

원자력산업 지르코늄합금 튜브 생산공장에서 배출되는 불소·질소 함유 폐수의 황산화탈질을 이용한 질소처리

Removal of Nitrogen Using by SOD Process in the Industrial Wastewater Containing Fluoride and Nitrogen from the Zirconium Alloy Tubing Production Factory of the Nuclear Industry

조남찬·문종한[†]·구상현·노재수*
Nam-Chan Cho · Jong-Han Moon[†] · Sang-Hyun Ku · Jae-Soo Noh*

한전원자력연료 · *한국기술교육대학교
KEPCO Nuclear Fuel Company, Ltd.
*Korea University of Technology and Education

(2011년 3월 21일 접수, 2011년 11월 28일 채택)

Abstract : The main pollutants from zirconium alloy tubing manufacturing process in nuclear industry are nitrate (NO₃-N) and fluoride (F⁻). Nitric acid, and hydrofluoric acid is used for acid pickling. The process for the removal of nitrate and fluoride is composed of 1st chemical coagulation, SOD (Sulfur Oxidation Denitrification) process using sulfur-oxidizing denitrification, and 2nd chemical coagulation. The characteristic of the wastewater treatment is an application of SOD process. The SOD Process is highly received attention because it is significantly different from existing processes for sulfur denitrification. A JSC (JeonTech-Sulfur-Calcium) Pellet is unification of sulfur and alkalinity material. According to result of SOD process in wastewater treatment plant, the removal efficiency of T-N was over 91% and the average concentration of T-N from influent was 147.55 mg T-N/L and that from effluent was 12.72 mg T-N/L. Therefore, SOD process is a useful to remove nitrogen from inorganic industrial wastewater and a new development of microbial activator was shown to be stable for activation of autotrophic bacteria.

Key Words : SOD (Sulfur Oxidation Denitrification) Process, Alkalinity, Microbial Activator

요약 : 원자력산업에서의 지르코늄합금 튜브 제조공정은 튜브 산세 시 질산과 불산을 사용하고 있어 세척 시 발생하는 폐수의 주요 오염물질은 질산성질소와 불소성분으로 이루어져 있다. 오염물질인 불소와 질산성질소의 처리를 위해, 다양한 실험을 거쳐 처리기술을 검토한 결과를 토대로, 당사의 폐수처리공정은 1차 화학응집처리에 의한 불소성분 제거공정, 황산화 탈질반응을 이용한 SOD (Sulfur Oxidation Denitrification)공법에 의한 독립영양탈질공정, 2차 화학응집처리공정으로 구성되어 운영하고 있다. 본 폐수처리공정의 특징은, 질산성질소제거를 위해 황산화 탈질공법(SOD Process)을 적용한 것이다. SOD공법은 기존의 황탈질공법과는 달리 황과 알칼리성물질을 일체화한 충전담체(JSC Pellet)를 사용한 기술로, 유기탄소원이 전혀 없는 무기계폐수의 탈질기술로서 주목받고 있다. 현재까지 폐수처리장의 운영결과를 보면, 유입수의 평균 T-N농도가 설계값인 100 mg/L를 상회하는 147.55 mg/L이었지만, 처리수의 평균 T-N농도는 12.72 mg/L로 91%의 높은 제거율을 안정하게 유지하고 있다. 이상의 결과로, SOD공법이 무기계 산업폐수의 질산성질소제거에 매우 유용한 공법임이 확인되었으며, 신규 개발한 미생물활성화제(특허출원 중)를 사용함에 의해 증식속도가 늦은 독립영양미생물의 활성이 안정적으로 유지되었다.

주제어 : SOD(황산화탈질), 알칼리도, 미생물활성화제

1. 서론

최근, 산업폐수 내에 함유되어 있는 질소의 배출규제가 강화되는 추세에 있으며, 이에 따라 질소함유폐수를 배출하는 사업장에서는 강화된 배출기준을 만족할 수 있는 처리시설 증설 또는 새로운 고도처리시설 추가 설치 등의 대책을 마련하고 있는 실정이다.

금속산업에서는 금속의 표면처리를 위한 산세공정이 있으며, 일반적으로 질산과 불산의 혼산을 사용하는 경우가 많다. 질산+불산의 혼산은 산세효과가 뛰어나고 단시간에 미려한 표면을 형성하며, 공식(Pitting)의 위험도 적으므로 강종의 여하를 불문하고 가장 널리 사용되고 있다.¹⁾

원자력산업 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.²⁾

불소(F⁻)성분이 함유된 폐수(HF, BF₄)를 처리하기 위한 일반적인 방법은 화학적 응집침전법이 주로 적용된다. 석회(Lime)와 알루미늄(Alum)을 사용하는 방법이 가장 일반적인 방법이나, 불소농도가 고농도일 경우에는 사용되는 약품양이 많아 생성되는 슬러지양이 많아진다. 이 경우, 유지관리비면에서 약품사용비와 슬러지처리비의 부담이 높아 경제성이 떨어진다. 또한, 최대 제거 가능한 농도는 약 10~15 mg/L로 알려져 있으므로, 더 낮은 농도까지 처리해야 하는 경우

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

에는 타 약품(예를 들면 불소제거제)과 병용하여 사용하여야 한다.^{1,3-5)}

불소제거제를 사용하는 방법은 최근 많이 이용되고 있는 방법으로 기존에 주로 사용했던 알칼리 중화 후 응집제(polymer, 소석회와 알루미늄염)를 사용하는 방법에 비해 처리 성능이 조금 더 우수하여 최대 5 mg/L 이하까지도 처리 가능한 것으로 알려져 있다. 불소제거제는, 무기화합물계의 킬레이트 화합물과 고분자물질의 혼합물이거나, 또는 금속황성축매와 무기성염의 화합물이며, 불소화합물과 결합하여 불용성물질을 형성하여 불소를 제거한다.^{1,6)}

질산(HNO₃)을 사용하는 경우, 폐수에는 질산성질소(NO₃-N) 형태의 질소성분이 존재하게 된다. 질산성질소를 제거할 수 있는 방법으로는 크게 물리화학적 방법과 생물학적 방법이 있다.

물리화학적 질산성질소 제거 방법으로는, 이온교환수지법, 역삼투압(R/O)법, 증발농축법, 전기투석(ED)법 등이 있다.

생물학적 탈질공정은 크게 종속영양탈질과 독립영양탈질로 나뉜다. 종속영양탈질공정의 경우, 대표적인 것으로 AO공법을 들 수 있으며, 종속영양 미생물(Heterotrophs)에 의해 유기탄소원(메탄올 등)을 이용하여 질산성질소를 질소가스로 변환시켜 제거한다. 반응식에 의하면 NO₃-N 1 g이 탈질산화 되기 위해서는, 2.47 g 메탄올(3.7 g COD)이 소모되며, 0.45 g의 세포합성과 3.57 g alkalinity 생성이 이루어지게 된다. 그러나 실패수를 처리하는 현장에서는, 메탄올의 소모량은 증가하는 경향을 보인다. 탈질원리는 미생물이 유기물을 분해하기 위하여 NO_x-N중의 산소를 소모하도록 무산소(Anoxic) 조건을 만족시켜야 하므로 산소공급이 필요 없다. 전탈질은 폐수 중에 함유된 유기물을 이용하는 방법이며 후탈질은 외부에서 유기물(메탄올 등의 유기탄소원)을 공급하는 방법으로 처리목적과 원수조건에 따라 결정한다. 후탈질은 외부탄소원을 주입하므로 약품비용이 다소 늘어나며, 전탈질은 내부반응에 사용되는 동력비가 늘어난다.^{7,8)}

대표적인 독립영양탈질공법은 황산화 탈질공법으로, 황산화 탈질미생물에 의해 황성분이 황산이온으로 산화되는 과정에서 폐수에 함유되어 있는 질산성질소나 아질산성질소의 산소성분을 이용함에 의해 질소가스(N₂)로 전환되면서 탈질산화된다.⁸⁻¹⁸⁾ 독립영양미생물인 황산화 탈질미생물은 무기탄소원을 이용하므로 메탄올과 같은 유기탄소원을 필요로 하지 않으므로, C/N비가 낮은 폐수처리에 적합하다. 황산화 탈질공법은 반응조에 충전하는 담체에 따라 구분된다. 구형의 황 인자를 함유하는 황과 알칼리성물질이 함유된 일체형 담체가 있다.

본 보고문은, 지르코늄합금 튜브제조 공정에서 발생하는 불산·질산 함유폐수를 대상으로 질소제거를 위해 불소의 영향을 최소화하고자 1차 화학응집처리로 불소성분을 제거한 후, 황산화 탈질반응을 이용하여 질산성질소를 위한 폐수처리시설의 운영결과를 기술한 것이다.

2. 황산화탈질 원리 및 운영기술

황산화 탈질반응은, *Thiobacillus denitrificans*로 대표되는 황산화 탈질미생물이 최종수용체로서 NO₂⁻, NO₃⁻, NO, N₂O를 사용하면서 일어나는 탈질반응이다.⁸⁻¹⁸⁾ 황산화 탈질반응의 최종산물은 SO₄²⁻로 O₂, NO₂⁻, NO₃⁻, NO, N₂O가 황산화의 최종수소수용체로 사용되나, 최종수소수용체로서는 NO₂⁻나 NO₃⁻보다 O₂를 선호하므로 황산화 탈질반응은 O₂가 존재하지 않고 NO₂⁻나 NO₃⁻가 존재하는 무산소 상태에서 만기대할 수 있다. *T. denitrificans*를 비롯한 황산화 탈질미생물의 황산화 탈질반응에서는 SO, S₂, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, SO₃²⁻가 수소공여체로서 이용되므로 산화수가 적은 황화합물일수록 탈질효율이 높으며 이중에서 SO가 가장 경제적인 수소공여체라고 알려져 있다.

그러나, 기존의 황산화 탈질공법의 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) 구형이며 표면이 소수성이므로 부착성 및 응집력이 떨어지는 황산화 탈질미생물의 특성상 초기 적용할 때 황산화 탈질미생물의 우점화 및 보유가 어렵다.^{8-15,17)}

위에 기술한 기존의 황산화 탈질공법의 단점을 개선하여 개발된 것이 SOD (Sulfur Oxidation Denitrification) 공법으로서, 황(S)과 알칼리성물질을 혼합하여 일체형으로 제조한 JSC pellet를 사용하여 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.⁸⁻¹⁴⁾

3. 폐수처리장 운영 결과

지르코늄합금 튜브 제조공장의 폐수처리시설(Fig. 1)에서 황산화탈질공정(SOD)에 대한 운영결과를 다음과 같이 분석하였다.



Fig. 1. View of the waste water treatment plant and SOD reactor.

3.1. SOD공법 운전조건

SOD공법의 설계조건과 실제 운전조건은 다음과 같다 (Table 1).

Table 1. Design condition of SOD reactor and real operating condition

Division	Design condition	Real operating condition		
		Summer (Jun.~Sept.)	Spring, Autumn (Apr., May, Oct.)	Winter (Nov.~Mar.)
Influent Temp.	15~40	22~27	15~24	10~18
Conc. of nitrate of influent	100	44~254 (Average : 144)		
Total nitrogen Loading amount (kg/d)	13	Weekend: 4~6 Weekday: 10~18	Weekend: 3~5 Weekday: 6~10	

* Over 99 percent of total nitrogen is nitrate.

3.2. SOD공법 운전결과

3.2.1. 수온의 영향

SOD 유입수의 수온은 계절별로 큰 차를 보였다(Fig. 2). 폐수처리장이 실내에 있고 불소제거를 위한 화학응집처리 후에 SOD 반응조로 유입되므로, 반응조 외부온도와 반응조 상등수의 수온도 차이가 있었으며, 겨울에는 상등수의 수온이 외부온도보다 1~2°C, 여름과 가을에는 3~5°C 정도 낮게 나타났다.

일반적으로 황산화탈질균은 중온성으로 20~40°C에서 80% 이상의 탈질효율을 나타낸다. 따라서 여름철에는 황산화탈질균의 활성이 높으나, 겨울철에는 10°C 이하까지 낮아짐으로 탈질효율의 저하현상이 나타난다고 알려져 있다.

그러나 Fig. 2에 나타난 운전 기간 동안의 T-N제거율과 유입수 수온의 관계에서 알 수 있듯이 T-N제거율과 수온과는 큰 연관성이 보이지 않는 것으로 나타났다. 그러나 이는, 시설비 설치 이전에 수행한 Lab. Test 및 Pilot Test에서 수온이 15°C 이하일 때, 질소제거율이 저하되는 현상을 확인하였기에, 이를 토대로 실 설비 운전에서 수온이 저하되는 시기에는 질소 유입 부하량을 다소 낮게 조절하여 운전하였기 때문에 질소제거율에 큰 변화가 없는 Fig. 2와 같은 결과가 나타난 것으로 사료된다. 즉, 실제로는 수온저하에 따른 질소제거 성능의 저하현상이 나타나지만, 유입 질소 부하량을 조절함에 의해 안정된 질소제거율을 유지할 수 있었다고 사료된다.

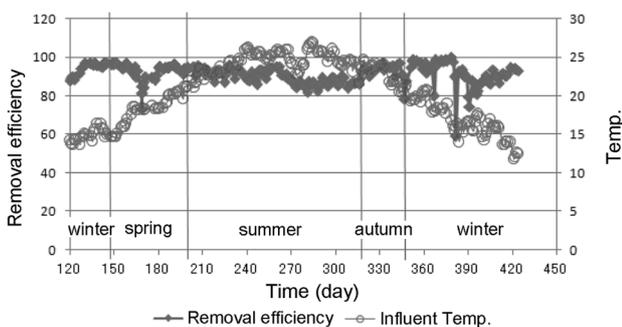


Fig. 2. Influent Temp. and Removal efficiency of T-N.

3.2.2. 미생물활성화제의 영향

pH의 경우, 폐수가 정상적으로 배출되기 전에는, 불소처리를 위한 1차 화학응집처리 후의 pH를 NaOH를 사용하여 7.0~7.5 정도로 조절하여 SOD 반응조로 투입하였으며, 이 때, SOD 반응조를 거친 후의 상등수 pH는 5.5 전후였다.

일반적으로 황산화탈질균의 활성 유지를 위해서는 pH가 5.5 이상이 되어야 하므로, pH가 계속 저하 시에는 탈질효율이 저하될 수 있기 때문에 SOD 유입수의 pH를 높여주었다. 이 때, 단순히 pH만을 높이는 것보다 알칼리도를 높여주는 것이 유리하다는 것은 이전 Lab. 실험에서 확인하였었다.

이전 Lab. 실험은 동일한 SOD 반응조를 이용하여 pH조절을 위한 성분을 달리하여 순차적으로 실험을 진행하였다.

실험 결과, 1차 실험에서는 NaOH를 투입하여 pH를 7.5~8 정도로 조절하였음에도 불구하고 시간이 경과할수록 반응조 내의 pH가 6 이하로 낮아졌다. 평균 질산성질소 제거당량은 173.3 mg/kg · d이었다.

2차 실험에서는 NaHCO₃을 투입하여 원수의 pH를 7.5~8로 조절하여 투입하였는데, 반응조의 pH는 5.7 정도를 유지하였다. 평균 질산성질소 제거당량은 228.2 mg/kg · d이었다. 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 판단되었었다.

오수, 하수, 유기계 산업폐수의 경우, 폐수 내에 알칼리도가 어느 정도 존재하므로, JSC Pellet을 사용할 때, 알칼리도가 부족한 경우가 없다. 그러나 무기계 산업폐수에는 알칼리도가 거의 없어, 경우에 따라서는 JSC Pellet만으로는 알칼리도 보충량이 부족할 수 있다. 이럴 경우, 부족한 알칼리성분을 일시적으로 공급해 줌에 의해 황산화탈질 활성을 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 황산화 탈질미생물의 세포형성과 증식에 필요한 성분이 거의 없는 문제가 있으며, 특히 SOD 반응조 전단에서 화학처리를 하는 경우 이 문제는 더욱 심각하다. 따라서 반응조 내에 미생물을 적정하게 보유하기 위해서는 주기적으로 미생물을 보충해 주어야 한다.

처리대상 폐수는 무기계 폐수로 원수 내에 질산과 불산 만이 함유되어 있고 농도부하 변동 폭이 큼에 의해 시간이 경과되면서 pH 저하현상이 나타났다. 또한 처리대상폐수는 미생물 증식이 매우 더딤에 의해 주기적인 식종이 필요하였다.

이에 이전 Lab. 실험결과를 토대로, SOD 유입수에 미생물 활성화제를 투입하여 pH 저하를 방지하고, 미생물 증식에 도움을 주고자 하였다. 초기에는 분말 미생물활성화제의 농도를 변화시켜가면서 pH를 7.5로 조절하여 투입하였으며, 후기에는 분말 활성화제를 투입하면서 결정된 적정 농도인 150 mg/L으로 액상 미생물활성화제를 투입하면서 pH는 조절하지 않았다.

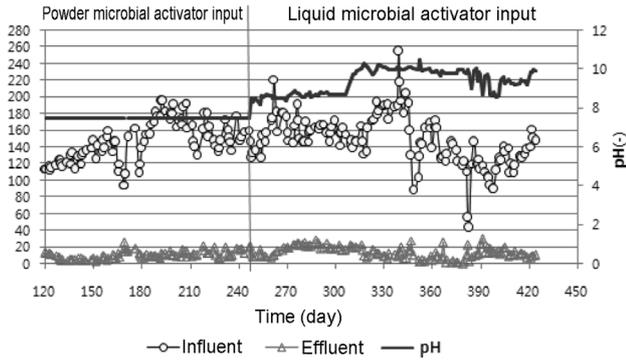


Fig. 3. Effect of microbial activator.

그 결과, Fig. 3에 나타난 것과 같이 액상 활성화제를 투입한 240일 이후에는 유입수의 pH가 점차 증가하여 9.5~10.0까지 증가하였다. 이때의 SOD 상등수의 pH는 6.0~6.5로 나타났다. 유입수의 T-N농도변화가 큰 이유도 있어 분말 미생물활성화제를 투입한 때와 액상 미생물활성화제를 투입한 때에 질소제거율에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

미생물활성화제를 투입하기 전까지는 미생물 추가를 위한 일부 식종을 3회 실시하였으나, 미생물활성화제 투입 후부터는 식종 없이 운전이 가능하였다. 이는 미생물활성화제가 미생물 증식에 영향을 주고 있음을 의미한다.

3.2.3. 질소제거결과

시운전 기간 및 정상운전 기간의 SOD 반응조 운전 결과를 Table 2, Fig. 4(시운전 기간) 및 Fig. 5(정상운전 기간)에 나타내었다.

Table 2. Result of break-in and normal operation period for SOD reactor

Period	Division	Conc. of T-N		Removal efficiency of T-N	
		Influent	Effluent	Max.	Min.
Break-in period (0~120 days)	Max.	236.70	74.97	Max.	100.00
	Min.	53.20	0.00	Min.	4.45
	Ave.	131.68	23.99	Ave.	82.86
Normal operation period (120~242 days)	Max.	254.60	30.40	Max.	99.50
	Min.	44.00	0.59	Min.	58.90
	Ave.	147.55	12.72	Ave.	91.04

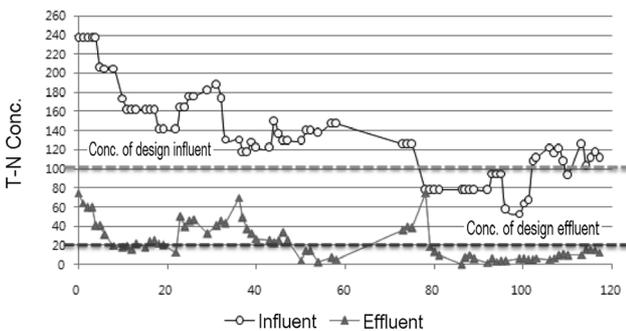


Fig. 4. Conc. of total nitrogen for break-in period.

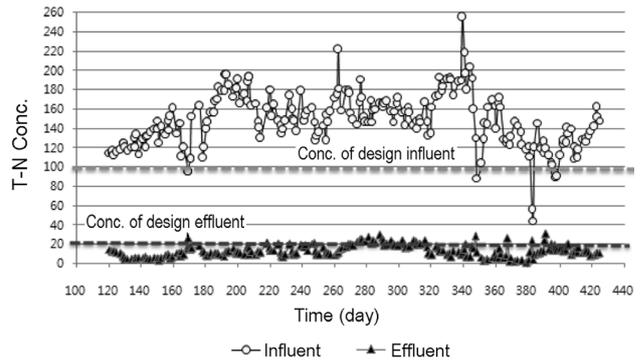


Fig. 5. Conc. of total nitrogen for normal operation period.

시운전 기간 초기에는 유입농도가 240 mg/L 정도로 매우 높았으며 점차 설계 농도인 100 mg/L에 근접하게 유입되었다. 처리수의 T-N농도 역시 점차 낮아지면서 안정되게 20 mg/L 이하로 운전되었다(Fig. 4). 시운전 기간 동안의 유입수의 평균 T-N농도는 131.68 mg/L, 처리수의 평균 T-N농도는 23.99 mg/L로 83%의 제거율을 보였다.

Fig. 5에 나타난 것과 같이 정상운전 기간 동안에도 설계농도보다 높게 유입되었으며, 유입수의 평균 T-N농도는 147.55 mg/L이었으나, 처리수의 평균 T-N농도는 12.72 mg/L로 91%의 제거율을 보였다. 미생물활성화제를 투입하기 시작한 초기에 처리수의 T-N농도가 다소 증가하는 경향을 보이면서 20 mg/L를 약간 상회하는 값을 나타냈으나, 안정되면서 20 mg/L 이하를 유지하였다.

SOD공법은 생물학적처리방법이므로 폐수가 발생되지 않는 기간(휴일 및 연휴)에도 유입부하를 최소화하여 유입하면서 미생물 활성을 유지해 주었다.

그 결과, Fig. 6에 나타난 것과 같이 매주 월요일에는 처리수의 T-N농도가 높아졌다가 시간이 경과하면서 저하되는 현상이 대부분의 경우에 반복적으로 나타났다.

이러한 현상은, 휴일이나 연휴기간에 유입질소부하가 낮게 유지되었다가 월요일에 유입질소 부하량이 급격히 증가하면서 부하충격에 의해 처리수 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 7에는 전 기간 동안의 유입수 및 처리수의 T-N농도 변화와 T-N제거율을 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 유입수

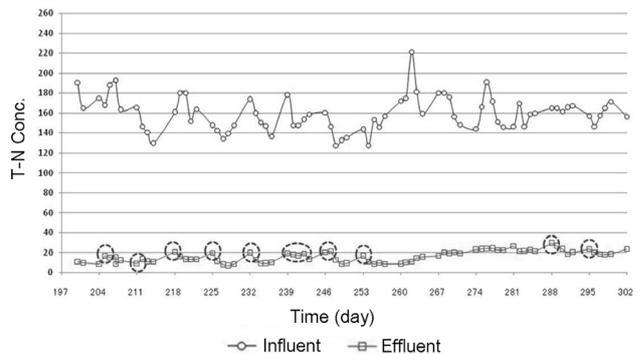


Fig. 6. Conc. of T-N for holiday and weekday.

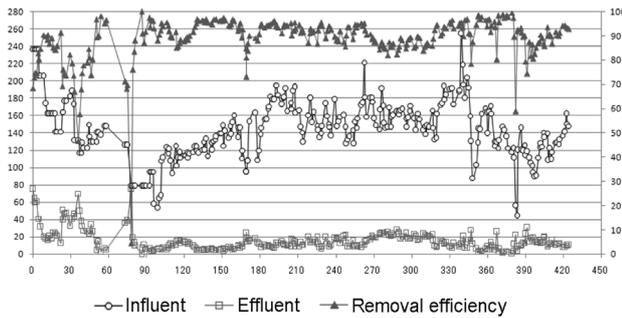


Fig. 7. Removal efficiency and Conc. of T-N for influent and effluent.

의 농도부하가 크게 변화하였을 때에 제거율에 다소 큰 변화가 나타났으며, 그 외에는 유입농도가 설계값인 100 mg/L를 상회하는 높은 농도를 유지하였음에도 불구하고 처리수의 T-N농도는 20 mg/L 정도로 안정되게 유지되었다.

4. 결론

지르코늄합금 튜브 제조공장의 질산·불산 함유폐수를 처리하기 위한 폐수처리장을 약 3년간 운영한 결과, 다음과 같은 지건을 얻었다.

- 1) 유입수의 T-N농도는 44~254(평균 : 144) mg/L이었으며, T-N의 99% 이상이 NO₃-N이었다.
- 2) SOD 유입수의 수온은 계절별로 큰 차를 보였으나, 수온이 15℃ 이하일 때, 질소제거율이 저하되는 것을 감안하여, 수온이 저하되는 시기에는 질소 유입부하량을 다소 낮게 조절하여 운전함에 의해, 안정된 질소제거율을 유지할 수 있었다.
- 3) 미생물에 필요한 미량원소와 알칼리성분이 혼합된 미생물활성화제가 알칼리도만을 보충해주는 역할이 아닌 황산화 탈질미생물의 성장과 증식에 긍정적인 영향을 미쳐 그 결과 무기계 산업폐수처리 시 필요한 주기적인 미생물 식종 없이 운전이 가능한 것으로 나타났다.
- 4) 시운전 기간 동안의 유입수의 T-N농도는 53.2~237.2 mg/L, 평균 131.68 mg/L, 처리수의 평균 T-N농도는 23.99 mg/L로 83%의 제거율을 보였다.
- 5) 정상운전 기간 동안에는, 유입수의 T-N농도가 44~254(평균 : 144) mg/L이었으며, 처리수는 0.59~30.4 mg/L, 평균 12.72 mg/L로 91%의 제거율을 보였다.
- 6) 미생물활성화제를 투입하기 시작한 초기에 처리수의 T-N농도가 다소 증가하는 경향을 보이면서 20 mg/L을 약간 상회하는 값을 나타냈으나, 안정되면서 20 mg/L 이하를 유지하였다.

KSEE

참고문헌

1. 이규성, 조춘구, 윤홍식 “산업폐수의 불소처리에 관한 연구,” 한국화학공학회, 추계학술발표회 논문집, pp.216~217(1989).
2. 한전원자력연료주식회사, “튜브제조시설 건설관련 제조공정 및 폐수처리공법 검토자료,”(2005.7)
3. 정팔진, 김민정, 이재백, 권지영, 박정훈, “응집침전에 의한 고농도 불소함유 폐수처리,” 대한 상하수도학회/한국물환경학회지, 공동 추계학술발표회 논문집, pp.139~140(2006).
4. 김영임, 백미화, 김동수, “칼슘에 의한 불소함유 폐수의 침전처리,” 대한 상하수도학회/한국물환경학회지, 공동 추계학술발표회 논문집, pp.96~97(2007).
5. 김영임, 김동수, “칼슘 침전법에 의한 불소처리에 관한 연구,” 수질보전학회지, 23(3), 371~376(2007).
6. 고종호 & 지해성, “계관공정의 불소폐수처리공정 개선,” 대한환경공학회지, 20(9), 1199~1215(1998).
7. 하재인, “고농도 질산성질소 활성슬러지 탈질 반응에서 불소, 칼슘이온 및 이온 강도의 영향,” 중앙대학교 대학원, (2001.6).
8. 한국, “폐수처리방법,” 특허 등록번호 제0503134호, (2005).
9. Chang-suk JIN, and Yasuo Tanaka, “Decoloration and nitrogen removal of swine wastewater after anaerobic treatment using the sulfur filling up reactor,” *J. Water Treatment Biol.*, 37(3), 93~98(2001).
10. Chang-suk JIN, and Yasuo Tanaka, “Decoloration and the nitrogen removal of swine wastewater by sulfur oxidation reaction,” *J. Water Waste*, 43(12), 1~7(2001).
11. 陳昌淑, “硫黃酸化反應とアンモニア酸化反應による畜舎汚水の脱色と窒素除去,” 日本水處理生物學會誌, 37回大會, pp.17~18(2000.11).
12. 陳昌淑, 硫黃を利用した畜舎汚水の脱色と窒素除去, 日本水環境學會誌 35回大會, pp.418~419(2001.3).
13. 진창숙, 강호, 신경숙, “아질산산화반응의 억제와 황산화반응을 이용한 축산폐수의 질소 및 색 제거,” 대한환경공학회, 춘계학술대회 논문초록집, pp.79~80(2001).
14. Tiandan, 진창숙, “황복합담체와 황산화 미생물을 이용하여 질산성질소를 함유한 인공폐수의 탈질성능평가,” 대한환경공학회, 추계학술대회 논문초록집, pp.192~193(2003).
15. 최예덕, “황이용 독립영양 탈질시 알카리도 공급을 위한 두가지 방안의 평가,” 인하대학교 대학원(2002.2).
16. 안정근, 박소라, 박정진, 주동진, 변임규, 박태주, “Spent Sulfidic Caustic 주입에 의한 독립영양탈질 공정의 HRT 변화에 따른 특성 및 미생물 군집의 해석,” 대한 상하수도학회/한국물환경학회, 공동 추계학술발표회 논문집, pp.1~7(2007).
17. Mark Christian R. Redillas, Eul Sang Cho, Grace Nisola, Eun Yong Sim, Ye Kyung Kim, Shin Jung Park, Yoo Nam Jong, and Wook Jin Chung, “Sulfur-calcium carbonate foam 을 이용한 독립영양탈질,” 한국물환경학회/대한상하수도학회, pp.613~617(2007).
18. 지찬규, 심은용, 마크레딜라스, 유남중, 조을생, 정욱진, “황이용 독립영양탈질공정시 탄소원에 따른 질산성질소의 탈질 효율에 미치는 영향,” 한국물환경학회/대한상하수도학회, pp. 617~618(2008).