

담체의 종류와 배열에 따른 회분식 황 산화 탈질공정의 고농도 질산성질소를 함유한 인공폐수의 탈질효율 평가

심동민 · 안주현 · 김성현 · 권은미 · 정욱진[†] · 진창숙*

명지대학교 환경생명공학부 · *전테크(주)

(2005년 5월 4일 접수, 2006년 2월 16일 채택)

Performance Evaluation of Bench-Scale Sulfur-Oxidizing Autotrophic Denitrification Process Using Different Packing Material and Position in Reactor

Dong-Min Sim · Ju-Hyeon Ahn · Seoung-Hyun Kim · Eun-Mi Gwon · Wook-Jin Chung[†] · Chang-Suk Jin*

Division of Environmental Engineering and Biotechnology, Myong-Ji University · *Jeon Tech. CO, LTD.

ABSTRACT : In this study, we evaluated the efficiency of using sulfur-CaCO₃ complex pellet in the sulfur oxidizing autotrophic denitrification process for synthetic wastewater with high NO₃⁻-N concentration. The sulfur-CaCO₃ complex pellet was packed in reactor(R4). Influent NO₃⁻-N loading rate was from 200 to 1,000 g/m³ · day. During the operation, average denitrification efficiency of R4 was above 95%. Particularly, the denitrification rate at 1,000 g/m³ · day loading was 98.96% for R4. High NO₃⁻-N removal efficiency was determined in R4 compared with other reactors. Through Ca²⁺ and alkalinity analyses, we calculated the supplied alkalinity from the packed CaCO₃ in the reactor. Sulfur-CaCO₃ complex pellet more effectively supplied alkalinity through the dissociation of CaCO₃ as compared with other media. Based on these results, sulfur-CaCO₃ complex pellet increased the pH buffering capacity while also providing the carbon source to the denitrifying bacteria. Denitrification efficiency of R4 was also higher than other reactors. ESEM pictures of sulfur-CaCO₃ complex pellet show higher porosity than that of the granular sulfur. Hence, more denitrifying bacteria attached on the sulfur-CaCO₃ complex pellet than on granular sulfur. It can be concluded that the sulfur-CaCO₃ complex pellet is a more suitable media for a sulfur oxidizing autotrophic denitrification process as it provides high denitrification efficiency.

Key Words : Sulfur-Oxidizing Autotrophic Denitrification, Sulfur-CaCO₃ Complex Pellet, Alkalinity, NO₃⁻-N Removal

요약 : 본 연구에서는 인공 폐수에 포함된 고농도의 NO₃⁻-N을 제거하기 위해 황 산화 독립영양 탈질공정으로 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 이용하여 탈질효율을 평가하였다. sulfur-CaCO₃ 복합 담체를 반응기(R4)에 충전하였다. 유입수 중 NO₃⁻-N 부하량이 200~1000 g/m³ · day일 때 sulfur-CaCO₃ 복합 담체를 충전한 반응기의 탈질효율은 95.0% 이상의 높은 탈질효율을 보였다. 특히 NO₃⁻-N의 부하량이 1000 g/m³ · day일 때의 R4의 평균 NO₃⁻-N 제거율은 98.7%로 sulfur-CaCO₃ 복합 담체를 충전한 반응기가 다른 반응기보다 높은 탈질 효율을 보였다. Ca²⁺와 알칼리도의 분석을 통해, 각 반응기에 충전된 CaCO₃에 의한 알칼리도 공급량을 보면 다른 반응기 보다 sulfur-CaCO₃ 복합 담체를 충전한 반응기에 존재하는 CaCO₃가 매우 효과적으로 해리되면서 알칼리도를 공급하였다는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 효과적으로 알칼리도가 공급되면서 황 산화 독립영양 탈질 과정에서 발생된 H⁺에 의해 저하된 pH를 보정하고 탈질 미생물의 탄소원을 공급하여 다른 반응기보다 높은 탈질 효율을 보인 것이다. ESEM을 사용하여 Sulfur-CaCO₃ 복합 담체의 표면을 측정 한 결과 황담체 표면보다는 sulfur-CaCO₃ 복합 담체의 표면에 많은 공극이 존재하여 미생물이 부착 할 수 있는 표면적이 증가되어 많은 미생물이 부착할 수 있어 탈질 효율을 증가시키게 된다. 결론적으로 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 이용한 황 산화 독립영양 탈질공정은 고농도의 NO₃⁻-N을 효과적으로 처리할 수 있었다.

주제어 : 황 산화 독립 영양 탈질, Sulfur-CaCO₃ 복합담체, 알칼리도, NO₃⁻-N 제거

1. 서 론

최근 공공수역의 수질보전을 위해서 다양한 정책적 노력과 재원투자를 계속하고 있다. 이러한 정책의 일환으로 그동안 규제대상에 포함되지 않았던 산업체에서 배출되는 폐수에

존재하는 질소와 인을 추가로 규제하고 있다.¹⁾

유기물이 충분한 폐수 중의 질소성분을 처리하기 위해서는 대부분 종속영양 탈질을 이용한 방법이 연구되어 활용되고 있다.^{2,3)} 그러나 비료제조업, 합판제조업, 농약제조업, 피혁제조업 등의 공업 폐수와 쓰레기 매립장에서 발생하는 침출수와 같이 C/N 비가 낮은 폐수는 종속영양 탈질법으로 처리가 곤란하고 유기물을 추가로 주입해야 하기 때문에 처리비용이 상승한다.^{4,5)} 이러한 문제점을 해결하기 위해 종속영양 탈질방법 대신 수소,⁶⁾ 철,⁷⁾ 황⁸⁾ 등을 이용한 독립영양 탈질

[†] Corresponding author
E-mail: wookjin@mju.ac.kr
Tel: 031-330-6687

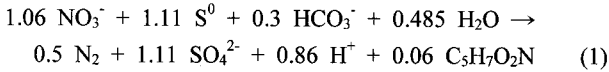
Fax: 031-337-2902

방법이 연구되고 있다.

황은 다른 물질에 비해 값이 싸고 효과적으로 탈질을 수행할 수 있으며, 발생하는 슬러지의 양이 작아 슬러지 처리비용이 작다. 이러한 장점 때문에 황을 이용한 독립영양 탈질 방법에 대한 연구가 활발하다.^{3,9,10)}

황 산화 독립영양 탈질 미생물인 *Thiobacillus denitrificans* 및 *Thiomicrospira denitrificans* 등은 여러 종류의 황 화합물(S⁰, S²⁻, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, SO₃²⁻)을 SO₄²⁻로 산화시키면서 탈질 반응을 진행한다.

황 산화 독립영양 탈질 반응식은 다음과 같다.¹¹⁾



반응식을 보면 1.06 mole의 NO₃⁻가 제거 될 때 0.86 mole의 H⁺이온이 생성되고 0.3 mole의 HCO₃⁻가 소모됨을 알 수 있다. 또한 H⁺이온이 생성되고 pH가 감소되므로 황 산화 독립영양 탈질 미생물의 탈질율을 저하시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 반응기내에 황과 함께 limestone, CaCO₃, NaHCO₃와 같은 물질을 주입하여 pH를 조절하고 알칼리도를 공급한다. Discoll¹²⁾은 황을 전자공여체로 하는 독립영양 탈질공정에서 limestone이 알칼리도 공급원으로 가능하다는 것을 발견하였고, Zhang과 Lampe³⁾이 실시한 회분식 실험에서는 황과 limestone의 최적부피비가 3:1이라는 것을 알 수 있었으며, Liu과 Koenig⁸⁾는 limestone을 주입하여 반응기내의 pH를 조절하는 공정을 개발하였다. 이러한 연구에서는 황 입자와 limestone 입자를 동시에 반응기에 충전하여 사용하였다. 이러한 공정은 원수 중 NO₃⁻-N 농도가 고농도일 때 제거효율이 매우 떨어진다. 이것은 알칼리도를 효과적으로 보충하기 어려웠기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 고농도의 NO₃⁻-N이 함유한 폐수를 효과적으로 처리하기 위한 황 산화 독립영양 탈질공정을 개발하고자 하였다. 이를 위해 황과 CaCO₃를 혼합하여 단일 덩어리로 만든 새로운 담체를 개발하고 이의 성능을 평가하고자 하였다. 이를 위해서 여러 개의 반응기에 본 연구에서 제조한 sulfur-CaCO₃ 복합담체와 황, CaCO₃를 각각 담체로 충전하여 각 공정의 처리효율을 평가, 비교하였다. 또한 운전 후 각 담체의 표면을 environmental scanning electron microscopy(ESEM)로 관찰하여 공정의 운전효율이 미치는 영향을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. Sulfur-CaCO₃ 복합담체 제조

Sulfur-CaCO₃ 복합담체는 분말 형태의 황과 CaCO₃를 질량비로 각각 9:11로¹⁵⁾ 혼합한 후, 가열하면서 교반을 한 후 물로 급냉시켜 제조하였다. 단단한 덩어리로 조제된 sulfur-CaCO₃ 복합담체는 5~10 mm의 크기로 파쇄하여 담체로 사용하였다.

Table 1. Composition of media for the enrichment of sulfur oxidizing dinitrification bacteria(*T. denitrificans* medium)

Mineral solution(in D.I water 1000 mL) -use 1.0 N KOH to adjust pH at 6.0		<i>Thiobacillus denitrificans</i> medium (in 1000 mL tap water)	
Chemicals	Composition(mg/L)	Chemicals	Composition(mg/L)
EDTA	500	KNO ₃	0.718
CaCl ₂	55.4	NH ₄ Cl	0.5
MnCl ₂ · 4H ₂ O	5.6	FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.01
CuSO ₄ · 5H ₂ O	15.7	NaHCO ₃	0.5
CoCl ₂ · 6H ₂ O	16.1	K ₂ HPO ₄	2.0
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	220.0	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.606
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	11.0	Mineral solution	40 mL
FeSO ₄ · 7H ₂ O	49.9		

2.2. 황 산화 독립영양 탈질 미생물의 배양

황 산화 독립영양 탈질 미생물의 배양을 위해 하수 처리장의 활성슬러지 40 L를 24시간 정지한 후 얻은 침전 슬러지에 *T. denitrificans* 배양용 배지의¹³⁾(Table 1) NO₃⁻-N 농도를 100 mg/L로 만들고, sulfur-CaCO₃ 복합담체 5 kg을 혼합하여 교반한 후 질소가스로 purging 하여 혐기성 상태로 만들어 황 산화 탈질 미생물을 배양하였다.

미생물의 배양 상태를 측정하기 위해 배양기간 동안 매일 시료를 취하여 0.45 μm의 GF/C 여과지로 여과 후 NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, PO₄³⁻, SO₄²⁻, MLSS 농도를 측정하였다. NO₃⁻-N의 농도가 10 mg/L 이하가 되면 상등수를 버리고 새로운 *T. denitrificans* 배양용 배지를 주입하였다. 이러한 방식으로 3주 동안 배양하였으며 배양된 슬러지를 반응기에 넣어 사용하였다. 배양온도는 25~30℃¹⁴⁾로 유지하여 배양하였다.

2.3. 반응기 set-up

황과 CaCO₃의 충전 형태와 본 연구에서 제조한 복합담체의 탈질성능 평가를 위해서 4개 반응기를 Fig. 1과 같이 설치하였다. 본 연구에 사용한 반응기의 부피는 각각 1500 cm³이고 유효운전 부피는 1000 cm³이었으나 반응기 유효부피의 80%에 해당하는 만큼 담체를 충전 시켰다. 황과 CaCO₃의 비는 회분식 실험을 통해 가장 효과적인 탈질 효율을 담체의 황과 CaCO₃ 조성은 9:11(w/w)으로 하여 황과 CaCO₃를 반응기에 충전하였으며, 각 반응기내 담체의 구성은 Table 2와 같다.

본 연구에 사용한 인공폐수는 수돗물 1000 mL에 718 mg/L KNO₃(100 mg/L as NO₃⁻-N), 120 mg/L K₂HPO₄, 12 mg/L NH₄Cl, 500 mg/L NaHCO₃, 2 mg/L MgCl₂ · 6H₂O, 0.1 mg/L FeSO₄ · 7H₂O를 주입하였으며, peristaltic pump를 이용하여 반응기에 정량적으로 주입시켰다. 주입된 NO₃⁻-N의 농도는 66일 까지는 200 mg/L, 93일 까지는 300 mg/L, 104일 까지는 400 mg/L, 104일 이후로는 500 mg/L로 변화시켰으며 hydraulic retention time(HRT)는 운전초기 24 hr로 느리게 하였고 실험 후 43일부터 HRT를 12 hr로 감소시켜 실험을 진행하였다.

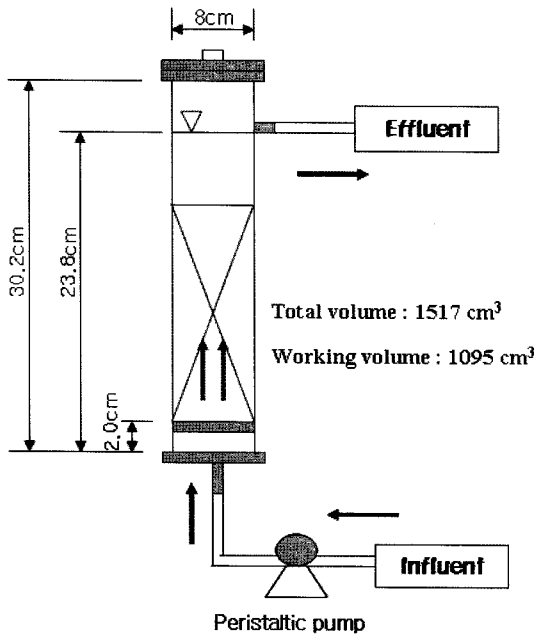


Fig. 1. Schematic diagram of the sulfur oxidizing denitrification column.

Table 2. Fixed media composition of reactors

Reactor Name	Packing Media
R1	Sulfur pellet(control)
R2	Upper part - CaCO ₃ pellet Lower part - Sulfur pellet
R3	Upper part - Sulfur pellet Lower part - CaCO ₃ pellet
R4	Sulfur - CaCO ₃ pellet

시료채취는 2~3일마다 유입수와 유출수를 채취하여 0.45 μm GF/C 여과지를 이용하여 여과한 후, pH, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, SO₄²⁻, Ca²⁺ 및 알칼리도를 분석하였다. pH는 pH meter(Orion, USA)를 사용하여 반응기의 유출부보다 1 cm 아래지점에서 측정하였으며, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, SO₄²⁻ 분석은 시료를 취한 후 ion chromatography(Waters 600s Controller, 626 pump, 432 Conductivity Detector, Alltech ERIS 1000HP Autosuppressor. USA, Column: IC-Pak™ Anion HR 4.6×75 mm HPLC column)로, Ca²⁺은 동일한 ion chromatography에 IC-Pak Cation M/D Column(3.9×150 mm)을 사용하여 분석하였다. 알칼리도는 standard method에¹⁶⁾ 따라 적정법으로 분석하였다. 운전이 끝난 후 담체로 사용된 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 취하여 황 입자 및 반응기에 주입되기 전 sulfur-CaCO₃ 복합담체의 표면특성을 ESEM(Model: FEI XL-30FEG, electron gun: Schottkey FEG)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 질산성 질소의 제거

Fig. 2는 반응기에 충전한 담체의 종류와 위치에 따른 NO₃⁻-N 제거율을 나타낸 것이다. 황과 CaCO₃를 상하단으로 나누어 주입 한 R2, R3반응기에서보다 Sulfur-CaCO₃ 혼합담체를 충전한 반응기 R4가 가장 효과적으로 NO₃⁻-N를 제거하였다. 특히 고농도의 NO₃⁻-N가 함유되어 있을 때와 HRT를 감소 하였을 때 NO₃⁻-N의 높은 제거효율을 유지하였다.

Table 3은 NO₃⁻-N의 부하량이 200 g/m³·day에서 1000 g/m³·day까지 상승하였을 때 각 반응기에서의 NO₃⁻-N의 평균 제거율을 나타낸 것이다. 반응기 R1~R3은 NO₃⁻-N의 부

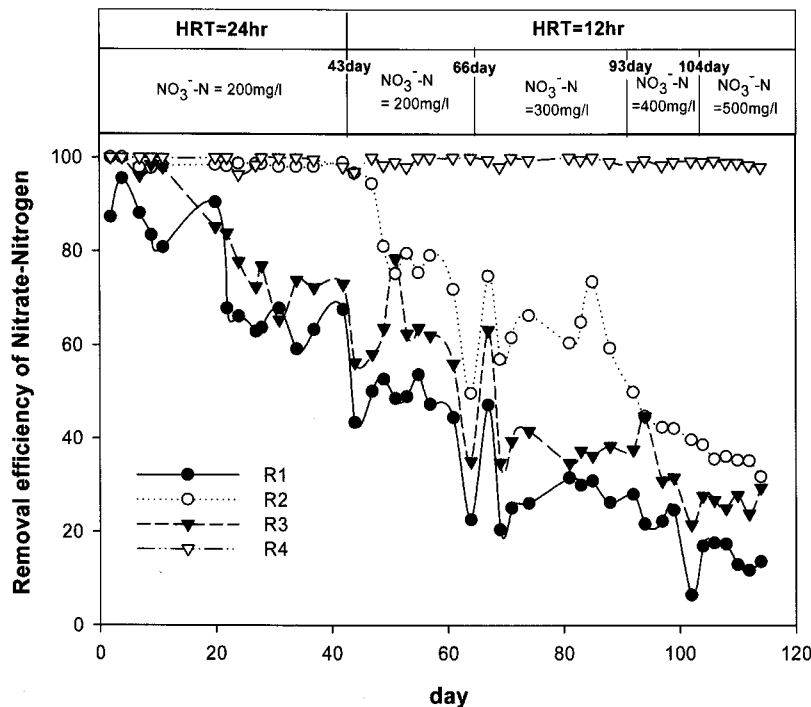


Fig. 2. Removal efficiency of nitrate nitrogen at different media types and location.

Table 3. Nitrate-nitrogen removal efficiency at different loading rate

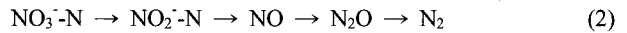
Loading rate (g/m ³ · day)	Average NO ₃ ⁻ -N removal efficiency(%)			
	R1	R2	R3	R4
200	74.58	98.55	83.81	99.46
400	45.90	78.15	59.58	99.15
600	28.55	63.12	40.40	99.34
800	18.40	41.53	31.32	99.02
1000	14.67	34.79	26.63	98.69

하량이 증가함에 따라 NO₃⁻-N의 제거율이 감소되었으며, 특히 1000 g/m³ · day일 때에는 NO₃⁻-N 제거율이 10~30%로 매우 낮은 효율을 보였다. 일반적으로 질소가 미생물의 성장에 필수적인 물질이지만 NO₃⁻-N가 높은 농도로 반응기에 유입될 경우 신진대사를 저해하는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 그러므로 고농도로 NO₃⁻-N이 황 산화 독립영양 탈질 미생물의 성장을 저해하였으며, CaCO₃에 의한 알칼리도 공급이 충분하지 않아 탈질 효율이 감소한 것이다. 하지만 Sulfur-CaCO₃ 복합 담체를 충전한 반응기 R4은 NO₃⁻-N 부하량이 변화하여도 NO₃⁻-N 제거율이 100% 가까운 제거 효율을 보였다. 이것은 다른 반응기에 주입된 CaCO₃ 보다 sulfur-CaCO₃ 복합 담체에 함유되어 있는 CaCO₃에 의해 알칼리도가 원활하게 공급되어 지면서 pH를 효과적으로 조절하였고 미생물의 탄소원으로 공급하면서 탈질 미생물이 잘 성장되어지면서 높은 탈질효율을 보이는 것이다. 또한 sulfur-CaCO₃ 복합담체의 경우 입자상의 황보다 공급이 많기 때문에 황보다 표면적이 넓어 많은 미생물이 부착될 수 있는 환경은 제공한 것도 높은 탈질 효율을 보이고 있는 이유라고 사료된다.

그리고 Vander Hock¹⁸⁾가 발표한 논문을 보면 실제 폐수를 유입을 시켜 황 산화 독립영양 탈질을 수행하였을 때의 최고 탈질 속도는 217 g/m³ · day이었고, Flere과 Zhang¹⁹⁾은 인공폐수를 사용하여 황 산화 독립영양 탈질을 수행하였을 때 600~700 g/m³ · day의 최고 탈질 속도를 유지할 수 있었다. 두 연구에서 모두 황이용 탈질 반응기의 기본 구성은 반응기 상단에는 CaCO₃를 충전하고 하단에는 황을 충전하는 방식으로 실험을 수행을 하였는데 본 연구에서 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 사용한 경우는 탈질효율이 1000 g/m³ · day에 가깝게 나타나 황과 CaCO₃를 상하단으로 충진을 시킨 공정보다 매우 효과적으로 탈질을 수행할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 CaCO₃를 상단에 충전 한 반응기에서 탈질율이 34.7%이고, 하단에 충전한 반응기에서 26.6%로 CaCO₃를 상단에 충전 했을 때 탈질효율이 높았다.

3.2. 아질산성 질소의 효과

일반적인 탈질화는 다음의 과정으로 NO₃⁻-N이 N_{2(g)}로 전환이 되면서 NO₃⁻-N 가 제거된다.



이 과정이 순차적으로 원활하게 진행되지 않을 경우 NO₂⁻-N, NO, N₂O가 반응기 내에 축적되어 미생물에 독성을 나타내며 탈질 반응에 저해요인이 된다.²⁰⁾ Fig. 3은 각 반응기의 NO₂⁻-N 농도의 변화를 보여준다. Fig. 3을 보면 반응기 R4을 제외한 나머지 반응기 R1~R3의 모든 반응기에서 NO₂⁻-N이 검출 되었다. NO₂⁻-N의 농도가 높은 R1, R3의 탈질 효율을 보면 다른 반응기보다 낮다. 이것은 반응기 내에 NO₂⁻-N

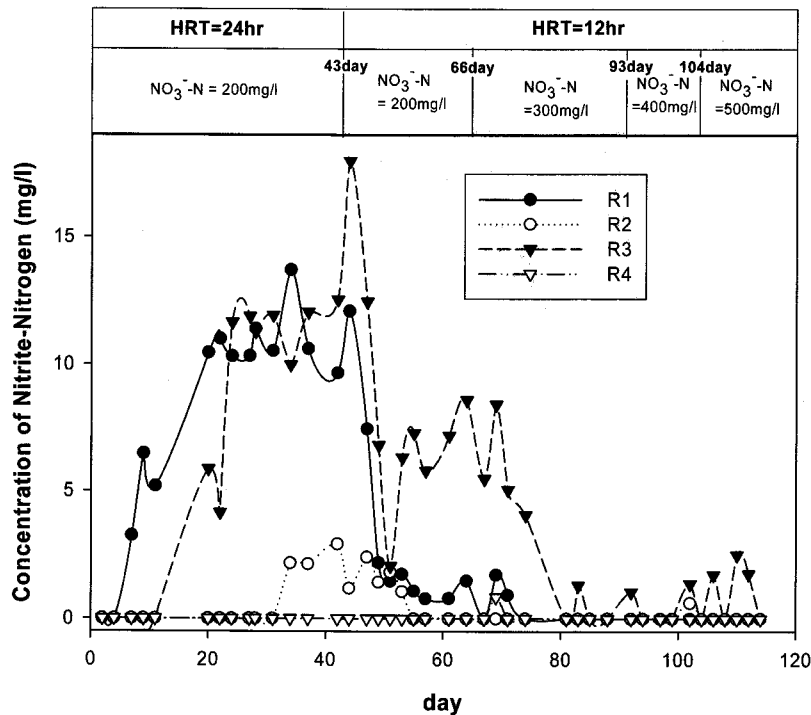


Fig. 3. Variation of Nitrite-Nitrogen concentration in each reactor.

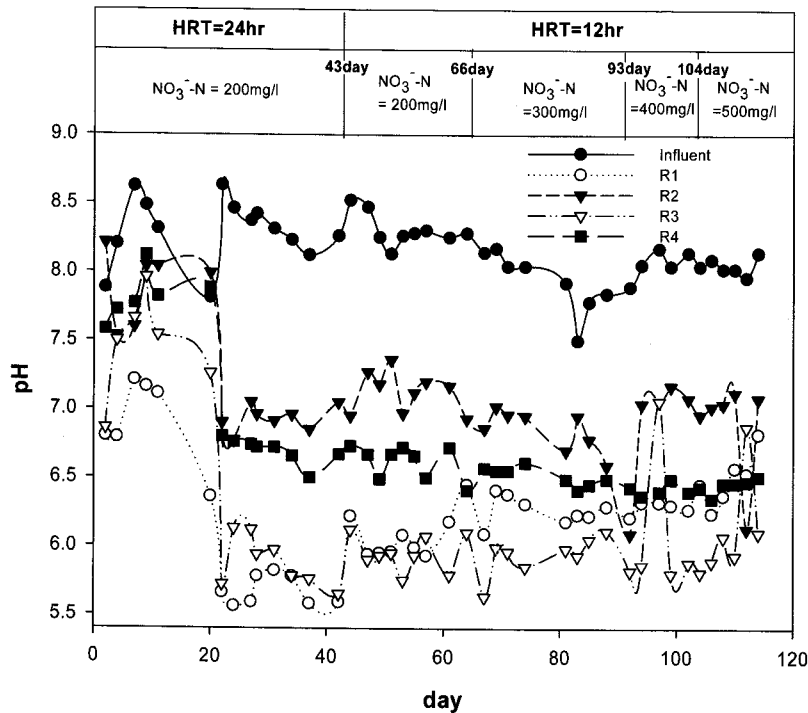


Fig. 4. pH profiles of reactors at different media types and location.

이 축적되면서 탈질 미생물에 독성물질로 작용하여 미생물의 활성을 저하시키며, 또한 성장도 저하시켜 탈질 효율을 저하시키게 되는 것이다.

3.3. 각 반응기의 pH 변화

황 산화 독립영양 탈질 반응에서 황 산화 독립영양 탈질 미생물의 최적 pH는 6.8~8.2이고,⁸⁾ 일반적인 황 산화 탈질 미생물의 한계 pH는 6.2로 알려져 있다.¹²⁾ 황 산화 독립영양 탈질반응식을 보면 NO_3^- 가 $\text{N}_2(\text{g})$ 로 탈질되면서 H^+ 가 0.86 mole이 발생되어 반응기의 pH가 6.2 이하로 떨어지면서 황 산화 독립영양 탈질 미생물에게 악영향을 미쳐 탈질효율을 떨어뜨리게 된다. 이러한 pH 감소를 막기 위해 limestone, NaHCO_3 , CaCO_3 를 반응기에 주입하여 pH를 중성으로 유지해야 한다.

Fig. 4는 황과 CaCO_3 의 충전 형태와 반응기에서 위치에 따른 각 반응기의 pH변화를 보여준다. Fig. 4를 보면 모든 반응기의 pH가 6~7 사이에서 변화하고 있는 것을 알 수 있다. 반응기 R1에서 R4의 평균 pH는 각각 6.24, 7.09, 6.19, 6.74였다. R1의 경우 황만을 충전한 반응기로서 pH가 많이 감소하지 않았는데 이것은 유입수에 주입해준 소량의 NaHCO_3 에 의해서 pH가 보정되어진 것이다. 하지만 다른 반응기 보다는 낮은 pH를 나타내고 있다.

R2와 R3의 pH의 변화를 비교해 보면 CaCO_3 를 반응기 하단에 충전한 반응기의 pH가 상단에 충전한 반응기보다 낮았다. 이것은 CaCO_3 가 하단에 있을 경우 입자상 황이 충전된 상단부에서 탈질반응이 일어나면서 발생하는 H^+ 이 CaCO_3 와 접촉하지 못하고 유출되므로 나타난 결과이다.

Sulfur- CaCO_3 복합 담체를 충전한 R4의 경우에는 다른 반

응기와 비슷한 pH를 보이고 있다. 하지만 동일한 시간동안 제거된 NO_3^- -N 양은 다른 반응기에 비해 2~3배 많으므로 다른 반응기 보다 발생하는 H^+ 이온도 2~3배 정도 많은 양이 발생하게 되어 다른 반응기 보다 pH를 더 저하시키게 될 것이다. 따라서 이론상으로는 용액의 pH가 다른 반응기에서보다 낮았어야 하지만 실제로는 다른 반응기와 비슷한 pH값을 보이고 있다. 이것은 반응기의 상단에 충전된 CaCO_3 보다 sulfur- CaCO_3 복합 담체에 포함되어 있는 CaCO_3 가 해리되어 지면서 알칼리도를 공급하여 pH 보정이 매우 잘 일어나 다른 반응기와 비슷한 pH를 나타내는 것이다, 이러한 결과를 통해 sulfur- CaCO_3 복합 담체의 pH 보정효과가 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 이렇게 pH 보정이 잘 일어나면서 탈질 효율이 다른 반응기에 비해 높은 것이다.

3.4. Ca^{2+} 의 생성

Fig. 5는 황 산화 독립영양 탈질과정 동안 각 반응기에서 발생한 Ca^{2+} 이온의 양과 각 반응기에서 제거된 NO_3^- -N의 양을 보여 준다. R1과 R3에서는 Ca^{2+} 가 거의 검출되지 않았으며 R2와 R4에서는 Ca^{2+} 의 농도는 NO_3^- -N 제거량과 거의 비례적으로 증가하였다.

Koenig는 실험을 통해서 pH가 감소할수록 limestone의 용해도가 증가한다고 보고 하였다.²¹⁾ Limestone과 CaCO_3 는 동일한 물질로서 CaCO_3 역시 낮은 pH상태에서 용해도가 증가할 것이다. CaCO_3 가 하단에 위치한 R3의 경우, 유입수가 CaCO_3 층을 먼저 통과한 후 탈질반응이 일어나기 때문에 반응기 하단에 pH는 유입수와 동일한 pH 8을 유지하였을 것으로 추측된다. Koenig의 실험에 의하면 pH가 7 이상이 되면 limestone이 용해되지 않는다고 하였다. 따라서 CaCO_3 가 반

용기 하단에서 해리 되지 않으면서 Ca²⁺의 이온의 농도가 0에 가까운 것이다. 이것을 통해 반응기에 하단에 CaCO₃를 충전할 경우 충전한 CaCO₃에 의해 pH를 보정하기 어렵다.

Fig. 5를 보면 R2는 NO₃⁻-N 부하량이 증가하여도 제거된 NO₃⁻-N의 양과 생성되는 Ca²⁺ 양이 일정하였다. 이것은 NO₃⁻-N 부하량이 증가하여도 제거된 NO₃⁻-N의 양이 일정하여 생성되는 H⁺양도 일정하게 되어 CaCO₃도 일정한 양 만이 해리되어 Ca²⁺의 농도가 일정하게 유지되는 것이다. R4의 경우 제거된 질산성 질소의 양이 증가 할수록 Ca²⁺의 농도가 증가 하였다. 이것은 황 산화 독립 영양 탈질과정에서 발생된 H⁺에 의해 pH가 저하되면서 CaCO₃가 용해되면서 Ca²⁺의 농도가 증가하게 되는 것이다. 즉, NO₃⁻-N 제거량이 증가하여 용액의 pH가 낮아져도 이것은 황입자 층에서의 현상으로 CaCO₃층에서는 이것보다 pH가 더 높아 CaCO₃의 해리가 충분하고 신속하게 일어날 수 없었던 것으로 사료된다. Sulfur-CaCO₃ 복합담체를 충전 시킨 R4는 NO₃⁻-N의 부하량 증가되면서 제거된 NO₃⁻-N의 양과 비례하여 생성된 Ca²⁺ 양이 증가되었다. 이것은 Sulfur-CaCO₃ 복합 담체의 경우 황과 CaCO₃를 상하단에 별도로 충전 시킨 것과는 다르게 황과 CaCO₃가 매우 근접하게 위치하고 있기 때문에 탈질반응에서 일어난 직후 발생한 H⁺에 의해 pH가 저하되면서 황과 근접하고 있는 CaCO₃가 쉽게 해리되면서 pH를 보정하고 알칼리도 공급하게 되어 제거된 NO₃⁻-N의 양과 비례하여 Ca²⁺가 생성되어 지는 것이다.

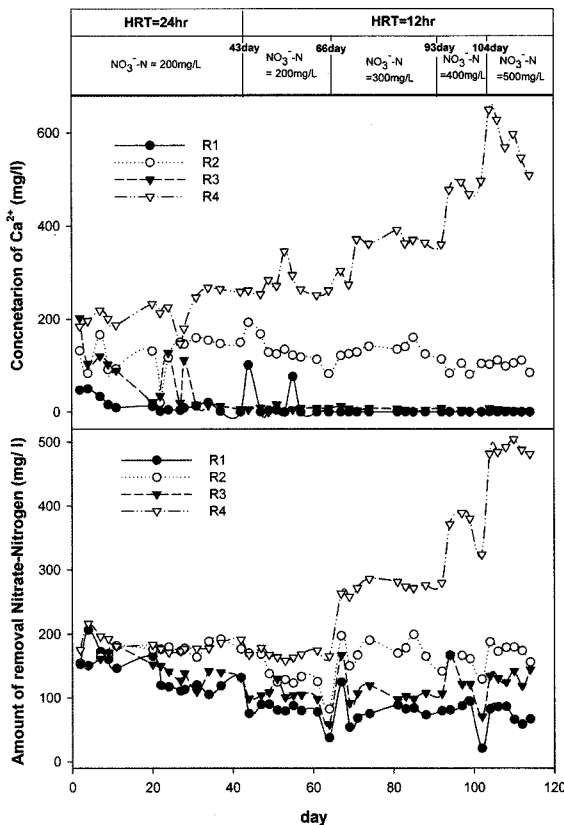


Fig. 5. Variation of amount of Ca²⁺ production and nitrate-nitrogen removal at different media types and location.

3.5. 알칼리도

반응기에 공급된 총 알칼리도의 양은 다음의 식을 이용해서 계산하였다.

$$Alk_{total}(mg/L \text{ as } CaCO_3) = Alk_{supply \text{ in } influent} + Alk_{CaCO_3} \quad (3)$$

여기서 Alk_{total}은 반응기에 총 공급된 알칼리도의 총량, Alk_{supply in influent}은 유입수로부터 공급된 알칼리도의 양, Alk_{CaCO₃}은 반응기에 충전되어 있는 CaCO₃에 의해 공급된 알칼리도의 양이다.

반응기에 충전되어 있는 CaCO₃에 의한 알칼리도 공급량은 다음과 같이 계산을 하였다. 반응기에 충전되어 있는 CaCO₃는 다음과 같이 해리가 되어진다.



식 (4)를 이용해서 CaCO₃에 의해서 공급되는 알칼리도의 양을 Ca²⁺의 농도로 계산을 하면 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$Alk_{CaCO_3}(mg/L \text{ as } CaCO_3) = 2.413 \times (Ca^{2+}_{out} - Ca^{2+}_{in}) \quad (5)$$

여기서 Ca²⁺_{in}은 유입수의 Ca²⁺이 농도, Ca²⁺_{out}는 유출수의 Ca²⁺ 농도이다.

$$Alk_{supply \text{ in } influent}(mg/L \text{ as } CaCO_3) = (Alk_{in} - Alk_{out}) \quad (6)$$

여기서 Alk_{in}은 유입수의 알칼리도 농도이고, Alk_{out}은 유출수의 알칼리도 농도이다.

(4) 식에 (5), (6) 식을 대입을 하면 반응기에 공급된 총 알칼리도의 양은 다음과 같이 계산을 할 수 있다.

$$Alk_{total}(mg/L \text{ as } CaCO_3) = 2.413 \times (Ca_{out} - Ca_{in}) + (Alk_{in} - Alk_{out}) \quad (7)$$

그리고 황 산화 독립영양 탈질 과정에서 NO₃⁻-N가 제거되면서 소모되는 알칼리도는 식 (1)을 사용하여 다음과 같이 계산을 할 수 있다.

$$Alk_{consumed} = 3.91 \times (N_{in} - N_{out}) \quad (8)$$

여기서, Alk_{consumed}은 NO₃⁻-N가 제거되면서 소모되는 알칼리도 양이고, N_{in}은 유입수의 NO₃⁻-N의 농도, N_{out}은 유출수의 NO₃⁻-N의 농도이다.

식 (6), (7)을 계산을 하여 이론적으로 소모되는 알칼리도 양 /반응기에 공급된 총 알칼리도양의 비를 구할 수 있었다. Fig. 6은 실험기간동안의 이론적으로 소모되는 알칼리도 양/반응기에 공급된 총 알칼리도양의 비를 보여준다.

Fig. 6을 보면 다른 반응기보다 sulfur-CaCO₃ 복합 담체를 충전한 반응기의 이론적으로 소모되는 알칼리도양/반응기에 공급된 총 알칼리도양의 비가 실험기간동안 대부분 1.0 이하

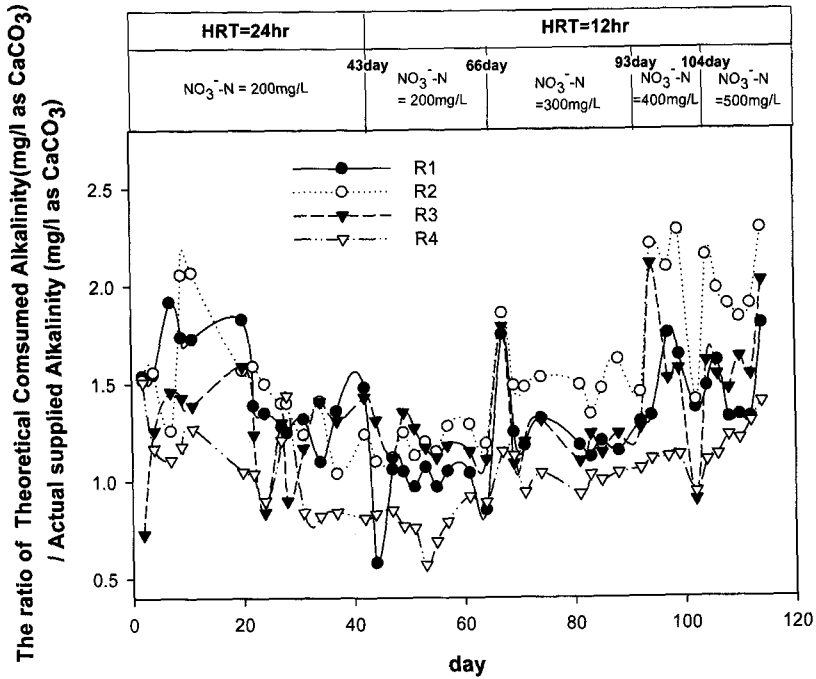


Fig. 6. The ratio of theoretical consumed alkalinity/actual supplied alkalinity in each reactor.

의 값을 나타내었다. 이것으로 보아 이론적으로 소모되는 알칼리도보다 많은 양의 알칼리도가 공급되었다는 것을 알 수 있었다. 하지만 다른 반응기 R1~R3은 그 값이 1.0 이상의 값을 나타내었다.

특히, NO₃⁻-N의 부하량이 800 g/m³·day 이상일 때 R1~R3의 이론적으로 소모되는 알칼리도양/반응기에 공급된 총 알칼리도양의 비가 1.5~2 사이로 알칼리도가 매우 부족하여 탈질율을 저하시키는 요인으로 작용했을 것이다.

3.6. 질산성 질소 제거량에 따른 황산염의 생성

Fig. 8은 각 반응기에서 황 산화 독립영양 탈질과정에서 발생된 SO₄²⁻의 농도/제거된 NO₃⁻-N의 농도의 비를 나타내고 있다. 황 산화 독립영양탈질 반응식으로부터 이론적인 SO₄²⁻/NO₃⁻-N 농도비를 구하면 6.6이다. 본 실험에서 측정된 결과를 바탕으로 한 발생된 SO₄²⁻의 농도와 제거된 NO₃⁻-N 농도의 비는 R1, R2, R3에서 각각 4.67, 5.43, 5.44로 이론적인 값보다 작다. 이것은 CaCO₃가 해리되면서 생성되는 Ca²⁺과

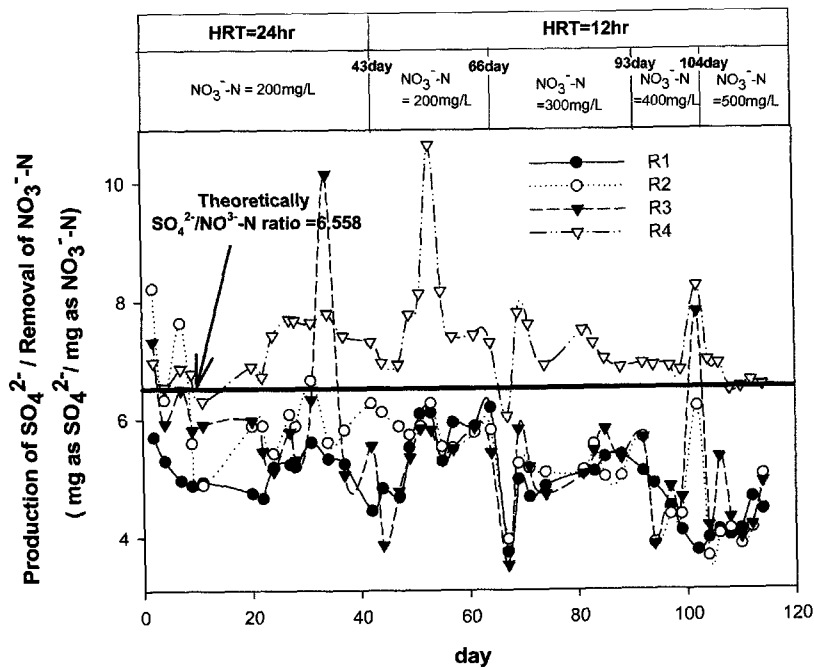
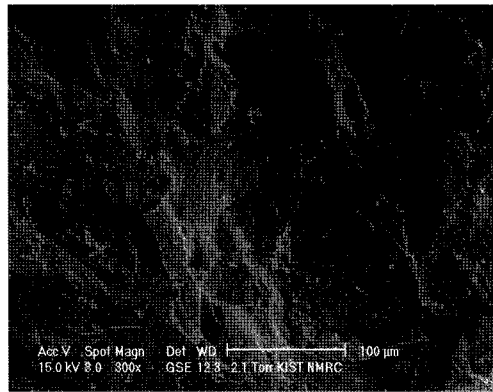
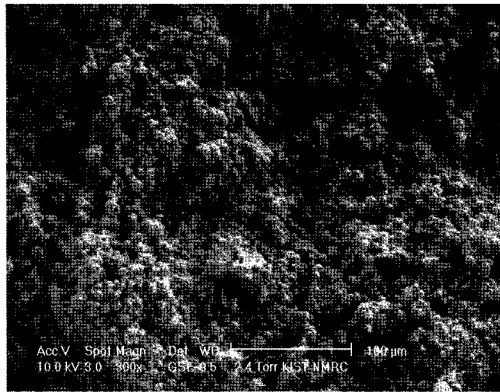


Fig. 7. Sulfate production per nitrate-nitrogen removal profile in each reactor.



(a) pellet sulfur



(b) Sulfur-CaCO₃ pellet

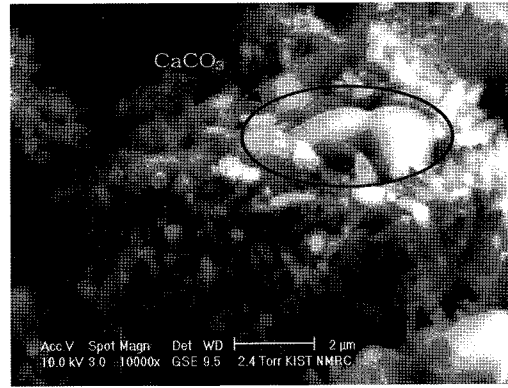
Fig. 8. Environmental Scanning Electron Microscopy(ESEM) photograph of pellet sulfur and sulfur-CaCO₃ pellet surfaces.

황산화 탈질 과정에서 생성되는 SO₄²⁻가 다음과 같이 반응하면서 염을 생성하여 발생된 SO₄²⁻의 농도/제거된 NO₃⁻-N의 농도의 비가 작은 것이다. 반응기 R4는 이론적인 농도비보다 대체로 높은 것을 볼 수 있었는데 이것은 제거된 NO₃⁻-N의 양에 대한 것보다 많은 양의 SO₄²⁻가 발생을 한 것인데, 이것은 반응기내의 황 산화 미생물인 *T. thiooxidans* 등의 활동이 다른 반응기에 비해서 왕성했다는 또 다른 증거라고 할 수 있다.

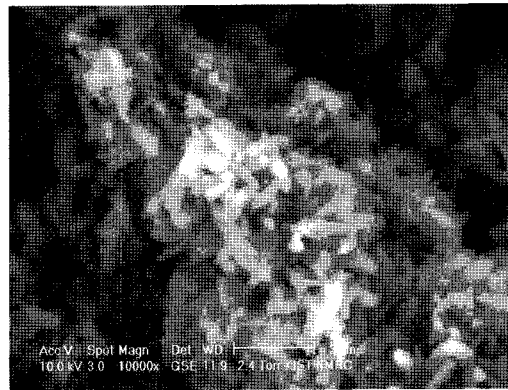


3.7. Sulfur-CaCO₃ 복합담체의 특성

Fig. 8은 입자상의 황 담체와 황 산화 독립영양 탈질 반응에 사용 전후의 sulfur-CaCO₃ 복합담체 표면을 ESEM으로 찍은 사진이다. 황(Fig. 8(a))의 경우 표면이 매우 매끈하고 공극이 거의 없으며, sulfur-CaCO₃ 복합담체(Fig. 8(b))의 경우 공극이 많은 것을 관찰하였다. 즉 sulfur-CaCO₃ 복합담체 제조과정에서 생성된 가스가 빠져 나가면서 생성된 공극으로 비표면적이 넓어졌으며, 미생물이 많이 부착할 수 있다. 이러한 결과 많은 미생물이 담체에 부착하게 되어 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 충전한 반응기는 NO₃⁻-N 부하량이 증가하여도 실제 NO₃⁻-N의 제거율이 감소하지 않고 가장 높게 유지하는 것이다.



(a) Sulfur-CaCO₃ pellet-Before



(b) Sulfur-CaCO₃ pellet-After

Fig. 9. Environmental Scanning Electron Microscopy(ESEM) photograph of Sulfur-CaCO₃ pellet surfaces (a) before and (b) after denitrification process.

Fig. 9는 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 사용하기 전과 사용 후의 ESEM의 사진이다. Sulfur-CaCO₃ 복합담체 사용 전후의 표면을 보면 복합 담체에 함유되어 있던 CaCO₃가 소모된 것을 볼 수 있었다. 이러한 것을 보아 sulfur-CaCO₃ 복합담체에 의해서 알칼리도가 효과적으로 공급되었다는 것을 알 수 있었고, 이것은 생성된 Ca²⁺ 양을 통해서 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 인공 폐수에 포함된 고농도의 NO₃⁻-N을 제거하기 황 산화 독립영양 탈질공정으로 황과 CaCO₃를 혼합하여 제조한 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 이용하여 탈질효율을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Sulfur-CaCO₃ 복합담체가 황과 CaCO₃를 상하단으로 충전한 반응기 보다 효과적으로 CaCO₃가 해리되면서 알칼리도를 공급하여 pH를 보정하고, 또한 탄소원을 공급하여 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 충전한 반응기가 황과 CaCO₃를 상하단으로 충전한 반응기보다 높은 탈질 효율을 보였으며, 특히 NO₃⁻-N 부하량이 1000 g/m³·day 일 때 90% 이상의 높은 탈질 효율을 보였다. Sulfur-CaCO₃ 복합담체의 표면의 많은 공극이 존재하여 미생물이 부착할 수 있는 표면적이 증가하여 황과 CaCO₃를 상하단으로 충전한 반응기보다 높은 탈질 효율을 보이는 것이다.

이상의 결과로 미루어보아 sulfur-CaCO₃ 복합담체를 이용한 황산화 독립영양 탈질공정은 고농도의 NO₃⁻-N를 함유한 폐수의 처리에 매우 효율적으로 이용할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 바이오그린21사업(과제번호: 2005-0401-034-750-142-01-00)의 지원에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

1. Ministry of Environment Home Page, <http://www.me.go.kr/>, July(2001).
2. Lampe, D. G., Zhang, T. C., "Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification," In: Proceeding of the 1996 HSRC/WERC Joint Conference on the Environment, Albuquerque, New Mexico, 21-23 May, 444~458(1996).
3. Zhang, T. C., Lampe, D. G., "Sulfur Limestone autotrophic denitrification processes for the treatment of nitrate-contaminated water: batch experiment," *Water Res.*, **33**(3), 599~608(1999).
4. Koenig, A., Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental," *Water Sic. Tech.*, **34**(5-6), 469~476(1996).
5. Batchelor, B., Lawrence, A. W., "Autotrophic denitrification using elemental sulfur," *J. WPCF*, **50**, 1986~2001(1978).
6. Kurt, M., Dnn, I. J., Bourne, J. R., "Biological denitrification of drinking water using autotrophic organics with H₂ in a fluidized bed biofilm reactor," *Biotechnol. Bioengng.*, **29**, 493~501(1987).
7. Brian, A. T., Lenly, J. W., Alvarez, J. J., "Fe(0)-supported autotrophic denitrification," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 634~639(1998).
8. Liu, L. H., Koenig, A., "Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments," *Process Biochem.*, **37**(8), 885~895(2002).
9. Batchelor, B., Lawrence, A. W., "Autotrophic denitrification using elemental sulfur," *J. WPCF*, **50**, 1986~2001(1978).
10. Claus, G., Kutzner, H. J., "Autotrophic denitrification by thiobacillus denitrificans in a packef in a packed," *Applied Microbial. Biotechnol.*, **22**, 289~296(1985).
11. Koenig, A., Liu, L. H., "Kinetic model of autotrophic denitrification," *Water Res.*, **35**(8), 1960~1978(2001).
12. Discoll, B., "The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification," *J. Water Pollut. Control Federation*, **50**, 569~577(1978).
13. Ronald, M., Atlas Edited by Lawrence. C Parks, "Handbook of Microbiological Media," CRC Press(2000).
14. Lens, P. N. L., Hulstoffs, L. P., "Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution Principles and Engineering," IWA publishing, 415~447(2000).
15. 심동민, 권은미, 정육진, 진창숙, 박대원, "배치식 실험을 통한 황 복합 담체의 황/CaCO₃ 혼합비가 황이용 탈질 효율에 미치는 영향", 대한환경공학회, 춘계학술연구발표회 논문집, 경성대학교, 부산, pp. 145(2004).
16. APHA, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 20th American Public Health Association, Washington D.C, USA(1998).
17. Sigmund, F., "Principles of Environmental Toxicology," American Chemical Society, Washington D.C., USA(1997).
18. Van der Hock, J. P., Kappelhof, J. W. N. M., Hijnen, W. A. M., "Biological nitrate removal from ground water by sulfur/Limestone denitrification," Extended summaries-Environmental Biotechnology Group Meeting, 197~200 (1998).
19. Flere, J. M., Zhang, T. C., "Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification process," *J. Envir. Eng.*, **8**(125), 721~729(1999).
20. Halling-Sorensen, B., Jorgensen, S. E., "The removal of nitrogen compounds from wastewater," Elsevier science publishers B. V. Netherlands, 119~137(1993).
21. Koenig, A., Lin, L. H., "Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactor," *J. Biotech.*, **99**, 161~171(2002).