

하수처리수 재이용을 위하여 Sym-bio공정과 용존 오존 부상공정을 이용한 하수처리의 효율 분석

박찬규 · 박재한 · 이경희* · 안윤희 · 고광백 · 정현철**†

연세대학교 공과대학 토목환경공학과 환경공학연구소

*대한주택공사

** (주) 삼안

A Treatment Efficiency of Wastewater by using Sym-Bio Process and Dissolved Ozone Flotation Process for Water Reuse

Changyu Park · Jaehan Park · Kyunghee Lee* · Yoonhee Ahn · Kwangbaik Ko · Hyuncheol Jung**†

School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University

*Korea National Housing Corporation

**Saman Corporation

(Received 16 August 2007, Accepted 18 December 2007)

Abstract

Water reuse of effluent is limited, due to bacteria and chromaticity or turbidity which may result in low perception of water quality. Consequently, this study showed a method in the reuse of treated wastewater by a diversified treatment method, with separation of centralized reformation of aeration tank into pre-treatment with minimum installation of facilities, and post-treatment, applying advanced oxidation treatment. A pilot plant experiment was performed using Sym-Bio process adopting an NADH Sensor without modification of the exiting aeration tank. The Dissolved Ozone Flotation process, which is an advanced oxidation process, to treat the remaining organics, nutrients, chromaticity, turbidity and bacteria. As a result in the Sym-Bio process, the biological treatment, even on the condition of single stage reaction tank, the treatment efficiencies of BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, SS and T-N were 96.6%, 84.6%, 88.25%, 95.1% and 71.0%, respectively, while that for T-P was 25.0%, which required further treatment. In the Dissolved Ozone Flotation process, the advanced oxidation treatment, the treatment efficiencies of BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, SS, T-N, T-P, chromaticity, turbidity, bacteria, coliforms were 78.9%, 34.6%, 28.7%, 48.0%, 70.4%, 82.4%, 84.0%, 74.5%, 99.8% and 99.4%, respectively.

keywords : Dissolved ozone flotation process, Sym-Bio process, Water reuse

1. 서론

처리된 하수의 경우는 거의 하천으로 방류되어지며 어느 정도까지는 하천수와 희석되어 하천 자체의 자정작용으로 정화가 되지만 일정량 이상일 경우는 자정작용의 범위를 넘어 점차 오염되고 하천의 이용가치는 저하된다. 그 결과 상수 원수 확보는 물론 관개용수 및 수산업에도 부적당하게 된다. 따라서 물의 순환에 있어서 하수 처리의 효율 증대는 상당히 중요한 부분이다.

최근 수자원 보호를 위하여 하수도법 개정을 통해 하수처리장 방류수수질기준을 점차 강화하고 있는 추세이다. 또한 근래는 수자원 고갈을 우려하여 하·폐수처리장의 방류수를 재활용하려는 움직임이 강하게 일어나고 있다.

이러한 현실을 반영하여 2001년 3월부터 하수도법을 개

정하여 하수처리수를 재이용하도록 의무화함에 따라 재이용율은 점차 증가하는 추세에 있다. 그러나 안전성이 검증되지 않은 상태에서 하수처리수를 사용함에 따라 문제의 발생소지가 상존하여 재이용 활성화가 미흡한 실정이다(환경부, 2005).

이러한 환경정책의 기준강화 및 변화로 최근에 건설되고 있는 하수처리장의 대부분은 생물학적 질소·인 제거가 가능한 고도처리공정을 도입하여 건설되며 기존에 건설된 하수처리장 또한 고도처리가 가능하도록 시설 개량을 활발히 추진 중이다. 전국의 가동 중인 하수처리장은 2005년 기준으로 294개소이며 이중 152개소는 고도처리로 운영되고 있고, 나머지 142개소도 연차별 계획에 따라 고도처리화될 예정이다(환경부, 2006).

이러한 시대적 흐름에 부응하기위해 하수처리장의 신설이든 개량이든 일괄적 공정에 의한 하수처리가 아닌 하수처리수의 이용목적에 따라 공정의 변화를 주고 진보된 공정의 적극적인 도입이 요구되고 있다.

† To whom correspondence should be addressed.

hcjung@samaneng.com

따라서 생물학적공정인 Sym-Bio공정과 고도산화공정인 용존 오존 부상공정을 결합하여 하수처리수의 효율을 파악하고 하수처리수의 재이용 활용의 가능성을 판단하는 것이 본 연구의 목적이라 할 수 있다.

2. 연구방법

H하수처리장에 설치한 Pilot Plant는 생물학적 전처리에 해당하는 반응단계 판단장치를 이용한 Sym-Bio공정과 후처리로 용존 오존 부상공정으로 구성된다.

Sym-bio공정은 일차침전지 유출수를 유입수로 사용하였다. 유입수는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 NADH Sensor가 설치된 포기조로 유입된다. 호기성에서는 NADH가 NAD+로 전환되므로 상대적으로 낮은 값을 나타내지만 무산소 상태에서는 NADH가 증가하게 되므로 NADH Sensor를 이용하여 호기성 및 무산소 상태를 제어할 수 있다. 실제 본 공정의 반응조 제어시 NADH 측정값은 호기성 상태에서 평균 9.0이고, 무산소 상태에는 평균 15.5이었다. 본 공정은 표준활성슬러지 공법과 큰 차이가 없으며, 단지 NADH Sensor를 통해서 슬러지 floc 내의 미생물 신진대사를 파악하고 이를 Computer와 연계하여 공급되는 공기량을 조절하고, 이때 반응조의 DO를 측정할 수 있는 DO-meter와 pH-meter가 설치되어 있다.

Sym-bio공정 후 고도산화처리공정인 용존오존부상조를 제작하여 H하수처리장에 설치하여 운전하였으며 본 공정은 국내에서 DOF (Dissolved Ozone Flotation)로 소개되고 있

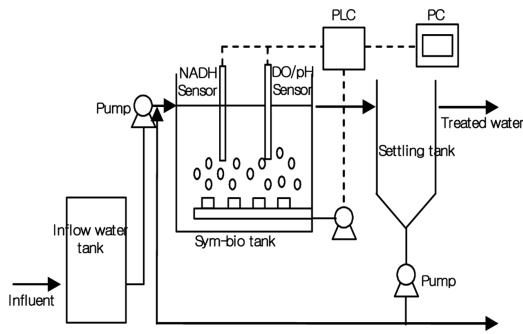


Fig. 1. Schematic diagram of the pilot-plant Sym-bio Process.

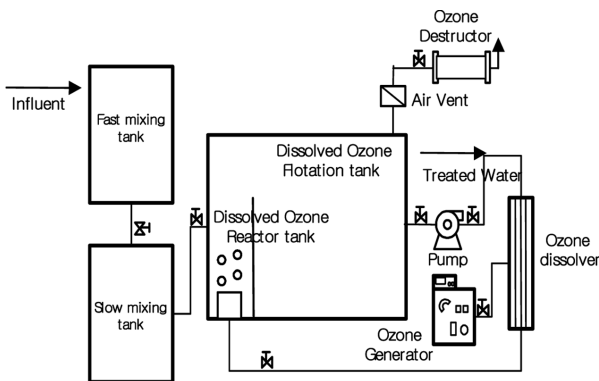


Fig. 2. Schematic diagram of the pilot-plant Dissolved Ozone Flotation Process.

다. 오존은 불소와 OH라디칼 다음으로 강한 산화력을 가진 물질로서 Geosmin, 2-MIB와 같은 색도 및 냄새 유발물질을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 살균, COD제거, 중금속 등의 제거에도 유용하다. 오존을 수처리에 응용할 경우 처리수에 오존분자와 반응성이 강한 물질이 많이 존재하면 반응이 직접경로에 의하여 진행될 수 있도록 하고 오염물질과 오존의 반응이 상대적으로 느릴 경우 간접경로의 특성을 살리도록 해 OH라디칼의 생성을 증가시킬 수 있도록 조성하는 것이 효율적이다(이지영, 2006).

2.1. 반응조구성

2.1.1. Sym-bio 공정

Sym-bio공정에서 유입수조의 용량은 6.9 m³이고, HRT는 5.5 hr이다. 조 내의 퇴적방지를 위한 교반시설과 원수의 균등한 유입을 위한 정량펌프가 설치된다.

생물반응조의 용량은 5.34 m³이며, HRT는 12 hr이다. 무산소조/호기조의 구분이 없는 단일반응조로 구성되어 있으며 미생물내에 존재하는 NADH라는 효소물질 측정값을 지표로 하여 미생물의 반응단계에 맞는 폭기량을 조절하여 유기물 제거 및 질산화/탈질, 인제거 공정을 동시에 실현시켜 오염물질을 제거하는 시설이다(Lewandowski, 1982). 조 내에는 공기공급을 위한 산기관과 상부에는 산기관에 공기를 공급하는 브로와와 반응조의 상태를 계속하는 NADH Sensor, DO Sensor, pH Sensor 등이 설치되어 있다.

침전조는 침전 가능한 부유물질을 침전 제거하여 하수를 정화하는 시설로써 슬러지의 원활한 수집을 위한 슬러지 수집기와 슬러지의 반송을 위한 반송펌프, 반송량을 측정하기 위한 반송유량계가 설치되어 있다. 침전조는 원형으로 되어 있으며 용량은 1.9 m³이고 HRT는 4.7 hr이다.

2.1.2. Dissolved Ozone Flotation 공정

급속 혼화조에서는 하수처리장의 생물학적 처리를 거쳐 2차침전지의 유출수 또는 최종방류수를 대상원수로 하며 응집제와 알카리제 등 pH 조절제가 투입된다. 급속혼화조의 체류시간은 약 1.5분이다.

완속 혼화조는 급속혼화조에서 응집제와 섞인 처리 대상 원수가 유입되어 플러크를 형성하며 체류시간은 약 20분이다.

용존 오존 반응조는 용존 오존 부상조의 일부분으로 완속 혼화조에서 플러크가 형성된 처리대상 원수와 오존이 용해된 가압수가 섞인다.

용존 오존 부상조는 처리대상 원수 내의 플러크와 가압수 분사장치를 통해 발생하는 미세기포가 반응하여 미세기포에 의해 플러크가 수면위로 부상된다. 일부 반응에 참여하지 못한 배오존의 유출을 막기 위해 커버로 덮혀 있으며, 부상조에서 발생된 배오존은 배오존 분해장치에 의해 제거되며, 체류시간은 약 20분이다.

오존용해장치는 오존가압수를 생성하는 장치로써 처리수의 일부를 순환시켜 가압탱크에 유입시키고 오존발생기에서 생성된 오존가스를 오존주입장치를 통해 탱크내로 유입시켜 고압(4~6기압)에서 오존가스를 물에 용해시킨다.

배오존 처리장치는 부상조에서 유입된 오존 가압수가 처리 대상원수와 반응하여 일부 소비되지 않고 부상조 상부로 유출된 오존가스를 분해하는 장치이다.

2.2. 반응조 운전조건

2.1의 내용을 바탕으로 운전조건을 선정하였으며 Sym-bio공정은 생물반응조의 유효용적이 5.34 m³, HRT를 12 hr로 운전하였다. 반응조의 포기(aeration)을 위해서 송풍기와 산기기를 이용하였으며, 송풍기는 NADH Sensor와 연결된 PLC를 이용하여 PC에서 공급량을 조절하도록 하였다. Sym-Bio tank의 평균 용존산소의 농도는 평균 0.2~0.6 mg/L를 유지하였다. 또한 반응조의 MLSS는 2,000~5,000 mg/L, pH 6.5~7.0이고 알칼리도는 처리수 기준으로 55~200이었다. 일반적인 BNR공법에서는 포기조의 DO농도가 1.5~3.0 mg/L 범위에서 생물학적인 질소인 제거가 잘 이루어진다 (Ekama et al., 1984).

용존 오존 부상조에서 오존주입량은 산소발생기에서 평균 14.2 L/min로 발생된 산소가 오존발생기를 거쳐 5.9 kg/cm²의 압력으로 용해되어 평균 24.9 mg/L의 농도로 1061.9 mg/min이 주입되었다. 이 때 배오존량은 35.6 mg/min, 처리수의 오존농도는 0.34 mg/L로 오존의 접촉효율은 96.6%로 조사되었다.

HRT는 급속혼화조, 완속혼화조 및 용존오존부상조가 각각 1.7, 28.6, 27.1분으로 운영하였으며, H하수처리장의 평

균 유입 및 처리량은 각각 187.8 m³/일, 186.2 m³/일이고 오존을 용해하기 위한 처리수의 순환수량은 평균 27.1 m³/일이었으며, 일 평균 0.63 m³의 슬러지가 발생하였다.

2.3. 분석방법

분석 항목은 pH, DO, BOD, COD, TSS, MLSS, VSS, T-N, NH₄⁺-N, T-P이며, 분석방법은 수질오염공정시험법 및 미국공중보건협회 표준시험법(Standard Method)에 준하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sym-bio공정을 이용한 하수처리 효율

Table 3은 유입수와 Sym-bio공정으로 처리한 방류수의 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, SS, T-N, NH₄⁺-N, 그리고 T-P의 농도와 처리효율을 나타낸 것이다.

HRT가 12 hr일 때 BOD 및 COD_{Mn}, COD_{Cr}, SS의 평균 제거율은 각각 96.6%, 84.6%, 88.2%, 95.1%로 나타났다. 평균 농도를 살펴보면 방류수의 BOD는 2.3 mg/L, COD_{Mn} 6.1 mg/L, COD_{Cr} 21.4 mg/L, 그리고 SS는 3.6 mg/L로 나타났다.

기존의 질소제거 공정들은 호기조에서 NH₄⁺-N이 질산화 미생물에 의하여 호기성상태에서 NO₃⁻-N으로 전환되고, 다시 탈질조에서 NO₃⁻-N이 유입수 내의 탄소원 또는 외부탄

Table 1. Dissolved Ozone Flotation tank operation condition

Section	Item	Unit	Operation condition
Rapidly mixing tank	Retention time	min	1.4~1.9(1.7)
	Mixing rate	rpm	100~200(120)
	pH	-	6.90~7.15(7.04)
Slowly mixing tank	Tetention time	min	24.6~32.2(29)
	1 stage mixing rate	rpm	5~30(15)
	2 stage mixing rate	rpm	5~30(8)
Dissolved ozone tank	Retention time	min	19.3~24.0(22.1)
	Recycle rate	%	20.8~27.2(24.6)
Ozone dissolving device	Ozone injection concentration	mg/L	7.24~8.97(8.29)
	Pressure	kgf/cm ²	5.60~6.60(6.20)
Treated water	pH	-	6.48~6.75(6.62)
	DO	mg/L	9.0~10.2(9.6)

Table 2. Analytical method in experiments

Item	Measured method	Analysis method
pH	pH meter	pH meter (Model D-51, HORIBA)
DO	DO meter	DO meter (Model YSI-50, YSI)
BOD	Cultivation in incubator	Winkler Azide Modification
COD _{Mn}	Titration Method	KMnO ₄ method
COD _{Cr}	Titration Method	K ₂ Cr ₂ O ₇ open reflux, colorimetric method
TSS, MLSS	Weighting Method (Filtration by GF/C)	Gravimetric method, dry oven (105±5°C)
VSS	Weighting Method	Gravimetric method, muffle furnace (550±5°C)
T-N	Photometric Method	Perfulfate digestion, λ=220 nm
NH ₄ ⁺ -N	Selective electrode method	DX-100 Ion Chromatography
T-P	Photometric Method	Persulfate digestion & ascorbic acid method (λ=220 nm)

Table 3. Inflow water, treated water concentration & Removal rate of organic matter in the Sym-bio process

Section	Average concentration (mg/L)		Average removal rate (%)
	Inflow water	Treated water	
BOD	67.1	2.3	96.6
COD _{Mn}	39.6	6.1	84.6
COD _{Cr}	181.7	21.4	88.2
SS	74.0	3.6	95.1
T-N	22.1	6.4	71.0
NH ₄ ⁺ -N	14.7	1.1	92.5
T-P	2.0	1.5	26.4

소원을 이용하는 탈질 미생물을 이용하여 Anoxic 상태에서 탈질반응이 일어나는 과정을 통하여 하수 중 질소를 제거한다. 그러나 Sym-bio공정은 이러한 질산화 및 탈질 반응이 하나의 반응조에서 일어나는 것이 특징이다.

HRT 12 hr일 때 총질소의 평균 제거율은 71.0%로 나타났다. 이는 기존의 질산화조와 탈질조를 분리하여 질소를 제거하는 기존 BNR 공정의 질소제거효율과 비교해서 큰 차이를 보이지 않거나 더 높은 처리효율을 보이는 것으로 나타났다. 실제로 D사가 개발하여 적용중인 BNR 공법은 HRT 6~8 hr에서 총질소의 제거율은 40~60%이다.

기존의 BNR 공정의 경우는 무산소조건의 유지와 탈질 미생물의 탄소원으로 유기물이 필수적이어서, 일반적으로 C/N ratio(탄소원과 질산성 질소의 비)가 2~3정도일 때 활발한 탈질반응이 일어나는 것으로 보고되고 있다(Downing and Howood, 1964).

따라서 반응단계 판단장치를 이용한 Sym-bio공정이 외부 탄소원의 공급 없이 단일 반응조에서 BNR 공정과 비슷한 질소제거효율을 얻었고 일반적인 BNR 공정에서 필요한 DO농도 1.5~3.0 mg/L인 반면에 Sim-bio공정은 0.2~0.6 mg/L의 DO농도로도 질소 제거율이 높은 것은 운영비 및 초기 투자비 측면에서 매우 경제적인 것으로 사료된다.

생물학적 인 제거는 호기성(aerobic) 또는 무산소(anoxic) 상태에서 인을 흡수하여 다중 인산염으로 축적하고, 혐기성(anaerobic) 상태에서 저분자유기물을 이용하여 인을 방출하는 인축적미생물(phosphorus accumulating organism: PAOs)와 같은 미생물군의 활성도를 높이는 방법으로 처리된다(Metcalf & Eddy Inc., 1991).

PAOs 미생물과 다중 인산염을 축적하는 능력, 즉 Bio-P 활동에 의해 제거될 수 있는 인의 양은 주로 혐기성 상태에서 PAOs가 섭취할 수 있는 저분자유기물의 양과 결부된다. 이러한 유기물들은 주로 지방산(VFAs)이다. PAO는 유입수내의 쉽게 분해 가능한 먹이를 혐기성상태에서 축적하여 인을 방출하고 호기성 상태에서 축적된 먹이를 분해하여 인을 섭취한다(Levin and Shapiro, 1965).

Sym-bio공정에서 인제거는 HRT 12 hr에서 처리수 내 총 인의 평균 농도는 각각 1.50 mg/L로 26.4%의 처리효율 나타났다. 이는 후단에 고도산화공정 도입으로 인(T-P)처리가 가능하기 때문에 별도의 혐기조를 설치하지 않는 원인으로 분석된다.

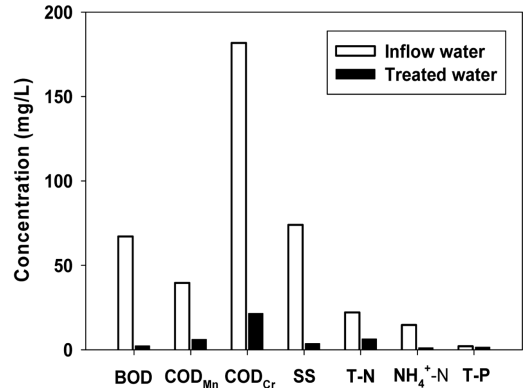


Fig. 3. Organic matter concentration of Inflow & Treated water in the Sym-bio process.

3.2. 용존 오존 부상공정을 이용한 하수처리 효율

처리 대상수는 하수처리장 이차침전지 방류수로 하였고, 유입수의 평균 유기물질 농도는 BOD 9.0 mg/L, COD_{Mn} 10.9 mg/L, COD_{Cr} 29.3 mg/L였으며, T-N의 경우 평균 7.6 mg/L로 유입되었으며, T-P의 경우 평균 0.85 mg/L로 유입되었다.

SS 및 탁도는 각각 평균 5.2 mg/L, 평균 2.31 NTU의 범위로 유입되었으며, 대장균군수 및 일반세균의 경우 평균 유입 농도는 각각 316 개/mL, 13,537 CFU/mL로 조사되었다.

Table 4는 유입수와 DOF 공정으로 처리한 방류수의 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, SS, T-N, T-P, 탁도, 색도, 대장균, 박테리아의 농도와 처리효율을 나타낸 것이다.

DOF의 오존 주입은 색도의 70% 제거와 90%이상의 살균을 목적으로 평균 8.29 mg/L을 주입하였다. DOF 공정에서는 오존을 가압하여 미세기포를 형성함으로 OH 라디칼 생성을 가속화하여 생물학적 공정으로 미처리된 색도 및 탁도 유발물질과 대장균, 박테리아 등을 강력한 산화력으로 제거하는 것으로 나타났다. 또한 부가적으로 부유 유기물의 부상 응집을 촉진하여 BOD, COD, T-N, T-P 등도 제거되었다. 오염물질별 제거효율은 BOD 78.9%, COD_{Mn} 34.6%, COD_{Cr} 28.7%, SS 48.0%, T-N 70.4%, T-P 82.4%, 색도 84.0%, 탁도 74.5%, 일반세균 99.8%, 대장균군수 99.4%로

Table 4. Inflow water, treated water concentration & Removal rate of contaminant in the DOF process

Items	Average concentration (mg/L)		Average removal rate (%)
	Influent water	Treated water	
BOD	9.0	1.9	78.9
COD _{Mn}	10.5	6.8	34.6
COD _{Cr}	29.3	20.9	28.7
SS	5.2	2.7	48.0
T-N	7.6	2.2	70.4
T-P	0.85	0.15	82.4
Chromati-city	25	4	84.0
Turbidity	2.31	0.59	74.5
Coliforms (unit/mL)	316	2	99.4
Bacteria (CFU/mL)	13,537	26	99.8

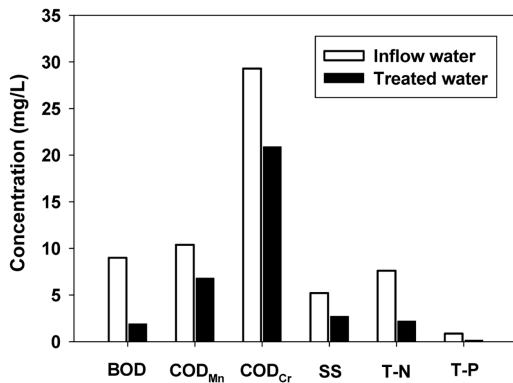


Fig. 4. Organic matter concentration of Inflow & Treated water in the DOF process.

나타났다. 고도산화공정 도입에 따른 효과로는 심미적 거부감 유발 물질인 색도 및 탁도의 제거와 친수활동이 가능하도록 세균 및 바이러스 대장균군수 등을 제거함으로써 하수처리수의 재이용 목적에 보다 접근할 수 있는 것으로 사료된다.

4. 결론

하수처리장의 방류수를 재이용하기 위하여 일반적인 생물학적 공정을 최소화하고 후단에 고도산화공정을 도입하였다. 분할된 공정을 하수처리장에 적용하여 하수처리수의 재이용 가능성에 대한 연구를 수행하였으며, 구체적인 결론은 다음과 같다.

- 1) 본 연구를 위한 Pilot Plant 운전 결과 Sym-Bio공정은 단일 반응조에서도 미생물의 반응을 판단하여 공기량을 조절함으로써 일반적인 고도처리공정이 갖는 효율을 보였다. 유출수 수질분석 결과 강화되는 방류수 수질기준인 BOD 10 mg/L이하, COD_{Mn} 40 mg/L이하, SS 10 mg/L이하, T-N 20 mg/L이하를 충족시켰다. T-P의 경우에는 1.5 mg/L로 수질기준 2 mg/L이하에 겨우 도달하였으나 체류시간 등의 조건이 변화할 경우 수질기준을 초과할 수 있으므로 별도의 혐기조 등의 인제거 시스템을 갖도록 하여야 할 것으로 판단된다. 실험에 의한 결

과 처리효율은 BOD 96.6%, COD_{Mn} 84.6%, COD_{Cr} 88.2%, SS 95.1%, T-N 71.0%, T-P 26.4%로 나타났다.

- 2) 하수처리수를 재이용하기 위한 처리공정으로 고도산화공정인 용존 오존 부상공정의 Pilot Plant 결과 처리수의 평균농도는 BOD 1.9 mg/L, COD_{Mn} 6.8 mg/L, COD_{Cr} 20.9 mg/L, SS 2.7 mg/L, T-N 2.2 mg/L, T-P 0.15 mg/L로 나타났고, 색도 84.0%, 탁도 74.5%, 일반세균 99.8%, 대장균군수 99.4%의 평균 제거 효율을 보였다. 그러므로 하수처리수 재이용 수질 권고 기준 중 친수용수 수질에 해당하는 BOD 3 mg/L이하, T-N 10 mg/L이하, T-P 1 mg/L이하 및 심미적 거부감 유발 물질인 색도의 제거와 세균 및 바이러스, 대장균군수 등이 제거됨에 따라 친수용수로의 활용도 가능할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서처럼 초기에 최소화 시도로 분할하여 공정계획을 수립한다면 보다 상호 보완적이며 요구되는 수질을 충분히 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- 이지영 (2006). UV, H₂O₂ 및 O₃을 이용한 2,4-DCP의 산화에 NO₃⁻이온이 미치는 영향, 연세대학교.
- 환경부 (2005). 하수처리수 재이용 촉진 시범사업 추진계획.
- 환경부 (2006). 2005년 하수종말처리 시설 운영관리실태 분석.
- Downing, A. L. and Howood, A. P. (1964). Some Observation on the Kinetics of Nitrifying Activated Sludge Plants. *Schweizerische Zeitschrift fur Hydrologie*, **26**, pp. 271-275.
- Ekama, G. A., Marais, G. R. and Siebritz, I. P. (1984). Biological Excess Phosphorus Removal. Chapter 7, Theory, Design, and Operation of Nutrient Removal Activated Sludge Processes, Water Research Commission, Pretoria, South Africa.
- Levin, G. V. and Shapiro, J. (1965). Metabolic Uptake of Phosphorus by Wastewater Organisms. *JWPCF*, **37**, pp. 800-802.
- Lewandowski, Z. (1982). Temperature Dependency of Biological Denitrification with Organic Material Addition. *Water Research*, **16**, pp. 19-22.
- Metcalf & Eddy Inc. (1991). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill Book Co.