Journal of Aquaculture 12 (1) : 47~56 (1999)

탈질 여과조에서 외부 탄소원 제거를 위한 적정 체류 시간과 외부 탄소원 종류 및 질산염 농도에 대한 외부 탄소원의 적정 비율

오승용 · 조재윤 · 윤길하
부경대학교 양식학과

Optimum Conditions for the Removal of External Organic Carbon Sources in a Submerged Denitrification Biofilter

Sung-Yong Oh, Jae-Yoon Jo and Gil Ha Yoon
Department of Aquaculture, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Denitrification by anaerobic bacteria is one of the most common processes of removing nitrate from recirculating aquaculture systems. This process is affected by many factors such as external carbon sources, hydraulic retention time (HRT), and COD/NO_3^--N (C:N) ratio. Although external organic carbon sources are essential for the denitrification process, these also contribute to increase dissolved organic carbon concentration in recirculating aquaculture systems. So these external organic carbons must be removed from the systems.

This study was conducted to find out the optimum operating conditions for the removal of external organic carbons in a submerged denitrification biofilter. Combinations of two external carbon sources (glucose and methanol), two HRT (4- and 8-hour), and four different C:N ratios (3, 4, 5, and 6) were used in this experiment.

The removal efficiencies of organic carbon sources at 8-hour HRT were always better than those at 4-hour's ($P<0.05$). Maximum removal efficiencies were achieved when C:N ratio was 5 in both glucose and methanol. The removal efficiencies of methanol were always better than those of glucose. The maximum removal efficiencies of glucose and methanol were 76.5% and 84.0%, respectively and the removal rates were 223.5 g/㎥/day and 247.1 g/㎥/day. The maximum removal rates of glucose (290.9 g/㎥/day) and methanol (355.6 g/㎥/day) were achieved at 4-hour HRT and 5 C:N ratio. But the concentrations of SCOD in the effluent of both glucose (52.5 mg/ℓ) and methanol (40.9 mg/ℓ) were too high for rearing fish. Therefore, the optimum operating conditions for the removal of external carbon in a submerged denitrification biofilter were 8-hour HRT and 5 C:N ratio. And methanol showed better efficiency as an external carbon sources.

Key words : Denitrification, COD/NO_3^--N (C : N) ratio, Anaerobic, Carbon source, Biofilter

서 론

순환여과 양식 시설 내 수질 정화의 방법은 암모니아 제거를 위한 질산화 시설에 초점을 두었으나 고농도로 축적된 질산염이 어류뿐만 아니라 환경 오염의 원인이 되고 있어 시스템 내 축적된 질산염을 제거하기 위한 여러 가지 방법이 연구되고 있다. 이 중 한가지 방법으로 제시되고 있는 것은 생물학적 탈질 여과조를 이용하는 것으로 이 방법은 사육수의 손실이나 수온의 변동 없이

질산염을 제거할 수 있어 가장 효과적이다. 이런 생물학적 탈질화는 무산소 상태에서 대사 가능한 유기물질을 이용하는 종속 영양 미생물에 의해 질산염, 아질산염을 전자 수용체로 이용해 최종 부산물인 N_2 가스를 생성하는 것(Payne, 1973)으로, 효과적인 탈질화를 유도하기 위해서는 혐기적 조건뿐만 아니라 전자 공여체 역할을 하는 탄소원이 충분히 있어야만 한다.

탈질화에 상업적으로 이용할 수 있는 외부 탄소원은 탈질 미생물이 쉽게 분해할 수 있는 형태로 메탄올, 에탄올, 탄수화물, 유기산, 아미노산, 글루코스 등을 들 수 있으며(Narkis et al., 1979) 이에 대한 연구로 Otte and Rosenthal (1979)은 글루코스와 메탄올을 이용하였으며, Kone and Behrens (1981)는 acetate를, Cavari and Phepls (1977)는 글루코스를 사용하였다. 이 밖에 Hijnen et al. (1995)은 에탄올을, Nguyen and Shieh (1995)은 아민과 페놀을 탄소원으로 이용하여 탈질화를 유도하였다. 그러나 이런 외부 탄소원을 적절하게 사용하지 못할 경우 오히려 탈질 효율을 떨어지게 할뿐만 아니라 양어장 내 COD (Chemical Oxygen Demand)의 증가 원인이 되어 수질 악화뿐만 아니라 질산화 여과조의 질산화 효율 역시 감소시키는 결과를 초래한다. 그러므로 순환여과 사육 시설 내 외부 유기탄소원을 이용한 생물학적 탈질 여과조를 효과적으로 이용하기 위해서는 유기탄소원의 적정 제거 조건을 구명하는 것이 중요하며 경제적으로도 필요한 일이다.

이에 본 실험은 대규모의 양어장에서 직접 이용할 수 있도록 하기 위하여 현재 국내 순환여과식 어류 양식 시설에 일반적으로 이용되고 있는 선라이트 골판을 여과 재료로 한 침지식 여과조에서, 외부 탄소원으로 많이 사용되고 있는 메탄올과 글루코스를 사용하여 수리학적 체류 시간(hydraulic retention time, HRT)과 COD와 NO_3^--N 비율 변화에 따른 유기탄소원의 적정 제거 조건을 알아보았다.

재료 및 방법

1. 실험 장치

탈질화에 따른 유기탄소원의 제거 조건을 알아보기 위해 이용된 침지식 여과조 및 기타 실험 장치는 오 등(1997)이 보고한 것과 동일한 방법으로 설치하였다.

2. 시료 조제

본 실험에 사용한 합성 폐수는 김(1995)에 의해 제시된 현장 자료를 토대로 하여 조제하였다. 유기탄소원으로 글루코스와 공업용 메탄올(77.3%)을 이용하였고, 질산염원으로 질산나트륨($NaNO_3$)을, 인산염원으로 제 2인산나트륨(Na_2HPO_4)를 사용하였다. 합성 폐수는 변질을 막기 위해 하루에 두 번 만들었으며, 기질 조제에 필요한 희석수는 지하수를 사용하였으며, 사용된 합성 폐수는 Table 1과 같다.

3. 실험 방법

실험 기간 동안 히터를 설치하여 수온을 26℃로 유지하였다. 여과조를 숙성시킨 후 김(1995)에 의해 제시된 일반 순환여과식 양어장의 질산성질소 농도인 약 20.0 mg/ℓ를 기준으로 하고 외부 탄소원으로 글루코스와 메탄올을 사용하여 탄소원에 따라 HRT를 각각 4시간과 8시간으로, COD/NO_3^--N (C:N) 비율을 각각의 HRT에 대하여 3, 4, 5, 6으로 변화시켜 가면서 탈질 여과조 내로의 유입수와 배출수의 COD 농도, 용존 산소와 pH 변화를 관찰하여 유기탄소원 제거에 대한 최적의

Table 1. Composition of the synthetic wastewater used for the test of removal efficiency of organic carbon source

Compositions	Concentration (mg/ℓ)
Glucose	as need
Methanol (77.3%)	as need
$NaNO_3$ (NO_3^--N)	20.0
Na_2HPO_4 (PO_4^{-3}-P)	4.5
$MnSO_4$	2.0

HRT와 C:N 비율을 구하였다. 최적의 제거 효율을 구한 후 각 실험구에서 질산성질소의 일간제거속도를 구하여 서로 비교하였다.

위의 실험 결과 최적 조건이라 생각되는 HRT와 C:N 비율에서 질산성질소 농도를 20.6 mg/ℓ에서부터 49.5 mg/ℓ 및 102.4 mg/ℓ까지 증가시켜 질산성질소와 유기탄소원의 제거 효율 및 pH 변화를 관찰하였다. 실험 단계는 179.4~1503.5 g COD/㎥/day, 61.8~307.3 g NO_3^--N/㎥/day의 부하 범위에서 단계적으로 증가시켜 실험을 실시하였다.

4. 분석 방법

시료는 매일 오전, 오후 두 번 채취하였고, 정상 상태 하에서 일주일 이상 유입수와 배출수를 채취하여 NO_3^--N, NO_2^--N, PO_4^{-3}-P는 공정시험법에 의해 분석하였으며, 이들을 제외한 항목에 대한 수질 분석은 Standard Methods (APHA et al., 1989)에 의하여 수행하였다.

결 과

1. 유기탄소원에 따른 유기물질 제거 효율

1) 글루코스

탈질화에 의한 글루코스 제거에 관한 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 유입수의 COD 농도가 59.5~101.0 mg/ℓ이었을 때, HRT와 C:N 비율을 변화시켜 부하량을 189.4~606.0 g COD/㎥/day 범위 내에서 글루코스의 제거 효율을 조사한 결과, 48.0~76.5%의 제거 효율을 보였으며, 126.9~290.9 g/㎥/day의 일간제거속도를 보였다.

각각의 C:N 비율에 대해 HRT가 길어질수록 제거 효율 역시 높아져 HRT 4시간 보다 8시간의 제거 효율이 높아($P < 0.05$), 최고 76.5%의 제거 효율을 보였다. C:N 비율 변화에 따른 글루코스의 제거 효율은 HRT 4시간일 때 C:N 비율이 3, 4, 5로 높아질수록 각각 51.1%, 49.6% 48.0%로 떨어져 유의적으로 감소하는($P < 0.05$) 결과를 보였지만, 일간제거속도는 각각 182.6 g/㎥/day, 238.8 g/㎥/day, 290.9 g/㎥/day으로 높아지는($P<0.05$) 결과를 보였다. HRT 8시간에서는 C:N 비율이 3, 4, 5로 높아짐에 따라 제거 효율이 각각 67.0%, 72.2%, 76.5%로 유의적으로 증가하였고($P < 0.05$), 일간제거속도 또한 126.9 g/㎥/day, 179.5 g/㎥/day, 223.5 g/㎥/day으로 높아졌다. 이 때 용존 산소 변화는 HRT 4 시간에서 배출수 용존 산소 농도가 1.6~1.7 mg/ℓ로 탈질을 위한 무산소 상태를 유지할 수 없었고, HRT 8시간에서는 유기물 부하가 높아질수록 용존 산소 농도가 떨어져 C:N 비율 5에서는 배출수 용존 산소 농도가 검출되지 않았다.

2) 메탄올

탈질화에 의한 메탄올 제거에 관한 실험 결과는 Table 3에 나타내었다. 유입수의 COD 농도가

Table 2. Results of organic matter removal efficiency and removal rate in a submerged denitrification biofilter when glucose was used as an organic carbon source

HRT	Influent COD/NO_3^--N	Organic loading rate	Influent COD	Effluent SCOD	SCOD removal efficiency	SCOD removal rate
(hr)	(ratio)	(g COD/㎥/day)	(mg/ℓ)		(%)[1]	(g/m^3/day)[1]
4	3.0	356.9±21.0	59.5±3.5	29.1±1.4	51.1±1.4^{d}	182.6±14.6^{c}
	4.0	481.0±16.8	80.2±2.8	40.4±1.8	49.6±2.9^{de}	238.8±21.9^{b}
	5.0	606.0±22.4	101.0±3.7	52.5±2.9	48.0±1.8^{e}	290.9±15.4^{a}
8	3.0	189.4±12.0	63.1±4.0	20.8±2.8	67.0±3.2^{c}	126.9±9.9^{d}
	4.0	248.6±11.8	82.9±3.9	23.0±2.4	72.2±2.2^{b}	179.5±10.1^{c}
	5.0	292.0±12.6	97.3±4.2	22.8±4.2	76.5±4.3^{a}	223.5±18.9^{b}

[1]Values with different letters in a same column are significantly different ($P<0.05$).

Table 3. Results of organic matter removal efficiency and removal rate in a submerged denitrification biofilter when methanol was used as an organic carbon source

HRT	Influent COD/NO_3^--N	Organic loading rate	Influent COD	Effluent SCOD	SCOD Removal efficiency	SCOD removal rate
(hr)	(ratio)	(g COD/㎥/day)	(mg/ℓ)		(%)[1]	(g/㎥/day)[1]
4	3.0	358.3±17.1	59.7±2.9	16.7±2.5	72.0±3.5[b]	257.9±16.1[c]
	4.0	467.9±12.5	78.0±2.1	26.4±2.9	66.2±3.4[c]	309.8±18.9[b]
	5.0	600.8±25.7	100.1±4.3	40.9±3.8	59.1±3.7[d]	355.6±30.5[a]
8	3.0	179.4±7.8	59.8±2.6	9.7±0.5	83.9±0.5[a]	150.5±6.7[e]
	4.0	238.6±11.9	79.5±4.0	12.9±2.0	83.8±1.9[a]	199.8±9.5[d]
	5.0	294.2±5.1	98.1±1.7	15.7±1.5	84.0±1.4[a]	247.1±6.1[c]
	6.0	375.3±12.0	125.1±4.0	43.6±2.5	65.1±1.5[c]	244.4±9.9[c]

[1]Values with different letters in a same column are significantly different ($P < 0.05$).

59.7~125.1 mg/ℓ이었을 때, HRT와 C:N 비율을 변화시켜 부하율을 179.4~600.8 g COD/㎥/day 범위 내에서 메탄올의 제거 효율을 조사한 결과, 59.1~84.0%의 제거 효율을 보였으며, 150.5~355.6 g/㎥/day의 일간제거속도를 보였다.

글루코스 경우와 마찬가지로 각각의 C:N 비율에 대해 HRT가 길어질수록 제거 효율 역시 높아져 HRT 4시간 보다 8시간의 제거 효율이 높았으며($P < 0.05$), 이 때 최고 84.0%의 제거 효율을 보였다. C:N 비율 변화에 따른 메탄올 제거 효율은 HRT 4시간일 때 C:N 비율이 3, 4, 5로 높아짐에 따라 각각 72.0%, 66.2%, 59.1%으로 유의적으로 감소하였지만($P < 0.05$), 일간제거속도는 257.9 g/㎥/day, 309.8 g/㎥/day, 355.6 g/㎥/day으로 높아졌다($P<0.05$). HRT 8시간에서는 C:N 비율이 5일 때 제거 효율이 84.0%로 가장 높았으며, C:N 비율 6일 때에는 65.1%로 떨어지는 결과를 보여 최적 C:N 비율은 5로 나타났다. 일간제거속도 역시 C:N 비율이 3, 4, 5로 높아짐에 따라 각각 150.5 g/㎥/day, 199.8 g/㎥/day, 247.1 g/㎥/day로 높아졌으나 C:N 비율 6에서는 244.4 g/㎥/day로 떨어지는 결과를 보였다. 이 때 용존 산소 변화는 HRT 4시간에서 배출수 용존 산소 농도가 0.4~0.5 mg/ℓ이었으며, HRT 8시간에서는 글루코스 경우와 마찬가지로 유기물 부하가 높아질수록 용존 산소 농도가 낮아져 C:N 비율 3, 4에서 0.1~0.2 mg/ℓ의 범위를 보였으나 C:N 비율 5 이상에서는 검출되지 않았다.

2. 질산성질소 부하량에 따른 제거 효율 변화

오 등(1997)에 의해 제시된 최적의 탈질 조건과 본 실험의 결과로 나타난 최적의 유기탄소원 제거 조건인 HRT 8시간, C:N 비율을 5, 유기탄소원을 메탄올로 고정한 뒤 유입수 질산성질소 농도를 20.6 mg/ℓ에서 49.5 및 102.4 mg/ℓ로, 유입수 COD 농도를 98.1 mg/ℓ에서, 244.2 및 501.2 mg/ℓ로 각각 증가시켜 NO_3^--N의 부하율이 61.8, 148.6 및 307.3 g/㎥/day, 외부 탄소원으로서의 메탄올에 의한 COD 부하율이 294.2, 732.5 및 1503.5 g/㎥/day의 상태에서 질산성질소 제거 효율과 COD 즉 메탄올 자체의 제거 효율의 변화를 조사한 결과는 다음과 같으며 실험 기간 동안의 여과조 내 용존 산소는 0.0~0.1 mg/ℓ를 유지하여 탈질을 위한 최적의 조건을 유지하였다.

1) 질산성질소 제거 효율

유입수의 질산성질소 농도가 20.6 mg/ℓ에서, 49.5 및 102.4 mg/ℓ로 높아짐에 따라 제거 효율은 각각 97.8%에서 89.1%, 70.8%로 유의적으로 감소하였으며($P < 0.05$), TIN (Total Inorganic nitrogen) 제거 효율도 96.9%, 87.5%, 68.8%로 감소

하였다($P < 0.05$). 그러나 일간제거속도는 유입수의 질산성질소 농도 20.6 mg/ℓ일 때보다 각각 2.2배 및 3.6배로 증가하여 60.4 g/㎥/day에서 131.8 g/㎥/day 및 217.4 g/㎥/day로 높아지는 ($P<0.05$) 결과를 보였다(Table 4). 그러나 배출수의 질산성질소 농도가 각각 5.6 및 30.0 mg/ℓ로 증가하였다.

2) 메탄올 제거 효율

메탄올 농도는 고정된 실험 조건인 C:N 비율 5에 따라 증가된 질산성질소 농도에 맞추어 유입수의 COD 농도를 98.1 mg/ℓ에서 244.2 및 501.2 mg/ℓ로 높여 메탄올의 제거 효율을 조사한 결과 84.0%에서 각각 70.7%, 52.7%로 감소하였으나($P<0.05$), 일간제거속도는 메탄올 98.1 mg/ℓ 부하시보다 각각 2.1배 및 3.2배 증가하여 518.6 g/㎥/day과 791.8 g/㎥/day의 결과를 보였다 (Table 5).

3) 탈질화에 의한 pH 변화

유입수의 질산성질소 부하에 따른 유입수 pH와 배출수 pH 사이의 변화를 Table 4에 나타내었다. 유입수 질산성질소 부하가 61.8 g/㎥/day에서 148.6 g/㎥/day 및 307.3 g/㎥/day로 높아짐에 따라 제거 효율은 97.8%에서 89.1% 및 70.8%로 떨어졌으나, 제거된 질산성질소의 양은 60.4 g/㎥/day에서 131.8 g/㎥/day 및 217.4 g/㎥/day로 높아진 결과 pH 상승폭은 0.2, 0.5, 0.8로 증가하여 실제 pH는 각각 8.2, 8.5 및 8.8로 측정되었다.

고 찰

1. 유기탄소원 제거

1) HRT에 따른 유기탄소원 제거

탈질화는 전자 공여체 역할을 하는 유기탄소

Table 4. Results of NO_3^--N removal efficiency and removal rate with increasing NO_3^--N loading rates in influent water. Methanol was used as an organic carbon source

HRT	Influent COD/NO_3^--N	Nitrate loading rate	Influent			Effluent			Removal efficiency of NO_3^--N	Removal rate of NO_3^--N
			NO_3^--N	NO_2^--N	pH	NO_3^--N	NO_2^--N	pH		
(hr)	(ratio)	(g NO_3^--N/㎥/day)	(mg/ℓ)			(mg/ℓ)			(%)[1]	(g/㎥/day)[1]
8	5.0	61.8±3.7	20.6 ±1.2	1.2 ±0.1	8.0 ±0.1	0.5 ±0.2	0.2 ±0.1	8.2 ±0.1	97.8±0.8[a]	60.4±3.6[c]
		148.6±4.8	49.5 ±1.6	0.4 ±0.1	8.0 ±0.1	5.6 ±1.5	0.8 ±0.1	8.5 ±0.0	89.1±2.4[b]	131.8±3.7[b]
		307.3±9.9	102.4 ±3.3	0.8 ±0.2	8.0 ±0.1	30.0 ±2.9	2.3 ±0.7	8.8 ±0.1	70.8±2.2[c]	217.4±8.5[a]

[1]Values with different letters in a same column are significantly different ($P<0.05$).

Table 5. Results of organic matter removal efficiency and removal rate with increasing organic loading rates in influent water. Methanol was used as an organic carbon source

HRT	Influent COD/NO_3^--N	Organic loading rate	Influent COD	Effluent SCOD	SCOD removal efficiency	SCOD removal rate
(hr)	(ratio)	(g COD/㎥/day)	(mg/ℓ)		(%)[1]	(g/㎥/day)[1]
8	5.0	294.2±5.1	98.1± 1.7	15.7±1.5	84.0±1.4[a]	247.1± 6.1[c]
		732.5±39.0	244.2±13.0	71.3±8.9	70.7±4.0[b]	518.6±52.9[b]
		1503.5±18.5	501.2± 6.2	237.2±4.2	52.7±1.2[c]	791.8±29.1[a]

[1]Values with different letters in a same column are significantly different ($P<0.05$).

원의 존재하에서 질산염을 질소 가스로 환원시키는 것으로 탈질화에 이용되는 유기탄소원의 분해는 반응조 내의 HRT에 달려 있다(Larsen, 1992).

본 실험에서 외부 탄소원으로 글루코스를 이용한 경우, HRT 4시간에서는 C:N 비율 증가로 인해 부하율이 증가함에 따라 제거 효율은 떨어져 최하 48.0%의 유기탄소원 제거 효율을 보인 반면 HRT를 8시간으로 길게 하였을 경우에는 제거 효율은 높아져 최고 76.5%의 제거 효율을 보였다. 메탄올을 이용한 경우에도 글루코스와 마찬가지로 HRT 4시간에서는 부하율이 증가함에 따라 제거 효율은 떨어져 최하 59.1%의 제거 효율을 보였고 HRT를 8시간으로 길게 할 경우에는 제거 효율은 높아져 최고 84.0%의 제거 효율을 보여 HRT가 길어질수록 두가지 탄소원 모두의 제거 효율이 증가하는 것으로 나타났다.

Sison et al. (1995)은 입자상의 활성 탄소 column을 반응조로 사용하여 외부 탄소원으로 sucrose를 이용하였다. HRT를 20, 40, 60, 80분으로 변화시키며 탄소원의 제거 효율을 조사한 결과 HRT가 짧아질수록 제거 효율이 떨어져 20분일 때에는 52%에 지나지 않아 본 실험과 유사한 결과를 얻었다. 이것은 짧은 체류 시간으로 인하여 활성탄의 흡착이 불충분하기 때문이라고 하였다. 2 상 유동층을 이용한 임(1996)의 실험에서도 유기탄소원으로 글루코스를 이용하여 HRT를 0.48, 0.74, 1.01 시간으로 변화시키며 유기탄소원의 제거 효율을 관찰한 결과 마찬가지로 HRT가 길어질수록 탄소원의 제거 효율도 좋아져 0.48시간에는 76.7%의 제거 효율을 보인 반면 1.01시간에 93.1%의 제거 효율을 보여 본 실험 결과와 일치하였다.

2) C:N 비율 변화에 따른 유기탄소원 제거

본 실험에서 HRT가 4시간일 때 C:N 비율의 증가에 따른 글루코스와 메탄올의 부하율 증가시 제거 효율이 모두 감소하는 결과를 보였다. 이것은 짧은 HRT에 의한 것으로 생각되어진다. HRT가 8시간일 때는 글루코스와 메탄올 모두 C:N 비율 3, 4, 5까지는 제거 효율이 증가하여 글루코스는 최고 76.5%, 메탄올은 최고 84.0%의 제거 효율을 보였지만, 글루코스 보다 메탄올의 제거 효율이 좋았다($P<0.05$). 그러나 메탄올을 이용한 경우 C:N 비율이 6일 때 제거 효율은 65.1%로 떨어지는 결과를 보여 적정 반응률 이상의 과잉 유기탄소원이 오히려 탈질 효율을 감소시키는 요인이 되는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험에서는 C:N 비율 5일 때 가장 높은 제거 효율을 보였다.

Timmermans and Van Haute (1983)는 질산화와 탈질화가 연계된 폐수 처리 시설에서 메탄올을 이용한 탈질 효율 실험에서 C:N 비율을 3.1, 3.8, 5.1로 증가시킴에 따라 탄소원의 제거 효율은 78.0%, 66.8%, 58.0%로 감소하는 결과를 얻어 높은 C:N 비율에서 탄소원의 제거 효율이 떨어지는 본 실험의 결과와 일치하였다. Balderston and Sieburth (1976)도 탄소원으로 메탄올을 이용한 탈질 반응조에서 C:N 비율이 1일 때 100%의 질산성질소 제거 효율뿐만 아니라 가장 좋은 탄소원 제거 효율을 보였다. 그러나 C:N 비율이 1 이상일 경우에는, 즉 최적 C:N 비율보다 높은 C:N 비율에서는 배출수의 COD 농도가 증가하는 결과를 보여 본 실험 결과와 유사하였다. 또한 최적 C:N 비율보다 낮은 C:N 비율일 경우에는 유출수의 COD 농도가 낮은 경향을 보였는데, 본 실험에서도 메탄올을 이용한 경우의 최적 C:N 비율 5에서의 유출수 COD 농도가 15.7 mg/ℓ를 보인 반면, 최적 C:N 비율 보다 낮은 3, 4일 때에는 9.7 mg/ℓ, 12.9 mg/ℓ를 보여 Balderston and Sieburth (1976)의 결과와 일치하였다.

일간제거속도의 경우 글루코스와 메탄올 모두 HRT 4시간과 8시간에서 C:N 비율이 높아질수록 증가하는 결과를 보였다. 특히 메탄올을 이용한 HRT 4시간, C:N 비율 5.0의 조건에서 가장 높은 355.6 g/㎥/day의 일간제거속도를 보여 최적의 유기탄소원 제거 조건으로 생각되는 HRT 8시간, C:N 비율 5와는 차이가 있었다. 그러나 최고의 일간제거속도를 보이는 조건에서의 배출수 내 용존 유기물 농도는 40.9 mg/ℓ로 김 (1996)이 보

고한 순환여과식 양식 시설 내 수질 현장 자료보다 2배 이상 높은 수치로서, 이런 높은 유기물 농도는 질산화 생물여과조의 성능을 떨어뜨리는 원인(Pano and Middlebrooks, 1983)이 될 뿐만 아니라 시스템 내 여러 병원성 세균의 증식을 초래할 수 있어 사육 생물 사육에 큰 어려움을 줄 수 있다. 따라서 순환여과식 양식 시설 내에서 탈질 여과조를 고려할 때, 시스템 내에 축적되는 질산성질소의 양에 따른 적정 규모의 탈질 여과조에 대한 설계 기준이 요구되며 이에 따른 순환 비율과 환수량에 따라 단시간 내에 최대의 일간제거속도를 보이며 사육 생물에게 해를 주지 않는 탈질 조건에 대한 연구가 앞으로 요망된다.

2. 질산성질소 부하율에 따른 제거

1) 질산성질소 제거

본 실험의 결과로 얻어진 최적 C:N 비율 5와 HRT 8시간, 유기탄소원으로 메탄올을 이용하여 유입수의 질산성질소 농도를 49.5 mg/ℓ, 102.4 mg/ℓ까지 높인 결과 질산성질소 제거 효율은 89.1%, 70.8%로 감소하였지만, 일간제거속도는 131.8 g/㎥/day, 217.4 g/㎥/day로 높아졌다. 본 실험의 결과 유입수의 질산성질소 농도가 약 50 mg/ℓ까지는 탈질 결과 배출수에서 약 5.6 mg/ℓ의 질산성질소 농도를 보여 비교적 높은 탈질 효율을 나타내지만 유입수의 질산성질소 농도가 약 100 mg/ℓ에서는 배출수에서 약 30 mg/ℓ의 질산성질소가 배출되는 결과를 보여 고농도의 질산성질소를 제거하기 위해서는 현재 순환여과식 양식장에서 일반적으로 사용되는 선라이트 골판보다 표면적이 많은 여과재를 이용한 여과 방식이 필요할 것으로 사료된다. 이에 대한 연구로 2상 유동층과 여과재로 활성탄을 사용해서 탄소원으로 글루코스를 이용한 임(1996)의 실험에서 HRT 1시간, C:N 비율을 3.0으로 고정한 뒤 유입수의 질산성질소를 최고 93.8 mg/ℓ까지 높인 결과, 부하율이 증가할수록 제거 효율은 떨어지고 일간제거속도는 높아지는 것으로 나타나 본 실험 결과와 일치하였으며, 이 때 배출수의 질산성질소가 약 1.6 mg/ℓ로 아주 낮은 결과를 보였다. 하지만 아질산성질소 농도가 약 14.7 mg/ℓ으로 본 실험의 2.3 mg/ℓ와는 많은 차이를 보였다.

Çeçen and Gönenç (1994)도 상향류식 침지식 여과조를 이용하여 유입수 농도를 16~850 mg NO_x^--N/ℓ, HRT를 0.41~0.51 day로 하였다. 유입수의 NO_x^--N 농도가 60 mg/ℓ까지는 COD/NO_x^--N 비율이 5 이상에서 탈질 효율이 증가하는 것으로 나타났지만, 60 mg/ℓ 이상의 농도에서는 일정한 제거 효율을 보였고 COD/NO_x^--N가 4 이하에서는 탈질 효율이 떨어지는 것으로 나타났다. 유입수의 질산성질소 농도가 300~850 mg/ℓ일 때에는 배출수에서도 119~649 mg/ℓ의 고농도의 질산성질소가 배출되었다. 이것은 본 실험에서 유입수의 질산성질소 부하를 102.4 mg/ℓ로 증가시켰을 때 배출수에도 30.0 mg/ℓ가 배출되어 탈질 효율이 떨어지는 결과와 유사하였다. 반면에 Sison et al. (1995)은 입자상의 활성 탄소층을 이용해 HRT를 80분으로 고정한 뒤 C:N 비율을 5로 유지하며 유입수의 질산성질소 농도를 10, 40, 60, 80 mg/ℓ로 증가시켜 총무기질소의 제거 효율을 조사한 결과 85%, 84%, 89%, 86%의 비교적 높은 제거 효율을 보였는데, 이것은 활성탄의 높은 흡착력 때문인 것으로 생각되어진다

질산성질소의 부하량이 증가함에 따라 제거량이 많아지면서 pH 값이 증가하였다. 즉, 유입수 질산성질소 부하가 61.8, 148.6 및 307.3 g/㎥/day로 높아짐에 따라 제거 효율은 97.8%, 89.1%, 70.8%로 떨어졌으나, 제거된 질산성질소의 양은 60.4, 131.8 및 217.4 g/㎥/day로 높아졌는데 이때 수중의 pH 상승폭은 0.2, 0.5, 0.8로 증가하여 실제 pH는 각각 8.2, 8.5 및 8.8로 올라가는 결과가 나왔다. 이것은 수중에 제거된 질산성질소의 양에 비례하여 많은 알칼리도 생성에 기인하는 것으로 생각할 수 있었다.

2) 유기탄소원 제거

본 실험에서 최적 C:N 비율 5와 탄소원으로

메탄올을 이용하여 유입수 질산성질소 농도 증가에 따라 유입수 COD 농도를 244.2 mg/ℓ 및 501.2 mg/ℓ로 증가시킨 경우 탄소원의 제거 효율은 70.7%, 52.7%로 감소하였지만, 일간제거속도는 518.6 g/㎥/day, 791.8 g/㎥/day로 높아졌다. 그러나, 이 때 배출수의 유기물 농도는 71.3 mg/ℓ 및 237.2 mg/ℓ로 나타나 이와 같은 고농도의 유기물 부하에서는 순환여과식 양식 시설 내 수질 악화의 원인을 초래할 수 있을 것으로 생각된다. 이와 유사하게 2 상 유동층과 탄소원으로 글루코스를 이용하여 HRT 1시간, C:N 비율을 3.0으로 고정한 임(1996)의 실험에서도 유기물 부하가 높아질수록 제거 효율은 감소하고 일간제거속도는 높아지는 결과를 보였지만 배출수의 유기물 농도는 높아지는 경향을 보였다. Sison et al. (1995) 또한 C:N 비율을 5로 고정하고 질산성질소 농도를 10, 40, 60, 80 mg/ℓ로 증가시킴에 따라 배출수의 COD 농도가 높아져서 탄소원의 손실이 6.9%, 7.2%, 12.9%, 17.0%로 증가하여 제거효율이 떨어지는 결과를 보여 본 실험 결과와 일치하였다.

3. 각 유기탄소원에 대한 유기물질 제거 효율 비교

체류 시간이 4시간과 8시간일 때 글루코스와 메탄올을 이용해 C:N 비율 변화에 따른 각각의 제거 효율을 Fig. 1에 나타내었다. 4시간의 경우 C:N 비율을 3, 4. 5로 증가시켰을 때 글루코스의 제거 효율은 각각 51.1%, 49.6%, 48.0%로 나타났고, 메탄올의 제거 효율은 각각 72.0%, 66.2% 59.1%로 나타나 모두 제거 효율이 떨어졌으나, 메탄올의 제거 효율이 글루코스의 제거 효율 보다 높게 나타났다($P<0.05$). 일간제거속도의 경우 C:N 비율을 3, 4, 5로 증가시켰을 때 글루코스는 각각 182.6 g/㎥/day, 238.8 g/㎥/day, 290.9 g/㎥/day로, 메탄올은 각각 257.9 g/㎥/day, 309.8 g/㎥/day, 355.6 g/㎥/day로 모두 높아지는 결과를 보였으나, 각각의 C:N 비율에서 메탄올의 일간제거속도가 높은 것으로 나타났다($P<0.05$). 8시간의 경우에도 글루코스와 메탄올의 제거 효율은 각각 67.0~76.5%, 83.8~84.0%로 나타나 메탄올의 제거 효율이 좋았으며($P<0.05$), 일간제거속도 역시 126.9~223.5 g/㎥/day, 150.5~247.1 g/㎥/day로 나타나 메탄올을 사용할 때 일간제거속도가 높은 것으로 나타났다($P<0.05$). 그러나 메탄올의 C:N 비율 6일 때에는 제거 효율이 65.1%, 일간제거속도가 244.4 g/㎥/day로 모두 감소하는 결과를 보였다.

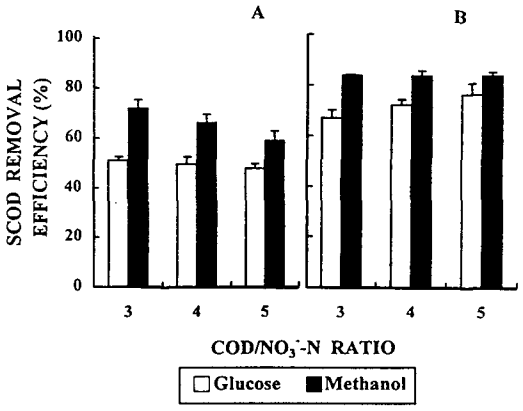

Fig. 1. Comparison of SCOD removal efficiencies in a submerged denitrification biofilter with three different COD/NO_3^--N ratios, two different carbon sources and two different hydraulic retention time, 4(A) and 8(B) hours.

요 약

순환여과식 어류 양식 시설에서 호기성 미생물의 질산화 작용에 의하여 암모니아는 질산염으로 산화되어 축적되며 이를 제거하기 위하여 혐기성 미생물을 이용한 탈질산화 과정을 많이 이용하고 있다. 이 과정에서 혐기성 미생물에 의한 탈질산화 효율은 외부 탄소원의 종류, 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT) 및 외부 탄소원 농도에 대한 수중 질산염의 농도 비율(COD:NO_3^--N, C:N)에 따라 달라진다. 따라서 우리 나라 순환여과식 양식장에서 일반적으로 이용되고 있는 선라이트 골판을 여과 재료로 한 침지

식 여과조를 탈질 여과조로 이용하여 적정 유기탄소원 제거 조건을 구명하기 위해 질산염의 농도를 순환여과식 양어장의 일반적인 농도인 20.0 mg/ℓ로 고정하고 외부 탄소원으로 메탄올과 글루코스를 사용하여 HRT와 C:N 비율 변화에 따른 적정 제거 조건을 알아보았다.

외부 탄소원의 종류에 따른 질산성질소의 제거 효율은 어떤 실험 조건에서도 메탄올이 글루코스보다 높게 나왔으며 HRT의 경우 글루코스와 메탄올 어느 쪽도 HRT 4시간 보다 8시간에서 효율이 좋았다($P<0.05$). HRT 8시간에서 C:N의 비율 3, 4, 5, 6 중에서 5까지는 효율이 증가하여 글루코스의 경우 최대 제거 효율은 76.5%였고 일간제거속도는 223.5 g/㎥/day였으며 메탄올을 사용했을 때의 최대 제거 효율은 84.0%였고 일간제거속도는 247.1 g/㎥/day였다. 그러나 외부 탄소원으로 메탄올을 사용할 경우 C:N 비율이 6으로 증가하면 효율이 감소되었다. HRT가 4시간일 경우 일간제거속도는 C:N 비율 5의 조건에서 메탄올이 355.6 g/㎥/day로 가장 높았으나 배출수에 포함된 유기물 농도가 40.9 mg/ℓ로 양어 용수에는 부적당하였다.

적정 제거 조건으로 생각되어지는 HRT 8시간, C:N 비율 5, 유기탄소원으로 메탄올을 사용하여 유입수의 질산성질소 농도를 49.5 mg/ℓ로 높일 때, 일간제거속도는 질산성질소 농도가 20.6 mg/ℓ 일 때 보다 2.2배가 증가하였다. 또한 배출수의 질산성질소 농도도 5.6 mg/ℓ로 나타나 질산성질소의 일간제거속도는 높아졌으나 C:N 비율 5를 맞추기 위한 메탄올의 농도 증가로 인하여 배출수의 메탄올 농도가 71.3 mg/ℓ로 증가하여 양식 용수로는 부적당하였다. 따라서 선라이트 골판을 이용한 침지식 탈질조의 최적 운전 조건은 HRT 8시간, C:N 비율 5 및 외부 탄소원으로 메탄올을 이용하는 것이 가장 좋은 결과를 나타내었다. 유입수의 질산성질소 농도가 증가하면서 질산성질소의 일간제거속도도 함께 증가하였고 이에 따라 수중 pH도 8.0에서 8.8까지 점차적으로 증가하는 결과를 나타내었다.

참 고 문 헌

APHA., AWWA and WPCF., 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th Ed.

Balderston, W. L. and J. McN. Sieburth, 1976. Nitrate removal in closed-system aquaculture by columnar denitrification. Appl. Environ. Microbiol., 32 : 808-818.

Cavari, B. Z. and G. Phelps, 1977. Denitrification in Lake Kinneret in the presence of oxygen. Freshwater Biol., 7 : 385-391.

Çeçen, F. and I. E. Gönenç, 1994. Nitrogen removal characteristics of nitrification and denitrification filters. Wat. Sci. Tech., 29 : 409-416.

Hijnen, W. A. M., R. Voogt, H. R. Veenendaal, H. Van der Jagt and D. Van der Kooij, 1995. Bromate reduction by denitrifying bacteria. Appl. Environ. Microbiol., 61 : 239-244.

Kone, S. and U. Behrens, 1981. On the Kinetics of denitrification. Part I: Mixed population and acetate as the carbon source. Acta, Hydrobiol., 9 : 523-533.

Larsen, T. A., 1992. Degradation of colloidal organic matter in biofilm reactors. Ph. D. Thesis, Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark.

Narkis N., M. Rebhun M. and C. H. Sheindorf, 1979. Denitrifiction at various carbon to nitrogen ratio. Wat. Res., 13 : 93-98

Nguyen, V. T. and W. K. Shieh, 1995. Anoxi and oxic biological fluidized bed treatment of amines and phenol. Biological Degradation of Organic Chemical Pollutants in Biosystems. Arvin E. ed., 31 : 185-193.

Otte, G. and H. Rosenthal, 1979. Management of closed brackish-water system for high-density fish culture by biological and chemical water treatment. Aquaculture, 18 : 169-181.

Pano, A. and E. J. Middlebrooks, 1983. Kinetics of carbon and ammonia nitrogen removal in RBC's. Journal Water Pollution Control Federation, 55 : 956-965.

Payne, W. J., 1973. Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms. Bacteriol. Rev., 37 : 409-452.

Sison, N. F., K. Hanaki and T. Matsuo, 1995.

High loading denitrification by Biological activated carbon process. Wat. Res., 29 : 2776-2779.

Timmermans, P. and A. Van Haute, 1983. Denitrification with methanol-Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium* sp. Wat. Res., 17 : 1249-1255.

김정숙, 1995. 생물막 공법을 이용한 양어장 수처리에 관한 연구. 부산수산대학교, 박사학위논문, 152 pp.

오승용, 조재윤, 김인배, 1997. 침지식 여과조를 이용한 합성 폐수의 탈질화. 한국양식학회, 10(3) : 335-346.

임성일, 1996. 유동층 공법을 이용한 양어장 순환수처리. 부산수산대학교, 석사학위논문, 95 pp.