

<研究論文(學術)>

Polyester감량폐수 중에 존재하는 Ethylene Glycol의 처리(I)

— 반응특성 —

김정목 · 허만우* · 한명호**

대경전문대학 환경계획과

*경북산업대학교 공과대학 섬유공학과

**경북산업대학교 공과대학 공업화학과

(1996년 10월 28일 접수)

Treatment of Ethylene Glycol in Polyester Weight Loss Wastewater(I)

— Reaction Characteristics —

Jeong-Mog Kim, Man-Woo Huh* and Myung-Ho Han**

Dept. of Environmental Planning, Taekyeung College, Kyungsan, 712-850, Korea

**Dept. of Textile Eng., Kyungpook Sanup University, Kyungsan, 712-701, Korea*

***Dept. of Indust. Chem., Kyungpook Sanup University, Kyungsan, 712-701, Korea*

(Received October 28, 1996)

Abstract—This study carried out batch and continuous experiments using calcium hydroxide as neutralization agent and immobilization media for removing the ethylene glycol in the pretreated polyester weight loss wastewater. The $TCOD_{Mn}$ concentration in the treated wastewater using culture of immobilization and suspension for the synthetic wastewater were found as $650mg/l$ and $1,250mg/l$ after 48hours, respectively.

SVI(Sludge Volume Index) and $TCOD_{Mn}$ concentration were 74 and $73mg/l$ at optimum F/M ratio, $1.32kg-TCOD_{Mn}/day \cdot kg-MLVSS$. The $TCOD_{Mn}$ concentration and removal efficiency were $213mg/l$ and 93.5% by continuous experiments in the air-lift bioreactor, respectively. The $TCOD_{Mn}$ concentration was $82mg/l$, and also the MLVSS concentration was $2,550mg/l$, when the volumetric loading rate was $3.04kg-TCOD_{Mn}/m^3 \cdot day$ for real polyester weight loss wastewater.

1. 서 론

Polyester섬유의 염색가공공정에서 폐수가 다량 발생하는 공정은 발효·정련공정, 알칼리 감량공정

및 염색공정으로 크게 나눌 수 있다. 특히 polyester 섬유의 딱딱한 촉감을 개선하기 위한 알칼리 감량가공공정은 1970년대 후반 직물류의 고급화 기술로 널리 보급되어 정착 되었다¹⁾. 알칼리 감량가공은

polyester첨유를 100~110°C, 5% NaOH 수용액에 투입하여 반응시키면 terephthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)이 가수분해되어 침식작용이 일어난다. 알칼리에 의하여 중량이 감소되는 현상은 polyester 첨유가 가수분해되어 2Na-TPA염과 ethylene glycol이 NaOH와 함께 생성되기 때문이며, 그 속도는 처리액의 온도, 알칼리 농도에 따라 변한다^{2,3}. 감량공정은 회분식과 연속식이 있으며, 과거에는 회분식을 많이 사용하였으나 현재에는 연속식을 많이 사용하고 있다.

1980년대 초반 일본을 중심으로 polyester감량폐수의 주성분인 TPA를 회수하기 위한 연구가 진행되었으며⁴⁻⁷, 이는 감량폐수의 pH를 5.4로 중화하여 TPA를 석출하는 것이다. 국내에서도 TPA를 회수하는 공정과 2Na-TPA를 불용성인 칼슘염으로 전환·침전시켜 TPA를 제거하는 방법이 연구되었으나 경제성의 문제로 인하여 상업화 되지 못하고 있다. 현재에는 폐황산에 의한 중화로 2Na-TPA를 dimethyl terephthalate(DMT)로 석출시켜 TPA를 제거하는 공정이 개발되어 운전되고 있다. 그러나 이와 같이 화학적 처리에 의하여서는 감량폐수 중에 존재하는 2Na-TPA만을 제거할 수 있으며, ethylene glycol은 여전히 제거되지 않고 고농도로 존재한다.

Polyester감량폐수를 1차 화학적 처리를 하면 제거되지 않는 ethylene glycol은 미생물에 의하여 처리해야 하며, 1차 처리수의 pH는 3.5~4.0범위의 강산성으로서 NaOH를 사용하여 중화를 하여야 한다.

난분해성 물질을 활성슬러지 공법으로 제거하기 위한 연구가 많이 수행되어 왔다⁸⁻¹¹. 그러나 여러 가지 제한요인으로 인하여 반응기내의 미생물 농도를 일정수준 이상으로 유지하는 것이 어렵고 충격 부하에 약하다. 이런 단점을 보완하기 위하여 미생물의 고정화에 대한 관심이 고조되었다^{12,13}.

따라서 본 연구에서는 고농도 감량폐수를 황산을 사용하여 1차 화학적 처리를 하고 용해도가 낮은 소석회를 사용하여 중화하며, 소석회의 미용해 무기물이 air-lift 반응기의 미생물 고정화를 위한 핵 역할을 하는 담체로 활용하고자 한다. 즉 중화를 위해 사용된 소석회는 미생물 고정화를 위한 담체로 사용하여 고정화에 따른 여러 가지 특성과 장점조사하여 polyester감량폐수를 미생물에 의해 효율적으

로 처리하기 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

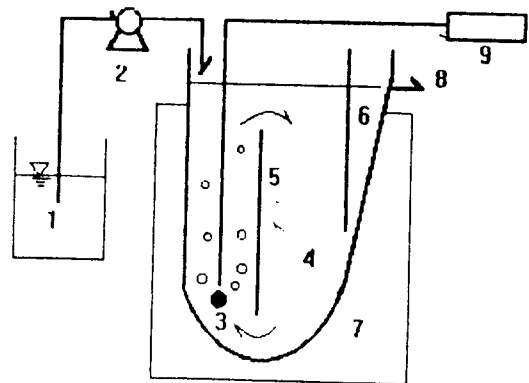
2. 실험재료 및 방법

2.1 분해균주 및 합성폐수

합성폐수의 조성은 Table 1에 나타내었다. 탄소원은 EG만을 사용하였으며, 질소원은 (NH₄)₂SO₄를 사용하였다. 감량폐수를 1차 황산처리법에 의하여 TPA를 제거하고 EG만이 존재하는 폐수를 대상으로 하였다. 사용한 균주는 김 등¹³이 순수분리·동정한 EG 분해균주인 *Pseudomonas* sp. EAW이고, 최적 질소원과 pH는 각각 (NH₄)₂SO₄와 7.5로 보고한 바가 있다. 소석회는 동양화학(주)의 것이며, 1차 처리수

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Components	Concentration(g/l)
Ethylene glycol	3.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.0
KH ₂ PO ₄	1.0
K ₂ HPO ₄	2.0
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5
NaCl	0.5
MnSO ₄	0.005
pH	7.5



1. Feed tank 2. Peristaltic pump 3. Air spazer
4. Reactor 5. Settling zone 7. Water bath
8. Effluent 9. Air compressor

Fig. 1 Schematic diagram of the continuous reactor

의 중화를 위해 사용된 소석회는 미생물 고정화를 위한 담체 역할을 한다.

2.2 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같으며, air-lift형 반응기이다. 반응기의 용적은 1.31로서 가로 5.3cm, 너비 7.5cm, 높이 32cm이고 아크릴수지로 제작하였다. Water jacket을 설치하여 반응기의 온도를 조정하였으며, 수온은 30 ± 1 C로 유지하였다. 반응기의 중간에 각 벽을 설치하여 air-lift를 형성시키고 미용해된 소석회 입자를 캐오로하여 생성된 미생물floc이 순환되게 하였다. 또한 이와 같은 입자가 쉽게 순환하도록 반응기의 하부를 둥글게 설계하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 회분식 실험

소석회는 산성폐수의 중화 뿐만 아니라 일산화탄소의 연화, 응집제와 병용하여 응집·유착효과와 침전효과를 향상시킨다. 소석회의 중화 성능은 함유된 CaO와 불순물에 의존하고 고정화 담체로서의 성능은 미용해된 무기분해에 의존한다. 따라서 Table 1의 배지를 pH 3.7로 조정하고 소석회를 사용하여 pH 7.5로 중화한 후 여과하여 미용해된 무기분의 농도를 측정하였다. 또한 소석회의 미용해 무기분을 사용하여 고정화 담체로서의 성능을 조사하기 위하여 pH 3.7로 조정된 Table 1의 배지를 NaOH와 소석회를 사용하여 각각 중화한 후 분리·농축된 *Pseudomonas* sp. EAW¹⁰⁰의 전배양액을 7% 접종하고 회분 배양기에서 배양하였다. 이 때 배지의 유기농도는 EG 3,000mg/ℓ(COD_{Mn} 3,290mg/ℓ)이고 접종 48hr 후 100ml¹ mass-cylinder에 투입 장치하여 집진속도와 침전수의 OD 및 TCOD_{Mn}농도를 각각 측정하였다.

2.3.2 연속실험

2.3.2.1 F/M비의 변화에 따른 반응특성

F/M비는 생물학적 처리공정에서 매우 중요한 설계parameter로서 효과적인 운전을 위해서는 반응기내의 적절한 F/M비를 유지하는 것이 중요하다. F/M비의 변화에 따라 처리수의 COD농도와 SVI(Sludge Volume Index)를 각각 조사하면 적절한

채류시간을 산출할 수 있다. 유입수의 COD_{Mn}농도는 3,290mg/ℓ로 조정하였고, 채류시간은 40hr에서 24hr로 변화하였다. 이때 반응기내의 MLVSS(Mixed Liquor Volatile Suspended Solids) 농도는 812mg/ℓ에서 21,933mg/ℓ 까지 단계적으로 조절하고 F/M비를 0.09~4.05kg-TCOD_{Mn}/day · kg-MLVSS로 변화시켜 실험하였다.

반응기는 항온조를 사용하여 온도를 30 ± 1 C로 유지하고 폭기조의 하부에서 산기장치를 통하여 공기를 공급하여 DO농도를 2mg/ℓ 이상 유지하였다. 또한 반응기내의 pH를 7.0 ± 0.2 로 유지하기 위하여 유입 합성폐수의 pH를 7.5로 중화하여 peristaltic pump를 사용하여 폭기조의 상부에서 주입하였다.

2.3.2.2 부하율의 변화에 따른 반응특성

부하율의 변화에 따른 반응특성을 조사하기 위하여 유입수의 EG 농도를 3,000mg/ℓ(COD_{Mn} 3,290mg/ℓ)로 유지하고 채류시간을 36, 30, 24, 20, 16 및 12hr로 각각 변화시켜 처리수의 TCOD_{Mn}농도와 색기효율을 조사하였다. 이때 용적부하율은 각각 2, 19, 2.63, 3.29, 3.95, 4.94 및 6.58kg-COD_{Mn}/m³ · day이고, 채류시간은 반응기가 정상상태에 도달한 후 공기를 멈추고 조건을 변화시켰다.

또한 실제로 polyester감광폐수를 황산으로 화학처리하고 있는 S화설의 pH3.5의 1차 처리수를 사용하여 중화제로 소석회를 사용하여 반응특성을 조사하였다. 1차 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 3,040mg/ℓ이며, 채류시간은 48hr에서 16hr까지 변화하였다. 이 때 반응기내의 온도, DO 및 pH는 F/M비의 변화 실험조건과 동일하게 유지하였다.

2.4 분석방법

COD_{Mn}, MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids), MLVSS농도 및 SVI의 측정은 수질오염공정시험법에 의하여 측정하였으며, OD의 측정은 spectrophotometer(Spectronic 20)로 660nm에서 흡광도로 나타내었다. 용존산소농도의 측정은 New Brunswick사의 DO analyzer를 사용하여 측정하였다. 미용해된 소석회는 GF/C 여과지로 여과 후 105~110C에서 건조시킨후 잔류고형물의 무게를 측정하여 무기분을 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 회분식 실험

중화제로 사용된 소석회가 미생물 고정화를 위한 핵역할을 할 수 있는지를 평가하기 위하여 전배양한 EG 분해균주를 Table 1의 합성폐수에 7% 집중하여 48hr 배양한 후 침전속도와 상등수의 OD 및 TCO-DMn을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

중화제로서 NaOH와 소석회를 각각 사용하였을 때의 침전속도는 6.5min과 2.0min이며, OD는 2.8과 1.9로 나타났다. 시간의 변화에 따라 배양액을 30분간 정지하여 침전시킨 후 SCOD_{Mn}와 TCO_{D_{Mn}}를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 비고정화와 고정화 배양의 경우 SCOD_{Mn}은 큰 차이를 나타내지 않으며, 배양 48hr 후 각각 450mg/l과 394mg/l로 나타났다. 그러나 TCO_{D_{Mn}}의 경우 배양초기에 비고정화와 고정화는 큰 차이를 나타내고 있으며, 시간의 경과에 따라 비고정화와 고정화의 TCO_{D_{Mn}} 차이가 줄어들었다. 즉 미생물은 대수성장단계까지는 분산성장하여 침전이 잘 일어나지 않으나 감소성장단계와 내생호흡단계를 거치면서 미생물floc을 형성하여 비고정화의 TCO_{D_{Mn}}이 감소하는 것으로 사료된다. 배양 48hr 후 비고정화 미생물 및 고정화미생물에 의한 TCO_{D_{Mn}}농도는 각각 1,250mg/l 및 650mg/l로 나타나 고정화미생물에 의한 수질개선 효과가 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 소석회의 미용해 무기물이 미생물고정화를 위한 담체역할을 하여 수질의 개선이 이루어지는 것으로 사료된다.

Table 2. Sedimentation characteristics of suspended and immobilized cells

Culture types\Items	Settling time (min)	OD($\lambda=660\text{nm}$)
Suspended culture	6.5	2.8
Immobilized culture	2.0	1.9

3.2 F/M비의 변화에 따른 반응특성

Fig. 3은 F/M비의 변화에 따른 처리수의 TCO-

D_{Mn}농도와 SVI를 각각 조사한 결과를 나타낸 것이다. 체류시간과 MLVSS의 농도를 변화시켜 F/M비를 0.09kg-TCOD_{Mn}/day · kg-MLVSS에서 4.05kg-TCOD_{Mn}/day · kg-MLVSS까지 변화시켜 실험하였다. F/M비 0.47kg-TCOD_{Mn}/day · kg-MLVSS에서 2.03kg-TCOD_{Mn}/day · kg-MLVSS사이의 범위에서 대체로 양호한 SVI와 처리수의 TCO_{D_{Mn}} 제거율을 나타내고 있으며, F/M비 1.32kg-TCOD_{Mn}/day · kg-MLVSS에서 최적의 값을 나타내고, 이때 SVI는 74이었고 TCO_{D_{Mn}}은 73mg/l을 나타내었다. 일반적으로 폐수 처리의 최적 F/M비는 0.3~0.6kg-BOD₅/day · kg-MLVSS인 것과 비교하면 본 실험에서는 매우 높은 F/M비에서 최적의 조건을 나타내었다. 이와 같은 결과는 EG를 분해하는 균주의 특성에 기인하며, 본 연구진에 의하여 순수분리된 *Pseudomonas sp.* EAW가 매우 우수한 균주임을 나타내고 있는 것으로 사료된다.

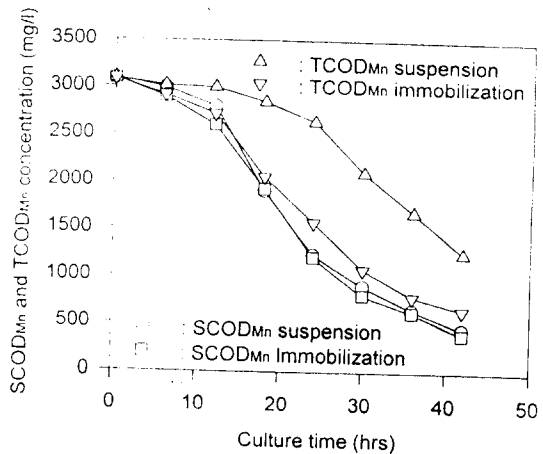


Fig. 2 Variation of SCOD_{Mn} and TCO_{D_{Mn}} concentration according to suspended and immobilized culture

3.3 용적부하의 변화에 따른 반응특성

유입수의 EG농도를 3,000mg/l(COD_{Mn} 3,290mg/l)로 유지하고 체류시간을 36, 30, 24, 20, 16 및 12 hr로 각각 변화시켰을 때 처리수의 TCO_{D_{Mn}}과 MLVSS농도를 Fig. 4에 나타내었다. 거의 모든 영역에서 대체로 양호한 처리수를 기대할 수 있으나 체류

시간 16hr 부터는 반응기내의 DO농도를 2mg/l 이상 유지하는 것이 어려웠다. 따라서 안정된 처리수의 수질을 얻기 위해서는 체류시간을 20hr 이상 유지하는 것이 바람직하다. 체류시간 20hr에서 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 99mg/l이고, 이때의 제거효율은 97%를 나타내었다. 이때 MLVSS농도는 3,042mg/l을 나타내었다.

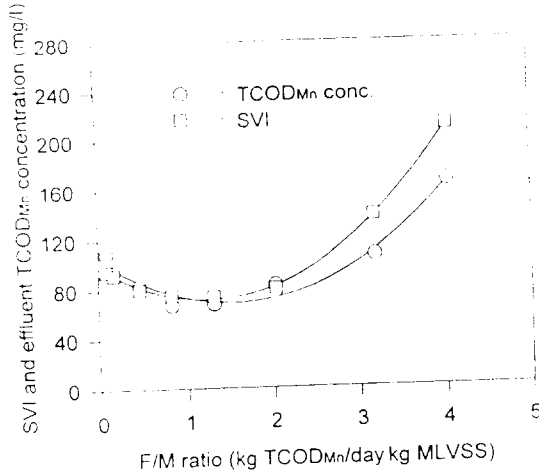


Fig. 3 Variation of SVI and effluent TCOD_{Mn} concentration according to F/M ratio

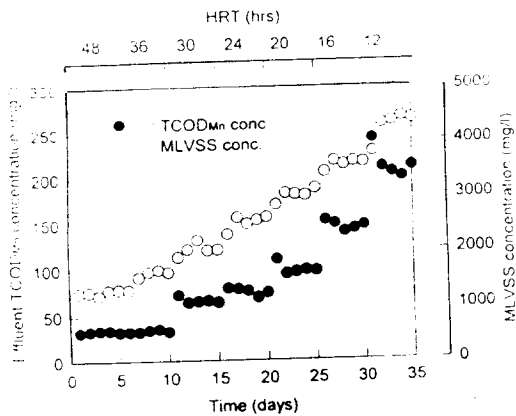


Fig. 4 Variation of MLVSS and effluent TCOD_{Mn} concentration according to hydraulic retention time

Fig. 5는 용적부하의 변화에 따른 처리수의 TCOD_{Mn}농도와 제거효율을 나타낸 것이다. 부하율이 가장

낮은 영역인 1.65kg-TCOD_{Mn}/m³·day에서 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 33mg/l을 나타내었고 제거효율은 99%로 나타났다. 또한 용적부하가 가장 높은 영역인 6.58kg-TCOD_{Mn}/m³·day에서 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 213mg/l을 나타내었으며, 제거효율은 93.5%를 나타내었다. 이 실험의 영역이 표준활성오니법의 적정 BOD₅ 용적부하 0.32~0.96kg-BOD₅/m³·day와 비교할 때 현저히 높은 값임에도 불구하고 양호한 처리수를 얻을 수 있는 것은 EG 분해균주와 이를 이용한 air-lift 반응기가 효과적으로 조합·운전된 결과로 판단된다.

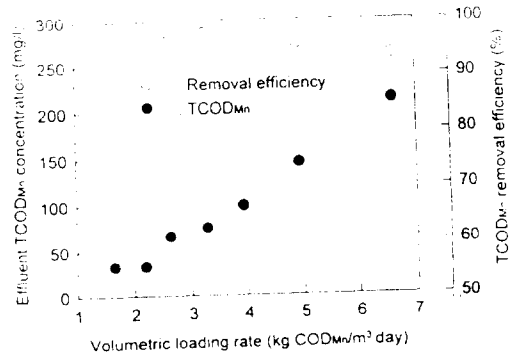


Fig. 5 Variation of effluent TCOD_{Mn} concentration according to volumetric loading rate

Fig. 6은 용적부하의 변화에 따른 MLSS와 MLVSS의 농도를 나타낸다. 적절한 F/M비와 DO농도를 유지할 수 있으면 높은 용적부하에서도 효과적으로 polyester감량폐수를 처리할 수 있음을 나타낸다. 용적부하 3.29kg-TCOD_{Mn}/m³·day에서 MLSS와 MLVSS의 농도는 각각 2,556mg/l 및 3,250mg/l임을 알 수 있다.

Fig. 7에는 1차 황산처리한 실제 제조업체의 polyester감량폐수를 이용하여 실험한 결과를 나타내었다. 유입수의 TCOD_{Mn}농도는 3,040mg/l이며, 체류시간을 변화시켜 용적부하를 1.52~4.56kg-TCOD_{Mn}/m³·day의 범위에서 운전하였다. 합성폐수를 처리한 경우에 비해 대체로 처리수의 TCOD_{Mn}농도가 다소 높게 나타났는데, 이는 1차 황산처리에서 미 제거된 TPA와 계면활성제의 영향에 기인된 것으로

사료되며, 부하율 3.04kg TCOD_{Mn}/m³·day에서 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 82mg/ℓ이고 이 때 MLVSS 농도는 2,550mg/ℓ이다.

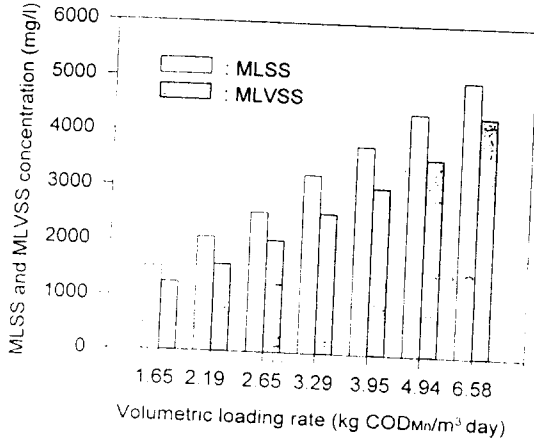


Fig. 6 Variation of MLSS and MLVSS concentration according to volumetric loading rate

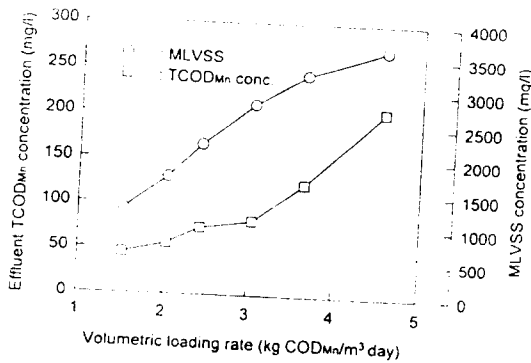


Fig. 7 Variation of effluent TCOD_{Mn} concentration according to volumetric loading rate of real polyester weight loss wastewater

4. 결 론

1차 화학처리한 polyester감량폐수 중에 존재하는 ethylene glycol을 제거하기 위하여 중화제 및 미생물 고정화를 위한 담체로서 소석회를 사용하여 회분식 과 연속식 실험에 의한 생물학적 처리를 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 중화제 및 고정화 담체로서 소석회를 사용한 회분식 실험에서 48hr 배양 하였을 때 고정화와 비고정화 미생물에 의한 처리의 경우 TCOD_{Mn} 농도는 큰 차이를 나타내었으며, 배양 48hr 후 각각 650mg/ℓ 및 1,250mg/ℓ이었다.
2. F/M비의 변화에 따른 처리수의 TCOD_{Mn}농도와 SVI를 각각 조사한 결과, 최적조건은 F/M비 1.32kg-TCOD_{Mn}/day · kg-MLVSS이며, 이때 SVI와 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 각각 74 및 73 mg/ℓ이었다.
3. Air-lift 반응기를 사용한 연속실험에서 용적부하 6.58kg-TCOD_{Mn}/m³·day에서 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 213mg/ℓ, 제거효율은 93.5%이었다.
4. 실제 조업중인 업체의 polyester감량폐수의 경우, 용적부하 3.04kg-TCOD_{Mn}/m³·day에서 처리수의 TCOD_{Mn}농도는 82mg/ℓ이고 이 때의 MLVSS 농도는 2,550mg/ℓ이었다.

참고문헌

1. A. A. M. Gorrafa, *Textile Chemist*, **12**, 83, (1980)
2. Yoon Hwan Kook, Chang Nam Choi, *J. Korean Society of Textile Engineers and chemists*, **21**, 13, (1984)
3. Suk Kyu Song, Sang Yool Kim, *J. Korean Society of Textile Engineers and chemists*, **20**, 9, (1983)
4. Mitsubishi Chemical Ind., *JP60*, 233, 033, (1985)
5. Mitsubishi Chemical Ind., *JP60*, 163, 844, (1985)
6. Tohoku Chemical Ind., *JP61*, 43, 110, (1986)
7. Mitsubishi Chemical Ind., *JP61*, 43, 139, (1986)
8. 橋本, 尾崎, *下水道學會誌*, **17**, 28, (1980)
9. 橋本, 尾崎, *下水道學會誌*, **17**, 30, (1980)
10. 橋本, 尾崎, *下水道學會誌*, **17**, 24, (1980)
11. 橋本, 尾崎, *下水道學會誌*, **17**, 19, (1980)
12. 김정목, 조무환, *대한환경공학회지*, **15**, (1993)
13. 김정목, 김재훈, 조무환, *한국생물공학회지*, **8**, 229, (1993)
14. 동화기술 편집위원회, *수질오염공정시험법*, 동화기술, (1992)