

호기성 침지형 생물막법을 이용한 Polyester 감량폐수의 처리

박종웅 · 김대희
경산대학교 환경과학과

Treatment of Polyester Weight Loss Wastewater by Aerated Submerged Biofilm Process

Jong-Woong Park and Dae-Hee Kim
Department of Environment Science, Kyungsan University

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate biodegradation of TPA(terephthalic acid) and EG(ethylene glycol), treatment efficiency of polyester weight loss wastewater and microbial characteristics by aerated submerged biofilm(ASB) process. In a batch reactor, pH increased from 7.0 to 8.5 in the biodegradation of TPA. Whereas, in case of EG, decreased from 7.0 to 5.2. COD concentration rapidly decreased within 24hr in the biodegradation of TPA and EG. COD removal velocity constant(k) were 0.065~0.088 hr⁻¹. The biodegradation velocity of TPA was 1.4 times faster than that of EG. The ratio of suspended biomass to the total biomass in the reactor was 18.3~33.3%, increased as a high ratio of EG content. Biofilm thickness, biofilm dry density and attached biomass were 346~432 μm , 41.8~61.9 mg/cm², 1.45~2.67 mg/cm², respectively. These values increased as a high ratio of TPA content. In the hydraulic retention time of 36 hr, organic loading rate of 4 kgCOD/m²·day and packing ratio of 70%, the effluent concentrations of TCOD, SCOD in a continuous flow reactor were 1.388 mg/l, 147 mg/l and removal efficiencies were 77%, 97.6%, respectively.

Keywords: Polyester weight loss wastewater, Aerated submerged biofilm(ASB) process, Terephthalic acid(TPA), Ethylene glycol(EG), Biodegradation

I. 서 론

염색가공 공장 폐수는 미생물에 의해 잘 분해되지 않거나 분해속도가 느린 물질인 염료, 계면활성제, PVA(Polyvinyl alcohol), TPA(Terephthalic acid), EG(Ethylene glycol) 등을 다량 함유하고 있다.^{1,2)}

특히 이들 물질중 TPA와 EG는 폴리에스테르 섬유의 감량공정에서 주로 발생된다. 이공정은 섬유의 염색성, 흡습성, 대전성 및 촉감을 개선하기 위해 온도가 100~110°C인 5% NaOH 수용액에 폴리에스테르 섬유를 투입하여 반응시키면, 폴리에스테르 섬유의 표면층이 TPA와 EG로 가수분해되어 전량 폐수로 배출된다. 특히 TPA는 중화되어 수용성인 DST(Disodium terephthate)로 된다. 폴리에스테르 감량폐수의 주성분은 TPA와 EG이며, 이들은 각각 중량비로 약 7:3의 비율로 용해되어 있다.^{3,4)}

기존처리방법으로는 폴리에스테르 감량폐수를 pH 4로 조정하여 수용성인 DST를 TPA로 석출시켜 전처리한 후, 그 처리수를 활성슬러지 공정으로 후처리하고 있다. 기존처리시설의 문제점으로는 과도한 슬러지 발생과 고농도 탈리여액의 처리 뿐만 아니라 난분해성 유기물질의 제거에 대한 어려움이 많은 것으로 지적되고 있다.^{2,6,7,9)}

최근에는 폴리에스테르 감량폐수를 처리하기 위하여 고정화 미생물 공정의 개발, 산소 활성슬러지 공정과 응집공정 결합에 의한 처리 그리고 TPA 분해균주의 분리과 이용 등에 대한 연구가 진행되어 있다.^{3,4,10)}

그러나 폴리에스테르 감량폐수와 같이 생물학적으로 잘 분해되지 않거나 분해속도가 느린 물질이 다량 함유된 폐수를 호기성 침지형 생물막법^{6,12)}으로 처리할 경우 처리성능에 미치는 운전조건 등에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 호기성 침지형 생물막법을 이용한 폴리에스터 감량폐수 처리시 TPA와 EG의 생분해능과 처리성능에 미치는 운전조건과 미생물 성장에 대하여 규명하고자 한다.

II. 실험방법

1. 시료폐수의 성상

본 실험에 사용된 합성폐수는 탄소원으로 TPA와 EG의 중량비율을 변화시켜 COD 5,000~6,000 mg/l로 조제 하였으며, Table 1과 같이 미생물 성장에 필요한 영양염류와 미량원소를 첨가하였다.

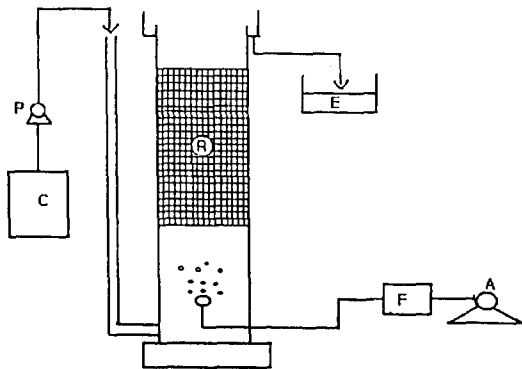
2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 보인 바와 같이 원수조, 원수 이송용 정량펌프, 호기성 침지형 생물막조(aerated submerged biofilm reactor: ASB)로 구성하였다.

호기성 침지형 생물막조는 투명한 아크릴 원통(직

Table 1. Composition of the polyester weight loss wastewater

Component	Concentration
EG(or TPA)	Variable(g/l)
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.0(g/l)
KH ₂ PO ₄	1.0(g/l)
K ₂ HPO ₄	2.0(g/l)
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5(g/l)
NaCl	0.5(mg/l)
MnSO ₄	0.005(mg/l)



A: Air pump F: Flow meter (air) R: Aerated submerged biofilm reactor
C: Feed tank E: Effluent tank

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental arrangement.

경 150 mm, 높이 500 mm)으로 유효용적이 8 l가 되도록 5개의 반응조를 제작하였다. 조내에 충전된 매체는 직경 25 mm, 높이 25 mm이고, 비중 0.94, 비표면적 206 m²/m³, 공극율 90%인 pall ring을 조용적의 70%가 되도록 충전하였다.

3. 운전

호기성 침지형 생물막조는 감량폐수와 염색가공 폐수를 혼합처리 하고있는 대구시 소재 D 염공의 MLSS농도가 약 8,000 mg/l인 반응슬러지를 인출하여 5개의 반응조에 각각 4 l씩 식중을 하였다. 식중된 미생물의 환경조건에 대한 적응과 매체에 부착형성이 되도록 회분으로 약 25일간 TPA와 EG의 중량 비율이 0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0인 다섯종류의 합성 폐수를 단계적으로 주입한 후 3회 반복하여 회분실험을 진행하였다.

연속실험에서는 실제 감량폐수와 비슷한 조건인 TPA와 EG의 중량비율을 7:3으로 조제한 합성폐수를 수리학적 체류시간 36hr로 50일간 운전하였다. 실험 기간동안 회분 및 연속실험 공회, 유입수의 초기 pH는 7.0±0.2로 조정하여 주입하였다. 그리고 조내의 온도는 상온(15~24°C)에서 실험을 진행하였고, 주입공기량은 1,000~1,800 ml/min이었으며, 조내의 용존산소 농도는 2~4 mg/l를 유지하였다.

4. 분석방법

시료채취는 회분실험의 경우 3~12 hr 간격으로 채취하였으며, 연속실험에서는 1일 1회 채취하여 분석하였다. 조사항목은 공기량, 수온, pH, DO, COD, SS, T-N, T-P이었으며, 수질측정방법은 환경오염공정 시험법과 Standard Methods¹⁴⁾에 따라 분석하였다.

한편, 미생물 성장조사는 매체가 충전된 반응조의 중간지점에서 Pall ring을 5개씩 채취하여 매체에 부착된 미생물의 젖은무게와 건조무게를 측정하였다. 조내의 부유 및 부착미생물량, 함수율, 생물막두께, 생물막 건조밀도 그리고 매체단위 면적당 부착된 미생물량은 다음식으로 산정하였다.

$$\text{생물막 두께 } (\mu\text{m}) = \frac{1}{\rho f} \frac{\text{부착미생물의 젖은무게 (g)}}{\text{매체의표면적 (m}^2\text{)}} \quad (1)$$

$$\text{생물막 건조밀도 (mg/cm}^3\text{)} =$$

$$\frac{\text{부착미생물의 건조무게 (g)}}{\text{생물막두께 (\mu m)} \times \text{매체 표면적 (m}^2)} \times 1000 \quad (2)$$

$$\text{매체 단위면적당 부착미생물량 (mg/cm}^2) = \frac{\text{부착미생물의 건조무게 (g)}}{\text{매체표면적 (m}^2)} \times \frac{1}{10} \quad (3)$$

여기서 젖은 생물막의 밀도(pf)는 Park 과 Ganczarczyk¹²⁾에 의해 제시된 미생물 응집체의 밀도값 1.017 g/cm³을 적용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. TPA 와 EG의 생분해 특성

1) 수질변화

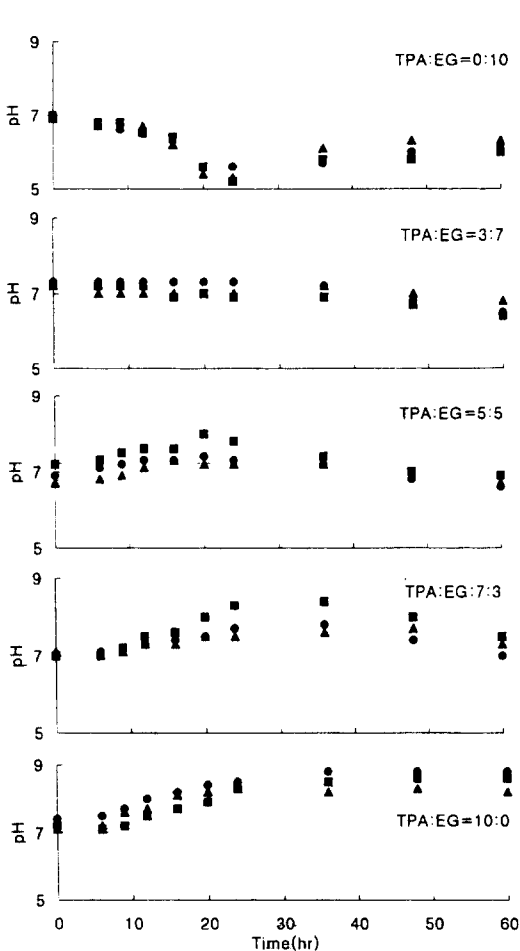


Fig. 2. Variation of pH vs. TPA:EG (● 1st, ▲ 2nd, ■ 3rd).

(1) pH

회분식 호기성 침지형 생물막조에서 TPA 와 EG의 중량비별 생분해시 경과시간에 따른 pH변화의 관계는 Fig. 2와 같이 나타났다.

TPA:EG의 중량비율이 0:10, 10:0에서 경과시간에 따른 pH변화는 각각 5.2~7.0, 7.0~8.5이었다. TPA:EG가 0:10일 때, pH의 변화는 24시간 경과 후 최저 5.2로 저하되었으나, 24시간 이후 약간씩 상승되어 60시간에서 6.2로 상승되었다. 그러나 TPA:EG가 10:0일 때, pH의 변화는 36시간까지 지속적으로 상승되어 최대 8.5까지 유지하였다.

또한 TPA:EG의 중량비율이 3:7, 5:5, 7:3의 경우, 실험 기간동안 pH변화는 각각 6.6~7.2, 6.9~7.5, 7.0~7.9로서 TPA의 중량비가 클수록 pH가 상

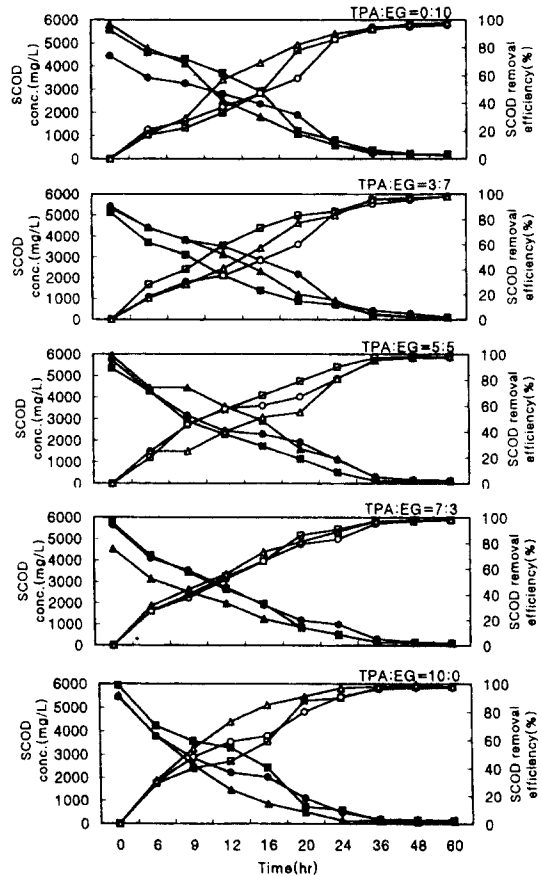


Fig. 3. SCOD concentration and removal efficiency vs. TPA:EG in bath reactors (Concentration: ● 1st, ▲ 2nd, ■ 3rd, Efficiency: ○ 1st, △ 2nd, □ 3rd)

승하였다. 이러한 현상은 EG가 생분해시 pH의 저하가 일어나며, TPA는 pH가 상승하기 때문이다.

(2) COD

회분식 호기성 침지형 생물막조에서 TPA 와 EG의 중량비 별 생분해시 경과시간에 따른 SCOD 농도와 제거효율의 관계는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 TPA 와 EG의 중량비율이 0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0으로 합성된 폐수의 초기 SCOD의 평균농도는 각각 5,267 mg/l, 5,286 mg/l, 5,665 mg/l, 5,298 mg/l, 5,168 mg/l이었으나, 24시간 이내에서 SCOD 농도가 급격히 감소되었다. 36시간 경과 후, 조내의 SCOD 농도는 각각 320 mg/l, 298 mg/l, 247 mg/l, 204 mg/l, 157 mg/l이었으며, 제거효율은 94%, 94%, 96%, 96%, 97%이었다. 그러나, 60시간에서는 각조의 SCOD 농도가 103~170 mg/l이었으며, 제거효율은 97~98%이었다.

(3) 반응속도상수

TPA 와 EG의 중량비에 따른 생분해능은 반응시간별 SCOD 농도의 변화를 기준하여 다음의 일차반응식으로 해석하였다.

$$C = C_0 e^{-kt} \tag{4}$$

- 여기서 C_0 : 초기 SCOD 농도 (mg/l)
- C : t시간 후 SCOD 농도 (mg/l)
- k : 반응속도상수 (hr^{-1})
- t : 반응시간 (hr)

식(4)을 이용하여 통계분석한 결과, Table 2에서 보듯이, TPA:EG의 중량비가 0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0일 때, COD 제거속도상수는 0.065, 0.068, 0.070, 0.074, 0.088 hr^{-1} 로 TPA가 EG보다 생분해 속도가 빠름을 알 수 있다. 특히 TPA:EG의 중량비가 0:10, 10:0의 COD 제거속도상수를 상대비교한 결과, TPA의 생분해속도가 EG보다 1.4배 큰 것으로 나타났다. 지금까지 이들 물질은 난분해성 물질로 알려져

Table 2. Determination of reaction rate coefficient(k) at different ratio of TPA and EG

TPA : EG	Equation	k(hr^{-1})
0:10	$\ln(C_0/C)=0.0648X(R^2=0.9403)$	0.0648
3:7	$\ln(C_0/C)=0.0685X(R^2=0.9748)$	0.0685
5:5	$\ln(C_0/C)=0.0703X(R^2=0.9601)$	0.0703
7:3	$\ln(C_0/C)=0.0744X(R^2=0.9567)$	0.0744
10:0	$\ln(C_0/C)=0.0881X(R^2=0.9431)$	0.0881

왔다.²⁴⁾ 그러나 본 실험결과로 볼 때, 기존 염색폐수 처리시설에서 잘 순응된 TPA 와 EG의 분해균이 반응조에 충전된 집적매체의 표면에 다량 부착되어 생분해를 촉진시킨 것으로 사료된다.

2. 미생물 성장

회분식 호기성 침지형 생물막조에서 TPA 와 EG의 중량비에 따른 미생물 성장의 관계는 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보듯이 반응조내 미생물 농도는 3,135~4,724 mgTSS/l이었으며, 총미생물중 부유미생물이 차지하는 비율은 18.3~33.3%로, EG의 함유량이 클수록 부유미생물이 차지하는 비율이 높았다.

생물막 두께와 부착미생물량은 각각 346~432 μm , 1.45~2.67 mg/cm^2 이었고, 생물막 건조밀도와 함유율은 각각 41.8~61.9 mg/cm^3 , 93.9~95.9%로 반비례적인 관계를 이루고 있다. 특히 생물막 두께와 부착미생물량 그리고 생물막 건조밀도의 경우,

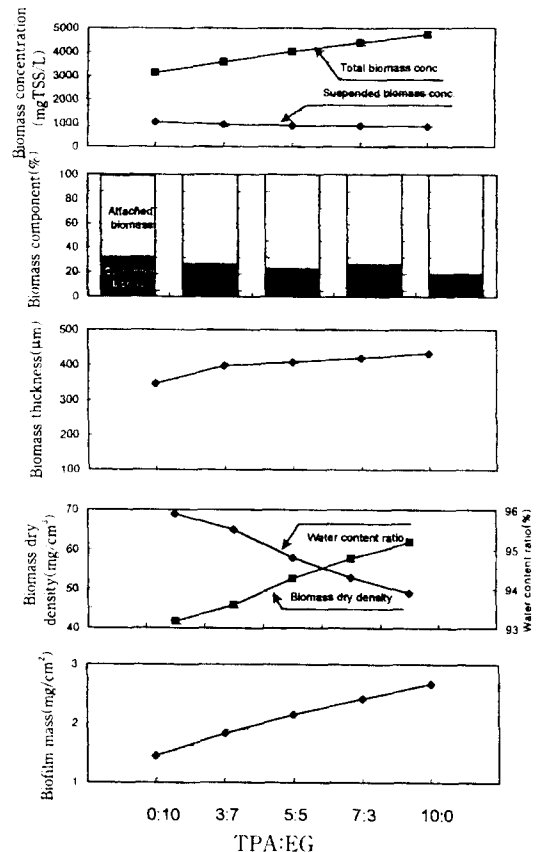


Fig. 4. Characteristics of biomass vs. TPA:EG.

TPA의 함유량이 클수록 비례적으로 증가하였는데, 이는 TPA의 증가로 인한 생분해능의 활성화와 두 물질의 화학적조성비의 차이 때문인 것으로 사료된다.

3. 감량폐수의 처리성능

본 연속실험에 사용한 합성폐수는 실제감량폐수와 비슷한 조건인 TPA 와 EG의 중량비율을 7:3으로 조제하였으며, 초기 COD 농도는 6,000 mg/l이었다.

이 폐수를 수리학적 체류시간 36 hr, 유기물의 용적부하 4 kgCOD/m³·day인 조건에서 50일간 운전한 결과, 유출수의 농도 및 제거효율은 Fig. 5에 나타내었다.

호기성 침지형 생물막조는 운전개시 20일 이후에 처리수질이 정상상태에 도달되었다. Fig. 5에서 보듯이 운전기간동안 유출수의 TCOD 농도는 1.025~1.613 mg/l (평균 1.388 mg/l)이었으며, 이때 제거효율은 73~83% (평균 77%)이었다.

한편 유출수의 SCOD 농도는 91~208 mg/l (평균 147 mg/l)이었으며, 제거효율은 97~98% (평균 97.6%)로 안정된 처리수질을 유지하였다. 이러한 실험결과는 앞서 언급한 회분실험에서 얻어진 처리수질 204 mg/l, 제거효율 96%와 비교할 때 거의 비슷하였다.

이러한 실험결과로 볼 때, 기존 부유성장 상태의 미생물 처리방법과는 달리 생물막법에서의 처리성능의 향상은 조내에 충전된 담체에 TPA 와 EG의 분해균이 고정화 되어, 이들 물질의 활발한 분해가 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 TCOD와 SCOD의 제거효율은 15~24%의 큰 차이를 보이

고 있다. 이는 조내의 미생물 응집체가 미세화되어 TCOD 농도를 높이기 때문이다.

IV. 결 론

호기성 침지형 생물막법으로 폴리에스터 감량폐수를 처리할 경우, TPA 와 EG의 생분해능과 처리성능에 미치는 운전조건 그리고 미생물 성장에 대하여 조사분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 회분실험기간동안 TPA 와 EG의 생분해시, pH의 변화는 TPA의 경우 7.0에서 8.5로 상승하였으나, EG는 7.0에서 5.2로 감소하였다.

2. TPA : EG의 중량비가 0:10~10:0에서 TPA 와 EG의 생분해시 COD 농도는 24 hr이내에서 급격히 감소하였으며, COD 제거속도상수(k)는 0.065~0.088 hr⁻¹로서 TPA의 생분해 속도가 EG보다 1.4배 큰 것으로 나타났다.

3. 반응조 내의 총미생물중 부유미생물이 차지하는 비율은 18.3~33.3%로, EG의 함유량이 클수록 증가하였으며, 생물막 두께와 건조밀도 그리고 부착미생물량은 각각 346~432 μm, 41.8~61.9 mg/cm², 1.45~2.67 mg/cm²로 TPA의 함유량이 클수록 증가하였다.

4. 수리학적 체류시간 36 hr, 유기물의 용적부하 4 kgCOD/m³·day, 매체충전율 70%인 조건에서 합성감량폐수를 연속처리 한 결과, TCOD와 SCOD 농도는 각각 1,388 mg/l, 147 mg/l이었으며, 제거효율은 77%, 97.6%이었다.

참고문헌

- 1) 박종웅, 강준규: 혐기-호기성 여상법에 의한 염색폐수 처리, 대한환경공학회지, 17(12), 1299-1310, 1995.
- 2) 정윤진, 양태두, 김용하: 폴리에스테르 감량가공 폐수의 최적 처리방안에 관한 연구, 대한상하수도학회지, 7(1), 20-28, 1993.
- 3) 김정목, 조무현: Polyester 감량폐수의 처리를 위한 새로운 고정화 미생물 공정의 개발, 대한환경공학회지, 15(6), 743-753, 1993.
- 4) 석승교: Terephthalic Acid를 분해하는 Pseudomonas sp. T-1의 분리 및 특성, 한국환경위생학회지, 21(4), 44-48, 1995.
- 5) 김갑진: 폴리에스테르의 Guanidine Carbonate 와 Sodium Hydroxide 혼합수용액에 의한 감량가공에 관한 연구, 한국섬유공학회지, 12(4), 83-87, 1980.
- 6) 남철현, 박종웅: 침지형 생물막 반응조에 의한 부하

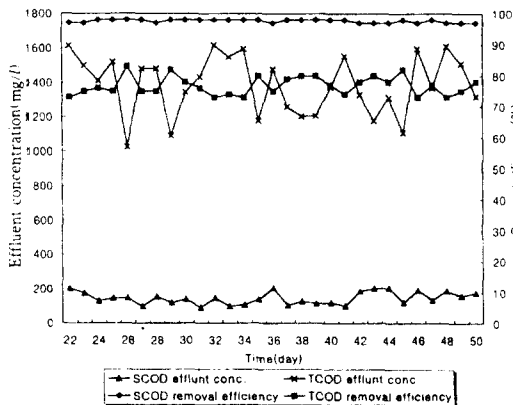


Fig. 5. Variation of effluent concentration and removal efficiency in a continuous reactor.

- 변동에서의 기질제거에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 13(2), 83-90, 1987.
- 7) Poter, J.J. and Sinder, E.H. : Long-term biodegradability of textile chemicals. JWPCF, 48(9), 2198-2210, 1979.
 - 8) Hamza, A. and Hamoda, M.F. : Multiprocess treatment of textile wastewater, Proceeding of the 35th Industrial Waste Conference, Butterworth pub., Stoneham, 151-159, 1980.
 - 9) Nicolau M. and Hadjivassilis I. : Treatment of wastewater from the textile industry. Water Sci. Technol., 25(1), 31-35, 1992.
 - 10) Altinbas U., Dökmeci S. and Baristiran A. : Treatability study of wastewater from textile industry, Environmental Technology, 16(3), 389-394, 1995.
 - 11) Wilson F. and King P.H. : Treatment of wool scour wastewater : Recent trends in New Zealand, Proceeding of the 38th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, 193-200, 1983.
 - 12) Park, J.W. and Ganczarczyk, J.J. : Gravity separation of biomass washed-out from an aerated submerged filter. Environmental Technology, 15, 945-955, 1994.
 - 13) APHA, AWWA and WPCF, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 17th ED., Washington, D.C. 1989.