

## 회분식 및 연속공정 시스템 내에서 프리시안이 질산화/탈질화에 미치는 영향 비교 연구

김영모, 박동희, 이민우, 박종문\*  
 포항공과대학교 환경공학부 화학공학과 차세대바이오환경기술연구센터  
 (jmpark@postech.ac.kr\*)

**Comparative study of free cyanide inhibition on nitrification/denitrification  
 in a batch/continuous system**

Young Mo Kim, Donghee Park, Min Woo Lee, Jong Moon Park\*  
 School of Environmental Science and Engineering/Department of Chemical Engineering, POSTECH,  
 Advanced Environmental Biotechnology Research Center  
 (jmpark@postech.ac.kr\*)

### 서론

제철소에서는 철광석의 환원제인 코크스를 제조하기 위해 석탄을 건류하는 공정과 이 때 부산물로 발생하는 코크스오븐가스(Cokes Oven Gas)를 처리하는 공정에서 다량의 코크스폐수가 발생한다. 이 폐수는 암모니아, 페놀, 황화시안, 시안화합물과 같은 다양한 독성물질들을 고농도로 함유하고 있으며 이를 효율적으로 처리하기 위해 생물학적 질소 제거 공정이 적용되었다. 그러나 위의 독성물질 중 특히 프리시안은 가장 독성이 강한 유독물질로써 처리공정에 유입되면 대부분의 미생물 슬러지가 독성을 받아 폐수처리공정 운전상에 심각한 문제가 발생된다. Gurnham은 필터식 시스템에서 사전에 프리시안에 대해 적응기간 없이 운전한 결과 2 mg/L 프리시안에 저해를 받았으며, Ludzak 등은 하수처리 시설내의 활성슬러지는 50 mg/L 프리시안에 견딜 수 있었다고 보고하였다. 한편 많은 과학자들이 생물학적 질소 제거 공정 내에서 프리시안이 미치는 영향에 관하여 많은 논문을 발표하였으나, 대부분의 연구는 한 번에 끝낸 회분식 실험에서 진행되어 실공정상에 프리시안이 미치는 영향을 평가하기엔 제한적이었다. 따라서 이번 연구에서는 연속적으로 회분식 실험을 수행하여 변화하는 한계농도를 살펴보고, 연속공정 실험을 통해서도 다른 시스템 내에서 프리시안이 미치는 영향을 비교 분석하고자 하였다.

### 실험

본 실험에 사용한 활성슬러지는 광양에 위치한 제철소에서 발생하는 코크스폐수를 처리하고 있는 anoxic, aerobic조에서 채취하였다. 실험에 사용한 합성폐수조성은  $K_2HPO_4$  3.0 g/L,  $KH_2PO_4$  0.5 g/L and 1 ml trace metals /L (per liter:  $MgSO_4$  120.4 mg/L,  $CaCl_2$  111.0 mg/L,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  287.5 mg/L,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  237.8 mg/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  278.0 mg/L,  $MoO_3$  200.0 mg/L)으로 구성하였으며, 추가적으로 질산화 공정에 프리시안이 미치는 영향을 알아보기 위해 1 g/L  $NaHCO_3$  (Samjun),  $NH_4Cl$  (Samjun), KCN (Acros)을 첨가해 주었으며, 탈질 공정 실험에서는 탄소원과 질소원을 1 g/L  $CH_3COONa$  (Samjun),  $NaNO_3$  (Samjun)으로 바꾸어 주었다. 탈질 및 질산화 반응을 위한 회분식 실험은 프리시안(탈질 실험-0.05~5.0 mg/L; 질산화실험-0.01~0.2 mg/L)을 100 ml의 합성폐수에 슬러지와 함께 넣어줌으로써 수행하였다. pH는 1M NaOH 또는 1M HCl 용액을 사용하여 8.0으로 유지하였

으며 플라스크는 30°C로 유지되는 항온교반기 내에서 200 rpm 속도로 교반되었다. 회분식 실험 진행은 12시간 반응시간을 1세트로 하여 반응이 끝난 슬러지는 원심분리기로 10분간 3500 rpm에서 원심분리 한 후, 상등액은 버리고 남겨진 슬러지를 새로 준비된 합성 폐수에 넣어줌으로써 연속 반응실험을 수행하였다. 이러한 연속 회분식 실험은 지속적으로 총 5세트 (60시간)동안 진행하였다. 한편 슬러지 유출에 의한 손실을 최소화하기 위해서 샘플채취 후에 원심분리를 통해 얻어진 상등액은 분석용으로, 가라앉은 슬러지는 다시 플라스크에 넣어주었다. 한편, 연속공정 내에서 프리시안이 탈질 및 질산화 과정에 미치는 영향을 살펴보기 위해 총 부피가 5L가 되는 반응기를 준비하였다. 반응기내 온도는 회분식 실험과 동일하게 30°C로 유지되었으며 합성폐수의 유입량은 2.8 mL/min으로 고정하였으며 이는 수리학적 체류시간(HRT)으로 30시간이었다. 질산화 반응실험을 위해서 공기를 0.5 LPM을 불어넣어줌과 동시에 교반기를 돌려주어 반응기내 용존산소(DO)를 4.0 이상으로 유지하였으며, 탈질 실험에서는 교반기만 돌려주어 용존산소를 0.3 미만으로 유지하여 무산소조 조건을 만들어 주었다. 프리시안의 유입농도는 연속공정 내에서 탈질 및 질산화 반응의 안정화를 확인 후에 1.0 mg/L로 시작하여 3.0, 6.0, 10 mg/L 순서로 점차 늘려주었다. 실험으로부터 얻은 샘플로 암모니아는 phenate 방법, 시안은 pyridine-pyrazolone법을 사용하여 spectrophotometer로 분석하였다. 또한  $\text{NO}_3^-$ -N과  $\text{NO}_2^-$ -N 농도는 ion chromatograph를 사용하여 분석하였다.

## 결과 및 토론

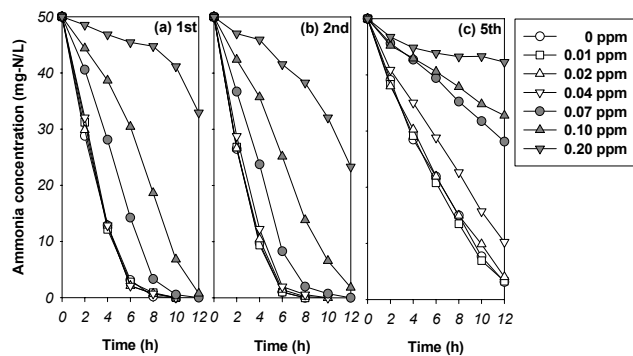


Fig 1. Effect of free cyanide on nitrification in successive batch system.

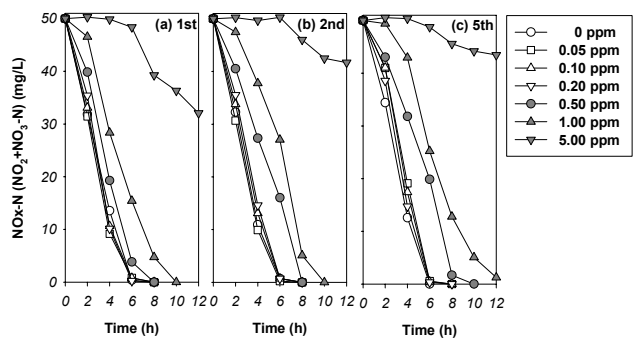


Fig 2. Effect of free cyanide on denitrification in successive batch system.

Fig. 1은 프리시안이 질산화 반응에 미치는 영향을 연속 회분식 실험을 통해 살펴본 것이다. 처음 회분식 실험에서 질산화 초기 속도는 0.07 mg/L의 프리시안 농도에 약간 감소하였으나, 10시간안에 50 mg/L의 암모니아는 완벽하게 질산화 되었다. 0.2 mg/L 프리시안은 활성슬러지내 질산화반응을 확연하게 저해했다. 이러한 유사한 결과들은 이미 여러 논문에서 다루어 졌는데 Neufeld 등은 0.11 mg/L 프리시안이 질산화를 저해한 최대 농도라 하였고, kim 등은 0.2 mg/L 이상의 프리시안은 질산화 반응에 뚜렷한 저해를 주었다고 보고 하였다. 그러나 세트를 거듭할수록 동일한 농도의 프리시안에 노출된 활성슬러지내 질산화반응은 점차 저해정도가 증가하였다. 두 번째 세트에서부터 전체적으로 질산화 속도가 줄어들었으며, 0.1 mg/L 프리시안은 질산화 반응을 더욱 저해하였다. 5번째 회분식 실험에 이르러서 프리시안의 영향이 상당히 증가된 형태로 나타났다. 초기 회분식 실험에서 0.04 mg/L 프리시안에 의해 저해 현상을 보이지 않았던 질산화반응은 60시간에 이르러서는 약간의 저해를 보였으며, 0.07 mg/L과 0.1 mg/L 프리시안은 활성슬러지내 질산화반응에 뚜렷한 저해를

주었다. 또한 0.2 mg/L 프리시안 농도는 질산화 반응을 확연하게 저해했다. 이어서 위의 실험과 동일하게 프리시안이 탈질조 슬러지에 미치는 영향을 살펴보았다 (Fig. 2). 처음 회분식 실험에서는 1.0 mg/L의 프리시안이 약간의 저해를 주었고, 탈질 반응은 5.0 mg/L 이르러서 뚜렷한 저해현상을 나타냈다. 탈질반응에 나타난 프리시안의 한계농도는 질산화 반응보다 약 25배 높게 나왔는데 이는 활성슬러지내 탈질미생물들이 프리시안의 독성에 덜 예민하다고 할 수 있으며, 사전 탈질공정에서 대부분의 프리시안이 무산소조에서 분해된다는 논문도 여러 발표되었다. 하지만 탈질 미생물들도 질산화 미생물들과 동일하게 장시간 프리시안에 노출되면서 저해를 받는 모습이 나타났다. 특히 0.5 mg/L 프리시안에서 지체현상이 보이기 현상이 시작하였으며 1.0 mg/L 이상의 프리시안에서는 저해현상이 더욱 뚜렷해졌다.

또한 회분식 시스템과 다른 연속공정에서 활성슬러지내 탈질 및 질화균들이 프리시안의 독성에 어떠한 활성도를 보이는지 비교하였다. 회분식 시스템 내에서 질산화 반응은 0.1 mg/L의 프리시안 독성에 저해를 받았으나 연속공정 내에서는 10 mg/L의 프리시안 유입에

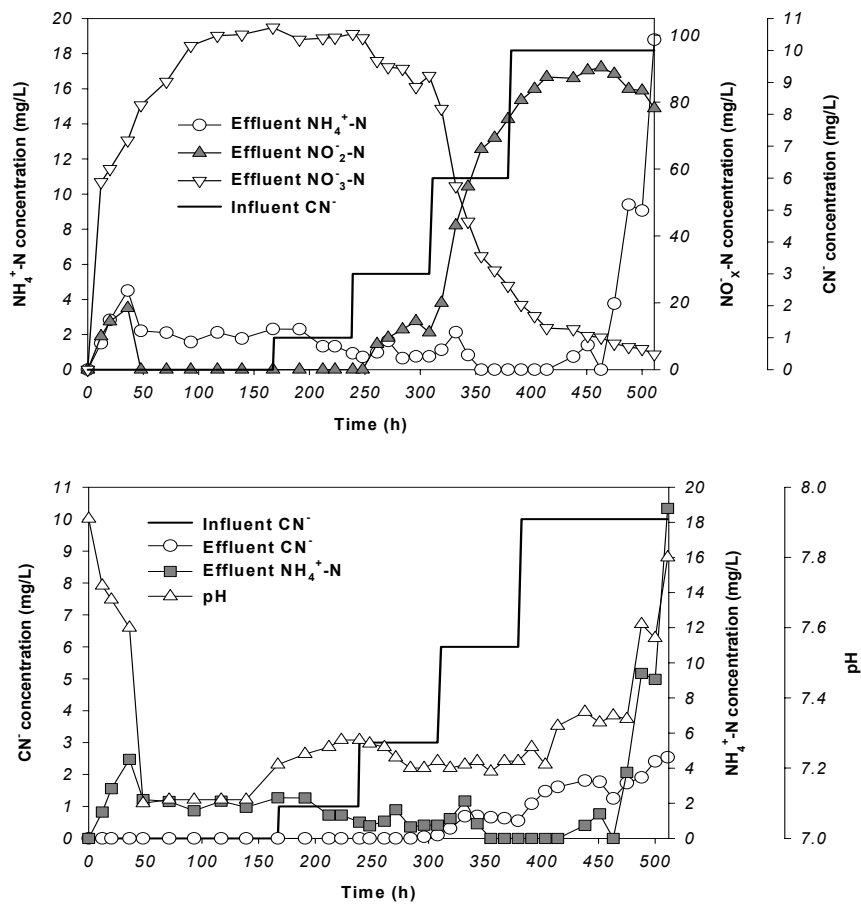


Fig 3. Effect of free cyanide on nitrification in continuous system.

저해를 보이면서, 한계농도는 회분식 시스템보다 10배 높아졌다(Fig 3). 이는 연속 공정 내에서 공기 유입에 의한 프리시안의 휘발 효과도 있었겠지만, 이는 휘발에 의한 제거를 소량의 공기 유입으로 최소로 하였고 이전의 발표된 논문을 살펴보면 호기성 조건에서 다양한 미생물에 의해 고농도 프리시안은 분해되었다. 이는 질산화균의 한계농도에 이르기 전에 호기성 조건에서 활성슬러지내 시안분해균들에 의해 프리시안이 질산화균들의

한계농도 밑으로 지속적으로 빠르게 분해되었기 때문이다. 즉 프리시안의 유입속도 보다 빠르게 분해가 이루어 졌음을 의미한다. 한편 6.0 mg/L의 프리시안이 유입되면서 질산염 까지 변화되던 질산화 반응이 점차 아질산염 단계까지만 이루어졌다(Fig. 3). 이는 프리시안의 독성에 *nitrobacter*가 *nitrosomonas*보다 예민한 것으로 판단되며, 프리시안이 10 mg/L에 이르자 암모니아는 질산염으로 거의 변환하지 않았으며 아질산염도 더 이상 증가 하지 않은 채 질산화 반응은 급격히 감소하였다.

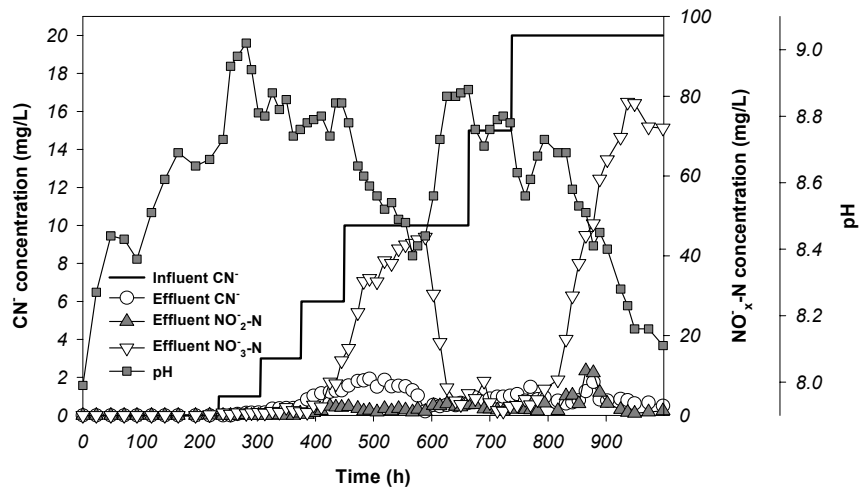


Fig 4. Effect of free cyanide on denitrification in continuous system.

한편, 무산소 조건에서는 프리시안 분해 속도가 느리다. 이는 탈질균들이 프리시안의 독성에 질산화균들보다 덜 예민하고, 강하지만 분해속도가 유입속도보다 느려 프리시안의 한계농도에 빠르게 도달하였다(Fig 4). 10 mg/L에서 한계농도를 잠시 보이며 탈질 성능이 60%까지 떨어졌으나, 다시 회복을 하며 안정화 되는 모습을 보였다. 그러나 20 mg/L 프리시안이 유입되면서 탈질균들은 독성에 확연하게 피해를 받으면서 탈질 효율은 급격하게 떨어졌다.

## 결론

본 연구에서는 프리시안이 탈질 및 질산화 공정에 미치는 영향을 기존의 한 번에 끝내는 회분식 실험과 달리 연속적으로 회분식 실험을 하여 한계농도가 더욱 낮은 곳에서 나타남을 밝혀냈다. 또한 연속 공정으로도 살펴본 결과 질화 독성은 시스템상이 달라 공기 투여 등으로 한계농도는 더욱 높아졌으며 무산소 조건에서는 호기조건에서보다 프리시안 분해속도가 느려 탈질균들이 한계농도에 빠르게 도달하였다.

## 참고문헌

1. D.J. Richards, W.K. Shieh, "Anoxic-oxic activated-sludge treatment of cyanide and phenols," *Biotechnol. Bioeng.*, **33**, 32~38(1998).
2. Zbigniew Lewandowski, "Biological denitrification in the presence of cyanide," *Water Res.* **18**(3), 289~297(1984).