

CNR공법을 이용한 하수처리장의 질소, 인제거를 위한 상용화 기술개발 기존 활성슬러지 공법으로 운영중인 하수처리장의 탈질,탈인 제거기술개발

(Development of Nitrogen and Phosphorus Removal Technology using Cilium Media for Municipal Wastewater)

연구기관:용인대학교 자연과학연구소 참여기업:H2L 주식회사(화랑환경연구소)

김영규, 정문식, 장덕진, 서정범, 김현용, 김민호, 김인배, 김영주, 차지영, 장성환, 양익배, 김대명, 김수복

1999년 G-7 환경공학기술개발사업의 일환으로 CNR공법을 이용한 하수처리장의 탈질, 탈인을 위한 상용화기술개발연구의 결과를 요약하면 다음과 같다. 1999년 3월부터 1999년 12월 16일까지의 실험기간 중 1톤 PILOT 반응조와 2000년 1월부터 18일부터 2000년 4월 30일까지의 실험기간 중 구리하수처리장에 설치한 50톤 PILOT의 운전결과는 다음과 같다. CNR공법은 우리나라의 일반적인 하수성상에서 운전관리가 원활하면 동절기와 유기물 부하변동에도 질소를 10mg/l, 인을 1mg/l로 제거할 수 있는 공법이다. CNR공법은 현재 하수처리장의 활성슬러지조내의 용적과 체류시간을 그대로 이용하면서 포기조의 1,2단(활성슬러지조의 1/2)을 혐기조와 무산소조로 변형하여 교반기를 설치하고 내부반송라인을 설치하며 포기조에 섬모상담체를 넣으면 질소와 인을 목표수질로 제거할 수 있는 경제적이고 유지관리가 용이한 공법이다. 1톤과 50톤에서 구한 미생물의 동력학적 인자와 담체특성, 각 공정의 연구에 의하면 우리나라의 하수성상처럼 유기물부하가 낮을 경우에는 체류시간 4시간에서도 질산화가 90%이상이 일어나고 적정 F/M비로 처리효율이 더욱 좋게 나타났다. 이는 질산화미생물이 섬모상담체에서 주기적으로 탈리되고 질산화시간이 단축되므로 혐기조와 무산소조시간을 증가시키므로 인해 혐기조의 인 용출과 무산소조의 탈질이 용이해지고 높은 MLSS를 유지하므로 체류시간이 4시간일 경우에 오히려 적정 F/M비를 유지하는 특성등에 기인하므로 약간의 유입량을 늘려야 하는 하수처리장은 종침조만 적당히 증가시키면 CNR공법으로 질소,인을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

1. 서론

하천의 오염이 심각해지고 호소수도 부영양화도 가중되어 하수처리장의 방류수도 질소, 인을 처리해야 할 시점에 이르러 종합적이고 적극적인 대책마련이 절실하여 졌다. 이에 따라 하수처리장 방류수의 질소, 인의 기준이 총 질소 10-20mg/L, 총인이 1-2mg/L로 강화될 추세여서 장래에 활성슬러지 공법의 포기조를 질소, 인 제거 공법으로 변형하거나 신설되는 하수처리장은 질소, 인의 제거 공법으로 설계되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 동절기와 부하변동에도 질소와 인을 제거하기 위한 방법으로 혐기조, 무산소조, 호기조로 구성된 공정의 무산소조와 호기조에 (주)H2L의 고정상 섬모상담체를 넣은 CNR

(Cilium Nutrient Removal)공법으로 하수처리장의 최종침전지의 처리수를 혐기조와 무산소조에 일정비율로 유입하면서 운전조건에 따른 유기물, 질소와 인의 처리효율을 파악하고자 하였다. 담체를 넣은 CNR공법에 적합한 공정을 파악하고 체류시간의 감소에도 질소, 인의 처리능력이 나타나지지를 파악하고 산소와 반응조내 미생물(MLVSS)은 얼마를 유지하는 것이 좋은지, 질소와 인을 제거하기 위해서는 혐기조, 무산소조, 호기조의 용적비가 어떻게 유지하는 것이 적당한지에 대한 연구를 하고자 한다. 장래에 하수처리장 방류수의 질소, 인의 기준이 강화되는 추세이어서 기존의 활성슬러지공법의 포기조를 질소, 인을 제거할 수 있는 공법으로 변형하거나 신설해야 하는데 새로운 부지를 마련해야 하는 어려움과 현재의

활성슬러지조와 체류시간을 그대로 이용하면서 질소, 인을 처리할 수 있는 공법을 기술개발하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 현재의 하수처리장의 활성슬러지조내의 용적과 체류시간을 그대로 이용하면서 포기조의 1,2단을 혐기조와 무산소조로 변형하여 포기조에 섬모상담체를 넣어 질산화와 탈질을 유도하고 혐기조의 인용출과 호기조의 인의 과잉흡수를 이용하는 방법으로 질소와 인을 제어하는 고도처리공법을 제시하고자 한다. 또한 수질목표를 달성할 수 있는 설계지침서와 운전지침서를 작성하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 1톤 PILOT를 이용한 CNR공법의 특성 파악

2.1.1 반응조에 유입하는 하수의 특성과 식중

1999년 3월부터 1999년 12월 16일까지의 실험기간 중 1톤 PILOT 반응조에 유입되는 원수로 사용한 장당하수처리장의 초침조 처리수는 질소, 인에 비해 유기물농도가 낮아 TCODCr농도는 74.3-144.8mg/l, T-N농도는 평균 17.3-29.5mg/l, T-P는 1.96-2.9mg/l로 나타났다.

초기 미생물의 식중을 하고 용존산소가 2-4 mg/l의 범위 위로 유지하도록 하였다. 식중 7일 후인 3월 21일에는 각 반응조의 운전 조건을 원수 기준으로 내부 반송 슬러지 100%, 외부 반송 슬러지 50%를 유지하며 실험계획에 따라 혐기조, 무산소조, 호기조의 용존산소와 MLSS를 일정하게 유지하며 실험을 하였다. 1톤 규모 PILOT의 실험공정으로는 혐기, 무산소, 호기조에 유입수를 혐기조로만 넣고 무산소조와 호기조에 고정형 섬모상 담체를 사용한 CNR 공법의 A 공정, 혐기, 무산소, 호기조에 유입수를 혐기조와 무산소조로 배분하고 무산소조와 호기조에 고정형 섬모상 담체를 사용한 CNR (Cilium Nutrient Removal)공법의 B 공정, 초침조, 혐기, 무산소, 호기조에 유입수를 초침조에 넣고 무산소조와 호기조에 고정형

섬모상 담체를 사용한 CNR 공법의 C 공정에 의한 질소, 인의 처리효율을 평가하였다. 또한 섬모상담체를 넣은 공정과 넣지 않은 공정의 처리효율의 차이, 유기산의 주입에 따른 각 공법의 처리효율, 체류시간의 감소에 따른 처리효율의 차이를 파악하고자 하였다.

2.1.2 재료 및 실험방법

반응조의 무산소조와 호기조에 사용한 담체는 국내 오폐수처리장에 널리 사용되고 있는 담체로 (주)H2L에서 특허화한 담체를 사용하였다. 섬모상 담체의 재질은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 재질로 판형접촉형(40×140×5)으로 섬모의 비표면적이 1260m²/m³ 이고 섬모가 물의 흐름에 유동적으로 흔들리며 미생물의 주기적인 탈리가 이루어지는 특성을 가지고 있어 질산화에 필요한 미생물을 항상 보유하도록 하여 질산화시간을 단축시키는 특성을 가지고 있었다. 분석방법을 보면 각 반응조의 온도, pH, DO, ORP, SV30 은 매일 측정하였으며 유입수와 각 반응조의 혐기조, 무산소조, 호기조1, 호기조2, 처리수, 내부반송수, 외부반송수의 TCODcr, SCODcr, CODMn, NH3-N, NO2-N, NO3-N, TKN, T-N, PO4-P, T-P, TSS, VSS, 알칼리도 등은 일주일에 2회 분석하였으며 TBOD5, SBOD5는 약 1주일에 1회 분석하였다. 각 반응조의 TBOD5, TCODcr의 부하량, TBOD5, T-N, T-P의 용적부하량, TBOD5, SCODcr, CODMn의 F/M, C/N비 (SCODcr/TKN, TCODcr/T-N), MLSS, MLVSS에 대한 슬러지 체류시간(SRT), 수리학적 체류시간(HRT), TBOD5에 의한 기질 소비율(U값), 각 반응조의 미생물 생산계수(Y값), 내생감소계수(Kd), 외부반송을 고려한 혐기조와 무산소조의 용적당 탈질율과 비탈질율, 혐기조와 무산소조의 탈질로 제거된 g-NO3-N/g-SCODcr, 호기조1과 호기조2의 용적당 제거된 g-NH3-N/m³.d, 호기조1과 호기조2의 NH3-N의 소모량(g/d)에 대한 알칼리도 소모량(g/d), 혐기조와 무산소조의 소모된 NO3-N량(g/d)에 대한 알칼리도 생성량(g/d), 혐기조와 무산소

조의 일당 용출된 $g\text{-PO}_4\text{-P/d}$, 혐기조와 무산소조의 $g\text{-MLVSS}$ 당 용출된 $g\text{-PO}_4\text{-P}$, 호기조1과 호기조2의 일당 섭취한 $g\text{-PO}_4\text{-P/d}$, 호기조1과 호기조2의 $g\text{-MLVSS}$ 당 방출된 $g\text{-PO}_4\text{-P}$, 슬러지생산량(kg/d), Y, Kd값과 SRT를 이용한 수리학적 체류시간(HRT), Y, Kd값과 SRT를 이용한 반응조 용적(m^3), 질산화를 고려한 실제 공기소요량($kg\text{-O}_2/d$)과 산소전달율을 고려한 공기소요량($kg\text{-O}_2/d$)을 계산하였다.

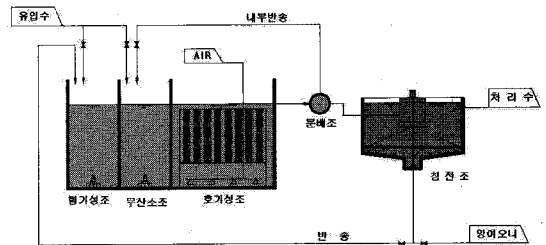
2.2 50톤 PILOT를 이용한 CNR공법의 특성 파악

2.2.1 유입수 성상 및 운전조건

혐기조, 무산소조, 호기조로 구성되고 호기조에 (주)H2L의 섬모상담체를 넣은 CNR 공법에 구리초침처리수의 유입원수를 혐기조와 무산소조에 배분하여 넣고 종침조의 외부반송슬러지 $0.5Q$ 를 혐기조로 유입하고 호기조 2단의 내부반송수를 무산소조에 유입한 CNR 공법의 운전조건은 다음과 같다. 혐기조에 유입된 원수의 TBOD5 부하량은 $0.32 (kg\text{-BOD}/m^3.d)$, T-N의 용적부하량은 0.091 , T-P의 용적부하량은 0.007 로 나타났다. TBOD5의 F/M는 0.087 , TCODMn의 F/M는 0.033 으로 반응조에 유입되는 F/M비가 낮음을 알 수 있다. TCODMn/T-N비로 표시한 C/N비는 1.53 으로 낮게 운전되었다. 유출수의 SS를 고려하지 않은 전체반응조의 MLSS에 대한 슬러지 체류시간(SRT)은 21일로 나타났다며 수리학적 체류시간(HRT)은 0.25일이고 소모된 $mg\text{-TBOD}/mg\text{-MLSS.d}$ 에 의한 기질소비율(U값)은 0.076 이다. 외부반송을 고려한 소모된 $g\text{-NO}_3/\text{혐기조}$ 의 MLSS.d의 비탈질율은 각각 0.017 이며 외부반송을 고려한 소모된 $g\text{-NO}_3\text{-N}/\text{무산소조}$ 의 MLVSS.d의 탈질율은 0.0044 로 나타나 혐기조의 비탈질율이 무산소조의 비탈질율보다 높게 나타났다. 호기조1과 호기조2에서 생성된 $NO_3\text{-N}$ 량(g/d)은 각각 136.9 , 139.1 로 나타났으며 소모된 $g\text{-NH}_3\text{-N}/m^3.d$ 은 각각 497.3 , 215.4 로 나타나 각각

72.5 , 35.4% 의 $g\text{-NH}_3\text{-N}$ 이 동화작용등으로 사용된 것으로 나타났다. 무산소조에서 용적당 탈질율(제거된 $g\text{-NO}_3\text{-N}/m^3.d$)을 보면 14.2 , 호기조1과 호기조2의 용적당 제거된 $NO_3\text{-N}$ 의 소모량(g/d)은 각각 0.045 , 0.019 로 나타났다. 혐기조와 무산소조의 일당 방출된 $g\text{-PO}_4\text{-P/d}$ 는 각각 48.6 , 4.05 로 나타났으며 $g\text{-MLVSS}$ 당 방출된 $g\text{-PO}_4\text{-P}$ 는 각각 0.013 , 0.0001 로 나타났다. 호기조1과 호기조2의 일당 섭취한 $g\text{-PO}_4\text{-P/d}$ 는 각각 331.9 , $47.9 g\text{-MLSS}$ 당 방출된 $g\text{-PO}_4\text{-P}$ 는 각각 0.031 , 0.006 으로 나타났으며 혐기조에서 용출한 $PO_4\text{-P}$ 이상의 양을 섭취한 것으로 나타났으며 혐기조에서 인의 용출과 호기조에서 인의 섭취현상이 뚜렷하게 나타나므로 인의 제거 효과가 큰 것으로 나타났다. 슬러지생산량= $Y \times Q \times (S_0 - S) / (1 + K_d \times SRT)$ 으로 구한 슬러지생산량(kg/d)은 $0.042 kg/day$ 으로 나타났으며 현재의 SRT를 유지하려면 평균 $178.6 ml/min$ 인발하는 것으로 나타났다.

그림 1. CNR공법의 50톤 공정



3. 연구개발 결과

3.1 CNR 공법의 공정개요

CNR(Cilium Nutrient Removal) 공법은 현재 가동중인 활성슬러지 공정의 체류시간을 유지하면서 포기조를 혐기조, 무산소조, 호기조로 나누어 호기조에 화학환경의 특허품인 섬모상담체를 넣고 무산소조의 탄소원을 공급

하기 위하여 유입원수를 혐기조와 무산소조에 일정량씩 배분하여 넣은 공법으로 탈질과 탈인의 처리효율이 큰 공법이다. 섬모상 담체를 호기조에 넣은 CNR 생물막 공법에 의하여 질소와 인의 제거시키는 미생물의 체류시간을 높이고 미생물이 항상 담지되어 있도록하여 부하변동에 강하여 운전이 용이하고 슬러지의 발생량이 감소되었다.

원수의 질소는 호기조에서 질산화되어 무산소조로 반송되어 탈질되며 무산소조로 반송된 질산성질소는 유기물과 질산성질소를 이용하는 박테리아에 의해 탈질되어 질소가스나 미생물의 동화작용으로 제거되었다. 인은 혐기조에서 미생물내의 인이 용해성인오염물질로 용출되고 호기성 단계에서 과다섭취(Luxury Uptake)되어 슬러지의 폐기에 의해 제거되었다. 본 공정은 기존의 표준 활성슬러지 공법의 격벽으로 분리된 포기조 전단을 혐기조와 무산소조로 운영하여 교반기를 설치하면 쉽게 CNR 공법으로 전환이 가능하여 초기 건설비용이 저렴하며, 다른 공법에 비하여 비교적 운전이 용이한 장점을 가지고 있었다.

CNR PROCESS에서 미생물 부착에 이용하는 섬모상 생물막은 섬모형태로 미생물 부착과 탈리가 양호하고 증식 속도가 느린 질산화 미생물을 고정화하여 항상 질산화미생물을 보유하고 있었다. 구리하수처리장의 50톤 반응조 결과에 의하면 7도로 내려가는 동절기에도 약 90%의 질산화를 유지하고 방류수의 질소가 10mg/l이하, 인이 1.0mg/l이하를 유지하였다.

그림 2. CNR 공법의 1톤 공정

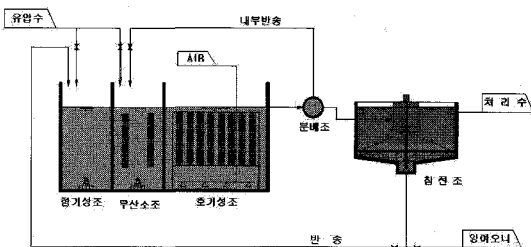


그림 3. 현장시공사진



섬모상 고정형 담체 특징

고정형과 유동형의 장점을 복합시킨 표면이 거칠고 기공이 형성된 부드러운 직모로된 개량된 담체이다.

내부의 섬모판은 다공구조의 섬모로 구성되어 있고, 수류에 따라 유동하는 각각의 섬모는 직모형태로 미생물의 부착과 탈리가 원활하게 일어나 폐쇄 현상이 없다.

섬모형태의 담체로 다종의 미생물 유지로 침출수, 축산, 분뇨, 공장폐수 유입으로 부하변동이 큰 고농도의 처리에 효율이 높다.

저농도의 하수 유입시 섬모담체에 부착하는 미생물에 의해 안정적인 처리로 적용이 가능하다.

호기성조에 충전시 유기물의 처리와 고농도의 질산화균 부착활성화로 질산화 속도가 높다.

담체 내부는 임의성 미생물, 외부는 호기성미생물이 부착되어 다종다량의 미생물이 먹이연쇄로 슬러지발생량이 20~30% 줄어든다.

담체의 섬모에 오니균집현상으로 동절기의 수온변화에 강하다.

3.2 섬모상 담체내 미생물상의 변화

각 공법에 따른 질산화와 탈질 미생물상을 파악하고 질

산화 탈질과정에 섬모상 담체에 부착하는 VSS를 평가하고자 한다. 또한 각 공법의 질산화와 탈질이 잘 될 때와 잘 되지 않을 때의 미생물상의 변화를 관찰하고자 하였다. 섬모상담체내 혐기화구조시에 나타나는 미생물과 용존산소공급이 저조할 때 일어나는 혐기화와 관련된 미생물상과 처리효율을 비교하고자 하였다. 또한 질산화가 잘 될 때 발생하는 섬모상담체의 결과 속에서 발생하는 미생물상을 관찰하고자 하였다. 시료의 채수는 50ml의 syringe에 silicon tube를 연결하여 반응조내의 담체가 위치한 수면 아래의 25cm 지점에서 균일하게 하였다.

sample은 1차 3월 24일, 2차 5월 1일, 3차 5월 24일 총 3회에 걸쳐 채수하였다.

3.2.1 균주의 분리 및 동정

위에서 채수한 시료는 질화과정(Nitrification)에서의 암모니아(NH₃)를 아질산(NO₂)으로 전환시키는 Ammonia Oxidizer 계열과 아질산(NO₂)을 질산(NO₃)으로 전환시키는 Nitrite Oxidizer 계열[1], 그리고 질산(NO₃)을 질소(N₂)가스로 전환시키는 탈질화 균주의 3가지 type으로 나누어 분리실험을 하였다. 총 40개의 균주를 분리한 결과 이들 중 9개의 plate는 균체량이 너무 적어 측정이 불가능했고 나머지 31종 중 21종이 독립개체의 균주로 판명되었다

3.2.2 담체내의 미생물 부착율

각 sample은 10일간 매일 1개씩 회수하여 균체량을 측정하였고, 담체의 회수시 담체 표면에서 탈착되는 미생물들의 오차를 줄이고자 하수내에 비이커를 이용 담체를 회수하고, 회수 당시와 동일한 부피의 하수를 채수하여 그 값을 보정하여 주었다. 회수된 담체의 분석은 공정시험법의 MLSS(Mixed-Liquor Suspended Solids)측정법을 따랐다. 본 실험을 통하여 담체내 생물막 형성시 부착과 탈착을 통한 각 세대의 변화를 볼 수 있다. 아래의 그래프에서 보듯이 생물막의 1세대가 4~5일 경과시 탈착을 하

였으며 8~10일의 경과시에 2세대가 다시 탈착을 하고 있음이 보인다. 그러나 10일의 실험기간으로 마지막 구간에서의 탈착이 생물막내의 완전한 세대의 정착후 이루어지는 탈착으로 간주하기에는 무리가 있다. 부착량과 부착율은 상대적으로 폭기량이 많아 교반이 활발한 aerobic 1의 반응조에서 크며 anoxic조에서는 거의 변화가 없음을 보이고 있다. 이 결과로 aerobic 1조의 담체내 생물막이 더 두터울 것으로 추측하며 또한 미생물의 균체량도 그만큼 더 커서 질화가 더 원활이 일어날 것으로 생각된다.

3.3 1톤 반응조 CNR공법의 A 공정

3.3.1 CNR 공법의 A 공정

혐기조, 무산소조, 호기조로 구성되고 무산소조와 호기조에 (주)H2L의 섬모상담체를 넣은 CNR 공법에 장당초 침처리수의 유입원수와 중침조의 외부반송슬러지 0.5Q를 혐기조로 유입하고 호기조 2단의 내부반송수를 무산소조에 유입한 A-1, A-2, A-3, A-4 공정의 반응조 운전조건을 보면 다음과 같다. 혐기조에 유입된 원수의 TBOD₅의 부하량은 각각 0.07, 0.03, 0.06, 0.02 kg-BOD/d이며 TBOD₅의 용적부하량은 각각 0.26, 0.13, 0.22, 0.08 kg-BOD/m³.d로 낮게 나타났으며 T-N의 용적부하량은 0.13, 0.08, 0.11, 0.12 kg-T-N/m³.d, T-P의 용적부하량은 0.01, 0.01, 0.01, 0.01kg-T-P/m³.d로 낮게 나타났다. TBOD₅의 F/M는 각각 0.11, 0.04, 0.17, 0.02 kg-TBOD/kg-MLSS.d, SCODcr의 F/M는 각각 0.11, 0.08, 0.22, 0.05 kg-SCODcr/kg-MLSS.d, CODMn의 F/M는 각각 0.06, 0.05, 0.14, 0.03kg-CODMn/kg-MLSS.d로 공정 C의 F/M비를 높게 유지하였으나 유입수의 유기물농도가 낮아 전체적으로 0.2이하로 낮게 유지되었다. TCODcr/T-N의 C/N비는 6.12, 9.02, 4.54, 3.54 kg-TCODcr/kg-T-N, SCODcr/TKN비인 C/N비는 2.66, 3.08, 2.82, 1.26 kg-SCODcr/kg-TKN으로

실제 미생물이 섭취할 수 있는 용존성 유기물에 대한 C/N 비는 낮게 나타났다. 유출수의 SS를 고려한 전체반응조의 MLSS를 기준으로 한 슬러지 체류시간(SRT)은 각각 17.8, 22.1, 23.6, 34.3 일로 나타났으며 방류수를 포함한 폭기조 기준의 MLSS는 각각 9.33, 12.1, 12.1, 14.8일로 유지되었다. 수리학적 체류시간(HRT)은 A-1, A-2, A-3공정은 각각 0.24, 0.21, 0.17일로 각각 약 6, 5, 4시간으로 체류시간을 감소시키며 운전하였으며 체류시간 6시간에 유기산을 3.7 ml/min 주입한 A-4공정은 0.21일 즉 5시간으로 유지하며 운전하였다. 소모된 kg-TBOD/kg-MLVSS.d에 의한 기질소비율(U값)은 각각 0.08, 0.04, 0.17, 0.02으로 체류시간을 5시간으로 운전한 공정에서 제일 크게 나타났으며 이는 적정의 F/M비와 MLSS를 유지하였기 때문으로 보인다. 반응조의 SCOD를 기준으로 한 미생물생산계수(Y값)은 0.42, 내생감소계수(Kd)는 0.066으로 나타났다. 외부반송을 고려한 무산소조에서 소모된 일별 탈질량은 각각 2.30, 0.55, 2.52, 1.65 g-NO₃/d, 외부반송을 고려하지 않은 무산소조에서 소모된 일별 탈질량은 각각 2.13, 0.75, 2.67, 1.31 g-NO₃-N/d로 비슷하게 나타났으며 체류시간이 4시간 일 때의 탈질량이 가장 크게 나타났다. 외부반송을 고려한 소모된 g-NO₃/협기조의 MLVSS.d의 비탈질율은 각각 0.036, 0.005, 0.036, 0.002이며 외부반송을 고려하지 않은 소모된 g-NO₃-N/무산소조-MLVSS.d의 비탈질율은 0.023, 0.010, 0.042, 0.017, 외부반송을 고려한 소모된 g-NO₃-N/무산소조-MLVSS.d의 비탈질율은 각각 0.016, 0.005, 0.026, 0.010으로 나타나 협기조의 비탈질율이 무산소조의 비탈질율보다 높게 나타났으며 유기산의 주입이 탈질율을 증가시키지 못한 것으로 나타났다. 이는 최종침전지에서 외부반송으로 질산성질소가 협기조에서 탈질되었기 때문으로 나타났으며 협기조에서 탈질에 유입된 유기물질이 다량으로 소모되어 무산소조에 탈질원의 부족현상을 나타낼 수 있는 것으로 보인다. 체류시간이 4시간인 A-3공정의 비탈질율이 체류시간

이 5시간인 A-2공정의 비탈질율보다 높게 나타나 적정의 F/M에서는 반응조에서 탈질에 필요한 시간이 크지 않은 것으로 나타났다. 협기조에서 제거된 g-SCOD량은 각각 44.5, 26.5, 35.5, 25.7, 무산소조에서 제거된 g-SCOD량은 47.7, 34.7, 26.97로 체류시간이 6시간일 때 제거된 g-SCOD량이 가장 크고 협기조와 무산소조에서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 제거된 g-SCOD당 제거된 g-NO₃-N량으로 제시된 탈질량(제거된g-NO₃-N 량/제거된 g-SCOD)은 협기조에서는 각각 0.06, 0.01, 0.03, 0.01로 나타났으며 무산소조에서는 각각 0.1, 0.03, 0.08로 나타나 제거된 g-SCOD당 탈질율은 협기조보다는 무산소조에서 더 큰 것으로 나타났다. 용적당 제거된 g-NH₃-N/m³.d을 보면 호기조1은 7.49, 8.11, 19.9, 18.2이며 호기조2는 4.73, 1.30, 3.21, 2.76로 나타나 체류시간이 4시간으로 감소하여도 용적당 g-NH₃-N의 제거량은 감소되지 않고 증가한 것으로 나타나고 있다. 외부반송을 고려한 비질산화율(g-NH₃-N/g-MLVSS.d)을 보면 호기조1은 각각 0.071, 0.09, 0.319, 0.139이며 호기조2는 0.04, 0.011, 0.05, 0.039로 나타나 체류시간이 4시간일때의 비질산화율이 가장 크게 나타나고 유기산의 유입은 호기조2는 큰 차이가 없으나 호기조1은 약 2배의 질산화율을 보여주고 있다. NH₃-N의 소모량(g/d)에 대한 알칼리도 소모량(g/d)을 보면 호기조1은 각각 10.63, -, 4.53, 14.32, 호기조2는 12.1, -, 8.75, 17.7로 나타났으며 NO₃-N 소모량(g/d)에 대한 알칼리도 생성량(g/d)을 보면 협기조는 각각 30.84, -, 57.95, -, 무산소조는 각각 15.18, -, 22.71, 56.16로 나타났다. 호기조1에서 생성된 질산성질소(g/d)에 대한 알칼리도소모량(g/d)은 각각 3.81, -, 1.27, 3.40으로 나타나 이론적인 수치와 비슷한 것으로 나타났다. 일당 방출된 g-PO₄-P/d는 협기조는 각각 0.23, 0.02, 0.03, 0.95, 무산소조는 각각 0.25, 0.01, 0.08, 0.12로 나타나 체류시간이 길수록 일당 방출된 g-PO₄-P/d이 많은 것으로 나타났다. g-MLVSS당 방출된 g-PO₄-P는 협기조는 각각 0.0038,

0.00052, 0.000864, 0.0145, 무산소조는 각각 0.0007, 0.00012, 0.000857, 0.000898로 나타나 MLVSS량을 고려하면 체류시간이 4시간일때도 방출량은 큰 것으로 나타나고 있다. 유기산을 넣을 경우는 인의 방출에 효과적 인 것으로 나타나고 있다. 일당 섭취한 g-PO4-P/d는 호기조1은 각각 0.30, 0.01, 0.09, -, 호기조2는 각각 0.12, 0.003, 0.008, 0.244로 나타나 체류시간이 길수록 또 유기산을 넣을 경우 크게 나타났으며 g-MLVSS당 방출된 g-PO4-P를 보면 호기조1은 각각 0.0016, 0.00013, 0.00169, -, 호기조2는 각각 0.001, 0.00003, 0.00012, 0.00343로 나타났다. 슬러지생산량($Yobs \cdot (So-S) \cdot Q$) 즉 슬러지생산량= $Y \cdot Q \cdot (SO-S) / (1 + Kd \cdot SRT)$ 으로 계산한 슬러지생산량(kg/d)은 각각 0.008, 0.0039, 0.0053, 0.0028로 체류시간이 짧아도 슬러지 생산량이 증가하지 않는 것으로 나타나고 있다. Y값은 0.42, Kd값은 0.066으로 나타났으며 Y값, Kd값, SRT등을 고려한 HRT는 각각 0.06, 0.029, 0.131, 0.026에 불과하며 Y, Kd값과 SRT를 이용한 즉 반응조 용량(m³) ($Y \cdot SRT \cdot Q \cdot (유입 SCOD_{Dcr} - 유출 SCOD_{Dcr}) / (X \cdot (1 + Kd \cdot SRT))$)은 각각 0.061, 0.056, 0.14, 0.057로 현재 운전중인 전체용적 0.259 m³의 4배-2배정도 적게 설계되어도 될 것으로 예측되었다. 따라서 기존의 하수처리장을 미생물의 동력학 인자로 용적을 구하면 현재의 용적보다 작아도 될 것으로 보인다. BOD 산화에 필요한 시간 ($So-S) / (U \cdot X)$ 은 각각 0.24, 0.21, 0.17, 0.21이로 나타났으며 질산화 미생물이 슬러지 미생물의 8%로 있다고 가정하고 암모니아산화에 필요한 시간을 계산하며 각각 0.301, 0.247, 0.710, 0.215로 체류시간이 짧을수록 암모니아 산화에 필요한 시간이 큰 것으로 나타나고 있다, 실제 공기소요량 (kg,O₂/d)은 $Q \cdot (So-S) / f - 1.42 \cdot P(x) + 4.57 \cdot Q \cdot (No-N)$ 각각 0.00241, 0.00178, 0.0034, 0.00255과 산소전달율을 고려한 공기소요량(kg-O₂/d)은 각각 0.077, 0.057, 0.109, 0.082로 계산되었다.

표 1.A 반응조의 각 공정에 따른 처리효율

반응조 조건		A-1	A-2	A-3	A-4
TCOD _{cr}	Influent	144.6	144.8	81.4	74.3
	Effluent	39.3	57.5	35.1	24.9
	Removal%	72.8	60.3	56.8	66.6
SCOD _{cr}	Influent	58.8	48.8	49.6	26.9
	Effluent	29.2	30.8	28.2	10.1
	Removal%	50.4	36.9	43.1	62.5
SS	Influent	124.4	172.8	44.8	58.8
	Effluent	11.6	18.0	3.88	7.75
	Removal%	90.7	89.6	91.4	86.8
TN	Influent	29.5	17.3	18.7	23.1
	Effluent	10.9	4.58	4.30	6.67
	Removal%	63.1	73.5	77.0	71.1
TP	Influent	2.90	1.98	1.96	2.26
	Effluent	1.35	0.95	1.48	1.80
	Removal%	53.4	51.9	24.5	20.4
NH ₃ -N	Influent	16.1	8.54	14.0	13.6
	Effluent	3.93	0.07	0.59	1.69
	Removal%	75.6	99.2	96.8	87.6

3.4 50톤 반응조 CNR공법

2000년 1월부터 18일부터 2000년 4월 30일까지의 실험기간 중 구리하수처리장에 설치한 50톤 PILOT 반응조는 혐기조, 무산소조, 호기조로 구성되고 호기조에 (주)H2L의 섬모상당체를 넣은 CNR 공법이다. 초침처리수의 유입원수를 혐기조와 무산소조에 배분하여 넣고 중침조의 외부반송슬러지 0.5Q를 혐기조로 유입하고 호기조 2단의 내부반송수를 무산소조에 유입한 CNR 공법의 운전조건을 보면 다음과 같다. 혐기조에 유입된 원수의 TBOD5 부하량은 0.32 (kg-BOD/m³.d), T-N의 용적부하량은 0.091, T-P의 용적부하량은 0.007로 나타났다. TBOD5의 F/M는 0.087, TCODMn의 F/M는 0.033으로 반응조에 유입되는 F/M비가 낮음을 알 수 있다. TCODMn/T-N비로 표시한 C/N비는 1.53으로 낮게 운전되었다. 유출수의 SS를 고려하지 않은 전체반응조의 MLSS에 대한 슬러지 체류시간(SRT)은 21일로 나타났으며 수리학적 체류시간(HRT)은 0.25일이고 소모된 mg-TBOD/mg-MLSS.d에 의한 기질소비율(U값)은 0.07이다. 외부반송을 고려한 소모된 g-NO₃/혐기조의 MLSS.d의 비탈질율은 각각 0.017이며 외부반송을 고려한 소모된 g-NO₃-N/무산소조의 MLSS.d의 탈질율은 0.0044로 나타나 혐기조의 비탈질율이 무산소조의 비탈질율보다 높게 나타났다. 호기조1과 호기조2에서 생성

된 NO₃-N량(g/d)은 각각 136.9, 139.1로 나타났으며 소모된 g-NH₃-N/m³.d는 각각 497.3, 215.4로 나타나 각각 72.5, 35.4%의 g-NH₃-N이 동화작용과 섬모상담 체내부의 내생탈질등으로 사용된 것으로 보인다. 무산소조에서 용적당 탈질율(제거된 g-NO₃-N/m³.d)을 보면 14.2, 호기조1과 호기조2의 용적당 제거된 NH₃-N의 소모량(g/d)은 각각 0.045, 0.019로 나타났다. 혐기조와 무산소조의 일당 방출된 g-PO₄-P/d는 각각 48.6, 4.05로 나타났으며 g-MLVSS당 방출된 g-PO₄-P는 각각 0.013, 0.0001로 나타났다. 호기조1과 호기조2의 일당 섭취한 g-PO₄-P/d는 각각 331.9, 47.9 g-MLSS당 방출된 g-PO₄-P는 각각 0.031, 0.006으로 나타났으며 호기조1이 호기조2 보다 더 많은 PO₄-P을 섭취한 것으로 나타났다. 혐기조에서 인의 용출과 호기조에서 인의 섭취현상이 뚜렷하게 나타나므로 인의 제거효과가 큰 것으로 나타났다. 슬러지생산량=Y×Q×(S₀-S)/(1+K_d×SRT)로 구한 슬러지생산량(kg/d)은 0.042kg/day으로 나타났으며 현재의 SRT를 유지하려면 평균 178.6 ml/min 인발하는 것으로 나타났다.

표2. CNR 공법의 A 반응조의 모형실험 결과

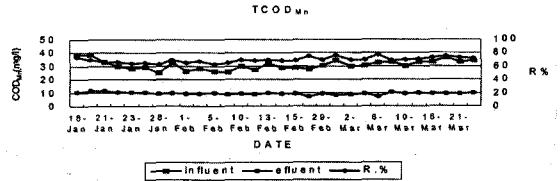
항목	반응조		50톤 CNR 공법	
	Influent	Effluent	Influent	Effluent
TBOD			78.7	8.89
				88.7
			30.9	9.4
COD _{Mn}			41.3	69.6
				90.8
			22.6	9.76
SS			56.9	1.67
				0.71
			16.4	2.80
TN				82.9
TP				
NH ₃ -N				

3.4.1 CODMn

운전기간 동안의 CODMn의 제거효율을 보면 유입수는 78.7mg/l, 처리수는 8.89mg/l 로 88.7%의 처리효율을

나타냈으며 안정적으로 10mg/l 를 초과하지 않는 것으로 나타났다.

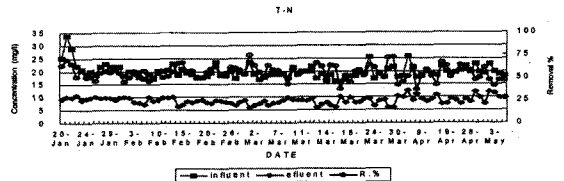
그림 5. 유입,유출수의 TCOD_{Mn} 농도와 처리효율 변화



3.4.2 T-N

운전기간동안의 T-N의 제거효율을 보면 유입수는 22.64mg/l, 처리수는 9.76mg/l 로 56.9%의 처리효율을 나타냈다.

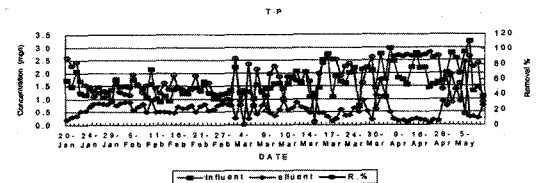
그림 6. 유입,유출수의 T-N농도와 처리효율 변화



3.4.3 T-P

운전기간동안의 T-P의 제거효율을 보면 유입수는 1.67 mg/l, 처리수는 0.71mg/l 로 57.5%의 처리효율을 나타냈다.

그림 7. 유입,유출수의 T-P농도와 처리효율 변화



3.5 유기산 반응조 배치 실험

장당하수처리장 초침조에서 발생하는 슬러지 20 l 를 고액분리한 상등액을 500ml 세구병에 400ml씩 정확히 재서 두 개의 세구병에 각각의 시료를 넣고, 이 세구병들을 미리 20℃로 맞추어 놓은 Water bath조 내에 넣는다. 시료 채수는 일정하게 정해진 시간(0hr, 10hr, 1day, 2day, 3day, 5day, 10day)마다 Water bath조 안에서 꺼내어 유기산실험을 한다.

표 3. 배치실험에서 시간에 따른 항목별 농도

항목 시간(hr)	TCOD(mg/l)	TN(mg/l)	TP(mg/l)	TBOD(mg/l)	Alkalinity(mg/l)	유기산(mg/l)
0	1982.5	173.6	11.1	1424.2	430	761.0
10	1667.8	177.9	10.2	1248.9	455	803.9
24	1871.2	201.3	8.1	1285.8	470	800.0
48	2440.7	230.4	10.2	1424.2	445	1156.8
72	2237.3	212.3	12.4	1446.3	445	1047.6
120	2847.5	285.7	12.7	1744.5	460	1209.3
240	3641.4	373.5	11.5	2504.8	435	2990.2

4. 기술개발효과 및 적용분야

4.1 기술개발효과

- 현재 하수처리장의 활성슬러지조내의 용적과 체류시간을 그대로 이용한 질소, 인제거를 위한 고도처리
- 우리나라 유입성상과 비슷한 중국, 일본을 비롯한 동남아 지역의 수출증대효과
- 하수처리장의 건설비와 유지관리비의 절약과 환경산업의 육성

4.2 적용분야

- 농어촌 소규모처리장 폐수성상이 높은 유입성상에도 적합한 공법
- 무역수지 개선효과
- 우리나라와 하수성상이 비슷한 동남아 및 중국에 우선적으로 수출

· 환경산업의 무역수지개선효과

5. 결론 및 향후 전망

장당하수처리장의 1톤과 10톤의 PILOT와 구리하수처리장의 50톤 PILOT의 운전결과에 의하면 CNR공법은 우리나라의 일반적인 하수성상에서 운전관리가 원활하면 동절기와 유기물 부하변동에도 질소를 10mg/l, 인을 1mg/l로 제거할 수 있는 공법이다. CNR공법은 현재 하수처리장의 활성슬러지조내의 용적과 체류시간을 그대로 이용하면서 포기조의 앞단을 혐기조와 무산소조로 변형하여 교반기를 설치하고 내부반송라인을 설치하며 포기조에 섬모상담체를 넣으면 질소와 인을 목표수질로 제거할 수 있는 경제적이고 유지관리가 용이한 공법이다. 1톤과 50톤에서 구한 미생물의 동력학적 인자와 담체특성, 각 공정의 연구에서 현재 우리나라의 하수성상에서는 체류시간 4시간에서도 질산화가 90%이상이 일어나고 적정 F/M비로 처리효율이 더욱 좋게 나타났다. 이는 질산화미생물이 섬모상담체에서 주기적으로 탈리되고 질산화시간이 단축되므로 혐기조와 무산소조시간을 증가시키므로 인해 혐기조의 인용출과 무산소조의 탈질이 용해지고 높은 MLSS를 유지하므로 체류시간이 4시간일 경우에 오히려 적정 F/M비를 유지하는 특성등에 기인하므로 약간의 유입량을 늘려야 하는 하수처리장은 중침조만 적당히 증가시키면 CNR공법으로 질소, 인을 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

참여기업소개

기업명	H2L 주식회사	대표자	양익배
주소	경기도 안양시 만안구 안양7동 213-26동	연락처	TEL : 031-445-8990-7 FAX : 031-445-8998
설립년월일	1989. 11. 10	주된업종	방지사설업
기술보유현황		주요생산제품	
국내의 특허 6건 (섬모상 생물막 관련)		섬모상 생물막, 미생물 제제	
홈페이지	http://www.H2L.co.kr		