大韓環境工學會誌 論文 – Original Paper 851~856. 2010

C/N비가 낮은 하・폐수에서 황입자를 이용한 아질산성질소 탈질 연구(회분식 실험)

Autotrophic Nitrite Denitrification Using Sulfur Particles for Treatment of Wastewaters with Low C/N Ratios (Batch Tests)

윤승준・강우창*・배우근・오상은*,†
Seung-Joon Yoon・Woo-Chang Kang*・Woo-Keun Bae・Sang-Eun Oh*,†

한양대학교 건설환경공학과・*강원대학교 바이오자원환경학과
Department of Civil and Environmental System Engineering, Hanyang University
**Department of Biological Environment, Kangwon National University*

(2010년 6월 18일 접수, 2010년 9월 24일 채택)

Abstract : A sulfur utilizing nitrite denitrification process could be placed after the shortcut biological nitrogen removal (SBNR) process. In this study, removal of nitrite using sulfur oxidizing denitrifier was characterized in batch tests with granular elemental sulfur as an electron donor and nitrite as an electro acceptor. At sufficient alkalinity, initial nitrite nitrogen concentration of 100 mg/L was almost completely reduced in the batch reactor within a incubation time of 22 h. Sulfate production with nitrite was 4.8 g SO_4^{2-}/g NO_2^--N, while with nitrate 13.5 g SO_4^{2-}/g NO_3^--N. Under the conditions of low alkalinity, nitrite removal was over 95% but 15 h of a lag phase was shown. For nitrate with low alkalinity, no denitrification occurred. Sulfate production was 2.6 g SO_4^{2-}/g NO_2^--N and alkalinity consumption was 1.2 g $CaCO_3$/g NO_2^--N. The concentration range of organics used in this experiment did not inhibit autotrophic denitrification at both low and high alkalinity. This kind of method may solve the problems of autotrophic nitrate denitrification, i.e. high sulfate production and alkalinity deficiency, to some extent.
Key Words : *Autotrophic Denitrification, Nitrite Shortcut Process, Sulfur Particles, Sulfur Utilizing Bacteria*

요약 : 본 연구는 단축질소제거(SBNR) 공정의 후속 공정 목적으로 황이용 독립영양탈질을 이용하여 유출수 내 아질산성질소를 제거하고자 황 이용 아질산성질소의 제거특성을 파악하였다. 이를 위하여 알칼리도가 이론적인 양보다 충분한 조건과 부족한 조건에서 아질산성질소와 질산성질소의 황탈질 회분식 실험을 수행하면서 메탄올의 영향을 파악하였다. 충분한 알칼리도와 완전독립영양 조건에서 초기 아질산성질소, 질산성질소 농도가 각각 100 mg N/L에서 배양 27시간 이내에 99% 이상의 질소가 제거 되었다. 탈질 속도는 질산성질소 탈질에 비해 아질산성질소 탈질이 약 1.3배 빨랐다. 아질산성질소 탈질 시 1 g 당 황산염 이온 생성량은 약 4.8 g SO_4^{2-}/g NO_2^--N 이었고, 질산성질소 탈질의 경우 13.5 g SO_4^{2-}/g NO_3^--N이었다. 알칼리도가 충분하지 않은 조건에서 아질산성질소는 95% 이상 높은 효율을 보였으나 15시간 정도의 긴 유도기가 관찰되었고, 질산성질소 탈질의 경우 배양기간 동안 전혀 탈질이 이루어지지 않았다. 아질산성질소 탈질에서 제거된 아질산성질소 1 g 당 황산염 이온 생성량은 약 2.6 g이었고 알칼리도 소비량은 1.2 g $CaCO_3$이었다. 모든 알칼리도 조건에서 투여한 메탄올의 아질산성질소 제거 영향은 없었다. 본 연구결과를 바탕으로 황이용탈질의 특성을 파악하여 하수 및 폐수의 특성에 맞게 반응조 운전이 이루어지면 기존 탈질 방법의 단점을 보완한 효율적인 탈질 방법이 될 것으로 판단된다.
주제어 : 독립영양탈질, 질소제거 단축공정, 황입자, 황이용탈질 미생물

1. 서 론

일반적으로 수중의 질소를 제거하기 위해서는 생물학적 질소제거 공정이 이용된다. 기존 생물학적 질소제거 공정에서 유입 폐수의 C/N비가 낮은 경우 원활한 종속영양탈질을 위해 외부탄소원이 요구되며, 이는 탈질 후 잔존하는 유기물의 처리와 외부 탄소원을 추가로 공급하는데 따른 운영비용을 증가시키는 요인이 된다. 이러한 기존 생물학적 질소제거 공정의 단점을 극복하기 위하여 암모니아를 아질산성질소까지만 산화시킨 후 바로 탈질 시키는 공정이 연구되어 왔다. 이 공정은 기존공정에 비하여 질산화 시 산소요구량을 25%, 탈질 시 유기물 요구량을 40% 절감할 수 있다.[1~5] 한편 Chung 등[4], Bae 등[6]은 아질산을 축적한 후 질소를 제거할 수 있는 단축질소제거(Shortcut Biological Nitrogen Removal, SBNR) 공정의 유용성을 보고하였다. 그러나 단축질소제거공정은 암모니아 제거와 아질산 축적률을 높게 유지할 수 있는 반면, 축적된 아질산이 유출되는 문제점을 가지고 있었다.

생물학적 종속영양탈질과는 달리 유기물 대신 황 화합물(S^{2-}, S^0, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-})을 전자공여체로 이용하는 독립영양탈질에 대한 연구가 진행되어 왔다.[7~10] 특히 황을 이용한 독립영양탈질은 메탄올, 아세테이트보다 값이 싼 황을 이용하기 때문에 경제적이며 종속영양탈질과는 달리 주입된 유기물을 후처리하는 반응조를 별도로 설치하지 않아도 되는 장점을 가지고 있다. 그러나 유입수 내의 질산성질소 농도가 높을 경우 유출수의 황산염(SO_4^{2-}) 농도가 증가하고, 탈질시 수소이온(H^+)이 생성되기 때문에 중성 pH 범위를 유지해 주기 위해 알칼리도(alkalinity)를 보충해 주어야

† Corresponding author E-mail: ohsangeun@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6440 Fax: 033-241-6640

하는 단점을 가지고 있다.

탈질에 사용할 수 있는 여러 가지 황화합물 중 황입자, 티오황산염이 탈질 목적으로 가장 널리 사용되고 있다.[11~13] Batchelor and Lawrence[11]는 용해도가 낮은 황 보다는 용존성 황 화합물이 탈질효율이 높으나 가격, 보관의 용이성, 독성 등을 고려할 때 실제 적용측면에서는 황이 적합하다고 보고하였다.

황을 이용한 독립영양탈질(sulfur-utilizing or sulfur-based autotrophic denitrification)이나 아질산성질소를 전자수용체로 이용하는 단축질소제거(SBNR) 공정은 폐수 중의 질소를 경제적으로 처리할 수 있을 것으로 보여 지고 있으나, 이들 공정을 동시에 적용한 연구는 거의 없는 실정이다. 두 공정을 동시에 적용할 경우 종속영양탈질에 주입되었던 메탄올, 아세트산 등 외부 탄소원 주입이 없어 경제적이며, 황이용 독립영양탈질의 단점인 pH 저하로 인한 알칼리도의 보충, 반응에 따른 SO_4^{2-} 생성 등의 문제점을 해결 할 수 있을 것으로 기대한다. 또한 황탈질 미생물은 이산화탄소를 탄소원으로 사용하는 독립영양미생물(autotrophs) 또는 유기물과 무기물을 동시에 이용할 수 있는 혼성영양미생물(mixotrophs)로서 유기물 농도는 아질산성질소 탈질에 영향을 미칠 것으로 판단되었고 아질산 황탈질 미생물의 유기물에 대한 영향 연구가 없었다.

따라서 본 연구는 단축질소제거(SBNR) 공정의 후속 공정 목적으로 황이용 독립영양탈질을 이용하여 유출수 내 아질산성질소를 제거하고자 하였다. 알칼리도가 이론적인 양보다 충분한 조건과 부족한 조건에서 아질산성 질소와 질산성 질소의 황탈질 회분식 실험을 수행하면서 메탄올을 넣어 유기물의 영향을 파악하였다. 각 경우에 있어서 전자수용체로 아질산성질소를 이용한 황이용 독립영양탈질에서 SO_4^{2-} 생성, pH, 알칼리도 변화 및 아질산성질소 제거 효율 등의 특성을 파악하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 영양염류(Nutrient/Mineral/Buffer) 용액 조성

황을 전자공여체로 이용하는 아질산성질소와 질산성질소의 독립영양탈질 실험에서 사용한 영양염류(N/M/B) 용액은 *Thiobacillus denitrificans*의 분리 및 배양을 위해 사용되는 액상배지를 참조하였으며, 그 조성은 다음과 같다. 1.0 g NH_4Cl, 2.0 g KH_2PO_4, 0.8 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 2.0 g $NaHCO_3$, 50.0 mg disodium EDTA, 11.0 mg NaOH, 7.34 mg $CaCl_2 \cdot 7H_2O$, 5.0 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 2.5 mg $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, 2.2 mg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.5 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.5 mg $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 0.2 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.[14] pH는 1 N HCl 또는 NaOH 용액을 이용하여 7.5로 맞추었다.

2.2. 실험방법

Table 1. Operational conditions of MCRs

Category	NO_2^-−MCR	NO_3^-−MCR
Inoculum	Anaerobic sludge from a public livestock waste treatment plant	
Sulfur particle	500 mL	
NO_2^-−N concentration	100 mg/L	−
NO_3^-−N concentration	−	100 mg/L
Reactor volume	1.0 L	
Liquid volume	0.5 L	
Feeding method	250 mL wasting & feeding every five days	
Temperature	30±2℃	
pH	7.6±0.2 (feed) / 5.67±0.4 (wasting)	

2.2.1. Master Culture Reactors (MCRs)

본 실험에서는 황산화 아질산성질소 탈질 미생물 배양을 위한 MCR (NO_2^--N MCR)과 황산화 질산성질소 탈질 미생물 배양을 위한 MCR (NO_3^--N MCR)을 운전하였으며, 그 운전조건과 방법은 Table 1과 같다.

MCR은 1.0 L serum bottle에 황입자(직경 : 0.1~4.75 mm)를 일정부피(500 mL) 만큼 넣고, 아질산성질소와 질산성질소 100 mg/L를 함유한 N/M/B 용액 500 mL를 채웠다. 이후 질소 가스를 폭기하여 용존산소를 제거하고, 가축분뇨 공공처리시설에서 채취한 혐기슬러지를 식종한 후, 부피교환율 50%로 반연속식으로 운전하였다. 시간에 따른 MCR 내 아질산성질소, 질산성질소 및 황산염 이온의 농도 변화를 측정하였다. 또한 Scanning Electron Microscope (SEM, S-3500N, Hitachi Science System, Japan)를 이용하여 NO_2^--N MCR로부터 채취한 황입자 표면에 성장한 황산화 독립영양탈질 미생물들의 분포를 관찰하였다.

2.2.2. 회분식 실험

초기 알칼리도와 유기물 농도에 따른 황산화 아질산성질소 탈질에 대한 영향을 파악하기 위하여 유기물을 추가로 넣지 않은 상태에서 이론적 요구량보다 현저하게 높은 알칼리도 조건(약 800 mg/L as $CaCO_3$)과 낮은 알칼리도 조건(약 180 mg/L as $CaCO_3$), 그리고 유기물로서 메탄올을 0.37T, 0.75T, 1.5T (T : 아질산성질소의 종속영양탈질시 이론적 메탄올 요구량)로 부가한 조건에서 황산화 아질산성질소 탈질 회분식 실험을 수행하였다. 또한, 황산화 아질산성질소 탈질과 비교 평가하기 위하여 각각의 알칼리도 조건에서 유기물 부가 없이 황산화 질산성질소 탈질 회분식 실험을 병행하였다. 일정 크기(직경 : 2~4.75 mm)의 황입자 일정량(100 g)을 여러 개의 500 mL 회분식 반응기에 넣었고 질소 stock의 부피와 식종액 10 mL를 합하여 최종 액체 부피가 250 mL가 될 수 있도록 탈질 미생물 배양액을 메디아 병에 넣었다. 아질산성질소와 질산성질소 stock 10,000 ppm을 제조하여 50 또는 100 mg/L 질소 농도를 맞추었다. 질소가스로 폭기하여 무산소 조건을 만들면서 NO_2^--N MCR과 NO_3^--N MCR로부터 채취한 미생물 배양액 10 mL를 식종하였다. 이들 반응조를 진탕배양기에 넣고 30℃, 120 rpm

Table 2. Set-up for batch tests with high and low alkalinity

Batch No.	Electron acceptor	Organics	Electron donor	Inoculum	Condition
1	NO_2^--N	-	Sulfur (100 g)	NO_2^- MCR	Autotrophic
2	NO_3^--N	-	Sulfur (100 g)	NO_3^- MCR	Autotrophic
3	NO_2^--N	Methanol (57.2 mg CH_3OH/L)	Sulfur (100 g) + Methanol	NO_2^- MCR	Mixotrophic
4	NO_2^--N	Methanol (114.4 mg CH_3OH/L)	Sulfur (100 g) + Methanol	NO_2^- MCR	Mixotrophic
5	NO_2^--N	Methanol (228.8 mg CH_3OH/L)	Sulfur (100 g) + Methanol	NO_2^- MCR	Mixotrophic

에서 배양하였다. 5일 정도 배양 후 아질산성질소가 완전히 제거된 것을 확인한 후 황입자에 활성이 있는 황탈질 미생물이 부착된 상태에서 다음 실험이 진행되었다.

활성이 있는 황탈질 미생물이 부착된 황입자에 아질산성질소와 질산성질소 100 mg/L, 또한 여러 값의 알칼리도와 메탄올 농도를 함유한 미생물 배양액 250 mL를 채운 후 질소 가스로 폭기하고 고무마개로 막은 후, 진탕배양기를 이용하여 회분식 반응조들을 30℃, 120 rpm에서 배양하면서 시간대별로 액체시료를 채취하고 분석하였다. 아질산성질소 및 질산성질소의 황탈질을 위한 전자수용체, 전자공여체, 부가된 유기물 등 회분식 실험조건은 Table 2와 같다.

2.3. 분석방법

분석은 수질오염공정시험법에 준하여 실사하였다. pH와 알칼리도는 실험초기와 실험종료 후 시료를 채취하여 분석하였으며 pH는 pH meter (Orion Benchtop 410A, Thermo, USA), 알칼리도는 Standard Methods의 titration method를 이용하였다. NO_2^--N, NO_3^--N, SO_4^{2-}의 농도 변화를 알아보기 위해 3~6시간 간격으로 시료를 채취하여 AS14 analytical column을 이용하는 Ion chromatography (ICS-900, Dionex, USA)를 이용하여 분석하였다.

MCR내 황입자에 붙어있는 미생물의 형태를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였으며 방법은 다음과 같다. MCR을 통해 배양된 황입자를 채취 후 4% glutaraldehyde로 미생물을 고정하였다. 0.2 M Phosphate buffer (pH 7.4)를 이용하여 3회 세척하고 50, 60, 70, 80, 90%의 에탄올로 각각 30분 씩 탈수시켰다. 이어서 100% 에탄올로 45분 씩 두 번 탈수시키고, 전처리 시약(isoamyl acetate: 100% EtOH = 1:2, isoamyl acetate:EtOH = 1:1, iso amyl acetate : EtOh = 2:1)으로 각각 1시간 씩 처리하였다. 처리 후 건조는 이산화탄소를 사용하는 Critical Point Dryer (CPD, HCP-2, Hitachi Science, Japan)를 사용하였다. 관찰을 위해 Au-Pd 코팅(E-1010, Hitachi Sciencem Japan)을 한 후 SEM (S-3500N, Hitachi Science, Japan)을 이용하여 미생물의 형태를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. MCRs의 반연속식 운전

NO_2^--N MCR은 아질산성질소 탈질 미생물의 안정적인 공급을 위하여 운전되었다. 초기 아질산성질소 농도가 100 mg/L인 상태에서 5일 이내의 간격으로 500 mL 중 250 mL를 버리고 아질산성질소 200 mg/L를 함유한 배지 250 mL를 다시 채우는 반연속 방식으로 운전하였다. Fig. 1은 황입자 표면에 성장한 독립영양 탈질미생물의 분포를 보여준다. 미생물형태는 short rod이며 크기는 0.2×1~1.5 μm이다.

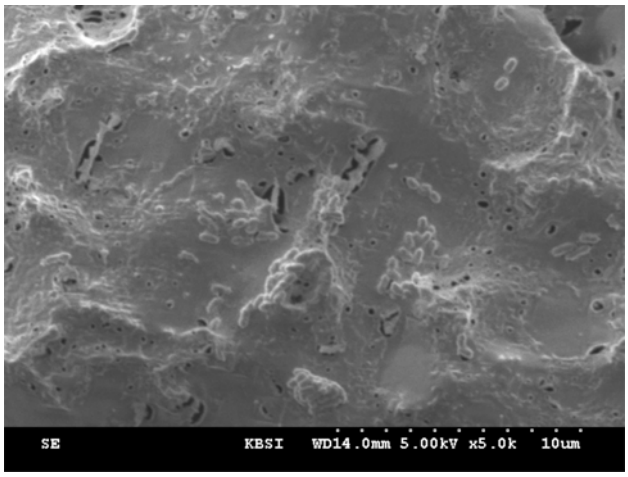

Fig. 1. A scanning electron micrograph of microbes on a sulfur particle.

Fig. 2는 NO_2^--N MCR에서 시간에 따른 아질산성질소와 황산염이온의 농도를 보여주고 있는데, 24시간 내에 아질산성질소가 완전히 제거됨을 알 수 있다. 황산염 이온과 제거된 아질산성질소의 질량비(SO_4^{2-}/NO_2^--N)는 3.3으로서 이론적 SO_4^{2-}/NO_2^--N인 3.9 보다 낮지만 큰 차이는 없었다. 알칼

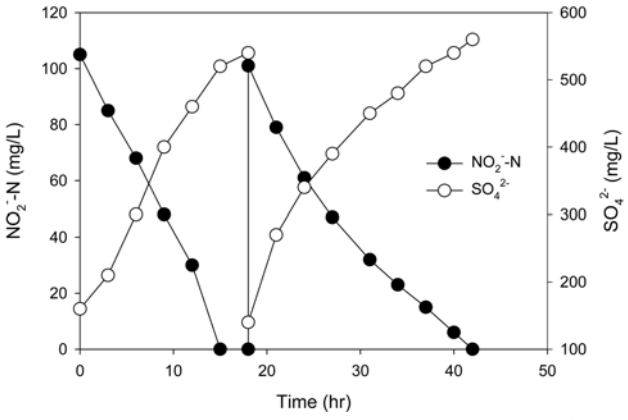

Fig. 2. Semi-continuous operation of the NO_2^--N MCR (liquid volume : 500 mL; waste and feed : 250 mL; temperature : 30±1℃).

리도의 변화를 살펴보면 소비된 알칼리도와 제거된 아질산성질소의 질량비($CaCO_3/NO_2^-$-N)는 평균 1.7로서 이론적 질량비인 2.4 보다 낮게 나타났다. 이는 탈질과 미생물 성장에 알칼리도가 소비되기 때문에 $CaCO_3/NO_2^-$-N 비가 낮게 나타난 것으로 보여진다.

3.2. 초기 충분한 알칼리도와 유기물 농도 영향

초기 충분한 알칼리도 조건에서의 황산화 독립영양 아질산성질소 탈질에 대한 초기 유기물(메탄올) 농도의 영향을 분석하였다. Fig. 3에 회분식 실험을 통한 초기 알칼리도와 유기물 농도 영향에 대한 결과를 나타내었다. 초기 아질산성질소 100 mg N/L은 완전독립영양 조건에서 배양 27시간 안에 99% 이상의 제거율을 보였다. 탈질 초기에 메탄올을 주입하면 독립영양탈질과 종속영양탈질이 동시에 이루어져 더 빠른 속도로 탈질이 이루어질 것으로 기대되었으나, 투여한 메탄올이 C/N비로 3.4 g COD/g N 이하의 범위에서는 탈질에 대한 영향을 보이지 않았다. 또한 투여한 메탄올이 독립영양탈질에 저해를 줄 것으로 판단하였으나 메탄올 농도 200 mg/L의 범위에서 메탄올에 대한 영향 또한 관찰되지 않았다. 이는 황입자에 붙어있는 미생물들이 황산화 미생물로서 독립영양탈질 미생물이며, 메탄을 이용 종속영양 또는 혼성영양(mixotrophic) 탈질 미생물이 실험초기에 순응되지(acclimation) 않았기 때문인 것으로 추정된다.[15] Oh 등[17]에 의하면 메탄올의 경우 순화하여 종속영양 탈질하는데 아세테이트, 에탄올, 프로피오네이트 보다 더 많은 시간이 소요된 것으로 보고하였으며 일단 순화가 되면 황탈질과 종속영양탈질이 동시에 일어나는 것으로 보고하였다. 황산화 아질산성질소 탈질과 질산성질소 탈질의 효율은 98% 이상으로 큰 차이가 없었으나, 탈질 속도는 질산성질소 탈질에 비해 아질산성질소 탈질이 약 1.3배 빨랐다. 한편, 황산화 독립영양 질산성질소 탈질의 경우 배양 22시간 안에 약 81%의 질산성질소의 제거는 이루어졌으나(Fig. 3), 질산 질소의 부분탈질이 이루어져 약 55 mg/L의 아질산성질소(제

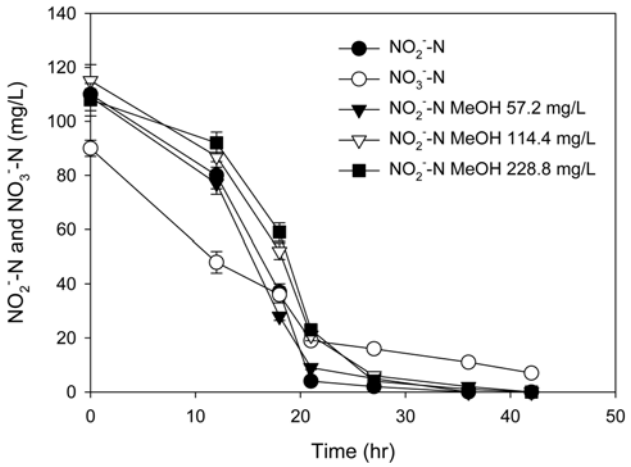

Fig. 3. Changes in nitrite concentrations over time during batch tests under high alkalinity and different methanol concentrations. Nitrate denitrification was tested as an control.

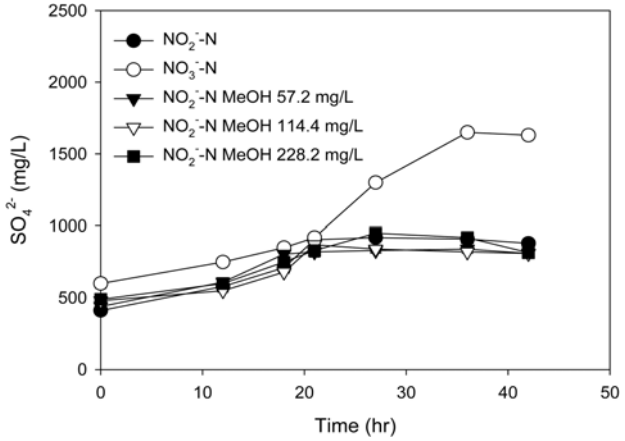

Fig. 4. Changes in sulfate concentrations over time during batch tests under high alkalinity and different methanol concentrations. Nitrate denitrification was tested as an control.

거된 질산성질소의 약 72%)가 축적되었고, 배양 36시간 안에 축적된 아질산성질소의 탈질이 완료되어 질산성질소 탈질 효율은 98%였다.

제거된 아질산성질소 1 g 당 황산염 이온 생성량은 약 4.8 g SO_4^{2-}/g NO_2^--N이었고 질산성질소 탈질의 경우 13.5 g SO_4^{2-}/g NO_3^--N로, 아질산성질소 탈질 시 단위 질소 당 생성되는 황산염 이온의 농도가 질산성질소 탈질보다 2.8배 낮았다(Fig. 4). 황산염 이온 생성량은 이론적 황산염 이온 농도인 3.9 g SO_4^{2-}/g NO_2^--N, 8.2 g SO_4^{2-}/g NO_3^--N 보다 아질산성질소의 경우 18%, 질산성질소의 경우 39% 이상 높게 생성되었는데 이는 수중의 산소 혹은 시료채취 시 일부의 산소가 반응조 안으로 유입되었고 황산화 미생물이 이를 이용하여 황을 황산으로 산화 시켰기 때문인 것으로 판단된다.[16]

아질산성질소 황탈질 시 알칼리도 소비량은 질산성질소 황탈질 시 보다 약 2배 낮아, 황산화 아질산성질소 탈질이 질산성질소 탈질에 비해 경제적임을 알 수 있었다. 아질산성질소 1 g 당 알칼리도 소비량은 약 4.1 g $CaCO_3$이었으며, 질산성질소의 경우 1 g 당 알칼리도 소비량은 약 8.4 g $CaCO_3$

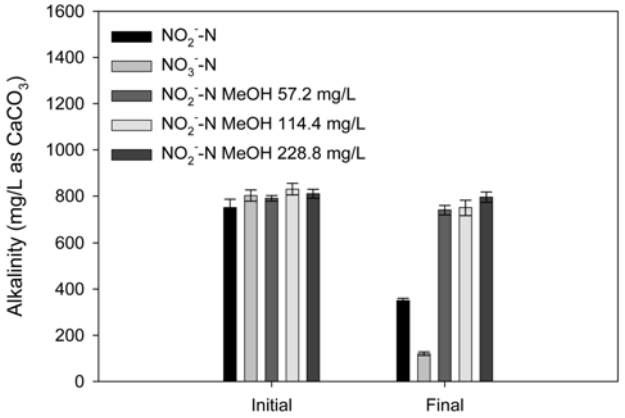

Fig. 5. Initial and final alkalinity concentrations during batch tests under initial high alkalinity and different methanol concentrations. Nitrate denitrification was tested as an control.

이었다(Fig. 5). 황산화 아질산성질소 탈질과 질산성질소 탈질시 제거되는 질소 1 g 당 이론적 알칼리도 요구량은 각각 0.5, 4.9 g $CaCO_3$이였다.

3.3. 초기 낮은 알칼리도와 유기물 농도 영향

일반적으로 암모니아의 질산화 후 COD가 대부분 제거가 되고, 암모니아가 아질산성질소나 질산성질소로 변환이 되기 때문에 질산화 후 물의 알칼리도는 질소 농도에 비해 낮아질 수밖에 없다.[18] 본 실험에서는 질소 농도에 비해 낮은 알칼리도 조건(180 mg/L as $CaCO_3$)에서의 황산화 독립영양 아질산성질소 탈질과 질산성질소 탈질의 비교 및 황산화 아질산성질소 탈질에 대한 초기 유기물(메탄올) 농도의 영향을 분석하였다.

초기 낮은 알칼리도 조건(180 mg/L as $CaCO_3$)에서의 황산화 아질산성질소 탈질과 황산화 질산성질소 탈질의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 초기 부족한 알칼리도 조건에서 황산화 아질산성질소 탈질의 경우 초기 높은 알칼리도 조건과 비교할 때 15시간 정도의 긴 유도기가 관찰되었다. 초기 부족한 알칼리도 조건에서 탈질 효율은 95% 이상으로 초기 높은 알칼리도 조건에서의 결과와 큰 차이를 보이지 않았고 탈질 속도 역시 큰 영향을 받지 않았다. C/N비가 3.4 g COD/g N 이하의 초기 메탄올을 부가하였을 때 농도에 관계없이 배양 36시간 안에 70% 이상 완료되었으며, 회분식 배양 41시간 안에 아질산성질소 탈질 효율은 90% 이상이었다. 한편, 황산화 독립영양 질산성질소 탈질의 경우 배양기간 동안 전혀 탈질이 이루어지지 않았다. 이는 단축공정에 의하여 암모니아를 아질산성질소까지만 질산화를 시킬 경우 질소농도에 비하여 부족한 알칼리도 조건이 된다고 할지라도 소량의 알칼리도만 공급하면 쉽게 탈질을 시킬 수 있다는 것을 보여준다.

황산화 아질산성질소 탈질 시 제거된 아질산성질소 1 g 당 황산염 이온 생성량은 약 3.4 g이었고 알칼리도 소비량은 1.2 g $CaCO_3$이었다. 황산화 아질산성질소 탈질과 질산성질소 탈질시 이론값 3.9 g SO_4^{2-}-N/g NO_2^--N, 0.5 mg/L as $CaCO_3$/NO_2^--N 값과 비교할 때 큰 차이는 보이지 않았다 (Fig. 7).

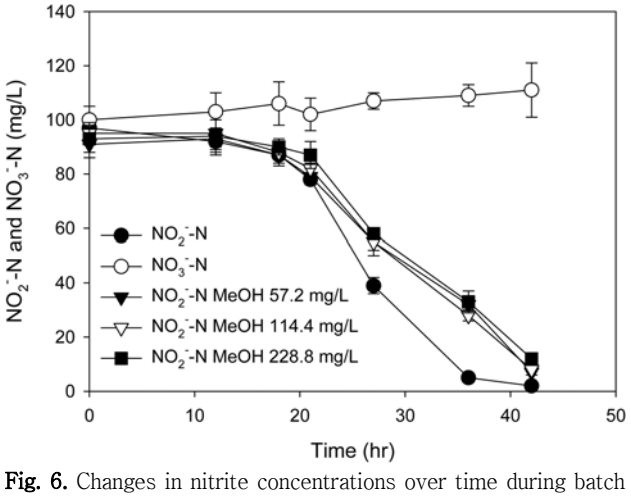

Fig. 6. Changes in nitrite concentrations over time during batch tests under low alkalinity and different methanol concentrations. Nitrate denitrification was tested as an control.

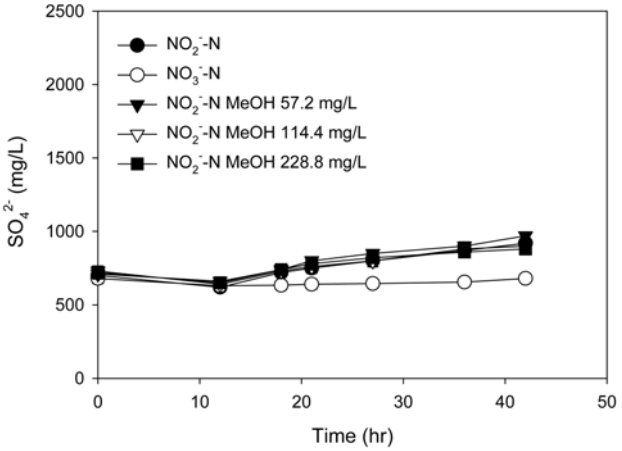

Fig. 7. Changes in sulfate concentrations over time during batch tests under low alkalinity and different methanol concentrations. Nitrate denitrification was tested as an control.

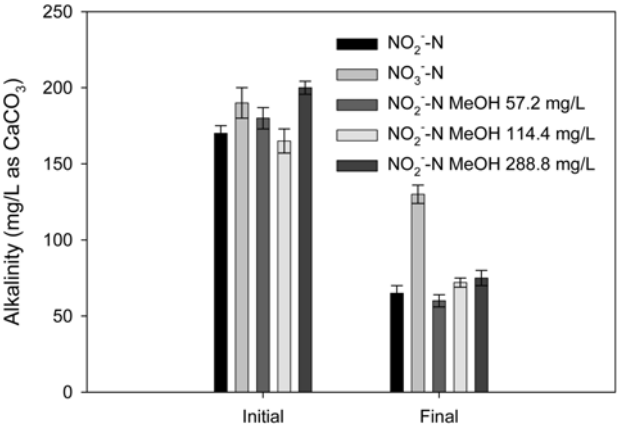

Fig. 8. Initial and final alkalinity concentrations during batch tests under low alkalinity and different methanol concentrations. Nitrate denitrification was tested as an control.

초기 부족한 알칼리도 조건에서의 탈질에 의한 알칼리도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 초기 부족한 알칼리도 조건에서 일반적으로 황탈질을 시키기 위해서는 아질산성질소 황탈질 시 질소 1 mol 당 0.14 mol의 수소이온이 생성되며 질산성질소 황탈질의 경우 질소 1 mol 당 1.37 mol의 수소이온이 생성되어 물의 알칼리도가 낮을 경우 황탈질 시 pH가 급격하게 낮아져 더 이상 탈질이 이루어지지 않는 경우가 발생되기 때문에 계속적인 알칼리도의 공급의 필요하다.[12] 그러나 단축공정에 의하여 아질산성질소로만 부분 질산화를 시킬 경우 알칼리도의 보충은 질산성 질소를 탈질 할 때보다 크게 적어짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 알칼리도가 충분한 조건(1,800 mg/L as $CaCO_3$)

과 부족한 조건(180 mg/L as $CaCO_3$)에서의 아질산성질소와 질산성질소의 황탈질 회분식 실험을 수행하였다. 충분한 알칼리도와 완전독립영양 조건에서, 초기 아질산성질소와 질산성질소 100 mg N/L 모두에서 배양 27시간 안에 99% 이상의 아질산성질소와 질산성질소가 제거되었다. 투여된 메탄올 3.4 g COD/g N 이하의 범위에서 메탄올의 영향은 보이지 않았다. 황산화 아질산성질소 탈질의 효율은 질산성질소 탈질에 비해 약 1.3배 빨랐다. 제거된 아질산성질소 1 g 당 황산염 이온 생성량은 약 4.8 g SO_4^{2-}/NO_2^--N 이었고, 질산성질소의 경우 13.5 g SO_4^{2-}/NO_3^--N로서, 아질산성질소 탈질시 단위 질소 당 생성되는 황산염 이온의 농도가 2.8배 낮았다. 아질산성질소 황탈질 시 알칼리도 소비량은 질산성 질소의 경우보다 약 2배 낮아, 황산화 아질산성질소 탈질이 질산성질소 탈질에 비해 경제적임을 알 수 있었다.

알칼리도가 충분하지 않은 조건에서의 아질산성질소와 질산성질소의 황탈질 회분식 실험을 수행한 결과, 아질산성질소는 95% 이상 높은 효율을 보였으나 15시간 정도의 긴 유도기가 관찰되었고, 질산 탈질의 경우 배양기간 동안 전혀 탈질이 이루어지지 않았다. 황산화 아질산성질소 탈질에서 제거된 아질산성질소 1 g 당 황산염 이온 생성량은 약 3.4 g이었고, 알칼리도 소비량은 1.2 g $CaCO_3$이었고 이론적인 양과 비교할 때 큰 차이는 없었다.

따라서 단축 질산화 공정에 의하여 암모니아성질소를 아질산성질소 까지만 질산화를 시킬 경우 질소농도에 비하여 낮은 알칼리도 조건이 된다고 할지라도 소량의 알칼리도만 공급하여도 쉽게 탈질이 가능할 것으로 판단된다. 또한 생성되는 황산염 이온의 농도가 줄어들어 황입자를 절약할 수 있을 것으로 나타났다. 단축질소제거(SBNR) 공정 후 나오는 아질산성질소 제거를 목적으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 강원대학교 환경연구소의 지원에 의하여 연구가 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

1. Ruiz, G., Jeison, D. and Chamy, R., “Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration,” *Water Res.*, **37**(6), 1371~1377 (2003).
2. Wang, J. and Yang, N., “Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions,” *Process Biochem.*, **39**(10), 1223~1229(2004).
3. Peng, Y. and Zhu, G., “Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway,” *Appl. Micribiol. Biotechnol.*, **73**(1), 15~26(2006).
4. Chung, J., Bae, W., Lee, Y. W. and Rittmann, B. E., “Shortcut biological nitrogen removal in hybrid biofilm/suspended growth reactors,” *Proc. Biochem.*, **42**(3), 320~328(2007).
5. Gao, D., Peng, Y., Li, B. and Liang, H., “Shorcut nitrification-denitrification by real-time control strategies,” *Biores. Technol.*, **100**(7), 2298~2300(2009).
6. Bae, W., Baek, S. C., Chung, J. W. and Lee, Y. W., “Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors,” *Biodegradation*, **12**(5), 359~366(2002).
7. Oh, S. E., Kim, K. S., Choi, H. C., Choi, J. and Kim, I. S., “Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria,” *Water Sci. Technol.*, **42**(3-4), 59~68(2000).
8. Moon, H. S., Chang, S. W., Nam, K., Choe, J. and Kim, J. Y., “Effect of reactive media composition and co-contaminants on sulfur-based autotrophic denitrification,” *Environ. Pollut.*, **144**(3), 802~807(2006).
9. Manconi, I., Carucci, A. and Lens, P., “Combined removal of sulfur compounds and nitrate by autotrophic denitrification in bioaugmented activated sludge system,” *Biotechnol. Bioeng.*, **98**(3), 551~560(2007).
10. Park, J. Y. and Yoo, Y. J., “Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose,” *Appl. Microbiol. Technol.*, **82**(3), 415~429(2009).
11. Batchelor, B. and Lawrernce, A. W., “A kinetics model for autotrophic denitrification using elemental sulfur,” *Water Res.*, **12**(12), 1075~1084(1978).
12. Zeng, H. and Zhang, T. C., “Evaluation of kinetic parameters of a sulfur–limestone autotrophic denitrification biofilm process,” *Water Res.*, **39**(20), 4941~4952(2005).
13. Park, S. R., Seon, J., Byun, I., Cho, S., Park, T. and Lee, T., “Comparison of nitrogen removal and microbial distribution in wastewater treatment process under different electron donor conditions,” *Biores. Technol.*, **101**(9), 2988~2995 (2010).
14. Atlas, R. M., Handbook of Microbiological Media, 3rd ed, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 1757(2004).
15. Bergey, D. H., Bergey's manual of determinative bacteriology, 9th ed., Williams & Wilkins, Baltimore, pp. 448~456 (1993).
16. Michael, T. M., John, M. M. and Jack, P., Brock Biology of Microorganisms, 10th ed., Pearson education, New Jersey, pp. 567~568(2003).
17. Oh, S. E., Bum, M. S., Yoo, Y. B., Zubair, A. and Kim, I. S., “Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different organics and alkalinity conditions: batch experiments,” *Water Sci. Technol.*, **47**(1), 237~244(2002).
18. U.S. Environmental Protection Agency, “Manual Nitrogen control,” EPA/625/R-93/010, Office of Research and Development. Washington, D.C., pp. 101~110(1993).