

천연 zeolite와 미생물을 이용한 NH₄⁺ 및 NO₃⁻의 동시 제거

이선희 · 이지혜 · 김덕겸 · 이창수 · 강경석* · 김인호†

충남대학교 신소재 공학부
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*(주)시온텍
305-500 대전시 유성구 용산동 530
(2008년 4월 8일 접수, 2008년 5월 12일 채택)

Simultaneous Removal of Ammonium and Nitrate by Natural Zeolite and Bacteria

Seon-hee Lee, Ji-Hye Lee, Duk gyum Kim, Chang-Soo Lee, Kyung Suk Kang* and In Ho Kim†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Siontech Co., Ltd., 530 Yongsandong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 8 April 2008; accepted 12 May 2008)

요 약

현재 암모늄과 질산이온에 의한 수질 오염은 생태계에 있어 심각한 문제로 떠오르고 있다. 미생물에 의한 생물학적인 제거 공정은 질화 과정과 탈질 과정으로 구분되는데 암모늄이온은 질화 과정에 의해 질산염 이온으로 산화되고 질산염 이온은 다음 단계인 탈질 과정에서 질소 기체로 되어 제거 된다. 천연 제올라이트는 양이온 교환능이 뛰어나 암모늄이온(NH₄⁺)의 제거에 우수한 것으로 알려져 있지만 흡착만으로 암모늄과 질산이온(NO₃⁻)을 충분히 제거할 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위해 제올라이트와 미생물을 이용해 생물학적인 방법으로 암모늄과 질산이온을 동시에 제거하기 위한 실험을 수행하였다. 암모늄이온의 제거는 분말형 Beneficial bacteria(Savio, USA)의 종배양 단계를 거쳐 제올라이트가 충전된 컬럼과 진탕배양을 동시에 하였을 경우에 14시간 후에 완전히 제거되었고 질산이온은 제올라이트에 미생물을 자연 흡착시켜 컬럼 처리시 4시간 후에 100% 제거됨을 확인하였다.

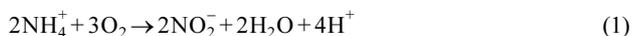
Abstract – Water pollution by ammonium ion and nitrate is a common and growing problem in the ecosystem. Process of biological removal consists of nitrification and denitrification by bacteria. Ammonium is oxidized generally to nitrate by nitrification and nitrate is reduced to dinitrogen gas in the subsequent denitrification process. Although natural zeolite is well known for its ability to preferentially remove ammonium, it is not sufficiently removing ammonium ion and nitrate by adsorption. In order to overcome this problem, a method of biological removal with zeolite is used for simultaneous removal of ammonium and nitrate. As a result, in case of shaking culture with 1% seed and passing through zeolite column, the process revealed that ammonium ion could be removed completely after 14 hours. The removal of nitrate using columns with naturally adsorbed bacteria onto zeolite reached approximately 100% after 4 hours.

Key words: Ammonium, Nitrate, Zeolite, Bacteria

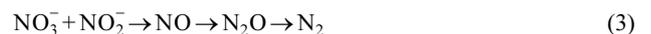
1. 서 론

폐수 중 질소 화합물은 순환 고리에 의해 암모늄이온, 아질산이온, 질산이온형태로 변화하며[1] 특히 암모니아성 질소와 질산성 질소는 심각한 수질 오염을 초래하여 그 농도가 규제되어 왔다. 이러한 질소 화합물의 효과적인 제거를 위해, 생물학적 처리 방법이 주로 사용되고 있으며[2] 두 단계의 과정을 거치게 된다.

먼저 호기성 조건하에서의 다음과 같은 질산화 과정이 이루어지고



다음 단계로 혐기성 조건에서의 탈질 과정이 이루어져 최종적으로 질소 기체로 변화하여 질소 이온이 제거된다[3].



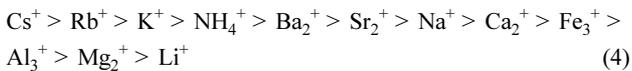
이러한 과정에서 생물학적 방법은 미생물을 배양시킬 때 주변의 환경변수인 용존산소, 탄소원과 질소원의 비(C/N ratio), 온도, pH 등에 큰 영향을 받기 때문에 이들 조건의 유지 및 설정에 있어 실질적인 공정에 어려움이 따른다. 또한 암모늄이온과 질산이온 두 가지 성분의 동시 제거에 어려움이 있어 최근에는 물리적인 방법을 이용한 처리 방법과 함께 여러 단계의 공정을 거치는 다단 처

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ihkim@cnu.ac.kr

리 방법이 채택되고 있다[4].

오염원의 물리적인 처리 방법에는 침전, 흡착, 이온교환, 중화, 응집, 부상 등의 원리를 이용한 공정이 있으며 생물학적 제거효율을 극대화시키기 위해 무기입자를 이용해 물리, 생물학적 방법을 동시에 적용한 방법이 사용되고 있다. 이렇게 미생물의 담체 역할로 쓰이는 무기 입자로는 주로 제올라이트가 사용된다.

제올라이트는 산화 규소와 산화 알루미늄의 사면체가 골격 형태를 이루는 결정을 가지는 이온교환체로 여러 가지 크기의 동공(cavity), 채널(channel) 등으로 이루어진 다공성 물질로써 높은 열적 안정성과 구조적 및 물리 화학적 특성으로 인하여 분자체, 이온교환제, 흡착제, 탈수제 및 촉매제로써 산업 일선에서 널리 쓰이고 있는 중요한 물질의 하나이다[5]. 제올라이트의 가장 큰 특징은 우수한 이온교환 선택도라 할 수 있으며 다음과 같은 선택도를 갖는다.



제올라이트 중 특히 천연 제올라이트(clinoptilolite)는 세계적으로 풍부하게 분포된 천연자원으로, 경제적이며 암모늄이온에 대한 이온교환 선택도가 우수한 것으로 알려져 있으며[6] 제올라이트에 의한 암모늄이온의 제거 공정은 다른 공정에 비하여 제거 속도가 빠르고 수온의 변화에 대한 영향이 적으며, 저농도 뿐만 아니라 고농도의 암모늄이온에 대해서도 안정적인 처리 효율을 보이는 것으로 보고되었다[7]. 이러한 특성을 이용하여 세계 여러 나라에서 폐수의 수질 개선에 널리 이용되고 있다[8-11].

이와 같이 제올라이트의 우수한 암모늄이온 제거 효율은 널리 알려져 있고 실제로 여러 공정에서 응용되고 있지만 질산이온의 제거에 있어서는 제올라이트에 의한 물리적인 흡착만을 통해서 높은 제거 효율을 기대하기란 어렵다. 따라서 미생물과 제올라이트의 효과를 모두 절충할 수 있는 공정의 개발이 필요하다.

암모늄이온과 질산이온의 제거 효율을 극대화하기 위한 제거 방법으로 담체에 미생물을 고정화하여 이용하는 다단 공정이 있는데 이 때 천연 제올라이트(clinoptilolite)는 미생물의 고농도의 증식이 가능하며 다른 담체에 비해 질산화, 탈질 미생물에 대해 더욱 유리한 조건을 갖는다고 한다[12].

미생물의 고정화는 미생물을 담체에 결합시키거나 일정 공간에 포획시킴으로써 미생물의 이동을 제한하는 기술을 말하며 고정화의 방법은 크게 표면 부착(surface attachment), 자가 결합(self aggregates), 캡슐화(containment by membrane) 등으로 분류된다. 고정화 미생물을 이용한 공정은 반응기에 원하는 미생물을 고농도로 유지할 수 있으며 이러한 공정의 조작이 쉽게 이루어 질 수 있다. 고정화에서는 높은 희석 속도에서 세포가 세출되는 문제가 발생하지 않으며 pH 등의 주변 환경의 급격한 변화에도 대응할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 독성물질이 유입되었을 때 독성물질에 대한 저해작용이 적은 특징을 갖는다[13].

이와 같은 특성을 바탕으로 본 연구에서는 미생물 고정화 방법 중 표면부착에 의한 고정화 기술로 자연적인 흡착과 정전기적 인력을 이용한 고정화에 대해 다루었다. 폐수 중의 암모늄과 질산이온의 효율적인 제거를 위하여 천연 제올라이트(clinoptilolite) 담체에 탈질 및 질화 미생물을 자연적 흡착 및 정전기적 결합에 의한 고정화를 통한 생물학적인 방법과 물리학적 방법을 동시에 사용한

다단 공정에서의 제거 효율과 물리, 생물학적 방법만을 각각 사용되었을 때의 효율을 비교함으로써 최적의 공정에 대해 연구하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 방법

미생물은 미국 Savio사에서 구입한 Beneficial bacteria라고 하는 분말 형태의 수처리용 미생물을 사용하였으며 제올라이트는 천연 제올라이트인 Clinoptilolite를 사용하였다. 폐수 중의 암모늄이온과 질산이온의 제거 효율을 테스트하기 위해 암모늄과 질산이온이 함유된 Table 1과 같은 조성의 합성 배지가 사용되었다. 합성 배지는 고압증기멸균 과정을 거쳐 사용하였으며 고온에서 Glucose와 나머지 다른 성분들과의 Amino-carbonyl 반응에 의해서 배지 성분의 변화가 일어날 수 있으므로 Glucose는 별도로 조제하여 사용하였다.

먼저 가장 효과적인 효율을 가지는 공정을 설계하기 위해 미생물과 제올라이트 각각의 암모늄과 질산이온 제거 성능을 테스트하였다. 미생물의 배양은 3 °C의 항온기에서 진탕 배양기를 이용해 200 mL의 배지에 0.5 g의 미생물 분말을 넣고 140 rpm의 조건에서 배양하였다.

제올라이트는 0.8×15 cm 크기의 컬럼에 10 g을 충전하여 같은 조건의 배지를 연동펌프(Masterflex)로 0.3 mL/min의 속도로 제올라이트가 충전된 컬럼에 통과시켜 배지의 순환을 통한 제거 실험을 수행하였으며 공정의 개략도는 Fig. 1과 같다.

미생물과 제올라이트를 함께 사용했을 경우의 효과를 알아보기 위해 미생물을 진탕배양시키면서 동시에 제올라이트 충전 컬럼을 통과시켜 공정 효율을 조사하였다. 우선 분말 형태의 미생물을 배양하고 컬럼을 통과할 단계를 거쳐 새로운 배지에 그 배양액의 1%를 접종하고 컬럼을 통과할 경우의 공정 효율을 비교

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Components	Concentration (g/L)
KH ₂ PO ₄	3
Na ₂ HPO ₄	6
MgSO ₄	0.24
CaCl ₂	0.011
NaNO ₃	0.5
NH ₄ Cl	0.5
Glucose	10

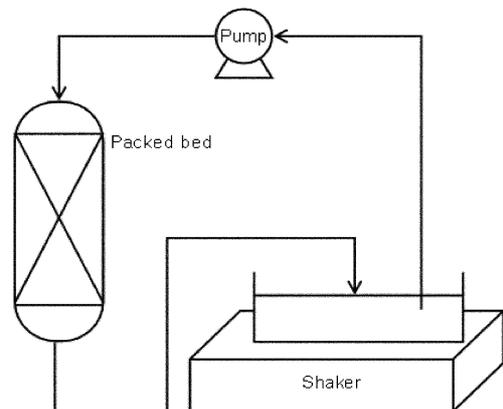


Fig. 1. Schematic description of fixed bed.

하였다.

다음으로 미생물을 고정화한 제올라이트 공정 실험이 이루어졌다. 먼저 제올라이트로의 미생물의 자연흡착을 통해 고정화된 컬럼을 사용한 공정에서는 12시간 동안 미생물을 배양하면서 제올라이트 컬럼에 통과시켜 자연적인 흡착이 이루어지게 한 후 새로운 배지 200 mL를 컬럼을 통해 순환시킴으로써 제거 효율을 조사하였다. 이 결과를 정전기적 인력에 의해 미생물을 고정화한 컬럼에 대해 실험하여 비교하였다.

정전기적 인력에 의한 고정화 미생물 제올라이트를 제조하기 위해 다음의 실험 과정을 수행하였다. 먼저 제올라이트를 80 °C에서 한 시간 동안 피라나(H₂SO₄/H₂O₂ : 7/3) 처리하여 표면을 황산화시킨 후 2%의 APS(3-aminopropyltriethoxysilane)를 첨가하여 제올라이트 표면에 amine group을 도입하였다. 다음으로 PSS(Poly-4-ammonium styrene sulfonic acid) 60 mM을 적층하여 음전하를 띄게 한 후 20 mM의 PDAC(Poly[diallyl dimethyl ammonium] chloride)을 적층해 양전하 표면을 만든 후 이 과정을 5번 반복하여 여기에 미생물을 고정하였다.

2-2. 분석방법

2-2-1. 미생물 성장

미생물의 생육도는 660 nm의 파장에서 Spectrophotometer(CE 1020, Cecil)에 의해 OD를 측정하여 미생물의 성장곡선을 얻었다.

2-2-2. 암모늄이온

각 공정별 샘플을 채취하여 Master liquid test kit(Pond care, USA)를 이용해 발색시킨 후 Spectrophotometer로 560 nm의 파장에서 샘플들의 흡광도를 측정함으로써 암모늄이온의 농도의 변화를 측정하였다. 흡광도 측정 시 표준 용액으로는 증류수를 암모늄이온 test kit로 발색시킨 용액을 사용하였으며 모든 샘플은 원심분리기(Brinkmann, USA)로 상등액을 분리하여 Syringe filter(0.2 μm, Acrodisc)로 여과하여 분석하였다.

2-2-3. 질산이온

질산이온의 분석 장치로는 HPLC 컬럼(IonPac[®] AS18, Dionex), 펌프(110B solvent delivery module, Beckman), 검출기(M720 absorbance detector, Younglin)로 구성된 HPLC 시스템을 사용하였으며 235 nm의 파장에서 크로마토그램을 얻었다. 펌프의 유량은 1 mL/min, sample loop는 100 μl를 사용하였다. 이동상으로는 38 mM의 KOH를 사용하였으며 이동상 내에 잔존하는 기포를 제거하기 위해 초음파기(Brason, USA)로 20분 동안 탈기하였다. 질산이온의 정량, 정성 분석을 위한 크로마토그램을 얻기 위해 데이터 수집 시스템으로 Chromatostation(N2000, Base line, Canada)을 설치하여 분석하였다.

2-2-4. 공정 효율 해석

암모늄과 질산이온의 제거 효율의 비교를 위해 암모늄과 질산이온의 시간에 따른 제거속도식을 다음과 같은 일차 반응식이라 가정하여 속도상수를 계산하였다.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt, \frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-kt} \tag{5}$$

실험 값에서 반응속도상수 k를 추정하였고 MATLAB(version 7.0.1, The Mathworks Inc., USA)을 이용하여 실험치와 계산치를 비교하였으며 각 공정의 반응속도상수 k와 제거 전의 지연시간 t_d

를 토대로 각 공정의 효율을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 미생물을 이용한 생물학적인 제거만을 이용한 경우의 제거 성능을 나타낸 그래프이다. 암모늄과 질산이온의 초기 농도를 100%라 환산했을 때의 시간에 따른 잔류 농도와 미생물의 성장 곡선을 나타냈다. 8시간의 지연시간(t_d)을 지나 미생물의 증식이 지수 성장기에 들어서면서 OD 2.5의 성장 곡선을 보인다. 8시간 후에는 먼저 암모늄이온이 제거되기 시작하는 것을 볼 수 있다. 그리고 15시간 만에 암모늄이온이 100% 제거되고 그 후부터 질산이온이 제거되기 시작하여 20시간 경과 후 100% 제거되었다. 제거되기 전 지연시간은 배양에 있어서 미생물이 활성화하는데 충분한 시간이 필요함을 의미하며, 호기성 조건에서 암모늄이온이 아질산이온에서 질산이온으로 바뀌는 과정을 거쳐 제거가 되고 질산이온 역시 탈질화 과정으로 제거되지만 암모늄이온의 질산화로 질산이온이 생성되기 때문에 암모늄이온 보다 5시간 정도 늦게 제거되는 것을 알 수 있다.

다음으로 제올라이트만을 사용했을 때의 암모늄과 질산이온의 제거능을 Fig. 3에 보였다. 미생물만을 사용했을 때 보다는 암모늄과 질산이온이 초기부터 감소하는 경향을 보이고 있는데 제거속도

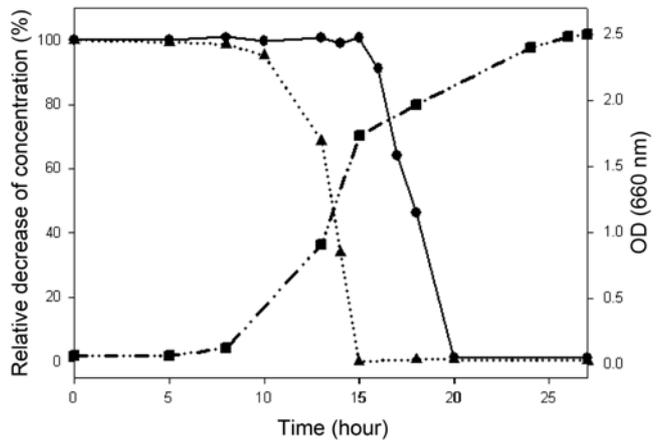


Fig. 2. Growth curve of bacteria and relative decrease of NH₄⁺ and NO₃⁻ concentration with time in case of shaking culture with powder form bacteria (Symbols : ● NO₃⁻, ▲ NH₄⁺, ■ OD).

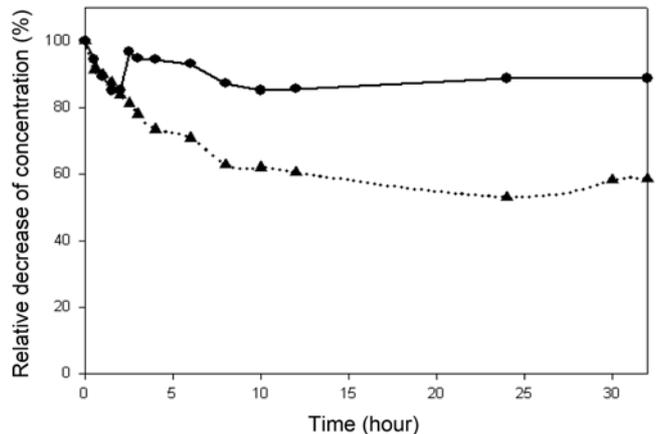


Fig. 3. Relative decrease of NH₄⁺ and NO₃⁻ concentration with time by using zeolite (Symbols : ● NO₃⁻, ▲ NH₄⁺).

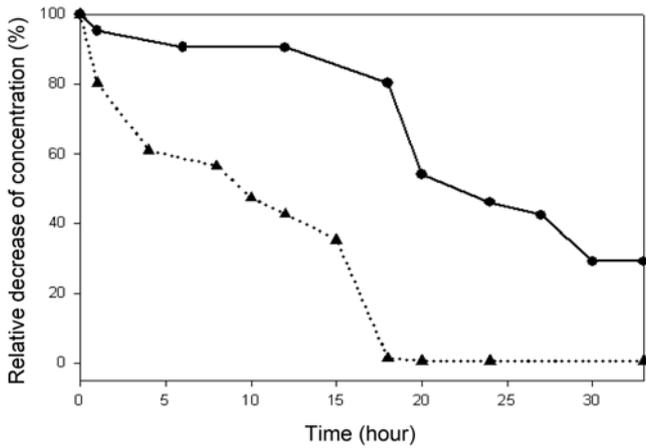


Fig. 4. Relative decrease of NH₄⁺ and NO₃⁻ concentration with time in case of shaking culture with powder bacteria and passing through zeolite column (Symbols : ● NO₃⁻, ▲ NH₄⁺).

는 앞의 경우보다는 빠르지만 제거 효율에 있어서는 암모늄이온의 경우 7시간에서 46% 밖에 제거되지 않았으며, 질산 14% 밖에 제거되지 않아 제거 효율이 낮은 것을 확인 할 수 있다. 질산이온은 음이온이므로 양이온 교환능의 천연 제올라이트(Clinoptilolite)에서는 효과적인 제거를 기대하기 힘들며 질산이온이 제올라이트의 기공에 물리적인 흡착만이 일어나 제거 효율이 낮은 것으로 사료된다.

분말 형태의 미생물을 진탕배양시키면서 동시에 제올라이트가 충전된 컬럼을 통과시켰을 때의 제거 특성은 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 암모늄이온은 초기부터 점차 감소하여 10시간 만에 50%의 제거율을 보이며 18시간 후에는 100%의 제거가 이루어졌다. 이는 미생물을 배양시키면서 미생물이 활성화되기 전에 제올라이트로 인해 암모늄이온의 제거가 이루어진 것으로 보인다. 암모늄이온과는 달리 질산이온은 제올라이트만을 사용했을 경우보다는 72%로 제거 효율이 높았지만, 100% 제거 효율을 갖는 미생물만을 이용한 공정에 비해서는 낮은 효율을 보였다. 이는 분말 형태의 미생물을 사용했기 때문에 미생물이 제올라이트에 흡착되어 충분한 미생물 배양이 이루어지지 못해 질산이온의 제거가 효과적이지 않은 것으로 보인다.

이와 같이 분말 형태의 미생물의 배양에 따르는 문제점을 해결하기 위해 분말 형태의 미생물을 종배양하고 종배양액의 1%를 새로운 배양액에 접종한 경우의 결과는 Fig. 5와 같다. 분말 미생물 배양과 비교했을 때 종배양 과정을 거쳐 접종한 미생물의 성장 곡선을 보면 분말 형태일 때 보다는 탁도는 낮아 OD 2.0 정도를 나타냈으며 미생물이 충분히 활성화된 상태에서 접종되었기 때문에 새로운 배지에 적응하는 지연기를 줄일 수 있음을 확인하였다. 암모늄이온은 분말 미생물을 배양했을 경우와 비슷한 속도로 제거되었지만 질산이온은 반응 17시간 후부터 감소하여 28시간 만에 완전히 제거되어 분말 미생물보다 느리게 제거되었다. 이것은 미생물이 부형체로 제제화되고 분말 형태를 유지하는데 종배양 후 접종하여 미생물이 진탕 교반에 의해 호기 조건으로 노출되어 혐기성 조건에서 유리한 탈질 과정이 잘 일어나지 않아 질산이온의 질소기체의 변환이 어렵게 된 것으로 사료된다.

Fig. 6은 종배양 과정을 거쳐 접종한 미생물을 진탕배양하면서 제올라이트가 충전된 컬럼에 통과시킨 결과를 보여준다. 이 경우에는 암모늄이온이 4시간 만에 약 50% 감소하고 14시간 후 100%

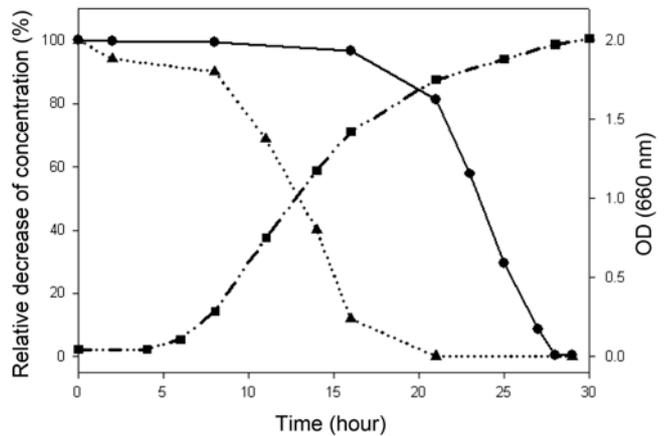


Fig. 5. Growth curve of bacteria and relative decrease of NH₄⁺ and NO₃⁻ concentration with time in case of shaking culture with 1% seed (Symbols : ● NO₃⁻, ▲ NH₄⁺, ■ OD).

제거되어 Fig. 2와 비교하여 제거가 일어나기 전의 지연기 없이 빠른 속도로 암모늄이온이 제거되는 것을 알 수 있다. 이는 종배양 과정 후 접종하였기 때문에 미생물이 호기성 조건에 노출되어 질화과정이 활발하게 일어나고 제올라이트에 분말 형태의 미생물이 흡착되는 확률이 적어 기공에 암모늄이온의 흡착이 일어나기 좋은 조건이 되기 때문이다. 질산이온은 분말 형태의 미생물이 제올라이트의 기공에 흡착되어 활성도가 떨어지는 문제점이 해결되어 미생물 배양이 충분히 이루어져 Fig. 2의 경우 보다는 제거 속도가 빠르고 21시간 만에 100% 제거됨을 알 수 있다. 결과적으로 Fig. 6과 Fig. 2 공정에서 암모늄과 질산이온의 최종 제거 시간을 보면 각각 1시간 정도로 작은 차이를 갖지만 Fig. 2의 경우에는 시간이 지남에 따라 분말 형태의 미생물의 진탕배양으로 인해 미생물의 형태를 유지하려는 부형체가 흐트러져 탁도가 증가하여 2차 오염의 위험이 따르게 되므로 Fig. 6에 비해 효율적이지 않다.

미생물을 제올라이트로 고정화하여 암모늄과 질산이온을 제거한 실험 결과는 다음과 같다. 제올라이트로 미생물을 흡착시키고 이온들을 제거한 결과를 Fig. 7에서 보였다. Fig. 2~6의 결과에서는 암모늄이온의 제거가 먼저 이루어지고 후에 질산이온의 제거가 이루어지는 결과를 보였는데 Fig. 7에서는 12시간 동안 미생물을 제

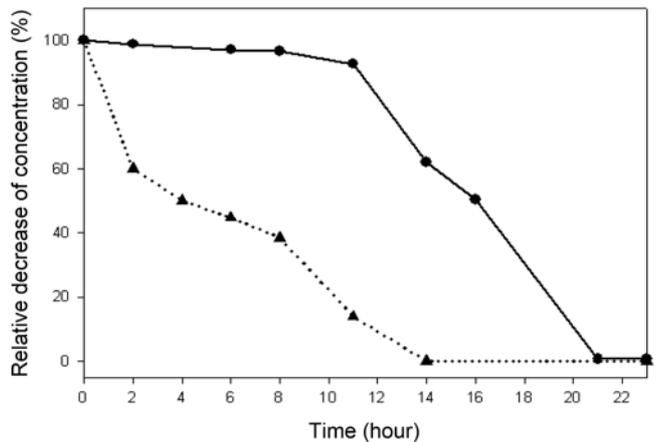


Fig. 6. Relative decrease of NH₄⁺ and NO₃⁻ concentration with time in case of shaking culture with 1% seed and passing through zeolite column (Symbols : ● NO₃⁻, ▲ NH₄⁺).

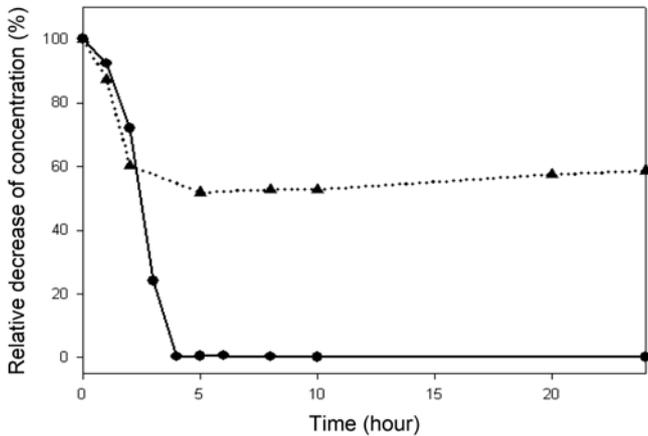


Fig. 7. Relative decrease of NH₄⁺ and NO₃⁻ concentration with time by using immobilized bacteria by natural adsorption onto zeolite (Symbols : ● NO₃⁻, ▲ NH₄⁺).

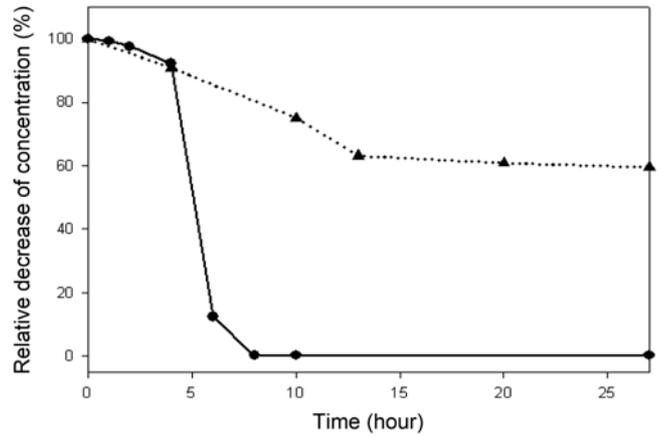


Fig. 8. Relative decrease of NH₄⁺ and NO₃⁻ concentration with time by using immobilized bacteria by electrostatic attraction onto zeolite (Symbols : ● NO₃⁻, ▲ NH₄⁺).

올라이트에 흡착시키면서 미생물이 활성화된 후 배지를 고정화 제올라이트 컬럼에 통과시켰을 때 암모늄과 질산이온이 동시에 제거 되는 현상을 보였다. 질산이온은 컬럼에 배양액이 통과되고 빠른 속도로 농도가 감소하여 4시간 만에 100% 제거되었지만 암모늄이온은 5시간 동안 감소하여 42%의 제거 효율을 보였다. 암모늄이온의 제거는 호기성 조건하에서 효과적으로 일어나는데 미생물의 고정화가 이루어짐으로써 확산 저항에 의한 산소 결핍 현상이 일어난다. 미생물이 흡착되어 있는 제올라이트내로의 산소 전달이 어려워져 호기성 조건에서의 암모늄 제거가 효과적으로 일어날 수 없음을 관찰된다.

미생물을 정전기적 인력에 의해 고정화한 제올라이트 컬럼을 통한 이온 제거 실험 결과는 Fig. 8과 같으며 질산이온은 7시간 후 100% 제거된 것을 알 수 있으며 암모늄이온은 앞의 공정에서와 비슷하게 41%의 제거 효율을 나타냈다.

암모늄과 질산이온의 제거 효율을 더 쉽게 비교하기 위해서 MATLAB을 이용해 속도상수 k를 추정하여 제거 효율을 비교한 결과를 Table 2에 보였다. 여기서 속도상수는 지연시간을 고려하지 않고 구한 값이며 이를 바탕으로 암모늄과 질산이온의 제거에서 100%의 제거 효율을 가지며 실험시작 후 본격적인 농도 감소가 일어나기 시작하는 시간(t_d)과 제거 속도를 고려하여 데이터를 분석하였다.

표에서 보면 첫 번째 공정인 미생물 배양을 통해서만 제거가 이루어진 경우에서 암모늄이온의 제거에서 1.2로 가장 큰 속도상수

를 갖지만 제거되기 전 지연시간이 10시간이므로 총 처리시간이 길어 효과적이지 않다는 것을 알 수 있다. 따라서 가장 효율이 높은 공정은 속도상수가 0.4로 첫 번째 공정 보다는 작지만 지연시간이 없는, 중배양 단계를 거쳐 미생물을 진탕 배양하면서 충전된 컬럼에 순환시켰을 경우(Fig. 6)임을 확인하였다. 또한 질산이온의 제거에서는 1.8로 속도 상수가 가장 크고 지연시간이 없는, 제올라이트에 자연 흡착시킨 미생물에 의한 공정에서 제거 효율이 높음을 알 수 있었다(Fig. 7).

4. 결 론

폐수 중 독성 물질인 암모늄과 질산이온의 효과적인 제거 공정을 개발하기 위해 미생물과 제올라이트를 이용한 공정을 설계하여 각 방법에 따른 성능을 테스트하였다.

그 결과 암모늄이온의 제거에 있어서 가장 효과적인 공정은 호기성 상태를 제공한, 중배양 과정을 거쳐 접종한 미생물을 진탕배양하면서 제올라이트 충전 컬럼에 통과시킨 공정임을 확인할 수 있었다. 또한 질산이온의 제거에 있어 효율적인 공정은 미생물이 자연적인 흡착으로 제올라이트로 고정화된 컬럼을 사용한 공정임을 알 수 있었으며 고정화하는 과정에서 미생물이 충분히 활성화되고 제올라이트에 고정화되었을 때 혐기성 조건에서의 탈질 과정이 활발하게 일어나 질산이온이 100% 제거될 수 있었던 것으로 보인다.

Table 2. Delay time (t_d), removal rate constants (k) and removal efficiency by various methods

Methods of removal	NH ₄ ⁺			NO ₃ ⁻		
	t _d (hour)	k (h ⁻¹)	Removal efficiency (%)	t _d (hour)	k (h ⁻¹)	Removal efficiency (%)
① Shaking culture with powder bacteria (Fig. 2)	10	1.2	100	15	1.2	100
② Adsorption in zeolite column (Fig. 3)	0	0.03	46	0	0.005	14
③ Shaking culture with powder bacteria and passage to zeolite column (Fig. 4)	0	0.32	100	12	0.22	72
④ Shaking culture with seed culture (Fig. 5)	8	0.45	100	16	0.55	100
⑤ Shaking culture with seed culture and passage to zeolite column (Fig. 6)	0	0.4	100	11	0.6	100
⑥ Immobilized bacteria by natural adsorption onto zeolite (Fig. 7)	0	0.026	42	0	1.8	100
⑦ Immobilized bacteria by electrostatic attraction onto zeolite (Fig. 8)	0	0.027	41	0	1	100

감 사

본 연구는 한국 산업 기술 재단의 지역 혁신 인력 양성 사업에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Anderson, I. C. and Levine, J. S., "Relative Rates of Nitric Oxide and Nitrous Oxide Production by Nitrifiers, Denitrifiers, and Nitrate Respirers," *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**, 938-945 (1986).
- Strotmann, U. J. and Windecker, G., "Kinetics of Ammonium Removal with Suspended and Immobilized Nitrifying," *Chemosphere*, **35**(12), 2939-2952(1997).
- Song Jun Sang, "Wastewater Treatment Bacteria," Jayu Academi (1995).
- Kim, S.-A., Hong, J.-S., Suh, J.-K., Kang, H. and Lee, J.-M., "A Basic Study on the Simultaneous Removal of Ammonium and Nitrate using Zeocarbon," *J. of KSEE*, **27**(1), 109-114(2005).
- Weon, S.-Y. and Lee, S.-I., "Removal Nitrogen and Phosphorus from Wastewater using Natural Zeolite and Iron Oxide," *J. KSWQ*, **20**(2), 107-109(2004).
- Lee, H. S., Yoon, T. I. and Kim, C. G., "The Effect of Clinoptilolite Addition on Nitrification in Activated Sludge Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(4), 488-492(2001).
- Jorgensen, T. C. and Wealtherley, L. R., "Ammonia Removal from Wastewater by Ion Exchange in the Presence of Organic Contaminants," *Wat. Res.*, **37**(8), 1723-1728(2003).
- Sanchez, E., Milan, Z., Borja, R., Weiland, P. and Rodriguez, X., "Piggery Waste Treatment by Anaerobic Digestion and Nutrient Removal by Ionic Exchange," *Resour. Cons. Recycl.*, **15**, 235-244 (1995).
- Booker, N. A., Cooney, E. L. and Priestley, A., "Ammonia Removal from Sewage using Natural Australian Zeolite," *Water Sci. Technol.*, **34**, 17-24(1996).
- Lanari, D. and Franci, C., "Biogas Production from Solid Wastes Removed from Fish Farm Effluents," *Aqua. Liv. Res.*, **11**, 289-295 (1998).
- Lind, B. B., Ban, Z. and Byden, S., "Nutrient Recovery from Human Urine by Struvite Crystallization with Ammonia Adsorption of Zeolite and Wollastonite," *Bioresour. Technol.*, **73**, 69-74 (2003).
- Lahav, O. and Green, M., "Ammonium Removal using Ion Exchange and Biological Regeneration," *Wat. Res.*, **32**(7), 2019-2028(1998).
- Zhang, L.-S., Wu, W.-Z. and Wang, J.-L., "Immobilization of Activated Sludge using Improved Polyvinyl Alcohol (PVA) Gel," *J. Environm. Sci.*, **19**, 1299-1297(2007).