

〈研究論文(學術)〉

Polyester 감량폐수 중에 존재하는 Ethylene Glycol의 처리(II) — 반응속도론 —

한명호 · 김정목* · 허만우**

경북산업대학교 공과대학 공업화학과

*대경전문대학 환경계획과

**경북산업대학교 공과대학 섬유공학과

(1996년 11월 5일 접수)

Treatment of Ethylene Glycol in Polyester Weight Loss Wastewater(II) — Reaction Kinetics —

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

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

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

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

(Received November 5, 1996)

Abstract— This research is to investigate the reaction kinetics by air-lift bioreactor using calcium hydroxide, the neutralization agent and immobilization media, for removing ethylene glycol remained after chemical pretreatment. It was found that the optimum hydraulic retention time was obtained as 24.2 hours at the optimum F/M ratio of 1.32kg-TCOD_{Mn}/day·kg-MLVSS, and then, influent TCOD_{Mn} and MLVSS concentration were 3,290mg/l and 2,472mg/l, respectively. During the steady state, the kinetics constants such as maximum specific substrate removal rate, half saturation velocity coefficient, yield coefficient and endogenous respiration coefficient were estimated in the base of TCOD_{Mn} as substrate concentration. And they were 1.47day⁻¹, 3.95mg/l, 0.391 and 0.092day⁻¹, respectively. And also, the oxygen use coefficients for cell synthesis, *a'*, and energy of maintenance, *b'*, were obtained as 0.4kg-O₂/kg-TCOD_{Mn} and 0.056day⁻¹ at the steady state by the experimental result of oxygen uptake rate.

1. 서 론

polyester 섬유용 알칼리 처리기술이 1952년 영국의 ICI 사에 의하여 특허화된 이래 많은 섬유 수출국에서 감량처리 기술을 활용하고 있다¹⁾. 특히 한국은

세계적인 섬유생산국으로서 감량가공공정에 있어서도 막대한 양의 2Na-TPA(terephthalic acid)와 ethylene glycol(EG)이 함유된 폐수를 발생시키고 있다.

polyester 감량폐수는 감량율에 따라서 수질변동이 심한 고농도 강알칼리 폐수로써 ethylene glycol

과 2Na-TPA는 중량비로 약 3 : 7로 구성되어 있다²⁾. 연속식 감량공정의 경우 COD_{Mn} 3,000~10,000mg/ℓ, BOD 10,000~25,000mg/ℓ이며, 특히 2Na-TPA는 COD_{Mn}에 의하여 정량이 불가능하기 때문에 BOD농도가 훨씬 높게 나타나고, pH는 13~14로 강alkali를 나타낸다. 특히 EG는 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있다. 따라서 기존의 활성오니법으로 처리하는 것은 매우 어렵고 저농도의 여러 폐수와 혼합하여 화학적 처리와 생물학적 처리를 병행하는 2단계 처리를 실시하고 이에 관한 연구가 이루어졌다^{3,4)}. 그러나 성상이 다른 여러 폐수를 혼합함으로써 특정 성분의 효과적인 제거가 어려울 뿐만 아니라 설치비 및 유지비의 과다로 인한 제품의 원가상승 요인이 되어 왔다. 따라서 최근에는 polyester 감량폐수를 다른 염색가공폐수와 분리하여 처리하는 연구가 이루어지고 있다.

생물막 유동층 반응기는, 담체를 반응기에 투입하여 유체의 흐름으로 담체를 유동시키고 미생물막과 폐수와의 접촉면적을 증가시키는 방법이 생물학적 유동층 반응기이다^{5,6)}. 완전혼합 활성sludge법에 적용되는 수학적 해법이 생물막 유동층 반응기의 폐수 처리 방법에도 적용될 수 있다고 보고된바 있다⁷⁾. 국내에서도 생물막 유동층 반응기에 대한 연구가 보고되었다^{8,9,10)}.

본 연구에서는 김 등¹¹⁾이 분리·동정한 EG 분해균주인 *Pseudomonas* sp. EAW를 사용하여 1단계 황산처리에서 미세거른 ethylene glycol을 air-lift형 반응기를 이용하여 처리할 경우, 중화제 및 고정화 담체로서 소석회를 투입하여, 고정화 미생물반응을 속도론적으로 고찰하고 동력학적 model의 적용성을 검토하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

air-lift 반응기를 사용하여 연속실험을 행하였으며, F/M(Food to Microorganism) 비의 변화 및 용적 부하율의 변화에 따른 속도론적 고찰을 행하였다. 실험장치와 방법은 part I¹²⁾에 상세히 서술하였다.

또한 산소이용의 속도상수를 결정하기 위하여 유입수의 EG 농도가 3,000mg/ℓ(TCOD_{Mn} 3,290mg/ℓ) 일 때 체류시간을 48, 36, 30, 24, 20 및 16hr로 각각

변화시켜 정상상태에서 DO analyzer를 사용하여 시간의 변화에 따른 산소 이용율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적 체류시간의 산출

낮은 F/M 비에서 단백질과 RNA가 풍부한 세포질은 신진대사에 이용되고 대부분 세포막만이 남게 된다. 따라서 침전이 잘 일어나지 않으며, sludge의 침강특성이 양호하지 못하다. 반면 높은 F/M 비는 사상균의 성장으로 sludge bulking이 발생한다.

최적 F/M 비에서 처리수의 TCOD_{Mn} 농도와 SVI (sludge volume index)를 각각 조사하고 이와 같은 자료를 이용하여 최적 체류시간을 계산할 수 있다.

$$F = Q_o S_o \quad (\text{kg/day}) \quad (1)$$

$$M = X_{va} V \quad (\text{kg}) \quad (2)$$

따라서

$$F/M = Q_o S_o / X_{va} V = S_o / X_{va} \theta \quad (\text{day}^{-1}) \quad (3)$$

여기서

$$\theta = V/Q_o \text{ (hydraulic retention time)이다.}$$

식 (3)에서 최적 응결 sludge(optimum flocculating sludge)를 얻을 수 있는 체류시간을 산출할 수 있다.

$$(F/M)_{opt} = S_o / X_{va} \theta$$

$$\theta = S_o / [X_{va} (F/M)_{opt}] \quad (\text{day})$$

Part I¹²⁾의 실험자료에서 최적 F/M 비는 1.32kg-TCOD_{Mn}/day·kg-MLVSS이고 이때 S_o(유입수의 TCOD_{Mn}농도)는 3,290mg/ℓ, 반응기내의 MLVSS (mixed liquor volatile suspended solids) 농도는 2,472mg/ℓ이다. 따라서 최적 체류시간은 24.2hr이 된다.

3.2 반응속도 상수의 산출

반응기가 정상상태에 도달한 후 반응기 내의 반응율이 매우 크고 완전혼합반응기로 가정하여¹³⁾ 물질수지를 세우면 식(4)가 된다. 정상상태에서 반응기 내의 TCOD_{Mn} 농도는 일정하므로 다시 식(5)와 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{ds}{dt} \cdot V = Q \cdot S_0 - Q \cdot S - \left(\frac{dS}{dt}\right)_a \cdot V \quad (4)$$

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_a = Q \cdot (S_0 - S) / V = (S_0 - S) / \theta \quad (5)$$

호기성 미생물에 의한 유기물 제거속도는 $-ds/dt$ 이며, 절대값 $(ds/dt)_a$ 로 나타낼 수 있다. 유기물 제거속도를 반응기에 존재하는 MLVSS 단위질량당의 값[(mg/l-TCOD_{Mn} removal)/(mg/ml-MLVSS)(day)]으로 나타내고 이는 비유기물제거속도(specific substrate removal rate), q 이다.

$$q = -\frac{1}{X_{va}} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a = \frac{1}{X_{va}} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a \quad (6)$$

(5)식과 (6)식을 결합하면 식(7)이 된다.

$$q = -\frac{1}{X_{va}} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a = \frac{Q \cdot (S_0 - S)}{V \cdot X_{va}} = \frac{(S_0 - S)}{\theta \cdot X_{va}} \quad (7)$$

미생물에 의한 유기물 제거반응은 Michaelis-Menten 식을 적용할 수 있으며 식(8)과 같다.

$$q = \frac{q_m \cdot S}{K_s + S} \quad (8)$$

여기서 q_m 은 최대 비유기물제거속도, K_s 는 q 가 최대치의 1/2 일때 즉, $q = q_m/2$ 일 때의 유기물의 농도이고 반포화속도상수이다.

식(7)과 (8)을 결합하면 식(9)를 얻을 수 있다.

$$q = -\frac{1}{X_{va}} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a = \frac{(S_0 - S)}{\theta \cdot X_{va}} = q_m \frac{S}{K_s + S} \quad (9)$$

식(9)의 q_m 및 K_s 의 값은 식(10)의 Lineweaver-Burk plot로 부터 구할 수 있다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} \frac{K_s + S}{S} = \frac{K_s}{q_m} \frac{1}{S} + \frac{1}{q_m} \quad (10)$$

정상상태의 자료를 이용하여 처리수의 TCOD_{Mn} 농도와 비유기물제거속도 q 에 대한 관계는 Fig. 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이, 미생물에 의한 유기물 제거반응은 Michaelis-Menten식을 적용할 수 있음을 보여준다. 따라서 q_m 및 K_s 의 값은 식(10)에서 구할 수 있다.

Fig. 2의 기울기와 절편에서 $q_m = 1.47\text{day}^{-1}$, $K_s = 3.95$

mg/l를 얻었다. 일반 활성오니공정의 전형적인 $K_s = 25 \sim 100\text{mg/l}$ 와 비교하면 매우 낮은 값이라는 것을 알 수 있다. 이는 반응기의 기질(TCOD_{Mn})의 제거 효율이 전 실험범위에서 거의 일정하고 우수함을 나타낸다. 또한 반응기 내의 미생물에 대하여 물질 수지식을 세우면 다음 식(11)과 같다.

$$V \cdot \frac{dX}{dt} = Q \cdot X_i - Q \cdot X_e + \left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} \cdot V \quad (11)$$

미생물은 증식과 동시에 내생호흡을 한다. 따라서 순 미생물 증식량은 식(12)와 같이 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} = Y \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a - K_d \cdot X_{va} \quad (12)$$

완전혼합반응기로 가정하면, 미생물의 체류시간은 다음 식(13)과 같이 쓸 수 있다.

$$\theta_c = \frac{V \cdot X_{va}}{Q \cdot X_e} \quad (13)$$

식(11)에서 유입수의 미생물의 농도는 없으며, 정상상태이면 다음 식(14)와 같이 쓸 수 있다.

$$V \cdot \left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} = Q \cdot X_e \quad (14)$$

식(12), (13)을 식(14)에 대입하면 식(15)가 된다.

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{Y}{X_{va}} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a - K_d \quad (15)$$

식(5)를 (15)에 대입하면 선형방정식(16)을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{\theta_c} = Y \cdot \left(\frac{S_0 - S}{X_{va} \cdot \theta}\right) - K_d \quad (16)$$

정상상태의 반응기 자료를 이용하여 $1/\theta_c$ 과 비유기물제거속도 q 에 대한 그림은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3의 기울기와 절편으로부터 TCOD_{Mn} 기준으로 $Y = 0.391$, $K_d = 0.092\text{day}^{-1}$ 을 얻었다. 활성sludge 공정의 $Y = 0.25 \sim 0.4$, $K_d = 0.04 \sim 0.075\text{day}^{-1}$ 과 비교할 때 Y 값은 이 영역에 속하나 K_d 는 큰 값을 알 수 있다. 이는 미생물의 고정화로 인하여 고농도가 유지되며, 내생호흡에 의한 미생물의 감소가 크음을 나타내는 것으로 추정된다.

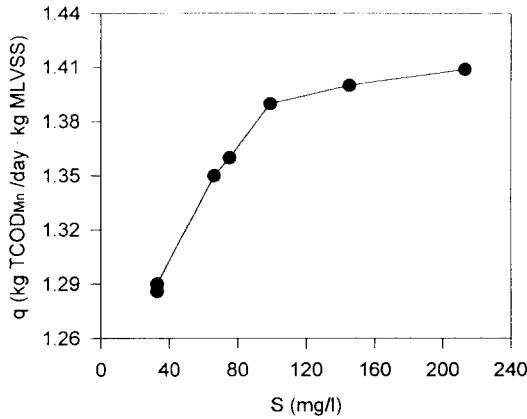


Fig. 1 Relationship between S (effluent TCOD_{Mn} concentration) and q (specific substrate utilization rate)

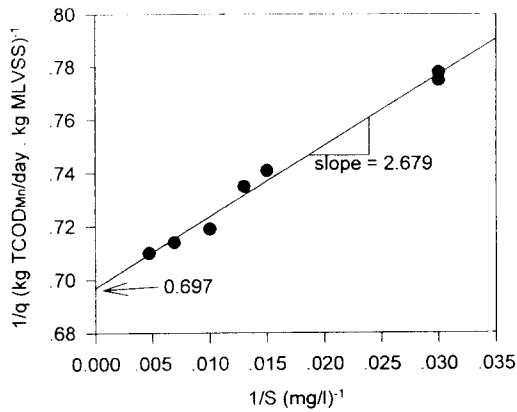


Fig. 2 Plot of experimental data to determine kinetic coefficient, K, and q_m

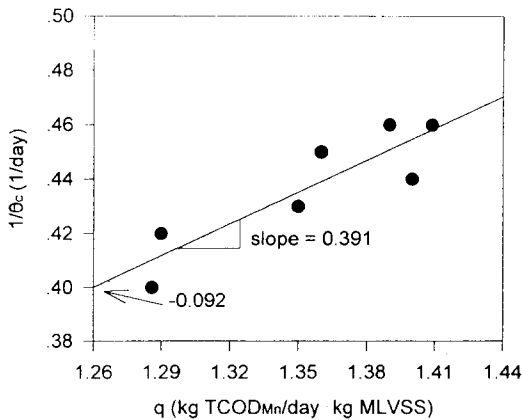


Fig. 3 Plot of experimental data to determine kinetic coefficient, Y and K_d

3.3 산소이용의 반응속도 상수

산소는 세포합성과 내생호흡을 위해 필요하며, 세포합성을 위한 일일 산소 요구량은 아래 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{kg-O}_2/\text{day} = a' \cdot (S_0 - S) \cdot Q = a' \cdot S_r \cdot Q \quad (17)$$

여기서 a' : 세포합성에 필요한 산소요구량 계수 (kg-O₂/kg-removed TCOD_{Mn})
 S_r : 제거된 TCOD_{Mn} 농도(mg/ℓ)
 Q : 유량(m³/day)

내생호흡에 필요한 산소 요구량은 식 (18)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{kg-O}_2/\text{day} = b' \cdot X_{va} \cdot V \quad (18)$$

여기서 b' : 내생호흡에 필요한 산소요구량 계수 (kg-O₂/kg-MLVSS · day)를 나타낸다. 따라서, 총산소 이용량은 (17)식과 (18)식의 합으로 (19)식과 같다.

$$\begin{aligned} \text{kg-O}_2/\text{day} &= a' \cdot (S_0 - S) \cdot Q + b' \cdot X_{va} \cdot V \\ &= a' \cdot S_r \cdot Q + b' \cdot X_{va} \cdot V \end{aligned} \quad (19)$$

산소이용량에 대한 (19)식의 왼쪽항은 산소이용율 (OUR · V)로 나타내고 식(20)과 같이 된다.

$$(\text{OUR}) \cdot V = a' \cdot (S_0 - S) \cdot Q + b' \cdot X_{va} \cdot V \quad (20)$$

여기서 OUR은 산소이용율(oxygen uptake rate, kg-O₂/m³ · day) 즉, 반응기 단위부피당 1일 사용된 산소 량이고 X_{va} · V로 나누고, V/Q = θ를 대입하면 식(21)이 된다.

$$(\text{OUR})X_{va} = a' \cdot [(S_0 - S)X_{va} \cdot \theta] + b' \quad (21)$$

또한 (S₀ - S)/X_{va} · θ는 앞에서 설명한 비유기물 제거속도이고, (OUR)/X_{va}는 반응기내에 존재하는 미생물 단위질량당 단위시간당 산소이용량이다. 이 양을 R_{o2}로 표시하고 비산소이용율(specific oxygen utilization rate)로 정의한다.

$$R_{o2} = a'q + b' \quad (22)$$

(22)식에 의하면 R_{o2}와 q 사이는 직선이 되고, 이 직선의 기울기와 절편에서 산소이용상수인 a'와 b'

를 얻을 수 있다. 유입수의 $TCOD_{Mn}$ 농도가 3,290 mg/l일 때 체류시간을 각각 48, 36, 30, 24, 20 및 16hr로 각각 변화시켜 정상상태에서 DO analyzer를 사용하여 시간의 변화에 따른 산소 이용율을 측정하였다. Table 1은 산소이용계수 a' 와 b' 를 구하기 위한 실험변수 및 결과를 나타낸다.

Fig. 4는 산소이용율을 나타내고 각각의 직선으로부터 기울기를 구할 수 있으며, 이 기울기가 산소이용율(OUR)이다. 또한 비유기물제거속도에 대한 비산소이용율을 그림으로 나타내면 Fig. 5가 된다. 그림의 기울기와 절편으로부터 $a' = 0.4kg-O_2/kg-TCOD_{Mn}$, $b' = 0.056day^{-1}$ 를 얻었다.

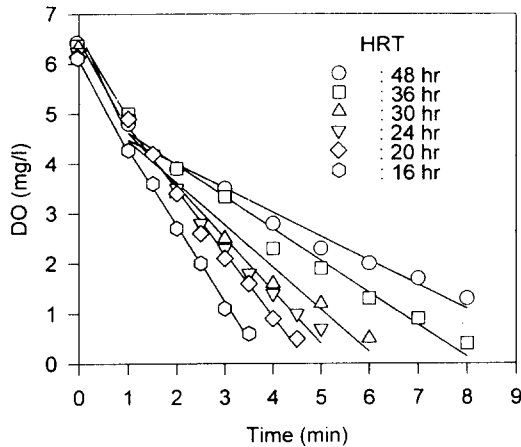


Fig. 4 Determination of the oxygen uptake rate

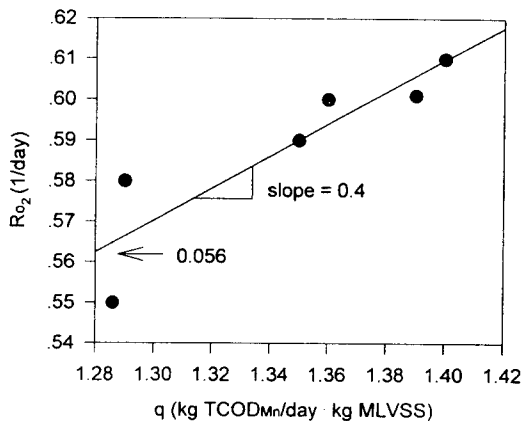


Fig. 5 Plot of experimental data to determine kinetic coefficient, a' and b'

Table 1. Experimental data to determine kinetic coefficients, a' and b'' , on the 3,290 mg/l of Influent $TCOD_{Mn}$

HRT (θ , hr)	MLVSS (X_{va} , mg/l)	Effluent $TCOD_{Mn}$ conc.(S, mg/l)	OUR (kg- O_2 /m ³ ·day)
48	1,266	33.0	0.691
36	1,600	33.0	0.922
30	2,050	66.2	1.210
24	2,556	75.2	1.512
20	3,042	99.0	1.829
16	3,591	145.0	2.190

a' : Oxygen use coefficient for cell synthesis

b'' : Oxygen use coefficient for energy of maintenance

4. 결 론

황산을 이용하여 화학적 전처리한 polyester 감량폐수에 존재하는 ethylene glycol을 제거하기 위하여, 중화제 및 미생물 고정화 담체로서 air-lift 반응기에 소석회를 투입하여, 고정화 미생물반응을 속도론적으로 고찰하고 동력학적 model의 적용성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 유입수의 $TCOD_{Mn}$ 농도가 3,290mg/l이고 MLVSS 농도가 2,472mg/l일 때, 최적 F/M 비는 1.32 kg- $TCOD_{Mn}$ /day·kg-MLVSS이고, 최적 체류시간은 24.2hr이다.
2. 정상상태에서 실험결과, 기질의 농도를 $TCOD_{Mn}$ 으로하여 속도상수인 최대 비유기물제거속도, q_m , 반포화속도상수, K_s , 수율계수, Y 및 내생호흡계수, K_d 를 각각 구하였으며, 그 값은 각각 1.47day⁻¹, 3.95mg/l, 0.391, 및 0.092day⁻¹이다.
3. 정상상태에서 산소 이용율은 세포합성에 필요한 산소요구량 계수 a' 와 내생호흡에 필요한 산소요구량 계수 b' 로서 주어지며, 그 값은 0.4kg- O_2 /kg- $TCOD_{Mn}$ 및 0.056day⁻¹이었다.

5. Nomenclature

a' : oxygen use coefficient for cell synthesis

- b' : oxygen use coefficient for energy of maintenance
 K_s : half saturation velocity coefficient (ML^{-3})
 K_d : endogenous respiration coefficient (T^{-1})
 $MLSS$: mixed liquor suspended solids (ML^{-3})
 $MLVSS$: mixed liquor volatile suspended solids (ML^{-3})
 OUR : oxygen uptake rate (ML^3T^{-1})
 q : specific substrate utilization rate (T^{-1})
 q_m : maximum specific substrate utilization rate (T^{-1})
 Q : flow rate (L^3T^{-1})
 R_{o2} : specific oxygen utilization rate (T^{-1})
 S_o : influent $TCOD_{Mn}$ concentration (ML^{-3})
 S : effluent $TCOD_{Mn}$ concentration (ML^{-3})
 S_r : removed $TCOD_{Mn}$ concentration (ML^{-3})
 $TCOD_{Mn}$: total chemical oxygen demand (ML^{-3})
 V : reactor volume (L^3)
 X : mixed liquor suspended solids (ML^{-3})
 X_i : influent biomass concentration (ML^{-3})
 X_e : effluent biomass concentration (ML^{-3})
 X_{va} : biomass concentration (ML^{-3})
 Y : yield coefficient
 θ : hydraulic retention time (T)
 θ_c : solids retention time (T)
2. 양용운, *계명연구논총*, 7, 281, (1989)
 3. Yung Kyu Park, Chul Heui Lee, Jong Dal Rhee, Moo Kwang Lee, Byeung Rak Cho, *J. Environmental Research Institute*, Yeungnam University, 1, 24, (1981)
 4. Yung Kyu Park, Chul Heui Lee, Moo Kwang Lee, *J. Environmental Research Institute*, Yeungnam University, 2, 25, (1982)
 5. C. Stathis, *ASCE*, 106, 227, (1980)
 6. J. S. Jeris, R. W. Owen, *J. Water Poll. Control. Fed.*, 49, 816, (1980)
 7. E. J. La Motta, *Envi. Sci. E. Tech.*, 10, 765, (1976)
 8. 정우철, 김환기, 이복렬, *한국화학공학회지*, 3, 369, (1985)
 9. 김동석, 안갑환, 이민규, 송승구, *한국생물공학회지*, 6, 115, (1991)
 10. 박영식, 김동석, 안갑환, 서근학, 송승구, *대한환경공학회지*, 15, 821, (1993)
 11. 김정복, 김재훈, 조부환, *한국생물공학회지*, 8, 229, (1993)
 12. 김정복, 허만우, 한명호, *한국염색가공학회지*, 8, 420, (1996)
 13. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Willey and Sons. Inc. (1962)

6. 참고문헌

1. 한국화학연구소, *Polyester* 직물 알칼리 폐기물로 부터 *DMT* 회수에 관한 연구, (1989)