

CNR공법의 체류시간에 따른 도시하수의 질소제거

김영규[†] · 양의배* · 김인배**

용인대학교 환경보건학과

*H2L(주)

**국립환경대학교 환경공학과

The Nitrogen Removal of Municipal Wastewater with HRT using CNR Process

Young Gyu Kim[†], Ik Bae Yang* and In Bae Kim**

Dept. of Environmental Health, Yong-In University

*H2L Corporation

**Dept. of Environmental Engineering, Han-Kyong National University

(Received 29 July 2000 ; Accepted 10 September 2000)

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate on the removal effect of total nitrogen in municipal wastewater by decreasing hydraulic retention time(HRT) from 6 hour to 4 hour on CNR process. CNR-A(Cilia Nutrient Removal) is the process combining A²/O process with cilium media of H2L corporation. The removal efficiencies for T-N were 63.1% in A-1 reactor, and 73.5% in A-2 reactor and 77.0% in A-3 reactor. The specific nitrification(g-NH₃-N/g-MLVSS.d) of Oxic in CNR-A process was 0.07-0.32. The specific denitrification in Anoxic and the specific nitrification in Oxic was higher in HRT 4 hour because of optimum F/M ratio.

Keywords : Total nitrogen, Municipal wastewater, CNR process, Cilium media nitrification

I. 서 론

하천의 오염이 심각해지고 하수의 부영양화도 가중되어 하수처리장의 방류수도 질소, 인을 처리해야 할 시점에 이르러 종합적이고 적극적인 대책마련이 절실히 되어야겠다. 이에 따라 하수처리장 방류수의 질소, 인의 기준이 총질소 10-20 mg/l, 총인이 1-2 mg/l로 강화될 추세여서 활성슬러지 공법의 포기조를 질소, 인 제거 공법으로 변형하거나 신설되는 하수처리장은 질소, 인의 제거 공법으로 설계되고 있는 실정이다. 대부분의 하수처리장에서 가동되고 있는 활성슬러지 공법은 유입수의 부하조건에 처리효율의 변동이 심하여 SRT(미생물체류시간)가 짧고 호기조만 있어 탈질이 이루어지지 않아 질소의 처리에는 한계가 있다.¹⁾ 또한 혼기조를 가지고 있지 않아 인의 용출과 호기조에서의 인의 과잉섭취가 어려워 슬러지제거에 의한 인의 제거가 용이

하지 못하다. 따라서 질소와 인을 제거하기 위한 방법으로 혼기조, 무산소조, 호기조로 구성된 공정의 무산소조와 호기조에 (주)H2L의 고정상 섬모상담체를 넣은 CNR(Cilium Nutrient Removal)공법으로 하수처리장 최초침전지의 처리수를 혼기조로 유입하면서 운전조건에 따른 유기물, 질소의 처리효율을 파악하고자 하였다. 담체를 사용하는 부착공정은 활성슬러지공정에 비하여 운전이 용이하고 충격부하에 적응력이 강하며, 일반 plastic media에 비하여 비표면적이 넓어 미생물 부착량을 많이 확보한다.²⁾ 무산소조와 호기조에 담체를 넣은 CNR공법으로 체류시간을 감소시켜 질소의 처리능력이 나타나는지를 파악하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 반응조에 유입하는 하수의 특성과 장치

1999년 3월부터 1999년 12월 16일까지의 실험기간 중 유입원수는 장당하수처리장의 최초침전지 처리수를 사용하였으며 내부반송은 1 Q, 외부반송은 0.5 Q를 유지하였다. 수리학적 체류시간(HRT)은 A-1, A-2, A-3공

[†]Corresponding author : Department of Environmental Health, Yong-In University
Tel: 031-330-2751, Fax: 031-330-2886
E-mail: YGKIM111111@hanmail.net

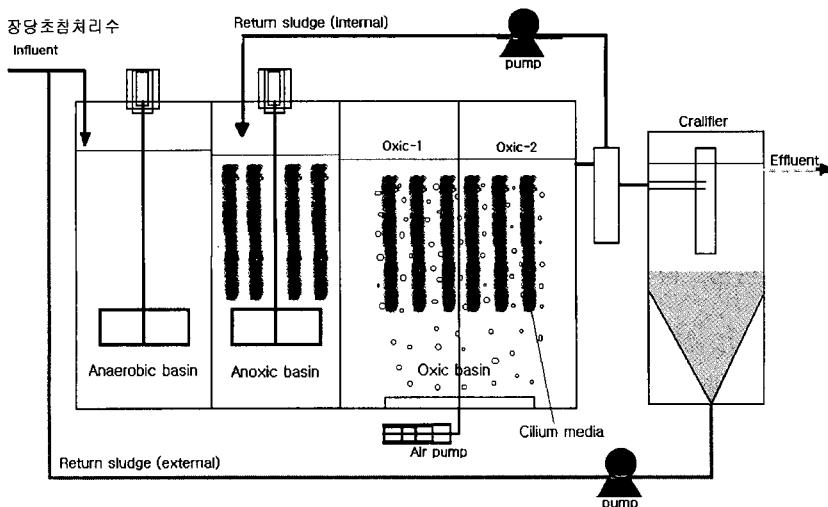


Fig. 1. Schematic of CNR-A process.

정은 각각 0.24, 0.21, 0.17일로 각각 약 6, 5, 4시간으로 체류시간을 감소시키며 운전하였으며 유기산을 3.7 m/min 주입한 A-4공정은 0.21일 즉 5시간으로 유지하며 운전하였다. 초기 미생물을 하수처리장의 최종침전지 슬러지로 식종을 하고 용존산소가 2-4 mg/l의 범위로 유지하도록 하였다. 실험에 사용한 CNR공법의 모형반응조는 Fig. 1과 같이 최초침전지를 놓지 않았으며 반응조의 용적은 협기성조가 0.3 m³, 무산조가 0.96 m³, 폭기조는 0.133 m³으로 체류시간은 각각 0.7, 2.2, 3.1시간으로 총 6시간으로 하였다. 각 반응조들의 협기성조와 무산조 그리고 호기성조는 baffle로 분리하였으며 반응조간의 흐름은 자연유하가 가능하도록 하였다. 협기성조와 무산조는 완전혼합이 이루어지도록 약 20-40 rpm으로 교반을 시켰으며 호기성조는 산기석으로 폭기하여 혼합시켜 주었다. 각 반응조에 충전한 담체는 폭기조벽과 일정한 간격을 두고 담체와 담체는 약 10 cm의 간격을 두어 공기의 흐름을 원활히 하였다. 1톤 반응조의 섬모상 담체의 충진율은 무산조는 50×350×2개×2면 = 0.07 m²/m³, 호기조1은 50×350×4개×2면 = 0.14 m²/m³, 호기조2는 50×350×4개×2면 = 0.14 m²/m³이었다.

2. 유입원수의 특성

원수로 사용한 장당하수처리장의 초침조 처리수는 질소, 인에 비해 유기물농도가 낮아 TCOD_C농도는 74.3-144.8 mg/l, T-N농도는 평균 17.3-29.5 mg/l로 나타났다. 협기조에 유입된 원수의 T-N의 용적부하량은 0.13, 0.08, 0.11, 0.12 kg-T-N/m³.d, COD_{Mn}의 F/M는 각각

0.06, 0.05, 0.14, 0.03 kg-COD_{Mn}/kg-MLSS.d로 공정 A-3의 F/M비를 높게 유지하였으나 유입수의 유기물농도가 낮아 전체적으로 0.2이하로 낮게 유지되었다. SCOD_a/TKN비인 C/N 비는 2.66, 3.08, 2.82, 1.26 kg-SCOD_a/kg-TKN으로 실제 미생물이 섭취할 수 있는 용존성 유기물에 대한 C/N 비는 낮게 나타났다. 방류수를 포함한 폭기조 기준의 슬러지 체류시간(SRT)은 각각 9.33, 12.1, 12.1, 14.8일로 유지되었다.

3. 재료 및 분석방법

반응조의 무산조와 호기조에 사용한 담체는 국내 오폐수처리장에 널리 사용되고 있는 담체로 (주)H2L에서 특허화한 담체를 사용하였다. 섬모상 담체의 재질은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 재질로 비표면적이 1,260 m²/m³이고 섬모가 물의 흐름에 유동적으로 흔들리며 미생물의 주기적인 탈리가 이루어지는 특성을 가지고 있어 질산화에 필요한 미생물을 항상 보유하도록 하여 질산화시간을 단축시키는 특성을 가지고 있었다. 각 반응조의 온도, pH, DO, ORP, SV30은 매일 측정하였으며 COD_{Mn}, NH₃-N, NO₂-N, NO₃-N, T-N, 알칼리도 등은 일주일에 2회 분석하였으며 분석방법은 공해공정시험법³⁾으로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유기물의 처리효율

운전기간동안의 COD_{Mn}의 제거효율을 보면 Table 1과 같이 체류시간이 6시간인 A-1 공정의 유입수는

Table 1. Removal effect of CNR-A reactor

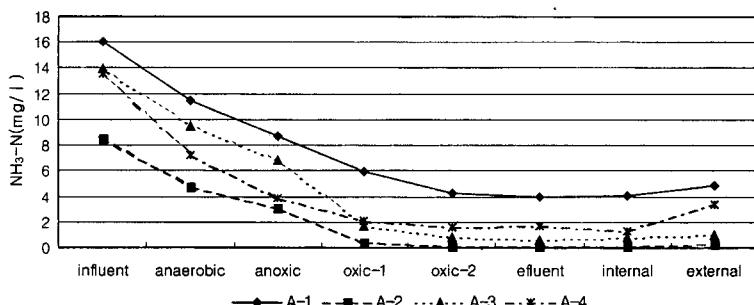
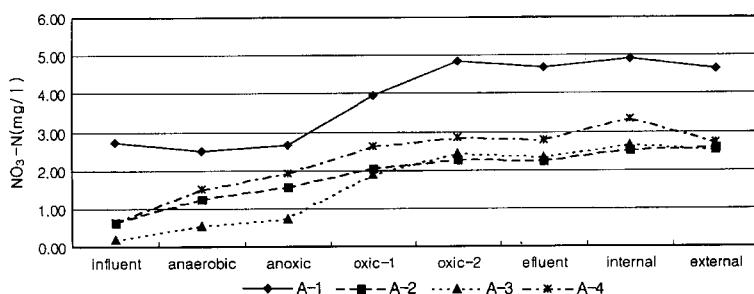
Constituents	Reactor	A-1	A-2	A-3	A-4
COD _{Mn}	Influent	39.5	32.9	23.9	23.1
	Effluent	11.5	9.14	8.24	6.65
	Removal%	0.9	72.2	65.5	71.3
TN	Influent	29.49	17.32	18.66	23.06
	Effluent	10.88	4.58	4.30	6.67
	Removal%	63.10	73.53	76.98	71.07
NH ₃ -N	Influent	16.07	8.54	13.96	13.59
	Effluent	3.93	0.07	0.59	1.69
	Removal%	75.56	99.18	95.77	87.60

39.5 mg/l, 처리수는 11.5 mg/l로 70.9%의 처리효율, 체류시간이 5시간인 A-2 공정의 유입수는 32.9 mg/l, 처리수는 9.14 mg/l로 72.2%의 처리효율, 체류시간이 4시간인 A-3 공정의 유입수는 23.9 mg/l, 처리수는 8.24 mg/l로 65.5%의 처리효율을 나타냈다. 체류시간이 5시간이면서 유기산을 3.7 ml/min을 주입한 A-4 공정의 유입수는 23.1 mg/l, 처리수는 6.65 mg/l로 71.3%의 처리효율을 나타내 같은 체류시간으로 처리한 A-2반응조의 처리효율과 비슷한 것으로 나타났다. 용적부하율이 2.0 kg TCOD/m³/day(수리학적 체류시간 : 4시간)까

지는 COD제거율 90% 이상의 안정적인 처리효율을 보여준 김 등⁴⁾이 연구보다는 낮은 제거효율을 나타난 것은 유입수의 COD_{Mn}부하가 낮기 때문으로 보인다. 각 반응조의 유입수와 호기조 2단의 NH₃-N 농도를 보면 Fig. 2와 같이 A-1공정의 유입수 NH₃-N의 농도는 16.1 mg/l이었으며 호기조의 2단의 NH₃-N 농도는 4.26 mg/l으로 질산화가 이루어진 것으로 나타났다. A-2공정의 유입수 NH₃-N의 농도는 8.54 mg/l이었으며 호기조의 2단의 NH₃-N 농도는 0.12 mg/l로 호기조 1단에서 대부분의 질산화가 모두 이루어진 것으로 나타나고 있다. A-3공정의 유입수 NH₃-N의 농도는 14.0 mg/l이었으며 호기조의 2단의 NH₃-N 농도는 0.83 mg/l로 체류시간 4시간에서도 호기조 1단에서 약 90%의 질산화가 이루어진 것으로 나타났다. 체류시간이 6시간이면서 무산소조에 유기산을 3.7 ml/min로 주입한 A-4 공정의 NH₃-N의 농도는 13.6 mg/l이었으며 호기조의 1단의 NH₃-N 농도는 2.06 mg/l로 호기조 1단에서 질산화가 이루어지진 것으로 나타났다.

2. NH₃-N과 NO₃-N의 농도변화

A-1공정의 NH₃-N 농도와 NO₃-N은 호기조2단에서 교차되는 현상을 보였으며 A-2, A-3, A-4공정의 NH₃-N 농도와 NO₃-N은 호기조1단에서 교차되는 현상을 보

**Fig. 2.** The Change of NH₃-N.**Fig. 3.** The Change of NO₃-N.

여 $\text{NH}_3\text{-N}$ 농도는 협기조와 무산소조에서도 감소됨에 따라 호기조1단에 유입되는 농도가 높지 않았음을 알 수 있었다. 따라서 질산화를 위한 호기조의 체류시간이 감소되는 요인으로 작용하였다. 각 반응조의 유입수와 반응조 각단의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도를 보면 Fig. 3와 같이 A-1공정의 유입수는 2.74 mg/l , 협기조는 2.51 mg/l , 무산소조는 2.67 mg/l , 호기조의 1단은 3.95 mg/l , 호기조의 2단은 4.83 mg/l , 내부 반송수는 4.92 mg/l , 외부반송수는 4.64 mg/l 로 협기조의 질산성질소가 많이 제거된 것으로 나타났다. A-1공정이 A-2, A-3공정보다 유입수의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 높은 것은 하수종의 용존산소가 1.39 mg/l 로 A-2, A-3의 0.93 mg/l , 0.11 mg/l 보다 높았기 때문에 질산화가 이루어진 것으로 보인다. A-2공정의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도를 보면 유입수는 1.24 mg/l , 협기조는 1.58 mg/l , 무산소조는 2.67 mg/l , 호기조 1단은 2.29 mg/l , 호기조 2단은 4.83 mg/l 으로 나타났으며 A-3 공정의 유입수 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도는 0.54 mg/l , 호기조의 1단의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 2.44 mg/l 로 호기조의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 높지 않은 것은 내부반송으로 무산소조로 유입된 $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 탈질되었기 때문인 것으로 나타났다. A-4공정의 유입수 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도는 1.51 mg/l , 호기조의 1단의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 2.86 mg/l 로 나타났다.

3. T-N 제거효율

운전기간동안의 T-N 제거효율을 보면 Table 1과 같이 체류시간이 6시간인 A-1 공정의 유입수는 29.49 mg/l , 처리수는 10.88 mg/l 로 63.1%의 처리효율을 체류시간이 5시간인 A-2 공정의 유입수는 17.32 mg/l , 처리수는 4.58 mg/l 로 73.5%의 처리효율을 체류시간이 4시간인 A-3 공정의 유입수는 18.66 mg/l , 처리수는 4.30 mg/l 로 77.0%의 처리효율을 나타내 유입수의 유기물이 낮은 경우는 F/M(kg BOD₅/kg MLSS.d)비가 0.17까지는 체류시간이 감소하여도 질산화가 가능한 것으로 나타났다. 유입수의 유기물이 낮을때는 CNR공법으로 전체체류시간 4시간에서도 질산화가 90%이상으로 나타나고 협기조에서 증가된 알칼리도가 무산소조에서 탈질에 사용됨에 따라 질소 제거율이 높아진 것으로 보인다. 윤 등⁵⁾의 연구에 의하면 유입수의 TOC 가 농도가 $135\text{--}155 \text{ mg/l}$, TIN의 농도가 약 $26.9\text{--}38.7 \text{ mg/l}$ 인 인공폐수를 만들어 운전한 경우 HRT가 48 시간보다는 12시간일 경우에 질산화가 잘 일어나는 것으로 나타났다. 그러나 이 등⁶⁾의 연구에 의하면 유입수의 COD가 농도가 200 mg/l , $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도가 약 20 mg/l 인 인공폐수를 만들어 A²/O공정의 협기조, 무산소조, 호기조에 메디아를 넣은 공법으로 운전한 경우

HRT를 10시간에서 3.5시간으로 줄이면 유출수의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 2.5 mg/l 에서 6.48 mg/l 로 줄어들었다는 연구와 일치하지 않은 것은 본 연구의 유입수의 COD_{Ma}이 $23.1\text{--}39.5 \text{ mg/l}$ 로 낮고 섬모상담체를 넣었기 때문에 질산화 시간이 작아도 충분한 질산화가 일어났기 때문에 볼 수 있다. 체류시간이 6시간이면서 유기산을 3.7 ml/min 을 주입한 A-4 공정의 유입수는 21.6 mg/l , 처리수는 2.82 mg/l 로 87.0%의 처리효율을 나타내 같은 체류시간으로 처리한 A-2반응조보다 처리효율이 증가하는 것으로 나타나 유기산의 주입이 협기조의 질산화를 방해하지 않으면서 무산소조에 탈질원으로 작용한 것으로 보인다.

4. CNR공법의 공정인자

CNR공법을 이용한 각 반응조의 A-1, A-2, A-3, A-4 공정의 무산소조의 일별 탈질량, 비탈질율, 비질산화율, 알칼리도 소모량과 생산량, 슬러지 생산량, 반응조 용적, 공기소요량을 보면 다음과 같다. 외부반송을 고려한 무산소조에서 소모된 일별 탈질량은 각각 2.30, 0.55, 2.52, 1.65 g- $\text{NO}_3\text{-N}/\text{d}$, 외부반송을 고려하지 않은 무산소조에서 소모된 일별 탈질량은 각각 2.13, 0.75, 2.67, 1.31 g- $\text{NO}_3\text{-N}/\text{d}$ 로 비슷하게 나타났으며 체류시간이 4시간일 때의 탈질량이 가장 크게 나타났다. 외부반송을 고려한 소모된 협기조의 비탈질율(g- $\text{NO}_3\text{-N}/\text{MLVSS.d}$)은 각각 0.036, 0.005, 0.036, 0.002, 외부반송을 고려한 소모된 무산소조의 비탈질율(g- $\text{NO}_3\text{-N}/\text{MLVSS.d}$)은 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 협기조에 유입된 질산성질소가 탈질되었기 때문이며 협기조에서 탈질에 유입된 유기물질이 다양으로 소모되어 무산소조에 탈질원이 부족하였기 때문으로 보인다. 체류시간이 4시간인 A-3공정의 비탈질율이 체류시간이 5시간인 A-2공정의 비탈질율보다 높게 나타나 적정의 F/M에서는 협기조에서 탈질에 필요한 시간이 크지 않은 것으로 나타났다. 용적당 제거된 g- $\text{NH}_3\text{-N}/\text{m}^3\text{.d}$ 을 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- $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 제거량은 감소되지 않고 증가한 것으로 나타나고 있다. 외부반송을 고려한 비질산화율(g- $\text{NH}_3\text{-N}/\text{g-MLVSS.d}$)을 보면 호기조1은 각각 0.071, 0.09, 0.319, 0.139이며 호기조2는 0.04, 0.011, 0.05, 0.039로 나타나 체류시간이 4시간일 때의 비질산화율이 가장 크게 나타났다. 4시간일 때 비

질산화율이 높게 나타난 것은 하수처리장의 유입수의 유기물농도가 낮아 4시간일 경우에 F/M(kg BOD₅/kg MLSS.d)비가 0.17로 적정했기 때문으로 보인다. 따라서 CNR 공법에서는 유입수의 조건이 적정하면 담체내의 높은 미생물과 반응조내 적정의 MLSS를 유지할 수 있어 질산화를 위한 HRT가 적어도 가능한 것으로 보인다. 유기산의 유입에 따른 비질산화율을 보면 호기조 2는 큰 차이가 없으나 호기조 1은 약 2배의 질산화율을 보여주고 있다. A-1, A-3, A-4 공정의 NH₃-N의 소모량(g/d)에 대한 알칼리도 소모량(g/d)을 보면 호기조 1은 각각 10.63, 4.53, 14.32, 호기조 2는 12.1, 8.75, 17.7로 나타났으며 NO₃-N 소모량(g/d)에 대한 알칼리도 생성량(g/d)을 보면 무산소조는 각각 15.18, 22.71, 56.16로 나타났다. 슬러지생산량(kg/d)은 각각 0.008, 0.0039, 0.0053, 0.0028로 체류시간이 짧아도 슬러지 생산량이 증가하지 않는 것으로 나타나고 있다. 이 등⁷⁾의 연구에서도 섬유상 담체에서는 BOD 제거효율도 높고 잉어슬러지 발생이 거의 없는 것으로 나타났다.

미생물생산계수와 내생감소계수는 기질의 비소비율(U)값과 미생물체류시간(θ_c)의 관계로 구할 수 있다. $1/\theta_c = YU - kd$ 미생물생산계수는 단위무게의 기질소비량에 대한 단위무게의 미생물생산량에 비로 온도가 따라 증가한다. 반응조의 SCOD를 기준으로 구한 Y 값과 K_d 값은 각각 0.42d⁻¹, 0.066d⁻¹로 나타났다. Y 값, K_d 값, SRT등을 고려한 HRT는 각각 0.06, 0.029, 0.131, 0.026에 불과하며 Y , K_d 값과 SRT를 이용한 즉 반응조 용량(m³)은 각각 0.061, 0.056, 0.14, 0.057로 현재 운전중인 전체용적 0.259 m³의 약 2배정도 적게 설계되어도 될 것으로 예측되었다. 따라서 유입수의 농도가 낮게 유입되는 기준하수처리장의 용적은 과잉설계된 것으로 볼 수 있다. 질산화를 고려한 $Q \times (S_o - S) / f - 1.42 \times P(x) + 4.57 \times Q \times (N_o - N)$ 식에 의한 실제 공기소요량(kg, O₂/d)은 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. 기질소비율은 각각 0.08, 0.04, 0.17, 0.02으로 체류시간을 5시간으로 운전한 공정에서 제일 크게 나타났으며 이는 적정의 F/M비와 MLSS를 유지하였기 때문으로 보인다.

IV. 결 론

본 연구는 협기조, 무산소조, 호기조로 구성된 공정의

무산소조와 호기조에 고정상 섬모상담체를 넣은 CNR (Cilium Nutrient Removal)공법으로 하수처리장 최초침전지의 처리수를 협기조로 유입하면서 체류시간을 감소시켜 유기물과 질소의 처리능력과 공정인자를 파악하고자 하였다. 호기조 1단에서 대부분의 질산화가 모두 이루어졌으며 체류시간 4시간에서도 호기조 1단에서 약 90%의 질산화가 이루어진 것으로 나타났다. NH₃-N 농도와 NO₃-N은 호기조 1단에서 교차되는 현상을 보여 NH₃-N 농도는 협기조와 무산소조에서도 감소됨에 따라 호기조 1단에 유입되는 농도가 높지 않았음을 알 수 있다. T-N 제거효율을 보면 체류시간이 4시간인 공정에서 77.0%의 처리효율을 나타내 유입수의 유기물이 낮은 경우 F/M(kg BOD₅/kg MLSS.d)비가 0.17까지는 체류시간이 감소하여도 질산화가 가능한 것으로 나타났다. SCOD_C를 기준으로 한 미생물생산계수는 0.42, 내생감소계수는 0.066으로 나타났으며 Y 값과 K_d 값을 기준으로 한 용적은 약 2배정도 적게 설계되어 될 것으로 예측되었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 환경부에서 시행한 환경기술연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부이며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

- 1) 양병수, 박남배, 이재관 : 질소 및 인 제거를 위한 기준 폐수처리장 개선방안에 관한 연구, KSWPRC, 6(1), 50-60, 1990.
- 2) 임재명, 권재혁, 이정환 : 망상형 고정층을 이용한 돈사폐수 처리 시 생물박 부착 특성, 한국수질보전학회지, 10(1), 41-48, 1994.
- 3) 환경부 : 공해공정시험법, 115-189, 동화기술, 1996.
- 4) 김용환, 조재현, 김무훈, 이용우 : 담체종류에 따른 유기물 제거특성에 관한 연구, 한국수질보전학회지, 12(4), 447-454, 1996.
- 5) 윤조희, 이상훈 : A_2/O 공정을 이용한 생물막법에서 수리학적 체류시간변화에 따른 유기물과 질소제거 특성, 한국물환경학회지, 15(2), 1999.
- 6) 이규훈, 이종현, 송석룡, 박태주 : 복합생물막 반응기를 이용한 합성폐수처리시 질산화 특성, J. KSEE, 19(2), 1510-1514, 1997.
- 7) 이수구, 조영주, 이명호, 한종옥 : 섬유상 담체를 이용한 생물학적 폐수처리에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(1), 53-63, 1995.