

아크릴섬유 폐수의 생물학적 질소제거공정의 개선

이 찬 원 · 조 인 성 · 임 경 원

경남대학교 환경공학과

(2005년 10월 17일 접수; 2006년 4월 15일 채택)

Improvement of the Advanced Treatment for Nitrogen Removal of Acrylic Fiber Wastewater

Chan-Won Lee, In-Sung Cho and Kyeong-Won Lim

Department of Environmental Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Manuscript received 17 October, 2005; accepted 15 April, 2006)

The effluent discharge standards of industrial wastewater has become more stringent since 2003. Many industrial wastewater treatment plants has been upgraded to advanced treatment facilities. There are high concentrations of nitrate(>200 mg/L) and ammonium(>50 mg/L) nitrogen in the acrylic fiber wastewater of H textile Co. Wastewater from acrylic fiber industry containing acrylonitrile, which may affect the subsequent biological treatment process. Manufacturing of acrylic fiber also produces shock loadings. Excessive acrylonitrile and polymer debris produced in the polymerization process was screened, coagulated with CaO and settled down. A preaeration system was added to treat this high pH effluent to remove volatile organic compound and ammonia nitrogen by the air stripping effect. It was found that nitrification rate was not sufficient in the Anoxic/Oxic(AO) process. One denitrification tank was converted to nitrification reactor to extend HRT of nitrification. Nitrification rate of ammonia nitrogen was promoted from 32% to 67% by this modification and effluent nitrogen concentration was well satisfied with the effluent standards since then.

Key Words : Nitrogen removal, Acrylic fiber wastewater, Anoxic/Oxic(A/O) process

1. 서 론

산업의 발달로 수질오염은 심화되고 자연의 자정능력을 초과할 정도의 과도한 영양염류가 유입되어 하천의 부영양화현상과 적조 발생 등의 피해가 날로 심각해지고 있다. 과거 유기물만 중점적으로 처리하던 2차 처리 공정으로는 방류수역의 수질 개선이 어려우며, 수자원 부족으로 처리수의 재활용이 대두되고 있어 고도처리의 필요성이 날로 증가되고 있다.

환경부에서는 1996년부터 팔당호, 대청호 그리고 낙동강 유역 일부지역에 대해서만 총질소 총인에 대한 배출허용기준을 적용하던 것을 2003년 전국의 1~4종 폐수배출업소뿐만 아니라 5종을 포함한 모

든 폐수배출업소에 대한 규제로 확대 시행하고 있다.

H사는 화학섬유 중 acrylonitrile(CH₂CHCN)를 주 원료로 하여 아크릴사를 생산하는 공정에서 용매 및 방사 응고액으로 질산을 사용하고 있다. 질산을 용매로 사용하는 아크릴섬유 공정은 200mg/L 이상의 NO₃⁻-N를 포함한 고농도 질소 배출시설이다. 본 연구에서는 고농도 질소 포함 폐수를 고도처리 공정으로 처리할 때 발생하는 문제점을 해결하고 보다 효과적으로 질소를 제거하기 위한 방법을 연구하였다.

2. 폐수의 특성 및 처리공정개선

2.1. 폐수의 특성

2.1.1. 아크릴섬유 폐수의 발생

우리나라의 섬유, 고분자 산업은 1950년대 후반 Nylon 합성섬유의 생산에서부터 시작되어 이후 경제 성장과 더불어 계속 발전하여 현재 전기 전자용

Corresponding Author : Chan-Won Lee, Department of Environmental Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
Phone: +82-55-249-2988
E-mail: water@kyungnam.ac.kr

고분자 재료, 의료용 고분자 재료, 생·광분해성 고분자 재료 등 여러 고부가가치 고분자 재료의 합성 및 가공에 대한 기술 개발이 이루어지고 있다. 이로 인해 발생하는 폐수의 성분이 다양해짐에 따라 처리방법도 더욱 복잡해지고 있다.

화학섬유 제조시설은 섬유 산업의 기초 소재를 생산 공급하는 기간산업으로서 석유 화학공업과 방직, 제직 및 염색 가공공업과도 깊이 연계되어 있으며 에너지 및 용수 소비량이 많다.

아크릴섬유는 Nylon, Polyester, Rayon 등과 함께 대표적인 화학섬유(synthetic fibrics)로 타 섬유에 비하여 벌기성이 우수할 뿐만 아니라 보온성과 일상생활의 실용적인 특징이 있다. 아크릴계 섬유는 acrylonitrile 이외 여러 가지 모노머(단량체)를 공중합하여 제조되며, 공중합성분의 종류에 따라 제조한 섬유의 물리, 화학적 성질이나 염색성을 비교적 광범위하게 변화시킬 수 있으므로 이 중합성질의 선택은 극히 중요하다.

아크릴 섬유는 주 원료인 acrylonitrile의 발견에서부터 개발이 시작되었다. 1893년 France 화학자 Moleu가 acrylonitrile의 합성(合成)에 성공한 이후 acrylonitrile은 그 구조(構造)상의 특이한 점에 기인하여 중합(重合)에 대한 여러 연구가 전개되었다. 공업화된 것은 제2차 세계대전 후 1948년 미국의 Du Pont 社의 올론(Orlon)이 최초이다. 이후 양모(羊毛)의 가격 폭등에 발맞추어 아크릴섬유를 시장에 내놓아 1950년 이후에 많은 아크릴섬유제조 공장이 생겨나게 되었고 양모와 비슷한 성질로 보온성이 좋아 스웨터, 메리야스, 모포 등을 만들게 되었다.

용매(溶媒)로서는 N,N-Dimethylformamide, N,N-Dimethylacetamide, Dimethylsulfone와 dimethyl sulfoxide, ethylene and propylenecarbonates, 그리고 nitric acid 등이 있다. H사는 용해력이 크고 안정된

방사 원액을 얻을 수 있으며 용제의 회수가 용이하다는 점에서 nitric acid를 용매로 사용하며, 습식 방사를 하는데 질산의 사용으로 인하여 폐수 내 질소 농도가 높은 것이 특성이다.

2.1.2. 아크릴섬유 폐수 특성

질산을 용매로 습식 방사하여 아크릴섬유제조 공정에서 발생하는 폐수는 중금속을 포함하지 않으며 크게 축매합성 및 중합공정에서 발생하는 폐수와, 방사·수세공정에서 발생하는 폐수의 두 종류로 나눌 수 있다. 축매합성 및 중합공정에서는 수송계에서 발생하는 폐수로 오염물질은 미반응된 acrylonitrile 등이 유발하는 유기물질과 암모니아성 질소, 유기성질소 그리고 부유물질이다. 방사·수세공정에서는 질산을 용매로 하므로 수세조에서 월류되는 산폐수가 대부분으로 pH는 산성을 띄며, 유기물과 부유물 농도는 낮으나 고농도의 질산성질소가 배출된다.

H사는 1톤의 아크릴화이버 생산시 44.7 m³의 용수를 사용하여 33 m³의 폐수를 배출하며 각 공정별 폐수발생 현황은 Table 1과 같다.

2.2. 처리공정 개선 과정 및 결과

2003년 수질환경보전법이 개정되어 총질소에 대한 규제가 이루어지기 전에는 폐수의 성상별로 큰 차이를 보이는 두 종류의 폐수를 각각 처리하여 배출하였으나, 총질소 처리를 위한 고도처리 공정 도입 이후 각각의 폐수를 혼합하여 유기물과 부유물뿐만 아니라 질소까지 제거하여 배출하고 있다.

2.2.1. 고도처리 도입전 화학적, 생물학적 처리

고도처리로 변경하기 전에는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 폐수 발생원 중 유기물 및 부유물질의 오염이 없는 방사·수세 공정에서 발생하는 산폐수는 중화처리 후 도시 하수종말처리장으로 배출되었으

Table 1. Wastewater characteristics

| Parameters | Wastewater by process | Polymerization process | Washing & recovery process | Water reuse process etc. | Pollution load / ton fiber |
|---------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Flow rate (m ³ /day) | | 600 | 4500 | 100 | |
| pH | | 6 | 2 | <7 or >7 | |
| BOD ₅ (mg/L) | | 300 | 15 | 50 | 1.58 kg/FT |
| COD _{Mn} (mg/L) | | 500 | 60 | 60 | 3.6 kg/FT |
| SS (mg/L) | | 1200 | 10 | 180 | 4.9 kg/FT |
| Organic-N (mg/L) | | 205 | 30 | 21 | 1.6 kg/FT |
| NO ₂ -N (mg/L) | | 2 | 0.04 | | 0.009 kg/FT |
| NO ₃ -N (mg/L) | | 5 | 230 | 22 | 6.5 kg/FT |
| NH ₄ -N (mg/L) | | 75 | 50 | 7 | 1.7 kg/FT |

아크릴섬유 폐수의 생물학적 질소제거공정의 개선

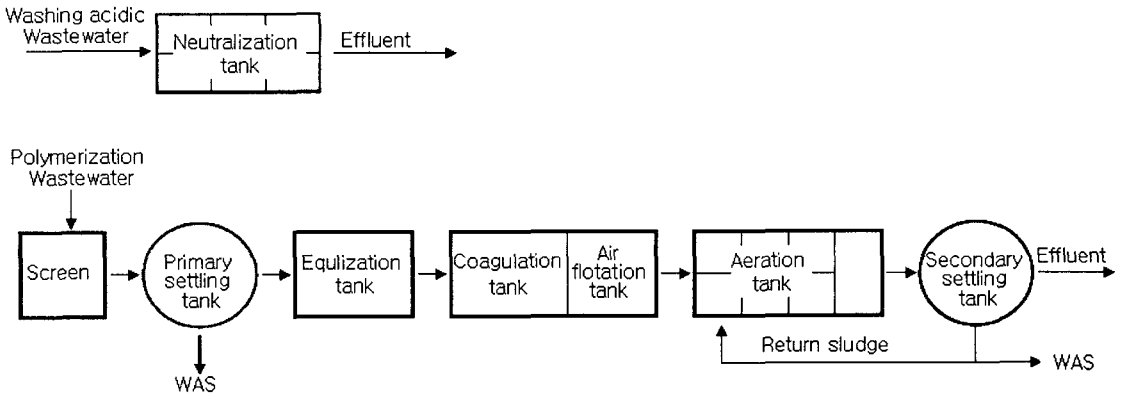


Fig. 1. Schematic diagram of chemical and biochemical treatment before improvement.

며, 중합공정에서 발생하는 유기물 과 부유물이 포함된 폐수는 생물화학적 처리를 하여 배출되었다.

화학적 중화처리공정의 fiber에 묻어있는 질산을 씻어내는 수세공정에서 주로 발생하는 산성폐수는 유기물 및 부유물질의 오염이 없어 생석회를 투입하여 pH를 중성화시켜 배출하였는데 총질소에 대한 정부의 규제가 강화되기 전이므로 질소는 처리하지 않고 배출하였다.

생물화학적 처리공정은 중합과정에서 미반응된 acrylonitrile 및 중합체가 COD로 발생되며, 수송계에서는 건조된 중합체가 부유물질로 폐수처리장에 유입된다. 스크린을 통과한 폐수는 생석회를 투입하여 응집시켜 침전지에서 현탁 물질들을 충분히 제거하여 다음 공정인 생물학적 처리가 용이하도록 한다. 이때의 응집침전 적정 pH는 11이다.

균등화조는 수질의 균등화 및 처리수량의 변화에 대한 유량조절 역할도 하며, 폭기 효과로 휘발성 유독물질을 제거하고 용존산소를 공급한다.

응집반응조에서는 무기응집제로 황산알루미늄 또는 황산철을 넣고 응집보조제 및 pH 조절을 위해

액체 소석회를 투입하고 고분자응집제를 넣어 Floc을 크게 하여 가압부상효과를 향상시킨다.

2.2.2. 고도처리 공정 도입 후 처리

총질소에 대한 규제가 강화되어 전처리로써 부유물질을 1차 제거한 중합공정폐수와 다량의 질소를 포함하는 방사·수세 공정의 폐수를 혼합하여 생물학적 고도처리를 거쳐 배출되도록 하였다.

국내의 다양한 질소처리 공법중 기존의 생물학적 처리시설을 최대한 활용하여 설치비를 최소화 할 수 있는 공법으로 A/O 공법을^{1,2)} 채택하였다.

폴리우레탄 재질의 담체(Media)를 최종 폭기조에 투입시켜 질산화 미생물의 wash out 현상의 방지는 물론 우수한 질산화 박테리아를 확보하게 함으로써 단시간 내에 좁은 공간에서 질산화율을 높게 하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 기존의 활성오니 공법의 폭기조 7단중 4단을 무산소조로 개조하여 탈질조로 활용하며, 이후 2개의 단은 산소를 공급하여 질산화조로, 마지막 폭기조는 메디아조로 변경하였다. 기존의 생물학적처리공정 전처리 단계의 응집반응과 가압부상은 두 종류의 폐수를 혼합하여 유입

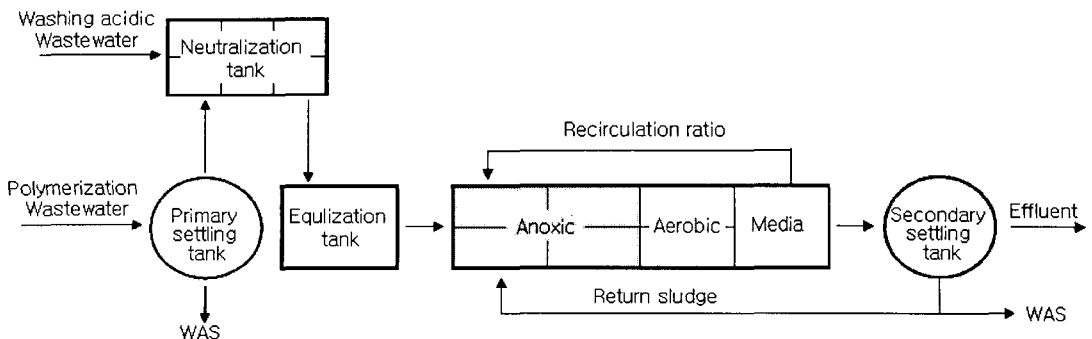


Fig. 2. Schematic diagram of advanced biological treatment for nitrogen removal.

하게 되므로 부유물질의 농도가 200 mg/L에서 50 mg/L로 낮아 생략할 수 있었다. 또한 증합공정폐수의 1차침전 상등수는 pH 11이므로 산성폐수와 혼합 처리할 경우 다음 공정인 생물학적고도처리에 적정한 pH로 조정되기 때문에 중화제의 투입량을 절감할 수 있었다.

혼합한 폐수는 균등화에서 수질의 균등화와 유량 조절을 한 후 무산소조로 유입된다. 무산소조(Anoxic)에서는 미생물이 유기물을 분해할 때 산소대신 질산성질소를 마지막 전자수용체(Electron Acceptor)로 사용하면서 Nitrate가 N₂ 가스로 변화하는 탈질반응이 일어난다.

이 공장의 C/N비는 0.5 이하로 탈질에 필요한 유기탄소원으로 활용될 수 있는 폐수 내 유기물의 농도가 질소농도에 비하여 매우 낮아 별도의 외부 유기탄소원이 필요하다. 일반적으로 사용되는 메탄올이³⁾ 고가이므로 이에 대체할 수 있는 유기탄소원으로 인근 주정공장의 주정슬러지를(BOD 280,000 mg/L) 활용하여 약품비를 절감하였다.

질산화는 폐수 속에 함유된 킬달성질소를 질산성질소로 전환시키는 공정이며 질산화 이후의 미디어조는 고농도 미생물의 부착 및 성장이 가능한 폴리우레탄 담체(미디어)를 이용하여 호기상태의 여재 표면에 생물막이⁴⁾ 형성된다. 암모니아성질소를 중간체인 아질산성질소를 거쳐 질산성질소로 전환

하여 무산소조로 내부 반응시킨다.

생물학적 고도처리 공정 도입 후 폐수처리 운전 현황은 Table 3에, 고도처리에 의한 각 항목별 폐수 처리 현황은 Table 4에 각각 나타내었다.

고도처리 도입 후 타 항목에 비해 유독 NH₄⁺-N의 제거 효율이 좋지 않았다. 개선 전 NO₃⁻-N의 공정별 변화추이는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 탈질은 Anoxic-1에서 90% 가까이 이루어지고 말단 탈질조까지 지나는 동안 97% 이상의 제거율을 보이는 반면, NH₄⁺-N은 내부반응으로 인해 탈질조 1에서의 농도가 유입수 농도보다 낮으나 공정별 큰 제거율을 보이지 못하고 있어 총 제거율은 32% 정도일 뿐이다.

2.2.3. 고도처리 운전 중 처리 불량 사례

처리 불량은 생산현장의 사고로 인한 고농도 오염물 유입으로 인한 충격부하발생과 폐수처리장의 장치고장, 그리고 적정범위를 벗어난 수온상승 등이 주 원인으로 파악되었다.

첫 번째로 생산현장에서 사용하는 냉매인 Ca(NO₃)₂가 누출되는 사고가 발생하여 NO₃⁻-N 농도가 최고

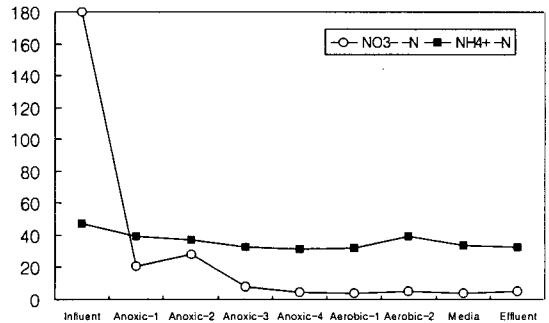


Fig. 3. Variation of NO₃⁻-N and NH₄⁺-N concentration in each reactor before improvement.

Table 2. Influent and effluent water quality of biological treatment

| | pH | BOD (mg/L) | COD (mg/L) | SS (mg/L) |
|----------|----|------------|------------|-----------|
| Influent | 7 | 200 | 250 | 100 |
| Effluent | 7 | 30 | 40 | 30 |

Table 3. Operating conditions before the improvement of advanced treatment

| F/M * | SRT ** | MLSS | HRT | Return sludge | Recirculation ratio |
|-----------------------------|---------|------------------|-----------------------------------|---------------|---------------------|
| 0.19~0.23 day ⁻¹ | 3~5 day | 3,000~3,800 mg/L | Anoxic 9~19 hr Aerobic 6~10 hr | 50~100 % | 100~200 % |

*F/M 은 부족한 유기탄소원 주입 후의 값이며, 유기탄소원 주입 전 F/M 은 0.015~0.044로 매우 낮은 값을 가진다.
**SRT 값은 미디어조의 담체내 미생물에 대하여는 고려되지 않았으므로 실제로는 더 길어질 수 있다.

Table 4. Influent and effluent water quality of advanced biological treatment

| | pH | BOD (mg/L) | COD (mg/L) | SS (mg/L) | NH ₄ -N (mg/L) | NO ₃ -N (mg/L) |
|----------|-----|------------|------------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| Influent | 7.0 | 100 | 80 | 70 | 50 | 200 |
| Effluent | 7.0 | 10 | 30 | 30 | 30 | 10 |

400 mg/L 까지 유입되어 충격부하로 SV 800 ml/L까지 상승하고 미생물의 개체수 및 종류가 급감하여 출구의 NO_3^- -N 70 mg/L, NH_4^+ -N 51 mg/L까지 초과 배출되었다. 이에 대한 조치사항으로는 외부유기탄소원의 주입량을³⁾ 1.5배 증량하여 탈질율을 향상시켜 출구 NO_3^- -N이 사고 후 4일이 지난 뒤 정상적으로 회복될 수 있었다. 그러나 탈질을 위한 과잉의 외부유기탄소원 유입은 호기조의 유기물농도를 높게 하여 질산화를 저하시켰으며, 충격부하로 인한 미생물이 극히 불량한 상태까지 되어 이를 회복하기 위해 사멸한 미생물을 슬러지인발로 제거하고 두 차례 외부로부터 슬러지를 투입하여 미생물 seeding을⁴⁾ 유도한 결과 미생물은 30일이 지난 뒤에야 정상화되고 질산화는 35일이 지난 뒤에 회복될 수 있었다.

두 번째로 고도처리 공정의 무산소조 교반기 고장으로 무산소조의 슬러지의 혼합이 불량하여 정체됨으로 슬러지가 부패하여 악취가 발생한 사고이다. 호기조의 DO가 0.2 mg/L 로 매우 낮아 NH_4^+ -N 처리율이 20% 미만으로 저조하였다. 폐수처리과정에서 조치사항은 부패한 슬러지는 대부분 인발하고 반송율을 중전의 1/2로 줄이며, 제조현장의 세정수로 사용하는 NH_4^+ -N가 200 mg/L 포함된 Slurry를 일반용수로 변경하여 발생원으로부터 NH_4^+ -N를 감소시켰다.

세 번째로 대부분의 폐수처리과정에서 동절기 수온하강으로 인한 질산화율⁵⁾ 저조를 우려하는 것과 달리 H사의 폐수는 동절기 14°C에서 하절기 최고 40°C 이상 상승하여 하절기의 높은 수온으로 질산화가 거의 이루어지지 않는다. 질산화 반응은 온도에 매우 민감하여 *Nitrosomonas*는 35°C, *Nitrobacter*는 35~42°C가 최적으로 알려져 있는데(Wallis-Lage, C.L. et al.,1992), H사의 하절기의 수온이 40°C까지 상승한 후 1개월 동안 지속되어 처리율이 저

조하였으나 수온이 35°C 정도로 떨어지자 질산화는 온 회복되었다.

2.2.4. 고도처리 공정 개선

생물학적 고도처리 운전 중 현장의 예기치 못한 오염물질 유입 사고로 처리율에 막대한 영향을 초래하기 때문에 개선이 필요하여 고도처리 전처리 과정에 폭기조를 추가하고, 타 항목에 비해 제거효율이 좋지 않은 NH_4^+ -N의 제거율을 높이기 위해 탈질조 마지막 단계를 질산화조로 개선하였다. 개선 후의 공정은 Fig. 4에 나타내었다.

3. 결 과

2004년 3월 전처리 효과를 높이기 위해 폭기조를 추가 가동하였고 2004년 7월 무산소조를 질산화조로 개조한 후 Table 3과 5를 비교 했을 때 HRT가 15배정도 증가되고 나머지 F/M와 SRT, MLSS등 다른 운전조건은 개선 전과 큰 변화가 없다.

3.1. 전처리 폭기조 추가 효과

Acrylonitrile은 하수처리시설에서 박테리아와 효소들에 의해 생분해한다. 그러나 그 농도가 과도할 경우 안정적으로 처리가 되지 않는다. 실험결과에 의하면 100 mg/L acrylonitrile-H₂O의 농도 이상이면 이 방법으로는 처리가 어려우며 90 mg/L acrylonitrile-H₂O 이하의 경우 분해가 가능한 것으로 알려져 있다.

제조현장의 정기보수나 사고발생 등으로 충격부하 발생시 중합폐수중의 암모니아성 질소와 유기성 질소, 그리고 미반응된 acrylonitrile의 유입으로 생물학적 처리공정의 미생물에 악영향을 미치게 된다. 이것의 해결을 위해 전처리 단계에서 중합폐수의 침전지 상등수를 중화시키기 전에 폭기 시킴으로써 휘발성유기화합물인 acrylonitrile을 제거하고, 침전지 상등수의 pH가 11이므로 폭기하여 air stripping

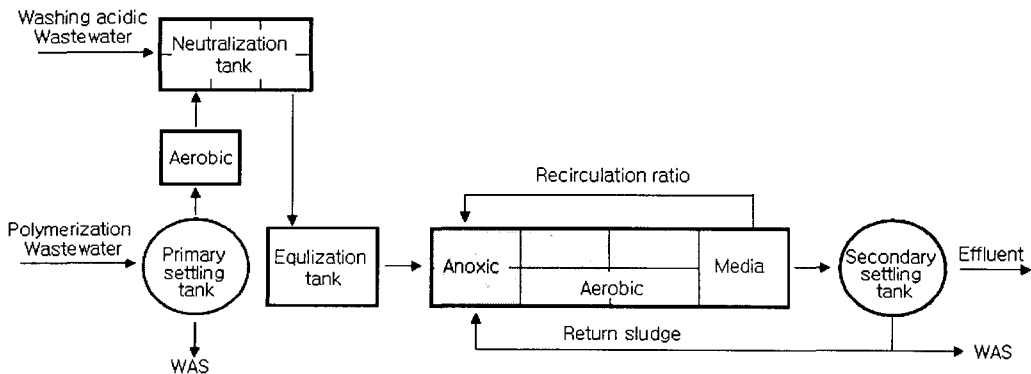


Fig. 4. Schematic diagram of advanced biological treatment after improvement.

효과로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 제거 하였다.

개선에 앞서 간이 test를 한 결과 Table 6에 나타난 바와 같이 acrylonitrile의 폭기에 의한 제거효율은 폭기 전 107 mg/L에서 2시간 폭기 후 33 mg/L로 감소하고 4시간 이상 폭기시 검출되지 않아 제거효과가 컸다. 반면 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 고농도 일수록 폭기에 대한 감소율이 크나 실제 중합폐수 침전 상등수는 60 mg/L 정도이므로 이농도의 폭기 효과는 20% 전후로 큰 효과는 없으며, 실제 현장 적용시 신설 폭기조 단위공정에서 암모니아성질소 처리효율은 주목할만하지 못하나 이후 폐수처리가 안정적으로 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 무산소조 1단의 질산화조 변경 효과

탈질에 대한 HRT는 충분한 것으로 보이나 질산화를 위한 HRT가^{6,7)} 충분하지 못한 것으로 판단되었다. 따라서 최종 탈질조 1개조에 공기를 주입하여 Anoxic조를 Aerobic조로 개선하여 호기조의 HRT를 6~10 hr에서 9~15 hr으로 늘려 질산화효율을 증대시키고자 하였다. 그 결과 Table 7에서 보는 바와 같이 탈질조의 HRT는 짧아졌음에도 불구하고 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 제거효율은 94%였으며, 질산화조의 HRT는 증가하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거율이 32%에서 67%로 향상되었다.

Fig. 5~7은 개선 전후의 유입수와 처리수의 질소 처리 변화를 종합하여 나타내었다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 처리율을 향상시키기 위해 Anoxic의 HRT를 줄여도 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 처리에는 문제가 없고, 2004년 3월 전폭

기를 추가 가동하여 생물학적이고도 처리의 유입수중의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 를 균질 화하여 안정적으로 유입할 수

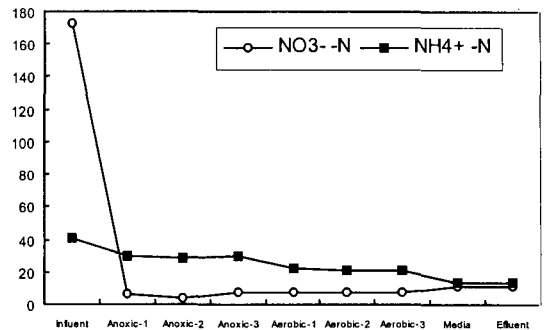


Fig. 5. Variation of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in each reactor after improvement.

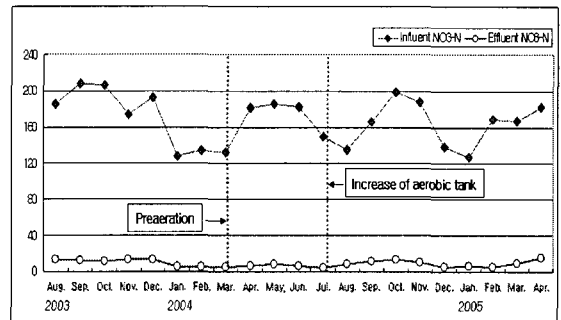


Fig. 6. Variation of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration before and after improvement.

Table 5. Operating conditions after improvement

| F/M | SRT | MLSS | HRT | Return sludge | Recirculation ratio |
|-----------------------------|---------|------------------|-----------------------------------|---------------|---------------------|
| 0.21~0.36 day ⁻¹ | 3~5 day | 31000~4,200 mg/L | Anoxic 6~14 hr Aerobic 9~15 hr | 50~100 % | 100~200 % |

Table 6. Effects of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and acrylonitrile removal efficiency by aeration

| Aeration time | 0(hr) | 2(hr) | 4(hr) | 6(hr) | Removal efficiency |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| Acrylonitrile (mg/L) | 107.0 | 33 | - | - | >90% |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L) | 61.5 | 57 | 51.5 | 45.5 | 26% |
| | 56.1 | 50.7 | 51.9 | 47.1 | 16% |
| | 459.0 | 152.8 | 143.2 | 143.0 | 68.8% |
| | 242.0 | 187.0 | 140.0 | 106.0 | 56.1% |

Table 7. Variation of nitrogen concentration in each reactors after improvement

| | Influent | Anoxic-1 | Anoxic-2 | Anoxic-3 | Aerobic-1 | Aerobic-2 | Aerobic-3 | Media | Effluent |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-------|----------|
| $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L) | 172.5 | 6.4 | 3.4 | 7.9 | 7.1 | 7.2 | 7.5 | 10.6 | 10.7 |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L) | 40.5 | 29.0 | 28.5 | 29.0 | 22.5 | 21.5 | 20.5 | 13.5 | 13.5 |

Table 8. The number violated the wastewater effluent standards

| Year | 2003 | | | | | 2004 | | | | | | | 2005 | | | | | | | |
|------------------|------|----|----|----|----|------|----|---|---|---|---|---|------|---|----|----|----|---|---|---|
| Month | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 |
| No. of violation | 28 | 12 | 8 | 5 | 2 | 27 | 11 | 0 | 0 | 1 | 1 | 7 | 3 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |

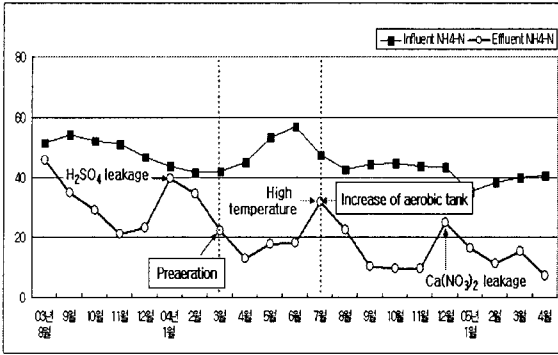


Fig. 7. Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations before and after improvement.

있었으며, 2004년 7월 Aerobic조의 증대 이후로 2004년 12월의 생산현장 냉매인 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 누출 사고로 인한 충격부하를 제외하고는 질산화율이 향상되어 양호한 처리수질을 얻을 수 있었다.

수질환경기본법의 배출허용기준은 총질소 60 mg/L이나 H사의 폐수 내 질소성분의 구성은 처리수의 아질산성질소가 1 mg/L 미만으로 대부분이 질산성 질소와 암모니아성 질소이다. 그러므로 관리기준은 암모니아성질소와 질산성질소의 합 45 mg/L으로 정하고 있다. Table 8은 고도처리 운전 중 관리기준을 초과하여 배출된 횟수이다.

Table 8에서 보는 바와 같이 전폭기를 실시한 1차 개선(2004년 3월)과 탈질조 1단을 질산화조로 변경한 2차 개선(2004년 7월) 이후 관리기준을 초과하여 배출되는 횟수가 현저하게 줄어 안정적인 처리가 가능하였음을 알 수 있다.

4. 고찰

고농도 질소를 함유한 아크릴섬유 폐수의 처리를 위해 기존의 생물학적 활성오니법을 A/O 공법으로 개조하여 배출허용기준을 준수할 수는 있었지만 현장의 폐수배출량에 따라 충격부하가 발생할 경우 정상적인 처리를 위한 회복을 위해서는 많은 시간이 소요되어 안정적인 운전에는 어려움이 있었다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 먼저 유휴설비를 활용하여 1차 전폭기를 시킴으로써 활성오니에 유해한 미반응된 acrylonitrile 등 휘발성 유기화합물을 제거하고 또한 이 폭기 과정이 알칼리상태에서

실시되므로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 Air Stripping 으로 제거시키고, 보다 균질화된 폐수를 생물학적 고차처리로 유입 할 수 있도록 전처리 효율을 향상시켰다. 다음으로 $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 의 제거율은 양호하나 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 저조한 제거율 향상을 위해 고도처리 공정중 최종 탈질조를 질산화조로 개조하여 질산화조의 HRT를 1.5배 늘려 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거율을 32%에서 67%로 향상시킬 수 있었다.

이와 같이 산업현장에서 발생하는 폐수는 그 배출시설별로 다양한 폐수가 발생하여 이론적인 제거원리만 확실하게 제거하기가 어려운 경우가 있다. 그러나 각 사업장에서 각각의 폐수에 적합한 공정으로 개선하면 충분한 효율을 가지는 방지시설로 만들 수 있을 것이다.

앞으로 수온의 변화에 따른 질산화 효율 감소를 개선하기 위해 보다 많은 연구가 필요하다.

5. 결론

1) 1차 전폭기를 시킴으로써 활성오니에 유해한 미반응된 acrylonitrile 등 휘발성 유기화합물을 제거하여 충격부하를 방지하고, 폭기 과정이 알칼리상태에서 실시되므로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 Air Stripping으로 제거시키고, 보다 균질화된 폐수를 생물학적 고도처리로 유입 할 수 있도록 전처리 효율을 향상시켰다.

2) $\text{NO}_3^+\text{-N}$ 의 제거율은 양호하나 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 저조한 제거율 향상을 위해 고도처리 공정중 최종 탈질조를 질산화조로 개조하여 질산화조의 HRT를 1.5배 늘려 질산화율을 32%에서 67%로 향상시켰다.

감사의 글

본 연구는 2005학년도 경남대학교 학술논문게재 연구비 지원으로 이루어졌다.

참고 문헌

- 1) 임태규, 한동엽, 구인수, 2002, 순환형 A/O시스템을 이용한 질소제거에 관한연구, 상하수도학회지, 16(5), 569-574.
- 2) 최명섭, 손인식, 2003, RBC 반응조를 이용한 2단 A/O 공법에서 유기물질 및 질소제거, 한국환경위생학회지, 29(3), 59-64.
- 3) 서중환, 이철승, 2005, Jet Loop 반응기를 이용

- 한 화학비료폐수의 생물학적 질소제거 연구, 한국환경과학회지, 14(2), 157-165.
- 4) 최명섭, 손인식, 2003, 무산소-RBC 공정을 이용한 질소제거 특성 및 동력학적 인자 도출, 한국환경과학회지, 12(10), 1085-1093.
 - 5) 정경훈, 최형일, 정오진, 2003, 고정화 활성슬러지에 의한 폐수중의 질소제거 가능성 평가, 한국물환경학회지, 19(1), 17-24.
 - 6) 이재근, 김영균, 이광호, 2003, SBR 공정에서 혐기시간 및 HRT 변화에 따른 탈질율이 질소 제거에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 춘계학술발표회논문집, 151-155.
 - 7) 김용태, 고수정, 김영오, 이태호, 박태주, 2004, CSTR내 생물고정화 기술을 이용한 폐수의 고농도 암모니아성 질소제거, 한국물환경학회 · 대한상수도학회 공동춘계학술발표대회 논문집, 307-310.
 - 8) 김정숙, 김시준, 2003, 미생물고정화법에 의한 활성슬러지공법의 처리성능 개선, 대한환경공학회지, 25(10), 1233-1237.
 - 9) 김광수, 이상은, 안정희, 2003, 생물학적 질소 제거를 위한 내부 내부반송비, 대한환경공학회지, 25(2), 212-216.
 - 10) 김승진, 배우근, 박성준, 이용우, 2003, SBR을 이용한 단축질소제거 공정에서 DO와 SRT에 의한 조기 안정화, 대한상수도학회 · 한국물환경학회 공동추계학술발표대회 논문집, c13-c16.
 - 11) Ciudad, G., O. Rubilar, P. Munoz, G. Ruiz, R. Chamy, C. Vergara and D. Jeison, 2005, Partial nitrification fo high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process, Process Biochemical, 40, 1715-1719.
 - 12) Ruiz, G., D. Jeison, O. Rubilar, G. Ciudad and R. Chamy, 2005, Nitrification-denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters, Bioresource Technology, 97, 330-335.
 - 13) 부산대학교 환경기술산업개발연구소, 1996, 하 · 폐수의 질소 · 인 제거 신기술, 65, pp.37-38.
 - 14) 환경부, 2002, 질소 · 인 폐수 배출업소 순회교육, pp.3-5.
 - 15) 환경부, 2004, 환경통계연감 2004, 17, pp.470-475.
 - 16) 환경부, 환경보전협회, 2004, 수질관리 전문관리자과정, pp.280-287.