제올라이트 여재의 부착성장을 이용한 저농도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 생물학적 질산화 처리

Nitrification at Low Concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by using Attached Growth in Zeolite Media

김진수 · 강민구 · 양창환* · 이상일*

Jin-Su Kim · Min-Koo Kang · Chang-Hwan Yang* · Sang-Ill Lee*

충북대학교 환경공학과 · *(주)엠케이그린텍

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University · *MK GREENTECH

(Received February 26, 2017; Revised May 2, 2017; Accepted October 16, 2017)

Abstract : This study focused on estimating the low concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal by using simultaneous reaction of the adsorption and microbial nitrification with microbe-attached zeolite media. To evaluate the adsorption effect of the zeolite media, the expanded polypropylene (EPP) media which are not able to adsorb $\text{NH}_4^+\text{-N}$ were used as a control media in order to compare the adsorption ability. Each media was used to experiment after aerated 8 hr for attachment of the microbes. The batch experiment shows that nitrification occurred in zeolite media better than EPP media because nitrifiers could consume the relatively enough amount of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorbed onto the zeolite media. Compared to the reactor with EPP media, nitrification occurred only in the reactor with zeolite media under continuous operation at the empty bed contact time (EBCT) of 25 min and 3 mg/L of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration. As the EBCT of the reactor with zeolite media increased from 10 to 60 min, the nitrification efficiencies increased too. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency showed up more than 90% at EBCT 60 min. And the difference in concentration of the total nitrogen between the influent and the effluent was 0.25 mg/L at EBCT 10 min, 0.78 mg/L at EBCT 25 min, 0.59 mg/L at EBCT 40 min and 0.37 mg/L at EBCT 60 min, respectively. This difference was due to between adsorption rate and nitrification rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and it was considered that $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was adsorbed on the zeolite media by the gap of the concentration.

Key Words : Low Concentration, Nitrification, Zeolite Media, Attached Growth

요약 : 본 연구는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능력을 지닌 제올라이트 여재에 부착성장을 이용하여 저농도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 생물학적 질산화에 대해 평가하고자 하였다. 대조군으로는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능력이 없는 EPP (expanded polypropylene) 여재와 비교하였다. 각 여재는 미생물 접촉을 위해 활성슬러지에 8시간 폭기시킨 후 실험에 사용하였다. 회분식 실험결과 제올라이트에 흡착된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 부착된 질산화 미생물들이 이용할 수 있기 때문에 EPP 여재보다 질산화가 더 잘 일어남을 확인하였다. 또한 연속운전결과 EBCT (empty bed contact time) 25분의 체류시간, 3 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ 수준의 저농도 조건일 때 제올라이트 여재에서만 생물학적 질산화를 관찰할 수 있었다. 제올라이트 여재를 EBCT 10~60분으로 바뀌가며 운전한 결과 EBCT에 따른 질산화 수준의 차이를 확인할 수 있었으며, EBCT 60분일 때 최대 90% 이상의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 처리율을 나타냈다. EBCT에 따라 유입되는 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 농도대비 유출되는 질소($\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$) 농도의 차이가 발생함을 확인할 수 있었으며, EBCT 10분일 때 0.25 mg/L, 25분일 때 0.78 mg/L, 40분일 때 0.59 mg/L, 60분일 때 0.37 mg/L로 나타났다. 이는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 흡착속도와 질산화속도의 차이로 발생한 것으로, 이 농도의 차이만큼 여재에 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 흡착된 상태로 존재하고 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 저농도, 질산화, 제올라이트 여재, 부착성장

1. 서론

자연생태계로 유입되는 하수 중 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 주로 생물학적 처리를 통해 처리되고 있다. 현재 국내의 경우 처리장에 따라 조금씩 차이를 보이고 있으나 방류되는 T-N농도는 평균적으로 10 mg/L 정도를 나타내고 있다.¹⁾ 이 때 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 보통 0.1~1 mg/L 수준으로 최종 방류되며, 수온이 감소하는 겨울철에는 방류수의 T-N농도가 증가하게 되고 질산화가 저해되며 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 더 높은 수준으로 방류되어 진다.²⁾ 현재 방류수 기준에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 규제대상이 아니지만 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 조류성장에 높은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있으며, 조류를 억제하기 위해서는 저농도의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 처리해야 할 필요성이 있다.^{3,4)}

생물학적 처리 시 저농도 환경은 미생물의 성장을 제한하여 고농도 biomass를 유지하기 어려운 문제를 나타내며, 특히 독립영양미생물에 속하는 질산화 미생물은 유지가 더욱 까다롭다. 따라서 저농도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 생물학적 처리보다는 흡착과 같은 물리적 처리가 주로 이루어지고 있으며, 특히 저렴하고 구하기 쉬운 천연 제올라이트를 이용한 흡착 처리와 관련하여 많은 연구가 이루어져 왔다.^{5,6)}

제올라이트는 양이온에 대해 선택적 이온교환능력을 지닌 광물로서 일반적으로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 에 대해 높은 이온교환능력을 지니고 있다.⁷⁻⁹⁾ 저농도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이라 할지라도 제올라이트로 빠르게 흡착이 가능하지만 지속적으로 이용하게 되면 파과점에 이르러 재생을 필요로 하게 되며, 기존의 방법들은 제올라이트가 파과된 후 NaCl, KCl 등을 이용한 화학

* Corresponding author E-mail: gatorlee@cnu.ac.kr Tel: 043-261-2469 Fax: 043-272-2469

적 재생을 실시하거나 질산화 미생물을 이용한 생물학적 재생을 복합적으로 적용하여 재이용하는 방법이 이용되고 있다.^{7,10)} 여기서 제올라이트 여재에 질산화 미생물이 부착되어 있다면 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 흡착됨과 동시에 질산화가 일어나며 제올라이트 여재가 재생될 수 있고, 이로 인해 제올라이트 여재는 별도의 재생공정 없이도 지속적으로 흡착성능을 나타낼 수 있게 된다. 미생물의 관점으로 보면 수중에 퍼져있는 저농도의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 제올라이트 여재가 흡착, 집중시키는 효과를 나타내며 이를 부착된 질산화 미생물이 쉽게 이용할 수 있게 된다. 결론적으로 이러한 상호 보완을 통해 저농도 환경에서도 지속적인 생물학적 질산화를 자연스럽게 나타낼 수 있게 된다.

이에 본 연구에서는 천연 제올라이트 분말로 제조한 볼 형태의 여재에 질산화 미생물을 부착성장시켜 저농도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 생물학적 처리를 이끌어 내고자 하였다. 먼저 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능이 없는 일반 여재로서 EPP (expanded polypropylene) 여재를 이용하여 비교하였으며, 미생물 부착여부에 따른 질산화 유무를 확인한 후 인공폐수를 연속적으로 처리하며 비교해 보았다. 이 후 볼 형태의 제올라이트 여재를 채류시간별로 연속운전하며 저농도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 질산화 특성에 대해 확인하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 제올라이트, EPP 여재

본 연구에서 사용한 제올라이트 여재는 천연 제올라이트 분말을 이용하여 볼 형태로 가공, 소성하여 제조한 여재로서

Table 1. Composition of zeolite media (wt%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
67.1	17.6	2.93	3.29	1.78	3.06	3.02

Fig. 1. Photographs and SEM images of (a) Zeolite media and (b) EPP media.

직경 3~5 mm로 되어 있다. 각 여재 모습을 Fig. 1에 나타내었으며 제올라이트 여재의 구성성분은 Table 1에 나타내었다.

제올라이트 여재와 비교하기 위해 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능이 없는 일반 여재로서 다공성의 EPP 여재를 사용하였으며 여재 모습은 Fig. 1에 나타내었다. EPP 여재는 부착성장으로 형성된 생물막을 통해 높은 처리율을 달성한 연구사례가 존재하며,^{11,12)} 저농도의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 처리하는데 있어 단순히 부착성장된 미생물에 의한 것인지 제올라이트의 흡착성능이 더해져 가능한 것인지 알아보기 위한 대조군으로서 사용하였다.

2.2. 실험 장치

연속운전 실험에서 사용한 반응조는 Fig. 2에 도시하였으며 크기는 1.6 L이다. 반응조 형태는 원통형으로 원수가 위에서 유입되어 아래로 여과된 후 중앙 파이프를 통해 공기

Fig. 2. Schematic representation of reactor.

와 함께 유출된다. 파란선들은 공기의 흐름을 나타내고 검은선들은 물의 흐름을 나타내고 있다. 중앙 파이프 절반 아래는 여재가 통과하지 못하는 크기로 구멍을 내 공기 중 일부가 반응조에 충전된 여재에 직접 접촉할 수 있도록 하였으며, 이로 인해 반응조 내부에 폭기가 이루어지며 호기 상태를 유지하도록 하였다. 여재는 점선위치까지 충전 하였으며 수위 역시 점선위치를 유지하였다.

2.3. 컬럼 여과 실험

제올라이트 여재의 파과수준을 확인하기 위해서 사전 실험으로 컬럼 여과 실험을 진행하였다. 파과실험에 사용된 column은 직경 7 cm, 길이 38.8 cm이며 여재를 14 cm까지 충전하여 충전된 부피는 540 mL에 해당한다. 수위를 약 23 cm를 유지하며 중력식 여과를 진행하였으며, sample 채취때마다 유량을 확인하며 조절하였다. 체류시간은 EBCT (empty bed contact time) 4.5 min으로 진행하였으며, 이 때 여과유량은 120 mL/min이었다. 충전된 제올라이트 여재의 건조 중량은 약 450 g이다. 흡착실험을 진행한 후 파과점에 도달하였다고 판단된 이후에는 활성슬러지에 6시간 폭기시키며 생물학적 재생을 진행 하였으며, 재생 이후에는 세척 후 다시 흡착실험을 진행하였다. 생물학적 재생은 C시 하수종말처리장의 반송슬러지를 이용하였으며 이 때 MLSS (mixed liquor suspended solid)농도는 약 9,000 mg/L였다. 실험에 사용된 원수는 짧은 시간에 파과를 관찰하기 위해 수돗물에 염화암모늄(NH_4Cl , 98.5%, Samchun)을 암모니아 성 질소 농도 10 mg/L로 제조하여 진행하였다.

2.4. 미생물 부착 여부에 따른 질산화 비교실험

각 여재에 활성슬러지의 접촉 유무에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도변화를 회분식 실험을 통해 먼저 확인 하였으며 실험조건을 정리하면 Table 2와 같이 나타낼 수 있다. 300 mL 삼각플라스크에 여재를 100 mL씩 분취하여 이용하였으며, 이 때 제올라이트 여재의 경우 약 75 g, EPP 여재의 경우 약 26 g 정도로 나타났다. 미생물 부착은 C시 하수종말처리장의 반송슬러지에 8시간 폭기시킨 후 증류수로 가볍게 털어낸 것을 사용하였고, 이 때 반송슬러지의 MLSS농도는 약 9,000 mg/L를 나타냈다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 염화암모늄(NH_4Cl , 98.5%, Samchun)을 이용하여 10 mg/L로 제조 하였으며 300 mL씩 주입하였다. Shaker (SK-600, Jeio Tech)

Table 2. Comparison experiment condition according to microbial contact

Media	Zeolite		EPP	
	a	b	c	d
Microbial contact	N	Y	N	Y
Media volume (mL)	100		100	
Media weight (g)	75		26	
Shaking speed (rpm)	150		150	
Concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	10		10	

Table 3. Continuous operating condition (the parentheses are the experimental conditions according to EBCT)

Media	Zeolite	EPP
Media volume (L)	1.6	1.6
Media weight (g)	1,200	400
EBCT (min)	25 (10,25,40,60)	25
Operation time (day)	27 (58)	27
Concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	3	3

를 통해 150 rpm으로 교반하며 시간에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도변화를 비교하였다.

2.5. 연속운전 실험

Fig. 2에 나타난 반응조에 먼저 활성슬러지에 접촉시킨 제올라이트 여재와 EPP 여재를 충전하여 EBCT 25분의 체류 시간으로 운전하였다. 충전된 여재의 부피는 1.6 L로 제올라이트 여재의 경우 약 1,200 g, EPP 여재의 경우 약 400 g이었다. 약 27일간 연속으로 운전하며 저농도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 질산화 처리할 수 있는지 비교하였다. 이후에는 제올라이트 여재를 채운 반응조의 EBCT를 변화시키며 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 처리 경향을 확인하였다.

유입수로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 3 mg/L 농도의 인공폐수를 제조하여 실험을 진행하였으며, 유입원수는 수돗물에 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Oriental Chemical Industries), 유기원으로 아세트산(CH_3COOH , 99.5%, Samchun)을 미량 주입하여 제조하였다. 실험기간동안 인공폐수는 pH 7.0~7.2 범위를 나타냈다. 연속운전 실험조건을 정리하면 Table 3과 같다.

2.6. 분석방법

모든 분석은 실험 직후 여과하여 분석하였다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 항목은 GF/C여과지(Whatman)로 여과한 후 분석하였으며 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 항목은 공극 0.45 μm membrane 여과지(cellulose acetate, Advantec)로 여과한 후 분석하였다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 HACH manual Nessler법에 준하여 DR 4000U (HACH, USA)로 측정하였다. $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 분석은 Standard Methods의 4500- NO_2^- B Colorimetric Method, 4500- NO_3^- B Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method에 준하였으며 OPTIGEN 3200 UV (Mecasys, KOR)를 이용하여 측정하였다.¹³⁾ pH는 Orion 4 Star pH-ISE Benchtop (Thermo Scientific)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 컬럼 여과 실험

제올라이트와 EPP 여재에 대한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능을 비교하기 위해 동일한 부피의 충전량과 동일한 EBCT (4.5 min)에서 컬럼 여과 실험을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 EPP 여재의 경우 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능이

Fig. 3. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption of zeolite and EPP at column filtration.

없음을 확인할 수 있었고 불 타입 제올라이트 여재에서만 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 흡착되는 것을 확인할 수 있었다. 흡착 초반에 빠르게 흡착능이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 60분을 기점으로 이후에는 완만하게 감소함을 확인할 수 있었다. 교반이 없는 단순 여과상황에서 흡착이 쉽게 일어날 수 있는 부분이 빠르게 파괴되고나면 나머지 부분에서는 느리게 흡착이 일어나는 것으로 사료된다.

재생 후 흡착하기를 5회 반복한 결과 첫 흡착에 비해 다

소 흡착률이 감소함을 확인할 수 있었으며, 재생 횟수가 증가함에 따라 흡착률이 더욱 감소되는 경향은 나타나지 않았다. 흡착률이 감소하는 이유는 재생 후 여재의 세척이 제대로 이루어지지 않은 것으로 재생의 문제가 아닌 역세척 문제로 볼 수 있다. 제올라이트 표면의 기공이 폐색되며 흡착능이 감소한 것과 유사한 현상으로 판단된다.¹⁴⁾

3.2. 미생물 부착 여부에 따른 질산화 비교

제올라이트, EPP 여재의 미생물 부착 여부에 따른 질산화를 비교해 보았으며 결과는 Fig. 4과 같다. EPP 여재는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능이 없어 수중의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 약 10 mg/L 수준의 초기농도를 지속적으로 유지하는 반면 제올라이트 여재의 경우 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 흡착되며 수중의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 감소함을 확인할 수 있다. 미생물이 부착된 제올라이트 여재에서만 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 이 측정되며 질산화 반응이 나타남을 Chang 등¹⁵⁾의 연구결과에서도 동일하게 확인할 수 있다.

활성슬러지 접촉 후에는 제올라이트와 EPP 여재 모두에서 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도가 증가하며 질산화가 일어남을 확인할 수 있었으나, EPP 여재는 그 수준이 미미한 반면에 제올라이트는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 빠르게 줄어들고 동시에 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 이 빠르게 증가함을 확인할 수 있다. 이는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 제올라이트에 흡착되어 부착된 질산화 미생물이 이를 빠르게 이용하였으며, 이에 따라 질산화 미생물의 부착량도 지속적으로 증가하였

Fig. 4. Comparison of adsorption and nitrification according to media ((a) normal zeolite media, (b) microbe-attached zeolite media, (c) normal EPP media, (d) microbe-attached EPP media).

음을 의미한다.¹⁶⁾

Fig. 3과 마찬가지로 Fig. 4의 (a)와 (b)를 비교해 보았을 때 미생물 접촉 후 제올라이트 여재의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능이 다소 감소함을 확인할 수 있으며, 여재 표면에 미생물이 부착되어 흡착 가능한 면적을 다소 감소시킨 것으로 사료된다.

3.3. 제올라이트, EPP 여재의 연속운전 비교

이전 실험보다 더 낮은 농도인 $3 \text{ mg NH}_4^+\text{-N/L}$ 로 유입수를 제조하였으며 농도의 기준은 하수처리 연구들의 유출수 농도를 참고해 설정하였다.^{2,12,17)} 동일한 원수, 동일한 반응조, EBCT 25분의 동일한 체류시간으로 약 27일간 연속운전 하였다. 회분식 실험과 마찬가지로 활성슬러지에 8시간 폭기시키며 접촉시킨 후 연속운전에 이용하였으며 각 여재의 연속운전 처리결과는 Fig. 5와 같이 나타났다. 실험결과 EPP 여재로는 3 mg/L 수준의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 전혀 질산화 시키지 못했으나 제올라이트 여재를 사용한 경우 질산화 반응이 일어나며 유출되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 감소하고 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. EPP 여재가 들어있는 반응조에 활성슬러지를 두 차례 가량 추가해 주었으나 별다른 효과는 나타나지 않았으며, EPP 여재로는 낮은 기질 농도와 짧은 체류시간에서 질산화 미생물이 질산화 반응을 나타내지 못하며 지속적인 처리를 나타내지 못했다. 제올라이트 여재의 경우 일정 수준의 처리율을 유지하며 유출되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 평균 $1.13 \pm 0.12 \text{ mg/L}$ 로 나타났으며, 이는 제올라이트를 이용했을 때 질산화율과 질소제거율이 증가한 다른 연구결과와 유사하다.^{15,16)} 일반적으로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 유입 농도가 높은 상황에서는 일반 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 흡착능이 없는 일반 모래, EPP 여재에서도 생물막이 형성되며 질산화 반응이 나타나지만,^{11,12,15)} 본 연구결과 저농도 부하에서는 약 1개월간의 운전기간 동안 질산화 반응이 나타나지 않았다. 25분이라는 짧은 체류시간과 3 mg/L 라는 낮은 유입농도로 인해 EPP 여재에서는 질산화 미생물이 유지되지 못하는 반면에, 제올라이트 여재를 이용한 경우 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 흡착하며 질산화 반응에 도움을 주어 더 많은 질산화 미생물이 부착성장 하며 유지되기 때문으로 사료된다.¹⁶⁾

운전을 지속할수록 제올라이트 표면에 생성된 생물막으로 기공이 폐색되며 흡착능이 감소되는 연구사례가 있으나,¹⁴⁾ 인공폐수 특성상 부유물질이 많지 않아 여재가 폐색되는 경우는 나타나지 않았다. 유입부하가 낮기 때문에 생물막이 많이 생성되지 않고, 동시에 여재에 접촉되는 공기가 지속적으로 표면을 털어주며 생물막을 일정수준으로 유지시켜 주는 효과를 나타낸 것으로 사료된다.

3.4. EBCT에 따른 질산화 처리 비교

제올라이트 여재가 충전된 반응조를 재설치하고 EBCT를 10~60분으로 변경하며 연속운전을 진행하였으며 실험결과는 Fig. 6에 나타내었다. 운전 초기에는 EBCT 25분으로 약 9일간 운전하였으며 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 유출농도 평균 $1.00 \pm 0.19 \text{ mg/L}$ 를 나타내 3.2. 절 EPP 여재와 비교했을 때의 유출농도와 비슷하였다. $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도 합 역시 비슷한 수준을 나타내었으며 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 농도가 높게 측정된 것은 운전 초기에 안정화가 덜 이루어지며 발생한 것으로 판단된다. 이후로는 점차 안정된 질산화가 이루어지며 EBCT에 따라 처리

Fig. 6. Continuous operating results according to EBCT ((a) 25 min, (b) 40 min, (c) 60 min, (d) 10 min).

Fig. 5. Nitrification comparison of continuous operation at using zeolite and EPP media.

Fig. 7. Concentration of NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N at EBCT during continuous operation.

수준이 다르게 나타났다. EBCT 60분인 경우 평균 90% 이상의 처리효율을 나타냈으며, 유출되는 NH_4^+ -N 농도 0.29 ± 0.07 mg/L, NO_3^- -N 농도 2.29 ± 0.35 mg/L를 나타냈다.

여기서 체류시간을 극단적으로 감소시켜 EBCT 10분으로 운전하였을 때는 NO_3^- -N 농도가 즉시 감소하며 질산화가 저해되었다. 유출되는 NH_4^+ -N 농도는 점차 증가하며 파과곡선과 유사한 형태의 곡선이 나타남을 확인할 수 있는데,^{6,10)} 이는 NH_4^+ -N이 제올라이트 여재에 흡착되는 속도와 질산화 속도의 차이에 따라 나타난 것이라 할 수 있다. 제올라이트 여재에 흡착된 NH_4^+ -N을 질산화 시키지 못하면서 제올라이트 여재에 NH_4^+ -N이 점차 축적되는 것으로 판단된다. 제올라이트의 NH_4^+ -N 흡착속도는 종류, 입경 등에 따라 다소 차이를 나타내지만 흡착속도가 매우 빠른 반면,^{6,14)} 질산화 반응은 biomass가 높게 유지되는 하수처리 공정에서도 1~4시간을 필요로 한다.^{2,18)} 보다 다공성의 비표면적이 큰 제올라이트 여재를 이용하여 질산화 미생물이 부착 가능한 면적을 증가시킨다면 더 높은 질산화 속도로 인해 짧은 체류시간에서도 질산화 반응이 가능할 것으로 사료된다.

실험결과를 EBCT별로 정리하면 Fig. 7과 같이 나타낼 수 있으며, EBCT가 증가함에 따라 더 높은 NO_3^- -N 농도를 나타내 더 많은 질산화가 일어남을 쉽게 확인할 수 있다. EBCT에 따라 유입되는 질소(NH_4^+ -N)농도대비 유출되는 질소(NH_4^+ -N + NO_2^- -N + NO_3^- -N)농도의 차이가 발생함을 물질수지를 통해 확인할 수 있으며, 이 농도의 차이만큼 여재에 NH_4^+ -N이 흡착된 상태로 존재하고 있을 것으로 사료된다. EBCT 10분일 때 0.25 mg/L, 25분일 때 0.78 mg/L, 40분일 때 0.59 mg/L, 60분일 때 0.37 mg/L로 나타났다.

4. 결론

본 연구는 제올라이트 여재에 부착된 질산화 미생물을 이용하여 NH_4^+ -N의 흡착과 동시에 질산화를 유도하며 저

농도의 NH_4^+ -N을 짧은 체류시간으로도 생물학적 질산화를 나타낼 수 있었으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 컬럼 여과 실험을 통해 EPP 여재는 NH_4^+ -N을 전혀 흡착시키지 못하는 반면 제올라이트 여재는 NH_4^+ -N을 흡착하며 생물학적 재생과 NH_4^+ -N 재흡착이 가능함을 확인하였다. 회분식 실험을 통해서도 미생물이 접촉된 제올라이트 여재에서만 NH_4^+ -N이 빠르게 줄어들고 동시에 NO_3^- -N이 증가하며 제올라이트 여재가 질산화에 도움을 줄 수 있음을 확인할 수 있었다.

2) 연속운전 실험결과 NH_4^+ -N 농도 3 mg/L 수준에서 NH_4^+ -N 흡착능이 없는 EPP 여재는 질산화 반응이 나타나지 않았으나, 제올라이트 여재에서는 흡착과 동시에 질산화 반응이 나타남을 확인할 수 있었다. 운전기간동안 제올라이트 여재의 흡착능이 감소하거나 질산화율이 감소하는 경우는 나타나지 않았다.

3) EBCT에 따른 처리 수준을 확인하였으며, EBCT 60분일 때 유출 NH_4^+ -N 농도 0.29 ± 0.07 mg/L로 평균 90% 이상의 처리효율을 나타냈다. 물질수지를 통해 유입되는 질소 농도 대비 유출되는 질소농도의 차이를 확인할 수 있으며, NH_4^+ -N 흡착속도와 질산화 속도의 차이만큼 NH_4^+ -N이 여재에 흡착된 상태인 것으로 판단된다. 흡착속도에 비해 질산화 속도가 느리기 때문에 제올라이트 여재의 흡착성능보다는 비표면적에 따른 미생물 부착성장의 차이가 효율 향상에 영향을 끼칠 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2016년도 산학연협력 기술개발사업(No. C0399029)의 연구수행 결과물임을 밝힙니다.

KSEE

References

1. Ministry of Environment, Results of analysis on the operation and management of public sewage treatment plants in 2014 (2015).
2. Ryu, H. D. and Lee, S. I., "Effect of temperature on removals of organic matter, nitrogen and phosphorus in MLE and M-Dephanox processes," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **22**(1), 7~16(2006).
3. Chen, M., Tang, H., Ma, H., Holland, T. C., Ng, K. S. and Salley, S. O., "Effect of nutrients on growth and lipid accumulation in the green algae *Dunaliella tertiolecta*," *Bio-resour. Technol.*, **102**(2), 1649~1655(2011).
4. Seo, J. K., Lee, J. J., Yang, S. Y. and Chung, I. K., "Effect of the sewage and wastewater plant effluent on the algal growth potential in the Nakdong river basin," *Algae*, **18**(2),

- 157~167(2003).
5. Rho, J. S., Houg, S. S. and Kang, H., "Fundamental studies for the removal of ammonium-ion in wastewater by domestic natural zeolite," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **12**(1), 31~38 (1990).
6. Kim, W. H. and Kim, C. H., "Zeolite filtration for ammonium nitrogen removal in drinking water treatment," *J. Environ. Sci. Inter.*, **12**(3), 281~286(2003).
7. Sarioglu, M., "Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite," *Sep. Purif. Technol.*, **41**(1), 1~11(2005).
8. Wang, Y. F., Lin, F. and Pang, W. Q., "Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite," *J. Hazard. Mater.*, **142**(1), 160~164(2007).
9. Chang, W. S., Tran, H. T., Park, D. H., Zhang, R. H. and Ahn, D. H., "Ammonium nitrogen removal characteristics of zeolite media in a Biological Aerated Filter (BAF) for the treatment of textile wastewater," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(4), 524~528(2009).
10. Lahav, O. and Green, M., "Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration," *Water Res.*, **32**(7), 2019~2028(1998).
11. Yun, H. J. and Kim, D. J., "Nitrite accumulation characteristics of high strength ammonia wastewater in an autotrophic nitrifying biofilm reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**(4), 377~383(2003).
12. Shin, G. W., Shin, M. S., Kang, M. K., Kim, K. Y., Ryu, H. D. and Lee, S. I., "Evaluation of A_2/O -BAF system on nitrogen removal," *KSWST J. Water. Treat.*, **20**(3), 63~71(2012).
13. APHA, AWWA, WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st Ed," American Public Health Association, Washington, DC(2005).
14. Kim, I. T., "Ammonium and nitrate removal characteristics of natural zeolite (clinoptilolite) in the artificial seawater," *KSWST J. Water. Treat.*, **22**(6), 23~30(2014).
15. Chang, W. S., Tran, H. T., Park, D. H., Zhang, R. H. and Ahn, D. H., "Ammonium nitrogen removal characteristics of zeolite media in a Biological Aerated Filter (BAF) for the treatment of textile wastewater," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(4), 524~528(2009).
16. Chang, W. S., Hong, S. W. and Park, J. K., "Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter," *Proc. Biochem.*, **37**(7), 693~698(2002).
17. Kang, M. K., Kim, K. Y. and Ryu, H. D., "Characteristics of wastewater treatment in applying RBC modified Dephanox process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(5), 477~486(2010).
18. Ryu, H. D. and Lee, S. I., "Comparison of removal characteristics of organic matter, nitrogen and phosphorus in suspended-growth and hybrid processes with hydraulic retention time," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(1), 15~25(2006).