

# 제지폐수에 관한 새로운 방안

박승조

(동아대학교 환경공학과)

손성섭

(코오롱엔지니어링(株))

## 1. 製紙 廢水의 메탄 醱酵

지금까지의 혐기성발효에 의하여 폐수처리가 여의치 않았던 폐수를 대상으로하여 새로운 혐기성발효기술을 응용하여 폐수중에 함유한 유기물을 에너지로 전환하는 폐수처리 방안이 세계 도처에서 많이 연구보고 되고 있는 실정이다. 이러한 폐수중에서 특히 제지 펄프 공업에서 배출되는 폐수는 여러가지 이유에서 혐기성 처리가 어려웠다. 그러나 현재는 혐기 발효대상 처리수로서의 가능성이 가장 큰 폐수중의 하나가 되었다. 제지 펄프 공장폐수의 혐기적 발효에 관해서는 아황산 펄프법에 의한 용해펄프 공장의 폐수처리의 실시예가 있으며 이 폐수처리 방법은 에너지 절약의 면에서 볼 때 많은 이점을 가지고 있다. 한편 우리나라의 용해펄프는 전 펄프 생산량중의 작은 부분이고 반면 크래프트 펄프가 다량 생산 되므로 이들 공장으로부터 배출되는 폐수는 현재 호기성 처리에 의존하고 있는 실정이다. 이와같은 호기성처리에 의존할 경우 폐수처리에 많은 문제점이 유발되고 있음은 주지의

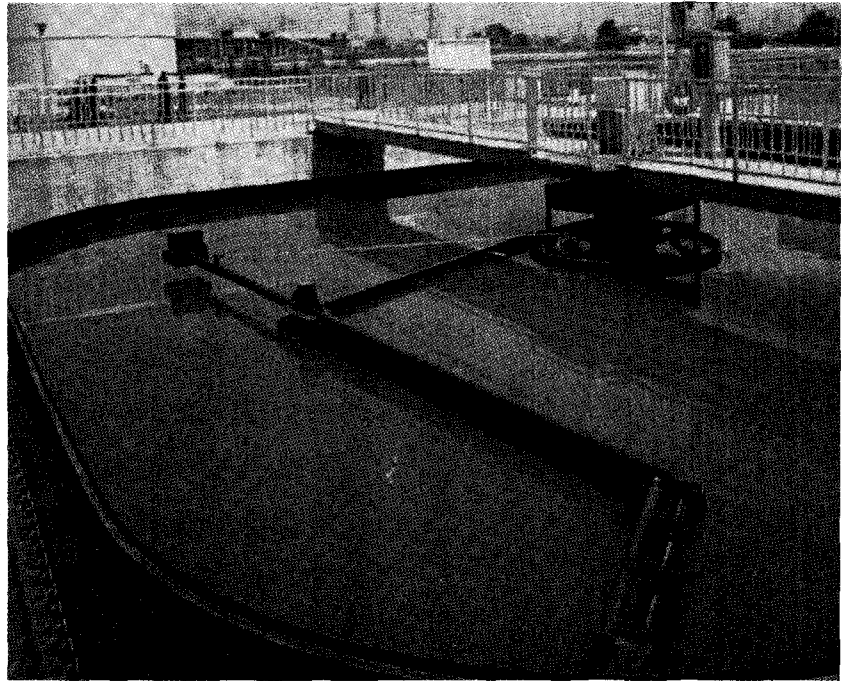
사실이다. 그러나 아직 우리나라는 전기 한 펄프 및 제지 폐수 처리에 혐기적 발효에 의한 폐수 처리를 응용하고 있는 공장은 없다. 이렇게된 직접적인 이유는 메탄발효에 있어 중요한 역할을 하고 있는 메탄 생성세균이 이 폐수에 함유되어 있는 황화물의 영향을 받아서 생육이 어려워지므로 연속적인 메탄발효를 할 수 없기 때문인 것으로 생각된다. 이와같은 문제점이 있음에도 불구하고 제지 및 펄프 공장의 물사용량은 매년 증가하여 폐수처리의 비용은 점점 증가 일로에 있다고 하여도 과언은 아닐것이다. 그러므로 이러한 문제를 해결하기 위해서는 적은 비용으로 폐수를 처리할 수 있는 기술 개발이 시급히 요망되고 있다. 크래프트 펄프 제조 공장으로부터 배출되는 전 폐수를 혼합하면 적어도 유기물 농도가 100-500mg/l 또는 그 이하의 농도를 유지하고 있으나 이것은 전폐수중에 함유한 비율로 보면 5-10%이나 에바퍼레이타 등의 폐수중에는 전 공정에서 배출되는 전유기물 중의 40-90%의 유기물이 함유되어 있다고 말할 수 있다. 만약 고

농도의 유기물을 함유하고 있는 폐수와 저농도의 폐수를 분리하여 혐기적 발효에 의한 폐수처리 방법을 도입한다면 고농도 폐수로부터 에너지를 회수하고 더 나아가서는 전체적인 폐수처리를 원활하게 할 수 있게 될것이다. 이와같은 방법을 적용하면 제지 및 펄프 공장에서 발생하는 혼합폐수의 수처리 비용도 절감되고 방류하는 수질도 많이 개선 할 수 있다.

이 방법은 펄프 및 제지 폐수의 처리 방법으로서 농후한 폐수를 1차 처리한후 에너지를 회수 한다. 이 방법은 우선 공장에서 발생하는 폐수를 전부 한 곳에 모은 다음 처리하는 것과 전혀 다른 개념의 처리 방식이다.

이와같이 고농도의 유기물을 함유한 폐수를 메탄 생성균을 이용하여 효과적으로 혐기적 발효를 할 수 있다면 폐수중에 함유된 유기물로부터 에너지의 회수 및 폐수처리의 비용을 절감할 수 있다. 일반적으로 국내의 펄프 및 제지 공장에서 배출되는 폐수는 비교적 고농도의 유기물을 함유하고 폐수의 수온도 비교적 높은 편이며 이들 중에

함유된 유기물은 주로 메탄올이 주성분이다. 혹은 강한 악취를 유발하는 황화합물 성분을 가지고 있기도 하며 원료 칩에 따라 상당량의 테르펜계의 유분을 함유하고 있는 경우도 있다. 펄프 공장에서 배출되는 폐수중에는 가용성 성분인 메탄올이 함유되어 있는 폐수와 에버퍼레이타에서 고온으로 배출되는 폐수를 혼합시켜 이 폐수를 메탄발효시킬 수 있는 메탄 생성 세균은 구상의 형태를 하고 있는 Methanosarcina속의 세균이라고 생각된다.



## 2. 固定床式 生物反應器에 의한 메탄 醱酵

지금까지의 메탄발효는 일반적으로 메탄화 반응속도가 느리기 때문에 메탄 발효조의 용량이 상당히 커야하고 유기물을 발효시키는데 소요되는 시간이 많이 걸리므로 폐수처리에 이와같은 방법을 도입하는데 경제적인 면에서 볼 때 다소간의 문제가 있었다. 따라서 이와같은 결점을 보완하기 위하여 폐수를 처리하는 발효조중에 존재하는 메탄생성 세균의 밀도를 높이는 방법을 연구하여왔다. 혐기적 처리법의 소화조 혹은 메탄발효를 일으키는 반응기에는 혼합법, 고정상법, 유동상법, 및 슬러지블랑켓법(UASB 법)등이 있다. 이들중 과거에 많이 이용 하였던 혼합법을 제외한 다른 방법은 메탄생성균이나 또는 메탄발

### 고농도의 유기물을 함유한 폐수를 메탄 생성균을 이용해 혐기적 발효를 할 수 있다면 폐수중의 유기물로부터 에너지를 회수함은 물론 폐수처리의 비용도 절감할 수 있다.

효에 이용되는 미생물을 고정된 담체나 유동시킨 담체에 메탄생성세균이 잘 부착 및 고정화될 수 있도록 하거나 혹은 균자체가 펠레트상으로되어 자기 스스로 담체를 형성하는 것은 필수적인 조건중의 하나이다. 메탄생성 세균중에도 Methanotrix, Methanobacterium, 및 Methanomicr-

obium 등과 같이 필라멘트를 형성하는 간균은 담체에 부착하기 쉽고 또한 담체로부터 박리하기 어렵기때문에 메탄 생성균은 활성이 강한 담체를 만들 수 있다. 그러나 K.P 에버퍼레이타 계의 폐액을 메탄 발효 할 수 있는 균은 대상폐수가 고온에서 배출되고 함유된 유기물의 주성분이 메탄올 이기때문에 구형의 형태를 가지고있는 Methanosarcina속의 메탄 생성균이라고 말할 수 있다. 이 세균은 그 형태적 특성이 구형이므로 담체에 부착하기 어렵다. 일반적으로 생각할 수 있는 고정상 담체나 유동상 담체를 이용할 경우에도 고농도로 세균의 농도를 유지하지 않고 침강성이 양호한 입상슬러지를 형성하기 어렵다고 생각된다. 이와같이 구상의 형태를 가지고 있는 메탄 생성세균을 생

물반응기에 적용하려면 담체에 부착시키는 일은 대단히 어렵기 때문에 그 자체를 담체내부에 넣는 방식중의 하나인 고정화방식을 이용하는 것이 바람직하다. 그렇게 하므로써 구형의 메탄 생성세균은 고정상법 생물반응기에 이용할 수 있다. 고정상법은 1960년대에 McCarthy 와 Young등에 의해서 연구가 진행되었으나 이들이 사용한 담체는 석영이나 돌등을 파쇄한 것을 이용하였으므로 생물반응기내의 공극률은 45% 정도에 머물렀다. 이와같은 반응기를 연속적으로 운전할 경우 처리 효율은 더욱 감소하였으므로 문제가 되었다. 그러므로 그후에 많은 인공 담체가 출현하였으나 공극률은 증가하였으며 세균자체를 부착시킬 수 있는 담체의 종류는 얼마되지 않았다.

### 3. 메탄 醱酵을 沮害하는 物質

메탄 발효에 있어 황화합물의 영향은 황화물 농도로서 50ppm 이하인 경우에는 발효를 촉진하나 100ppm 이상이 되면 장기적인 운전은 불가능하게 된다. 이와같은 메탄 발효의 원인을 조사하던중 K.P 에바퍼레이타 농축폐수를 한외여과로 여별하여 보니 크립상의 유상물질중에 메탄 발효균의 생육저해 물질이 함유되어있음을 발견하였다. 메탄 발효가 잘 진행되고있는 생물반응기에 이 유상물질을 첨가해보니 메탄가스의 발생이 중

**새로운 방식의  
공정 혐기성 처리 중  
UASB법은  
침강성이 뛰어난  
입상 슬러지를 형성해  
고농도의 생물량을  
유지하는 메탄발효  
생물반응기로서  
주목받고 있다.**

지되었다. 이와같이 에바퍼레이타 농축폐수중에 용해 또는 에멀전화하여 존재하는 유상 물질이 메탄 발효 저해물질이라고 생각된다. 이 유상물질을 G-C-MASS로 분석하여 조사하여 본 결과 많은 종류의 테르펜이나 시스키테르펜 및 이러한 종류의 알코올류임을 알 수 있었다. 이와같이 메탄 발효를 저해하는 물질로서는 폐수중에 포함된 황화물외에 테르펜계의 유상 물질이 있음을 새롭게 알게 되었다.

### 4. 새로운 廢水處理 方法의 提案

상향류 슬러지 블랑킷법 (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket 약칭 UASB 라고한다)은 반응기내에 접촉재, 충전재, 유동입자 등의 생물막 부착담체를 이

용하지않고 오니 생물 자신이 응집 및 집괴기능을 이용하여 침강성이 우수한 입상슬러지를 형성시켜 고농도의 생물량을 반응기내에 유지시키면 일종의 자기고정화 방식에의한 메탄 발효를 일으키게하는 반응기를 말한다. 일반적으로 COD 1 톤을 제거하기 위해서는 활성오니공법에서는 포기하는데 약 1,000KWh의 전력이 필요하고 400-600kg의 잉여오니를 생산하게 된다. 이에비해 혐기성처리에서는  $1.1 \times 10^7$  Btu의 메탄에너지를 회수할 수 있고 생성되는 슬러지도 30-150kg 정도 발생한다. 그러므로 이와같은 방식으로 유기물을 제거하는 것은 기본적으로 경제적이라고 할 수 있다. 그러나 종래의 혐기성 처리 기술은 유기물의 용적부하 0.5-2.5kg COD/m<sup>3</sup>.d, 체류시간이 10-30일 소요되며, 용적효율, 처리효율의 측면에서 볼 때 경제적인 처리 방법이라고 말할 수는 없으나 하수오니, 축산폐기물, 농후한 농도를 가진 유기물의 처리에 이용되었다. 이와같은 방법은 주로 혐기성소화 프로세스의 주역을 담당하고 있는 초산화 메탄균의 증식속도가 작고 메탄균의 위쉬아웃을 충분히 막을 수 있는 생물반응기를 고안하지 못하였기때문에 오니체류시간이 짧은데 단점이 있었다. 그러나 최근 10여년간에 액체류시간과 독립적으로 오니체류시간을 제어하여 고농도의 생물량을 반응기내에 유지하

여 고용적 부하를 감당 할 수 있는 새로운 방식의 혐기성 처리 공정이 구미를 중심으로하여 활발하게 개발되고 있을 뿐 만 아니라 처리 대상폐수의 범위도 점진적으로 확대되어 가고있는 실정이다. 이러한 새로운 방식의 균체고정화 유지 방식에 관한 것을 정리하여 표-1에 요약 정리하였다.

고정상(상향류 및 하강류 포함), 유동상(팽윤상 포함) 및 UASB법이 대개는 산업 폐수를 처리 대상으로하여 실용화단계에 들어갔으며 다방면에서 그 성능을 인정받고 있다. 상기한 반응기중에서도 그 성능이 월등하다고 인정을 받고 있는 UASB는 침강성이 뛰어난 입상 슬러지를 형성하여 고농도의 생물량을 유지하는 메탄 발효 생물반응기로서 주목되고 있다.

이와같은 UASB 방식을 고지 펄프 폐수처리에 적용하였던 예를 소개하고자한다. 이 경우 폐수의 COD는 1,000ppm(제지 생산량 1톤당 청수 20톤)에서부터 15,000ppm-30,000ppm(제지 생산량 1톤당 청수 1.5톤)이고 펄프 폐수의 수온은 30-40°C이었다. 이와같은 특성을 가지고 있는 폐수를 UASB 방식과 혐기성 고정상법으로 처리한 결과를 비교, 요약정리하여 표-2에 제시하였다.

## 5. 結論

현재 국내의 폐수처리 방식은 환경관리인. 1991. 2

표-2 UASB법과 혐기성 고정상법의 특성비교

항 목	UASB 법	혐기성 고정상 법
균체고정방식	입상 자기고정화오니	충진재 부착오니
균체농도(mg/l)	50,000-100,000	>20,000
허용유기물 부하량(kg.COD/m <sup>3</sup> .D)	5-30	1-10(상향류) 5-15(하향류)
COD 제거율(%)	85-95	80-95(상향류) 75-88(하향류)
충진재의 필요성	불필요	필요
허용유입 SS(mg/l)	유입 COD의 1/5-1/10의 SS이상인 경우에는 침전지 등에 의한 SS제거가 필요하다	원칙적으로 불가·전처리에 의하여 제거가 필요
반응기 폐색	입상오니가 유동성이 있으므로 폐색의 위험성은 없음	충진재를 사용하므로 폐색 트러블 불가 피함
반응기내의 편류발생	균일분산 유입장치 및 고효율 기고액 분리장치의 채용에 따라 편류의 발생은 없다	충진재 및 부착오니의 저항에 의하여 편류가 발생하기 쉽다
독성물질 유입시의 대응능력	균체는 입상으로 자기고정화되어 있으므로 비중도 크기 때문에 독성물질 유입시 활성저하	균체가 충진재에 부착하여 있는 점은 UASB법과 다르나 독성물질 유입시의 활성저하는 UASB법과 동일

**활성오니방식은 국내폐수처리의 대명사가 되어 있지만, 최근 혐기성 처리기술도 에너지 절약 및 에너지 회수 측면에서 그 반응속도를 증가시키는 연구가 진행되어 새로운 폐수처리 기술로서 주목을 받고 있다.**

사회적인 환경에 따라 활성오니 방식의 폐수처리가 국내의 폐수처리 방식의 대명사가 되어있음은 주지의 사실이다. 그러나 이러한 폐수처리의 시설도 공장의 역사에 따라 또는 처리수 기준치의 변화에 따라 점차적으로 대형화 및 고도 처리화되고 있는 것이 현실이다.

최근 혐기성처리기술도 에너

표-1 새로운 메탄발효 반응기의 균체고정화 유지방식

구 분	반응기의 종류
균체부착 고정상충진물에 부착	상향류혐기성 고정상(AF) 하향류혐기성 고정상(DSFF)
유동상입상체에 부착	유동상 반응기(FB) 팽윤상 반응기(AAFEB) 혐기성가스리프트 반응기(AGLA)
균체 집괴 형성	혐기성 배출반응기(ABF) 상향류 혐기성 고정상(AF) 상향류슬러지 불량계(UASB)
기타	고정화 미생물 시스템 막분리(UF, MF막)반응기

지 절약 및 에너지 회수 측면에서 그 반응속도를 증가시키는 연구가 진행되어 새로운 폐수처리 기술로서 주목을 받고 있다. 특히 구미 선진 각국에서 폐수처리의 새로운 기술로 좋은 평가를 받고 있는 UASB법이 국내의 폐수처리에 적용할 수 있도록 많은 연구가 이루어 지기를 바라는 마음 가득 할 뿐이다.