

Ethylene Glycol의 생물학적 제거특성

이현욱 · 임동준

영남대학교 응용화학공학과

1. 서론

폴리에스테르 섬유 염색가공공정은 몇 개의 세부 공정으로 나누어 수 있으며, 이들 공정중 섬유의 감촉을 silk처럼 부드럽게 해 주는 alkali 감량가공공정이 있다. 이 공정은 1958년 미국 Du pont사가 특허를 등록하였고, 1987년 일본에서 실용화된 기술로서, NaOH 용액으로 폴리에스테르 섬유의 표면을 용해시켜 부드럽게 하는 방법이며 이 과정에서 EG(ethylene glycol), TPA, 미반응 NaOH 등의 화학물질이 감량가공폐액에 함유되어 배출된다. 이 중 EG는 감량폐액의 COD를 높이는 주성분이므로 폐수처리과정에서 반드시 제거되어야 한다.

현재 폴리에스테르 염색가공 폐수는 염색폐수와 감량폐액을 통합 처리하는 방법과 분리 처리하는 방법으로 나누어 볼 수 있으며, 두 가지 방법 중 어떤 방법을 사용하더라도 EG 제거가 문제점으로 남는다. 즉 일반적인 처리방법으로는 감량폐액의 EG가 제대로 처리되지 않는데 이것은 EG가 난분해성 물질이기 때문이다. EG 제거에 대한 연구에는 EG를 산화처리 하거나^{1,2)} 미생물을 이용하여 EG를 제거하는 연구³⁾는 있으나 아직 미미한 실정이다.

본 연구에서는 EG를 생물학적으로 처리하는 것을 목표로 하고 EG를 분해·제거할 수 있는 미생물을 개발하고, 이 미생물의 기본적인 생장특성을 조사하였으며, 또 개발한 미생물을 사용하여 회분식 및 연속식으로 EG용액을 처리하였다.

2. 실험

2.1 배지

EG 제거 미생물을 분리하고, 분리한 미생물의 EG 제거효율을 조사하기 위해 EG가 첨가된 영양배지를 사용하였다.

2.2 EG 제거 미생물의 개발

자연계에서 채취한 샘플을 EG가 포함된 배지에서 장시간 배양하여 일정시간마다 COD_{Mn} 값을 조사하고 COD_{Mn} 값이 가장 많이 제거된 배양액으로부터 EG 제거능을 가진 미생물을 선택하고 화학적으로 처리하여 활성화시켰다.

2.3 회분식 및 연속식 EG 제거실험

회분식 EG 제거실험은 개발한 미생물을 회분식으로 4일 또는 5일간 배양하면서 미생물의

특성과 EG제거효율을 조사하였다. 연속식 EG제거실험은 working volume이 5 L인 생물반응기에 4.5 L의 EG가 포함된 배양용액을 채운 뒤 4일간 배양한 EG 제거미생물 배양액을 0.5 L 주입하고 5일간 회분식으로 배양한 뒤 다시 2일에 한번씩 2 L의 배양액을 교체하는 방식으로 15일간 배양하였다. 이 후 연속식으로 EG 용액을 투입하면서 EG 용액의 수리학적체류시간(HRT)에 따른 EG 제거효율을 조사하였다.

2.4 연속식 EG처리를 위한 생물반응기

연속식으로 EG를 처리실험에 사용한 생물반응기는 본 실험실에서 염색폐수 처리를 위해 만든 생물반응기를 사용하였다. 이 생물반응기는 내부에 미세기포 발생장치를 설치하고 미세기포 발생장치와 반응기내벽 사이에 현수담체를 설치하여 미생물을 고정화 할수 있게 되어있다.

2.5 분석

EG를 제거하는 미생물을 선별하기 위한 실험에서는 COD_{Mn}법을 이용하여 EG 제거효율을 보았고, EG 제거미생물을 이용한 환경인자 실험과 회분식 및 연속식 EG 제거실험에서는 Gas Chromatograph (HP 5890 series II)를 사용하여 EG의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EG 제거 미생물의 개발

자연계로부터 EG 제거능이 있는 미생물들을 분리하여 화학처리하고 활성화시킨 후 이 미생물을 회분식으로 배양하면서 24시간 간격으로 COD_{Mn} 제거효율을 조사하여 COD_{Mn}을 69.0% 제거한 미생물을 개발하였다.

3.2 미생물 특성

배양온도를 25℃, 30℃, 35℃, 40℃로 5℃간격으로 하여 EG 제거 미생물을 배양하면서 각각의 온도에서 24시간 간격으로 EG 제거효율을 조사한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 미생물을 4일간 배양한 온도에서의 EG 제거효율이 25℃에서 76.8%, 30℃에서 91.6%, 35℃에서 97.7%, 40℃에서 94.3%로 30℃~40℃의 넓은 온도범위에서 우수한 EG 제거효율을 보여 주었다. Fig. 1에서 보는바와 같이 25℃에서 4일간 배양한 후 제거효율이 76.8%였지만 배양 2일 째부터 EG 제거가 계속되고 있었으므로 계속 배양하였다면 더 좋은 제거효율을 보였을 것이다.

초기 pH를 각각 pH 7, pH 8, pH 9, pH 10, pH 11, pH 12로 하여 미생물을 배양하면서 24시간 마다 시료를 채취하여 EG 제거효율을 보았으며 이 중 배양 3일째 부터 배양 5일까지 EG 제거효율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 배양 5일 후 초기 pH 9, pH 10, pH 11에서 각각 96.3%, 97.9%, 96.6%의 우수한 EG 제거효율을 보여주었고, 초기 pH 12에서도 84.3%의 EG 제거효율을 보여주었다.

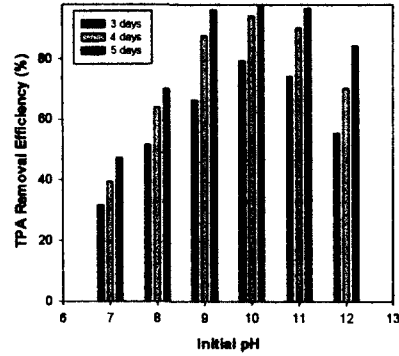
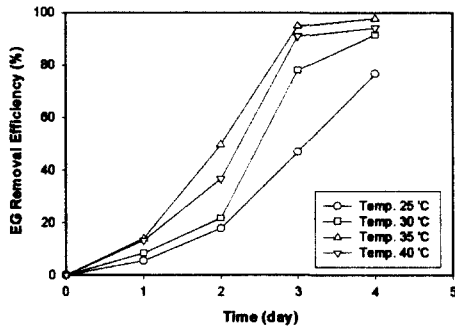


Fig. 1 Effect of temperature on EG removal efficiency in batch culture.

Fig. 2 Effect of initial pH on EG removal efficiency in batch culture.

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 ₄) ₂ SO ₄ | 76.5 | 88.3 | 92.2 |
| Yeast extract + NH ₄ Cl | 52.4 | 76.2 | 81.2 |
| Yeast extract + NaNO ₃ | 40.2 | 62.2 | 72.1 |
| Yeast extract + NH ₄ NO ₃ | 34.2 | 55.7 | 60.4 |
| Urea | 27.4 | 43.2 | 55.2 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 23.5 | 37.6 | 51.2 |
| NH ₄ Cl | 13.4 | 34.0 | 40.4 |
| NaNO ₃ | 11.4 | 22.4 | 25.3 |
| NH ₄ NO ₃ | 7.4 | 15.4 | 17.2 |

이번에는 EG 제거미생물을 배양하기 위한 배지조성 중에서 질소원을 다르게 하였을 때 EG 제거에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 질소원은 아래 Table 1에서 보는 바와 같이 10종류이며 이중 5종류는 yeast extract와 5종류의 무기질소원을 4:6의 비율로 혼합한 혼합질소원이고, 나머지 5종류는 무기질소원을 단독으로 사용하였다. 5일간 배양한 후 EG 제거효율을 보면 yeast extract와 urea를 혼합한 배지에서 배양하였을 때 EG 제거효율이 96.6%로 가장 우수하였으며, yeast extract와 (NH₄)₂SO₄를 혼합한 배지에서 배양하였을 때 EG 제거효율은 92.2 %로 두 번째로 제거효율이 우수하였다. 나머지 혼합질소원은 60.4%~81.2%의 EG 제거효율을 보여주었다. 무기질소원을 단독으로 사용하였을 때 EG 제거효율을 보면 urea와 (NH₄)₂SO₄를 사용하였을 때 5일 배양후 50% 이상 제거되었고, 나머지 무기질소원을 사용하였을 때는 약 40% 이하의 제거효율을 보여주었다.

3.3 회분식 배양에서 농도에 따른 EG 제거효율 조사

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 조사하고 그 결과를 Fig 3에 나타내었다. Fig 3에서 보면 모든 초기농도에서 배양 후 3일째에 약 77% 이상의 EG 제거효율을 보여주었으며, 배양 5일 후에는 100mg/L를 제외한 모든 초기농도에서 약 93%이상의 EG 제거효율을 보여주었다. 각각의 초기농도에서 배양 5일 후 최종 EG 농도를 보면 초기농도 100mg/L에서 최종농도는 20mg/L, 초기농도 300mg/L에서 최종농도는 23mg/L, 초기농도 700mg/L에서 최종농도는 25mg/L, 초기농도 1000mg/L에서 최종농도는 30mg/L, 초기농도 1400mg/L에서 최종농도는 40mg/L였으며, 각각의 초기 농도에서 EG 제거효율은 각각 82.0%, 92.8%, 96.4%, 97.0%, 97.0%였다. 또 Fig. 3에서 보면 초기 EG의 농도가 높을수록 일일 EG 제거량이 많음을 볼 수 있다. 초기 EG 농도 100mg/L에서 일일 최대 제거량은 60mg/L였으며 초기 EG 농도 300mg/L와 700mg/L에서는 일일 최대 제거량이 약 220mg/L였고, 초기 EG 농도 1000mg/L와 1400mg/L에서는 일일 최대 제거량이 약 300mg/L와 460mg/L였다.

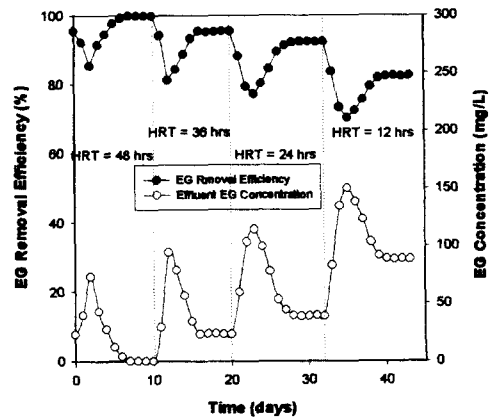
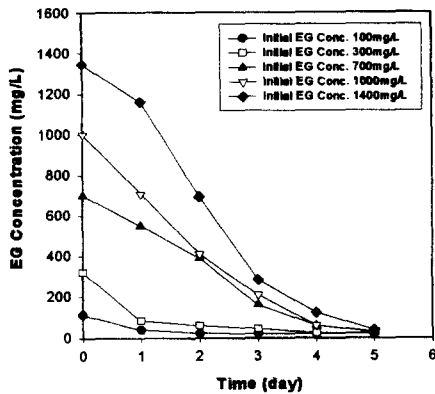


Fig. 3 Time course behavior of EG Fig. 4 EG removal efficiency and effluent concentration at various initial EG concentration in batch culture.

3.4 연속식 배양에서 수리학적 체류시간에 따른 EG 제거효율조사

생물반응기에서 연속식으로 EG 용액을 투입하면서 수리학적 체류시간(HRT)에 따른 EG 제거효율과 처리한 유출수의 EG농도를 24시간 간격으로 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 연속식으로 배양하기 앞서 접종후 5일간 회분식으로 배양하였는데 회분식 배양 5일 후 반응기내에 존재하는 EG의 농도는 1.0 mg/L 이하로 나타났고 배양 5일 전과 비교해서 99.9%의 EG가 제거되었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 수리학적 체류시간이 48시간일 때 EG 제거효율은 99.9%,고, 처리한 유출수의 EG농도는 1mg/L 이하로 나타났다. 체류시간이 36시

간일 때 EG 제거효율은 95.4%였으며 처리한 유출수의 EG농도는 23mg/L였다. 체류시간이 24시간일 때 EG 제거효율은 92.3%였고 처리한 유출수의 EG농도는 39mg/L였다. 체류시간이 12시간일 때 EG 제거효율은 82.4%였으며, 처리한 유출수의 농도는 89mg/L였다.

4. 결론

1. EG 제거능이 우수한 미생물을 개발하여 30~40℃의 온도범위에서 회분식으로 4일간 배양한 결과 91.6~97.7%의 우수한 EG제거효율을 보여주었으며, 초기 pH 9, pH 10, pH 11의 범위에서 각각 96.3, 97.9, 96.6%의 EG 제거효율을 보여주었다.
2. 질소원에 대한 영향을 조사한 결과 yeast extract와 urea를 혼합한 혼합질소원을 사용하였을 때, 5일간 배양후 EG 제거효율은 96.6%로 가장 우수하였다.
3. 초기 EG농도를 다르게 하여 5일간 회분식을 배양하면서 EG 제거효율을 조사한 결과 초기농도 100mg/L에서 최종농도는 20mg/L, 초기농도 300mg/L에서 최종농도는 23mg/L, 초기농도 700mg/L에서 최종농도는 25mg/L, 초기농도 1000mg/L에서 최종농도는 30mg/L, 초기농도 1400mg/L에서 최종농도는 40mg/L였고, EG 제거효율은 각각 82.0%, 92.8%, 96.4%, 97.0%, 97.0%였다.
4. 연속식 EG 처리실험에서 수리학적 체류시간에 따른 EG 제거효율은 수리학적 체류시간이 48시간일 때 99.4%, 36시간일 때 95.4%, 24시간일 때 92.3%, 12시간일 때 82.4%였다.

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., 559-570, 1995