

황-이용 독립영양 탈질시 알칼리도 저감을 위한 종속영양 탈질의 이용방안

이동욱 · 박재홍 · 배재호

인하대학교 환경공학과

(2000년 6월 19일 접수, 2000년 9월 22일 채택)

A Use of Heterotrophic Denitrification for the Supply of Alkalinity during Sulfur-utilizing Autotrophic Denitrification

Dong-Uk Lee · Jae-Hong Park · Jae-Ho Bae

Department of Environmental Engineering, Inha University

ABSTRACT

The use of heterotrophic denitrification as an alternative method for supplying alkalinity during sulfur-utilizing autotrophic denitrification was evaluated by examining the effects of external carbon source (both type and concentration) and HRT on denitrification efficiency. Concentrations of NO_3^- -N and COD_{Cr} of nitrified landfill leachate used for experiment were 700~900 mg/L and 900~2500 mg/L, respectively. All experiment was conducted with sulfur packed bed reactors (SPBRs) which were operated at 35°C. The fraction of NO_3^- -N removed by heterotrophic denitrification ($\text{HDNR}_{\text{fraction}}$) to balance the alkalinity consumption by autotrophic denitrification varied with the type of external carbon source. When methanol and sodium acetate was added at theoretical $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ value, 100% denitrification was achieved without alkalinity addition. However, glucose and molasses require $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ value greater than theoretical value for complete denitrification. The EBCT and volumetric loading rate at which 100% denitrification efficiency could be achieved were 6.76 h and 2.84 kg-NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$, respectively, based on the fact that 100% denitrification occurred within the bottom 11.5 cm layer of the SPBR. The maximum nitrogen removal rate occurred with 89% removal efficiency at loading rate of 5.05 kg-NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$. However, at short EBCT, clogging of SPBR was observed with excess growth of heterotrophic denitrifiers. This problem may be eliminated by back washing or by separating of heterotrophic denitrification from sulfur-utilizing denitrification.

Key Words : Sulfur, Autotrophic Denitrification, Heterotrophic Denitrification, Alkalinity

요약문

황-이용 탈질시 요구되는 알칼리도를 공급하기 위해 종속영양탈질을 동시에 이용하는 방안(종속/독립 동시탈질)의 가능성을 검토하였다. 이를 위해 35℃에서 운전된 황 충전상 반응조에 NO_3^- -N 및 COD_{Cr} 이 각각 700~900 및 900~2500 mg/L인 질산화된 침출수를 주입하며 종속/독립 동시탈질시 첨가된 외부탄소원의 종류 및 농도, 그리고 HRT가 탈질효율에 미치는 영향을 파악하였다. 종속/독립 동시탈질시 알칼리도 공급량을 0으로 유지하기 위해 종속영양탈질에 의해 제거되어야 하는 NO_3^- -N 분율($\text{HDNR}_{\text{fraction}}$)은 탄소원별로 차이를 나타내었다. 메탄올과 아세트산 나트륨의 경우 이론적인 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 값에서 100%의 탈질효율을 얻었으나 글루코스와 당밀의 경우 이론치보다 높은 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 값이 필요하였다. 대부분의 탈질반응은 반응조 하단 11.5 cm에서 완료되었으며, 이를 기준으로 계산한 종속/독립 동시탈질시 100% 탈질효율을 얻을 수 있는 EBCT와 용적부하는 각각 6.76 h와 2.84 kg-NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이었고, 최대 탈질율은 처리효율 89%에서 5.05 kg-NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이었다. 그러나 짧은 EBCT에서는 종속영양균의 과도한 성장에 의한 반응조의 막힘현상이 발생하였는 바, 이는 역세척 또는 종속영양탈질과 황-이용 탈질의 분리운전 등의 대안으로 해결할 수 있을 것이다.

주제어 : 황, 독립영양탈질, 종속영양탈질, 알칼리도

1. 서론

기존 생물학적 질소제거 공정에서 총질소 제거효율은 COD/N비 및 반송비에 따라 결정된다. 따라서 유기물이 부족한 경우에는 외부탄소원을 첨가해야 하며, 유기물이 충분한 경우에도 총질소 제거효율을 증가시키려면 반송비 증가 또는 후탈질 과정이 요구된다. 특히 후자는 총질소 농도가 높은 매립지 침출수, 축산폐수, 분뇨 등의 처리시 필요하다. 외부탄소원 첨가와 반송비 증가에 따른 동력비의 상승은 경제성을 저하시키므로 이에 대한 대안으로 아질산으로부터의 탈질,¹⁾ aerobic denitrification,²⁾ Anammox,³⁾ H_2 ,⁴⁾ $\text{Fe}(0)$,⁵⁾ 황⁶⁾ 등을 이용한 독립영양탈질에 관심이 고조되고 있다.

황-이용 탈질에서는 환원상태의 황 또는 황 화합물이 전자공여체로 작용하며 NO_3^- -N는 전자수용체로 이용되어 N_2 로 탈질된다. 입자상 황은 정유공장 탈황공정의 부산물로 가격이 저렴하므로 이를 탈질에 이용할 경우 경제성을 향상시킬 수 있다. 고농도의 질산성 질소를 포함한 침출수에 황-이용 탈질을 후탈질 공정으로 적용한 연구가 최근에 이루어졌으며⁷⁻¹⁰⁾ 질산화된 침출수를 처리할 경우 황-이용 탈질에 의해 처리 가능한 NO_3^- -N 농도는 약 700

mg/L, 최대 용적부하는 2.2 kg-NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 로 보고되었다.¹⁰⁾

황-이용 탈질은 반응생성물인 H^+ 에 의해 pH가 낮아지므로 별도의 외부 알칼리도 주입이 필요하게 되는 단점을 갖는다. 황-이용 탈질시 알칼리도를 공급하기 위한 방안으로 석회석을 이용하는 공법이 연구되어 왔으며,^{6,11-13)} 그 결과 인공폐수와 지하수에 적용 가능한 것으로 보고되었다. 그러나 100 mg/L 이상 NO_3^- -N를 포함한 폐수에 적용한 경우 처리효율이 낮아지며 NO_2^- -N가 축적되고 매우 긴 EBCT(empty bed contact time)가 필요하다고 보고되었다.¹²⁾

황-이용 탈질시 알칼리도의 공급방안으로 종속영양탈질을 이용(이하 종속/독립 동시탈질)하는 방안은 황-이용 탈질시 반응조에 종속영양탈질균이 존재한다는 사실에 착안하여 종속영양탈질시 생성되는 알칼리도를 황-이용 탈질에 이용하기 위하여 제안되었다. Kim과 Bae¹⁰⁾는 황 충전상 반응조에 외부탄소원이 포함된 인공폐수 및 질산화된 침출수를 주입한 경우 종속영양탈질이 일어났으며, 이때 생성된 알칼리도가 황-이용 탈질균에 의해 이용됨을 확인하였다. 따라서 황-이용 탈질과 종속영양탈질을 적절한 비율로 조절하면 알칼리도를 공급하지 않고도

NO_3^- -N를 100% 제거할 수 있을 것이다. 그러나 현재 종속/독립 동시탈질에 대한 연구는 극히 초보적인 단계이다.

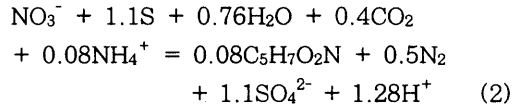
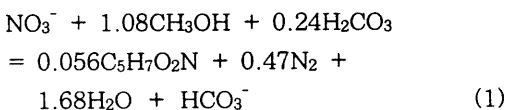
본 연구의 목적은 황-이용 탈질시 알칼리도를 공급하기 위해 종속영양탈질을 이용하는 방안의 적용 가능성을 평가하는 데 있다. 이를 위하여 종속/독립 동시탈질시 알칼리도 공급량을 0으로 유지하기 위해 종속영양탈질로 제거되어야 하는 NO_3^- -N 분율 ($\text{HDNR}_{\text{fraction}}$)을 정의하고, 외부탄소원의 종류가 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 에 미치는 영향을 살펴보고, 수리학적 체류시간이 반응조의 운전에 미치는 영향을 파악하였다.

2. 실험방법

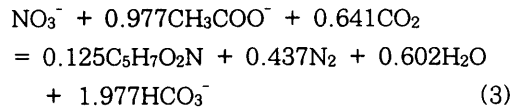
2.1. 이론적 고찰

종속영양탈질은 알칼리도를 생성하고 황-이용 탈질은 알칼리도를 소모하므로 유입 NO_3^- -N에 대해 종속영양탈질 분율을 적절히 조절하면 알칼리도를 주입하지 않고 황-이용 탈질을 수행할 수 있다. 따라서 각 외부탄소원별 탈질반응식으로부터 이론적인 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 값의 계산이 가능하다.

메탄올에 대한 이론적인 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 은 다음과 같은 근거로 산정하였다. 메탄올을 외부탄소원으로 이용한 종속영양탈질시 1몰 NO_3^- -N가 제거될 때 1몰 H^+ 가 소모, 또는 1몰 HCO_3^- 가 생성된다.¹⁵⁾ 반면 McCarty가 제시한 Model¹⁶⁾로 구한 식 (2)에 의하면 황-이용 탈질시 1몰 NO_3^- -N당 1.28몰의 H^+ 가 생성(1.28몰의 HCO_3^- 가 소모)된다. 따라서 황-이용 탈질에 의해 발생하는 H^+ 를 중화시키기 위해서는 종속영양탈질에 의해 1.28배의 NO_3^- -N이 제거되어야 하며 이로부터 계산한 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 은 $1.28/(1.28+1)$, 즉 56%이다. 글루코스 및 당밀의 경우 전자당량당 종속영양탈질시 소모되는 H^+ 몰수는 메탄올 경우와 동일할 것이므로 이론적인 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 은 메탄올의 경우와 동일하다.



아세트산 나트륨을 외부탄소원으로 첨가하면 CH_3COO^- 와 Na^+ 로 용해된다. CH_3COO^- 의 반쪽반응식과 NO_3^- -N의 반쪽반응식을 결합하여 McCarty가 제시한 Model¹⁶⁾을 이용하여 계산한 탈질반응식은 식 (3)과 같다.



위 식에서 1 몰의 NO_3^- -N가 탈질될 경우 1.977 몰의 HCO_3^- 가 생성되므로 아세트산 나트륨을 이용하는 경우 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 은 $1.28/(1.28+1.977)$, 즉 40%이다. 아세트산 나트륨은 용해시 알칼리도를 발생시키기 때문에 외부탄소원으로 이용되는 경우 메탄올보다 종속영양탈질의 분율이 낮을 것이다.

2.2. 실험장치 및 운전 방법

본 연구에 이용된 황 충전상 반응조의 모식도는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 반응조의 내경은 79 mm, 높이는 690 mm이며, 측면에는 115 mm 간격으로 시료 채취구(port)를 설치하였다. Port는 상부의 유출관부터 하부의 유입관까지 순서대로 port#1에서 port#7로 명명하였다. 반응조의 내부에는 Koenig와 Liu^{8,9)}가 효율적이라고 제시한 입경 2.82~5.84 mm의 구형 황 입자를 충전하였다. 유입수는 미량펌프를 이용하여 상향 주입하였으며 유출관은 U자관을 이용하여 공기 유입을 차단하였다. 유출 가스는 포화 식염수를 담은 포집병을 통과시킨 후 습식가스미터를 연결하여 발생량을 측정하였다. 황 충전상 반응조는 본 실험에 이용되기 전 약 260 일간 인공폐수 또는 질산화된 침출수를 주입하며 운전되었으며 이에 대한 자세한 사항은 Kim과 Bae¹⁰⁾에 의해 기술되어 있다.

본 연구에 사용된 침출수는 수도권 쓰레기 매립지에서 운영중인 질산화-탈질 pilot plant(MLE공법)

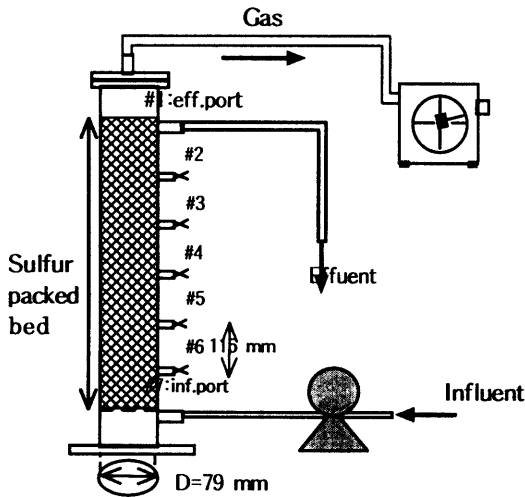


Fig. 1. Schematic diagram of sulfur packed bed reactor.

Table 1. Characteristics of nitrified landfill leachate (unit : mg/L, except pH)

Item	Concentration
pH	6.0 ~ 6.5
alkalinity	50 ~ 150
NO ₃ ⁻ -N	700 ~ 900
NO ₂ ⁻ -N	0 ~ 190
NH ₄ ⁺ -N	5 ~ 220
SCOD _{Cr}	800 ~ 2500
T-P	10 ~ 20

의 유출수로서 그 수질은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 침출수의 pH는 반응조에 유입시키기 전 7.5~8로 조절하였다. 침출수의 COD 변화가 큰 이유는 pilot plant에서 탈질조의 외부탄소원으로 첨가된

당밀의 잔류량이 많았기 때문인 것으로 사료된다.

실험은 2개의 반응조를 이용하여 외부탄소원의 종류 및 농도(SPBR-1)와 수리학적 체류시간(SPBR-2)의 영향을 파악하였다. SPBR-1에는 외부탄소원으로 글루코스, 당밀, 메탄올 및 아세트산 나트륨 등을 사용하였다. 실험 조건별 외부탄소원 주입량은 COD로 표현하였으며, 그 농도는 Table 2에 나타내었다. 메탄올, 글루코스 및 아세트산 나트륨의 경우 이론적 산소요구량(ThOD)을, 당밀의 경우 측정된 COD_{Cr}을 이용하였다. SPBR-1의 유입유량은 2 L/day이었으며, EBCT은 40.56 h, 실험 초기의 유효 부피에 대한 HRT는 14.08 h이었다. 두 반응조 모두 35℃ 항온실에서 운전하였다.

종속/독립 동시탈질시 체류시간의 영향 파악은 SPBR-2를 사용하였으며, 유입유량을 2에서 8 L/day 증가시켜 체류시간을 단계별로 단축시키며 수행하였다. 각 유량별 EBCT와 공극율을 고려한 유효 HRT는 Table 3에 나타낸 바와 같다. 종속영양 탈질의 외부탄소원으로 메탄올을 이용하였으며 HDNR_{fraction}은 60%로 적용하였다.

2.3. 분석항목

실험 기간동안 황 충전상 반응조의 유입, 유출수에 대해서는 pH, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, SO₄²⁻, COD_{Cr}(이하 COD), 알칼리도를 분석하였고, 측면 채취구의 시료에 대해서는 NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N, SO₄²⁻, COD를 분석하였다. 각 실험항목의 분석방법은 Standard Methods¹⁷⁾와 수질오염 공정시험법¹⁸⁾에 따랐다. COD는 황 분말의 영향을

Table 2. Dosage of external carbon sources for SPBR-1

Period (day)	Carbon source	Dosage (mg COD/L)	inf NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	HDNR _{fraction} ¹⁾ (%)
1 ~ 24	methanol	1140	800	50
25 ~ 52	glucose	1370	800	60
53 ~ 82	glucose	1600	800	70
83 ~ 90 ²⁾	-	-	530	-
91 ~ 105	molasses	1660	830	70
115 ~ 140	methanol	1420	830	60
141 ~ 159	methanol	1220	850	50
160 ~ 171	sodium acetate	1130	900	44

1) expected fraction NO₃⁻-N removed by heterotrophic denitrification

2) no external carbon source was added

Table 3. EBCT and HRT for SPBR-2

Period (day)	inf Q (L/day)	EBCT (hr)	effective HRT (hr)
0 ~ 12	2	40.56	14.08
13 ~ 40	4	20.28	7.04
40 ~ 52	8	10.41	3.52

배제하기 위해 막(0.45 μm pore size, ADVANTEC MFS, Inc.)으로 여과하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종속/독립 동시탈질시 외부탄소원의 영향

Fig. 2에는 SPBR-1에서 각 탄소원별 유출수 및 port#6(반응조 하단 11.5 cm)에서 NO₃⁻-N, COD, pH, 그리고 알칼리도 변화를 나타내었다. NO₂⁻-N은 실험시작 90일까지 50~100 mg/L로 유입되었으나, 모든 경우에 유출수에서는 검출되지 않았으며, port#6에서만 간헐적으로 50 mg/L까지 축적되었다. 각 탄소원별 탈질효율을 살펴보면 메탄올 및 아세트산 나트륨의 경우 이론적 HDNR_{fraction}보다 다소 높은 60% 및 44%에서 100%의 탈질효율을 나타냈다. 메탄올의 경우 이론값보다 다소 낮은 HDNR_{fraction} 50%에서 탈질효율은 97%이었다. 또한 메탄올의 경우 같은 50%의 HDNR_{fraction}에서 300 mg/L의 알칼리도를 주입한 경우(실험 초기)와 그렇지 않은 경우(실험 후기)에 유사한 탈질효율을 나타낸 것은 실험 초기에는 메탄올의 일부가 종속영양균의 증식에 소모되었기 때문인 것으로 사료된다. 글루코스의 경우 이론값 56%보다 다소 높은 HDNR_{fraction} 60%에서 간헐적으로 유출 NO₃⁻-N 농도가 0 mg/L까지 저하되었으나 유출수 평균 NO₃⁻-N 농도와 제거율은 각각 40 mg/L와 95%이었다. 이후 글루코스에 대한 HDNR_{fraction}을 70%로 증가시킨 결과 100% 탈질효율을 얻을 수 있었다. 그러나 당밀의 경우 HDNR_{fraction} 70%를 적용하였음에도 불구하고 유출수의 평균 NO₃⁻-N 농도는 60 mg/L로 제거율은 93%를 넘지 않았다.

실험시작 72일부터 88일까지 외부탄소원을 첨가

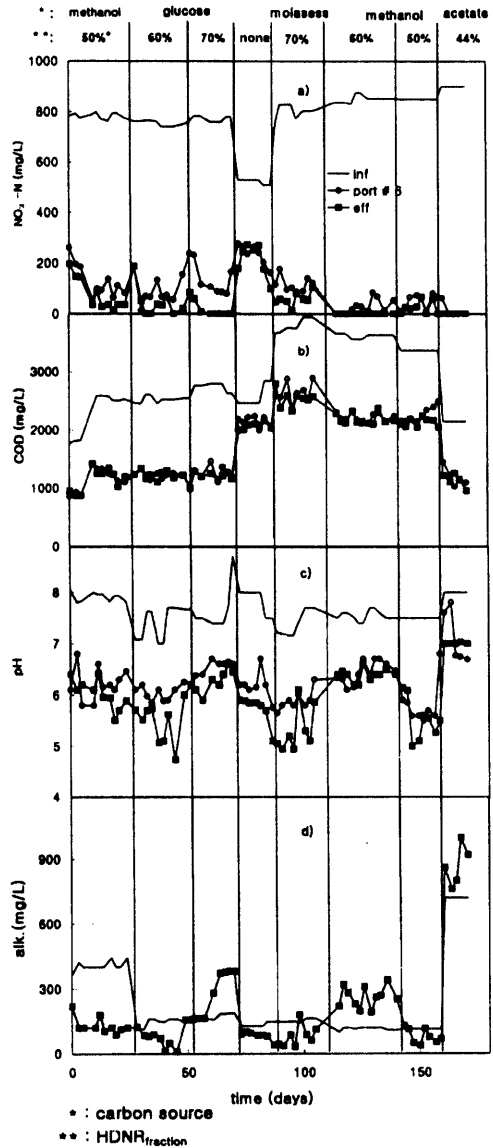


Fig. 2. Results of SPBR-1 with different carbon sources: (a) NO₃⁻-N, (b) COD, (c) pH, and (d)alkalinity.

하지 않은 것은 유입수의 COD가 높아, 이 중 일부가 종속영양탈질에 이용될 수 있다고 판단하였기 때문이다. 이 기간동안 COD 변화량은 392 mg/L이며, 이 양이 모두 탈질에 이용되었다고 할 때 식 (1)을 이용하여 계산한 종속영양탈질량은 105 mg NO₃⁻-N/L(392 mg COD /L/3.7g COD/g NO₃⁻-N)이다. 이는 제거된 NO₃⁻-N 270 mg/L보다 높은 값이다. 따라서 이 기간동안에도 황-이용 탈질이 동시에

일어났음을 알 수 있으며, 이는 침출수에 잔류하는 유기물이 종속영양탈질의 탄소원으로 사용되며 알칼리도를 공급함을 의미한다.

각 탄소원별 탈질효율 차이는 반응조내 COD 변화로부터 설명이 가능하다. 메탄올, 글루코스, 아세트산 나트륨의 경우 port#6의 COD 농도가 유출수의 수준으로 감소하였다(Fig. 2(b)). 이는 첨가된 외부탄소원에 의해 종속영양탈질이 port#6 이전에 완료되어 황-이용탈질에 필요한 알칼리도를 공급함을 알 수 있다. 글루코스의 경우 이론적인 HDNR_{fraction}보다 높은 유기물이 첨가되었음에도 불구하고 100%의 탈질효율을 얻지 못한 것은 종속영양탈질에 이론값보다 많은 COD가 소모되었거나 알칼리도가 발생하였음을 의미한다. 당밀의 경우 적은 유출수의 평균 COD 농도가 2500 mg/L로 당밀 첨가전의 침출수 COD보다 300 mg/L 가량 높았다. 이는 주입된 당밀의 약 20%가 탈질에 이용되지 않았으며, 그 결과 종속영양탈질로부터 알칼리도 발생량이 부족하여 황-이용 탈질량이 감소하고 전체 탈질효율도 저하되었음을 알 수 있다.

pH 변화 경향도 각 조건별 탈질효율 변화와 밀접한 상관관계를 나타내었다. 전 실험기간에 걸쳐 pH는 유입수, port#6, 그리고 유출수의 순으로 낮아져(Fig. 2(c)) port#6까지는 종속영양탈질과 황-이용탈질이 동시에 일어나고, port#6 이후에서는 황-이용탈질이 발생하였음을 알 수 있다. 유출수 pH와 NO₃⁻-N 농도를 비교하면 NO₃⁻-N이 100%로 제거된 경우(글루코스 70%, 메탄올 60% 및 아세트산 나트륨 44%, %는 HDNR_{fraction})에는 유출수 pH가 6 이상으로 유지되었으나, NO₃⁻-N이 잔류한 경우(글루코스 60%, 당밀 70%, 메탄올 50%)에는 유출수 pH가 6 이하로 저하되었다. 알칼리도의 변화도 pH와 매우 유사한 경향을 보여, 유입 NO₃⁻-N이 100% 제거된 경우에만 유출수의 알칼리도가 유입수의 알칼리도보다 높게 유지되었다. 이는 종속영양탈질에 의해 알칼리도가 충분히 공급되지 못한 경우 pH 저하에 의해 황-이용 탈질이 저하되고, 그 결과 탈질효율이 저하되었음을 의미한다. 유출수의 pH는 대기중에 24시간 방치한 후 7 이상으로 증가하였는 바, 이는 발생 가스의 15% 이상을 차지한 CO₂의 탈기에 의한 것으로 사료된다.

적용된 HDNR_{fraction}에서 외부탄소원별로 탈질효율이 차이에 대한 원인을 파악하기 위해 각 조건별 이론 및 실제 알칼리도 발생량을 비교하였다. COD의 제거량과 SO₄²⁻ 발생량을 기준으로 식 (1)~(3)을 이용하여 알칼리도로 환산하면 식 (4)와 같이 유입 및 유출 알칼리도와 함께 물질수지를 세울 수 있다.

$$\text{Alk}_{\text{eff}} = \text{Alk}_{\text{inf}} + \Delta\text{Alk}_{\text{COD}} + \Delta\text{Alk}_{\text{SO}_4} \quad (4)$$

Alk_{eff} : 유출수 알칼리도

Alk_{inf} : 유입수 알칼리도

ΔAlk_{COD} : 종속영양탈질에 의한 알칼리도 발생량

$$= \Delta\text{g-COD} \times 0.96^* \text{ g-Alk/g-COD}$$

(* : 1.58 for sodium acetate)

ΔAlk_{SO₄} : 황-이용탈질에 의한 알칼리도 감소량

$$= -\Delta\text{g-SO}_4^{2-} \times 0.61 \text{ g-Alk/g-SO}_4^{2-}$$

식 (4)를 이용하여 계산한 알칼리도 물질수지 결과와 측정된 알칼리도를 Fig. 3에 함께 나타내었다. 일반적으로 물질수지식을 이용해 구한 알칼리도와 측정된 알칼리도는 큰 차이를 나타내지 않았다. 메탄올의 경우 이론적인 HDNR_{fraction} 56%보다 작은 50%에서는 유출수 알칼리도가 유입수보다 낮았으며, 60%에서는 유출수 알칼리도가 높아 이론적으로 기대한 현상이 나타났다. 아세트산 나트륨의 경우에는 측정된 유출수 알칼리도가 계산된 유출수 알칼리도보다 832 mg/L 높게 나타났다. 또한 글루코스와 당밀의 경우에도 유출수 알칼리도가 물질수지로 계산된 유출수 알칼리도보다 110~170 mg/L 높게 나타나 이들 물질을 이용한 종속영양탈질시 알칼리도 발생량이 양론식에 의한 이론적인 양보다 큼을 알 수 있었다.

종속영양탈질시 글루코스와 같은 비교적 고분자량의 물질이나 슬러지와 같은 고형물을 외부탄소원으로 이용할 경우 메탄올 및 아세트산과 같은 저분자량의 물질에 비해 1 g NO₃⁻-N당 더 많은 양의 COD가 소모된다는 사실은 여러 연구자들에 의해 보고되었다.^{19,20)} Akunna 등²⁰⁾은 글루코스와 글리세롤은 아세트산과 메탄올보다 제거된 NO₃⁻-N 및 NO₂⁻-N당 COD의 소모량이 많다고 보고하였다. 특히 AESØY 등¹⁹⁾은 종속영양탈질의 외부탄소원으로 가수분해된 슬러지와 유기성 고형물을 사용한 경우

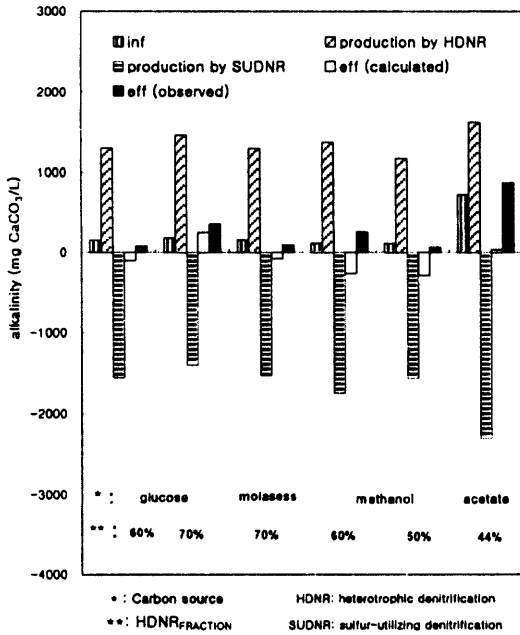


Fig. 3. Alkalinity mass balance with various external carbon sources.

에탄올에 비해 약 2배의 COD가 소모되며, 공급된 COD의 약 50%가 탈질에 이용되지 못함을 관찰하였다. Copp와 Dold²¹⁾는 이같은 현상을 복잡한 유기물의 분해시 가수분해과정이 필요하기 때문이라고 추측하였다. 또한 Akunna 등²⁰⁾도 글루코스를 외부탄소원으로 이용한 경우 NO₃⁻-N의 환원에 앞서, 아세트산과 같은 VFA를 생성하는 발효와 NO₃⁻-N가 NH₄⁺-N로 환원되는 dissimilatory nitrate reduction이 우선적으로 일어나며 유입된 글루코스가 모두 아세트산으로 변환된 후에 NO₃⁻-N가 N₂로 환원됨을 관찰하였다. 이 결과를 종합하면 종속영양탈질시 글루코스와 당밀과 같은 물질을 이용할 경우 발효시 수소 생성과 발효균의 증식 등에 의한 COD 손실로 인해 저분자물질보다 많은 양의 외부탄소원이 소모되므로 100% 탈질을 위한 HDNR_{fraction}이 커짐을 알 수 있다. 즉, 단위 COD당 제거되는 NO₃⁻-N의 양이 적어져 알칼리도 발생량이 저하되고 황-이용 탈질에 의해 제거되어야 할 NO₃⁻-N의 양이 증가되는 이중작용에 의해 상대적으로 HDNR_{fraction}이 커짐을 알 수 있다.

3.2. 종속/독립 동시탈질시 수리학적 체류시간의 영향

종속/독립 동시탈질시 적용 가능한 부하량을 산정하기 위하여 외부탄소원으로 HDNR_{fraction} 60%에 해당하는 메탄올을 질산화된 침출수에 첨가하여 유량을 2, 4, 8 L/day로 증가시키며 SPBR-2를 운전하였다. 실험기간 동안 유출수 및 port#6에서 측정된 NO₃⁻-N, COD, SO₄²⁻, 그리고 pH 변화는 Fig. 4에 나타낸 바와 같다. 유량 4 L/day까지 탈질효율은 100%였으나 8 L/day에서 약 70%까지 저하되었다. Port#6 NO₃⁻-N 농도는 유량 2 및 4 L/day에서 각각 0, 및 90 mg/L이었다. 유량 8 L/day의 경우 port#6의 NO₃⁻-N 농도가 540 mg/L까지 지속적으로 악화되었으나, 유출수에서는 약 200 mg/L로 비교적 일정하게 유지되었다. 또한 외부탄소원을 첨가하지 않은 경우에도 종속/독립영양탈질에 의해 NO₃⁻-N이 다소 제거되었다. 유량 증가에 따른 적용 부하와 탈질효율의 상관관계를 살펴보면 유량 2 L/day의 경우 반응조 하단 11.5 cm에서 100% 탈질효율을 얻었으며 이 용적만을 고려한 EBCT와 용적부하는 각각 6.76 h와 2.84 kg-NO₃⁻-N/m³·d이다. 또한 최대 탈질량을 얻은 유량 4 L/day에서 반응조 하단 11.5 cm의 탈질효율은 89%인 경우 나타났다으며, 이 용적만을 고려한 EBCT와 용적부하는 각각 3.38 h와 5.05 kg-NO₃⁻-N/m³·d이었다. 유량 2 및 4 L/day의 경우 유출수 및 port#6의 COD 농도는 유입 원수의 수준으로 감소하여 공급된 메탄올에 의한 종속영양탈질이 port#6에서 완료된 것을 알 수 있다. 그러나 8 L/day의 경우 유출수와 port#6의 COD 값이 각각 1520 및 1880 mg/L로 port#6에서 COD 제거효율이 60%에 불과하며 유출 port에서도 종속영양탈질이 완료되지 않았음을 알 수 있다. 정상상태에서 유출수 SO₄²⁻ 농도는 유입 유량이 2에서 4 L/day로 증가함에 따라 3050에서 2558 mg/L로 약 16% 감소하였다(Fig. 4(c)). 유량 8 L/day에서 유출수의 SO₄²⁻ 농도는 NO₃⁻-N 제거효율이 감소함에 따라 1300 mg/L까지 감소하였으며 port-#6의 경우 200 mg/L까지 지속적으로 감소되어 황-이용 탈질이 심각하게 저해된 것을 알 수 있다. 유출수 및 port#6의 pH는 유량 2 L/day

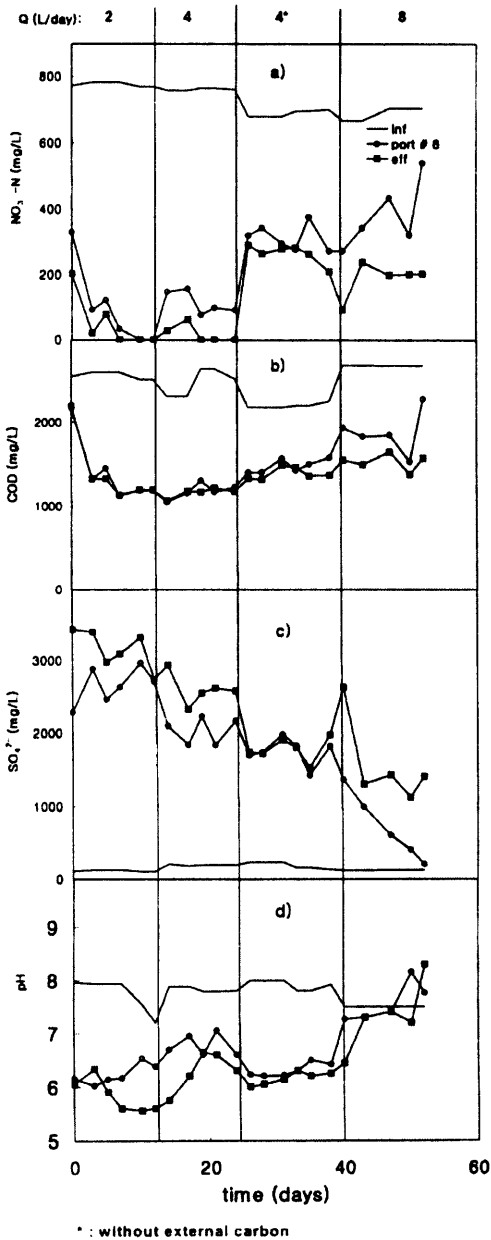


Fig. 4. Results of SPBR-2 at various HRTs: (a) NO_3^- -N, (b) COD, (c) SO_4^{2-} , and (d) pH.

에서 약 5.6이었으나 4 L/day에서 6.6, 그리고 8 L/day에서는 7 이상이었다. 또한 유출수의 알칼리도 역시 유량 4 L/day에서는 유입수와 큰 차이가 없었으나 유량 8 L/day에서는 유입수보다 1,000 mg/L 정도 증가하였다. 이로부터 종속영양탈질에 의해 발생한 알칼리도가 황-이용 탈질에 충분히 이

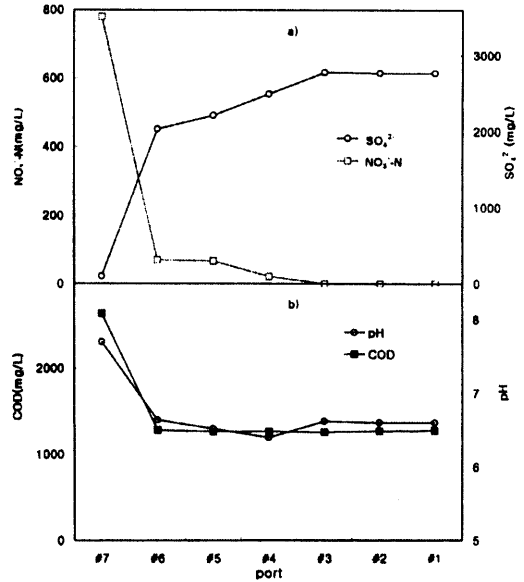


Fig. 5. Changes of water quality parameters at different depths of SPBR-1 at HRT of 7.1 hours: (a) pH and NO_3^- -N, and (b) COD and SO_4^{2-} .

용되지 못한 것을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 유량이 증가함에 따라 종속영양탈질량은 비교적 일정하게 유지된 반면 황-이용탈질량은 감소하였음을 알 수 있다. 유량이 증가하며 유기물 부하가 높아짐에 따라 반응조 하부에 종속영양탈질균이 증식하면 반응기의 유효 HRT가 짧아져 종속영양균의 탈질에 필요한 충분한 체류시간이 주어지지 않으므로 종속영양탈질효율이 감소하거나 종속영양탈질이 반응조 전체에 걸쳐 일어나게 된다. 이 경우 황-이용 탈질은 체류시간의 감소에 따른 영향뿐만 아니라 종속영양균과 비교할 때 낮은 경쟁력 등으로 인해 상대적으로 일어나지 않았다고 판단된다.

반응조내에서 종속영양탈질과 황-이용 탈질의 상관관계는 Fig. 5에 나타난 반응조 중간 port의 각 성분변화를 통해 보다 명확히 알 수 있다. COD는 port#6에서 모두 제거된 반면, NO_3^- -N는 port#6에서 일부 잔류되었으며, 잔류 NO_3^- -N는 port#2까지 서서히 감소하였다. 동시에 port#2까지 SO_4^{2-} 농도는 서서히 증가하였고 pH는 감소하였다. 이는 종속영양탈질은 SPBR 주입부에서 완료되고, 황-이용탈질은 그 속도가 느리기 때문에 반응조 상단에서

종결됨을 나타낸다.

이와 같은 종속영양탈질과 황-이용 탈질의 상관관계는 각 반응시 생성되는 에너지를 이용하여 유추할 수 있다. 메탄올을 이용한 종속영양탈질과 황-이용 탈질시 전자 1 몰당 생성되는 에너지는 각각 26.1 및 21.7 kcal/mole electron이다.²⁰⁾ 따라서 생성되는 에너지 면에서 종속영양탈질이 황-이용 탈질보다 열역학적으로 우세함을 알 수 있다. 이같은 열역학적 이유로 종속영양탈질은 황-이용 탈질보다 빠르게 일어나며, 그 결과 발생하는 알칼리도에 의하여 황-이용 탈질이 완료된다.

유량을 증가시키며 종속/독립 동시탈질을 수행하는 동안 발생 가스의 축적과 더불어 대부분의 COD와 NO_3^- -N가 제거된 유입 port와 port#6 사이에서 막힘현상이 발생하였다. 이러한 막힘현상은 유량 8 L/day에서 심각하게 나타나 충전된 황 전체가 서서히 상승하는 현상이 발생하여 반응조 운전을 중지하였다.

종속/독립 동시탈질 공정에서 반응조 하단의 막힘현상의 첫째 원인은 종속영양탈질균의 증식이다. 종속영양탈질균의 증식속도가 내생탈질에 의한 미생물의 분해속도보다 크면 반응조 내에 미생물이 축적되며, 그 결과 막힘현상이 발생한다. 유기물부하가 가장 높았던 유량이 8 L/day에서 막힘현상이 가장 심하게 나타났던 것은 이를 뒷받침한다. 막힘현상의 둘째 원인은 황 입경의 감소이다. 실험 종료후 관찰한 결과 황 입경은 하단으로 갈수록 크기가 감소하였으며 황 입자의 부스러기도 관찰되었다. 미생물의 황 소모에 의한 황 입경의 감소 및 균열에 의한 파쇄는 황-충전상 반응조내 공극비와 공극의 크기를 감소시키므로 미생물의 성장과 더불어 반응조 하단의 막힘현상을 촉진하게 된다. 또한 반응조 하단에서 탈질에 의해 발생한 가스의 일부가 반응조 내부에 잔류하며 막힘현상을 유발하게 된다. 이같은 현상은 공극비가 감소하고 공극의 크기가 작아지면 소량의 발생가스에 의해서도 일어나게 된다. 이 밖에도 질산화된 침출수에 포함된 미세한 silt와 같은 무기물질 및 고농도의 염에 의한 scale의 생성 등도 막힘의 원인으로 지적될 수 있다.

황 충전상을 이용한 종속/독립 동시탈질을 현장에 적용하기 위해서는 이러한 막힘현상을 해결해야 한

다. 이를 위해서는 주기적인 역세척, 소입경 황 입자의 교체를 고려할 수 있다. 이를 위해서는 유입수를 상향류로 주입하는 것보다는 하향류로 주입하는 것이 바람직하다. 또한 황 입자의 부스러짐을 막기 위하여 제조시 binder 등을 혼합시켜 강도를 개선한 황 입자를 개발할 필요가 있다. 또 다른 대안으로 종속영양탈질과 황-이용 탈질을 분리도 고려할 수 있다. 예를 들어 종속영양탈질조를 별도로 두거나 하향류 주입식 충전상 반응조에서 황 입자층 상부에서 탈질을 도모하면 막힘현상의 방지와 함께 종속영양탈질의 미생물량을 조절할 수 있으며, 종속영양탈질균과 황-이용 탈질균의 서로 다른 최적 성장조건을 제공할 수 있을 것이다.

4. 결 론

황 충전상 반응조를 이용하여 종속/독립 동시탈질시 외부탄소원의 종류와 수리학적 체류시간의 영향을 파악하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 황 충전상 반응조에서 종속/독립 동시탈질을 수행할 경우 종속영양탈질에서 발생하는 알칼리도를 황-이용 탈질에 이용함으로써 외부 알칼리도 공급없이 100% 탈질효율을 얻을 수 있었다.
- 2) 종속/독립 동시탈질시 알칼리도 공급량을 0으로 유지하기 위해 종속영양탈질에 의해 제거되어야 하는 NO_3^- -N 분율($\text{HDNR}_{\text{fraction}}$)은 메탄올 및 아세트산 나트륨의 경우 각각 60% 이하 및 44%로 이론값과 일치하였다. 글루코스 및 당밀의 경우 이론적인 $\text{HDNR}_{\text{fraction}}$ 보다 과량이 외부탄소원이 필요하였는 바, 이는 이들 물질의 일부가 종속영양탈질에 의해 사용되지 못하였기 때문인 것으로 사료된다.
- 3) 종속/독립 동시탈질시 100%의 탈질효율을 얻을 수 있는 EBCT와 용적부하는 각각 6.76 h와 2.84 kg-NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이었으며, 최대 단위용적당 제거율은 NO_3^- -N 처리효율 89%에서 5.05 kg-NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이었다.
- 4) 종속/독립 동시탈질시 종속영양탈질균의 과대증식과 황 입자 크기의 감소, 그리고 발생가

스에 의해 반응조의 막힘현상이 발생하였다. 이를 해결하기 위해서 황-충진상 반응조에 유입수를 하향류로 주입하고 주기적인 역세척을 할 필요가 있다. 또한 중속영양탈질과 황-이용탈질의 분리도 막힘현상을 완화시킬 수 있을 것이다.

사 사

이 연구는 1999년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 장현식, 질산화조의 온도 및 수리학적 체류시간이 침출수 중 암모니아성 질소 제거에 미치는 영향, 인하대학교 석사학위논문(1998).
2. Hippen, A., Rosenwinkel, K. H., Baumgarten, G., and Seyfried, C. F., "Aerobic deammonification: a most promising process in the treatment of landfill leachate," in *Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium*, Christensen, T. H., Cossu, R. and Stegmann, R., (Eds.), CISA, Italy, pp. 315~324(1997).
3. Strous, M. E., van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M., "Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations," *Wat. Res.*, **31**(8), 1955~1962(1997).
4. Kurt, M., Dunn, 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**, 493~501(1987).
5. Brian, A. T., Lenly, J. W., and Alvarez, J. J., "Fe(0)-Supported autotrophic denitrification," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 634~639(1998).
6. Driscoll, T. C. and Bisogni, J. J., "The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification," *J. WPCF.*, March, 569~577(1978).
7. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of landfill leachate by elemental sulfur," *Wat. Sci. Tech.*, **34**(5-6), 469~476(1996).
8. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of landfill leachate by *Thiobacillus denitrificans*," *Proceedings of The 8th International Conference of Anaerobic Digestion*, Sedai, Japan, 1, May 25~29, pp. 299~306(1997).
9. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of nitrified landfill leachate in sulfur packed bed reactors," in *Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium*, Christensen, T. H., Cossu, R. and Stegman, R., (Eds.), CISA, Italy, pp. 283~292(1997).
10. Kim, E. and Bae, J., "Alkalinity requirement and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur-utilizing autotrophic denitrification," *Wat. Sci. Tech.*, **42**(3-4), 233~238(2000).
11. Lampe, D. G. and Zhang, T. C., "Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification," *Proceedings of the 1996 HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*, Albuquerque, New Mexico, May 21(1996).
12. Lampe, D. G. and Zhang, T. C., "Sulfur limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments," *Wat. Res.*, 599~608(1999).
13. Kruithof, J. C., van Bennekom, C. A., Dierx, H. A. L., Hijnen, W. A. M., van Paassen, J. A. M., and Schippers, J. C.,

- "Nitrate removal from groundwater by sulphur/limestone filtration," *Wat. Supply*, **6**, 207~217(1988).
14. Claus, G. and Kutzner, H. J., "Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**, 289~296(1985).
 15. U.S EPA, Nitrogen control, EPA/625/R-93/010(1993).
 16. McCarty, P. L., "Energetics and bacterial growth," *Presented at the Fifth Rudolf Research Conferences*, Rutgers, New Jersey, July 2(1969).
 17. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Ed., New York, USA(1995).
 18. 환경부 고시 제96-32호, 수질환경오염공정시험법(1996).
 19. ÆSØY, A., Øedfaard, H., Kristin, B., Roger, P. and Michel, H., "Denitrification in a packed bed biofilm reactor (biofor)-experiments with different carbon sources," *Wat. Res.*, **32**, 1463~1470(1998).
 20. Akunna, J. C., Bizeau, C., and Moletta, R., "Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol," *Wat. Res.*, **27**(8), 55~58(1983).
 21. Copp, J. B. and Dold, P. L., "Confirming the nitrate-oxygen conversion factor for denitrification," *Wat. Res.*, **32**(4), 1296~1304(1998).
 22. Sawyer, C. N., McCarty, P. L., and Parkin, G., *Chemistry for Environmental Engineers*, 4th Ed., McGraw-Hill(1994).