

생물막 여과 반응기를 이용한 양어장 순환수의 동시 질산화 및 탈질산화 반응

이 민 규 · 서 근 학 · 오 영 희*
부경대학교 화학공학과 · 동의대학교 화학과
(1996년 12월 18일 접수)

Simultaneous Nitrification and Denitrification of Recirculating Aquaculture Water by Biofilter Reactor

Min-Gyu Lee, Kuen-Hack Suh, and Yung-Hee Oh*
Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
**Dept. of Chemistry, Donggeui University, Pusan 614-714*
(Manuscript received 18 December 1996)

In order to investigate the possibility as a simple technique of wastewater treatment for recirculating aquaculture system, the experiment by a biofilter unit was carried out. The high and stable removal efficiency of nitrogen could be obtained by selecting the optimum recycle ratio and DO concentration. It was found that the proper combination of nitrification and denitrification step in the reactor would be required for increasing the removal efficiency. The extent of nitrogen removal gradually decreased with the rise of recycle ratio since the depression of denitrification by the lack of hydrogen donor. The depression of nitrogen removal was overcome by increasing the C/N ratio in the wastewater.

The extent of phosphorus removal was increased slightly with the increase of DO concentration and recycle ratio, but high removal efficiency was not observed. However, the extent of COD removal was not affected by recycle ratio and DO concentration and showed the stable removal of above 90%.

Key words : Biological wastewater treatment, nitrification, denitrification, nitrogen removal, phosphorus removal, biofilter reactor, recirculating aquaculture water

1. 서 론

어류를 고밀도로 사육하는 순환식 양식은 어류의 소비가 날로 늘어가고 있는 오늘날의 식생활 문화와 잘 부합할 수 있도록 그 생산력을 증대시킬 수 있는 장점을 지니고 있는 사육 시스템이다. 그러나 우리 나라의 양식장은 한정된 호소 및 저수지의 수면적으로 인한 양식 부지

의 제한과 동절기의 수온 저하에 의하여 양식 어류의 생산력에 제한을 받고 있다. 또한 양식장의 자가 오염 배출은 식수와 농업 및 공업용수로 사용되는 댐이나 저수지 또는 하천 및 연안의 수질을 오염시키기도 하므로 양식장에 대한 규제가 강화되고 있다.

현재 순환여과식 사육 시스템은 각종 어류

사육의 실험적 단계를 벗어나 산업체에 적용되고 있다. 순환수 재이용의 경우 적정 온도 보존 등의 장점이 있지만 지속적인 배설물 및 사료에 의하여 수질이 악화되므로 적절한 수처리가 요구된다. 특히, 어류의 배설물이나 사료에 의해 발생하는 암모니아는 어류의 성장을 저해하거나 치사시키기 때문에 사육조내의 비이온성 암모니아를 미국환경보호청에서는 0.02mg/L 이하로 유지하도록 권장하고 있다 (Rogers와 Klemetson, 1985; EPA, 1976). 또한 유기질 성분은 타가영양성 미생물에 의해 분해됨에 따라 어류의 성장에 유해한 NH_3 , NO_2 를 생성할 뿐만 아니라 용존산소를 소모하게 되어 어류에 악영향을 미치고 질산화 억제 작용을 한다.

고밀도 양어장의 수질 관리를 위한 양어장 순환수 처리 공법으로 사용되는 것은 회전원판공법(Antonie 등, 1974; Dorman, 1929), 살수여상공법(Rogers와 Klemetson, 1985), 침지여상공법(Nijhof와 Bovendeur, 1990; Carmignani와 Bennelt, 1977), 수경법(Lewis 등, 1978) 및 활성슬러지법(Meske, 1976)이 많이 이용되고 있다.

일반적으로 수처리공법중 질소나 인 성분을 제거하는데는 media를 이용한 고정 생물막공법은 활성슬러지공법 및 기타 변형 공법에 비하여 유지 관리가 용이하고, 에너지 소비가 낮아 하수나 유기성 폐수 처리 공법으로 주목되고 있다. 특히 생물막공법은 활성슬러지공법에 비해 많은 미생물을 확보할 수가 있을 뿐만 아니라 생물막내에서 혐기, 호기, 임의성 상태의 미생물상이 존재하므로 영양 염류의 제거가 효과적일 수 있다. 한편, 생물막 고정상 반응기 공법처리시에는 활성슬러지공법과는 달리 슬러지를 반송시킬 필요가 없으므로, 섬유상 미생물이 발생되더라도 media에 부착되므로 슬러지 팽화현상이 없을 뿐만 아니라, 슬러지 체류 시간(SRT, solid retention time)이 길어서 슬러지 생산량이 작아지는 장점이 있다. 또한 반응기내 미생물 농도를 8-40g/L로 높게 유지하면서도 최종 침전지가 필요 없게 되어 처리 시설의 규모를 현저히 감소시킬 수가 있으므로 건설비 및 운영비가 타공법에 비해 적게 소요된다. 그러나 유입 폐수의 농도가 크면 media가 쉽게 파괴되는 단점이 있으며, 보다

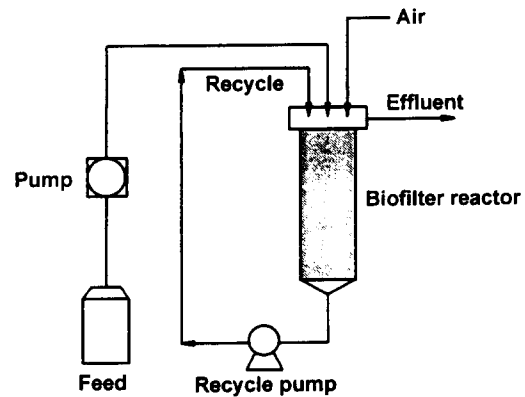


Fig. 1. Schematic of biofilter reactor.

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Components	Concentration(mg/L)
Sucrose	8
Polypepton	8
K_2HPO_4	2
NaHCO_3	4
NH_4Cl	1

Org-N : $\text{NH}_4^+\text{-N}$ = 1.08 : 0.32
 COD = 6.8mg/L
 T-N = 1.40mg/L
 T-P = 0.24mg/L
 C : N : P = 28 : 6 : 1

많은 미생물을 고정시키기 위해서는 비표면적을 크게 하여야 하지만, 비표면적이 클수록 media의 공극률이 작아져서 미생물의 성장에 따라 공극이 빨리 폐쇄되므로, 운전 조작 및 처리 효율 면에서 문제가 발생하는 것으로 지적되고 있다.

본 연구에서는 양어장에서의 각종 영양소, 특히 질소 제거의 효율을 증대시킬 수 있는 고정 생물막 공법의 개발 방안으로 단위부피당 표면적 비율이 큰 담체를 폐수 속으로 침적시킨 단일 충전층 반응기를 사용하여 질소, 인 및 COD의 처리 특성을 연구하였다. 처리 공정의 효율을 최대화하기 위해 용존산소 농도의 영향, 질소 성분 형태의 영향, 수리학적 체류시간, 순환비, 유입수의 탄소와 질소의 비 등에 따른 영향을 조사함으로써 생물막 여과반응기에 의한 양어장 순환수의 처리 효율 및 특성을 검토해 보고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

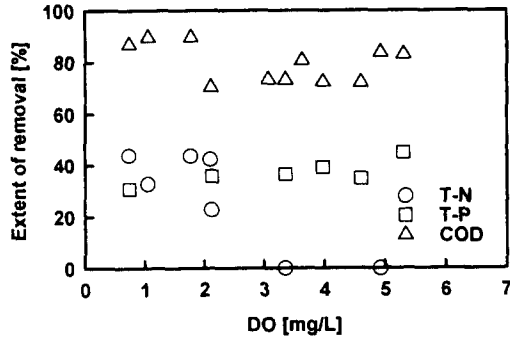


Fig. 2. Effect of DO concentration on the extent of removal at C/N ratio of 3.5.

본 실험에서 사용한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 가능한 한 양식장에 적용이 용이하게끔 간결한 생물막 반응기 장치로 구성하였으며, 시중에 시판되고 있는 아크릴로 제작하였다. 장치의 내용적은 0.4L이며, 제강 slag 소결체를 생물막의 부착담체로서 사용하였다.

본 실험에 사용된 제강 slag 소결체(밀도: 1.13g/cm³)는 적절한 강도와 다공성을 지녀 미생물막 부착담체로 적합할 것으로 판단되었으며, 반응기내에 담체로 채운 slag의 양은 부피로 0.115L이었다. 충전층 반응기내의 담체에 부착된 동일한 막에 존재하는 호기역과 혐기역에 의해 생물막 상부에서는 질화반응, 하부에서는 탈질산화 반응이 진행되도록 하였다. 사용한 인공 폐수 조성은 양어장 폐수와 유사한 농도의 폐수로써 Table. 1과 같다.

주 탄소원으로는 sucrose를 사용하였으며, polypeptone을 첨가한 인공 폐수를 폭기조에 유입시켜, 순환 펌프에 의해 충전층과 폭기조 사이를 순환시켰다. DO는 폭기조내에서 측정하였으며, 순환비는 완전 혼합이 될 수 있도록 약 20정도로 충분히 높게 하였다. 또한 유입수의 C/N비는 3.5, 수력학적 체류시간(HRT, hydraulic retention time)은 24h을 기준으로 하였다.

본 실험에서 모든 시료는 Standard Method(APHA 등, 1989)에 따라서 분석하였으며, 이 중 polypeptone에 존재하는 유기질소는 환원증류-킬달법(Kjeldahl)을, NH₄⁺-N는 인도 페놀법을 사용하였다. NO₂⁻, NO₃⁻ 및 PO₄³⁻는 Ion chromatograph(DIONEX)를 이

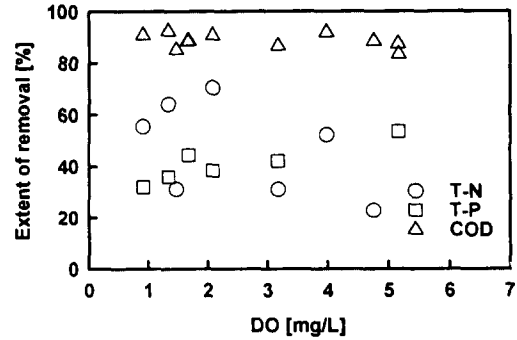


Fig. 3. Effect of DO concentration on the extent of removal at C/N ratio of 7.0.

용하여 분석하였으며, COD는 COD meter (Central 科學)를 사용하여 측정하였다. 또한 용존산소는 DO-25A(TOA)에 의해 용존산소 농도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 용존산소 농도의 영향

용존산소 농도를 변화시킴에 따른 영향을 살펴보기 위하여 HRT를 24h, C/N비를 3.5로 하고서 DO를 변화시킴에 따른 T-N, T-P 및 COD의 제거율을 조사하였다. 질소는 Fig. 2에서 보여지는 바와같이 DO가 2mg/L 부근 까지는 40% 정도의 제거율이 얻어졌으나 DO 농도가 더욱 증가할 경우는 제거율이 감소하였다. 이러한 결과는 단일 충전층 생물막 반응기에 의한 질소 제거에서는 최적 용존산소 농도가 존재함을 말해주며, 이 결과로부터 생물막 내에서의 질화 및 탈질산화 과정이 적절히 조합되기 위해서는 최적의 DO를 선택할 필요가 있다고 생각되었다.

인은 DO가 높아짐에 따라 제거율이 약간 상승하는 경향이 보였으나 약 40% 정도의 제거율을 보였는데, 이는 생물막의 증식에 따른 섭취만이 이루어졌기 때문에 높은 제거율을 얻을 수 없었던 것으로 생각되어 졌다. 그러나, COD의 경우는 DO의 변화에 관계없이 약 80%정도의 안정된 높은 제거율을 나타내었다.

3.2 C/N비의 영향

앞의 결과에서 알 수 있듯이 C/N비가 3.5일 경우에는 높은 제거율을 얻을 수 없었는데 이

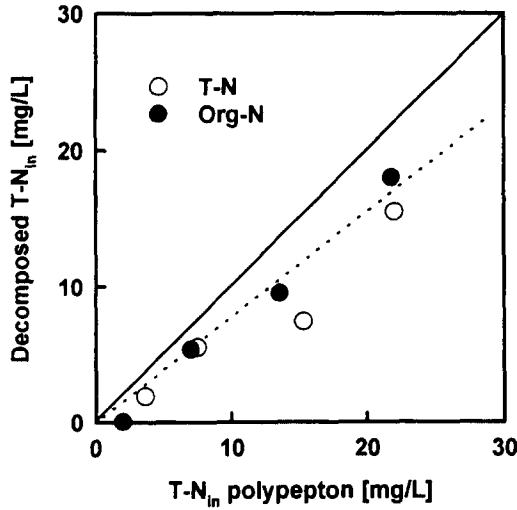


Fig. 4. Relationship between initial and decomposed T-N concentration.

는 수소공여체가 부족해서 탈질산화 반응이 제한된 것으로 생각되어 C/N비를 달리함에 따른 영향을 살펴 보기 위하여 sucrose의 양을 증가시켜 C/N비를 7.0으로 하였을 경우의 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. C/N비가 7의 경우에 질소 제거율을 살펴보면 Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 C/N비가 3.5일 경우의 실험결과와 마찬가지로 DO가 약 2mg/L까지는 높은 제거율을 얻을 수 있었으며 최대 제거율은 약 70%였다. 그러나 C/N비가 7의 경우에 질소 제거율은 C/N비가 3.5의 경우와는 달리 DO를 2mg/L이상으로 상당히 높게 하여도 질소가 제거됨을 볼수 있는데 이는 유입수중의 수소공여체를 증가시킨 효과 때문으로 생각되었다.

인의 경우도 C/N비가 3.5와 비교할때 제거율이 약간 증가하였는데 이는 인의 제거에서도 수소공여체가 필요하기 때문에 C/N비가 높아진 결과로 생각된다. COD의 제거는 약 90%의 제거율이 얻어졌다.

3.3 폐수에 함유되는 질소성분 형태의 영향

Fig. 3에서 수소공여체를 증가시키면 질소 제거율이 어느 정도 상승하였으나 완전한 제거는 어려웠다. 그 원인 중의 하나로써 미생물에 의한 org-N의 분해에 한계가 있을 것으로 생각되어져 polypepton중의 T-N과 분해 후의

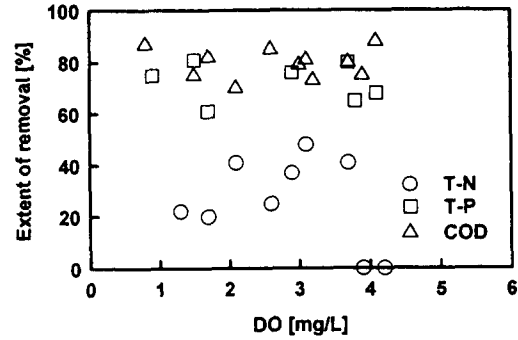


Fig. 5. Effect of change of nitrogen component on the extent of removal at C/N ratio of 3.5.

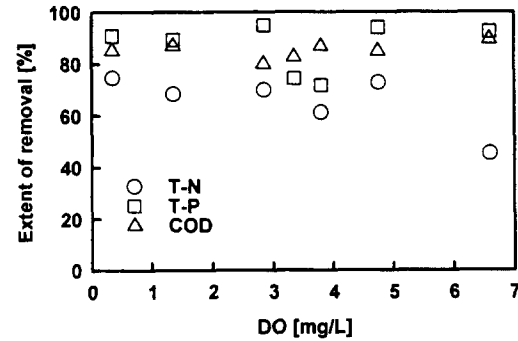


Fig. 6. Effect of change of nitrogen component on the extent of removal at C/N ratio of 7.0.

잔류 농도에 대해 현탁계의 회분 실험을 행해 본 결과, Fig. 4에서 보여지는 바와같이 완전히 분해될 경우는 polypepton중의 T-N과 분해 후의 잔류 농도의 비가 대각선상에 놓이게 될 것이나 실제로는 점선과 같이 나타남으로써 활성슬러지에 의해 분해되지 않고 남은 질소가 일정 비율 존재한다는 것을 알 수 있었다. 이는 현탁계의 결과이지만 생물막에서도 polypepton에 함유돼 있는 질소 중 어느 정도는 미생물에 의해 분해되지 않을 것으로 생각되어져 Table 1에 나타낸 폐수 조성에서 T-N량은 같게 유지하면서 org-N량을 1/3으로 줄이고 NH_4^+ -N량을 4배로 증가시켜 C/N비를 3.5와 7.0으로 변화시킬 경우 DO 변화에 따른 질소, 인 및 COD의 제거율을 조사하였다.

Fig. 5는 C/N비가 3.5의 결과로써 질소는 질소 성분을 변경하기 전에 비해 다소 높은

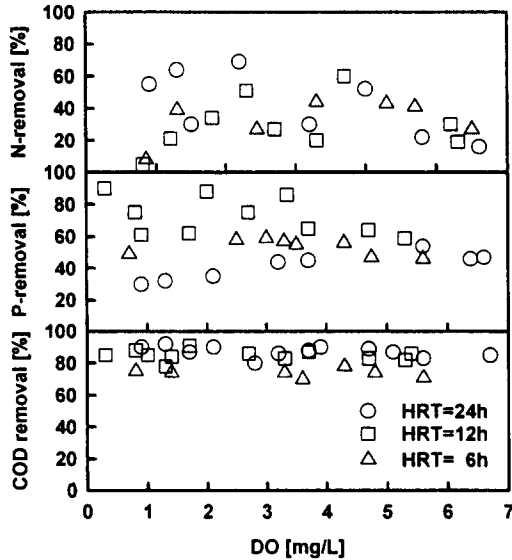


Fig. 7. Effect of HRT on the extent of removal at C/N ratio of 7.0.

DO농도 영역에서도 질소가 제거되었으며, 인은 비교적 높은 제거율을 얻을 수 있었다. COD의 경우도 그림에서 보여지는 바와 같이 DO 및 질소 성분에 큰 영향없이 안정된 제거율을 나타내었다.

Fig. 6은 C/N비가 7.0의 결과로써 질소 제거율은 C/N비가 3.5일 경우의 결과와 마찬가지로 DO가 높아짐에 따라 감소하긴 하였으나 질소 성분 변경 전의 실험 결과와 비교할때 높은 DO에서도 대부분의 질소가 제거되었다. 이는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 증가시킴으로써 질화반응이 보다 더 진전되고 또한 산소의 소비량이 많아져서 막 내부에서의 혐기역이 증가하여 탈질산화 반응이 쉽게 이루어지게 되었기 때문인 것으로 생각된다. 인의 경우는 비교적 높은 제거율을 얻을 수 있었으며, COD도 평균 제거율 80%로서 질소 성분에 영향을 보이지 않고 안정된 제거율을 나타내었다.

3.4 체류 시간의 영향

체류 시간의 변화에 따른 영향을 검토해보기 위하여 C/N비를 7.0으로 일정하게 하고서 DO를 변화시킴에 따른 질소, 인 및 COD의 제거율을 검토하였다.

Fig. 7에서 보여지는 바와같이 체류 시간이 24h, 12h 및 6h으로 점차 감소됨에 따라 질

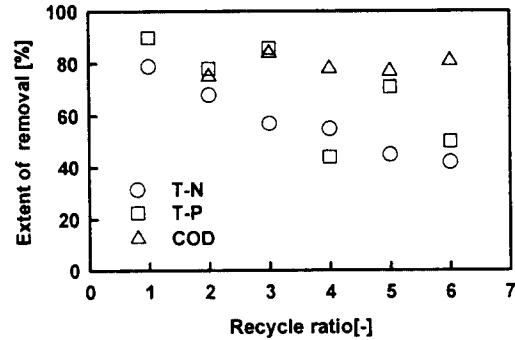


Fig. 8. Effect of recycle ratio on the extent of removal(HRT=6h, DO=4.5, C/N=7.0).

소의 제거율은 감소하는 결과를 보였는데, 이는 체류 시간을 감소시키면 유입 폐수량이 증가하여 질산화 및 탈질산화가 일어날 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않아 생물막에 의한 질산화 및 탈질산화가 효율적으로 이루어지지 않게 되기 때문인 것으로 생각되었다. 그러나 인과 COD의 제거율은 체류 시간에 따른 영향은 보이지 않았다. 이러한 결과는 체류 시간을 감소시켜도 유입수의 인 농도가 낮기 때문에 균체에는 큰부하가 주어지지 않아 처리 능력이 떨어지지 않은 것으로 생각된다. COD의 제거율은 체류 시간 24h 및 12h에서는 제거율의 변화를 그다지 보이지 않았으나, 6h에서는 약 10%정도 제거율이 감소하였는데 이는 체류 시간이 감소함에 따라 유입 폐수량이 증가함으로써 균체의 처리 부하가 늘어난 것으로 사료되었다.

3.5 저순환비에서의 순환비의 영향

앞서의 실험 결과는 순환비가 지극히 큰 완전 혼합 조건 밑에서의 실험 결과였다. 그러나 순환비가 낮을 경우에는 완전혼합조건에서 벗어나게 되고 충전층내의 상부 및 하부에서 혐기-호기부분이 생기게 될것으로 생각되어 저순환비에서의 순환비의 영향을 살펴 보았다. DO 값을 4.5mg/L로 일정하게 하고서 순환비를 1~6인 저순환비로 변화시킬 경우에 질소, 인 및 COD의 제거율을 살펴본 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 질소는 순환비가 높아짐에 따라 제거율이 감소하였는데, 이는 혼합이 진행됨에 따라 DO가 높

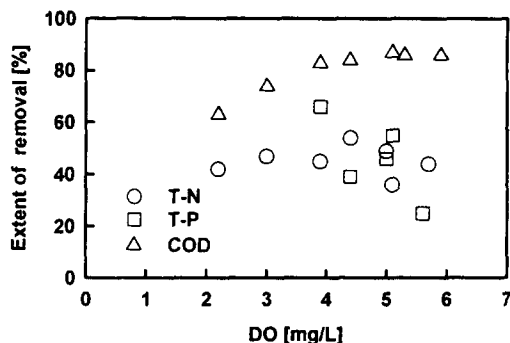


Fig. 9. Effect of DO concentration on the extent of removal at recycle ratio of 1(HRT=6h, C/N=7.0).

아저서 생물막 중의 혐기역이 감소하게 됨으로써 탈질산화 반응이 충분히 일어나지 않았기 때문으로 생각되어 졌다. 인 제거 또한 비슷한 경향을 나타내었다. 그러나 COD제거율은 그림에서 알 수 있듯이 순환비의 변화에 그다지 영향을 보이지 않았다.

3.6 저순환비에서의 용존산소 농도의 영향

완전 혼합 조건하에서의 용존산소의 영향을 검토한 결과와는 달리 저순환비 조건에서 용존산소 농도 변화에 따른 영향을 살펴 보기 위하여 순환비를 각각 1과 3일 경우에 DO 농도를 1.3~6.8mg/L로 변화시킴에 따른 질소, 인 및 COD의 제거율을 조사한 결과를 Fig. 9와 10에 나타내었다. Fig. 9에서 보여지는 바와같이 순환비가 1일 경우에 질소 제거율은 DO를 변화시켜도 약 50% 정도의 제거율로 거의 변하지 않았는데 이는 순환비가 낮기 때문에 충전층 내에서 상부 및 하부에 혐기 부분, 호기 부분이 형성되어 질산화-탈질산화 반응이 적절히 조합되었기 때문으로 생각된다. COD의 경우는 DO가 높아짐에 따라 제거율이 상승하는 경향을 보였는데 DO를 높임으로써 COD 산화가 빨리 일어나기 때문인 것으로 생각되었다.

Fig. 10은 순환비가 3일 경우의 결과로써 질소 제거율은 약 50% 정도로 순환비가 1일 경우와 큰 차이가 없었으며, 인의 경우도 순환비가 1일 경우의 결과와 비교할때 별 차이가 없이 안정된 제거율을 나타내었다. COD는 순환비 1에서는 DO를 증가시킴에 따라 제거율

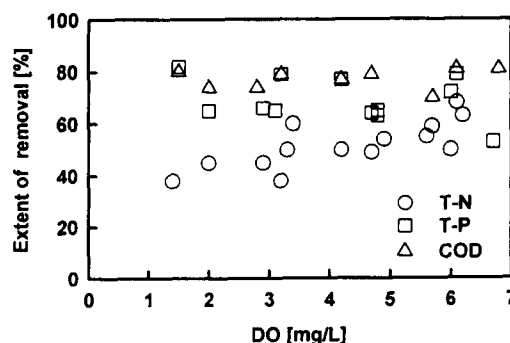


Fig. 10. Effect of DO concentration on the extent of removal at recycle ratio of 3(HRT=6h, C/N=7.0).

이 증가하는 경향이 보였으나, 순환비 3에서는 용존산소의 영향은 보이지 않았으며 안정된 제거율을 나타내었다.

4. 요약

단일 충전층 생물막 반응기에 의한 질소 제거에서는 최적 용존산소 농도가 존재하였으며, C/N비를 증가시킴에 따라 질소 제거율은 상승하였다. 폐수 중의 유기태 질소 성분을 상대적으로 감소시키면 상당히 높은 용존산소 농도에서도 질소의 제거가 가능하였다. 또한 순환비를 증가시킴에 따라서는 제거율이 감소하였다. 저순환비에서 용존산소를 변화시킨 실험에서는 안정적인 제거율을 얻을 수 있었다. 인의 제거는 체류 시간, 폐수 중의 질소 성분, 용존산소 농도의 변화에는 별로 의존하지 않았으나, 순환비를 증가시킴에 따라서는 제거율이 감소하였다. COD의 제거는 순환비, 폐수 중의 질소 성분, 용존산소 농도의 변화에 상관없이 높은 제거율을 유지할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 농림수산부에서 시행한 첨단 농업 기술 개발 사업 연구의 96년도 연구비 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고 문헌

Antonie, R.L., D.L. Kluge and J. H. Mielke, 1974, Evaluation of a rotating disk wastewater treatment plant, J. WPCF,

- 46, 298~311.
- APHA, AWWA and WPCF, 1989, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed.
- Dorman, J., 1929, Results of operation of experimental contact filter with partially submerged rotating plates, Sewage Works Journal, 1(5), 555.
- Carmignani, G.M. and J.P. Bennelt, 1977, Rapid start-up of a biological filter in a recirculating aquaculture system containing channel catfish. Aquacultural Engineering, 3, 39~57.
- EPA(Environmental Protection Agency), 1976, Quality criteria for water. Washington D.C.
- Lewis, W.H., J.H. Yopp., Schramm and A. M. Brandenberg, 1978, Use of hydroponics to maintain quality of recirculating water in fish culture system. Trans. Am. Fish. Soc., 107, 92~99.
- Meske, C.H., 1976, Fish culture in a recirculating system with water treatment by activated sludge. In: Advances in Aquaculture, eds T.V.R. Pillay and W.A. Dill, 527~531.
- Nijhof, M. and J. Bonverdeur, 1990, Fixed film nitrification characteristics in seawater recirculating fish culture system, J. Aquaculture, 87.
- Piper, R.G., I.B. McElwain., L.E. Orme., J. P. McCaren., L.G. Fowler. and J.R. Lionard, 1982, Fish Hatchery Management. U.S. Fish and Wildlife Service, Washington, D.C.
- Roger, G.L. and S.L. Klemetson, 1985, Ammonia removal in selected aquaculture water reuse biofilters, Aquaculture Engineering, 4, 135~154.