

고농도 도시하수 처리를 위한 입상황 탈질 반응조의 설계 및 운영인자 평가 Evaluation of Design and Operation Parameters for a Spherical Sulfur Denitrification Reactor Treating High Strength Municipal Wastewater

김용학[†] · 채규정 · 임성균 · 이영만* · 배우근*
Yong-Hak Kim[†] · Kyu-Jung Chae · Seong-Keun Yim · Young-Man Lee* · Wookeun Bae*

코오롱건설(주) 기술연구소 · *한양대학교 대학원 건설환경공학과
R&D Center, Kolon Engineering and Construction

*Department of Civil & Environmental Engineering, Graduate School, Hanyang University

(2010년 7월 5일 접수, 2010년 12월 16일 채택)

Abstract : Autotrophic denitrification is known as an effective and economical alternative for heterotrophic denitrification using external carbon sources such as methanol. In this study, we evaluated design and operation parameters for a sulfur denitrification reactor (SDR) treating high strength nitrogen wastewater. The SDR was filled with spherical sulfur media in connected to a pilot-scale nutrient removal process (daily flow rate, $Q=18 \text{ m}^3/\text{d}$) using moving spongy media. Total nitrogen (TN) concentration of the final effluent was below the 7.0 mg TN/L because nitrate was additionally removed through autotrophic denitrification without adding alkalinity (initial alkalinity was $169.4 \pm 20.8 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$). During the test period, 60~80% of nitrogen in the influent was removed even in low temperature (below 15°C). The alkalinity consumption for nitrate removal in SDR was $4.09 \pm 1.29 \text{ g CaCO}_3/\text{g NO}_3^-/\text{N}$, and the residual alkalinity of influent of SDR was higher than that of theoretical requirements for full conversion of nitrate. The consumption of sulfur was 943.8 g S/d and it was 2.4 times higher than theoretical value (400.1 g S/d) due to abrasion and loss of sulfur media in backwash, etc.

Key Words : Autotrophic Denitrification, Design and Operation Parameters, Sulfur Denitrification Reactor, Spherical Sulfur Media

요약 : 독립영양탈질은 추가적인 질소 제거를 위해 메탄올과 같은 고가의 외부탄소원을 필요로 하지 않는다는 면에서 효과적이고 경제적인 방법이다. 본 연구에서는 고농도 질소 농도를 함유한 하수에 대한 황탈질 평가를 통해 설계 및 운영인자의 도출에 필요한 기초자료를 확보하고자 하였다. 입상황으로 충전된 황탈질조는 유동형 스폰지 담체를 이용하여 영양염류를 제거하는 고도처리 공정 후단에 파일럿 규모로 설치되었다($Q=18 \text{ m}^3/\text{day}$). 외부 알칼리 주입 없이 황탈질조 유입수 내 알칼리(평균 $169.4 \pm 20.8 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$)만을 활용하였고, 2.45시간의 체류시간으로 운영된 황탈질조 내 추가적인 질산성 질소의 제거를 통해 최종 처리수의 총질소가 7.0 mg T-N/L 이하로 도출되었다. 파일럿 설비 평가를 통해 동절기 저수온(15°C 이하)에서도 60~80%의 안정적인 황탈질 제거효율을 나타내었으며, 2.78 ppm 이내의 Alum 주입 시 황탈질 성능에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 황탈질조에서 제거된 질산성 질소 대비 소모된 알칼리도는 $4.09 \pm 1.29 \text{ g CaCO}_3/\text{g NO}_3^-/\text{N}$ 로 도출되었고(이론값 $4.57 \text{ g CaCO}_3/\text{g NO}_3^-/\text{N}$), 황탈질조 유입수 내 질산성 질소의 전환에 필요한 알칼리도 이상을 포함하였다. 입상황의 소모량은 943.8 g S/day 로서, 구형입상황의 마모 및 역세 시의 유실 등에 의해 이론적 소모량인 400.1 g S/day 대비 2.4배 정도 높게 나타났다.

주제어 : 독립영양탈질, 설계 및 운영인자, 황탈질조, 입상황

1. 서론

하수처리 방류수에 포함된 고농도의 질소는 수계의 부영양화, 용존산소 고갈, 생체독성 등 많은 부작용을 야기하는 것으로 알려져 있어¹⁾ 여러 나라에서 질소를 방류수 규제항목으로 포함시키고 있다. 국내에서도 2008년부터 전 수역에서 강화된 방류수 수질 기준²⁾을 만족하기 위해 하수 처리시 총질소(total nitrogen)의 제거는 필수적인 과정으로 인식되고 있다.

하수에 포함된 질소를 처리하는 방법으로는 경제적 우수성으로 인해 질산화반응과 탈질반응을 이용한 생물학적 방법이 널리 이용되고 있다.³⁾ 이 방법은 호기성조건에서 독립영양세균인 질산화균이 암모니아성질소($\text{NH}_3\text{-N}$)를 아질산

성질소(NO_2^-/N)를 거쳐 질산성질소(NO_3^-/N)로 산화한 뒤, 무산소조건에서 종속영양세균인 탈질균이 질산성질소를 여러 산화질소 형태(NO_2^- , NO , N_2O)를 거쳐 최종적으로 질소가스(N_2)로 환원하는 원리에 기초한다. 질산화균은 성장이 매우 느리기 때문에 긴 고형물체류시간을 요구하게 되며 생물반응조를 설계할 때 종종 제한요인으로 작용한다.⁴⁾ 특히, 표준활성슬러지 공정으로 운영되는 처리장을 질소제거를 위해 개보수를 시행하게 될 때에는 생물반응조를 확장하거나 미생물 담체를 투입하여 질산화를 유도하기 위한 최소 슬러지체류시간을 확보해야 한다.⁵⁾

미생물담체는 생물반응조 내부에 유효 미생물농도를 높이기 때문에 생물반응조를 확장하지 않더라도 슬러지체류시간을 늘리는 효과를 갖는다.⁶⁾ 또한, 성장이 느린 질산화

[†] Corresponding author E-mail: hak94@kolon.com Tel: 031-329-0661 Fax: 031-329-0651

균이 고농도로 미생물담체에 부착이 되면 질산화율을 높일 수 있는 장점도 갖는다.⁷⁾ 미생물담체의 재질로는 섬유, 압석, 플라스틱, 스펀지 등이 널리 이용되고 있다. 특히, 폴리우레탄 재질의 스펀지는 다공성을 가지며 생물반응조 내부에서 활성슬러지와 유동할 수 있는 장점을 가지기 때문에 미생물담체로서 매우 효과적인 재질로 보고되고 있다. 이를 이용한 공정은 독일의 Linpor-공정⁸⁾과 국내의 NPR (Nitrogen & Phosphorus Removal) 공정⁵⁾이 알려져 있다.

한편, 탈질반응의 경우 무산소영역에서 탈질균이 유입수에 포함된 유기물과 질산성질소를 각각 전자공여체와 전자수용체로 사용하여, 질산성질소를 질소가스로 환원하게 된다. 유입수에 유기물이 충분히 포함되어 있다면 탈질은 매우 효과적이지만 유기물이 적은 양으로 공급되면 (즉, 탈질반응에 충분한 전자공여체가 공급되지 않으면) 질산성질소는 완전하게 처리되지 못한다. 이를 극복하기 위해 메탄올과 같은 외부탄소원을 무산소조에 주입하기도 하는데, 이 경우 과도한 운영비용의 증가를 초래하는 단점이 있다.

외부탄소원에 의한 탈질의 단점을 극복하기 위해 최근에는 수소,⁹⁾ 철,¹⁰⁾ 황¹¹⁾ 등을 탈질과정에서 전자공여체로 이용하는 독립영양탈질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 메탄올을 이용하는 종속영양탈질에 비해 독립영양탈질은 비용이 싼 물질을 전자공여체로 사용하므로 경제성이 높다. 또한, 독립영양세균은 종속영양세균에 비해 미생물생산률 (growth yield)이 현저하게 낮기 때문에 잉여슬러지 발생이 적다는 장점도 가진다.¹²⁾ 한편, 전자공여체로 이용되는 물질 중 황은 가격 및 탈질효율 측면에서 다른 물질에 비해서 장점을 가지고 있기 때문에¹³⁾ 많은 연구자들에 의해서 널리 연구가 진행되어 왔다. 황을 이용한 독립영양탈질을 수행하는 황탈질균은 환원된 형태의 황(H_2S , S^0 , $S_2O_3^{2-}$)을 SO_4^{2-} 로 산화하며, 이 때 발생된 에너지를 이용하여 질산성질소를 질소가스로 환원시켜 대기 중으로 방출하여 수중의 질소를 제거하게 된다. 황을 이용한 탈질에 있어서 위와 같은 여러 장점들에도 불구하고 아직까지 실규모 수준에서 수행된 결과는 많지 않다. 특히, 실규모 황탈질 반응조를 설계하기 위해서는 파일럿규모 이상의 장치로부터 장기간 운영이 필요하며, 단순히 탈질을 뿐만 아니라 외부인자에 대한 안정성, 마모 등에 의한 황의 소모량 등의 실험결과들도 필요하다.

본 연구의 목적은 질소, 인 제거를 위한 기존 생물학적 고도처리공정 후단의 황탈질을 이용한 탈질반응조를 설계하기 위한 운영 데이터를 확보하고 황탈질에 미치는 관련 운영 인자의 영향을 분석하고자 하였다. 이를 위해 일처리량 $20 m^3$ 용량의 파일럿 규모 설비를 이용하여 추가 탈질이 필요한 고도처리공정의 처리수를 대상 유입수로 사용하여 황탈질에 의한 질소제거 실험을 실시하였다. 본 연구를 통해 황탈질에 의해 추가적으로 제거될 수 있는 질소 농도를 산출하고, 이와 관련된 적정 운영 조건을 도출하여 실제 처리현장에서의 적용성을 검증하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

황탈질을 이용한 생물학적 2차 처리수의 질소제거를 평가하기 위해 일 $20 m^3$ 용량의 하수를 처리할 수 있는 규모의 파일럿 장치가 이용되었다. 파일럿 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 하수 고도처리 공법인 NPR 공정과 황탈질조의 조합으로 구성하였으며, 자세한 파일럿 설비의 제원을 Table 1에 나타내었다. NPR 공정은 기존 A2O 공정의 변형으로서 생물반응조가 혐기조, 무산소조, 호기조로 구성되며, 호기조에는 폴리우레탄 재질의 스펀지형 유동상 미생물 담체가 충전되어 질소제거율이 향상된 공법이다.⁵⁾ 유입 유량 $18 m^3/일$ 을 기준으로 NPR 생물반응조의 수리학적 체류시간은 총 11.2시간이었으며, 혐기조, 무산소조, 호기조의 수리학적 체류시간은 각각 1.7, 3.9, 5.6시간으로 구성되었다. 스펀지형 미생물 담체는 호기조 부피의 15%인 $0.8 m^3$ 로

Table 1. Characteristics of a pilot-scale facility (Q=18 m³/day)

Items	Volume (m ³)	HRT (hr)
Anaerobic Reactor	1.25	1.67
Anoxic Reactor	2.92	3.89
Aerobic Reactor	4.17	5.56
2nd Clarifier	3.75	5.00
Sulfur Denitrification Reactor (2 set)	1.84	2.45
Total	13.93	18.57

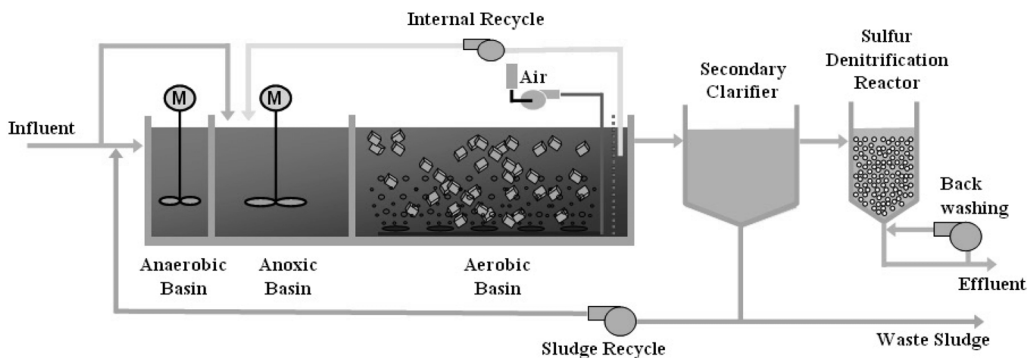


Fig. 1. Schematic diagram of a NPR process and SDR.

Table 2. Design conditions of the sulfur denitrification reactor (SDR)

Item	Value ^a	Item	Value ^a
Influent	NPR effluent	Flow rate (m ³ /day)	10
Reactor volume (m ³)	0.92	HRT (hr)	1.5
Vol. Load (kg NO ₃ -N/m ³ · day)	0.28	Porosity (%)	36
Linear velocity (m/hr)	0.83	Backwash rate ^b (m ³ /hr)	6
Na ₂ CO ₃ addition ^c (kg/d)	1.67		

^a For one SDR ^b Once per day for 3 minutes ^c No addition in practice

호기조에 충전되었다. 황탈질조는 입상황이 충전되어 있는 반응조로서 상부에서 NPR 공정 처리수가 자연유하로 투입되며 하부로부터 황탈질조 처리수가 배출되도록 하였다. 황탈질조에는 직경 2~5 mm의 구형입상황(황 함량 99%)을 충전하였으며 해당 설계인자를 Table 2에 나타내었다. 알칼리도의 공급을 위한 주입 장치(운영 시 알칼리도 주입 불필요)와 황탈질조의 공극율을 유지하기 위해 일정 시간 간격으로 역세를 수행할 수 있는 설비를 설치하였다.

2.2. 파일럿 운영조건

파일럿 설비는 중국 북경시 G하수처리장에 설치하였으며 연속적으로 약 4개월간(9월 17일~1월 19일) 운영하였다. G하수처리장은 실험 당시 1,000,000 m³/일의 생활하수가 유입되었으며 활성슬러지 공정으로 운영되고 있었다. 초기 활성슬러지 식중은 G하수처리장 호기조 말단으로부터 7,000 mg MLSS/L 정도 농도의 잉여슬러지를 채취하여 파일럿 장치의 생물반응조에 투입하였으며, 정상운전 조건의 유입수량 대비 50% 조건에서 10일간 운영 후 정상운전 유량 조건으로 조정하였다. G하수처리장은 초침 월류수를 가수분해조를 통해 전처리 한 후 생물반응조로 유입시키는 처리계통이 구비되어 있던 관계로 본 평가설비의 유입수는 G하수처리장의 초침 월류수 후단 가수분해조 처리 상등수를 대상으로 하였으며, 배관연결을 통해 파일럿 설비의 유입수 저장탱크로 직접 이송하였다.

NPR 공정 생물반응조는 유입수량(18 m³/일) 대비 무산소조의 유입 분할율이 30~50%, 슬러지 반송율이 40~50%, 슬러지 폐기량이 1.11~2.5% (0.2~0.45 m³/d), 내부반송율이 100~130%로 설정되어 운영되었다.

처리수의 인제거율을 높이기 위하여 운영 종료 전 일정 기간 동안(1월 9일~1월 19일) 호기조 처리수 라인에 응집제인 Alum(Al₂(SO₄)₃)을 1.39, 1.94, 2.50, 2.78 ppm의 농도로 투입하였다.

황탈질조는 독립영양 탈질 미생물의 배양 기간 동안 NPR 공정 처리수의 유입을 차단한 상태로 체류시간을 24 hr에서 1 hr 정도까지 순차적으로 줄여가면서 50 mg NO₃⁻/N/L 이상의 질산성 질소를 공급하여 미생물을 순응시켰으며, 2주간의 미생물 순응 이후 NPR 공정 처리수를 대상으로 황탈질을 진행하였다. 황탈질 미생물의 성장에 의한 황탈질조의 공극 폐쇄를 방지하기 위해 하루에 1번씩 황탈질 처리수를 황탈질조 하부에 6 m³/hr의 유량으로 3분간 상향 분사

되도록 역세를 실시하였다.

2.3. 분석항목 및 방법

파일럿 장치의 운영인자를 평가하기 위해 생물반응조 유입수, 혐기조 혼합액, 무산소조 혼합액, 호기조 혼합액, 최종침전조 처리수, 황탈질조 처리수에 대하여 BOD₅, COD_{Cr}, SS, MLSS, T-N, NH₃-N, NO₃⁻-N, T-P, PO₄³⁻-P, 알칼리도, 온도, DO, pH 등을 측정하였다. 시료의 분석은 전 항목에 대하여 수질오염공정시험법¹⁴⁾과 Standard Method¹⁵⁾에 준하여 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 유입수 성상

파일럿 장치의 유입수로 사용된 G하수처리장 1차 처리수는 중력식 원형 1차 침전지를 거친 하수임에도 불구하고 운영기간 중 SS 농도가 161.8±39.3(이하 산술평균±표준오차) mg SS/L로 매우 높게 나타났으며, COD_{Cr}과 BOD₅의 농도도 각각 358.9±67.0 mg COD_{Cr}/L와 219.6±75.1 mg BOD₅/L로 일반적인 국내 하수 유입성상¹⁶⁾과 비교하여 약 2배 정도 높게 측정되었다. 질소성분의 경우 총질소 농도가 53.2±5.9 mg T-N/L로 나타났으며, 그 중 암모니아성질소가 48.3±5.7 mg NH₃-N/L로 평균 기준 90.8% 가량 차지하였고 질산성질소는 1.0±0.3 mg NO₃⁻/L로 포함되어 있었다. 인성분의 경우 총인이 5.4±0.8 mg T-P/L이었으며 인산염 인이 4.4±0.7 mg PO₄³⁻-P/L로 평균 기준 총인의 81.5%를 차지하였다. 유입수의 평균 BOD₅/평균 T-N의 비율과 평균 BOD₅/평균 T-P의 비율이 각각 4.1과 40.7로 나타나 국내 일반적인 유입원수의 C/N비인 3.2 (98.8/31.4), C/P비인 33.4 (98.8/3.0)¹⁶⁾보다 각각 28%, 22% 정도 높게 조사되었다.

3.2. 파일럿 장치의 운영 인자 거동

운영 인자에 대한 파일럿 장치의 시료 채취 지점별 거동을 살펴보기 위하여 각 반응조 현탁액 시료의 DO, 온도, pH, 알칼리도, MLSS, SRT를 측정하였다. DO의 경우 혐기조와 무산소조에서 0.1 mg DO/L 이하로 유지되어 안정적인 미생물 반응 조건이 형성되었으며, 호기조에서는 운영 초기인 9월 중순부터 9월말까지의 기간을 제외하고는 2.0~3.0 mg DO/L로 나타나 질산화 및 유기물 산화에 필요한 적

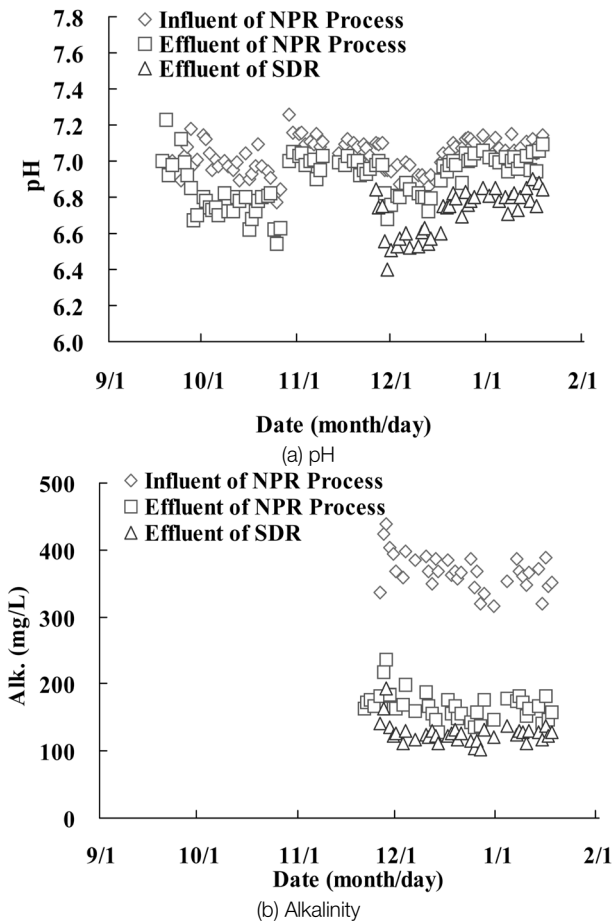


Fig. 2. Behaviors of pH and alkalinity in the NPR process and SDR.

정 조건이 유지되었다. 온도는 계절적인 변화에 의해 24℃에서 12℃로 지속적으로 감소하였다. MLSS 농도는 운영초기부터 10월까지 2,500~5,000 mg MLSS/L로 유동적이었으나, 미생물 순응이 진행된 11월 이후 3,000~3,500 mg MLSS/L로 안정적으로 유지되었다. 황탈질조를 제외한 NPR 공정 생물반응조의 SRT는 9월 중순에서의 10~13일을 제외하고는 8~11일로 유지되었다. 운영 기간 동안 NPR 공정 유입수의 pH는 7.03±0.09, NPR 공정 처리수의 pH는 6.90±0.14로 나타났으며, 황탈질조 처리수의 pH는 6.72±0.12로 나타나 황탈질에 의한 알칼리도 소모가 발생하였음을 알 수 있었다. 알칼리도는 NPR 공정 유입수에서 367.5±26.9 mg/L as CaCO₃, NPR 공정 처리수에서 169.4±20.8 mg/L as CaCO₃로 나타났으며, 황탈질조 처리수에서 126.7±16.1 mg/L as CaCO₃로 나타났다. 운영기간 동안 파일럿 장치의 시료 채취 지점별 pH와 알칼리도를 Fig. 2에 나타내었다.

3.3. 파일럿 장치의 유기물 및 영양염류의 제거 결과

운영기간 동안의 파일럿 장치의 유기물 농도 및 생물반응조 별 COD_{Cr} 거동을 살펴보면 BOD₅는 NPR 공정 유입수 219.6±75.1 mg BOD₅/L, NPR 공정 처리수 10.4±4.2 mg BOD₅/L, 황탈질조 처리수 6.7±3.7 mg BOD₅/L로 분석되었

고, COD_{Cr}는 NPR 공정 유입수 358.9±67.0 mg COD_{Cr}/L, NPR 공정 처리수 20.4±4.6 mg COD_{Cr}/L, 황탈질조 처리수 16.2±3.2 mg COD_{Cr}/L로 분석되었으며, SS는 NPR 공정 유입수 161.8±39.3 mg SS/L, NPR 공정 처리수 8.1±3.1 mg SS/L, 황탈질조 처리수 6.4±1.3 mg SS/L로 분석되었다.

운영기간 동안의 T-N 농도와 생물반응조별 질소 거동을 Fig. 3에 나타내었다. T-N 농도는 NPR 공정 유입수 53.2±5.9 mg T-N/L, NPR 공정 처리수 15.9±1.8 mg T-N/L, 황탈질조 처리수 6.1±1.6 mg T-N/L로 분석되어 최종처리수 목표인 7 mg T-N/L 이하를 달성할 수 있었다. 질산화율은 미생물 접촉 시기인 9월 중순에서 10월 초순, T-P가 일시적으로 저감되었던 12월 24일부터 12월 31일을 제외하고는 97% 이상의 높은 효율을 유지하였다. 반응조별 질소 거동 분석 결과 질산성 질소의 농도는 NPR 공정 유출수의 경우 13.37±1.57 mg NO₃⁻-N/L에서 황탈질조 처리수의 경우 4.05±1.47 mg NO₃⁻-N/L로 감소되어 황탈질 반응에 의해 69.7% 이상의 제거효율을 나타내었다. 황탈질 미생물 재접종 후 황탈질조 처리수의 T-N 농도가 더 낮아졌으며, 7 mg T-N/L 이하로 유지되었다.

T-P 농도는 NPR 공정 유입수 5.4±0.8 mg T-P/L, NPR 공정 처리수 1.9±0.6 mg T-P/L, 황탈질조 처리수 1.6±0.6 mg T-P/L로 분석되었다. 응집제인 Alum 주입 결과 2.78 ppm의 주입 농도를 통해 처리수의 T-P 농도를 0.3 mg T-P/L 이하로 감소시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

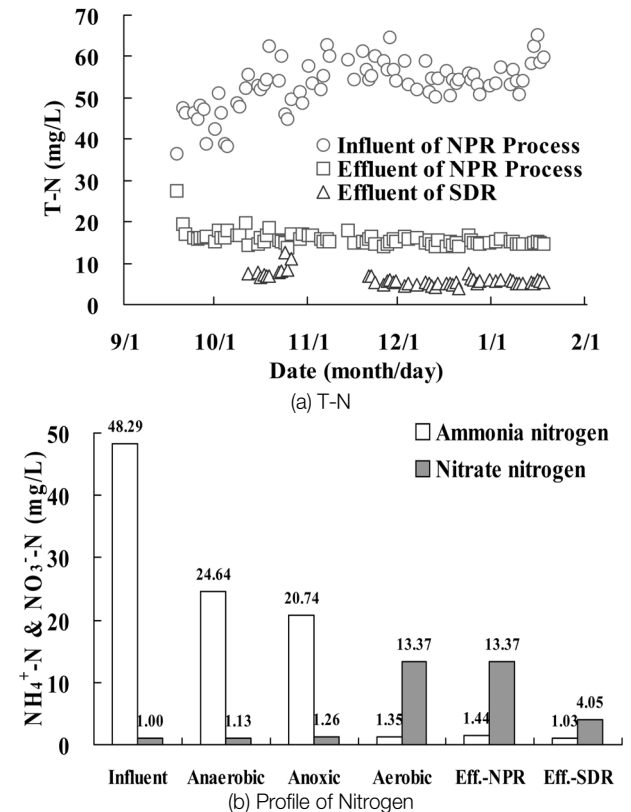


Fig. 3. Behaviors of nitrogen and phosphorus in the NPR process and SDR.

Table 3. Performance of the pilot-scale facility (unit : mg/L, except removal efficiency, average±standard deviation)

Item	NPR			SDR	
	Influent	Effluent	Efficiency (%)	Effluent	Efficiency (%)
BOD ₅	219.6±75.1 (111~411)	10.4±4.2 (3.1~17.4)	94.5±3.0 (89.5~98.6)	6.7±3.7 (2.9~13.1)	31.3±25.9 (1.8~72.2)
COD _{Cr}	358.9±67.0 (232~544)	20.4±4.6 (13~36)	94.1±1.9 (85.8~97.1)	16.2±3.2 (8~22)	19.8±10.3 (5.0~50.0)
SS	161.8±39.3 (100~268)	8.1±3.1 (2~17)	94.9±1.9 (89.7~99.0)	6.4±1.3 (4~9)	32.1±11.0 (12.5~54.5)
T-N	53.2±5.9 (36.4~65.2)	15.9±1.8 (13.9~27.6)	69.6±6.9 (24.2~76.4)	6.1±1.6 (4.0~12.6)	60.2±9.8 (16.0~72.0)
T-P	5.4±0.8 (2.9~7.6)	1.9±0.6 (0.3~3.6)	63.7±13.8 (26.0~95.3)	1.6±0.6 (0.2~2.3)	11.8±8.6 (4.2~33.3)

파일럿 장치 운영기간 동안의 수질 분석 결과 및 제거효율을 Table 3에 정리하여 나타내었다.

3.4. 황탈질 관련 인자 분석

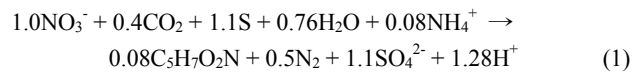
3.4.1. 수온에 의한 영향

파일럿 설비 운영 기간 내 황탈질조 유입수의 수온과 질산성 질소 제거효율의 변화 및 수온과 제거효율과의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. 운영 기간 동안 계절적 시간 경과에 따른 수온의 지속적 감소가 나타난 반면, 질산성 질소의 제거효율은 60~80% 정도의 일정한 범위를 유지하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 *Tiobacillus denitrificans*의 최

적 생장온도는 25~30℃로 알려져 있으나, 약 15℃의 온도에서도 약 15 mg N/L-hr의 황탈질속도를 관찰한 연구도 보고되었다.¹⁷⁾ 또한 국내 연구 사례에서도 15℃ 전후의 온도에서는 독립영양탈질에 큰 무리가 없는 것으로 보고된 바 있다.¹⁸⁾ 본 연구 결과에서는 독립영양탈질 미생물 성장의 한계수온인 15℃ 이하(최저 10.9℃)에서도 정상적인 황탈질 반응이 유지되었음을 알 수 있었다.

3.4.2. 알칼리도

운영 기간의 수질 결과를 바탕으로 황탈질조 유입수인 NPR 공정 처리수의 알칼리도와 황탈질조에서 제거되는 질산성 질소의 정량적 상관관계를 도출하였다. 황탈질조에서 제거된 질산성 질소 대비 소모된 알칼리도를 계산한 결과 4.09±1.29 g CaCO₃/g NO₃⁻-N의 값을 얻을 수 있었다. 황을 이용한 독립영양 탈질반응에서 소모되는 알칼리도의 양은 다음 식 (1)에 기인할 경우 이론적으로 4.57 g CaCO₃/g NO₃⁻-N로 나타난다.¹³⁾

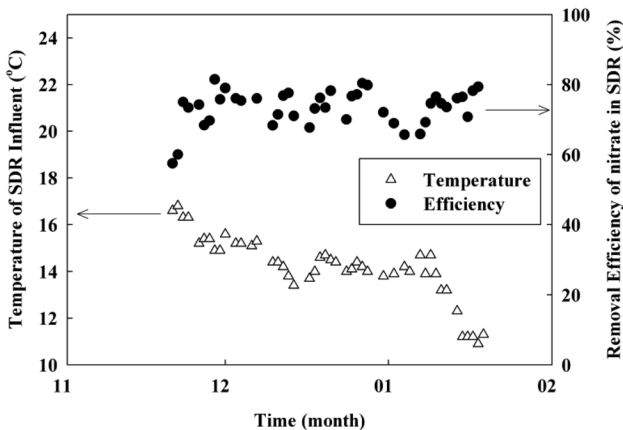


본 연구에서 측정된 알칼리도 소모비는 이론적인 값보다 낮게 도출되어 상대적으로 알칼리도가 적게 소모되었다. 이는 일반적인 알칼리도 소모량이 H⁺ 이온 생성량과 HCO₃⁻ 소모량에만 한정하는데 반해 황탈질 시 H⁺ 외 SO₄²⁻가 생성되고 CO₂, NO₃⁻ 등이 소모되며, 이러한 물질은 pH 변화에 완충적인 영향을 주기 때문에 실제 알칼리도 소모량이 이론값에 비해 낮게 측정될 수 있다.¹⁹⁾

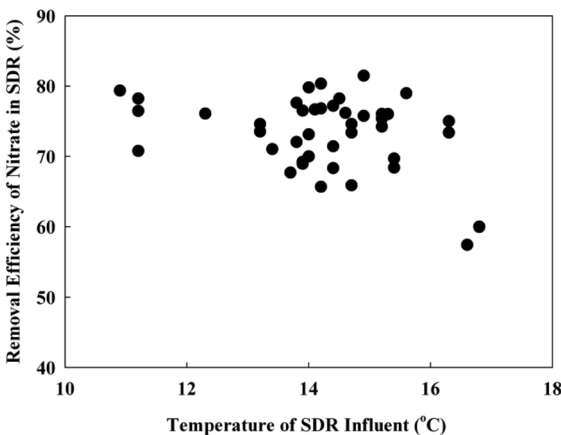
본 평가에서 황탈질조 유입수의 알칼리도가 169.4±20.8 mg CaCO₃/L, 질산성 질소 농도가 13.37±1.57 mg NO₃⁻-N/L로 나타나 황탈질조 유입수가 질산성 질소를 전량 제거하는데 필요한 알칼리도(54.7 mg CaCO₃/L)를 충분히 포함하고 있었음을 알 수 있었으며, 실제로 알칼리도 투입 없이 황탈질조 처리수 내 질산성질소의 목표수질을 달성할 수 있었다.

3.4.3. Alum 투입에 의한 영향

최종 처리수의 인 농도를 낮추기 위해 황탈질조 전단에 투입된 응집제가 황탈질 처리효율에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. Table 4에 액상 Alum 투입 농도에 따른 최종



(a) Temperature and efficiency in operation



(b) Correlation of temperature and denitrification efficiency in SDR.

Fig. 4. Relationship between influent temperature and denitrification efficiency in SDR.

Table 4. Effects of alum dosage on phosphorus removal and denitrification efficiency (average±standard deviation)

Alum Conc. (ppm)	0	1.39	1.94	2.50	2.78
PO ₄ ³⁻ -P Conc. of NPR Influent (mg/L)	4.37±0.78	4.25±0.64	4.85±0.07	4.45±0.49	4.67±0.40
PO ₄ ³⁻ -P Conc. of SDR Effluent (mg/L)	1.69±0.32	0.85±0.07	0.95±0.21	0.35±0.07	0.27±0.06
Removal Efficiency of NO ₃ ⁻ -N in SDR (%)	72.77±5.57	75.57±1.34	74.07±0.77	76.28±0.27	76.12±4.67

처리수의 인 제거 결과와 질산성 질소의 제거 결과를 나타내었다. Alum 투입 농도를 2.78 ppm까지 늘릴 경우 최종 처리수의 PO₄³⁻-P 농도를 0.3 mg PO₄³⁻-P/L 이하로 저감시킬 수 있었다. Alum 투입 농도가 늘어날수록 최종처리수의 인 농도가 감소하는 경향을 나타내는 데 반해 질산성 질소의 제거효율은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. Alum을 투입하지 않은 기간의 최종 처리수 PO₄³⁻-P 농도가 1.69±0.32 mg PO₄³⁻-P/L이므로 이를 0.27 mg PO₄³⁻-P/L 까지 낮추기 위해 필요한 Alum 투입량에 대해서는 황탈질에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 판단된다.

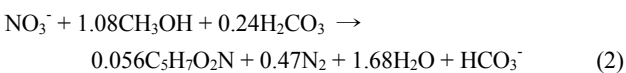
3.4.4. 입상항 소모율

황탈질 미생물은 탈질에 필요한 전자공체로서 황을 소모하게 되는데 적절한 운영비 산정이나 유지 관리 방안 수립을 위해 이론적 황 소모량과 실제 소모량 및 유실량을 확인하고자 하였다. 식 (1)에 근거할 경우 단위질소 당 황 소모량은 2.39 mg S/mg NO₃⁻-N이 되며, 황탈질조 평균유입유량 18 m³/일, 질산성 질소 평균유입농도 13.4 mg NO₃⁻-N/L, 질산성 질소 평균유출농도 4.1 mg NO₃⁻-N/L을 통해 다음과 같이 이론적 황 소모량을 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{이론적 황 소모량} &= \text{일일유입유량} \times \\ &\text{제거된 질산성 질소농도} \times \text{단위질소 당 황 소모량} = \\ &18 \text{ m}^3/\text{day} \times (13.4-4.1)\text{mg NO}_3\text{-N/L} \times 2.39 \text{ mg S/mg} \\ &\text{NO}_3\text{-N} = 400.1 \text{ g S/day} \end{aligned}$$

운영기간 120일을 기준으로 소모된 입상항의 실제 소모량은 113.3 kg S으로 산정되었으며(943.8 g S/일) 동일기간의 이론적 황소모량은 48.0 kg S로 계산된다. 실제 소모량과 이론적 소모량의 차이에는 구형입상항의 마모 및 역세시의 유실에 의한 손실량이 상당분 포함된 것으로 추측된다.

제거되는 단위 질소 당 소요되는 입상항과 외부탄소원인 메탄올의 이론적 소모량을 비교하여 입상항의 경제성을 비교 분석하고자 하였다.



식 (2)에 근거할 경우 메탄올 소모량은 2.47 kg CH₃OH/kg NO₃⁻-N이 되며, 단위 중량 당 메탄올(순도 98.9% 공업용, 비중 0.79)과 입상항의 가격을 각각 1,067원/kg CH₃OH, 400원/kg S (2010년 10월 물가정보 기준)으로 산정하면 제거되는 질산성 질소에 대한 소요비용은 각각 2,635원/kg NO₃⁻-N, 956원/kg NO₃⁻-N으로 계산되어 메탄올 대비 입상항 소요비용의 비율이 36.3%인 것으로 도출되었다.

4. 결론

1) NPR 공정과 황탈질조로 구성된 파일럿 장치의 운영(4개월) 결과 최종 방류수의 평균농도는 BOD₅ 6.7±3.7 mg BOD₅/L, COD_{Cr} 16.2±3.2 mg COD_{Cr}/L, SS 6.4±1.3 mg SS/L, T-N 6.1±1.6 mg T-N/L, T-P 1.6±0.6 mg T-P/L를 나타내었다. T-N 농도는 NPR 공정 유입수 53.2±5.9 mg T-N/L, NPR 공정 처리수 15.9±1.8 mg T-N/L, 황탈질조 6.1±1.6 mg T-N/L로 측정되어 NPR 공정의 평균 제거효율은 69.6%, 황탈질조의 평균 제거효율은 60.2%로 나타났다.

2) 파일럿 설비 운영 기간 동안 계절적 시간 경과에 따른 수온의 지속적 감소가 나타난 반면, 질산성 질소의 제거효율은 이와 무관하게 60~80% 정도의 일정한 범위를 나타내어, 15°C 이하(최저 10.9°C)에서도 정상적인 황탈질 반응이 유지되었음을 알 수 있었다.

3) 운영기간 동안 황탈질조에서 제거된 질산성 질소 대비 소모된 평균 알칼리도는 4.09±1.29 g CaCO₃/g NO₃⁻-N로 나타났다. 황탈질조 유입수 내 알칼리도가 질산성 질소를 전량 제거하는데 필요한 양을 상회함으로써 별도의 알칼리도 투입 없이 처리수의 T-N 목표수질을 달성하였다.

4) 최종 처리수의 PO₄³⁻-P 농도를 0.3 mg/L 이하로 낮추기 위해 황탈질조 전단에 주입된 Alum의 농도범위(2.78 ppm) 이내에서는 Alum 주입량이 황탈질 반응에 영향을 거의 주지 않는 것으로 분석되었다.

5) 평가기간 동안 입상항의 소모량은 943.8 g S/일로 산출되어 이론적 소모량인 400.1 g S/day 대비 2.4배 정도 높았는데 이러한 사유는 구형입상항의 마모 및 역세시의 유실에 의한 손실에 상당 부분 기인할 것으로 추측되며, 단위 질소 당 소요비용의 비교를 통해 메탄올 대비 입상항의 비용이 36.3%로 추산되었다.

KSEE

참고문헌

- Smil, V., "Global population and the nitrogen cycle," Scientific American, pp. 76-81(1997).
- Seo, D. C., Park, M. R., Kwak, N. W., Hwang, H. N., Lee, H. J., Cho, J. S. and Heo, J. S., "Optimum depth and volume ratio of anaerobic bed for development of small-scale sewage treatment apparatus by natural purification method," Kor. J. Environ. Agric., **25**(1), 14-24(2006).
- Metcalf and Eddy "Wastewater engineering : treatment and reuse," New York, NY, McGraw-Hill(2003).

4. Randall, C. W., Barnard, J. L. and Stensel, H. D., Eds., "Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal," Water quality management library, Lancaster, PA, Technomic Publishing AG(1992).
5. 박희등, 김선형, 임성균, 최광호, 박찬혁, 황규대, "다공성 폴리우레탄 담체를 이용한 도시하수의 영양염류 제거," 대한환경공학회지, **20**(4), 489~498(1998).
6. Tyagi, R. D. and Kannan, V., "Application of biomass carriers in activated sludge process," Wastewater treatment by immobilized cells, CRC Press, pp. 103~142(1990).
7. Louis, R. J. and Randall, C. W., "Utilization of a sponge media integrated fixed-film activated sludge process for treatment of a high strength, high ammonia industrial wastewater," Proceedings of WEFTEC'95 68th Annual Conference & Exposition, WEF, Florida, **3**(2), pp. 357~366(1995).
8. Morper, M. R., "Upgrading of activated sludge systems for nitrogen removal by application of the LINPOR-CN process," *Water Sci. Technol.*, **29**(12), 167~176(1994).
9. Koenig, A. and Lui, L. H., "Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur," *Water Sci. Technol.*, **34**(5-6), 469~476(1996).
10. Kurt, M., Dnn, I. J. and Bourne, J. R., "Biological denitrification of drinking water using autotrophic organics with H₂ in a fluidized bed biofilm reactor," *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 493~450(1987).
11. Batchelor, B. and Lawrence, A. W., "Autotrophic denitrification using sulfur," *J. WPCF*, **50**(8), 1986~2001(1978).
12. 이수원, 김규동, 최영균, 김동한, 정태학, "미생물 성장 특성에 기초한 독립영양탈질의 화학양론식 연구," 대한상하수도학회지, **18**(2), 121~127(2004).
13. 윤수철, 주재영, 남덕현, 박철취, "황입자를 이용한 T. denitrifications에 의한 질소제거 최적화 연구," 대한상하수도학회지, **22**(2), 259~265(2008).
14. 환경부, "수질환경오염공정시험법," 환경부고시 제 2004 - 188호(2004).
15. APHA, AWWA, and WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 19th edition, Washington DC. USA(1995).
16. 이의신, 장윤석, 박명균, 허용록, 박철취, "국내 하수 성상에 적합한 생물학적 질소·인 제거기술," 대한상하수도학회 '96학술발표회 및 세미나, pp. 93~97(1996).
17. Koenig, A. and Liu, L. H., "Microbial aspects of autotrophic denitrification of wastewaters," In: Matsuo, T., Hanaki, K., Takizawa, S., and Satoh, H. (Eds.), *Advances in Water and Wastewater Treatment Technology*, Elsevier, The Netherlands, pp. 217~226(2001).
18. 환경부, 경상남도 이룡지구 강변여과수 시범개발 조사 사업보고서(1998).
19. 김대영, 문진영, 백진욱, 황용우, "황 충전 MBR을 이용한 도금폐수의 고효율 생물학적 질소 제거," 상하수도학회지, **19**(2), 200~208(2005).