

침지형 황 탈질 모듈을 이용한 고속의 질소제거

High-Rate Nitrogen Removal using a Submerged Module of Sulfur-Utilizing Denitrification

문진영 · 황용우* · 가미선

Jin-young Moon · Yong-woo Hwang* · Mi-sun Ga

인하대학교 환경공학과

(2007년 4월 9일 논문 접수; 2007년 8월 1일 최종 수정논문 채택)

Abstract

This study aims to develop a sulfur-using denitrification process which is possible a renovation to advanced treatment plant submerging a simple module in activated sludge aeration tank. At first, the impact factor of sulfur-using denitrification was appreciated by the batch test. Secondly, reflecting a dissolved oxygen effect of sulfur-using denitrification that was confirmed by the batch test, in a continuous nitrification/sulfur-using denitrification, high-rate nitrogen removal reaction was induced at optimum condition controlling DO concentration according to phases. Also, inside and outside of sulfur-using denitrification module was covered with microfilter and the module was considered as an alternative of clarifier. Result of batch test for sulfur-using denitrification, $\text{NO}_2\text{-N}$ was lower for consumption of alkalinity and sulfur than that of $\text{NO}_3\text{-N}$. These results revealed the accordance of theoretical prediction. In continuous nitrification/sulfur-using denitrification experiment, actual wastewater was used as a influent, and influent nitrogen loading rates were increased 0.04, 0.07, 0.11, 0.14kg N/m³·day by changing hydraulic retention times. At this time, nitrogen loading rates of packed sulfur were increased 0.23, 0.46, 0.69, 0.93kg N/m³·day. As a result, nitrification efficiency was about 100% and denitrification efficiency was 93, 81, 79, 72%. Accordingly, nitrogen removal was a high-rate. Also the module of sulfur-using denitrification covered with microfilter did not make a fouling phenomena according to increased flux. And the module was achieved effluent suspended solids of below 10mg/L without a clarifier. In conclusion, it is possible a renovation to advanced treatment plant submerging a simple module packed sulfur in activated sludge aeration tank of traditional facilities. And the plant used the module packed sulfur is expected as a effective facilities of high-rate and the smallest.

Key words: denitrification, Submerged Module, DO concentration

주제어: 탈질반응, 침지형 모듈, DO농도

1. 서 론

일반적으로 기존 하수처리장에서는 경제적인 생물학적 수처리 방법으로 표준활성슬러지 공법을 이용하고 있다. 그러나 표준활성슬러지 공법은 유기물을 주 제거 물질로 하기 때문에 영양염류가 미처리된 채로 방류되어 상수원의 부영양화를 가중시키고 있는 실정이다. 따라서 강화되고 있는 질소와 인의 규제에 적합한 처리수질을 보장하기 위해서는 이를 고도 처리할 수 있도록 기존 하수처리 시설에 추가적인 시설의 설치 또는 기존 시설의 개조가 필연적으로 요구되고 있다.

본 연구에서는 기존 시설의 개조를 통한 고도처리 방법으로, 기존 하수처리시설 내부에 간단한 모듈을 추가 설치함으로써 고도처리가 가능한 황 탈질 공정을 개발하고자 하였다(환경부, 2004). 황 탈질 공정은 독립영양탈질로서 생물학적 탈질공정 시 전자공여체로 유기물 대신 황을 이용하므로 낮은 C/N비를 갖는 국내 하수의 처리에 있어 매우 적합한 공정으로 다양한 연구(변 등, 2000; 이 등, 2000; 추 등 2002; Oh 등, 2002; 이 등, 2003; 이 등, 2004)가 진행되어 왔다. 본 연구에서는 황 탈질 공정의 도입을 위한 구체적인 형태로서 기존 하수처리장의 포기조 내에 원통형 황 탈질 모듈을 침지시켜 중앙부분으로부터 유출시키는 공정을 개발하였다. 황 탈질 모듈의 내·외부에는 microfilter를 사용하여 기준치 이하의 유출 SS 농도를 유지하면서도 백(2004)의 실험에서 발생한 membrane fouling 현상에 의한 문제점을 배제하였고 나아가 최종침전지를 생략할 수 있는 방안을 마련하였다.

본 연구의 목적은 기존 하수처리시설 내에 간단한

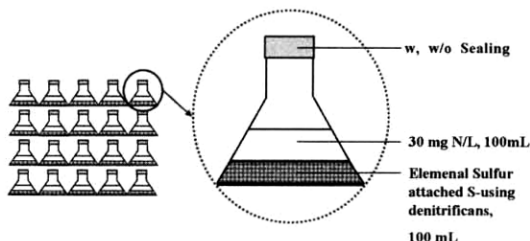


Fig. 1. Experimental devices of impact factors for sulfur-using denitrification.

게 설치 가능한 고효율의 황 탈질 모듈을 개발하는 것이다. 이를 위하여 Lab-scale의 회분식 실험과 연속식 실험을 통하여 질산화 및 황이용 탈질에 대한 영향인자를 파악하고 부하증가에 따른 질소제거 속도를 측정하였다.

본 연구를 통해 국내의 일반 하수처리장 내에 설치가 간단하면서도 질소제거효율이 우수한 고도처리시설로서 하나의 모형을 제시하고자 하였고, 이는 타 공정에 비하여 경제적이고 컴팩트하게 적용가능하기 때문에 매우 광범위하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

우선 회분식 실험에서 황이용 탈질의 영향인자를 파악하기 위해 사용된 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 300mL 용량의 삼각플라스크에 황이용 미생물을 부착시킨 입상황을 100mL 투입하고, NO₂-N 또는 NO₃-N를 함유한 유입수를 200mL 주입하였다. 입상황의 물리적인 성상을 Table 1에 나타내었으며, 입상황은 체거름을 통하여 기존의 연구(Koening과 Liu, 1997; Koening과 Liu, 2001)에서 탈질효율이 입증된 3~5mm 정도의 크기를 사용하였다. 황 탈질 미생물의 식종은 기존에 운전되고 있던 황이용 탈질 반응기로부터 공급받아 사용하였다. 또한, 황이용 탈질 시 대기 중 산소의 영향 유무에 따른 실험을 실시하기 위하여 삼각 플라스크 상부의 개폐(open, closed)에 따른 실험장치를 구성하였다.

연속실험에서는 넓이와 폭이 각각 29cm이고, 유효높이 22cm로 유효부피가 18,502cm³인 사각형의 반응조 내부에 황 탈질 모듈을 침지시킨 형태를 사용하였으며 그 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 원통형 황 탈질 모듈은 플라스틱 케이싱으로 형태를 갖춘 후, 내·외부에 최종침전지 대신 여과 기능을 수행할 수

Table 1. Characteristics of the granular sulfur used in the experiment

Effective size (mm)	Uniformity coefficient	Porosity (%)	Packing density (kg · media/L)
3.36	1.25	35.0	1.1

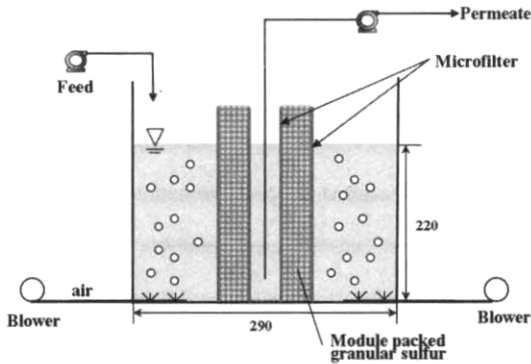


Fig. 2. Experimental apparatus of submerged MBR(Microfilter Bioreactor) packed with granular sulfur (Unit: mm).

있는 microfilter(pore size: 25, 50 μ m)를 설치하였다. 황 탈질 모듈의 내·외부 원통의 직경은 각각 5, 14 cm로 하였다. 두 개의 원통 사이 부분에 황이용 탈질 미생물을 부착시킨 입상황을 전체 반응조 부피의 약 15%로 충전 하였으며 입상황은 회분식 실험과 동일한 크기를 사용하였다. 황 탈질 모듈의 외부는 질산화조를 형성시키고, 황 탈질 모듈은 탈질조의 역할을 하였다. 유출방식은 유입수가 자연적인 수류에 의해 질산화 및 탈질 반응을 거치면서 황 탈질 모듈 중앙의 작은 원통 내로 이동하게 되고, 이를 펌프(Masterflex Model. No.7553-14, Cole-Parmer Instrument)를 이용하여 배출되도록 구성하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 황탈질 영향인자 실험

NO₂-N 및 NO₃-N에 대한 황이용 탈질의 회분식 실험을 실시하여 이론적인 황과 알칼리도의 소모량과 실험결과를 비교하고, 그 외 황이용 탈질 시의 영향인자를 파악하고자 하였다. 우선 300ml의 삼각플라

스크를 이용하여 황이용 미생물을 부착시킨 입상황을 100ml 주입하고, 이에 질소농도(NO₂-N, NO₃-N) 30mg/L의 용액 100ml를 주입한 후, 시간 간격(0, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 24hr)에 따라 샘플링을 실시하여 분석하였다. 영향인자 실험에 대한 각 Mode별 실험조건은 Table 2와 같다.

2.2.2. 연속 질산화-황탈질 실험

호기조에 사용한 식종슬러지와 반응조 내 유입수는 인천 S하수처리장에서 채취하였다. 식종슬러지는 초기 농도로 2,400mg MLSS/L 정도를 사용하였고, 유입수는 하수처리장의 유입 실패수를 침전시켜 그 상등수를 사용하였다. 실험에 사용한 유입수의 성상을 Table 3에 나타내었다.

유입수 내 알칼리도 함유량은 150~280mg CaCO₃/L로 완전한 질산화-황탈질 반응을 위하여 중탄산 나트륨으로 약 400mg CaCO₃/L의 알칼리도를 보충해 주었다. 알칼리도의 공급량은 화학 양론식을 통해 질산화에 소모되는 알칼리도를 7.14g CaCO₃/g NH₄⁺-N(Villaverds 등, 1997)로, 황-이용 탈질에 필요한 알칼리도를 4.57g CaCO₃/g NO₃-N(Driscoll과

Table 3. Characteristics of influent

Item	Influent Wastewater
pH	7.5-8.5
Alkalinity (mg/L)	150-280
BOD ₅ (mg/L)	40-60
COD _{cr} (mg/L)	80-150
TKN (mg/L)	30-40
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	20-30
NO ₃ -N (mg/L)	< 1
NO ₂ -N (mg/L)	-
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	100-500

Table 2. Experimental conditions for batch denitrification of NO₂-N and NO₃-N

Mode	e ⁻ acceptor	Condition	Solute Composition
I	NO ₂ -N	open	• 30mg/L NO ₂ -N 100mL + 0, 0.5, 1, 2, 3 times of theoretically required alkalinity
		closed	• 30mg/L NO ₂ -N 100mL + 1 times of theoretically required alkalinity
II	NO ₃ -N	open	• 30mg/L NO ₃ -N 100mL + 0, 0.5, 1, 2, 3 times of theoretically required alkalinity
		closed	• 30mg/L NO ₃ -N 100mL + 1 times of theoretically required alkalinity
III	O ₂	open	• water 100mL + 16mgCaCO ₃ /L • water 100mL + 150mgCaCO ₃ /L

*Theoretically required alkalinity ; Mode I (16 mg CaCO₃/L), Mode II (150mg CaCO₃/L)

Table 4. Nitrogen loading rate

Phase	Operation day	HRT (Hydraulic retention time, hr)	Loading rate (kg N/m ³ -day)	
			both tanks	anoxic tank
Phase I	30	24	0.04	0.23
Phase II	30	12	0.07	0.46
Phase III	20	8	0.11	0.69
Phase IV	20	6	0.14	0.93

Bisonghi, 1978)로 산정하였다.

연속 질산화-황탈질 실험은 20℃의 항온실에서 실패수를 적용하여 수리학적 체류시간을 감소시킴으로써 유입 질소부하를 평균적으로 0.04, 0.07, 0.11 및 0.14kg N/m³-day로 하여 실험을 실시하였다. 이에 따른 황 탈질 모듈에 대한 평균적인 질소부하는 0.23, 0.46, 0.69 및 0.93kg N/m³-day이었다. 연속 질산화-황탈질 실험에 대한 운전조건을 **Table 4**에 나타내었다.

2.3. 분석

유입수 및 유출수의 시료분석은 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-N, NO₂-N 그리고 SO₄²⁻ 등의 음이온 분석은 0.45 μm membrane으로 여과한 후 음이온분석용 column(Transgenomic, ICsep ANSC)과 conductivity detector(Waters, 432 Conductivity Detector)가 부착된 Ion chromatography(Dionex, DX-500)로 분석하였다. 각각의 실험 항목 및 분석방법을 **Table 5**에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황 탈질 영향인자 실험(회분식 실험)

황 탈질 영향인자 도출을 위한 실험으로 NO₂-N과 NO₃-N를 각각 유입수로 사용하여 회분식 실험을 실시하였으며, 그에 따른 알칼리도 및 산소 영향에 대하여 파악하였다. 기존의 일반적인 미생물 식인 CH_{1.4}O_{0.4}N_{0.2}(=C₃H₇O₂N)는 황이용 탈질 미생물을 대상으로 한 것이 아니기 때문에 이를 이용한 황이용

Table 5. Analytical Methods

Item	Analytical Methods
TKN NH ₄ -N	Macro Kjeldahl Method of Standard Methods
COD _{Cr}	Dichromate Reflux Method of Standard Methods
BOD	5-day BOD Test of Standard Methods
Alkalinity	Titration Method of Standard Methods
DO	DO meter (YSI Model 58)
pH	pH meter (ORION 720A)
NO ₂ -N NO ₃ -N SO ₄ ²⁻	Ion Chromatography(Dionex, DX-500)

탈질 반응식은 알칼리도 및 황의 소모량을 추정하기에 부정확하다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 실험에 사용한 황이용 탈질 미생물에 대하여 원소분석기를 이용하여 무게중량비로 CHONS에 대한 값을 얻었고, 그 값을 각 원소의 원자량으로 나누어 산정한 몰 비로서 새로운 미생물 세포식(CH_{1.643}O_{0.533}N_{0.166}S_{0.020})을 수립하였다. 새로운 미생물 세포식으로부터 황이용 탈질에 대한 화학양론식을 수립하여 **Table 6**에 나타내었다.

3.1.1. NO₂-N 탈질에서 알칼리도 영향

NO₂-N를 유입수로 사용하여 황 탈질을 실시한 결과 및 그에 따른 알칼리도 소모량의 변화를 각각 **Fig. 3**, **Fig. 4**에 나타내었다. 산소의 영향 하(open)에서 알칼리도의 주입량을 이론적 요구량의 0~3배 까지 달리하여 공급한 결과, 알칼리도 주입량의 증가에 따라 질소제거량이 증가하는 것으로 나타났으며, 알칼리도의 소모량은 실제 황 탈질시 화학양론식에서 산정된 이론적 알칼리도 요구량(0.5g CaCO₃/g NO₂-N,

Table 6. Stoichiometry of sulfur-utilizing autotrophic denitrification by empirical formula including S element

e ⁻ donor	e ⁻ acceptor	Stoichiometry
S	NO ₂ ⁻	0.167S + 0.293NO ₂ ⁻ + 0.027CO ₂ + 0.042H ₂ O → 0.027CH _{1.643} O _{0.533} N _{0.166} S _{0.020} + 0.167SO ₄ ²⁻ + 0.144N ₂ + 0.041H ⁺
S	NO ₃ ⁻	0.167S + 0.140 NO ₃ ⁻ + 0.066CO ₂ + 0.149H ₂ O → 0.066CH _{1.643} O _{0.533} N _{0.166} S _{0.020} + 0.167SO ₄ ²⁻ + 0.065N ₂ + 0.192H ⁺
S	O ₂	0.167S + 0.19O ₂ + 0.007NO ₃ ⁻ + 0.045CO ₂ + 0.199H ₂ O → 0.045CH _{1.643} O _{0.533} N _{0.166} S _{0.020} + 0.167SO ₄ ²⁻ + 0.325H ⁺

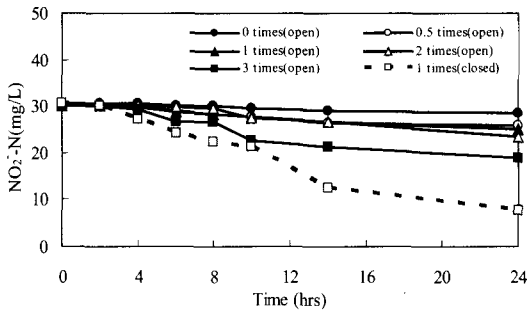


Fig. 3. Changes in NO₂-N with various alkalinity.

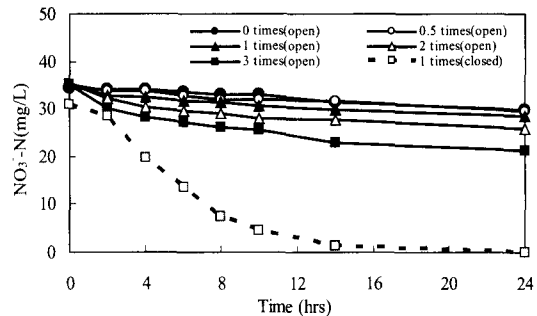


Fig. 5. Changes in NO₃-N with various alkalinity.

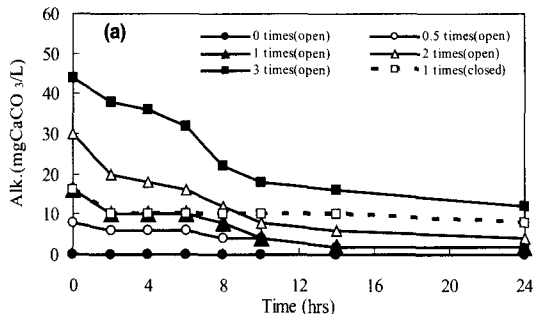


Fig. 4. Changes in alkalinity with various alkalinity.

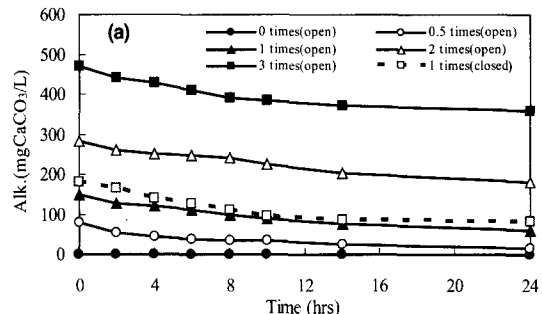


Fig. 6. Changes in alkalinity with various alkalinity.

4.9g CaCO₃/g NO₃⁻-N보다 더 많은 알칼리도가 소모되었음을 확인할 수 있었다. 한편, 산소 영향을 배제(closed)한 경우에는 이론적인 알칼리도를 주입하고도 질소 제거량이 산소 영향 하(open)에서 보다 4배 이상 증가하는 결과를 나타내었다. 이로부터 황 탈질 시 산소에 의해 상당량의 알칼리도가 소모되고 있음을 알 수 있었다.

3.1.2. NO₃-N 탈질에서 알칼리도 영향

NO₃-N을 유입수로 사용하여 황 탈질을 실시한 결과 및 그에 따른 알칼리도 소모량의 변화를 각각 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과, 알칼리도 주입량에 따른 질소제거량의 변화는 NO₂-N의 탈질 회분

식 실험결과와 유사하게 나타났다. 또한 산소영향 배제(closed) 실험에서도 NO₂-N와 비슷한 수준으로 4배 이상의 질소제거율을 나타냈으며, 24시간 후 투입 NO₃-N의 대부분이 제거되는 것으로 나타났다.

두 회분식 실험에서 유입수에 따른 알칼리도의 소모량을 비교해 보면 NO₃-N을 유입수로 사용한 경우, NO₂-N을 유입수로 사용한 경우보다 3배 이상의 알칼리도 소모량을 보였다. 이 실험결과를 바탕으로 탈질과정 시 NO₃-N에서 NO₂-N으로 변화하는 1차 탈질과정에서 더 많은 알칼리도가 소모된다는 것을 확인할 수 있었다.

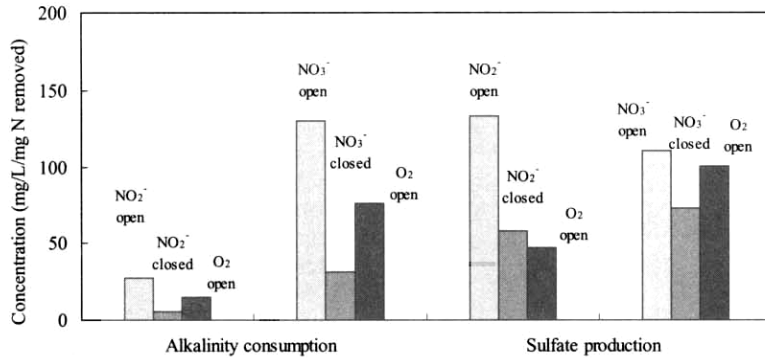


Fig. 7. Effect of O₂ on alkalinity consumption and sulfate production in sulfur-using denitrification with theoretical required alkalinity.

3.1.3. 산소 영향

Fig. 7에 나타낸 바와 같이, 전반적으로 NO₃-N보다 NO₂-N 탈질에서 알칼리도 소모 및 황산염 생성이 낮게 나타났다. 한편, 산소의 영향을 살펴보면 산소 영향 배제(closed)시 NO₂-N의 경우는 알칼리도 소모량이 5.2배, 황산염 생성량이 2.3배 가량 감소하였다. 그리고 NO₃-N는 알칼리도 소모량이 4.2배, 황산염 생성량이 1.5배 가량 감소하였다. 따라서 실제 황 탈질 공정의 운전 시, 잔류 용존 산소가 황 산화를 유발하고 이로 인해 추가적인 알칼리도 소모가 나타날 수 있음을 확인할 수 있었다(Lampe와 Zhang, 1998).

3.2. 연속 질산화-황탈질 공정

실험기간 중 반응조의 질소부하를 phase 별로 0.04, 0.07, 0.11 및 0.14kg N/m³-day로 부하를 증가시키며 질소 제거 효율을 파악하였다. 회분식 실험을 통하여 황이용 탈질 공정에서 용존산소의 영향이 적지 않다는 것을 확인하고, 동시 질산화 탈질 시에 질소 제거를 위한 최적의 DO농도를 1.3mg/L라고 제시한 Yoo 등(1999)의 실험을 바탕으로 반응조 내의 DO농도를 1.0~2.0mg/L로 유지하였다.

또한 반응조 내의 pH는 7.2~7.6 정도를 나타내었으며, 초기 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids) 농도는 2,400mg/L였으며, 실험개시 후 슬러지의 폐기 없이 100일 동안 운전한 결과, 4,000mg/L까지 증가하였다.

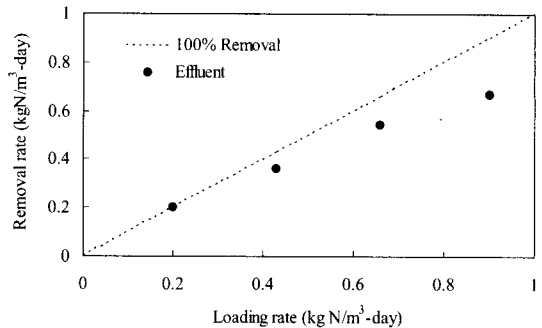


Fig. 8. Nitrogen removal rate of a submerged module packed sulfur.

3.2.1. 질소 제거

유입질소 부하에 따른 각 Phase별 평균적인 질소 제거속도를 Fig. 8에 나타내었다. 전체 반응조 내 HRT(Hydraulic Retention Time; 수리학적 처리시간)을 6시간(Phase 4: 0.93kg/m³-d)까지 낮추어 실험을 실시한 결과, 최대 0.7kg/m³-d까지 질소 제거속도를 얻을 수 있었다.

질소부하가 낮은 실험 초기 Phase 1에서는 93%의 높은 질소 제거효율을 나타내었으나, 수리학적 부하 증가에 따라 점차 질소 제거효율은 저하되었다. 그 결과, Phase 2, 3, 4에서 각각 81, 79 및 72%의 질소 제거효율을 얻을 수 있었다. 따라서 DO농도를 1.0~2.0mg/L로 유지할 경우 질산화에 큰 영향 없이 질소 제거가 가능하였으며, 본 실험에서 유입수로 사용한 실제 생활하수의 질소 제거 가능성을 확인할 수 있었다.

한편, 각 Phase별 부하변동 직전에 1회씩 원형 모듈 내 충전된 입상황의 각 위치별 샘플링을 실시하였

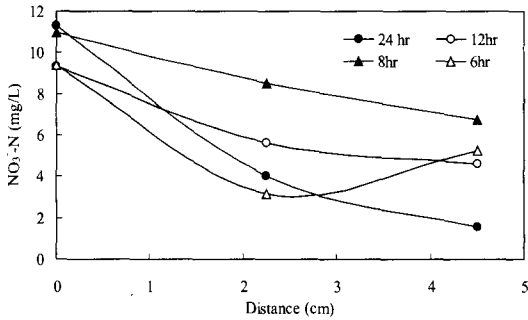


Fig. 9. Concentration profile of module by various HRT and distances at a submerged module packed sulfur.

으며, 이때의 질산성 질소 농도를 Fig. 9에 제시하였다. 그 결과, 호기조에서 황탈질조를 거쳐 유출부 방향으로 황탈질 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 수리학적 부하가 낮을수록 위치별 질산성 질소농도의 차이가 증가하였다.

위의 결과를 통하여 황 탈질 모듈 내의 입상황은 전부분이 탈질에 이용되고 있으며, 더 높은 충전율로서 깊이를 증가시킨다면 탈질율이 향상될 가능성이 있을 것으로 판단된다. HRT가 24시간에서 8시간으로 감소할수록 기울기가 완만해지는 것을 볼 수 있다. 이는 황 탈질 모듈 내 체류시간의 감소로 질소 제거량도 감소되었다는 것을 보여준다. 또한, 체류시간 6시간에서는 2회에 걸친 분석에서 유출부 NO₃-N의 농도가 오히려 증가한 결과가 나타났다. 이는 생물막법의 특성 상, 높은 유량으로 유입 시 빠른 속도의 미생물 막의 성장으로 인하여 충전된 황 층에서 채널링(channeling) 현상이 발생하여 유입수가 처리되지 않고 모듈 중앙까지 침투하는 경우가 발생한 결과로 추정된다. 따라서 질소제거 효율을 유지하기 위해서는 역세 및 적절한 황 층의 깊이가 필요하며, 황이용 탈질 모듈의 크기 결정 시, 효율과 비용의 측면을 적절히 고려하여 적정한 황 충전율의 산정이 필요할 것이다.

3.2.2. 유기물 및 SS제거

유입·유출수의 SBOD 및 SCOD 농도를 각각 Fig. 10와 Fig. 11에 나타내었다. SBOD의 경우 평균 70 mg/L 정도의 농도로 유입되었으며 유출수의 경우 5 mg/L 이하로 일정하게 유출되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 SCOD의 경우는 유입수 농도의 변화 폭

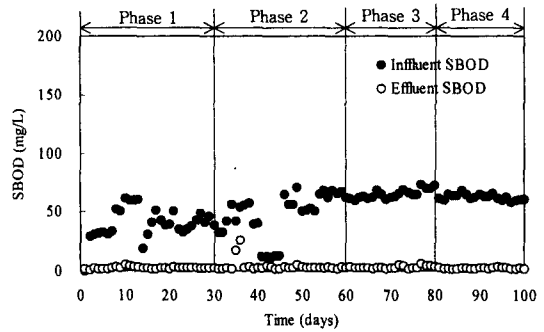


Fig. 10. Variations of SBOD concentration in the influent and effluent of the reactor.

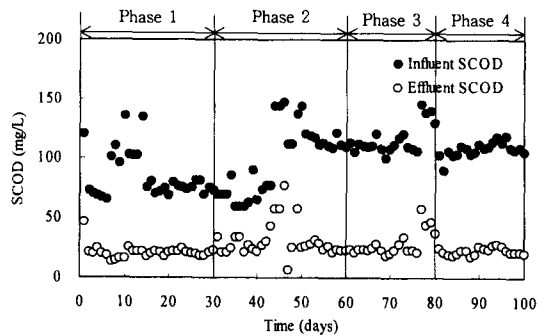


Fig. 11. Variations of SCOD concentration in the influent and effluent of the reactor.

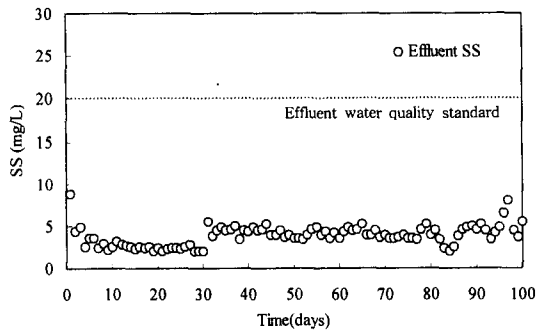


Fig. 12. Suspended solids concentration of effluent.

이 70~150mg/L로 매우 큰 차이를 보이며 유입되었으나, 유출수에서는 평균 30mg/L 이하의 농도를 유지하였다. 이 결과는 특별대책지역의 엄격한 방류수 수질기준보다 낮은 수치로서 황 탈질 모듈에 의한 우수한 유기물 제거효과를 확인할 수 있었다. 이는 microfilter에 의해 호기조 내 MLSS 농도가 점차적으로 증가하였기 때문에 유입부하가 증가하더라도 유입 유기물 부하를 안정적으로 처리할 수 있었던 것으로

Table 7. Flux of submerged module of S-utilizing denitrification
(Unit: L/m²/h)

Phase	1	2	3	4
inner sieve flux (sieve area: 0.0691m ²)	11.2	22.3	33.5	44.6
outer sieve flux (sieve area: 0.0968m ²)	8.0	15.9	23.9	31.9

사료된다.

유출수의 SS농도를 Fig. 12에 나타내었다. 유출수 SS농도는 10mg/L 이하로 일정하게 나타났다. 이는 침지형 황 탈질 모듈에는 원통의 내·외부에 25 μ m의 공극을 지닌 microfilter를 사용하였는데, 막힘 현상이 거의 나타나지 않는 microfilter가 최종침진지 역할을 대신함과 동시에 충전된 입상황이 2차 filter 역할을 하였기 때문으로 판단된다.

한편, Phase별 투과플럭스를 제시한 Table 7를 살펴보면, Phase 1~4까지 부하의 증가에 따라 황 탈질 모듈 내 투과플럭스가 증가하지만, 실제 실험기간 동안 모듈 내·외부에 수두차이는 1cm 이하로 거의 발생하지 않는 것으로 나타났다.

3.2.3. 알칼리도 및 황산이온

유입·유출수의 알칼리도 거동을 Fig. 13에 나타내었다. 실험에 적용된 생활하수에는 150~280mg CaCO₃/L의 알칼리도가 이미 존재하나, 이는 완전한 질산화 및 독립영양 탈질을 위해서는 매우 부족하기 때문에 중탄산나트륨을 이용하여 알칼리도를 보충해 주었다. 알칼리도의 공급량은 화학양론식을 통해 질산화에 소모되는 알칼리도를 7.14g CaCO₃/g NH₄⁺-N로, 황이용 탈질에 필요한 알칼리도를 4.57g CaCO₃/g NO₃⁻-N로 산정하였으며, 여유율을 감안하여 약 400 mg CaCO₃/L의 알칼리도를 공급하였다. 실험결과, 알칼리도의 소모량은 앞서 이론적으로 계산된 양보다 높게 나타났으며, 이러한 결과는 앞선 회분식 실험 결과에서 동일하게 나타났다. 즉, 질산화를 위해 필요한 산소의 영향에 의해서 알칼리도 소모가 커진 것으로 판단된다.

황 탈질에서는 양론식에 따라 제거된 NO₃⁻-N에 비례하여 황산이온이 생성된다. Batchelor와 Lawrence (1978)는 실험을 통해 다음과 같은 식을 제시하였는

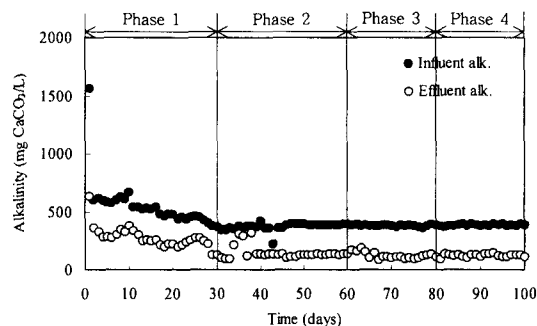


Fig. 13. Variations of alkalinity in the influent and effluent of the reactor.

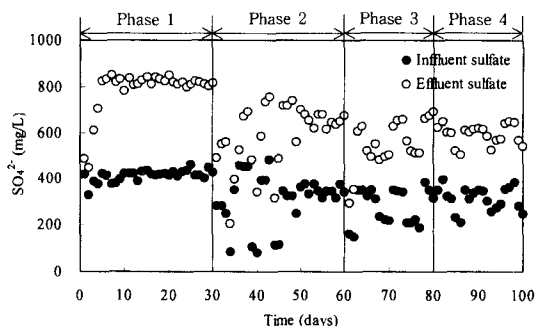


Fig. 14. Variations of sulfate at the reactor.

데 제시된 양론식을 통해 황산이온 생성비를 구해보면 7.54g SO₄²⁻/g NO₃⁻-N이다.

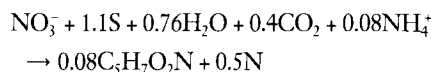


Fig. 14에 황이용 탈질시 생성되는 황산이온의 거동을 나타내었다. 그 결과, 알칼리도 거동과 마찬가지로 이론치보다 큰 값으로 나타났다. 이와 같은 원인은 포기조에 존재하는 비탈질균종인 *T. thooxidans* 등의 황을 이용하는 미생물 활동에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 활성슬러지공정의 고도화 개선수단으로서 침지형 황 충전 모듈을 제안하였으며, 이를 이용한 질산화-황탈질 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 황탈질 반응의 영향인자 파악을 위한 회분식 실험을 통하여, NO₂-N탈질이 NO₃-N탈질에 비하여 알칼리도 및 황 소모량이 적어 경제적인 것으로 나타났다. 이는 이론적 화학양론식의 결과와 부합하는 것으로 확인되었다.

2) 또한, 회분식 실험에서 용존산소로 인하여 황탈질에 의한 질소제거효율이 감소되었고 알칼리도와 황의 소모량은 증가되었다. 즉, 질산화-황탈질 공정에서는 호기조 DO 농도가 중요한 운전인자로 판단된다.

3) 연속 질산화-황탈질 실험을 통하여 활성슬러지 포기조 내에서의 황탈질 모듈의 성능을 검토한 결과, 유입질소부하를 0.04, 0.07, 0.11, 0.14kg N/m³-day로 증가 시, 암모니아의 질산화반응은 대부분 이루어졌으며 탈질효율은 각 93, 81, 79, 72%로 높은 처리효율을 나타내었다.

4) DO농도를 1.0~2.0mg/L로 유지할 경우 질산화에 큰 영향 없이 질소제거가 가능하였으며, 본 실험에서 유입수로 사용한 실제 생활하수의 질소제거 가능성을 확인할 수 있었다.

5) 연속 질산화-황탈질 실험에서 황탈질 모듈 내·외부에 microfilter를 사용함으로써 membrane 사용 시 발생하는 막힘 현상에 의한 유지관리의 어려움을 해결하였고, 침전조 없이 10mg/L 이하의 유출 SS농도 및 높은 유기물제거 효과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 인하대학교의 연구비지원에 의해 수행되었으며, 이에 인하대학교에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. 환경부, 환경관리공단 (2004) 하수처리장 운전개선방식 우수사례집, 11-1480000 -000736-01, pp. 29-35.
2. 변정섭, 범봉수, 조광명 (2000) 황을 이용한 독립영양탈질에서의 체류시간과 온도의 영향. *대한환경공학회지*, 22(3), pp. 405-415.
3. 이동욱, 박재홍, 배재호 (2000) 황-이용 독립영양 탈질 시 알칼리도 저감을 위한 종속영양 탈질의 이용방안. *대*

- 한환경공학회지*, 22(11), pp. 1995-2005.
4. 추인준, 황용우, 김창균, 이시진 (2002) 황 충전 섬모상 담체를 이용한 질산화 탈질 동시수행. *대한환경공학회지*, 24(2), pp. 185-194.
5. 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.
6. 이진우, 이한웅, 이수연, 권수열, 최의소, 박용근 (2003) 독립영양 탈질특성을 고려한 질소제거와 미생물의 분포 특성비교. *대한환경공학회지*, 25(11), pp. 1352-1358.
7. 이수원, 김규동, 최영균, 김동한, 정태학 (2004) 미생물 성장 특성에 기초한 독립영양탈질의 화학양론식 연구. *상하수도학회지*, 18(2), pp. 121-127.
8. 백진욱 (2004) 황 충전 MBR을 이용한 포기조내 질소 제거. 인하대학교 석사학위논문.
9. 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.
10. Koenig, A. and Liu, L.H. (2001) Kinetic Model of Autotrophic Denitrification in Sulfur Packed-Bed Reactor, *Water Res.*, 35(8), pp. 1969-1978.
11. Villaverds S, Encina P.A.G, Polanco F.F. (1997) Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters, *Wat. Res.*, 31, pp. 1180-1186.
12. Driscoll, T.C. and Bisogni, J.J. (1978) The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification, *J. WPCF.*, March, pp. 569-577.
13. APHA, AWWA, and WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA.
14. 환경부 (2004) 수질환경오염공정시험법, 환경부고시 제 2004-188호.
15. Lampe, D. G. and Zhang, T.C. (1998) Sulfur limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments, *Wat. Res.*, pp. 599-608.
16. Hyung Seok Yoo, Kyu Hong Ahn., Hyung Jib Lee, Kwang Hwan Lee, Young Jung Kwak and Kyung Guen Song, (1999) Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor, *Wat. Res.*, 33(1), pp. 145-154.
17. Batchelor, B. and Lawrence, A.W. (1978) A Kinetic Model for Autotrophic Denitrification using Elemental Sulfur, *Water Res.*, 12, pp. 1075-1084.