

염색폐수의 혐기·호기성 처리 공정(2)



목차

I. 서론

II. 염료의 분해와 혐기성 처리

1. 난분해성 물질과 환경오염
2. 화학물질의 분해성
3. 유기색소의 생분해과정
4. 혐기성 처리 기술

III. 재료 및 방법

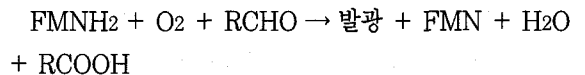
1. 반응기 설계
2. 반응기의 운전조건
3. 실험에 이용된 원폐수
4. 반응기 처리 효율 조사
5. 발광 미생물을 이용한 생물독성 시험
6. 염색폐수 처리장에서의 생물독성 제거 효율 조사

IV. 결과 및 고찰

1. COD 처리 효율
2. PVA 처리 효율
3. BOD 처리 효율
4. 색도의 제거 효율
5. 혐기성 전처리의 효과
6. 염색 폐수 처리장에서의 생물독성 제거 효율

5. 발광미생물(Microtox)을 이용한 생물독성 시험

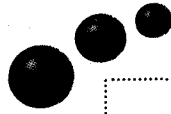
Microtox를 이용한 생물독성의 평가에는 Microtox System (Toxicity Analyzer Model 2055, Microbics Co., USA)를 이용하였다. 이 기계는 해양에서 분리한 발광성 세균인 *Photobacterium phosphoreum*의 생물발광(bioluminescence)현상을 이용하여 독성을 측정하는 장치로, 발광현상은 통상 산소의 존재 하에서 luciferase, 환원형 Flavin 및 장쇄형 알데히드의 상호작용에 의하여 이루어지는데, 이들은 세포의 전자전달계의 일부를 구성한다. 즉, 이 발광현상은 아래의 식과 같이 FMN(Flavin Mono Nucleotide)가 NADH에 의하여 환원되어, 이것이 luciferase등과 반응하면서 빛을 발산하게 되는 것이다. 이러한 발광은 전자의 흐름에 따라 좌우되므로 빛의 출력은 대사활성과 생체의 건강상태의 변화를 나타낸다.



*photobacterium phosphreum*의 발광스펙트럼은 420~630nm이며, 가시광선영역인 490nm에서 최대치를 나타낸다. 빛의 출력강도는 온도, pH, 염분도, 독성물질의 특성과 농도 등 외부여건에 좌우되므로 측정치간의 차이를 최소화하고 측정된 독성물질의 농도(Effective Concentration, EC) 차를 줄이기 위해서는 이러한 외부인자를 엄격하게 조절해야 한다.

이같은 발광현상은 이미 언급한 바와 같이, 호기적 조건의 호흡대와 연결되어 일어나는데, 에너지는 빛으로 발산되므로 ATP생산은 일어나지 않는다. 이 같은 과정에 어떤 독성물질이 작용하면, 발광량이 감소된다. 마이크로톡스 시스템은 발광세균을 이용하여 대상이 되는 수용액의 독성을 발광량의 감소 정도로 시험하는 시스템이다.

마이크로톡스의 특징은 발광현상이 호흡대와 커플



링되어 일어나기 때문에, 노출시간이 매우 짧아, 길어야 30분 정도 이내에 독성실험의 결과가 얻어진다. 그 밖에 전배양 조작이 없기 때문에 생물시험으로서의 재현성은 매우 높으며, 비용면에서도 경제적으로 폐수의 독성을 시험하는데 적합하도록 개발된 방법이기 때문에 단일 화학물질과 혼합 폐수의 독성을 측정하고, 수질오염물질 등 환경시료를 상시 측정하는데도 활용되고 있다. 또한 Microtox는 다른 생물시험과 비교 가능한 데이터를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 따라서 미지의 시료(독성물질을 함유할 가능성이 있는)에 대하여 1차 스크리닝 시험으로 독성의 유무를 판정하는데에 적용된다. 그리고 독성물질에 의한 활성슬러지에서의 부작용을 방지하기 위해서도 Microtox를 사용하고, 유입수를 규칙적으로 모니터링하여 독성물질을 함유하는 폐수를 배출하는 업소를 추적하여 확인하는데도 이용되고 있다.

Microtox의 구체적인 적용범위를 정리하면 ①미지 물질의 독성평가, ②미지 공장폐수의 규제, ③생물처리 시설에의 독성폐수의 유입 점검, ④유해폐기물 처리처분방법의 판정, 특히 용출시험에 적용하여 1차 스크리닝평가 등에의 이용을 생각할 수 있으며, 이 방법은 현재 미국의 EPA에서 권장하고 있는 독성평가방법이다.

가. 독성 실험장치

본 연구에서 사용한 *P. phosphoreum*을 이용한 독성 시험장치인 Microtox는 그림 2-4와 같으며, 이 장치는 *P. phosphoreum*제제를 재조제하기 위한 precooling well, 발광량을 검출하기 위한 광검출기인 photomultiplier가 내장된 turret 및 시료를 단계적으로 희석하고 온도를 조절할 수 있는 incubation well을 근간으로 구성되어 있다.

나. 독성실험 방법

Microtox를 이용한 독성 측정은 아래와 같은 순서에

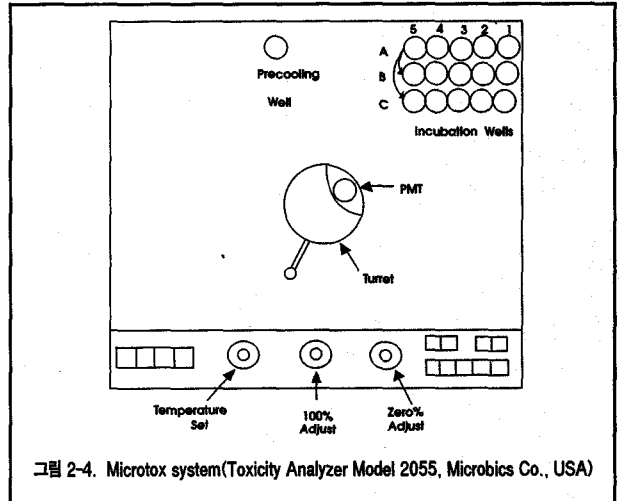


그림 2-4. Microtox system(Toxicity Analyzer Model 2055, Microbics Co., USA)

따라 실험하였다.

- (1) precooling well내의 cuvette에 1ml의 Microtox reconstitution solution을 넣는다.
- (2) incubation wells에서 A열의 A1에서 A4까지 4개의 cuvette에 Microtox diluent를 각각 1ml씩 넣는다.
- (3) B열의 B1에서 B까지의 각 cuvette에 500 μ l의 Microtox diluent를 넣는다.
- (4) 시료의 염분농도 조절을 위해서 A5 well의 cuvette에 Microtox osmotic adjustment solution 250 μ l를 넣은 후, 여기에 시료 2.5ml를 첨가하여 혼합함으로써 시료가 약 9% 희석된다.
- (5) A5내 시료의 단계적인 희석을 위해 시료1ml를 A5에서 A4로 옮긴 후, 잘 혼합한 다음, A3에 A4의 시료 1ml를 옮겨 혼합한다.
- (6) 마지막 단계의 희석을 위해서 A3에서 A2로 시료를 1ml옮기고 A2와 혼합하며, 시료가 섞이지 않은 A1은 공시험용으로 한다.
- (7) 온도 조절을 위해서 5분간 방치한다.
- (8) 냉동보관되었던 Microtox reagent를 pre-cooling

well내의 Microtox reconstitution solution으로 신속하게 재조절하여 precooling well에 다시 넣어 혼합한다.

(9) 10μl의 Microtox reagent 혼합액을 B열의 각 cuvette에 넣고 혼합한 다음 5~15분간 기다린다.

(10) B열의 각 cuvette을 turret well에 넣고 turret을 닫고, 세균 혼합액으로부터 방출되는 빛의 광도를 490nm의 파장에서 측정하여 digital display와 chart recorder로 기록하고 zero time에서의 light level을 얻는다.

(11) 신속하게 A열의 각 cuvette에서 500μl의 희석시료액을 B열의 대응하는 cuvette에 넣은 후 혼합하고 5분후의 light level을 기록한다.

(12) 분석 시작 후 15분이 경과했을 때 또다시 light level을 측정 기록한다.

(13) 만약 시료가 지나치게 착색되어 있을 경우에는 색보정 실험을 병행하며, 현탁되어 있는 시료는 원심분리한 후 상등액을 사용한다.

이상의 실험과정을 통해서 0, 5, 15 분에서의 light level을 구하여 5분 EC₅₀과 15분 EC₅₀을 산출하는데 산출과정을 아래와 같다.

다. Microtox 시험의 EC₅₀의 계산

마이크로톡스에서는 광의 감소비율(%) 대신에 감마함수를 이용하는데, 여기서 사용되는 감마함수는 t시간 후의 광의 잔류량에 대한 t시간에 소실된 광량의 비를 나타낸다. 광의 감소량이 50%인 때, 즉 EC₅₀(50% Effective Concentration)은 I가 1에 상당한다. EC₅₀을 구하는 방법은 아래와 같다.

$$BR = \frac{\text{(시료첨가 t분 후의 발광량)}}{\text{(시료첨가 직후의 발광량)}}$$

$$r(t) = \frac{\text{(소실된 발광량)}}{\text{(잔류하는 발광량)}}$$

$$= \frac{I(O) \cdot BR - I(t)}{I(t)}$$

$$= \frac{I(O) \cdot BR}{I(t)} - 1$$

I(O) : 시료를 넣기 직전의 발광량

I(t) : 시료첨가 t분 후의 발광량

시료농도를 횡축으로 하고, I(t)를 종축으로 하여 그림을 그려서, 회귀직선으로부터 I(t)가 1이 되는 시료농도를 EC₅₀으로 한다. 이 과정의 계산은 Microtox 시험치의 계산 프로그램인 Microtox Calculations Program V. 41에 의하여 수행하였다.

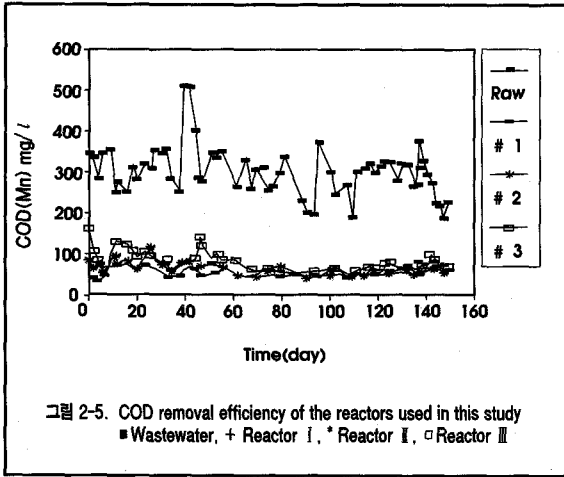
6. 염색폐수처리장에서의 생물독성 제거 효율 조사

본 연구에서 개발된 반응기에서 생물독성 제거효과와 실제 현장에서 운전되고 있는 염색폐수처리장에서의 생물독성 제거효율을 조사·비교하기 위하여 8개소의 섬유업종의 원폐수, 1차 처리수 및 방류수를 채수하여, 즉시 실험실로 운반하고 각각에 대하여 본장의 제 3절5의 Microtox system을 이용하여 생물독성을 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. COD 처리효율

본 연구에서 개발한 반응기를 이용한 염색폐수처리 실험 결과는 다음과 같다. 즉, 염색 폐수의 처리에서 가장 문제시되기 쉬운 COD의 경우 그림2-5와 같은 결과를 나타내었다. 그림2-5에 나타낸 각 반응기의 처리효율은 초기에 혐기조의 자기고정화가 일어나 안정한 상태를 이룬 후부터 측정된 결과로, 반응기 I에서 COD 처리효율이 가장 높게 나타났다.



측정 개시후 1주일 시점에서 처리효율의 악화는 외부 쇼크로 인하여 발생된 것으로, 즉시 개선되어 운전되었으며, 처리효율은 시험 전기간을 통하여 원폐수에서 평균 306mg/l이던 것이 반응기 I, II, III의 처리수에서 COD가 57, 65 및 79 mg/l로 각각 82, 79 및 74%의 COD제거효율을 나타내어, 처리효율이나 방류수의 COD수준 모두 양호한 결과를 나타냈다.

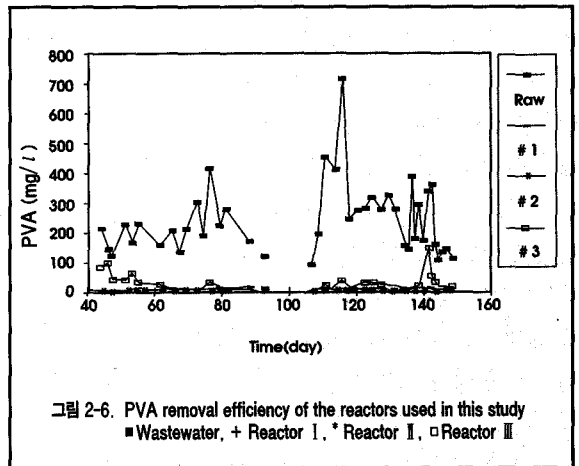
이러한 결과는 물리화학적 전처리과정이 생략된 처리공정 만으로 얻어진 것으로, 혐기·호기 처리방식이 COD의 제거에 효율적인 것을 알 수 있는데, 일반적으로 물리 화학적 전처리 후의 생물학적 처리에 의한 COD 제거효율을 조사한 결과는 60~70% 정도의 처리효율만을 나타내며, 처리수에서의 평균 COD농도도 117ppm으로 나타나, 물리화학적 전처리보다 혐기적 전처리 후 호기적 생물처리를 시행해 본 연구의 결과가 양호한 것으로 나타났다.

2. PVA처리효율

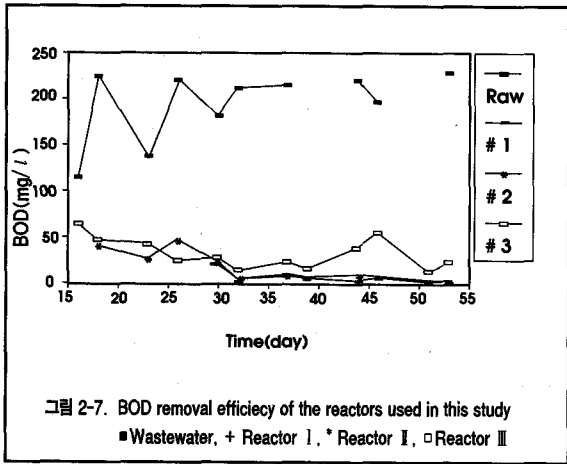
또한 염색폐수에 포함되어 방류되는 대표적인 난분해성 물질의 하나인 PVA에 대한 처리효율을 살펴보면 그림 2-6과 같은데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 원폐

수에서 PVA농도가 평균 243.6ppm이던 것이 반응기 I, II, III의 방류수에서 각각 3.4, 5.03 및 21.1ppm의 농도를 보여 최고 98.6%에서 최저91.3%의 처리효율로 매우 양호한 처리효율을 나타냈다.

이 정도의 처리효율은 지금까지 여러 연구자에 의하여 선별 분리된 분해미생물을 이용한 인공폐수에 함유된 PVA의 처리효율 등과 비교하여도 상당히 좋은 결과이다. 즉, 조(1991) 등에 의하면 분리한 PVA 분해균의 PVA의 중합도에 따른 분해율을 중합도 500의 경우는 95%이지만, 중합도가 2000이 되면 분해율은 19%로 저하되는 것으로 나타났다. 그리고 분리된 균의 혼합 배양 시의 PVA의 분해율은 70에서 89%인 것으로 보고되고 있다. 또한 조 등(1991)은 PVA의 분해능이 우수한 균주를 pilot 실험에서 이용하여 실제 폐수를 대상으



로 실험하였을 경우에는 투입된 균이 우점종이 되지 못하고, 처리효율도 18%에서 35% 정도의 처리효율을 보여서 선발균주의 실제 적용에서는 처리효과를 기대하기 어려운 것으로 보고하고 있다. 또한 좌(佐) 등 (1989)은 인공폐수를 이용한 실험에서도 79%의 처리효율을 나타내, 본 연구에서의 처리효율이 양호한 것으로 나타났다.



3. BOD처리효율

BOD의 경우를 살펴보면 그림 2-7과 같은데, 원폐수에서 평균 194.5 ppm이던 것이 반응기 I, II, III의 방류수에서 각각 11.1, 16.2 및 32.4ppm으로 나타나 처리효율은 98.6%에서 91.3%의 범위 내에 있는 아주 양호한 BOD처리효율을 나타내었다. 물론, 염색폐수처리에 있어서 문제가 되는 것은 생물학적으로 분해가 잘 되지 않는 유기성 오염물질이나 PVA등의 조염제 그리고 색도이지만, BOD의 처리효율이 이렇게 높아진 것은 후에 설명하는 바와 같이 원폐수에 포함된 난분해성 물질의 1차 분해와 생물독성 물질의 독성이 저감됨에 따른 것이라고 생각된다.

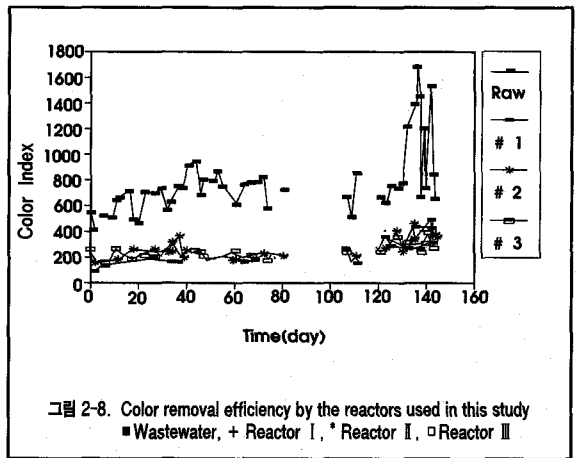
BOD의 경우에서도 다른 연구자들이 처리효율과 비교하여 좋거나 비슷한 처리율을 나타내고 있다. 즉, 권 (1991)은 살수여상과 활성슬러지법으로 염색 폐수를 처리하였을 때 80~90%의 BOD처리율을 나타내 본 연구보다는 약간 낮은 처리율을 보인 것으로 보고하고 있다.

4. 색도의 제거 효율

색도의 제거에 대한 결과는 그림 2-8과 같다. 색도의

제거효율 역시 COD결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 즉, 원폐수에서 평균 693도의 색도를 나타내던 것이 반응기 I, II, III의 처리수에서는 각각 188, 227, 207도로 나타나, '가' 지역의 배출기준인 300이하의 색도를 보였고, 처리효율도 각각 72.9%, 67.2%, 70.1%로 매우 높았다.

국내의 염색폐수 처리기술에 관한 연구 중에서는 색도에 대하여 평가한 경우가 드물기 때문에, 본 연구에서의 색도제거 효율을 타 연구자들의 결과와 비교하는 것은 어렵다. 일본의 경우에는 색도의 측정방법이 약간 달



라 색도 자체가 제거되는 정도를 직접 비교하기는 곤란하지만, 몇 가지의 연구사례가 있다. 일본 토목연구소 (1979)에서 염색폐수를 황산알루미늄, 염화 제2철, 염화제일철에 의하여 침전처리 하고 활성슬러지조로 처리하였을 때, 색도의 제거율은, 가장 효율이 좋은 경우에도 70%정도로 본 연구와 비슷한 결과를 나타냈고, 낮은 경우는 60% 정도의 효율을 보였다.

5. 혐기성 전처리의 효과

본 연구진에서는 이상의 결과들이 나타날 수 있는 몇



가지의 가능성에 대하여 검토 하였다. 즉, 난분해성 물질이나 여러 가지 독성 물질이 포함되어 있는 폐수의 처리에 있어서 호기성 미생물보다는 혐기성 미생물이 우수한 처리능력을 나타낸다는 것은 많은 연구자들에 의하여 보고되고 있으며, 또한 이러한 처리효율을 나타내는 원인으로는 ① 방향족 화합물과 같은 난분해성 물질의 안정한 화학구조의 일차분해를 통한 처리효율의 향상, ② 색소화합물과 같은 화합물의 발색단 제거에 의한 색도의 제거 ③ 독성물질의 독성저감에 의한 처리효율의 향상 등을 고려할 수 있다. 이러한 가능성들을 고려하면서 실험결과를 해석해 보면 다음과 같다.

색소화합물과 같은 화합물의 발색단 제거는 표 2-4에서 볼 수 있는 바와 같이 혐기조에서의 색도 제거효율이 0.4%에서 6%로 매우 낮음을 감안할 때 색소화합물의 발색단 분해는 본 연구의 혐기조에서는 일어나지 않고, 아조화합물의 예에서와 같이 기본 골격구조의 변화가 일어나는 것으로 판단되었다. 기본 골격구조의 변화는 COD의 감소가 거의 일어나지 않으면서 분자량만 작은 물질들로 갈라지는 과정인데, 이러한 추측은 표 2-5에서 나타난 COD결과와도 잘 일치하고 있는 것이다.

따라서 방향족 화합물과 같은 난분해성 물질의 안정한 화학구조의 일차분해에 대한 지표로 원폐수와 혐기조에서의 COD와 PVA에 대한 제거율을 살펴보았다.

표 2-5에 나타낸 바와 같이 COD와 PVA는 모두 혐

[표 2-4. Color Removal by the Anaerobic Treatment]

	Wastewater	Reactor I	Reactor II	Reactor III
Color Index	693	690	651	683
Removal (%)	-	0.4	6.0	1.3

기조에서의 제거효율이 10%와 5% 정도로 낮게 나타났다. 혐기조에서의 COD제거율이 13~17%로 나타난 점은 일부 화학결합의 완전한 분해에 따른 COD의 감소에 의한 것보다는 COD 유발물질이나 PVA의 화학구조

[표 2-5. COD and PVA Removal by the treatment]

	Wastewater	Reactor I	Reactor II	Reactor III	
COD	Conc.(mg/l)	693	268	269	256
	Removal (%)	-	13	13	17
PVA	Conc.(mg/l)	243.6	243.0	240.8	227.0
	Removal (%)	-	0.23	1.11	6.81

가 1차 분해과정을 거치면서 호기성 처리에서 분해되기 쉬운 분자구조로 변환되는데 기인되는 것으로 추정된다. 따라서, 색도와 이들 결과를 미루어 보면, 처음 기대한 가능성 중 하나인 안정한 화학구조의 일차분해가 혐기조에서 일어나는 주 반응인 것으로 생각되고, 일차분해되어 보다 분해되기 쉬운 물질로 변화된 오염물질을 함유한 폐수가 호기조로 유입되어 호기조에서의 처리효율이 상승되는 것이 본 연구과제에서 개발된 반응기의 주요 기작인 것으로 판단된다.

또한 표 2-6에서 볼 수 있는 바와 같이 Microtox를

[표 2-6. Biological Toxicity of the Effluent after Anaerobic Treatment]

		Wastewater	Reactor I	Reactor II	Reactor III
EC50	5 Min.	7.34	8.38	7.99	8.42
	15 Min	5.02	6.66	6.63	5.43

이용하여 생물독성을 조사한 결과 혐기조에서 원폐수의 독성이 20%정도 제거되는 것으로 나타나, 혐기조에서의 주요 처리기능의 하나로서, 원폐수에 포함되어 있는 생물독성 물질의 화학구조가 변화되어 무독화 되었을 가능성을 생각할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 설계하여 운전한 반응기에서의 처리효를 향상의 주된 요인은 혐기성 미생물에 의한 난분해성 물질의 일차분해와 독성물질의 독성감소라고 판단 할 수 있겠다.

6. 염색폐수처리장에서의 생물독성 제거 효율

지금까지 살펴본 혐기·호기식 반응기의 생물독성 제거 및 난분해성 색소의 일차 분해의 효과를 현재 국내 대부분의 염색공장이나 섬유공장의 폐수처리장에서 적



용되고 있는 물리화학적 전처리 후의 생물학적 처리 공정에 의한 생물독성 제거효율을 비교하기 위하여, 8개 폐수처리장의 원폐수, 1차 처리수 및 방류수를 채취하고 그 생물독성을 측정된 결과는 다음의 표 2-7과 같다. 표 2-7에서 1차 처리수라고 표현된 항목은 실제 폐수처리장의 경우는 물리화학적 처리 후의 처리수이고, 본 반응기의 경우는 혐기성 처리 후의 처리수이다. 표 2-7에서 '-'로 표시한 것은 생물독성 데이터를 얻을 수 없었던 경우이다.

표 2-7에서의 수치는 시험대상 폐수를 회석하여 P. phosphoreum에 의한 발광량이 50%감소되는 농도를 나타내는 것으로, 이 값이 낮을수록 독성이 강한 것을 나타낸다. 따라서 숫자가 크게 나타난 것은 회석율이 높은 것으로 독성이 많이 저감된 것이다.

표 2-7의 KK는 본 연구에서 사용된 원폐수를 배출하는 섬유공장의 처리시스템에서의 생물독성 결과이다. KK사의 폐수처리계통은 『원폐수→집수조→부상응집→

이외의 사업장에서는 1차 처리수와 최종 배출수에서의 생물독성이 본 연구의 결과보다 높게 나타났고, 그 처리효율도 높지는 않았다. 그러나, 그 중에서 양호하게 나타난 DY와 CB처리장은 1차 처리수의 회석율을 높게 하여 처리하는 곳이어서 실제 폐수 방류량은 작업폐수량보다 많은 곳이었다.

V. 결론

난분해성 색소화합물, PVA등과 같은 조염제가 다량 함유되어 있고, 고온, 강알칼리성인 염색 폐수는 처리효율이 극히 낮다. 현재 국내에서는 대부분의 염색처리 공정이 물리화학적 전처리와 생물학적 처리로 이루어져 있지만, 위와 같은 이유로 처리효율을 높이지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이들 염색폐수를 물리화학적 전처리과정을 생략하고 생물학적 처리공정만으로 구성되며, 독성이나 난분해성 물질에 내성에 강한 혐기성 미생물을 이용하는 혐기·호기성 처리기술의 개발을 시도하였다.

혐기-호기성 반응기로서 혐기조(2조 x 2L)와 호기조(4L)로 구성되는 반응기를 제작하여, HRT를 혐기조와 호기조에서 각각 30시간, 온도 40℃로 하고, 호기조의 DO는 2~3mg/l을 유지하면서 약 150일간에 걸쳐 면과 합성섬유의 염색 및 나염공정이 모두 가동되는 염색공장의 폐수를 대상으로 COD, BOD, PVA, 색도 및 Microtox생물독성을 평가하였다.

운전 결과 COD는 82%, BOD는 94%, PVA는 98%, 색도는 73%의 제거효율을 나타내 매우 양호한 처리성을 유지하였다. 이러한 처리효율의 원인은 혐기조에서 난분해성 물질의 일차분해와 독성물질의 화학구조 변화에 의한 독성의 일부 감소로 호기조에서의 분해활성이 증가된데 기인하는 것으로 판단되었다. ◀

(알림 : 환경관리인 본보 6월호 (통권130호) 12쪽에 게재된 선도기술개발사업·G-7 project원고의 임연택 필자가 누락되었기에 이를 바로잡습니다. 편집자)

[표 2-7. Biological Toxicity Removal in Textile Wastewater Plant]

Textile Company	Biological Toxicity		
	Wastewater	After 1st treatment	Effluent
KK	5.02	5.687	89.954
HM*	0.714	88.145	1597.489
DY	12.339	97.902	60.741
SD	4.071	8.33	-
DJ	1.583	-	-
DD	7.553	7.81	36.727
HN	2.148	-	18.16
CB	6.963	14.899	129.462
AA**	5.02	6.66	393.2

* HM (treated by the membrane)

** AA is the Anaerobic - Aerobic Reactor

포기조1, 2, 3 →침전조→방류』의 전형적인 염색폐수처리 공정으로 구성되어 있다. 이 결과를 AA란의 본연구에서의 결과와 비교하면 본 연구의 결과가 우수함을 알 수 있다. 그런데 HM은 보통의 물리화학적 전처리와 달리, 3차 처리까지 실시하는 폐수처리장으로 특이한 것은 막분리기술이 적용된 곳이라는 것이다. 이 곳에서의 생물독성 저감효과나 폐수처리 효율은 매우 양호하게 나타났는데, 시설용량이 작아서 막처리가 비교적 쉬운 사업장이었다.