1200 mg/l까지는 완전한 제거가 가능하였으나 2400 mg/l 이상의 농도에서는 생물막의 두께가 한계값 이상으로 증가하여 물질전달 저항의 증가로 제거효율이 감소하는 것으로 사료된다. 활성탄을 담체로 이용한 경우 최대 질소 제거속도는 15.0 kg/m³ · day이었다.

Fig. 4는 유입되는 기질내의 질산성 질소의 농도가 600, 1200, 2400 mg/l 일 때 정상상태에서 유출되는 질산성 질소의 농도와 제거효율을 나타낸다. 유입되는 질산성 질소의 농도가 증가할수록 유출되는 질산성 질소의 농도가 증가하여 제거효율이 감소하였다. 즉, 유입되는 질산성 질소의 농도가 600, 1200, 2400 mg/l 일 때 유출되는 질산성 질소의 농도는 각각 0, 13, 288 mg/l이었으며, 제거효율은 100, 99, 88%였다.

2) 반응기 높이 변화에 따른 질산성 및 아질산성 질소농도의 변화

Fig. 5는 유입되는 기질내의 질산성 질소의 농도

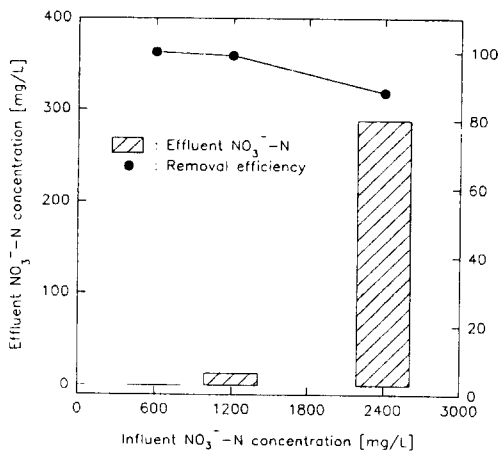


Fig. 4. Effluent NO₃⁻-N concentration and removal efficiency in the FBBR with GAC media.

가 600 mg/l 일 때 질산성 및 아질산성 질소의 농도를 반응기 높이에 따라 나타낸 것이다. 유입폐수와 순환액이 만나는 혼합지점(높이 0 cm)에서 질산성 질소의 농도는 11 mg/l이지만, 반응기 높이 20.5 cm 이상에서 질산성 질소는 검출되지 않았다. 아질산성 질소는 혼합지점(높이 0 cm)에서 30 mg/l이었지만, 반응기 상부로 올라감에 따라 증가하여 83.5

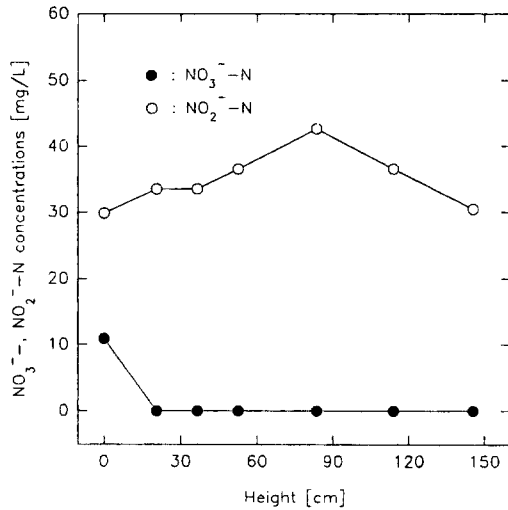


Fig. 5. Effluent NO₃⁻- and NO₂⁻-N concentrations at the influent NO₃⁻-N concentration of 600 mg/l in the FBBR with GAC media.

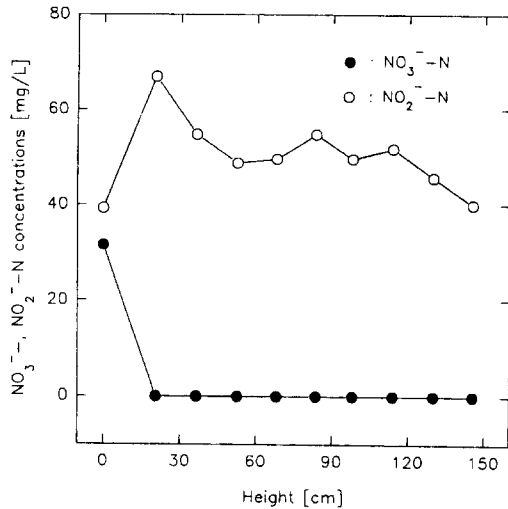


Fig. 6. Effluent NO₃⁻- and NO₂⁻-N concentrations at the influent NO₃⁻-N concentration of 1200 mg/l in the FBBR with GAC media.

cm에서 최대 43 mg/l의 농도를 나타내었다. 혼합지점에서 83.5 cm의 높이까지는 질산성 질소의 분해가 주로 이루어지고, 그 이상의 높이에서는 아질산성 질소의 분해가 주로 이루어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 Coelho등,³⁾ Boaventura와 Rodrigues⁴⁾의 연구결과와 유사한 경향을 보였다.

Fig. 6은 유입되는 기질내의 질산성 질소의 농도가 1200 mg/l일 때 질산성 및 아질산성 질소의 농도를 반응기 높이에 따라 나타낸 것이다. 질산성 질소는 혼합지점(높이 0 cm)에서 32 mg/l를 보인후 그 이상의 높이에서는 검출되지 않았다. 아질산성 질소는 반응기 높이 20.5 cm에서 최대 67 mg/l의 농도를 나타내어 혼합지점에서 83.5 cm의 높이까지는 질산성 질소의 분해가 주로 이루어지고, 그 이상의 높이에서는 아질산성 질소의 분해가 주로 이루어지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 유입되는 기질내의 질산성 질소의 농도가 2400 mg/l일 때 질산성 및 아질산성 질소의 농도를 반응기 높이에 따라 나타낸 것이다.

질산성 질소의 농도는 혼합지점(0 cm)의 374 mg/l에서 높이에 따라 감소하여 140 cm에서는 245 mg/l였다. 아질산성 질소는 혼합지점에서 30 mg/l였으나 68 cm에서 최대 46 mg/l의 농도를 보여 Fig. 5, 6과 유사한 현상을 보였다.

질산성 질소는 중간생성물인 아질산성 질소를 거

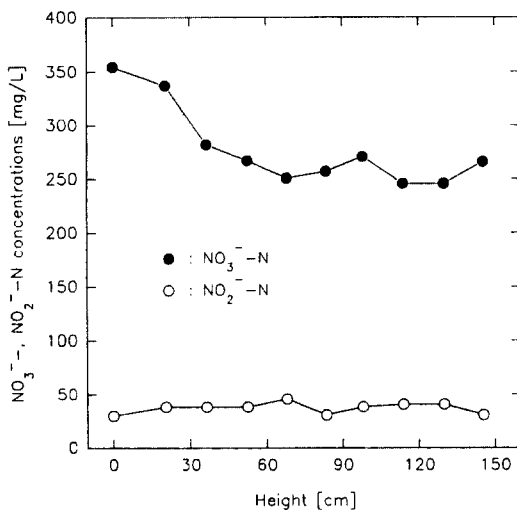


Fig. 7. Effluent NO₃⁻ and NO₂⁻-N concentrations at the influent NO₃⁻-N concentration of 2400 mg/l in the FBBR with GAC media.

쳐 질소가스로 제거되므로, 질산성 질소는 반응기 높이에 따라 감소하고 아질산성 질소는 반응기 중간에서 최대치를 보인후 감소하는 경향을 보인다. 이는 plug flow 반응기의 특성으로 본 반응기는 plug flow의 성격을 나타내는 것임을 알 수 있다.^{3,4)}

2. 모래 유동층 생물막 반응기에서의 탈질화

유동층 생물막 반응기에 모래를 담체로 이용하였을 때, 유입되는 질산성 질소의 농도를 2400, 4800 mg/l로 증가시키면서 유출되는 질산성 및 아질산성 질소의 농도, 반응기 높이에 따른 질산성 및 아질산성 질소의 농도와 생물막 두께의 변화를 고찰하였다.

1) 유출수의 질산성 및 아질산성 질소의 농도

Fig. 8은 유입되는 질산성 질소의 농도가 2400, 4800 mg/l일 때 유출되는 질산성 및 아질산성 질소의 농도를 시간에 따라 나타낸 것이다. 유입되는 질산성 질소의 농도가 2400 mg/l인 경우 유출되는 질산성 질소의 농도는 초기 849 mg/l에서 감소하여 14일부터 9 mg/l로 일정한 값에 도달하기 시작하여, 활성탄을 담체로 이용한 경우보다 효율이 상당히 증가하였음을 알 수 있다. 아질산성 질소는 초기부터 68 mg/l로 일정한 값을 유지하였다.

29일에, 유입되는 질산성 질소의 농도를 4800 mg/l로 증가시킨 경우 질산성 질소는 9 mg/l에서 증가하여 1298 mg/l의 높은 농도가 유출되었다. 반면, 아질산성 질소의 농도는 90 mg/l로 일정한 값을 유지하였다. 본 반응기는 담체로 모래를 이용하였을 경우 완전히 제거시킬수 있는 농도가 2400에서

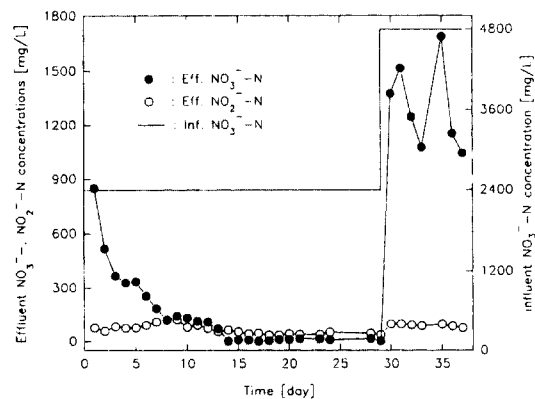


Fig. 8. Effluent NO₃⁻ and NO₂⁻-N concentrations at the influent NO₃⁻-N concentration of 2400 and 4800 mg/l in the FBBR with sand media.

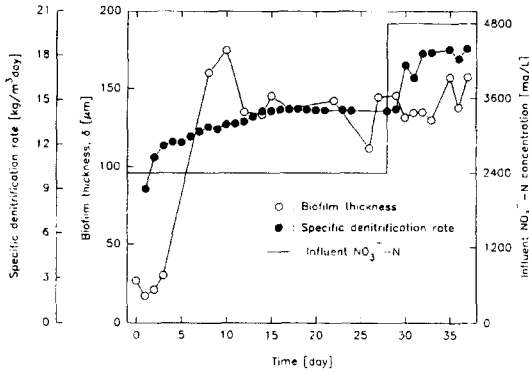


Fig. 9. Biofilm thickness and specific denitrification rate at the influent NO_3^- -N concentration of 2400 and 4800 mg/l in the FBBR with sand media.

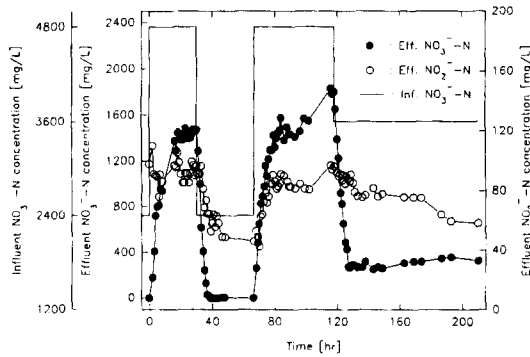


Fig. 11. Effluent NO_3^- - and NO_2^- -N concentrations at the influent NO_3^- -N concentration of 2400, 3600 and 4800 mg/l in the FBBR with sand media.

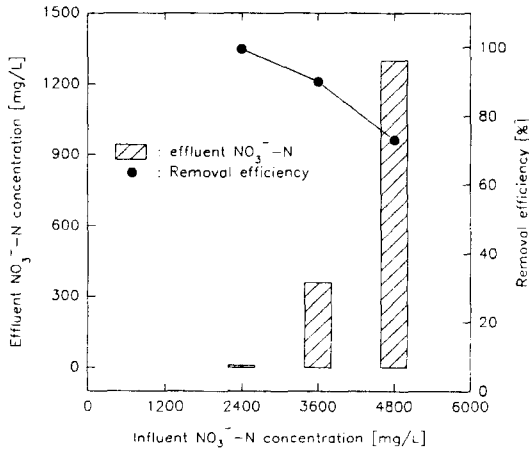


Fig. 10. Effluent NO_3^- -N concentration and removal efficiency in the FBBR with sand media.

4800 mg/l사이로 활성탄을 담체로 이용한 경우보다 증가하였다.

Fig. 9는 유입되는 질산성 질소의 농도가 2400, 4800 mg/l일 때 질소제거속도와 모래에 부착된 생물막의 두께의 변화를 나타낸 것이다. 초기에 생물막의 두께는 2400 mg/l로 유입되는 질산성 질소의 농도를 제거하기에 충분한 두께를 가지고 있지 않아 높은 농도의 질산성 질소가 유출되었다. 그러나, 생물막의 두께는 계속 증가하여 10일경부터는 유입되는 질산성 질소의 농도를 제거하기에 충분한 두께로 일정하게 유지되어, 14일에는 유출되는 질산성 질소의 농도가 9 mg/l였다. 유입되는 질산성 질소의 농도가 4800 mg/l일 때 이 농도를 제거하기에는 생물

막 두께가 얇아 제거효율이 감소하는 것으로 사료된다. 또한, 담체로 모래를 이용한 경우 최대 질소제거속도는 $18.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ 였다.

Fig. 10은 정상상태에서 유출되는 질산성 질소의 농도와 제거효율을 나타낸다. 유입되는 질산성 질소의 농도가 2400, 3600, 4800 mg/l일 때 유출되는 질산성 질소의 농도는 각각 9, 360, 1298 mg/l이었으며, 제거효율은 99.6, 90, 73%였다.

Fig. 11은 반응기내에 균체의 농도가 일정하다고 가정하고, 유입되는 질산성 질소의 농도를 2400, 3600, 4800 mg/l로 단계적으로 변화시켜주었을 때 유출되는 질산성 및 아질산성 질소의 농도 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 주입되는 질산성 질소의 농도를 2400 mg/l에서 4800 mg/l로 변화시켜주었을 때, 10시간만에 질산성 질소의 농도가 1500 mg/l로 일정한 값을 유지하기 시작하였으며, 다시 2400 mg/l로 변화시켜주었을 때는 50 mg/l로 일정한 값을 유지하는데 9시간이 걸렸다. 또한, 유입되는 질산성 질소의 농도를 4800 mg/l에서 3600 mg/l로 감소시켰을 때 유출되는 질산성 질소의 농도는 360 mg/l로 일정한 값에 도달하는데 9시간이 걸렸다. 본 모래 유동층 생물막 반응기는 부하변동에 적응하여 다시 정상상태에 도달하는 시간이 9시간에서 10시간가량이라는 것을 알 수 있다.

2) 반응기 높이 변화에 따른 질산성 및 아질산성 질소농도의 변화

Fig. 12는 유입되는 기질내의 질산성 질소의 농도가 2400 mg/l일 때에 질산성 및 아질산성 질소의 농도를 반응기 높이에 따라 나타낸 것이다. 활성탄을

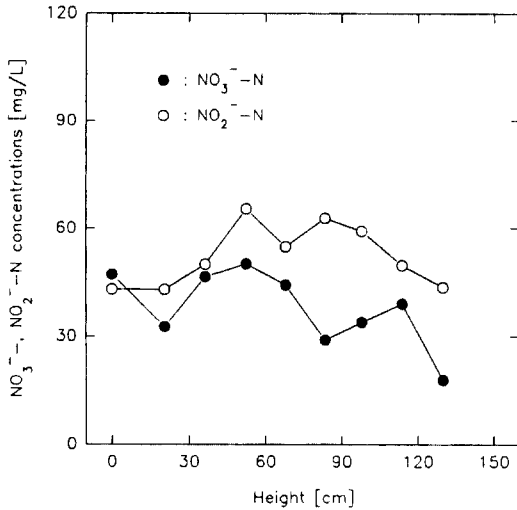


Fig. 12. Effluent NO₃⁻ and NO₂⁻-N concentrations at the influent NO₃⁻-N concentration of 2400 mg/l in the FBBR with sand media.

담체로 이용한 경우와 같이 질산성 질소는 혼합지점 (높이 0 cm)에서 47 mg/l를 보인후 높이에 따라 감소하여 130 cm에서 18 mg/l였다. 아질산성 질소는 혼합지점에서 43 mg/l였으나 52.5 cm에서 최대 65 mg/l의 농도를 나타내었다.

3. 활성탄과 모래 유동층 생물막 반응기의 비교

유동층 생물막 반응기에서 담체로 활성탄과 모래를 각각 이용하였을 때, 담체의 종류에 따른 처리 효율 및 생물막의 두께를 비교, 고찰하고자 한다.

Fig. 13은 활성탄 유동층 생물막 반응기와 모래 유동층 생물막 반응기에서, 유입되는 질산성 질소의 농도 변화에 따라 정상상태에서 유출되는 질산성 질소의 농도를 비교한 것이다. 활성탄 유동층 생물막 반응기에서 유입되는 질산성 질소의 농도가 600, 1200, 2400, 4800 mg/l로 증가될 때, 0, 13, 288, 2319 mg/l로 유출농도가 증가하였다. 모래 유동층 생물막 반응기에서는 유입되는 질산성 질소의 농도가 2400, 3600, 4800 mg/l로 증가될 때, 9, 360, 1298 mg/l로 유출농도가 증가하였다. 유입되는 질산성 질소의 농도가 2400, 4800 mg/l에서 활성탄 유동층 생물막 반응기는 모래 유동층 생물막 반응기보다 유출되는 질산성 질소의 농도가 279, 1021 mg/l정도 더 높게 나타나 담체로 모래를 사용하였을때의 처리효율이 우수하였다. 최대 반응기 단위부피당 질소제거속도를

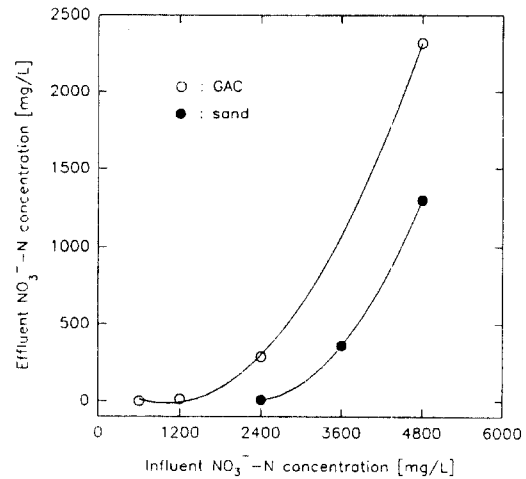


Fig. 13. Comparison of effluent NO₃⁻-N concentration in the FBBR with GAC and sand media.

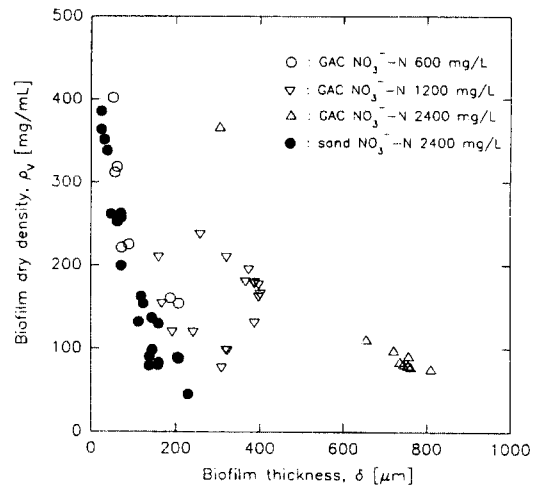


Fig. 14. Variation of biofilm dry density with biofilm thickness at the influent NO₃⁻-N concentration of 600, 1200 and 2400 mg/l in the FBBR with GAC media.

구하면 활성탄을 담체로 이용하였을 때 15.0 kg-N/m³·day의 값을, 모래를 담체로 이용하였을 때 18.0 kg-N/m³·day의 값을 각각 보였다.

Fig. 14는 활성탄 유동층 생물막 반응기에서 유입되는 질산성 질소의 농도가 600, 1200, 2400 mg/l일 때, 모래 유동층 생물막 반응기에서는 유입되는 질산성 질소의 농도가 2400 mg/l일 때 반응기내의 담체에 형성된 생물막 두께에 따라 균체 건조 밀도를 각각 나타낸 것이다. 활성탄 유동층 생물막 반응기

에서 유입되는 질산성 질소의 농도가 증가할수록 생물막 두께도 증가하였으며, 균체 건조 밀도는 감소하였다. 반면 모래 유동층 생물막 반응기의 경우 같은 농도에서 활성탄 유동층 생물막 반응기보다 얇은 생물막을 형성하며, 균체 건조밀도도 폭넓게 분포되어 있음을 알 수 있다.

유입되는 질산성 질소의 농도가 2400, 4800 mg/l 일 때 모래의 처리 효율이 상당히 좋은 것은 동일한 부피에서 모래의 양이 활성탄의 양보다 많아 균체의 농도가 높으며, Fig. 14에서 보듯이 활성탄에 부착된 생물막의 두께는 모래를 이용한 경우보다 상당히 두꺼워 물질전달 저항의 증가로 인해 기질 전환에 도리어 방해가 되기 때문으로 생각된다.

V. 결 론

유동층 생물막 반응기를 이용하여 고농도 질산성 질소 함유 폐수를 처리하였을 때 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 일반 혐기성 미생물을 이용하여 식종 후 약 7일 경부터 탈질미생물이 활성화됨을 볼 수 있었다.

2. 부하속도가 증가할수록 생물막 두께는 증가하였다. 또한, 부하속도가 $14.64 \text{ kg NO}_3^- - \text{N/m}^3 \cdot \text{day}$ 일 때 활성탄의 생물막 두께는 약 $754.9 \mu\text{m}$, 모래의 생물막 두께는 약 $143.7 \mu\text{m}$ 로 활성탄의 생물막 두께가 훨씬 큰 값을 보였다.

3. 질소의 제거효율은 모래를 담체로 이용하였을 경우가 활성탄을 담체로 이용하였을 경우보다 큰 값을 보였다.

4. 최대 반응기 단위부피당 질소제거속도는 활성탄을 담체로 이용하였을 때 $15.0 \text{ kg} - \text{N/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 값을, 모래를 담체로 이용하였을 때 $18.0 \text{ kg} - \text{N/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 값을 각각 보였다.

5. 모래를 담체로 이용하였을 때 반응기내 균체 농도는 37 kg/m^3 의 높은 값을 보였다.

참고문헌

- Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J. and Janoch, T.: Biological Water Denitrification - A Review, *Enzyme Microb. Technol.*, **14**, 170 - 183, 1992.
- Shieh, W. K., Mulcahy, L. T. and LaMotta, E. J.: Mathematical Model for the Fluidized Bed Biofilm Reactor, *Enzyme Microb. Technol.*, **4**, 269 - 275, 1982.
- Coelhoso, I., Boaventura, R. and Rodrigues, A.: Biofilm Reactors: An Experimental and Modeling Study of Wastewater Denitrification in Fluidized-Bed Reactors of Activated Carbon Particles, *Biotechnol. Bioeng.*, **40**, 625 - 633, 1992.
- Boaventura, R. and Rodrigues, A.: Consecutive Reactors in Fluidized-Bed Biological Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2715 - 2728, 1988.
- Mulcahy, L. T. and Shieh, W. K.: Fluidization and Reactor Biomass Characteristics of the Denitrification Fluidized Bed Biofilm Reactor, *Wat. Res.*, **4**, 451 - 458, 1987.
- Walker, J. F., Hancher, C. W., Genung, R. K. and Patton, B. D.: Biological Treatment of Nitrate Wastewater Using Fluidized-Bed Bioreactors, *Biotechnol. Bioeng.*, **11**, 416 - 427, 1981.
- Narjari, N. K., Khilar, K. C. and Mahajan, S. P.: Biological Denitrification in a Fluidized Bed, *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 1445 - 1448, 1984.
- Jeris, J. S. and Owens, R. W.: Pilot-scale, High-rate Biological Denitrification, *J. WPCF*, **47**, 2043 - 2057, 1975.
- Jeris, J. S., Beer, C. and Mueller, J. A.: High Rate Biological Denitrification Using a Granular Fluidized Bed, *J. WPCF*, **46**, 2118 - 2128, 1974.
- Eggers, E. and Terlouw, T.: Biological Denitrification in a Fluidized Bed with Sand as Carrier Material, *Wat. Res.*, **13**, 1077 - 1090, 1979.
- Harada, H., Ando, H. and Momonoi, K.: Process Analysis of Fluidized Bed Biofilm Reactor for Denitrification, *Wat. Sci. Tech.*, **19**, 151 - 162, 1987.
- Richardson, J. F. and Zaki, W. N.: Sedimentation and fluidization: part I, *Trans. Instn. Chem. Eng.*, **32**, 35 - 53, 1954.
- Ngian, K. F. and Martin, W.: Bed Expansion Characteristics of Liquid Fluidized Particles with Attached Microbial Growth, *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1843 - 1856, 1980.
- Beccari, M., Passino, R., Ramadori, R. and Tandoi, V.: Kinetics of Dissimilatory Nitrate and Nitrite Reduction in Suspended Growth Culture, *J. WPCF*, **55**, 58 - 64, 1983.
- Characklis, W. G.: Bioengineering Report: Fouling Biofilm Development: A Process Analysis, *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 1923 - 1960, 1981.
- Hach Water Analysis Handbook, 2nd ed., Hach Co. 400 - 431, 1992.