

染色工場 廢水中 PVA 分解細菌의 分離 및 生物學的 處理效果*

姜善泰 · 徐承教 · 權五億

信一專門大學 環境管理科

Studies on the Biological Treatment of Dye Waste Water and Degration of Polyvinyl Alcohol

Sun Tae Kang · Seung Kyo Suh
Oh Oeg Kwon

*Dept. of Environmental Management
Shinil Junior College*

Abstract

As a research for treatment of waste water by biological method, we investigated general characteristics of waste water and isolated some useful bacteria which effectively treated waste water.

Compositions of waste water were analyzed to give COD 2060 ppm, PVA 560 ppm, T-N 50 ppm, T-P 3.3 ppm and PH 12.

Also, we investigated optimum nutrients requirement and growth conditions by mixed culture as well as the effect of coagulants.

The COD removal rate reached maximum state for 48 hrs culture at pH 7.0 and 30°C.

Alum as the coagulated was the most effective.

The COD removal rate was also increased by supplementing 10 ppm phosphorous sources as additional nutrients.

The COD of waste water was reduced to 10% of its initial value by the continuous culture.

As a result of overall experiments the COD of effluents became about 100 ppm and final pH 7.

* 本 研究는 1989 年度 環境科學研究協議會 研究事業費에 의하여 遂行되었음.

I. 緒 論

최근 産業發達이 加速化됨에 따라 附隨的으로 各種 環境汚染으로 인한 公害問題가 深刻하게 浮現되고 있는 바 工場廢水에 의한 水質汚染도 그 중의 한 要人이라 할 수 있다. 이러한 工場廢水의 生物學的 處理方法으로는 활성슬러지법을 들 수가 있는데 이 處理法은 1913年 英國에서 처음 試圖되었으나 1960年代 初에서야 비로소 實用化되기에 이르렀으며¹⁾ 國內에서는 1973年에 처음 이 方法이 糞尿處理場에 導入된 바 있다.

한편 染色廢水는 染色의 色相에 따라 使用하는 染料의 種類가 다르기 때문에 그 成分造成은 一般的으로 매우 複雜하며 作業工程의 稼動狀況에 따라 水質 및 數量 變動이 매우 큰 實情에 있다.

또한, 糊料로서 polyvinyl alcohol (PVA)나 澱粉등을 사용하고 있으며 이들중 澱粉은 微生物에 의한 分解가 쉬우나 PVA와 染料成分은 一般的으로 分解能이 나쁘며 染料중에는 微生物에 대한 毒性을 나타내거나 阻害성을 나타내는 것도 있다. 그러므로 染色廢水는 成分造成 및 水質變動이 매우 크기 때문에 여러가지의 處理法이 考慮되어 왔으며 활성슬러지법에 의한 處理效果는 매우 적은 形편에 있다. 그리고 染色廢水에 含有되어 있는 PVA는 높은 結晶性과 水溶性이 있으며 酸 또는 鹽基에 不安定하다. PVA의 微生物的인 分解에 관한 研究는 1936年 Nord에 의하여 *Fusarium lini*가 分解한다고 報告된 以後 많은 研究가 이루어져 왔다.²⁻⁸⁾

橋本 등^{2,4,7,8)}은 土壤中에서 PVA를 分解하는 *Pseudomonas*屬의 細菌을 分離하고 이 細菌을 利用하여 활성슬러지법에 의한 PVA 含有廢水의 處理가 可能한 것으로 알려져 있으며 다른 基質이 馴養되어 있던 활성슬러지를 좋슬러

지로 利用하고 基質이 되는 有機物質로서는 PVA만의 廢水 및 PVA와 澱粉을 含有하는 廢水의 2種類와 合成廢水에 馴養한 結果 PVA 除去率이 90% 이상으로 높고 SVI는 20~70으로 낮아서 슬러지의 沈降性이 良好한 것으로 報告하였다.

또한, PVA와 澱粉의 比가 10:3정도까지는 PVA 分解率은 높으나 이 比率보다 澱粉等의 存在比率를 높게 하면 PVA 分解率이 低下한다고 하였다.

그러나 現在 國內에서는 微生物에 의한 PVA 分解에 대하여서는 李 등⁹⁾에 의하여 PVA 分解 細菌이 分離되었으나 이 細菌을 利用하여 PVA가 含有되어 있는 染色廢水에의 生物學的 處理效果에 대한 研究는 거의 없는 實情에 있다. 그러므로 本 實驗에서는 土壤으로부터 PVA 分解 細菌을 分離하여 이들 각 균주를 混合 培養하였을 때 生育에 미치는 各種 環境因子, 營養要求量, 連續培養에 의한 廢水處理 效果등을 檢討 하였으며 向後 이 分野에 대한 繼續的인 研究가 要望된다.

II. 材料 및 方法

1. 材料

本 實驗에 使用된 廢水는 大邱에 位置한 K工場의 染色廢水이며 連續處理實驗을 行하기 위하여 활성슬러지는 龜尾의 H工場 활성슬러지를 利用하였다.

2. 菌 分離原

大邱市 新川 및 K工場附近의 下水에서 採取한 土壤 70여점을 菌 分離用 試料로 利用하였다.

3. 廢水의 成分分析

廢水의 一般成分은 環境汚染公定試驗法¹⁰⁾에

準하여 分析하였으며 PVA 含量은 Finley¹¹⁾ 方法에 따라 660 nm에서 吸光度를 測定하였다.

4. 凝集劑 效果

廢水內的 COD 含量을 減少시키기 위하여 凝集劑로서 $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ 의 無機凝集劑를 各 濃度別로 添加하여 COD 含量을 測定하였다.

5. 菌의 分離

集積培養에 의해 PVA 分解菌을 分離하였다. 즉 菌分離用 土壤 1g을 滅菌蒸溜水 5ml 에 넣고 잘 혼든다음 그 上等液 1ml 을 染色廢水(廢水에 NH_4NO_3 0.05%, KH_2PO_4 0.01%을 添加하여 pH 7.0으로 調節한 것) 50ml 을 含有한 滅菌된 500ml 진탕 플라스크에 接種하여 30 °C에서 7 일간 진탕배양(120-strokes-min) 하였다.

이 培養液을 菌分離原으로 하여 균분리용배지 즉 polyvinyl alcohol 1000mg/l, NH_4NO_3 100mg/l, KH_2PO_4 200mg/l, K_2HPO_4 1600mg/l, $MgSO_4$ 50mg/l, $CaCl_2$ 50mg/l, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 20mg/l, NaCl 20mg/l, Agar 2.5%, pH 7.0을 사용하여 평판도말법으로 PVA 분해균을 分離하였으며 分離된 균주는 분리용 배지와 같은 造成의 배지에 接種培養하여 4 °C에서 保存하였다.

6. PVA 分解能 調査

分離된 菌을 Ager 를 添加하지 않은 균분리용 배지에 接種하여 30 °C에서 培養하면서 時間別로 PVA 含量變化를 測定하였다.

7. 菌의 生育度測定

菌의 生育度는 spectrophotometer (Cecil Co. Model E 2393)을 사용하였으며 660nm 에서의 吸光度로 나타내었다.

8. 連續培養

連續培養은 滯留時間을 45 시간으로 하여 60 일간 處理實驗을 하였으며 MLSS 濃度는 4000 ppm, SV_{30} 은 25%, DO는 1~2 ppm 으로 維持하였다.

III. 結果 및 考察

1. 廢水の 成分

本 實驗에 使用한 廢水의 一般成分을 調査한 바 Table 1에서 보는 바와 같이 PVA 560ppm, COD_{Mn} 2060 ppm, 總窒素 50 ppm, 總磷 3.3 ppm이었으며 pH는 12로 매우 강한 알칼리성을 나타내었다.

Table 1. General characteristics of the waste water

Component	Content(ppm)
COD	2060
PVA	560
T-N	50
T-P	3.3
pH	12

2. 凝集劑의 效果

實驗에 使用된 染色廢水는 COD 含量이 매우 높기 때문에 生物學的 處理效率를 增加시키기 위하여 우선 COD의 含量을 減少시키는 것이 重要하다.

이를 위하여 一般的으로 無機凝集劑를 添加하여 廢水內的 콜로이드성 물질등을 沈澱吸着시켜 生物學的 處理의 前處理으로써 많이 利用하고 있다.^{12, 13)}

그러므로 本 實驗에서는 無機凝集劑인 $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ 을 使用하여 凝集沈澱 工程에 使用할 凝集劑의 最適注入量을 調査하기 위하여 染色廢水에 凝集劑를 添加한 후 이

에 따른 COD 除去率을 Fig. 1 에 나타내었다.

Fig. 1 에서 보는바와 같이 COD 除去率은 添加量이 增加할수록 COD 除去率도 比例하여 增加하였으며 $FeCl_3$ 은 700 ppm 添加時 COD 除去率이 70 %로서 가장 높게 나타났으며 Alum 과 $FeSO_4$ 은 각각 800 ppm, 700 ppm 에서 COD 除去率이 60 %程度인 것으로 나타남을 알 수 있다.

$FeCl_3$ 은 COD 除去率이 가장 좋으나 슬러지 발생량, 藥品費用이 Alum보다 비싸고 $FeSO_4$ 은 色相이 약간 除去되지만 슬러지발생량이 Alum보다 많고 處理後 中和가 필요하므로 運轉經費가 높아질 수 있다. 따라서 슬러지발생량, 運轉經費를 考慮해 볼때 無機凝集劑로서는 Alum이 가장 經濟的인 것으로 나타났다.

또한 各 凝集劑使用時 最適 pH를 決定하기 위하여 pH變化에 따른 各 凝集劑의 COD 除去率은 Fig. 2 에 나타낸바와 같이 Alum은 pH 6, $FeCl_3$ 은 pH 5, $FeSO_4$ 은 pH 10 에서 가장 높았다.

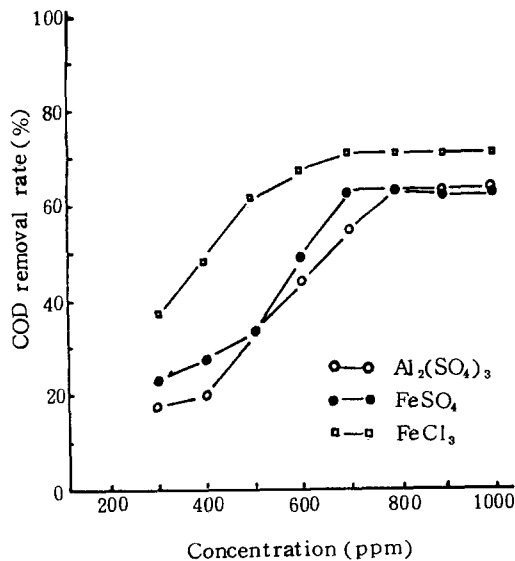


Fig. 1. Amounts of chemical dose on the COD removal at various coagulants .

3. 菌의 分離

染色工場 廢水에서 生育하는 菌주를 평판도 方法으로 分離하여 4 개의 菌주를 分離, 固定 하였다.

이들 菌주가 PVA을 分解하는지의 與否를 調査하기 위하여 PVA을 1600 ppm 濃度로 添加하여 30 °C에서 10 일간 진탕배양하면서 PVA 含量을 測定한 結果 Fig. 3 에서 보는 바와 같이 8 일만에 完全히 分解되고 있음을 알 수 있다.

4. 培養時間에 대한 COD 除去率 및 生育度 分離된 菌에 의한 COD 除去率을 調査하기 위하여 NH_4NO_3 200 ppm, KH_2PO_4 50 ppm, $CaCl_2$ 15 ppm, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 1 ppm을 각각 添加한 公試균을 진탕배양하여 時間經過에 따른 COD 除去率 및 生育度を 測定한 結果를 Fig. 4 에 나타내었다.

균의 生育度에 比例하여 COD 除去率도 增加

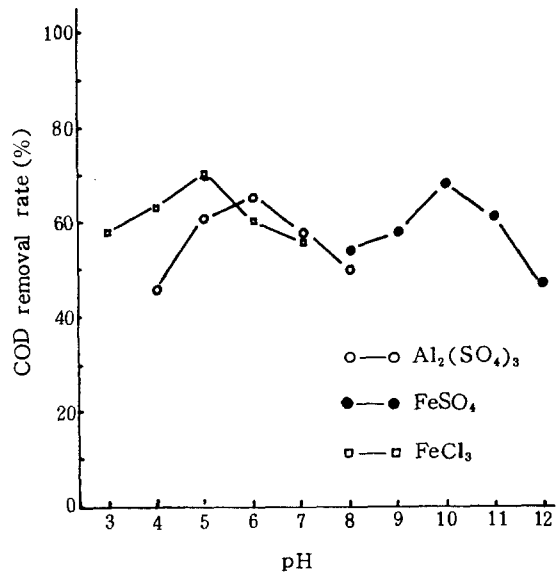


Fig. 2. COD removal efficiency at various pH by different coagulants.

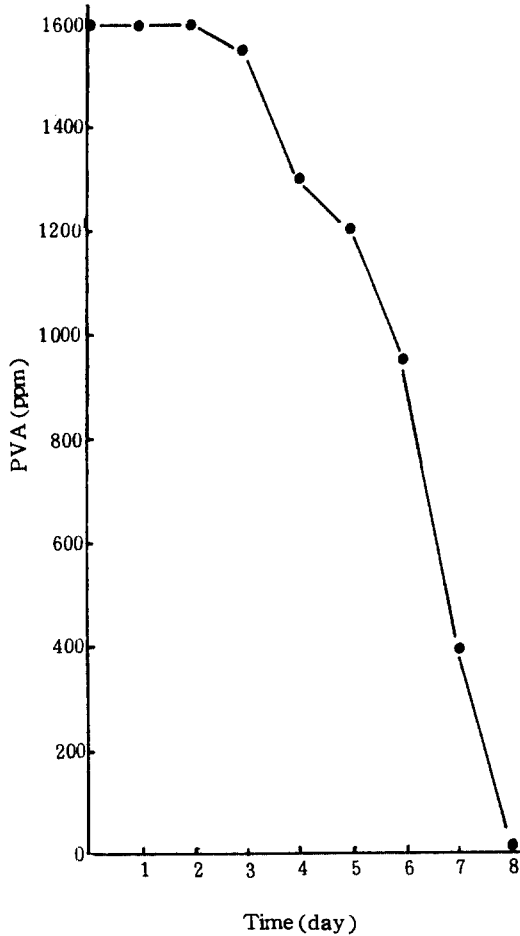


Fig. 3. Change of polyvinyl alcohol content by the isolated microorganisms

하였으며 接種後 10 시간 經過시 增殖이 誘導됨과 동시에 COD도 減少하기 시작하여 45 시간 培養한 후에는 菌體量이 最大에 到達하였으며 COD除去率도 약 70%로서 가장 높게 나타났다.

5. 營養鹽의 影響

廢水處理에서의 COD除去率에 미치는 營養鹽의 影響을 調査하기 위하여 磷酸鹽의 濃度를 달리하여 30°C에서 4일간 진탕배양한 結果는

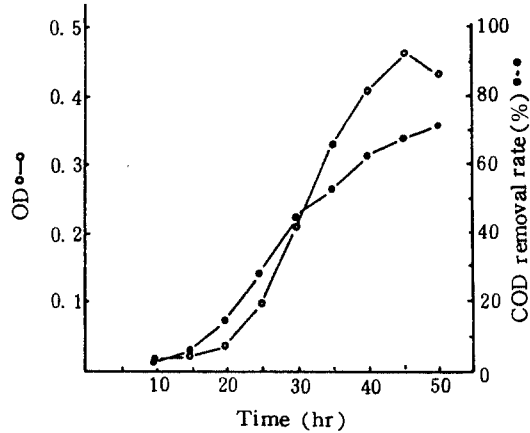


Fig. 4. Time course of cell growth and COD removal rate

Table 2. Effect of various phosphorous sources on the COD removal rate

Source	Content (mg / l)				
	0	5	10	15	20
K_2HPO_4	46	63	69	68	67
KH_2PO_4	46	61	66	67	66
H_2PO_4	46	63	68	68	65

Table 2와 같다.

이 結果를 보면 無添加에 비하여 COD除去率은 增加하였으나 磷酸鹽의 種類 및 性質에 따른 影響은 거의 認定되지 않았으며 窒素原도 廢水內에 충분히 含有되어 있기 때문에 COD除去를 위하여 窒素原의 補充은 필요하지 않았다.

6. pH의 影響

混合培養에 따른 pH의 影響을 調査하기 위하여 pH를 4~10 範圍로 調節한 배지에서 공시균을 混合培養하여 30°C에서 48시간 진탕배양한 후 COD除去率을 測定하였다.

Table 3에 나타낸 바와같이 pH가 7.0일 때 COD除去率이 가장 높았으며 pH 4 이하에서는 거의 生育되지 않았다.

이에 대해 Wilkinson¹⁴⁾은 廢水의 pH가 약 알칼리성일때는 細菌이 잘 成長하고 산성일때는 藻類 및 곰팡이가 잘 成長한다고 하였다.

Table. 3. Effect of pH on the COD removal rate.

pH	COD removal rate(%)
4	0
5	21
6	34
7	72
8	51
9	27
10	6

7. 溫度의 影響

培養溫度가 COD 除去率에 미치는 影響을 調査하기 위하여 培養溫度를 各各 달리하여 培養한 후 COD 除去率을 測定한 結果는 Table 4 와 같다. 이 結果를 보면 培養溫度가 30 °C에서 COD가 가장 높게 除去되고 있음을 알 수가 있다.

Table. 4. Effect of temperature on the COD removal rate.

Temperature(°C)	COD removal rate(%)
20	36
25	47
30	70
35	51
40	22

8. 連續培養

以上的 結果를 土臺로 하여 K染織工場의 廢水를 連續處理하기 위하여 Fig. 5와 같은 連續培養裝置를 製作, 利用하여 分離된 균을 5% 되게 添加를 한 후 MLSS 4000 ppm, SV₃₀ 25%, DO는 1~2 ppm, 滯留時間은 45 시간으

로 調整하여 27 °C에서 60일간 連續處理한 結果를 Fig. 6에 나타내었다.

그 結果 Rotifers가 주로 觀察되었으며 이와 같은 原生動物은 細菌처럼 流入廢水中의 有機物質을 分解하지는 않지만 汚染有機物質의 酸化分解에 중요한 役割을 하는 分散된 細菌을 凝集하여 沈降性を 良好하게 한다고 할 수 있다.

連續培養 후의 COD 除去率은 90%이며 處理水의 水質은 COD 100 ppm 이하, pH 7.0으로 維持되었다. 그러므로 이와같은 COD 含量은 環境保存法에 根據한 處理水의 水質 規制值 以下였으므로 染色工場廢水는 활성슬러지법으

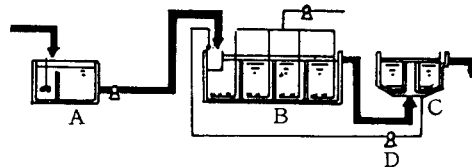


Fig. 5. Flow diagram for continuous treatment system of activated sludge process.

- A; Neutralizes waste tank.
- B; Aeration tank.
- C; Precipitation tank.
- D; Air pump.

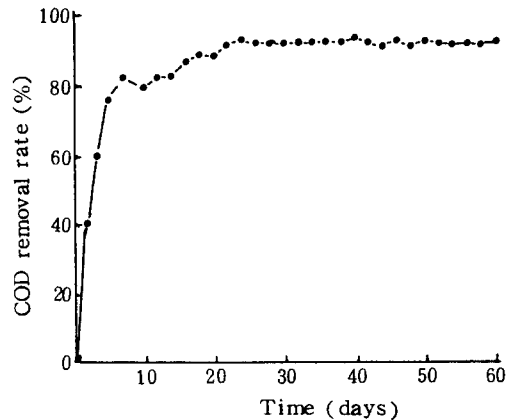


Fig. 6. Effect of continuous culture on the COD removal rate

로 處理하여 完全히 環境保存法 規制値以下로 處理할 수가 있었다. 이와같이 활성슬러지를 添加하였을때의 COD除去率이 약 90%로 활성슬러지를 添加하지 않았을때에 비하여 20%程度 COD除去率이 增加된 것은 原生動物등이 細菌의 有機物 除去能力과 凝集能力을 높였기 때문으로 思料된다.

IV. 結 論

染色工場廢水를 生物學的으로 處理하기 위하여 廢水의 成分調査 및 廢水에서 잘 生育하는 4개의 균주를 이용하였다.

染色工場廢水의 水質은 COD 2060 ppm, PVA 560 ppm, 總窒素 50 ppm, 總磷 3.3 ppm이었으며 pH는 12로서 강알칼리성을 나타내었다.

微生物의 營養要求量 및 成長에 미치는 環境因子등을 調査한 結果 廢水中의 유기물을 잘 分解시키는데는 30℃였고 pH는 7.0이었으며 48시간째에 COD除去率이 最大에 到達하였다. 그리고 凝集劑로서는 Alum이 가장 效果的이었다. 균 生育을 위한 營養原으로서의 窒素成分은 廢水內에 충분히 存在하였으며 磷成分은 10 ppm을 補充하였을때 COD除去率이 向上되었다.

連續培養한 후에 COD除去率은 90%로 나타났으며 處理水의 水質은 COD 100 ppm, pH 7.0으로서 環境基準值 以下였다.

參 考 文 獻

1. Ramalho, R.S., Introduction to waste water treatment process, Academic Press, New York, 1977.
2. 橋本 獎, 尾崎保夫, 活性汚泥法による難分解性物質の處理に関する研究(第3報) 活性汚泥のPVA馴養過程とその解析, 下水道協會誌, 17, 192, 17, 1980.
3. T. Suzuki, Y. Ichihara, M. Yamada and K. Tomomura, Some Characteristics of *Pseudomonas* O-3 which Utilizes Polyvinyl Alcohol, Agri. Biol. Chem., 37, 747, 1973.
4. 橋本 獎, 尾崎保夫, 活性汚泥法による難分解性物質の處理に関する研究(第4報) PVA除去におよぼす各種影響因子について, 下水道協會誌, 17, 195, 24, 1980.
5. T. Suzuki, Purification and some Properties of Polyvinyl Alcohol Degrading Enzyme Produced by *Pseudomonas* O-3, Agri. Biol. Chem., 40, 497, 1976.
6. 西川英郎, 長谷川昌康, 橋本時雄, 森川幸昭, ポリビニールアルコール(PVA)を資化する微生物に関する研究(第3報) PVA資化性細菌群の生産するPVA分解酵素について, 日本農藝化學會大會講演要旨集, 364, 1973.
7. 橋本 獎, 尾崎保夫, 山川公一郎, 活性汚泥法による難分解性物質の處理に関する研究(第5報) PVA活性汚泥處理の動力學解析, 下水道協會誌, 17, 198, 1980.
8. 橋本 獎, 藤田正憲, 尾崎保夫, 活性汚泥法による難分解性物質の處理に関する研究(第7報) PVA含有廢水の高濃度活性汚泥處理の實用化, 下水道協會誌, 18, 203, 24, 1981.
9. 이진, 이상준, 이종근, *Pseudomonas* sp. EL-041LY와 *Alcaligenes* sp. EL-041LW에 의한 Polyvinyl Alcohol의 분해에 관한 연구, J. Environmental Studies, 6, 65-81, 1988.
10. 環境廳, 環境汚染公定試驗法, 環境廳告示第81-2號, 1981.
11. Finley, J.H., Anal Chem., 33, 1925, 1961.

12. Packham, R.F., State of the art of coagulation; Comittee Report, J. AWWA, 63, 99, 1971.
13. 朴永圭, 李哲熙, 李鍾達, 李武康, 曹秉樂, 大規模 染色工業團地 廢水의 綜合 處理에 關하여, J. KWWA, 25, 24-34, 1981.
14. Wilkinson, J.F., Introduction to micro-biology Halsted process, New York, 1975.