

## 생물학적 폐수처리시 수질 경도에 따른 처리효과 연구

박 영 규  
대진대학교 화학공학과

### Effect of Water-Hardness in the Biological Wastewater-treatment

Young G. Park  
Department of Chemical Engineering, Daejin University

#### Abstract

Biological treatment of wastewater was studied with a purpose to remove TOC by the reduction of water hardness. The optimal conditions of coagulant were determined by reaction time and amount of coagulant. Experimental results indicate that the biological treatment after physico-chemical treatment was found to provide very efficient removal efficiency in the process to treat the textile wastewater, including the carbon dioxide treatment. The combined process of carbonization in the physico-chemical treatment respectively was increased the removal efficiencies of 30.0 % in biological treatment in comparison with exclusive biological treatment. As a result, the treatment of hardness after carbonization had the best removal efficiency of approximately 60.0%. The removal efficiencies in the exclusive biological treatment using *Bacillus subtilis* and after carbonization were increased by 38.9% and 69.0% respectively. The combined *Bacillus subtilis*-assisted biological treatment was determined to be the most effective method to treat the textile wastewater in an economic point of view, the water quality in the wastewater treatment plays an important role.

Key words : biological treatment, *Bacillus subtilis*, textile wastewater, hardness

#### I. 서 론

산성폐수나 염색폐수와 같은 난분해성 폐수를 처리하기 위해서는 일차적으로 응집침전을 이용한 폐수처리 공정이 일반적으로 가장 널리 사용하는 물리화학적 처리 방법이다<sup>1)</sup>. 소석회 등을 이용한 응집·침전법은 흡착 및 전하의 중화, 응집, 입자간 화학적 결합의 메카니즘에 의해 오염물질의 제

거반응이 일어나며, 후속공정으로 생물학적 처리공정을 택하여 2차 처리하고 있다. 이 경우에 응집침전공정에서 발생한 잔여 소석회 등은 생물학적 처리에 크게 영향을 주고 있으며 이를 효율적으로 제거하기 위해서는 이산화탄소 등을 이용한 중화반응공정이 필요하다.

본 논문에서 사용하는 염색폐수는 난분해성 유기화합물을 다량 함유한 폐수로서 기존의 응집 및

산화처리방법도 중요하지만 생물학적 처리 반응에 의한 처리방법을 함께 적용하는 데 초점이 있다. 이와 같은 난분해성 폐수를 처리하기 위해서 일차적으로 시도된 펜톤산화에 의한 처리방법이 이미 발표<sup>1)</sup>된 적이 있고 이를 바탕으로 좀 더 효과적인 처리방법을 모색하기 위해서 기존의 폐수처리장에서 적용 가능한 생물학적 처리 방법의 일환인 박테리아를 인위적으로 이용하기 위해 *Bacillus subtilis* 균주를 주입하여 처리하는 방법을 연구하였다<sup>2)</sup>.

본 연구에서 사용 될 생물학적 처리방법은 폐수 내 존재하게 될 경도가 미생물의 처리능을 저하 시킬 수 있기 때문에 이를 적절히 처리하는 문제가 중요시 되고 있다. 이는 물의 경도가 난분해성 유기물을 생물학적으로 처리하는 경우에 생물학적 분해능을 억제시키고 있기 때문이다. 이러한 점 때문에 이산화탄소 처리를 통해 물의 경도도 제거하여 연속 공정을 보완하고 유기물과의 생물학적 반응성도 높힘으로써 생물학적 처리효율을 증진시키는 것이다. 그러므로 본 논문의 제안 동기는 생물학적 처리효과를 보완하기 위한 폐수처리공정의 개선방법을 연구하는 것이다.

본 논문의 목적은 기존의 염색폐수는 난분해성 유기물과 색상 등으로 인해 미관을 해치고 있고 생물학적으로 처리가 제대로 이루어지고 있지 않다. 이를 개선하기 위해서는 물리화학적인 처리방법과 이산화탄소를 이용하여 물의 경도를 줄이고 이를 통하여 생분해도가 향상된 처리공법으로 *Bacillus subtilis* 등을 이용한 생물학적 처리를 이용하여 최종적으로 TOC 및 COD 제거효율을 비교분석하는 것이다.

## II. 실험방법

### 1. 실험재료 및 실험방법

본 연구에서 사용된 염색폐수는 양주군내 염색공장 폐수를 사용하였다. 폐수 처리결과는 COD, TOC, pH 등으로서 응집성능 평가의 항목들을 위주로 실험을 수행하였다. 본 실험에 관련된 수질분

석은 수질오염공정시험법에 따라 실시하였으며 분석에 사용된 TOC analyzer는 Shimatzu의 5000A 기종을 사용하였다.

미생물 접종을 위해 사용된 *Bacillus subtilis*는 한국유전자 은행에서 균주를 구입하였으며 미생물 접종을 위한 배지조성은 Table 1과 같다. 배양액은 폐수내 일정량씩 평량하여 넣고 밀봉하여 진탕기 내에 고정시켜 30±0.5℃, 220 rpm으로 1일 동안 교반시켜 배양하였으며 주입 *Bacillus subtilis*를 이용하여 처리효율을 확인하였다.

Table 1. Chemical composition for the cultivation medium of *Bacillus subtilis*

composition	amount(g)
Glucose	20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.15
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.5
NaCl	1.5
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.45
Peptone	2.5

### 2. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 구성을 Fig. 1에 나타냈다. 응집·침전을 유도하기 위해 소석회를 응집제로 사용하여 물리화학적 처리 조에 주입하고 200rpm 교반기의 회전속도에서 반응시간은 20분 동안 교반시킨 후에 30분 이상 침전하도록 하였다. 연속공정으로 응집침전이 일어난 후에는 생물학적 처리 공정으로 처리하도록 단위공정을 구성하였고 응집제의 주입량은 0.1~10g/l의 범위에서 적정 주입토록 장치를 구성하였다. 이러한 과정을 거쳐 결정된 적정조건에서 응집제별로 처리효율을 조사하였고 이산화탄소를 사용하여 물의 경도 제거 및 처리공정의 효율성을 연구 검토하였다. 또한 *Bacillus subtilis*를 주입하여 생물학적 처리효율을 증진시키기 위하여 다양한 실험조건별로 처리효율을 증진시키기 위해 노력하였다.

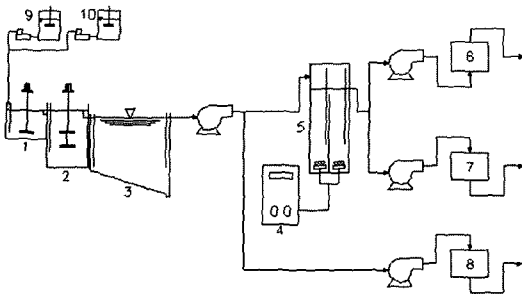


Fig. 1. Schematic diagram for the experimental apparatus

- 1. Mixing tank      2. Agitation tank
- 3. Sediment tank
- 4. Carbon dioxide regulator
- 5. Carbonization tank
- 6~8. Biological reactor
- 9. Chemical input tank of NaOH
- 10: Chemical input tank of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

응집침전조는 용적이 5l 가 되도록 폭이 22cm 이고 높이가 100cm인 아크릴로 제작하였다. 침착조 상단에는 유입수 주입구와 산·알카리 주입으로 pH 조절 장치를 구성하였으며 물의 경도를 제거하기 위하여 이산화탄소 가스 주입구를 설치하고 하부에는 시료 채취구를 설치하였으며 이산화탄소 탱크에서 발생하는 이산화탄소는 반응조 바닥 중앙에 위치하는 산기관을 통하여 주입하였다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 응집 침전조와 미생물배양조의 실험장치의 형태는 연속공정으로 이루어졌으며 미생물배양조의 용량은 3l 가 되도록 하였다.

### III. 결과 및 토론

#### 1. 응집·침전조에서의 실험결과

염색폐수처리의 경우 적정 산화칼슘 양을 결정하기 위해서는 이산화탄소 주입속도가 2l/min인 경우에 적정 주입량은 3g 인 것으로 나타났다. 물론 Fig. 2 에서 보듯이 산화칼슘을 3g 이상 주입하는 경우가 3g을 주입하는 경우보다 처리효율이 증가되는 것은 사실이나 결과의 차이는 미미한 것으로 나타났다. 즉, 처리효율이 약간 증가 할 수 있을지는 모르지만 그 차이는 작기 때문에 경제적인 점을 고려하면 폐수 1l에 3g 정도 주입하는 것이 적절한 것으로 나타났다.

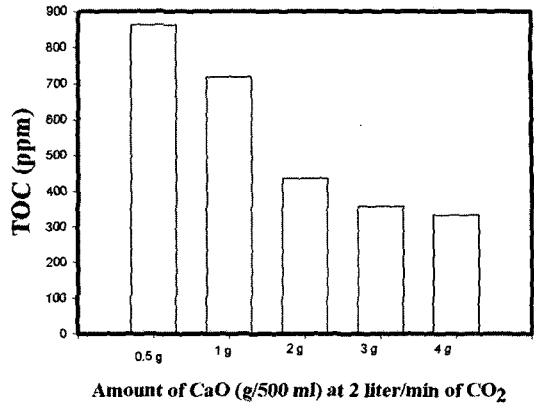


Fig. 2. Optimal condition to decide the amount of coagulant

산화칼슘의 응집제를 주입 하였을 경우에 이산화탄소에 의한 응집현상으로 처리 효과가 있는 것으로 나타났다. 산화칼슘농도가 0.5g → 1g → 2g으로 증가하는 경우에 침착속도가 비례적으로 증가하지만 3g이상 첨가하는 경우에 오히려 응집제의 과포화 상태가 일어나 처리효율의 한계가 일어나는 것으로 나타났다. 그러므로 적정 응집제의 투입조건을 맞추었을 경우에 처리효율이 증가하는 것으로 나타났고 Fig. 2의 실험결과에서 적정 투입 응집량인 경우에 처리효율이 거의 2.5배 가량 증가하는 것으로 나타났다. 이상의 결과로 볼 때, 적정 산화칼슘 농도에서 응집·침전에 따라 처리효율에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

#### 2. 이산화탄소에 의한 정도제거

염색폐수의 수질 중 물의 경도는 현재 본 실험을 위해 사용하는 경우에 300~500mg/l의 경도를 나타내고 있다. 특히 소석회 등을 이용한 응집제 주입은 더 높은 경도를 유발할 수가 있다. 폐수 내 경도가 높을 경우에는 생물학적 처리효율에 영향을 미쳐 미생물의 성장속도의 감소를 일으킨다.

Fig.3은 실제로 폐수처리 후 나타나는 처리수의 정도 변화를 나타낸 것이다. 폐수의 경도가 360mg CaCO<sub>3</sub>/l 인 경우에 이산화탄소를 이용하여 탄화칼슘으로 응집·침전시키면 염색폐수는 반응시간이 10분, 15분 그리고 20분으로 변화함에 따라 폐수의 경도는 270, 240, 120mgCaCO<sub>3</sub>/l로 감소하는

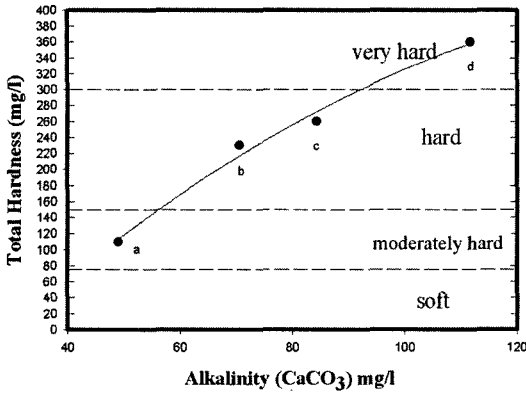


Fig. 3. Variation of wastewater hardness by input time of carbon dioxide

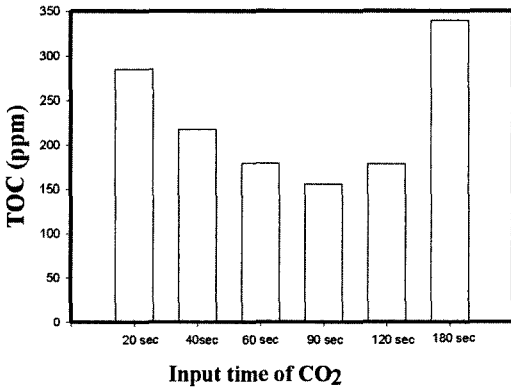


Fig. 4. Variation of TOC depending upon input time of carbon dioxide

실험결과를 나타낸 것이다. 만일 이산화탄소를 반응기 안으로 주입하는 경우에 주입시간이 중요한 변수로 작용하는 것은 당연하다. 이산화탄소의 주입시간은 TOC를 제거하는 데 중요한 변수로 작용하는 데 Fig. 4에서 보듯이 주입시간이 20sec → 40sec → 60sec → 90sec 로 증가하는 경우에 TOC의 제거효율도 비례적으로 증가한다. 주입시간이 100sec인 경우에 오히려 TOC 처리효율은 떨어진다. 이는 이산화탄소와 산화칼슘간의 반응 전환율이 가역적으로 이루어져서 오히려 반응 전환율이 감소하는 것으로 나타났다.

생물학적 처리 관계를 규명하기 위해 폐수의 경도에 의한 제거효율은 Fig. 3에서 보듯이 이산화탄소 주입시간이 10분 경과한 후에 경도 제거효율은

17%이지만 15분, 20분 그리고 25분이 경과 후엔 경도제거효율은 41%, 50% 그리고 59%로 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 이산화탄소를 이용하게 되면 폐수내 경도를 제거가 이루어 지며 이로 인해 생물학적 처리효과를 얻기 위한 노력이 계속이어 져야 할 것이다.

### 3. 폐수 수질의 경도가 미생물 성장에 미치는 영향

응집제인 산화칼슘의 양을 조절한 후에 생물학적으로 처리한 실험결과를 나타낸 것이다. *Bacillus subtilis*를 이용하여 미생물을 처리한 경우에 미생물의 반응성 정도를 Lineaver-Burk plot을 나타냈고 산화칼슘의 농도가 증가할 수록 수중의 칼슘이 미생물 반응에 억제효과를 나타내며 그로 인해 나타난 실험결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5에서 보듯이 처리 수에 칼슘의 농도가 높아질수록 생물반응이 억제되는 방향으로 진행되고 있으며 실험결과는 폐수의 경도에 영향을 주는 칼슘의 농도가 높아 질수록 처리수 내 생물반응 억제가 나타나고 있다. 본 실험 결과는 Lineaver-Burk plot 상에서 직선의 기울기가 커질수록 또한 y-축의 y 절편 값이 높을수록 생물학적 반응에서 억제(Inhibition)반응이 일어나는 것을 의미한다. 그러므로 Fig. 5에 나타난 Lineaver-Burk plot을 이용하여 미생물의 반응이 억제되는 것을 나타내고 있으며 이를 통해 생물학적 억제반응이 뚜렷이 나타났다.

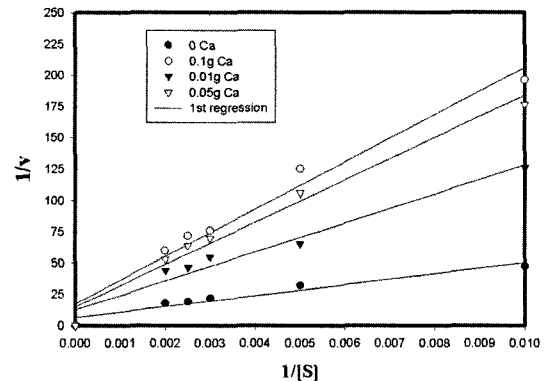


Fig. 5. Lineaver-Burk plot to decide the effect of wastewater-hardness

일반적으로 폐수내 경도는  $\text{CaCO}_3$ 의 리터당 질량 또는 밀리 당량 관점에서 측정하기 때문에 폐수의 경도는 알카리도에 영향을 미치고 수중의  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  성분에 기인하는 것으로 나타났다. 일본의 보건후생청은 안전한 수질의 조건으로 마시는 물의 경도를  $10\sim 100\text{mg}/\ell$ 으로 권장<sup>3)</sup>하고 있지만 현재 본 실험을 위해 사용하는 폐수의 수질은  $400\text{mg}/\ell$  정도의 경도를 나타내고 있다. 본 실험을 위해 사용된 염색폐수 자체는 지하수를 사용하기 때문에 폐수 자체의 경도가 높다고는 할 수 없다. 그러나 응집·침전효과를 극대화하기 위해서 응집·침전조의 1단계 통과시키는 경우에는 폐수 내 경도는  $1,000\text{mg}/\ell$  이상의 높은 경도를 나타낼 수가 있다. 이미 앞서 언급하였듯이 수질의 특성에 따라 미생물 군 증식상 생물학적 처리효율이 감소하기 때문에 미생물 생육에 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 폐수 내 칼슘의 농도가 증가 할수록 Lineweaver-Burk plot에서 작도되는 경우에 y-절편의 값,  $v_{\max}$ (최대반응속도)는 감소하는 것으로 나타나고 있다. 주입 응집제의 농도가  $0.1\text{g}/\ell$ 인 경우에는 폐수의 수질경도는  $540\text{mg}/\ell$ 으로 나타났고 이는 폐수 내 칼슘성분이 생물학적 반응 속도에 악영향을 주기 때문이다. 이는 과량으로 물속에 존재하는 칼슘은 생물학적 생육상의 성장 저해로 인하여 미생물의 성장속도 감소를 일으킨다. 일반적으로 무기물의 농도가 일정 농도까지는 성장을 자극하는 역할을 하지만 그 이상의 농도로 증가하게 되면 또 다른 전자수용물질을 제공함으로써 억제반응으로 나타나는 것으로 나타났다<sup>4)</sup>. 이러한 생물학적 억제(Inhibition)물질의 농도가 증가하면 생물 내 반응감소를 나타내고 결국에는 미생물의 성장을 멈추게 할 수 있다.

우리나라에서 폐수를 재활용하여 사용하는 경우는 흔치 않지만 폐수를 생물학적으로 재차 처리하는 경우에 수질에 따라 생물학적 분해능이 달라질 수 있다. 특히 폐수를 재이용하여 제품을 생산하는 경우에 수질의 안정성을 필요로 한다. 폐수 중에 존재하는 광물질이나 유·무기물질은 종류가 다양하기 때문에 경우에 따라서는 폐수처리공정에서

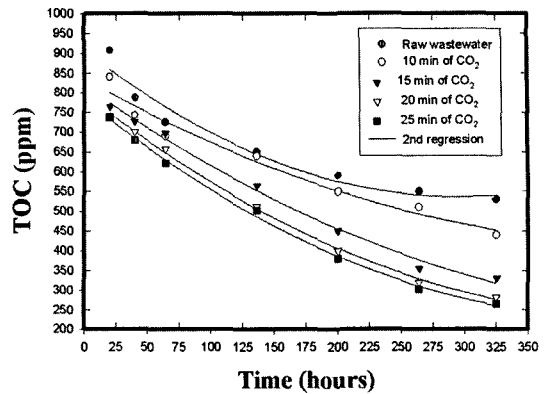


Fig. 6. Variation of TOC in the biological treatment depending upon input time of carbon dioxide

응집, 침전, 여과 및 생물학적 처리의 과정으로 폐수 중에 포함되어 있는 용존 유기물을 제거하여야 하는 어려움이 있다. 그러므로 폐수 내 경도와 알카리도를 동시 조절하는 방법은 기술 적용이 쉽고 이를 통해 수질제어에 따른 생물학적 분해능을 평가하고 현장에 적용할 수 있는 최적의 수질 제어 기준을 설정하고자 한다. 그러므로 본 연구는 폐수의 처리효율 향상을 검토할 목적으로 가능한 여러 수질을 이산화탄소 등을 이용하여 생물학적 처리과정 중 수질의 경도를 제거하기 위한 공정을 검토하였다.

Fig. 6에서 보듯이 이산화탄소로 처리하지 않는 경우보다 이산화탄소를 이용해 경도제거를 시도한 경우가 TOC 제거효율이 최대 70% 이상 (73%) 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 이산화탄소를 전혀 사용하지 않고 응집제만을 사용한 후에 생물학적 처리만을 하였을 경우에 TOC 처리효율은 38.8%로 나타났다. 본 실험결과에서 나타났듯이 반응시간이 길수록 응집효과에 영향을 주어 응집·침전수의 TOC 분석결과 감소하는 것으로 나타났다. 주의해야 할 점은 이산화탄소와의 반응시간이 길어져도 이산화탄소 주입 반응시간에 한계가 있으며 이는 반응시간이 20분이 지나면 TOC의 감소효과가 크게 줄어드는 것으로 나타났다. 이 같은 결과는 탄산화물이 생물학적 처리에 긍정적인 효과를 나타내는 것으로 나타났다.

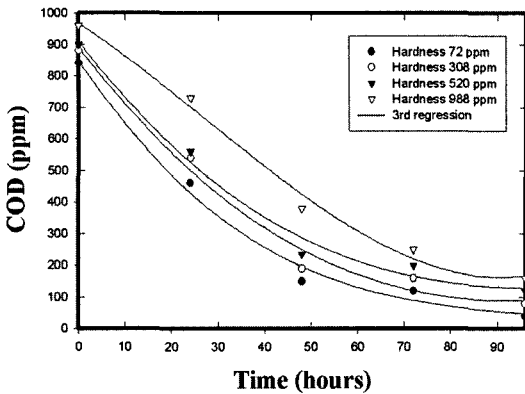


Fig. 7. Variation of COD in the biological treatment according to wastewater hardness

Fig. 7은 폐수의 경도차이별 생물학적 처리 효과를 COD 제거효율과의 관계를 나타낸 것이다. 폐수의 경도가 높아질수록 COD의 제거효율은 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 예를 들면 Fig. 7에서 1차 응집침전공정을 거쳐 나온 폐수처리수를 생물학적으로 반응시간이 20시간인 경우에, 폐수의 경도가 72ppm인 경우와 988ppm인 경우를 비교하였을 경우에 처리효율이 거의 2배 정도 차이가 나는 것으로 나타났다. 그러나 생물학적 처리 시간이 60시간 이상 증가 하는 경우에는 폐수의 경도에 따라 COD 제거효율은 최고 95%에서 최저 83%로 나타났으며 처리효율과의 관계는 비교적 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 궁극적으로 생물학적 처리시간은 폐수처리 공정의 경제적인 측면과 연관이 있기 때문에 처리시간이 길지 않으면 결국 폐수 내 경도가 최종적인 처리효율에 영향을 주는 중요한 변수가 되고 있다.

Fig. 8은 폐수의 경도를 120mg/l에서 450mg/l로 다르게 하였을 경우에 *Bacillus subtilis*을 이용한 생물학적 처리효율을 시간이 지남에 따라 다르게 나타나고 있다. 이는 높은 물의 경도는 생물학적 분해능을 매우 더디게 하는 것으로 나타났다. 예를 들면 물의 경도가 120mg/l, 150mg/l, 200mg/l, 250 mg/l 그리고 450mg/l으로 증가하는 경우에 *Bacillus subtilis*을 이용한 생물학적 처리효율은 69%, 58%, 53%, 52%, 45% 그리고 40%로 감소하는 것으로 나타났다.

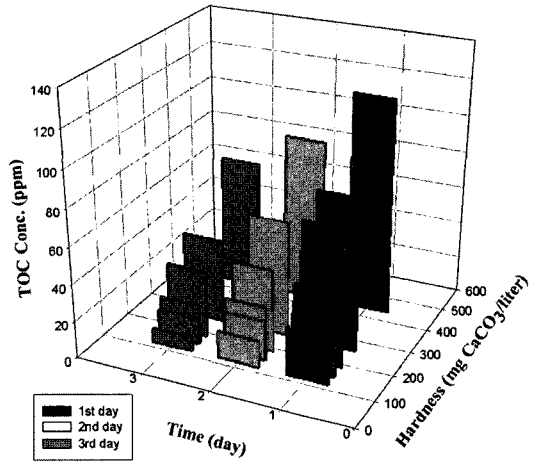


Fig. 8. TOC removal efficiencies by exclusive biological treatment of *Bacillus subtilis* depending upon different wastewater hardness

#### IV. 결 론

염색폐수를 응집침전법과 생물학적 분해실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론은 얻었다.

1. 일반적으로 염색 폐수처리 시 폐수 내 경도가 중요한 역할을 하며 경도가 제거되지 않은 경우보다 경도가 제거된 경우에 폐수처리 효율은 30%이상 증가하는 것으로 나타났다.
2. 폐수 내 경도 제거를 하지 않고 *Bacillus subtilis*을 이용하여 생물학적 처리하는 경우 TOC 제거효율이 현저히 감소되지만 이를 개선하여 적절한 경도가 존재하게 되면 TOC 제거효율은 30% 증가하는 것으로 나타났다.
3. 주입 응집제의 농도가 0.1g/l (물의 경도는 540 mg/l)인 경우에 생물학적 생육이 억제되는 것으로 나타났다.

이상의 결과로 볼 때, 응집 처리 후 이산화탄소로 경도를 제거한 경우에 *Bacillus subtilis*을 이용한 생물학적 처리를 하는 경우 최대 95%의 처리효율을 나타냈다.

### 참 고 문 헌

1. 박영규: 펜톤산화반응에 의한 염색폐수처리연구, 대한위생학회지, 15(4), 20-25, 2000.
2. Park, Y.: Study of wastewater treatment's efficiency using *Bacillus subtilis* with an effect of ozonation, 대한위생학회지, 17(4), 29-38, 2002.
3. Yoo, M. J. and Cho, Y. : Water treatment pp118-126, Donghwa Press, Seoul, 1995.
4. 이우윤: 세포생리학, pp150-156, World Science Seoul, 1999.