

論 文

부착성 미생물을 이용한 질산화 및 탈질특성에 관한 연구

Study on the Characteristics of Nitrification and Denitrification
using Attached Microorganism

권 문 선* · 이 의 신**

Moonsun, Kwon* · Euisin, Lee**

ABSTRACT

In this research, characteristics of nitrification and denitrification using the microorganism attached on sponge and plates were examined. The denitrification and nitrification performance were investigated under the anaerobic and aerobic condition for about 2 months. Because the basins of denitrification and nitrification were connected in series, wastewater was flowed from denitrification basin to nitrification one. The 90% of influent flowrate was returned from nitrification basin to denitrification one.

Most of organic material was removed in nitrification basin, whereas the only exact amount of organics required in denitrification process was removed in denitrification one. This experiment resulted in that heterotrophic bacteria existing in aerobic basin governed the removal efficiency of organic compounds. In case the influent BOD concentration into nitrification basin was 80 mg/l, it did not affect to accumulation of nitrifying bacteria, the balance of heterotrophic bacteria was proved to be an important factor in nitrification/denitrification method such as anaerobic and aerobic cycling type.

1. 서 론

1970년대부터의 경제성장으로 우리 나라는 빈곤으로부터 탈출하여 많은 대가를 지불하면서 급이적인 발전을 이룩하여왔다. 그 대가는 너무나 컸고, 현재까지도 그 꼬리를 물고 있다. 이때부터 현지화되기 시작한 공해는 여러 분야에서 수습하지 못할 정도로 심화되고 있는 실정이다.

수질오탁의 원인은 생활배수, 산업폐수, 농업배수 및 축산폐수 등이 충분히 처리되지 못하고

배출되는데 기인한다. 산업폐수, 농업배수 및 축산폐수의 처리도 중요하나 최근 공공용수역에 부하되는 오락부하중 생활배수가 상당한 비율을 차지하게 되었다.

생활배수는 각 가정에서 하수관을 통하여 하수처리장에 오수를 수합하여 처리하는 것이 기본이다. 하수도의 보급은 전국적으로 약 33% 정도¹⁾이며, 인구의 급격한 증가와 1인당 물사용량의 증가로 인해 점차 증신되고 있으며, 또한 오니처리의 중요성도 높아져 이에도 많은 힘을 기울이게 되었으며, 처리장에 들어온 오수의 단위 공정내에서의 물질수지를 계산하여 어떻게 하면 처리 시스템을 보다 효율 좋게 운전할 것인가

* 전북산업대학교 토목공학과 교수

** 한국과학기술원 토목공학과 연구원

가가 급후의 연구과제가 되고 있다. 또 하나의 큰 과제는 새로운 처리법을 실용화하는 것인데, 현재 우리나라에서는 활성오니법이 많이 채용되고 있으며, 이 처리법의 주 목적은 유기물의 제거에 있다. 최근 수도수의 이취미 문제와 직조로 대표되는 현상이 나타나는 호소와 내만의 부영양화문제를 해결하기 위하여서도 하수처리장에서의 질소·인등의 제거가 급선무가 되고 있다.

본 연구에서는 하수중의 질소에 주목하여 그것을 어떻게 제거한 것인가에 대하여 검토한다. 질소처리는 1970년대 초까지는 수생식물에 대한 암모니아 독성과 NOD(Nitrogenous Oxygen Demand)를 고려하여 하수중에 존재하는 유기성이나 암모니아성 질소를 미생물을 이용하여 질산화시켜 질산성질소로 변형시키는 질산화 공정만으로 만족하였으나 질산성질소는 부영양화의 원인물질인 외에도 인체내에서 Hemoglobin과 결합하여 Methemoglobin을 형성함으로써 유아에게 산소결핍증인 Methemoglobinemia를 유발하고, 질산화과정이나 질산성질소의 환원과정에 생성되는 아질산성질소는 발암물질인 Nitrosamine을 형성하는 것으로 알려져 현재는 질산성 질소를 탈질화하여 N_2O , N_2 형태를 수중에서 완전히 제거하는 것을 목표로 한다²⁾. 본 연구에서는 질소 제거법으로서 생물학적 질산화

탈질법에 주목하여 부작성 질산화균 및 탈질균을 이용하기로 하였다. 부작성 질산화 및 탈질에 대한 대표적인 연구는 회전원판법³⁻⁶⁾이 많이 연구되어 왔으나, 최근 스폰지를 이용한 질산화 및 탈질^{7,8)}에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 이러한 연구성과를 근간으로 하여 부작성 미생물을 이용한 질산화탈질법의 개발을 목표로 한다.

2. 실험방법

(1) 실험장치

질산화균 및 탈질균의 부착매체로서 스폰지 및 플라스틱판을 이용하여, 비표면적이 다른 2개의 실험장치를 설치하였다. 그 개략은 Fig. 1에 나타내는 바와 같이 조의 용적은 원래의 반응조에서 1.8ℓ이었는데, 탈질조의 용적은 조의 개조에 의해 약간 감소하였다. 탈질조의 반응부에는 플라스틱판을 삽입하여 상하간류식으로 물이 흐르도록 설계했다. 질산화조에는 1cm의 입방체의 스폰지를 180개(체적 총질운 10%)를 투입했다. 탈질조의 유효용적은 감소하여 탈질조의 비표면적 및 유효용적은 $100\text{ m}^2/\text{m}^3$ 및 $1,290\text{ cm}^3$ 이었다. 이 두개의 조를 탈질조, 질산화조의 순으로 직렬로 연결하여 질산화조로부터 탈질조에 순환

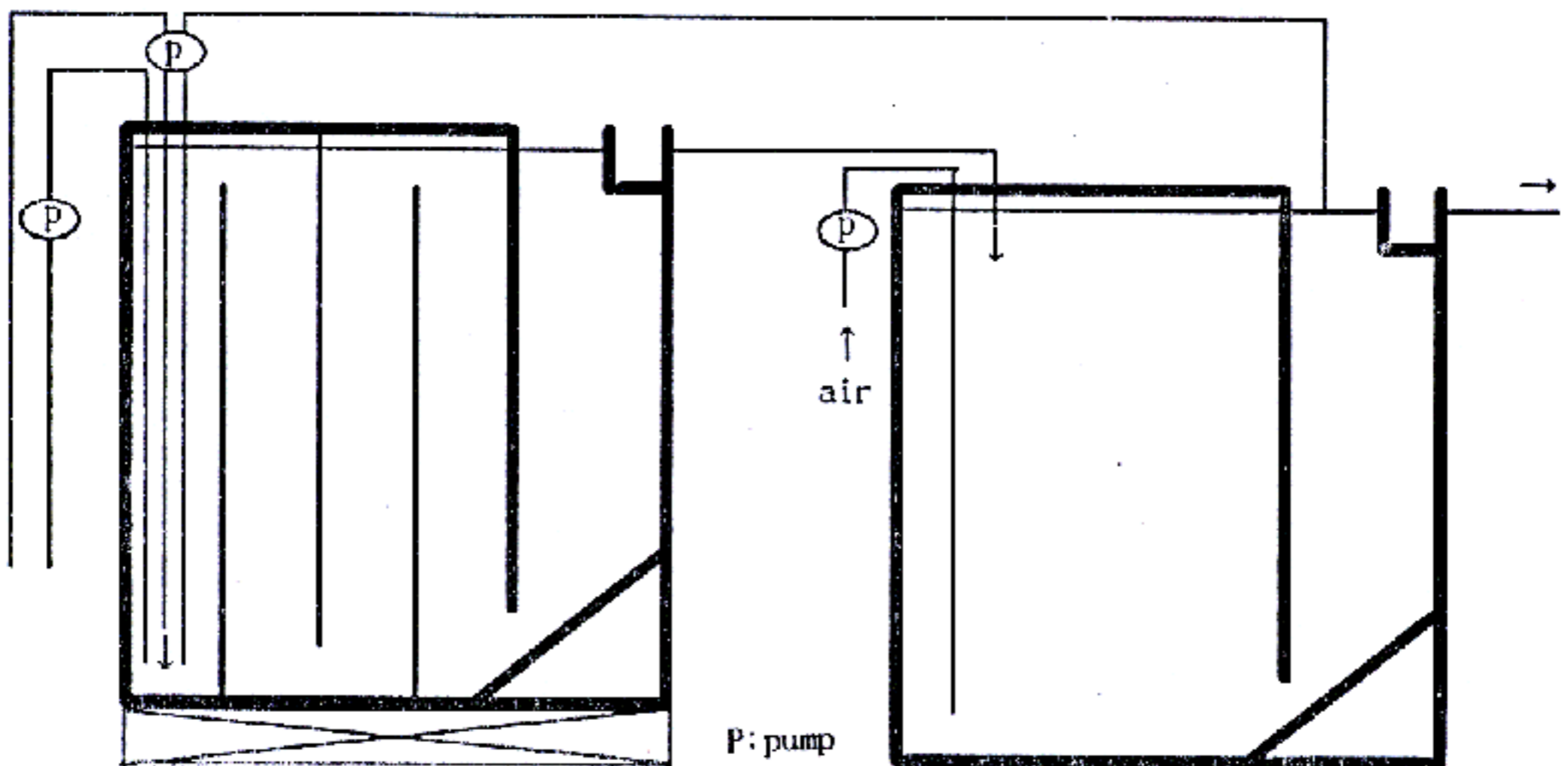


Fig. 1. Experimental apparatus

률이 약 90%(유입수량에 대하여)로 액을 순환시켰다. 한편 유입수량 및 순환유량의 설정치는 220 ml/hr 및 200 ml/hr이다. 탈질조에는 무정을 하여 부산소상태가 유지되도록 하였고, 질산화조에서는 에어 펌프로 포기를 행하여 호기성 상태 및 완전혼합 상태가 유지되도록 하였다.

(2) 유입기질

처리해야 할 도시하수의 수질을 BOD 150 mg/l 및 암모니아성 질소 30 mgN/l로 상정하여, 인산성인 2 mgP/l, 알칼리도 200 mgCaCO₃/l로 했다. 구체적인 기질조성을 Table 1에 나타낸다. 기질은 저류조에서의 부패를 방지하기 위하여 유기성의 것과 무기성의 것을 분할하여 각각의 유량비가 1:10이 되도록 하여 장치에 유입시켰다.

Table 1. Components of substrate

(a) organic substrate

component	added amount
glucose	1.16 g
polypeptone	1.16 g
distilled water	1,000 ml

(b) inorganic substrate

component	added amount
NH ₄ Cl	128 mg
KH ₂ PO ₄	11 mg
NaHCO ₃	381 mg
MgSO ₄ · 7H ₂ O	66 mg
distilled water	1,000 ml

(3) 운전조작

실험장치를 20°C의 항온조에 설치하여 인공하수를 가득 채워 하수처리장의 반응오너를 식중하여 운전을 개시하였다. 스폰지 및 플라스틱상의 생물막의 형성을 촉진하기 위하여 운전개시 초기의 3일간은 연속적으로 하수를 유입시킴과 동시에 조내의 물을 유출부로 부터 유입부로 유입수량의 100배 정도의 유량으로 순환시켰으며 약 15일간 부착성 미생물을 순양하였다. 체류시간은 탈질조에서 6시간, 질산화 조에서 8.3

시간이 되도록 설정하였다.

(4) 수질의 분석

운전기간중 주 2회정도의 빈도로 채수를 행하였다. 채수지점은 유출수, 탈질조 유출수 및 유입수에서 이 순으로 채수를 하였고, 측정항목은 BOD, 알칼리도, 암모니아성 질소, 산화성 질소 및 전질소였다. 측정항목을 Table 2에 표시한다.

Table 2. Measuring items and analysis method

Item	Analysis method
BOD	Winkler Method
Alkalinity	Titration Method
T-N	Spectrophotometer (UV)
NO ₂ ⁻ -N	Cu-Cd Column Reduction Method
NH ₄ ⁺ -N	Indo-phenol method

(5) 질산화활성의 측정

실험기간중 질산화균의 질산화능력을 파악하기 위하여 질산화 조내의 스폰지에 대하여 질산화 활성의 측정을 다음과 같은 방법으로 행하였다. 즉 조로 부터 스폰지를 50개 뽑아내어 1l의 비이커에 넣고, Table 3의 기질을 500 ml를 넣어(체적충진율 10%) 포기를 행하면서 실험을 개시하였다. 또한 실험은 20°C의 항온조에서 행하였고 이 비이커로 부터 정기적으로 채수를 행하여 산화성질소의 농도를 측정하여 그 증가속도로 부터 스폰지의 질산화활성을 구하였다.

Table 3. Components of substrate

component	added amount
NH ₄ Cl	58 mg
KH ₂ PO ₄	5 mg
NaHCO ₃	115 mg
MgSO ₄ · 7H ₂ O	30 mg
distilled water	1,000 ml

3. 실험 결과 및 고찰

(1) BOD의 변화

BOD의 변화를 Fig. 2에 나타낸다. 유입수의 BOD는 실험기간중 160~200 mg/l 정도의 사이

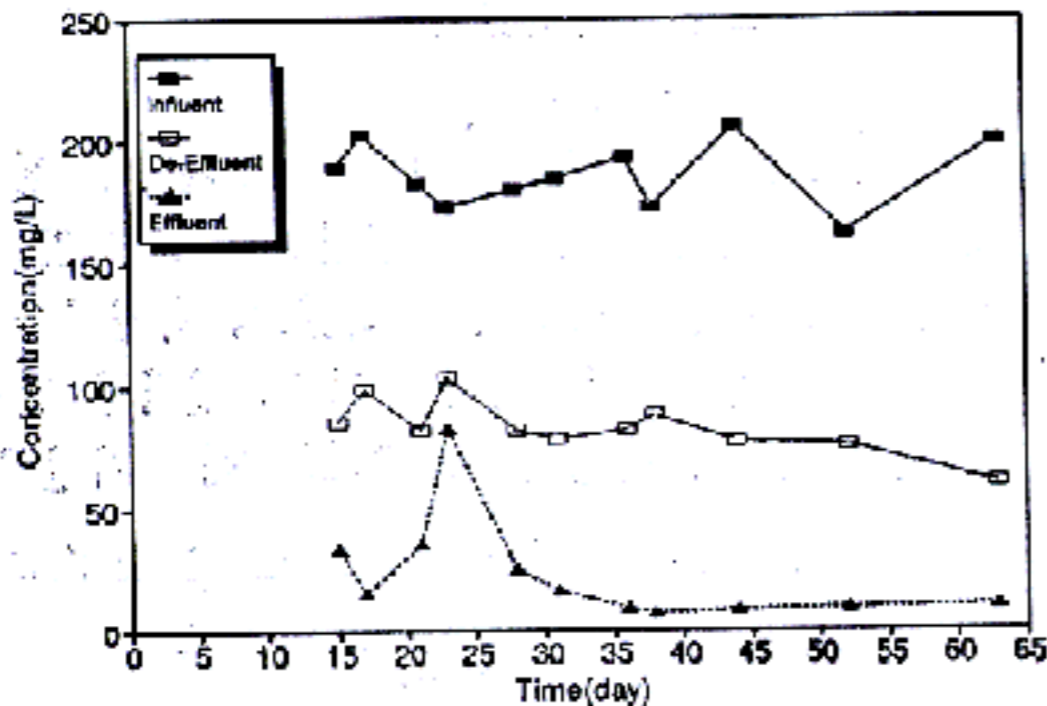


Fig. 2. Daily variation of BOD
De-reactor: effluent from denitrification basin.

를 맺들었다. 이것은 용적부하로 환산하면 0.3 kgBOD/m³/day 정도에 상응한다. 탈질조로부터 질산화조에의 유출수에서는 60~100 mg/l 정도인데 실험기간이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 보였다. 유출수에서는 개시초에는 30 mg/l 정도로 그후 감소하기 시작했으나 일시적으로 증가한 후 다시 감소하여, 30일째 이후에는 10 mg/l로 안정되었다. 24일째의 일시적인 증가는 질산화활성을 측정하기 위하여 질산화조로부터 1/3정도의 스폰지를 추출하여 약 6시간의 질산화 활성 측정을 위한 회분식 실험후에 보이고 있다. 이 때에는 스폰지를 고농도의 암모니아성 질소를 포함하고 있는 무기물만으로 된 기질중에 넣어두었기 때문에 스폰지 부착 미생물이 급격한 환경의 변화의 영향을 크게 받았기 때문인 것으로 판단된다. 또한 이 정도의 증가라면, BOD에 관해서는 1주간 이내에 처리성질이 회복되는 것도 알 수 있었다.

탈질조, 질산화조 및 전체에서의 BOD 제거율이 시간변화를 Fig. 3에 나타낸다. 여기에서의 제거율은 각 조에 실제로 유입되는 양을 기초로 계산한 값이다. 즉, 탈질조의 경우는 유입수와 순환수가 10:9의 비율로 혼합되므로 실제의 농도로서는 상당히 희석되어 낮다는 점을 고려한 것이다. 그림으로 부터 탈질조에서의 BOD의 제거율은 변동은 있었으나 25% 전후가 되는 경우가 많다. 또한 이 제거율은 농도로는 25 mg/l 정도에 상당하며, 이 실험의 산화성질소농도(최대

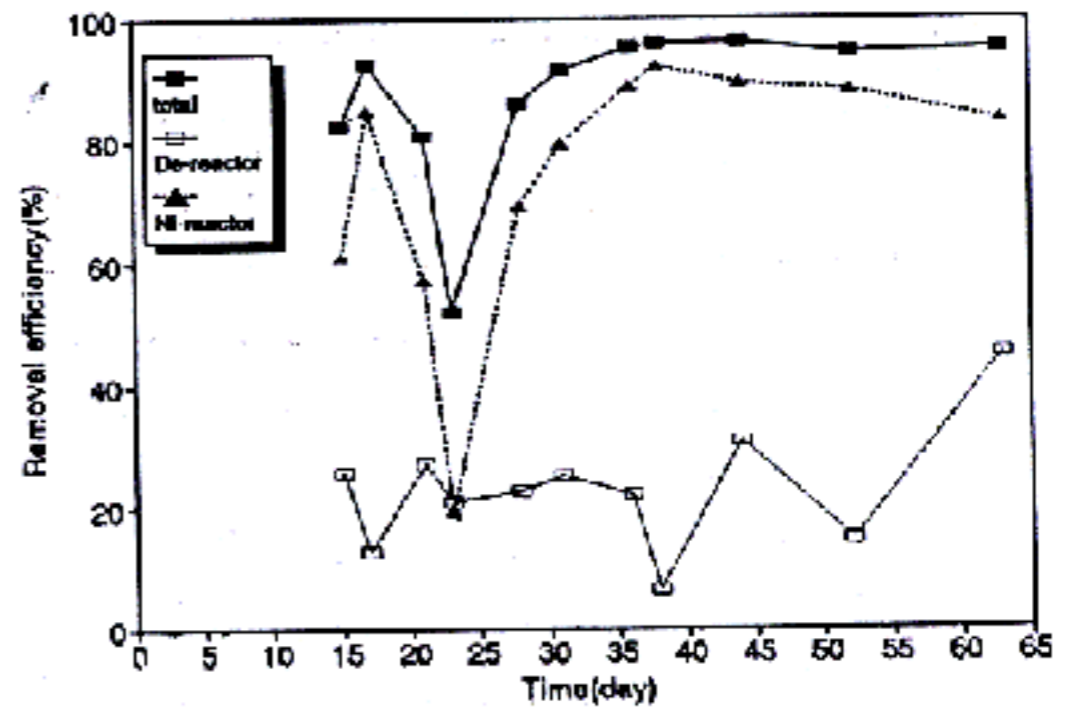


Fig. 3. Daily removal efficiency of BOD
Ni-reactor: effluent from nitrification basin

12 mgN/l)에서는 탈질에 의한 BOD의 감소는 이정도 밖에 소요되지 않는 것으로 나타났다. 탈질조로부터 유출하는 잔존 BOD중 실험후기에 안정기에서 90%가 질산화조에서 제거되고 있으며, 전체로서 실험후기에서 95% 전후의 BOD가 제거되었다. 따라서, 질산화조에서의 BOD제거율의 대소가 전체의 제거율에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

(b) 각종 질소

유입수, 탈질조 유출수 및 유출수의 전질소, 암모니아성 질소, 산화성질소의 시간변화를 Fig. 4, Fig. 5, 및 Fig. 6에 나타낸다.

유입수에서는 실험기간중 암모니아성질소가 25 mgN/l 전후, 전질소가 50 mgN/l 전후였다. 그러나, 산화성 질소는 10 mgN/l으로 높은 농도였는데 예정치로 설정할 수 없었다. 그 원인으로서는 원래 시수중에 산화성질소가 포함되어

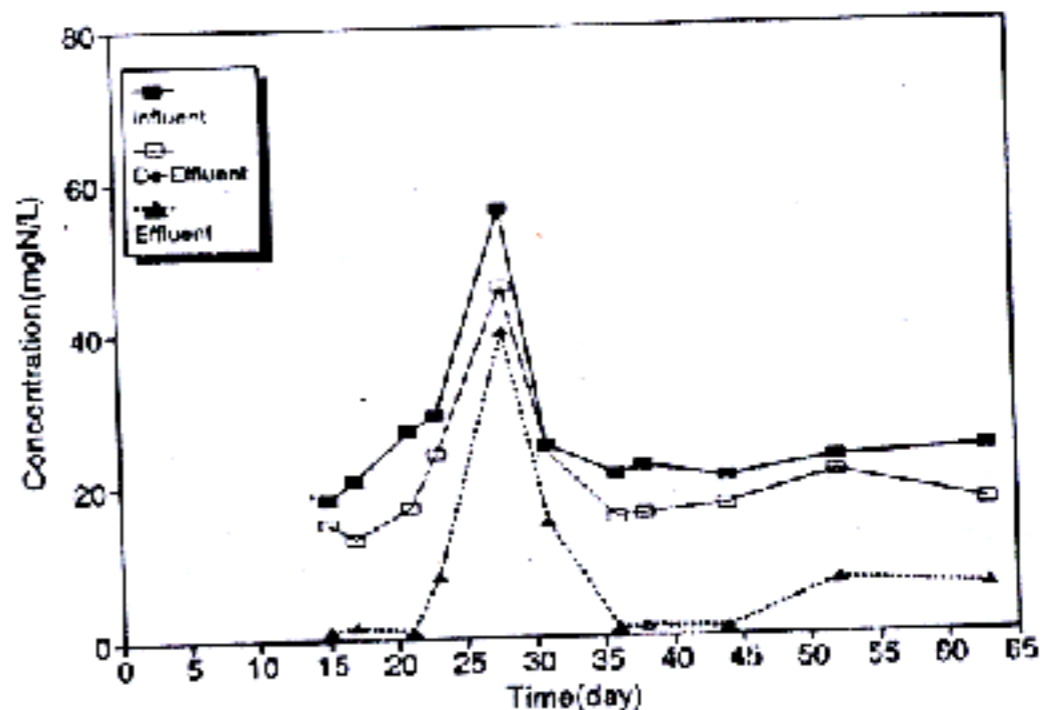


Fig. 4. Daily variation of T-N

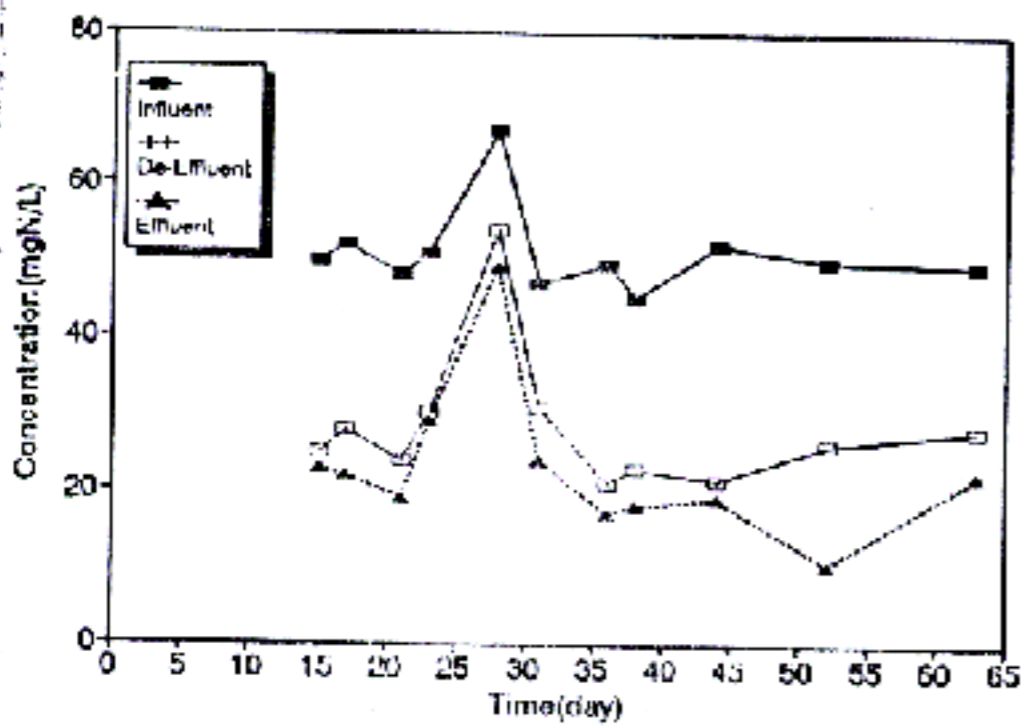


Fig. 5. Daily variation of NH_4-N

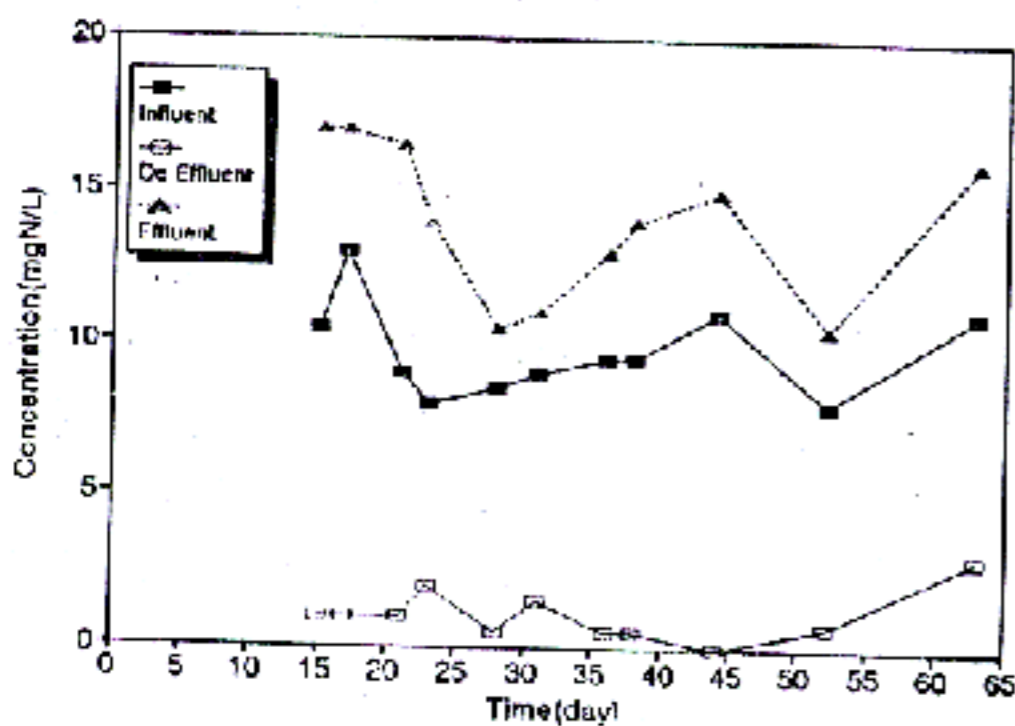


Fig. 6. Daily variation of NO_x-N

있었다는 것(수 mgN/L)과 기질층의 암모니아성 질소가 장치에 유입되기 전에 산화성질소로 변화해 버렸기 때문인 것으로 판단된다. 탈질조 유출수의 산화성질소는 실험기간 중 거의 1 mg N/L 정도나 그 이하이며, 탈질율은 90% 이상이 되어 거의 완전한 탈질이 이루어지고 있다. 안정기에는 질산화조 유출수중의 암모니아성 질소 농도는 수 mgN/L 이하로 질산화가 충분히 진행되고 있음을 알 수 있었다. Fig. 2와 Fig. 5를 비교하면, BOD와 마찬가지로 질산화활성 측정 후 24일째에 암모니아성질소의 질산화율도 저하되었다. 이 원인으로서 유입수중의 암모니아성 질소농도가 증가되었다는 것과 질산화조에서의 BOD 제거효율의 저하에 의해 질산화조내의 BOD 농도가 증가하여 그 영향이 질산화균에 미친 것으로 판단된다. 이러한 암모니아성 질소와 질산화 효율은 그 전단계에서의 BOD의 처리효율의 영향을 받는 것이 명확해졌다. 따라서, 스

본지에 부착된 질산화균으로 양호한 질산화 성적을 얻기 위해서는 질산화균의 집적이 중요하며, 질산화조에의 유입전에 유기물이 충분히 제거되어야 할 필요가 있다는 것이 확인되었다. 그리고, 그 영향은 수일간에 회복되었다. 또한 28일째에는 암모니아성질소의 유입농도가 지금까지보다 약 2배가 되었다. 이 상태에서도 질산화조에서 질산화되는 암모니아성질소의 양은 거의 변화가 없었다. 이것은 질산화조에서 질산화되는 암모니아성질소양에 맞는 질산화균이 존재하며, 그 시점에서는 그 이상의 질산화가 불가능하다는 것을 의미하는 것으로 판단된다. 전질조의 제거율은 실험기간중 50% 정도였다. 이것은 완전히 질산화탈질이 이루어졌을 경우에 순환율에 의해 계산한 47%에 생물의 증가분을 더한 값과 거의 일치하는 것으로 생각된다.

(c) 알카리도

알카리도의 시간변화를 Fig. 7에 나타낸다. 대체로 질산화탈질에 내용한 변화를 보이고 있다.

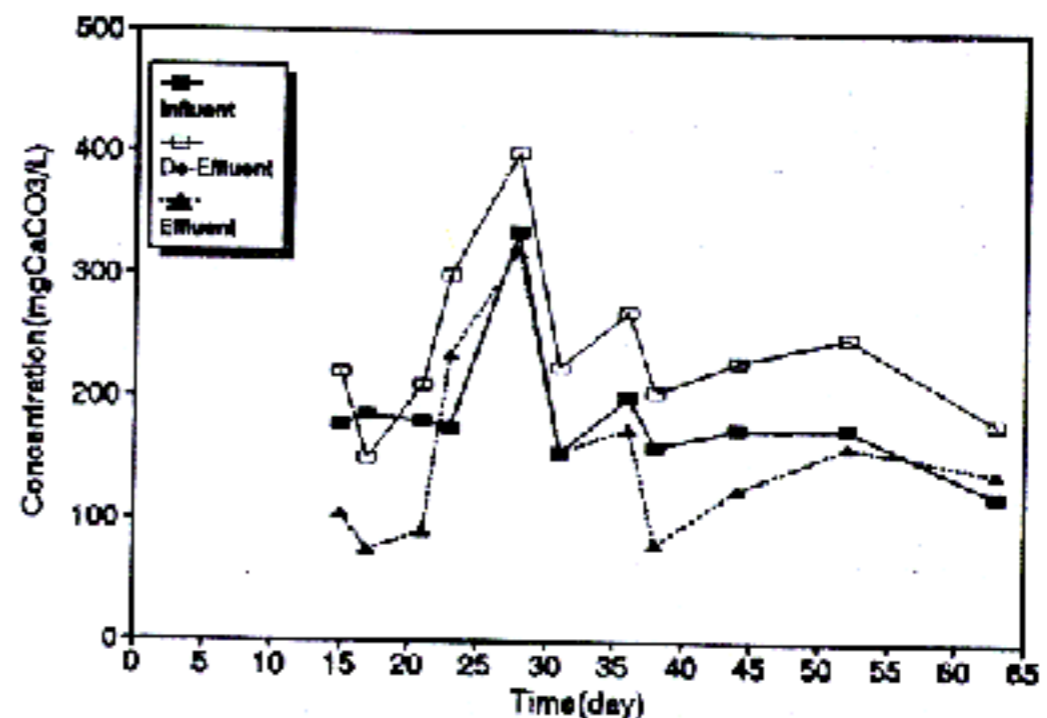


Fig. 7. Daily variation of alkalinity activity

즉, 알카리도는 탈질조에서 증가하여 질산화조에서 감소한다. 질산화조 유출수 중 질산화조내의 농도는 최저 80 mgCaCO₃/l 정도이며 현저한 pH의 저하가 일어날 가능성은 없으며, 알카리도는 이 실험에서 이용한 정도의 양이 존재하면 혐기호기 순환법에서는 완전한 질산화탈질이 일어나도 알카리도가 부족하지 않는 것으로 판단된다.

(2) 질산화 활성

잠재적인 질산화활성의 결과로서 산화성질소의 시간변화를 Fig. 8에 나타낸다. 반응은 암모

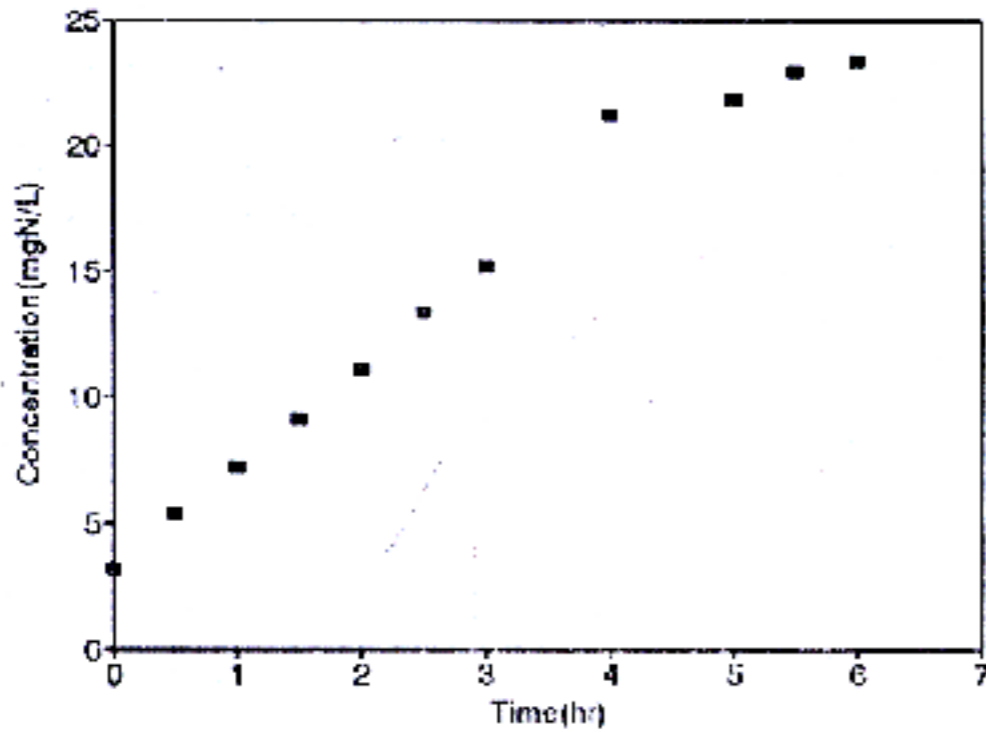


Fig. 8. Variation of nitrification

니아질소농도가 1.5 mgN/l 정도이하로 저하되기까지는 영차반응으로 진행되어, 그 기울기로부터 스폰지 1개당 질산화활성을 구하면 40 $\mu\text{g/hr}\cdot\text{cm}^3\text{-sponge}$ 가 된다. 이 스폰지를 총진율 10%로 이용한 경우 1시간당 4.0 mgN/l의 암모니아성질소를 질산화할 수 있는 것으로 계산된다. 이 질산화탈질의 연속실험에서는 체류시간 4.2시간이고, 산화성질소가 10 mgN/l 정도 증가하고 있으므로 인공기질로 측정된 잠재적 질산화활성의 60% 정도가 실제의 연속실험의 질산화조에서 발현되는 것으로 판단된다. 이와 같이 활성이 100% 발휘되지 않는 것은 완전혼합조이고, 실제의 반응시간이 짧다는 것과 조내의 암모니아성 질소농도가 낮았다는 것에 기인되는 것으로 판단된다.

(3) 수질상호간의 관계

질산화조에서의 단위시간당 산화성질소의 증가량과 알카리도의 감소량과의 관계를 Fig. 9에

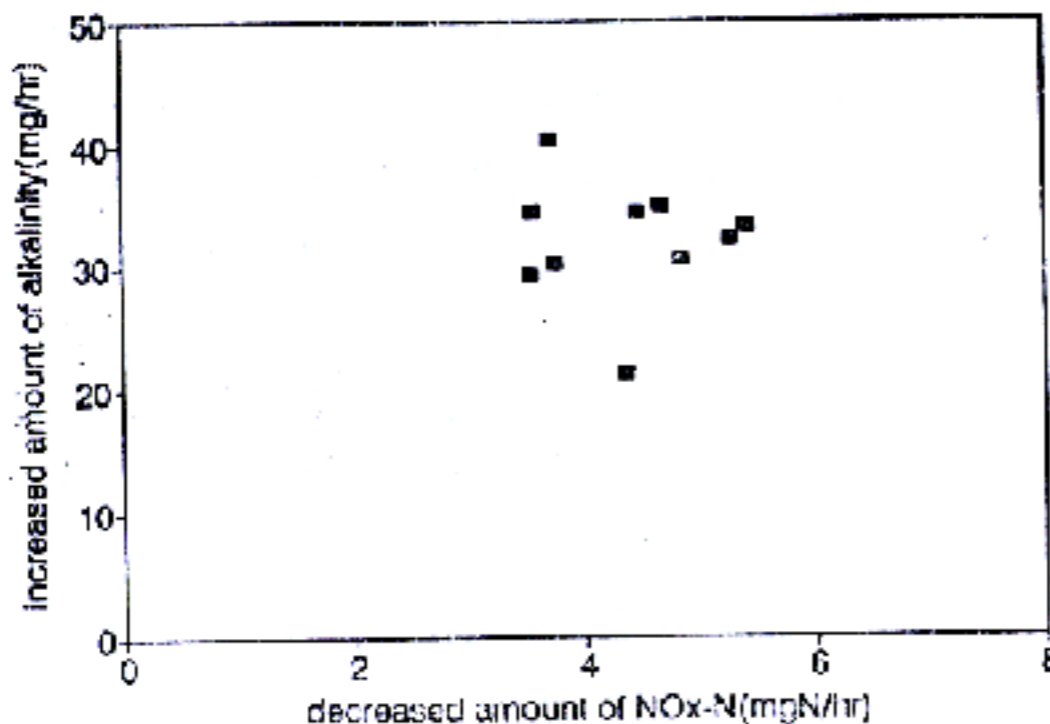


Fig. 9. Relationship between NOx-N and alkalinity

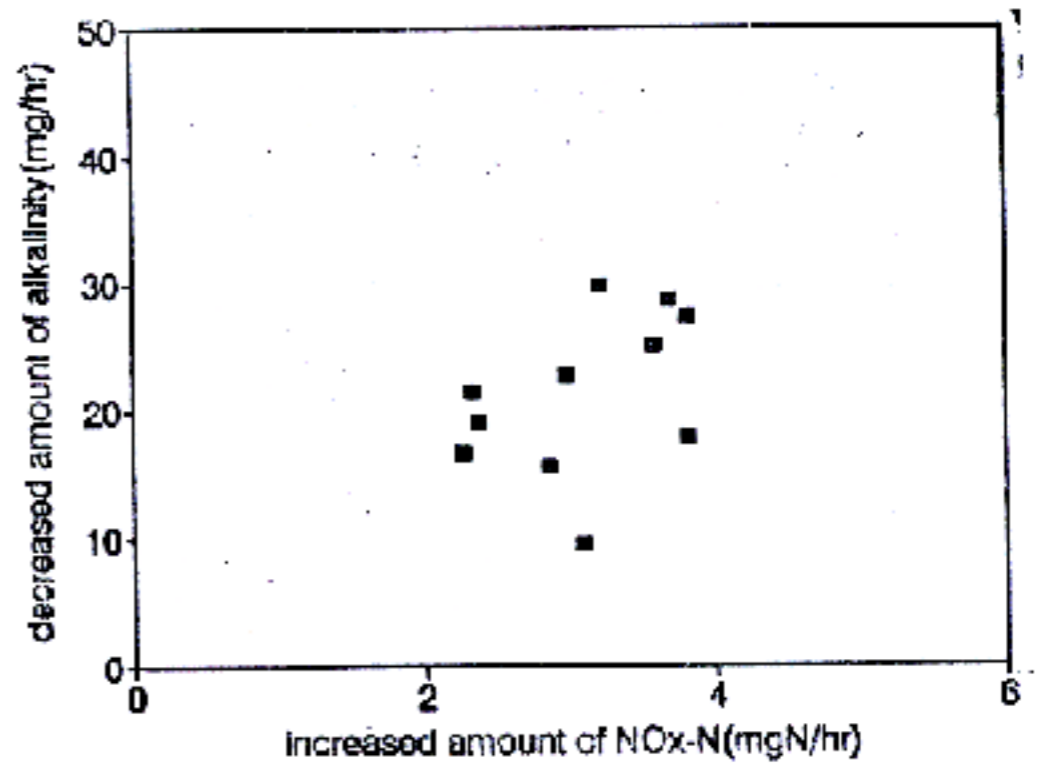


Fig. 10. Relationship between NOx-N and alkalinity in denitrification basin

나타낸다.

이 그림으로 부터 질산화에 의해 소비되는 알카리도는 산화성질소증가량 1g당 7gCaCO₃ 정도인 것을 알 수 있다. 이것은 이론치인 7.14 mgCaCO₃에 근사한 값이라고 할 수 있다. 다음, 탈질조에서의 단위시간당 산화성질소의 감소량과 알카리도의 증가량과의 관계를 Fig. 10에 나타낸다.

이 그림으로 부터 탈질에 의해 생성되는 알카리도는 환원되는 산화성질소 1g당 7gCaCO₃ 정도인 것을 알 수 있다. 이것은 이론치인 3.57g CaCO₃보다도 상당히 높은 값으로 탈질조에서는 유기물의 분해에 따른 알카리도의 생성등의 요인에 의해서도 알카리도가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 탈질조에서의 단위시간당 산화성질소의 감소량과 BOD의 감소량과의 관계를

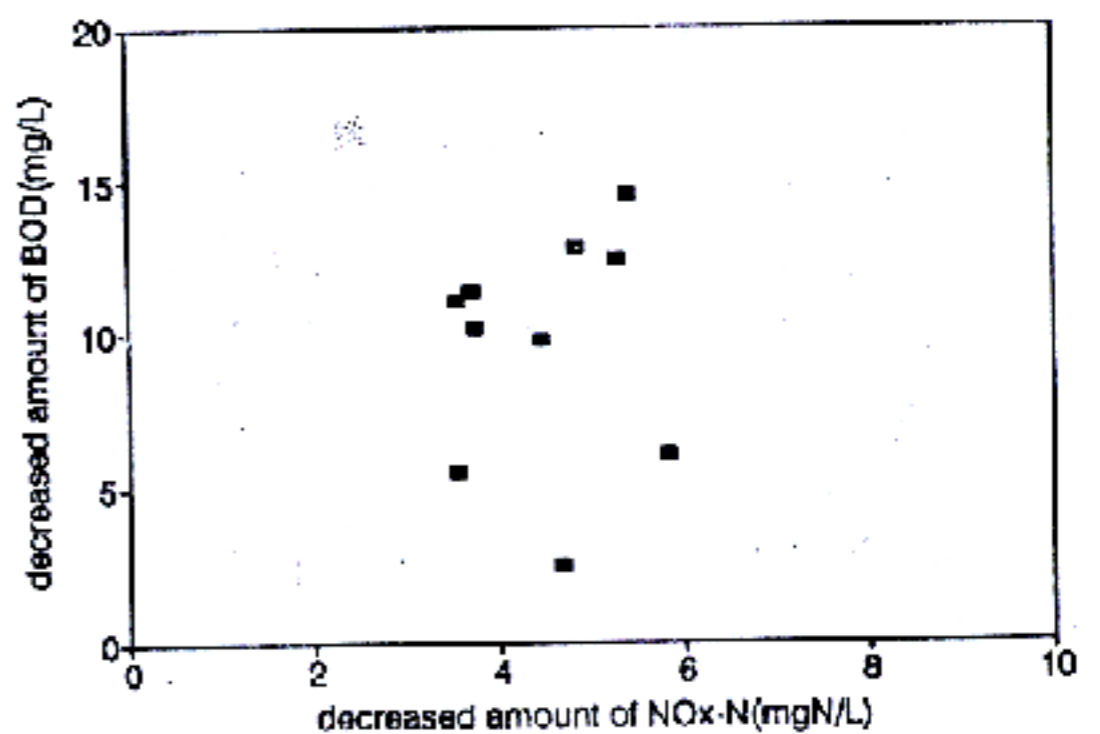


Fig. 11. Relationship between NOx-N and BOD in denitrification basin

Fig. 11에 나타낸다.

그림에 나타난 바와 같이 탈질에 의해 감소된 BOD는 산화성 질소 1gN당 3g 정도인 것으로 계산되었다.

4. 결 론

인공하수를 이용한 질산화탈질실험에 의해 부착미생물에 의한 질산화 및 탈질특성을 검토하였다. 본 법의 특징은 부착성 미생물을 이용하여 질산화균과 탈질균을 다른 조에서 집적시켜 양자가 결합할 수 없도록 한 것이다. 또한 부유성 미생물을 이용하면 질산화균 및 탈질균을 다른 조에서 집적시키기 위해서는 각 조의 다음에 침전지가 필요하게 되지만 부착형의 경우는 그 필요가 없고 이 시스템의 최후에 하나의 침전지를 설치하는 것으로 충분하게 되는 이점이 있다. 기본적으로는 무산소상태의 조를 직렬로 배치하여 호기조에서 무산소조에 액만을 순환시킨다. 이것은 호기조의 질산화균을 무산소조에 유입시키지 않기 위한 것이지만 부착성미생물을 이용하고 있기 때문에 각 조간에 침전지가 필요 없어 아주 용이하다. 하수는 무산소조에 유입되어 호기조에서 유출된다. 이렇게 함으로서 무산소조에서는 호기조에서 순환되어 오는 산화성 질소와 유입수로서 유입되는 유기물로 탈질이 일어나고 호기조에서는 무산소조에서 유입되는 암모니아성 질소가 포기에 의해 공급되는 산소에 의해 질산화가 된다. 이와 같은 방식으로 하면 무산소조에서 상당부분의 유기물이 제거되기 때문에 호기조에 집적된 질산화균에 의해 아주 빠르게 질산화가 일어나게 할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 법에서는 무산소, 호기, 무산소, 호기...의 반복을 조절할 수 있어 시스템화의 융통성을 크게 할 수 있을 것으로 판단된다. 이하에 본 실험의 성과를 요약한다.

① 탈질조에서는 산화성질소의 양에 대응한 분만큼의 유기물밖에 제거되지 않기 때문에 많은 유기물은 질산화조에서 제거되고 있으며, 호기조에 존재하는 타영양성 세균이 유기물의 제거율을 지배하고 있는 것으로 나타났다.

② 혐기호기순환형의 질산화탈질법에서는 타영양세균의 발란스가 매우 중요한 것으로 나타났으며, 질산화조에의 유입수중의 BOD가 80 mg/l 정도이면 질산화균의 집적에는 악영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 환경처, "환경백서 1991" (1992).
2. Sharma, B. and Ahlert, R.C., "Nitrification and Nitrogen Removal", Water Res., Vol. 11, 897-925 (1977).
3. 渡邊義公, 石黒政儀, 西留清, "回轉圓板法の淨化機構に関する研究(Ⅰ)", 下水道協會誌, Vol. 17, No. 195, 14-24 (1982).
4. 遠藤郁男, 田村隆俊, "回轉濾床法に関する實驗的研究", 下水道協會誌, Vol. 18, No. 228, 26-31 (1981).
5. 増田純雄, 石黒政儀, 渡邊義公, "回轉圓板法による窒素除去に関する研究(Ⅰ)", 下水道協會誌, Vol. 16, No. 187, 24-32 (1979).
6. 増田純雄, 石黒政儀, 渡邊義公, "回轉圓板法による窒素除去に関する研究(Ⅱ)", 下水道協會誌, Vol. 19, No. 215, 12-20 (1982).
7. 平山照康, "固定床式段階循環脫窒法による生活排水からの窒素除去", 用水と廢水, Vol. 30, No. 2, 19-24 (1988).
8. 後藤文昭, "スポンジによる下水處理場での硝化促進特性に関する研究", 京都大學修士論文 (1989).