

UASB공법에 의한 백판지 공정수 처리

White board wastewater treatment by UASB process

조미선* · 김용환 · 류정용 · 신종호 · 송봉근
한국화학연구소 · 펄프제지연구센터

1. 서론

무배수 제지공장을 운전하는 경우에 발생하는 많은 문제점¹⁻⁴⁾들을 해결하기 위하여 백수 처리 시스템은 점차적으로 혐기성과 호기성처리 설비의 혼합방식으로 전환되고 있다. 혐기성 소화란 고농도 폐수처리에 적합한 공정으로서 가수분해, 산생성, 초산생성, 메탄생성 단계를 거쳐 유기물들을 메탄가스로 전환시킴으로써 폐수처리 효과를 높이는 공정을 말한다. 이러한 기술은 1960년대부터 연구되기 시작하였는데 사용되고 있는 혐기성 설비 가운데 가장 각광받고 있는 설비가 UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)이다. 그러나 1980년대 초까지만 해도 HRT(Hydraulic Retention Time)가 너무 길어 공정에 적용되기에 적합하지 않았으나 기술이 발전함에 따라 HRT의 단축과 고온에서의 운전이 가능해짐에 따라 최근 급속도로 성장하고 있는 추세이며 초기에는 비교적 간단한 생물을 분해하는 배수에 적용되었지만 현재는 주로 식물산업, 청량음료수 산업, 증류수 제조산업, 펄프제지산업 그리고 화학산업에서 발생하는 다양한 산업배수에 대해서 사용되고 있다. 높은 COD 제거율과 매우 작은 슬러지발생량, 안정된 조업조건의 잇점 외에 중형의 UASB는 부지확보에 필요한 비용을 감소시키며, 고농도 폐수를 희석할 필요없이 처리 할 수 있어 활성슬러지의 전단으로 사용하기에 적합할 뿐만 아니라, 입상슬러지의 수력학적 힘에 의한 자체유동은 교반에 필요한 에너지 소요를 막고, 부과적으로 발생하는 메탄가스의 생산은 공장 내 에너지원으로 재사용할 수 있어 매우 경제적이다.⁵⁾

1995년 제지업계에서는 최초로 독일의 Kappa Zülpich papier에서 UASB 설비가 가동되기 시작하였는데 고지를 사용하며 완전 폐쇄형 용수시스템을 갖춘 공장에의 적용이어서 교과서적인 사례가 되고 있다. 이 Zülpich papier에서는 COD의 80%, 백수 중에 함유된 악취유발 물질인 VFA(Volatile Fatty Acid)의 80%, 폐쇄화로 누적된 높은 농도의 황산염을 65% 감소시켰으며 스케일 문제를 유발시키는 칼슘을 80% 감소시켰을 뿐만 아니라, 하루 10,000 m³의 바이오가스를 생산하였다.⁶⁾

그 이후로 현재까지 제지업계에서는 많은 UASB설비가 운용되고 있는데 대부분은 폐지가 원료의 주요 공급원인 판지업계에 주로 설치되어 가동되었고^{5), 7)} TMP와 CTMP⁸⁾, 소다 펄프의 배수 처리와 NSSC에서의 흑액⁸⁾에 대해서도 널리 사용되고 있다. 그러나, 실 플랜트 뿐만 아니라 lab-scale의 연구에 있어서도 백판지공장 공정수에 대한 적용 사례가 없어 백판지공장의 UASB적용에 어려움이 예상된다. 따라서 실험실 규모의 상향류식 혐기성 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) 반응조를 이용한 백판지 공장의 공정수 처리에 관한 연구를 수행함으로써 실규모 반응조 운전 시 기초자료를 제시할 뿐만 아니라 예상되는 문제점들을 해결하기 위하여 본 연구가 실행되었다.

2. 실험재료 및 방법

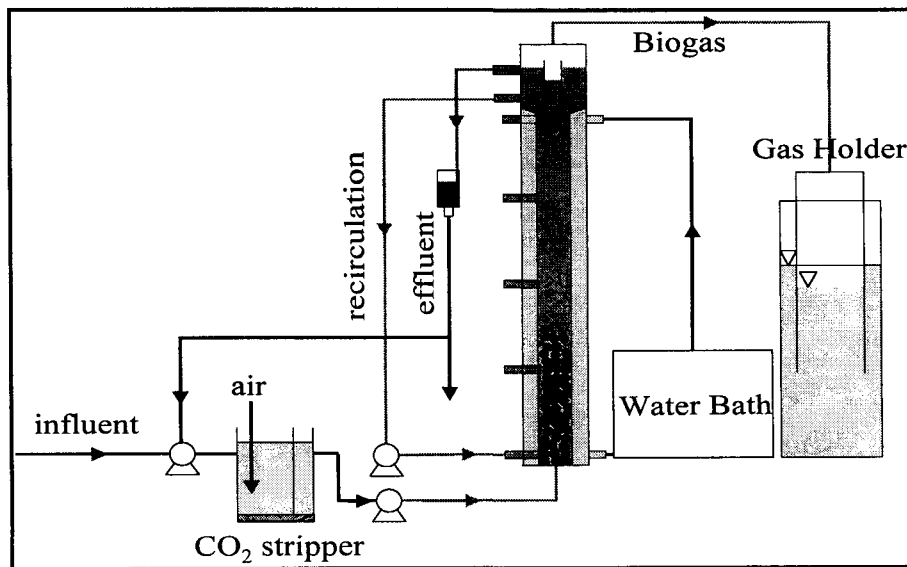


Figure 1. Schematic diagram of lab-scale UASB-CO₂ stripping unit.

UASB 반응조 : 본 실험에 사용된 UASB 반응조는 Fig. 1과 같다. 유효용량 2.3ℓ 로 38 ±1℃의 항온 상태에서 40일간 운전하였으며 HRT는 초기 11시간으로부터 6시간까지 단계적으로 감소시키면서 유기물 부하를 증가시켰다. UASB 반응조의 식종 슬러지는 동일제지 공정수 처리용 실험플랜트에서 이미 형성된 입상슬러지로 SMA(Specific Methanogenic Activity)는 5.75mL CH₄/g VSS이다. 이러한 슬러지를 반응조 유효높이의 50%정도를 충전시킨 후 기질로서 COD_{Cr} 2000mg/L의 합성폐수를 조제하여 약 한달 간 처리하였으며 이후에 Table 1의 조성을 지닌 S제지의 filler line 처리수에 미생물 성장에 필요한 질소, 인 등

영양염류의 공급을 위한 NH_4Cl 와 KH_2PO_4 용액을 제조하여 BOD : N : P = 100 : 2.5 : 0.5 비율로 첨가하였다.

분석방법 : 유입수와 유출수의 분석을 위해 pH, conductivity, total COD_{Cr} , soluble COD_{Cr} , Calcium Hardness, Alkalinity, Total Acid 등을 Hach법과 표준시험법에 준하여 측정하였으며, 바이오 가스의 성분 분석은 Gastac kit을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1의 (a)와 (b)는 HRT를 감소시켜감에 따른 처리기간 동안의 유기물함량의 변화와 용적부하, 메탄가스양의 변화를 나타내며 (c)는 HRT와 COD제거율과의 관계를, (d)는 용적부하와 제거된 유기물량의 관계를 나타내고 있다. 유입수의 COD는 대략 1000mg/L에 달하며 유출수의 COD는 250정도로 약 78% 정도의 COD 제거율을 보이고 있다. 점차적으로 HRT를 줄여 용적부하를 초기 2.5g/d-L에서 4g/d-L로 증가시켰을 때 즉, HRT를 11hr에서 6시간으로 줄였을 때 식 3과 같은 COD제거율을 얻었다.

Table 1. Major parameters of raw wastewater (all the parameters except pH and conductivity are in mg/ℓ)

	1	2
pH	6.98	6.8
conductivity, mS	1.46	1.37
dissolved solids	650	613
suspended solids	197	187
total COD_{Cr}	1158	1178
soluble COD_{Cr}	982	859
alkalinity	258	168
total Hardness	370	380
calcium Hardness	324	345
Sulfate	328	400
Nitrogen	4.32	1.6
Phosphorus	0.98	1.4

유기물은 식 1과 같이 분해되어 메탄과 이산화탄소를 생성하는데 이때 유기물 양이 증가함에 따라 메탄가스량이 초기 10g/d에서 18g/d정도로 증가하였다. 이때 메탄가스 함량은 대략 80%정도였으며 이중 CO_2 의 함량이 10% 전후였으며 H_2 함량이 2%이상 존재하였고 원수

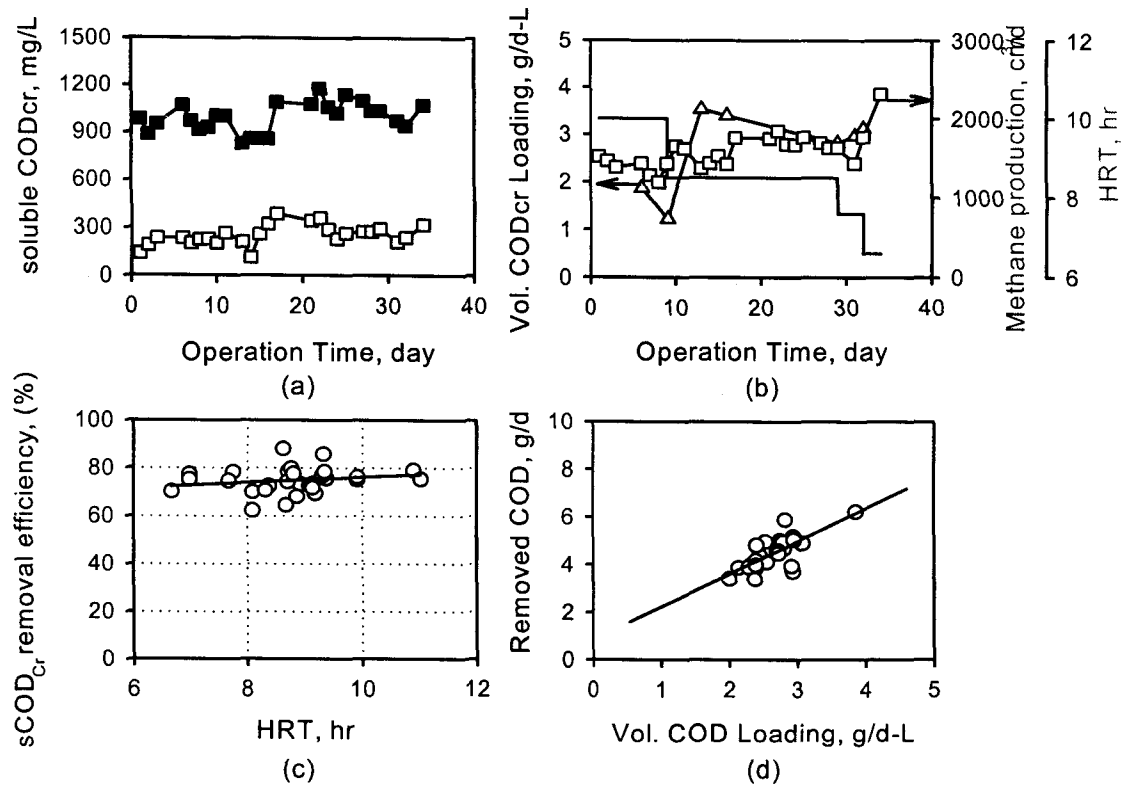
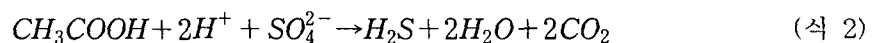


Figure 2. The performance of UASB reactor for the process water of white-board industry.

- (a) COD level profile for operation time (■ : influent, □ : effluent)
- (b) Volumetric COD Loading and methane production profile for operation time according to decreased HRT
- (c) Correlation between COD removal efficiency and HRT
- (d) Correlation between removed COD and volumetric COD Loading

내에 함유된 황산염에 의해 식 2와 같이 분해되어 미량의 H₂S가 함유하고 있었다. 또한, 용적부하와 제거된 유기물 간의 관계는 식 4와 같다.

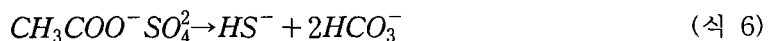
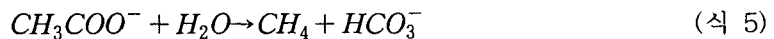


$$Y = 1.12X + 64.94, R^2 = 0.04 \quad (\text{식 3})$$

$$Y = 1.37X + 0.87, R^2 = 0.53 \quad (\text{식 4})$$

위의 결과를 미루어볼 때 현재 용적부하 수준을 더 증가시킨다 하더라도 무리가 없을 것으로 보여지며 실제 1985년도 판지와 골판지, 라이너지 생산업체인 Industry water(NL)의 경우 비슷한 농도의 폐수처리에 있어 HRT 4.4 hr, 용적부하 6 kg COD/m³/d로 운전하여 약 72%의 COD 제거율을 보인 경험이 있다.⁵⁾ 이는 높은 메탄 생성 수율을 얻기 위해서는 공정 내 폐쇄화가 진행되어 유기물 농도가 높은 공정수의 처리에 적용될 때 더욱 효율적임을 시사하며 실제 Mckinney의 보고에 의하면 혐기성 처리에서 생물학적 분해 가능한 COD 농도를 1000mg/L 이상으로 유지하는 것이 효율적이다.⁹⁻¹⁰⁾ 또한, Monod kinetics에 따르면 SSA(Specific Sludge Activity)는 기질의 농도에 의해 결정되는데¹¹⁾ 현재의 기질 농도로는 그레놀의 활성을 그다지 증대시키는 조건이라 할 수는 없는 것으로 보인다. 실제 HRT 8hr 일때의 SMA를 측정된 결과 7.06 mL CH₄/g VSS를 나타내어 반응 초기에 비해 활성이 증가하지 않았음을 알 수 있다. 따라서, 또한 현재 9,000T/d의 청수를 사용하고 있는 본 업체에서 청수사용량을 감소시킴에 따른 유기물 증가는 UASB처리의 효율성 뿐만 아니라 그레놀 자체의 활성 또한 더욱 높일 것으로 예상된다.

Fig. 3은 UASB 처리를 통한 공정수의 변화를 나타내는 그래프이다. 본래 pH와 알칼리도는 비례관계에 있는데 원수 중에 함유된 휘발성 유기산은 UASB 공정 중에서 다음의 식 3, 식 4와 같이 대부분 분해되면서 알칼리도가 증가하고 더불어 pH가 상승한다.



식 3은 메탄생성균(methane producing bacteria)에 의한 반응이며 식 4는 황산염 환원균(sulfate reducing bacteria)에 의한 반응이다. MPB 단독으로 활동할 경우 초산 1M로부터 1M의 탄산염이 생성되는데 반해, SRB가 활동할 경우 초산 1M로부터 2M의 탄산염이 생성되기 때문에 그림 2의 (b)에서와 같이 UASB처리 전후에 알칼리도의 상승을 명확하게 확인할 수 있다.

폐쇄화로 누적된 탄산칼슘은 초기기의 마모와 스케일을 형성시킨다.¹⁾ 그러나 UASB처리 만으로는 탄산칼슘의 제거가 불가능하다. Fig. 3에 나타난 8%의 감소는 반응기 내부와 리사이클 라인 속에서 발생하는 탄산칼슘의 침전에 의한 것으로 보여진다. Kappa Zülpich papier의 경우, 클러리파이어 배출시 소량의 바이오가스를 연소시킨 후 가스를 물에서 흡수하는 방법으로 이산화탄소에 의해 더욱 포화시킴으로써 생산 프로세스로 되돌려지는 파이프 라인에 발생하는 탄산칼슘의 침전을 방지하였다.⁶⁾ 그러나 본 실험에서는 CO₂ stripper를 반

응기의 전단에 설치하여 유출수로부터 나오는 알칼리도를 사용하여 CO₂ stripper 내에서 유입수 내에 존재하는 탄산칼슘과 유출수의 탄산칼슘을 침전시켜 제거하는 기술을 사용하였다.

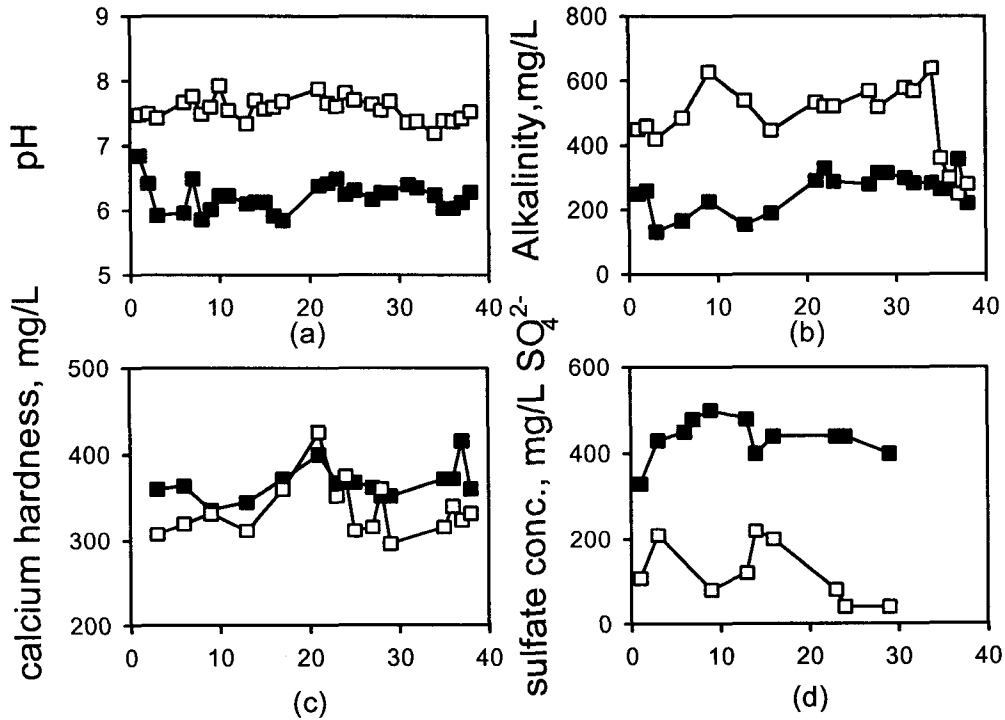


Figure 3. The performance of UASB reactor for the processwater of white board industry. (■ : influent, □ : effluent)

- (a) Effects of UASB treatment on pH for operation time
- (b) Effects of UASB treatment on alkalinity for operation time
- (c) Effects of UASB treatment on calcium hardness for operation time
- (d) Effects of UASB treatment on sulfate concentration for operation time

4. 결 론

백판지 공장의 filler line 처리수를 기질로 하여 UASB처리한 결과 Fig. 4에서와 같이 pH가 약 1.5 unit 상승하였고, 공정수 내 알칼리도가 약 85% 상승하였으며, 황산염의 72%와 유기물의 75%를 제거하였으며 이는 동일 HRT에서 호기성 공정과 비교하였을 때 월등히 높은 부하에서도 안정적으로 유기물을 UASB 공정이 처리할 수 있음을 보여준다. 청수

사용량이 감소한 상태에서 본 UASB공정이 운전될 경우 보다 우수한 결과를 나타낼 수 있을 것으로 판단되며 공정수온의 상승으로 인한 탈수축진은 초지의 고속화로 인해 생산성 향상을 가져와 UASB 가동으로 인한 파급효과가 클 것으로 판단된다.

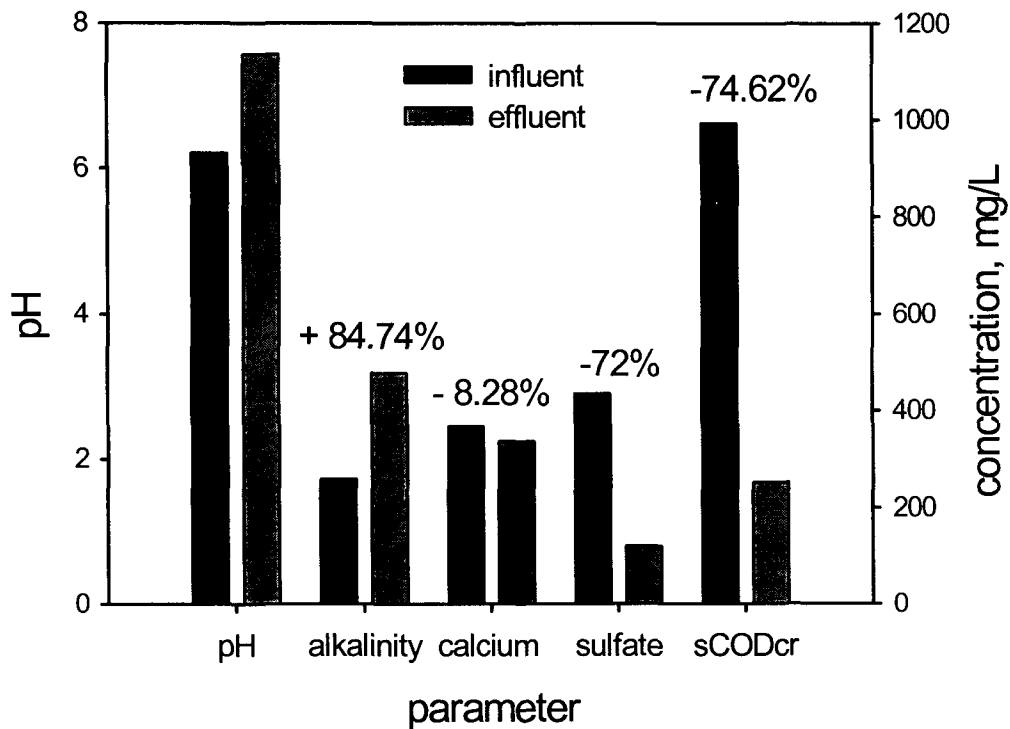


Figure 4. Change of actual parameters of before and after UASB reactor.
(all the parameters except pH are in mg/ℓ)

5. 참고문헌

- (1) L. H. A. HABART, A. HOOIMEIJER AND H. J. KNELISSEN., In-line biological process water treatment for zero discharge operation at recycled fiber board mills, *Pulp & Paper Canada*, 98:12(1997)
- (2) J. BOYKO, J. ANDERSON, C. LOCKHART, Reduction of paper machine water consumption, *Pulp and Paper Canada*, 100:7(1999)
- (3) R. J. DEXTER, Industry's efforts at effluent closure must focus on competitive innovation, *Pulp and Paper*, Feb. 1996, P. 55-59

- (4) SIGRUN J. JAHREN, JUKKA A. RINTALA, AND HALLVARD ODEGAARD, Evaluation of internal thermophilic biotreatment as a strategy in TMP mill closure, *TAPPI Journal* 82:8(1999), P. 141-149.
- (5) D. Z. MAAT and L. H. A. HABETS, The upflow anaerobic sludge blanket wastewater treatment system : A technological review, *Pulp and Paper Canada* 88:11(1987)
- (6) 폐지를 이용하는 Testliner 및 Fluting을 제조하는 완전 무배수 제지공장의 생물학적 배수 처리법, *제지계* p. 56-63.
- (7) L. H. A. HABETS, and J. H. KNELISSEN, Application of the UASB reactor for anaerobic treatment of paper and board mill effluent. *Water Science and Technology*, 17:1(1985) p. 61-75.
- (8) L. H. A. HABETS, M. H. TIELBBARD, A. M. D. FERGUSON, C. F. PRONG, AND A. J. CHMELAUSKAS, On site high rate UASB anaerobic demon stratin plant treatment of NSSC wastewater. 2nd IAWPRC Conference on forest industry wastewaters, Tampere, Rinland (June 1987)
- (9) R. E. MCKINNEY, Anaerobic treatment of high strength wastes treatment fundermental, MI. (1989) p. 225-233.
- (10) B. H. LEE, High-rate anaerobic treatment at low temperature, *J. of Korea Soc. of Wat. Qual.* (1992) p. 15-21.
- (11) M. T. KATO, J. A. FIELD, and G. LETTINGA, The anaerobic treatment of low strength wastewaters in UASB and EGSB reactors, *Wat. Sci. Tech.* 36(6-7)1997. p. 375-382.