

혐기-호기 공정을 이용한 염료폐수의 생물학적 처리

박 영 식 · 문 정 현* · 안 갑 환**

대구대학교 보건과학부 · 서봉리사이클링(주) · 부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부
(2002년 4월 8일 접수; 2002년 6월 19일 채택)

Biological Treatment of Dye Wastewater Using an Anaerobic-Aerobic System

Young-Seek Park, Jung-Hyun Moon* and Kab-Hwan Ahn**

Division of Health Science, Daegu University, Daegu 705-714, Korea

*Seobong Recycling Co., Ltd. Pusan 604-051, Korea

**School of Ind. Hygiene & Environ. System. Eng., Catholic Univ. of Pusan, Busan 609-757, Korea

(Manuscript received 8 April, 2002; accepted 19 June, 2002)

Anaerobic/aerobic reactor system was used to treat a synthetic wastewater with glucose as carbon sources(0.38~2.29 kg COD/m³.day) and Acid Red 14(1.05~24.00 g Acid Red 14/m³.day, color degree of 570~1710). COD removal efficiency by the anaerobic stage in operation period were above 90 % organic loading rate of 0.38~2.29 kg COD/m³.day(except, adaptation period) and the removal efficiency of the whole system were above 96 %. The decolorization of the Acid Red 14 was through the alteration of the dye structure(or cleavage of the Azo bond) during the anaerobic treatment. In the A/A system, the anaerobic stage played an essential role in removing both color and COD. In addition it also improves biodegradability of dye for further aerobic treatment. After operation, average MLSS concentration of anaerobic sludge reactor, anaerobic fixed-bed reactor and aerobic fixed-bed reactor were 17100mg/L, 20000mg/L, and 10000mg/L, respectively.

Key words : Anaerobic/Aerobic system, Acid Red 14, decolorization, COD removal, dye wastewater

1. 서 론

안료는 벤젠고리 가지에 결합하는 물질에 따라 종류가 달라지는데, 국내 대부분의 안료 생산업체에서는 Azo, AP, KN, Crude 계열의 안료를 생산하고 있다. 이중 벤젠고리와 질소이중결합(-N=N-)으로 이루어져 있는 Azo계열 안료 생산공장에서 발생하는 폐수의 유기물 부하율이 약 50 %로 대부분을 차지하고 있으며, 해마다 사용되는 안료의 약 12 %가 제조와 processing 운전도중 폐액으로 유실되며, 이 유실량의 약 20 %가 폐수처리공정에 폐수로 방출된다.^{1,2)} Azo 안료를 비롯한 각종 염색폐수를 처리하기 위해 운전비가 많이 소요되는 물리·화학적 방법에 비해 비용이 적게 소요되는 생물학적 처리에

관한 연구가 많이 이루어지고 있다.³⁾

Azo 안료의 생물학적 처리는 1980년 대에 호기성 처리에 관한 연구를 위주로 진행되었는데, 많은 종류의 Azo 안료가 호기성상태에서는 잘 분해되지 않는 것으로 나타났으며, 4)호기성 활성슬러지 공정으로 염색폐수를 처리할 경우 dye가 미생물에 독성을 나타내고, 슬러지 팽화, 슬러지 부상 및 pin point flocc 문제가 발생하며, 처리율이 낮아 물리·화학적 공정을 전처리나 후처리 공정으로 추가하여 처리하고 있다.⁵⁻⁷⁾ 그 이후 혐기성 반응기를 이용한 Azo 안료를 비롯한 염색폐수 처리에 대한 연구가 진행되었다.⁸⁾

최근에는 호기성 고정에 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 않고 호기성 공정에서 분해되므로 호기성 공정을 추가한 2단계 혐

Corresponding Author : Kab-Hwan Ahn, School of Ind. Hygiene & Environ. System. Eng., Catholic Univ. of Pusan, Busan 609-757, Korea
Phone : +82-51-510-0623
E-mail : khahnn@empal.com

기-호기공정을 이용하여 생물학적으로 분해하는 연구가 진행되고 있다.⁹⁾

따라서 본 연구의 목적은 Acid Red 14와 같은 Azo dye폐수를 처리하기 위한 혐기-호기 공정의 기초연구로써 혐기성 슬러지 반응기-혐기성 고정생물막 반응기-호기성 고정생물막 반응기를 사용하여 Azo dye의 처리가능성에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같이 혐기성 슬러지 반응기, 혐기성 고정생물막 반응기 및 호기성 고정생물막 반응기로 구성되어 있으며, 각 반응기의 부피는 각각 3.9 L, 7.2 L 및 5.6 L로 총 반응기 부피는 16.7 L이다.

혐기성 슬러지 반응기는 슬러지 교반을 위해 순환펌프를 사용하여 15분 순환시키고 15분 정지시키는 방법으로 슬러지를 순환시켰다. 혐기성 고정생물막 반응기는 상향류 식이며, 두 구획으로 나누어져 있으며, 실린더 형태의 크기가 1/2 inch인 세라믹 담체를 5313 g 충전하였고, 호기성 고정생물막 반응기

는 상향류 식이며, 세 구획으로 나누었으며, 세라믹 담체를 4224 g 충전하였다.

유입수는 혐기성 슬러지 반응기의 하부에서 공급되었으며, 혐기성 반응기와 호기성 반응기 사이에 2 L의 침전조를 두어 혐기성 반응기에서 유출된 혐기성 슬러지가 호기성 반응기에 유입되지 않게 하였다. 혐기조는 보온수조를 두어 자동온도조절기가 장착된 히터에 의해 34±1 °C로 보온시켰다. 호기조는 상온에서 운전하였다.

2.2. 합성폐수

합성폐수의 조성은 Table 1과 같으며, 기질로 glucose를 주성분으로 하였다. pH가 7.0이 되도록 2824 mg/L NaHCO₃를 공급하여 완충능력을 유지하였다. 사용염료인 Acid Red 14는 Aldrich chemical Co.로 부터 구입하였다.

2.3. 반응기 운전조건과 Start-up

운전조건을 Table 2에 나타내었으며, 반응기의 유기물 부하율은 0.38~2.29 kg COD/m³.day, Acid Red 14 부하율은 1.05~24.00 g Acid Red 14/m³.day였다. 반응기 체류시간은 83.3~15시간이었으며, 유기물 제거율과 색도제거율을 관찰하면서 Acid Red 14 농도와 체류시간을 변화시켰다.

Table 1. Compositions of synthetic wastewater (Unit : mg/L)

Item	Concentration
Glucose	1450.0
NH ₄ Cl	116.3
KH ₂ PO ₄	27.7
FeCl ₂ ·4H ₂ O	2.7
MgSO ₄ ·7H ₂ O	88.2
CaCl ₂ ·2H ₂ O	336.4
COCl ₂ ·6H ₂ O	5.9
NaHCO ₃	2844.0
Acid Red 14	5, 10, 15.0

Table 2. Operating conditions for reactor

HRT	Acid Red 14 concentration (mg/L)	Acid Red 14 loading rate (g Acid Red 14/m ³ .day)	Organic loading rate (kg COD/m ³ .day)	Influent ADMI color No.(unit)
83.3	0	0	0.38	0
83.3	5	1.05	0.38	570
55	10	4.49	0.60	910
30	15	12.00	1.10	1710
15	15	24.00	2.29	1710

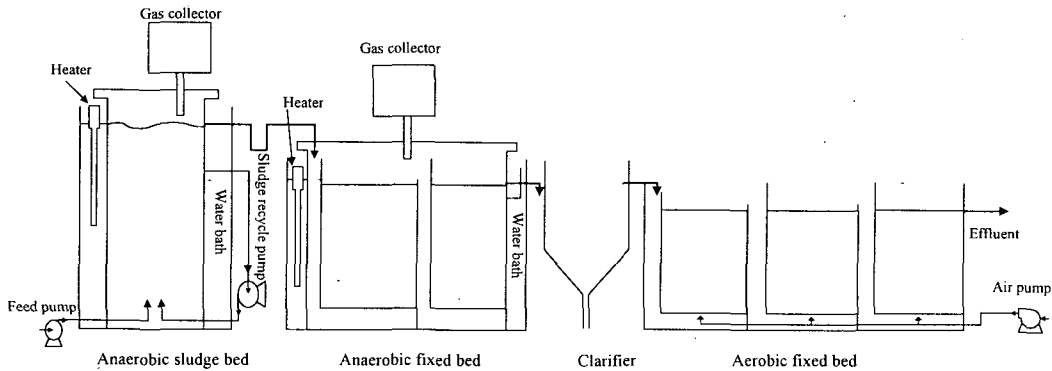


Fig. 1. Schematic diagram of anaerobic-aerobic process.

Table 3. Analytical methods and instruments

Items	Methods and Instruments
pH	pH meter(Model 810, ORION)
DO	DO meter(Model 420A, ORION)
COD _{Cr}	K ₂ Cr ₂ O ₇ closed reflux methods
SS/VSS	Gelman type-A glass fiber filter paper/vacuum pump
Gas composition	Gas chromatography/TCD dector (680D Young-In, Korea)

협기성 슬러지 반응기와 협기성 고정생물막 반응기는 부산광역시 소재 S하수처리장의 소화슬러지를 채취하여 눈금크기가 250 μ m인 체로 체질하여 반응기에 식중하였으며, 투입 슬러지의 MLSS는 10890 mg/L, MLVSS는 4580 mg/L이며, VSS/SS비는 0.42였다.

호기성 고정생물막 반응기는 MLSS 3125 mg/L, VSS 2340 mg/L, VSS/SS비가 0.75인 S하수처리장의 반응슬러지를 사용하여 식중하였다.

미생물 식중 2일후 2주간 Acid Red 14를 투입하지 않고 COD 농도가 약 1450 mg/L인 합성폐수를 체류시간 83.3시간으로 운전하였으며, 2주 후 호기조 COD 농도가 감소하는 시점에서 Acid Red 14를 주입하였다. COD 제거율과 색도 제거율이 일정할 때를 정상상태로 간주하였다.

2.4. 분석 및 측정방법

시료분석 및 사용기기는 Table 3과 같다. 시료분석은 Standard methods10)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.

협기성 슬러지 반응기의 농도는 반응기 위치에 따라 미생물 농도를 측정하여 평균하였다. 고정생물막 반응기의 미생물 농도는 전체 담체를 채취하여 초음파 세척기에서 60분 동안 초음파 세척하여 미생물을 담체로부터 분리하고 분리된 미생물을 여과지로 여과하여 105 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 건조시키고 550 $^{\circ}$ C에서 15분간 태운 후 무게를 측정하고 담체를 건조시켜 담체 단위 g당 미생물 양을 계산하였다. 이를 총건 담체 총량당 미생물로 환산하고 반응기 부피로 나누어 MLSS와 MLVSS로 환산하였으며, 부유미생물량을 구하여 환산하였다.

협기성 반응기(슬러지, 고정생물막)의 gas[CH₄, CO₂, Air(N₂ + O₂)] 조성 분석은 TCD(Thermal Con-

Table 4. Operation conditions and COD treatment efficiency of the reactor system

HRT	OLR (kg COD/m ³ d)	Influent Conc.	Effluent (An-sludge)		Effluent (An-sludge)		Effluent (An-sludge)	
			Conc.	Removal eff.(%)	Conc.	Removal eff.(%)	Conc.	Removal eff.(%)
83.3	0.39	1340	250	81.3	193.6	85.5	25.6	98.1
83.3	0.38	1328	124	90.7	61.4	95.4	8.0	99.4
55.0	0.60	1382	290	79.0	68.8	95.0	22.0	98.4
30.0	1.10	1376	283	79.4	110.0	92	27.5	98.0
15.0	2.29	1432	267	81.3	120.8	91.6	44.8	96.8

ductivity Dectector)가 장착된 가스 크로마토그래피(680D, Young-In, Korea)로 행하였다, 분석에 사용한 관은 직경 1/8 inch에 길이가 6ft인 스테인리스관으로 Propak Q(80/100 mesh, Alltech, USA)가 충전되어 있었다.

오븐과 주입구의 온도는 각각 70 $^{\circ}$ C와 100 $^{\circ}$ C였으며, 운반기체인 He 유속은 30 mL/min이었다. 검출기의 온도는 오븐 온도보다 10 $^{\circ}$ C 높게 유지하였다.

100 μ l 용량의 gas tight syringe(1710N, Hamilton, USA)로 시료 50 μ l를 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.

3. 결과 및 고찰

3.1. COD 제거

정상상태에서의 COD 변화를 Table 4에 요약하여 나타내었으며, 전체 운전기간에서 COD 농도변화와 COD 제거효율을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Acid Red 14 농도와 체류시간만 변화시켰으므로 유입수 COD는 큰 변화가 없었으며, 협기성 슬러지 반응기와 협기성 고정생물막 반응기의 유출수 농도는 운전 초기의 높은 유출농도에서 30일이 경과하면서 빠르게 감소되었다. 이는 식중한 소화슬러지의 activity가 증가되고 Acid Red 14에 순화되는 기간이라고 사료되었다.

협기성 슬러지 반응기의 경우 Acid Red 14 농도 변화에 따른 COD 변동 폭이 컸는데, 이는 Acid Red 14와 직접 접촉하기 때문이며, 협기성 고정생물막 반응기에서는 농도 변화에 따른 변동폭이 감소되었는데, 이는 협기성 슬러지 반응기에서 Azo

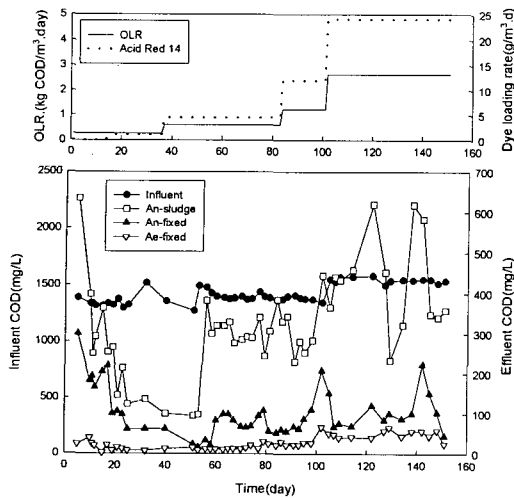


Fig. 2. Variation of Influent and effluent COD concentration with operation time.

bond를 일부 깨고 유기물이 일부 분해되어 유입되기 때문이라고 사료되었다.

호기성 고정생물막 반응기의 경우 Acid Red 14 농도 변화에 따른 농도변화 폭이 적었는데, 대부분의 Azo bond가 혐기성 반응기에서 깨어지고 호기성 반응기로 유입되는 유기물질의 양이 적었기 때문이라고 사료되었다. 최종유출수의 COD는 Acid Red 14 부하가 24.00 g Acid Red 14/m³·d이고 유기물 부하가 2.29 kgCOD/m³·d에서도 44.8 mg/L로 나타나 유기물 제거능이 우수하다는 것을 알 수 있었다. COD 제거효율을 반응기 시스템의 각 반응기에 대해 고찰한 결과 HRT와 Acid Red 14 부하에 관계없이 혐기성 슬러지 반응기에서 79.1~90.7%가 제거되었으며, 혐기성 고정생물막 반응기 자체 제거율은 4.25~16.0%, 호기성 고정생물막 반응기에서는 3.4~12.6%가 제거되어 혐기성 슬러지 반응기에서 대부분의 유기물이 제거된다는 것을 알 수 있었다. 유기물 제거율만 고찰하면 혐기성 슬러지 반응기가 대부분의 유기물질을 제거하므로 혐기성 고정생물막 반응기는 필요 없는 것으로 나타났으나 색도 제거율과 관련하여 혐기성 고정생물막 반응기의 제거를 고찰할 필요성이 있다고 사료되었다.

COD 제거율이 높은 것은 dye인 Acid Red 14의 주 기질인 glucose이 분해하기 쉬운 기질이기 때문에 혐기/호기 반응기를 거치면서 거의 다 제거되기 때문이라고 사료되었다.

혐기-호기 반응기에서 호기성 단계는 혐기성에서는 분해되기 어려운 dye 폐수의 추가 COD 제거가 일어난다고 보고한 Field 등의 보고와 유사한 결과를

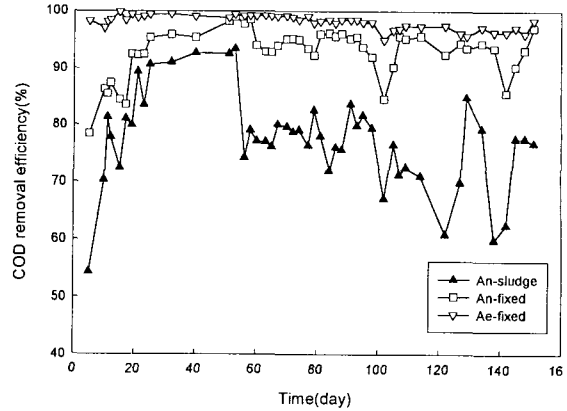


Fig. 3. Variation of COD removal efficiency on operation time.

얻었다.⁹⁾

3.2. 색도 제거

유입수 색도와 유출수 색도 및 각 반응기에서의 색도제거율을 Fig. 4와 Fig. 5에, 정상상태에서의 유입수 색도, 유출수 색도 및 제거율을 Table 5에 나타내었다.

Acid Red 14 농도가 5 mg/L일 때 유입수의 색도는 대략 570 도, 10 mg/L일 경우 907도, 15 mg/L일 경우 1710 도로 나타났다.

혐기성 슬러지 반응기에서는 Acid Red 14의 부하에 관계없이 대략 50.1~65.8%의 색도가 제거되었으며, 혐기성 고정생물막 반응기에서는 16.6~36.0%, 호기성 고정생물막 반응기에서는 2.1~15.2%의 제거율을 보였다. 초기의 혐기성 슬러지 반응기에서 제거율이 낮은 것은 소화슬러지의 activity가 낮고 Acid Red 14에 순화되는 기간이기 때문이라고 사료되며, 최소 20일 정도의 순화기간이 필요하다고 사료되었다.

색도의 경우 전체 혐기성 반응기에서 71.0~92.1%의 제거율을 보여 대부분의 색이 혐기성 반응기에

Table 5. Operation conditions and color treatment efficiency of the reactor system

HRT	Dye loading rate (g dye/m ³ ·d)	Influent color	Effluent color(An-sludge)		Effluent color(An-sludge)		Effluent color(An-sludge)	
			Conc.	Removal Eff.(%)	Conc.	Removal Eff.(%)	Conc.	Removal Eff.(%)
83.3	1.05	570	250	56.1	45	92.1	18	96.8
55.0	4.49	907	310	65.8	160	82.3	55	93.9
30.0	12.00	1715	500	65.6	186	89.2	150	91.3
15.0	24.00	1705	850	50.1	494	71.0	236	86.2

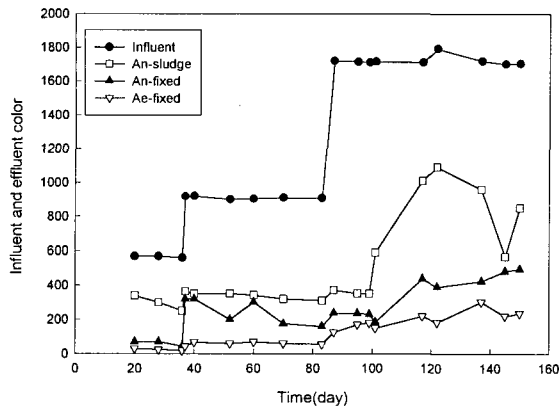


Fig. 4. Variation of Influent and effluent color with operation time.

서 분해된다는 것을 알 수 있었다. 그러나 유입 Acid Red 14의 부하율이 24.00 g dye/m³.d에서는 혐기성 반응기의 전체 색도제거율은 71.0 %, 호기성 반응기에서의 색도제거율은 86.2 %, 순수 호기성 반응기에서의 색도제거율은 15.2 %로 나타나 호기성 반응기에서도 색도제거의 역할을 수행하는 것으로 나타났다.

또한 COD의 경우 혐기성 고정생물막 반응기의 COD 제거율은 대략 4.2~16.0 %에 불과하지만 색도 제거율은 16.6~36.0 %를 보여 혐기성 슬러지 반응기에서 미처리된 색도를 처리하는 역할을 하는 것으로 나타났다.

혐기성 반응기에서의 색도제거율이 80 % 이상이고, 전체 색도제거율이 90 % 이상인 경우 호기성 반응기에서의 색도제거율은 낮은 것은 대부분의 색도가 혐기성 반응기에서 제거되어 호기성 반응기로 유입되는 Acid Red 14 농도가 낮기 때문에 호기성 반응기에서 분해하여야 할 깨어지지 않은 Azo dye와 중간생물 및 유기물이 적기 때문이며, 혐기성 반응기에서 색도 제거율이 낮을 경우 호기성 반응기에서 색도가 제거되기 때문이라고 사료되었다.

이 결과는 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 등 결과와는 다르게 호기조에서도 지속적인 색도제거가 일어났다.¹¹⁾

또한 18종의 Azo dye중 15종의 Azo dye가 활성슬러지 공정에서 80일 이상의 순화기간에서도 처리되지 않았다는 Shaul 등의 보고와 혐기-호기 공정을 연계한 공정에서 활성슬러지에서의 색도증가는

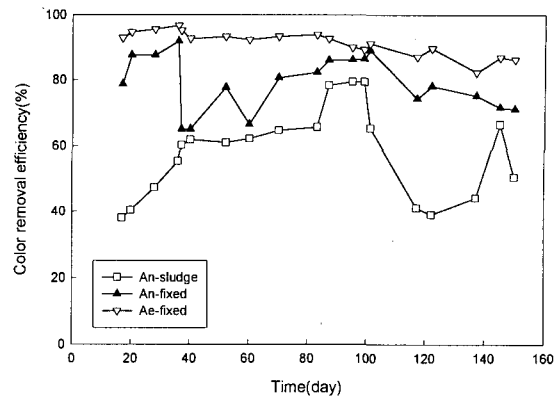


Fig. 5. Variation of soluble color removal efficiency on operation time.

혐기성 반응기에서 환원된 Acid Red 14의 -N=N-가 시간이 경과함에 따라 폭기조내에서 색도를 유발하는 분해불가능한 물질로 재합성이 일어나기 때문이며, 호기조의 HRT가 증가할수록 이들 생성물의 생성량이 증가하여 유출수의 색도를 유발시킨다고 보고한 Kim과 Pasti-Grigsby의 연구와 다른 결과를 나타내었다.^{12~14)}

본 연구결과와 다른 연구자의 결과와 다른 점은 호기성 반응기인 활성슬러지와 고정생물막 반응기의 차이 때문이라고 사료되었으며, 이는 생물막과 활성슬러지의 Orange 2 색도흡착능 비교실험에서 생물막이 활성슬러지보다 색도흡착능이 우수하며, 호기성 고정생물막 반응기에 세라믹 담체를 충전한 연속실험에서 0.18 kg Orange 2/m³.d의 Orange 2 부하에서 제거율이 97 %에 달하였다는 박 등(2000)의 연구결과와 일치하였다.¹⁵⁾

혐기-호기 공정을 이용한 색도제거 공정에서는 호기성 반응기를 활성슬러지 공정이 아니라 생물막 공정을 이용할 경우 유기물질의 추가제거와 aromatic amine 등의 중간생성물 분해라는 역할 뿐 아니라, 색도의 추가제거도 담당한다고 사료되었다.¹⁶⁾

3.3. 유입수와 유출수의 흡광도

Fig. 6에 정상상태에서 HRT 55, 30 및 15시간에서 유입수와 각 반응기 유출수의 흡광도를 나타내었다. HRT 55시간(Fig. 6 (a))에서 유입수에서는 최대 peak(517 nm)가 나타나지만 혐기성 반응기를 거치면서 450~550 nm 파장에서 흡광도가 가장 많이 사라졌으며, 400~450 nm, 600~800 nm 영역의 파장이 높게 나타났다. 호기성 고정생물막 반응기를 거치면서 높아졌던 400~450 nm 영역의 파장만 낮게 나타났다. Fig. 6 (a)의 결과에서 유추되듯이 혐기성 영역에서 Azo bond가 깨지면서 Acid Red 14

의 붉은 색이 사라지고, peak 부근이 아닌 영역의 흡광도가 높게 나타나며, 혐기영역에서 높아진 파장이 호기 영역에서 거의 다 사라진다고 판단되었다.

HRT 30시간(Fig. 6 (b))에서는 혐기성 슬러지 반응기의 유출수는 Acid Red 14의 최대피크인 517 nm와는 다르게 480 nm부근에서 약한 피크가 나타났는데, 깨어진 dye bond가 결합하여 다른 피크가 나타난다고 사료되었다. 이는 유출수를 육안 관찰한 결과 유입수의 붉은 빛이 오렌지 색으로 변색된 것에서 확인할 수 있었다.(data not shown)

HRT 15시간(Fig. 6 (c))에서는 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 최대 흡광도는 유입수와 유사하게 나타났으며, 혐기성 고정생물막 반응기에서는 최대 흡광도가 나타나지 않았다. 즉 체류시간이 짧아지면서 혐기성 슬러지 반응기에서 Azo bond를 다 깨지 못하고 혐기성 고정생물막 반응기에서 2차로 Azo bond를 깨는 역할을 하는 것으로 사료되었다.

상기의 결과로 유추해볼 때 혐기성 반응기에서 Azo bond가 깨어지고 중간생성물이 생성되며, 호기성 반응기에서 깨어진 Azo bond와 중간생성물이 제거된다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 유입수와 유출수의 흡광도

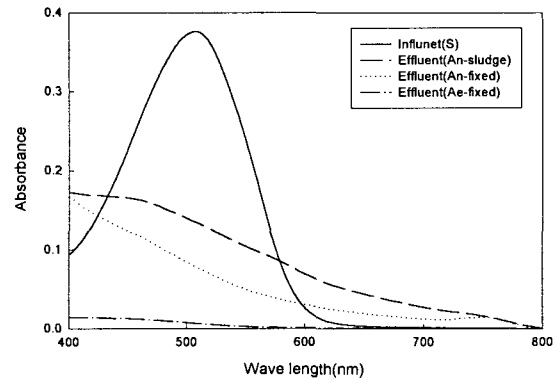
Fig. 6에 정상상태에서 HRT 55, 30 및 15시간에서 유입수와 각 반응기 유출수의 흡광도를 나타내었다. HRT 55시간(Fig. 6 (a))에서 유입수에서는 최대 peak(517 nm)가 나타나지만 혐기성 반응기를 거치면서 450~550 nm 파장에서 흡광도가 가장 많이 사라졌으며, 400~450 nm, 600~800 nm 영역의 파장이 높게 나타났다. 호기성 고정생물막 반응기를 거치면서 높아졌던 400~450 nm영역의 파장만 낮게 나타났다. Fig. 6 (a)의 결과에서 유추되듯이 혐기성 영역에서 Azo bond가 깨지면서 Acid Red 14의 붉은 색이 사라지고, peak 부근이 아닌 영역의 흡광도가 높게 나타나며, 혐기영역에서 높아진 파장이 호기 영역에서 거의 다 사라진다고 판단되었다.

HRT 30시간(Fig. 6 (b))에서는 혐기성 슬러지 반응기의 유출수는 Acid Red 14의 최대피크인 517 nm와는 다르게 480 nm부근에서 약한 피크가 나타났는데, 깨어진 dye bond가 결합하여 다른 피크가 나타난다고 사료되었다. 이는 유출수를 육안 관찰한 결과 유입수의 붉은 빛이 오렌지 색으로 변색된 것에서 확인할 수 있었다.(data not shown).

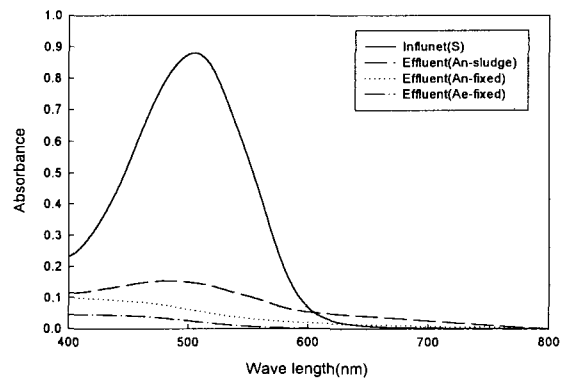
HRT 15시간(Fig. 6 (c))에서는 혐기성 슬러지 반응기 유출수의 최대 흡광도는 유입수와 유사하게 나타났으며, 혐기성 고정생물막 반응기에서는 최대 흡광도가 나타나지 않았다. 즉 체류시간이 짧아지면서 혐기성 슬러지 반응기에서 Azo bond를 다 깨지

못하고 혐기성 고정생물막 반응기에서 2차로 Azo bond를 깨는 역할을 하는 것으로 사료되었다.

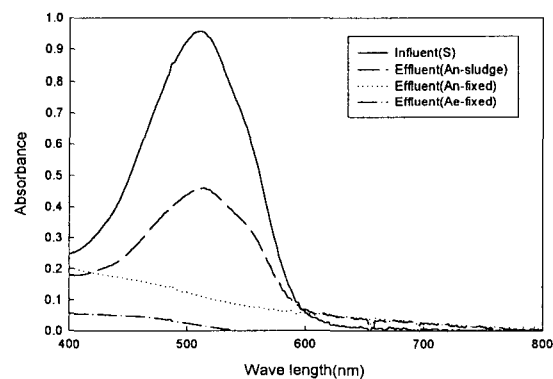
상기의 결과로 유추해볼 때 혐기성 반응기에서 Azo bond가 깨어지고 중간생성물이 생성되며, 호기성 반응기에서 깨어진 Azo bond와 중간생성물이 제거된다는 것을 확인할 수 있었다.



(a) HRT 55h.



(b) HRT 30h.



(c) HRT 15 h.

Fig. 6. UV-Vis absorption spectra at different HRT and reactor stages.

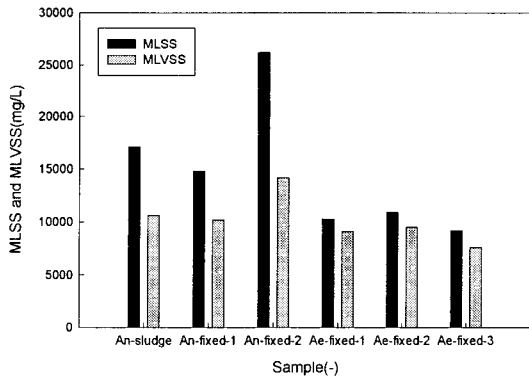


Fig. 7. MLSS and MLVSS at HRT 15hr.

3.4. 미생물 농도

운전종료 후 각 반응기의 MLSS와 MLVSS를 Fig. 7에 나타내었다. 혐기성 슬러지 반응기의 평균 MLSS는 17100 mg/L, MLVSS는 10600 mg/L로 나타나 VSS/SS비는 61.9 %로 나타났다.

혐기성 고정생물막 반응기의 1단의 MLSS는 14800 mg/L, MLVSS는 10200 mg/L로 VSS/SS비는 68.9 %, 2단의 MLSS는 26200 mg/L, MLVSS는 14200 mg/L로 나타났으며, VSS/SS비는 54.2 %였다.

호기성 고정생물막 반응기 1단의 MLSS와 MLVSS는 각각 10300 mg/L와 9100 mg/L로 나타났으며, 제 2단은 10900 mg/L와 9500 mg/L, 제 3단은 9200 mg/L와 7600 mg/L로 나타났으며, 제 1단의 VSS/SS비는 88.3 %, 제 2단의 VSS/SS비는 87.2 % 및 제 3단의 VSS/SS비는 82.6 %로 나타났다. 혐기성 반응기의 VSS/SS비가 적절한 혐기성 소화가 진행되지 않고 있는 것으로 사료되었다.¹³⁾ 이는 혐기성 반응기의 보온을 위해 보온수조에 34 °C까지 승온할 수 있는 히터를 사용하였는데, 혐기성 슬러지 반응기의 경우 유입수의 유입때문에 온도가 22~24 °C로 유지되었으며, 혐기성 고정생물막 반응기의 온도는 27~33 °C로 유지되었기 때문에 혐기성 슬러지 반응기보다 혐기성 고정생물막 반응기의 Activity가 높아 VSS/SS비가 높게 나타났다고 사료되었다.

4. 결 론

1) 유입 COD 부하가 2.29 kgCOD/m³.d이고, Acid Red 14 부하가 24.00 g Acid REd 14/m³.d(HRT : 15시간)에서 정상상태에서 2 단계의 혐기성 반응기를 거치면서 90 % 이상의 COD가 제거되었으며, 호기성 반응기에서 제거되는 COD는 3.8 %(COD)로 나타나 대부분의 COD가 혐기성 반

응기에서 제거되었다.

2) 12.00 g Acid REd 14/m³.d의 Acid Red 14 부하(HRT : 30시간)에서 정상상태에서 전체 색도는 90 % 이상의 제거율을 나타내었으나 24.00 g Acid REd 14/m³.d에서 2단계의 혐기성 반응기를 거치면서 색도 제거율은 71.0 %, 전체 색도 제거율은 86.2 %로 나타나 호기성 고정생물막 반응기에서 15.2 %의 색도를 제거하는 것으로 나타났다.

3) 유입수와 유출수 흡광도 분석을 통하여 Acid Red 14 분해를 관찰한 결과 혐기성 슬러지 반응기를 거치면서 Acid Red 14의 최대 흡광도인 517 nm 부근의 흡광도가 가장 먼저 감소하였는데, 이는 혐기성 슬러지 반응기를 거치면서 Azo 결합이 깨어져 흡광도가 감소하는 것으로 사료되었다. 호기성 고정생물막 반응기를 거치면서 대부분의 흡광도가 사라졌고 400~500 nm부근에서 약간의 흡광도를 보였다.

결론적으로, 염색폐수 처리를 위한 A/A system에서 2단계의 혐기성 반응기와 호기성 고정생물막 반응기 시스템이 색도와 COD 제거에 유리하다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 장원석, 윤태일, 박대원, 1998, 제올라이트를 매질로 사용한 BAF공법에 의한 염색폐수 처리, 대한환경공학회지, 20(5), 723-734.
- 2) 이종현, 이현준, 김영규, 박태주, 1999, Fenton산화와 활성슬러지를 연계한 공정에서 전처리 Fenton 산화가 안료폐수의 유기물과 색도제거에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 21(8), 1547-1554.
- 3) Haw, C. S., S. K. Tseng, C. Y. Yan, Z. Kulik, and G. Lettinga, 1998, Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process, Wat. Res., 32, 1571.
- 4) Harmer, C., and P. Bishop, 1992, Transformation of Azo dye AO-7 by wastewater biofilms, Wat. Sci. Tech, 36(3/4), 627-636.
- 5) Bishop, P. L. and S. W., Fitzgerald, 1995, Two stage anaerobic treatment of sulfonated Azo dyes, J. Environ. Sci. Health, A30(6), 1251-1276.
- 6) Hans, G. K., F. Klausener, U. Meyer, B. Ludeke, and T. Leisinger, 1983, Influence of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the Azo dyes Orange 1 and Orange 2, Arch. Microbio., 135, 1-7.
- 7) Pagga, U. and D. Brown, 1987, The degradation of dyestuffs : part II - behaviour of dyestuffs

- biodegradation tests, *Chemosphere*, 16, 1539.
- 8) Flores, E. R., M. Luijten, B. Donlon, G. Lettinga, and J. Feild, 1997, Biodegradation of selected Azo dyes under methanogenic conditions, *Wat. Sci. Tech.*, 36(6/7), 65-72.
 - 9) Field, J. A., A. J. M. Stams, M. Kato, and G. Scbraa, 1995, Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in co-cultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia, *Antonie van Leeuwenhoek*, 67, 47-77.
 - 10) APHA, AWWA, WPCF, 1992, Standard method for the examination of water and wastewater, 18th ed.
 - 11) An H., Qian, Yand Gu, X, and W. Z., Tang, 1996, Biological treatment of dye wastewater using an anaerobic-oxic system, *Chemosphere*, 33(12), 2533-2542.
 - 12) Shaul, G., C. Dempsey, and K. Dostal, 1988, Fate of water soluble Azo dyes in the activated sludge process, EPA/600/S2-88/030, US EPA Water Engineering Research Laboratory, Cincinnati, OH.
 - 13) Kim, Y. G., 1999, Treatment of Azo dye wastewater by anaerobic biofilm process and activated sludge., Ph. D. Thesis, Dept. of Env. Eng., Pusan National University, Korea, 167-170.
 - 14) Pasti-Grigsby, M. B., A. Paszczynski, S. Goszczynski, D. L. Crawford, and R. L. Crawford, 1992, Influence of anaerobic substitution patterns on Azo dye degradability by streptomyces spp. and Phanerochaete Chrysosorium, *Appl. Environ. Microbiol.*, 3605-3613.
 - 15) 박영식, 안갑환, 2001, 세라믹 담체를 이용한 안료폐수의 호기성 처리, *한국환경과학회지*, 10(4), 281-286.
 - 16) Easton, J. R., 1995, The dye maker's view, In: Cooper P.(ed) *Colour in dyehouse effluent*, Society of Dyers and Colourists, the Alden Pres, Oxford, 9-21.