

KNRTM 공정을 이용한 고농도 질소 석유화학 폐수처리

백병천 · 권중천^{*,†}

전남대학교 환경시스템공학과 · ^{*}(주)에코다임

(2018년 10월 8일 접수, 2018년 10월 16일 수정, 2018년 10월 30일 채택)

Treatment of Petrochemical Wastewater with High Concentration Nitrogen Using the KNRTM Process

Byeong-Cheon Paik[†] · Joong-Chun Kwon^{*}

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University

^{}Department of Technical Research Center, Ecodigm Co., Ltd.*

(Received 8, October 2018, Revised 16, October 2018, Accepted 30, October 2018)

Abstract

KNRTM process of the laboratory treatment scale was conducted on organic matter and nitrogen removal from petrochemical wastewater with high concentration nitrogen in this study. The average influent concentration of the treatment process were pH 3.0, COD_{Cr} 433 mg/L, T-N 613 mg/L, NH₄⁺-N 34.8 mg/L, NO₃⁻-N 448 mg/L, respectively, and T-P was not detected in influent wastewater. COD_{Cr} average removal efficiency were 50%, and T-N and NH₄⁺-N average removal efficiency of 95% and 97%, respectively. Nitrogen removal were kept at stable and excellent efficiency during the operating period. Most of the organic matter and nitrogen were removed in the UMBR reactor. The UMBR reactor was well endure to a high recirculation ratio, which suggested that it was highly strong to an influent pH toxic of microorganism and to an shock load of influent flow.

Keywords : KNRTM process, Petrochemical wastewater, High concentration nitrogen, UMBR

1. 서론

최근의 경제발전에 따른 공업화 및 도시화는 산업폐수, 생활하수 등의 급속한 증가를 가져왔다. 이에 따라 빈번하게 발생하고 있는 폐쇄성 수역의 부영양화로 인한 녹조 및 적조발생은 담수 및 해양생태계를 크게 위협하고 있으며, 이로 인한 담수자원의 손실 및 양식어장의 파괴 등 막대한 재산상의 손실을

초래하고 있는 실정이다. 따라서 정부에서는 하천 및 연안해역의 주된 오염원인 부영양화를 방지하기 위하여 질소를 함유한 폐수의 방류수 수질 기준을 우선적으로 강화하고, 질소 처리기술개발 및 적용을 유도하고 있으나 산업폐수의 수질특성이 다양하여, 처리 대상 수질에 대한 적정 처리기술이 미흡할 뿐만 아니라 “환경부장관이 지정 고시하는 지역”이라고 한정지어 졌기 때문에 질소의 배출농

[†]Corresponding author E-mail: bpaik@jnu.ac.kr

도가 높은 업체도 실질적인 대비가 부족하였다^{1,2)}.

한편, 국내 산업시설로부터 다양화되고 있는 유기성 폐수의 경우, 고농도의 질소를 동시에 함유하고 있는 경우가 많기 때문에 유기물 제거뿐만 아니라 질소 저감방안에 대한 대책이 시급히 요청되고 있다. 여수국가산업단지는 석유화학 공업단지로서 생산활동으로 발생된 폐수의 대부분이 석유화학부산물이기 때문에 제품의 생산 공정에 따라 발생폐수성상이 매우 다양하고 단위사업장에서는 물리, 화학, 생물학적방법으로 일차적으로 자가처리한 후 폐수종말처리시설에 유입시켜 최종 처리하여 광양만에 방류시킨다. 2012년 일평균 75,260 m³/day의 폐수를 종말처리장의 주요 공정인 표준활성슬러지법으로 종말처리하여 방류하였고 향후 산업단지 확장시 발생 폐수량은 증가하리라 판단된다. 또한, 공장별 배출수 중에는 특정 공정에서 배출되는 폐수의 경우 고농도의 난분해성 유기물질과 질산화균에 가장 큰 독성을 나타내는 화합물인 시안, 치오우레이(thiourea), 페놀, 아닐린(anilines) 등의 함유 가능성이 있어 생물학적 처리의 악영향이 우려된다³⁻⁶⁾.

여수석유화학공단의 경우 산업단지에 입주한 폐수배출업소 43개 업체중에서 총질소(T-N) 배출농도가 공장 방류수 수질기준인 120 mg/L 이상인 업체와 이와 비슷한 위치를 차지하는 업체는 7개 업체로 파악되었으며, 총질소(T-N) 유출 부하량 8,078.55 kg/day 중에서 이들 6개 업체의 유출 부하량이 7,160.92 kg/day 로 전체의 88%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 따라서 고농도 질소를 배출하고 있는 7개 업소에서 개별적으로 질소를 처리하고, 또한 특정 공정에서 발생되는 고농도 유기물을 함유한 폐수의 특성에 적합한 처리기술에 대한 대책의 수립이 시급한 것으로 나타났다⁷⁾.

본 연구에서는 여수산업단지 내의 고농도 질소 및 유기물을 함유한 석유화학 폐수를

대상으로 하여 질소와 유기물을 동시에 제거할 수 있는 처리공정을 적용하고자 한다. 따라서, 고농도 질소 및 유기물을 함유한 폐수 처리에 뛰어난 효율을 나타내며, 부하변동에 강하고 안정적인 처리가 가능한 것으로 알려진 KNR⁸⁻¹⁹⁾ 공정을 이용하여 고농도 질소 석유화학폐수를 효율적으로 처리할 수 있는 방안을 마련하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 장치

본 연구에 사용된 KNR 공법은 Fig. 1과 같이 UMBR(Upflow Multi-layer Bio Reactor), 포기조, 침전조, 3개의 단위공정으로 구성되어지며, 본 연구에서 사용된 실험실 규모의 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

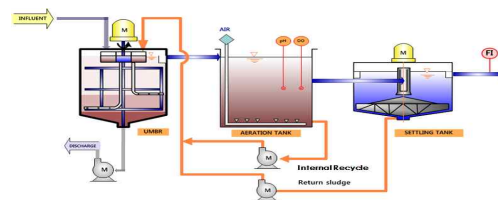


Fig. 1. Schematic diagram of KNR Process and a photograph of lab apparatus.

KNR 공법은 UMBR 반응조가 1차 침전지 및 농축조, 혐기조, 무산소조의 역할을 수행하기 때문에 기존 A2O 공법 및 MLE (Modified Ludzack-Ettinger)보다 부지면적이 적게 소요되며, 최종침전지에서와 같은 형태의 감속기장치를 설치하여 교반과 하부의 슬러지 수집을 하기 때문에 무산소조나 혐기조에서 교반에 소요되는 에너지보다는 훨씬 적은 에너지

Table 1. Operation mode of a lab scale apparatus for petrochemical wastewater treatment

Items	Acclimation period	Operation period				
		#1	#2	#3	#4	#5
Periods (days)	20	6	6	9	6	13
Inflow (L/day)	1.0-5.0	5.0	7.0-8.6	10.0	13.0	15.0-18.0
Volumetric loading kg-TN/m ³ · day	0.05-0.26	0.26	0.37-0.45	0.52	0.68	0.79-0.94
HRT (days)	5.7-28.3	5.71	3.32-4.08	2.85	2.19	1.58-1.90

를 필요로 하므로 에너지 절감의 효과를 가진다^{12,16)}.

또한, UMBR 반응조는 유기물 제거 및 탈질, 중력농축에 의한 고농도 잉여슬러지 농축, 고농도 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid) 유지를 통한 사상균 번성 차단의 역할을 하며, 포기조는 질산화 및 잔류유기물 제거, 내생호흡의 역할을 하며, 침전조는 고액분리 및 SS(Suspended Solid)제거의 역할을 한다^{9,16)}.

2.2. 운전 및 분석

실험실 규모의 처리장치 운전은 Table 1에 나타내었다. 먼저 약 20일 간의 폐수 적응기를 거쳐 5단계에 나누어 폐수의 양을 증가시키면서 운전하였다. 최종 단계에서 체류시간은 2일 이하를 유지하였다.

KNR 공법을 이용한 석유화학 폐수의 처리성 평가를 위해 수질분석을 수행하였다. 수질분석은 A 공장에서 발생하는 폐수의 원수, UMBR 유출수, 폭기조 유출수, 침전조 유출수 총 4개 지점에서 수질분석을 실시하였다. 분석항목은 COD_{Cr}, COD_{Mn}, T-N, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, T-P, pH에 대하여 분석을 실시하였으며, HACH DR-2800 분광광도계, HACH DRB 200반응기와 c-mac 수질분석키트를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입수질

A 공장의 경우 DNT(Dinitrotoluene), 질산, 초안 등 정밀화학 제품을 생산하고 있으며,

또한 멜라민, 메탄올 등 기초화학 제품들을 생산하고 있다. 제품공정 중 DNT 공장에서 생성되는 DNT는 폴리우레탄, 화약 등의 제조에 쓰이며, 스티로폴, 플라스틱, 인조가죽 등의 원료로도 사용된다. DNT 생산 공정 중에 분리공정 단계에서 이물질 제거하기 위해 산세척, 알칼리세척, 최종 고온수 세척 및 수분제거로 고농도 폐수가 발생되며, 실험실 처리장치 유입되는 유입수질의 농도는 pH가 1.41-4.57 범위로 평균 3.0, COD_{Cr}가 413-511 mg/L 범위로 평균 433 mg/L, T-N이 200-770 mg/L 범위로 평균 613 mg/L, NH₄⁺-N이 4.3-61 mg/L 범위로 평균 34.8 mg/L, NO₃⁻-N이 47-680 mg/L 범위로 평균 448 mg/L을 보였으며, T-P는 검출되지 않았다. 처리수의 방류수질기준은 여수국가산업단지의 경우 ‘나지역’에 해당되므로 폐수 방류량이 2,000 m³/d 이하는 BOD 120 mg/L 이하, COD_{Mn} 130 mg/L 이하, SS 120 mg/L 이하, T-N 120 mg/L 이하, T-P 8 mg/L 이하이다. T-N의 법적 방류기준은 60 mg/L이하이나 ‘환경부고시 제 2008-157호’에 의하여 여수국가산업단지의

경우 120 mg/L로 완화되었다.

3.2. 유기물질 제거

폐수 내의 유기물질 제거와 관련한 COD_{Cr} 제거는 Fig. 2에 나타내었다. COD_{Cr} 경우 약 20일간의 적응기를 거쳐 유입유량이 5 L/일, 폭기조 용적부하 0.26 kg-TN/m³ · 일, HRT 5.71일로 운전되는 1단계에서 COD_{Cr} 제거효율은 68.6%로 나타났으며, 유입유량이 18 L/일, 폭기조 용적부하 0.94 kg-TN/m³ · 일, HRT 1.58일로 운전되는 5단계에서도 94.4%의 높은 처리효율을 나타내었다.

3.3. 영양염류

3.3.1. T-N 제거

폐수 내의 영양물질 제거와 관련한 T-N 제거는 Fig. 3에 나타내었다. T-N 경우 약 20일간의 적응기를 거쳐 유입유량이 5 L/일, 폭기조 용적부하 0.26 kg-TN/m³ · 일, HRT 5.71일로 운전되는 1단계에서 T-N 제거효율은 92.3%로 높은 제거효율을 나타냈으며, 유입유량이 18 L/일, 폭기조 용적부하 0.94 kg-TN/m³ · 일, HRT 1.58일로 운전되는 5단계에서도 96.6%의 높은 처리효율을 나타내었다.

3.3.2. NH₄⁺-N 제거

폐수 내의 영양물질 제거와 관련한 NH₄⁺-N 제거는 Fig. 4에 나타내었다. NH₄⁺-N 경우 약 20일간의 적응기를 거쳐 유입유량이 5 L/일, 폭기조 용적부하 0.26 kg-TN/m³ · 일, HRT 5.71일로 운전되는 1단계에서 T-N 제거효율은 84.4%로 높은 제거효율을 나타냈으며, 유입유량이 18 L/일, 폭기조 용적부하 0.94 kg-TN/m³ · 일, HRT 1.58일로 운전되는 5단계에서도 97.0%의 높은 처리효율을 나타내었다. 이는 포기조에서 질산화가 매우 잘 일어나고 있음을 시사한다.

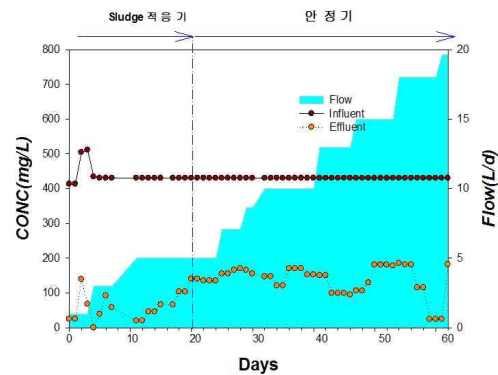


Fig. 2. COD_{Cr} removal performance from petrochemical wastewater in KNR process.

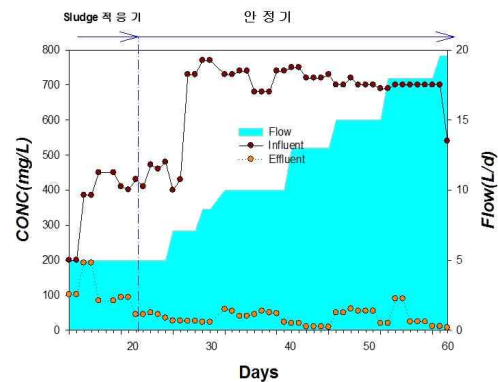


Fig. 3. T-N removal performance from petrochemical wastewater in KNR process

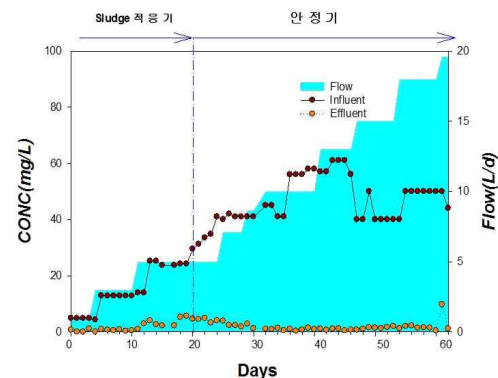


Fig. 4. NH₄⁺-N removal performance from petrochemical wastewater in KNR process

3.3.3. NO₃⁻-N 농도

Fig. 5는 UMBR 반응조와 폭기조에서 NO₃⁻

-N 농도를 보여준다. NO_3^- -N 경우 약 20일간의 적응기를 거쳐 유입유량이 5 L/일, 폭기조 용적부하 $0.26 \text{ kg-TN/m}^3 \cdot \text{일}$, HRT 5.71일로 운전되는 1단계에서 UMBR 반응조 유입수에서 350 mg/L 의 높은 농도를 보였으며, 폭기조에서는 45 mg/L 의 낮은 농도를 보이고 있는 바, UMBR 반응조에서는 1단계에서도 탈질반응이 원활히 진행되고 보여주었다. 유입유량이 18 L/일, 폭기조 용적부하 $0.94 \text{ kg-TN/m}^3 \cdot \text{일}$, HRT 1.58일로 운전되는 5단계에서도 UMBR 반응조 유입수에서 NO_3^- -N 농도는 680 mg/L 로 매우 높은 농도를 보였으나, 폭기조의 유출수에서는 6.2 mg/L 을 유지하여 UMBR 반응조에서 매우 높은 탈질이 이루어지고 있음을 보여주었다.

3.3.4. 충격부하

Fig. 6은 유입 폐수 증가로 인한 충격부하에서 영양물질 제거에서의 안정성을 보여주고 있다. Fig. 6에서 보여주듯이 KNR 공정에서 운전 중에 유입폐수 유량을 42%, 30%, 20% 증가시켰을 때에도 T-N 제거에 전혀 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 폭기조 용적부하율이 비교적 저 부하에서 운전될 경우 유량을 42%, 30% 증가 시켰을 때에는 오히려 T-N 제거율이 증가하였으며, 고 부하에서 운전될 경우 유량을 20% 증가 시켰을 때 T-N 제거율이 급격히 감소하였으나, 방류수 수질 기준을 유지하였고 짧은 시간내에 회복되어 충격부하가 있기 전의 수준으로 회복되어 안정적으로 처리되었다. 이는 KNR 공정이 유량 및 유기물 부하변동에 매우 안정적임 시사한다.

4. 결 론

KNR 공정을 이용하여 고농도 질소가 함유된 A 석유화학공장 폐수를 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 운전기간 동안 처리대상 폐수의 수질은

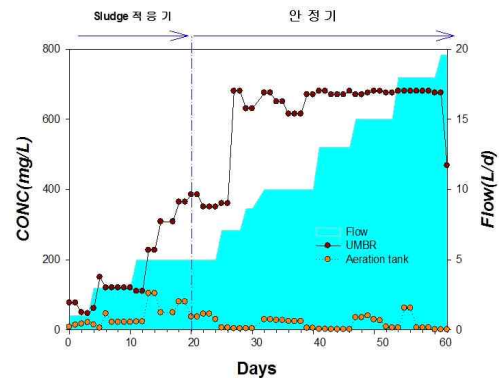


Fig. 5. NO_3^- -N concentration in influent of UMBR and effluent of aeration tank.

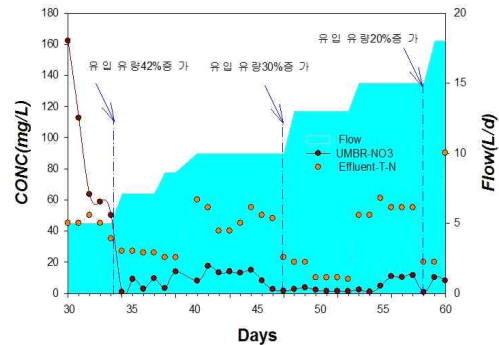


Fig. 6. Treatment performance in KNR process after wastewater flow shock load.

pH가 평균 3.0, COD_{Cr} 이 평균 433 mg/L , T-N이 평균 613 mg/L , NH_4^+ -N이 평균 34.8 mg/L , NO_3^- -N이 평균 448 mg/L 으로 유기물에 비하여 총 질소 농도가 매우 높았으며, T-P는 검출되지 않았다.

2) KNR 공정을 이용하여 대상 폐수를 처리한 결과, UMBR 반응조에서 메탄올을 사용하여 원활한 탈질반응이 진행되었으며, 폭기조에서 질산화가 잘 일어나 COD_{Cr} 50%, T-N 97%, NH_4^+ -N 95%의 높은 제거율을 보였다.

3) 대상 폐수의 경우 pH가 매우 낮아 미생물에 독성으로 작용하기 때문에 전통 활성슬

러지공법으로 처리가 어려우나 KNR 공정 UMBR 반응조의 경우 내부 반송율을 조절하여 pH의 독성을 완화 시켜 알칼리제 투입 없이 안정적 운영이 가능하였다.

4) KNR 공정으로 운전한 결과 유입 부하증가와 인위적인 충격부하에도 빠른 회복과 더불어 안정적으로 높은 유기물 및 질소 제거 효율을 유지한 바, KNR 공정이 고농도 질소를 함유한 석유화학폐수 처리에 적합한 공정임을 보였다.

References

1. 환경관리공단 (1997), 영양염류 물질처리방안에 대한 타당성 조사 보고서.
2. 박철휘 (1998), 국내 하수특성에 적합한 생물학적 질소·인 제거기술.
3. 이우범(2001), 석유화학폐수의 활성슬러지법처리에 대한 한계농도파악연구, 전남지역환경기술센터.
4. Hockenbury, M.R. & Grady, C.P.L. Jr. (1977), Inhibition of nitrification-effect of selected organic compound, Journal of WPCF, 49, 768-777.
5. Kumar, J., Krishnamoorthi, K.P. & Swaminathan, T. (1984), Studies on nitrification of aniline with acclimated activated sludge, Biotech. Bioeng., 26, 197-202.
6. 류희정, 신항식, 신형수 (2010), 생물학적 폐수처리, pp332-334, 동화기술.
7. 삼성엔지니어링 (1997), g-ABS폐수의 질소 제거를 위한 SBR PILOT PLANT 운전 연구 보고서.
8. 신항식, 서창원, 이상형, 정형석, 임재림, 권중천 (2004), UMBR(Upflow Multi-layer Bio Reactor) 이용한 KNR Process에서 유입수의 COD/N 비와 내부반송비가 질소제거율에 미치는 영향. 대한환경공학회지. 26(3) : 355-361.
9. Park, J.B., J.C. Kwon, R.J. Craggs, D.S.C. Suh, T.Y.S. Hong, N. Singhal (2009), "Potential of the Korean KNR[®] system for wastewater treatment in New Zealand", Water Res., 159(5), pp15-18.
10. Suh, c.W., T.Y.S. Hong, B.C. Paik, J.C. Kwon (2007), "Evolutionary Introduction of the Dynamic Process Model for the Full-Scale Upflow Multi-layer Bio-Reactor (UMBR) /Oxic Process", J. of Environmental Eng. 133(12), 1126-1135 .
11. Kwon, Joong-Chun, Jin-Young An, Kwang-Bo Shim, Hang-Sik Shin, Hang-Bae Jun (2003), "Nitrogen and Phosphorus Removal of Pilot Scale Plant using UMBR(Upflow Multi-layer Bio-Reactor) as Anaerobic/Anoxic Reactor", proceedings of the 76th Annual WEFTEC, Los Angeles, California, Oct. 11-15; Water Environment Federation.
12. An, Jin-Young, Joong-Chun Kwon, Deog-Won Ahn, Dong-Hoon Shin, Hang-Sik, Shin, Byung-Woo Kim (2007), "Efficient nitrogen removal in a pilot system based on upflow multi-layer bioreactor for treatment of strong nitrogenous swine wastewater", Process Biochemistry 42, pp764-772.
13. Kwon, J.C., H.S. Park, J.Y. An, Y.H. Kim, H.S. Shin (2005), "Biological nutrient removal in simple dual sludge system with an UMBR (upflow multi-layer bioreactor) and aerobic biofilm reactor", Water Sci. Technol., 52 (10-11), 443-451.
14. Ahn, In-sook, Myeong-Woon Kim, Hyun-Joon La, Kyung-Min Choi, Joong-Cheon Kwon (2003), "Bacterial Community Composition of Activated Sludge Relative to Type and Efficiency of Municipal Wastewater Treatment Plants", J. of Microbial. Biotechnol., 13(1), 15-21.

15. Shams, D.F., N. Singhal, P. Elefsiniotis, and A. Johnson (2010), "Treatment of Farm Dairy Effluent with Hybrid Upflow Multilayer Bioreactor and Activated Sludge Module", *Water Sci. Technol.*, 61(7), 1683-1690.
16. Kwon, Joong-Chun, Eun Namkung, Jin-Young An, Kwang-Bo Shim, Yun-Hak Kim, Hang-Sik Shin, Heung-Suck Park (2004), "Nutrient Removal Using the Simple Dual Sludge System with an UMBR(Upflow Multi-layer Bio-Reactor) and Aerobic Biofilm Reactor for Small Sewage Treatment", *Proceeding of the WEFTEC*.
17. An, Jin-Young, Joong-Chun Kwon, Deog-Won Ahn, Hang-Sik Shin, Sung-Ho Won, Byung-Woo Kim (2008), "Performance of a Full-Scale Biofilm System Retrofitted with an Upflow Multi-layer Bioreactor as a Preanoxic Reactor for Advanced Wastewater Treatment", *Water Environment Research, Research Note*.
18. Suh, C. W., Lee, S. H., Jeong, H. S. Kwon, J. C., Shin, H. S.(2006), "Effects of Influent COD/N Ratio and Internal Recycle Ratio on Nitrogen removal Efficiency in the KNR Process", *Water Sci. Technol.*, 53(9), pp 265-270.
19. Shin, H. S.(2006), "Nutrient Removal Using UMBR System. Presentation in Ministry of Environment. 24th Conference of Asian Federation of Engineering Organizations. Selangor, Malaysia.