

황을 이용한 독립영양탈질에서의 체류시간과 온도의 영향

변정섭 · 범봉수 · 조광명

인하대학교 환경공학과

(1999년 9월 30일 접수, 1999년 11월 19일 채택)

Effects of Hydraulic Retention Time and Temperature on Sulfur-utilizing Autotrophic Denitrification

Jung-Sup Byun · Bong-Su Bum · Kwang-Myeung Cho

Dept. of Environmental Engineering, Inha University

ABSTRACT

Experiments for autotrophic denitrification were performed using an upflow reactor packed with sulfur particles as an electron donor. The influent NO_3^- -N concentration was kept almost constant, but the hydraulic retention time(HRT) and temperature varied. Results of the research showed that the denitrification efficiency and gas generation rate decreased as the HRT and temperature were reduced. During the HRT effect experiment, alkalinities of 3.44~5.71 g, with an average of 4.67 g which is close to the theoretical value of 4.57 g, were consumed for each gram of NO_3^- -N removed. During the temperature effect experiment, however, the values were 6.58~13.41 g with an average of 9.12 g which is almost twice the theoretical value. Denitrification along the length of the reactor appeared to be a first-order reaction with a reaction rate constant of 0.1648/hr. On the other hand, the sulfate generation showed a zero-order reaction with a reaction rate constant of 241/hr. There was some discrepancy in the nitrogen mass balance between the theoretical and measured values, requiring further researches.

Key Words : Denitrification, Sulfur, Alkalinity, Hydraulic Retention Time, Temperature

요약문

전자공여체로 황 입자를 충전시킨 상항류 고정상에서 유입수의 NO_3^- -N 농도를 일정하게 유지하고 체류시간과 온도를 변화시키면서 독립영양 탈질실험을 실시한 결과, 체류시간 및 온도가 감소함에 따라 처리수의 NO_2^- -N 및 발생가스의 NO_2 농도가 증가하면서 탈질효율이 악화되고 가스발생량은 감소하였다. 제거된 NO_3^- -N 1 g당 소모된 알칼리도의 양은 실험조건에 따라 차이를 나타내어, 체류시간 영향 실험에서는 3.44~5.71 g, 평균값 4.67 g로 이론값인 4.57 g에 근사하였으나, 온도 영향 실험에서는 6.58~13.41 g, 평균값 9.12 g은 이론값의 2배 정도 되었다. 제거된 NO_3^- -N 1 g당 생성된 SO_4^{2-} 의 양은 체류시간 영향 실험에서는 6.99~9.69 g, 평균 8.20 g이었으며, 온도 영향 실험에서는 6.44~8.16 g, 평균 7.51 g으로 이론값인 7.54 g에 가깝게 나타났다. 반응조 길이 방향에 따른 탈질은 반응속도상수가 0.1648/hr인 1차반응으로 그리고 황산염 생성은 반응속도상수가 241/hr인 0차반응으로 나타났으며, 온도보정계수는 평균 1.130으로 계산되었다. 그러나 질소수지를 따진 결과 이론치와 실측치간에 큰 차이를 보여 이의 규명을 위한 연구가 요망된다.

주제어 : 탈질, 황, 알칼리도, 수리학적 체류시간, 온도

1. 서론

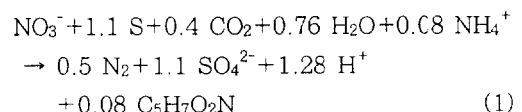
폐수내의 질소화합물을 제거하기 위한 많은 수처리 공정들이 연구되어 왔는데, 현재까지 가장 경제적인 것으로 알려져 있는 생물학적 질소제거공법에서는 환원된 형태의 질소를 질산화단계에서 질산성 질소로 산화시킨 다음, 탈질단계에서 N_2 가스로 환원시킨다. 그리고 폐수내의 질소 성분은 미생물체로 동화됨으로써 제거되기도 하는데, 하수내의 질소중 약 20~30%가 미생물체로 동화된다고 알려져 있다.¹⁾

탈질공정은 NO_2^- 및 NO_3^- 가 미생물에 의하여 질소가스로 환원되는 것으로, 탈질균에는 에너지원으로 무기물을 이용하는 독립영양 탈질균과 유기물을 이용하는 종속영양 탈질균이 있는데, 일반적으로 *Bacillus sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Archromobacter sp.*, *Microcopsis sp.* 등 탈질 미생물들의 대부분은 유기물을 전자공여체로 사용하고 NO_2^- -N이나 NO_3^- -N을 전자수용체로 이용하는 종속영양 미생물이다.²⁾ 그러나 이들 종속영양 미생물을 이용하는 공정에서는 폐수의 C/N비가 낮으면 외부탄소원의 첨가가 요구되어 비용이 증가한다.

이러한 문제들을 해결하기 위하여 많은 수처리 공

정들이 연구되었는데, 질산화의 억제를 통하여 유기탄소와 산소의 요구량을 감소시키고 탈질속도를 증가시킬 수 있는 아질산탈질,³⁾ 독립영양 미생물을 이용하여 NH_4^+ -N을 전자수용체로 이용하는 Anam-mox 공정,⁴⁾ 전자공여체로 H_2 ,⁵⁾ $\text{Fe}^{6)}$ 등을 이용하는 독립영양탈질 등이 그 예이다. 그러나 이들 역시 안정적인 NO_2^- 축적의 어려움, 고비용, H_2 의 낮은 용해도와 폭발성, Fe 탈질시의 pH 증가 등으로 인해 적용에 제약이 많다.

앞서 언급된 문제들에 대한 대안으로 전자공여체로 황을 이용함으로써 유기물의 첨가가 불필요한 독립영양탈질⁷⁾이 연구되어 왔다. 황을 이용하는 탈질은 통성, Gram 음성, 비포자성의 미생물인 *Thiobacillus denitrificans*와 *Thiomicrospira denitrificans* 등에 의하여 일어나는 것으로 알려져 있는데,⁸⁾ 그 양론식은 식 (1)과 같다.⁹⁾



위의 반응에서 황 탈질 미생물은 황을 황산으로 산화시킴과 동시에 질산염을 질소가스로 환원시키는데, 외부탄소원의 첨가가 불필요하기 때문에 경제

적이며, 슬러지 생성량이 적어 슬러지 처리시설의 규모를 줄일 수 있는 장점이 있다.⁸⁾ 이러한 장점을 가진 황 탈질공정은 인공폐수와 지하수,¹⁰⁾ 오염된 지표수 및 질산화된 침출수¹¹⁾ 등을 대상으로 연구되기도 하였으며, 최적온도가 30~35°C인 것으로 보고되었으나,¹²⁾ 부하 및 온도 변화에 대한 체계적인 연구가 미흡하다.

따라서 본 연구는 황 입자로 충전된 상향류식 고정상 반응조에서 수리학적 체류시간(HRT)과 온도가 독립영양탈질에 미치는 영향을 규명하기 위하여 수행되었다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서는 생물학적 탈질을 위한 전자공여체가 황 입자이므로 반응조는 충전상이 될 수 밖에 없어 상향류식 고정상 반응조를 사용하였다. 반응조는 Fig. 1에 도시된 바와 같이 내경이 7.5 cm이고 높이가 75 cm인 투명한 아크릴판으로 제작되었는데, 판의 바닥으로부터 5 cm 높이에 다공판을 설치하고 그 위에 3 cm 두께로 직경이 7 mm인 유리구슬을 채운 후 그 위에 입경이 평균 4.2 mm인 황 입자 3.092 g을 60 cm 두께로 충전하였다. 그리고 반응조에는 15 cm 간격으로 3개의 시료채취구를 두었으며, 반응조 외부를 둘러싼 수조에 온도제어장치가

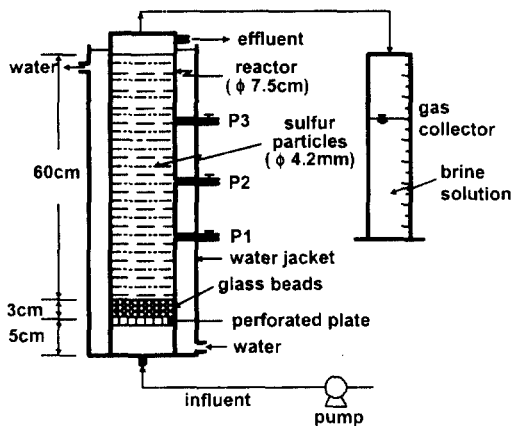


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

부착된 황온조의 물을 순환시킴으로써 반응조내의 온도를 목적하는 온도로 일정하게 유지하였다. 또한 반응조에는 탈질시 생성되는 질소가스를 포집하기 위하여 가스포집조를 부착하였는데, 가스포집조는 methyl red로 착색된 소금용액으로 채웠다.

2.2. 반응조의 운전

해변에서 채취한 개펄 시료로부터 배양된 황 탈질 균을 반응조에 식종시킨 후 NO₃⁻-N을 함유하는 합성폐수를 주입시켰다. 황 탈질균 배양액은 Koenig와 Liu⁹⁾가 사용한 방법에 따라 제조하였으며, 합성폐수는 Table 1에 제시된 바와 같이 실험이 진행됨에 따라 필요에 따라 NO₃⁻-N 및 알칼리도의 농도를 증가시켰다. Table 1에서 trace element solution은 K₂HPO₄ 5.6 g, MgCl₂ · 6H₂O 1 g, CaCl₂ 1 g, 그리고 FeSO₄ · 7H₂O 1 g을 수돗물에 용해시켜 1 L로 만들어 사용하였다.

실험은 크게 2단계로 나누어 수행되었는데, 1단계 실험에서는 황 이용 탈질의 최적온도로 알려진¹²⁾ 30°C에서 반응조의 체류시간을 21.4시간에서 15.4시간, 10.7시간, 그리고 7.1시간으로 감소시키면서 NO₃⁻-N 부하를 증가시켰으며, 2단계 실험에서는 반응조의 체류시간을 15.4시간으로 고정시키고 폐수의 온도를 30°C, 20°C 및 10°C로 변화시키면서 탈질효율을 파악하였다. 유입수의 NO₃⁻-N 농도는 500 mg/L 정도로 유지하려고 하였으나 합성폐수 제조시의 오차로 381~566 mg/L의 농도변화를 나타내었다.

Table 1. Characteristics of the synthetic wastewater

Constituent	Experimental period (day)			
	0~24	25~49	50~70	71~343
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O(g/L)	0~5	0	0	0
NH ₄ Cl(g/L)	0.1	0.1	0.2	0.2
KNO ₃ (g/L)	2	2	4	4
NaHCO ₃ (g/L)	1	2	4	8
Trace element solution(mL/L)	1	1	1	1

2.3. 분석

유입수 및 처리수에 대하여 Standard Methods¹³⁾와 우리나라의 수질오염공정시험법¹⁴⁾에 주어진 분석방법에 따라 대략 주 3회씩 필요한 분석을 실시하였다. pH는 pH meter(Orion Model 250A)로, 알칼리도는 Titration Method로 측정하였고, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N 및 SO₄²⁻는 시료를 0.45 μm membrane으로 여과시킨 후 ion chromatography(Dionex DX-500)로 분석하였다. 가스포집조에 포집된 가스의 양을 측정하는 다음 N₂, CO₂, N₂O, O₂ 등의 가스 조성을 gas chromatography(Varian 3300, TCD, CTR column, Col. 50°C, Inj. 120°C, Det. 200°C)로 분석하였다. 단, 30°C에서 15.4시간의 HRT로 실험한 기간에는 GC의 고장으로 가스분석을 실시할 수 없었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수리학적 체류시간의 영향

반응조의 수리학적 체류시간(HRT)이 황을 이용한 독립영양탈질에 미치는 영향을 파악하기 위하여 211일간 실시된 실험의 결과를 Fig. 2에 나타내었는데, Table 1에서 보는 바와 같이 최초 24일간은 전자공여체로 황 입자 외에 Na₂S₂O₃ · 5H₂O도 공급되었으나 그 이후에는 매질로 사용된 황 입자만이 전자공여체로 이용되었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 최초 24일간 전자공여체로 Na₂S₂O₃가 함께 주입되었을 때는 탈질효율이 좋았으나, Na₂S₂O₃의 주입이 중단되고 황 입자만이 전자공여체로 제공된 25~49일 사이에는 NO₃⁻-N 주입농도가 비슷하였는데도 탈질효율이 상당히 악화되었는데, 이는 반응조내에 황 탈질 미생물이 충분히 성장할 수 있는 기간이 주어지지 않은 데 그 원인이 있는 것으로 판단된다. NO₃⁻-N 농도를 약 2배로 증가시킨 50일째부터 처리수의 NO₃⁻-N 농도도 크게 증가하였는데 그 이유가 알칼리도 부족에도 있는 것으로 판명되어 Table 1에서 보는 바와 같이 71일째부터 알칼리도를 더 보충해줌으로써 탈질효율이 크게 향상되었으며, 그 이후부터 정상상태에 도달한 것으로 판단되면 수리학적 체류시간을 감소시키면서 실험을 진행하였다.

유입수의 NO₃⁻-N 농도를 500 mg/L 정도로 일정

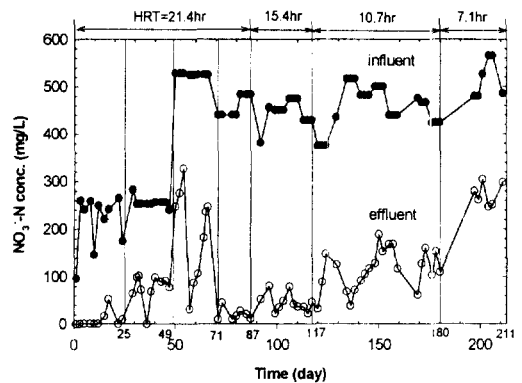


Fig. 2. Sulfur-utilizing denitrification in a packed bed reactor at 30°C.

Table 2. Results of sulfur-utilizing denitrification in a packed bed reactor at 30°C

HRT(hr)	21.4	15.4	10.7	7.1	Avg.
Loading rate					
g NO ₃ ⁻ -N/m ³ -day	514	676	1,044	1,692	-
g NO ₃ ⁻ -N/kg S-day	0.455	0.603	0.943	1.546	-
NO ₃ ⁻ -N removed (ΔNO ₃ ⁻ -N) (mg/L)	439	387	345	230	-
Alkalinity consumed (ΔAlk.) (mg/L)	2,163	1,777	1,186	1,313	-
SO ₄ ²⁻ generated (ΔSO ₄ ²⁻) (mg/L)	4,254	3,465	2,466	1,607	-
ΔAlk. / ΔNO ₃ ⁻ -N	4.93	4.59	3.44	5.71	4.67
ΔSO ₄ ²⁻ / ΔNO ₃ ⁻ -N	9.69	8.95	7.15	6.99	8.20
Gas generated (mL/day, at 20°C)	1,925	1,855	875	784	-

하게 유지하려고 하였으나 합성폐수 제조시의 오차로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 381~566 mg/L 사이에서 변화를 보여 정상상태 유지가 어려웠지만 71일째부터의 실험결과를 체류시간별로 평균값을 구하여 Table 2에 요약하였다. 반응조내의 황 입자는 전자공여체 역할을 함으로써 SO_4^{2-} 로 산화되어 유출되므로 실험이 진행됨에 따라 반응조내의 황 무게는 감소하게 된다. 따라서 Table 2에서 g NO_3^- -N/kg S-day 단위로 나타낸 부하율(loading rate)은 이를 고려하여 계산된 값이다.

3.1.1. 탈질효율

생물학적 반응조의 부하율은 F/M비로 나타내는 방법(예: g NO_3^- -N/g MLSS-day)이 가장 좋지만 본 연구에서와 같이 생물막 공법에서는 반응조내의 미생물량을 파악하기가 어려워 F/M비로 표현할 수가 없었으며, Table 2에 제시된 바와 같이 g NO_3^- -N/m³-day 또는 g NO_3^- -N/kg S-day로 나타내는 방법도 있으나 이들도 유입수의 NO_3^- -N 농도와 유량, 황 입자의 크기 등에 따라 그 의미가 변하므로 본 논문에서는 HRT를 부하율로 사용하였다.

21.4시간의 체류시간에서는 평균 95.6%의 탈질효율을 나타내었으나 체류시간이 15.4시간, 10.7시간 그리고 7.1시간으로 감소함에 따라 탈질효율도 각각 평균 88.9%, 74.1% 그리고 45.6%로 감소함으로써 체류시간이 탈질효율에 미치는 영향이 크게 나타났다. 이는 전자공여체로 사용된 황이 용해된 상태가 아니고 미생물이 이용하기 어려운 고체상태로 존재하는 것에도 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

3.1.2. 알칼리도 소모량

황 이용 탈질시에는 알칼리도가 소모되고 pH가 감소하게 되는데, 본 연구에서는 유입수의 pH는 8.5~8.7 그리고 처리수의 pH는 8.4~8.5의 값을 나타냄으로써 pH의 감소가 매우 적었다. 이는 실험 기간중 유입수의 알칼리도가 4,200~5,500 mg/L, 평균 5,010 mg/L이었고 처리수의 알칼리도가 2,820~3,820 mg/L로서 알칼리도가 충분히 공급되었기 때문으로 판단된다.

식 (1)에 의하면 황 이용 탈질시 제거되는 NO_3^- -N 1 g당 소모되는 알칼리도의 양은 이론적으로 4.57 g

이며, 침출수 처리수내의 NO_3^- 를 황으로 탈질시킨 김¹⁵⁾의 연구에서는 4.29 g으로 보고되었다. Table 2에 주어진 바와 같이 본 연구에서는 제거된 NO_3^- -N 1 g당 소모된 알칼리도가 3.44~5.71 g으로서 체류시간별로 차이를 보였으나 그 평균값은 이론값 4.57 g에 매우 근사한 4.67 g이었다. 대체적으로 체류시간이 21.4시간에서 15.4시간 및 10.7시간으로 감소하여 부하율이 증가함에 따라 알칼리도 소모량이 감소하였으나 체류시간이 7.1시간으로 감소하여 부하율이 가장 높았을 때는 알칼리도 소모량이 도리어 증가하는 경향을 나타내었는데, 그 원인이 실험오차에도 있을 수도 있으나 몇 가지 가능성을 추정하면 다음과 같다.

먼저, 유입수내의 NO_3^- -N이 모두 N_2 가스로 탈질되지 않고 일부가 NO_2^- -N이나 N_2O 가스로 환원되는데 그 원인을 들 수 있을 것이다. 처리수의 NO_2^- -N 농도를 Fig. 3에, 그리고 탈질시 발생한 가스를 포집하여 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었는데,

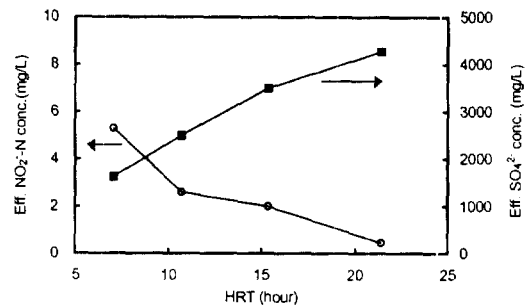


Fig. 3. Effects of hydraulic retention time on effluent NO_2^- -N and SO_4^{2-} concentrations.

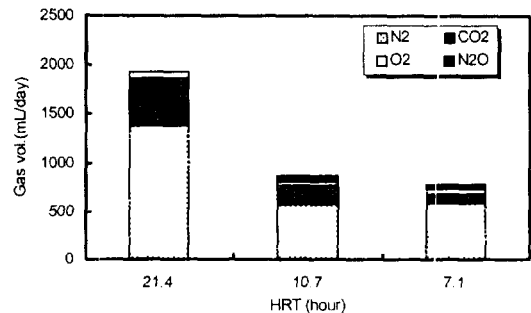
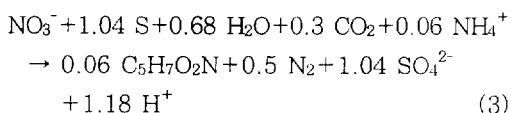
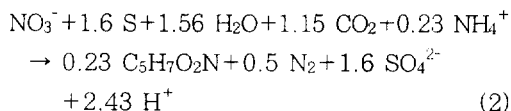


Fig. 4. Composition of the gas generated during sulfur-utilizing denitrification.

21.4시간의 체류시간에서는 처리수의 NO_2^- -N 농도가 평균 0.46 mg/L로 매우 낮거나 N_2O 가스가 전혀 발생하지 않았으나, 체류시간이 감소함에 따라 처리수의 NO_2^- -N 농도는 점차 증가하였으며 10.7시간 및 7.1시간의 체류시간에서는 발생가스의 6.8~7.6%가 N_2O 가스로 분석되었다. 김¹⁵⁾도 생물학적으로 처리된 침출수의 NO_3^- -N를 황을 이용하여 탈질시켰을 때 유입수의 NO_3^- -N 농도가 750 mg/L 이하인 경우에는 발생가스가 N_2O 를 함유하지 않았으나 유입수의 NO_3^- -N 농도가 1,500 mg/L인 경우에는 발생가스가 31%의 N_2O 를 함유하였으며, N_2O 가 발생하는 경우 알칼리도 소모량은 제거된 NO_3^- -N 1 mg당 2.60 mg 밖에 되지 않았다고 보고하였다.

또 한가지 이유로 종속영양탈질을 들 수가 있을 것이다. 황 이용 탈질은 독립영양탈질이기에 때문에 원칙적으로 유기물을 고려할 필요가 없지만, 독립영양탈질시 성장한 미생물은 유기물을 함유하므로 독립영양 미생물의 분해시 용출되는 유기물은 종속영양탈질에 이용될 수 있으며, 산화-환원전위로 따지면 황 이용 독립영양탈질보다 종속영양탈질이 더 쉽게 진행될 수 있다.¹⁶⁾ Fig. 4에 주어진 발생가스 분석결과에 의하면 체류시간에 따라 다르지만 발생가스가 CO_2 를 13.6~25.2% 함유하는 것으로 보아 황 이용 독립영양탈질시의 종속영양탈질을 추정할 수 있을 것이다.

또 다른 이유로 반응의 차이를 들 수 있다. 앞에서 황 이용 탈질의 양론식을 식 (1)로 표현하였지만 식 (1) 외에 다음의 2개 반응도 보고되어 있다.^{7,17,18)} 따라서 체류시간 등 상이한 실험조건에서 상이한 반응이 일어남으로써 소모되는 알칼리도의 양도 다를 수 있을 것이다.



3.1.3. SO_4^{2-} 생성량

*Thiobacillus denitrificans*는 황산염에 민감하여

5,000 mg/L의 황산염 농도에서는 탈질이 억제되는 것으로 보고되었는데,¹⁹⁾ 본 연구에서 유입수의 SO_4^{2-} 농도는 합성폐수의 제조에 사용된 수돗물의 SO_4^{2-} 농도 때문에 21~27 mg/L의 낮은 값을 나타내었으나 탈질반응 결과 처리수는 Fig. 3에 도시된 바와 같이 1,630~4,777 mg/L의 높은 값을 나타내었지만 탈질을 저해시킬 정도의 농도는 아닌 것으로 판단된다.

Table 2에 주어진 바와 같이 본 연구에서 제거된 NO_3^- -N 1 g당 생성된 SO_4^{2-} 의 양은 평균적으로 21.4시간의 체류시간에서 9.69 g으로 가장 높았으며 체류시간이 감소함에 따라 그 값이 점차 감소하여 7.1시간에서는 6.99 g의 가장 낮은 값을 나타냄으로써 실험기간중의 평균치는 8.20 g이었다. 식 (1)에 의하면 제거되는 NO_3^- -N 단위무게당 생성되는 SO_4^{2-} 의 양은 7.54로서 이 이론값과 비교하면 21.4 및 15.4시간의 체류시간에서는 이론값보다 높은 값을 그리고 10.7 및 7.1시간의 체류시간에서는 이론값보다 낮은 값을 나타내었다. 이와 같이 제거된 NO_3^- -N 단위무게당 생성된 SO_4^{2-} 의 양이 체류시간에 따라 다른 것은 유입수의 SO_4^{2-} 농도 변화에도 그 원인이 있지만 그 영향은 앞에서 언급된 바와 같이 미미하며, 앞의 알칼리도 소모량에서 언급된 바와 같이 NO_2^- -N 및 N_2O 가스의 생성, 미생물의 자산화시 생성되는 유기물에 의한 종속영양탈질 등이 주원인인 것으로 생각된다.

3.1.4. 반응속도

Fig. 5는 반응조 길이 방향으로의 NO_3^- -N 및 SO_4^{2-} 농도변화를 나타낸 것으로, Fig. 1의 반응조 구조와 비교하면 Port No. 0은 유입수 그리고 Port No. 4는 유출수에 해당함을 알 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 NO_3^- -N 제거율이 유입구 측에서 크고 유출구에 가까워질수록 그 제거율이 점차 감소하는 경향이며, 반면 SO_4^{2-} 는 유입구 측에서 증가율이 크고 유출구로 갈수록 그 증가율이 감소함으로써 모두 1차반응인 듯이 보인다. 1차반응은 식 (4)로 표현될 수 있으며, Fig. 5의 실험자료를 식 (4)에 대입하여 탈질 반응속도상수 k를 계산하면 Fig. 6에 도시된 바와 같이 0.1648/hr이고 반응조 길이방향에 따른 탈질이 거의 1차반응임을 알 수 있다.

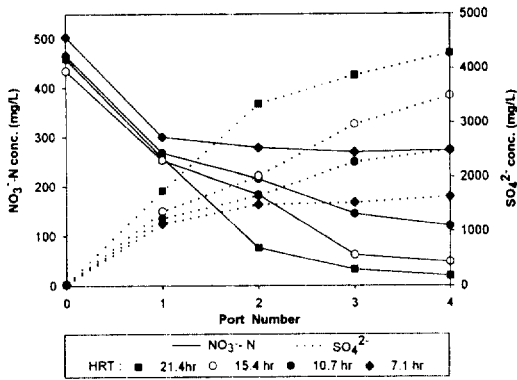


Fig. 5. Change in NO₃⁻-N and SO₄²⁻ concentrations along the height of reactor column.

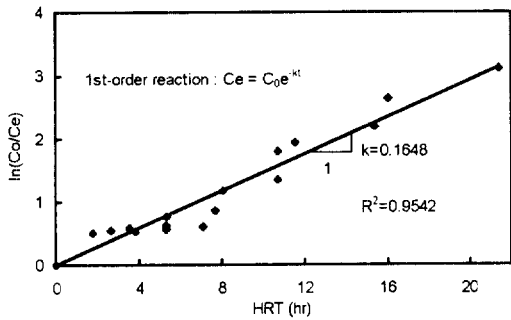


Fig. 6. Computation of denitrification rate coefficient.

$$C_e = C_o e^{-kt} \quad (4)$$

위의 식에서 : C₀=유입수의 NO₃⁻-N 농도 (mg/L)
 C_e=처리수의 NO₃⁻-N 농도 (mg/L)
 k=탈질반응속도상수(1/hr)
 t=체류시간(hr)

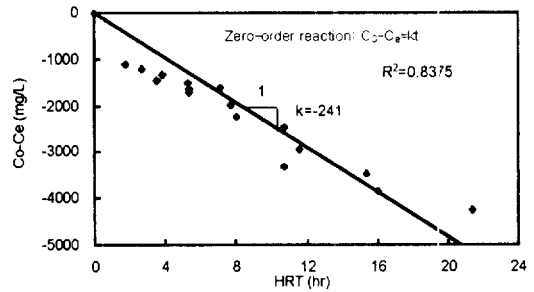


Fig. 7. Computation of SO₄²⁻ generation rate coefficient.

그러나 탈질시의 SO₄²⁻ 생성반응을 1차반응으로 가정하여 x축을 체류시간, y축을 ln(C₀/C_e)값으로 하여 그래프를 그린 결과 상관계수(R²) 값이 -2.1474로 나타나 1차반응이 아닌 것으로 나타났다. 따라서, 다시 0차반응으로 가정하여 Fig. 7과 같이 자료를 처리한 결과 반응조 길이방향에 따른 SO₄²⁻ 생성은 반응속도상수가 241/hr인 0차반응에 매우 가까운 것으로 나타났다.

탈질이 1차반응인데 비하여 SO₄²⁻ 생성이 0차반응에 더 가까운 것은 앞에서 언급되었지만 미생물의 자산화시 생성되는 유기물에 의하여 중속영양탈질이 일어나거나, 전자공여체로 작용하는 황 입자가 미생물에 의하여 이용될 수 있는 상태로 변환되는데 제한이 있기 때문인 것으로 추측된다.

3.1.5. 질소 수치

식 (1)에 의하면 황 이용 탈질시 제거된 NO₃⁻는 모두 N₂ 가스로 환원되지만, Fig. 4에 도시된 바와 같이 체류시간에 따라 다르지만 실제 N₂ 가스외에 N₂O도 발생한다. 따라서 실험 자료에 근거하여 질소수지(nitrogen balance)를 확인한 결과 Table 3

Table 3. Effects of HRTs on nitrogen balance

HRT(hr)	①	②	③	④	⑤	⑥
	theoretical N ₂ (mL/d)	N ₂ generated (mL/d)	N ₂ O generated (mL/d)	dissolved N ₂ O (mL/d)	N ₂ +N ₂ O generated (mL/d)	⑤ / ①
21.4	1,119	1,239	0	0	1,239	1.107
15.4	1,368	1,310	89	110	1,509	1.103
10.7	1,762	577	67	192	836	0.474
7.1	1,757	581	53	221	855	0.487

의 자료를 얻었다.

Table 3에 주어진 값들은 모두 20℃ 상태로 보정한 것으로 ①란은 실제 제거된 NO₃⁻의 양을 식(1)에 대입하여 계산한 이론적으로 발생가능한 N₂의 양을 나타내며, ②와 ③란은 실제 발생한 가스의 양에 Fig. 4에 주어진 가스구성비를 적용시킨 값이다. ④란의 값은 N₂O의 용해도가 높기 때문에 Henry상수를 적용하여²⁰⁾ 처리수에 용해가능한 N₂O의 양을 이론적으로 계산한 값이며, ②, ③ 및 ④란의 값을 더하면 실제 발생한 가스량의 추정치인 ⑤란의 값이 된다. 앞에서도 언급되었지만 15.4시간의 체류시간 실험에서는 GC의 고장으로 발생가스의 조성을 측정하지 않았으며, 따라서 나머지 세 체류시간의 조성비를 평균하여 15.4시간 체류시간에서의 가스발생량 계산에 적용하였다.

계산 결과 ⑥란에 주어진 바와 같이 21.4시간 및 15.4시간의 체류시간에서는 이론치와 실측치간에 상당히 좋은 일치성을 나타내었지만 10.7시간 및 7.1시간의 체류시간에서는 이론적으로 발생가능한 양의 약 1/2 정도가 실제 발생한 셈이 되어 매우 불확실한 연구결과가 되었는데 그 정확한 원인을 규명할 수 없었다. 단, 실험과정에서의 관찰에 의하면 발생한 가스는 바로 배출되는 것이 아니라 황 입자에 부착되어 있다가 기체방울이 어느 정도 커지면 부력에 의해서 반응조 밖으로 배출되며, 실험기간이 경과함에 따라 황이 소모되어 황 입자가 작아져 전체 표면적이 커짐으로 반응조내에 억류되는 가스량이 증가될 가능성은 있었다. 앞으로 이의 규명을 위한 연구가 요망된다.

3.2. 온도의 영향

3.2.1. 탈질효율

충전상에서의 황을 이용한 독립영양탈질에 체류시간이 미치는 영향을 알아보기 위한 211일간의 실험(Fig. 1 참조)을 끝낸 다음, 온도가 미치는 영향을 파악하기 위하여 반응조의 체류시간을 다시 15.4시간으로 증가시킨 다음, 반응조의 온도를 30℃, 20℃ 및 10℃로 변화시키면서 탈질효율을 조사하였다. 온도 영향 실험 기간중 유입수는 약 5,000 mg/L, 그리고 처리수는 최저 1,600 mg/L의 알칼리도를 함유하였기 때문에 알칼리도 부족으로 탈질이 제한된 경우는 없었을 것으로 판단된다.

실험결과를 Fig. 8에 도시하였는데, 반응조의 온도가 감소함에 따라 탈질효율도 크게 감소하여 평균

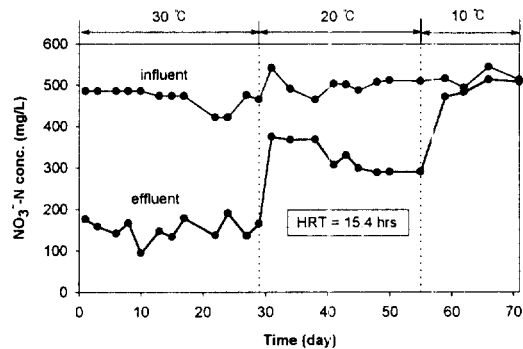


Fig. 8. Effects of temperature on sulfur-utilizing denitrification.

Table 4. Effects of temperature on sulfur-utilizing denitrification by a packed bed reactor (HRT=15.4 hr)

Temp.(°C)	30	20	10	Avg.
Loading rate				
g NO ₃ ⁻ -N/m ³ -day	717	786	824	-
g NO ₃ ⁻ -N/kg S-day	0.663	0.733	0.771	-
NO ₃ ⁻ -N removed (ΔNO ₃ ⁻ -N) (mg/L)	306	197	49	-
Alkalinity consumed (ΔAlk.) (mg/L)	2,257	1,296	657	-
SO ₄ ²⁻ generated (ΔSO ₄ ²⁻) (mg/L)	2,425	1,268	400	-
ΔAlk. / ΔNO ₃ ⁻ -N	7.38	6.58	13.41	9.12
ΔSO ₄ ²⁻ / ΔNO ₃ ⁻ -N	7.92	6.44	8.16	7.51
Gas generated (mL/day, at 20°C)	781	261	22	-

30℃에서는 66%, 20℃에서는 39% 그리고 10℃에서는 9%의 탈질효율을 나타내었다. 체류시간 영향 실험에서는 Fig. 2에 도시된 바와 같이 15.4시간의 체류시간에서 평균 88.9%의 탈질효율을 나타내었으나 본 온도 영향 실험에서 66%의 낮은 탈질효율을 보인 것은 온도 영향 실험이 체류시간 영향 실험에 이어 수행되었기 때문에 체류시간 영향 실험기간중 반응조내의 황 입자가 약 210 g(처리수의 SO₄²⁻ 농도로부터 추정) 감소함으로써 Table 4에 주어진 바와 같이 부하율이 증가하고 또한 황 입자 표면에 탈질 미생물이 부착 성장하여 황의 용해가 제한을 받았기 때문으로 판단된다.

3.2.2. 알칼리도 소모량 및 SO₄²⁻ 생성량

실험기간중의 NO₃⁻-N 제거량, SO₄²⁻ 생성량, 알칼리도 감소량, 그리고 제거된 NO₃⁻-N 단위무게당 알칼리도 감소량 및 SO₄²⁻ 생성량 등이 Table 4에 수록되어 있다. 앞에서 설명된 바와 같이 NO₃⁻-N 1g이 제거되는 데 이론적으로는 4.57 g의 알칼리도가 소모되며, 체류시간 영향 실험에서는 3.44~5.71 g, 평균 4.67 g이 소모되었으나, 본 온도 영향 실험에서는 6.58~13.41 g, 평균 9.12 g이 소모된 것으로 나타났다. 또한 식 (1)에 의하면 NO₃⁻-N 1 g이 제거될 때 7.54 g의 SO₄²⁻가 생성되는데 본 온도 영향 실험에서는 6.44~8.16 g, 평균 7.51 g이 생성됨으로써 체류시간 영향 실험에서의 6.99~9.69 g, 평균 8.20 g에 비하여 이론값에 더 가까운 값을 보임으로써 알칼리도의 경우와는 상이한 결과를 보였다. 그리고 Fig. 9에 도시된 바와 같이 온도가 감소함에 따라 처리수의 NO₂⁻-N 농도가 증가한 대신, Fig. 10에서 보는 바와 같이 가스발생량은 크게 감소하였으며 발생가스의 N₂ 및 O₂ 함량은 증가하였으나 CO₂ 및 N₂O의 함량은 감소하는 경향을 나타내었다.

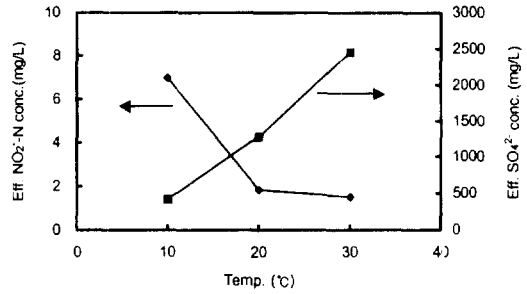


Fig. 9. Effects of temperature on effluent NO₂⁻-N and SO₄²⁻ concentrations.

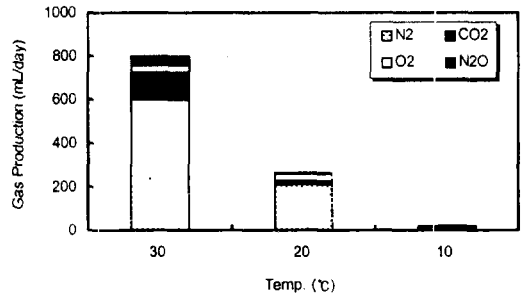


Fig. 10. Effects of temperature on gas generation and composition.

3.2.3. 온도보정계수

반응조에서의 탈질을 식 (4)로 표현되는 1차반응으로 가정하여 각 온도에서의 탈질 반응속도상수 k를 계산한 다음, 온도의 영향을 나타내는 식 (5)를 이용하여 세 온도간의 온도보정계수 θ를 계산한 결과 1.082~1.178, 평균 1.130의 값을 얻었다. 생물학적 유기물 제거시의 온도보정계수 값이 1.03~1.09의 값을 나타낸다¹⁹⁾는 점과 비교하면 황 이용 탈질이 온도에 매우 민감함을 알 수 있다.

$$K_2 = K_1 \theta^{(T_2 - T_1)} \quad (5)$$

Table 5. Nitrogen balance for the temperature effect experiment

Temp. (°C)	①	②	③	④	⑤	⑥
	Theoretical N ₂ (mL/d)	N ₂ generated (mL/d)	N ₂ O generated (mL/d)	Dissolved N ₂ O (mL/d)	N ₂ +N ₂ O generated (mL/d)	⑤/①
30	1,081	599	46	113	757	0.700
20	697	213	6	54	273	0.392
10	172	18	0	17	35	0.203

$K_2 = T_2^\circ\text{C}$ 에서의 탈질반응속도상수

$K_1 = T_1^\circ\text{C}$ 에서의 탈질반응속도상수

$\theta =$ 온도보정계수

3.2.4. 질소 수치

체류시간 영향 실험에서와 같이 동일한 방법으로 온도 영향 실험에서도 질소수치를 따져 본 결과 Table 5의 결과를 얻었는데, 이론값과 실측값간에 큰 차이를 보였으나 정확한 원인을 규명할 수는 없었으며, 앞으로 이에 대한 연구가 요망된다.

4. 결 론

황 입자로 충전된 상향류 고정상에서 체류시간과 온도를 변화시키면서 탈질실험을 실시하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 체류시간이 감소하여 부하율이 증가할수록 그리고 온도가 낮을수록 탈질효율이 악화되어 가스발생량이 감소하였으며, 처리수의 NO_2^- -N 및 발생가스의 N_2O 농도는 증가하였다.
- 2) 체류시간 영향 실험결과 제거된 NO_3^- -N 1 g 당 소모된 알칼리도는 3.44~5.71 g, 평균 4.67 g, 그리고 생성된 SO_4^{2-} 의 양은 6.99~9.69 g, 평균 8.20 g으로 각각 이론값인 4.57 g과 7.54 g에 근사하였다.
- 3) 반응조 길이 방향으로의 탈질은 반응속도상수가 0.1648/hr인 1차반응으로, 그리고 황산염 생성은 반응속도상수가 241/hr인 0차반응으로 나타났다.
- 4) 황 이용 탈질반응은 온도보정계수(θ)가 평균 1.13으로 계산됨으로써 온도에 민감하였다.
- 5) 온도 영향 실험결과 제거된 NO_3^- -N 1 g당 소모된 알칼리도는 6.58~13.41 g, 평균 9.12 g, 그리고 생성된 SO_4^{2-} 의 양은 6.44~8.16 g, 평균 7.51 g으로 나타났다.
- 6) 질소수치를 따진 결과 이론치와 실측치간에 상당한 차이를 나타내는 경우가 많았다.

사 사

본 연구는 1999학년도 인하대학교 교수연구진흥비의 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Christensen, M. H. and Harremoës, P., "Nitrification and denitrification in wastewater treatment," *Water Pollution Microbiology*, Mitchell, R. (Ed.), John Wiley & Sons, **2**, pp. 391~414(1978).
2. Benefield, L. D. and Randall, C. W., *Biological Process Design for Wastewater Treatment*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., pp. 43~54(1980).
3. Turk, O. and Mavinic, D. S., "Selective inhibition : a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes," *Env. Technol. Lett.*, **8**, 419(1987).
4. 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).
5. Smith, R. L., Ceazan, M. L. and Brooks, M. H., "Autotrophic, hydrogen-oxidizing, denitrifying bacteria in groundwater: potential agents for bioremediation of nitrate contamination," *Appl. Env. Microbiol.*, **60**(6), 1949~1955(1994).
6. Brian, A. T., Lenly, J. W. and Alvarez, J. J., "Fe(0)-Supported autotrophic denitrification," *Env. Sci. Technol.*, **32**, 634~639(1998).
7. Batchelor, B. and Lawrence, A. W., "Autotrophic denitrification using elemental

- sulfur." *JWPCF*, **50**(8), 1986~2001(1989).
8. Zhang, T. C. and Lampe, D. G. "Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments," *Wat. Res.*, **33**(3), 599~608(1999).
 9. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of nitrified landfill leachate by *Thiobacillus denitrificans*," *Proceedings of the 8th International Conference of Anaerobic Degestion*, 1, Sendai, Japan, May 25~29, pp. 299~306(1997).
 10. 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 ground water by sulfur/limestone filtration," *Wat. Supply.*, **6**, 207~217(1988).
 11. Koenig, A. and Liu, L. H., "Autotrophic denitrification of landfill leachate by elemental sulfur," *Wat. Sci. Tech.*, **34**(5-6), 469~476(1996).
 12. Claus, G. and Kutzner, H. J., "Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **22**, 283~288(1985).
 13. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., Washington DC.(1995).
 14. 환경부 고시 제96-32호, 수질환경공정시험법 (1996. 3. 5.).
 15. 김은웅, 황 이용 탈질시 알칼리도 요구량과 종속영양탈질의 동시 수행 가능성, 인하대학교 대학원 석사학위 논문(1999).
 16. Eweis, J. B., Ergas, S. J., Chang, D. P. Y. and Schroeder, E. D., *Bioremediation Principles*, McGraw-Hill(1998).
 17. Shea, T. G., Pretorius, W. A., Cole, R. D. and Person, E. A., "Kinetics of hydrogen assimilation in the methane fermentation," *Wat. Res.*, **2**, 833~848(1968).
 18. Bachelor, B. and Lawrence, A. W., "A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur," *Wat. Res.*, **12**(12), 1075~1084(1978).
 19. Eckenfelder, W. W., Jr., *Industrial water pollution control*, McGraw-Hill, New York (1989).
 20. Weiss, R. F. and Price, B. A., "Nitrous oxide solubility in water and seawater," *Marine Chemistry*, **8**, 347~359(1980).