

SPAD공법을 이용한 하·폐수의 질소·인 처리 기술



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 컬럼 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

I. 서론

현재 우리나라는 국토면적과 수자원은 한정되어 있으나, 인구 밀도 및 생활수준의 향상과 산업발달에 따른 다량의 가정하수와 공장폐수의 유입으로 인하여 수질이 나날이 악화되어가고 있다. 따라서 최근의 하·폐수처리의 목적은 주로 생물화학적 산소요구량(BOD), 부유고형물(SS), 및 병원균의 감소 등 과거의 목적뿐만이 아니라 부영양화의 주범인 질소와 인 등 영양염류의 규제가 더욱 강화되고 있다.

강이나 호소에서 조류의 과대 성장인 부영양화가 발생할 경우 물의 탁한 정도는 높아지고, 유기물이 썩는 냄새가 나며, 수중의 용존산소가 낮아져 산소로 호흡하는 수중 생물들에게 큰 악영향을 미칠 수 있다.

특히 질소는 수자원의 용존산소 농도를 고갈시키고, 수중생물에 독성을 유발하며, 질병을 유발할 수 있어 수자원의 재사용에 있어 어려움을 초래하게 된다.

우리나라는 2002년부터 방류수 수질기준, 배출허용기준이 강화되며, 강화된 기준은 선진국에 비하면 아직 엄격한 수준은 아니지만 머지않아 선진국 수준으로 한층 강화될 것으로 예상되며 상수원과 같은 지역적 특수성을 감

안한 지역에 따른 엄격한 규제가 시행될 가능성이 매우 높다.

분뇨처리시설 및 축산폐수공공처리시설의 방류수질 기준도 질소와 인의 규제를 강화하는 추세에 있어 앞으로 질소제거는 폐수처리에 있어 큰 중요성을 갖고 있다.

그리고 우리나라의 하수의 특성이 유기물 농도가 질소 농도에 비하여 매우 낮기 때문에 외국의 공법을 그대로 적용하기가 힘들고 유기물 농도가 질소농도에 비하여 낮은 산업폐수 또한 적용하기 곤란하다.

이러한 C/N비가 낮은 폐수의 경우 외국의 중속영양탈질 공법을 적용한다 할지라도 외부탄소원을 공급해야 하므로 경제적인 처리는 불가능하다.

따라서 폐수 특성에 맞는 효율적이고 경제적인 질소 제거 기술의 개발은 불가피하다.

II. 기존 탈질 공정

1) 중속영양탈질

미국의 경우 오대호와 체사픽만 등의 부영양화가 심각한 문제로 대두된 1970년대부터 하수에서 질소와 인을 제거하는 공법연구가 활발히 시작되었다.

특히 1980년을 기점으로 전세계적으로 Modified Bardenpho, A/O, A2/O, Phostrip, UCT 등 수많은 질소·인 제거 공정이 등장하였고 이같은 공정들은 광범위하게 하수처리에 적용되고 있다.

그러나 이러한 특허 공정들의 탈질공정은 중속영양탈질 공정으로 질소제거시 탄소원 공급이 필요하며, 유기탄소는 하수내의 유기물을 이용하므로 질소의 안정적인 제거를 위해서는 유입 하수의 유기물 농도는 높아야 한다.

중속영양탈질 공정은 무산소조의 위치에 따라 전탈질과 후탈질 공정으로 나뉘며 전탈질의 경우 폐수내의 유기물을 사용하므로 후탈질에 비하여 유기물 비용은 적게드나 이론적으로 탈질율이 75%이상 달성될 수 없으므로 질소를 낮은 농도까지 처리해야하는 경우 후단에 후탈질

공정을 두어 다시 탈질을 해주어야 하며 내부 반송 시 (100~400%) 동력비가 많이 드는 단점을 가지고 있다.

후탈질의 경우 유기물을 인위적으로 주입하여야 하며, 유입수의 질산성질소 농도 변화가 심한 경우 질산성질소의 모니터링 시스템이 필요하고, 질산성질소 농도에 비해 유기물농도 부족시 탈질 효율이 떨어지며, 공정에 필요 이상 넣을 시 후속공정에서 미처리된 유기물을 다시 제거 해주어야 한다.

또한 미생물 증식(cell yield)이 높기 때문에 별도의 침전조를 두어야 하며, 슬러지 발생량에 따른 처리 비용이 커진다는 단점을 가지고 있다.

유기물의 농도가 높은 질산성질소 함유폐수는 주로 중속영양탈질이 경제적이다.

그러나 우리나라의 하수의 경우 유기물 농도가 질소 농도에 비해 상당히 낮고 질소질 및 인산질 비료제조업, 합판제조업, 농약제조업, 피혁제조업 등의 공업 폐수와 쓰레기 매립지에서 발생하는 침출수, 지하수 등 유기물의 농도가 질소의 농도에 비하여 상대적으로 낮기 때문에 중속영양 탈질을 할 경우 값비싼 메탄올, 아세테이트와 같은 유기물을 첨가하여 탈질 반응을 유도해야 하며 특히 대량의 폐수를 처리할 경우에는 소요되는 유기물 첨가 비용 및 슬러지 처리 비용은 엄청나게 커진다.

2) 황을 이용한 독립영양탈질

황산화 미생물인 Genus Thiobacillus 중 몇 종류의 탈질균이 여러 종류의 황 화합물(S^{2-} , So , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-})을 황산염이온으로 산화시키면서 동시에 질산성질소를 질소 가스 형태로 전환시킨다. 이는 독립영양 미생물이므로 외부 탄소원(메탄올, 에탄올, 아세테이트 등)이 필요치 않으며, C/N비가 낮은 폐수에 메탄올 대신 값이 싼 황 입자의 투입으로 경제적이며 효과적인 탈질화를 유도할 수 있다.

후탈질시 인위적인 유기물의 투입대신 값 싼 황입자를 사용하여 질소를 제거하며 처리효율이 안정적이고 운전

이 쉬워 이 공정은 세계적으로 많이 연구되고 있다.

기존의 황탈질 공정은 탈질시 알칼리도가 파괴되어 특히 알칼리도가 낮은 폐수의 경우 고농도 탈질시 pH가 떨어져 탈질이 더 이상 진행되지 않으며, 고농도의 질산성 질소를 처리할 경우 부산물로서 고농도의 황산염이온이 생성된다는 부수적인 단점을 안고 있다.

III. SPAD 공법

1) SPAD 공법의 특징

SPAD(Sulfur particle autotrophic denitrification process) 공법의 특징은 앞에서 언급한 황탈질 공정에 메탄올을 소량(중속영양 탈질방법의 1/4~1/2) 투입하여 완전 독립영양 탈질, 임의성 독립영양 탈질 및 중속영양 탈질을 동시에 수행하며, 탈질시 파괴되는 알칼리도를 줄이고 또한 생성되는 황산염이온의 농도를 줄일 수 있는 특징을 갖고 있어 경제적이고 효율적인 탈질을 할 수 있다.

2) SPAD 공법의 기본 원리

본 SPAD 공법은 그림 III-1에 나타난 모식도의 황탈질 반응조 안에 황을 채워 황을 전자공여체 및 미생물이 붙을 수 있는 담체로 작용하게 하여 황산화 탈질 미생물이 유입수 중 질산성질소를 제거하도록 한다.

또한, 유입수에 소량의 외부 탄소원을 넣어 완전 독립영양 탈질, 임의성 독립영양 탈질과 중속영양 탈질을 동시에 수행한다.

황을 이용한 독립영양 미생물로는 티오바실러스 데니트리피칸스(Thiobacillus denitrificans), 티오마이클로스피라 데니트리피칸스(Thiomicrospira denitrificans, Thiobacillus versutus), 티오바실러스 티아시리스(Thiobacillus thiasiris), 티오스페라 판토프로파(Thiosphaera pantotropha), 파라코커스 데니트리피칸스(Paracoccus denitrificans) 등이 있다.

황산화 미생물은 다음 표 III-1과 같이 나누며, 특히

임의성 독립영양 미생물(facultative chemolitho-autotroph) 중의 탈질 미생물의 경우는 유기물과 무기물을 모두 전자공여체(electron doner)와 탄소원(carbon source)으로 이용할 수 있어 유기물에 저해를 받지 않고 성장한다.

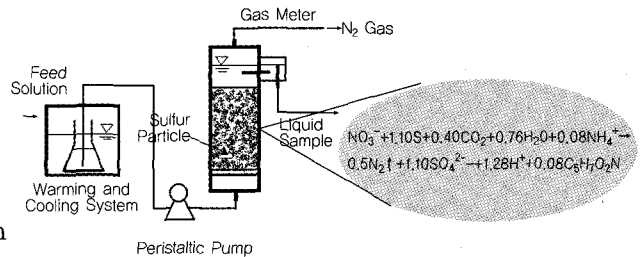


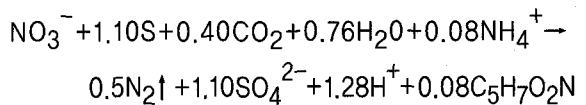
그림 III-1. SPAD 공법의 황탈질 반응조의 모식도

표 III-1. 황산화 미생물의 분류 및 정의

구 분	탄소원		에너지원	
	무기물	유기물	무기물	유기물
완전 독립영양 미생물	+	-	+	-
임의성 독립영양 미생물	+	+	+	+
무기화학 중속영양 미생물	-	+	+	+
중속영양 미생물	-	+	-	+

※ (+) 이용함, (-) 이용하지 않음을 의미

황화합물을 이용하는 독립영양 미생물은 아래의 식에서 보여주는 바와 같이 여러 가지 황화합물(S²⁻, S, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, SO₃²⁻)을 황산염(SO₄²⁻)으로 산화시키면서 동시에 질산성질소를 질소 가스 형태로 전환시킨다.



따라서, 반응조 안에 황을 채워 황을 전자공여체 및 미생물이 붙을 수 있는 담체로 작용하여 질산성질소를 제거하도록 한다.

외부탄소원을 소량 넣어 유입되는 질산성질소의 일부는 종속영양탈질에 의해 제거한다.

상기 반응식과 같이 황과 유입수내 질소가 반응하여 황은 황산염(sulfate)으로 산화되는 동시에 질소는 질소가스형태로 환원되어 제거된다.

그러나 수소 이온이 생성되기 때문에 탈질미생물들이 탈질을 일으킬 수 있는 pH 조건(pH 6.5~8)을 만들어 주기 위하여 알칼리도의 공급은 상당히 중요하다.

종속영양탈질 반응은 수소화 이온을 내기 때문에 황탈질시 생성되는 수소이온을 중화시켜줄 수 있다.

또한 유입수의 일부가 종속영양탈질에 의하여 제거되기 때문에 그만큼 황산염이온의 생성농도는 줄어든다.

유입수에 외부 탄소원을 소량 넣기 때문에 반응조 안에서 유기물이 완전히 반응하여 유출수에는 투여한 외부탄소원이 유출되지 않는다.

3) SPAD 공법의 처리계통도

본 SPAD 공법의 처리공정은 간단하다.

우선 유기물과 암모니아를 함유한 폐수는 기존에 개발된 방법에 의해 유기물 제거 및 질산화를 시킨후 질산성

질소를 함유한 폐수를 황입자와 석회석으로 채워진 상향류 및 하향류 반응조에 주입한다.

질산성질소와 일부의 유기물을 함유한 폐수의 경우에는 직접 황켈럼에 주입한다.

황켈럼 유입수내 외부 탄소원을 소량(일반적 종속영양 후탈질방법에 넣는 메탄올양의 1/4~1/2) 넣어 황을 이용하는 독립영양 탈질과 유기물 이용탈질이 동시에 일어나도록 유도한다.

장기간 반응조를 운전시킬 경우 미생물 등의 부유물질에 의하여 막힘 현상이 일어나며 이에 따라 간헐적인 역세척이 필요하다.

또한, 황산화탈질 미생물은 증식속도(Y)가 낮기 때문에 황탈질 반응조를 통과한 유출수의 미생물 농도는 매우 낮으며 미생물 제거를 위한 모래여과조에서 충분히 제거 가능하다.

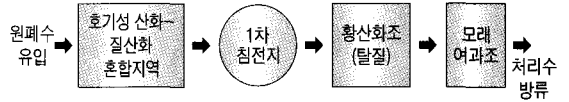


그림 III-2. 유기물 및 암모니아 함유폐수의 질소 및 인 제거 계통도

(다음호에 계속)

원고모집안내

현장에서 팍과 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