



등록특허 10-2678015



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월24일
(11) 등록번호 10-2678015
(24) 등록일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01G 31/02 (2019.01) B01J 20/04 (2006.01)
C02F 3/30 (2006.01) C02F 103/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A01G 31/02 (2019.02)
B01J 20/045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0086843
(22) 출원일자 2023년07월05일
심사청구일자 2023년07월05일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006051466 A*
KR1020020038322 A*
KR1020020023777 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
오상은
강원도 춘천시 지석로 97, 111동 303호(석사동,
현진에버빌1차)
김승규
강원도 춘천시 지석로 29, 519동 1502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김성일

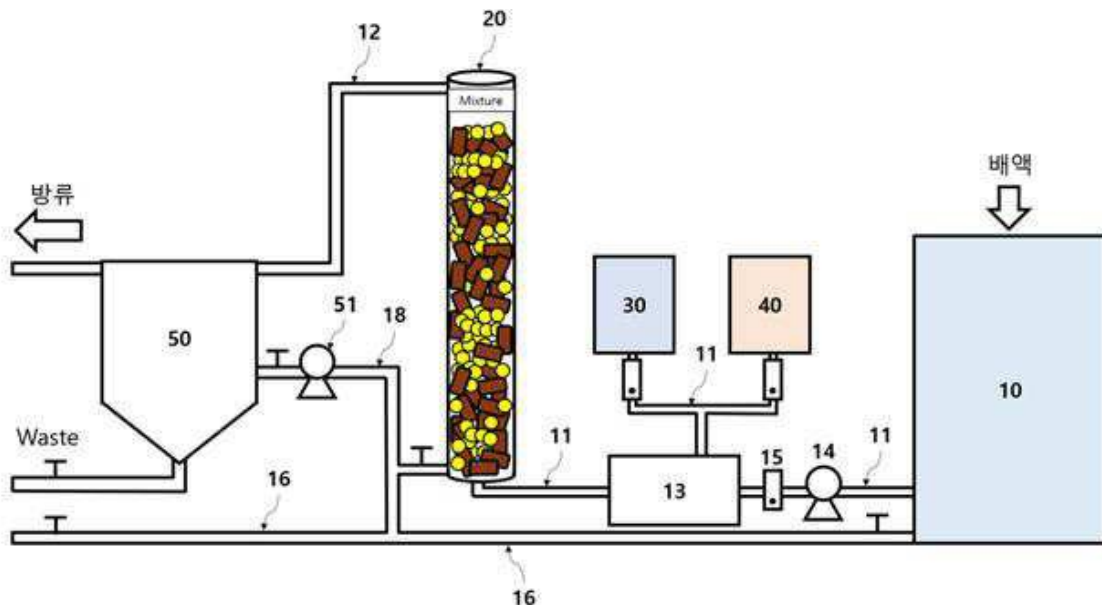
(54) 발명의 명칭 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 수경재배 배액처리 시스템

(57) 요약

본 발명의 배액처리 시스템은 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템에 관한 것이다.

본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 전자공여체 순환형 황탈질체를 포함하여 탈질반응과정에서 전자공여체인 황이 내부반응을 통해 순환되므로 종래의 탈질반응 및 탈인반응에 대비하여 추가적인 전자공여체의 보충 (뒷면에 계속)

대표도 - 도5



을 최소화 하여 오랜 시간 동안 제거활성을 유지할 수 있는 장점이 있다.

또한 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 황산화탈질균의 탈질반응과정에서 발생하는 수소이온을 재사용하므로 pH 저하로 인한 알칼리도의 소모가 최소화되어 오랜 시간 동안 탈질 및 탈인 활성이 유지되는 장점이 있다.

또한 본 발명은 황산화탈질시 생성되는 황산염이온이 황산염환원균(SRB)에 의하여 황화수소로 바뀔 때 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)이 이를 화학적으로 빠른 속도로 흡착 제거하여 황화수소로 인한 악취의 발생이 없다는 장점이 있다.

배액 내 질산성질소 또는 인의 농도가 높더라도 탈질용 또는 탈인용 향상제를 추가로 주입하여 질소와 인을 제어할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

C02F 3/305 (2013.01)

C02F 3/308 (2013.01)

B01J 2220/4887 (2013.01)

C02F 2103/26 (2013.01)

(72) 발명자

아늑 구룡

강원도 춘천시 후만로 37, 608동 205호

강우창

강원도 춘천시 후만로 37, 607동 404호

술레만 샤자드

강원특별자치도 춘천시 강원대학길 1, 강원대학교
농업생명과학대학3호관 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1395076519
과제번호	RS-2023-00227531
부처명	농림축산식품부
과제관리(전문)기관명	농촌진흥청
연구사업명	순환농업구현을위한시설재배부산물재활용시스템구축
연구과제명	폐양액 배출제로형 수경재배 현장 실용화 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	강원대학교 산학협력단
연구기간	2023.04.01 ~ 2027.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

배액 집수조;

제 1 이송관을 통해 상기 배액 집수조에 연결된 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼;

상기 제 1 이송관에 연결되어 탈질능 향상제를 공급하는 제 1 약품탱크;

상기 제 1 이송관에 연결되어 탈인능 향상제를 공급하는 제 2 약품탱크; 및

제 2 이송관을 통해 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에 연결된 침전조;를 포함하는 수경재배 배액처리 시스템이며,

상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 황(S^0)입자; 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($Fe(OH)_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물; 황산화탈질균(Sulfur Oxidizing Denitrifying Bacteria); 및 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria);을 포함하는 전자공여체 순환형 황탈질제를 포함하는 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 약품탱크와 제 2 약품탱크는 약품 혼합조를 매개로 상기 제 1 이송관에 연결된 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 탈질능 향상제는 에탄올, 메탄올, 아세트이트, 하수 유래 유기탄소원 및 식품폐수 유래 유기탄소원을 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 탈인능 향상제는 염화철($FeCl_3$), 황산제일철($FeSO_4$), 황산제이철($Fe_2(SO_4)_3$), 염화제일철($FeCl_2$), 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3$), 알루미늄산나트륨($NaAlO_2$), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)을 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 황(S^0)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되어 황산염이온(SO_4^{2-})으로 변환되고; 상기 황산염이온(SO_4^{2-})은 상기 황산염환원균에 의해 황화수소(H_2S)로 변환되고; 상기 황화수소(H_2S)는 상기 수산화철($Fe(OH)_3$)입자와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)입자로

변환되고; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되는 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되어 황산염이온(SO_4^{2-}) 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 변환되고; 상기 황산염이온(SO_4^{2-})은 상기 황산염환원균에 의해 황화수소(H_2S)로 변환되고; 상기 황화수소(H_2S)는 상기 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)입자로 변환되고; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되는 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 황산화탈질균이 상기 황(S^0)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 생성되는 수소이온(H^+)은 상기 황산화탈질균이 상기 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 수소이온(H^+)을 소모하므로 알칼리도의 저하를 완화하는 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 상기 황화철(Fe_2S_3)입자가 탈질반응에 참여하면서 발생하는 철 이온(Fe^{2+} 또는 Fe^{3+})이 인산염 이온(PO_4^{3-})과 반응하여 침전되는 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 탈질능 감소시 전단에 탈질능 향상제를 주입하여 황산염환원균 활성 및 종속영양탈질을 유도하므로 황의 순환 및 질소 제거를 향상시키는 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 탈인능 감소시 전단에 탈인능 향상제를 주입하여 탈인능을 향상시키거나 후단에 철화합물 컬럼을 설치하여 탈인능을 향상시키는 것을 특징으로 하는 수경재배 배액처리 시스템.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 수경재배 배액처리 시스템에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 수경재배는 기존의 토경재배 방식과 달리 베드(Bed)에 작물을 심고 생육에 필요한 양분을 녹인 양액(Nutrient solution)을 공급하여 재배하므로 토경재배 보다 길게 수확할 수 있으며 작물의 관리 및 수확이 용이하여 생산성을 극대화 할 수 있는 장점이 있다. 수경재배에 사용된 양액은 작물이 심겨진 베드를 통과하면서 100% 흡수하지 못하고 40 내지 50%가 그대로 배액(Drain water)으로 배출된다. 따라서 상기 배액은 질소와 인과 같은 영양성분을 고농도로 함유하게 되고 이를 적절한 처리 없이 배출하게 되면 환경오염을 초래하게 된다. 특히 국내 수경재배 농가의 대부분은 비순환식 양액 공급 방식을 사용하고 있으며 상기 비순환식 수경재배 방법에 사용된 배액은 이에 포함된 총 질소와 인의 평균농도가 수질오염물질의 배출허용기준인 총 질소 60 mg/L와 인 8 mg/L을 초과한다. 따라서 상기 수경재배 배액은 폐수로 간주되어 적절한 처리 후 방류되어야 한다. 또한 순환식 수경재배 방법을 사용한다 할지라도 Na^+ , Cl^- 등의 이온 축적이 불가피하므로 배액 내 질소와 인이 처리되어 방류되어야 한다.
- [0004] 배액에 포함된 질산성 질소는 물리·화학적 처리방법 또는 생물학적 처리방법을 이용하여 제거할 수 있다. 질산성 질소의 물리·화학적 처리방법으로는 이온교환방법 및 역삼투방법 등이 있으며 생물학적 처리방법으로는 미생물을 이용한 독립영양탈질(Autotrophic denitrification)방법 또는 종속영양탈질(Heterotrophic denitrification)방법이 있다. 또한 배액에 포함된 인산염 인은 화학적 처리방법으로 제거할 수 있다. 인산염 인의 화학적 처리방법으로는 알루미늄 화합물, 칼슘 화합물 또는 철 화합물을 이용할 수 있다.
- [0005] 수경재배 시설의 규모가 작은 경우 비점오염원으로 분류되어 오염규제를 받지 않는 실정이나 환경에 대한 인식 변화에 따라 정부의 배액 배출 규제가 강화됨에 수경재배 시설에 적용 가능한 배액 처리 시스템에 대한 필요성이 증가할 것으로 판단된다.
- [0006] 본 명세서에서 언급된 특허문헌 및 참고문헌은 각각의 문헌이 참조에 의해 개별적이고 명확하게 특정된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 삽입된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2005-0083703
(특허문헌 0002) 한국공개특허 10-2001-0004073

비특허문헌

삭제

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하여 추가적인 전자공여체의 공급이 없어도 오랜 시간 동안 배액에 포함된 질소 및 인을 제거할 수 있는 수경재배 배액처리 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에 충전된 전자공여체 순환형 황탈질체는 전자공여체가 황산화탈질균에 의한 탈질과정에서 내부반응을 통해 순환되므로 전자공여체의 소모로 인한 탈질효율의 저하를 완화 시킬 수 있으며; 황산화탈질균이 황입자를 이용하여 탈질하는 과정에서 발생하는 수소이온이 황산화탈질균이 황화철입자를 이용하여 탈질하는 과정에서 소모되므로 알칼리도의 저하로 인한 탈질효율의 저하를 완화 시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0012] 또한 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에서 탈질능 감소시 전단에 탈질능 향상제를 주입하여 일부 종속영양탈질을 유도하여 질소 제거를 도울 수 있는 특징이 있다.
- [0013] 또한 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에 충전된 전자공여체 순환형 황탈질체는 황화철입자가 탈질반응에 참여하면서 발생하는 철이온이 인과 결합하여 침전되므로 배액에 존재하는 인을 제거하는 특징이 있다.

- [0014] 또한 본 발명의 전자공여에 순환형 수처리용 컬럼에서 철화합물에 의한 인 제거율이 낮을 경우 전단에 탈인능 향상제를 넣어 인의 제거를 도울 수 있으며 또는 후단에 철화합물 컬럼을 설치하여 인을 추가로 제거하는 특징이 있다.
- [0015] 또한 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에 충전된 전자공여체 순환형 황탈질제는 황산화탈질시 생성되는 황산염이온이 황산염환원균에 의하여 황화수소로 바뀔 때 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)이 이를 화학적으로 빠른 속도로 흡착반응하여 황화철(Fe_2S_3)이 되므로 황화수소로 인한 악취의 발생이 없다는 특징이 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 보다 구체적으로 제시된다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명은 배액 집수조; 제 1 이송관을 통해 상기 배액 집수조에 연결된 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼; 상기 제 1 이송관에 연결되어 탈질능 향상제를 공급하는 제 1 약품탱크; 상기 제 1 이송관에 연결되어 탈인능 향상제를 공급하는 제 2 약품탱크; 및 제 2 이송관을 통해 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에 연결된 침전조;를 포함하는 수경재배 배액처리 시스템을 제공한다.
- [0019] 상기 제 1 약품탱크와 제 2 약품탱크는 약품 혼합조를 매개로 상기 제 1 이송관에 연결된 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 탈질능 향상제는 에탄올, 메탄올, 아세테이트, 하수 유래 유기탄소원 및 식품폐수 유래 유기탄소원을 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하며 상기 탈인능 향상제는 염화철(FeCl_3), 황산제일철(FeSO_4), 황산제이철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 염화제일철(FeCl_2), 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 알루미늄산나트륨(NaAlO_2), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 황(S^0)입자; 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물; 황산화탈질균(Sulfur Oxidizing Denitrifying Bacteria); 및 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria);을 포함하는 전자공여체 순환형 황탈질제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 황(S^0)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되어 황산염이온(SO_4^{2-})으로 변환되고; 상기 황산염이온(SO_4^{2-})은 상기 황산염환원균에 의해 황화수소(H_2S)로 변환되고; 상기 황화수소(H_2S)는 상기 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)입자로 변환되고; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되어 황산염이온(SO_4^{2-}) 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 변환되고; 상기 황산염이온(SO_4^{2-})은 상기 황산염환원균에 의해 황화수소(H_2S)로 변환되고; 상기 황화수소(H_2S)는 상기 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)입자로 변환되고; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 황산화탈질균이 상기 황(S^0)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 생성되는 수소이온(H^+)은 상기 황산화탈질균이 상기 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 수소이온(H^+)을 소모하므로 알칼리도의 저하를 완화하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 상기 황화철(Fe_2S_3)입자가 탈질반응에 참여하면서 발생하는 철 이온(Fe^{2+} 또는 Fe^{3+})이 인산염 이온(PO_4^{3-})과 반응하여 침전되는 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 탈질능 감소시 전단에 탈질능 향상제를 주입하여 황산염환원균 활성 및 중속영양탈질을 유도하므로 황의 순환 및 질소 제거를 향상시키는 것을 특징으로 하며 탈인능 감소시 전단에 탈인능 향상제를 주입하여 탈인능을 향상시키거나 후단에 철화합물 컬럼을 설치하여 탈인능을 향상시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 수경재배 배액처리 시스템은 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 수경재배 배액처리 시스템에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 전자공여체 순환형 황탈질제를 포함하며 탈질반응과정에서 전자공여체인 황이 내부반응을 통해 순환되므로 종래의 탈질반응에 대비하여 추가적인 전자공여체의 보충을 최소화하여 오랜 시간 동안 탈질 활성을 유지할 수 있는 장점이 있다.

[0030] 또한 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 황산화탈질균의 황(S^0)이용 탈질반응과정에서 발생하는 수소이온을 황화철(Fe_2S_3) 탈질 반응과정에서 재사용하므로 pH 저하로 인한 알칼리도의 소모가 최소화되어 오랜 시간 동안 탈질 활성이 유지되는 장점이 있다.

[0031] 또한 본 발명은 황산화탈질시 생성되는 황산염이온이 황산염환원균에 의하여 황화수소로 바뀔 때 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)이 이를 화학적으로 빠른 속도로 흡착 제거하므로 황화수소로 인한 악취의 발생이 없다는 장점이 있다.

[0032] 질산성질소 또는 인의 농도가 높더라도 탈질용 또는 탈인용 향상제를 추가로 주입하여 질소 또는 인을 수질오염배출허용기준 이내로 처리할 수 있는 장점이 있다.

[0033] 따라서 본 발명의 수경재배 배액처리 시스템을 이용하면 수경재배 배액에 추가적인 전자공여체 및 알칼리도의 공급을 최소화하여도 안정적인 탈질 및 탈인 반응을 수행할 수 있으며 황화수소에 의한 악취를 제어하여 방류가 가능한 수준으로 정화할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 도식적으로 보여준다.

도 2는 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 유출수에 대한 질산성 질소와 아질산성 질소 농도를 측정 한 결과를 보여준다.

도 3은 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 유출수에 대한 황산염이온(SO_4^{2-})과 인산염 인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 농도 측정결과를 보여준다.

도 4는 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 유출수에 대한 pH 및 알칼리도를 측정한 결과를 보여준다.

도 5는 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 수경재배 배액처리 시스템을 보여준다.

도 6은 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 수경재배 배액처리 시스템에서 유기물에 따른 질소 및 인을 제거한 결과와 pH 및 알칼리도의 변화 결과를 보여준다.

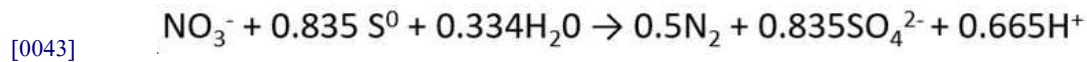
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 수경재배에서 발생하는 배액을 처리하는 시스템에 관한 것으로 배액 집수조; 제 1 이송관을 통해 상기 배액 집수조에 연결된 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼; 상기 제 1 이송관에 연결되어 탈질능 향상제를 공급하는 제 1 약품탱크; 상기 제 1 이송관에 연결되어 탈인능 향상제를 공급하는 제 2 약품탱크; 및 제 2 이송관을 통해 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에 연결된 침전조;를 포함하는 수경재배 배액처리 시스템을 제공

한다.

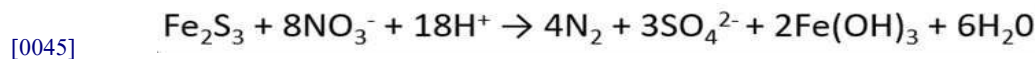
- [0037] 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 전자공여체 순환형 황탈질제가 컬럼에 충전된 것을 특징으로 하며 상기 제 1 약품탱크와 제 2 약품탱크는 약품 혼합조를 매개로 상기 제 1 이송관에 연결된 것을 특징으로 한다.
- [0038] 상기 탈질능 향상제는 에탄올, 메탄올, 아세트이트, 하수 유래 유기탄소원 및 식품폐수 유래 유기탄소원을 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하며 바람직하게는 에탄올이다.
- [0039] 상기 탈인능 향상제는 황산제일철(FeSO_4), 황산제이철 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$), 염화제일철(FeCl_2), 염화제이철 (FeCl_3), 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 알루미늄산나트륨(NaAlO_2), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 포함하는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하며 바람직하게는 염화철(FeCl_3)이다.
- [0040] 본 발명의 수경재배 배액처리 시스템은 배액 집수조에 저장된 수경재배 배액을 제 1 이송관을 통해 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼으로 공급하거나; 배액 집수조에 저장된 배액의 성상에 따라 제 1 약품탱크의 탈질능 향상제 또는 제 2 약품탱크의 탈인능 향상제를 약품 혼합조에서 배액과 혼합한 후 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼으로 공급하는 방법으로 배액에 함유된 질소와 인을 제거하게 된다.
- [0041] 상기 전자공여체 순환형 황탈질제는 황(S^0)입자; 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물; 황산화탈질균(Sulfur Oxidizing Denitrifying Bacteria); 및 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria);을 포함한다.
- [0042] 상기 황(S^0)입자 및 황화철(Fe_2S_3)입자는 황산화탈질균에 의한 독립영양탈질시 전자공여체로서 사용된다. 상기 황산화탈질균은 상기 황(S^0)입자를 전자공여체로 사용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하며 상기 황(S^0)입자는 황산염이온(SO_4^{2-})으로 산화되고 수소이온(H^+)이 생성된다(화학식 1 참조).

화학식 1



- [0044] 상기 황산화탈질균은 상기 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하며 황산염이온(SO_4^{2-})으로 산화되고 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)이 생성된다. 또한 상기 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하는 황산화탈질균에 의한 탈질반응에서는 수소이온(H^+)을 필요로 한다(화학식 2 참조).

화학식 2

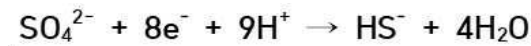


- [0046] 상기 황(S^0)입자 또는 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하는 황산화탈질균에 의한 탈질반응은 동시에 진행되거나 순차적으로 진행될 수도 있다. 이때 상기 황(S^0)입자를 전자공여체로 사용하는 황산화탈질균에 의한 탈질반응에서 생성된 수소이온(H^+)은 상기 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하는 황산화탈질균에 의한 탈질반응에 사용될 수 있으므로 수소이온(H^+)의 축적으로 인한 알카리도의 저하가 완화되는 효과가 있다.
- [0047] 상기 황산염환원균은 수중의 유기물을 이용하여 황산염이온(SO_4^{2-})을 황화수소이온(HS^-)으로 분해하게 되고 상기 황화수소이온(HS^-)은 수소이온(H^+)과 반응하여 황화수소(H_2S)가 된다. 또한 상기 황화수소(H_2S)는 수산화철

(Fe(OH)₃)입자와 반응하여 황화철(Fe₂S₃)입자가 된다(화학식 3, 4, 및 5 참조).

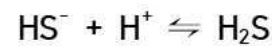
화학식 3

[0048]



화학식 4

[0049]



화학식 5

[0050]



[0051]

따라서 본 발명의 전자공여체 순환형 황탈질제를 사용하면 생산된 황산염이온(SO₄²⁻)이 황화수소로 변환이 되고 황화철(Fe₂S₃)입자의 재생산에 활용되므로 알카리도의 저하정도가 충분히 완화되어 탈질효율이 오랜 시간동안 유지되는 장점이 있다.

[0052]

특히 상기 수산화철(Fe(OH)₃)입자로부터 재생산된 황화철(Fe₂S₃)은 상기 황화철(Fe₂S₃)입자를 전자공여체로 사용하는 황산화탈질균에 의한 탈질반응(화학식 2 참조)에 투입되어 전자공여체로서 작용하므로 전자공여체의 추가적인 투입을 최소화하여 오랜 시간동안 탈질효율을 유지할 수 있는 장점이 있다.

[0053]

종래에는 황산화탈질균에 의한 탈질과정에서 전자공여체인 황이 고갈되거나 탈질반응으로 인해 수소이온(H⁺)이 축적되어 pH가 저하되고 알카리도가 저하되므로 탈질효율이 급격히 저하되는 문제가 있었으며 이를 해결하기 위해 주기적으로 전자공여체인 황을 첨가하거나 석회석등을 첨가하여 알카리도를 보충하였다.

[0054]

이에 반하여 본 발명의 전자공여체 순환형 황탈질제는 전자공여체인 황이 서로 다른 탈질반응을 통해 순환적으로 공급되므로 전자공여체의 추가적인 보충을 최소화 하여 오랜 시간동안 탈질이 가능한 장점이 있다.

[0055]

또한 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 전자공여체 순환형 황탈질제를 사용하여 탈질반응에서 생성된 수소이온(H⁺)이 다른 탈질반응에서 사용되는 방식으로 순환되므로 수소이온(H⁺)의 축적으로 인한 pH 저하 및 알카리도의 저하로 인한 탈질 효율의 저하를 완화하기 위한 알카리도의 보충 없이도 오랜 시간동안 탈질이 가능한 장점이 있다.

[0056]

본 발명의 황화철(Fe₂S₃)입자는 일반적인 황화철(Fe₂S₃)입자를 사용할 수 있으며 바람직하게는 탈황용 철화합물 흡착제(Fe(OH)₃)가 황화수소(H₂S)를 흡착한 후 폐기되는 폐탈황흡착제로부터 유래한 것일 수 있다. 상기 폐탈황 흡착제는 황화수소로 완전히 파괴가 되지 않을 경우 수산화철(Fe(OH)₃)과 황화철(Fe₂S₃)이 함께 공존할 수 있으며 컬럼 내에서 생성되는 황화수소와 수산화철이 반응하여 황화철이 되고 황화철은 탈질이 되면서 다시 수산화철이 되는 순환을 하게 되어 황화수소 발생으로부터 생기는 악취를 제거할 수 있는 장점이 있다.

[0057]

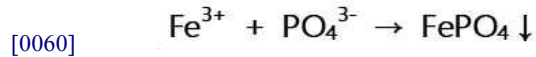
본 발명의 수산화철(Fe(OH)₃)입자는 일반적인 수산화철(Fe(OH)₃)입자를 사용할 수 있으며 탈황용 철화합물 흡착제(Fe(OH)₃)가 황화수소(H₂S)를 흡착한 후 폐기되는 폐탈황흡착제에 잔존하는 미반응 수산화철(Fe(OH)₃)일 수 있다.

[0058]

본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 상기 탈질반응에서 발생하는 철 이온(Fe²⁺ 또는 Fe³⁺)이 인산성 이온(PO₄³⁻)과 반응하여 침전시키므로 배액에 존재하는 인산성 인을 제거하는 것을 특징으로 한다.

[0059] 상기 철 이온에 의한 인의 제거는 하기 화학식 6 내지 7에 의해 설명된다.

화학식 6



화학식 7



[0062] 본 발명의 황산화탈질균은 상기 황(S^0)입자 및 황화철(Fe_2S_3)입자에 부착되어 성장할 수 있으며 황성분을 산화시켜 황산염이온을 형성한다. 상기 황산염환원균은 티오바실러스 속(Genus Thiobacillus) 미생물군으로부터 선택된 어느 하나의 미생물 또는 둘 이상의 미생물인 것을 특징으로 한다.

[0063] 본 발명의 황(S^0)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되어 황산염이온(SO_4^{2-})으로 변환되고; 상기 황산염이온(SO_4^{2-})은 상기 황산염환원균에 의해 황화수소(H_2S)로 변환되고; 상기 황화수소(H_2S)는 상기 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)입자로 변환되고; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0064] 본 발명의 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되어 황산염이온(SO_4^{2-}) 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 변환되고; 상기 황산염이온(SO_4^{2-})은 상기 황산염환원균에 의해 황화수소(H_2S)로 변환되고; 상기 황화수소(H_2S)는 상기 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)입자로 변환되고; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자는 상기 황산화탈질균이 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 전자공여체로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0065] 본 발명의 황산화탈질균이 상기 황(S^0)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 생성되는 수소이온(H^+)은 상기 황산화탈질균이 상기 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 수소이온(H^+)을 소모하므로 알카리도의 저하를 완화하는 것을 특징으로 한다.

[0066] 본 발명은 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 수경재배 배액을 공급하여 일정시간동안 체류시키면 전자공여체 순환형 황탈질제에 의해 탈질 및 탈인이 이루어져 처리수가 배출된다.

[0067] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 상기 전자공여체 순환형 황탈질제가 충전된 것으로 황(S^0)입자; 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물을 적절히 혼합하여 컬럼에 충전 할 수 있으며; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물을 컬럼의 하단, 중단 또는 상단에 위치시키고 나머지 부분에 황(S^0)입자를 충전하거나 황과 단순 혼합하여 충전 할 수 있다. 상기 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물이 하단 또는 중단에 위치하면 알카리도 공급 측면에서 큰 효과가 있으며; 상기 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이

들의 철화합물입자 혼합물이 상단에 위치하면 황화수소(H_2S)가 질소가스(N_2)와 함께 유출되는 것을 억제하는데 유리한 효과가 있다.

[0068] 본 발명의 전자공여체 순환형 황탈질제는 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($Fe(OH)_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물을 제조하는 제 1 단계; 황(S^0)입자와 상기 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($Fe(OH)_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물을 혼합하여 황(S^0)-철화합물입자 혼합물을 제조하는 제 2 단계; 및 상기 황(S^0)-철화합물입자 혼합물에 황산화탈질균(Sulfur Oxidizing Denitrifying Bacteria) 및 황산염 환원균(Sulfate Reducing Bacteria)을 접종하여 전자공여체 순환형 황탈질제를 제조하는 제 3 단계;를 포함하는 제조방법을 통해 제조될 수 있다.

[0069] 상기 황(S^0)-철화합물 혼합물은 상기 황(S^0)입자와 상기 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($Fe(OH)_3$)입자로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나의 철화합물입자 또는 이들의 철화합물입자 혼합물이 0.5 내지 5 : 1의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 한다. 상기 중량비는 유입수 내 질산성질소의 농도, 알칼리도, 황화수소농도 등을 토대로 결정이 되며 적절한 농도 범위를 벗어나면 탈질이 잘 이루어지지 않게 되어 알칼리도를 보충하여야 하거나 체류시간이 증가할 수 있고 황화수소 냄새가 날 수 있다.

[0070] 상기 황산화탈질균 및 황산염환원균의 접종은 하수처리장 내 호기성 슬러지, 하수처리장 내 혐기성 슬러지, 토양 미생물, 및 축산분뇨 슬러지로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 이용하는 것을 특징으로 한다.

[0071] 하기에 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다.

[0073] 실시예

[0075] 실시예 1: 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 제조

[0076] 본 발명에서는 실시예로서 황(S^0)입자; 페탈황흡착제로부터 수득한 황화철(Fe_2S_3)입자 및 수산화철($Fe(OH)_3$)입자; 황산화탈질균(Sulfur Oxidizing Denitrifying Bacteria); 및 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria);을 상향류식 컬럼에 충전하여 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 제조하였다(도 1 참조).

[0077] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼은 철화합물 흡착제($Fe(OH)_3$)가 황화수소(H_2S)를 흡착한 후 폐기되는 페탈황흡착제를 수득한 후 황(S^0)입자와 혼합하여 황(S^0)입자-페탈황흡착제입자 혼합물을 제조하고; 상기 황(S^0)입자-페탈황흡착제입자 혼합물에 황산화탈질균(Sulfur Oxidizing Denitrifying Bacteria) 및 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria)의 접종원을 주입한 후 이를 상향류식 컬럼에 충전하여 제조하였다.

[0078] 상기 황(S^0)입자는 입자 사이즈가 0.5 내지 2 mm인 황(S^0)입자를 선별하여 사용하였으며; 상기 페탈황흡착제입자는 시흥시 하수종말처리장에서 철화합물 흡착제($Fe(OH)_3$)를 이용하여 황화수소를 제거한 후 폐기되는 페탈황흡착제를 수득하여 준비하였다. 상기 페탈황흡착제입자는 황화철(Fe_2S_3)입자 및 미반응 수산화철($Fe(OH)_3$)입자가 혼합된 상태이다.

[0079] 상기 황산화탈질균과 황산염환원균의 접종원은 하수종말처리장의 반송 슬러지와 혐기조 슬러지를 사용하였다. 상기 슬러지는 강원도 춘천시 하수종말처리장의 반송 슬러지와 혐기조 슬러지를 각각 1 ml씩 접종원으로 사용하여 회분식으로 사전 배양한 후 사용하였다.

[0080] 상기 황(S^0)입자-페탈황흡착제입자 혼합물은 황입자(S^0)와 상기 페탈황흡착제입자가 1:1의 부피비로 내부 부피 250 ml의 플라스틱 소재 상향류식 컬럼에 충전하였다.

[0081] 비교예로서 상기 황입자만이 충전된 상향류식 컬럼(비교예 1)을 제조하였다.

[0083] 실험예 1-1 : 수처리용 컬럼 유출수의 질소함량 분석

[0084] 상기 제조한 실시예 1(황(S^0)입자:페탈황흡착제입자 = 75 : 25 수처리용 컬럼), 실시예 2(황(S^0)입자:페탈황흡착

제입자 = 50 : 50 수처리용 컬럼), 비교예 (황(S^0)입자 수처리용 컬럼)의 컬럼 하부에 각각 펄리스탈틱 펌프(peristaltic pump)를 통해 KH_2PO_4 3.75 g/L, $NaHPO_4$ 0.75 g/L, NH_4Cl 0.1 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.05 g/L, Na_2CO_3 0.25 g/L, Trace mineral solution 5 ml/L의 표준액을 10배 희석한 인공수에 KNO_3 를 이용하여 100 mg/ℓ 질산성 질소(NO_3^- -N)로 한 인공 유입수를 주입하고 유출수의 질산성 질소와 아질산성 질소 농도의 변화를 분석하였다.

[0085] 인공수 주입 시 공탑 체류시간(Empty Bed Contact Time, EBCT)은 12 시간으로 설정되었다. 인공수 주입 6 일 후 상기 컬럼에 인공수를 대체하여 수경재배 배액유출수를 유입하고 공탑 체류시간(Empty Bed Contact Time, EBCT)을 12 시간, 6 시간으로 달리한 후 유출수의 질산성 질소와 아질산성 질소 농도의 변화를 분석하였다.

[0086] 상기 질산성 질소 농도의 변화 분석은 이온크로마토그래피(ion chromatography) 방법을 이용하여 수행하였다. 이온크로마토그래피 분석은 Metrohm Advanced Compact IC에 Metrosep A Supp 5-150/4.0 컬럼을 사용하였고 이동상은 탈기된 탄산염 이동상($Na_2CO_3+NaHCO_3$)을 사용하였다. 유출수 내 고농도의 이온성 물질 잔류를 대비하여 실린지 필터(0.45 μm)로 여과한 후 3차 증류수로 10 배 희석하여 분석용 시료를 조제하였다.

[0087] 도 2는 본 발명의 수처리용 컬럼의 유출수에 대한 질산성 질소와 아질산성 질소 농도를 측정된 결과를 보여준다.

[0088] 도 2의 패널 A)는 유출수의 질산성 질소 농도를 분석한 결과를 보여준다. 실험결과 비교예는 인공수를 유입시켰을 경우에는 100 mgmg/ℓ의 질산성질소가 거의 100 %에 가깝게 제거되었으나 수경재배 배액 유입 후 점차 질산성 질소 농도가 증가하였고, 이는 황산화탈질균이 상기 황(S^0)입자를 전자공여체로 사용하여 황산염이온(SO_4^{2-})으로 산화하면서 발생하는 수소이온(H^+)에 의한 pH의 저하로 탈질효율이 감소하였기 때문이다(도 4 패널 A, 및 패널 B 참조).

[0089] 실시예 1은 황산염환원균이 황산염이온(SO_4^{2-})을 황화수소이온(HS^-)으로 분해하게 되고 상기 황화수소이온(HS^-)은 수소이온(H^+)과 반응하여 황화수소(H_2S)가 되며 상기 황화수소(H_2S)는 수산화철($Fe(OH)_3$)입자와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)이 되는 과정에서 비교예보다 알칼리도가 소모되는 것을 방지할 수 있어 탈질효율 또한 크게 감소하지 않아 약 30~40 mg/L의 질산성 질소 농도가 유출수에서 측정되었다. 실시예 2에서는 페탈황제와 황입자가 같은 비율로 섞여 있어 탈질이 될 때 알칼리도가 충분히 보충되어 pH가 중성영역을 유지하므로 99 %이상의 질산성 질소의 제거율을 보였다.

[0090] 도 2의 패널 B)는 유출수의 아질산성 질소(NO_2^- -N) 농도를 분석한 결과를 보여준다. 실험결과 비교예는 질산성 질소 결과와 같이 EBCT 12 시간인 조건에서 아질산성 질소 농도가 점차 축적되기 시작하였으며 EBCT 6 시간인 조건에서 약 10 mg/L 농도를 유지하는 것이 확인되었다. 실시예 1은 EBCT 12 시간인 조건에서 탈질효율이 감소하였음에도 일부 보충된 알칼리도로 어느 정도의 탈질 효율을 보였기에 아질산성 질소 농도는 0 mg/L를 유지하였으나 EBCT가 6 시간인 조건에서 아질산성 질소 또한 점차 축적되는 것이 확인되었다. 이에 반하여 실시예 2는 유출수의 아질산성 질소 농도가 EBCT 12 시간일 때 0 mg/L로 유지되었고 EBCT 6 시간일 때 일부 탈질효율이 감소하였으나 제거율은 약 95 %이상을 보였다. 이 또한 페탈황제와 황입자가 같은 비율로 섞여 있어 탈질이 될 때 알칼리도가 충분히 보충이 되어 pH가 중성영역을 유지하기 때문이었다. 운전 기간 동안 전자공여체 순환으로 황화수소(H_2S) 발생으로 인한 악취의 발생은 없었다. 유입수 내 질산성질소의 농도, 알칼리도, pH 및 반응조 내에서 황화수소 악취 발생 등에 따라 황입자와 황화철의 혼합비율을 달리하여 운전이 가능하다.

[0091] 상기 실시예의 질소제거효과는 황(S^0)입자, 페탈황흡착제(미반응 $Fe(OH)_3$ 입자+ Fe_2S_3 입자), 황산화탈질균 및 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria)의 컬럼내 반응물질의 순환공급에 의해 설명된다(화학식 1 내지 5 참조).

[0092] 실시예는 황(S^0)입자, 페탈황흡착제(미반응 $Fe(OH)_3$ 입자+ Fe_2S_3 입자), 황산화탈질균 및 황산염환원균(Sulfate Reducing Bacteria)을 포함한다. 따라서 실시예는 상기 화학식 1, 2, 3, 4, 및 5가 동시에 일어나는 순환적 탈질반응이다.

[0093] 먼저 실시예에 유입수가 주입되면 유입수에 존재하는 질산염이온(NO_3^-)은 황산화탈질균이 황(S^0)입자 및 페탈황

흡착제의 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하여 수행하는 탈질반응에 참여하므로 질소가스(N_2)로 분해되고(화학식 1 및 2)되고; 상기 탈질과정에서 생성된 부산물인 황산염이온(SO_4^{2-})은 황산염환원균에 의해 황화수소이온(HS^-)으로 변환(화학식 3)되고; 상기 황이온(HS^-)은 수소이온(H^+)과 연속적으로 반응을 통하여 황화수소(H_2S)로 변환(화학식 4)되며; 상기 황화수소(H_2S)는 상기 페탈황흡착제의 미반응 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자 및 상기 황산화탈질균이 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하여 수행하는 탈질반응으로부터 생성된 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)입자(화학식 2)와 반응하여 황화철(Fe_2S_3)을 생성(화학식 5)하며; 상기 생성된 황화철(Fe_2S_3)은 다시 황산화탈질균이 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하여 수행하는 탈질반응(화학식 2)에 이용되는 식으로 전자공여체인 황이 순환된다.

[0094] 또한 상기 황산화탈질균이 황(S^0)입자를 전자공여체로 사용하여 수행하는 탈질반응(화학식 1)에서 발생하는 수소이온(H^+)은 상기 황산화탈질균이 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하여 수행하는 탈질반응(화학식 2)에 사용되므로 수소이온(H^+)이 축적되지 않아 pH가 저하되지 않고 유지된다.

[0095] 또한 상기 황산화탈질균이 황(S^0)입자 및 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 사용하여 수행하는 탈질반응(화학식 1 및 2)에서 생성되는 황산염이온(SO_4^{2-})은 황산염환원균에 의해 황화수소이온(HS^-)으로 변환(화학식 3)되고; 상기 황화수소이온(HS^-)은 수소이온(H^+)과 연속적으로 반응을 통하여 황화수소(H_2S)로 변환(화학식 4)되어 황화철(Fe_2S_3)입자의 생성(화학식 5)에 사용되므로 알칼리도가 소모되지 않고 황입자를 더 오래 사용할 수 있게 된다.

[0096] 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명의 전자공여체 순환형 황탈질제 컬럼(실시예)은 유입수의 질소제거를 위한 반응물질들이 내부 반응을 통해 순환적으로 사용되므로 전자공여체의 소모, 알칼리도의 소모, 및 pH 저하가 최소화 되어 질소제거율을 95 %이상 유지할 수 있게 되는 것이다.

[0098] 실험예 1-2 : 황탈질제 컬럼 유출수의 황산염 분석

[0099] 상기 제조한 실시예 1(황(S^0)입자 : 페탈황흡착제입자 = 75 : 25 수처리용 컬럼), 실시예 2(황(S^0)입자 : 페탈황흡착제입자 = 50 : 50 수처리용 컬럼), 비교예 (황(S^0)입자 수처리용 컬럼)의 컬럼 하부에 각각 페리스탈틱 펌프(peristaltic pump)를 통해 100 mg/ℓ 질산성 질소(NO_3^- -N) 인공 유입수를 주입하고 이후 인공 유입수를 대체하여 수경재배 배액을 유입 후 운전하였을 때의 황산염이온(SO_4^{2-})와 인산염 인(PO_4^{3-} -P)의 농도를 분석하였다. 상기 황산염이온(SO_4^{2-})과 인산염 인(PO_4^{3-} -P)의 농도 변화 분석은 이온크로마토그래피 분석을 이용하여 수행하였다.

[0100] 도 3은 본 발명의 황탈질제 컬럼 유출수에 대한 황산염이온(SO_4^{2-})의 농도를 측정한 결과를 보여준다.

[0101] 도 3의 패널 A)는 본 발명의 황탈질제 컬럼 유출수에 대한 황산염이온(SO_4^{2-})의 농도를 측정한 결과이다. 실험결과 비교예는 인공 유입수를 넣었을 때 황(S^0)입자가 질산성 질소(NO_3^- -N)를 제거하면서 황산염이온(SO_4^{2-})의 농도가 증가하였고 컬럼 유입수로 수경재배 배액이 사용되었을 때에는 탈질 효율이 떨어져 황산염 이온(SO_4^{2-})이 유입수에 비하여 덜 생성이 되는 것을 보여준다. EBCT가 6 시간으로 낮아진 경우 탈질 효율이 30 %로 매우 낮아져 유출수의 황산염이온 농도는 유입수 보다 다소 높은 결과를 보여준다.

[0102] 실시예 1의 경우 인공 유입수를 주입시 페탈황흡착제에 자체적으로 함유된 황산염이온(SO_4^{2-})으로 인해 모든 컬럼에 대하여 100 %에 가까운 탈질이 이루어 졌음에도 유출 황산염이온(SO_4^{2-})의 농도가 비교예 보다 높았다. 실시예 2의 경우 유출 황산화이온(SO_4^{2-})농도는 실시예 1의 측정결과보다 다소 높았으며 이는 실시예 2에 페탈황흡

착제가 더 많이 혼합되어 있어 페탈황흡착제 자체적으로 함유된 황산염이온(SO_4^{2-})에 기인한 것으로 보인다.

[0103] 도 3의 패널 A)는 본 발명의 황탈질제 컬럼 유출수에 대한 인산염 인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 농도를 측정한 결과이다. 실험 결과 비교예는 황(S^0)입자만 충전된 수처리용 컬럼으로 철화합물이 컬럼 내에 없기 때문에 인공 유입수와 배액이 유입되었을 시 인산염 인이 침전을 통해 처리될 수 없다. 따라서 인산염 인의 농도는 변화가 없었다.

[0104] 실시예 1은 인공 유입수가 유입되었을 시 페탈황흡착제로부터 공급된 철입자로 인해 반응식 6과 7에 의해 인산염 인의 침전처리가 일부 이루어져 유입수의 인산염 인 농도 약 1,100 mg/L에서 약 400 mg/L로 제거 되었다. 실시예 2의 경우에는 페탈황제를 더 많이 포함하고 있어 100 mg/L까지 제거 되었다. 수경재배 배액이 주입되었을 시 EBCT 12 시간 조건에서 유출수의 인산염인의 농도가 상당히 낮아졌으나 EBCT 6 시간 인 경우 인의 유입 부가가 높기 때문에 처리 효율이 다소 감소하는 경향을 보였다. 실시예 2의 경우에는 페탈황흡착제가 충분히 주입되어 수경재배 배액이 유입된 경우 EBCT와 관계없이 안정적으로 인산염인이 처리되는 결과를 보였다.

[0106] **실험예 1-3 : 황탈질제 컬럼 유출수의 pH 및 알칼리도 분석**

[0107] 상기 제조한 실시예 1(황(S^0)입자 : 페탈황흡착제입자 = 75 : 25 수처리용 컬럼), 실시예 2(황(S^0)입자 : 페탈황흡착제입자 = 50 : 50 수처리용 컬럼), 비교예 (황(S^0)입자 수처리용 컬럼)의 컬럼 하부에 각각 페리스탈틱 펌프(peristaltic pump)를 통해 100 mg/ℓ 질산성 질소($\text{NO}_3^-\text{-N}$) 인공 유입수를 주입하고 이후 인공 유입수를 대체하여 수경재배 배액을 유입 후 운전하였을 때의 pH와 알칼리도(alkalinity)를 분석하였다. 상기 pH의 분석은 pH 전극을 이용하여 수행하였으며 상기 알칼리도 분석은 standard method 2320B(적정법)을 바탕으로 수행하였다.

[0108] 도 4는 본 발명의 황탈질제 컬럼의 유출수에 대한 pH 및 알칼리도를 측정한 결과를 보여준다.

[0109] 도 4의 패널 A)는 유출수의 pH를 측정한 결과를 보여준다. 실험결과 비교예는 황(S^0)입자가 질산성 질소($\text{NO}_3^-\text{-N}$)와 반응하여 수소이온(H^+)을 생성하므로 pH가 감소하는 것으로 확인되었다. 실시예 1은 상기 황산화탈질균이 상기 황화철(Fe_2S_3)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 수소이온(H^+)을 소모하므로 일부 알칼리도가 보충되어 pH가 증가한 것이 확인되었다. 실시예 1은 비교예보다 페탈황흡착제입자에 의해 알칼리도가 충분히 보충될 수 있어 EBCT의 변화에도 pH의 감소가 보이지 않았다. 그러나 EBCT 6 시간의 경우에는 유입수의 pH보다 다소 낮아지는 경향을 보였으며 이는 질산성질소 부하가 2배로 늘어나면서 알칼리도가 2 배로 소모되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 실시예 2의 경우 컬럼 내에 페탈황제를 더 많이 포함하고 있어 실시예 2의 pH는 유입수 및 실시예 1의 pH 보다 항상 높았다.

[0110] 도 4의 패널 B)는 유출수의 알칼리도를 측정한 결과를 보여준다. 실험결과 비교예는 황산화탈질균이 상기 황(S^0)입자를 전자공여체로 이용하여 질산염이온(NO_3^-)을 질소가스(N_2)로 분해하는 과정에서 생성되는 수소이온(H^+)으로 인해 알칼리도가 유입수 410 mg/L as CaCO_3 에서 유출수 약 200 mg/L as CaCO_3 로 알칼리도가 감소하였다. 수경재배 배액이 유입수로 이용된 경우 수경재배 배액의 알칼리도가 매우 낮아 pH가 6 내외로 유지 되면서 탈질 효율이 매우 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0111] 실시예 1의 경우 인공 유입수를 주입할 경우 알칼리도가 보충되어 알칼리도가 증가하였으나 수경재배 배액이 유입수로 이용된 경우 역시 유출 알칼리도는 유입수 보다 높게 유지 되었다. EBCT가 6 시간인 경우 질산성질소 유입 부하가 증가하여 탈질이 되면서 알칼리도의 소모가 많았지만 상기 탈질과정에서 생성된 부산물인 황산염이온(SO_4^{2-})은 황산염환원균에 의해 황화수소이온(HS^-)으로 변환(화학식 3)되고 상기 황이온(HS^-)은 수소이온(H^+)과 연속적으로 반응을 하는 과정에서 소모되는 수소이온(H^+)으로 인해 pH가 크게 감소하지는 않았다.

[0112] 실시예 2는 비교예, 실시예 1보다 충분히 알칼리도가 보충되므로 높은 유출 알칼리도가 측정되었고 pH가 7.5 내지 8.5를 유지하여 실시예 1보다 더 높은 탈질 효율을 보여주었다.

[0114] **실시예 2: 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템의 제조**

- [0115] 상기 실시예에서 제조한 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템을 제조하였다. 상기 배액처리 시스템은 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 통해 질산성 질소와 인산염 인을 제거한다.
- [0116] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 통한 질산성 질소는 상기 화학식 1 내지 5로 설명된다. 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 통한 인산염 인은 컬럼에 충전된 페탈황흡착제로부터 수득한 황화철(Fe_2S_3)입자가 탈질반응에 사용될 때 일부 발생하는 철 이온(Fe^{2+} 또는 Fe^{3+})에 의해 제거된다. 상기 철 이온에 의한 인의 제거는 상기 화학식 6 내지 7로 설명된다.
- [0117] 도 5는 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템을 보여준다. 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템은 배액이 저장되는 배액 집수조(10); 제 1 이송관(11)을 통해 상기 배액 집수조(10)에 연결된 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼(20); 상기 제 1 이송관(11)에 연결되어 탈질능 향상제를 공급하는 제 1 약품탱크(30); 상기 제 1 이송관(11)에 연결되어 탈인능 향상제를 공급하는 제 2 약품탱크(40); 및 제 2 이송관(12)을 통해 상기 수처리용 컬럼에 연결된 침전조(50);를 포함한다.
- [0118] 상기 배액 집수조(10)는 수경재배시 발생하는 배액이 저장된다. 상기 배액은 물 또는 배지에 작물을 심고 양액을 공급하여 재배한 후 폐기되는 것을 의미하며 일정량의 질산성 질소 및 인산염 인을 포함한다.
- [0119] 상기 배액 집수조(10)에 배액이 공급되면 배액 집수조(10)에 설치된 센서에 의해 집수조에 저장된 배액의 양 및 특성을 분석 할 수 있다. 상기 센서는 수위센서, pH 센서, EC 센서 및 온도 센서를 포함할 수 있다.
- [0120] 상기 배액 집수조(10)에 저장된 배액은 제 1 이송관(11)을 따라 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼(20)으로 공급되어 포함된 질소와 인이 제거된다. 상기 배액에 포함된 질소와 인의 농도가 높은 경우 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 탈질능 및 탈인능을 향상시키는 첨가제를 첨가할 수 있다. 본 발명의 배액처리 시스템은 필요에 따라 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 탈질능 향상제를 제 1 이송관(11)을 통해 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼(20)에 공급하는 제 1 약품탱크(30)를 포함한다. 또한 본 발명의 배액처리 시스템은 필요에 따라 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 탈인능 향상제를 제 1 이송관(11)을 통해 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에 공급하는 제 2 약품탱크(40)를 포함한다.
- [0121] 상기 제 1 약품탱크(30)와 제 2 약품탱크(40)는 상기 제 1 이송관(11)에 설치된 약품 혼합조(13)를 매개로 상기 제 1 이송관(11)에 연결될 수 있다. 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 탈질능 향상제는 에탄올, 메탄올, 아세트이트, 하수 유래 유기탄소원 및 식품폐수 유래 유기탄소원을 포함하는 유기물일 수 있으며 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼의 탈인능 향상제는 염화철(FeCl_3), 황산제일철(FeSO_4), 황산제이철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$), 염화제일철(FeCl_2), 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 알루미늄산나트륨(NaAlO_2), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 포함할 수 있다.
- [0122] 상기 배액은 제 1 이송관(11)을 통해 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼(20)으로 공급되며 질소와 인이 제거된 처리수는 제 2 이송관(12)을 통해 침전조(50)로 이송되어 침전물을 제거한 후 방류된다.
- [0123] 상기 제 1 이송관(11)에는 배액을 이송하기 위한 모터(14)가 장착될 수 있으며 상기 제1 이송관에 유량계(15)가 장착되어 배액의 이송량을 모니터링 한 후 필요에 따라 상기 모터(14)와 연동하여 이송속도를 조절할 수 있다.
- [0124] 상기 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼(20) 중간 및 상단에는 pH 센서, EC 센서, 및 온도 센서가 더 설치되어 배액의 처리 상태를 모니터링 할 수 있다. 상기 배액 처리 상태 모니터링 결과에 따라 각 약품혼합조(30, 40)로 투입되는 탈질 향상제 또는 탈인 향상제의 양이 조절될 수 있다.
- [0125] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템은 침전조(50) 및 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼(20)에 직접 연결된 역세척 이송관(18)을 포함 할 수 있다. 상기 역세척이송관(18)은 침전조(50)의 상등액을 이용하여 역세척펌프(55)의 작동으로 역세척이송관(18)을 통해 수처리용 컬럼(20)을 역세척하는데 사용될 수 있다.
- [0126] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템은 배액 집수조(10) 및 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼(20)에 직접 연결된 제 3 이송관(16)을 포함 할 수 있다. 상기 제 3 이송관(16)은 배액 집수조(10)의 세척 또는 집수조를 비울 시 이용할 수 있다.
- [0128] **실험예 2: 탈질능 향상제 투여 영향 분석**
- [0129] 본 발명의 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼을 포함하는 배액처리 시스템을 이용하여 탈질능 향상제 투여 여부

에 따른 수경재배 배액의 탈질 성능을 분석하였다. 수처리용 컬럼은 상기 실시예에서 사용되었던 내부 부피 200 mL의 플라스틱 소재 수처리용 컬럼을 이용하였으며 황입자(S^0)와 상기 폐탈황흡착제입자가 50 : 50의 부피비(실시예 2)로 혼합하여 사용하였다.

[0130] 상기 배액은 딸기의 수경재배 후 발생한 배액이며 이의 성분은 질산성 질소(NO_3^- -N) 농도 92.9 mg/L, 인산(PO_4^{3-}) 농도 6.0 mg/L, pH 7.1, EC 1.23 mS/cm 및 알칼리도(alkalinity) 35 mg/L as $CaCO_3$ 이었다. 의도적으로 고농도의 질산성질소 배액으로 실험하기 위하여 상기 배액에 KNO_3 를 투입 하였으며 질산성질소 농도를 200 mg/L로 올려 실험하였다.

[0131] 상기 배액은 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼에서 온도 25℃ 및 EBCT 12 시간으로 운전하고 매일 유출수의 질산성질소, COD, pH, 알칼리도를 측정하였다. 유기물은 에탄올이며 농도는 탈질시 필요한 에탄올 이론량의 1/4 수준인 68.5 mg/L이다.

[0132] 도 6의 패널 A)는 에탄올 주입에 따른 질산성 질소의 농도 변화를 측정한 결과를 보여준다. 에탄올 주입이 없는 조건에서는 유입 질산성질소가 200 mg/L로 높아 탈질효율이 낮아 유출 질산성 질소 농도는 100 mg/L 정도로 관찰되었다. 그러나 에탄올 주입 후 탈질효율이 증가하여 질산성 질소 농도가 낮아지는 결과를 보였다.

[0133] 도 6의 패널 B)는 에탄올 주입에 따른 화학적산소요구량 변화를 관찰한 결과를 보여주며 에탄올이 유입됨에 따라 화학적 산소요구량은 다소 증가하는 결과를 보였으나 시간이 지나면서 유입수 수준으로 화학적 산소요구량이 감소하는 결과를 보였다.

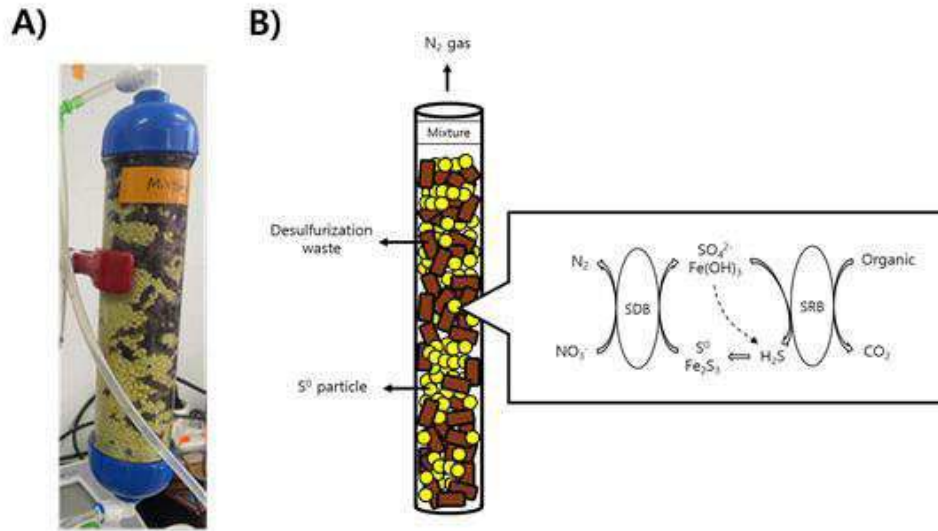
[0134] 본 명세서에서 설명된 구체적인 실시예는 본 발명의 바람직한 구현예 또는 예시를 대표하는 의미이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되지는 않는다. 본 발명의 변형과 다른 용도가 본 명세서 특허청구범위에 기재된 발명의 범위로부터 벗어나지 않는다는 것은 당업자에게 명백하다.

부호의 설명

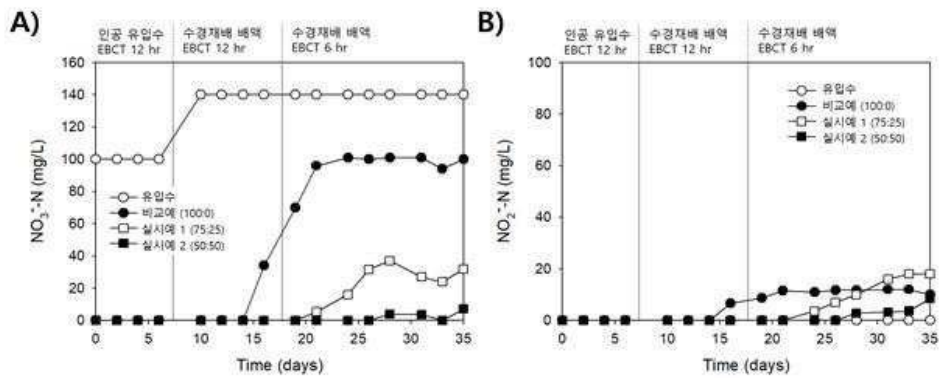
[0136]	10: 배액 집수조	11: 제 1 이송관
	12: 제 2 이송관	13: 약품 혼합조
	14: 이송펌프	15: 유량계
	16: 제 3 이송관	18: 역세척이송관
	20: 전자공여체 순환형 수처리용 컬럼	30: 제 1 약품탱크
	40: 제 2 약품탱크	50: 침전조
	51: 역세척펌프	

도면

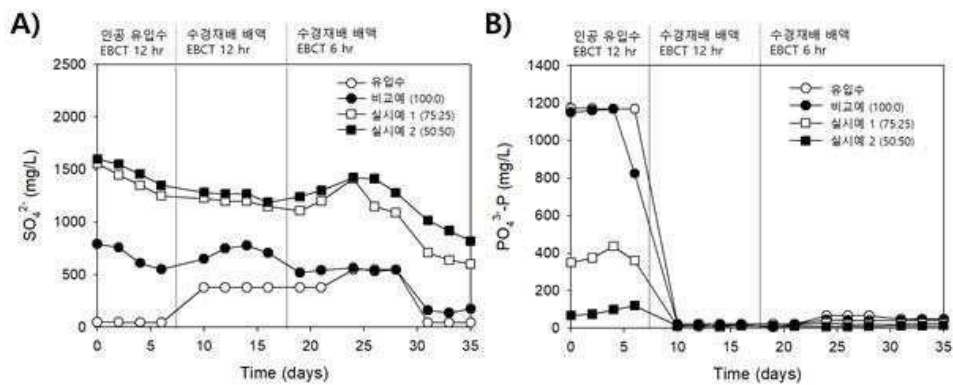
도면1



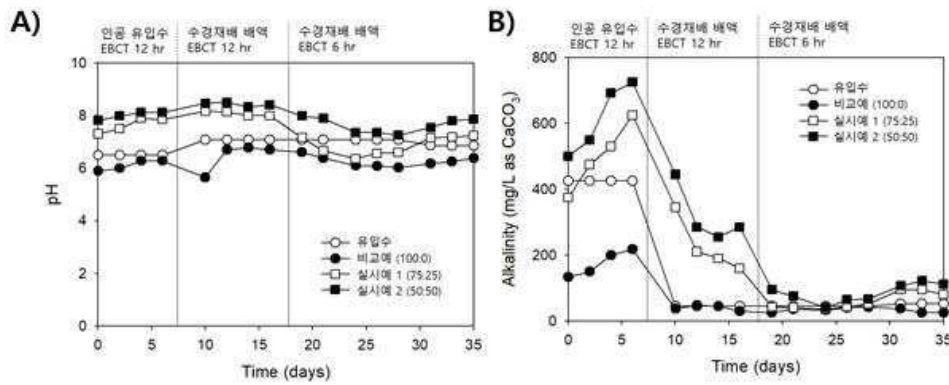
도면2



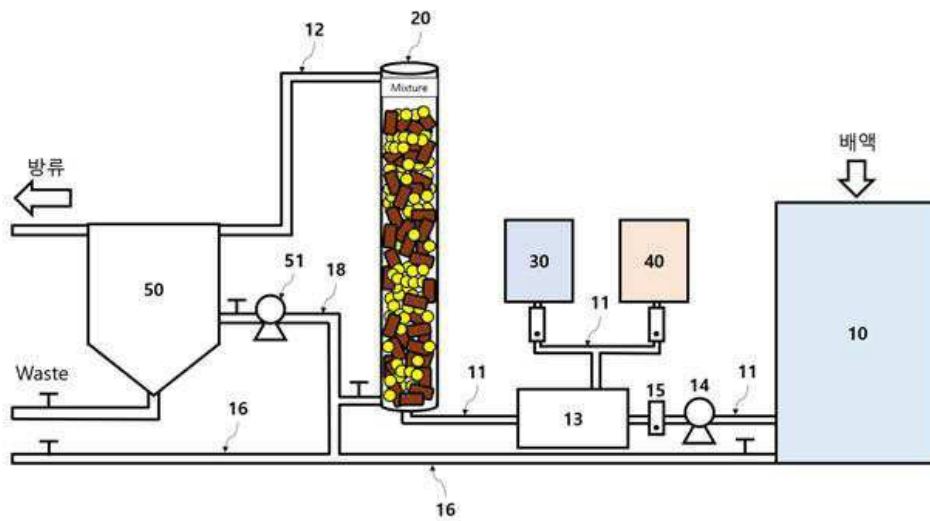
도면3



도면4



도면5



도면6

