

## 활성슬러지 고정화 비드를 이용한 페놀 분해에 관한 연구

김선일

조선대학교 화학공학과

전화 (062) 230-7219, FAX (062) 230-7226

### Abstract

Effect of various factors on the phenol degradation by activated sludge immobilized with the photocrosslinked resin were investigated. The optimum pH on the degradation of phenol in both free and immobilized activated sludge was 7. A higher rate of phenol degradation was observed when a bead size was smaller. The phenol degradation in the free activated sludge was inhibited at the 3000 mg/L of phenol, while that in the immobilized activated sludge was maintained at the same concentration for 28 hrs without an inhibition.

### 서 론

페놀류 함유 폐수는 콜타르증류, 고분자수지생산, 오일정제, 의약품 제조공업, 제철소의 코크스로 등에서 배출되며, 생물학적 폐수 처리시 생분해에 어려움이 있을 뿐만 아니라 상수원에 유입된 페놀은 염소 소독시 chlorophenol을 생성하여 심한 악취, 구토 등의 부작용 및 독성을 나타낸다. 페놀 함유 폐수는 물리, 화학 및 생물학적 방식에 의하여 처리되고 있으나, 생물학적인 방식으로는 고농도 페놀 함유 폐수를 처리하는데 있어서 페놀의 생물 저해작용이 강하여 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 여러 연구가 진행되어 왔는데, 橋本 등[1]은 활성슬러지에 의한 페놀처리의 효율화에 관한 연구에서 페놀 순화 활성슬러지에 의한 처리를 시도한 바 있으며, 정 등[2]은 PAC-활성슬러지를 이용하였으며, 박 등[3]은 유동층 생물막 반응기에서 활성슬러지를 규사에 흡착시켜 사용하였다. 그러나 고정화 미생물에 의한 페놀 분해에 관한 연구는 별로 진전되고 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 고정화 미생물의 장점을 이용하여 페놀 함유 폐수를 효율적으로 처리하고자 광경화성수지를 사용하여, 여기에 페놀 분해 능력이 있는 활성슬러지를 고정화하였으며 고정화 활성슬러지가 페놀을 분해하는데 따르는 pH, 고정화비드 크기 및 기질농도의 영향 등을 조사하고 연속 처리의 가능성과 보존성 등에 대하여 조사 검토하였다. 신 등[4] 및 Tanaka 등[5]은 분실험의 고정화재료와 같은 광경화성수지를 이용하여 고정화하였을 때 고정화 효소 및 미생물 쪽이 고정화하지 않은 효소 및 미생물 보다 넓은 pH 범위에서 활성이 있음을 보고하였다. 상대활성도는 페놀을 분해하는데 있어서 최적 pH 7을 기준으로 하여 각각의 pH에서의 분해속도의 비로 나타내었다.

$$\text{상대활성도 (\%)} = \frac{\text{각각의 pH에서 분해속도}}{\text{pH7에서 분해속도}} \cdot 100$$

여기에서 분해속도는 시간당(hr) 반응조 전체 용적(V)대한 페놀분해를 나타낸 것으로서 mg-phenol/hr · V이다.

## 재료 및 방법

본 실험에서는 K제철소의 코크스 폐수 처리장의 반송슬러지를 실험실에 반입하여 실험에 사용하기 전에 Table 1의 합성폐수를 이용하여 반응기에서 50일간 폐놀에 대하여 적응시킨 후 고정화에 사용하였다. 회분실험은 고정화 활성슬러지와 고정화하지 않은 활성슬러지(이하 free 활성슬러지)를 아크릴 원통형 반응조(용적 500 mL)에 일정량 투입하여 합성폐수를 넣고, 반응조 아랫부분에서 diffuser로 폭기하면서 실험을 수행하였다. Free

활성슬러지를 사용한 실험에서는 활성슬러지 농도가 2850 mg/L(MLSS)이 되도록 투입하였으며, 고정화 활성슬러지는 이에 상당하는 활성슬러지를 고정화하여 사용하였다. 연속실험은 실용적 1 L인 반응조를 사용하였으며, 회분식 반응조에서처럼 아랫부분에서 폭기(1000 mL/min)하였다. 실험에 사용한 고정화

재료는 polyethylene과 polypropylene이 주성분인 광경화성 수지(ENTG-3800:Kansai Paint Co)이며, 성형제로 Na-alginate, 중합개시제로 2-hydroxy isobutyl phenol을 사용하였다. 폐놀은 일본 공업규격 공업용 시험방법[6]의 4-아미노안티피린 흡광도법에 따라 분석하였으며, pH는 pH meter(TOA, HM-20S)를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Composition of Synthetic Wastewater

Components	Concentration (mg/L)
NH <sub>4</sub> Cl	102.3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	23.5
NaHCO <sub>3</sub>	50.0
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	7.0
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.4
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.09
Phenol	300~1,000

## 결과 및 고찰

**폐놀 분해에 미치는 pH의 영향** : Fig. 1의 결과에서 알 수 있는바와 같이 고정화 및 free 활성슬러지 모두 폐놀 분해의 최적 pH는 7로 같지만 free 활성슬러지의 경우 pH 3에서의 상대활성도는 8%, pH 10에서는 57%이며, 고정화 활성슬러지의 경우 pH 3에서 33%, pH 10에서 72%로 고정화 활성슬러지 쪽이 상대활성도가 높게 나타나 활성슬러지를 고정화함으로써 폐놀 분해영역이 넓어짐을 알 수 있다. 따라서 단일균이나 활성슬러지를 이용하여 폐수를 처리하고자 할 때 폐수의 pH가 단일균이나 활성슬러지의 최적 pH에 적합하지 아니한 경우에는 미생물을 고정화하여 희망하는 pH에서 최대의 분해활성을 나타내도록 최적 pH를 어느정도 변화시킬 수 있다고 사료된다.

**폐놀 분해에 미치는 고정화 비드 크기의 영향** : 비드의 평균직경은 각각 1,3,5 mm가 되도록 만들었으며, Fig. 2에 나타난바와 같이 폐놀농도 350, 700, 1400, 2800 mg/L에서 실험한 결과 각각의 폐놀 농도에서 고정화비드의 크기가 작을수록 폐놀 분해시간이 감소하였다. 이와 같이 고정화비드 직경이 작을수록 분해시간이 빠른 것은 Matinsen 등 [7]이 메탄올과 glycine으로부터 L-serin의 생성에 있어서 고정화 비드 직경이 작을수록 L-serin 생성율이 증가한 원인을 기질과 산소확산에 기인한 것으로 보고한 바 있으며, 본 연구에서도 고정화 비드 직경이 작을수록 폐놀 분해 시간이 감소한 것은 고정화 비드 내부의 기질 및 산소확산에 기인하기 때문인 것으로 사료된다.

**합성폐수 페놀 농도의 영향** : 본 실험에서는 고정화 활성슬러지 150 mL(겉보기 용적)를 원통형 반응조에 넣고 반응조 아래 부분에서 폭기를 행하였다. 합성폐수의 용량은 400 mL이며 페놀 농도는 500, 1000, 2000, 3000 mg/L를 반응조에 넣고 실험을 행하였다. Free 활성슬러지인 경우 페놀농도 2000 mg/L까지는 20시간만에 분해되었고, 3000 mg/L에서는 30시간 내에 약 2000 mg/L의 페놀이 분해되었다. 그러나 고정화 활성슬러지인 경우에는 페놀농도 2000 mg/L까지는 24시간내에 분해되었고 3000 mg/L인 경우에는 28시간만에 분해되어

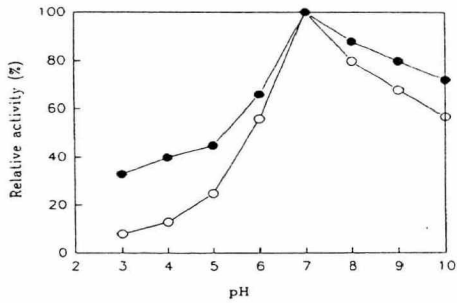


Fig. 1. Effect of pH on the phenol degradation by free and immobilized activated sludge. Phenol concentration: 700 mg/L.  
○: Free activated sludge,  
●: Immobilized activated sludge.

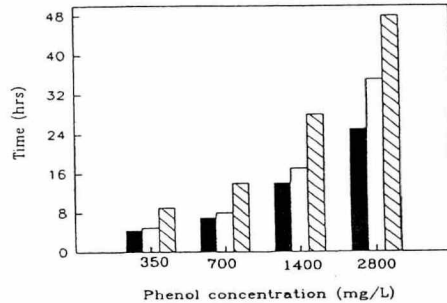


Fig. 2. Effect of bead sizes on the phenol degradation.  
Average diameter of beads,  
■: 1 mm, □: 3 mm, ▨: 5 mm.

페놀농도 2000 mg/L까지는 free 활성슬러지 쪽이 고정화 활성슬러지 보다 페놀 분해가 빠른 편이나, 페놀 농도 3000 mg/L에서는 free 활성슬러지 보다 고정화 활성슬러지의 페놀 분해성이 높음을 알 수 있었다. 이와 같이 고정화 활성슬러지가 free 활성슬러지보다 3000 mg/L의 페놀 존재하에서도 분해되는 것은 고농도의 페놀이 직접 활성슬러지와 접촉하지 않고 고분자 gel을 통과하는 동안 희석되어, 이 희석된 페놀을 활성슬러지가 이용하기 때문인 것으로 사료된다.

**고정화 활성슬러지의 보존성 :**

Table에 고정화 활성슬러지를 장기간 보존

한 후의 페놀 분해능력을 나타내었다. 고정화 활성슬러지를 합성폐수 또는 증류수에서 진탕 또는 정지상태로 20일 동안 보관한 후에는 700 mg/L의 페놀이 24시간 후면 거의 분해되었으며, 40일 동안 보관한 후에는 96.7%가 분해되어 적어도 40일 동안은 기질이 없는 상태인 증류수에 정치된

상태로 보관하여도 페놀 분해활성이 유지됨을 알 수 있었다. 그러나 80일간 보존한 후에는 합성폐수에서 호기적으로 보관하여야만 페놀 분해활성이 유지되었으며, 나머지 조건에서는 51.8~70.4% 만이 분해되었다. 따라서 고정화 활성슬러지를 만들어서 사용할 때 본 실험의 조건에서는 적어도 80일간 보존하려면 페놀성분이 함유되어야하며 또한 호기적으로 보존하

Table 2. Removal(%) of Phenol under Various Storage Conditions

Period (days)	Storage conditions			
	Anaerobic		Aerobic	
	Distilled water	Waste water	Distilled water	Waste water
20	88.8	88.8	88.8	88.8
40	86.6	86.7	86.6	86.7
80	51.8	48.1	70.4	86.3

여야 할 것으로 사료된다.

**고정화 활성슬러지에 의한 폐놀의 연속분해** : Fig.3에 나타난바와 같이 고정화 활성슬러지(A)와 free 활성슬러지(B)를 이용하여 폐놀을 연속처리 한 결과 free 활성슬러지를 이용하여 폐놀을 연속처리하는 경우에는 부하 2.79 kg-phenol/m<sup>3</sup>·d 이하로 운전하는 것이 바람직하며, 고정화 활성슬러지를 이용하는 경우에는 부하 5.59 kg-phenol/m<sup>3</sup>·d에서도 95% 이상의 제거율을 얻을 수 있으므로 free 활성슬러지 보다 2배 이상의 높은 부하에서도 운전이 가능함을 알 수 있었다. 따라서 생물학적인 방법에 의해 폐놀을 처리하려고 하는 경우에는 기존의 활성슬러지법 보다는 활성 슬러지를 고정화하여 처리하는 것이 높은 부하에서도 제거 효율이 높기 때문에 반응조의 콤팩트화가 가능할 것으로 사료된다.

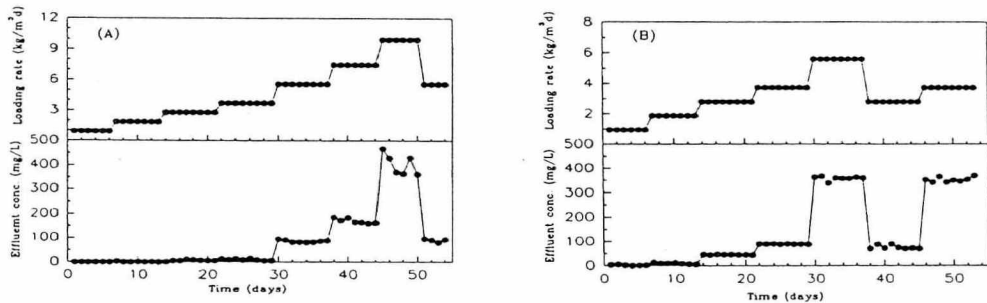


Fig.3. Loading rates and effluent concentrations during continuous reactions by immobilized(A) and free(B) activated sludge.

### 요 약

단일균이나 활성슬러지를 이용하여 폐수를 처리하고자 할 때 폐수의 pH가 단일균이나 활성슬러지의 최적 pH에 적합하지 아니한 경우에는 미생물을 고정화하여 희망하는 pH에서 최대의 분해활성을 나타내도록 최적 pH를 어느정도 변화시킬 수 있으며, 기존의 활성슬러지법 보다는 활성 슬러지를 고정화하여 처리하는 것이 높은 부하에서도 제거 효율이 높기 때문에 반응조의 콤팩트화가 가능할 것으로 사료된다.

### 참 고 문 헌

1. 橋本將獎, 勝田 正憲, 下水道協會誌(1986), 23, 39.
2. 정운진, 김명신, 안재환, 대한환경공학회지(1992), 14, 221.
3. 박영식, 안갑환, 김동석, 송승구, 대한환경공학회지(1994), 16, 487.
4. 신성의, 정경훈, 신대운, 최형일, 송영일, 대한환경공학회지(1993), 15, 405.
5. A. Tanaka, S. Yasuhara, S. Fukui, T. Iida, and E. Hasegawa, J. Ferment. Technol., 15,71.
6. 日本規格協會, 工業用水試驗方法(Jis K 0101)(1981), 59.
7. A. Martinsen, G. Braek, and O. Smiderod, Biotechnol. Bioeng.(1989), 33, 79.