

## Biological Removal of EG from Weight Loss Treatment Wastewater & Complex Dyeing Process Wastewater

이현욱, 임동준

영남대학교 응용화학공학부

전화 (053) 810-2527, FAX (053) 814-8790

### Abstract

An microorganism able to degrade ethylene glycol(EG) was developed. Using this microorganism, biological treatment of ethylene glycol was studied in Erlenmeyer flasks and a laboratory scale stirred loop bioreactor. The removal efficiencies of ethylene glycol from synthetic wastewater were 91.6% ~ 97.7% at 30°C ~ 40°C, and 96.3% ~ 97.9% at initial pH 9 ~ 11 respectively. Also the removal efficiencies of ethylene glycol were found to be more than 92% at initial ethylene glycol concentration of 300mg/L ~ 1400mg/L.

In treatment of weight loss treatment wastewater using Erlenmeyer flasks, the removal efficiencies of ethylene glycol were 79.6%, 82.5%, 77.6%, and 71.3% at initial pH 9, 10, 11, and 12.4 after 11 days of reaction. Moreover in treatment of complex dyeing process wastewater, the residual ethylene glycol was not detected at the initial pH 10.0 and pH 11.3 after 4 days of reaction.

When stirred loop bioreactor was used for removing ethylene glycol, the residual ethylene glycol was not detected after 108 hrs and 60 hrs of reaction in batch treatment of weight loss treatment wastewater and complex dyeing process wastewater.

### 서론

폴리에스테르 섬유의 염색가공공정중 alkali 감량가공공정은 NaOH 용액으로 폴리에스테르 섬유의 표면을 가수분해하여 섬유의 촉감을 부드럽게 하는 공정인데, 이 공정에서 난분해성 오염물질인 EG(ethylene glycol)가 NaOH 등 다른 오염원들과 함께 감량가공폐수에 함유되어 배출된다. 감량가공폐수는 다른 폴리에스테르 섬유 가공공정에서 배출된 폐수들과 혼합하여 처리하거나 단독 처리하는데 이 때 일반적인 화학적 처리방법이나 생물학적 처리방법을 사용하므로 폐수 중에 함유된 EG가 효과적으로 제거되지 않으며, 감량가공폐수만 분리하여 해양투기 하는 방법도 있지만 해양오염문제가 제기된다. EG는 감량가공폐수나 종합염색폐수가 높은 COD와 BOD를 가지는 원인이 되는 물질이며, 난분해성 물질이므로 염색가공폐수 처리과정에서 효과적으로 처리할 수 있는 방법이 개발되어야 하는데 EG 제거에 대한 연구동향을 보면 EG의 산화처리와<sup>1,2)</sup> 생물학적 제거에 대한 연구<sup>3)</sup>가 일부 있으나 아직 현장에 적용하기에는 부족하다. 또 기존의 염색가공폐수 처리공정에서 EG처리를 위해 새로운 공정을 도입하는 것은 경제적인 측면에서 매우 비효율적이므로 기존 염색폐수 처리공정중 생물학적 공정에서 EG 제거가 효율적으로 이루어질 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 EG를 생물학적 방법을 사용하여 효율적으로 처리하기 위해 본 연구실에서 개발한 EG 제거미생물을 실제로 감량가공폐수와 종합염색폐수에서 배양하면서 반응시켜 폐수에 함유된 EG 제거효율을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### EG 제거미생물의 특성조사

개발한 미생물을 회분식으로 4일 또는 5일간 배양하면서 EG 제거특성을 조사하였다. 특성조사는 배양온도, 초기 pH, 질소원이 EG 제거에 미치는 영향을 조사하였다.

### EG 제거실험

EG 제거실험은 실험실에서 혼합한 합성폐수와 실제 감량가공폐수 및 실제 종합염색폐수를 대상으로 하였다. 우선 Erlenmeyer flask에서 EG 제거미생물을 회분식으로 배양하면서 합성폐수의 EG 농도에 따른 EG 제거효율을 조사한 다음 실제 감량가공폐수와 종합염색폐수를 Erlenmeyer flask와 현수담체를 설치한 생물반응기에서 회분식으로 반응시켜 EG 제거효율을 알아보았다.

### 분석

EG 제거미생물을 이용한 EG제거 실험에서 EG농도 분석을 위해 gas chromatography (HP 5890 series II)를 사용하였다..

## 결과 및 고찰

### EG 제거미생물의 특성

배양온도를 25℃에서 45℃까지 5℃간격으로 설정하고 각각의 온도에서 EG 제거미생물을 배양하면서 24시간 간격으로 EG 제거효율을 조사한 결과 EG 제거미생물을 4일간 배양한 후 25℃에서 EG 제거효율은 76.8%, 30℃에서 EG 제거효율은 91.6%, 35℃에서 EG 제거효율은 97.7%, 40℃에서 EG 제거효율은 94.3%, 그리고 45℃에서 EG 제거효율은 84.5%였다.

초기 pH를 각각 pH 7, pH 8, pH 9, pH 10, pH 11, pH 12로 달리하여 EG 제거미생물을 배양하면서 24시간 마다 EG 제거효율을 보았으며 배양 5일 후 초기pH 9에서 EG 제거효율이 96.3%, 초기 pH 10에서 EG 제거효율이 97.9%, 초기pH 11에서 EG 제거효율이 96.6%로 매우 우수하였다. 또 초기pH 12에서 EG 제거효율은 84.3%, 초기pH 8에서 EG 제거효율은 70.2%, 초기pH 7에서 EG 제거효율은 47.5%였다.

배지조성 중에서 질소원이 EG를 제거하는데 미치는 영향을 보기 위해 Table 1과 같이 질소원을 달리하여 EG 제거효율을 보았다. 실험에 사용한 질소원은 yeast extract와 무기질소원을 4:6의 비율로 혼합한 질소원과 무기질소원을 사용하였다. 5일간 미생물을 배양한 후 EG 제거효율을 보면 yeast extract와 urea를 혼합한 배지에서 EG 제거효율이 96.6%로 가장 우수하였으며, 그 다음은 yeast extract와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 혼합한 배지에서 EG 제거효율이 92.2 %를 보였다. 나머지 혼합질소원은 60.4%~81.2% 범위의 EG 제거효율을 보여주었다. 무기질소원만을 사용하였을 때는 EG 제거효율이 56%이하로 저조하였다.

배지중에 포함된 초기 EG의 농도를 각각 100mg/L, 300mg/L, 700mg/L, 1000mg/L, 1400mg/L로 하여 회분식으로 5일간 배양하면서 시료를 24시간 간격으로 채취하여 EG 제거효율을 조사하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 배양 3일째에 모두 77% 이상의 EG 제거효율을 보여주었으며, 배양 5일 후에는 초기 EG 농도 100mg/L에서 분해되지 않고 남은 EG 농도는 20mg/L, 초기 EG 농도 300mg/L에서 잔류 EG 농도는 23mg/L, 초기 EG 농도 700mg/L에서 잔류 EG 농도는 25mg/L, 초기 EG 농도 1000mg/L에서 잔류 EG 농도는 30mg/L, 초기 EG 농도 1400mg/L에서 잔류 EG 농도는 40mg/L였으며, EG 제거효율은 각각 82.0%, 92.8%, 96.4%, 97.0%, 97.0%였다.

Table 1. Effect of nitrogen source on EG removal efficiency

Nitrogen Source	EG Removal Efficiency (%)		
	3days	4days	5days
Yeast extract + urea	82.3	93.5	96.6
Yeast extract + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76.5	88.3	92.2
Yeast extract + NH <sub>4</sub> Cl	52.4	76.2	81.2
Yeast extract + NaNO <sub>3</sub>	40.2	62.2	72.1
Yeast extract + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	34.2	55.7	60.4
Urea	27.4	43.2	55.2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.5	37.6	51.2
NH <sub>4</sub> Cl	13.4	34.0	40.4
NaNO <sub>3</sub>	11.4	22.4	25.3
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	7.4	15.4	17.2

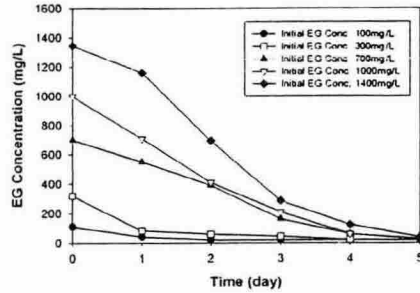


Fig. 1. Time course behavior of EG concentration in batch culture with various initial EG concentration.

감량가공폐수 및 종합염색폐수에서 EG 제거

pH가 12.4인 실제 감량가공폐수의 초기 pH를 pH 9, pH 10, pH 11, pH 12.4로 각각 조정하고 EG 제거균주를 접종한 뒤 회분식으로 배양하면서 시간별 EG농도를 조사하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 초기 EG 농도는 모두 2230mg/L였다. 가장 좋은 EG 제거 효율을 보여준 초기 pH는 pH 10이었으며 실험종료시 EG 농도는 390mg/L였고 EG 제거효율은 82.5%였다. 나머지 pH 조건에서 EG 제거효율을 보면 초기 pH 9, 초기 pH 11, 초기 pH 12에서 반응 11일 EG 농도는 각각 455mg/L, 500mg/L, 639mg/L였고, 이 때 EG 제거효율은 각각 79.6%, 77.6%, 71.3%였다. 다른 초기 pH와 비교하였을 때 pH를 전혀 조절하지 않은 pH 12.4에서는 적용 시간이 좀더 오래 필요하였으나 양호한 EG 제거가 이루어졌다.

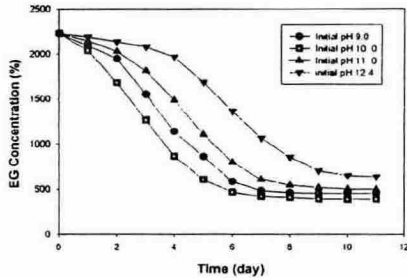


Fig. 2 Time course behavior of EG concentration at weight loss treatment wastewater in batch culture with various initial pH.

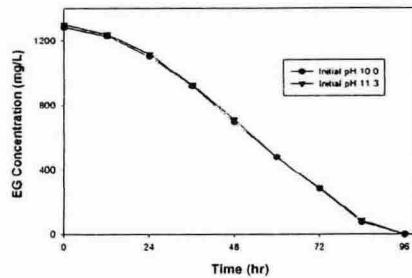


Fig. 3 Time course behavior of EG concentration at complex dyeing process wastewater in batch culture with various initial pH.

이번에는 pH가 11.3인 종합염색폐수의 pH를 pH 10과 pH 11.3 두 가지 조건으로 하여 EG 제거균주를 접종하고 회분식으로 배양하면서 EG의 농도변화를 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 초기 pH 10과 초기 pH 11.3에서 초기 EG 농도는 각각 1280mg/L와 1300mg/L였으며 시간에 따른 EG 농도는 거의 비슷하게 나타났다. 반응 96시간 후 두 조건에

서 모두 EG가 검출되지 않았다.

현수담체가 설치된 생물반응기에 EG 제거미생물을 충분히 배양한 뒤 감량가공폐수와 종합염색폐수를 회분식으로 반응시키면서 시간에 따른 EG의 농도변화를 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig 4에서 보는 바와 같이 감량가공폐수는 초기 EG 농도가 2235mg/L였는데 반응 108시간 후 잔류 EG가 검출되지 않았다. 또 종합염색폐수는 초기 EG 농도가 1280mg/L였는데 반응 60시간 후 모두 제거되었다.

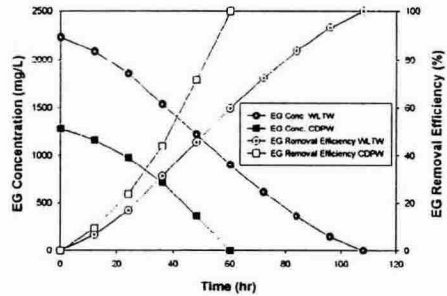


Fig. 4 Time course behavior of EG concentration and EG removal efficiency in batch treatment of weight loss treatment wastewater(WLTW) and complex dyeing process wastewater(CDPW) using stirred loop bioreactor.

### 결론

1. EG 제거능이 우수한 미생물을 개발하여 회분식으로 4일간 배양한 결과 30~40℃의 온도범위에서 91.6~97.7%의 우수한 EG제거효율을 보였으며, 초기pH 9~11의 범위에서 96.3~97.9%의 EG 제거효율을 보였었다. Yeast extract(0.3g/L)와 urea(0.2g/L)를 혼합한 질소원을 사용하였을 때 EG 제거효율이 96.6%였다.
2. 초기EG농도를 다르게 하여 5일간 회분식으로 실험한 결과 초기EG 농도가 100mg/L, 300mg/L, 700mg/L, 1000mg/L, 1400mg/L일 때 EG 제거효율이 각각 82.0%, 92.8%, 96.4%, 97.0%, 97.0%였다.
3. 실제 감량가공폐수의 pH를 pH 9, pH 10, pH 11, pH 12.4로 조정하고 회분식을 처리한 결과 EG 제거효율은 각각 79.6%, 82.5%, 77.6%, 71.3%였으며 실제 종합염색폐수의 pH를 10과 11.3으로 조정하고 회분식으로 처리한 결과 반응 96시간 후 두 조건에서 모두 EG가 검출되지 않았다.
4. 현수담체를 설치한 생물반응기에 EG 제거균주를 충분히 배양한 후 감량가공폐수와 종합염색폐수를 회분식을 처리한 결과 감량가공폐수는 배양 108시간 후, 종합염색폐수는 반응 60시간 후 모두 제거되었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 영남대학교 지역협력연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되고 있는 과제입니다.

### 참고문헌

1. McGinnis, B. D., Middlebrooks, E. J and adams, V. D., "Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems" *Prepr. Pap. ACS Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.*, 37(2), 306-308, 1997
2. Petrii, O. A., Smirnova, N. V. and Aminov, A. Y., "Electrooxidation of ethylene glycol and its homologs on a nickel-oxide electrode", *Russ. J. Electrochem.*, 34(10) 1010-1016, 1998
3. Flathman, P. E., Laski, M. L., Carson, J. H., Leis, K. S., Jerger, D. E. and Lear, P. R., "Hydrogen peroxide enhancement of microbial removal of ethylene glycol contamination", In *Situ Aeration : Air Sparging, Bioventing Relat. Rem. Processes 3rd.*, p 559-570, 1995