

암모니아 가스 제거를 위한 포괄고정화 담체 개발

정미영 · 남궁형규* · 송지현* · 황선진†

경희대학교 환경응용화학대학 및 환경연구센터

*세종대학교 토목환경공학과

Development of Encapsulated Media for Ammonia Removal

Mi-young Jeong · Hyeong Kyu Namgung* · Ji Hyeon Song* · Sun-Jin Hwang†

School of Environment & Applied Chemistry, Center for Environmental Studies, Kyunghee University

*Department of Civil & Environmental Engineering, Sejong university

(Received 30 December 2008, Revised 19 February 2009, Accepted 24 February 2009)

Abstract

Packed-bed reactor for removing ammonia was tested at different loading rates. Nitrifiers for ammonia removing was encapsulated in gel media which consisted of polyethylene glycol, alginate and activated carbon. The removal efficiency was nearly 100% when ammonia loading was 12 g/m³/hr, and the maximum elimination capacity (EC) achieved on this study was 18 g/m³/hr. The initial microbial portion of nitrifiers in the media was about 82% and it was increased to more than 90% at the end of the operation. Short-term shock loading test was carried out to survey the stability of the media. The inlet loading rates were varied from 2 to 20 g/m³/hr. The packed-bed reactor overcame the shock loading i.e. removal efficiency recovered rapidly from about 80% to almost 100% within 6 hrs. The results of Live/Dead cell test showed that nitrifiers maintained their activity in the encapsulated media during the test and also against ammonia shock load.

keywords : Encapsulated media, Nitrifier, Packed-bed reactor, Shock load

1. 서론

하수처리장 등의 각종 산업시설에서 배출되는 악취에 대한 규제가 강화되어 악취방지장치에 대한 필요성은 점차 증가하고 있으나, 악취물질을 효율적으로 저감하는 기술의 개발과 현장적용 능력은 미흡한 실정이다. 또한, 현장시설에서 배출되는 악취는 시간에 따른 유입부하 및 운전조건의 차이가 매우 크기 때문에 이에 대한 적절한 대책 없이는 현장에 바이오-필터 기술을 적용하기 어렵다. 바이오-필터에서 충전물의 선택은 매우 중요하며, 미세하여 다공면적을 제공하는 담체 일수록 악취처리에 유리하다. 그러나 기존의 담체는 낮은 통과유속, 압밀에 의한 압력손실의 증가, pin holes 및 air channel 형성 등의 문제점이 지적되고 있다(류희욱 등, 2002; Wani et al., 1997). 이에 현재는 천연 고분자 물질 및 인공 고분자 물질을 결합한 복합 고분자 물질을 적용하여 새로운 형태의 미생물 포괄고정화 담체의 연구가 진행되고 있는 것이 현실이다(Juarez-Ramirez et al., 2001; Taghipour et al., 2008). 미생물 포괄고정화 담체는 미생물을 담체 내에 고정시킴으로써 충분한 SRT를 유지할 수 있을 뿐만 아니라 유입폐수의 부하나 온도, pH 변화 등에 대해 미생물을 보호할 수 있다는 장점이 있다(한덕규 등, 2006).

이러한 포괄고정화 담체를 만드는데 이용되는 고분자 물질은 물리적 내구성, 화학적 안정성, 제조 과정에서의 미생물 생존력과 활성도 유지 가능성 등의 여러 조건을 고려해 선정하여야 한다.

본 연구에서는 시중에 사용되는 고분자 물질 중 강도가 뛰어나고 용해도와 생분해도가 낮은 polyethylene glycol (PEG)와 환경 친화적이지만 강도와 내구성이 낮고 자체 물질의 생분해 가능성이 높아 장기간 사용이 어려운 alginate를 이용한 복합 고분자 담체를 제조함으로써 각각의 장점을 극대화하고자 하였다. 또한 담체 자체의 흡착효율을 높이기 위해 activated carbon을 첨가한 담체를 제조하여 안정적인 처리효율을 갖는 충전형 반응기 운전을 수행하였다. 대상 악취물질은 용해도가 높고 자극적인 암모니아 가스로 선정하였고, 미생물의 포괄고정 여부에 따른 담체의 처리효율을 비교평가하기 위하여 유입부하에 따른 처리효율과 각 담체의 암모니아 최대 분해능을 측정하였다. 또한, 유입농도가 갑자기 증가하거나 감소할 경우 복합 고분자 담체를 충전시킨 바이오-필터가 어떻게 반응하는지 알아봄으로써 실제 현장에서의 적용 가능성을 조사하였다.

2. 연구방법

2.1. 미생물 배양

하수처리장 활성슬러지에서 질산화균을 분리배양하여 사

† To whom correspondence should be addressed.

sjhwang@khu.ac.kr

용하였으며, 미생물 배양한 nutrient solution의 조성은 (NH₄)₂SO₄ 0.47 mg/L, MgSO₄ · 7H₂O 510 mg/L, NaH₂PO₄ 780 mg/L, Na₂HPO₄ 890 mg/L, NaHCO₃ 1000 mg/L, CaCl₂ · 2H₂O 0.98 mg/L, FeSO₄ · 7H₂O 2.50 mg/L, CuCl₂ · 2H₂O 0.9 mg/L이었다.

2.2. 미생물 고정화

담체는 기본적으로 증류수에 PEG, alginate와 분말활성탄 (PAC, calgon, USA)을 각각 18%, 1%, 1%의 비율(v/v)로 첨가하여 혼합한 뒤, 개시제인 potassium persulfate 0.25 g(0.25 w/v %)과 촉진제인 TMEDA 0.25 g(0.25 w/v %)을 주입하였다. 이 용액을 MLSS 10,000 mg/L인 분리 배양한 질산화균을 1 : 1(v/v) 비율로 혼합하여 세를 제조하여 PAC-N (PEG+Alginate+PAC+Nitrifier) 담체라 명명하였다. 즉, 담체 제조에 있어 목적 미생물을 혼합시켜 담체 내부에 목적 미생물이 포괄 고정되도록 한 형태의 담체라고 할 수 있다. 이상의 제조과정을 요약하면 아래와 같다.

- ① 증류수 54 mL에 PEG diacrylate 700을 18 g (16 mL, 18 w/v) 넣고, Potassium persulfate 0.25 g (0.25 w/v%) 을 투입한 후, 25°C에서 600 rpm으로 3분간 중합
- ② 가교제인 Methylenebisacrylamide 5% 용액 10 mL (0.5 w/v%)과 촉진제인 TMEDA (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) 0.25 g (0.25 w/v%)을 주입
- ③ 아세트산 10% 수용액으로 pH를 6~8로 조절
- ④ 2% (w/v) 미생물 농축액 20 mL을 주입하고 30초 동안 교반 후 성형

또한 담체 내부의 미생물 포괄고정 여부에 따른 반응기의 효율을 비교 평가하기 위해 고분자 물질만을 혼합하여 담체를 제조하고, 질산화균을 담체 외부에 biofilm의 형태로 형성시킨 담체를 PAC-BF로 명명하여 반응기 운전을 진행하였다.

2.3. 반응기 구성 및 운전

반응기는 직경 8 cm, 높이 40.5 cm인 원통형 packed-bed의 형태이며 아크릴수지로 제작되었고, 총 부피는 2 L, 충전된 담체의 부피는 1 L이었다.

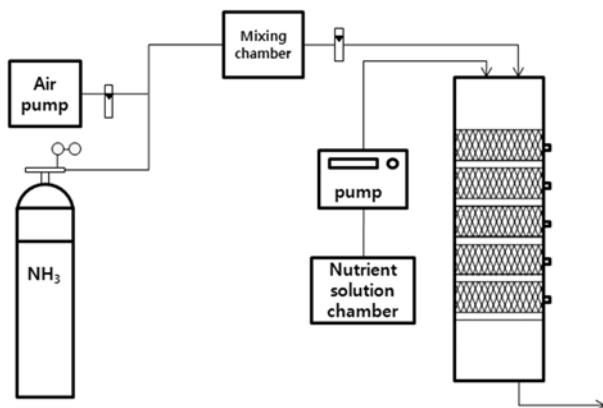


Fig. 1. Schematic diagram of packed-bed bioreactor for ammonia removal.

본 연구에서 처리하고자 하는 무기성 약취인 암모니아 가스(1%)는 mixing chamber에서 공기와 혼합하여 50 ppmv로 조정하여 반응기에 유입하였다. 이때 담체의 건조를 막기 위해 주기적인 수분공급과 모니터링을 실시하였다. 본 연구에서는 정량펌프를 이용하여 nutrient solution을 하루에 2.4 L를 12회에 걸쳐 상부로부터 살수하였으며, nutrient solution의 조성은 MgSO₄ · 7H₂O 510 mg/L, NaH₂PO₄ 780 mg/L, Na₂HPO₄ 890 mg/L, NaHCO₃ 1000 mg/L, CaCl₂ · 2H₂O 0.98 mg/L, FeSO₄ · 7H₂O 2.50 mg/L, CuCl₂ · 2H₂O 0.9 mg/L이었다.

PAC-N 담체와 PAC-BF 담체가 충전된 각 반응기의 EBRT 및 유량에 따른 암모니아 처리효율 및 최대 분해능을 평가하기 위해, 아래 Table 1과 같은 운전조건에 대하여 운전을 실시하여 유입부하를 2~20 g/m³/hr로 설정하여 주었다.

Table 1. Experimental conditions

NH ₃ conc. (ppmv)	Inlet loading (g/m ³ /hr)	Flow rate (L/min)	EBRT (sec)
50	2	2	60
	5	5	24
	10	10	12
	12	12	10
	15	15	8
	20	20	6

기체시료는 반응기 유입부와 유출부에 각각 설치된 sampling port로부터 0.5% boric acid solution으로 채운 impinger에 연결하여 포집하였다. Boric acid solution에 포집된 암모니아는 phenol-nitroprusside와 sodium hypochloride로 발색시켜 흡광도계를 이용하여 측정된 뒤 기체상 농도로 환산하였다.

2.4. Live/Dead cell 해석

제조된 담체 내 질산화균의 활성변화 양상 및 군집분포 형태를 파악하기 위해 반응기 운전초기와 운전종료 후에 Live/Dead cell 해석을 실시하였다. 이는 SYTO9과 Propidium Iodide라는 두 가지 형광물질을 이용하여 대상 cell을 염색한 뒤, CLSM으로 세포 사멸여부를 판단하는 방법이다. 이때 사멸세포는 붉은색으로 형광되고, 활성이 있는 세포는 녹색으로 형광된다. CLSM으로 관찰된 total cell 대비 live cell의 분율을 통해 미생물의 활성변화를 알 수 있었으며, 노란색으로 형광되는 부분은 dead cell과 live cell이 겹쳐진 부분을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입 부하량에 따른 분해능 평가

유입 부하량의 변화에 따른 포괄고정화 담체의 평가를 30일 동안 진행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 30일간의 장기운전 결과, PAC-N 담체 반응기는 80% 이상의 안정적

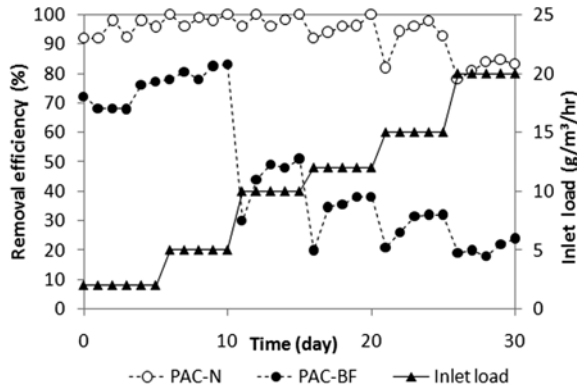


Fig. 2. Removal efficiencies of ammonia by PAC-N and PAC-BF media.

인 암모니아 제거효율을 보이는 반면, PAC-BF 담체 반응기의 암모니아 제거효율은 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 유입부하 10 g/m³/hr의 조건에서 PAC-N 반응기의 암모니아 제거율은 PAC-BF 반응기의 제거율(약 50%)에 비해 매우 높은 98% 수준의 효율을 보였다. 이와 같은 두 반응기간의 제거효율 차이는 유입부하가 증가함에 따라 더욱 확연이 나타났다.

두 반응기 모두 유입부하가 증가될 때 부하에 적응하기 위해 처리효율이 일시적으로 감소한 뒤 다시 상승하는 것을 볼 수 있었으며, 이러한 현상은 PAC-BF 담체의 경우에서 두드러졌다. 이는 질산화균의 성장속도가 매우 느리기 때문에 biofilm이 형성되기 위한 초기 성장시간이 길기 때문이라고 판단된다(Bower and Turner, 1981). 그러나 PAC-N 담체 반응기는 유용 미생물(본 연구에서는 질산화균)을 분리배양하여 미세 다공성 고분자 담체에 고농도로 포괄시킨다는 담체의 조성과 특성상 제거 대상기질에 대한 빠른 순응과 높은 기질 제거율을 보이며, 본 연구에서도 암모니아 제거에 있어 고정화시킨 질산화균이 암모니아 기질에 적응하고 성장하는데 필요한 적응기간이 매우 짧아 운전초기부터 높은 제거효율을 보였다고 판단된다.

각 반응기의 최대 분해능(maximum elimination capacity, EC_{max}) 평가를 실시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 바이오-필터를 대상으로 한 제거능 실험결과는 바이오-필터의 설계 및 운전 시에 유용한 지표로 활용될 수 있으며, 또한 담체를 상호 비교평가하는데 쓰이고 있다(송지현, 2006; Wani et al., 1997).

최대 분해능 평가결과, PAC-N 담체 반응기는 18 g/m³/hr로 높은 최대 분해능을 나타낸 반면, PAC-BF 담체 반응기는 5 g/m³/hr의 값을 나타냈다. 또한 PAC-N 담체 반응기는 12 g/m³/hr에서 유입되는 암모니아를 100% 제거하는 것으로 확인하였다. 이는 PVA와 alginate를 이용한 담체를 제조하여 암모니아 분해능을 평가한 Kim 등(2007)의 연구결과에서 최대 분해능 값이 5.5 g/m³/hr이었다는 사실은 본 연구의 포괄고정 담체의 암모니아 분해능이 기존의 유사 담체에 비해 매우 높은 수준임을 의미한다. 결과적으로 미생물을 포괄 고정화시킨 담체는 높은 암모니아의 유입부하에도 안정적으로 대응할 수 있어, 실제 현장에서 발생하는 고부

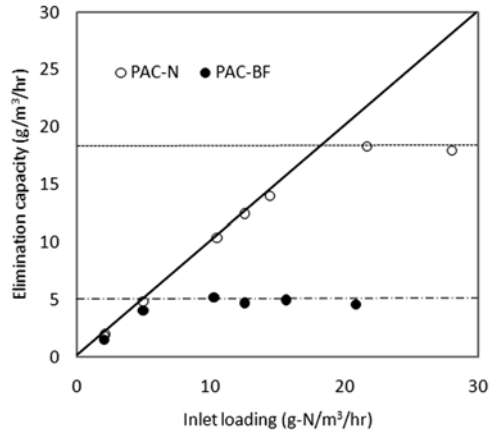


Fig. 3. The results of EC according to the ammonia loading.

하 악취 유발물질의 처리에 적용성이 높을 것으로 기대된다고 할 수 있다.

3.2. 미생물 생존을 평가

반응기 운전에 따른 PAC-N 담체 내부에 존재하는 미생물의 활성은 Live/Dead cell kit법을 적용한 후 CLSM으로 image analyzing을 실시한 결과로부터 알 수 있는데, Fig. 4의 (a)는 이 방법에 의거해 운전초기의 담체를 관찰한 결과이다. 즉, 내부에 live cell인 녹색으로 형광 관찰되는 질산화균이 일정하게 포괄되어 있음을 확인할 수 있었다. 운전초기의 live cell 비율(live cell/total cell)이 82%로 질산화균의 활성이 매우 높은 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시된 담체는 내부에 고정된 미생물의 생존율과 활성도가 높으며, 이는 담체제조 과정에 문제가 없음을 나타낸다.

또한 암모니아 부하증가(2~20 g/m³/hr)에 따른 담체내부의 미생물의 활성변화를 살펴보기 위해 운전종료 직후의 PAC-N 담체에 대한 Live/Dead cell 해석을 실시하였다(Fig. 4(b)). 그 결과, 운전종료 후 질산화균의 생존비율은 약 94%로, 유입부하가 가장 높았던 20 g/m³/hr에서도 live cell 비율이 오히려 다소 증가한 것으로 판단되었다. 이는 담체 내부의 질산화균이 상기 부하조건에 대해서 활성저해 등을 거의 받지 않았다는 간접적인 판단근거라고 할 수 있다.

3.3. 단기 충격부하에 따른 분해능 평가

최대 분해능 평가와 병행하여, 단기간 동안 유입 암모니아 농도가 2 g/m³/hr에서 20 g/m³/hr로 급증하는 충격부하 상황을 전제로 한 각 담체의 암모니아 제거효율을 측정할 결과는 Fig. 5와 같다.

유입부하를 급격히 증가시킨 2시간 동안, PAC-N 반응기의 암모니아 제거효율은 80%로 급격히 감소하였다. 그러나 유입부하를 다시 감소시키고 6시간이 경과된 이후에는 점차 암모니아 제거효율이 증가하여 원래의 안정된 제거효율인 100% 수준을 나타냈다. 그러나 PAC-BF 반응기는 유입부하를 급격히 증가시킨 2시간 동안의 제거효율은 60%로 PAC-N 반응기에 비해 약 20% 낮은 제거효율을 보였다. 또한, 유입부하를 다시 2 g/m³/hr로 유지하고 24시간이 경

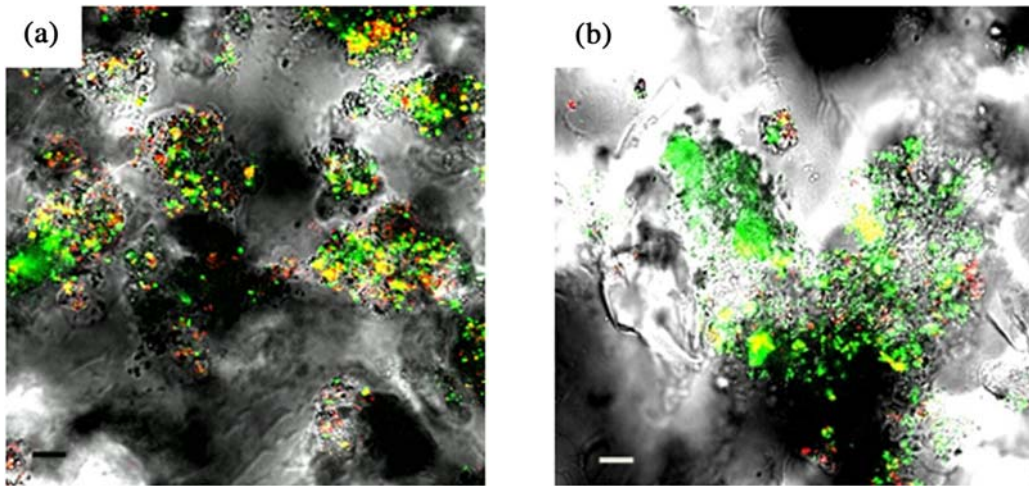


Fig. 4. Live/Dead cell image of microbial communities in the reactor (a) initial PAC-N media (b) after operation in the PAC-N media [bars = 40 μm].

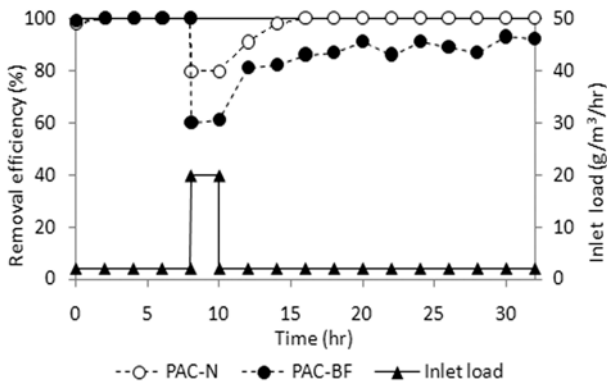


Fig. 5. Removal efficiencies of ammonia against short-term shocking load.

과한 후에도 85%의 제거효율을 보이며 원래의 제거효율로 바로 회복되지 않았다. 이는 PAC-BF 담체 표면에 고정되어 성장한 질산화균에 비해 PAC-N 담체는 질산화균이 담체 내부에 고정화되어 있어 외부 환경변화(충격부하 등)에 심각한 저해를 받지 않았기 때문이라고 판단된다. 이처럼 PAC-N 반응기는 PAC-BF 반응기에 비하여 급격한 유입부하 증가 등의 악조건에서 상대적으로 매우 안정적인 운전이 가능하다고 할 수 있다.

이상의 실험에서 확인한 바와 같이 본 연구에서 제조한 포괄고정화 담체는 높은 암모니아 제거효율을 보였으며, 급격한 유입부하의 변화에도 제거효율이 빠르게 안정되는 등의 장점을 보유한다는 사실이 확인되었다. 현장에서 발생하는 악취의 발생패턴이 매우 다양한 점을 고려할 때, 본 연구에서 검토한 담체는 기존의 바이오-필터 담체를 진일보시킨 담체라고 판단된다.

그러나 본 연구에서 개발한 담체는 실용화를 염두에 두었을 때, 강도 및 내성 등에 대한 평가가 미흡하고 질산화균 이외의 탈질균 등과 같은 미생물상의 동정 및 거동에 대한 고찰이 부족한 바, 향후 이 부분에 대한 연구가 보완되어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 질산화균을 포괄 고정화 담체를 개발하여 암모니아 제거를 위한 packed-bed reactor에 적용하여 암모니아 제거상의 제반특성을 평가하였다.

또한, 포괄 고정화 담체의 질산화균 군집분포 형태 및 활성을 파악하기 위하여 Live/Dead cell 해석을 통해 반응조 운전초기 및 경과시간에 따른 담체 내부에서의 질산화균 생존율을 모니터링하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 질산화균이 포괄 고정된 담체가 충전된 반응기의 암모니아 최대분해능은 18 g/m³/hr로 기존에 보고된 연구결과보다 약 3배 높은 제거효율을 나타내었다.
- 2) 질산화균이 포괄 고정된 담체내에서의 질산화균의 생존율을 Live/Dead cell 해석을 통해 평가한 결과, 운전시간이 장기간 경과한 후에도 담체 내부에 다수(약 94%의 생존율)의 질산화균이 높은 활성을 나타내며 분포하고 있음을 확인하였다.
- 3) 단기 충격부하 실험결과, 포괄 고정형 담체(PAC-N)가 바이오-필름형 담체(PAC-BF)보다 충격부하(최대 20 g/m³/hr)에 대한 회복력이 우수하여 보다 안정적인 담체임이 입증되었다.

사 사

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)”으로 지원받은 과제입니다. (또한, 본 연구를 위한 경희대학교 2007학년도 우수연구 장학지원에 감사드립니다.)

참고문헌

류희옥, 한희동, 조경숙(2002). 분변토를 접종한 바이오필터의 암모니아 제거 특성. *한국미생물생명공학회지*, 30(1),

- pp. 73-78.
- 송지현(2006). 미생물반응기를 이용한 악취 및 휘발성유기 화합물 저감기술의 적용사례 및 발전방향. *대한환경공학회지*, **28**(11), pp. 1118-1125.
- 한덕규, 조영진, 배우근, 황병호, 이용우(2006). PEG 포괄고정화담체를 이용한 난분해성 염색폐수 처리. *대한환경공학회지*, **28**(3), pp. 345-350.
- Bower, C. E. and Turner, D. T. (1981). Accelerated nitrification in new seawater culture systems: Effectiveness of commercial additives and seed media from established systems. *Aquaculture*, **24**, pp. 1-9.
- Juarez-Ramirez, C., Ruiz-Ordaz, N., Cristiani-Urbina, E., and Galindez-Mayer, J. (2001). Degradation kinetics of phenol by immobilized cells *Candida tropicalis* in a fluidized bed reactor. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, **17**(7), pp. 697-705.
- Kim, J. H., Rene, E. R., and Park, H. S. (2007). Performance of an immobilized cell biofilter for ammonia removal from contaminated air stream. *Chemosphere*, **68**(2), pp. 274-280.
- Taghipour, H., Shahmansoury, M. R., Bina, B., and Movahdian, H. (2008). Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air stream using compost-pieces of hard plastics filter media. *Chemical Engineering Journal*, **137**(2), pp. 198-204.
- Wani, H., Branion, R. M. R., and Lau, A. K. (1997). Biofiltration: a promising and cost-effective control technology for odors, VOCs and air toxics. *Journal of Environmental Science and Health*, **32**(7), pp. 2027-2055.