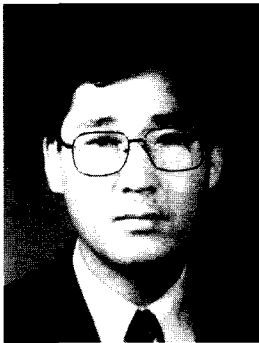


새로운 오니분리기술을 응용한 주정폐액의 효율적인 처리기술

1. 서 론



남 기 두

〈일산실업(주)부산주정공장 생산부장〉

주정생산량의 10~15배 정도가 발생¹⁾되는 주정폐액은 고농도 유기성 폐액으로 생물학적 산소요구량이 매우 높아 고도의 폐수처리 기술이 필요하다. 이러한 고농도의 유기성 폐액의 처리는 보통 높은 처리부하능력을 지닌 생물학적 혐기성 메탄발효법²⁾으로 일차 처리후 활성오니 및 화학적 다단계 처리공정에 의해 이루어지는 경우가 많다.

주정공장 폐액의 경우 혐기적 및 호기적으로 처리한 유출수는 색깔을 띄고 있으며, COD_{Mn}는 400-600 mg/L, BOD는 50-90 mg/L 정도인데 이들 BOD의 대부분은 질소 성분에서 기인하는 것으로 밝혀졌다. 이는 주정공장의 폐액은 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 처

■ 目 次 ■

- I. 서 론
- II. 본론(처리기술)
- III. 결 론

리 공정이다. 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.⁶⁷⁾

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)⁶⁸⁾을 일산 주정공장의 폐액처리 공정에 도입하여 주정 폐액중의 난분해성 COD 성분을 Fenton시약으로 처리하여 발생된 미세오일을 효과적으로 분리할 수 있었고, 효율적인 방류수 관리는 물론 원가절감에도 크게 기여할 수 있었으므로 그 결과를 보고하고자 한다.

II. 주정폐액의 화학적 처리 및 새로운 오일의 분리 기술 응용

1. 주정 폐액의 Fenton 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, 활성오일에 의한 호기적 처리를 단계적으로 거쳐 생물학적으로 분해될 수 있는 유기물의 대부분이 제거되도록 하였다. 생물학적으로 처리한 주정폐액 속의 난분해성 물질을 제거하기 위하여 화학적 처리공정을 도입하였다. 1차로 $FeCl_3$ 와 Cationic Polymer 처리, Fenton 시약⁶⁹⁾으로 2차 처리를 하였다. Fenton 반응은 $Fe(II)$ 와 H_2O_2 로 산화환원 전위 400-650mV, pH 3.0 ± 0.2 , 처리시간은 약 1 시간의 조건으로 운전되도록 자동화 하였다. 이 후 중화조에

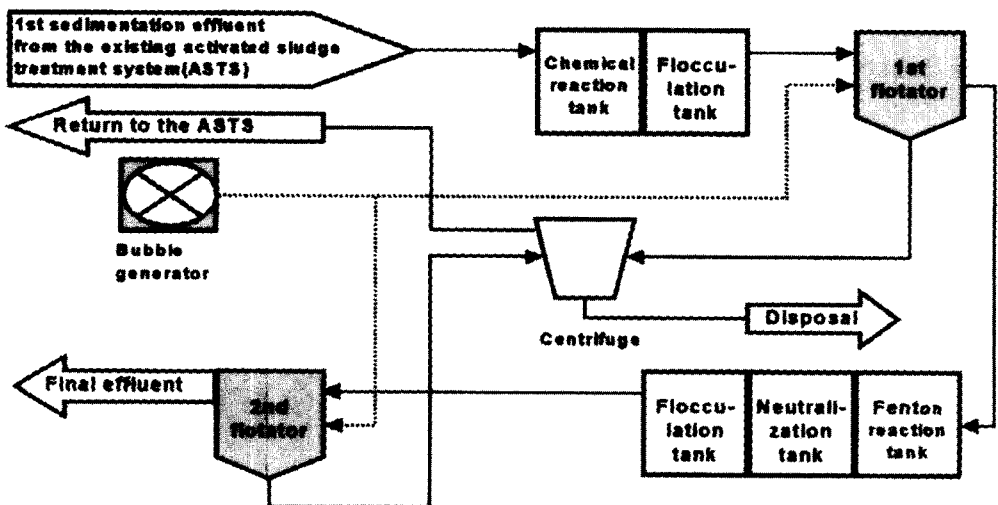


Fig. 1. Schematic diagram for chemical treatment with H_2O_2 +Fenton reagent applied by the pregenerated bubble flotation(PBF).

The operating conditions : pH 3.0 ± 0.2 , ORP 400~650mV/1 h.

서 PH를 중성으로 조절한 다음, 응집조에서 Cationic Polymer를 주입, 미세 flocc을 성장·응집시켜 최종 PBF 부상조에서 쉽게 부상 분리할 수 있었다.

2. 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. DAF 방식의 경우 생성되는 기포의 직경이 평균 80-120 μ m 정도인데 비하여 PBF 방식에 의해 생성되는 기포는 20-50 μ m 크기로 강력한 표면 흡착 활성을 가질 것으로 생각된다. 각 부상조는 Hydraulic Loading Rate를 7m³/m²/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.

3. 1차 화학적 처리 및 PBF에서 COD_{Mn}와 SS의 제거효과

힘기적 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. 이때 강력한 Fenton 방식에 의해 처리하는 게 보통이다. 하지만 Fenton 처리는 고액의 화학적 처리 경비가 소요되기 때문에 이의 절감을 위하여 사전에 가능한 한 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 미세기포는 강력한

〈표 1〉 Removal efficiency on COD_{Mn} and SS in the processes

Analytical items	IAF ¹⁾	ASTS ²⁾	1st PBF ³⁾	2nd PBF ³⁾
COD in(mg/l)	8,346 (7,806~9,238)			
out(mg/l)	1,473 (1,081~2,241)	466 (310~1,096)	185 (141~303)	73 (44~125)
removal eff.(%)	82.8	67.6	60.3	60.5
SS in(mg/l)	7,160 (12,800~3,150)			
out(mg/l)	2,141 (610~3,500)	305 (160~990)	128 (48~385)	33 (10~80)
removal eff.(%)	70.1	85.8	58.0	74.2

1)IAF, induced air flotation

2)ASTS, activated sludge treatment system

3)1st & 2nd PBF, pregenerated bubble flotation

*1mg/l of COD_{Mn} is corresponding to a 2.85mg/l as COD_{Cr} in the waste water of distillery.

화학적 흡착능을 갖고 있어 화학적 슬러지, SS의 제거에 효과적임을 알았다. 일반적으로 DAF의 경우 solid loading rate는 6-12 kg/m²/hr 정도 되도록 권장되고 있으나⁶⁾, 이곳 PBF의 경우는 10.8-14.5 kg/m²/hr로 운전 가능하였다. 이 처리 결과 1차 PBF의 COD_{Mn}은 평균 310-1096에서 141-303mg/L로 감소되

어 제거효율이 약 60 %, SS는 160-990에서 48-385mg/L로 제거효율이 약 58 % 정도 되는 것을 관찰할 수 있었다(표 1). 이들 250일 간의 운전 경과를 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다. 또한 이 처리공정의 도입으로 말미암아 FeCl₃와 alum의 경우 일일 약품 사용량을 각각 66%, 19% 정도 대폭 줄일 수 있었으며

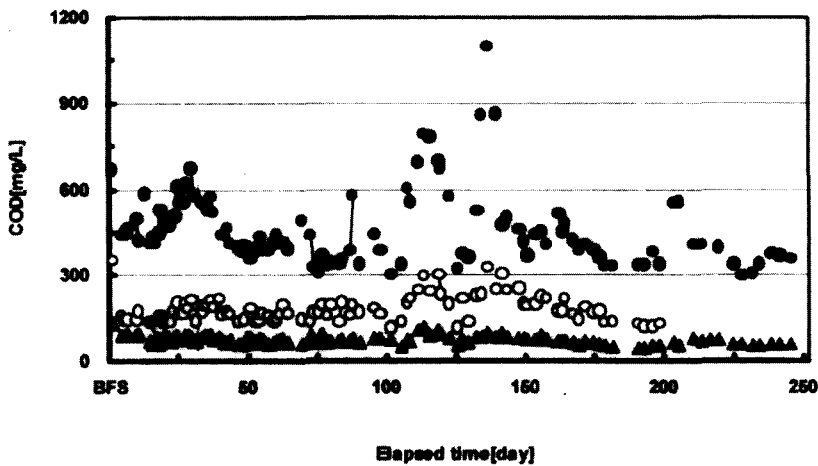


Fig. 2. COD_{Mn} concentration of influent(—●—) and effluent(—○—) of the 1st pregeneratedbubble floatator(PBF), and final effluent(—▲—)of the 2nd PBF.

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

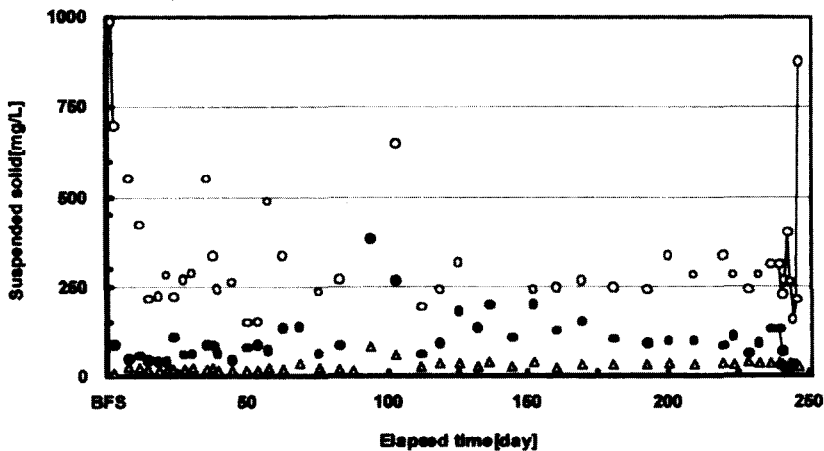


Fig. 3. Suspended solid concentrations of the 1st PBF and final effluent of the 2nd PBF.

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

Polymer의 사용량은 큰 변화가 없었다(Fig. 4).

4. Fenton 산화 후 2차 PBF에서 COD_{Mn} 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 공급¹¹⁾ 하면 반응조에서 hydroxy radical 생성이 조장되어 acetylene,¹²⁾ 알콜류, 에테르류, amide류¹³⁾ 등 TOC(Total Organic Carbon) 분해력의 상승에 의한 처리효율이 증가한다는 보고에 따라 반응조에 seramic diffusor 2대를 설치하였으나 산업규모 처리장에서는 교반효과는 증대되었으나 약품 사용량의 증감은 검정하기가 어려웠다. 이 과정에서 1차 PBF의 유입수의 COD_{Mn}은 141-303(평균 COD 185 mg/L)에서

40mg/L로 낮출 수 있었으나 실제로는 41-125 mg/L(평균 COD 73mg/L) 정도로 유지되도록 운전하여 COD_{Mn}의 제거효율은 약 60%로, SS는 48-385(평균 128) mg/L에서 10-80(평균 33) mg/L로 제거효율이 약 74%로 되었다(표 1). 따라서 이들 최종 처리수는 수돗물로 희석하지 않고도 방류수 수질 기준에 맞출 수 있어 그대로 방류할 수 있었다. 이들 250일 간의 운전 경과를 Fig. 2(COD_{Mn}), Fig. 3(SS)에 나타내었다.

5. 경제적 효과

생물학적으로 분해할 수 있는 대부분의 유기물은 제거되었으나 아직 분해되기 어려운 COD와 색소를 포함하고 있는 생물학적 처리수의 화학적 처리는 비용이 많이 소요되는 과정이다. 그래서 대개는 어느 정도의 화학적 처리 후에도 방류수 수질 규제기준을 배출하기가 어려울 때가 많았다. 공정개선 전에는 수돗물 약 400 m³/d를 폭기조에서 희석용으로 사

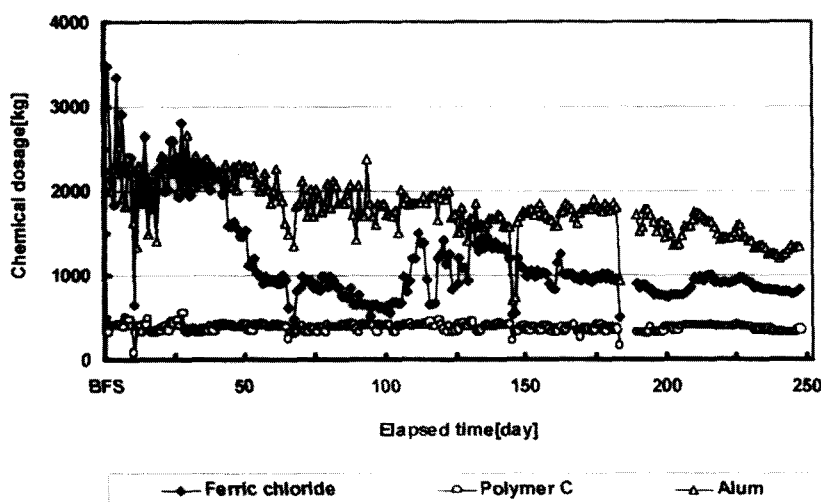


Fig. 4. Chemical dosage at chemical pretreatment process.

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

용하여 미생물 처리를 함으로서 매일 약 800 m³ 정도를 방류해 왔었으나(Fig. 5) 새로운 처리공정을 도입한 후로는 폭기조에서 희석용수를 사용하지 않고도 수질기준에 맞출 수 있었다. 뿐만 아니라 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 방류량도 약 45% 정도 감소시킬 수 있었다. 또 화학처리공정에서 사용하는 약품사용량도 크게 감소되어, 폐수처리 운전비용은 개선전에

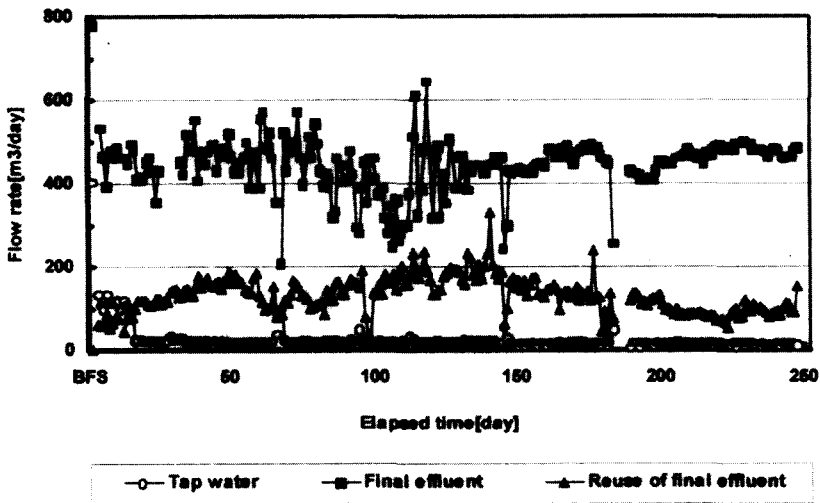


Fig. 5. CFlow rate of tap water for diluting chemicals, final effluent and reuse of final effluent for processes cleaning water.

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

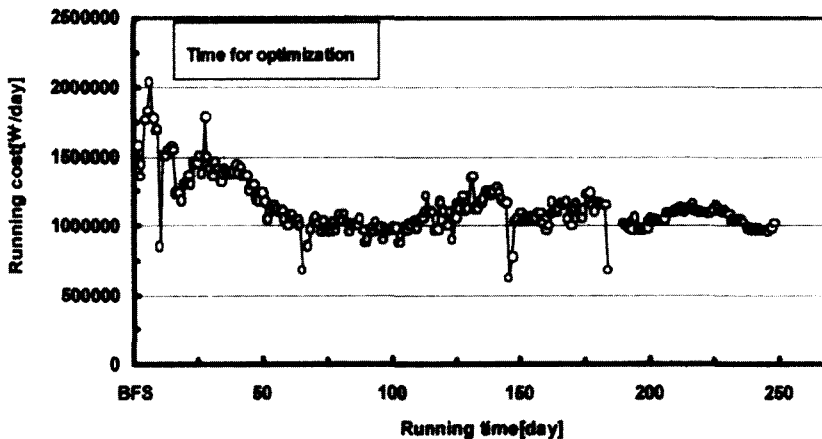


Fig. 6. Running cost per day after constructing the H₂O₂+Fenton reagent process. The running conditions of the chemical treatment were the same as in the text and Fig. 1.

1,588,770원/일에서 1,113,300원/일로 약 30%의 절감효과를 가져 왔다(Fig. 6).

III. 결론

생물학적으로 처리한 주정폐액 속에 남아있는 COD와 색소 등을 처리하기 위하여 일차 Fe(III)와 cationic polymer에 의한 처리, 이차 Fenton 반응에 의한 화학적 처리과정을 채택하였다. 그리고 두 처리과정에서 생기는 화학적 슬러지를 효율적으로 제거하기 위하여 각 처리과정마다 미세기포 부상법(Pregenerated Bubble Flotation, PBF)을 도입했다. 부상조는 hydraulic loading rate를 $7 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 로 설계하였고, Dissolved Air Flotation(DAF)의 solid loading rate의 권장치가 6-12 $\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 인데 비하여 PBF의 경우 10.8-14.5 $\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 로 운전할 수 있었다. 이러한 조건하에서 일차 화학적 처리에 의해 생물학적 처리수의 COD_{Mn} 은 310-1096 mg/L 에서 141-303 mg/L 로, SS는 160-990에서 48-385 mg/L 로 감소되었다. 이를 다시 이차 Fenton처리에 의해 최종 방류수의 COD_{Mn} 을 40 mg/L 로 낮출 수 있었으나 73 mg/L 로 유지되도록 운전하였고 SS는 10-80 mg/L 로 나와 수돗물로 회색하지 않고 그대로 방류할 수 있었다. 그 결과 최종 방류량이 약 45% 감소되었으며 화학처리 운전비용은 본 공정을 채택하기 전보다 용수 95% 절감을 포함하여 약 30%나 줄일 수 있어 경제성이 제고되었다.

[참고문헌]

1. Maiorella B. L., Blanch H. W., W. and C. R. Wilke, Distillery Effluent Treatment and By Product Recovery, Process Biochemistry, Aug. pp. 5-12(1983).
2. Vlissidis A. and Zouboulis A. L., Thermophilic Anaerobic Digestion of Alcohol Distillery Wastewaters, Bioresource Technology, 43, pp. 131-140(1993).
3. Sheehan G. J. and Greenfield, Utilization, Treatment and Disposal of Distillery Wastewater, Water Research 14, pp. 257-277(1980).
4. Riera F. S., Cordoba P. and Sineriz F., Use of the UASB Reactor for the Anaerobic Treatment of Stillage from Sugar Cane Molasses, Biotechnology and Bioengineering, 27, pp. 1710-1716(1985).
5. Bories A. and Raynal J., Anaerobic Digestion of High-Strength Distillery Wastewater(Cane molasses Stillage) in a Fixed-Film Reactor, Biological Wastes, 2, pp. 251-267(1988).
6. Haarhoff J. and Vuuren L. R. J. V., Design Parameters for Dissolved Air Flotation in South Africa, Wat. Sci. Tech., 31, pp. 203-212(1995).
7. Liers S., Baeyens J. and Mochtar I., Modeling Dissolved Air Flotation, Wastewater Environment Research, 68, 1061-1075(1996).
8. Superfroth file, Total Solutions for Wastewater Treatment, Enviro-bubble Flotation, Inc.
9. Standard Methods for Environment of Water and Wasterwater 18th ED, American Public Health Association, New York(1992).
10. Walling C, FEnton's Reagent Revisited, Acc. Chem. Res., 8, pp. 125-131(1975).
11. Kim S. M., Geissen S. U. and Vogelpohl A., Landfill Leachate Treatment by a

- Photoassisted Fenton Reaction, War. Sci. Tech., 35, pp. 239-248(1997).
12. Walling C. and El-Taliawi G., Fenton's Reagent. III. Addition of Hydroxyl Radicals to Acetylenes and Redox Reaction of Vinyl Radicals, Journal fo the American Chemical Socirty, Feb, pp. 848-850(1973).
13. Walling C., El-Taliawi G. and Jonhson R. A., Fenton's Reagent. IV. Structure and Reactivity Relations in the Reactions of Hydroxyl Radicals and the Redox Reaction of Radicals, Journal fo the American Chemical Society, Jan, pp. 133-139(1974).

完名美節，不宜獨任。分些與人，可以遠害全身，辱行汚名，不宜全推，引些歸己，可以韜光養德。

좋은 이름과 아름다운 절의(節義)는 혼자서만 차지하지 말라. 조금은 나누어 남에게도 주어야 해(害)를 멀리하고 몸을 보전할 수 있느니라. 욕된행위와 더러운 이름은 남에게만 미루지 말라. 조금은 끌어다 나에게도 돌려야 빛을 감추고 덕을 쌓을 수 있는니라.

- 菜根譚 중에서 -