

황 충전 MBR을 이용한 도금폐수의 고효율 생물학적 질소 제거

High-Rate Biological Nitrogen Removal from Plating Wastewater using Submerged MBR Packed with Granular Sulfur

김대영 · 문진영 · 백진욱 · 황용우*

Dae-young Kim · Jin-young Moon · Jin-uk Baek · Yong-woo Hwang*

인하대학교 환경토목공학부

(2005년 1월 10일 논문 접수; 2005년 3월 24일 최종 수정논문 채택)

Abstract

In this study, a new submerged membrane bioreactor process packed with granular sulfur (MBR-GS) was operated to identify the biological nitrogen removal behaviors with plating wastewater containing high-strength NO_3^- concentration. The continuous denitrification was carried out at 20°C with various nitrogen loading rates using synthetic wastewater, which was composed of NO_3^- and HCO_3^- , but also actual plating wastewater, which was collected from the effluent of the H metal plating company. As a result, high-rate denitrification in the range of 0.8kg NO_3^- -N/m³·day was accomplished at nitrogen loading rate of 0.9kg NO_3^- -N/m³·day using synthetic wastewater. Also, higher-rate denitrification with actual plating wastewater was achieved up to 0.91kg NO_3^- -N/m³·day at the loading rate of 1.11kg NO_3^- -N/m³ day. Additionally, continuous filtration was possible during up to 30 days without chemical cleaning in the range of 20cmHg of transmembrane pressure. On the basis of the proposed stoichiometry, SO_4^{2-} production could be estimated efficiently, while observed alkalinity consumption was somewhat lower than theoretical value. Consequently, a new process, MBR-GS is capable of high-rate autotrophic denitrification by compulsive flux and expected to be utilized as an alternative of renovation techniques for nitrogen removal from not only plating wastewater but also municipal wastewater with low C/N ratio.

Key words: Autotrophic denitrification, submerged membrane bioreactor, granular sulfur, plating wastewater, stoichiometry

주제어: 독립영양 탈질반응, 침지형 분리막 생물반응조, 입상황, 도금폐수, 화학양론식

*Corresponding author Tel.: +82-32-860-7501, Fax: +82-32-863-4267, E-mail: hwangyw@inha.ac.kr (Hwang, Y.W.)

1. 서 론

하천이나 호소의 부영양화를 방지하기 위해서는 유기물뿐만 아니라 질소와 인의 제거가 매우 중요하다. 그러나 우리나라 기존 하수처리장에서 가장 많이 이용되는 표준 활성슬러지법의 경우, 생물학적 분해 가능한 유기물의 제거가 주된 기능이며 질소, 인의 제거율은 20~40%에 불과하다(류 등, 1999). 생물학적 고도처리 공법을 적용한 경우에도 중속영양균에 의한 질소 제거는 C/N비가 높아야 효과를 거둘 수 있는데 우리나라 하수의 경우 질소량에 비해 유기물량이 적어 활성슬러지 변법 프로세스 적용에 어려움이 많은 실정이다.

한편 대표적인 공장폐수로서 도금폐수에서는 폐수 내 존재하는 시안 등을 제거하기 위해 종종 강력한 산화제를 투입하고 있으며, 이로부터 고농도 질소산화물(NO_3^-)이 형성된다. 이러한 도금폐수는 현재 제거 프로세스 미비의 논란으로 인하여 방류수에 대한 총 질소규제가 향후 2005년으로 유예된 악성 폐수이다. 또한 국내 도금업체 대부분이 영세성을 면치 못하고 있어 질소 제거를 위한 고가의 시설설치에 어려움이 많다. 이러한 유기물 부족 상태에서 하·폐수의 질소 제거 현안의 해결방안으로서는 전자공여체로 황을 이용함으로써 유기물 첨가가 불필요한 독립영양 탈질이 연구되어 왔다(Batchelor와 Lawrence, 1989). 국내에서도 황이용 독립영양 탈질에 대한 여러 연구(변 등, 2000; 이 등, 2000; 추 등, 2002; Oh 등, 2002; 이 등, 2003; 이 등, 2004)가 활발히 진행되어 왔으며, 최근 기존하수처리장의 운전개선(Renovation) 수단으로 포기조에 황 충전상을 설치하여 포기조 내에서 질산화·탈질을 동시에 수행가능한 공정이 주목받고 있다(환경부와 환경관리공단, 2004). 이러한 황 충전 탈질 공정은 설치가 간단할 뿐만 아니라 추가 설치비 및 운전비용이 적은 장점을 가지고 있으나, 충전상 내부로의 질산화액 유입이 포기조내 교반력에 의존하므로 flux가 제한적으로 발생하여 질소제거효율 향상에 한계가 있었다. 하나의 대안으로 황 충전상 내부에 분리막 모듈을 설치함으로써 충전상 내부로 질산화액의 강제 flux를 발생시켜 황이용 독립영양 탈질에 의한 질소제거율을 높일 수

있게 된다.

따라서, 본 연구에서는 SS와 BOD가 낮고, 질산성 질소(NO_3^-) 농도가 높은 도금폐수를 대상으로 황 이용 독립영양 탈질 생물막법과 막 분리법을 결합시킨 황 충전 침지형 막분리 공정(submerged membrane bioreactor packed with granular sulfur; MBR-GS)을 개발하여 농도부하에 따른 독립영양 탈질반응 특성을 살펴보고자 하였다. 특히, 인공폐수 및 실제 도금폐수를 적용시킨 실험을 통하여, 최대 질소 제거율, SO_4^{2-} 발생량, 알칼리도 소모량 등을 제시함으로써 실용화 가능한 고효율 질소제거공정을 개발하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 반응기 구성

본 연구에 사용된 생물학적으로 NO_3^- 제거를 위한 MBR-GS은 Fig. 1과 같이 아크릴로 제작된 정방형 반응조 안에 다공성의 원통형 케이스를 설치하고 정중앙에 중공사막 모듈을 위치시켜 주변에 입상황을 충전하였다. MBR-GS의 높이는 25cm, 외부직경 20cm이며, 내부에 설치한 중공사막 모듈의 직경은 5cm이다. 중공사막 모듈은 반응기의 특성 및 형태에 맞춰 I자형으로 제작하였으며, 재질은 PE(polyethylene), 막 면적은 0.2m^2 , 평균 pore size는 $0.4\mu\text{m}$ 이다. 침지형 막분리 공정의 특성상 유출부에 정량펌프를 설치하여 흡입하였으며, 막의 fouling 정도를 확인하기 위해서 중공사막 모듈과 정량펌프 사이에 압력 게이지를 장착하였다. 전자공여체로서의

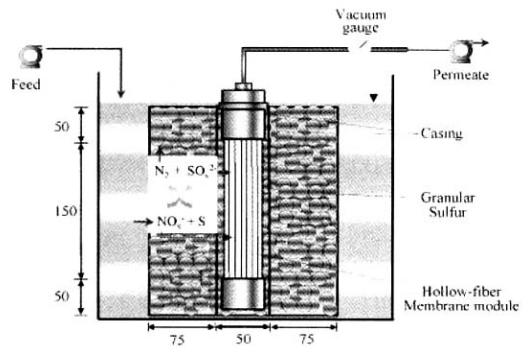


Fig.1. Schematic diagram of submerged membrane bioreactor packed with granular sulfur(MBR-GS).

Table 1. Composition of synthetic and plating wastewater as influent.

Items	Synthetic wastewater	Plating wastewater
pH	7.7~8.5	8.1~8.4
Alkalinity (mg/L)	440~1,320	150~280
TSS (mg/L)	-	<10
COD (mg/L)	-	350
BOD5 (mg/L)	-	<10
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	-	<1
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	100~300	360~390
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	-	-
TKN (mg/L)	-	<1
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	10~20	12,000~14,000

입상형 입경은 기존의 연구(Koenig와 Liu, 1997; Koenig와 Liu, 2001)에서 탈질 효율이 입증된 3~6mm의 것을 사용하였다.

2.2. 실험방법

유입원수로는 주로 NO₃⁻ 및 중탄산(HCO₃⁻)으로 구성된 인공폐수와 이와 유사한 성상을 지닌 도금업체 H급속의 방류수를 사용하였다. Table 1에 제시된 유입수의 성상을 살펴보면, 도금폐수는 SS, 유기물 및 암모니아가 거의 존재하지 않으면서 주로 NO₃⁻를 포함하고 있는 폐수임을 알 수 있다.

본 연구에서는 인공폐수 및 도금폐수를 질소농도 부하에 따라 생물학적 질소제거 실험을 동일한 수리학적 부하로 적용시켜 20°C 항온실에서 실시하였으며, 이때의 유입 유량은 약 24L/day이고, 황 충전상에 대한 공상체류시간(empty bed contact time; EBCT)은 8시간이었다. 농도부하에 따른 구체적인 운전조건을 Table 2에 정리하였다. 먼저, MBR-GS의 탈질 속

도를 확인하기 위해 고농도의 질소를 함유한 인공폐수를 사용하였다. 인공폐수는 KNO₃를 사용하여 NO₃⁻-N 농도를 초기 100mg/L에서부터 300mg/L까지 농도부하를 증가시켰다. 여기서 탈질반응이 이론적으로 요구되는 탄소원 및 알칼리도 공급을 위해 질산성 질소의 4.4배로 중탄산나트륨(NaHCO₃)을 투입하였다. 일반적으로 도금폐수는 중금속과 같은 독성물질을 함유하고 있어서 고농도일 경우 미생물 성장에 저해영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 도금폐수 적용 초기실험에서는 독성효과를 줄이기 위해 증류수를 이용하여 도금폐수의 함유율을 조절하였으며, Table 2와 같이 점차 부하를 증가시키면서 탈질 실험을 행하였다. 한편, 실험 전기간동안 펌프를 이용하여 처리수를 강제로 흡입하여 유출시켰으며, 이때의 분리막 1m²에 단위 시간당 통과하는 유량은 약 5LMH(L/m²·hr)이었다. 또한, 막 fouling을 저감시키기 위해 황 충전상 중앙부분에서 막여과후 남은 고형물질을 주기적으로 제거하였으며, 막간차압이 20cmHg에 도달하였을 경우에는 1M 염산을 이용하여 화학세정을 실시하였다.

유입수 및 유출수의 시료 분석은 Standard Methods(APHA 등, 1998)와 수질오염 공정시험법(환경부, 2004)에 준하여 실시하였다. pH는 pH meter(Orion, Model 250A)로, 알칼리도는 적정법을 이용하였으며, pH 4.3까지 적정함으로써 측정하였다. NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻ 등의 음이온 분석은 0.1µm membrane으로 여과한 후 음이온분석용 column(Transgenomic, ICsep ANSC)과 conductivity detector(Waters, 432 Conductivity Detector)가 부착된 Ion chromatography(Dionex, DX-500)로 분석하였다. Ion chromatography 이동상은 1.7mM NaHCO₃와 1.7

Table 2. Operating conditions of MBR-GS.

Items	Synthetic wastewater		Plating wastewater									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Phase												
Operating days	1~7	~14	~27	~48	~55	~62	~69	~74	~79	~84	~90	~98
EBCT (hr)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Loading rate (kg NO ₃ ⁻ -N/m ³ ·day)	0.30	0.45	0.60	0.90	0.057	0.111	0.168	0.222	0.333	0.444	0.666	1.11
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	100	150	200	300	19	37	56	74	111	148	222	370
Alkalinity (mg/L)	500	750	1,000	1,250	95	185	280	370	555	740	1,110	1,850
도금폐수함유율(%)	-	-	-	-	5	10	15	20	30	40	60	100

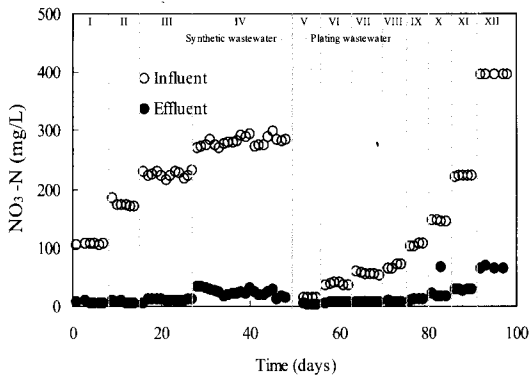


Fig. 2. Changes in influent and effluent NO_3^- -N concentration.

mM Na_2CO_3 로 구성되어 있으며, 이때 유량은 1.2mL/min이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 유입부하와 질소 제거율의 상관관계

MBR-GS 공정을 이용하여 도금폐수내 고농도로 존재하는 NO_3^- 의 생물학적 제거 가능성을 평가하기 위해 먼저 인공폐수를 이용하여 NO_3^- -N 농도부하를 증가시키면서 탈질 실험을 실시하였다. MBR-GS의 높은 탈질성능을 확인한 후, 도금업체인 H금속으로부터 생성되는 폐수에 응집 및 중화처리가 이루어진 방류수를 이용하여 NO_3^- 제거를 위한 실험 적용 실험을 실시하였다.

질소농도부하에 따라 Phase를 구분하여 시간에 따른 유입수 및 유출수의 NO_3^- -N 농도를 Fig. 2에 제시하였다. 인공폐수를 적용시킨 Phase I-IV를 살펴보면, Phase I에서의 유출수 평균 NO_3^- -N 농도는 5.5 mg/L로 약 95%의 제거효율을 보였으며, 이후 Phase II와 Phase III의 유출수 평균 NO_3^- -N 농도는 각각 6.4 및 10.3mg/L로 나타났다. 이에 따른 제거효율은 약 96%, 95%로서 유입수 농도부하의 증가에도 불구하고 일정 수준의 제거율을 보였다. 그리고 농도부하를 더 높은 Phase IV에서 제거효율이 비록 약간 감소하여 92%로 나타나고 있으나, 여전히 높은 탈질 효율을 보임으로써, 입상상태 독립영양탈질의 전자공여체로서 충분한 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

한편, 도금폐수를 적용시킨 Phase V~XII를 살펴보

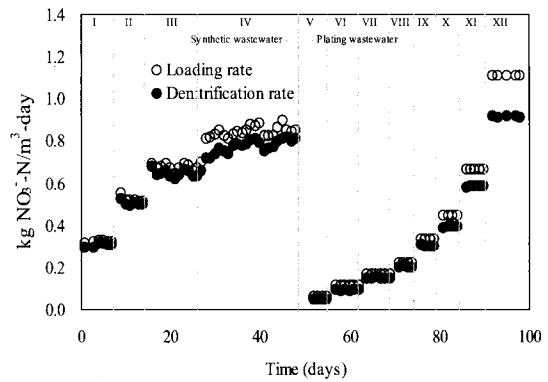


Fig. 3. NO_3^- -N loading rate and denitrification rate in MBR-GS.

면, Phase V에서부터 Phase VIII까지는 유출수 평균 NO_3^- -N 농도가 10mg/L 이하를 나타냈으며, 평균 제거효율은 각각 79%, 82%, 88% 그리고 90%를 보였다. 이후 Phase IX에서부터는 유출수의 NO_3^- -N 농도가 10mg/L를 초과하였으며, 도금폐수 함유율 100%를 적용한 Phase XII에서는 평균 66mg/L로 처리 수질이 저하되었다. Phase IX에서부터 각 Phase의 평균 제거효율은 90%, 88%, 87% 그리고 82%로 나타났다. 여기서 유입수의 NO_3^- -N 농도가 100mg/L 일때 최대 질소제거효율을 나타내고 있으며, 이보다 낮고 높은 경우 오히려 제거효율이 줄어들고 있다. 이러한 결과는 도금폐수 도입 초기, 황이용 독립영양탈질 미생물이 도금폐수에 존재하는 독성물질에 의해 영향을 받았을 것으로 사료된다. 그러나 도금폐수 적용 탈질 실험이 계속 진행되면서 Phase VIII 이후에서는 미생물들이 독성물질에 적응함으로써 그 영향이 줄어드는 것으로 판단되었으며, 오히려 질소부하증가로 인한 탈질효율저하가 점차 나타났다.

MBR-GS에 대한 NO_3^- -N 유입부하와 제거 속도를 제시한 Fig. 3을 살펴보면, 인공폐수 적용 실험기간인 Phase I에서 Phase III까지 유입부하 그래프와 제거속도 그래프 사이의 차이가 거의 없는 것으로 나타났지만, 0.90kg NO_3^- -N/m³·day의 유입부하를 적용시킨 Phase IV에서는 그 간격이 조금씩 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 한편, 도금폐수 적용 실험기간동안의 유입부하는 최초 0.06kg NO_3^- -N/m³·day에서부터 최대 1.11kg NO_3^- -N/m³·day이었으며, 이때의 유입부하와 질소제거 속도 차이는 실제폐수 적용에 따른 상대적 질소제거속도 저하로 인하여 인공폐수 적용기

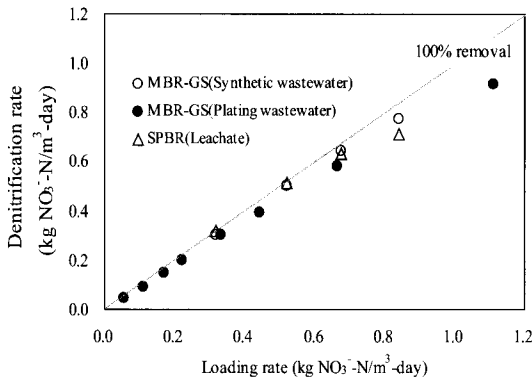


Fig. 4. Effects of loading rate on sulfur-utilizing denitrification rate in MBR-GS and SPBR.

간에 비해 다소 증가하고 있다.

각 질소유입부하별 탈질속도와와의 상관관계를 Fig. 4에 나타냈으며, 제시된 탈질속도는 각 Phase별 유입부하에 대한 평균값으로 나타냈다. 그 결과, 인공폐수의 경우, 초기 유입부하 0.3kg NO₃⁻-N/m³·day에서부터 0.9kg NO₃⁻-N/m³·day까지 증가시켰으며, 이에 따른 제거속도는 0.8 kg NO₃⁻-N/m³·day 까지 나타났다. 이와 같이 유입부하 0.7kg NO₃⁻-N/m³·day까지는 95% 이상의 제거효율을 보이다가 그 이상의 부하에서 점차 떨어지는 경향이 나타났다. 이는 기존 SPBR(Sulfur Packed Bed Reactor)에 대한 연구(Koenig와 Liu, 1997)에서의 최대 제거속도 0.7kg NO₃⁻-N/m³·day 결과와 큰 차이가 없었다. 그러나 본 연구에서는 유입부하 0.9kg NO₃⁻-N/m³·day 이상에서도 제거속도의 증가 가능성을 보이고 있으므로 최대 제거속도는 1.0kg NO₃⁻-N/m³·day 이상이 될 것으로 판단된다. 한편 도금폐수의 경우, 유입부하 1.11kg NO₃⁻-N/m³·day에서 최대 제거속도 0.91kg NO₃⁻-N/m³·day를 나타냈다.

여기서, 도금폐수 함유율 100% 적용기간인 Phase XII에서의 SO₄²⁻ 농도가 약 13,000mg/L 정도로서 Claus와 Kutzner(1985)가 제시한 탈질효율에 영향을 미치는 SO₄²⁻ 농도인 5,000mg/L보다 2.5배 이상이나 높았다. 따라서 도금폐수 함유율 100% 적용하게 되면, 반응조 내 고농도 SO₄²⁻에 의한 저해영향이 나타날 것으로 예상되었으나, MBR-GS을 이용한 본 실험 결과에서는 그러한 저해 현상은 관측되지 않았다. 다만 유입부하 증가로 인한 질소 제거율의 감소가 나타

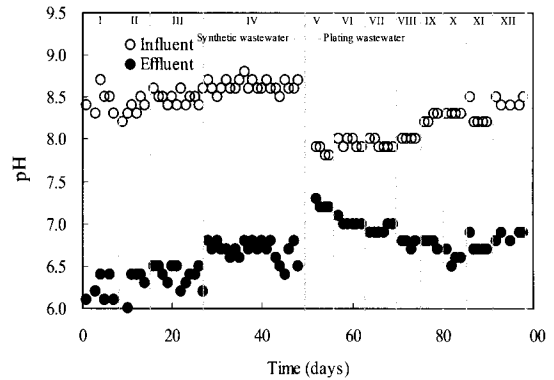


Fig. 5. Changes in influent and effluent pH.

났다. 포기조 내에 입상황을 단순 침적시킨 후 탈질 실험한 추 등(2002)의 연구에서는 질소제거속도가 0.59kg NO₃⁻-N/m³·day로서 본 실험결과에 비해 다소 낮은 질소제거속도를 보였는데, 이는 유체가 입상황 충전상 내부로 원활히 흐르지 않았기 때문으로 사료된다. 즉, MBR-GS에서는 입상황 충전상 내부로 질산화액의 강제 flux를 발생시켜 입상황과 NO₃⁻의 접촉기회를 높임으로써 기존 연구에 비해 약 1.5배 높은 0.91kg NO₃⁻-N/m³·day인 고효율 질소 제거가 가능하였다.

3. 2. 알칼리도 소모와 SO₄²⁻ 생성

황이용 독립영양 탈질 반응시 저하되는 pH의 완충제 역할과 독립영양 탈질미생물의 탄소원 공급을 위해서 유입수에 HCO₃⁻ 형태로 알칼리도를 보충하였다. 이렇게 보충된 알칼리도에 의해 유입수의 pH는 Fig. 5와 같이 실험 전기간동안 8.0이상을 유지하였다. 그러나 유출수의 pH는 독립영양 탈질 반응동안 소모되는 알칼리도, 즉 생성되는 수소이온 때문에 pH가 낮아지게 된다. 유입수와 유출수의 pH 차이는 도금폐수 적용시 보다 인공폐수에서 더 높게 나타났는데, 이러한 결과는 도금폐수와 같은 실제폐수에서는 인공폐수와 달리 유입수내 pH 변화를 완충할 수 있는 여러 이온들이 포함되어 있기 때문으로 사료된다.

유입수 및 유출수의 알칼리도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 인공폐수 적용시 유입수의 알칼리도는 대략 500mg/L에서부터 1,200mg/L까지 부하에 따라 조정하였다. 그 결과 유출수의 알칼리도는 부하 증가에

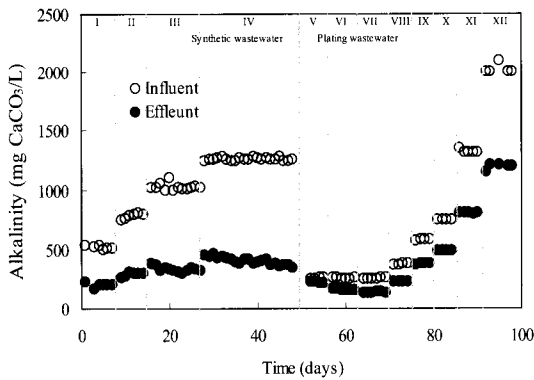


Fig. 6. Changes in influent and effluent alkalinity.

따라 약간의 상승폭이 있었지만, 200mg/L에서 400mg/L사이를 나타나고 있으며, 탈질 반응에 필요한 충분한 알칼리도가 공급된 것으로 판단된다. 한편, 도금폐수 방류수의 알칼리도는 초기 평균 200mg/L정도로서 탈질에 필요한 양 보다 적으며, 전 처리인 물리화학적 처리에서 pH 조절을 위해 수산화나트륨(NaOH)만을 사용하였기 때문에 독립영양 미생물이 필요로 하는 탄소원으로 여전히 부족한 실정이다. 따라서 본 실험에서는 도금폐수의 탈질반응을 위해 중탄산나트륨을 사용하여 인위적으로 알칼리도를 보충하였다. 유입과 유출수의 알칼리도를 나타낸 Fig. 6을 살펴보면, 농도부하에 따라 알칼리도 소모량은 증가하였으나, 충분한 알칼리도 공급으로 인해 유출수의 여분 알칼리도가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

황이용 독립영양 미생물은 산화된 형태의 NO_3^- 를 N_2 로 환원시킴과 동시에 황화합물을 SO_4^{2-} 로 산화시킨다. 유입수와 유출수의 SO_4^{2-} 농도를 제시한 Fig. 7을 살펴보면, 인공폐수 적용기간동안 유입수의 SO_4^{2-} 농도는 모든 Phase에서 20mg/L 이하였고, 유출수의 SO_4^{2-} 농도는 부하가 증가함에 따라 탈질에 의한 NO_3^- 제거량에 비례하여 증가하였다. 도금폐수 적용 실험의 경우, 유입수에 포함된 높은 SO_4^{2-} 농도로 인하여 도금폐수 함유율에 따라 유출수의 SO_4^{2-} 농도도 증가하였다. 또한 부하가 증가함에 따라 실측된 SO_4^{2-} 발생농도와 질소 제거량으로부터 계산된 이론적 발생 농도의 차이도 점차 증가하였다. 그 결과, Phase XII에서는 이론적인 발생량인 2,690mg SO_4^{2-} /L 보다 약 1.36배인 3,660mg SO_4^{2-} /L로 나타났다. 이러

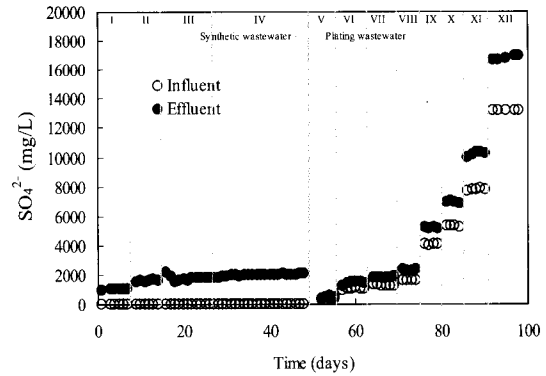


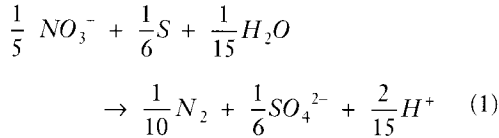
Fig. 7. Changes in influent and effluent SO_4^{2-} concentration.

한 인공폐수와 도금폐수 적용시에서의 SO_4^{2-} 발생량에 대한 이론값과 실측값사이의 차이를 다음과 같이 화학양론식을 도입하여 해석해 보았다. 황이용 탈질시 발생하는 SO_4^{2-} 는 처리공정의 알칼리제 투입량과 직결되어 운영비 등을 결정하는 중요한 요인이 된다. 따라서 정확한 황소모량, 탈질량 및 SO_4^{2-} 생성량 등을 파악하는 것은 매우 중요하며, 실제 공정 설계 및 운영 면에서도 큰 도움이 된다.

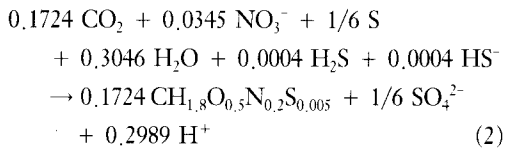
Koenig와 Liu(1996)는 세포합성시 질소원으로 암모니아를 사용하면서 미생물 생성계수(Yield)를 0.08로 가정하는 경우, 황이용 탈질반응시 1g의 NO_3^- -N가 제거되는 동안 이론적으로 4.57g의 알칼리도가 소모되고 7.54g의 SO_4^{2-} 가 생성된다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 세포합성의 질소원으로서 NO_3^- 가 이용될 것으로 추정되며, 또한 Batchelor와 Lawrence(1978)가 실험을 통해 얻은 미생물 생성계수(미생물분자식을 C_3 로 기준으로 하였을 때, C_3 과 N사이의 몰비임)도 평균 0.086으로 보고되고 있으므로 Koenig와 Liu(1996)가 제시한 황이용 탈질반응의 화학양론식은 재산정할 필요가 있다. 또한 생물학적 반응에 대한 화학양론식에서 자주 이용되고 있는 미생물식인 $C_5H_7O_2N$ 의 경우, 실측된 식들(Rittmann과 McCarty, 2001)과 차이를 나타내고 있으며, 최근 황이용 탈질반응에 대한 열역학적 효율을 검토한 Kleerebezem과 Mendez(2002)의 연구에서는 *Thiobacillus denitrificans*의 분자식을 $\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$ 로서 표현하고 있으므로 이에 대한 고려도 필요하다.

미생물이 관여하는 화학양론식은 에너지생성반응(energy reaction)과 미생물 생성반응(synthesis

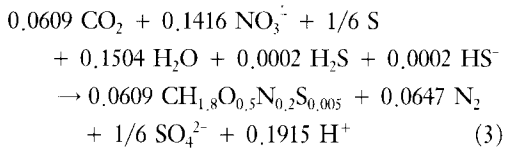
reaction)으로 구성되어 있으며, 이중 에너지 생성 반응은 기존 연구(Koenig와 Liu, 1996)와 같이 동일하게 적용하였다.



그러나, 미생물 생성반응의 경우, 아래와 같이 실제 반응에 관여하게 될 NO_3^- , H_2S 및 HS^- 의 영향을 고려할 필요가 있다. 여기서 사용된 $CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.3}S_{0.005}$ 는 Kleerebezem과 Mendez(2002)가 사용한 미생물분자식에 추정된 슬러지 S의 함유량(Kim, 2003)을 추가하여 산정하였다.



식(1)과 식(2)으로부터, 미생물 생성계수가 0.086(Batchelor와 Lawrence, 1978)이 될 수 있는 에너지 생성반응과 미생물 생성반응의 비는 0.6474 및 0.3527로 계산되므로, S를 이용한 NO_3^- 의 탈질반응에 대한 전체 화학양론식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.



본 연구에서 새롭게 산정된 식(3)을 살펴보면, 황 이용 탈질반응시 1g의 NO_3^- -N가 제거되는 동안 이론적으로 4.83g의 알칼리도가 소모되고 8.07g의 SO_4^{2-} 가 생성되는 것으로서 기존 문헌(Koenig와 Liu, 1996)에서 제시한 값보다 다소 높게 나타났다.

Fig. 8은 1g NO_3^- -N 제거량 당 SO_4^{2-} 생성량과 알칼리도 소모량을 각 Phase 평균값으로 나타낸 그래프이다. SO_4^{2-} 생성량을 살펴보면, 인공폐수 적용 실험의 경우, 초기에는 약 20%의 차이를 보이다가 MBR-

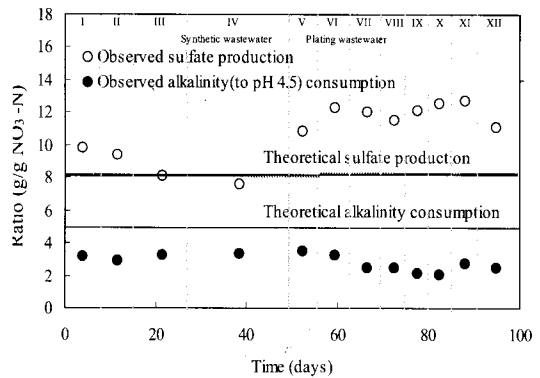


Fig. 8. Changes in observed and theoretical sulfate production and alkalinity consumption.

GS 운전이 진행될수록 이론적 SO_4^{2-} 생성량에 근접하고 있음을 알 수 있다. 여기서, 초기 유입 NO_3^- -N 농도가 낮은 경우, 이론값과의 큰 차이는 *Thiobacillus thiooxidans*가 유입수에 존재하는 8mg/L 이상의 용존 산소를 이용하여 황을 산화시킬 가능성(Lampe와 Zhang, 1999)으로 설명 가능하다. 한편, 도금폐수 적용 실험의 경우, 실제 생성되는 SO_4^{2-} 생성비는 평균 11.9로서 이론값보다 약 30%이상 높았으며, 도금폐수 함유율이 높아질수록 점차 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 결과는 용존 산소에 의한 황 산화 반응만으로는 설명이 부족하며, 이외의 발생 메커니즘이 있을 것으로 추측된다. 일반적으로 도금폐수 처리수 폐수내 존재하는 시안 등을 제거하기 위해 과산화수소, 과망간산칼륨, 염소 등 산화제를 투입하고 있으며, 처리후 종종 산화제가 잔존하게 되는데(한, 1998) 이러한 영향으로 인해 반응조내 입상황이 더 산화된 것으로 추정된다.

NO_3^- -N 제거량에 따른 알칼리도 소모량을 살펴보면, 인공폐수의 경우 평균 3.2g/gN의 알칼리도가 소모되었으며, 도금폐수의 경우 평균 2.6g/gN으로 인공폐수 적용시 보다 낮게 나타났다. 이러한 결과는 도금폐수 적용실험에서 잔존 산화제에 의한 입상황 추가 산화 가능성을 뒷받침해주고 있다. 한편, 인공폐수 및 도금폐수 적용시 모두 이론적인 알칼리도 소모량인 4.83g/gN과 차이를 보이는 것은 실측된 알칼리도 소모량은 pH 4.5까지 측정된 총 알칼리도에 근거를 두고 있으나, 일반적인 이론적 알칼리도 소모량은 H^+ 이온 생성량과 HCO_3^- 소모량에만 한정하고

있기 때문에 판단된다. 즉, 식(3)에 따르면 황이용 독립영양탈질 반응시 H^+ 와 SO_4^{2-} 가 생성되고, CO_2 , NO_3^- , H_2S , HS^- 가 소모되며, 이러한 물질은 pH 변화에 완충적인 영향(Stumm과 Morgan, 1996)을 주기 때문에 실제 폐수 적용시 유입·유출수에 대한 pH 4.5까지의 알칼리도 소모량은 이론값에 비해 낮게 측정될 수 있다.

3.3. Membrane 압력 변화와 세정

탈질후 반응액에 포함된 잔류 고형물을 제거하기 위해 막여과를 실시하였다. 운전 방식으로는 시간에 따라 flux가 일정하게 유지되도록 흡입식 정속 여과운전을 실시하였다. 일반적으로 운전시간에 따라 막 fouling은 가중되며, 이로 인해 압력이 상승된다. 따라서 정상적인 운전을 위해 어느 정도의 압력에 도달했을 경우, 막 세정을 실시하여 분리막의 여과능을 회복시켜야 한다. Fig. 9에 실험 기간동안 변화한 압력을 나타내었다. 실험기간동안 막 세정은 막간차압이 20cmHg 정도에 도달했을 때 중공사막 모듈을 분리한 후 1M 염산을 사용하여 화학세정을 실시하였는데, 이러한 이유는 20cmHg 정도의 압력에 도달한 이후부터 막을 통한 유출량이 급격히 감소되었기 때문이다. 최초 운전에서는 막간차압이 20cmHg까지 도달하는데 약 40일이 경과하였고, 세척 후 분리막은 초기 상태와 같은 여과성능을 보였으나, 두 번째 20cmHg까지 도달하는 시간은 약 35일로서 화학세정 주기가 운전기간에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다. 한편, MBR-GS를 국내 하수처리에 적용하게 되면, 유기물 이용 종속영양 미생물에 의해 생물학적

반응조내 미생물 농도가 높아지며, 막간차압도 이에 비례하여 상승하게 될 것이므로, MBR-GS의 하수처리 적용에 앞서서 고농도 고형물이 존재할 때 나타나는 막여과 현안에 대한 추가 연구가 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 황-이용 독립영양 탈질 생물막법과 막분리법을 결합시킨 새로운 공정인 MBR-GS를 이용하여 도금폐수에 포함된 고농도 질산성 질소(NO_3^-)의 생물학적 제거 특성을 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) NO_3^- 와 중탄산으로 구성된 인공폐수 실험에서는, 유입부하 0.9kg NO_3^- -N/ m^3 ·day에서 0.8kg NO_3^- -N/ m^3 ·day의 높은 탈질 속도를 나타내었으며, 실제 도금폐수 실험에서도 인공폐수 실험결과와 유사하게 유입부하가 1.11kg NO_3^- -N/ m^3 ·day에서 0.91kg NO_3^- -N/ m^3 ·day로 고속의 질소 제거 속도를 나타내었다.

2) MBR-GS의 황 충전상에서는 SO_4^{2-} 농도가 17,000mg/L 이상 상승하더라도 고농도 SO_4^{2-} 에 의한 저해현상이 정상적인 생물학적 황이용 탈질반응이 가능하였다.

3) 미생물 분자식, $CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2}S_{0.005}$ 와 기존에 측정된 미생물 생성계수 0.086을 이용하여 산정한 황이용 독립영양 탈질 반응에 대한 화학양론식으로부터 1g의 NO_3^- -N가 제거되는 동안 이론적으로 4.83g의 알칼리도가 소모되고 8.07g의 SO_4^{2-} 가 생성되는 것을 알 수 있었다.

4) 인공폐수 및 도금폐수 연속실험에서는 1g의 NO_3^- -N 제거시 이론값 보다 낮은 각각 3.2g과 2.6g의 알칼리도가 소모되었으며, 실제 폐수에 존재하는 다양한 이온들이 pH 변화에 완충작용을 한 것으로 사료된다.

5) 연속실험에서 발생된 SO_4^{2-} 농도의 경우, 인공폐수 실험에서는 이론값인 8.07g/gN에 근접하였으나, 도금폐수 실험에는 이보다 높은 11.9g/gN이 생성되었다. 이러한 결과로부터 도금폐수 실험에 있어서 폐수 내에 잔류할 수 있는 산화제로 인해 입상황이 더 많이 산화되었다는 것을 알 수 있었다.

6) MBR-GS를 이용하여 30일 이상동안 화학세정

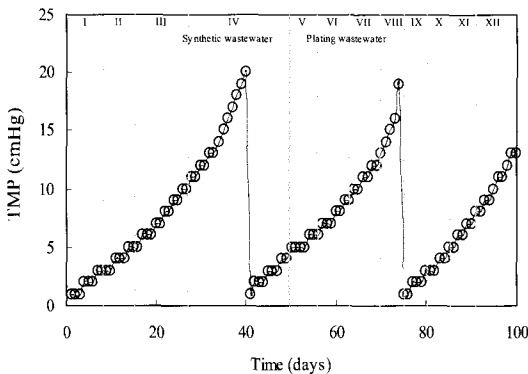


Fig. 9. Changes in transmembrane pressure.

없이 막간차압 20cmHg이하로 연속운전이 가능하였으며, 도금폐수뿐만 아니라 C/N비가 낮은 생활하수의 질소제거를 위한 기존하수처리장의 운전개선수단으로 이용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 서해연안환경연구센터로부터 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 서해연안환경연구센터에 감사의 뜻을 포함합니다.

참고문헌

- 류회정, 신항식, 신진환, 신형우, 이원호, 강성환(1999) 기초 상하수도, p. 404, 신광문화사.
- 변정섭, 범봉수, 조광명(2000) 황을 이용한 독립영양탈질에서의 체류시간과 온도의 영향, *대한환경공학회지*, **22**(3), pp. 405-415.
- 이동욱, 박재홍, 배재호(2000) 황-이용 독립영양 탈질시 알칼리도 저감을 위한 중속영양 탈질의 이용방안, *대한환경공학회지*, **22**(11), pp. 1995~2005.
- 이수원, 김규동, 최영균, 김동한, 정태학(2004) 미생물 성장 특성에 기초한 독립영양탈질의 화학양론식 연구, *상하수도학회지*, **18**(2), pp. 121-127.
- 이진우, 이한웅, 이수연, 권수열, 최희소, 박용근(2003) 독립영양 탈질특성을 고려한 질소제거와 미생물의 분포 특성비교, *대한환경공학회지*, **25**(11), pp. 1352-1358.
- 추인준, 황용우, 김창균, 이시진(2002) 황 충전 섬모상 담체를 이용한 질산화·탈질 동시수행, *대한환경공학회지*, **24**(2), pp. 185-94.
- 한단석, 탁용석, 이충영, 남종우(1998) 전해공정에 의한 도금폐수내의 시안분해, *대한환경공학회지*, **20**(6), pp. 875-884.
- 환경부(2004) 수질환경오염공정시험법, 환경부고시 제 2004-188호.
- 환경부, 환경관리공단(2004) 하수처리장 운전개선방식 우수 사례집, 11-1480000-000736-01, pp. 29-35.
- APHA, AWWA, and WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA.
- Batchelor, B. and Lawrence, A.W. (1978) A Kinetic Model for Autotrophic Denitrification using Elemental Sulfur, *Water Res.*, **12**, pp. 1075-1084.
- Batchelor, B. and Lawrence, A.W. (1989) Autotrophic Denitrification using Elemental Sulfur, *JWPCF*, **50**(8), pp. 1986-2001.
- Claus, G. and Kutzner, H. J. (1985) Physiology and Kinetics of Autotrophic Denitrification by *Thiobacillus Denitrificans*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**, pp. 283-288.
- Kim, D. Y. (2003) High-Rate Anaerobic Digestion of Particulate Organics and Mathematical Modeling, pp. 95-129, Ph.D Thesis, Seoul National University.
- Kleerebezem, R. and Mendez, R. (2002) Autotrophic Denitrification for Combined Hydrogen Sulfide Removal from Biogas and Post-Denitrification, *Water Sci. Tech.*, **45**(10), pp. 349-356.
- Koenig, A. and Liu, L. H. (1996) Autotrophic Denitrification of Landfill Leachate using Elemental Sulfur, *Water Sci. Tech.*, **34**(5-6), pp. 469-476.
- Koenig, A. and Liu, L. H. (1997) Autotrophic Denitrification of Nitrified Landfill Leachate by *Thiobacillus Denitrificans*, *Proceedings of the 8th International Conference of Anaerobic Digestion*, Sendai Japan, pp. 299-306.
- Koenig, A. and Liu, L. H. (2001) Kinetic Model of Autotrophic Denitrification in Sulfur Packed-Bed Reactor, *Water Res.*, **35**(8), pp. 1969-1978.
- Lampe, D. G. and Zhang, T. C. (1999) Sulfur Limestone Autotrophic Denitrification Processes for Treatment of Nitrate-Contaminated Water: Batch Experiments, *Water Res.*, **33**(3), pp. 599-608.
- Oh, S. E., Bum, M. S., Yoo, Y. B., Zubair, A. and Kim, I. S. (2002) Nitrate Removal by Simultaneous Sulfur utilizing Autotrophic and Heterotrophic Denitrification under Different Organics and Alkalinity Conditions: Batch Experiments, *Water Sci. Tech.*, **47**(1), pp. 237-244.
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. (2001) *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, p. 129, McGraw-Hill, International Editions.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry 3rd edition*, pp. 138-140, John Wiley & Sons, USA.