

Ethylene Glycol과 Terephthalic Acid 분해균주를 이용한 감량가공폐수처리

서승교

* 대구산업정보대학 환경관리시스템과

Treatment of Polyester Weight Loss Wastewater Using Strains Degrading Ethylene Glycol and Terephthalic Acid

Seung Kyo Suh

Dept. of Environment Engineering, Daegu Polytechnic College, Daegu 706-711, Korea

(Received 10 August 2001 ; Accepted 10 September 2001)

ABSTRACT

Terephthalic acid and ethylene glycol resulting from the weight-reduction process of polyester make trouble in the operation of activated sludge process. Also, polyester weight loss wastewater shows high pH, high organic strength and wide variation of organic loading. Therefore, this study was conducted in order to improve treatment efficiency by activated sludge process with *Pseudomonas* sp degrading components of polyester weight loss wastewater.

The COD_{Mn} and BOD₅ of the wastewater were 560~800 mg/ℓ and 800~3,000 mg/ℓ, respectively. pH was 11.8~12.3. COD removal efficiency by activated sludge-coagulation process with *Pseudomonas* sp was 94.1~95.8% for 35 hr of hydraulic retention time. Total organic carbon removal efficiency was 97.1%. Ethylene glycol and terephthalic acid in the wastewater were completely degraded during 32 hr of hydraulic retention time.

Keywords : *Pseudomonas* sp., Ethylene glycol, Terephthalic acid, Degradation

I. 서 론

염색가공공장 폐수는 색도, pH, 알칼리도, 유기물의 농도가 높고 고온이며 염료에 따라 독성을 함유하고 있기 때문에 고부하, 다변성, 악성폐수로 알려져 있으며 공정에 따라 Polyester 감량폐수, Polyvinyl alcohol(PVA) 호발폐수로 구분할 수 있다. Polyester 감량폐수는 polyester섬유를 NaOH 용액에 용해시켜 섬유표면을 soft화하여 polyester 섬유를 silk와 같은 촉감으로 가공하는 감량공정에서 tere-phthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)이 중량비로 7:3의 비율로 용해되어 폐수로 배출되며, 이들 물질은 난분해성 물질로 알려져 있다.^{1,2)} 또한 호발공정중에는 PVA를 다량 함

유하고 있어 생물학적 공정에 의한 처리시 거의 제거되지 않고 유출수에 함유되어 자연환경에 배출되므로 공공수역의 수질에 상당한 영향을 미치고 있다.

그러므로 생물학적 방법에 따라 호발폐수를 처리하기 위하여 PVA분해세균에 대하여서는 국내외에 많은 연구³⁻⁹⁾가 되어 있으나, 감량폐수중의 TPA 및 EG의 분해에 관한 연구는 김 등¹⁰⁾이 Terephthalic acid 분해세균의 분리 및 특성에 대하여 연구하였고, 원 등¹¹⁾은 산소를 이용한 습식산화법으로 각 물질의 분해율과 생성물분포특성을 비교하였다. 한편 김 등^{12,13)}은 미생물 배양에 의한 EG와 TPA함유 용액의 COD감소 및 이들의 고정화에 관하여 보고하였다.

최근에는 염색폐수를 처리하기 위한 여러 가지 생물학적 방법등이 개발되고 있으나¹⁴⁻²⁰⁾, 기존의 활성슬러지법을 이용하여 염색폐수의 처리효율을 증가시키고 처리비용을 절감하기 위한 연구는 적은 실정이다.

¹Corresponding author : Dept. of Environmental Engineering, Daegu Polytechnic College, Daegu, 706-711, Korea.
Tel : 053-749-7202, Fax : 053-749-7202
E-mail : suhsk@mail.tpic.ac.kr

그러므로 본 연구에서는 기존의 활성슬러지법을 이용하여 Polyester 감량폐수의 처리효율을 증가시키기 위한 일환으로, EG 및 TPA 분해 세균을 이용하여 염색공장 폐수 중의 감량폐수의 처리 방법을 모색하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 균주 및 배양

활성슬러지법으로 Polyester감량폐수를 처리하기 위하여 사용한 EG 및 TPA 분해 균주는 김³⁾ 등이 분리한 *Pseudomonas sp.*이며, 배지의 조성은 김³⁾ 등이 사용한 배지조성과 같다. 균주는 30℃에서 120 rpm으로 진탕 배양하였고, 균체량은 분광광도계(Spectronic 20)을 사용하여 660 nm에서 흡광도를 측정하였다.

2. 처리흐름도

일반적으로 염색폐수는 스크린-침전-화학적 응집침전-활성슬러지공정으로 구성된 물리·화학적 전처리 및 생물학적 후처리 공정으로 처리되고 있으나, 처리수의 수질이 배출허용기준을 초과하는 경우가 많기 때문에 처리공정의 개선이 요구되고 있다.

본 연구에서는 섬유공장 폐수중의 감량폐수의 처

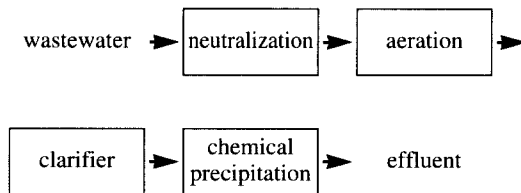


Fig. 1. Schematic Flow Diagram of the Activated Sludge Treatment for polyester weight loss wastewater.

리공정을 Fig.1과 같이 구성하였다.

3. EG 및 TPA 함량측정

Ethylene glycol의 함량은 Gas chromatography (Shimazu GC-14A)를 사용하여 Table 1과 같은 조건에서 측정하였고, Terephthalic acid의 함량은 HPLC를 사용하여 김³⁾ 등의 방법에 따라 측정하였다.

4. 기타 성분분석

감량가공 폐수의 생물학적 처리장치인 Pilot Test에서의 오염물질 측정분석은 수질오염공정시험법²⁾에 따라 실시하였다.

5. 염색폐수처리 실험장치

반응기의 유효용량은 13.8 ℓ이며, 아크릴수지로 제작하였고, 반응조의 형태는 Fig. 2에 나타내었다. 반응조의 온도는 30±2℃, 용존산소는 1.0~2.0 mg/ℓ를 유지하였다. 또한 유입수의 영양염류 Balance를 유지하기 위하여 요소와 인산을 이용하여 COD : N : P를 100 : 5 : 1로 주입하였고, 황산을 이용하여 원수의 pH를 5.5~6.0으로 조정하였으며, 수리학적 체류시간을 35시간으로 유지하였다.

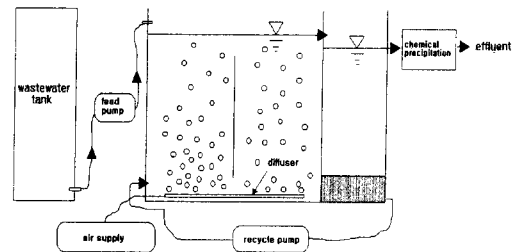


Fig. 2. Flow diagram of the continuous activated sludge process for the treatment of polyester weight loss wastewater.

Table 1. The conditions of gas chromatography for analysis of ethylene glycol

Items	Conditions
Column	2m × 1/8inch OD, stainless tube HayeSep R(80/100 mesh)
Detector	FID
Oven Temp.	220℃
Injection Temp.	250℃
Detector Temp.	280℃
Air Flow rate(ml/min)	400
Hydrogen Flow rate(ml/min)	33
Carrier gas(Helium) Flow rate(ml/min)	39

III. 결과 및 고찰

1. 감량폐수분해세균의 혼합배양에 의한 폐수처리 효과

감량폐수분해세균의 혼합배양에 의한 폐수처리 효과 실험을 하였다. 실험에 사용한 polyester감량 폐수의 pH는 11.8~12.3이었고, COD_{Mn}은 560~800 mg/l이었다. 폐수의 pH와 영양조성비를 조절하고 EG분해균 및 TPA분해균을 첨가하여 Table 2의 조건에서 활성슬러지법으로 처리한 결과는 Table 3과 같다. 처리수의 COD는 25~40 mg/l, TOC는 21~34 mg/l, BOD는 1.0~5 mg/l로서 폐수내의 유기물은 대부분 제거되었고, 난분해성물질인 EG 및 TPA까지 분해되어 검출되지 않았다.

2. SVI(Sludge Volume Index)변화

포기조 슬러지의 침강성의 지표로 사용되는 SVI는 Fig. 3에서 보는바와 같이 운전 기간중에 20 미만으로 유지되어 슬러지의 침강성이 양호함을 알 수 있었다. 따라서 본 공정을 염색폐수처리공정에 적용할 경우 슬러지 별킹문제는 발생하지 않을 것으로 예측된다.

3. COD 변화

운전기간 중 COD의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 유입수의 COD는 808~560 mg/l였으며, 포기조의 COD는 운전 19일까지는 운전조건이 변경됨에 따라 변동이 있었지만 운전 20일 이후부터는

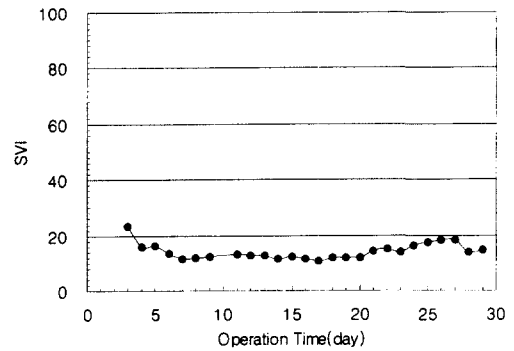


Fig. 3. Variation of Sludge Volume Index as a function of operation time.

106~133 mg/l로 안정된 값을 보였으며, 침전조 TCOD 또한 107~147 mg/l의 범위로 유지되었

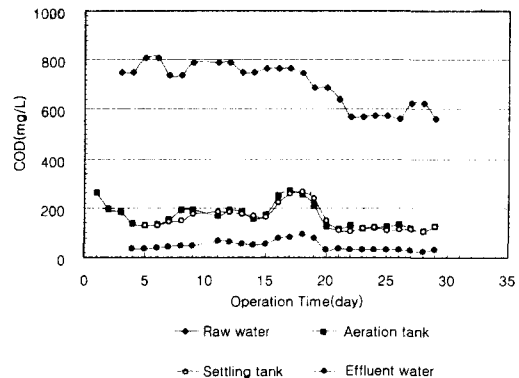


Fig. 4. Variation of COD concentration as a function of operation time.

Table 2. Operation condition of activated sludge process for the treatment of polyester weight loss wastewater

Item	Condition
HRT	33 ± 2 hr
MLSS	3,000~3,500 mg/l
DO	1.0~2.0 mg/l
Temp.	30 ± 2°C
F/M	0.11~0.25 kg · COD/kg · MLSS · day

Table 3. Effect of treatment by activated sludge process supplemented with *Pseudomonas* sp. for the treatment of polyester weight loss wastewater

Item	Raw water	Treatment water
COD _{Mn}	560~800 mg/l	25~40 mg/l
BOD ₅	850~3,100 mg/l	1.0~5 mg/l
TOC	910~1,100 mg/l	21~34 mg/l
Ethylene Glycol	150~250 mg/l	ND
Terephthalic acid	500~900 mg/l	ND
pH	11.8~12.3	7.5~8.2

다.

한편 운전 25일부터 슬러지 반송을 실시하여 포기조 체류시간이 35시간에서 32시간으로 감소하였지만 처리수의 수질은 큰 변화 없이 안정적이었다.

침전조 상징액에 황산알루미늄 1,500 mg/l 을 첨가하여 화학처리한 결과 처리수의 COD는 운전 18일일 때 최고 91.9 mg/l 를 보였으나, 운전 20일 이후에는 33.3 mg/l 미만으로 낮아졌고, 슬러지 반송을 실시한 이후에는 슬러지가 더욱 활성화되어 방류수의 COD가 24.6 mg/l 까지 감소되었다. 본 공정에 의한 총 COD 제거효율은 94.1~95.8%로 평균 94.94%의 제거율을 나타내었다.

4. COD 용적부하에 따른 COD 변화

COD 용적부하에 따른 COD의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. COD 용적부하를 0.38 kg · COD/m³ · day~0.54 kg · COD/m³ · day로 증가시킴에 따라 포기조와 침전조의 COD가 점점 증가하였다. 그러나 화학처리수의 COD농도는 30~50 mg/l 로서 부하변동에 따라 변화가 크지 않음을 알 수 있었다.

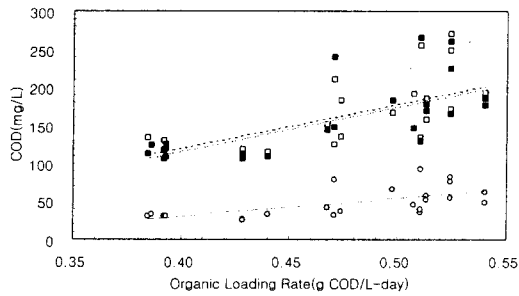


Fig. 5. Variation of COD concentration according to volumetric loading ratio.

5. COD 슬러지부하에 따른 COD 변화

COD 슬러지부하에 따른 COD변화를 Fig. 6에 나타내었다. COD슬러지부하를 0.11 kg · COD/kg · MLSS · day로 부터 0.15 kg · COD/kg · MLSS · day로 변화시킴에 따라 포기조와 침전조의 COD는 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 그러나 화학처리수의 경우 COD가 30~40 mg/l 정도로서 슬러지부하 변동이 있더라도 방류수의 수질은 안정적으로 유지되고 있음을 알 수 있다.

6. TOC(Total Organic Carbon)제거효과

Pilot장치의 각 공정별 TOC 농도를 Table 4에 나타내었다. 원수의 TOC 농도는 912~1,080 mg/l 였고, 포기조에서 146~189 mg/l , 방류수에서 21.4~34.1 mg/l 를 나타내어 포기조에서의 제거율은 평균 84.5%, 방류수에서의 제거율은 평균 97.1% 나타내어 대부분의 유기물질이 본 공정을 통해 제거되는 것으로 나타났다.

IV. 결 론

폴리에스테르 감량가공 공정에서 발생하는 Ethylene Glycol과 Terephthalic Acid는 활성슬

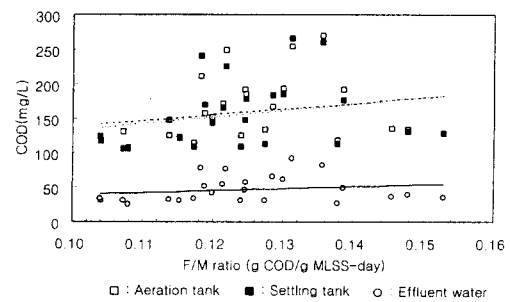


Fig. 6. Variation of COD concentration according to F/M ratio.

Table 4. Variation of TOC concentration by activated sludge process supplemented with *Pseudomonas* sp. for the treatment of polyester weight loss wastewater

day	Raw Water(mg/l)	aeration tank(mg/l)	Treatment Water(mg/l)
1	1,080	189	34.1
2	954	146	28.3
3	942	150	31.7
4	1,062	175	27.9
5	912	161	21.4

리지공법으로 처리할 때 난분해성물질로 알려져 있다. 또한 이 공정에 의한 폐수는 pH가 높고, 유기물 부하변동이 심한 특징을 가지고 있다. 그러므로 본 연구에서는 감량가공폐수 성분의 분해 균주인 *Pseudomonas* sp.을 이용하여 활성슬러지법에 의한 처리효율을 증가시키기 위한 실험을 수행하였다.

실험에 사용한 폐수의 COD_{Mn}는 560~800 mg/ℓ, BOD₅는 800~3,000 mg/ℓ 이었으며, pH는 11.8~12.3 정도였다. 이 폐수를 *Pseudomonas* sp. 세균을 이용하여 수리학적 체류시간을 35시간으로 하여 활성슬러지법-응집공정으로 처리한 결과 COD 제거율은 94.1~95.8%, TOC 제거율은 97.1%이었다. 폐수중의 Ethylene Glycol과 Terephthalic Acid는 체류시간 32시간 일 때 완전히 분해되었다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 대구산업정보대학 교비 연구비에 의하여 지원된 연구결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Park, W. S. and S. W. Yang : Treatment of Aqueous Ethylene Glycol Solution by Wet Oxidation(I)-Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*. 17(3), 287-295, 2000.
2. Park, W. S. and S. W. Yang : Treatment of Aqueous Ethylene Glycol Solution by Wet Oxidation(II)-Wet Peroxide Oxidation and Catalytic Wet Peroxide Oxidation, *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*. 17(3), 296-304, 2000.
3. Sakazawa, C., M. Shima, Y. Taniguchi, and N. Kato. : Symbiotic utilization of polyvinyl alcohol by mixed cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 41, 261-267, 1981.
4. Shima, M., S. Onishi, N. Kato, and C. Sakazawa. : Pyrroloquinoline quinone dependent cytochrome reduction in polyvinyl alcohol degrading *Pseudomonas* sp. strain VM15C. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 275-278, 1989.
5. Suzuki, T., Y. Ichihara, M. Yamada, and K. Tonomura. : Some characteristics of *Pseudomonas* o-3 which utilize polyvinyl alcohol. *Agr. Biol. Chem.* 37(4), 747-756, 1973.
6. Nishikawa, H. and Y. Fujita. : Polyvinyl alcohol degradation techniques using microorganisms. *Chem. Econ. Eng. Rev.* 7(4), 33-41, 1975.
7. Jeong, S. Y. L. Jo, M. W. Cho, and J. M. Kim. : Isolation and characteristics of polyvinyl alcohol degrading bacteria. *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 20, 96-101, 1992.
8. Jo, Y. L. : Characteristics of the symbionts *Pseudomonas* sp. J2W strain and *Xanthomonas* sp. J2Y strain which utilize polyvinyl alcohol. *J. Kor. Agric. Chem. Soc.* 35, 30-35, 1992.
9. Kim, J. M., M. H. Cho., Y. L. Jo, and S. Y. Jeong. : Growth characteristics and optimal culture conditions of PVA-degrading strains. *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* 6, 363-368, 1991.
10. 김재화, 이창호, 우철주, 주길재, 서승교, 박희동 : Terephthalic acid 분해세균의 분리 및 특성, *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 27(2), 118-123, 1999.
11. Won, Y. S., W. S. Park, and K. S. Jun. : Wet Oxidation of Aqueous Solutions Ethylene Glycols, *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*. 17(8), 914-920, 2000.
12. Kim, J. M., J. H. Kim, and M. H. Cho : Growth characteristics and optimal culture conditions of bacterial strains degrading ethylene glycol and terephthalic acid in polyester weight wastewater. *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* 8, 156-163, 1993.
13. Kim, J. M. and M. H. Cho : Development of a new immobilized microbial process for treating polyester weight loss wastewater. *J. Kor. Soc. Environ. Eng.* 15, 743-753, 1993.
14. 박영규, 이철희, 양용운 : 응집-활성오니공정에 의한 폴리에스테르 감량폐수가 주인 염 색폐수처리, *Environmental Research*, 8(2), pp. 19-34, 1988.
15. 방두연 : 호기성 생물막의 탈질기능을 이용한 PVA의 제거, *대한환경공학회지*, 20(3), 351-360, 1998.
16. 박종웅, 강준구 : 혐기-호기성여상법에 의한 염 색폐수처리, *대한환경공학회지*, 17(12), 1299-1310, 1995.
17. 이상화, 이성희, 이영철 : 한외여과를 이용한 인공 섬유폐수로부터의 PVA 회수에 관한 연구 대한환

- 경공학회지, 18(11), 1349-1360, 1996.
18. 장원석, 윤태일, 박대원 : 제올라이트를 매질로 사용한 BAF공법에 의한 염색폐수처리, 대한환경공학회지, 20(5), 723-734, 1998.
 19. 박영규, 윤태한, 박영서, 양용운, 이재호 : 폴리우레탄유동상생물막공정에 의한 염색중 합폐수처리, 대한환경공학회지, 18(3), 327-332, 1996.
 20. 박영규, 이철희, 윤태한, 장일현 : 부유메디아생물막공정에 의한 염색공단 종합폐수처리(응집공정으로 처리한 유출수의 생물학적처리), 대한환경공학회지, 16(3), 43-50, 1994.
 21. 환경처 고시 제 91-85호, 수질오염공정시험법, 1991.