

Hybrid Bardenpho 공정에서 Spent Sulfidic Caustic의 주입을 통한 독립영양 탈질에 관한 연구

이재호 · 박소라 · 박정진 · 변임규 · 박태주[†]

부산대학교 사회환경시스템공학부

Study on Autotrophic Denitrification by the Injection of Spent Sulfidic Caustic in a Hybrid Bardenpho Process

Jae-Ho Lee · So-Ra Park · Jeung-Jin Park · Im-Gyu Byun · Tae-Joo Park[†]

School of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

(Received 9 June 2008, Accepted 14 August 2008)

Abstract

In petroleum refining industry, caustic (NaOH) solution is used to remove H₂S from hydrocarbon streams in naphtha cracking process. Once H₂S is absorbed in caustic solution, the solution becomes known as spent sulfidic caustic (SSC), which contains high concentrations of hydrogen sulfide and alkalinity. This study was focused on the evaluation of autotrophic denitrification by SSC in a hybrid Bardenpho process. SSC was injected to the anoxic (1) and anoxic (2) tank at different S/N ratio. In a previous lab-scale study, as we operated a modified Ludzack-Ettinger process, it was observed that the COD increment of effluent and nitrification failure happened because of non-biodegradable matters in SSC and high pH, respectively. Thus cilia media was packed at 2.4%(v/v) in all aerobic tanks and the pH of SSC was neutralized from 13.3 to 11.5 with addition of sulphuric acid (H₂SO₄). Consequently, these strategies were successful because no COD increment of effluent was observed and nitrification failure did not happen. The maximum TN removal efficiency was 77.5% when SSC was injected to both the anoxic (1) and anoxic (2) tanks. The mean TN concentration of effluent in this condition was 5.8 mg/L.

keywords : Autotrophic denitrification, Cilia media, Hybrid Bardenpho, Spent sulfidic caustic

1. 서론

종속영양 탈질 과정에서 COD/N 비는 총질소(TN)의 제거효율을 결정한다. 일반적으로 유입수의 COD/N 비가 3.0~6.0 범위에 있을 때 안정적인 탈질이 수행된다고 보고되고 있다(Montieth et al., 1979; Narkis et al., 1979; Park et al., 1996, 1998; Skinde and Bhagat, 1982). 따라서 낮은 COD/N 비를 가지는 하수를 처리하기 위해서는 외부탄소원의 주입이 필요하다. 메탄올 등과 같은 외부탄소원의 주입은 운전비용을 상승시키기 때문에 최근 독립영양 탈질이 많이 연구되고 있다(Batchelor and Lawrence, 1978; Claus and Kutzner, 1985b; Koenig and Liu, 1996; Oh et al., 2001; Zhang and Lampe, 1999). 독립영양 탈질은 기존의 종속영양 탈질에 비해 낮은 약품비로 인해 운전비용이 절감되고, 슬러지 생성량이 적은 것으로 알려져 있다(Batchelor and Lawrence, 1978; Claus and Kutzner, 1985a; Koenig and Liu, 1996; Oh et al., 2001; Zhang and Lampe, 1999).

한편, 석유정제과정에서 NaOH 용액은 H₂S를 제거하기

위해 사용되며, H₂S가 NaOH 용액과 반응한 폐액을 일반적으로 spent sulfidic caustic(SSC)이라 일컫는다(Rajganesh et al., 1995). SSC는 일반적으로 pH가 12 이상이며, 높은 농도의 황과 알칼리도를 함유하고 있어 독립영양 탈질을 위한 전자공여체 및 알칼리원으로서 사용될 수 있다. 현재 SSC는 펜톤 산화, 습식공기산화, 소각 등으로 처리되고 있으며, 상대적으로 높은 운전비용과 2차 오염을 유발한다. Table 1은 본 연구에 사용된 SSC의 특성을 보여준다.

Table 1. Characteristics of the SSC

Items	Value
pH	13.1~13.5 (13.3) ^a
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	50,000~64,000 (57,300)
S ²⁻ (mg/L)	15,200~17,600 (16,400)
TOC (mg/L)	1,104~1,638 (1,314)
Benzene (mg/L)	7.8~63.1 (28.6)
Toluene (mg/L)	0.2~7.8 (2.9)
Ethylbenzene (mg/L)	N.D. ^b
Xylene (mg/L)	N.D.
phenol (mg/L)	1.8~33.8 (17.8)

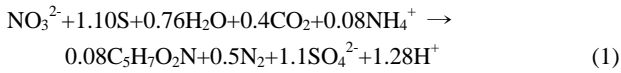
^a () is mean value

^b N.D.: not detected

[†] To whom correspondence should be addressed.

tajoo@pusan.ac.kr

중속영양 탈질시 1 g의 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 이 탈질될 때, 이론적으로 약 3.6 g(as CaCO_3)의 알칼리도가 생성되는데 반해, 아래의 식 (1)의 황 이용 독립영양 탈질의 화학양론식에서 알 수 있듯이, 1 g의 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 가 탈질될 때, 약 4.57 g(as CaCO_3)가 소모된다.



따라서 알칼리도의 보충을 위해 석회석을 이용하는 sulfur:limestone autotrophic denitrification(SLAD) 공정이 연구되었다(Flere and Zhang, 1999; Liu and Koenig, 2002; van der Hoek et al., 1992; Zhang and Lampe, 1999). 그러나 이러한 SLAD 공정에서는 황 및 석회석의 낮은 용존성으로 인해 독립영양 탈질 공정의 적용에 한계를 가진다. Byun 등(2005)은 독립영양 탈질을 위한 황원과 알칼리원으로서 SSC를 평가하였고, Park 등(2008)은 modified Ludzack-Ettinger(MLE) 공정을 이용하여 SSC의 최적 주입량에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과, SSC가 독립영양 탈질을 위한 전자공여체로 적용가능함을 확인하였고, SSC 내 난분해성 물질과 높은 pH로 인해 유출수의 COD 증가와 질산화의 저해가 발생한다고 보고하였다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 호기조 내에 혐모상 담체를 2.4%(v/v) 충전한 hybrid Bardenpho 공정을 이용하였으며, SSC의 pH를 13.3에서 11.5로 중화하여 주입하였다. 또한 유입수내 유기물을 이용한 중속영양 탈질과 SSC의 주입으로 인한 독립영양 탈질을 평가하였으며, 알칼리도 및 최종생성물로서의 SO_4^{2-} 의 농도는 모니터링 되었다.

2. 연구방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 hybrid Bardenpho 공정의 개략도는 Fig. 1과 같다. 공정은 무산소(1)조, 호기(1)조, 호기(2)조, 무산소(2)조, 호기(3)조 및 침전조로 구성되어 있으며, 각

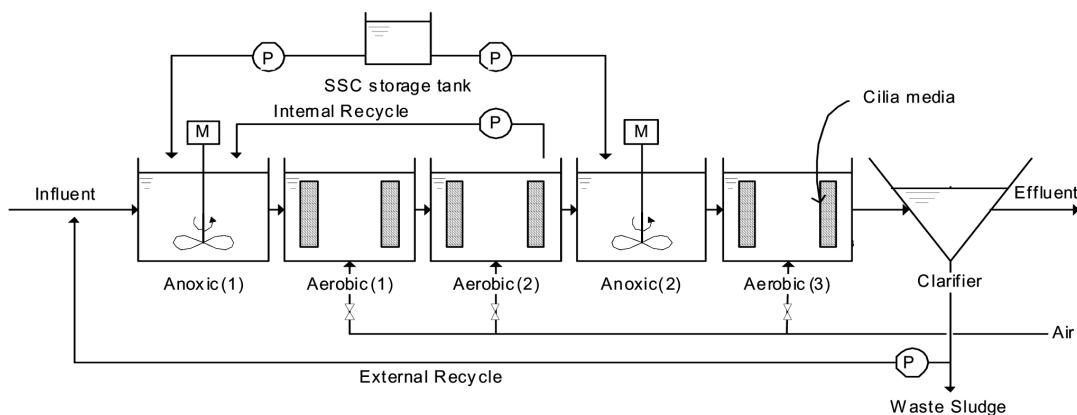


Fig. 1. Schematics of the hybrid Bardenpho process used in this study.

반응조의 유효용적은 0.59 m^3 이다. 황 이용 독립영양 탈질의 황원과 알칼리원으로 이용될 SSC는 무산소(1)조와 무산소(2)조에 직접 주입하였다. 각각의 호기조에는 혐모상 담체를 2.4%(v/v) 충전시켰으며, 질산성 질소와 슬러지 순환을 위해 각각 내부반송 2Q, 외부반송을 1Q로 유지하였고, 반응조의 MLSS는 $3,000 \pm 500 \text{ mg/L}$ 로 유지하였다.

2.2. 유입수 성상 및 운전조건

반응기는 하수처리장의 활성슬러지를 이용하여 순화되었으며, 유입수는 하수처리장의 1차 침전조 유티수를 이용하였다. 유입수의 특성은 Table 2와 같다. SSC는 높은 pH로 인한 질산화 저해를 방지하기 위해 pH를 13.3에서 11.5로 중화하여 주입하였다. A 조건에서는 중속영양 탈질에 의한 질소 제거효율을 평가하기 위해 SSC를 주입하지 않았으며, B 및 C 조건에서는 식 (1)에서 제시한 이론적 S/N비인 2.5를 바탕으로 무산소(1)조에 각각 SSC를 1.0, 2.0 mL SSC/L influent 주입하였다. 또한, D 및 C 조건에서는 보다 높은 탈질률을 달성하기 위해 무산소(2)조에 SSC를 각각 0.7, 1.4 mL SSC/L influent 주입하였다. Table 3은 운전조건을 보여준다.

2.3. 시료채취 및 분석방법

유입수와 유출수의 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, SCOD_C 의 농도는 자동분석기(AA3, Bran-Lubbe, Germany)를 이용하여 분석하였다. $\text{NO}_2^- \text{-N}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$, SO_4^{2-} 는 ion chromatography(Dionex ICS-1000, USA)를 이용하였고 BTEX는 gas chromatography-mass spectrometry(HP 5973N, USA)로 분석하였다. Alkalinity와 SS는 standard methods(APHA, 1998)에 의거하여, pH는 pH meter(Orion, model 520A, USA), DO는 YSI DO meter(Model58, USA)를 이용하여 측정하였다. TOC는 TOC Analyzer(Shimazu, TOC5000)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 제거 및 질산화 효율

MLE 공정의 무산소조에 SSC를 주입량에 따른 질소제거

Table 2. The characteristics of raw wastewater

Items	pH	SS (mg/L)	TCOD _{Cr} (mg/L)	SCOD _{Cr} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)
Conc.	6.6~7.4 (7.1) ^a	42.0~160.0 (74.4)	80.0~254.0 (145.6)	34.4~74.0 (51.8)	14.6~28.9 (23.0)	14.7~30.3 (23.3)	2.0~4.7 (3.3)	106.0~230.0 (186.1)

^a() is mean value**Table 3.** Operating conditions

Condition	A		B		C		D		E	
	anoxic(1)	anoxic(2)	anoxic(1)	anoxic(2)	anoxic(1)	anoxic(2)	anoxic(1)	anoxic(2)	anoxic(1)	anoxic(2)
SSC injected tank										
SSC dosage (mL SSC/L inf.)	-	-	1.0	-	2.0	-	2.0	0.7	2.0	1.4
Injected sulfur conc. (mg S/L inf.)	-	-	15.2~17.6 (16.4)	-	30.4~35.2 (32.8)	-	30.4~35.2 (32.8)	10.0~11.6 (10.8)	30.4~35.2 (32.8)	20.0~23.2 (21.6)
Influent NH ₄ ⁺ -N conc. (mg/L)	14.6~23.9 (20.0) ^a	-	17.0~23.7 (20.6)	-	20.6~26.9 (23.8)	-	21.8~28.9 (25.9)	-	22.1~31.5 (26.8)	-
Influent NO ₃ ⁻ -N conc. (mg/L)	-	4.9~10.6 (5.7)	-	2.4~4.2 (3.4)	-	0.5~2.2 (1.7)	-	0.4~1.9 (1.2)	-	0.2~1.5 (0.6)
S/N ratio	-	-	1.1~1.3	-	2.4~2.6	-	2.3~2.5	1.2~6.2	2.3~2.5	1.3~10.1
Temp. (°C)		24.5~29.6 (26.9)		23.6~25.0 (24.4)		20.6~24.1 (22.4)		15.4~21.0 (18.3)		12.2~14.8 (13.6)
HRT (hr)		6		6~5		6		6		6

^a() is the mean value

를 평가한 연구에서, SSC의 주입량이 1 mL/L 증가함에 따라 유출수의 COD 농도가 1.4 mg/L 증가하였다(Park et al., 2008). 따라서 SSC는 1,400 mg/L의 난분해성 유기물을 함유한 것으로 추정되었다. 본 연구에서는 난분해성 유기물의 영향을 최소화시키기 위해 각각의 호기조에 2.4%(v/v)의 혐모상 담체를 충전한 hybrid Bardenpho 공정을 이용하였다.

Fig. 2(b), (c)는 각 공정의 운전 조건에 따른 유입수와 유출수의 TCOC_{Cr}, SCOD_{Cr}의 농도변화를 보여준다. A, B, C, D, E 조건에서 유출수의 평균 TCOD_{Cr}의 농도는 각각 20.4, 22.3, 23.2, 24.0, 23.1 mg/L이고, 유출수의 평균 SCOD_{Cr}의 농도는 각각 19.9, 20.4, 19.7, 19.0, 19.1 mg/L로 일정하게 나타났다. 이는 부유상 미생물 및 HRT와 독립적으로 유지되는 부착상 미생물을 이용한 hybrid 생물막 공정을 이용하였기 때문이다(Park et al., 1996, 1998; Wobus and Röske, 2000). 또한 난분해성 유기물의 일부는 무산소(2)조에서 탈질을 위한 전자공여체로 이용된 것으로 사료된다.

일반적으로 질산화의 적정 pH 범위는 7~8 사이로 알려져 있다(Antoniou et al., 1990; Painter and Loveless, 1983). 또한 *Nitrosomonas* 속의 적정 pH는 7.9~8.2이고, *Nitrosospira* 속의 적정 pH가 7.2~7.6으로 보고되었다(Alleman, 1984). 따라서 SSC로 인한 공정 내 pH 상승을 억제하기 위하여 SSC에 H₂SO₄를 이용하여 pH를 약 13.3에서 11.5로 중화하여 주입하였다. Fig. 2(d)는 각 공정의 운전 조건에 따른 유입수와 유출수의 NH₄⁺-N의 농도변화를 나타내고 있다. 각 조건에서 유출수의 평균 NH₄⁺-N의 농도는 2.7, 8.6, 0.7, 0.7, 4.2 mg/L를 나타내고 있다.

B 조건 초기에 질산화 효율이 저하된 것은 유입수의

NH₄⁺-N 농도가 평균 농도보다 5.6 mg/L가 낮은 17.4 mg/L로 저부하 조건이 지속되었고, 또한 낮은 COD/N 비로 순화되어 break-through event가 발생하였기 때문이다(Park, 2001; Wobus and Röske, 2000). 따라서 HRT를 6시간에서 5시간으로 조정하고 내부반송률을 2Q에서 4Q로 조정할 결과, break-through event를 피함으로써 질산화 효율이 95% 이상으로 회복되었다.

3.2. TN 제거효율

Fig. 2(e)는 SSC 주입량에 따른 유입수와 유출수의 TN 농도를 나타낸 것이다. 외부탄소원을 공급하지 않았던 A 조건에서 TN 제거효율은 33.9%에 불과하였으나, B, C, D, E 조건에서는 각각 52.4, 68.1, 77.5, 74.4%의 TN 제거효율이 발생하였다. A 조건과 비교했을 때, D 조건에서 43.6%의 추가적인 탈질이 발생하였으며, E 조건에서 운전기간 144일에 최대 86.0%의 탈질이 발생하였다. 이는 SSC의 주입으로 인해 독립영양 탈질이 발생했기 때문이다. 가장 높은 TN 제거효율이 발생한 D 조건에서는 무산소(1)조와 무산소(2)조에 SSC가 주입된 반면, B와 C 조건에서는 무산소(1)조에만 SSC가 주입되었다. 따라서 무산소(1)조와 무산소(2)조 동시에 SSC를 주입하였을 때 높은 TN 제거효율을 얻을 수가 있었다.

생물학적 질소제거는 질산화와 탈질에 의해 수행이 된다. 질산화 과정에서 7.1 mg CaCO₃/mg NH₄⁺-N의 알칼리도 소모가 되고, 탈질 과정에서 3.6 mg CaCO₃/mg NO₃⁻-N의 알칼리도가 생성이 된다. 그러나 독립영양 탈질의 경우 1 mg의 NO₃⁻-N을 탈질시키는데 필요한 알칼리도 소모량은 약 3.9 mg(as CaCO₃)이다(WEF, 2003).

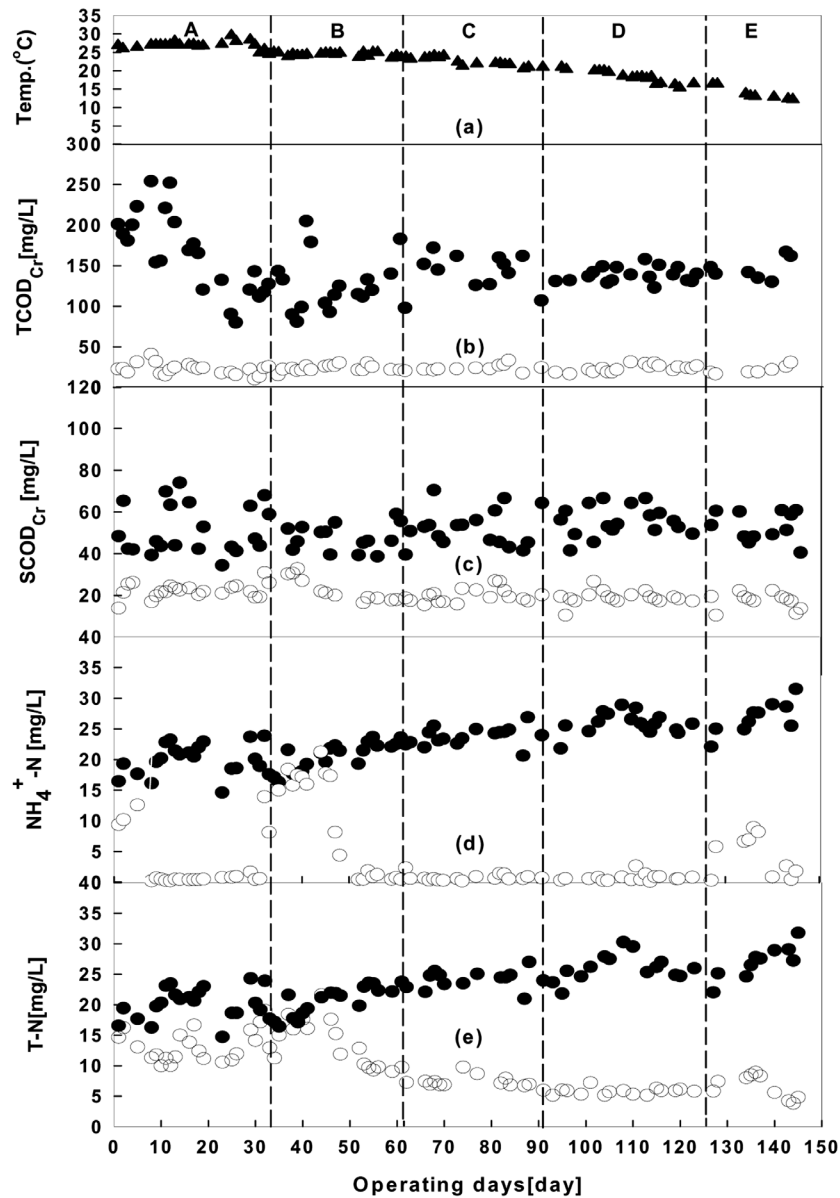


Fig. 2. Results of the reactor operation in each condition. (a) Temperature (b) TCOD_{Cr} (c) SCOD_{Cr} (d) NH₄⁺-N (e) TN; Temperature (▲), Inlet (●), Effluent(○)

Table 4는 각 조건별 반응조 내 소모되거나 생성되는 알칼리도의 농도를 나타내고 있다. SSC가 주입되지 않은 A 조건의 무산소조에서 1 mg의 NO₃⁻-N이 탈질될 때 생성되는 알칼리도가 3.07~3.20 mg(as CaCO₃)이고, 호기조에서 1 mg의 NH₄⁺-N을 질산화 시키기 위해 소모되는 알칼리도가 7.00~7.67 mg(as CaCO₃)로 이론적인 값과 비슷한 양상을 나타내고 있다. 반면 A 조건을 제외한 나머지 B, C, D, E 조건에서는 호기조에서 1 mg의 NH₄⁺-N을 질산화 시키기 위해 8.3~145.5 mg(as CaCO₃)의 알칼리도가 소모되어 이론적인 값과 큰 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 하수 내의 Ca²⁺, Mg²⁺와 같은 경도 유발물질과 SSC 내의 알칼리원인 OH가 반응하여 침전물이 형성되어, 알칼리도의 급격한 감소가 유발된 것으로 판단된다.

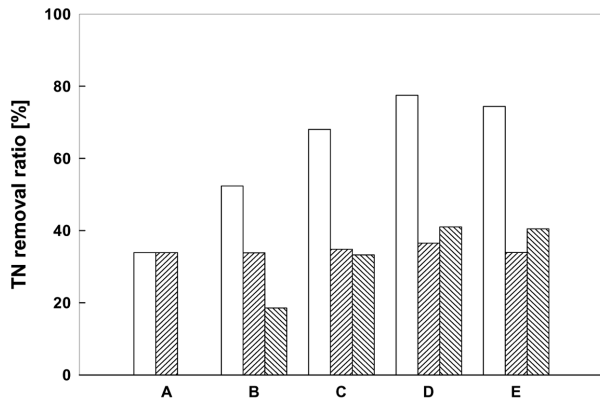
3.3. 종속 및 독립영양 탈질

외부탄소원을 공급해 주지 않았던 A 조건에서 TN 제거 효율은 33.9%에 불과하였으나, SSC를 주입한 B, C, D, E 조건에서 각각 17.8, 32.6, 43.1, 39.9%의 추가적인 TN 제거효율이 발생하였다. 이는 SSC 내에 존재하는 황 이온에 의해 독립영양 탈질이 발생하였기 때문이다. 유입수의 유기물에 의한 종속영양 탈질만이 일어난 A 조건에서는 1 mg의 NO₃⁻-N이 탈질될 때 13.9 mg의 COD가 소모되었다. 또한 SSC에 종속영양 탈질을 위한 전자공여체로 이용될 수 있는 COD 농도가 약 2,100 mg/L가 존재한다. 따라서 B, C, D, E 조건에서의 SSC에 의한 독립영양 탈질을 계산하기 위하여 아래의 식을 이용하였다.

$$aD = tD - hD \quad (2)$$

Table 4. Ratios of alkalinity consumption and recovery in each unit process(Unit : mg CaCO₃/mg NO₃⁻-N)

Condition	△ ^a anoxic(1)	△ aerobic(1)	△ aerobic(2)	△ anoxic(2)	△ aerobic(3)
A	3.07	-7.67	-7.50	3.20	-7.00
B	-29.33	-49.00	-76.00	82.00	-78.00
C	-8.92	-23.57	-16.43	-0.83	-8.29
D	-8.75	-48.33	-55.00	-0.67	-16.25
E	-30.16	-145.52	-64.98	95.31	-66.62

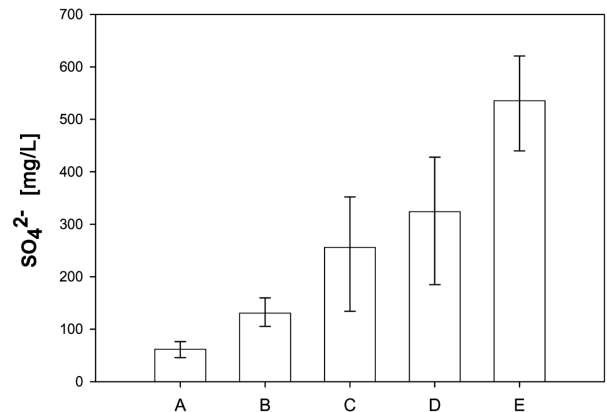
^a △ the difference of previous unit process and the unit process (i.e. △anoxic(1)=influent-anoxic(1) tank)**Fig. 3.** Efficiencies of total(□), heterotrophic(▨) and autotrophic(▩) denitrification in each condition.

여기서, *aD* = 독립영양 탈질률, *tD* = 총탈질률, *hD* = 종속영양 탈질률을 일컫는다. 종속영양 탈질률은 유입수 및 SSC 내의 이용가능한 유기물에 의한 탈질을 고려하였다.

Fig. 3은 각 조건에 따른 종속영양 탈질과 독립영양 탈질에 의한 TN 제거비율을 나타낸 그래프이다. SSC를 주입한 B, C, D, E 조건에서 독립영양 탈질률은 각각 18.5, 33.2, 41.0, 40.5%로 D 조건에서 41.0%로 가장 높은 독립영양 탈질률을 나타내었다. 따라서 무산소(1)조와 무산소(2)조 동시에 SSC를 주입할 경우 높은 TN 제거효율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

3.4. SO₄²⁻ 생성

식 (1)에 의하면 SO₄²⁻는 황을 이용한 독립영양 탈질의 최종산물로서 1 g의 NO₃⁻-N 탈질시 이론적으로 7.54 g의 SO₄²⁻를 증가시킨다. 또한 H₂SO₄를 이용한 SSC 증화시 SSC 내의 SO₄²⁻ 농도가 증가하여 유출수의 SO₄²⁻ 농도를 상승시킨다. SO₄²⁻에 대한 규제 농도는 U.S. EPA의 먹는 물 수질기준으로 250 mg/L이며(U.S. EPA, 1999), 국내의 경우도 먹는 물 수질기준으로 200 mg/L이다(환경부, 2008). 또한 해수 내 SO₄²⁻의 농도는 약 2,700 mg/L로 존재하여, 처리된 방류수가 해수로 방출되는 경우에는 SO₄²⁻에 의한 문제는 없을 것으로 판단된다. Oh 등(2000)은 독립영양 탈질 미생물의 활성화에 대한 SO₄²⁻의 저해 농도는 2,000 mg SO₄²⁻-S/L 이상이고, Claus and Kutzner(1985b)는 1,600 mg SO₄²⁻-S/L의 농도에서 저해 영향을 미치기 시작한다고 보고 하였다. Fig. 4는 조건에 따른 유출수의 SO₄²⁻의 농도를 나타내고 있다. 반응기 운전 기간 동안 유입수의 평균 SO₄²⁻는 63.7 mg/L이며, SSC가 주입되지 않은 A 조건에서는 유출

**Fig. 4.** Sulfate concentrations of effluent in each condition.

수의 평균 SO₄²⁻ 농도는 62.0 mg/L로 유입수와 큰 차이를 나타내지 않았다. SSC가 주입된 B, C, D, E 조건에서 유출수의 평균 SO₄²⁻의 농도는 각각 131.0, 256.0, 324.1, 425.9 mg/L로 나타났다. 따라서 SSC의 주입이 늘어남에 따라 유출수의 SO₄²⁻가 늘어남을 확인할 수 있었고, SSC의 주입에 의해 생성되는 SO₄²⁻는 독립영양 탈질 미생물의 활성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

4. 결론

탈질을 위한 전자공여체로서 SSC의 적용성을 평가하기 위해 pilot 규모의 hybrid Bardenpho 공정을 이용하여 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) 각각의 호기조에 섬포상 담체를 2.4%(v/v) 충전한 결과 A, B, C, D 및 E 조건에서의 COD의 유출 평균농도는 각각 20.4, 22.3, 23.2, 24.0 및 23.1 mg/L로 일정하게 나타나 SSC 내의 난분해성 유기물에 의한 유출의 COD 증가는 발생하지 않았다.
 - 2) SSC의 pH를 11.5로 증화하여 주입한 결과, 각 조건에서 반응조 내의 pH는 6.6~7.6으로 유지되어 안정적인 질산화 탈질을 달성할 수 있었다.
 - 3) SSC의 주입으로 인해 A 조건 대비 B, C, D, E 조건에서 각각 17.8, 32.6, 43.1, 39.9%의 추가적인 탈질이 일어났으며, 무산소(1)조와 무산소(2)조 동시에 SSC를 주입한 D 조건에서 TN 제거효율이 77.5%로 가장 높게 나타났다. 이때의 유출 TN의 평균농도는 5.8 mg/L로 나타났다.
- 이상의 연구결과는 SSC가 생물학적 탈질공정의 대체 탄

소원으로 적용가능함을 의미한다. 이러한 SSC의 산업생태학적 재이용은 폐기물 처리에 따른 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 하·폐수처리 공정의 외부탄소원으로 사용되는 메탄올 등의 약품비용을 절감할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 차세대핵심환경기술개발사업의 일환으로 한국환경기술진흥원의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 환경부(2008). 먹는물 수질 기준 및 검사 등에 관한 규칙, 환경부령 제 276호.
- Alleman, J. E. (1984). Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems. *Wat. Sci. Technol.*, **17**, pp. 409-419.
- Antoniou, P., Hamilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, B., Lyberatos, G., and Svoronos, S. A. (1990). Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Wat. Res.*, **24**, pp. 97-101.
- APHA (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association. Washington, D.C.
- Batchelor, B. and Lawrence, A. W. (1978). Autotrophic denitrification using elemental sulfur. *J. WPCF*, **50**, pp. 1986-2001.
- Byun, I. G., Ko, J. H., Jung, Y. R., Lee, T. H., Kim, C. W., and Park, T. J. (2005). The feasibility of using spent sulfidic caustic as alternative sulfur and alkalinity sources in autotrophic denitrification. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **22**(6), pp. 910-916.
- Claus, G. and Kutzner, H. J. (1985a). Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**, pp. 289-296.
- Claus, G. and Kutzner, H. J. (1985b). Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**, pp. 283-288.
- Flere, J. M. and Zhang, T. C. (1999). Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. *J. Environ. Eng.*, **8**, pp. 721-729.
- Koenig, A. and Liu, L. H. (1996). Autotrophic denitrification of landfill leachate by elemental sulfur. *Water Sci Technology*, **34**, pp. 5-6.
- Liu, L. H. and Koenig, A. (2002). Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments. *Proc. Biochem.*, **37**, pp. 885-893.
- Montieth, H. D., Bridle, T. R., and Sutton, P. M. (1979). Evaluation of industrial waste carbon sources for biological denitrification, *Environ. Canada Wastewater Tech. Centre Report*, No. EPS 4-WP-79-9.
- Narkis, N., Rebhun, M., and Scheindorf, C. (1979). Denitrification at various carbon to nitrogen ratio. *Wat. Res.*, **13**, pp. 93-98.
- Oh, S. E., Kim, K. S., Choi, H. C., Cho, J., and Kim, I. S. (2000). Kinetics and physiological characteristics and co-contaminants on sulphur-based autotrophic denitrification by denitrifying sulphur bacteria. *Wat. Sci. Technol.*, **47**(1), pp. 237-244.
- Oh, S. E., Yoo, Y. B., Young, J. C., and Kim, I. S. (2001). Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. *J. Biotech.*, **92**, pp. 1-8.
- Painter, H. A. and Loveless, J. E. (1983). Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process. *Wat. Res.*, **17**, pp. 237-248.
- Park, J. J. (2001). Nutrient removal system in wastewater using hybrid biofilm process: pilot-scale study. *M.S. thesis, Department of environmental engineering, Pusan National University, Korea.*
- Park, J. J., Park, S. R., Ju, D. J., An, J. K., Byun, I. G., and Park, T. J. (2008). Applicability of Fixed Bed Biofilm Reactor For Nitrogen Removal From Sewage With High Nitrogen Contents. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25**(4). (in press)
- Park, T. J., Lee, K. H., Kim, D. S., and Kim, C. W. (1996). Petrochemical Wastewater with Aerated Submerged Fixed-Film Reactor (ASFFR) under High Organic Loading Rate. *Wat. Sci. Tech.*, **34**(10), pp. 9-16.
- Park, T. J., Lee, K. H., and Lee, J. H. (1998). Simultaneous Organic and Nutrient Removal from Municipal Wastewater by BSACNR Process. *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(1), pp. 9-14.
- Rajganesh, B., Sublette, K. L., Camp, C., and Richardson, M. R. (1995). Biotreatment of Refinery Spent Sulfidic caustics. *Biotechnol. Prog.*, **11**, pp. 228-230.
- Skinde, J. R. and Bhagat, S. K. (1982). Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification. *J. WPCF*, **54**, pp. 370-377.
- U.S. Environmental Protection Agency (1999). <http://www.epa.gov>.
- van der Hock, J. P., Kappelhof, J. W. N. M., and Hijen, W. A. M. (1992). Biological nitrate removal from ground water by sulphur/limestone denitrification. *J. Chem. Tech. Biotech.*, **54**, pp. 197-200.
- Wobus, A. and Röske, I. (2000). Reactors with membrane-grown biofilms: their capacity to cope with fluctuating inflow conditions and with shock loads of xenobiotics. *Wat. Res.*, **34**(1), pp. 279-287.
- Water Environment Federation (2003). *Wastewater treatment plant design*. Alexandria, VA.
- Zhang, T. C. and Lampe, D. G. (1999). Sulfur:Limestone autotrophic denitrification process for treatment of nitrate-contaminated water: Batch experiments. *Wat. Res.*, **33**(3), pp. 599-608.