

바이오필름 반응기상에서 수소 이용성 독립영양생물을 이용한 고농도 탈질 반응

박호일 · 김지성 · 김동건 · 박대원[†]

한국과학기술연구원 수질환경 및 복원 연구센터

Autohydrogenotrophic Denitrification of High Nitrate Concentration in a Glass Bead Biofilm Reactor

Ho Il Park · Ji Seong Kim · Dong Kun Kim · Daewon Pak[†]

Water Environment & Remediation Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 136-791, South Korea

(Received 27 January 2004, Accepted 10 February 2004)

Abstract : Autohydrogenotrophic denitrification of high nitrate concentration contaminated wastewater in a batch-scale biofilm reactor has been investigated. High nitrate concentration decreased as pH increased from 7.01 to 9.45. The high nitrate concentrations continuously decrease from 150mg.l⁻¹ to 0mg.l⁻¹. Nitrite concentrations increase at about two-thirds way through the denitrification process and thereafter it decreases with time.

Autohydrogenotrophic denitrification of high nitrate concentration is possible to use drinking water as well as wastewater, and to deal with wastewater treatment by heterotrophic denitrification.

keywords : Autohydrogenotrophic denitrification, High nitrate concentration, Biofilm reactor

1. 서 론

질산성 질소(NO₃-N)는 여러 종류의 산업폐수에 고농도로 함유하고 있다. 이들 질산성 질소는 지하수나 그 표면에 전이되어 쉽게 녹아들어 가며 이로 인해 주요 음용수들이 오염되기도 한다(Spaulding et al., 1993). 그리고 인간뿐 아니라 동물에도 매우 해롭기 때문에 질산성 질소의 제거는 매우 중요하다. 미국 환경청(EPA)에서는 최대오염 수준(MCLs)을 질산성 질소와 아질산성 질소의 배출 농도를 각각 10mg/L, 1mg/L이하로 규정하고 있으며(Urbain et al., 1996), 유럽공동체에서는 권고수준을 5.6mg/L로 정하고 아질산성 질소농도를 0.03mg/L로 규정하고 있다(Kapoor et al., 1997). 고농도 질산성 질소의 제거에 영향을 미치는 주요 인자들로서 질산성 질소의 농도, 아질산성 질소(NO₂-N)의 농도, 온도, pH, 그리고 염도 등이 알려져 있기는 하지만(Bode, 1987; Denton, 1995; Thomson, 1994), 생물학적 하수 처리 공정상에서 밝혀진 저해 메커니즘이 없기 때문에 고농도의 질산성 질소를 제거하기에는 매우 어렵다(Francis et al., 1977). 고농도 질산성 질소의 제거는 종속탈질과 독립탈질에 의해 달성될 수 있는데 현재는 대부분을 종속탈질에 의존하고 있다. 그러나 전탈질과 후탈질 공정으로 나누어지는 종속 탈질공정은 처리효율이 낮고 recirculation 시(100-400%) 동력비가 많이 들뿐만 아니라 전자공여체로 유기탄소원을 필요로 한다. 또한 후속공정에서 미처리된 유

기물을 제거해 주어야 하기 때문에 처리 비용이 커지는 단점을 가지고 있다. 따라서 근래에 들어 이러한 단점을 가지는 종속탈질 보다는 상대적으로 부족하게 연구되어 있는 독립탈질에 대한 관심이 증대되고 있다. 현재 우리나라에서도 여러 가지 방법을 이용한 독립탈질이 연구되고 있는데, 대부분 황 입자를 이용한 독립탈질에 관한 것이다(Oh, 2001; Lee, 2001; Liu, 2002). 그러나 황 입자를 이용한 독립 탈질은 탈질시 알칼리도가 파괴되며 특히 고농도의 질산성질소를 함유하고 알칼리도가 낮은 폐수의 경우 pH가 떨어져 탈질이 더 이상 진행되지 않으며, 고농도의 질산성 질소를 처리할 경우 부산물로서 고농도의 황산염이온이 생성된다는 부수적인 단점을 안고 있기 때문에 처리 가능한 폐수는 한정적이었다. 이를 극복하기 위한 한 방안으로 외국에서 석회석을 황입자와 섞어 알칼리도를 공급하는 공정을 연구하기도 하지만 여전히 고농도의 질소 처리시 석회석의 알칼리도 공급제한 및 TDS의 증가, 생성되는 황산염이온 농도의 증가라는 문제점을 가지고 있어(Kim, 2002) 고농도의 질산성 질소를 제거하기에 어렵다는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 실험에서는 고농도의 질산성 질소의 제거를 위해 유리구슬을 담체로 수소를 전자 공여체로 사용하는 탈질 시스템을 이용하였다. 그리고 이 시스템을 이용하여 질산성 질소의 다양한 농도에서 탈질실험을 수행하였으며 탈질이 진행됨에 따라 pH, 알칼리도 그리고 아질산성 질소의 농도 변화 등을 측정하였다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
daewon@kist.re.kr

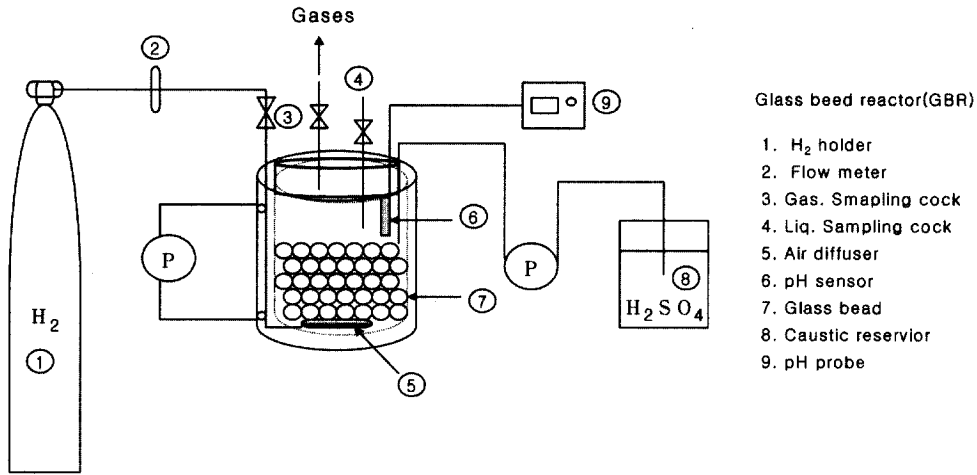


Fig. 1. A schematic of the hydrogenotrophic denitrification in a glass bead biofilm reactor.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치 및 배지조성

Fig. 1은 수소이용성 탈질 미생물을 이용하여 고농도 질소를 제거하기 위해 고안된 실험 장치이다. 반응기내에 유리구슬(glass bead), 합성 배지, 그리고 서울 중랑하수 처리장에서 채취한 혐기성 슬러지를 넣어 운전하였다. 합성배지 조성은 Table 1에 나타난 것과 같이 KNO₃, NaHCO₃, 인산 완충용액(KH₂PO₄+ K₂HPO₄), trace element 용액을 각각 수

Table 1. Composition of the synthetic wastewater used in experiments

Media	Composition(g/L)
K ₂ HPO ₄	6.8
KH ₂ PO ₄	8.7
NaHCO ₃	2.0
Trace element solution ^a	1.0 (ml/L)
pH	7.0

^aThe trace element solution composed of 10.0g/L MgSO₄ · 7H₂O, 2.2g/L ZnSO₄ · 7H₂O, 7.3g/L CaCl₂ · 2H₂O, 2.5g/L MnCl₂ · 4H₂O, 0.5g/L CoCl₄ · 6H₂O, 5.0g/L FeSO₄ · 7H₂O, and 0.2g/L CuSO₄ · 5H₂O.

돗물에 용해시킨 후, 용액의 pH가 7.0이 되게 하여 사용하였다. 여기에 첨가된 NaHCO₃는 독립탈질에 있어서 무기 탄소원으로 공급되기 위한 것이다(Lee et al., 2002). 반응기는 아크릴로 제작되었으며 크기는 Ø8.5cm x 24cm, 전체 체적은 900ml인 것을 사용하였다. 담체는 직경이 0.1-0.5mm인 유리구슬을 사용하였으며, 수소는 수소 bombe에서 flow rate를 10ml/min로 하여 반응기에 직접 공급하였다. 반응기는 25°C-30°C 범위에서 운전하였다.

2.2. Biofilm 형성

유리구슬 표면에 biofilm을 형성시키기 위해, 합성배지와 혐기성 슬러지의 혼합물을 유리구슬이 든 반응기에 넣어 배양하였다. 배양 시 저 농도의 질산성 질소(NO₃⁻-N)를 첨가하고 수소를 직접 공급해 주면서 biofilm 형성 여부를 관찰하였다. 유리구슬 표면에 형성된 biofilm은 Scanning electron microscope(SEM)을 통해 확인하였다 (Fig. 2).

2.3. 분석방법

질산성 질소(NO₃⁻-N)와 아질산성 질소(NO₂⁻-N)의 농도 측정은 HACH (Loveland, CO)사의 NitraVer6 (0 to 30mg/L

A. Glass bead surface

B. Biofilm formation on the glass beads

Fig. 2. Scanning electron micrograph showing biofilm.

NO₃⁻-N) and NitriVer2 (0.003 to 5mg/L NO₂⁻-N) 분말시약을 이용하는 cadmium-reduction 방법을 이용하였다. pH 측정은 Orion pH meter(Model 720A, USA)를 이용하였으며 알칼리도의 측정은 standard methods(APHA, 1992)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Biofilm 형성에 의한 저농도 탈질

여러 반응기에 혐기성 슬러지를 유리구슬에 biofilm을 형성시키는 동안 저농도의 질산성 질소(NO₃⁻-N)를 반응기에서 biofilm을 형성시키기 위해 한달 정도 낮은 농도의 질산성 질소를 첨가하여 탈질 반응 실험을 실시하였다. 각 3개의 반응기에 reactor-1에는 반응기 용적에 1/5에 해당하는 유리구슬을, reactor-2에는 granule activate carbon을 1/3정도 넣고 reactor-3에는 2/5정도의 유리구슬을 넣어 biofilm을 형성하면서 저농도 탈질을 관찰하였다. Biofilm은 유리구슬이나 granule activate carbon 두 곳 모두 형성되었으며 탈질도 비슷하게 관찰되었다. 본 실험에서는 두 매질 중에서 흡착에 의한 질소 제거를 배제하기 위해 유리구슬을 이용하여 고농도 탈질 실험을 실시하였다. 저농도 탈질 실험은 9회에 걸쳐 반복 실험하였다. Biofilm을 형성하는 과정에서 처음에는 탈질시간이 길었지만 점차 탈질 시간이 단축되었다(Fig. 3). 이는 수소 용해도와 관련이 있는 것으로 추측된다. 수소는 용해도가 낮기 때문에 탈질 미생물이 부유상태에 있을때 수소를 거의 이용하지 못하나 담체를 이용하여 biofilm을 형성시키면 탈질미생물이 담체 사이를 지나는 수소를 보다 효율적으로 이용할 수 있기 때문일 것이다.

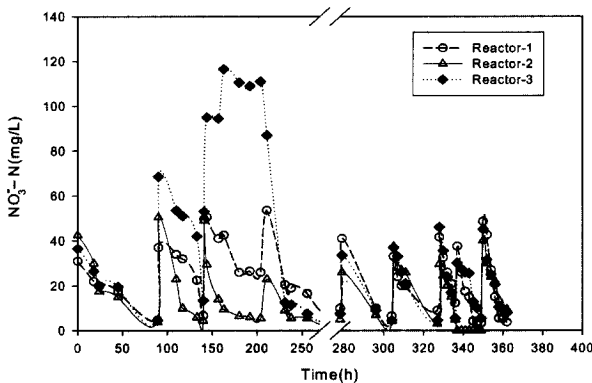


Fig. 3. Autohydrogenotropic denitrification by glass bead reactor.

3.2. 탈질에 따른 pH 및 알칼리도 변화

생물학적 탈질에 있어 pH의 영향은 매우 크다. 특히 중성 상태에 머무르는 pH는 고농도 질소 제거에 있어 저해 요인으로 알려져 있다(Glass et al., 1997). 따라서 본 실험에서는 pH의 변화를 시간별로 확인하였다. 모든 탈질 실험은 초기 pH를 7.0±0.5로 맞추어 실시하였다. Fig. 4는 탈질 반응에 있어 시간대에 따른 pH 변화와 알칼리도 변화를

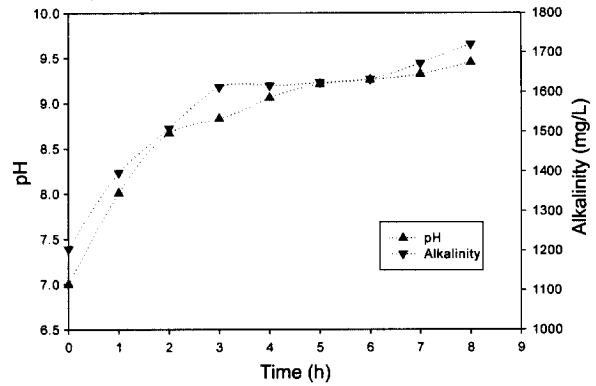


Fig. 4. Variation of pH and alkalinity during autohydrogenotropic denitrification.

나타낸 것이다. pH는 7.01에서 9.45까지 서서히 증가하는 경향을 나타냈었고 또한 알칼리도도 증가하였다. NO₃⁻에서 N₂로 환원되는 과정에서 강한 염기가 형성되는데 이를 화학양론으로 나타내면 NO₃⁻ + 2.5H₂ + H⁺ → 0.5N₂ + 3H₂O와 같다. 여기서 N₂ gas로 환원된 NO₃⁻는 동량의 산(H⁺)을 소비하며 이것은 NO₃⁻-N 그램당 CaCO₃ 3.57g의 알칼리를 생성한다. 또한 nitrite(NO₂⁻)가 nitric oxide(NO) 환원될때도 알칼리가 생성된다. 이것은 미생물의 물질대사나 미네랄촉매에 의한 현상인 것으로 추측된다(Lee et al., 2003). 알칼리도 생성은 biofilm에 의한 탈질과 pH 증가에도 영향을 미친다(Arvin et al., 1982).

3.3 농도에 따른 질소 제거

고농도 탈질 실험을 위해 질산성 질소의 농도를 변화시켜 탈질 실험을 실시하였다. 질산성 질소의 농도를 다양하게 변화시키면서 각 농도별 탈질을 관찰하였다.

20mg/L의 질산성 질소는 6시간만에 제거되었으며, 30mg/L와 40mg/L는 10시간정도 소비되었다. 한편 80, 113, 150mg/L 농도는 질소 제거시간이 더 길어져 약 14시간 정도 걸렸다(Fig. 5). 제거 효율을 비교해 보면 20, 30mg/L는 3mg/L.H을, 40mg/L, 60mg/L, 83mg/L는 각각 4, 5, 7mg/

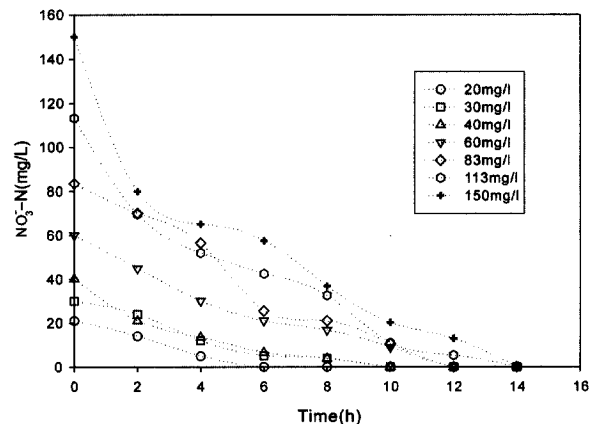


Fig. 5. Variation of nitrate (NO₃⁻-N) in the range 20-150 ppm in the reactor during a batch mode denitrification process.

L.H를 한편 110, 150mg/L는 8mg/L.H와 10.7mg/L.H를 보였다. 이들 제거 효율을 비교해 보면 저농도일때 보다 150mg/L의 고농도일때 제거 효율이 더 좋음을 알 수 있었다. 특히 150mg/L의 고농도 질산성 질소의 제거는 기존의 다른 독립탈질에 비해 제거 효율이 높았다.

이것은 고농도 탈질을 종속탈질에 의존해 기존의 방식들을 교체할 수 있는 성과이며, 본 실험에 이용된 반응기의 용적을 늘려 최적 조건으로 실험하면 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

3.4. 아질산성 질소 제거

pH 뿐만 아니라 아질산성 질소의 축적 역시 고농도 질소 제거에 심각한 저해요인으로 작용한다(Kapoor et al., 1997). 그러나 본 실험의 아질산성 질소의 농도는 질산성 질소가 감소되는 2/3시점에서 서서히 증가하다가 이후 감소하는 것이 관찰되었다(Fig. 6). 이것은 탈질에 저해를 미칠 만큼의 많은 양의 아질산성 질소가 축적되지 않음을 보여준다. 따라서 본 실험의 고농도 탈질은 저해요인들이 탈질효율에 영향을 미치는 수준으로 존재하지 않았기 때문에 달성될 수 있었다. 또한 아직까지 국내에서는 수소를 전자 공여체로 이용하여 고농도의 질소를 제거한 사례가 없기 때문에, 이 시스템을 좀더 개량하면 하수와 음용수 처리 뿐만 아니라 산업 폐수 처리에 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

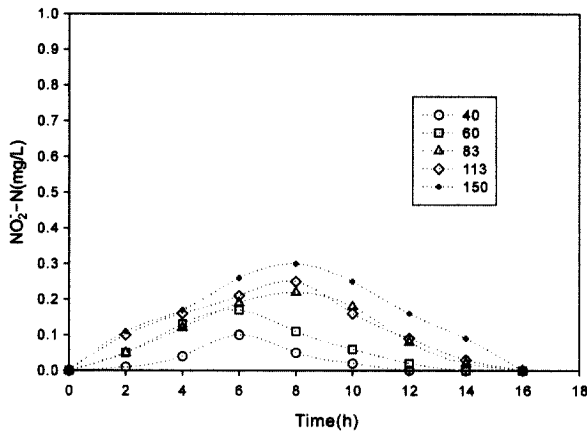


Fig. 6. Variation of nitrite(NO₂-N) in the range 40-150ppm in the reactor during a batch mode denitrification process.

4. 결론

수소 이용성 독립영양성 생물을 이용한 고농도 탈질 실험을 바이오필름이 형성된 반응기에서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 바이오필름을 형성하여 독립탈질을 실시하였을때 바이오 필름이 완전히 형성되었을 때 단시간에 탈질이 일어났다.
2. 고농도 탈질에 있어 저해 요인인 pH 문제에 있어서도

저해 효과를 보지 않고 pH가 서서히 증가하는 경향을 보였다.

3. 저농도(20mg/L)에서 고농도(150mg/L)까지의 다양한 농도의 질산성 질소가 제거되었다. 150mg/L의 고농도 탈질은 독립탈질에 있어 고농도 탈질을 할 수 있는 새로운 계기를 마련할 것이다.
4. 아질산성 질소의 축적은 질산성 질소의 탈질을 방해하는데 본 실험에서는 아무런 영향을 미치지 않고 질산성 질소가 제거되는 2/3시점부터 차츰 제거되기 시작하였다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업 및 한국과학기술연구원 기관고유사업의 연구비 지원에 의해 수행된 결과이며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Spaulding, R. F. and Exner, M. E., Occurrence of nitrate in groundwater-a review. *J. Environ. Qual.*, **22**, pp. 392-393 (1993).
2. Urbain, V., Benoid, R. and Manem, J., Membranebioreactor: a new treatment tool. *J. American Water Works Association*, **88**, pp. 75-86 (1996).
3. Kapoor, A. and Viraraghavan, T., Nitrate removal from drinking water-review. *J. of Environ. Eng.*, **123**(4), pp 371-380 (1997).
4. Bode, H., Seyfried, C., Kraft, A., High-rate denitrification of concentrated nitrate wastewater. *Water Sci. Technol.*, **19**, pp. 163-174 (1987).
5. Denton, L., Microbiological diversity of denitrifying bacteria in high-nitrate brines of varying salinity. M. S. thesis, Univ. Colorado, Boulder (1995).
6. Thomson, J. K., Geest, T., and Cox, R. P., Mass spectrometric studies of the effect of pH on the accumulation of intermediates in denitrification by *Paracoccus denitrificans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**(2), pp. 536-541 (1994).
7. Francis C. and Mnkln J., High nitrate denitrification in continuous flow-stirred reactors. *Wat. Res.*, **11**, pp. 289-294 (1977).
8. Oh S. E, Yoo Y. B, Young J. C, Kim I. S., Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. *J. Biotechnol.*, **92**, pp 1-8 (2001).
9. Dong-Ui Lee, Lee IL-SU, Choi Ye-DUK, Bae Jae-Ho., Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification, *Process Biochemistry*, **36**, pp. 1215-1224 (2001).
10. L. H. Liu and A. Koenig., Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification; batch experiments. *Process Biochemistry*, **37**, pp. 885-893 (2002).

11. 김인수, C/N비가 낮은 하·폐수의 고도처리(질소 및 인 제거) 획기적·경제적 기술 (SPAD공법) 개발, 한국환경기술진흥회 newsletter, **22**, pp 6-7 (2002).
12. Lee K. C., and Rittmann B. E., Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water. *Wat. res.*, **36**, pp. 2040-2052 (2002).
13. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. Washington DC. (1992).
14. Glass C. and Silverstein J., Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. *Wat. Environ. Res.*, **69**(6), pp.1086-1093 (1997).
15. Kuan-Chun Lee and B. E. Rittmann, Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor. *Water Research*, **37**, pp. 1551-1556 (2003).
16. Arvin E., and Kristensen G.H., Effect of denitrification on the pH in biofilms. *Water Sci. Technol.*, **14**, pp. 833-848 (1982).