

## 코크스폐수의 생물학적 탈질공정에 대한 독성물질의 온도에 따른 영향

김영모 · 박동희 · 안치규 · 이민우 · 박종문<sup>†</sup>

포항공과대학교 환경공학부 화학공학과 차세대바이오환경기술연구센터  
790-784 경북포항시 남구 효자동 산 31  
(2008년 6월 28일 접수, 2008년 8월 17일 채택)

### Temperature-Dependent Effects of Pollutants on Biological Denitrification Process for Treating Cokes Wastewater

Young Mo Kim, Donghee Park, Chi Kyu Ahn, Min Woo Lee and Jong Moon Park<sup>†</sup>

School of Environmental Science and Engineering, Department of Chemical Engineering,  
Advanced Environmental Biotechnology, Research Center, POSTECH, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea  
(Received 28 June 2008; accepted 17 August 2008)

#### 요 약

코크스폐수는 페놀, 암모니아, 황화시안, 시안화합물과 같은 오염물질들을 고농도로 함유하고 있는 유독성 산업폐수이다. 국내에서는 이 폐수를 처리하기 위해 생물학적 전탈질공정(biological pre-denitrification process)을 주로 사용하고 있다. 그러나 원인을 알 수 없는 이유로 질소제거효율이 급격히 떨어지는 문제가 발생하고 있으며, 여름철에 더 실공정이 불안정해진다. 따라서 이번 연구에서는 코크스폐수가 가장 먼저 유입되는 탈질조를 대상으로 폐수에 함유된 페놀, 암모니아, 황화시안, 철-시안, 프리시안이 온도변화에(20~38 °C)에 따라 탈질조 슬러지에 어떠한 영향을 미치는지 회분식 탈질실험을 통해 살펴 보았다. 그 결과 탈질반응은 여름철 실공정의 운전온도(38 °C)에서 최적을 보였으며, 오염물질들의 분해속도도 온도가 증가할수록 빨라졌다. 페놀, 암모니아, 황화시안, 철-시안은 200 mg/L 이하의 농도에서는 탈질반응에 거의 영향을 주지 않았으나, 프리시안은 0.5 mg/L의 저농도에서도 탈질반응에 심각한 저해를 주었다. 한편, 오염물질의 독성효과는 온도가 증가할수록 감소하는 현상을 보였다.

**Abstract** – Cokes wastewater is one of the most toxic industrial effluents since it contains high concentrations of pollutants, such as phenol, ammonia, thiocyanate and cyanides. Although biological pre-denitrification process has been used to treat this wastewater in Korea, unexpected failure in nitrogen removal occasionally occurs during summer season. In this study, therefore, we examined inhibitory effects of phenol, ammonia, thiocyanate, ferric cyanide and free cyanide on biological denitrification according to temperature variation (20~38 °C). Batch experiments showed that denitrification rate was faster in summer (38 °C) than other seasons, and removal rates of pollutants increased with increasing temperature. Phenol, ammonia, thiocyanate and ferric cyanide did not inhibit denitrification even at its high concentration (200 mg/L). However free cyanide above 0.5 mg/L seriously inhibited the biological denitrification reaction. Inhibitory effect of these pollutants was reduced with increasing temperature.

Key words: Cokes Wastewater, Denitrification, Pre-denitrification Process, Phenol, Thiocyanate, Cyanides

#### 1. 서 론

제철소에서는 철광석의 환원제인 코크스를 제조하기 위해 석탄을 건류하는 공정과 이때 부산물로 발생하는 코크스오븐가스(Cokes Oven Gas)를 처리하는 공정에서 다량의 코크스폐수가 발생한다. 이 폐수는 암모니아, 페놀, 황화시안, 시안화합물과 같은 다양한 독성 물질들을 고농도로 함유하고 있기 때문에[1, 2], 자연계로 방류되기 전에 완벽히 처리되어야 한다. 초기의 코크스폐수 처리방법은 화학

적 처리 및 stripping 등을 이용해 오염물질들의 농도를 낮춘 후 미생물을 이용한 활성슬러지법을 이용하는 것이었다. 하지만, 이 방법은 코크스폐수에 여러 종의 난분해성 및 독성 오염물질들이 고농도로 존재하기 때문에 강화된 법적 규제치(국내의 경우 COD 70 mg/L 이하, 총질소 60 mg/L 이하, 페놀류 3 mg/L 이하, 총시안 1 mg/L 이하)를 만족시킬 수 없었다.

이러한 이유로, 많은 연구자들이 새로운 생물학적 방법으로 코크스폐수를 효율적으로 처리하기 위한 연구를 해왔으며[3-7], 제안된 여러 폐수처리공정 가운데 생물학적 질소제거공정이 페놀류 및 암모니아, 황화시안, 시안과 같은 유기물과 질소화합물들을 모두 제거

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jmpark@postech.ac.kr

할 수 있음을 보여주었다. 특히 호기조(질화조)에서 산화된 아질산이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)과 질산이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 함유된 처리수를 앞쪽에 위치한 무산소조(탈질조)로 반송시켜 이들을 유입폐수에 존재하는 유기탄소원을 이용해 질소가스로 환원시키는 전탈질공정(pre-denitrification process)은 공정의 단순함과 경제성 때문에 국내에서 주로 선호되어 왔다[8]. 전탈질공정은 무산소조(탈질조)와 호기조(질화조)로 이루어져 있으며, 각 조에서는 여러 종류의 미생물 반응들이 일어난다. 무산소조건에서는 탈질 반응을 일으키는 미생물들이 유기탄소원을 산화시키며 아질산이온을 질소가스로 환원시키는데, 이 과정에서 폐수에 함유된 상당량의 유기오염물질들이 제거된다[9]. 호기조건에서는 *Nitrosomonas*, *Nitrobacter* 같은 미생물들이 무기성탄소원(CO<sub>2</sub>나 bicarbonate)을 이용해 암모니아를 아질산이온으로 산화시키며, 황화시안도 독립영양생물에 의해 암모니아와 황산이온으로 분해된다[10]. 이러한 연속적인 미생물 반응들을 통해 코크스폐수에 존재하는 대부분의 오염물질들은 제거가 된다. 한편, 전탈질공정에서 무산소조는 호기조에서의 안정적인 질산화반응에 중요한 역할을 하는데, 이것은 질산화반응에 저해를 줄 수 있는 프리시안, 페놀류 등이 무산소조에서 상당부분 제거가 된 후 호기조로 유입되기 때문이다 [11-14].

그러나, 이번 연구의 대상인 제철소의 실 공정은 질산화 및 탈질공정이 종종 불안정해지면서 총질소의 처리효율이 급격히 감소하는 문제가 발생하고 있다. 특히 이런 문제는 여름철에 부각되는데 그 원인이 명확히 규명되어 있지 못한 상태이다. 따라서, 이번 연구에서는 코크스폐수에 존재하는 여러 오염물질들이 탈질공정에 미치는 영향과 함께 온도의 영향을 살펴봄으로써 실 공정이 여름철에 불안해지는 원인들을 찾아보고자 하였다. 이를 위해 실 공정의 무산소조(탈질조)에서 채취한 슬러지에 의한 탈질반응에 암모니아, 페놀, 황화시안, 철시안, 프리시안이 온도에 따라 어떤 영향을 주는지를 회분식 실험을 통해 살펴본 후, 실 공정에 유입되는 폐수의 성상과 실 공정의 운전조건 등을 고려하여 실 공정이 불안정한 원인들을 추정해 보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

실험에 사용한 슬러지는 광양에 위치한 제철소에서 발생하는 코크스폐수를 처리하고 있는 실 공정의 무산소조에서 채취하였다. Table 1은 실 공정의 무산소조에 유입되는 코크스폐수의 성상을 정리한 것이다. 실험에 사용한 합성폐수는 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 2.5 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.5 g/L, 1 ml trace metals/L(liter 당: MgSO<sub>4</sub> 120.4 mg/L, CaCl<sub>2</sub> 111.0 mg/L, ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 287.5 mg/L, CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 237.8 mg/L, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 278.0 mg/L, MoO<sub>3</sub> 200.0 mg/L)이외에 50 mg-N/L의 질산이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 1 g/L의 아세트산나트륨으로 조성되었다. 탈질반응에 오염물질들이 미치는 영향을 살펴보기 위해 추가적으로 phenol(Junsei), KCN(Acros), KSCN(Junsei), K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>(Junsei),

NH<sub>4</sub>Cl(Samjun)을 0~200 mg/L의 농도로 첨가해 주었다. 합성폐수의 초기 pH는 7.5로 설정하였다.

### 2-2. 실험방법

탈질반응을 위한 회분식 실험은 독성물질과 50 mg-N/L의 질산이온을 함유한 200 ml의 합성폐수에 슬러지를 넣어줌으로써 수행하였다. 실험 중에 슬러지가 공기(산소)와 접촉하는 것을 방지하기 위해 마개로 막을 수 있는 500 ml짜리 삼각플라스크(Pyrex)를 사용하였으며, 질소가스를 충분히 불어 넣어 줌으로써 플라스크에 존재하는 산소를 제거한 후 실험을 시작하였다. 코크스폐수에 존재하는 오염물질들이 온도에 따라 탈질반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 다양한 온도(20, 29, 38 °C)와 농도에서(페놀- 50, 100, 200 mg/L; 암모니아- 50, 100, 200 mg/L; 황화시안- 50, 100, 200 mg/L; 철시안- 50, 100, 200 mg/L; 프리시안- 0.5, 2.0, 10.0 mg/L) 회분식 실험들을 수행하였다. 집중한 슬러지의 농도는 실 공정의 무산소조(탈질조)의 조건과 비슷하게 3,200~3,800 mg/L로 설정하였다. 시간에 따른 질산이온의 농도 변화를 관찰하기 위해 1~2시간 간격으로 시료를 채취했으며, 질소가스를 충분히 불어 넣어 준 후 플라스크를 마개로 막아 주었다. 모든 회분식 실험은 슬러지의 생물학적 활성도가 거의 일정했던 5일안에 완료 하였으며, 사전 모의실험을 통해 5 mg/L 미만의 오차범위에서 탈질실험이 재연됨을 확인하였다.

### 2-3. 분석방법

회분식 실험에서 얻은 샘플을 원심분리기(MF550, HANIL)로 3분간 3,500 rpm에서 원심분리 한 후, 상등액만을 채취하여 여러 오염물질들의 농도분석에 사용하였다. 페놀은 chloroform extraction 법, 암모니아는 phenate 법, 황화시안은 ferric nitrate 법, 시안은 pyridine-pyrazolone 법을 이용해 발색을 냈다. 프리시안은 air-blowing 을 통해 증발된 시안을 1 M 수산화나트륨 용액에 채집하여 시안 분석법과 동일한 방법으로 발색한 후 분광 광도계(GENESYS TM 5, Spectronic Inc.)를 이용해 각 물질들의 농도를 측정하였다[15]. 질산이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 아질산이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)의 농도는 이온크로마토그래피(DX 120, DIONEX)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 탈질반응에 대한 페놀의 유기탄소원으로서의 역할

무산소조건에서 탈질균들은 유기탄소원을 전자공여체로 사용하여 아질산이온과 질산이온을 질소가스로 전환시킨다. 즉, 생물학적으로 아질산이온을 제거하기 위해서는 전자를 제공해 줄 수 있는 유기탄소원이 필요하다. 한편, 호기조건에서 생물학적으로 분해 속도가 느리거나 잘 분해가 되지 않는 유기물질들도 무산소조건에서 탈질균들에 의해 분해될 수 있기 때문에 고농도의 유기물질들을 함유한 폐수의 생물학적 탈질화는 유기물질과 질소화합물 모두를 제거하는데 유리하다. 이번 연구의 대상인 코크스폐수는 약 300 mg/L

Table 1. Compositions of influent of pre-denitrification process in a full-scale cokes wastewater treatment facility (mg/L)

COD	Phenols	Total N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Total CN
~2800	~300	~250	~200	ND	ND	~600	~20
Free CN <sup>-</sup>	Total organic carbon	Inorganic carbon	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Fe
~3.0	~800	~40	ND	90	100	1150	5.13

\*N.D. means 'Not Detected'.

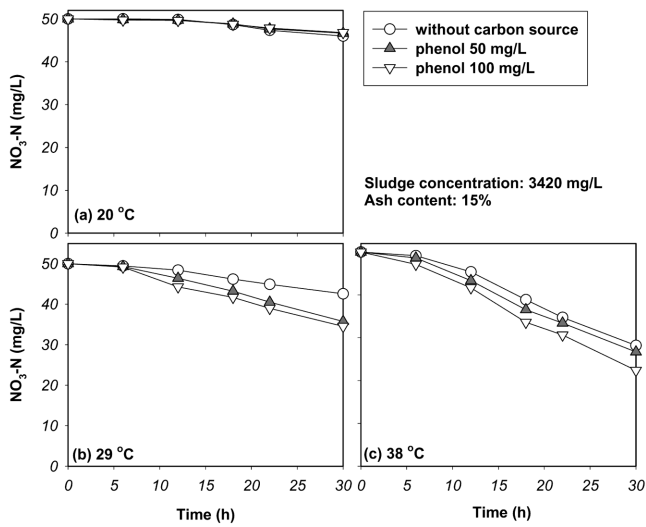


Fig. 1. Denitrification reaction with phenol as sole carbon source at various temperatures.

의 폐놀을 함유하고 있기에 폐놀 자체가 탈질반응에 이용될 수 있는지를 여러 온도(20, 29, 38 °C)에서 회분식 탈질실험을 통해 살펴 보았다(Fig. 1). 20 °C에서는 탈질반응이 거의 일어나지 않았으며, 온도가 29 °C, 38 °C로 증가할수록 탈질반응이 활발해졌다. 일반적으로 탈질반응의 온도 조건은 5~35 °C로 알려져 있는데[16, 17], 이번 연구에서 사용된 슬러지는 이보다 높은 온도인 38 °C에서(여름철 실 공정의 운전 온도) 최적의 성능을 보였다. 폐놀이 탈질반응에 미친 영향을 살펴보면, 온도가 높을수록 탈질반응 속도를 향상시키기는 했으나 그 정도는 매우 미약하였다. 다만, 온도가 증가할수록 폐놀 자체의 최종 분해효율이 약 10%에서 약 20% 정도로 증가하였는데, 이것은 무산소조 슬러지에 존재하는 폐놀 분해 미생물들이 온도가 증가하면서 활성이 증가하였기 때문일 것이다. 한편, 38 °C에서는 유기탄소원이 공급되지 않았음에도 불구하고 어느 정도의 탈질반응이 관찰되었다. 그 이유는 높은 온도에서 탈질균들의 활성이 증가하여 슬러지내에 함유된 소량의 유기물질들을 유기탄소원으로 이용하였기 때문일 것이다. 이처럼, 기존의 연구 결과들[18, 19]과는 달리 실 공정의 탈질조에서 채취한 슬러지는 탈질반응을 위해 폐놀 자체를 이용하는 능력이 매우 낮았다(이후의 실험에서는 1 g/L의 아세트산나트륨을 유기탄소원으로 사용하였다). 실제로 실 공정의 탈질조에 유입된 폐놀은 공정의 운전조건에(유입수량이 Q일 때 내부반송량이 3~4Q이고, 슬러지 반송량이 Q임) 의한 희석효과를 감안하면 상당량의 폐놀이 분해되지 않은 채 포기조(질산화조)로 유입되고 있었다. 이렇게 유입된 폐놀은 호기조건에서 완전히 분해되었다.

3-2. 폐놀이 탈질반응에 미치는 영향

앞서 언급했듯이 실 공정의 탈질조에 유입되는 폐놀의 상당량이 무산소조건에서 분해가 되지 않은 채 잔류하기 때문에 폐놀 자체가 탈질화균에 피해를 주는지를 우선 알아 보기로 하였다. Fig. 2는 0, 50, 100, 200 mg/L의 폐놀이 투입된 상태에서 탈질조 슬러지가 1 g/L의 아세트이트 나트륨을 유기탄소원으로 이용해 50 mg/L의 질산이온을 질소가스로 환원시키는 것을 회분식 실험을 통해 살펴본 것이다. 그 결과 온도에 상관없이 폐놀 자체가 탈질반응에 미친 영향은 거의 없었다. 앞서 Fig. 1에서 살펴 보았듯이, 이번 연구에 사

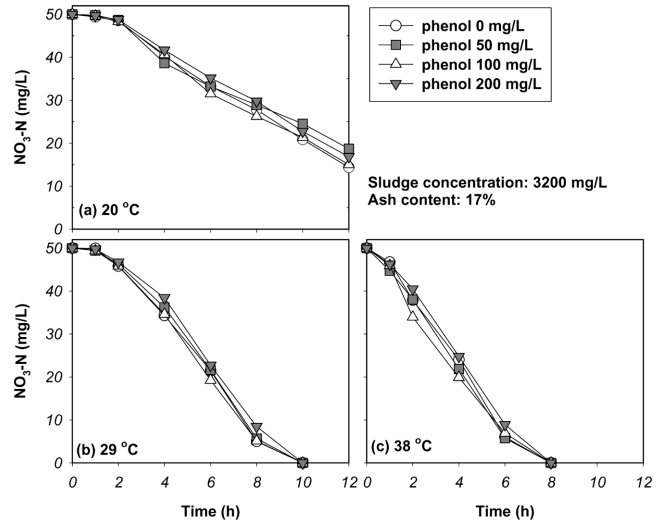


Fig. 2. Effect of phenol on denitrification at various temperatures.

용된 탈질조 슬러지는 확실히 겨울철(20 °C) 보다는 봄, 가을에(29 °C) 탈질성능이 좋았고, 여름철(38 °C)에 최적의 성능을 보여 주었다. 한편, 이번 실험에서도 10~50% 정도의 폐놀은 무산소조건에서 분해가 되었으며, 온도가 증가할수록 분해효율이 증가함을 확인하였다. 이러한 결과들을 종합해 보면, 실 공정에서는 내부반송 등의 희석효과 때문에 60 mg/L 미만의 폐놀이 탈질조에 유입되는 셈이며, 비록 폐놀의 분해효율이 저조하여 20~40 mg/L의 폐놀이 잔류하게 되지만, 잔류한 폐놀 자체에 의해 탈질반응이 직접적인 피해를 받을 가능성은 전혀 없다. 다만, 잔류한 체 호기조(질산화조)로 유입되는 폐놀의 농도가 증가하게 되면, 폐놀 자체가 질산화 미생물에 악영향을 주거나 폐놀을 이용하는 종속영양생물이 호기조에서 고농도로 증식하여 산소를 고갈 시킴으로써 질산화 효율을 감소시킬 수 있다[20].

3-3. 암모니아가 탈질반응에 미치는 영향

탈질조 슬러지에 의한 탈질반응에 암모니아(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 자체가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 암모니아의 초기농도가 다양한 조건에서

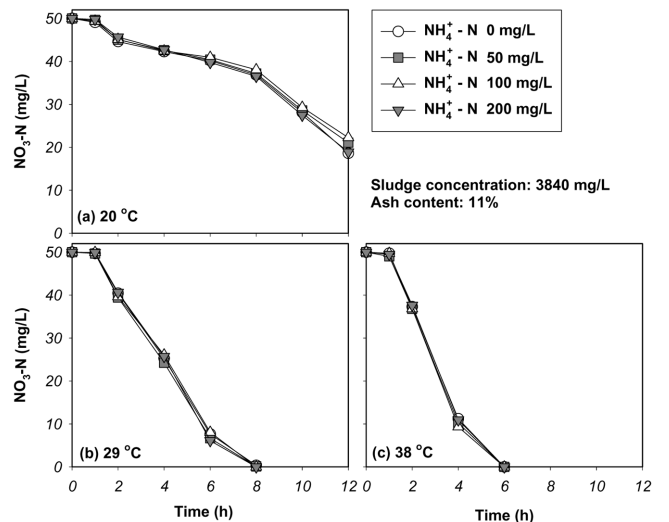


Fig. 3. Effect of ammonia(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) on denitrification at various temperatures.

(0~200 mg/L) 회분식 탈질실험을 수행하였다(Fig. 3). 그 결과 온도에 상관없이 암모니아의 존재는 탈질반응에 전혀 영향을 주지 않았다. 실 공정에 유입되는 암모니아의 농도가 약 200 mg/L 이내인 점과 내부반응 등의 희석효과를 고려하면, 암모니아 자체에 의해 탈질반응이 저해를 받아 여름철에 탈질공정이 불안정해질 가능성은 없다. 다만, 암모니아는 제거되어야 할 질소화합물이기 때문에 갑작스럽게 고농도로 실 공정에 유입되어 질화조에서 질산화가 완전히 일어나지 못할 경우에는 최종방류수의 총질소 농도가 증가할 수 있다.

3-4. 황화시안이 탈질반응에 미치는 영향

황화시안(SCN<sup>-</sup>)은 코크스폐수에 함유된 주요 질소화합물이면서, ferric nitrate 용액을 이용하면 쉽게 농도를 측정할 수 있기 때문에 실 공정의 운전자들이 전탈질공정에 유입되는 독성물질의 지표로서 사용해 왔다. 이번 연구의 대상이 된 실 공정의 경우, 평균적으로 600 mg/L 미만의 황화시안이 탈질조로 유입되지만, 탈질조에서는 거의 분해가 되지 않은 채 단순히 내부반응 등의 희석효과로 인해 100 mg/L의 농도로 저감되어 질산화조로 유입된다(이렇게 질산화조로 유입되는 황화시안은 호기성 독립영양생물들에 의해 완전히 분해가 된다). 이처럼 탈질조에서 약 100 mg/L의 농도로 존재하는 황화시안 자체가 탈질반응에 미치는 영향을 200 mg/L 이하의 농도 범위에서 살펴 보았다(Fig. 4). 그 결과 온도에 상관없이 황화시안은 슬러지에 의한 탈질반응에 거의 영향을 주지 않았다. 이것은 계절에 상관없이 탈질반응이 불안정해지는 것은 황화시안 자체의 독성 때문이 아니라라는 것을 의미한다. 다만, 유입되는 황화시안의 농도가 급격히 증가하여 질화조에서 분해가 덜된 채 방류될 경우에는 총질소의 방류농도가 규제치를 초과할 우려가 높다. 실제로 이러한 문제점이 실 공장에서 충분히 일어날 수 있기 때문에 황화시안의 유입 농도를 주기적으로 측정할 후 실 공정의 운전 조건을 변경하고 있다.

3-5. 시안화합물이 탈질반응에 미치는 영향

코크스폐수는 다른 어떤 물질들보다도 시안화합물을 함유하고 있기 때문에 유독성 산업폐수로 인식되어 왔다. 실제로 10~30 mg/L의 시안화합물이 실 공정에 유입되고 있었다. 하지만, 이 중 1~3 mg/L가

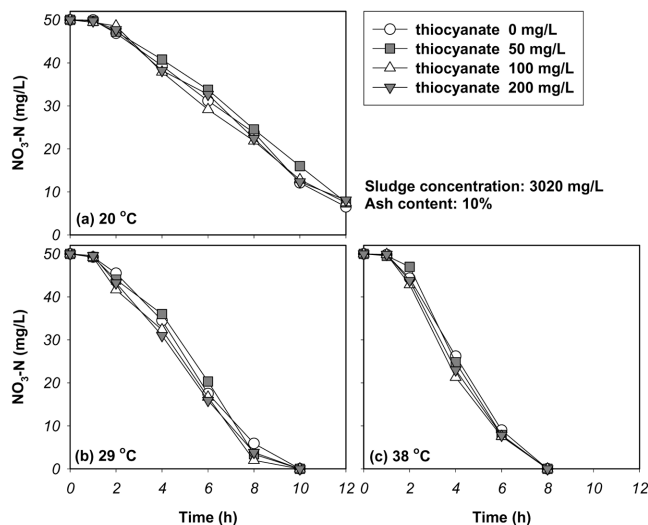


Fig. 4. Effect of thiocyanate (SCN<sup>-</sup>) on denitrification at various temperatures.

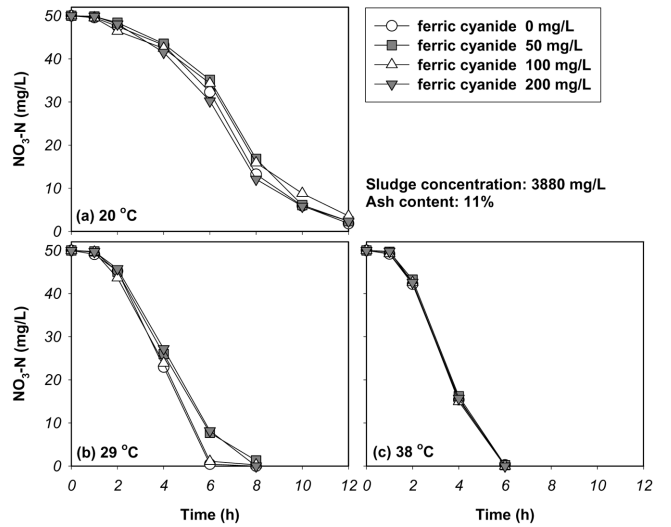


Fig. 5. Effect of ferric cyanide (Fe(CN)<sub>3</sub>) on denitrification at various temperatures.

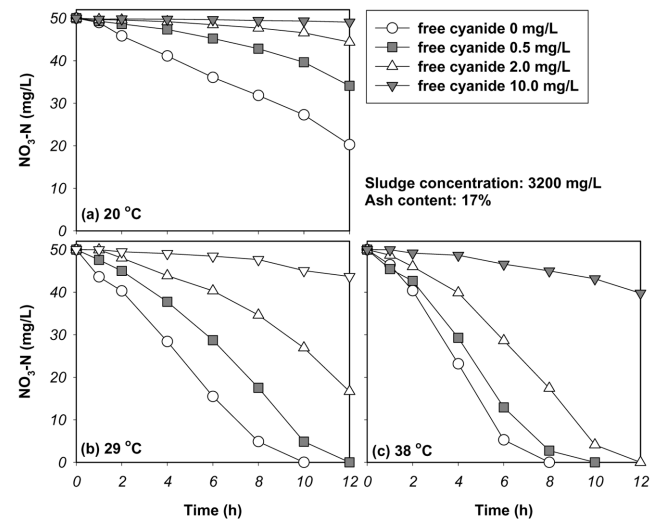


Fig. 6. Effect of free cyanide (CN<sup>-</sup>) on denitrification at various temperatures.

프리시안(CN<sup>-</sup>)이었고, 나머지는 거의 무독한 것으로 알려진 철시안(Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>)이었다. Fig. 5는 철시안 자체가 온도에 따라 탈질반응에 미치는 영향을 살펴본 것이다. 그 결과 200 mg/L 이하의 농도에서는 철시안이 온도에 상관없이 탈질반응에 거의 영향을 주지 않았다. 이것은 철시안이 탈질균에게 아무런 저해도 주지 않음을 의미하며, 이와 같은 철시안의 무독성은 시안이온 자체가 철이온과 강한 결합을 형성하고 있기 때문이다[21]. 결국, 실 공정의 탈질조가 불안정해지는 이유는 철시안과는 관련성이 없다.

한편, 동·식물 모두에게 심각한 독성을 미치는 프리시안이 탈질조 슬러지에 미치는 영향을 여러 온도에서의 회분식 실험을 통해 살펴 보았다(Fig. 6). 그 결과 0.5 mg/L의 저농도에서도 프리시안은 탈질반응을 확연하게 저해했다. 특히 20°C(겨울철 실 공정의 운전 온도)에서는 슬러지 자체의 활성도가 낮아지기 때문에 프리시안에 의한 저해 현상도 증대되었다.

탈질반응에 대한 프리시안의 저해 현상은 이미 여러 논문에서 다루어졌는데, 대표적으로 Lewandowski[22]는 아세테이트를 유기탄

소원으로 사용하는 탈질 공정에서 7.0 mg/L의 프리시안이 저해를 줄을 보고하였다. 그러나, 이번 연구에서는 기존의 연구자들이 고려하지 않았던 온도에 따른 프리시안의 탈질 저해 현상도 살펴본 결과, 온도가 증가하면 탈질 반응에 대한 프리시안의 저해 정도가 감소한다는 것을 알아냈다. 하지만 여름철(38 °C)의 이와 같은 독성저감효과에도 불구하고, 프리시안의 농도가 2 mg/L 이상일 경우 탈질 반응에 큰 저해를 주었다. 이상의 결과들을 종합해보면, 여름철보다 겨울철에 프리시안의 탈질 저해가 더 심각함에도 불구하고 여름철에 실 공정이 더 불안정한 이유는 바로 여름철에 프리시안의 유입 농도가 급격히 증가하기 때문일 것이다. 실제로 여름철에 코크스제조 공정에서 발생하는 코크스폐수에 더 많은 양의 프리시안이 잔류한 채 전탈질공정으로 유입되는 것으로 추정하고 있다(Note: 여러 물질들을 함유한 코크스폐수에 수 mg/L로 존재하는 프리시안을 정확하게 분석하는 것은 매우 복잡하고 어려우며, 현장에서는 총시안의 농도만 분석하고 있었다. 현장에서 분석한 장기간의 총시안 농도를 보면 여름철에 총시안의 농도가 불규칙적으로 증가하였다). 따라서, 프리시안이 한계농도 이상으로 탈질조에 유입되어 프리시안 자체가 효과적으로 분해되지 못한 채 질산화조로 유입될 경우 질산화균에 심각한 독성을 줄 수 있다.

#### 4. 결 론

이번 연구에서는 코크스폐수 처리공정의 질소제거효율이 주로 여름철에 불안정해지는 원인을 찾기 위하여, 폐수에 존재하는 여러 오염물질들이 온도에 따라 탈질조 슬러지에 미치는 영향을 회분식 탈질실험을 통해 살펴보았다. 실 공정의 탈질조에서 채취한 슬러지는 온도가 증가할수록 탈질 성능이 향상되었으며, 실 공정의 여름철 운전 조건(38 °C)에서 최적을 보였다. 코크스폐수에 함유된 유기물 중 가장 고농도로 존재하는 페놀은 온도가 증가할수록 탈질조 슬러지에 의해 잘 분해가 되었다. 그러나, 기존의 연구결과들과는 다르게 페놀 자체가 탈질균들의 전자공여체로는 거의 사용되지 못했다. 한편, 페놀, 암모니아, 황화시안, 철-시안은 200 mg/L의 농도 이하에서 탈질조 슬러지의 활성도에 거의 영향을 주지 않았다. 이에 반해, 코크스폐수에 1~3 mg/L로 존재하는 프리시안은 0.5 mg/L의 농도에서도 탈질반응을 저해했다. 다만, 겨울철 보다 여름철에 프리시안 자체의 독성효과는 다소 감소하였다. 이러한 결과들을 종합해 보면, 겨울철 보다 여름철에 탈질조 슬러지의 생물학적 활성도는 향상이 되며, 오염물질들의 독성효과도 감소한다. 그럼에도 불구하고 여름철에 실 공정이 더 불안정해지는 원인은 프리시안 자체의 유입 농도가 갑자기 증가하기 때문이며, 이것은 코크스폐수가 발생하는 코크스 제조공정의 여름철 운전 특성 때문일 것이다. 따라서 전탈질공정을 여름철에도 안정적으로 운전하기 위해서는 코크스폐수의 발생 단계에서 고농도의 프리시안이 형성되지 않도록 조치하거나, 프리시안이 탈질조에 유입되기 전에 주기적으로 농도를 측정 후 한계농도 이하로 유입되도록 폐수처리공정의 운전조건을 조절해야 한다.

#### 감 사

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술 연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구(KRF-2007-511-D00133)되었으며, 또한 한국과학재단 지정 포항공과대학교 차세대 화학공학 제46권 제6호 2008년 12월

바이오환경기술연구센터(R11-2003-006)의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Kumar, M. S., Vaidya, A. N., Shivaraman, N. and Bal, A. S., "Performance Evaluation of a Full-scale Coke Oven Waste Water Treatment Plant in an Integrated Steel Plant," *Ind. J. Environ. Health.*, **45**, 29-38(2003).
2. Kim, Y. M., Park, D., Lee, D. S. and Park, J. M., "Instability of Biological Nitrogen Removal in a Cokes Wastewater Treatment Facility During Summer," *J. Hazard. Mater.*, **141**(1), 27-32(2007).
3. Zhang, M., Tay, J. H., Qian, Y. and Gu, X. S., "Coke Plant Wastewater Treatment by Fixed Biofilm System for COD and NH<sub>3</sub>-N Removal," *Water Res.*, **32**, 519-527(1998).
4. Ning, P., Bart, H.-J., Jiang, Y., Haan, A. and Tien, C., "Treatment of Organic Pollutants in Coke Plant Wastewater by the Method of Ultrasonic Irradiation, Catalytic Oxidation and Activated Sludge," *Sep. Purif. Technol.*, **41**, 133-139(2005).
5. Li, Y. M., Gu, G. W., Zhao, J. F., Yu, H. Q., Qiu, Y. L. and Peng, Y. Z., "Treatment of Coke-plant Wastewater by Biofilm Systems for Removal of Organic Compounds and Nitrogen," *Chemosphere*, **52**, 997-1005(2003).
6. Vázquez, I., Rodríguez, J., Marañón, E., Castrillón, L. and Fernández, Y., "Simultaneous Removal of Phenol, Ammonium and Thiocyanate from Coke Wastewater by Aerobic Biodegradation," *J. Hazard. Mater.*, **137**, 1773-1780(2006).
7. Yun, Y. S., Lee, M. W., Park, J. M., Lee, C. I., Huh, J. S. and Chun, H. D., "Reclamation of Wastewater from a Steel-making Plant Using an Airlift Submerged Biofilm Reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 162-168(1998).
8. Lee, M. W. and Park, J. M., "Biological Nitrogen Removal from Coke Plant Wastewater with External Carbon Addition," *Water Environ. Res.*, **70**, 1090-1095(1998).
9. Van Schie, P. M. and Young, L. Y., "Isolation and Characterization of Phenol-degrading Denitrifying Bacteria," *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 2432-2438(1998).
10. Jeong, Y. S. and Chung, J. S., "Biodegradation of Thiocyanate in Biofilm Reactor Using Fluidized-carriers," *Process Biochem.*, **41**, 701-707(2006).
11. Chakraborty, S. and Veeramani, H., "Anaerobic-anoxic-aerobic Sequential Degradation of Synthetic Wastewaters," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **102-103**, 443-451(2002).
12. Melcer, H. and Nutt, S. G., "The Application of Predenitrification Nitrification Technology for Trace Contaminant Control," *Wat. Sci. Tech.*, **17**, 399-408(1985).
13. Sarfaraz, S., Thomas, S., Tewari, U. K. and Iyengar, L., "Anoxic treatment of Phenolic Wastewater in Sequencing Batch Reactor," *Water Res.*, **38**, 965-971(2004).
14. Richards, D. J. and Shieh, W. K., "Anoxic-oxic Activated-sludge Treatment of Cyanide and Phenols," *Biotechnol. Bioeng.*, **33**, 32-38(1998).
15. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA(1998).
16. Dawson, R. N. and Murphy, K. L., "Temperature Dependency of

- Biological Denitrification," *Water Res.*, **6**, 71-83(1972).
17. Lewandowski, Z., "Temperature Dependency of Biological Denitrification with Organic Materials Addition," *Water Res.*, **16**, 19-22(1982).
  18. Wojciech, H. and Magdalena, P. J., "Nitrate as Agent Selecting Anaerobic Phenol Degrading Microflora in Petroleum Refining Sediments," *Water Res.*, **34**, 1354-1358(2000).
  19. Fang, H. H. P. and Zhou, G. M., "Interaction of Methanogens and Denitrifiers in Degradation of Phenols," *Journal of Environmental Engineering*, **125**(1), 57-63(1999).
  20. Hanaki, K., Wantawin, C. and Ohgaki, S., "Effects of the Activity of Heterotrophs on Nitrification in a Suspended-growth Reactor," *Water Res.*, **24**, 289-296(1990).
  21. Kjeldsen, P., "Behaviour of Cyanide in Soil and Groundwater: a Review," *Water Air Soil Pollut.*, **115**, 279-307(1999).
  22. Lewandowski, Z., "Biological Denitrification in the Presence of Cyanide," *Water Res.*, **18**(3), 289-297(1984).