

Acetaldehyde廢水の 活性汚泥法에 의한 基質除去條件

金英一 · 金斗熙

慶北大學校 保健大學院

Substrate Removal Condition in Activated Sludge Process of Wastewater from Acetaldehyde Manufacturing Plant

Young Il Kim · Doohee Kim

Graduate School of Public Health, Kyungpook National University, Taegu, Korea

Abstract

This study is conducted to investigate treatability by activated sludge process for wastewater from acetaldehyde manufacturing plant. The optimum hydraulic retention time in aeration tank for removal of high strength substrate were measured. The removal efficiency were checked out by hydraulic retention time : 35hr., 40hr. and 45hr., respectively.

COD_{Cr} like substances were removed in all hydraulic retention time zone directed for efficiency, but non-biodegradable substances were remained.

COD_{Cr} biomass loading was 0.81kg COD_{Cr}/kgMLVSS · day at 35hr. of retention time, 0.34 kgCOD_{Cr}/kg MLVSS · day at 40hr., and 0.19kgCOD_{Cr}/kgMLVSS · day at 45hr. And the mean COD_{Cr} removal efficiency was 65.5%, 81.6% and 83.0%, respectively. And also COD_{Cr} volume loading was 1.01kgCOD_{Cr}/m³ · day, 0.87kgCOD_{Cr}/m³ · day, and 0.79kgCOD_{Cr}/m³ · day, respectively.

The basic design parameter obtained is as fallows.

The value of Specific substrate removal rate coefficient (k), Yield coefficient(Y) and Decay coefficient(k_d) was 0.0013day⁻¹, 0.505kgMLVSS/kgCOD_{Cr} and 0.040day⁻¹, respectively.

I. 서 론

산업의 고도성장으로 인해 날로 그 조성이 다양해지고 있는 폐수의 방류로 인한 하천, 항만, 호소 등에 다량의 유기물이 잔존하게 되고, 이로 인한 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되고 있다.

이러한 폐수의 처리방법으로는 물리적, 화학적 및 생물학적 방법 등이 있는데 유기성 폐수인 식품가공, 의약품, 농약, 비료, 석유화학, 섬유 및 염색공업 등의 처리에는 생물학적 방법이 주로 이용되고 있다(福岡誠一 등, 1965).

이들 중 석유화학공장폐수는 현탁물질이 적고 수용성 기질(substrate)과 휘발성 물질이 많으며, 毒性 유기화합물을 함유하고 pH가 산성 또는 알칼리성을 나타내는데(中鹽眞喜夫, 1976), 이런 특성을 가진 석유화학공장폐수 중 에틸렌을 원료로 하여 아세트알데히드를 제조하는 공장에서 에틸렌 산화시 촉매인 염화물과 알데히드의 부가적인 반응으로 인한 부식성이 강하고 독성이 강한 모노 및 디클로로 알데히드류가 부산물로 생성된다.

이들 부산물을 함유하는 폐액(폐수)은 주

로 소각처리법을 이용하여 처리되어 왔다. 그러나 이 방법에 의해 처리할 경우 처리비용이 많이 들뿐 아니라 대기오염물질이 발생하기 때문에 미국과 일본에서는 이미 소각처리법 대신에 생물학적인 방법으로 처리하고 있다(三上榮一 등, 1968).

생물학적 폐수 처리방법중 활성오니법은 생활하수 및 공장폐수 등의 처리방법으로 가장 널리 이용되고 있으며 아세트알데히드 생산공장 폐수를 생물학적으로 처리하기 위해서는 폐수를 회석하거나 pH를 중화시켜야 하는 등 전처리 과정을 거친 후 이들 성분을 분해시킬 수 있는 활성 미생물을 이용하는 것이 바람직하다.

따라서, 본 연구에서는 아세트알데히드 폐수를 활성오니법으로 처리할 때 폭기조에서의 유기물 제거를 위해 최적의 체류시간을 파악하고 이에 따른 설계 파라메타를 결정하여 활성오니법의 처리효과를 검토하고자 한다.

II. 재료 및 방법

실험에 사용한 시료는 울산시 석유화학단지 내의 아세트알데히드생산공장에서 발

표 1. GC operation conditions for the analysis of wastewater

Instrument	Hewlett packard 5890/9153C
Column	HP 17(Crosslinked 50% ph Me Silicone) 10m×0.53mm×2.0μm film thickness
Detector	Flame ionization detector oven temp. 40°C→200°C
Injection temp.	180°C
Detector temp.	200°C
Carrier gas (He)	38ml/min

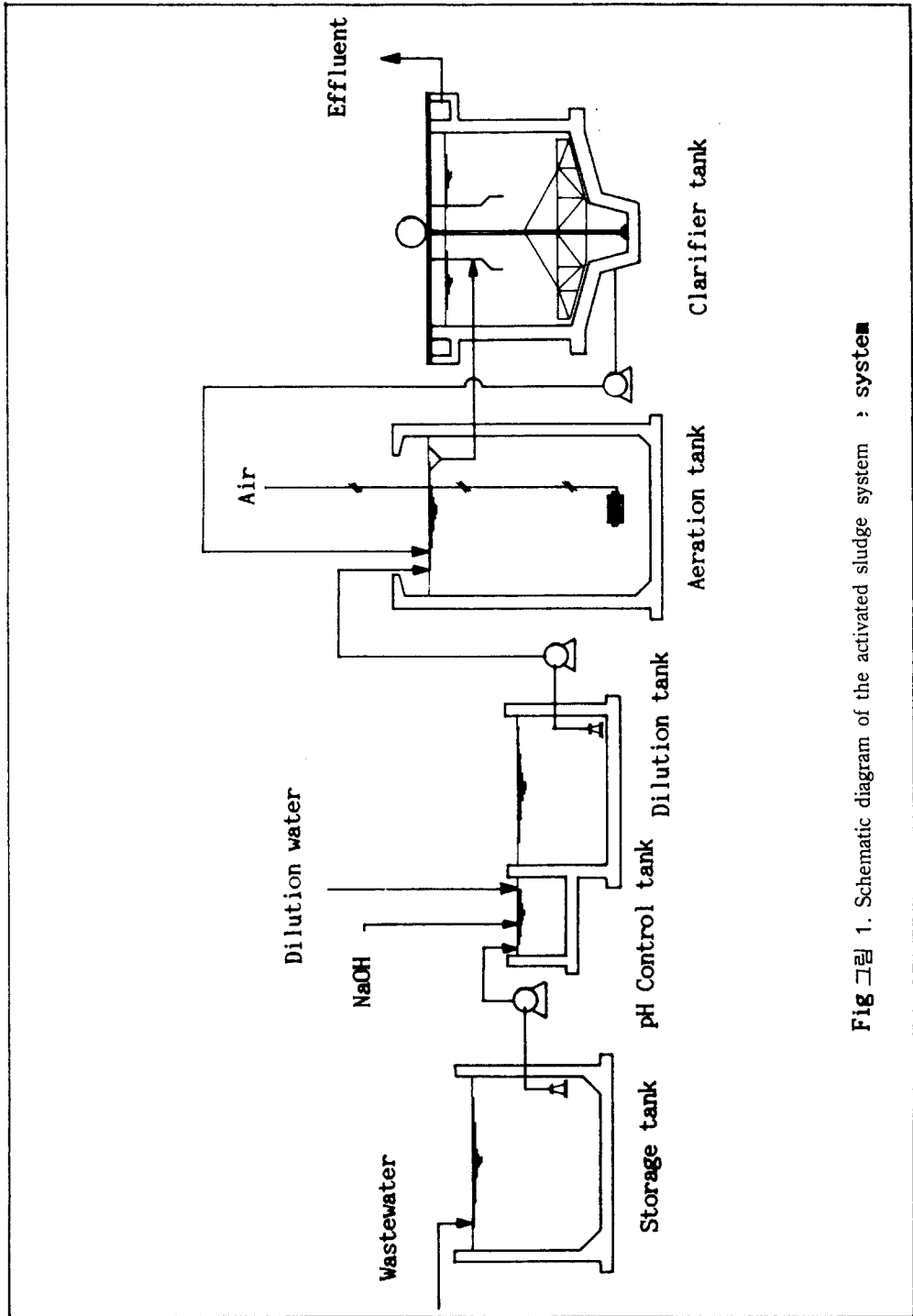


Fig 그림 1. Schematic diagram of the activated sludge system : system

생하는 폐수를 사용하였다. gas chromatography 를 사용하여 원폐수의 성분을 분석하였고, 이때 분석조건은 표 1 과 같다.

원폐수의 수질은 약 BOD₅ 7,000mg/l, CO D_{Mn} 6,000mg/l 그리고 COD_{Cr} 15,000mg/l 정도이고 pH 2.8 로 나타났다. 원폐수내의 유기물질 농도가 매우 높아서 10 배 희석하여 폭기조에 주입하였다. 이때 폭기조의 유입 평균 수질은 각 항목별로 BOD₅ 710mg/l, COD_{Mn} 810mg/l, COD_{Cr} 1,470mg/l 였으며, NaOH 로 pH 를 평균 7 로 조정하였다.

본 실험에 사용한 활성오니 폭기조의 용량은 2m³로 제작하였고, 폭기조와 침전조는 서로 완전 분리시켰으며, 그 처리계통도는 그림 1 과 같다.

폭기조에는 공기주입장치를 설치하고 전압조절장치를 부착하여 공기량을 조절하였다. 활성오니반응조는 1 개조를 설치하여 체류시간(hydraulic retention time, HRT)을 각각 35, 40 및 45 시간으로 실험하였으며 반응조의 미생물은 대구 남천 폐수처리장의 오니를 4 주간 순양하여 정상상태까지 운전 후 실험하였다.

반응조내의 용존산소(dissolved oxygen, DO)의 농도는 3.0~5.7mg/l 로 유지하였으며, 정상상태의 도달여부는 MLVSS(mixed liquor volatile suspended solid, mg/l)농도와 유출수의 COD_{Cr}변화폭이 가장 작을 때를 기준으로 하여 각 체류시간별로 매일 17회씩 수질을 분석하여 15 일간의 실험을 행하였다. 비기질제거속도 q(제거된 kgCOD_{Cr}/kg MLVSS · day)는 체류시간별 실험의 평균값을 이용하여 계산하였으며, 수질분석방법은 표 2 와 같다.

III. 성 적

1. 수질특성

아세트알데히드 생산공장 폐수중에 함유된 유기물을 gas chromatography 로 분석한 결과는 표 3 과 같이 폐수 성분은 아세트알데히드 0.667%, 디클로로알데히드 0.680% 와 기타 0.098% 를 제외하면 H₂O 가 98.555 % 이었다.

활성오니법에 의한 처리실험은 1 개의 활성오니 반응조에 의해 수행하였으며, 각 반응조의 운전특성과 각 체류시간별 유입수와 유출수의 COD_{Cr}평균 농도와 폭기조의 운전 조건은 표 4 와 같다.

표 2. Analytical methods(AWWA WPCF, 1990) and instruments

Items	Methods and instruments
BOD ₅	Dilution method
COD _{Cr}	Potassium dichromate method
COD _{Mn}	Permanganate method
SS	Total suspended solid (103~105°C, 1hr.)
VSS	Volatile suspended solid (550°C, 1hr.)
pH	pH meter(HANNA HI 8424)
DO	DO meter(WC-DO-1B)

표 3. Concentration of compounds in the wastewater

Compound	Concentration
CH ₃ COOH	0.667%
Dichloro Acetaldehyde	0.680
Other	0.098
Water	98.555

표 4. Summary of steady data for the experiment

Parameters	Unit	Aeration time (hrs.)		
		35	40	45
Biomass loading	kgCOD _{Cr} /kgMLVSS·day	0.81	0.34	0.19
Organic loading	kgCOD _{Cr} /m ³ ·day	1.01	0.87	0.79
MLVSS	mg/l	1,260	2,530	4,040
Sludge volume index		71	73	39
Dessolved oxygen	mg/l	4.1	3.5	5.3
Influent concentration (settled)	mgCOD _{Cr} /l	1,472	1,457	1,473
Effluent concentration	mgCOD _{Cr} /l	505	268	249
Removal	%	65.5	81.6	83.0

각 체류시간별 pH는 35hr.에서 8.0~9.2, 40hr.과 45hr.은 6.2~7.8의 범위로 운전하였다. 각 체류시간별 MLVSS(mixed liquor volatile suspended solid, mg/l)는 그림 2에서와 같이 35hr.에서 1,130~1,350mg/l, 40hr.에서 2,410~2,690mg/l, 45hr.에서 3,840~4,260mg/l로 운전하였다. 또한 sludge 반송률은 체류시간 35hr., 40hr.일 때는 30~50% 정도 유지하였으나, 45hr.에서는 미생물 농도를 높여서 제거율을 향상시키기 위해 약 80% 이상으로 실험하였다.

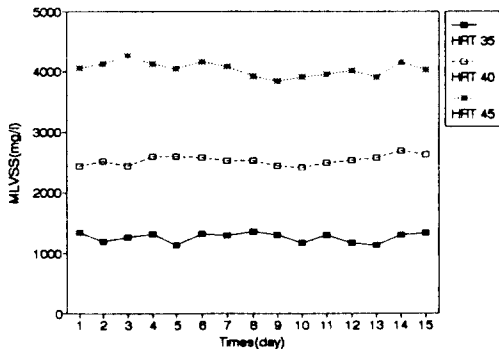


그림 2. Each days variation of mixed liquor volatile suspended solid by hydraulic retention time in activated sludge process

폭기조내 체류시간에 따른 DO 농도는 35 hr.에서 3.7~4.4mg/l, 40hr.에서 3.0~4.2mg/l, 그리고 45hr.일 경우 5.7~4.9mg/l로 그림 3과 같이 유지하였다.

슬러지 용량지수(sludge volume index, SVI)는 그림 4와 같이 35hr.에서 63.3~80.4의 범위를, 40hr.에서 64.6~80.1, 그리고 45 hr.에서 35.1~42.9의 범위로 나타났다.

2. 유기물 제거 효율

가. 체류시간별 유기물 제거효율

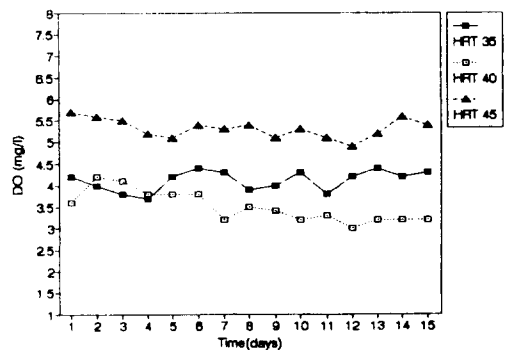


그림 3. Each days variation of dissolved oxygen in activated sludge process

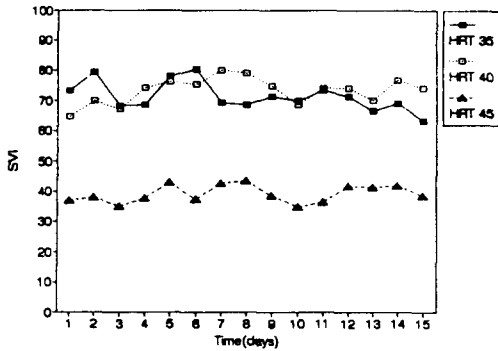


그림 4. Each days variation of sludge volume index in activated sludge process

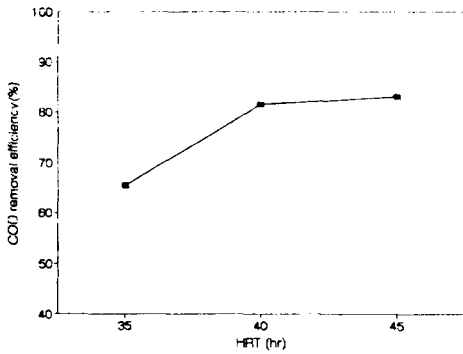


그림 5. Organic removal effect by aeration time variation

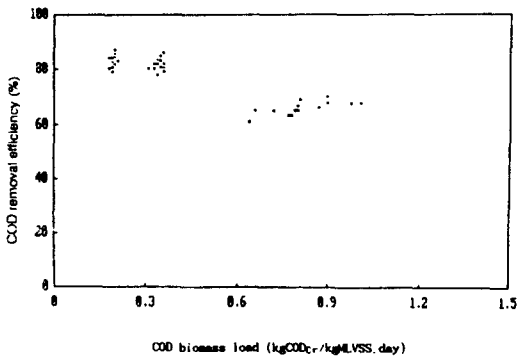


그림 6. COD_{Cr} removal effect by F/M(food microbe) ratio variation

폭기시간에 따른 유기물 제거효율은 그림 6 과 같다.

그림 5 에서 COD_{Cr}의 각 체류시간별 평균 제거효율은 35hr.에서 65.5%, 40hr.에서 81.6%, 45hr.에서 83.0%로 나타났다.

나. 부하변화에 따른 유기물 제거효율

1) 유기물-오니 부하

COD_{Cr} 오니 부하 변동에 따른 COD_{Cr} 제거율은 그림 6 에서 나타난 바와 같다. 정상 상태 실험기간 동안의 COD_{Cr} 오니 부하는 0.19~0.81kgCOC_{Cr}/kgMLVSS · day 로 유지하였다.

2) 유기물 용적 부하

COD_{Cr}제거율은 그림 7 에서와 같이 정상 상태 실험기간 동안의 COD_{Cr} 용적부하는 0.79~1.01kgCOD_{Cr}/m³ · day 의 범위로 나타났으며, 평균 COD_{Cr} 제거율은 76.7%의 제거율을 얻었다.

3. 동력학 계수

가. 기질제거속도상수

정상 상태의 각 체류시간별 평균 실험 결

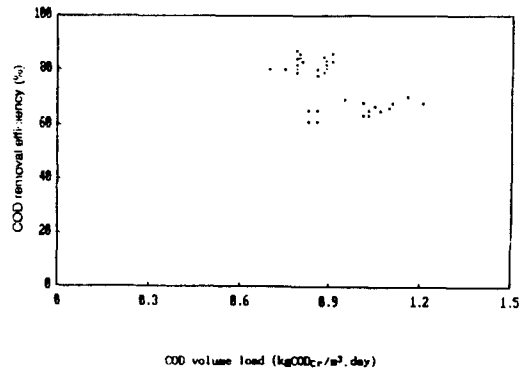


그림 7. COD_{Cr} removal effect by applied COD_{Cr} volume load variation in activated sludge process

과인 표 5에서 비기질 제거속도 q (specific substrate removal rate, $\text{kgCOD}_{\text{Cr}} \text{ removal/ kgMLVSS} \cdot \text{day}$)를 아래식으로부터 구할 수 있으며, 이를 도식화하여 기질제거속도상수 $k(\text{day}^{-1})$ 를 구할 수 있다(Ramalho, 1977).

$$q = \frac{(S_o - S_e)}{X_v \cdot a \cdot t} = k \cdot S_e \quad (1)$$

여기서

- q : 비기질제거속도 ($\text{kgCOD}_{\text{Cr}} \text{ removal/ kgMLVSS} \cdot \text{day}$)
- S_o : 유입수의 기질농도 ($\text{mgCOD}_{\text{Cr}}/\text{l}$)
- S_e : 유출수의 기질농도 ($\text{mgCOD}_{\text{Cr}}/\text{l}$)
- $X_v \cdot a$: 반응조내의 MLVSS ($\text{mgMLVSS}/\text{l}$)
- t : 반응조내 체류시간(hr.)
- k : 기질제거속도상수(day^{-1})

체류시간별 평균 실험결과를 그림 8과 같이 도식화하면 기질 제거속도 상수 k 는 0.0013day^{-1} 이고, 이때 상관계수는 0.97 이었다.

나. 미생물 계수

정상상태의 실험결과를 이용하여 미생물 합성계수 Y 와 내생호흡계수 k_d 는 아래식으로부터 도식적으로 구할 수 있다(Lawence와 McCarty, 1979).

$$\mu = \frac{1}{\theta_c} = Y \cdot q - k_d \quad (2)$$

여기서

- μ : 비성장속도(day^{-1})

θ_c : 오니일령(sludge retention time, day)

Y : 미생물 합성계수($\text{kg MLVSS yield/kg COD}_{\text{Cr}}$)

k_d : 내생호흡계수(day^{-1})

q : 비기질제거속도($\text{kgCOD}_{\text{Cr}} \text{ removal/kgMLVSS} \cdot \text{day}$)

표 6에서의 Y 와 k_d 를 산출하기 위한 체류시간별 평균 실험 결과로서, 그림 9와 같이 비기질제거속도 q 와 미생물의 비성장속도 μ 에 대한 상관관계를 나타내어 미생물합성계수 Y 는 0.505를, 내생호흡계수 k_d 는 0.040day^{-1} 의 값을 구하였다. 이때 상관계수는 0.98 이었다.

표 5. Experimental results by hydraulic retention time variation(as COD_{Cr})

HRT hr.	S_o mg/l	S_e mg/l	MLVSS mg/l	q day^{-1}
35	1,473	504	1,257	0.53
40	1,457	267	2,532	0.28
45	1,473	249	4,041	0.16

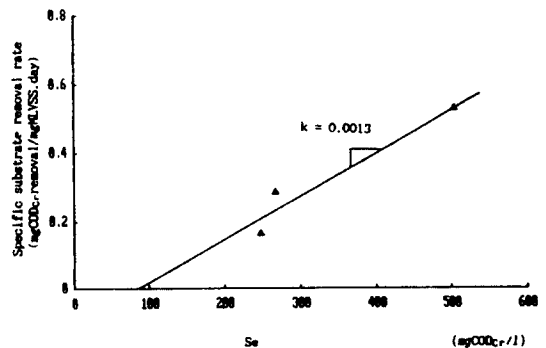


그림 8. Response of specific substrate removal rate to effluent COD_{Cr} concentration for activated sludge process

표 6. Y and k_d calculated by experimental results

HRT	SRT	μ	q
hr.	day	day ⁻¹	day ⁻¹
35	4.5	0.222	0.53
40	8.4	0.119	0.28
45	34.5	0.029	0.16

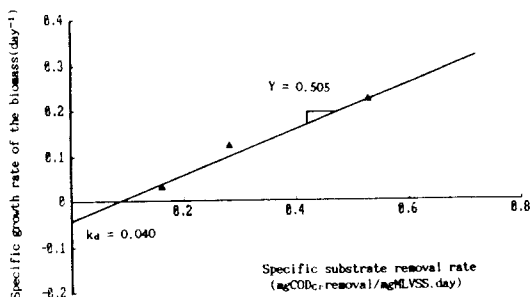


그림 9. Response of the inverse of SRT to specific substrate removal rate for activated sludge process.

IV. 고 찰

반응조의 수리학적 체류시간(HRT)에 따른 평균 COD_{Cr} 제거율은 35hr.에서 65.5%, 40hr.에서 81.6%, 그리고 45hr.에서 83.0%로 나타나 체류시간의 증가에 따라 유기물 제거율은 향상되는 것으로 나타났다.

COD_{Cr} -오니 부하는 0.19~0.81kg COD_{Cr} /kg MLVSS · day로서 일반적인 오니부하 0.2~0.4kgBOD/kgMLVSS · day(Larry와 Clifford, 1980)와 비교할 경우 변화폭이 크게 나타났으며 이는 각 체류시간별로 미생물 농도가 다르기 때문이다.

COD_{Cr} -용적부하도 0.79~1.01kg COD_{Cr} /m³ · day로 일반적인 용적부하 0.3~0.6kg

BOD/m³ · day(Larry와 Clifford, 1980)에 비해 약 2배정도 더 높은 값을 나타내었다.

유기물 제거효과 외에 미생물상과 슬러지의 침강성도 양호하였다. F/M비(food microbe ratio, F/M) 변화에 따른 COD_{Cr} 제거율은 F/M비의 감소에 따라 유기물 제거효과는 증가하는 것으로 나타났다.

폭기조내의 MLSS에 대한 MLVSS의 비는 0.75~0.84의 범위로 평균 0.80으로서 전체 SS 중 80%가 휘발성 고형물, 즉 Biomass인 것으로 추정된다(조광명과 최의소, 1987). 또한 침전조의 오니침강성을 결정하는 중요한자인 SVI는 일반적으로 약 30~150 정도가 적당하며(Ramalho, 1983). 이 값을 초과할 경우 슬러지의 bulking 현상을 초래하여 양질의 유출수를 얻을 수 없는 것으로 보고되었으며(Ramalho, 1983), 본 실험기간 동안 SVI 값은 평균 71, 73 및 39로 나타나 슬러지의 bulking 현상은 발견되지 않았다.

본 실험결과에서 나타난 유출수 COD_{Cr} 값은 HRT 35hr.일 때 504mg/l(65.5%), 40hr.일 때 267mg/l(81.6%), 45hr.일 때 249mg/l(83.0%)로서 본 시료의 COD_{Cr} 값과 COD_{Mn} 값의 비가 2.5:1인 것을 고려할 때, 폐수 배출 허용기준(환경처, 1991)은 CPD_{Mn} 150mg/l로서 반응조내의 체류시간을 40hr. 이상으로 유지하여야 기대하는 처리효과를 거둘 것으로 나타났다.

또한 본 연구결과에서 동력학 계수 중 기질 제거속도상수 k 는 0.0013day⁻¹을, 미생물 합성계수 Y 는 0.505, 내생호흡계수 k_d 는 0.040day⁻¹로 조사되었다.

그림 9에서 직선이 원점을 지나지 않는

것은 분해 불가능한 물질 즉 잔여 COD(non-degradable, NBDCOD)의 영향으로 사료된다(Larry와 Clifford, 1980). X 절편의 88mg/l를 제외하고 나머지는 분해가능한 COD_c 성분이다.

다음의 연구자들이 기질을 COD_c로 했을 때의 결과를 고찰해 보면, Mynhier와 Grady(1975)가 제시한 폴리에스터 섬유폐수에서 미생물 합성계수 Y는 0.69, 내생호흡계수 k_d 는 0.040day⁻¹와 William(1973)은 직물, 폴리에스터 염색폐수에서 미생물합성계수 Y는 0.32, 내생호흡계수 k_d 는 0.050 day⁻¹로 보고되었으며, Chudoba 등(1989)은 methanol 성분 폐수에서 미생물합성계수 Y는 0.36, 내생호흡계수 k_d 는 0.03day⁻¹로 보고되었다.

따라서 본 연구결과의 동력학적계수는 Mynhier와 Grady(1975), William(1973)과 Chudoba 등(1989)의 연구와 일치하는 것을 알 수 있다.

V. 요 약

아세트알데히드 생산공장에서 발생하는 폐수 중 고농도의 유기물질을 제거하기 위하여 활성오니법에 의한 폭기조내에서의 체류시간에 따른 유기물질 제거효과를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 다만 폭기조내의 체류시간은 35, 40 및 45 시간별로 관찰하였다.

분해가능한 COD 성분 물질은 제거되었으나, 난분해성물질은 잔류되었다.

COD_c-오니부하는 반응조의 체류시간 35 hr., 40hr. 및 45hr.에 따라 각각 0.81kg

COD_c/kgMLVSS · day, 0.34kgCOD_c/kgMLVSS · day 및 0.19kgCOD_c/kgMLVSS · day 였고, 이때 평균 제거율은 각각 65.5%, 81.6% 및 83.0%로 나타났다.

또한, COD_c-용적부하는 각각 1.01kg COD_c/m³/day, 0.87kgCOD_c/m³ · day 및 0.79 kgCOD_c/m³ · day로 유지하였다.

이상의 결과로 다음과 같은 설계 파라메타를 얻었다. 기질제거속도상수 K와 미생물 합성계수 Y 그리고 내생호흡계수 k_d 의 값은 각각 0.0013day⁻¹, 0.505kgMLVSS/kgCOD_c, 그리고 0.04day⁻¹로 조사되었다.

참고문헌

- 福岡誠一, 江勝穂積, 小野英男: 特殊産業廢水の微生物處理に關する研究, 第1報. ヘノール性工場廢水の活性汚泥法, 醱酵研究所報告, 28: 107-116, 1965.
- 三上榮一, 福岡誠一, 尹勝潤二, 小野英男: 特殊産業廢水の微生物處理に關する研究, 第8報, 石油化學工場廢水について, 醱酵研究所報告, 1868, pp. 41-49.
- 井出哲夫: 水處理工學, 技報堂出版, 東京, 1976, pp. 207-216.
- 조광명, 최의소: 환경공학, 청문각, 서울, 1987, 쪽 188-200.
- 조영일, 정연규, 정팔진, 양병수, 오영민, 이수구, 이철희, 신성의: 폐수처리 공학, 동화기술, 서울 1987, 쪽 415-562.
- 中鹽眞喜夫: 廢水の活性汚泥處理, 恒星社厚生閣版, 東京, 1976, pp. 105-120.
- 환경처: 수질환경보전법, 1991.
- 황태구: 활성오니-오존산화공정에 의한 석

- 탄화화폐수의 처리에 관한 연구, 박사학위 논문, 영남대학교 대학원, 1988, 쪽 1-101.
- Adams CE, Eckenfelder WW, Hovious JC : A kinetic model for design of completely-mixed activated sludge treating variable-strength industrial wastewaters, *Water Research*, 9 : 37-42, 1975.
- AWWA WPCF : Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed., 1990.
- Chudoba J, Albokova J, Cech JS : Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms responsible for degradation of Xenobiotics, *Water Research*, 23(11) : 1431-1438, 1989.
- David Jenkins and Walter E Garrison : Control of activated sludge by mean cell residence time, *Journal WPCF*, 40(11) : 1905-1919, 1968.
- Domey WR : Design parameters and performance of biological systems for textile plant effluents, proceeding of the industrial waste conference purdue university, Ann Arbor Science, 28 : 438-446, 1973.
- Larry DB, Clifford WR : Biological process design for wastewater treatment, PHI, 1980, pp. 210-217.
- Lawrence AW, McCarty PDL : Unified basis for biological treatment design and operation, *J Sant Eng Liv, Proc Am Soc Eng*, 96 : 757, 1979.
- Li CT, Hao OJ, Hsueh KP : Starch waste treatment by the activated sludge system, *Water Research*, 20(10) : 1281-1286, 1986.
- Mynhier MD, Grady CPL Jr : Design graphs for actived sludge process, *Journal of the environmental engineering division, ASCE*, 101 : 829, 1975.
- Orhon D, Soybay S, Tunay O, Artan N : The effect of reactor hydraulics on the performance of activated sludge systems-1, The traditional modelling approach, *Water Research*, 23(12) : 1511-1518, 1989.
- Ramalho RS : Secondary treatment, The activated sludge process, *Introduction to Wastewater Treatment Process*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1983, pp. 211.