

# 저농도 BOD함유 폐수의 황(S)을 이용한 생물학적 탈질공정 개발 (SPAD 공정)

(Development of Biological Denitrification Process Using Sulfur for the Wastewater Containing Low BOD)

연구기관:광주과학기술원, 한국과학기술원, 참여기업:동명산업

## 기술개발요약

우리나라 하수의 특성이 유기물 농도가 질소농도에 비하여 매우 낮기 때문에 외국의 종속영양 탈질 공법을 그대로 적용하기가 힘들며 적용한다 할지라도 외부탄소원을 넣어야 하므로 경제적인 처리는 불가능하다. 산업폐수의 경우에 있어서도 유기물농도가 질소농도에 비하여 낮은 폐수의 경우는 값비싼 외부탄소원을 넣어주어야 한다. 따라서 폐수 특성에 맞는 효율적이고 경제적인 질소화합물 제거 기술의 개발은 불가피하다. 따라서 종속영양탈질공정의 경제성 문제 및 기존의 황탈질 공정의 단점인 알칼리도 파괴, 고농도의 질산성질소 처리시 부산물인 고농도의 황산염이온의 생성을 어느 정도 극복하고 투여 메탄올량을 달리하여 질산성질소의 처리도를 제어할 수 있는 SPAD (Sulfur Particle Autotrophic Denitrification) 공정을 개발하였다. SPAD 공법의 특징은 질소를 제거하기 위하여 질소농도가 유기물의 농도에 비하여 높은 폐수의 경우 값비싼 유기물(메탄올 등)을 이용하여 질소를 제거했던 것과는 달리 질산화 후 저렴한 황과 소량의 유기물(종속영양탈질 공정시 필요한 외부 유기 탄소원 양의 1/4-1/2)을 이용하여 독립영양 탈질과 종속영양 탈질을 동시에 이용하여 질소를 제거하고 또한 황과 함께 폐각 또는 제강 슬러지를 이용하여 생성되는 수중의 칼슘 이온( $Ca^{2+}$ )에 의한 정석법으로 인(P)도 동시에 제거할 수 있는 공정이다.

Keywords : 국분(생물학적탈질, 황산화 미생물, 황입자, 독립영양탈질), 영분(Biological denitrification, Sulfur oxidizing bacteria, sulfur particle, autotrophic denitrification)

## 1. 서론

최근의 하·폐수처리의 목적은 주로 생화학적 산소요구량 (BOD), 부유고형물 (SS), 및 병원균의 감소 등 기존의 목적뿐만이 아니라 부영양화의 주범인 질소와 인의 기

준 및 규제도 점점 강화되고 있다. 강이나 호소에서 조류의 과다 성장인 부영양화가 발생할 경우 물의 탁한 정도는 높아지고, 유기물이 썩는 냄새가 나며, 수중의 용존산소가 낮아져 산소로 호흡하는 수중 생물들에게 큰 악영향을 미칠 수 있다. 특히 질소는 수자원의 용존산소 농도를 고갈

시키고, 수중생물에 독성을 유발하며, 질병을 유발할 수 있어 수자원의 재사용에 있어 어려움을 초래하게 된다.

우리나라는 2002년부터 방류수 수질기준, 배출허용기준이 강화되며 강화된 기준은 선진국에 비하면 아직 높은 수준은 아니지만 머지 않아 선진국 수준으로 한층 강화될 것으로 예상되며 상수원과 같은 지역적 특수성을 감안한 지역에 따른 엄격한 규제가 시행될 가능성이 매우 높기 때문에 경제적인 고효율 탈질 기술의 확보는 매우 중요하다. 또한 분뇨처리시설 및 축산폐수공공처리시설의 방류수질 기준도 질소와 인을 규제하고 강화하는 추세에 있어 앞으로 질소제거는 폐수처리에 있어 큰 중요성을 갖고 있다. 그리고 우리나라의 하수의 특성이 유기물 농도가 질소농도에 비하여 매우 낮기 때문에 외국의 공법을 그대로 적용하기가 힘들며 적용한다 할지라도 외부탄소원을 넣어야 하므로 경제적인 처리는 불가능하며 산업폐수의 경우에 있어서도 유기물농도가 질소농도에 비하여 낮은 폐수는 더욱 그러하다. 따라서 폐수 특성에 맞는 효율적이고 경제적인 질소 화합물 제거 기술의 개발은 불가피하며 이러한 폐수의 특수성과 사회적, 시대적 요구의 증가는 효율적이고 경제적인 탈질 공정 연구를 부추기고 있는 실정이다.

일반적으로 하·폐수중 문제를 일으키는 질소화합물을 생물학적으로 처리하기 위해서는 질산화, 탈질화를 거쳐 생성된 불활성인 질소가스를 대기 중에 내보냄으로써 최종 질소를 제거한다. 그러나 탈질시 대부분의 탈질 공정이 전자공여체로서 유기탄소원을 사용하기 때문에 효과적인 종속영양탈질을 이루기 위해서는 값비싼 외부탄소원(메탄올, 아세트이트 등)을 넣어주거나 하수 내 충분한 양의 유기물을 함유하고 있어야 폐수 내 유기물을 이용하여 탈질을 유도할 수 있다.

그러나 대부분의 국내 하수 특성은 질소농도가 유기물 농도에 비하여 상대적으로 높기 때문에 값비싼 메탄올과 같은 외부탄소원을 주입하여 종속영양탈질을 유도해야만 하고 질소농도가 높고, 폐수의 양이 많아지면 처리시 소요되는 비용은 엄청나게 커진다.

현재 폐수 내 질산성질소를 제거하기 위해 특허화된 여러 종류의 종속영양 탈질공정은 무산소조의 위치에 따라 전탈질과 후탈질 공정으로 나뉘며 전탈질의 경우 폐수내의 유기물을 사용하므로 종속영양 후탈질에 비하여 유기물 비용은 적게드나 처리효율이 낮고 내부순환 시(100-400%) 동력비가 많이 들고 또한 처리 부피가 커진다는 단점을 갖고 있다. 종속영양 후탈질의 경우 값비싼 외부탄소원을 인위적으로 주입하여야 하고, 질산성질소 농도를 상시 체크하여야 하는 모니터링 기기가 필요하며, 유기물을 질소농도 보다 적게 넣을 시 탈질 효율이 떨어지고, 필요 이상 넣을 시 후속공정에서 유기물을 또다시 제거해 주어야 한다는 단점을 가지고 있다. 또한 슬러지 발생량이 많기 때문에 후속공정에 별도의 침전조가 필요하고 이에 따라 미생물 처리 비용이 증가한다. 따라서 하수 특성에 맞는 질소 제거 및 종속영양탈질의 단점 극복 방안으로 메탄올보다 가격이 저렴한 황을 이용한 탈질 연구를 활발히 진행되었다.

황산화 탈질공정은 황산화 미생물인 Genus Thiobacillus 중 몇 종류의 탈질균을 이용하며 이 미생물은 여러 종류의 황 화합물( $S_2$ ,  $So$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ )을 황산염이온으로 산화시키면서 동시에 질산성질소를 질소 가스 형태로 전환시킨다.

이는 독립영양 미생물이므로 외부 탄소원(메탄올, 에탄올, 아세트이트 등)이 필요치 않으며, C/N비가 낮은 폐수에 메탄올 대신 값이싼 황 입자의 투입으로 경제적이며 효과적인 탈질화를 유도할 수 있다는 장점을 가지고 있고, 후탈질시 인위적인 유기물의 투입대신 값싼 황입자를 사용하여 질소를 제거하며 처리효율이 안정적이고 운전이 쉬워 이 공정은 세계적으로 많이 연구되어 왔으나 기존의 황탈질 공정은 탈질시 알칼리도가 파괴되며 특히 고농도의 질산성질소를 함유하고 알칼리도가 낮은 폐수의 경우 pH가 떨어져 탈질이 더 이상 진행되지 않으며, 고농도의 질산성질소를 처리할 경우 부산물로서 고농도의 황산염이온

이 생성된다는 부수적인 단점을 안고 있기 때문에 처리 가능한 폐수는 한정적이었다.

이를 극복하기 위한 한 방안으로 외국에서 석회석을 황입자와 섞어 알칼리도를 공급하는 공정을 연구하기도 하지만 여전히 고농도의 질소 처리시 석회석의 알칼리도 공급 제한 및 TDS의 증가, 생성되는 황산염이온 농도의 증가라는 문제점을 가지고 있다.

이 황을 이용한 탈질공정 기술 연구는 1970년대부터 시작되었으나 거의 모든 연구가 질산성질소로만 오염된 지하수에 국한되었고 또한 나름의 안고있는 몇가지 문제점들 때문에 큰 빛을 발하지는 못하였고 지금도 국내외 몇몇의 연구가에 의해 연구되고 있는 상황이다.

본 연구는 이러한 황산화탈질 기술을 확보하고 황산화 탈질시 문제점을 극복하여 효율적이고 경제적인 탈질방안을 마련하고자 황입자를 이용한 탈질연구를 시작하게 되었고 경제적이고 독립영양탈질의 단점을 극복한 SPAD (Sulfur Partile Autotrophic Denitrification) 공법을 개발하였다.

본 연구에서는 SPAD 공정관련 여러 연구 결과 중 광양시 환경사업소 내 원수를 실험실규모의 SPAD 공법에 직접 적용한 결과를 소개하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험장치 및 분

#### 석개요

본실험에 사용된 장치는 원수 저장조, 질산화조(2단), pH 조절을 위한 NaOH 약품조, 침전조, 황집축조, 유출수 저장조로 구성되어 있다. 광양 환경사업소 원수 성상은 아래의 표 1과 같다.

질산화조는 체류시간을 충분히 주어 질산화를 달성하고자 하였으며 시간에 따라 유입 유량을 증가시켜야 하므로 실

험 도중 질산화조를 1단에서 2단으로 추가 사용하였다( 1단 : 17.7L, 2단 : 29.5L). 질산화시 pH가 떨어지므로 pH controller를 이용하여 0.2N NaOH를 이용 pH를 7-8로 맞추었다. 질산화조는 효성 BC plus 미디어를 사용하였다. 본 연구의 주 내용인 황입자를 이용한 컬럼 실험을 위하여 부피 6,000mL, 직경 11cm, 높이 90cm 인 동일한 크기의 컬럼 2기를 아크릴로 제작하였다. 황컬럼 1은 황입자만으로 채워졌으며 황컬럼 2는 황입자와 패각이 약 3:1의 비율로 총 부피가 4L가 되도록 채워졌다.

황입자는 직경이 2-4mm가 되도록 체로 분리하였으며 황입자의 경우 공극율이 대략 50%이다. 패각은 직경이 2-5mm가 되도록 분쇄한 후 잘 씻고 105℃에서 하루 이상 말린 후 사용하였다. 황컬럼 2기의 Bed depth는 49cm이며 상향류 연속식으로 운전하였다.

황입자를 이용한 MCR의 미생물로 접종하여 황입자 표면에 어느 정도 미생물이 부착할 수 있도록 20일 가량 순환시켰다. 또한 컬럼은 황을 이용하는 광합성 미생물의 영향을 방지하기 위하여 검은 천으로 컬럼에 빛이 들어가지 못하도록 하였다. 유입수는 광양하수 종말 처리장의 원수를 이용하였으며 컬럼 실험은 20-25℃에서 실시되었다.

표 1. 광양 환경사업소 원수 성상

	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	COD	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (ppm)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (ppm)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)
평균	7.18	141-200	66-140	80-240	2.0	1.0	1,200-2400

시료채취는 컬럼 체류시간(Empty bed contact time)을 33.3 시간에서 8.3 시간까지 점차적으로 줄여 가면서 각 체류시간에서 정상상태가 되었을 때 유출수 및 컬럼의 상단으로부터 port 4, 3, 2, 1, 그리고 컬럼 유입수를 채취하여 분석하였다. 각 시료의 분석 항목은 질산성질소, 아질산성질소, 인산, 황산염이온, pH, TOC, 온도, 탁도, 알칼리도이며 하루 간격으로 6번 시료를 채취 분석하여 평균을 내었다. 컬럼 실험은 다음과 같이 변화를 주면서

실험하였다.

Phase I : 20일정도 순화후 컬럼 2기(황, 황+패각)를 동시에 운전하면서 정상상태가 되었을 때 시료채취 시작. (HRT: 33.3 hrs)

Phase II : 컬럼 1(Without shell)에는 메탄올을 첨가하고 컬럼 2 (With shell)에는 메탄올을 첨가하지 않고 광양원수 공급. 컬럼 1의 경우 광양 원수와 의 SCODcr의 차이는 약 200mg/L가 되도록 메탄올을 주입하였으며 Phase I 이 끝난후 10일정도 경과 후 시료채취를 시작하였다. (HRT: 16.6 hrs)

Phase III : 컬럼 1은 Phase II조건에서 유량을 2배로 늘려 운전하였으며 컬럼 2는 운전을 중지시킴. (HRT: 8.3 hrs)

Phase IV : 컬럼 1만 운전시키고 침전조의 유출수에 메탄올을 넣어 SCODcr의 차이가 약 400mg/L의 차이가 나도록 하여 컬럼 1에 주입시켜 실험. (HRT: 8.3 hrs)

### 3. 연구개발결과

#### 3.1 공정개발의 원리

본 SPAD 공정은 황탈질 반응조 안에 황을 채워 황을 전자공여체 및 미생물이 붙을 수 있는 담체로 작용하게 하여 황산화 탈질 미생물이 유입수 중 질산성질소를 제거하도록 한다. 또한, 유입수에 소량의 외부 탄소원을 넣어 완전 독립영양 탈질, 임의성 독립영양 탈질과 종속영양 탈질을 동시에 수행한다. 황을 이용한 독립영양 미생물로는 티오바실러스 데니트리피칸스(Thiobacillus denitrificans), 티오마이크로스피라 데니트리피칸스(Thiomicrospira denitrificans, Thiobacillus versutus), 티오바실러스 티아시리스(Thiobacillus thyasiris), 티오스페라 판토프라(Thiosphaera pantotropha), 파라코커스 데니트리피칸스(Paracoccus denitrificans) 등이 있다.

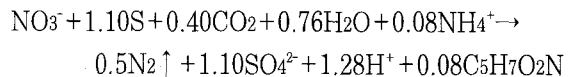
황산화 미생물은 다음 표 1과 같이 나뉘며, 특히 임의성 독립영양 미생물(facultative chemolithoautotroph) 중의 탈질 미생물의 경우는 유기물과 무기물을 모두 전자공여체(electron doner)와 탄소원(carbon source)으로 이용할 수 있어 유기물에 저해를 받지 않고 성장한다.

표 2. 황산화 미생물의 분류 및 정의

구분	탄소원		에너지원	
	무기물	유기물	무기물	유기물
완전 독립영양 미생물	+	-	+	-
임의성 독립영양 미생물	+	+	+	+
무기화학 종속영양 미생물	-	+	+	+
종속영양 미생물	-	+	-	+

\* (+) 이용함, (-) 이용하지 않음을 의미

황화합물을 이용하는 독립영양 미생물은 아래의 식에서 보여주는 바와 같이 여러 가지 황화합물(S<sub>2</sub>, S, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)으로 산화시키면서 동시에 질산성질소를 질소 가스 형태로 전환시킨다.

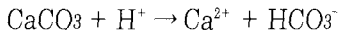


따라서, 반응조 안에 황을 채워 황을 전자공여체 및 미생물이 붙을 수 있는 담체로 작용하여 질산성질소를 제거하도록 한다. 외부탄소원을 소량 넣어 유입되는 질산성질소의 일부는 종속영양탈질에 의해 제거한다. 상기 반응식과 같이 황과 유입수내 질소가 반응하여 황은 황산염(sulfate)으로 산화되는 동시에 질소는 질소 가스형태로 환원되어 제거된다. 그러나 수소 이온이 생성되기 때문에 탈질미생물들이 탈질을 일으킬 수 있는 pH 조건(pH 6.5 ~ 8)을 만들어주기 위하여 알칼리도의 공급은 상당히 중요하다.

종속영양탈질 반응은 수산화 이온을 내기 때문에 황탈질

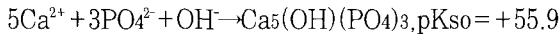
시 생성되는 수소이온을 중화시켜줄 수 있다. 또한 유입수의 일부가 중속영양탈질에 의하여 제거되기 때문에 그만큼 황산염이온의 생성농도는 줄어든다. 유입수에 외부 탄소를 소량 넣기 때문에 반응조 안에서 유기물이 완전히 반응하여 유출수에는 투여한 외부탄소원이 유기물이 유출되지 않는다.

알칼리도 공급을 위하여 패각 및 제강슬러지를 이용하며, 다음 반응식 2와 같이 수소 이온을 중화시킬 수 있도록 한다.



또한, 상기 반응식 2에서 생성되는 칼슘 이온(Ca<sup>2+</sup>)이 유입수 내 인(P)과 반응하여 다음 반응식 3과 같이 난용성인 수산화인칼슘(hydroxyapatite, Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)을 생성하여 인이 제거된다.

이를 정석 탈인법이라 한다.



상기 정석반응은 pK<sub>so</sub> 값이 아주 크기 때문에 반응이 쉽게 일어난다. 정석 탈인효과에 대한 영향인자는 탈인제 이외에도 pH, 칼슘 이온(Ca<sup>2+</sup>)농도, 공존 이온농도 등이 있다.

### 3.2 실험결과

#### 3.2.1 Phase I

Phase 1의 컬럼 공정에 이용된 광양폐수의 질산화 후 질산성질소 농도는 대략 70-90mg/L 이었으며 알칼리도는 20-50mg/L as CaCO<sub>3</sub>이었다 (중속영양 탈질 적용 시 메탄을 이론 투여량 : 300-360 mg COD/L). phase 1의 경우 컬럼 1은 패각이 없고 황입자만이 채워져있으며 컬럼 2는 황입자와 패각을 3:1로 섞어 질산화된 광양폐수를 두 개의 황컬럼에 같은 유량으로 주입시켜 질소제거 특성을 알아보았다. 그림 1에서 보는 바와 같이 질산성질소

제거효율은 컬럼 1의 경우 높은 체류시간(33.3hr)에도 불구하고 50%정도의 제거효율만을 보여주며 황산염 이온 농도는 포트별로 계속 증가하는 양상을 보여준다. 그러나 컬럼 2는 황입자와 패각을 3:1로 섞은 경우로서 그림 4.2에서 보는 바와 같이 포트 1에서 질산성질소 95%이상의 제거효율을 보인다. 컬럼 1,2의 결과로부터 컬럼 1에서의 낮은 제거효율은 유입수내의 낮은 알칼리도 및 수소이온 형성으로 인한 pH 저하에 기인함을 알 수 있었다. 컬럼 2의 경우는 유출수에서 달걀 쉼은 냄새가 났으며 sulfide로 확인되었다. 황컬럼이 질산성질소를 산화시키면서 sulfate가 생성되는데 조개껍질 속에 있는 유기물 성분으로 인하여 SRB (sulfate reducing bacteria)가 성장하여 컬럼안에 충분히 있는 황산염이온이 sulfide로 환원되면서 생성된 것으로 판단된다.

sulfide는 황산화 미생물의 먹이로 이용되어 컬럼내의 황소모가 줄어들고 유출수의 황산염이온의 농도를 낮출 수 있는 장점을 가지나 패각을 섞은 컬럼 2의 경우는 황산염 농도 및 패각 내 유기물의 너무 많아 유출수내 sulfide가 다량 검출된 것으로 판단된다. 인제거의 경우 패각을 넣은 황컬럼 2의 경우 유입수 PO<sub>4</sub>P 농도의 80-95%이상이 제거가 되었다.

Fig. 1 Variartion of nitrate and sulfate concentrations, and pH at different sampling ports in column 1 (phase 1).

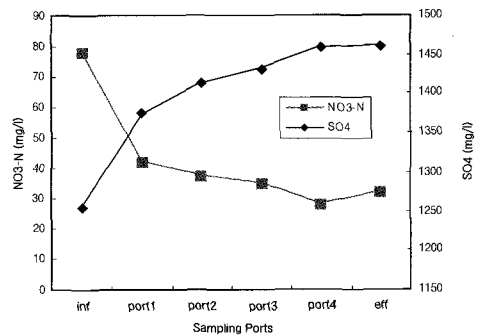
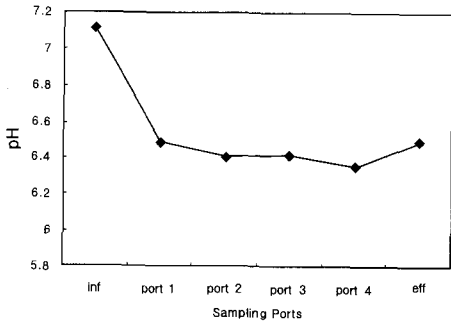
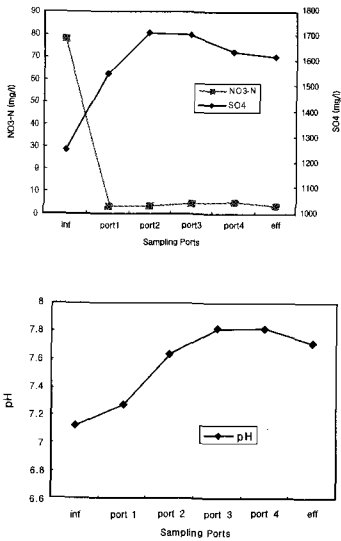


Fig. 2 Variartion of nitrate and sulfate concentrations and



pH at different sampling ports in column 2 (phase 1).



### 3.2.2 Phase II

위의 phase 1에서 높은 HRT에도 불구하고 낮은 제거효율을 보임에 따라 phase 2에서는 컬럼 1의 HRT를 반으로 줄이고 (HRT : 16.6hr) 침전조 유출수에 메탄올을 넣어 COD차가 200mg/L가량 나게 하여 패각이 없는 컬럼 1에 유입시켰다. 그 결과 포트 1에서 대부분의 질산성 질소성분이 제거되었다. 메탄올 COD 농도가 유입질산성 질소 농도 70mg/L의 3배가량 투여된 경우로 황산염이온

생성량도 극히 줄었다. 70mg/L의 질산성질소 제거시 100mg/L의 황산염이온이 생성되었으며 황산염이온 생성농도로부터 대략 25%가 자가영양탈질에 의해 그리고 나머지 75%가 중속영양탈질에 의해 탈질이 이루어졌음을 알 수 있다.

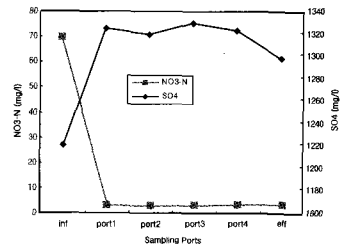


Fig. 3 Variartion of nitrate and sulfate concentrations at different sampling ports in column 1 (phase 2)

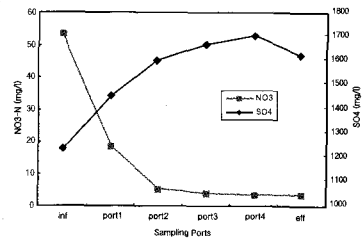


Fig. 4 Variartion of nitrate and sulfate concentrations at different sampling ports in column 2 (phase 2).

그림 4는 phase 1에서보다 패각이 들어있는 컬럼 2에 HRT를 반으로(HRT : 16.6hr) 줄여 실험한 결과를 보여준다. 이 경우도 대부분이 port 1에서 질산성질소가 제거됨을 알 수 있으며 패각으로 인해 알칼리도는 충분히 공급되어 pH가 중성영역을 유지하나 phase 1처럼 유출수 내에 sulfide가 검출되었다.

### 3.2.3 Phase III

Phase 3에서는 HRT를 다시 반으로 줄여 (HRT :

8.3hr) 실험을 실시하였으며 phase 2에서와는 달리 광양폐수의 성상이 바뀌어 컬럼 유입수의 질산성질소 농도가 240mg/L 정도로 상당히 높았다(중속탈질시 메탄을 이론 투여량 : 618-742 mg COD/L). 컬럼 유입수에 메탄을 넣어 COD의 차이가 200mg/L가 되도록 소량 주입하였다.

그림에서 보는 바와 같이 질산성질소 대부분이 port1에서 대부분이 제거되나 알칼리도의 부족으로 인해 pH가 5.5 이하로 떨어져 포트1 이후로는 더 이상 제거되지 않음을 알 수 있고 pH 저하로 인해 중속영양탈질도 이루어지고 있지 않다. 포트1이상에서 알칼리도가 공급된다면 포트1 이후에 질산성질소가 계속 제거될 것으로 판단되며 HRT를 더욱 줄여 실험을 실시할 예정이다.

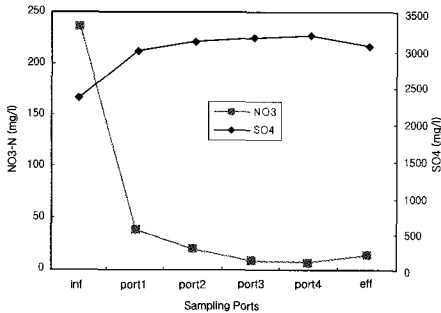


Fig. 5 Variation of nitrate and sulfate concentrations, and pH at different sampling ports in column 1 (phase 3).

### 3.2.4 Phase IV

Phase 4는 침전조의 유출수와의 SCODcr의 차이가 약 400mg/L가 나도록 하여 컬럼 1에 메탄을 주입시켜 수리학적 체류시간 8.3 시간으로 운전하였다(중속탈질시 메탄을 이론 투여량 : 900-1,100 mg COD/L). 메탄을 COD 400 mg/L는 유입 질산성질소 농도의 1.7 배로서 실제 중속영양탈질시 넣는 양의 반가량을 주입한 것이다. 실제 메탄을 COD는 질산성질소 농도의 3.75-4.5배 가량 주입한다.

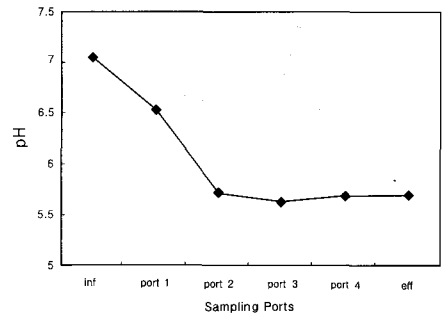


Fig. 6 Variation of nitrate and sulfate concentrations at different sampling ports in column 1 (phase 4).

## 4. 기술개발 효과 및 적용분야

### 4.1 기술개발효과

기존의 중속영양 탈질은 전자공여체로서 유기탄소원을 사용하기 때문에 C/N 비가 낮은 폐수의 경우 효과적인 중속영양탈질을 이루기 위해서는 값비싼 외부탄소원(메탄올, 아세트이트 등)을 넣어주거나 하수 내 충분한 양의 유기물을 함유하고 있을 경우 폐수 내 유기물을 이용하여 탈질을 유도할 수 있으나 대부분의 국내 하수 특성은 질소농도가 유기물 농도에 비하여 상대적으로 높기 때문에 값비싼 메탄올과 같은 외부탄소원을 주입하여 중속영양탈질을 유도해야만 하며 질소농도가 높고, 폐수의 양이 많아지면 처리시 소요되는 비용은 엄청나게 커진다. 그러나 SPAD 공법의 개발로 값싼 황입자 및 소량의 외부탄소원을 이용

하여 경제적으로 또한 운전이 용이하게 탈질을 수행할 수 있게 되었고 수중의 인성분까지 제거할 수 있게 되었다. 또한 기존의 황탈질 공정의 단점인 알칼리도 파괴, 고농도의 질산성질소 처리시 부산물인 고농도의 황산염이온의 생성을 많은 부분 극복하게 되었으며 투여 메탄올량을 달리하여 질산성질소의 처리도를 제어할 수 있게 되었다.

## 4.2 적용분야

SPAD 공법의 특징을 정리하면 질소를 제거하기 위하여 질소농도가 유기물의 농도에 비하여 높은 폐수의 경우 값 비싼 유기물(메탄올 등)을 이용하여 질소를 제거했던 것과는 달리 질산화 후 저렴한 황과 소량의 유기물(중속영양 탈질 공정시 필요한 외부 유기 탄소원 양의 1/2-1/3)을 이용하여 독립영양 탈질과 중속영양 탈질을 동시에 이용하여 질소를 제거하고 또한 황과 함께 폐각 또는 제강 슬러지를 이용하여 생성되는 수중의 칼슘 이온( $Ca^{2+}$ )에 의한 정석법으로 인(P)도 동시에 제거할 수 있는 공정이다.

이 공정은 중속영양탈질을 동시에 이용하기 때문에 황만을 이용한 독립영양탈질 공정의 단점인 알칼리도의 파괴, 처리수내 황산염이온 농도의 증가 및 총용존이온량 증가의 단점을 보완할 뿐만 아니라 중속영양탈질과는 달리 투여한 유기물이 유출수에 남지 않으며, 소량의 유기물로도 독립영양탈질과 중속영양탈질을 동시에 수행하여 거의 100%에 가까운 탈질효율을 달성할 수 있고, 후탈질이기에 때문에 내부순환이 필요없고, 처리효율이 안정적이고, 운전이 쉽다. 따라서 본 공정은 하수 외에도 분뇨처리, 축산폐수처리, 공장폐수처리, 침출수, 지하수 등 유기물의 농도가 질소의 농도에 비하여 상대적으로 낮은 폐수 및 중속영양탈질에 의해 탈질이 어려운 고농도의 질산성질소 함유폐수에 응용 가능하리라 판단된다.

## 5. 결론 및 향후 전망

광양시 환경사업소 원수의 실험실 규모의 SPAD 공법을 이용한 탈질실험 결과 유입수 70-240 mg/L  $NO_3^-$ -N이 알칼리도 부족조건에서 중속영양탈질 공정시 필요한 외부 탄소원 양의 1/4-1/2을 이용하여 경제적이고 효율적인 탈질을 이룩할 수 있었다. 중속영양탈질과는 달리 투여한 유기물이 유출수에 남지 않으며, 소량의 유기물로도 독립영양탈질과 중속영양탈질을 동시에 수행하여 거의 100%에 가까운 탈질효율을 달성할 수 있었다. 이외에 본 공정의 장점은 처리효율이 안정적이고 운전이 쉬워 중속영양 후 탈질에서 필요로 하는 모니터링 시스템이 불필요하며 기존공정의 큰 변형 없이 SPAD 공정 중 탈질 공정을 추가하여 질산화된 질산성질소를 경제적으로 제거 가능하다. 따라서 본 공정이 실용화 될 경우 이에 따른 수요는 엄청날 것으로 예상되며 이 공정의 응용은 하수종말처리장, 농공단지 폐수종말처리시설, 오수 및 분뇨처리, 축산폐수처리, 공장폐수처리에 응용 가능하리라 판단된다.

본 SPAD 공정 연구를 위해 현재 시흥 환경사업소 내에 50톤/일 규모의 파일럿을 운전중에 있으며 훌륭한 실험결과를 얻고 있고, 여천공단 내 K 공장 폐수 처리를 위한 10톤/일 규모의 파일럿을 동시에 운전하고 있는 중이다. 모델로 운전하고 있는 도시하수와 산업폐수 처리용 2개의 파일럿이 성공적으로 완료될 시 현재의 공법으로서는 마땅한 대안이 없는 질소가 높고 BOD 성분이 낮은 하·폐수의 질소제거에 획기적인 공법이 되리라고 확신한다.

## 참여기업소개

기업명	동명산업(주)	대표자	김민수
주 소	전남 화순군 도곡면 대죽리 254-3	연락처	(061) 373-8090
설립년월일	1995년 3월 11일	주된업종	환경기자재 제조
기술보유현황		주요생산제품	
①실용신안등록 -> 열매체유 유권가열을 이용한 난방장치(출원번호: 제2000-5600호) ②특허출원 -> 라튬-니켈합금을 이용한 수소저장방법(제18549호)		①하수처리기 계재조-스크린 탈수기, 스크레퍼회 ②상수도정수처리시스템-오존발생기, 슬러지처리 시스템 ③분뇨처리시설기계-협잡물처리기, 순산소투기장치 ④원기성소와 메탄화처리장치 ⑤발전시설 ⑥소각시설 ⑦원조시스템-전공조시스템, 고속교반전조시스템	
홈페이지	<a href="http://dmind.koreasme.com">http://dmind.koreasme.com</a>		

