

폐수처리 탈질 공정에 미치는 인자 연구

^{1,2,7}정 귀 택 · ^{1,2,7}박 석 환 · ^{1,2,7}박 재 희 · ⁸방 성 훈 · ^{3,8}임 은 태 · † ^{1,2,4,5,6,7}박 돈 희

¹전남대학교 생명과학기술학부, ²바이오에너지 및 바이오소재 협동과정, ³물질·생물화학공학과, ⁴기능성식품연구센터, ⁵생물공학연구소, ⁶촉매연구소, ⁷공업기술연구소, ⁸(주)태림인더스트리

(접수 : 2008. 5. 20., 게재승인 : 2008. 11. 3.)

Study of Factors Influenced on denitrification in wastewater treatment

Gwi-Taek Jeong^{1,2,7}, Seok-Hwan Park^{1,2,7}, Jae-Hee Park^{1,2,7}, Sung-Hun Bhang⁸, Eun-Tae Lim^{3,8}, and Don-Hee Park^{1,2,4,5,6,7†}

¹School of Biological Sciences and Technology, ²Interdisciplinary Program of Graduate School for Bioenergy & Biomaterials, ³Department of Material Chemical and Biochemical Engineering, ⁴Functional Food Research Center, ⁵Biotechnology Research Institute, ⁶Research Institute for Catalysis, ⁷Engineering Research Institute, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea, ⁸Taerim Industry Co., Ltd, Jeonnam 520-340, Korea

(Received : 2008. 5. 20., Accepted : 2008. 11. 3.)

In this study, the effects of several factors such as initial nitrate concentration, C/N ratio, biomass amount and external carbon source on denitrification process were investigated using synthetic wastewater and sludge obtained from wastewater treatment facility. As a result, the condition of lower initial nitrate concentration was increased to the removal rate of nitrate than that of high concentration. The increases of C/N ratio and initial biomass amount were linearly enhanced the removal rate. The use of ethanol as external carbon source was shown the highest removal yield than that of others.

Key Words : nitrogen removal, denitrification, industrial wastewater, advanced treatment, factor

서 론

최근 전 세계적으로 산업화와 기후변화에 따른 물 부족 현상과 오염증가가 가속화되고 있다. 오·폐수 중의 질소와 인은 배출시 고려하여야 할 주요 영양염류들이다. 특히 질소를 포함한 유출수는 과도한 영양염류의 유입으로 인한 하천의 부영양화와 바다의 적조 발생은 환경문제뿐만 아니라, 경제적으로도 큰 피해를 유발하고 있다(1, 2).

과거 수십 년간 오·폐수 처리공정은 많은 발전을 하였다. 기존의 오·폐수 내의 질소제거는 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 크게 구분할 수 있다(2,4). 물리화학적 방법으로는 breakpoint chlorination, 암모니아 stripping, 이온교환법 등의 방법과 단백질, 요소와 같은 유기물의 형태와 암모니아와 같은 무기물 형태의 질소원을 미생물의 영양소나 에너지원으로 사용하게 하여 질소가스로 제거하는 생물학적 처리방법이 있다(5, 6). 생물학적인

질소제거는 자가영양균에 의한 암모니아성 질소의 질산화와 무산소 조건에서 종속영양균에 의한 탈질화에 의해 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다(3, 4).

생물학적 탈질은 질산이온(NO_3^-)을 N_2O , NO, N_2 로 환원시켜 제거하는 공정이다. 탈질화에 관여하는 미생물은 *Achromobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Enterobacter*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Paracalobacterium*, *Pseudomonas*, *Spirillum* 등이 있으며, 이들 미생물들은 종속영양 미생물이 주를 이루고 있다. 이들은 호기성, 통성 혐기성, 혐기성 등으로 다양하지만 자연계에 존재하는 80% 이상이 통성혐기성으로 알려져 있다(5, 7). 이들 미생물들은 유기 화합물을 산화시키는데 전자 전달체로서 산소를 이용하는데, 산소가 없거나 부족한 상태에서는 무산소 호흡을 하며, 이때에는 최종 전자수용체로서 화학적으로 결합한 형태의 산소(NO_3^- , SO_4^{2-} 등)를 이용한다. 이와 같이 용존산소가 없고, 화학적으로 결합한 형태의 산소만이 존재할 때를 혐기성 상태와 구별하여 무산소 상태라고 한다. 무산소 상태에서 산소의 존재는 통성 혐기성 미생물의 호흡에서의 산소작용을 통제하게 되는데, 이것은 최종 전자수용체로서 화학적으로 결합된 산소보다는 용존산소를 이용할 때 훨씬 더 많은 에너지가 발생하게 되는데, 이는 통성 혐기성(무산소) 미생물들이 용존산소를 더 선호하기 때문이다.

† Corresponding Author : School of Biological Sciences and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
Tel : +82-62-530-1841, Fax : +82-62-530-1910
E-mail : dhpark@chonnam.ac.kr

따라서 탈질을 위해서는 용존산소가 존재하지 않아야 한다(3, 4, 8).

탈질화 반응은 두 단계로 이루어진다. 첫 번째 단계는 질산이 세포합성에 필요한 에너지를 얻는데 사용되는 기질로부터 아질산염으로 전환되는 과정이다. 모든 질산제거 박테리아는 이 첫 번째 반응의 생물로써 아질산염을 생성한다. 두 번째 단계는 아질산염이 N_2 , N_2O , NO 로 제거되는 반응이다. 탈질 박테리아는 동화라고 알려진 기작에 의해 아질산을 세포합성에 필요한 암모니아성 질소로 전환시킬 수 있으나, 폐수 내에 암모니아의 농도가 성장에 필요한 만큼 충분하다면 보통 일어나지 않는다(3, 4, 9).

탈질화 미생물은 환경조건에 대단히 민감하여 탈질화 영향 인자의 변화에 의하여 미생물의 성장과 제거율이 좌우된다. 탈질화 영향인자로는 배양온도, pH, 알칼리도, 용존산소, C/N 비, 탄소원의 종류 등에 따라 탈질화 정도에 영향을 미친다. 탈질의 반응온도는 0-50°C 내외로 알려져 있고, 온도는 미생물의 성장뿐만 아니라, 질소제거에도 영향을 미친다. 탈질반응에서의 pH의 영향은 최적의 pH가 7.0에서 7.5 사이인 것으로 알려져 있다. 탈질에 이용되는 유기탄소원은 대부분의 물질이 가능하나, 벤젠 등과 같은 방향족 화합물은 불가능한 것으로 알려져 있다. 일반적으로 사용되는 탄소원은 메탄올, 에탄올, 아세트산, 하·폐수 및 유기성 폐기물 등이 사용되고 있다 (4, 10).

본 연구에서는 폐수처리장의 슬러지를 이용하여 합성폐수를 대상으로 탈질 공정에 미치는 인자들에 대한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

활성슬러지

본 실험에 사용한 슬러지는 전남 L화학 폐수처리장에서 슬러지를 채취하여 호기적인 반응기에서 탄소원으로 포도당, 질소원으로 NH_4Cl 과 KNO_3 , 그리고 미량원소를 넣어서 배양하면서 실험에 사용하였다. 혐기배양 실험에 들어가기에 앞서 슬러지 집중배양액을 3일간 영양물을 공급하지 않은 상태로 배양하여 탄소원의 완전소비가 이루어지도록 하였다. 실험에 사용한 슬러지의 상태는 미생물들이 균락을 잘 이루어진 상태이었다.

회분식 배양

회분식 실험에 사용한 반응기는 외부로부터 공기의 유입을 차단하기 위하여 밀폐된 반응기를 사용하였으며, DO 농도가 0.15 mg/L 이하의 무산소 (anoxic) 상태를 유지하기 위하여 합성 폐수를 질소가스로 폭기하여 초기 혐기조건을 조성하였다. 각각의 합성폐수의 조성은 K_2HPO_4 (5.4 mg/L), KH_2PO_4 (13.6 mg/L) 와 약간의 미량원소 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, yeast extract)를 사용하였으며, 알칼리도의 조정은 $KHCO_3$ 를 사용하였다. 생물반응기에 설정된 양의 합성폐수와 슬러지를 채우고 공기의 흐름이 없도록 완전 밀봉한 다음 자석교반기를 이용하여 100-150 rpm으로 교반하였다. N- NO_3 질소원으로 KNO_3 를 사용하였으며, 탄소원으로는 포도당을 기준으로 하여 실험에 따라 다양한 종류의 탄소원을 실험에 사용하였다. C/N 비는 실험조건에 따라 조절하였다. 배양온도는 항온수조를 이용하여 25°C ($\pm 1^\circ C$)로

유지하였으며, 각 반응의 pH는 7로 조절하였다. Table 1에 각 배양배지의 조성을 나타내었다.

Table 1. Composition of the synthetic wastewater

| Compound | Synthetic wastewater |
|--------------------------|-------------------------|
| Glucose (as COD) | variable |
| KNO_3 (as N) | variable (0-1,000 mg/L) |
| K_2HPO_4 (as P) | 5.4 mg/L |
| KH_2PO_4 (as P) | 13.6 mg/L |
| $KHCO_3$ (as HCO_3^-) | 366 mg/L |
| Nutrient solution* | 2 mL |

*Nutrient solution contains per 2 liter: 9 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 6 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1.5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 6.5 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 1.7 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.138 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1.9 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 5.5 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 0.1 g H_3BO_3 , 0.6 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 1 g yeast extract.

분석방법

본 실험의 분석은 수질오염공정시험법에 의거하여 분석하였다(11).

활성슬러지 농도 (MLSS)

활성슬러지의 농도는 유리섬유 거름종이법을 사용하여 분석하였다. 미리 무게를 단 유리섬유 거름종이 (GF/C)를 여과기에 부착하여 일정량의 시료를 여과시킨 다음 항량으로 건조하여 무게를 달아 여과 전·후의 유리섬유 거름종이의 무게차를 산출하여 부유물질의 양을 구하는 방법을 사용하였다.

여과 전후의 유리섬유 거름종이 무게의 차를 구하여 부유물질의 양으로 한다.

$$\text{부유물질 (mg/L)} = (b-a) \times \frac{1,000}{V}$$

a : 시료 여과전의 유리섬유 거름종이 무게 (mg)

b : 시료 여과후의 유리섬유 거름종이 무게 (mg)

V : 시료의 량 (mL)

질산성 질소 (NO_3^- -N)

시료 중의 질산성 질소의 함량분석은 Cadmium reduction 방법과 자외선 흡광광도법을 사용하였다. Cadmium reduction 방법을 변형한 방법은 분석에는 분광광도계 (DR 4000, Hach, USA)를 사용하였으며, 발색시약은 Hach사의 시약 kit (NITRATE, HR, 0 to 30.0 mg/L NO_3^- -N)을 사용하여 500 nm에서 흡광도를 측정하여 시료 중의 질산성 질소의 함량을 측정하였다. 자외선 흡광광도법을 사용하여 분석하였으며, 표준 검량선을 통하여 농도를 계산하였다. 질산성 질소 측정에 사용한 표준 물질은 KNO_3 를 사용하였다.

암모니아성 질소(NH_3 -N)

시료 중의 암모니아성 질소의 함량분석은 Nessler 방법을 변형한 방법을 기준으로 사용하였다. 분석에는 분광광도계 (DR 4000, Hach, USA)를 사용하였으며, 발색시약은 Hach사의 시약 kit (NITROGEN, AMMONIA, 0 to 2.50 mg/L NH_3 -N)을 사용하여

425 nm에서 흡광도를 측정하여 시료 중의 암모니아성 질소의 함량을 측정하였다. 암모니아성 질소는 표준물질로 NH_4Cl 을 사용하여 분석하였으며, 표준 검량선을 통하여 농도를 계산하였다.

아질산성 질소 ($\text{NO}_2\text{-N}$)

시료 중의 아질산성 질소의 함량분석은 Ferrous sulfate 방법을 변형한 방법을 기준으로 사용하였다. 분석에는 분광광도계 (DR 4000, Hach, USA)를 사용하였으며, 발색시약은 Hach사의 시약 kit (NITRITE, HR, 0 to 150 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$)을 사용하여 585 nm에서 흡광도를 측정하여 시료 중의 아질산성 질소의 함량을 측정하였다. 아질산성 질소 측정에 사용한 표준물질은 NaNO_2 를 사용하였다.

결과 및 고찰

탈질공정에 미치는 질산성 질소 농도의 영향

탈질공정에 미치는 질산성 질소 농도의 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 탈질반응 실험을 수행하였다. 실험조건은 Table 1 과 같은 합성폐수를 제조하여 실험에 사용하였다. 질산성 질소 (N-NO_3)의 농도는 KNO_3 를 사용하여 50, 100, 250, 500, 1,000 mg/L로 조절하여 실험을 수행하였다. 탈질반응을 위한 합성폐수 중의 C/N 비는 포도당을 사용하여 10으로 설정하여 조절하였다. 각 탈질반응의 pH는 7로 조정하였다. 탈질반응에 첨가한 슬러지 양은 약 2,500 mg/L가 되도록 점종하였다. 슬러지와 합성폐수는 생물반응기 투입 후 질소로 폭기하여 잔류 용존산소를 제거하였으며, 공기의 유입을 차단하면서 자석교반기로 교반하면서 반응 온도는 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)로 유지하여 탈질반응을 80시간 동안 수행하면서 주기적으로 시료를 채취하여 탈질반응 정도를 측정하였다.

합성폐수 중의 초기 질산성 질소의 농도가 높을수록 슬러지의 농도는 증가하는 경향을 나타내었다(data not shown). 이는 일정한 C/N 비 하에서 초기 질산성 질소의 농도가 높을수록 탄소원의 양의 증가에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 1은 탈질공정에서 합성폐수에 첨가된 질산성 질소 농도의 변화에 따른 질산성 질소 농도의 변화와 제거율을 나타내었다. 초기 질산성 질소 농도가 50 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 3시간 후에는 약 1.85 mg/L의 질산성 질소만이 남아 있었다. 초기 질산성 질소 농도가 100 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 4시간 후에는 약 36.79 mg/L의 질산성 질소가 남아 있었고, 6시간 후에는 대부분의 질산성 질소가 소진되었다. 초기 질산성 질소 농도가 250 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 10시간 후에는 약 166.05 mg/L의 질산성 질소가 잔존하였고, 24시간 후에는 거의 대부분이 소모되었다. 초기 질산성 질소 농도가 500 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 10시간 후에는 약 234.26 mg/L의 질산성 질소가 잔존하였고, 24시간 후에는 거의 대부분이 소모되었다. 이후 46시간 이후에는 질산성 질소가 10 mg/L 이하의 농도로 생성되었다. 초기 질산성 질소 농도가 1,000 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 8시간 후에는 약 527.60 mg/L의 질산성 질소만이 남아 있었다. 24시간 후에는 거의 대부분이 소모되었으나, 이후 36시간 이후에는 질산성 질소가 20 mg/L 이하의 농도로 생성되었다. 이는 소모되었던 질산성 질소가 다른 형태의 질소로 전환되었

다가 반응 후기에 다시 질산성 질소의 형태로 생성되었거나, 탈질반응 중 일부 세포의 사멸과정에서 생성되었으리라 생각 된다. 합성폐수 중의 초기 질산성 질소의 농도에 따라 질산성 질소의 제거속도는 다르지만, 본 실험에서는 고농도의 질산성 질소 농도 1,000 mg/L까지는 24시간 정도의 반응시간이면 처리 가능하리라 판단된다.

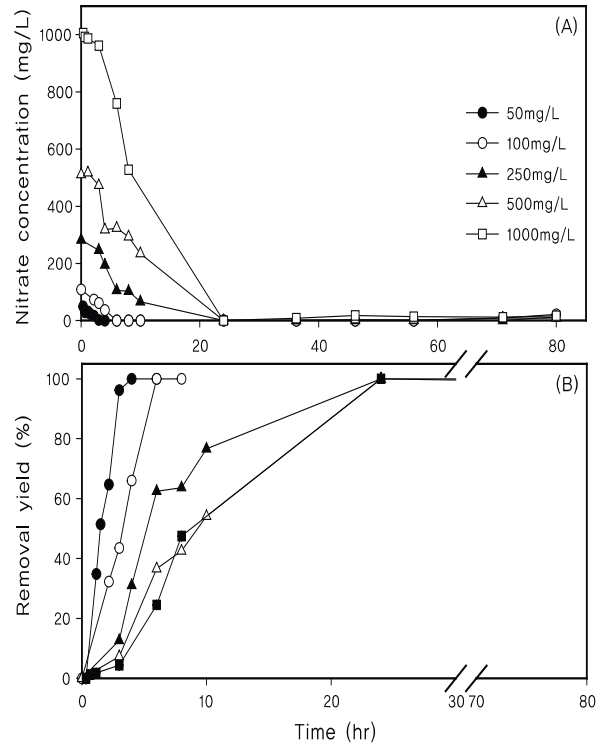


Figure 1. Timecourse of nitrate removal (A) and yield (B) with different initial nitrate concentration in denitrification process.

Fig. 2는 탈질공정에서 초기 질산성 질소의 농도와 제거속도 관계를 나타내었다. 실험 결과 중 선형적으로 질산성 질소가 감소한 구간에 대하여 제거속도를 나타낸 결과, 초기 질산성 질소 농도에 비례해서 일정구간에서는 제거속도가 증가함을 보였다.

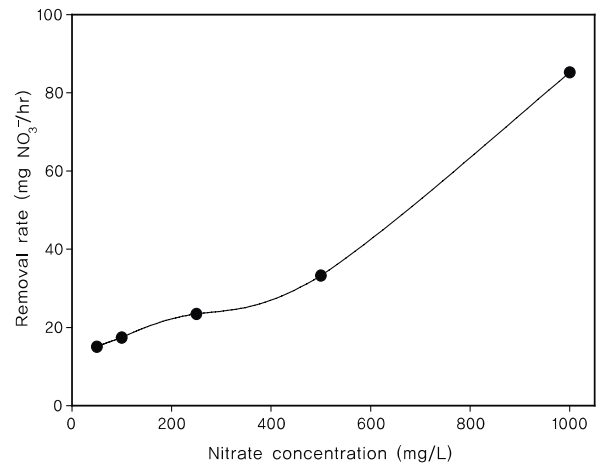


Figure 2. Effect of initial nitrate concentration on nitrate removal rate in denitrification process.

탈질공정에 미치는 C/N 비의 영향

생물학적 탈질화 공정은 질산화 공정에 의해 질산성 질소로 전환된 무기질소 화합물을 무산소 조건에서 중속영양 미생물에 의해 질소가스로 전환시키는 공정이다. 이러한 탈질반응에는 무산소 조건의 유지와 유기 탄소원의 존재가 필수적이다(4, 7).

탈질공정에 미치는 탄소원과 질소원의 농도의 비의 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 조건으로 탈질반응 실험을 수행하였다. 실험조건은 Table 1과 같은 합성폐수 조성을 기준으로 질산성 질소 (N-NO₃)의 농도는 100 mg/L로 조절하여 실험을 수행하였다. 탈질반응을 위한 합성폐수 중의 C/N 비는 포도당을 사용하여 2, 5, 10, 15로 설정하여 실험을 수행하였다. 각 탈질반응의 pH는 7로 조절하였다. 탈질반응에 첨가한 슬러지 양은 약 2,500 mg/L가 되도록 집중하였다. 슬러지와 합성폐수는 생물반응기 투입 후 질소가스로 폭기하여 잔류 용존산소를 최소화하였으며, 공기의 유입을 차단하면서 자석교반기로 교반하면서 반응온도는 25°C (±1°C)로 유지하여 탈질반응을 80시간 동안 수행하면서 주기적으로 시료를 채취하여 탈질반응 정도를 측정하였다.

합성폐수 중의 초기 질산성 질소의 농도가 높을수록 바이오매스의 농도는 증가하는 경향을 나타내었으나, C/N 비의 변화에 따른 유의한 바이오매스량의 변화는 관찰되지 않았다 (data not shown).

Fig. 3은 탈질공정에서 합성폐수에 첨가된 탄소원과 질소원의 비의 변화에 따른 질산성 질소 농도의 변화 및 제거율을 나타내었다. C/N 비를 2로 설정하여 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 4시간 후에는 약 36 mg/L의 질산성 질소만이 남아 있었다. 그러나 그 후 반응시간이 증가함에 따라 질산성 질소의 함량이 직선적으로 증가하여 반응시간 71시간 때에는 질산성 질소의 농도가 약 125 mg/L를 나타내었다. 이는 낮은 C/N 비로 인하여 초기에는 미생물들이 질소원과 탄소원을 사용하였으나, 반응 중반 이후에는 탄소원 고갈로 인하여 일부 미생물의 사멸이 진행된 결과라 판단된다. C/N 비를 5로 설정하여 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 4시간 후에는 약 38.4 mg/L, 6시간 후에는 약 3.5 mg/L의 질산성 질소가 남아 있었고, 그 이후에는 대부분의 질산성 질소가 소진된 결과를 나타내었다. C/N 비를 10으로 설정하여 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 4시간 후에는 약 36.8 mg/L의 질산성 질소가 잔존하였고, 6시간 후에는 거의 대부분이 소모되었다. 그러나 반응시간 71시간 이후에는 일부 질산성 질소 성분이 검출되었다. 이는 위에서 언급한 것과 같이 이는 소모되었던 질산성 질소가 다른 형태의 질소로 전환되었다가 반응 후기에 다시 질산성 질소의 형태로 생성되었거나, 탈질반응 중 일부 세포의 사멸과정에서 생성되었으리라 생각된다. C/N 비를 15로 설정하여 탈질반응을 수행한 결과 반응시간 4시간 후에는 약 34.4 mg/L의 질산성 질소가 잔존하였고, 6시간 후에는 거의 대부분이 소모되었다. 탈질반응에서 C/N 비가 미치는 영향을 비교한 결과, C/N 비가 낮게 되면 반응 후반에 미생물의 성장과 관련된 문제의 발생으로 원하는 처리결과를 얻지 못하였다. 그리고 C/N 비가 5에서 15의 범위에 있어서는 6시간 정도에서 유사한 처리 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로부터 최소한 C/N 비를 5 이상으로 설정하는 것이 바람직하다고 판단된다. 초기 100 mg/L의 질산성 질소를 함유한 합성폐수를 C/N 비에 따라 질산성 질소의 제거를 관찰한 결과, 본 실험에서는 C/N 비 5이상에서는 6시간 정도의 반응시간이면 대부분

의 질산성 질소의 처리가 가능하리라 판단된다.

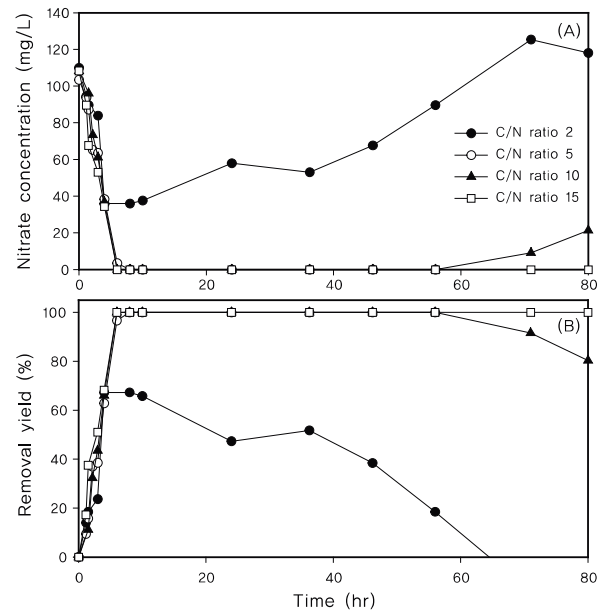


Figure 3. Timecourse of nitrate removal (A) and yield (B) with different C/N ratio in denitrification process.

Fig. 4는 탈질공정에서 C/N 비와 질산성 질소 제거속도 관계를 나타내었다. 실험 결과 중 선형적으로 질산성 질소가 감소한 구간에 대하여 제거속도를 계산한 결과, C/N 비가 증가할수록 일정구간에서는 제거속도가 증가함을 나타내었다.

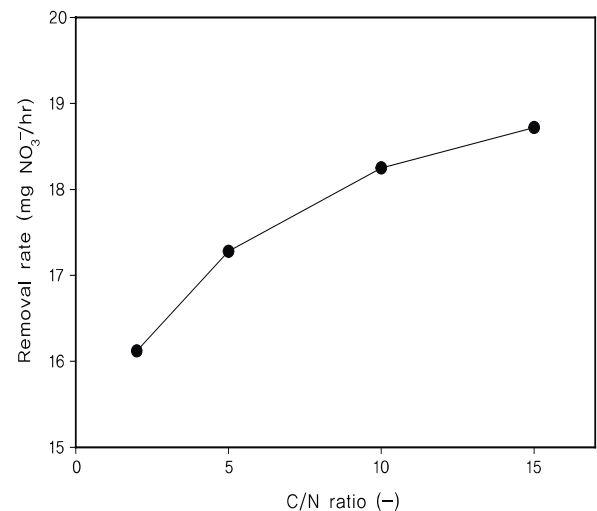


Figure 4. Effect of C/N ratio on nitrate removal rate in denitrification process.

탈질공정에 미치는 활성슬러지 양의 영향

탈질공정에 미치는 활성슬러지 양의 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 조건으로 탈질반응 실험을 수행하였다. 실험조건은 Table 1과 같은 합성폐수 조성을 기준으로 질산성 질소 (N-NO₃)의 농도는 100 mg/L로 조절하여 실험을 수행하였다. 탈질반응을 위한 합성폐수 중의 C/N 비는 포도당을 사용하여 10으로 설정하여 실험을 수행하였다. 각 탈질반응의 pH는 7로 조절하였다. 탈질반응에 첨가한 슬러지 양은 약 520, 880, 1,650,

2,460, 3,200, 3,980 mg/L가 되도록 접종하였다. 슬러지와 합성 폐수는 생물반응기에 투입 후 질소가스로 폭기하여 잔류 용존 산소를 최소화하였으며, 공기의 유입을 차단하면서 자석교반기로 교반하면서 반응온도는 25℃ (±1℃)로 유지하여 탈질반응을 50시간 동안 수행하면서 주기적으로 시료를 채취하여 탈질반응 정도를 측정하였다.

반응 초기 슬러지 양이 조금 증가하다가 반응 중에는 큰 변화가 관찰되지 않았다(data not shown). 이와 다르게 합성폐수 중의 초기 질산성 질소의 농도가 높을수록 슬러지의 농도는 증가하는 경향을 나타내었으나, C/N 비의 변화에 따른 유의한 바이오매스량의 변화는 관찰되지 않았다.

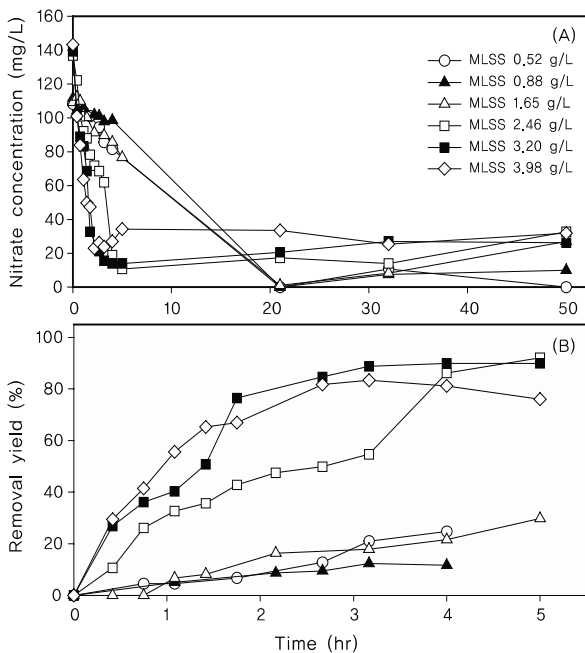


Figure 5. Timecourse of nitrate removal (A) and yield (B) with different biomass amount in denitrification process.

Fig. 5는 탈질공정에서 합성폐수에 접종한 슬러지 양에 따른 질산성 질소 농도의 변화 및 제거율을 나타내었다. 슬러지 접종량을 520 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응초기 108.3 mg/L로부터 시작하여 반응시간 4시간 후에는 약 81.5 mg/L의 질산성 질소만이 남아 있었다. 그리고 반응 21시간에는 대부분의 질산성 질소 성분이 제거되었다. 슬러지 접종량을 880 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응초기 111.6 mg/L로부터 시작하여 반응시간 4시간 후에는 약 98.6 mg/L의 질산성 질소가 잔류하였다. 그리고 반응 21시간에는 대부분의 질산성 질소 성분이 제거되었고, 반응 후반 32시간 이후에는 약간의 질산성 질소가 생성되었다. 슬러지 접종량을 1,650 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응초기 109.1 mg/L로부터 시작하여 반응시간 5시간 후에는 약 76.6 mg/L의 질산성 질소가 남아 있었다. 그리고 반응 21시간에는 대부분의 질산성 질소 성분이 제거되었다가 반응 후반부에는 질산성 질소 성분이 나타났다. 슬러지 접종량을 2,460 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응초기 136.7 mg/L로부터 시작하여 반응시간 5시간 후에는 약 10.8 mg/L까지 감소하였다. 그 후 반응 후반부에는 32.7 mg/L의 질산성 질소 성분이 나타났다. 슬러지 접종량을 3,200 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응초기

139.2 mg/L로부터 시작하여 반응시간 5시간 후에는 약 14.0 mg/L까지 감소하였다. 그 후 반응 후반부에는 26.2 mg/L의 질산성 질소 성분이 나타났다. 슬러지 접종량을 3,980 mg/L로 탈질반응을 수행한 결과 반응초기 143.2 mg/L로부터 시작하여 반응시간 4시간 후에는 약 27.0 mg/L까지 감소하였다. 그 후 반응 후반부에는 31.9 mg/L의 질산성 질소 성분이 나타났다. 이는 소모되었던 질산성 질소가 다른 형태의 질소로 전환되었다가 반응 후기에 다시 질산성 질소의 형태로 생성되었거나, 탈질반응 중 일부 세포의 사멸과정에서 생성되었으리라 생각된다. 합성폐수에 초기 슬러지 접종량이 증가할수록 탈질반응은 초기에 잘 이루어졌으나, 반응 후기에는 상당량의 질산성 질소가 나타났다. 탈질공정에서 합성폐수에 접종한 슬러지 양에 따른 반응시간 5시간 내의 질산성 질소의 제거율을 나타내었다(Fig. 5(B)). 초기 접종 슬러지 양이 증가할수록 탈질반응은 일반적으로 초기에 잘 이루어지는 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 탈질공정에서 슬러지 접종량과 질산성 질소 제거속도 관계를 나타내었다. 실험 결과 중 선형적으로 질산성 질소가 제거된 구간에 대하여 질산성 질소 제거속도를 계산하여 나타내었다. 초기 슬러지 접종량에 비례해서 일정구간에서는 제거속도가 증가하였다.

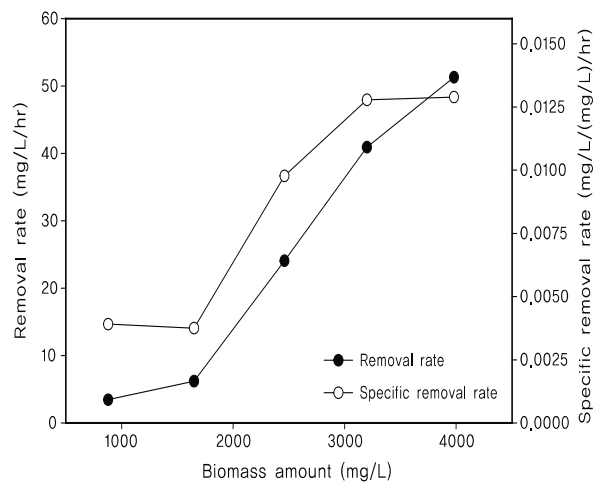


Figure 6. Effect of introduced biomass amount on nitrate removal rate in denitrification process.

탈질공정에 미치는 외부탄소원 종류의 영향

생물학적 탈질화 공정은 질산화 공정에 의해 질산성 질소로 전환된 무기질소 화합물을 무산소 조건에서 종속영양미생물에 의해 질소가스로 전환시키는 공정이다. 이러한 탈질반응에는 무산소 조건의 유지와 유기 탄소원의 존재가 필수적이다. 유기물의 유입농도가 낮은 도시하수나 공장폐수의 탈질공정에 있어서 안정적인 유출수질 확보를 위해서는 적정량의 대체 외부탄소원 공급이 필요하다. 적합한 대체외부탄소원의 조건으로는 가격경쟁력이 있고, 독성이 없으며, 비탈질율이 높은 물질이어야 한다. 외부탄소원의 종류로는 내생탄소원, 상용외부탄소원, 대체외부탄소원으로 크게 구분된다. 상용 외부탄소원으로는 메탄올, 에탄올, 아세트레이트, 글루코오스 등이 있다. 대체 외부탄소원으로는 음식물쓰레기, 도시고형폐기물 중 유기물, 하수슬러지, 메탄가스, 분뇨, 제과/제당/유가공 공장폐수, 육류가공 폐수, oil mill waste, 수크로오스, 셀룰로오스 등이 있다(5, 7, 10).

탈질공정에 미치는 외부탄소원 종류의 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 조건으로 탈질반응 실험을 수행하였다. 실험조건은 Table 1과 같은 합성폐수 조성을 기준으로 질산성 질소(N-NO₃)의 농도를 100 mg/L로 조절하였고, C/N 비는 각각의 외부탄소원을 사용하여 10으로 설정하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 외부탄소원으로는 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세트산, 포도당, 글리세린, 젖산, 설탕, 소듐 아세테이트, 시트릭산, 말릭산을 사용하였다. 각 탈질반응의 pH는 7로 조절하였다. 플라스크 반응기에서 교반을 수행하면서 반응온도는 25°C(±1°C)로 유지하여 탈질반응을 24시간 동안 수행하면서 주기적으로 시료를 채취하여 탈질반응 정도를 측정하였다.

Fig. 7은 탈질공정에서 합성폐수에 적용한 외부탄소원의 종류에 따른 탈질 성능을 나타내었다. 실험결과 에탄올을 외부탄소원으로 사용한 경우에 있어서 가장 높은 질산성 질소 제거를 나타내었다. 외부탄소원으로 메탄올을 기준으로 볼 때, 설탕을 사용한 실험을 제외한 대부분의 실험결과는 적절하다고 판단된다. 일반적으로 메탄올이 외부탄소원으로 유용하게 사용되고 있다고 보고되고 있으며, 이를 기준으로 한다면, 더욱 자세한 연구는 진행되어야 하지만, 최근에 바이오디젤 생산공정에서 폐기물로 다량 생산되고 있는 폐글리세롤을 외부탄소원으로 적용 가능하리라 판단된다.

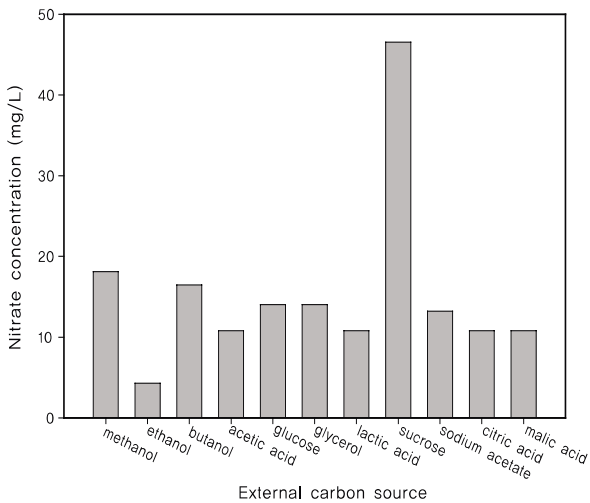


Figure 7. Effect of external carbon source on denitrification process.

결론

탈질화 미생물은 환경조건에 대단히 민감하여 탈질화 영향인자(배양온도, pH, 알칼리도, 용존산소, C/N비 등)의 변화에 의하여 미생물의 성장과 탈질화 정도에 영향을 미친다. 본 연구에서는 폐수처리장의 슬러지를 이용하여 합성폐수의 탈화 공정에 미치는 인자들에 대한 연구를 수행한 결과, 탈질공정에 있어서 초기 질산성 질소 농도가 낮을수록, C/N 비와 초기 슬러지 접종량이 증가할수록 질산성 질소의 제거속도가 증가하였다. 탈질공정에 미치는 외부탄소원 종류에 대하여 실험결과 에탄올을 외부탄소원으로 사용한 경우에 있어서 가장 높은 질산성 질소 제거를 나타내었다. 또한 최근에 바이오디젤 생산공정에서 폐기물로 다량생산되고 있는 폐글리세롤을 외부탄소원으로 적용

가능하다고 판단된다.

감사

본 연구는 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다. 또한 지식경제부와 한국에너지자원기술기획평가원의 특성화대학원사업의 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ministry of Environment, *white paper on environment*, 2006.
2. <http://www.me.go.kr/>.
3. Kim, K. S. et al. (2000), *Advanced treatment technology of sewage*, Donghwa Technology Publishing Co., Korea.
4. Bae, W. K. et al. (2002), *Bioenvironmental Engineering-Principle and Application of Biological Treatment*, McGraw-Hill Korea, Korea.
5. Lee, H. S., Yu, I. K., and Park J. D. (2003), *Biological wastewater treatment*, UUP (Ulsan University Press), Korea.
6. U.S. EPA (1993), *Manual : nitrogen control*, EPA/625/R-93/010.
7. Samsung Engineering Co. Ltd., *Short-cut nitrogen removal technology using Nitrosomonas immobilized media*, Research report, Ministry of Environment, 2001.
8. Park, J. I. and Lee, T. J. (2007), A study of the simultaneous nitrification and denitrification in a single bioreactor, *J. of KSEE*, **29**(2), 220-228.
9. Ahn, Y. H. (2006), Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review, *Process Biochemistry* **41**, 1709-1721.
10. Bhang, S. H. (2007), *Nitrogen Compounds Removal of Industrial Waste-water Using Advanced Treatment Process*, Master thesis, Chonnam National University, Gwangju, Korea.
11. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., 1998, American Public Health Association, Washington, DC.