

碩士學位論文

생물막 여과에 의한 지하수 중
질산성질소의 제거

濟州大學校 大學院

環境工學科



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

高 仁 範

1997年 12月

생물막 여과에 의한 지하수 중
질산성질소의 제거

指導教授 李 容 斗

高 仁 範

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

1997年 12月



高仁範의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 오 윤 근 印

委 員 허 목 印

委 員 이 용 두 印

濟州大學校 大學院

1997年 12月

Removing Nitrate from Groundwater
by Biofilm Filtration

In-Beom Ko

(Supervised by Professor Yong-Doo Lee)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1997. 12.

목 차

Summary	1
I. 서론	3
II. 이론적 고찰	5
1. 반응기내의 기질의 흐름상태	5
2. 탈질반응 및 탈질세균	8
3. 탄소원의 종류 및 C/N비에 따른 탈질반응	11
III. 재료 및 방법	16
1. 여재의 선정	16
2. 실험장치	17
3. 실험방법	19
IV. 결과 및 고찰	21
1. 경과시간에 따른 여층의 활성화	21
2. 여과속도에 따른 여층에서의 손실수두	22
3. 여층깊이에 따른 수질의 변화	23
4. 여층내에서의 탈질소 속도	28
5. 여층내에서 용존산소의 감소속도	31
6. 탈질소·탈산소 반응에 따른 에탄올 소비량	33
7. 여층내의 미생물상	35
V. 결론	37
VI. 참고문헌	38
감사의 글	

Summary

The water pollution in rivers and lakes used for water supply is getting serious, due to discharge the domestic wastewater and sewage treatment water straight into those waterbodies. This practice causes the eutrophication by increasing the concentration in the Nitrate and Phosphate, so the water purification process such as rapid filtration, etc. cannot supply the safe drinking water.

The drinking water supply in Cheju entirely depends on the ground water and recently the polluted ground water bores are increasing. In 1993 Cheju Province Health-Environment Institute reported that the ground water quality of 26 of 93 bores under the drinking water quality standard. Therefore there are many investigation in the needs of the nitrate removal in the drinking water in the regin with no alternative water resources.

In this study, the following results are obtained to remove the nitrate using porous plastic media in biofilm filtration process in which uses ethanol as external carbon source.

1. Over 90% of nitrate is removed after 10 days of experiment.
2. The nitrate removal rate on filtration velocity is about 100% at 50m/day and 100m/day, and about 56% at 200m/day. The removal rate is reduced in 27% at 400m/day.
3. Using ethanol as the external carbon source, denitrification kinetic

is 1st-order. Denitrification constant k is $8.004(\text{hr}^{-1})$. The amount of the denitrificated-Nitrogen is increased as the contact time increased.

4. Deoxydation rate constant γ is $11.895(\text{hr}^{-1})$.
5. 0.968g of ethanol(as TOC) is needed to remove 1g of nitrate and 0.291g is required to remove 1g of dissolved oxygen.
6. *Hyphomicrobium spp.* is the dominant microorganism in the filtration bed.



I. 서론

산업의 고도화 및 생활의 다양화에 따라 수환경의 오염도 복잡하고 다양한 양상을 띄고 있다. 특히, 하천의 오염, 호소나 내만 등 폐쇄성 수역에서의 부영양화, 지하수 오염 등이 최근에 주목받고 있는 실정이다.

상수도원으로써 이용되고 있는 하천 및 호소에 있어서의 수질오염은 그 범위가 확대되고 있으며, 특히 상수도원으로 이용되고 있는 수역에 생활하수 및 그 처리수가 방류되고 있어, 부영양화를 초래하는 질소 및 인 농도의 증가를 초래하고 있기 때문에, 현재까지 이용되고 있는 급속여과를 중심으로 하는 정수처리로는 안전하고 쾌적한 음용수의 공급이 충분하게 이루어지지 않게 되자, 정수처리의 신기술 도입과 대체수원으로 지하수의 개발이 가속화 되고 있다.

이러한 지하수의 경우도 과다시비, 축산폐수 등에 의해 질산성질소의 농도가 먹는 물 수질기준을 초과하는 경우가 국내외적으로 큰 문제거리로 대두되고 있다.

특히 음용수의 질산성질소에 의한 오염은 성인에게는 비교적 독성이 없는 것으로 알려져 있는 반면, 6개월 이하의 유아들에게는 청색병(Blue baby)으로 치명적일 수 있다. 그리고, 음용수를 지하수에 의존하고 있는 제주도의 경우 최근 들어 질산성질소에 의해 오염된 관정의 수가 계속 증가하는 추세에 있으며, 제주도 보건환경연구원에서 1993년에 98개소의 관용 관정을 대상으로 지하수 수질을 분석한 결과 그 중 26개소의 관정에서 질산성질소가 음용수 기준을 초과하는 것으로 조사되었다.

따라서, 대체수원을 확보하지 못하는 곳에서는 질산성질소의 제거에 대한 필요성이 절실히 요구되어 질산성질소의 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 질산성질소의 제거기술로는 화학적 탈질산화, 이온교환, 역삼투, 전기투석, 촉매식 탈질, 그리고 생물학적 탈질방법 등이 음용수로 부터 질

산성질소 제거에 이용되어 지고 있다. 이 중에서 가장 많이 이용되고 있는 이온교환 방법은 소규모의 수처리시설로는 적합하지만, 대규모의 수처리에는 재생폐수의 처리 등의 문제가 제기되고 있다. 이것에 비하여 생물학적 탈질법은 물리·화학적인 방법보다 반응속도가 느리고, 유지관리 기술이 충분하게 확립되지 않은 문제점을 가지고 있으나, 단일공정으로 질산성질소를 질소가스로 변환시키는 점에서 우수하다고 할 수 있다(細見, 1996). 이와같은 생물학적 탈질을 위해 다양한 단위공정들이 연구되어 사용되고 있으며, 가장 흔한 방법이 유동상 및 충전상 반응조를 이용하는 방법이며, 고정화 미생물 시스템도 개발되고 있다(Kapoor 등, 1997). 그리고, 생물학적 탈질공정에 있어서는 폐수 중 유기물이 탈질을 위한 수소공여체로서 충분하게 존재하지 않을 경우나, 상수나 지하수 등과 같이 유기탄소 : 질소의 비가 극히 적은 경우에는 외부에서 탄소원을 첨가하지 않으면 안된다. 외부에서 첨가하는 탄소원을 계통적으로 조사한 자료는 적지만, McCarty와 Amant(1969)는 Glucose, Acetic acid, Ethanol, Acetone, Methanol 등의 5가지 물질에 관해서 수소공여체로서 적합성을 검토한 결과 취급의 용이성 및 경제성을 고려하면 Methanol이 가장 우수하다고 말하고 있으나, Christensson 등(1994)은 탈질을 위한 탄소원으로서 Methanol과 Ethanol을 비교한 결과 Ethanol의 경우가 탈질미생물의 성장율과 COD 요구량면에서 더 경제적이었다고 보고하고 있다.

또한, Kappelhop 등(1992)은 외부탄소원으로써 Ethanol을 사용하는 상향류 고정상 탈질산화 반응조에 편암(片岩), 안트라사이트, 그리고 모래를 포함하는 세가지 여재의 효율성을 연구한 결과 미생물의 부착능력, 질산성질소의 제거능력, 미생물 탈착의 용이성, 그리고 여재의 마모성 면에서 모래의 경우가 가장 우수하다고 보고하였고, Roennefahrt(1986)는 지하수로부터 질산성질소를 제거하기 위하여 팽창되는 폴리스티렌 여재를 이용하여 Ethanol과 인산염을 영양염으로 첨가한 결과 95%이상의 질산성질소가 제거되었다고 보고하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 지하수 중의 질산성질소를 제거하기 위하여 다공성 플라스틱을 여재로 이용한 생물막 여과공정에서 외부탄소원으로써 Ethanol을 이용하였을 경우, 질산성질소의 제거특성에 관하여 고찰하였다.



II. 이론적 고찰

1. 반응기내의 기질의 흐름상태

생물학적 처리 시스템에서 반응조는 운전방식에 따라 대별하면 기질의 이동시간은 이론적 체류시간과 동일하고 반응조내에서 기질이 종방향 혼합이 일어나지 않는 압출류형과 기질이 반응조로 유입되면 극히 짧은시간에 조내 전체에 확산되는 완전혼합형으로 나누어 진다(Reynolds, 1982). 압출류형 반응조의 경우 미소체적 dV 를 가지는 Fig. 1의 반응조에서 dV 는 반응조의 길이에 따라 임의의 지점에 고정되어 있다고 가정하면 기질의 물질수지는 다음과 같이 표현된다.(현, 1991)

$$\left[\begin{array}{c} \text{반응조내의} \\ \text{기질변화량} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{유입으로} \\ \text{인한 증가} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{반응으로} \\ \text{인한 감소} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{유출로} \\ \text{인한 감소} \end{array} \right]$$

정상상태에서 반응조내의 기질 변화량 = 0 이므로 물질수지식은 다음식이 된다.

$$\left[\begin{array}{c} \text{유입으로} \\ \text{인한 증가} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{반응으로} \\ \text{인한 감소} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{유출로} \\ \text{인한 감소} \end{array} \right]$$

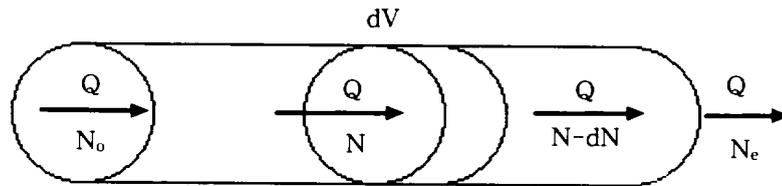


Fig. 1. Schematic Diagram of Plug-Flow Reactor

반응으로 인한 기질의 감소속도를 1차 반응속도식으로 나타내면 다음식이 된다.

$$-\frac{dN}{dt} = kN = -\gamma \quad (2-1)$$

$\gamma = \frac{dN}{dt}$: 반응속도(g/m³ · day)

k : 반응속도상수(day⁻¹)

N : 기질농도(mg/L)

식 2-1을 미소체적 dV에 대해 물질수지식에 대입하면 다음 식이 된다.

$$QN = Q(N - dN) + \gamma dV \quad (2-2)$$

$$QdN = \gamma dV \quad (2-3)$$

식 2-1에서의 $\gamma = -kN$ 를 식 2-3에 대입하면 다음과 같다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Q dN = -kN dV \quad (2-4)$$

식 2-4를 재정리하여 구간 N_0 와 N_e , 0와 V사이에서 적분하면 다음과 같다.

$$\int_{N_e}^{N_0} \frac{dN}{N} = -\frac{k}{Q} \int_0^V dV \quad (2-5)$$

N_0 : 반응조에 유입되는 기질농도(mg/L)

N_e : 반응조로부터 유출되는 기질농도(mg/L)

V : 반응조 체적(m³)

2-5식을 정적분 하여 정리하면 다음 식이 된다.

$$\ln N_e - \ln N_o = -k \frac{V}{Q} \quad (2-6)$$

수리학적 체류시간(반응시간)은 $t = \frac{V}{Q}$ 이므로 식 2-6을 정리하면 다음 식이 된다(Rittmann, 1982)

$$\frac{N_e}{N_o} = \exp(-kt) \quad (2-7)$$



2. 탈질반응 및 탈질세균

탈질세균은 생육환경이 호기성에서도, 혐기성에서도 증식할 수 있는 통성 혐기성이고, 혐기성 상태에서는 분자상의 유리산소 대신에 질산염 또는 아질산염 등에 결합되어 있는 산소를 전자수용체로 이용하지만, 산소가 존재하는 호기성 상태에서는 유리산소가 우선적으로 이용된다. 탈질공정에서는 이러한 탈질세균의 성질을 이용하여 탈질세균의 질산호흡, 또는 아질산호흡에 의해서 질산성질소, 아질산성질소를 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 환원경로에 따라서 질소가스까지 환원한다. (金, 1997)

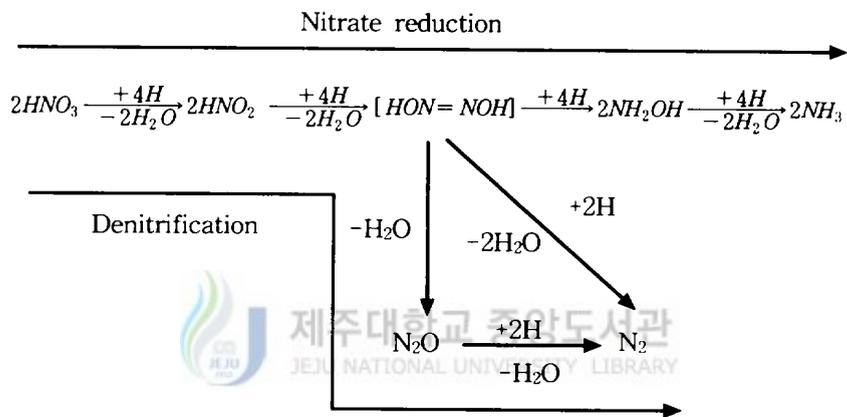
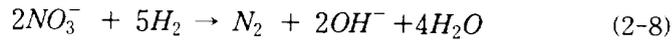


Fig. 2. Pathway of nitrate reduction and denitrification reaction

질산환원(Nitrate reduction)은 크게 3가지 경로로 분류하면 동화적 질산환원(Assimilatory nitrate reduction), 이화적 질산환원(Dissimilatory nitrate reduction), 탈질(Denitrification)의 반응경로로 구분된다. 각각의 경로별로 보면 동화적 질산환원은 유기체의 생체합성을 위하여 환원되는 경우이고, 이화적 질산환원은 혐기성 반응에서 잘 볼 수 있으며, 전자수용체가 반응의 제한인자로 되는 경우 질산이 전자수용체로서 이용되어, 질산은 암모니아까지 환원된다.

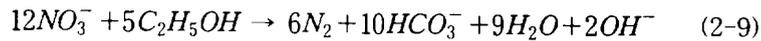
탈질은 산소 대신에 전자수용체로서 질산성질소를 이용하는 반응으로 최종적으로 질산성질소는 질소가스로 환원된다. 일반적으로 질산환원에서 얻어지는 에너지와 비교하여 산소를 전자수용체로 이용한 경우에 얻어진 에너지의 경우가 크기 때문에 산소와 질산이 공존하는 경우 산소가 우선적으로 이용된다.

질산의 호흡반응은 화학양론적으로 다음과 같이 나타내어 진다.



위 식의 수소는 미생물내의 호흡 효소계를 경유해서 수소공여체에서 주어진다.

식 2-8에서 수소공여체로서 에탄올을 이용한 경우에는 다음과 같이 수정할 수 있다(Tarre 등, 1994).



그러나, 탈질반응이 진행되기 위해서는 미생물의 세포증식에 이용되는 에탄올량을 고려해야 한다. McCarty 등(1969)은 실제적으로, 호흡에 요구되는 수소공여체의 25 - 30%가 미생물의 세포증식에 이용되며, 탈질반응을 위하여 무산소조건이 만족되어야 할 필요가 있기 때문에 용존산소를 0으로 하기 위하여 필요한 수소공여체량을 고려해야 된다고 보고하였다.

탈질세균은 지금까지 알려져 있는 종류로는 황화물(Sikora와 Keeny 1976) 및 수소 등을 수소공여체로 하는(Kurt 등 1987, Werner와 Kayser 1991) 독립영양성의 특수한 탈질세균과 일반적으로 자연계에 널리 분포하고 있는 유기물을 수소공여체로 하는 종속영양세균으로 구분된다. 또한, 토양 미생물중의 50%가 탈질을 통하여 질산을 환원할 능력을 가지고 있으나, 활발히 탈질을 행하는 세균으로는 *Pseudomonas*, *Achromobater*, *Bacillus*, *Micrococcus*속으로 한정하고 있다(須藤 1977). 또한, 明賀 등

(1994)은 수소산화탈질세균을 이용한 탈질실험에 있어서 세균의 종류에 따라 아질산성질소의 축적양상이 다르며, 수소산화 탈질세균 중에서 *P.denitrificans*가 아질산의 축적경향이 제일 높고, *P.denitrificans*의 경우 질산성질소가 거의 아질산성질소로 환원된 후 아질산성질소에서 질소로 환원한다고 보고하였다.

Timmermans 등(1983)은 호기-혐기 프로세스 중 탈질의 외부 유기탄소 원으로 메탄올을 이용한 경우, *Hyphomicrobium spp.*이 우점종으로 존재하며, 증식속도가 다른 세균보다 빠르다고 보고 하였고, Cole 등(1980)은 *Klebsiella sp.*를 이용하여 유기탄소의 농도를 변화시킨 연구에서 농도가 낮은 경우 아질산의 축적이 약 100 - 500배 높게 된다고 보고하고 있다.



3. 탄소원의 종류 및 C/N비에 따른 탈질반응

일반적으로 탈질반응의 경로는 $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 로 된다고 알려져 있다. 보통 충분한 유기탄소가 존재하는 경우 탈질반응의 동력학적 해석은 반응조의 형식이나, 유기탄소의 종류, 질소의 형태에 따라 다르다는 것이 보고되고 있다.

藤田 등(1989)은 메탄올을 과잉 첨가한 경우에는 1차반응이나 n차반응으로는 잘 표현되지 않고 Monod 식이 가장 적합하다고 보고 Monod식을 수정하여 이용하였다.

平田 등(1995)은 二相 流動床을 이용한 질산성질소의 탈질에서 유기탄소원으로서 메탄올을 이용한 결과 유입 아질산성질소 농도가 15-300mg/L의 범위에서는 Monod형의 반응에 가깝게 되지만, 유입농도의 저하에 따라 반응은 1차 반응에 가깝다고 발표하였다.

Dawson 등(1973)은 유입수의 C/N비와 처리수의 잔존 유기탄소 및 산화질소농도와의 관계에 대하여 유입수의 C/N비가 최적 C/N비보다 큰 경우 유출수의 유기탄소 농도가 높게 되거나, 혹은 그 반대의 경우는 유출수의 산화성 질소농도가 높게 된다고 하였고, 또한 Cecen 등(1995)은 질산성질소 농도가 낮은 경우에는 0.5차 반응으로 되고, 질산성질소의 농도가 높고 생물막의 심층부까지 완전하게 침투하는 경우는, 0차반응으로 된다고 보고하였다. 그러나, 矢野 등(1989)은 초산나트륨을 탈질의 질소원으로 이용한 결과 탈질반응은 최적 C/N비일 경우 0차반응으로 된다고 보고하였다.

탈질반응에 있어서 아질산환원속도 및 질산환원속도를 비교 검토한 연구 결과는 적지만, 각 단계의 환원속도는 유기탄소의 종류나 탈질세균의 종류에 따라 다르다. 石田 등(1996)은 막분리형 심층폭기조를 이용한 분뇨의 탈질특성에 있어서 질산성질소의 평균 탈질속도는 아질산성질소의 1/2.5로 된다고 보고하였다.

또한, Blaszczyk 등(1980)은 유기탄소로써 글루코스를 이용한 결과 질산성 질소의 제거는 메탄올 및 초산과 동일한 경향을 나타내지만, 아질산 축적이 다른 유기탄소에 비하여 높았다고 보고하였고, 또한 Isaacs 등(1995)은 유기탄소원으로써 초산을 이용한 경우 COD/N비가 0.8, 2.0, 8.1의 경우 탈질속도는 각각 1.5, 1.4, 3.4mgN/gVSS · h였고, 탈질속도는 C/N비의 증가에 의해 직선적으로 증가하나 일정범위를 초과하면 COD/N비 증가에 관계없이 탈질속도가 일정하게 된다고 보고하고 있다. 또한 유기탄소원으로써 활성슬러지의 가수분해물을 이용한 경우는 COD/N비가 11, 5.6, 2.8, 1.4의 경우 탈질속도는 각각 0.58, 2.4~0.62, 1.7~0.59, 2.6mgN/gVSS · h가 되었으며, 실험한 범위에서는 COD/N비의 증가에 의해서 탈질속도는 직선적으로 증가하는 것을 밝혔다.

또한, Wattanachira 등(1988)도 고정상생물막을 이용하여 메탄올과 질소의 비(as TOC/N)의 영향을 조사한 결과 1.2이상에서는 탈질속도에 영향을 미치지 않지만 0 - 1.2의 사이는 TOC/N비의 증가에 따라 비례적으로 탈질속도가 증가한다고 보고하였다. 또한 Skrinde 등(1982)은 활성탄을 생물담체로 한 유동상 반응조에서 양조폐수, 유청폐수 등이 산업폐수를 탈질의 유기탄소원으로 이용한 결과, 체류시간 4.5분에서 탈질율은 90%에 달하였고, 그 때의 최적 COD/N비는 3이었다고 보고하였다. C/N비가 3이하로 되면 C/N비의 저하에 따라 탈질율은 직선적으로 감소한다고 보고하였다. 또한 Abufayed 등(1986)은 슬러지를 탈질반응의 유기탄소원으로 한 경우, 탈질속도는 슬러지의 가수분해 속도에 의해 제어되고, COD/NO₃-N가 7이 되면 탈질반응이 이루어지게 되며, 탈질속도는 COD/NO₃-N가 10까지 직선적으로 상승한다고 보고하였다. 또한 Matsui 등(1986)은 치오황산을 탈질의 전자공여체로서 이용한 독립영양성 탈질반응에 있어서도 유입수의 황산:질소의 비(S/N)가 최적 S/N비가 되는 4.3보다 저하됨에 따라 아질산 축적량이 증대한다고 보고하고 있다.

Dahab 등(1988)은 지하수의 질산성 질소 탈질에 있어서 유기탄소원으로

초산을 이용한 경우 최적 C/N비는 1.45였으며, 유입 C/N비가 최적 C/N비보다 낮게 되면 탈질율이 비례적으로 저하되지만 반대로 유입 C/N비가 최적 C/N비보다 높으면 탈질율은 거의 100%가 되나 COD 제거율의 저하 및 유출수 중 SS농도가 상승한다고 보고하고 있다.

Hanaki 등(1992)은 탈질반응에 있어서 C/N비의 저하는 미생물 증식에 방해작용을 미치는 NO₂의 축적이나, 지구온난화의 원인물질로 알려진 N₂O의 생산촉진 등의 원인을 초래한다고 보고하였다.

Cole 등(1980)은 *Klebsiella sp.*를 이용하여 유기탄소의 농도를 변화시킨 연구에서 농도가 낮은 경우 아질산의 축적이 약 100 - 500배 높게 된다고 보고하고 있다. 이러한 원인에 대하여 Tiedje(1988)는 탈질반응에 있어서 전자공여체로서 유기탄소의 부족은 탈질 반응속도의 저하 및 탈질과정 중 NO₂ 혹은 N₂O단계에서 반응의 정지를 초래한다고 보고하였다. 이것은 질산에서 아질산으로의 반응에서는 ATP가 생산되지만 아질산에서의 반응에는 ATP가 생산되지 않기 때문에 유기탄소가 제한기질이 되면 에너지를 확보하기 위하여 질산에서 아질산으로의 환원반응에 유기탄소가 이용되며, NO₂ 혹은 N₂O의 축적이 발생한다고 보고하고 있다(金, 1997).

Timmermans 등(1983)은 호기-혐기 프로세스 중 탈질의 외부 유기탄소원으로 메탄올을 이용한 경우, *Hyphomicrobium spp.*이 우점종으로 존재하며, 증식속도가 다른 세균보다 빠르다고 보고 하였고, 최적 pH에 있어서 최적 C/N비는 2.52로 되지만 다른 pH에서 C/N비는 3.5까지 요구된다고 보고하였다. 또한 Carley 등(1991)은 매립지 침출수의 탈질을 위해 최적 COD/NO_x-N비는 유기탄소원이 초산의 경우는 5.9, 메탄올에서는 6.2, 글루코스는 9.0이 된다고 보고하였다. 이 때 글루코스의 소비량이 많은 것은 글루코스가 종속혐기성세균의 증식을 촉진시켜, 글루코스 일부가 생체 합성에 쓰여졌고, 탈질세균에 필요한 유기탄소가 부족하게 되기 때문이라고 보고하였다. 또한, Christensen 등(1977)은 동일한 유기탄소원을 이용한 경우에 있어서도 부유성 생물반응조에 비하여 생물막 반응조의 최적 C/N비

가 낮게 된다고 보고하였으며, 이것은 생물막 반응조는 균체농도가 높게 유지되어 균체체류시간이 길게 되기 때문에 내생호흡에 의한 유기탄소의 생체회전율이 낮은 것과 내생호흡의 대사산물이 탈질의 유기탄소원으로써 이용되는 것에 의해 탈질에 필요한 최적 C/N비가 낮게 되는 원인이 된다고 보고하였다.



Ⅲ. 재료 및 방법

1. 여재의 선정

생물막 여과법에 의해 수중의 유기·무기오염물질을 효율적으로 처리하기 위해서는 적절한 여재를 선정하는 것이 필요하며 그 선정 조건은 ① 공극률이 크고, ② 비표면적이 커야하며, ③ 통수저항이 적고, ④ 충분한 기계적 강도를 가지고 파괴, 마모가 적을 것 등이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 다공성 플라스틱 여재(DAIWA media)를 실험의 대상 여재로 선정하였다. 실험에 이용된 플라스틱 여재의 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 직경이 2.38~4.57mm, 공극률 75%, 비표면적 $9.92 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 비중이 0.59로 물보다 가벼운 성질을 나타내고 있다. 이러한 플라스틱 여재를 생물막 여과에 적용하면 가장 큰 잇점은 역세시 동력비를 절감할 수 있고, 여과지속 시간을 늘릴 수 있으며, 미생물 부착표면적이 커서 부착 미생물량을 증가시킬 수 있어 미생물에 의한 수처리 효율을 높일 수 있을 것으로 판단되어 생물막 여재로 이용하였다.

Table 1. Physical characteristics of packing media

Item	Plastic media
Diameter(mm)	2.38~4.57
Specific gravity	0.59
Degree of circular	0.73
Porosity(%)	75.0
Specific surface area(m^2/m^3)	9.92×10^3

2. 실험장치

다공성 플라스틱을 여재로 이용하여 질산성질소의 제거특성을 파악하기 위한 실험에 이용된 장치의 개략도를 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다.

생물막 반응조인 여과통은 투명 아크릴관을 사용하여 내경 90mm, 높이 2000mm로 제작하였으며, 생물막을 형성시키기 위한 담체로 플라스틱 여재를 높이 1000mm로 충전시켰다. 또한 여재 충전층에 200mm간격으로 시료 채취구를 설치하여 시료의 채취에 이용하였다.

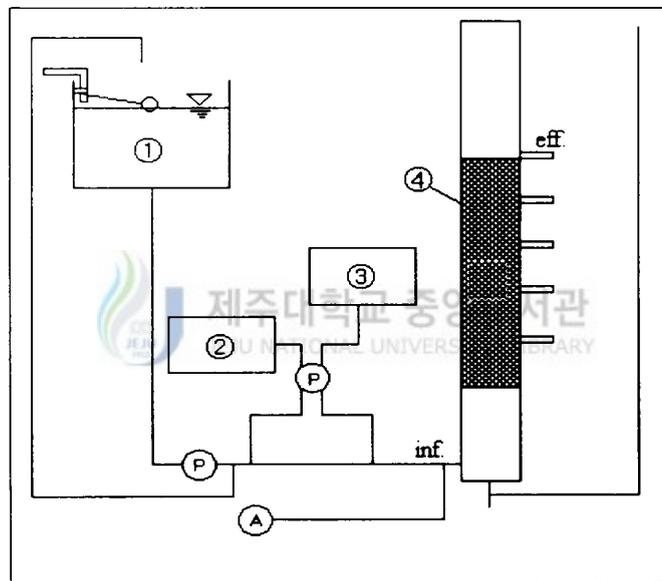


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus

- ① Raw water Tank, ② KNO_3 , K_2HPO_4 Tank,
- ③ Ethanol Tank, ④ Plastic Media
- Ⓟ Pump Ⓜ Air Compressor

원수를 공급하기 위한 원수조는 본 대학에 공급되는 지하수에 연결하여 설치하였으며, 원수의 공급은 Pump를 이용하여 가압여과방식으로 상향류 여과를 도모하였다. 원수의 유입유량을 조절하기 위하여 by-pass Valve를 설치하여 유량을 조절하였다. 또한, 질산성질소 및 에탄올을 공급하기 위한 수조를 설치하였고, Peristaltic pump를 이용하여 질산성질소 및 에탄올을 원수 유입 tube로 주입하였다.

물과 공기를 이용한 역세정시 공기의 주입을 위하여 Air compressor를 설치하였다.

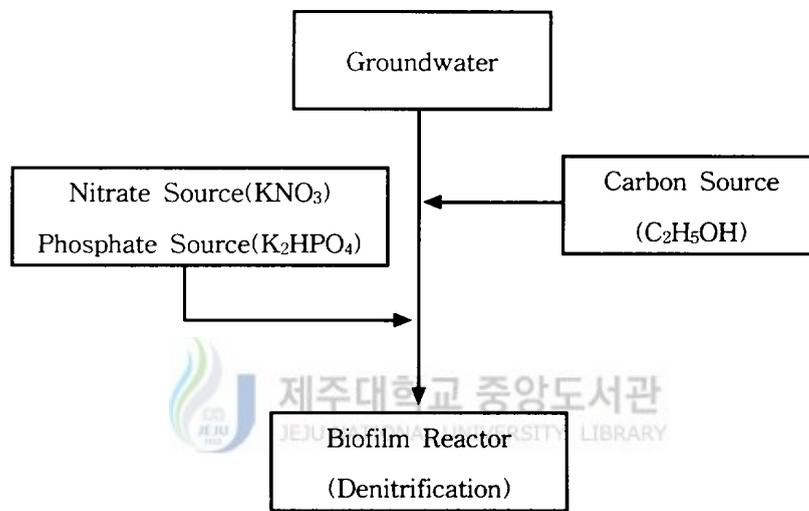


Fig. 4. Proceeding of experimental system

3. 실험방법

실험에 이용된 원수는 본 대학에 공급되는 지하수이며, 외부탄소원으로 에탄올을 주입하여 미생물이 탄소원으로 이용하도록 하였고, 또한 질산성질소의 제거특성을 파악하기 위하여 질산염원으로 KNO_3 를 주입하였으며, K_2HPO_4 를 일정량씩 주입하여 미생물의 적절한 성장을 유도하였다.

본 실험에 이용된 여재의 비중이 물보다 가볍고, 여층에서 발생하는 질소가스 배출이 용이하게 되도록 상향류 방식으로 여과를 행하였다.

여층의 활성화를 위하여 100m/day의 여과속도로 질산성질소의 농도를 10-15mg/L정도를 유지하면서 과량의 에탄올을 주입하여, 미생물의 성장도를 모호하고 질산성질소의 제거율을 파악하였다.

질산성질소의 제거율이 일정수준, 90%정도로 유지하는 시점부터 여과속도를 50m/day, 100m/day, 200m/day, 400m/day로 구분하여 여과속도에 따른 손실수두의 변화와 여층 깊이에 따른 수질변화를 측정하였다. 藤田 등(1991)은 에탄올을 외부탄소원으로 이용한 탈질실험에서 TOC/N비가 1.2이하에서는 탄소원이 탈질반응의 제한요인으로 작용하지만, TOC/N비가 1.2이상에서는 탈질반응에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.

따라서, 본 연구에서는 TOC/N비가 1.2이상 되도록 원수의 수질을 조절하였으며, 원수의 수질을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Water quality of raw water

Item	Concentration
Temp.	22 ~ 25°C
pH	7.2 ~ 7.8
DO	7.3 ~ 8.3(mg/L)
NO ₂	0.21 ~ 1.84(mg/L)
NO ₃	10 ~ 15(mg/L)
PO ₄ ³⁻	3.6 ~ 5.4(mg/L)
Ethanol	12 ~ 29(as TOC mg/L)

표에서 보면 초기 용존산소의 농도를 조절하지 않고 실험을 행하였기 때문에 원수의 용존산소 농도가 거의 포화상태로 주입되고 있다. 원수 중 용존산소의 조제에 대하여, 현(1991)은 원수의 용존산소 농도를 조절하여 탈질실험을 행한 결과 초기 용존산소의 존재는 탈질반응속도에는 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.

또한, 시간에 따른 여층 깊이에서의 수질 변화특성을 파악하기 위하여 200mm간격으로 설치한 시료 채취구에서 시료를 채취하였다.

매일 1회의 역세척을 행하였고, 역세척은 초기에는 공기만을 이용하여 과도로 성장된 미생물을 탈리시켰고, 미생물이 탈리된 후 공기와 물을 이용하여 탈리된 미생물을 반응조 밖으로 배출시켰다. 세정에 이용된 세정수는 20L의 물이 이용되었다.

여층내에 증식하는 미생물상을 파악하기 위하여 역세정시 여재에서 탈리된 미생물을 원심분리하여 미생물상을 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

질산성질소의 제거특성을 파악하기 위하여 채취된 시료는 분석항목을 수온, pH, DO, TOC, NO_3 , NO_2 로 정하였으며, 분석방법은 TOC는 TOC Analyzer(TOC-180, TEKMAR-DOHRMANN) 및 NO_3 , NO_2 는 Ion Chromatograph(DX-100, Dionex Inc.)를 이용하여 분석하였으며, 수온은 봉상온도계를 이용하여 측정하였고, pH 및 DO는 수질오염공정시험법에 준하여 실험하였다. 또한, 여층내의 미생물상은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 경과시간에 따른 여층의 활성화

질산성질소 농도를 10-15mg/L 정도로 유지하면서 과량의 에탄올을 주입하여 여층의 활성화를 위한 실험을 행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보면 실험개시 10일이 경과한 후부터 질산성질소의 제거율이 90% 이상 유지함을 알 수 있었다. 이 기간 동안 여층에는 탈질 미생물이 충분히 성장하여 육안으로도 관찰할 수가 있었다.

수두손실을 측정하기 위한 tube에는 조류의 번식을 확인 할 수 있었으나, 본 실험에 이용된 여층에서는 조류의 번식이 확인되지 않아, 여층이 충분히 혐기성상태에 도달하여 조류가 번식할 수 없었을 것으로 판단된다.

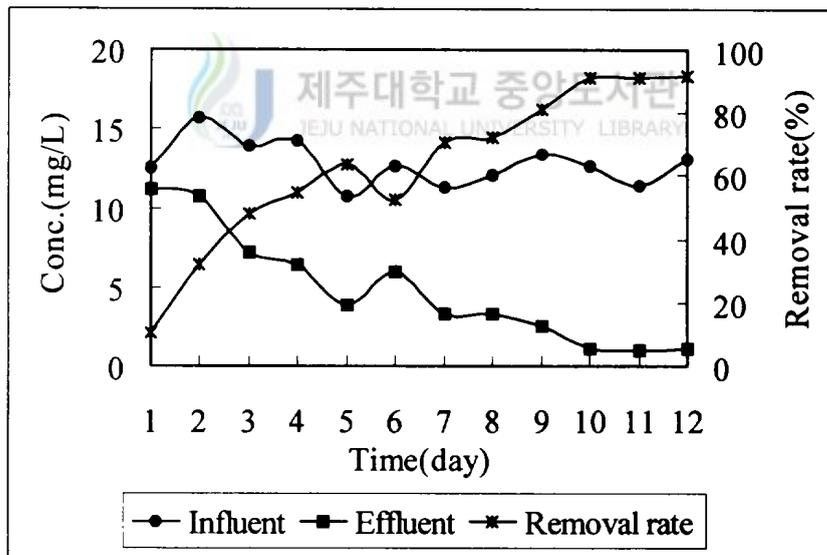


Fig. 5. Daily variation of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the experiment system.

2. 여과속도에 따른 여층에서의 손실수두

Fig. 6에 여과속도에 따른 손실수두의 변화 상태를 나타내었다. 그림에서 보면 여과속도가 50m/day, 100m/day, 200m/day에서는 수두손실이 거의 없음을 알 수 있으며, 400m/day의 여과속도에서도 24시간이 경과한 후에 10cm 정도의 수두손실이 발생함을 알 수 있었다.

수두손실은 여과지속시간의 결정을 위한 중요 요인으로 작용하는 인자이다. 수두손실이 클 경우는 빈번히 역세를 행하여 여과손실을 낮추어 줄 필요가 있다.

본 실험에서는 역세를 24시간마다 실시하였기 때문에 여과지속시간의 결정은 힘들었으나, 실험플레트에서의 역세주기를 대부분 1일 1회로 하여 설계하고 있기 때문에 여과지속시간은 별 의미를 두지 않았다.

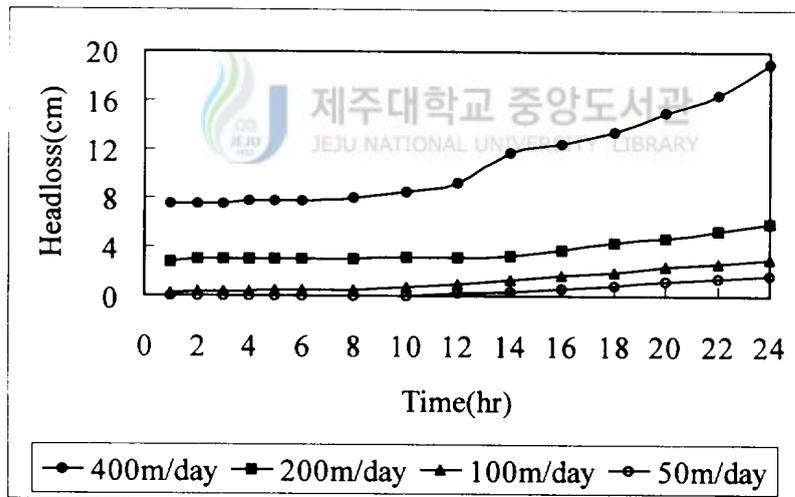


Fig. 6. Variation of headloss with each flowrates

3. 여층깊이에 따른 수질의 변화

여과속도를 50m/day, 100m/day, 200m/day, 400m/day로 조절하여 각각의 경우에 있어서 여층깊이에 따른 수질변화를 Fig. 7, 8, 9, 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 질산성질소의 농도가 여층깊이에 따라 감소하고 있으나, 초기에는 거의 존재하지 않았던 아질산성질소의 농도가 일단 증가를 하다가 감소하는 특성을 보여주고 있다. 이러한 현상은 질산성질소가 아질산성질소를 경유하여 질소가스로 환원되고 있음을 알 수 있다.

DO의 경우는 여층 유하방향에 따라 감소되는 경향을 보여 여층에서는 혐기성상태로 전환됨을 알 수 있었다.

pH는 여층 깊이가 0.2m까지 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 탈질반응의 결과 생성되는 알카리도에 의한 것으로 판단된다.

Kurt 등(1987)은 유동모래여상 반응조를 이용한 질산성질소의 최적 pH는 7.5이고, pH가 9.0이상일 때에는 아질산염이 축적된다고 보고하였고, Metcalf와 Eddy(1973)는 탈질박테리아를 위한 최적 pH의 범위는 6.5~7.5라고 제안하였으며, pH의 범위가 6.1~7.9에서도 탈질반응은 진행된다고 보고하였다.

따라서, 본 실험에서 측정된 pH의 범위는 7~8이므로 충분히 탈질이 진행되는 범위임을 알 수 있다.

본 실험에 이용된 1m의 여층 깊이에서 여과속도에 따른 질산성질소의 제거율은 50m/day, 100m/day에서는 거의 100%의 제거율을 보였으나, 200m/day에서는 56%, 400m/day에서는 27%정도의 질산성질소 제거율을 보이고 있다. 이러한 현상은 반응조내에서 미생물과의 반응시간에 직접적인 영향을 받기 때문이라고 판단된다.

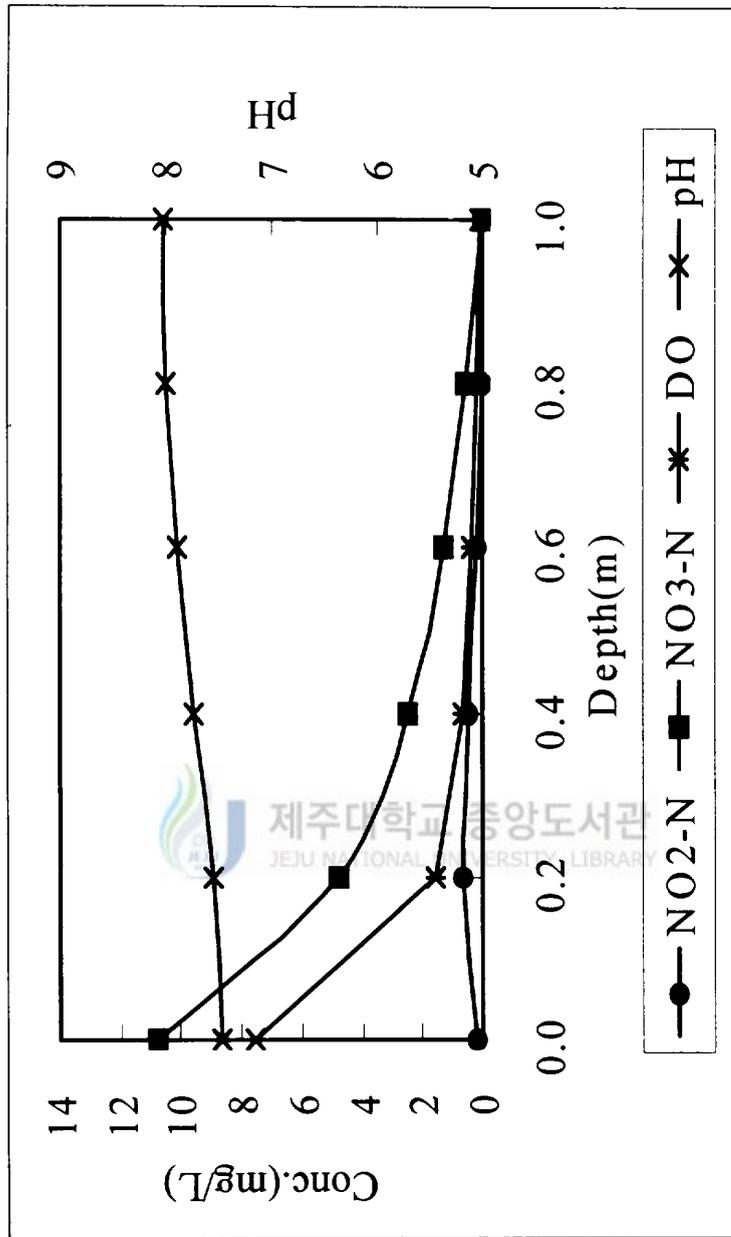


Fig. 7. Variation of water quality with depth (Filtration velocity: 50m/day)

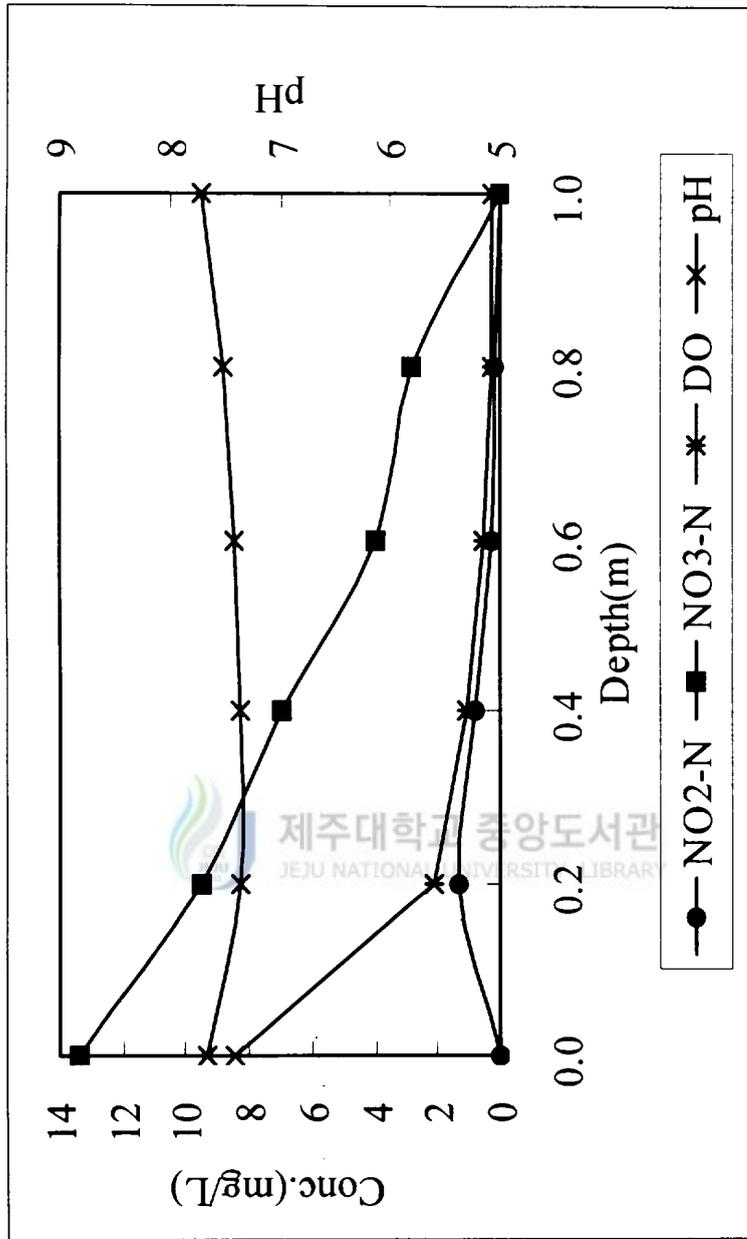


Fig. 8. Variation of water quality with depth (Filtration velocity: 100m/day)

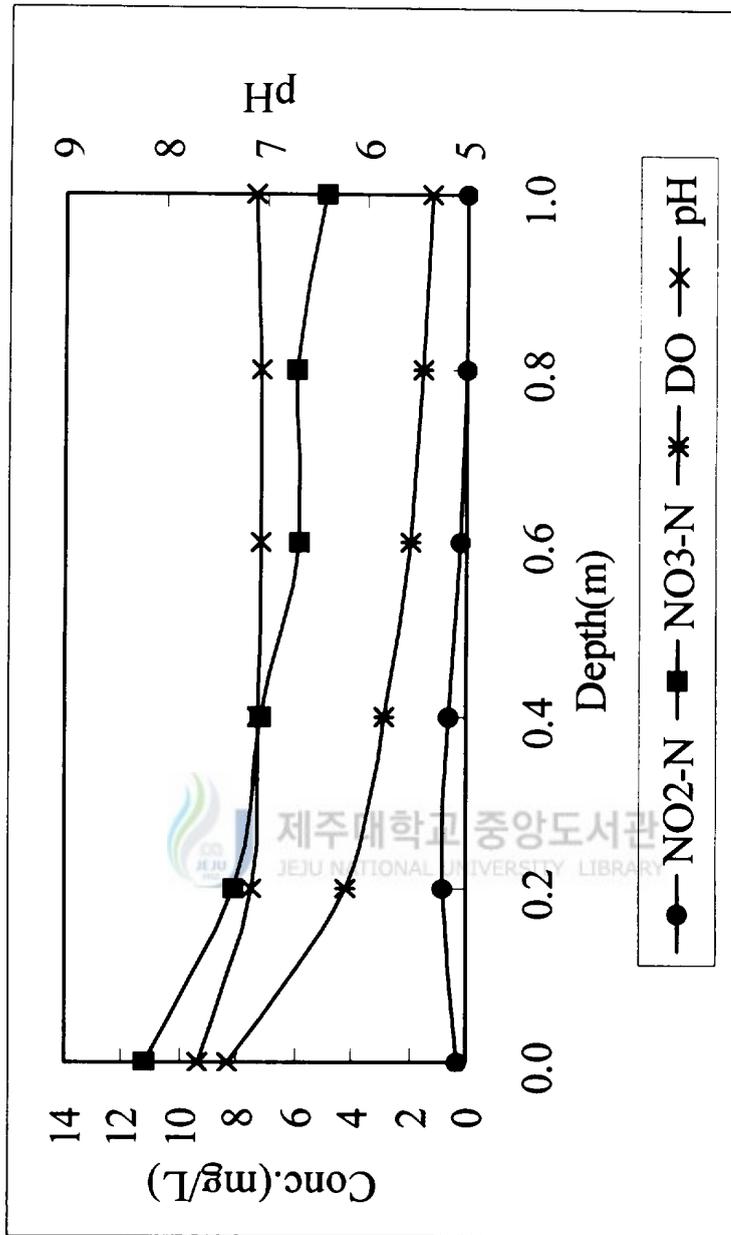


Fig. 9. Variation of water quality with depth (Filtration velocity: 200m/day)

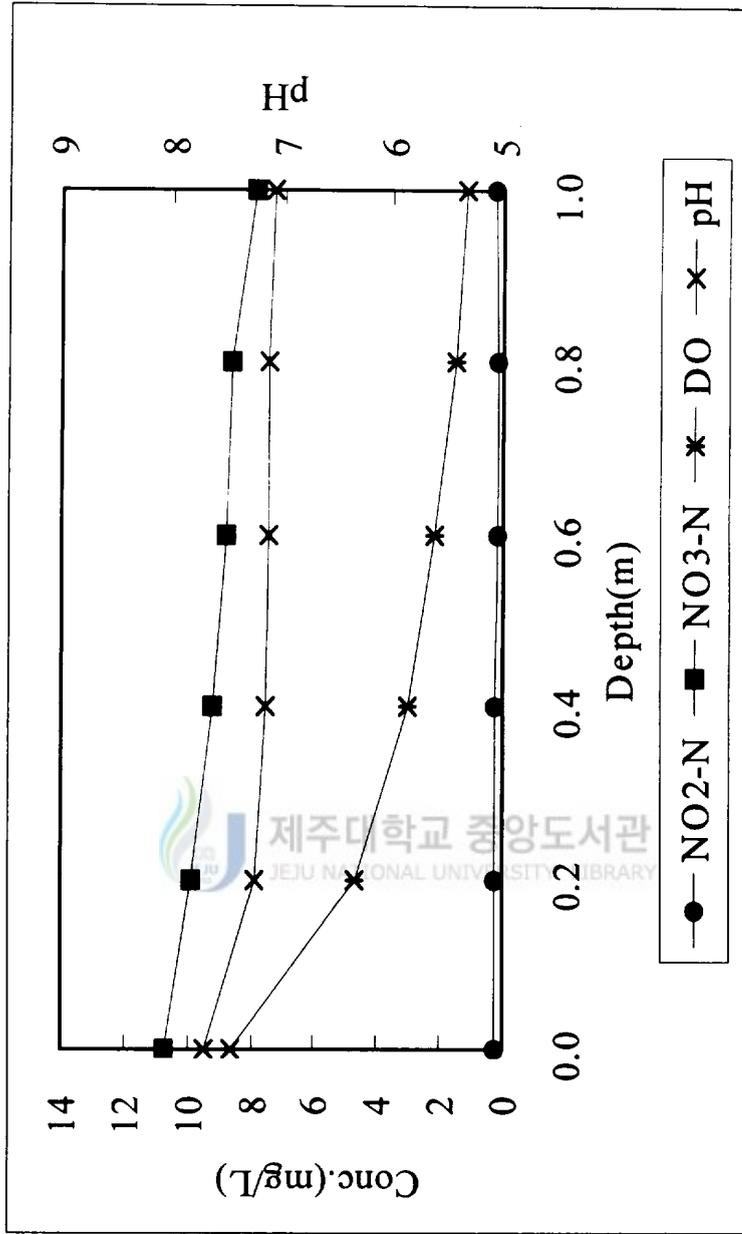


Fig. 10. Variation of water quality with depth (Filtration velocity: 400m/day)

4. 여층내에서의 탈질소 속도

여과 속도 50m/day, 100m/day, 200m/day, 400m/day의 실험조건하에서 반응조의 각 시료 채취구로부터 취한 시료의 수질분석 결과를 토대로 유입 원수의 질산성질소 농도와 여층내에서 반응시간에 따른 질산성질소 농도와 의 관계를 Fig. 11에 나타내었다.

그림에서 보면, 반응조 내를 통과하는 시간에 따라 질산성질소의 농도가 감소되는 것을 알 수 있다. 또한, 질산성질소 제거 속도식은 1차 반응식으로 표현이 가능하였고, 2-7식에 근사하였다.

$$\frac{N_e}{N_o} = \exp(-k \cdot t) \quad (2-7)$$

달리 표현하면 다음과 같다.


$$\frac{N}{N_o} = e^{-kt} \quad (3-1)$$

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

여기서, N_o : 유입수의 질산성질소 농도(mg/L)

N : t분후의 질산성질소의 농도(mg/L)

t : 반응시간 (min)

k : 탈질속도상수 (min^{-1})

현(1991)은 수소공여체로서 메탄올을 이용한 경우에 용존산소 농도를 0으로 조절하여 여과속도 50-60m/day의 속도로 실험한 결과 탈질속도상수는 9.6(1/hr), 용존산소 농도를 조절하지 않은 경우에는 탈질속도상수가

10.4(1/hr)이었다고 보고하고 있다.

본 실험에서 얻어진 탈질속도상수는 8.004(1/hr)로, 현(1991)의 보고와는 조금 차이를 보이고 있는데, 이는 수소공여체로서 이용된 외부 탄소원의 차이에 의한 것으로 판단된다.



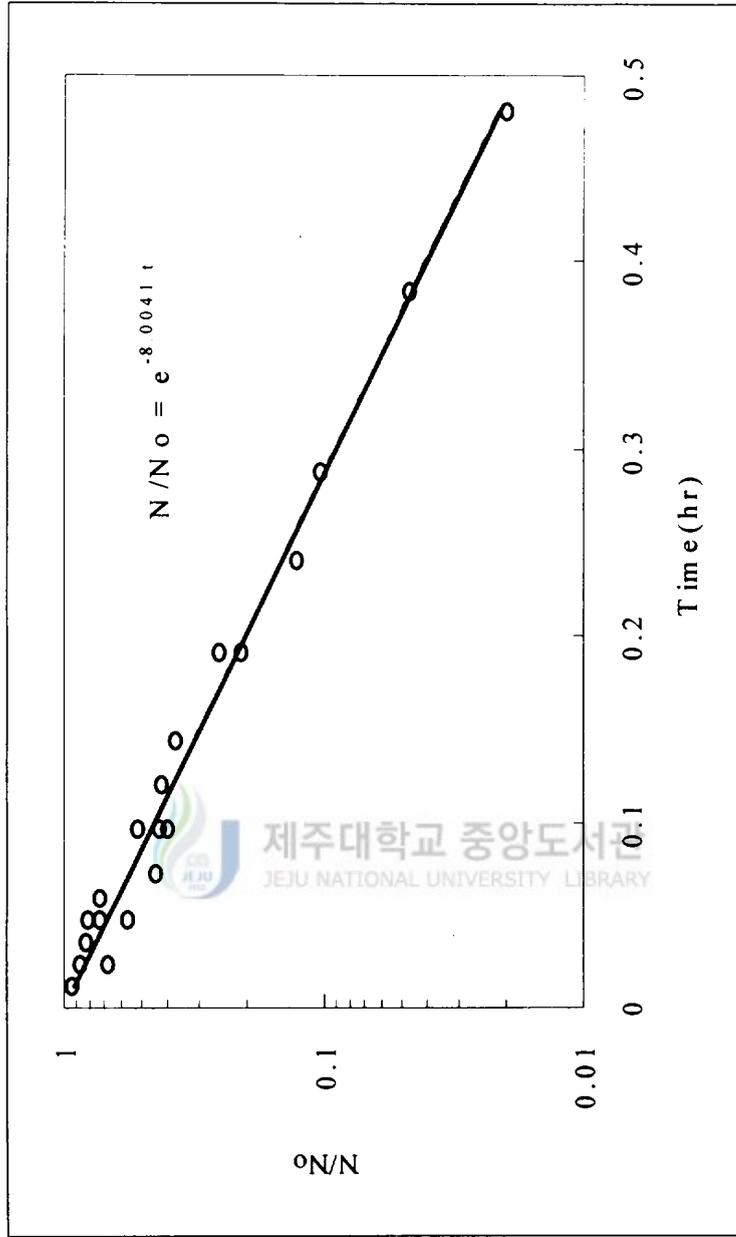


Fig. 11. $\text{NO}_3\text{-N}$ removal with reaction time

5. 여층내에서 용존산소의 감소속도

원수의 용존산소 농도는 탈질소속도에 직접적인 영향을 미치지 않지만, 용존산소의 존재는 외부탄소원을 소비하며, 외부탄소원의 농도는 탈질소속도에 영향을 미치기 때문에, 용존산소의 존재는 간접적으로 탈질소속도에 관여한다고 할 수 있다(藤田 등 1989).

여층내에서 반응시간에 따른 용존산소 농도변화를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보면 용존산소는 semi-log상에서 반응시간의 증가에 따라 거의 직선적으로 감소됨을 알 수 있다.

藤田 등(1989)은 용존산소가 탈질소과정에 미치는 영향에 대하여 실험한 결과 탈산소과정은 질산성질소의 농도에 관여하지 않기 때문에 다음식으로 나타낼 수 있다고 보고하였다.

$$\frac{dG}{dt} = -\gamma G \quad (3-2)$$

적분하면



$$G = G_0 \exp(-\gamma t) \quad (3-3)$$

여기서 G : 용존산소 농도(mg/L), G_0 : 원수의 용존산소(mg/L), z : 여층유하방향거리(m), γ : 탈산소속도상수(hr^{-1})이다.

식 3-3을 이용하여 탈산소속도상수의 측정결과 γ 는 $11.895(\text{hr}^{-1})$ 로 나타났으며, 탈산소량은 여층내 체류시간에 비례함을 알 수 있다.

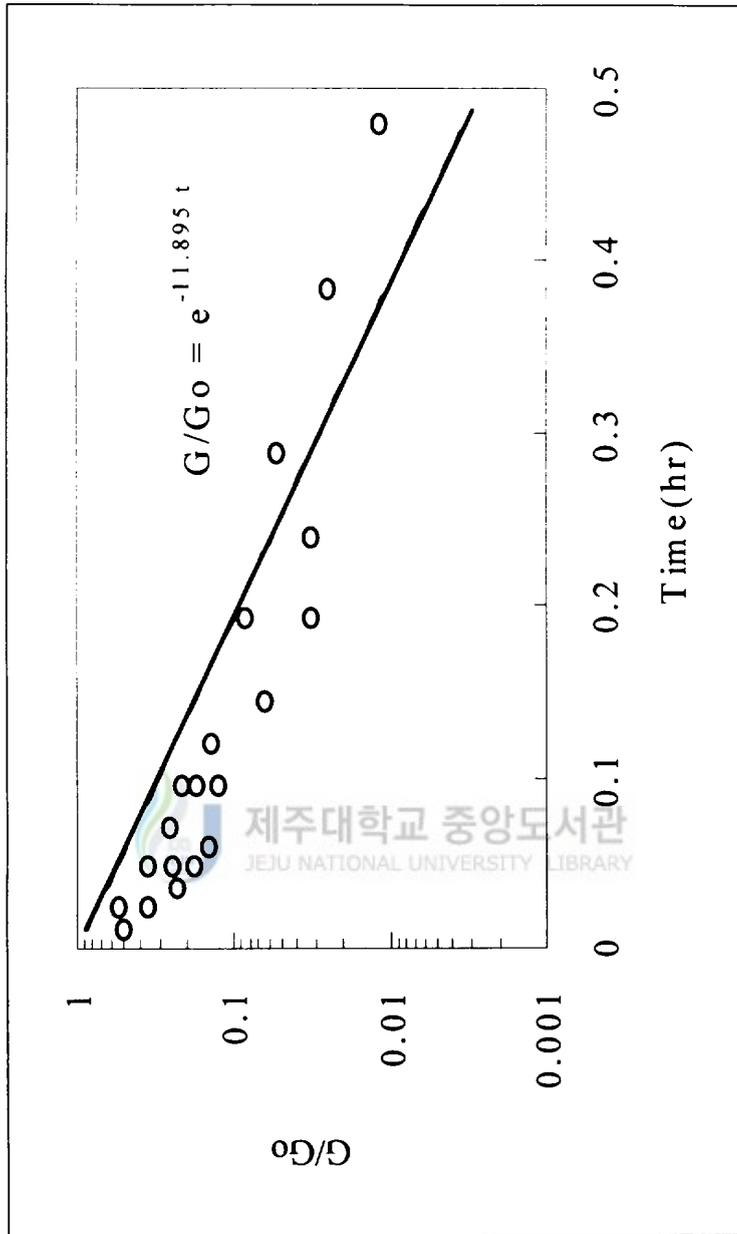


Fig. 12. DO consumption rate with reaction time

6. 탈질소·탈산소 반응에 따른 에탄올 소비량

에탄올은 탈질소 반응뿐만 아니라 탈산소 반응에 이해서도 소비된다. 즉,

$$\Delta E = h \cdot \Delta N + f \cdot \Delta G \quad (3-4)$$

로 나타낼 수 있다.

여기서 ΔE : 에탄올 농도의 감소량(as TOC)(mg/L), ΔN : 탈질소량(mg/L), ΔG : 용존산소 감소량(mg/L), h : 질산성질소 1을 제거하기 위한 에탄올량(as TOC)(-), f : 용존산소 1을 제거하기 위한 에탄올량(as TOC)(-)이다.

식 3-4를 용존산소 감소량으로 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta E / \Delta G = f + h \cdot \Delta N / \Delta G \quad (3-5)$$

Fig. 13에 여과속도를 100m/day로 하였을 경우, 식 3-5를 기초로 에탄올(TOC) 소비량을 추정하였다. 그림에서 얻은 결과를 화학양론값 및 이미 연구된 결과와 비교하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Ethanol(as TOC) demand for denitrification and deoxidation

	NO ₃ -N (h)	NO ₂ -N	DO (f)
Stoichiometric	0.710	0.429	0.250
McCarty	0.926	0.510	0.326
Suraphong et al.	0.885	-	0.463
藤田	0.903	-	0.572
Equation (3-5)	0.968	-	0.291

본 실험에서 얻은 결과는 질산성질소 1g을 제거하기 위하여는 에탄올(as TOC) 0.968g이 필요함을 알 수 있었다. 이 값은 화학양론값과 차이를 보이고 있는데, 이는 아질산성질소 농도를 고려하지 않았기 때문으로 판단된다.

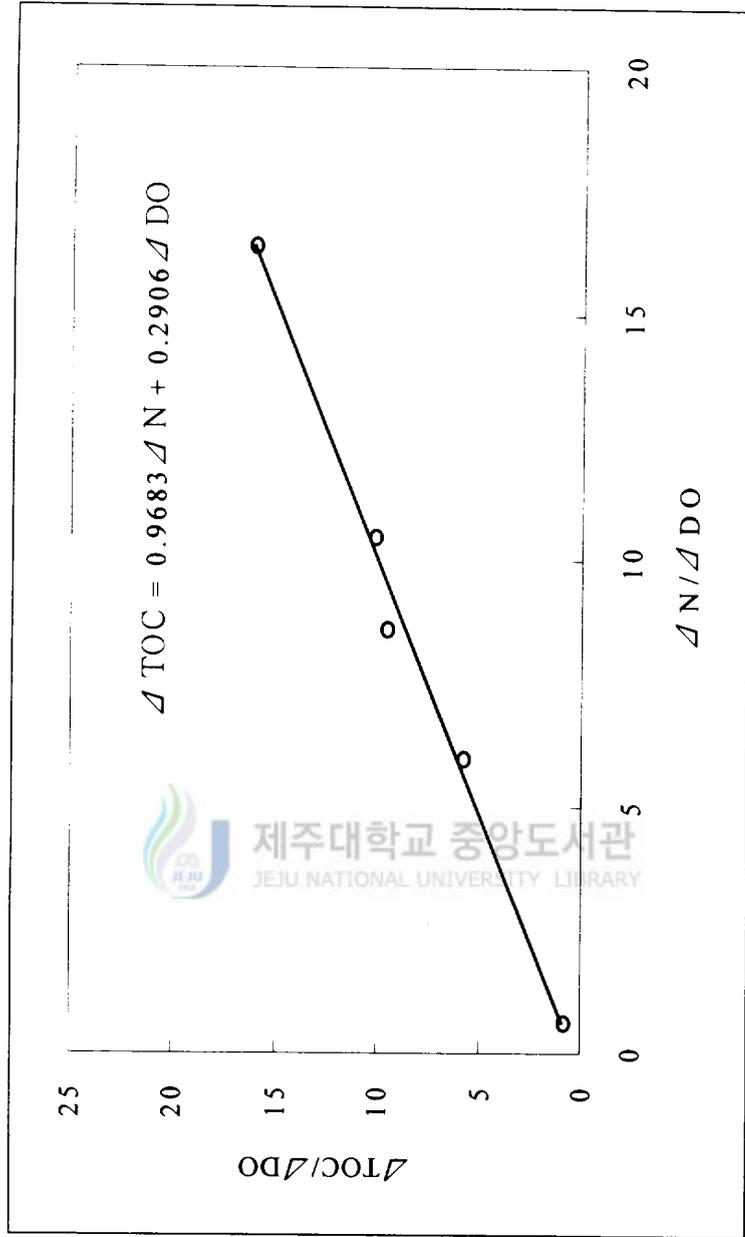


Fig. 13. Ethanol demand for equation (3-5) (Filtration velocity: 100m/day)

7. 여층내의 미생물상

본 실험에 있어서 여층내에서의 미생물은 육안으로 관찰할 수 있을 정도로 증식함을 알 수 있었다.

Fig. 14 및 15는 여층내의 미생물을 관찰하기 위하여 역세정시 생물막에서 탈리되는 미생물을 전자현미경으로 관측된 사진을 나타내었다. 사진에서 보면 *Hyphomicrobium spp.*이 집락을 이루어 있는 모습을 볼 수 있다.

Timmermans 등(1983)은 호기-혐기 프로세스 중 탈질의 외부 유기탄소원으로 메탄올을 이용한 경우, *Hyphomicrobium spp.*이 우점종으로 존재하며, 증식속도가 다른 세균보다 빠르다고 보고하고 있다.

본 실험에 있어서도 탈질에 관여하는 미생물이 충분히 성장함을 알 수 있으며, 탈질반응이 충분히 진행됨을 알 수 있었다.

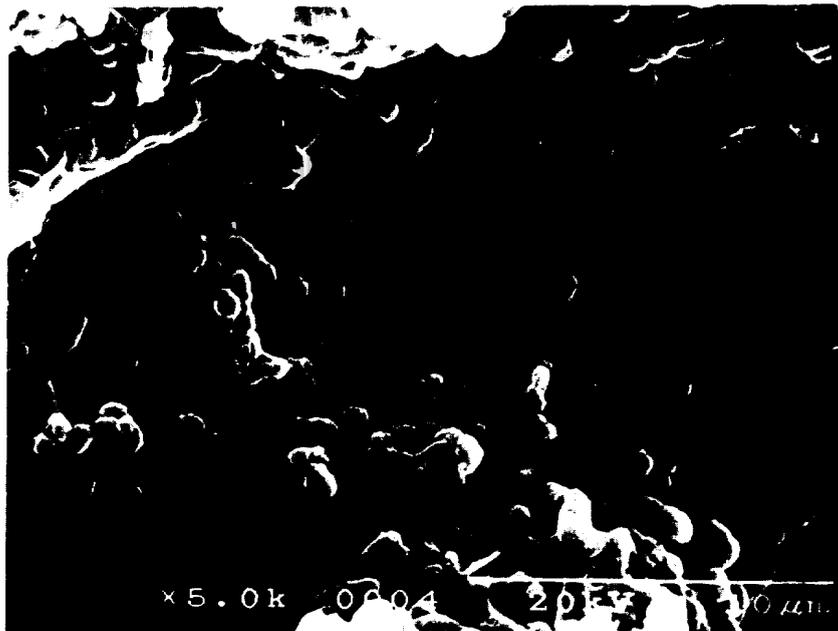


Fig. 14. SEM photograph of *Hyphomicrobium spp.* in biofilm reactor



Fig. 15. SEM photograph of *Hyphomicrobium* spp. in biofilm reactor

V. 결론

지하수 중의 질산성질소를 제거하기 위하여 다공성 플라스틱을 여재로 이용한 생물막 여과공정에서 외부탄소원으로서 에탄올을 주입하였을 경우 여과속도에 따른 질산성질소의 제거특성에 관한 연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 미생물을 식종하지 않고도 과량의 에탄올과 10~15mg/L의 질산성질소 농도를 계속하여 생물막 반응조로 주입할 경우, 실험개시 10일 후에 질산성질소를 90%이상 제거할 수 있는 미생물이 성장함을 알 수 있었다.

(2) 여과속도에 따른 질산성질소의 제거율은 50m/day, 100m/day에서는 거의 100%에 가까운 제거율을 보였으나, 200m/day에서는 56%, 400m/day에서는 27%정도의 제거율을 보였다. 이는 여과속도에 따라 미생물과 반응시간의 차이에 의해 제거율이 변화함을 확인 할 수 있었다.

(3) 탄소원으로서 에탄올을 주입하였을 경우의 탈질반응은 질산성질소 농도에 관하여 1차식으로 나타낼 수 있었고, 탈질속도상수 k 는 $8.0041(\text{hr}^{-1})$ 로 나타났으며, 여층에서 반응시간의 증가에 따라 탈질소량이 증가함을 알 수 있었다.

(4) 탈산소속도상수 γ 는 $11.895(\text{hr}^{-1})$ 로 나타났다.

(5) 탈질소반응 및 탈산소 반응에 필요한 에탄올량(as TOC)은 질산성질소 1을 제거하기 위하여 0.968이었고, 용존산소 1을 제거하기 위하여는 0.291로 나타났다.

(6) 여층내의 미생물상은 *Hyphomicrobium spp.*이 우점종을 이루고 있는 것으로 관찰되었다.

VI. 참고문헌

- 고인범, 이용두, 1997, 다공성 플리스틱 여재를 이용한 지하수 중 질산성 질소의 제거특성, 한국환경과학회 1997년도 가을 학술발표회 초록집, 47-51
- 제주도보건환경연구원, 1994, 제주도내 상수원의 수질에 관한 연구조사 - 지하수-, 보건환경연구원보, 제5권, 141-174
- 細見正明, 1996, 窒酸性窒素の除去技術, 水環境學會誌, Vol. 19, No.12, 21-24
- Anoop Kapoor and T. Viraraghavan, Fellow, ASCE, 1997, Nitrate Removal From Drinking Water(I), *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, Vol. 123, No. 4, 371-380
- 현길수, 1991, 생물막여과공법에 의한 수처리 특성에 관한 연구, 동아대학교박사학위논문, 17-28
- 정재춘, 1994, 생물막(Biofilm)의 미생물학적 측면, *대한환경공학회지* Vol. 16, No. 5, 589-600
- 金南天, 彭鍾仁, 1992, 生物學的 廢水處理技術, 東和技術, 228-247
- Sikora L. J. and Keeney D. R., 1976, Evaluation of a sulfur-Thiobacillus denitrificans nitrate removal system, *Jr. Environ. Qual.*, 298-303
- Kurt M. et al., 1987, Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with hydrogen in a fluidized-bed biofilm reactor, *Biotech Bioeng.*, 29, 493-501
- Werner M., Kayser R., 1991, Denitrification with Biogas as External Carbon Source, *Wat. Sci. Tech.*, 23, 701-708
- 須藤隆一, 1977, 廢水處理の生物學, 産業用水搜查調査會

- Jong R. J. de, Breure A. M., Andel J. G. van, 1996, Bioregeneration of Powdered Activated Carbon(PAC) load with aromatics compounds, *Water Research*, **30**, 875-882
- Abufayed A. A., Schroeder E. D., 1986, Performance of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source, *Jr. WPCF*, **58**, 387-397
- McCarty P. L., Beck L., Amant R. S., 1969, Biological denitrification of wastewater by addition of organic materials, *Proc. 24th Ind. Waste. conf.*, 1271-1285
- Harremoes P., 1976, The significance of pore diffusion to filter denitrification, *Jr. WPCF*, **48**, 377-388
- Vossoughi M., Laroche M., Nrvarro J. M., Faup G., Leprince A., 1982, Continuous denitrification by immobilized cells, *Water Research*, **16**, 995-1002
- Cecen F., Gonenc, I. E., 1995, Criteria for nitrification and denitrification of high-strength wastes in two upflow submerged filters, *Wat. Environ. Res*, **67**, 132-142
- 平田彰, アミ・アミナ・ムテイヤ, 1995, 固液二相流動層による亜窒酸態窒素の脱窒, *用水と廢水*, **37**, 986-994
- スラボン・ワタナチラ, 藤田賢二, 1990, 粒状層脱窒素処理における濾過速度, pH 及び温度の影響, *水道協會雑誌*, **669**, 2-8
- 藤田賢二, スラボン・ワタナチラ, 金子榮廣, 1989, 粒状濾層による窒酸態窒素の除去-脱窒素反應に及ぼす窒素及びメタノール濃度の影響-, *水道協會雑誌*, **661**, 2-9
- Dawson R. N., and Murphy, K. L., 1973, Reply to discussion of 'Factors affecting biological denitrification of wastewater' in *Advanced in water Pollution Research* edited by Jenkins, S. H., Pergmon Press, Oxford, England, 682-683
- 矢野正孝, 保利 一, 古賀 實, 田中勇武, 秋山 高, 1989, 生物膜流動層による脱窒處理-酢酸ナトリウムを用いた場合, *水質汚濁研究*, **12**, 53-58

- 石田宏司, 山田豊, 和泉清司, 師正史, 北尾高嶺, 1996, Uチューブ形膜分離
深層曝氣槽におけるし尿の硝化脱窒特性に関する研究, *水環境學會
誌*, **19**, 147-160
- Blaszczyk M., Mycielski R., Jaworowska-Deptuch H., Brzostek K.
1980, Effects of various sources of organic carbon and high
nitrite and nitrate concentrations on the selection of denitrifying
bacteria I: stationary cultures, *Acta microbiol. Pol.*, **29**,
397-406
- 明賀春樹, 角田ふで子, 楊 敏, 三宅西作, 眞柄泰基, 1994, 水素酸化脱窒細
菌の比脱窒速度に及ぼす諸因子の検討, *水環境學會誌*, **17**, 669-675
- Isaacs S. H., Henze, M., 1995, Controlled carbon source addition to an
alternating nitrification-denitrification wastewater treatment
process including biological removal, *Water Research*, **29**, 77-89
- Wattanachira S., Fujita K., 1988, Biological Denitrefication in Granular
filter, *Priceed. of Second IAWPRC Asian Confer. on Water
Pollution Control geld on Bangkok, Thailand*, 563-569
- Skrine J. S., Bhagat S. K., 1982, Industrial wastes as carbon serviced
in biolgocal denitrification, *Jr. WPCF*, **54**, 370-377
- Mastsui S., Yamamoto R., 1986, A new method of sulphur
denitrification for sewage treatment by a fluidized bed reactor,
Wat. Sci. 355-362
- Dahab M. F., Yamamoto R., 1988, Nitrate remobal fron water supplies
using biological denitrification, *Jr. WPCF.*, **60**, 1670-1674
- Martin c. T., Morse R. H., Kanne R. M., Gray H. B., Malmsros, m B.
G., Chan D. I., 1981, Reaction of nitric oxide with tree fungal
lactase, *Biochemisry*, **20**, 5147-5155
- Levine J. S., 1992, Global climate change, in Fisher S. G., (eds),
Glimatc c hange chance Change and Freshwater Ecosystems,
Springer-Verlag
- Hanaki K., Hong Z., Matsuo T., 1992, Production of nitrous gas
during denitrification of wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, **26**,

1027-1036

- Cole J. A., Brounam C. M., 1980, Nitrite reductin to ammonia by fermentative bacteria : a short circuit in the viologecal nitrogen cycle, *Fbms Microbila swtt.*, **7**, 65-72
- Tiedje, J. M., 1988, Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium, 179-244
- 金德鎮, 1997, 生物活性炭의淨化機能에關する研究, 東北大學博士學位論文, 30-46
- Tinniirmans P., Van Hauts S., 1983, Denitrification with methanol-Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium Sp.*, *Water Research*, **17**, 1249-1255
- Carley, B. N. and Mavinic, D. S., 1991, The effects of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high-ammonia landfill leachate, *Jr. WPCF*, **63**, 51-59
- Christensen M. J., Harremoos P., 1977, Biological denitrification of sewage. A literature review, *Prog. Wat. Tech.*, **8**, 509-555
- Metcalf and Eddy, 1973, Design of Nitrification and Denitrification Facilities, *EPA Technology Transfer Seminar Publication*
- Rittmann, B.E., 1982, Comparative Performance of Biofilm Reactor Type, *J. Biotechnol. Bioeng.*, **Vol.24**, 1341 - 1370
- Williamson, K. and McCarty, P. L., 1976, Verification Studies of the Biofilm Model for Bacterial Substrate Utilization, *Jour. Water Poll. Control Fed.*, **Vol.48, No.2**, 281-296
- 강봉래, 1994, 생물막여과법에 의한 육상 수조식양식장 배출수의 처리특성, 제주대학교석사학위논문, 28-32
- Rittmann, B.E., 1982, Comparative Performance of Biofilm Reactor Type, *J. Biotechnol. Bioeng.*, **Vol.24**, 1341 - 1370
- Williamson, K. and McCarty, P. L., 1976, Verification Studies of the Biofilm Model for Bacterial Substrate Utilization, *Jour. Water Poll. Control Fed.*, **Vol.48, No.2**, 281-296

감사의 글

본 논문의 완성되기까지 따뜻한 조언과 아낌없는 충고로 부족함이 많은 저를 끊임없는 사랑으로 지도해 주신 이용두 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 심사를 위하여 면밀한 검토로 부족한 부분을 지도해주신 오운근교수님, 허목교수님께 감사를 드립니다. 또한, 항상 걱정해주시고 많은 이해와 관심을 갖고 지켜봐 주신 허철구교수님, 감상규교수님, 이기호교수님, 조은일교수님, 해양토목공학과 민창식교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

계속되는 밤샘 실험에도 묵묵히 참아내고 함께해 준 고민철, 김현희, 김창훈, 현승규, 송희경을 비롯한 상하수도공학실험실 후배들에게도 고마운 마음을 전하며, 항상 위로와 격려를 해주던 현익현, 송문호, 임진숙 학형과 서로의 어려움을 나누웠던 송영철 학형에게 고마운 마음을 전합니다. 또한 여러모로 도움과 관심을 보여준 김경훈, 오희부, 류성필, 이명훈, 김승건, 한지용, 안이선 학형에게도 고마움을 전합니다.

오늘이 있기까지 자식의 밝은 미래를 위해 아무 말 없이 온갖 고생을 견뎌오신 부모님, 막내의 온갖 허물을 덮어 주시고 격려해주신 형님, 누나들, 그리고 항상 웃음으로 어려움을 있게 해준 일념에게 이 조그마한 결실을 바칩니다.