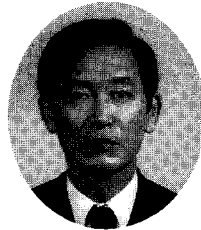


난분해성 폐수와 오수의 합병처리에 관한 연구

〈2〉



李璣鎬

(한국조폐공사 옥천조폐창 환경관리인)

(바) 침강성

슬러지의 부피는 1 L의 혼합액을 Imhoff cone이 나 눈금이 있는 시린다에 넣어 30분 침강시킨후 침전한 부유물이 차지하는 부피를 말하며 이것으로 슬러지의 용량지수(SVI)를 결정할 수 있다. SVI는 30분의 침전후 1g의 MLSS가 차지하는 부피를 ml로 나타낸 값으로

$$SVI = \frac{\text{침전후의 슬러지부피}(ml / l) \times 1000}{MLSS(mg / l)}$$

따라서 SVI는 활성슬러지의 침강성을 나타내는 값으로 Bulking 여부를 확인하는 중요한 자료가 되며 SVI가 100~150일때 침강성은 양호하다.

이와같이 활성슬러지에 의한 폐수처리장의 운영은 포기조에 공급하는 공기의 양, 슬러지의 반송율, 폐슬러지의 양을 조정하므로써 통제할 수 있고 운전하기 위하여 혼합액의 용존산소 농도, 유입수, 유출수의 BOD, 포기조내의 MLSS농도, SVI, 질소, 인 등을 실험하여 확인 조절하여야 한다.

2. 공정에 따른 원료와 오염물질

인쇄잉크 제조공정에서 사용되는 원료인 염료, 안료, 바니쉬에는 방향족화합물인 다염기산의 말레산무수물, 스티렌, 톨루엔, 방향족지방산의 벤조산, 이소프탈산, 프탈산무수물, 불포화에스테르의 경화제, 디메칠아닐린, 알콜류의 디에칠렌글리콜모노부틸에텔, 시클로hex산을 등이 있고 염

[표 4] 공정에 따른 원료와 오염물질

공정	원료	오염물질
제 관 공 정	CuSO ₄ ·5H ₂ O	COD, SS, Cu
	NiSO ₄ , NiCl ₂	COD, SS, Ni, Zn
	Cr ₂ O ₃	COD, SS, Cr ⁺⁶ , Cr, Pb
	NaCN	COD, SS, CN, Cu
	현상액, 정착액, 감광액	COD, SS, CN, Ag
인 쇄 공 정	염기성염료, 바니쉬	BOD, COD, SS, N-Hexane 추출물질, Cu, Pb, Cr ⁺⁶
	고비점용제, 안료류	BOD, COD, SS, N-Hexane 추출물질, 페놀
	NaOH, 로토유, 수지류	BOD, COD, SS, N-Hexane 추출물질, 페놀, Hg

료중에는 Cu, Pb, Cr 등의 중금속류가 함유되어 있으며 제판 및 실험공정에서 사용되는 원료는 동 니켈도금 공정의 황산니켈, 염화니켈, 크롬도금 공정의 삼산화크롬, 납, 그리고 동원판 세척공정의 시안화소다, 기타 사진제판 공정에서 현상액, 정착액, 감광액 등이 원료로 사용되고 있으며 이들 공정에서 배출되고 있는 오염물질들은 중금속을 함유하는 유독물질중의 하나이다. 공정별 원료와 오염물질은 [표 4]와 같다.

3. 처리방법의 선정

3-1. 선정사유

(가) 인쇄잉크폐수

강 알칼리성이며 고농도의 유기물을 함유한 폐수로 잉크원료인 염료, 바니쉬 등에 유기방향족 화합물과 중금속물질이 용존되어 있다. 이 오염물질들은 알칼리에는 약간 용해하나 산과 냉온수에는 불용성이다. 이 폐수에 함유된 오염물질은 화학적 처리에 의해 수산화물로 침전이 가능하며 유기물은 화학적 처리가 매우 어려워 미생물에 의한 처리가 요구된다.

(나) 제판폐수

제판폐수는 CN계, Cr계, A/A(산·알칼리)계 폐수로 분류되며 CN계 폐수와 Cr계폐수를 혼합하여 처리할 경우 CN과 Cr⁺⁶이 처리가 되지 않으므로 분리 집수하여 BATCH식으로 산화, 환원반응 후 A/A폐수와 혼합하여 수산화물로 침전후 활성탄여과와 이온교환수지를 통과시켜 폐수내의 잔류 중금속을 제거한다.

(다) 생활 오수

오수는 화장실, 욕실, 식당 등 일상생활에서 배출하는 오염물질을 생물화학적 처리법에 의하여 처리후 소독 방류한다.

3-2. 폐수처리 계통

각 공정 폐수별 처리계통은 아래와 같다.

· 인쇄잉크폐수 : pH조절→응결→응집→1차침전→미생물처리→침전→여과→소독→방류

· 제판폐수 : 산화(CN)→pH조절→응집→침전→여과→흡착→소독→방류
환원(Cr)←

· 생활오수 : 미생물처리→침전→소독→방류

이제까지의 이론과 처리방법에 따라 처리한결과 제판폐수와 오수는 양호하게 처리되었으나 인쇄잉크폐수의 오염물질이 BOD 580 mg/l, COD 900mg/l 정도로 자체폐수만으로 생물학적 처리가 어려워 실험을 통하여 해결하고자 하였다.

III. 실험

1. 폐수별 오염물질 농도

인쇄폐수, 제판폐수 및 오수의 오염물질 농도는 [표 5]와 같다.

[표 5] 폐수배출량 및 오염물질 농도

항목	구분	처 리 전 오 염 물 질 농 도(mg/l)							비고
		인쇄 폐수	CN 폐수	Cr 폐수	A/A 폐수	현상 폐수	실험 폐수	생활 오수	
폐수배출량	ℓ	0.2	0.5	13.	2.0	2.3	275.	M ³ /D	
PH		12.9	3.2	4.3	5.8	4.8	5.6	7.2	
BOD		12,000.	-	-	-	-	-	240.	
COD		8,600.	87.	143.	105.	116.	122.	217.	
SS		975.	138.	111.	134.	164.	120.	105.	
N-HEXANE		325.	-	2.5	14.	3.4	17.	15.	
Cu		15.4	1.5	-	5.1	-	-	-	
CN		-	14.	-	-	0.8	-	-	
Cr		1.6	-	15.	-	-	-	-	
Cr ⁺⁶		0.8	-	3.9	-	-	-	-	
Pb		0.5	-	2.4	-	-	-	-	
Zn		-	-	-	1.8	-	-	-	
Cd		1.4	-	-	-	-	-	-	
Hg		0.2	-	-	-	-	-	-	

[표 6] 1차 화학처리후의 수질

항목	구분	화 학 처 리 전 · 후 오 염 물 질 농 도(mg/l)				비 고
		인쇄폐수		A/A 폐수		
		처리전	처리후	처리전	처리후	
폐수배출량		8.0		18.0		M ³ /Day
PH		12.9	6.5	5.8	7.0	
BOD		12,000.	580.	-	-	
COD		8,600.	900.	115.	27.	
SS		975.	35.	130.	25.	
N-HEXANE		325.	24.	14.	4.	
Cu		15.4	0.4	5.1	0.3	
CN		-	ND	14.	ND	
Cr		1.6	0.2	15.	0.2	
Cr ⁺⁶		0.8	ND	3.9	ND	
Pb		0.5	ND	2.4	0.02	
Zn		-	ND	1.8	0.6	
Cd		1.4	ND	-	ND	
Hg		0.2	ND	-	ND	

인쇄 및 제판 공정의 배출오염물질을 1차 화학적

처리후 침전시켜 수질을 측정된 결과 [표 6]과 같이 제거됨을 알 수 있다.

2. 폐수처리의 문제점

[표 6]에서 주어진 바와 같이 인쇄폐수의 BOD, COD가 완전히 처리되지 않고 있어 제판폐수 처리수와 합병처리후에도 배출허용기준이내 처리가 어렵고 인쇄폐수 자체만의 처리상 문제점이 아래와 같이 지적되었다.

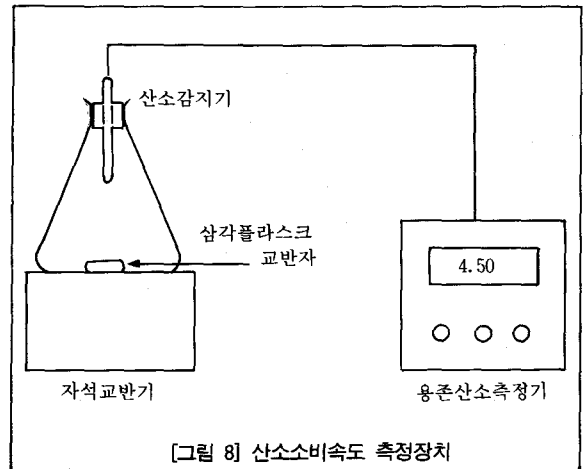
- 인쇄폐수 1차 처리수의 BOD, COD가 높아 미생물의 배양 여건이 불량함.
- 1차 화학적처리 약품주입에 따른 복합염 (Na_2SO_4) 등이 생성.
- 자체 미생물처리에 필요한 영양상태 결핍.
- 불균일한 폐수발생 및 격주 휴일근무제에 따른 포기조내 체류시간, SRT, F/M비 유지 곤란.
- 폐수량이 소량이며 생산제품 변동 및 다양화에 따른 폐수발생량 변동.
- 배출허용기준 강화에 따른 기준유지 곤란.
- 인쇄폐수 2차 미생물 처리에 필요한 약품 및 인력소모로 인한 처리비용증가 등의 문제점이 도출되어 기존 설비되어 운영중인 오수와 합병처리를 위한 실험을 하여 해결코자 하였다.

대기중의 산소는 Ficks의 법칙에 의해 물속으로 분산, 흡수된다. 물속에 들어온 산소는 기체의 분압(Partial pressure)에 의해 어느 정도까지 녹게 된다. 이때 물속에 녹아 있는 산소를 용존산소(Dissolved Oxygen)라 하고 공기를 물속에 주입시키는 것을 포기(Aeration)라 한다. 용존산소의 농도는 물의 온도, 포기시간과 불순물의 농도에 따라 달라진다. 이렇게 대기중의 산소가 물속으로 들어가는 것을 전달(Transfer)이라 하고 그 율을 전달율(Transfer rate)이라 하며 산소의 전달율을 K_{La} 라 하면 다음식이 성립하게 된다.

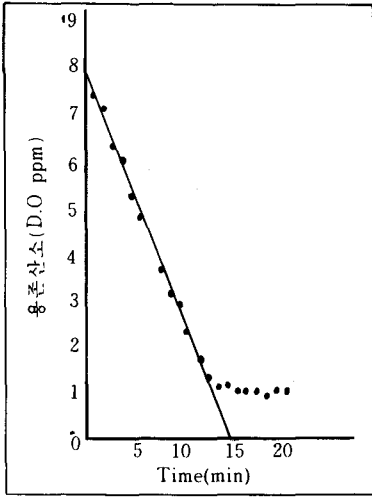
$$\frac{do}{dt} = a K_{La}(b C_s - C_t) \times 1.024^{(T-20)}$$

따라서 미생물은 물속에 녹아 있는 산소 즉, 용존산소를 섭취하고 충분한 먹이가 있으면 번식하게 되고 활성슬러지만의 산소흡수는 내생호흡에 의한 것이다. 용기내에 활성슬러지와 폐수를 서로

다른 비율로 희석한 액을 일정비율로 혼합하고 이를 단기간 심하게 포기하여 용존산소를 충분히 공급한 후, 용존산소의 시간적인 변화를 기록한다. 측정결과는 슬러지 단위 중량당 산소소비속도 ($\text{mgO}_2/\text{g.SS.Hr}$)로 정리된다. 즉 포도당과 같이 분해되기 쉽고 독성이 없는 유기물에 대한 산소소비속도를 측정하면 용기내의 포도당 농도가 BOD 값으로 400~500 mg/l까지는 농도의 상승과 함께 산소흡수속도가 증가하지만 일정농도 이상이 되면 거의 일정한 산소소비속도를 유지하게 된다. 이에 반해 독성이 있는 폐수내에서는 용기내 액의 BOD가 낮을 경우에는 BOD의 증가와 함께 산소소비속도로 증가하지만 BOD의 농도증가에 따라 반대로 소비속도가 감소하게 되고 나중에는 내호흡에 따른 산소소비속도보다 더 낮아지게 된다. 활성슬러지의 산소소비속도 측정방법은 [그림 8]과 같이 미생물의 성장이 양호한 활성슬러지를 폐수에 일정비율로 혼합하고 포기시켜 내용액을 자석 교반기로 교반하면서 용기에 마개처럼 삽입한 용존산소계의 지시를 시간에 따라 측정, 기록한다.



위와 같이 산소소비속도 측정장치를 설치하여 활성슬러지와 인쇄폐수 1차 화학적 처리수를 오수와 발생비율을 감안, 0%, 4%, 8%, 12%, 16%, 20%까지 혼합하여 산소소비속도를 측정된 결과는 [그림 9]에서 [그림 14]까지 그래프로 나타냈다.

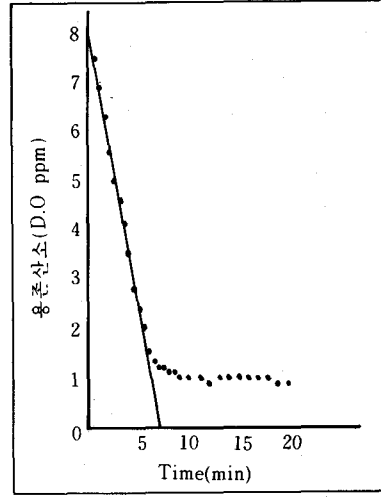


[그림 9]
활성슬러지(인쇄
폐수 0%) O₂
UR 측정도

$O_2(\text{ppm/h}) = 8 \times 60 / 15 = 32 \text{ppm}$

MLSS = 2600mg/l

$O_2 \text{ UR}(O_2 \text{ g/g.MLSS / Day}) = 32 / 2600 \times 24 = 0.295$

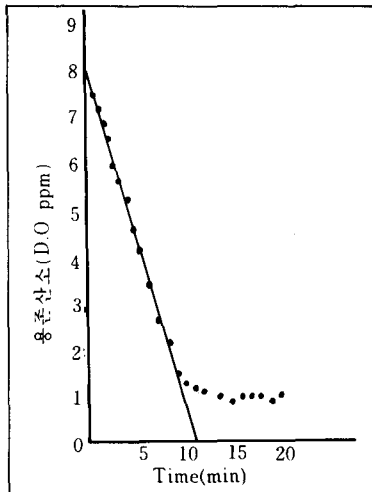


[그림 12]
인쇄폐수 12%
혼합시 O₂ UR
측정도

$O_2(\text{ppm/h}) = 8 \times 60 / 7 = 68 \text{ppm}$

MLSS = 2600mg/l

$O_2 \text{ UR} = 68 / 2600 \times 24 = 0.63$

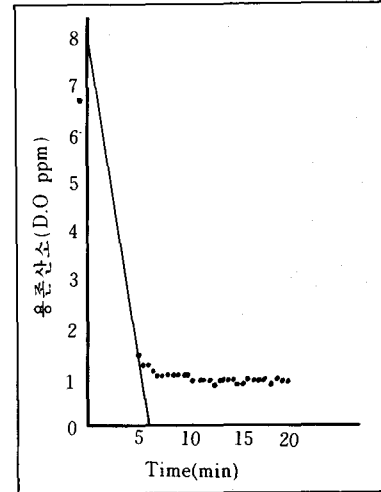


[그림 10]
인쇄폐수 4%
혼합시 O₂ UR
측정도

$O_2(\text{ppm/h}) = 8 \times 60 / 11 = 44 \text{ppm}$

MLSS = 2600mg/l

$O_2 \text{ UR} = 44 / 2600 \times 24 = 0.41$

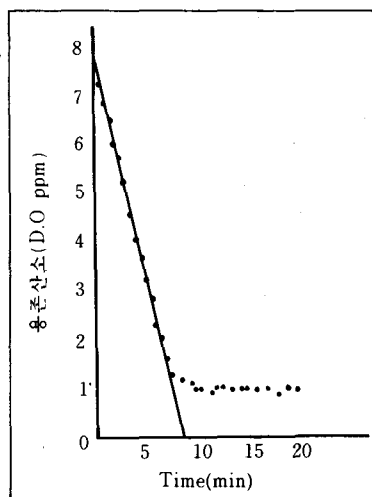


[그림 13]
인쇄폐수 16%
혼합시 O₂ UR
측정도

$O_2(\text{ppm/h}) = 8 \times 60 / 6 = 80 \text{ppm}$

MLSS = 2600mg/l

$O_2 \text{ UR} = 80 / 2600 \times 24 = 0.738$

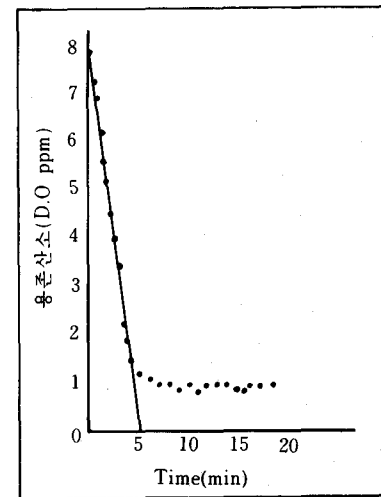


[그림 11]
인쇄폐수 8%
혼합시 O₂ UR
측정도

$O_2(\text{ppm/h}) = 8 \times 60 / 8.5 = 56 \text{ppm}$

MLSS = 2600mg/l

$O_2 \text{ UR} = 56 / 2600 \times 24 = 0.51$



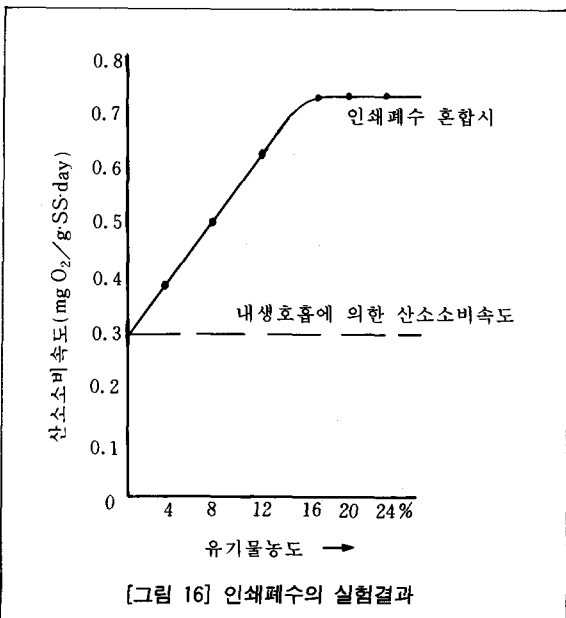
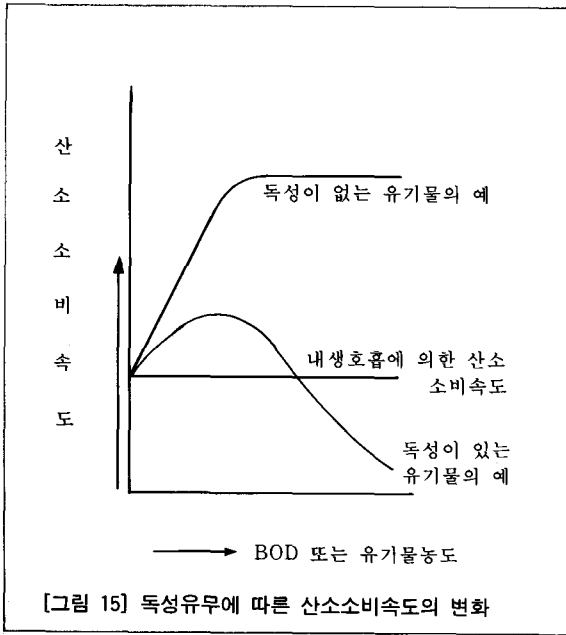
[그림 14]
인쇄폐수 20%
혼합시 O₂ UR
측정도

$O_2(\text{ppm/h}) = 8 \times 60 / 6 = 80 \text{ppm}$

MLSS = 2600mg/l

$O_2 \text{ UR} = 80 / 2600 \times 24 = 0.738$

독성유무에 따른 산소소비속도의 변화를 그래프로 나타내면 [그림 15]와 같이 나타나며 1차 인쇄폐수 화학적처리수의 실험결과는 [그림 16]과 같다.



4. 인쇄폐수 화학적처리수와 오수합병처리 실험

활성슬러지의 산소소비속도 측정에 의한 독성유무 실험결과 [그림 16]에서와 같이 인쇄폐수 화학적처리수와 활성슬러지 혼합시 독성이 없는 것으로 판단됨에 따라 인쇄폐수와 오수의 발생비율을 감안하여 모형처리시설을 제작, 혼합처리 실험을 실시한 결과 이상이 없이 처리되어 현장적용 실험을 실시하였다.

(가) 실험기간 : 1989. 10. 20. ~ 1989. 12. 23.

(나) 시료채취방법

인쇄폐수 및 재판폐수를 화학적처리후 시료와 3종의 폐수를 합병처리후 시료 및 최종방류수의 시료를 채취함.

(다) 분석방법

폐수 배출허용기준 항목을 환경오염 공정시험법에 따라 분석.

(라) 분석기기

- pH meter
- BOD Incubator
- COD 측정용 증탕욕조
- 천평
- UV-Spectro photo meter
- 건조기

(마) 분석결과

오·폐수의 현장적용 실험결과 최종방류수의 평균수질은 [표 7]과 같이 분석되었으며 인쇄폐수에 함유되어 있는 난분해성 유기물질이 미생물의

[표 7] 오·폐수 합병처리 전·후의 수질 (단위 : mg/ℓ)

항목	오·폐수 합병처리전 수질			합병후 수질		최종 방류수 수질		비고
	인쇄폐수	A/A폐수	오수	수질	합병전 오수	합병후방류수		
PH	6.5	7.0	7.2	7.0	6.9	6.0		
BOD	580.	-	240.	250.	47.	13.		
COD	900.	27.	217.	225.	53.	17.		
SS	35.	25.	105.	98.	25.	20.		
N-Hexane	24.	4.	15.	15.	2.1	1.		
Cu	0.4	0.3	-	0.02	-	ND		
CN	ND	ND	-	ND	-	ND		
Cr	0.2	0.2	-	0.01	-	ND		
Cr ⁶⁺	ND	ND	-	ND	-	ND		
Pb	ND	0.02	-	ND	-	ND		
Zn	ND	0.6	-	0.04	-	ND		
Cd	ND	ND	-	ND	-	ND		
Hg	ND	ND	-	ND	-	ND		

분해 및 흡착작용에 의해 처리가 되는 것으로 확인 되었다.

IV. 결과 및 고찰

1. 배출오염물질 부하량 계산

1-1. 기존 공정의 일일 배출오염물질 총 부하량

• 오·폐수 평균 배출량 : $300\text{m}^3/\text{Day}$

• BOD 47 mg/1

• COD 53 mg/1

-BOD 부하량 : $47\text{ mg/1} \times 10^{-3} \times 300\text{ m}^3/\text{Day} =$

14.1 kg / Day

-COD 부하량 : $53\text{ mg/1} \times 10^{-3} \times 300\text{ m}^3/\text{Day} =$

15.9 kg / Day.

1-2. 변경공정의 일일 배출오염물질 총 부하량

• 오·폐수 평균 배출량 : $300\text{ m}^3/\text{Day}$

• BOD 18 mg/1

• COD 17 mg/1

-BOD 부하량 : $18\text{ mg/1} \times 10^{-3} \times 300\text{ m}^3/\text{Day} =$

5.4 kg / Day

-COD 부하량 : $17\text{ mg/1} \times 10^{-3} \times 300\text{ m}^3/\text{Day} =$

5.1 kg / Day.

이와같이 변경후 일일 배출오염물질 총 부하량이 1/3로 감소되었다.

2. 실험대상 시료의 평균 수질은 BOD 12,000. mg/1, COD 8,600 mg/1, SS 975 mg/1로 강알카리성. 고농도의 난분해성 유기물을 함유한 폐수호 1차 화학적처리에 의해 BOD 580 mg/1, COD 900mg/1, SS 40 mg/1 정도의 처리가 가능한 것으로 판단 되었으며

3. 현 인쇄폐수 1차 화학적 처리후 미생물 처리 시설 검토결과

• 1차 화학적 처리수의 미생물 배양에 필요한 영양상태 결핍으로 비료, 인산 소요량이 증가되고.

• 불균일한 폐수발생 및 격주, 연휴 근무제에 따른 인쇄포기조내 체류시간, SRT, MLSS, F/M비 등의 유지곤란.

• 폐수 및 오수의 포기시설 2중관리에 따른 전력, 약품, 인건비 등의 비용증대.

• 산화제(클로르칼키<유효염소 60%), O_3 15 ppm)를 투입하여 COD 성분을 제거하고자 하였

환경관리인. 1991. 9

으나 50% 이상 제거되지 않았고.

• 1990. 10. 1. 부터 배출허용기준 “가지역”에서 “청정지역”으로 강화되는 기준이내 처리가 곤란.

• 회석수를 사용하여 처리코자 하였으나 폐수량이 10배이상 증가하고 실질적인 오염물질 감소 효과를 기대할 수 없었다.

4. 시설 검토결과 이를 개선하고자 활성슬러지의 산소소비측정에 의한 독성유무 실험결과 오·폐수 합병처리에 의한 미생물처리가 가능할 것으로 판단되었으며,

5. [표 3] 도표와 같이 인쇄·제판 처리수의 수질로 보아 생물학적처리에 대한 저해물질 한계농도이하로 오염물질 제거가 가능하고,

6. 현장적용 실험결과 포기조내 MLSS 1700~2200 mg/1, SVI 100~150, F/M비 0.15~0.3, 용존산소 1.0~2.0 mg/1를 유지할 경우 양호한 수질을 얻을 수 있었으며

7. 생활오수 단독 처리시 BOD, COD가 각각 45~55 mg/1의 배출수 농도가 합병 처리시 BOD, COD 공히 20 mg/1이하의 수질을 얻을수 있었고,

8. 1990. 10. 1. 부터 강화되는 “청정지역”배출허용기준에 대비하여 환경처 기술감리단의 기술검토를 의뢰하여 “적합” 판정을 받았으며,

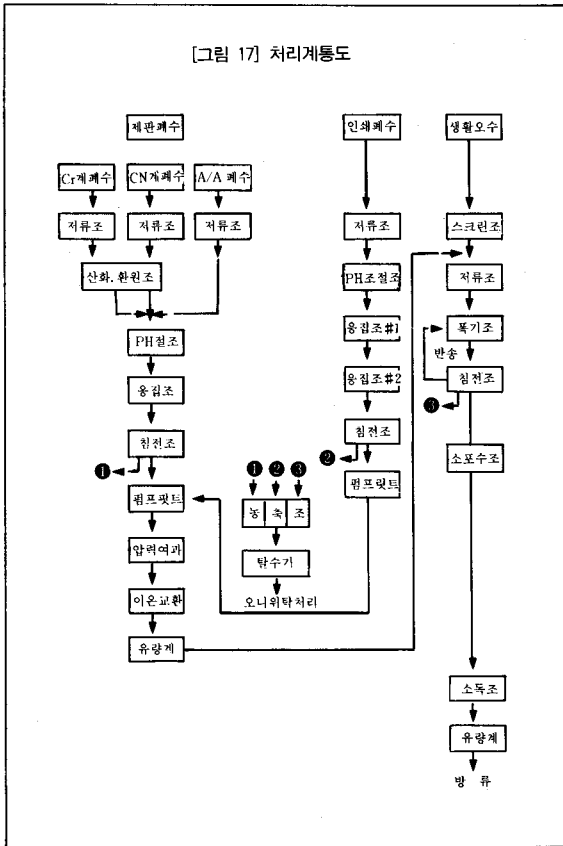
9. 오·폐수 합병처리에 따라 인건비, 전력비 및 약품비의 절감이 연간 약 2,500만원이 기대되며,

10. 이에 따른 오·폐수 처리시설의 공정변경 처리계통은 [그림 17]과 같다.

V. 결론

본 논문은 1988. 10. 이후 부터 착수, 연구 하였으며 환경처 고시 제 90-15호(90. 7. 19)에 의한 대청호 상류의 “수질보전 특별대책지역”으로 강화된 배출허용기준 적용에 대비하여 90. 5. 15. 오·폐수합병에 대한 기술감리를 환경처 기술감리단에 의뢰하여 90. 7. 30. “적합” 통보를 받아 90. 9. 4. 변경허가를 취득하였으며 방지시설 검사단계를 남겨놓고 있다. 따라서 인쇄잉크폐수에 함유한 난분해성 유기물 처리에 매우 어려움을 겪어왔던 우리장은 오·폐수 합병처리 실험결과 다음과 같은

[그림 17] 처리계통도



결론을 얻었다.

1. 난분해성 인쇄잉크폐수의 단독적인 미생물 처리는 불가능하며,
2. 인쇄잉크폐수 1차 화학적처리수가 활성화된 미생물에 미치는 독성유무 실험결과 독성이 없는 것으로 판단되었고,

3. 오·폐수 합병처리 현장적용 실험결과 미생물에 의해 난분해성 유기물이 분해 및 흡착되어 처리되었으며,
4. 오·폐수 합병처리로 투자시설비 및 운영비 절감을 하였고,
5. “청정지역” 배출허용기준 이내로 처리가 가능한 수질향상을 기하므로써 광역 상수원의 수질 보전에 일익을 담당하였다. ◻

VII. 참고문헌(REFERENCES)

1. 김동민, 김수생, “수질오염방지기술 폐수처리” 산업공해연구소(1980)
2. 최의소, 조광명, “환경공학” 청문각(1981)
3. 양병수, “용수 및 폐수처리” 도서출판 동화기술(1988)
4. 이민희, “환경오염공해공정시험법(수질분야)”신광출판사(1986)
5. 오영민, 김종제, “현장실무자를 위한 활성슬러지법” 도서출판 동화기술(1981)
6. 권숙표, 김원만, 라상기, “환경공학” 보성출판사(1979)
7. Mckinney R.E. “Biological Flocculation” Biological Treatment of Sew-age and Industrial Wastes. Reinholding Pub. CO. (1956)
8. Sawyer C.N. “Chemistry for Sanitary Engineers” McGraw-Hill Book CO., Inc. (1960)
9. Parsons W.A., “Chemistry Treatment of Sewage and Industrial Wastes”, National Lime Association (1965)

환경관리인의 적극적인 참여를 바랍니다!

환경인회관건립은 일선에 근무하는 모든 관리인과 관·산·학에 종사하는 진정, 우리의 환경을 아끼고 사랑하는 환경인을 위한 대역사업입니다.

환경관계 모든 자료와 실상을 한눈에 살펴볼 수 있는 환경인회관건립에 현장에서 환경보전을 몸소 실천하는 환경관리인들의 작은 정성이 하나, 둘 모여질 때, 우리 모두의 지대한 소원은 반드시 이루어질 것입니다.

환경인회관 기금모금에 환경관리인의 많은 동참이 있으시길 바랍니다.