

SPAD(Sulfur Particle Autotrophic Denitrification) 공법의 고농도 질산성 질소 함유 폐수에 대한 파일럿 스케일 적용사례

박우신, 김성연, 범민수, 김인수

광주과학기술원 환경공학과 생물환경공학 연구실*

전화 (062) 970-2455, FAX (062) 970-2434

Abstract

SPAD(Sulfur Particle Autotrophic Denitrification) process is a biological denitrification process which uses elemental sulfur as an electron donor and a small amount of organic to assist autotrophic denitrification.¹⁾ SPAD process was applied to a nitrate containing wastewater (200-300mg NO₃⁻-N/L) with high concentration of Ca²⁺ ion(5000-15000mg/L) from S. Steel Co. in Ulsan city, to test the feasibility of SPAD process. This pilot was operated from November 2001 to early March 2002, and the inner temperature of the pilot was controlled around 20°C. In spite of low temperature, denitrification efficiency was maintained above 90% achieving the average effluent NO₃⁻-N concentration around 20mgNO₃⁻-N/L.

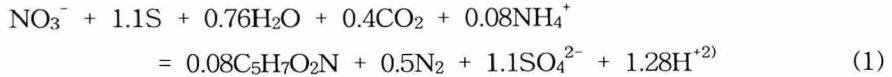
1. 서론

최근 부영양화에 따른 수계의 불균형으로 인해 폐수내의 질소성분에 대한 규제가 강화되기 시작하였고 그에 따라서 폐수 중 질소성분의 제거를 위한 기술의 개발이 시급한 상황이다. 지금까지 적용되어오던 기술로 여러 가지 공법들이 있으나 대부분 중속영양 탈질을 기본으로 하는 공법들이기 때문에 C/N비 즉, 유기물과 질소성분간의 비가 낮은 폐수의 경우는 이러한 공법들을 적용하기 위해 외부에서 인위적으로 유기물을 공급해 주어야하며 그에 따른 경제적인 손실 또한 상당하다. 따라서, 이러한 공법들을 대체할 수 있는 기술의 개발이 필요하며 이러한 실정에 입각하여 최근에는 황입자를 이용한 독립영양 탈질 공법에 관심이 모이고 있다. 탈질을 위해 사용될 수 있는 전자공여체는 황입자 외에도 수소가 있을 수 있으나 탈질을 위해 인위적으로 수소를 공급하기에는 기술 및 안전, 경제적인 면에서 아직까지는 문제점이 있으므로 황입자를 이용한 공법이 우선적이라고 할 수 있다.

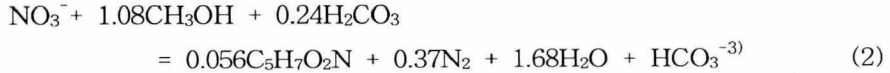
2. 재료 및 방법

2.1 이론적 고찰

황입자를 이용하는 독립영양 탈질 반응의 반응식은 다음과 같다.



식에서처럼 질산성 질소의 제거시 수소이온이 생겨나서 pH의 급격한 저하를 가져온다. 이를 보완하기 위해서 소량의 메탄올을 주입하여 중속영양 탈질을 유도하고 내부에 석회석을 충전한다. 중속영양 탈질시에 알칼리도가 발생하는 반응식은 다음과 같다.



2.2 폐수의 성상

본 연구에 이용되었던 폐수는 울산 S특수강(주)의 폐수로써 기본적 성상은 Table 1과 같다.

Table 1. 원폐수의 성상

	Ca ²⁺ (mg/L)	NO ₃ -N(mg/L)	NO ₂ -N(mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	pH	COD _{cr} (mg/L)
농도	10000-15000	200-300	5-15	1000-2500	7.0±5	40-60

2.3 운전 방법

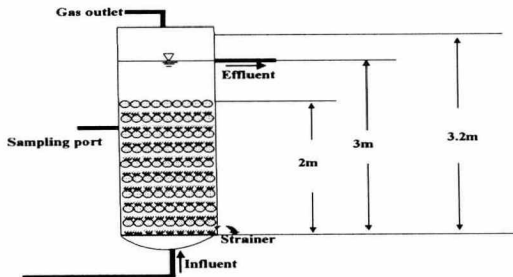


Fig. 1 파일럿 플랜트 개략도

실험에 사용된 파일럿은 강철을 재료로 하여 만든 것으로 높이 약 3.2m, 직경 1m의 원기둥형이었고 황입자(직경 2.5-5.0mm)와 석회석(직경 2-4cm)은 1:1의 비로 약 2m정도로 충전되었다. 여기서 석회석은 황탈질 과정에서의 pH 저하를 보완하기 위한 buffer로 사용되었다. Fig. 1은 파일럿의 개략도이며 흐름은 상향류이다. 체류시간은 EB

CT (Empty Bed Contact Time)로 초기 15시간에서 시작하여 최종 6.5시간 정도까지 운전하였다.

2.4 미생물 식종

칼럼내의 미생물은 기본적으로 독립영양 미생물과 중속영양 미생물로 식종하였다. *Thiobacillus denitrificans*를 위한 배지를 이용하여 독립영양 미생물을 고농도로 배양하는 고농도 배양기의 미생물로 독립 영양 미생물을 확보하였고 분뇨처리장의 Table 2. 고농도 배양기에 이용된 배지 성상⁴⁾

구분	KNO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	NaHCO ₃	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	MgSO ₄ · 7H ₂ O	NH ₄ Cl	K ₂ HPO ₄	FeCl ₂ · 4H ₂ O	MnSO ₄ · 4H ₂ O	CaCl ₂ · 2H ₂ O	MgCl ₂ · 6H ₂ O
농도(mg/L)	722	1500	1500	300	1500	400	5.74	5.6	1	1	1	1

반송슬러지를 이용하여 종속영양 미생물을 확보하였다. 독립영양 미생물을 위해 사용된 배지의 성상은 Table 2와 같다.

2.5 분석 항목

시료의 분석은 TN, COD, NO_3^- -N, SO_4^{2-} , NO_2^- -N, pH를 중심으로 실행하였으며, COD는 종속영양 탈질의 경향을 보기 위해서 측정하였다.

Table 3. 측정항목 및 측정방법

구분	TN	COD	NO_3^- -N, SO_4^{2-} , NO_2^- -N	pH
측정방법	TNP-4100, Shimadzu Co.	COD Cell Test, Merck Co.	DX-120 Ion Chromatography, Dionex Co.	Model 250A with 9107BN pH probe, ORION Co.

3. 결과 및 고찰

칼슘이온은 용해된 상태에서 독립영양/종속영양 탈질이 이루어질 때 저해 효과를 보이지는 않았다. 단지 증진상의 반응조에서 침전을 생성하여 막힘 현상을 유발하여 유입수의 공급에 문제를 야기시켰고 이는 pH를 조절하기 위하여 공급되는 시약 (NaHCO_3 , KH_2PO_4)의 조절하여 해결할 수 있었다. 전체적으로 유입수의 농도변화가 있음에도 불구하고 유출수 중의 TN 농도는 안정적인 값을 보였고 pH 또한 운전기간 중에 7부근에서 비교적 안정한 값을 보였다. Fig. 2와 3은 TN 측정값과 EBCT의 변화를 나타내고 Fig. 4는 유입수와 유출수의 NO_3^- -N의 변동을 나타내고 있다. 또한 운전 중에 외부 탄소원으로 일부 에탄올의 적용 가능성을 시험하기 위해 에탄올을 일시적으로 주입하였는데, 과도한 SRB (Sulfate Reducing Bacteria)의 성장으로 인한 악취 문제가 발생하여 에탄올의 이용은 중단하고 메탄올만을 이용하였다. TN은 유출수 농도가 20mg/L정도에서 유지되었고 pH는 7.3부근에서 유지되었다. 95일 경의 TN폭증은 과다 성장했던 SRB의 유실로 인한 것으로 판단되며 이때에 아질산염은 축적 경향을 보이지 않았으며 질산염 또한 저 농도로 방류되었다. 메탄올은 순수 종속영양 탈질의 경우 요구되는 값의 절반($1.24\text{mgCH}_3\text{OH}/\text{mgNO}_3^-$ -N)⁵⁾ 을 넣어주면서 운전하였는데, COD의 경향과 황산염 생성 경향으로 판단되는 종속/ 독립영양 탈질의 비율은 40%/60%정도였다. 에탄올은 황탈질 반응조에서 탈질 미생물보다 SRB에 의해 먼저 이용되는 것으로 보여 SPAD공법에는 부적합한 탄소원으로 판단되며 SRB는 유기물 공급이 중단되면 대부분이 유실되는 것으로 판단된다.

4. 요약

SPAD공법은 탈질을 위한 전자공여체로 입자상의 황과 소량의 메탄올을 이용하는 생물학적 공법이다. 이번 연구에서 SPAD공법은 특정 폐수에의 적용가능성을 평가

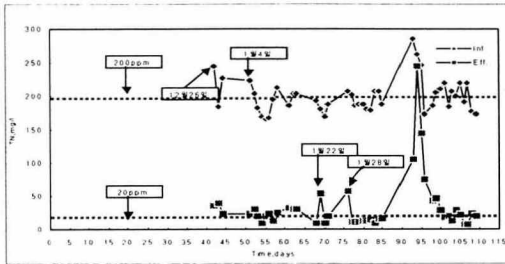


Fig. 2 유입수와 유출수 중의 TN농도 변화

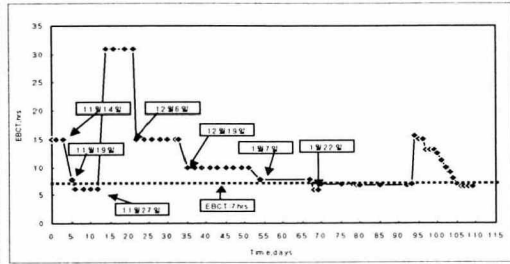


Fig. 3 운전중의 EBCT변동

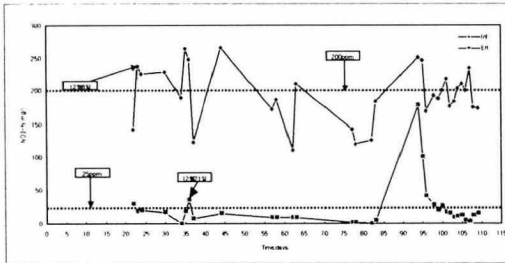


Fig. 4 TN의 경향과 비교를 위한 NO₃⁻-N농도의 변화

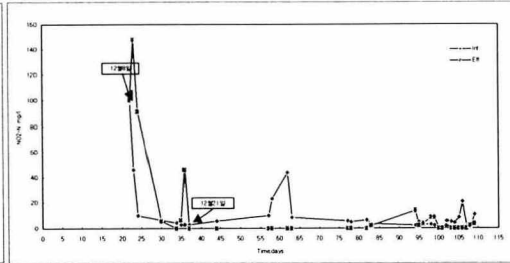


Fig. 5 운전기간 중의 NO₂-N의 농도 변화

하기 위해 고농도의 칼슘이온을 함유한 울산의 S특수강 폐수(200-300mgNO₃⁻-N)에 적용되었다. 운전기간은 2001년 11월 부터 2002년 3월 초까지였으며 반응조 내부의 온도는 약 20°C 부근으로 유지되었고, 그러한 낮은 온도조건하에서도 탈질 효율은 90%이상으로 유지되었으며 유출수 농도는 약 20 mg NO₃⁻-N/L정도로 유지되었다. 따라서 SPAD공법은 고농도의 칼슘이온을 함유한 폐수에 대해 적용이 가능한 것으로 사료되어진다.

5. 참고문헌

- 1) Oh, Sang-Eun, Kim, Kwang-Soo, Choi, Hee-Chul, Cho, Jaeweon, and In S. Kim, "Kinetics and physiology of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria"(2000) Wat. Sci. & Tech., Vol. 42, No. 3-4, pp.59-68.
- 2) McCarty. P. L., "Energetics and bacterial growth"(1969), Presented at the Fifth Rudolf Research Conferences, Rutgers, New Jersey, July 2, 1969.
- 3) U.S. EPA. "Nitrogen Control"(1993) EPA/625/R-93/010.
- 4) Zhang, T.C. and Lampe, D.G. (1999) "Sulfur:Limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: Batch experiments." Wat. Res., 33(3), 559-608.
- 5) U.S. Environmental Protection Agency, "Manual Nitrogen Control"(1993), Technomic Publishing Co., Inc., 101~110.