

수산물 가공폐수내 염분이 황 탈질 반응속도 상수에 미치는 영향

조유나¹, 최용범¹, 한동준², 권재혁^{*}

¹강원대학교 지구환경시스템공학과, ²강원도립대학교 소방환경방재과

Effect of Decay Rate Coefficients with Sulfur Denitrification due to Salt in Seafood Wastewater

You-Na Jo¹, Yong-Bum Choi¹, Dong-Joon Han², Jae-Hyok Kwon^{1*}

¹Dept. of Earth and Environmental Engineering, Kangwon National University

²Dept. of Fire-Environmental Disaster, Gangwon State University

요약 본 연구는 수산물가공폐수 내 포함된 염분이 황 탈질조에 미치는 영향을 파악하고자 수행되었다.

황 탈질조의 탈질효율 검토결과, 유입 T-N 농도 20mg/L 이하에서는 EBCT 1hr, 30mg/L에서는 EBCT 2~3hr가 최적 EBCT로 조사되었다. 또한 그 이상의 T-N이 유입될 경우 생물학적 처리공정으로 반응을 통하여, 유입 T-N 농도를 30mg/L 이하로 유지해야 한다. 질소 부하에 따른 탈질효율 검토결과, 유입부하를 0.496kg/m³·day 이내로 유지하였을 때 방류수질 기준을 만족하였지만, 현장 적용시 반응조 용적이 증가되는 문제점이 발생하기 때문에 탈질효율과 경제성을 고려하였을 때 유입부하를 0.372 kg/m³·day이내로 운전해야 한다.

황 탈질 반응속도 상수를 산정한 결과, 유입부하 0.248~0.628kg/m³·day에서 k는 0.0890~0.5032hr⁻¹로 유기물 생분해도의 반응속도 상수보다 높게 조사되었다. Cl⁻ 농도에 따른 회분식 실험 결과, 유입 질소농도 30.0mg/L 에서 염분농도 7,000mgCl⁻/L 이하에서는 탈질효율의 영향은 크지 않으나, 9,000mgCl⁻/L 이상에서는 저해가 발생하는 것으로 조사되었다. 연속식 반응실험에서 Cl⁻ 농도에 따른 반응속도 상수 산정결과, raw wastewater~5,000mgCl⁻/L에서의 반응속도 상수는 0.1049~0.2324 hr⁻¹로 조사되었다. 그러나 7,000mgCl⁻/L의 경우 k는 0.1588 hr⁻¹로, 9,000mgCl⁻/L는 k는 0.1049 hr⁻¹로 염분 농도가 증가할수록 반응속도 상수는 감소되었다.

Abstract This study examined the effects of the salinity of seafood wastewater on the sulfur denitrification process. An examination of the denitrification efficiency showed that the optimal EBCT was 1hr at an influent T-N concentration of 20mg/L or lower and 2-3hr at an T-N concentration of 30mg/L.

An examination of the denitrification efficiency according to the nitrogen load showed that the legal effluent water quality criterion was satisfied when the influent load was maintained within 0.496kg/m³/day. On the other hand, the reactor volume increased when this was applied to the site. Therefore, the influent load should be within 0.372kg/m³/day considering the denitrification and economic efficiency. At a load of 0.248~0.628kg/m³·day, the k value was 0.0890~0.5032hr⁻¹. The batch experimental results according to the Cl⁻ concentration showed that at an influent nitrogen concentration of 30.0mg/L, the effect of the denitrification efficiency was not large below the salinity of 7,000mgCl⁻/L, but inhibition occurred above 9,000mgCl⁻/L. Calculations of the reaction rate constant according to the Cl⁻ concentration showed that the reaction rate constant was 0.1049~0.2324hr⁻¹ at a raw wastewater concentration of ~5,000mgCl⁻/L. In contrast, the k value was 0.1588hr⁻¹ at 7,000mgCl⁻/L and 0.1049hr⁻¹ at 9,000mgCl⁻/L.

Keywords : Autotrophic denitrification, Nitrogen Removal, Salinity, Seafood wastewater, Sulfur denitrification

2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음.(관리번호-201510017)

*Corresponding Author : Jae-Hyok Kwon(Kangwon Univ.)

Tel: +82-33-570-6577 email: environ4@kangwon.ac.kr

Received July 25, 2017

Revised August 16, 2017

Accepted August 17, 2017

Published August 31, 2017

1. 서론

수산물 가공폐수는 고농도 부유물질, 유기물 및 영양염류를 포함하고 있으며, 폐수 발생량이 불규칙하여, 일반적인 재래식 활성슬러지 공정으로는 안정적인 처리효율을 얻을 수 없다[1]. 따라서 수산물 가공폐수와 같은 고농도의 유기성 폐수처리에는 고농도의 미생물을 안정적으로 유지할 수 있는 MBR(Membrane Bio-reactors) 공법이 최근 많이 적용되고 있다[2].

MBR 공법은 재래식 활성슬러지 공정보다 소규모지면적이 적고, 효율적으로 시스템을 운영할 수 있다고 보고되고 있으며[3], 보다 엄격해지는 방류수질 기준을 준수하기 위해 MBR 기술은 지속적으로 증가될 것으로 전망되고 있다[4].

또한 최근에서는 강화되는 법적 방류기준을 유지하기 위하여 MBR 공정에서 생물학적 처리 후단에 질소를 제거할 수 있는 공정이 적용되고 있는데, 최근 가장 많이 적용되고 있는 공정은 독립영양탈질(Autotrophic denitrification) 중 황-이용 탈질(Sulfur denitrification) 공정이다. 독립영양탈질은 외부탄소원에 의한 탈질의 단점을 극복하기 위해 최근에는 수소, 철, 황 등을 탈질과정에서 전자공여체로 이용하는 것으로, 종속영양탈질(heterotrophic denitrification)에 비해 경제성이 높고, 잉여슬러지 발생이 적다는 장점이 가진다고 보고되고 있다[5]. 독립영양탈질 중 황-이용 탈질은 독립영양 탈질균이 환원상태의 황을 SO_4^{2-} 로 산화시키면서 전자수용체인 NO_3^- -N을 제거하는 공정으로, 전자공여체로 사용되는 황의 가격이 메탄올 등의 외부탄소원보다 저렴하고, 짧은 체류시간으로 높은 탈질 효율을 얻을 수 있기 때문에 고농도의 질소를 포함한 폐수를 효과적으로 제거할 수 있는 공정이라고 보고되고 있다[6].

본 연구에 적용된 수산물 가공폐수는 고농도의 유기물과 영양염류를 포함하고 있으며, 탈염 및 염장공정에서 유출되는 염화나트륨으로 인해 일반적인 하수나 산업폐수에 비하여 높은 염분농도를 포함하고 있으며, 폐수 내 포함된 염분은 생물학적 처리에 저해요소라고 보고되고 있다[7,8]. 그러나 현재까지 염분농도가 황 탈질 공정에 미치는 영향에 대한 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 염분농도가 황 탈질 공정에 미치는 영향을 파악함으로써, 효율적인 황 탈질 공정의 자료를 제시하고자 수행되었다.

2. 연구방법

2.1 실험장치

본 연구는 회분식 및 연속식 반응조를 이용하여, 염분농도에 따른 탈질효율을 검토하고 반응속도 상수를 산정하였다. 반응조내 여재는 황과 석회석의 혼합 부피비를 3:1로 충전하였으며, 구형 황의 입자 직경은 2.8~5.8 mm, 석회석 직경은 3.0~5.0mm로 균일하게 사용하였다.

회분식 반응조는 0.5 L 용량의 erlenmeyer flask를 사용하였으며, 상향류식 연속식 반응조는 5 mm 두께의 투명한 아크릴로 제작하였으며, 반응조 총 용량은 2.7 L, 유효용적은 2.0 L로 제작하였다. 충전된 여재 층의 유효공극은 0.58 L로 공극율은 총 유효용적의 29%로 조사되었다.

상향류식 연속식 반응조 하부는 콘 형태로 제작하여, 유입수가 균일하게 주입될 수 있도록 하였으며, 반응조 하부에 2.0 mm mesh를 설치하여 여재의 손실을 최소화하였다[8].



Fig. 1. Photograph of the lab-scale plant for the sulfur denitrification.

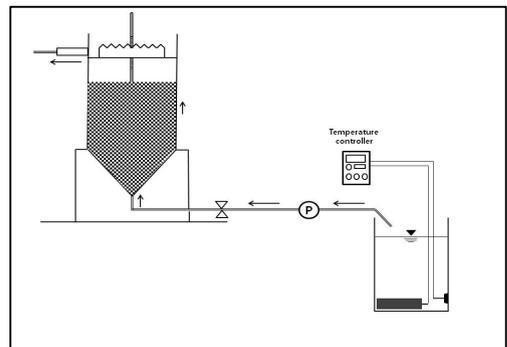


Fig. 2. Schematic diagram of the continuous reactor for the sulfur denitrification.

2.2 연구방법

본 연구에 적용된 폐수는 pore size 0.4 μ m인 분리막이 설치된 침지식 MBR 공정의 생물학적 유출수를 사용하였다. 생물학적 유출수는 BOD 1.0~1.3mg/L, COD는 6.5~10.7mg/L 범위로 유기물은 생물학적 처리로 대부분 제거되었으며, T-P는 0.001~0.008mg/L로, alkalinity는 350~400(mg/L as CaCO)으로 조사되었다. 유입수질 중 T-N과 salinity는 실험조건에 따라 농도를 변화시켰다.

회분식 실험에서 유입질소 농도는 KNO₃를 이용하여 20~50 mg/L로 변화시켜 탈질 효율을 검토하였으며, 회분식 실험에서 선정된 질소농도를 연속식 반응조에 적용하여 황 탈질조 성능 평가를 실시하였다. 염분농도에 따른 황 탈질조 성능평가를 위하여 NaCl을 이용하였으며, 염분농도는 raw~9,000 mgCl⁻/L 까지 단계적으로 증가하였다.

반응속도란 단위 부피-단위시간당 반응물의 몰 수 또는 단위표면적 혹은 질량-단위시간당 반응물의 몰 수의 변화를 설명하는데 사용된다. 일반적으로 반응이 일어나는 속도는 반응이 종결됨에 따라 반응물 또는 생성물의 농도를 측정하여 결정되는데, 측정 결과는 예측되는 여러 가지의 표준 속도식으로 부터 얻어진 대응결과와 비교된다[9]. 반응속도 상수는 일반적으로 회분식 또는 연속식, 현장 실험에서 얻어진 결과를 바탕으로 계산되어 지는데, 본 연구에서는 원 폐수와 염분농도에 따른 회분식 실험을 통하여 반응속도 상수를 산정하였다.

Table 1. Experiment conditions of the batch-reactor.

Item	Operating factor
Temperature	30±1 °C
EBCT	1~4 hr
Salinity	raw~9,000 mgCl ⁻ /L
RPM	90 rpm(batch test)
Influent flow	12~48 L/day(continuous test)
T-N conc.	20~50 mg/L

3. 결과 및 고찰

3.1 황-탈질공정 효율 평가

본 연구는 회분식 및 연속식 공정에서 유입 T-N 농도에 따른 황 탈질 공정의 탈질 성능을 파악하고자 수행되었다.

회분식 실험은 T-N 유입농도는 20~50 mg/L, 공탑 체류시간(Empty Bed Contact Time : EBCT)은 1~4 hr 범위에서 수행되었는데, Table 2와 Fig. 3에는 회분식 반응조의 운전기간 동안 T-N 탈질 효율과 농도변화를 제시한 것이다. 유입 T-N 농도 20 mg/L에서 탈질효율은 EBCT 1 hr 에서 22.8 %, EBCT 2 hr에서 38.5 %, EBCT 3~4 hr에서 각각 54.5 %와 77.1 % 로 조사되었다. 유입 T-N 농도 30 mg/L에서 탈질효율은 EBCT 1 hr 에서 19.4 %, EBCT 2 hr에서 37.9 %로 조사되었다.

또한, EBCT 3~4 hr에서는 53.4~71.4 %로 조사되었으며, 유입 T-N 농도 20 mg/L일 때와 비교하면 약간의 제거율의 감소가 있으나, 거의 유사하게 조사되었다. 그러나 T-N 농도 40 mg/L와 50 mg/L에서의 탈질효율은 각각 13.3~48.6 %와, 10.0~39.1%로 조사되어, T-N 농도 20~30 mg/L와 제거효율을 비교하면, 탈질 효율이 급격히 감소하였다.

황 탈질 공정의 주요 목적은 생물학적 처리공정에서 미처리된 T-N을 제거하는 공정으로, 생물학적 처리공정의 후단에 설치되며, 황 탈질조의 기능은 방류수의 T-N 농도를 법적 방류수질 기준(20 mg/L) 이하로 유지시켜 주는 역할을 한다[8].

EBCT에 따른 유출 T-N의 농도를 검토해 보면, T-N 농도가 20 mg/L에서의 EBCT 1 hr 이상에서부터 유출 농도가 4.6~15.4 mg/L로 법적 방류기준을 만족하였으며, 유입 T-N 농도 30 mg/L에서는 EBCT는 2 hr 이상에서부터 만족하는 것으로 조사되었다. 그러나 유입 T-N 농도 40 mg/L 에서는 EBCT를 4 hr에서도 유출 농도가 20.6 mg/L로 방류수 기준을 초과하였으며, T-N 농도 50 mg/L에서는 EBCT 4 hr에서도 유출 농도가 30.5 mg/L로 기준을 초과하는 것으로 조사되었다.

따라서 유입 농도에 따른 T-N 제거효율 검토결과, 유입 T-N 농도 20 mg/L 이하에서는 EBCT 1 hr, 30 mg/L에서는 EBCT 2~3 hr가 최적 EBCT로 판단되며, 그 이상의 유입 T-N 농도가 황 탈질조로 유입되면, 생물학적 처리공정으로의 반송을 통하여, 황 탈질조로 유입되는 T-N 농도를 30 mg/L 이하로 유지하여야 한다.

Table 2. Evaluation of denitrification efficiency according to EBCT.

Inf. conc. (mg/L)	EBCT(hr)							
	1		2		3		4	
	Eff. conc. (mg/L)	Rem. (%)	Eff. (mg/L)	Rem. (%)	Eff. (mg/L)	Rem. (%)	Eff. (mg/L)	Rem. (%)
20	15.4	22.8	12.3	38.5	9.1	54.5	4.6	77.1
30	24.2	19.4	18.6	37.9	14.0	53.4	8.6	71.4
40	34.7	13.3	29.8	25.4	25.3	36.7	20.6	48.6
50	45.0	10.0	41.5	17.0	36.5	27.0	30.5	39.1

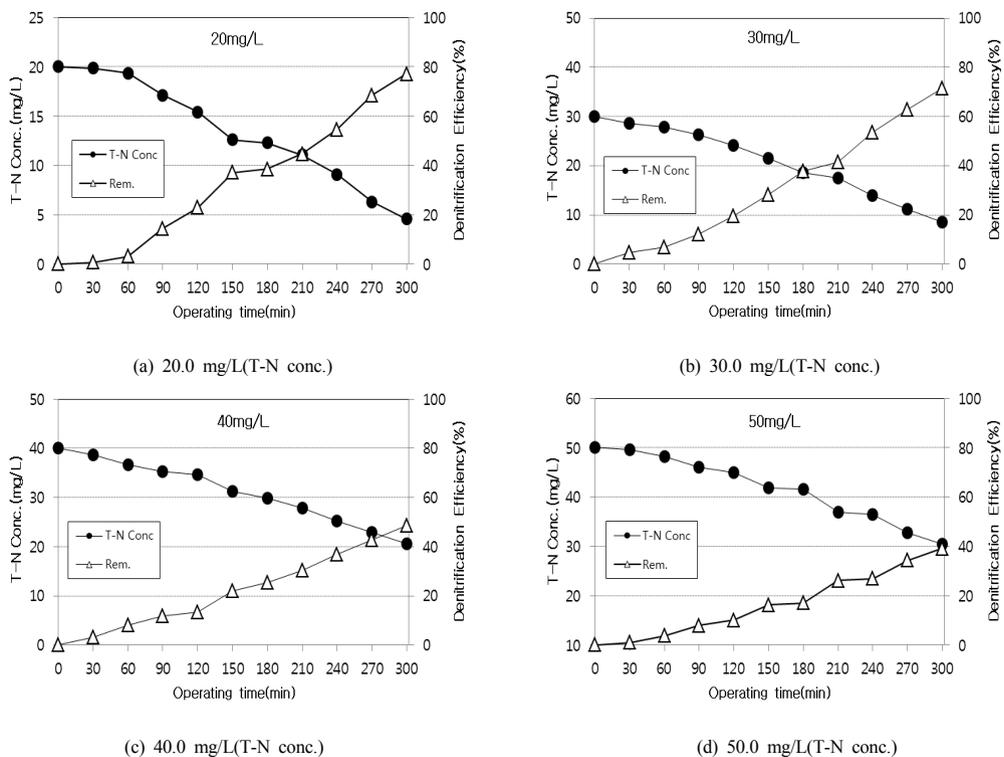


Fig. 3. Variation of T-N concentration according to T-N concentration.

Table 3에는 유입 농도를 30.0 mg/L로 고정된 후 유입 T-N 부하와 EBCT에 따른 T-N 농도 변화와 제거율을 제시한 것이다.

질소부하 0.248 kg/m³/day에서는 EBCT 1~4 hr에서 유출농도는 2.5~17.2 mg/L로, 질소 부하 0.372 kg/m³/day에서는 EBCT 2~4 hr에서는 유출 T-N 농도는 9.1~16.1 mg/L로 조사되어 법적 방류기준을 만족하였다. 질소부하 0.496 kg/m³/day에서는 EBCT 3~4 hr에서 유출농도가 15.5~17.3 mg/L, 질소 부하 0.620 kg/m³/day

에서는 EBCT 4 hr에서 유출농도가 19.5 mg/L로 T-N 방류기준을 만족하는 것으로 조사되었다.

유입 질소 부하에 따른 탈질효율 결과, 유입부하 0.248 kg/m³/day에서는 EBCT 1~4 hr 모두 법 기준을 만족하였으며, 유입부하 0.3723 kg/m³/day에서는 EBCT 2~4 hr에서, 유입부하 0.496 kg/m³/day에서는 EBCT 3 hr 이상에서 법적 수질 기준을 만족하는 것으로 조사되었으며, 그 이상의 T-N 부하에서는 EBCT 4 hr 이상이 필요한 것으로 조사되었다.

Table 3. Variations of T-N concentration due to VLR(T-N).

VLR(T-N) (kg/m ³ /day)		Denitrification Efficiency(%)							
		1 hr		2 hr		3 hr		4 hr	
		Eff. con.	Rem. (%)	Eff. con.	Rem. (%)	Eff. con.	Rem. (%)	Eff. con.	Rem. (%)
30 mg/L	0.248	17.2	42.7	8.0	73.2	4.0	86.8	2.5	91.6
	0.372	22.1	26.2	16.1	46.5	11.8	60.7	9.1	69.7
	0.496	24.0	19.9	20.3	32.3	17.3	42.2	15.5	48.3
	0.620	26.7	11.0	24.7	17.8	22.3	25.8	19.5	35.0

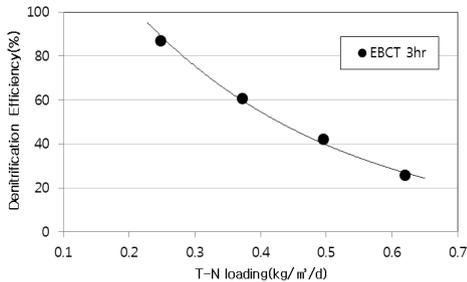


Fig. 4. Evaluation of denitrification efficiency due to T-N VLR.

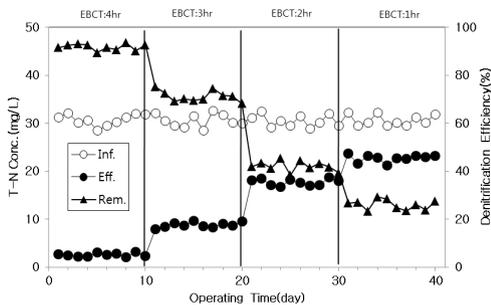


Fig. 5. Variation of T-N concentration due to EBCT

Fig. 4는 유입부하에 따른 황 탈질 효율을 제시하였는데, 유입부하를 0.496 kg/m³·day 이하에서 탈질 효율이 가장 좋은 것으로 조사되었지만, 현장 적용시 반응조의

용적이 증가하게 되는 문제점이 발생하기 때문에, 탈질 효율과 경제성을 고려하였을 경우 황 탈질조 적정 유입 부하는 0.372 kg/m³·day 이내인 것으로 판단된다.

Fig. 5와 Table 4는 EBCT에 따른 연속식 황 탈질 공정에서의 탈질 효율을 제시한 것이다. 운전기간 동안 T-N 유입농도는 28.5~32.6 mg/L로 일정한 수준으로 유입되었으며, 운전과정에서 발생하는 여재의 공극 폐쇄 현상을 방지하기 위하여 공기와 역세수를 이용하여 주기적인 역세척을 실시하였다.

EBCT 1 hr 에서 유출 농도는 21.2~23.65 mg/L, 제거효율은 23.3~29.3%로 조사되어 법적 방류 수질 기준을 초과하는 것으로 조사되었다. EBCT 3 hr에서 T-N 유출 농도는 16.7~18.7 mg/L 였으며, 제거효율은 38.4~45.4%로 EBCT 1 hr 에서 보다 탈질 효율은 증가하였으나, 법적 방류수질 기준에 근접하는 유출농도를 나타내는 것으로 조사되었다. EBCT 3 hr와 4 hr에서의 유출농도는 각각 8.0~9.6 mg/L와 2.1~3.3mg/L 를 나타냈으며, 제거효율은 EBCT 3 hr에서는 68.2~75.3%, 4 hr에서는 89.3~93.4%로 높은 제거효율을 나타내, EBCT 증가에 따라 탈질효율이 증가하였다. 이러한 결과는 신(2002)이 보고한 유량이 증가할수록 황 탈질 효율이 급격히 감소된다는 결과와 일치하는 것이다[10].

Table 4. Variation of T-N concentration due to EBCT in continuous reactor.

EBCT (hr)	T-N conc.(mg/L)		Denitrification efficiency(%)
	Inf.	Eff.	
1	29.5~32.2	21.2~23.6	23.3~29.3
2	28.9~32.5	16.7~18.7	38.4~45.4
3	28.5~32.6	8.0~9.6	68.2~75.3
4	28.6~32.2	2.1~3.3	89.3~93.4

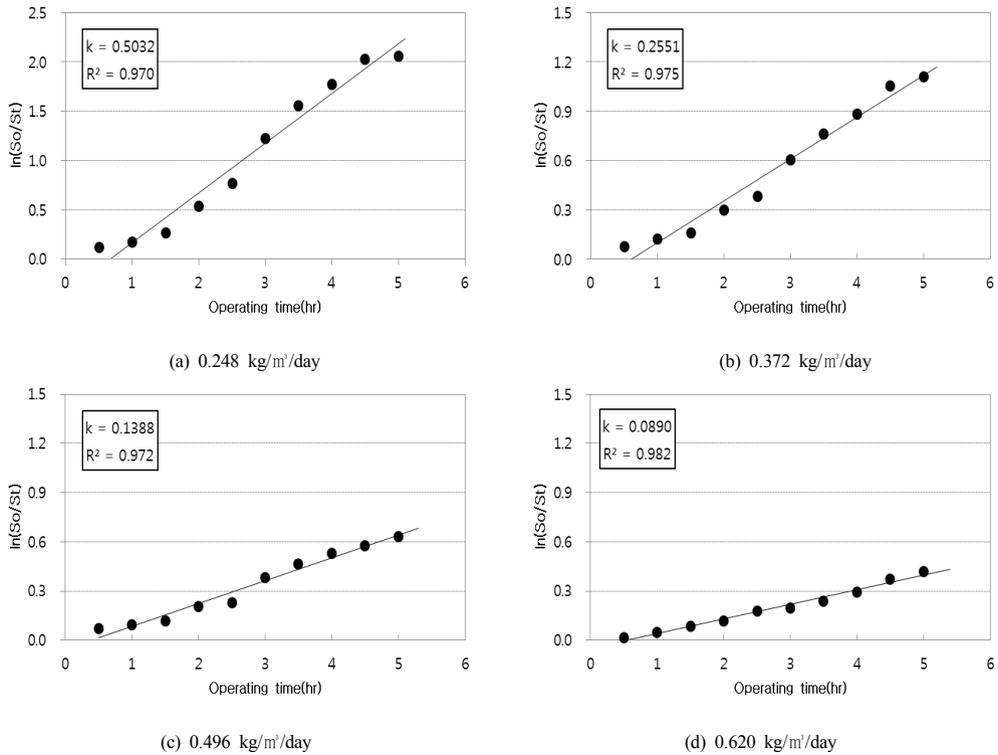


Fig. 6. Graphical determination of the decay rate coefficients due to VLR(T-N).

3.2 반응속도 상수 산정

Fig. 6은 3.1 절의 실험결과를 바탕으로 유입부하에 따른 반응속도 상수를 산정한 결과를 제시하였다. T-N 유입부하 0.248 kg/m³/day의 경우 k 은 0.5032 hr⁻¹로 조사되었으며, 0.372 kg/m³/day의 경우 k 은 0.2551 hr⁻¹로 조사되었다. T-N 유입부하 0.496 kg/m³/day는 k 은 0.1388 hr⁻¹, 0.620 kg/m³/day는 k 은 0.0890 hr⁻¹로 조사되었다. 황 탈질 반응에서 반응속도 상수를 산정한 결과, 반응차수가 1차 반응을 나타내는 것으로 조사되었는데, 이는 Sikora와 Keeney가 보고한 1차 반응의 결과와 일치하는 것이다.

김(2001)은 slurry-type swine wastes(S/I ration 0.3~1.3)에서 0.036~0.046 day⁻¹[11], 강(2005) 등은 swine waste(S/I ratio 0.4~1.0)에서 반응속도 상수를 0.155~0.209 day⁻¹로 Waste activate sludge(S/I ratio 0.5~1.0)은 0.149~0.153 day⁻¹로 산정하였으며[12], 최 등(2010)은 수산물 가공폐수의 혐기성 생분해도를 S/I ratio 0.3~0.9 조건에서 1차 반응속도를 산정한 결과, anaerobic

digestion sludge 슬러지를 이용하였을 경우 1차 반응속도 상수는 0.0478~0.1252 day⁻¹, granular sludge를 적용하였을 경우 0.067~0.171 day⁻¹로 산정하였다고 보고하고 있다[1]. 본 연구결과를 동일 단위에서 다른 연구자들과의 반응속도 상수와 비교하면, 산정된 1차 반응속도 상수가 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 다른 연구자들은 유기물 생분해도 결과에 의한 반응속도 상수를 산정한 것이기 때문에, 대상 기질이 다르고 황 이용 탈질 반응이 유기물 분해속도보다 빠르게 진행된다는 것을 의미한다.

Table 5는 유입부하에 따른 반응속도 상수를, Table 6은 다른 연구자들이 산정한 반응속도 상수와 본 연구결과를 비교하여 제시하였으며, Fig. 7은 유입부하에 따른 탈질 효율을 제시한 것이다. 유입부하가 0.248 kg/m³/day일 때 반응속도 상수가 가장 컸으며, 유입부하가 증가할수록 반응속도 상수는 감소하는 것으로 조사되었다.

Table 5. Comparison of decay rate coefficients according to VLR(T-N).

T-N VLR (kg/m ³ /day)	Decay coefficients			Duration time (hr)
	<i>k</i>	R ²		
30mg/L	0.248	0.5032	0.970	5
	0.372	0.2551	0.975	
	0.496	0.1388	0.972	
	0.620	0.0890	0.982	

Table 6. Results of decay rate coefficients by other study.

Item	<i>k</i> _t (day ⁻¹)	Reference	
Slurry-type swine wastes (S/I ratio 0.3~1.3)	0.036 ~0.046	Kim, 2001	
Swine wastes (S/I ratio 0.4~1.0)	0.155 ~0.209	Kang et al, 2005	
Waste activate sludge (S/I ratio 0.5~1.0)	0.149 ~0.153		
Seafood wastewater (S/I ratio 0.3~1.2)	Granular sludge	0.067 ~0.171	Choi, 2011
	anaerobic digestion sludge	0.048 ~0.125	
This study(0.248~0.620 kg/m ³ ·day)		0.0890 ~0.5032 hr ⁻¹	

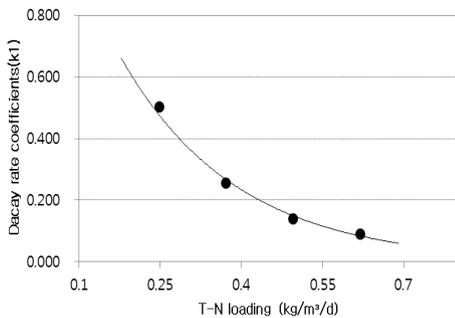


Fig. 7. Plot of decay rate coefficients with various VLR(T-N).

3.3 Cl⁻ 농도에 따른 탈질효율

Cl⁻ 농도에 따른 탈질효율은, 폐수 내 포함된 염분농도가 황 탈질조에 미치는 영향을 파악하기 위하여 T-N 농도를 30 mg/L로 고정 한 후, 원 폐수~9,000 mgCl⁻/L에서 회분식 실험을 수행하였다.

원 폐수는 EBCT 1 hr에서 질소농도가 24.7 mg/L로 법적 기준을 초과하였으나, EBCT 2~4 hr에서는 8.7~18.0 mg/L로 법적 기준을 만족하였다. 염분농도 3,000 mgCl⁻/L에서는 EBCT 2~4 hr에서 유출 질소 농도가 9.8~18.2 mg/L로 원 폐수 실험결과와 마찬가지로 방류

수 기준을 만족하는 것으로 조사되었다. 염분농도 5,000 mgCl⁻/L에서 EBCT 2~4 hr에서 유출 T-N 농도가 10.1~18.3 mg/L로, 3,000 mgCl⁻/L 이하 보다 유출농도 및 제거효율이 약간 높아졌으나, 역시 방류수질기준을 만족하는 것으로 조사되었다.

그러나 염분농도 7,000 mgCl⁻/L, EBCT 1~2 hr에서는 방류수질 기준을 초과하였으며, EBCT 3~4 hr에서는 질소농도 13.9~17.1 mg/L로 방류수질 기준을 만족하였다. 염분농도 9,000 mgCl⁻/L에서 EBCT 1~3 hr에서는 질소의 유출농도가 방류수 기준을 초과하였으나, EBCT 4 hr에서 18.1 mg/L로 방류수질 기준을 만족하는 것으로 조사되었다.

본 연구결과를 3.1에서 산정한 EBCT의 결과와 비교하여 검토하면, 황 탈질조 유입 염분 농도 7,000 mgCl⁻/L 이하에서 최적 EBCT 2~3 hr를 만족하는 것으로 조사되었다.

문 등(2002)은 폐수 내 염분농도가 8,000 mg NaCl/L 이하에서는 생물학적 처리에 영향을 미치지 않지만, 8,000 mgNaCl/L 이상에서는 유기물 제거에 영향을 미친다고 보고하고 있다[13]. 또한 최(2011)는 호기성 생분해도 실험에서 염분의 저해 농도는 6,000 mgCl⁻/L, 혐기성 생분해도 실험에서 저해 농도는 3,000 mgCl⁻/L 이하라고 보고하고 있다[7]. 그러나 황 탈질조의 성능을 평가한 본 연구에서는 유입 염분농도 7,000 mg Cl⁻/L에서도 염분이 황 탈질에 미치는 영향은 미미한 것을 조사되어, 다른 연구자들의 결과보다 높게 조사되었다.

이러한 이유는 각 연구자들의 실험대상 시료가 다르고, 이 (2010) 등은 황 탈질 미생물을 식용할 때 깻벌의 슬러지를 이용하고 있어[14], 황 탈질 미생물은 염분에 강한 호염성 미생물이기 때문으로 판단된다. 그러나 유입농도 9,000 mg Cl⁻/L에서는 탈질효율이 감소되는 것으로 조사되었는데, 최 (2001)는 염분농도가 증가할수록 반응 미생물들의 활성도가 떨어지기 때문이라고 보고하고 있다[7].

Cl⁻ 농도에 따른 회분식 실험 결과, 유입 질소 농도 30.0 mg/L에서 염분농도 7,000 mgCl⁻/L 이하에서는 황 탈질미생물이 염분에 순응하여 Cl⁻ 농도 변화에 따른 탈질효율의 영향은 크지 않은 것으로 조사되었으나, 9,000 mgCl⁻/L 이상에서는 황 탈질 효율이 저감하는 것으로 조사되었다. Table 7과 Fig. 8은 염분농도에 따른 T-N 농도변화와 제거효율을 제시한 것이다.

Table 7. Variation of denitrification efficiency according to salt concentration in batch-reactor.

Items		Denitrification Efficiency(%)							
		1hr		2hr		3hr		4hr	
		Eff. (mg/L)	Rem. (%)	Eff. (mg/L)	Rem. (%)	Eff. (mg/L)	Rem. (%)	Eff. (mg/L)	Rem. (%)
30 mg/L	Raw wastewater	24.7	17.8	18.0	40.0	13.6	54.8	8.7	71.0
	3,000(mgCl ⁻ /L)	24.5	18.5	18.2	39.3	14.2	52.6	9.8	67.5
	5,000(mgCl ⁻ /L)	24.7	17.7	18.3	38.9	14.7	51.1	10.1	66.3
	7,000(mgCl ⁻ /L)	26.4	11.9	22.7	24.2	17.1	43.0	13.9	53.7
	9,000(mgCl ⁻ /L)	28.1	6.2	24.5	18.2	21.2	29.5	18.1	39.8

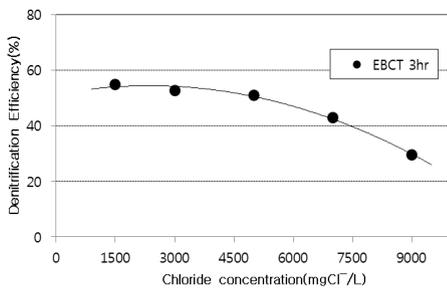


Fig. 8. Variation of denitrification efficiency with various salt concentration in batch-reactor.

Table 8. Comparison of the T-N concentration according to salt concentration in continuous reactor.

Item	T-N conc.(mg/L)		Denitrification Efficiency (%)
	Inf.	Eff.	
Raw wastewater	29.2 ~32.6	8.2 ~9.5	68.7 ~73.6
3,000(mgCl ⁻ /L)	29.1 ~31.1	8.3 ~10.3	66.3 ~72.7
5,000(mgCl ⁻ /L)	29.3 ~31.6	8.9 ~11.0	64.1 ~71.6
7,000(mgCl ⁻ /L)	29.1 ~32.0	12.9 ~15.1	50.6 ~57.0
9,000(mgCl ⁻ /L)	29.5 ~32.2	16.1 ~18.3	40.3 ~47.6

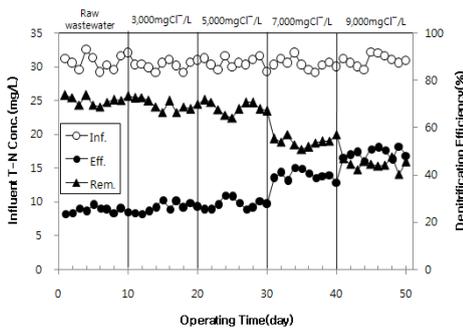


Fig. 9. Comparison of the T-N concentration according to salt concentration in continuous reactor.

Table 8과 Fig. 9는 회분식 황 탈질 공정을 기본으로 연속식 황 탈질 실험결과를 제시한 것이다. 운전기간 동안의 EBCT는 3 hr로, 유입수의 T-N 농도를 30~32 mg/L 범위에서 운전하였으며, 반응조 온도는 30±1℃를 유지하였다. 또한, 유입수의 Cl⁻ 농도는 raw~9,000 mgCl⁻/L로 변화시켜 염분농도에 따른 탈질 효율을 검토하였다.

실험결과, EBCT 3 hr, 염분농도 ~9,000 mg Cl⁻/L 범위에서의 유출 T-N 농도는 8.8~17.2 mg/L로 방류수 질 기준에 만족하였으나, 9,000 mgCl⁻/L에서의 유출 T-N 농도는 17.2 mg/L로 높게 조사되었다. 제거효율 면에서 검토하면, 원 폐수~3,000 mgCl⁻/L에서는 69.5~71.4%, 5,000~7,000 mgCl⁻/L에서는 54.0~68.2%의 제거효율을 보였으나, 9,000 mgCl⁻/L에서는 제거효율은 44.5 %로 낮게 조사되었다.

또한, 연속식 실험결과를 3.1에서 수행한 회분식 실험결과와 비교하면, 회분식 실험에서는 9,000 mgCl⁻/L에서의 T-N 유출농도는 21.2 mg/L로 연속식 실험결과와 달리 법적 수질 기준을 만족하는 것으로 조사되었다. 이는 회분식 실험은 초기 염분농도가 충격부하로 작용하여 황 탈질 미생물이 염분에 순응하는 기간이 짧았으나, 연속식 실험은 단계적으로 염분농도를 상승시켰기 때문에 염분에 대한 충격부하가 감소되었기 때문으로 판단된다. 문 등(2002)은 8,000 mgNaCl/L 이하에서 초기 제거효율은 염분에 의한 충격부하로 처리효율이 낮아지나, 일정기간 순응기간을 거치면 더 높은 염분농도에서도 미생물은 적응할 수 있다고 보고하고 있는데[14], 본 연구에서도 황 탈질 미생물이 염분에 단계적으로 적응되었기 때문으로 판단된다.

3.4 Cl⁻ 농도에 따른 반응속도 상수

본 연구에서는 3.3 절의 실험결과를 바탕으로 염분농

도에 따른 분해속도 상수를 산정하였다. Fig. 10은 염분 농도에 따른 반응속도 상수 변화를 제시하였으며, Table 9는 본 연구결과와 최(2011)가 수산물 가공폐수를 대상으로 염분농도에 따른 유기물 분해의 반응속도 상수를 산정한 결과를 비교하여 제시한 것이다. 연구결과를 비교하였을 경우, 염분농도에 따른 유기물 반응속도 상수보다 황 탈질 공정에서의 반응속도 상수가 동일한 단위로 환산하였을 경우 매우 큰 것으로 조사되었다. 이러한 이유는 3.2에서 고찰한 바와 같이 유기물 분해속도보다 황 탈질 공정에서의 반응속도가 빠르다는 것을 의미한다. Cl^- 농도에 따른 분해속도상수 산출결과, 원 폐수~5,000 $mgCl^-/L$ 에서의 반응속도 상수는 0.2001~0.2324 hr^{-1} 로 유사하게 조사되었다. 그러나 7,000 $mgCl^-/L$ 에서는 k 은 0.1588 hr^{-1} 로, 9,000 $mgCl^-/L$ 는 k 은 0.1049 hr^{-1} 로 염분농도가 증가할수록 반응속도 상수는 감소되는 것으로 조사되었다.

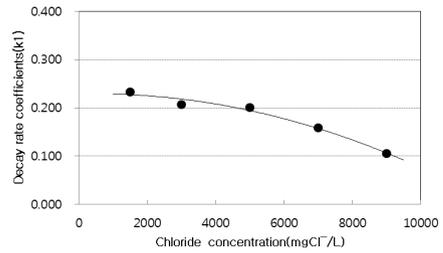


Fig. 10. Plot of the decay rate coefficients with various salt concentration.

Table 9. Comparison of the decay rate coefficients according to salt concentration.

Items		k_t	Unit
choi (2011)	1,600 $mgCl^-/L$	0.1709	day^{-1}
	3,000 $mgCl^-/L$	0.1603	
	6,000 $mgCl^-/L$	0.0760	
	9,000 $mgCl^-/L$	0.0492	
This study	Raw wastewater ~9,000 $mgCl^-/L$	0.1049 ~0.2324	hr^{-1}

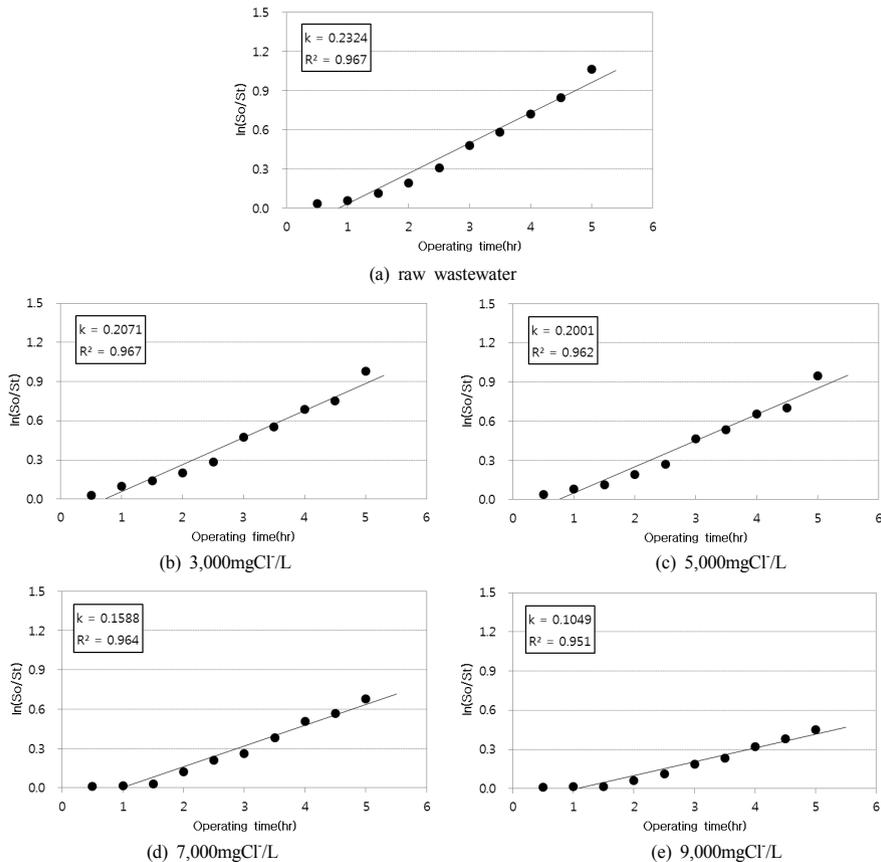


Fig. 11. Graphical determination of the decay rate coefficients according to salt concentrations.

4. 결론

- 1) 황 탈질효율을 검토한 결과, 유입 T-N 농도 20 mg/L 이하에서는 EBCT 1 hr, 30 mg/L에서는 EBCT 2~3 hr가 최적 EBCT로 조사되었다. 또한 30 mg/L를 초과하여 유입될 경우 무산소조로의 반응을 통하여 유입 T-N 농도를 저감 시켜야 한다.
- 2) 질소 유입부하에 따른 성능평가 결과, 질소 유입부하를 0.496 kg/m³·day 이내에서는 법적 방류기준을 만족하였다. 그러나 반응조 용적, 탈질 효율 및 경제성을 고려하였을 적정 질소 유입부하는 0.372 kg/m³·day 이내인 것으로 조사되었다.
- 3) 황 탈질 반응속도 상수를 산정한 결과, 유입부하 0.248~0.628 kg/m³·day에서 k은 0.0890~0.5032 hr⁻¹로 유기물 생분해도 반응속도 보다 높게 산정되었다. 이러한 원인은 대상 기질이 다르고 황 이용 탈질 반응이 유기물 분해속도 보다 빠르게 진행되기 때문이다.
- 4) Cl⁻ 농도에 따른 회분식 탈질 효율 검토결과, 질소농도 30.0 mg/L 에서 7,000 mgCl⁻/L 이하에서는 염분의 영향이 크지 않으나, 9,000 mgCl⁻/L 이상에서는 염분에 의한 저해가 발생하였다. 그러나 본 연구결과는 다른 연구 결과보다 높은 농도에서도 염분에 순응하는 것으로 조사되었는데, 이는 황-탈질 미생물이 호염성 미생물이기 때문으로 판단된다.
- 5) EBCT 3 hr 에서 Cl⁻ 농도에 따른 연속식 실험 결과, 회분식 실험에서 산정된 저해농도 9,000 mgCl⁻/L에서도 법적 방류수 수질기준을 만족하였는데, 이는 염분농도를 단계적으로 증가 시켰기 때문에, 염분에 의한 충격이 감소되었기 때문으로 판단된다.
- 6) 연속식에서 Cl⁻ 농도에 따른 반응속도 상수는 원 폐수~5,000 mgCl⁻/L에서는 0.2001~0.2324 hr⁻¹로 유사하게 조사되었다. 그러나 7,000 mgCl⁻/L에서 k은 0.1588 hr⁻¹, 9,000 mgCl⁻/L는 k은 0.1049 hr⁻¹로 염분 농도가 증가할수록 감소하였다.

References

- [1] Choi. Y. B, Kwon. J. H, Rim. J. M, "Effect of the Salt Concentration in Seafood Processing Wastewater on the Anaerobic Ultimate Biodegradability and Multiple Decay Rate of Organic Matter", Journal of KSEE, vol. 32, no. 11, pp. 1038-1045, 2010.
- [2] Choi. Y. B, Lee. H. S, Han. D. J, Kwon. J. H, "A Study on Management of Seafood Wastewater Treatment Facility using Submerged MBR", J. Kor. Academia-Industrial cooperation Society, vol. 16, no. 11, pp. 7227-7236, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.11.7227>
- [3] Cho. I. H, Kim. J. T, "Trends in the Technology and Market of Membrane Bioreactors(MBR) for Wastewater Treatment and Reuse and Development Directions", The Membrane Society of Korea, vol.23, no.1 pp. 24-44, 2013.
- [4] K. Sutherland, "The rise of membrane bioreactors", Filtration & Separation, vol.47, no.5 pp.14-16, 2010.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0015-1882\(10\)70208-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0015-1882(10)70208-1)
- [5] Kim. Y. H, Chae. K. J, Yim. C. S, Lee. Y. M, Bae. W. K, "Evaluation of Design and Operation Parameters for a Spherical Sulfur Denitrification Reactor Treating High Strength Municipal Wastewater", J. KSEE, vol. 32, no. 12, pp. 1087-1093, 2010.
- [6] Yoo. S. J, Shin. S. H, Lee. Y. S, "A Study on the Removal of Nitrogen for Recycle Water by Sulfur Denitrification", Journal of Korean Society of Urban Environment, vol. 12, no. 2, pp. 139-145, 2012.
- [7] Choi. Y. B, "Effects of Salt on the Biological Treatment of Seafood Wastewater", Ph.D. Thesis, Department of Environmental Engineering, Kangwon National University of Korea. 2011.
- [8] Jo. Y. N, "Effects of Salt on the sulfur denitrification process", Master's Thesis, Kangwon National University of Korea. 2017.
- [9] Metcalf & Eddy, "Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery", pp. 30-42, Mc Graw Hill, 2016.
- [10] Shin. B. S, "A Study on Nitrate Removal from Municipal Sewage Using Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification", Master's Thesis, InHa University of Korea. 2002.
- [11] Kim. B. Y, "Development of Livestock Waste Treatment & Resource Recovery system", Ph.D. Thesis, Department of Environmental Engineering, Kangwon National University of Korea. 2001.
- [12] Kang. H, Shin. K. S, Richards. B, "Determination of Ultimate Biodegradability and Multiple Decay Rate Coefficients in Anaerobic Batch Degradation of Organic Wastes", J. KSEE, vol. 27, no. 5, pp. 555-601, 2005.
- [13] Moon. B. H, Yoon. C. H, Seo. G. T, Kim. S. S, "Effects of C/N Ratio and alt Concentration on Pollutant Removal in SBR", J. KSEE, vol. 24, no. 2, pp. 251-260, 2002.
- [14] Lee. Y. H, Yoo. S. J, Oh. D. M, Lee. Y. S, "A Study on th Removal of Nitrogen and Phosphorus by Addition of coagulant in the Sulfur Denitrification Process Coupled to he Membrane Bioreactor" J. KSEE, vol. 32, no. 10, pp. 949-956, 2010.
- [1] Choi. Y. B, Kwon. J. H, Rim. J. M, "Effect of the Salt Concentration in Seafood Processing Wastewater on the Anaerobic Ultimate Biodegradability and Multiple Decay Rate of Organic Matter", Journal of KSEE, vol. 32, no.

조 유 나(You-Na Jo)

[정회원]



- 2013년 8월 : 한국교통대학교 환경공학부(공학사)
- 2017년 8월 : 강원대학교 지구환경시스템공학과(공학석사)
- 2013년 1월 ~ 현재 : ㈜대양환경기술

<관심분야>
수질관리, 고도처리

권 재 혁(Jae-Hyouk Kwon)

[정회원]



- 1990년 8월 : 강원대학교 토목공학과(공학석사)
- 1994년 8월 : 강원대학교 토목공학과(환경공학 박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 강원대학교 지구환경시스템과 교수

<관심분야>
수질관리, 고도처리

최 용 범(Yong-Bum Choi)

[정회원]



- 1999년 2월 : 강원대학교 환경공학과(공학석사)
- 2011년 2월 : 강원대학교 환경공학과(공학박사)
- 2014년 8월 ~ 현재 : 강원대학교 지구환경시스템과 겸임교수

<관심분야>
수질관리, 고도처리

한 동 준(Dong-Joon Han)

[정회원]



- 1992년 2월 : 강원대학교 토목공학과(공학석사)
- 1996년 8월 : 강원대학교 토목공학과(환경공학 박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 강원도립대학 소방환경방재과 교수

<관심분야>
수질관리, 고도처리