

독성산업폐수의 생물학적 처리

원성연 · 박승국 · 정근욱
충북대학교 환경공학과

Biological Treatability of Toxic Industrial Wastewater

Seung-Yeon Weon · Seung-Kook Park · Keun-Yook Chung
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract

In this research, biological treatability test was conducted using seawater flocculated tannery wastewater by fixed biofilm reactor. During one cycle, the removal efficiency of organic carbon obtained with fixed biofilm process for treating tannery wastewater was considerably greater than that with activated sludge process. As the hydraulic retention time increased from 0.5day to 4day, removal efficiency of organic carbon was increased from 72% to 87.3%. Attached biomass in media increased with influent organic loading up to 29g MLSS/L, that could reduce the specific organic loading rate. The continual measurement of attached biomass was possible for the operation of the biofilm reactor. Equal and low nitrification rates were observed in both suspended growth activated sludge process and fixed biofilm process, despite commercial nitrifier was seeded. Through the process of treating the tannery wastewater, EC_{50} values which is measured by the use of *Ceriodaphnia dubia*, were decreased to the extent of 50% after treatment of seawater flocculation and of 83% after biological treatment, respectively, compared to those of the untreated wastewater.

Key Words: Tannery wastewater, Fixed Biofilm Reactor, Hydraulic Retention Time(HRT), *Ceriodaphnia dubia*.

I. 서 론

산업폐수는 다량의 유기물을 함유하고 있기도 하며, 강산성 혹은 강알칼리성을 띄기도 한다. 더욱이 중금속과 독성물질은 함유한 경우에는 생태계의 파괴는 물론 인체에도 크게 영향을 미치며 질소나 인 등이 많이 포함된 경우에는 하천에 부영양화를 일으키기도 한다. 산업폐수 처리는 도시

하수 처리에 비해 복잡한 공정을 요하고 처리시설의 운영이 어려우며 많은 경비를 요한다. 따라서 처리비가 적게 들고 처리효율이 높은 공법 개발은 환경보전적 측면 뿐만 아니라 기업의 원가절감 측면에서 매우 중요하다.

피혁폐수는 알칼리성 폐수이다. 이들의 수소가 온 농도는 pH 11.5이상을 유지하며, 많은 량의 유기성 부유물을 함유하고 있다. 몇몇 연구자들에 의

해 자연재인 바닷물을 이용하여 피혁 및 염색폐수를 성공적으로 응집침전 시켰으며, 응집시 최적운 영조건이 발표되었다^{1,4)}.

몇몇 연구자들은 피혁폐수를 바닷물로 응집 침 전시켜 부유성 미생물인 활성슬러지 공법을 운영 하여 처리가능성을 제시하였다⁵⁾. 수리학적 체류시 간을 24시간으로 운영시 슬러지의 일령이 증가함 에 따라 처리효율이 증가하였다. 이는 피혁폐수를 처리하는 분해균주의 성장이 늦기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 고정상 및 부착여재를 이용하여 성장이 늦은 미생물의 생체량을 증가시킨다면 보 다 처리효율이 향상될 것으로 사료된다.

고정생물막 공법은 활성슬러지 공법 및 변형공 법에 비해서 유지관리가 용이하고, 에너지 소비가 낮으며, 활성슬러지 공법과는 달리 슬러지를 반송 시킬 필요가 없으므로 섬유상 미생물이 발생되더라도 media에 부착되므로 슬러지 팽화현상이 없 고, SRT(Sludge retention time, 슬러지 체류시간) 가 길어서 슬러지 생산량이 작아지는 장점이 있다. 또한 반응기내에서 미생물의 농도를 8-40g/L로 높 게 유지하면서도 최종침전지의 부하량을 크게 줄 일 수 있어 처리시설의 규모를 현저히 감소시킬 수가 있다. 따라서 건설비 및 운영비가 타공정에 비하여 매우 경제적이고 생분해속도가 낮은 유기 물 제거에 탁월하며, 수온의 변화와 부하변동에 강 하다^{6,7)}. 반면, 유입폐수의 유기물 농도가 큰 경우 는 부착 media가 쉽게 폐쇄되는 단점이 있어 많은 미생물을 고정시키기 위해서는 단위부피당 표면적 비(비표면적비)를 크게 하여야 한다. 하지만, 비표 면적이 클수록 media의 공극율이 작아져서 미생물 의 성장에 따라 공극이 빨리 폐쇄되므로 운전조작

및 처리효율면에서 문제가 발생되며 media에 과도 하게 부착된 미생물을 제거시키는 세척조작에, 대 한 방법이 충분히 확립되어 있지 않은 것도 문제 점으로 되어있다^{8,9)}.

본 연구에서는 알칼리성 피혁폐수의 화학적 전 처리로 바닷물에 있는 Mg²⁺을 이용하여 응집시킨 후 생물학적 처리로 매디아를 이용한 부착성 미생 물의 처리와 부유성 미생물에 의한 유기물 처리효 율을 비교 검토하였다. 섬유상 media를 미생물 접 촉여재로 이용한 부착성 미생물에 의한 처리시 운 영조건으로 수리학적 체류시간 변화하였다. 또한, 미생물의 성장과 과대부착 정도를 각각 media에 장치한 직시저울(hanging balance)로 측정할 수 있 는가를 검토하였으며, 피혁폐수의 원수, 응집처리 후 및 생물학적 처리후의 독성도를 측정하여 비교 검토하였다.

II. 실험장치 및 방법

1 실험용 원수 및 응집 후 성상

몇몇 연구자들의 연구결과에서는 바닷물을 이용 하여 알칼리성 산업폐수인 피혁폐수를 성공적으로 응집침전 시켰다. 바닷물의 농도(v/v)를 10%로 하였을 때 피혁폐수중 95%의 부유성 현탁물, 60-65%의 TCODcr 및 70%의 색도를 제거시켰으며, 유출수중 pH 또한 0.8-1.3정도 저하 시켰다^{4,10)}.

본 연구에서 사용한 피혁폐수는 C공단에 위치 한 C피혁공장의 폐수를 이용하였다. 폐수의 수소 이온 농도는 pH 11.5이상을 유지하였으며, 이들은 또한 많은 량의 유기성 부유물을 함유하고 있다 (Table 1). 이를 현장에서 바닷물을 10%정도 주

Table 1. Characteristics and Jar Test Result of the Tannery wastewater

Items		pH	TSS	VSS	CODcr	TKN	NH ₄ ⁺ -N	TP	Cr ⁶⁺
"C" Waste water	Raw wastewater	12.9	3,700	-	9,000	910	130	130	8
	After sea flocculation (10%)	11.7	70	-	3,000	270	90	2.5	0.16
	Removal efficiency(%)		98.1	-	66.7	70.3	30.8	98.1	98

입]하여 응집시킨 후 상등액을 실험실로 운반하여 사용하였다. 바닷물에는 Mg^{2+} ion과 Ca^{2+} ion의 농도는 각각 1298mg/L 및 378mg/L이었다. 실험에 사용된 피혁폐수의 원수 및 바닷물응집 후 평균적인 성상은 Table 1.에 나타내었다

2 실험장치

본 실험에 이용한 섬유상 접촉재는 Fig. 1.과 같이 직경은 20mm이었으며, 섬유상은 미생물이 부착할 수 있는 표면을 제공해준다. 접촉재를 각 반응조에

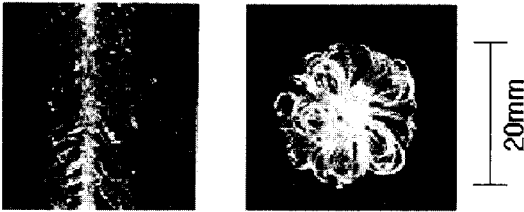


Fig. 1. Fibred media(ring lace).

용조에 넣기 위해 2.64m를 약 2.5cm 간격으로 감아 길이가 65cm되게 하여 용수철 저울(측정범위:0-500g)에 매달아 용량 5.6L의 반응조에 장치하였다(Fig. 2). 산소는 반응조 바닥에 설치한 산기관을 통하여 주입하여 용존산소의 농도를 3mg/L 이상이 되도록 하였으며, 침전조(4.2L)에 침전된 슬러지는 반송 없이 매일 같은 시간에 2회 폐기하였다. 부유성 미생물에 의한 처리는 부착성과 같은 용량의 반응조에 media의 설치 없이 운영하였으며 2차 침전조에 침전된 미생물은 폭기조로 반송시켜 주었으며 일부 잉여슬러지로 일정량 폐기하였다. 반응조는 모두 6개조를 운영하여 4개조는 media를 주입하였으며 2개조는 media를 주입치 않은 부유성으로 운영하였다. Media가 없는 반응조의 슬러지 일령(SRT)은 15일이며 수리학적 체류시간(HRT)은 1 및 4일로 운영하였다. media가 설치된 반응조는 슬러지 일령 조정 없이 수리학적 체류시간을 0.5, 1, 2 및 4일로 변화하여 실험하였다. 반응조 운영초기 미생물은 현장에서 피혁폐수를 처리하고 있는 활성슬러지를 이용하였다.

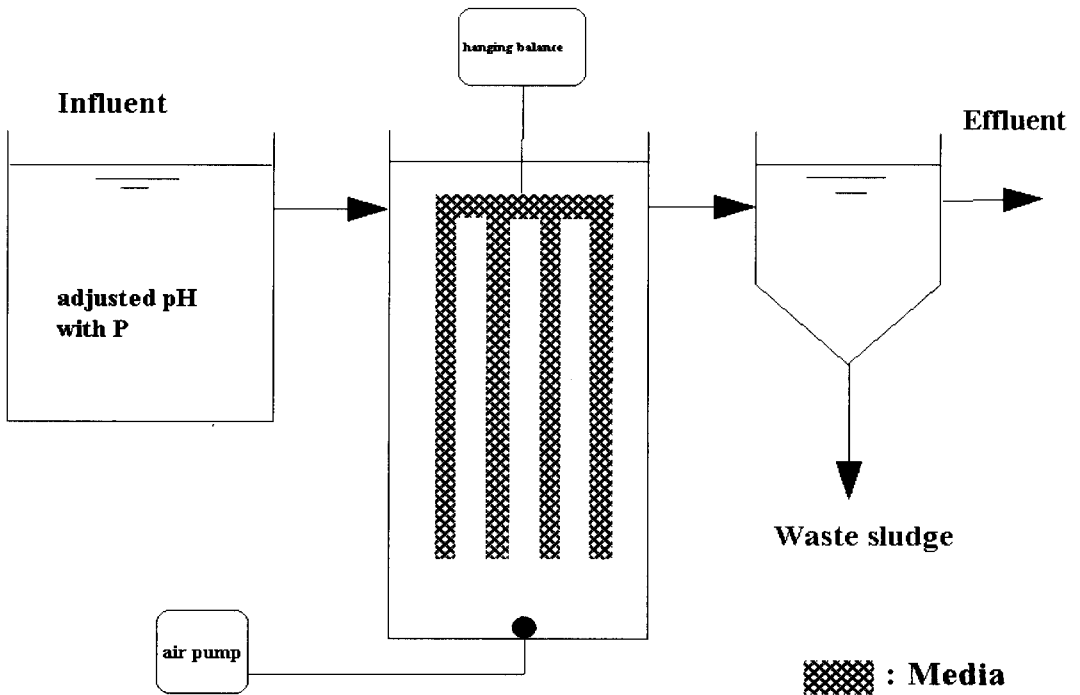


Fig. 2. Schematic diagram of attached growing bioreactor.

3 실험 방법

3.1 생물학적 처리

폐수처리수의 바닷물에 의한 응집은 C공단 C폐수의 폐수를 10%(v/v)의 바닷물로 응집침전 시켰다. 생물학적 처리시 pH 및 영양염은 시스템의 운영시 처리효율 측면에 매우 중요한 인자이기 때문에 pH

를 7로 조정하고 인산염을 COD:P의 비가 100:1이 되도록 주입하여 유입수로 하였다. 유입폐수는 매일 응집 침전시킨 폐수로 공급하였다. 부착하여 성장하는 미생물의 생체량의 측정은 반응조의 공기 주입을 정지시킨 후 설치된 저울의 무게를 측정하였다. 유출수의 농도 측정은 부유된 미생물의 영향을 배제하기 위해 GF/C 여과지로 여과 후 여액의

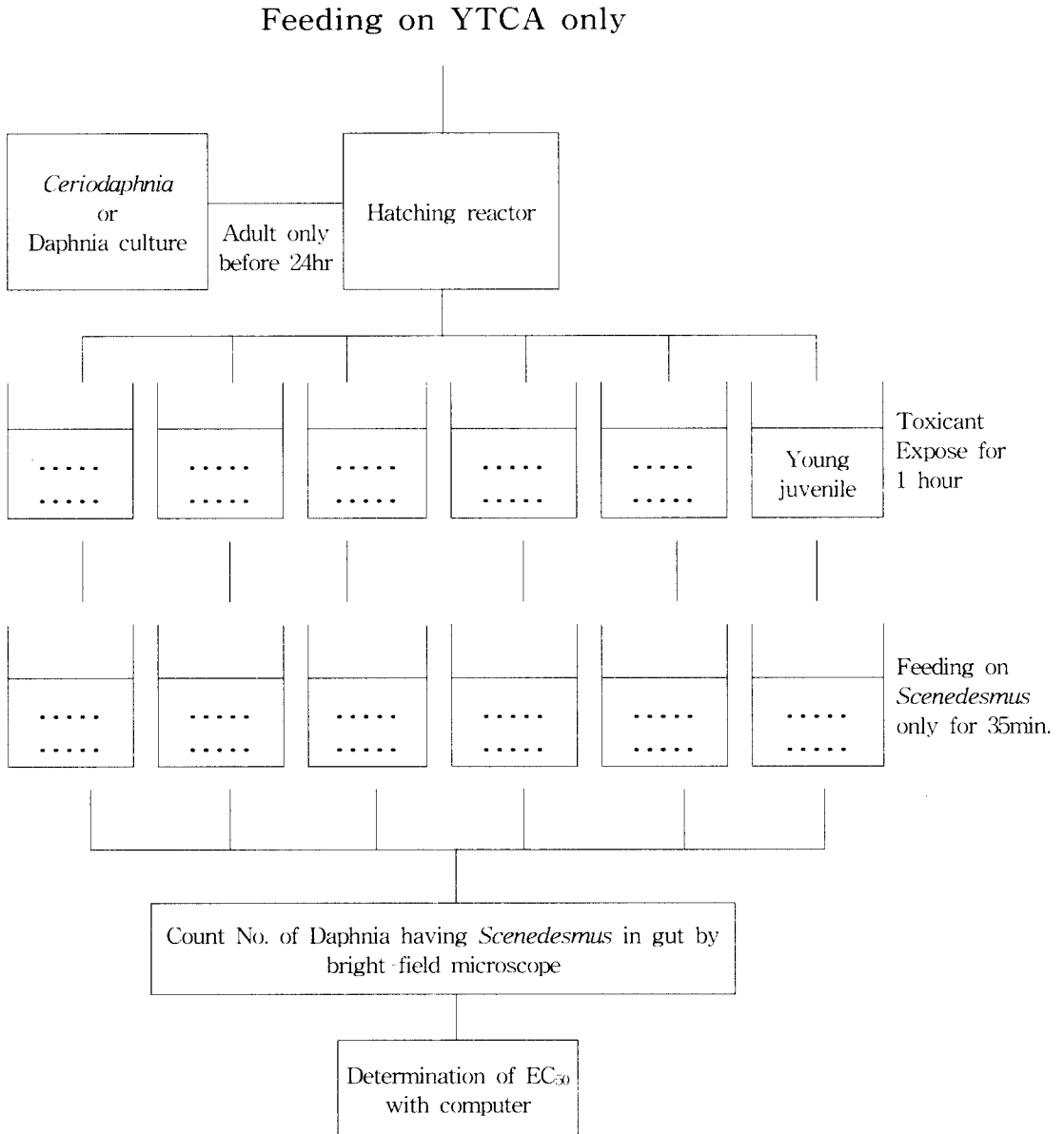


Fig. 3. Protocol experimental procedure of shortterm bioassay based on daphnia behavior.

COD를 Standard Method11)에 의거 측정하였다.

3.2 Ceriodaphnia dubia에 의한 독성실험

실험에 사용하는 대상 생물이 어릴수록 독성물 질에 민감하므로 *Ceriodaphnia dubia*를 탄생된지 24시간이내인 young juvenile을 이용하여 독성실험을 행하였다. 실험절차는 Fig. 3.과 같다. Young juvenile의 장내 녹색먹이를 없애기 위해 녹색식물성 사료가 가미된 YTCA를 먹이로 기른 *Ceriodaphnia dubia* 성충을 1L의 새로운 배양액(moderate hardwater)으로 실험하기 하루전에 옮겨놓은 후 녹색이 없는 먹이인 yeast(yeast, 3.9g을 750ml 증류수에 녹인 yeast 용액)를 주입하여 배양하였다. 새로 탄생된 young juvenile의 장내 녹색이 없음을 확인하고 이들을 각각 10마리씩 20ml의 같은 배양액과 함께 50ml beaker에 옮긴 후 소정의 독성물질을 첨가하여 1시간 접촉 후 optical density가 1-1.5(at 665nm)인 녹색의 *Scenedesmus sp*(조류)을 0.5-1ml 주입하여 30-35분간 먹인 후 각각 *Ceriodaphnia dubia*의 내장에 녹색조류의 유무를 광학현미경으로 확인하고 이의 결과를 이용하여 피혁폐수의 EC₅₀를 구하였다. 실험시 배양액의 온도는 25℃로 일정하게 유지시켰다. 피혁폐수처리공정에 따른 독성도의 변화를 측정하기 위해 피혁폐수의 원수와 바닷물 응집 후 상등수 및 생물학적 처리 후 유출수를 수거하여 황산을 이용하여 pH를 7.0으로 조정하고 1.2µm의 pore size를 갖는

GF/C 여과지로 여과 후 독성도를 측정하였다. 독성도의 측정은 측정대상시료를 moderate hard water로 희석하여 희석배수를 달리하여 *Ceriodaphnia dubia*와 접촉 시킨 후 녹조류의 섭생성도를 관찰하여 대상생물의 50%가 섭생치 않은 농도를 구하였다. 피혁폐수의 독성실험은 6회 반복실험하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 수리학적 체류시간에 따른 제거효율

반응기의 운전일수는 설치 후부터 약 70일간 운영하였다. 유기물 부하는 0.75-1.5Kg COD/m³-d로 하였으며 각 반응조의 수리학적 체류시간은 0.5-4day로 실험하였다. 바닷물 응집 후 상등수를 유입수로 할 때 처리상태의 변화는 Fig. 4.와 같다. 수리학적 체류시간이 증가됨에 따라 처리효율의 증가가 관찰되었다. 또한 부유성 활성슬러지보다는 media를 주입하여 부착성성장형태로의 운영이 유기물 제거효율면에서 보다 우수함이 관찰되었다. 유입수의 유기물 농도(COD_{cr})가 약 3000mg/L로 유입시 수리학적 체류시간이 1일인 경우 media가 없는 경우는 평균 793mg/L로 유출되었으나 media가 있는 경우는 668mg/L로 유출되었다. 이때 제거효율은 각각 73% 및 77%이었다. 또한 수리학적 체류시간이 4일인 경우는 각각 607 및 373으로 유출되었으며, 제거효율은 79% 및 87%로 media를 주입하여

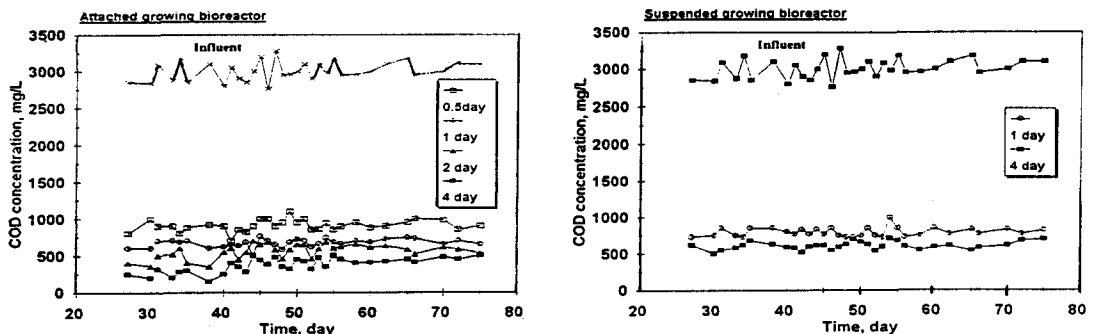


Fig. 4. Temporal variation of organic removal performance in attached(top) and suspended growing bioreactor(bottom).

부착성 활성슬러지가 보다 바람직한 것으로 관찰되었다. media가 있는 경우 수리학적 체류시간이 0.5일에서 4일로 증가함에 따라 처리효율은 72%에서 87.3%로 증가하였다. 그러나 운전기일이 길어짐에 따라 COD제거효율이 약간 저하됨이 관찰되었다. 이는 운전일수가 길어짐에 따라 media에 부착한 미생물의 양이 증대되어 상대적으로 실질적 수리학적 체류시간이 줄어들었기 때문인 것으로 사료된다. 몇몇 연구자들의 도시하수 및 석유화학폐수에 비해 바닷물로 응집시킨 피혁폐수의 경우 수리학적 체류시간의 영향이 컸으며 이는 난분해성물질이 상대적으로 많아 효과적인 처리를 위해 보다 긴 체류시간이 필요함을 나타내고 있다¹²⁾.

Fig. 5.는 운영시간에 따른 미생물의 무게변화를 보여주고 있다. 미생물량이 가장 많은 경우는 수리학적 체류시간이 2일인 경우고 다음이 0.5일 이었으며 4일인 경우가 가장 적었다. 부착 미생물의 육안 관찰에 의하면 수리학적 체류시간이 길어짐에 따라 황갈색에서 검은 흑색으로 다르게 나타났다. 미생물량은 운전 중에도 hanging balance를 이용하여 계속적인 측정이 가능하고, 미생물의 과대성장예 기인한 공극의 감소와 미생물의 사멸등에 따른 세척시간을 용이하게 감지하는데 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 유기물 부하에 따른 제거효율

유기물 부하에 따른 COD 제거효율의 변화은

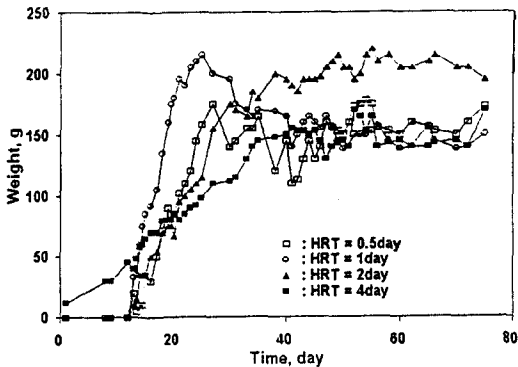


Fig. 5. Temporal variation of biomass weight in attached growing bioreactor.

Fig. 6.과 같다. 유기물 부하율이 1 KgCOD/m³/d 이하에서는 87%이상의 제거효율을 보이고 있으나 2 KgCOD/m³/d이상에서는 처리효율이 81%이하로 감소하였으며, 부하율이 6 KgCOD/m³/d에서 72%의 제거효율을 보였다. 석유화학폐수인 경우는 유기물 부하율이 3 KgCOD/m³/d 이하에서는 96% 이상의 제거와 3-5 KgCOD/m³/d의 부하율에서도 94%이상의 COD가 제거되는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ 이에 비해 바닷물 응집 피혁폐수를 처리시 제거효율이 낮은 것은 피혁폐수가 석유화학폐수보다 생물학적으로 분해가 어려운 성상을 지니기 때문인 것으로 사료된다. media가 없이 부유성 활성슬러지의 경우는 유기물의 부하가 0.75 및 3KgCOD/m³/d에서 처리효율이 79 및 73%로 media가 있는 경우보다 낮은 제거효율이 관찰되었다. 따라서 유기물 처리면에서 media를 주입하여 부착성으로의 운영이 보다 바람직할 것으로 판단된다.

3. 질화반응 검토

피혁폐수 처리시 영양염류도 제거하고자 하였다. 하지만 바닷물 응집처리 후에도 생물학적 처리시 질소 제거효율은 매우 낮음이 관찰되었다. 수리학적 체류시간이 0.5-4일 까지 증가함에 따라 질소 제거효율은 각각 20, 24, 31 및 35%의 제거효율을 얻었다(fig. 7). 질화반응을 향상시키기 위해 질화균주(Alken-Murray사)를 seeding하여도 질산염의 생성이 낮게 관찰되었다. 미국의 피혁폐수 처리장인

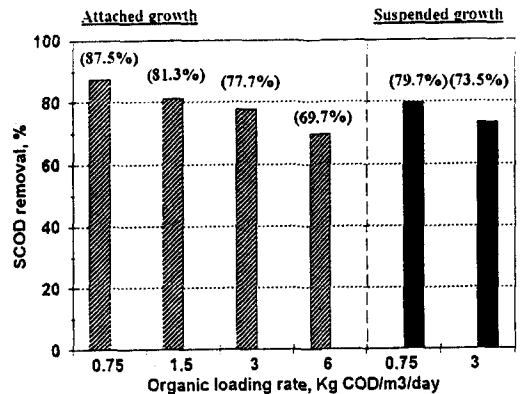


Fig. 6. Effect of organic loading rate on COD removal efficiency in attached and suspended growing bioreactor.

Table 2. Result of toxicity test of tannery wastewater

	Tannery wastewater without treatment	Tannery wastewater after seawater flocculation	Tannery wastewater after biological treatment
EC50	46.16*(±19.77)	21.51 (±4.74)	7.84 (±2.9)

* dilution ratio

경우 질산화가 잘 이루어 진다는 보고도 있으나¹³⁾ 본 연구에서 실험대상으로 선정된 C피혁폐수는 질산화효율이 매우 낮았다. 이는 피혁원료의 보관을 위한 방부제의 유·무 및 생산공정에서 사용하는 화학물질의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

4. 피혁폐수처리 공정에 따른 독성도의 변화

바닷물에 의한 응집처리 후 피혁폐수중 질화반응을 억제시키는 독성물질의 함유여부를 관찰하기 위해 원생동물인 *Ceriodaphnia dubia*를 이용하여 독성도를 조사하였다. C 피혁폐수의 독성도를 원수, 바닷물 응집 후 상등수, 활성슬러지에 의한 생물학적 처리수에 관해 독성도를 조사한 결과는 Table 2와 같다. 독성도는 시험대상폐수를 희석시켜 1시간 접촉시킬 때 10마리의 *Ceriodaphnia dubia*중 5마리가 독성에 의해 먹이 섭생을 하지 않는 희석배수를 의미한다. 따라서 희석배수가 높을수록 독성도가 높음을 알 수 있다.

원수의 독성은 매우 높았으나 응집 후 독성도가 반이하로 낮아졌으며 생물학적 처리시 독성도가 원폐수 및 바닷물 응집처리수에 비해 각각 1/6 및 1/3로 낮아졌다. 이는 바닷물 응집 처리시 유기 및 무기 독성물질이 Mg(OH)₂와 공침 또는 흡착 제거됨을 의미하며 생물학적 처리시 독성에 강한 미생물에 의해 잔존된 유기독성물질이 파괴 산화됨에 기인한다. 처리공정별 독성도는 감소됨을 나타내고 있지만, 원수의 독성이 아닌 희석에 의한 상호비교이므로 생물학적 처리공정으로 유입되는 독성물질의 영향은 보다 클 것으로 사료된다. 따라서 생물학적 처리공정에서 관찰된 질화반응의 정지는 질화균이 독성도에 매우 민감하기 때문에 우선적으로 독성물질에 피해를 받아 활성이 매우 낮아졌기 때문인 것으로 판단된다. 실제 질화균이 독성물질에 민감하여 많은 연구자에 의해 독성도를 측정하는 대상생물로 이용되고 있다¹⁴⁾. 독성물질에 대한 질화균의 민감도는 물질에 따라 다르지만 전반적으로 유기성 물질에 *Ceriodaphnia dubia*의 민감도와 비슷한 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾.

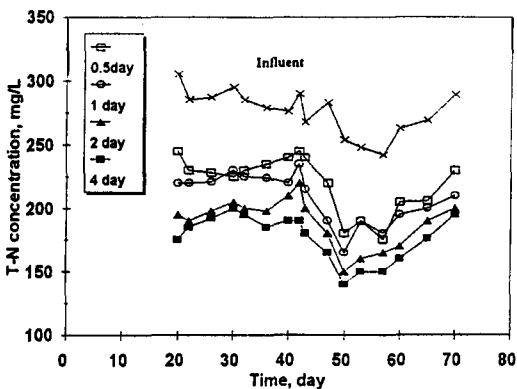


Fig. 7. Temporal variation of T-N concentration in influent and effluent of attached growing bioreactor.

IV. 결 론

본 연구의 피혁폐수를 바닷물로 응집침전 후 부착 섬유상 media를 이용한 생물학적 처리시 수리학적 체류시간 및 유기물 부하에 대한 영향을 검토한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 피혁폐수의 media를 이용한 생물학적 처리시 유기물 제거효율은 부유성 미생물을 이용한 처리의 경우보다 높았으며, 수리학적 체류시간이 0.5일 에서 4일로 증가함에 따라 제거효율은 각각 72%에서 87.3%로 증가하였다.
2. 메디아 반응기에서 메디아에 부착한 미생물

의 과대성장에 기인한 공급의 감소 및 미생물의 사멸 등에 따른 세척시간의 감지를 위한 미생물량의 측정은 hanging balance를 이용하여 운전 중에도 연속적인 측정이 가능하였다.

3. 피혁폐수의 미디어를 이용한 생물학적 처리 시 수리학적 체류시간이 0.5-4일로 증가시 질소제거효율은 각각 20, 24, 31 및 35%로 관찰되었다. 질소제거효율이 낮음은 본 연구에서 실험대상으로 이용한 피혁폐수에는 질화균의 성장을 억제시키는 독성물질이 존재하기 때문인 것으로 판단된다.
4. *Ceriodaphnia dubia*를 이용한 피혁폐수처리 공정에 따른 독성도 변화는 원수에 비해 바닷물 응집후 50%가 감소하였으며, 생물학적 처리후는 83%가 감소되었다.

참 고 문 헌

1. Ayoub, G.M. and Koopman, B., "Algal Separation by the Lime-seawater Process," J.WPCF, 58, 924-931(1986).
2. Ayoub, G.M., Lee, S.I. and Koopman, B., "Seawater Induced Algal Flocculation," Wat. Res., 20, 1265-1271(1986).
3. 이상일, 서인석, 조항문, 임종국 "농어촌 소규모 공단 및 공단의 오.폐수 처리기술 개발-해수에 의한 알칼리성 산업폐수 처리 기술", 환경 과학 연구 협의회(1989).
4. 서인석, 바닷물을 이용한 산업폐수의 처리, 충북대학교 석사학위논문, (1990)
5. 원성연, 이상일, "피혁폐수의 바닷물 응집 후 생물학적 처리 (I)," 대한환경공학회지, 21(6), 1201-1208(1999)
6. Xu, Y., "Microbial Characteristics and Performance of Biofilm System, Shanghai Huanjing Kexue," 16, 3, 20(1997)
7. Cooper, P.F., Biological Fluidized Bed Treatment of Water and Wastewater, Ellis Horwood Ltd. Chichester, West Sussex, UK(1981)
8. Woolard, C, R., "Advantages of Periodically Operated Biofilm Reactors for the Treatment of Highly Variable Wastewater," Water Sci. Technol.(G.B.), 35, 1, 199(1997).
9. Boller, M., Tschui, M. and Gujer, W., "Effect of Transient Nutrient Concentrations in Tertiary Biofilm Reactors," Water Sci. Technol.(G.B.), 36, 1, 101(1997).
10. 이상일, 서인석, 조항문 "바닷물에 의한 약알칼리성 산업폐수와 강알칼리성 산업폐수의 혼합처리," 한국폐기물학회, 8(2), 145-152(1991).
11. APHA-AWWA-WEF., Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th edition, American Public Health Association, Washington, D.C.,(1992).
12. 박태주, 삼성석유화학 폐수처리 최적화 공동연구 보고서, 부산대학교 환경문제 연구소.(1992)
13. Panzer, C.C., M. Komanowsky, and G.E. Senske., "Improved performance in combined nitrification/denitrification of tannery waste," WPCF 53, 434-439(1981).
14. Bitton, G. "Bacterial and biochemical tests for assessing chemical toxicity in aquatic environments," CRC Crit. Rev. Environ. Control 13, 51-67(1983).
15. Bitton, G and B.J. Dutka, Eds. "Toxicity testing using microorganisms CRC, 1,2, Boca Ranton, FL(1986).