

# 응집에 의한 생물학적 처리수의 색도 및 난분해성 유기물 제거

## Removal of Color and non-biodegradable organic matter from biologically treated effluent by coagulation.

서태경, 박상민, 박노백, 전항배<sup>1)</sup>

충북대학교 환경공학과

### 요 지

축산폐수, 침출수 등의 고농도 폐수를 생물학적으로 처리할 경우 최종 방류수는 강한 색도를 띠며 고분자량의 유기물질을 다량 함유한다. 이는 생물학적으로 분해하기 어려운 유기성 복합체와 생화학적 반응에 의한 중간생성물로 색도를 띠는 천연유기물질(NOM)을 포함한다. 생물학적 처리수의 색도는 심미적인 불안감, 방류수역의 수질오염 및 공중보건상의 잠재적 위해성을 갖는다. 또한, 수자원 이용 측면에서 정수처리공정에서의 약품투입량 증가와 특히, 소독부산물 생성이라는 잠재적 문제점이 뒤따른다. 따라서 이러한 문제점을 해소하기 위한 생물학적 2차 처리수의 후속처리가 요구되며, 실제로 난분해성 유기물과 색도를 제거하기 위한 흡착, 막 분리, 고급산화(AOP) 및 화학적 응집 등의 물리-화학적 공정에 대한 연구가 수행되어왔다. 특히, 화학적 응집은 무기응집제 또는 고분자중합체(Polymer)를 이용하여 콜로이드성 입자와 색도를 띠는 난분해성 유기물을 전기적 불안정화를 유도함으로써 흡착 및 응집과정을 통해 제거하는 공정으로 많은 연구자들에 의해 연구되어왔다. 그러나 난분해성 유기물과 색도제거는 대상원수의 성상과 화학적 특성 등에 따라 각각의 제거효율과 최적 운전조건이 상이하게 나타난다. 화학적 응집공정은 비교적 높은 제거효율을 보이지만, 운전 및 유지관리의 기술적 어려움, 경제적 비효율성 등으로 인하여 적용에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

본 논문에서는 생물학적 혐기-호기성 공정에서 방류되는 축산폐수의 2차 처리수를 대상으로 화학적 응집에 의한 색도 및 난분해성 유기물의 제거거동을 고찰하였다. 대상 처리수의 TCOD<sub>Cr</sub> 농도는 평균 410 mg/L인 반면, BOD<sub>5</sub>는 7-15 mg/L 범위로 난분해성 유기물을 다량 함유하고 있음을 알 수 있었다. 이에 황산알루미늄(Aluminium sulfate; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O)과 염화철(ferric chloride)의 무기응집제를 이용하여 자 테스트(jar test)를 수행한 결과, 동일한 응집제 주입량에서 염화철의 유기물 제거효율이 높은 것으로 나타났다. 황산알루미늄과 염화철의 경우 각각의 응집제 주입을 5.85mM에서 89%, 7.03mM에서 97.5%의 최대 유기물 제거효율을 보여주었으며, 이 때 최종 pH는 4.0-5.6 범위이었다.

한편, 대상 원수 내의 콜로이드성 입자 또는 용존성 유기물의 작용기(functional group)는 일반적으로 음으로 하전 되어 있어 응집에 의해 잘 제거되지 않는 특성을 가지고 있다. 따라서 과량의 응집제를 주입하여 다가의 양이온성 금속염을 흡착시켜 전기적으로 중화시키고, 생성된 침전성 수화물 내에 포획 또는 여과시켜 제거하게 된다. 이 때, 금속염 수화종의 전하밀도가 응집효율에 영향을 주는 것으로 알려져 있는데, 다가의 양이온은 전기적 이중층(Double layer) 압축에 의한 불안정화를 향상시킬 수 있기 때문이다. 또한, 2가 금속염은 색도유발물질과 흡착하여 humate 또는 fulvate 등의 착화합물(complex)을 형성시켜 응집효율을 향상시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 생물학적 2차 처리수의 화학적 응집처리에 있어서 알루미늄염 등의 다가이온 첨가가 응집에 미치는 영향을 관찰하고, 후속되는 플록형성 및 침전공정에 의한 제거효율을 비교, 평가함으로써 2차 처리수로부터 난분해성 유기물과 색도를 보다 효과적이고 경제적으로 제거할 수 있는 최적인자를 도출하고자 하였다.

**핵심용어 :** 응집, 색도제거, 난분해성 유기물제거, 칼슘이온효과

충북대학교 환경공학과 E-mail : [stk22@cbnu.ac.kr](mailto:stk22@cbnu.ac.kr) (서태경)  
충북대학교 환경공학과 E-mail : [psm37@cbnu.ac.kr](mailto:psm37@cbnu.ac.kr) (박상민)  
충북대학교 환경공학과 E-mail : [pnb502@cbnu.ac.kr](mailto:pnb502@cbnu.ac.kr) (박노백)  
충북대학교 환경공학과 교수 E-mail : [jhbcbe@cbnu.ac.kr](mailto:jhbcbe@cbnu.ac.kr) (전항배)

## 1. 서론

축산폐수 발생량은 총 폐수발생량의 0.9%에 불과하지만, 오염 부하량이 매우 큰 고농도 유기성 폐수로 분류되고, 또한 질소, 인(N, P)의 함유율이 매우 높아 미처리된 상태로 방류될 경우 하천의 수질악화와 호소의 부영양화를 초래할 수 있다(이 등, 2006). 고농도의 유기물을 함유하고 있는 축산폐수는 대부분 생물학적 처리공정을 통해 처리되고 있으나 생물학적으로 분해하기 어려운 유기물 복합체와 생화학적 반응에 의한 중간 생성물로 색도를 띠는 천연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)과 난분해성(Non-Biodegradable)유기물이 상당량 존재하는데, 이는 기본적으로 리그닌의 분해로 생성된 탄닌(Tannin), 휴믹산(Humic acid), 펄빅산(Fulvic acid) 및 Humate 그리고 Fulvate 등으로 구성되어 있기 때문에 처리하는데 어려움을 겪고 있는 실정이다. 이러한 갈색의 색도 유발 물질들은 심미적으로 불쾌감을 유발하여, 인근주민들에게 악취와 함께 민원 대상이 되고 있으며, 색도의 증가에 의한 광투시도 감소에 의해 호소의 자정능력을 감소시키는 요인이 되고 있다. 지금까지 질소와 인 제거를 위한 연구가 활발히 진행되어 상당한 수준의 연구 성과를 거두고 있으나 생물학적 처리 후 축산폐수 특유의 색도와 분해하기 어려운 난분해성 유기물을 처리하기 위한 물리, 화학적 방법을 모색하였다.

본 연구에서는 생물학적 2차 처리수의 성분별 분석과 분자량 분포 실험을 통해 얻은 결과를 화학적 응집처리에 있어서 알루미늄염 등의 다가이온 첨가가 응집에 미치는 영향을 관찰하고, 후속되는 플록 형성 및 침전공정에 의한 제거효율을 비교, 평가함으로써 난분해성 유기물과 색도를 보다 효과적이고 경제적으로 제거할 수 있는 최적인자를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 원수 성상

본 연구에 사용된 원수는 생물학적 처리(TPAD-BNR)를 거쳐 나온 최종 유출수를 이용하였다. 원수의 유기물 농도는 TCOD 409 mg/L, SCOD 349mg/L, DOC 334 mg/L로 높은 농도였고, 반면에 BOD 농도는 평균 약 10mg/L였는데, 축산폐수의 고도처리 과정에서 메탄회수 및 질소제거 등의 생물학적 이용가능한 유기물은 대부분 회수 및 제거되었고, 최종 유출에는 생물학적으로 분해 불가능한 난분해성 유기물이 대부분 존재하는 것으로 판단된다. 기타 원수 성상은 Table 1과 같다.

Table. 1. Raw water quality

Parameter	Concentration	Average
Color Unit (PtCo)	2170 ~ 2690	2430
TCOD (mg/L)	383.5 ~ 435	409.25
SCOD (mg/L)	335 ~ 364	349.5
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	7.75 ~ 14.1	10.93
DOC (mg/L)	309 ~ 360	334.5
Turbidity (NTU)	21.7 ~ 22.5	22.1
pH	8.43 ~ 8.69	8.56
UV <sub>254</sub> (ABS)	3.913	3.913

### 2.2 실험장치 및 방법

jar test를 이용하여 응집에 의한 생물학적 처리수의 색도 및 난분해성 유기물 제거를 관찰하였다. 응집제는 고반( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ )과 염화 제 2철( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )을 각각 10%로 제조하여 사용하였고, pH 조절을 위해 10N-NaOH 및 10N-HCl을 사용하였다. Jar-Test는 Phipps & Bird 사의 2L Jar를 사용하였고, Jar의 규격은 가로, 세로, 높이  $11.5 \times 11.5 \times 21cm^3$ 이며, 수면으로부터 10cm 아래에 샘플을 채취할 수 있는 밸브가 있고, 임펠러의 크기는 가로, 세로, 각각 7.62cm, 2.54cm이다. 응집·침전 실험을 위해 Jar-test 운전 조건으로는 응집제를 급속교반 전에 주입하고 150rpm으로 1분간 급속교반, 50rpm으로 15분간 완속교반, 30분간 침전 후 수질 분석을 위해 수면 아래 10cm 지점에서 시료를 채취하여 실험을 하였다.

원수 내 자연유기물의 특성을 분석하기 위하여 분자량 분포 및 XAD를 이용한 흡착 분리 실험을 수행하였다. XAD-4, 7을 이용하여, 친수성과 소수성 유기물을 분리하였고, Stirred Cell을 사용하여, 분획분자량 30,000(YM30), 10,000(YM10), 1,000(YM1), 500(YC0.5) dalton 인 Membrane Filter로 여과하여 겔보기 분자량 분포를 측정하였고, Table 2는 XAD 수지의 특성이며, Fig. 1, 2는 회분식 실험에 사용된 실험 장치이다.

**Table. 2.** Physical characteristics of resins

Resin	Chemical Nature	Dry Density (g/mL)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Dia. (Å)	Mesh Size	Pore Vol.(mL/g)
XAD 7	Acrylic Ester (moderate polarity)	1.24	450	90	20 ~ 60	1.14
XAD 4	Hydrophobic Polyaromatic	1.08	725	40	20 ~ 60	0.98

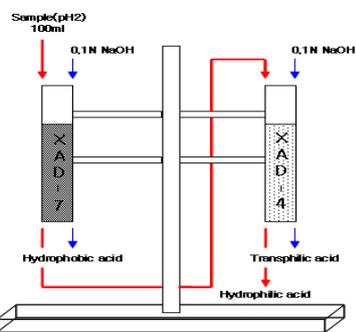


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption chromatography used in determining aquatic humic substances.

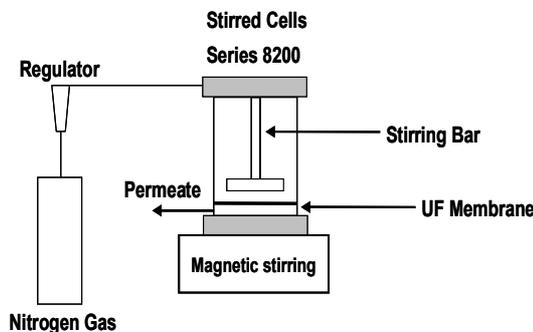


Fig. 2. Schematic diagram of ultrafiltration apparatus (Amicon cell).

### 2.3 분석방법

DOC는 시료를 GF/C 여과지로 거른 후, TOC (TOC-V CPH, SHIMADZU Co., Japan) 분석기로 정량화하였으며, Color(색도) 및 Turbidity는 Hach Co. DR 2010, 2100P를 사용하였고, 기타 COD, BOD 등은 Standard methods 또는 공정시험법에 의거하여 실험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XAD 수지를 이용한 유기물 분류

축산폐수를 생물학적 처리(TPAD - BNR)로 거친 최종 유출수의 유기물을 분리한 결과 DOC 바탕으로 친수성 116 mg/L(31%)이었고, 소수성은 181 mg/L(49%)이었고, 반친수성은 75mg/L(20%)이었다.

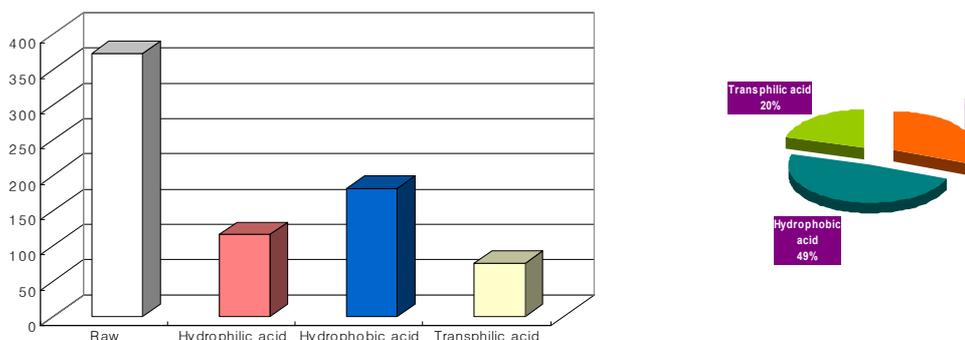


Fig. 3. Used XAD-resin with distribution for the raw water.

### 3.2 걸보기 분자량 분포 특성

Fig. 4.는 한외여과장치를 이용하여 분자량 분포 특성을 조사한 결과이다. 축산폐수 생물학적 처리수를 GF/C 여지로 거른 다음, MWCO 범위 30,000, 10,000, 1,000, 500 막으로 여액과 잔액을 분할하였다. 분자량 분포 분획 실험기 초기 DOC의 농도는 293.65 mg/L 였고, 분자량 분획 후 측정된 DOC 농도의 합이 273.65 mg/L로 DOC 기준으로 오차는 약 6.8% 이었다. MW 30,000이하, 30,000 ~ 10,000, 1,000 ~ 10,000, 500 ~ 1,000, 500이하의 DOC 농도는 각각 16.07, 19.53, 15.15, 19.9, 200 mg/L이였고, 분자량 500 이하의 저분자 유기물이 약 74.2 %를 차지하였다. Gourdon 등(1989)은 축산폐수나 침출수의 생물학적 처리후 분자량 분포특성이 변하게 되는데 이는 고분자 유기물이 저분자 유기물로 전환되기 때문이라고 하였다. 따라서 향후 축산폐수 생물학적 처리수의 응집을 이용하여 색도를 제거하기 위해서는 저분자의 유기물을 효과적으로 제거 할 수 있어야 할 것으로 판단된다.

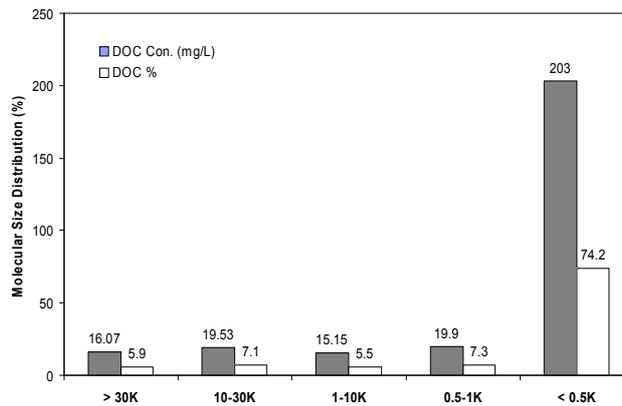


Fig. 4. Bar diagram indication molecular weigh distribution.

### 3.3 최적 응집제 및 pH 와 주입량 결정

Fig. 5는 응집제 종류에 따른 최적 응집제 주입률을 나타낸 것이다. 먼저 pH를 고정하고 Alum과 철염의 주입률에 따른 색도제거율을 관찰하였는데, 원수 색도와 탁도, UV254는 2430 CU, 22.1 NTU, 3.913 있었다. jar test 후 Alum은 주입율 5.84 mM에서 색도 200CU, 탁도 1.8 NTU로 가장 효율을 나타내었고, 철염은 주입율에 따라 색도 및 탁도의 제거효율이 불안정하였다. 철염 주입율 7.03mM에서 색도는 60CU, 탁도는 1.4 NTU를 나타내었다. 철염 주입에 따라 제거효율이 불안정하지만 주입율이 최소가 되는 부분은 최적 주입율로 산정하였다.

Alum 및 철염을 상기의 실험을 통하여 얻은 최적 주입률로 고정하고 pH에 따른 색도 및 탁도 제거율을 관찰하였다. 응집에 있어서 대상 시료의 pH 변화는 가수분해반응과 응집제의 화학적 성질을 변화시킴으로서 응집조건을 변화하고 금속수산화물 생성을 변화시킨다. pH가 낮은 경우 콜로이드성 입자나 금속 수산화물은 양이온으로 하전되고, 더구나 Al 계 무기 고분자 응집제를 사용할 경우 응집제를 균일하게 분산시키지 않으면 처리수에 미세한 응집물이 떠올라 잔류탁도에 영향을 미치게 된다. 본 실험에서는 alum 5.85 mM, 철염 7.03mM로 고정하고 pH 4 - 6까지 조절하여 실험하였다. Alum과 철염이 응집제를 주입하였을 때 모든 pH 범위에서 80 이상의 색도 제거율을 나타내었다. pH에 변화에 따른 색도의 최적 제거율은 pH 5.6(alum), 4.0(철염)에서 나타났고, 선행되었던 최적 응집제 주입량 결정 실험 결과와 유사하였다. 또한 Alum 이용하였을 때 pH가 증가할 수 록 색도 제거율이 증가하다가 pH 5.5 이상부터 제거효율이 감소되는 경향을 나타내었고, 철염은 pH 4이상부터 색도제거율이 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 원수의 pH가 증가하게 되면 수화반응이 촉진되기 때문으로 사료되며, alum을 사용하였을 경우 일부 탁도 제거율이 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 나타내었는데, 하전된 금속수산화물 생성물이 불안정화되어 재분산되었거나 응집제가 균일하게 분산되지 않아 잔류탁도에 영향을 미친 것으로 사료된다.

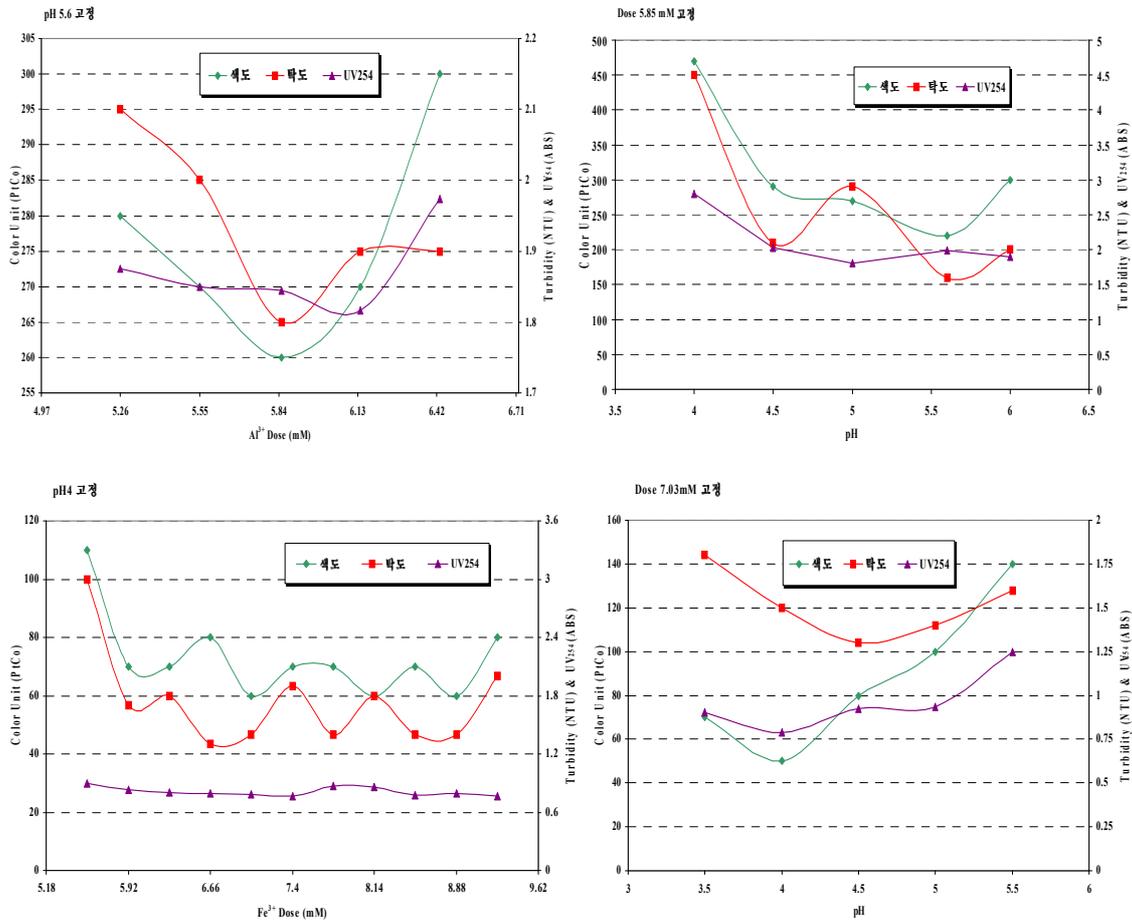


Fig. 5. Effects of coagulants dose on color and turbidity.

#### 4. 참고문헌

- 1) 조일형 외 5명(2007), 화학적 응집공정에서 요인배치 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구, Journal of Korean Society on Water Quality, vol. 23, No. 1, pp.111-121
- 2) 차재욱 외 2명(2003), 응집을 이용한 둔사폐수의 탁도 및 색도 제거, 한국 물 환경학회지 제 19권 3호, pp.279-286
- 3) 라덕관, 허동균 (1998), 응집을 이용한 매립지 침출수의 색도제거, 대한환경공학회지 20(5), pp. 701-710.
- 4) Hamini Abdul Aziz, Salina Alias, Mohd. Nordin Adlan, Faridah, A. H. Asaari, and Mohd. Shahrir Zahari (2007), Colour removal from landfill Idachate by coagulation and flocculation processes, Biosource Technology, **98**, pp. 218-220.