

최 종
연구보고서

Fiber형 이온교환수지를 이용한 농어촌
지하수내의 질산성 질소 제거 및 그
재생액의 생물학적 탈질공정기술 개발

Development of technology about nitrate removal in
groundwater rural community using fiber type resin and
biological denitrification for waste brine recycling

(주) 일류기술

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “Fiber형 이온교환수지를 이용한 농어촌 지하수내의 질산성 질소 제거 및 그 재생액의 생물학적 탈질공정기술 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2002 년 7 월 30 일

주관연구기관명 : (주)일류기술

총괄연구책임자 : 권 중 천

연 구 원 : 나 현 준

: 배 병 욱

: 정 유 훈

: 김 철 호

: 이 형 용

요 약 문

I. 제 목

Fiber형 이온교환수지를 이용한 농어촌 지하수내의 질산성 질소 제거 및 그 재생액의 생물학적 탈질공정기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 과제에서 개발하려는 기술의 목적은 농어촌 지역 지하수원의 주요 오염원인 질산성 질소를 효율적이고 경제적이며, 환경친화적으로 제거할 수 있는 복합공정(이온교환공정+생물학적 탈질공정)을 개발하는 것이다.

우리나라는 급속한 공업화, 한반도 지역의 사막화 및 인구 증가 등의 원인으로 1인당 이용할 수 있는 수자원량이 세계 평균의 약 1/10 수준밖에 되지 않아 물부족 국가로 분류되어 있다. 또한 도시 농어촌간의 상수도 보급률에도 현격한 차이가 있어서 우리나라 전체 인구의 약 20 % 정도에 해당하는 900만 명의 농어촌 지역 주민들이 간이급수시설을 통해 지하수를 공급받고 있는 것으로 추산되며, 음용 및 농업 용수 목적으로 개발된 유개공의 수도 약 25,000여 곳에 이른다. 그러나 무분별한 지하수원의 개발, 지하수원의 관리소홀 및 완벽하지 못한 소독시설 등으로 인해 전체 지하수원의 약 58 %가 세균 및 질산성질소로 오염된 것으로 나타났다. 이들 오염원들은 세균의 수가 많은 경우 수인성 전염병을 일으키는 여러 병원균들에 의해 오염될 가능성이 높으며, 질산성질소의 농도가 높은 경우에는 질산성질소가 소화기관에서 아질산성질소로 환원되고, 이 아질산성질소가 혈중의 헤모글로빈과 반응하여 산화되면서 산소결핍증의 하나인 청색증을 유발하는 것으로 알려져 있다. 이렇게 많은 지하수원이 세균 및 질산성질소로 오염된 원인은 질소 비료의 과다한 사용과 고도처리를 거치지 않은 축산분뇨의 방류 때문인 것으로 추정된다. 또한 농어촌 지역의 생활수준 향상과

식수원으로 사용되는 표면수 및 지하수의 오염으로 인해 공공 혹은 개인 목적으로 새로운 지하수원을 탐색, 이용하는 현상이 많아짐에 따라, 지하 수맥을 통해 질산성질소, 세균 등에 의한 오염이 확대될 것으로 예측되고 있다. 따라서 간이급수 시설을 이용하는 농어촌 지역 주민의 건강을 증진시키고, 생활환경을 개선하기 위해서는 일차적으로 질산성질소, 세균 등을 효과적으로 제거하여, 기존에 개발된 지하수원을 음용수로 이용할 수 있는 정수처리공정의 개발이 시급하다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1) fiber형 이온교환수지의 특성 연구

- 이온교환능력 평가(단위 부피당 or 단위 질량당)
- 이온교환수지의 이온교환선택성 연구 및 개선방법 개발

2) 이온교환 공정의 최적화

- (1) fiber형 이온교환수지에 적합한 housing system개발을 위한 인자
- (2) 폐액의 생물학적 재생과 연계된 수지 재생 방법의 최적화
- (3) 이온교환 공정 운전방법의 최적화

3) 재생 폐액 처리에 적합한 탈질 미생물 및 미생물군의 분리, 특성 조사

- (1) 고농도 NaCl , NO_3^- , SO_4^{2-} 조건에서 활성이 우수한 탈질균의 확보
- (2) 탈질미생물의 장기간 활성을 유지시킬 수 있는 생태학적 환경 연구
- (3) 다른 미생물과의 공생관계를 이용한 탈질 활성의 안정화, 최적화 연구

4) 미생물 고정화 방법의 최적화

- (1) 선별된 미생물들의 생리적 활성을 높일 수 있는 고정화 담체의 성형방법
- (2) 최적 담체의 물리·화학적 특성에 대한 연구
- (3) 미생물이 고정화된 담체의 생산을 위한 단위 공정 표준화, 최적화

IV 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. Fiber 형 이온교환수지를 이용한 이온교환공정의 최적화

Fiber 형 수지를 wound 및 cartridge type의 housing의 형태로 제조하여 교환용량 및 저농도 재생실험을 수행한 결과, bead형 수지보다 월등한 질산성질소제거효율을 나타내었다. 각 수지에 대한 파과실험결과 A520E, IRA 900, 그리고 Fiban A6는 각각 300 BV, 270 BV, 120 BV에 해당하였고, Column Test를 통하여 총 교환용량을 산출한 결과 각각 9.3, 10.56 및 3.05meq SO_4^{2-} /g Resin이었다.

1, 2, 및 3%의 재생액을 사용하여 칼럼으로부터 유출되는 재생폐액을 분석한 결과, 목적 이온기들을 수지로부터 집중적으로 탈리시킬 수 있는 재생농도는 NaCl 2%가 가장 적절하다고 판단되며, 이는 탈질 및 황산염환원 미생물에 있어서도 피해를 주지 않고 원활한 활성을 유지할 수 있는 농도이다. 또한 NaCl 2%에서 적용가능한 완전 및 부분재생시간은 재생폐액의 총질산성질소의 농도를 기준으로, 95% 및 60%가 수지로부터 제거된 시간에 대해서 각각 60분과 30분이었다.

섬유형이온교환수지 Fiban A6에 대한 단위무게당 통과수량은 재생농도 NaCl 2%, 재생시간 60분으로 하여 파과 및 재생추이를 관찰한 결과 처리수량은 0.8 (throughput Liter/g resin)이었다. 이는 수지의 단위무게당 질산성질소 제거량이 31.2 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ /g resin으로 bead 형 수지에 비해 훨씬 높았다

2. 생물학적 탈질공정을 이용한 재생폐액 재이용 기술 개발

Alginate, bentonite, 그리고 acrylamid를 사용하여 슬러지를 담체내부에 고정시키는 포괄고정법과 담체 외부에 피복시키는 강제부착법을 적용하여 재생폐액의 탈질반응을 수행한 결과, 단기간내에 활성을 회복하였다. Alginate 3,000cps, CaCl_2 1.0% 이상, Bentonite를 첨가한 조건에서 우수한 탄성과 점성을 지닌 담체가 성형되었다. 또한 고농도 질산염하에서 농화배양하여 분리하는 것이 우수한 탈질균주의 확보에 유리하다. 본 연구에서 개발한 담체를 적용할 경우, 초기 시운전에 걸리는 시간을 크게 단축시킬 수 있으며, 높은 질소제거효율을 유지할 수 있다. 상기 담체를 이용하여 이온

교환 재생폐액 질산성질소와 황산이온을 제거하고 염분을 회수하여 재생제로 재이용하기 위해 유량과 기질의 농도를 변화시키면서 회분 및 연속실험을 실시하였다.

Alginate와 Acrylamid의 복합담체를 성형한 후 고염조건에 충분히 적응시킨 슬러지를 담체외피에 부착하여 탈질소 공정을 약 90일간 운전한 결과 HRT 7, R_N rate 1.9에서 각각 95 % 및 87 %의 양호한 질소 및 COD제거효율을 얻었다. 동일한 방법으로 생물학적 탈황공정을 40일간 운전한 결과 HRT 8.4, R_S rate 0.3의 조건에서 sulfate 및 COD의 제거효율이 각각 61%, 71%으로 가장 양호하였다.

3. 고염조건하 탈질균주의 동정 및 분리

장기간 고염과 고농도의 질산성 질소 조건에서 적용된 5가지 종류의 슬러지로부터 호기성 탈질 효율이 우수한 박테리아 1-11(7.72mg/L NO_3-N /hr reduction), 3-09(8.82mg/L NO_3-N /hr reduction) 가 분리되었다. 이것은 기존에 동일한 탈질 기능이 있다고 보고된 *Paracoccus denitrificans* (*Thiosphaera pantotropha*, ATCC 35512)나 NS-2에 비하여 탈질 활성이 우수함이 확인되었다.

또한 이 5가지 종류의 탈질 슬러지의 미생물 군집 구조가 분자생물학적인 방법, T-RFLP(terminal-restriction fragment length polymorphism)으로 분석되었다. 각 슬러지는 적용 조건에 따라 서로 다른 군집 구조를 가지고 있는 것으로 나타났고, 기존에 보고된 sequence를 다수 포함하고 있었으며, 아직 보고되지 않은 T-RF 들도 상당히 존재하고 있는 것으로 나타났다.

4. 복합이온교환공정의 현장운전

섬유형 이온교환수지 Fiban A6에 대해 재생농도 NaCl 2%, 재생시간 60분으로 하여 파과 및 재생추이를 관찰한 결과 수지의 단위무게당 처리수량은 0.8 (throughput Liter/g resin) 이었다. 이는 bead type resin 보다 높은 효율을 나타내었으며, 이를 이용한 다양한 형태의 적용이 가능하다.

생물학적 탈질공정 이후 유출수의 황산이온을 제거하기 위하여, 생물학적 황산염환원과 바륨을 이용한 화학적 탈황법을 비교하였다. 초기 NaCl 2 %로 염보충없이 8회의 반복운전을 실시한 결과, 생물학적 황산염환원은 운전횟수가 반복됨에 따라 재생

액내의 염소이온이 현저히 감소되었고, 황산이온이 5,000 mg/L까지 농축되었다. 염화바륨을 적용했을 경우 황산이온을 효과적으로 저감할 수 있었으며, 염소이온이 보충됨에 따라 염보충 주기를 크게 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

생물학적 황산염환원 및 화학적인 염화바륨 침전법으로 각각 황산이온을 제거한 재생액을 이용하여 8회 동안 반복적으로 수지를 재생하고 파과실험을 실시한 결과, 화학적 침전법을 적용한 조건에서 수지의 교환용량저하가 관찰되지 않았다.

염화바륨을 이용하여 황산이온을 제거할 경우 화학반응에서 염소이온이 생성되어 부가적인 염보충 효과를 가져와, 소금의 보충시기가 연장되며, 재생액의 직접적인 절감도 기대된다.

SUMMARY

An ion exchange process using fiber type resin, Fiban A6, was applied to remove nitrate from groundwater. The breakthrough profiles of three ionic species, such as nitrate, sulfate, and chloride, showed that nitrate ion was selectively exchanged with chloride in resin phase without severe interference caused by sulfate. Fiban A6 resins successfully produced about 0.8 liter of throughput per unit gram resin when treating groundwater which contained about 30 ± 2 mg/L of NO_3^- -N and 40 ± 5 mg/L of SO_4^{-2} . According to the analysis of waste regenerant, nitrate was rapidly leaked out from resin within the first 20 min of regeneration time. Partial regeneration was more efficient and practical than complete regeneration in terms of the amount of salt required, but it seems nearly impossible to use the bypass blending technique with partial regeneration due to nitrate leakage up to 7 mg NO_3^- -N/L. More vigorous declassification of the resin bed after partial regeneration was beneficial in reducing the nitrate leakage.

Two strains having high denitrification activity were isolated from activated sludge that enriched and adapted in high salt and high nitrate concentration for more than six months at least. The denitrification activity of these strains were tested by the decrease of nitrate concentration. The denitrification activity of strain 1-11(7.72mg/L NO_3^- -N /hr reduction) and 3-09(8.82mg/L NO_3^- -N /hr reduction) were higher than that of *Paracoccus denitrificans* (*Thiosphaera pantotropha*, ATCC 35512) and NS-2 that reported to have aerobic denitrification activity.

The microbial community composition of these denitrification sludge was analyzed with molecularbiological methods, especially with T-RFLP (terminal-restriction fragment length polymorphism) method in the respect of nitrous oxide reductase gene(nosZ). Each sludge community was composed of some reported nosZ T-RFs and some unidentified T-RFs.

It is compare biological and chemical treatment for removal of sulfate that interfered in ion-exchange capacity of resin, effectually, add to exiting processes using biological denitrification for nitrate removal of ion-exchange waste brine with high salt, nitrate-nitrogen, and sulfate. These were compared with regeneration efficiency of treated regenerant biological denitrification and sulfate reduction process with media were attached sludge that were adjusted to salt condition of NaCl 2 % on surface of bead consists of alginate, acrylamid, and bentonite, and chemical sedimentation with barium chloride. The result of operation for biological denitrification process with manufacture synthetic waste brine consists of NaCl 20 g/L, NO_3^- -N 1 g/L, and SO_4^{2-} 2 g/L, the denitrification reactor provided a nitrate removal and COD efficiency of 95 % and 87 % at a HRT of 7 and R_N 1.9. The sulfate reduction and COD efficiency of the sulfate reduction reactor remained about 61 % and 71 % at a HRT 8.4 and R_s 0.3. In result of compared to biological sulfate reduction and chemical de-sulfate, as repeat operation times biological sulfate reduction effluent greatly were reduced to chloride ions in waste brine, and sulfate ions were concentrated to 5 g/L. However when were dosed with chloride barium as equivalent rate of $\text{Ba}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1 : 1$, sulfate ions effectually were removed. As there were filled up chloride ions, additionally, confirmed to increased salt addition recycling, greatly. In result of 8th recycled operation, it appear to exchange capacity difference of 2.4 times. If we have use biological-chemical waste brine reuse system, as a above statements.

Consequently, considering the present status of groundwater contaminated by nitrate, boring new pumping wells for potable water sources of small communities can not be a viable alternative any more. The ion exchange technology seems to be the most suitable technology for the treatment of small volumes of groundwater polluted by nitrate.

CONTENTS

Report of presentation	1
SUMMURY(Korean)	2
SUMMARY(English)	7
CONTENTS(English)	9
CONTENTS(Korean)	12
Chapter 1. Introduction	15
Section 1. Objective	15
Section 2. Necessity and scope of this study	17
Chapter 2. Situations of technique development at home and abroad	19
Chapter 3. EXperiment scope and result	22
Section 1. Method and material	22
1. Character investigation of fiber type resin	22
a. Bead type anion exchange resin	22
b. Output of resin capacity	22
c. Regeneration test under a low salt condition	26
2. Waste brine recycling process using low salt condition	28
a. Biological waste brine reuse system	28
b. Compared with biological and chemical waste brine reuse process	31
3. standardization of immobilized media product and optimum condition of regeneration system	33
a. Division and lotting of denitrifier	33
b. Growth characteristics and activity	33

c. DNA drawing and PCR at activated sludges and slime site samples ..	35
d. Immobilized media plastic skills and physical property examination	35
e. Denitrification efficiency test of Immobilized media	41
f. Operation of sequencing denitrification process	41
4. denitrification bacteria security and property examination	
in conforming to recycling of waste brine	44
a. Superior denitrify microorganism separation	44
b. Measure of denitrifying activity	45
5. The trial operation of Combined Ion exchange/biological process	48
a. Model site	48
b. Housing Type for fiber type resins	48
c. Introduction of immobilizing media equipment forcible sticking type	50
Section 2. Result	56
1. Optimum of ion excahnge process using fiber type resin	56
a. Ion exchange capacity	56
b. Regeneration type	56
c. Housing introduction adapted to fiber type resin	63
2. Development technique for recycling waste brine	
using biological denitrification process	65
a. Security of excellent denitrification bacteria	65
b. Standardization of immobilized media modes	68
c. Operation of sequence denitrification process	
with immobilized media	73
d. Proposal and verification of forced sticking type-immobilized media	73
3. Onsite inspection of Combined ion exchange/biological recycling system .	79
a. Efficiency verification of biological recycling process for waste brine ...	79
b. Chemical sulfate removal in waste brine	84
c. Onsite inspection of Combined ion exchange/	

목 차

Report of presentation	1
요 약 문	2
SUMMARY	7
영 문 목 차	9
국 문 목 차	12
제 1 장 연구개발과제의 개요	15
제 1 절 연구개발의 목적	15
제 2 절 연구개발의 필요성 및 범위	17
제 2 장 국내외 기술개발 현황	19
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	22
제 1 절 실험 방법	22
1. Fiber형 이온교환수지의 특성연구	22
가. Bead type anion exchange resin	22
나. 수지의 교환용량산출	22
다. 저농도 재생실험	26
2. 저농도 재생법에 의한 이온교환수지 재생폐액 처리공정의 확립	28
가. 생물학적 재생폐액의 처리공정	28
나. 생물·화학적 재생폐액처리방법	31
3. 미생물 고정화 방법의 표준화 및 재생시스템의 최적화	33
가. 탈질균의 분리 및 분양	33
나. 탈질균의 성장특성 및 탈질 활성 조사	33

다. 활성 슬러지와 깃벌 시료에서 DNA 추출 및 PCR	35
라. 고정화 담체의 성형방법 및 물리적 특성 조사	35
마. 고정화담체의 탈질능 실험	41
바. 담체를 충전한 탈질반응조의 연속공정운전	41
4. 재생폐액처리에 적합한 탈질미생물 확보 및 특성연구	44
가. 우수 탈질 균주의 분리와 탈질 활성도 측정	44
나. 탈질 활성도 측정	45
5. 복합 이온교환 공정의 현장운전	48
가. Model site의 개요	48
나. Fiber형 이온교환수지 Housing Type의 결정	48
다. 강제 부착방식의 미생물 고정화장치의 적용	50
제 2 절 연구 내용	56
1. Fiber형 이온교환수지를 이용한 이온교환공정의 최적화	56
가. 수지의 이온교환능력	56
나. 재생방식	56
다. Fiber 형 수지에 적합한 Housing system개발	63
2. 생물학적 탈질공정을 이용한 재생폐액 재이용 기술 개발	65
가. 우수탈질균의 확보	65
나. 미생물 고정화 방법의 표준화	68
다. 고정화담체를 충전한 탈질반응조의 연속공정운전	73
라. 강제부착방식의 미생물고정화 담체의 제안과 성능검증	73
3. 복합이온교환공정의 현장성능 검증	79
가. 재생폐액의 생물학적 재이용 공정의 성능 검증	79
나. 재생폐액내 황산이온의 화학적 침전제거	84
다. 복합이온교환공정의 현장검증	85
라. 우수 탈질 균주의 분리와 탈질 활성 측정 및 탈질 슬러지 균집 분석	91
제 3 절 연구 결과	105
1. Fiber 형 이온교환수지를 이용한 이온교환공정의 최적화	105

2. 생물학적 탈질공정을 이용한 재생폐액 재이용 기술 개발	106
3. 탈질균주의 분리 및 슬러지균집 분석	106
4. 복합이온교환공정의 현장성능 검증	107
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	109
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	111
제 1 절 기대 효과	111
제 2 절 활용계획	112
제 6 장 문헌연구	113
제 1 절 이온교환공정	113
1. 질산성질소 제거기술	113
2. 이온교환공정의 운전	113
3. 이온교환공정의 종류	118
제 2 절 이온교환능의 제고	121
1. 황산염이온의 영향	121
2. 재생방식의 비교	124
제 3 절 재생폐액의 절감 및 재이용	127
1. 재생폐액의 처분	127
2. 고염조건에서 생물학적 탈질소에 의한 재생폐액 내 질산성질소의 제거	127
3. 황산염 환원균에 의한 황산염의 제거	129
제 4 절 이온교환공정 운전사례	133
제 7 장 참고문헌	137

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

먹는 물로 이용하는 상수도원의 질산성질소에 의한 오염이 날로 심화되어 가는 추세에 있으며, 이에 따른 상수도 미보급지역 주민들의 보건위생에 크게 문제가 되고있다. 식수 중의 질산성질소는 영·유아에 청색증을 유발할 수 있기 때문에 이를 제거하는 것이 필수적이다.¹⁶⁾

질산성 질소에 오염되어 있는 지역의 간이상수도가 대부분 500톤/일 미만의 소규모인 점을 고려할 때 유지관리비와 처리효율면에서 이온교환공정이 가장 우수한 처리방법이다. 하지만 운전의 편의성과 유지관리를 고려했을 때, 음이온교환공정이 질산성 질소를 효과적으로 제거할 수 있는 방법이지만 재생에 소요되는 소금비용과 재생폐액을 안전하게 처리해야하는 문제가 실제적으로 이온교환공정을 널리 적용하는데 큰 제한이 되고 있다.

한편 환경오염물질의 방출기준이 날로 강화되는 환경적 측면과, 재생폐액의 재사용이라는 경제적인 측면이 대두되면서 재생폐액을 효과적으로 탈질, 탈황하여 재사용하는 방안이 요구되고 있다. 보통 이온교환공정에서 주기적인 수지재생이 요구되는데, 이때 발생하는 폐액 중에는 수천 ppm에 이르는 질산이온(NO_3^-) 및 황산이온(SO_4^{2-})이 존재하게 된다. 재생폐액의 안전한 최종처리를 위하여 질산성질소를 생물학적 탈질을 거쳐 제거한 다음 방류하거나, 수지의 재생에 다시 사용하는 방법 등이 제안되었다. 호염조건에서의 생물학적 탈질에 관한 연구가 미국(Guter G. A., Clifford D. A. & Liu X.), 유럽(Van der Hoek et al.) 그리고 국내에서도 보고된 바 있으며, 생물학적 탈질 및 황산염환원공정을 도입하여 재생폐액 재사용 횟수를 두 배 이상 증가시킬 수 있음이 실험적으로 보고된 바 있다. Van der Hoek 등은 질산성질소 교환칼럼과 연결된 탈질용 USB 반응조를 도입함으로써 폐액발생량을 95 % 절감할 수 있다는 결과를 발표하였다.²⁷⁾ 한편, Liu와 Clifford는 탈질용 SRB 반응조로 처리한 폐액을 이

용하여 질산성질소 교환칼럼을 부분재생으로 38회 동안 재생한 결과를 발표하였다.⁵⁾ 하지만 재생액의 재사용 횟수를 증가시키기 위해 생물학적 황산염환원공정을 적용할 경우, 시운전에 많은 시일이 필요하다는 것과 혐기성조건의 지속적인 유지가 쉽지 않다는 문제점을 개선해야 할 필요가 있다.

본 연구에서는 재생폐액 recycling system내에서 황산이온이 축적되는 문제를 완벽하게 해결하기 위하여 화학적 침전공정을 추가로 도입하여 황산이온을 제거하고 폐액을 보다 완벽하게 재이용하기 위하여 바륨(Barium, Ba^{2+})을 이용하여, 기존의 상용화된 이온교환공정에 쉽게 접목시킬 수 있는 단위공정을 개발하고자 한다. 또한 염화바륨을 이용하여 황산이온을 황산바륨으로 침전·제거시키면, 반응시 탈리되어 나오는 염소이온으로 인하여 염보충의 효과를 얻을 수 있다.

이와 같은 배경에서 본 연구에서는 생물학적 탈질공정으로 폐액을 재이용할 때 계속적으로 축적되는 황산염을 제거하고, 보다 완벽한 재이용을 위해 탈질소와 탈황이 결합된 재이용 공정을 개발하였다.

제 2 절 연구개발의 필요성 및 범위

우리나라는 급속한 공업화, 한반도 지역의 사막화 및 인구 증가 등의 원인으로 1인당 이용할 수 있는 수자원량이 세계 평균의 약 1/10 수준밖에 되지 않아 물부족 국가로 분류되어 있다. 또한 도시 농어촌간의 상수도 보급률에도 현격한 차이가 있어서 우리나라 전체 인구의 약 20 % 정도에 해당하는 900만 명의 농어촌 지역 주민들이 간이급수시설을 통해 지하수를 공급받고 있는 것으로 추산되며, 음용 및 농업 용수 목적으로 개발된 유개공의 수도 약 25,000여 곳에 이른다. 그러나 무분별한 지하수원의 개발, 지하수원의 관리소홀 및 완벽하지 못한 소독시설 등으로 인해 전체 지하수원의 약 58 %가 세균 및 질산성질소로 오염된 것으로 나타났다. 이들 오염원들은 세균의 수가 많은 경우 수인성 전염병을 일으키는 여러 병원균들에 의해 오염될 가능성이 높으며, 특히 질산성질소의 농도가 높은 경우에는 질산성질소가 소화기관에서 아질산성질소로 환원되고, 이 아질산성질소가 혈중의 헤모글로빈과 반응하여 산화되면서 영·유아에게 치명적인 산소결핍증의 하나인 청색증을 유발하는 것으로 알려져 있다. 이렇게 많은 지하수원이 세균 및 질산성질소로 오염된 원인은 질소 비료의 과도한 사용과 고도처리를 거치지 않은 축산분뇨의 방류 때문인 것으로 추정된다.

또한 농어촌 지역의 생활수준 향상과 식수원으로 사용되는 표면수 및 지하수의 오염으로 인해 공공 혹은 개인 목적으로 새로운 지하수원을 탐색, 이용하는 현상이 많아짐에 따라, 지하 수맥을 통해 질산성질소, 세균 등에 의한 오염이 확대될 것으로 예측되고 있다. 따라서 간이급수 시설을 이용하는 농어촌 지역 주민의 건강을 증진시키고, 생활환경을 개선하기 위해서는 일차적으로 질산성질소, 세균 등을 효과적으로 제거하여, 기존에 개발된 지하수원을 음용수로 이용할 수 있는 정수처리공정의 개발이 시급하다.

아울러 국내에 정수처리공정을 제조·시판하는 다수의 업체에서 시공된 이온교환 방식의 간이정수처리공정의 경우 발생하는 재생폐액을 수집한 후, 안전하게 최종처분까지 관리하는 업체가 전무한 상태이다. 이러한 간이 정수처리시설에서 발생하는 재생폐액내에 고농도로 집적된 염분 및 질산이온등이 적절하게 제거되지 않은 상태로 소하천 및 토양으로 재 유입될 경우, 2차 오염을 유발하여 지하수 및 지역생태환경에

큰 위해를 주게 된다. 따라서 이온교환 공정에서 발생하는 재생폐액을 생물학적, 화학적방법으로 안전하게 처리하여 방류하는 방법과, 더 나아가 재생폐액내에 여전히 높은 농도로 존재하는 염분을 회수하여 이온교환수지의 재생액으로 재이용함으로써 재생약품의 절감을 도모할 수 있는 경제적이고 안전한 복합이온교환공정을 개발하고자 한다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

지하수에 용존되어 있는 질산성질소를 제거하기 위해 개발된 대표적 기술로는 이온교환, 생물학적 탈질, 화학적 환원, 역삼투, 그리고 전기투석 등을 들 수 있다. 이중 90년대 중반 이후 G7 등의 국책과제를 통한 고도정수처리기술개발의 일환으로 막여과기술이 다양하게 발전되었는데, 외산에 의존하던 membrane element를 국산화하면서 공정설치비용이 크게 감소하였다. 하지만 소규모 간이상수도에 적용하기에는 다소 비경제적이며, 원수량이 부족한 경우에는 적용이 더욱 어렵다는 단점이 있다. 다만 수질이 크게 악화된 원수의 경우에는 사용이 가능하다. 원수의 수질오염유발물질이 경도 또는 질산성질소등의 이온성물질일 경우 이온교환공정은 경제적인 측면 및 기술적인 측면에서 가장 실현가능한 기술로 평가되고 있다. 이에 따라 이미 국내에서도 국책과제의 일환으로 이온교환공정을 이용하여 지하수 내 무기물 제거를 위한 pilot plant 실험이 수행된 바 있고, 실험실 규모에서 이온교환수지를 이용한 질산성질소 제거가 연구되고 있다. 또한, 본 과제를 담당하고 있는 (주) 일류기술 이외에도 몇몇 기업에서 질산성질소로 오염된 지하수 처리용 이온교환공정을 시판하고 있다. 외국의 경우에도 이온교환공정을 이용한 질산성질소 제거기술이 활발히 연구되었으며, 특히 낙농업과 원예업을 주요 산업으로 삼는 프랑스, 영국, 네델란드 및 덴마크 등의 유럽 국가들은 질소비료 및 축산분뇨로 인해 발생하는 질산성질소 오염에 대한 대책으로 이온교환공정을 수준 높게 적용하고 있다. 미국의 경우에도 정부와 기업차원에서 지하수 내 질산성질소를 위한 이온교환공정에 대해 많은 연구를 수행하였으며, 많은 특허가 출원되고 있다.

현재까지 진행된 이온교환수지공정의 기술개발 과정을 종합해보면,

- 1단계 : 이온교환수지 개발,
- 2단계 : 이온교환공정의 최적화,
- 3단계 : 재생폐액의 효율적 처리 등으로 나누어 볼 수 있다.

현재는 그 동안의 축적된 기술들을 바탕으로 1, 2, 3단계의 각 요소 기술이 복합적으로 개발되는 시점에 와 있다. 이온교환수지 개발 과정을 살펴보면, 1980년대까지는 acrylic acid, styrene 등과 같은 단량체와 D.V.B.(divinylbenzene)와 같은 가교제의 조합비율, 가공 방법 등에 대한 연구가 주로 수행되었다. 1990년대 미국, 일본에서는 이온교환수지에 여러 가지 작용기를 도입하여 이온선택성을 조절하는 기술이 중점적으로 연구되었다. 한편 러시아에서는 bead형 이온교환수지가 가지고 있는 수리적, 기능적 단점들을 극복하기 위해 이온교환수지 자체의 구조를 개선시키려는 목적에서 fiber형 이온교환수지를 개발하였다. 현재는 이 fiber형 수지에 여러 작용기를 도입하여 선택성이 높은 이온교환공정을 개발하고 있는 것으로 알려지고 있다.

재생폐액 처리 기술은 정수처리 분야에서 이온교환공정의 도입여부를 결정하는 가장 중요한 요소로 인식되고 있다. 왜냐하면 재생폐액은 일반적으로 고농도의 질산성 질소, 황산염이온 및 염화이온이 농축되어 있기 때문에, 이에 대한 적절한 관리/처리가 이루어지지 않을 경우, 주변 하천이나 지하수원을 심각하게 오염시킬 수 있으며, 방류 수역의 수생 생태계에도 큰 영향을 미치기 때문이다. 재생폐액의 처리를 위해 현재까지 개발된 기술은 다음과 같이 두 가지로 나누어 볼 수 있다.

- 1) 공정조절방법 : 해수를 재생액으로 이용하는 방법, 부분재생법, 재생액 일부를 재순환하는 방법
- 2) 재생액의 재이용 방법 : 1차 재생폐액의 재이용 및 생물학적 탈질을 이용한 재생폐액의 재이용

이 두 가지 방법 중 공정조절방법은 어떤 방식으로든 재생액의 후처리 공정이 도입되어야 하는 단점을 가지고 있다. 따라서 현재는 재생액을 화학적 혹은 생물학적으로 처리하여 재이용하려는 기술이 중점적으로 연구되고 있다. 화학적 재이용 기술, 기존 생물학적 재이용 기술 및 복합공정에서의 재이용 기술 등의 상대적 장·단점을 table 1에 기술하였다. table 1에 나타나 있듯이 본 과제에서 개발하려고 하는 복합공정은 기존 처리공정들의 문제점을 해결하고, 효율성, 경제성, 안정성을 높인 차세대

환경 신기술이다.

Table 2.1. Comparison with recycling techniques of ion exchanger-waste regenerant

	복합공정	기존의 생물학적 재이용	화학적 재이용
핵심원리	1) 선별된 미생물 $\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$ $\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}^0$ or H_2S $\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$ 2) 미생물 고정화	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$	$\text{NaNO}_3 + \text{HCl} + \text{urea}$ $\rightarrow \text{NaCl} + \text{urea-NO}_3$
공정 효율성	매우 높음	낮음	높음
공정 안정성	매우 높음	낮음	높음
반응 선택성	매우 높음	낮음	매우 높음
운전 용이성	높음	낮음	매우 높음
공정소요시간	8 ~ 24 (hr)	8 ~ 72 (hr)	< 10 hr
주요 부산물	S^0	없음	질산 비료
재생액 교체주기 (1회 재생 = 1주기)	매 10~100 주기	매 5 ~15 주기	매 10~20 주기

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 실험 방법

1. Fiber형 이온교환수지의 특성연구

가. Bead type anion exchange resin

본 연구에서 사용한 Fiban A-6(Sion tech Co.)수지는 정수처리용 음이온교환수지이며, 교환용량은 3.5 ± 0.5 meq/g정도이다. Fiban A-6는 폴리에틸렌 부직포에 방사선 또는 전자빔을 처리하고 그래프팅 중합과 기능화에 의해 제조된 기능성 이온교환필터로서, 섬유내부의 polymer matrix가 높은 인장강도를 유지하고 있고 고농도의 작용기(functional group)들이 polymer matrix에 이식되어 있는 구조를 지니고 있다(fig. 3.1). 따라서 기존의 Bead형 이온교환수지보다 훨씬 높은 교환능력과 불순물 흡착능력을 가지고 있다. 이온교환섬유의 이러한 특성으로 인해 통수시 압력손실이 매우 적고, 다양한 housing system에 적용이 가능하다.

나. 수지의 교환용량산출

수지 교환용량의 결정은 전체 공정의 규모, 운전절차, 그리고 처리효율을 결정짓는 중요한 인자이다. 본 연구에서 적용하고 하는 섬유형 음이온교환수지의 총교환능력을 알아보고 기존에 시판되어 널리 이용되고 있는 대표적인 구형(球形) 음이온교환수지 샘플 2가지(질산성질소 선택성수지 1개, 황산이온 선택성수지 1개)를 선정하여 각각에 대하여 비교실험을 실시하였다.

원수는 증류수에 K_2SO_4 를 투여하여 0.5 N SO_4^{2-} 의 농도로 각각의 칼럼에 유입시켰다. 아크릴을 이용하여 3기의 이온교환칼럼(직경 2.5 cm, 길이 45 cm)을 제작하였으며(Fig. 3.2 and 3.3), bead형 질산성질소 선택수지(Purolite A520E), bead형 비선택수지(IRA 900), 그리고 fiber형 수지를 각각의 칼럼에 25 mL씩 충전한 후, 3 % NaCl 용액을 2 Bed Volume(BV) 통과시켜 수지를 안정화시켰다. 이후에 4 BV의 원수를 5 BV/hr의 상향류 방식으로 세척한 다음, 하향류 방식으로 원수를 공급하여 table 3.1의

조건으로 이온교환 실험을 수행하였다. Table 3.2에 사용한 수지에 대한 특성을 비교하였다. 그리고 시료의 음이온(Cl^- , NO_3^- -N, SO_4^{2-})은 Ion Chromatography (Metrohm 790 Personal IC)로 분석하였다.

Table 3.1. Operating sequence and experimental conditions of each mode at lab-scale

Operating Mode		Flow rate (BV/hr)	During (min)	Solution	Flow Mode
service		20	-	raw water	down
backwash		30	20	raw water	up
regeneration	complete	10	-	NaCl 1 %, 2 %, 3 %	down
	partial				
rinse	slow	5	20	raw water	down
	fast	30	5	raw water	down

Table 3.2. Resin characteristic using column test

	A520E	IRA 900	Fiber
수지형태	macro-porous	macro-porous	woolen stuff
수지종류	SBA	SBA	SBA
이온선택성	Nitrate	Sulfate	Sulfate
수지입자	sphere type	sphere type	fiber type
부피	25 ml	25 ml	25 ml
건조 무게	8.34 g	6.95 g	5.00 g

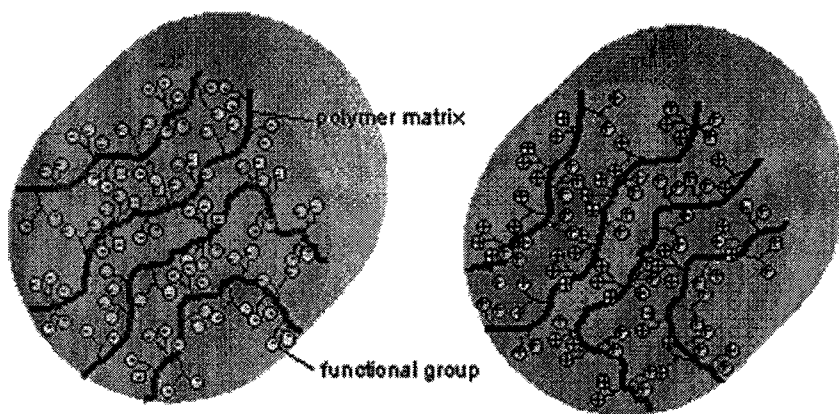


Fig. 3.1. Polymer matrix of fiber type ion exchange resin, Fiban A-6

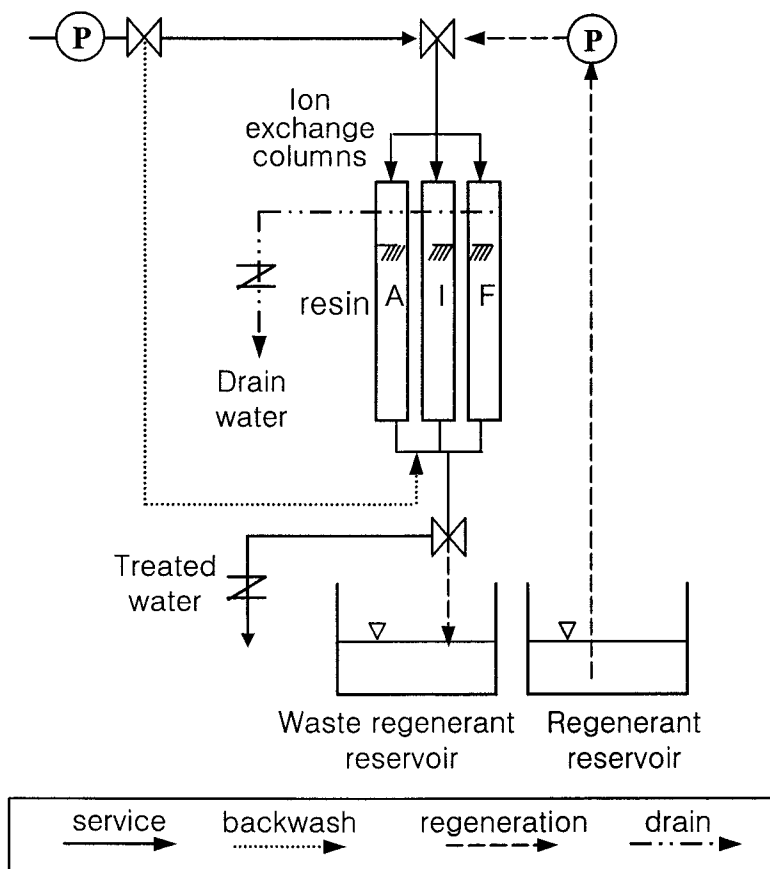


Fig. 3.2 Schematic diagram of lab-scale ion exchange process

다. 저농도 재생실험

실험에 사용된 원수는 충청남도 운산면 원평리 주민들이 사용하는 지하수의 성상과 가깝게 증류수에 NaCl, NaNO₃, 그리고 Na₂SO₄를 투여하여 제조하였다. 대상지하수는 충남보건환경연구원에서 1999년 1월부터 2000년 5월까지 수질분석을 실시한 결과, 질산성질소만이 평균 30.0 mg/L로 기준치를 3배정도 초과하였다. 원수의 음이온 조성은 염소이온이 50±3 mg/L, 질산성질소가 30±2 mg/L, 그리고 황산염이온이 35±3 mg/L이다.

수지의 재생에는 NaCl 수용액 1, 2, 3 %의 농도를 각각 적용하여 재생한 후 원수를 통과시켜 파과실험을 실시하고 질산성질소의 기준농도인 10 mg/L까지의 통과수량을 기준으로 하여 재생효율을 비교하였다. 또한 완전파과된 각각의 수지에 대한 완전재생 및 부분재생 시간을 결정하기 위해 수지를 재생한 후 유출되는 재생폐액의 음이온 농도를 시간간격에 따라 채취하여 분석하였다.

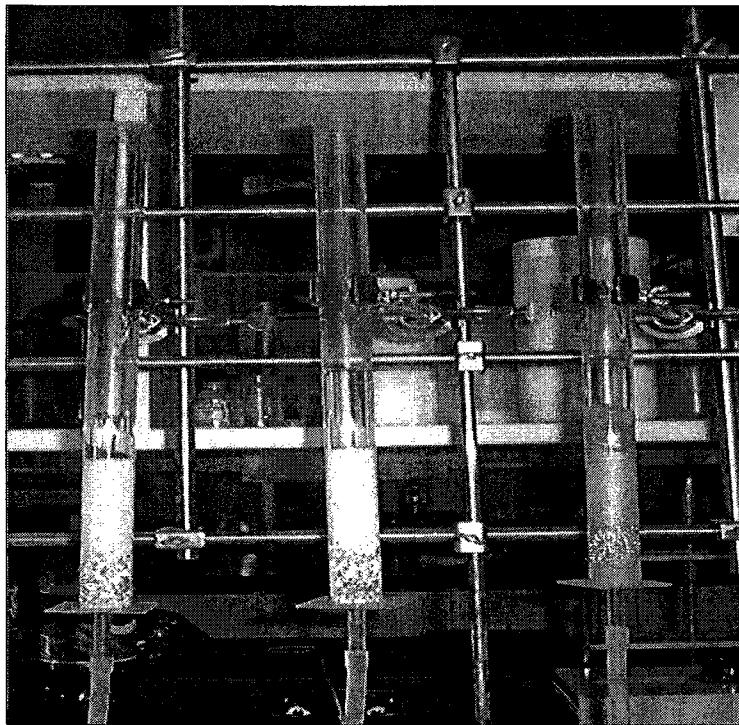


Fig 3.3. Photo-gram of lab-scale ion exchange columns

2. 저농도 재생법에 의한 이온교환수지 재생폐액 처리공정의 확립

가. 생물학적 재생폐액의 처리공정

폐액에 존재하는 질산성질소와 황산염을 생물학적으로 제거한 후 재생액으로 재이용하기 위하여 탈질공정과 황산염환원공정을 이용하여 폐액을 처리하였다. 이를 위하여 유효용량 1.2 l의 USBR(upflow sludge blanket reactor) 2기를 제작하였으며, 각각의 반응조를 탈질 및 황산염환원조로 사용하였다(Fig. 3.4). 탈질조에는 대전시 하수처리장에서 채취한 하수슬러지를 NaCl 2 %까지 순용시킨 후 acrylamid와 alginate 복합담체에 부착시킨 후 0.8 l를 식중하였다. 이온교환수지 폐액과 동일한 성상으로 인공폐액을 제조하였으며, 이때의 농도는 NaCl 2 %, $\text{NO}_3\text{-N}$ 1 g/L, 그리고 SO_4^{2-} 2 g/L이며, 반응조 유입전에 일정량의 에탄올과 미량원소를 첨가하였다.¹¹⁾ 생물반응조의 운전온도는 수욕조에서 30 °C로 일정하게 유지하였다. 생물막 담체를 이용하게 되면 슬러지에 의한 고형물의 유출을 최소화할 수 있으며, 특수목적의 미생물을 식중하여 고효율 미생물 반응시스템을 구성할 수 있는 장점이 있다.

Table 3.3에 탈질 및 황산염환원조의 운전단계를 정리하였다. 탈질조는 질산성질소 부하(nitrate-N loading rate, NLR) 2.2~4.2 g $\text{NO}_3\text{-N/L}$ 의 범위에서 운전되었다. Step 1(1-11일)에서 R_N 비 2.9로 운전을 시작하였다. 모래여과 및 활성탄흡착을 거친 탈질반응조 유출수를 별도의 용기에 모은 후, 이온교환수지의 재생에 이용하였다.⁹⁾ Step 3부터는 황산염환원조를 탈질반응조 후단에 연속하여 황산이온의 제거효율을 관찰하기 위하여 에탄올을 주입량을 증가시켜 주입하였으며, 이때 탈질반응조유출수에 대해 pH조절없이 황산염환원조로 공급하였다. Step 4부터는 기질을 에탄올에서 아세트산나트륨으로 변경시켰다. 이는 에탄올을 탄소원으로 주입하였을 때, 미생물의 초기 대사이용속도가 더디고, 부산물인 알데히드의 생성으로 미생물의 활성에 저해를 줄 수 있다는 판단 때문이었다.

황산염환원조도 탈질조와 동일한 조건으로 운전하였다(Table 3.3). 황산염부하(sulfate loading rate, SLR) 0.4 g $\text{SO}_4^{2-}/\ell \cdot \text{d}$ 로 운전을 시작하였으며, 단계별로 COD 부하를 증가시키면서 운전효율을 관찰하였다. Step 3에서 운전초기에 황산염환원균이

받는 염분에 대한 저해를 최소화하기 위하여, 유입수의 NaCl 농도를 1% 및 2%로 증가시키면서 기질을 공급하였다. 이후 step 5와 6에서는 유량부하를 감소시켜가며 운전하였다.

Table 3.3. Operation steps for the denitrification and the sulfate reduction reactors.

Operation step	Period (day)	Denitrification reactor				Sulfate reduction reactor			
		Flow rate ¹	VLR ²	NLR ³	R _N ratio ⁴	Flow rate	VLR	SLR ⁵	R _S ratio ⁶
1	1-11	89	6.7	2.3	2.9	-	-	-	-
2	14-32	148	7.3	3.5	2.0	-	-	-	-
3	39-57	108	5.8	2.9	2.0	130/130	1.1/1.8	2.9/6.2	0.4/0.3
4	60-65	101	5.1	2.2	2.4	95	1.3	5.1	0.3
5	67-76	113	4.3	2.3	1.9	119	0.7	5.1	0.1
6	80-84	178	7.0	4.2	1.6	-	-	-	-

¹ l/day, ²volumetric loading rate = g COD/l · day,

³nitrate nitrogen loading rate =g NO₃⁻-N/l · day,

⁴ratio of COD to nitrate = COD/NO₃⁻-N(g/g),

⁵sulfate loading rate = g SO₄²⁻/l · day,

⁶ratio of COD to sulfate = COD/SO₄²⁻(g/g)

인공폐액을 주입하여 운전한 결과를 토대로 적정운전조건을 산출한 후, 실제 이온교환 폐액을 적용하여 상기 탈질소 및 황산염환원공정을 거친 폐액을 염보충없이 8회 동안 재이용하여 매회 마다 이온교환수지를 재생하고 수지의 교환능의 변화를 관찰하였다. 이때 이온교환수지 재생후 역세척수 및 세정수는 배제하고 재생공정에서 배출되는 고농도 폐액만을 사용하여 기질을 제조하였다.

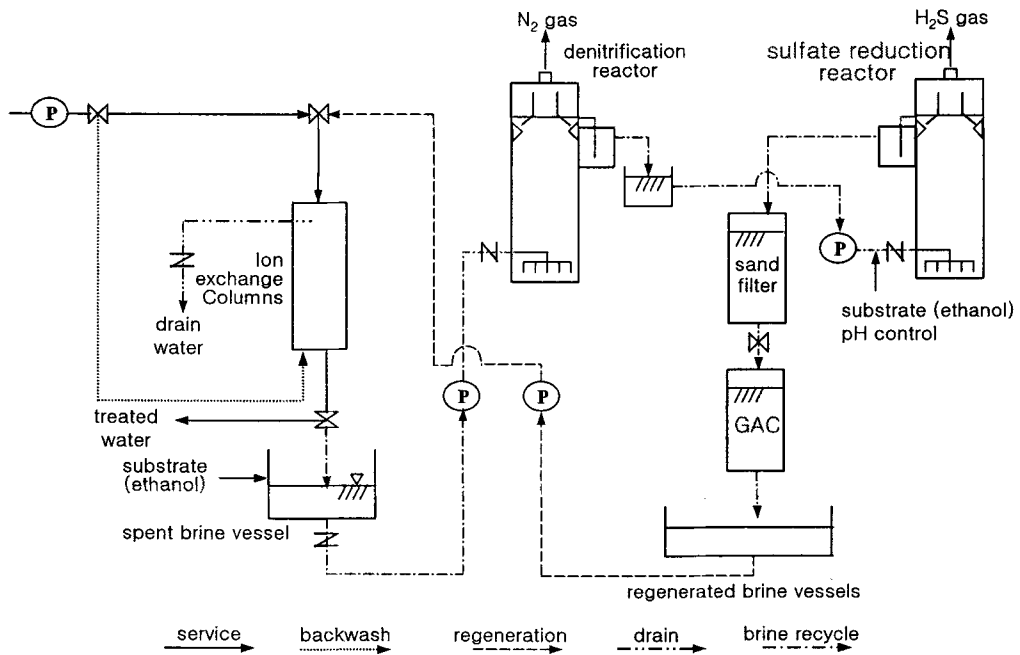


Fig. 3.4. Schematic diagram of combined ion exchange and biological brine reusing system

나. 생물·화학적 재생폐액처리방법

먼저 염화바륨의 적정 주입량을 결정하기 위해 황산이온당량을 기준으로 하여 바륨의 당량을 변화시켜 가면서 회분식 실험을 실시하였다. 41.7 meq $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ (2,000mg/L)의 황산이온농도를 기준으로 이에 대한 바륨의 당량비(meq $\text{Ba}^{2+}/\text{meq SO}_4^{2-}$)를 0.8, 1.0, 1.2, 그리고 1.5로 하여 염화바륨을 투입, 1분간 혼화반응시킨 후 30분간 정치시킨 후 상등액을 GF/C로 여과하여 여액의 염소이온, 황산이온, 그리고 바륨이온의 농도를 측정하였다. 통상 바륨의 용해도가 염소이온이나 에탄올이 존재하면 감소하기 때문에, 이에 대한 영향을 보기 위하여 염분(2 % NaCl) 및 에탄올(2 g COD/L)을 첨가하여 실제 재생폐액 성상과 동일하게 제조한 인공폐수에 대해 회분식 실험을 반복 실시하였다. 이 후 회분식 실험을 통해 결정된 주입비를 운전인자로 하고, fig. 3.5와 같이 장치를 구성하여 황산이온의 제거를 위한 연속실험을 수행하였다.

생물학적 실험방법과 마찬가지로 탈질공정 후 유출되는 1차 처리 폐액에 염화바륨을 첨가하여 정치시킨 후 정밀여과를 거친 2차 처리액을 수지의 재생액으로 재사용하였다. 8회 동안 재이용하여 매회 마다 이온교환수지를 재생하고 수지의 교환능의 변화를 관찰하였다.

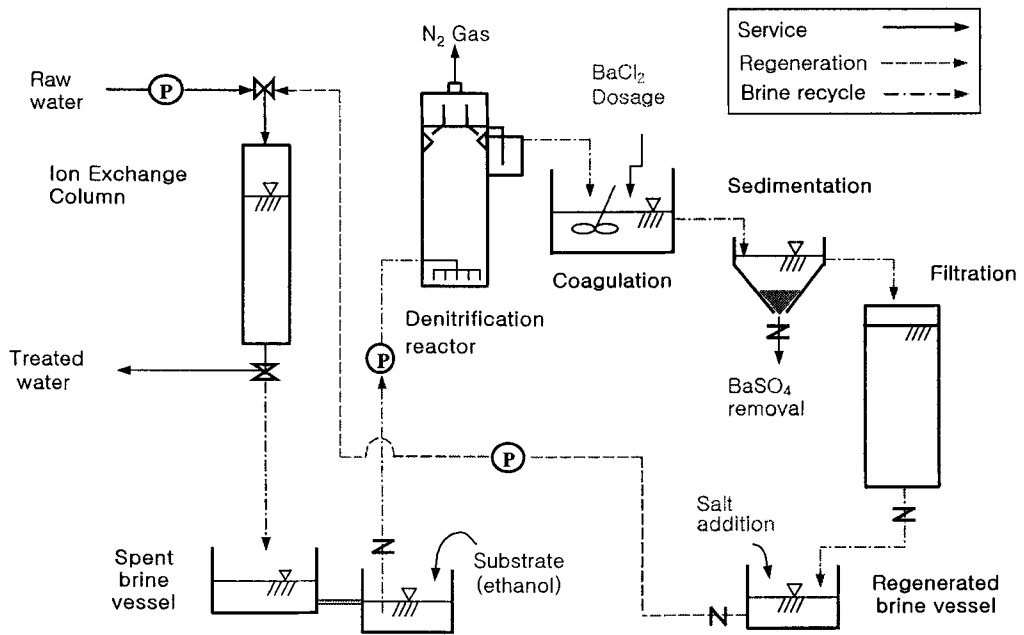


Fig. 3.5. Schematic diagram of the combined ion exchange and brine recycling system using biological denitrification, and chemical sedimentation

3. 미생물 고정화 방법의 표준화 및 재생시스템의 최적화

가. 탈질균의 분리 및 배양

기존에 알려져 있는 균주 중 호기적 탈질 작용(Aerobic Denitrification)을 한다고 알려져 있는 균주, *Thiosphaera Pantotropha*를 ATCC로부터 분양받았다(ATCC Number 35512). 이 균주는 네델란드의 폐수처리 슬러지에서 분리된 것으로 ATCC Medium 1396, 37°C에서 성장한다고 보고되었고, ATCC Medium 1396의 조성은 다음과 같다.(Table 3.4)¹⁾

본 실험에서의 탈질균의 분리원으로는 미생물 고정화에 이용하였던 하수 슬러지가 이용되었다. 일차적인 스크리닝을 위해 하수 슬러지를 고영양 배지(LB. Agar)와 빈영양 배지(R2A Agar)에 백금이를 이용하여 Streaking 하고, 30°C에서 배양하였다. 약 24시간이 지난 후, 상당히 많은 콜로니가 LB와 R2A에서 모두 생성되었고, 순수한 단일 콜로니를 분리해 내기 위해 각각의 배지에서 2개씩 콜로니를 각각의 배지에 계대 배양하였다. 사용한 배지에 따라 이들을 각각 JJL1, JJL2(LB Media), JJR1, JJR2(R2A Media)이라고 임의로 명명하였다. 24시간이 지난 후 단일 콜로니로 확인되는 콜로니를 3차 Screening을 위해 다시 한 번 Streaking 하고, 이 때 *Thiosphaera Pantotropha* 배양에 사용되는 ATCC 1396 Media에 동시에 Streaking하였다. 24시간이 지난 후 이들의 콜로니 형성 정도를 파악하였고, 분양받은 균주도(ATCC 35512, 이후 AL 혹은 AR) 동일한 방법으로 R2A와 LB에서 배양한 것을 1396 Media에서 배양한 후 성장 특성을 파악하였다.

나. 탈질균의 성장특성 및 탈질 활성 조사

본 실험에서 분리된 4개의 균주와 분양받은 균주의 탈질 활성에 대한 실험을 수행하기 위해서 액체 배지로 ATCC 1396 Media와 Nitrate Broth(Difco)를 사용하였다. 120mL Serum Bottle에 멸균된 1396 Media와 Nitrate Broth를 각각 50ml씩 채워 넣고,

여기에 1396 Media에서 성장한 균주들 중 콜로니 하나를 선택하여 접종하였다. 이 때, 배양 조건은 고체배지와 같고, 단 150rpm에서 교반 배양하였다. 18시간이 지난 후 Spectrophotometer를 이용하여 550nm에서 COD를 측정하였고, Ion Chromatography를 이용하여 Nitrate 농도를 측정하였다.

Table 3.4. ATCC Culture Medium 1396 Thiosphaera Medium

Medium		* Vishniac and Santer Trace Element Solution	
Ingredient	Amount	Ingredient	Amount
Na ₂ HPO ₄	4.2g	EDTA	50.0g
KH ₂ PO ₄	1.5g	AnSO ₄ · 7H ₂ O	22.0g
Sodium Acetate, Trihydrate	1.36g	CaCl ₂	5.54g
NH ₄ Cl	0.3g	MnCl ₂ · 4H ₂ O	5.06g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.1g	FeSO ₄ · 7H ₂ O	4.99g
Vishniac and Santer Trace Element Solution*	2.0mL	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	1.10g
KNO ₃	0.1g	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.57g
Distilled Water	1.0L	CoCl ₂ · 6H ₂ O	1.61g
		Distilled Water	1.0L

Adjust Final pH to 8.0~8.2.
 Autoclave at 121°C for 15min.
 To avoid precipitation, filter-sterilize broth.
 For agar prepae broth 2X, filter-sterilize and add aseptically to sterile 3% agar

Adjust pH to 6.0 with KOH

Table 3.5. PCR Primer Used in DNA Analysis

Primer	Sequence	Specificity
9F	5'-GAGTTTGATCCTGGCTCAG-3'	Most Bacteria
1512R	5'-ACGGCTACCTTGTTACGACTT-3'	
NirK1F	5'-GG(A/C)ATGGT(G/T)CC(C/G)TGGCA-3'	NirK Gene in Denitrifying Bacteria
NirK5R	5'-GCCTCGATCAG(A/G)TT(A/G)TGG-3'	
NirS1F	5'-CCTA(C/T)TGGCCGCC(A/G)CA(A/G)T-3'	NirS Gene in Denitrifying Bacteria
NirS6R	5'-CGTTGAACTT(A/G)CCGGT-3'	

다. 활성 슬러지와 갯벌 시료에서 DNA 추출 및 PCR

활성슬러지와 갯벌 시료에서의 DNA 추출은 Lysis Buffer를 처리하고, Freeze-thawing을 3회 정도 반복한 후 Phenol을 이용하여 추출하였다. 추출된 DNA 는 260, 280 nm 에서 흡광도를 분석하여 50ng/mL가 되도록 농도를 조정하였다. DNA를 증폭하기 위해서 Primer는 16S rDNA의 Structural Region에 해당하는 9F와 1512R을 사용하였고(Table 3.5), PCR조건은 다음과 같다. 일단 94℃에서 5분 동안 Pre-denaturation하고 난 후, 94℃에서 1분 동안 Denaturation, 60℃, 1분 동안 Annealing, 72℃에서 2분 동안 Extension의 과정을 35회 반복하고, 마지막으로 72℃에서 10분간 Extension하였다. ^{6, 9)}

라. 고정화 담체의 성형방법 및 물리적 특성 조사

담체의 성형과정은 크게 반응물의 준비, 혼합, 중합, 그리고 세척의 4단계로 구분되

는데(fig. 3.6, table 3.6), 먼저 alginate와 acrylamide, 그리고 첨가제가 포함된 solution A에 고정화하려는 sludge를 혼합한 후 이를 염화칼슘이 함유된 solution B에 적하하면서 화학중합을 유발시켜 담체를 성형하게 된다. 성형된 담체는 염화칼슘 용액에서 12시간 이상 보관하여 충분한 강도를 유지시킨 후 phosphate buffer로 세척해 alginate를 제거한다. Fig. 3.7은 고정화 담체 성형장치로 공기의 침입을 막기 위해 질소가스를 지속적으로 흘리면서 Solution A와 Sludge의 혼합물을 정량펌프를 이용해 Solution B에 주사바늘로 적하하게 되면 Fig. 3.8과 같은 Bead 형태의 담체가 형성된다. 담체의 크기는 2.2~2.5mm이고 비중은 1.07g/mL이다.

고정화 담체의 형성은 alginate와 Ca^{2+} 의 농도에 의해 영향을 받으므로 안정적 고정화 담체 형성을 위한 Ca^{2+} , alginate의 최적 농도를 찾아야 한다. 따라서 alginate를 점도 기준으로 각각 1000, 2000, 3000, 4000, 5000cps가 되도록 주입하였고, $CaCl_2$ 는 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%가 되도록 달리 주입하여 담체의 성형특성을 정성적으로 분석하였다. 또한 고정화담체에 bentonite를 첨가하였을 경우 물리적 특성 변화를 조사하기 위해 각 담체들의 파괴점을 측정하였다.

Table 3.6 Materials and Their Function in the Immobilization Process

	Materials	Amount
Monomer	Acrylamide	16.7g/100mL
	Alginate	Various
Bridge	Ca^{2+}	Various
	N,N'-MBA	0.8g/100mL
Initiator	Ammonium Persulfate	0.5%
Promotor	TEMED	1mL/L
Additive	Bentonite	1%

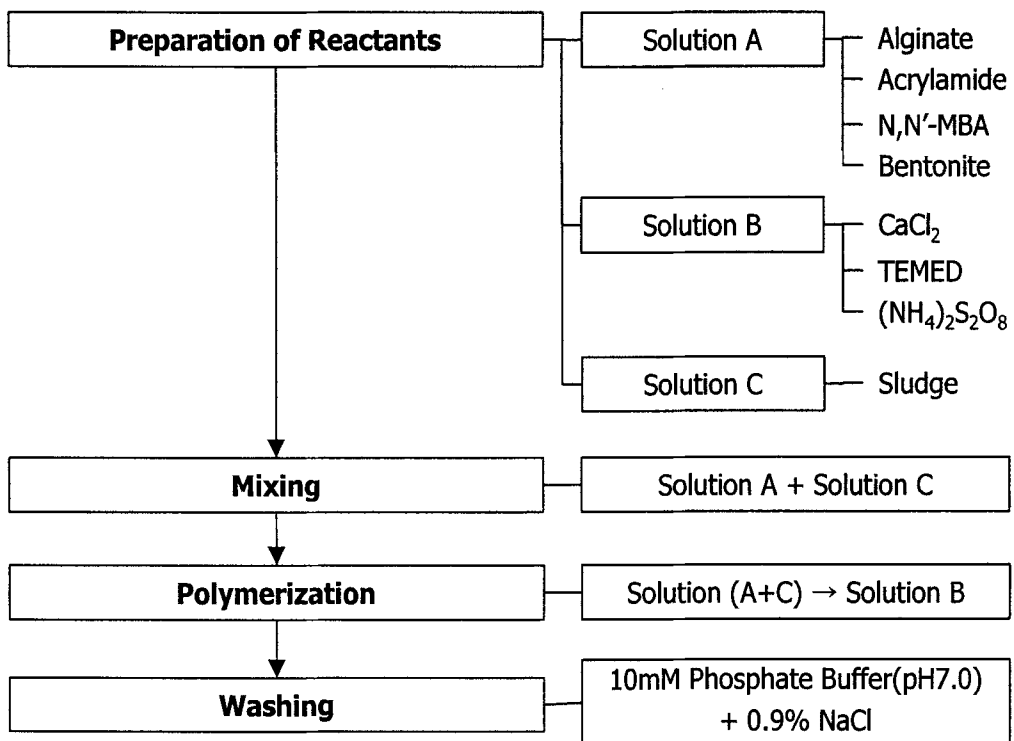


Fig. 3.6 Immobilization process

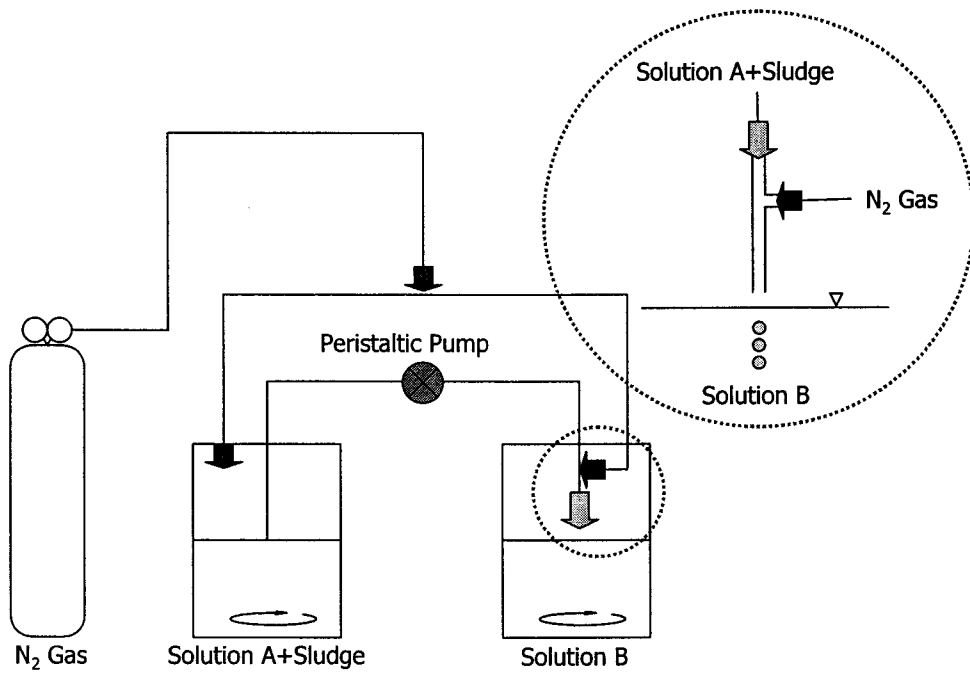


Fig. 3.7. Schematic Diagram of Immobilized Media Production Equipment

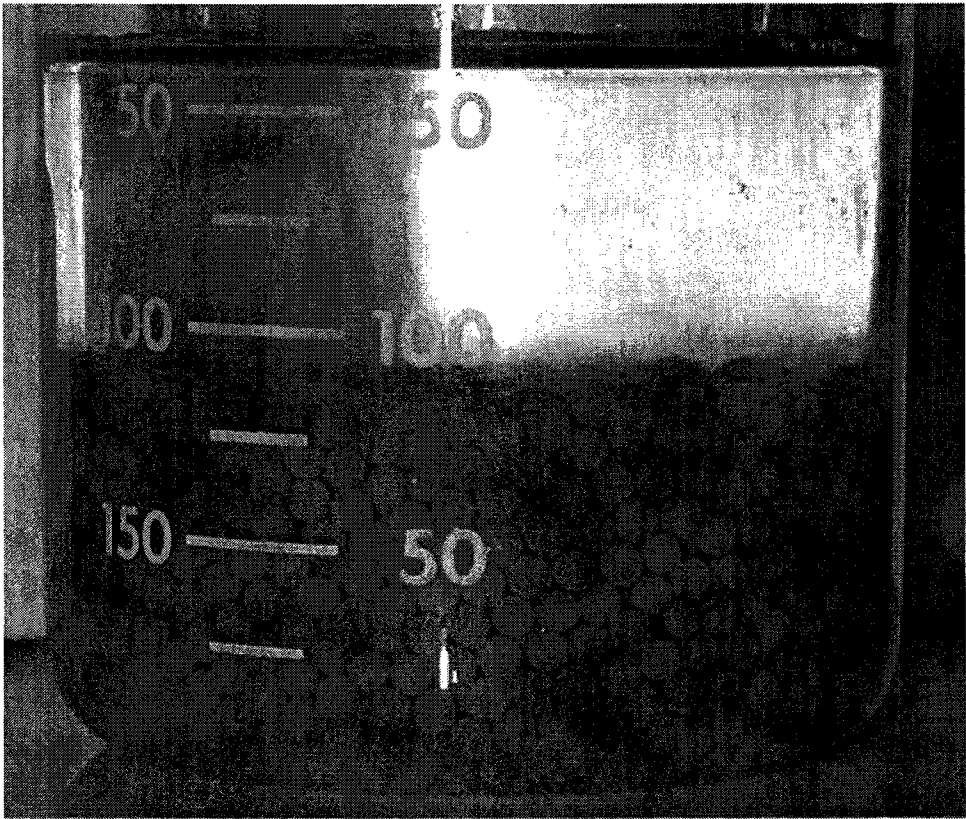


Fig. 3.8. Picture of the immobilized media

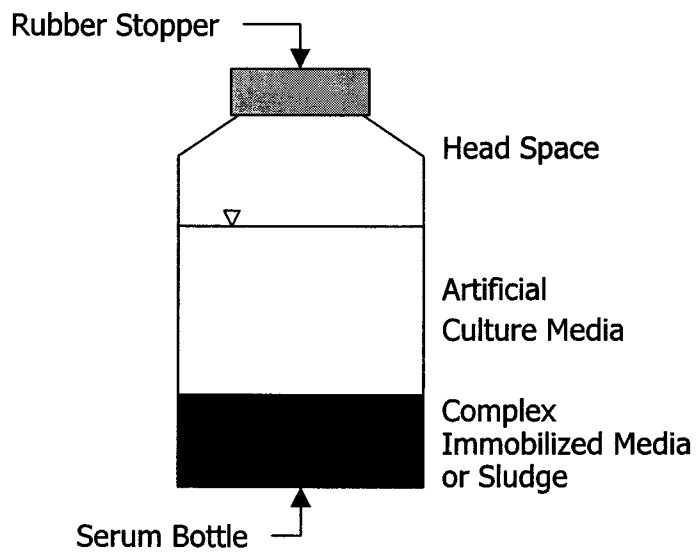


Fig. 3.9. Schematic diagram of serum bottle

마. 고정화담체의 탈질능 실험

고정화 담체의 적정 성형조건을 찾아낸 후 고정화에 의한 고염조건에서의 탈질능 변화를 관찰하기 위해 탈질능 batch test를 실시하였다. 미생물원은 하수처리장과 갯벌에서 채취한 슬러지를 상향류식 혐기·호기 반응기에서 2개월간 배양한 것으로, 이를 3000rpm에서 15분간 원심분리한 후 상정액은 버리고 세정액(pH 7.0~7.2, 0.8% NaCl)으로 고형물을 재현탁시켜 수세하였으며 이를 수 차례 반복하였다. 현탁된 슬러지(TSS 29,350mg/L, VSS 8,450mg/L) 일정량을 취하여 alginate+acrylamide계(I) 및 alginate+acrylamide+bentonite계(II) 고정화 담체를 각각 제조하고, 세정된 담체를 162.5mL 혈청병에 70mL 넣고 인공배지로 총 부피가 100mL가 되도록 채웠다(Fig. 3.9). 이때 Nitrate 농도는 1,000mg/L NO_3^- -N, NaCl은 2%로 하였다. pH를 7.0으로 조정 후, 질소가스로 탈기하고 밀봉하여 30°C에서 진탕 배양하였다. 또한 고정화하지 않은 슬러지(S)도 같은 방법으로 Setting하였으며, 시간별로 시료를 채취하여 IC로 시료내 Nitrate 농도변화를 관찰하였다.

바. 담체를 충전한 탈질반응조의 연속공정운전

Fig. 3.10은 이온교환수지 재생폐액 처리를 위해 Bentonite를 첨가한 고정화 담체(II)를 충전한 탈질반응공정의 구성도이다. 유효용적 1L의 탈질조에 담체를 70% 충전하고 4L/d의 유량으로 유입수를 주입하였으며, 반송율은 12L/d로 하였다. 유입수는 이온교환수지 재생폐액과 유사하게 제조하여 사용하였으며, 그 성분별 농도는 Table 8와 같다. 미생물이 고염조건에 적응될 수 있도록 초기에는 NaCl 2%에서 운전을 시작하여 탈질이 활발히 일어나면서 NaCl 3%, nitrate 1,500ppm까지 증가시켜 운전하였고, carbon source로는 ethanol을 주입하였다.

Table 3.7. Operation Mode of the Denitrification Reactor Packed Immobilized Media

Operation Phase	I	II
Operation Time(days)	0~6	7~14
NaCl(%)	2.5	3.0
NO ₃ ⁻ -N(mg/L)	1,000	1,500
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	2,000	3,000
PO ₄ ⁻ -P(mg/L)	-	25
Ethanol(mg/L)	5,000	5,000

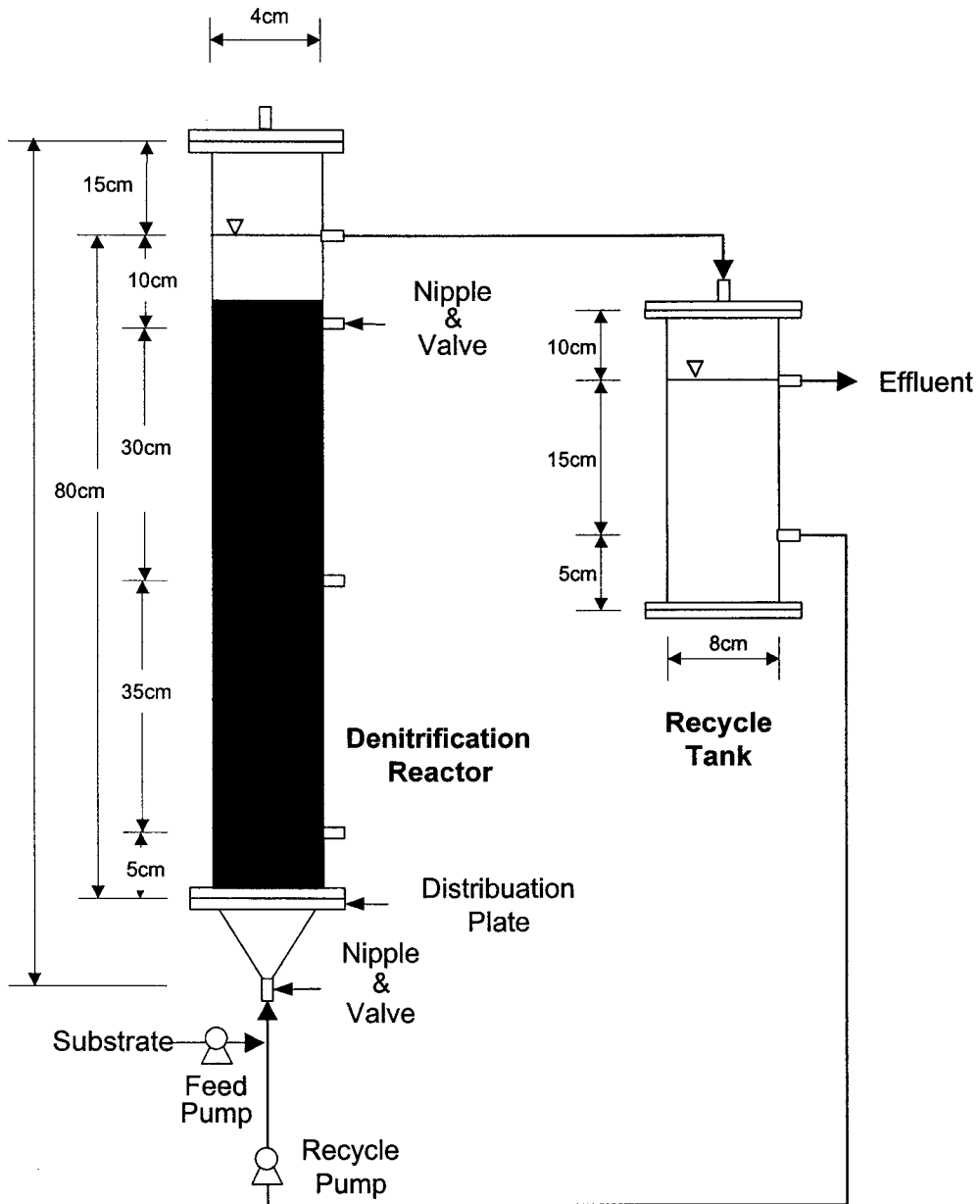


Fig. 3.10. Schematic Diagram of Ion Exchange Resin Regenerant Denitrification Process

4. 재생 폐액 처리에 적합한 탈질미생물 확보 및 특성연구

가. 우수 탈질 균주의 분리와 탈질 활성도 측정

1) 고농도의 염분 및 질산염조건에서 순응된 탈질 균주의 농화 배양 및 분리

우수 탈질 균주의 분리를 위해서 탈질조내 bead 표면에 부착된 슬러지(I)와 황산염 제거조 bead 표면 부착 슬러지(II), glucose를 탄소원으로 하여 고염에 순응시킨 슬러지(III), 염순응을 하지 않은 슬러지(IV), 고염의 수산화수를 처리하는 어시장 슬러지(V)가 이용되었다. 각각의 슬러지를 순차적 희석법(serial dilution)으로 희석하여 Table 3.8의 배지에 도말하여 30℃ 에서 5일 동안 배양하였다.

Table 3.8. Media formulation

Control A	Control B	Control C	Control D
R2A Agar	Nitrate Agar	Synthetic Agar	Fishery Agar
Yeast extract, 0.5 g	Nutrient broth 25g	NaCl 20g	Fishery wastewater
Proteose Peptone 0.5 g	KNO ₃ 1.5g	EtOH 1.18ml	500ml
Casamino acids, 0.5 g		Na ₂ SO ₄ 2.958g	
Glucose, 0.5 g		NaNO ₃ 6.071g	
Soluble starch, 0.5 g			
Sodium pyruvate, 0.3 g			
K ₂ HPO ₄ , 0.3 g			
MgSO ₄ · 7H ₂ O, 0.05 g			
Agar 15.0 g	Agar 15g	Agar 15.0g	Agar 15.0g
Distilled water, 1.0 L	Distilled water, 1.0 L	Distilled water 1.0L	Distilled water 500ml

나. 탈질 활성도 측정

1) 순수 균주 확인

Plate count 결과 생성된 colony에 대하여 탈질 활성을 측정하기 위하여 각 plate에서 각각 5개의 colony를 무작위적으로 선별하여 배양하였다. 멸균된 이쑤시개로 찍어서 새로운 배지(R2A agar)에 옮긴 후, 30°C 에서 하루 이상 배양하고, 이것이 단일 균주인지 확인하기 위하여 R2A agar에서 2회 이상 streaking 하여 순수 colony로 확보하였다. 2~3일 배양 후에도 colony의 크기가 너무 작아서 cell mass를 확보하지 못하는 것은 이후의 실험에서 제외되었다.

2) 탈질 활성

가) Pre-culture

일차적으로 확보된 균주들은 Nitrate Broth (Difco)에서 1일 동안 배양하였다(Pre culture). 이 때 Nitrate Broth의 질산성 질소(NO_3^- -N)의 농도는 대략 138 mg/L이다.

나) Main-culture

600nm에서 OD를 측정하여 0.5 이상일 때 확보된 cell mass를 이용하여 4×Nitrate broth 에서 4~6시간 동안 main culture를 수행하였다.

다) Test-culture

Main culture 후 확보된 cell mass 는 7× Nitrate broth 와 synthetic wastewater 에서 탈질 활성이 측정되었다. 4× Nitrate broth에서 배양 후, 배양액을 원심분리 하여 상등액을 버리고, cell mass만을 확보하였다. 여기서 이 cell mass는 각각 7× Nitrate broth 와 synthetic wastewater에 suspension하여 원심분리 한 후 상등액을 버리는 방법으로 washing한다. 이렇게 확보된 cell mass를 25 ml 용량의 serum bottle에 옮긴 후, bottle의 neck 까지 각각 7×Nitrate broth 와 synthetic wastewater로 채워 rubber stopper와 aluminum cap으로 sealing 하여 30°C에서 배양 하면서 시간별로, 멸균된 syringe를 이용하여 sampling하여 분석하였다.

라) Sampling 및 NO₃-N, NO₂-N 농도 측정

각 sample마다 1 hr에서 96 hr사이에 2회 이상 sampling 하였고, 각 sample은 원심 분리한 후, 상등액에 포함되어 있는 NO₃⁻-N, NO₂⁻-N의 농도를 측정하였다. NO₃⁻-N, NO₂⁻-N의 농도는 ion chromatography를 이용하였다.

Table 3.9. Mixture culture manufacture and NO₃⁻-N(mg/L) for measure of denitrification activity

1× Nitrate broth	4× Nitrate broth	7× Nitrate broth	Synthetic wastewater
Nutrient broth 25g KNO ₃ 1.5g	Nutrient broth 25g KNO ₃ 1.5g NaNO ₃ 2g	Nutrient broth 25g KNO ₃ 1.5g NaNO ₃ 6g	NaCl 20g EtOH 1.18ml Na ₂ SO ₄ 2.958g NaNO ₃ 6.071g
Distilled water, 1.0 L	Distilled water, 1.0 L	Distilled water, 1.0 L	Distilled water 1.0L
NO ₃ -N 138mg/L	NO ₃ -N 605 mg/L	NO ₃ -N 1,264mg/L	NO ₃ -N 1,000 mg/L

3) 탈질 슬러지 균집 분석

일반적으로 환경 시료에서 총 세균수에 대하여 1 % 이하의 bacteria만이 배양 가능하다 알려져 있다. 활성 슬러지의 경우는 토양이나 해수 등과 같은 다른 환경 시료에 비해 다소 배양 가능성이 높지만 전체적으로 1~15 % 정도라고 알려져 있다.^{31,32)} 따라서 본 연구에서 수행한 배양 가능한 세균의 분리에서 전체 균집에 비하여 아주 적은 부분만이 분리되었으리라고 생각되었고, 전체적으로 탈질 세균의 균집이

탈질 슬러지 각 종류에 대하여 어떻게 분포되어 있는지에 대하여 분자 생물학적인 방법 중에서도 가장 최근에 개발된 T-RFL를 이용하여 알아보았다.

가) DNA 추출

균주 분리에 사용하였던 슬러지 5 종류에 대하여 CTAB을 사용하여 DNA 를 분리하였다.¹⁵⁾

나) PCR

Primer는 Nos 661F(5-Cgg CTg ggg gCT gAC CAA-3)와 Nos 1773 R(5-ATR TCg ATC TgB TCg TT-3)을 사용하였고 annealing 온도는 55℃ 에서 PCR 반응을 수행하였다.²²⁾ 여기에서 PCR반응의 결과는 약 1100bp이고, 0.7% agarose gel에서 결과를 확인하였다. Nos 661F와 Nos 1773R은 탈질 반응에서 N2O 를 N2 로 변환시키는 N2O reductase 를 coding 하는 nosZ gene의 일부분이다. 본 연구에서는 또한 Nos 661F의 5부분에 fluorescein이라는 형광물질을 붙여서 DNA sequencer 를 이용하여 분리 가능하도록 하였다.

다) 제한 효소 처리

PCR증폭이 확인된 후, 이것을 정제하여 반응이 되지 않은 부분들은 제거한 뒤, Msp I , Rsa I , Hha I , HaeIII로 37℃ 에서 3시간 이상 처리하였다.

라) T-RFLP

제한 효소 처리한 시료들은 각각 ABI 377 DNA sequencer에서 분리되었고, 이것을 Genescan mode에서 size marker를 사용하여 각 peak 의 크기를 정하였다.

5. 복합 이온교환 공정의 현장운전

가. Model site의 개요

본 연구의 model site는 충청남도 서산시 원평리의 간이상수도시설로서 이곳의 지하수는 충남보건환경연구원의 먹는 물 수질검사결과 질산성질소가 25.7 mg/L로서 기준에 크게 부적합하였으며, 자체 수질조사결과 역시 +5 mg/L의 편차를 보였다. 따라서 이 시설의 질산성질소 검출농도가 가장 높았던 30 mg/L을 기준으로 이온교환공정과 재생폐액 재생시스템을 설계하여 pilot-scale의 복합공정을 구성·운전하였다. 당소의 지하수 이온조성은 Table 3.10과 같다.

Table 3.10. Major ionic species in groundwater treated in this study

	Detected Concentration, mg/L	Maximum Contaminate Level, mg/L
Chloride	26.0	250
Nitrate nitrogen	25.7	10.0
Sulfate	15.0	200
Hardness	130	300

나. Fiber형 이온교환수지 Housing Type의 결정

이온교환공정으로 유입되는 유량은 vessel 1기 당 120 L/day이며, 수지량은 부피 및 건조무게를 각각 250 mL과 150 g씩 동일하게 각 vessel에 충전하였다. Fig. 3.11에 도시한 바와 같이 이온교환섬유를 다공형 pole에 고정시킨 Type A와 상향류식 내부 용기에 채운 Type B의 2가지의 형태로 제작하여 각 housing type에 대하여 파파 및 재생실험을 실시하였다.

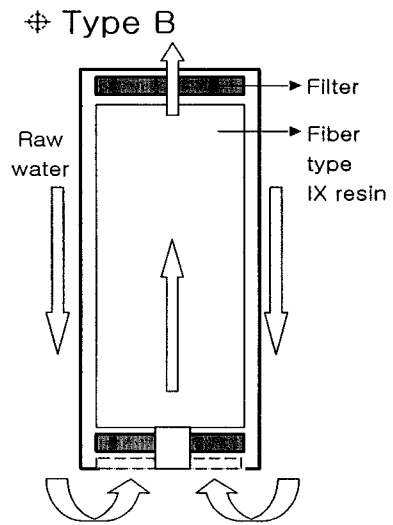
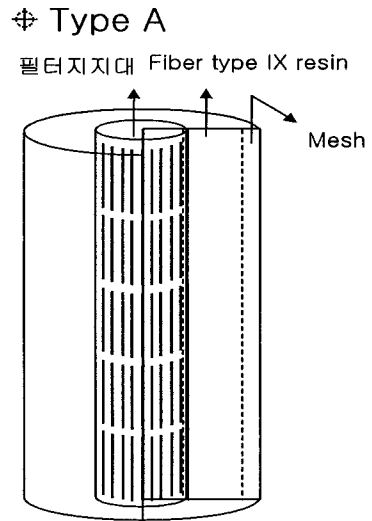


Fig. 3.11. Schematic diagram of Ion exchange housing types using Fiban A-6

다. 강제 부착방식의 미생물 고정화장치의 적용

슬러지를 bead내부에 포괄하는 방식과 별도로 bead표면에 부착하는 방식으로 담체를 성형하였다. 슬러지를 내부에 포괄하는 방식은 제 3장 1절 3의 라항과 동일하며, 표면부착방식을 중심으로 진행하였다. 기존방식인 fig. 3.12의 Type C가 슬러지를 solution A(acrylamid+alginate+bentonite)에 혼합시켜 제조하는 방법인데 반해, Type D는 solution A drop이 ejector에서 방출되기 직전에 슬러지를 drop surface에 흘러줌으로써 칼슘용액에서 순간 응고되도록 하여 bead가 성형되도록 조작하였다. 슬러지를 혼합하지 않은 acrylamid+alginate bead를 이용하여 자연 부착을 유도하는 방식은 미생물의 부착력이 우수하다는 장점이 있으나, 미생물이 활성을 갖는 완전한 부착에 소요되는 기간이 2개월 이상 소요된다는 단점이 있다. 또한 슬러지를 담체에 포괄하여 고정하는 방식도 활성도를 회복하는데 2 주일 가량의 운전이 필요하지만 강제부착방식을 적용하였을 때, 담체 성형후 48시간이내에 활성이 회복되었으며, 또한 부가적으로 미생물의 자연부착이 유도되는 장점을 피할 수 있으므로 2차년도에 적용되는 복합 공정에서는 강제부착방식을 적용하여 실험을 진행하였다.

Type D의 방식으로 제조된 담체 1 L를 USB 반응조에 채운 후, 유량을 2 L/d에서 4 L/d의 범위에서 4단계로 유량부하를 변화시키면서 약 80일간 운전을 실시하였다. 유입수내 질산성질소와 황산이온의 평균농도는 각각 1 g/L, 2 g/L이었으며, 염분 농도는 2 %, pH는 6.7 ± 2 , 반응기내 온도는 25~30 °C로 유지하였다.

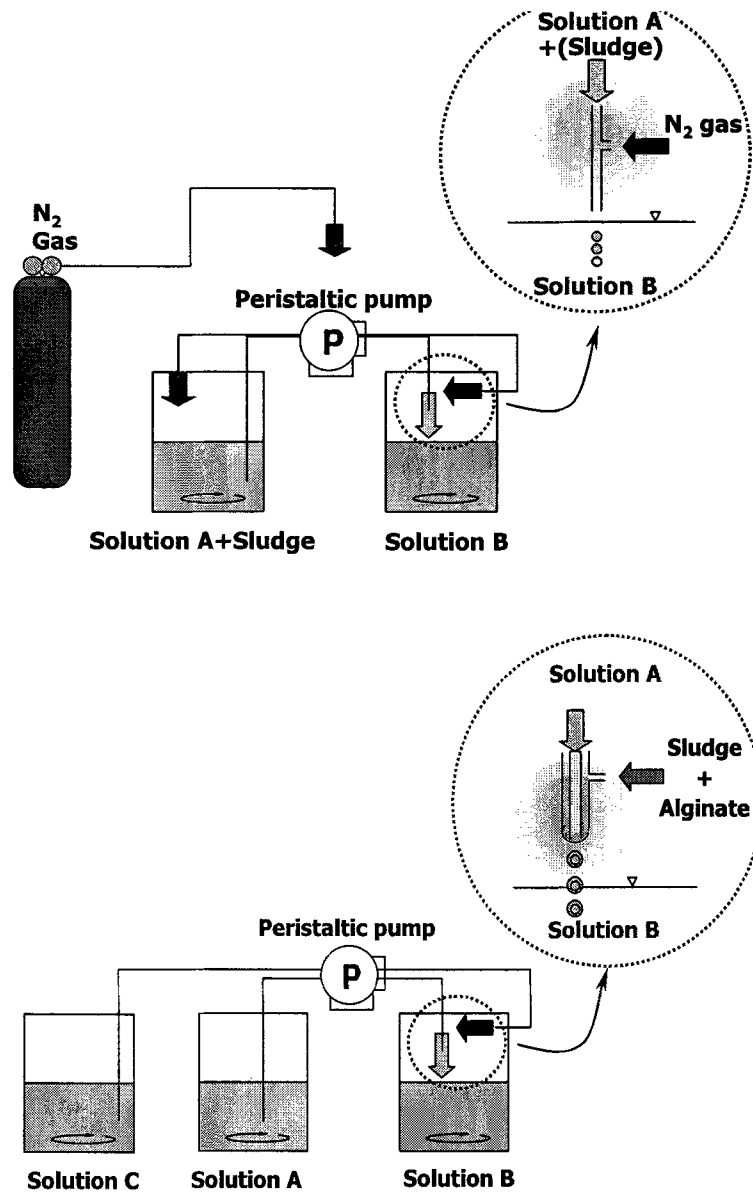


Fig. 3.12. Schematic Diagram of Immobilized Media Production Equipment for type C(up) as inclusion fixation and type D(down) as forcing sticking

라. Pilot-scale 복합 이온교환장치의 설계

1) Pilot 장치의 이온교환공정 구성(Fig. 3.13)

가) 이온교환수지 하우징

- 일반여과필터하우징 4기, 150g fiber resin/cartridge
- 파이프 : 3/4 inch, 직경 : 110 mm, 높이 : 350mm
- 전·후처리 필터하우징
- 5 μ m 정밀여과필터, 입상활성탄 카트리지, 1 μ m 정밀여과필터

나) 설계인자

- 원수인입유량 - 500L/day, 20hr 운전
- 재생제 주입 유량 - 10 L/hr, 1hr 재생
- 세정시 유량 - 40 L/hr, 1hr 세정

2) Pilot 장치의 재생폐액 재이용공정 구성(Fig. 3.14)

가) 탈질조 (USBR type) - 1 기

- 유효용량 3.5 Liter
- Agitator : 0.5 ~ 1.0 rpm

나) Barium 접촉조 - 1 기

- 유효용량 3.5 Liter

다) 침전조 - 1 기

- 유효용량 9 Liter

라) 후 여과필터 - 1기

- 안트라사이트+모래여과필터 : 유효용량 6 Liter

마) 재생폐액 저류조 - 1기

- 유효용량 - 4 Liter

3) 하부 저장 tank(Fig. 3.15)

1) 정수집수조 - 120 L

2) 재생액저장조 - 40 L

3) 재생폐액집수조 - 40 L

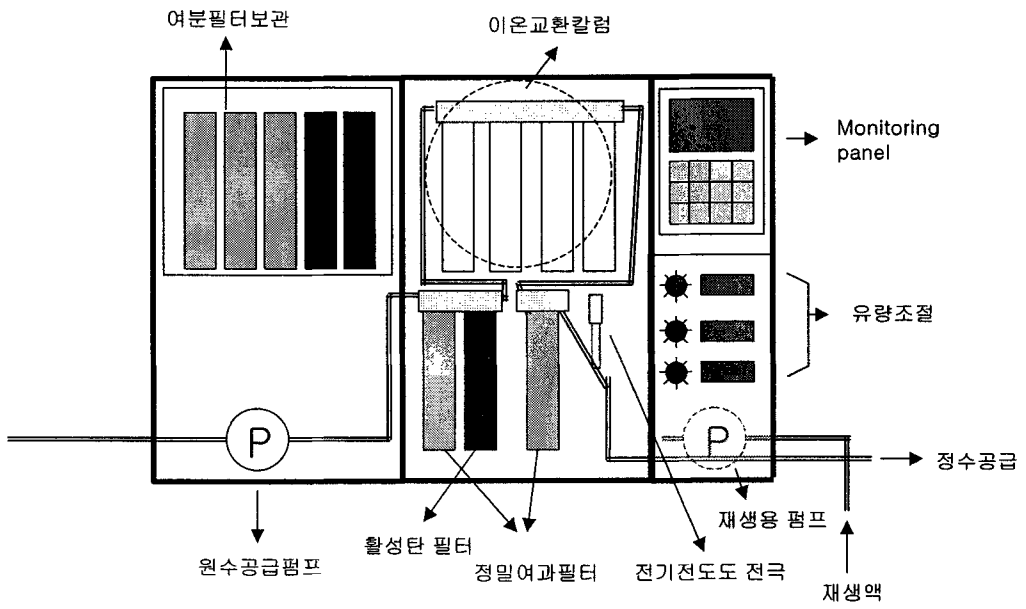


Fig. 3.13. Schematic of Pilot-scale Ion Exchange process

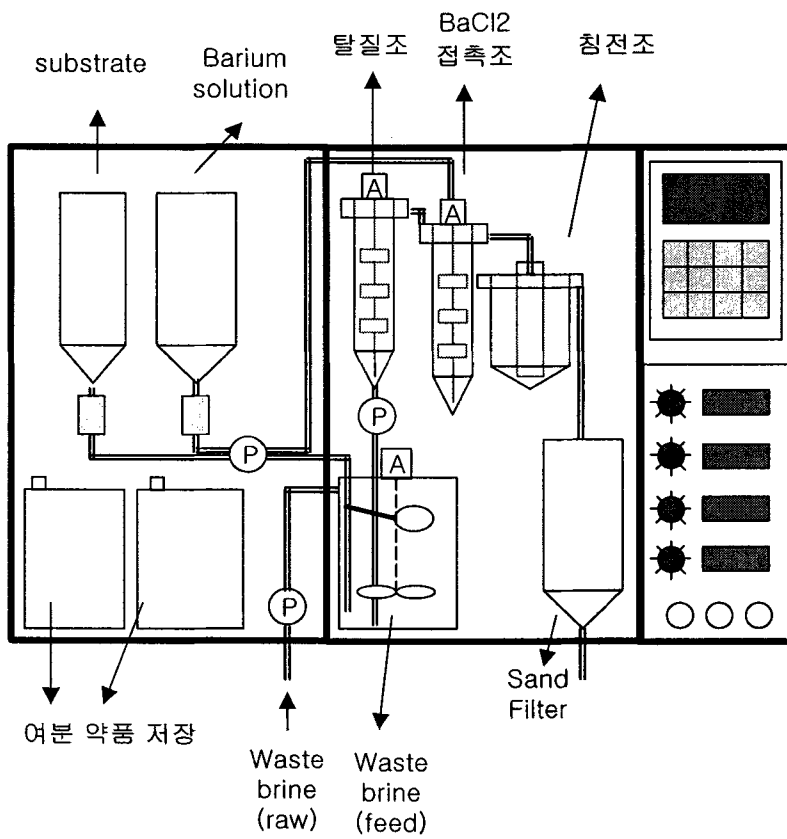


Fig. 3.14. Schematic of Pilot-scale biological waste brine reuse system

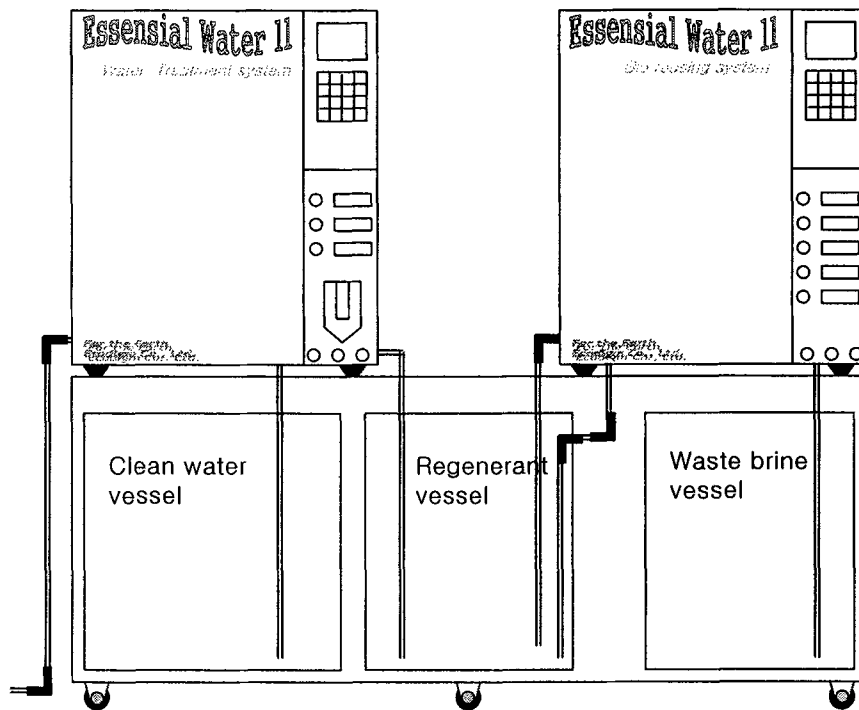


Fig. 3.15. Schematic of Pilot-scale process of combined ion exchange and biological waste brine reuse system

제 2 절 연구 내용

1. Fiber형 이온교환수지를 이용한 이온교환공정의 최적화

가. 수지의 이온교환능력

최초 수지의 파과특성을 알아보기 위하여 먼저 3 %의 소금물로 안정화시킨 후, 인공제조한 원수를 칼럼에 통과시키면서 운전하였다. Bead형 수지인 A520E와 IRA 900와 Fiber형 수지인 Fiban A6에 대해 동일한 방법으로 시료를 채취하여 1000 BV까지 운전한 결과를 Fig. 3.16에 도시하였다. 질산성질소의 수질기준(10 mg/L)에 해당하는 처리수량(throughput)을 기준으로 할 때 A520E는 300 BV, IRA 900은 270 BV, 그리고 Fiban A-6은 150 BV이었다. 본 연구에 사용한 fiber 수지가 질산성질소에 대해 선택성이 없으므로 수지의 파과유출경향은 SBA(강염기성 음이온수지) type I형 수지와 비슷하게 나타났다. fiber형 수지의 질산성질소에 대한 교환용량이 다른 수지에 비해 적게 나타났는데, 이는 수지를 칼럼에 충전하였을 때 무게 기준이 아닌 부피기준으로 하였기 때문에 bead형 수지보다 적은 양으로 파과실험을 수행한 결과로 판단된다.

나. 재생방식

1) 재생폐액의 분석과 재생방식의 결정

Fig. 3.17, 3.18, 그리고 3.19은 NaCl 3, 2, 1 %에 대한 재생폐액 분석결과이다. 황산염이온은 대부분 10분대를 정점으로 가장 많은 유출량을 보이고 있는데, 재생농도가 낮아질수록 황산염이온의 tailing현상이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 질산성질소의 경우 역시 낮은 재생농도일수록 높은 peak를 보이지 않고, 전반적으로 균등한 유출을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 적정재생 농도하에서 목적이온기들을 수지로부터 집중적으로 탈리시킬 수 있는 재생농도는 NaCl 2 %가 가장 적절하다고 판단되며, 미생물에 있어서도 저해를 주지 않고 원활한 활성을 유지할 수 있는 농도이다. 따라서 소규모의 이온교환시스템을 개발할 경우 적용범위가 매우 넓기 때문에 초기운

전비용이 타 공정에 비해서 경제적이다.^{39, 49)} 최근 들어 국내에서 개발되고 있지만 다양한 제품이 시판되어 있지 않으며, 질산성질소에 대한 선택성을 갖는 수지가 없어서 수처리에 널리 응용하지 않고 있다. 각각의 농도에 대한 재생폐액분석 결과를 토대로 table 3.11에 적용가능한 완전 및 부분재생 시간을 정리하였다.

재생폐액분석을 통하여 각각의 수지에 대한 완전재생 및 부분재생시간을 결정할 수 있다. 일반적으로 흡착된 질산이온의 95 % 이상을 제거하는 것을 완전(complete) 재생이라 하는데, 재생액 농도가 낮을수록 효과적이다. 완전재생은 재생시간이 많이 걸리고 재생폐액 발생량이 많지만, 염분농도가 상대적으로 낮기 때문에 재생폐액의 생물학적 탈질소가 상대적으로 용이하다는 장점이 있다. 완전재생은 NaCl 소모량 측면에서 비효과적이지만, 후속 service 과정에서 질산이온의 누출(leakage)을 최소화할 수 있다. 그러나, 일반적으로 7 mg NO₃-N/L 정도까지의 누출은 음용수질 기준 이하이므로 반드시 완전재생이 필요한 것은 아니다. 한편, 수지에 교환된 질산성질소의 60 % 정도만을 제거하여 이온교환공정을 운전하는 재생방법을 부분(partial) 재생이라고 하는데, 부분재생은 원수의 특성과 허용가능한 질산이온의 누출에 좌우된다. 부분재생을 사용할 때는 재생후에 수지층을 완전히 교반하여야 누출을 방지할 수 있다. 부분재생은 완전재생에 비해 NaCl 소모량을 40 % 정도 절감할 수 있으나, 질산이온의 누출로 인해 bypass blending을 사용하기 어렵다는 단점이 있다.^{38, 42, 43)}

NaCl 2 %에서 적용가능한 완전 및 부분재생시간은 재생폐액의 총질산성질소의 농도를 기준으로, 95 % 및 60 %가 수지로부터 제거된 시간에 대해서 각각 60분과 30분이었다. 이는 3 %에 대한 완전 및 부분 재생시간과도 동일하며, 2 %의 재생농도로 대체해도 수지의 재생효율에 큰 영향을 주지 않으며, 재생폐액의 탈질시 상대적으로 염분농도가 낮기 때문에 미생물의 순용기간과 탈질반응을 단축시킬 수 있는 장점도 있다.^{5, 27, 36, 47)}

Table 3.11. Conclusion of operational times in complete and partial regeneration

Concentration Method Resins	NaCl 3 %		NaCl 2 %		NaCl 1 %	
	Complete	Partial	Complete	Partial	Complete	Partial
A520E	60	30	60	40	100	50
IRA 900	60	30	80	40	100	50
Fiban A-6	60	30	60	30	80	50

Table 3.12. Comparison of throughput about MCL of nitrate nitrogen each resins

Regenerant Resins	Throughput, liter/g resin			Resin capacity	
	NaCl 3 %	NaCl 2 %	NaCl 1 %	weight	volume
A520E	0.81	0.75	0.60	8.34 g	25 ml
IRA 900	0.76	0.65	0.50	6.95 g	25 ml
Fiban A-6	1.04	0.89	0.74	6.74 g	50 ml

유출수의 질산성질소 농도곡선이 음용수기준인 10 mg/L을 관류할 때의 bed volume을 처리수량으로 하고, 수지의 단위무게 당 처리수량 값을 table 3.12에 정리하였다. 전구간의 재생농도에 대해서 fiber type 수지인 Fiban A-6가 높은 처리능을 보이고 있으며, 재생폐액 분석결과에서도 알 수 있듯이 이온의 탈리가 다른 수지에 비해 상대적으로 빠르므로 좋은 재생효율을 보이고 있다. 이는 fiber type 수지를 실제 현장에서 지하수처리용으로 적용할 때 에너지 손실을 줄일 수 있어서 공정의 효율을 증가시킬 수 있으며, 폐액의 생물학적 처리에 적용할 경우 저농도의 재생액에도 쉽게 적용이 가능하다. 또한 재생액의 농도변화에도 큰 변동을 보이지 않으며, 섬유라는 특성상 다양한 공정의 설계가 가능하다는 장점이 있다.

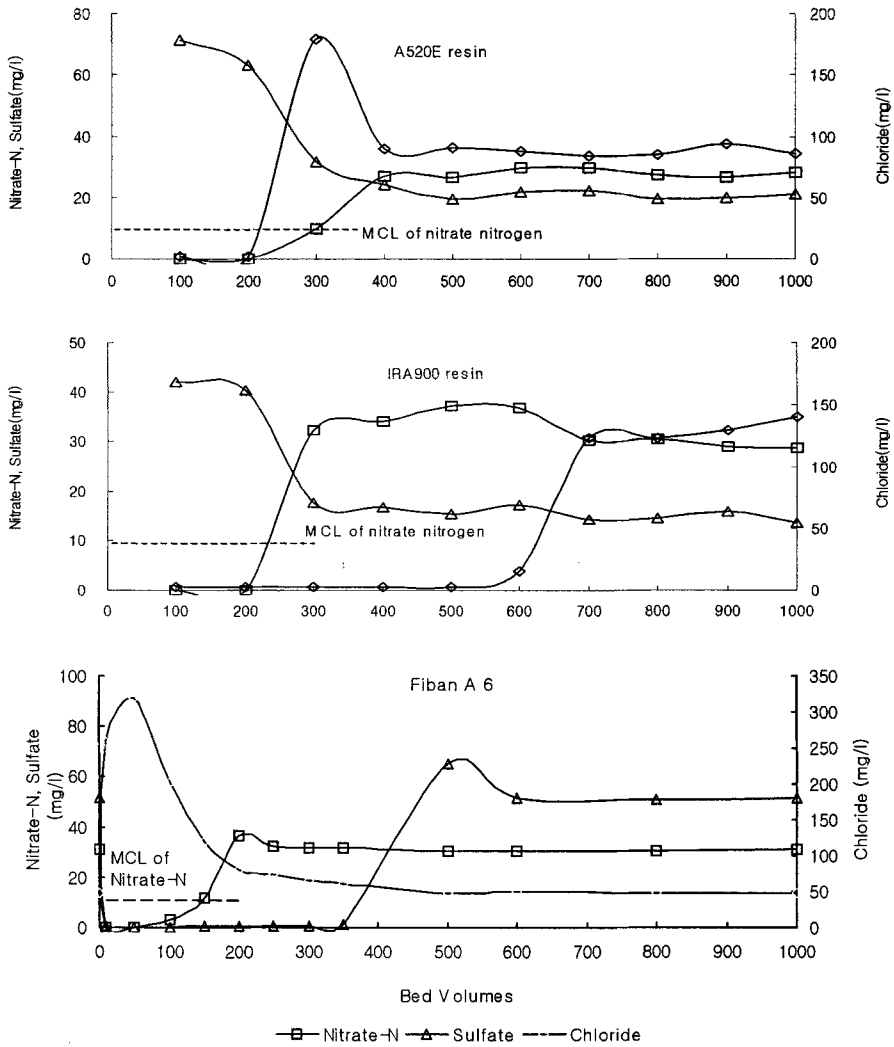


Fig. 3.16. The Result of breakthrough test each resins

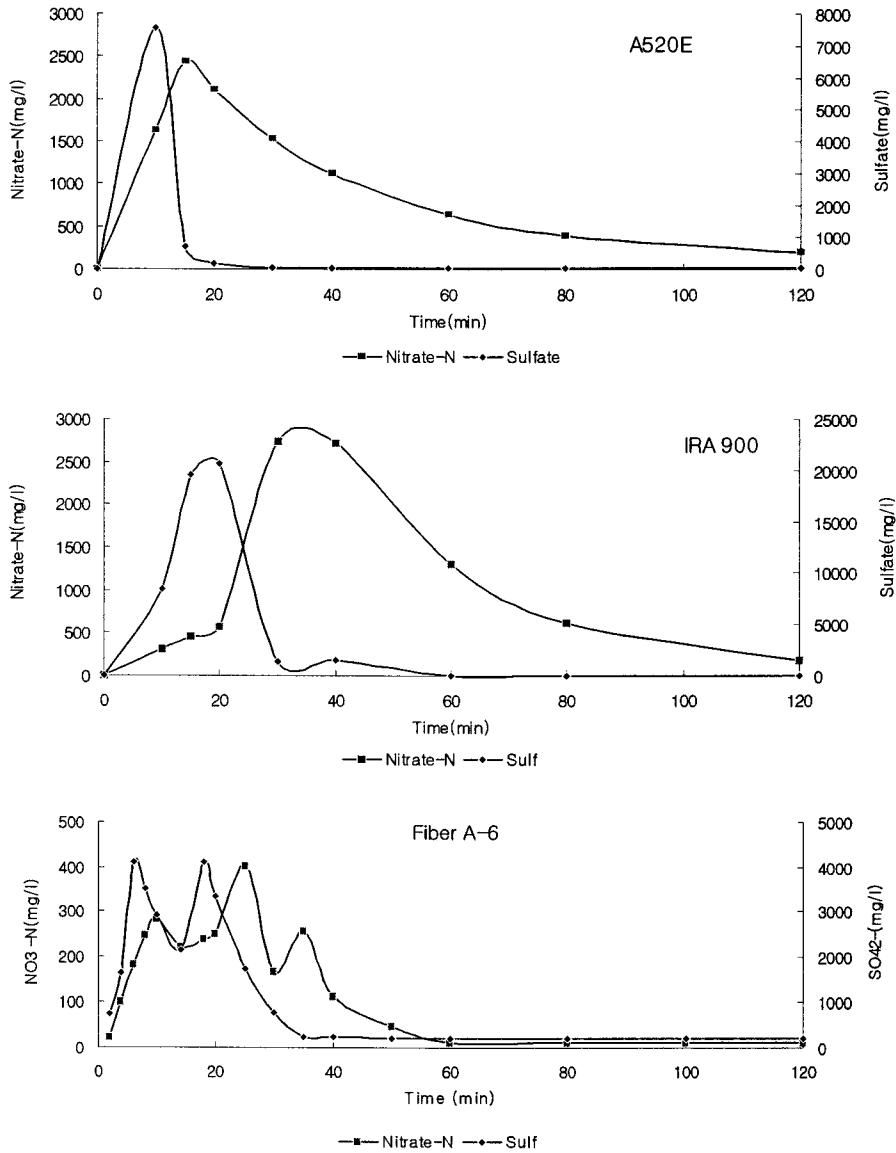


Fig. 3.17. Elution of sulfate and nitrate nitrogen from resins during regeneration using a 3 % NaCl

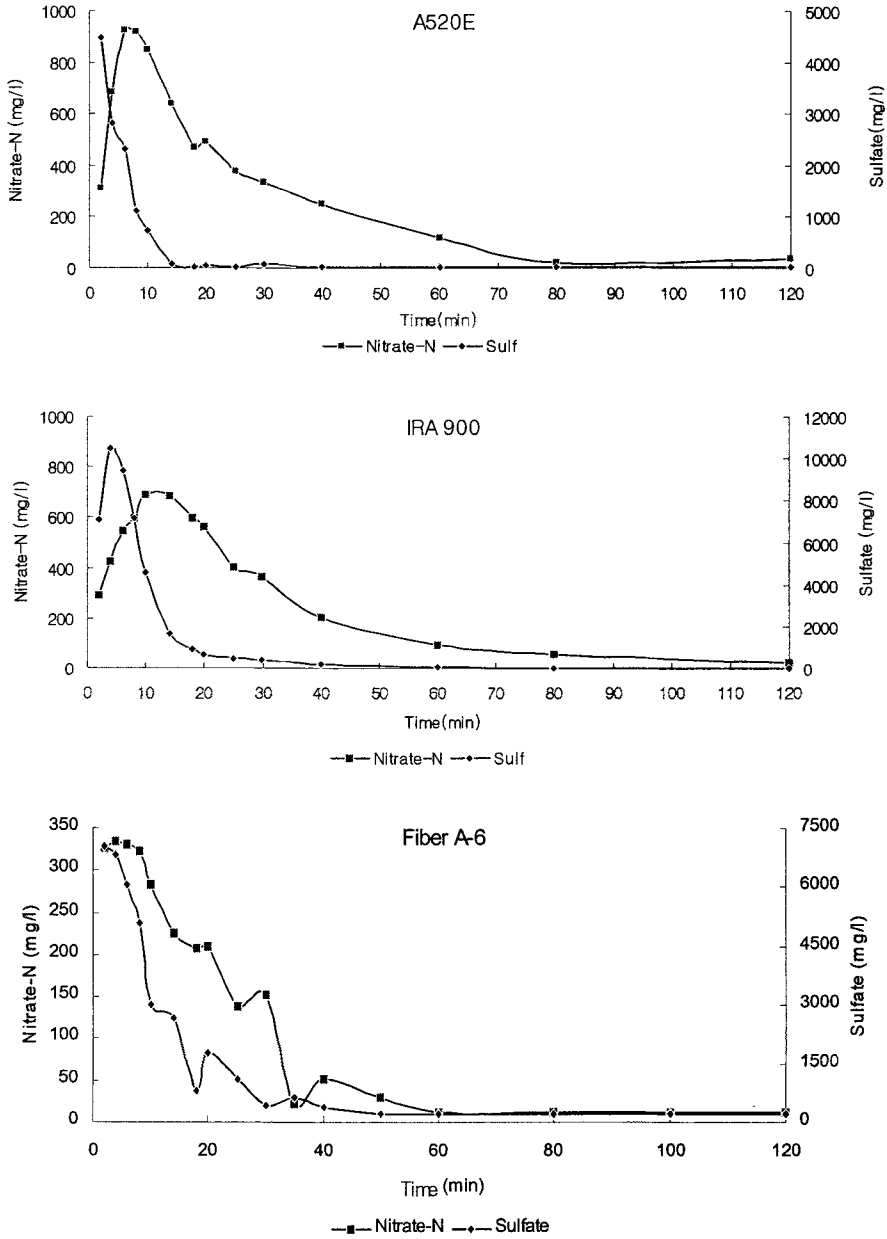


Fig. 3.18. Elution of sulfate and nitrate nitrogen from resins during regeneration using a 2 % NaCl

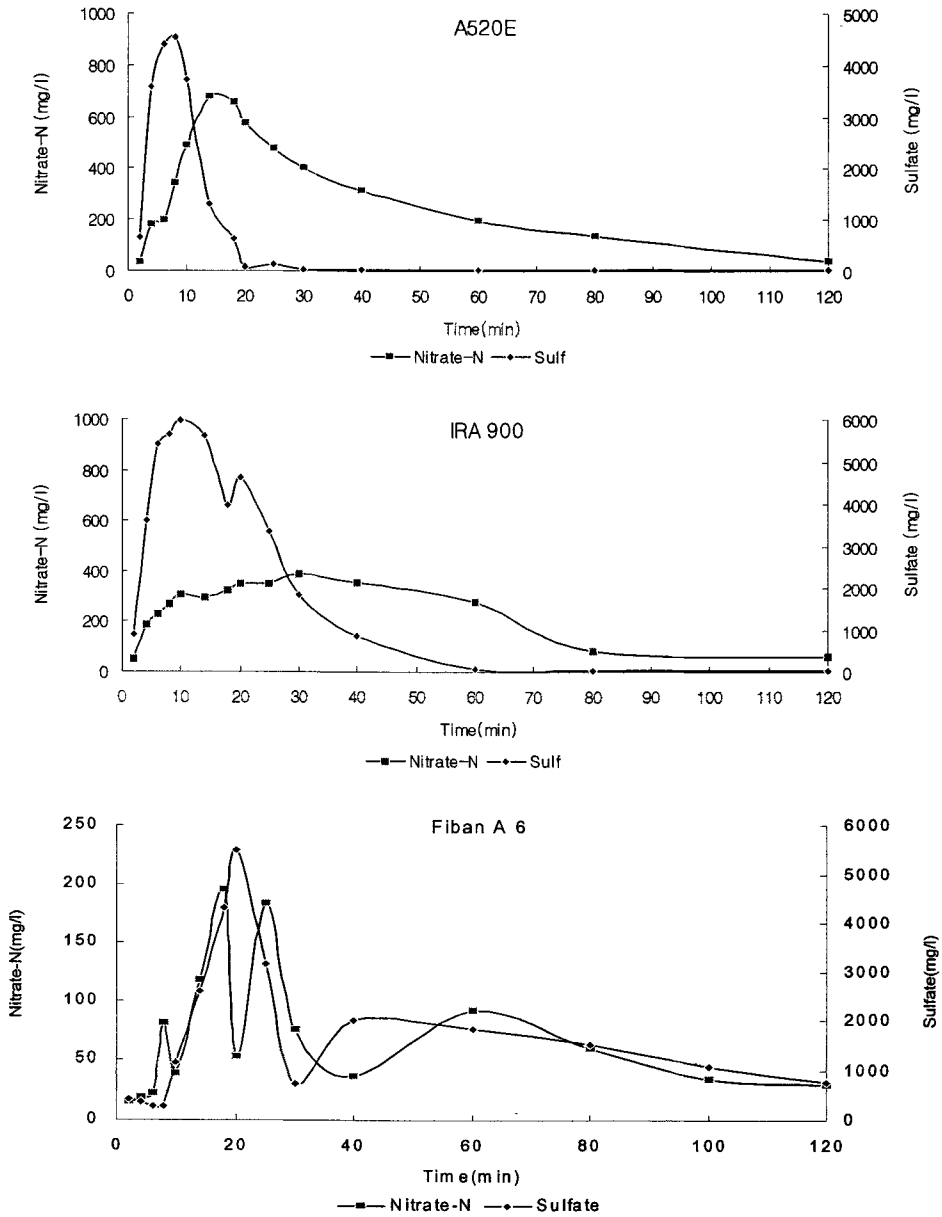


Fig. 3.19. Elution of sulfate and nitrate nitrogen from resins during regeneration using a 1 % NaCl

다. Fiber 형 수지에 적합한 Housing system 개발

Fig. 3.20에서 (a)는 wound type으로 제조된 fiber형 수지와 필터하우징의 모습이며, (b)는 cartridge type의 fiber형 수지와 하우징의 모습이다. 본 연구에서는 기존에 이미 상용화되어 있는 이온교환 housing system을 도입하였으며, 이를 소규모 간이상수도의 처리시설에 적용함으로써 손쉬운 재료구입과 설치 및 보수의 편의성을 고려하였다. 두 가지 형태의 필터에 대해서 각각 동일한 파과실험을 실시한 결과 fiber형 수지 단위무게 당 통과수량(throughput)은 (a) : 1.53 L/g resin, 그리고 (b) : 1.55 L/g resin으로 거의 동일한 처리효율을 나타내었다.

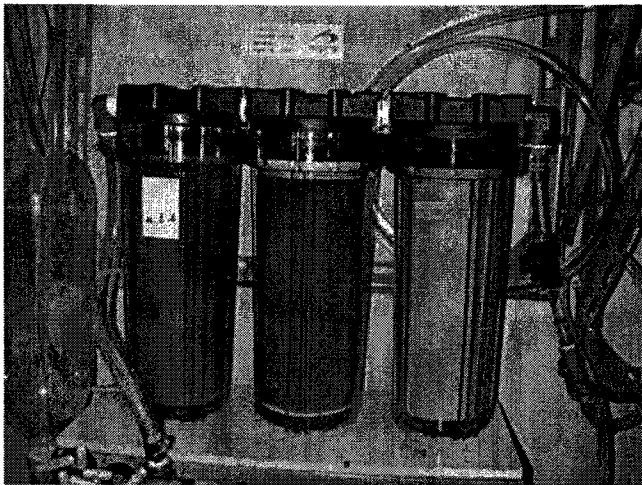
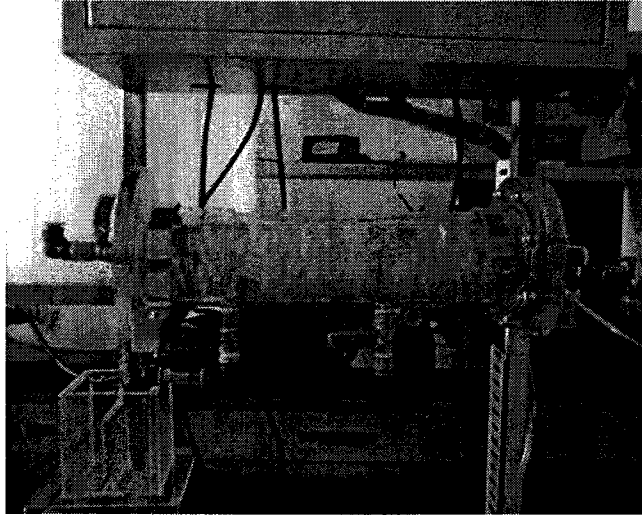


Fig. 3.20. Ion exchange filter housing(upper : wound filter type, lower : cartridge filter type)

2. 생물학적 탈질공정을 이용한 재생폐액 재이용 기술 개발

가. 우수탈질균의 확보

1) 탈질균의 분리 및 분양 결과

대체적으로 계대배양에 사용한 배지에서 균주들이 빠르게 성장하였고(Table 3.13), JJR2와 JJL1은 1396 Media에서도 대체적으로 잘 성장하였다. 일반 배지에서 분리해낸 배지가 AL이나 AR보다 빨리 성장한다는 사실은 본 실험에서 분리된 JJR2나 JJL1등과 같은 균주가 탈질 활성이 높을 가능성을 제시해 주었다. 이 균주들을 1396 Media에서 36시간 이상 배양 후, 생성되는 단일 콜로니를 차후의 실험에 계속 사용하였다.

Table 3.13. Growth Characteristics in Screening Plates

	R2A	LB	1396 Media
JJR1	⊙ ^a		- ^b
JJR2	⊙		○ ^c
JJL1		⊙	○
JJL2		⊙	-
AL		○	-
AR	○		-

^a: 18시간 이내에 단일 콜로니 생성

^b: 36시간 이후에 단일 콜로니 생성

^c: 24~28시간 이내에 단일 콜로니 생성

2) 탈질균의 성장특성 및 탈질 활성 조사

3차 스크리닝에서 나타났던 결과와 마찬가지로 JJR2와 JLL1이 다른 균주들에 비해 성장이 빠른 것으로 나타났고, 분양받은 균주 중 R2A에서 Pre-culture하였던 AR이 AL에 비해서는 빠른 성장을 보여 주었으나, 분리된 균주에 비해서는 성장 속도가 느린 것으로 나타났다(Table 3.14). 또한 JJR1의 경우에는 1396 Media에서는 거의 성장을 나타내지 않았지만 Nitrate Broth에서는 가장 빠른 성장을 보여 주었다. 성장이 대체적으로 느리게 나타난 1396 Media보다는 대체적으로 빠른 성장을 보여 주었던 Nitrate Broth에서 배양한 배양액에 남아 있는 Nitrate와 Nitrite의 농도를 비교한 결과(Table 3.15), Nitrate Broth에서 가장 빠른 성장이 나타난 균주는 JJR1이었고, 이것은 남아있는 Nitrate의 농도도 가장 낮은 값을 나타내었고, 따라서 탈질 활성이 가장 우수하다고 판단되었다. Nitrate의 농도가 가장 낮은 반면, Nitrite의 농도는 비교된 균주들 중 가장 낮아서 탈질 작용이 완전히 일어나지는 않았지만 활발하게 진행되고 있다고 판단되었다. 본 실험에서 사용된 Nitrate, Broth의 경우, 사용된 Nitrate-N의 농도가 약 100mg/L 정도에서 진행되었고, 재생폐액의 Nitrate 농도가 1000~1,500mg/L인 것을 고려할 때, Nitrate의 농도를 높이면서 탈질 활성을 측정해 보는 것이 좀 더 명확하게 균주의 탈질활성을 알 수 있을 것이다.

또한 우수한 탈질균주를 더욱 확보하기 위해서는 고농도의 Nitrate에서 농화배양을 하여 분리하는 것이 좋은 방법이 될 수 있을 것이고, 또한 다양한 환경의 시료를 분리원으로 사용하는 것도 또 하나의 방법이 될 수 있을 것이다.

Table 3.14. Optical Density(550nm) in 1396 Media and Nitrate Broth

	1396 Media	Nitrate Broth
JJR1	-0.001	0.929
JJR2	0.443	0.711
JJL1	0.486	0.698
JJL2	0.002	0.158
AL	0	0.002
AR	0.046	0.104

Table 3.15. Remaining NO₃ and NO₂ in Nitrate Broth after 18hr

	NO ₃ ⁻ -N(mg/L)	NO ₂ ⁻ -N(mg/L)
JJR1	0.080	0.360
JJR2	5.877	0.269
JJL1	3.949	0.203
JJL2	3.964	0.259
AL	3.559	0.163
AR	3.506	0.134

3) 활성 슬러지와 갯벌 시료에서 DNA 추출 및 PCR

PCR 결과 나타난 Band는 fig. 3.21에 나타나 있고 PCR 산물인 1500bp 정도의 Band가 화살표로 표시되어 있다. 활성 슬러지와 갯벌시료 모두 동일하게 1500bp 정도의 Band가 나타났고, 이것은 다시 DGGE(Denaturing Gel Gradient Electrophoresis)를 통해 분리(Seperation)하고 염기서열 분석을 실시할 예정이다. 또한 nirK 와 nirS를 Marker로 하여 PCR하고 증폭된 염기서열 분석을 실시하였다.

나. 미생물 고정화 방법의 표준화

1) 고정화담체의 성형조건

Table 3.16은 고정화담체 성형의 주인자인 Alginate, 및 Ca²⁺농도에 따른 담체의 모양, 성형특성을 정성적으로 살펴본 결과이다. Alginate 3,000cps, CaCl₂ 1.0% 이상에서 중간 이상의 탄성을 지니고 Tail의 형성없이 완벽한 구형의 복합담체가 성형되었다. 따라서 담체를 성형하기 위해 필요한 Alginate 및 CaCl₂의 최소 농도는 3,000cps, 1.0% 이다.

Table 3.16. Qualitative Analysis of Immobilized Media Produced according to Various Alginate and CaCl₂ Concentration

Alginate(cps)	CaCl ₂			
	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%
1,000	형성안됨	유선형 형성안됨	유선형 해체현상	유선형
2,000	유선형 급속해체	유선형 해체현상	유선형 해체현상	유선형
3,000	구형(Tail형성) 약한탄성	구형 중간탄성	구형 중간탄성	구형 중간탄성
4,000	구형 중간탄성	구형 강한탄성	구형 강한탄성	구형 강한탄성
5,000	구형 강한탄성	구형 강한탄성	구형 강한탄성	구형 강한탄성

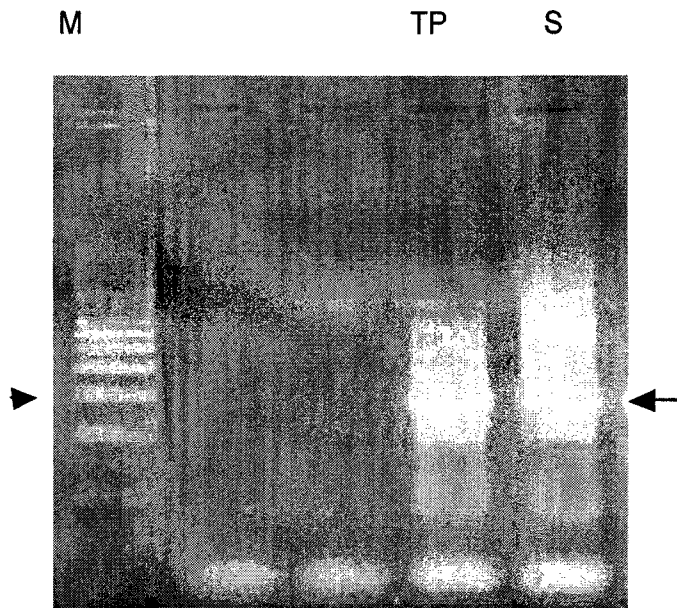


Fig. 3.21. 16S rDNA PCR Product of Activated Sludge and Mud Flat

M : marker, 표시된 부분이 1500bp

TP : 갯벌 시료

S : 활성 슬러지

2) 고정화담체의 물리적 특성

각 담체들에 대해 외형의 70% 파괴점과 90% 파괴점을 분석한 결과(fig. 3.22), bentonite를 첨가한 고정화담체(IB)가 첨가하지 않은 고정화담체(I)에 비해 우수한 탄성을 보여주었는데, 특히 90% 파괴에서는 IB가 I보다 약 1.6배 높은 탄성을 보여주었다. 이와 같은 특성변화는 bentonite 첨가로 인해 담체의 내부 점성이 증가하여 담체의 탄성에 영향을 미쳤기 때문이라고 판단된다. 이와 같은 점성증가는 생성된 가스를 담체에 무리를 주지 않고 효과적으로 외부로 내보내는데 기여할 것으로 추측된다.

3) 고정화담체의 탈질능 비교

Table 3.17는 고정화담체(I), bentonite를 첨가한 고정화담체(IB), 슬러지(S)의 탈질속도와 탈질이 일어나기까지 필요한 Lag Phase의 길이를 나타낸 것이다. I와 IB의 고정화담체가 슬러지에 비해 탈질이 일어나기까지 120~168시간의 적응시간이 필요한 것으로 나타났는데, 이는 고정화담체를 제조시에 사용된 acrylamide가 중합하는 과정에서 미생물에 독성을 유발하여 탈질미생물의 활성을 저하시켰기 때문으로 어느정도 시간이 지나면 다시 활성을 회복하는 것으로 나타났다.

한편 Lag Phase를 거친 후의 탈질율을 비교해 보면 IB의 경우는 14mg NO₃⁻-N/L/hr로 S(33mg NO₃⁻-N/L/hr)의 1/2 정도의 탈질율을 보였으나 batch test 시작후 9일만에 Nitrate가 전량 제거되었다(Fig. 3.23). 또한 I의 탈질율은 10mg NO₃⁻-N/L/hr로 IB의 경우가 다소 높는데 이는 bentonite를 첨가하므로써 첨가하지 않은 담체에 비해 담체의 점도가 증가하여 내부에서 발생하는 질소가스의 외부방출이 효과적으로 일어났기 때문으로 판단된다.

Table 3.17. Comparison of Denitrification Activity between Immobilized Beads and Sludge

Type	S	IB	I
Denitrification Rate (mg NO ₃ ⁻ -N/L/hr)	33	14	10
Length of Lag Phase(hr)	-	100	120

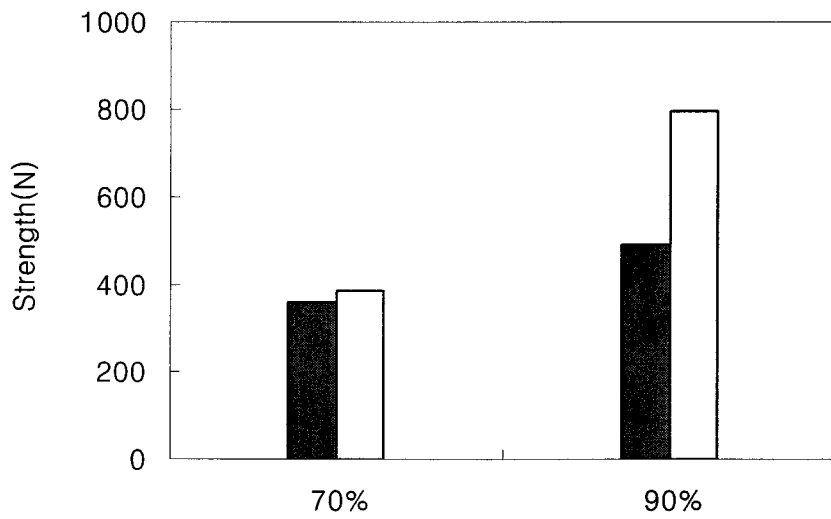


Fig. 3.22. Breaking Point of External Shape for the Each Media

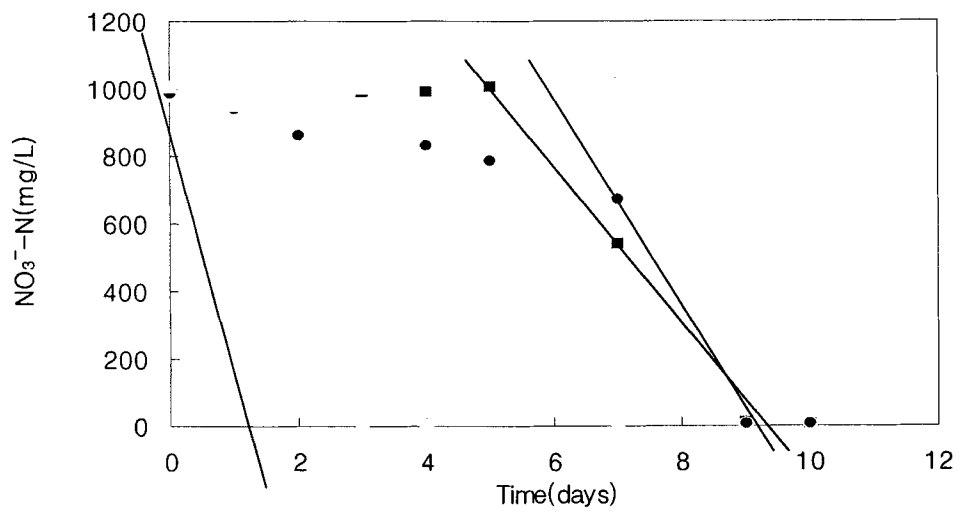


Fig. 3.23. Temporal Variation of Nitrate Concentration during the Batch Test

다. 고정화담체를 충전한 탈질반응조의 연속공정운전

Bentonite를 첨가한 고정화담체를 충전하여 연속공정을 운전한 결과(fig. 3.26), 10일 이내에 탈질효율이 98%에 도달하였다(fig. 3.27). 기타 입상슬러지를 이용한 탈질공정은 고염조건에 적응하는데 긴 시간을 요구하는 반면 고정화담체의 경우 초반의 적응기를 짧게 유지하여도 고농도의 질산성질소를 함유한 폐수를 처리하는데 적합한 것으로 나타났다. 또한 고염조건에 특이성으로 인한 미생물의 유출우려가 없으므로 이온교환수지 재생액의 재이용 방법으로 적절하다고 사료된다.

라. 강제부착방식의 미생물고정화 담체의 제안과 성능검증

생물학적 처리공정에 있어서, 미생물을 아크릴아마이드-알지네이트(acrylamide - alginate) 복합담체에 고정화하여 사용하는 포괄고정법에 대해서 1차년도에 중점적으로 연구하였다. 그러나 아크릴아마이드-알지네이트 담체는 독성을 감소시키기 위하여 벤토나이트를 첨가한다고 해도, 담체 성형과정에서 아크릴아마이드가 미생물에 독성을 주는 악영향을 완전히 소거시키기가 쉽지 않아 고정화된 미생물의 활성이 일정부분 저해를 받게된다.

담체 내부에 미생물을 가둬 성형하는 포괄고정법의 경우 담체가 파괴되어 슬러지가 유출되기 쉽고, 반면에 미생물을 첨가하지 않고 성형한 담체에 미생물이 자연부착하게 할 경우 완전한 부착에 2달 이상의 시일이 소요되었다. 따라서, 담체의 내구성을 길게 유지하고, 슬러지의 부착성과 활성을 빨리 얻을 있는 효율적인 미생물 고정화방법이 요구되었다.

탈질처리에 사용된 미생물은 일반 하수처리장의 농축조슬러지로서 20℃에서 2%의 염분 조건에서 2주정도 방치하여 순응시킨 후 아크릴아마이드-알지네이트 담체 제조시 담체외피에 강제부착시켜 성형된 담체를 사용하였다.

이온교환 재생폐액내의 질산성질소를 제거하기 위하여 탈질반응조내에 다음과 같이 미생물 고정화담체를 채우고 운전하였다. Table 3.18의 조건으로 A, B, 및 C 용액을 제조하고 fig. 3.24의 그림과 같은 장치를 사용하여 복합담체를 성형하였다. 이 때 A 용액이 노즐에서 적하되기 전에 A 용액 방울표면에 C 용액을 흘려주고 염화칼슘 용액(B 용액)에서 1 시간 가량 굳혀 담체를 성형하였다(Fig. 3.25).

Table 3.18. Each solution compositions of immobilized media as forcing sticking type

Reagents	Content	Solution
Alginate	32 g/L	A
CaCl ₂ · 2H ₂ O	11.76 g/L	B
Acrylamide	167 g/L	A, C
N,N'-MBA	8 g/L	A
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	5 g/L	B
TEMED	1 mL	B
Sludge		C
Bentonite	5 g/L	C

Solution A : Alginate + Acrlylamaid + bentonite

Solution B : CaCl₂ + TEMED + (NH₄)₂S₂O₈

Solution C : Alginate + Sludge

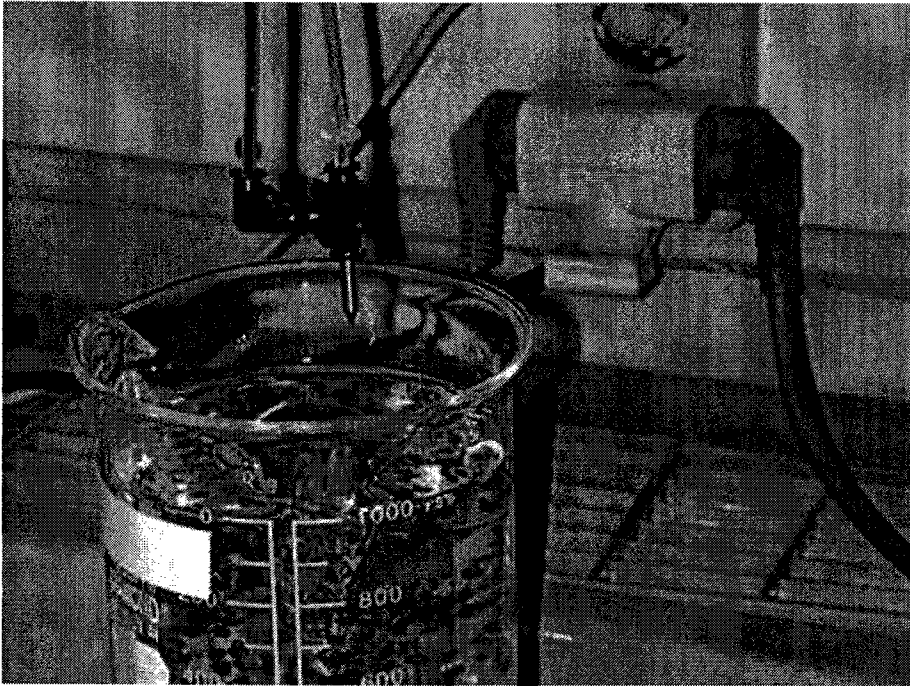


Fig. 3.24. Picture of immobilizing media with forcing sticking method

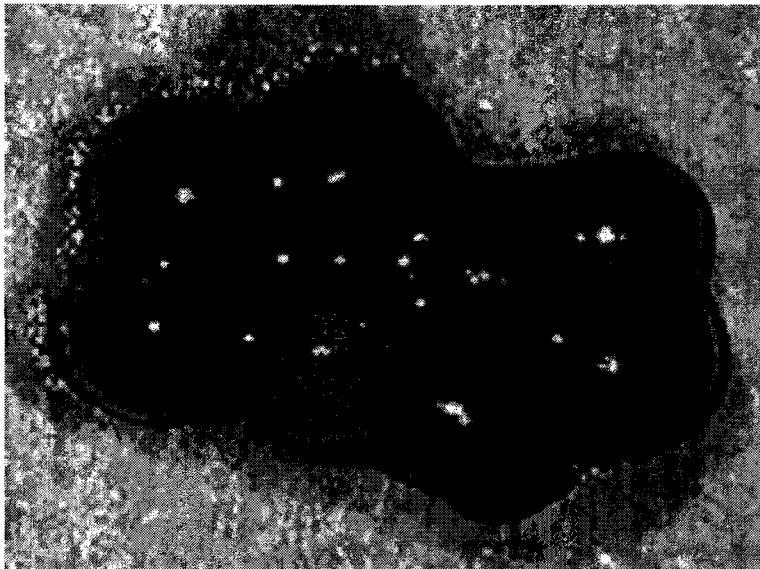
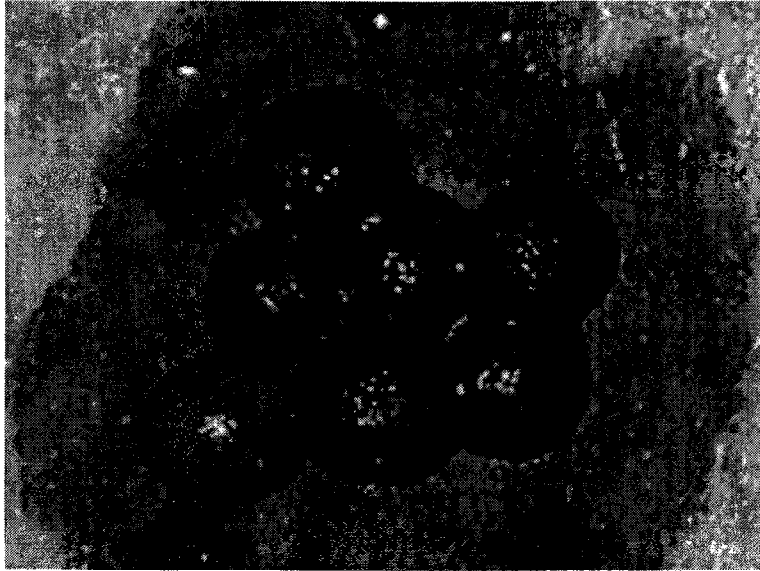


Fig. 3.25 Picture of immobilized media (upper : for denitrificational media, lower for sulfate reductional media)

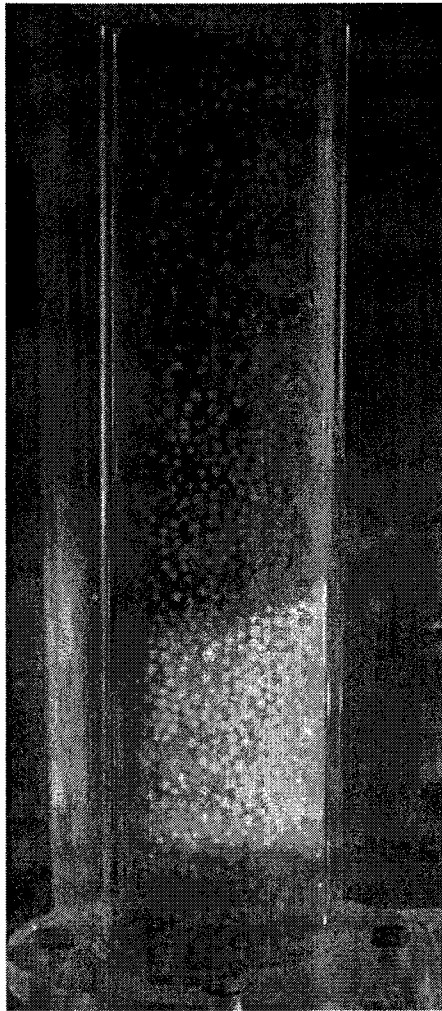


Fig. 3.26. Picture of bio-media for denitrification

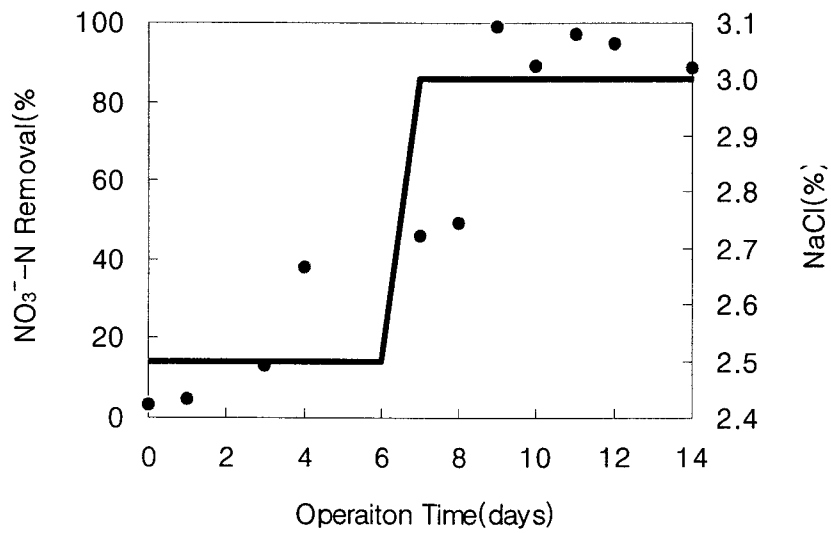


Fig. 3.27. Temporal Variation of Nitrate Concentration during Operation Process

3. 복합이온교환공정의 현장성능 검증

가. 재생폐액의 생물학적 재이용 공정의 성능 검증

Fig. 3.28는 이온교환공정의 재생공정에서 배출되는 고농도의 염분과 농축된 질산염 등을 포함하는 재생폐액을 안전하게 회수하고, 다시 재생액으로 재사용하기 위하여 생물학적 탈질법을 적용하여 구성한 복합공정이다.

기존의 생물학적 탈질법은 고부하의 폐액에 충분히 슬러지를 순용시키는 시간이 길고, 슬러지 입상화까지의 시간이 상당히 소요되므로, 운전의 안정화가 쉽지가 않다. 또한 슬러지의 누출로 인한 후속 필터의 부담이 커서 처리효율이 저하될 우려가 크다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 본 연구에서는 미생물담체를 도입하였다. Acrylamid와 alginate를 이용하여 다양한 형태의 담체 및 성형방법을 적용하였는데, 크게 슬러지 포괄법과 강제부착법으로 나누어 각각의 담체에 대해 생물학적처리효율을 비교하였다. 실험실에서 고염의 조건에 충분히 순용된 슬러지를 동정, 배양한 탈질균주를 이용하여 담체성형에 이용하였다. 황산염환원균은 D시 하수종말처리장의 소화조 슬러지를 고염에 순용시킨후 담체성형시 이용하였다. 반응기내에 agitator를 삽입함으로써 생물반응기내에 고정된 담체가 뭉치는 것과 담체의 누출을 방지하였다.

인공원수의 조건을 질산성질소 1 g/L, 황산이온 2 g/L, 염분농도 2 %로 하였으며 90일 동안 COD/N 비율을 2.9에서 1.6까지 점감시키면서 질산성질소제거효율을 관찰한 결과를 fig. 3.29에 도시하였다. 총 6단계로 구분하여 운전할 결과, HRT 8.7hr, R_N 비 1.9의 조건으로 운전한 step 5에서 평균 90 % 이상의 질소제거와 80 % 이상의 COD 제거효율을 얻을 수 있었다.

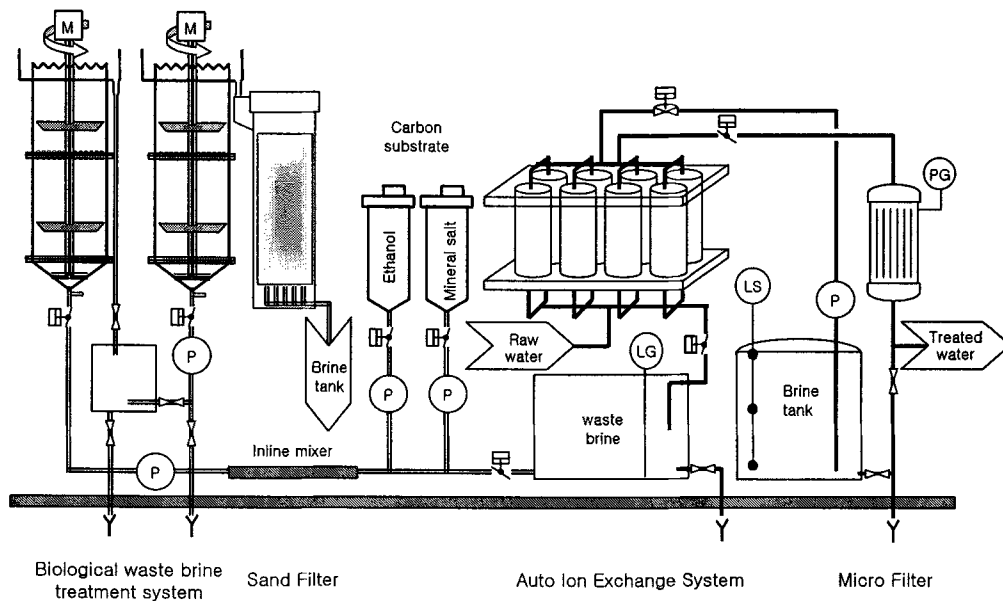


Fig. 3.28. Schematic diagram of combined ion exchange with fiber type resin and biological brine reuse system

Table 3.19. Removal efficiency of nitrate-N, sulfate and COD by the denitrification and sulfate reduction reactors

Operation step	Period (day)	Denitrification reactor		Sulfate reduction reactor	
		nitrate-N (%)	COD (%)	sulfate (%)	COD (%)
1	1-11	78	32	nm*	nm
2	14-32	84	47	nm	nm
3	39-57	73	74	39/36	64/52
4	60-65	74	75	61	77
5	67-76	95	87	51	47
6	80-84	88	76	nm	nm

*nm : no measure

탈질조와 마찬가지로 유량과 부하를 4단계로 변화시키면서 약 30일간 운전한 황산염 환원조의 운전결과를 fig. 3.30에 정리하였다.

Table 3.19에 요약된 바와 같이 황산염 환원율이 상대적으로 낮았는데, 이는 황산염 환원으로 생성되는 황화수소의 저해 때문인 것으로 추측된다.¹⁸⁾ 본 실험에서 최대 황산염 환원율은 황산염부하 $5.1 \text{ g SO}_4^{2-}/\ell \cdot \text{day}$ 및 $R_s(\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}, \text{g/g})$ 비 0.3로 운전된 step 4에서 달성된 약 61 %이었다. 일반적으로 생물학적 황산염 환원법은 안정화 될 때까지 많은 시간이 소요되고, 숙련된 운영을 필요로 하기 때문에, 현장상황이 열악한 소규모 시설에서 적용하는 것이 매우 어려우며, $2 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{L} \cdot \text{d}$ 의 부하로 운전한 황산염 환원조의 제거율이 60 %정도로서 높은 효율을 보이지 않았다.

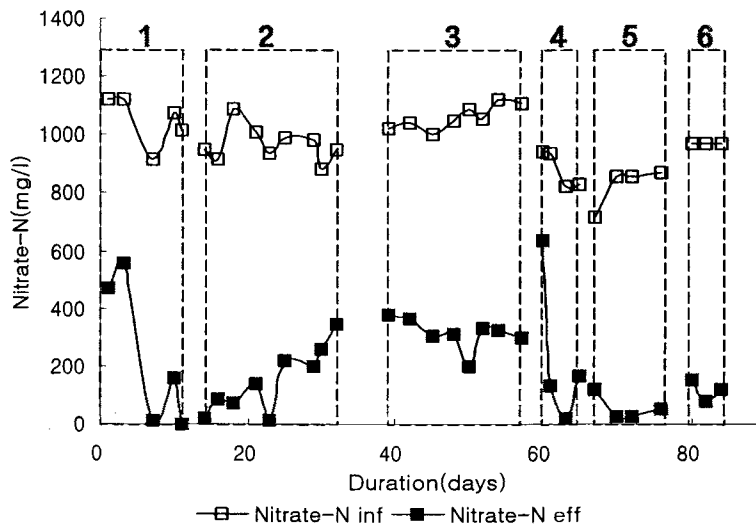


Fig. 3.29. Operating results of the denitrification reactor treating spent brine produced by the ion exchange columns

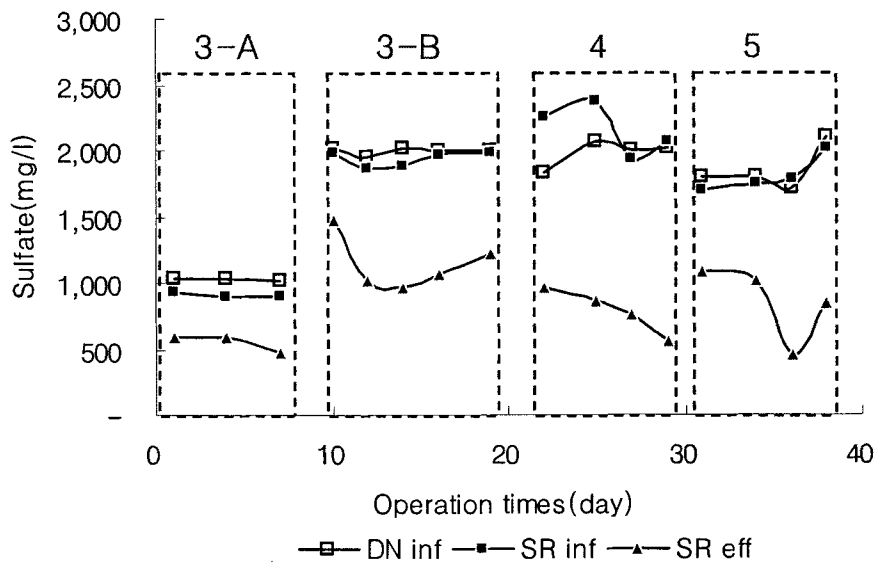


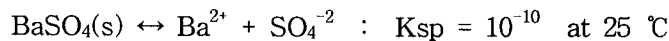
Fig. 3.30. Operating results of the sulfate reducing reactor treating the effluent from denitrification reactor(DN effluent and SR influent are the same)

Liu, X.는 SBR을 이용하여 이온교환 재생폐액의 탈질처리방법을 수행하였는데, 그에 의해 지적된 바와 같이 재생폐액을 탈질처리하여 이온교환수지의 재생액으로 재사용할 때, 축적되는 황산이온은 탈질조의 운휴시 탈질조 내에서 환원될 수 있고, 이로 인해 발생하는 황화수소는 탈질반응 경로를 암모니아 형성으로 변경시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 황화수소는 냄새문제를 유발하고, 운전자의 건강에 영향을 미칠 수 있다고 지적한 바 있다.^{3, 4, 14)} 3,000mg/L이상 고농도로 축적되는 황산이온은 수지의 재생능과 교환능에 큰 저해를 주며, 이는 잦은 염보충으로 직결되어 이온교환공정의 유지비 절감에 도움이 되지 못한다. 따라서 적절한 황산이온의 제거방법을 통한 황산이온의 제어는 이온교환 재생폐액을 재이용할 경우 반드시 고려해야할 부분이다.^{5, 41)}

나. 재생폐액내 황산이온의 화학적 침전제거

생물학적 황산염환원보다 폐액 내의 황산이온을 효과적으로 제거하기 위하여 화학적 혼화침전법을 적용하였다. 탈황단계에서 화학적 침전처리제인 염화바륨(BaCl₂)을 첨가하면 바륨이온이 황산이온과 반응하여 침전을 형성한다.

폐액내 이온강도(ionic strength)의 영향을 무시할 때 25℃에서 BaSO₄의 용해도적(solubility product, K_{sp})은 10⁻¹⁰ 이므로, SO₄⁻²와 반응할 수 있는 BaCl₂의 형태로 투입된 Ba²⁺이온이 BaSO₄의 형태로 침전되는 화학반응식은 아래와 같게 된다.



$$\therefore \text{평형상태에서 } \text{SO}_4^{-2} \text{ 농도} = 96 \times 10^3 \text{ mg/mol} \times 10^{-5} \text{ mol/l} = 0.96 \text{ mg/L}$$

이때 잔류하는 SO₄⁻² 농도는 0.96 mg/L로 계산된다. 따라서, 폐액 재생라인에 수천 mg/L로 존재하는 황산염을 효과적으로 제거할 수 있으며, BaCl₂ 형태로 투입되는 Cl⁻는 염 보충(salt compensation) 역할을 할 수 있다. 바륨의 적정 투입량을 결정하기 위해 당량비를 변화시키는 조건하에 염분 및 에탄올의 첨가 유무에 따른 용해도 변화를 보기 위해 인공폐액에 대해 실험을 실시한 결과를 fig. 6에 도시하였다.

염분의 존재 유무에 따른 바륨과 황산이온의 반응변화를 보기 위하여 염분이 없는

조건과 염분이 2 %로 존재하는 조건으로 나누어 이온교환수지 재생폐액에 황산이온 2 g/L에 대한 바륨의 당량비가 0.8, 1.0, 1.2, 1.5가 되도록 염화바륨을 투입하고, 30분 간 정치시킨 후 상등액을 1 μ m GF/C 여지로 여과하였다.

Fig. 3.31의 회분식실험 결과 염분과 에탄올이 없는 폐액(control A)과 이들 모두를 첨가한 폐액(control B) 조건에서 황산이온과 바륨의 당량비를 1 : 1로 하는 경우에 황산이온의 제거효율이 가장 우수하였다. 또한 BaCl₂의 형태로 투여되는 염소이온은 생물학적 공정에서 생성되는 중탄산염보다 재생효율이 좋으므로 폐액을 2차 처리하여 재사용하는 경우 효과적으로 염보충을 할 수 있게 된다. 이후 동일 당량의 투입조건을 pilot-scale의 복합공정에 적용하여 생물학적 황산염환원공정으로 폐액의 재이용한 경우의 이온교환공정의 재생성능을 비교하였다.

다. 복합이온교환공정의 현장검증

1) 생물학적/화학적으로 재생된 폐액의 재생효율 비교

질산성질소 교환공정에서 발생하는 폐액 내에 고농도로 존재하는 질산성질소를 생물학적으로 1차 처리한 후, 2차 처리를 위해 황산이온을 제거하기 위하여, 생물학적인 방법과 화학적인 방법을 적용하여 비교하였다. 1기의 이온교환 칼럼을 재생할 때 약 1.25 L(5 BV/hr \times 60 min)의 폐액이 발생하였는데, 60분간 발생한 폐액을 모아 기질을 제조하였기 때문에 유입수의 NO₃⁻-N 농도는 700 ~ 1100 mg/L, 그리고 황산염의 농도는 1700 ~ 3000 mg/L 범위이었다.

실제 재생폐액의 2차 처리에 생물학적/화학적 탈황공정을 각각 8회 동안 반복운전 하였을 때, 각 처리단계에 해당하는 폐액의 성상변화를 fig. 3.32에 도시하였으며, 최종 처리가 완료된 재생액으로 수지를 재생한 후, 운전한 통과수량(Bed Volume)에 대한 결과를 fig. 3.33에 나타내었다.

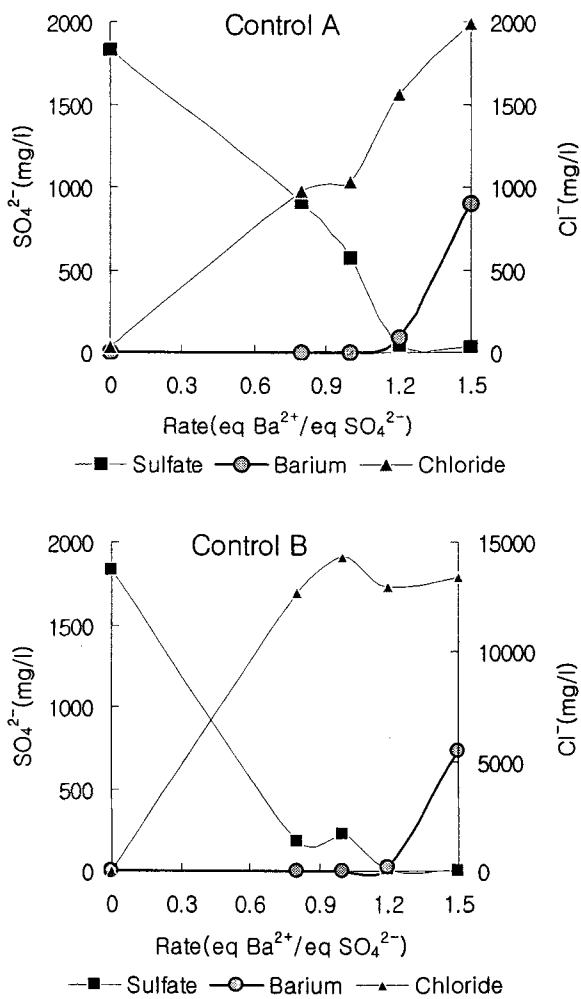
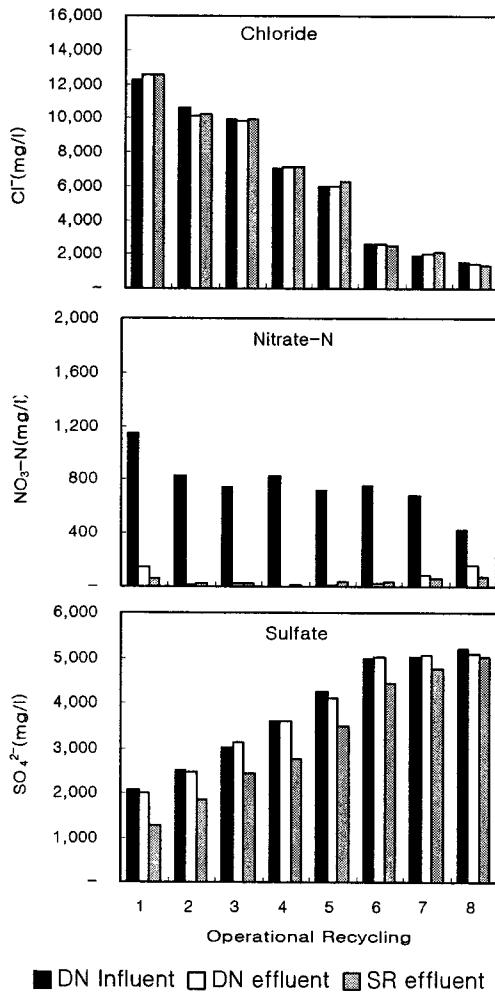


Fig. 3.31. Results of batch test with barium chloride for sulfate removal
(control A : no salt, control B : present of salt and ethanol)

Fig. 8의 결과에서 생물학적 그리고 화학적 탈황법을 각각 이용하여 최종처리된 재생액을 이온교환수지의 재생에 재이용한 결과, 운전횟수가 반복됨에 따라 통과수량의 차이가 뚜렷하게 나타났다. 생물학적 황산염환원공정의 경우, 단위 그래프의 황산이온이 환원될 때 1.04의 알칼리도가 생성된다. 이 때 생성된 중탄산염이 수지의 재생제로 대신 사용될 수 있지만, 재생효율이 염소이온보다 낮다. 또한 황산이온의 완전한 제거가 이루어지지 않아 점진적으로 농축되는 황산이온은 이온교환 수지의 재생에 저해를 주기 때문에, 8회의 운전에서는 처리수량이 화학적 탈황공정의 50% 이하의 수준에 머물렀다. 운전기간동안 최종처리수의 바륨농도는 0.4 ~ 0.7의 범위를 유지하였으며, 평균농도는 0.44mg/L이었다.

전술한 바와 같이 본 연구에서는 이온교환 재생폐액의 안전한 최종처리와 함께 수지의 재생액으로 재활용함으로써 운전비용의 효과적인 절감을 도모하였다. 기존의 질산성질소만을 제거하는 탈질소공정에 더하여 수지의 재생효율에 저해를 주는 황산이온의 효과적인 제거를 위하여 생물학적 황산염환원과 화학적 탈황을 비교하였다. 염화바륨을 이용한 화학적 탈황법을 적용하였을 때, 화학적 2차 처리를 거친 재생액의 바륨농도는 WHO의 권고기준인 0.7 mg/L 보다 낮은 수준을 유지하였으며, 이온교환공정의 교환용량을 지속적으로 유지할 수 있었다.²⁹⁾ 또한 부가적으로 발생하는 염소이온에 의해 염 보충량을 현저히 감소시킬 수 있음을 확인하였다. 상기 기술한 생물/화학적 복합이온교환재생시스템을 이용함으로써 질산성질소에 오염된 지하수의 처리에 가장 적절한 대안이 될 것으로 사료된다.

(A) Biological waste brine recycling



(B) Chemical waste brine recycling

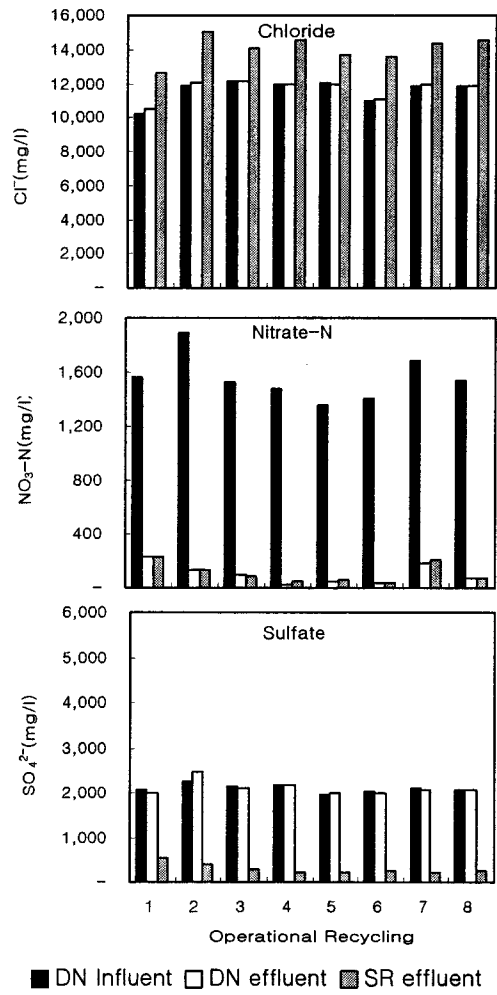


Fig. 3.32. Changes of nitrate-N, chloride, and sulfate biological(A) and chemical(B) waste brine recycling

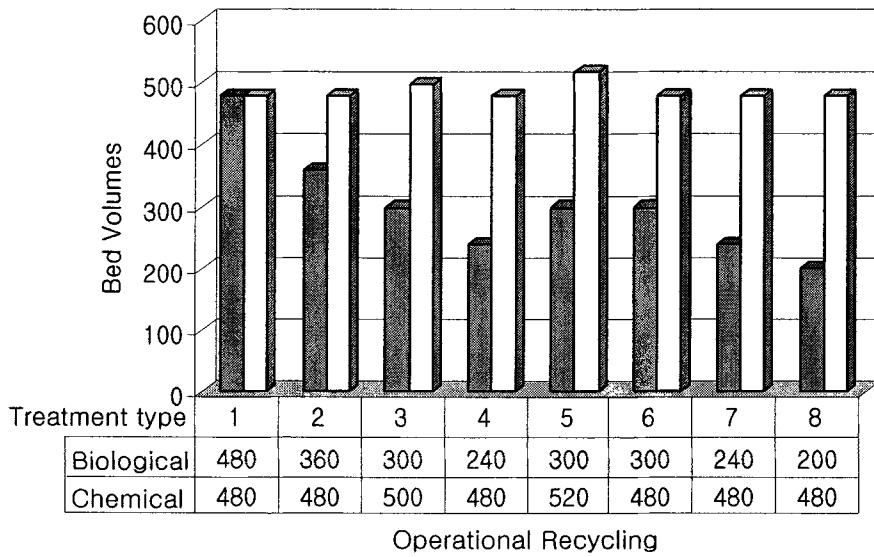


Fig. 3.33. Changes of throughput for sulfate removal type with biological and chemical waste brine recycling

2) 운전방법의 최적화

이상의 Pilot-scale의 복합이온교환공정을 운전하여 산출된 이온교환공정의 주요한 운전인자를 Table 3.20과 같이 정리하였다.

Table 3.20. Operational design factors of combined ion exchange and biological reuse process

Unit \ Factor	Flow Rates	Chemical Rates	Remark
Ion exchange	25 L/hr at MCL of NO ₃ -N(service step) 10 L/hr at (regeneration step)	NaCl 2 %(w/w)	-
Biological Denitrification	10 L/day	COD/N as Ethanol : 1.9 HRT : 7	
Biological Sulfate reduction	10 L/day	COD/S as Ethanol : 0.3 HTR : 8.4	
Chemical De-sulfate	10 L day	eq SO ₄ ²⁻ : eq Ba ²⁺ = 1 : 1	-

본 공정은 현장에서 접목하기 쉽게 각각의 단위공정을 추가하거나 소거하여 현장 상황(지형, 예산, 지하원수의 수질 및 수량, 급수인구등등)에 맞게끔 배치할 수 있도록 하였으며, package화도 가능하다. 무엇보다도 간이상수도시설을 관리하는 주체가 주민이 대부분인 우리나라의 농어촌의 실정에서 이러한 설비가 제대로 유지관리가 매우 어려우므로, 운전일체가 ON/OFF type의 ONE-TOUCH 방식으로 이루어지도록 해야 한다. 또한 향후 경보센서를 개발하여 플랜트에 문제가 발생하였을 경우, 중앙관리자에게 직접적으로 공정 및 운전의 상황을 송신할 수 있는 시스템의 개발도 요구된다.

라. 우수 탈질 균주의 분리와 탈질 활성 측정 및 탈질 슬러지 균집 분석

1) 우수 탈질균주의 분리

Lab-scale의 생물학적 탈질공정에서 담체에서 추출된 미생물과 동일한 조건에서 배양된 탈질슬러지, 그리고 P시 어시장폐수처리장의 슬러지등의 5가지 탈질미생물에 대하여 우수탈질균주를 분리하기 위하여 배지조건에 따라 각각 탈질활성 및 슬러지 균집을 분석하였다(Table 3.21).

각 슬러지의 총세균 수는 4.4×10^6 에서 8.2×10^7 cfu/ml 정도로 분포하였고, 이들 중 탈질 활성이 있는 세균의 비율은 슬러지의 특성에 따라 조금씩 다른 특징을 나타내었다. 고염에 오랫동안 순응시킨 슬러지 들에서는(1,2,3) 총세균수와 거의 비슷한 정도로 탈질 세균이 계수된 반면, 순응시키지 않은 슬러지 들에서는(4,5) 탈질 활성이 있는 총 세균수의 50% 이하로 나타났다. 인공폐수로 만든 배지(Synthetic agar)나, 실 폐수로 만든 배지(Fishery agar)의 경우에는 다른 배지들에 비해서 상대적으로 적은 수의 세균이 계수 되었으나, 다른 배지에 비해서, 실제적으로 오랜 기간 동안 농화된 배지이기 때문에 우수한 탈질 활성을 가진 균주가 존재할 확률이 높다고 예측되고, 이것은 각 plate에서 생성된 colony들 각각에 대한 탈질 활성 test를 통해서 조사할 예정이다.

Table 3.21. Plate count result

	R2A Agar	Nitrate Agar	Synthetic Agar	Fishery Agar
1	4.4×10^6	3.1×10^6	1.8×10^5	4.9×10^5
2	1.1×10^7	1.2×10^7	5.3×10^5	8.1×10^6
3	1.5×10^7	1.8×10^7	4.1×10^6	3.8×10^7
4	3.1×10^7	7.1×10^6	2.2×10^5	1.1×10^6
5	8.2×10^7	2.9×10^6	2.8×10^6	3.6×10^5

2) 탈질 활성도 측정

가) 탈질미생물의 활성도

Pre-culture 와 main culture 후 각 슬러지에서 분리된 균주의 탈질 활성은 위에서 언급한 것처럼 test culture과정 중 배양액 내의 질산성 질소의 농도 측정을 통하여 비교되었고, 이것은 table 3.22에 나타나 있다.

탈질조 bead 부착 슬러지, 황산염 제거조 bead 부착 슬러지, 고염순용 슬러지, 하수처리장 잉여 슬러지, 고염도 환경의 어시장 폐수처리 슬러지등에서 분리된 균주들은 table 3.22에서 나타난 바와 같이 탈질 활성을 조금씩은 가지는 것으로 나타났다. table 3.22에서는 탈질 활성이 음수 값을 가지는 균주의 활성은 제외되었다. 각각의 균주들은 분리된 슬러지의 성상에 따라 탈질 활성의 특성이 다른 것으로 나타났고, 균주에 따라서 0.32 ~ 8.82 mg/L NO₃-N reduction/hr 사이에서 탈질 효율을 나타내었다.

Test-culture는 serum bottle의 closed system내에서 실시하였는데, syringe를 이용하여 sampling을 할 때, 탈질 결과 생성된 gas가 배양액과 함께 sampling 될 수가 있다. 이 때 syringe에서 gas 생성이 육안으로 확인되는 sample을 table 3.22에서 따로 표시하였다. table 3.22에서 보면 gas 생성이 관찰되었다고 하여서 탈질 효율이 다른 sample보다 우수하다고는 말할 수 없지만, 어느 정도는 상관관계가 있다고 판단된다

Fig. 3.34에서는 각 슬러지에서 분리된 균주의 탈질 활성의 분포를 나타내었다. 각각의 균주의 탈질 활성이 5 mg/L NO₃-N reduction/hr을 중심으로 크게 2개의 group으로 나누어지는 것을 볼 수 있고, 5 mg/L NO₃-N reduction/hr 이상의 값을 나타내는 균주에 대해서만 표시하였다.

Table 3.22와 fig. 3.34에서 나타난 결과를 토대로 하여, 실제로 plant에 적용하였을 때, 가능성이 있는 균주를 table 3.23과 같이 선별하였다. Table 3.23에서의 결과를 보면, 최종적으로 선별된 균주는 탈질조 내 bead 부착 슬러지(1), glucose를 탄소원으로 하여 고염순용시킨 슬러지(3), 그리고 고염의 어시장 폐수를 처리하는 슬러지(5)에서 분리된 것들이다. 이러한 현상으로 볼 때, 슬러지의 특성에 따라서 분리된 균주의 탈질 활성 특성에 차이가 생기는 것을 알 수 있었다.

2) 이전에 분리된 다른 탈질 균주와의 비교

Su et al.등은 축산 폐수를 처리하는 슬러지로부터 호기적 환경에서 탈질 활성을 가진 균주 NS-2의 분리에 관하여 보고하였다.²³⁾ NS-2의 탈질 활성은 대략 4.565 mg/L NO₃-N reduction/hr이하로 본 연구의 선별 과정에서 기준으로 제시되었던 5 mg/L NO₃-N reduction/hr보다 낮은 값이다. 따라서 본 연구에서 분리된 호기적 탈질 활성을 가진 균주의 활성은 실험적인 오차를 감안하더라도 우수한 탈질 효율을 가지고 있다고 판단된다.

Table 3.22. 각 슬러지에서 분리된 균주의 탈질활성

탈질조	bead 부착	탈황조	bead 부착	글루코즈 고염순용슬러지	하수처리장 잉여슬러지	어시장폐수 처리장 슬러지			
1-01 ^a	6.52 ^b	2-01	2.26	3-01	3.54	4-01	0.78	5-05	3.02
1-02	5.15	2-09	2-09	3-02	2.69	4-03	0.55	5-07	6.68
1-04	0.34			3-03	2.35	4-04	0.40	5-08	3.57
1-05^c	6.06			3-05	3.26	4-05	1.39	5-09	0.32
1-06	3.03			3-06	3.78	4-06	1.11	5-09'	0.65
1-07	6.37			3-09	8.82	4-07	4.03	5-12	3.43
1-08	3.01			3-14	5.73	4-08	1.93	5-13	6.13
1-09	5.38					4-10	1.52		
1-10	2.60					4-11	0.90		
1-11	7.72								
1-13	3.79								
1-18	2.26								

a : name of isolated strain

b : NO₃-N removal activity, mg/L NO₃-N reduction/hr

c : gas production when sampling

Table 3.23. Comparison of denitrification activity between finally selected strains and standard strain(*Paracoccus denitrificans*)

Isolate	Denitrification Activity	Gas Production
1-01	6.52	≥ 5
1-02	5.15	≥ 5
1-05	6.06	≥ 5 (+)
1-07	6.37	≥ 5
1-08	3.01	(+)
1-09	5.38	≥ 5 (+)
1-10	2.60	(+)
1-11	7.72	≥ 5
1-18	2.26	(+)
3-09	8.82	≥ 5
3-14	5.73	≥ 5
5-05	3.02	(+)
5-07	6.68	≥ 5 (+)
5-13	6.13	≥ 5 (+)
<i>Paracoccus Denitrificants</i>		
ATCC 35512	4.49	

3) 표준 균주와의 탈질 활성 비교

본 실험에서 분리한 균주들의 탈질 활성을 측정하였던 방법과 동일한 방법으로 ATCC에서 분양받은 *Paracoccus denitrificans* (*Thiosphaera pantotropha*, ATCC 35512) 의 탈질 활성을 측정하여 fig. 3.35와 table 3.23에 나타내었다. 이 균주의 탈질 활성은 table 3.23에서 나타난 바와 같이 4.49 mg/L NO₃-N /hr reduction으로 나타났는데, 이것은 Su et al.등에 의해 보고되었던 균주 NS-2의 탈질 활성(대략 4.565 mg/L NO₃-N reduction/hr이하) 과 비슷한 수준의 탈질 활성을 가진다고 할 수 있겠다. 또한 본 실험에서 분리된 다른 균주의 탈질 활성과 비교해 볼 때, 1~11(7.72mg/L NO₃-N /hr reduction), 3-09(8.82mg/L NO₃-N /hr reduction) 등에 비해서 다소 낮은 탈질 효율을 가지고 있다고 판단된다. 따라서, 본 연구에서 분리된 균주들은 다른 연구에서 분리된 균주들에 비해서 우수한 탈질 효율을 가지고 있는 균주들이 많이 있는 것으로 판단이 되고, 실제 현장에 적용하였을 때, 고효율의 탈질효율을 발휘할 수 있을 것으로 기대된다.

nosZ 유전자를 증폭하여 각각의 제한 효소 처리한 것을 fig. 3.36~fig. 3.39에 나타내었다. 이들 그림은 각각에서 공통적으로 나타나는 peak도 있고, 각 시료에 특징적으로 나타나는 peak 도 있다. 이들 중 Hae 처리한 것을 다음에 정리하였다. (table 3.24) 여기서 각 T-RF의 intensity를 % intensity로 바꾸어서 1% 이상에 해당하는 것만을 유효한 T-RF로 계산하였다.

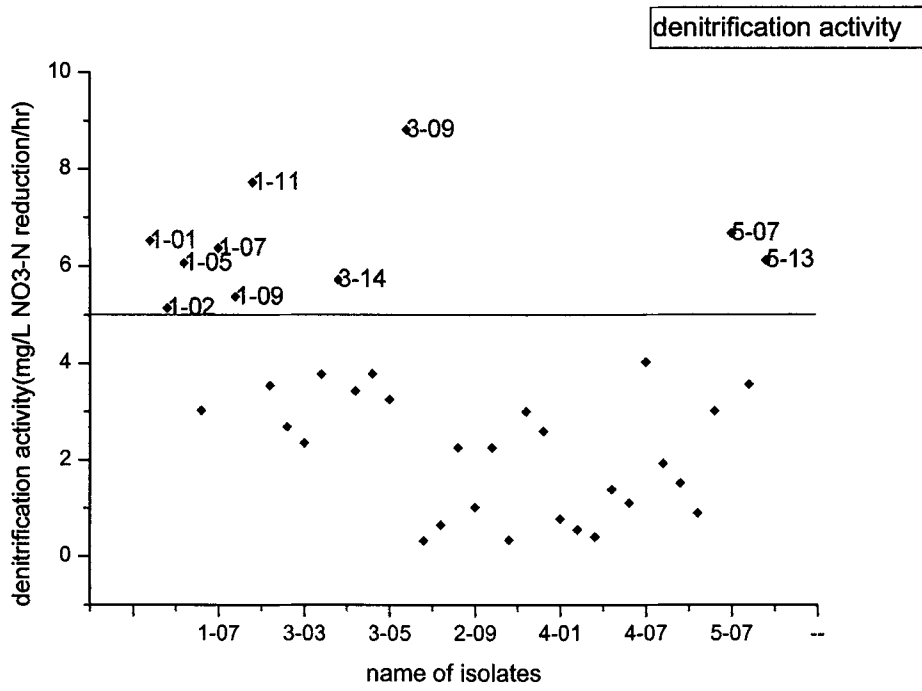


Fig. 3.34. Denitrification activity of isolated strains

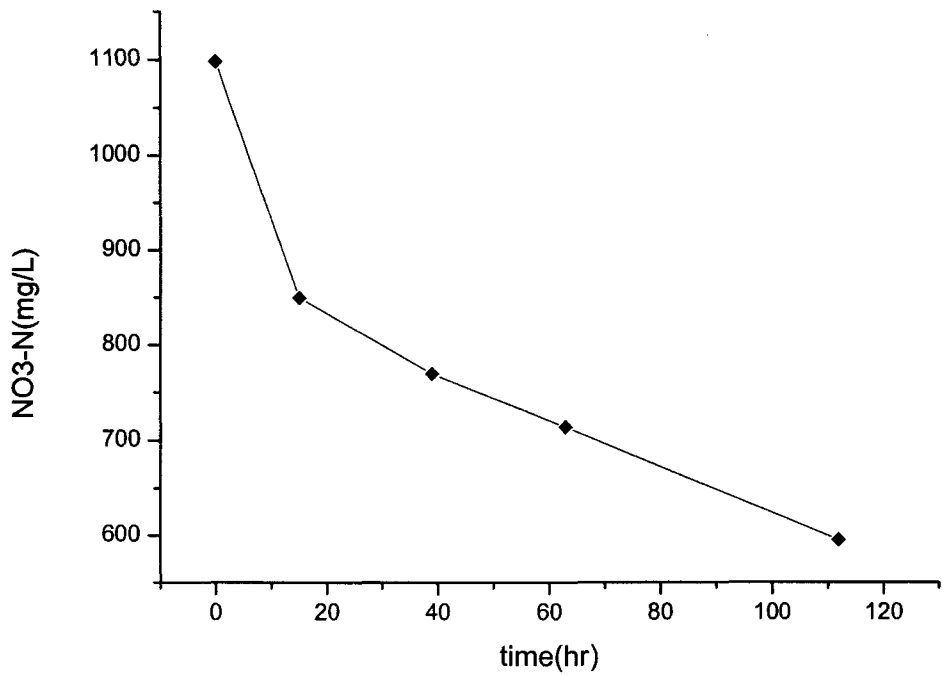


Fig. 3.35. Denitrification activity of strain *Paracoccus denitrificans*, ATCC 35512 in 7× Nitrate broth

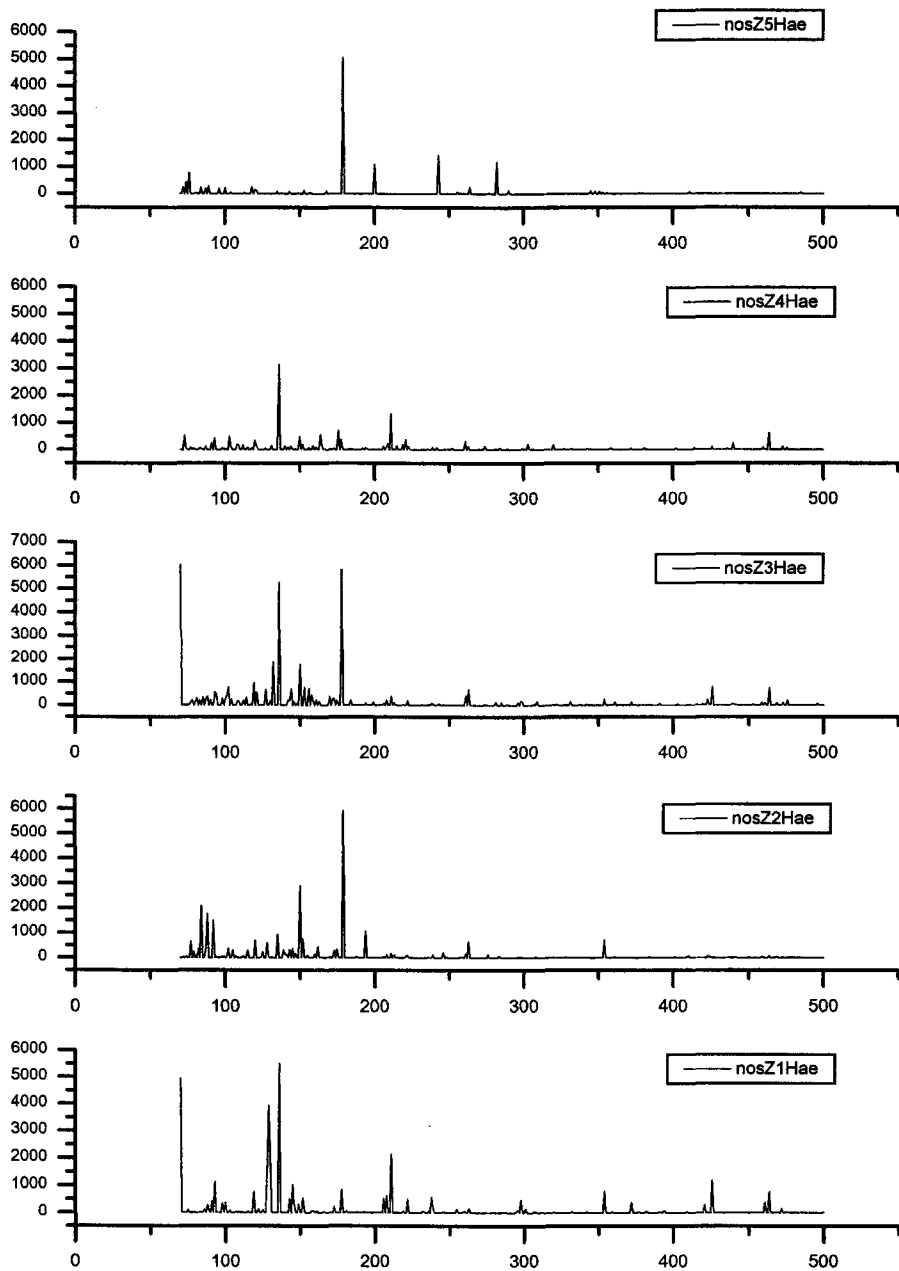


Fig. 3.36. RFLP pattern of sludges with the treatment of HaeIII

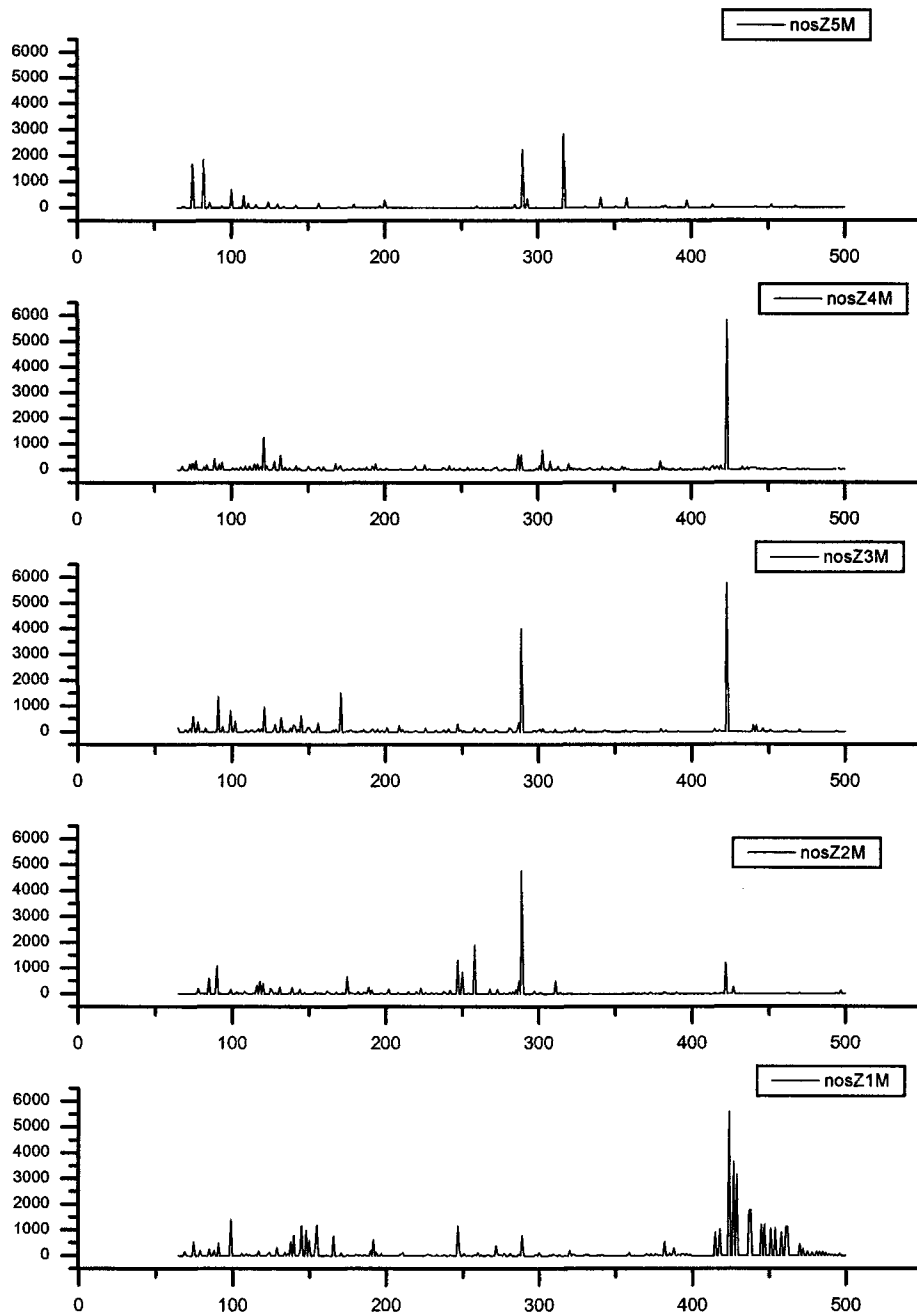


Fig. 3.37. T-RFLP pattern of sludges with the treatment of Msp

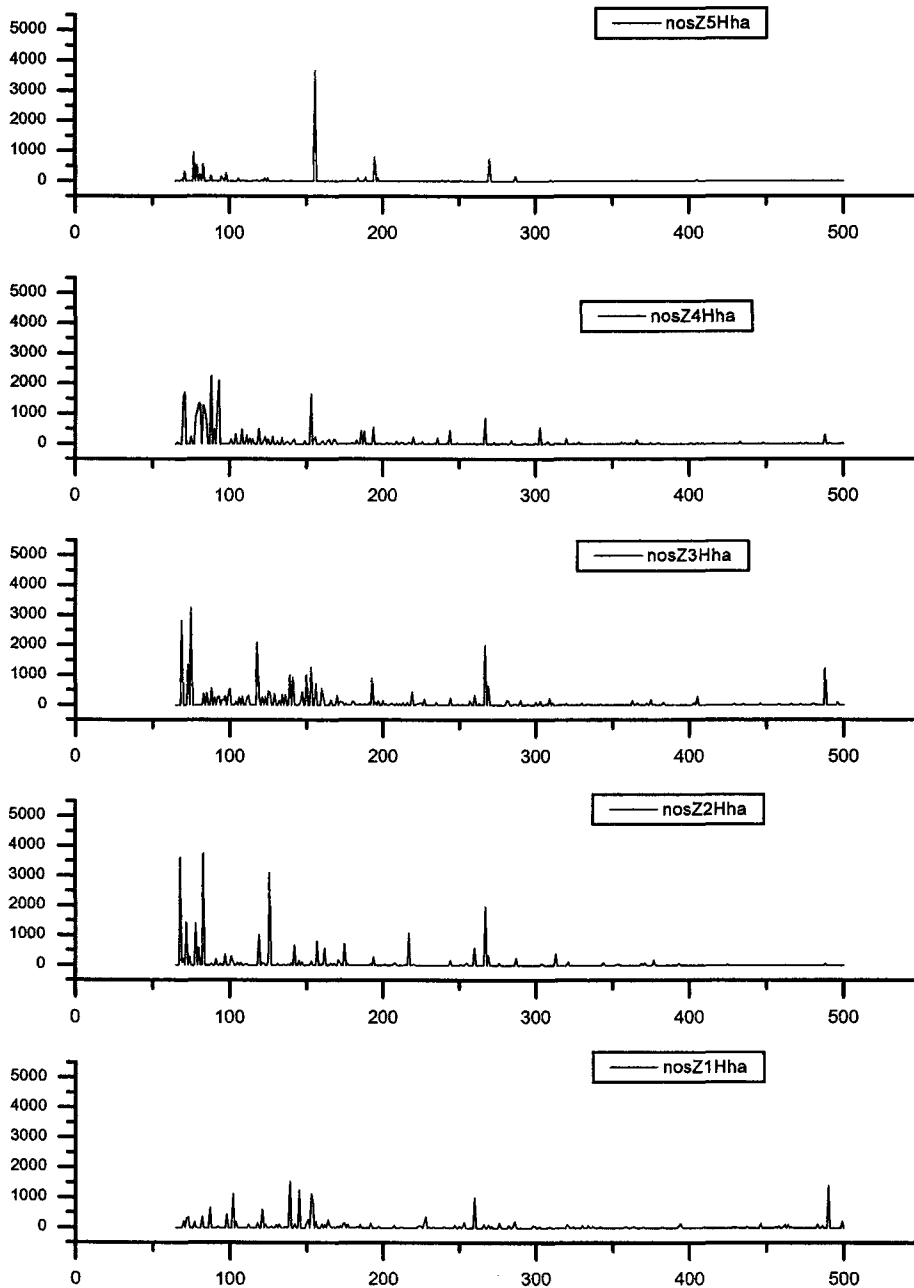


Fig. 3.38. T-RFLP pattern of sludges with the treatment of Hha I

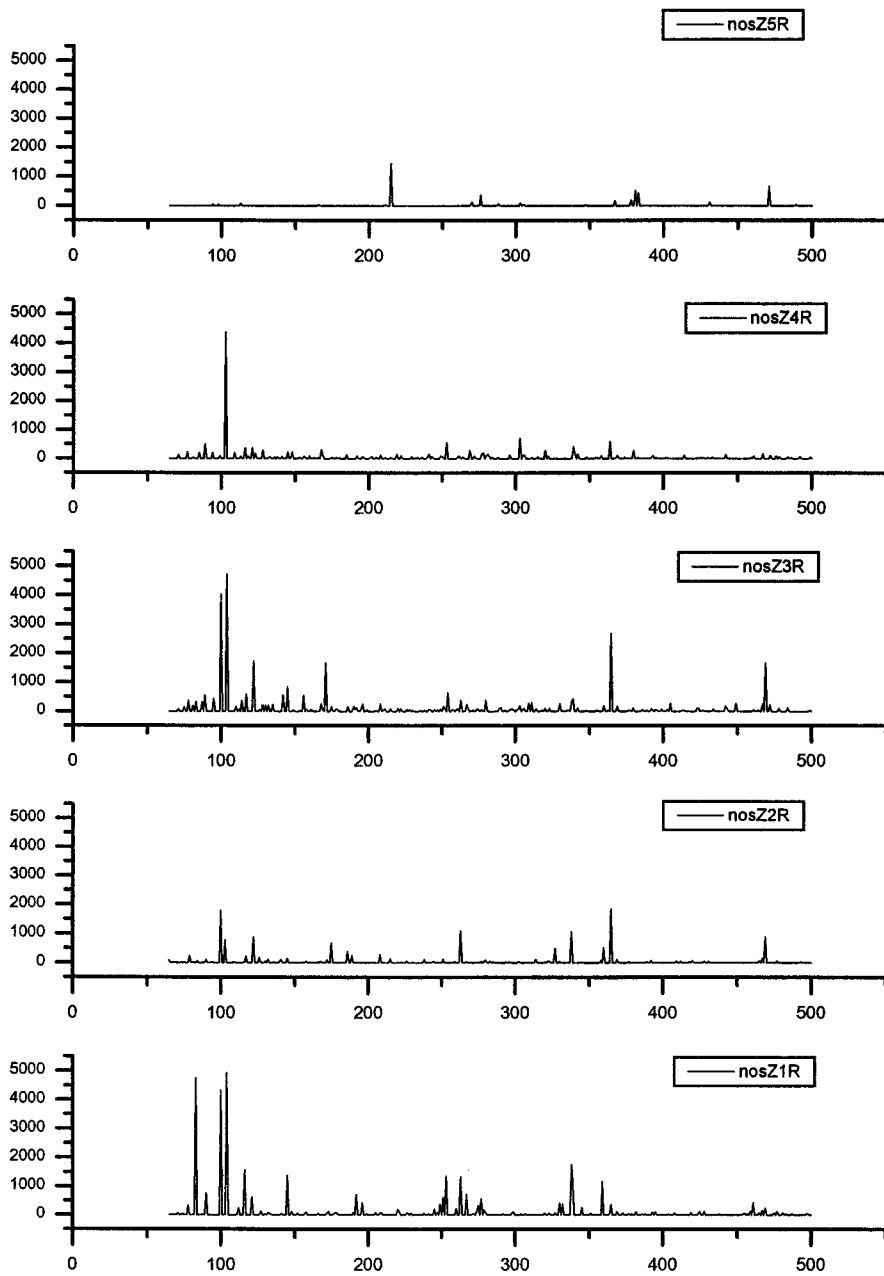


Fig. 3.39. T-RFLP pattern of sludges with the treatment Rsa I

Table 3.24. T-RF pattern and relative intensity with the treatment of HaeIII
(a : the sum of T-RF, b : the sum of Relative intensity)

nosZ1Hae		nosZ2Hae		nosZ3Hae		nosZ4Hae		nosZ5Hae	
bp	%	bp	%	bp	%	bp	%	bp	%
70	13.37	77	2.37	70	14.33	73	3.19	72	1.84
91	1.15	82	1.31	93	1.32	91	1.53	74	3.21
93	3.07	84	7.52	94	1.18	93	2.57	76	5.74
		87	1.35					84	1.74
		88	6.34					87	1.44
		92	5.34					89	2.05
								96	1.32
100	1.01	102	1.32	102	1.86	103	2.86	100	1.60
119	2.12	105	1.07	119	2.26	108	1.09	118	1.83
128	4.50	115	1.06	121	1.34	109	1.09	120	1.08
129	10.66	120	2.46	127	1.59	112	1.02	121	1.09
130	5.41	128	2.13	132	4.41	120	2.04	179	36.38
136	14.90	135	3.36	136	12.52	136	18.40		
143	1.38	139	1.11	144	1.66	150	2.88		
145	2.78	143	1.13	150	4.17	152	1.10		
152	1.42	145	1.26	153	1.81	164	3.23		
178	2.30	150	10.33	156	1.67	165	1.01		
		152	2.69	158	1.02	176	4.18		
		162	1.54	178	13.87	178	2.17		
		173	1.06						
		175	1.23						
		179	21.20						
		194	3.84						
206	1.43	263	2.29	263	1.60	209	1.36	200	7.87
208	1.70					211	7.83	243	10.35
211	5.79					219	1.09	264	1.79
222	1.39					221	2.27	282	8.43
238	1.56					261	1.84		
298	1.28								
354	2.14	354	2.53			303	1.18		
372	1.04					320	1.15		
426	3.24			426	1.85	440	1.46		
461	1.06			464	1.75	464	3.71		
464	2.11								
24 ^a	86.81 ^b	24	85.84	18	70.21	24	70.23	16	87.75

본 연구에서 얻어진 T-RFLP 결과를 기존에 알려진 nosZ gene들과 비교해 보기 위하여 기존에 보고된 nosZ gene의 종류에 대하여 조사하였고, 이것을 본 실험에서 사용하였던 4개의 제한 효소 인식 서열을 이용하여 잘라서 그 길이를 조사하였다. (table 3.35)

Table 3.24에서 보면, 178, 179bp 길이의 T-RF는 5개의 시료에 모두 존재하는 것으로 나타나 있고, 이것은 data 검색 결과, 이것은 해양의 sediment에서 분리된 sequence와 같은 T-RF 길이를 가지고 있었다. 이 길이의 T-RF가 특히 5번 슬러지(어시장 폐수 처리 슬러지)에서 높은 비율로 나타나고 있어서(36.38%) 해양의 탈질 미생물에 많이 분포하는 sequence임을 알 수 있었다.

또한, table 3.24에서 135, 136bp의 길이를 가지는 T-RF는 5번 슬러지(어시장 폐수 처리 슬러지)를 제외한 나머지 슬러지들에서 비교적 높은 비율로 나타나고 있어서 주목할 만 한데, 이것은 *Pseudomonas denitrificans*나 *Pseudomonas stutzeri* 등에서 나타나는 T-RF 와 비슷한 길이를 가지고 있는 것으로 나타났다.

그런데, 본 실험에서 존재하는 것으로 나타났으나, database에서는 보고되지 않은 T-RF들이 있는데(70, 243 T-RF 등), 이는 아직 연구가 되어야 할 탈질 미생물들이 자연계 안에 많이 존재하고 있는 것으로 생각된다.

Table 3.25. Restriction fragment of nosZ genes reported.

	Nos661F	Msp I	Rsa I	Hha I	HaeIII
AF016055	1~18	53	289	156	271
AF016057	1~18	53	286	186	150
AF016059	1~18	318	104	30	137
AF047429	1~18				
AF119918	1~18	53	621	39	182
AF119919	1~18	579	368	196	179
AF119920	1~18	79		250	74
AF119926	1~18	291	491	250	65
AF119927	1~18	291		204	153
AF119928	1~18	53	201	189	45
AF119930	1~18	291		270	45
AF119935	1~18	53	286	267	150
AF119936	1~18	288	365	285	261
AF119937	1~18	184	365	79	74
AF119944	1~18	193	470	285	176
AF119945	1~18	53	139	201	150
AF119948	1~18	53	365	109	150
AF119949	1~18	693	286	81	176
AF119950	1~18	53	615	193	150
AF119951	1~18	53	365	193	150
AF119952	1~18	576	470	153	176
AF119953	1~18	318	104	30	212
AF119954	1~18	53	139	567	150
AF390116	1~18	25	104	47	212
AF390117	1~18	145	53	30	99
AF390118	1~18		240	70	
AF390119	1~18		344	352	111
AF390120	1~18	53	278	285	150
AF390121	1~18		146	42	153
AF390122	1~18	432		42	153
AF390123	1~18	196		204	77
AF390124	1~18	288		39	176
AF390126	1~18	145	53	30	137
AF390127	1~18		104	29	137
AJ002531					
M22628	1~18	705	104	47	137
U47133					
X65278	1~18(15/18)	43	101	41	46
X74792	1~18(15/18)	591		30	153
AF119938	1~18	53	198	385	150

제 3 절 연구 결과

1. Fiber 형 이온교환수지를 이용한 이온교환공정의 최적화

가. 각 수지에 대한 파과실험결과 A520E, IRA 900, 그리고 Fiban A6는 각각 300 BV, 270 BV, 120 BV에 해당하였고, Column Test를 통하여 총 교환용량은 산출한 결과 각각 9.3, 10.56 및 3.05meq $\text{SO}_4^{2-}/\text{g}$ Resin이었다.

나. 1, 2, 및 3%의 재생액을 사용하여 칼럼으로부터 유출되는 재생폐액을 분석한 결과, 목적 이온기들을 수지로부터 집중적으로 탈리시킬 수 있는 재생농도는 NaCl 2%가 가장 적절하다고 판단되며, 이는 탈질 및 황산염환원 미생물에 있어서도 저해를 주지 않고 원활한 활성을 유지할 수 있는 농도이다.

다. NaCl 2%에서 적용가능한 완전 및 부분재생시간은 재생폐액의 총질산성질소의 농도를 기준으로, 95% 및 60%가 수지로부터 제거된 시간에 대해서 각각 60분과 30분이었다.

라. 섬유형이온교환수지 Fiban A6에 대한 단위무게당 통과수량은 재생농도 NaCl 2%, 재생시간 60분으로 하여 파과 및 재생추이를 관찰한 결과 처리수량은 0.8 (throughput Liter/g resin)이었다. 이는 수지의 단위무게당 질산성질소 제거량이 31.2 mg $\text{NO}_3\text{-N/g}$ resin으로 bead 형 수지에 비해 훨씬 높았다.

2. 생물학적 탈질공정을 이용한 재생폐액 재이용 기술 개발

가. 90% 파괴실험결과 Bentonite를 첨가한 복합담체가 첨가하지 않은 담체에 비해 약 60% 높은 탄성을 보여주면서 단일 슬러지상과 거의 유사한 탈질활성을 갖고 있어, 안정적인 미생물원으로써 재생폐액의 생물학적 처리효율을 극대화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

나. Alginate 3,000cps, CaCl₂ 1.0% 이상, Bentonite를 첨가한 조건에서 우수한 탄성과 점성을 지닌 담체가 성형되었다. 또한 고농도 질산염하에서 농화배양하여 분리하는 것이 우수한 탈질균주의 확보에 유리하다

다. 담체고정화시 담체 외부에 피복하는 슬러지 강제부착방식을 사용할 경우, 포괄고정법이나 자연부착법과 비교하였을 때, 탈질균의 활성이 48시간이내에 회복되었다. 이는 담체에 생물막을 고정화하는데 걸리는 시간과 시운전기간을 비약적으로 단축시킬 수 있으며, 담체 제조후 곧바로 이용가능하며, 탈질능력 역시 기존의 입상슬러지나 자연부착성 담체와 큰 차이가 없었다.

3. 탈질균주의 분리 및 슬러지균집 분석

가. 농화 배양을 통하여 높은 질산성 질소 농도에서, 호기적 탈질 활성이 우수한 1-11, 3-09 등과 같은 탈질 균주가 분리되었다.

나. 본 연구에서 사용한 탈질 슬러지의 분자생물학적인 분석 결과, 기존에 보고되었던 균주와 DNA의 T-RF가 확인되었다.

다. 본 연구에서 사용한 탈질 슬러지의 분자생물학적인 분석 결과, 보고되지 않았던 T-RF가 존재할 가능성이 많이 발견되었고, 클로닝 등을 통한 염기서열의 확보가 필요하다

3. 복합이온교환공정의 현장성능 검증

- 가. 섬유형 이온교환수지 Fiban A6에 대해 재생농도 NaCl 2%, 재생시간 60분으로 하여 파과 및 재생추이를 관찰한 결과 수지의 단위무게당 처리수량은 0.8 (throughput Liter/g resin) 이었다. 이는 bead type resin 보다 높은 효율을 나타내었으며, 이를 이용한 다양한 형태의 적용이 가능하다.
- 나. Alginate와 Acrylamid의 복합담체를 성형한 후 고염조건에 충분히 적응시킨 슬러지를 담체외피에 부착하여 탈질소 공정을 약 90일간 운전한 결과 HRT 7, R_N rate 1.9에서 각각 95 % 및 87 %의 양호한 질소 및 COD제거효율을 얻었다.
- 다. 동일한 방법으로 생물학적 탈황공정을 40일간 운전한 결과 HRT 8.4, R_s rate 0.3의 조건에서 sulfate 및 COD의 제거효율이 각각 61%, 71%으로 가장 양호하였다.
- 라. 염화바륨을 이용하여 황산이온을 화학적 침전법으로 제거할 경우, 염분과 에탄올이 첨가된 조건에서 $Ba^{2+} : SO_4^{2-}$ 의 비율이 1 : 1일 때 가장 낮은 잔류바륨 농도를 나타내었다.
- 마. 생물학적 탈질공정 이후 유출수의 황산이온을 제거하기 위하여, 생물학적 황산염환원과 바륨을 이용한 화학적 탈황법을 비교하였다. 초기 NaCl 2 %로 염보충없이 8회의 반복운전을 실시한 결과, 생물학적 황산염환원은 운전횟수가 반복됨에 따라 재생액내의 염소이온이 현저히 감소되었고, 황산이온이 5,000 mg/L까지 농축되었다. 염화바륨을 적용했을 경우 황산이온을 효과적으로 저감할 수 있었으며, 염소이온이 보충됨에 따라 염보충 주기를 크게 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

바. 생물학적 황산염환원 및 화학적인 염화바륨 침전법으로 각각 황산이온을 제거한 재생액을 이용하여 8회 동안 반복적으로 수지를 재생하고 파과실험을 실시한 결과, 화학적 침전법을 적용한 조건에서 수지의 교환용량저하가 관찰되지 않았다.

사. 염화바륨을 이용하여 황산이온을 제거할 경우 화학반응에서 염소이온이 생성되어 부가적인 염보충 효과를 가져와, 소금의 보충시기가 연장되며, 재생액의 직접적인 절감도 기대된다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 기술개발에 따른 기대효과

1. 이온교환공정에서 발생하는 수지 재생 폐액에 의한 지하수의 2차 오염방지, 방류수역의 부영양화 방지

2. 재생시 소모되는 NaCl의 양 감소 : 약 60 ~ 600 배 감소

	재생액의 NaCl 농도	재생액의 사용 회수
기존 공정	약 6 %	1
복합 공정	약 1 %	10 ~ 100
NaCl 감소량 (복합공정 개발의 경우)	약 6 배	약 10 ~ 100 배

3. 이온교환공정의 정착 : 오염된 지하수 처리기술로 정착

가. 관련산업의 생산성, 수익성 제고

나. 관련기술의 표준화

다. 정책 결정의 효율성, 안정성 증대

4. 미생물 고정화 기술의 표준화 및 사업화 : 생물공학적 오수 처리 기술의 획기적 발전 계기 마련

5. 농어촌 주민에게 맑은 물 공급

가. 정부의 맑은 물 공급 정책에 부응

나. 오염 원인에 의한 처리 기술 개발 표본 제시

다. 농어촌 주민의 생활 수준 향상

라. 무분별한 지하수원의 개발 방지를 통한 수자원의 보호 및 효율적 이용

6. 관련 기술의 내수 시장 확보 및 수출

가. 경제성 높은 순수 국내 기술의 개발,

나. green round에 걸 맞는 환경 기술의 구축 → 내수 시장 및 외국 시장 확보

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 기대 효과

가. 복합공정의 내수 시장확보 및 성장

· 재생폐액의 방류는 하천과 토양에 큰 피해를 줄 수 있으며, 이를 위한 수거체계 및 정부 및 지방자치단체의 지원도 마땅치 않은 국내 농어촌의 실정에서 발생하는 오염원을 자체에서 정화하고, 더 나아가 재생액으로 재이용함으로써 운전유지비 절감을 도모할수 있는 복합이온교환공정은 가용한 수자원이 갈수록 부족한 추세에 있는 우리나라를 비롯한 아시아지역 개발도상국들의 질산성질소 제거 방안으로써 확고한 위치를 차지할 것으로 확신한다.

· 본 연구에서 개발한 각각의 단위공정은 개별적으로 다양한 산업시설에서 응용될 수 있다. Fiber형 이온교환수지를 사용한 정수처리 공정은 다양한 Housing system에 적용이 가능하여 가정용정수기 뿐만이 아니라 고도정밀기술분야에 사용되는 초순수제조설비에도 응용이 가능하다. 미생물담체를 이용한 오·폐수처리공정 전반에도 사용이 가능한데, 특히 고농도의 질산성질소폐수처리에 가장 좋은 성능을 나타낼 수 있으며, 어시장가공폐수, 화약생산공정폐수, 화력발전소의 습식탈질탈황설비 폐수처리등 널리 응용이 가능하다. 더욱이 본 연구에서 개발한 담체 고정화방법 및 생산장치는 기존에 시판되고 있는 담체가 일정기간 생물막이 도포되는 기간을 요구하는 반면, 본 방법은 곧바로 이용될 수 있어 시운전의 용이성, 기간의 단축성을 가져와 기타 동종 분야의 핵심기술로 확립될 것으로 기대된다.

제 2 절 활용계획

· 공업화 및 산업화가 급속도로 진행되고 있는 중국이나 동남아시아 개발 도상국의 경우 점점 환경문제가 이슈화되고 있는 추세이며, 무조건적인 경제발전만을 목표로 매진하는 과정에서 발생하는 다양한 환경문제를 중요한 삶의 질을 높이는 차원에서 새로운 시각으로 접근하고 있다. 특히 자국내 주민들의 보건위생에 직접적으로 영향을 미치는 수질오염에 대해서 해마다 각국 정부 및 기관에서 우수한 해외 기술을 유치하는데 관심을 보이고 있다. 본 연구에서 개발한 복합이온교환공정은 동남아시아 지역 도서지방의 오염된 지하수를 정화처리하는데 직접적인 이용이 가능하며, 지리적으로 인접한 중국의 경우, 축산분뇨에 의해 오염된 농촌지역의 질산성질소제거 공정으로서 이용가능성이 매우 높다.

· 본 기술은 해외에 진출해있는 국내 엔지니어링 및 시공능력 보유 기업들과 연계하여 지방자치단위의 기술공모에 참여하거나, 현지 동종업계열 기업과 연계하여 플랜트를 건설하고 수익을 올리는 식의 산업화도 가능하리라고 여겨진다. 국내에서는 플랜트의 시공능력이 있는 기업들에게 기술이전 하여 산업화를 촉진시키는 것이 가능하며, 해외기술이전 역시 이 경우 상당한 규모의 기술이전료를 받을 수 있을 것으로 기대된다.

제 6 장 문헌연구

제 1 절 이온교환공정

1. 질산성질소 제거기술

질산성질소는 화학적으로 안정하고 낮은 potential을 갖는 용존성 이온이기 때문에 석회연수화(lime softening)나 여과와 같은 재래식 수처리 공정으로는 제거되지 않고, 전기투석(electrodialysis), 역삼투(reverse osmosis, RO), 생물학적 탈질(denitrification), 그리고 이온교환에 의해서만 제거가 가능하다.^{10, 11, 17, 19)} 전기투석과 역삼투는 질산성질소 뿐만 아니라 다른 이온도 제거가 가능하지만, 이온교환공정에 비해 비용이 더 비싸고 폐액도 더 많이 발생한다. 프랑스와 네덜란드와 같은 유럽에서는 생물학적 탈질소 원리를 이용하여 질산성질소를 제거하는 정수공정을 사용하고 있으나, 미국에서는 이 방법이 거의 사용되지 않고 있다.²⁰⁾ 일반적으로 지하수 내에 존재하는 질산성질소를 제거하는 목적으로는 이온교환이 가장 간단하고 효과적이며 경제적이다. 이온교환공정은 역삼투 보다 5배 이상 경제적이며, 생물학적 탈질에 비해서도 2.5~3배 저렴한 것으로 보고되고 있다.^{24~26)} 질산성질소 제거공정의 특성을 Table 6.1에 요약하였다.

2. 이온교환공정의 운전

Fig. 6.1은 단상(single bed) 이온교환공정의 일반적인 흐름도이다. 원수와 재생액은 하향류로 공급되며, 원수의 일부를 bypass시켜 이온교환칼럼을 통과한 처리수와 혼합하여 급수하는 기법을 사용할 수 있다.²⁸⁾ 이때 혼합된 물 내의 질산성질소 농도는 7 - 8 mg NO₃⁻-N/L 정도로 유지하는 것이 일반적이다.^{41, 44, 51)} 일반적인 이온교환공정은 service → backwash(역세척) → regeneration(재생) → rinse(세정)의 4 단계로 구성된다.

Table 6.1. Comparison of nitrate removal techniques

구분	생물학적 탈질	이온교환	역삼투	전기투석
원리	전자공여체로 유기물을 사용하여 생물학적으로 질산이온을 환원	음이온 교환수지에 흡착제거	역삼투막에 의한 질산이온의 제거	전기투석막에 의해 질산이온을 제거
처리 후 질소의 형태	질소가스	질산성질소	질산성질소	질산성질소
특징	질산성질소를 질소가스로 변환, 유지비용 저렴	신속한 반응속도, 부산물이 없음, 유지관리가 용이	부산물이 없음, 유지관리 용이, 적은 약품 사용	부산물이 없음, 유지관리 용이, 적은 약품 사용
문제점	잔존유기물의 제거, 다량의 잉여슬러지, 유지관리가 어려움	다량의 소금을 재생제로 사용, 고농도의 재생폐액발생	다른 염류도 제거, 농축액에 고농도 NO_3^- 함유, 고가의 처리비용	다른 염류도 제거, 농축액에 고농도 NO_3^- 함유, 고가의 처리비용

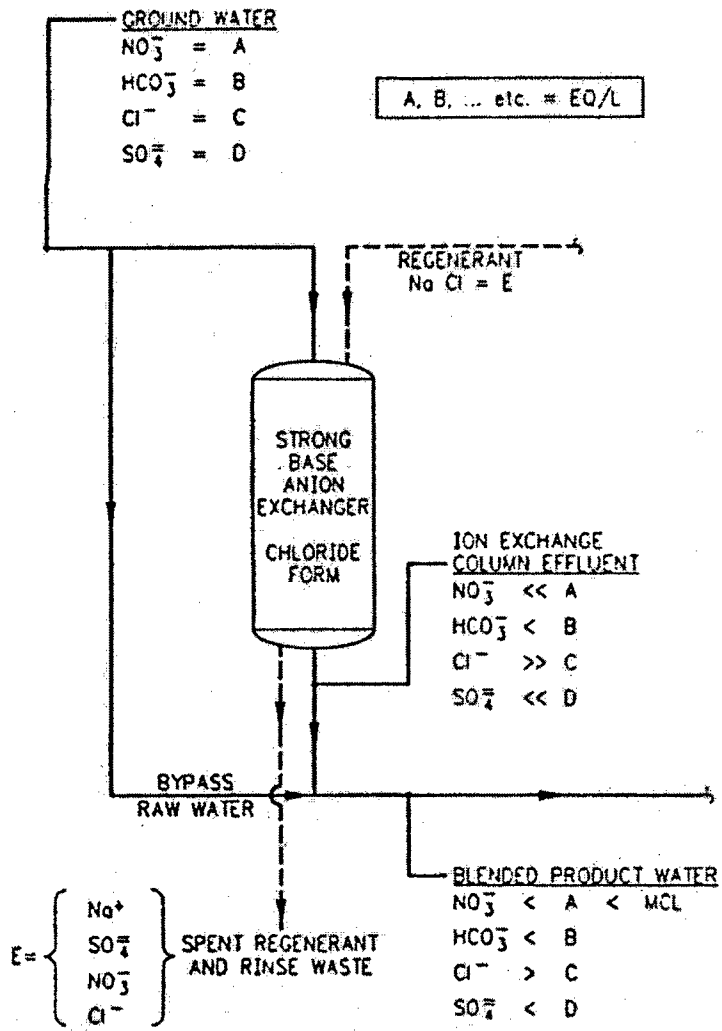


Fig. 6.1. Single bed ion exchange process

1) Service : 이온교환수지를 통과하는 원수중의 음이온이 수지의 염소이온과 교환되는 반응은 동적인 반응이기 때문에 컬럼 내 이온의 조성이 연속적으로 변한다. 이러한 변화를 나타낸 것이 fig. 6.2이며, 유입 원수에는 황산염이온, 질산이온, 염소이온, 그리고 중탄산이온이 존재하는 것으로 가정되었다. 일반적으로 음이온 교환반응은 양이온 교환과 달리 매우 빠르게 평형에 도달한다. Fig. 6.2의 A 단계에서 이온교환이 계속 진행된다면, 원수에 존재하는 음이온이 수지에 흡착되는 대신에 수지가 가지고 있던 염소이온이 유출된다. 한편, 수지에 부착되는 음이온도 선택도에 따라 분리가 되는 데(chromatographic separation), 가장 먼저 파파에 도달하는 이온이 중탄산 이온이고 (B), 그 다음에 질산이온이 파파되며(C), 최종적으로 선택도가 가장 높은 황산염이온이 파파되어 유출된다.²⁸⁾

2) Backwash : service가 진행되는 동안에 수지층에 침착된 이물질들을 씻어내기 위하여 상향류로 물을 통과시킨다. 이때 유속은 수지층이 50 - 80 % 정도 팽창하도록 유지하는 것이 적당하며, 수지층의 현탁물이 충분히 제거되면 역세척을 중지하고 재생 공정으로 전환한다.

3) Regeneration : 재생단계는 이온교환능이 소모된 수지를 소금용액과 반응시켜 수지에 부착된 음이온과 염소이온을 역교환시키는 과정이다. service 과정 동안에 수지에 부착된 음이온들이 재생액 내의 염소이온에 의해 교환되어 제거되므로, 재생폐액에는 황산나트륨, 질산나트륨, 그리고 염화나트륨이 존재한다. 이론적으로는 수지에 부착된 음이온들을 모두 염소이온으로 대체할 수 있지만, 완전한 재생에는 많은 양의 소금이 소모되므로 비경제적이다. 따라서, 다음 service 단계를 무리없이 진행할 수 있을 정도로만 재생시키는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

4) Rinse : 재생후 수지층 내에 잔류하는 염분을 세정하는 공정으로 보통 하향류로 운전하며, 완속세척과 급속세척으로 나누어 운전한다. 완속세척은 수지의 optimal contact를 확보하는 것이 목적이며, 급속세척은 수지층 내의 잔류염의 제거가 목적이다.

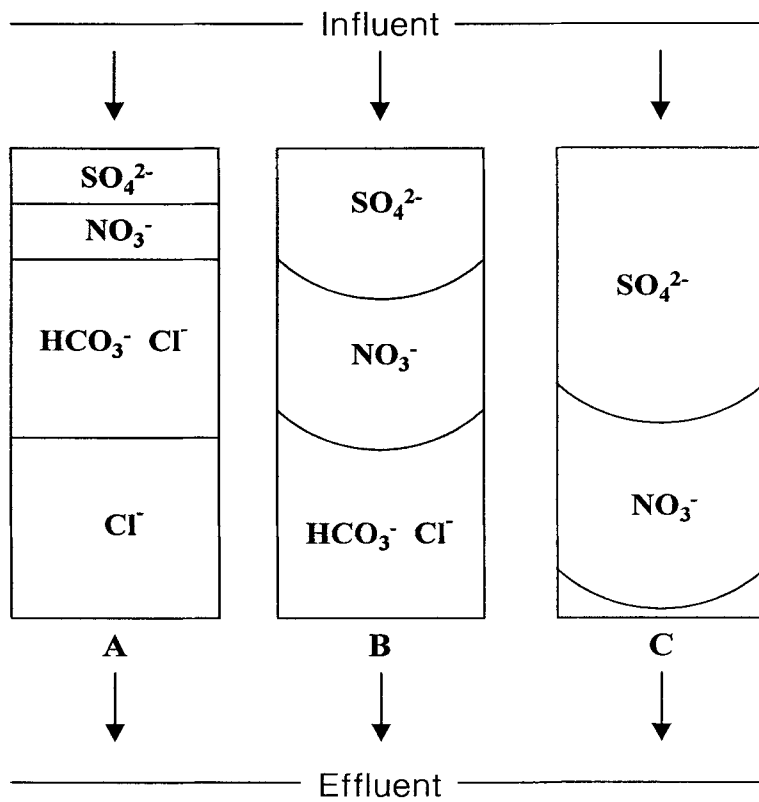


Fig. 6.2. Movement of ions through a resin column

3. 이온교환공정의 종류²⁴⁾

가. Fixed Bed Design

고정상 설계(fixed bed designs)는 고정되어 있는 반응기 내에 이온교환수지가 장착되어 있으며, 흡착과 재생단계 모두가 한 반응기 내에서 이루어지는 방법이다. 수지와 재생액의 접촉은 고정된 반응기를 통하여 재생액이 통과함으로써 재생공정이 수행된다. 이것은 가장 일반적인 형태의 설계이다.

1) Conventional Fixed Bed

연수화에 이용되는 가장 간단한 형태의 디자인이고 연수화를 위한 수지(양이온 수지)를 사용하는 대신에 음이온교환수지를 사용할 수 있다. 수지의 교환능이 소모되면 소금을 이용하여 하향류 재생 후 세정을 실시한다. 이 공정은 설계가 쉽고 공정의 운전 및 관리가 용이하다는 장점이 있지만, 값비싼 소금을 사용하고, 폐액의 처리에 드는 비용 면에서는 비경제적이다. 보통 운전 cycle은 흡착, 역세척, 재생, 그리고 최종 세정까지 순으로 구성된다.

2) Up-flow Regeneration Fixed Bed

이 방식은 향류 재생방식을 이용한다. 반응기와 밸브 내의 분배기는 이 설계의 중요한 특징이다. 이 설계의 장점은 층 바닥에 있는 수지가 실질적으로 모든 질산성질소를 제거할 수 있다는 것으로 service 단계에 있을 때 처리수 내에는 질산성질소가 거의 없다. 두 번째 장점은 재생이 시작될 때 수지내의 질산성질소가 수지층의 상단에 가장 많이 집적되므로 재생시 질산성질소의 제거가 용이하고 좋은 재생효과를 얻을 수 있다. 일반적으로 이 방식은 낮은 질산이온농도의 물을 생산할 수 있는데, 원수와 처리수를 수질기준의 부합되는 수준에서 혼합하는 blending이 가능하다.

3) Fixed Bed With Partial Regeneration and Declassification

이 공정은 캘리포니아의 McFarland에서 USEPA에 의해 개발되어 원수에 황산이온이 존재하는 여러 지역에서 사용되었다. 이 공정은 소금 및 폐액의 양을 최소화하기 위한 설계가 특징이며, 기존의 공정들에 비해 좀 더 복잡하다. 재생방식이 병류재생이므로 수지층 말단에 완전히 제거되지 않은 질산성질소가 남게 되는데, 이를 함유하고 있는 수지를 급속역세정 단계에서 살수기 및 두 갈래로 분기된 수집기에 의해 충분한 혼합을 하게되면 운전 초기 질산성질소의 높은 누출을 방지할 수 있다. 이 방식은 부분재생방식을 위한 전형적인 설계이고, 처리된 유출수는 수질기준 이내에 포함되도록 설계되는 것이 특징이다.

나. Moving Bed Design

이동상 설계는 수지층이나 그 일부분이 공정사이클 내에서 순환되는 시스템이다. 예를 들면 흡착을 위한 수지탑과 재생을 위한 수지탑이 별도로 분리되어 있는 설계도 이 경우에 해당한다. 이동상 설계의 장점 중 하나가 수지량이 적게 소요되는 것이다.

1) Loop Design

이 공정은 moving package bed, 또는 Higgins나 Asahi design으로 불린다. Higgins loop reactor의 경우 첫 번째 수지조에서 하향류로 흡착이 이루어진다. 그런 다음 수지층의 상부가 재생조로 이동되고 재생된 수지는 첫 번째 수지조의 하부로 이송된다. 흡착과 재생이 동시에 진행되는 공정으로 재생효율이 높고 chaneling이 발생하지 않으며, 수지량과 유지비가 적게 소요된다는 장점이 있다. Asahi design은 향류 방식의 흡착 및 높은 유속을 사용하며, 흡착조의 상단에서 수지층은 유동화에 의해 재생조로 이동한다. 장점은 수지가 기계적 펌핑이 아닌 유동화에 의해 이송된다는 것을 제외하고는 Higgins reactor와 동일하다

2) Carousel design

이 공정은 비교적 작은 용량의 수지조를 회전목마형태의 원반에 16개의 수지조를 배열하여 흡착 및 재생 등의 공정을 연속적으로 수행한다. vessel 1-10까지의 구간은 원수를 공급하고, vessel 10-15까지는 재생공정을 수행하며, 마지막 구간은 세정액을 공급한다. 이 공정은 재생액과 세정액을 용이하게 재활용할 수 있도록 배관이 배열되어 있어 아주 높은 재생효율을 갖고 있으며, 매우 적은 재생폐액을 발생시키는 것이 장점이다. 이상과 같은 이온교환공정의 종류를 Table 6.2에 요약하였다.

Table 6.2. Classification of Nitrate ion Exchange Process(NSS, 1998).

Bed type		Advantage	Disadvantage	operational sequence
Fixed Bed	Conventional	low capital cost, simple design, and same to water softner	excessive salt use, and waste-brine production	service → backwash → regeneration → rinse
	Upflow regeneration	low nitrate in the product water by-pass blending technique	greater salt demands, and brine channeling	service → backwash → regeneration → rinse
	Partial regeneration and declassification	more complex design, and low nitrate leakage	more efficient use of brine, and less waste production	service → backwash → partial regeneration → declassification → rinse
Moving Bed	Higgins design	avoid channeling problem, lower resin inventories, and low capital costs	high prime plant cost	service ↑ ↓ regeneration
	Asahi design	avoid channeling problem, lower resin inventories, and low capital costs	complex operating and high prime plant cost	service ↑ ↓ regeneration
	Carousel design	the highest regeneration efficiency and lowest waste water production	highest plant cost and economical at largest plant	service ← rinse ↘ ↗ regeneration

제 2 절 이온교환능의 제고

1. 황산염이온의 영향

원수에 존재하는 모든 음이온은 정도에 차이는 있지만 수지의 교환능을 소모하기 때문에 결국 질산성질소의 제거효율을 저하시키는 역할을 한다. 염소이온과 중탄산이온은 영향이 적지만, 황산염이온은 큰 영향을 미친다. Fig. 6.3은 음이온 교환수지로 지하수를 처리할 때 이온교환칼럼 유출수의 음이온 농도를 분석한 결과이며, Fig. 6.4는 황산염이온이 질산성질소의 파괴점에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 일반적으로 질산성질소가 파괴되기 직전에 pH가 원수 수준으로 증가하는 현상을 관찰할 수 있는데, 이는 중탄산이온의 용출에 기인한 것이다. 따라서, 이온교환칼럼 유출수의 pH나 전기전도도를 모니터링 함으로써 질산성질소의 파괴를 예측할 수 있다.³⁾

한편, Fig. 6.4의 경우 황산염이온 농도가 43에서 310 mg/L로 증가하면 처리수량이 400 에서 180 BV(bed volume)으로 감소하는데, 이는 일반적인 강염기성 음이온수지에 대해 선택도가 더 큰 황산염이온이 수지에 흡착되어 있던 질산성질소를 대체하기 때문이다. Table 6.3은 양이온과 음이온의 상대적인 선택도 관계를 나타낸 것으로, Na^+ 과 Cl^- 을 기준으로 다른 이온들의 선택도를 비교하였다. Table 6.3에서 보는 바와 같이 일반적인 강염기성 음이온교환수지에 대한 황산염이온의 선택도는 질산이온에 비해 3 배 정도 더 크다.

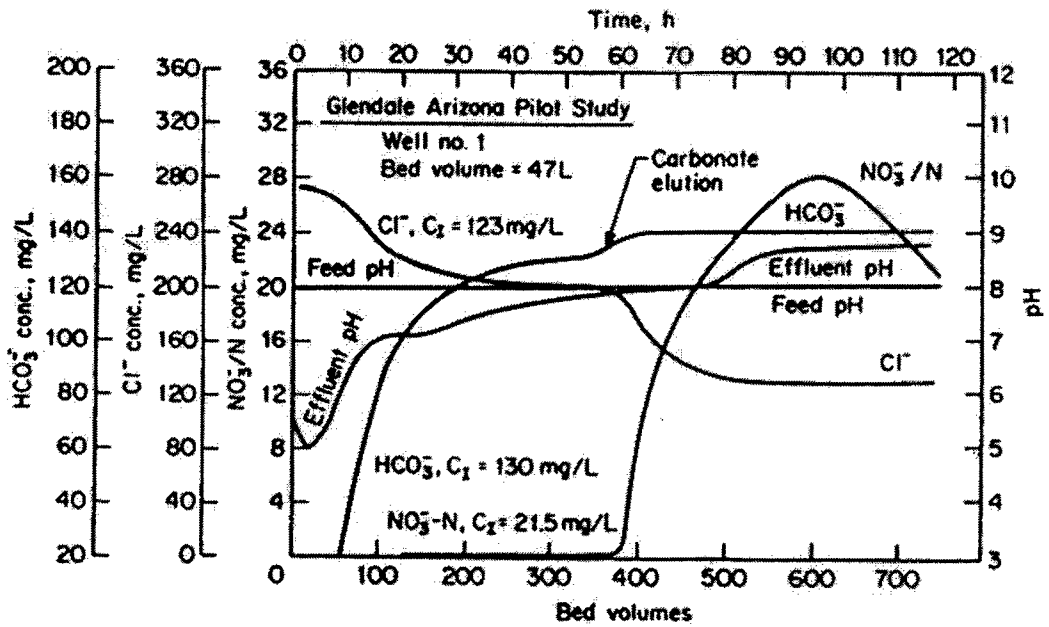


Fig. 6.3. Breakthrough curves for nitrate and other anions following complete regeneration of type 2 gel SBA resin in chloride form. C_1 = influent concentration

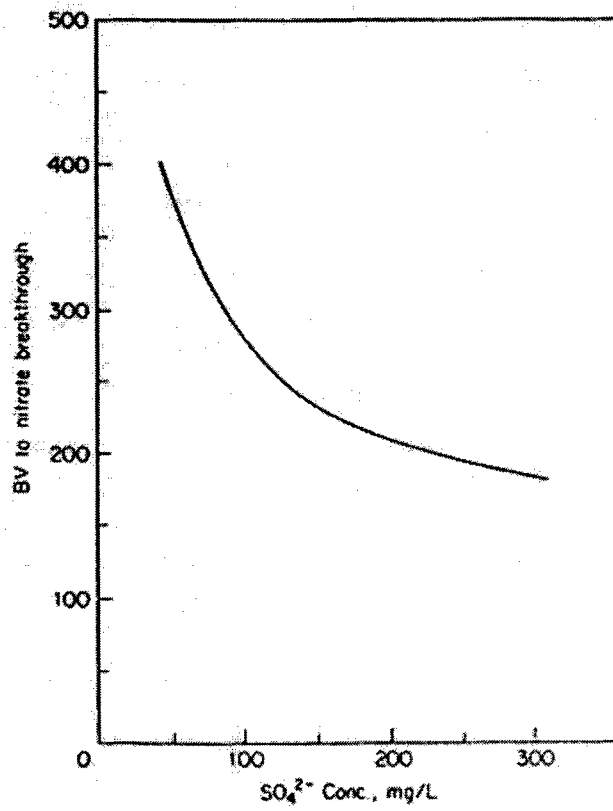


Fig. 6.4. Effect of sulfate concentration on nitrate breakthrough for source and sulfate-spiked Glendale water

Table 6.3. Relative affinities* of ions for resins

Strong-acid cation resins †		Strong-base anion resins §	
Cation i	α_{i/Na^+}	Anion i	α_{i/Cl^-}
Ra ²⁺	13.0	CrO ₄ ²⁻	100.0
Ba ²⁺	5.8	SeO ₄ ²⁻	17.0
Pb ²⁺	5.0	SO ₄ ²⁻	9.1
Sr ²⁺	4.8	HSO ₄ ⁻	4.1
Cu ²⁺	2.6	NO ₃ ⁻	3.2
Ca ²⁺	1.9	Br ⁻	2.3
Zn ²⁺	1.8	HAsO ₄ ²⁻	1.5
Fe ²⁺	1.7	SeO ₃ ²⁻	1.3
K ⁺	1.67	HSO ₃ ³⁻	1.2
Mn ²⁺	1.67	NO ₂ ⁻	1.1
Mg ²⁺	1.6	Cl ⁻	1.0
NH ₄ ⁺	1.3	HCO ₃ ⁻	0.27
Na ⁺	1.0	CH ₃ COO ⁻	0.14
H ⁺	0.67	F ⁻	0.07

*Above values are approximate separation factor for 0.01N solution

(TDS = 500 mg/L as CaCO₃).

† SAC resin is polystyrene divinylbenzene matrix with sulfonate functional groups.

§ SBC resin is polystyrene divinylbenzene matrix with -N⁺(CH₃)₃ functional groups, i.e., a type 1 resin.

2. 재생방식의 비교

일반적으로 흡착된 질산이온의 95 % 이상을 제거하는 것을 완전(complete) 재생이라 하는데, 재생액 농도가 낮을수록 효과적이다. 완전재생은 재생시간이 많이 걸리고

재생폐액 발생량이 많지만, 염분농도가 상대적으로 낮기 때문에 재생폐액의 생물학적 탈질소가 상대적으로 용이하다는 장점이 있다. 완전재생은 NaCl 소모량 측면에서 비효과적이지만, 후속 service 과정에서 질산이온의 누출(leakage)을 최소화할 수 있다. 그러나, 일반적으로 7 mg NO₃-N/L 정도까지의 누출은 음용수질 기준 이하이므로 반드시 완전재생이 필요한 것은 아니다.

한편, 수지에 교환된 질산성질소의 60 % 정도만을 재생시켜 이온교환공정을 운전하는 재생방법을 부분(partial) 재생이라고 하는데, 부분재생은 원수의 특성과 허용가능한 질산이온의 누출에 좌우된다. 부분재생을 사용할 때는 재생후에 수지층을 완전히 교반하여야 누출을 방지할 수 있다. 부분재생은 완전재생에 비해 NaCl 소모량을 40 % 정도 절감할 수 있으나, 질산이온의 누출로 인해 bypass blending을 사용하기 어렵다는 단점이 있다.⁴³⁾

통수방향에 따라 재생방식을 나누어보면 병류재생(cocurrent regeneration)과 향류재생(countercurrent regeneration)으로 구분할 수 있다. Fig. 6.5에 재생과정에 따른 향류재생과 병류재생의 수지과과변화를 비교하였다. 병류재생방식은 처리수의 방향과 재생제의 투입방향이 같은 방식으로 재생종점에서 하단부에 미재생된 수지층이 존재하게 된다. 따라서 초기 순도가 떨어지게 되고 고순도의 처리수를 얻기 위해서는 재생제를 많이 투입해야 하는 문제가 있다. 실제로 순도가 향류재생방식에 비하여 떨어진다는 문제점이 있지만, 부분재생법을 이용하여 질산성질소를 처리하는 경우 병류재생방식이 유리하며 장치의 내부구조가 향류재생방식에 비하여 간단하므로 많이 사용된다.

향류재생방식은 처리수의 방향은 하향류, 재생제의 투입방향은 상향류로서 통수방식과 재생방향이 반대이다. 향류재생방식은 병류재생방식에서 발생하는 하단부에 미재생된 수지층이 존재하지 않으므로 이온교환수지의 유효이용이 가능하며, 재생제가 절감되며 재생시간이 단축된다. 또한 초기에 고순도의 처리수를 얻을 수 있으며 세정수량이 절감된다.

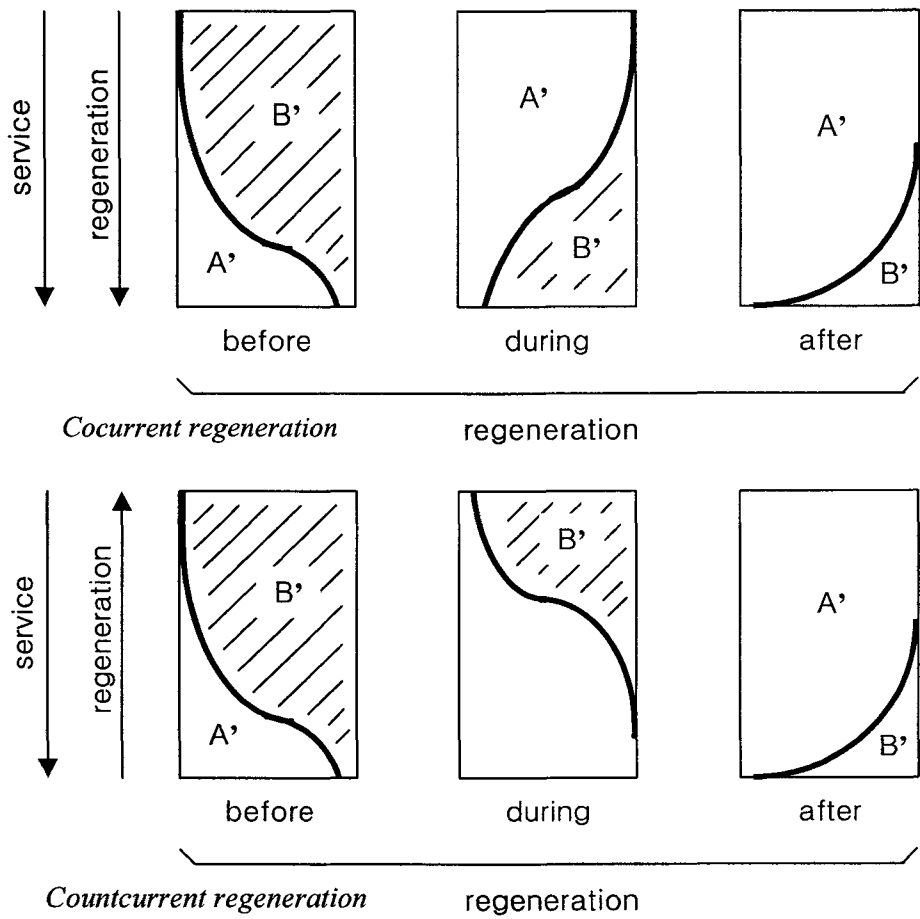


Fig. 6.5. Flow diagram of cocurrent and countercurrent regeneration processes
 (A' : removing ion, B' : exchanging ion)

제 3 절 재생폐액의 절감 및 재이용

1. 재생폐액의 처분

이온교환수지의 재생과정에서 발생하는 재생폐액에는 고농도의 질산성질소가 농축되어 있기 때문에 적절히 처리되지 않고 방류될 때는 수계의 부영양화와 토양오염 요인이 될 수 있다. 또한, 재생액의 제조에 다량의 소금이 사용된다는 점을 고려하면, 재생폐액의 과도한 발생과 이에 대한 처리비용은 전체 공정의 운영비 측면에서도 부정적인 요소가 된다. 일반적으로 음이온 교환수지의 재생에는 50 - 100 g/L의 소금용액이 2 - 4 BV/hr의 유량으로 30 - 60 분간 투입된다.^{25~26)} 이렇게 발생하는 고농도 재생폐액은 전체 처리수량의 0.8 - 2.0 %이며, 세척수량이 포함될 경우 그 양은 약 3 %까지 증가한다. 이온교환공정의 재생폐액과 관련한 제반 문제점을 극복하기 위하여 현재까지 외국에서 시도된 공학적인 방법으로 재생에 소요되는 소금을 회수하여 다시 재생에 재이용함으로써 공정의 운영비를 절감하려는 시도가 80년대 중반이후 van der Hoek 및 Clifford 등에 의해서 시도되었다.^{3~5, 25~27)} 이들은 재생폐액을 재활용하기 위하여 다양한 형태의 반응기를 이용하여 생물학적 탈질공정과 이온교환공정을 결합하여 운전하였다.

2. 고염조건에서 생물학적 탈질소에 의한 재생폐액 내 질산성질소의 제거

탈질화는 질산 및 아질산을 기체 질소화합물로 전환시키는 공정으로서 탈질반응이 발생하는 우선 조건은 무산소 조건과 충분한 질산염의 확보에 있다. 탈질미생물의 생화학적인 반응경로는 혐기성이 아니며, 단순히 호기성 반응경로가 변형된 형태를 띠고 있다. 탈질반응은 질산이 아질산으로, 아질산이 질소가스로 변환되는 2단계의 호흡과정과, anoxic 상태에서 생성된 암모니아가 박테리아의 세포합성에 이용되는 동화과정으로 구분할 수 있다. 질소가스로의 환원을 위해서 미생물은 acetic acid, citric

acid, acetone, methanol, 그리고 ethanol과 같은 탄소원(electro donor)을 필요로 하며, 이 중에서 경제적인 이유로 methanol이 주로 사용되고 있다. 하지만 음용수의 처리를 위해 탈질공정을 이용할 경우, 소화되지 않은 methanol의 유출로 인한 잠재적인 독성의 위험이 있으므로 미국이나 프랑스 등지에서는 acetic acid나 ethanol만을 사용하도록 규제하고 있다.²⁰⁾

고농도의 염분을 함유하고 있는 이온교환 재생폐액을 처리할 경우 3 % 이상의 염농도에서는 탈질미생물이 피해를 받는다고 보고되어 있다. 다양한 형태의 생물학적 탈질공정을 이용하여 고농도의 질산성질소를 효과적으로 제거하기 위한 연구가 진행되었는데, upflow sludge blanket reactor(USBR), sequencing batch reactor(SBR), 그리고 fluidized bed reactor등을 이용하여 500에서 900 mg NO₃⁻-N/L 정도의 질산성질소를 효과적으로 제거하였다.^{5, 27, 36, 39)} 이들 반응기는 미생물이 접촉할 수 있는 fixed-film을 갖고 있는 것이 장점이며, 특히 biomass control은 이온교환 재생폐액으로부터 고농도의 질산이온이 탈질될 때 중요하다. Clifford와 Liu는 0.5N NaCl과 835 mg NO₃⁻-N/L 이상을 함유하고 있는 재생폐액을 탈질시키기 위해 혐기성슬러지를 주입한 lab-scale의 SBR(sequence batch reactor)을 사용하였다.³⁰⁾ pH 8.0에서 9.2 사이의 범위에서 Van der Hoek 등이 실험한 결과, 높은 pH 조건에서도 탈질반응은 별다른 영향없이 수행되었다.²⁷⁾ Clifford 와 Liu는 SBR을 이용하여 각각 0.25N과 0.5N의 고농도 염분이 생물학적 탈질에 주는 영향에 대해서 연구하였는데, 염분이 없는 공시체에 비해 0.5N에서의 탈질능은 단지 10 %만이 저하되었다. Methanol을 탄소원으로 하여 산출된 최적 R비(g CH₃OH/g NO₃⁻-N)는 2.7이었으며, 95 % 이상의 제거효율을 보인 HRT는 8시간이었다. 인위적인 pH 조작을 하지 않은 조건에서, 재생사이클이 반복됨에 따라 재생폐액 내의 염은 황산염의 축적으로 인하여 15번 정도까지 재생이 가능하였다.⁵⁾

한편 Van der Hoek 등이 USBR(upflow sludge blanket reactor)을 사용하여 슬러지를 25 g NaCl/L까지 단계적으로 고농도 염분에 순응시켰을 때, 3주 후에 탈질효과가 40 % 에서 60%으로 증가하였다.⁵⁾ 또한 황산염의 축적으로 인한 영향을 저감시키기 위해 질산성질소 선택수지를 이용하여 이온교환과 생물학적 탈질을 결합하여 실험한 결과, 황산염의 영향을 배제할 수 있었다.

중속영양미생물에 의해 탈질반응이 진행될 때 에너지원 및 전자공여체로서 유기탄소원을 필요로 한다. 이 때 탄소원을 선택할 때 탄소원의 가격과 반응속도, 그리고 미생물의 전자공여체 이용도 등을 고려하게 되는데 상대적으로 경제성과 탈질효율을 만족하는 메탄올을 주로 사용한다. 하지만 과량의 탄소원이 주입되지 않도록 적절한 수준의 주입률을 산출하는 것이 더 중요한데, 적정탄소원의 양은 C/N비에 의해 결정할 수 있다. Cliford 등의 실험결과에서는 NaCl 3 %에서 SBR로 질산성질소를 제거하였을 때 최적 R(CH₃OH/NO₃⁻-N)비는 2.7이었으며, Van der Hoek 등이 USBR에서 높은 pH 조건으로 질산성질소를 제거한 실험의 경우 NaCl 10 g/L의 염 농도하에서 2.23이 최적 R 값으로 산출되었다. 일반적으로 완전한 탈질효율을 얻기 위한 R비는 2.5~3.0의 범위에 있으며, 95 %의 탈질효율을 나타내는 R값은 3.0으로 보고되어 있다.⁵⁾

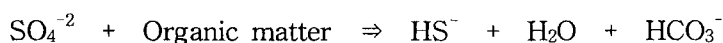
3. 황산염 환원균에 의한 황산염의 제거

이온교환 재생폐액 내에 고농도로 축적되는 황산염을 제거하기 위해 황산염환원균(sulfate reduction bacteria, SRB)를 이용한 사례는 없지만, 이온교환 재생폐액의 특성상 황산염환원균이 성장할 수 있는 생리적인 조건과 잘 부합되므로 황산염의 제거에 이용할 수 있다고 판단된다. 황산염환원균에 대한 일반적인 특성과 성장인자 및 저해인자를 간단히 알아보았다.

가. 물질대사특성

유기물 산화로 성장에너지를 얻는 절대혐기성인 황산염환원균은 유기물분자로부터 수소원자를 제거하고, 최종 전자수용체로서 황산염을 이용한다.

SRB



입의성 미생물이며 호기환경을 더 좋아하는 탈질작용 미생물과 다르게, SRB는 용존산소와 질산염이 없는 곳에서 단지 황산염을 이용한다. 황산염환원균은 유기산

(lactate, pyruvate, formate, and malate), 휘발산(acetate), 그리고 알콜(ethanol, propanol, methanol, and butanol)과 같은 저급 탄소원을 우선적으로 이용한다. 이러한 저급탄소원들은 탄수화물, 단백질, 그리고 지방이 혐기성 분해되는 과정에서 형성되므로 황산염환원균은 최종 분해역할을 수행한다. 황산염이온은 자연수에 존재하는 주요 음이온 중의 하나이며, 화학적으로 매우 안정된 물질이다. 황산염환원균은 전자수용체로서 아황산염이나 티오황산염을 이용하는데, 유기전자공여체와 아황산염 또는 티오황산염의 존재하에서 이들 황산화물들을 불균화한 후 형성된 황산염과 함께 유기물을 산화하게 되며, 전체반응은 HCO_3^- 와 HS^- 같은 H^+ 를 소모하는 이온을 생성시킨다 (Table 6.4 참고).¹⁸⁾

Table 6.4. Metabolic Reaction and Free Energy Changes for SRB.

Equation	Reaction	Free energy (KJ/mol)
1	$3\text{LA}^- \rightarrow 2\text{PA}^- + \text{HA}^- + \text{HCO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-165
2	$2\text{LA}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HA}^- + 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-189 ^a
3	$4\text{PA}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{HA}^- + 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+$	-151
4	$\text{HA}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-60 ^a
5	$\text{HA}^- + 4\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HA}^- + \text{HCO}_3^- + 4\text{HS}^- + \text{CO}_2$	-24
6	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$	-152
7	$\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-172 ^a

Note : LA^- , $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ (lactate) : PA^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ (propionate) :

HA^- , CH_3COO^- (acetate)^a Corrected to pH = 7

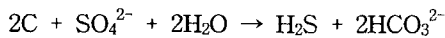
문헌에서 보고된 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 및 $\text{Alk}/\text{SO}_4^{2-}$ 의 화학양론적 값의 비율을 Table 6.5에 요약하였다. 황산염환원균의 이론적인 COD요구량은 Table 6.5에 방정식 (a)을 기준으로

로 0.67 mg COD/mg SO₄²⁻이며, 탄소원과 반응조 형태에 따라 0.7~1.5 mg COD/mg SO₄²⁻의 범위를 갖는다.

Table 6.5. Stoichiometric COD/SO₄²⁻ and Alk/SO₄²⁻ values for sulfate reduction

Ratio	system	substrate
mg COD/mgSO ₄ ²⁻ ^a		
0.92	CSTR ^b	
0.89-1.42	CSTR	Fatty acid
0.82-1.77	Upflow packed-bed	Oil refining
0.97	Biofilm	Acetate
mg CaCO ₃ Alk / mgSO ₄ ²⁻ ^a		
105	CSTR	
0.61	Biofilm	Acetate
1.4	Batch, synthetic media	Ethyl alcohol
2.2	Batch, synthetic media	Formate
0.84	Batch, clay-loam soil	
1.02	Batch, sandy soil	

^a Based on the empirical equation



Theoretical value :

mg COD/mg SO₄²⁻ : 0.67(dependent on C source and product formation) ; 64/96

mg CaCO₃ ALK/mg SO₄²⁻ : 1.04 as CaCO₃/SO₄²⁻ ; 100/96

^b CSTR, Continuous Stirred-Tank Reactor

나. 성장인자

황산염환원균의 황산염 환원반응은 임계용존산소농도 1.0 mg/L 이하에서 진행된다. 1.0 mg/L이상의 용존산소농도에서는 산화환원전위(redox potential)의 증가와 *Desulfovibrio*의 방해 때문에 황산염 환원이 저해를 받는다. 해양퇴적물에서 황산염

환원에 대한 Q_{10} 값은 2 - 3.9의 범위를 갖는데, 이는 낮은 온도에서 온도가 10 °C 증가하면 황산염환원율이 2 - 3.9 배 증가함을 의미한다. 100°C 근처나 5 °C 이하에서 황산염환원균은 성장하지 못하며 대부분은 45 °C 이상의 온도에서 빨리 사멸된다. Visser 등이 UASB를 이용하여 중온(30 °C)의 시스템에서 온도영향을 연구한 결과, 45 °C의 온도에서는 결정적 영향을 주지 못하고, 55 - 65 °C 온도에서는 처리효율이 크게 감소했다.¹²⁾ 황산염환원균은 탈질미생물과 마찬가지로 pH 7 정도의 환경을 좋아하며, 적정 pH 범위는 7.5 - 8이다. 보통 pH 5.5 이하와 9 이상에서는 저해를 받는 것으로 알려져 있다.

제 4 절 이온교환공정 운전사례

캘리포니아의 McFarland에서 진행된 질산성질소 제거용 이온교환공정 연구는 이온교환공정의 발전에 크게 기여하였으며, 이후 미국에서 건설된 이온교환시스템의 기초가 되었다.¹³⁾ 이 연구는 EPA의 지원을 받아 1978년 6월부터 3년간 진행되었으며, Boyle Engineering의 기술자들이 공동연구 형식으로 참여하였다. 이 연구의 목적은 질산성질소에 오염된 지하수를 가장 효과적으로 처리할 수 있는 공정을 선정하는 것이었으며, 이를 위하여 이온교환, 역삼투(reverse osmosis, RO), 그리고 이온교환과 역삼투가 연속적으로 결합된 공정을 비교하였다. 연구결과는 이온교환공정이 가장 경제적이고 실용적인 처리공정이라는 사실을 확인하였는데, 이온교환공정의 건설 및 유지관리비(재생폐액 처분비용 제외)는 역삼투공정의 1/5에 불과한 것으로 추정되었다. 이 연구에서는 질산성질소 선택수지에 관한 연구와 재생비용 절감을 위한 부분재생법이 연구되어, 이들 요소기술이 실용화되는데 크게 기여하였다.

3 기의 이온교환탑으로 구성된 McFarland 처리장은 2 기가 가동중일 때 1기를 재생하는 방식을 택하였으며, 가동중인 2 기도 “lead/lag”로 구분함으로써 처리수의 수질이 일정하도록 하였다(fig. 6.6 참고). 또한, 소금 소모량과 재생폐액 양을 줄이기 위하여 부분재생을 적용하였으며, 최종 처리수의 NO_3^- 농도를 약 35 mg/L로 맞추기 위하여 18 - 30 mg NO_3^- /L 정도로 유출되는 처리수와 원수를 혼합(blending)하는 기법을 적용하였다. Table 2.6은 McFarland에서 진행된 용량 1 MGD(약 3800 m³/d)의 이온교환공정 2기에 관한 정보를 요약한 것이다. Table 6.6에서 Well 4의 효율이 상대적으로 더 낮고 운전비가 더 높은 것은 원수의 황산염이온 농도가 더 높았기 때문이다. McFarland 처리장에서 발생한 재생폐액은 하수거로 방류되어 하수처리장에서 처리되었다. 1987년에 캘리포니아의 La Crescenta에서도 이온교환시스템이 건설되어 Crescenta Valley County에 의해 운전되었다. 다음 Table 6.7에 Crescenta 처리장의 규모와 비용을 수록하였다. 처리비용이 McFarland 보다 높은 것은 투자상환비가 포함되어 있기 때문이며, 재생폐액을 바다로 방류시키기 위한 별도의 관거공사에 적지 않은 공사비가 소요되었다. Crescenta 처리장의 예는 재생폐액 처분비용이 전체 처리장의 건설비용과 정수 단가에 적지 않은 영향을 미친다는 사실을 보여주고 있다.

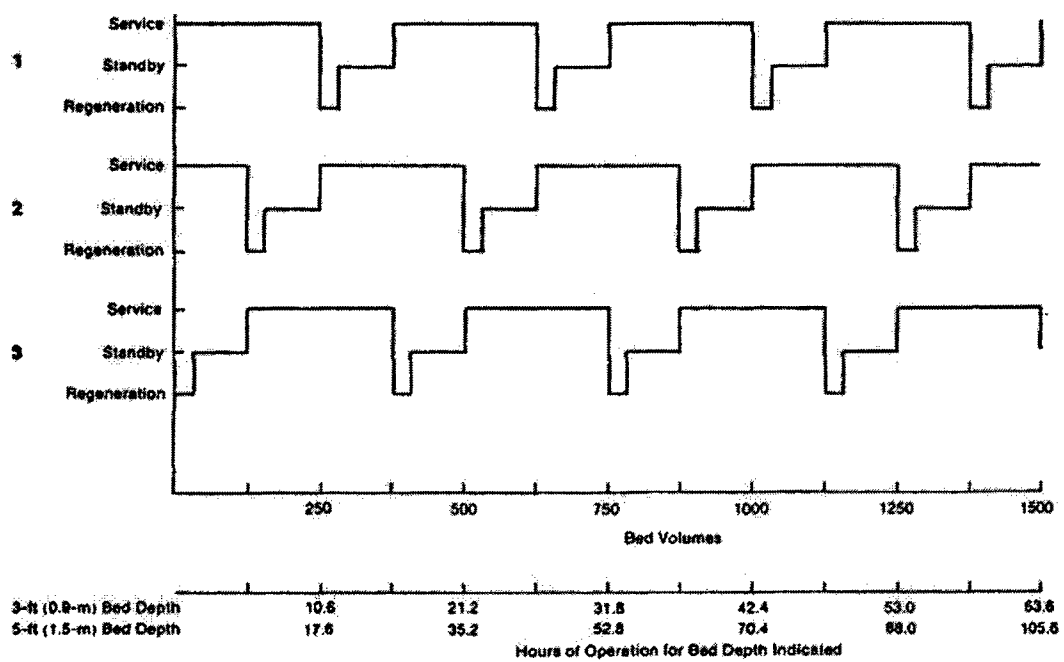


Fig. 6.6. Recirculating operation using three ion exchange towers
(lead/lag/standby mode)

Table 6.6. McFarland Plant Data

	well 2 plant	well 4 plant
year of construction	1983	1987
plant cost	\$400,000	\$400,000
capacity	1 MGD	1 MGD
Cost/gal capacity	40 cent	40cent
vessel, diam. ft	6	6
st. ht. ft.	10	6
No. of vessels	3	3
Bed depth	3 ft	3 ft
source water	Local groundwater	Local groundwater
Untreated mg/L(ave.)		
Nitrate(as NO ₃ ⁻)	60	64
Sulfate	100	155
Chloride	77	70
Bicarbonate	100	70
Treated mg/L (ave.)		
Nitrate(as NO ₃ ⁻)	30	30
Ave. % treated	61	58
Operating cost	\$71/MG(\$23.1/AF)	\$88/MG(\$28.6/AF)
(Does not include capital repayment costs)		

캘리포니아의 Grover 시도 질산성질소에 오염된 지하수를 처리하기 위하여 1989년에 이온교환시스템을 운전하였다. 3 공의 지하수로부터 양수된 원수에는 NO₃⁻가 80 - 130 mg/L로 존재하였으며, 이온교환탑의 직경이 9 ft이라는 점을 제외하면 La Crescenta 처리장과 유사한 규모로 건설되었다. 처리장 투자비는 \$850,000이었으며, 처리 단가는 37 cents/gallon으로 McFarland 처리장과 비슷한 수준이었다. Grover 처리장의 경우 재생폐액 처리용 관거공사가 필요하지 않았다. 한편, New York 주의

Garden City Park(1969년), Iowa 주의 Lewis(1979년)와 Des Moines(1992년), 프랑스의 Plouvenz Lochrist(0.11 MGD), Miniv(0.45 MGD), Ormes doud Volzie(0.21 MGD), 그리고 독일의 Bad Rappenu(1.08 MGD) 등에서도 질산성질소 제거용 이온교환공정이 건설되었다.²⁸⁾

한편, 충남 서산시 운산면 원평리에서도 질산성질소 제거용 이온교환공정이 (주)일류기술에 의해 설계 시공된 바 있으며, 현재 정상적으로 운전되고 있다. 처리대상 원수의 NO₃⁻ 농도는 약 130 mg/L이며, 처리용량은 약 40 m³/day이고, macroporous type의 질산성질소 선택수지 A520E를 사용하여 운전하고 있다.

Table 6.7. La Crescenta Plant Data

Year of construction	1987
plant cost	\$1,450,000 includes waste disposal system
Capacity	2.7 MGD
Cost/gal. capacity	53.7 cents
Vessels	9.5 ft D. 10 ft SH
No. of vessels	3
Bed depth	4ft
Source water	local groundwater
Untreated mg/L (ave.)	
Nitrate (as NO ₃)	70 to 100
Sulfate	100
Chloride	70
Bicarbonate	190
Treated mg/L (ave.)	
Nitrate	30
Ave. % treated	80
Total treatment cost	\$369/MG (\$120/AF)
(includes capital repayment costs)	

제 7 장 참고문헌

1. Amann, R. I., Ludwig, W., and Schleifer, K. H., "Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation *Microbiol*", Rev. 59: 143-169, 1995.
2. Brodelius, P., Mosbach, K., "Immobilization Techniques for cell/organelles", *Immobilized enzymes and cells*, 175-472(1987).
3. Clifford, D. A., "Ion Exchange and Inorganic Adsorption", *In Water Quality and Treatment*. 4th ed. AWWA, McGraw-Hill, Inc., 1990.
4. Clifford, D. A., and Liu, X., "Ion Exchange for Nitrate removal", *J. AWWA*, Vol. 27, No. 9, pp. 1477-1484, 1993.
5. Clifford, D. A., and Liu, X., "Biological Denitrification of Spent Regenerant Brine using a Sequencing Batch Reactor", *Wat., Res.*, Vol. 27, No. 9, pp. 1477-1484, 1993.
6. David J. Scala and Kerkhof, L. J., "Nitrous oxide reductase (*nosZ*) gene-specific PCR primers for detection of denitrifiers and three *nosZ* genes from marine sediments", *FEMS Microbiol. Lett.*, 162 (1) 61-68, 1998.
7. Scala, D. J. and Kerkhof, L. J., "Horizontal Heterogeneity of Denitrifying Bacterial Communities in Marine Sediments by Terminal Restriction Fragment Length Polymorphism Analysis", *Appl. Envir. Microbiol.*, 66:

1980–1986, 2000.

8. Gesche Braker, Jizhong Zhou, Liyou Wu, Allan H. Devol, and James M. Tiedje, "Nitrite Reductase Genes (*nirK* and *nirS*) as Functional Markers To Investigate Diversity of Denitrifying Bacteria in Pacific Northwest Marine Sediment Communities", *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 2096–2104, 2000.
9. Gesche Braker, Andreas Fesefeldt, and Karl-Paul Witzel, "Development of PCR Primer Systems for Amplification of Nitrite Reductase Genes (*nirK* and *nirS*) To Detect Denitrifying Bacteria in Environmental Samples", *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 3769–3775, 1998.
10. Guter, G. A., "Nitrate Removal from Contaminated Groundwater by Anion Exchange", In *Ion exchange technology - advances in pollution control*, ed. Arup K. Sengupta, pp. 61–113. Technomic Publishing Co., Inc., 1997.
11. Hamon, M. and Fustec, E., "Laboratory and field study of an in situ groundwater denitrification reactor", *WPCF*, 63(7), 942–949, 1991.
12. Hao, O.J., Chen, N.M., Huang, L., Buglass, R.L., "Sulfate Reducing Bacteria", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26(1), 155–187. 1996.
13. Höll, W. and Kiehling, B., "Regeneration of Anion Exchange Resins by Calcium Carbonate and Carbon Dioxide", *Wat. Res.*, Vol. 15, pp. 1027–1034, 1987.
14. Liang, S., Mann, M. A., and Guter, G. A., "Nitrate Removal from

- Contaminated Groundwater ", J. AWWA, Vol. 91, No. 2, pp. 79-91, 1999.
15. Liu, W., Marsh, T., Cheng, H., and Forney, L. J., "Characterization of microbial diversity by determining terminal restriction fragment length polymorphisms of genes encoding 16S rRNA", *Appl. Envir. Microbiol.*, 63: 4516-4522, 1997.
 16. Korngold, E., "Removal of Nitrate from Potable Water by Ion Exchange", *Journal Water, Air & Soil pollut.*, Vol. 2, pp. 15-22, 1973.
 17. Monod, J., "Water Treatment Handbook I, II", 6th ed., Degremont Publishers, pp. 805-825, 1991.
 18. Oliver, J. H., Jin, M. C., Li, H., and Robert, L. B., "Sulfate-reducing Bacteria", *Critical Review in Environmental Science and Technology*, Vol. 26, No. 1, pp. 155-187, 1996.
 19. Rechar, Y. R., "Operating Experiences of Full-scale Biological and Ion Exchange Denitrification Plants in France", *J. IWEM*, Vol. 3, pp. 154-167, 1989.
 20. Richard, C. R., and Kimberly, H., "Optimal Self-protection from Nitrate Contaminated Groundwater", *Amer. J. Agr. Econ.*, Vol. 81, pp. 321-334, 1999.
 21. Sakano, Y., Pickering, K.D., Strom, P.F., and Kerkhof, L.J., "Spatial distribution of total, ammonia-oxidizing, and denitrifying bacteria in biological wastewater treatment reactors for bioregenerative life support", *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 2285-2293, 2002.

22. Scala, D. J. and Kerkhof, L. J., "Diversity of nitrous oxide reductase (nosZ) genes in continental shelf sediments", *Appl. Environ. Microbiol.*, 65 : 1681-1687, 1999.
23. Su J. J., Liu, B. Y., and Yang, C. P., "Isolation of an aerobic denitrifying bacterial strain NS-2 from the activated sludge of piggery wastewater treatment systems in Taiwan possessing denitrification under 92% oxygen atmosphere", *J Appl Microbiol*, 91: 853-860, 2001.
24. U.S. EPA and NSF, "Protocol for Equipment Verification Testing for Physical Chemical and Biological of Nitrate", **Oct.** (II), pp. 6~12, 1999.
25. Van der Hoek, J. P., Van der Hoek, W. F., and Abraham, K., "Nitrate Removal From Groundwater - Use of a Nitrate Selective Resin and a Low Concentrated Regenerant", *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 37, pp. 41-53, 1988.
26. Van der Hoek, J. P., and Abraham, K., "Nitrate Removal from Ground water", *Wat., Res.*, Vol. 21, No. 8, pp. 989-997, 1987.
27. Van der Hoek, J. P., Paul, J. M., and Abraham, K., "Combined Ion Exchange/Biological Denitrification for Nitrate Removal from Groundwater under Different Process Conditions", *Wat., Res.*, Vol. 22, No. 6, pp. 679-684, 1987.
28. Wachinski, A. M., and Etzel, J. E., "Environmental Ion Exchange - Principles And Design", *Lewis Publishers*, 1997.

29. WHO, "Guidelines for Drinking Water Quality", Vol. 2, Health Criteria and other supporting information, pp. 155-246, 1984
30. Widdel, F., "Microbiological and Ecology of Sulfate- and Sulfur-Reducing Bacteria, in Biology of Anaerobic Microorganism", Zehnder, A. J. B., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
31. Wagner M., Amann R., Lemmer, H., and Schleifer, K. H., "Probing activated sludge with oligonucleotides specific for proteobacteria: inadequacy of culture-dependent methods for describing microbial community structure", *Appl. Envir. Microbiol.*, 59: 1520-1525, 1993.
32. Wagner, M., Erhart, R., Manz, W., Amann, R., Lemmer, H., Wedi, D., and Schleifer, K. H., "Development of an rRNA-targeted oligonucleotide probe specific for the genus *Acinetobacter* and its application for in situ monitoring in activated sludge", *Appl. Envir. Microbiol.*, 60: 792-800, 1994.
33. Yamaguchi, T., Harada, H., Hisano, T., Yamazaki, S., and Tseng, I., "Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate", *Wat., Res.*, 33(14), 3182-3190, 1999.
34. Zumft, W.G., "Cell biology and molecular basis of denitrification", *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 61, 533-616, 1997.
35. 권순국, 유명진, 정태명, 김민석, "이온교환수지를 이용한 농·어촌 지하수중의 질산이온 제거", *한국환경농학회지*, Vol. 16, No. 2, pp. 193-198, 1997.

36. 권중천 · 정유훈 · 임경준 · 안인숙 · 문서연, "생물학적 탈질과 염화바륨을 이용한 이온교환 재생폐액의 재이용", 물환경학회 투고논문(심사중), 2002
37. 김은영, 김승욱, 김근, "새로운 Alginate 고정화에 관한 연구", *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 24(4) 373-380, 1993.
38. 남승엽, 배병욱, 배성우, 권중천, 양창환, "지하수 정수처리방법", 특허출원, No. 10-1999-0002473, 1999.
39. 남승엽, 권중천, 정유훈, "화학적 탈황 및 생물학적 탈질소 단계에 의한 음이온 교환 재생폐액 처리방법", 특허출원, No. 10-2002-27165, 2002.
40. 남승엽, 권중천, 정유훈, "생물활성성분 고정화 담체 및 그의 제조장치", 특허출원, No. 10-2002-30145, 2002.
41. 배병욱, 김영일, 정유훈, 권중천, "지하수내 질산성질소 처리를 위한 이온교환수지의 부분재생", 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문초록집(I), pp. 157-158, 2000.
42. 배병욱, 정유훈, 김영일, 박진호, 유우석, 남승엽, 권중천, 양창환, "이온교환수지 재생폐액의 재생처리방법", 특허출원, No. 10-2000-0023180, 2000.
43. 배병욱, 정유훈, 유우석, 권중천 "지하수내 질산성질소 제거를 위한 부분재생법의 적용", 대한환경공학회지, Vol. 23, No. 3, pp. 407-414, 2000.
44. 배병욱, 정유훈, 박진호, 권중천, "Bio-polymer가 질산성질소 제거용 이온교환수지에 미치는 영향", 대한환경공학회, Vol. 23, No. 3, pp. 425-436, 2000.

45. 배병욱, 정유훈, 임경목, 임경호, “Anaerobic Baffled Reactor를 이용한 황산염 환원균과 메탄형성균의 분리“, 한국폐기물학회지, Vol. 17, No. 8, pp. 953-960, 2000.
46. 이홍근, 백남원, 백도현, “농촌지역의 효율적인 간이 상수처리에 관한 연구“, 한국 환경위생학회지, Vol. 22, No. 3, pp. 103-155, 1996.
47. 정태명, “이온교환과 생물학적 탈질 결합공정에 의한 지하수의 질산이온 제거“, 서울시립대학교 환경공학과 박사학위논문, pp. 9-46, 1997.
48. 조순행, 김기철, 오종식, “지하수에 함유된 무기물 처리(II), -이온교환수지를 이용한 중금속 및 NO₃-N의 처리“, 대한환경공학회지, Vol. 18, No. 3, pp. 333-347, 1996.
49. 조영일, 유영제, 홍석인 역, *생물화학공학*, 181-201(1991).
50. 채용곤, “이온교환법에 의한 질산성질소제거“, 동의대학교 화학과 박사학위논문, 1998.
51. 하기성, “이온교환수지에 의한 지하수 중의 질산성질소 제거에 관한 연구“, 대한환경공학회지, Vol. 19, No. 1, pp. 49-60, 1997.