

## 아세트 알데히드(특수산업) 폐수의 생물학적 처리

정기택·서승교· 송형익\*·박임동·방광웅

경북대학교 식품공학과

\*대구공업전문대학 식품공학과

## Studies on the Biological Treatment of Waste Water from Acetaldehyde Plant

Chung Ki-Taek, Seung-Kyo Suh, Hyung-Ik Song\*,

Im-Dong Park and Kwang-Woong Bang

Dept. of Food Engineering, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

\* Dept. of Food Technology, Taegu Technical Junior College, Taegu 636, Korea

**ABSTRACT:** In order to establish the biological treatment system which can be used for treatment of waste water from acetaldehyde plant, it was investigated optimum nutrient requirements and growth conditions by mixed culture of *Micrococcus roseus* AW-6, *Micrococcus luteus* AW-22, *Microbacterium lacticum* AW-38 and *Microbacterium laevaniformans* AW-41 as well as the effect of coagulants and neutralization reagents. Also, it was carried out the continuous culture as well as batch culture to treat the waste water by mixed culture of these strains.

The COD removal rate was reached to maximum state for 96 hrs culture at pH 7.0 and 30°C. NaOH as the neutralization reagents was the most effective, but the coagulants had no effect on the COD removal rate and the optimum dilution times for treatment were 10 fold. The COD removal rate was also increased by supplementing 200 ppm NH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, 50 ppm KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 15 ppm CaCl<sub>2</sub> and 1 ppm MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O as additional nutrients. The removal rate coefficient K<sub>1</sub> on the batch culture was 4.5 × 10<sup>-6</sup>, and the detention time for BOD removal rate of 85% was approximately 45 hrs. The COD of waste water was reduced to 15% of its initial value by the continuous culture. The COD and BOD of the effluents were to be about 60 ppm and 40 ppm, respectively, and final pH was 7.0.

**KEY WORDS** □ Acetaldehyde waste water, Biological treatment, Continuous culture.

최근 산업발달이 가속화됨에 따라 부수적으로 각종 환경오염으로 인한 공해문제가 심각하게 부각되고 있는 바 공장폐수에 의한 수질오염도 그 중의 한 요인이라 할 수 있다. 이러한 공장폐수의 생물학적 처리방법으로는 활성 슬러지법을 들 수 있는데 이는 1913년 영국에서 처음 시도되었으나 1960년대 초에 서야 비로소 실용화되기에 이르렀으

며(Ramalho, 1977), 국내에서는 1973년에 처음 이 방법이 분뇨 처리장에 도입된 바 있다.

한편, 석유화학 계통의 공장폐수 중 아세트알데히드 공장폐수는 주로 다량의 알데히드, 트리클로로 메탄, 초산 및 염소 화합물 등을 함유하고 있으며, COD 6,600 ppm, BOD 33,000 ppm, pH 2.65 정도인 것으로 알려지고 있다(石油醱酵研

“이 논문은 1986년도 문교부 자유과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음”

究會, 1970). 이와같이 폐수 중에 함유된 유독성 분 및 낮은 pH 등으로 인하여 미생물은 생육저해를 받으므로 생물학적인 폐수처리를 복잡하게 하고 있다. 그러나 초산 및 염소 화합물을 함유하고 있는 폐수는 미생물에 의해 분해되고 있으며 (Smith and Mah, 1980; Clark 등, 1979; Omori and Alexander, 1978; Rittman and Perry, 1980; Walter 등, 1980) 일본 등지에서는 실제로 아세트알데히드 생성 폐수를 생물학적으로 처리하고 있는 실정이다(三上 등, 1968).

본 실험에 사용된 아세트알데히드 폐수는 묽은 폐수와 진한 폐수로 구분 할 수 있는데, 묽은 폐수가 6배 정도 많이 생성되고 있으므로, 이 묽은 폐수의 생물학적 처리를 위하여 전보(Chung 등, 1987)에서 분리 동정한 *Micrococcus roseus* AW-6, *Micrococcus luteus* AW-22, *Microbacterium lacticum* AW-38, *Microbacterium laevaniformans* AW-41 등의 4개 균주를 혼합배양 하였을 때 생육에 미치는 각종 환경인자, 영양요구량, 회분배양 및 연속배양에 의한 폐수처리 효과 등을 검토한 바 실용화가 가능할 정도의 결과를 얻었으며 향후 이 분야에 대한 지속적인 연구가 요망된다.

## 재료 및 방법

### 사용균주

전보(Chung 등, 1987)에서 분리 동정한 *Micrococcus roseus* AW-6, *Micrococcus luteus* AW-22, *Microbacterium lacticum* AW-38, *Microbacterium laevaniformans* AW-41 등의 4 균주를 균량은 흡광도가  $A_{660}=0.5$ 가 되도록 조제한 현탁액을 1% (v/v) 혼합배양하여 사용하였다.

### 재 료

본 실험에 사용한 폐수는 울산석유화학 공단의 아세트알데히드 공장폐수이며, 활성 슬러지는 K유화 공장의 활성 슬러지를 사용하였다.

### 균의 생육도 측정

균의 생육도는 spectrophotometer(Cecil Co, CE2393)를 사용하여 660nm에서의 흡광도로 표시하였다.

### COD, BOD 및 DO 측정

COD, BOD 및 DO 측정은 환경오염 공정시험

법(Lee and Kim, 1984)에 따라 측정하였으며, COD 제거율은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{COD 제거율} = \frac{Lo - Le}{Lo} \times 100$$

$Lo$  = 폐수의 COD 농도 (mg/l)

$Le$  = 처리 후의 COD 농도 (mg/l)

### MLSS

MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids, 활성오니 부유물질)는 시료 50 ml를 3,000 rpm으로 3분간 원심분리한 뒤 침전물을 물로 깨끗이 씻어 증발접시에 담아 105~110°C에서 항량이 될때까지 건조시켜 그 중량차(a)를 구하여 다음식에 따라 산출하였다.

$$\text{MLSS (mg/l)} = a \times \frac{1,000}{\text{시료 (ml)}}$$

### SV<sub>30</sub>

SV<sub>30</sub>(Sludge Volume, 활성오니 침전물)은 1l 메스실린더에 시료를 채우고 30분간 방치후 침전되는 침전량(a)을 읽어 다음식에 의해 계산하였다.

$$\text{SV}_{30} = \frac{a}{1,000} \times 100$$

### 회분배양

폐수처리를 위한 체류시간을 조사하기 위해서 10l의 용기를 사용하여 MLSS 4,000 ppm, SV<sub>30</sub> 50%, BOD 부하 0.3, DO 2~4 ppm의 조건으로 30°C에서 공시균을 배양하면서 6시간마다 BOD를 측정하였다.

### 연속배양

연속배양은 회분배양 실험에서와 동일 조건하에서 행하였으며, 체류시간은 48시간으로 하여 60일간 처리 실험을 하였다. 체류시간은 다음식에 따라 계산하였다.

$$\text{체류시간(일)} = \frac{V}{Q+q}$$

V: 폭기조 용량 (m<sup>3</sup>)

Q: 폐수의 유입량 (m<sup>3</sup>/ day)

q: 반송 오니량 (m<sup>3</sup>/ day)

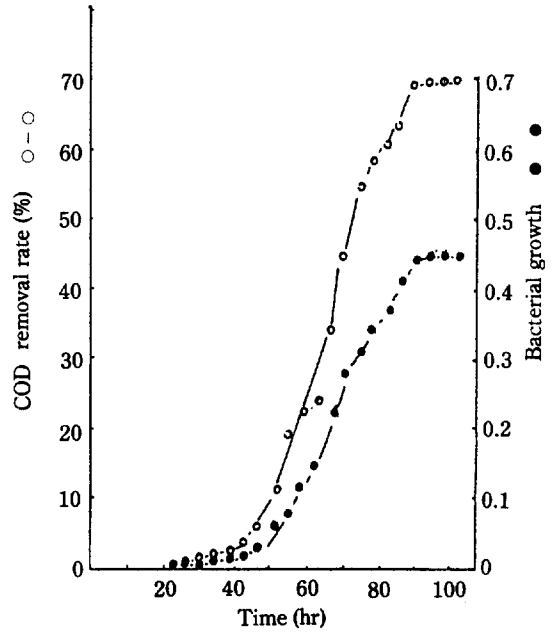
**결과 및 고찰**

**중화제 및 응집제의 효과**

아세트알데히드 공장폐수는 강산성이므로 활성 오니법으로 처리하기 위해서는 폐수의 pH가 6.5~8.5 정도가 유지되어야 하므로 중화시켜 처리하여야 한다. 아세트알데히드 폐수 원액에 중화제로서 Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등으로 처리해 본 결과, COD 제거율 및 용해성이나, 반응속도, 첨가량 등을 고려할 때 NaOH가 중화제로서 가장 적당하였으며 pH 7로 중화시키는데 소요되는 공업용 NaOH(50%)는 3,875 ml/m<sup>3</sup>이었다. 그리고 아세트알데히드 공장폐수의 COD 감소를 위한 전처리로서 응집제의 효과를 검토하기 위해 응집제로서 Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>로 처리한 결과 COD 제거 효과는 거의 인정되지 않았다. 그 이유는 원폐수내에 부유물질이 거의 없었기 때문으로 사료된다.

**희석배수의 결정**

최적 희석배수를 조사하기 위하여 폐수를 5~20배까지 희석하고 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 200ppm, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 50ppm, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 15ppm, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1ppm을 각각 첨가한 후 공시균을 진탕 배양하여 COD 제거율을 측정 한 결과는 Table 1과 같다. COD 제거 효과는 10배 희석이 가장 효과적이었으며 이때 COD 제거율은 약 70% 정도였다. 이는 10배 이하 희석인 경우에는 폐수중의 염소 화합물이 균의 생육을 저해하기 때문인 것으로 사료되며, 10배 이상의 경우에는 희석에 따른 COD 농도가 낮아 COD 제거율이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 그러므로 아세트알데히드 폐수처리를 위한 최적 희석배수는 희석배수가 크면 클수록 폭기조 및 기타 부대시설의 규모는 커져야 하기 때문에 경



**Fig. 1. Time course of cell growth and COD removal rate.**

제성 및 COD 제거율로 미루어 10배 희석하여 처리하는 것이 가장 바람직한 것으로 사료된다.

**배양시간에 대한 COD 제거율 및 생육도**

아세트알데히드 폐수에 분리균의 희석배수의 영향에서 검토한 바와 같은 배지조성으로 30°C에서 진탕 배양하여 시간에 따른 COD 제거율 및 생육도를 측정 한 결과는 Fig. 1과 같다. 균의 생육도에 비례하여 COD 제거율도 증가하였으며 접종 후 24시간 경과시 증식이 유도됨과 동시에 COD도 감소하기 시작하여 96시간 배양한 후 균체량이 최대에 도달하였으며 COD 제거율도 약 70%로서 가장 높았다.

**COD 제거에 미치는 각종 인자의 영향**

**N원의 영향:** 폐수에서의 COD 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 여러가지 질소원을 농도를 달리하여 30±1°C에서 4일간 진탕 배양한 결과는 Table 2와 같다. 그 결과 질소원에 대한 영향은 비슷하였으며, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 200ppm 첨가에 의하여 COD 제거율에 가장 효과가 있었으며 무첨가에 비해 1.4배쯤의 COD 제거율이 높았다.

**P원의 영향:** 여러가지 인산염이 COD 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 인산염의 농도를

**Table 1. Effect of dilution times on the COD removal rate of waste water.**

Dilution times	COD removal rate (%)
Conc.	0.0
5	35.8
10	69.8
15	61.0
20	31.3

**Table 2.** Effect of various nitrogen sources on the COD removal rate.

Source	Content (mg/l)					
	0	100	200	300	400	500
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	49.5	65.4	69.8	63.9	59.1	57.0
NaNO <sub>3</sub>	49.5	61.7	63.6	60.0	59.2	58.8
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	49.5	58.3	62.2	61.3	60.9	60.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49.5	61.5	63.4	58.8	55.6	54.8

달리하여 30±1°C에서 4일간 진탕 배양한 결과는 Table 3과 같다. 그 결과 무첨가에 비하여 COD 제거율은 증가하였으나 인산염의 종류 및 성질에 따른 영향은 거의 인정되지 않았다.

**Mg 및 Ca원의 영향:** COD 제거율에 미치는 Mg 및 Ca원의 영향을 조사하기 위하여 Mg원으로서는 MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>를, Ca원으로서 CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>를 각각 1~20ppm 첨가하여 COD 제거율을 조사하였다. Mg원 및 Ca원의 종류 및 농도에 관계 없이 무첨가에 비해 COD 제거율이 1.4배 정도로서 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

**pH 및 온도의 영향:** 혼합배양에 따른 pH 영향을 조사하기 위하여 pH를 4~10 범위로 조절된 배지에서 공시균을 혼합배양하여 30±1°C, 96시간 진탕 배양한 후 COD 제거율을 측정하였다. Table 4에 나타난 것처럼 pH가 7.0일 때 COD 제거율이 가장 높았으며, pH4 이하에서는 거의 생육하지 못하였다. 이에 대해 Wilkinson(1975)은 폐수의 pH가 약알칼리성일 때 세균이 잘 자라고 산성일 때 조류 및 곰팡이가 잘 자란다고 하였다. 한편 배양온도가 COD 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 배양온도를 각각 달리하여 배양한 후 COD 제거율을 측정된 결과 Table 5에 나타난 바와 같

**Table 3.** Effect of various phosphorus sources on the COD removal rate.

Source	Content (mg/l)					
	0	10	30	50	70	90
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	49.5	65.4	66.0	69.8	64.1	61.2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	49.5	62.7	64.3	65.7	63.9	60.5
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	49.5	62.0	64.2	63.2	62.0	59.2

**Table 4.** Effect of pH on the COD removal rate.

pH	COD removal rate (%)
4	0.0
5	19.6
6	28.9
7	71.5
8	52.4
9	42.7
10	10.3

**Table 5.** Effect of temperature on the COD removal rate.

Temperature (°C)	COD removal rate (%)
20	34.8
25	45.2
30	70.1
35	68.5
40	26.9

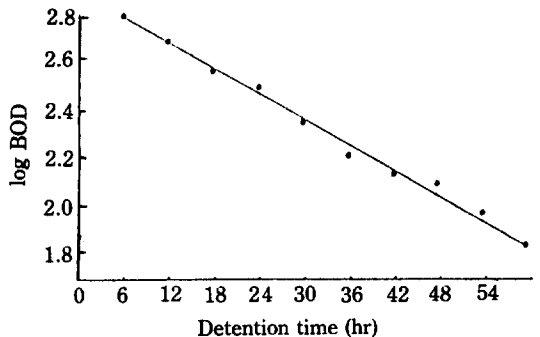
이 30°C에서 가장 높았다.

**회분배양**

아세트알데히드 폐수를 처리하기 위한 최적체류 시간 및 폭기조의 규모를 결정하기 위하여 초기 BOD 농도 640 mg/l, MLSS 농도 4,000 mg/l로 되게하여 회분배양한 결과는 Fig. 2와 같았으며 속도계수 K<sub>1</sub>을 구하기 위하여 다음의 식을 이용하였다.

$$\log S = \log S_0 - K_1 \cdot X \cdot t$$

S=t시간일 때의 BOD 농도  
S<sub>0</sub>=최초의 BOD 농도



**Fig. 2.** Influence of detention time in reducing BOD of waste water.

$K_1$  = 속도정수  
 $X$  = MLSS 농도  
 $t$  = 체류시간

이 식에 의하여  $K_1 = 4.5 \times 10^{-6}$ 으로 계산되었으며 처리수의 BOD 농도를 100 mg/l 이하로 하기 위한 체류시간은 약 45시간 정도가 소요되었다. 그러므로 유입수량이 1 m<sup>3</sup>/hr로 가정할 때 폭기조의 용적은 반송슬러지를 가산하지 않으면 45 m<sup>3</sup>/hr가 된다.

**연속배양**

이상의 결과를 토대로 하여 아세트알데히드 폐수를 연속처리하기 위하여 Fig. 3과 같은 연속배양 장치를 제작 사용하였다. 활성슬러지를 MLSS 4,000 ppm이 되게 첨가하였으며 체류시간은 48시간, BOD 부하는 0.2~0.3으로 조정하여 60일간 연속처리한 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다. 그 결과 *Philodina*와 같은 원생동물이 주로 관찰되었는데 (Jang 등, 1983) 이와 같은 원생동물은 세균처럼 유입폐수 중의 유기물질을 분해하지는 않지만, 오염 유기물의 산화분해에 중요한 역할을 하는 분산된 세균을 응집하여 침강성을 좋게 해준다고 한다. 연속배양후 COD 제거율은 85%에 달했으며, 처리후의 수질을 분석한 결과 COD 60 ppm, BOD는 40 ppm, pH 7로 환경보존법에 근거한 처리수의 수질 규제치에 대하여 COD, BOD 모두 1/3 이하로 감소되었으며, pH는 규제치 범위인

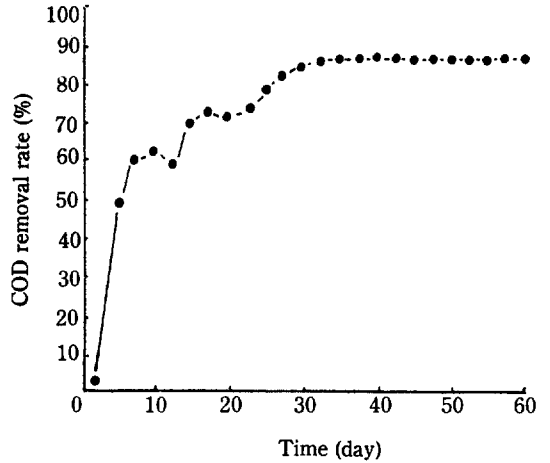


Fig. 4. Effect of continuous culture on COD removal rate.

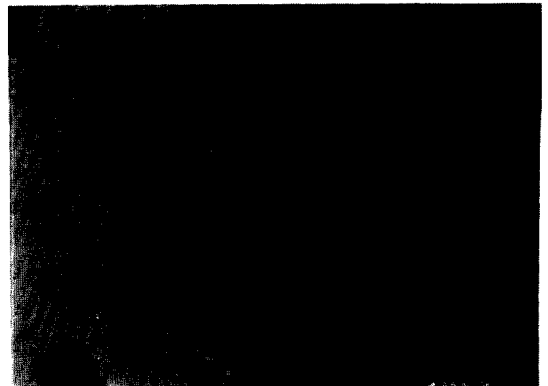


Fig. 5. Photomicrography of *Philodina* found during treatment process of waste water.

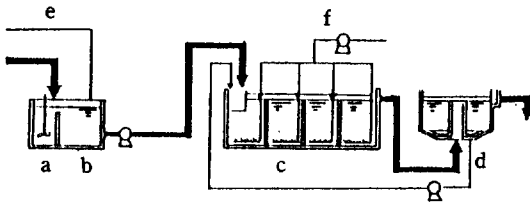


Fig. 3. Flow diagram for continuous treatment system of activated sludge process.

- a; neutralized waste tank
- b; diluted waste tank
- c; aeration tank
- d; precipitation tank
- e; water
- f; air pump

5.8~8.5사이에 들었으므로 아세트알데히드 공장 폐수는 활성오니법으로 처리하여 완전히 환경보존법 규제치 이하로 처리할 수 있음을 나타내었다. 이와같이 4군주의 혼합배양에서 활성슬러지를 70% 첨가하였을 때 COD 제거율이 약 85%로 15% 정도 증가된 것은 원생동물 등이 세균의 유기물 제거능력과 응집능력을 높였기 때문으로 사료된다. 또한 공시균에 의한 아세트알데히드 공장 폐수는 폐수내의 초산이 glyoxylate cycle을 경유하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해됨으로써 COD 및 BOD가 감소된 것으로 추정된다(Doelle, 1975).

## 적 요

아세트알데히드 공장폐수의 생물학적 처리를 위하여 중화제 및 응집제의 효과를 검토하고, 4개 균주 *Micrococcus roseus* AW-6, *Micrococcus luteus* AW-22, *Microbacterium lacticum* AW-38, *Microbacterium laevaniformans* AW-41을 혼합 배양하여 미생물의 영양요구량 및 성장에 미치는 환경인자 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

아세트알데히드 폐수를 잘 자화시키는데 필요한 온도는 30°C였고 pH는 7.0이었으며 96시간째에 COD 제거율이 최대에 달하였다. 폐수처리를 위한 중화제로서는 NaOH가 가장 좋았고 응집제의 처리 효과는 인정되지 않았으며 폐수처리를 위한 최적 희석배수는 10배 정도로 나타났다. 균 생육을 위한 영양원으로는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  200 ppm,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  50 ppm,  $\text{CaCl}_2$  15 ppm,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1 ppm을 보충하였을 때 COD 제거율이 향상되었다. 회분배양 실험결과 속도계수  $K_1$ 은  $4.5 \times 10^{-6}$ 이었으며, BOD 제거율을 85%로 하기 위한 체류시간은 45시간 이었다. 연속배양 결과 COD 제거율은 85%로 나타났으며 철리수의 수질은 COD 60 ppm, BOD 40 ppm, pH 7.0 정도로서 환경기준치 이하였다.

## REFERENCES

1. Clark, R.R., E.S.K. Chian and R.A. Griffin, 1979. Degradation of polychlorinated biphenyls by mixed microbial cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* **37**(4), 680-685.
2. Chung, K.T., S.K. Suh, H.I. Song, I.D. Park and K.W. Bang, 1987. Analysis of waste water and isolation of strains assimilating waste water from acetaldehyde plant. *Kor. J. Microbiol.* **25**(4), 333-338.
3. Doelle, H.W., 1975. Bacterial metabolism. Academic Press. New York.
4. 張載弘, 金武植, 金南天, 禹世鴻, 李圭植. 1983. 環境微生物學. 서울, 東完社.
5. 李完求, 金南天, 1984. 下·廢水分析. 서울, 東和技術.
6. 三上榮一, 福岡誠一, 伊藤潤二, 小野英男. 1968. 特殊産業廢水の微生物處理に関する研究. 第8報. 石油化學工場廢水について. 醱酵研究所報告. **33**, 41-49.
7. Omori, T. and M. Alexander, 1978. Bacterial dehalogenation of halogenated alkanes and fatty acids. *Appl. Environ. Microbiol.* **35**(5), 867-871.
8. Ramalho, R.S., 1977. Introduction to waste water treatment process. Academic Press. New York.
9. Rittmann, B.E. and L.M. Perry, 1980. Utilization of dichloromethane by suspended and fixed-film bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **39**(6), 1225-1226.
10. 石油醱酵研究會 編. 1970. 石油醱酵. 東京, 幸書房. p. 431.
11. Smith, M.R. and R.A. Mah, 1980. Acetate as sole carbon and energy source for growth of *Methanosarcina* strain 227. *Appl. Environ. Microbiol.* **39**(5), 993-999.
12. Walter, B., S. Doris and L. Thomas, 1980. Bacterial degradation of dichloromethane. *Appl. Environ. Microbiol.* **40**(5), 950-958.
13. Wilkinson, J.F., 1975. Introduction to microbiology. Halsted Press. New York.

(Received Oct. 19, 1987)