



고정상 담체를 충전한 BER에서 HRT, 전류밀도 및 담체 충전율 변화가 질산성 질소 제거효율과 전류이용효율에 미치는 영향

The effect of HRT, current density, and packing ratio on nitrate nitrogen removal efficiency and current efficiency in BRM-BER

황규대* · 이상근 · 성해창

Gye-Dae Whang* · Sang-Keun Lee · Hae-Chang Sung

경희대학교

(2010년 7월 5일 접수; 2010년 8월 11일 수정; 2010년 8월 13일 채택)

Abstract

BER at different packing ratios of bio-ring media(BRM) was tested to investigate the effect of varying hydraulic retention time (HRT) and current density on the nitrate removal and current efficiency. In the preliminary batch mode experiment of BERs, current density was applied at 2.0 A/m², 4.0 A/m², 4.8 A/m², which correspond to the designation of reactor #1, #2, #3, respectively. The reactor #2 showed a highest nitrate removal rate of 162.0 mg NO₃⁻-N/L/d, and the kinetics of nitrate removal rate was defined as the Zero order reaction.

In the primary experiment of BERs, four BERs packed with BRM were operated in varying HRT and current, and the packing ratios of reactor #1, #2, #3 and #4 were 0%, 8%, 16%, 24%. respectively. This results of the experiments indicated that the nitrate removal rate and current efficiency were increased significantly cause of growing of autotrophic denitrification microorganisms on the surface of cathode and media by increasing of the current density and decreasing of HRT. However, The decreasing of nitrate removal rate and current efficiencies were observed in the condition of HRT of 5.25 hr and 4.8 A/m² of current density. With more increasing current density and decreasing of HRT, the hydrogen inhibition occurred at the surface of cathode. Moreover, nitrate removal rate by autotrophic denitrification microorganisms attached on the media surface was observed to be limited by no longer increasing dissolved hydrogen concentration of each reactor.

In conclusion, the highest nitrate nitrogen removal and current efficiency could be achieved when the BER was operated at the conditions of 7 hr HRT, current density of 4.0 A/m², and 16% packing ratio. And it was found that the amount of nitrate removal by microorganisms attached on the surface of cathode and media (BRM) was 178.2 mg/L and 52.2 mg/L respectively. and the amount of nitrate removal per MLVSS was 0.435 g NO₃⁻-N/g MLVSS · d and 0.336 NO₃⁻-N/g MLVSS · d.

Key words : Hydrogen utilization denitrification, Biofilm Electrode reactors (BER), Current density,

주제어 : 수소이용 독립영양 탈질, BER공정, 전류밀도

* Corresponding author Tel:+82-31-201-2431, Fax:+82-31-201-4589, E-mail: gdwhang@khu.ac.kr(Whang, G.)

1. 서론

산업 폐수와 도시하수에서 방출되는 질소는 수계 생태에서 부영양화를 일으켜 수계환경을 파괴하는 주요 물질이다. 이러한 질소를 제거하기 위해 다양한 제거방법이 적용되고 있는데, 이들 중 생물학적 질산화/중속 영양탈질반응을 이용한 방법을 가장 많이 사용하고 있다. 중속 영양탈질 미생물을 이용한 처리공정은 전자공여체로 유기탄소원을 필요로 하는데 유기탄소원이 부족하게 되면 탈질반응이 감소하게 되어 질소 제거효율 또한 감소하게 된다. 이에 부족한 탄소원을 보충하기 위해 메탄올 등과 같은 외부 탄소원을 주입하게 되면 처리 비용이 상승되고, 슬러지 발생량이 많아져 공정 후단에서 슬러지 처리시설을 증대시키는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하고자 수소, 황 등을 전자공여체로 이용하는 독립영양 탈질 미생물을 이용한 탈질공정에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 특히 수소이용 독립 탈질법은 슬러지 발생량이 적고 인체나 환경에 무해한 물질인 수소를 이용하므로 2차 오염의 염려가 없다는 장점이 있어 음용수의 질산성 질소를 처리하기 위해 많은 연구가 이루어졌다.

물의 전기분해 방식을 이용하여 질산성 질소를 제거하는 'Biofilm-Electrode Reactor (BER)은 금속 전극에 직류 전류를 공급하여 음극 전극판 표면에서 발생하는 수소가스를 이용해 전극표면에 독립영양탈질 생물막을 형성하여 탈질시키는 방식으로 전극으로 공급되는 전류량의 조절을 통해 수소 공급량 조절이 용이하고, 전극 표면에서 수소가스가 미세한 크기로 골고루 배출되기 때문에 물질전달 속도가 커서 탈질효율이 향상될 수 있으며 수소 가스의 폭발에 대한 위험성이 상대적으로 적다는 장점이 있다. 하지만 단위 전극면적당 전류 공급량이 커질수록 수소 발생량이 증가되어 전극 표면에 부착된 미생물이 탈리되어 수소 이용 효율과 탈질효율이 감소하는 단점이 있다. 전류 밀도가 증가하더라도 전극판에서 탈질로 소비되지 않은 수소를 탈질반응에 이용하여 위해 BER에 담체를 설치하여 담체에 부착된 탈질 미생물에 의해 전극판에서 소비되지 못한 수소를 이용하여 탈질반응을 유도하여 질소제거효율을 증가시키는 방법이 도입되었다. 담체가 충전된 BER은 기존의 BER보다 부착된 독립영양 탈질 미생물을 고농도로 유지할 수 있을 뿐만 아니라 생물막 표면적을 극대화하여 전극에서 발생하는 수소가스를 좀 더 효율적으로 탈질반응에 이용할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 담체 충전율이 다르게 충전된 BER에 수리학적 체류시간과 전류밀도 변화가 질산성 질소 제거 효율과 전류이용 효율에 미치는 영향을 조사하여 질산성 질소 제거를 위한 최적 운전조건을 도출하고

BER에 설치된 담체가 질산성 질소 제거에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1 BER의 회분식 운전

수소이용 독립영양 탈질 미생물이 부착, 성장된 음극 전극판과 양극 전극판이 설치된 BER을 회분식으로 운전하여 수소가스 발생량을 결정하는 전류 공급량을 변화시켜 전류 밀도 변화에 따른 질산성 질소 제거율과 동력학적 계수를 조사하기 위하여, Fig. 1에 나타난 것과 같은 투명한 아크릴로 제작된 용량이 5L이고 내부에 아크릴 판이 설치되어 있는 반응조 부피가 각각 3.5L, 1.5L인 두 개의 구역으로 분리된 4개의 반응조에 반응조 부피가 3.5L인 하단에는 스테인레스 스틸 재질의 Mesh 형태의 사각형 음극(총 표면적 : 250cm²)을 설치하였다.

부피가 1.5L인 구역에는 수면에 가까운 상단부에 티타늄 소재의 Mesh 형태의 양극을 수면과 평행하게 설치하여 양극 전극판에서 발생하는 산소가 수소 발생구역으로 유입되지 않고 대기중으로 쉽게 배출될 수 있도록 설치하였다. 또한 음극 표면에서 발생하는 수소가스가 탈질반응에 효율적으로 사용되도록 음극 표면 상부에 교반기를 설치하여 내부를 적절한 강도로 교반하였다.

BER 반응조의 음극 표면에 수소 이용 독립영양 탈질 미생물을 부착, 성장시키기 위해 고도처리 공정의 혐기성 반응조 슬러지를 식중하였다. 채취한 혐기성 슬러지를 2mm 크기의 체에 통과시켜 각종 협잡물과 대형 고형물질을 제거한 후 적당히 중력 농축시킨 슬러지를 각 반응조에 2L 정도 주입하였다. 그 후 용인시 소재 K환경사업소에서 채취한 방류수를 각 반응조에 3L 정도 주입하여 각 반응조의 용량을 5L로 한 후에 반응조 내 총 NO₃⁻-N 농도가 40

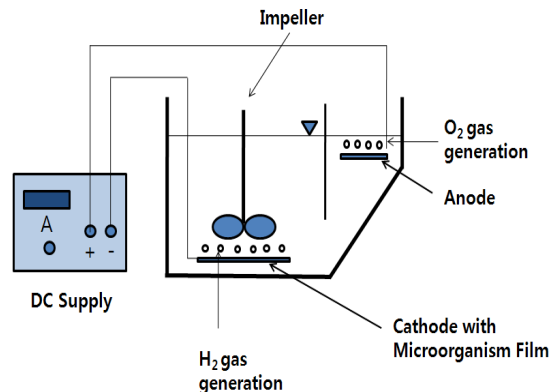


Fig 1. Schematic diagrams of BER of batch experiments.

Table 1. Operating conditions of the experimental of BER of attached growth experiments.

Item	Reactor #1 (Control)	Reactor #2	Reactor #3	Reactor #4
Packing Ratio (%)	0	8	16	24
Temperature (°C)		20±3		
pH		7.0±0.3		
HRT and Current		14 hr,	50mA, 100mA	
		7 hr,	100mA	
		5.25 hr,	100mA, 120mA	

Table 2. Characteristics of the influent.

Item	Range (mg/L)		Mean (mg/L)
pH	6.9	~ 7.8	7.4
TSS	5.0	~ 10.0	7.5
TCOD _{cr}	10	~ 17	13
TN	21	~ 23	22
NH ₄ ⁺ -N	0.3	~ 0.8	0.65
NO ₂ -N	0	~ 0.12	0.06
NO ₃ -N	20	~ 22	21

mg/L 가 되도록 KNO₃ 를 적당량 주입하고 독립영양 탈질 미생물의 탄소원으로 사용되는 무기탄소원을 공급하기 위해 NaHCO₃ 를 적당량 공급하였다. 모든 반응조의 MLSS 농도는 약 3000mg/L, pH는 7.0±0.3로, 온도는 20±3°C 로 유지하여 운전되었으며 독립영양 탈질 미생물의 성장을 위해 3개의 반응조에 공급 전류량을 50mA로 유지하며 운전하였다. 미생물 성장 기간 중 반응조의 NO₃⁻-N 농도를 수시로 측정하여 질산성 질소 농도가 20 mg/L 이하로 감소되면 감소된 양만큼의 NO₃⁻-N를 주입하여 40 mg/L로 조정하였다. 반응조 내 질산성 질소 농도가 시간에 따른 감소율이 더 이상 증가되지 않고 NO₃⁻-N 농도가 1 mg/L 이하로 되었을 때 전극판에 독립영양 탈질 미생물이 충분히 부착되었다고 판단하고 이후 BER의 부유성 고형물을 제거한 다음 회분식으로 운전하기 시작하였다. 총 3개의 반응조에 질산성 질소의 농도를 20mg/L 로 조정한 후 전류 공급량을 Reactor #1, #2, #3 에 각각 50, 100, 120 mA 로 유지하여 운전하였다.

2.2 담체가 충전된 BER의 연속식 운전

전류 밀도와 질산성 질소 유입 부하량 및 담체 충전율 변화에 따른 질소제거율과 전류이용 효율을 측정하여 최적 운전조건을 도출하고 전극판과 담체 각각에서 제거된 질산성 질소량을 비교하여 BER에 충전된 담체가 질산성 질소 제거율에 미치는 기여도를 조사하기 위해 Fig 2 와 같이 회분식으로 운전된 BER와 같은 형태이며 유출수 배출구가

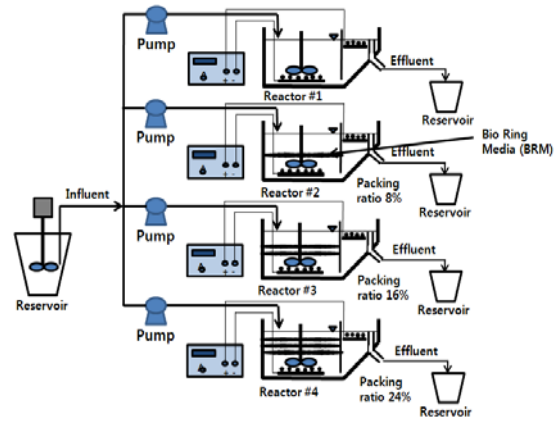


Fig 2. Schematic diagrams of BER of attached growth experiments.

설치된 4개의 BER을 운전하였다. Reactor #1은 대조군으로 담체를 충전하지 않았으며 Reactor #2, #3, #4에는 섬유상 담체를 탈질반응이 일어나는 반응조 부피의 각각 8%, 16%, 24% 를 충전하여 연속식으로 운전하였다.

운전조건은 Table 1 에 나타난 것과 같이 반응조의 탈질 반응이 일어나는 반응조 부피를 기준으로 계산된 수리학적 체류시간이 14 시간, 이론적인 전류 공급량인 50 mA로 전류를 공급한 경우, 동일한 체류시간에 이론적인 전류 공급량의 2배인 100 mA의 전류를 공급한 경우, 수리학적 체류시간이 7 시간이고 이론적인 전류 공급량인 100 mA

Table 3. NO₃-N removal rate, kinetics coefficient, current density in each BER of batch experiments

Phase	Item	reactor #1	reactor #2	reactor #3
Batch experiments	current density (A/m ²)	2.0	4.0	4.8
	NO ₃ ⁻ -N removal (mg-NO ₃ ⁻ /d)	75.0	162	103
	g-NO ₃ ⁻ /m ² ·d	3.0	6.5	4.1
	g-NO ₃ ⁻ -N/m ² ·A·d	60	65	34
	kinetics coefficient (mg/L/d)	15.5	27.0	21.4

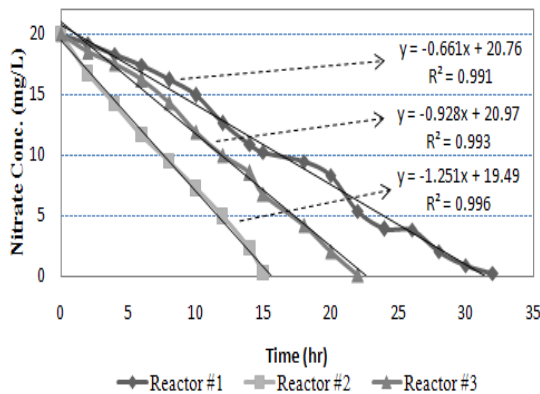


Fig. 3. Determination of kinetics of nitrate removal rate of each BER of batch experiments.

의 전류를 공급한 경우, 수리학적 체류시간이 5.25 시간이고 전류공급량을 100 mA로 전류를 공급한 경우와 이론적인 전류공급량인 120 mA로 전류를 공급한 경우 5가지 조건에서 운전하였다. 반응조에 공급되는 유입수 저장을 위하여 100L 용량의 유입수 저류조를 설치하고 각각의 반응조에서 배출되는 유출수를 저장하기 위해 20L 용량의 유출수 저류조를 이용하였으며 각 반응조의 유입수 공급은 유량조절이 가능한 정량펌프를 이용하여 실험계획에 따라 이루어질 수 있도록 하였다.

실험에 사용된 유입수는 용인시에 소재한 K환경사업소에서 배출되는 방류수를 사용하였는데 질산성 질소의 농도를 약 20 mg/L로 유지하기 위해 KNO₃을 적정량 주입하였고, 독립영양 탈질 미생물의 성장에 필요한 탄소원으로 NaHCO₃를 적당량 주입하였다. 또한 반응조내의 pH를 일정하게 유지시키기 위해 KH₂PO₄와 K₂HPO₄를 유입수 1L 당 각각 0.5 g을 주입하였다. Table 2은 반응조에 유입된 유입수 성상을 나타낸 것이다.

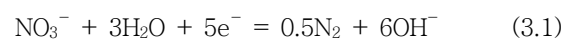
각 반응조의 유입수와 유출수의 성상변화를 조사하기 위해 온도, pH는 기기를 이용하여 측정하였으며 TSS, COD_{cr}, NO₃-N은 Standard Methods (APHA, 2005)에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BER의 회분식 운전

전류공급량 변화에 의한 전류밀도 변화에 따른 전류이용 효율 및 질산성 질소 제거율과 부유성 미생물이 탈질에 미치는 영향을 알아보기 위해 음극 전극판에 수소 이용 독립영양 탈질 미생물을 식중, 부착 성장시킨 3개의 반응조 (Reactor #1, #2, #3)를 회분식으로 운전하였다. 반응조 #1, #2, #3의 전류 공급량은 각각 50 mA, 100 mA, 120 mA였으며, 각 반응조들의 초기 질산성 질소 농도는 20 mg/L로 유지하고 모든 반응조의 질산성 질소가 모두 제거될 때까지 운전하였다. Reactor #1, #2, #3에서 질산성 질소농도가 0.1 mg/L로 감소되는데 소요되는 시간은 각각 32 hr, 15 hr, 23hr로 나타났으며 각 반응조의 질산성 질소 제거율 및 동력학적 계수 및 공급된 전류 밀도 결과는 Table 3에 나타났다.

전류이용 효율을 계산하기 위해 Sakakibara and Kuroda(1993)와 Feleke et al(1998)는 식 3.1과 페러데이 법칙을 이용하여 식 3.2와 같은 전류이용효율을 만들었으며, 본 연구에서는 실험결과를 대입하여 전류이용 효율 η 를 산정하였다.



$$\eta = \frac{Q(C_i - C_o)}{I/5F} \quad (3.2)$$

식 3.2에서 Q는 유입유량 (L/sec), C_i와 C_o는 유입수와

유출수의 질산성 질소 농도(mol/L), I는 전류량(A), F는 페러데이 상수(96487A · sec/eq) 이다.

Reactor #1에서 reactor #2로 전류밀도가 증가함에 따라 질산성 질소 제거율이 증가하는 것으로 나타났으나 reactor #2에서 reactor #3에서는 전류밀도가 증가할수록 질산성 질소 제거율이 감소하는 것으로 나타나 reactor #2에서 가장 높은 질소 제거율을 나타냈다. Islam and Suidan (1998) 는 탄소로 제작되고 음극 표면적이 620 cm²인 전극이 설치된 BER에 질산성 질소 농도가 20 mg/L 인 유입수를 주입하여 공급 전류량을 0 ~ 100 mA 로 변경하면서 질산성 질소 제거효율을 알아 본 결과 전류 공급량이 20 mA (전류 밀도 : 0.32 A/m²)에서 질산성 질소 제거율이 98%로 가장 높게 나타났으나 전류 공급량을 증가시켜 운전한 결과 60 mA (전류밀도: 1 A/m²) 이상으로 전류가 공급될 시 수소가스 방해기작으로 질산성 질소 제거율이 급격하게 감소한다고 보고하였다. 전류 공급량이 증가할수록 전류 밀도가 증가하여 전극에서 과도하게 발생하는 수소가스로 인해 전극 표면에 부착된 탈질 미생물이 탈리되어 탈질반응을 방해하는 수소가스 방해기작이 발생하는데 전류밀도가 4.8 A/m² 로 유지된 reactor #3에서 수소가스 방해기작이 발생하여 탈질효율이 급격하게 감소한 것으로 사료된다. 따라서 비표면적이 큰 전극을 사용하게 되면 전류밀도를 작게 적용할 수 있을 뿐 만 아니라 부착되는 미생물량을 증가시킬 수 있기 때문에 질산성 질소 제거가 효율적으로 일어날 수 있을 것으로 판단된다. 각 반응조의 동력학적 계수를 측정된 결과 시간에 따른 질산성 질소 농도가 일정하게 감소하는 0차반응으로 나타났으며 반응조 번호에 따라 동력학적 계수는 각각 15.5 mg/L/d, 27.0 mg/L/d, 21.4 mg/L/d로 나타나 reactor #2에서 가장 높게 나타났고 reactor #1에서 가장 낮은 것으로 나타났다. Table 4 에는 다른 연구자들에 의해 수행된 연구 결과를 나타냈는데 보고된 동력학적 계수는 반응조 내 미생물 농

도가 높게 유지될수록 증가하는 경향을 보였으며, 본 연구에서 결정된 값보다 매우 높게 나타났는데 이는 미생물 농도가 매우 높게 유지되고 수소가 분사식으로 주입되어 수소가 과포화 되어 수소 전달율이 높았기 때문으로 사료된다. 본 연구에서 미생물량은 전극에 부착되어 있는 미생물량으로 미생물량이 매우 낮게 유지되었고 또한 전극 표면에서 발생하는 수소가스만을 이용하므로 질산성 질소 제거율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 따라서 전극 표면적을 늘 수 있으면 크게 하여 부착 미생물량을 증가시킨다면 질소제거 동력학 계수 또한 증가시킬 수 있을 것이라 판단된다.

3.2 담체가 충전된 BER의 연속식 운전

3.2.1 HRT 14hr, 전류 공급량 50mA일 때 담체 충전율에 따른 질소 제거율 및 전류이용 효율

담체를 충전한 BER에서 HRT, 전류밀도 및 담체 충전율 변화가 질산성 질소 제거에 미치는 영향을 조사하고 최적 운전 조건을 도출하기 위해 4개의 BER에 담체 충전율과 HRT, 전류밀도를 변화하여 운전하면서 질산성 질소 제거 효율 및 전류이용 효율을 측정하고 그 결과를 Table 4에 나타냈다.

독립영양 탈질미생물이 부착 성장된 섬유상 담체가 탈질 반응구역 기준으로 각각 0%, 8%, 16%, 24%가 충전된 reactor #1, #2, #3, #4 에 체류시간을 14시간으로 유지하도록 유입수를 주입하고 유입 질소량을 제거하기 위한 이론적 전류 공급량 인 50 mA을 공급하며 운전하여 담체 충전율에 따른 질산성 질소 제거효율과 전류이용 효율을 조사하였다. 운전기간 동안 유입수의 평균 질산성 질소 농도는 20.6 mg/L로 나타나 단위 전극 면적당 평균 질산성 질소 부하량은 5.0 g NO₃⁻-N/m² · d 로 나타났고 반응조 단위체적당 질산성 질소 부하량은 35.3 g NO₃⁻-N/m³ · d 로 나타났다.

Reactor #1의 유출수 질산성 질소 농도는 평균 6.6 mg/L로 나타났고 reactor #2, #3, #4의 유출수 평균 질산성 질소 농도는 각각 4.7 mg/L, 1.1 mg/L, 1.0 mg/L로 나타났다. 이 때 질산성 질소 제거율은 반응조 번호에 따라 각각 68.2%, 76.8%, 94.7%, 94.9% 로 나타났으며 질산성 질소 제거량과 전류이용 효율은 반응조 번호에 따라 각각 82.2mg/d, 95.4 mg/d, 117.0 mg/d, 117.6 mg/d 와 66.5% 76.0%, 93.5%, 93.7% 로 나타났다. 담체가 충전된 반응조들의 질산성 질소 제거율은 담체가 충전되지 않은 reactor #1보다 약 8% ~ 27% 높은 질산성 제거효율을 나타내었으며 제거효율은 담체 충전율에 따라 담체에 부착된 탈질 미생물량이 증가하면서 증가하는 경향을 나타

Table 4. Conc. of microorganisms and kinetics coefficient in the different reference.

Reference	Conc. of microorganisms (mg VSS/L)	kinetics coefficient (mg/L/d)
Vasiliatou et al (2006)	180 mgVSS/L	96 mg/L/d
Rezania et al (2005)	500 mgVSS/L	192 mg/L/d (pH 7.5) 288 mg/L/d (pH 8.5)
Kurt et al (1987)	2,000 mgVSS/L	552 mg/L/d

내었다. 그러나 충전율이 16% 이상에서는 충전율 증가에 따른 질산성 질소 제거효율 증가는 관찰되지 않았다.

전극판만 설치된 reactor #1에서 전극판에서 제거된 질산성 질소량은 82.8 mg/d로 산정되었으며 산정된 질산성 질소량을 담체가 충전된 BER의 전극판에서 제거된 질소량으로 간주하여 담체에 의해 제거된 질산성 질소량을 산정

하였다. 담체에 의한 질소 제거량은 담체 충전율에 따라 각각 13.2 mg/d, 34.8 mg/d, 35.4 mg/d 로 전체 제거량의 13.8%, 29.7%, 30.0%를 차지하는 것으로 나타났다. 전극판에서 탈질반응에 사용되지 못한 수소가스가 담체에 부착된 미생물에 의해 탈질반응에 사용되어 질산성 질소 제거율과 전류 이용효율이 모두 증가된 것으로 사료된다

Table 5. Experimental results of NO₃-N removal efficiency and current utilization efficiency with various media packing ratio at various HRT and current condition.

Phase	Item	Influent	Effluent			
			reactor #1 (packing ratio: 0%)	reactor #2 (packing ratio: 8%)	reactor #3 (packing ratio: 16%)	reactor #4 (packing ratio: 24%)
HRT 14hr (50 mA)	NO ₃ ⁻ -N Removal(%)	20.6 -	6.6 68.2	4.7 76.8	1.1 94.7	1.0 94.9
	NO ₃ ⁻ -N Removal (mg/d)	Cathode Media Total	0 82.2	13.2 95.4	34.8 117.0	35.4 117.6
	Current efficiency(%)	-	66.5	76.0	93.5	93.7
HRT 14hr (100 mA)	NO ₃ ⁻ -N Removal(%)	20.5 -	6.6 67.6	4.2 79.7	1.1 94.6	0.9 95.7
	NO ₃ ⁻ -N Removal (mg/d)	Cathode Media Total	0 81.4	16.4 97.8	35.0 116.4	36.2 117.6
	Current efficiency(%)	-	25.4	30	46.4	46.9
HRT 7hr (100 mA)	NO ₃ ⁻ -N Removal(%)	20.1 -	5.2 74.3	4.1 79.6	0.9 95.4	0.8 95.8
	NO ₃ ⁻ -N Removal (mg/d)	Cathode Media Total	0 178.2	12.8 191.0	52.2 230.4	53.4 231.6
	Current efficiency(%)	-	73.5	78.8	93.8	94.3
HRT 5.25hr (100 mA)	NO ₃ ⁻ -N Removal(%)	20.3 -	10.8 46.8	9.9 52.0	7.5 64.0	7.5 63.6
	NO ₃ ⁻ -N Removal (mg/d)	Cathode Media Total	0 150.0	16.4 166.4	54.8 204.8	53.4 203.4
	Current efficiency(%)	-	61.8	68.6	83.4	82.9
HRT 5.25hr (120 mA)	NO ₃ ⁻ -N Removal(%)	20.5 -	12.5 39.0	11.5 44.0	9.7 52.7	9.4 54.1
	NO ₃ ⁻ -N Removal (mg/d)	Cathode Media Total	0 119.0	15.0 134.0	53.8 172.8	58.6 177.6
	Current efficiency(%)	-	43.1	49.4	58.2	59.8

322 HRT 14hr, 전류 공급량 100mA일 때 담체 충전율에 따른 질소 제거율 및 전류이용 효율

Reactor #1, #2, #3 #4을 체류시간을 14시간으로 유지하고 전류공급량을 100 mA로 증가시켜 수소공급량 증대에 따른 질산성 질소제거율 및 전류이용 효율에 대해 조사하였다. 유입수의 질산성 질소 농도는 평균 20.5 mg/L로 유지하였다. Reactor #1의 유출수 질산성 질소 농도는 평균 6.6 mg/L로 나타났고 reactor #2, #3, #4의 유출수 평균 질산성 질소 농도는 각각 4.2 mg/L, 1.1 mg/L, 0.9 mg/L로 나타났다. 이 때 질산성 질소 제거율은 반응조 번호에 따라 각각 67.6%, 79.7%, 94.6%, 95.7%로 나타났고 질산성 질소 제거량은 각각 81.4 mg/d, 97.8 mg/d, 116.4 mg/d, 117.6 mg/d로 나타났다.

담체 충전율이 0%인 reactor #1와 16%인 reactor #3의 질산성 질소 제거율과 제거량은 담체 충전율의 증가에 따라 각각 27.0%와 35.0 mg/L 증가하여 담체 충전율이 16% 이상인 반응조에서 유입된 대부분의 질산성 질소가 제거되는 것으로 나타났다.

각 반응조의 전류이용 효율은 각각 25.4%, 30.0%, 46.4%, 46.9%로 나타났는데 전류 공급량을 50 mA로 유지한 경우와 비교하였을 때 모든 반응조에서 전극판과 담체에서 제거된 질산성 질소 제거량과 제거율은 큰 차이가 없어 전류이용 효율은 상대적으로 낮게 나타났다. HRT가 14 시간일 때의 공급되는 질산성 질소를 모두 제거하기 위해 필요한 이론적인 전류 공급량인 50 mA 보다 2배 많은 100 mA를 공급하여 수소공급량을 증가시켰지만 질산성 질소 제거 효율은 96% 이상 증가되지 않는 것으로 나타났고 발생된 수소가스는 탈질반응에 필요한 수소가스 이외의 대부분의 수소는 전극판에 부착된 미생물 뿐만 아니라 담체에 부착된 미생물의 탈질반응에 소비되지 못하고 대기로 방출되었기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 이론적으로 필요한 전류 공급량보다 높은 전류를 공급하는 것은 전류를 낭비하는 비효율적인 운전조건인 것으로 나타났다. Reactor #1의 전류공급량을 50 mA로 유지한 경우와 전류밀도를 2배 증가시켜 공급전류량을 100 mA로 유지한 경우 질산성 질소 제거량은 비슷하게 나타나 전류밀도 증가에 따른 수소방해 기작은 발생되지 않는 것으로 판단된다. Reactor #1의 전극판에서 제거된 질산성 질소량은 81.4 mg/d로 계산되어 담체가 충전된 BER의 담체에서 제거된 질산성 질소 제거량은 담체 충전율이 증가함에 따라 각각 16.4 mg/d, 35.0 mg/d, 36.2 mg/d로 증가하는 것으로 나타나 전체 제거량의 16.8%, 30.0%, 30.8%를 차지하는 것으로 나타나 전류 공급량을 2배 증가하여 수소 공급량이 크게 증가하였지만 유입되는 질산성 질소 부하량이

공급되는 수소량에 비해 부족하여 각각의 담체에서의 질산성 질소 제거량에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

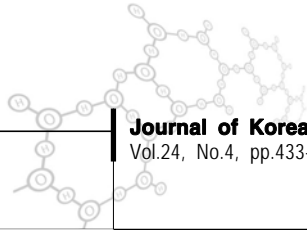
323 HRT 7hr, 전류 공급량 100mA일 때 담체 충전율에 따른 질소 제거율 및 전류이용 효율

각 반응조의 수리학적 체류시간을 7시간으로 단축하고 이론적인 전류량 100 mA로 유지, 운전하였다. 유입수의 평균 질산성 질소 농도는 20.1 mg/L로 나타나 평균 전극 단위면적당 질산성 질소 부하량은 10.0 g NO₃⁻-N/m²·d로 나타났으며 반응조 단위 체적당 질산성 질소 부하량은 68.6 g NO₃⁻-N/m³·d로 나타났다.

Reactor #1의 유출수 평균 질산성 질소 농도는 5.2 mg/L로 나타났고 reactor #2, #3, #4는 각각 4.1 mg/L, 0.9 mg/L, 0.8 mg/L로 나타났다. 이 때 질산성 질소 제거율은 반응조 번호에 따라 각각 74.3%, 79.6%, 95.4%, 95.8%로 나타났다. 담체 충전율이 증가함에 따라 담체가 충전되지 않은 reactor #1에 비해 담체 충전율이 16%인 reactor #3에서 질산성 질소 제거율이 21.1%가 증가하는 것으로 나타났고 담체 충전율이 24%인 reactor #4에서 질소 제거율은 reactor #3과 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았다.

질산성 질소 제거량은 각각 178.2 mg/d, 191.0 mg/d, 230.4 mg/d, 231.6 mg/d 이고 전류이용 효율은 각각 73.5%, 78.8%, 93.8%, 94.3%로 나타났다. 담체 충전율이 증가할수록 독립영양 탈질 미생물량이 증가되고 수소가스 이용효율이 증가되어 질산성 질소를 제거하기 위한 독립영양 탈질 미생물량이 충분치 못한 reactor #2을 제외한 reactor #3, #4에서는 생산된 수소가스는 대부분이 탈질반응에 효율적으로 사용되어 유입되는 대부분의 질산성 질소가 제거되는 것으로 나타났다.

전극판에서 제거된 질소 제거량은 reactor #1에서 178.2 mg/d로 나타나 HRT 14 시간, 전류 공급량을 100 mA로 운전된 BER의 전극판에서 제거된 질산성 질소량과 비교한 결과 2배 정도 증가한 것으로 나타났고, 담체에 부착된 미생물에 의해 제거되는 질산성 질소량은 담체 충전율에 따라 각각 12.8 mg/d, 52.2 mg/d, 53.4 mg/d로 HRT 14 시간, 전류 공급량을 100 mA로 운전된 BER에 비해 reactor #3, #4는 동일하게 17.2 mg/d 증가한 것으로 나타났다. HRT가 14시간, 전류 공급량이 100 mA인 조건에서는 발생되는 수소량에 상응하는 질산성 질소 부하량이 충분하지 못하여 발생된 수소가 탈질반응에 사용되지 못하여 전극판과 담체에 부착된 탈질미생물 증식이 제한되었으나 HRT가 7시간인 조건에서는 독립영양 탈질 미생물로 공급되는 기질의 양이 증가하여 전극판과 담체 표면에



부착된 미생물량이 증가하면서 공급된 수소와 질산성 질소를 이용한 탈질반응이 일어나 전극판과 담체에서의 질산성 질소 제거량이 상대적으로 증가한 것으로 사료된다.

324 HRT 5.25hr, 전류 공급량 100mA일 때 담체 충진율에 따른 질소 제거율 및 전류이용 효율

각 반응조의 전류공급량을 100 mA로 유지하고 체류시간을 5.25 시간으로 단축하여 운전하였다. 운전기간 동안 평균 질산성 질소 부하량은 $12.5 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^2 \cdot \text{d}$ 로 나타났다. 반응조 단위 체적당 질산성 질소 부하량은 $92.8 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 나타났다.

모든 반응조에 질산성 질소 농도가 평균 20.3 mg/L인 유입수를 공급하였을 때, 대조군 reactor #1의 유출수 평균 질산성 질소 농도는 10.8 mg/L로 나타났고 reactor #2, #3, #4는 각각 9.9mg/L, 7.5 mg/L, 7.5 mg/L로 나타났다. 이 때 질산성 질소 제거율은 각각 46.8%, 52.0%, 64.0%, 63.6%로 나타났으며 유입되는 질산성 질소 부하량에 비해 공급된 전류량이 부족하여 유출수 질산성 질소 농도가 다소 높게 나타났다. 담체 충진율 증가에 따라 질산성 질소 제거율은 증가하는 경향을 나타내 reactor #3의 질산성 질소 제거율은 reactor #1의 질산성 질소 제거율보다 16.7%가 증가하였으나 reactor #4와는 큰 차이를 나타내지 않았다. 질산성 질소 제거량은 각각 150.0 mg/d, 166.4 mg/d, 204.8 mg/d, 230.4 mg/d로 나타났으며 전류이용 효율은 61.8%, 68.6%, 83.4%, 82.9%로 나타났다. 담체의 충진율이 높아질수록 발생된 수소가스의 이용효율이 증가되어 전류이용 효율 또한 상승하는 것으로 나타났다.

Reactor #1의 전극판에서 제거된 질산성 질소량은 150.0 mg/d로 나타났고 BER의 담체에서 제거된 질산성 질소 제거량은 담체 충진율이 증가함에 따라 각각 16.4 mg/d, 54.8 mg/d, 53.4 mg/d 증가하는 것으로 나타났다. HRT 7hr, 전류 공급량을 100 mA로 운전한 BER와 비교하였을 때, 전극판에서 제거되는 질소량은 28.2 mg/d (15.8%) 이 감소하였고 담체에서 제거된 질산성 질소량은 reactor #2에서 3.6 mg/d 증가하는 것으로 나타났지만 reactor #3와 #4에서는 비슷한 값을 나타내었다. 전류 공급량이 100 mA로 동일하고 질산성 질소 부하량이 충분히 공급되는 두 조건에서 각 반응조의 질산성 질소 제거량과 전류이용효율은 거의 비슷할 것으로 예측되었지만 HRT가 5.25 시간인 조건에서 담체에 부착된 미생물에 의해 제거된 질산성 질소 제거량은 변화가 없었던 반면 전극판에 부착된 탈질미생물에 의해 제거되는 질산성 질소량이 HRT가 7시간인 조건에 비하여 28.2 mg/d 감소하고 각 반응조

의 총 질산성 질소 제거량도 비슷한 양만큼 감소하여 전류 이용효율은 11.7%, 10.2%, 10.4%, 11.4% 감소하는 것으로 나타났다. HRT가 7시간에서 5.25시간으로 감소함에 따라 전극판에 부착된 독립영양 탈질 미생물의 탈질을 위한 반응시간이 충분하지 못해 일부 질산성 질소가 유출수로 배출되었기 때문에 사료된다.

325 HRT 5.25hr, 전류 공급량 120mA일 때 담체 충진율에 따른 질소 제거율 및 전류이용 효율

Reactor #1, #2, #3, #4의 수리학적 체류시간은 5.25 hr로 유지하고 전류 공급량을 이론적인 전류공급량인 120 mA로 증가시켜 질산성 질소 농도가 평균 20.5 mg/L인 유입수를 공급하여 운전하였다. Reactor #1의 유출수 평균 질산성 질소 농도는 12.5 mg/L로 나타났고 reactor #2, #3, #4는 각각 11.5 mg/L, 9.7 mg/L, 9.4 mg/L로 나타났다. 이 때 질산성 질소 제거율은 반응조 번호에 따라 각각 39.0%, 44.7%, 52.7%, 54.5%로 나타났다. 질산성 질소 제거량은 각각 119.0 mg/d, 134.0 mg/d, 172.8 mg/d, 177.6 mg/d로 나타났으며 전류이용 효율은 43.1%, 49.4%, 58.2%, 59.8%로 나타났다.

질산성 질소 부하량은 HRT 5.25시간, 전류 공급량을 100 mA로 운전된 BER의 질산성 질소 부하량인 $93.7 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^3 \cdot \text{d}$ 와 비슷하지만 각 반응조의 질산성 질소 제거효율은 전류 공급량을 100mA로 운전한 반응조들의 질산성 질소 제거효율보다 낮은 39.0%, 43.5%, 52.2%, 53.5%로 나타났고 전류이용효율도 43.1%, 48.1%, 57.7%, 59.3%로 감소하는 것으로 나타났다. 반응조 유출수의 질산성 질소 농도가 높게 나타나고 제거율이 낮아진 것은 전류밀도가 4.0 A/m^2 에서 4.8 A/m^2 로 증가함에 따라 전극판에서 수소가스 방해기작이 발생하여 탈질효율이 급격하게 감소하였기 때문에 사료된다.

Reactor #1의 전극판에서 제거된 질산성 질소 제거량은 119.0 mg/d로 측정되고 reactor #2, #3, #4의 담체에 부착되어 있는 독립영양 탈질 미생물에 의해 제거되는 질산성 질소량은 담체 충진율이 증가함에 따라 각각 15.0 mg/d, 53.8 mg/d, 58.6 mg/d 증가하는 것으로 나타났다. 전류 공급량을 100mA로 운전된 BER와 비교시 전류 밀도가 증가함에 수소방해기작에 의해 전극판에서 제거된 질산성 질소량은 150 mg/L에서 119 mg/L로 급격하게 감소하였으나 담체에 부착되어있는 탈질미생물에 의한 질산성 질소 제거량은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 기질 공급이 충분한 조건에서 전류 공급량이 100 mA에서 120 mA로 증가함에 수소공급량이 증가하여 담체에 부착된 탈질미생물에 의한 질산성 질소 제거량은 증가할 것으로 예상되

었지만 비슷한 값을 나타내었다. Kikuchi et al(2006)는 물의 전기분해장치를 이용하여 전류밀도 변화에 따른 수중의 수소 용존량 변화에 대하여 연구한 결과, 일정범위의 전류밀도 구간에서는 전류밀도가 증가함에 따라 음극에서 발생하는 수소가스량이 증가하여 용존 수소량이 증가하지만 범위 이상의 전류밀도를 공급하였을 경우에는 전극판에서 수소가스 발생량이 급속하게 증가하여 수소버블을 형성하게 되어 수중에 용해되지 않고 대기로 배출되는 현상이 발생하여 전류밀도를 증가하여도 수중으로 용해되는 수소량은 크게 증가하지 않는다고 보고하였다. 따라서 전류 공급량이 100 mA 에서 120 mA로 증가함에 따라 전류밀도가 4.0 A/m²에서 4.8 A/m² 증가된 운전조건에서 음극에서 발생된 수소가스가 버블로 형성되어 대기로 배출되는 수소량이 증가하여 반응조 내 용존 수소량은 전류밀도가 4.0 A/m²로 공급된 반응조 내의 용존 수소량과 큰 차이가 없는 것으로 판단되고 따라서 담체에 부착된 탈질미생물의 용존 수소 사용량에는 큰 차이가 없어 질산성 질소 제거량은 비슷한 값을 나타낸 것으로 사료된다.

담체가 충전된 BER을 이용한 실험을 통하여 적용된 용적부하에서 95%의 질산성 질소 제거효율을 얻기 위해서는 수리학적 체류시간이 7시간, 전류 공급량이 100 mA (전류밀도: 4.0 A/m²), 담체 충전율이 16% 이상인 조건을 유지해야 하는 것으로 나타났다.

이때 제거되는 총 질산성 질소량 230.4 mg/d 중 전극판과 담체에 부착된 탈질미생물에 의해 제거된 질산성 질소량은 각각 178.2 mg/L, 52.2 mg/L로 나타났다. 전극판과 담체에 부착된 미생물을 탈착시켜 미생물량을 측정된 결과 각각 410 mg MLVSS와 155 mg MLVSS로 나타나 단위 미생물당 질산성 질소 제거량은 각각 0.435 g NO₃⁻-N/g MLVSS · d 와 0.336 NO₃⁻-N/g MLVSS · d 로 나타났다. Vasiliadou et al(2006)는 질산성 질소 농도가 80 mg/L, 독립영양 탈질 미생물의 부유성 미생물 농도를 180 mg VSS/L로 유지하고 수소가스를 분사식으로 주입하여 운전하였을 때 단위 미생물량 당 질산성 질소 제거율은 0.53 g NO₃⁻ - N/g VSS · d 로 나타났다고 보고하였고 Ghafari et al(2009)는 회분식 반응조에 수소가스를 분사식으로 주입하며 운한 결과 단위 미생물량당 질소제거율은 0.32 g NO₃⁻ - N/g VSS · d로 보고하여 본 연구와 비슷한 결과를 나타냈다. .

4. 결 론

본 연구에서는 표면적이 일정한 전극판이 설치된 BER에 전류 밀도를 변화시키며 회분식과 연속식으로 운전하여 질

산성 질소 제거를 위한 적정 전류밀도를 도출하고, 충진율이 다르게 담체가 충전된 BER에 수리학적 체류시간과 전류밀도 변화가 질산성 질소 제거 효율과 전류이용 효율에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3개의 BER에 전류밀도를 2.0 A/m², 4.0 A/m², 4.8 A/m² 로 변화시켜 회분식으로 운전한 결과 전류 밀도가 4.0 A/m² 로 유지된 reactor #2에서 가장 높은 질산성 질소 제거량 162.0 mg NO₃⁻-N/d 로 나타났으며 시간에 따른 질산성 질소 농도 변화는 0차반응을 나타내었다.

2. BER에 담체충진율을 각각 0% 8%, 16%, 24%로 변화시켜 충전된 반응조를 전류밀도와 수리학적 체류시간을 변화시켜 운전한 결과, 충진율 16%, HRT 7시간, 전류밀도 4.0 A/m² 로 운전된 반응조가 BER 최적 운전조건으로 나타났으며 이때 질산성 질소 제거효율과 전류이용 효율은 각각 95.4%, 93.8%로 나타났다.

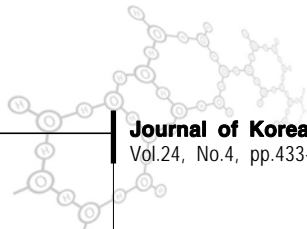
3. 담체가 16% 충전된 BER을 전류 밀도를 4.0 A/m²로 유지하고 수리학적 체류시간을 7시간으로 운전하였을 경우 총 질산성 질소량 230.4 mg/d 중 전극판과 담체에 부착된 탈질미생물에 의해 제거된 질산성 질소량은 각각 178.2 mg/L, 52.2 mg/L로 나타났다. 전극판과 담체에 부착된 독립영양 탈질 미생물에 의해 제거된 질산성 질소량은 각각 410 mg MLVSS와 155 mg MLVSS 이었으며 단위 미생물당 질산성 질소 제거량은 각각 0.435 g NO₃⁻-N/g MLVSS · d 와 0.336 NO₃⁻-N/g MLVSS · d 로 나타났다. 따라서 담체가 충전된 BER은 독립영양 탈질 미생물량을 증대하여 수소이용 효율을 증가시킴으로서 효과적으로 질산성 질소를 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2009년 경희대학교 연구년 지원에 의한 결과입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- APHA, AWWA, and WEF (2005) Standard methods, Washington D.C: APHA
- Feleke Z, Araki K, Sakakibara Y, Watanabe T, Kuroda M. (1998) Selective reduction of nitrate to nitrogen gas in a biofilm-electrode reactor, *Water Res.*, 32(9), pp.



- 2728–2734.
- Ghafari, S., Masitah Hasan, Mohamed Kheireddine Aroua (2009) Effect of carbon dioxide and bicarbonate as inorganic carbon sources on growth and adaptation of autohydrogenotrophic denitrifying bacteria, *Journal of Hazardous Materials*, 162, pp. 1507–1513.
- Islam, S., Suidan, M.T. (1998) Electrolytic denitrification: long term performance and effect of current intensity, *Water Res.* 32(2), pp. 528–536.
- Kikuchi K., Yoshinori Tanaka, Yasuhiro Saihara, Miho Maeda, Masaaki Kawamura, Zempachi Ogumi (2006) Concentration of hydrogen nanobubbles in electrolyzed water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, pp. 914–919.
- Kurt M. Dunn U., Bourne J. R. (1987) Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H₂ in a fluidized-bed biofilm reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, 29, pp. 493–501.
- Lee K. C., and Rittmann B. E. (2002) Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Wat. res.*, 36, pp. 2040–2052.
- Sakakibara, Y., Kuroda, M. (1993) Electric prompting and control of denitrification, *Biotechnol. Bioeng.*, 42, 535–537.
- Vasiliadou, I. A., S. Siozios, I. T. Papadas, K. Bourtzis, S. Pavlou, D.V. Vayenas (2006) Kinetics of Pure Cultures of Hydrogen-Oxidizing Denitrifying Bacteria and Modeling of the Interactions Among Them in Mixed Cultures, *Biotechnology and Bioengineering*, 95(3), pp. 513–525.