

# 생물난분해성 물질의 고도 처리에 관한 연구

—本協會 개발부제공—

## 1. 서 론

유기성 폐수는 생물처리 방법으로 BOD, COD의 제거를 행하고 있지만 COD 총량규제법이 도입되어 보다 고도의 처리가 요구될때에는 처리의 만족을 얻을 수 없다. 그중에서도 알콜공업등 당밀을 발효원료로 하는 공장에서 배출되는 당밀폐액은 원료에서 대부분 유래되는 메라노이 단계의 색소 성분때문에 COD의 제거가 매우 곤란한 것으로 되어있다.

종래, 당밀폐액은 메탄발효-활성오니법으로 생물학적으로 처리하며, 메탄가스를 회수하여 연료로서 사용해 왔다. 알콜제조에서 필요한 연료의 50% 가량은 회수한 메탄을 사용함으로써 절약할 수 있었다.

그러나, 이러한 생물처리에는 어떻게 한다고하더라도 당밀의 색과 COD를 제거할 수 없어서 배출규제 강화에 부응할 수 없기 때문에 대부분의 공장이 감압농축-활성오니법의 채용이나 부득이 원료의 전환을 실시해야 한다. 그러므로 최근 에너지경비의 상승으로 메탄 발효법이 에너지면에서 에너지회수의 유력한 수단으로 각광을 받게됨에 따라 당밀폐액의 색과 COD 제거기술에 메탄발효법의 조속한 확립이 기대되고 있다.

여기서는 분뇨, 폐기물매립장 침출오수나 석탄원료폐액을 포함한 생물난분해성의 색과 COD 제거에 높은 처리효과를 나타내는 산성응집-과

산화수소 철촉매산화법을 당밀폐액처리에 적용할 수 있는가를 조사시험하였다.

산폐수를 이용한 처리효과의 확인, 상세한 처리조건의 검토, 이와 병행하여 Pilo Scale의 실험장치를 사용하여 중간공업화시험을 실시하는 한편 처리 System으로서의 경제성을 평가하였다.

이 결과 본처리 방식은 종래의 COD처리기술에서는 없었던 저렴한 처리비용만으로도 우수한 처리성능을 가진 새로운 당밀폐액처리 System을 확립한 것이라 할 수있다.

또한 본처리방식은 앞에서 나타낸 바와 같이 메탄발효-활성오니법을 이용한 당밀폐액의 생물처리기술과 결부된 Process를 목표로 한 것이다.

## 2. 산성응집-과산화수소, 철촉매 산화법의 개요

### 2-1. 처리 process의 특징

산성응집-과산화수소, 철촉매 산화법은 크게 나눠 전·후 2개의 처리조작을 가진다. 전단은 제2철염을 응집제로서 pH4~5 약산성영역에서 응집침전처리를 하는 산성응집공정이다. 후단은 과산화수소와 제1철염을 주입하여 폐액중의 유기물을 화학적으로 산화분해하는 과산화수소·철촉매 산화공정이다. 산성응집-과산화수소·철

촉매산화법은 전단에 산성응집을 폐액중의 색과 COD의 주체를 이룬 고분자유기화합물을 주로 제거한다. 후단에는 산화분해가 용이한 저분자유기화합물을 주로 처리한다. 이때문에 소량의 산화제로 효과적인 처리가 가능하게 됨은 물론 두 Process는 보완관계가 성립된다. 또한 후단의 산화공정에 사용되는 제일철염 촉매는 회수하여 전단의 산성응집에 철응집제로 재사용하므로 발생 Sludge 양의 감소와 처리비용의 저렴화를 기대할 수 있다.

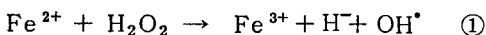
## 2-2. 산성 응집제

분뇨 활성오니 처리수, 폐기물매립처리장 침출수 등의 미생물의 접촉을 받았던 고농도폐수나 장유, Beer 등의 색도성분, CODMn 성분은 거의 생물난분해성이고, 당밀폐액의 생물처리수도 같은 양상이다. 이러한 성분은 본질적으로는 이탄지에서 침출하는 후민산, 다가 페놀로 대표되는 고분자 유기화합물과 그 구조가 같은 자연계에서 도달할 수 있는 유기물질이 분해되는 과정의 최종물질이다.

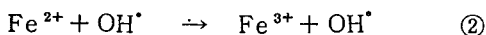
이러한 고분자 유기화합물은 단백질로 볼 수 있기 때문에 중성 조건하에서 안정된 보호 콜로이드를 형성하지만 산성조건하에서는 불안정하게 되어 콜로이드입자의 응집이 쉽게 일어나는 경향을 볼 수 있는데 그 생성권은 불균일 한 것이 일반적이다. 그러나 산성조건하에서 수산화알루미늄, 수산화제 2철 등의 3가 금속의 수산화물 Floc을 첨가하면 콜로이드 입자는 고율로 응집, 흡착하는 것이 확인되었고 제거방식으로서 제일단 Process가 확립되었다. 이것이 산성응집법이다.

## 2-3. 과산화수소·철촉매산화법

과산화수소는 여러종류의 금속염과 공전하면 각각 특징적인 반응을 하는 것으로 알려져 있다. 이 중  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  등의 금속이온과의 반응계는 주로  $OH^{\cdot}$  radical의 반응으로 되는 것이라 생각된다. 다시 말해 이 반응은 다음  $H_2O_2$ 와  $Fe^{2+}$ 의 반응에 의해  $OH^{\cdot}$  radical을 생성하면서 시작된다.

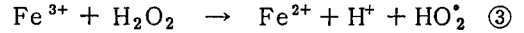


또한



식 ①의  $OH^{\cdot}$  radical 생성반응은 상당히 빠르고 반응 pH 등의 조건에 따라 다소 차이는 나더라도  $H_2O_2$ 를 빠르게 소비한다.

식 ①, 식 ② 반응이 완료된 후  $H_2O_2$ 가 잔존하는  $H_2O_2$  과잉투입시에는 다음과 같은 반응이 일어난다.



이결과 식①-식③의 반응이 연쇄적으로 계속 진행형으로 되어 과잉의  $H_2O_2$ 가 소비되지만 반응속도가 늦은 식③의 반응은 규칙적인 속도가 되어 반응계내에서는  $Fe^{3+}$ 이 축적되어  $H_2O_2$ 의 소비는 매우 느리게 된다. 과산화수소·철촉매산화처리에서는  $OH^{\cdot}$  radical 생성에 의한 산화반응은 폐액중의 유기성분을 산화하는 것으로서  $R^{\cdot}$  radical을 생성하고, 이 활성화된  $R^{\cdot}$  radical이 상기와 같은 반응을 연쇄적으로 일으킬 것으로 사료된다. 이 산화반응에서 생성된 유기성분은 Fe floc에 대해 흡착성이 높고, Fe 촉매제거공정에서 효율 좋게 Fe 촉매에 흡착 제거된다. 그러므로 Fe 철염에 의한 응집처리공정에 의해 제거되지 않는 유기성분도 과산화수소, 철촉매 산화처리로서는 고율로 제거된다. 한편  $H_2O_2$ 의 분해 생성물은 산소와 물이고 부분산화물을 만들 우려가 없으며 취급이 용이하다. 또한 과산화수소의 유효산소당 가격은 오존, 차아염소산소다에 비해 저렴하기 때문에 수처리용 산화제로서는 이상적인 것이다.

## 3. 기초실험

### 3-1. 공시험폐액

산화응집-과산화수소·철촉매산화법에 의한 당밀폐액의 고도처리 검토에서는 A알콜 공장의 알콜증류 폐액과 병행하여 그 감압농축폐액을 사용하였다.

〈표-1〉에 실험에 사용한 각종 당밀폐액의 수질을 나타낸 것이다.

이러한 폐액은 다음항에 나타낸 생물처리장치에 의해 실험실에서 생물처리 장치에 의해 실험실에서 생물처리를 행한뒤 COD 고도처리실험을 하였다. 산성응집-과산화수소, 철촉매 산화법에서 상세한 처리조건검토와 활성탄 흡착법에 관한 검토에서는 주로 알콜증류폐액을 사용하여

〈표-1〉 供試糖蜜페액의 수질

항목	A 알콜 공장	
	증류페액	농축페액
pH(-)	5.0	-
BOD(mg/l)	41,000	93,000
TOC(mg/l)	45,000	120,000
COD(mg/l)	74,000	160,000
색도( )	58,000	220,000

〈표-2〉 메탄발효처리조건

처리방식	1회/d 회분처리
발효조	유효용적 2ℓ × 3조
발효온도	53℃
교반	magnetic stirrer
원액교체	200 ml/조/회
침전시간	2시간

다른 페액은 주로 여기서 얻었던 결과의 확인실험에 사용하였다.

### 3-2. 공시험페액의 생물처리방법

생물처리방식으로는 다음 두가지 방법에 의하였다.

- 1) 메탄발효-활성오니법의 병용처리
- 2) 활성오니 단독처리

표 2에 메탄발효 처리조건을 나타낸다.

메탄발효처리수 또는 표 1의 페액을 실험목적에 따라 희석하여 사진 1에 나타낸 폭기조용적 10ℓ의 활성오니처리장치로서 BOD 처리를 행하였다.

### 3-3. 산성응집-과산화수소, 철촉매산화처리실험

본 연구에서 산성응집-과산화수소, 철촉매산화법의 기본처리조건의 검토에 관한 실험은 산성응집공정, 과산화수소, 철촉매산화공정 모두 Beaker를 이용한 회분실험을 주제로 실시하였다. 공시험페액을 Beaker에 취하여 교반은 magnetic stirrer로 하였으며 pH조정은 Glass 전극 pH를 사용, pH조정은 응답성을 고려하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NaOH를 사용하였다. 산성응집처리공정의 실험에서는 Fe염을 소정량 첨가

하며 pH조정후 교반시간을 원칙으로 15분간으로 하고, Fe염으로써는 주로 염화제 2철(FeCl<sub>3</sub>)를 사용하였다.

과산화수소 철촉매공정실험에서는 Fe<sup>2+</sup>염과 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 소정량 첨가하여 pH조정후 magnetic stirrer로 교반에 의해 소정의 시간반응을 거친뒤 Fe 촉매제거공정으로서 pH조정에 의해 Fe 촉매를 추출분리하였다.

### 3-4. 활성탄 흡착 처리실험

활성탄에 의한 당밀페액처리성의 평가는 공시험활성탄의 COD평형흡착량 측정과 더불어 Column통수실험을 행하였다.

실험은 입상활성탄을 사용하였다. Column통수실험에는 사진 2와 같이 내경 20mm의 투명염화비닐계의 흡착 Column을 사용하였다. 활성탄층진층 높이는 2,200mm로 하고, 통액량은 속도 3.5m/h가 되도록 조정하였다.

### 3-5. 수질분석방법

수질분석방법은 JISK 0102 공장폐수 시험방법 또는 하수시험법에 따랐다. 단 색도는 상수시험법의 백금코발트 표준열법에 준한 흡광도법을 채용하였다. 측정과장은 370nm에서 20mm cell을 사용하여 검량선은 백금코발트 색도표준액으로 작성하였다.

## 4. 시험결과 및 고찰

### 4-1. 기본처리조건의 검토

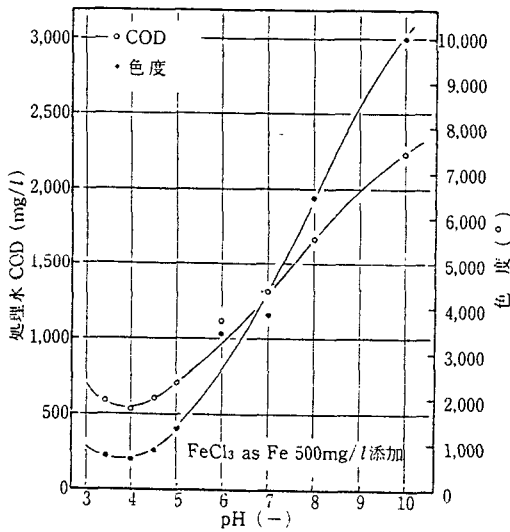
여기서는 당밀페액에 산성응집-과산화수소·철촉매산화법을 적용하여 처리를 행한 경우의 처리성과 가장 효과적인 처리를 할 수 있는 것의 처리조건에 대한 검토를 실시하였다. 이 결과를 처리공정순서에 따라 나타낸 것이다.

#### 1) 산성 응집 과정

##### ① 철응집처리에서 pH의 영향

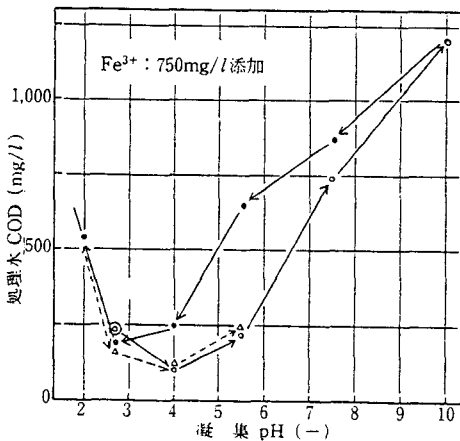
그림 1은 당밀페액 생물처리수를 염화제 2철로서 응집할 경우 응집 pH와 COD, 색도의 관계를 나타낸 것이다.

공시험페액의 COD는 2,900 mg/ℓ, 색도는 8,600도이고 염화제 2철은 철원자로 환산하여 500 mg을 첨가하였다. 이 결과 pH 3.5-4.5에서 COD, 색도의 제거효과가 높고, pH 4에서 COD제거율은 82%, 색도제거율은 90%로 되



生物処理水 (COD 2,900 mg/l  
色度 8,600°)

〈그림-1〉 응집 pH의 검토



〈그림-2〉 응집 pH 변화에 따른 영향

었다. 이것에 대해 pH 7에서 COD제거율은 55%, 색도제거율은 53%가 되고, 산성영역에서의 응집효과가 매우 높은 것으로 나타났다. 이것은 폐기물 매립장 침출오수, 또는 분뇨의 이차 처리수 등에 포함된 생물난분해성의 색, COD 응집처리수와 같은 경향을 나타냈으며 침출오수와 분뇨의 이차처리수에서는 산성응집에서 COD 제거율은 60 - 70%가 한계인 것에 대해, 당밀폐액의 COD 제거율이 각단에서 높은 것으로 나타났다. 이것은 당밀폐액중에 포함된 고분자량의 생물난분해성의 유기물질량이 다른 폐수에 비해 특히 많은 것에 기인한 것이라 추정되었다.

## ② 철응집에서 Sludge 분리시 pH의 영향

철응집에서 최적 pH가 3.5-4.5인 것은 앞서 나타낸 것이지만, 그림 2는 당밀폐액의 생물 처리수에 염화제 2철을 첨가하고 다음으로 NaOH 또는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가해 응집액의 pH를 다음과 같이 변화한 경우에 대한 분리액의 COD 변화의 곡선을 나타낸 것이다.

염화제 2철의 첨가량은 원자로 환산하면 750 mg/l이다. 염화제 2철을 첨가한 직후 액의 pH는 2.7을 나타내고 이시점에서의 상등수 COD는 그림중의 (◎)으로 나타낸 점이고 COD값은 460 mg/l였다. 이것에 NaOH를 가해 액의 pH를 4, 5.5, 7.5, 10으로 점차적으로 올릴때의 COD값의 곡선을 그림중의 (○)으로 나타냈다.

다음으로 pH 10의 액에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가해 pH 7.5, 4.5, 4, 2.7, 2로 낮출 경우 COD값의 곡선은 (·)으로 나타냈다. 그리고 pH 2 이하의 액에 NaOH를 가해 pH를 2.7, 4, 5.5로 상승할때의 COD값을 (△)으로 나타냈다. 이결과, 액의 pH를 산성에서 알칼리성으로 높힐 경우와 역으로 알칼리에서 산성으로 낮출 경우에서 모두 pH 3 - 4 산성영역에서 가장 COD값이 낮았다. 그런데 pH 변화에 따른 COD값의 곡선은 산성에서 알칼리성으로 올라갈때 낮고 반대의 경우에는 높게 되고 pH 2.7 이하에서는 거의 비슷한 COD값을 나타낸다. 이 결과는 당밀폐액을 철응집처리하여 적정응집 pH로 조정할 경우에는 pH 3이하의 낮은 pH측에서 적정 pH로 이행하는 것이 효과적이라는 것을 나타낸다.

## ③ 철응집에서 철염첨가량과 처리수질

그림③은 당밀폐액의 철염첨가에 의한 응집처리를 산성응집의 경우 pH 4와 중성응집의 pH 7의 경우 흡착등온식을 나타낸 것이다. 양자를 비교하면 흡착용량 처리한계 모두 pH 4의 산성응집이 유리하다는 것을 알았다. 그러나 산성응집에서도 COD 200 mg/l 이하의 처리가 요구되는 경우에 다량의 철염주입이 필요하게 되고 산성응집에서 고도의 처리수질을 얻는 것을 약품비의 증대를 초래하여 실용적이지 못하다.

〈다음호에 계속〉