

불소 · 질소 함유 폐수의 황산화탈질에 관한 연구

A Study on Denitrification by Sulfur-Oxidizing Bacteria for the Industrial Wastewater Contain Fluoride and Nitrogen

조남찬 · 문종한[†]

Nam-Chan Cho · Jong-Han Moon[†]

한전원자력연료

KEPCO Nuclear Fuel Company, Ltd.,

(2011년 3월 21일 접수, 2011년 10월 26일 채택)

Abstract : Nitric acid and hydrofluoric acid are used for acid pickling in zirconium alloy tubing manufacturing process. Nitrate and fluoride in the wastewater were treated by chemical coagulation and SOD (Sulfur Oxidation Denitrification) process. This study is investigated the effect of fluoride concentration and the optimal condition for SOD process. The limited fluoride concentration for SOD process was below 20 mg F/L. The adjusted pH and alkalinity by NaOH and NaHCO₃ was shown to be more effective for removal of nitrate compared with using NaOH. Furthermore, the microbial activator mixed trace elements and ingredient for alkalinity did not only supplement with alkalinity but also enhance the growth and proliferation for sulfur-oxidizing bacteria. As a result, the inorganic industrial wastewater was successfully treated by the microbial activator in SOD process without continuous addition of seed sludge. Finally, SOD process was shown to remove nitrate in industrial wastewater and to contribute the microbial activator for activation of sulfur-oxidizing bacteria.

Key Words : SOD (Sulfur Oxidation Denitrification) Process, Wastewater Containing Hydrofluoric Acid and Nitric Acid, Alkalinity, Microbial Activator

요약 : 지르코늄합금 튜브 제조공정은 튜브 산세 시 질산과 불산을 사용하고 있어 세척 시 발생하는 폐수의 주요 오염물질인 질산성질소와 불소성분을 제거하기 위한 폐수처리, 1차 화학응집처리에 의한 불소성분 제거공정, 황산화탈질반응을 이용한 SOD (Sulfur Oxidation Denitrification)공법에 의한 독립영양탈질공정, 그리고 2차 화학응집처리공정으로 구성되어 있다. 본 연구에서는, 처리공정에서 불소의 농도가 황산화탈질공정(SOD)의 탈질반응에 미치는 영향과 황산화탈질반응을 유지하기 위한 최적 운전조건을 검토하였다. 황산화탈질 반응은 불소농도 20 ppm 이하에서 거의 영향을 주지 않았으며, NaOH로 pH를 조절하는 것보다 NaOH와 NaHCO₃를 혼합하여 pH와 알칼리도를 조절해주는 것이 질소제거당량을 높여주는 효과가 있는 것으로 나타났다. 또한, 황산화탈질미생물에 필요한 미량원소와 알칼리성분이 혼합된 미생물활성화제가 알칼리도를 보충해줄 뿐만 아니라 황산화탈질미생물의 성장과 증식에도 영향을 주었으며, 그 결과 무기계 산업폐수처리 시 필요한 주기적인 미생물 식종 없이 운전이 가능한 결과를 얻었다. 이상의 결과를 통해, 황산화탈질공법(SOD공법)이 산업폐수의 질산성질소제거에 매우 유용한 공법임이 확인되었으며, 미생물활성화제가 황산화탈질미생물의 활성화에 기여함이 밝혀졌다.

주제어 : SOD(황산화탈질)공정, 불산과 질산이 함유된 폐수, 알칼리도, 미생물활성화제

1. 서론

산업 활동에 의해 배출되는 폐수 내에 함유되어 있는 질소의 배출규제가 강화되는 추세에 있으며, 이에 따라 질소함유폐수를 배출하는 사업장에서는 강화된 배출기준을 만족할 수 있는 처리시설 증설 및 새로운 고도처리시설 추가 설치 등의 대책을 마련하고 있다.

금속산업에서는 금속의 표면처리를 위한 산세공정이 있으며, 황산, 염산, 불산, 질산 등이 산세공정에서 사용된다. 염산 및 불산은 스케일 제거뿐만 아니라 금속 소지 자체를 용해시키므로 이들 산은 단산으로 사용하는 경우는 적으며 일반적으로 질산과의 혼산으로서 사용되는 일이 많다. 질산+불산의 혼산은 산세효과가 뛰어나고 단시간에 미려한 표면을 형성하며, 공식(Pitting)의 위험도 적으므로 강종의 여하를 불문하고 가장 널리 사용되고 있다.¹⁻⁴⁾

원자력발전의 핵심요소인 지르코늄합금 튜브 제조공정에서는 튜브에 피복된 윤활유 및 이물질 등을 제거하고 표면을 세척하기 위해 pickling 용액제조에 HF 용액과 HNO₃ 용액을 사용하므로 고농도의 HF 및 HNO₃를 함유한 폐수가 발생된다. 현재 운전 중인 지르코늄합금 튜브 제조공장의 폐수처리 설비는, 1차 화학응집처리에 의해 불소성분을 제거한 후, 황산화탈질반응을 이용하여 질산성질소를 질소가스로 제거하는 SOD공법⁵⁾에 의해 질산성질소를 제거하고, 2차 화학응집처리에 의해 잔류 불소성분을 제거하는 공정으로 구성되어 있다.

따라서 1차 화학응집처리 후 잔류하는 불소성분은 SOD공법의 질산성질소 제거성능에 영향을 줄 가능성이 있으며, 무기계폐수이므로 SOD공법의 독립영양 탈질미생물의 증식이 제한적이라는 문제를 지니고 있다.

황산화탈질반응은, Thiobacillus denitrificans로 대표되는 황

[†] Corresponding author E-mail: jhmoon@knfc.co.kr Tel: 042-868-9721 Fax: 042-868-9718

산화탈질미생물이 최종수용체로서 NO_2^- , NO_3^- , NO , N_2O 를 사용하면서 일어나는 탈질반응이다.⁶⁻¹¹⁾ 황산화탈질반응의 최종산물은 SO_4^{2-} 로 O_2 , NO_2^- , NO_3^- , NO , N_2O 가 황산화의 최종수소수용체로 사용되나, 최종수소수용체로서는 NO_2^- 나 NO_3^- 보다 O_2 를 선호하므로 황산화탈질반응은 O_2 가 존재하지 않고 NO_2^- 나 NO_3^- 가 존재하는 무산소 상태에서만 기대할 수 있다. *T. denitrificans*를 비롯한 황산화탈질미생물의 황산화탈질반응에서는 SO , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_3^{2-} 가 수소공여체로서 이용되므로 산화수가 적은 황화합물일수록 탈질효율이 높으며 이 중에서 SO 가 가장 경제적인 수소공여체라고 알려져 있다.¹²⁾

그러나, 기존의 황산화탈질공법의 경우, 탈질시 알칼리도가 파괴되며, 특히 고농도의 질산성질소를 함유하고 알칼리도가 낮은 폐수의 경우 pH가 떨어져 탈질이 더 이상 진행되지 않는다. 또한 기존의 황산화 탈질공법에서 사용하는 황입자의 형태가 입경이 작은(약 2~4 mm)이 구형이며 표면이 소수성이므로 부착성 및 응집력이 떨어지는 황산화 탈질미생물의 특성상 초기 적용할 때 황산화탈질미생물의 우점화 및 보유가 어렵다.¹³⁾

위에 기술한 기존의 황산화탈질공법의 단점을 개선하여 개발된 것이 SOD 공법⁵⁾으로서, 황(S)과 알칼리성물질을 혼합하여 일체형으로 제조한 JSC pellet를 사용함에 의해 탈질시 소모되는 알칼리도를 계속적으로 보충해 줄 수 있어 pH 저하를 방지하고 중성^{7,8)}을 유지한다. 또한, 담체 표면이 거친 친수성이고 다공이 있어 미생물의 부착, 보유가 용이하여 높은 탈질효율을 안정적으로 지속할 수 있다. 그리고 막힘 현상이 발생되지 않아 역세가 필요 없다는 특징이 있다.^{14,15)}

본 연구에서는, 지르코늄합금 튜브제조 공정에서 발생하는 폐수에 함유되어 있는 불소가 황산화탈질반응에 미치는 영향과 미생물의 활성을 유지하는데 필요한 조건에 대해 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 미생물 순양방법 및 합성폐수

각 실험에 사용된 SOD반응조의 용량은, 1.5 L이며, JSC Pellet를 반응조 용량의 약 50%가 되도록 충전하였다. 실험에 사용한 담체의 크기는 5~20 mm이었다.

SOD반응조에 JSC Pellet를 충전한 후, 하수처리장의 슬러지와 합성폐수(NO_3^- -N 농도 : 약 150 ppm)를 혼합하여 SOD 반응조에 투입(Fig. 1)하고, 정치상태에서 내부순환을 하면서 황산화탈질균을 JSC Pellet에 부착, 1주일간 순양시켰다. 순양기간 동안 매일 시료를 채취하여 NO_3^- -N, pH, 알칼리도를 측정하였다. NO_x -N의 농도가 10 ppm 이하가 되면 상등수를 버리고 새로운 합성폐수를 투입하였다. 실험기간 동안, 반응조 온도를 약 20~25℃로 일정하게 유지하기 위해 반응조에 열선을 감아 온도를 조절하였다.



Fig. 1. A state of SOD reactor with seed sludge.

실험에 사용한 합성폐수는 Tap water 1,000 ml에 0.718 g/L KNO_3 (100 mg/L as NO_3^- -N), 120 mg/L K_2HPO_4 , 12 mg/L NH_4Cl , 500 mg/L NaHCO_3 , 2 mg/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, HF (0, 10, 20, 30, 60, 90 ppm이 되도록 투입)을 주입하여 제조하였으며, Peristaltic pump를 이용하여 합성폐수를 반응조의 하부로 투입하여 상향류식으로 운전하였다.

2.2. 불소가 황산화탈질반응에 미치는 영향

지르코늄튜브 제조공장의 폐수처리설비는, 1차 화학응집처리에 의해 불소성분을 제거한 후, 황산화탈질반응을 이용하여 질산성질소를 질소가스로 제거함에 의해, 화학응집처리 후 잔류하는 불소성분은 미생물의 탈질성능에 영향을 줄 가능성이 있다. 이에 본 연구에서는, SOD공법의 황산화탈질반응에 미치는 불소의 영향을 검토하였다.

2.1.에 나타난 순양방법에 의해 황산화탈질미생물을 JSC Pellet에 부착, 순양시킨 SOD반응조와 합성폐수를 사용하여 황산화탈질반응에 미치는 불소의 영향을 평가하기 위한 실험을 수행하였다.

1일 간격으로 시료를 채취하였으며, 유입수 시료는 합성폐수 탱크에서 시료를 채취하고, 유출수 시료는 반응조의 윗부분에 위치한 유출부로부터 직접 시료를 받아서 채취하였다. NO_3^- -N, SO_4^{2-} , F⁻는 분석KIT를 사용하여 HACH 분광계 DR 2500로 측정하였다. 알칼리도는 공업용수 시험방법에 따른 적정법에 의한 총경도시험법에 따라 분석하였다. pH, 온도는 HORIBA D-50을 사용하여 측정하였다.

2.3. 알칼리도가 황산화탈질반응에 미치는 영향

SOD반응조의 탈질성능에 영향을 주는 인자인 알칼리도는 pH의 변화와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 이로 인해 특별한 성분이 함유되어 있는 폐수를 제외하고는 일반적으로 쉽게 알 수 있는 pH의 측정에 의해 보정한다.

본 실험은, 이러한 pH와 알칼리도의 관계를 이용하여, 현장에서 보다 간단하게 SOD의 탈질성능을 유지할 수 있는 최적의 조건을 맞출 수 있도록 하기위해 수행하였다.

2.1.에 나타난 순양방법에 의해 황산화탈질미생물을 JSC Pellet에 부착, 순양시킨 SOD반응조와 합성폐수를 사용하여 황산화탈질반응에 미치는 알칼리도의 영향을 평가하기 위한 실험을 수행하였다.

1일 간격으로 시료를 채취하였으며, 유입수 시료는 합성폐수 탱크에서 시료를 채취하고, 유출수 시료는 반응조의 윗부분에 위치한 유출부로부터 직접 시료를 받아서 채취하였다. 알칼리도는 공업용수 시험방법에 따른 적정법에 의한 총경도 시험법에 따라 분석하였다. pH, 온도는 HORIBA D-50을 사용하여 측정하였다.

1차 실험에서는 원수를 수산화나트륨(NaOH)으로 pH 7.5~8로 보정하여 투입하였으며, 2차 실험에서는 원수를 중탄산나트륨(NaHCO₃)으로 pH 7.5~8로 보정하여 투입하였고, 3차 실험에서는 원수를 수산화나트륨(NaOH)으로 pH 7.5~8로 보정하여 투입하였다.

3차 실험을 수행한 이유는, 2차 실험의 결과가 1차 실험에 비해 양호하게 나타났기에, 이 결과가 중탄산나트륨(NaHCO₃)에 의한 알칼리 보충의 영향인지, 오랜 시간 슬러지가 적음이었기 때문인지에 대한 확인을 위해 실시하였다.

2.4. 미생물활성화제가 황산화탈질반응에 미치는 영향

지르코늄튜브 제조공장에서 배출되는 폐수는 무기계 폐수이고 SOD공법 전단에 불소제거를 위한 화학응집처리를 수행하므로 유기물 및 미량원소가 거의 없으므로, SOD반응조 내의 황산화탈질미생물의 성장과 증식에 필요한 미량원소를 공급해 줄 필요가 있다고 판단되었다. 미량원소 공급이 원활하지 못할 경우에는 간헐적으로 슬러지를 식중해증에 의해 반응조 내 황산화탈질미생물의 양을 안정적으로 유지하기로 하였다. 그러나 간헐적으로 슬러지를 식중하는 것은, 관리상 불편함이 있으므로, 이를 대체할 편리한 방법의 검토가 필요하다고 판단하였다.

이에 본 연구에서는 미량원소와 알칼리성물질이 함유된 미생물활성화제(무기계 산업폐수 처리 시 발생할 수 있는 알칼리도 및 미생물량 부족을 해결할 수 있는 방안으로 KEPCO NF(한전원자력연료)에서 개발한 것으로, 미생물에 필요한 미량원소와 알칼리성분이 혼합된 물질임)를 사용함에 따른 질

소제거성과 슬러지 식중의 필요성에 대해서 검토하였다.

2.1.에 나타난 순양방법에 의해 황산화탈질미생물을 JSC Pellet에 부착, 순양시킨 SOD반응조와 합성폐수를 사용하였으며, 2개의 반응조에 미생물활성화제를 500 ppm 및 2,000 ppm 을 각각 투입하여 실험하였다.

1일 간격으로 시료를 채취하였으며, 유입수 시료는 합성폐수 탱크에서 시료를 채취하고, 유출수 시료는 반응조의 윗부분에 위치한 유출부로부터 직접 시료를 받아서 채취하였다. NO₃-N, SO₄²⁻는 분석KIT를 사용하여 HACH 분광계 DR 2500로 측정하였다. 알칼리도는 공업용수 시험방법에 따른 적정법에 의한 총경도시험법에 따라 분석하였다. pH, 온도는 HORIBA D-50을 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과

3.1. 불소가 황산화탈질반응에 미치는 영향

순양이 완료되었다고 판단된 시점부터 불소농도별로 실험을 수행하였다.

1차 실험 결과, 불소농도가 높을수록 질산성질소의 제거율이 저하되는 경향을 보였다. 이는 어느 농도이상의 불소는 황산화탈질균에게 악영향을 주는 인자로 작용함을 의미한다. 보고된 자료¹⁵⁾를 보면, 불소이온은 황산화탈질반응에 영향이 없는 것으로 알려져 있었으나(Table 1), 실험 결과(Table 2)에서는, 자료와 다르게 영향이 있음이 확인되었다.

Table 1의 자료를 보면, 처리능력(1 kg의 담체가 1일 동안 제거할 수 있는 질소(N)의 양)이 29~32 mg-N/kg · d로, 이 실험에서 나타난 처리능력(Table 2)에 비해 1/3~1/9 정도로 매우 낮음을 알 수 있다. 이에 비해 본 실험 결과인 Table 2를 보면, 불소가 없는 경우의 처리능력이 260 mg-N/kg · d이나 불소농도가 높아지면서 처리능력이 현격하게 저하되었다.

Table 1과 Table 2의 결과로부터, Table 1에서는 불소농도 0 ppm와 비교해서 80 ppm, 300 ppm, 1,000 ppm 모두 평균 처리능력에 차이가 없으므로 불소가 황산화탈질반응에 영향을 주지 않는다는 결론을 내렸지만, 이는 영향을 주지 않는 것이 아니라, 처리능력이 전반적으로 너무 낮아 차이가 표현

Table 1. Effect of fluoride in sulfur oxidation denitrification (data on S company)

Conc. of fluoride ion (mg F ⁻ /L)		0	80	300	1,000
Conc. of Nitrate (mg NO ₃ -N/L)	0 hr	906	891	813	696
	After 18 hr	604	609	549	394
	After 42 hr	449	409	372	190
Average removal rate (mg-N/kg · d)		29	31	28	32

Table 2. Effect of fluoride in sulfur oxidation denitrification (data on this study)

Conc. of fluoride ion (mg F ⁻ /L)		0	30	60	90
Conc. of Nitrate (mg NO ₃ -N/L)	0 hr	168	153	153	153
	After 12 hr	64	106	112	127
Average removal rate (mg-N/kg · d)		260	168	130	90

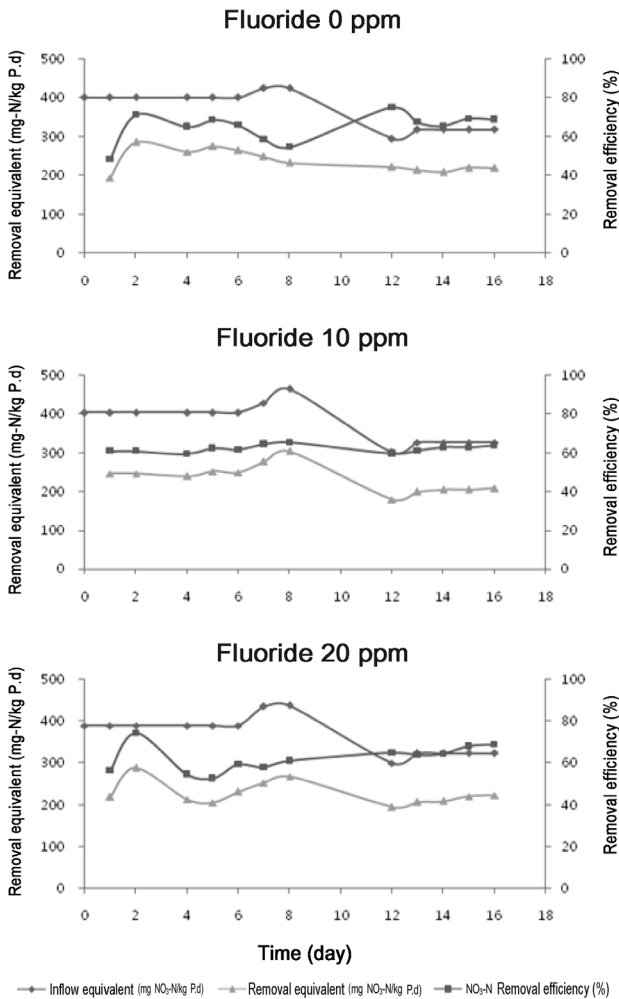


Fig. 2. Nitrate removal equivalent and efficiency upon fluoride concentration.

되지 못한 것이라고 사료된다. 따라서 처리능력에서 큰 차이를 보인 본 실험 결과(Table 2)에 나타난 것과 같이, 불소농도가 증가함에 따라 평균처리능력이 저하되므로, 어느 정도 이상의 불소농도가 황산화탈질반응에 영향을 준다고 보아야 할 것으로 사료된다.

1차 실험 결과를 기초로 2차 실험은 1차 실험보다 불소농도를 낮추어 10 ppm와 20 ppm에 대한 실험을 수행하였다. 그리고 대조구로 불소를 첨가하지 않은 0 ppm에 대한 실험도 병행하였다.

실험 결과, 실험기간동안 불소농도 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm의 질소제거율은 평균 62~65%로 크게 차이나지 않았으며, 불소농도 20 ppm 이내는 황산화탈질반응에 영향을 주지 않음이 확인되었다(Fig. 2).

불소농도 30 ppm 이상에서는 제거율이 50% 이상 저하되었다. 불소농도에 따른 황산화탈질균의 영향으로 인한 질소 제거율이 저하되었으나, 초기 유입질소당량 역시 중요한 영향인자라고 판단되었다(Table 3).

3.2. 알카리도가 황산화탈질반응에 미치는 영향

동일한 SOD반응조를 이용하여 pH조절을 위한 성분을 달리하여 순차적으로 3회에 걸쳐 실험을 진행하였다. 실험 결과, Table 4에 나타난 결과를 얻었다. A조가 B조에 비해 초기 적응이 다소 늦었다. 1차실험에서는 NaOH를 투입하여 pH를 7.5~8 정도로 조절하였음에도 불구하고 시간이 경과할수록 반응조 A와 B 모두 pH가 6 이하로 낮아졌다. 평균제거당량은 A조가 173.3 mg/kg·d, B조가 178.4 mg/kg·d로 B조가 약간 높았다.

2차실험에서는 NaHCO₃을 투입하여 원수의 pH를 7.5~8로 조절하여 투입하였는데, A, B반응조의 pH는 5.7 정도를 유지

Table 3. A change of nitrogen removal efficiency upon fluoride concentration

Conc. of fluoride ion (mg F ⁻ /L)	0	10	20	30	60	90
HRT (hr)	12	12	12	12	12	12
Average nitrogen loading rate (mg-N/kg-Pellet/d)	405	377	367	580	510	472
Average nitrogen removal rate (mg-N/kg-Pellet/d)	260	234	227	168	130	90
Average nitrogen removal efficiency (%)	65	62	62	32	22	19

Table 4. A result of continuous test

		Unit	Average (NaOH)	Average (NaHCO ₃)	Average (NaOH)
Influent	pH	-	7.66	7.84	7.49
	NO ₃ -N	mg/L	134	133.2	134.8
Reactor A	pH	-	5.68	5.76	5.62
	NO ₃ -N	mg/L	60.4	36.2	54.7
	Removal efficiency	%	54.84	72.71	59.49
	Removal rate	mgNO ₃ -N/kg-P/d	173.3	228.2	188.7
Reactor B	pH	-	5.45	5.76	5.65
	NO ₃ -N	mg/L	58.2	37.9	57.7
	Removal efficiency	%	56.5	71.5	57.3
	Removal rate	mgNO ₃ -N/kg-P/d	178.4	224.2	181.6

하였다. 평균제거당량은 A조가 228.2 mg/kg · d, B조가 224.2 mg/kg · d로 A조가 약간 높았다. 이는 NaOH로 pH를 조절하였을 때보다 제거당량이 약 50 mg/kg · d 높은 것으로, NaHCO₃가 NaOH에 비해 보충해줄 수 있는 알칼리도가 높은 점 때문에 제거당량이 높게 나타난 것으로 판단되었다.

이 부분을 다시 한번 확인하기 위해 3차 실험에서는 NaOH를 투입하여 pH를 7.5~8로 조절하여 유입하였다. 이 결과, NaHCO₃를 투입하였던 2차실험에 비해 낮은 제거당량이 나타났으며, 이는 위에서 기술한 것처럼 NaHCO₃가 NaOH에 비해 보충해줄 수 있는 알칼리도가 높은 점과 pH가 쉽게 저하되거나 변화하는 것을 보완해주는 완충능력에 기인한 결과인 것이 확인되었다.

이상의 결과에서 NaOH로 pH만을 높여주는 것보다 NaHCO₃로 pH와 알칼리도를 높여주는 것이 제거당량을 높여주는 효과가 있음이 밝혀졌다.

위의 연속 처리실험 결과와는 별도로, 원수의 pH에 따른 알칼리도 보충과 pH조절을 위한 약품 투입량에 대해 실험하였다.

실험 결과를 토대로 실제 유입되는 폐수량을 100 m³/d로 예상 시 필요한 NaOH 및 NaHCO₃의 투입량은 Fig. 3과 Fig. 4와 같았다.

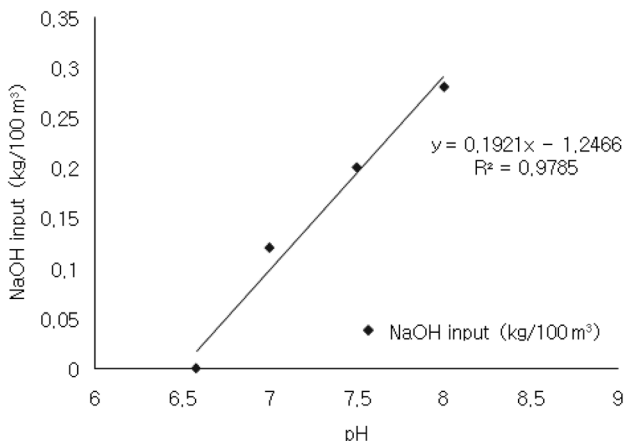


Fig. 3. Sodium hydroxide (NaOH) injection results.

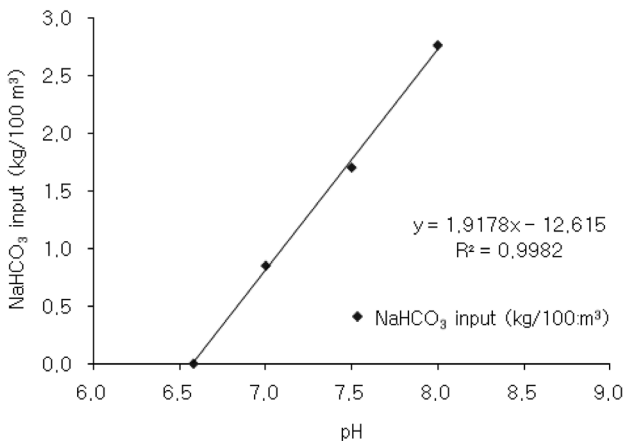


Fig. 4. Sodium bicarbonate (NaHCO₃) injection results.

이상의 결과로 볼 때, 원수의 pH가 낮아지면 pH를 7.5 정도로 조절하여 투입하는 것이 탈질효율을 높게 유지시킬 수 있으며, pH를 조절할 때, NaOH보다는 NaHCO₃를 사용하는 것이 유리하다고 볼 수 있다. 이는 NaOH에 비해 NaHCO₃가 알칼리도를 보충해줄 수 있는 양이 높기 때문이다. 다만, NaOH 투입량에 비해 NaHCO₃ 투입량이 약 10배로 많았다. 따라서 현장 운전 시에는 약품비용 및 성능을 고려하여, 먼저 NaOH로 pH를 조절한 후 NaHCO₃로 pH를 약간 조절하는 방안을 생각할 필요가 있다고 사료된다.

3.3. 미생물활성화제가 황산화탈질반응에 미치는 영향

지르코늄투브 제조공장에서 배출되는 폐수는 무기계 폐수이고 SOD공법 전단에 불소제거를 위한 화학용접처리를 수행하므로 유기물 및 미량원소가 거의 없으므로, SOD반응조 내의 황산화탈질균의 성장과 증식에 필요한 미량원소를 공급해 줄 필요가 있다고 판단되었다. 미량원소 공급이 원활하지 못할 경우에는 간헐적으로 슬러지를 식중해증에 의해 반응조 내 황산화탈질균의 양을 유지하기로 하였다.

그러나 간헐적으로 슬러지를 식중하는 것은, 관리상 불편함이 있으므로, 이를 대체할 편리한 방법의 검토가 필요하다고 판단하였다.

이에 본 연구에서는 미량원소와 알칼리성물질이 함유된 미생물활성화제를 사용함에 따른 질소제거성능과 슬러지 식중의 필요성에 대해서 검토하였다.

황산화탈질반응에 미생물활성화제가 미치는 영향을 검토하기 위해서는, 반응조 내의 황산화탈질미생물의 활성을 저하시킬 필요가 있었다. 이에, 이전 불소의 영향을 검토했던 실험결과를 토대로 질소제거성능에 영향을 주기 시작한 불소농도 30 ppm으로 실험을 진행하여 미생물의 활성을 저하시킨 후, 미생물활성화제를 투입하였다.

Fig. 5(미생물활성화제 : 500 mg/L)와 Fig. 6(미생물활성화제 : 2,000 mg/L)에 실험결과를 나타내었다. A구간은 불소 및 미생물활성화제를 넣지 않고 안정화를 시킨 구간이며, B구간은 불소농도 30 ppm을 투입하여 황산화탈질미생물의 활성을 저하시킨 구간이다. A구간에서는 질소제거율이 평균 75%, B구간에서는 질소제거율이 최대 40%까지 저하되었다.

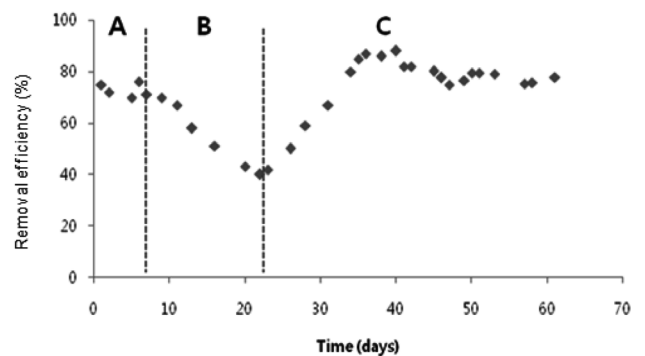


Fig. 5. Comparison of nitrogen removal efficiency between before and after putting 500 ppm of microbial activator.

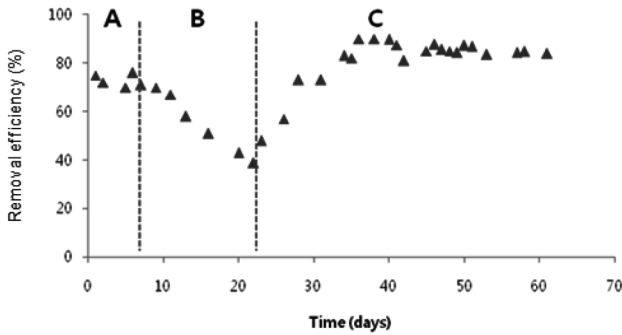
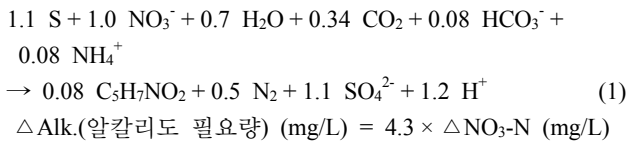


Fig. 6. Comparison of nitrogen removal efficiency between before and after putting 2,000 ppm of microbial activator.

그 후 각각의 반응조에 미생물활성화제 500 ppm, 2,000 ppm을 투입(C구간)한 결과, 질소제거율이 점차적으로 향상되었다(Fig. 5, 6).

황산화탈질반응은 독립영양미생물에 의한 탈질반응으로서, 황산화탈질반응이 일어나면 pH가 저하되므로 알칼리성분에 의한 알칼리도 보충이 필요하며, 이론적으로는 제거되는 질산성 질소량(mg/L)의 4.3배가 필요하다(식 1).



SOD반응조에 충전된 JSC Pellet은, 위에 기술한 것과 같은 황산화탈질반응에 따른 알칼리도 부족문제를 보완하고자 황과 알칼리성물질을 일정비율로 혼합하여 제조한 일체형 담체이다.

무기계 산업폐수에는 알칼리도가 거의 없어, 경우에 따라서는 JSC Pellet만으로는 알칼리도 보충량이 부족할 수 있다. 이럴 경우, 부족한 알칼리성분을 일시적으로 공급해 줌에 의해 황산화탈질활성을 유지시킬 수 있다. 이 때, 사용되는 알칼리성분은 pH를 높이는 효과와 함께 알칼리도를 높여주는 역할을 할 수 있는 성분을 사용하여야 한다.

또한, 무기계 산업폐수의 경우, 증식속도가 느린 황산화탈질미생물의 세포형성과 증식에 필요한 성분이 거의 없는 문제가 있으며, 특히 SOD반응조 전단에서 화학처리를 하는 경우, 이 문제는 더욱 심각하다. 따라서 반응조 내에 미생물을 적정하게 보유하기 위해서는 주기적으로 미생물을 보충(식종)해 주어야 한다.

본 연구에서 사용한 미생물활성화제는, 위에 기술한 무기계 산업폐수 처리 시 발생할 수 있는 문제(알칼리도 부족, 미생물량 부족)를 보완해 줄 수 있는 방안으로 사용되었으며,

미생물에 필요한 미량원소와 알칼리성분이 혼합된 것이다.

불소 30 ppm 투입 후 제거율이 저하되었을 때, 각각의 반응조에 미생물 활성화제 500 ppm, 2,000 ppm을 투입하여 투입농도별 차이를 관찰하였다.

원수 제조 시, 불소 30 ppm 첨가에 따른 pH 저하현상은 미생물활성화제 500 ppm 반응조에서만 일어났으며 pH 3.79에서 수산화나트륨(NaOH) 투입 후 pH 7.09로 상승시켰다. 반면, 미생물활성화제 2,000 ppm 반응조에서는 pH 7.21로 나타나 추가적인 NaOH 투입이 필요 없었다.

반응조 PH를 중성으로 조절한 후 알칼리도 분석결과, 미생물활성화제 500 ppm 투입반응조에서는 약 70 mg/L, 미생물활성화제 2,000 ppm 투입반응조에서는 약 117 mg/L의 값을 나타내어 미생물활성화제 투입에 따라 원수의 알칼리도도 높아졌다. 하지만 SOD 처리수의 알칼리도는 원수와 비교하여 500 ppm 투입반응조에서는 높아졌으나, 2000 ppm 투입 반응조에서는 낮아졌다(Fig. 7).

이 결과는, Table 5에 나타난 것과 같이 2,000 ppm일 때가 평균질소제거당량이 더 높게 나타난 것과 미생물활성화제가 알칼리도만을 보충해주는 역할이 아닌 황산화탈질 미생물의 성장과 증식에도 긍정적인 영향이 있음을 의미한다고 사료된다. 즉, 미생물활성화제의 투입에 의해 독립영양탈질에 필요한 알칼리도를 보충해주고 무기계 폐수처리에서 문제가 될 수 있는 반응조 내 보유 미생물량을 어느 정도 안정되게 유지시켜줌으로써 간헐적인 슬러지 식종 없이 폐수처리가 가능함이 확인되었다.

결과적으로, 미생물활성화제에 함유된 미생물에 필요한 영양성분에 의해 황산화탈질반응을 수행할 미생물량이 증가되면서 질소제거율이 높아졌다고 사료되며, 이에 따라 탈질에 필요한 알칼리성분이 많이 사용됨에 의해 처리수의 알칼리도가 500 ppm을 투입한 경우에 비해 낮게 나타난 것으로 사료된다.

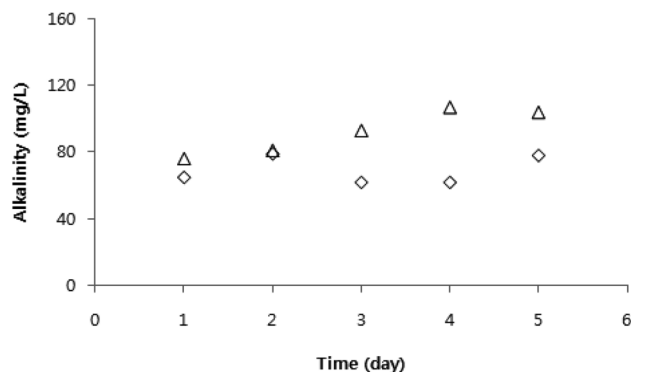


Fig. 7. A relationship with microbial activator (500 ppm) and alkalinity of influent and effluent (\diamond influent; \triangle effluent)

Table 5. Nitrogen removal efficiency, nitrogen removal equivalent, and alkalinity upon concentration of microbial activator

Conc. of microbial activator	Average nitrogen removal efficiency	Average nitrogen removal rate	Average alkalinity
	%	mg NO ₃ -N/kg-P/day	mg/L
500 ppm	75	169	85
2,000 ppm	81	181	98

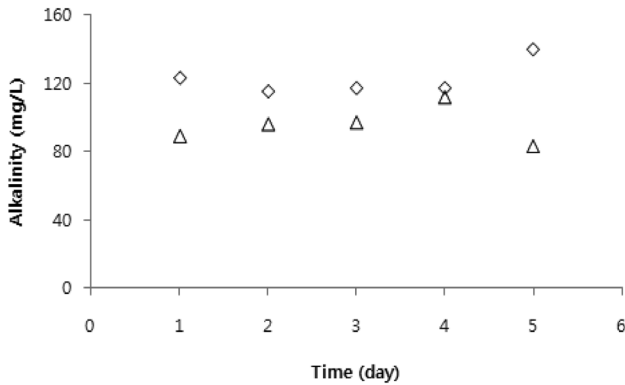


Fig. 8. A relationship with microbial activator (2,000 ppm) and alkalinity of influent and effluent (◇ influent; △ effluent).

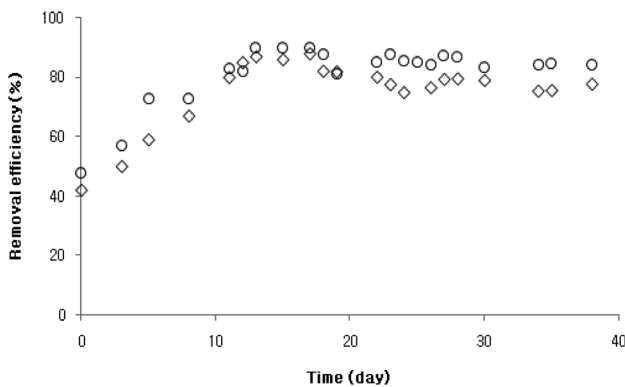


Fig. 9. Comparison of microbial activator 500 ppm and 2,000 ppm for nitrogen removal efficiency (◇ 500 ppm; ○ 2,000 ppm).

평균질소제거율과 평균질소제거당량 값에서 미생물활성화제 2,000 ppm을 투입한 반응조가 500 ppm을 투입한 반응조에 비해 평균 6% 정도 높은 질소제거율을 나타내었다. 또한 실험기간이 길어질수록 미생물활성화제 2,000 ppm 반응조에 비하여 500 ppm 반응조에서는 점차적으로 질소제거율이 떨어지는 경향을 나타내었다(Table 5, Fig. 8).

4. 결과 및 고찰

지르코늄합금 튜브 제조공장에서 배출되는 고농도의 질산과 불산 함유폐수를 처리하는 폐수처리공정에서, 불소성분이 생물학적 탈질반응에 미치는 영향과 탈질반응을 수행하는 황산화탈질미생물이 무기계폐수의 탈질반응 시 부족한 알칼리도와 미량원소에 의해 받는 영향 및 이를 해결할 수 있는 방안에 대해 검토한 결과, 다음과 같은 지견을 얻었다.

1) 황산화탈질반응에 불소농도가 미치는 영향을 검토한 결과, 불소농도 0~20 ppm에서는 질소제거에 영향을 주지 않으나, 불소농도 30 ppm 이상에서는 질소제거율이 50% 이상 저하되어 양향이 있음이 확인되었다.

2) 황산화탈질반응에 있어서 NaOH로 pH만을 높여주는 것보다 NaHCO₃로 pH와 알칼리도를 높여주는 것이 질소제거 성능을 높여주는 효과가 있는 것으로 나타났다.

3) 미량원소와 알칼리성분이 혼합된 미생물활성화제가 알칼리도만을 보충해주는 역할이 아닌 황산화탈질미생물의 성장과 증식에도 긍정적인 영향을 미쳐 그 결과 무기계 산업폐수처리 시 필요한 주기적인 미생물 식종 없이 운전이 가능함이 밝혀졌다.

4) 지르코늄합금 튜브 제조공장 폐수에 함유된 질산성질소와 불소성분을 처리하기 위한 폐수처리설비는, Ca(OH)₂, NaOH와 불소제거제를 병행하는 1차 화학응집처리에 의해 불소성분을 제거한 후, 황산화탈질반응을 이용하여 질산성질소를 질소가스로 전환하는 SOD공법에 의해 질산성질소를 제거하고, 2차 화학응집처리에 의해 잔류 불소성분을 제거하는 공정이 최적으로 판단되었다.

KSEE

참고문헌

- Covino, BS, Scalea, JV, "Dissolution behavior of 304 stainless steel in HNO₃/HF mixtures," *Metall. Transaction A*, **17(A)**, pp.137~148(1986).
- 박성국 외, "스테인레스강의 청정 산세기술," 대한환경공학회 추계학술연구 발표회 논문초록집, 대한환경공학회, 대구 영남대학교, pp.372~375(1995).
- Cullivan, B. M., "Zero Discharge Wire Pickling through Evaporative Recovery," *Co731B Wire J int., U.S.A.*, **30(2)**, pp. 250~253(1997).
- 대일개발, "불산, 초산이 함유된 다성분계 폐혼산의 환경친화적 재활용 기술 개발," 유해폐기물 처리·처분 기술 연구 최종보고서, 환경부(2008).
- (주)전테크, "폐수처리방법," 특허등록번호 제0503134호, 대한민국(2005).
- Koenig, A. and Liu, LH., "Autotrophic denitrification of nitrified landfill leachate using elemental sulphate" *Water Sci. Technol.*, **34(5-6)**, 469~476(1996).
- Koenig, A. and Liu, LH., "Advances in water and wastewater treatment technology Molecular technology, nutrient removal, sludge reduction ,and environment health" *Elsevier*, 217~226 (2001).
- Zhang, TC. and Lampe, DG., "Sulphur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiment," *Water Res. Technol.*, **33(3)**, 599~608 (1999).
- L. H. Liu., and Koenig, A., "Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments," *Biochem.*, 885~893(2001).
- Hiroaki Furumai, Hideki Tagui, and Kenji Fujita, "Effects of pH and alkalinity on sulfur-denitrification in a biological granular filter," *Water Sci. Technol.*, **34(1-2)**, 335~362(1996).

11. Chang-suk JIN, and Yasuo Tanaka. "Decoloration and nitrogen removal of swine wastewater after anaerobic treatment using the sulfur filling up reactor," *J. Journal of Water Treatment Biol.*, **37**(3), 93~98(2001).
12. Bisogni, J. J.r., Driscoll, and C. T. Jr., "Denitrification using thiosulfate and sulfide," *J. Environ. Eng. Div. Proc. ASCE*, **103**, pp.593~604(1977).
13. 심동민, 진창숙 외, "담체의 종류와 배열에 따른 회분식 황산화 탈질공정의 고농도 질산성질소를 함유한 인공폐수의 탈질효율 평가," *대한환경공학회지*, **28**(3), 231~239(2006).
14. Chang-suk JIN, and Yasuo Tanaka, "Decoloration and the nitrogen removal of swine wastewater by sulfur oxidation reaction," *J. Water and Waste*, **43**(12), 1~7(2001).
15. 新日鐵化學(株), "硫黃カルシウム劑による脱窒法", *化學工業日報社*, pp.45~46(2004).