

피혁공장 폐수의 생물학적 처리에 미치는 영양제의 효과

〈하〉



이수구

(서울산업대학교 환경공학과 교수)

3.3 피혁폐수의 생물학적 처리에 미치는 영양제의 영향

반월 피혁공단 폐수에 대한 생물학적 처리에 있어서 영양제의 효과에 관한 실험은 회분식 반응기 6개를 이용하여 실시하였는데, 각기 다른 영양제를 각 반응기에 주입하여 처리효과가 가장 좋은 영양제를 선정하고자 하였다. 약 3 일간에 걸쳐 일정 시간간격으로 COD(Mn) 농도변화를 측정하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 2일 후의 포기조내의 MLS-S 농도는 5000~6000mg/L 범위로 높은 농도를 나타내고 있었으며, 포기조내의 pH는 증가하는 양상을 나타내기 때문에 1N 황산을 이용하여 pH 7.0으로 조절하였다. 그림에 나타난 바와 같이 영양제를 주입하지 않은 Control 반응기의 경우 포기시간 64시간 정도에서도 처리효율이 40% 이내로 낮은 반면, 복합 영양제를 주입한 경우 처리효율이 크게 향상됨을 알 수 있다. 특히 요소와 인산 만을 주입한 경우에도 미첨가시에 비하여 처리효율이 50% 정도로 높아졌으나, 영양제로서 결정 APM을 주입한 경우 처리효율이 80% 이상으로 가장 높게 나타났으며, 탈불인산, APM, APD 순으로 나타났다. 이

결과로부터 적절한 영양제의 주입으로 피혁폐수의 처리효율을 크게 향상시킬 수 있으며, 영양제의 주입 및 종류에 따라서 처리효율에 미치는 영향이 아주 큰 것을 알 수 있다. 따라서 적절한 영양제의 선택 및 주입으로 피혁폐수의 효과적인 처리를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

COD 분해반응을 1차반응으로

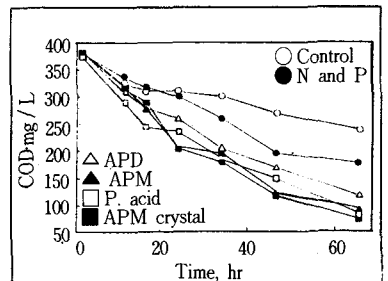


그림 3 The Changes of COD with Time for Different Nutrients for Tannery Wastewater in Batch Reactor.

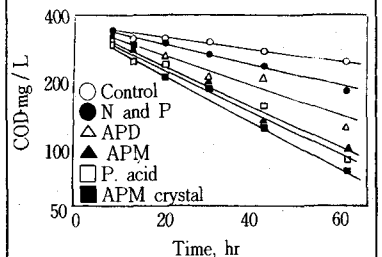


그림 4 The Effects of Nutrients on COD Removal Rate for Tannery Wastewater.

가정하여, 실험결과를 반 log 좌표에 도시해 본 결과, 그림 4에 나타난 바와 같이 직선의 관계를 나타내고 있다. 따라서 반응속도식은 다음과 같이 1차반응으로 해석할 수 있다.

$$-dc / dt = kC \dots\dots\dots (1)$$

$$-\ln(C / C_0) = kt \dots\dots\dots (2)$$

여기서, C_0 및 C 는 반응기내의 초기 및 시간 t 에서의 COD 농도를 나타내며, K 는 반응속도 상수이다. 그림 4의 직선의 기울기로부터 각 영양제에 따른 반응속도 상수 K 를 구할 수 있으며, 그 결과를 COD 제거효율과 함께 표 3에 나타내었다. 반응속도 상수를 비교하여 보면, 결정 APM을 주입한 경우 $k=0.604 \text{ d}^{-1}$ 로서 영양제를 주입하지 않은 Control 반응기 0.168 d^{-1} 에 비하여 3.6배 크게 나타났

다. 이는 영양제 주입으로 반응속도를 3.6배까지 향상시킬 수 있으며, 처리효율의 증가와 아울러 포기조 용량도 감소시킬 수 있을 것

표 3. Comparison of Reaction Rate Constants and Removal Ratio According to the Different Nutrients

Nutrients	Reaction rate constant(d^{-1})	Effluent COD ($t=64\text{hr}/\text{mg/L}$)	Removal ratio (%)
Control	0.168	240	37
N and P	0.270	182	52
APD	0.333	130	66
APM	0.516	93	76
P. acid	0.557	83	78
APM crystal	0.604	73	82

으로 판단된다. 또한 질소와 인만을 주입한 경우에 비해서도 결정 APM을 주입한 경우의 반응 속도 상수가 2.2배 높은 것으로 나타나,

질소 인 이외에도 다른 영양소가 더 필요한 것을 알 수 있다.

또한 포기시간 64시간에 있어서의 처리수의 COD 농도 및 제거효율을 비교하여 보면, Control 반응기의 경우 처리수의 농도가 240mg/L 으로 처리효율이 37% 밖에 되지 않았으나, 영양제로서 결정 APM을 주입한 경우 처리수중의 COD 농도가 73mg/L 으로 처리효

포기시간 64시간에 있어서의 처리수의 COD 농도 및 제거효율을 비교하여 보면, Control 반응기의 경우 처리수의 농도가 240mg/L 으로 처리효율이 37% 밖에 되지 않았으나, 영양제로서 결정 APM을 주입한 경우 처리수중의 COD 농도가 73mg/L 으로 처리효율 82%의 높은 제거효율을 나타내고 있다.

율 82%의 높은 제거효율을 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 피혁폐수의 생물학적 처리에 미치는 영양제의 영향이 아주 큰 것을 알 수 있으며, 최적 영양제는 결정 APM인 것으로 나타났다. 이는 복합영양제에는 미생물 증식에 필요한 각종 영양소가 충분히 함유되어 있기 때문인 것으로 사료되며, 복합 영양제 종류별로 비교하여 보면, 성분상에는 별 차이가 없으나 결정 APM의 경우 불순물 제거 공정 및 결정화 공정을 통하여 제

조된 것으로 용해도가 높고 불순물들이 적기 때문에 처리효율이 높은 것으로 사료된다. 피혁폐수에 부족한 영양소 및 영양제별 처리효과의 차이에 대해서는 계속해서 연구할 예정이다.

3.4 영양제의 최적 주입량 결정

영양제의 종류별 실험결과 결정 APM을 주입하였을 때 가장 처리효율이 좋은 것으로 나타났으므로, 이 영양제에 대해서만 피혁폐수의 생물학적 처리에 소요되는 최적 주입량 결정실험을 행하였다. 결정 APM 1% 용액을 각 반응기에 각각 0, 5, 10, 20, 30, 60, 100mL씩 주입하여 실험하였으며 그에 따른 처리효율에 미치는 영향을 실험하였다. 포기시간에 따른 각 반응기내의 COD 및 BOD 등의 농도를 측정하였으며, 결정 APM 주입량에 따른 COD 실험결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 영양제의 주입량이 증가할수록 처리효율은 증가하였는데, 영양제를 전혀 넣지 않은 Control 반응기에 비해 1% 결정 APM 용액을 5mL의 소량만 넣어도 상당히 좋은 결과를 보이고 있

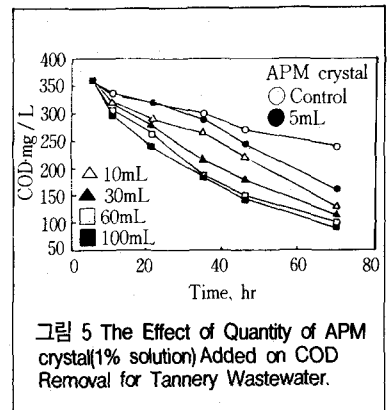


그림 5 The Effect of Quantity of APM crystal(1% solution) Added on COD Removal for Tannery Wastewater.

다. 그러나 주입량이 일정농도 이상 과량으로 주입되면 그 이상은 별로 효과가 없는 것을 알 수 있다. COD(Cr) 및 BOD 실험결과도 비슷한 형태를 나타내었다.

결정 APM 주입에 따른 COD 제거에 있어서, 최적 영양제 주입량을 결정하기 위하여, 결정 APM 주입량에 따른 제거효율의 관계를 그림 6에 나타내었다. 이는 포기시간 35시간, 46시간 및 70시간의 3 경우에 대하여 나타낸 것으로, 주입량에 따른 처리효율은 대체로 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉, 미첨가시에 비하여 소량씩 증가시켜 주입한 결과 처리효율은 급격히 높아지고 있음을 알 수 있다. 그러나 주입량이 30mL 이상인 경우 처리효율은 별로 높아지고 있지

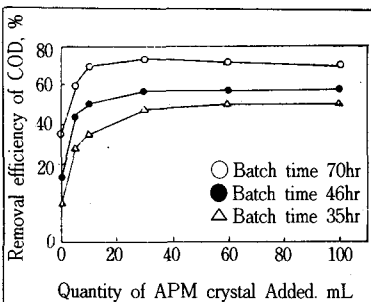


그림 6 The Effect Quantity of APM crystal(1% solution) Added on Removal Efficiency of COD.

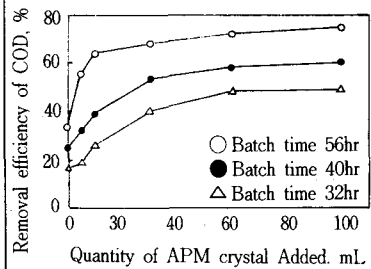


그림 7 The Effect Quantity of APM crystal(1% solution) Added on Removal Efficiency of BOD.

않음을 알 수 있다. 또한 영양제 주입량에 따른 BOD 제거효율의 변화도 그림 7에 나타난 바와 같이 비슷한 경향을 나타내고 있다. 영양제를 과량으로 주입하는 경우 소요되는 약품비의 부담과 함께 처리수 중의 질소 및 인의 농도가 높아지기 때문에 적절하게 주입해야 할 필요성이 있다. 따라서 본 실험 결과로 부터 최적 영양제 주입량

반월 피혁공단 폐수에 대한 회분식 활성 슬러지법에 의한 처리 실험 결과, 영양제 미첨가시에는 포기시간 64시간의 경우 COD 제거효율이 37%에 지나지 않았으나, 질소 및 인을 주입한 경우 52%의 처리 효율을 나타내었고, 복합 영양제인 결정 APM을 주입한 경우에는 82%로서 가장 높은 처리 효율을 나타내었다.

은 1% 결정 APM용액 30mL/L 인 것으로 판단되며, 이는 결정 APM 주입농도로 환산하면 300mg/L에 해당한다.

3.5 연속식 활성 슬러지 공정에서의 처리효과

회분식 생물처리 실험결과, 영양제로는 결정 APM이 가장 좋은 효과를 보였으며, 최적 주입량은 300mg/L로 나타났기 때문에, 이 결과를 이용하여 연속식활성 슬러지법에 의한 피혁폐수의 생물학적

처리실험을 실시하였다. 즉, 2개의 연속식 실험장치를 이용하여 실험하였는데, 하나는 결정 APM 1% 용액을 피혁폐수 1L에 대하여 30mL 비율로 주입하여 실험하였으며, 다른 하나는 영양제를 넣지 않은 Control 반응기로 사용하였다.

연속식 활성슬러지공정 실험에 있어서, 포기조내의 MLSS농도는 2,000~5,000mg/L의 범위에 있으며, 고형물 평균 체류시간 SRT는 약 3일, 수리학적 체류시간은 12시간으로 하여 실험하였다. 측정항목은 pH, COD, BOD 등으로 일정 시간 간격으로 원폐수 및 처리수에 대해 수시로 측정하였으며, BOD 및 COD 실험결과를 그림 8 및 그림 9에 나타내었다. 그림 8에 나타난 바와 같이 원폐수의 BOD는 약 1,200mg/L로 고농도임을 알 수 있다. 처리수의 농도를 비교하여 보면, 영양제를 넣지 않고 운전한 Control 반응기의 BOD농도는 약 360mg/L로 처리효율은 약 70%에 지나지 않았으나, 결정 APM을 주입하여 운전한 경우 처리수의 BOD농도는 100mg/L 내외로서 처리효율은 약 92%를 나타내고 있어 Control 반응기에 비하여 아주 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 그림 9에 나타난 바와 같이 COD의 실험결과도 BOD 실험결과와 마찬가지로 영양제의 주입여부에 따라 큰 차이를 보여 주고 있다. 원폐수의 COD 농도는 약 450mg/L이었으며, 영양제를 넣지 않은 Control 반응기의 처리수 COD 농도는 212mg/L로, 결정 APM을 주입한 경우의 처리수 농도 113mg/L에 비하여

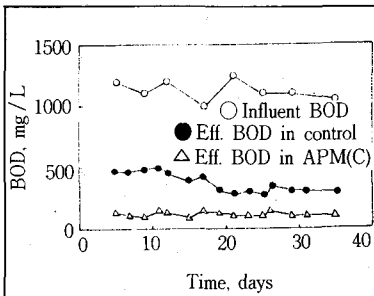


그림 8 The Changes of BOD Concentration With Time in Continuous Activated Sludge Process.

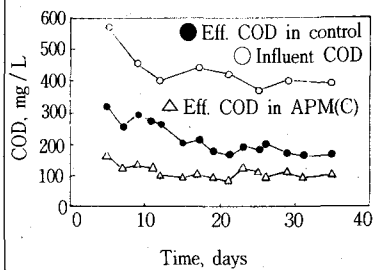


그림 9 The Changes of COD Concentration With Time in Continuous Activated Sludge Process.

약 2배 가까운 수치를 보이고 있다. 또한 COD 제거효율 면에서 비교하여 보면, Control 반응기의 경우 그 처리효율이 53%로 낮게 나타나고 있는 반면, 결정 APM을 주입하여 운전한 경우 처리효율이 75%로 나타나 영양제의 주입으로 COD 제거효율이 크게 향상되고 있음을 알 수 있다. BOD 제거효율 보다 COD 제거효율이 낮게 나타나고 있는데, 이는 피혁 폐수중에 함유된 난분해성 물질에 기인하는 것으로 사료된다.

전체적으로 볼때 전처리된 피혁 폐수에는 질소, 인 및 필요한 영양소가 부족하여, 생물학적 처리시 필요한 영양소를 보충해 주어야 한다. 본 실험결과 피혁폐수의 처리효율을 향상시키기 위하여 영양

소의 조절이 중요한자가 됨을 알 수 있었으며, 복합 영양제로서는 결정 APM이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 앞으로 피혁 공장 폐수처리 분야에 이러한 영양제가 활용되어 처리효율을 향상 시키는데 기여할 것으로 기대되어 계속적인 연구가 진행중에 있다.

4. 결 론

본 연구는 피혁공장 폐수의 생물학적 처리에 있어서 처리효율에 미치는 영양제의 효과에 관한 연구로서, 반월공단 피혁폐수를 대상으로 영양제로서 결정 APM 등 각종 영양제를 이용하여 회분식 및 연속식 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 피혁폐수의 생물학적 처리에 있어서 영양제의 주입으로 처리효율을 크게 향상시킬 수 있었으며, 영양제의 종류에 따라 처리효율에 미치는 영향이 크게 차이가 나타나고 있어 적절한 영양제의 선택이 중요한자가 됨을 알 수 있었다.

2. 반월 피혁공단 폐수에 대한 회분식 활성 슬러지법에 의한 처리 실험 결과, 영양제 미첨가시에는 포기시간 64시간의 경우 COD 제거효율이 37%에 지나지 않았으나, 질소 및 인을 주입한 경우 52%의 처리 효율을 나타내었고, 복합 영양제인 결정 APM을 주입한 경우에는 82%로서 가장 높은 처리 효율을 나타내었다.

3. 피혁폐수의 분해 반응은 1차 반응식으로 표시할 수 있었으며, 반응속도 상수는 결정 APM을 주입한 경우 $0.604 d^{-1}$ 이고 영양제

미첨가시의 경우 $0.168 d^{-1}$ 로 나타나 결정 APM의 경우가 약 3.6배의 높은 반응속도를 나타내었다.

4. 결정 APM의 최적 주입량 결정 실험에서 영양제를 많이 주입할수록 COD 제거효율은 높아졌으며, 최적 주입량은 피혁 폐수 1L 당 결정 APM 1% 용액 30mL ($300mg/L$)이었다.

5. 연속식 활성슬러지 실험에서 체류시간 12시간을 기준으로 COD 및 BOD 제거효율은 영양제 미첨가시 각각 53% 및 70% 정도이었으나, 결정 APM을 주입한 경우 75% 및 92%의 높은 제거 효율을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. 정팔진, "폐수처리장의 영양소 주입량에 관한 연구", 한국육수학회지, 제13권 1호, 39-44 (1980).
2. 서윤수, 유재근 외, "산업폐수의 생물학적 처리성 평가에 관한 연구", 국립환경연구원보, 제8권, 161-175(1986).
3. 한국 수출 산업공단, "업종별 폐수 배출 발생원 및 처리 방법 흐름 도표", 환경관리인 협의회(1985).
4. 조영일, 이수구 외, "폐수처리공학", 동화기술교역(1988)
5. 이수구 외, "영양제로서 결정 MAP를 이용한 피혁폐수의 생물학적처리", 1991년 춘계 대한환경공학회 학술 발표회 요약집(1991).
6. 상공부, "인주공단 피혁단지 조성에 따른 공개 토론회 자료" (1991).

7. David, R.R., Mark, G.B. and Lawrence K.B., "Advanced Biological Treatment of Tannery Waste-water", Ind. Wastes, Vol. 27, No. 3, 16-18(1981).
8. Panzer, C.C., "Design for Nitrogen Removal from Tannery Unhairing Waste", Proc. 34th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 394-402(1980).
9. Panzer, C.C., Komanowsky, M., and Senske. G.E., "Improved Performance in Combined Nitrification / Denitrification", Proc. 35th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 105-113(1981).
10. Panzer, C.C., "Biological Nitrogen Control-A Comparison of Methods", J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. 77, No. 3, 149-160(1982).
11. Jackson-Moss, C.A., and Duncan, J. R., "The Effect of Sodium Chloride on Anaerobic Digestion", J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. 84, No. 9, 266-271(1989).
12. Maeda, Y., Shoji, Y., Yoneda, A., and Azumi, T., "Preliminary Studies on Treatment of Chromium Tannery Waste Sludge by Anaerobic Digestion", J. Ferment. Technol., Vol. 62, No. 5, 421-427(1984).
13. Shivas, S.A., "The Effects of Trivalent Chromium Tannery Wastes on Earthworms Part II", J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. 79, No. 5, 207-214(1984).
14. Tomlinson, H.D., Thackston, E.L., Krenkel, P.A., and McCoy, V.W., "Laboratory Studies of Tannery Waste Treatment", J. WPCF, Vol. 41, No. 4, 660-678(1969).
15. 환경청, "환경오염 공정시험법-수질분야", 산업공해 연구소, 38-82(1989).
16. APHA, et al, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", APHA-AWWA-WPCF, 17th ed.(1989). ◻

환경인회관 건립에 적극적인 참여를 바랍니다!

본회에서는 환경인의 보다 미래지향적인 환경보호와 창의적인 연구활동을 위하여 문화공간을 창출하고, 21세기의 주역이 될 환경인의 연수 및 복리후생과 환경에 관련된 자료실, 역사관 등 환경보전의 산실이 될 환경인회관을 건립합니다. 환경사에 길이 빛날 본사업에 환경인 여러분의 동참과 뜻있는 분의 후원을 바랍니다.

- 기금기탁방법 : 1구좌(1만원 이상)
본회 사무국 직접 접수 또는 금융기관 구좌 이용
- 기념품 판매 : 뺏지, 박클세트(1만원)
- 문의처 : 본회 사무국 ☎ 862-2591, 837-1964~5

전국환경관리인연합회