



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

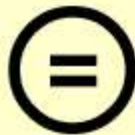
이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

비폭기 충전층 및 공기 부상식 생물
반응기를 이용한 저농도 암모니아성
질소 제거



2007年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

李 昌 根

工學碩士 學位論文

비폭기 충전층 및 공기 부상식 생물
반응기를 이용한 저농도 암모니아성
질소 제거

指導教授 徐 根 學

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2007年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

李 昌 根

李昌根의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006年 12月 日



主 審 工學博士 任 俊 燮 (印)

委 員 工學博士 金 容 河 (印)

委 員 工學博士 徐 根 學 (印)

Removal of low concentration ammonia nitrogen using packed bed and airlift bioreactor

Chang-Keun Lee

*Department of Chemical Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

abstract

The removal of low concentration total ammonia nitrogen(TAN) was performed in the packed bed and airlift bioreactor using the nitrifier consortium entrapped in polyvinyl alcohol(PVA) for removing low concentration total ammonia nitrogen(TAN).

The study for packed bed bioreactor estimated the effect of hydraulic residence time(HRT), influent total ammonia nitrogen (TAN) concentration, temperature and pH in the packed bed bioreactor using immobilized nitrifiers. Removal rate of ammonia nitrogen was increased with decreasing HRT and the optimum HRT was 0.2 hour when influent TAN was 2 g/m^3 . At this point, removal rate was $226.1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ and removal efficiency was 88.8%. Removal rate of ammonia nitrogen was increased with increasing TAN concentration. Removal rate and efficiency of ammonia nitrogen were kept constant at $20\sim 35^\circ\text{C}$ and pH 8~9 value.

The study for airlift bioreactor estimated the effect of hydraulic residence time(HRT), influent total ammonia nitrogen(TAN) concentration, superficial air velocity(SAV), temperature and pH in the Airlift bioreactor using immobilized nitrifiers. Removal rate of ammonia nitrogen was increased with decreasing HRT and the optimum HRT was 0.1 hour when influent TAN was 2 g/m^3 . At this point, removal rate was $198.9 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ and removal efficiency was 43.3%. Removal rate of ammonia nitrogen was increased with increasing TAN concentration. Removal rate and efficiency of ammonia nitrogen were kept constant at the condition of all superficial air velocity(SAV) of 0.4, 0.5, 0.59, 0.7 and 0.8 cm/sec. And removal rate and efficiency of ammonia nitrogen were kept constant at $20\sim 35^\circ\text{C}$ and pH 7~9 value. for the treatment of low concentration ammonia less than 2 g/m^3 , packed bed bioreactor has more advantage than airlift bioreactor.

목 차

목 차	i
표 목차 (List of table)	iii
그림 목차 (List of figure)	iv
1. 서 론	1
2. 이론적 고찰	4
2.1. 질화세균에 의한 암모니아의 질산화 과정	4
3. 재료 및 방법	5
3.1. 고정화 질화세균 제조	5
3.1.1 질화세균균	5
3.1.2 고정화 방법	5
3.2. 실험장치	9
3.2.1 비폭기 충전층 생물반응기 및 실험장치	9
3.2.2 공기 부상식 생물반응기 및 실험장치	11
3.3. 실험방법	13
3.3.1 비폭기 충전층 생물반응기에서 실험 방법	13
3.3.2 공기 부상식 생물반응기에서 실험 방법	14

3.4. 분석방법 및 제거속도 계산	17
4. 결과 및 고찰	18
4.1. 비폭기 충전층 생물반응기	18
4.1.1. 수력학적 체류시간에 따른 암모니아성 질소 제거특성	18
4.1.2. 초기 암모니아성 질소 농도의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성 ..	24
4.1.3. 온도 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성	26
4.1.4. pH 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성	28
4.2. 공기 부상식 생물반응기	30
4.2.1. 수력학적 체류시간에 따른 암모니아성 질소 제거특성	30
4.2.2. 공탑 공기 유속(SAV)의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거 특성	33
4.2.3. 초기 암모니아성 질소 농도의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성 ..	35
4.2.4. 온도 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성	37
4.2.5. pH 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성	39
4.3. 비폭기 충전층 생물 반응기와 공기 부상식 생물반응기의 비교	41
5. 결 론	43
5.1. 비폭기 충전층 생물반응기	43
5.2. 공기 부상식 생물반응기	43
참고문헌	45

List of table

Table 1. Synthetic feedstock solution	6
Table 2. Composition of substrate nutrient	14
Table 3. The maximum TAN removal rate for packed bed bioreactor and airlift bioreactor	42



List of figure

Fig. 1. Preparation of nitrifier consortium immobilized bead by PVA-boric acid method.	7
Fig. 2. Microscope photographs of PVA beads.	8
Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for packed bed bioreactor.	10
Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus for airlift bioreactor.	12
Fig. 5. Inlet and outlet TAN concentration for changing HRT.	19
Fig. 6. The effect of HRT on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency at $H/D=5.8$	20
Fig. 7. The effect of HRT on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency at $H/D=2, 4$ and 5.8	22
Fig. 8. The effect of the initial TAN concentration on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.	25
Fig. 9. The effect of the temperature on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.	27

Fig. 10. The effect of pH on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.	29
Fig. 11. Inlet and outlet TAN concentration for changing HRT.	31
Fig. 12. The effect of HRT on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency.	32
Fig. 13. The effect of the SAV on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.	34
Fig. 14. The effect of the initial TAN concentration on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.	36
Fig. 15. The effect of the temperature on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.	38
Fig. 16. The effect of pH on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.	40

1. 서론

환경에 방출되는 질소 화합물 중 암모니아는 발암 물질의 유발, 수중 부영양화, 용수 처리 시 방해 작용 등 여러 가지 환경문제를 일으킨다.[1~4]

총 암모니아성 질소(TAN, total ammonia nitrogen)는 용액내의 비이온성 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)와 이온성 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)의 합으로 나타난다. 수중 암모니아성 질소는 비이온성 암모니아(NH_3)와 이온성 암모니아(NH_4^+)의 형태로 평형을 이루어 존재하고 pH 및 온도에 영향을 받으며 중성의 pH에서 암모니아성 질소의 99%는 이온성 암모니아로 존재하고, pH 9 이상에서는 비이온성 암모니아의 농도가 급격히 증가한다. 비이온성 암모니아는 동물의 세포벽을 통과하여 저농도에서도 어류에게 치명적인 피해를 주고[5], 1 g/m^3 이상의 암모니아는 구리파이프를 부식시키며, 질산성 질소나 아질산성 질소로 산화되면서 수중의 용존산소를 소비시켜 BOD를 증가시키는 원인이 되므로 암모니아성 질소를 신속히 제거하는 공정이 필요하다.

EPA(Environmental Protection Agency)[6]에서는 어류를 사육하는 수계의 비이온성 암모니아 농도를 0.02 g/m^3 이하로 유지하도록 권장하고 있다. 비이온성 암모니아가 수중에 존재하는 비율은 pH 7 ~ 7.8인 경우 0.6 ~ 2.45%이므로 수중의 비이온성 암모니아를 0.02 g/m^3 이하로 유지하기 위해서는 총 암모니아성 질소를 $2 \sim 5 \text{ g/m}^3$ 이하로 유지하여야 한다. 또한 음용수의 총 암모니아성 질소의 수질기준은 0.5 g/m^3 이하이고 질산성 질소는 10 g/m^3 이하로 유지하여야 하므로 $2 \sim 5 \text{ g/m}^3$ 의 농도를 가지는 저농도 암모니아의 고도 처리 기술이 요구되어 진다.

폐수 속의 암모니아 제거법은 크게 파과점 염소 주입법(breakpoint

chlorination), 선택적 이온 교환법(selective ion exchange), 탈기법(air stripping) 등의 물리·화학적 처리법과 질산화에 관여하는 미생물을 이용하는 생물학적 처리법으로 나눌 수 있으며[7], 최근에는 경제적이고 환경 친화적인 생물학적 처리방법 중 포괄고정화 미생물을 이용한 암모니아 제거 공정에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[8-11].

미생물의 포괄고정화법은 alginate, carrageenan, agar와 같은 천연 고분자나 poly acryl amide(PAA), poly ethylene glycol(PEG), poly vinyl alcohol(PVA)과 같은 합성 고분자 용액 속에 미생물을 혼합한 후 gel 화시켜 한정된 공간 내에 미생물을 포획하는 것으로 생물공학 분야에서는 오래 전부터 이용되어 왔으며 최근에는 폐수처리에 응용되고 있다[12-13].

생물학적 처리법 중 포괄 고정화법은 처리수와 미생물의 분리가 용이하고, 반응기 내부의 미생물 농도를 고농도로 유지할 수 있기 때문에 유입되는 폐수를 짧은 시간 안에 처리할 수 있다. 또한 온도나 pH 같은 환경조건이 급격히 변화하거나 독성물질이 유입되어도 고정화 미생물 자체의 완충작용에 의해 활성이 크게 변하지 않는 장점을 가진다[14].

현재 연구되어지고 있는 고정화 미생물을 이용한 암모니아성 질소 제거 공정은 대부분 암모니아성 질소 산화에 소모되는 산소를 보충하기 위하여 간접 또는 직접 폭기를 하는 혼합 반응기 형태를 하고 있다. 그러나 반응기 내부의 고정화 미생물에 직접 폭기를 할 경우 공기의 전단응력에 의해 고정화 미생물이 쉽게 파손되는 문제가 발생한다. 또한 반응기내 공기 공급시 질화세균과 암모니아수의 접촉을 방해하여 제거속도가 낮아지는 문제점이 있다. 간접 폭기의 경우 반응물이 고정화 미생물에 충분히 접촉하지 못해 제거 효율이 낮은 문제점이 있다[12, 15]. 충전층 반응기의 경우는 액이

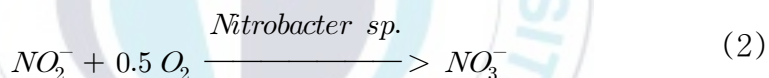
플러그 흐름과 유사한 형태로 이동하면서 반응하게 되어 농도의 증가에 따라 제거속도가 증가하는 반응인 암모니아 제거반응의 경우 동일한 부피의 혼합흐름반응기에 비해 높은 제거 효율을 얻을 수 있다. 또한 비폭기 충전층 반응기는 충전층 반응기의 특징인 액의 흐름에 있어서 플러그 흐름을 가지며 저농도 암모니아 제거 시 소모되는 산소는 공급되는 암모니아 용액에 포화시켜 공급함으로써 반응기 내부에 폭기를 할 필요가 없는 공정이다 [16].

본 연구에서는 비폭기 충전층 반응기와 공기부상식 생물반응기에서 저농도 암모니아성 질소의 제거특성을 비교하여 저농도 암모니아성 질소의 제거를 위한 연속 공정의 개발을 위한 기초 데이터를 얻는데 목적이 있다. 이를 위해 질화세균이 포괄고정화한 PVA bead를 비폭기 충전층 생물반응기와 공기 부상식 생물반응기에 충전시키고 수력학적 체류시간(HRT, hydraulic residence time), 초기 암모니아성 질소 농도, 온도, pH가 암모니아성 질소의 제거에 미치는 영향을 연구하였다. 그리고 비폭기 충전층 생물반응기에서는 충전층 높이에 대한 반응기 직경의 비(H/D), 공기 부상식 생물반응기에서는 공탑 공기 유속(SAV, superficial air velocity)이 암모니아성 질소의 제거에 미치는 영향을 추가적으로 연구하여, 저농도 암모니아성 질소의 제거속도를 구하여 두 반응기의 특성을 비교하였다.

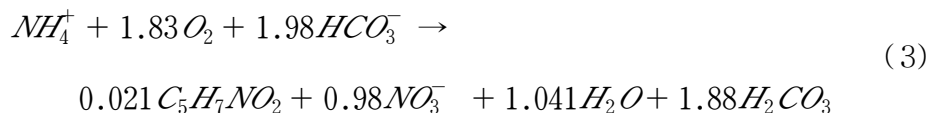
2. 이론적 고찰

2.1 질화세균에 의한 암모니아 질산화 과정

자연적인 미생물에 의한 정화기능을 증가시켜 암모니아를 처리하는 방법을 생물학적 암모니아 제거법이라 한다. 대표적인 질화세균은 독립영양 미생물인 *Nitrosomonas sp.*와 *Nitrobacter sp.*가 있다. 질화세균에 의한 질산화 과정은 수중의 암모니아성 질소를 질화세균이 산소를 소비하여 아질산성 질소, 질산성 질소로 산화 시킨다. 식 (1), (2)는 두 단계의 질산화 과정을 나타낸 것이다.



질화세균의 합성과 암모니아 산화식을 포함하는 총괄식은 다음과 같으며, 암모니아 제거 시 이론적으로 1 g의 암모니아성 질소가 질산염으로 산화되기 위해서는 4.75 g의 산소와 7.14 g의 알칼리도가 필요하다[17].



3. 재료 및 방법

3.1 고정화 질화세균 제조

3.1.1 질화세균군

본 연구에 사용한 질화세균군은 부산 수영하수처리장에 반입된 활성슬러지를 65 mesh(Φ : 0.21 mm) 표준체를 이용하여 헹잡물을 제거시킨 후, 질화세균군(nitrifier consortium)의 증식을 위하여 수돗물을 이용하여 Table 1에 나와 있는 기질을 조제하여 주입하면서 1개월 동안의 순양과정을 거쳤다. 고정화 전에는 미생물 주위의 기질을 없애기 위하여 증류수를 이용하여 세척한 후 원심분리를 거쳐 미생물만을 회수하여 고정화에 사용하였다.

3.1.2 고정화 방법

고정화 방법으로는 외부환경에 대한 적응성이 높고, 질화세균을 고농도로 유지할 수 있도록 PVA-boric acid법[18]을 이용하여 농축된 질화세균을 4.5%(D.W./V)로 희석하고, 30%(W/V) PVA-HC (saponification: 100%; degree of polymerization: 2000) 용액과 동량의 부피로 혼합하였다. 그리고 PVA 15%(D.W./V)-질화세균군 2.25%(D.W./V)의 혼합용액을 8℃로 냉각한 포화 boric acid 용액에 떨어뜨려 4 mm 구형의 고정화 질화세균군을 제조하여 연구에 사용하였다[19]. 고정화 방법을 Fig. 1에 나타내었으며, 고정화된 bead의 주사전자현미경 촬영결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1. Synthetic feedstock solution

Component	Concentration (g/m ³)	Function
NH ₄ Cl	95.48	N source
NaHCO ₃	681.73	Alkalinity control
Na ₂ HPO ₄	30.55	P source

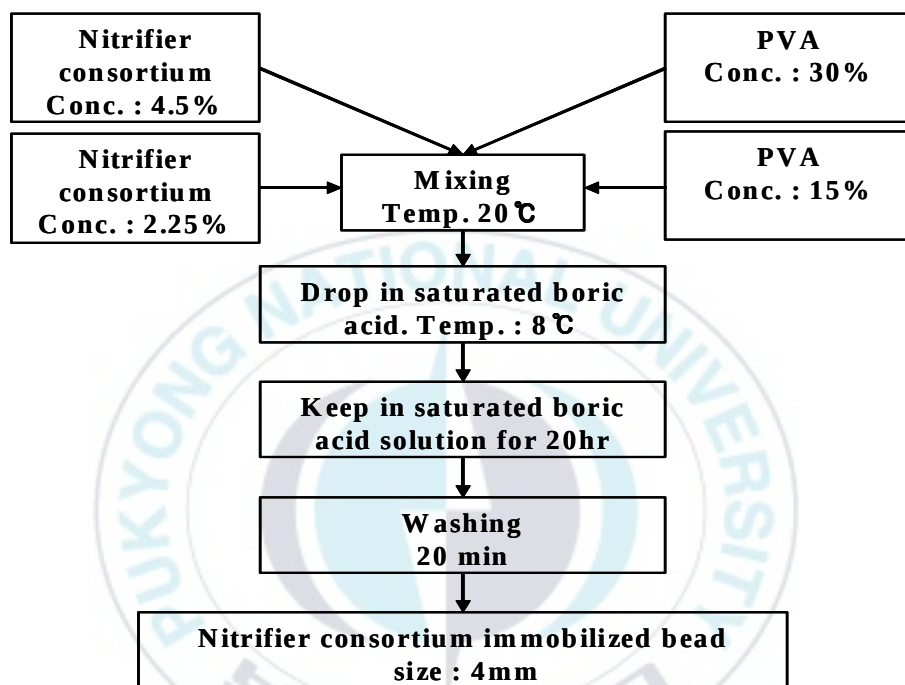
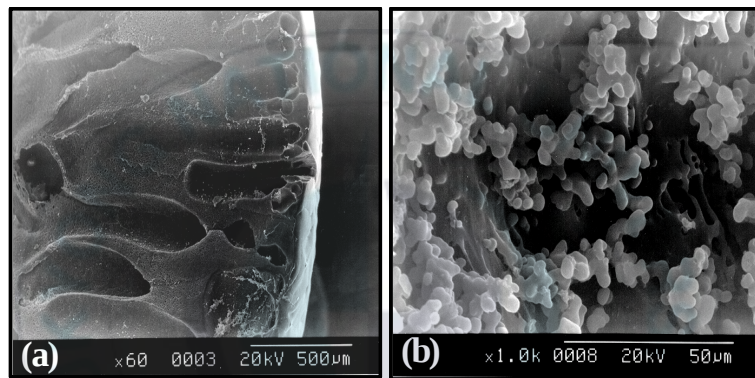


Fig. 1. Preparation of nitrifier consortium immobilized bead by PVA-boric acid method.



(a) Native PVA bead

(b) PVA-nitrifier bead

Fig. 2. Microscope photographs of PVA beads

3.2 실험 장치

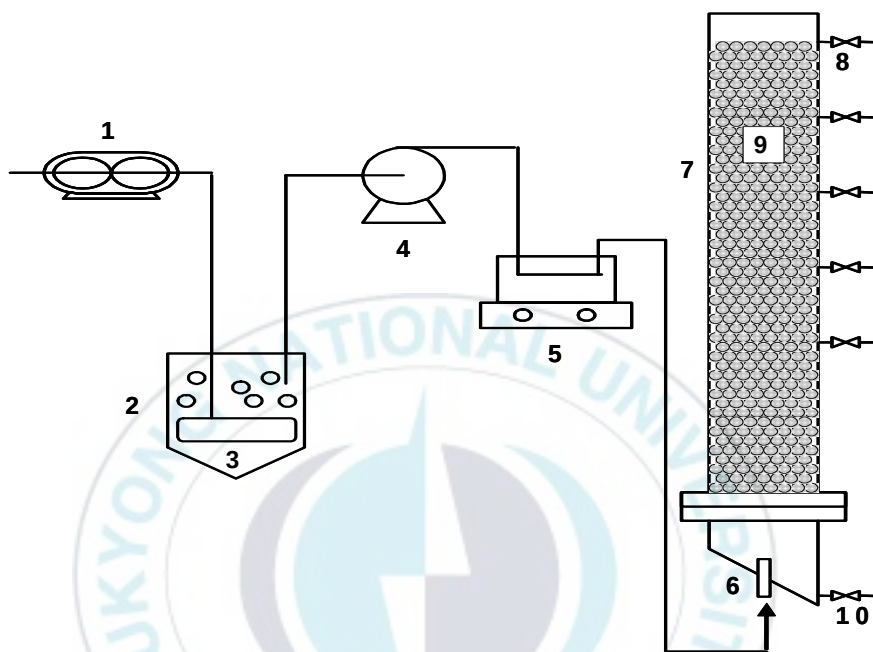
3.2.1 비폭기 충전층 생물 반응기 및 실험 장치

본 연구에 사용한 장치는 Fig. 3와 같으며 합성폐수탱크 속에 air stone을 설치하여 물속의 용존산소가 $10 \pm 0.5 \text{ g/m}^3$ 에 이르게 한 후에 암모니아를 포함한 합성폐수는 정량펌프를 이용하여 반응기의 하부로 공급하였으며, 합성폐수의 온도를 조절하기 위해 항온수조를 거쳐 반응기로 투입되도록 하였다.

비폭기 충전층 생물반응기는 내경 4cm, 높이 30cm의 아크릴 관으로 제작하였으며, 반응기 부피는 300mL였다. 그리고 반응기 하부로부터 5cm높이에 망을 설치하여 상부의 bead를 받쳐 줄 수 있도록 하였다.

미세망과 유입수 공급관 사이에 공간을 두어 충전층 단면에 대해 암모니아 농도의 구배가 없이 공급될 수 있게 하였으며 바닥에 30°의 경사를 주어 유입된 고형물이 침강할 경우 아래로 잘 내려갈 수 있도록 하고 이를 제거할 수 있는 고형물 배출구를 설치하였다.

반응기 직경(D)에 대한 충전층 높이(H)의 비의 영향을 알아보기 위한 처리수 배출구는 소규모 반응기는 하부 미세망으로부터 8, 12, 16, 20, 23.2 cm 높이에 설치하였으며 충전층 직경에 대한 배출구의 높이 비(H/D)는 각각 2, 3, 4, 5, 5.8이었다.



- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1. Air pump | 6. Inlet port |
| 2. Feeding tank | 7. Packed bed bioreactor |
| 3. Air stone | 8. Outlet port |
| 4. Peristaltic pump | 9. Immobilized nitrifier |
| 5. Water bath | 10. Drain port |

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for packed bed bioreactor.

3.2.2 공기 부상식 생물 반응기 및 실험 장치

본 연구에 사용한 장치는 Fig. 4와 같으며 조제된 합성 폐수는 정량펌프를 이용하여 일정한 유량으로 공기 부상식 생물반응기의 하부에 설치된 유입구를 통하여 투입되어졌다. 또한 반응기내의 온도의 조절을 위하여 Low temperature water bath(저온항온수조)를 사용하였다. 공기 부상식 생물반응기는 내경 6cm, 높이 20cm 의 아크릴 관으로 제작하였으며 반응기 부피는 500mL였다. 질화세균이 고정화된 PVA bead의 유동성을 높이기 위하여 반응기 내부에 baffle을 설치한 split-cylinder 공기 부상식 생물반응기 형태로 제작하였다[12].

질화세균이 고정화된 bead를 유동시키고, 질산화에 필요한 산소를 공급하기 위하여 공기펌프를, 반응기 내부의 공기 분산을 위하여 분산기를 설치하였으며, rotameter에 의해 공기량을 조절하였다.

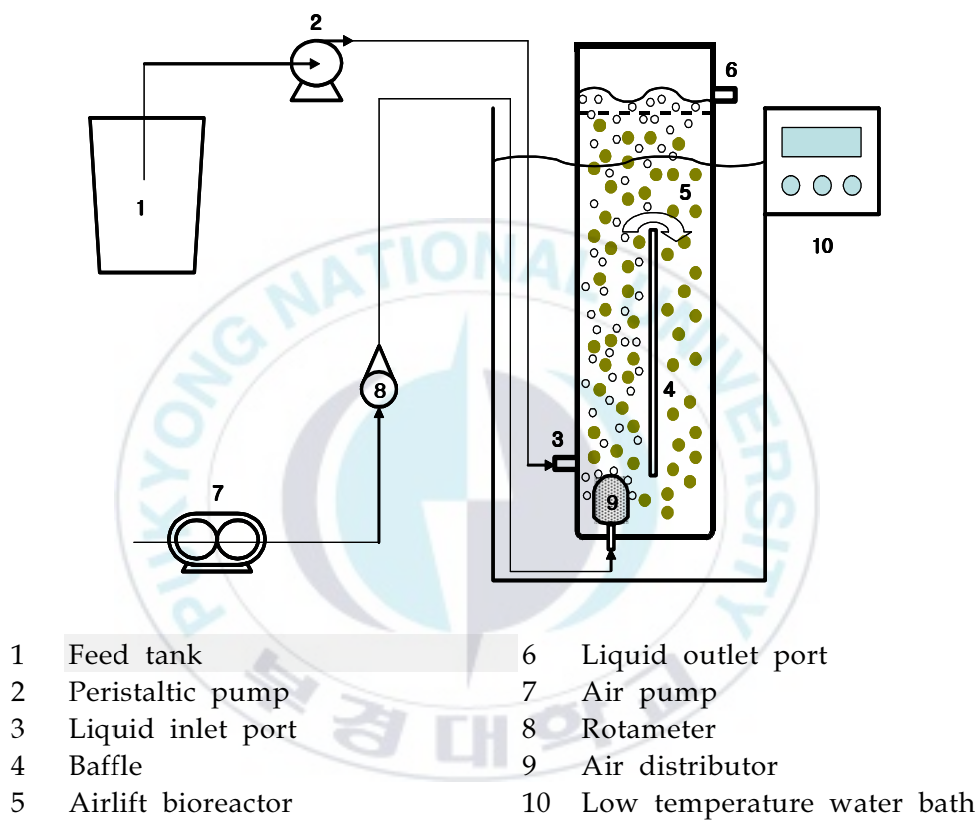


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus for airlift bioreactor.

3.3 실험 방법

3.3.1 비폭기 충전층 생물반응기에서 실험 방법

본 연구에 사용된 암모니아를 포함한 합성 폐수는 Table 2의 폐수 성분 농도비로 원하는 농도의 TAN을 조제하여 연구에 사용하였다. 합성 폐수의 성분은 암모니아성 질소원으로 NH_4Cl , 질산화에 소모되는 알칼리도를 보충하기 위해 NaHCO_3 그리고 인성분으로 Na_2HPO_4 를 공급하였으며 수돗물을 사용하여 용해시켰다.

반응기내의 용존산소를 포화농도의 90%이상으로 조정하기 위해 합성폐수탱크에 에어펌프를 설치하여 공기를 공급하고, 합성폐수의 온도를 유지시키기 위하여 합성폐수를 항온수조를 거쳐 반응기 내부로 투입시켜 실험을 행하였다.

유입수의 암모니아성 질소의 농도는 2 g/m^3 , 온도는 25°C , pH는 7.5 ± 0.2 에서 수력학적 체류시간이 암모니아 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수력학적 체류시간을 0.5에서 0.1시간까지 점차 변화 시켜 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율을 구하였다. 또한 각각의 수력학적 체류 시간에서 H/D가 2, 4, 5.8 지점에서 암모니아 제거속도 및 제거 효율을 구하였다.

유입수의 수력학적 체류시간은 0.2 hr, 온도는 25°C , pH는 7.5 ± 0.2 에서 유입수의 암모니아성 질소 농도의 변화가 암모니아성 질소 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유입수 암모니아성 질소 농도를 1, 2, 3 및 4 g/m^3 으로 변화시켜 암모니아성 질소 제거속도 및 제거효율을 구하였다.

질화세균이 고정화된 bead의 pH 및 온도 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거 영향을 알아보기 위하여 pH를 6.0에서 9.0으로, 온도를 15에서 35°C 로

Table 2. Composition of substrate nutrient

Component	Concentration(g/m ³)
NH ₄ Cl(NH ₃ -N)	7.64(2.0)
NaHCO ₃	54.56
Na ₂ HPO ₄	2.44

변화시켜 암모니아성 질소 제거에 대한 pH 및 온도의 영향을 관찰하였다. pH와 온도 실험에서의 다른 조건들은 수력학적 체류시간이 0.2 hr, 암모니아성 질소의 농도는 2 g/m^3 이었다.

3.3.2 공기 부상식 생물반응기에서 실험 방법

본 연구에 사용된 합성 폐수는 Table 2의 폐수 성분 농도비로 원하는 농도의 TAN을 조제하여 연구에 사용하였다. 합성 폐수의 성분은 암모니아성 질소원으로 NH_4Cl , 질산화에 소모되는 알칼리도를 보충하기 위해 NaHCO_3 그리고 인성분으로 Na_2HPO_4 를 공급하였으며 수돗물을 사용하여 용해시켰다.

질화세균이 고정화된 PVA bead는 반응기 체적에 대하여 20%(V/V)로 충전하여 실험을 수행하였고, 반응기 내부의 온도를 유지하기 위하여 반응기를 저온항온수조 내에 넣어 실험을 수행하였다.

유입수의 암모니아성 질소의 농도는 2 g/m^3 , 공탑 공기 유속은 0.59 cm/sec , 온도는 25°C , pH는 7.5 ± 0.2 에서 수력학적 체류시간이 암모니아 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수력학적 체류시간을 0.5에서 0.1시간까지 점차 변화시켜 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율을 구하였다.

유입수의 수력학적 체류시간은 0.2 hr, 암모니아성 질소의 농도는 2 g/m^3 , 온도는 25°C , pH는 7.5 ± 0.2 에서 공탑 공기 유속이 암모니아 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 공탑 공기 유속을 0.4, 0.5, 0.59, 0.7 및 0.8 cm/sec 으로 변화시켜 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율을 구하였다.

유입수의 수력학적 체류시간은 0.2 hr, 공탑 공기 유속은 0.59 cm/sec , 온도는 25°C , pH는 7.5 ± 0.2 에서 유입수의 암모니아성 질소 농도의 변화가 암모니아

성 질소 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유입수 암모니아성 질소 농도를 1, 2, 3 및 4 g/m³으로 변화시켜 암모니아성 질소 제거속도 및 제거효율을 구하였다. 이 때 수력학적 체류시간은 0.2 hr, 공탑 공기 유속은 0.59 cm/sec, 온도는 25℃, pH는 7.5±0.2이었다.

질화세균 고정화된 bead의 pH 및 온도 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거 영향을 알아보기 위하여 pH를 6.0에서 9.0으로, 온도를 15에서 35℃로 변화시켜 암모니아성 질소 제거에 대한 pH 및 온도의 영향을 관찰하였다. pH와 온도 실험에서의 다른 조건들은 수력학적 체류시간이 0.2 hr, 암모니아성 질소의 농도는 2 g/m³, 공탑 공기 유속은 0.59 cm/sec이었다.



3.4 분석방법 및 제거속도 계산

시료의 채취는 매일 2회 수행하였으며 수력학적 체류시간, 초기 암모니아성 질소의 농도, 공탑 공기 유속, 온도 및 pH등의 변화에 대해 반응기 출구의 암모니아성 질소 농도가 일정하게 유지되는 정상상태에서 시료를 채취하여 분석한 후 평균값을 자료로 사용하였다.

암모니아성 질소 분석을 위하여 암모니아 선택 전극(Orion Research Inc., 9512BN)이 부착된 Ion meter (Orion Research Inc., 720A)를 이용하여 이온선택성 전극법[20]에 의해 분석하였다. 용존산소는 용존산소측정기(YSI, YSI 52)를 사용하여 측정하였으며, pH는 pH meter (Orion Research Inc., 290A)를 사용하여 시료 채취와 동시에 측정하였다. 온도는 반응기 상단의 유출구 부분에 온도계를 설치하여 측정하였다.

암모니아성 질소의 제거속도는 식(4)에 따라 계산하였다.

$$-r_{TAN} = \frac{C_i - C_o}{V} \times Q = \frac{C_i - C_o}{\tau} \quad \text{-----} \quad (4)$$

여기서, $-r_{TAN}$: TAN removal rate ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)

C_i : TAN influent concentration (g/m^3)

C_o : TAN effluent concentration (g/m^3)

V : Volume of reactor (m^3)

Q : Volumetric flow rate (m^3/day)

τ : Hydraulic residence time (day)

4. 결과 및 고찰

4.1 비폭기 충전층 생물반응기

4.1.1 수력학적 체류시간에 따른 암모니아성 질소 제거특성

수력학적 체류시간은 질화세균 고정화된 PVA bead와 암모니아성 질소의 접촉시간에 영향을 주는 요소이다. 일반적으로 체류시간이 감소할수록 접촉시간의 감소로 반응시간이 감소함에 따라 반응효율은 낮아지나 반응속도는 높아지게 된다. 따라서 수력학적 체류시간의 변화에 대해 암모니아성 질소의 제거속도를 구하고 이에 따른 최적 운전조건을 유출하고자 하였다.

Fig. 5는 질화세균이 고정화된 PVA bead를 충전시킨 비폭기 충전층 생물반응기에서 운전 일수에 대해서 수력학적 체류시간의 변화에 따른 유입구와 유출구에서의 총 암모니아성 질소의 농도변화를 나타냈었다. 수력학적 체류시간을 0.5~0.1 시간으로 변화시키면서 유입구와 유출구에서 암모니아성 질소의 농도를 측정하였다. 준 정상상태에 도달하는데 2일정도 소요되었다. 수력학적 체류시간이 0.5~0.2시간까지는 유출구에서의 암모니아성 질소의 농도가 $0.2 \pm 0.04 \text{ g/m}^3$ 로 거의 일정하나 수력학적 체류시간이 0.1시간에서는 0.64 g/m^3 로 급격히 증가하는 것을 나타내고 있다.

Fig. 6는 유입수의 암모니아성 질소 농도가 2 g/m^3 이고 질화세균이 고정화된 PVA bead를 충전시킨 비폭기 충전층 생물반응기에서 수력학적 체류시간의 변화에 대한 암모니아 제거속도와 제거율의 변화를 나타낸 그림이다.

수력학적 체류시간이 0.5~0.2시간에서는 체류시간의 감소에 따라 암모니아성 질소의 제거속도가 꾸준히 증가하다가 수력학적 체류시간이 0.1 시간에서 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 수력학적 체류시간이 0.2시간까지는 유

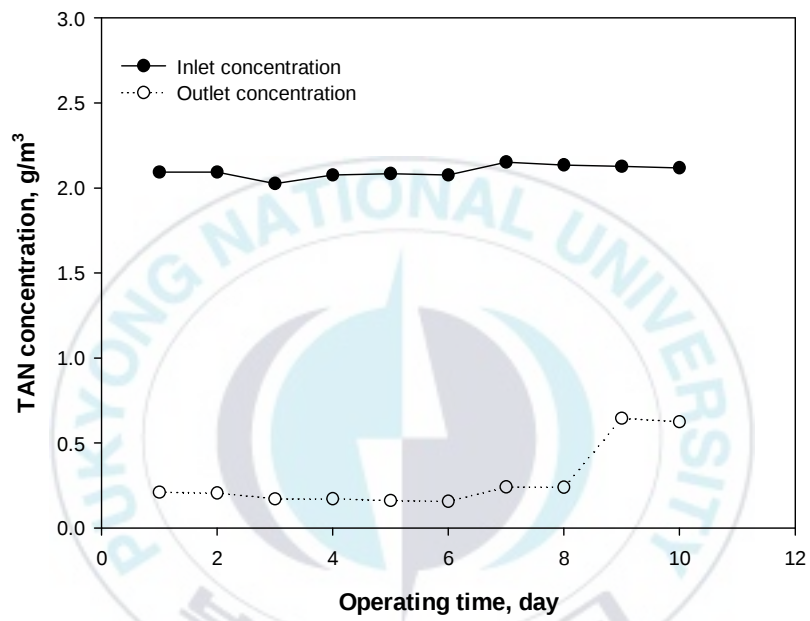


Fig. 5. Inlet and outlet TAN concentration for changing HRT.

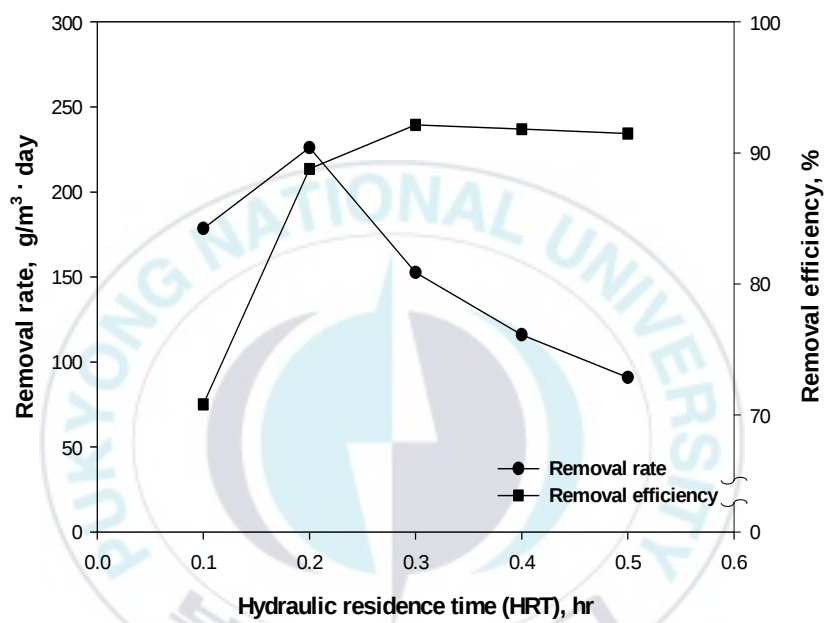


Fig. 6. The effect of HRT on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency at $H/D=5.8$.

입되는 합성폐수의 유량에 비례해서 암모니아성 질소의 제거속도가 증가하나 0.1시간에서는 유입되는 유량의 증가로 고정화된 질화세균과 합성폐수와 접촉시간이 짧아져 질산화를 위한 충분한 시간이 확보되지 못했기 때문인 것으로 생각되어진다[19]. 수력학적 체류시간이 0.2시간일 때 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율은 각각 $226.1 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 88.8%로 나타나 가장 높은 제거속도를 나타내었다. 서 등[21-23]의 PVA와 Ca-alginate로 질산화균을 고정화하여 간접폭기, 직접폭기 및 비폭기에 의한 질산화 실험에 있어서 각각 최대 82, 155 및 $70 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 질산화 속도와 60, 90 및 18%의 제거효율을 가진다고 하였다. 이 때 각각의 초기 암모니아성 질소의 농도는 2, 2.5 및 2.5 g/m^3 이었다. 상기 실험결과에서 PVA로 고정화한 충전층 생물반응기를 이용한 본 실험이 다른 여타 질산화 방법보다 저농도의 암모니아성 질소의 제거에 매우 효율적임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 유입수의 암모니아성 질소의 농도가 2 g/m^3 이고 질화세균이 고정화된 비폭기 충전층 생물 반응기에서 수력학적 체류시간의 변화와 반응기 직경에 대한 충전 높이(H/D)가 2, 4, 5.8에서의 암모니아 제거속도 및 제거효율을 나타낸 그림이다.

각 수력학적 체류시간에서 반응기 내경에 대한 충전층 높이의 비(H/D)가 5.8에서 2로 감소할 경우 모든 수력학적 체류시간에서 암모니아 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다. 이에 반해 암모니아 제거효율은 H/D가 5.8에서 2로 감소함에 따라 모든 수력학적 체류시간에서 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반응기 하부에서의 높은 용존산소 농도와 암모니아의 농도로 인해 더 많은 양의 암모니아를 제거함으로써 반응기 하부로 갈수록 암모니아의 제

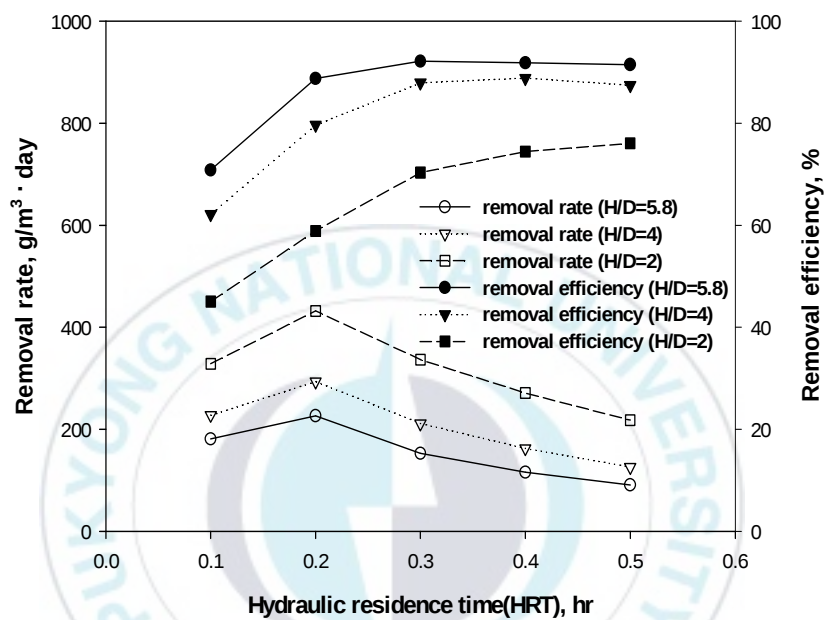


Fig. 7. The effect of HRT on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency at $H/D=2$, 4 and 5.8.

거속도는 크나 암모니아 제거효율은 반응기 상부로 갈수록 커지는 결과가 나타났다. 이러한 현상은 암모니아 제거 시 이론적으로 1g의 암모니아성 질소가 질산염으로 산화되기 위해서는 4.75g의 산소가 필요하여 상부로 갈수록 용존산소농도가 감소하여 나타나는 현상으로 판단된다.



4.1.2 초기 암모니아성 질소 농도의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

하 · 폐수의 고도처리 및 양어장 순환수 처리에 있어서 현장에서 암모니아성 질소의 유입농도가 변하므로 초기 암모니아성 질소 농도의 변화에 따른 비폭기 충전층 생물반응기에서 질화세균이 고정화된 PVA bead의 질산화 특성을 알아보았다.

Fig. 8은 수력학적 체류시간이 0.2시간이고 질화세균이 고정화된 PVA bead를 H/D 기준으로 5.8까지 충전시켜 유입수의 암모니아성 질소 농도를 1, 2, 3 및 4 g/m³로 변화시켰을 때 암모니아 제거속도와 제거효율을 나타낸 것이다.

유입수의 암모니아성 질소의 농도가 1 g/m³에서 2 g/m³변화할 때는 암모니아성 질소의 제거속도는 92.5 g/m³·day에서 200.3 g/m³·day으로 두 배 이상 증가하였고 유입수의 암모니아성 질소의 농도가 2~4 g/m³ 범위에서는 거의 변화 없이 일정하였다. 유입수의 암모니아성 질소의 농도가 2 g/m³일 때 200.3 g/m³·day, 3 g/m³일 때 209.4 g/m³·day, 4 g/m³일 때 213.6 g/m³·day로 나타내었다. 이는 질산화에 필요한 산소량이 물속의 용존산소 양으로는 부족하여 나타나는 현상으로 용존산소의 부족한 때 이후부터는 더 이상의 산화가 일어나지 않는 것으로 판단된다. Ruiz 등[24]은 용존산소의 농도가 0.7 g/m³이하에서는 급격한 질산화 속도의 감소가 발생한다고 하였다.

이런 결과들이 본 실험에서 2 g/m³부터 암모니아성 질소의 제거에서 거의 일정함을 나타내는 현상을 뒷받침해주고 있다.

암모니아성 질소의 제거효율은 유입수의 암모니아성 질소 농도가 1, 2, 3 및 4 g/m³로 점점 증가할수록 87, 83, 59 및 47% 감소하고 있다. 제거속도와 제거효율 고려했을 때 유입수의 암모니아성 질소의 농도가 2 g/m³에서 가장 효율적임을 나타내고 있어 본 실험은 저농도 암모니아성 질소의 제거에 효과적임을 알 수 있다.

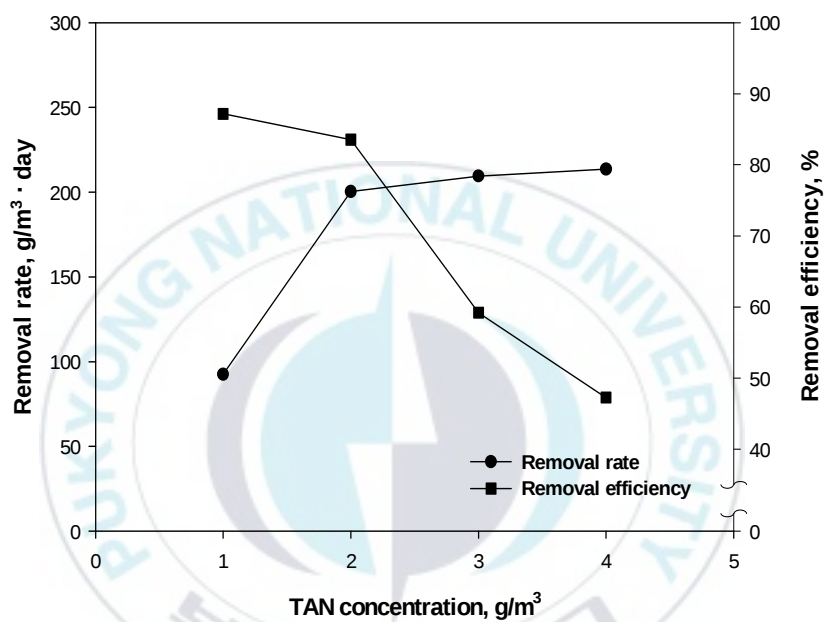


Fig. 8. The effect of the initial TAN concentration on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.

4.1.3 온도 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

암모니아의 생물학적 처리에 있어서 온도는 미생물 증식과 밀접한 관계가 있으며 Strotmann and Windecker[25]는 질화세균의 고정화가 낮은 성장률에 대한 문제를 해결하는 방법으로 이용 가능하다고 하였다. 특히 사계절이 뚜렷한 우리나라의 계절적 특성으로 인해 질화세균이 고정화된 PVA bead에 의한 암모니아성 질소 제거에 대한 온도의 영향을 연구하고자 하였다.

Fig. 9는 수력학적 체류시간이 0.2시간, 유입수의 암모니아성 질소의 농도를 2 g/m^3 , 질화세균이 고정화된 PVA bead를 H/D 기준으로 5.8까지 충전시켜 반응기내 온도를 15, 20, 25, 30 및 35°C 로 변화시켰을 때 암모니아의 제거속도와 제거효율을 나타낸 것이다. 온도가 15°C 에서 $180 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 암모니아성 질소의 제거속도를 보이며, 20°C 에서 $189 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거속도를 보여주고 있다. 위의 결과로 15°C 에서 20°C 로 온도가 변화 할 때 $10 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 차이를 보인다. 그러나 온도가 $20\sim 35^\circ\text{C}$ 의 변화할 때는 암모니아성 질소의 제거속도는 거의 유사하게 나타났다. Vogelsang 등[26]은 PVA-SbQ/alginate gel bead에 의한 질산화 실험에 있어서 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 의 온도 변화에 대해 25%의 활성 변화가 나타나 비교적 온도 변화에 대해 덜 민감하다고 하였고, 서 등[22]의 연구에서는 15°C 이하에서부터 암모니아 제거속도와 제거효율이 떨어진다고 하였다. 이런 결과들이 본 실험과 비슷한 결과를 보여주고 있다.

이는 고정화 담체로 사용된 PVA는 고정화된 질화세균이 질산화 과정에서 발생하는 열을 bead 내에 보존할 뿐만 아니라 유입되는 폐수의 온도변화에 대하여 질산화균을 보호해 줌으로써 유입되는 폐수의 온도가 $20\sim 35^\circ\text{C}$ 에서는 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율이 거의 일정함을 보여주고 있다.

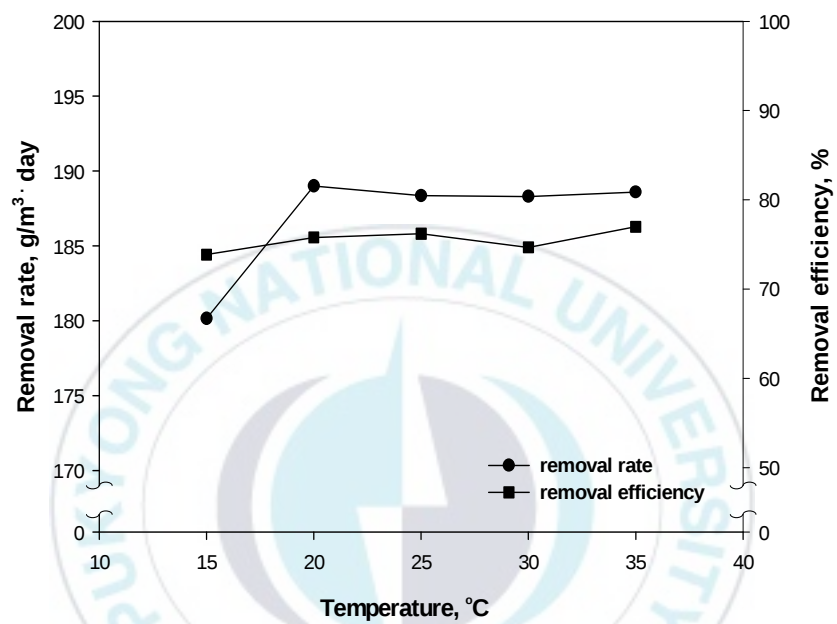


Fig. 9. The effect of the temperature on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.

4.1.4 pH의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

질화세균에 의한 질산화는 pH에 있어서도 영향을 받게 된다. 그래서 고정화된 질화세균이 pH의 변화에 따른 암모니아성 질소제거 및 효율특성을 확인하였다.

Fig. 10은 수력학적 체류시간이 0.2시간, 유입수의 암모니아성 질소의 농도를 2 g/m^3 , 질화세균이 고정화된 PVA bead를 H/D 기준으로 5.8까지 충전시켜 유입수의 pH를 6, 7, 7.5, 8, 및 9로 변화시켰을 때 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율을 나타낸 것이다.

본 실험에서는 pH 6에서 가장 낮은 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율로 $115.3 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 51.2%를 보였고, pH 6~8범위에서는 pH의 증가에 따라 암모니아성 질소의 제거속도는 점점 증가하여 pH 8에서 가장 높은 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율인 $185.5 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 76.7%를 나타내었다. 이는 Lahav 등[27]이 보고한 pH 6.2 이하에서 최대 제거 속도의 50% 이상 감소한다는 것과 비슷한 결과인 37.8% 감소를 보여주고 있다.

pH 7~9범위에서는 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율은 비슷한 결과를 나타내고 있다. 따라서 pH 7~9에서 pH 변화 영향이 적음을 알 수 있었다.

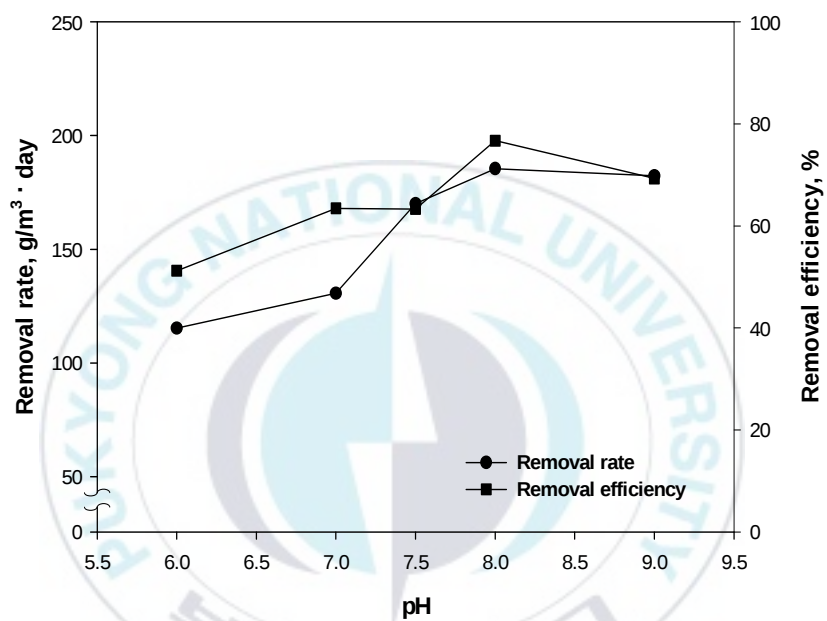


Fig. 10. The effect of pH on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.

4.2 공기 부상식 생물반응기

4.2.1 수력학적 체류시간에 따른 암모니아성 질소 제거특성

공기 부상식 생물 반응기에서 운전 일수에 대해서 수력학적 체류시간의 변화에 따른 유입구와 유출구에서의 총 암모니아성 질소의 농도변화를 Fig. 11에 나타냈었다. 수력학적 체류시간을 0.5~0.1 시간으로 변화시키면서 유입구와 유출구에서 암모니아성 질소의 농도를 측정하였다. 준 정상상태에 도달하는데 2일정도 소요되었다. 수력학적 체류시간이 0.5~0.4시간까지는 유출구에서의 암모니아성 질소의 농도가 $0.2 \pm 0.04 \text{ g/m}^3$ 로 거의 일정하나 수력학적 체류시간이 0.3, 0.2 및 0.1시간으로 감소함에 따라 0.3 ± 0.02 , 0.5 ± 0.03 , $1 \pm 0.13 \text{ g/m}^3$ 으로 크게 증가함을 나타내고 있다. 이는 4.1.1에서 비폭기 충전층 생물반응기를 사용한 수력학적 체류시간에 대한 비폭기 실험결과의 이유와 같은 것으로 사료되어진다.

Fig. 12는 질화세균이 고정화된 PVA bead를 반응기를 기준으로 20%(V/V) 충전시켜, 수력학적 체류시간을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 및 0.5 시간으로 변화시켰을 때 암모니아성 질소 제거속도와 제거율의 변화를 나타낸 그림이다.

수력학적 체류시간이 0.5시간에서 0.1시간으로 감소함에 따라 암모니아성 질소의 제거속도가 꾸준히 증가함을 나타내고 있고, 제거효율은 점점 감소함을 알 수 있다. 수력학적 체류시간이 0.1시간일 때 암모니아 제거속도는 $198.9 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 가장 높은 제거속도를 나타내었지만, 제거효율은 43.3%로 가장 낮았다.

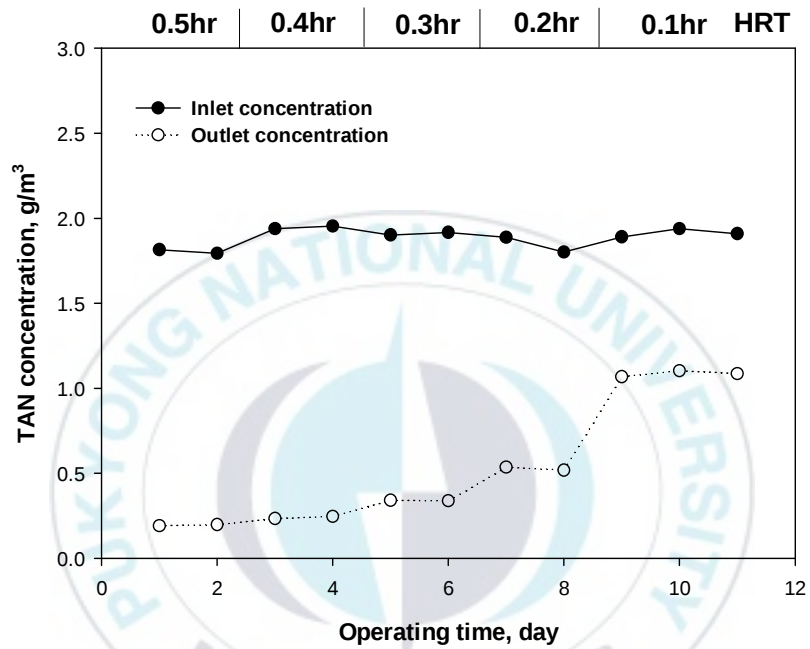


Fig. 11. Inlet and outlet TAN concentration for changing HRT.

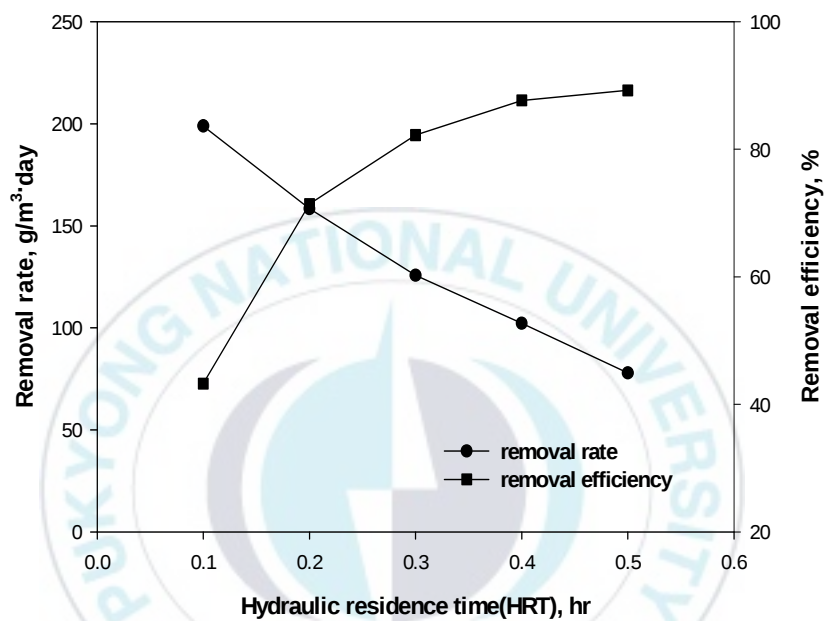


Fig. 12. The effect of HRT on total ammonia nitrogen removal rate and removal efficiency.

4.2.2 공탑 공기 유속(SAV)의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

공탑 공기 유속의 변화에 따른 공기 부상식 생물반응기에서의 질화세균이 고정화된 PVA bead의 질산화 특성을 알아보았다.

Fig. 13는 질화세균이 고정화된 PVA bead를 반응기를 기준으로 20%(V/V)까지 충전시켜 공탑 공기 유속을 0.4, 0.5, 0.59, 0.7, 0.8 cm/sec로 변화시켰을 때 암모니아 제거속도와 제거효율을 나타낸 것이다. 이때 질화세균이 고정화된 PVA bead를 유동하기 위한 최소 공탑 공기 유속은 0.29 cm/sec였다.

공탑 공기 유속이 0.4 ~ 0.5 cm/sec로 증가함에 따라 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율은 증가함을 보여주고 있고, 0.5 ~ 0.9 cm/sec에서는 거의 일정함을 나타내고 있다. 공탑 공기 유속이 0.4 cm/sec에서 제거 속도와 제거효율은 $157 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 68.2%였으며, 0.5 ~ 0.9 cm/sec의 공탑 공기 유속에서는 $162 \pm 4 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 의 제거속도와 $71 \pm 2\%$ 의 제거효율을 보였다. 이는 고농도의 암모니아성 질소의 제거에는 많은 양의 산소가 필요하나 본 실험같이 2 g/m^3 의 저농도의 암모니아성 질소 제거에서는 적은 양의 산소의 유입에도 질산화를 위한 충분한 산소가 전달되어 더 이상의 산소 전달이 암모니아성 질소 제거에 관여하지 않았기 때문으로 판단된다. 이러한 이유로 본 연구에서 0.59 cm/sec의 공탑 공기 유속이 질산화에 필요한 산소의 공급과 동시에 최대 제거속도와 제거효율을 얻기 위한 최적 공탑 공기 유속으로 판단하여 이 후의 연구에서는 공탑 공기 유속을 0.59 cm/sec로 고정하였다.

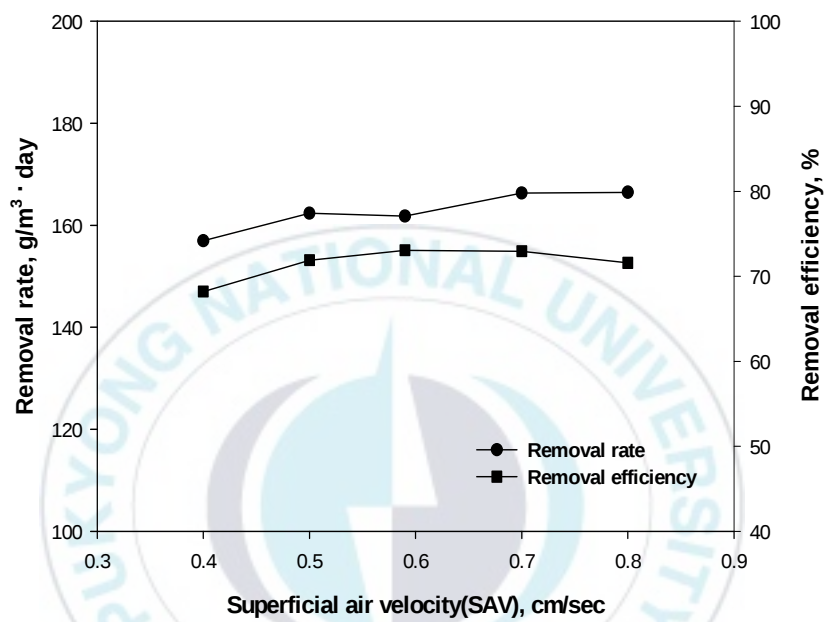


Fig. 13. The effect of the SAV on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.

4.2.3 초기 암모니아성 질소 농도의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

유입수의 암모니아성 질소 농도의 변화에 따른 공기 부상식 생물반응기에 서의 질화세균이 고정화된 PVA bead의 질산화 특성을 알아보았다.

Fig. 14은 질화세균 고정화된 PVA bead를 반응기를 기준으로 20%(V/V)까지 충전 시켜 초기 암모니아 농도를 1, 2, 3 및 4 g/m³로 변화 시켰을 때 암모니아 제거속도와 제거효율을 나타낸 것이다.

유입수의 암모니아성 질소의 농도가 1에서 2 g/m³변화할 때는 암모니아성 질소의 제거속도는 91.8에서 170.8 g/m³·day으로 약 2배 증가하였고 유입수의 암모니아성 질소의 농도가 2~4 g/m³ 범위에서는 제거속도가 농도에 비례하여 증가하진 않으나 꾸준한 증가를 보였다. 초기암모니아성 질소의 농도가 2, 3 및 4 g/m³일 때 암모니아성 질소의 제거속도는 170.8, 231.5 및 256.6 g/m³·day로 증가하였다. 서 등[28]은 유입수의 암모니아성 질소 농도가 높아짐에 따라 암모니아성 질소의 제거속도가 증가한다고 하였고 이는 질화세균이 고정화된 bead 외부와 내부 사이에 암모니아성 질소의 농도차가 커져 물질전달 속도의 증가로 인하여 암모니아 제거속도가 증가한 것으로 보고하였고 제거 효율은 감소한다고 하였다. Rostron 등[29]도 같은 결론을 내리고 있다.

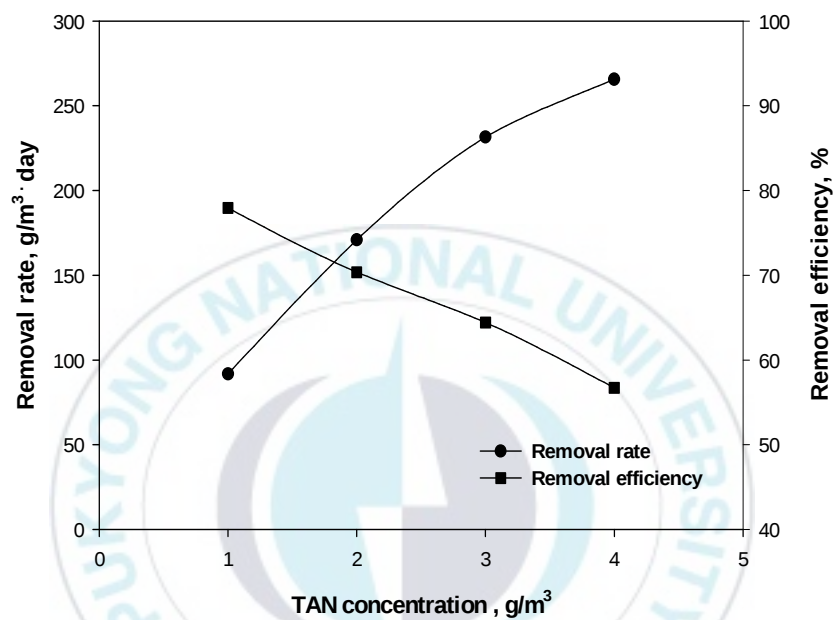


Fig. 14. The effect of the initial TAN concentration on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.

4.2.4 온도의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거특성

Fig. 15는 질화세균이 고정화된 PVA bead를 반응기를 기준으로 20%(V/V)까지 충전시켜 반응기내 온도를 15, 20, 25, 30 및 35℃로 변화시켰을 때 암모니아의 제거속도와 제거효율을 나타낸 것이다.

반응기내 온도가 15℃에서 20℃로 변화시켰을 때 암모니아성 질소의 제거속도는 큰 증가를 나타내었으며, 그 이후의 온도에서는 소폭의 증가만 있을 뿐 거의 일정하였다. 온도가 15℃에서 147 g/m³·day의 암모니아성 질소의 제거속도를 보이며, 20℃에서 159 g/m³·day의 제거속도를 보여주고 있다. 위의 결과로 15℃에서 20℃로 온도가 변화할 때 12 g/m³·day의 차이를 보인다. 그러나 온도가 20~35℃의 변화할 때는 암모니아성 질소의 제거속도는 거의 유사하게 나타났다.

유입되는 폐수의 온도가 20~35℃에서는 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율이 거의 일정함을 보여준다.

이는 4.1.3에서 비폭기 충전층 생물반응기에서 온도 변화에 따른 비폭기 실험과 유사한 결과를 보여주고 있다.

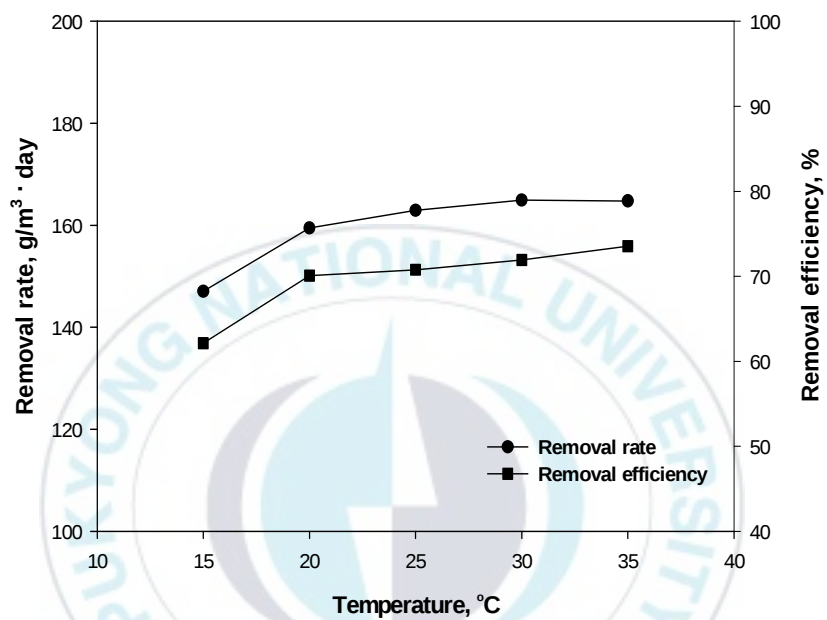


Fig. 15. The effect of the temperature on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.

4.2.5 pH의 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거특성

공기 부상식 생물 반응기에서 고정화된 질화세균의 pH의 변화에 따른 암모니아성 질소 제거 및 효율특성을 확인하였다.

Fig. 16는 질화세균이 고정화된 PVA bead를 반응기를 기준으로 20%(V/V)까지 충전시켜 유입수의 pH를 6, 7, 7.5, 8, 및 9로 변화시켰을 때 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율을 나타낸 것이다.

유입수의 pH가 6.0에서 7.0로 변화할 때 암모니아성 질소의 제거속도가 거의 두 배 이상의 증가를 보였으며, pH가 7.0에서 9.0로 변화할 때는 소폭의 감소를 보이고 있다. pH 6.0에서 가장 낮은 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율인 $84.6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 33.3%를 보였고, pH 7.0에서 가장 높은 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율인 $166.6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 와 68.2%를 나타내었다. 이는 4.1.4에서 비폭기 충전층 생물반응기에서 pH에 따른 비폭기 실험과 유사한 결과를 보여주고 있다.

pH 7~9범위에서는 암모니아성 질소의 제거속도 및 제거효율에서 일정함을 나타내고 있다. 따라서 pH 7~9에서 pH 변화 영향이 적음을 알 수 있었다.

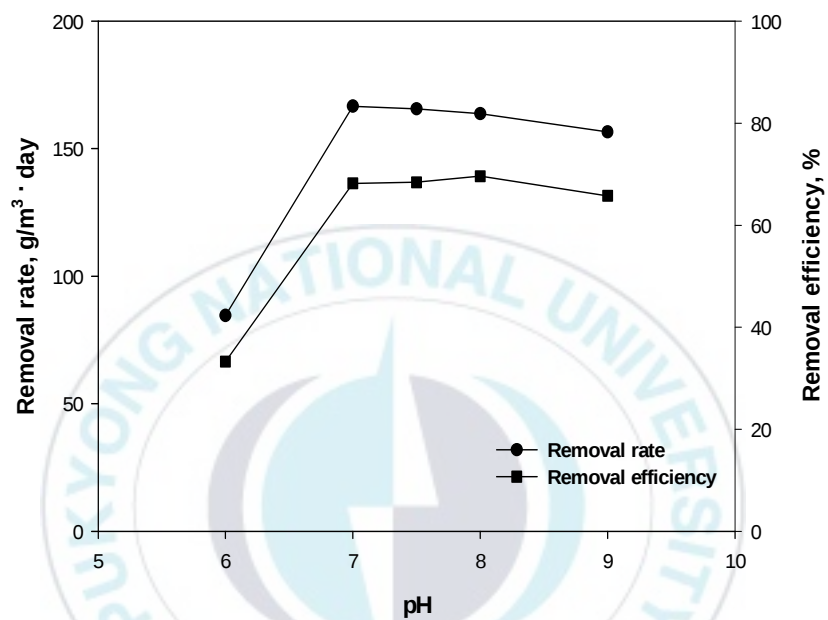


Fig. 16. The effect of pH on total ammonia nitrogen removal rate and efficiency.

4.3 비폭기 충전층 생물 반응기와 공기 부상식 생물반응기의 비교

비폭기 충전층 생물반응기와 공기 부상식 생물반응기에서 각 조건에 따른 암모니아성 질소의 최대 제거속도와 이에 따른 제거효율을 Table. 3에 나타내었다.

수력학적 체류시간의 변화조건에서 최대 제거속도를 보인 수력학적 체류시간은 비폭기 충전층 생물반응기와 공기 부상식 생물반응기에서 각각 0.2 시간과 0.1시간이었다. 공기 부상식 생물반응기보다 비폭기 충전층 생물반응기가 제거속도에서 $27 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 이상 높은 것을 나타내고 있다.

유입수의 암모니아성 질소의 농도의 변화조건에서 최대 제거속도를 보인 암모니아성 질소의 농도는 두 반응기에서 모두 같은 $4 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 를 나타내었다. Fig. 8과 Fig.14에서 나타난 제거속도의 경향을 비교해보면 비폭기 충전층 생물반응기에서는 유입수의 암모니아성 질소의 농도가 $2 \text{ g/m}^3 \cdot \text{day}$ 에서부터 거의 일정하게 나타난 반면 공기 부상식 생물반응기에서는 농도의 증가에 따라 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 반응기내에 질산화에 필요한 산소의 양을 비폭기 충전층 생물반응기는 충족시키지 못하기 때문인 것으로 사료되어진다. 그러나 공기 부상식 생물반응기는 반응기내의 산소 공급으로 인해 암모니아성 질소의 제거속도는 계속적으로 증가함을 나타내었다.

그리고 pH와 온도는 비폭기 충전층 생물반응기와 공기 부상식 생물반응기에서 각각 8.0과 7.0 그리고 20와 30°C 를 나타내었다.

결론적으로, $1\sim2 \text{ g/m}^3$ 의 저농도 암모니아의 제거에서는 충전층 생물반응기가 모든 조건에서 더 효율적인 것을 알 수 있으며, $3\sim4 \text{ g/m}^3$ 의 저농도 암모니아 제거에는 공기 부상식 생물반응기가 더 효율적임을 알 수 있다.

Table 3. The maximum TAN removal rate for packed bed bioreactor and airlift bioreactor

Experiment Parameter	Reactor Type	Packed bed bioreactor		Airlift bioreactor	
		Removal rate (g/m ³ · day)	Removal efficiency (%)	Removal rate (g/m ³ · day)	Removal efficiency (%)
Hydraulic residence time (0.2/0.1)		226.1	88.8	198.9	43.3
Influent TAN concentration (4/4)		213.6	47.3	265.6	56.7
pH (8/7)		185.5	76.7	166.6	68.2
Temperature (20/30)		189	75.8	164.9	71.9

5. 결론

질화세균을 고정화시킨 PVA bead를 이용하여 비폭기 충전층 생물반응기와 공기 부상식 생물반응기에서 저농도의 암모니아성 질소의 제거에 있어 최적 운전조건과 반응기를 찾고 이를 검토해 보았다.

5.1 비폭기 충전층 생물반응기

수력학적 체류시간이 짧아질수록 암모니아성 질소의 제거속도는 계속 증가하여 0.2시간의 수력학적 체류시간에서 암모니아성 질소의 최대 제거속도와 제거효율을 나타내었다.

유입수의 암모니아성 질소 농도가 1 g/m^3 에서 4 g/m^3 으로 높아질수록 암모니아 제거속도는 계속 증가하나 초기 암모니아성 질소 농도가 $2\sim 4 \text{ g/m}^3$ 일 때는 큰 변화가 없었다.

암모니아성 질소의 제거속도는 온도 상승에 따라 20°C 에서 최대 제거속도를 보여 주었고 $20\sim 35^\circ\text{C}$ 에서는 거의 유사한 암모니아성 질소의 제거속도를 나타냈다.

유입 합성 폐수의 pH에 따른 영향은 pH 8일 때 가장 높은 암모니아 제거속도를 보인 반면 pH 6 이하에서 최대 제거속도의 37.8% 낮게 나타났다. 그리고 pH 8~9에서는 거의 유사한 암모니아성 질소의 제거속도를 나타내었다.

5.2 공기부상식 생물반응기

수력학적 체류시간이 짧아질수록 암모니아성 질소의 제거속도는 계속 증가하여 0.1시간의 수력학적 체류시간에서 암모니아성 질소의 최대 제거속도를 나타내었다.

공탑 공기 유속이 $0.4 \sim 0.5 \text{ cm/sec}$ 로 증가함에 따라 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율은 증가함을 보여주고 있고, $0.5 \sim 0.9 \text{ cm/sec}$ 에서는 저농도의 암모니아성 질소의 제거에 필요한 충분한 산소의 양으로 인해 제

거속도의 차이는 거의 없었다. 공탑 공기 유속이 0.8 cm/sec일 때 암모니아성 질소의 최대 제거속도를 나타내었다.

유입수의 암모니아성 질소 농도가 1 g/m³에서 4 g/m³으로 높아질수록 암모니아 제거속도는 계속 증가하여 초기 암모니아성 질소 농도가 4 g/m³일 때 암모니아성 질소의 최대 제거속도를 나타내었다.

암모니아성 질소의 제거속도는 온도 상승에 따라 20℃에서 최대 제거속도를 보여 주었고 20~35℃에서는 거의 유사한 암모니아성 질소의 제거속도를 나타냈다.

유입 합성 폐수의 pH에 따른 영향은 pH 7.0일 때 가장 높은 암모니아 제거속도를 보인 반면 pH 6.0이하에서 최대 제거속도의 50.7%로 낮게 나타났다. 그리고 pH 7.0~9.0에서는 거의 유사한 암모니아성 질소의 제거속도를 나타내었다. pH 7.0에서 가장 높은 암모니아성 질소의 제거속도와 제거효율을 보여주고 있다.

위의 두 반응기의 결과들을 비교해보면 두 반응기 모두 저농도의 암모니아성 질소의 제거에 있어 뛰어난 것을 보여주고 있으나 2 g/m³이하에서는 비폭기 충전층 생물반응기가 공기 부상식 생물반응기에 비해 암모니아성 질소의 제거속도가 크고, 온도와 pH의 변화에 대한 영향이 적어 암모니아를 포함한 하·폐수의 고도처리 및 양어장 순환수 처리에 매우 효과적인 반응기로 사료된다.

참고문헌

1. Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S. and Maekawa, T., "Development of a high performance electrochemical waste water treatment system," Journal of Hazardous Materials, B103, pp. 65-78 (1992).
2. Bae, S.K. and Park, S.C., "The study on the removal of ammonia in wastewater by electrochemical method," Journal of Korean Society Environment and Engineering, 6(1), pp. 44-55 (1984).
3. Lin, S.H. and Wu, C.L., "Electrochemical removal of nitrate and ammonia for aquaculture," Water Research, 30(3), pp. 715-721(1996).
4. Bouwer, E.J. and Crowe, P.B., "Biological process in drinking water treatment," J. AWWA, 80(9), pp. 82-93(1988).
5. Liao, P.B. and Mayo, R.D., "Intensified fish culture combining water reconditioning with pollution abatement", Aquaculture, 3, pp. 61-85 (1974).
6. Environmental Protection Agent, "Process design manual for nitrogen control", Office of Technology transfer (1975).
7. Bitton, G.: "Wastewater Microbiology", John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 88-104(1994).
8. Ariga, O., Yamakawa, T., Fufimatsu, H. and Sano, Y., "Immobilization of β -galactosidase with polyvinyl alcohol", Journal of Fermentation and Bioengineering, 68, pp. 293-295 (1989).

9. Asano, H., Myoga, H., Asano, M. and Toyao, M., "A study of nitrification utilizing whole microorganisms immobilized by the PVA-freezing method", *Water Science and Technology*, 26, pp. 1037-1046 (1992).
10. Myoga, H., Asano, H., Nomura, Y. and Yoshida, H., "Effects of immobilization conditions on the nitrification treatability of entrapped cell reactors using the PVA freezing method", *Water Science and Technology*, 23, pp. 1117-1124 (1991).
11. Kotlar, E., Tartakovsky, B., Argaman, Y. and Sheintuch, M., "The nature of interaction between immobilized nitrification and denitrification bacteria", *Journal of Biotechnology*, 51, pp. 251-258 (1996).
12. Tanaka, K., Nakao, M., Mori, N., Emori, H., Sumino, T. and Nakamura, Y., "Application of immobilized nitrifiers gel to removal of high ammonium nitrogen", *Water Science and Technology*, 29, pp. 241-250 (1994).
13. Tanaka, K., Tada, M., Kimata, T., Harada, S., Fujii, Y., Mizuguchi, T., Mori, N. and Emori, H., "Development of new nitrogen removal system bacteria immobilized in synthetic resin pellets", *Water Science and Technology*, 23, pp. 681-690 (1991).
14. Kim, S.K., Seo, J.K., Lee, J.S., Kong, I.S. and Suh, K.H., "Immobilization of nitrifier consortium for the removal of ammonium ion in the

- recirculating aquaculture system", Journal of the Korean Fisheries Society, 30, 816-822(1997).
15. Kim, S.K., Kong, I.S., Suh, J.K., Kim, B.J., Lee, M.G. and Suh, K.H., "Removal of Total Ammonia-Nitrogen(TAN) Using Immobilized Nitrifier Consortium", Journal of the Korean Biotechnology and Bioengineering, 12, 543 (1997).
 16. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", 3rd ed., John Wiley & Son Inc., New York, pp. 393-394 (1999)
 17. Sharma, B. and Ahlert, R.C., "Nitrification and nitrogen removal", Water Research, 11, pp. 897-925 (1977).
 18. Hashimoto S. and Furukawa, K., "Immobilization of activated sludge by PVA-boric acid method", Biotechnology and Bioengineering, 30, pp. 52-59 (1987).
 19. Suh, K.H., Kim, Y.H., Cho, J.K., Kim, B.J., Sae, J.K., Park, E.J. and Kim, S.K., "Removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by using immobilized nitrifier consortium in polyvinyl alcohol", Journal of the Korean Environmental Sciences Society, 8, pp. 479-483 (1999).
 20. APHA, AWWA and WEF, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 20th ed., EPS Group, 4-106(1998).
 21. Suh, K.H., Kim, B.J., Cho, M.C., Cho, J.K., Kim, Y.H. and Kim, S.K., "Removal of ammonia-N by immobilized nitrifier consortium" Journal of the Korean Biotechnology and Bioengineering, 13, pp. 238-243 (1998).

22. Lee, J.H., Kim B.J., Kim, Y.H., Yi, G.B., Lim, J.H., Cheon, J.K. and Suh, K.H., "Advanced wastewater treatment of low concentration ammonia using the immobilized nitrifier consortium", HWAHAK KONGHAK, 40, pp. 763-768(2002).
23. Suh, K.H., Kim, Y.H. and Kim, B.J., "Nitrifier consortium immobilized bioreactor for $\text{NH}_3\text{-N}$ removal in synthetic aquaculture water", HWAHAK KONGHAK, 37, pp. 487-493(1999).
24. Ruiz, G., Jeison, D. and Chamy R., "Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration", Water Research, 37, pp. 1371-1377 (2003).
25. Strotmann, U.J. and Windecker, G., "Kinetics of ammonium removal with suspended and immobilized nitrifying bacteria in different reactor systems", Chemosphere, 35, pp. 2939-2952 (1997).
26. Vogelsang, C., Husby, A. and Østgaard, K., "Functional stability of temperature-compensated nitrification in domestic wastewater treatment obtained with PVA-SBQ/Alginate gel entrapment", Water Research, 31, 1659-1664 (1997).
27. Lahav, O., Artzi, E., Tarre, S. and Green, M., "Ammonium removal using a novel unsaturated flow biological filter with passive aeration", Water Research, 35, 397-404 (2001).
28. Suh, K.H., Kim, B.J. and Oh, C.S., "Removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by using immobilized nitrifier consortium in PVA-1. Effect of packing fraction

- and aeration rate on ammonia nitrogen removal", Korean Journal of Biotechnology and Bioengineering, 16, pp. 314-319 (2001).
29. Rostron, W.M., Stuckey, D.C. and Young, A.A., "Nitrification of high strength ammonia wastewaters: comparative study of immobilisation media", Water Research, 35, pp. 1169-1178 (2001).



감사의 글

오랜 대학원 생활의 마침표를 찍는 마지막 글을 쓰고 있습니다. 고마운 분들에게 글자 한자 한자에까지 저의 맘을 담아 쓰겠습니다.

이 졸업논문을 씀에 있어서 부족한 저를 졸업으로 이끌어 주신 지도교수인 서근학 교수님, 저의 주심과 부심을 맡아 주셨던 임준혁 교수님, 김용하 교수님 그리고 저에게 많은 조언과 꾸지람을 주신 이민규 교수님, 인자하신 문명준 교수님과 화학공학과와 여러 교수님께 감사의 말을 전달하고 싶습니다.

힘든 대학원 생활에서 저의 버팀목이 되어주신 유수용, 정종국 형님께 감사의 말을 남기고 싶습니다. 또한 저의 실험실 형님들 이정훈, 봉세환, 신정식 형님들께 감사한다고 말을 하고 싶습니다. 그리고 나의 마지막 일년의 동기인 태원이, 착한 준혁, 끄떡이 김민희에게도 참 고맙다고 말을 쓰고 싶습니다. 또 실험실에서 변덕 심한 선배를 옆에서 많이 챙겨주었던 녀석들 준근, 종민, 병근, 효원, 갑순, 영호, 영아 그리고 민정까지 저의 맘이 전달되었음 합니다. 아 ~ 소속이 없으신 병호, 창욱, 민식이 행님~~이리로.... 아~~ 까먹을 뻔했네~~~ 싸가지 강기문~~(적기 싫은데 안적음 빼질까 싶어서.) 빼질이 상욱이, 혈액형 속이는 진경이, 힘센 세원이 등에게도 이 논문을 바칩니다. (받을라나~)

나의 대학교 벼들 곁떡이 임진관(죽일라고 하겠네~), 툭툭이 김정두(마찬가지겠네~), 느끼남 명재, 파워 우먼 정민에게 감사의 말을 전합니다. 그리고 나의 고등학교 친구들인 창동, 도운, 기홍, 현창, 병덕, 상훈등에게도...

마지막으로 나의 가족.... 아버지, 어머니 오래오래 사시고 막내아들 효도 받으세요. 그리고 형님 형수랑 다은이 예쁘게 키우길 바래... 정말 사랑합니다.

2007년 1월 이창근 올림