

# 제지폐수 재이용을 위한 침지형 생물막 여과와 오존산화공정 (SMBR – Ozone Oxidation Process)에 의한 형광증백제 제거에 관한 연구

## Study on the Removal of Fluorescent Whitening Agent for Paper-mill Wastewater Reuse using the Submerged Membrane Bioreactor(SMBR) with Ozone Oxidation Process

### \*Corresponding author

Sang Oh Lee  
(lso4015@ynu.ac.kr)

최장승, 신동훈, 류승한, 이재훈<sup>1</sup>, 류재용<sup>2</sup>, 신원식<sup>3</sup>, 이슬기<sup>4</sup>, 박민수<sup>4</sup>, 이상오<sup>5\*</sup>  
다이텍연구원, <sup>1</sup>무림SP(주), <sup>2</sup>경남대학교 환경에너지공학과, <sup>3</sup>경북대학교 환경공학과, <sup>4</sup>(주)에코니티, <sup>5</sup>영남대학교 의류패션학과

**Jang-Seung Choi, Dong-Hun Shin, Seung-Han Ryu, Jae-Hun Lee<sup>1</sup>, Jae-Young Ryu<sup>2</sup>, Won-Sik Shin<sup>3</sup>, Seul-Ki Lee<sup>4</sup>, Min-Soo Park<sup>4</sup> and Sang Oh Lee<sup>5\*</sup>**

*Environmental Technology Team, Korea Dyeing and Finishing Institute(DYETEC), Daegu, Korea*

<sup>1</sup>*MOORIM SP Co., Ltd, Daegu, Korea*

<sup>2</sup>*Department Of Environmental Engineering, Kyungnam University, Masan, Korea*

<sup>3</sup>*Department Of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea*

<sup>4</sup>*R&D, Econity Co., Ltd., Yongin, Korea*

<sup>5</sup>*Department of Clothing and Fashion, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea*

Received\_November 29, 2017

Revised\_December 18, 2017

Accepted\_January 08, 2018

**Abstract** In this study, effluent water was produced through Submerged Membrane Bio-Reactor(SMBR) process, which is a simple system and decomposes organic matter contained in wastewater with biological treatment process and performs solid-liquid separation, Especially, ozone oxidation treatment process is applied to effluent water containing fluorescent whitening agent, which is a trace pollutant which is not removed by biological treatment, and influences the quality of reused water. The concentration of COD<sub>Cr</sub> in the Submerged MBR bioreactor was 449.3 mg/l-COD<sub>Cr</sub>, and the concentration of permeate water was 100.3 mg/l-COD<sub>Cr</sub>. The removal efficiency was about 70.1%. The amount of ozone required for the removal of the fluorescent whitening agent in the permeated water in SMBR was 6.67 g-O<sub>3</sub>/min, and The amount of ozone required to remove COD<sub>MN</sub> relative to the permeate water was calculated to remove 0.997mg-COD<sub>MN</sub> for 1mg of O<sub>3</sub>.

### Textile Coloration and Finishing

TCF 30-1/2018-3/51-61

©2018 The Korean Society of Dyers and Finishers

**Keywords** *membrane bio-reactor(mbr), ozone oxidation, paper and papermill, fluorescent whitening agents, water reuse*

## 1. 서 론

환경적 측면에서 다양한 분야에서의 수자원 이용이 확대되어 수자원 확보의 필요성이 높아지고 있는 현실을 감안할 때 양적인 면에서 안정적으로 발생하는 하·폐수 처리수 재이용의 필요성 또한 현실적으로 증대되

고 있는 상황이다.

UN에 따르면 지구온난화로 인하여 2030년경이면 전 세계 인구의 거의 절반가량이 물 부족지역에 거주하게 될 것이며, 물 기반시설에 대한 지속적인 투자가 없을 시 개발목표나 경제활동에 위협요인으로 작용할 것으로 전망하고 있다<sup>1)</sup>.

특히, 우리나라의 1년 평균 강수량은 1,341mm로 세계 평균의 880mm보다 높지만 높은 인구 밀도로 1인당 강수량은 세계 평균의 13% 정도이며<sup>2)</sup>, 강우 시기가 6~8월에 집중되어, 농업과 산업을 중심으로 하는 대체 수자원 재이용 기술 개발에 대한 전세계적인 관심이 증가하고 있다.

섬유 염색 산업 및 제지 산업은 에너지 및 용수 다소비형 산업으로 공정 중 사용되고 있는 형광염료 및 형광증백제는 제품을 하얗게 보이게 하여 누렇게 변색하는 것을 없애주므로 상품의 가치를 높여주는 역할을 한다. 현재까지 종이, 세제, 위생용품, 섬유, 플라스틱, 페인트 등 다양한 소비제품에 적용되어 널리 사용되고 있으며<sup>3)</sup>, 형광염료 및 형광증백제의 환경에 대한 영향에 대해서는 잘 분해되지 않고, 잔류가능성이 있다고 보고하고 있으나, 하천 및 호수중 농도는 그리 높지 않아 영향이 크지 않은 것으로 평가되고 있으나 1990년대 중반부터 형광염료 및 형광증백제 노출에 대한 관심은 높아지고 있는 실정이다<sup>4)</sup>.

침지식 MBR(Membrane Bio-Reactor) 처리공정은 뛰어난 수질을 얻을 수 있기 때문에 막 분리 공정중하, 폐수처리 분야에서 현재 가장 주목을 받고 있는 처리공법으로 최근에 많은 관심을 받아 왔다. 특히 MBR 공법의 생물학적 폐수 처리공정에 Membrane을 적용한 것으로 높은 수질 안정성의 장점을 가지며 현재 산업폐수, 소규모 하수도, 중수도, 분뇨처리, 처리수질 고도화분야에 많은 적용을 하고 있으나 국내 수처리 분리막 기술은 선진국 기술과 비교하였을 때 소규모 마을 단위 하수처리 및 일부 산업시설에 적용 하고 있는 등 정착 초기단계로 볼 수 있으며 분리막의 운전 및 제어 기술 분야에서 선진국과 격차가 큰 것으로 파악된다. 이러한 맥락에서 고급 산화 공정(Advanced Oxidation Process, AOPs)은 높은 화학적 안정성 또는 낮은 생분해성으로 인해 기존 기술로는 처리 할 수 없는 유기 오염 물질을 제거하기 위한 수 처리 기술<sup>5)</sup>로서 미량 오염물질 제어에 탁월한 효과를 발휘하고 있다.

따라서 본 연구에서는 시스템이 간단하고 펌프 순환 동력비를 줄일 수 있는 침지형 막결합 생물처리(SMBR) 시스템을 적용하여 폐수에 함유되어 있는 유기물을 분해하고, 고액분리를 하는 침지식 막 결합형 생물학적 반응조(SMBR) 공정을 통하여 생산되는 양질의 방류수를 확보하고 제지 폐수에 대한 SMBR 처리

고품질화에 대한 수질 특성을 평가하였다. 아울러 생물학적 처리에서 제거되지 않는 잔류 미량 오염물질로서 재이용수의 수질에 영향을 미치는 형광증백제를 함유하고 있는 방류수에 대하여 오존처리 공정을 도입하여 제지 폐수 재이용수의 수질 특성과 형광염료 분해 특성을 평가 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 침지식 생물막(Submerged Membrane Bio-Reactor) 공정

침지형 생물막 공정은 생물학적 처리로 유기물을 분해하고 분리막으로 고액분리를 하는 막결합형 침지식 생물학적 반응조(Submerged Membrane Bio-Reactor, SMBR)시스템은 간단하고 동력비를 크게 줄일 수 있는 장점을 갖고 있으며 처리효율이 매우 우수하여 처리수를 재이용수로 사용할 수 있다<sup>6)</sup>.

SMBR 공정은 최종 침전조를 대신해 사용함으로써 최종 단계에서의 완벽한 고액분리(Solid/Liquid Separation)가 가능하며 생물 반응조 내부의 미생물을 고농도로 유지할수 있는 장점을 갖고 있으며, 양호한 처리수질의 확보, 반응장치의 소형화 및 자동화, 유기물 및 영양염류의 제거, 처리수의 재이용 등의 여러 가지 장점으로 인하여 최근에 많은 관심을 받아왔고, 특히 중수도, 소규모 하수처리시설 및 처리수질의 고도화 등의 분야에서 많은 상용화 플랜트가 이루어졌다.

그러나 최근들어 막분리 공정의 단점을 극복하기 위한 고도처리 방법의 하나로 활발히 연구가 진행 되고 있는 방법으로 침지형 분리막 모듈을 폭기조에 직접 침지시켜 순환펌프의 사용이 불필요하며 산기관을 통해 공급된 공기 방울들은 미생물에 산소를 공급함과 동시에 상향류를 일으켜 분리막의 표면에 전단응력을 가하여 분리막의 오염을 방지하고, 여과수 흡인펌프를 이용해서 유출수부를 감압하여 얻게 되는데, 보통 막 투과압력이 0.5bar이하인 조건에서 운전된다<sup>7)</sup>. 또한 생물학적 내생호흡단계에서 운전되기 때문에 잉여 슬러지 발생량이 적어<sup>8)</sup> 탈수에 소요되는 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다. 침지형 분리막은 공기와 물의 상향류에 의해 발생하는 심한 전단력을 견디어야 하므로 매우 유연한 재질을 사용하여야 하는데, 폴리스ulfon과 같은 강한 재질보다는 Polyethylene(PE), Polypropylene(PP)

과 같은 유연한 재질을 사용하여야 한다.

SMBR 공법은 기존의 활성슬러지법 보다 부지면적과 수질개선 측면에서는 유리하나 아직까지 경제성 측면에서는 불리하므로, 설치비와 운전비를 줄이기 위해 분리막·모듈의 성능 개선, 반응조의 집적화, 에너지 비용과 약품비용 절감 등 설치·운영비를 절감할 수 있는 기술개발이 요구된다<sup>9)</sup>.

따라서 분리막을 이용한 공정은 재래식 공정보다 수질규제에 능동적으로 대응할 수 있으며 효율적으로 시스템을 운영할 수 있는 것으로 평가된다. 또한 인구증가와 도시화로 인해 물 수요의 증가로 보다 엄격해지는 수질규제에 맞추기 위해 분리막 기술은 지속적으로 증가될 것으로 전망하고 있다.

### 2.2 오존산화(Ozone Oxidation)

오존은 높은 산화전위(2.08 eVolt)를 갖는 강력한 산화제로서<sup>10)</sup> 특징적인 분자구조로 인하여 다양한 형태의 유·무기물과 빠른 속도로 산화반응을 일으킨다. 오존은 물속에서 매우 불안정하여 Cyclic 연쇄반응으로 자기 분해(Self-Decomosition)되어 Hydroperoxide radical( $HO_2^*$ ), Superoxide radical( $O_2^*$ ), Ozonide radical( $O_3^*$ )같은 중간생성물을 거쳐 반응성이 더 큰 종인 OH radical을 생성하게 된다.

수중에 존재하는 유기물은 오존분자에 의하여 직접적으로 제거될 수 있는 직접반응경로(Direct Reaction Pathway)와 오존의 분해에 의해 생성되는 반응성이 큰 OH 라디칼과 반응하는 간접반응경로(Indirect Reaction Pathway)를 통해 분해될 수 있다.

유기물은 오존과의 직·간접반응에 의해 오조나이드를 형성시킨 후 알데하이드(aldehyde)와 단순 유기물로 분해되어 최종적으로 물과 이산화탄소로 완전히 산화한다<sup>11)</sup>.

### 2.3 형광증백제(Fluorescent Whitening Agents)

형광염료 및 형광증백제는 섬유류(섬유, 종이, 펄프 등)를 하얗게 하기 위해서는 산화 또는 환원제를 사용하여 표백함으로써 소재 자체를 하얗게 처리하는데 이러한 표백에서는 섬유에 남는 근소한 황갈색을 완전히 제거하지 못하므로 형광증백 처리가 행해진다<sup>12,13)</sup>.

섬유 및 제지산업에 사용되는 셀룰로오스용 형광증백제는 대부분 diaminostilbene disulfonic 산 유도체를

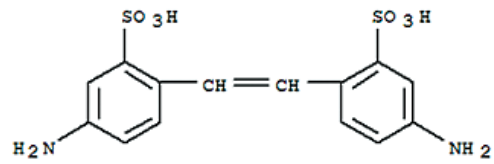


Figure 1. Chemical structure of diaminostilbene disulfonic acid.

사용하며 그 화학적 구조는 Figure 1에 나타내었다.

스틸벤계 형광증백제는 가장 오래전부터 공업화된 것으로 직물 또는 제지에 사용되는 형광증백제는 수용성 형광증백제의 물질들은 stilbene유도체들이고 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulphonic acid의 bistriazinyl유도체들을 사용하고 있다<sup>14)</sup>.

## 3. 실험

### 3.1 대상폐수

본 연구에 사용된 실험 폐수는 대구광역시 소재 M사의 1차 화학 처리수로 아래의 Table 1에 그 조성을 나타내었다. M 제지 폐수에는 보편적으로 제지 산업에서 주로 이용되고 있는 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체를 조성 공정중에 사용하였으므로 폐수 처리장으로 유입되는 폐수에 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체의 형광증백제가 함유되어 SMBR 생물 반응조에 유입시켜 운전 하였으며, SMBR 생물 반응조의 유출수를 대상으로 유출수에 잔류되어 있는 미량의 Diaminostilbene disulfonic Acid 형광증백제가 함유된 막 투과수를 오존산화를 통하여 방류수의 고품질화를 위한 최적의 오존산화 최적 운전인자를 산출하였다.

### 3.2 실험 장치

막 결합형 침지식 생물 반응조(SMBR)의 구성은

Table 1. Characteristics of papermill wastewater

Parameters	Concentration
COD <sub>Mn</sub> (mg/ℓ)	148~408
COD <sub>Cr</sub> (mg/ℓ)	314~598
MLSS (mg/ℓ)	2228~3974
Turbidity (NTU)	222~485

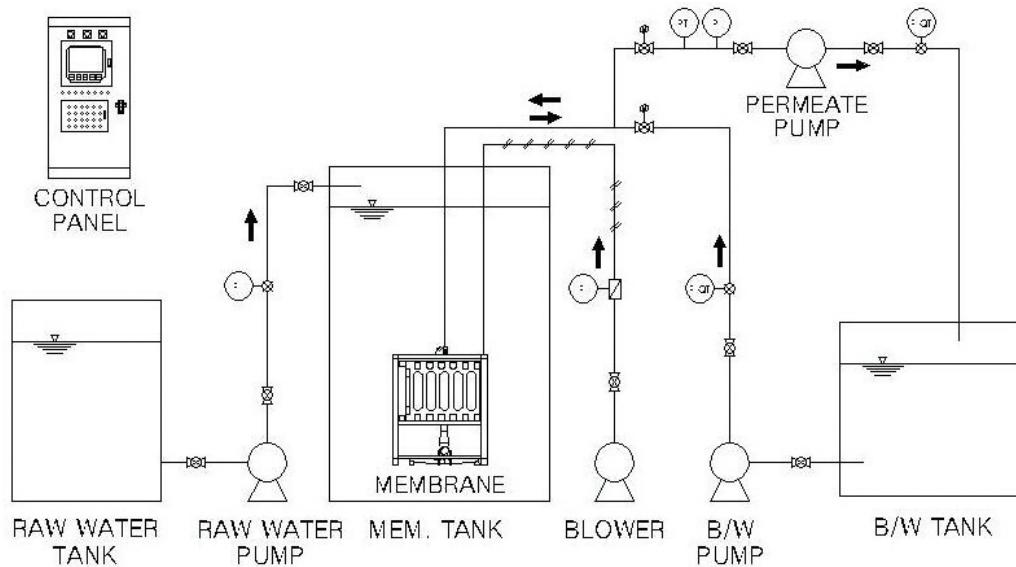


Figure 2. Schematic diagram of SMBR system.

Figure 2에서 보듯이, Feed Tank, Raw Tank, Submerged membrane aerobic Tank 및 Permeate Tank로 구성 되었으며, SMBR 반응조의 용량은 650 l 규모의 Pilot Plant로, 공정운영의 안정성을 확보하기 위하여 12분 흡인, 정지 3분, 역세 15초의 연속 운전방식을 채택하여 M 제지 폐수처리장 부지 내에 설치하여 운전하였다.

일반적으로 SMBR 공정의 운전은 4일 이하의 SRT(Sludge Retention Time)와 2시간의 HRT(Hydraulic Retention Time)에서도 매우 양호한 수준의 재이용수를 생산할 수 있다<sup>15)</sup>.

실험에 적용된 침지형 막분리 호기조(Submerged membrane aerobic)의 수리학적 체류시간은 4.4hr, SRT는 6.6day이었으며, 본 연구에 사용된 분리막은 E사의 침지형 중공사막으로(CF-C Type, Korea) Membrane Module사양은 Table 2과 같으며 SMBR

처리수를 대상으로 오존산화장치(HIO-600, Korea)를 이용하여 형광증백제에 대한 분해 과정을 평가 하였으며, 운전조건은 Table 3과 같다. 또한 방류수 고품질화를 위한 SMBR 처리수에 대하여 오존산화 실험을 진행 하였다. 오존산화반응조는 발생된 오존이 폐수와 접촉효율을 극대화 하기 위한 구조로, 설계된 오존 접촉조, 접촉후 잔류되는 오존의 안정화를 위하여 오존산화반응조 그리고 처리수조로 구성되어 있는 연속식 반응조를 사용하였으며 반응조의 구조를 Figure 3에 나타내었다.

AOP 공정(Advanced oxidation processes)의 경우 3 mg/L의 오존 주입 시 2log의 총대장균 제거효율을 얻을 수 있음<sup>16)</sup> 보고함으로써 폐수 재이용수의 고품질화에 오존 처리공정을 도입함으로써 형광증백제의 제거 뿐 아니라 보건생태학적으로 재이용수의 수질에 도움이 될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Specifications of membrane module

Parameters	Condition
System Type	Submerged
Material	HDPE
Membrane Type	Hollow Fiber
Pore Size	0.4 $\mu$ m
Total Membrane Surface Area	16.8m <sup>2</sup>

Table 3. Operation conditions of SMBR

Parameters	Operation Condition
HRT	4.4hrs
SRT	4.7day
Aeration Retention	25~50 m <sup>3</sup> /min
Dissolved Oxygen	4.0~5.0 mg/l
Temperature	25 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C
pH	7.0~8.0

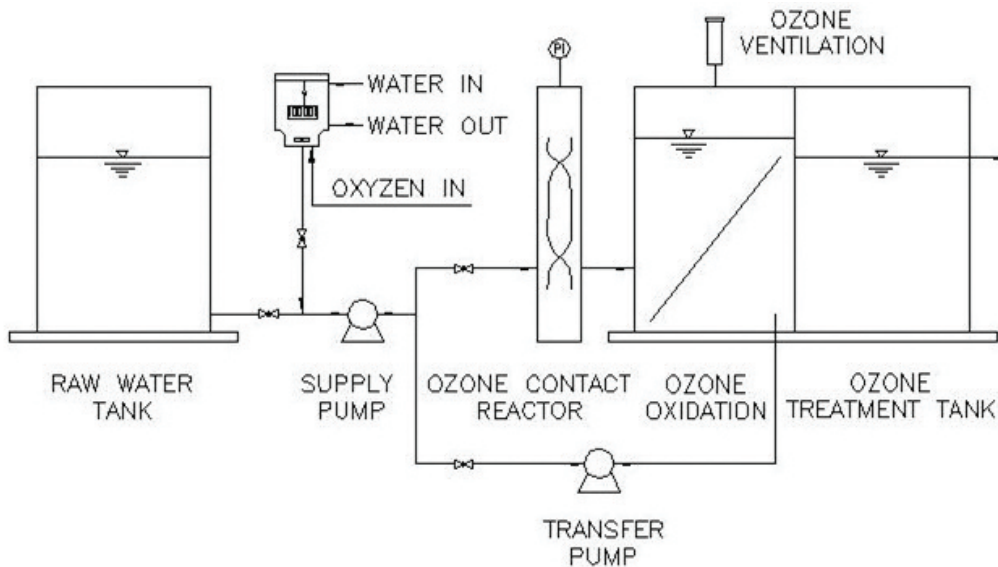


Figure 3. Schematic diagram of pilot plant ozone oxidation reactor.

오존산화 실험에 사용된 오존발생기는 수전극방식의 오존산화반응기는 이중유전체를 사용하여 고순도 상태의 고농도 오존 발생을 가능하게 한 수전극방식의 오존 발생기를 적용하여 산소 유량은 2 l/min으로 이때 오존의 농도는 166g-O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>으로서, 실험에 사용된 오존의 량은 20.0g-O<sub>3</sub>/hr 으로 실험 하였다.

Figure 3은 실험에 이용된 연속식 오존산화 반응기로, 폐수유입은 처리수조에서 진공강 자흡식 펌프를 통하여 지그 재그형 유로 형성판 구조를 갖는 오존접촉조로 이송되어 폐수와 오존접촉으로 강력한 산화처리가 진행되며, 폐수에 잔류하는 잔류 오존을 처리하기 위한 오존산화장치로 이송되며, 기체상의 미반응 오존은 MnO<sub>2</sub>촉매가 충전된 배오존 처리기에서 안정화 시킨 후 대기로 방출되며, 오존산화반응이 끝나 처리된 폐수는 처리수조로 이송되어 순환과정을 반복하여 실험 하였다.

### 3.3 측정 항목 및 분석 방법

본 연구에서는 SMBR 처리수질 및 오존처리 실험에 대한 측정 분석은 COD<sub>Mn</sub>, Turbidity 및 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid)분석 방법은 수질오염공정시험법, UV<sub>254</sub> SCAN은 Standard Methods 5910의 Methods, TOC는 SHIMADZU, TOC-VCPH 기기를 이용하여 측정 분석하였다. 현장에서 COD<sub>Cr</sub> 분석을 실시하였는데, Hach Spectrophotometer를 이용

한 방법으로 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

실험기간 동안의 SMBR 생물 반응조 운전 조건은 MLSS 2229±3937mg/L, 폭기강도 25~50m<sup>3</sup>/min, HRT는 4.4hrs, SRT 6.5일로 설정하였으며, M제지 폐수처리장 부지내에 설치하여 운영함으로써 생물반응조의 식중 MLSS는 M사 폐수처리장 반송오니를 활용하였다. 대상 폐수로서 M제지의 1차 처리수를 유입수로 실험 하였다. 현장에서 운전함으로 인하여 유입펌프의 Pump내 이물질의 유입, MLSS의 농축 등으로 인한 차압의 증가 등 기타의 요인으로 HRT가 4.4hrs으로 운전되어졌다.

막 오염 방지 및 세정을 위한 산기 장치는 Econity CF-C형 카트리지에서 장착된 산기장치에서 공급되는 상향 공기에 의해 막 오염을 예방할 수 있는 구조로 공기의 상승 유속과 압력에 의하여 막 오염을 제거할 수 있도록 최적화 설계되어져 있는 산기장치를 이용하였다.

### 4.1 제지폐수에 대한 SMBR 생물 반응조에 투과 유속의 변화

SMBR 반응조내 Membrane 모듈에 대한 투과유속의 변화를 검토하였으며, Figure 4에 나타 내었다.

모듈의 운전은 12분 투과, 역세운전 10초 및 역세운전을 포함한 3분간 정지 상태에서의 공기 세정 시간을

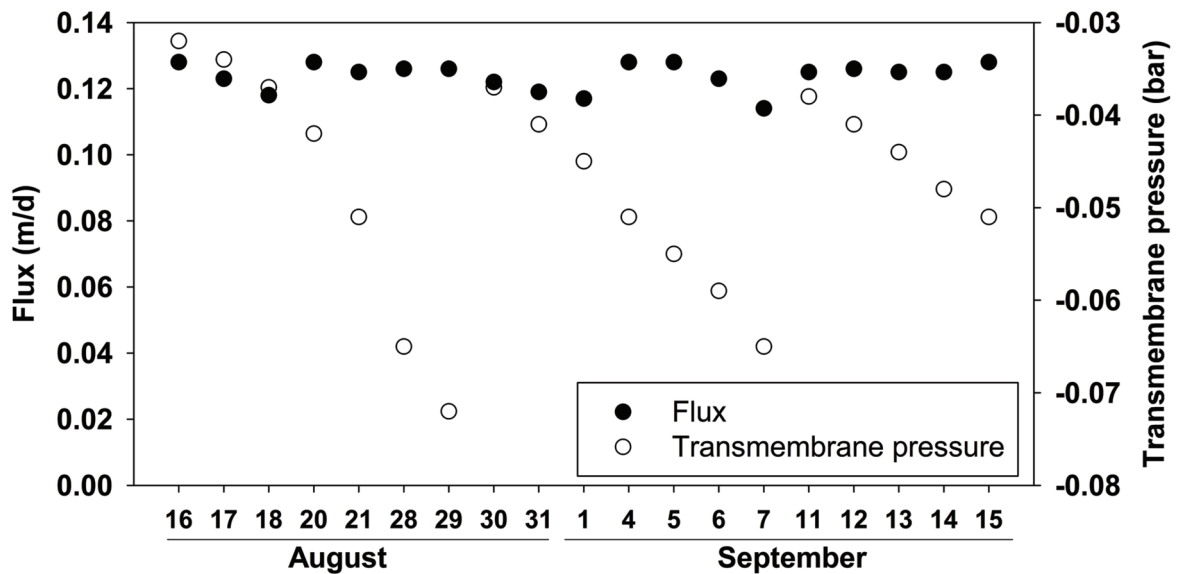


Figure 4. Variation of flux during the operating days.

설정하였고, 투과 유량은  $1.5 \text{ l/min}$ 로 설정하였다. 이때 초기 차압은  $-0.032 \text{ bar}$ 에서 운전이 시작되었고, 운전경과에 따른 막 오염에 의한 차압 증가 현상이 발생하였으나, 차압이  $-0.070 \text{ bar}$ 일 경우, 추가의 공기 세정 및 역세 주기를 증가 시켜, 차압을  $-0.032 \text{ bar}$ 로 유지할 수 있도록 운전하였다.

연구 시작 시점 유량은  $1.5 \text{ l/min}$ 으로 설정 하였을 경우 초기 차압은  $-0.032 \text{ bar}$  이었으나, 운전개시 익일 후부터 점진적인 막 오염이 시작되어 약 5일 경과까지 유량의 경우 약 2~8%의 변동을 가져왔으며, 이때 Flux의 변화 역시 5~8.5%의 감소됨을 알 수 있었다. 이는 백상지 제조 공정에서는 제품의 질을 고급화 하는 과정에서 다양한 부차재 사용이 되어서인데 특히, 정선 공정에서 Alum 과 같은 고분자 물질과 코팅공정에서는 Starch와 C- stein 과 같은 수중에 점액성을 가질 수 있는 BOD와 COD 유발 물질들이 투입되어지는데, 이러한 물질로 인하여 SMBR을 운전 시 막 Flux에 지대한 영향을 미치는 인자들로 작용하고 있었다.

막 오염의 원인으로서 공정중에 사용되는 폴리머의 영향으로 막 표면의 저항층의 변화가 심하고 막 투과 성능에 영향을 미치는 것<sup>17)</sup>과 아울러 SMBR 반응조내 MLSS의 증가로 인한 미생물 증식 속도가 높아 아울러 미생물 대사 산물의 증가가 막 오염의 요인일수 있음을 보고<sup>18)</sup> 한 연구 결과와 유사 하며 따라서 제지폐수의 SMBR 적용시 막 오염에 대한 세정의 주기를 일반하수

기준보다 막 오염 예방을 위한 역세 주기의 설정이 필요함을 확인하였다.

#### 4.2 제지폐수에 대한 SMBR 생물 반응조에 대한 유기오염도의 변화

##### 4.2.1 SMBR 생물 반응조에 대한 탁도의 변화

SMBR 반응조 운전 기간 동안의 유입수 및 유출수의 탁도를 분석하였으며, Figure 5는 SMBR운전에 따른 탁도의 변화를 나타내었다. 유입수의 최소, 최대 탁도 값은 225.0~485.0으로 평균 탁도는 327 NTU(Nephelometric Turbidity Unit)로 분석되었다. SMBR 생물 반응조 투과수의 탁도는 최소 최대 값이 0.4~2.1 NTU 이었으며, 평균 1.1 NTU로, 운전 시작부터 SMBR 반응조의 운영기간동안 평균 3NTU 이하인 것으로 나타났으며, 평균 탁도 제거율은 99% 이상 제거되었다. 이는 침지형 중공사막에 의한 고액 분리가 효과적으로 이루어졌기 때문이다.

##### 4.2.2 SMBR 생물 반응조에 대한 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 및 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 의 변화

Figure 6은 SMBR 공정에서 HRT 변화에 따른 SMBR 유출수의  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  농도 변화를 나타낸 실험결과이다. SMBR 유입수의 최소 최대 값은 314~598  $\text{mg/l}$ 였으며 평균  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  농도는 449.3 $\text{mg/l}$ 로 분석되었다. SMBR 생물 반응조에서 생물학적 처리를 거친 수질에 대한  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  농도는 최소 52~12  $\text{mg/l}$ 였으며

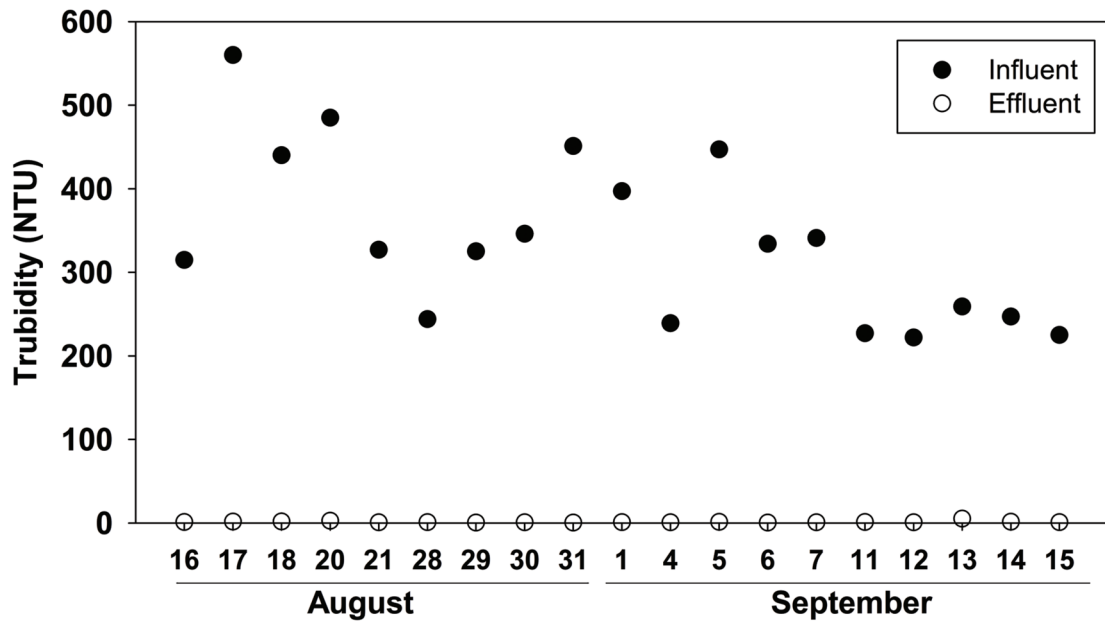


Figure 5. Turbidity of paper-mill wastewater and permeate water.

평균 COD<sub>Cr</sub> 농도는 100.3mg/ℓ 로 분석다. 유입수의 수질이 과하게 높을 경우가 간간히 발생하였다. 이는 백상지의 고급화를 위하여 전분등이 많이 사용되어지는 공정일 경우가 많았으며, 현장의 수질의 변화가 심할 때 거품 등의 발생으로 반응조의 운전관리 측면에 매우 어려움이 동반되었고, 처리수질의 역시 늘어나 수질

이 비례적으로 높음을 알 수 있었으나 반응조를 현장에서 설치 운영함으로 인하여 M제지의 폐수처리장의 순응된 미생물로 실험을 진행한 결과 미생물의 적응이 빠르게 진행된 결과 초기운전에서 부터 장기운영의 결과 까지 COD<sub>Cr</sub> 제거효율이 일정하게 유지되는 것으로 판단된다. SMBR 운전 개시 이후 유입 COD<sub>Mn</sub>농도는

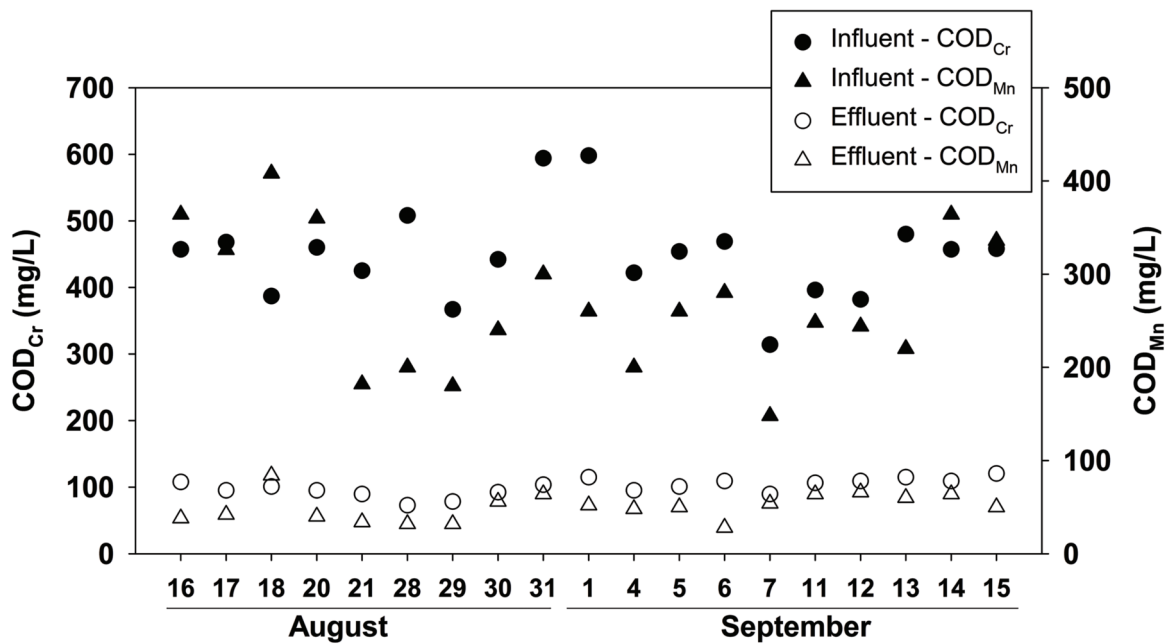


Figure 6. Profiles of COD<sub>Cr</sub> and COD<sub>Mn</sub> concentration of paper-mill wastewater and permeate water.

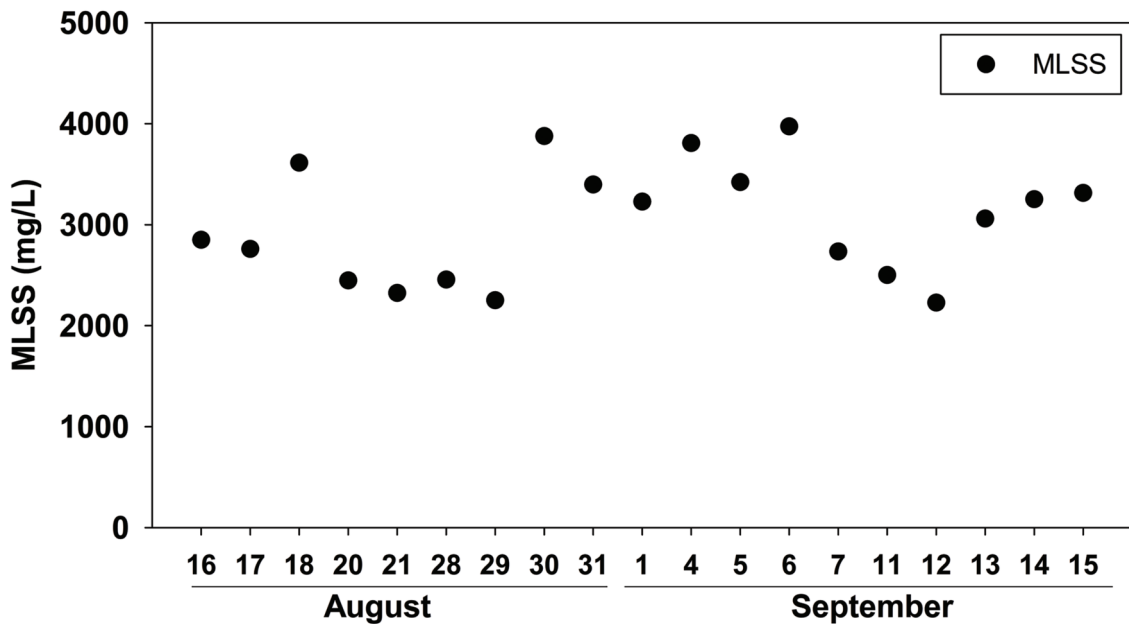


Figure 7. Profiles of MLSS concentration with operating days.

180mg/ℓ ~ 408mg/ℓ 로 분석되었으며, 평균 COD<sub>Mn</sub> 값은 268.5mg/ℓ 로 분석되었다. MBR 생물반응조의 투과수의 COD<sub>Mn</sub> 최소값 및 최대값은 28~66mg/ℓ 로 분석되었다.

#### 4.2.3 SMBR 생물 반응조에 대한 MLSS의 변화

Figure 7은 HRT 4.4hrs일때의 MLSS 농도 변화를 나타낸 실험 결과이다. SMBR 반응조내 MLSS 농도는 평균 3,026mg/ℓ 로 유지 하였다. MLSS 농도를 일정하게 유지하게 위하여, 2회/일 주기로 농축 MLSS를 배출시킬 수 있도록 제어된 PLC 프로그램을 활용 하였으며, 이로 인하여 반응조내의 MLSS를 3,026mg/ℓ 일정하게 유지할 수 있도록 하였으나, SMBR 생물 반응조의 미생물의 증식과 MLSS의 농축에 따른 인발량의 조절은 안정적인 MLSS 관리에 핵심적인 요인으로 안정된 처리수질 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

### 4.3 MBR 생물반응조 유출수에 대한 오존산화 실험

#### 4.3.1 MBR 생물 처리수의 오존산화의 흡수 파장 분석

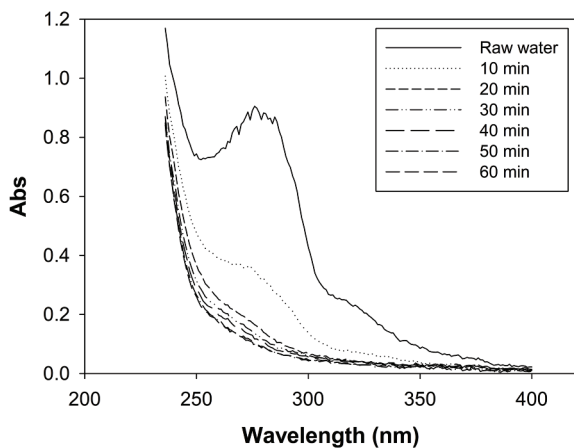
UV<sub>254n</sub> Scan 분석방법은 원수에 대하여 유기물질 특히 방향족 화합물등이 얼마나 많은 양이 존재하는지의 여부를 판단하는 분석방법으로 많이 이용된다.

본 연구에서는 M 제지 공장의 백상지 생산 과정에서 종이의 백색도를 향상시키기 위해서 조성공정에서 사

용되고 있는 셀룰로오즈계 섬유 그리고 제지공장에서는 종이의 백색도 향상에 가장 효과가 좋다고 알려진 Diaminostilbene disulfonic Acid계 유도체 계통의 형광증백제<sup>19)</sup>가 사용되어졌고 생물학적 처리 후 방류수의 수질에도 함유되어 있으므로, MBR 생물 반응조를 거친 방류수를 대상으로 실험 하였다. 제지산업 또는 염색산업에서 많이 사용되고 있는 Diaminostilbene disulfonic Acid계 형광염료 역시 p-nitrotoluene으로부터 산화 환원되어 제조된 방향족 화합물로서 형광증백제이다.

Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체 산화전 최대흡수파장은 280nm의 최대 Peak를 보이고 있음을 나타내고 있다. 이는 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체의 영역대를 280~330nm으로 또는 355nm로 보고<sup>20)</sup> 하고 있다. 오존산화에 의한 UV<sub>254</sub> Scan에서의 특이 파장을 분석한 Figure 8의 결과를 보면 약 280nm 최대 파장에서 최대 Peak를 보이며 형광염료에서는 친수성의 방향족 화합물인 형광염료와 같은 물질과 280nm에서는 제지폐수내 존재하는 다양한 유기화합물들이 존재함을 알 수 있다.

오존산화 초기 10분 경과시간에서 최대파장의 감소를 확인할 수 있었고, 이는 형광염료의 발색단의 경우 약 99% 이상 제거 됨으로서 형광증백 특성을 잃었다고 추론할 수 있으며, 20분 이후 형광증백 효과가 없을 정



**Figure 8.** Effect of ozone oxidation of fluorescent whitening agents on UV<sub>254</sub> scan.

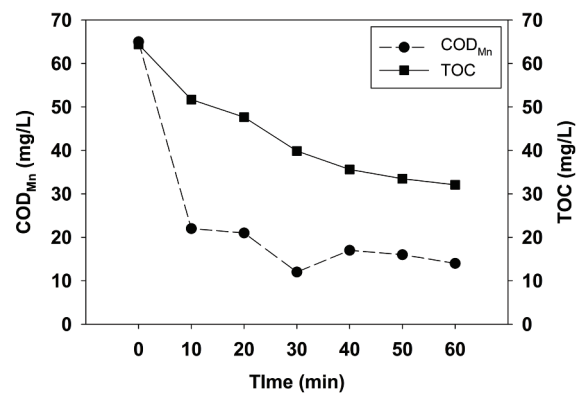
도의 산화가 이루어졌음을 알 수 있었다.

따라서 SMBR 생물반응조를 거친 방류수중에 함유된 형광증백제의 분해 완료는 20분 경과 후 완료되는 것으로 UV<sub>254</sub> Scan 결과를 근거로 실패수의 오존산화를 통한 형광증백제의 제거에 필요로 하는 오존량은 6.67g-O<sub>3</sub>/min이 필요한 것으로 나타났다.

#### 4.3.2 SMBR 생물 처리수의 오존산화에 의한 유기오염도 변화

SMBR 생물 처리공정을 거친 배출수를 대상으로 오존산화 실험을 진행하여 유기오염농도를 측정하였으며 그 결과를 Figure 9에 나타 내었다. M사의 백상지 제조공정의 조성공정에서 사용된 형광증백제의 사용량은 실패수로 COD<sub>Mn</sub> 농도를 총 사용 용수와 형광증백제의 사용량을 통해 계산하면 약 7mg/l 정도로 산출되며, 방류수중의 기타 오염물질의 총량은 초기 COD<sub>Mn</sub>은 61.5mg/l로 10분단위로 측정 분석을 하였으며, 최종 60분간 오존산화실험을 진행하였다. 오존산화 초기 10분에는 발색단의 아미노기의 파파가 진행되고 이러한 일련의 과정은 지속적인 산화 환원의 과정이 격렬히 진행되는 것으로 판단되며, 이후 반응 20분 이후부터는 비교적 산화 속도가 느려짐을 알 수 있었고 반응 완료후 COD<sub>Mn</sub>이 14mg/l의 수질을 나타냈다.

이러한 결과를 바탕으로 MBR 생물 처리 배출수에 대하여 오존 산화 실험을 결과, 제지폐수의 생물학적 처리를 위한 연계시 오존 투입량은 6.67g-O<sub>3</sub>/min이 필요하며, 이때 COD<sub>Mn</sub>을 유발하는 중간생성물의 변화를 COD<sub>Mn</sub> 및 TOC 농도 변화를 평가한 결과 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체의 산화 실험



**Figure 9.** Effect of ozone oxidation of the paper and papermill wastewater contained fluorescent whitening agents on COD<sub>Mn</sub>, and TOC.

에서 오존산화 반응시간 10분이내에 형광증백제와 섬유 또는 제지의 반응기인 아미노기와 술폰기의 제거가 주된 반응을 이루며, 오존과 급격히 반응하여 Methyl기와 aldehyde를 생성하기 시작하며<sup>21-23</sup>) 20분부터는 Diaminostilbene sulfonic Acid계의 완전분해 과정으로 이어지며, 반응시간 30분에서 72.3%이상 제거율을 보여주고 있다. 이를 바탕으로 형광증백제를 포함하는 SMBR생물 반응조에서 처리되어 배출되는 방류수에 대한 오존투입량에 대한 COD<sub>Mn</sub> 제거량은 1mg의 O<sub>3</sub>의 량은 0.997mg-COD<sub>Mn</sub>를 제거하는 것으로 산출되었다.

## 5. 결 론

제지 폐수로부터 재이용수를 확보하기 위한 방안으로 침지형 생물막 여과와 오존산화공정을 병합한 연구를 진행 하였다.

SMBR의 운전 조건은 MLSS 2200±4000mg/L, 폭기강도 25~50m<sup>3</sup>/min, HRT는 4.4hrs, SRT 6.5일, 투과 유량 1.5 l/min 및 차압은 -0.032 bar로 설정하여 운전하였으며, MBR 생물 반응조의 투과수에 대하여 오존산화실험을 진행한 결과이다.

1. 제지폐수의 평균 탁도는 327 NTU로 SMBR 생물 반응조 투과수의 탁도는 평균 1.1 NTU로 약 99%의 제거효율을 가져왔다.
2. 제지폐수의 유기오염도 변화를 조사 분석 한 결과 평균 유입 CODcr 은 449.3mg/l 으로 SMBR 생

- 물 처리후 평균 투과수의 COD<sub>CR</sub>은 100.3mg/ℓ 로 약 70.1%의 제거효율을 가져왔으며, 유입 평균 COD<sub>Mn</sub>은 268.5mg/ℓ 이었으나 MBR 생물 처리후 COD<sub>Mn</sub>은 55.9mg/ℓ 로 약 79.2%가 제거 되었다.
3. 제지폐수 침지형 생물 여과막 처리(SMBR)를 거친 투과수에 잔류되어 있는 형광증백제의 제거에 필요로 하는 오존량은 6.67g-O<sub>3</sub>/min이 필요한 것으로 나타났다.
  4. SMBR 생물 반응조 방류수에 대하여 오존투입량에 대한 COD<sub>Mn</sub> 제거량은 1mg의 O<sub>3</sub>은 0.997 mg-COD<sub>Mn</sub>을 제거하는 것으로 산출 되었다.

### 감사의 글

본 연구는 환경부 ‘글로벌탑 환경기술개발사업 PHASE II’의 “하·폐수고도처리기술개발 사업단”의 지원(과제번호: RE201606119)에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

### References

1. A. Y. Hoekstra, Human Appropriation of Natural Capital: A comparison of Ecological Footprint and Water Footprint Analysis, *Ecol. Economics*, **68**(7), 1963(2009).
2. Ministry of Environment, “Water Reuse Master Plan”, Ministry of Environment, Seoul, p.21, 2011.
3. Ministry of Environment, “Occurrence and Treatment of Factory Wastewater”, Seoul, pp.10-12, 2013.
4. G. B. Lim, J. Y. Lee, C. H. Kim, S. Y. Kim, and J. H. Park, Study on The Factors Influencing The Fluorescence Index of Internal Fluorescent Whitening Agent, *J. of Korea TAPPI*, **46**(1), 11(2014).
5. I. Oller, S. Malato, and J. A. Sanchez-Perez, Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination-A Review, *Science of the Total Environment*, **409**(20), 4141(2011).
6. D. H. Kim, A Study on the Advanced Wastewater Treatment using Cartridge Filter-Type MF Membrane and Intermittent Aeration, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, **23**(6), 1035(2001).
7. K. J. Kim and S. H. Yoon, Wastewater Treatment Using Membrane Bioreactor(MBR), *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(3), 239(2001).
8. M. Mayhew and T. Stephenson, Low Biomass Yield Activated Sludge, *A Review Environ Technol*, **18**(9), 883(1997).
9. K. J. Kim and S. H. Yoon, Wastewater Treatment Using Membrane Bioreactors(MBR), *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **12**(3), 239(2001).
10. I. H. Cho and J. T. Kim, Trends in the Technology and Market of Membrane Bioreactors (MBR) for Wastewater Treatment and Reuse and Development Directions, *Membrane J.*, **23**(1), 24(2013).
11. I. Karat, Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper Mill Effluents, M.S. Thesis, Royal Institute of Technology, p.24, 2013.
12. H. S. Shin and J. L. Lim, Improving Biodegradability of Naphthalene Refinery Process Wastewater by Ozonation, *J. of KSEE*, **15**(2), 478(1993).
13. C. H. Kim, J. Y. Lee, B. H. Kim, J. S. Choi, G. B. Lim, and D. M. Kim, Study on the Thermal Fastness of Fluorescent Whitening Agents, *J. of Korea TAPPI*, **44**(1), 10(2012).
14. H. Zhang, Z. He, Y. Ni, H. Hu, and Y. Zhou, Using Optical Brightening Agents (OBA) for Improving the Optical Properties of HYP-Containing Paper Sheets, *Pulp and Paper Canada*, **10/11**, 20(2009).
15. J. S. Kim, Eco Recan “Survey on Exposure of Fluorescent Brightener Agents by Products”, NIER, Incheon, p.4, 2007.
16. B. Lesjean and R. Gnirss, Grey Water Treatment with a Membrane Bioreactor Operated at Low SRT and Low HRT, *Desalination*, **199**(1-3), 432(2006).
17. M. Sumikura and M. Hidaka, Ozone Micro-bubble Disinfection Method for Wastewater Reuse System, *Water Sci. and Technol.*, **56**(5), 53(2007).
18. H. S. Shin, H. H. An, and S. T. Kang, Fouling Factors in Submerge Membrane Bioreactor(I), *J. of Korean Society on Water Environment*, **15**(3), 415(1999).
19. Y. J. Jung, J. H. Bae, and K. S. Min, Reuse of Weaving Wastewater by Membrane Bioreactor Equipped with a Hollow-Fiber MF Membrane, *J. of Korea Society on*

- Water Quality*, **20**(4), 365(2004).
20. B. U. Cho and J. M. Won, Effect of PVAm Application for Fine Paper on Effectiveness of Optical Brightening Agent, *J. of Korea TAPPI*, **48**(3), 24(2016).
  21. I. J. Chin and C. S. Jang, Characterization of Epoxy Cure by Chromophore Labeling Technique, *Polymer(Korea)*, **14**(30), 289(1990).
  22. S. S. Kim and M. M. Huh, A Study On The Decomposition Properties Of Disperse Dye Ozone Oxidation Treatment and The Optimum Treatment Condition(I), *J. of the Korea Society of Dyers and Finishers*, **8**(1), 45(1996).
  23. W. Peng, Y. Chen, S. Fan, F. Zhang, G. Zhang, and X. Fan, Use of 4,4'-Dinitrostilbene-2,2'-Disulfonic Acid Wastewater as a Raw Material for Paramycin Production, *Environ. Sci. Technol.*, **44**(9), 159(2010).