

황-이용 독립영양 탈질에서의 패각을 이용한 알칼리도 공급

변정섭 · 범봉수 · 조광명

인하대학교 환경공학과

(2000년 4월 7일 접수, 2000년 7월 31일 채택)

Alkalinity Supplement using Sea Shell for Sulfur-utilizing Autotrophic Denitrification

Jung-Sup Byun · Bong-Su Bum · Kwang-Myeung Cho

Department of Environmental Engineering, Inha University

ABSTRACT

The purpose of this study was to select an effective and economical alkali source for sulfur-utilizing autotrophic denitrification. Tests on acid neutralization and denitrification at various alkali/sulfur mixing ratios were performed for charcoal, briquette ashes, sea shell, and limestone. The results of the experiments showed that sea shell was the most effective alkali source because it could provide more surface area than limestone, and the optimal alkali/sulfur mixing ratio was 1/1(V/V). In a sulfur/sea shell packed bed reactor, the denitrification efficiency was above 90% up to a loading rate of 116 g NO₃⁻-N/m³-day, but the denitrification efficiency deteriorated to 48% at the loading rate of 145 g NO₃⁻-N/m³-day. The average SO₄²⁻ generation per g of NO₃⁻-N removed was 7.02 g, which is lower than the theoretical value of 7.54 g. Denitrification and sulfate generation appeared to be a first-order and a zero-order reaction with a reaction rate constant of 0.146 /hr and -53.1 mg/L-hr, respectively. According to nitrogen mass balance, 71~109%, with an average of 90%, of the removed nitrogen was recovered as N₂ gas.

Key Words : Autotrophic Denitrification, Sulfur, Alkalinity, Sea Shell, Loading Rate

요약문

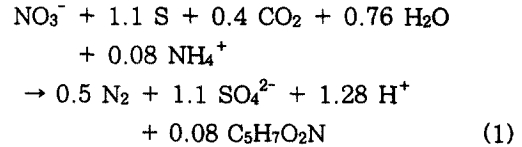
본 연구에서는 황-이용 독립영양 탈질을 위한 경제적이면서도 효율적인 알칼리원의 선정을 위하여 숯, 연탄재, 폐각 및 석회석을 대상으로 회분식 실험 및 연속실험을 실시하여 NO_3^- -N 부하에 따른 탈질효율을 파악하였다. 회분식 실험 결과 폐각 및 석회석이 가장 우수한 산 중화능력을 보였으나, 넓은 표면적을 가진 폐각이 석회석보다 알칼리도 공급능력이 더 좋은 것으로 나타났으며, 황과 폐각간의 혼합비는 1/1(V/V)이 가장 효율적인 것으로 판단되었다. NO_3^- -N의 농도를 증가시키면서 수행한 연속실험 결과, 116 g NO_3^- -N/ m^3 -day의 부하까지는 90% 이상의 탈질효율을 나타내었으나, 145 g NO_3^- -N/ m^3 -day의 부하에서는 탈질효율이 48%로 악화되었다. 제거된 NO_3^- -N 1 g당 생성된 SO_4^{2-} 의 양은 평균 7.02 g으로 이론값인 7.54 g보다 낮게 나타났다. NO_3^- -N의 탈질은 반응속도상수가 평균 0.146 /hr인 1차 반응으로, 그리고 SO_4^{2-} 의 생성은 반응속도상수가 평균 -53.1 mg/L-hr인 0차 반응으로 나타났다. NO_3^- -N의 탈질량에 비례하여 가스가 발생되었는데, 질소 물질수지를 따진 결과 제거된 질소중 71~109%, 평균 90%가 N_2 가스로 회수되었다.

주제어 : 독립영양탈질, 황, 알칼리도, 폐각, 부하율

1. 서론

생물학적 질소제거공법 중에서 종속영양 탈질은 암모니아성 질소를 질산성 질소를 거쳐 질소가스로 변화시켜 제거하는 공법으로, 유기물이 부족하면 질소제거효율이 감소하는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 많은 공법들이 연구되어 왔는데, 질산화를 억제시킴으로써 유기물과 산소의 요구량을 감소시키고 탈질속도를 증가시킬 수 있는 아질산탈질,¹⁾ 독립영양 미생물을 이용하여 NH_4^+ -N을 전자수용체로 이용하는 Anammox공정,²⁾ 전자공여체로 H_2 ³⁾, $\text{Fe}^{4)$ 등을 이용하는 독립영양탈질 등이 그 예이다. 그러나 이들 역시 안정적인 NO_2^- 축적의 어려움, 고비용, H_2 의 낮은 용해도와 폭발성, Fe 탈질시의 pH 증가 등으로 인하여 적용에 제약이 많다.

이들 문제들에 대한 대안으로서 전자공여체로 황을 이용함으로써 유기물의 첨가가 불필요한 독립영양 탈질⁵⁾이 연구되어 왔다. 황-이용 탈질은 통성, Gram 음성, 비포자성의 미생물인 *Thiobacillus denitrificans*⁶⁾와 *Thiomicrospira denitrificans*⁷⁾ 등에 의하여 일어나는 것으로 알려져 있는데, 그 양론식은 식 (1)과 같다.⁸⁾



식 (1)에서 보는 바와 같이 황-이용 탈질 미생물은 황을 황산으로 산화시킴과 동시에 질산염을 질소가스로 환원시키는데, 유기물을 요구하지 않아 외부 탄소원의 첨가가 불필요하기 때문에 경제적이며, 슬러지 생성량이 적어 슬러지 처리시설의 규모를 줄일 수 있는 장점이 있다.⁹⁾ 이러한 장점을 가진 황-이용 탈질공정은 인공폐수,¹⁰⁾ 지하수,⁷⁾ 가정하수 및 오염된 지표수,⁹⁾ 정화조 유출수,¹¹⁾ 질산화된 침출수,¹²⁾ 도시하수 2차처리수,¹³⁾ 그리고 화학비료, 화약, 전지, 석유화학 및 원자력발전소 등의 산업폐수¹⁴⁾의 처리를 위하여 연구되었다.

그러나 황-이용 독립영양 탈질에서는 처리수의 SO_4^{2-} 농도가 증가하고,^{12,15)} 미생물에 의하여 유입수의 중탄산이 소모됨에 따라 알칼리도가 소모되는 단점이 있다. 따라서 알칼리도 공급 비용이 종속영양 탈질에서의 유기탄소원 비용을 초과한다면 경제성이 떨어지므로 경제적인 알칼리도 공급을 위하여 종속영양 탈질과 독립영양 탈질의 동시수행,¹⁶⁾ 황-

석회석 독립영양 탈질(sulphur limestone autotrophic denitrification: SLAD)⁹⁾ 등의 연구가 수행되었는데, 현재까지 SLAD 공정이 가장 경제적이면서 안정적으로 질산성 질소의 제거가 가능한 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 황-이용 독립영양 탈질을 위한 경제적이면서도 효율적인 알칼리원을 선정하기 위하여 먼저 숯, 연탄재, 패각 및 석회석을 대상으로 회분식 실험을 실시한 다음, 회분식 실험에서 최적 알칼리원으로 선정된 패각에 대하여 연속실험을 실시하여 질산성 질소 부하에 따른 탈질 효율을 파악하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 최적 알칼리원 선정 실험

산 중화 능력이 있는 것으로 알려져 있는 숯,¹⁷⁾ 연탄재,¹⁸⁾ 석회석 및 패각¹⁹⁾을 알칼리원으로 선정하였다. 이들을 분쇄하여 105°C에서 건조시킨 후, #6~#3.5체(입경 3.36~5.66 mm, 평균 4.51 mm) 크기만 선별하여 H₂SO₄ 또는 NaOH용액으로 pH를 1~10까지 10단계로 조정한 300 mL의 초순수에 각각 30 g씩 넣어 진탕기로 혼합시키면서 시간에 따른 pH의 변화를 관측하였다. 또한 #400체(입경 0.037 mm)를 통과한 분말상태의 각 물질을 150 mL의 초순수에 각각 0.5 g씩 넣고 0.2 N H₂SO₄ 용액으로 적정하여 알칼리도를 측정하였다.

황-이용 탈질에서 알칼리원과 황 간의 최적 혼합비를 결정하기 위하여 평균 직경이 4.51 mm인 황 입자에 미생물이 부착성장하도록 배양한 후 10 g씩 취하여 150 mL의 유리병에 넣은 다음, 721 mg KNO₃/L(100 mg NO₃⁻-N/L)와 32 mg NH₄Cl/L을 함유하는 용액 100 mL를 주입하고, K₂HPO₄ 5.6 g, MgCl₂·6H₂O 1 g, CaCl₂ 1 g, FeSO₄·7H₂O 1 g을 초순수에 녹여 1 L로 만든 용액을 0.1 mL씩 주입함으로써 미생물에 필요한 미량의 영양 물질을 공급하였다. 그 다음 각 알칼리원과 황 간의 혼합비가 1/10, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1, 그리고 2/1(V/V)이 되도록 유리병에 숯, 연탄재, 석회석

및 패각을 각각 주입하였다. 또한 미생물이 부착성장한 황입자만을 넣은 시료와 미생물이 부착성장한 황입자 및 NaHCO₃를 주입한 시료를 대조군으로 준비하였다. 각 병을 N₂ gas로 충분히 flushing시킨 다음 고무마개와 알루미늄캡으로 밀봉한 후, 35°C에서 배양하면서 시간에 따른 NO₃⁻-N와 SO₄²⁻의 농도 변화를 관찰하였다.

2.2. 연속실험

2.2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 반응조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 황과 패각을 충전한 상향류식 고정상으로, 내경이 7.5 cm이고 높이가 75 cm인 아크릴관으로 제작되었는데, 바닥에서 5 cm 높이에 다공판을 두고 그 위에 1.5 cm 두께로 유리구슬(직경 5 mm)을 간 다음, 혼합한 황/패각 입자를 60 cm 두께로 충전하였다. 황/패각층 바닥에서부터 15 cm 간격으로 3개의 시료채취구를, 그리고 65 cm 높이에 유출구를 두었다. 반응조를 둘러싼 수조에는 온도제어장치가 부착된 항온조의 물을 순환시켜 반응조내의 온도를 30°C로 유지하였다. 그리고 착색된 포화식염수가 담긴 가스포집조를 반응조에 연결하였고, 연결관에는 가스시료를 취할 수 있도록 하였다.

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

회분식 실험의 결과를 이용하여 반응조 내부에 충전한 황과 패각 간의 혼합비는 1/1(V/V)로 하였다. 황입자와 파쇄한 패각을 105℃의 건조로에서 충분히 건조시킨 후 #6~#3.5체(입경 3.36~5.66 mm, 평균 4.51 mm)로 선별한 후, 황 1,392 g(0.68 L)과 패각 1,591 g(0.68 L)을 균일하게 혼합하여 충전시켰다. 충전층 상부의 공간은 직경 3 cm의 유리구슬로 채워 충전된 황입자와 패각이 부상하지 않도록 하였으며, 각 시료채취구와 유출구에는 망을 덧대어 황입자와 패각이 반응조 외부로 유실되는 것을 방지하였다.

2.2.2. 운전

과거의 실험에 사용된 황-이용 탈질 반응조의 유출수를 반응조에 채워 N₂ 가스로 flushing한 후 5일째부터 유입수를 1.5 L/day의 유량으로 반응조에 주입하기 시작하였으며, 실험이 진행됨에 따라 유입수의 NO₃⁻-N 농도를 50 mg/L에서 250 mg/L까지 단계적으로 증가시켰다. 반응조의 HRT는 working volume을 기준으로 20.6 hr, 그리고 empty volume을 기준으로 42.4 hr이었다.

유입수로는 Table 1에 제시된 바와 같이 KNO₃, NH₄Cl, K₂HPO₄, 그리고 미량원소를 수돗물에 용해시킨 인공폐수를 사용하였고, 단계별로 NO₃⁻-N의 농도를 증가시켰다. 미생물이 초기부터 패각을 직접 알칼리원으로 이용하기가 어려울 것으로 판단되어 반응조에 유입수를 주입하기 시작한 5일에서 17일 사이에는 NaHCO₃를 유입수에 용해시켜 공급함으로써 미생물이 이를 알칼리원으로 이용하도록

하였으며, 18일째부터 NaHCO₃ 공급을 중단하고 충전된 패각이 알칼리원이 되도록 하였다.

2.2.3. 분석

Standard Methods²⁰⁾와 수질오염공정시험법²¹⁾에 따라 유입수와 처리수의 pH, 알칼리도, 그리고 NO₂⁻-N, NO₃⁻-N 및 SO₄²⁻의 농도를 주 3회 측정하였는데, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N 및 SO₄²⁻의 농도는 0.45 μm의 membrane으로 시료를 여과한 후 ion chromatograph(Dionex, DX-500)로 분석하였다. 포집된 가스는 발생량을 측정한 다음 gas chromatograph(Varian 3300, TCD)로 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적 알칼리원의 선정

숯, 연탄재, 석회석 및 패각의 산 중화능력을 평가한 결과, 네 물질 모두 pH가 2~3인 시료를 pH 7 정도로 중화시킬 수 있는 것으로 나타났으며, 산 중화능력은 패각 > 석회석 > 숯 > 연탄재 순으로 나타났다. 특히 패각과 석회석은 pH 1인 시료도 pH 3~4까지 증가시킬 수 있는 것으로 나타났으며, 예로 패각의 산 중화능력을 Fig. 2에 나타내었다.

알칼리원별 알칼리도 공급능력은 Fig. 3에 주어진 바와 같이 석회석 > 패각 > 숯 > 연탄재의 순으로 나타났지만 석회석과 패각, 그리고 숯과 연탄재간의 차이는 크지 않았다. 연탄재의 경우에는 조성이 균

Table 1. Composition of the synthetic wastewater (unit: mg/L)

Exp. stage	day	NH ₄ Cl	KNO ₃	K ₂ HPO ₄	MgCl ₂ · 6H ₂ O	CaCl ₂	FeSO ₄ · 7H ₂ O	NaHCO ₃
-	5~17	15.3	360.5	5.6	1	1	1	800
I	18~31							
I'	32~50	45.9	1081.5					0
II	51~89	30.6	721.0					
III	90~117	45.9	1081.5					
IV	118~145	61.0	1442.0					
V	146~199	72.4	1802.5					

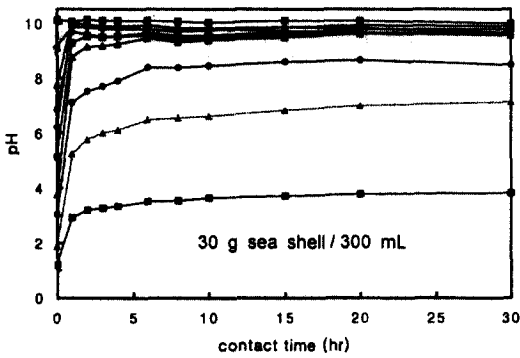


Fig. 2. Acid neutralization by sea shell.

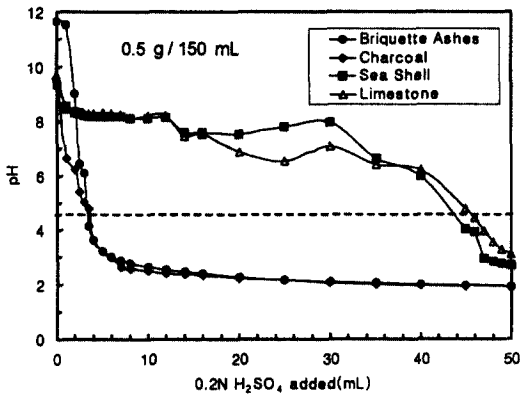


Fig. 3. Alkalinity measurement of various alkali sources.

일하지 않아 실험에 따라 알칼리도에 차이가 있었으며, 그 평균값은 g당 58 mg으로 g당 84 mg인 숯보다 알칼리도 공급능력이 조금 적었다. 또한 연탄재와 숯은 황산용액 주입에 따라 pH가 4.5 이하로 빠르게 감소함으로써 알칼리도 공급능력이 매우 적었다. 석회석과 폐각은 알칼리도가 g당 각각 920 mg 및 876 mg으로 계산됨으로써 석회석이 폐각보다 조금 높은 알칼리도 공급능력을 나타내었으며, 모두 pH 4.5에 도달하는데 긴 시간이 소요되었는데, 이는 이들 물질의 용해성이 낮는데 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

알칼리원과 황간의 최적 혼합비를 구하기 위하여 미생물이 부착성장한 황입자와 숯, 연탄재, 폐각 및 석회석을 각기 다른 비율로 혼합하여 수행한 탈질실험의 결과, 어느 경우에도 알칼리원을 공급하지 않은 시료의 탈질효율이 가장 낮았으며, Fig. 4에 도시된 것처럼 대조군으로 NaHCO₃를 공급한 시료의

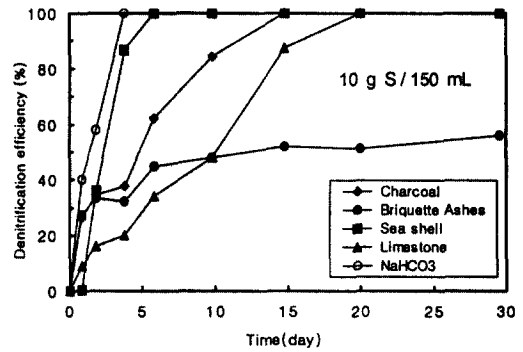


Fig. 4. Denitrification by various alkali sources (alkali/sulfur=1/1(V/V)).

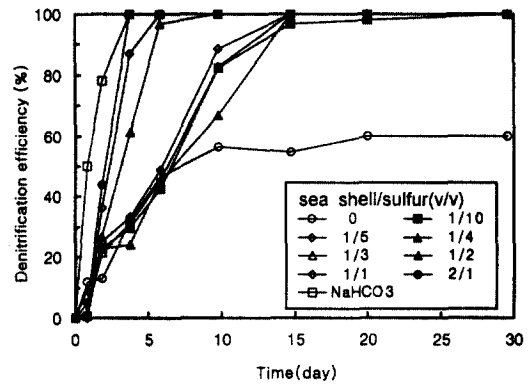


Fig. 5. Denitrification at various sea shell/sulfur ratios.

탈질효율이 가장 높았다. 연탄재의 경우에는 혼합비에 따른 효율의 변화가 거의 없었으나 숯, 폐각 및 석회석의 경우에는 Fig. 5에 도시된 폐각의 경우처럼 알칼리/황비가 높을수록 탈질효율이 향상되었다.

알칼리원별 탈질효율은 Fig. 4에 도시된 바와 같이 대체적으로 폐각 > 숯 > 석회석 > 연탄재의 순으로 나타났으나 알칼리원으로 NaHCO₃를 사용하는 경우보다는 탈질효율이 좋지 못한 것으로 나타났는데, 이는 NaHCO₃가 용해성이 좋아 미생물에 의해 빨리 이용될 수 있기 때문으로 판단된다. 석회석보다 숯의 경우에 탈질효율이 더 좋게 나타난 것은 시료의 양이 적고 표면적이 큰 숯이 알칼리도를 더 빨리 공급할 수 있었기 때문일 것이다. 폐각과 석회석은 성분이 거의 유사함에도 불구하고 탈질효율에 차이를 보인 것은 평균 입경은 서로 같지만 석회석은 과상이고 폐각은 편상이므로 폐각의 표면적이 더 넓어 용해성이 좋아 탈질효율이 더 좋았던 것으로 판

단된다.

실험 결과에 의하면 Fig. 5에 제시된 것처럼 패각을 가장 많이 넣어준 2/1(V/V)의 패각/황 혼합비에서 탈질효율이 가장 좋았지만 그 차이가 크지 않을 뿐만 아니라 1/1(V/V) 이상의 비율로 알칼리원을 넣어줄 경우 황-이용 탈질 미생물이 부착성장할 수 있는 황의 표면적이 감소되기 때문에 1/1(V/V)의 혼합비에서 연속실험을 실시하였다.

3.2. 연속실험

3.2.1. 탈질효율

Fig. 6에 199일간에 걸쳐 실시된 연속실험의 결과를 나타내었는데, 알칼리도로 NaHCO_3 를 공급하여 탈질효율이 100%에 도달한 18일째부터 NaHCO_3 공급을 중단하여 패각이 알칼리원이 되게 한 이후 유입수의 평균 NO_3^- -N 농도가 50 mg/L로 유지된 I단계 실험에서는 질산성 질소가 거의 제거되어 평균 96.3%의 탈질효율을 나타내었다.

32일~50일 사이의 I' 단계 실험에서는 유입수의 NO_3^- -N 농도를 약 150 mg/L로 증가시킨 결과 유출수의 NO_3^- -N 및 NO_2^- -N 농도가 크게 증가하여 평균 탈질효율이 67% 밖에 되지 않았다. 그 이유가 충격부하 때문인 것으로 추정되어 51일째부터 유입수의 NO_3^- -N 농도를 평균 107 mg/L로 낮추어 공급하였더니(II단계) 처리수의 NO_3^- -N 및 NO_2^- -N의 농도가 낮아져 89일째까지의 평균 탈질효율이 95%로 회복되었다. 유입수의 NO_3^- -N 농도를 평균 152 mg/L로 증가시켜 117일까지 주입한 결과(III 단계) 처리수의 NO_3^- -N 및 NO_2^- -N의 평균 농도는 각각 10.2 mg NO_3^- -N/L 및 0.7 mg NO_2^- -N/L이었으며, 탈질효율은 92.9%이었다. 실험기간 동안 공통적으로 부하 증가시마다 미량이나마 NO_2^- -N의 축적이 관찰되고 탈질효율이 일시적으로 감소하는 경향을 보였다.

유입수의 NO_3^- -N 농도를 평균 205 mg/L로 유지한 118~146일 사이의 IV단계 실험에서는 유출수의 NO_3^- -N 농도가 증가하여 평균 22.2 mg/L이었고, NO_2^- -N의 농도는 평균 1.0 mg/L로 유지되었으며 평균 탈질효율은 88.9%이었다.

147일째부터 유입수의 NO_3^- -N 농도를 평균 256

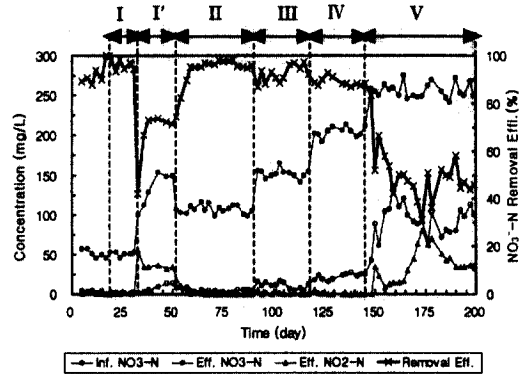


Fig. 6. Denitrification by sulfur/sea shell packed bed reactor.

mg/L로 증가시킨 V단계 실험에서는 처리수의 NO_3^- -N 및 NO_2^- -N의 농도가 급격히 증가하면서 변동이 심하였는데, 평균 탈질효율은 48.2%이었으며 처리수의 NO_3^- -N 및 NO_2^- -N의 평균 농도는 각각 92.6 mg/L 및 37.5 mg/L이었다. 약 50일이 지나도 처리수의 수질이 안정되지 않고 제거효율도 개선되지 않아 실험을 종료하였다.

전체 실험기간동안의 탈질양상을 Table 2에 요약하였는데, 32일~50일 사이의 I' 단계실험은 충격부하로 인하여 반응조가 비정상적으로 운전되었다고 판단되어 그 자료를 표에 포함시키지 않았다. I단계의 낮은 부하율에서 탈질효율이 가장 높았으며, 부하가 높아질수록 탈질효율은 감소하였지만 탈질효율은 증가하여 IV단계에서는 최대 103.2 g NO_3^- -N/ m^3 -day의 탈질율을 보였다. V단계에서는 과부하로 인하여 탈질효율이 악화됨으로써 탈질효율이 92.5 g NO_3^- -N/ m^3 -day로 감소하였다. 이는 변 등²²⁾이 알칼리원으로 NaHCO_3 를 공급하여 인공폐수를 처리한 황-이용 탈질에서의 최대 탈질율 774.3 g NO_3^- -N/ m^3 -day와 석회석/황을 충전하여 지하수를 처리했던 Flere와 Zhang¹⁵⁾의 최대 탈질율 384 g NO_3^- -N/ m^3 -day에 비하면 낮은 탈질율인데, 본 실험에서는 유입수의 알칼리도가 낮았고 패각 때문에 충전된 황의 양이 감소되어 탈질효율이 낮게 된 것으로 판단된다.

3.2.2. SO_4^{2-} 의 생성

실험기간 동안의 유입수와 유출수의 SO_4^{2-} 농도.

Table 2. Results of denitrification by sulfur/ sea shell packed bed reactor

Exp. stage	I	II	III	IV	V
Avg. inf. NO ₃ ⁻ -N con. (mg/L)	50	107	152	205	256
Loading rate*					
g NO ₃ ⁻ -N/m ³ -day	28.3	60.5	85.8	115.8	144.9
g NO ₃ ⁻ -N/kg S-day	0.016	0.035	0.049	0.066	0.083
Denitrification efficiency (%)	96.3	95.0	92.9	88.9	48.2
Denitrification rate g NO ₃ ⁻ -N/m ³ -day	28.0	58.1	80.1	103.2	92.5

* HRT(EBCT) : 42.4 hr

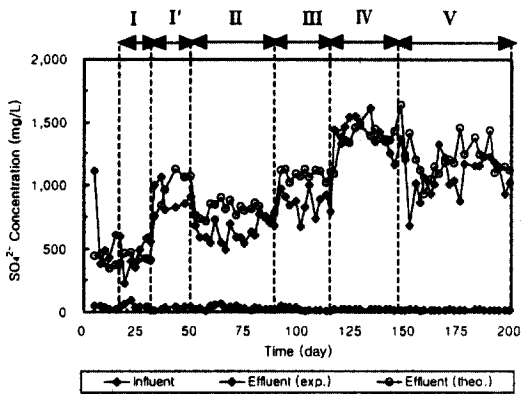


Fig. 7. Generation of SO₄²⁻ during sulfur-utilizing denitrification.

그리고 제거된 NO₃⁻-N의 양으로부터 이론적으로 계산된 SO₄²⁻ 생성량을 Fig. 7에 나타내었는데, 대략적으로 탈질반응에서 생성되는 유출수의 SO₄²⁻ 농도는 제거되는 NO₃⁻-N의 양에 비례하였다. 대체적으로 처리수의 SO₄²⁻ 농도는 제거된 질산성 질소의 양으로부터 식 (1)에 의하여 양론적으로 생성될 수 있는 이론적인 값과 비슷하거나 약간 적었으며, 각 단계별로 유입수 및 처리수의 SO₄²⁻ 농도와 제거된 NO₃⁻-N 단위무게당 생성된 SO₄²⁻ 양간의 비(ΔSO₄²⁻/ΔNO₃⁻-N)의 평균값을 Table 3에 나타내었는데, 실험기간 동안의 평균값은 7.02로 이론치인 7.54에 비하여 낮은 값이었다.

Table 3의 자료에 의하면 II, III 및 V단계에서는 SO₄²⁻ 측정값이 제거된 NO₃⁻-N으로부터 이론적으로 발생될 수 있는 SO₄²⁻의 양보다 더 적은 값을 나타내었고, IV단계에서는 비슷한 값을 나타내었으며, I 단계에서는 이론값보다 더 많은 SO₄²⁻가 발생

Table 3. Effects of NO₃⁻-N loading rate on generation of SO₄²⁻

Exp. stage	Loading rate*	Avg. SO ₄ ²⁻ conc. mg/L		Avg. ΔSO ₄ ²⁻ /ΔNO ₃ ⁻ -N
		Inf.	Eff.	
I	28.3	25.5	511.4	8.17
II	60.5	22.7	625.9	5.86
III	85.8	18.2	899.5	6.24
IV	115.8	20.9	1411.0	7.63
V	144.9	15.2	1081.8	7.18
Avg.	-	20.5	-	7.02

* unit : g NO₃⁻-N/m³-day

하였다. 특히 V단계에서는 완전히 탈질되지 않고 유출된 NO₂⁻-N의 농도가 높았는데, ΔSO₄²⁻/ΔNO₃⁻-N 비의 계산에서는 NO₂⁻-N 발생량이 고려되었다.

SO₄²⁻ 생성은 황-이용 독립영양탈질의 단점으로, 처리수의 SO₄²⁻ 농도가 음용수 기준보다는 높겠지만 SO₄²⁻ 농도가 2,700 mg/L 정도인 해역으로 방류될 경우에는 환경에 큰 위해를 미치지 않을 것으로 사료되며, 담수의 경우에도 부영양화를 일으킬 수 있는 NO₃⁻-N을 방출시키는 것보다는 이를 제거하는 과정에서 발생하는 SO₄²⁻를 방류하는 것이 더 바람직할 것으로 판단된다. 또한 처리수를 보일러용수로 재이용해야 할 경우에는 물론 SO₄²⁻를 제거해야 되겠지만 유입수의 NO₃⁻-N 농도가 낮은 경우에는 SO₄²⁻ 농도가 별 문제를 일으키지 않을 것으로 사료된다.

3.2.3. 속도상수

시료 채취구별로 채취한 시료의 NO₃⁻-N 및 SO₄²⁻ 농도를 Fig. 8에 나타내었는데, Fig. 8에서 농도는 각 실험 단계에서의 평균값을 사용하였고, 체류시간은 전체 체류시간과 매질층 높이에 대한 시료채취구의 위치를 고려하여 계산하였다. NO₃⁻-N의 농도는 매질층을 통과함에 따라 농도가 감소하다가 마지막 시료 채취구와 유출구 사이에서는 오히려 농도가 증가하는 경향을 보였는데 그 원인이 분명하지 않으나 실험오차에 의한 것으로 추정된다. SO₄²⁻의 농도는 계속 증가하는 경향을 보였다.

탈질반응과 SO₄²⁻ 생성반응을 각각 0차, 1/2차 및 1차 반응의 3종류로 가정하여 Fig. 8의 자료로부터

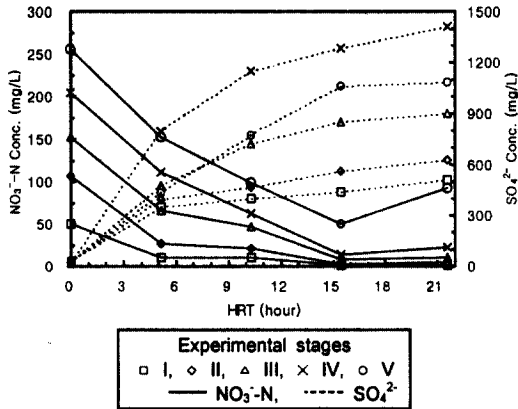
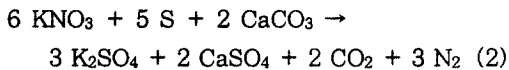


Fig. 8. Denitrification and sulfate generation along the reactor column.

반응속도상수 k 를 구한 결과, NO_3^- -N의 감소는 1차 반응 그리고 SO_4^{2-} 의 생성은 0차 반응에 가장 가까웠다. 식 (1)만을 고려하면 NO_3^- -N의 탈질이 1차 반응이면 SO_4^{2-} 의 생성 역시 1차 반응이 되어야 하겠지만 식 (2)에 주어진 바와 같이 생성된 SO_4^{2-} 의 일부가 불용성의 CaSO_4 로 변함으로써 0차에 가까운 반응으로 나타났다고 여겨지며, 3.2.2절에서 설명된 바와 같이 $\Delta\text{SO}_4^{2-}/\Delta\text{NO}_3^-$ -N 비가 이론값보다 약간 작은 값을 나타낸 것도 동일한 이유에 기인하는 것으로 판단된다.



1차 반응으로 나타난 탈질반응의 k 값은 평균 0.146/hr로, 그리고 0차 반응으로 나타난 SO_4^{2-} 생성반응은 k 값이 평균 -53.1 mg/L-hr로 나타났다. Koenig와 Liu²³⁾는 황-이용 독립영양 탈질이 1/2차 반응이라고 보고하였으나, 본 실험에서는 Sikora와 Keeney¹¹⁾가 주장한 것처럼 NO_3^- -N의 탈질이 1차 반응에 더 가까운 것으로 나타났다.

3.2.4. pH와 알칼리도의 변화

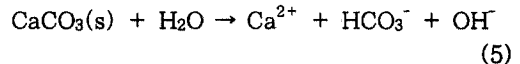
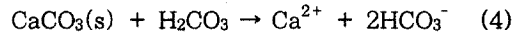
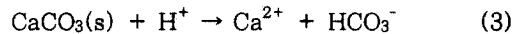
식 (1)에 의하면 황-이용 탈질시 알칼리도가 소모되고 pH가 감소하게 되는데, 본 실험에서는 반응조에 충전한 폐각이 알칼리원으로 작용함으로써 Table 4에 주어진 바와 같이 평균 pH가 유입수는 7.75,

Table 4. Average pH and alkalinity at various NO_3^- -N loading rates

Exp. stage	Loading rate*	pH		alkalinity (mg/L)		Δ alkalinity (mg/L)
		inf.	eff.	inf.	eff.	
I	28.3	8.06	8.16	52.0	150.0	318.3
II	60.5	7.90	8.07	52.9	162.5	573.7
III	85.8	7.75	8.23	52.3	185.0	776.5
IV	115.8	7.65	8.17	53.6	185.0	962.4
V	144.9	7.40	8.05	40.2	229.1	764.4
Avg.	-	7.75	8.14	50.2	182.3	-

* unit : g NO_3^- -N/m³-day

그리고 처리수는 8.14로 반응 후에 pH가 상승하였으며, 알칼리도도 부하에 따라 차이는 있었지만 유입수가 평균 50.2 mg/L, 처리수가 평균 182.3 mg/L를 나타내었다. 또한 NO_3^- -N 부하가 증가하여 탈질량이 증가함에 따라 처리수의 알칼리도가 조금씩 증가하는 경향을 보였는데, 이는 황-이용 탈질시 발생하는 H^+ 이온에 대하여 용해도곱 상수 K_{sp} 값을 유지하기 위하여 CaCO_3 의 용해속도도 증가하는데 그 원인이 있는 것으로 추론된다. 석회석의 용해시 식 (3)~(5)의 반응이 일어날 수 있는데, pH 3 이하에서는 석회석의 용해가 식 (3)과 같이 진행되며, 식 (4)은 석회석의 용해가 CO_2 의 분압에 의존할 경우를 나타내는데, 실제 CO_2 의 분압은 0.01~0.03 atm보다도 작다. 그리고 pH가 6 이상일 경우에는 CaCO_3 의 용해 속도가 CO_2 의 분압이나 pH에 관계없이 식 (5)에 따라 결정된다.¹⁵⁾



본 실험에서는 알칼리도가 감소하지 않고 폐각에 의하여 오히려 증가하였기 때문에 제거된 질산성 질소와 소모된 알칼리도 간의 비를 바로 계산할 수 없으므로, 생물학적으로 소모된 알칼리도와 용해도현상²⁴⁾에 의한 처리수중의 알칼리도 증가량을 모두 폐각이 공급하였다고 가정하여 실험 단계별로 폐각에 의하여 공급된 알칼리도를 추산하면 Table 4의

Δ alkalinity항에 주어진 값이 된다.

3.2.5. 질소 물질수지

실험 단계별로 가스 발생량과 조성으로부터 질소 수지를 계산하여 Table 5에 나타내었는데, 용존 N_2 량은 N_2 의 용해도²⁵⁾를 적용시켜 계산하였다. I 단계에서만 이론적인 양보다 실제 회수된 양이 약간 많았으며, 더 높은 부하에서는 회수된 질소량이 이론치보다 적고 그 값도 각 단계마다 차이를 보였는데 그 원인을 규명할 수 없었으나 가스가 발생하는 즉시 방출되지 않고 매질에 부착하여 어느 정도 큰 기포가 되어야만 방출되는데 그 원인이 있는 것으로 추정된다.

3.3. 경제성 평가 및 적용 가능성

황-이용 독립영양 탈질 반응을 3.2.3절에서 언급한 바와 같이 1차반응으로 가정하고 99%의 NO_3^- -N 제거를 위한 최소 HRT를 구하면 본 연구에서 채택된 각 부하별로 22.0 hr, 25.5 hr, 31.8 hr, 36.6 hr 및 64.5 hr가 되는데, 패각의 용해에 의한 알칼리도 공급을 위해서는 충분히 긴 체류시간이 제공되어야 한다.

본 연구의 각 실험 단계별로 황 소모량을 계산하면 V 단계 실험에서는 100% 탈질을 위하여 소모되는 황이 0.943 g/day이므로 1,476일이 지나야 반응조 내의 황이 모두 소모되는 셈이 된다. 199일간 실시된 본 연구의 실험에서도 육안으로 황 감소는 관찰되지 않았으며, 따라서 황은 항상 과잉 상태로 유지되어 미생물에게 충분히 공급된 것으로 볼 수 있다.

Driscoll과 Bisogni²⁴⁾는 메탄올과 여러 황원을 비교한 결과 황(sulfur crude flour)이 \$4.7/100 lbs 로 가장 저렴한 것으로 보고하였는데, 황은 정유공장의 탈황장치에서 부산물로 발생하므로 황 공급을 위한 비용은 더 쌀 것으로 추정된다. 김¹⁶⁾도 가격이 100 원/kg인 황과 500 원/kg인 메탄올의 단가만을 비교하면 황-이용 독립영양 탈질이 종속영양 탈질보다 경제적이라고 하였다.

현재까지 황-이용 독립영양 탈질에서 경제적인 알칼리원으로 석회석이 연구되어 왔으나⁹⁾ 본 연구에서는 석회석을 대체한 패각의 이용을 시도하였다. 패각은 석회석과 거의 유사한 성분이므로¹⁹⁾ 알칼리원으로 작용하는 기작은 비슷하지만 표면적에 차이가 있기 때문에 석회석과는 용해속도가 다를 수 있다. 본 실험에 사용된 편상 패각의 가로, 세로 및 두께를 각각 0.45 cm, 0.45 cm 및 0.1 cm로 가정하고 석회석을 직경이 0.45 cm인 구형으로 가정하여 계산하면 표면적/부피비가 석회석은 $13.33 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, 그리고 패각은 $28.89 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 로, 패각의 비표면적이 석회석보다 2배 이상 크다. 따라서 패각이 석회석보다 더 높은 용해속도를 가질 수 있어 본 연구에서와 같이 탈질효율이 더 우수한 것으로 사료된다.

현재 우리나라에서 어획 또는 양식되는 패류 생산량²⁶⁾은 Table 6에 주어진 바와 같은데, 패각은 종패로 이용되는 일부만을 제외하고는 대부분 매립되거나 또는 야적장에 방치되고 있어 유기물의 부식에 의한 악취 발생, 파리의 운집 및 해양오염 등 각종 환경오염 현상을 야기하고 있는 실태이다. 생산량의 대부분을 차지하는 양식에서 발생하는 패각은 일반 폐기물로 분류되어 양식 어민이 처리하게 되어 있지만, 매립지 확보, 수거 및 운반을 위한 비용의 과다로 효과적인 처리가 불가능한 실정이다. 따라서 황-

Table 5. Nitrogen mass balance

Exp. stage	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	NO_3^- -N removed (mg/d)	Theoretical N_2 (mL/d)	N_2 generated (mL/d)	Soluble N_2 (mL/d)	Experimental N_2 (mL/d)	(5)/(2)
I	73.5	63.1	48.7	20.3	69.0	1.09
II	153.3	131.6	94.0	20.6	118.6	0.90
III	211.6	181.7	128.2	20.4	148.6	0.82
IV	272.7	234.1	204.0	19.9	223.9	0.96
V	207.6	178.3	107.3	19.5	126.8	0.71

Table 6. Annual catches of shellfishes in Korea

(unit: metric ton)

year	Marine fisheries		Inland waters fisheries		Total
	Adjacent water	Shallow-sea culture	Fishing	Cultures	
1993	131,730	345,696	1,587	85	479,098
1994	166,600	264,135	1,117	46	371,898
1995	92,267	312,252	904	33	405,456
1996	82,636	306,738	942	77	390,393
1997	91,788	301,873	677	129	394,467

이용 독립영양 탈질시 알칼리원으로 폐각을 이용한 경제적인 뿐만 아니라 폐기물 재활용 면에서도 이점이 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

경제적이고 효율적인 알칼리원의 선정을 위한 황-이용 독립영양 탈질 실험에서 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 실험결과 알칼리도 공급능력이 석회석 > 폐각 > 숯 > 연탄재의 순으로 나타났다.
- 2) 폐각은 석회석보다 더 넓은 표면적을 가지므로 용해성이 더 좋아 황-이용 독립영양 탈질을 위한 좋은 알칼리원으로 판명되었으며, 폐각/황 혼합비가 높을수록 탈질효율이 향상되었다.
- 3) 황과 폐각을 충전시킨 반응조로 실시된 연속 실험 결과 $116 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^3 \text{-day}$ 의 부하까지는 90% 이상의 탈질효율을 나타내었으나, $145 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^3 \text{-day}$ 의 부하에서는 탈질효율이 악화되었다.
- 4) 제거된 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 1 g당 생성된 SO_4^{2-} 의 양은 7.02 g으로 이론값인 7.54 g에 비하여 낮은 값이었다.
- 5) $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 의 탈질은 반응속도상수가 평균 0.146/hr인 1차반응으로, 그리고 SO_4^{2-} 생성은 반응속도상수값이 평균 -53.1 mg/L-hr인 0차반응으로 나타났다.
- 6) 폐각에 의하여 알칼리도가 충분히 공급됨으로써 유입수보다 처리수의 pH와 알칼리도가 항상 높게 나타났다.
- 7) 질소 물질수지를 따진 결과 이론치의 71~109%, 평균 90%가 가스로 회수되었다.

참 고 문 헌

1. Turk, O. and Mavinic, D. S., "Selective inhibition : a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes," *Env. Technol. Lett.*, **8**, 419(1987).
2. Strous, M. E., van Gerven, E., Zheng, P., Kuennen, J. G. and Jetten, M. S. M., "Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation(Anammox) process in different reactor configurations," *Wat. Res.*, **31**(8), 1955~1962(1997).
3. Gros, H., Schnoor, G. and Rutten, P., "Nitrate removal from groundwater by autotrophic microorganisms," *Wat. Supply*, **4**, 11~21(1986).
4. Huang, C. P., Wang, H. W. and Chiu, P. C., "Nitrate reduction by metallic iron," *Wat. Res.*, **32**(8), 2257~2264(1998).
5. Batchelor, B. and Lawrence, A. W., "Autotrophic denitrification using elemental sulfur," *JWPCF*, **50**(8), 1986~2001(1989).
6. Bisogni, Jr., J. J. and Driscoll, Jr., C. T., "Denitrification using thiosulfate and sulfide," *Journal of the Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, **103**, 593~604(1977).
7. Lampe, D. G. and Zhang, T. C., "Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification," *Proceedings of the 1996 HSRC/WERC Joint Conference on the Environ-*

- ment, Albuquerque, New Mexico, May 21 (1996).
8. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of landfill leachate by *Thiobacillus denitrificans*," *Proceedings of the 8th International Conference of Anaerobic Digestion*, vol. 1, Sendai, Japan, May 25~29, pp. 299~306(1997).
 9. Zhang, T. C. and Lampe, D. G., "Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water : batch experiments," *Wat. Res.*, **33**(3), 599~608(1999).
 10. Furumai, H., Tagui, H. and Fujita, K., "Effects of pH and alkalinity on sulfur-denitrification in a biological granular filter," *Wat. Sci. Tech.*, **34**(1~2), 355~365 (1996).
 11. Sikora, L. J. and Keeney, D. R., "Evaluation of a sulfur-*Thiobacillus denitrificans* nitrate removal system," *J. Environ. Qual.*, **5**(3), 298~303(1976).
 12. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur," *Wat. Sci. Tech.*, **34**(5~6), 469~476(1996).
 13. Koenig, A., "Autotrophic denitrification of secondary effluent in shallow sulfur filter beds," *Asian Waterqual '99*, Vol. 1, pp. 83~88(1999).
 14. Claus, G. and Kutzner, H. J., "Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**, 289~296(1985).
 15. Flere, J. M. and Zhang, T. C., "Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes," *Journal of Environmental Engineering*, **125**(8), 721~729(1999).
 16. 김은웅, 황 이용 탈질시 알칼리도 요구량과 중속영양탈질의 동시 수행 가능성, 인하대학교 석사학위논문(1999).
 17. Cooney, D. O., *Activated Charcoal*, New York, USA(1980).
 18. 박수영, 조광명, 정제기, "연탄재를 이용한 중금속 폐수의 처리", *한국폐기물학회지*, **9**(2), 127~133(1992).
 19. 김윤호, 장복기, 임용무, "폐각을 이용한 본차이나소지용 고품위 인산칼슘의 제조에 관한 연구," *한국폐기물학회지*, **14**(7), 623~631 (1997).
 20. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., Washington, D.C., USA (1995).
 21. 환경부 고시 제 96-32호, *수질오염공정시험법* (1996).
 22. 변정섭, 범봉수, 조광명, "황을 이용한 독립영양 탈질에서의 체류시간과 온도의 영향," *대한환경 공학회, '99 추계 학술연구 발표회 논문집*(I), pp. 155~156 (1999).
 23. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of nitrified landfill leachate in sulphur packed bed reactor," *Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium*, Christensen, T. H., Cossu, R. and Stegman, R., (Eds.), pp. 283~292(1997).
 24. Driscoll, C. T. and Bisogni, J. J., "The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification," *Journal WPCF*, **50**(3), 569~577(1978).
 25. Merck & Co, Inc., *The Merck Index*, 20th Ed., New Jersey, USA(1996).
 26. 해양수산부, *해양수산통계연보*, pp. 990~1005(1997).