

1. 서론

녹산하수처리장은 분류식 관거를 통해 공장폐수가 유입된다. 유입수 C/N 비는 평균 3.5정도로 낮아, 국내 대부분의 하·폐수처리장과 같이 효과적인 탈질 반응을 위해 외부탄소원을 투여한다. 국내에서 주로 이용되는 외부탄소원은 생분해도가 높고, 단일물질로는 비교적 저렴한 메탄올이 선호되고 있다. 그러나 메탄올은 전량 수입에 의존하고, 유가에 따른 가격 변동에 취약하며, 국내 수요 급증에 따른 가격의 지속적 인상은 장기적으로 하·폐수처리장의 운전비용 부담으로 작용한다.

대체탄소원에 대한 그동안 연구사례를 살펴보면, 처리 의무가 있는 물질의 재활용을 검토하는 것으로 대상 물질은 하수 슬러지, 분뇨, 음식물 쓰레기 등이다. 고온호기성소화 상징액 및 분뇨 산발효 상징액을 외부탄소원으로 이용하는 가능성이 연구된 바 있으며, 또한 음식물 쓰레기 소화액과 하수 슬러지에 대한 대체탄소원 가능성을 연구하였는데 폐자원의 산발효는 낮은 pH로 인한 알칼리원의 추가공급이 요구되고 탄소원 자체 C/N

유기폐자원을 이용한 고도하수처리 대체탄소원 실플랜트 적용



글 정인철 _ 부산광역시 환경시설공단 녹산신호사업소



비가 상대적으로 낮다는 문제점이 지적되었다.

두 번째는 대체탄소원의 일반기준을 만족하는 산업부산물을 가공·정제 재활용하는 것을 검토할 수 있다. 이를 위해 본 연구에서는 정밀화학 공정의 부산물을 정제 가공하여 상품화한 RCSs(Recovered Carbon Sources)를 물질 평가, 적합성 판단, 파일럿 모형실험을 거쳐 현장 적용하였다. 그 결과 RCS의 경제성과 안정성을 입증하였고 폐자원 재활용을 통한 폐기물 발생 저감 및 자원 절약의 사례를 제시하였다.

2. 연구방법

(1) 대체탄소원 물질평가 및 적합성 판단

대체탄소원은 질소, 인 성분이 매우 낮거나 없어야 한다. 투여된 탄소원이 처리장 유입수 중의 질소 제거를 위해 사용된다면 탄소원 자체 C/N비가 5 이상은 되어야 이론적으로 검토 가능하며 효과적인 탈질 유도를 위해서는

Carbon Source	TCOD _{Cr} (mg/L)	SCOD _{Cr} TCOD _{Cr}	RBCOD SCOD _{Cr}	Purity(%)	Dosage volume ratio
Methanol	1,173,150	1.0	1.0	99.8	1.0
RCS15	276,000	1.0	1.0	-	4.2
RCS5	58,000	1.0	1.0	-	20.2

표 1) COD properties of carbon sources

Carbon Source	Composition (%)	Molecular Formula(Molecular Weight)
RCS15	Methanol (85)	CH ₃ OH(32)
	Malonic Acid (15)	COOH-CH ₂ -COOH(104)
RCS 5	Methanol (40)	CH ₃ OH(32)
	Prophylen Alcohol (30)	CH ₃ -C(OH)-CH ₂ (OH)(76)
	Methoxy Propanol (30)	CH ₂ (OH)-CH ₂ -CH(OH)-OCH ₃ (90)

표 2) Organic matter composition of RCSs

무산소조에 투여시 C/N비 10 이상이 되어야 기질 제한에 의한 탈질반응 억제가 일어나지 않는데 이를 위해서는 탄소원 자체에 질소 성분이 없는 것이 바람직하다.

또한 대체탄소원은 공급 안정성을 위해 성상이 일정해야 하며, COD 성분 중 난분해성 물질이 적어 실제 생물학적 반응에 이용될 수 있는 기질 분율이 높아야 하고, 탄소원 생산 중에 환경 유해물질 및 독성물질을 포함하지 않아야 한다.

따라서 앞의 조건들에 충족되는 대체 탄소원으로써 가능성 및 경제적으로 우수한 것으로 예상되는 정밀화학 공정 부산물 두 가지를 정제 가공하여 RBCOD 함량 99% 이상의 대체탄소원 후보 물질로 하였다. 두 물질은 RCS15와 RCS5로서 RCS15는 향신료 생산부산물로부터 지용성 고분자 물질 제거 및 염 석출을 통해 정제되고, RCS5는 보습제 생산부산물을 활성탄 흡착과 한외여과를 통해 정제한 것이다.

RCSs를 한국화학시험연구원에 의뢰 분석한 결과 메탄올을 포함한 탄소수 4개 이하의 직렬 구조 물질로 구성되어 있으며, 체인 말단에 초산기와 수산화기가 존재하여 생체 반응성이 높은 친수성 물질임을 알 수 있었다. 또한 복합 연쇄 및 환형구조 유기물이 없어 난분해성 및 잔존 COD 문제가 거의 없을 것으로 예상되었다.

(2) 파일럿 플랜트 평가

RCSs를 대체 탄소원으로 적용하기 위한 파일럿 플랜트 평가는 2003년 10월 10일에서 2003년 11월 21일까지 녹산하수처리장에서 실시되었다. 유입원수는 녹산하수처리장의 세목스크린을

지난 유입수를 사용하였다. 테스트를 위한 반응조는 녹산하수처리장의 Modified Ludzag-Ettinger(MLE) 공정을 축소, 스테인리스로 제작하였다. 총 4개의 계열로 탈질 탄소원을 각각 달리 하였는데 1계열-메탄올, 2계열-RCS15, 3계열-RCS5, 4계열-유입수의 탄소원 투입없음으로 설치하였다. 각 계열은 무산소조(W15cm×L36cm×H25cm, water level 16cm), 호기조(W15cm×L54cm×H25cm, water level 15cm)로 제작되었다. 파일럿 반응기의 운전 조건은 유입수 유량 60L/d, HRT 8hr, SRT는 10일로 설정되었으며, 반응조 MLSS농도는 평균 2,500mg/L로 유지하였으며, 무산소조의 교반강도는 약 100rpm으로 혼합이 원활히 될 수 있도록 하였고, 무산소조에 히터를 설치하여 온도컨트롤러를 통해 25~28℃의 수온을 유지하였다(표 3) 참고).

파일럿 플랜트 운전 중 내부반송을 200%에서 100%로 변경하였

항목	기간	'03. 10. 10	'03. 10. 27	'03. 11. 18
		~ '03. 10. 27	~ '03. 11. 17	~ '03. 11. 21
HRT		8hr	8hr	8hr
유입수 유량		60L/d	60L/d	60L/d
SRT		10d	10d	10d
온도		25~28℃	25~28℃	25~28℃
MLSS		2,500mg/L	2,500mg/L	2,500mg/L
내부반송		200%	100%	200%
슬러지반송		50%	30%	30%

표 3) Operation variables of pilot plant test

Period	Carbon Source	Influent			Aeration	Internal Return(%)	Sludge Return(%)	HRT(hr)	SRT(d)
		Flow Rate (m³/d)	CODMn (mg/L)	T-N (mg/L)	Tank MLSS (mg/L)				
2004. Jan.~Feb.	RCS15	29,582 ±3,457	66.2 ±10.1	21.6 ±3.4	1,879 ±107.3	105	41	10.4	21
2003. Jan.~Feb.	Methanol	19,481 ±3,060	56.7 ±7.6	30.6 ±4.4	1,905 ±42.7	133	40		

표 4) Operating conditions of RCS15 field test and methanol operation period

다. 이는 실험플랜트의 운전현황에 근접하려는 의도였다. 파일럿 플랜트의 외부탄소원 주입량을 산정하기 위해 기존 운전 데이터를 바탕으로 다음과 같은 가정을 하였다. 유입수중 탈질에 이용가능한 평균 COD는 유입수 COD 평균과 유출수 COD 평균의 차를 고려 42mg/L로, 유입수 T-N 20.7mg/L를 가정하였다. 외부탄소원에 의해 공급되어야 할 COD 요구량은 McCarty의 계산식으로 메탄올 요구 농도에 COD로 환산계수 1.5를 곱하여 구한다. 이때 유입 T-N이 모두 NO₃⁻-N으로 전환될 것으로 예상하고 반송 흐름의 D₀회송을 고려한 D₀는 호기조 평균 D₀농도 2.1mg/L, 1차침전지 월류수 평균 D₀농도 1.0mg/L 유입 및 전체반송량에 대한 내부반송량 비를 곱하여 (1×1+2×2.1+0.5×0.0/3.5) = 1.5mgO₂/L로 정하였다. 계산 결과 C_m은 52.4mg메탄올/L이고 COD 단위로 환산하면 유입수에 대해서 78.7mgCOD/L이다. 유입수중의 COD_{avail} = 42.0mgCOD/L 를 제외하고 요구되는 외부 탄소원은 유입수량에 대해 36.7mgCOD/L이다. 이때 탄소원의 투입유량이 매우 적기 때문에 정량 펌프의 적절한 동작 범위를 보장하기 위해 메탄올은 1,000배, RCS15는 200배, RCS5는 50배로 각각 희석해 사용하였다.

식 1) $C_m = 2.47N_0 + 1.53N_i + 0.87D_0$
 C_m : Methanol concentration(mg/L)
 N₀ : Initial nitrate concentration(mg/L)
 N_i : Initial nitrite concentration(mg/L)
 D₀ : Initial dissolved oxygen concentration(mg/L)

식 2) $CS_{require} = 1.5 \left(\frac{mgCOD}{mgmethanol} \right) \times C_m - COD_{avail}$
 = 36.7(mgCOD/L)
 CS_{require} : Required carbon source concentration compared with wastewater flow rate(mgCOD/L)
 COD_{avail} : Available COD concentration in wastewater(mg/L)

희석 외부탄소원의 투입량은 메탄올 1.87L/d, RCS15 1.60L/d, RCS5 1.90L/d로 설정하였다.

(3) 현장 적용 평가

RCS15의 현장 적용에서는 동일 조건의 대조군은 설정할 수 없다. 따라서 2003년 1월~2월의 현장 운전 자료와 비교를 통해, 공정의 성능 개선 또는 현상 유지 여부, 비용 절감 효과 확인을 통해 현장 적용 평가를 실시하고자 하였다. 표 4)에 RCS15 현장 적용 평가 기간의 운전 조건과 대조군의 운전 조건을 정리했다. 2003년도 메탄올 주입시에 비해 현장 적용 평가 시점의 처리 유량이 평균 34.1% 증가하였으나, 평균 T-N 농도가 약 9mg/L 낮아져 일평균 T-N 부하는 605.7kgT-N/d(2003년)에서 638.4kgT-N/d(2004년)로 근소한 차이를 보였다. 외부탄소원을 완전 대체하기 이전 - 2003년 12월 18일에서 2003년 12월 31일에는 외부탄소원 변경에 따른 슬러지 순응을 위해 메탄올과 RCS15를 혼합주입하였고, 현장 적용 평가 기간에는 RCS15 원액만을 무산소조에 투입하였다. 현장 적용 평가는 2004년 1월 1일에서 2004년 2월 29일까지 이뤄졌다. RCS15 투입량은 2003년 9월~11월 메탄올 투입량 평균 0.915t/d를 토대로 계산하면, 다음과 같이 산출된다.

식 3) $RCS15\text{투입량}(m^3/d) = \frac{0.915\text{메탄올}}{d} \cdot \frac{m^3}{0.79\text{메탄올}} \cdot \frac{4.24m^3RCS15}{1m^3\text{메탄올}}$
 = 4.91 $\left(\frac{m^3}{d} \right)$

평가 기간 동안의 채수 지점별 일일 분석 항목을 정하여 실행되었으며 각 항목은 공정시험법에 의거 분석되었다.

3. 평가 결과 및 고찰

(1) 파일럿 플랜트 평가 결과

오른쪽의 그림 1)에 메탄올, RCS15, RCS5를 외부탄소원으로

(unit : %)

Session		#1	#2	#3
NH ⁴⁺ -N removal efficiency	Methanol	97.6	98.2	98.2
	RCS15	97.5	98.4	98.0
	RCS5	97.5	97.8	98.3
	Wastewater	97.5	95.0	98.4
T-N removal efficiency	Methanol	59.8	44.6	67.6
	RCS15	65.9	44.6	71.6
	RCS5	56.9	39.5	67.8
	Wastewater	34.0	28.0	44.8

표 5) Summary of N-removal efficiencies in pilot plant test

투여한 계열과 외부탄소원을 전혀 투입하지 않은 계열의 T-N 거동을 나타냈다.

파일럿 플랜트 평가 기간의 유입수 T-N은 평균 16.4mg/L이었고, 평가 기간의 후반부로 갈수록 유입수 T-N 농도가 대체적으로 높아졌다. 각 조건의 평균 T-N 제거율은 메탄올 54%, RCS15 56%, RCS5 49%이었으며, 외부탄소원을 투입하지 않는 조건도 31%를 나타냈다.

실측 결과는 각 조건에서 모두 이상적인 최대 T-N 제거율에 이르지 못했으나 가장 우수한 T-N 제거 거동을 보인 것은 외부탄소원 RCS15를 주입한 경우로 내부반송 200%에서 65~71%의 T-N 제거율을 보였고, 그 다음이 메탄올과 RCS5의 순이었다. 표 5)는 탈질 반송률을 변화 시킨 시점을 기준으로 각 실험 구간 별 결과를 정리한 것이다.

파일럿 플랜트 평가를 통해 RCS15와 RCS5는 메탄올과 비교하여 대체 탄소원으로써 그 이상 또는 동등의 효과를 보여 주었다. 그 중에서도 RCS15가 탈질 반응을 위한 외부 탄소원으로써 가장 적합하였다.

(2) RCS15 현장 적용 평가

메탄올, RCS15, RCS5, 무탄소원의 4가지 조건에 대한 파일럿 플랜트 운전 결과를 바탕으로 RCS15를 대체탄소원으로 현장 적용 평가를 실시하였다. 다음 페이지에 있는 그림 2)의 (a)와 (c)는 RCS15를 투입한 현장적용 기간의 T-N 및 CODMn 거동을 나타내고, 그림 4)의 (b)와 (d)는 전년도 같은 기간(2003년 1월~2월)의 현장 T-N 및 CODMn 거동으로 메탄올을 외부탄소원으로 한 대조군을 보여준다. T-N 및 CODMn의 평균 유출입 농도와 제거율을 표 6)에 정리하였다.

RCS15 현장 적용 기간의 평균 T-N 제거율은 58.4% 이었으며,

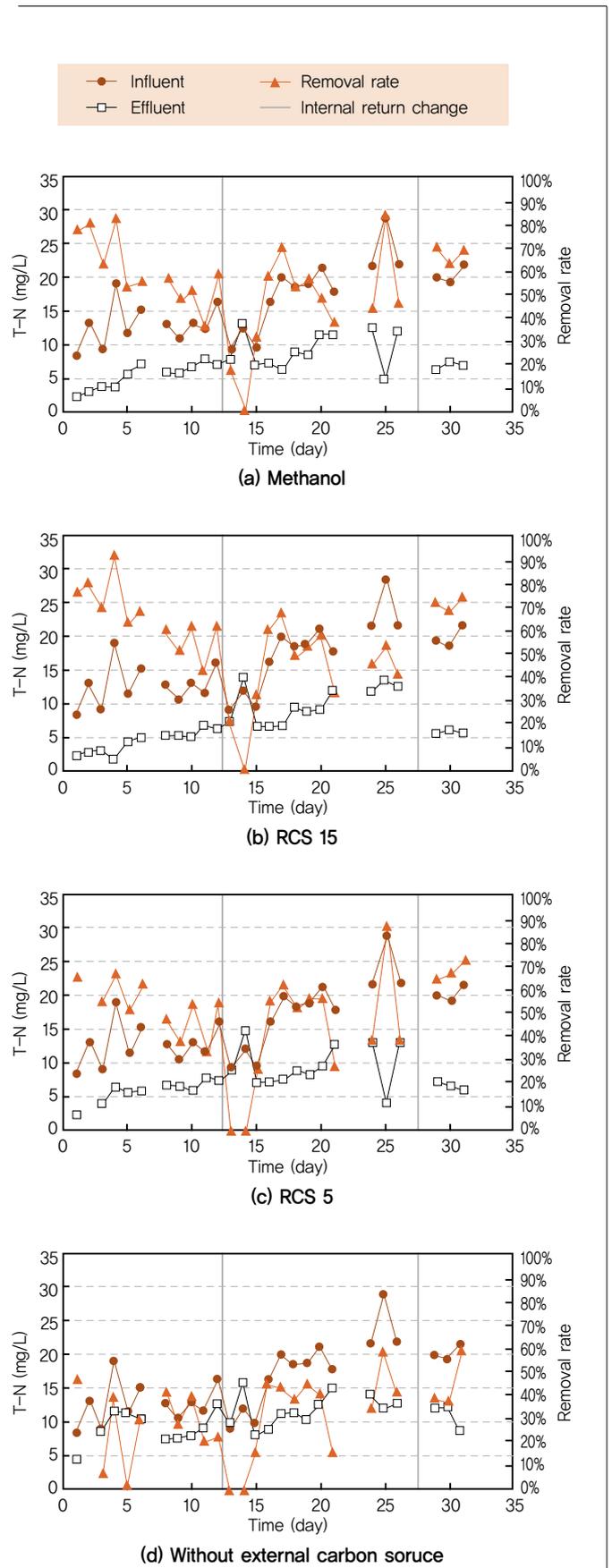


그림 1) T-N profiles in pilot plant test

유출 농도는 8.9mg/L이었다.

이는 탈질 반응 105% 및 슬러지 반응 41%를 고려한 이론적 최대 질소 제거율 59.4%에 근접한 58.4% 였다. 탄소원 투입에 따른 COD_{Mn} 증가는 거의 나타나지 않았고 제거율은 평균 82%이상이었다. 대조군의 경우 내부반응 133%, 슬러지반응 40%에 의한 이론적 최대 질소 제거율은 63.4%이며 측정된 제거율은 평균 61.7%였다. 이 결과로부터 RCS15 투입시의 질소 제거 성능은 메탄올을 이용하는 경우와 비교해 손색이 없으며, 잔류 COD의 영향도 거의 없음을 확인하였다.

(3) 경제성 평가

비용 절감 효과에 대한 평가는 탄소원 대체효과와 알칼리원 보충 효과 두 가지를 고려하였다.

녹산하수처리장의 현장 평가기간중 평균 T-N 유입농도 21.6mg/L, BOD5 유입농도 76.9mg/L, 처리유량 증가에 따라 일평균 유량 40,000m³/d(2004년 목표)을 토대로 1년간 외부탄소원 비용 견적을 작성하였다. 유입 C/N을 5.5로 유지하는 것을 목표로 하여 단위 유입수당 투입 외부탄소원량을 계산하였다.

식 4)

$$Q_{cs} = \frac{(CN_i - CN_o) \times TN \times Q}{COD_{cs}}$$

CN_i : Influent C/N(gCOD/gN)
 CN_o : Object C/N(gCOD/gN)
 COD_{cs} : Carbon source concentration in COD($\frac{gCOD}{m^3}$)
 TN : T-N concentration of influent(gN/L)
 Q_{cs} : Daily external carbon source demand(m³/d)
 Q : Average daily Influent flow rate(m³/d)

외부탄소원으로 널리 쓰이는 메탄올의 경우 460,000원/ton(=363,400원/m³), RCS15는 21,450원/m³이다.

이때 메탄올의 주입율은 유입수량에 대해 44.8ml/m³유입수, RCS15는 190.6ml/m³유입수이다. 따라서 연간 외부탄소원 비용은 메탄올 기준 237,427천원, RCS15는 59,659천원으로 예상되어 외부탄소원 비용에서만 연간 74.9%의 절감효과가 예상된다(표 7) 참고.

또한 본 연구 수행중 RCS15 제조 과정에서 이상적인 양질의 알칼리원인 탄산나트륨(Na₂CO₃)이 석출되어지는 것을 파악하고, 이를 제거하지 않고 현탁 부유시켜 RCS15의 자체 알칼리도를

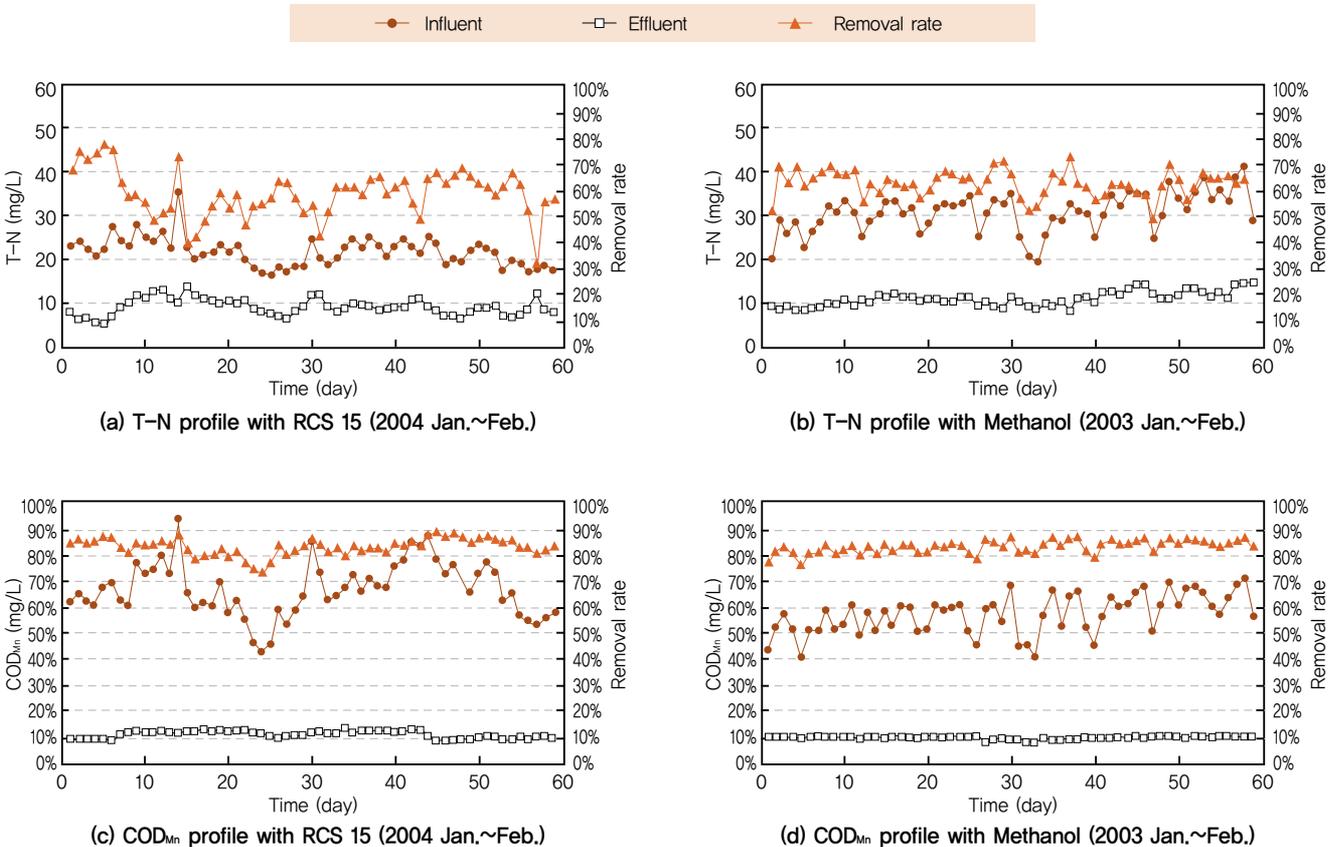


그림 2) RCS15 performance vs. methanol performance

Component ECS	T-N			CODMn		
	Influent(mg/L)	Effluent(mg/L)	Efficiency(%)	Influent(mg/L)	Effluent(mg/L)	Efficiency(%)
RCS15	21.6±3.4	8.9±1.9	58.4±8.9	66.2±10.1	11.3±1.3	82.6±3.4
Methanol	30.6±4.4	11.6±1.6	61.7±5.1	56.7±7.6	9.6±0.4	82.9±2.4

표 6) Summary of field test

ECS	Dosage Rate(ml/m ³)	Influent(m ³ /d)	Dosage Flow(m ³ /d)	Unit Cost(won/m ³)	Yearly Cost(10 ³ won/yr)	Note
Methanol	44.8	40,000	1.79	363,400	237,427	-
RCS15	190.6	40,000	7.60	21,450	59,659	74.9% Reduction

Alkalinity Source	Dosage Rate (gNaOH _{50%} /m ³)	Dosage Flow (kg _{50%} NaOH/d)	Unit Cost (won/t NaOH _{50%})	Yearly Cost (103won/yr)	Note
NaOH _{50%}	34.8	1,392	128,562	65,320	-
NaOH _{50%} +RCS15	29.4	1,176	128,562	55,184	15.5% Reduction

표 7) Chemical cost reduction with RCS15

향상시키도록 하였다. 현탁 부유전 평균 2,100(g Alk. as CaCO₃)/m³ 인 RCS15의 알칼리도가 최대 15,000(g Alk. as CaCO₃)/m³로 증가되는 것을 확인하였다.

녹산하수처리장의 경우 생물학적 반응조를 거친 공정수의 알칼리도를 100(g Alk. as CaCO₃)/m³ 이상으로 유지하고 있는데, 현장 평가 기간의 경우 평균 115.5(g Alk. as CaCO₃)/m³로 유지되었다. 이를 위해 가성소다(NaOH 50%)를 유입수 대비 29.4(g as NaOH_{50%} 0%)/m³로 호기조에 주입하여 독립영양 미생물에 의한 질산화를 원활하게 하였다.

그런데 하루 유입수량 40,000m³/d에 RCS15 주입량 7.60m³/d의 조건으로 보정하면 RCS15에 의해 182.4(kg as NaOH 50%)/d에 상당하는 가성소다 보충효과가 발생한 것으로 약 15.5%의 비용을 절감하고 있다(표 7) 참고).

RCS15를 사용함으로써 절감되는 약품비는 연간 187,904천원에 달하며, 외부탄소원 및 가성소다 비용의 61.5%를 절감할 수 있다. 또한 RCS15의 현장평가실험(2004. 3~5월)이 장림하수처리장(2단계)에서 완료됨에 따라 보조탄소원으로 이용 가치가 확인되어 540,270/년의 절감이 예상된다.

4. 결론

본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 대체탄소원 RCS15는 메탄올(99.8%)과의 비교 파일럿 플랜

트 평가 및 현장 적용 실험결과 동등한 탈질성능을 나타내었다.

(2) RCS15는 현장 적용 평가 결과에서 이론적 최대 T-N 제거 효율에 도달하였으며 기존 외부탄소원인 메탄올을 전량 대체 가능한 것으로 확인되었다. 외부탄소원 비용의 74.9%를 절감할 수 있게 하였다.

(3) RCS15 성분 중 탄산나트륨(Na₂CO₃)재투입에 의한 자체 알칼리도를 증가시켜 외부 알칼리원인 가성소다의 사용량 15.5% 절감하였다.

(4) RCS15를 사용함으로써 얻어지는 경제적 효과는 외부탄소원 비용의 74.9%절감, 알칼리원 비용의 15.5% 절감을 통해, 전체 약품비의 61.5%를 절감하게 되었다.

(5) RCS15도 메탄올과 유사한 처리효율이 나타났으나 투입 유량이 많은 것이 단점이었다. 그러나 향후 처리물량의 증가 및 수급변동에 대한 대체 물질 후보를 확보하였다는 의의가 있다. 