

## 제과공장 폐수의 화학적 응집공정 최적화

금승해 · 장규섭 · 송경빈 · 안길환\*

충남대학교 식품공학과, \*해태제과(주) 식품연구소

### Optimization of Chemical Coagulation for Wastewater Treatment in a Confectionery Factory

Seung-Hae Keum, Kyu-Sub Chang, Kyung-Bin Song and Gil-Hwan An\*

Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

\*Food Research Institute, Hai-Tai Confectionery Co. Ltd.

#### Abstract

To improve wastewater treatment in a confectionery factory and to optimize chemical coagulation process, this study was performed. COD<sub>Mn</sub> and total solid of untreated wastewater were 200~820 ppm and 860~1350 ppm, respectively. Composition of total solid was sugar 40%, protein 10%, hexane-soluble 20%, and ash 30%. Turbidity at 650 nm and the amount of suspended solid (SS) showed correlation, thus turbidity could be used for the on-line measurement of SS. The most effective combination of coagulants for the removal of COD<sub>Mn</sub> and SS was that of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub>. The optimal concentration of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> was 480 ppm and 200 ppm, respectively. Optimal retention time of wastewater for Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> addition : Ca(OH)<sub>2</sub> addition : flocculation was 2 : 2 : 10 min. Multiple treatment of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub> overcame coagulation inhibition by gelatin and detergent, and addition of microbial sludge reduced it.

Key words: wastewater, confectionery factory, coagulation, optimization, detergent

## 서 론

환경오염에 관한 관심이 많아지면서 폐수처리에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중 수질오염과 관련된 연구로서는 음용수로 사용하기 위한 지하수<sup>(1)</sup>, 지표수<sup>(2)</sup>, 하천수<sup>(3)</sup>의 오염물질 제거에 관한 연구가 진행되었고, 공장폐수에 관한 연구로는 주로 중금속의 제거<sup>(4,5)</sup>에 관한 연구 등이 있었다. 식품폐수는 금속, 피혁, 화학 등의 공장폐수 보다는 안전하다고 인식되고 있지만 점차 강해지는 규제 때문에 식품폐수에 대한 연구도 활발해지고 있다<sup>(6,7,8)</sup>. 미래에는 더욱 강력한 환경규제가 실시될 것이므로, 현재에는 환경기준치에 적합하다 하더라도 미래에는 규제의 대상이 될 수도 있다. 따라서 본 연구는 기존의 폐수처리 공정을 개선하여 폐수처리 최적화에 주안점을 두었다.

폐수 처리공정은 크게 물리적, 화학적, 그리고 생물학적 처리로 나눌 수 있는데<sup>(9)</sup>, 본 연구에서는 이 세가지의 공정을 모두 거치는 것을 기본으로 하여 연구를 진행시켰다. 물리적 처리 공정이나 생물학적 처리 공정보다

는, 응집제를 폐수 중에 혼합하여 진흙입자, 유기물, 세균, 색소 등 콜로이드성 불순물을 응결 침전시켜 제거하는 화학적 처리<sup>(10)</sup>공정을 집중적으로 연구하였다. 그 이유는 물리적 처리는 대부분의 경우 문제가 되지 않고 있으며, 화학적 처리공정의 다음 공정인 호기성 오니생육을 통한 생물학적 처리 공정은 화학적처리 공정에 따라 매우 큰 영향을 받기 때문이다. 따라서, 화학적 처리공정의 최적화 및 문제점 해결에 주안점을 두어서 제과공장 폐수 처리의 model case study로서 본 연구결과를 보고하는 바이다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 시약

폐수는 H 제과회사의 공장폐수를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 시약은 모두 1급 시약이었다.

### 총당 정량분석

Phenol-sulfuric acid법<sup>(11)</sup>으로 정량분석하였다. 시료 1 ml, phenol 1 ml와 sulfuric acid 5 ml를 혼합하고 20분간 정치하여 발색시킨 후 분광 광도계로(Kontron, Model-UVIKON 820, Switzerland) 470 nm에서 흡광도를 측정

Corresponding author: Gil-Hwan An, Food Research Institute, Hai-Tai Confectionery Co. Ltd., 108-2 5-Ka, Yangpyung-Dong, Youngdeungpo-Ku, Seoul 150-105, Korea

하였다. 표준 물질로 glucose를 사용하였다.

**환원당 정량분석**

DNS법<sup>(12)</sup>으로 정량분석하였다. 시료 1 ml와 DNS용액 3 ml를 혼합하여 끓는 물에서 5분간 가열하고, 흐르는 물로 냉각한 후 550 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준 물질로 glucose를 사용하였다.

**단백질 정량분석**

Folin-Lowry법<sup>(13)</sup>으로 정량분석하였다. 시료 0.5 ml와 5 ml의 염기성 구리시약을 혼합하여 10분간 정지한 후, 증류수에 1:1로 희석한 Folin-Ciocalteu Phenol 시약 0.5 ml를 가하고 혼합하였다. 30분 정지 후 600 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준 물질로 Bovine Serum Albumin을 사용하였다.

**Normal hexane 추출물질 정량분석**

Normal hexane 추출법<sup>(13)</sup>으로 정량분석하였다. Normal hexane(N-H)과 시료를 분액 깔때기에 넣고 세게 흔든 다음 분리된 N-H을 질량을 구해 놓은 지방 추출 용기로 옮겼다. 용매를 날려보낸 다음 지방 수기의 질량을 측정하여 N-H추출 물질의 양을 정량하였다.

**총 고형분(Total Solid) 정량분석**

상압가열건조법<sup>(14)</sup>으로 정량분석하였다. 질량을 측정된 회화용 도가니에 50 ml의 시료를 담아 105°C로 고정된 건조기에 수분을 날려 보낸 다음 dessicator에서 방냉한 후 도가니의 질량을 측정하여 건조 전후의 무게차를 총 고형분의 양으로 하였다.

**회분 정량분석**

직접회화법<sup>(14)</sup>으로 정량분석하였다. 총 고형분을 정량한 도가니를 전기로에 넣어 600°C로 회화한 후 dessicator에서 방냉한 후 도가니의 무게를 측정하였다.

**Suspended Solid(SS) 정량분석**

유리섬유여지법<sup>(13)</sup>으로 정량분석하였다. Pore size 0.6 μm인 여지(Toyo25 glass fiber filter paper)의 질량을 수분 분석기(MA 30, Sartorius, Germany)로 측정한 다음 시료를 여과하여, 여지의 질량을 수분 분석기로 측정하였다. 여과 전후 여지의 무게차를 SS의 양으로 하였다. 실험구 당 2개의 시료를 준비하였으며, 표준오차는 5% 이내이었다.

**화학적 산소 요구량(COD) 측정**

KMnO<sub>4</sub>법<sup>(13,14)</sup>으로 정량분석하였다. 둥근 바닥 플라스크에 시료와 증류수를 담아 100 ml로 한 다음 황산과 증류수의 1:2 혼합액과 0.025 N KMnO<sub>4</sub>액을 각각 10 ml씩 첨가하고, 환류냉각기에 연결하여 플라스크를 끓는 물에서 30분간 가열하였다. 가열 후 0.025 N Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>액

10 ml를 첨가하여 무색이 된 시료를 60~80°C로 유지하면서 0.025 N KMnO<sub>4</sub>액으로 연홍색이 될 때까지 적정하였다.

**세제 정량분석**

Methylene Blue법<sup>(13)</sup>으로 정량분석하였다. 시료와 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>와 methylene blue를 분액 깔때기에 넣고 chloroform으로 3회 추출하였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-methylene blue를 가하고 chloroform으로 2회 추출하여 유리 섬유로 여과한 다음 분광 광도계로 650 nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선을 위한 표준 물질로는 sodium dodecyl benzene sulfonic acid를 사용하였다.

**응집제의 응집공정**

6개의 Impeller(7×2 cm)가 한개의 Motor에 의해 구동되며, 시간과 회전 속도가 조정되는 Jar tester기를 사용하였다. Jar test에는 500~1000 ml 용량의 비이커를 사용하였다.

**결과 및 고찰**

**폐수의 성분분석**

미 처리 폐수의 고형분 성분은 총당 40%, 단백질 10%, normal hexane(N-H) 추출물 20%, 회분 30%였다(Table 1). 미 처리 폐수와 비교하여 화학적 처리 후 및 생물학적 처리 후의 성분 중 단백질은 각각 42%와 12%, N-H추출물은 각각 20%와 9%, SS는 각각 17%와 6%, CO<sub>D<sub>Mn</sub></sub>으로는 46%와 1%만이 잔류되는 것으로 미루어, 이러한 성분들은 상당히 잘 제거됨을 알 수 있다. 특히 N-H 추출물 및 suspended solid(SS)는 화학적 처리 후 20% 이내로 잔류하므로 화학적 처리의 역할은 이들 물질을 제거함에 있으므로 이후의 실험에 있어서는 화학적 처리효과의 기준은 SS의 제거율로 측정하였다. 당분은 화학적 처리보다는 미생물 처리에 의하여 제거되었다. Table 1에서 나타난 바로는, 모든 성분이 환경기준 배출치의 허용치 안에 들었으나<sup>(15)</sup>, 회분의 증가가 두드러지는데 이는 응집제로서 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 NaOH가 사용되고 잔류된 Al 또는 Na에 기인하는 것 같다.

**Suspended solid의 on-line 측정**

자외선(UV) 영역에서 유기성분은 흡광성이 강하므로<sup>(16)</sup> COD<sub>Mn</sub>과 UV간의 상관관계를 알아보고 또한 SS와 Turbidity의 상관관계를 살펴보았다. 세가지 폐수(미처리 폐수, 화학적 처리수, 생물학적 처리수)를 180 nm에서 800 nm사이를 scanning 해 보았다. 여기서 유기성분은 250 nm에서, SS는 650 nm에서 측정하기 좋은 것으로 나타났다(Fig. 1). Benschoten 등<sup>(17)</sup>은 254 nm에서의 흡광도(A<sub>250</sub>)를 COD<sub>Mn</sub> 측정에 사용하였는데 본 실험에서는 COD<sub>Mn</sub>과 A<sub>250</sub>과의 상관관계는 상관성이 없는 것으로 나타났다. 제과 생산품을 물에 풀어 COD<sub>Mn</sub>과 A<sub>250</sub>과의

**Table 1. Composition of wastewater(WW)**

(Unit: ppm)

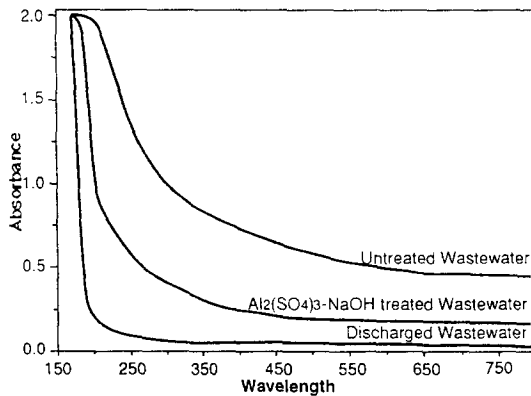
Components	Untreated WW	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -NaOH treated WW	Discharged WW
Total Sugar	638-355 <sup>1)</sup> ( 473) <sup>2)</sup>	454-196 (361)	65-T <sup>3)</sup> ( 15)
Reducing Sugar	258-142 ( 202)	202- 88 (157)	T-T (T)
Protein	179- 46 ( 105)	151- 5 ( 44)	44- 2 ( 13)
Normal-Hexane	394- 43 ( 223)	112- 17 ( 44)	44- 2 ( 21)
Ash	425-224 ( 306)	550-352 (423)	468-324 (384)
Suspended Solid	800-150 ( 360)	130- 29 ( 61)	25- 15 ( 22)
Total Solid	1346-856 (1031)	1010-740 (878)	708-486 (589)
COD <sub>Mn</sub>	820-196 ( 407)	267- 45 (188)	8- 2 ( 3)

<sup>1)</sup>Maximum-Minimum value

<sup>2)</sup>Average value

<sup>3)</sup>T: trace (<1 ppm) amount

The data were obtained from 1 measurement/month for 6 months.



**Fig. 1. Absorbance spectra of treated and untreated wastewater**

상관관계를 나타내 본 결과 제품에 따라 상관도가 매우 틀리게 나타났다(미발표 결과). 이러한 이유로 실제의 폐수는 생산 품목에 따라 COD<sub>Mn</sub> 값과 A<sub>250</sub> 값의 차이가 많이 나게 된 것으로 사료된다.

Turbidity(A<sub>650</sub>)와 SS의 양과의 상관계수는 미처리 폐수가 0.923이었고, 화학적 처리 후의 폐수는 0.89였다. 그러므로 폐수 중의 SS양은 Turbidity를 측정하여 다음의 공식에 대입하여 산출할 수 있었다.

$$\text{원 폐수} : \text{SS}(\text{ppm}) = 1074 \times A_{650} - 176.1$$

$$\text{화학적 처리폐수} : \text{SS}(\text{ppm}) = 1419 \times A_{650} - 4.0$$

**화학적 폐수처리 공정의 최적화**

응집제에 사용되는 여러 응집제 중 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : NaOH, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : CaO, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> : CaO를 사용하여 응집효과를 측정해 보았다. Response surface method(RSM)를 이용하여 각 응집제 조합의 최적 농도를 산출해 내었다(Table 2). 여러 응집제 중 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub>의 조합이 응집효율과 사용량 측면에서 가장 우

**Table 2. Optimal concentrations of coagulants for the removal of COD<sub>Mn</sub> and SS**

Coagulants	Concentration (ppm)	Removal Rate(%)	
		COD <sub>Mn</sub>	SS
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : NaOH	570 : 180	36	87
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : CaO	500 : 200	44	98
FeCl <sub>3</sub> : CaO	300 : 90	41	93
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : Ca(OH) <sub>2</sub>	480 : 200	44	100

The data were obtained by taking the average value of two experiments. The first sample was obtained from factory drain (COD<sub>Mn</sub>: 330 ppm, SS: 170 ppm). The second sample was made by addition of biscuit 800 ppm(w/v) and chocolate 760 ppm(w/v) into first sample to give increased final concentration of COD<sub>Mn</sub> (945 ppm) and SS (960 ppm).

수하였다. NaOH의 역할은 단순히 pH를 조절하지만, CaO 또는 Ca(OH)<sub>2</sub>는 자체가 응집제로 사용되므로 후자의 것들의 응집효율이 좋은 것으로 사료된다. 오염물질의 농도가 낮은 하천수는 유기물의 농도의 증가에 따라 응집제의 첨가량이 증가된다고 Randtke<sup>(18)</sup>는 보고한 바 있다. 실제의 폐수처리에 있어서 지속적으로 COD 또는 SS를 측정하여, 사용농도를 결정할 수 없으므로, 사용 가능 범위를 정하는 것이 합리적이다. 여기서의 결과는 COD<sub>Mn</sub>와 SS 모두 1000 ppm까지 현재의 농도로 사용할 수 있다.

응집제 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하였을 때 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 먼저 첨가하는 방법, Ca(OH)<sub>2</sub>를 먼저 첨가하는 방법, 두 가지를 동시에 첨가하는 방법의 3가지 경우를 생각할 수 있었다. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 먼저 첨가하는 것이 나머지 방법보다 SS의 제거 효율면에서 우수하였다(응집제 처리 후의 Turbidity : Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub> 동시 첨가, 0.032; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 먼저 첨가, 0.017; Ca(OH)<sub>2</sub> 먼저 첨가, 0.021-실험에서 사용된 원 폐수의 SS는 350 ppm이었다). Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>는 중성의 pH에서 최대의 응집효율을 보인다<sup>(9)</sup>. CaO 또는 Ca(OH)<sub>2</sub>는 용해도가 매우 낮고 자체만으로는

**Table 3. Optimal impeller speed and agitation time for maximum removal of SS**

Process	Agitation Time (sec)	Impeller Speed (rpm)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	65	150
Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	65	90
Flocculation <sup>3)</sup>	660	50

<sup>1)</sup>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 500 ppm: Ca(OH)<sub>2</sub> 200 ppm, 100 rpm, 60 sec; flocculation 50 rpm, 15 min

<sup>2)</sup>Ca(OH)<sub>2</sub> 200 ppm: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 500 ppm, 150 rpm, 60 sec; flocculation 50 rpm, 15 min

<sup>3)</sup>Flocculation: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 500 ppm, 150 rpm, 60 sec; Ca(OH)<sub>2</sub> 200 ppm, 100 rpm, 60 sec

응집의 효과가 매우 낮다. 여기에 비하여 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>는 용해도가 높다(낮은 pH에서). Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>가 첨가되자마자 pH가 중성이 되면, 용해도가 매우 낮아지기 때문에, 폐수 중의 유기 물질과 결합 없이 자체가 침전된다. 이런 이유로 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>이 먼저 첨가되어 산성의 pH에서 충분히 용해 분산되어 유기물질과 결합할 기회를 충분히 갖는 것이 더 나은 것으로 사료된다.

응집제의 용해도는 pH의 영향을 받으므로 채취한 원 폐수의 pH를 조사한 결과 6.3~7.4이었다. 원 폐수의 초기 pH를 pH 6.0에서 pH 8.0까지 조정하였을 때, pH 7.0에서 최대의 SS제거 효율을 보였다(turbidity 제거효율: pH 6.0, 89%; pH 6.3, 93%; pH 7.0, 97%; pH 7.6, 92%; pH 8.0, 85%). 이 정도의 pH의 변화는 제과 제조 중 과즙 등의 첨가가 있는 경우에는 충분히 일어날 수 있는 개연성이 있으며, 처리효율도 일반 폐수의 성상에 따라 turbidity로 약 10% 정도 차이를 보일 수 있다. Black 등<sup>(3)</sup>의 연구에서도 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 200 ppm에 의한 응집효율이 pH 6.5~7.5에서 최적이었다고 보고하였다. 응집제의 농도가 10 ppm 정도로 낮은 경우에는 시료 중 SS를 포함한 오염물질 성분의 농도에 차이가 있으므로 해서 최적 pH에 큰 차이가 있었으나 본 실험에서와 같이 응집제의 사용 농도가 높은 경우에는 최적 pH의 영향이 상대적으로 낮다고 보고되었다<sup>(17)</sup>.

SS의 제거효율이 최대가 되는 조건을 잡기 위하여, 교반속도와 교반시간을 변수로 하여 turbidity가 가장 작게 되는 조건을 RSM에 의하여 구하였다(Table 3). 최적의 agitation time과 impeller 속도는 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub> : flocculation이 65 : 65 : 660초와 150 : 90 : 50 rpm이었다. 최적 응집 조건을 연속공정에 적용하였다. 시료 공급량을 달리함으로써 체류 시간의 변화에 따른 효율을 실험하였다(Table 4). Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가시 retention time은 2분이 가장 COD와 SS 제거에 효과적이었다. Flocculation은 5분과 10분간의 완속 교반 처리구에서 좋은 결과를 얻었는데, 5분의 처리구에서는 미침전 floc이 있었기 때문에 10분의 처리구가 더 좋은

**Table 4. Effect of retention time on removal of COD<sub>Mn</sub>, SS, turbidity in continuous process**

Process	Retention Time (min)	COD <sub>Mn</sub> Removal Rate (%)	SS Removal Rate (%)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> & Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	6	40	97
	2	45	98
	1	43	98
Flocculation <sup>3)</sup>	B <sup>2)</sup>	45	98
	5	41	96
	10	41	96
	15	37	94
	25	37	89
Sedimentation <sup>4)</sup>	B	45	99
	100	41	96
	50	38	91
	25	38	90
	B	45	99

<sup>1)</sup>Samples were fed into two 300 ml flasks (150 rpm and 90 rpm). Flow rates were 50 ml/min, 150 ml/min, and 300 ml/min, which gave retention time 6 min, 2 min, and 1min, respectively. The treated samples were flocculated in 500 ml beakers with jar tester and precipitated for 30 min. The data were obtained from measurement of supernatant.

<sup>2)</sup>B: Batch test

<sup>3)</sup>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> treated samples were fed into beakers. By using several beakers with different sizes, retention time was varied. The next processes were the same as 1)

<sup>4)</sup>Flocculated samples were fed into 8 liters sedimentation tank at flow rate of 80 ml/min, 160 ml/min, and 320 ml/min, giving retention time of 100 min, 50 min, and 25 min, respectively.

결과라고 할 수 있었다. 침전 실험에서는 50분과 25분의 처리구는 그 결과가 유사하였고, 100분간의 침전 처리구에서 batch 대조구에 근접한 결과를 얻었다. Jar test에서 얻은 agitation 속도를 이용하여 연속실험에서는 이를 고정시키고 최적조건을 얻기 위하여 retention time을 변화시켰다. 폐수의 화학적 처리에 있어서 scale-up시 가장 중요하게 생각해야 할 부분은 난류의 형성을 고려해야 한다(생물학적 처리에 있어서는 산소전달율과 난류형성 두가지를 고려). 여기서는 impeller를 magnetic stirrer로 사용하였기 때문에 용기의 크기를 비율에 맞추어 축소하였다. 실제 폐수처리에 있어서는 scale-up에 사용되는 기존의 공식<sup>(19)</sup>을 활용하여 난류를 형성하는 것이 좋을 것이라 사료된다. 이 때 너무 강한 shear force는 floc의 형성을 방해하므로, 교반기의 각 지점마다의 shear force를 고려하여 다단의 impeller를 사용하는 것이 타당하다. 급속 교반시간 2분, 중속 교반시간 2분, 완속 교반시간 10분, 침전시간은 100분으로서 최적 응집교반 조건의 비율인 1 : 1 : 10과 비교하여 볼 때 연속 공정에서의 비율은 1 : 1 : 5의 결과였다.

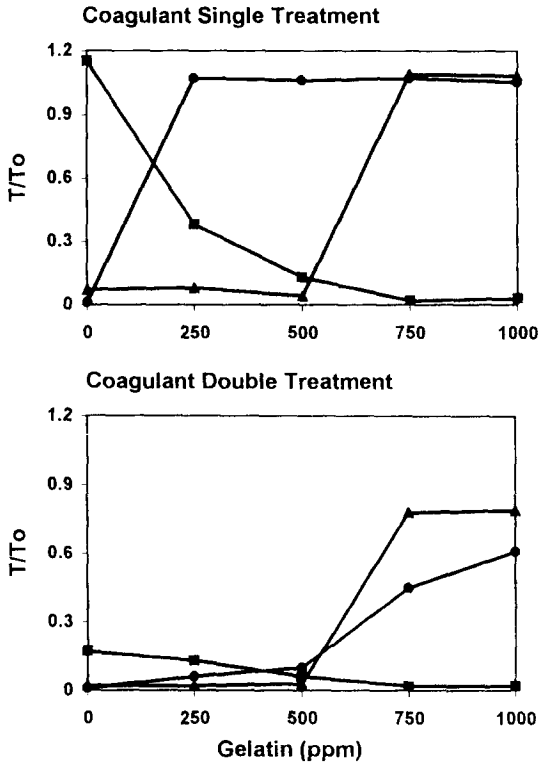


Fig. 2. Coagulation inhibition by gelatin and detergent

●—●, detergent 0 ppm; ▲—▲, detergent 2000 ppm; ■—■, detergent 4000 ppm. T/To: turbidity of treated wastewater/turbidity of untreated wastewater

응집 저해 현상의 해결

본 연구에서 가끔 화학적 응집현상을 보이지 않고  $Al_2(SO_4)_3$ 을 첨가하였을 때 탁도만 증가하는 현상을 볼 수 있는데 이 때는 미생물 오니성장에 악영향을 끼치므로 이러한 현상을 제거하는데 주안점을 두었다. 재과에 많이 사용되는 첨가제인 lecithin, gelatin, 야자 경화유, monoglyceride와 폐수 중 함유되는 세제를 원폐수에 섞어 응집저해 현상을 조사하였다. Lecithin과 야자 경화유는  $Al_2(SO_4)_3$ 와  $Ca(OH)_2$ 에 의하여 응집반응을 일으켜 침전되었다. Monoglyceride는 응집반응을 일으켜 floc을 형성하지만 침전되지는 않고 모두 표면으로 부유하였다. 그러나 H-제과의 floc 제거 공정은 가압 부상식이므로 문제가 되지는 않았다. 응집을 저해한 물질로는 세제와 gelatin으로, 세제의 계면활성작용과 gelatin의 안정작용으로 인해 이들이 함유되어 있는 폐수는 응집반응이 좋지 않았다.

본 실험을 위해서는 세제를 함유하지 않고, 성분이 일정한 폐수가 필요하였으므로, 모형폐수를 만들어서 사용하였다. 모형폐수는 biscuit 0.41 g/l + chocolate 0.38 g/l로 하여  $COD_{Mn}$ : 275 ppm, SS: 350 ppm, turbidity

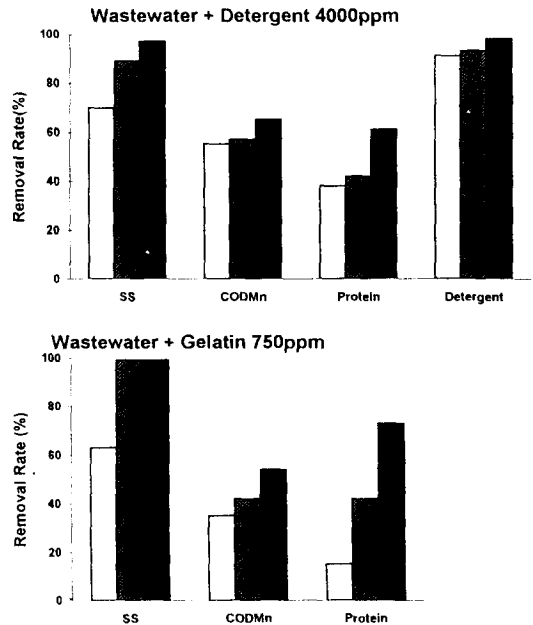


Fig. 3. Effect of microbial sludge addition and multi-treatment of coagulating agents on removal of SS,  $COD_{Mn}$ , protein(gelatin), and detergent

2 treatments of coagulants; ▨, 2 treatments of coagulants with microbial sludge, ■, 3 treatments of coagulants

(650 nm): 0.501이 되게 하여 사용하였다. 여기에 세제와 gelatin을 섞어 실험을 진행시켰다. 본 실험에 있어서 사용된 세제의 종류는 7종이며, 이 중 가장 폐수처리 저해효과를 보이는 것을 사용하였다. 세제만을 함유한 모형폐수에서는 3000 ppm에서부터 저해되었고, gelatin만을 함유한 모형폐수에서는 250 ppm에서부터 응집반응이 저해되기 시작하였다(Fig. 2). 흥미로운 것은 gelatin과 세제가 함께 존재할 때는 응집저해 현상이 완화된다는 사실이었다. Gelatin과 세제가 같이 존재하게 되면 세제와 gelatin(일종의 단백질)이 결합하여,  $Al_2(SO_4)_3$ 이 반응할 부분을 없애므로서 응집저해 효과를 완화하는 것으로 사료된다. 한번의 응집처리로 응집반응이 저해되는 농도의 모형폐수를 한번 더 응집처리하게 되면 응집 처리 후의 turbidity와 초기의 turbidity의 비율이 전체적으로 낮아졌다(Fig. 2). 2회의  $Al_2(SO_4)_3$ :  $Ca(OH)_2$  [(480 ppm : 200 ppm) × 2]의 첨가는  $Al_2(SO_4)_3$ :  $Ca(OH)_2$  (960 ppm : 400 ppm)의 첨가보다 응집효과가 더 나았다(Fig. 3). 이는  $Al_2(SO_4)_3$ :  $Ca(OH)_2$ 의 보다 완벽한 분산과 미결합 유기물의  $Al_2(SO_4)_3$ 의 추가 결합에 의한 현상으로 사료된다. 이 때 3회의  $Al_2(SO_4)_3$ :  $Ca(OH)_2$  [(480 ppm : 200 ppm) × 3]의 첨가는 더 높은 유기물질 응집의 효과를 보였다(Fig. 3).

비누의 성분제거에 미생물 슬러지의 첨가는 효과가

있었다는 보고가 있었으므로<sup>20)</sup>, 세제와 gelatin의 제거에 미생물 슬러지를 이용하여 보았다. 슬러지는 제과폐수에서 배양된 오니를 이용하였다(건물중량 4.8%). 슬러지의 세제 제거효과는 2%(v/v)를 사용하여 측정하였다. 미생물 슬러지의 첨가는 2차 응집제 처리와 동시에 첨가하는 것을 기준으로 하였는데 그 이유는 실제의 폐수처리에 있어서, 응집제가 첨가되어야지만 응집반응이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있으며, 그 후 2차 응집반응을 시행하기 때문이다. 이러한 공정은 폐수처리 자동화(turbidometer를 설치함으로써)와도 연계시킬 수 있을 것으로 사료된다. 화학적처리 폐수 유입구와(turbidometer-1, signal T<sub>0</sub>) 생물학적처리 폐수 유입구(turbidometer-2, signal T) turbidometer들을 설치하여, T/T<sub>0</sub>가 일정수치 이상이 되면 computer에서 자동벨브로 신호를 보내 폐수가 화학적 처리부분으로 재순환하게 한다면 공정 자동화가 가능할 것이다. 현재는 주로 최종 폐수의 방류구에만 설치하여 운영되고 있지만 위에서 설명한 것 같은 설비를 함으로써 갑작스러운 폐수처리에 있어서의 문제를 해결할 수 있다.

요 약

제과회사 폐수처리의 화학적 응집공정을 최적화하기 위하여 이 연구를 수행하였다. 미처리 폐수의 COD<sub>Mn</sub>과 총 고형분은 각각 200~820 ppm과 860~1360 ppm이었다. 폐수의 총 고형물의 성분은 당 40%, 단백질 10%, hexane-soluble 20%, 회분 30%였다. 650 nm에서의 turbidity와 suspended solid(SS)간에는 '상관관계가 있었으므로, turbidity는 폐수의 on-line 측정도구로 사용할 수 있었다. 여러 응집제 중에서 COD<sub>Mn</sub>과 SS 제거에 가장 효과적인 것은 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub>의 조합 사용이었다. 최적의 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub> 농도는 480 ppm : 200 ppm이었다. 최적의 폐수처리 시간은(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 첨가 : Ca(OH)<sub>2</sub> 첨가 : 응집 숙성) 2 : 2 : 10분이었다. 여러 번의 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : Ca(OH)<sub>2</sub> 처리공정은 gelatin과 계면활성제의 응집저해 현상을 극복할 수 있었으며, 미생물 슬러지의 첨가는 이 응집저해 물질들 제거에 도움이 되었다.

문 헌

1. Liao, M.Y. and Randtke, S.J.: Removing fulvic acid by lime softening. *J. AWWA*, 77, 78 (1985)  
 2. Brink, D.R., Choi, S., Al-Ani, M. and Hendricks, D.W.:

Bench-Scale evaluation of coagulants for low turbidity water. *J. AWWA*, 80, 199 (1988)  
 3. Black, A.P. and Chen, C.: Electrophoretic studies of coagulation and flocculation of river sediment suspensions with aluminum sulfate. *J. AWWA*, 57, 354 (1965)  
 4. 조통래, 이지영 : 폐수중의 비소제거에 관한 연구. 충남대학교 환경연구 보고, 1, p.48 (1983)  
 5. 박경환 : 폐수에 함유되어 있는 Cu ion 처리에 관한 연구. 인천전문대학교논문집, 제2편, p.651 (1982)  
 6. Drennan, W.C.: Increasing wastewater treatment. *Food Engineering*, 97 (1987)  
 7. King, D.A.: Pretreatment of snack food bakery wastes: a case study, Dairy. *Food and Environmental Sanitation*, 9, 68 (1989)  
 8. Rusten, B., Eikebrokk, B. and Thorvaldsen, G.: Coagulation as pretreatment of food industry wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 22, 1 (1990)  
 9. Tchobanoglous, G. and Burton, F.L.: Wastewater treatment, McGraw-Hill, New York, p.126 (1991)  
 10. Committee report. State of the art of coagulation. *J. AWWA*, 63, 99 (1971)  
 11. Robyt, J.F. and White, B.J.: Biochemical techniques theory and practice, Brooks and Cole publishing company, New York, p.1 (1982)  
 12. Miller, G.L., Blum, R., Grennon, W.E. and Burton, A. L.: Measurement of carboxymethylcellulase activity. *Anal. Biochem.*, 2, 127 (1960)  
 13. 동화기술편집위원회, 환경오염공정시험법, 동화기술, p. 107 (1988)  
 14. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., p.91 (1980)  
 15. 환경관리인 연합회, 환경 관계 법규, 홍문관, p.610 (1991)  
 16. Dentel, S.K. and Gossett, J.M.: Mechanisms of coagulation with aluminum salts. *J. AWWA*, 80, 187 (1988)  
 17. Benschoten, J.E.V. and Edzwald, J.K.: Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride. *Wat. Res.*, 24, 1527 (1990)  
 18. Randtke, J.R.: Organic contaminant removal by coagulation and process related process combinations. *J. AWWA*, 80, 40 (1988)  
 19. Wang, D.I.C., Cooney, C.L., Demain, A.L., Dunnill, P., Humphrey, A.E., and Lilly, M.D.: Fermentation and Enzyme technology, John Wiley & Sons, New York, p.194 (1979)  
 20. 이상호 : 계면 활성제의 활용공장에서의 폐수처리기술. MP 기술 연구소, p.74 (1986)

(1994년 11월 1일 접수)