

論 文

순산소 활성오니공정을 이용한 제지폐수처리의 동력학적 해석

Kinetic Analysis for Paper-mill Wastewater Treatment Using Pure Oxygen Activated Sludge Process

김성순* · 정태학**

Sung Soon Kim* · Tai Hak Chung**

Abstract

An experimental study was conducted to evaluate the treatment efficiency of paper-mill wastewater using pure oxygen activated sludge process. Effects of hydraulic retention time (HRT) and organic loading on process performance and kinetics were investigated. The raw paper-mill wastewater(BOD concentration $\leq 500\text{mg/L}$) and the effluent from dissolved air flotation(DAF) treatment(BOD concentration $\geq 500\text{mg/L}$) were used as influent for pure oxygen activated sludge process. Average BOD removal efficiencies were above 89.3% under 6hours or longer of HRT, while under 3hours of HRT they decreased to about 82%. With the effluent from DAF process, the half saturation constants(K_s) and the maximum specific substrate removal rate(K_{max}) were 85 mg/L and 2.25 L/day, respectively. However, with the raw paper-mill wastewater, both K_s and K_{max} increased to 156 mg/L and 3.84 L/day, respectively. The microbial yield coefficient(Y) and the decay coefficient(K_d) were 0.46 gVSS/gBOD and 0.03 L/day, respectively, with effluent from DAF process. While, Y and K_d were 0.24 gVSS/gBOD and 0.035 L/day, respectively, with the raw paper-mill wastewater.

1. 서 론

제지산업은 다량의 용수를 필요로 하는 산업으로서 생산하는 제품의 톤당 약 40톤의 폐수가 배출되고 있으며, 각 프로세스내로 재활용되는 폐수량을 고려한다면 그 사용량은 더욱

클것으로 예상된다. 이와 같이 다량의 용수사용으로 인하여 제지공장의 입지조건 선정에서는 얼마만큼 양질의 용수를 다량으로 확보할 수 있는가가 중요한 요소로 작용하고 있으며, 나아가서는 용수의 확보뿐만 아니라 환경법규의 강화에 따라 배출량을 감소시키기 위하여 다량의 폐수를 제조공정에서 재활용하는 방법들이 법률적·경제적인 측면에서 연구되고 있는 실정이다.¹⁾ 국내 제지산업의 경우, 폐수처

*중앙대학교 공과대학 토목공학과 교수

**서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부 교수

리 방식은 1차 처리로서 응집, 침전과 2차 처리로서 생물학적 처리를 주로 행하고 있으며, 이중 생물학적 폐수처리 방법으로는 활성오니 공정이 많이 이용되어 왔다. 그러나, 기존의 활성오니공법은 부지면적 및 처리효율이나 운전조작 측면에서 안정적이지 못하여 슬러지 벌킹과 같은 문제점들을 내포하고 있으며, 또한 잉여슬러지의 발생량이 많아 슬러지 처리시설이 추가적으로 요구되는 등 많은 문제점들이 제기되고 있다.²⁻³⁾ 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방안으로서 최근에는 순산소 활성오니 공정과 생물막 공정에 대한 연구가 이루어지고 있다.⁴⁾ 박(1992)⁵⁾ 등과 Choi(1997)⁶⁾ 등은 고농도의 유기화합물이 포함되어 있는 폐수를 안정적으로 처리하고 유기물이나 독성물질의 충격부하에 대해 안전하며, 처리장의 부지난을 최소화하기 위한 방안으로 순산소 활성오니공정에 대한 연구를 수행하였으며, 오(1998)⁷⁾ 등은 순산소를 이용한 생물막 공법이 고농도 폐수의 유기물 및 질소 제거에 잘 적용될 수 있을 뿐만 아니라 부지의 감소화 및 소요동력의 감소가 가능하다고 보고하였다. 그러나, 이러한 연구들은 실용화를 위한 연구로서는 아직 충분하지 못하다고 판단되며, 보다 많은 사례 분석을 통한 데이터의 축적이 요구되어진다.

이에 본 연구에서는 순산소 활성오니공정을 국내 특성에 맞게 설계할 수 있는 능력배양을 목적으로 하여 Pilot Plant 실험에 앞서 Bench 실험을 수행함으로써 제지폐수 처리 시스템 설계를 위한 데이터를 도출하고 동력학적 기작을 밝힘으로써 순산소 활성오니공정의 실용화를 위한 기초 데이터를 제공하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용된 반응조는 두께 12mm의 투명 아크릴판을 재료로 하여, 용적 94.5L의 폭기조를 3단으로 구분하여 폭기조 각 단의 용량을 31.5L로 한 밀폐식 다단 폭기조를 총 4개를 제작, 운영하였다. 침전조의 용량은 15.7L로 하였으며 폭기조와 침전조는 완전분리시켰다. 폭

기조내 산소공급은 용량 1.2 Nm³O₂/hr (최대 압 310kpa)의 산소발생설비(Pressure Swing Adsorption, PSA)를 이용하여 공급하였다. 폭기조 내부의 온도는 전자식 자동온도조절장치를 부착하여 30 ± 2°C로 일정하게 유지하였으며, 폭기조내 용존산소(DO) 및 오니의 산소흡수율 측정은 DO meter(TOA사)를 이용하였다.

폭기조내 미생물의 증식은 H제지 처리장의 침전지 오니를 식중오니로 하여 약 3시간 증식시킨 다음, H제지공장의 원폐수와 가압부상(DAF)공정을 거친 1차 처리수를 각각 원수로 하여 연속실험을 실시하였다. 이 때 유입되는 각 폐수의 성상은 표 1에 나타낸 바와 같다.

실험은 각 반응조별로 HRT를 3, 6, 12, 및 24 시간으로 달리 하여 각 체류시간별로 유입 유기물부하를 두 가지 경우 즉, 유기물 부하가 500mg/L 이하인 1차 처리수를 대상으로 하는 경우와 유기물 부하가 500mg/L 이상인 원폐수를 대상원수로 하는 경우로 구분하여 실험을 실시하였으며, MLSS농도는 3,500~5,300mg/L의 범위로 유지하였다. 표 2는 본 연구에서 수행된 순산소 활성오니공정의 운전조건을 나타낸 것이다.

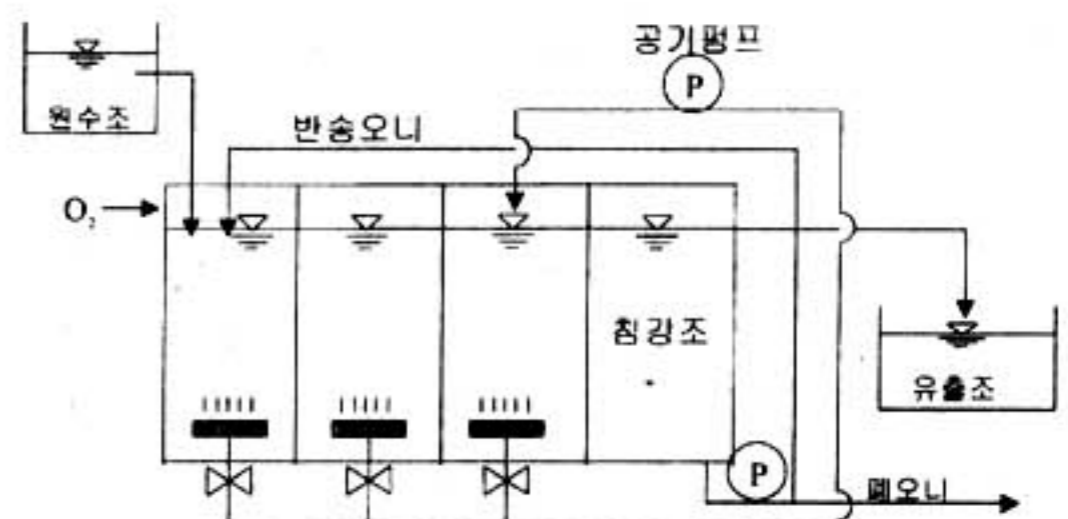


그림 1. 실험장치의 구성도

표 1. 유입폐수의 특성

구 분	원폐수	1차 처리수
pH	6~8	6~8
BOD(mg/L)	700~1,000	300~500
COD(mg/L)	1,500~2,000	630~1140
SS(mg/L)	2,000~2,800	140~200
온도(°C)	35~42	35~40

표 2. 순산소활성오니공정의 운전조건

구 분		반응조 1	반응조 2	반응조 3	반응조 4
HRT(hours)		24	12	6	3
BOD 용적부하 (kg BOD/m ³ · day)	원폐수	0.30~0.50	0.60~1.04	1.20~2.09	2.40~4.90
	1차 처리수	0.60~1.02	1.02~2.05	2.40~4.10	4.81~7.98
COD 용적부하 (kg COD/m ³ · day)	원폐수	0.63~1.14	1.26~2.28	2.52~4.42	5.04~9.14
	1차 처리수	1.21~1.98	2.13~3.96	4.84~7.92	9.68~15.84
F/M비 (kg BOD/MLSS · day)	원폐수	0.11~0.18	0.21~0.33	0.37~0.59	0.70~1.16
	1차 처리수	0.19~0.29	0.32~0.55	0.68~1.06	1.31~1.98
MLSS(mg/L)	원폐수	3,380~3,810	3,540~3,950	4,032~4,305	4,200~4,589
	1차 처리수	3,385~4,395	3,925~4,620	4,385~4,832	4,602~5,270
MLVSS (mg/L)	원폐수	2,690~3,020	2,820~3,160	3,180~3,440	3,150~3,650
	1차 처리수	2,670~3,520	3,140~3,710	3,485~3,890	3,620~4,350
DO(mg/L)	원폐수	4.2	4.5	5.2	5.6
	1차 처리수	4.8	5.2	5.8	6.7

3. 결과 및 고찰

3.1 처리효율 분석

표 3은 각 체류시간별 유입수와 유출수의 BOD, COD 및 SS의 평균농도와 그에 따른 제거효율을 나타낸 것이다. HRT에 따른 처리효율을 살펴보면, HRT가 3시간에서 6시간으로 늘어남에 따라 BOD 제거율은 TBOD와 SBOD가 모두 11%정도 증가한 반면 체류시간이 6시간 이상으로 증가할 때에는 제거율의 증가폭이 급격히 감소하였다. COD 제거율도 BOD 제거율과 비슷한 양상을 보이는데, HRT 12시간까지는 제거효율이 점차 감소하다가 HRT가 12시간에서 24시간으로 늘어났을 때에는 제거효율의 증가가 매우 미미하였다. 이것은 폭기시간을 3~6시간 정도로 설정하였을 경우, 유입수 중의 유기물중 생물학적으로 분해가 빠른

RBCOD (readily biodegradable COD) 성분이 거의 모두 제거가 되고 이후에는 생물학적으로 분해가 더딘 SBCOD (slowly biodegradable COD) 성분이 가수분해되면서 제거가 된다는 것을 뜻하며, HRT를 12시간 이상으로 설정하는 경우, 즉 폭기시간을 12시간 이상으로 하여도 제거효율의 상승효과는 거의 얻기 힘들다는 것을 의미한다. 따라서, 제지폐수를 대상으로 순산소 활성슬러지공법을 적용할 경우에는 수리학적 체류시간 혹은 폭기시간을 6시간에서 12시간 사이로 설정하는 것이 처리비용에 따른 처리수질의 측면에서 적절하다고 사료된다.

3.2 동력학 계수 산정

3.2.1 최대 기질제거속도(K_{max})와 제한기질의 반포화농도(K_s)

제지폐수의 처리결과로부터 최대 기질제거속도(k_{max})와 제한기질 반포화농도(K_s)를 구하기

표 3. HRT변화에 따른 유출수질의 변화 및 제거효율

구 분		반응조 1		반응조 2		반응조 3		반응조 4		
HRT(hrs)		24		12		6		3		
대상 처리수		원폐수	1차 처리수	원폐수	1차 처리수	원폐수	1차 처리수	원폐수	1차 처리수	
유입수질 (mg/L)	BOD	TBOD	308	1011	308	1011	308	1011	308	1011
		SBOD	247	793	247	793	247	793	247	793
	COD	TCOD	653	1930	653	1930	653	1930	653	1930
		SCOD	470	1520	470	1520	470	1520	470	1520
	SS		152	275	152	275	152	275	152	275
유출수질 (mg/L)	BOD	TBOD	13.8	48.5	26.6	91.0	33.0	102.8	60.0	193.3
		SBOD	8.6	19.5	10.8	36.5	15.6	56.0	44.4	149.5
	COD	TCOD	56.6	184.5	65.8	225.0	100.6	299.0	155.2	482.3
		SCOD	45.8	148.0	50	171.3	75.2	263.3	115.6	356.3
	SS		14.0	26.3	19.6	39.0	24.8	51.0	39.0	62.5
제거효율 (%)	BOD	TBOD	95.5	95.2	91.4	91.0	89.3	89.8	80.5	80.9
		SBOD	96.5	97.5	95.6	95.4	93.7	92.9	82.0	81.1
	COD	TCOD	91.3	90.4	89.9	88.3	84.6	84.5	76.2	75.0
		SCOD	90.3	90.3	89.4	88.7	84.0	82.7	75.4	76.6
	SS		90.8	90.4	87.1	85.8	83.7	81.5	74.3	77.3

위한 식은 다음과 같다.

k_{max} : 최대 기질제거속도 (day^{-1})

$$\frac{1}{q} = \frac{tX}{S_i - S_e} = \left(\frac{K_s}{k_{max}} \right) \left(\frac{1}{S_e} \right) + \frac{1}{S_e} + \frac{1}{k_{max}} \quad (1)$$

여기서, q: 비기질 제거속도 ($kg\ BOD_{removed} / kg\ MLVSS \cdot day$)

S_i : 유입수의 기질농도 (mg/L)

S_e : 유출수의 기질농도 (mg/L)

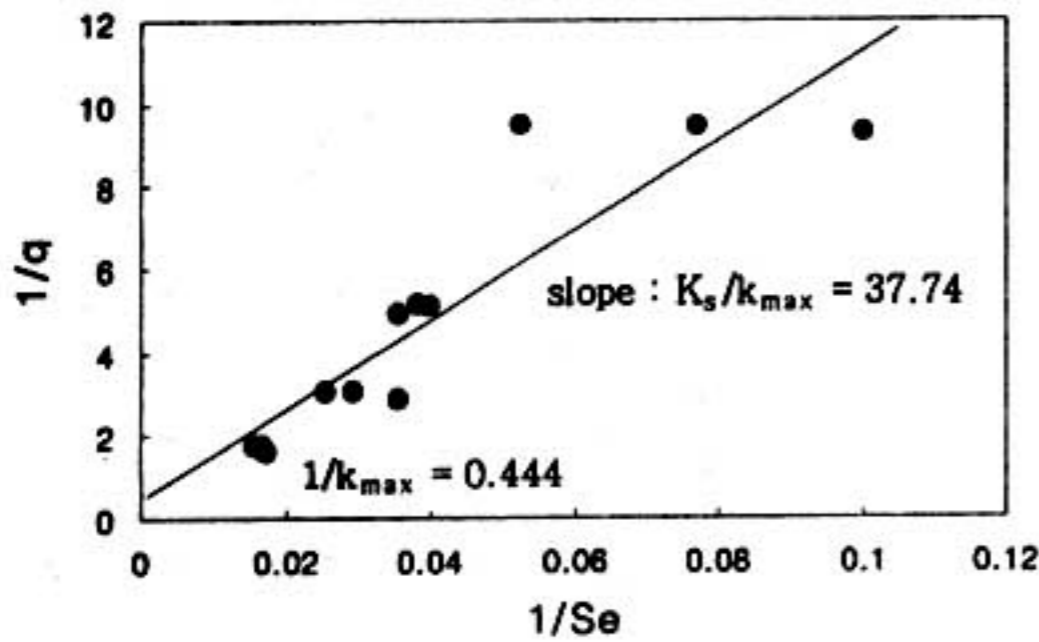
X: 반응기내의 총 미생물농도 (g/m^3)

K_s : 제한기질 반포화농도 (mg/L)

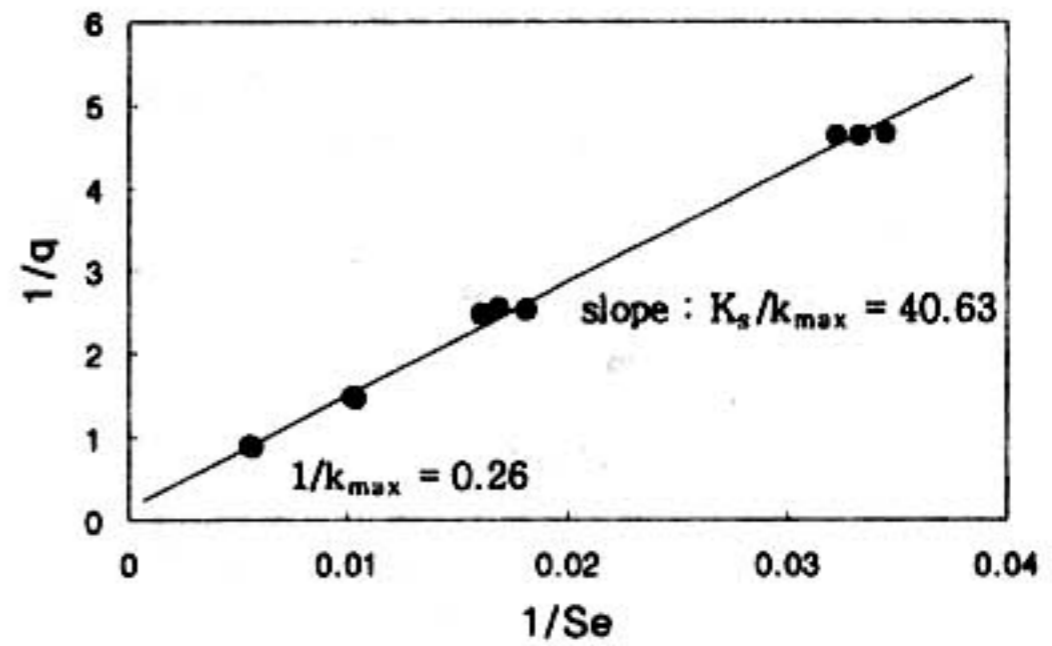
따라서, 본 실험에서 얻은 자료를 식 (1)에 대입하여 최대 기질제거속도 (k_{max})와 제한기질의 반포화농도 (K_s)를 구할 수 있다. 그림 2는 유출수의 BOD농도, HRT 및 폭기조 내의 MLVSS농도를 이용하여 k_{max} 와 K_s 를 구하기 위하여 도식화한 것으로 여기서 구한 k_{max} 와 K_s 의 값들을 표 4에 나타내었다.

3.2.2 미생물 합성계수 (Y)와 내생호흡계수 (k_d)의 결정

대수성장단계에서의 미생물의 합성계수 (Y)와



(a) 1차 처리수



(b) 원폐수

그림 2. 최대 기질제거속도 (k_{max})와 제한기질의 반포화농도 (K_s)의 결정

표 4. 유입폐수에 따른 최대 기질제거속도 (k_{max})와 제한 기질의 반포화농도 (K_s)

유입폐수	BOD 용적부하 ($\text{kgBOD}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)	k_{max} (day^{-1})	K_s (mg/L)
1차 처리수	0.30~4.90	2.25	85
원폐수	0.60~7.98	3.84	156

내생호흡계수 (k_d)를 구하기 위한 미생물의 성장속도와 속도제한 물질의 농도간의 관계는 Monod식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\frac{1}{\theta_c} = Y \cdot \frac{(S_i - S_e)}{t \cdot X} - k_d = Y \cdot q - k_d \quad (2)$$

- 여기서, θ_c : 미생물세포 체류시간 (day)
- Y: 미생물 합성계수 ($\text{kg MLVSS}/\text{mg substrate}$)
- k_d : 내생호흡계수 ($1/\text{day}$)
- q: 비기질제거속도 ($\text{kg BOD}_{\text{removed}}/\text{kg MLVSS} \cdot \text{day}$)

기질부하의 변화실험에서 얻은 유출수의 BOD농도, HRT, 세포체류시간 및 반응조 내의 MLVSS농도를 이용하여 그림 3으로부터 구한 미생물합성계수 (Y)와 내생호흡계수 (k_d)는 유입원수가 1차 처리수일 경우, 각각 0.46, 0.03이었고, 유입원수가 원폐수일 경우에는 각각 0.24, 0.04로 나타났다.

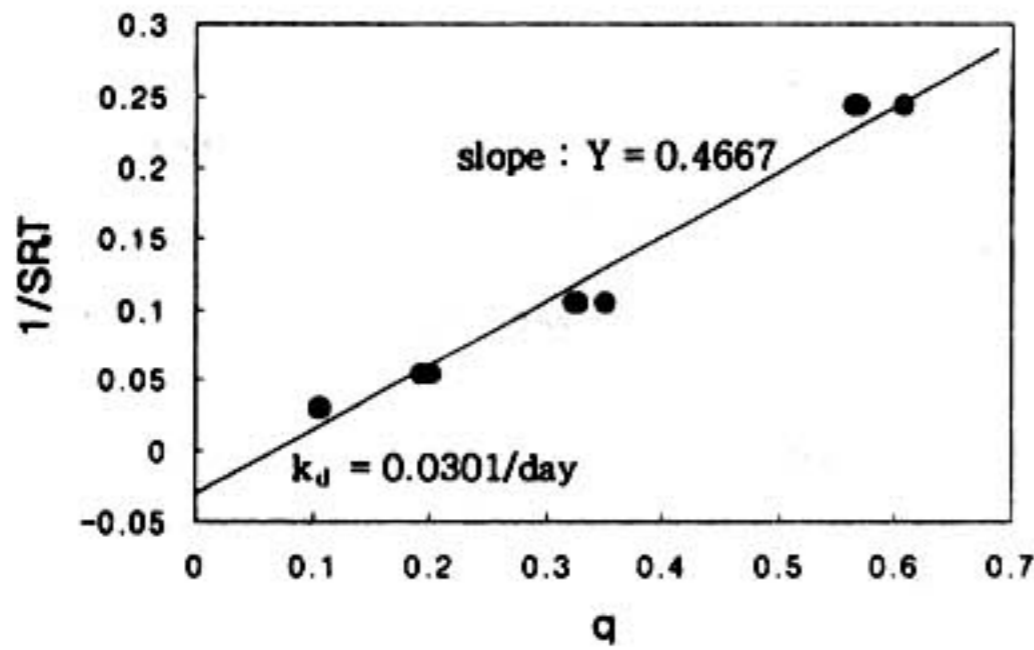
이 값은 Domey (1973)⁸⁾ 등이 염색 및 직물공장 폐수를 대상으로 하여 일반 활성오니공정으로 생분해 실험하여 얻은 값 ($Y: 0.38 \text{ g VSS}/\text{g BOD}_{\text{removed}}$, $k_d: 0.03 \text{ day}^{-1}$) 보다 비슷하거나 다소 높은 수치이며, 齊藤京一 (1986)⁹⁾ 등이 석유화학 폐수를 순산소공정을 이용하여 얻은 값인 미생물합성계수 ($Y: 0.25 \sim 0.51 \text{ g VSS}/\text{g BOD}_{\text{removed}}$) 및 내생호흡계수 ($k_d: 0.08 \sim 0.12 \text{ day}^{-1}$)와는 거의 비슷한 수치를 나타내었다.

3.2.3 산소이용계수 결정

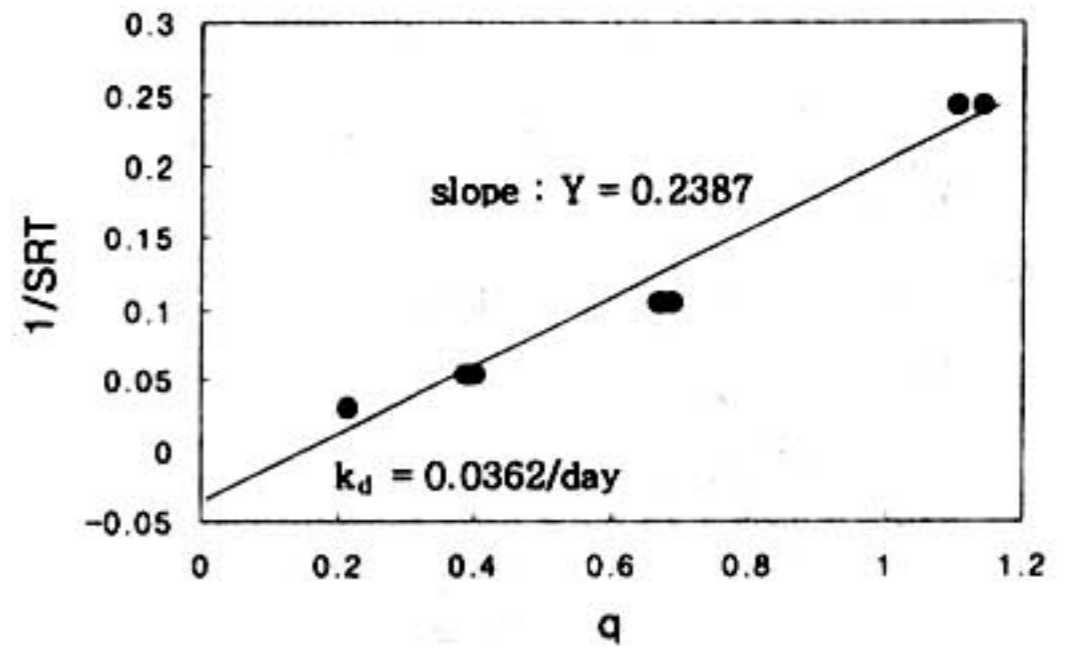
반응조내에서 유기물의 분해를 위해 요구되는 산소요구량인 산소이용계수 a' 와 b' 는 다음의 식 (3)으로부터 결정될 수 있다.

$$\frac{(\text{OUR})}{X} = a' \frac{(S_i S_e)}{tX} + b' = a'q + b' \quad (3)$$

식 (3)에서 비기질 제거속도 q와 비산소 이용속도 OUR/X 를 plotting함으로써 산소이용계수 a' 와 b' 를 구할 수 있으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

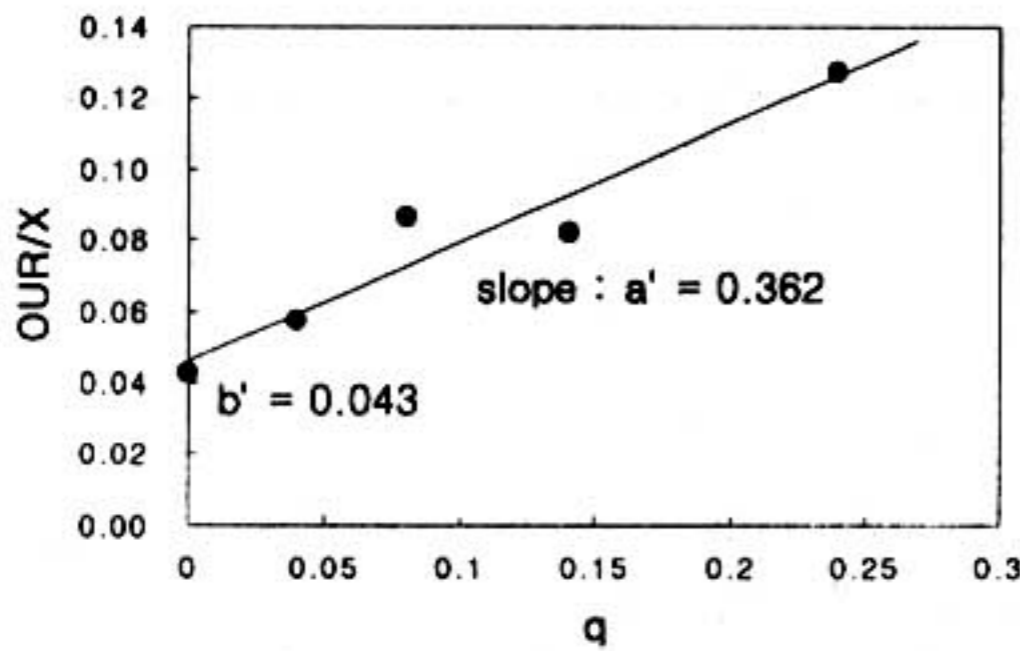


(a) 1차 처리수

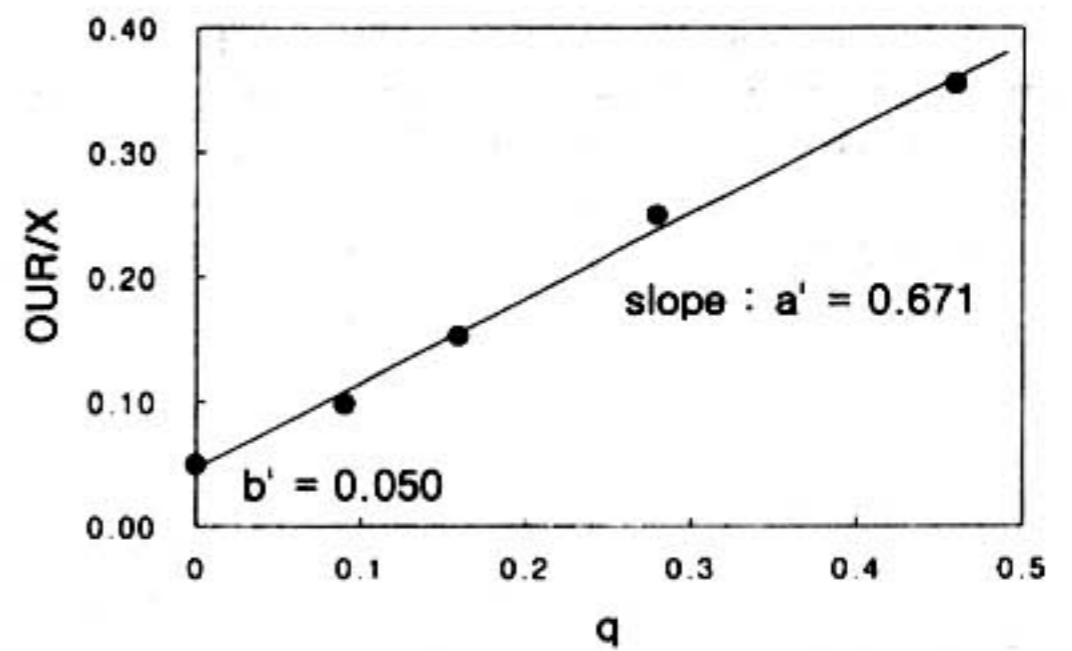


(b) 원폐수

그림 3. 유입원수에 따른 미생물 합성계수(Y)와 내생호흡계수(k_d)



(a) 1차 처리수



(b) 원폐수

그림 4. 유입원수에 따른 산소이용계수 a'와 b'

유입수의 농도가 500 mg/L 이하인 1차 처리수와 500 mg/L 이상인 원폐수일 때에 새로운 세포의 합성에 필요한 산소량을 나타내는 a'의 값은 큰 차이를 보인 반면, 오니의 내생호흡을 위해 필요한 산소량을 나타내는 b'의 값은 거의 비슷하게 나타났다. 일반적으로 산소섭취율은 폭기시간(HRT), 고�형물 체류시간(SRT)에 따라 변화하고 SRT가 짧을수록 산소섭취율은 증가하는데, 본 실험에서 산소섭취율 측정시 유입수 농도기준으로 500mg/L이하와 500 mg/L이상에서 미생물량(MLVSS)의 변화는 약 10% 정도에 불과하여 산소섭취율에 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단되었으나, 실제 산소섭취율을 측정된 결과 약간의 차이를 보였다. 이

결과, 유입수 BOD농도 500 mg/L 이상을 기준으로 할 때 산소이용계수 a'가 0.671(kg O₂ consumed/kg BOD_{removed})로 계산되어 유입수농도 500 mg/L 이하의 기준에서 계산된 a' 값인 0.352보다 약 2배 정도 높은 값을 보인 것으로 판단되며, b'는 각각 0.043(kg O₂ consumed/kg BOD_{removed})과 0.050(kg O₂ consumed/kg BOD_{removed})으로 큰 차이를 보이지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 생물학적 처리법에서 발생되고 있는 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 순산소 활성오니공정을 제지폐수 처리 시

시스템에 적용하여 실제 공정의 설계를 위한 데이터 및 동력학적 인자의 도출을 위한 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제지폐수를 대상으로 순산소 활성슬러지 공법을 적용할 경우에는 수리학적 체류시간 혹은 폭기시간을 6시간에서 12시간 사이로 설정하는 것이 처리비용에 따른 처리수질의 측면에서 적절하다고 판단된다.

2. 유입기질 농도 BOD 500mg/L이하인 1차 처리수를 대상으로 하여 동력학적 해석방법으로 반응속도식의 계수를 산정한 결과, 제한기질 반포화농도(K_s)는 85mg/L, 최대기질제거속도(k_{max})는 2.25day^{-1} , 그리고 미생물 합성계수(Y) 및 내생 호흡계수(k_d)는 각각 $0.46\text{gVSS/gBOD}_{removed}$ 과 0.03day^{-1} 로 나타났다.

3. 유입기질 BOD농도 500mg/L이상인 원폐수에 대해서는 제한기질 반포화농도(K_s)는 156mg/L, 최대기질제거속도(k_{max})는 3.84day^{-1} 로 나타났으며, 미생물 생산계수(Y)와 내생 호흡계수(k_d)는 각각 $0.24\text{gVSS/gBOD}_{removed}$ 과 0.04day^{-1} 이었다.

4. 비기질 제거속도(q)와 비산소 이용속도(OUR/X)의 관계로부터 도출된 산소이용계수의 경우, 저부하 영역에서는 a' 가 0.352, b' 는 0.043으로 나타났고, 고부하 영역에서는 a' , b' 가 각각 0.671, 0.050으로 나타났다. 즉 새로운 세포합성을 위해서는 저부하와 고부하에서 각각 $0.352(\text{kg O}_2\text{ consumed/kg BOD}_{removed})$ 와 $0.671(\text{kg O}_2\text{ consumed/kg BOD}_{removed})$, 그리고 오니의 내생호흡을 위해서는 각각 $0.043(\text{kg O}_2\text{ consumed/kg BOD}_{removed})$ 과 $0.05(\text{kg O}_2\text{ consumed/kg BOD}_{removed})$ 의 산소가 필요로 하다는 것을 의미한다.

참고문헌

1. 이태진, 오중교, 이용택, 김동진, 이규현, "상향류식 Biological Aerated Filter의 제지폐수 처리 특성 및 최적 역세조건에 관한 연구", 대한환경공학회 논문집 제 18권, 12호, pp.1547-1558, 1996
2. 김보국, 이문형, 원찬희, "고정화 백색부후균을 이용한 제지폐수 처리", 대한환경공학회 논문집, 제19권, 7호, pp.893-904, 1997
3. 정충혁, "개방형 순산소 활성슬러지 공법의 활용", 대한환경공학회 '98추계 학술발표회 논문초록집, pp.734-740, 1998
4. 김미영, 김인수, "순산소 생물막(POB) 공정에서 질소 및 유기물제거에 대한 내부순환율과 용존산소농도의 영향", 대한환경공학회 논문집 제 21권, 1호, pp.119-130, 1999
5. 박영규, 이철희, 권기홍, 김영호, 구본대, "산소 활성오니공정에 의한 공단계 하폐수처리", 대한환경공학회 논문집, 제14권 3호, pp.149-155, 1992.
6. Choi, J. H., Kim, Y. J. and Kim, I. S., "The effect of Dissolved Oxygen Concentration on Operation Parameters of the Pure-Oxygen Activated Sludge Process", *Jour. of KSWQ*, VOL. 13, No. 2, pp.183-190, 1997
7. 오상은, 김홍석, 김인수, "순산소 생물막공법에 의한 산업폐수의 유기물 및 질소제거 성능평가", 대한환경공학회 '98추계 학술발표회 논문집, pp. 265-266, 1998
8. Domey, W. R., "Design Parameters and Performance of Biological System for Textile Plant Effluent", *Proc. 28th Purdue Ind. Waste. Conf.*, p.438, 1973.
9. 齋藤京一, 竹倉崧一, 淨光勝弘, 植田誠, 酸素活性汚泥法による産業排水處理, *PPM*, 1986.