

活性汚泥法에 의한 板紙廢水中의 COD 除去에 관한 研究

A Study on the COD Removal in the Paste-board Wastewater by Activated Sludge Process

崇田大學校 工大化工科 教授 都 甲 守*
東國建設(株)環境事業部 部長 金 永 云

Abstract

As the paper industry consumes much water in process and discharge wastewater containing suspended solid and COD(chemical oxygen demand), relevant law against this discharge has been set up to limit the total containment of COD in discharge.

This study has been carried out to improve the treatment method for the soluble COD in wastewater produced during the process of paste-board production, which is made of semichemical pulp and waste paper. Applied methods are,

O₂AS : O₂ activated sludge process

DAS : Deep well activated sludge process

SAS : standard activated sludge process

and proper combination of DAS and SAS

- 1) As a result of this experiment, we get the following conclusion between in COD sludge loading "X" and COD removable rate in the process of treating wastewater. $COD\text{ removable rate}(\%) = (0.778 + 0.0146/X) \times 100(\%) \dots\dots(7)$
- 2) In case that the COD sludge loading is high, it has been cleared out that the COD removable rate shall become low due to unknown insoluble substances contained in the process. Meanwhile, to increase the efficiency rate of treatment, it is thought to be necessary, to provide long-time contacts with activated sludge.
- 3) Once the COD of original waste-water and the target COD of treated water are decided, COD sludge loading is obtained from equation(7), and capacity of aeration tank in the effective systems such as O₂AS, DAS, to get the required COD removable rate can be decided. Therefore the choice among SAS, O₂AS,

* 工學博士
化工技術士(化學裝置 및 設備)

DAS methods is made in consideration of required COD removable rate and allowable installation area.

- 4) In the sedimentation tank with sludge bulking, it is possible to increase the COD removable rate by 3~7% but still there exist many obstacles to manage this operation.

I. 緒 論

製紙工業은 工業用水를 大量 消費하는 産業이므로 工程에 있어서 浮遊性 物質이나 COD (chemical oxygen demand) 등 많은 汚濁物質을 포함한 多量의 물이 排出된다. 近間 廣域의 閉閉水域의 産業廢水에 對하여 COD의 總量規制가 法制化되어가는 추세에 있고, 또 用水의 原價, 廢水處理原價의 상승 때문에 製紙製造會社에서는 用水의 폐쇄화(closed system)를 꾀하고 生産量에 對한 用水의 原單位를 감소시켜오고 있다. 이 폐쇄화 또는 廢原料回收는 回收에 수반되지 않는 廢水中의 汚濁物質, 特히 溶解性 COD를 농축시키는 結果를 초래한다. 따라서 이 廢水中의 COD 除去率 向上을 꾀함과 동시에 處理原價의 節減과 運轉, 管理의 效率化가 要求되므로 이것에 對한 研究가 要請되고 있다. 本 研究에서는 semi-chemical pulp(SCP)와 골판紙, 古廢紙를 利用한 板紙製造 과정에서 發生하는 廢水中 溶解性 COD 處理에 관한 研究를 수행하였다. 이 COD 處理에 關하여는 黃酸알루미늄, 高分子응집제에 依한 浮上 및 응집침전의 物理

的, 化學的處理^{1,2)}, 알루미나나 活性炭에 依한 吸着處理³⁾ 및 好氣性生物處理⁴⁾로 處理하여 왔으나, 응집침전 또는 浮上に 있어서는 溶解性 COD 除去가 거의 不可能하며 吸着處理에서는 除去率이 떨어지고 處理原價가 높은 問題點이 있다. 또한 完全混合式의 標準活性汚泥法(standard activated sludge process, SAS)에 依해 상당한 COD 除去率이 얻어졌으나 氣溫, COD 負荷量 등의 問題가 계속적으로 發生하므로 操作이나 運轉에 많은 애로점이 있는 現實이다.

이와같은 여러 問題點을 해소하고 處理原價의 節減과 效率化를 꾀하기 위하여 純酸素曝氣式活性汚泥法(O₂ activated sludge process, O₂AS), 初深層曝氣式活性汚泥法(deepwell activated sludge process, DAS) 및 DAS와 SAS의 組合에 依한 處理에 關하여 研究를 實施하였다. 이 方法의 差異에 依한 COD 除去率과 그 原因推定을 고찰하였다.

II. 實 驗

1. 處理方法의 概要

Fig. 1는 本 實驗에 使用한 各 process의

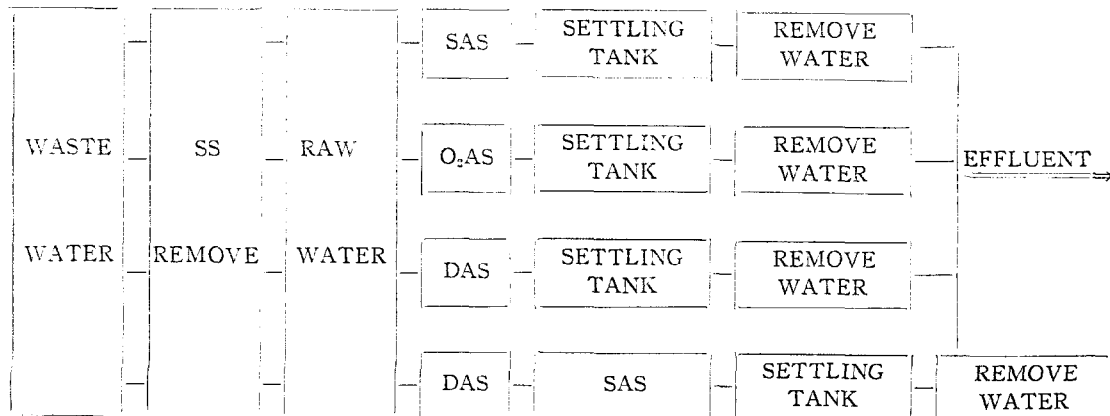


Fig. 1. Flow-sheet of various biological treatment of paste-board waste-water.

Table 1. Operation condition of various process.

(Temp. 20~30°C)

No.	Sampling	Treatment method	Raw water COD _{Mn} (mg/L)	Aeration part MLSS(mg/L)	COD sludge loading (kg COD/kg MLSS·day)
A	A-Co.	SAS Process	400~550	8,000~10,000	0.10~0.23
B	B-Co.	O ₂ AS Process	500~550	≒ 8,000	0.22~0.42
C	A-Co.	O ₂ AS Pilot-plant	300~450	6,000~8,000	0.30~0.65
D	A-Co.	DAS Pilot-plant	400~550	6,000~9,000	0.50~1.00
E	A-Co.	DAS+SAS Pilot-plant	400~550	7,000~8,000	0.28~0.60
F	B-Co.	O ₂ AS Bulking	380~550	≒ 7,500	0.15~0.38
G	A-Co.	SAS Bulking	400~550	≒ 8,000	0.06~0.18

flowsheet 이고, Table 1 은 이때의 運轉條件이다.

SAS는 재래식 포기형식으로 曝氣槽, 沈澱池, sludge 返送設備로 構成되고, O₂AS는 酸素의 濃度를 純酸素에 가깝게까지 올려 曝氣槽의 酸素溶解量을 確保留持하는 方式이며, DAS는 曝氣槽를 깊게하여 많은 量의 O₂를 水壓에 依하여 溶解시키는 方式이다. 따라서 SAS는 實運轉되고 있는 製造 A社의 實驗條件이고, O₂AS는 實運轉 및 pilot-plant의 實驗條件이며, DAS는 資料⁵⁾⁻⁷⁾에서 얻은 條件이다. Table 1의 E는 DAS pilot-plant 포기조 出口에 SAS pilot-plant를 연결하여 運轉을 實施한 것으로써 汚泥 返送은 DAS 포기조로 하였다. F 및 G는 O₂AS, SAS process의 침전조에 sludge blanket가 生成한 때의 條件이다. 이 blanket는 침전조 수심 의 2/4~3/4 地點에 농축오니와 處理水의 境界 面이 있어 침전조내의 汚泥가 체류하고 있는 상태 를 말한다. blanket의 發生은 A社, B社, 똑 같이 汚泥壓縮性이 저하한 때이나, 현미경으로 관찰한 결과 사상균의 發生이 없는 것으로 보아 사상균에 의한 팽화(bulking)상태가 아니고, 점성 bulking 상태라고 생각되었다.

2. 試料水

本 實驗에 使用한 廢水는 앞에서 말한 板紙廢水이고 이의 分析值를 Table 2에 나타내었다.

이 廢水를 加壓浮上裝置로 1次處理하여 浮遊物質(suspended solid, SS)의 대부분을 除去한 후 process에 투입하였으며 이때 COD 濃度는

400~550mg/l 이었다. 原廢水中의 溶解性 COD

Table 2. The physical and chemical properties of paste-board waste-water.

Water quality	A-Co. (ppm)	B-Co. (ppm)
pH(-)	6~8	6~8
COD _{Mn}	500~600	500~600
SS	150	155
BOD ₅	456	455
NO ₃ ⁻	2~3	2~3
PO ₄ ⁻	0~0.2	0~0.2
Temp. (°C)	22	25

의 成分은 SCP로부터 溶出되는 것으로 골板紙 的 接着에 使用되는 乾분호제, 紙力증강을 위해 使用되고 있는 수지류, pulp의 경시변화에 依한 有機物等이었다. 또 無機質로서는 黃酸이온이 가장 많았고, 기타 과염소산이온, 알루미늄이온, 철이온도 약간 檢出되었다. 암모니움이온, 아질산이온, 질산이온은 總無機窒素(N)로서 2~3 mg/l 存在하였고, 인산이온은 인(P)으로 0~0.2 mg/l 檢出되었으나 生物處理의 영양원으로 부족하므로 질소 및 인을 각각 2mg/l, 0.4mg/l씩 을 첨가하여 實驗하였다.

3. 分析 및 實驗方法

1) COD

環境汚染公定試驗法⁸⁾의 COD_{Mn} 分析法에 準하여 1일 3회씩 採水하여 分析한 平均值로 하였다.

2) MLSS(mixed liquor suspended solid)

MLSS의 여과는 No.2 여과지와 英國 Wat-

tman社 filter를 사용하여 실시하였고, 그 농도는 1일 3회測定하여 그 平均值로 mg/l로表示하였다.

3) 原廢水 및 返送汚泥量

各各의 量은 實運轉에서는 流量간막이 自動測定裝置로서, pilot-plant에서는 定量 pump로 調節하였다.

4) COD 除去率

工程에서의 處理程度를 알기 위하여 原廢水의 COD와 處理水의 COD를 測定하였다.

이때 COD sludge loading(COD 汚泥負荷)을式 (1)에 依하여 計算하였다.

$$\text{COD sludge loading} = \frac{\text{COD} \times Q}{\text{MLSS} \times V} \left[\frac{\text{kg COD}}{\text{kg MLSS} \cdot \text{day}} \right] \quad (1)$$

여기서, Q는 유량[m³/day], V는 曝氣槽 부피[m³]이다.

原廢水의 COD sludge loading을 in-COD sludge loading이라 하고, 處理水의 COD sludge loading을 out COD sludge loading이라 할 때 工程에서 除去된 COD sludge loading은 이들의 차로서 얻을 수 있고 이 값을 Y라 두면, in COD sludge loading(X)과 Y로 處理效率를 $\frac{Y}{X} \times 100$ 으로 表示할 수 있다.

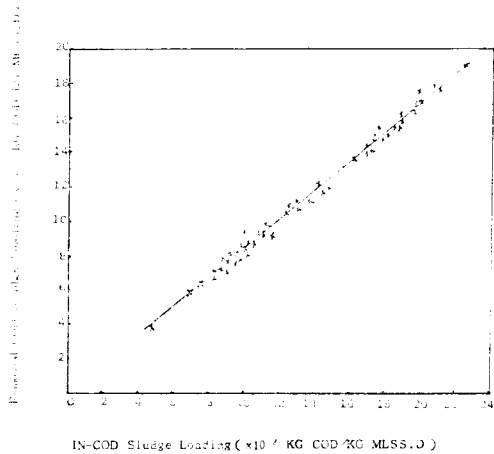


Fig. 2. The plot of removed COD sludge loading and in COD sludge loading for SAS process (No. A).

III. 結果 및 考察

1. 各種 process의 運轉實驗

Table 1의 各 process에 對한 實驗結果로써 除去된 COD sludge loading(Y)과 流入水의 COD sludge loading(X)을 plot하여 Fig. 2~8을

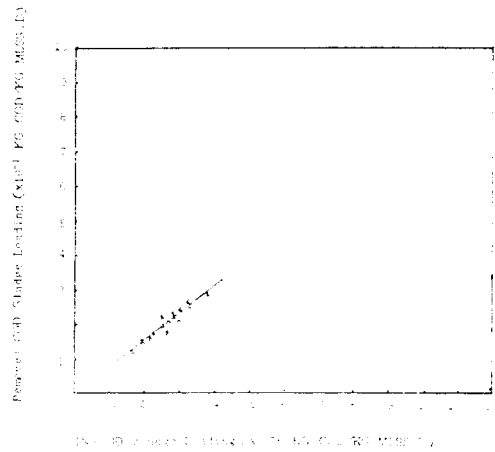


Fig. 3. The plot of removed COD sludge loading and in COD sludge loading for O₂AS process(No. B).

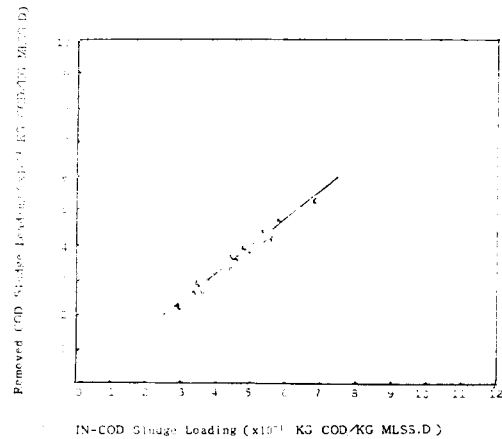


Fig. 4. The plot of removed COD sludge loading and in COD sludge loading for O₂ AS-pilot plant process(No. C).

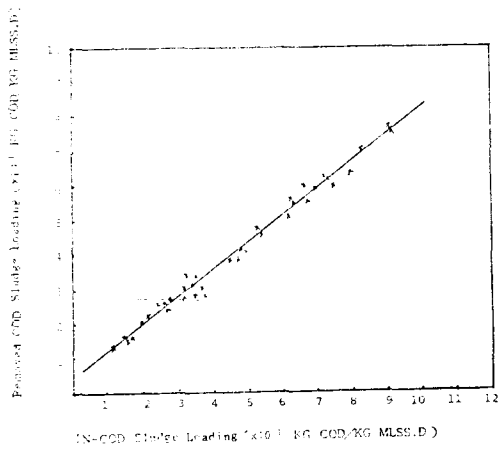


Fig. 5. The plot of removed COD sludge loading and in COD sludge loading for DAS-pilot plant process(No. D).

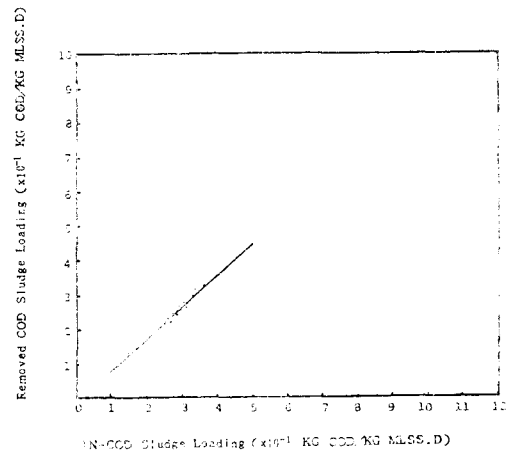


Fig. 7. The plot of removed COD sludge loading and in COD sludge loading for O₂AS process with bulking (No. F).

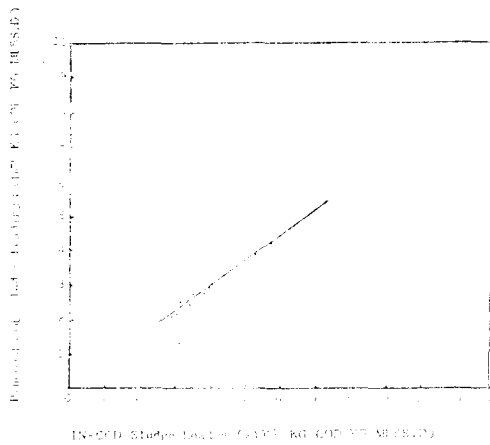


Fig. 6. The plot of removed COD sludge loading and in COD sludge loading for (DAS+SAS) pilot plant process (No. E).

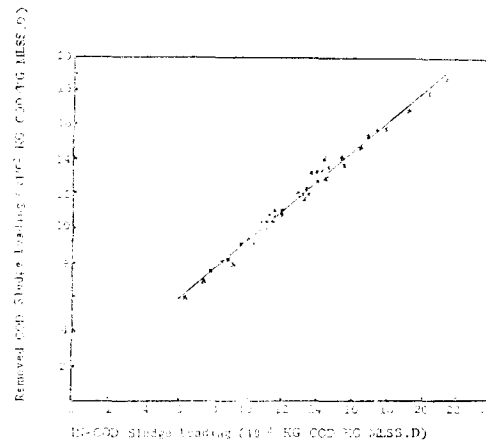


Fig. 8. The plot of removed COD sludge loading and in COD sludge loading for SAS process with bulking (No. G).

얻었다. 그림에 나타난 바와 같이 이들 사이는 거의 직선적인 관계가 성립하므로 식 (2)와 식 (3)으로 나타낼 수 있었다.

$$Y = aX + b \quad (2)$$

이때

$$\text{처리율(\%)} = \frac{Y}{X} \times 100 = \left(a + \frac{b}{X} \right) \times 100 \quad (3)$$

各 process에서의 實驗 data를 使用하여 最小 차승법(least square method)으로 이들 관계식의 常數 a, b의 값을 求하여 Table 3에 表示하였다. 同時에 各各의 경우 상관계수를 求하여 Table 3에 나타내었으며, 그 값이 平均 0.96 이상이 됨을 알 수 있었다. A~E의 직선식의 a의 값, 즉 경사가 약간씩 달랐으며 이는 處理方

Table 3. The result of treatment by various process.

No.	Temp. (°C)	Treatment method	Fig. No.	In COD sludge loading (kg COD/kg MLSS·day)	Data (n)	Mutual coefficient number (r)	Relation line Y=aX+b
A	20~30	SAS Process	2	0.10~0.23	84	0.998	Y=0.8755X-0.0033
B	20~30	O ₂ AS Process	3	0.22~0.42	22	0.960	Y=0.8174X-0.0089
C	20~30	O ₂ AS Pilot-plant	4	0.38~0.60	16	0.960	Y=0.8064X+0.0048
D	20~30	DAS Pilot-plant	5	0.50~1.00	34	0.976	Y=0.7290X+0.0133
E	20~30	DAS+SAS Pilot-plant	6	0.28~0.60	16	0.993	Y=0.7180X+0.0341
F	20~30	O ₂ AS Bulking	7	0.18~0.39	22	0.996	Y=0.7170X+0.0123
G	20~30	SAS Bulking	8	0.05~0.20	44	0.993	Y=0.8596X+0.0054

식에 의해 除去되는 COD의 量이 상위함을 나타내며 이 값이 크면 處理効率が 증가함을 나타낸다.

보편적인 관계를 얻기 위하여 A~E 사이의 process에 대한 測定値를 同一 좌표에 表示하여 Fig.9의 실선을 얻었고, process F와 G를 같은 방법으로 plot하여 Fig.9의 점선을 얻었다.

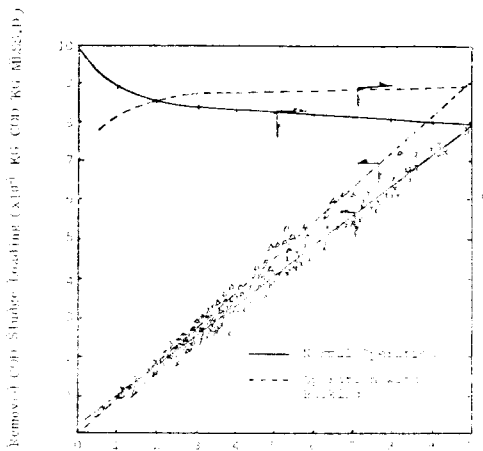


Fig. 9. Overall removal relation of activated sludge process.

이 실선의 식을 최소자승법으로 구한 것이 식 (4)이다.

$$Y=0.778X+0.0146 \quad (4)$$

(data 수=172, 상관계수=0.981)

COD 제거율도 식 (4)에서 계산하여 Fig.9의

上部에 표시하였다. 이에 의하면 SCP와 골板紙, 골廢紙를 原料로 한 板紙廢水中의 溶解性 COD는 COD sludge loading이 上昇하면 그 除去率이 低下하는 경향을 나타내고 있다.

따라서 COD 除去率은 COD sludge loading에 의해 정해지고, 이는 COD 농도, MLSS 농도 및 汚泥와 COD 物質과 接觸時間에 따라 결정됨을 의미한다. 그러므로 處理水의 目標 COD 値가 決定되면 曝氣槽內의 COD sludge loading이 얻어지고 이는 裝置設計에서 반드시 고려해야 하는 數値이다. 보통 設計 조작되는 COD sludge loading은 SAS process에는 0.1~0.4[kg COD/kg MLSS·day], O₂AS에서는 0.3~0.8["], DAS에서는 0.5~1.0["]이다.

曝氣槽의 크기는 設置可能面積에 따라 정해지므로 이는 곧 process의 선택의 기본이 된다. 또 MLSS 濃度도 限度以上 높으면 運轉上 많은 問題點을 일으키기 때문에 設計에 앞서 充分히 檢討하여야 한다.

또 Fig.9의 점선은 식은 다음과 같이 구하였다.

$$Y=0.893X-0.007 \quad (5)$$

(data 수=66, 상관계수=0.990)

이 직선식의 b가 음(-)의 수이므로 제거율 곡선에 표시한 바와 같이 COD sludge loading의 증대가 제거율의 증가를 가져온다.

sludge blanket가 發生時는 平常時와 比較하여 除去率은 3~7% 向上된다. 이것은 汚泥混合液이 blanket 아래에서 침강분리가 이루어짐으로 處理水가 blanket를 通過할 때 미세한 SS가 除去됨으로 보통때와 比較하여 SS가 낮은 것이

하나의 原因으로 생각된다. 그러나 SS 농도와 SS 를 除去한 處理水의 COD 와의 사이에 간단한 상관성은 보이지 않았다. 침전조를 sludge blanket type 으로 設計하면 COD 除去率을 向上시킬 수 있으나, 沈澱槽內에 많은 沈澱汚泥를 滌류시키게 되고, COD sludge loading 의 변동요인과 汚泥處理量이 많으므로 運轉管理가 어렵다.

2. COD 와 BOD₅ 와의 상관 관계

原廢水의 生物學的인 性質을 調査하기 위하여 環境汚染公定試驗法에 準하여 BOD₅ 를 測定하였다. 이 BOD₅ 와 같은 試料로 測定한 COD 사이를 plot 하여 Fig. 10 을 얻었다. Fig. 10 에서 얻은 이들 사이의 관계식은 式 (6) 과 같았다.

$$\text{COD} = 3.25 \text{ BOD}_5 + 14.14 \quad (6)$$

(data 수=8, 상관계수=0.968)

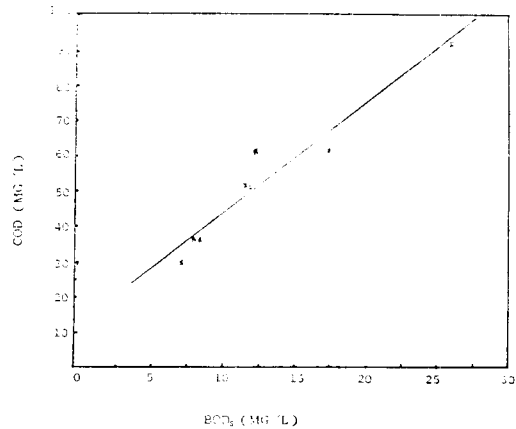


Fig. 10. Correlation of COD and BOD₅ of paste-board wastewater.

Table 4. Comparison of retention time for treatment of A company waste water by various process.

Equipment	COD-Sludge loading of basic design value (MLSS)	Presume COD removal (%)	Retention time (Day)	Raw water COD (mg/l)	Exit water COD presume value (mg/l)
SAS	0.15(8,000)	87.5	0.36	500	63
O ₂ AS	0.52(5,700)	80.6	0.13	500	98
DAS	0.72(8,000)	79.9	0.07	500	97
SAS+DAS	0.29(8,000)	82.8	0.19	500	86

Fig에서 COD 값의 크기가 BOD₅ 보다 훨씬 큰 것은 난분해성 COD 가 많음을 의미한다. 이를 확인하기 위하여 용액을 농축하여 colour Chromatograph(YANACO-G-1800)에 의하여 분리시킨 후 Chromatograph로부터 얻은 fluxion 液의 UV 吸光分析(HITACHI-100 Series Model)을 하였다. 原廢水와 比較한 結果 상당 부분은 分解되었으나 200~260nm 의 파장을 가진 物質이 未分解狀態로 남아 있었다. 現단계에서는 어느 物質이라고 規定하기는 어려우나 廢水中의 리그닌, 紙力增強에 사용되는 polyacrylamide 와 같은 高分子物質로 推定된다.

3. 製造 A 社 process 의 例

앞의 結果에 依한 A 社 process 를 예로 들면,

A 社의 原廢水의 COD 는 平均 500mg/l 이고, 處理水의 濃度 기준은 60mg/l(최대 80mg/l)로 잡고 있다. 부지면적이나 추가 운전경비절감 때문에 追加處理施設 設置는 어렵고 高度의 生物處理技術에 의해 COD 를 調節할 필요가 있다. Table 4 에 A 社의 各處理 process 計劃에 있어서 COD sludge loading 의 기본 설계치와 Fig. 9 에서의 처리율에 의한 處理水의 COD 推定值를 表示하였다. 이 表에 의하면 SAS 가 가장 좋은 處理效率를 나타내나 이 때 retention time 이 O₂AS 보다는 약 3 배, DAS 보다는 약 5 배 크므로 장치가 상당히 커야 하므로 現 입지조건에 부적당하다. 따라서 DAS 와 SAS 를 합친 적절한 운전조건을 가진 경우가 바람직하다.

IV. 結 論

板紙廢水を 試料로하여 標準活性汚泥法 및 効率화된 O₂AS, DAS process를 通하여 實運轉과 pilot-plant 實驗을 거쳐 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 活性汚泥法에 있어서 SCP와 廢古紙 pulp를 原料로 한 板紙廢水는 COD sludge loading X와 COD 除去率과의 사이에 다음과 같은 관계식이 成立하였다.

$$\text{COD 除去率(\%)} = (0.778 + 0.0146/X) \times 100 \quad (7)$$

2) 結果式에 의해 COD sludge loading이 높을 경우 COD 除去率が 낮게 된다. 이는 物質을 特定지을 수 없으나, 難分解性 物質이 포함되어 있는 것이 判明 되었다. 또 活性汚泥에 依한 高度處理는 汚泥와의 長時間 接觸이 必要하다고 생각된다.

3) 原廢水の COD와 處理水の 目標 COD가 결정되면 COD sludge loading이 定해지고, 이에 따라 COD 설정 제거율을 위한 O₂AS, DAS 등 效率的인 process의 曝氣槽容量이 定해진다. 즉 COD 除去率과 設置可能面積에 依해 SAS, O₂AS, DAS 등의 process가 선택된다.

4) 沈澱槽內的 sludge bulking에 의해 COD

除去率을 3~7% 증가시킬 수 있으나 運轉管理上 問題點이 많다.

Nomenclature

- a : Constant of equation (2)[-]
b : Constant of equation (2)[-]
Q : Flow rate of wastewater [m³/day]
V : Volume of aerator [m³]
X : In-COD sludge loading [kgCOD/kg MLSS·day]
Y : Removed COD sludge loading [kg COD/kg MLSS·day]

Reference

- 1) 金東玟, 金秀生, 廢水處理, 産業公害研究所刊, pp. 92~112.
- 2) 崔義昭, 趙光明, 環境工學, 情文閣刊, pp. 141~157.
- 3) 金東玟, 金秀生, 廢水處理, 産業公害研究所刊, pp. 123~124.
- 4) 都甲守, 金永云, 廢水處理工程과 應用, 東和技術刊 pp. 175~239.
- 5) 住友重機械 Envirotech 技術資料, vol. V. III., 1983~1984.
- 6) 愛 製紙株環境衛生課 水處理 vol. 25, No. 6, 1984.
- 7) 住友重機械試驗報告書, 製紙 pulp 工業編, vol. 2., 昭和 48年 9月
- 8) 環境汚染公定試驗法