

## 활성슬러지 공정에 의한 Acetaldehyde 제조 공장 폐수의 처리

서승교·김정호·김영호<sup>\*</sup>  
신일전문대학 환경관리과, 경산대학교 환경과학과  
혜전전문대학 호텔제과 제빵과  
(1996년 9월 10일)

## Treatment of Wastewater from Acetaldehyde Plant by Activated Sludge Process

Seung-Kyo Suh, Jung-Ho Kim<sup>\*</sup>, and Young-Ho Kim<sup>\*\*</sup>

Dept. of Environmental Management, Shinil Junior College, Taegu 706-020.

\*Dept. of Environmental Science, Kyungsan University, Kyungsan 712-240

\*\*Dept. of Hotel Baking Science and Technology, Hyejeon Junior College, Hongsung, 350-800

(Manuscript received 10 September 1996)

This study was conducted to investigate the treatment of wastewater from acetaldehyde manufacturing plant by activated sludge process with *Micrococcus roseus* AW-6, *Micrococcus luteus* AW-22, *Microbacterium lacticum* AW-38 and *Microbacterium laevaniformans* AW-41. The COD<sub>Mn</sub> and BOD<sub>5</sub> of the wastewater were 5,260mg/L and 6,452mg/L, respectively. pH was 1.85. The main organic component in the wastewater was acetic acid which was contained 67,600mg/L. Optimum dilution time for activated sludge process was shown 10 times. The specific substrate removal rate( $K_s$ ) was 1.95day<sup>-1</sup> and the nonbiodegradable matters( $S_n$ ) were 23.2mg/L. Saturation constant ( $K_s$ ) and maximum specific growth rate( $q_{max}$ ) were 1,640mg/L and 2.33day<sup>-1</sup>, respectively. Sludge yield coefficient(Y) and endogenous respiration coefficient( $K_d$ ) were 0.28mg MLVSS/mgCOD and 0.02day<sup>-1</sup>, respectively. COD<sub>cr</sub> removal efficiency was 91% for 1.95day of hydraulic retention time.

Key words : Biological treatment, Wastewater, Acetaldehyde, Activated Sludge.

### 1. 서 론

최근 인구의 급격한 증가와 도시집중 그리고 산업이 발달됨에 따라 각종 환경오염으로 인한 공해문제가 심각하게 대두되고 있으며, 공장폐수에 의한 수질오염은 오늘날 커다란 환경오염 문제로 되고 있다.

석유화학 계통의 공장폐수는 혼탁물질이 적

은 반면 수용성 기질과 휘발성 물질이 많으며, 유독성 유기화합물을 함유하고, pH가 어느 한 쪽에 치우치는 특징을 가지고 있다. 따라서 생물학적 처리가 보편화되어 있지 않고, 단순한 소각법이나 화학처리 등에 의존함으로써, 폐수 처리 비용을 높여 제품의 원가를 상승시키는 요인이 되고 있다.

석유화학 계통의 공장 중 Acetaldehyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) 생산공장에서는 Acetaldehyde를 제조하기 위하여 촉매로서 염화구리를 첨가한 염화팔라듐을 사용하며, 촉매는 산소운반체로 작용하여 Ethylene을 선택적으로 Acetaldehyde로 전환시킨다. 이의 제조에 따르는 주된 오염물질은 초산이며 염소화된 Acetaldehyde가 소량 함유되어 있다. 그리고 생성된 폐수처리를 위하여 국내에서는 소각법에 의하여 처리되어졌으나, 정등(1987a, 1987b)에 의하여 acetaldehyde 공장폐수의 생물학적 처리를 위한 균주의 분리 및 연속배양에의한 폐수처리효과등이 조사되었다.

생물학적 처리공법 중 활성슬러지법은 1913년에 영국에서 처음 하수처리법으로서 개발되었으며, 그 이후 연구가 활발히 진행되었다(Schulze and Kooista, 1969; Shankha et al., 1968; Warren, 1970). 유기성폐수의 처리를 위하여 활성슬러지법을 많이 이용하고 있으며, 활성슬러지법에 의한 처리조건이나 수학적 모델에 관하여 연구되고 있다(Adams and Eckenfelder, 1975; Garrett and Sawyer, 1952; Stover and Kincannon, 1983).

활성슬러지법에 대한 수학적 모델에서 Lawrence와 McCarty(1970)는 Monod(1942)의 모델로부터 유도하였다. Tischler와 Eckenfelder(1969) 그리고 Wuhrmann(1957)은 활성슬러지 공정에서 유기물의 농도가 높을

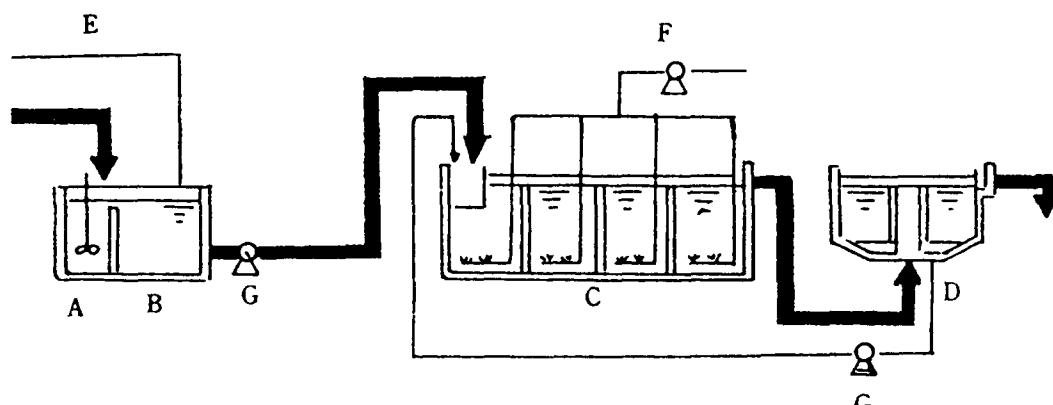
때 기질의 제거는 0차 반응을 따르며, 유기물의 농도가 낮을 때 1차반응을 따른다는 것을 입증하였다. Gaudy 와 Kincannon (1977)는 Grau 와 Dohanyos의 모델(1970)에서 유입수의 농도를 고려한 2차 기질제거상수를 구하여 생물학적 처리가능성에 대해 검토하였다. 그리고 Gaudy(1963)과 Freeman(1980)은 산업폐수를 대상으로 생물학적처리에 의한 포기조에서 유기물의 제거와 Stripping에 의한 유기물의 제거를 동시에 고려하여 생물학적 분해특성을 고려하였다.

따라서 본 연구에서는 Acetaldehyde 공장폐수의 생물학적처리인 활성슬러지법으로 처리하기 위해서, 폐수 자화균을 자연계에서 분리하여 동정된 균주를 이용하여 활성슬러지법으로 처리할 때, 폐수처리의 설계 및 운전에 필요한 각종 동력학적 계수를 규명하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 균주 및 배양

Acetaldehyde 공장폐수를 활성슬러지법으로 처리하기 위하여 사용한 세균은 정등(1987a)이 분리한 *Micrococcus roseus* AW-6, *Micrococcus luteus* AW-22, *Microbacterium lacticum* AW-38, 및 *Microbacterium laevaniformans* AW-41을 사용하였다. 균의 배양을 위한 배지의 조성은 중류수 1L에  $\text{CH}_3\text{COONa}$  20g,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  5g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.



A:Neutralized Waste tank, B:Diluted waste tank, C:Aeration tank,  
D:Precipitation tank, E:Water, F:Air pump, G:Circulating pump.

Fig. 1. Flow diagram for continuous treatment system of wastewater from acetaldehyde manufacturing plant by activated sludge process.

Table 1. Characteristics of the wastewater from acetaldehyde manufacturing plant

Component	Concen. (mg/L)	Component	Concen. (mg/L)	Component	Concen. (mg/L)
BOD <sub>5</sub>	6,452	SS	18.0	Acetone	0.30
COD <sub>Mn</sub>	5,260	n-Hexane	1.40	Dichloroacetaldehyde	1.040
COD <sub>cr</sub>	15,800	pH	1.85	Aceticacid	67.600

Table 2. Effects of dilution ratio on the COD removal rate of wastewater from acetaldehyde manufacturing plant

Dilution ratio	COD removal rate(%)
0	0.0
5	35.8
10	69.8
15	61.0
20	31.3

5g. Yeast extract 0.5g 첨가하고 pH 7.0으로 하였다. 균의 배양은 100mL 삼각플라스크에 배지 20mL를 넣고 한천사면으로부터 각각 한 백금이의 균을 접종하여 30°C에서 24시간 진탕 배양하였다.

## 2.2 실험폐수

본 실험에 사용한 폐수는 울산 석유화학 공장의 Acetaldehyde 생산공장에서 발생한 폐수

이며, 활성슬러지는 K유화공장의 활성슬러지를 사용하였다. 포기조의 유입폐수는 pH가 7이 되도록 NaOH로 중화하여 사용하였다.

## 2.3 실험장치

Acetaldehyde 공장 폐수를 활성슬러지법으로 처리하기 위하여 연속배양 장치를 사용하였으며 pilot 실험장치는 Fig.1과 같다. 재질은 투명 아크릴판을 이용하여 포기조 용적이 360L이 되게 하였다. 용적이 120L인 침전조는 포기조와 완전 분리 되도록 제작하였으며, 포기조에는 각 단마다 소형 산기장치와 자동온도조절기(30°C)를 설치하였다. 그리고 시료는 정량펌프를 이용하여 공급하였다.

## 2.4 분석방법

COD<sub>cr</sub>은 Standard Method(APHA, AWWA, WPCF, 1992)에 의하여, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>, SS 및 MLSS는 환경오염공정시험법(환경처, 1993)에 따라 분석하였다. 또한 폐수 중의 유기물은 Gas Chromatography(Hitach, model 663)법으로 분석하였는데, 검출기는

Table 3. Treatment of wastewater from acetaldehyde manufacturing plant by activated sludge process using a continuous flow stirred tank reactor

Parameters	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4
S <sub>0</sub> (mg/L)	1430	1490	1420	1280
S <sub>e</sub> (mg/L)	280	230	190	140
X <sub>v,a</sub> (mg/L.MLVSS)	2189	2482	2900	3020
t (day)	1.50	1.70	1.90	1.95
q(day <sup>-1</sup> )	0.35	0.30	0.22	0.19
q × S <sub>0</sub> (mg/L.day)	500	447	312	243
1/q(day)	2.86	3.33	4.55	5.26
1/S <sub>e</sub> (L/mg)	0.0036	0.0043	0.0053	0.0071
θ <sub>c</sub> (day)	8.5	9.0	12.5	13.0
1/θ <sub>c</sub> (day)	0.118	0.111	0.080	0.077

S<sub>0</sub>: substrate concentration of influent, S<sub>e</sub>: substrate concentration of effluent X<sub>v,a</sub>: concentration of MLVSS t: retention time θ<sub>c</sub>: sludge age.

Flame ionization detector를, 컬럼은 PEG 20M을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 폐수의 수질

본 실험에 사용한 폐수의 특성은 Table 1과 같다. COD<sub>Ma</sub>는 5,260mg/L이었고, BOD<sub>5</sub>는 6,452mg/L이었다. 일반적으로 COD와 BOD 비는 미생물학적 분해성 여부를 나타낸다. BOD/COD의 비가 0.6이상인 폐수는 생물학적 처리가 적합하여 처리효율이 높은 폐수이며, 0.2 이하의 폐수는 난분해성 유기물을 함유한 폐수로 구분된다(오영민과 김종제, 1985). 본 실험에서는 BOD/COD의 비가 1.2였으므로 생물학적 처리가 가능한 것으로 나타났다.

pH는 1.85로 매우 강한 산성을 나타내었으며, 따라서 폐수를 생물학적으로 처리할 경우 pH 을 중성부근으로 조정할 필요가 있다. 부유물질은 18mg/L 으로서 고형성분은 거의 없었다. 한편 유기화합물 질로 D 1-chloroacetaldehyde가 1,040 mg/L, Acetic acid가 67,600mg/L 함유되었다.

#### 3.2 회석배수의 영향

최적 회석배수를 조사하기 위하여 폐수를 5, 10, 15, 20배까지 회석하고 영양원은 BOD:N:P를 100:5:1로 첨가하였다. Micrococcus roseus AW-6, Micrococcus luteus AW-22, Microbacterium lacticum AW-38, 및 Microbacterium laevaniformans AW-41의 4개의 균배양액을 각각 1% 첨가하고, 72시간 진탕 배양한 후 COD제거율을 조사한 결과는 Table 2와 같다.

COD제거율은 10배 회석액이 가장 효과적이었으며, 이때 COD제거율은 69.8%였다. 10배 이하의 회석인 경우에는 폐수중의 염소화합물이 균의 생육을 저해하였기 때문에 낮아진 것으로 사료된다. 10배 이상의 경우에는 회석에 따른 COD농도가 낮아 COD제거율이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 그러므로 활성슬러지법으로 처리를 위하여 사용한 폐수는 10배 회석액을 사용하였다.

#### 3.3 활성슬러지 공정의 운전

Acetaldehyde 제조시 발생되는 폐수를 활성슬러지공정으로 처리하기 위하여 Micrococcus roseus AW-6, Micrococcus luteus AW-22, Microbacterium lacticum AW-38, 및 Microbacterium laevaniformans AW-41의 4개의 균배양액을 폐수에 각각 1% 첨가하여 3일간 배양한 후 활성슬러지를 첨가하여 정상상태에서 운전한 4개 실험조에 대한 실험 결과는 Table 3과 같다.

1번 실험조에서는 유입수가 CODcr 1,430mg/L이고, 유출수가 CODcr 280mg/L이었다. 이 때 고형물 체류시간은 1.50 day였고, 슬러지일령은 8.5 day였다. 실험조 4개 전체를 살펴보면, 유입수의 운전범위는 COD<sub>Cr</sub>로서 1280-1490mg/L 이었으며 유출수의 농도범위는 140-280mg/L였다. 또한 MLSS농도범위는 2189-3020mg/L이었으며, 이때 평균고형물 체류시간은 8.5-13일 이었다.

#### 3.4 동력학적계수

Acetaldehyde 제조시 발생되는 폐수를 활성슬러지법으로 처리할 때의 각종 동력학적계수를 다음과 같이 구하였다.

연속반응조에서 유입수의 기질농도를 S<sub>0</sub>, 반응조에서 t시간 체류하였을 때의 농도를 S<sub>e</sub>라면 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$(dS/dt)_{cont.reactor} = - K \cdot X_{va} \cdot S_e \quad (1)$$

K : 기질제거상수

X<sub>va</sub> : 반응조 미생물농도 (mg/L)

S<sub>e</sub> : 반응조 유출수농도 (mg/L)

정상상태하에서는 반응조내의 기질농도가 일정하므로 유입수에 의한 기질량을 Q · S<sub>0</sub>, 유출수에 의한 기질량을 Q · S<sub>e</sub>, 포기조의 용적을 V라하면 반응에 의한 기질감소량은 K · X<sub>va</sub> · S<sub>e</sub> · V 가 된다. 이를 물질수지에 대입하면 (2)식으로 된다.

$$0 = Q \cdot S_0 - Q \cdot S_e - K \cdot X_{va} \cdot S_e \cdot V \quad (2)$$

(Q/V) · (S<sub>0</sub>-S<sub>e</sub>) / X<sub>va</sub> = K · S<sub>e</sub>  $t = V/Q$ 는 체류시간이므로 (2)식은 (3)식으로 된다

$$(S_0 - S_e) / X_{va} \cdot t = K \cdot S_e = q \quad (3)$$

(3)식은 유입수의 기질농도가 거의 일정한 산업폐수에 주로 이용되어 왔으며 유입수의 기질농도가 변화할 때는 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$(S_0 - S_e) / X_{va} \cdot t = K_e \cdot S_e / S_0 \quad (4)$$

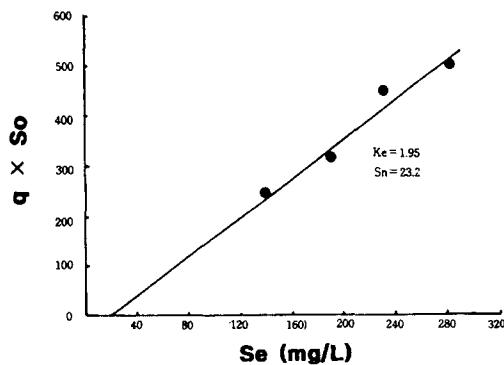


Fig. 2. Specific substrate removal rate( $K_e$ ) and the nonbiodegradable matters( $S_n$ ) of wastewater from a acetaldehyde manufacturing plant by activated sludge process.

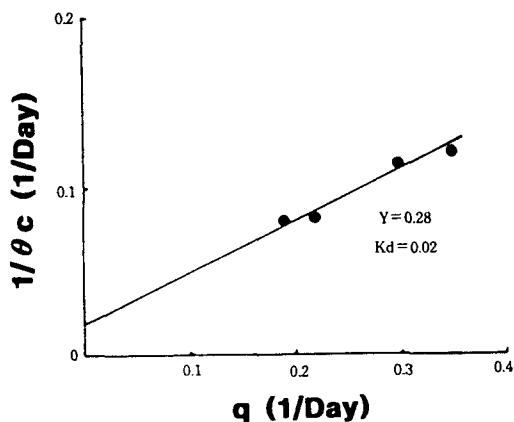


Fig. 4. Sludge yield coefficient( $Y$ ) and endogenous respiration coefficient ( $K_d$ ) of wastewater from a acetaldehyde manufacturing plant by activated sludge process.

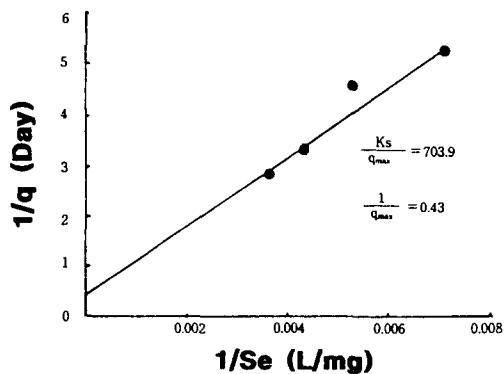


Fig. 3. Saturation constant( $K_s$ ) and maximum specific growth rate( $q_{max}$ ) of wastewater from acetaldehyde manufacturing plant by activated sluge process.

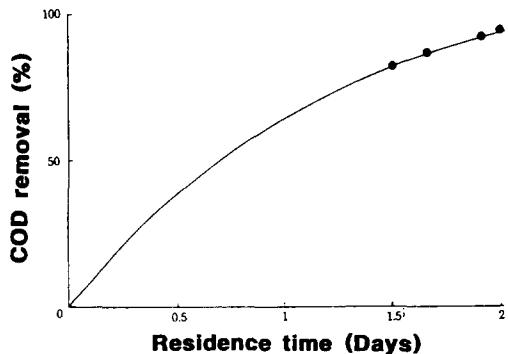


Fig. 5. Relationship between COD removal and residence time on the treatment of acetaldehyde wastewater by activated sluge process.

$K_e$  : Eckefelder의 2차 기질 제거상수 ( $day^{-1}$ )

(4)식을 이용하여  $S_e$ 에 대한  $S_o(S_o - S_e)/X_{va} \cdot t$ 를 도시하면 비기질제거상수( $K_e$ )를 구할 수 있다.

(4)식은 원점을 통과하는데 이는 기질이 완전히 제거되기 때문이다. 그러나 비분해성 물질이 포함되면 직선은 원점을 통과하지 않고 횡축에 절편이 생기므로 (4)식은 (5)식으로 나타낼 수 있다.

$$S_o(S_o - S_e)/X_{va} \cdot t = K_e(S_e - S_n) \quad (5)$$

$S_n$  : 비분해성 물질의 농도 (mg/L)

따라서  $K_e$ 와  $S_n$ 을 Fig. 2에서와 같이 결정하면 각각  $1.95 day^{-1}$ , 및  $23.2 mg/L$ 값을 얻었다. 또한, 미생물반응의 기본 파라메타인 최대기질 제거율( $q_{max}$ ) 및 Monod포화상수( $K_s$ )를 구하기 위하여 기질제거율과의 관계를 Monod식으로 나타내면 (6)식으로 된다.

$$q = \frac{q_{max} + S_e}{K_s + S_e} \quad (6)$$

$q_{max}$ 와  $K_s$ 의 값을 결정하기 위해 (6)식에 대해 역수를 취하면 (7)식과 같이 선형화 된다.

$$\frac{1}{q} = \left( K_s / q_{max} \right) (1/S_c) + 1/q_{max} \quad (7)$$

(7)식의  $1/S_c$ 에 대해  $1/q$ 를 도시하면  $q_{max}$ 와  $K_s$ 를 구할 수 있다. 따라서 Fig. 3에서와 같이 결정하면  $q_{max}$ 와  $K_s$ 는 각각  $1,640\text{mg/L}$ , 및  $2.33\text{ day}^{-1}$ 로 나타났다.

활성污泥법은 폐수내의 기질을 분해하여 증식되는 한편 활동을 위한 에너지로서 일부가 소비된다. 그러므로 활성污泥법의 순증가량은 생성된污泥과 내생호흡에 의해 산화된污泥 사이의 차와 같다.

$$\mu = Y \cdot q - K_d \quad (8)$$

Y : 미생물합성계수( $\text{mg MLVSS}/\text{mg 기질}$ )

q : 기질제거속도( $\text{day}^{-1}$ )

$K_d$  : 내생호흡계수( $\text{day}^{-1}$ )

활성污泥법 반응조에 대한 미생물의 물질수지로 부터 미생물의 비생장속도는污泥일령의 역수와 같으며 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$1/\theta_c = \mu \quad (9)$$

$\theta_c$  :污泥일령(day)

(8)식에서  $\mu$ 를 (9)식에 대입하면 (10)식으로 나타낼 수 있다.

$$1/\theta_c = Y \cdot q - K_d \quad (10)$$

따라서 Y와  $K_d$ 는 Fig. 4에서와 같이 q와  $1/\theta_c$ 에 대해 도시하면 Y는  $0.28\text{ mg MLVSS}/\text{mg COD}$ ,  $K_d$ 는  $0.02\text{ day}^{-1}$ 이었다.

한편 반응조에서 체류시간에 따른 처리효율을 Fig. 5에 나타내었다. 체류시간을  $1.50, 1.70, 1.90$ , 및  $1.95\text{ day}$ 로 하였을 때 COD제거율은 각각  $80\%, 84\%, 87\%$ , 및  $91\%$ 의 높은 제거효율을 보였다.

#### 4. 요약

Acetaldehyde 제조공장 폐수를 활성污泥법으로 처리하기 위하여 폐수성상을 조사하였으며, 4개의 균주 *Micrococcus roseus* AW-6, *Micrococcus luteus* AW-22, *Micromonas lacticum* AW-38, 및 *Micromonas laevaniformans* AW-41을 이용해서 활성污泥법으로 처리할 때 그 처리 가능성 및 설계에 필요한 각종 인자를 조사하였다.

Acetaldehyde 공장 폐수의 성상은  $\text{COD}_{Mn}$

$5260\text{mg/l}$ ,  $\text{BOD}_5 6452\text{mg/L}$ ,  $\text{pH } 1.85$ 였다. 활성污泥법으로 처리하기 위한 폐수의 최적 회석배수는 10배였다. 2차 기질제거속도상수( $K_s$ )는  $1.95\text{ day}^{-1}$ 이며, 비분해성물질( $S_n$ )은  $23.2\text{mg/L}$ 였다. 포화상수( $K_s$ )와 최대기질이용률( $q_{max}$ )은 각각  $1,640\text{mg/L}$ , 및  $2.33\text{ day}^{-1}$ 이며, 미생물합성계수(Y)와 내생호흡계수( $K_d$ )는 각각  $0.28\text{mg MLVSS}/\text{mg COD}$  및  $0.02\text{ day}^{-1}$ 이었다.

#### 참고문헌

- 오영민, 김종제, 1985, 현장실무자를 위한 활성污泥법, 동화기술, 서울, p.194.
- 정기택, 서승교, 송형익, 박임동, 방광웅, 1987a, 아세트알데히드(특수산업)공장폐수의 성분과 이용균주의 분리, 미생물학회지, 25(4), 328-332.
- 정기택, 서승교, 송형익, 박임동, 방광웅, 1987b, 아세트알데히드(특수산업)폐수의 생물학적 처리, 미생물학회지, 25(4), 333-338.
- 환경처, 1993, 환경오염공정시험법. 동화기술, 121-345.
- Adams, C.E., and W.W. Eckenfelder, 1975, A Kinetics model for design of completely-mixed activated sludge treating variable strength industrial wastewater, Water Research, 9, 37-41.
- APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF, 18th ed. (1992).
- Freeman, R.A, 1980, Experimental studies on the rate of air stripping of hazardous chemical from waste treatment systems. Presented at the APCAW Meet, Can. Proc. 28th Purdue Ind. Waste Conf.
- Garrett, M.T. and C.H. Sawyer, 1952, Kinetics of removal of soluble BOD activated sludge, Proc. 7th Purdue Ind. Waste Conf., 51.
- Gaudy, A.F, 1963, Biological treatment of volatile waste components, J. WPCF., 35, 75-80.

- Gaudy, A.F.J., and D.F. Kincannon, 1977, Comparing design models for activated sludge, Water Sew. Works, 124, 66-69.
- Grau, P. and M. Dohanyos, 1970, Kinetics of substrate removal by activated sludge, Vol. Hospod. B20, 20.
- Lawrence, A.W., and P.L. McCarty, 1970, Unified basis for biological treatment design and operation, J. San. Eng. Div., Proc. am. Soc. Dav. Eng., 96, 757-763
- Monod, J., 1942, Recherche Sur La Croissance Des Cultures Bacteriennes, Herman Cie, Paris.
- Schulze, K.L. and R. D. Kooista, 1969, Oxygen demand and supply in an activated sludge plant, J. WPCF., 41(10) 1763-1774.
- Shankha, K.B., B. Ewing, R.S. Engelbrecht and R.E. Speece, 1968, Mechanism of starch removal in the activated sludge process, J. WPCF., 40(1), 16-29.
- Stover, E.L. and D.F. Kincannon, 1983, Biological treatability of specific organic compound found in chemical industry wastewater, J. WPCF., 55, 97-104.
- Tischler, L.F. and W.W.J. Eckefelder, 1969, Linear substrate removal in the activated sludge process, In advance in water pollution research, Ed. Jenkins S.,Pergamon press, Oxford.
- Warren, R.U, 1970, The mathematics of activated sludge control, J. WPCF., 42(7), 1292-1304.
- Wuhrmann, K. 1957, Factors affecting efficiency and solids production the activated sludge process, Biological treatment of sewage and industrial waste, Reinhold, New York.