

UASB 반응기를 이용한 반응성 염료 Remazol Black B의 분해

오 유 관·이 성 호·김 호 섭·김 유 진·¹이 상 준·†박 성 훈
부산대학교 응용화학공학부 및 환경기술산업개발연구소, ¹부산대학교 미생물학과
(접수 : 1999. 11. 30., 게재승인 : 1999. 12. 18.)

Biodegradation of a Reactive Dye, Remazol Black B in a UASB Reactor

You-Kwan Oh, Sung-Ho Lee, Hyo-Seob Kim, Yu-Jin Kim, Sang-Joon Lee¹, and Sunghoon Park[†]
Division of Chemical Engineering, and Institute for Environmental Technology and Industry,
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
¹Department of Microbiology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received : 1999. 11. 30., Accepted : 1999. 12. 18.)

Biodegradation of the reactive dye, Remazol Black B was investigated in an upflow anaerobic sludge blanket(UASB) reactor. Important parameters studied include dye concentration(20-60 mg/L), glucose concentration as a co-substrate(1,000-3,000 mg/L), hydraulic retention time(3-24 hr), and influent pH(6.0-8.0). Under most conditions tested, the molecules of Black B were degraded readily and completely according to HPLC chromatograms. However, the color removal efficiency based on spectroscopic measurement was always approximately 75%. This suggests that the degradation products have some color intensity corresponding to 25% of the original dye molecules. The maximum influent dye concentration which satisfies the legal discharge limit of color intensity of 400 ADMI was 13 mg/L, and the highest removal rate at this dye concentration was 104 mg/L · day.

Key Words : biodegradation of Remazol Black B, UASB reactor, effect of operating conditions, maximum dye loading rate.

서 론

염색폐수는 염료를 포함한 다양한 난분해성 유기물을 함유하고 색도, pH 및 온도가 높아 적절한 처리없이 방류될 경우 수중생물에 독성을 나타내며 환경미관상도 좋지 않다(1). 현재 생물학적 처리방법은 대부분 호기성 활성슬러지법에 의존하고 있으나 이 경우 분해성 유기물은 어느 정도 제거 가능한 반면 염료는 거의 분해되지 않아 색도 배출허용기준을 만족시키기 어려운 실정이다(2). 100 종류 이상의 염료를 대상으로 활성슬러지의 염료 분해능을 조사한 Pagga 등(3)과 Shaul 등(4)은 단지 몇 종류만이 분해 가능하였다고 보고하였다.

그러나 최근 혐기성 미생물에 의해 monoazo계 염료가 무색인 방향족 아민 화합물(aromatic amine compound)로 분해된다는 사실이 밝혀짐으로써 혐기성 반응을 이용한 염료분해 공정이 많은 주목을 받고 있다(5,6,7). 혐기성 처리기술은 주로 고농도 유기성 폐수 즉 식품공장, 펄프제조공장, 피혁공장, 양조공장, 펄프공장 및 제지공장 등의 폐수처리에 주로 사용되어 왔으며 고농

도 유기물을 메탄으로 회수하는 장점이 있다. 혐기성 공정으로 혐기성 필터, UASB, 유동상, 고정상 반응조 등이 개발되었으며, 이들 반응조들은 모두 혐기성 미생물이 어떤 물체의 표면이나 다른 혐기성 미생물에 쉽게 부착되는 습성을 이용하여 반응조 내에 고농도 혐기성 미생물이 존재하도록 함으로써 혐기성 반응이 호기성 반응보다 느린 약점을 최소화한다(8).

난분해성 염료폐수 분해에는 유동층 반응기(9,10), 고정층 반응기(11), Lettinga 등(12)에 의해 개발된 고효율 UASB 반응기(13,14) 등이 이용되었다. 그중 FitzGerald 등(9)과 Seshadri 등(10)은 유동층 반응기를 이용하여 monoazo계 염료를 분해하였고 염료 제거속도는 10 mg/L · day 정도라고 보고한 바 있다. Donlon 등(13)과 Razo-Flores 등(14)도 고효율 UASB 반응기를 이용하여 monoazo계 염료 Mordant Orange 1을 100 mg/L까지 효과적으로 처리하였으며, 최대 염료 제거속도는 273 mg/L · day 였다고 보고하였다. 그러나 이들은 주로 monoazo계 염료의 혐기성 분해를 증명하는데 노력하였고, 실제 처리공정에 적용가능한 공정의 개발이나 환경기준치를 만족하는 운전조건은 제시하지는 않았다. 더 나아가 azo계 염료보다 복잡한 구조를 가진 diazo계 염료의 경우 거의 연구가 진행되지 않았다.

본 연구실에서는 현재 상품화되어 사용되고 있는 대표적 혐기성 생물반응기인 UASB 반응기를 이용하여 난분해성 염료의 색도 처리 연구를 수행하여 왔다. 그 결과 널리 이용되는 anthraquinone

† Corresponding Author : Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
Tel : 051-510-2395, Fax : 051-512-8563
E-mail : shpark0@hyowon.pusan.ac.kr

계 염료인 Reactive Blue 114의 생분해를 확인하였고 국내 색도 방류수 기준(400 ADMI)을 만족시키는 염료부하량은 40 mg/L · day로 보고한 바 있다(15,16). 본 연구에서는 UASB 반응기 연구의 일환으로 대표적 난분해성 염료로 알려져 있는 diazo계 반응성 염료 Remazol Black B를 대상으로 처리가능성 및 최적 운전 조건을 조사하고자 먼저 염료농도에 따른 UASB 반응기의 성능을 평가하였다. 그리고 보조탄소원 농도의 영향, hydraulic retention time(HRT)의 영향, 유입수 pH의 영향 등을 조사함으로써 염료분해의 최적조건을 구하는 동시에 환경 기준치를 만족시키는 염료의 부하량을 알아보하고자 하였다.

재료 및 방법

염료

본 연구의 대상염료인 반응성 염료 Remazol Black B는 부산 소재 T회사에서 제공받았으며, 추가적인 정제없이 사용되었다. Remazol Black B는 Reactive Black 5 [color index(17) 20505]로도 명명되며 그 화학적 구조는 Figure 1에 나타내었다.

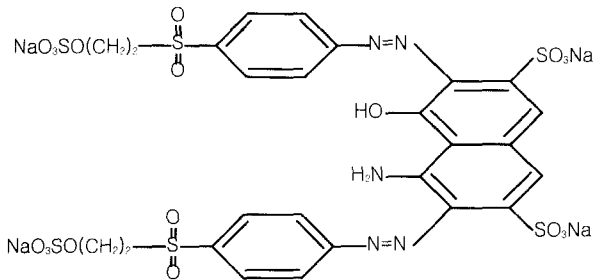


Figure 1. Chemical structure of Remazol Black B.

식종 슬러지 및 합성폐수의 조성

UASB 반응기의 식종 슬러지로는 부산 장림 하수처리장의 소화슬러지와 수원 K사의 pilot 규모 UASB 반응기에서 채취한 과립슬러지를 2:1로 혼합하여 사용하였다. 식종슬러지의 volatile suspended solid(VSS) 농도 및 VSS/TSS(total suspended solid) 비는 각각 24.3 g/L 및 0.62이었다. 합성폐수는 Donlon 등(13)의 폐수를 수정하여 사용하였다(15). 합성폐수내 보조탄소원으로 사용된 포도당의 농도는 UASB 반응기의 start-up 기간(570-2,200 mg/L) 및 보조탄소원 농도의 영향 실험(500-3,000 mg/L)을 제외하고 2,200 mg/L로 고정하였다. 폐수내 알칼리도 공급을 위해 사용된 NaHCO₃는 UASB의 start-up 기간 동안은 1,460-3400 mg/L의 범위에서 조절하였으며 이후 2,800 mg/L로 고정하였다.

실험 장치 및 방법

UASB 반응기는 0.55 L 규모로 Pyrex 유리 재질로 제작 · 운전하였다. 반응기의 온도는 항온수조를 이용하여 35℃로 조절하였다. 합성폐수는 4℃ 냉장고에서 보관하였고 연동펌프(L/S Precision Standard Pump, Cole-Parmer, USA)를 이용하여 반응기에 공급하였다. 염료분해실험을 하기 전 반응기내 혐기성 미생물의 활성을 증대시키기 위해 염료가 생략된 폐수를 62일간 공급하였다. 이때 HRT는 12 시간으로 고정하였고, 합성폐수내 포도당 농도를 변화시켜 유기물 부하율을 1.28-5.13 g COD(chemical oxygen demand)/L · day의 범위에서 조절하였다. 염료 공급은 UASB 반

응기의 메탄 생성속도 및 soluble chemical oxygen demand (SCOD) 제거율이 각각 1.1 L/day 및 95% 이상에 도달하였을 때 시작하였다. 본 실험동안 반응기내 과립슬러지의 크기는 대략 1-5 mm였고 양은 대략 10 g VSS로 유지되었다. 또한 반응기의 운전변수를 측정하기 전 각 조건에서 충분한 기간동안 운전하여 정상상태에 도달하도록 하였다.

분석 방법

염료농도는 UV/VIS spectrophotometer(Lambda 20, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 600 nm에서 측정된 흡광도를 염료농도로 환산하여 사용하였다. 가스 [CH₄, CO₂, Air(N₂+O₂)]의 조성 분석은 thermal conductivity detector(TCD)가 장착된 가스크로마토그래피(680D, Young-Lin, Korea)로 행하였다. 분석에 사용된 관은 직경 1/8 inch에 길이가 6 ft인 스테인리스 관으로 Propak Q(80/100 mesh, Alltech, USA)가 충전되어 있었다. 100 μl 용량의 gas-tight syringe(1710N, Hamilton, USA)로 가스 50 μl를 채취하여 분석하였다. SCOD 분석은 미국 Hach사의 지침서(18)에 따라 실시하였다. 휘발성 지방산(volatile fatty acids, VFAs)의 분석은 25 m capillary HP-INNOWax column(내경 0.2 mm, 필름 두께 0.2 μm, Hewlett Packard, USA) 및 flame ionization detector(FID)를 장착한 가스크로마토그래피(5890 series II Plus, Hewlett Packard, USA)로 행하였다. 염료 분해산물의 분석은 diode array detector (DAD)가 장착된 액체크로마토그래피(1100 series, Hewlett Packard, USA)로 행하였다. 분석에 사용된 관은 직경 4.5 mm에 길이가 250 mm인 ODS-Hypersil(Hewlett Packard, USA)이었고, DAD의 측정파장은 각각 254, 600 nm이었다(15). 색도(ADMI), TSS, VSS 및 알칼리도는 Standard methods(19)에 따라 분석하였다.

결과 및 고찰

UASB 반응기의 start-up

Figure 2는 start-up 기간에서의 UASB 운전상태의 변화를 보여준다. 반응기의 운전은 유기물 부하율 1.66 g COD/L · day에서 시작하였다. 운전 2일간 SCOD 제거율이 약 60% 이상을 유지함에 따라 유기물 부하율을 2.14 g COD/L · day로 소폭 증가시켜 주었다. 이때 SCOD 제거율은 50%로 감소하였고 유출수내 휘발성 지방산의 양은 168 mg/L까지 증가하였다. 유출수내 휘발성 지방산의 생성에 따른 pH의 하락은 관찰되지 않았는데 이는 배지내 높은 알칼리도에 기인한다. 이후 유기물 부하율을 1.28 g COD/L · day로 감소시켜 운전하였다. SCOD 제거율은 유기물 부하율을 감소시켜 운전한지 2일 후부터 증가하였고 운전 9일부터 SCOD 제거율은 84% 이상이었다. 이때 유출수내 휘발성 지방산 양도 동시에 감소하였다. 운전 13일부터 50일간에 걸쳐 유기물 부하율을 1.34 g COD/L · day에서 5.12 g COD/L · day까지 점차적으로 증가시켜 주었다. 유기물 부하율을 증가시킬 때마다 초기에는 SCOD의 제거율이 감소하였으나 곧 82% 이상을 회복하였고, 유기물 부하율 증가에 따라 동시에 메탄 생성량도 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 알칼리도의 경우 운전초기 pH 하락을 방지하기 위해 1,830-2,135 mg/L(CaCO₃ 환산치)의 범위에서 유지하였고 유출수 pH가 7.0-7.4의 범위에서 유지됨에 따라 1,756 mg/L로 소폭 감소시켜 운전하였다. 휘발성 지방산의 경우 운전 22일 이후에는 거의 검출되지 않았다. 운전 57일 이

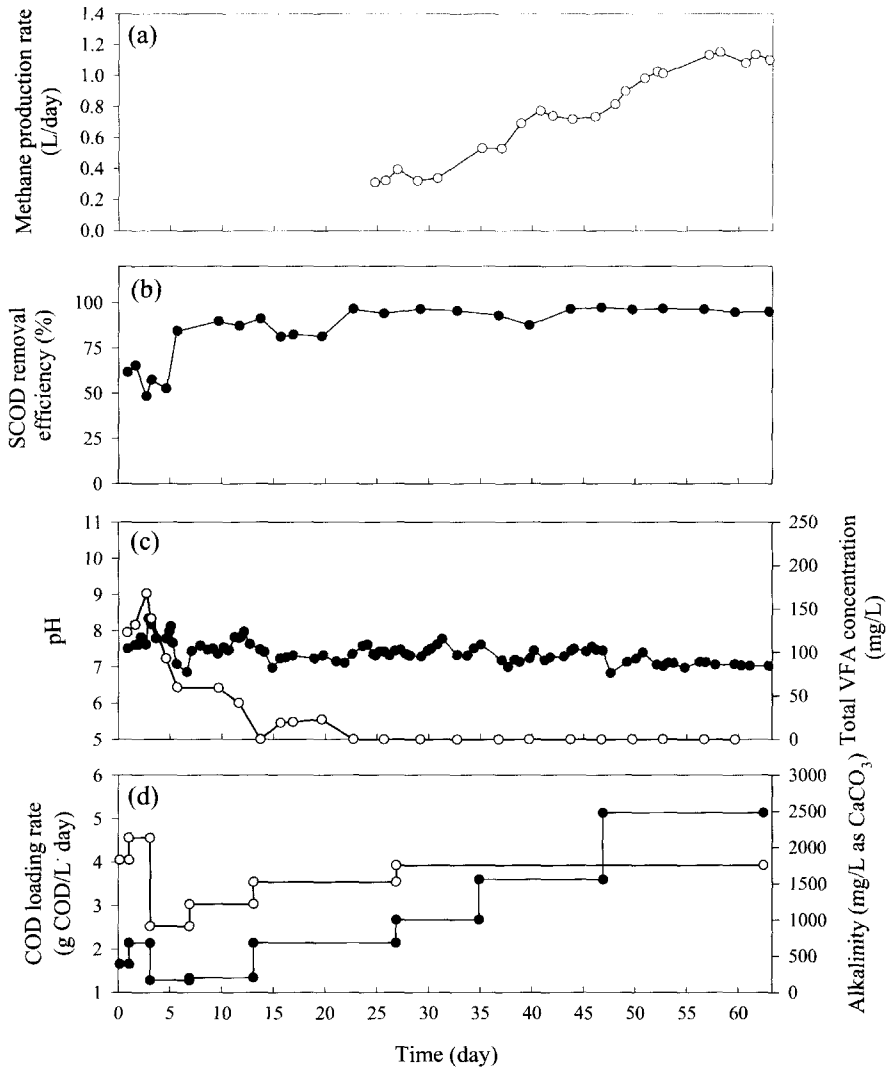


Figure 2. Change in UASB reactor parameters during start-up period: (a) Methane production rate (○); (b) SCOD removal efficiency (●); (c) pH (●) and VFAs concentration (○) in the effluent; and, (d) COD loading rate (●) and alkalinity (○) in the influent.

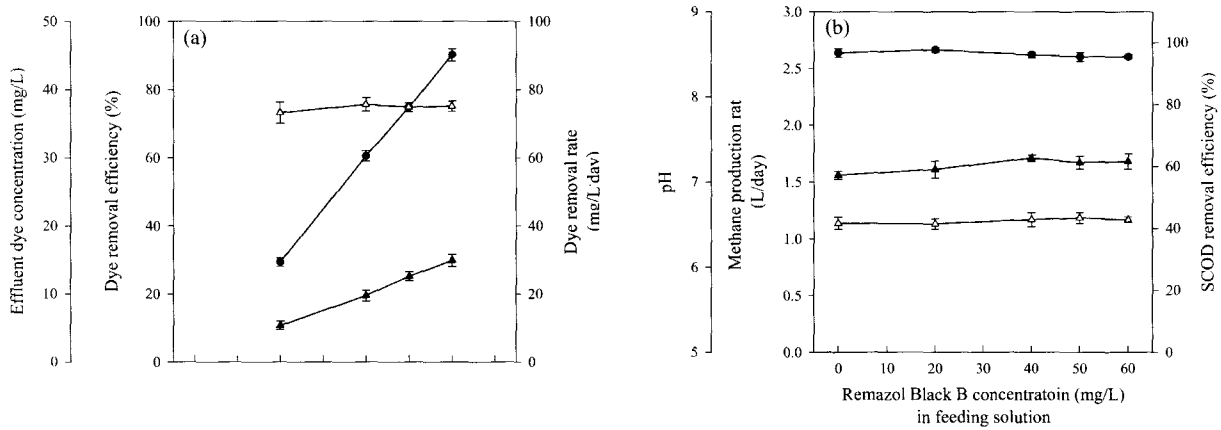


Figure 3. Effect of the influent Remazol Black B concentration on UASB reactor operational parameters. Symbols : (a) Effluent dye concentration (▲), dye removal efficiency (△), and dye removal rate (●); and, (b) methane production rate (△), SCOD removal efficiency (●), and effluent pH (▲).

후 메탄 생성속도는 평균 1.14 ± 0.05 L/day로 안정화되었으며 이 때 SCOD 제거율은 평균 $96.7 \pm 1.4\%$ 이었다. 반응기내 혐기성 미

생물의 활성이 정상상태에 도달하였다고 판단되어 운전 63일 이후 염료를 첨가·운전하였다.

염료농도의 영향

Figure 3은 유입수 염료농도에 따른 UASB 운전상태의 변화를 보여준다. 유입수 pH는 7.0, HRT는 12 시간으로 고정하였고 이때 포도당 농도는 2,200 mg/L이었다. 유입수내 염료의 농도는 20-60 mg/L 범위에서 변화시켰는데 염료농도의 변경시 과립슬러지에의 흡착이나 변화된 염료농도에 대한 슬러지의 불충분한 적응이 염료 제거속도나 SCOD 제거속도에 영향을 미칠 것을 고려하여 동일한 염료농도에서 최소 3 주일 운전하였다.

Figure 3(a)는 유입 염료농도에 따른 유출수의 염료농도, 염료 제거율 그리고 염료 제거속도를 나타내고 있다. 유출수의 염료 농도 및 염료 제거율은 600 nm에서의 흡광도를 측정하여 흡광도와 염료농도가 비례한다는 가정하에 산정하였다(아래 HPLC 분석 참고). 유입 염료농도 20-60 mg/L의 범위에서 염료농도에 상관없이 평균 $74.8 \pm 2.4\%$ 의 염료 제거율을 나타내었고, 유출수의 염료농도와 염료 제거속도의 경우 유입 염료농도에 비례적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 유입 염료농도 60 mg/L의 경우 유출수의 염료농도 및 염료 제거속도는 각각 14.9 ± 0.9 mg/L 및 90.2 ± 1.8 mg/L·day이었다. Figure 3(b)는 유입수내 염료농도에 따른 SCOD 제거율, 메탄 생성속도, pH의 변화를 보여준다. 염료를 투입하지 않았을 때 메탄 생성속도, SCOD 제거율, 유출수의 pH는 각각 1.14 ± 0.05 L/day, $96.7 \pm 1.4\%$, 7.08 ± 0.05 로 나타났다. 염료투입시 메탄 생성속도 및 SCOD 제거율의 경우 큰 변화가 없었고 염료농도에 관계없이 거의 일정한 값을 보여주었다. 반면, 유출수 pH의 경우 유입 염료농도 40-60 mg/L의 범위에서 7.23-7.28의 범위로 소폭 증가하는 경향을 나타내었다. 염료농도에 관계없이 메탄 발생량이 일정하다는 사실은 염료의 존재가 UASB 과립슬러지의 메탄생성활성에는 거의 영향을 미치지 않았다는 것을 나타낸다.

보조탄소원 농도의 영향

Figure 4는 염료농도 40 mg/L에서 포도당 농도에 따른 UASB 거동을 보여준다. 염료 농도가 너무 높거나 낮을 경우 포도당 농도의 영향이 나타나지 않을 가능성이 크므로 염료농도를 40 mg/L로 선택하였다. 유입수의 pH와 HRT는 각각 7.0 및 12 시간으로 고정하였고 포도당의 농도는 1,000-3,000 mg/L의 범위에서 변화시켰다. 염료 제거효율은 포도당 농도에 관계없이 $76.5 \pm 2.1\%$ 로 일정하게 유지되었고 이에 따라 염료 제거속도도 61.2 ± 1.2 mg/L·day로 거의 일정하였다(Figure 4(a)). 이 결과는 Remazol Black B 분해에 있어서 포도당 농도가 제한 요인이 아님을 의미한다. 즉 Remazol Black B 분해시 본 실험의 운전조건에서 첨가되는 탄소원에 의한 환원력 공급에는 영향을 받지 않는다는 뜻이다. Figure 4(b)는 보조탄소원 포도당 농도에 따른 SCOD 제거율, 메탄 생성속도 및 pH 변화를 보여준다. 메탄 생성속도는 포도당 농도 1,000 mg/L일 때 0.62 ± 0.03 L/day에 불과하였지만 포도당 농도 증가에 따라 증가하여 3,000 mg/L일 때는 1.99 ± 0.24 L/day로 나타났다. 한편 SCOD 제거율은 포도당을 1,000 mg/L으로 유입하였을 때 $91.6 \pm 2.5\%$ 로 나타났지만 포도당 농도 증가에 따라 조금씩 증가하였다. 유출수 pH의 경우 포도당 농도 1,500-3,000 mg/L의 범위에서는 7.24 ± 0.04 로 일정하였으나 포도당 농도 1,000 mg/L에서는 7.09 ± 0.13 으로 소폭 감소하였다.

일반적으로 UASB는 고농도 유기성 폐수를 처리할 목적으로

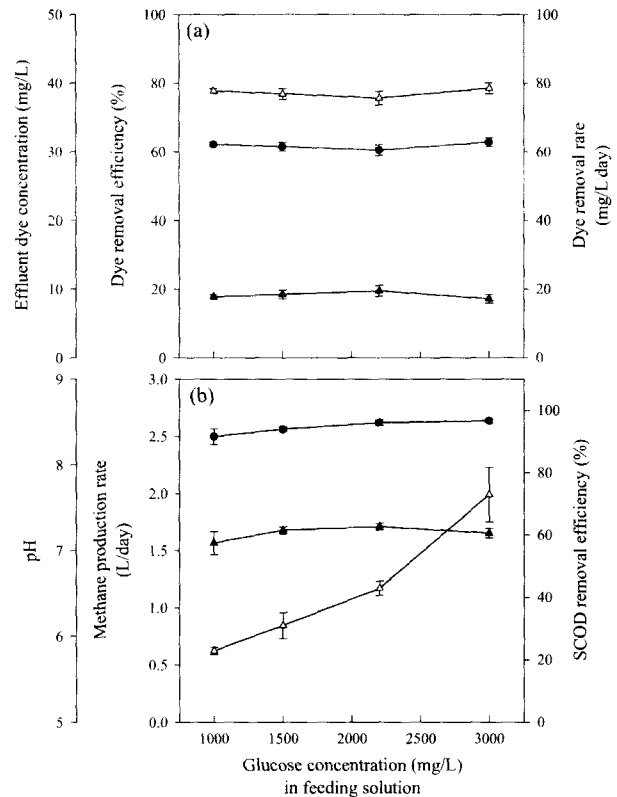


Figure 4. Effect of the influent glucose concentration on UASB reactor operational parameters. Symbols are the same as in Figure 3.

운전된다. 따라서 유입수내 유기물 농도를 높게 유지하려는 연구가 진행되었다. 그러나 본 연구에서는 색도제거가 목적이고 유기물은 색도제거에 필요한 보조기질이다. 실제 발생하는 염색 폐수 중에는 미생물이 이용할 수 있는 유기물이 충분히 존재하지 않는 폐수도 종종 있으며 이 경우에는 외부 탄소원을 반드시 공급해 주어야 한다. 외부 탄소원 필요양이 많을수록 UASB의 경제성이 떨어지게 되므로 가능한 이 양을 줄이는 것이 좋다. 본 연구에서는 최저 포도당 농도를 결정하기 위해 HRT 12시간에서 포도당 농도를 800, 600 및 500 mg/L로 점차적으로 감소시켜 이에 따른 염료 제거율 및 SCOD 제거율을 조사하였다. 염료 제거율의 경우 포도당 농도에 상관없이 평균 75%로 앞서의 실험결과(Figure 4(a))와 유사하였으나 SCOD 제거율의 경우 포도당 농도를 600 mg/L에서 500 mg/L로 줄였을 때 70%에서 30%로 급격히 감소하였다. 이는 포도당 농도 500 mg/L이 염료 분해에 필요한 환원력을 공급하는데는 충분하나 혐기성 미생물의 활성을 유지하고 생성된 바이오가스에 의한 반응기 내부의 적절한 혼합을 유지하는데는 부족하다는 것을 의미한다. 따라서 본 UASB 반응기의 경우 HRT 12시간에서 유입폐수내 포도당 농도를 최소 600 mg/L 이상 유지하여 운전할 필요가 있는 것으로 판단된다. 지금까지 azo계 염료 분해를 위한 보조탄소원의 공급 필요성은 여러 연구자들(5,13)에 의해 강조되었으나 최저 필요 보조탄소원 농도에 대한 연구결과는 알려져 있지 않다. 다만 UASB 반응기를 이용하여 Mordant Orange 1을 분해한 Donlon 등(13)은 포도당을 첨가하지 않은 경우 운전초기에는 혐기성 미생물의 세포내 기질의 환원력 공급에 의해 염료분해가 가능하였으나 이들 기질이 고갈됨에 따라 독성물질인 염료가 반

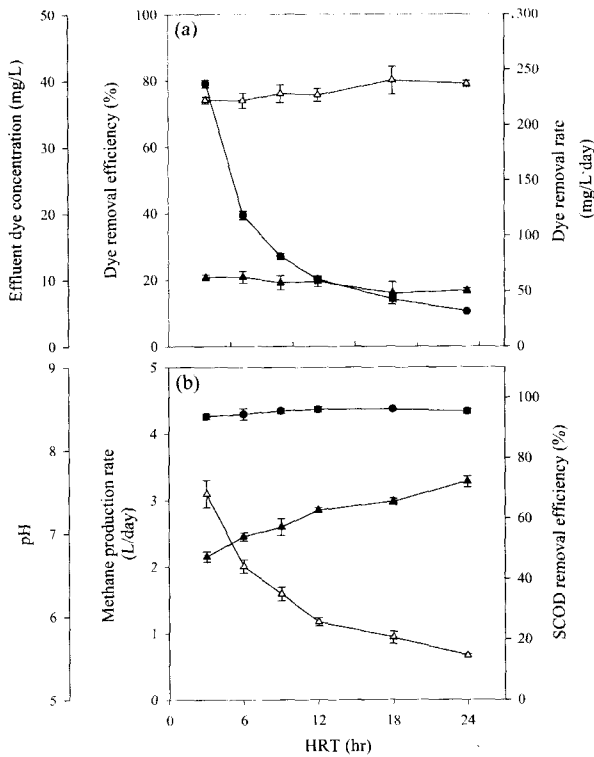


Figure 5. Effect of HRT on UASB reactor operational parameters. Symbols are the same as in Figure 3.

응기내에 축적됨으로써 계속적인 운전이 실패하였다고 보고한바 있다.

HRT의 영향

Figure 5는 염료농도 40 mg/L에서 HRT에 따른 UASB 성능을 보여준다. 유입수의 pH와 보조탄소원인 포도당의 농도는 각각 7.0 및 2,200 mg/L로 고정하였고 HRT는 3-24 시간의 범위에서 변화시켰다. Figure 5(a)는 HRT에 대한 유출수의 염료농도, 염료 제거율과 염료 제거속도를 나타내고 있다. HRT의 변화에도 불구하고 염료 제거율은 75-80%로 거의 일정하였다. 염료 제거속도는 HRT의 감소에 따라 급격히 증가하였는데 3 시간에서 237.0±3.4 mg/L·day에 달하였다. 최근 김 등(11)은 APBR (anaerobic packed-bed reactor)를 이용하여 HRT 30.7 시간에서 55 mg/L의 Remazol Black B를 처리하였을 때 색도 제거율 및 SCOD 제거율은 각각 25.2% 및 82.3%이었다고 보고하였다. 이들 결과와 비교할 때 본 연구에서 획득한 UASB 반응기의 효율이 매우 높다는 것을 알 수 있다. 또한 Remazol Black 5 보다 구조가 간단한 monoazo계 염료를 대상으로 한 Donlon 등(13)과 Razo-Flores 등(14)의 연구결과와 비교해도 본 연구의 염료 제거속도는 매우 높은 수준이다.

Figure 5(b)는 HRT에 따른 메탄 생성속도, SCOD 제거율 및 유출수의 pH를 나타내고 있다. HRT가 감소함에 따라 유기물 부하율이 증가하므로 메탄 생성속도는 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었고, SCOD 제거율의 경우 HRT에 상관없이 94-95%로 일정하게 유지되었다. 유출수의 pH는 HRT가 24 시간 일 때 7.63±0.07이었으나 HRT가 감소함에 따라 pH가 감소하여 3 시간이었을 때는 6.72±0.06 이었다. 본 연구에서 HRT에 상관

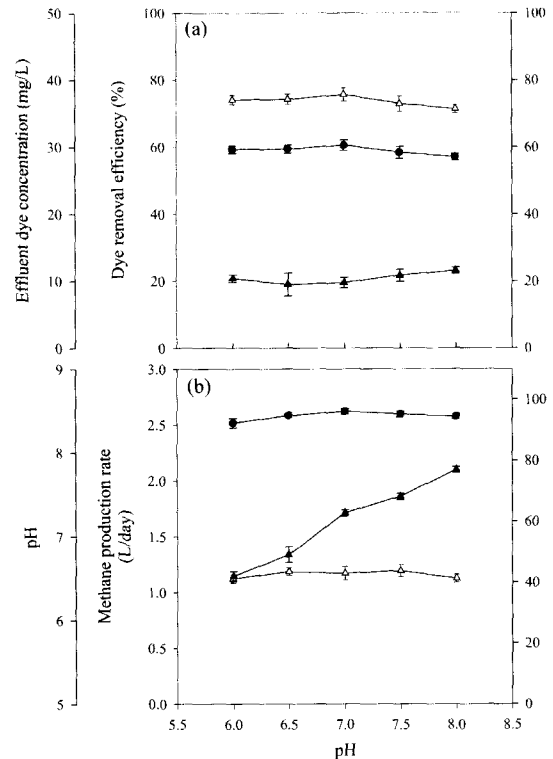


Figure 6. Effect of the influent pH on UASB reactor operational parameters. Symbols are the same as in Figure 3.

없이 SCOD 제거율 및 염료 제거율이 일정하게 유지되었으므로 HRT가 낮을 수록 SCOD 제거속도 및 염료 제거속도는 증가하게 된다. 따라서 가능한 HRT를 줄여서 운전하는 것이 경제적이다. UASB 반응기가 혐기조임을 감안할 때(20) HRT 3시간은 매우 짧은 시간이고 이때 유기물 부하율은 18.8 g COD/L·day로 높으므로 본 UASB 반응기가 높은 유기물 부하율에서도 매우 효과적임을 알 수 있다. 그러나 HRT를 3시간 미만으로 낮추는 것은 UASB의 안정성과 관련이 있어 어려웠다. 즉, 빠른 유체 선속도와 과도한 바이오가스 발생으로 인해 과일슬러지 bed층이 불안정해지고, 또 과일슬러지의 wash-out이 발생하였다.

유입수 pH의 영향

Figure 6은 염료농도 40 mg/L에서 유입수 pH에 따른 UASB 거동을 보여준다. HRT와 보조탄소원인 포도당 농도는 각각 12 시간 및 2,200 mg/L로 고정하였고 유입수 pH의 범위는 6.0-8.0의 범위에서 변화시켰다. Figure 6(a)는 유입수 pH에 따른 유출수의 염료농도, 염료 제거율 및 염료 제거속도를 나타내고 있다. pH에 따른 큰 차이는 나타나지 않았으나 pH 7.0에서는 염료 제거율 및 제거속도가 다소 높았고 각각 75.6±2.0% 및 60.5±1.6 mg/L·day로 측정되었다. 이것은 염료 분해에 있어서 최적 pH가 7.0이라는 것을 나타내며 UASB 반응기의 최적 운전 pH와도 일치한다. Figure 6(b)는 유입 배지내 pH에 따른 메탄 생성속도, SCOD 제거율과 유출수의 pH를 나타내고 있다. 유입수 pH 6.5-7.5에서 메탄 생성속도는 1.18±0.06 L/day로 일정한 값을 유지하였으나 pH 6.0과 8.0에서는 1.12 L/day로 소폭 감소하였다. SCOD 제거율의 경우 pH 7.0에서 최고값(96.1±0.9%)이 나타났지만 그 밖의 유입수 pH에서는 조금 감소하는 경향이 나타났다.

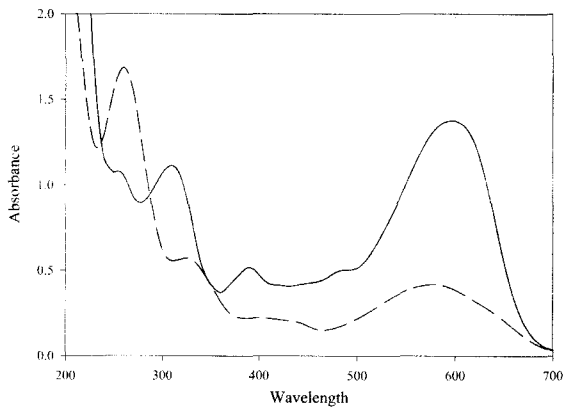


Figure 7. Absorption spectra of Remazol Black B-containing influent (—) and effluent (---) after treatment.

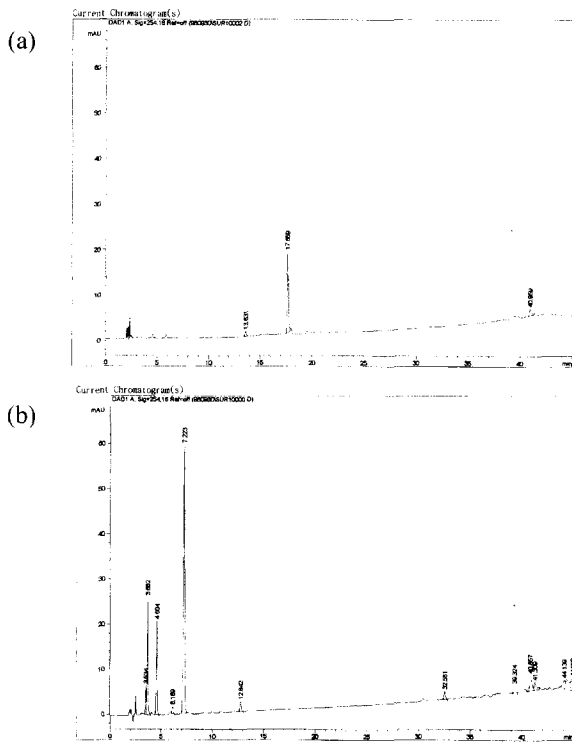
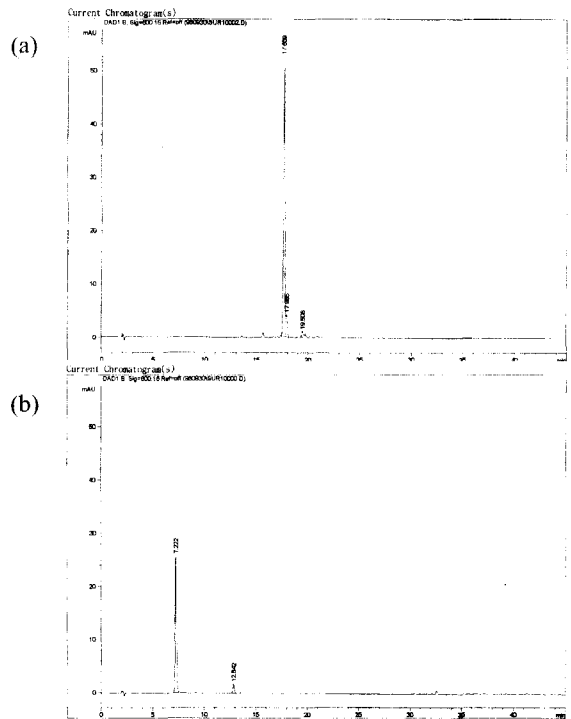


Figure 8. HPLC chromatograms of wastewater at 254 nm: (a) influent to the UASB reactor, and (b) effluent from the UASB reactor.

유입수 pH가 증가함에 따라 유출수의 pH는 6.53 ± 0.06 에서 $pH 7.80 \pm 0.04$ 로 증가하는 경향을 나타내었다. 실험한 pH 6.0-8.0의 범위에서 유입수 pH의 변화에 의해 메탄 생성속도, SCOD 제거율, 염료 제거속도가 크게 영향받지 않는다는 사실은 UASB 과립슬러지가 유입수 pH 변화에 민감하지 않다는 것을 나타내며, 이는 UASB 공법을 현장에 적용할 때 유입 폐수의 pH 변화에 대해 UASB 과립슬러지가 어느 정도 내성을 가질 것임을 의미한다. 또한 본 연구의 결과는 Sandberg 등(21)이 fish meal 폐수를 처리하면서 pH 7.0-7.5 범위가 메탄 생성속도 및 COD 제거율 등에서 최적이라고 보고한 것과 일치한다.

염료분해 산물의 검증

UASB 반응기에서 Remazol Black B의 제거가 단순한 흡착인지



유입수 pH 7.0, HRT 12 시간, 포도당 농도 2,200 mg/L이었다. 다른 실험조건에서도 Figure 7-10과 비슷한 결과가 얻어졌다.

Figure 7은 혐기성 처리 전후 변화하는 UV-VIS 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 처리전 Black B는 600 및 310 nm에서 부분적인 최대 피크를 보여 주었고, 250 nm 이하에서는 파장이 감소함에 따라 급격히 흡광도가 증가하는 경향을 나타내었다. 혐기성 처리를 거친 후 600 nm에서의 피크가 580 nm로 약간 이동하였고 전체적으로 흡광도가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 처리전 310 nm에서 관찰되었던 피크가 사라지고 260 nm에서 새로운 피크가 관찰되었는데, 이는 염료분해산물인 방향족 아민 화합물의 생성에 따른 것으로 추정된다. 600 nm에서의 흡광도를 염료농도로 환산하였을 때 염료 제거율은 75%이었다.

Figure 8과 Figure 9는 혐기성처리 전후의 HPLC 크로마토그램을 각각 254 및 600 nm에서 측정된 결과이다. 이 두 파장을 선택한 이유는 600 nm에서는 Black B의 최대 흡수파장이 나타나고, 254 nm에서는 염료의 중간분해산물이라고 할 수 있는 방향족 화합물들의 최대 흡수파장이 나타나기 때문이었다. 또한 HPLC 크로마토그램에서 분리된 물질의 UV-VIS 스펙트럼을 Figure 10에 나타내었다. Figure 8(a)와 Figure 9(a)는 UASB 처리전 Remazol Black B의 크로마토그램이다. Figure 10(a)의 스펙트럼으로부터 체류시간 17.7 분에서 나오는 물질은 Black B이고 그 밖의 피크들은 염료 내 불순물이거나 배지 성분일 것으로 추정된다. Figure 8(b)와 Figure 9(b)는 UASB 반응기 유출수의 크로마토그램이다. Figure 8(a)와 Figure 9(a)의 체류시간 17.7 분에 검출되었던 Black B 피크가 혐기성 처리 후 완전히 사라졌으며, 따라서 유입수 내 Black B가 어떤 형태로든지 모두 처리되었음을 알 수 있었다. 반면 유입수의 경우에는 볼 수 없었던 몇 가지 새로운 피크가 체류시간 13 분 이전에 새롭게 생성되었으며, Figure 10(b)의 UV-VIS 스펙트럼으로부터 이들 물질들은 Black B의 분해산물인 방향족 화합물로 판단된다. 체류시간 7.3 분에 검출된 물질의 경우 600 및 254 nm 모두에서 상당한 흡광도를 가지고 있고, 이 물질 때문에 색도제거율이 100%에 이르지 못한 것으로 판단된다. 이 물질이 Black B 분해 시 분해되는 염료에 대해 항상 일정한 비율로 생성되기 때문이다. 체류시간 13분 이전에 나타나는 이들 분해산물은 UASB 반응기의 체류시간 및 포도당 첨가량을 증가시켜도 혐기성 미생물에 의해 더 이상 분해되지 않았다. 따라서 Remazol Black B의 경우 현재의 생물학적 처리방법으로는 80% 이상 색도분해가 거의 불가능하며 제거율 75-80%는 혐기조건 하에서의 생물학적 색도분해 한계치라고 판단된다. 추후 색도를 유발하는 중간분해산물의 구조를 정확하게 규명할 필요가 있으며, 이를 위해서는 HPLC/Mass 등을 이용한 추가적인 분석(23)이 필요할 것이다.

환경기준치 운전조건

일반적인 폐수처리 공정의 경우 SCOD, 총질소 농도, 총인 농도 등의 유입 부하량이 증가하면 유출수 내 이들 농도가 거의 선형적으로 증가한다. 이에 따라 사용하고자 하는 폐수처리공정의 적정 운전조건을 얻기 위해 부하량에 따른 유출수 수질의 변화를 도식적으로 표현한다. 비슷한 개념으로 환경 기준치를 만족시키는 UASB 반응기에 유입되는 염료 부하량을 조사하기 위해 염료 부하량에 따른 혐기성 처리후의 유출수 색도(ADMI)를 Figure 11에 나타내어 보았다. 이 때 Figure 3과 5의 결과를 제

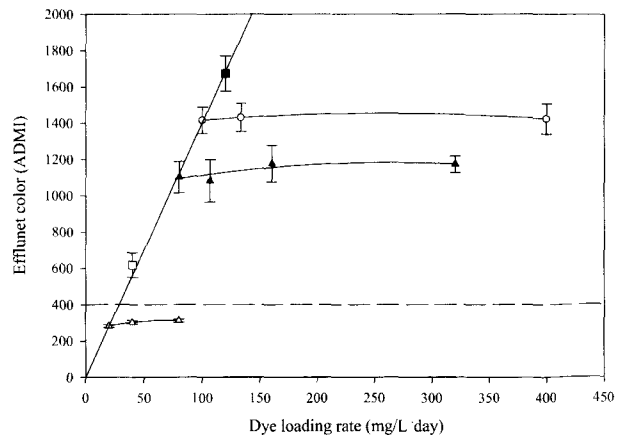


Figure 11. Effect of dye loading rate on effluent color. Broken line (···) represents the discharge limit of color intensity (400 ADMI). Solid line passing through the origin shows effluent color intensity at a constant HRT of 12 hr when influent dye concentration varies. Symbols: Black B 10 mg/L (Δ), 20 mg/L (\square), 40 mg/L (\blacktriangle), 50 mg/L (\circ), and 60 mg/L (\blacksquare).

정리하고 낮은 염료농도에서 실험한 결과를 추가하였다. Figure 11에서 알 수 있듯이 일정한 HRT에서 유입수내 염료농도를 증가시켰을 때에는 유출수내 색도가 전형적으로 증가하였지만(원점을 지나는 직선), 반면 유입수내 염료농도는 일정하게 하고 HRT를 변경하여 염료 유입 부하량을 증가시켰을 때에는 HRT에 관계없이 유출수의 색도가 일정하였다. 그리고 유출수의 색도는 유입수 색도의 약 25% 정도였다. 이 결과는 앞서 염료분해산물의 검증에서 언급하였듯이 Black B 분자가 쉽게 분해되는 대신 분해산물이 항상 일정한 색도를 나타내기 때문이다. 염료 부하량을 HRT로 조절하였을 경우에 유출수내 색도가 일정하게 나타나는 경향은 일반적인 폐수처리공정과는 전혀 다르다. 이러한 결과가 보고된 예를 아직 찾아보지 못하였으나 다른 난분해성 폐수처리공정에서 쉽게 나타날 수 있을 것으로 판단된다.

실제 적용 측면에서 Figure 11은 중요한 정보를 제공한다. 즉, 방류수 기준이 400 ADMI이므로 유입수의 최대색도는 약 1200 ADMI이고 이를 Black B 농도로 환산하면 13 mg/L 이라는 것이다. 이 농도는 COD로 환산하면 10 mg COD/L로 그다지 높지 않다. 그러나 Remazol Black B가 난분해성 염료중의 하나이며 유입색도 1200 ADMI는 산업현장에서 흔히 볼 수 있는 염색폐수의 평균색도보다 결코 낮지 않다(24). 만일 본 UASB 반응기를 안정적인 운전영역 중 가장 짧은 체류시간인 HRT 3 시간으로 운전한다면 유입 염료농도 13 mg/L에서 최대 허용 유입 부하량은 104 mg/L·day에 달한다. 따라서 UASB 반응기는 염색 폐수 색도 처리에 가능성이 높은 우수한 반응기라 할 수 있으며 지속적인 연구를 통해 경제성 평가를 시도할 가치가 있다고 판단된다.

요 약

본 연구에서는 난분해성 염료인 diazo계 반응성 염료 Remazol Black B의 UASB 반응기 처리에 있어서 운전변수의 영향 및 환경기준치 만족을 위한 유입되는 염료부하량을 조사하였다. 중요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 유입 염료농도 20-60 mg/L, 보조탄소원인 포도당 농도

1,000-3,000 mg/L 범위에서, HRT(3-12 시간)에 상관없이 염료 제거율은 75-80%로 일정하였다.

2. 흡광도 및 HPLC를 통한 유입수 및 유출수의 분석결과 Black B는 UASB 반응기에서 완전히 분해되었으나 Black B 분해산물의 경우 Black B 분자가 가지고 있는 색도의 25%에 해당하는 색도세기를 지니고 있었다. 이들 물질들로 인해 염료 제거율이 운전조건에 상관없이 항상 75-80%로 유지된 것으로 판단된다.

3. 환경기준치를 만족시킬 수 있는 유입 가능한 최대 염료농도는 13 mg/L이었고 이 때 UASB 반응기에 유입 가능한 최대 염료부하량은 104 mg/L · day이었다. 이로써 UASB 공법의 현장 적용가능성은 높다고 판단된다.

감 사

본 논문은 '98 교육부 과학기술기초중점연구지원(분야: 생물화학공학)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Kim, M. G., W.-R. Ryu, and M. H. Cho (1997), Removal of Anthraquinone Dyes in Dye Wastewater by Microbial Adsorption and Coagulation, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **12** (1), 1-17.
- Wuhrmann, K., K. Mechsner, and T. Kappeler (1980), Investigation on rate determining factors in the microbial reduction of azo dyes, *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **9**, 325-338.
- Pagga, D. and D. Brown (1986), The degradation of dyestuffs in aerobic biodegradation test, *Chemosphere*, **15**, 479-491.
- Shaul, G. M., T. J. Holsdworth, C. R. Dempsey, and K. A. Dostall (1991), Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process, *Chemosphere*, **29**, 2597-2607.
- Haug, W., A. Schmidt, B. Nortemann, D. C. Hempel, A. Stolz, and H. J. Knackmuss (1991), Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium, *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**(11), 3144-3149.
- An, H., Y. Qian, X. Gu, and W. Z. Tang (1996), Biological treatment of dye wastewater using an anaerobic-oxic system, *Chemosphere*, **33**(12), 2533-2542.
- Banat, I. M., P. Nigam, D. Singh, and R. Marchant (1996), Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents; A review, *Biore. Technol.*, **58**, 217-227.
- Henze, M. and Harremoës, P. (1983), Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors-a literature review, *Wat. Sci. Tech.*, **15**, 1-101.
- FitzGerald, S. W. and P. L. Bishop (1995), Two stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes, *J. Environ. Sci. Health*, **A30**, 1251-1276.
- Seshadri, S., A. M. Agha, and D. L. Bishop (1994), Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, *Waste Manage.*, **14**(2), 127-137.
- Kim, Y.-G., C.-H. Lee, J.-H. Lee, and T.-J. Park (1999), Treatment of Azo Dye Black 5 by Anaerobic Hybrid Reactor/Activated Sludge Process (I)-Focus on the Anaerobic Digester-, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, **21**(5), 1023-1032.
- Lettinga, G., A. F. M. van Velsen, S. W. Hobma, W. de Zeeuw, and A. Klapwijk (1980), Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment, *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 699-734.
- Donlon, B. A., E. Razo-Flores, M. Luijten, H. Swarts, G. Lettinga, and J. Field (1997), Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **47**, 83-90.
- Razo-Flores, M. Luijten, B. E. Donlon, G. Lettinga, and J. Field (1997), Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions, *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 65-72.
- Lee, S.-H., Y.-K. Oh, H.-S. Kim, T.-J. Park, and S. Park (1999), Biodegradation of C. I. Reactive Blue 114 using Two-stage Anaerobic/Aerobic treatment, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, **21**(10), 1933-1944.
- Oh, Y.-K., S.-H. Lee, H.-S. Kim, T.-J. Park, and S. Park (1999), Effect of Operating Conditions on Biodegradation of C. I. Reactive Blue 114 using Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, in press.
- Society of Dyers and Colourists (1971), Colour index, 3rd ed., Bradford, England.
- Hach company (1989), Water analysis handbook, p407, Loveland, USA.
- A.P.H.A., A.W.W.A., and W.P.C.F. (1995), Standard methods for examination of water and wastewater. 19th ed., Phodes Trussell, Washington DC.
- Metcalf and Eddy (1991), Wastewater engineering, 3rd ed., p428, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Sandberg, M. and B. K. Ashring (1992), Anaerobic treatment of fish meal process waste-water in a UASB reactor at high pH, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36**, 800-804.
- Brown, D. and Laboureur, P. (1983), The aerobic biodegradability of primary aromatic amines, *Chemosphere*, **12**, 405-414.
- Schroder, H. F. (1996), Polar organic pollutants from textile industries in the wastewater treatment process-biochemical and physico-chemical elimination and degradation monitoring by LC-MS, FIA-MA and MS-MS, *Trends in Analytical Chemistry*, **15**(8), 349-361.
- Oh, Y.-K., S.-H. Lee, H.-S. Kim, B.-D. Hoe, and S. Park (1998), Treatment of textile wastewater using a two-stage anaerobic/aerobic reactor system, Korean Society of Environmental Engineers's annual meeting (1998) abstract, Kongju, pp123-124.