하수처리시설에서 인 회수공정의 도입 가능성에 대한 실증적 검토

Empirical Study on Applicability of Phosphorus Recovery Process in Wastewater Treatment Plant

박나리 · 장향연 · 임현만* · 안광호* · 김원재*[†]

Na-ri Park · Hyang-Youn Chang · Hyun-Man Lim* · Kwang-Ho Ahn* · Weon-Jae Kim*[†]

과학기술연합대학원대학교 건설환경공학과 · *한국건설기술연구원 환경·플랜트연구소

University of Science & Technology · *Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

(Received September 8, 2016; Revised January 18, 2017; Accepted January 26, 2017)

Abstract : In this study, we have made the annual total phosphorus (TP) mass balance diagrams for I wastewater treatment plant by utilizing the data of flow rate and TP of each process and tried to choose the optimum unit process empirically for phosphorus recovery. For the applicability evaluation, we have suggested several quantitative indices of flow rate, TP concentration, TP load and SS. Based on the analyses of TP mass balance, it became clear for reducing TP load of the wastewater treatment plant that it is efficient to recover phosphorus from the side stream in which the amount of flow rate is just 1/16, but TP concentration and load are 78 and 4.8 times larger than those of the influent of the plant. After the detailed applicability evaluation for the side stream, it could be concluded that the unit process of waste activated sludge thickener supernatant or dehydration filtrate are appropriate. Meanwhile, we did fundamental experiments utilizing the dewatering filtrate with TP concentration of 141.5 mg/L. After adjusting pH 10 and Ca^{2+} concentration 250, 500, 1000 mg/L, it was stirred slowly. As a result, the $\text{PO}_4\text{-P}$ and TP removal efficiencies were above 95 percent; the results of the experiment imply the applicability of phosphorus recovery process in a wastewater treatment plant strongly.

Key Words : Side Stream, Phosphorus Recovery, Hydroxyapatite, Phosphorus Mass Balance, Wastewater Treatment Plant

요약 : 본 연구에서는 경기도 고양시 소재 I 수질복원센터의 공정별 유량과 총인(TP) 농도를 활용하여 2015년도 기준 TP 물질수지도를 작성하고, 이를 분석하여 하수처리시설에서 인(P)을 회수할 수 있는 최적의 단위공정을 실증적으로 선정하고자 하였다. 인 회수공정의 도입 가능성을 평가하기 위하여 유량, TP농도, TP부하량 및 SS에 대한 정량적 지표를 제안하는 한편, 이를 I 수질복원센터에 적용하였다. 또한 I 수질복원센터의 탈수여액을 대상으로 인 회수공정의 도입 가능성에 대한 기초실험을 실시하였다. TP 물질수지를 분석한 결과, 하수처리장 유입수에 비해 유량은 1/16로 적지만 TP농도는 약 78배, TP부하량은 4.8배에 달하는 반류수 계통을 대상으로 인을 회수하는 것이 하수처리시설 전체의 TP부하를 저감하는데 유효한 것으로 나타났다. 반류수 계통의 단위공정들을 대상으로 본 연구에서 제안한 정량적 지표를 활용하여 인 회수공정의 도입 가능성을 상세히 평가한 결과, (잉여농축조 상정액+잉여저류조 월류수) 또는 탈수여액이 적합한 것으로 나타났다. 한편, TP농도가 141.5 mg/L에 달하는 탈수여액을 대상으로 결정화에 의한 인 회수 기초실험을 실시하였다. 탈수여액의 pH를 10으로 조정한 후 칼슘이온(Ca^{2+})을 각각 250, 500, 1000 mg/L씩 주입하여 완속교반을 실시하였다. 기초실험 결과 탈수여액 중의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 및 TP를 95% 이상 제거할 수 있는 것으로 나타나 인 회수공정의 도입 가능성이 확인되었다.

주제어 : 반류수, 인 회수, HAP, 총인 물질수지, 하수처리시설

1. 서론

수중의 인(P)은 부영양화를 유발하여 녹조현상을 발생시키는 원인이 되기 때문에 보통 제거해야 하는 불필요한 물질이라고 생각하기 쉽다. 그러나 인은 모든 유기생명체 구성의 필수원소로서, 유전자 정보전달을 담당하는 DNA (deoxyribonucleic acid) 및 에너지 공급원인 ATP (adenosine triphosphate)의 핵심 구성물질이다.¹⁾ 또한 인은 식품이나 비료 등의 원료로서도 널리 사용되고 있다. 현재 세계적으로 인은 오직 인광석으로부터만 산업적으로 확보할 수 있으며, 총 매장량의 80%가 미국, 중국, 남아공 및 모로코 등에 편중되어 존재한다. 인광석의 생산량은 2001년부터 연 2.8%의 추세로 증가하고 있으며, 이러한 추세가 지속될 경

우 50년 이내에 고갈에 직면할 것으로 예측되고 있다.²⁾ 인 광석의 전량을 수입에 의존하는 우리나라로서는 장기적이고 안정적으로 인 자원을 확보해야 한다. 이미 일본, 유럽 등의 선진외국에서는 하수처리시설에서 인 자원을 회수하는 공정개발 및 그 실용화를 추진하고 있다. 따라서, 우리나라에서도 하수처리시설로부터 폐기되는 인을 회수하고, 재활용하는 핵심 요소기술을 시급히 개발함으로써 인 순환 사회의 구축을 도모할 필요가 있다.³⁾

한편, 인은 식품이나 비료로 광범위하게 사용되고 있으므로 생활하수나 농업용수 등으로 다량 배출된다. 우리나라에서는 2012년 이후 하수처리시설의 방류수 수질기준이 총인(TP, total phosphorus)에 대하여 I지역의 경우 0.2 mg/L 이하(II지역 0.3 mg/L 이하 및 III지역 0.5 mg/L 이하)로 강

[†] Corresponding author E-mail: wjkim1@kict.re.kr Tel: 031-910-0303 Fax: 031-910-0291

화됨에 따라 기존의 생물학적 처리시설 후단의 2차침전지 유출수를 대상으로 화학적 응집을 실시한 후 침전/여과/부상 등의 공정을 추가하여 대응하고 있는 실정이다. 이러한 방법은 약품주입량의 최적화보다는 방류수의 수질기준을 달성하는 데 초점이 맞추어져 있기 때문에 응집제가 과량 주입되는 경우가 많아 슬러지가 다량 발생하고 약품비가 많이 소요되는 문제가 있다.^{4,5)} 인은 고체 또는 액체 상태로만 존재하기 때문에 하수처리시설 내로 유입된 이후에는 방류수의 형태로 하천으로 유출되거나 탈수케이크로 반출될 수밖에 없다. 이 과정에서 다량의 인은 하수처리시설 내에서 반류수 또는 슬러지의 형태로 고농도로 계속 농축·순환하게 된다. 따라서 반류수를 구성하는 소화조 월류수, 슬러지 탈수여액, 슬러지농축조 상징액 등에서 인의 축적·순환고리를 차단하고 부하를 낮출 필요가 있다. 반류수 중의 인 부하가 감소한다면 1차침전지로 유입되는 부하가 감소하고 최종적으로는 방류수 또는 슬러지의 형태로 외부로 반출되는 인 농도 및 부하도 감소하게 된다.⁶⁾ 우리나라에서 하수처리시설로 유입되는 TP부하량은 일 110톤에 달한다. 이러한 상황에 비추어 보았을 때 하수처리공정에서 인을 회수하는 것은 방류수 수질문제와 인 고도처리시설의 약품 절감 및 인 자원 고갈의 문제까지 동시에 해결할 수 있는 매우 유효한 방법이라고 할 수 있다.⁷⁾

이미 하수 중의 인 제거 및 회수와 관련하여 응집제나 미생물을 활용하여 슬러지의 형태로 제거하는 연구와 결정화, 이온교환 및 흡착탈 공정을 통해 화합물의 형태로 제거 또는 회수하는 연구 등이 다양하게 진행된 바 있다. 반송되는 슬러지의 안정화 및 탈수성 향상을 위해 알루미늄염과 철염 등의 응집제를 투입하는 사례가 있다. 응집제 투입을 통하여 콜로이드와 미세 입자군의 결합을 유도하여 고액분리를 쉽게 하고 탈수성을 개량하는 것이다. 그러나 응집제 첨가는 슬러지의 발생량을 증가시키며, 약품비용 및 유지관리비용의 증가를 초래하여 근본적인 처방이 되기 어려운 단점이 있다. 인을 결정화하여 화합물의 형태로 제거하는 대표적인 방법인 정석탈인법에는 크게 칼슘하이드록시아파타이트(HAP, hydroxyapatite)와 인산마그네슘암모늄(MAP, magnesium ammonium phosphate)을 생성하는 방법 등이 있다.⁸⁾ 하수처리공정별로 인을 회수하는 방법도 매우 다양하다. 처리수와 반송수를 대상으로 HAP법과 MAP법을 이용하거나 전기·자기에 의한 회수법, Zr계 또는 활성알루미나계의 흡착제를 이용한 흡착법 등의 연구가 진행되어왔다. 하수슬러지를 대상으로 한 연구로는 가수분해와 산 또는 알칼리 처리 등 물리화학적 방법을 이용한 인의 회수법, 약제 첨가 및 포스트립법(Phostrip) 등의 연구가 진행되었다. 탈수슬러지에 대해서는 건조와 콤포스트화를 이용한 인 회수방법에 대한 연구가 진행되었고, 하수슬러지 소각재를 대상으로 한 산 또는 알칼리 처리, 용융처리를 통한 인 회수 연구 등이 진행된 바 있다. 일본에서는 하수슬러지와 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 연구가 진행되었고, 유럽에서는 하수슬러지나 탈수슬러지를 건조, 살균 등 위생처리한 후 비료로 사용하는

방안에 대한 연구 등이 진행된 바 있다.⁹⁾

이상과 같이 여러 기법을 적용하여 인을 제거·회수하는 연구가 진행되어 왔음에도 불구하고, 하수처리시설 내 여러 공정에서 발생하는 다종다양한 처리수, 반류수, 상징액 및 슬러지 중 어느 공정 및 어떤 대상물로부터 인을 회수하는 것이 적절한지에 대하여 정량적·종합적으로 검토한 연구는 매우 미흡한 실정이다. 실제로 다양한 인 제거·회수 방법을 현장에 적용하기 위해서는 효율적으로 인을 제거·회수할 수 있는 대상공정을 선정하는 방안에 대한 검토가 선작적이다. 따라서, 본 연구에서는 하수처리시설에서 인을 회수할 수 있는 적정한 대상공정을 도출하기 위하여 TP 물질수지를 활용하고자 하였다.¹⁰⁾ 경기도 고양시 소재 일산수질복원센터(이하, I-WWTP)의 처리계통도를 파악하여 공정별 유량과 TP농도를 통해 2015년도 기준 연평균 TP 물질수지도를 작성하고, 이 물질수지도를 바탕으로 인을 제거·회수하기에 적합한 대상공정을 모색하였다. 같은 공법이라고 할지라도 효율적으로 인을 회수할 수 있는 대상공정을 사전에 파악함으로써, ① 소규모의 시설 구축이 가능하고, ② 인의 회수효율이 높으면서, ③ 하수처리공정 전체의 인 부하를 저감하는 데 대한 기여가 크고, ④ 유지관리가 용이하고, ⑤ 경제적인 인 회수체계의 도입이 가능할 것으로 판단된다. 또한 국내의 하수처리시설에서 인 회수공정으로 도입 가능성이 높은 것으로 판단되는 정석탈인법을 고려하여, I-WWTP의 슬러지 탈수여액을 대상으로 인 회수공정의 도입 가능성에 대한 기초실험을 실시하였다.

2. 연구방법 및 내용

주요 연구방법 및 내용은 다음과 같다.

2.1. 처리계통에 따른 TP 물질수지 실증분석

I-WWTP로부터 2015년도 전체의 하수처리공정 운전자료를 제공받아 처리계통별, 단위공정별 TP 물질수지에 대한 실증분석을 실시하였다. 유입수 및 방류수의 TP농도 변화와 계절별 변화를 분석하였다. 또한 전체 하수처리공정의 처리계통을 파악하고, 처리계통별로 단위공정의 유량 및 TP농도로부터 TP부하량을 산출하였다. 이를 바탕으로 2015년도 기준 연평균 TP 물질수지도를 작성하였다.

참고로, I-WWTP는 시설용량은 270,000 m³/일이고, 수처리 공정에는 MLE (Modified Ludzack-Ettinger) 및 URC (Ultra Rapid Coagulation) 공법을 채용하고 있다. 배수구역은 분류식 지역이며, 방류수역은 한강으로 방류수 TP농도는 0.5 mg/L 이하(III지역)를 기준으로 하고 있다. 또한 처리계통이 인 고도처리(3차처리)를 포함한 수처리 계통과 슬러지의 농축, 탈수 및 소화를 포함한 슬러지처리 계통 및 반류수 계통을 복합적으로 모두 포함하고 있어, 국내 여러 하수처리시설의 공정 구성을 대변할 수 있는 장점이 있음을 고려하여 본 연구의 대상지로 선정하였다.

2.2. 물질수지를 고려한 인 회수공정 도입 적정성 평가

하수처리공정은 복잡한 처리계통과 공정들로 구성되어 있으며, 단위공정별로 처리수, 반류수, 상징액 및 슬러지 등 유입·유출 대상물의 특성 또한 다양하다. 따라서, 본 연구에서는 인 회수공정의 도입 적정성을 평가하기 위하여 다음의 원칙들을 검토하였다. 먼저, 처리계통 및 단위공정의 측면에서는 ① 인 회수공정의 도입 가능 여부(부지 확보 가능성), ② 도입 공정의 소규모화 가능 여부, ③ 높은 인 회수효율 확보 여부, ④ 하수처리공정 전체의 인 부하 저감에 대한 기여 여부, ⑤ 유지관리의 용이 여부 및 ⑥ 경제성 등을 고려하고자 하였다. 위의 검토사항을 바탕으로 부지 확보가 가능하다는 전제 하에 대상물의 특성을 반영하여 종합함으로써, 최종적으로 ① 발생량이 적고, ② TP(또는 인산이온($\text{PO}_4\text{-P}$))의 농도가 높고, ③ TP(또는 $\text{PO}_4\text{-P}$) 부하량이 크고, ④ (대상물이 슬러지가 아닌 경우) 고형물함량(SS, suspended solids)이 낮은 조건이 유리한 것으로 판정하였다.

각 처리계통 및 단위공정에 대한 정량적 평가를 실시하기 위하여 각 판정항목들에 대해 다음의 Table 1과 같이 지표화를 시도하였다. 대상공정별 유량, TP농도 및 TP부하량을 평균 유량, 평균 TP농도 및 평균 TP부하량으로 나누어 지표화하였다. 인 회수를 위해서는 유량이 적을수록 유리하기 때문에 유량의 경우에는 역수(평균 유량/대상공정의 유량)를 지표로 활용하였다. 이상의 세 지표는 1에 근사할수록 평균과 유사한 값을 갖고 있음을 의미하고, 1보다 커질수록 인 회수공정의 도입이 유리하며, 1보다 작아질수록 적용성이 낮아지는 특성을 갖는다. 공정 구성이 단순하고 유지관리가 용이하기 위해서 SS는 5,000 mg/L 이하가 적절한 것으로 판단하였다. 본 연구에서는 수처리 계통, 슬러지 처리 계통 및 반류수 계통 중에서 인이 고농도로 농축되어 있는 반류수 계통을 중심으로 아래의 지표들을 활용한 정량적 평가를 시도하였다.

2.3. 인 회수효율 기초실험

슬러지 탈수여액을 대상으로 정석공정을 활용하여 인 회수효율에 대한 기초실험을 실시하였다. I-WWTP에서 채수한 탈수여액에 NaOH (20%)를 주입하여 pH를 10으로 조정

Table 1. Quantitative indices for applicability evaluation of phosphorus recovery process

Criteria	Index
Is the amount small?	(Average flow rate) / (Flow rate of target process)
Is TP concentration high?	(TP conc. of target process) / (Average TP conc.)
Is TP load large?	(TP load of target process) / (Average TP load)
Is the configuration simple?	SS of target process
Is the maintenance easy?	

Table 2. Conditions of phosphorus recovery experiment

Item	Initial condition
pH	10
Ca^{2+} Conc.	250, 500 and 1,000 mg/L
Mixing ratio of raw water to calcite sand	4 : 1
Mixing intensity	about 30 (rpm)

한 후, 염화칼슘(CaCl_2 , 95%)을 이용하여 Ca^{2+} 250, 500 및 1,000 mg/L를 각각 추가 주입하였다. 정석재료는 석회사(평균입경: 2-5 mm)를 사용하였다.¹¹⁾ pH와 Ca^{2+} 농도를 조절한 탈수여액에 석회사를 일정 비율(부피비로 4 : 1)로 혼합하여 교반하면서 0, 15, 30, 60, 120분마다 pH, Ca^{2+} , TP 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도를 모니터링하였다. 실험조건은 위의 Table 2와 같다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. TP 물질수지 실증분석

2015년도 일단위 유입수와 방류수 TP농도에 대한 기술통계량(평균, 최솟값, 10 / 25 / 중간값 / 75 / 90 백분위수, 최댓값 및 표준편차)을 산출한 결과는 Table 3과 같다. 유입수와 방류수의 평균 TP농도는 5.56 mg/L 및 0.13 mg/L로 나타났다. 유입수와 방류수의 유량이 같다고 가정하면 전체 공정의 TP 제거효율은 97.5%에 달한다. 일평균 유입수와 방류수 TP농도의 변동을 그래프로 도시한 결과는 Fig. 1과 같다.

2015년도 월평균 유량 및 TP농도는 다음의 Table 4 및 Fig. 2와 같다. 월평균 유입수 TP농도는 5.56 mg/L이고, 최댓값은 8월의 6.48 mg/L, 최솟값은 12월의 4.77 mg/L로 나타났다. 겨울보다 여름의 유입수 TP농도가 약간 높은 경향을 보였다. 월평균 방류수의 TP농도는 0.14 mg/L이고, 최댓값은 6월의 0.28 mg/L, 최솟값은 1월의 0.08 mg/L로 나타났다. 방류수 TP농도 그래프를 보면 6월의 TP농도가 특히

Table 3. Descriptive statistics of TP concentration (2015)

Statistics	Concentration (mg/L)	
	Influent	Effluent
Average	5,562	0,138
Minimum (0%)	3,647	0,039
Percentile (10%)	4,577	0,066
Quartile (25%)	5,036	0,093
Median (50%)	5,421	0,129
Quartile (75%)	6,120	0,154
Percentile (90%)	6,744	0,222
Maximum (100%)	7,845	0,482
Standard deviation	0,797	0,069

Fig. 1. Daily variations of each TP concentration: (a) Influent, (b) Effluent.

Table 4. Monthly variations of TP concentration

Month	Influent		Effluent	
	Q (m ³ /d)	TP (mg/L)	Q (m ³ /d)	TP (mg/L)
Jan.	166900	5,336	168900	0,076
Feb.	167500	5,164	167700	0,118
Mar.	164300	5,513	165700	0,124
Apr.	164300	5,228	171900	0,098
May	171600	5,463	177200	0,134
Jun.	182400	5,560	188400	0,283
Jul.	193000	5,738	197900	0,124
Aug.	191300	6,479	194200	0,126
Sep.	202100	5,791	202200	0,121
Oct.	192000	6,268	192600	0,138
Nov.	192400	5,386	191100	0,149
Dec.	191300	4,769	192800	0,166

높은 것으로 확인되었는데, 여름철에 MLE 공법의 생물반응조에서 질산화 및 탈질이 활발해지면서 PAOs (phosphorus accumulating organisms)에 의한 인 제거 기능이 상대적으로 저하하는 데 기인하는 것으로 판단된다.

다음의 Fig. 3에는 I-WWTP의 처리계통도를 도시하였다. 이 센터에서는 생물반응조에서 MLE 공법을 채용하고 있는데, 이는 질소 제거공법의 하나로 무산소조와 호기조를 연속적으로 두고 있다. 또한 인을 제거하는 3차 처리설비로 URC 공법을 채용하고 있다. URC 공법은 고속응집 및 경사판 침전시스템으로 구성되는데, 반응조, 혼화조, 완속응집조

Fig. 2. Monthly variations of each TP concentration: (a) Influent, (b) Effluent.

및 경사판침전조가 일체형으로 되어 있으며, alum, NaOH, 마이크로샌드 및 폴리머와 같은 약품으로 인과 고형물질을 응집·침전시켜 안정된 처리수질을 확보한다.

1차침전지에서 발생하는 생슬러지는 분뇨연계수와 함께 중력농축조에서 처리되어 생농축슬러지가 된다. 2차침전지에서 발생하는 2차 잉여슬러지는 잉여농축조를 거쳐 잉여농축슬러지가 된다. URC 공정에서 발생하는 슬러지는 반류수침전조로 이송된다. 생농축슬러지와 잉여농축슬러지는 함께 소화조로 유입된다. 소화를 거친 소화조슬러지는 반류수침전조 슬러지와 혼합된 후 탈수기에서 탈수되고, 일부는 단독으로 직탈수된다. 탈수를 거친 탈수케이크는 바로 트럭에 실려 반출된다.

각 공정에서 발생하는 상징액과 여액은 다시 1차침전지 전단으로 반송되어 순환처리되며, 이를 반류수라고 한다. 반류수를 별도 처리하면 운영비가 다소 증가하더라도 부하경감에 따른 방류수질의 개선효과를 얻을 수 있는데, I-WWTP에서는 반류수침전조를 도입하여 운영하고 있다. I-WWTP

에서 발생하는 반류수는 증력농축조 상징액, 잉여농축조 상징액, 탈수여액, 반류수침전조로 이송되는 3차 약품슬러지 및 소화조 상징액 등으로 구성된다.

Fig. 3의 가장 위 부분이 수처리 계통(실선)이고, 점선이 슬러지처리 계통, 파선이 반류수 계통을 나타내고 있다. 슬러지처리 계통에는 ① 생농축슬러지, ② 분뇨연계, ③ 2차 잉여슬러지, ④ 잉여농축슬러지, ⑤ 소화조 유입, ⑥ 소화조 슬러지 등이 해당한다. 반류수 계통에는 a 중력농축조 상징액, b 잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수, c 탈수 여액, d 3차 약품슬러지, e 반류수 + 약품슬러지 및 f 통합반류수 등이 해당한다.

I-WWTP의 수처리, 슬러지처리 및 반류수 계통을 구분하여 각 단위공정의 유량 및 수질정보를 Table 5에 나타내었다. 수처리 계통은 하수처리장 유입수, 1차침전지 유입수,

Fig. 3. Description of I wastewater treatment plant.

Table 5. Flow rate, water quality of I wastewater treatment plant

Series	Process	Q (m ³ /d)	pH	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	SS (mg/L)
Water treatment	Influent	181600	7,14	244	101	57,5	5,56	198
	Primary clarifier influent	192800	7,10	405	299	91,6	32,19	861
	Primary clarifier effluent	190300	6,93	272	112	56,7	22,49	283
	Secondary clarifier effluent	184200	6,76	13	12,0	12,9	3,35	12,0
	Effluent	184200	6,80	2	8,74	11,8	0,14	1,96
Sludge treatment	① Thickened primary sludge (Primary clarifier)	373	-	4346	-	1110	320,33	18200
	② Excrements	294	-	4447	-	468	342,32	8390
	③ Waste activated sludge (Secondary clarifier)	6125	-	8044	-	1380	591,67	13000
	④ Thickened waste activated sludge (Secondary clarifier)	417	-	47342	-	8060	3479,67	32100
	⑤ Digestion tank influent	790	-	27736	-	4870	2052,92	25500
	⑥ Digestion sludge	384	-	5835	-	1750	52,52	19500
	⑦ Gravity thickener supernatant	2401	-	11110	-	2810	817,83	12600
	⑧ Waste activated sludge thickener supernatant	5709	-	5214	-	891	382,58	2200
Side stream treatment	⑨ Dewatering filtrate	1933	-	1101	-	176	146,22	1930
	⑩ Third sludge (Third clarifier → Side stream clarifier)	1794	-	1132	-	136	351,47	5700
	⑪ Side stream + Third sludge*	4195	-	6833	-	1650	610,70	12600
	⑫ Total side stream	11217	-	3447	-	843	431,67	8960

* Side stream + Third sludge = Digestion supernatant + Gravity thickener supernatant + Third sludge

1차침전지 유출수, 2차침전지 유출수 및 방류수로 구분하였다. 1차침전지 유입수는 하수처리장 유입수와 반류수가 더해져 유량이 11,200 m³/d만큼 늘어났으며, BOD (biochemical oxygen demand), COD (chemical oxygen demand), TN (total nitrogen), TP 및 SS 등 각 수질항목의 농도가 모두 증가하였다. 특히 TP의 경우 5.53 mg/L에서 32.19 mg/L로 하수처리장 유입수보다 약 6배 증가하였다.

슬러지처리 계통은 생농축슬러지, 분뇨연계, 2차 잉여슬러지, 잉여농축슬러지, 소화조 유입슬러지 및 소화조슬러지로 구분하였다. 슬러지처리 계통은 대체로 발생량은 적지만 BOD, COD 및 SS 농도가 높게 나타났다. 또한 질소와 인이 농축되어 특히 높은 TN 및 TP 농도를 나타내었다. 2차침전지에서 발생하는 2차 잉여슬러지가 6,125 m³/d로 가장 양이 많았다. TP농도는 2차 잉여슬러지를 농축한 잉여농축슬러지에서 가장 높은 것으로 확인되었다.

반류수 계통은 중력농축조 상징액, 잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수, 탈수여액, 3차 약품슬러지, 반류수 + 약품슬러지 및 통합반류수로 구분하였다. 반류수 + 약품슬러지는 반류수침전조로 유입되는 소화조 상징액과 중력농축조 상징액 및 3차 약품슬러지가 혼합된 결과이다. 잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수와 탈수여액은 반류수침전조를 거치지 않고 바로 1차침전지 앞으로 반송된다. 통합반류수는 반류수침전조 유출수와 잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수, 탈수여액을 더한 것이다. 반류수 계통 중 소화조 상징액과 소화조슬러지 직탈수에 대한 수질정보는 생략하였다.

I-WWTP의 공정별 유량과 TP농도를 이용하여 TP부하량을 산정하고 물질수지도를 작성하였다. Fig. 4에 수처리, 슬러지처리 및 반류수 계통에 대한 TP 물질수지를 간단히 도시하였다. 수처리 계통(Fig. 4(a))으로 들어오는 유입수의 TP부하량은 1011.7 kg/d이고, 방류수는 25.6 kg/d이다. 탈수슬러지로 반출되는 TP부하량은 (유입수 TP부하량 - 방류수 TP부하량)으로 계산하였을 때 986.1 kg/d에 달한다. 슬러지처리 계통(Fig. 4(b))으로 들어오는 총 유입 TP부하량은 1차침전지 1935.9 kg/d, 2차침전지 3646.8 kg/d 및 분뇨연계 101.5 kg/d를 더한 값으로 5684.2 kg/d에 달한다. 유출 TP부하량은 반류수와 탈수케이크의 TP부하량을 더한 값에 해당한다. 슬러지처리 계통의 유입 및 유출 TP부하량이 같다고 가정하고 계산한 탈수케이크의 TP부하량은 655.6 kg/d로 나타나 수처리 계통에서 산정한 탈수슬러지 986.1 kg/d에 비해 330.5 kg/d만큼 적은 수치를 나타내었다. 이는 하수처리시설의 각 단위공정에 상시 다량의 슬러지가 체류하고 있기 때문에 전체 시설의 운영전략에 따라 슬러지처리 계통의 TP부하 수치가 변동할 수 있음을 시사하는 것으로 판단된다. 한편, 반류수 계통(Fig. 4(c))으로 들어오는 TP부하량은 총 6535.5 kg/d로, ① 중력농축조 상징액 1918.5 kg/d, ② (잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수) 2195.3 kg/d, ③ 탈수여액 280.9 kg/d, ④ 3차 약품슬러지 590.3 kg/d, 소화조 상징액 1550.5 kg/d로 구성되어 있다. 1차침전지 전단으로 반송되는 TP부하량은 4867.4 kg/d으로, 반류수 유입 TP부하량보다 1668.1 kg/d만큼 작았다. 이는 반류수침전조에서 상당한 부하 개선이 이루어지기 때문이다.

Fig. 4. TP mass balance of each series: (a) sewage treatment, (b) sludge treatment, (c) Side stream treatment.

Fig. 5. Description of I wastewater treatment plant: (a) TP load, (b) Flow rate and TP concentration.

Fig. 5의 (a)는 공정별로 TP부하량을 표시한 물질수지도이다. 반류수침전조 슬러지가 탈수기로 반송되는 과정은 생략하고 나타내었다. I-WWTP로 유입되는 TP부하량은 1011.7 kg/d이나 반류수가 반송되기 때문에 1차침전지로 유입되는 TP부하량은 6198.7 kg/d에 달한다. 1차, 2차 및 3차 침전지를 거치면서 TP부하량은 각각 4262.7 kg/d, 615.9 kg/d 및 25.6 kg/d로 감소한다. 1차침전지와 반류수를 비교했을 때 TP부하량은 99.6%의 감소효율을 가지며, 특히 1차침전지와 2차침전지에서 각각 31.2% 및 41.2%가 감소되었다. 슬러지처리 시 중력농축조 슬러지와 잉여농축조 슬러지가 소화조로 함께 유입되어 처리된다. 소화조의 유입 TP부하량이 1570.6 kg/d인데 비해 유출 TP부하량은 20.1 kg/d로 큰 폭으로 감소하였다. 반류수 계통에서 TP부하량 4867.4 kg/d가 1차침전지 전단으로 반송되어 하수처리장 유입 TP부하량의 4.8배에 달하는 것으로 나타났다. 반류수 계통 중에서는 잉여슬러지농축조 상징액이 2195.3 kg/d로 가장 높은 TP부하량을 나타내었다. Fig. 5의 (b)에는 처리계통도에 유량과 TP 농도를 함께 도시하였다. TP부하량의 경우와 유사하게 I-

WWTP로 유입되는 TP농도는 5.56 mg/L이었으나 1차침전지에 유입되는 TP농도는 32.20 mg/L로 증가하였다. 1차, 2차 및 3차 침전지를 거쳐 최종방류수의 TP농도는 0.14 mg/L로 나타났다. 슬러지처리 시 중력농축조 슬러지의 TP농도는 320.33 mg/L이고, 잉여농축조 슬러지의 TP농도는 3479.67 mg/L로서 중력농축조 슬러지 TP농도의 10배 이상으로 나타났다. 두 농축슬러지가 소화조로 유입된 후 소화를 거치는 과정에서 TP농도가 2052.92 mg/L에서 52.52 mg/L로 감소하였다. 1차침전지로 반송되는 반류수의 유량은 하수처리장 유입유량에 비해 1/16 수준으로 적지만 TP농도는 431.67 mg/L로 하수처리장 유입 TP농도(5.56 mg/L)의 약 78배로 고농도로 농축되어 있음이 확인되었다.

3.2. 단위공정별 인 회수공정 도입 가능성 평가

하수처리시설에서 인 회수공정의 도입 가능성을 평가하기 위하여, ① 발생량, ② TP농도, ③ TP부하량 저감효과 및 ④ 공정구성의 단순성과 유지관리의 용이성 등을 검토하였다. 이를 위하여 단위공정별 유량, TP농도, TP부하량

Table 6. Applicability evaluation of phosphorus recovery process for side stream

Side stream process	Flow rate		TP concentration		TP load		SS	
	(m ³ /d)	Index_Q	(mg/L)	Index_TP	(kg/d)	Index_load	(mg/L)	Index_SS
㉠ Gravity thickener supernatant	2400	1.9	817.83	1.8	1962.8	0.9	12600	bad
㉡ Waste activated sludge thickener supernatant	5710	0.8	382.58	0.8	2184.5	1.1	2200	good
㉢ Dewatering filtrate	1930	2.4	146.22	0.3	282.2	0.1	1930	good
㉣ Third sludge	1800	2.5	351.47	0.8	632.6	0.3	5700	not bad
㉤ Side stream + Third sludge	4200	1.1	610.7	1.3	2564.9	1.2	12590	bad
㉥ Total side stream	11200	0.4	431.67	0.9	4834.7	2.3	8960	not bad

및 SS를 비교·분석하였다. 슬러지처리 계통에서는 슬러지 자체로부터 인을 회수해야 하는 기술적 어려움이 따른다. 한편, 앞의 물질수지도에서 반류수 계통은 유량이 적고 고농도로 인이 농축되어 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 반류수 계통의 각 단위공정을 대상으로 인 회수공정의 도입 가능성을 평가하였다. Table 6에 I-WWTP 반류수 계통을 대상으로 각 공정에 대하여 유량, TP농도, TP부하량, SS 및 그에 대한 정량적 지표를 정리하여 나타내었다. SS에 대하여 5,000 mg/L 미만은 ‘양호’, 5,000 이상 10,000 mg/L 미만은 ‘보통’, 10,000 mg/L 이상은 ‘불량’으로 표기하였다. 본 연구에서는 SS농도가 5,000 mg/L 이상이 되는 경우 고효율의 인 회수를 위해서 사전 또는 사후에 SS를 추가로 처리해야하기 때문에 공정구성이 복잡해지는 것으로 가정하였다.

반류수를 대상으로 인 회수공정의 도입 가능성을 분석한 결과, SS가 5,000 mg/L 이하(Index_SS: good)인 대상공정은 ㉡ (잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수) 및 ㉢ 탈수여액인 것으로 나타났다. 두 대상공정의 유량에 대한 정량적 지표는 각각 0.8 및 2.4로 양호한 것으로 나타났다. TP농도에 대한 정량적 지표는 각각 0.8(㉡) 및 0.3(㉢)으로 나타나 평균보다 다소 낮은 결과를 나타내었다. 이는 두 대상공정의 TP농도가 타 공정에 비해 낮음을 의미한다. 한편, 두 대상공정의 TP부하량의 정량적 지표는 1.1(㉡) 및 0.1(㉢)로 나타났다. 따라서 인 회수공정의 도입에 가장 유리한 공정은 ㉡ (잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수)로, 공정구성 및 유지관리가 용이할 뿐만 아니라 평균에 가까운 유량 및 TP농도를 나타내고 있으며, 도입 시 TP부하량 저감효과 또한 상대적으로 우수한 것으로 나타났다.

단위 대상공정별 특성을 부연하면, ㉠ 중력농축조 상징액은 SS농도가 과도하게 높은 특성을 갖고 있고, ㉢ 탈수여액은 대상공정의 유량이 적고 TP농도 또한 높지 않아, 전

체 하수처리공정의 TP부하량 개선에 미치는 영향에 한계가 있고(Index_load: 0.1), ㉣ 3차 약품슬러지는 상대적으로 SS농도가 높을 뿐만 아니라, 화학적 응집에 의한 약품슬러지로서의 특성을 갖기 때문에 인 회수효율을 높이기 위한 별도의 연구개발이 필요하고, TP부하량 개선에도 한계가 있는 것으로 나타났다(Index_load: 0.3). ㉤ (반류수 + 약품슬러지) 및 ㉥ 통합반류수 또한 3차 약품슬러지를 포함하고 있기 때문에 ㉣의 문제점을 안고 있을 뿐만 아니라 SS농도가 높고, 처리수량이 점점 늘어나기 때문에 TP부하량 개선에 기여하는 순영향이 상쇄되는 것으로 판단된다.

3.3. 인 회수공정 도입 가능성 검토를 위한 HAP 기초실험

I-WWTP의 탈수여액을 대상으로 인 회수공정의 도입 가능성에 대한 기초실험을 진행하였다. pH 및 Ca²⁺농도를 조절하여 정석재와의 접촉시간에 따른 PO₄-P 및 TP의 제거 효율과 HAP 생성 가능성 등을 검토하였다. I-WWTP의 탈수여액의 초기 pH는 7.45, PO₄-P는 140 mg/L 및 TP는 141.5 mg/L이었다. Ca²⁺농도에 따른 인 제거효율을 검토하기 위하여 탈수여액의 pH를 10으로 조정한 후 Ca²⁺ 250, 500 및 1,000 mg/L을 각각 주입한 후 완속교반하면서 PO₄-P와 TP 농도의 거동을 관찰하였다.

일정 시각마다 교반을 멈추고 1~2분간 정치 후 상등액을 채수하였다. Fig. 6은 Ca²⁺ 1,000 mg/L을 주입한 실험에서 시간의 경과에 따라 형성된 미세플록의 두께 변화를 나타낸 것이다(30, 60 및 120분). 초기 상등액에는 백색의 미세플록이 다량 함유되어 있어 혼탁하였으나, 대체로 15분이 경과한 후의 상등액은 미세플록이 가라앉아 상대적으로 맑았다. 한편 Ca²⁺농도가 높을수록 미세플록의 두께가 두꺼웠다. 미세플록은 (정석재 표면이 아니라) 수중에 형성된 미소한 HAP 생성물, Ca²⁺의 응집반응으로 생성된 마이크로플록 및 미세 탄산칼슘(CaCO₃)의 혼합물일 것으로 판단된

Fig. 6. Variation of micro-floc depth according to contact time (30, 60, 120 min).

Fig. 7. Time-series variations of each item: (a) pH, (b) PO₄-P, (c) TP.

다. 특히, 본 실험조건에서와 같이 pH가 9 이상일 때 HAP 생성반응, 응집반응 및 CaCO₃ 생성반응이 동시에 진행되기 때문에 반응시간에 따른 제거효율은 신속하게 담보되는 한편 슬러지 생성량이 많아지는 것으로 보고되고 있으므로, 정석재 표면에 석출되는 HAP 생성반응을 극대화하고 응집 및 CaCO₃ 생성반응을 적절한 수준 이하로 제어하기 위한 추가적인 실험연구가 수반되어야 할 것이다.^{12,13)}

접촉시간에 따른 pH, PO₄-P 및 TP의 거동은 Fig. 7과 같다. 탈수여액의 PO₄-P농도 기준으로 Ca²⁺농도에 따른 제거효율은 250 mg/L일 때 78.9%, 500 mg/L일 때 95.0% 및 1,000 mg/L일 때 97.9%로 나타나 인 제거 및 회수공정의 도입 가능성이 실험적으로 확인되었다. Ca²⁺농도가 높을수록 인 제거효율이 높아졌으나 500 mg/L 이상의 농도에서는 추가적인 제거효율 상승이 미미하였다. 이는 HAP 생성

반응에서 Ca/P의 몰비가 1.33 - 1.95의 범위 또는 실험적으로 1.97에 해당한다는 선행 연구결과와 본 실험조건에서 PO₄-P 기준 Ca²⁺농도별 이론적 몰비가 각각 1.38 (Ca²⁺ 250 mg/L), 2.77 (Ca²⁺ 500 mg/L) 및 5.54 (Ca²⁺ 1,000 mg/L)에 해당한다는 점을 고려할 때, 적절한 제거효율을 얻기 위한 Ca²⁺농도가 500 mg/L 이내에서 결정될 수 있음이 시사되었다.^{14,15)} 또한 Ca²⁺농도가 높을수록 pH가 낮았으며, 시간에 따른 pH 변화는 거의 관찰되지 않았다. 이는 해당 조건에서 HAP 또는 탄산칼슘(CaCO₃) 생성반응이 수반되어 알칼리도(OH⁻ 및 CO₃²⁻)를 소모함으로써 pH 저하에 기여하였기 때문으로 판단된다. pH가 초기에 결정되는 것으로 볼 때, 알칼리도를 소모하는 반응은 매우 신속하게 완료되는 것으로 판단된다. 한편, Ca²⁺농도 250 mg/L일 때 PO₄-P 및 TP는 120분에 걸쳐 지속적으로 제거효율이 상승하고 있으며, 500 및 1000 mg/L일 때는 30분 이내에 급속하게 제거된 후 추가적인 제거효율의 상승이 관찰되지 않았다.

4. 결론

본 연구에서는 하수처리시설에서 인을 회수할 수 있는 적절한 단위공정을 실증적으로 도출하고자 하였다. 이를 위하여 경기도 소재의 I-WWTP를 대상으로, 처리계통을 수처리, 슬러지처리 및 반류수 계통으로 구분한 다음 2015년도 연간 현장 운전자료를 바탕으로 TP 물질수지도를 산정하였다. 한편, I-WWTP의 TP부하량에 크게 영향을 미치는 반류수 공정을 대상으로 인 회수공정의 도입 가능성에 대한 정량적 평가를 실시하고, 인 회수공정 도입을 위한 기초 실험을 실시하였다. 본 연구의 주요한 결과는 다음과 같다.

1) 2015년도 I-WWTP 유입수의 연평균 TP농도는 5.56 mg/L이나 반류수의 순환으로 1차침전지 유입 TP농도는 32.2 mg/L에 이르고, 최종적으로 0.14 mg/L의 농도로 방류되었다. 수처리 계통에서의 처리효율은 97.5%에 달하였다.

2) 반류수 계통은 하수처리장 유입수에 비하여 유량이 1/16 수준으로 적지만 TP농도는 유입수의 약 78배로 고농도로 농축되어 있는 것으로 나타났다. 그 결과, 1차침전지 전단으로 반송되는 반류수의 TP부하량은 하수처리장 유입 TP부하량의 4.8배에 달하였다.

3) 하수처리시설은 수처리 계통과는 별도로, 유입수에 함유되어 있는 TP를 내부의 다양한 슬러지 또는 반류수의 형태로 고농도로 농축하고 있는 TP저장소로서의 기능을 수행하고 있어 그 축적·순환고리를 차단하고 부하를 낮출 필요가 있는 것으로 나타났다. 이를 통해 최종적으로 방류수 또는 탈수슬러지의 형태로 외부로 반출되는 인 부하 또한 감소할 것으로 기대된다.

4) 하수처리시설에서 인을 회수하기 위한 적절한 처리계통으로서, 수처리 및 슬러지처리 계통보다 반류수 계통이 적절한 것으로 나타났다.

5) 인 회수공정의 도입 가능성을 평가하기 위하여 대상

공정별로 유량, TP농도, TP부하량 및 SS농도 등에 대해 정량적으로 지표화하고, 이를 반류수 계통에 적용하였다. 반류수 계통 중 (잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수) 또는 탈수여액에 대하여 인 회수공정을 도입하는 것이 타당한 것으로 분석되었다. 특히, (잉여농축조 상징액 + 잉여저류조 월류수)의 경우 양호한 TP부하량 개선 효과도 기대할 수 있는 것으로 나타났다.

6) I-WWTP의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도가 140 mg/L인 탈수여액을 대상으로 기초실험을 수행한 결과, pH 및 칼슘이온(Ca^{2+})의 조절을 통하여 $\text{PO}_4\text{-P}$ 및 TP가 95% 이상 제거되어 인 회수공정의 도입 가능성을 확인하였다. HAP 생성반응을 극대화하고 응집 및 CaCO_3 생성반응을 제어하기 위한 추가적인 실험연구 및 실용화 연구가 수반되어야 할 것이다.

Acknowledgement

본 연구가 일산수질복원센터 직원 여러분들의 자료 제공에 힘입고 있음에 대해 진심으로 감사를 표합니다. 본 연구는 과학기술연합대학원대학교 계약학과협력지원사업의 연구비지원으로 수행되었습니다.

KSEE

References

1. Takaoka, M., Oshita, K., Sun, X. C., Matsukawa, K. and Fujiwara, T., "Phosphorous material flow and its recovery from waste water and solid waste," UNEP-DTIE-IETC, Regional Workshop on Waste Agricultural Biomass, March 2-5th(2010).
2. Jo, Y. M., Jeon, B. H. and Park, C. J., "Recovery and recycle technologies of phosphorous from river and water treatment plants," *KIC NEWS*, **14**(5)(2011).
3. The Hwankyung Media Shinmun, "Need to adjustment of total phosphorous removal policy," <<http://www.ecomedia.co.kr/news/newsview.php?ncode=179507196329468>>, May, 30(2012).
4. The Office of Waterworks Seoul Metropolitan Government, "Study of recovery plant development of phosphorous in de-watering filtrate,"(2014).
5. Nakdong River Basin Environmental Office, "Casebook of technical assistance for total phosphorous treatment plant," (2012).
6. Song, K. H. and Lee, Y. W., "Removal of returned water and budget savings through improvement of sludge treatment process," Gwangju Environmental Ecology Bureau, Ecology & Water Quality Division, Gwangju Environment Corporation(2013).
7. Ministry of Environment, "Study of treatment efficiency improvement of phosphorous treatment plant,"(2012).
8. Ministry of Environment, "Study of test operation on total phosphorous treatment intensification,"(2009).
9. Daegu Metropolitan City Environmental Installations Corporation, "Development of high rate phosphorus removal process for the integrated water quality management in Nakdong river,"(2008).
10. Choi, U. S., "Water and wastewater engineering," Cheong-mungak(1999).
11. Song, Y., Weidler, P.G., Berg, U., Nüesch, R. and Donnert, D., "Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery," *Chemosphere*, **63**, 236~243(2006).
12. Chen, X., Kong, H., Wu, D., Wang, X. and Lin, Y., "Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal," *J. Environ. Sci.*, **21**, 575~580(2009).
13. MacAdam, J. and Parsons, S. A., "Calcium carbonate scale formation and control," *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, **3**, 159~169(2004).
14. Kim, E. H., Lee, D. W., Hwang, H. K. and Yim, S. B., "Recovery of phosphates from wastewater using converter slag: Kinetics analysis of a completely mixed phosphorus crystallization process," *Chemosphere*, **63**, 192~201(2006).
15. Yim, S. and Kim, E. H., "A comparative study of seed crystals for the phosphorus crystallization process," *Environ. Technol.*, **25**(7), 741~750(2004).