

SPAD공법을 이용한 하·폐수의 질소·인 처리 기술 <끝>



김인수 | 광주과학기술연구원 교수

목 차

I. 서론

II. 기존 탈질 공정

- 1) 중속영양탈질의 특징
- 2) 황을 이용한 독립영양탈질의 특징

III SPAD 공법

- 1) SPAD 공법의 특징
- 2) SPAD 공법의 기본 원리
- 3) SPAD 공법의 처리계통도

4) 기존 공법과의 차이점

5) 검증연구

- ① 회분식 실험
- ② 실험실 규모 질럼 실험
- ③ 실험실 규모의 파일럿 운전
- ④ 실제 처리장에서의 50톤/일 및 10톤/일 규모의 파일럿 운전

6) 적용 사례

- ① 시흥시 환경사업소 하수
- ② 남해화학 폐수
- ③ 금호 미쓰이 화학 폐수
- ④ 광양시 환경사업소 원수

7) 적용 가능한 하·폐수

4) 기존공법과의 차이점

표 III-2 기존공법과의 비교

	독립영양탈질	임의성영양탈질	중속영양탈질	
	황탈질 공정	SPAD 공법	후탈질(Post-denitrification)	전탈질(Pre-denitrification)
개요	<ul style="list-style-type: none"> • 메탄올과 같은 값비싼 외부 탄소원 없이 황을 이용하여 탈질 수행 • 황산화 탈질 미생물을 이용하여 탈질시 파괴되는 알칼리도는 석회석을 넣어 보충 	<ul style="list-style-type: none"> • 황탈질 공정에 메탄올을 소량 투입하여 완전 독립영양 탈질, 임의성 독립영양 탈질 및 중속영양 탈질을 동시에 수행 • 탈질시 파괴되는 알칼리도를 줄이고 또한 생성되는 황산염이온의 농도를 줄일 수 있는 특징 • 탈질시 파괴되는 알칼리도의 일부는 석회석을 넣어 보충 	<ul style="list-style-type: none"> • 탈질조를 후단에 두어 질산화 된 폐수를 유입시키고 외부탄소원을 정확히 넣어 탈질 유도 	<ul style="list-style-type: none"> • 폐수내의 유기물을 이용하여 탈질시 탄소원으로 이용. 탈질조는 산화조의 앞에 위치하며 질산화된 폐수를 탈질조로 내부반송

	독립영양탈질	임의성영양탈질	중속영양탈질	
	황탈질 공정	SPAD 공법	후탈질(Post-denitrification)	전탈질(Pre-denitrification)
장점	<ul style="list-style-type: none"> 외부탄소원보다 가격이 저렴한 황입자를 이용 메탄을 투여하지 않음 limestone을 넣어 알칼리도 보충 및 인 제거 	<ul style="list-style-type: none"> 외부탄소원보다 가격이 저렴한 황입자를 이용 중속영양탈질시 투여량의 (1/3~1/2) 투여 limestone을 넣어 인까지 제거 탈질시 파괴되는 알칼리도를 줄이고 또한 생성되는 황산염이온의 농도를 줄일 수 있는 특징 유입수의 부하변동에 강함 알칼리도 소모가 줄어들 생성되는 황산염이온의 농도가 황탈질공정에 비하여 낮음 	<ul style="list-style-type: none"> 고효율로 질소 제거 가능 질소 제거 속도가 빠름 	<ul style="list-style-type: none"> 메탄을 투여하지는 않음
단점	<ul style="list-style-type: none"> 초기 적용시 독립영양탈질 균의 보유가 힘들 알칼리도가 낮을시 탈질이 안됨. 고농도 탈질은 어려움 부착성장이므로 탈질시 생성되는 질소를 주기적으로 빼주어야함 TDS 증가 	<ul style="list-style-type: none"> 황탈질공법보다 역세척 주기가 높아짐 부착성장이므로 탈질시 생성되는 질소를 주기적으로 빼주어야함 	<ul style="list-style-type: none"> 메탄을량을 적절히 조절하여 운전하여야 함 메탄을 적게 넣을시 탈질 효율 떨어짐 많이 넣을시 유기물이 유출되어 후단에 제거 공정 필요. 주로 값비싼 메탄을 이용 약 3mg methanol/NO₃⁻-N 투여 단점을 보완하기위한 공법이 계속 개발중 	<ul style="list-style-type: none"> 폐수의 C/N비가 대략 5이상 높아야함 (국내하수의 특성은 C/N비가 낮음) 내부 반송 시(100~400%) 동력비가 많이 듦 탈질효율이 낮음 (60~75%) 단점을 보완하기위한 공법이 계속 개발중
제거 효율	N > 98% (알칼리도에 따라 제거효율이 틀려질 수있음) P 50~80%	N > 98% P 50~80%	N > 98% (외부탄소원의 공급을 적절히 했을 때)	N 60~75% P 70~80%
운전 비용	낮음	낮음	높음	보통
운전 난이도	낮음	낮음	높음	보통
신기술 및 특허	국내특허 출원	국내 및 국제 특허 출원	Suspended Growth Systems Attached Growth Systems	Modified Bardenpho, A/O, A2/O, Phostrip, UCT 등

5) 검증연구

SPAD 공법 개발 및 검증을 위하여 수년동안 회분식 실험, 실험실 규모의 컬럼 실험, 그리고 실험실 규모의 파일럿 실험 후 실제 처리장에서 10톤/일 및 50톤/일 규모의 파일럿을 운전 중에 있다.

그 결과자료 중 중요 자료만을 소개하며 자세한 내용은 관련논문에 수록되어 있다.

① 회분식 실험

회분식 실험에서는 외부탄소원의 종류, 양, 초기 알칼리도, 온도 등을 달리게하여 실험을 실시하였다.

아래의 그림은 초기 알칼리도가 충분히 있는 조건에서 탄소원의 종류를 다르게하여(메탄올, 에탄올, 아세테이트, 프로피오네이트) 종속영양탈질량의 1/3을 투여하였을 때 독립영양 탈질에는 크게 영향을 미치지 않는 결과

를 나타내고 있다.

유기물을 이론적 요구량 및 과량으로 공급하였을시에도 유기물을 투여하지 않았을 때보다 종속영양탈질 순화속도가 빠르기는 하였으나 대수 성장 단계에서의 속도에서는 큰 변화가 없었다.

유기물의 양이 과량으로 존재할 시에도 황산화 미생물에 의한 탈질은 크게 저해를 받지 않고 있다.

황산염이온 생성량 측면에서 보면 유기물의 종류에 따라 황산염 생성이온 농도가 달랐으며 유기물을 많이 넣을수록 생성되는 황산염이온 농도는 감소하였다.

이는 과량의 유기물이 존재할 시 미생물의 순응시간 지연 및 종속영양 탈질 미생물들의 성장에 따른 종속영양 탈질이 동시에 일어 났기 때문이라 사료된다.

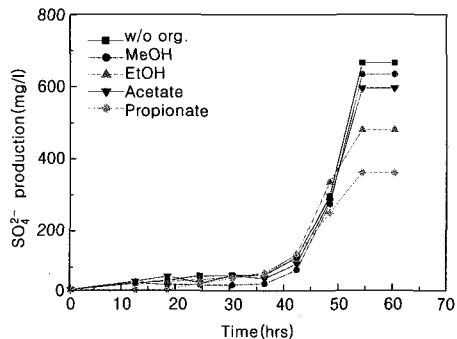
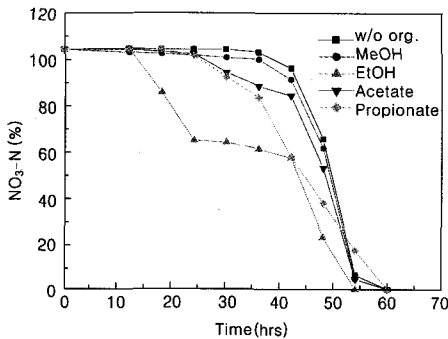


그림 III-3 유기물을 종속영양탈질 이론량의 1/3을 넣었을 경우 유기물의 영향

② 실험실 규모 컬럼 실험

실험실 컬럼실험은 질산성질소 농도가 낮은 조건 및 높은 조건, 알칼리도가 높은 조건, 낮은 조건에서 HRT를 변화시켜 가면서 실험을 실시하였다.

아래의 사진은 실험실에서 실시되었던 컬럼 실험을 보여준다.

아래의 그림은 질산성질소 농도 100mg/L, 알칼리도가 충분히 있는 조건에서 실시한 결과이며 97%이상의 안정적인 효율을 보인다.

아질산성질소의 축적은 거의 없었으며 독립영양 미생물이기 때문에 증식 계수가 종속영양탈질에 비하여 상당히 낮아 질산성질소 100mg/L가 제거될 때 유출수 탁도는 6~15 NTU(평균 10 NTU), MLSS 20ppm 이하로 종속영양탈질에 비해 유출수 탁도는 매우 낮았으며 1년간의 실험실 반응기 운전기간 동안 거의 일정한 수치의 범위를 나타내었다.

침전조가 불필요하며 모래여과만으로 충분할 것으로 판단된다.

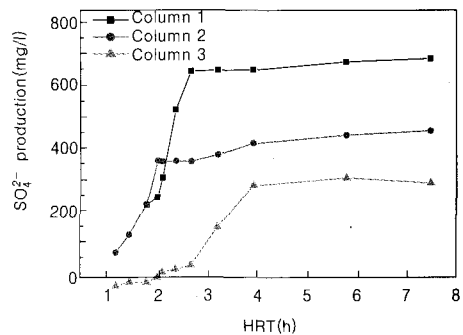
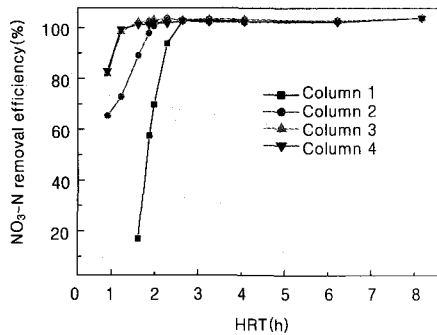


그림 III-4 HRT에 따른 질소 제거 및 황산염이온 농도 변화

③ 실험실 규모의 파일럿 운전

실험실 규모의 파일럿 운전은 광양시 환경사업소의 원수를 이용하였다.

이 원수는 질소의 대부분이 암모니아성질소로서 농도가 80~240mg/L로 변화 폭이 아주 크며 메탄올을 소량 공급하는 SPAD 공법을 적용하였다.

질산화율은 95% 이상이며 질산화 후 알칼리도는 20~

50mg/L as CaCO₃이었다. 아래의 그림은 메탄올을 침전조의 유출수와의 SCODcr의 차이가 약 400mg/L가 나도록 주입하고 수리학적 체류시간 8.3 시간으로 운전하였을 때 질소 제거 특성을 나타낸 결과이다(중속탈질시 메탄올 이론 투여량 : 900~1,100 mg COD/L).

메탄올 COD 400 mg/L는 유입 질산성질소 농도의 1.7 배로서 실제 중속영양탈질시 넣는 양의 반정도이다.

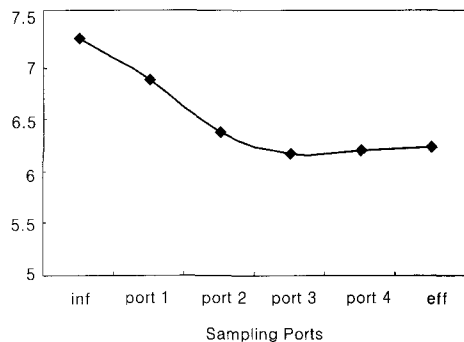
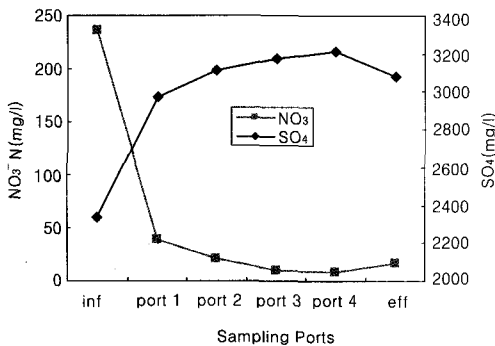


그림 III-5 시료 채취지점별 질산성질소, 황산염이온, pH 변화

④ 실제 처리장에서의 50톤/일 및 10톤/일 규모의 파일럿 운전

▷ 시화 파일럿

SPAD 공법 적용 실험을 위하여 시화하수처리장에 파일럿을 설치하였으며 처리용량은 50톤/일이다.

시화 원수(표 III-4)의 유기물 제거 및 질산화를 위한

산화조, 미생물제거를 위한 침전조, 1차처리수조, 질산화된 폐수의 탈질을 위한 2개의 황점축조, 미생물제거를 위한 모래여과조, 2차 처리수조 및 약품조(NaOH, 메탄올)로 구성되어 있다.

황점축조에서 유기물, limestone의 탈질 영향을 파악하고 황결럼에서 limestone에 의한 정석반응으로 인한 제거 특성 또한 조사중에 있다.

표 III-3 시흥시 환경사업소 원수 성상(2000년 1월~10월)

(단위 : 개, %)

	유량(m ³ /d)	수온(°C)	pH	BOD(ppm)	SS(ppm)	TN(ppm)	TP(ppm)
최대	243200	30.3	8.3	531.0	1155.0	412.1	11.8
최소	67300	8.0	6.3	35.7	21.4	75.8	1.7
평균	160883	19.4	7.5	151.4	236.5	138.7	5.0

▷ 금호미쓰이 화학 파일럿

SPAD 공법 적용 실험을 위하여 전남 여수시에 위치한 금호 미쓰이화학(주)에 10톤/일 규모의 파일럿을 설치하였다.

금호 미쓰이화학 원수(표 III-4)의 벤젠, 질소 제거를 위하여 air stripping, 중화조, 폐수의 탈질을 위한 황집축조, 2차 처리수조 및 약품조(NaOH, 메탄올)로 구성 되어 있다.

현재파일럿이 설치되어 운전 중에 있다.

표 III-4 금호 미쓰이화학(주) 폐수 원수 성상

	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	벤젠 (ppm)	NH ₄ ⁺ -N (ppm)	NO ₃ ⁻ -N (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	COD (ppm)
평균	1.8	0	1,140	20	60~300	577	300

6) 적용 사례

① 시흥시 환경사업소 하수

시화하수종말처리장 유입하수의 독립영양 탈질을 통한 질소제거 가능성을 평가하기 위하여 회분식으로 탈질실험을 진행하였다.

실험은 20°C에서 미생물이 부착되지 않은 100g 의 황 입자와 질산화 된 시화하수 500mL를 넣었으며 유입폐수 자체내의 알칼리도가 부족한 관계로 buffer를 공급하여 충분한 알칼리도 및 중성 pH하에서 처리가능성을 평가하였다. 또한 시화하수내의 탈질 저해 인자 존재여부를 확인하고자 아래에 설명될 컬럼 1에서 사용하였던 100mg/L의 합성폐수를 제조하여 같은 방법으로 control test를 하였다.

- 시화원수 폐수 성상 :

pH 6.84, Alk : 287 mg/l as CaCO₃
 TCOD : 552 mg/l,
 SCOD : 97 mg/l
 NH₄⁺-N : 69.6 mg/l

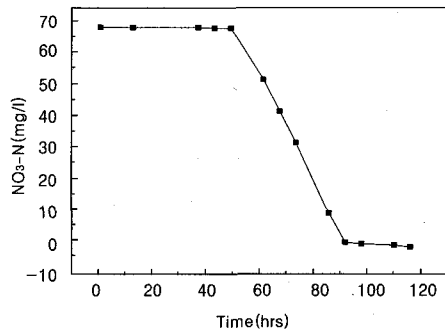
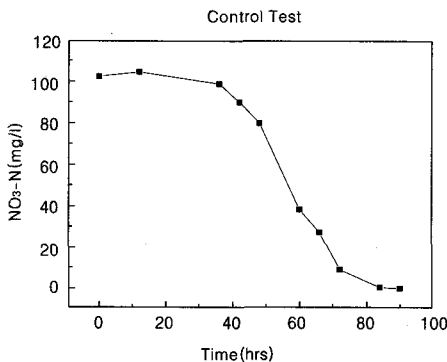


그림 III-6 시화폐수 탈질 가능성 및 저해인자 규명 test (좌측그림 : 시화폐수, 우측그림 : 합성폐수)

실험결과 시화하수종말처리장 유입하수는 control test와 비교해 볼때 별다른 저해반응 없이 양호한 탈질이 이루어졌다. 또한 이미 실험 완료된 합성폐수 100

mg/l NO₃⁻-N을 적용한 상향류 컬럼실험에서는(컬럼 1) 15시간 이내에 95% 이상의 탈질효율을 보여 주어 황을 이용한 독립영양 탈질이 시화하수 종말처리장 하수의 적

절한 질소제거 공정으로 적용될 수 있음을 시사해주고 있다.

② 남해화학 폐수 적용실험

남해화학폐수는 암모니아성질소 농도가 1170mg/l 정도로 매우 높으며 TCOD는 470mg/l로 아주 낮다. 일부 질산성질소를 함유하고 있으며 알칼리도는 1400mg/l로 질산화시 많은 양이 파괴될 것으로 판단된다. 남해화학폐수는 질산화 없이 컬럼 실험을 실시하였으며 실험실규모의 작은 컬럼을 이용한 방법과 동일한 방법으로 실시하였다. 조건은 다음과 같다.

HRT : 3hr; 메탄올 : 1/2 T; NO₃⁻-N : 115-120;
Alkalinity 220 mg/L as CaCO₃;
Eff Alk : 60mg/L as CaCO₃

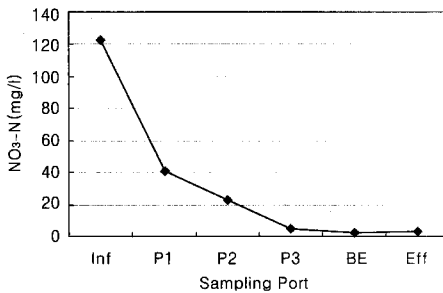


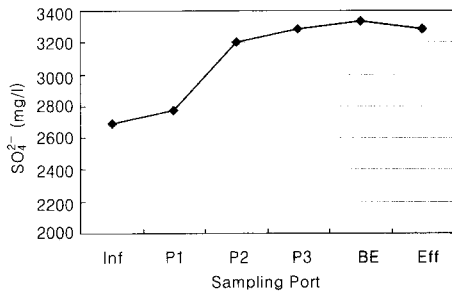
그림 III-7 Sampling port에 따른 질산성질소, 황산염이온 농도 변화

표 III-5 남해 화학 폐수 원수 성상

	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	TCOD (ppm)	NH ₄ ⁺ -N (ppm)	NO ₃ ⁻ -N (ppm)	NO ₂ ⁻ -N (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
평균	7.2	1,400	470	1,171	162	1.8	4,737

그림 1은 남해화학폐수를 SPAD 공정을 이용하였을 경우 반응조의 sampling port에 따른 질산성질소 제거를 보여준다.

그림 2는 그에 따른 황산염이온 농도를 보여주며 SO₄²⁻/NO₃⁻-N 비는 4정도로 (이론적인 양 7.5) 황을 이용한 독립영양탈질과 종속영양탈질이 동시에 일어났음을 알 수 있다.



③ 금호 미쓰이 화학 폐수

금호 미쓰이 화학에서 방류되는 폐수는 pH 1.8 정도로 강한 산성을 띠고 있으며, 암모니아성질소 농도는 20mg/L 정도로 질산성질소 농도에 비하여 낮고 대부분 질산성질소를 고농도로 함유하고 있다.

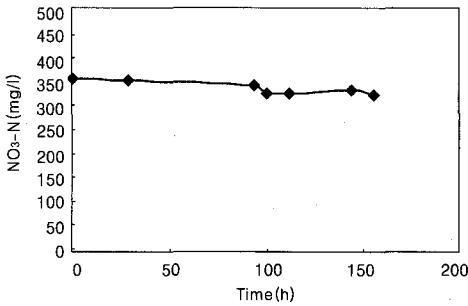
벤젠농도가 1,140mg/L로 매우 높아 벤젠의 독성이 우려되며 폐수의 독성을 파악하고 벤젠을 공기로 stripping한 후 황입자를 이용한 회분식 실험을 실시하였다.

벤젠등과 같은 독성물질인 VOC 성분이 우선 제거되어야 하며 전에 제거되었던 방법 중 air stripping 방법

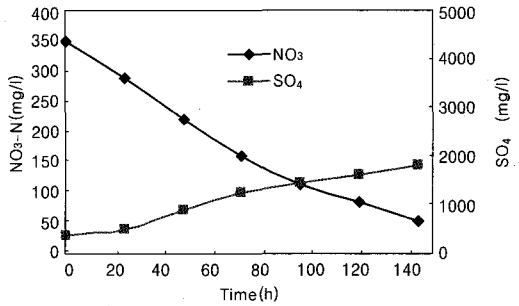
으로 실험한 결과 2시간 안에 벤젠의 경우 거의 100%가 제거되었고 TOC의 경우 20mg C/L가 제거 후 남았다.

폐수를 3시간가량 충분히 공기로 폭기시킨 후 첫번째 실험과 같은 방법으로 회분식 실험을 실시하였다.

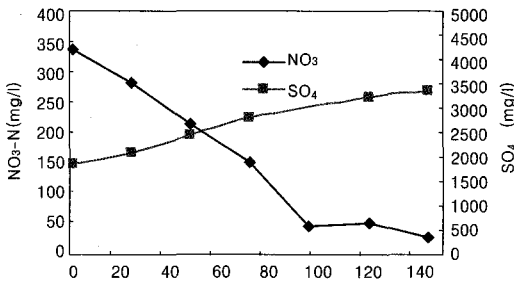
폭기하지 않은 폐수를 이용한 경우는 전혀 탈질현상을 보이지 않았으며 폭기한 경우는 희석배율에 따른 결과를 볼 때 별차이가 없어 보이는데 이는 폭기에 의해 대부분의 독성물질들이 제거되었기 때문이라 생각되며 폭기후 독립영양탈질공정 적용 가능성이 높음을 시사한다.



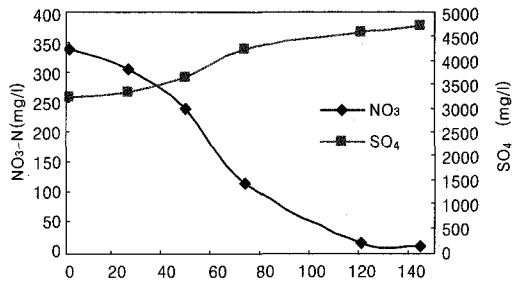
1) air stripping 안한 경우



2) 인공폐수



3) air stripping 한 원수



4) 3)의 원수 2배 희석

그림 III-8 폐수의 전처리 후(air stripping)희석배율에 따른 질산성질소 제거

④ 광양시 환경사업소 원수 적용 실험

본 실험에 사용된 장치는 원수 저장조, 질산화조(2단), 질산화조 pH 조절을 위한 NaOH 약품조, 침전조, 황철 촉조, 유출수 저장조로 구성되어 있다.

광양시 환경사업소 원수 성상은 아래의 표 1과 같다.

표 III-6 광양시 환경사업소 원수 성상

	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	COD (ppm)	NH ₄ ⁺ -N (ppm)	NO ₃ ⁻ -N (ppm)	NO ₂ ⁻ -N (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
평균	7.18	141~200	66	80~240	2.0	1.0	1,200~2,400

광양폐수의 질소농도는 80~240mg/L로 변화 폭이 아주 크며 질산화율은 95%이상이고 알칼리도는 20~50mg/L as CaCO₃이었다. 메탄올을 넣지 않은 경우 질산성질소 제거효율은 높은 체류시간(33.3hr)에도 불

구하고 50%정도의 제거효율만을 보여주며 황산염 이온 농도는 포트별로 계속 증가하는 양상을 보여준다.

Phase 4는 침전조의 유출수와의 SCODcr의 차이가 약 400mg/L가 나도록 하여 컬럼 1에 메탄올을 주입시켜 수리학적 체류시간 8.3시간으로 운전하였다(중속 탈질시 메탄올 이론 투여량: 900~1,100 mg COD/L).

메탄올 COD 400 mg/L는 유입 질산성질소 농도의 1.7 배로서 실제 중속영양탈질시 넣는 양의 반가량을 주입한 것이다.

실제 메탄올 COD는 질산성질소 농도의 3.75~4.5배 가량 주입한다.

7) 적용 가능한 하·폐수

생물학적 중속영양탈질반응은 전자공여체로서 유기탄소원을 사용하기 때문에 효과적인 중속영양탈질에 의한

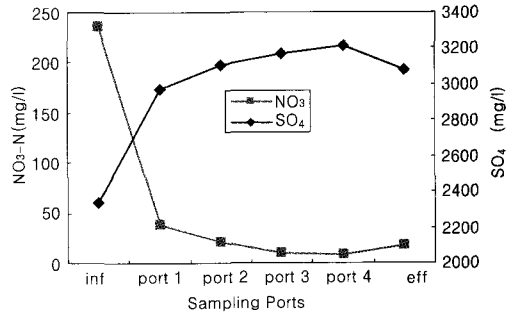
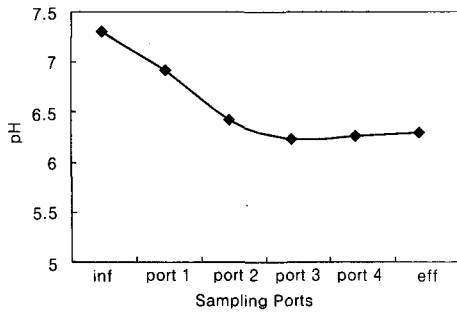


그림 III-9 Sampling ports에 따른 pH, 질산성질소, 황산염이온 농도 변화

질소제거를 위해서는 하수 내 충분한 양의 유기물을 함유하고 있어야 한다.

그러나 국내 하수의 특성은 질소농도가 유기물 농도에 비하여 상대적으로 높기 때문에 질소를 처리하기 위하여 메탄올과 같은 외부탄소원을 주입하여 중속영양탈질을 유도하고 있다.

그러나 본 공정은 외부탄소원보다 가격이 저렴한 황입자를 이용하여 탈질을 수행하며 외부탄소원을 소량(중속영양탈질시 투여량의 1/4~1/2) 투여하여 독립영양탈질시 파괴되는 알칼리도 및 독립영양탈질 미생물에 의한 이산화탄소의 공급, 중속영양과 독립영양의 동시탈질을 유도

하여 반응기 내 독립영양 탈질 미생물의 유입 질산성질소 과부하를 줄이고, 탈질속도를 증가시킨다.

중속영양탈질과는 달리 투여한 유기물이 유출수에 남지 않으며, 소량의 유기물로도 독립영양탈질과 중속영양탈질을 동시에 수행하여 거의 100%에 가까운 탈질효율을 달성할 수 있다.

본 공정은 하수 외에도 분뇨, 축산폐수, 공장폐수, 침출수, 지하수 등의 질소 제거공법으로 적용가능 하고 특히 유기물의 농도가 질소의 농도에 비하여 상대적으로 낮은 폐수에 적합한 처리 공법으로 판단된다. ◀

원고모집안내

현장에서 맘과 노력으로 체험한 환경관리개선 사례를 많은 사람들과 나누고 싶습니다.
 바쁜 생활 속에서 지나치기 쉬운 작지만 아름다운 사람의 이야기를 함께하고 싶습니다.
 환경업체들의 신기술자료 및 산업정보 등을 공유하고 싶습니다. 분량에 상관없이 환영합니다.

▶접수 : E-Mail(keef@keef.or.kr), 우편 및 팩스

▶문의 : 연합회 편집국 T:(02)852-2291