

## Spent Sulfidic Caustic의 BNR 공정 적용을 위한 최적화 연구

이재호 · 주동진 · 박정진 · 신춘환<sup>1)\*</sup>

(주)수엔지니어링, <sup>1)</sup>동서대학교 에너지·환경공학과  
(2011년 10월 6일 접수; 2011년 10월 27일 수정; 2011년 11월 27일 채택)

### Study on the Optimization of Spent Sulfidic Caustic Applied for BNR Process

Jae-Ho Lee, Dong-Jin Ju, Jeung-Jin Park, Choon-Hwan Shin<sup>1)\*</sup>

SU Engineering Co. Ltd., Yangsan 626-800, Korea

<sup>1)</sup>Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea

(Manuscript received 6 October, 2011; revised 27 October, 2011; accepted 27 November, 2011)

#### Abstract

Caustic (NaOH) solution is used to remove H<sub>2</sub>S from hydrocarbon streams in petroleum refining industry, gradually being, so called, spent sulfidic caustic (SSC) which has high levels of H<sub>2</sub>S and alkalinity. Thus, SSC can be used as an electron donor and a buffering agent for autotrophic denitrification. As SSC, however, contains some non-biodegradable organics, air stripping was conducted to remove the non-biodegradable organics. As a result, over 93 % of the non-biodegradable organics was removed within 30 min of aeration. Then, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, methanol and organic matters, which are produced from a biodiesel production plant, were added to reform the air-stripped SSC and their products being referred to new sulfidic caustics (NSCs) I, II and III, respectively. Thereafter, to investigate the effect of these products on the removal of COD and TN, these products were injected to a biological nitrogen removal (BNR) process, resulting in additional 44 % TN removal without noticeable increase in the effluent COD level. Therefore, it can be said that the BNR process is a promising option to treat NSC as demonstrated in this study whose results can be useful for developing resource recovery technologies.

**Key Words** : Autotrophic denitrification, Spent sulfidic caustic, Biological nitrogen removal, New sulfidic caustic, Air stripping

#### 1. 서론

하·폐수 중의 총질소의 제거는 질산화와 탈질을 통해 이뤄진다. 특히 중속영양탈질에서는 이론상 3.7 g COD/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N가 필요하게 되는데, COD/N비가 낮은 국내 하수의 특성상 외부탄소원의 공급이 필요하며, 일반적으로 유입수의 COD/N 비가 3.0~6.0 범위

에 있을 때 안정적인 탈질이 수행된다고 보고되고 있다(Montieth 등, 1979; Narkis 등, 1979; Skinde와 Bhagat, 1982; Park 등, 1998). 이에 COD/N비가 낮은 하·폐수 처리시 메탄올과 같은 외부탄소원을 주입하여 질소제거 효율을 높이고 있다. 하지만 메탄올과 같은 외부탄소원 주입시 반응기 운전비용을 상승시키기 때문에 이에 대체할 수 있는 외부탄소원 개발에 대한 연구가 많이 수행되어왔다(Batchelor와 Lawrence, 1978; Claus와 Kutzner, 1985). 특히 국·내외적으로 황을 이용한 독립영양 탈질 연구가 많이 수행되었고, 독립영양 탈질은 기존의 중속영양 탈질에 비해 낮은

\*Corresponding author : Choon Hwan Shin, Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea  
Phone: +82-51-320-1787  
E-mail: 6116shin@gdsu.dongseo.ac.kr

약품비로 인해 운전비용이 절약되고, 슬러지 생성량이 적은 것으로 알려져 있다(Koenig과 Liu, 1996; Oh 등, 2001).

생물학적 질소제거 공정에서 종속영양 탈질시 1 g의  $\text{NO}_3^-$ -N이 탈질될 때, 이론적으로 약 3.6 g (as  $\text{CaCO}_3$ )의 알칼리도가 생성되는데 반해, 황 이용 독립영양 탈질에서는 1 g의  $\text{NO}_3^-$ -N가 탈질될 때, 약 4.57 g (as  $\text{CaCO}_3$ )가 소모된다.

따라서 알칼리도의 보충을 위해 석회석을 이용하는 sulfur:limestone autotrophic denitrification (SLAD) 공정이 연구되었다(Zhang과 Lampe, 1999; Flere와 Zhang, 1999; van der Hoek 등, 1992; Liu와 Koenig, 2002). 그러나 이러한 SLAD 공정에서는 황 및 석회석의 낮은 용존성으로 인해 독립영양 탈질 공정의 적용에 한계를 가진다. 반면, 석유화학공장에서 발생하는 spent sulfidic caustic(SSC)은 석유정제과정에서 NaOH 용액이  $\text{H}_2\text{S}$ 와 반응하여 발생하는 것으로, 독립영양 탈질에 필요한 황 및 알칼리도를 동시에 함유하고 있고, 또한 액상으로 존재하기 때문에 황이용 독립영양 탈질을 위한 적절한 대체탄소원으로 제시되었다(Byun 등, 2008; Park 등, 2008). 현재 SSC는 주로 팬톤 산화, 습식공기산화, 소각 등으로 처리되고 있으며, 상대적으로 높은 운전비용과 2차 오염을 유발하기 때문에 대체 처리방법이 필요하다.

이에 SSC를 대체탄소원으로 적용하기 위한 연구가 수행되었고, lab-scale의 modified Ludzack-Ettinger (MLE) 공정에 적용하여 최적의 SSC 주입량을 산정하였고, TN 제거효율을 58.7%까지 달성하였다. 또한 높은 질소제거 효율을 달성하기 위하여 pilot-scale의 hybrid Bardenpho 공정에 적용하였으며, 이 때 질소제거 효율을 77.5%까지 달성하여 SSC의 대체탄소원

으로서 적용가능성이 확인되었다. 하지만 SSC의 과도하게 높은 알칼리도 및 석유화학공정에서 발생하는 특성상 BTEX와 mercaptans와 같은 난분해성 물질은 외부탄소원으로 적용하는데 한계점으로 나타났다(Park 등, 2009).

따라서, 본 연구에서는 SSC를 생물학적 질소제거 공정에 외부탄소원으로 적용하기 위해 SSC 내에 함유되어 있는 난분해성 물질을 탈기를 통해 제거하고,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  및 유기성 물질의 첨가를 통해 제조된 new sulfidic caustic (NSC)을 pilot 규모의 MLE 공정에 적용하였다. 이에 lab-scale의 실험을 통해 탈기에 따른 SSC 내의 유해물질 최적 조건을 산출 및 scale-up을 위한 설계 인자를 확보하고, 제조된 NSC를 생물학적 질소제거 공정에 적용하여 질소제거 효율을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험장치

#### 2.1.1. 탈기장치

SSC 정제를 위한 탈기장치는 completely stirred tank reactor(CSTR)로 설계되었으며, 반응기는 유효용적 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 L로 조절할 수 있도록 설계되었으며, 탈기실험은 1.0, 1.5 L의 조건에서 수행하였다. 탈기 반응조에 SSC를 주입한 후, 공기 주입장치를 통해 공기를 주입하여 SSC를 탈기시켜 반응시간에 따라 난분해성 물질의 제거효율을 평가하였다.

#### 2.1.2. MLE 공정

본 실험에 사용한 반응기는 pilot-scale의 modified Ludzack-Ettinger(MLE) 공정으로서 남부하수처리장 내에 설치하였으며 반응 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

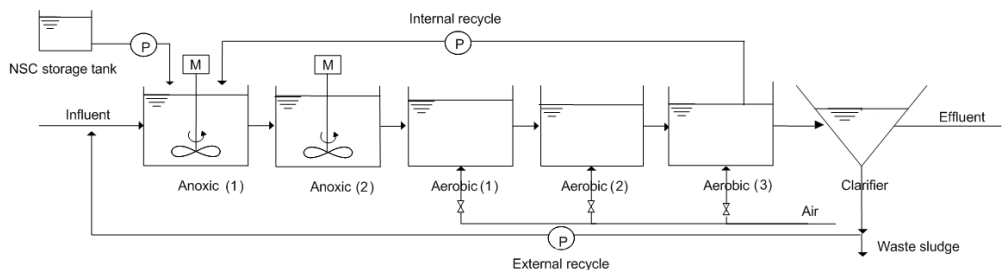


Fig. 1. Schematic diagram of the MLE process used in this study.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 무산소(1)조, 무산소(2)조, 호기(1)조, 호기(2)조, 호기(3)조 및 침전조로 구성되어 있으며, 유효용적은 각각 0.59 m<sup>3</sup>이다. 반응기의 식종을 위해 남부하수처리장 폭기조 반송슬러지를 이용하였으며 개선된 NSC에 의한 탈질 효율을 평가하기 위하여 무산소조에 직접 주입하였고 유입수는 1차 침전조 월류수를 이용하였다. 질산성 질소의 순환을 위해 호기(3)조에서 2Q, 슬러지 순환을 위해 침전조에서 1Q를 무산소(1)조로 반송하여 운전하였으며, 반응조내 MLSS는 2500 ± 300 mg/L, 수리학적 체류 시간(hydraulic retention time, HRT)는 8시간으로 운전하였다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. SSC의 특성

Table 1은 본 연구에 사용된 SSC의 특성을 보여준다. 하수 BNR공정의 독립영양 탈질에서, 1 mg의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N이 탈질될 때, 이론적인 황 및 alkalinity의 필요량은 각각 2.5 mg, 3.9 mgCaCO<sub>3</sub>이다. Table 1에서 보는 바와 같이 SSC에 함유한 S<sup>2-</sup>의 농도 및 alkalinity는 각각 평균 16,400 mg/L 및 57,300 mgCaCO<sub>3</sub>/L로 나타나, alkalinity가 필요량보다 많이 함유되어 있다. 또한, 원유에 기인한 악취 및 독성물질인 BTEX, mercaptans 및 phenols를 미량함유하고 있다.

**Table 1.** Characteristics of the SSC

항목	농도
pH	13.1 ~ 13.5 (13.3) <sup>a</sup>
Alkalinity(mgCaCO <sub>3</sub> /L)	50,000 ~ 64,000 (57,300)
S <sup>2-</sup> (mg/L)	15,200 ~ 17,600 (16,400)
TOC(mg/L)	1,104 ~ 1,638 (1,314)
Benzene (mg/L)	6.23 ~ 20.81 (14.10)
Toluene (mg/L)	0.13 ~ 0.48 (0.31)
Ethylbenzene (mg/L)	0.00 ~ 0.30 (0.06)
Xylene (mg/L)	0.01 ~ 0.22 (0.09)
Methylmercaptan (mg/L)	2.05 ~ 7.26 (4.03)
Ethylmercaptan (mg/L)	0.23 ~ 0.63 (0.35)
phenols (mg/L)	1.8 ~ 33.8 (17.8)

<sup>a</sup>( ) is mean value.

### 2.2.2. 탈기조건

탈기에 따른 각 성분별 제거 특성을 파악하기 위하여 반응기의 유효용적을 각각 1.0 L로 하여, 10분 간격으로 60분 동안 샘플을 채취한 후 분석하였다. 탈기는 산기관을 통해 30 L/min의 공기량을 주입하였다.

### 2.2.3. MLE 공정의 유입수 성상 및 운전조건

본 공정의 탈질을 위해 사용된 SSC는 탈기를 통해 정제된 후, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 메탄올 및 바이오 디젤 생산 공정에서 발생하는 유기성 물질의 첨가에 의해 제조된 NSC이다. 바이오 디젤 생산 공정에서 발생하는 유기성 물질의 특성은 Table 2에 나타내었으며, 사용된 하수의 성상은 Table 3에 나타내었다.

**Table 2.** Characteristics of organic materials used in this study

Item	pH	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	Alk. (mg/L)
Value	7.7	87,500	9,320	4.2	10.0	12.0	2,300

**Table 3.** Characteristics of sewage wastewater

Item	pH	SS (mg/L)	TCOD <sub>Cr</sub> (mg/L)	SCOD <sub>Cr</sub> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	Alk. (mg/L)
Value	6.3 ~ 7.6 (7.1)	90.0 ~ 240.0 (165.0)	86.1 ~ 254.0 (151.8)	31.1 ~ 96.7 (62.5)	8.2 ~ 31.3 (20.3)	10.5 ~ 31.7 (21.2)	1.2 ~ 4.0 (2.9)	90.0 ~ 260.0 (168.6)

<sup>a</sup>( ) is mean value.

#### 2.2.4. 운전조건

제조된 NSC의 특성을 Table 4에 나타내었다. NSC I은 SSC에  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 첨가하여 제조하였으며, NSC II 및 NSC III는 각각 메탄올 및 바이오 디젤 생산공정에서 발생하는 유기성 물질을 첨가하여 제조하였다. 탈질을 위해 NSC를 S/N 비에 근거하여 주입하였으며, C, D, E 조건에서 NSC I, NSC II, NSC III를 주입하여 각각 30일간 운전하였다. 운전조건은 Table 5에 나타내었다.

#### 2.3. 농도분석 방법

BTEX 및 mercaptans는 GC/FID(HP 6890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였고, phenols는 UV Spectrometer(HP8453, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다.  $\text{S}^{2-}$ 는 ICP Optical Emission Spectrometer (720ES, Varian, USA)를 이용하여 분석하였고,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 Ion Chromatography (DX-330, DIONEX, USA)를

이용하여 분석하였다. pH, alkalinity, SS, TOC,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 은 standard methods(APHA, 2003)에 의거하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 탈기에 의한 난분해성 물질 제거 특성

SS는 발생특성상 BTEX와 같은 난분해성 물질을 함유하고 있어 생물학적 질소제거 공정에 외부탄소원으로 사용할 경우 유출수의 수질악화를 유발할 수 있다. BTEX와 같은 휘발성 유기화합물은 탈기 공정에서 액상으로부터 기상으로의 전환이 용이하기 때문에 탈기에 의한 휘발성 유기화합물질의 제거는 이중 격막 이론을 적용하여 해석이 가능하며, 이 경우 Henry 상수가 높을수록 제거효율이 높다는 결과가 발표된 적이있다(Hsieh, 2000).

Table 4. Characteristics of NSC

Items	NSC I	NSC II	NSC III
pH	13.1~13.5 (13.3) <sup>a</sup>	13.1~13.5 (13.3)	12.9~13.2 (13.0)
alkalinity (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	50,000~64,000 (57,300)	49,500~63,360 (56,727)	42,500~54,400 (48,705)
S (mg/L)	15,200~17,600 (16,400)	15,048~17,424 (16,236)	12,920~14,960 (13,940)
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -S (mg/L)	46,450	-	-
COD (mg/L)	-	12,000	13,125
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	2,446~8,381 (4,725)	2,421~8,297 (4,678)	2,079~7,124 (4,016)

<sup>a</sup>( ) is mean value.

Table 5. Operating conditions

Conditions	A	B	C	D	E
NSC dosage (mL NSC/L influent)	-	0.43	0.86	2.3	2.2
Injected sulfur concentration (mg S/L Inf.)	-	23.1~27.4 (25.9) <sup>a</sup>	43.1~51.1 (48.5)	15.9~38.6 (31.1)	15.3~37.2 (30.0)
Influent NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N concentration (mg/L)	15.4~31.3 (22.3) <sup>a</sup>	15.8~22.3 (20.9)	8.3~27.7 (19.0)	16.4~25.9 (22.2)	19.8~28.1 (24.9)
Injected COD concentration (mg COD/L)	-	-	-	27.4	28.8
Influent S/N ratio	-	1.1~1.3 (1.2)	2.3~2.7 (2.5)	0.7~1.7 (1.4)	0.6~1.5 (1.2)
HRT(hr)	8	8	8	8	8

<sup>a</sup>( ) is mean value.

Fig. 2은 탈기시간에 따른 benzene, toluene, ethylbenzene 및 xylene 농도변화를 나타낸 것이며, 반응 시간 20분까지 지속적으로 제거효율이 상승한 것을 확인할 수 있으며, 최종 제거효율은 각각 99.0, 97.6, 98.3, 99.3%로 나타나, 유해물질이 높은 농도로 함유되어 있는 SSC 정제 시 탈기에 의해 높은 제거효율을 달성할 수 있었다. 따라서, 탈기에 의해 높은 난분해성 물질 제거효율을 달성할 수 있었으며, 반응기 제작비 및 전력비용과 같은 경제적 비용 측면에서 탈기에 의한 난분해성 물질 제거가 효율적인 것으로 판단된다.

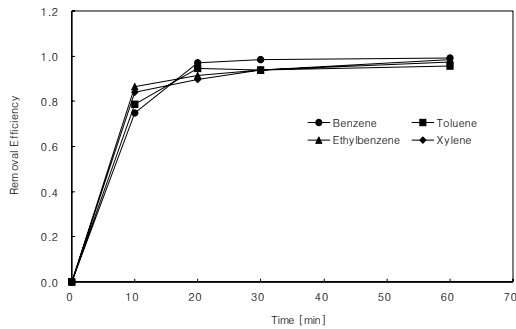


Fig. 2. Removal efficiency of non-biodegradable by aeration.

### 3.2. 유기물 제거효율

본 실험의 각 조건에서 유입수 및 유출수의 유기물 농도는 Fig. 3과 같다. TCOD<sub>Cr</sub> 제거효율은 A, B, C, D, E 조건에서 각각 86.2, 83.6, 84.8, 83.4, 83.1%로 나타났으며, 유출수 TCOD<sub>Cr</sub>의 평균농도는 각각 22.7, 22.9, 23.9, 23.6, 20.1 mg/L로 나타났다. SCOD<sub>Cr</sub>의 제거효율은 A, B, C, D, E 조건에서 각각 75.8, 68.9,

65.8, 62.6, 68.0%로 나타났으며, 유출수의 SCOD<sub>Cr</sub>의 평균농도는 각각 21.4, 19.2, 19.9, 17.5, 16.4 mg/L로 나타났다.

중속영양탈질시 필요한 유기물은 3.0~6.0 mg COD/ mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 값을 가진다는 결과도 있으나, 본 실험에서는 A 조건의 결과를 토대로 1 mg의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N을 탈질시키는데 약 7.3 mg의 COD가 요구되는 것으로 나타났다. 또한, A 조건에서 제거된 COD의 95.1%는 무산소 1조에서 제거되었다.

Park 등(2008)은 lab-scale MLE 공정의 무산소조에 SSC를 주입하여 질소제거를 평가한 연구에서, SSC의 주입량이 1 mL/L 증가함에 따라 유출수의 COD 농도가 1.4 mg/L 증가한다고 보고한 결과를 이용하면 SSC는 1,400 mg/L의 난분해성 유기물을 함유한 것으로 추정된다.

반면, NSC 주입 후의 유출수의 COD 농도는 NSC 주입 전의 COD 농도와 큰 차이를 나타내지 않았다. 탈기를 통해 난분해성 방향족 유기화합물이 제거되었기 때문에 NSC의 주입이 유출수의 COD 상승에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

또한 SSC에 메탄을 및 유기성 물질을 혼합하여 NSC를 주입한 D, E 조건에서도 유출수의 COD 농도의 상승은 관찰되지 않았다. 따라서 유기성 물질은 유출수의 COD 농도에 영향을 미치지 않은 것으로 판단되며, SSC와 유기성 물질을 혼합하여 만든 NSC를 외부탄소원으로 사용 가능할 것으로 판단된다.

Table 6. Operating conditions

Reaction time	Items	Benzene (mg/L)	Toulene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	Xylene (mg/L)
0 min		57.75	33.60	15.07	159.15
10 min		14.44	7.13	2.04	25.5
20 min		1.62	1.79	1.31	16.3
30 min		0.86	1.15	0.91	9.9
60 min		0.56	0.82	0.26	1.1

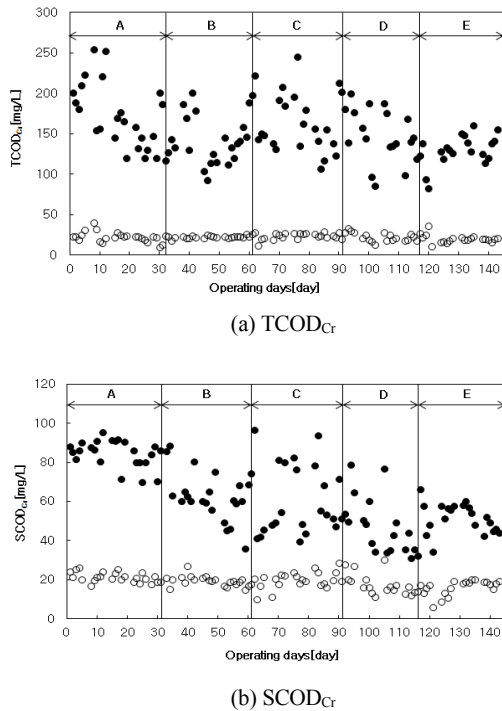


Fig. 3. Variation of COD concentration in each condition (●: influent, ○: effluent).

### 3.3. 질산화 효율

일반적으로 질산화의 적정 pH 범위는 7~8 사이로 알려져 있다(Antoniou 등, 1990; Painter and Loveless, 1983). 또한 *Nitrosomonas* 속의 적정 pH는 7.9~8.2 이고, *Nitrospira* 속의 적정 pH가 7.2~7.6으로 보고되었다(Alleman, 1984). 따라서 안정적인 질산화를 달성하기 위해서는 반응조내의 pH를 질산화 조건에 맞도록 유지하는 것이 중요하다.

이전의 연구에서 석유화학공장에서 발생하는 SSC는 pH가 13.0 이상으로 강한 알칼리성을 나타내고 있어 하수도도처리공정에 적용 시 반응조의 pH 상승을 유발하고, 과량 주입시 pH의 높은 상승으로 인해 질산화가 저해된다는 결과를 얻었기 때문에, 본 실험에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 황 및 유기성 물질을 첨가하여 새로운 SSC를 제조하고 유입수 대비 SSC의 주입량을 감소시켜 반응조의 pH 상승을 억제하고 질산화효율 및 pH 변화를 평가하였다.

Lab-scale의 MLE 공정에 SSC를 주입하여 질소제

거를 평가한 연구에서, 6 ml SSC/L Influent의 주입량에서 pH가 9.3 이상으로 상승하여 질산화 저해를 유발하였다. 본 연구에서는 황 및 유기성 물질의 혼합을 통해 SSC의 주입량을 약 2.5 mL SSC/L Influent로 감소시켜 pH가 상승하지 않는 주입량을 유지하였다.

Fig. 4는 질산화 효율을 나타내었다. 여기서 보면 A, B, C, D, E 조건에서 각각 97.7, 95.9, 94.9, 97.7, 98.8%로 나타나, NSC 주입이 질산화 효율에 영향을 미치지 않았다. 또한, 반응조 및 유출수는 pH 6.8~7.6의 범위를 나타내어 공정 반응조의 안정적인 pH 유지가 되었다.

따라서 안정적인 질산화 효율을 달성하기 위해서는 SSC의 성분을 재조합하여 주입량을 조절할 필요가 있으며, 경제적 비용절감을 고려할 때, 산업체에서 발생하는 유기성 물질이 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 바이오 디젤 생산공정에서 발생하는 유기성 물질을 혼합하여 질소제거 효율을 평가하였다.

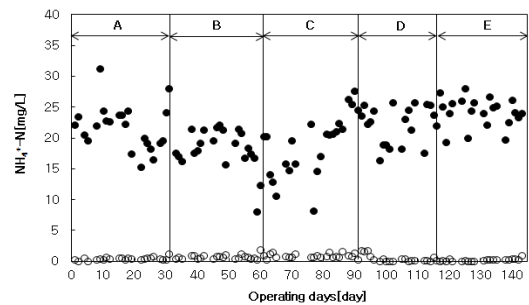


Fig. 4. Variation of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration in each condition (●: influent, ○: effluent).

### 3.4. 질소제거 효율

Fig. 5는 질소 농도 변화를 나타낸 것으로, 총질소 제거효율은 A, B, C, D 및 E 조건에서 각각 34.0, 51.6, 70.0, 72.2, 78.0%의 질소제거 효율을 나타내었다. 이는 약품을 주입하지 않은 A 조건과 비교하였을 때, B, C, D, E 조건에서 각각 17.6, 36.0, 38.2, 44.0%의 추가적인 질소제거가 발생한 것이다.

탈질에 필요한 이론적 양의 SSC가 주입된 C, D 및 E 조건에서는 TN 농도가 평균 5 mg/L이하로 나타나, SSC에 의해 높은 질소 제거효율을 달성할 수 있었다.

SSC에 의한 독립영양 탈질을 계산하기 위하여 아래의 (1)식을 이용하였다.

$$aD = tD - hD \quad (1)$$

여기서,  $aD$  = 독립영양 탈질률,  $tD$  = 총탈질률,  $hD$  = 종속영양 탈질률을 나타내며, 종속영양 탈질률은 유입수 및 SSC 내의 이용 가능한 유기물에 의한 탈질을 고려하였다.

Fig. 6에는 종속영양 탈질과 독립영양 탈질의 효율을 나타내었다. 여기서 보면 SSC를 주입한 B, C, D, E 조건에서 각각 독립영양 탈질률은 24.3, 42.2, 32.9, 35.1%로 나타나  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 보충한 C 조건에서 독립영양 탈질률이 가장 높았으며, 메탄을 및 유기성 물질을 혼합한 SSC를 주입한 D, E 조건에서 독립영양 탈질률이 감소한 것을 확인할 수 있었다.

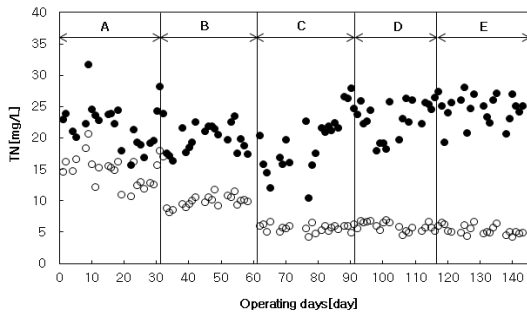


Fig. 5. Variation of TN concentration in each condition (●: influent, ○: effluent).

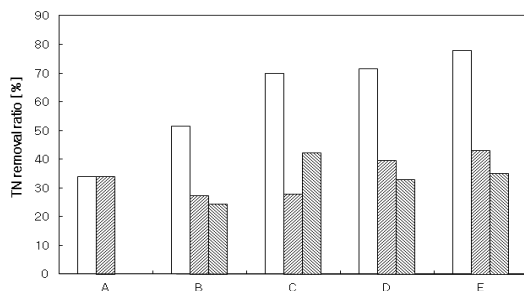


Fig. 6. Efficiencies of total (□), heterotrophic (▨) and autotrophic (▩) denitrification in each condition.

황의 보충에 의한 SSC의 제조에 의한 질소제거 효율 상승뿐만 아니라, 유기성 물질에 의한 유기 탄소의 보충으로 높은 질소 제거효율을 달성할 수 있었다. 따라서 산업체에서 배출하는 유기성 물질과 적절한 혼합으로 SSC를 제조하면 더 경제적이고 효과적인 SSC를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

탈질을 위한 전자공여체로서 SSC 내에 존재하는 난분해성 물질을 제거하기 위해 탈기를 이용하였으며, 제조된 NSC를 생물학적 공정에 적용하여 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) NSC의 주입후의 유출수의 COD 농도는 NSC 주입전의 COD 농도와 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 정제과정을 통해 난분해성 방향족 유기화합물이 분해되었기 때문이며, 또한 분해된 난분해성 물질이 탄소원으로 이용가능한 형태로 분해되면서 탈질을 위한 탄소원으로 사용될 수 있기 때문에 NSC의 주입이 유출수의 COD 상승에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단할 수 있다.
- 2) 각 조건별 질산화 효율은 95% 이상으로 안정적인 질산화 효율을 달성할 수 있었다. 이는 SSC에 황 및 유기성 물질을 보충하여 성분을 재조합한 NSC를 주입하였기 때문에, 주입량이 감소하여 반응조의 pH를 6.8~7.6으로 유지할 수 있었기 때문으로 판단된다.
- 3) NSC의 주입으로 인해 독립영양 탈질에 의한 추가적인 질소제거 효율을 달성할 수 있었으며 황을 보충하여 제조한 NSC 뿐만 아니라, 유기성 물질에 의한 유기 탄소의 보충으로 제조한 NSC를 통해 높은 질소 제거효율을 달성할 수 있었다. 따라서 산업체에서 배출하는 유기성 물질과 적절한 혼합으로 NSC를 제조하면 더 경제적이고 효과적인 NSC를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 환경부 한국환경산업기술원의 “차세대 핵심환경기술개발사업”과 지식경제부 한국산업단지공단 “생태산업단지구축사업”의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- Alleman, J. E., 1984, Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems. *Wat. Sci. Technol.*, 17, 409-419.
- Antoniou, P., Hamilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, B., Lyberatos G., Svoronos, S. A., 1990, Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Wat. Res.* 24, 97-101.
- APHA, 2003, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association. Washington, D.C..
- Batchelor, B., Lawrence, A. W., 1978, Autotrophic denitrification using elemental sulfur. *J. WPCF*, 50, 1986-2001.
- Byun, I. G., Park, J. J., Park, S. R., Lee, T. H., Park, T. J., 2008, Characterization of microbial community and kinetics for spent sulfidic caustic applied autotrophic denitrification, *Biotechnology and Bioprocess Engineering.*, 13, 96-101.
- Claus, G., Kutzner, H. J., 1985, Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 22, 283-288.
- Flere, J. M., Zhang, T. C., 1999, Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. *J. Environ. Eng.*, 8, 721-729.
- Hsieh, C. C., 2000, Removal mechanisms of VOCs in an activated sludge process, *Journal of Hazardous Materials*, B79, 173-187.
- Koenig, A., Liu, L. H., 1996, Autotrophic denitrification of landfill leachate by elemental sulfur. *Water Sci Technology*, 34, 5-6.
- Liu, L. H., Koenig, A., 2002, Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments. *Proc. Biochem.*, 37, 885-893.
- Montieth, H. D., Bridle, T. R., 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., Scheindorf, C., 1979, Denitrification at various carbon to nitrogen ratio. *Wat. Res.*, 13, 93-98.
- Oh, S. E., Yoo, Y. B., Young, J. C., Kim, I. S., 2001, Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. *J. Biotech.*, 92, 1-8.
- Painter, H. A., Loveless, J. E., 1983, Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process. *War. Res.* 17, 237-248.
- Park, T. J., Lee, K. H., Lee, J. H., 1998, Simultaneous Organic and Nutrient Removal from Municipal Wastewater by BSACNR Process. *Korean J. Chem. Eng.*, 15(1), 9-14.
- Park, J. J., Park, S. R., Ju, D. J., An, J. K., Byun, I. G., Park, T. J., 2008, Application of spent sulfidic caustics for autotrophic denitrification in a MLE process and their microbial characteristics by fluorescence in situ hybridization, *Korean J. Chem. Eng.*, 25(3), 542-547.
- Park, J. J., Byun, I. G., Park, S. R., Lee J. H., Park, S. H., Park, T. J., Lee, T. H., 2009, Use of spent sulfidic caustic for autotrophic denitrification in the biological nitrogen removal processes: Lab-scale and pilot-scale experiments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 316-322.
- Skinde, J. R., Bhagat, S. K., 1982, Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification. *J. WPCF*, 54, 370-377.
- van der Hock, J. P., Kappelhof, J. W. N. M., Hijen, W. A. M., 1992, Biological nitrate removal from ground water by sulphur/limestone denitrification. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 54, 197-200.
- Zhang, T. C., Lampe, D. G., 1999, Sulfur:Limestone autotrophic denitrification process for treatment of nitrate-contaminated water: Batch experiments. *Wat. Res.*, 33(3), 599-608.