

<研究論文(學術)>

## 수용액 중의 염료 제거를 위한 폐수처리공정의 특성(1) - 화학적 응집 및 생물학적 처리 -

<sup>1</sup>한명호 · 허만우\*

경일대학교 신소재환경공학과, \*경일대학교 섬유패션학부

### Characteristics of The Wastewater Treatment Processes for The Removal of Dyes in Aqueous Solution(1) - Chemical Precipitation or Biological Treatment -

<sup>1</sup>Myung Ho Han and Man Woo Huh\*

*Department of advanced materials and environmental engineering, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea*

*\*School of textile and fashion technology, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea*

(Received January 15, 2005/Accepted April 6, 2005)

**Abstract**—This study was conducted to remove the dyes in dye wastewater by the chemical precipitation or biological treatment which are one of the main pollutants in dye wastewater. In order to remove the disperse dyes effectively in aqueous solution by chemical precipitation process, coagulation and flocculation tests were carried out using several coagulants on various reaction conditions. It was found that the Ferrous sulfate was the most effective coagulant for the removal of disperse dye(DB79), and we could get the best result for the removal of disperse dye(DB56) in the aspects of TOC removal efficiency and sludge yield. When the Ferrous sulfate dosage was 800mg/ℓ, the sludge settling velocity was very fast(SV<sub>30</sub>=4%), and the color was effectively removed in the disperse dye(DB79) solution. Although the color removal was ineffective when the Alum was used as a coagulant, the sludge yield decreased in comparison with the Ferrous sulfate or the Ferric sulfate being used in the disperse dye(DB56) solution. In order to decolorize disperse dye(DR17) by using biological treatment process, a strain which has potential ability to degrade disperse dyes was isolated from natural system. The optimal culture conditions of temperature and pH were found to be 40℃ and 8.5~9, respectively. When yeast extract was mixed with polypeptone at the mixing ratio of 1:1 as a nitrogen source, decolorization efficiency was highest(93%) among the nitrogen sources. The strain screened was excellent to adjust to pH, and it seems to have ability to control pH needed to growth. The optimal culture conditions in concentration of MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> were 0.1%(w/v) and 0.2%(w/v), respectively. Strains degrading and decolorizing reactive dyes, RB198 and RR141 which were isolated from water system, are named RBK1 and RRK. And the cell growth characteristics of RBK1 and RRK were investigated. The optimal culture conditions of temperature and pH were found to be 30℃ and 7.0, respectively. Optimum nitrogen source was peptone, and it was found that decolorization efficiencies by strains RBK1 and RRK, were 85% and 62%, respectively, with introduction of 4,000mg/ℓ of peptone. In the case of RBK1, color removal efficiencies were very high below 400mg/ℓ. Decolorization efficiency was over 90% at 20hours of culture time. The Color degradation ability of RRK was lower than that of RBK1.

**Keywords** : Disperse dye, Reactive dye, Chemical precipitation, biological treatment, decolorization efficiency, coagulant, strain

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-53-850-7186 ; Fax. :  
+82-53-851-9523 ; e-mail : mhhan@kiu.ac.kr

### 1. 서 론

최근 섬유의 고품질화 및 다양한 수요에 의해 염색공정의 발전과 함께 많은 양의 염색폐수가 발생되고 있으며, 상당한 양의 염료가 이들 염색폐수에 함유되어 배출된다. 섬유관련 산업체로부터 발생하는 염색폐수의 특성은 색도와 알칼리도, BOD, 온도 등이 높으며 오염원의 대부분은 원료에서 추출되는 불순물과 생산공정에서 사용되는 화학물질이 주류를 이루고 있으므로 적절한 처리를 거치지 않고 주변수계로 방류될 경우 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 하천오염을 증가시키고 생태계의 심각한 파괴를 초래 할 수 있다.<sup>1)</sup> 염료는 수중에서 색도를 유발하고, 비교적 분자량이 큰 물질로 구성되어 있으므로 자연수중에서 생분해가 어려워 실제 폐수처리공정에서는 응집제를 다량 투입하여 처리하고 있다. 폐수중의 오염물질은 부유성 물질, 콜로이드성 물질 및 용해성 물질의 3가지 형태로 분류 할 수 있다. 폐수중의 이들 입자의 크기와 형태는 폐수처리공정에 큰 영향을 미치며 비교적 입자가 큰 부유물질은 처리하기 용이하나 콜로이드성 물질 및 용해성 물질은 처리가 어렵기 때문에 단일공정에서는 완벽한 제거가 불가능하다.<sup>2)</sup> 염색폐수중의 유기오염성분을 처리하는 주 공정으로는 크게 응집공정, 활성탄흡착, 오존산화 등의 물리화학적 처리공정과, 활성오니공정 및 생물막 공정과 같은 생물학적 처리공정으로 대별할 수 있다.<sup>3-6)</sup> 응집침전 공정은 여러 가지 수처리 단위 공정 중 오염물질들의 제거효율 면에서 상당한 비중을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 응집공정은 물리·화학적 작용으로 이루어지는데, 이것은 급속교반과 완속교반을 통하여 flocc들을 형성시킨 후, 침전을 통해 여러 가지 수중 오염물질들을 제거하는 공정으로 이루어진다. 이런 응집공정을 최적화하기 위해서는 응집제 종류, pH, 슬러지 발생률, 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>), 수온 등 여러 가지 인자들에 의해 좌우될 수 있다.<sup>7)</sup> 일반적으로 생물학적 처리가 어려운 COD 성분을 화학적으로 처리한 후 그 처리수를 생물학적 처리공정에 의해 처리하는 것이 보편화 되어 있다. 1차적으로 화학적 처리를 완벽하게 할 수 있다면, 후처리공정인 생물학적 처리공정에 유입되는 부하를 절감시킬 수 있을 뿐 아니라, 안정되고 효율적으로 폐수를 처리할 수 있어 방류수가 유입이 되는 공공수역의 수질오염을 막을 수 있다. 많은 연구자들이 생물학적 탈색에 관하여 연구를 하였으나 아직 실험실적인 규모이고, 실제적인 응용이나 고농도 염료폐수의 처리를 위한 것은 제한되어 왔다.<sup>8,9)</sup> 국내 외에서 널리 이용되고 있는 미생물을 이용한 활성슬

러지공정은 염색폐수중의 COD 및 BOD성분을 분해 제거하는데 유용하며 이것은 수중의 염료가 활성슬러지에 흡착이 되며, 흡착이 미생물에 의한 생분해에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 최근 경제적이고 효율적으로 처리할 수 있는 생물학적 처리공정에 관한 연구가 폭넓게 진행되고 있으며, 이를 위해서는 우선 독성물질을 무해화하고 광물화 할 수 있는 유용한 미생물 자원을 확보하는 것이 중요하다.<sup>10)</sup> 본 연구에서는 염색공정으로부터 배출되는 염색폐수의 난분해성 오염성분인 수용액 중의 염료(분산염료 및 반응성염료)를 효과적으로 제거하기 위하여 화학적 응집처리공정에 의한 실험을 행하여 최적 응집제를 선정하고, 제 조건에 따른 수질개선효과, 슬러지 발생률 등을 조사하여 최적처리조건을 구명하고자 한다. 또한 생물학적으로 염료를 분해·자화할 수 있는 균주를 분리하여, 그 성장 특성을 조사하고 색도의 분해능이 우수한 균주를 선정하여 염색폐수처리공정에 적용할 수 있는 균주를 개발하기 위한 기초를 제시하고자 한다.

### 2. 실 험

Fig. 1은 처리대상물질의 특성과 수처리 단위공정과 의 관계를 나타낸 것이다. 수중의 염료와 같이 분자량이 비교적 크고, 친수성이 강한 물질은 강한 산화력을 가진 오존을 이용하여 분해시키면 매우 좋은 처리효율을 얻을 수 있으며, 오존산화에 의하여 완벽히 분해되지 않고 잔류하는 저분자성 반응생성물은 생물학적 처리 또는 활성탄 흡착공정에 의하여 완벽하게 처리할 수 있고, 이러한 수처리 단위공정 중 화학적 응집공정은 처리대상 물질의 특성이 소수성이고, 비교적 분자량이 큰 고분자 물질을 처리할 경우 효과적이라고 보고되고 있다.<sup>11)</sup>

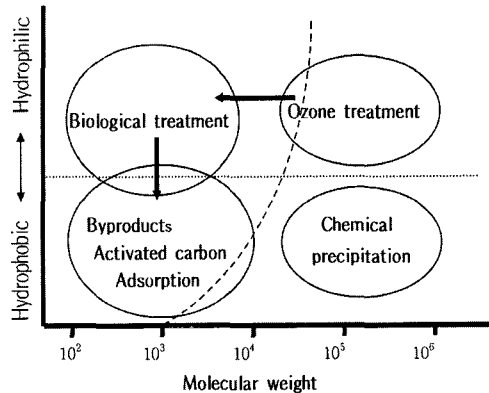


Fig. 1. Treatment characteristics of unit operation.

2.1 재료 및 장치

본 실험에 사용된 염료(반응성염료 및 분산염료)의 특성은 Table 1에 나타내었으며, 사용된 염료는 널리 사용이 되고 있는 염료 중 가급적 구조적 특성이 다른 여러 종류의 염료를 선택하여 시료로 사용하였으며, 색상 선택에 대한 의미는 두지 않았다. 반응성염료는 물에 용해가 잘 되지만 분산염료는 물에 용해되지 않는 불용성이므로 분산제 등을 사용하며, 이러한 물리적 특성으로 인하여 폐수에 함유되어 배출될 경우 콜로이드 상태로 존재하므로 화학적 응집·침전에 의하여 효율적 제거가 가능한 염료이다.<sup>12)</sup> 응집 실험에서의 교반장치는 Jar tester를 사용하였고, 응집 및 교반 효율을 증대시키기 위하여 아크릴판으로 제작한 1ℓ용량의 사각형 응집반응기(10×10×10 cm)를 이용하여 실험을 하였다. 생물학적 처리에서 분산염료(DR17)를 분해·자화하는 균주를 분리하기 위하여 대구염색공업공단 내에 위치한 A 회사의 폐수처리장 반송슬러지와 대구염색공업공단 종합폐수처리장의 방류수가 방류되는 하천의 시료를 사용하였다. 실험에 사용한 미생물 배지의 조성은 Table 2에 나타내었다. 반응성염료를 분해·자화하는 균주를 분리하기 위하여 K방직 폐수처리장의 반송슬러지와 대구염색공업공단 종합폐수처리장의 방류수가 방류되는 냇강의 시료를 사용하였으며, 미생물 배지의 조성은 Table 3에 나타내었다. 시료수 중의 염료농도를 분석하기 위해서 UV-spectrophotometer(Shimadzu, Model 2201)를 사용하였으며, Table 1에 나타 낸 염료의 흡수파장( $\lambda_{max}$ )에서의 흡광도를 염료의 잔류농도로 하였다. TOC 제거율을 측정하기 위하여 Total Organic Carbon Analyzer (Shimadzu, Model 5000A)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

응집실험에서 Jar test조건으로는 실제 처리장과 동일한 조건을 위하여 투명아크릴로 제작한 1ℓ 용량의 장방형 반응조에서 실험을 행하였는데, 급속교반 시 응집제 투여 후 paddle형 교반기의 회전수를 150rpm으로 하여 2분간 교반하였으며, 급속교반이 완료된 후, 완속교반 시에는 회전수를 40rpm으로 조정하고 필요시 보조 응집제(polymer)를 투여하여 일정시간 반응시켰다. 응집반응 시 수온은 20℃로 하였고, 응집반응이 종료된 후 1ℓ용량의 Mass cylinder에서 30분간 침강시켜 슬러지의 침강성(SV<sub>30</sub>)과 발생물을 조사하고 상등액을 GF/C여과지로 여과한 후 처리수질을 분석하였다. COD<sub>Mn</sub>측정은 환경오염공정시험법에 의하여 행하였으며, 슬러지의 침강성(SV<sub>30</sub>)을

Table 1. Characteristics of dyes used in this experiment

Item	Molecular weight	Wavelength of $\lambda_{max}$ (nm)
Disperse blue 56(DB56)	287.7	560
Disperse blue 79(DB79)	635.4	541
Reactive blue 198(RB198)	-	625
Reactive red 141(RR141)	-	531
Disperse red 17(DR17)	337.0	513

Table 2. Composition of culture medium for disperse dye(DR17)

Components	Concentration(g/ℓ)
Peptone	5.0
Yeast extract	5.0
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.0
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0
Dye	0.1

Table 3. Composition of culture medium for reactive dyes

Components	Concentration(g/ℓ)
Peptone	6.0
Glucose	10.0
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.0
NaCl	0.4
KCl	0.2
CaCl <sub>2</sub>	0.2
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.14
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.16
Dye	0.1-1.5

조사하기 위한 SV<sub>30</sub>은 응집처리한 슬러지 혼합폐수를 1ℓ 용량의 Mass cylinder에서 30분간 침강시켜 침강된 슬러지가 차지하는 부피를 분율(%)로 나타낸 것이다. 슬러지 발생률은 응집 처리한 슬러지 혼합폐수 100ml를 증발접시에 취하여 110℃의 건조기에서 건조시킨 후 잔류고형물의 농도를 측정하였다.<sup>13)</sup>

균주의 배양은 채취한 시료를 증류수로 희석하고 액체배지에 배양한 후 고체배지에 도말하여 형성된 colony를 다시 액체배양 하였다. 이와 같은 조작을 여러번 반복하여 색도 제거율이 가장 우수한 균주를 순수분리 하였다. 이 때 배양온도는 30℃ 그리고 pH 는 7.0을 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 응집처리

##### 3.1.1 응집제의 특성

본 연구에 사용된 응집제의 특성을 보면 Alum은 가격이 비교적 저렴하고, 무독성이어서 대량투입이 가능하여, 응집슬러지는 부식성이나 자극성이 없고, 취급이 용이하며 철염과 같이 처리시설을 더럽히지 않아서 널리 이용이 되고 있으며, 황산제1철은 녹반(Copperas)이라고도 하며, 생성된 floc의 침강속도가 빠르고, 알칼리도가 높으며 탁도가 높은 물의 처리에 적합한 것으로 알려져 있다. 일반적인 응집반응에 적당한 pH는 8~11이다. 그러나 부식성이 강하므로 약품 주입장치등의 재질에서 내약품성의 재질을 필요로 한다. 황산제2철은 보통 물에는 잘 녹지 않으며, 산성용액에서 용해하는 성질이 있으며, 염화제2철( $FeCl_2 \cdot nH_2O$ )과 유사한 반응특성을 갖고 있다. 장점으로서는 생성된 floc이 무겁고 침강성이 우수하며, 색도제거에 뛰어나다. 그러나, 황산제1철과 마찬가지로 부식성이 강하여 설비기계의 재질의 선정에 유의해야 하는 단점이 있다.<sup>14)</sup>

##### 3.1.2 최적 응집 조건

본 연구에 사용한 분산염료(DB56 및 DB79)의 응집시 최적 pH를 선정하였으며, 이 결과를 기초로 하여 각 응집제의 주입농도를 변화시키면서 최적 pH에서 TOC 제거율, 슬러지 발생량 및 슬러지의 침강성(SV<sub>30</sub>)을 조사하였다. Fig. 2는 각 응집제 주입량에 따른 TOC 제거율을 나타낸 것이다. Fig.2(a)는 분산염료 DB56 수용액을 응집에 의하여 처리한 것으로서, 전반적으로 매우 우수한 TOC 제거율을 나타내고 있다. Alum을 응집제로 사용하였을 때 pH 5에서 응집제 주입량을 300mg/l 투입하였을 경우, TOC 제거율은 87%이었고, Alum의 주입량을 200mg/l 투입하였을 경우는 floc이 거의 생성되지 않아서 상등수의 처리수의 색도가 거의 제거되지 않았다. 이것은 Alum이 수중에서 가수분해 반응을 일으켜서 금속수산화물이온 착염인  $Al(OH)_3$ 을 형성하게 되는데, 이 금속수산화물이 입자들과 완전한 반응을 이루지 못하여  $Al(OH)_3$ 의 floc크기가 성장하지 못하여 침강성(SV<sub>30</sub>)이 저조하였던 것으로 판단된다.<sup>15)</sup> 황산제1철의 경우는 pH 9에서 응집제 주입량을 600mg/l 투입하였을 때 TOC 제거율이 79%이었으며, 황산제2철의 경우는 pH 5에서 응집제 주입량이 400mg/l이었을 때 TOC 제거율이 85%로 조사되었다. Fig. 6(b)는 분산염료 DB79 수용액을 처리한 결과로서, Alum의 경우 pH 7에서 응집제 주입량을 300mg/l로 나타났

으며, 황산제2철의 경우는 pH 9에서 응집제 주입량을 400mg/l 주입하였을 때 TOC 제거율이 89%로 측정되었다. 이와 같은 결과를 볼때 Alum은 황산제1철보다 응집제의 양을 적게 주입하여도 동일한 TOC 제거율을 얻을수 있는 것으로 나타났다. 황산제1철을 응집제로 이용한 응집공정에서는 응집제를 800mg/l 주입 시 잔류 TOC농도가 1.8mg/l로서 94%의 TOC제거율을 나타내었으며, 분산염료의 처리 시 매우 우수한 처리공정 임을 확인하였다.<sup>15)</sup>

Fig. 3(a)은 DB56 및 DB79 수용액을 응집처리한 결과로서 각 응집제의 주입량에 따른 슬러지 발생량을 나타낸 것이다. Alum을 300mg/l 주입하였을 경우 슬러지 발생량이 390mg/l 이었고, 황산제1철을 600mg/l 주입하였을 때 슬러지 발생량이 600mg/l 이었으며, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 발생량이 580mg/l 로 나타났다. Fig. 8(b)는 분산염료 B79를 사용한 결과로 Alum을 300mg/l 주입하였을때 슬러지

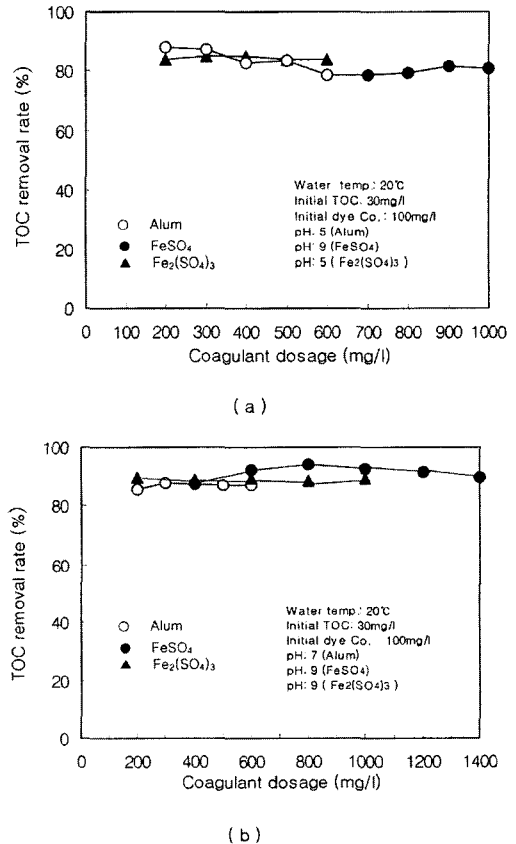


Fig. 2. TOC removal rate with various coagulant dosage using several coagulants((a)-DB56, (b)-DB79).

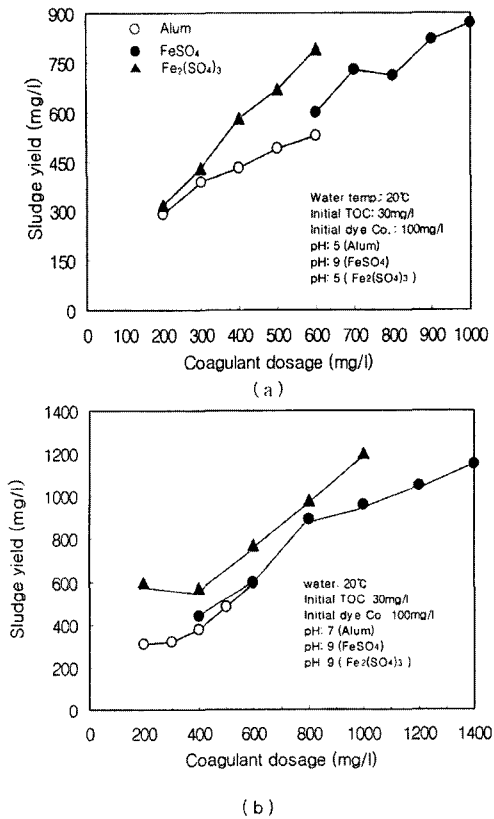


Fig. 3. Sludge yield with various coagulant dosage using several coagulants(DB56, DB79).

발생량이 320mg/l 이었고, 황산제1철을 800mg/l 주입하였을 때 슬러지 발생량은 390mg/l 으로 나타났으며, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 발생량이 570mg/l 으로 조사되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 전반적으로 응집제의 주입량이 증가할수록 슬러지 발생량도 증가함을 알 수 있다. 이것은 응집제가 수중에 부유하고 있는 미세입자에 접촉하기도 하고 응집제 내의 기능원자단이 입자표면에 흡착됨으로서 응집제 분자가 다수의 입자표면에 흡착하고 남은 입자들이 수중에 부유하여 슬러지의 발생량을 증가시키는 것으로 사료된다.<sup>17,18)</sup>

DB56 수용액을 응집처리 할 때, 각 응집제 주입량에 따른 슬러지의 침강성(SV<sub>30</sub>)을 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 전반적으로 황산제1철과 황산제2철을 응집제로 사용한 경우의 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 매우 우수하였다. 최적 pH조건에서 Alum을 300mg/l 주입하였을 때 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)은 7.5%로 나타났고, 황산제1철을 600mg/l 주입하였을

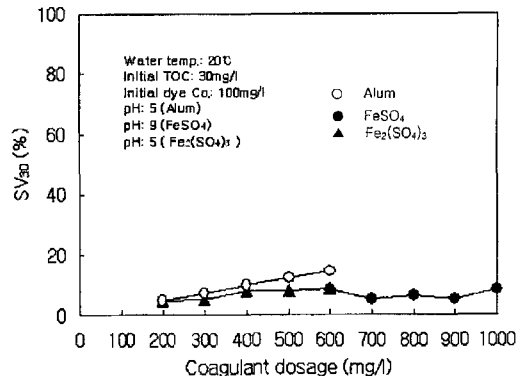


Fig. 4. SV<sub>30</sub> with various coagulant dosage using several coagulants(DB56).

경우는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)은 9%이었으며, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 8%로서 비교적 우수한 슬러지 침강성을 나타내었다. Alum 및 황산제2철의 주입량이 증가할수록 침강성이 저조하여지는 반면 황산제1철은 슬러지의 침강성이 거의 변하지 않음을 알 수 있다.

### 3.2. 생물학적 처리

#### 3.2.1 분산염료의 분해

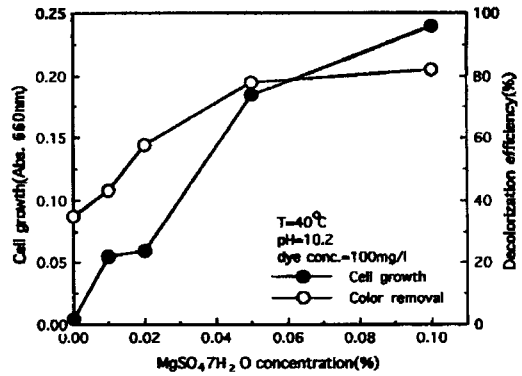
분산염료(DR17)의 생물학적 분해능을 조사하기 위하여 배양온도를 25~45°C 까지 단계적으로 변화시키고, 최적 pH를 조사하기 위하여 최적 배양온도에서 pH를 7에서 10까지 변화시켜 실험을 행하였다. 균주의 순수분리 결과 염료 DR17을 분해하는 균주를 얻었다. 이 균주의 최적 성장조건을 구하기 위하여 배양온도를 25~45°C로 변화시키면서 온도에 따른 균주의 성장과 염료의 탈색률을 조사하였다. 분리한 균주는 비교적 낮은 온도인 25°C와 30°C에서는 균주의 성장 및 염료의 탈색률이 저조하였으며, 40°C에서 성장 및 탈색률이 가장 우수하였는데, 이때 색도 제거율은 82%의 높은 제거율을 나타내었다. 분리된 균주의 최적 pH를 조사하기 위하여 원수의 pH를 7.2~10.2로 변화시키면서 균주의 성장률을 조사하였다. 전반적으로 원수의 pH변화에 관계없이 양호한 성장을 보였으며, 대구염색공업공단의 종합폐수처리장에 유입되는 원폐수의 pH 10.2에서도 우수한 균주의 성장을 나타내었다. 이러한 결과를 볼 때 실험에 사용된 균주는 pH에 대한 적응력이 우수하고, 본 실험에서 균주의 성장에 가장 적합한 pH는 8.5~9의 범위로 조사되었다. 색도 제거를 위한 균주의 성장조건에서 질소원의 영향을 조사하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

**Table 4.** Effect of nitrogen sources on the decolorization of strains(culture conditions: nitrogen source 6g/ℓ, dye conc. 0.1g/ℓ, water temp. 40℃, initial pH 10.2, shaking 180rpm, culture time 24hrs)

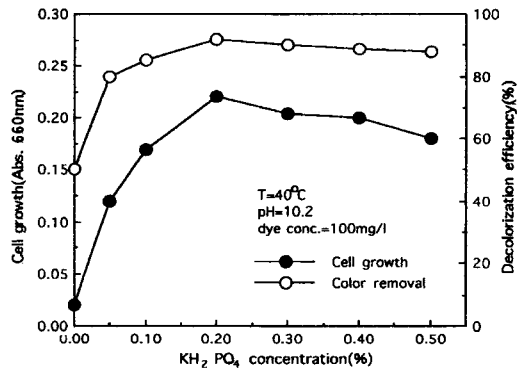
Nitrogen sources	Cell growth (abs. 660nm)	Decolorization efficiencies(%)
Yeast extract + Polypeptone	0.222	93
Yeast extract	0.175	87
Peptone	0.132	78
Urea	0.116	60
Polypeptone	0.081	46
Casein	0.004	5
NH <sub>4</sub> Cl	0.009	4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.004	2

본 실험에 사용된 유·무기 질소원은 peptone, yeast extract, urea, casein, ammonium chloride, ammonium sulfate 등이다. 질소원으로서 polypeptone과 yeast extract를 1 : 1의 비율로 혼합하여 사용하였을 경우, 균주의 배양시간 24시간 후 균주의 성장률 및 탈색률이 가장 우수하였으며, 이 때의 탈색률은 93%로 매우 높게 나타났다. 질소원으로서 yeast extract와 peptone을 단독으로 사용하였을 경우도 비교적 우수한 균주의 성장 및 탈색률을 나타내었으며, 이 때의 탈색률은 각각 87%, 78%이었다. 그 외의 질소원으로서 urea 및 polypeptone도 다소 높은 색도 제거율을 나타내었으며, casein, NH<sub>4</sub>Cl 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 질소원으로는 적합하지 않음을 알 수 있다. 균주의 성장 및 세포함성에 필수적인 미량무기원소인 마그네슘(Mg)의 농도가 균주의 성장 및 원수중의 색도 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O의 농도를 변화시키면서 균주의 성장률과 탈색률을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O의 농도가 0.05~0.1%(w/v)인 범위에서 미생물의 성장 및 색도 제거율이 우수하였으며, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 0.1% 주입한 경우 색도 제거율은 96%로서 실험 농도범위에서 가장 우수하였다. MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 0.1%(w/v)이상 주입한 경우 원수 중에서 다른 성분과 반응하여 침전물이 형성되었으며, 배양 시 균주의 성장률이 급격히 감소되는 현상을 나타내었다.

미생물 성장시 비교적 많은 양이 요구되는 영양성분으로서 칼륨(K)과 인(P)의 농도가 균주의 성장 및 원수중의 색도 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 주입농도를 변화시킬 때 균주의 성장률과 탈색률을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 저농도 범위에서 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 주입농도가 증가함에 따라 균주의



**Fig. 5.** Cell growth and color removal with MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O concentration.



**Fig. 6.** Cell growth and color removal with KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> concentration.

성장률 및 색도의 제거는 급격히 증가하였으며, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 주입농도 0.2%(w/v)에서 미생물의 성장과 탈색률은 최대가 되었다. 따라서 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 최적농도는 0.2%(w/v)이며, 이 때의 색도 제거율은 92%이었다.

**3.2.2 반응성염료의 분해**

본 실험에 사용한 반응성염료(RB198, RR141)를 분해하는 균주를 순수 분리하여 균주 2종을 얻었다. 염료 RB198을 분해하는 균주를 RBK1, 염료 RR141를 분해하는 균주를 RRR라고 명명하였다. 균주의 최적성장조건을 구하기 위하여 배양온도를 20~40℃ 까지 단계적으로 변화시키면서 온도의 변화에 따른 염료의 탈색률을 조사하였다. 분리한 균주 RBK1 및 RRR 모두 30℃와 35℃에서 대체로 성장 및 탈색률이 높았다. 배양 32시간 후 RBK1의 경우 95%의 탈색률을 나타내었으며, RRR의 경우 동일시간에 65%의 탈색률을 나타내었다. 따라서 두 균주 모두 배양의 최적온도는 30℃로 나타났다. 최적 pH를 조사하기 위하여 pH를 6에서 9까지 변화

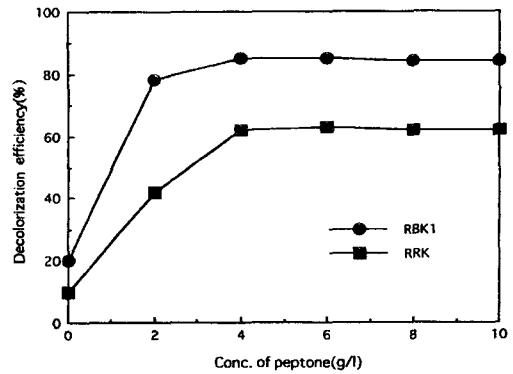
시켜 실험을 행한 결과 대체로 약산성보다는 중성에서 약알칼리성 영역에서 양호한 탈색률을 보였으며, 최적 pH는 7.0으로 나타났다. 색도 제거를 위한 균주의 성장 조건에서 질소원의 영향을 조사하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 사용된 유·무기 질소원은 peptone, yeast extract, urea, ammonium sulfate 등이다. 질소원으로서 polypeptone과 yeast extract를 사용하였을 때 균주 RBK1과 RRK 모두 배양 40시간 후 94.4% 및 69.0%의 높은 염료의 분해 특성을 나타내었으나, 다른 질소원은 대체로 낮게 나타났다. 특히 질소원을 첨가하지 않았을 경우 각각의 균주는 10% 및 6.3%의 낮은 분해율을 나타내어 질소원이 탈색에 중요한 영양소임을 알 수 있다. 또한 최적의 질소원인 peptone의 농도를 0mg/l에서 10,000mg/l 까지 단계별로 변화시켜 분리한 균주 RBK1과 RRK의 염료의 분해 특성을 Fig. 7에 나타내었다.

두 종류의 균주 모두 Peptone의 농도가 4,000mg/l까지는 첨가농도에 비례하여 탈색률이 증가하였으나, 그 이상의 농도에서는 탈색률에 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 균주의 회분 배양 시 염료 초기농도에 따른 탈색률을 조사하여 Fig. 8 및 9에 나타내었다.

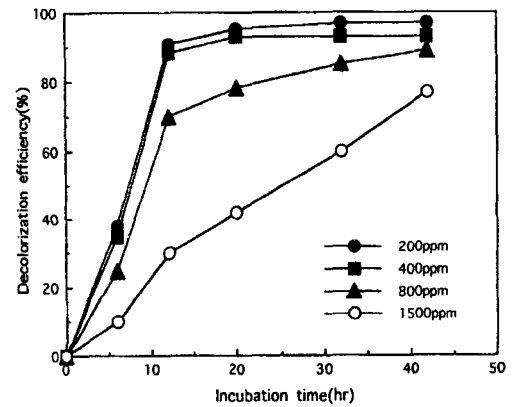
Fig. 8에서 RBK1은 초기 염료의 농도 100mg/l에서 400mg/l까지는 탈색률이 매우 높으며 염료의 농도가 800mg/l 이상일 때는 탈색속도가 느리고 탈색률이 현저히 저하되었다. 제거율을 보면 초기 염료 농도가 400mg/l일 때 12시간 후 88%이었으며, 800mg/l일 때는 70%의 탈색률을 나타내었다. Fig. 9에 나타낸 균주 RRK의 경우를 보면 초기 염료농도 400mg/l 이상에서 탈색률이 감소하였으며, 염료농도 100mg/l일 때 12시간 후 55%의 제거율을 나타내었고 400mg/l일 때는 42%의 탈색률을 나타내었다. 균주의 비성장 속도를 보면 RBK1의 경우 염료농도 400mg/l 이하에

**Table 5.** Effect of nitrogen sources on the decolorization of strains, RBK1 and RRK(culture conditions: nitrogen source 6g/l, water temp. 30°C, initial pH 7.0, shaking 180rpm, culture time 40hrs)

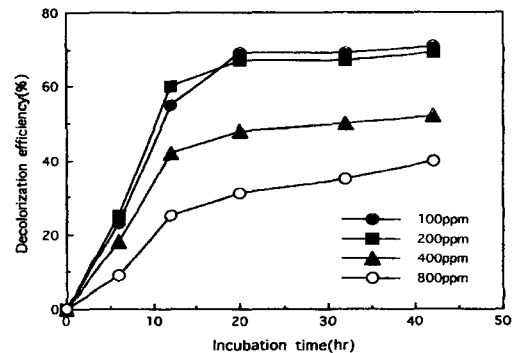
Nitrogen sources	Decolorization efficiencies(%)	
	RBK1	RRK
None	10.0	6.3
Peptone	94.4	69.0
Yeast extract	88.5	67.2
Urea	39.8	22.3
(NH4)2SO4	29.0	26.0



**Fig. 7.** Effect of peptone concentration on the decolorization of strains, RBK1 and RRK(culture conditions: temp. 30°C, initial pH7.0, shaking 180rpm).



**Fig. 8.** Effect of dye concentration on the decolorization of strains, RBK1 (culture conditions: temp. 30°C, initial pH 7.0, shaking 180rpm).



**Fig. 9.** Effect of dye concentration on the decolorization of strains, RRK (culture conditions: temp. 30°C, initial pH 7.0, shaking 180rpm).

서는  $0.35\text{hr}^{-1}$  정도를 보였으며 RRK의 경우 염료농도  $400\text{mg/l}$  이하에서는  $0.2\text{hr}^{-1}$ 를 나타내었다. 그 이상의 염료농도에서는 두 균주 모두 급격히 감소되어 고농도에서 저해가 일어남을 알 수 있었다. 따라서 고농도의 염료는 미생물의 성장에 저해를 일으켜 성장속도와 탈색률이 감소되는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

염색폐수의 색도를 효과적으로 제거하기 위한 목적으로 수용액 중의 염료(분산염료 및 반응성염료)를 화학적 응집공정 및 생물학적처리공정에 의하여 실험을 수행하였다. 응집처리 시 분산염료(DB56 및 DB79)를 대상으로 하여 제 조건에 따른 수질개선효과, 슬러지 발생률 등을 조사하여 최적처리조건을 조사하고, 생물학적 처리를 위하여 반응성 염료(RB198 및 RR141) 및 분산염료(DR17)를 시료로 하여 반응성염료 및 분산염료를 분해·자화할 수 있는 균주를 분리하여, 그 성장 특성 및 색도의 분해능을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Alum( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )을 사용하여 수용액중의 분산염료 DB56을 처리한 경우, 시험대상 응집제 중 가장 낮은 응집제 주입농도( $300\text{mg/l}$ )에서 88%의 높은 TOC 제거율을 얻을 수 있었다. 슬러지 발생률( $310\text{mg/l}$ )은 가장 낮았으나, 색도 제거 면에서는 비효과적이었다.
2. 황산제1철( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )을 응집제로 사용하여 분산염료 DB79를 응집처리한 경우, TOC 제거율을 볼때, Alum으로 응집처리한 결과와 비슷하였으나, 최적응집제의 주입농도는 Alum( $300\text{mg/l}$ )보다 약 2배이상( $800\text{mg/l}$ ) 소요되는 것으로 나타났으며, 슬러지 침강성( $\text{SV}_{30}=4\%$ )은 시험대상 응집제 중에서 가장 우수한 것으로 나타났다.
3. 황산제2철( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )을 응집제로 사용하였을 경우, 색도 제거 면에서는 전반적으로 가장 우수한 것으로 나타났으나, 동일한 응집제 주입량에서 슬러지 발생률이 시험대상 응집제 중에서 가장 높게 나타났다. 응집제를  $400\text{mg/l}$  주입한 경우 TOC 제거율은 B56은 85%, B79는 89%이었으며, 슬러지 침강성( $\text{SV}_{30}$ )은 각각 8% 및 5%로서 시험 응집제(Alum,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )중에서 중간적인 처리 효율을 나타냈다.
4. 분산염료(DR17)의 생분해를 위하여 분리된 균주의 최적 배양 온도 및 pH는 각각  $40^\circ\text{C}$  및 8.5~9이었으며, 최적 질소원은 yeast extract와 polypeptone을 1:1의 비율로 혼합하였을 경우로서 이 때의 균주의 성장 및 탈색률이 가장 우수하였으며, 탈색률은

93% 이었다.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 의 최적 투입농도는 각각 0.1%(w/v), 0.2%(w/v)로 나타났다. 분리된 균주는 pH에 대한 적응력이 우수하고, 균주의 성장에 필요한 수용액중의 pH를 조절하는 능력이 있는 것으로 나타났다.

5. 반응성 염료(RB198 및 RR141)의 생분해를 위하여 분리된 균주의 최적 배양 온도 및 pH는 각각  $30^\circ\text{C}$  및 7.0이었으며, 최적 질소원은 peptone으로 나타났다. Peptone의 농도가  $4,000\text{mg/l}$ 까지는 분해균주 RBK1 및 RRK 모두 탈색률이 증가하여 각각 85% 및 62%의 탈색률을 나타내었으나, 그 이상의 농도에서는 탈색률의 변화가 거의 없었다.
6. RB198 분해균주 RBK1의 경우 초기염료농도  $400\text{mg/l}$ 까지는 탈색률이 매우 높으며 20시간의 배양시간에서 90%이상의 색도 제거율을 나타내었고, 염료의 농도가  $800\text{mg/l}$  이상일 때는 탈색속도가 느리고 탈색률이 현저히 저하 되었다. RR141 분해균주 RRK의 경우 RBK1에 비해 전반적으로 색도 제거율이 저조하였으며, 초기염료농도  $100\text{mg/l}$ 일 때 20시간의 배양시간 후 69%의 탈색률을 보였고, 초기염료농도  $400\text{mg/l}$  이상에서는 전반적으로 50% 이하의 탈색률을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 경일대학교 학술지원연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. Beszedits, "Ozonation to Decolor Textile Effluents", American Dyestuff Reporter, pp. 301-305(1980).
2. Y. Y. Yang, The Present Conditions and Countermeasures of Dyeing Wastewater, *J. of Env. Hi-Tech.* 4, 2-11(1996).
3. M. H. Han, et al., Treatment of Dye-Processing Wastewater by Chemical Precipitation, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 9(6), 26-32(1997).
4. M. W. Cho, et al., Isolation and Culture Characteristics of Strains for Color Removal of Disperse Dyes, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 12(1), 25-31(2000).
5. M. H. Han, et al., Ozonation of Reactive Dyes and Control of THM Formation Potentials, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 16(2), 34-40(2004).
6. M. H. Han, et al., Adsorption of The Reactive Dyes on Aqueous Solutions and The Changes of THMFPS Using Activated Carbon Fiber, *J. Korean Soc. Water*



- & *Wastewater*, 17(1), 145-155(2003).
7. M. H. Han, et al., Chemical Precipitation Treatment for the Disperse Dyes Removal, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 14(2), 40-50(2002).
  8. J. T. Spadaro, et al., Degradation of Azo Dyes by The Lignin-degrading Fungus *Phanerochaete Chrysosporium*, *J. Applied & Env. Microbiol.*, 58(8) 2397-2401 (1992).
  9. B. H. Ryu and Y. D. Weon, Decolorization of Azo Dyes by *Aspergillus Sojae* B-10, *J. Microbiol. & Biotech.*, 2(3), 215-219(1992).
  10. J. M. Kim, et al., Isolation and Culture Characteristics of Strains for Color Removal of Reactive Dyes, *J. Korean Soc. Water & Wastewater*, 12(4), 78-85(1998).
  11. 安武 重雄, 排水處理におけるオゾンの利用, *用水と廢水*, 34(4), 31(1992).
  12. Y. Y. Yang and H. J. Kang, Color Removal of Dyes Using Electro-beam Accelerator, *J. Env. Hi-Tec.*, 10 (2), (1997).
  13. Editorial Dept. of Donghwa Pub., "Examination of Water and Wastewater", Donghwa Pub., pp.129-173(1996).
  14. J. R. Shin, "Chemicals for Water Treatment", Donghwa Pub., pp.22-33(1992).
  15. J. W. Kwak, Characteristics of Inorganic Coagulants and The Application for Water Treatment, *J. Env. Hi-Tec.*, 5, 90(1998).
  16. S. S. Kim et al., A Study on the Decomposition Properties of Disperse Dye Ozone Oxidation Treatment and the Optimum Treatment Condition( I), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 8(1), 43-55(1996).
  17. D. G. Ra and D. G. Her, Colour Removal of Landfill Leachate by Coagulation, *J. Korean Soc. of Env. Eng.*, 20(5), 701-710(1998).
  18. 遊佐 美津雄, "集理論の限界", 浮選, p. 123(1973).