

## 수처리

<KEITI 중국사무소 차목승 연구원>

### 고농도 유기물 오수의 COD 제거에 영향을 미치는 요소

#### ▶ 개요

심각한 수질오염은 중국이 직면한 중요한 환경문제 중 하나이다. 중국에서 배출되는 주요 오수는 전체 배출량의 70% 이상을 차지하는 공업오수이다. 또한 대부분의 공업오수는 고농도 유기물(有机物) 오수이며, COD 함량도 2,000mg/ℓ 이상으로 높다. 특히, 오수의 COD 함량은 배출표준 부합 여부를 판단하는 중요한 지표 중 하나로, COD 함량이 높을수록 유기물 오수의 오염이 심각한 것을 의미한다. 만약 오수의 COD 함량이 효과적으로 처리되지 않은 채 수체(水体)<sup>1)</sup>로 유입되면, 수체에 존재하는 슬러지에 흡착되어 퇴적한다. 이렇게 흡착된 슬러지는 수중식물이나 동물에게 독성작용(toxic action, 毒害作用)<sup>2)</sup>을 일으키고 사람이 그 식물이나 동물에 있는 유독성 물질을 섭취하게 되면 질병을 유발할 수 있기 때문에 반드시 고농도 유기물 오수를 효과적으로 처리하는 것이 매우 중요하다.

고농도 유기물 오수 처리는 난이도가 높고, 공정에 대한 요구가 비교적 엄격하기 때문에 전 세계 환경보호 연구 분야에서 난제 중 하나이다. 일부 공장에서는 고농도 유기물 오수를 처리하기 위해 기존의 오수처리 공정을 개조하거나 전처리, 중간처리 단계를 확대하여 COD 함량을 제거하고 있다. 그중, 연속회분식반응조공법(SBR)<sup>3)</sup>을 사용하여 COD 함량을 저감시키고 있으며, SBR은 일차식 활성 슬러지법으로 공정이 단순하고 내충격성(耐冲击性)이 강해 부하가 높은 특징이 있지만, 현재 중국에서는 SBR을 통한 고농도 유기물 오수 처리가 상대적으로 적은 편이다. 따라서 본 기술동향은 SBR 반응기를 통해 고농도 유기물 오수를 처리하는 방식으로 서로 다른 폭기시간과 폭기량에 따른 COD 제거효과를 실험을 통해 알아보하고자 한다.

#### ▶ 실험준비 및 방법

1) (실험준비) 동 실험을 진행 위해 원수와 슬러지 배양이 필요하다.

① (원수 수질) 고농도 유기물 오수에 대하기한 COD 함량을 측정하였으며, 각 농도별 측정 결과는 <표1>과 같다.

<표1. 오수의 농도별 COD 함량>

농도(mg/ℓ)	200	400	1,000	2,000	4,000
COD(mg/ℓ)	123.5	215.3	558.7	1,124.5	2,243.3

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

1) 수체(水体) : 물의 집합체로 <중국대백과사전>에 따르면, 수체는 강, 호수, 바다, 지하수, 빙하 등의 총칭이다.(바이두 백과 발췌·번역, 2020.8.18.)  
 2) 독성작용(toxic action, 毒害作用) : 독성이 발휘되는 작용이다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.8.18.)  
 3) 연속회분식반응조 공법(SBR, Sequencing Batch Reactor) : 단일 반응조에서 오수의 유입 및 처리수의 유출이 일어나는 공정으로 정해진 시간의 배열에 따라 각 단위공정이 연속적으로 일어난다.(제주특별자치도 상하수도본부 홈페이지 발췌, 2020.8.13.)

동 실험은 공업오수와 유사한 조건으로 진행하기 위해 유기물 오수 농도 4,600mg/ℓ, COD 함량 2,500mg/ℓ을 유지하였고, 이때, 오수에 있는 기타 미량(微量) 원소(元素)의 농도는 <표2>와 같다. 측정결과 암모니아 질소 110~130mg/ℓ, 총인(TP, 总磷) 25~35mg/ℓ으로 나타났으며, 일정량의 탄산수소나트륨(NaHCO<sub>3</sub>) 용액을 추가하여 오수의 pH값을 6~8을 유지하도록 하였다.

<표2. 오수의 기타 미량 원소의 농도>

성분	농도(mg/ℓ)	성분	농도(mg/ℓ)
pH값	6~8	암모니아 질소	110~130
총인(TP)	25~35	요오드화칼륨(KI)	101
인산이수소칼륨(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	13.17	염화칼슘(CaCl <sub>2</sub> )	56
염화암모늄(NH <sub>4</sub> Cl)	458.5	황산마그네슘칠수화물(MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) <sup>4)</sup>	20.6
황산구리오수화물(CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O) <sup>5)</sup>	0.28	-	-

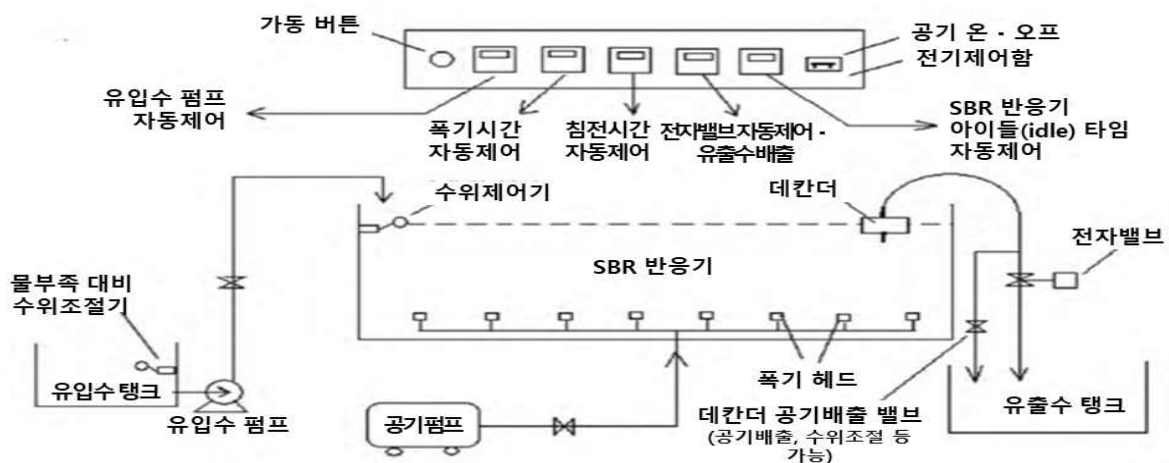
<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

② (슬러지 배양) 활성슬러지는 칠각오수처리장(七格污水处理厂)에서 채취하였으며, 약 2주간 지속적인 폭기를 통해 슬러지를 배양하였고, 황갈색을 띠면 슬러지 배양이 완성된 것으로 간주하며, 슬러지 혼합액의 현탁고형물(MLSS)<sup>6)</sup>은 4,000mg/ℓ이다.

또한 실험을 진행하기 전(前) SBR 반응기를 세척하여 실험 정확도를 높이도록 한다. 세척 후 배양된 슬러지 180g을 채취하여, 유효 용적이 90ℓ인 오수탱크에 투여하고 시스템의 유입수 유량(流量)은 3ℓ/분으로 일정하게 흐르도록 설정한다.

2) (실험방법) 동 실험은 SBR 반응기를 이용하며, 그 공정도는 <그림1>과 같다.

<그림1. 오수처리를 위한 SBR 반응기 공정도>



<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

4) 황산마그네슘칠수화물(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) : 마그네슘의 황산염으로 백색의 결정성 분말이다. 종이의 충전제(充填劑), 매염제(媒染劑) 등 외에 의약품으로 하체에 사용된다. 무수염 외에 많은 함유염이 있으며, 일반적으로 황산마그네슘인 경우 칠수화물을 뜻한다. (네이버 지식백과 발췌, 2020.8.17.)  
 5) 황산구리오수화물(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) : 황산구리는 대부분 오수화물(5H<sub>2</sub>O) 형태로 존재하며, 황산구리 오수화물은 밝은 청색을 띠고 황산구리 무수물은 백색 분말형태이다. (네이버 지식백과 발췌, 2020.8.17.)  
 6) 현탁고형물(MLSS, mixed liquor suspended solid) : 활성 오니법에서 폭기조내 혼합액의 평균 부유물 농도(mg/ℓ)를 뜻하며, 양호한 슬러지 처리하기 위해서는 MLSS를 적절한 범위로 조절할 필요가 있다. 이때, 일반적인 표준 MLSS는 한국 1,500~2,000mg/ℓ, 중국 1,000~4,000mg/ℓ로 차이는 있다. (네이버 지식백과 및 바이두 백과 발췌·번역, 2020.8.13.)

이 설비는 SBR 반응기에 유입수 펌프·폭기시간·침전시간·전자밸브·아이들(idle) 타임)을 자동제어가 가능한 다섯 개의 계량기를 설치하였다. 이 계량기를 통해 가동시간을 설정할 수 있어 시스템 전체에 대한 제어가 용이하다.

SBR 반응기의 유효 용적은 90ℓ이며, 수위제어기까지 도달하면 시스템은 자동으로 유입수가 반응기 안으로 유입되지 않도록 멈춘다. 이때, 수위제어기가 작동되면 폭기 단계가 시작된다. 폭기는 슬러지가 산소와 충분히 반응시키도록 하며, 교반기를 이용하여 혼합액과 반응이 더욱 활성화 되도록 한다. 폭기 단계가 끝난 후, SBR 반응기는 침전 단계로 들어가며, 30분간 정지 상태에서 슬러지와 오수를 원심분리기로 분리시킨다. 침전된 오수는 데칸터(Water decanter, 滲水器)<sup>8)</sup>를 통해 맑은 액체 상태로 배출되며, 이때, SBR 반응기 유출수의 유량은 6ℓ/분으로 설정된다. 반응기에서 유출수 배출이 완료되면 시스템은 아이들 타임 단계로 들어가 교반기를 통해 슬러지 속 미생물이 재활성화 되도록 하며, 아이들 타임은 25분으로 설정된다.

동 실험은 폭기시간과 폭기량에 따른 COD 제거효율을 분석하기 위해 2차에 걸쳐 각각 5회씩 실험을 실시하였다. 두 실험 모두 침전 시간 30분, 유출수 유량 6ℓ/분으로 동일한 조건에서 진행하였다. 1차 실험은 동일한 폭기량(5.5ℓ/분)에서 서로 다른 폭기시간(8시간, 10시간)으로 하였고, 2차 실험은 동일한 폭기시간(10시간)에서 서로 다른 폭기량(5.5ℓ/분, 10ℓ/분)에서 COD 함량을 측정하여 제거율을 분석하였다.

### 3) (분석방법) COD 함량, pH값, 암모니아 질소, 총인의 측정방법은 다음과 같다.

<표3. 분석 및 측정방법>

구분	측정방법
COD 함량	· 급속밀폐촉매소화법(快速密闭催化消解法) <sup>9)</sup>
pH값	· 유리전극법(玻璃电极法) <sup>10)</sup>
암모니아 질소	· 나스시약분광광도법(纳氏试剂分光光度法) <sup>11)</sup>
총인	· 몰리브덴산염분광광도법(钼酸盐分光光度法) <sup>12)</sup>

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

7) 아이들(idle) 타임 : 컴퓨터가 작동 가능한데도 작업을 하지 아니하는 시간. 주로 컴퓨터의 입력·출력을 위한 대기시간을 뜻한다. (네이버 지식백과 발췌, 2020.8.17.)  
 8) 데칸터(Water decanter, 滲水器) : 비교적 고형물이 많은 고액계(固液系)를 분리할 목적으로 사용되는 원심 분리기이다. (네이버 지식백과 발췌, 2020.8.14.)  
 9) 급속밀폐촉매소화법(快速密闭催化消解法) : 중크롬산칼륨(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 일산화황 소화체계의 촉매제인 황산알루미늄칼륨(Aluminium Potassium Sulfate) 등을 첨가한 상태로 밀폐소화 과정은 가압력(加压) 상태로 진행되기 때문에 소화시간이 크게 줄어들게 되며, 이로 인해 소화 후 COD (화학적산소요구량)을 측정하는 대표적인 방법이며, 적정법과 광도법이 있다. (바이두 백과 등 요약정리, 2020.8.18.)  
 10) 유리전극법(玻璃电极法) : 물의 표본인 pH값을 포화 칼로멘 전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)과 유리전극을 비교하여 측정한다. 측정된 물 샘플과 작업용 전지를 구성하여 다시 pH계의 전동으로 측정하며, 이때, pH계가 표시된 값이 pH값이다. (바이두 백과 발췌, 2020.8.18.)  
 11) 나스시약분광광도법(纳氏试剂分光光度法) : 강알칼리 용액에서 암모니아 또는 암모늄이 나스시약(요오드화칼륨의 강알칼리 용액)과 반응해 황갈색 콜로이드 화합물을 생성하는 것을 뜻하며, 이는 넓은 파장 범위에서 강한 흡수를 가지고 있으며, 통상 410~425mm 범위의 파장의 비색(현재의 색을 다른 색과 비교하여 색이 같아든가 다르다는 것을 결정하는 것)으로 측정한다. (바이두 백과 발췌·번역, 2020.8.18.)  
 12) 몰리브덴산염분광광도법(钼酸盐分光光度法) : 중성조건에서 황산칼륨(또는 질산-고염소산)을 사용해 시료를 소화시키고 함유된 인을 모두 정인산염(오르토 인산염을 가리키는 것으로 M<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 나트륨, 칼륨, 칼슘 등과 결합한 것으로 인산나트륨, 인산칼슘, 인산칼륨 등이 포함)으로 산화시킨다. 산성 매개체에서 정인산염은 몰리브덴산암모늄과 반응하여 안티몬염 등을 생성과 동시에 즉시 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 환원되며 파란색의 클라트레이트화합물(clathrate compound)이 생성된다. (바이두 백과 등 요약정리, 2020.8.18.)

▶ 실험결과

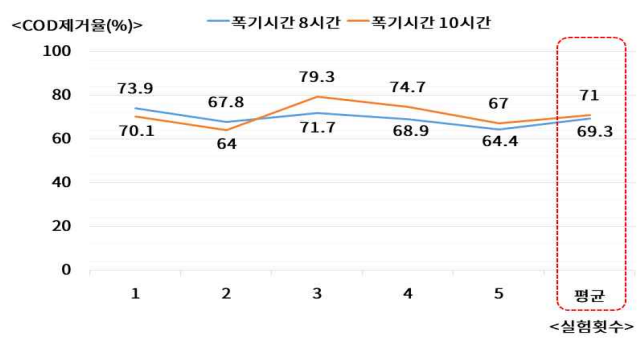
1) (폭기시간) 폭기 단계는 SBR 반응기의 처리효과에 영향을 미치는 중요한 단계이며, 이번 실험은 폭기량 5.5ℓ/분으로 동일한 상태에서 폭기시간을 8시간, 10시간으로 구분하여 진행하였고, 총 5회의 샘플을 채취하여 측정하였다.

폭기가 끝난 후 유출수의 COD 함량은 <표4>와 같다. 이때, 평균 COD 함량은 각각 706.2mg/ℓ (폭기시간 8시간), 675mg/ℓ(폭기시간 10시간)으로 나타났으며, 이처럼 동 조건에서는 폭기시간이 길수록 COD 제거효과가 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한 이때, 평균 COD 제거율은 각각 71%(폭기시간 10시간), 69.3%(폭기시간 8시간)으로 나타났다. [표4·그래프1 참고]

<표4. 폭기시간에 따른 COD 처리효과>

실험 횟수	폭기시간 8시간(mg/ℓ)		폭기시간 10시간(mg/ℓ)	
	유입수	유출수	유입수	유출수
1	2,282	596	2,177	652
2	2,109	679	2,423	873
3	2,552	721	2,336	483
4	2,318	720	2,537	642
5	2,292	815	2,196	725
평균	2,310.6	706.2	2,333.8	675

<그래프1. 폭기시간에 따른 COD 제거율>



<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

이와 같이 폭기시간이 증가하면 슬러지의 호기성 상태인 시간이 길어지면서 슬러지가 유기물을 제거하기 위한 충분한 시간을 확보하게 되어 COD 제거효과가 높고, 반대로 폭기시간이 상대적으로 적은 상태에서는 슬러지가 유기물을 제거하기 위한 시간이 비교적 짧아 COD 제거효과가 낮게 나타났다.

특히, 두 실험에서 COD 제거율이 최고(79.3%) 상태 일 때, 조건은 pH값 7.5, 반응온도 26~29℃, 폭기시간 10시간이며, <그래프1>를 보면 COD 제거율은 최고 79.3% 이후 점차 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 오수에 있는 잔여 유기물이 쉽게 분해되지 않는 성질이거나 일부 미생물의 영양결핍 및 과다 폭기로 인해 내호흡(endogenous respiration, 内源呼吸)<sup>13)</sup>을 하면서 COD 제거율이 낮아지게 된다.

2) (폭기량) 1차 실험(폭기시간에 따른 COD 제거효과)과 같은 방법으로 진행하였다. 폭기시간 10시간으로 동일한 조건에서 서로 다른 폭기량 5.5ℓ/분, 10ℓ/분에 따른 COD 제거효과를 실험하였고 측정결과는 <표5>와 같다. 폭기량을 5.5ℓ/분에서 10ℓ/분으로 증가시켰을 때, 유출수의 평균 COD 함량은 675mg/ℓ(폭기량 5.5ℓ/분)에서 484.6mg/ℓ(폭기량 10ℓ/분)으로 현저하게 감소하였고, 평균 COD 제거율 또한 <그래프2>와 같이 71%(폭기량 5.5ℓ/분)에서 78.7%(폭기량 10ℓ/분)로 향상된 것을 확인할 수 있다. [p.5, 표5·그래프2 참고]

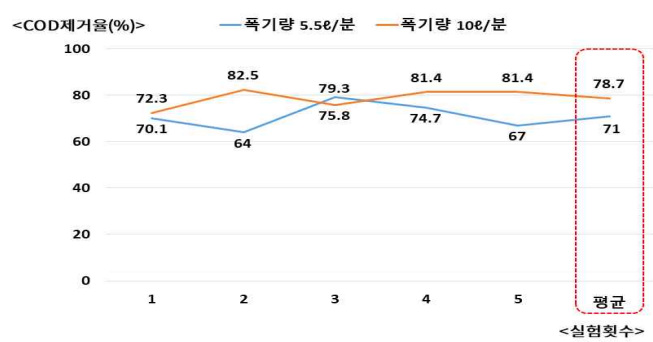
13) 내호흡(endogenous respiration, 内源呼吸) : 세포가 다양한 에너지원으로부터 ATP(아데노신에 인산기가 3개 달린 유기화합물)의 형태로 에너지를 얻는 과정이며, 세포호흡이라고도 한다. (네이버 지식백과 발췌, 2020.8.14.)



<표5. 폭기량에 따른 COD 처리효과>

실험 횟수	폭기량 5.5ℓ/분(mg/ℓ)		폭기량 10ℓ/분(mg/ℓ)	
	유입수	유출수	유입수	유출수
1	2,177	652	2,156	597
2	2,423	873	2,467	432
3	2,336	483	2,067	501
4	2,537	642	2,237	415
5	2,196	725	2,564	478
평균	2,333.8	675	2,298.2	484.6

<그래프2. 폭기량에 따른 COD 제거율>



<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

이는 폭기 단계에서 슬러지의 흡착력은 강하게 나타나지만, 폭기량이 증가하면서 슬러지 표면에 존재하는 COD에 대한 세굴(Scour, 冲刷)<sup>14)</sup> 작용으로 인해 COD 함량이 감축되면서 제거효과가 높게 나타났다. 이에 따라 폭기량이 증가하면 슬러지 표면에 대한 세굴 작용이 증강(增強)<sup>15)</sup>하게 되므로 폭기량은 5.5ℓ/분보다 10ℓ/분 상태에서 COD 제거율이 높게 나타나게 된다. 따라서 동일한 폭기시간에서 폭기량은 클수록 슬러지와 오수가 혼합되는 시간이 증가하게 되고 이에 따라 미생물이 유기물 제거에 대한 충분한 반응시간을 확보하여 COD 제거 효과가 향상된 것으로 나타났다.

▶ 시사점

동 실험은 고농도 유기물 오수 처리를 위해 서로 다른 폭기시간과 폭기량에 따른 COD 제거 효과를 알아보기 위한 실험이다.

첫째, 폭기량 5.5ℓ/분으로 동일할 때, 서로 다른 폭기시간(8시간, 10시간)에 대한 평균 COD 제거율은 69.4%(폭기시간 8시간), 71%(폭기시간 10시간)으로 폭기시간 10시간이 8시간보다 우수하기 때문에 동일한 폭기량일 경우, 폭기시간이 증가할수록 COD 제거효과가 높게 나타나는 것으로 확인하였다.

둘째, 폭기시간 10시간으로 동일할 때, 서로 다른 폭기량(5.5ℓ/분, 10ℓ/분)에 대한 평균 COD 제거율은 71%(폭기량 5.5ℓ/분), 78.5%(폭기량 10ℓ/분)으로 나타났다. 따라서 동일한 폭기시간인 경우, 폭기량이 많을수록 COD 제거효과가 분명하게 나타나는 것을 확인하였다.

또한 SBR 반응기는 COD 제거효과가 뛰어나기 때문에 상황에 따라 폭기시간과 폭기량 등의 매개변수 변경을 통해 COD 제거율을 증가시킬 수 있고, 특히, 전처리 및 중간처리 단계에서 모두 사용이 가능하기 때문에 향후 중국의 대부분 공업오수 형태인 고농도 유기물 오수 처리를 위해 응용범위가 광범위하게 확대될 것으로 전망된다.

중국오수처리공정망, <https://www.dowater.com/jjshu/2020-07-16/1332959.html>, 2020.8.18.접속

14) 세굴(Scour, 冲刷) : 흐르는 물로 기슭이나 바닥의 바위나 토사가 씻겨 파이는 일이다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.8.17.)

15) 증강(增強) : 수나 양을 늘리어 더 강하게 한다.(네이버 국어사전 발췌, 2020.8.17.)



## 중국환경산업 주간기술동향

발행

2020년 8월 18일 KEITI 중국사무소

기획총괄

▶ 박재현 소장(korea@keiti.re.kr)

주저자

▷ 차목승(cms0522@keiti.re.kr)

자료제작

▷ 김종균(jaykim@keiti.re.kr)

국민과 함께  
미래를 여는  
글로벌 환경전문기관

중국환경산업 주간기술동향은 매주 화요일 발행됩니다.

문의 : +86-10-8591-0997~8