

Pilot 혐기-호기 공정을 이용한 염색폐수의 생물학적 처리

박영식[†] · 안갑환^{*}

서봉리사이클링(주)

* 부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부

Biological Treatment of Textile Wastewater by Anaerobic-Aerobic Reactor System

Young Seek Park[†] and Kab Hwan Ahn^{*}

Seobong Recycling Co., Ltd.

**School of Ind. Hygiene & Environ. system. Eng., Catholic Univ. of Pusan*

(Received 5 August 2001 ; Accepted 12 September 2001)

ABSTRACT

An anaerobic sludge-aerobic fixed-bed biofilm(packed with ceramic support carrier of 1 inch size) reactor system was built up to treat textile wastewater. The efficiency of reactor system was examined by determining the effects of textile wastewater ratio(from 25% to 100% at HRT 24 h). The influent range of SCOD concentration and color were 1,036~1,357 mg/L, and 1,487~1,853 degree, respectively. When textile wastewater ratio was 100% and hydraulic retention time was 24 hours, SCOD removal efficiency by the anaerobic stage were 39.2% and the removal efficiency of the whole system were 75.8%. Color removal efficiency by the anaerobic stage were 45.4%(soluble color), and the removal efficiency of the whole system were 70.2%. In the A/A reactor system, the aerobic stage played an important role in removing both color and COD as well as anaerobic stage.

Keywords : Textile Wastewater, A/A Reactor System, Decolorization, COD removal, Aerobic Biofilm

I. 서 론

발생량 및 폐수 특성면에서 우리나라의 대표적인 오염산업으로 분류되는 염색공업 관련업체는 총 폐수배출업체 중 약 5.02%이나 폐수배출량은 316,000톤/일로 총 배출량의 16.61%에 달하여 전체 폐수배출업종 중 두 번째로 많은 비율을 차지하고 있다.¹⁾

염색폐수를 처리하기 위한 공정은 물리, 화학, 생물학적 공정 등이 있다. 물리적 처리공정은 여과, 침전, 추출과 흡착 공정 등이고, 화학적 처리공정은 중화, 화학적 산화, 응집과 응결 공정이다. 일반적인 생물학적 처리공정은 활성슬러지 공정, 호기성소화와 혐기성소화, 살수여상 등이 있다.²⁾

보통 상당한 비용을 들이고도 물리적 처리만으로는 배출허용기준까지 처리할 수 없다. 화학적 처리공정 특히 응집과 응결 공정은 2차 처리가 필요한 슬러

지가 상당한 양이 발생되며 비용이 많이 소요된다. 반면, 생물학적 공정은 가장 경제적인 공정으로 유기물질을 미생물을 이용하여 제거하며, 응집과 응결공정보다 슬러지가 적게 발생하여 화학약품비가 적은 공정으로 알려져 있다.³⁾

국내 대부분의 염색폐수, 및 안료폐수 공장에서는 주로 응집공정으로 전 처리한 후 활성슬러지 공정이나 순산소활성슬러지 공정 등을 이용하여 처리하고 있다. 그러나 이러한 공법은 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 안 되는 단점이 있고, 응집공정과 활성슬러지 공정을 연계하여 처리하여도 처리율이 저조하여 BOD₅, COD_{Mn}이 '가' 지역의 배출허용기준인 60~70 mg/L를 평균적으로 초과하고 있으며, 색도제거에 한계성이 있다.^{4,5)}

호기성 공정에 대한 대안으로 혐기성 공정을 이용하여 처리하는 방안이 연구되고 있는데, 혐기성 공정은 azo 결합을 파괴하여 색도를 제거하지만 발암성 물질인 aromatic amine을 생성시키는데, 혐기성 조건에서는 잘 분해되지 않으므로 2단계 처리로 호기성

[†]Corresponding author : Seobong Recycling Co. Ltd.
Tel : 051-518-4785, Fax : 051-518-4786

공정을 추가한 혐기-호기공정을 이용하여 생물학적으로 분해하는 연구가 진행되고 있다.^{6,7)}

그러나 이들 연구의 대부분은 혐기성 반응기는 UASB나 생물막 반응기를 이용하지만 호기성 반응기는 주로 활성슬러지를 많이 이용하고 있다.^{1,8-10)}

호기성 생물학적 처리 공정 중에서 담체를 이용하는 생물막 공정은 활성슬러지 공정에 비해 반응기내 미생물 농도가 높고, 슬러지 발생량이 적으며, 수온이나 pH 및 유기물 부하변동에 강하며, 슬러지 팽화, 부상, pin floc 등의 문제점이 발생하지 않는다는 장점이 있다.¹¹⁾ 그리고 호기성 생물막은 호기성 상태에서 혐기 영역과 호기 영역이 동시에 존재하여 공정에서 폐수의 분해율이 높고, 염료와 중간생성물을 제거하는 역할을 하는 장점이 느린 미생물도 살 수 있는 환경을 제공한다.¹²⁾

예비실험으로 세라믹 담체를 호기성 생물막 반응기에 충전하여 Orange 2가 함유된 합성폐수를 처리한 결과 Orange 2 농도가 30 mg/L(0.18 kg Orange 2/m³.day)까지 색도 처리율이 96% 이상으로 나타나 호기성 생물막을 이용할 경우 염색폐수의 색도제거에 효과적으로 적용할 수 있다고 판단되었다.¹³⁾

본 연구에서는 혐기성 슬러지 공정과 세라믹 담체를 충전한 호기성 생물막 공정을 연계한 반응기 시스템을 이용하여 혐기-호기 공정의 염색공장 폐수 처리의 적용가능성을 고찰하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험장치

실험장치는 혐기성 슬러지 반응기, 침전조 및 호기성 고정생물막 반응기, 침전조로 구성되어 있으며 (Fig. 1), 혐기성 슬러지 반응기의 총 부피는 1,125 L(0.75 m×0.75 m×2 m)이고, 반응부피는 570

L(0.6 m×0.6 m×1.6 m)이며, 반응기 외부에 5 cm의 두께의 water jacket(270 L)을 두어 보온을 유지하도록 하였다. 침전조의 부피는 300 L(0.6 m×0.4 m×1.25 m), 호기성 고정생물막 반응기의 총 부피는 789 L이고, 반응부피는 512 L(0.83 m×0.65 m×0.95 m), 침전조 부피는 277 L(0.45 m×0.65 m×0.95 m)이었다. 혐기성 슬러지 반응기의 유입수는 정량펌프를 사용하여 반응기 하부로 c자 모양의 분기관을 통해 유입시켰으며, 슬러지 내부순환을 위해 반응기 하부에서 1.5 m 지점에서 반응기 하부로 순환 펌프를 이용하여 순환시켰다. 혐기성 슬러지 반응기 상부에 슬러지 유출방지용 샷갓을 설치하였으며, 발생하는 gas를 포집하기 위하여 50 L 테프론 bag을 설치하였다. 유출구는 U자형으로 설치해 gas가 유출구로 배출되는 것을 방지하였다. 혐기성 슬러지 반응기 외부에 보온수조를 설치하고 보온수조의 물통에 가열기와 열전대를 장착하고 control box에서 온도를 조절하였으며, 가열된 물을 수증펌프를 이용하여 water jacket 하부로 유입시켰다.

호기성 고정생물막 반응기 유입부분에 가열기와 열전대를 설치하여 온도를 24℃로 고정하여 호기성 고정생물막 반응기의 온도가 20℃를 유지하였다. 그리고, 반응기 하부에 산기관을 연결하여 일정한 양의 공기를 공급하였다.

호기성 고정생물막 반응기는 모든 반응기에 크기가 1 inch인 세라믹 담체를 충전하였으며, Fig. 2에 충전한 담체 사진을 나타내었다. 세라믹 담체는 생물막 형성을 촉진하고 탈리를 방지하기 위해 속이 빈 파이프 모양에 요철을 주어 제작한 담체를 사용하였으며, 세라믹 담체의 지름은 3.3 cm, 길이는 3~4.5 cm이었고, 외부로 돌출되어 있는 모양은 폭과 길이가 3 mm, 내부의 구멍에 있는 요철은 폭은 3 mm, 길이는 1~3

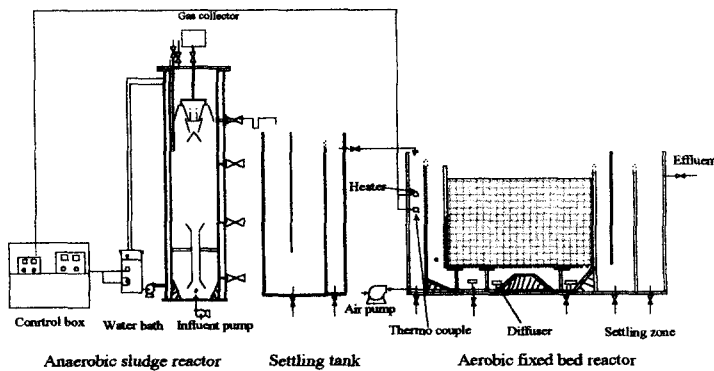


Fig. 1. Anaerobic reactor system for textile wastewater treatment.



Fig. 2. Photograph of ceramic support carrier.

mm이었다.

2. 폐수 성상

폐수는 양산시 소재의 T 기업의 폐수를 대상으로 하였으며, 폐수 성상은 Table 1과 같다. T 기업에서 사용하는 염료는 반응성 염료 60%, 유화염료 25~30%, 바트 염료 10% 등이고, 발생하는 폐수의 하루 발생량은 5,500 m³/d이며, 공정별 발생량은 염색폐수 3,200 m³, 호발폐수 1,900 m³, 수세 폐수 200 m³ 및 생활오수 200 m³이다.

본 연구에서는 염색폐수와 호발폐수를 6:4의 비율로 혼합하고 HCl과 NaOH를 사용하여 pH를 7정도로 조정한 후 반응기에 유입하였다.

3. 반응기 운전 조건

혐기성 슬러지 반응기는 부산 S 하수처리장의 소화슬러지를 채취하여 1 mm눈금을 가진 체로 고형물을 거르고 식중하였으며, 호기성 고정생물막 반응기

는 폭기조의 반응슬러지를 채취하여 식중하였다. Table 2와 같은 조성의 합성폐수를 운전 12일까지 유입하여 반응기를 안정화시켰으며, 이 후 HRT를 24시간으로 하여 합성폐수와 원 폐수의 비를 75:25, 50:50, 25:75 및 0:100의 비율로 유입시켜 처리하였으며, Table 3에 운전 조건을 나타내었다.

4. 분석 및 측정방법

시료분석은 Standard methods¹⁴⁾에 따라 행하였고, ADMI(American Dye Manufactures Institute) color 분석은 여과지를 통과한 시료를 UV-Vis spectrophotometer(UV-1201, Shimadzu)를 사용하여 400~800 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 측정하였다.

혐기성 반응기의 gas[CH₄, CO₂, Air(N₂+O₂)] 조성 분석은 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 가스 크로마토그래피(680D, Young-In, Korea)로 행하였다. 분석에 사용한 관은 직경 1/8 inch에 길이가 6 ft인 스테인리스 관으로 Propak Q(80/100 mesh, Alltech, USA)가 충전되어 있었다.

오븐과 주입구의 온도는 각각 70℃와 100℃이었으며, 운반기체인 He 유속은 30 mL/min이었다. 검출기의 온도는 오븐 온도보다 10℃ 높게 유지하였다.

100 μl 용량의 gas tight syringe(1710N, Hamilton, USA)로 시료 50 μl를 채취하여 분석하였다. 각 gas 농도(%)는 검출된 CH₄, Air, 및 CO₂ response factor로서 결정하였다. 이때 response factor는 같은 몰의 CH₄, Air, 및 CO₂에 대한 peak 면적비로서 CO₂의 peak 면적으로 air와 CH₄의 peak 면적을 나누어 구하였다.

Table 1. Wastewater characteristics of T textile company

Items	This study
TCOD(mg/L)	1,231~1,453
SCOD(mg/L)	1,036~1,357
pH	12.0~12.5
ADMI color No.(T)	1,595~1,945
ADMI color No.(S)	1,487~1,853
SS(mg/L)	174~345

Table 2. Compositions of synthetic wastewater

(Basis:CODcr=1500mg/L)	
Items	Value(g/L)
Glucose	1.42
Synthetic fertilizer(Contain N, P, K)	2.14
CaCl ₂	0.14
NaCl	0.3
MgSO ₄	0.1

Table 3. Operation conditions of anaerobic-aerobic reactor system

Organic Loading rate (kg SCOD/m ³ .d)	HRT	T Co. wastewater ratio(%)	ADMI color No.		COD(mg/L)	
			T	S	TCOD	SCOD
1.36~1.42	24	25	545~ 662	420~ 532	1,358~1,420	1,320~1,342
1.23~1.43	24	50	833~1,532	729~1,173	1,231~1,432	1,068~1,380
1.25~1.45	24	75	1,108~1,647	1,023~1,189	1,254~1,445	1,030~1,404
1.26~1.45	24	100	1,653~1,945	1,435~1,845	1,257~1,453	1,125~1,357

III. 결과 및 고찰

1. COD 제거

Fig. 3에 운전기간에 따른 유입수와 유출수의 SCOD 변화를 나타내었다. 유입수의 SCOD는 일부 기간을 제외하고 1,200~1,300 mg/L로 유입되었으며, 혐기성 슬러지 반응기의 유출수는 원 폐수 유입 비율에 따라 증가되었다. 합성폐수가 100%와 75%가 유입되는 슬러지 순화기간에서 혐기성 슬러지 반응기 유출수는 280~350 mg/L가 유출되었고, 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 5일째의 유출농도 422 mg/L에서 원 폐수 25% 유입시 정상상태에서 85 mg/L가 유출되었다. 원 폐수가 50% 유입시 혐기성 슬러지 반응기 유출수는 정상상태에서 264 mg/L가 유출되었으며, 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 164 mg/L가 유출되었다.

원 폐수가 75%로 유입되자 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 SCOD 농도는 712 mg/L로 2배 가량 높아졌으며, 호기성 반응기 유출수도 220 mg/L로 높아졌다. 원 폐수 비율을 75%로 높인 지 4주가 지나면서 유출수 농도가 감소되어 정상상태에서 581 mg/L가 유출되었다. 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 경우 10일만에 494 mg/L의 최대 유출수 농도를 보인 후 점차 감소되어 정상상태에서 259 mg/L가 유출되었다. 원 폐수를 100% 유입시킨 직후 혐기성 슬러지 반응기 유출수는 820 mg/L이었으며, 3주 후 유출수 농도가 감소하기 시작하였으며 정상상태에서 815 mg/L가 유출되었다. 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 경우 100% 유입 2주일 후 650 mg/L까지 높아진 후 점차 감소되어 정상상태에서 325 mg/L가 유출되었다.

Fig. 4에 SCOD 제거율을 나타내었다. 원 폐수 25% 유입시 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기의 제거율은 77.3%, 전체 제거율은 93.5%로 나타나 호기성 고정생물막 반응기의 제거율은 16.2%를 나타내었다. 50% 유입시 혐기성 슬러지 반응기 제거율은 77.5%, 전체 제거율은 83.6%로 나타나 호기성 고정생물막 반응기 제거율은 6.1%로 나타났다. 75%가 유입되면서 혐기성 슬러지 반응기 제거율은 54.8%로 나타나 원 폐수가 50%에 비해 20% 이상의 제거율이 감소되었으며, 전체 제거율은 79.8%, 호기성 고정생물막 반응기 제거율은 25%를 나타내었다. 원 폐수 100% 유입시 혐기성 슬러지 반응기 제거율은 39.2%로 나타났으며, 전체 제거율은 75.8% 및 호기성 고정생물막 반응기 제거율은 36.6%로 나타나 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기의

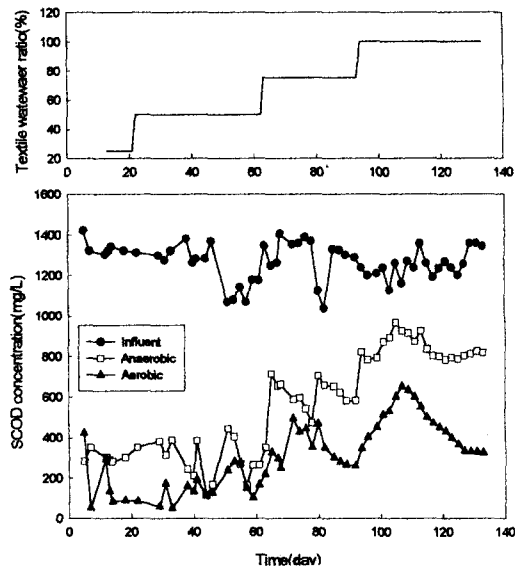


Fig. 3. Variation of influent and effluent SCOD on operation time.

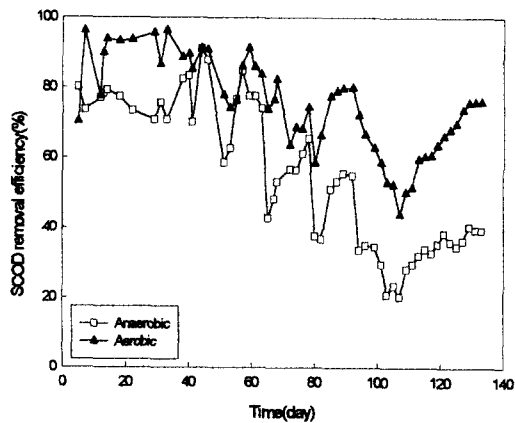


Fig. 4. SCOD removal efficiency on operation time.

SCOD 제거율 비는 약 1.1:1로 혐기성 슬러지 반응기의 SCOD 제거율이 약간 높은 것으로 나타났다.

위의 결과는 혐기-호기 반응기에서 호기성 단계는 혐기성에서는 분해되기 어려운 dye 폐수의 추가 COD 제거가 일어난다고 보고한 Field 등¹⁵⁾의 보고와 유사한 결과를 얻었다.

그러나 원 폐수 비율이 증가되면서 혐기성 슬러지 반응기 제거율이 점차 낮아졌으며, 호기성 고정생물막 반응기 제거율이 높아졌다. 혐기성 슬러지 반응기에서의 제거율이 낮아지는 이유는 난분해성 물질이 다량 함유된 염색폐수의 비율이 점차 높아진 것이 주

요 원인으로 사료되었으며, 혐기성 슬러지 반응기 온도 유지가 또 다른 문제인 것으로 사료되었다. 혐기성 슬러지 반응기 온도를 35°C로 유지하기 위하여 보온수조의 온도를 56°C까지 상승시켰으나 반응기 재질이 PVC이기 때문에 열전달이 제대로 되지 않아 혐기성 슬러지 반응기내 온도는 바깥 기온에 따라 25~31°C로 유지되어 혐기성 슬러지 반응기의 온도유지가 적절하게 이루어지지 않았기 때문이라고 사료되었다.

부적절한 온도조건과 난분해성 물질 증가로 인한 혐기성 반응기에서의 처리율 감소는 호기성 반응기가 처리하여야 하는 COD 부하를 증가시켜 주며 이로 인해 호기성 고정생물막 반응기에서의 처리비율이 높아졌으며, 전체 처리율은 감소된 것으로 사료되었다. 적절한 온도 유지시 혐기성 반응기의 처리율을 높일 수 있고 그로 인해 호기성 고정생물막 반응기가 처리해야 하는 부하를 줄여 전체 반응기 처리효율을 높일 수 있는 것으로 사료되었다.

2. 색도 제거

유입수와 유출수의 용존성 색도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 유입수의 용존성 색도는 25%의 원 폐수 유입시 420~532도, 50% 유입시 729~1,173도, 75% 유입시 1,023~1,189도, 100% 유입시 1,435~1,854도로 나타났다. 50%의 원 폐수 유입시의 평균 유입 용존성 색도는 750도 정도였으나, 색도가 진한 폐수가 유입될 때 1,173도의 색도가 유입되기도 하였으며, 100% 유입시 1,450도 정도로 유입되다 운전 말기에 1,850도 정도의 높은 색도를 가지는 폐수가 유입되었다. 운전기간에 따라 원 폐수의 색도가 달라지는 것은 계절과 관계 있으며, 운전 기간말기에는 겨울철로 색깔이 짙은 염료로 섬유를 염색하기 때문이다.

원 폐수가 25% 유입시 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 용존성 색도는 251도, 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 150도로 유출되었고, 50% 유입시 혐기성 슬러지 반응기 유출수는 초기에 일정하다 색도가 증가한 뒤 정상상태에 도달되었으며, 호기성 고정생물막 반응기 유출수도 같은 경향을 보였다. 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기의 용존성 색도는 300도, 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 198도로 유출되었으며, 75%의 경우 원 폐수 비율을 바꾼 뒤 바로 색도 증가가 나타났고, 색도가 점차 증가하다 감소되는 경향을 보였다. 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 비율 변화 후 바로 색도가 증가하여 서서히 감소되었다. 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기 유출수 색도는 658도, 호기성 고정생물막 반

응기 유출수 색도는 423도로 나타났다. 100%의 원 폐수가 유입될 때 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기의 유출수 모두 빠른 색도증가를 보였으며, 계속 증가한 후 서서히 감소하는 경향을 보였다. 운전 121일의 유입수 색도는 1,563도, 운전 123일 이후의 유입수 색도는 1,759도, 125일에는 1,824도로 나타났으나 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기 유출수 색도에는 변화가 없었다. 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기 유출수는 1,006도, 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 550도로 나타났다.

이것으로 보아 낮은 색도에서는 색도 변화 초기에 미생물이 영향을 받지 않고 어느 정도 기간이 지난 후 영향을 받아 색도가 높아졌다 적응되면 색도가 감소하며, 색도가 높은 경우는 유입수 색도 변화시 영향을 받아 색도가 즉시 높아졌다 서서히 감소하는 경향을 나타내는 것으로 사료되었다.

혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기의 용존성 색도 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. 원 폐수가 25% 유입시 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기의 용존성 색도 제거율은 52.8%, 전체 색도 제거율은 71.7%, 호기성 고정생물막 반응기에서의 색도 제거율은 18.9%로 나타났는데, 전체 색도 제거율이 낮은 것은 반응기가 완전히 정상화되지 않은 것에 원인이 있으며, 유입수의 색도가 낮아 유출수의 색도가 낮아도 전체 색도 제거율은 낮은 것으로 사료되었다.

50% 유입시 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기의 제거율은 69.8%, 전체 제거율은 80.1%, 호기성 고정생물막 반응기 제거율은 10.3%로 나타났다. 75% 유입시 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기의 색도 제거율은 각각 4.8%와 47.4%까지 빠르게 감소하였으나 바로 회복되었으며, 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기의 용존성 색도 제거율은 43.1%, 전체 제거율은 62.8%, 호기성 고정생물막 반응기에서는 19.7%로 나타나 50% 유입시와 비교할 때 제거율이 18% 정도 감소되었다. 원 폐수가 100% 유입될 때 혐기성 슬러지 반응기의 용존성 색도 제거율은 24.5%까지 감소하였으나 호기성 고정생물막 반응기의 경우 최저 제거율은 54.1%로 혐기성 슬러지 반응기의 제거율 감소량보다 적었다. 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기의 용존성 색도 제거율은 45.4%, 전체 제거율은 70.2%, 호기성 고정생물막 반응기의 제거율은 24.8%를 나타내었으며, 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기의 용존성 색도 제거율 비는 1.8:1로 나타났다.

원 폐수 100% 유입시 SCOD 제거율과 용존성 색

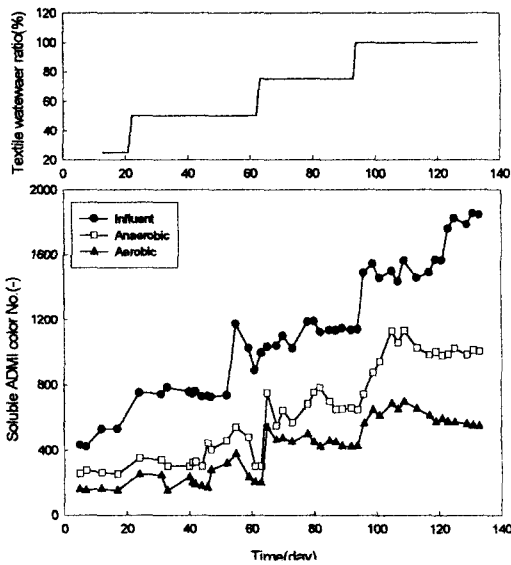


Fig. 5. Variation of influent and effluent soluble color on operation time.

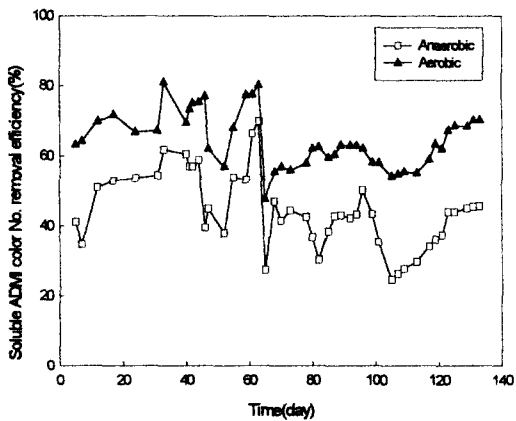


Fig. 6. Soluble color removal efficiency on operation time.

도 제거율을 비교할 때 전체 용존성 색도 제거율은 SCOD 제거율보다 낮았으나 혐기성 슬러지 반응기의 색도 제거율은 SCOD 제거율보다 6% 정도 높아 혐기성 슬러지 반응기는 SCOD 제거보다 용존성 색도 제거에 더 기여를 하는 것으로 나타났다.

혐기-호기 반응기를 이용한 염색폐수 처리에 있어 혐기성 반응기는 대부분의 색도와 COD를 제거하였다는 O'Neill 등의 결과¹⁶⁾와 유사하지만 색도와 COD 제거에 있어 호기성 고정생물막 반응기의 역할도 큰 것으로 나타났다.

또한 Huren 등¹⁷⁾은 안료의 생물학적 분해가능성

을 고찰하기 위하여 Acid Yellow 17, Blue 3, Basic Red 2를 혐기-호기 시스템(UASB와 활성슬러지)에 의해 처리하였다. 혐기조는 색도와 COD 제거에 큰 역할을 하였으며, 호기조에서는 폐수의 생물학적 분해가능성을 증가시켰으나 흡착에 의해 소량의 색도만 제거되었다고 보고한 결과와 혐기(UASB)-호기(활성슬러지) 공정을 이용하여 Acid Yellow 17, Basic blue 3, Basic Red 2를 처리하였을 때 혐기성 공정 뒤의 활성슬러지 공정은 8일까지 dye가 처리되지만 8일 이후는 제거되지 않았으며, 8일까지의 제거는 흡착때문이라고 보고한 An 등¹⁸⁾ 결과와는 다르게 호기조에서도 지속적인 색도제거가 일어났다.

타 연구자와 본 연구의 결과를 비교할 때 본 시스템에서는 연속적인 색도제거가 일어나는 것으로 보아 흡착이외의 작용에 의해 색도가 제거되는 것으로 사료되었으며, 혐기-호기 시스템에서 염색폐수를 처리하는 경우 호기공정에서 활성슬러지 공정 대신 생물막을 이용할 경우 염색폐수나 안료폐수의 색도제거에 효과적으로 적용할 수 있다고 판단되었다.

Fig. 7에 원 폐수 50% 유입시 정상상태에서 여과한 유입수와 유출수의 사진을 나타내었다. 유입수는 검은 색을 띄었으며, 혐기성 슬러지 반응기의 유출수는 검은빛이 약간 있는 진한 노란색, 호기성 고정생물막 반응기의 유출수는 진한 노란빛을 띄었다. 검은 색 계통의 유입수가 혐기성 공정을 거치면서 염료의 발색단이 깨어져 다른 색을 나타내는 것으로 사료되었다. 호기성 고정생물막 반응기의 경우 염료의 결합을 깨는 역할을 수행하지는 않지만 혐기성 공정에서 깨어진 염료를 추가 제거하는 역할을 하는 것으로 사료되었다.

Fig. 8에 50% 유입시 정상상태에서 유입수와 유출수의 흡광도를 나타내었다. 유입수의 경우 최대흡광도는 400 nm이지만 474 nm와 610 nm 부근에서 변곡점을 보였다. 이는 여러가지 염료가 혼합되었기 때문으로 사료되었으며, 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 경우 유입수에서 관찰된 변곡점은 사라졌으며, 높은 파장에서의 흡광도가 먼저 감소되는 것으로 나타났다. 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 400~500 nm에서의 흡광도가 가장 많이 감소되었으며 모든 파장에서 낮은 흡광도를 나타내었다.

Fig. 9에 원 폐수 75% 유입시 정상상태에서 여과한 유입수와 유출수의 사진을 나타내었는데, 유입수는 50% 유입수와는 다른 진한 갈색을 띄었다. 혐기성 슬러지 반응기 유출수는 진한 갈색만 사라졌으나 검은 색깔을 약간 띄었으며, 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 혐기성 슬러지 반응기에서 나타난 검은

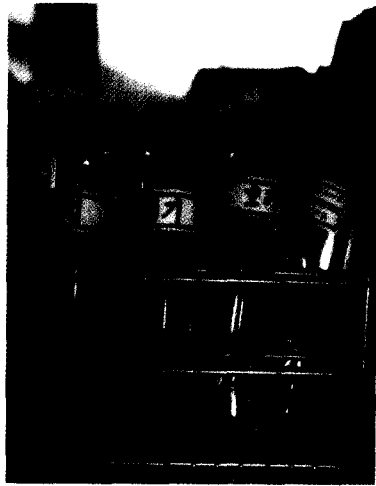


Fig. 7. Sample photograph of steady state at 50% of textile wastewater.

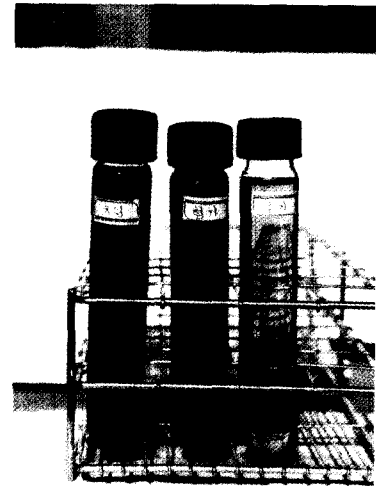


Fig. 9. Sample photograph of steady state at 75% of textile wastewater.

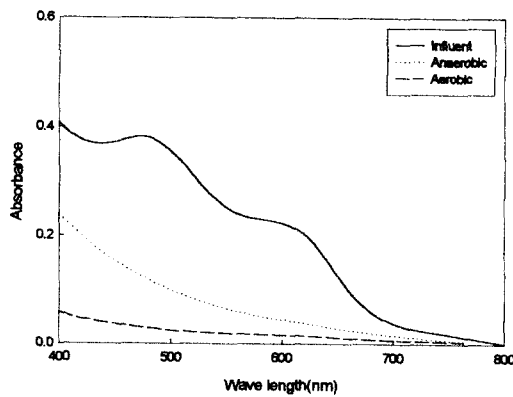


Fig. 8. UV-Vis absorption spectra of influent and effluent at 50% of textile wastewater.

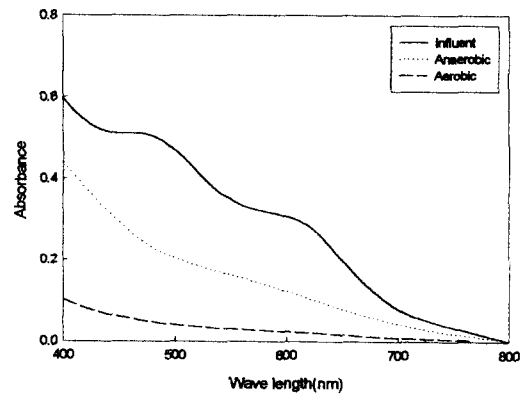


Fig. 10. UV-Vis absorption spectra of influent and effluent at 75% of textile wastewater.

색 계통은 사라졌으며 연한 갈색을 나타내었다.

Fig. 10에 75% 유입시 정상상태에서 유입수와 유출수의 흡광도를 나타내었다. 유입수는 50% 유입시와 같이 두 개의 변곡점을 나타내었다. 혐기성 슬러지 반응기 유출수는 변곡점이 사라졌으나 50% 유입시보다 전체 흡광도가 높게 나타났으며, 500~700 nm의 흡광도 감소가 적게 나타났다. 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 50% 유입시와 비슷한 거동을 보였다.

Fig. 11에 원 폐수 100% 유입시 정상상태에서 여과한 유입수와 유출수의 사진을 나타내었다. 유입수는 진한 갈색을 나타내었으며, 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 경우 유입수보다는 색깔이 옅어졌지만 여전히 진한 갈색을 띄고 있었다. 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 경우 혐기성 슬러지 반응기 유출수보

다는 색도가 옅어졌다.

Fig. 12에 100% 유입시 정상상태에서 유입수와 유출수의 흡광도를 나타내었다. 100%의 경우 50%와 75% 유입시와 다르게 400 nm에서의 흡광도는 높았지만 최대 흡광도는 아니었으며, 최대 peak가 476 nm에서 나타났으며, 2차 peak도 593 nm에서 나타났고 700~800 nm의 흡광도는 감소되었다. 이런 변화는 원 폐수 비율변화보다는 원 폐수의 정상 변화에 기인한 것이라고 사료되었다. 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 경우 유입수의 최대 peak와는 다른 파장인 565 nm 부근에서 변곡점이 나타났으며, 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 경우 580 nm 부근에서 변곡점이 나타났다. 이는 50%와 75% 유입시 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기 유출수



Fig. 11. Sample photograph of steady state at 100% of textile wastewater.

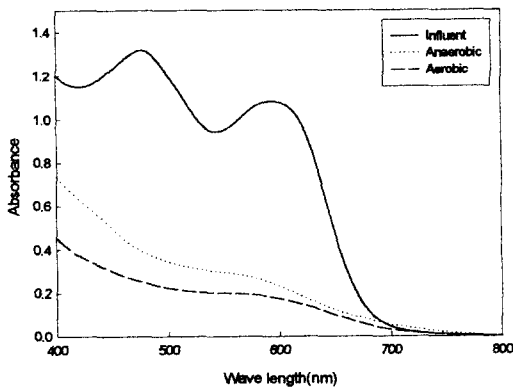


Fig. 12. UV-Vis absorption spectra of influent and effluent at 100% of textile wastewater.

의 흡광도와는 다른 경향을 나타내었다. 또한 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 경우 400~700 nm까지 흡광도가 0.1~0.45로 높게 나타났었다. 이는 100%의 원 폐수 유입시 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기를 거치더라도 유입되는 색도가 높아 적절하게 처리하기 곤란하다는 것을 의미하며, 더욱이 실험기간이 년중 색도가 가장 높은 겨울철의 경우 체류시간을 늘리고 전처리나 후처리 공정을 도입하여야 색도를 기준치 이하로 낮출 수 있다고 사료되었다.

3. SS 제거

원 폐수의 SS는 주로 염색과정에서 나오는 섬유 등의 찌꺼기로 구성되어 있다. 유입수와 유출수의 SS 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 원 폐수가 25% 유입시

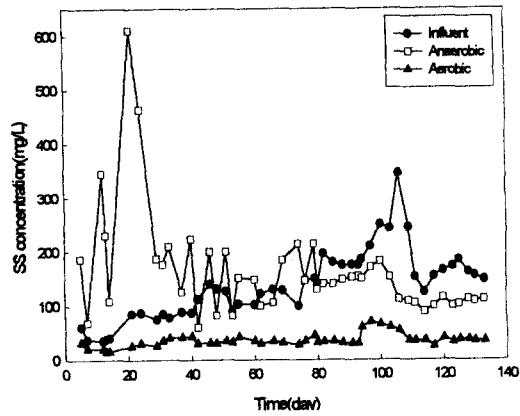


Fig. 13. Variation of influent and effluent SS on operation time.

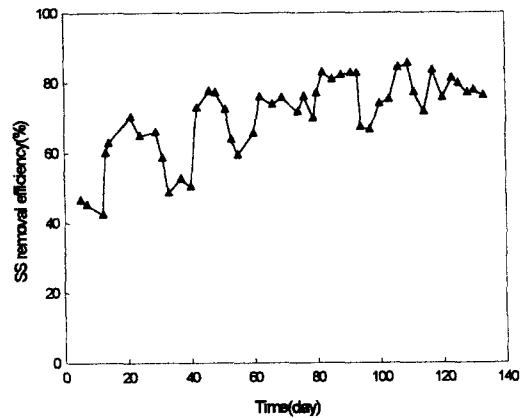


Fig. 14. SS removal efficiency on operation time.

유입수의 SS는 38~40 mg/L, 50% 유입시 75~140 mg/L, 75% 100~185 mg/L, 100% 유입시 148~345 mg/L로 나타났었다. 폐수 중에 포함된 합성 폐수의 SS는 적기 때문에 유입수의 SS는 원 폐수 비율 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다.

혐기성 슬러지 반응기 유출수의 SS는 25% 유입시 108~230 mg/L, 50% 유입시 82~464 mg/L가 유출되었으며, 75% 유입시 130~214 mg/L, 100% 유입시 89~250 mg/L가 유출되었다. 초기의 혐기성 슬러지 반응기 유출수에서 SS가 유입수보다 높은 것은 혐기성 슬러지 반응기의 슬러지 교반을 위해 순환펌프를 운전 방법을 바꾸어 주었기 때문에 슬러지가 유출된 것으로 사료되었다. 40일 이후 magnetic 펌프를 사용하여 4시간 당 15분 씩 순환시킨 이후 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 SS가 적게 배출되었다.

호기성 고정생물막 반응기 유출수는 원 폐수를 100% 유입시킨 직후 외는 거의 비슷한 농도로 유출

되었으며, 원 폐수 100% 유입시 정상상태에서 유출수 SS는 35.2 mg/L로 나타났다. 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 SS가 일정한 것은 혐기성 슬러지 반응기 뒤에 침전조를 두었고, 호기성 고정생물막 반응기 뒤에 소규모의 침전조를 두었기 때문이라고 사료되었다.

Fig. 14에 전체 반응기 시스템을 통한 SS 제거율을 나타내었다. 운전 초기에는 제거율이 40% 정도인데 이것은 초기에 생물막이 완전히 형성되지 않았기 때문이며, 농도 변화시마다 제거율이 감소되었다가 회복되는 경향을 나타내었다. 원 폐수 100% 유입시 정상상태에서 76.2%의 제거율을 나타내었다.

4. Gas 생산

혐기성 슬러지 반응기에서 생산되는 gas 양을 Fig. 15.(a)에 나타내었다.

운전 50일까지 생산되는 gas 량은 2.1~3.1 L/d로 나타났으며, 69일째 4.0 L/d까지 증가하였다 급격하

게 감소하여 1.3 L/d까지 감소하였다 대략 2 L/d로 회복되었다.

Fig. 15(b)에 생산된 gas의 air, CH₄ 및 CO₂의 성분을 나타내었다. air는 대부분 60%이었으며, CH₄는 T 기업폐수가 50% 유입시 74%까지 CH₄ 발생비율이 증가하다 감소하였으며, 이 후 30%의 비율을 나타내었다. CO₂는 운전 63일까지 변동폭이 컸으며, 그 이후에는 평균 4~8%가 생산되었다.

혐기성 슬러지 반응기에서 제거되는 TCOD kg당 발생하는 CH₄의 부피(m³)를 Fig. 15(c)에 나타내었다. 운전 40일까지 발생된 CH₄는 0.04~0.05 m³ CH₄/kg TCOD이었으며, 40일 이후 발생량이 증가하여 0.06~0.07 m³ CH₄/kg TCOD이 발생하였다.

Fig. 15의 결과로 보아 정상적인 혐기성 반응이 40일 이후에 진행된다는 것을 알 수 있었으며, 60일 이후에 gas 발생량이 감소하는 경향으로 보아 염색폐수가 CH₄형성에 영향을 미치는 것으로 사료되었다.

이는 혐기조 보온을 위해 향온수조의 물을 34℃까지 승온할 수 있는 가열기를 사용하여 가열하였으나, 제1 혐기성 고정생물막 반응기의 온도는 17~24℃, 제2 혐기성 고정생물막 반응기는 23~30℃를 나타내어 높은 혐기성 반응기의 적정온도인 35℃¹⁹⁾에 못 미쳐 메탄형성 뿐아니라 혐기성 반응기의 성능에도 영향을 미친 것으로 사료되었다.

IV. 결 론

HRT 24시간에서 염색폐수가 100% 유입될 때 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 SCOD는 815 mg/L, 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 SCOD는 325 mg/L로 나타났으며, 혐기성 슬러지 반응기의 SCOD 제거율은 39.2%, 전체 제거율은 75.8% 및 호기성 고정생물막 반응기 자체의 제거율은 36.6%로 나타나 혐기성 슬러지 반응기와 호기성 고정생물막 반응기의 SCOD 제거율은 비슷한 것으로 나타났다.

색도의 경우 HRT 24시간에서 염색폐수가 100% 유입될 때 정상상태에서 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 용존성 색도는 1.006도, 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 용존성 색도는 550도로 나타났으며 혐기성 슬러지 반응기의 용존성 색도 제거율은 43.1%, 전체 제거율은 70.2% 및 호기성 고정생물막 반응기 자체의 제거율은 24.8%로 나타나 혐기성 슬러지 반응기의 용존성 색도 제거율이 호기성 고정생물막 반응기보다 약 1.7배 높은 것으로 나타나 혐기

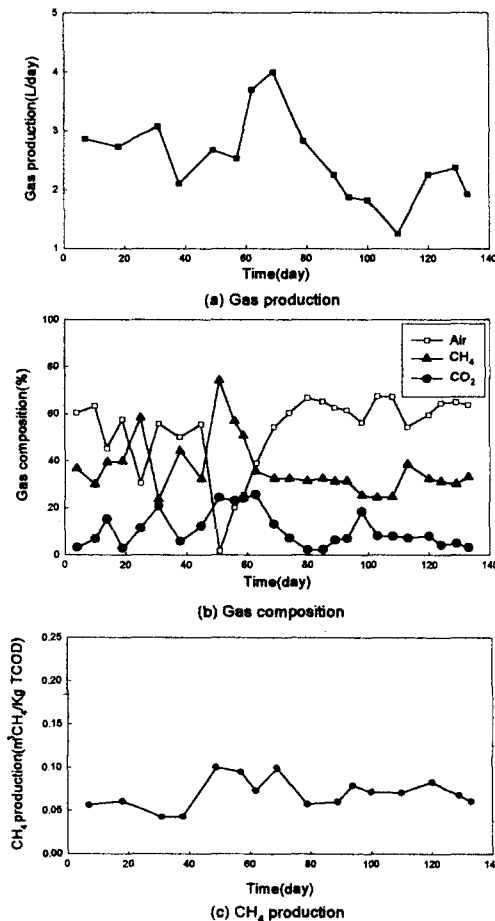


Fig. 15. Produced gas quantity and composition.

성 반응기는 색도제거와 COD 제거에 중요한 역할을 하며, 호기성 고정생물막 반응기의 경우, 혐기성 반응기에서 미처리된 COD와 색도를 처리하는 것으로 사료되었으며, HRT 24시간에서도 최종 유출수의 SS 농도가 35~40 mg/L로 나타나 소규모의 침전지만 필요한 것으로 사료되었다.

혐기성 반응기에서 생산되는 메탄 gas량은 0.06~0.07 m³ CH₄/kg TCOD이 발생하였다. 일반적인 혐기성 반응기의 메탄생산량보다 적은 수치를 나타내었는데, 이는 낮은 혐기조 온도와 염색폐수 특성이 원인인 것으로 사료되었다.

결론적으로 염색폐수를 처리하기 위해서는 혐기-호기 생물막 공정을 이용하는 것은 COD와 색도 제거 면에서 우수한 성능을 보이지만 생물학적 처리만으로는 배출수 허용기준을 초과하기 때문에 화학적 공정인 응집, 침전공정이나 UV, 오존과 같은 공정을 전처리 공정이나 후처리 공정으로 채택하여야 할 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 산업자원부의 산업기반 기술개발사업의 사업비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 장원석, 윤태일, 박대원 : 제올라이트를 매질로 사용한 BAF공법에 의한 염색폐수 처리, 대한환경공학회지, **20**(5), 723-734, 1998.
- 2) Churchley, J. H. : Removal of Dyewaste Color from Sewage Effluent-the Use of a Full Scale Ozone Plant, *Wat. Sci. Tech.*, **30**(3), 275-284, 1994.
- 3) Brown, D. and Labourer, P. : The Degradation of Dyestuffs. Part III. Investigations of Their Ultimate Degradability, *Chemosphere*, **16**, 1539-1553, 1983.
- 4) 이종현, 이현준, 김영규, 박태주 : Fenton산화와 활성슬러지를 연계한 공정에서 전처리 Fenton 산화가 안료폐수의 유기물과 색도제거에 미치는 영향, 대한환경공학회지, **21**(8), 1547-1554, 1999.
- 5) 양용운 : 염색폐수의 색도제거기술현황 및 대책방안, 첨단환경기술, 11월호, 2-11, 1996.
- 6) Li, Q., and Wu, J., Anaerobic-Aerobic Biological Treatment of Textile Wastewater by Fluidized Bed Reactors, 4th Asia-Pacific Biochemical Engineering Conference, 1125-1130, 1998.
- 7) Bishop, P. L., and Fitzgerald, S. W. : Two Stage Anaerobic Treatment of Sulfonated Azo Dyes, *J. Environ. Sci. Health*, **A30**(6), 1251-1276, 1995.
- 8) 이성호 : 이단계 혐기성-호기성 반응기를 이용한 Reactive Black 5의 생분해, 부산대학교 석사학위논문, 96-102, 1999.
- 9) An H., Qian, Y. and Gu, X., and Tang, W. Z. : Biological Treatment of Dye Wastewater using an Anaerobic-Oxic system, *Chemosphere*, **33**(12), 2533-2542, 1996.
- 10) Li, X., and Gao, P. : Isolation and Partial Characterization of Cellulose-Degrading Strain of *Streptomyces sp. LX* from Soil", *Lett. Appl. Microbiol.*, **22**, 209-213, 1996.
- 11) 첨단환경기술 편집부 : 생물막법처리 고효율화 및 개발동향, 첨단환경기술, 5월호, 9-17, 1998.
- 12) Harmer, C., and Bishop, P. : Transformation of Azo Dye AO-7 by Wastewater Biofilms, *Wat. Sci. Tech.*, **36**(3/4), 627-636, 1992.
- 13) Park, Y. S., Lee, S. H., Cho, M. C., and Ahn, K. H. : Organic Wastewater Treatment using Ceramic Support Carrier, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**(2), 3985-3988, 2000.
- 14) APHA, AWWA, WPCF., Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed, 1992.
- 15) Field, J. A., Stams, A. J. M., Kato, M., and Scbraa, G. : Enhanced Biodegradation of Aromatic Pollutants in Co-cultures of Anaerobic and Aerobic Bacterial Consortia, *Antonie van Leeuwenhoek*, **67**, 47-77, 1995.
- 16) O, Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D. I., Wilcox, S. : Azo-Dye Degradation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**, 249-254, 2000.
- 17) Huren, A., Yi, G. and Xiasheng, G. : A Way for Water Pollution Control in Dye Manufacturing Industry, Proceedings of Purdue Industrial Waste conference, 49th, 771-775, 1994.
- 18) An H., Qian, Y and Gu, X, and Tang, W. Z. : Biological Treatment of Dye Wastewater using an Anaerobic-Oxic System, *Chemosphere*, **33**(12), 2533-2542, 1996.
- 19) Levin, M. A. and Gealt, M. A. : Biotreatment of Industrial and Hazardous Waste, McGraw-Hill, 100-112, 1993.