工學碩士 學位論文

高農度窒素를 含有한 重金屬廢水의 生物學的處理

Biological Treatment of High concentrated Nitrogen Wastewater with Heavy Metals

指導教授 宋 永 彩

2000年 2月

韓國海洋大學校
土木環境工學科

羅 承 鎭

목 차

List of Tables

List of Figures

ABSTRACT

Heavy metal pollution problems have became one of the most important environmental issues in Korea. This is because the metal contaminants can cause serious toxic effects in biota in aquatic and soil environments. Metal plating wastewater has been usually treated by the physico-chemical methods such as chemical precipitation, reverse osmosis and evaporation. Characteristics of the wastewater, however, became increasingly complicated as the industry developed and combined treatment of the wastewater for the small scale factories became more common. Treatment of metal plating wastewater requires more effective technologie in terms of performance and economics that would be applied to the small scale metal industries

The long term goal of this study was to develop a metal plating wastewater treatment system that can be practically employed for the small scale metal industries. The specific aims of this study were : 1) to find and optimize the growth conditions of sulfate reducing bacterial consortia for an efficient removal, 2) to develop an anaerobic process packed with a floating granular media, 3) to develop a simultaneous removal process of heavy metals and nitrogen utilizing sulfate reducing bacteria(SRB), sulfur denitrification bacteria(SDNB), and heterotrophic denitrification bacteria(DNB).

To find effective treatment conditions for the electroplating wastewater treatment by SRB, the bacteria activity, removal capacity

of heavy metals, and possibility of nitrogen removal were investigated with respect to a wide range of COD/sulfate ratios in an anaerobic continuous reactor. During the start-up period when COD/sulfate ratios were gradually increased from 1.53 with the fixed COD concentration of 500 mg/L as glucose, successful sulfate reduction rate(above 95%) was achieved. Furthermore, in order to determine the activities of SRB at varying COD/sulfate ratios, influent COD concentrations were controlled to maintain COD/sulfate ratios at 0.18, 0.33, 0.5, 0.82, 1.2 after fixation of sulfate concentration of 2000 mg/L in the feed electroplating wastewater. At the relatively low values(0.18, 0.33) deficiency of organics in the feed affected the activity of SRB. Sulfate reduction efficiency was 61% and 59%, at the COD/sulfate ratio of 0.82 and 1.2, respectively. The further increase of the ratio did not appear to increase the reduction efficiency. Indicating sulfide inhibited the SRB's activity at the high COD/sulfate ratios. From the results, economic COD/sulfate ratio was determined to be 0.33 to reduce sulfate 2000 mg/L.

The amount of external carbon source supplied could be determined on the basis of heavy metal concentration in the wastewaters since sulfate reduction rate can be controlled by the external carbon. Heavy metals were effectively removed by SRB at above pH 6.4 regardless of metal species, but removal efficiency decreased dramatically at pH 5.4 to decrease of SRB activity caused by unfavorable pH condition. Consequently, at least, pH 5.4 or higher was necessary for the neutralization of electroplating wastewaters to maintain the stable activity of SRB.

In case of the heavy metal inhibition test in a nitrification reactor, the results of Phase 1 showed about 20% inhibition, and maximum inhibition up to 75% was observed at the later phase experiments. The removal possibility of ammonium nitrogen(400mg/L) in electroplating wastewaters was tested by utilizing a putative symbiotic relationship of three different microorganisms. Nitrates of high concentration effectively removed in a single anaerobic reactor containing alkalinity of 3000mg/L(as $CaCO_3$) and COD of 1000 (mg/L) by the putative symbiotic relationship of SRB, SDNB, and DNB.

The results from this study will contribute to an understanding of biological removal mechanism of heavy metals and nitrogen in the electroplating wastewater and to development of this treatment technologies in the future.

Ⅰ. 서론

황산염환원균(SRB:Sulfate Reducing Bacteria)은 황산염을 전자수용체로 사용하는 혐기성균으로 황산염을 함유한 혐기성폐수처리 공정에서 흔히 발견된다. 그러나, 황산염환원균은 초산(Acetate), 프로피온산(Propionate), 낙산(Butyrate), 젖산(Lactate)등의 VFA(Volatile fatty acids)을 전자공여체로 사용하기 때문에 혐기성소화공정 내에서 메탄생성균(MPB : Methan producing bateria)과 심각한 기질경쟁 관계를 가질 수 있다(19, 38). 따라서, 지금까지 혐기성처리공정에서 처리효율을 높이기 위해 황산염환원균의 활성을 저감시키는 방법을 찾는 것이 많은 연구자들의 주된 관심사였다. 그러나, 혐기성 폐수처리공정에서 황산염환원균에 의해 생성된 황화물(Sulfide)은 일반적으로 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 납(Pb) 등의 중금속과 결합하여 금속황화물(Metal Sulfide) 형태의 용해도가 낮은 침전물을 형성시킬 뿐만 아니라 유독성 시안화합물과 반응하여 독성이 적은 시안화황(SCN)을 형성하는 것으로 보고되고 있다(18,37,40,47). 이것은 중금속 폐수의 경제적인 생물학적처리가 황산염환원균에 의해서 가능함을 의미하는 것이다. 현재 황산염환원균을 이용한 중금속제거 공정은 북미를 중심으로 광산폐수 등을 처리할 목적으로 활발히 연구되고 있으며(20), 혐기성여상공정의 경우 침전물에 의해 발생하는 막힘현상이나 황산염환원균의 능력을 극대화시키기 위한 연구들이 아직까지 부족함에도 불구하고 여러가지 물리화학적 처리방법들에 비하여 효율성과 경제성이 뛰어난 것으로 보고되고 있다. 황산염환원균의 능력을 이용한 산업폐수 처리의 대표적인 장점들은 i) 폐수내에 존재하는 중금속들의 종류나 산화상태에 관계없이 쉽게 제거되며, ii) 침전물의 재용해율이 적고 iii) 공정에 필요한 약품비 등을 포함한 폐수처리장 운

영비를 최소화시킬 수 있으며, iv) 발생되는 슬러지의 양이 물리화학적 침전법에 비해 상당히 적다는 점이다(12,21).

도금폐수는 일반적으로 낮은 pH와 고농도의 중금속, 유독한 시안화물 등으로 특징지어진다. 현재 도금폐수는 주로 알카리-염소산화법, 화학적 중화, 응집 등의 물리화학적 방법을 이용하여 처리하고 있다(41,44,48). 그러나, 다량의 슬러지가 발생할 뿐만 아니라 약품비 등으로 처리장의 유지운영비가 대단히 고가라는 점이 그 동안 여러 경로를 통하여 문제점으로 지적되어 왔다. 또한, 물리화학적 처리만으로는 질소 등의 영양염류 제거에 대해서는 기술적, 경제적인 대안이 전혀 없는 상태이다(45). 도금폐수는 각종 형태의 중금속과 약 2000㎎/ℓ 내외의 황산염을 동시에 함유하고 있다. 따라서, 적절한 전자공여체를 공급할 경우 황산염환원균을 이용한 경제적인 생물학적 처리가 가능할 것으로 판단되며, 최근 그 가능성을 입증한 연구결과들이 문헌에서 보고되고 있다(15,18,19,20). 그러나, 도금폐수에는 전자공여체 형태의 유기물이 존재하지 않으며 함유된 중금속들은 대단히 고농도로서 이들이 황화물과 결합하여 침전물을 형성하기에 앞서 황산염환원균의 활성에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서 적절한 운전 조건을 찾는 것이 중요하다.

또한 도금폐수는 현재 질소제거와 관련하여 적절한 처리방법이 전무한 형편이다. 따라서 효과적인 질소제거 방법이 요구되어지는데, 본 공정과 관련하여 기존의 종속영양 탈질균(Heterotrophic Denitrifier)을 이용할때 유기물의 추가적인 주입은 경제적으로 열악한 사업장을 고려할 때 어려움이 따를 것으로 사료된다(16). 근래 선진국에서 연구가 진행되고 있는 독립영양 탈질균(Autotrophic Dentrifier)의 경우 황화물을 이용하여 탈질을 유도하는 공정으로 유기물의 추가가 필요없고 또한 본 공정에서 황산염환원균에 의해 생성된 황화물을 사용하여 탈질을 유도할 수 있으므로 본 프로세스와 연관되어 경제성을 고려하였을 때 가장 경제적인 질소제

거 공정이 될 수 있을 것으로 사료된다(4,7,31). 그러나 추가적인 독립영양 탈질균 반응조의 설치는 탈질에 필요한 황화물의 추가 주입과 새로운 반응조의 추가로 인한 상대적인 경제성의 문제가 따를 것으로 생각된다. 따라서 단일 반응조에서 황산염환원균과 독립영양 탈질균, 종속영양 탈질균등, 이 세가지 미생물을 공생시킴으로서 중금속과 고농도 질소의 제거를 유도하는 것이 가장 바람직한 프로세스가 될 것이다. 단일 반응조에서의 질산염동시제거와 관련한 연구는 메탄생성균의 활성과 관련지어 많이 연구되고 있으며 이들의 연구 결과에 따르면 질산염의 유입시 메탄생성균의 활성에 영향을 끼치는 인자는 질산염의 높은 산화환원 전위와 기질의 종류 등에 의한 것으로 보고 되고 있다(1). 본 황산염환원균 반응조의 경우에는 황산염이 가진 산화환원전위 등을 두고볼 때 질산염의 투입시 상기한 세가지 미생물이 충분히 공생이 가능할 것으로 평가되었다(1).

따라서 본 연구에서는 황산염환원균을 이용한 도금폐수처리 공정개발의 기초연구로서 황산염에 대한 전자공여체의 비가 황산염환원균의 활성에 미치는 영향을 평가함으로서 적절한 전자공여체 주입량을 결정하였으며, 도금폐수내에 함유된 각종 중금속의 제거능을 평가하였으며 질산화조에 대한 중금속등의 저해효과와 단일반응조에서 황산염환원균과 독립영양 탈질균 및 종속영양 탈질균의 공생가능성을 밝히고 탈질과 중금속의 동시제거의 가능성을 평가하였다.

Ⅱ. 문헌연구

2.1 중금속 함유 폐수

중금속을 함유하는 폐수를 배출하는 산업은 크게 금속관련산업과 가죽 및 모피 제조시설 두 개로 구분될 수 있다. 가공금속 제품, 기계 및 장비 제조시설은 1차 금속제품 등을 원료로 하여 절단, 압연, 열처리, 표면처리등의 과정을 거쳐 각종 기계 및 장비를 개조하는 산업활동으로서 산업 특성에 따라 한국 표준 산업분류표에서는 27개 업종으로, 수질환경보존법에서는 24개를 포함하는 업종으로서 세분류되어 있다(41,46). 이렇게 많은 업종을 포함함으로써 업종별 폐수배출 업소수에 있어서는 운수시설 장비수선 다음으로 가장 많은 업종이며, 특히 폐수 배출량 500m3/d 미만인 4, 5종 업소가 대부분을 차지하고 있다. 이와 같이 도금시설을 포함한 공정에서 유출되며 이들 유독물질은 인체는 물론 어패류, 농작물, 미생물 등에 치명적인 피해를 줄 수 있으므로 철저한 처리가 필요하다. 또한 위 산업 폐수의 많은 부분이 고농도의 질소도 함유하고 있는 것으로 나타났다. 특히 도금폐수와 피혁폐수의 경우에는 고농도의 질소화합물을 함유하고 있는 것으로 나타났다.

2.1.1 도금폐수

도금폐수는 타 산업종에 비해 상대적으로 그 발생량이 많지는 않지만, 높은 중금속농도와 유독한 시안화물 등을 포함하고 있기 때문에 수계로 방류될 경우 심각한 환경오염문제로 이어질 수 있는 것으로 보고되고 있다. 도금 폐수는 제품의 생산 공정에 따라 산·알카리 폐수, 시안계 폐수, 크롬계 폐수로 크게 3종류로 나누어지며, 각 폐수의 발생량은 일반적으로 약 6 : 1.5 : 1.5 정도인 것으로 알려지고 있다(45). Table 2.1은 부

산광역시 J 도금조합에 유입되는 도금폐수의 평균적인 특성을 보여주고 있다. 이 표에서 보는 바와 같이 도금폐수는 pH 값이 대단히 낮으며, 크롬, 니켈, 구리, 아연 등의 각종 중금속과 시안화합물을 고농도로 함유하고 있을 뿐만 아니라 질소, 인등의 영양염류를 상대적으로 고농도로 함유 있는 것을 특징으로 하는 폐수이다. 현재 도금 폐수의 처리는 시안화합물을 알카리조건에서 산화시키는 동시에 중금속을 제거하기 위한 화학적 중화 응집처리 방법이 주를 이루고 있다.

Table 2.1 Characteristics of some wastewater sample from J' electroplating union in Pusan(45).

Content	산 · 알카리 폐수	크롬 폐수	시안 폐수	합병 폐수 (모델폐수특성)
COD	233.3	248.5	383.8	258
SS	7,438	10,942	7,668	8,030
TDS	6,876	10,838	7,050	7,496
pH	2.7	2.4	8.5	2.7
Sulfate	2,660	1,523	1,450	2,307
Chloride	5,400	9,000	5,000	5,880
TKN	325	755	350	393.25
CN	4.3	6.2	277.0	45.4
Cr^{+6}	28.5	-	-	19.95
T-Cr	80.5	413.0	31.4	123.01
Cu	122.9	56.2	227.3	128.5
Fe	674.3	1027.0	252.1	663.87
Ni	128.8	82.2	86.0	115.39
Zn	380.6	647.5	219.0	396.39
Pb	3.9	7.7	4.6	4.57

그러나, 기존의 처리법은 다량의 슬러지가 발생할 뿐만 아니라 약품비 등으로 처리장의 유지운영비가 대단히 고가라는 점이 문제점으로 그 동안 여러 경로를 통하여 지적되어 왔다. 또한, 우리 나라는 1997년부터 총인과 총질소에 대한 총량규제를 시행하고 있는 반면, 기존의 물리화학적 도금폐수처리법으로는 총질소의 처리에 대한 기술적, 경제적 대안이 전혀 없는 상태이다(45). 따라서, 도금업계에서는 현안인 질소 등의 제거와 결부되어 도금폐수를 경제적으로 처리할 수 있는 새로운 기술의 개발이 시급한 것으로 조사되었다.

2.1.2 폐수 발생량

폐수량은 공장의 규모, 작업량과 도금공정의 종류에 따라서 다른데 주 발생원은 도금체의 세정수이며 기타는 도금 탱크에서의 누출, 도금조의 교체 등에 의한 부정기적인 것이다. Fig. 2.1에 도시한 것은 아연도금의 처리공정에서 폐수가 흐르는 계통도이다. 도금액의 부착량은 작업방법에 따라서 다르고, 또한 도금체의 형상이나 부착액이 많이 붙어 있느냐 없느냐에 따라 다르므로 세정폐수의 농도를 추정하는 것은 매우 곤란하다. 예를 들면 , 100cm2 의 판상의 것을 도금할 경우 도금액의 점도, 비중 또한 도금종류에 따라 다르나 크롬도금에 있어서는 평균 5 10 ㎖정도의 원액이 부착된다. 특히 크롬도금의 경우에는 전극면에 콜로이드상의 것이 생기므로 부착량이 많아지나 구리, 니켈도금에서는 양적으로도 적어진다. 다른 산업에 비해서 전폐수량이 $10m^3/hr$이상의 공장은 대규모공장이라고 할 수 있다(44,45,46).

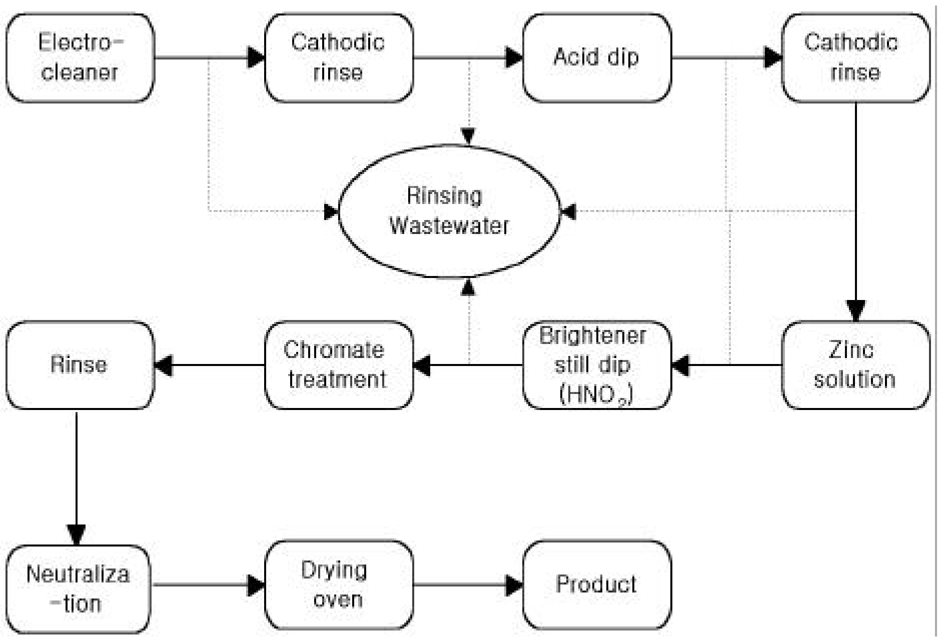


Fig. 2.1 Procedures of zinc plating(41,45).

2.2 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria)

하수 관거에서 흔히 볼 수 있는 관정부식 현상과 황화수소 가스의 발생 원인은 혐기성 상태에서 황산염을 전자수용체로 사용하는 황산염환원균의 활동에 따른 것이다. 절대 혐기성미생물인 황산염환원균은 전자공여체로 사용하는 물질이 메탄생성균과 유사하여 혐기성소화공정에서 메탄생성균과 심각한 기질경쟁 관계를 가지며, 또한 황산염환원균에 의해 환원된 황화수소의 메탄생성균에 대한 독성으로 인하여 그 동안 고농도 황산염를 함유한 폐수의 혐기성처리공정에서는 황산염환원균의 활성을 저감시키기 위한 연구가 중요한 관심의 촛점 중의 한가지였다. 그러나 근래에 들어 황산염환원균에 의한 산물인 황화물과 금속이 결합하여

불용해성인 금속 황화물 침전을 형성, 금속을 제거하는 결과에 주목하여 금속이 함유된 폐수의 처리에 적용하는데에 대한 많은 연구가 진행중이다(18,19,37,40,43).

2.2.1 황산염환원균의 대사작용(Ecological Characteristics)

절대혐기성균인 황산염환원균은 성장을 위한 에너지를 유기물의 산화에 의해 얻는다. 즉, 황산염환원균이 유기물 기질에서 수소원자를 떼어내고 최종전자수용체로서 황산염을 이용하는데, 그 식은 다음과 같다.

$$SO_4^{2-} + \text{organic matter} \xrightarrow{SRB} HS^- + H_2O + HCO_3^- \quad \text{---------(2.1)}$$

탈질반응속에서 질산화가 이루어지는 것과 유사하게 황산염이온이 유기물질의 이화작용을 위한 산화제로서 작용한다(19,37).

1) 탄소원(Carbon Source)

황산염환원균은 H_2, Formate, Lactate, Acetate, Propionate, Butyrate, Higher Straight-chain Fatty Acids, Sugars 및 탄화수소에 이르기까지 다양한 유기물을 성장기질로 이용하는 것이 밝혀졌는데 이 탄소원들 대부분이 탄수화물, 단백질 그리고 지방의 혐기성 분해에서 생성된 발효산물로 알려져 있다. 아울러 황산염환원균은 절대공생미생물에 의해 불완전 분해되는 젖산을 매우 빠른 속도로 분해함으로써 전체 유기물 분해속도를 증가 시킬수 있다. 또한 황산염환원균은 메탄생성균과 마찬가지로 최종분해자로서 그들의 역할도 서로 유사하여 경쟁관계에 있는데 Table 2.2 에서 보는 바와같이 자유에너지를 비교 하였을 때 기질에 대해 황산염환원 반응이 더 자발적이므로 기질 이용에 있어서 황산염

환원균이 황산염환원에 의해 메탄생성균보다 더 많은 에너지를 경쟁 기질로부터 얻을 수 있음을 알수 있다(19,43).

Table 2.2 Stoichiometry of sulfate reducing reaction and methane producing reaction where hydrogen and acetate are used as electron donors(43).

Reaction of methan producion	Reaction of sulfate reduing
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ $\triangle G0' = -135$ kJ	$SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$ $\triangle G0' = -154$ kJ
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ $\triangle G0' = -28.5$ kJ	$SO_4^{2-} + CH_3COOH \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$ $\triangle G0' = -43$ kJ

2) 황원(Sulfur Source)

대부분의 황산염환원균종들은 아황산염(sulfite)**과 티오황산염**(thiosulfate)**을 전자수용체로 사용하여 성장할 수 있다. 유기전자공여체와 아황산염 또는 티오황산염이 수중에 존재할 때 황산염환원균이 불완전한 상태의 아황산염과 티오황산염을 황산염으로 변화 시키고 새롭게 형성된 황산염과 함께 유기물을 산화 시킨다. 그 기작은 다음과 같다**(19).

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HS^- + H^+ \quad \triangle G\acute{O} = -21.9KJ \quad ---(2.2)$$

$$4SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow 3SO_4^{2-} + HS^- \quad \triangle G\acute{O} = -235.6KJ \quad ---(2.3)$$

Nielson(1991)**은 일반폐수에서 자란 혐기성생물막에서 황화물의 생성에 관해 서로 다른 무기황에 대한 영향에 관해 연구하였는데 그 결과 황산염환원균은 티오황산염, 아황산염, 황산염순으로 좋아하는 것으로 관찰되었다. 그리고 티오황산염과 아황산염으로부터의 황화물생성속도는**

황산염의 생성보다 훨씬더 빠르다는 것을 발견했다. 이것으로 불완전한 상태인 아황산염과 티오황산염이 식(2.2) ,(2.3)의 과정에서 황화물의 추가 생성에 기여한다는 것을 확인 할수 있다. 유기황도 황화수소가 생성되지만 생성속도는 무기황산염환원의 생성속도에 비해 매우 작다고 보고하였다(19).

3) 용존산소(Dissolved Oxygen)

대부분의 황산염환원균의 경우 절대혐기성 미생물이지만 산소에 적당히 노출되어도 생존할수 있고 다시 혐기성 조건이 되면 활동을 재개할 수 있는 것으로 알려졌다. 용존산소농도에 따른 황산염환원율의 영향은 황산염환원균종들 마다 각각 차이가 있지만 일반적으로 황산염환원균의 황산염환원시 폐수내 임계 용존산소농도는 0.1-1.0㎎/ℓ정도이다. 용존산소농도가 1.0㎎/ℓ이상일 경우 황산염환원은 저해를 받는데 그 이유는 산화환원전위(ORP)의 증가와 황산염환원균과 경쟁종의 증가에 따른 억제효과가 나타나기 때문이다(19).

4) 산화환원전위(ORP)

문헌에 따르면 황산염환원균의 황산염환원은 주위 환경 산화환원전위가 -100mV에서 시작되는 것으로 알려졌다. 이때 질산염의 존재가 문제가 되는데 그것은 질산염이 존재하는 수환경에서는 일반적으로 산화환원전위가 -100mV보다 높게 나타 나기 때문이다(19).

5) 온 도(Temperature)

온도의 변화는 황산염환원속도에 많은 영향을 미친다. 최적 조건이하에서 온도 10℃증가할 경우 황산염환원속도는 2 - 3.9이다(이 값을 Q10). 9-20℃사이에서 Q10은 3.4이다. 황산염환원균을 순수 배양하기 위한

최적온도는 28-32℃사이인 것으로 알려져 있고 45℃이상에서는 급격히 사멸 하는 것으로 보여진다(19).

6) pH

황산염환원균은 일반적으로 중성 pH인 7정도 되는 환경을 선호하며 pH 5.5이하 또는 pH 9이상에서 저해효과가 나타났다. SRB의 최적 pH는 7.5-8인 것으로 보고되었다(19).

7) 황화물(Sulfide)

황화물은 황산염환원균에 독성효과가 있는 것으로 알려졌다. 황산염환원균에 저해를 미치는 황화물의 농도에 대해서는 연구자들마다 차이가 있으나 일반적으로 황화물이 1000㎎/ℓ일 때 최소 황환원율을 가지는 것으로 알려졌다. 황화물에 의한 SRB의 저해 이유는 황화물이 세포내의 필수적인 철성분(Ferredoxin, Cytochrome등)과 결합하여 전자이동계에 문제를 일으키기 때문인 것으로 알려지고있다(19).

2.2.2 메탄생성균과 경쟁효과

유기물의 최종분해자로서 메탄생성균과 황산염환원균은 기질에 관해 비슷한 기호를 가지므로 기질이용에 있어서 상호간에 경쟁관계를 가진다. Hilton과 Oleszkiewicz(1998)의 연구에 의하면 H_2S농도가 200㎎/ℓ농도 아래에서는 황산염환원균이 선호하는 기질인 젖산에서도 많은 메탄발생량을 보임으로, 황산염환원균보다 메탄생성균이 우세함을 알수있다(19). 초산에 대한 두 미생물의 경쟁관계에 대한 Yoda(1987)의 연구에 의하면 초산 제한조건에서는 황산염환원균이 우세하고 고농도의 초산 조건에서는 메탄생성균이 우세함을 보였다(19). 또 많은 실험을 통해 COD/SO_4^{2-}비에 따라 이 두 박테리아 그룹간의 상호경쟁관계가 있음이

밝혀 졌는데 이에 관한 일반적인 결과에 따르면 COD/SO_4^{2-}비가 1.7에서 2.7 비에서 매우 경쟁적임을 보이고 COD/SO_4^{2-}비가 1.7이하에서는 황산염환원균이 절대우세하고 2.7이상에서는 메탄생성균이 우세함을 보인며 0.4이하에서는 황산염환원균만 살아 남는다(6,19). MacCartney와 Oleszkiewicz(1993)는 젖산을 기질로 사용하여 황산염환원균과 메탄생성균의 상호 경쟁에 대한 연구를 하였는데 이들의 연구에 따르면 COD/SO_4^{2-}비가 3.7일 때 황산염 환원은 일어나지 않았으며 프로피온산(Propionate)과 초산을 생산하였고 그 비가 1.6일 때 황산염환원이 일어나고 초산만을 생산하였다. 그들은 COD/SO_4^{2-}비가 황산염환원균에 영향을 주는 이유에 대해 다음과 같이 두가지 이유를 제시하였다. 그 첫 번째 이유는 황산염환원균의 물질대사에 필요한 황산염의 화학적양으로써 이것은 황산염을 영양염류 제한인자로 간주하는 것이다. 두 번째 이유는 기질활용에 관한 동역학인데 황산염이 과잉일 때 적용된다(19,43).

2.2.3 금속과의 상호작용(Metal interaction)

황산염환원균을 포함하는 혐기성환경에서 금속농도가 감소하는것이 보여지는데 이러한 이유는 황산염환원균에 의해 생성된 황화물과 중금속들이 결합하여 황화물 침전을 형성하기 때문이다. 이 황화물 침전은 Table 2.4 에서 보는 바와 같이 용해도가 매우 낮다. 이와 같은 성질을 이용하여 Haas와 Polprasert(1994)는 니켈 도금 폐수의 구리제거를 연구하였는데 이들은 유출수에서 낮은 COD와 낮은 금속함유량을 관찰하여 SRB에 의한 중금속 제거가 가능함을 보였다. 또 흥미로운 사실은 생물에게 독성이 강한 Cr(Ⅵ)를 Cr(Ⅲ)로 SRB가 환원시키는 결과가 해양환경에서 보여진다는 것이다(15,18,19,37).

Mueller와 Steiner(1992) 연구에 따르면 혐기성소화에서 금속저해작

용의 순서는Ni>Cu>Cd >Cr>Pb순으로 이루어진다. 그리고 다른 고농도의 금속도 물론 황산염환원균을 저해하지만 금속독성효과는 실험조건(미생물량, pH, 온도 및 시스템 형태등)과 폐수의 특성에 의존한다.(19)

독성연구는 초기 금속농도와 관련된 함수로 나타날 수 있다. 왜냐하면 복잡한 미생물 작용으로 어떤 금속은 침전하거나 미생물내에 물리적으로 포획될 수도 있기 때문이다. 그러므로 잔류된 용해금속농도는 독성현상을 설명하는데 결정적이다. 또한 금속의 수중 존재형태에 따라서도 독성효과가 다르다는 결과가 보고되어졌는데 예로써 Cr(Ⅵ)가 Cr(Ⅲ)보다 독성이 강함을 들수있다. 금속의 개별적인 독성 효과보다 혼합된 금속들의 독성효과가 더 크다(15,19).

SRB에 대한 SEM과 AVS비로 금속독성과 황화물과의 상호관계를 살펴볼 수 있다. (여기서, SEM: Simultaneously Extracted Metal, AVS: Acid Volatile Sulfide) Cd에 대한 SEM/AVS의 비가 1보다 클 경우 미생물에 독성이 나타나는 것을 알 수 있었다. 그 이하의 비가 되면 독성이 나타나지 않게 되는데 이것은 카드뮴과 황화물이 결합하여 불용성인 CdS가 형성되기 때문이다. 따라서 SEM/AVS비만으로 독성효과를 담수나 해양에 적용시킬 수가 있다(19).

Table 2.3 Solubility products for various metal sulfides and hydroxides(19).

Metal	Ksp	
	Metal sulfide	Metal hydroxide
Cu	8.5×10-45	1.6×10-19
Zn	1.2×10-23	4.5×10-17
Pb	3.4×10-28	1.2×10-15
Cd	3.6×10-29	5.9×10-15
Fe	3.7×10-19	1.8×10-15
Ni	1.6×10-16	1.6×10-16
Cr(lll)	Not available	6.7×10-31

2.3 생물학적인 질소제거

2.3.1 이론적 배경

하·폐수로부터 질소를 제거하기 위한 연구는 1964년경부터 시작되었으며, 60년대 말에서 70년대 초에 이르러 미국, 유럽 및 남아프리카공화국 등에서 근대적인 모습을 갖춘 질소제거를 위한 처리장들이 설계되기에 이르렀다. 이러한 질소제거공정의 발달은 대체로 수계의 보존과 부영양화 방지를 위한 배출허용기준의 강화와 가용 수자원의 고갈에 따른 것이다(13,23,25).

총질소는 유기질소, 암모니아, 질산염 및 아질산염으로 구성되며, 유기질소와 암모니아를 합하여 킬달질소라 부른다. 여러 가지 형태의 질소들은 자연계에서 여러 단계의 반응을 거쳐 순환한다. 유기질소는 미생물학적 분해에 의해 암모니아 형태로 전환되며, 계속되는 호기성 산화과정에 의해 암모니아로부터 아질산염을 거쳐 최종적으로. 질산염으로 산화되는 질산화 반응이 일어나게 된다. 질산염은 무산소상태에서 타가영양대사(heterotrophic metabolism)에 의해 질소가스로 전환되는 생화학적 탈질 현상이 일어나게 된다. 이러한 일련의 반응을 생물학적 질산화-탈질화 과정이라고 한다(13,23,25,34).

질소는 미생물의 성장에 필수성분이며, 세포내에서 질량기준으로 12 14% 정도 함유되어 있다. 지표수내에 존재하는 질소는 대부분 토양 배출수와 폐하수에 기인한다. 지표수 중의 질소는 주로 단백질 및 요소의 형태로 존재한다. 도시하수에는 약 60%의 유기성 질소와 40% 정도의 암모니아성 질소로 구성되어 있으며, 1% 이하의 아주 적은 양이 산화된 형태인 NO3- N 로 존재한다(25,34).

2.4 질산화(Nitrification)

2.4.1 질산화반응(Reaction by nitrification)

암모니아를 순차적으로 아질산염과 질산염으로 산화시키는 미생물은 화학자가영양균(Chemoautotrophic bacteria)인 것으로 알려졌다. 질산화 반응은 아래 반응식에서 보여주는 바와 같이 두가지 단계로 나눠진다. 첫번째는 암모니아성 질소가 아질산성 질소로 산화되는 반응이며 주로 *Nitrosomonas*에 의해 수행진다. 두번째 반응은 아질산성 질소가 질산성 질소로 산화되는 과정이며 *Nitrobacter*에 의해 수행되어진다 (13,25,34). Painter(1970)는 암모니아성 질소는 *Nitrospira, Nitrosococcus, Nitrosolubus, Nitrosoglea* 등에 의해 아질산염으로 산화되며, 아질산성 질소는 *Nitrocystis* 등에 의해 질산성 질소로 산화된다고 보고하였으나 하폐수 및 토양에서의 질산화는 주로 *Nitrosomonas* 및 *Nitrobacter*에 의해 수행되는 것으로 알려지고 있다. 이들에 의한 질산화 반응식은 다음과 같다(28).

1) NH_4^+의 NO_2^-로의 전환

암모니아는 일반적으로 *Nitrosomonas*(예, N. *Europgeg*)에 의해 중간생성물인 hydroxylamine(NH_2OH)을 생성시킨 뒤 연속적으로 아질산염(Nitrite)으로 산화된다(13,23,25,34).

$$NH_4^+ + 1.5O_2 \longrightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ + \text{new cell} \quad (2.4)$$

$$\triangle G_0(W) = 66 \quad 84 \text{ kJ/mol } NH_4^+\text{-N}$$

2) NO_2^+의 NO_3^-로의 전환

아질산염은 *Nitrobactor*(예 : N. *agilis*) 등에 의해 질산염(nitrate)으로 산화된다(13,23,25,34).

$NO_2^- + 0.5O_2$ -------→ NO_3^- + new cell -------------(2.5)

△G0(W) = 15.4 20.9 kJ/mol NO_2^--N

3) **총괄반응식**

$NH_4^+ + 2O_2$ -----→ $NO_3^- + H_2O + 2H^+$ -------------(2.6)

각각의 반응식에서 자유에너지 변화를 비교하여 볼 때 질산화과정에서 암모니아가 아질산염으로 산화되는 동안 *Nitrosomonas***는** 66-84 kcal/mole NH_4^+**의 에너지를 획득하는 반면** *Nitrobactor***가 획득하는 에너지는 약** 17.5 kcal/mole NO_2^-**에 불과하다**. **이때 생성되는 에너지는 질산화 미생물들이** CO_2 , HCO_3^-, CO_3^{2-} **등과 같은 무기탄소원으로부터 자신에게 필요한 유기물질을 합성하는데 사용하므로 질산화 자체가 질산화 미생물의 성장과 매우 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다**. **위 식에서 암모니아의 완전산화에 필요한 산소는 아질산의 생성에서 소모된** 3.43g O_2/g N **과 질산의 생성에 이용된** 1.14g O_2/g N**을 더한** 4.57g O_2/g N**와 같다**(13,25,34).

식 (1.3)**과** (1.4)**식에 박테리아 세포의 경험적인 식**($C_5H_7NO_2$)**을 이용하여 세포 합성식을 정리하면 식** (1.6) **및** (1.7)**과 같다**.

$13NH_4^+ + CO_2$ ----→ $10NO_2^- + 3C_5H_7NO_2 + 4H_2O + 23H^+$ ----(2.7)

위의 식들은 앞에서의 식 (1.3) **및** (1.4)**와 결합하여 질산화 미생물의 수율**(Yield Coefficient)**을 구할 수 있는 합성-산화의 반응식으로 표현되어질 수 있다**. *Nitrosomonas***와** *Nitrobacter***에 대하여 미생물 세포생성과 산소소비량을 결정할 수 있는 합성산화 반응식은 다음과 같다**.

$55NH_4^+ + 76O_2 + 109HCO_3^-$

----→ $54NO_2^- + C_5H_7NO_2 + 57H_2O + 104H_2CO_3$ ------(2.8)

$$400NO_2^- + NH_4^+ + 4H_2CO_3 + HCO_3^- + 196O_2$$

$$\longrightarrow C_5H_7NO_2 + 3H_2O + 400HCO_3^- \quad \text{------------- (2.9)}$$

앞의 두 식 (2.8)과 (2.9)을 결합시킨 총괄합성-산화 반응은 식 (2.10)과 같다.

$$NH_4^+ + 1.83O_2 + 1.98HCO_3^- \rightarrow 0.021C_5H_7NO_2 + 1.041H_2O$$

$$+ 0.98NO_3^- + 1.88H_2CO_3 \quad \text{-------- (2.10)}$$

이 식들로부터 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*의 수율을 구하면 각각 0.15g VSS/g NH_4^+-N과 0.02g VSS/g NO_2^--N으로 계산되며 Alkalinity의 감소율은 7.14g(as $CaCO_3$)/g NH_4^+-N이다. 경험적으로 구한 수율은 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*에 대하여 각각 0.13g VSS/g NH_4^+-N과 0.02 0.07g VSS/g NO_2^--N로서 이론값에 접근하거나 약간 작은 값을 가지는 것으로 알려지고 있다. 여기서, 수율에 대한 경험치들이 이론치보다 작은 것는 미생물 자체의 유지(maintenance)기능 때문인 것으로 설명될 수 있다. 일반적으로 현장설계에 사용하고 있는 계수들은 Table 2.4에서 보여주고 있다(13,23,25,34).

Table 2.4 Oxygen utilization, biomass yield, and alkalinity destruction coefficients acceptable for design of nitrification system[13,23,25].

	Coefficient
Oxygen demand (g O_2/g NH_4^+-N)	4.6
Biomass yield (g VSS/g NH_4^+-N)	0.1
Alkalinity reduce (g(as $CaCO_3$)/g NH_4^+-N)	7.1

Table 2.4에서 보는 바와 같이 질산화가 진행되는 동안 1g의 NO_3^--N가 형성됨에 따라 7.1 g 의 알칼리도가 소모되게 된다. 이것은 알칼리도가 낮은 폐수나 NH_4^+-N 농도가 높은 폐수를 질산화 시키고자 하는 경우에 있어서 질산화조의 pH 조절을 위하여 소석회나 소다회 같은 알카리 완충용액을 첨가해 주어야 함을 의미한다.

2.4.2 질산화 반응에 대한 환경인자

1) 온도의 영향(Temperature dependency)

질산화 미생물의 최대비성장율(maximun specific growth rate)은 온도에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려지고 있다. 일반적으로 질산화 반응은 4 45℃ 의 범위에서 일어나며, 최적 반응 온도는 *Nitrosomonas*는 35℃이고, *Nitrobacter*는 35 42℃이다. U.S. EPA(1975)에서는 *Nitrosomonas*의 최대성장율(maximum growth rate)은 10 30℃의 온도에서 얻을 수 있다고 보고하였으며 이때의 최대성장속도를 Table 2.4에 나타내었다. 30 35℃ 이상에서는 Fig. 2.2에서 보는 바와 같이 미생물세포를 구성하는 단백질(protein)의 파괴 또는 변성 때문에 미생물 세포내의 질산화속도는 오히려 감소하였다고 보고되고 있으며, 50℃이상의 고온영역에서는 질산화균의 활성이 발견되지 않는 것으로 알려지고 있다(25,28,29).

Table 2.5 Maximum specific growth rates for *Nitrosomonas sp.* depending on temperature

Source	μn,max vs Temp.℃	μn, max (d-1)		
		10℃	15℃	20℃
Dowing(1964a)	$(0.47)e^{0.098(T-15)}$	0.29	0.47	0.77
Dowing(1964b)	$(0.18)e^{0.116(T-15)}$	0.10	0.18	0.32
Hultman(1971)	$(0.50)10^{0.033(T-20)}$	0.23	0.34	0.50
Barnard(1975)	$0.33(1.127)e^{0.098(T-15)}$	0.10	0.18	0.37
Painter(1983)	$(0.18)e^{0.0729(T-15)}$	0.12	0.18	0.26
Baccari(1979)				0.27
Bidstrup(1988)				0.65
Hall(1980)				0.46
Lawrence(1976)				0.50

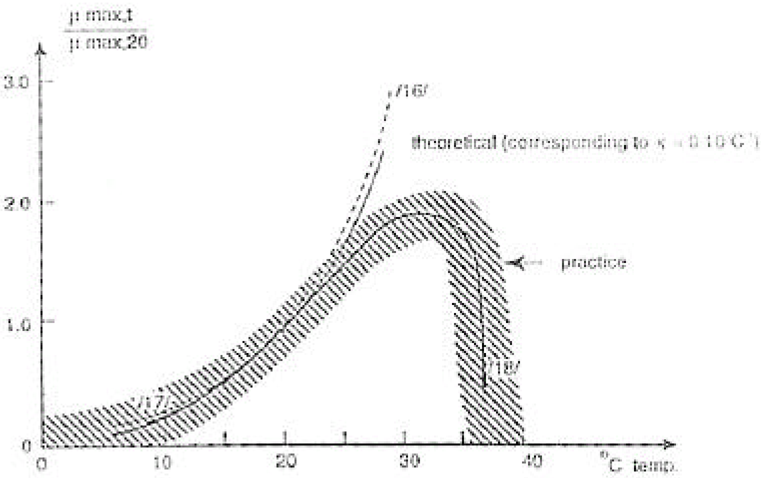


Fig 2.2 Nitrification as a function of temperature(25).

2) 용존산소(Dissolved Oxygen concentration)

질산화균은 타가영양 미생물(Heterotrophic microorganism)에 비해 낮은 용존산소 농도에 더욱 민감한 것으로 알려지고 있다. Dowing과 Scragg(1958)는 질산화 반응을 위해서는 최소한 0.3mg/L의 용존산소가 존재하여야 한다고 보고하였으며(10), Engel(1964)은 용존산소의 농도가 1mg/L 이상에서는 *Nitrosomonas*에 의한 질산화 반응에 영향을 미치지 않으며 2mg/L 이상에서는 *Nitrobacter*에 의한 질산화 반응에 영향을 미치지 않는 것으로 보고하였다(10). 또한, Wuhrman의 연구에서는 DO농도가 4 7mg/L의 범위에서는 전혀 영향을 받지 않았으며 1mg/L이상에서는 질산화율이 영향을 받지 않는다고 하였다. 질산화에 대한 DO의 영향에 대해서는 아직까지 논란이 많으나 *Nitrosomonas*의 성장을 위해서 용존산소농도가 대체적으로 1mg/L 이상이면 질산화에 영향을 받지 않으며, 공정설계시에는 첨두부하 조건을 고려하여 최소한 2mg/L이상을 기준으로 하는 것이 바람직한 것으로 알려지고 있다.

3) pH의 영향

pH는 질산화 미생물의 활성에 영향을 미치는 가장 중요한 환경변수 중의 하나이며, 질산화 반응은 pH변화에 대해 민감하게 반응한다. Fig. 2.3은 pH 7.5를 기준으로 pH에 따른 질산화속도를 비교하였다. 이 그림에 의하면 질산화를 위한 적정 pH 범위는 매우 넓으나 pH 7 이하의 산성 조건일수록 질산화속도는 감소되며 pH 8이상 pH 9이하에서는 pH의 증가에 따라 질산화속도가 증가됨을 볼 수 있다(25,29).

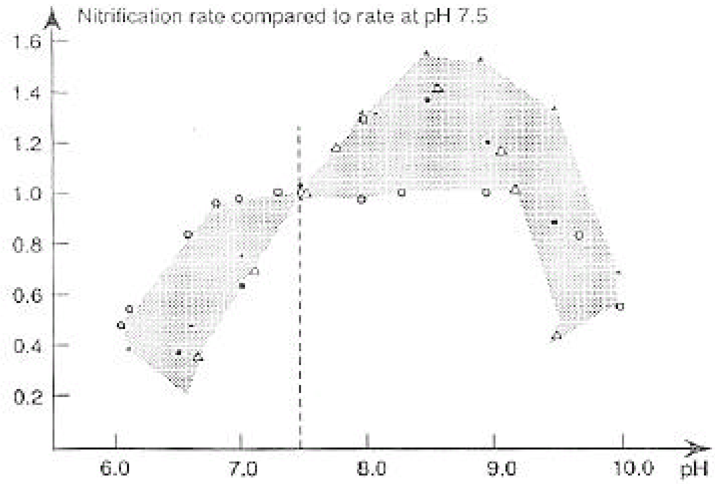


Fig. 2.3 Influence of pH on nitrification(25).

4) 저해물질

유기화합물이나 무기물들이 질산화에 미치는 저해작용에 관한 연구가 여러 연구자들에 의해 수행되었으며, 그 결과는 Table 2.6과 같다.

또한 질산화 미생물은 Free ammonia(FA NH_3-N), Free nitrous acid(FNA ,HNO_2) 등과 같은 질소의 형태 또는 각각의 농도에 따라 반응속도가 매우 다르며 어떤 농도 이상에서는 질산화박테리아의 활성을 저해한다. FA는 *Nitrosomonas*에서는 10 15mg/ℓ에서, *Nitrobacter* 에서는 0.1 1mg/L에서 저해물질로 작용한다. FNA는 0.22 2.8mg/ℓ 에서 *Nitrobacter*와 *Nitrosomonas*에서 영향을 미친다. FA와 FNA 농도는 NH_3, NH_4^+ 그리고 NO_2^--N, 아질산 혼합액의 pH, 온도, 농도와 상관관계가 있으며 평형상태에서 반응식은 다음과 같다(13,25,34).

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H \quad \text{---------------------} (2.11)$$

$$H^+ + NO_2^- \leftrightarrow HNO_2 \quad \text{---------------------} (2.12)$$

Table 2.6 Organic compounds inhibiting nitrification(25).

Composition	Inhibition concentration(mg/L)	
	75%	50%
Acetone	2,000	-
Carbon disulfide	38	-
Chloroform	18	-
Ethanol	2,400	-
Phenol	5.6	-
Ethylenediamine	-	15
Hexamethylene diamine	-	85
Anlline	-	< 1
Monoethanolamine	-	> 200

또한 위의 식을 근거로 pH 7과 20℃에서 질산화에 inhibitor로 영향을 미치는 NH_3, NH_4^+ 그리고 NO_2^--N및 아질산 혼합액의 Threshold 값은 Table 2.7과 같다. Table 2.7과 같은 형태의 수질은 일반적으로 도시하수에서는 나타나지 않으나 고농도의 질소가 함유된 산업폐수슬러지가 도시하수처리장으로 유입할 때에는 일어날 수 있다. 또한 도시하수처리장이라도 혐기성 소화조 상징액이 포기조에 유입시 Nitrosomonas의 성장속도는 20% 감소되었다[13].

Table 2.8은 질산화균에 대한 중금속의 저해효과를 나타내고 있다. 표에서 보는 바와 같이 순수배양과 혼합배양에서의 저해농도의 차이가 무척 큼을 볼수 있다.

Table 2.7 Calculated threshold of ammonia plus ammonium nitrogen and nitrite plus nitrous acid nitrogen where nitrification inhibition may begin(pH 7, 20℃).

Inhibition conc(mg/L) for nitrification	Equilibrium conc. for NH_3-N + NH_4^+-N	Equilibrium conc. for NO_3^--N + NO_2^--N
FA(Free Ammonia)		
10 for Nitrosomonas	1000	-
0.1 for Nitrobacter	20	-
FNA(Free Nitrous Acid)		
0.22 for Nitrification	-	280

Table 2.8 Concentration of nitrification inhibition with metals(25).

Metal	Cocentration (g/m^3)	Effect
Cu	0.05-0.56	Nitosomonas activity inhibited(pure culture)
Cu	4	No essential inhibition in activated sludge
Cu	150	75% inhibition of activated sludge
Ni	>0.25	Nitrosomonas growth inhibited(pure culture)
Cr^{3+}	>0.25	Nitrosomonas growth inhibited(pure culture)
Cr^{3+}	118	75% inhibition of activated sludge
Zn	0.08-0.5	Inhibition of Nitrosomonas(Pure culture)
Co	0.08-0.5	Inhibition of Nitrosomonas(Pure culture)

2.5 탈질(Denitrification)

생물학적인 질산염의 환원반응은 동화과정과 이화과정 즉 탈질의 두 가지 형태로 진행된다. 동화과정은 무산소(anoxic) 상태에서 질산염이 아질산염을 거쳐 암모니아로 전환되어 박테리아 세포합성에 이용되는 것으로 폐수내에 가용한 암모니아가 부족할 때 일어나는 기작이다. 탈질은 질산염 및 아질산염을 환원된 형태의 질소화합물인 N2, Nitrous oxide와 Nitric oxide 등의 가스상 물질로 전환시키는 공정을 말한다. 가스상 질소화합물들은 미생물의 성장에 직접적으로 이용되는 형태가 아니기 때문에 환경에 직접적인 영향을 미치지 않는다. 따라서, 이들 화합물들은 일반적으로 질소의 최종적인 제거수단으로 사용되고 있다. 탈질에 관여하는 미생물은 질산화 미생물과는 달리 대부분의 자연환경에 서식하고 있다. 도시하수처리시설인 활성슬러지 공정의 미생물 중 가장 수가 많은 미생물이 탈질 박테리아이며 심지어는 탈질과정이 없어도 그 수가 다른 미생물과 비교하여 대단히 많다. 이는 탈질미생물의 특성이 임의성(facultive)으로서 최종 전자수용체(terminal electron acceptor)로서 산소 혹은 질산성 질소를 사용하기 때문이다(13,25).

2.5.1 종속영양탈질(Hetero denitrification)

유기물을 전자공여체로 사용하는 탈질균을 통칭하여 종속영양탈질균(heterotrophic denitrifier)이라고 한다. 탈질과정에서 전자전달체계는 환원된 전자공여체로서 유기물을 사용하고 산화된 전자수용체로서 산소, 아질산염, 질산염, 황산염 등을 사용하며 각각의 전자수용체가 유기물과 반응시 Gibbs 자유에너지의 변화량은 산소 > 아질산염, 질산염 > 황산염 등의 순이다. 따라서 만약 산소와 질산염이 공존하면, 산소의 소비속

도가 질산염보다 더 빨라서 탈질속도는 저하되며, 또한 질산염과 황산염이 공존하면 질산염소비속도가 황산염의 경우보다 커지게 된다(13,25). 따라서, 탈질과정에서는 용존산소가 방해물질로 작용하며, 황산염의 환원과정에서는 질산염이 방해물질로 작용한다.

1) 생화학적 경로

탈질 반응이 일어나는 우선 조건은 DO농도의 결핍과 충분한 질산염의 확보에 있다. DO의 존재유무에 따라서 혐기성탈질(anaerobic denitrification)이란 용어가 사용되기도 하지만 생화학적반응경로는 혐기성이 아니며, 단순히 호기성 반응경로가 약간 변형된 형태를 띠고 있다. 따라서 무산소탈질(anoxic denitrification)이란 용어가 선호되고 있으며 미생물도 일반적 호기성 미생물들 중에서 산소대신 질산염이나 아질산염을 최종전자수용체로서 사용할 수 있는 전자전달체계를 가진 미생물이면 탈질반응을 수행할 수 있다(13,25). 탈질반응은 Table 2.9에서 보는 바와 같이 보통 2단계로 일어나며, 첫 번째 단계는 질산염이 아질산염으로 전환되는 과정이고, 두 번째 단계는 두가지의 중간 생성물을 거치면서 아질산염이 nitrogen gas로 전환되는 과정이다. 이 두단계를 흔히 이화(Dissimilation)라 한다.

Table 2.9 Nitrogen Oxidation steps occurring for microbiological nitrogen removals.

Oxidation step for nitrogen	+5	+4	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
Assimilation	NO3-	-->	NO2-	-->	[NOH]?	-->	NO2OH	-->	R-NO2
Denitrification	NO3-	-->	NO2--> NO-> N2O			-->	N2		
Nitrification	NO3-	<--	NO2-	<--	[NOH]	<--	NO2OH	<--	NH4+

탈질 과정에서의 유기물질 분해는 호기성 반응조에서의 유기물질 분

해과정과 비슷하나 전자공여체로 산소(O_2)를 사용하는 것이 아니라 NO_2^--N나 NO_3^--N에 결합되어 있는 산소를 사용한다는 것이 다르다. 그러나 탈질반응은 산소가 존재하는 호기성 반응조에서도 pH 및 산소의 농도가 낮은 경우에는 일어 날 수 있다. 고정생물막공법에서는 생물막의 두께가 증가할수록 생물막내의 호기성, 임의성(무산소), 혐기성 상태가 되는 생물막층이 형성되어 질산화와 탈질화가 동시에 일어날 수 있다(25,34).

탈질에 이용되는 탄소원으로는 많은 종류의 유기물 또는 무기물이 사용가능하나 벤젠 등과 같은 방향족화합물은 불가능하며 일반적으로 가장 많이 사용되는 탄소원은 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 초산(Acetic acid) 그리고 도시하수 및 공장폐수 등이며 탈질율은 Table 2.10에서 보는바와 같이 탄소원의 종류에 크게 영향을 받는다. Fig 2.는 탄소원에 따른 탈질율의 온도영향을 보여주고 있다. 외부탄소원으로 가장 폭 넓게 사용하고 있는 메탄올의 경우 탈질에 대한 양론식을 정리하면 식(2.12)와 같다(13,23,25,34).

$$6NO_3^- + 5CH_3OH \rightarrow 3N_2 + 5CO_2 + 7H_2O + 6OH^- \quad ----(2.12)$$

Table 2.10 Denitrification rates depending on the various carbon sources.

Various of carbon source	Denitrification rate (g NO_3-N/g VSS-day)	Temparature(℃)
Methanol	0.21 0.32	25
	0.12 0.90	20
Sewage	0.03 0.11	15 27
	0.072 0.72	-
Endogenous metabolites	0.017 0.048	12 20
Other carbon sources	Aceton, Molasses, Newsprint, Methane, Hydrogen(portable water), Wastewater from breweries, Olive oil, Acetic acid, Org. matter	

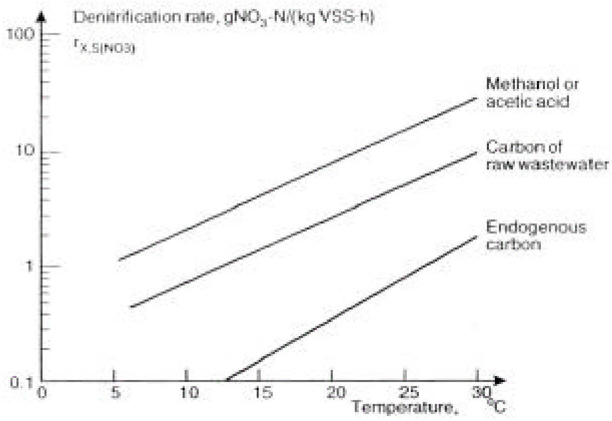


Fig 2.4 Influence of temperature on denitrification rate depending on different carbon sources(25).

그러나, 세포합성을 고려한 총괄반응식은 식(2.13)과 같이 나타낼 수 있다.

$$NO_3^- + 1.8CH_3OH + 0.24\ H_2CO_3$$

$$\rightarrow\ 0.06\ C_5H_7O_2NO_2 + 0.47N_2 + 1.68H_2O + HCO_3^- \text{---} (2.13)$$

상기 반응식으로부터 질산염 1g이 탈질산화 될 때 메탄올 2.47g(약 COD 3.7g)이 소요되며, 새로운 세포 0.45g과 알칼리도 3.57g이 형성됨을 알 수 있다(13,25).

2.5.2 종속영양탈질반응에 대한 환경인자

탈질화 반응에 영향을 주는 인자는 유기물의 종류 및 농도, DO, 알칼리도, pH, 온도 등이다.

1) pH

질산화가 일어나는 동안 알칼리도가 소모되는 것과는 대조적으로 탈질 반응이 일어나는 동안에는 알칼리도가 회복되어 반응조내 pH가 상승

하게 된다. 폐수에서 탈질화는 pH 7.0 8.5 에서 가장 효율적이며 최적 조건은 7.0이라고 보고되고 있다. 또한, pH가 8.0 9.5 그리고 7.0 4.0의 범위 내에서는 선형적으로 탈질율이 감소한다고 알려져 있다. 탈질 반응중 1mg의 질소가 생성될 때 이론적으로 3.57mg의 CaCO3 알칼리도가 생성되지만 실제는 이 값보다 적으며 설계시에는 3.0이 권장되고 있다. 탈질반응에서 pH의 영향은 질산화 반응에서 보다는 덜 민감한 것으로 알려져 있다(13,25).

2) 용존산소(Dissolved oxygen)

Skerman and MacRae(1957)는 탈질균의 일종인 *Pseudomonas*는 DO농도가 0.2mg/L이상일 경우 DO가 탈질반응에 제한인자로 작용한다고 하였으며[46], Nelson and Knowles(1978)는 DO가 0.13 mg/L에서 탈질화 반응이 거의 중단되었다고 보고하였다(26). 이와 같이 용존산소의 농도는 탈질반응의 속도에 중요한 영향인자로 작용하며, 용존산소가 0.2mg/L일 때 탈질반응속도는 용존산소의 농도가 0mg/L 일때의 약 50% 정도인 것으로 평가되고 있다.

3) 질산염 농도

질산염은 탈질균의 전자 수용체로 작용하므로 탈질균의 성장률은 질산염의 농도에 의존하며 Monod식 형태의 속도론에 따른다.

4) 온도

탈질반응에 대한 온도의 영향은 호기성 타가 영양미생물의 반응과 유사하다. 탈질화는 35 50℃에서 일어날 수 있으며 낮은 온도(5 10℃)는 느리게 진행된다. 고온(50-60℃)에서의 탈질은 35℃에 비해 약 50% 증가하는 것으로 알려지고 있으나 더욱 많은 연구가 필요하다

(13,25).

$$R_{DN(T)} = R_{DN(20)} K^{(T-20)} \quad (2.14)$$

K값은 1.03에서 1.1의 범위를 가진다. 1.09값이 일반적으로 이용된다. 탈질율은 탄소원농도와 생분해에 달려 있다.

2.5.3 독립영양탈질(Autotrophic denitrification)

*Thiobasillus denitrificans*와 *Thiomicrospira denitrificans* 등은 독립영양탈질균으로 황(Sulfur, S^{-2})을 포함한 여러 가지 환원상태의 황화합물($S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$, SO_3^{-2})을 전자공여체로 이용하여 황산염으로 산화시키면서 질산성 질소 등의 산화질소를 질소가스로 환원시킨다. 독립영양탈질은 슬러지 생산율이 낮을 뿐만 아니라 외부탄소원이 필요 없기 때문에 종속영양탈질에 비해 경제성이 뛰어난 것으로 알려지고 있다[3,4,7]. 연안지역의 저니에서 진행되는 생물학적인 자정작용 기작의 일부였다. 저니에는 황산염과 유기물이 풍부하기 때문에 황산염환원균에 의한 유기물의 분해가 일어남과 동시에 환원상태의 황을 생성시키고 이를 이용하여 탈질하는 현상이 진행된다. 황이용 독립영양 탈질균은 Beijrink에 의해 1904년에 최초로 동정되었고 그 후 부분적인 연구가 일부 학자들 사이에서 진행되었다(3,4,7). 본격적인 연구는 최근에 C/N 비가 낮은 여러 가지 산업폐수 및 침출수등에 있어서 경제적인 질소제거기술에 대한 관심이 증폭되기 시작하여 최근에 이르러 여러 학자들에 의해서 새롭게 연구되고 있다.

1) 탈질 메카니즘

환원된 형태의 황화합물을 전자공여체로 이용하는 독립영양탈질균(Autotrophic denitifier)에 의한 탈질 양론식을 정리하면 아래의 식(2.15) 및 식(2.16)과 같다(4).

$NO_3^- + 1.10S + 0.40CO_2 + 0.76H_2O + 0.08NH_4^+ \rightarrow$

$0.5N_2 + 1.10SO_4^{2-} + 1.28H^+ + 0.08C_5H_7O_2N$ --------------- (2.15)

$0.844S_2O_3^{2-} + NO_3^- + 0.347CO_2 + 0.0865CO_3^{2-} + 0.0865NH_4^+ + 0.434H_2O$

$\rightarrow 1.689SO_4^{2-} + 0.5N_2 + 0.0865\ C_5H_7O_2N + 0.697H^+$ ------- (2.16)

위 식들에서 나타난 바와 같이 기존의 종속영양 탈질과는 달리 환원된 형태의 황을 전자공여체로 이용하여 탈질을 하며 알칼리도를 소모하고 Sulfate**를 생성하는 반응이다**. **위** 2-15**식에 따른 이론적인** $[SO_4^{2-}/S^-]$, $[S^-/NO_3^-]$, $[SO_4^{2-}/NO_3^-]$**비는** 1, 1.1, 1.1**이며**, **식**(1.58)**에** $[SO_4^{2-}/S_2O_3^{2-}]$, $[S_2O_3^{2-}/NO_3^-]$, $[SO_4^{2-}/NO_3^-]$ **비는** 2, 0.844, 1.689**이다**.

Table 2.11 Inhibition effects of ionoic metals on denitrification efficiency(mg/L)(7).

Denitrification (%) \ Conc.(mg/L)	NO_3^--N	NO_2^--N	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	Na^+
100	≤2500	≤30	≤5000	≤11000	≤8300
0	≥6800	≥610	≥20000	≥50000	≥20700

2) 환경인자 및 응용

Claus**와** Kutzner **는 황원으로 티오황산염을 이용한 인공폐수 실험에서 다양한 탈질영향 인자에 대해 연구 하였으며 그 결과가** Table 2.11 **에 요약되어 있다**(7). **황이용 탈질의 최적 온도는** 30℃, pH**는** 7.5 8.0**이며**, **반응물인** NO_3^--N**와** $S_2O_3^{2-}$**는** 10**과** 20g/L**에서 억제 효과를 나타내었**

다. 또한 생성물인 황산염은 5g/L에서 억제효과를 나타내기 시작하여 20g/L에서는 탈질이 전혀 발생하지 않는 것으로 나타났다. 탈질의 중간 생성물인 NO2-- N은 저농도에서도 강한 저해 효과를 가지는 것으로 관찰되었다. Na+ 의 경우 20g/L이상에서 억제효과를 나타내었다.

알칼리도를 소모하는 반응의 관계로부터 pH의 유지는 매우 중요하다. pH는 6에서 8 정도의 중성범위를 선호하며, 낮은 pH에서는 저해를 받는 것으로 알려지고 있다. 따라서, 황이용 독립영양 탈질균을 이용하여 탈질을 유도하기 위해서는 폐수의 알칼리도가 중요한 변수이며, 위의 양론식으로 부터 구한 Akalinity/NO3-N의 비는 약 4 정도이나 실제 폐수를 처리한 문헌에 따르면 Akalinity/NO3-N비의 값이 약 3정도인 것으로 알려지고 있다(11).

유기물에 대해서는 200mg/L까지 영향이 없는 것으로 알려지고 있다. 현재 C/N비가 낮은 폐수의 처리를 위하여 경제적인 황의 주입원으로서 입자상의 유황을 이용하는 방안이 연구되고 있으며, 알칼리도가 부족한 폐수에의 응용을 위하여 탄소원을 일부공급하여 탈질을 함과 동시에 알칼리도를 생성시키는 타가영양탈질과 황이용 독립영양탈질을 동일반응조에서 진행시키는 연구가 진행중이다.

Ⅲ 실험 장치 및 방법

3.1 실험재료 및 반응기

3.1.1 부유여재로 충진된 상향류식 혐기성여상 (Upflow Anaerobic Floating Media Biofilm Reactor)

본 연구에서 사용된 반응조는 Fig. 3.1에서 보여주는 바와 같이 상향류식 혐기성 부유여재여상으로서 아크릴 재질로 2기가 제작되었으며 유효부피는 4.6L였다. 발생가스는 반응조 상부에 연결된 포집관을 통해 포집되어 수위 변위식 가스량 측정장치를 이용하여 측정하였다. 실험이 진행되는 동안 반응조의 온도는 항온조를 이용하여 30℃를 유지시킴으로서 황산염환원균의 활성에 대한 온도의 영향을 제거하였으며, 유입수의 공급량을 조절하여 전체 실험기간동안 HRT가 1일이 되도록하였다. 유입수의 공급과 반송등은 Master flux pump(Model 7518-10)를 사용하였으며 질산화 반응조의 포기를 위해서는 관상용 폭기기를 사용할 것이다.

3.1.2 여재

각 반응조에는 고농도의 미생물 생체량 유지와 유출수의 여과효과를 동시에 얻기 위하여 S사의 세라믹 담체를 이용하여 2L씩 충진 하였으며 담체의 특성은 Table 3.1에 제시 되어 있다.

Table 3.1 Physical properties of porous ceramic supports

Size (mm)	Average pore diameter (μm)	Range of pore diameter (μm)	Porosity (%)	Bulk density (g/cm3)
7 8	14 19	1.0 100	75 80	0.33 0.37

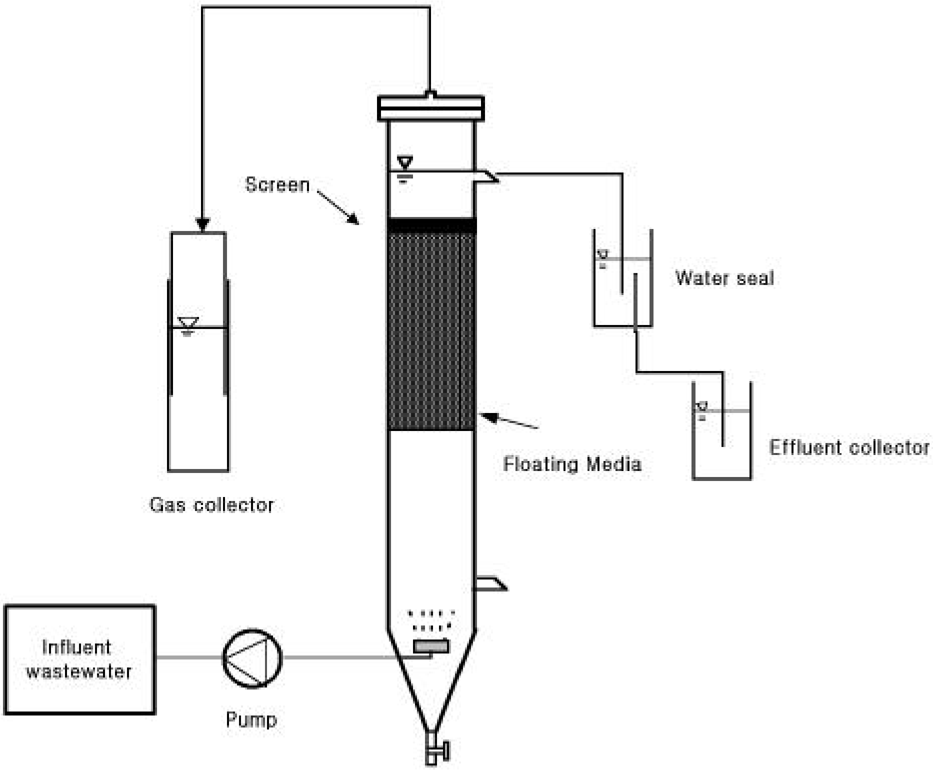


Fig. 3.1 Schematic diagram of
upflow anaerobic floating media biofilm reactor.

3.1.3 식종슬러지

식종슬러지는 부산광역시 하수 종말 처리장의 소화조 슬러지와 황산염 환원균에 순응된 반응조의 슬러지를 50:50의 비율로 혼합하여 식종하였다. 이때 사용된 혐기성혼합슬러지의 VSS는 11,500mg/L이었으며 체로 체분리하여 각 반응조에 2.6L씩 식종하였다.

3.1.4 질산화 반응조

질산화를 위하여 사용된 반응조는 Fig3.2에 보는바와 같이 상향류식

반응기를 제조하였으며 유효부피는 약 2.6L이며 아크릴로 2기 제작하였다. 질산화 반응조도 여재를 사용하여 안정된 미생물 생체량을 유도 하였으며 충진된 여재는 합성 활성 세라믹 촉매담체로서 물의 투수성과 투과성이 매우 양호하다. 식종슬러지는 부산의 J공단의 피혁폐수처리장의 활성슬러지를 사용하여 약 2L를 식종하였다. 유입수의 공급과 반송등은 Master flux pump(Model 7518- 10)를 사용하였으며 질산화 반응조의 포기를 위해서는 관상용 폭기기를 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 연속 반응기에서의 황산염환원균의 활성에 대한 COD/Sulfate 비의 영향

1) 실험목적

앞에서 언급한바와 같이 본 연구는 중금속을 함유한 고농도 질소폐수처리를 위한 신공정 개발을 위해 도금폐수를 모델 폐수로 하여 실험을 진행하였으며 적정한 신공정 운전을 위한 운전변수의 도출 및 실제 운전가능성을 찾는데 그 목적이 있다. 따라서 본 실험은 부유여재로 채워진 상향류식 혐기성여상을 이용하여 유입폐수의 황산염 농도와 외부탄소원의 비에 대한 황산염환원속도 및 환원된 황산염의 양과의 상관관계를 평가함으로서 주된 미생물외의 다른 미생물의 활성을 억제하고 중금속과 고농도 질소의 처리를 위한 경제적인 외부탄소원 주입량을 결정하는데 목적이 있다.

Table 3.2. Characteristics of the feeding wastewater in reactor A.

		COD	SO4-2	NH4-N	PO4-P	Trace element
A	Start-up period	500	325-500	400	80	Added**
	Steady state period	436-1180	2000	400	80	〃

Added** : Field et al.,[14].

2) 실험방법

반응조 A**는 본 반응조의 초기운전특성 및** COD/sulfate**에 따른 황산염환원균의 활성평가실험에 사용되었다**. **초기운전기간동안 유입수** COD**는 포도당을 이용하여** 500mg/L**로 일정하게 유지시켰으며 황산염의 농도는 황산염의 환원율이 일정해질 때를 기준으로하여 단계적으로 증가시켰다**. COD/sulfate**에 따른 황산염환원균의 활성평가실험에서는 황산염의 농도를 황산마그네슘**(MgSO4)**을 이용하여** J **도금폐수처리조합에 반입되는 폐수의 평균 값인** 2000mg/L**으로 유지시킨 뒤** COD/sulfate**가** 0.18, 0.33, 0.5, 0.82, 1.21**가 되도록** COD **농도를 단계적으로 증가시키는 방법이 사용되었다**.

3.2.2 연속 반응기에서의 중금속 제거능 평가

1) 실험목적

기초연구 기간동안 진행된 연구에 의해 도금폐수의 낮은 pH**는 실폐수의 생물학적처리를 막는 가장 큰 요인될 것으로 사료된다**. **따라서 폐수의 전처리로 중화처리는 기본적으로 수행되어야 할것으로 보이며 본 실험에서는 도금폐수의 적정한 중화** pH**와 각** pH**에 따른 중금속의 제거**

능을 연속 반응조를 사용하여 평가함으로서 경제적인 실제 운전 pH를 찾는데 목적이 있다.

2) 실험 방법

반응조 B는 유입폐수의 pH에 따른 중금속제거 효율을 평가하기 위한 실험에 사용되었다. 이때 반응조 B에 사용된 인공폐수의 중금속 농도는 J 조합 도금폐수에 함유된 값을 고려하여 시약을 이용하여 Table 2.3와 같이 제조하였으며, pH는 소석회($Ca(OH)_2$)를 사용하여 54, 6.4, 7.2로 조절하였다. 전체 실험기간동안 인공폐수 B의 COD는 1000mg/L 고정하였으며, 미량원소는 혐기성 배지에 대한 기존의 문헌을 참조하여 제조하였고, 총질소의 농도는 J 조합 도금폐수에 함유된 값을 고려하여 NH_4Cl을 이용하여 400mg/L로 조절하였다. 각 단계에서 정상상태가 되었을 때 단계적으로 pH를 변화 시켰다.

Table 3.3 Characteristics of the feeding wastewater in reactor B.

	COD	SO4-2	NH4-N	PO4-P	Heavymetals Conc.					Trace element
					Cu	Fe	Ni	Zn	Cr	
B*	1000	2000	400	80	130	665	115	400	125	〃

3.2.3 질산화공정에서의 저해 가능성 평가

1) 실험 목적

생물학적인 방법에 의한 질소제거를 위해서는 폐수에 함유된 암모니아성 질소의 산화가 필수적이다. 따라서 질산화공정은 매우 중요한 공정으로서 공정의 운전중 발생할수 있는 중금속의 유입과 높은농도의 황산염, 황화물 그리고 COD의 유입에 따른 질산화 공정의 영향을 평가하는 것

은 중요하다.

2) 실험 방법

질산화 반응조에서의 중금속에 대한 저해 평가는 중화 처리된 상태의 농도를 고려하여 Table 3.4와 같이 3단계로 실험하였다. 도금폐수에 함유된 중금속중 아연과 니켈 그리고 철은 중화실험 결과에 따라 가장 많은 농도가 잔류하는 것으로 나타났다. 따라서 세가지 중금속을 선정하여 실험하였으며 이때 농도는 연속반응조에서의 pH 6.4의 실험결과를 고려하여 결정하였다. 유입수에서의 암모니아성 질소는 400mg/L를 유입하였고 알카리도는 4000mg/L를 주입시켰다. 이것은 중금속의 주입에 따른 알카리도의 변화로 인해 질산화 반응의 저해를 미칠것으로 사료되어 충분한 알카리도를 주입하기 위함이다. 실험기간동안 각 항목을 분석하여 정상상태가 지속되었을 때 단계적으로 상승시켰다. 황산염과 황화물과 관련한 저해 평가는 연속반응조에서 유출될수 있는 최대 농도치를 고려해야 함으로 연속 반응조와 연결하여 평가하였다.

Table 3.4 Employed in the nitrification process in this study

		Heavy metal concentration(mg/L)		
		Zn	Ni	Fe
Phase	1	10	5	5
	2	20	10	10
	3	40	20	20

3.2.4 단일반응조를 이용한 도금폐수에 함유된 질소제거

1) 실험목적

본 연구의 최종목표는 생물학적인 방법으로 도금폐수에 함유된 중금속등의 유독물질과 최근 현장 애로기술로 부상된 질소 등의 영양염류를 동시에 효과적으로 제거하기 위한 "혐기성 고효율 중금속제거 신공정 개발"에 관한 것이다. 따라서 도금폐수에 함유된 약 400mg/L의 암모니아성 질소를 경제적으로 처리하기 위한 신공정 개발을 위하여 중금속의 제거와 탈질을 단일반응조에서 수행하기 위한 연구를 수행하였다.

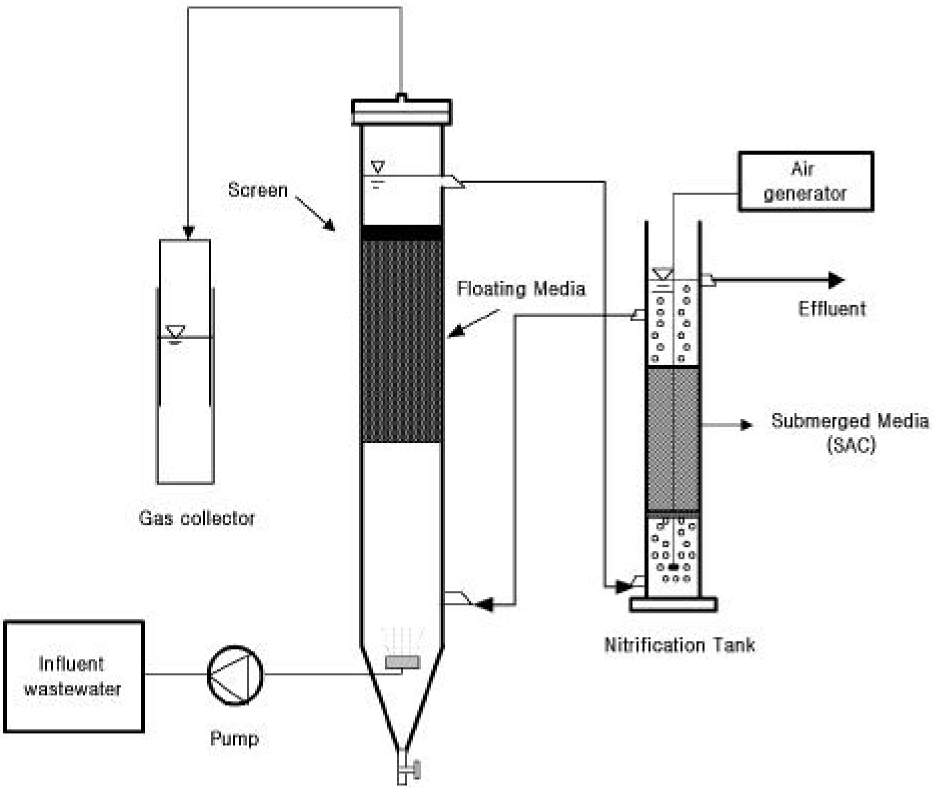


Fig. 3.2 Experimental apparatus for the denitrification system using Sulfate reducing bacteria, Sulfur denitrifier and Heterotorphic denitrifier.

1) 실험방법

위의 그림과 같은 공정으로 실험하였다(Fig 3.2). 3가지 미생물의 공생 가능성을 평가하기 위한 초기운전은 도금폐수의 초기농도를 고려하여 황산염(SO_4^{2-}) 2000mg/L, 알카리도(Alkalinity) 1000mg/L as $CaCO_3$ (by $NaHCO_3$), 그리고 질산성질소(NO_3^--N) 50mg/L를 주입하여 실험하였다. 이때 MPB의 활성을 배제하기 위하여 위 3.2.1의 실험결과에 따라 COD/Sulfate 비를 0.5로 조정하였다. 이후 탈질이 안정화 되었을 때를 정상 상태로 보고 질산성질소를 단계적으로 200mg/L 까지 단계적으로 상승 시켰다. 또한, 알칼리도 변화에 대한 3가지 미생물의 활성 평가와 적절한 알카리도의 주입량을 선정하기 위하여 질산성 질소 200mg/L를 고정 시킨 후 동일하게 알카리도의 주입량을 단계적으로 4000mg/L까지 올려 평가 하였다. 다른 물리적인 조건은 3.2.1실험과 같이 조정 하였다. 반응조 A는 대상 폐수에 함유된 고농도의 질소 제거를 평가하기 위하여 위 실험에서 평가된 알카리도 주입량 3000mg/L와 질산성질소 400mg/L를 주입하여 탈질능을 평가하였다.

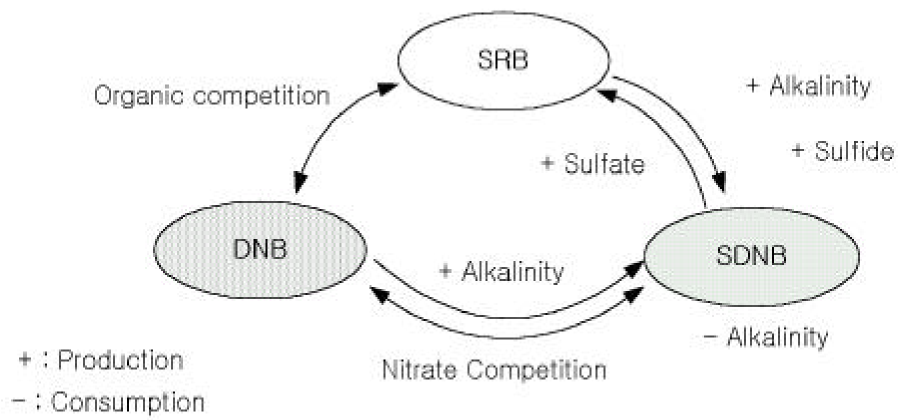
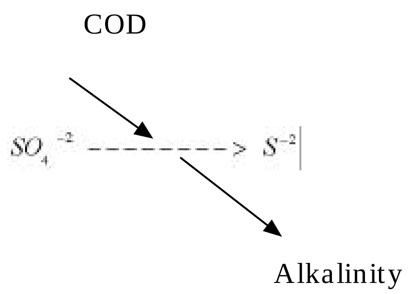


Fig. 3.3 Hypothetical diagram of relationships that occur among organism in denitrification reactor

3.3 단일 반응조에서의 3가지 미생물의 활성 평가를 위한 모델

SRB 반응조에 질산염이 유입될 때 예상되는 탈질기작은 유기물을 전자공여체로 이용하여 탈질을 유도하는 종속영양 탈질균(DNB) 및 황산염환원균(SRB : Sulfate Reducing Bacteria)에 의해 생성된 황화물을 이용하여 탈질하는 독립영양 탈질균(SDNB : Sulfur Denitrification Bacteria)과 관련되는 것으로 가정되었다. Fig. 3.3에서는 단일반응조에서 SRB와 SDNB 및 DNB의 상호작용을 보여주고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 이 세가지 미생물들은 각기 다른 생리학적 특징을 가지고 있으며, 황산염환원반응 및 탈질과 관련된 양론을 정리하면 다음과 같다.

1) **SRB** : 황산염환원균은 황산염 1mg을 환원시 실험값으로 약 1mg의 COD를 소모시키고 약 0.4mg/L의 알카리도를 생성시킨다. SRB에 의한 황산염환원량과 탄소원 이용량 및 알카리도 생성량에 대한 개략도는 아래와 같다(19).

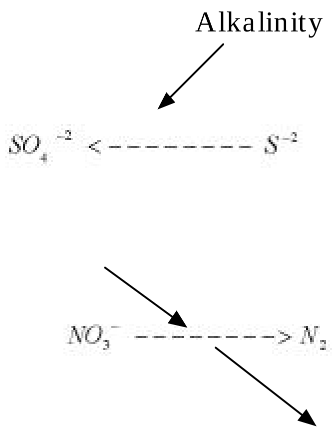


SO4 : COD : Alkalinity = - 1 : - 1 : +0.4

이 값은 COD/sulfate ratio에 따라 달라질 수 있다.

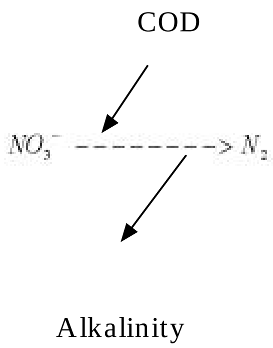
ⓑ SDNB : 황이용 독립영양탈질균은 질산성 질소 1mg을 탈질 시킬 때 이론적으로 Sulfate를 2.5mg생성시키고 알카리도는 3.74mg을 소모하는

것으로 보고되고 있다. SDNB에 의한 황산염생성량과 알카리도 이용량 및 탈질에 대한 개념도는 아래와 같다(4, 11).



NO3- : Sulfur(sulfate) : Alkalinity = - 1 : - 2.5(+2.5) : - 3.74

ⓒ DNB : 종속영양 탈질균은 질산성 질소 1mg을 탈질시킬 때 약 COD 4.5mg의 소모와 3.57mg의 알칼리도를 생성 하는 것으로 보고 되었다(16).



NO3 : COD : Alkalinity = - 1 : - 4.5 : + 3.57

위의 결과를 바탕으로 단일반응조에서 황산염, COD, 알카리도에 대한

물질수지를 아래와 같이 세울 수 있다.

④ Mass Balance for COD, Sulfate and Alkalinity to obtain each microbial role

COD : x	Sulfate : m
Sulfide : n	Alkalinity : y
Nitrate : z	1 for SRB
2 for SDNB	3 for DNB

x1 + x3 = used COD ------------------------------- (3.1)

m1 - m2 = removed sulfate(or n1 - n2 = effluent sulfide)-- (3.2)

y1- y2 +y3 = removed alkalinity---------------------- (3.3)

z2 + z3 = removed nitrate---------------------------- (3.4)

이 식들과 위의 계수를 바탕으로 단일 반응조에서의 미생물의 거동을 나타낼 수 있다.

3.4 분석

실험이 진행되는 동안 시료는 2일 또는 3일 간격으로 채취하였으며 0.45㎛ filter를 이용하여 여과한 뒤 분석에 사용되었다. Sulfate, Ortho-P, Nitrate 등의 음이온은 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, DX-500 equiped with CD-20)를 이용하여 분석하였으며, 탄소원은 TOC analyzer(Shmazu 5000)를 이용하여 분석하였다. 또한, Cr, Cu, Zn, Pb, Fe, Ni 등의 중금속은 ICP-AES(ICP-IRIS)를 이용하여 분석하였으며, 발생가스의 성상은 GC(equiped with TCD dector)를 이용하여 분석하였다. 시안 농도는 Standard Methods에 따라 정량 하였다(2).

Ⅳ. 결과 및 토의

4.1 황산염환원균의 활성에 대한 COD/Sulfate 비의 영향

일정한 COD/sulfate비에서 황산염환원율에 영향을 미치는 주요인자는 탄소원의 농도와 메탄생성균과의 경쟁현상, 그리고 황산염환원균의 생성물인 Sulfide의 저해현상이다(19). 황산염환원균과 메탄생성균은 COD/sulfate의 비에 따라서 전자공여체에 대하여 심각한 경쟁관계를 가지며 황산염환원균이 생성하는 황화물의 농도에 의해서도 저해를 가져온다. 따라서 황산염환원균을 이용한 효율적인 도금폐수 처리를 위해서는 전자공여체 주입량을 조절하여 메탄생성균의 활성을 최소화시키고 황화물의 생성을 조절하여 중금속과 반응할 최소의 황화물 생성에 기여하는 적정 탄소원 주입량을 찾는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 초기 운전조건 즉 COD를 고정한 후 Sulfate를 변화시켜 다양한 COD/sulfate 비에서의 황산염환원율과 도금폐수에 함유된 약 2000ppm의 Sulfate를 고정시킨후의 COD/sulfate비를 변환했을때의 황산염환원율을 비교하였다.

4.1.1 황산염환원반응조의 초기운전 특성

황산염환원반응조의 초기운전시 식종을 위해 사용할 황산염환원균을 쉽게 구할 수 없는 경우 하수처리장의 혐기성소화슬러지가 하나의 대안이 될 수 있다. 그러나, 혐기성소화슬러지에는 황산염환원균 뿐만 아니라 산생성균, 메탄생성균 등과 같은 다양한 혐기성균들이 공존하고 있으며, 일반적으로 황산염환원균이 우점하지는 않는 것으로 알려지고 있다. 이 것은 하수처리장의 혐기성슬러지를 식종균으로 이용하여 황산염환원

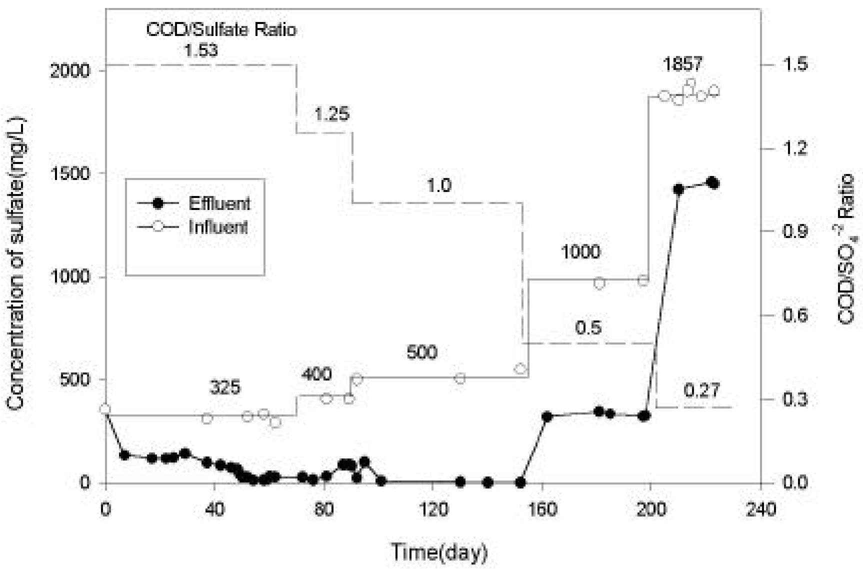


Fig. 4.1 Fate of sulfate and carbon source in the anaerobic sulfate-reducing reactor during the start-up period

조의 초기운전을 하고자 할 때는 특별한 주의가 요구됨을 의미한다. 따라서, 본 연구에서는 혐기성소화슬러지를 식종균으로 사용한 황산염환원조의 초기운전방법 및 특성에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해 초기운전기간동안 황산염환원균을 위한 전자공여체로서 유입수의 COD를 500mg/L로 고정한 뒤 황산염의 농도를 점차적으로 증가시켰다. 이때 초기 유입수의 황산염 농도는 325mg/L로서 COD/Sulfate 비가 약 1.53이 유지되도록 하였으며, 전 실험기간동안 HRT는 1일을 유지하였다. Fig. 4.1은 250일간의 초기운전 기간동안의 유입수 및 유출수의 황산염 농도를 보여주고 있다. 초기운전 시작후 약 10일경에 황산염의 제거율은 약 50%까지 증가하였으나, 약 50일경에 유출수의 COD가 약 150mg/L를 유

지하였으며(Table 4.1), 환원된 황산염의 총량이 314mg SO_4^{2-}/L로서 황산염환원율은 97%로 증가하여 정상상태에 도달하였다. 초기운전 초기에는 이산화탄소를 주성분으로 하는 가스가 소량 발생하였으나 가스발생량은 운전일수가 경과함에 따라 무시할 정도의 작은 양으로 감소하였으며, 측정가능한 정도의 메탄가스는 전혀 발생하지 않았다.

문헌에서는 0.4이하의 COD/sulfate비에서는 황산염환원균이 우점하지만 COD/sulfate의 비가 점차 증가함에 따라 메탄생성균과의 기질경쟁이 더욱 커지며, 1.7이상에서는 메탄균이 우점하는 것으로 보고되고 있다(19). 그러나 COD/SO_4^{2-}비가 1.53으로 유지된 본 연구에서는 50일간의 운전에서 메탄균의 어떠한 활성도 관찰되지 않았다.

Table 4.1 Performance of the anaerobic sulfate-reducing reactor during the start-up period

COD/SO_4^{2-} ratio (mg/mg)	1.4-1.6	0.98	0.51	0.26	1.0
$Sulfate_{inf}$ (mg/L)	325	500	1,000	1,857	1,000
Sulfate reduction(%)	96.9	98.0	67.0	28.0	80.0
Reduced sulfate(mg/L)	314	490	670	519	800
COD_{inf} (mg/L)	500	500	500	500	1,000
COD_{eff} (mg/L)	150-200	<10	-	-	<10

문헌에서는 초산에 대하여 황산염환원균의 포화상수는 4.5mgAc/L로서 메탄형성균의 42mgAc/L에 비해 작은 것으로 보고하고 있다(19). 이 것은 황산염환원균의 상대적으로 큰 기질친화도를 보여주는 것으로 메탄생성균과 황산염환원균의 기질 경쟁관계는 COD/sulfate비뿐만 아니라 COD 및 황산염의 농도에 의해서도 영향을 받는 것임을 의미하는 것이다. 본 연구에서는 1.53의 높은 COD/sulfate비에서 초기운전이 시작되었지만 유입폐수의 COD 값이 500mg/L로 낮았기 때문에 황산염환원균의 선택적인 성장이 가능하였던 것으로 판단되었다. 문헌에서는 황산염환원균과 메탄생성균의 최대비성장속도 값이 초산이용균의 경우 각각 0.51-1.03/d 및 0.11-0.21/d이며, 수소이용균에 대해서는 각각 1.37-5.52/d 및 1.2-2.0/d로 차이가 있는 것으로 알려지고 있다(22). 이 것은 초기운전동안 수리학적 체류시간의 조절에 의해 선택적인 메탄균의 유실(washout) 및 황산염환원균의 성장이 가능하도록할 수 있음을 의미한다. 그러나, 본 연구에서는 부유여재를 사용한 생물막공법을 택하였기 때문에 메탄균의 유실에 의한 영향은 없었을 것으로 판단된다. 운전 81일경과 92일경에 황산염의 농도를 각각 400mg SO_4^{2-}/L 및 500mg SO_4^{2-}/L로 증가시켰다. 황산염 농도를 증가시킨 직후 황산염환원율이 약간 감소하는 경향을 보였으나 약 1주일 이내에 97%이상으로 회복하여 정상상태를 유지하였으며, 유출수의 COD 값은 10mg/L 이하로 감소하였다.

운전 160일 및 200일경에 황산염의 농도를 각각 약 1000mg SO_4^{2-}/L 및 1,857mg SO_4^{2-}/L까지 증가시켜 COD/sulfate비를 0.51 및 0.28까지 감소시킨 결과 황산염환원율은 각각 67%, 28%로 감소하였다. 이 기간 동안 유출수에서 COD가 전혀 검출되지 않는 것으로 보아 황산염환원율의 감소는 전자공여체의 부족에 기인한 것으로 평가되었다. 그러나, Fig. 4.1에서 보는 바와 같이 황산염환원율은 COD/SO_4^{2-}비에 관계없이 안정적인 값을 유지함으로서 탄소원의 농도가 500mg/L일 때 황산염환원율이

COD/sulfate비에 의해 결정됨을 알 수 있었다. 이상의 결과는 탄소원의 농도를 500mg COD/L로 제한하고 황산염의 농도를 점차 증가시키는 방법에 의한 반응조의 운전이 혐기성소화슬러지를 식종한 황산염환원조의 초기운전 방법으로 적절하였음을 보여주는 결과이다.

Table 4.2 Performance analysis of sulfate reducing reactor depending on the COD/SO4-2 ratio

COD/SO4-2 (mg/mg)	0.18	0.33	0.5	0.82	1.2
Influent SO4-2 (mg/L)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Sulfate reduction (%)	21.3	43	57.0	61	59
Amount of reduced sulfate(mg/L)	436	878	1,055	1,224	1,180
Influent COD(mg/L)	360	660	1,000	1,640	2,400
Effluent COD(mg/L)	-	-	< 10	400-600	1000-1,200

4.1.2 정상상태 운전특성

운전 230일경부터 황산염의 농도를 J 도금조합폐수의 평균농도인 2,000mg/L로 고정시킨 후 포도당을 이용하여 유입 COD농도를 변화시켜 다양한 COD/sulfate비에 따른 황산염환원균의 활성을 평가하였다. Fig. 4.2 및 Table 4.2는 다양한 COD/sulfate비에서 유출수의 황산염 농도 및 황산염환원 공정의 효율을 정리한 것이다. COD/sulfate비의 값이 0.18일 때 유출수에서 COD는 전혀 검출되지 않았으며, 황산염환원율은

21.3%에 불과하였다. COD/sulfate비를 0.33으로 증가시켰을 때 유출수의 COD는 여전히 검출되지 않았으나, 황산염환원율은 43%로 증가하였으며, 각 COD/sulfate비에서 황산염환원율은 비교적 안정적임 값을 보였다(Fig. 4.2). 이 결과는 황산염의 농도가 2,000mg/L일 때 COD/SO42비 0.33 이하에서는 탄소원의 양이 황산염환원반응를 제한하는 인자임을 의미하는 것이다.

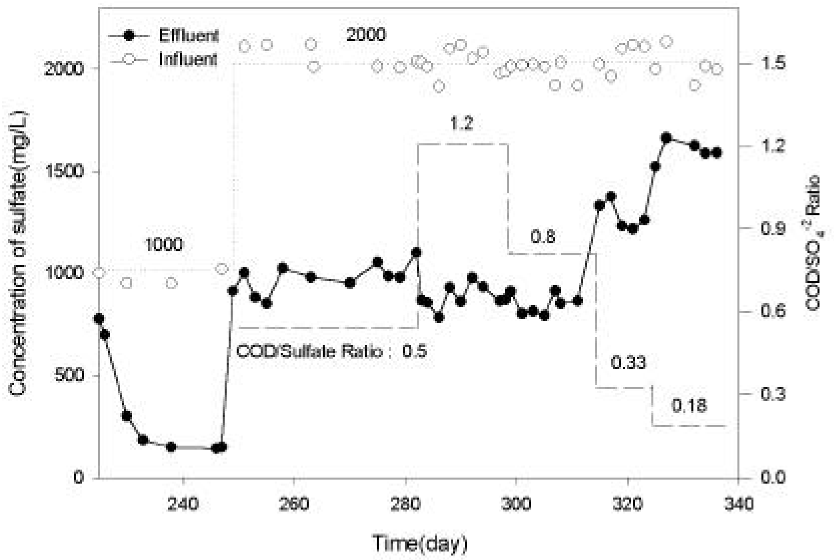


Fig. 4.2 Concentration of sulfate according to COD/sulfate ratio in the sulfate reducing reactor

COD/sulfate비가 0.5일 때는 황산염환원율은 57%에 달하였으나 유출수의 COD가 10mg/L 이하로 검출되기 시작하였으며, COD/sulfate의 비를 0.82와 1.2로 증가시켰을 때 유출수의 COD는 600mg/L 및 1200mg/L까지 증가하였으나 황산염환원율은 61% 및 59%로서 COD/sulfate비 0.5

일 때와 비교하여 큰 차이가 없었다. 이 값들은 초기운전 결과인 Table 4.2에서 유입수의 COD 500mg/L에서 COD/sulfate비 0.51 및 0.98의 환원율인 67% 및 98%에 비해 상당히 낮은 값이다. 또한, 0.82 이상의 COD/sulfate비에서 유출수의 COD가 높은 값을 유지하였음에도 메탄생성균의 활성과 관련된 어떠한 징조도 관측되지 않았다.

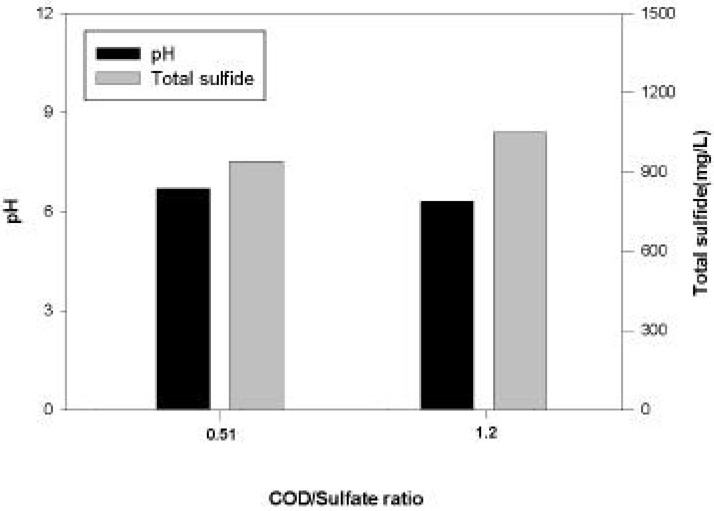


Fig. 4.3 pH and sulfide according to COD/SO4-2 ratio.

Fig. 4.3은 COD/sulfate비에 따른 유출수의 pH와 황화물(Sulfide)의 농도를 보여주고 있다. 이 그림에서 보면 COD/sulfate비가 0.5일 때와 1.2일 때의 총황화물(Total sulfide)의 농도는 각각 940mg/L 및 1,050mg/L로 달하고 있음을 알 수 있다. 문헌에 따르면 총황화물(Total sulfide)의 농도가 1,000mg/L이상에서 황산염환원반응은 현저히 감소하는 것으로 알려지고 있다(19). 황산염환원율에 대한 본 연구결과는 황산염의 농도가 2,000mg/L인 폐수에서 황산염환원균의 활성이 COD/SO4-2비가 0.5 이상일 때 황화물이 폐수내의 중금속 등과 결합하거나 다른 형태로 전환

되지 않고 황이온(S-2)이나 황화수소이온(HS-)으로 존재할 경우 총황화물에 의해 생성물저해현상이 나타나고 이로 인해 황산염환원반응을 심각하게 저해할 수 있음을 보여주는 것이다.

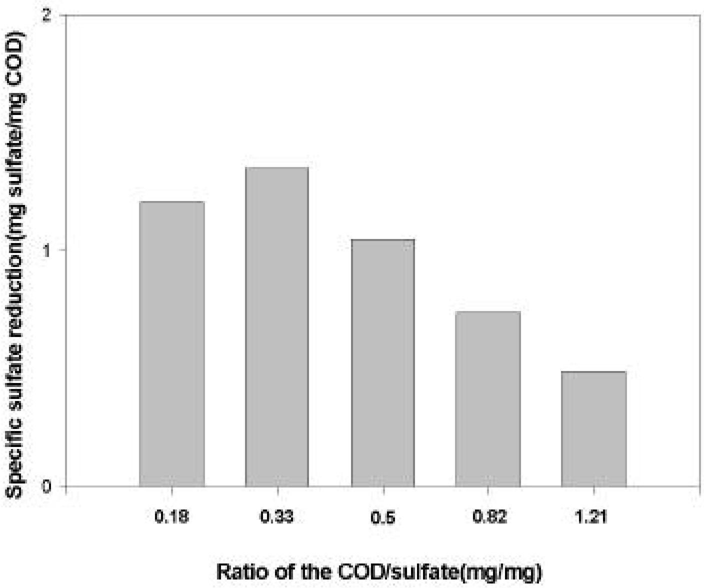


Fig. 4.4 Effectiveness of carbon source for according to COD/sulfate ratio

Fig. 4.4는 황산염환원반응에 있어서 COD/sulfate비에 따른 COD의 효능(SO4-2 mg/COD mg, Effectiveness of COD to reducing of sulfate)을 보여주고 있다. 황산염환원조에서 소모된 단위 질량의 COD에 대한 환원된 황산염의 질량비로 평가한 COD의 효능은 그림에 나타난 것과 같이 COD/sulfate비가 감소할 수록 증가하여 COD/sulfate비 0.33에서 최대 값을 보였다. 이것은 Song 등(1998)이 같은 황산염농도에서 수행한 회분식실험으로부터 얻은 것과 비슷한 결과로서, 황산염환원조에 유입되

는 중금속의 부하가 크지 않아 황화물의 요구도가 크지 않은 경우 낮은 COD/sulfate비에서 운전하는 것이 경제적임을 의미한다(39). 이상의 결과로부터 황산염환원조에서 환원되는 황산염의 양은 유입수의 탄소원 또는 황산염농도 그리고 COD/sulfate비 및 중금속 등과 같은 황화물 소모물(scavenger)에 의해서 결정되는 것임을 알 수 있다.

4.2 부유여재로 충진된 상향류식 혐기성여상에서의 중금속제거능

도금폐수에 함유된 고농도의 중금속과 낮은 pH는 황산염환원균의 활성에 직접적으로 영향을 미칠 수 있기 때문에 도금폐수를 황산염환원조를 이용하여 처리하기 위해서는 중화에 의한 전처리가 필요한 것으로 알려지고 있다(39). 그러나, 이 때 필요한 중화제의 양은 중화정도에 따라 큰 차이를 보이기 때문에 황산염환원균을 이용한 도금폐수의 처리에 있어서 요구되는 중화정도를 결정하는 것은 전체 폐수처리공정의 경제성과 직결된다. 본 연구에서는 황산염환원조를 이용한 도금폐수의 처리에 있어서 중화정도에 따른 처리효율을 평가하였다. 모델폐수는 pH가 3.0 이하의 강산성이며, 고농도의 중금속(Ni, Cr, Cu, Zn, Fe)들이 함유되어 있었으나(Table 3.3), pH 5.4, 6.4 및 7.2로 중화하였을 때 중금속들의 농도는 Fig. 4.5(a)에서 보는 바와 같이 pH에 따른 각각의 용해도적에 따라 감소하였다. 니켈의 경우 pH 5.4에서 약 23mg/L까지 감소하였으나, 7.2까지의 pH 증가에 따른 농도 변화가 적었다. 철의 경우 pH 5.4에서 104mg/L로 높은 값을 보였으나 중화가 진행됨에 따라 그 용해도가 급격히 하락하여 pH 6.4 및 7.2에서 각각 약 9.0mg/L 및 0.05mg/L 이하로 감소하였다. pH 5.4에서 약 520mg/L이었던 아연은 pH를 6.4로 중화하였을 때 약 70mg/L로 감소하였으나 pH 7.2에서도 비슷한 수준으로 유지하였다. 황산염환원조에서의 중금속 제거율 및 황산염환원율은 Fig. 4.5(b) 및 (c)에서 보는 바와 같이 원폐수의 중화정도에 따라 큰 차이를

보였다. 중금속의 제거율은 황산염환원조 유입수를 pH 6.4 이상으로 중화하였을 때 유출수에서 중금속은 종류에 관계없이 불검출 또는 0.08mg/L 이하로서 우수한 중금속 제거효율을 보였다. 황산염환원율은 유입수가 pH 7.2로 중화되었을 때 50-55%로서 같은 조건에서 중금속의 주입없이 수행된 Table 4.2의 57%에 거의 근접하는 결과를 보였으나, 유입수가 pH 6.4로 중화되었을 때 황산염환원율은 약 40%까지 감소하였으며, 유출수의 pH가 6.6 이상을 유지하였다. Song 등(1998)은 황산염환원균의 활성에 대한 중금속의 저해효과는 중금속의 종류에 따라 큰 차이를 보이며, 구리의 경우 70mg/L부터 심각한 저해효과가 나타나기 시작하며 100mg/L에서 황산염환원반응이 50% 저해되는 것으로 보고하였다(39). 또한, 문헌에 의하면 황산염환원균의 활성은 pH 5.5이하 및 9.0이상에서 심각한 저해를 받는 것으로 보고되었다(19). 본 연구에서 유입수의 pH가 6.4로 감소함에 따라 나타난 황산염환원율의 감소는 초기 pH가 감소함에 따라 증가한 유입수의 중금속농도 및 낮은 pH에 의해 유발된 황산염환원균의 활성 저해효과에 기인하는 것으로 평가되었다. 유입수의 pH를 5.4까지 감소시켰을 때 황산염환원균의 활성에 대한 pH 및 중금속의 영향이 심화되어 황산염환원율과 pH 값이 급격히 하락함과 동시에 유출수의 철과 아연의 농도가 급속히 증가하였으며, 결국 황산염환원반응이 정지(failure)하였다. 이상의 결과는 황산염환원균을 이용하여 도금폐수처리를 처리하기 위해서는 원폐수를 최소한 pH 6.4 이상으로 중화하여야 함을 의미한다.

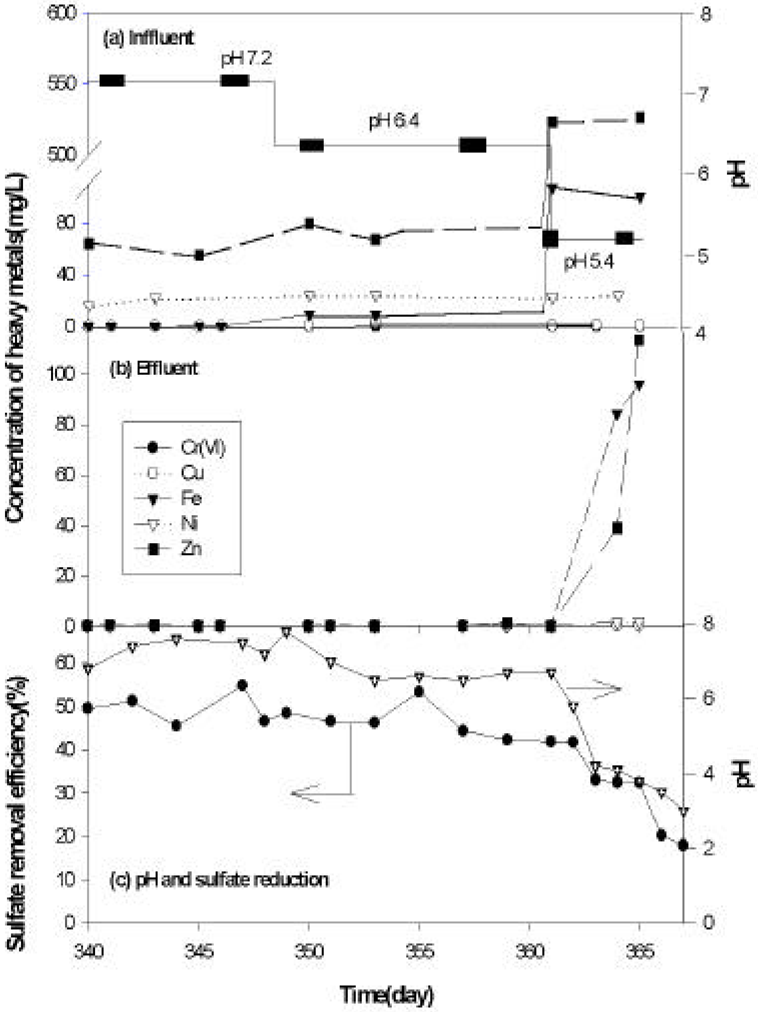


Fig. 4.5 Performance of heavy metal removal in the sulfate reducing reactor

4.3 질산화 공정에서의 저해효과

일반적으로 질산화균은 여러 가지의 물질에 저해를 받는 것으로 나타났다(13,25). 따라서 도금폐수의 경우 연속 반응조 후에 유출될 수 있는 중금속에 대한 질산화균의 활성을 평가하는 것과 고농도의 황산염, 그리고 황화물에 대한 저해를 알아 보는 것은 중요하다. Fig. 4.6은 중금속에 대한 질산화균의 영향을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 실험 약 7일만에 암모니아성 질소 400mg/L가 대부분 질산염으로 변환됨을 보여주고 있다. 독립영양균임에도 빠른 성장을 보인 것은 낮은농도의 암모니아성 질소의 주입으로 인해 순응된 상태와 질산화균의 여재에 대한 빠른 부착, 그리고 충분한 폭기로 인한 것으로 사료된다. 실험 약 16일경에 중금속을 주입하였다. 이때 질산화율에 대한 저해는 약 20%이상의 저해를 미치는 것으로 평가되었다. 문헌에서는 활성슬러지 공정에서 구리의 농도가 150mg/L일 때 약 75%의 저해를 미치는 것으로 나타난 결과와 비교하면 낮은 농도임에도 불구하고 큰 저해를 받는 것을 알 수 있다(25). 이런 결과는 본실험은 실폐수가 아닌 인공폐수의 사용으로 인해 호기조의 상태가 위의 문헌과는 다른 상태이며 오히려 순수 배양에 가까운 것으로 보이므로 슬러지 침전등으로 인한 중금속 저해효과의 저감이 없었기 때문인 것으로 생각된다.

실험 약 29일만에 중금속 농도를 올렸을 때 질산화율은 50% 이상으로 나타났으며 마지막 단계의 실험에서는 70% 이상이 저해를 받으며 많은 량의 암모니아성 질소가 유출됨을 보였다. 이와 같은 결과에 따르면 질산화조의 중금속의 유입은 극히 위험한 것으로 나타났다.

고농도의 황산염 과 황화물 관련 실험에서는 최대 2000mg/L의 황산염 주입시에도 아무 이상도 발견할수 없었고 황화물의 영향과 관련하여서도 대부분의 황화물이 질산화조 유입시 빠르게 황산염으로 변환 되는 것으로 보였다.

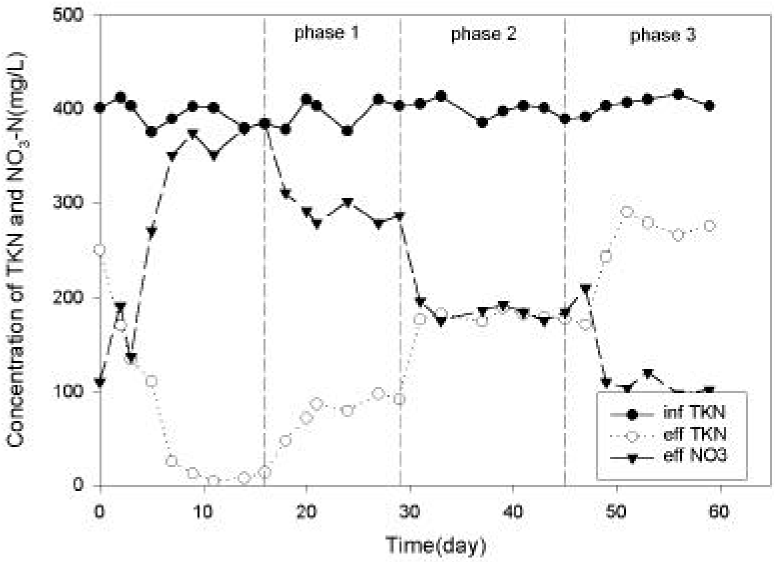


Fig 4.6 Time course of nitrate concentration in the nitrification reactor

4.4 단일반응조를 이용한 도금폐수에 함유된 중금속과 고농도 질소 제거

도금폐수에 함유된 고농도의 질소제거에 대한 연구로서 부유여재로 충진된 혐기성 여상에서 중금속과 탈질을 동시에 수행하기 위한 연구를 수행하였다. 이 연구에서는 혐기성여상에 유기물, 황산염 그리고 질산염이 유입되었을 때 황산염환원반응과, 종속영양탈질 그리고 황이용 독립영양탈질 반응이 동시에 진행되고 있음이 관측되었으며, 이 것은 단일반응조를 이용하여 중금속의 제거와 탈질이 가능함을 보여주는 결과로서 본 과제에서 개발중인 도금폐수처리 신공정의 핵심을 이루는 내용이다. Fig. 4.7은 반응조 B에서의 운전시간에 따른 황산염, 질산염, 탄소원 및 알카리도 등의 농도를 보여주고 있다. 실험 41일경에 50mg/L의 질산염

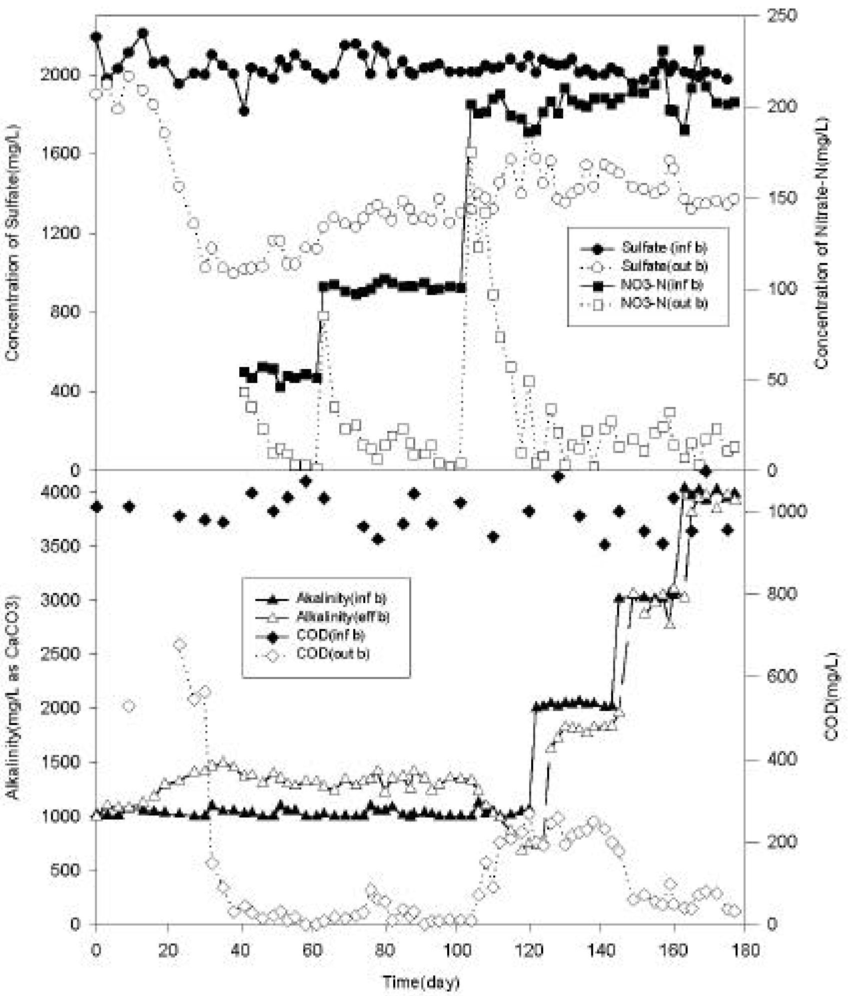


Fig.4.7 Behaviors of denitrification process by sulfur denitrifier and heterotrophic denitrifier according to the increase of nitrate(Reactor B)

이 유입되었으나 실험 약 10일만에 전량이 탈질되는 정상상태에 도달하였다. 이 기간동안 황산염 환원율로 평가된 황산염환원균(SRB)의 활성은 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 또한, SRB와 기질경쟁 관계를 보일 것으로 예상 되었던 DNB의 활성은 거의 관측되지 않았으며, 알카리도의 값이 조금 하락한 것으로 보아 주입된 대부분의 질산염이 SDNB에 의해 탈질된 것으로 평가되었다. 문헌에 의하면 포도당 같은 휘발성 기질을 사용할 경우와 COD/N 비가 10이상인 경우 DNB에 의한 탈질은 저해를 받고 Ammonification이 진행되는데 유리한 환경이라고 보고되어 있다(30). 그러나 본 실험에서는 Ammonification은 전혀 관측되지 않았다.

운전 약 63일경에 질산성 질소 농도를 100mg/L를 주입하였다. 약 14일만에 질산성 질소가 약 10mg/L를 보였고 이 때 황산염 환원율은 20 30% 정도 감소하여 SRB에 저해를 끼치는 것으로 나타났으며 COD는 거의 소모 된 것으로 나타났다. 이기간 동안의 미생물의 활성을 평가해보면 SRB의 저해로 약 200 300mg/L의 COD를 DNB가 이용한다고 봤을 때 약 질산성질소 45 65mg/L가 DNB에 의해 탈질된다고 가정할 수 있다. 따라서 이것을 이용하여 위 식의 알카리도 수지를 사용하여 계산 해보면 약 1220 1350mg/L의 알카리도 값이 나오는데, 이 값이 그림에서 보는 바와 같이 이 기간동안의 유출수에서의 알카리도의 평균값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 따라서 질산성 질소 100mg/L의 유입시 탈질에 관여하는 미생물은 DNB가 약 40 65%, 나머지를 SDNB가 탈질을 하는 것으로 평가된다. 운전 약 102일경에 200mg/L의 질산성 질소를 주입하였다. 이 때 황산염 환원율이 약 40 50%정도 감소하였으며 유출수에서 COD가 약 190 250mg/L정도 유출되었으나 운전 약 15일만에 탈질율이 정상상태가 되었다. 위와 같은 방법으로 고려하여 볼 때 이 기간동안에는 DNB가 약 50 70mg/L정도의 활성을 가지는 것으로 나타

났다. 따라서 황산염환원균의 활성이 저하되어 유출되는 COD를 DNB가 충분히 이용하지 못하는 것으로 볼 때 미생물 상호간의 경쟁이 활발함을 알 수 있고 검출된 유출수의 COD는 질산화균의 활성에 치명적일 것으로 사료된다. 따라서 적절한 COD의 주입을 고려하였을 때 질산성질소 200mg/L의 주입시 COD는 조절이 필요한 것으로 평가되었다. 이후 반응조 B에서는 알카리도의 변화에 따른 세가지 미생물의 활성과 적절한 알칼리도 주입량을 평가하기 위한 실험을 진행하였다. 질산화조와 연속반응조를 고려하였을 때 적절한 알카리도의 주입량을 찾는 것은 경제성을 고려할 때 매우 중요한 인자가 된다

알칼리도를 2,000mg/L로 상승 시켰을 경우 1,000mg/L의 주입시 결과와 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 그러나 실험 약 145일경에 3,000mg/L의 알카리도를 주입하였을 때 황산염 환원율에는 변동이 없었으나 유출수의 COD값은 약 50 100mg/L가 분석되어 위의 결과와 비교하여 많은 상당량이 감소하였음을 알 수 있었다. 따라서 이때의 DNB의 탈질율은 80 90mg/L로 보이며 이를 바탕으로 알칼리도 balance로 계산해보면 유출수의 알칼리도의 값과 유사함을 볼 수 있다. 그러나 4000mg/L의 알카리도 주입시 유출수의 COD 값은 거의 보이지 않고, SRB의 활성이 65%를 보이는 등의 개선을 가져 왔으며 위의 식으로 계산해보면 SDNB가 130 140mg/L 정도의 질산성 질소를 탈질 시키는 것으로 나타났다. 따라서 이와 같은 결과를 볼 때 4000mg/L까지 알카리도를 상승시키는 동안 세가지 미생물의 활성은 다양한 어떤 경향을 보기 어려운 것으로 사료되며 이에 따라 알카리도의 적절한 주입량은 질산화 반응을 고려하여 2500 3000mg/L의 주입이 적절하다고 평가된다.

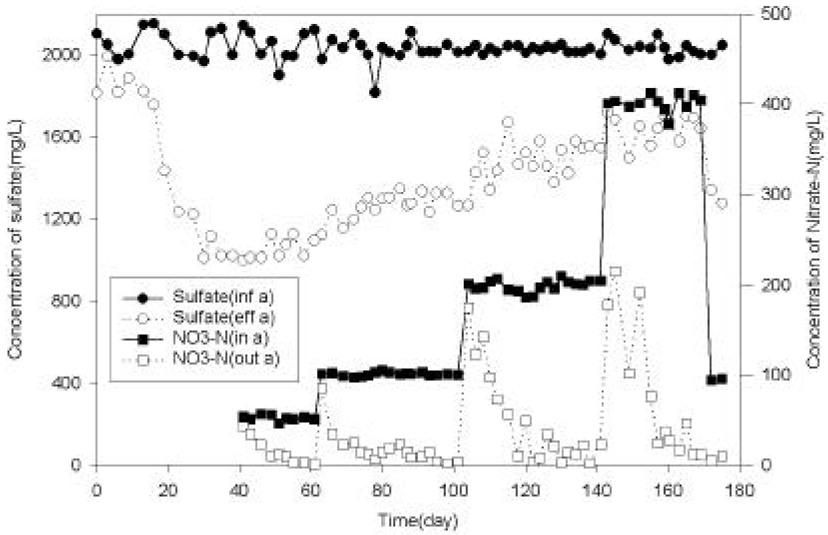


Fig. 4.8. Behaviors of denitrification process by sulfur denitrifier and heterotrophic denitrifier according to the increase of nitrate(Reactor A)

Fig 4.8은 반응조 A의 결과를 나타낸다. 운전 143일경에 질산성질소 약 400mg/L와 알칼리도약 3000mg/L 그리고 COD는 1000mg/L를 유입시켰다. 이때 황산염 환원균은 약 60 70% 가량 저해를 받는 것으로 나타났으며 유출수에서 COD는 거의 검출되지 않았다. 이것은 위의 질산성 질소 200mg/L일 때와 비교해 볼 때 유출수의 COD는 DNB에 의한 탈질에 의해 소모되는 것으로 평가되었다. 실험 약 12일만에 유출수의 질산성 질소가 30mg/L 이하로 떨어졌으나 유출수에서의 전량이 탈질 되지는 않았다. 위의 물질수지식으로 평가하여 볼 때 이 기간동안에는 DNB에 의해 약 130 160mg/L 정도 그리고 SDNB에 의해 나머지가 탈질된 것으로 평가되었다. 따라서 위의 실험결과를 보면 알카리도 3000mg/L와 COD 1000mg/L의 주입으로 도금폐수에 함유된 400mg/L의

암모니아성 질소를 추가적인 탈질조의 설치 없이 단일 반응조에서 Sulfur cycle 과 DNB의 활성으로 제거가 가능한 것으로 보인다. SRB의 60~70%의 저해로 인한 중금속 제거효율이 낮아지는 문제가 우려되나 위의 실험결과를 보면 중화한 폐수의 유입수에서의 중금속 당량을 환원된 황화물량과 비교해볼 때 이상이 없을 것으로 사료된다.

이상의 결과는 도금폐수의 경우 중금속과 충분한 양의 황산염을 함유하고 있기 때문에 적절한 탄소원과 알카리도를 공급하고 후속 질산화공정이 추가될 경우 경우 SRB를 이용한 단일 혐기성공정을 이용하여 중금속제거와 탈질을 동시에 수행가능함을 보여주는 결과이다.

Ⅴ. 결론

본 연구를 정리하면 다음과 같은 결론에 도달 할 수 있었다.

1. 하수처리장의 혐기성소화슬러지를 황산염환원조를 위한 식종균으로 사용한 경우 500mg COD/L를 황산염환원균을 위한 전자공여체로서 공급하고 황산염농도를 325mg SO4-2/L에서 점차적으로 증가시키는 방법으로 선택적인 황산염환원균의 성장을 촉진시킴으로서 성공적인 초기운전이 가능했다.

2. 유입수의 황산염의 농도를 2,000mg/L로 유지한 경우 COD/SO4-2비 0.33 이하에서는 탄소원이 황산염환원율의 제한인자인 것으로 평가되었으며, 황화물의 소모원이 없는 경우 황산염환원반응에 대한 황화물 저해현상이 COD/SO4-2비 0.5에서부터 시작되었다.

3. 황산염의 환원을 위한 경제적인 COD/SO4-2비는 0.33 내외인 것으로 평가되었다.

4. 황산염환원량은 COD/SO4-2비에 의해 결정되었으며, 각각의 COD/SO4-2비에서 안정한 황산염환원율을 얻을 수 있었다. 따라서, 황산염환원량은 탄소원 주입량에 의해 결정가능하며, 탄소원 주입량이 도금폐수에 함유된 제거대상 중금속의 총당량에 의해 결정되는 것임을 알 수 있다.

5. 황산염환원균을 이용한 중금속제거는 pH 6.4이상에서 중금속 종류에 관계없이 매우 효과적으로 처리하는 것으로 나타났으나 pH 5.4에서는 낮은 pH로 인해 황산염환원균의 활성이 급격히 낮아지는 것으로 보여졌다. 따라서 도금폐수 처리를 위한 적정 중화 pH는 5.4이상을 유지해야한다.

6. 질산화 반응조의 경우 중금속의 영향을 심각하게 받는 것으로 평가되었다. 따라서 이에 관하여 공정의 운전시 질산화조의 중금속 유입을 막아야 한다.

7. 도금폐수에 함유된 고농도의 질산염은 알카리도 3000mg/L, COD 1000mg/L의 주입으로 단일 혐기성반응조에서 SRB, SDNB, DNB의 세가지 미생물의 공생관계에 의해 효과적으로 제거될수 있었다.

VI. 향후 연구과제

중금속을 함유한 고농도 질소폐수의 생물학적처리 공정을 개발하기 위해서 향후에 다음과 같은 연구를 수행 할 것이다.

1. 단일 반응조에서의 중금속, 질소 동시 제거시 3가지 미생물의 공생관계를 좀 더 수학적인 모델을 적용하기 위해서 다양한 실험인자를 변화시켜 실험할것이다.

2. HRT 변화에 따른 전체공정의 처리 효율과 세가지 미생물의 거동 변화를 실험할것이다.

3. Lab scale의 본 실험 장치에 실폐수를 적용 시켜 미생물의 거동과 처리 효율 그리고 실폐수에 함유된 계면 활성제등 난분해성 물질들의 처리 효과 및 반응조내의 저해효과를 평가 할 것이다.

4. 실 플랜트에 적용을 위한 적절한 유기물의 선정과 그에 따른 경제성 평가를 진행 할것이다.

References

1. Akunna, J.C.,"Denitrification in Anaerobic digesters : Possibilities and Influence of wastewater COD/N-NOx Ratio", Env. Tech., vol 13, pp. 825-836.(1992)
2. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 19th ed.,N.Y., (1995)
3. Basslsrud, K. S., " Studies on Thiobacillus denitrificans", *Archiv fur Mikrobiologie*, 20, pp. 34-62(1954).
4. Batchelor, B. and Lawrence, A.W.,"Stoichiometry of autotrophic denitrification using elemental sulfur", *Chemistry of Wastewater Technology*, pp420-441(1978)
5. Biorecovery Systems, INC., "Biological Sorption [AlgaSORB]", SITE Superfund Innovative Technology Evaluation Program: Technology Profiles 7th Eds., EPA/540/R-94/526, pp250-251, (1994)
6. Choi, E. and Rim, J. M., "Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment," *Water Science and Technology*., **23**, pp1259-1272(1991).
7. Claus, G. and Kutzner, H. J.,"Autotrophic denitrification by Thiobacillus denitrificans in a packed bed reactor", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 22, pp. 289-296(1985).
8. Dennis, R., and Batchelor, B., "A Surface Complex Model for Adsorption of Trace Components from Wastewater", *J. of WPCF*, 59(12), pp1059-1068 (1987).
9. Don, A. V., Paul M. B. and Francis H. C., "Influence of Electron Donor on the Minimum Sulfate Concentration Required for Sulfate Reduction in a Petroleum Hydrocarbon-Contamionated Aquifer" *Environ. Sci. Technol.* 30, pp1377-1381(1996)
10. Downing, A. L. and Scagg, L. J., "The Effect of Synthetic Detergents on the Rate of Aeration in Diffused Air Activated

Sludge Plants," *Water Waste Treatment J*., 102., (1958)

11. Driscoll, C. T. and Bisgoni, J. J.,"The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification.", *J Water Pollution Control Federation*. vol. 50, pp.569 - 577, (1978)
12. Eisenberg, T. N., Bonner, W. P., Chuang N. S. R., and Guss, K. M., An Evaluation of Vermiculite, Iron Filings, Lime, Sulfide, and Lime Sulfide in the treatment of Plating Rinsewaters", Proceedings of the 40th Purdue Industrial Wastewater Conference, 443- 450 (1985)
13. EPA. "Process Design Manual for Nitrogen Control. U. S. Environmental Protection Agency," Washingtion D. C. (1975)
14. Field, J., Sierra- Alvarez, R. and Lettimga, G. "Effect of Wastewater Characteristics and Environmental Factors." *International Course on Anaerobic Wastewater Treatment*. Wageningen *Agricultural University. June 26 - August 7*. (1991)
15. Fude, L., Harris, B., Urrutia, M. M. and Beveridge, T. J. "Reduction of Cr(VI) by a Consortium of sulfate reducing bacteria (SRB III)," *Applied and Environmental Microbiology*, May, pp1525- 1531(1994).
16. Gale, B.P., Boardman, G.D., Sherrard, J,H. and Benoit, R.E., "Biological denitrification of water", *J. of Environ. Eng*., vol. 115, No. 5, pp 930- 943.(1989)
17. Gong- Ming Zhou and Herbert H. P. "Competition between Methanogenesis and sulfidogenisis in Anaerobic Wastewater Treatment" *Water Science and Technology*., vol 38, No.8- 9, pp.317- 324(1998).
18. Gundry, M. J, Henry, J. G. and Prasad, D. "Treating Electroplating Wastewater Using an Anaerobic Filter," *Proceedings of the 44th Purdue Industrial Waste Conference*. Lewis Publishers, pp279- 285(1990).
19. Hao, O. J., Chen, J. M., Hauag, L. and Buglass, R. L. "Review paper: Sulfate reducing bacteria," *Critical Reviews in Science and Technology*, **26**(1), pp155- 187(1996).

20. Herlihy, A. T. and Mills, A. L. "Sulfate reduction in freshwater sediments receiving acid mine drainage," *Applied and Environmental Microbiology*, Jan. pp179-186(1985).
21. Hunter, J. S., "Performance of Buoyant Media Filter in Metal Plating Shop Wastewater Treatment", Proceedings of the 48th Purdue Industrial Wastewater Conference, 459-465 (1985).
22. Kalyuzhnyi, S.V. and Fedorovich, V.V., "Mathematical Modelling of Competition Between Sulphate Reduction and Methanogenesis in Anaerobic reactors", Bioresource Technology, 65, 227-242 (1998).
23. McCarty, P. L., Beck, L. and Amant, P. St., "Biological Denitrification of wastewaters by Addition of Organic Materials," Proceedings of the *24th Purdue Ind. Waste Conf., Purdue University, Lafayette, Ind. (1969)*
24. McFadden, F., Benefield, L. and Reed, R. B. "Nickel removal from nickel plating wastewater using iron, carbonate and polymers for precipitation and coprecipition," *Proceedings of the 40th Purdue Industrial Waste Conference*. Lewis Publishers, pp417-429(1985).
25. Mogens Henze, et al., "Wastewater Treatment", Spriger-verlag Berlin Heidelberg, pp 75-111, 1996.
26. Nelson, L. M. and Knowles, R., " Effect of Oxygen and Nitrate on Nitrogen Fixation and Denitrification by *Azospirillum brasilense* Grown in Continuous Culture," *Can. J. Microbiol.*, 24:1395, (1978)
27. O. Mizuno, H. Takaki and T. Noike."Biological Sulfate Removal in an Acidogenic Bioreactor with an Ultrafiltration Membrane System" *Water Science and Technology.*, vol 38, No 4-5, pp513-520(1998).
28. Painter, H. A., "A Review of Literature on Inorganic Nitrogen Metabolism in Microorganisms," *Wat. Res.*, 4:393, (1970).
29. Painter, H. A. and Loveless, J. E., "Effect of Temperature and pH Value on the Growth-rate Constants of Nitrifying Bacteria in the Activated-Sludge Process," *Wat. Res.*, 7:237, (1983).

30. Roman-Seda, R. A., "Adsorption of heavy Metals with Inert Biological Sludges at Neutral pH's", Proceedings of the 40th Purdue Industrial Wastewater Conference, 451-458 (1985).
31. Ryoko Y. I., et al., "A study on sulfur denitrification combined with sulfate reduction in the biological filtration process", Prbc 8th International Conf. on Anaerobic Digestion. Vol.3, pp.260-263
32. Schoberl, P. and Engel H., " Dar verhalten der nitrification kakterien gegenuber gelostem," *Archiv Fin Mikrobiolgie*., p. 393-410, (1964).
33. Skerman, V. B. D., and MacRae. I. C., "The Influence of Oxygen Availability on the Degree of Nitrate Reduction by *Pseudomonas denitrifications*," *Can. J. of Microbiol*., 3:505, (1957)
34. Stensel, H. D., "Biological Nitrogen Removal System Design," *Water Amer. Inst. of Chem. Engrs*., 237. (1981)
35. Trofe, T. W. and Page, G. C. "Cyanide removal in coal gasification wastewater using polysulfide," *Proceedings of the 40th Purdue Industrial Waste Conference*. Lewis Publishers, pp13-22(1985).
36. Tay, J.H., "Waste Minimization and Recycling in Electroplating Workshops", Project Casework on Hazardous Waste Management for Small and Medium Industries, (1989)
37. Wijaya, S., Henderson, W. D., Bewtra, J. K. and Biswas, N. "Optimization of Dissolved Heavy Metals Removal Using Sulfate Reducing Bacteria," *Proceedings of the 48th Purdue Industrial Wastewater Conference*. Lewis Publishers, pp469-471(1993).
38. Yamaguchi, T., Harada, H. and Tseng, I. C. "Competitive exclusion of methane producing bacteria by sulfate reducing bacteria in anaerobic degradation of long chain fatty acids,"*Proceedings of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion, Sendai, Japan, May 25-29,* **2** pp362-370(1997).
39. Young-Chae Song, Byeong-Cheon Piak, Hang-Sik Shin and Sung-Jin La. "Influence of Electron Donor and Toxic Materials on the Activity of Sulfate Reducing Bacteria for the Treatment of

Electroplating Wastewater." *Water Science and Technology*., vol 38, No 4-5, pp187-194(1998).
40. 김순래 외 2명, " 액상 Polysulfide를 이용한 도금폐수 처리 ", 대한환경공학회지, Vol.18, No.1, pp.55-65, (1996).
41. 기문봉, 김낙주, 이시진, "산업폐수처리", 동화기술, (1997).
42. 권중천, " 혐기·호기 방법을 이용한 난분해성 물질의 처리공정개발",한국과학기술원 박사학위논문, (1998).
43. 나현준, " 혐기성 소화 슬러지에서 황산염환원균과 메탄생성균의 상호관계", 한국과학기술원 석사학위논문, (1994).
44. 민성기, "도금폐수의 처리와 관리", 환경관리인, pp.30-33,1987년12월.
45. 부산 장림공단내 도금폐수처리 조합내 자료, (1996).
46. 임재명 외 5명, " 산업폐수 처리공학", 신광문화사, pp.482-494, (1996).
47. 조순행, 이종철, 정윤철, "Polysulfide에 의한 도금폐수의 처리", 대한환경공학회지, 17(9), 845-853 (1995).
48. 허남룡, "도금공장 유해폐기물의 고형화에 대한 연구", 한국과학기술원 석사학위논문, (1988).

감사의 글

“큰 것을 잃어 버렸을 때는
 작은 진실부터 살려 가십시오“

지난 2년의 시간을 마무리하는 이시기에 작은 결실을 맺게 되었습니다. 뿌듯하다는 마음보다는 많은 후회가 남는 작은 결실이지만 하나를 이루었다는 마음으로 아쉬움을 접고자 합니다.

제일 먼저, 부족한 저를 위해 작은 것부터 큰 것까지 많은 가르침과 논문을 지도해주신 송영채 교수님께 감사드립니다. 그리고 바쁘신 와중에도 논문심사를 해주신 이중우 교수님, 논문을 마칠 때까지 많은 교정을 봐주셨던 고성철 교수님께 감사드립니다. 또한 환경공학과 시작부터 저희를 위해 고생하고, 이끌어 주신 김인수 교수님께 감사드립니다. 늘 듬직한 모습으로 과의 어른 자리를 지키고 계신 박상윤 교수님께 감사 드립니다.
 모든 교수님 건강 하십시오.

환경공학실험실에서 동고동락했던 성호형, 은경이 항상 잘되길 바랍니다. 그리고 늘 저에게 많은 도움을 준 후배들 미경이, 희경이, 정희씨.. 고마웠어요. 더 좋은 결실을 맺으시길....
우리 실험실 막내인 용희, 항상 나에게 신경을 써 주던 너에게 늘 고마웠다.
기기실험실과 미생물 실험실의 동기, 후배님들 감사드립니다.
환경공학과 ‘94동기들, 먼 곳에서 나 때문에 많이 피곤해 했던 규정이, 동엽이, 나에게 웃음과 힘을 주던 상현이, 내 옆에서 나에게 많은 걸 가

르쳐준 성규, 조교일을 하면서 많은 도움을 준 향미, 혜진, 그리고 늘 힘이 되주던 영기, 지윤, 태성, 상호, 명현....동기들아 고맙다. 항상 궂은 일을 불평없이 해주었던 진석이와 국진이, 자환이, 이곳에는 없지만 나에게 큰 도움을 주던 창섭이, 장혁이 철민이에게.....고맙다. 민수와 미선이, 권숙이, 그리고 많은 후배들...고맙다.
나에게 우정이 무엇인가를 가르쳐주고 힘이 되 주던 고등학교 동기 효진이에게 정말 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 아울러 명래, 형규, 명제, 영석, 일규에게도....고맙다 친구들아.....
이 모든 이들의 앞길에 좋은 일만 생기길 기원합니다.

마지막으로 집안의 우환으로 인해 고생하고 계신 아버지, 어머니 두분께 감사합니다. 그리고 사랑합니다....오래오래 건강하세요.
집안의 어른이신 할머니, 그리고 언제나 늘 든든하게 절 밀어주시던 삼촌, 걱정어린 눈빛으로 지켜봐 주시던 숙모님께 감사 드립니다. 한슬이와 재혁이도 고마워....
나에게 큰 힘과 용기를 주었고 때론 가장 좋은 친구처럼 때론 형 역할도 해주던 내동생, 이 자리를 빌어 고생 많던 동생에게 정말 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

새천년 첫째달에...
나 승 진