

Respirometry를 이용한 석유화학폐수의 독성평가

이 우 범 · 추 진 옥

여수대학교 건설·환경공학부

The Toxicity Assessment of Petrochemical Wastewater Using Respirometry

Woo Bum Lee · Jin Wook Chu

Division of Civil and Environmental Engineering, Yosu National University

ABSTRACT

A respirometry study were conducted to assess the effects of inhibition on the biological treatability of petrochemical wastewater from influent of harzardous wastewater.

The constituents of wastewater to inhibit biological reaction were unbalance of nutrients and high sulfate concentration. From the results of respirometry, the critical F/M ratio was 0.055 d^{-1} for the biological inhibition effect, the kinetics of petrochemical wastewater were significantly different from those of municipal wastewater, and the optimum mixing ratio of normal and harzardous wastewater was 10%.

Key Words : Toxicity, Petrochemical, Respirometry

1. 서 론

1998년 현재 여천국가석유화학단지내 정상 가동되고 있고 폐수 발생 업체수는 66개로 폐수 처리를 위한 설계 용량은 총 $176,313 \text{ m}^3/\text{일}$ 이며 폐수 방류량은 약 $76,104 \text{ m}^3/\text{일}$ 인 것으로 보고되었다. 장래에는 광양만권역의 종합적인 수질 관리를 위하여 엄격한 방류수 수질기준의 설정이 요구되는데 이러한 기준을 만족시키고 경제적인 폐수처리를 하고자 하려면 기존의 시설을 보다 기술 집약적으로 개선하여야 하고 이와 함께 처리 경비를 절감

하기 위한 처리 공정의 최적화와 자동제어기술들이 개발 보급되어야 하며, 이 경우 처리 경비의 20~50%를 절감시킬 수 있을 것으로 예측된다.

석유화학공장에서 발생하는 폐수는 석유화학제품의 생산특성에 따라 폐수성상이 매우 다양할 뿐 아니라, 제품생산공정별로 생물학적 반응에 저해작용을 일으키는 악성폐수등이 불규칙적으로 발생되고 있다.

이러한 폐수의 효율적처리를 위하여서는 각각의 공정에서 발생하는 폐수에 대한 특성을 분석하여 파악하여야 하고 처리장 유입수의 적정 혼합비 등

에 대한 운영지침을 설정할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 호흡률측정기(Respirometer)를 이용하여 석유화학공장의 공정별로 발생하는 폐수에 대하여 독성영향을 파악(Toxicity Assessment)하고자하였으며, 동력학적 계수(kinetics)를 결정하여 석유화학공장 폐수의 적정 관리방안에 대한 기초자료를 획득하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 석유화학공장폐수의 특성실험

석유화학공장폐수의 특성을 파악하고자 발생량이 많으면서 생물반응에 저해성을 지닌 NCC Caustic Tank에서 발생하는 폐수(No. 3)와 유기물 함량이 높은 DS B/D폐수(No. 2)와 그리고 종합폐수(No. 1)로 구분하여 6회에 걸쳐 유기물질(BOD, CODcr), 질소(TKN, $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$), 인($\text{PO}_4\text{-P}$, T-P), 그리고 VOCs등을 분석하였는데, 분석방법은 APHA(1995)에서 제시한 Standard Methods에 준하였다.

2.2 호흡률 측정(Respirometry)

2.2.1 실험장치

공정별로 발생하는 폐수에 대한 독성영향과 각종의 동력학적 계수를 결정하기 위하여 Respirometer를 이용하였으며 장치 개요도는 Fig. 1과 같다. 모든 실험은 20°C 항온실에서 수행되었다.

2.2.2 실험방법

BOD 실험에 필요한 회석수로 세척된 활성슬러지에 폐수의 주입량을 각각 다르게 하여 각각 다른 F/M비 조건($0.007 - 0.406 \text{ d}^{-1}$)을 만든 후, 초기 혼합 폐수의 COD와 MLVSS농도를 측정하고 20°C의 항온실에서 약 420시간 이상 운전하여 Computer system을 이용하여 산소의 섭취율을 자동으로 기록하게 하였다.

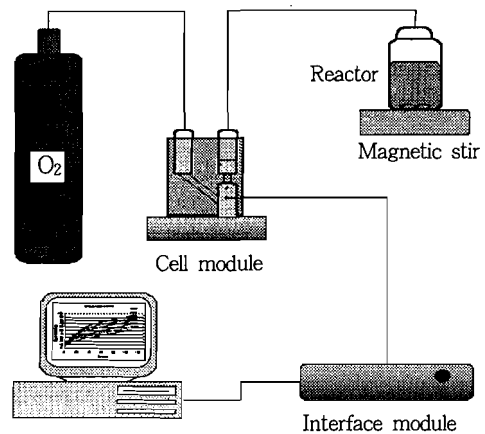


Fig. 1 Electrolytic respirometer to determine kinetics.

3. 결과 및 고찰

3.1 석유화학폐수의 특성

다음 Table 1은 L-석유화학공장에서 공정별 발생하는 폐수의 특성과 발생량을 나타내고 있다.

본 연구에서는 폐수의 전체 발생량의 74%를 차지하며 COD, T-N 그리고 Phenolics가 많이 함유되어 있는 NCC Spent공정폐수(No. 3), NCC DS Blowdown폐수(No. 2)를 주요 연구대상폐수로 하였으며, 종합폐수(No. 1)에 대하여서도 그 특성을 파악하여 Table 2에 정리하였다.

종합폐수인 No. 1의 경우, CODcr 761.4 mg/l , BOD 315 mg/l , TKN 78.9 mg/l 그리고 T-P가 0.40 mg/l 로 각각 측정되었으며 BOD : N : P로 나타내면 $787 : 197 : 1$ 이다. Eckenfelder(1956) 등은 BOD : N : P를 $100 : 5 : 1$ 로 제안하고 있으며, Sherrad(1976)등은 3일 이상의 SRT에서는 미생물의 유지대사에 필요한 탄소원의 비율이 증가한 반면, 질소와 인의 요구량이 저하하고 SRT=20일에서는 BOD : N : P = $200 : 5 : 1$ 의 영양염류가 필요하다고 보고하였다. 폐수중에 영양분이 불충분하면 유기물질이 슬러지나 CO_2 로의 불완전한 전환이 이루어져 유기물질의 제거율이 나쁠 뿐만 아

Table 1. Flow Rates of Petrochemical Wastewater from Various Process

Sample Point	pH	COD _{Mn}	SS	Phenol	Oil	Total Nitrogen	Flow fraction(%)
HEPE Pond	6.4~6.7	149~246	161~596	0.1~0.3	49.2~48.4	1~2	13.16
BD	9.9~10.1	2,393~3,491	2~10	0.5~0.3	5.2~12.4	301~294	2.02
BD/DPG Pond	6.8~6.7	10~20	4~6	0.1~0.2	0.5~0.8	3~11	1.77
BTX Pond	6.4~6.6	62~65	2~4	1.2~1.3	0.4~0.9	2~3	0.55
Tankage Pond	6.5~7.3	354~238	50~65	22.0~9.1	2.9~13.8	189~64	1.00
NCC Chemical	7.1~10.4	449~480	29~54	14.2~15.2	18.9~35.1	90~118	1.70
NCC Oily Pond	6.9~7.1	207~199	16~21	33.0~21.2	12.4~13.0	13~14	5.64
NCC Spent Tank	4.4~7.2	4,280~1,857	31~61	106.0~99.7	4.7~11.1	3~4	35.69
NCC DS B/D	8.8~9.0	455~484	1~2	11.3~14.2	1.3~1.6	333~432	38.47

Table 2. Analytical Results of Petrochemical Wastewater

Items	Unit	No. 1	No. 2	No. 3
pH		7.3	9.0	7.3
Alkalinity	mg/ℓ as CaCO ₃	205.0	-	-
TCOD	mg/ℓ as COD _{cr}	761.4	335.0	1067.0
SCOD	mg/ℓ as COD _{cr}	567.0	334.8	998.0
BOD	mg/ℓ	315.0		
SS	mg/ℓ	236.0	0.0	4.0
VSS	mg/ℓ	122.8	0.0	0.2
TKN	mg/ℓ	78.9	-	81.2
NH ₄ -N	mg/ℓ	13.959	0.705	0.855
NO ₂ -N	mg/ℓ	0.006	-	0.035
NO ₃ -N	mg/ℓ	2.717	0.167	0.778
T-P	mg/ℓ	0.406	0.013	1.242
PO ₄ -P	mg/ℓ	0.170	0.012	0.943
SO ₄ ²⁻ -S	mg/ℓ	6,227.5	26.3	62,069.3
salinity	%	0.55	0.0	2.6

나라 활성슬러지 중에서 사상성 미생물이 우점종하여 Bulking현상이 발생할 가능성이 높으며, 특히 인이 부족할 경우 슬러지가 점질화되어 침전성이 나빠지며 탈수성이 나빠진다.

No. 1폐수의 경우는 BOD에 비하여 TKN의 함량이 높은 반면, T-P의 함량이 매우 낮은 값으로 나타나 인의 보충이 필요할 것으로 생각된다.

또한 석유화학폐수의 활성슬러지공정에 저해작용을 일으킬 수 있는 성분으로는 황산염형태의 황인데 No. 1폐수의 경우 6,227.5mg/ℓ로 측정 분석되었다. 황산염형태의 황에 의하여 활성슬러지공정에 저해작용을 미칠 수 있는 한계농도가 5~25mg/ℓ, 질산화작용에 방해작용을 하는 황의 농도를 500mg/ℓ로 알려져 있는데^{(4),(5)}, No. 1폐수의 경우는 상당한

저해작용을 받을 것으로 예상된다.

No. 2폐수의 경우는 영양분의 불균형과 황산염 형태의 황에 의하여 저해작용을 받을 것으로 보이며, No. 3폐수의 경우는 석유화학폐수 중에서도 악성 폐수로 알려져 있으며, 고농도의 유기물을 함유하고 있으며 황산염형태의 황이 62,069mg/l인 것으로 나타나 이에 대한 저해작용이 심각할 것으로 보인다.

Table 3은 No. 1폐수에 대한 VOCs의 측정결과를 나타낸 것이다. 石田(1984)에 의하면 Phenol과 Xylene의 저해한계농도를 각각 250mg/l, 4600mg/l 이하로 보고하였는데, 본 연구대상 폐수의 경우, 이러한 VOCs에 대한 저해작용은 미미할 것으로 보인다.

3.2 호흡률 측정결과

Fig. 2 는 석유화학공장의 종합폐수(No. 1)를 채취하여 F/M비를 0.008-0.076 d⁻¹의 조건으로 맞추고 시간에 따른 산소소비율(OUR)을 측정하여 누적한 결과를 보이고 있으며 Fig. 3은 종합폐수(No. 1)를 내생호흡률을 고려하여 나타내었다. 그림에서 F/M비가 0.055 d⁻¹ 이상에서 4시간 이전에는 생

물학적 반응이 거의 발생하지 않았으며, 10시간 이전에는 약간의 지체현상을 보이고 있으며, 이러한 석유화학폐수의 처리에 적절한 F/M비는 최소한 0.055 d⁻¹이하로 생각된다.

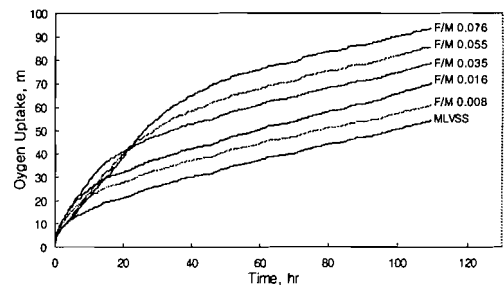


Fig. 2 Oxygen uptake curve according to F/M ratios(No. 1).

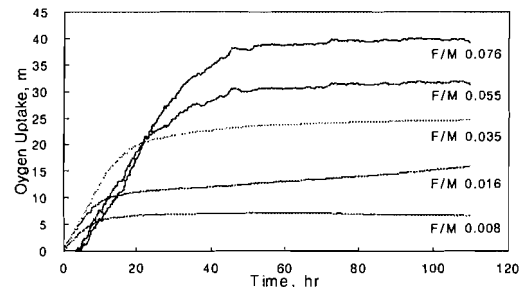


Fig. 3 Oxygen uptake curve according to F/M ratios(No. 1).

Table 3. Analytical Results of VOCs in Petrochemical Wastewater

VOCs	Conc. (ppb)	VOCs	Conc. (ppb)	VOCs	Conc. (ppb)
Vinyl chloride	57.9	Toluene	35.1	1,2,4-Trimethylbenzene	2.9
1,1-Dichloroethylene	4.6	1,2-Dibromomethane	19.4	1,3,5-Trimethylbenzene	11.8
trans-1,2-Dichloroethene	10.0	Tetrachloroethylene	7.3	sec-Butylbenzene	41.3
cis-1,2-Dichloroethene	2.8	Chlorobenzene	1.35	1,4-dichlorobenzene	6.7
Bromochloromethane	21.3	Ethylbenzene	13.2	p-Isopropylbenzene	35.5
Chloroform	2.7	m,p-xylene	14.1	1,2-Dibromo-3-chloropropane	60.9
1,2-Dichloroethane	7.4	o-xylene	151	p-Isopropyltoluene	344.7
1,1,1-Trichloroethane	11.2	Styrene	401.6	1,3-Dichlorotoluene	91.6
1,3-Dichloropropane	4.4	Isopropylbenzene	1.3	n-Butylbenzene	19.3
Carbontetrachloride	1199.8	Bromobenzene	2.9	1,2,4-Trichlorobenzene	213.8
Benzene	2.0	2-Chlorobenzene	14.9	tert-Butylbenzene	4.7
Bromoform	58.2	n-propylbenzene	2.3		

3.3 각종 동력학적 상수의 결정

생물학적 제거 공정의 최적 설계에 필요한 중요한 동역학적인자는 Y , k_d , K_s , S^* , μ^* , K_i , μ_{max} 등이다.

3.3.1 동력학 방정식

세포생산계수 Y 는 생물학적 동력학 모델에 사용되는 가장 중요한 인자 중의 하나로 제거된 기질 당 생산된 생체량이다. 내생호흡률 k_d 는 내생 호흡 때문에 기인한 생체량의 손실량을 나타낸다. 세포생산계수와 내생호흡률은 폐활성슬러지의 생산의 예측에 상당히 중요하다.

소비된 기질과 생성된 미생물 사이의 양론학적인 관계는 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} - k_d X \quad (1)$$

여기서

X = MLVSS 농도, mg/L

t = 반응시간, day

S = 기질농도, mg/L

Y = 세포생산계수

k_d : 감소계수, day⁻¹

위 식을 X 로 나누면

$$\frac{dX}{Xdt} = Y \frac{dS}{Xdt} - k_d \quad (2)$$

위 식은 유한 시간과 질량에 근거하여 표현될 수 있다:

$$\frac{\Delta X}{X \Delta t} = Y \frac{\Delta S}{X \Delta t} - k_d \quad (3)$$

여기서,

$$\frac{\Delta X}{X \Delta t} : \text{단위시간당 세포의 질량, 1/day}$$

$$\frac{\Delta S}{X \Delta t} : \text{기질 소비율}(U), 1/\text{day},$$

$$\left(\frac{\Delta X}{\Delta t} \right) : \mu \text{로 표현된다.}$$

따라서 미생물의 성장률은 다음과 같다:

$$\mu = Y \times U - k_d \quad (4)$$

3.3.2 동력학계수의 결정

세포의 생산계수나 내생 호흡률은 재래식 방법에 의해서 구하기가 매우 어렵다. k_d 는 data point에 상당히 민감하기 때문에 회분식 반응기에 의하여 k_d 값을 결정하기는 어렵다. 그러나 Respirometer를 이용하여 쉽게 구할 수 있다. 이들 인자는 활성슬러지의 생산에 영향을 주나 유출수의 수질에는 영향을 주지 않는다.

Gaudy 등(1992)과 Milenko(1993)는 산소호흡률 측정장치로부터 얻은 시간에 따른 누적 산소 소비율을 이용하여 다음과 같이 반응조내의 생체량의 증가량을 계산할 수 있다고 하였다.

$$X_t = X_o + \frac{O_2 \text{ uptake}}{1/Y - f_{cv}} \quad (7)$$

여기서

O_2 Uptake : 생체량에 의해 소비된 산소, mg/L

X_t : 각 반응조 셀과 시간 t 에서 혼합 용액 VSS 농도, mg/L

X_o : 각 반응조 셀과 시간 0에서 혼합 용액 VSS 농도, mg/L

f_{cv} : 1.42~1.48 mg COD/mg VSS

위 식을 이용하면 시간에 따른 생체량을 간접적으로 측정할 수 있으며, 여기서 측정된 생체량으로부터 다음식을 이용하여 비성장률(μ)을 계산할 수 있다.

$$\mu = \frac{\log_e(X_2 - X_1)}{(t_2 - t_1)} \quad (8)$$

Electrolytic Respirometer를 이용하여 non-inhibitory 폐수에 대하여 $\mu_{\max}$ 와 K_s 값을 결정하는데는 Monod 식을 사용하여 쉽게 구할 수 있으며 Monod 식은 식(9)와 같이 표현 할 수 있다. 만약 폐수가 방해 작용을 일으키는 물질을 함유하고 있다면 Monod 식 보다는 Haldane 식을 사용하여야 하며 Haldane 식은 식(10)과 같다. Monod 식 및 Haldane 식은 실험 폐수 적용에 적합하며 생물 동역학 상수 값이 활성슬러지 처리 운전 예측값과 거의 일치하기 때문에 모델링에 적절하게 이용되고 있다¹²⁾.

$\mu_{\max}$ 와 K_s 를 결정하기 위해서 사용된 μ 와 S 의 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \quad (9)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{S + K_s + S^2/K_i} \quad (10)$$

계산된 $\mu_{\max}$, K_s , k_d , K_i , S^* , μ^* 값을 Table 4에 일반적인 도시 하수의 동역학적 계수와 비교하여 나타내었는데 최대성장속도($\mu_{\max}$)값이 일반 도시 하수에 비하여 상당히 낮은 값을 나타내었으며 감소 계수(k_d)는 0.12 d^{-1} 로서 석유화학폐수 중에 존재하는 저해물질에 의해서 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Table 4. Determination of Kinetics in Petrochemical Wastewater(No. 1)

Kinetics	Unit	Municipal Wastewater ¹⁾	Petrochemical Wastewater	비 고
$\mu_{\max}$	d^{-1}	2~10	0.200	
K_s	mg/L BOD ₅	25~100	-	
	mg/L COD	15~70	400	
k_d	d^{-1}	0.025~0.075	0.12	
μ^*	d^{-1}	-	0.017	
K_i	mg/ ℓ	-	13	
S^*	mg/L COD	-	72	

* Inhibition constant, K_i , in mg/ ℓ , a shaping factor that accounts for the peak and decrease in μ for increasing concentrations of S in the Haldane equation for

growth on toxic or inhibitory substrates.

- * Critical substrate concentration, S^* , in mg/ ℓ . The concentration of an inhibitory substrate at which the peak in a plot of μ versus S occurs according to the Haldane equation
- * Critical specific growth rate, μ^* , in time^{-1} . The highest or peak specific growth rate attainable for growth on atoxic or inhibitory substrate according to the Haldane equation

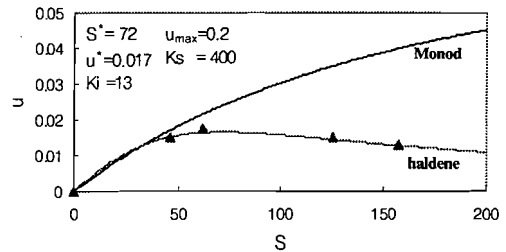


Fig. 4 Determination of half-velocity constant and maximum specific growth rate.

3.4 악성 폐수의 적정 혼합비의 산정

다음 Fig. 5와 Fig. 6은 NCC Blow down 폐수와 NCC공정의 Caustic Tank에서 발생하는 폐수의 산소소비곡선을 나타낸 것이다. NCC Blowdown 폐수의 경우, 40% 이상 주입시 반응초기에 약간의 반응 저해 작용을 나타내기 시작했으며 혼합물이 높아질수록 반응 저해 작용의 정도 커짐을 알 수가 있다. 30% 이하에서는 특이한 양상은 보이지 않았다. Caustic Tank의 경우, 10% 이하 주입시 저해 작용이 거의 없었으며, 20% 주입시 반응초기부터 저해 작용을 보이기 시작하여 약 90시간 전후에서 회복되기 시작하여 120시간 전후에서 거의 회복되었으며, 30% 주입시 반응초기부터 저해 작용을 보이기 시작하여 150시간 전후에서 회복되기 시작하여 180시간 전후에서 거의 회복되었다. 그리고 40% 주입시 반응초기부터 저해 작용을 보이기 시작하여 220시간 전후에서 회복되기 시작하여 330시간 전후에서 거의 회복되었으나 완전히 회복되지는 않은 것으로 보인다.

이상의 결과와 폐수의 성상분석을 비교 검토하

여 볼 때, NCC Blowdown 폐수는 활성슬러지에 의한 생물학적 분해작용에 별다른 저해작용을 나타내지 않고 있음을 알 수 있으며, 종합폐수의 경우는 20% 이상 주입하였을 경우 저해작용을 나타냄을 알 수 있으며, 이러한 원인으로서는 폐수 내에 포함된 황산화물(Sulfate)에 의한 것으로 생각된다. 따라서, No. 3의 경우는 10%이상 혼합이 되지 않도록 하는 조치가 강구되어야 하며 이러한 조건이 어렵다면, 전처리방법이 강구되어야 할 것이다.

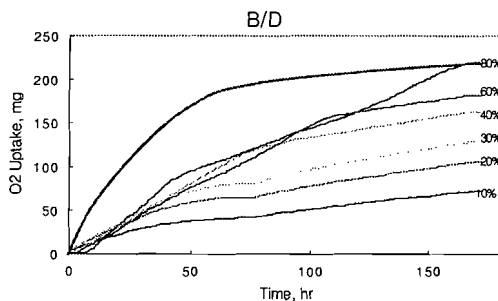


Fig. 5 Accumulated oxygen uptake with various mixing ratios(No. 2).

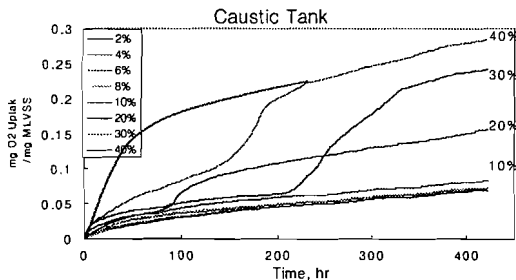


Fig. 6 Accumulated oxygen uptake with various mixing ratios(No. 3).

4. 결 론

석유화학폐수의 생물학적처리에 필요한 기초인자와 저해 작용에 관한 실험 내용을 요약하면 다음과 같다.

폐수처리장에 유입되는 폐수의 성상 중, 생물학

적처리에 지장을 줄 수 있는 부분은 영양분의 불균형과 고농도의 황산염 형태의 황성분이다. 질소농도는 과잉으로 존재하며 저 농도의 인의 함량은 미생물의 성장에 방해를 줄 수 있을 정도이기 때문에 적당량의 인의 공급이 요구된다. 황산염 형태의 황의 농도는 6,228mg/ℓ로서 생물학적 반응에 직접적인 저해 작용을 일으킬 수 있을 것으로 나타났다.

호흡률 측정 결과를 종합하여보면, 폐수처리장에 유입되는 종합폐수의 경우, F/M비를 0.055 d⁻¹ 이하로 유지하는 것이 생물학적 저해 작용을 적게 받는 것으로 나타났다.

석유화학폐수의 동력학적 계수는 일반 도시 하수의 그것과는 아주 상이하게 나타났는데, 석유화학폐수 중에 존재하는 각종의 저해 물질에 의한 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

No. 3폐수가 처리장에 유입될 경우, 10% 이하로 혼합시킴으로써 처리장의 생물학적 저해 작용을 감소시킬 수 있으며 Caustic Tank 폐수의 호흡률을 측정한 결과 반응 초기부터 저해 작용을 보이기 시작하였으며 회복하는데 필요한 시간은 주입률에 따라 120시간에서 220시간까지 장시간이 소요되었다.

참 고 문 헌

- 1) APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 19th Ed., American Public Health Association, Washington, D.C.(1995).
- 2) Echenfelder, Jr., Weston, R.F., "Kinetics of Biological Oxidation in Biological Treatment of Sewage and Industrial Waste", Reinhold Pub. Corp. vol.1, pp.18~34(1956).
- 3) Sherrad, J.H., Schroeder, E.D., "Stoichiometry of Industrial Biological Wastewater Treatment", J. of WPCF, 48(4), 742(1976).

- 4) 石田 洪一, "생물처리에 대한 저해물질의 한계 농도", 현장실무자를 위한 활성슬러지법, 오염지역, 동화기술, p.83(1984).
- 5) Park, J., K., Wang, J., "Watewater Characterization for Evaluation of Biological Phosphorus Removal", Research Report 174 of DNR, Wisconsin, pp.3~4(1997).
- 6) Alberstone, O.E. "Is CBOD₅ Test Visable for Raw and Settled Wastewater?", Journal of Environmental Engineering, ASCE, 121(7), 515~520(1995).
- 7) Orhon, D., Yildiz, G., Ubay, E., Sozen, S., "Respirometric Evaluation of the Biodegradability of Confectionary Wastewater", Water science and Technology, 32(12), 11~19(1995).
- 8) Ekarna, G.A., Wentzel, M.C., Marais, G.V.R., "Evaluation of Biochemical Models for Biological Excess Phosphorous Removal", Water Science and Technology, 23(4-6), 567~76(1991).
- 9) Henze, M. et al., "Activated Sludge Model No. 2", Scientific and Technical Report No.3, IAWQ.(1996)
- 10) Spanjers, H., Vanrolleghem, P.A., Olsson, G., Dold, P.L., "Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Princoples", Scientific and Technical Report No.7, IAWQ, pp.7~12 (1998).
- 11) Gaudy, A.F., Rozich, A.F. "Design and Operation of Activated Sludge Process Using Respirometry", Lewis Publishers, pp.77~96 (1992).
- 12) Milenko, R., "Respirometry of Activated Sludge", Technomic Publishing Company, pp.15~31 (1993).