

活性슬러지工程에 依한 有機磷系 農藥廢水處理

최택열 · 최규철*

대전보건전문대학 환경관리과, *원광보건전문대학 환경공학과

A Study on the Treatment of Organic Phosphorous Agricultural Pesticides Wastewater by the Activated Sludge Process

Tack Ryul Cho and Kyu Chul Choi*

Department of Environmental Management, Taejon Medical Junior College

**Department of Environmental Industry, Wongkwang Public Health Junior College*

ABSTRACT

In order to treat effectively various type of wastewater discharged from the manufacture factory of organic phosphorous agricultural pesticides by the activated sludge process. The acclimation test of sludge was carried out by the dilution of completely mixed raw wastewater. The results of experiment were obtained as follows.

1. The moderate dilution rate of mixed raw wastewater was founded to about 30 times.
2. The available range of BOD-SS loading was 0.1~0.15 kg·BOD/kg·SS·day and it was similar to the case of extended aeration activated sludge process.
3. After the acclimation of activated sludge, the concentration of MLSS was 2000 mg/L, removal efficiency of BOD more than 90%, and SVI 100, respectively.
4. The oxygen respiratory rate of acclimated sludge was 47 mg·O₂/g·hr and this was increased about 5 times than 10 mg·O₂/g·hr of ordinary sludge.

Keywords : Organic phosphorous agricultural pesticides, activated sludge, acclimation

I. 서 론

유기인계 농약제조공정에서 배출되는 폐수는 그 사용원료 또는 생산제품이 다양함으로 성분자체가 서로 다르고 또 고농도의 유기물질과 염류를 함유한다. 이러한 폐수를 생물학적으로 처리하기 위해서는 생산제품의 종류에 따른 각종 폐수의 성상 및 수량을 파악하여 이들을 균일하게 혼합한 후 활성슬러지가 적용할 수 있는 최적조건을 설정해야 할 필요가 있다. 일반적으로, 처리대상 폐수의 수질이 일정하면 그에 대응하는 미생물군이 구성되고 이들에 의해 안정된 상태의 반응을 달성할 수 있지만 여기에 부하변동이 일어나면 그 내용에 상응하는 응답을 나타낸다.¹⁻³⁾ 부하로는 수량변화와 같은 물리적인 것과 오염물질 종류의 변화와 같은 화학적인 것이 있으며 생물 반응성과 관련된 질적 구분으로는

유기물과 무기물, 영양물과 독성물질, 이분해성과 난분해성으로 구별할 수 있다.⁴⁻⁷⁾ 난분해성의 유기성 폐수를 활성슬러지에 의해 처리하기 위한 연구에서 Mckinney 등은⁸⁻⁹⁾ 공장폐수에 대한 미생물 순양의 일반적인 방법으로 가분해성 기질에 의해 적응된 활성슬러지에 폐수농도를 높여가는 방법을 제시하였고, Simpson,¹⁰⁾ Mckinney,¹¹⁾ 左畠¹²⁾ 등은 알콜, 알데하이드, 케톤 등에 대해서 그리고 Strong¹³⁾은 석유 공장폐수에 대한 순양방법과 기간에 대해서 보고하였다.

본 연구에서는 유기인계 농약제조공장에서 배출되는 여러 종류의 폐수를 균일하게 혼합하여 이를 생물학적으로 처리하기 위해 활성슬러지의 순양시험을 하였으며, 순양과정에서의 회석율, 산소흡수속도 등이 처리효율에 미치는 영향을 검토하여 적절한 처리 조건을 제시하였다.

II. 실험방법

1. 실험장치

실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같이 폭기조와 침전조로 구성되었으며, 폭기조의 크기는 폭 20 cm, 길이 80 cm인 직사각형 구조로 두께 0.5 cm인 투명 아크릴판을 사용하여 제작하였다. 유효용량은 38L로서 이를 같은 용량의 4구획으로 나누어 각각 A, B, C 및 D 조로 하였다. 침전조는 내경 30 cm, 높이 40 cm인 아크릴관을 사용하였으며 유효용량은 19 L가 되도록 제작하였다.

2. 실험방법

(1) 분석방법

1) COD_{Mn} 분석

혼합액을 3000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 그 상정액을 환경오염공정시험법¹⁴⁾에 주어진 방법중 산성 KMnO₄법으로 측정하였으며 다음 식으로 COD값을 구하였다.

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = (b - a) \times f \times \frac{1,000}{v} \times 0.2$$

단, a: 공시험에 소비된 총 0.025N-KMnO₄ 용액 (mL)

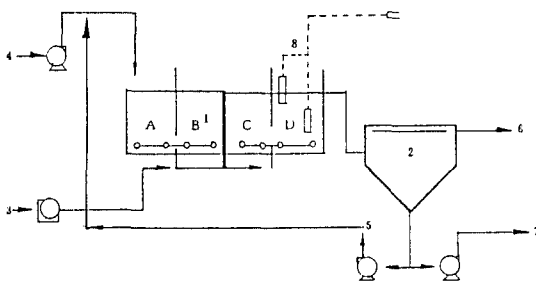
b: 적정에 소비된 총 0.025N-KMnO₄ 용액(mL)

f: 0.025N-KMnO₄의 역가

v: 적정에 사용된 시료량(mL)

2) MLSS, SV₃₀ 및 SVI 측정

SV₃₀은 1,000 mL 메스실린더에 폭기조 혼합액 1,000 mL를 넣고 30분간 정지시킨 후의 슬러지의



- 1. Aeration tank
- 2. Setting tank
- 3. Air
- 4. Influent
- 5. Return sludge
- 6. Effluent
- 7. Waste sludge
- 8. Heater and temperature controller

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus (four-stage activated sludge system).

침강용적으로부터 구하였다.

MLSS 농도는 무게를 미리 칭량한 유리섬유여지 (glass fiber filter)에 이 혼합액을 여과하여 105°C에서 1시간 건조시킨 후의 그 중량을 칭량하여 슬러지 중량으로부터 구하였으며, SVI는 SV₃₀ 및 MLSS값으로부터 다음과 같이 계산하였다.

$$SV_{30} = \frac{30\text{분간 침강시켰을 때 침강슬러지의 부피}(\text{mL}) \times 100}{\text{처음의 MLSS의 부피}}$$

$$SVI = \frac{SV_{30}(\%) \times 10^4}{MLSS(\text{mg/L})}$$

3) BOD₅ 분석

환경오염공정시험법에 의하여 다음식과 같이 계산하였다.

$$\text{DO}(\text{mg/L}) = a \times f_1 \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1,000}{V_1 - R} \times 0.2$$

여기서 a : 적정에 소비된 0.025N-Na₂S₂O₃의 양 (mL)

f₁ : 0.025N-Na₂S₂O₃의 역가

V₁ : 전체의 시료량(mL)

V₂ : 적정에 사용한 시료량(mL)

R : 전체의 사용량에 넣은 용액량(mL)

D₁ : 회석한 검액의 15분간 방치한 후의 DO (mg/L)

D₂ : 20°C에서 5일간 부란후의 검액의 DO (mg/L)

P : 시료의 회석률

B₁ : 식중물질의 BOD 측정에 있어서 부란 전 식중회석수의 DO(mg/L)

B₂ : 부란후 식중회석수의 DO(mg/L)

f₂ : 회석시료중의 식중액 함유율(x)(%)에 대한 회석식중액중의 식중액 함유율(y)(%)의 비(x/y)

(2) 유기인계 농약폐수에 대한 순양시험

순양시험에 사용한 유기인계 농약폐수의 조성은 Table 1과 같으며 이와 같은 조성을 가진 각 폐수를 1년간의 폐수 배출량에 대한 각 폐수 비율로 혼합하여 원폐수로 사용하였다.

순양방법은 BOD-SS 부하를 0.1~0.14 kg·BOD/ss·kg·day가 유지되도록 회석배수를 100배, 80배, 50배 및 30배로 하여 연속 처리하였으며, 순양과정에서의 MLSS, SV₃₀, 처리수 COD 등의 변화를 측정하였다. 회석배수에 따라 부족한 BOD원을 보충

Table 1. Characteristics of wastewater discharged from the manufacture factory of agricultural pesticides

Item Pesticides	pH	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	SALt (mg/L)	%
PAP	8.97	34,452	36,600	84,450	48.3
EPN	9.60	12,052	7,200	116,982	10.0
MTX	8.55	23,100	2,480	42,246	7.5
BPMC	8.23	16,070	26,520	191,750	17.8
THIOLIX	8.23	683	140	17,808	4.6
MNB	11.24	191	15	39,600	11.8
RAW WASTEWATER		18,835	18,000		100.0

하기 위해 에탄올을 적당량 첨가하여 조정하였다. 에탄올 1g에 대한 COD_{Mn}, COD_{Cr} 및 BOD₅ 값은 각각 0.18 g, 1.98 g 및 1.58 g으로 CON_{Mn}에 대한 BOD₅의 비가 0.113으로서 BOD 부하 조절을 위해 투입되는 에탄올로 인한 COD원의 영향이 가능한 적도록 하였다. 폐수에 부족한 질소원의 공급을 위하여 요소를 첨가하여 BOD : N의 비가 100 : 5가 되도록 조절하였다.

또, 순양과정의 진행을 확인하기 위해서 슬러지의 산소흡수속도¹⁵⁾를 측정하였다. 순양된 활성슬러지를 300 mL의 부란병에 넣고, 30배로 희석한 원폐수 및 에탄올(30%)를 각각 4 mL, 8 mL, 12 mL, 20 mL씩을 첨가한 후 용존산소계를 이용하여 용존산소의 감소를 측정하였으며, 최초의 용존산소가 직선적으로 소비되는 부분으로부터 산소흡수속도(mg·O₂/g·MLSS·hr)를 구하였다. 측정시의 pH는 7.2이고 온도는 20°C이었다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 유기인계 농약폐수의 특성과 생물학적 특성

유기인계 농약폐수는 K社의 농약제조공장에서 배출되는 폐수를 이용하였으며, 그 특성은 Table 1과 같다. 폐수의 성분으로는 O,O-dimethyl S-[α -(ethoxycarbonyl)benzyl]phosphorodithioate(phenthoate, PAP), O-ethyl O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate(EPN), O,O-dimethyl O-(2-enthylthioethyl) phosphorothioate(demeton S-methyl, MTX) O,O-dimethyl O-4-nitrophenylphosphorothioate(methyl parathion, DNT) 및 2-sec-butyl-phenyl-N-methyl-carbamate(BPMC)와 Thiolix 등의 제조공정에서 폐수가 배출되고 있으며 월별로 제조품목이 다르므로 배출량도 다르다. 폐수의 특성도 각각 달라서 pH는 대체적으로 알칼리성을 나타내고 있으며 COD는

보통 10,000 mg/L 이상이 되는 것으로 EPN, PAP, BMC 등 있고, COD가 MTX의 경우는 23,100 mg/L인데 비해 BOD는 2,480 mg/L로서 BOD/COD가 0.1로 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 한편, 염농도는 각 폐수 모두 높은 값을 나타내고 있으며 BMC의 경우는 190,000 mg/L를 보이고 있다. 각 폐수의 비율은 1년간의 모든 폐수의 배출총량에 대한 각 폐수량의 비율을 나타낸 것으로 PAP가 약 48%로서 가장 많은 양을 차지하고 있다. 이상의 각종 폐수에 대한 생물학적 처리에 있어서의 난이도

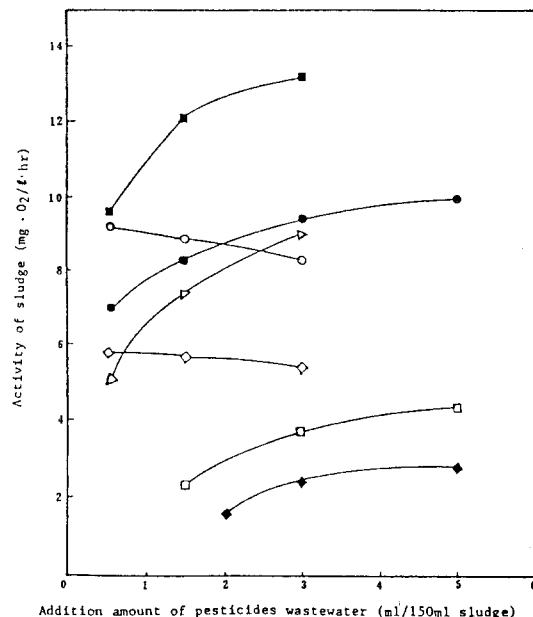


Fig. 2. Activity of sludge on the various pesticides wastewater.

—■—: PAP, —●—: KEC, —△—: EPN, —○—: IB, —◇—: MTX, —□—: DNT, —◆—: MNB.

BOD₅/COD_{Mn} 값을 비교해 보면 1.0 이상으로서 비교적 처리하기 쉬운 것으로는 PAP 및 BPMC 등이고 미생물 순양에 의해 처리 가능한 것으로는 EPN임을 Table 1로부터 알 수 있었다. 또 각 폐수를 일정한 비율로 혼합한 것을 원폐수(raw wastewater)로 할 경우 BOD/COD_{Mn} 값이 대체로 1에 가까우므로 슬러지 순양에 의한 생물처리가 가능하다고 판단되었다.

각 폐수 및 혼합폐수에 대한 독성시험의 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 150 mL의 활성슬러지 용액에 각 폐수 및 혼합폐수(mixed wastewater; MW)를 0.5~5 mL 첨가하였을 때 활성슬러지의 산소호흡속도를 나타낸 것으로, PAP와 EPN은 슬러지 활성도가 증가하는 것으로 보아 독성이 매우 낮아졌고 DNT와 MNB는 슬러지 활성도 증가가 완만하여 독성의 영향이 거의 없고 MTX 등은 약간 영향이 있다. 혼합폐수(KEC)는 산소 호흡속도(슬러지 활성도)가 증가하므로 역시 독성이 낮은 것으로 판단된다.

따라서 이를 각 제조 공정별 미생물 순양에 의한 생물처리가 가능하다.

2. 유기인계 농약폐수의 활성슬러지 순양에 의한 처리

농약폐수의 순양시험에서 회석원수에 대한 미생물의 순양시험 결과를 처리수의 COD값과 COD 제

거율 및 SV₃₀ 등의 변화로 나타낸 것이 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5이다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 100 배의 회석원수에 대한 일주일간의 처리결과는 처리수의 COD가 20~30 mg/L, SV₃₀은 대체로 10정도를 보였으나 COD 제거율은 조금씩 낮아지는 경향을 나타냈으며 80배의 회석원수에서는 COD값과 제거율이 많은 변동을 보였고 50배로 희석한 경우에는 SV₃₀ 및 COD 제거율이 점차 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 약 26일간의 연속된 순양 시험의 결과 활성슬러지가 새로운 환경에 적응하는

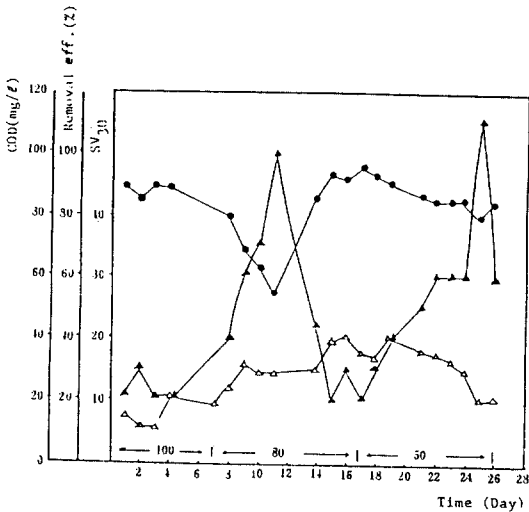


Fig. 3. Effects of dilution rates on the continuous treatment of agricultural pesticides wastewater in the activated sludge process. —▲—: COD, —●—: Removal eff., —△—: SV₃₀.

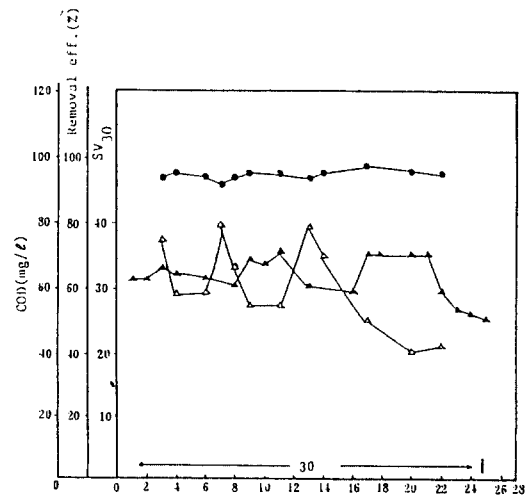


Fig. 4. Effects of dilution rates on the continuous treatment of agricultural pesticides wastewater in the activated sludge process. —▲—: COD, —●—: Removal eff., —△—: SV₃₀.

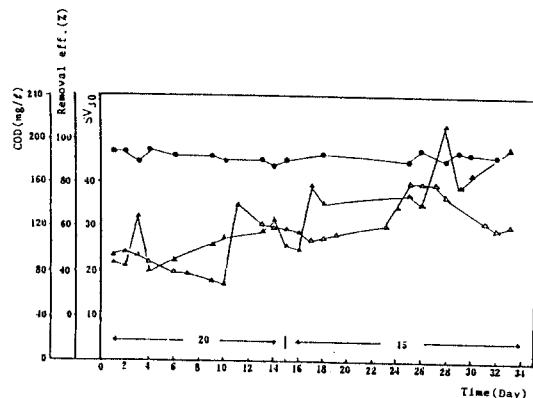


Fig. 5. Effects of dilution rates on the continuous treatment of agricultural pesticides wastewater in the activated sludge process. —▲—: COD, —●—: Removal eff., —△—: SV₃₀.

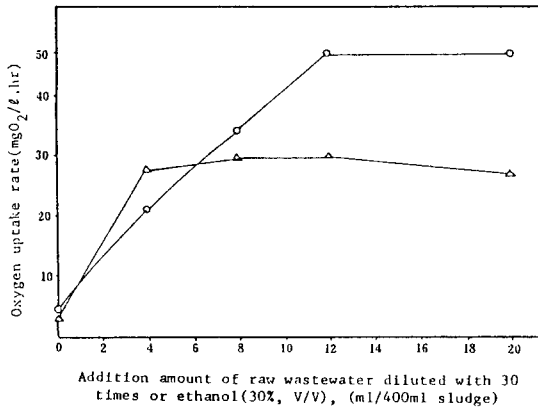


Fig. 6. Respiration activity of sludge acclimated in the activated sludge process.

○—: Raw wastewater, △—: Ethanol(30%, V/V).

기간동안에 COD 제거율 및 SV₃₀은 모두 비교적 불안정한 상태에 있음을 알 수 있었다. Fig. 4는 30배의 희석원수에서 25일간 순양시킨 과정을 나타낸 것이다. COD 제거율은 90% 이상이었고 SV₃₀도 30~40을 나타내다가 후반에 가서는 25정도의 비교적 양호한 값을 보이고 있다. 이상에서 원폐수의 30배 희석액에 대한 순양에 의한 처리가 가능하다고 판단되었으므로 그 이하의 희석배수에 대해서 검토하였다.

Fig. 5는 20배에서 15일간, 15배에서 18일간 순양을 계속한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 COD의 제거율은 비교적 변화가 없이 양호한 결과를 보이고 있으나, SV₃₀은 25~40의 범위로 많은 변동을 보여주고 있다. 이와 같은 현상으로 보아 농약폐수의 활성슬러지에 의한 처리가 미생물 순양에 의해 충분히 가능한 것으로 판단되지만 희석배수에는 한계가 있어 30배 이하의 희석배수는 적당하지 않을 것으로 판단되었다.

Fig. 6은 30배로 희석한 원수 및 30% 에탄올의 첨가량에 대한 순양된 슬러지의 산소섭취속도를 나타낸 것이다. 이것은 400 mL의 순양된 활성슬러지에 4 mL, 8 mL, 12 mL 및 20 mL의 희석원수 및 같은 양의 에탄올을 첨가시켰을 때의 산소섭취속도를 나타낸 것이다. 여기에서 첨가량의 증가에 따라 산소섭취속도가 일정하게 되는데 원폐수의 경우 47 mg·O₂/g·hr 그리고 에탄올의 경우 30 mg·O₂/g·hr의 값을 나타내고 있어 슬러지의 순양에 의한 농약폐수의 처리가 가능하다는 것을 보여주고 있다.

IV. 결 론

유기인계 농약제조공장에서 배출되는 여러 종류의 폐수를 활성슬러지 공정에 의해 처리하기 위하여 균일하게 혼합된 원폐수를 적당히 희석하여, 슬러지 순양시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적절한 희석배수는 30배 정도였다.
2. 처리에 적절한 BOD-SS부하의 범위는 0.1~0.15kg·BOD/kg·SS·day로서 장기포기법과 유사하였다.
3. 활성슬러지 순양후의 MLSS 농도는 2,000 mg/L, BOD 제거효율은 90% 이상이였으며, SVI는 100으로서 정상처리가 가능하였다.
4. 순양된 활성슬러지의 산소호흡속도는 약 47 mg·O₂/g·hr로서 일반 슬러지의 10 mg·O₂/g·hr보다 약 5배 정도 활성이 증가되었다.

참고문헌

- 1) Gaudy, A.F. and Engelbrecht, R. S. : Quantitative and qualitative shock loading of activated sludge system, *Journal WPCF*, **33**(8), 800-816, 1961.
- 2) Gault, G. : BOD shock load, *Journal WPCF*, **32**, 903, 1960.
- 3) Eckhoff, D. W. and Jenkins, D. : Transient loading effects in the activated sludge process, 3rd internat water poll., Res. Conf., 1966.
- 4) Heukelkian, H. and Gellmann, I. : Sewage and Ind. Wastes, **27**, 70-84, 1955.
- 5) Research committee : Sewage and Ind. Wastes, **28**, 1168-1169, 1966.
- 6) Sheets, W. D. : Sewage and Ind. Wastes, **19**, 1380-1384, 1967.
- 7) Herman, E. R. : Ind. and Eng. chem., **51**(4), 84A-87A, 1975.
- 8) Mckinney, R. E. : Microbiology for sanitary engineers, p.182, McGraw Hill, New York, 1962.
- 9) Turner, M. T. : Application of complete-mixing activated sludge design equations to industrial wastes, *Journal of WPCF*, **40**, 557, 1968.
- 10) Technical bases for assessing the strength, changes for treatment and treatability of trade wastes.
- 11) Metabolism of aromatic compounds by activated sludge.
- 12) 左合正雄, 山口傳子 : 工場廢水に含まれぬ有機藥品の生物酸化の可能性, *下水道協會誌*, **2**(11), 20-33,

- 1975.
- 13) Strong, E. R. and Hatfield, R. : Treatment of Petrochemical Wastes by Superactivated Sludge Process, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 308, 1984.
- 14) 崔圭喆 : 水質汚染公定試験法注解, 1994.
- 15) 須藤隆一, 秋野田成, 大越芳男 : 活性汚泥の活性度の測定, *下水道協會誌*, Vol. 2, **16**, 22-28, 1965.