

충진층 반응기를 이용한 폐수처리에서 페놀의 분해 특성

염 승 호 · 최 석 순*

서울대학교 화학공학과 · *용인공업전문대학 제지공업과

Characteristics of Phenol Degradation in Wastewater Treatment using Packed bed reactor

Sung-Ho Yeom · Suk-Soon Choi*

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

**Department of Paper Technology, Yongin Technical College, Yongin, 449-800, Korea*

Abstract

Packed bed reactor containing immobilized microorganisms which degraded phenol without growth was used to remove phenol from the synthetic wastewater. The effects of temperature, retention time(reactor volume/flow rate) and phenol concentration on the removal efficiency of phenol were investigated. The effect of temperature in the range of 20-30 °C was negligible while retention time and phenol concentration influenced the removal of phenol significantly. When retention time was in the range of 1-1.5 hour, the removal efficiency of phenol was affected not by phenol concentration but by retention time itself while it was influenced by phenol concentration above 1.5 hour of retention time. The beads after 720 hours operation were swelled by 40 % in diameter which could be prevented by crosslinking with glutaraldehyde at the expense of cell activity.

I. 서 론

폐놀과 이것의 유도체들은 정유공장, 석유화학공장, 정밀 화학공장 등의 생산 공정에서 발생될 뿐만 아니라 부주의 또는 여러가지 원인에 의하여 자연계로 배출된다.¹⁾ 이들의 대부분은 미국 환경청(EPA)으로부터 우선 오염물질(priority pollutant)로 지정되어 있으며 발암물질 혹은 잠재적 발암물질로 알려져 있다. 그러므로 이러한 폐놀류가 자연계로 배출되면 심각한 환경오염은 물론이고 인체에 치명적인 해를 미칠 수 있다. 그래서 자연계로부터 폐놀을 제거하기 위한 연구는 오랜 역사를 가지고 있다.

폐놀의 제거 방법은 크게 화학적, 물리적, 생물학적 방법으로 나누어 지는데 그 중 생물학적 방법은 폐수량이 많은 경우에 경제적이지만 아니라 이차 오염 없이 처리가 이루어지기 때문에 실제 현장에 많이 이용되고 있다.^{1,2,3,4)}

다른 오염원의 처리와 마찬가지로 폐놀을 생물학적으로 처리할 때에 폐놀의 농도, 미생물의 농도, 저해 물질의 존재 유무, 온도, pH, 미생물간의 경쟁, 기질간의 경쟁, 미생물 적응 등의 환경요인(environmental factors)을 고려해야 하며⁵⁾ 이와 아울러 실제 운전에서 중요한 공학적 변수인 반응기 설계, 조업 조건 등에 대한 충분한 고찰이 요구되고 있다.

현재까지, 활성오니 공정에서 처럼 free cell을 이용한 반응기나 고정화 미생물을 이용한 유동층 반응기, 그리고 활성탄과 같은 다공성 매트릭스에 미생물을 흡착시켜서 만든 바이오 필터 등의 여러 가지 반응기들이 연구 개발되어 폐놀 함유 폐수를 처리하기 위한 모델 시스템으로 사용되었다.^{2,3,4,6)}

그러나 반응기의 중요한 형태 중의 하나인 충전층 반응기(packed bed reactor)는 연속적인 기질 공급, 비교적 간단한 운전조건, 높은 수율(conversion) 그리고 고농도의 미생물을 담지할 수 있는 등의 장점이 있음에도 불구하고 폐수 처리에는 제한적으로 사용되고 있다. 그 이유는 충전층 반응기의 문제점인 압력강화(pressure drop)와 채널링(channeling) 그리고 온도 조절의 어려움 때문이다.⁸⁾

이 중에서 채널링은 기질을 중력의 반대 방향, 즉 칼럼의 아래에서 위로 흘러넘으로써 쉽게 극복을 할 수가 있고, 온도에 민감하지 않은 미생물을 선별하여 폐수에 적응시킴으로써 온도 조절 문제를 해결할 수가 있지만 미생물 성장에 의한 비드의 물리적 강도의 약화와 미생물 성장 자체에 의

Table 1. The composition of preculture media.

Component	Concentration (g/L)
Glucose	10
Yeast extract	5
(NH ₄) ₂ SO ₄	5
KH ₂ PO ₄	5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1

한 공극막힘 현상이 야기시키는 압력강하는 쉽게 해결할 수가 없다.

이러한 문제의 해결책으로, 오염물질을 분해시킴으로써 미생물의 활성을 유지할 충분한 에너지는 얻지만 성장은 거의 일어나지 않는, 즉 성장 수율(yield)이 극히 낮은 미생물을 이용하는 방법이 고려될 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 폐놀을 분해시킬 수 있으나 미생물 성장은 거의 일어나지 않는, *Alcaligenes xylosoxidans* Y234를 토양에서 선별하였으며 이를 이용하여 충전층 반응기 조업에서 가장 중요한 운전 조건인 온도, 체류시간(retention time), 폐놀 농도를 변화시키면서 처리효율을 관찰하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 균주 및 배지 조성

본 연구에 사용된 미생물, *Alcaligenes xylosoxidans* Y234(Y234)는 원유에 오염된 토양에서 분리한 것으로서 벤젠, 톨루엔, m-자이렌, 폐놀 등을 분해할 수 있다. 실험에 사용할 고농도의 미생물을 얻기 위하여 Table 1과 같은 조성의 배지 200 ml를 500 ml 플라스크에서 20 시간 배양을 한 후 원심분리장치(Hitachi, SCR 18B)로 회수하고 증류수로 3번 세척하여 고정화에 사용하였다.

2. 고정화 및 운전 조건

알긴산 나트륨(sodium alginate)을 60 ℃의 물에 녹여

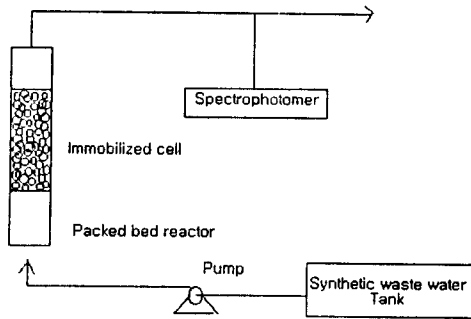


Fig. 1 Schematic diagram of packed bed reactor for the removal of phenol.

서 5% 용액을 만들었다. 회수한 미생물을 다음과 같은 조성(0.3 g/L KH_2PO_4 , 2 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.3 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L CaCl_2)을 갖는 용액에 현탁시킨 후에 이 용액과 같은 양의 앞서 제조한 알긴산 나트륨 용액을 혼합하여 충분히 섞이도록 잘 교반해 주었다.

이렇게 얻은 용액을 가는 바늘이 달린 주사기를 이용하여 1% CaCl_2 용액에 한 방울씩 뽑아 1시간 동안 교반하면서 숙성시켰으며 이 과정을 통하여 평균 지름이 약 3 mm인 탄력성 있으면서 단단한 비드(bead)가 만들어졌다. 이 비드를 증류수로 3번 세척한 후 길이 30 cm, 내경 2 cm인 칼럼에 채웠다. 전체 칼럼 중 60 cm^3 의 부피만이 사용하였으며 여기에 약 600개의 비드가 사용되었다. 반응기에 투입되는 용액(feeding solution)은 0.3 g/L KH_2PO_4 , 2 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.3 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L CaCl_2 와 페놀로 구성되었다. 조업은 30 °C에서 이루어졌으며, Fig. 1에서 보는 바와 같이 채널링을 방지하기 위하여 칼럼의 아래로 부터 위로 기질을 흘려 주었다.

가교결합(crosslinking)은 만들어진 비드를 2% 혹은 4%의 글루타르알데하이드(glutaraldehyde) 용액에 1시간 동안 담구어 교반을 하는 것으로 수행하였다.

3. 분석방법

페놀의 농도는 발색법(colorimetric method)을 이용하여 측정하였다. 채취한 시료의 농도가 25 ppm을 넘지 않도록

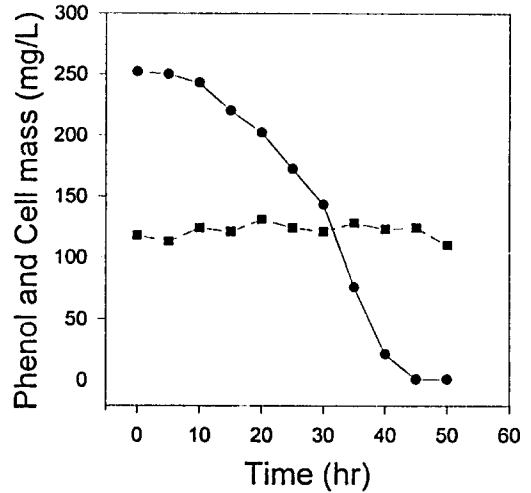


Fig. 2 Time course of phenol degradation.

● : phenol , ■ : cell mass

회석한 후 2 ml를 취하여 100 μl 의 2 N- NH_4OH 와 50 μl 의 2% 4-aminoantipyrene 그리고 50 μl 의 8% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 를 충분히 혼합하여 spectrophotometer (UVIKON, Kontron Instrument)를 이용하여 파장 510 nm에서 페놀의 농도를 측정하였다⁹⁾.

III. 결과 및 고찰

1. 기질 농도 및 체류시간의 영향

폐수 처리에 널리 사용되는 활성오니 공정에서는 자연적으로 발생하거나 종균제로 투입된 미생물이 기질로 들어온 오염물질을 분해하여 고농도로 성장하는 것이 중요하다. 또한 다공성의 매트릭스에 바이오 필름을 형성하게 하여 폐수 처리를 할 때도 미생물의 성장은 매우 중요하다.

그러나 충진층 반응기를 이용한 폐수처리에서는 미생물의 성장이 오히려 부정적인 영향을 미치게 되는데, 미생물의 성장 자체가 비드의 공극을 막거나 비드에 균열을 일으키는 등으로 압력강하를 유발하기 때문이다. 이러한 현상으로 인해서 조업 도중에 비드를 자주 갈아 주어야 하는 문제점이 발생하게 된다. 그러므로 기질 분해 능력이 뛰어나고 그것으로부터 활성을 유지할 충분한 에너지는 얻지만 성장 수율

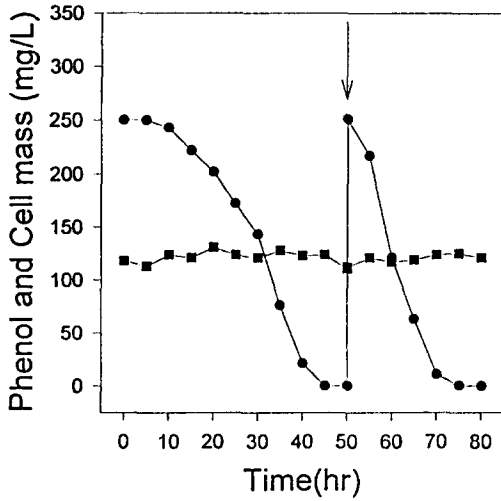


Fig. 3 The effect of microbial adaptation to phenol.
 ● : phenol , ■ : cell mass
 Arrow represents the addition of phenol.

은 극히 낮은 미생물 시스템이 요구되고 있다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 Y234는 플라스크에서 배양했을 때 250 ppm의 페놀을 40 시간 안에 완전히 분해를 시켰지만 미생물 성장은 거의 이루어지지 않았다. 초기 15시간 동안 페놀의 분해가 일어나지 않은 것은 포도당을 이용하여 성장한 미생물이 페놀을 분해하는데 필요한 효소를 유도하는데 시간이 필요하기 때문이며, 미생물이 일단 페놀에 적응하기만 하면 Fig. 3에서처럼 바로 페놀의 분해가 일어나

Table 2. The effect of temperature on the removal efficiency of phenol.

Temperature(°C)	Flask culture ^a (%)	Packed bed reactor ^b (%)
20	60	57
25	85	60
30	83	55

300 ppm of phenol was fed.
 a: after 50 hours. b: during steady state.

게 된다. 이러한 기초적인 실험을 통해서 Y234를 고정화한 비드가 충전층 반응기에서 페놀 함유 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 시스템이 될 수 있다고 판단되었다. 본 연구에서는 여러 조업 조건중 온도, 기질 주입 속도, 기질 농도 등을 고려하였다.

플라스크와 충전층 반응기를 이용하여 온도에 따른 미생물의 기질 분해 능력을 살펴 보았는데 그 결과가 Table 2에 정리되어 있다. 결과에서 보듯이 실험 범위(20-30°C) 내에서 플라스크 배양의 경우는 온도에 따라서 페놀 제거 효율이 25 %까지 차이를 보였지만 충전층 반응기에서는 5 % 내외의 무시할만한 차이를 보였다. 이 실험을 통하여 충전층 반응기의 단점 중의 하나인 온도 조절의 문제가 이 시스템에서는 중요하지 않은 것으로 판단이 되었다.

Fig. 4는 체류시간의 변화에 따른 페놀 제거 효과를 나타낸 결과로써 주입되는 페놀의 농도는 100 ppm로 고정시켰다. 체류시간이 5시간으로 유지되었을 때 페놀은 100 % 제거되었으며 2시간과 1시간의 체류시간에서는 각각 80, 40%의 제거 효율을 보였다. 이것은 체류시간이 짧을수록 비드 속으로 확산되어 미생물과 반응하는 페놀의 플럭스(flux)가 작아지기 때문이다.

Fig. 5는 페놀 용액의 체류시간을 5시간으로 고정된 후 페놀 용액의 농도를 변화시킨 것으로서 페놀 농도가 100,

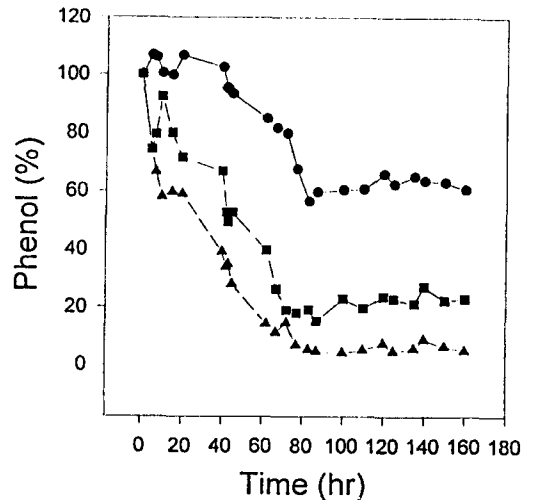


Fig. 4 The effect of retention time on the removal efficiency of phenol. ● : 1 hr, ■ : 2 hr, ▲ : 5 hr

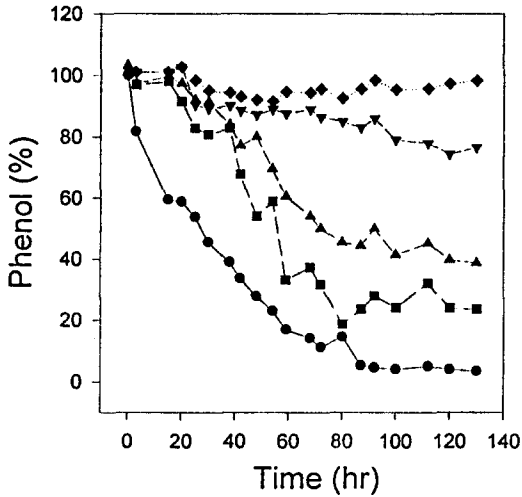


Fig. 5 The effect of phenol concentration on the removal efficiency of phenol. ● : 100 ppm, ■ : 200 ppm, ▲ : 300 ppm, ▼ : 400 ppm, ◆ : 500 ppm

200, 300, 400 ppm에서는 각각 100, 70, 60, 15%의 제거효율을 나타냈으며 페놀 농도가 500 ppm 이상에서는 전혀 분해가 일어나지 않았다. 실험 범위인 100-500 ppm에서는 페놀 용액의 농도가 낮을수록 제거 효율은 높았으나 페놀 제거량은 페놀 농도가 300 ppm일 때 60 mg/L·hr로 가장 높았다. 한편 플라스크를 이용한 실험에서 Y234의 한계 페놀 분해 농도가 약 300 ppm였음에 반해 충진층 반응기를 이용하였을 때는 400 ppm이 넘는 페놀도 분해할 수 있었다. 그것은 고정화를 하였을 경우에는 주입되는 페놀의 농도가 높을지라도 확산을 통하여 실제로 미생물에게 영향을 주는 페놀의 농도는 낮았기 때문이다.⁹⁾

앞의 결과들은 페놀을 효과적으로 처리하기 위해서는 체류시간과 페놀 농도 두 가지를 동시에 고려해야함을 보여주었다. 따라서 두 가지 인자를 동시에 고려한 실험을 실시하였다. 앞의 Fig. 4에서 보았듯이 페놀 용액을 흘려 준지 약 100 시간의 후에 정상 상태에 도달하는데 그 때의 값으로 제거 효율을 비교하였다.

Fig. 6이 실험 결과를 보여주고 있는데 최대 페놀 제거 속도는 1시간의 체류시간으로 300 ppm의 페놀 용액을 흘려 주었을 때의 180 mg/L·hr 였다. 이 값은 Ehrhardt 와 Rehm⁶⁾이 활성탄에 고정된 미생물을 이용한 연속 배양에서 평균 300 mg/L·h의 제거 속도를 보인 것과 비교하여 작은

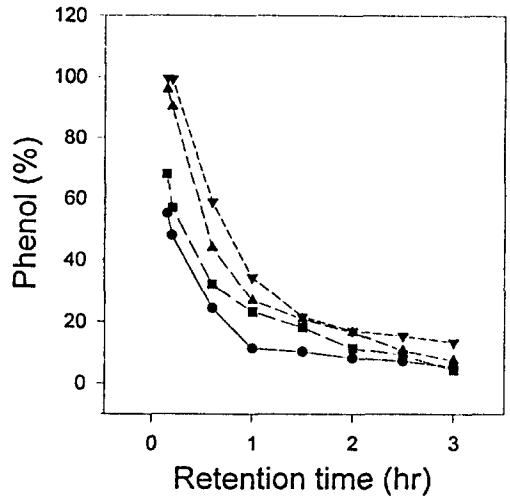


Fig. 6 The effect of retention time and phenol concentration on the removal efficiency of phenol. ● : 50 ppm, ■ : 100 ppm, ▲ : 200 ppm, ▼ : 300 ppm,

수치이긴 하지만, 그들의 시스템에서는 공기를 계속 불어 넣어 주었고 미생물 성장에 의한 부피의 증가로 인하여 주기적으로 활성탄을 갈아 줘야하는 등의 단점을 가지고 있었기 때문에 본 논문의 시스템은 충분한 장점이 있다고 할 수 있다. 실험 결과에서, 1.5 시간 이하의 체류시간에서는 페놀 제거 효율이 체류시간을 변화시키에 따라 80%까지 변하였으나 1.5시간 이상에서는 체류시간에는 무관하게 주입되는 페놀 농도에 따라 10% 내외의 영향을 받았다. 이 결과는 어느 일정한 한계를 초과한 체류시간의 증가는 페놀의 분해 효율에 아무런 영향을 미치지 않는다는 것을 보여주며, 체류시간이 한계 이하일 때는 주입되는 기질의 농도와 무관하게 처리 효율이 극히 낮다는 것을 말해 준다. 그러므로 충진층 반응기를 이용한 조업에서는 이러한 한계 체류시간을 결정하는 것이 매우 중요하다고 하겠다.

2. 비드의 팽윤 현상과 가교제의 역할

충진층 반응기가 페놀 제거를 얼마나 오랫동안 안정되게 하는지 알아 보기 위하여 100 ppm 페놀 용액을 5시간의 체류시간으로 흘리면서 720 시간 동안 조업하였다. 그 결과

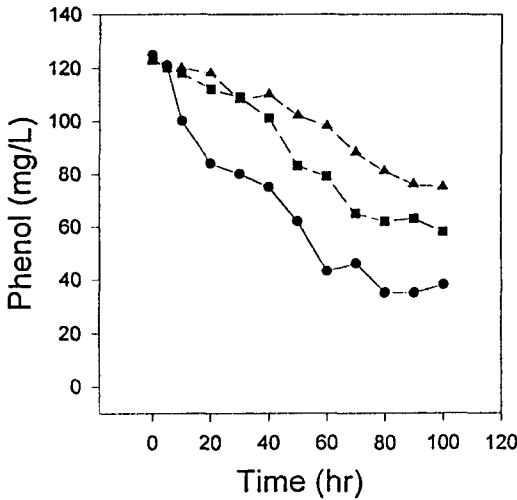


Fig. 7 The effect of crosslinking with glutaraldehyde.
 ● : no-crosslinking, ■ : 2 % glutaraldehyde, ▲ : 4 % glutaraldehyde

약 100시간 후에 정상 상태에 도달하였고 그 후 유출 농도가 0.5 ppm 이하로 안정되게 유지되었다.

720시간의 조업 후에 비드 팽윤(swelling) 현상을 알아 보자 비드의 지름을 측정하였는데 초기에 비해서 평균적으로 34 %가 증가하였다.

그러나 비드의 경도와 탄력성에는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 알긴산이 물을 흡수하는 능력이 있기 때문에 지름이 다소 증가는 하였지만, 미생물 성장이 전혀 이루어지지 않았고 이산화탄소 등의 발생으로 인한 스트레스를 비드가 충분히 견디어 내었기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 비드의 팽윤도 역시 반응기 내의 압력강하를 유발하기 때문에 이것을 억제하기 위하여 널리 사용되는 가교제인 글루타르알데하이드로 가교결합을 시켰다. 2 % 글루타르알데하이드로 가교결합을 시켰을 때는 지름의 증가가 15 %에 그쳤고 4 % 글루타르알데하이드를 이용하였을 때는 지름의 증가가 거의 없었다. 그러나 Fig. 7에서 보는 바와 같이 글루타르알데하이드의 농도가 높아질수록 폐놀의 분해 효율이 떨어졌다. 공급되는 폐놀 농도를 300 ppm까지 높혀 주어도 처리되는 폐놀의 양에는 변화가 없는 것으로 미루어 폐놀 분해 효율의 저하는 가교결합에 의한 폐놀 확산의 저해 때문이 아니라 글루타르알데하이드가 미생물 활성에 저해를 주었기 때문으로 생각된다.

이상의 실험 결과로부터, 성장 수율이 극히 낮은 미생물을 이용한 충전층 반응기는 약 한 달 동안 안정되게 폐놀을 처리할 수 있음을 알았다. 그러나 알긴산을 이용한 고정화에서는 PO_4^{3-} 등에 의하여 고정화 비드가 풀어지거나 물에 의한 팽윤으로 압력 강하를 유발하는 등의 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 가교제인 글루타르알데하이드를 사용하였으나 폐놀 분해능이 떨어지는 현상을 보였기 때문에 보다 근본적인 해결방법이 요구된다 하겠다. 최근 κ -카라기난이나 광경화성 수지, 폴리아크릴 아마이드¹⁰⁾ 등이 고정화 재료로 널리 사용되고 있는데 더 많은 연구를 통하여 가장 적절한 고정화 재료를 찾는 것이 충전층 반응기를 이용한 폐수처리의 관건이 된다고 하겠다.

IV. 결 론

Alcaligenes xylosoxidans Y234(Y234)를 포괄 고정화시킨 후 반응기의 조업 조건 중 온도, 체류시간, 폐놀 농도 변화에 의한 충전층 반응기에서 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Y234는 플라스크 배양 실험을 통하여 250ppm의 폐놀을 배양 40시간 안에 완전히 분해시켰으나 미생물의 성장은 거의 이루어지지 않았으며, 온도 변화(20~30 °C)에 의한 폐놀 제거 효율은 25%까지 차이를 보였지만 충전층 반응기에서는 폐놀 제거 효율에 거의 영향을 미치지 않았다.
2. 폐놀 농도를 100 ppm으로 고정시키고 체류시간을 1, 2, 5시간으로 변화시켰을 때 각각 30, 80, 100 %의 폐놀 제거 효율을 보였다. 그리고 체류시간을 5시간으로 고정하고 폐놀 용액 농도를 100 - 400 ppm으로 변화시켰을 때에는 폐놀 농도가 낮을수록 폐놀 제거 효율이 높았으며 500 ppm에서는 전혀 분해가 일어나지 않았다.
3. 1.5 시간의 체류시간을 경계로 그 이하에서는 체류시간에 의해서 폐놀 제거 효율이 최대 80 %까지 영향을 받았으며, 그 이상에서는 체류시간에 무관하게 폐놀 농도에 따라 10 % 내외의 제거효율 변화가 있었다.
4. 30일 동안 연속조업을 실시하였을 때 비드의 지름이 40 %까지 팽윤하였으며, 4 % 글루타르알데하이드를 사용함으로써 비드의 지름 증가를 억제시킬 수 있었다.

참고문헌

- 1) Yang, R. and Humphrey, A. E. : Dynamic and Steady State Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Cultures, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 17, 1211-1235, 1975.
- 2) Worden, R. M. and Donaldson, T. L. : Dynamics of a Biological Fixed Film for Phenol Degradation in a Fluidized-Bed Bioreactor, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol.30, 398-412, 1986.
- 3) Zache, G. and Rehm, H. J. : Degradation of phenol by a coimmobilized entrapped mixed culture: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 30, 426-423, 1989.
- 4) Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M. and Ferraiolo, G. : Phenol Removal from Waste Gases with a Biological Filter by *Pseudomonas putida*, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 41, 693-699, 1993.
- 5) Arvin, E., Jensen, B. K. and Gundersen, A. T. :Substrate interaction during aerobic biodegradation of benzene, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol.55, 3221-3225, 1989.
- 6) Ehrhardt, H. M. and Rehm, H. J. : Semicontinuous and continuous degradation of phenol by *Pseudomonas putida* P8 adsorbed on activated carbon, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 30, 312-317, 1989.
- 7) Fogler, H. S. : *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, 15-19, 1986.
- 8) Folsom, B. R., Chapman, P. J. and Pritchard, P. H. : Phenol and Trichloroethylene Degradation by *Pseudomonas cepacia* G4 : Kinetics and Interactions between Substrates, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 56, 1279-1285, 1990.
- 9) Bettmann, H. and Rehm, H. J. : Degradation of phenol by polymer entrapped microorganisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 20, 285-290, 1984.
- 10) 干畑一郎 : 固定化 生體觸媒, 大光文化社, 66-79, 1991.