

Phenol 廢水의 處理工法 開發에 관한 研究

A Study on the Development of a Treatment Process for Phenolic Wastewaters

趙 光 明*

Cho, Kwang Myung

Abstract

The purpose of the research is to investigate the applicability of the filter activated sludge process for the treatment of toxic phenolic wastewaters.

The experiment for the research was carried out by continuously feeding synthetic phenol wastewater for four periods, and the results show that a synthetic fiber filter is an adequate material for filter activated sludge process when taking consideration of durability, SS removal efficiency and wastewater permeability. The permeability of the filter sharply decreases when the temperature of the reactor is below 10~15°C for a long period.

In filter activated sludge process, even under high volumetric loading conditions, high phenol removal efficiencies can be attained due to the high microbial sludge concentration in the reactor and consequently low F/M ratio. In this research, the effluent phenol concentration were checked to be below 0.1 mg/l at the influent phenol concentrations of 63~468 mg/l.

During the research very low microbial yield coefficients, 0.035~0.160 kg SS/kg COD removed, were observed and the temperature coefficient for aerobic sludge digestion was measured to be 1.021.

要 旨

本 研究는 濾過膜 活性슬러지工法에 의하여 毒性이 있는 phenol 廢水의 處理可能性을 조사하기 위하여 실시되었다.

合成 phenol 廢水を 4 期에 걸쳐 연속주입 하면서 실시한 실험결과에 의하면 과거의 연구결과와 마찬가지로 合成纖維담요가 耐久性, SS 除去率, 廢水透過率 등을 고려할 때 濾過膜으로서 알맞은 材料이며, 反應槽의 水溫이 10~15°C 이하로 장시간 지속되면 濾過膜의 廢水透過率이 크게 감소된다는 것이 확인되었다.

濾過膜 活性슬러지工法에서는 反應槽內의 微生物 濃도가 높게 유지될 수 있어 높은 有機物 負荷에서도 F/M 比가 낮게 되므로 높은 phenol 除去效率을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 반응조가 정상적으로 운영된 경우 63~468 mg/l 의 流入水 phenol 농도에서 0.1 mg/l 이하의 流出水 phenol 농도를 보였다.

또한 本 研究에서는 微生物 成長係數가 除去된 COD 1 kg 당 0.035~0.160 kg SS로서 다른 活性슬러지工法에 비하여 매우 낮았으며 슬러지의 好氣性 消化時 內呼吸率의 溫度補正係數는 1.021로 관측되었다.

* 正會員·陸軍士官學校 副教授

1. 序 論

필자는 과거의 연구결과 生物學的인 工法으로 폐수를 처리할 경우에 濾過膜活性슬러지工法을 이용하면 反應槽內의 微生物濃度를 높게 유지할 수 있다는 것을 알았다^(1,2). 즉 濾過膜 活性슬러지工法에서는 反應槽內에 合成纖維로 된 濾過膜을 설치함으로써 濾過膜 內部表面 및 濾過膜內에 형성되는 微生物膜(slime layer)에 의하여 微生物로 형성되는 凝結物(biological floc) 및 기타 浮遊物이 거의 완전히 여과되어 반응조내의 활성슬러지농도가 매우 높게 유지될 수 있으며, 그 결과 반응조내에서의 F/M 비가 낮게 유지될 수 있음으로 有機物의 제거가 철저히 이루어져 處理水의 수질이 양호하게 된다. 또한 폐수가 처리되는 때나 休止期間 중에도 슬러지의 好氣性 消化 및 濃縮이 계속 진행된다는 장점이 있다.

반응조내의 活性슬러지농도를 높게 유지하면 F/M 비가 낮게 되므로 정상적인 유기성 폐수의 처리에서 얻을 수 있는 여러가지 장점의외에도 合成洗劑에 의한 거품발생을 감소시킬 수 있으며^(3,4), 높은 농도의 鹽化物에도 잘 견딜 수 있을 뿐만 아니라⁽⁵⁾, 毒性이 있는 시안페수나⁽⁶⁾ 파라치온페수⁽⁷⁾의 처리를 위하여 적용이 시도되기도 하였다. 그러나 부작용없이 반응조내에 높은 活性슬러지농도를 유지하는 것이 문제였으므로 이에 관한 연구가 별로 진행된 바 없었다.

그러나 濾過膜 活性슬러지工法에서는 아무런 부작용없이 반응조내의 活性슬러지농도를 대단히 높게 유지할 수 있으므로 미생물에게 毒性이 있는 phenol 廢水도 쉽게 처리될 수 있으리라는 추측을 하게 되었으며 따라서 본 연구를 수행하게 되었다.

2. Phenol 廢水의 處理에 관한 文獻研究

phenol 이나 phenol 化合物을 함유하는 폐수는 코크스생 산공장⁽⁸⁻¹¹⁾, 精油工場^(8,12), phenol 생산 공장^(8,10), phenol 樹脂공장^(8,10,13), 製鐵所⁽¹³⁾, 비행기수리공장^(14,15), fiber glass 제조공장⁽¹⁶⁾, 木材防腐處理工程^(17,18), 石炭의 氣化, 液化, 그리고 炭化工程^(9,19-21) 등에서 생기는데 油價의 인상으로 石炭이 에너지源으로 다시 각광을 받고

있는 요즘 石炭의 氣化(gasification), 液化(liquefaction), 그리고 炭化(carbonization)가 중요시 됨으로써 앞으로 phenol 廢水의 放出은 더 증대되리라 하고 예측된다.

phenol 廢水가 水體로 방출되는 경우 水中生物體에 毒性이 있으며, 또한 물고기와 조개류에 냄새를 일으킬 뿐만 아니라⁽²²⁾, 水源이 phenol 廢水로 汚染되는 경우 淨水場에서 殺菌을 목적으로 鹽素를 주입하면 phenol의 鹽素化合物이 생성되어 음료수에 심한 냄새문제를 일으킬 수도 있다⁽²³⁾. 따라서 phenol 廢水を 잘 처리하여 phenol 化合物을 제거한 다음 自然水體로 방출하는 것이 바람직하다. 現行 環境保全法 施行規則에 의하면 工場廢水의 phenol 類 化合物의 排出許容基準은 5 mg/l 이다.

phenol 廢水의 處理를 위해서는 物理的, 化學的 그리고 生物學的인 方法이 이용될 수 있는데 物理的 方法으로는 抽出, 吸着, 逆滲透, 限外濾過 등의 方法이 주로 연구되었다. 抽出(extraction)은 통상 phenol 농도가 대단히 높을 때 回收 및 再使用을 목적으로 이용되는데 抽出後의 phenol 잔류농도가 石炭처리폐수의 경우 50 mg/l 이상이므로 次後 處理를 요한다는 단점이 있다⁽⁹⁾. 현재의 기술로서 추출후의 phenol 化合物의 농도를 약 10 mg/l 정도까지는 낮출 수 있다⁽²⁴⁾. 活性炭에 의한 phenol 化合物의 吸着은 石炭氣化廢水⁽²⁵⁾, 비행기修理廢水⁽¹⁵⁾, 木材防腐處理廢水⁽¹⁷⁾ 등에 적용되어 아주 좋은 제거효율을 얻을 수 있었다. 한편, Klemetson 과 Scharbow⁽²¹⁾는 石炭氣化廢水內의 phenol 化合物을 제거하기 위하여 逆滲透法(reverse osmosis)과 限外濾過法(ultrafiltration)을 적용시킨 결과 이들 方法이 타당성이 있음을 알았다.

phenol 廢水의 化學的 處理를 위하여는 과산화수소, 오존, 염소, 과망간염 등의 酸化劑를 이용하는 方法이 주로 연구되었다. Eisenhauer⁽²⁶⁾에 의하면 과산화수소와 一價鐵鹽으로 만들어지는 Fenton 試藥이 비교적 낮은 phenol 농도에서는 phenol 化合物의 鹽化에 매우 효과적이거나 一價鐵鹽을 酸化시킬 수 있는 汚染物을 함유하는 製鐵工場廢水에는 별로 효과가 없다고 한다. 木材防腐處理工程廢水의 경우 과산화수소를 사용

한 결과 효과가 별로 좋지 않았다고 한다⁽¹⁸⁾. Chamberlin과 Griffin⁽²⁷⁾은 과망간산염을 사용한 결과 125 mg/l의 流入水 Phenol 농도에서 62% 정도의 Phenol 제거효과를 얻었다고 한다. 그러나 비행기정비폐수의 경우는 과망간산염의 이용이 비효과적이었다고 한다⁽¹⁵⁾. 鹽素나 이산화염소를 이용하면 phenol 제거효율이 좋으나 완전제거를 위해서는 높은 농도의 염소주입이 요구되며^(27,28) pH 7 이하에서 염소주입을 실시하면 毒性이 있는 Chlorophenols이 생성된다⁽²⁸⁾. 오존注入(ozonation)도 phenol化合物的 산화를 위해서 좋은 酸化劑이나 비용요구가 크기 때문에 낮은 농도의 phenol除去를 위하여 채택되어야 하며⁽²⁹⁾, 비행기정비폐수의 경우 산화가 불완전하여 phenol 농도를 20 mg/l 이하로 줄이기 위해서는 높은 농도로 주입하여야 한다⁽¹⁵⁾.

Phenol은 微生物에게 毒性이 있기 때문에 防腐劑들의 살균능력을 phenol을 표준으로하여 phenol係數로 나타내기도 한다⁽³⁰⁾. 그러나 phenol은 適應(acclimation)된 박테리아에 의해서는 쉽게 분해되는데 적용된 활성슬러지에 의하여 분해되는 경우의 返應速度論(kinetics)은 다른 활성슬러지工法과 별로 차이가 없다⁽⁸⁾. Pearce와 Punt⁽³¹⁾에 의하면 製鐵工場의 流出水에서 分離해 낸 10種의 박테리아 중에서 단지 companomas sp.와 moraxella/acinetobacter만이 phenol 내에서 성장이 가능하였다고 하며, bacillus cereus의 경우 phenol 농도가 1,000 mg/l 정도 되어도 毒性을 받지 않는다⁽³²⁾. phenol은 PCP(peuta chlorophenol)와 같이 halogen元素와 결합하면 미생물에 의한 분해가 더욱더 어렵게 되지만⁽³³⁾ PCP도 적용된 박테리아에 의해서 분해될 수 있다⁽³⁴⁾.

박테리아에 의한 phenol分解의 反應速度論은 流入水의 phenol 농도에 의해서 크게 영향을 받게 되는데⁽⁸⁾ 32.2~40.5°C에서 phenol의 好氣性分解率은 10.2~14.7 mg phenol/mg VSS-day 이었다고 하며⁽²⁰⁾ 박테리아에 의한 phenol分解시의 基質抑制(substrate inhibition)에 관한 연구는 pure⁽³⁵⁻³⁷⁾ 및 mixed culture^(38,39)에 대하여 실시되었는데 100 mg/l 이상의 phenol 농도에서 基質抑制가 크게 된다고 보고되었으며⁽³⁸⁾ 1.56~6.25 시간의 체류기간에서는 360 mg/l까지의 주입농

도에서는 基質抑制가 일어나지 않는다고 보고되기도 했다⁽⁸⁾. 그러나 thiocyanate가 존재하면 phenol의 生物學的分解가 抑制된다고 한다⁽²⁰⁾. Yang⁽⁴⁰⁾에 의하면 박테리아는 1,500 mg/l 이상의 phenol 농도에서도 견딜 수 있는 것 같았지만 200 mg/l 이상의 농도에서는 基質抑制 때문에 分解率이 떨어지기 시작하며, 200 mg/l까지는 산소공급이 충분한 이상 分解率은 농도에 비례한다고 한다⁽⁹⁾.

phenol 폐수의 生物學的處理를 위해서는 활성슬러지工法이 가장 많이 연구되었는데 실질적으로 50~500 mg/l의 phenol 농도에서 알맞으며⁽²⁴⁾ 0.01 ppm 이하로 줄일 수도 있다^(12,41). 그러나 실재는 이보다 훨씬 높은 농도에서도 처리될 수 있는데 1,000 mg/l 이상의 phenol 농도 및 4.8 kg/m³day의 負荷에서 99.8%의 效율을 얻을 수 있었으며⁽⁴²⁾, 1,000 mg/l의 농도를 처리후 0.06 mg/l로 감소시킬 수 있었으나 긴 체류기간이 요구된다고 보고되기도 하였다⁽⁴³⁾. 코크스生産工場 또는 石炭氣化工場廢水의 경우는 내부를 完全混合活性슬러지工法에 의한 處理研究가 많이 실시되었는데⁽⁴²⁻⁴⁷⁾, 비록 流入水의 phenol 농도가 높다고 하더라도 충분한 산소공급과 체류기간이 부여되면 0.1 mg/l 또는 그 이하의 농도로 감소시킬 수 있다^(11,47,49,53).

木材防腐處理工程廢水を 長期曝氣法으로 처리한 결과 phenol除去面에서 양호한 결과를 얻었으며⁽¹⁷⁾, 曝氣酸化池에 의해서는 별로 좋은 處理效率을 얻을 수 없었다⁽¹⁸⁾. Bauer 등⁽⁵¹⁾은 粉末狀의 活性炭이 첨가된 활성슬러지工法과 回轉圓盤法을 이용하여 코크스工場廢水を 처리한 결과 phenol 농도가 0.5 mg/l 정도인 處理水를 얻을 수 있었으며 특히 관측된 슬러지生成係數가 매우 낮았다는 점을 알았다.

phenol廢水を 生物學的으로 처리하는 경우에 영양소(nutrients)의 결핍에 유의하여야 한다. 예를 들어 Capestany 등⁽¹⁰⁾은 BOD:N:P:S=100:5:5:5의 율로 S(as Na₂SO₄)를 주입하였으며, 코크스工場廢水시 NH₄⁺이온의 농도가 높을수록 phenol除去效率이 높은 것도⁽⁴²⁾ 영양소분제와 관련이 있다고 판단된다. 反應槽의 종류에 의해서도 phenol除去效率이 큰 영향을 받을 수

있는데 Holladay 等⁽¹⁹⁾에 의하면 stirred tank, packed-bed, 그리고 fluidized-bed 등 세 종류의 反應槽중에서 fluidized-bed, packed-bed, 그리고 stirred tank 의 순으로 phenol 除去速度 및 處理水濃도가 좋았으며, Lee 等⁽⁹⁾도 fluidized-bed 反應槽의 우수성을 주장하였다.

微生物에 의한 phenol 의 分解에 관한 연구에서 反應速度論의 媒介變數(kinetic parameter)에 관한 연구도 많이 실시되었는데 表 1에 요약된 바와 같이 연구자들에 따라 값들에 차이가 있다.

phenol 廢水의 혐기성 처리는 methane gas 로 energy를 회수하려는 방향으로 연구가 진행되는

表 1. 微生物에 의한 phenol 分解시의 kinetic coefficients.

Temp. (°C)	μ (day ⁻¹)	Yield cells / mg phenol	K_s (mg/l)	K_d (day ⁻¹)	Time
30	0.33	0.85	—	—	37
30	0.35	1.2	0.3	—	52
30/40	0.39/0.63	0.68/0.82	—	—	32
22	0.287	1.22	2.11	0.24	20
20	0.170	0.45(VSS)	245	0.192	8
—	—	1.02	—	—	53
—	—	0.66	—	—	54

듯한데^(24,55) 好氣性 分解에 비해서 分解率이 극히 낮고 phenol 농도가 686 mg/l 이상이면 基質抑制가 일어난다고 보고되고 있다⁽²⁴⁾.

3. 實 驗

3.1 實驗裝置

本研究를 위한 實驗裝置는 過去研究⁽²⁾에 사용하던 것을 이용하였는데 流入水貯留槽, 一定水頭器, 反應槽 및 處理水貯留槽 등으로 구성된다. 反應槽는 內徑이 17.4 cm 인 투명한 plexiglas 管의 바닥에다 역시 투명한 plexiglas 板을 부착시킨 것으로 바닥 가까운 측벽에다 구멍을 뚫어 생고무관을 연결시켜 流出口로 이용하였으며, 除去 가능한 뚜껑에다 空氣注入管, 溫度計 등을 설치하였다. 反應槽內에는 밑의 7 cm 높이 부분은 원추형이고 윗부분은 內徑 14 cm 의 원추형인 合成纖維로 된 濾過膜을 설치하여 포기조로 사용하였는데 曝氣를 위하여 여과막내부 바닥의 중앙에 3 개의 散氣球(diffuser)를 위치시켰다. 실험의 편

이를 위하여 실험장치는 2組 설치하여 濾過膜內 曝氣槽의 용적이 A 反應槽는 5 l, B 反應槽는 4 l 되도록 水位를 조절하였다.

3.2 實驗의 進行

實驗은 우유폐수를 사용하여 수행한 과거의 실험과정⁽²⁾에서 생긴 活性슬러지를 그대로 利用함으로써 活性슬러지의 배양에 요하는 시간을 절약할 수 있었다.

流入水는 phenol 의 농도를 조정할 수 있도록 하기 위하여 試藥用 phenol 을 表 2에 주어진 바와 같이 각종 영양소를 첨가한 다음 수도물에 녹여 원액을 만들고 필요시마다 원액을 요구되는 농도로 희석시켜 사용하였다.

폐수의 注入率은 濾過膜을 통한 폐수의 흐름에 제한이 있으므로 溢流水가 생기지 않도록 포기조의 체류시간을 고려하여 변화시켰다.

曝氣는 市販되는 觀賞魚用 氣泡發生器 3~5 대와 여과막내부의 바닥중앙에 위치된 散氣球들을 이용하여 실시하였는데 과거의 실험에서 DO의 부족을 경험한 경우가 없었으므로⁽²⁾ 포기조내의 DO를 확인하지는 않았다.

流入水貯留槽의 phenol 廢水는 重力에 의하여 一定水頭器로 流下하여, 다시 重力에 의하여 反應槽로 주입되는데 注入率은 注入管끝에 부착된 stopcock에 의하여 조정되었으므로 포기조내에서의 체류시간을 정확하게 조절하기가 어려웠다.

表 2. 合成 phenol 廢水原液의 成分

成 分	濃 度(g/l)
phenol	50
(NH ₄) ₂ SO ₄	10
K ₂ HPO ₄	5
KH ₂ PO ₄	5
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	5

여과막을 통한 處理水는 水位調節器를 통하여 1日間 流出水貯留槽에 集水한 다음 檢水를採取하였다.

3.3 檢水の 採取와 分析

注入廢水는 氣溫에 따라 다르나 통상 1~2 일 에 한번씩 일정량의 合成 phenol 廢水原液을 일정량의 수도물로 희석시켜 檢水를 채취한 다음 사용하였으며, 處理水는 모두 貯溜槽에 1日間 수

집한 다음 檢水를 채취하였다.

phenol의 농도는 확인을 위하여 몇번 측정된 경우의에는 모두 COD나 BOD를 측정함으로써 간접적으로 phenol의 농도를 측정하였다. 注入廢水와 處理水 모두 처음의 I, II 및 III期에는 COD와 BOD를 측정하였으나 BOD자료의 필요성이 희박하여 IV期에서는 BOD측정을 실시하지 않았다. 注入廢水는 SS를 전혀 함유하지 않았으므로 SS측정이 불필요하였지만 處理水의 SS농도도 관찰결과 과거의 연구^(1,2)에서의 마찬가지로 극히 낮았으므로 측정하지 않았다. 檢水는

채취 즉시 分析되었다.

曝氣槽의 活性슬러지濃度は 5 ml의 檢水를 사용하여 측정하였으며, 실험실이 冷暖房되지 않아 溫度變化가 컸으므로 포기조의 水溫測定이 필요하였다.

檢水의 BOD, COD 및 SS는 Standard Methods⁽⁵⁶⁾에 주어진 절차에 준해서 分析되었다.

4. 實驗結果 및 討論

실험은 表 3에 요약되어 있는 바와 같이 29~45 일씩 연속적으로 注入를 실시하여 4期에 걸쳐 실

表 3. Results of the Experiment for Biodegradation of Phenol

Date (Period, day)	Temp of ML (°C)	DT (hr)	Inf. (mg/l)		Eff. (mg/l)		Removal Eff. (%)		MLSS (mg/l)	Loading				Y _{obs} (gMLSS/g)		
			COD	BOD	COD	BOD	COD	BOD		F/M(g/g MLSS-day)		kg/m ³ -day		COD	BOD	
										COD	BOD	COD	BOD			
1980. 5. 1-6.1 I (32) B reactor	max	27	11.58	366	219	69	4.8	100	100	3170	0.853	0.511	2.603	1.557	—	—
	min	16	3.14	119	60	0	0	60.1	94.4	2430	0.092	0.067	0.271	0.180	—	—
	avg	20.4	6.17	152	94	13	1.6	91.3	98.3	2714	0.261	0.162	0.712	0.444	0.040	0.043
1980. 5. 3-6.3 II (29) A reactor	max	27	10.0	659	414	94	16.2	100	100	5990	0.785	0.493	4.335	2.723	—	—
	min	17	3.03	220	107	0	0	71.1	84.9	3600	0.127	0.071	0.528	0.284	—	—
	avg	20.6	6.44	276	171	25	2.4	90.2	98.4	4419	0.273	0.172	1.239	0.786	0.091	0.156
1981. 1.26-2.24 III (30) A reactor	max	19	80.00	2520	1650	164	25.2	100	99.9	14720	0.710	0.473	5.193	3.457	—	—
	min	11	4.62	302	180	0	0.2	85.1	98.4	5090	0.057	0.037	0.738	0.480	—	—
	avg	15.3	16.22	1320	860	28	4.3	97.3	99.5	10910	0.252	0.161	2.530	1.634	0.035	0.057
1981. 5. 3-6.16 IV (45) A reactor	max	28.5	62.00	1931	—	985	—	100.0	—	17190	0.850	—	11.082	—	—	—
	min	15.5	2.80	1087	—	0	—	14.6	—	4696	0.080	—	0.448	—	—	—
	avg	22	17.41	1337	—	187	—	84.6	—	9072	0.321	—	3.195	—	0.160	—

시되었다. 최초에는 실험의 신속을 기하기 위하여 A 및 B 反應槽 두개를 사용하여 실험을 시작하였으나 사정상 1개월 후 실험을 중단하고 8개월 후 A 反應槽만 濾過膜을 깨끗이 씻은 다음 서울市的 청계천하수처리장에서 구매한 返送슬러지로 채운 다음 다시 실험을 시작하였다. 실험결과는 그림 1 및 表 3에 요약되어 있다.

4.1 濾過膜의 効用性

濾過膜 活性슬러지工法에 의한 폐수처리시 濾過膜의 効用性은 耐久性, SS除去率, 그리고 廢水透過率 등 세가지 측면에서 평가되어야 할 것이다. 본 연구에 사용된 여과막은 市販되는 合成纖維담요로 만든 것으로 과거의 연구⁽²⁾에서 사

용하던 것을 그대로 사용하였으며 총사용기간이 현재 2년이 경과하였는데도 아무런 부작용없이 사용되고 있으므로 실제 이용을 위해서 충분한 수명을 가진다고 판단된다.

SS除去率은 3.3節에서 언급된 바와 같이 處理水의 SS測定이 불필요할 정도로 生物學的凝結物(biological floc)의 여과효율이 거의 100%이었다. 表 3에 주어진 바와 같이 본 실험기간중 포기조의 체류기간은 최소 2.80시간에서 최대 80시간으로 각 실험기간별 평균체류기간은 6.17~17.41시간으로 결코 비경제적인 값은 아니다. 더구나 실험기간중에 체류기간을 단축시킬려는 노력이 취해지지 않았다는 점을 감안한다면 處

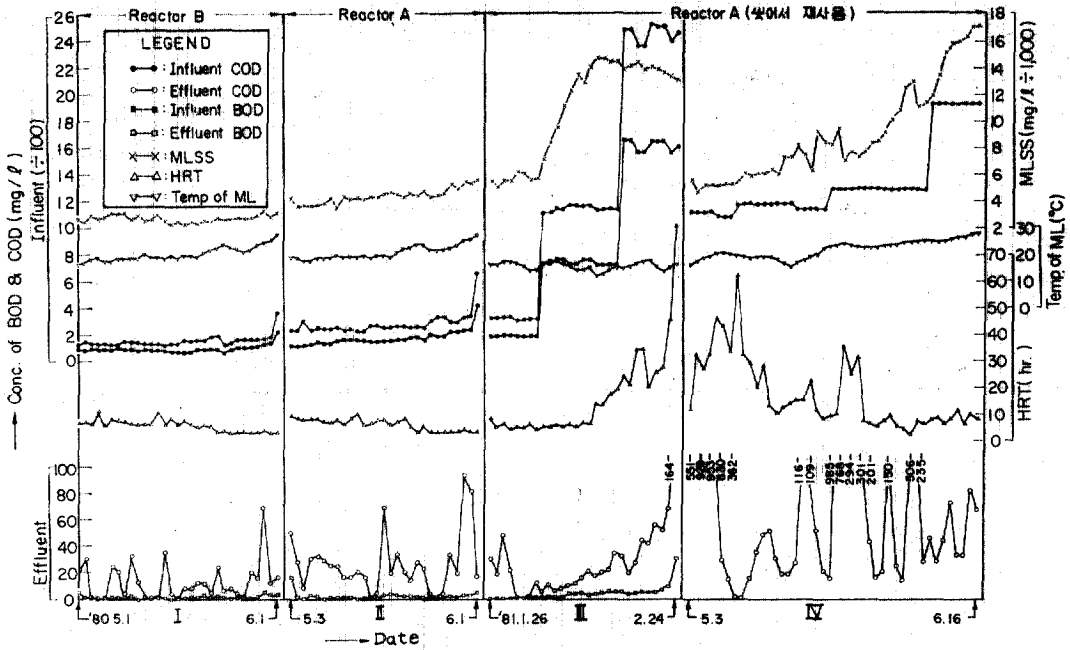


그림 1. Results of the Experiment for Phenolic Wastewater Treatment

理効율을 저하시키지 않고서도 체류시간을 더 단축시킬 수도 있었을 것이다.

과거의 연구결과⁽²⁾에서도 언급되었지만 본 연구에서도 그림 1에 표시된 바와 같이 1981. 1. 26 ~ 1981. 2. 24 까지의 III 期 실험기간중 포기조의 水溫이 15°C 이하로 하강함에 따라 여과막의 폐수 투과율이 감소되면서 체류시간이 급격히 증가하는 현상이 발생하였다. 우유폐수를 사용한 과거의 연구⁽²⁾에서는 이의 理由를 반응조의 수온이 하강하면 微生物의 활동저하로 우유폐수내의 脂肪質이 분해되지 않아 여과막에 脂肪質膜이 형성되기 때문이라고 가정하였는데 phenol 폐수를 사용한 본 연구에서는 그러한 가정이 성립될 수 없으므로 결국 水溫이 15°C 이하로 하강하면 미생물자체에 알려지지 않은 어떤 변화가 일어남으로 여과막의 廢水透過率이 크게 감소된다고 가정할 수 밖에 없다. 본 연구에서는 이 실험기간중 반응조를 하나만 사용하였으므로 반응조의 슬러지농도가 높으면 온도에 의한 이러한 악영향이 감소되는지를 비교연구할 수 없었다. 따라서 濾過膜 活性슬러지工法으로 有機性 廢水를 處理

하는 경우에 가장 큰 문제가 되는 점은 포기조의 水溫下降으로 인한 체류시간의 증가인데 지금까지의 연구결과로 보건대 15°C 이상으로 水溫을 유지할 수만 있다면 별문제는 없을 것 같다.

4.2 Phenol 除去効率

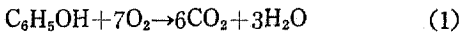
濾過膜 活性슬러지工法에 의한 phenol 廢水의 處理効율을 COD 및 BOD를 이용하여 간접적으로 나타낸다면 그림 1 및 表 3에 주어진 바와 같이 I, II 및 III 期에는 COD 및 BOD 공히 水溫下降에 의한 경우를 제외하고는 대부분의 경우 대단히 높은 除去効율을 나타냄으로써 여과막활성슬러지공법에 의한 phenol 廢水處理의 우수성을 잘 나타내고 있다. 그러나 IV 期에서는 몇번이나 처리효율이 나쁘게 나타났다. IV 期에서의 처리효율감소가 流入水의 높은 phenol 濃度로 인한 毒性에 의한 것인지 또는 높은 容積負荷에 의한 DO의 결핍에 의한 것인지는 알 수 없었지만 시간이 경과하면서 포기조의 슬러지농도가 높아지고 水溫이 상승함에 따라 正常化됨을 알 수 있었다. 따라서 濾過膜 活性슬러지工法에 의하여 phenol 폐수를 처리하는 경우 毒性이나 높은

表 4. Biodegradability of Phenol by the Filter Activated Sludge Process

	Date	Inf. (mg/l)			Eff. (mg/l)			Inf.			Eff.		
		PhOH	COD	BOD	PhOH	COD	BOD	COD/PhOH	BOD/PhOH	COD/BOD	COD/PhOH	BOD/PhOH	COD/BOD
I	'80. 5. 30(B)	63.06	173	135	0.036	16	2.5	2.743	2.141	1.281	444.444	69.444	6.400
II	5. 30(A)	120.97	325	228	0.095	18	1.6	—	2.687	1.425	189.474	16.842	11.250
III	'81. 1. 26	124.20	316	186	0.071	30	0.5	2.544	1.498	1.698	422.535	7.042	60.002
	1. 27	124.20	316	186	0.065	18	0.4	2.544	1.498	1.698	276.923	6.154	44.999
	1. 28	124.20	321	192	0.065	48	0.6	2.544	1.498	1.698	738.461	9.231	80.007
	1. 29	124.20	321	192	0.052	21	0.2	2.544	1.498	1.698	403.846	3.846	105.004
	1. 30	129.03	302	188	—	0	0.8	2.341	1.457	1.607	—	—	—
	2. 3	451.61	1104	735	0.103	4	1.8	2.446	1.628	1.502	38.835	17.476	2.222
	2. 4	451.61	1104	735	0.052	10	2.0	2.446	1.628	1.502	192.308	38.462	5.000
	2. 5	467.74	1140	765	0.032	6	2.3	2.437	1.636	1.490	187.5	71.875	2.609
IV	5. 3	520.0	1116	—	488	551	—	2.146	—	—	1.129	—	—
	5. 4	520.0	1116	—	428	928	—	2.146	—	—	2.168	—	—
	5. 5	520.0	1116	—	380	953	—	2.146	—	—	2.508	—	—
	5. 6	520.0	1116	—	296	830	—	2.149	—	—	2.804	—	—
	5. 7	472.0	1087	—	—	—	—	2.303	—	—	—	—	—
	Avg.	—	—	—	—	—	—	2.411	1.637	1.560	—	—	—

負荷에 의하여 처리효율이 일시 악화되더라도 시간이 경과하면 정상화될 수 있는 능력이 있으므로 운영상 편리하다.

流入水와 處理水의 phenol, COD 및 BOD 관제를 알아보기 위하여 流入水와 處理水의 phenol 濃度を 몇 번 측정하여 表 4에 주어진 결과를 얻었다. 表 1에 의하면 phenol의 理論的인 COD 값은 2.4g COD/g phenol로서 表 4에 주어진 바와 같이 실제 실험에서도 이와 비슷한 2.411의 값을 얻었다. Phenol의 BOD 値는 평균 1.637g BOD/g phenol



이었는데 결국 phenol의 COD/BOD는 1.560로서 도시하수와 비슷한 값을 갖는 것 같다. 處理水의 phenol 농도는 반응조가 정상적으로 운영된 I, II 및 III期에는 대부분의 경우 0.1 mg/l 이하로서 여과막활성슬러지工法에 의한 phenol 폐수 처리의 우수성을 잘 나타낸다. 그러나 IV期에서와 같이 반응조의 정상적인 운영이 파괴되는 경우에는 phenol 除去率이 악화되나 점진적으로 正常으로 회복됨을 알 수 있다. 處理水의 COD/phenol, BOD/phenol, 그리고 COD/BOD의 比를

살펴보면 정상적으로 운영되는 경우 處理水內의 COD나 BOD의 원인이 되는 유기물이 제거되지 않은 phenol이 아니라 주로 탄 유기물임을 알 수 있다. 流入水가 함유하는 유기물은 phenol 뿐이므로 결국 處理水는 정상적인 경우 농도는 낮지만 phenol 외에 미생물의 物質代謝에 基因하는 다른 유기물을 더 많이 함유함을 알 수 있다.

또한 과거의 연구⁽²⁾에서도 지적되었지만 表 3에 주어진 바와 같이 濾過膜 活性슬러지工法에서는 반응조내의 슬러지농도를 다른 活性슬러지工法에 비하여 높게 유지할 수 있으므로 높은 容積負荷에서도 낮은 F/M 比를 유지할 수 있다는 장점을 갖는다. 그렇다고 容積負荷를 무제한으로 증가시킬 수 있는가는 의문이다. 왜냐 하면 DO의 공급에 제한이 있으며 phenol 廢水의 경우는 毒性을 고려해야 하기 때문이다.

그림 2에서 그림 5까지는 전체실험기간에 걸쳐 COD로 나타낸 F/M 比와 容積負荷, 체류시간 그리고 反應槽의 水溫이 COD 제거효율에 미치는 영향을 나타내는데 IV期의 非定常的인 운영상태에서 얻은 자료를 포함하기 때문에 COD 제거효율이 낮은 경우도 있지만 대부분의 경우 COD 제

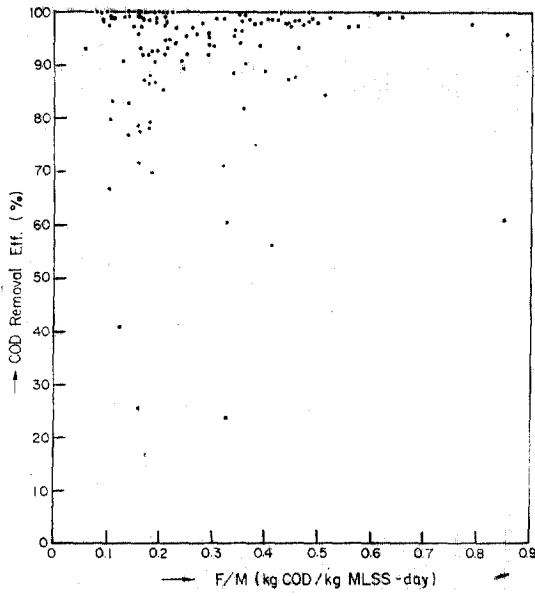


그림 2. The Effects of COD F/M Ratio on COD Removal Efficiency

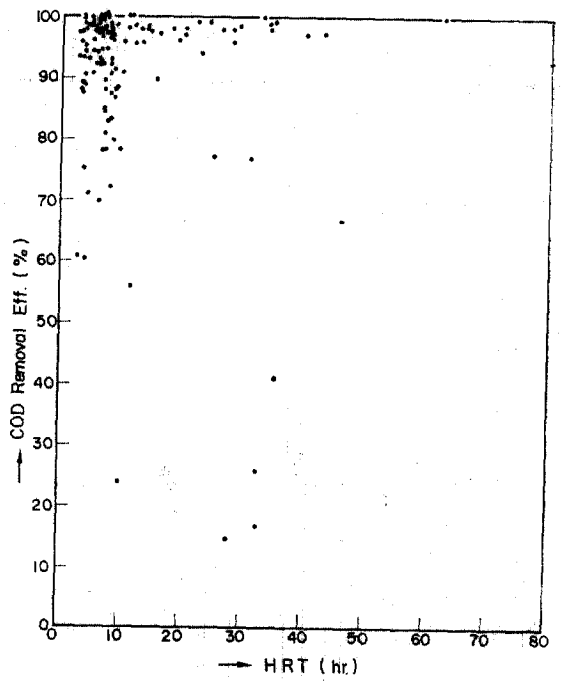


그림 4. The Effects of Hydraulic Retention Time on COD Removal Efficiency

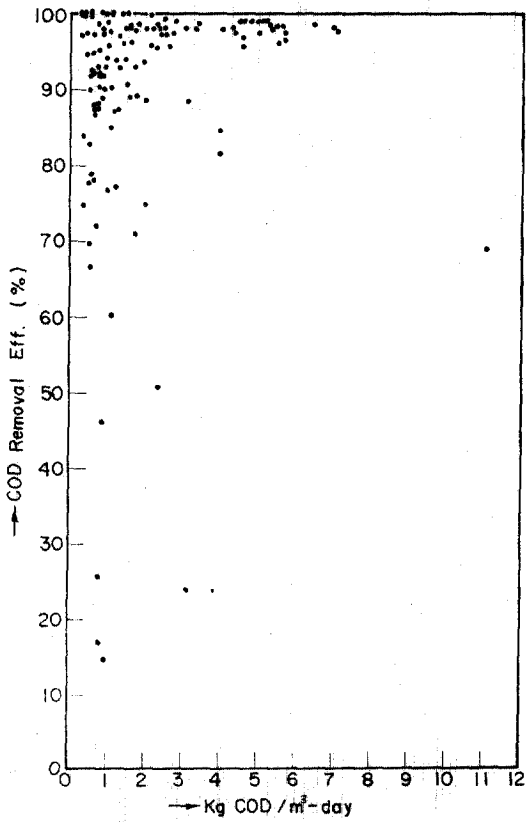


그림 3. The Effects of COD Volumetric Loading on COD Removal Efficiency

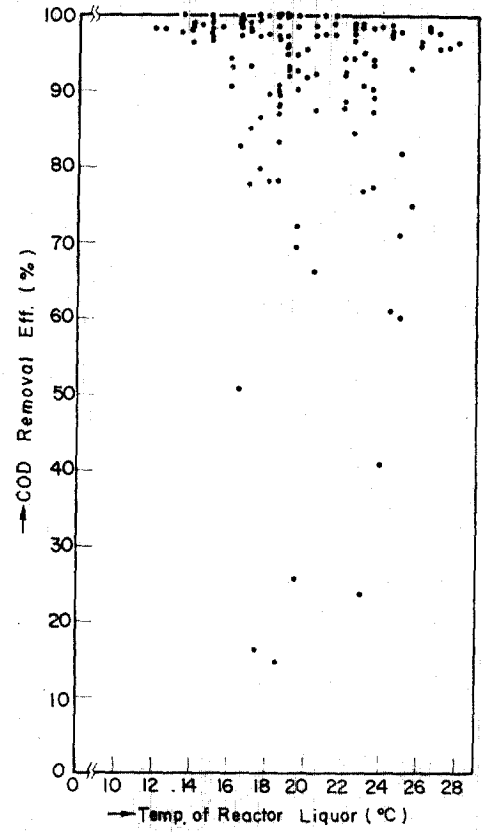


그림 5. The Effects of Temp on COD Removal Efficiency

거효율이 F/M 比, 容積負荷, 체류기간, 그리고 水溫에 관계없이 양호함을 알 수 있다. 앞에서도 언급되었지만 다른 活性슬러지工法에 비하여 COD 容積負荷가 높아도 反應槽內의 높은 슬러지 농도에 의하여 F/M 比가 낮게되며, 수온이 10~15°C 정도로 하강하면 여과막의 폐수투과율이 감소됨으로써 체류기간이 길어져 자동적으로 COD 제거효율이 높게 유지될 수 있다.

그림 6에서 그림 9까지는 전체 실험기간중 반응조가 거의 정상적으로 운영되었다고 판단되는 I, II, III 期에 걸쳐 BOD 로 나타낸 F/M 比와 容積負荷, 滯留期間, 그리고 反應槽의 水溫이 BOD

제거효율에 미치는 영향을 나타낸 것으로 앞에서 설명된 COD의 경우와 마찬가지로 BOD 除去效率이 이들 요소들과 무관하게 높음을 알 수 있다.

4.3 슬러지의 好氣性 消化

濾過膜 活性슬러지工法에서는 F/M 比가 낮게 유지될 수 있으므로 微生物의 自酸化에 의하여 슬러지의 生成量이 감소될 수 있다. 즉 表 3에서 보는 바와 같이 관측된 微生物의 成長係數 Y_{obs} 값이 BOD 및 COD 공히 다른 活性슬러지工法에 비하여 대단히 낮다는 것을 알 수 있다. Bauer 等⁽⁵¹⁾도 粉末狀의 活性炭(PAC)이 첨가된 活性슬러지工法과 回轉圓盤法을 사용하여 코크

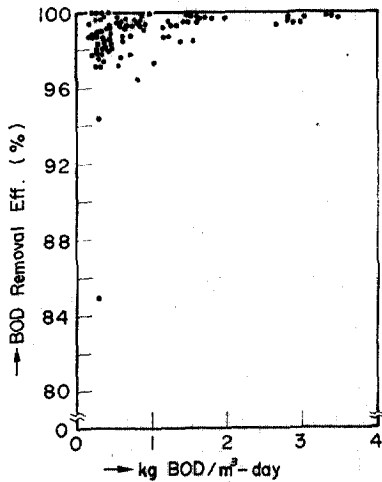


그림 6. The Effects of BOD Volumetric Loading on BOD Removal Efficiency

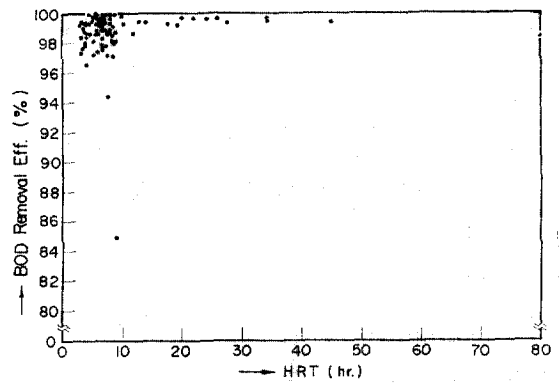


그림 8. The Effects of Hydraulic Retention Time on BOD Removal Efficiency

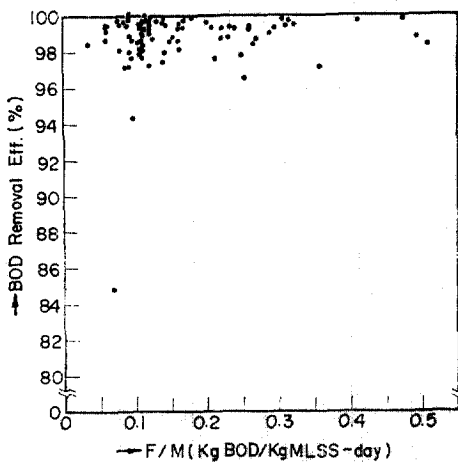


그림 7. The Effects of BOD F/M Ratio on BOD Removal Efficiency

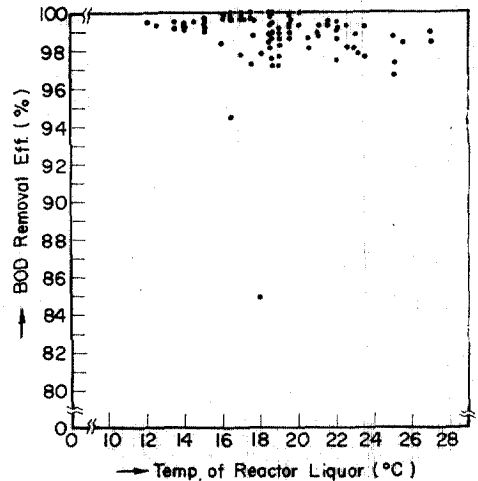


그림 9. The Effects of Temp. on BOD Removal Efficiency

스공장 폐수를 처리한 결과 Y_{obs} 이 각각 0.067~0.160 g/g COD 및 0.056 g/g COD로서 본 연구에서 얻은 값과 비슷하였다.

또한 濾過膜 活性슬러지工法에서는 廢水注入이 없는 休止期間 중에도 曝氣가 계속되므로 슬러지의 自酸化 즉 好氣性 消化가 진행되어 處分되어야 할 슬러지의 양이 감소된다. 本 研究에서의 슬러지消化期間중의 自酸化率 즉 內呼吸率을 알기 위하여 反應槽內에서의 슬러지농도 감소율을 2회 측정하여 그림 10 및 그림 11과 같은 결과를 얻었는데 최초의 슬러지농도 및 온도에 따라 微生物의 內呼吸率에 어느 정도의 차이는 있었으나 대체적으로 최초 8~10일에 걸쳐서는 內呼吸率 K_d 값이 높았으며 그 다음부터는 K_d 값이 급격히 감소하여 自酸化가 서서히 일어남을 알 수 있다. 式 2를 적분하여 얻은 式 3으로부터 K_d 값을 구한 다음 式 4에다 대입하여 溫度補正值 θ 를 구한 결과 1.021로서 表 5에 주어진 값 및 참고문헌 58에 주어진 1.02~1.06과 비교하면 타당성이 있다는 것을 알 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = -K_d X \quad (2)$$

$$X = X_0 e^{-K_d t} \quad (3)$$

$$K_{dT} = K_{20} \theta^{(T-20)} \quad (4)$$

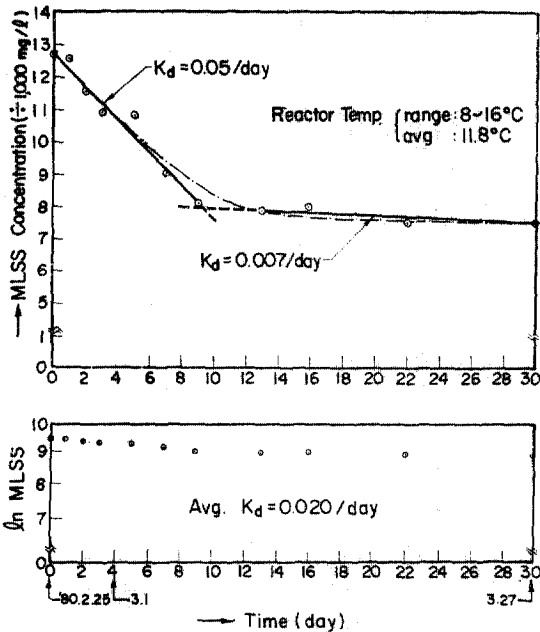


그림 10. Aerobic Sludge Digestion (Case A)

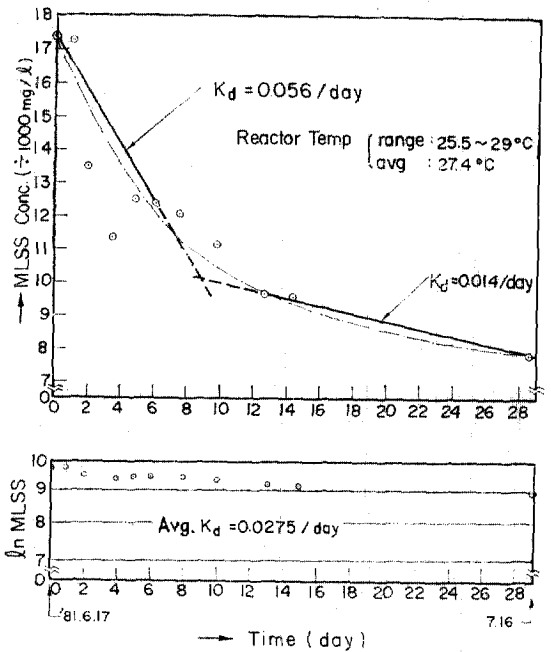


그림 11. Aerobic Sludge Digestion (Case B)

위의 式들에서 :

X = 反應槽의 微生物濃度 (mg/l)

X_0 = 最初의 ($t=0$) 미생물농도 (mg/l)

t = 消化期間 (day)

K_d = 微生物의 內呼吸率 (day^{-1})

K_{20} = 20°C 에서의 微生物內呼吸率 (day^{-1})

K_{dT} = $T^\circ\text{C}$ 에서의 微生物內呼吸率 (day^{-1})

T = 反應槽의 온도 ($^\circ\text{C}$)

θ = 內呼吸率의 溫度補正值

表 5. Temperature Coefficients for Various Biological Processes⁽⁵⁷⁾

Process	Value	
	Range	Typical
Activated sludge	1.00~1.04	1.02
Aerated lagoons	1.06~1.12	1.08
Trickling filters	1.02~1.14	1.08

5. 結 論

微生物에게 毒性이 있는 phenol 廢水의 効果의 인 처리를 위하여 濾過膜 活性슬러지工法을 적용시켜 4期에 걸쳐 合成 phenol 廢水를 연속주입하면서 실시된 연구로부터 얻은 결과를 요약하면

다음과 같다.

(1) 濾過膜 活性슬러지工法에 의하면 曝氣槽內의 슬러지농도를 높게 유지할 수 있기 때문에 유기물의 容積負荷率이 높다하더라도 낮은 F/M 比를 유지할 수 있어 유기물 제거효율이 대단히 양호하다. 즉 正常的으로 운영된 I, II, III 期에서 COD의 경우 용적부하가 0.271~5.193 kg COD/m³-day 이었는데도 F/M 比는 0.057~0.853 kg COD/kg SS-day 정도로 낮았으며, 除去率은 60.1~100% 로서 平均 90.2~97.3% 이었다. 또한 BOD의 경우 용적부하와 F/M 比는 각각 0.180~3.457 kg BOD/m³-day 및 0.037~0.511 kg BOD/kg SS-day 였으며 제거율은 84.9~100% 로서 平均値는 98.3~99.5% 이었다.

(2) 正常的으로 운영된 I, II, III 期의 경우만 따지면 流入水의 phenol 농도는 63.06~467.74 mg/l, 處理水의 phenol 농도는 0.032~0.103 mg/l 로서 대단히 높은 phenol 除去效率을 보였다.

(3) 反應槽內의 水溫이 10~15°C 이하로 장시간 지속되면 濾過膜의 廢水透過率이 크게 저하되어 反應槽內에서의 滯留期間이 길어져 비경제적이 되므로 실제 적용시에는 이에 대한 고려가 요구된다.

(4) 실험기간 중 관측된 微生物 成長係數는 제거된 COD 1kg당 0.035~0.160 kg, 또는 제거된 BOD 1kg당 0.043~0.156kg으로서 다른 活性슬러지工法에 비하면 대단히 낮은 값이다.

(5) 反應槽에 廢水가 注入되지 않는 休止期間中에는 微生物의 內呼吸에 의하여 슬러지의 好氣性 消化가 일어나는데 微生物의 內呼吸率을 위한 溫度補正係數는 1.021로 관측되었다.

參 考 文 獻

1. Cho, K.M., "Development of a System for the Treatment of Sanitary Wastes at Interstate Highway Rest Areas, Ph. D. Dissertation, Purdue University (1973).
2. Cho, K.M., "Treatment of Organic Wastewaters by the Filter Activated Sludge Process," *JKSCE*, 28, 6, 119 (1980).
3. Wells, W.N., and C.H. Scherer, "Froth Formation and Synthetic Detergents", *Sewage and Industrial Wastes*, 24, 5, 670 (1952).

4. McKinney, R.E., J.M. Symons, W.G. Shifrin, and M. Vezina, "Design and Operation of a Complete Mixing Activated Sludge System", *Sewage and Industrial Wastes*, 30, 3287-295 (1958).
5. Ludzack, F.T. and D.K. Norman, "Tolerance of High Salinities by Conventional Wastewater Treatment Process, *JWPCF*, 37, 10, 1404-1416(1965)
6. *Water Pollution Research 1957*, Dept. Scientific and Ind. Research (Brit.), 67 (1958).
7. Coley, G. and C.N. Stutz, "Treatment of Parathion Wastes and Other Organics," *JWPCF*, 38, 8, 1345-139 (1966).
8. Beltrame, P., et al., "Kinetics of Phenol Degradation by Activated Sludge in a Continuous-Stirred Reactor", *JWPCF*, 52, 1, 126(1980).
9. Lee, D.D., et al., "Fluidized-bed Bioreactor for Coal-conversion Effluents", *JWPCF*, 51, 5, 975 (1975).
10. Capestany, G.J., et al., "The Influence of Sulfate on Biological Treatment of Phenolbenzaldehyde Wastes", *JWPCF*, 49, 2, 256(1977).
11. Ganczarczyk, J.J., "Fate of Basic Pollutants in Treatment of Coke-plany Effluents", *Proc. 35th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 325(1980).
12. Benger, M., "The Disposal of Liquid and Solid Effluents from Oil Refineries", *Proc. 21st Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 759(1966).
13. O'Brien, D.J. and J.A. Olofsson, Jr., "Phenol Leachability from Phenolic Resin Materials", *Proc. 34th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 155(1979).
14. Rhodes, G.H., et al., "Treatment of Combined Aircraft Overhaul and Domestic Wastes", *JWPCF*, 45, 12, 2549(1973).
15. Kroop, R.H., "Treatment of Phenolic Aircraft Paint Stripping Wastewater", *Proc. 28th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 1701(1973).
16. Niles, C.F., Jr., and C.H. Helbing, "Management Attention to Training and Operation Produces Zero Discharge", *Proc. 34th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 36(1979).
17. Jank, B.E. and P.J.A. Foelie, "Treatment of a Wood Preserving Effluent Containing Pentachlorophenol by Activated Sludge and Carbon Ads-

- orption", *Proc. 35th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 63(1980).
18. Ball, J. and V.R. Wilson, "Aerated Lagoon and Hydrogen Peroxide Treatment for the Effluent from a Pentachlorophenol Wood Processing Plant", *Proc. 35th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 48(1980).
 19. Holladay, DW., *et.al.*, "Biodegradation of Phenolic Waste Liquors in Stirred-tank, Packed-bed, and Fluidized-bed Bioreactors", *JWPCF*, 50, 11, 2573(1978).
 20. Neufeld, R.N., and T. Valiknac, "Inhibition of Phenol Biodegradation by Thiocyanate", *JWPCF*, 51, 9, 2283(1979).
 21. Klemetson, S.L. and M.D. Scharbow, "Removal of Phenolic Compounds in Coal Gasification Wastewaters using a Dynamic Membrane Filtration Process", *Proc. 32nd Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 786(1977).
 22. Steck, W., "The Treatment of Refinery Wastewater with Particular Consideration of Phenolic Streams", *Proc. 21st Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 783(1966).
 23. Clark, J.W., *et.al.*, *Water Supply and Pollution Control*, International Textbook Company(1971).
 24. Neufeld, R.D., J.D. Mack, and J.P. Strakey, "Anaerobic Phenol Biokinetics", *JWPCF*, 52, 9, 2367(1980).
 25. Johnson, G.E., *et.al.*, "Treatability Studies of Condensate Water from SYNTHANE Coal Gasification", U.S. DOE, PERC/RI-77/13(1977).
 26. Eisenhauer, H.R., "Oxidation of Phenolic Wastes", *JWPCF*, 36, 9, 1116(19644).
 27. Chamberlin, N.S. and A.E. Griffin, "Chemical Oxidation of Phenolic Wastes with Chlorine", *Sewage & Ind. Wastes*, 24, 750(1952).
 28. Cleary, E.J. and J.E. Kinney, "Finoage from a Cooperative Study of Phenol Waste Treatment", *Proc. 9th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., Ext. Ser. 158(1951).
 29. McPhee, W.T. and A.R. Smith, "From Refinery Waste To Pure Water", *Proc. 16th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., Ext. Ser. 311(1961).
 30. Hart, H. and R.D. Schuet, *Organic Chemistry*, 3rd Ed., Houghton Mifflin Co., Boston (1966).
 31. Pearce, A.S. and Punt, S.E., "Biological Treatment of Liquid Toxic Wastes" *Effluent and Water Treatment Jour.*, 32, No. 1(1975).
 32. Radhakrishnan, I. and A.K. Sinha Ray, "Activated Sludge Studies with Phenol Bacteria", *JWPCF*, 46, 10, 2393(1974).
 33. Ingols, R.S., *et.al.*, "Biological Activity of Halophenols", *JWPCF*, 38, 4, 629(1966).
 34. Kirsch, E.J. and J.E. Etzel, "Microbial Decomposition of Pentachlorophenol", *JWPCF*, 45, 2, 359(1973).
 35. Jones, G.L., *et.al.*, "Substrate Inhibition of the Growth of Bacterium NCIB 8250 by Phenol", *Jour. Gen. Microbiol.*, 74, 139(1973).
 36. Yang, R.D. and A.E. Humphrey, "Dynamic and Steady State Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Culture", *Biotechnol. Bioeng.*, 17, 1211(1975).
 37. Hill, G.A. and C.W. Robinso, "Substrate Inhibition Kinetics; Phenol Degradation by *Pseudomonas putida*", *Biotechnol. Bioeng.*, 17, 1599(1975).
 38. Pawlowsky, U. and J.A. Howell, "Mixed Culture Biooxidation of Phenol, I. Determination of Kinetic Parameters", *Biotechnol. Bioeng.*, 15, 889(1973).
 39. Pawlowsky, U. and J.A. Howell, "Mixed Culture Biooxidation of Phenol, II. Steady-state Experiments in Continuous Culture", *Biotechnol. Bioeng* 15, 897(1973).
 40. Yang, R., "Kinetic Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Cultures", Ph. D. Dissertation, Univ. of Pennsylvania (1975).
 41. Neufeld, R.D., *et.al.*, "Biokinetics of Activated Sludge Treatment of SYNTHANE Fluidized Bed Gasification Wastewater", Preprints of the ACS Fuels Division, 23, 2, 175(1978).
 42. Kostenbader, P.D. and J.W. Flecksteiner, "Biological Oxidation of Coke Plant Weak Ammonia Liquor", *JWPCF*, 41, 2, 199(1969).
 43. Davis, W.R., "Control of Stream Pollution at the Bethlehem Plant", Iron Steel Eng. Year Book, p.785(1975).
 44. Cooke, R. and Graham, P.W., "The Biological Purification of the Effluents from a Large Plant Gasifying Bituminous Coals", *Int. Jour. Air*

- Water Poll.*, 9, 97(1965).
45. Ashmore, A.G., *et.al.*, "The Biological Treatment of Carbonization Effluents, I. Investigation into Treatment by the Activated Sludge Process", *Water Res.*, 1, 605(1967).
 46. Catchpole, J.R. and R.L. Cooper, "The Biological Treatment of Carbonization Effluents, III. New Advances in the Biochemical Oxidation of Liquid Wastes", *Water Res.*, 6, 1459(1972).
 47. Cooper, R.L. and J.R. Catchpole, "The Biological Treatment of Carbonization Effluents, IV. The Nitrification of Coke-Oven Liquors and Other Trade Wastes and the Enhancement of Biological Oxidation of Resistant Organic Compounds by the Addition of Growth Factors to Activated Sludge", *Water Res.*, 7, 1137(1973).
 48. Adams, C.E., Jr., "Treatment of a High Strength Phenolic and Ammonia Wastewater by Single and Multi-Stage Activated Sludge Processes", *Proc. 29th Ind., Waste Conf.*, Purdue Univ., 617(1974).
 49. Wear, M.R., J.A. Grantz and R.J. Thompson, "Biological Treatment of Coke Plant Waste Utilizing an Integral Clarification Concept", *Proc. 35th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 343(1980).
 50. Bhattacharyya, A., and A.C. Middleton, "Enhanced Biological Treatment System for Coke Plant Wastewater Achieving Complete Nitrification", *Proc. 35th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 354(1980).
 51. Bauer, G.L., M.G. Hardie and T.J. Vollstedt, "Biophysical Treatment of Coke Plant Waste waters", *Proc. 35th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 332(1980).
 52. Shimizu, T., *et.al.*, "Continuous Treatment of Waste Water Containing Phenol by *Candida Tropicalis*", *Jour. Ferment. Technol.*, 51, 809(1973).
 53. McKinney, R.E., *et.al.*, "Metabolism of Aromatic Compounds by Activated Sludge", *Sew. & Ind. Wastes*, 28, 547(1956).
 54. Luthy, R.G., "Treatment of Coal Coking and Coal Gasification Wastewater", *JWPCF*, 53, 3, 325(1981).
 55. Khan, K.A., M.T. Suidan and W.H. Cross, "Anaerobic Activated Carbon Filter for the Treatment of Phenol-bearing Wastewater", *JWPCF*, 53, 10, 1519(1981).
 56. APHA, AWWA and WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, New York, 14th Ed. (1975).
 57. Metcalf & Eddy, Inc., *Wastewater Engineering*, McGraw-Hill Book Co., 2nd Ed., 418(1979).
 58. Benefield, L.D., and C.W. Randall, *Biological Process Design for Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, p.200(1980).

(接受: 1982. 1. 22)