

Biofilter 공정에서 유입 C/N비와 DO가 지하수의 질산성 질소제거에 미치는 영향

이무재[†] · 박상민* · 박노백* · 전항배* · 김공수

충북대학교 공업화학과 · *충북대학교 환경공학과

(2005년 7월 29일 접수, 2006년 3월 9일 채택)

Effect of Influent C/N Ratio and DO on Denitrification of Nitrate Polluted Groundwater in a Biofilter Process

Moo-Jae Lee[†] · Sang-Min Park* · Noh-Back Park* · Hang-Bae Jun* · Kong-Soo Kim

Department of Industrial Chemistry Engineering, Chungbuk National University

*Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

ABSTRACT : In this study, effects of influent C/N(COD/Nitrate) ratio and dissolved oxygen(DO) concentration on biological nitrate removal from groundwater were investigated in the fixed-type biofilter. Influent nitrate of 30 mg/L was removed completely by biological denitrification at the C/N ratio of 10 and 4.0, while residual nitrate of 5 mg/L occurred at the C/N ratio of 2.0, which resulted from deficiency of organic electron donor. Furthermore, nitrite was accumulated up to about 5 mg/L as the C/N ratio decreased to 2.0. Increase in DO concentration also inhibited denitrification activity at the relatively high C/N ratio of 5.0, which decreased the nitrate removal efficiency. Although the influent DO concentration was reduced as low as 0.3 mg/L using sodium sulfite(Na_2SO_3), effluent nitrite was up to 3.6 mg/L. On the other hand, nitrate was completely removed without detection of nitrite at the DO concentration of 0.3 mg/L using nitrogen gas(N_2) sparging. The organic matter for denitrification in biofilter were in the range from 3.0 to 3.5 gSCOD/g NO_3^- -N, while utilized these values increased at the high DO concentration of 5.5 mg/L. In addition to the high DO concentration and the low influent C/N ratio, DO control by chemical such as sodium sulfite affected on biological denitrification, which resulted in the reduction of nitrate removal efficiency and nitrite build-up in a biofilter.

Key Words : Biological Denitrification, Biofilter, Effect of C/N and DO, Nitrite Build-up

요약 : 고정상 생물여과지(biofilter)에서 유입 C/N(COD/Nitrate)비와 용존산소(DO) 농도가 지하수로부터 질산성 질소를 제거하는데 미치는 영향을 관찰하였다. 유입 C/N비 10과 4.0에서 30 mg/L로 유입된 질산성 질소는 생물학적 탈질반응에 의해 완전히 제거되었다. 반면, 유입 C/N비 2.0에서는 전자공여체가 부족하였기 때문에 5.0 mg/L의 질산성 질소가 유출되었다. 게다가, 유입 C/N비가 2로 감소함에 따라 5.0 mg/L에 달하는 아질산성 질소가 발생하였다. 유입 C/N비 5에서 DO 농도의 증가는 탈질반응을 저해하였으며, 질산성 질소제거효율을 감소시켰다. 아황산나트륨(Na_2SO_3)을 이용하여 유입 DO농도를 조절할 경우, 0.3 mg/L의 낮은 DO에도 불구하고 유출수 중 3.6 mg/L의 아질산성 질소가 잔류하였다. 반면, 질소가스를 이용하여 DO농도를 0.3 mg/L로 조절한 경우, 유입된 질산성 질소는 완전히 제거되었으며, 아질산성 질소는 검출되지 않았다. 생물여과지에서 유입된 질산성 질소를 제거하는데 소비된 유기물은 3.0~3.5 gSCOD/g NO_3^- -N의 범위이었으나, DO 농도가 5.5 mg/L로 증가함에 따라 소비된 그 양은 증가하였다. 높은 DO 농도 및 낮은 유입 C/N비와 함께 아황산나트륨을 이용한 DO 농도 조절은 생물학적 탈질반응에 영향을 주었으며, 질산성 질소제거효율을 감소시키고 아질산성 질소가 축적되었다.

주제어 : 생물학적 탈질, 생물여과지, C/N비와 DO 영향, 아질산성 질소 축적

1. 서론

환경부(2004)에 의하면 2003년 현재 전국 인구의 약 6%가 간이상수도 및 소규모급수시설 등에 생활용수를 의존하고 있으며, 이들 중 68% 이상이 상수원으로 지하수를 사용하고 있다.¹⁾ 최근에는 축산분뇨나 질소비료 등에 의한 질산성 질소 오염이 심화되고 있어 소규모 농어촌 지역에 대한 보건상의

위해성 문제가 제기되고 있으며, 질산염농도(NO_3^- -N)를 10 mg/L로 규제하고 있다. 반면, 실제로 간이상수도시설의 수질을 조사한 결과, 전체 시설 중 2.5%는 먹는 물 수질기준을 초과하는데, 이들의 25%는 질산성 질소농도 항목을 초과하는 것으로 조사되었다.¹⁾ 일반적으로 토양층을 통과하면서 질산화반응에 의해 대수층에서의 질산성 질소가 발생되는데, 지하수의 수리학적 특성상 오염된 지하수는 자연적인 회복이 거의 불가능하다.

상수원으로부터 질산성 질소의 제거는 이온교환(Ion Exchange), 역삼투(Reverse Osmosis), 전기투석(Electrodialysis) 및

[†] Corresponding author

E-mail: mjlee@youngsung.co.kr

Tel: 043-298-2398

Fax: 043-297-2012

증류(Distillation) 등의 다양한 방법에 의해 가능하나, 생물학적 탈질반응에 의한 제거는 효과적인 대안의 하나로 많은 연구자들에 의해 수행되어 왔다.²⁻⁴⁾ 생물학적 탈질에 의한 지하수의 탈질은 주로 생물막(Biofilm) 공정이 이용되는데, 회전원판법(Rotating Biological Contactor), 유동상 또는 고정상(Fluidized or Fixed bed) 생물반응기 및 침지형(Submerged) 생물여과지 등이 활용된다.⁵⁾ 반면, 생물학적 지하수탈질은 온도와 pH 조절은 물론, 용존산소(DO)가 엄격히 제어되어야 하며, 외부에서 전자공여체를 공급해야 하기 때문에 적절한 유입 C/N비를 조절하여 탈질반응 후 잔류 COD에 의한 2차적인 유기성 오염을 최소화할 필요가 있다.

탈질반응에 대한 DO의 저해영향은 이미 널리 알려져 있으며, 일반적으로 낮은 농도에서도 탈질반응은 중지되는 것으로 믿어져 왔다. Gomez(2002) 등의 연구에 의하면, DO는 지하수 중의 질산성 질소제거효율을 감소시키고 처리수 중의 아질산성 질소농도를 증가시킨다고 하였다.³⁾ Thomas(1994) 등은 DO가 유기성 탄소원에 대한 기질경쟁과 함께 효소반응의 활성도를 직접적으로 저해하지만, 탈질반응에 관여하는 미생물종에 따라 다르다고 하였다.⁶⁾ 이와 유사하게 Coyne(1990) 등의 연구에 의하면, DO농도에 따라 아질산성 질소 환원효소와 이산화질소(N₂O) 환원효소의 촉매반응이 저해를 받아 중간산물이 축적된다고 보고한 바 있다. 또한, DO는 확산(diffusion)에 의해 생물막 내부로 전달되기 때문에 생물막 공법은 막 내부의 탈질미생물에 대한 DO의 저해영향을 최소화할 수 있다고 하였다.⁷⁾

한편, 지하수의 생물학적 질산성 질소제거공정은 DO유입은 물론 유기성 전자공여체의 결핍에 의해서도 영향을 받으며, 그 결과 아질산성 질소를 축적하게 된다. Gomez(2000) 등의 연구에 의하면, 전자공여체로서 탈질반응에 필요한 외부탄소원의 양과 질은 지하수의 질산성 질소제거에 많은 영향을 주며, 탄수화물류에 비해 발효성 기질인 알콜이 더욱 효과적이며 아질산성 질소가 적게 발생한다고 하였다. 또한, sucrose, 메탄올 및 에탄올을 외부탄소원으로 이용한 지하수의 탈질실험 결과, 질산성 질소제거에 요구되는 C/N비를 각각 2.50, 1.08 및 1.10이라고 보고하였다.⁸⁾ 이와 관련하여 Mateju(1992) 등은 이론적인 화학양론식을 이용하여 탈질반응에 필요한 에탄올과 sucrose의 양을 각각 1.07 및 0.71 g/gNO₃⁻-N이라고 하였다.⁹⁾

본 연구에서는 유입 C/N(COD/Nitrate)비와 용존산소(DO) 농도가 미디어(Media)가 충전된 고정상 생물막 여과지를 이용한 지하수의 질산성 질소제거에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 장치

Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험실 규모의 하향류식(down-flow) 생물막 여과장치이다. 실험 초기 상향류식(up-flow)으로 운전되었던 실험 장치는 수류의 전단력과 생물학적 반응결과 발생된 가스에 의해 탁질이 유출되는 문제점이 자주 발생하

여 하향류식으로 변경하여 운전하였다. 반응조는 내경 9.8 cm, 높이 120 cm의 원통형 아크릴 재질 컬럼(column)을 이용하여 제작하였으며, 반응조 내부에는 약 2.5 cm 크기의 고리(Ring)형 플라스틱 미디어를 충전한 고정상 생물막 여과지 형태로 운전함으로써, 고농도 탈질미생물 농도를 유지하고 여과지속 시간을 증가시킬 수 있도록 하였다. 생물막 여과지의 유효용량은 5.3 L이었으며, 수리학적 체류시간(HRT) 또는 접촉시간(EBCT; Empty Bed Contact Time)은 활성슬러지 공정에서의 비탈질속도(SDNR)를 고려하여 2시간으로 하여 질산성 질소 제거 실험을 수행하였다. 이때의 수리학적 표면부하율은 8.5 m³/m²·day이었다. 실험장치는 충전된 미디어에 생물막이 완전히 형성될 때까지 시험운전 되었는데, 이 기간 동안 역세척 주기는 생물막으로부터 탈리된 부유물질에 의한 탁도의 유출여부와 수두손실의 전개를 기준으로 결정하였다. 역세척은 공기와 세정수를 동시에 이용하여 수행하였으며 기타 실험장치의 특성 및 운전조건은 Table 1에 나타내었다.

본 실험장치는 하수처리시설의 포기조에서 채취한 활성슬러지를 농축하여 5,000 mgVSS/L 이상 식중하여 운전을 시작하였으며, 생물막이 생성된 이후의 부유성 VSS 농도는 100 mg/L 미만이었다. 3개월 이상 연속적으로 운전되었던 생물막 여과장치를 이용하여 유입원수의 C/N비와 DO 농도가 질산성 질소제거에 미치는 영향을 관찰하였다. 모든 실험은 상온으로 유지되는 실험실 내부에서 수행되었다.

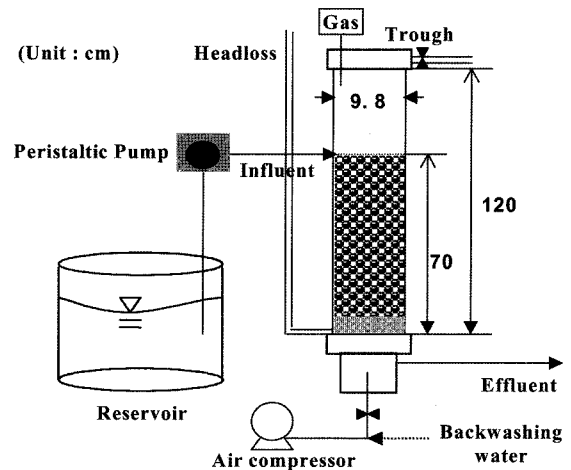


Fig. 1. Experimental apparatus for nitrate removal from groundwater.

Table 1. Characteristics and operating conditions of biofilter

Parameter	Values
Working volume	5.3 L
Flow rate	2.65 L/hr
HRT(EBCT)	2 hours
Surface loading rate	8.5 m ³ /m ² ·day
Temperature	20±2 °C
Media depth	70 cm
Reactor type	Media packed biofilter

2.2. 실험 방법

3개월 이상 운전되었던 생물막 여과장치의 역세척을 수행한 직후, 유입원수의 C/N(COD/Nitrate)비와 DO 농도를 변화시키면서 약 120일 이상 질산성 질소제거에 미치는 영향을 관찰하였다. 관찰초기 약 40일의 운전기간 동안 유입 C/N비를 10으로 유지하여 질산성 질소제거를 안정화 시킨 후, C/N비를 2까지 단계적으로 변화시켜 실험하였다. 운전 시작 후 80일부터 유입원수의 DO 농도를 5.5~0.3 mg/L 범위로 변화시키면서 질산성 질소제거 거동을 관찰하였다. 이 때 탈질반응에 필요한 전자공여체로는 에탄올을 이용하여 C/N비를 조절하였다. 유입원수의 DO 농도조절은 수중의 용존산소 환원제로 주로 사용되는 아황산나트륨(Na₂SO₃)을 양론적으로 용해시켜 조절하는 방법과 질소가스(N₂)를 약 5~10분간 포기하는 두 가지 방법을 이용하여 질산성 질소제거 거동을 비교하였다. Table 2는 실험조건과 그 운전기간을 나타내었다.

Table 3은 실제 지하수와 본 실험에서 이용된 유사하게 조제된 원수의 성상을 나타내었다. 조제된 원수는 수돗물을 ACF(Activated Carbon Fiber) 필터에 여과시켜 잔류염소를 제거한 후, 질산칼륨(KNO₃)을 이용하여 질산성 질소농도를 20~30 mg/L 범위로 조절하였다. 합성지하수에는 pH 완충용액과 미생물생장에 필요한 미네랄 및 미량성분 용액을 첨가하여 실험에 사용하였다.

Table 2. Experimental methods of biofilter

	C/N Ratio (g/g)	Dissolved oxygen		Operating period(day)
		Concentration(mg/L)	Method	
Run 1 ^{a)}	10	0.3	N ₂ Sparging	0~40
Run 2	4	0.3		41~52
Run 3	2	0.3		53~65
Run 4 ^{b)}	5	0.3		66~80
Run 5	5	5.5	Control	81~91
Run 6	5	3.0	Na ₂ SO ₃	92~104
Run 7	5	0.3	Na ₂ SO ₃ & N ₂ Sparging	105~120

a), b) : Backwashing

Table 3. Composition of groundwater and synthetic raw water

Component	Groundwater	Synthetic raw water	
	Concentration	Concentration & Chemical	
Nitrate(NO ₃ ⁻ -N)	14.2~26.1 mg/L	20~30 mg/L with KNO ₃	
COD	0.3~1.7 ^{a)} mg/L	50~250 mg/L with Ethanol	
DO	4.6~5.9 mg/L	0.3~5.5 mg/L	
pH	5.9~7.1	7.0~7.5	
Nitrite(NO ₂ ⁻ -N)	01~0.1 mg/L	Buffer & Mineral	KH ₂ PO ₄ : 270 mg/L K ₂ HPO ₄ : 350 mg/L NaHCO ₃ : 400 mg/L MgSO ₄ · 7H ₂ O: 5 mg/L CaCl ₂ : 0.5 mg/L FeCl ₃ · 4H ₂ O: 0.5 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	N.D ^{b)}		
SO ₄ ²⁻	5~13 mg/L		
PO ₄ ³⁻	0.1~0.4 mg/L		
Cl ⁻	15~29 mg/L		
Fe ³⁺	0~0.1 mg/L		
Hardness	67~140 mg/L as CaCO ₃		

a); Consumption of KMnO₄, b); Not Detection

2.3. 분석항목

유입 및 유출수의 COD_{Cr}는 Closed reflux 및 Colorimetric 방법을 이용하여 측정하였으며, 아질산성 질소(NO₂⁻-N), 질산성 질소(NO₃⁻-N) 및 황산염(SO₄²⁻) 등의 음이온은 Conductivity detector가 설치된 이온크로마토그래피(Ion Chromatography; Metrohm modular)를 이용하여 측정하였다. 분석에 사용된 용리액(Eluent)은 초순수 증류수에 NaHCO₃ 1.7 mM, Na₂CO₃ 1.8 mM 농도로 각각 용해시켜 조제하였다. DO 농도와 pH는 각각 DO meter(YSI, 550) 및 pH meter(Inolab, Germany)를 이용하여 측정하였다. 기타 모든 분석항목은 Standard Method (1995)에 준하여 측정하였다.¹⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산염 제거거동

Fig. 2는 생물여과지 여과실험 장치에서 유입 C/N비와 DO 농도의 영향을 관찰한 실험기간동안 질산성 질소의 제거거동을 나타내었다. 역세척을 수행한 이후 20일 이후부터 C/N비 10(Run 1)에서 질산성 질소의 유출농도가 0.5 mg/L 이하로 안정되면서 95% 이상의 제거효율을 나타내었다. 반면, C/N비를 단계적으로 2까지 감소시킨 결과(Run 2~3), 전자공여체의 결핍으로 질산성 질소가 4.6 mg/L로 증가하였으며 생물학적 탈질과정의 중간생성물인 아질산성 질소가 3.1 mg/L까지 발생하여 제거효율이 75% 이하로 감소하였다. 실험 시작 65일에 2차 역세척을 수행한 후(Run 4), 유입 C/N비를 5.0으로 고정하고 DO 농도를 5.5에서 0.3 mg/L로 단계적으로 변화시켜 탈질실험(Run 5~7)을 수행하였다. 5.5 mg/L의 DO 농도에서 유출수의 질산성 질소농도는 변화가 거의 없었으나, 아질산성 질소가 발생하여 완전한 탈질반응을 저해하는 것으로 나타났다. 반면, 유입 DO 농도 3.0 mg/L 이하에서는 아질산성 질소농도가 감소하여 유출수의 질소산화물의 농도가 1.0 mg/L 이하로 감소하였다. 한편, 아황산나트륨을 이용하여 DO 농도를 0.3 mg/L로 낮추었음에도 불구하고, 3.1 mg/L 이상의 아질산성 질소가 발생하여 질산성 질소제거효율이 감소하는 것으로 나타났다(Run 7).

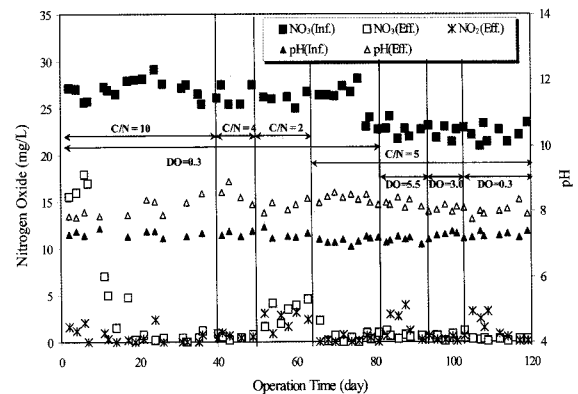


Fig. 2. Variation of nitrate removal during the operation period of a biofilter.

3.2. 유입 C/N비에 따른 질산성 질소 제거

질산성 질소의 유출농도가 1 mg/L 이하로 안정화된 이후, 유입원수의 C/N비를 변화시키면서 제거거동을 관찰하였다. Fig. 3은 유입원수의 C/N비를 각각 10, 4 및 2로 변화시켜 시간에 따른 질산염과 유기물의 제거거동을 관찰한 결과이다. 유입원수의 DO 농도가 약 5.5 mg/L이었기 때문에 이로 인한 영향이 없도록 질소가스를 포기하여 DO 농도를 0.3 mg/L로 낮추어 유입시켰다. 원수유입 2 시간 이후부터 탈질 반응이 진행되어 질산염이 감소하기 시작하였으며, 유입 C/N비 4 이하에서는 중간생성물인 아질산염이 생성되는 것으로 관찰되었다. C/N비가 낮을수록 질산성 질소의 유출농도가 안정화되는 시간은 지연되었으며, C/N비 10과 4에서는 완전히 제거되었다. 반면, C/N비 2에서는 질산성 질소의 유출농도가 5 mg/L로 증가하였으며, 아질산성 질소가 4.2 mg/L까지 축적되었다. 각각의 C/N비에서 탈질반응에 이용된 SCOD 소비량은 거의 유사하였지만, 낮은 C/N비에서는 탈질반응에 필요한 전자공여체가 부족하였기 때문에 사료된다. 본 실험에 이용된 생물막 여과지에서 C/N비 4 이상일 경우, 2 시간의 체류시간으로 완전한 탈질을 달성할 수 있는 것으로 나타났다.

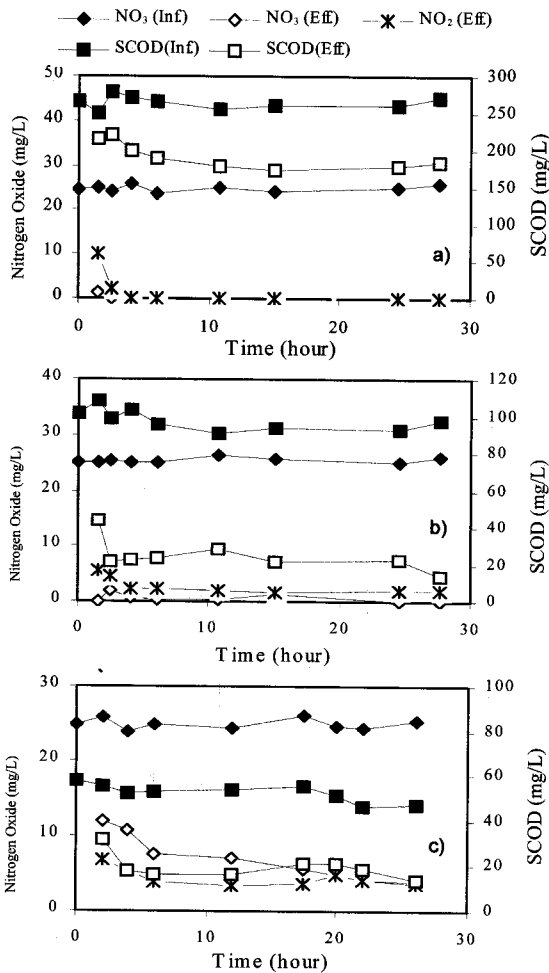


Fig. 3. Removal of nitrate and SCOD at C/N ratio of a) 10, b) 4 and c) 2.

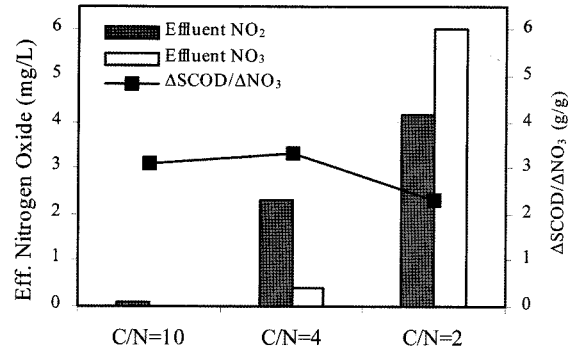


Fig. 4. Effect of influent C/N ratio on residual nitrogen oxides concentration and SCOD utilization for denitrification.

Fig. 4는 유입 C/N비가 감소함에 따라 탈질반응에 의해 소비된 SCOD의 양과 잔류 아질산성 질소농도를 평균적으로 나타내었다. C/N비 10, 4 및 2에서 잔류 아질산성 질소농도는 각각 0.1, 2.3 및 4.2 mg/L로 증가되었는데, 탈질과정에서 전자공여체의 결핍은 아질산성 질소의 완전한 탈질반응을 저해하는 것으로 나타났다.

아질산성 질소를 포함한 질소산화물을 질소가스로 환원하는데 소비된 유기물의 양은 유입 C/N비 10과 4에서는 각각 3.1 및 3.3 gSCOD/gNO₃-N로 유사하였다. 이와 유사하게 Gomez (2000) 등은 탈질반응에 요구되는 에탄올의 농도를 1.08 g-Ethanol/gNO₃-N(2.3 gSCOD/gNO₃-N)으로 보고한 바 있다.⁸⁾ 반면, 유입 C/N비가 2로 낮아짐에 따라 제거된 COD의 양이 2.3 gSCOD/gNO₃-N로 감소하였는데, 이는 완전한 탈질반응에 필요한 전자공여체가 절대적으로 부족하였기 때문이다.

3.3. 유입 DO 농도에 따른 질산성 질소 제거

높은 DO 농도는 생물학적 탈질반응을 저해한다. Fig. 5는 환원제(Na₂SO₃)를 이용하여 유입원수의 DO 농도를 각각 5.5, 3.0 및 0.3 mg/L로 조절하여 유입하였을 때 질산성 질소 제거 거동을 관찰한 결과이다. 이때의 유입 C/N비는 전자공여체의 결핍에 의한 영향이 없도록 5로 유지하였다. DO의 유입농도가 상대적으로 높았던 5.5 mg/L에서는 실험시작 후 5시간 이후에 질산성 질소는 완전히 제거되었으나, 중간생성물인 아질산성 질소가 5 mg/L 이상 축적되는 것으로 나타났다. 이는 DO 농도 4.5 mg/L 이상에서 질산성 질소 제거에 저해영향을 주고 아질산성 질소가 4 mg/L 이상 축적된다고 보고한 Gomez(2002) 등의 연구결과와 일치하는 것이다.³⁾ DO의 유입농도를 3.0 mg/L로 감소시킨 결과 잔류 아질산성 질소가 큰 폭으로 감소하였다. DO 농도에 따라 탈질과정에 관여하는 환원효소들이 저해를 받기 때문에 아질산성 질소가 축적된다는 주장을 뒷받침 하고 있다.⁷⁾ 반면, DO 농도가 0.3 mg/L로 낮았음에도 불구하고 질산성 질소는 거의 제거되었으나, 오히려 아질산성 질소의 농도가 다시 증가하는 것으로 나타났다. 이는 용존산소의 환원제로 사용된 아황산나트륨이 용해되면서 황산염이온(SO₄²⁻)이 350 mg/L 이상 유입되어 생물막 내부에서 탈질미생물의 성장을 방해하고, 혐기성 환원반응에 의해 100 mg/L 이상의 황산염 이온이 소비되면서 발생한 황화수소(H₂S)

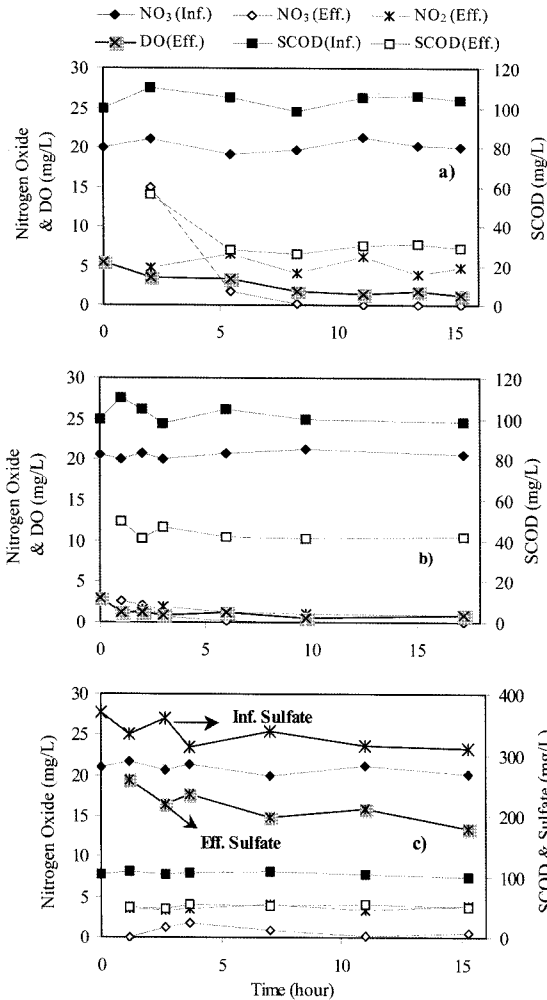


Fig. 5. Removal of nitrate and SCOD at dissolved oxygen concentration of a) 5.5, b) 3.0 and c) 0.3 mg/L, controlled by sodium sulfite(Na₂SO₃).

가스와 같은 일부 황화합물에 의해 탈질반응이 저해된 것으로 판단된다. Tal(2003) 등의 연구결과에 의하면 고농도의 황산염 농도는 부착형 성장에 의한 탈질공정을 어렵게 만들고, 생물막 내부에서 황산염 환원미생물의 성장을 촉진하기 때문에 탈질미생물과의 기질경쟁을 유발하여 탈질반응을 저해한다고 보고하였다.¹¹⁾ 또한, 황산염의 환원반응에 의해 생성된 황화수소(H₂S)와 같은 황화합물은 미생물성장에 독성으로 작용하며, 탈질반응에서 중간산물의 농도를 증가시킨다고 하였다.

Fig. 6은 질소가스를 이용하여 DO의 유입농도를 0.3 mg/L로 감소시켜 질산성 질소의 제거거동을 관찰한 결과이다. 실험시작 3시간 이후부터 질산성 질소는 완전히 제거되었으며, 아황산나트륨을 사용하였을 경우와는 다르게 동일한 DO 유입농도와 C/N비에서도 아질산성 질소는 검출되지 않았다. 따라서 화학적 환원제를 이용하여 유입 DO농도를 조절할 경우, 탈질반응이 아닌 다른 생화학적 반응 부산물(by-product)이 생성되고, 결과적으로 이들에 의해 탈질반응이 저해되고 질산성 질소의 제거효율을 감소시키는 것으로 나타났다.

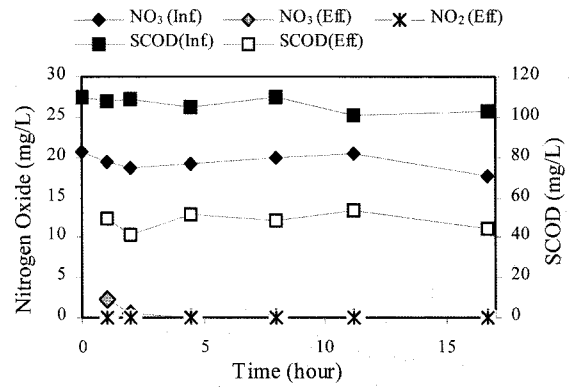


Fig. 6. Removal of nitrate and SCOD at dissolved oxygen concentration of 0.3 mg/L, controlled by N₂ gas sparging.

Fig. 7은 유입 DO 농도의 감소에 따른 탈질반응에 의해 소비된 유기물의 양과 잔류 아질산성 질소농도를 평균적으로 나타내었다. Thomas(1994) 등의 연구결과에 의하면 고농도의 DO는 탈질반응에 관여하는 효소촉매작용을 저해할 뿐만 아니라 전자공여체에 대한 기질경쟁을 유발하여 유기물 소비량을 증가시킨다고 하였다.⁶⁾ 본 실험에서는 DO 농도가 5.5 mg/L 일 경우에 잔류 아질산성 질소가 5 mg/L 이상으로 가장 많이 축적되었으며, 유기물 소비량도 5.1 gSCOD/gNO₃-N으로 가장 많았다. 유입된 DO가 3 mg/L 이상 소비된 것으로 미루어 볼 때, 생물막에서 성장속도가 상대적으로 빠른 호기성 미생물이 성장하였기 때문에 전자공여체에 대한 기질경쟁을 유발하고, 잔류 DO에 의해 탈질미생물의 성장이 저해를 받은 결과라고 사료된다. 5.5 mg/L로 유입된 DO는 최종적으로 1.5~2.5 mg/L로 유출됨으로서 50% 이상이 호기성 미생물에 의해 소비된 것으로 나타났다. 반면, 유입 DO의 농도를 3.0 및 0.3 mg/L로 감소시켜 실험한 결과, 잔류 아질산성 질소농도와 함께 유기물 소비량도 감소하였다. 이때의 유기물 소비량은 3.0~3.5 gSCOD/gNO₃-N으로 유입 C/N비를 변화시켜 실험한 결과와 유사한 수준이었다. 또한, 질소가스를 이용하여 DO 농도를 감소시킨 경우에는, 아질산성 질소가 검출되지 않았다. 따라서 생물막을 이용한 질산성 질소제거공정에서 유입 C/N비와 전자수용체의 종류 및 농도와 함께 이를 조절하기 위한 운전조건이 매우 중요한 인자임을 보여주었다.

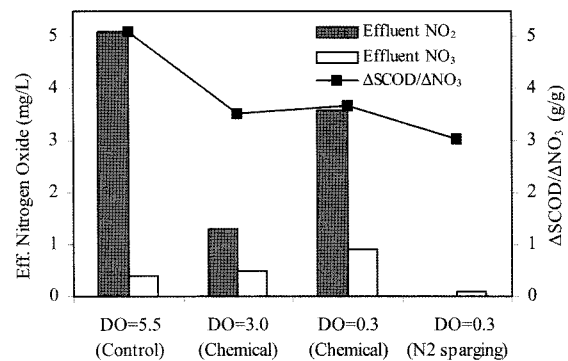


Fig. 7. Effect of influent dissolved oxygen concentration on residual nitrogen oxides concentration and SCOD utilization for denitrification.

3.4. 유입 C/N비와 DO 농도의 상호관계

Fig. 8은 유입 C/N비를 변화시키면서 생물여과지를 100일 이상 운전한 결과 정상상태에서 여과지의 단위표면적당 제거된 질산성 질소의 양을 나타내었다. 유입 DO 농도를 조절하지 않은 경우와 0.3 mg/L로 낮추어 실험하였을 경우에 각각 유입 C/N비와의 상호관계를 관찰하였다. 이 때 DO 농도의 조절은 질소가스를 이용하였다. 제거된 질산염의 양은 유입된 질산염과 잔류하는 무기성 질소산화물의 농도차와 수리학적 표면부하율을 곱하여 계산하였다.

유입 C/N비가 증가함에 따라 DO 농도와 무관하게 질산성 질소의 제거량은 증가한 반면, DO 농도가 5.5 mg/L로 상대적으로 높은 경우에는 동일한 C/N비에서 제거량은 감소하였다. 또한, 유입 C/N비 증가에 따른 질산성 질소제거량의 증가폭이 둔화되는 것을 알 수 있었다. 이는 고농도의 DO가 존재할 때 탈질미생물의 성장은 C/N비의 영향을 적게 받았던 것이라 할 수 있으며, 이는 DO를 전자수용체로 사용하는 호기성 미생물과의 기질경쟁에 의해 탈질미생물의 성장속도가 상대적으로 느리기 때문으로 사료된다. 반면, DO 농도가 낮게 유입될 경우에는 C/N비가 증가할수록 질산성 질소제거량의 증가가 뚜렷하게 나타났다. 탈질미생물의 성장에 대한 DO의 저해영향이 없었으며 잔류하는 아질산성 질소가 거의 발생하지 않았기 때문이다.

Gomez(2002) 등은 고농도의 DO가 존재할 때 생물막 여과지의 미디어에 부착된 탈질미생물의 밀도가 낮아져 질산염 제거효율을 감소시킨다고 하였다. 또한, 외부탄소원이 과잉으로 공급될 경우 미생물량(biomass)이 과도하게 증식하게 되어 생물여과지를 폐색(clogging)시키기 때문에 역세척(back-washing)주기를 단축시킨다고 하였다.³⁾ 본 연구에서는 유입 C/N비와 함께 유입 DO농도의 적절한 조절방법은 생물막공법을 이용한 질산성 질소제거효율을 향상시키는데 중요한 인자들임을 보여주었다. 향후, 생물막 여과지에 모래여과지를 결합하여 생물막으로부터 탈리되어 유출되는 입자성 부유물질을 제거하고, 염소소독공정을 결합한 잔류 유기물 제거공정에 대한 방안을 연구할 계획이다.

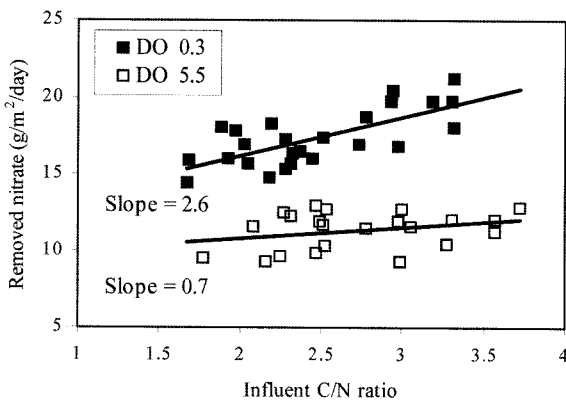


Fig. 8. Relationship between influent C/N ratio and nitrate removal according to dissolved oxygen concentration.

4. 결론

고정상 생물여과지를 이용하여 지하수로부터 질산성 질소를 제거할 때 유입 C/N비와 DO농도의 영향을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 생물여과지의 탈질반응을 통하여 질산성 질소를 거의 제거할 수 있었으나, 유입 C/N비가 낮을수록 아질산성 질소 발생량이 증가하여 탈질효율을 감소시켰다.
- 2) 유입 DO농도가 감소할수록 아질산성 질소농도가 감소하여 탈질효율을 향상시켰으나, Na₂SO₃를 이용하여 DO 농도를 조절할 경우 오히려 탈질반응을 저해하였다.
- 3) 질소가스를 이용하여 유입 DO를 낮출 경우에 질산성 질소제거효율이 가장 높았으며, 아질산성 질소는 검출되지 않았다.
- 4) 탈질반응의 유기물 요구량은 C/N비와 무관하게 3.0~3.5 gSCOD/gNO₃⁻-N 범위이었으나, 유입 DO 농도의 증가와 함께 소비량도 증가하였다.
- 5) DO농도가 낮을 경우에 C/N비 변화의 영향을 더 받았으며, 동일한 C/N비에서 질소제거효율도 높았다.

사 사

본 연구는 환경부에서 시행한 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

1. 환경부, “간이상수도 수질검사결과,” 환경부 보도자료 (2004).
2. Lazarova, V. Z., Capdeville, B., and Nikolov, L., “Influence of seeding conditions on nitrite accumulation in a denitrifying fluidized bed reactor,” *Water Res.*, **28**(5), 1189~1197(1994).
3. Gomez, M. A., Hontoria, E., and Bonzalez-Lopez, J., “Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter,” *J. of Hazardous Materials*, **B90**, 267~278(2002).
4. Rahmani, H., Rols, J. L., Capdeville, B., Cornier, J. C., and Deguin, A., “Nitrite removal by a fixed culture in a submerged granular biofilter,” *Water Res.*, **29**(7), 1745~1753(1995).
5. Jansen, J. C., Jepsen, S. E., and Laursen, K. D., “Carbon utilization in denitrifying biofilters,” *Water Sci. Technol.*, **29**(10-11), 101~109(1994).
6. Thomas, K. L., Lloyd, D. and Boddy, L., “Effects of oxygen, pH and nitrate concentration on denitrification by *Pseudomonas* species,” *FEMS Microbiology Letters*,

- 118(1-2), 181~186(1994).
7. Coyne, M., S. and Tiedje, J., M., "Induction of denitrifying enzymes in oxygen-limited *Achromobacter cycloclastes* continuous culture," *FEMS Microbiology Letters*, **73**(3), 263~270(1990).
 8. Gomez, M. A., Bonzalez-Lopez, J., and Hontoria-Garcia, E., "Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter," *J. of Hazardous Materials*, **B80**, 69~80(2000).
 9. Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J., and Janoch, T., "Biological water denitrification-A review," *Enz. Microb. Tech.*, **14**(3), 170~183(1992).
 10. APHA, "Standard Methods for the examination of water and wastewater," 19th ed. Wahington D. C.(1995)
 11. Tal, Y., Watts, J. E. M., Schreier, S. B., Sowers, K. R., and Schreier, H. J., "Characterization of the microbial community and nitrogen trasformation processes associated with moving bed bioreactors in a closed recirculated maricultrue system," *Aquaculture*, **215**(1-4), 187~202(2003).