

## 생물학적으로 처리한 주정폐액의 효율적인 화학적 처리방법

남기두<sup>†</sup> · 정 인\* · 허 다니엘\* · 박 완\*\*

일산실업(주)

\*진도종합건설(주)

\*\*경북대학교 자연과학대학 미생물학과

## Effective Chemical Treatment of Biologically Treated Distillery Wastewater in Industrial Scale

Ki-Du Nam<sup>†</sup>, In Chung\*, Daniel Hur\* and Wan Park\*\*

Il San Trading Co., Ltd, Pusan 608-044, Korea, \*Jindo Co., Ltd R & D Center

\*\*Department of Microbiology, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

### Abstract

For further removal of non-biodegradable CODs and color in biologically treated distillery waste water, we selected a chemical treatment with Fe(III) and cationic polymers and then another chemical treatment with Fenton reagent. We developed Pregenerated Bubble Flotation(PBF) to effectively remove the chemical sludge from each chemical reaction process. The flotation unit was constructed with hydraulic loading rate, 7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/hr. In general, solid loading rate for Dissolved Air Flotation(DAF) sludge thickening with coagulants are recommended to be 6-12 kg/m<sup>2</sup>/hr. PBF, however, could handle solid loading rate of 10.8-14.5 kg/m<sup>2</sup>/hr. The COD<sub>Mn</sub> and suspended solids (SS) in biologically treated distillery waste water were reduced by the first PBF from 310-1096 mg/L to 141-303 mg/L and from 160-990 mg/L to 48-385 mg/L, respectively. Again, after the Fenton reaction process, floated SS was skimmed off at the top of the flotation unit and the final effluent was directly discharged without any tap water dilution. The quality of final effluent can be below 40 mg/L-COD<sub>Mn</sub> but Il San Distillery has been maintained effluent quality of 73 mg/L-COD<sub>Mn</sub> and 10-80 mg/L-SS. The chemical cost was saved by more than 30 % as compared with that of prior process.

**Key words** – Non-biodegradable, Pregenerated bubble flotation(PBF), Fenton reaction, Distillery wastewater, Chemical treatment

### 서 론

주정생산량의 10~15배 정도가 발생[5]되는 주정폐액은

고농도 유기성 폐액으로 생물학적 산소요구량이 매우 높아 고도의 폐수처리 기술이 필요하다. 이러한 고농도의 유기성 폐액의 처리는 보통 높은 처리부하능력을 지닌 생물학적 혐

<sup>†</sup> Corresponding author

기성 메탄발효법[1,6,7,10]으로 일차 처리후 활성오니 및 화학적 다단계 처리공정에 의해 이루어지는 경우가 많다. 일산 실업(주) 부산주정공장의 경우 혐기적 및 호기적으로 처리한 유출수는 색깔을 띄고 있으며, COD<sub>Mn</sub>는 400-600 mg/L, BOD는 50-90 mg/L 정도인데 이들 BOD의 대부분은 질소 성분에서 기인하는 것으로 밝혀졌다. 이는 일산주정공장의 혐기적, 호기적 처리공정에 의해 생물학적으로 제거 가능한 유기물의 대부분이 제거되었으며, 생물학적으로 처리된 유출수의 COD와 색소는 생물학적으로 난분해성 내지는 비분해성 성분임을 의미한다. 따라서 방류수 수질 기준을 충족시키기 위하여서 더 이상의 생물학적 처리는 큰 의미가 없으므로 화학적 처리공정을 도입하게 된다. 폐수의 성상과 현장조건에 따라 여러 가지 화학적 처리 방법을 생각할 수 있으며 대개 실용성과 경제성을 고려하여 처리 방법을 결정짓게 된다. 이때 처리과정에서 생기는 화학적 슬러지의 효율적인 제거는 매우 중요한 처리 공정일 뿐 아니라 경제성과도 밀접하다. 일반적으로 고형물질의 분리에는 침전조가 많이 이용되고 있으나 침전조의 경우 낮은 표면부하 때문에 시설에 필요한 부지면적과 용량이 매우 커지므로 부상조를 이용한 효율적인 슬러지 제거 방법들이 고안되어 이용되고 있다[2,4]. 부상 처리법 중의 하나인 Dissolved Air Flotation(DAF)법을 시험해본 결과 화학적 슬러지의 비중이 DAF 기포에 비해 너무 높아 슬러지의 제거에 큰 효과를 거둘 수 없었다. 이에 새로운 미세 기포 부상분리법(Pregenerated Bubble Flotation, PBF)[9]을 일산 주정공장의 폐액처리 공정에 도입하여 주정 폐액중의 난분해성 COD 성분을 Fenton시약(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe(II)염이 반응하여 산화력이 강한 free radical ·OH 발생)으로 처리하여 발생된 미세 오니를 효과적으로 분리할 수 있었고, 효율적인 방류수 관리는 물론 원가절감에도 크게 기여할 수 있었으므로 그 결과를 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 주정 폐액의 분석

시료의 SS 및 tCOD<sub>Mn</sub>는 Standard methods[8]와 공해공정시험법에 따라 분석하였다.

### 생물학적 처리

원심분리로 전처리한 주정폐액의 총 COD는 평균 40,000-

100,000 mg/L, 총 부유물은 4,000-20,000 mg/L 정도이다. 이 액을 혐기적 소화, 활성오니에 의한 호기적 처리를 단계적으로 거쳐 생물학적으로 분해될 수 있는 유기물의 대부분이 제거되도록 하였다.

1차 화학적 처리와 Fenton 시약에 의한 산화반응조 운전 생물학적으로 처리한 주정폐액 속의 난분해성 물질을 제거하기 위하여 화학적 처리공정을 도입하였다. FeCl<sub>3</sub>와 cationic polymer로 일차 처리, Fenton 시약[12]으로 2차 처리를 하였다. Fenton 반응은 Fe(II)와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 산화환원 전위 400-650 mV, pH 2-4, 처리시간은 약 1 시간의 조건으로 운전되도록 자동화하였다. 이 후 중화조에서 pH를 중성으로 조절한 다음, 응집조에서 cationic polymer를 주입, 미세 floc을 성장시켜 최종 부상조에 보냈다.

### PBF에 의한 화학적 슬러지의 제거

1차 및 2차 화학적 처리에 의해 생성되는 화학적 슬러지는 기존의 IAF(induced air flotation)나 DAF 대신 PBF 방식으로 제거하였다. PBF는 계면활성제 존재하에서 특수 설계된 bubble generator로부터 표면장력에 의해 잘 부서지지 않는 안정된 미세기포를 생성하는 방식으로 알려져 있다. DAF 방식의 경우 생성되는 기포의 직경이 평균 80-120 μm 정도인데 비하여 PBF 방식에 의해 생성되는 기포는 20-50 μm 크기로 강력한 표면 흡착 활성을 가질 것으로 생각된다. 각 부상조는 hydraulic loading rate를 7m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/hr. 조건으로 운전하였으며 이 때 기포와 결합하여 표면에 부상하는 슬러지는 skimmer로 제거하고 경우에 따라서는 decanter로 탈수 처리하였다. 이상의 화학적 처리 공정과 PBF 방식에 의한 슬러지 제거 공정을 Fig. 1에 모식적으로 도시하였다.

## 결과 및 고찰

1차 화학적 처리 및 PBF에서 COD<sub>Mn</sub>와 SS의 제거효과 혐기적 발효, 활성오니법 등 생물학적으로 처리하고도 유출수 중에 남아있는 COD 농도가 방류수의 수질 기준을 초과할 때는 대개 화학적 처리를 계속해서 행하는 경우가 많다. 이는 이들 COD의 대부분이 생물학적으로는 더 이상 분해가 일어나지 않기 때문이다. 이 때 강력한 Fenton 방식에 의해 처리하는 게 보통이다. 하지만 Fenton 처리는 고액의 화학적

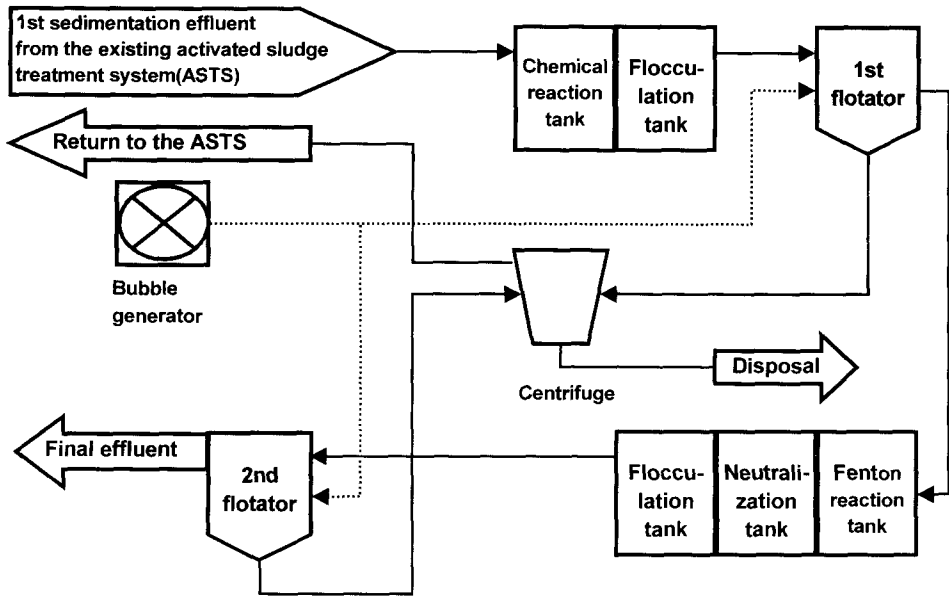


Fig. 1. Schematic diagram for chemical treatment with Fenton reagent combined with the pregenerated bubble flotation(PBF).

The operating conditions were as follows: At the 1st PBF prior to Fenton reaction tank, an organics were removed as much as possible and then treated effluent was pumped to Fenton oxidation tank where  $H_2O_2$  and  $FeCl_3$ (Fenton reagent) were fed and oxidized at the pH 2~4 and an ORP 400~650mV for a 1 h. The pH of an oxidized effluent was adjusted to around neutral range using a NaOH solution at the neutralization tank, and then cationic polymer was added to make a flocculation of SS. From here, the effluent with a pregenerated bubbles was introduced to the 2nd PBF. The floated floc of SS was skimmed off at the top of the 2nd PBF and the final effluent was directly discharged.

처리 경비가 소요되기 때문에 이의 절감을 위하여 사전에 가능한 많은 유기물을 제거하는 과정이 요구된다. 이를 위해 일차 화학적 처리과정을 보통 두게 되는데 이 때 생성되는 화학적 슬러지를 효과적으로 제거하는 과정이 중요하다. 기존의 DAF법 대신에 새로 도입한 PBF법에 의해 생성되는 미세 기포는 강력한 화학적 흡착능을 갖고 있어 화학적 슬러지, SS의 제거에 효과적임을 알았다. 일반적으로 DAF의 경우 solid loading rate는  $6-12 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$  정도 되도록 권장되고 있으나 [2], 이 곳 PBF의 경우는  $10.8-14.5 \text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 로 운전 가능하였다. 이 처리 결과 1차 PBF의  $COD_{Mn}$ 은 평균  $310-1,096$ 에서  $141-303 \text{ mg/L}$ 로 감소되어 제거효율이 약 60%, SS는  $160-990$ 에서  $48-385 \text{ mg/L}$ 로 제거효율이 약 58% 정도 되는 것을 관찰할 수 있었다(Table 1). 이들 250일 간의 운전 경과는 Fig. 2 ( $COD_{Mn}$ ), Fig. 3 (SS)에 나타내었다. 또한 이 처리공정의 도입으로 말미암아 일차 PBF에 사용한  $FeCl_3$ 와 Fenton 처리

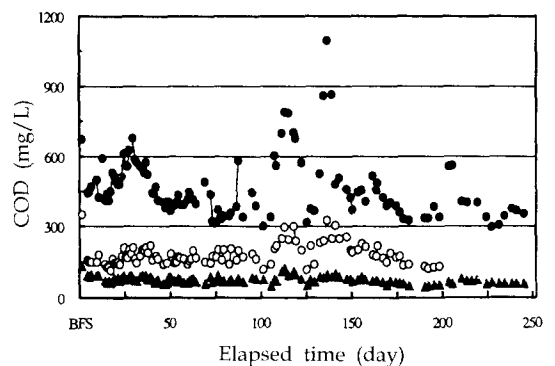


Fig. 2.  $COD_{Mn}$  concentration of influent(●) and effluent(○) of the 1st pregenerated bubble flotator(PBF), and final effluent(▲) of the 2nd PBF.

The running conditions of the chemical treatment were the same as in the text and Fig. 1.

Table 1. Removal efficiency on COD<sub>Mn</sub> and SS in the processes

Analytical items		ASTS <sup>1)</sup>	1st PBF <sup>2)</sup>	2nd PBF <sup>2)</sup>
COD	in (mg/L)	1,473 (1,081~2,241)		
	out (mg/L)	466 (310~1,096)	185 (141~303)	73 (44~125)
	removal eff. (%)	67.6	60.3	60.5
SS	in (mg/L)	2141 (610~3,500)		
	out (mg/L)	305 (160~990)	128 (48~385)	33 (10~80)
	removal eff. (%)	85.8	58.0	74.2

<sup>1)</sup>ASTS, activated sludge treatment system

<sup>2)</sup>1st & 2nd PBF, pregenerated bubble flotation

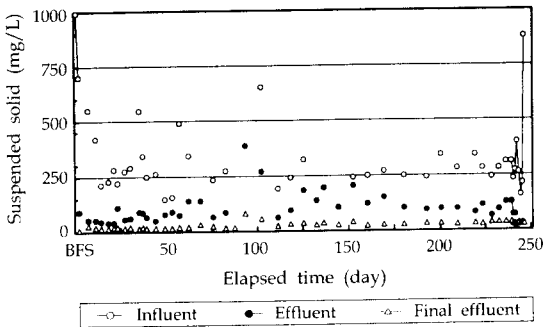


Fig. 3. Suspended solid concentrations of the 1st PBF and final effluent of the 2nd PBF.

The running conditions of the chemical treatment were the same as in the text and Fig. 1.

공정에 유입되기 전, IAF의 전처리 응집 보조제로 사용한 alum(aluminum sulfate)의 경우 일일 약품 사용량을 각각 66%, 19% 정도 대폭 줄일 수 있었으며 polymer의 사용량은 큰 변화가 없었다(Fig. 4).

#### Fenton 산화 후 2차 PBF에서 COD<sub>Mn</sub> 제거효율

1차 PBF의 유출수를 Fenton 산화반응조에 유입하여 지금까지 물리적, 생물학적, 화학적 공정을 거치면서 처리되지 않은 난분해성 COD 성분을 강력한 Fenton 시약으로 최종 처리하였다. 이 때 반응조의 pH가 3보다 증가하면 처리효율이 감소함을 볼 수 있었다(자료 미제시). 또 UV조사, 산소 또는 공기를 공급[3]하면 반응조에서 hydroxy radical 생성이 조정되어 acetylene[11] 알콜류, 에테르류, amide류[13] 등 TOC (Total organic carbon) 분해력의 상승에 의한 처리효율이 증가한다는 보고에 따라 반응조에 ceramic diffusor 2대를 설치

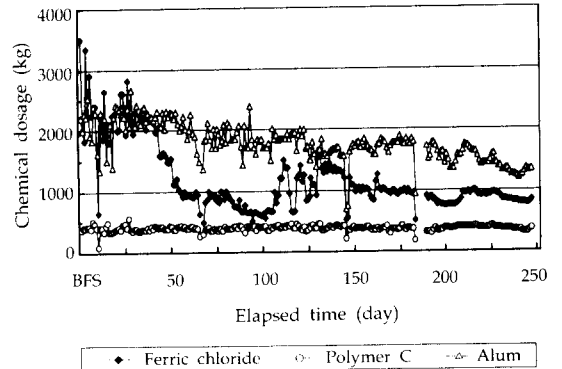


Fig. 4. Chemical dosage at chemical pretreatment process.

The running conditions of the chemical treatment were the same as in the text and Fig. 1.

하였으나 산업규모 처리장에서는 교반효과는 증대되었으나 약품 사용량의 증감은 검정하기가 어려웠다. 이 과정에서 1차 PBF의 유입수의 COD<sub>Mn</sub>은 141-303(평균 COD 185 mg/L)에서 40 mg/L로 낮출 수 있었으나 실제로는 41-125 mg/L(평균 COD 73mg/L) 정도로 유지되도록 운전하여 COD<sub>Mn</sub>의 제거효율은 약 60%로, SS는 48-385(평균 128) mg/L에서 10-80(평균 33) mg/L로 제거효율이 약 74%로 되었다(Table 1). 따라서 이들 최종 처리수는 수돗물로 회색하지 않고도 방류수 수질 기준에 맞출 수 있어 그대로 방류할 수 있었다. 이들 250일간의 운전 결과는 Fig. 2(COD<sub>Mn</sub>), Fig. 3(SS)에 나타내었다.

#### 경제적 효과

생물학적으로 분해할 수 있는 대부분의 유기물은 제거되었으나 아직 분해되기 어려운 COD와 색소를 포함하고 있는 생물학적 처리수의 화학적 처리는 비용이 많이 소요되는

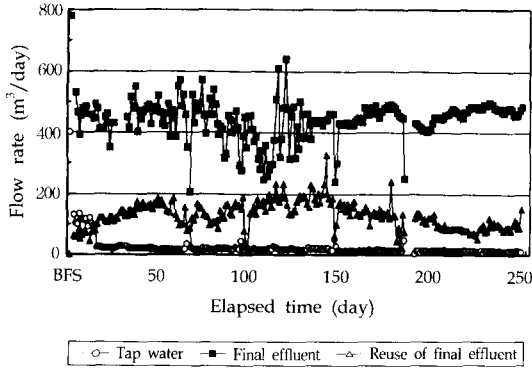


Fig. 5. Flow rate of tap water for diluting chemicals, final effluent and reuse of final effluent for processes cleaning water.

The running conditions of the chemical treatment were the same as in the text and Fig. 1.

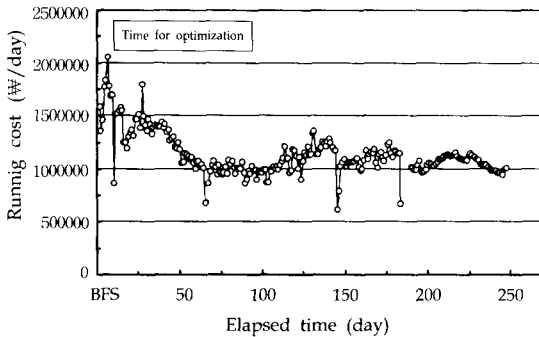


Fig. 6. Running cost per day after constructing the Fenton reagent process.

The running conditions of the chemical treatment were the same as in the text and Fig. 1.

과정이다. 그래서 대개는 어느 정도의 화학적 처리 후 수질 규제기준에 맞추기 위하여 수돗물로 희석하여 방류하는 경우가 많다. 부산 일산실업(주) 주정공장에서 지금까지는 수돗물 약 400 m<sup>3</sup>/d를 폭기조에서 희석용으로 사용하여, 매일 약 800 m<sup>3</sup> 정도를 방류해왔었다(Fig. 5). 그러나 새로운 처리공정을 도입한 후로는 처리수를 희석하지 않고도 수질 기준에 맞출 수 있었으며, 또 처리수질이 크게 개선되었기 때문에 방류수중 일부는 회수하여 수도 대신에 발효공정 세척수, blower 냉각수, 근무지내 청소용으로 재활용할 수 있게되어 약 95%의 용수절감 효과를 가져왔으며 최종 방류량

도 약 45% 정도 감소시킬 수 있었다. 또 화학처리공정에서 사용하는 약품사용량도 크게 감소되어, 폐수처리 운전비용은 개선전에 1,588,770원/일에서 1,113,300원/일로 약 30%의 절감효과를 가져 왔다(Fig. 6).

폐수처리 비용 등 환경관련 투자비는 환경보존차원에서 반드시 투자되어야 하는 것으로, 공정의 선택에는 폐수처리의 효율성과 경제적인 운전비용이 고려되어야 할 것이다. PBF 공정의 경우 설치에 4억5천만원이 투자되어, 일일 절감 금액 475,470원(166,414,500원/년)으로 계산하면 2.7년만에 투자비를 회수할 수 있는 공정으로 평가되었다.

## 요 약

주정폐액과 같은 고 농도의 유기성 폐액의 효율적 처리에는 혐기적, 호기적인 생물학적인 처리와, 생물학적으로 난분해성 물질의 화학적 처리가 요구되었다. 난분해성 COD 성분을 제거하기 위하여 Fenton 처리 전에 가능한 한 많은 유기물의 제거가 요구되며, 이 때 FeCl<sub>3</sub>, alum, cationic polymer의 처리가 효과적이었다. 이 처리과정 중은 물론 Fenton 처리과정 중에 생성되는 슬러지의 제거 효율에 따라 전체 폐수처리 효율이 크게 영향을 받게되 슬러지의 효과적인 제거과정이 필요하였다. 이를 위해 기포의 직경이 80-120 um 정도되는 기존의 DAF 방식에 비해 새로 도입한 PBF 법에 의해 생성되는 직경 20-50 um의 미세기포는 슬러지의 부상을 촉진시켜 화학적 슬러지의 제거 효율이 훨씬 뛰어남을 알 수 있었다. 이에 따라 PBF 법에 의한 슬러지의 제거는 기존의 DAF 법에 비해 약품 사용량, 용수의 절감, 방류량의 감소 등으로 전체 운전비용을 약 30% 정도 줄일 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Bories, A. and J. Raynal. 1988. Anaerobic Digestion of high-strength distillery wastewater(cane molasses stillage) in a fixed-film reactor. *Biological Wastes*, **2**, 251-267.
2. Haarhoff, J. and L. R. J. V. Vuuren. 1995. Design parameters for dissolved air flotation in South Africa. *Wat. Sci. Tech.*, **31**, 203-212.
3. Kim, S. M., S. U. Geissen and A. Vogelpohl. 1997. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 239-248.
4. Liers, S., J. Baeyens and I. Mochtar. 1996. Modeling

- dissolved air flotation. *Wastewater Environment Research*, **68**, 1061-1075.
5. Maiorella, B. L., H. W. Blanch and C. R. Wilke. 1983. Distillery effluent treatment and by product recovery. *Process Biochemistry*, Aug. 5-12.
  6. Riera, F. S., P. Cordoba and F. Sineriz. 1985. Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, **27**, 1710-1716.
  7. Sheehan, G. J. and Greenfield. 1980. Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research* **14**, 257-277.
  8. Standard Methods for Environment of Water and Wasterwater 18th ed. 1992. American Public Health Association, New York.
  9. Superfroth file. Total solutions for wastewater treatment. Enviro-bubble Flotation, Inc.
  10. Vlissidis, A. and A. L. Zouboulis. 1993. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. *Bioresource Technology*, **43**, 131-140.
  11. Walling, C. and G. El-Taliawi. 1973. Fenton's reagent. III. addition of hydroxyl radicals to acetylenes and redox reaction of vinyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 848-850.
  12. Walling, C. 1975. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131.
  13. Walling, C., G. El-Taliawi and R. A. Johnson. 1974. Fenton's reagent. IV. structure and reactivity relations in the reactions of hydroxyl radicals and the redox reaction of radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 133-139.