

## 슬러지-고정상 반응기에서 페놀폐수의 혐기성 처리에 관한 연구

안재동 · 박동일 · 김재우\* · 장인용

건국대학교 화학공학과

\*경원전문대학 환경공학과

### A Study on the Anaerobic Treatment of the Phenol Wastewater with the Sludge Blanket-Packed Bed Reactor

Jae Dong Ahn, Dong Il Park, Jae Woo Kim\* and In Yong Chang

Department of Chemical Engineering, KonKuk University

Department of Environmental Industry, KyeongWon College

#### ABSTRACT

This study was carried to investigate the biodegradability of phenol wastewater in the sludge blanket-packed bed reactor(SBPBR). The reactor consisted of two regions. The lower region was a sludge blanket of 0.5 m height and the upper region was a packed-bed.

The phenol and COD concentration of the effluent, the gas production and the composition of gas were measured to determine the performance of the anaerobic wastewater treatment system as the phenol concentration of the influent was increased from 600 to 1800 mg/l.

Stable biodegradation of phenol wastewater could be achieved with the anaerobic treatment system from 600 to 1200 mg/l of the influent phenol concentration. But the SBPBR system was getting more serious at 1800 mg/l of influent phenol concentration.

At the steady state of the influent phenol concentration of 600~1200 mg/l, the treatment performance showed the phenol removal efficiency of 94.5~96.3%, the COD removal efficiency of 93.3~96% and the gas production of 4.94~9.64 l/day.

**Keywords :** phenol wastewater, anaerobic treatment, biogas.

## I. 서 론

산업발달은 인류의 문명과 생활환경을 고차원적이고 윤택하게 바꾸어 놓았지만, 그로 인해 자연환경 및 생태계는 반대로 악화되기 시작하였다. 이는 물질의 순환에 의해 다시 인간에게 여러 가지의 질병과 사망을 초래하였기에 현재는 자연환경의 악화를 방지하기 위하여 범국가적으로 환경오염원을 관리하여 지구환경을 보호토록 하고 있다. 이에 우리나라에서도 올해부터 환경관련법을 더욱 강화시켜 자연환경보호를 위한 세계화의 길을 걷고 있다.

특히 호소 및 하천 생태계의 유지는 인간의 생활과 직접적인 관련을 맺고 있어 이들의 보호는 매우 중요하다. 이들 주변의 공장에서는 생물에게 치명적이고 난분해성인 고농도의 폐수를 방류시키므로서

수계의 먹이사슬이 제 역할을 하지 못하게 하고 있다. 하지만 보다 경제적이고 효율적인 폐수 처리 시스템을 개발하므로서 이의 문제점을 어느 정도 해결할 수 있을 것으로 보인다.

이에 본 연구에서는 국내 및 미국 EPA(Environmental Protection Agency)에서 대표적인 난분해성 오염물질로 간주<sup>1)</sup>하는 페놀을 처리하는 공정을 연구하였다.

페놀은 백색의 결정질이고 약간의 담홍색을 띄며 특이한 냄새와 독성을 가지고 있어 1~2g이면 중독작용이 일어나고, 10~15g정도이면 사망에 이르기 때문에 매우 유독한 위험물질로 지정되어 있다.

소독약품과 살리실산 등 여러 가지의 염료물질 제조용으로 사용되는 페놀은 석유 정제, 코우크스

공장, 페인트 도료 공장, 석탄가스화 공장, 탈그리스 공정, 석유화학, 석탄전환공정, 의약품 및 화학용제, 농약, 고분자, 화약 제조, 반도체 산업 등 여러 분야에서 사용되기 때문에 그 배출량도 상당하다. 이에 환경정책기본법의 시행규칙에서 규정하고 있는 페놀류의 배출허용기준은 '96년 현재 청정지역에서는 1 mg/l이하, 그 외 지역에서는 3 mg/l이하이다.

이와 같이 폭넓은 용도와 독성을 가진 페놀을 제거하는 방법은 클로로포름 등과 같은 적당한 용제로의 추출<sup>20)</sup>이나, 활성탄·실리카겔·제올라이트 등과 같은 흡착제<sup>21)</sup>를 이용하여 제거하는 물리적 처리법, 산화제(오존, 염소, 과산화수소)를 이용하여 산화시켜 무기화하는 화학적 처리법<sup>4)</sup>, 호기성<sup>22)</sup> 또는 혐기성 미생물<sup>23)</sup>을 이용하여 처리하는 생물학적 처리법 등이 있으며, 그 외 고온·고압을 이용하는 습식산화법(wet air oxidation),<sup>24)</sup> 소각법, 막을 이용하여 제거하는 방법<sup>25)</sup> 등 여러 가지가 있지만, 본 연구에서는 생물학적 처리방법과 화학적 처리방법을 독립적·복합적으로 이용하여 각 공정의 처리특성 및 가장 효율적인 처리공정을 제시하고자 하였다.

화학적 처리방법중 염소에 의한 페놀페수의 산화 처리는 클로로 페놀이나 THM (Trihalomethane)과 같은 더욱 유해한 화합물을 생성하기 때문에<sup>26)</sup> 2차문제가 발생되기도 한다. 그러나 오존은 초기 큰 투자비용과 운영비, 많은 전력소비(23.4 kW/kgO<sub>3</sub>)-일례로 유량 30,000 m<sup>3</sup>/day, O<sub>3</sub> 1.63 mg/l, O<sub>3</sub> 흡수율 97%일 경우 물 1 m<sup>3</sup>을 처리할 경우 약 0.168¢가 소비된다. 등의 매우 큰 단점을 가지고 있지만, 2.07 V의 강한 산화력(F<sub>2</sub>>OH>O<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>O<sub>2</sub>)을 기반으로 유기물(페놀류, 세제, 살충제)의 산화, 무기물(시아나이드, 아황산염, 아질산염)의 산화, 생물학적 공정을 위한 전처리(상수처리)로서 모래·안트라사이트·GAC 여과지의 효율을 증가시키기도 한다.

한편 생물학적 처리중 호기성 처리는 활성오니법이 널리 이용되고 있지만, 페놀의 독성작용으로 인하여 미생물의 활성을 저해하기 때문에, 유입페놀농도가 높게 되면 페놀 농도를 희박하게 하기 위하여 장시간의 폭기가 필요하므로 대량의 에너지가 소요되는 단점도 있다. 반면 혐기성 처리 즉, 메탄발효는 고농도의 페놀페수도 처리가 가능하며, 부산물로 얻어지는 메탄가스는 에너지로의 이용이 가능하기 때문에 폐자원으로부터 에너지의 회수측면에서 볼 때 매우 유용한 공정이라 할 수 있다. 또한 혐기성 공정

은 공정이 비교적 간단하며, 산소 공급이 필요하지 않고, 적은 슬러지 생성과 부산물로 바이오가스를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있지만, 초기 투자 비용이 크고, 메탄 생성균의 느린 증식속도에 따른 반응조의 용량 증대와 같은 문제점을 가지고 있다.<sup>12)</sup>

한편 메탄발효에 의하여 생성되는 바이오가스는 65~70%의 CH<sub>4</sub>, 25~30%의 CO<sub>2</sub>, 그리고 소량의 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 등으로 구성되어 있으며, 약 5,600 kcal/m<sup>3</sup>의 열량을 갖기 때문에 바이오가스는 모든 열원(기준:CH<sub>4</sub>, 40%(3,200 kcal/m<sup>3</sup>))이상으로 사용이 가능하다. 특히 소화조의 가온에 필요한 보일러 연료, 소화 가스량이 충분할 경우 슬러지를 건조시키는데 필요한 열원으로도 이용이 가능하며 하수의 양수, 송풍기의 가동 및 발전을 위한 내연 기관의 연료로도 이용이 가능하다.<sup>11)</sup> 그러나 배관 및 내연기관 부식의 우려가 있으므로 소화가스내 H<sub>2</sub>S는 탈황장치를 사용하여 약 2.2 ppm 이하로 제거시켜야 하는 문제점을 가지고 있다.<sup>11)</sup>

이와 같은 메탄발효를 위한 발효조는 상향류식 혐기성 슬러지 블랑켓 반응기, 혐기성 고정층 반응기, 혐기성 유동층 반응기 등이 있지만,<sup>12)</sup> 본 연구에서는 슬러지 블랑켓 반응기와 고정상 반응기의 단점을 보완하는 방식으로 반응기하부에는 granule floc을 형성하여 고농도의 sludge bed를 유지시키고, 상부에는 담체를 충전시켜 미생물을 포획 또는 부착시켜 미제거된 유기물을 처리하는 혐기성 슬러지-고정상 반응기(sludge blanket-packed bed reactor, SBPBR)를 제작하여 실험을 하였다.

현재 국외에서 페놀류의 혐기성 분해에 대한 연구는 많이 이루어지고 있지만, 국내에서는 페놀처리에 대한 연구가 매우 미비한 상태이다. 그러나 Jeong 등<sup>13)</sup>에 의해 글루코오스 페수에 페놀의 일정량 첨가한 페놀함유 페수를 혐기성으로 처리한 연구가 보고된 바 있다. 이에 본 연구에서는 글루코오스를 함유하지 않은 순수한 페놀페수만을 SBPBR에 적용하므로써 페놀페수의 혐기성 처리특성, SBPBR의 페놀페수 처리한계능력 및 글루코오스가 페놀페수의 처리에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

## II. 실험 방법

### 1. 실험장치

실험장치인 혐기성 슬러지-고정상 반응기 시스템의 개략적인 장치그림은 Fig.1과 같으며, 반응기는

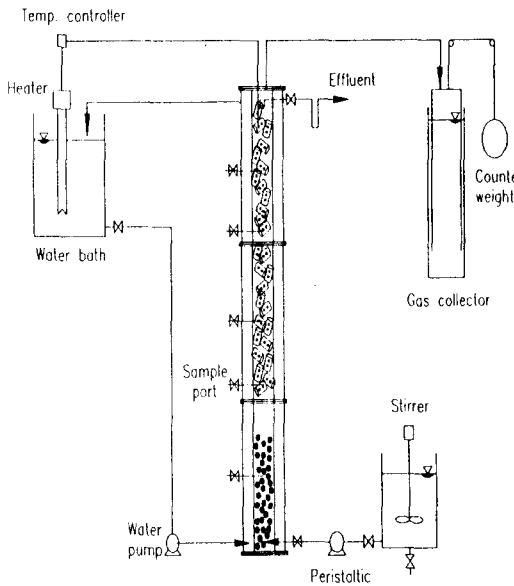


Fig. 1. Schematic diagram of the sludge blanket-packed bed reactor(SBPBR).

내경 9 cm, 높이 150 cm인 아크릴 수지원통으로 제작되었으며, 반응온도를 35°C로 유지하기 위하여 반응기 외부에 내경 20 cm, 높이 150 cm인 외관을 설치하여 온도 조절기에 의해 가열된 물이 펌프에 의해 이 관을 통과하도록 하였다. 또한 반응기의 특성상 반응기높이 50 cm까지는 sludge bed를 유지하였으며, 50 cm에서 150 cm까지는 ceramic raschig ring을 충전한 packed bed로 되어 있다. 반응기 상부는 반응액과 생성된 biogas를 분리하기 위하여 U자관을 설치하였고, 반응기 상부에 온도 센서를 설치하여 온도 조절을 하였다.

## 2. 폐놀폐수제조 및 운전조건

혐기성 미생물에 의해 폐놀이가 분해되는 특성 및 폐놀이가 메탄발효에 의해 생성되는 바이오가스량, 처리효율, 바이오가스의 조성 등의 특성을 고찰하기 위하여 성분이 균일한 폐놀폐수를 제조하여 사용하였다. 또한 미생물의 성장을 위해 무기 영양분을 첨가하였고 그 양은 폐놀 농도에 따라 비례하여 첨가하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다.

한편 본 실험에서는 SBPBR을 이용하여 폐놀폐수의 혐기성 처리특성, SBPBR의 최대 처리 능력 및 앞서 보고한 폐놀함유폐수(글루코오스+폐놀)처리 특성 결과와의 상호 비교를 위하여 Table 2와 같은

Table 1. Composition of the phenol wastewater.

Composition	Concentration (mg/l)		
Phenol	600	1,200	1,800
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	288	576	864
NaHCO <sub>3</sub>	730	1,459	2,189
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	54	108	161
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	48	96	144
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	19	38	58
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	11	22	33
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	11	22	33

Table 2. Operating condition in the SBPBR.

pH	7.2~7.4
Residence time (hr)	24
Influent feed flow rate (l/hr)	0.40
Influent phenol conc. (g/l)	0.6, 1.2, 1.8
Phenol loading rate (kg-phenol/m <sup>3</sup> ·day)	0.6~1.8
COD loading rate (kg-COD/m <sup>3</sup> ·day)	1.44~4.32

실험조건하에서 실험을 하였다.

## 3. 분석 방법

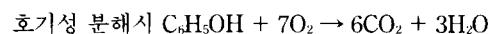
폐놀은 가스크로마토그래피(Hewlett Packard, 5890-II)를 이용하여 표준검량선법으로 폐놀의 농도를 계산하였다. 사용된 컬럼은 capillary column (0.32 mm × 30 m, HP-5 crosslinked 5% PH Me sillicon)이었으며, 주입량은 micro syringe로 1 μl를 주입하였다.

바이오가스내의 성분은 GC(Hewlett Packard, 5890-II)의 TCD에 의해 측정되었다. 시료는 매일 일정한 시간에 채취되었으며, autosampler에 의해 GC에 주입되었다. 컬럼은 70°C, 주입구는 80°C, 검출기는 100°C이었으며, 컬럼은 Porapack Q를 사용하였다. 가스성분은 표준가스를 기준으로 정성 및 정량되었다.

COD(chemical oxygen demand)는 미국 공중 보건협회 표준시험법(Standard Methods)<sup>14)</sup>에 따라 Dichromate Reflux Method를 이용하여 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

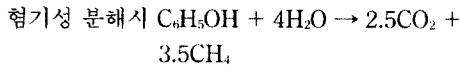
폐놀은 호기성 및 혐기성 미생물에 의해 아래식과 같이 분해된다.



**Table 3.** Discharge permission concentration of wastewater in Korea(1996~1999).

지역\농도	phenol conc. (mg/l)	COD conc. (mg/l)
청정지역	1 이하	40 이하
가 지역	3 "	70 "
나 지역	3 "	90 "

- 1) 청정지역 : 환경기준 1등급 정도의 수질을 보전하여야 하는 곳.
- 2) 가 지역 : 환경기준 2등급 정도의 수질을 보전하여야 하는 곳.
- 3) 나 지역 : 환경기준 3등급 정도의 수질을 보전하여야 하는 곳.



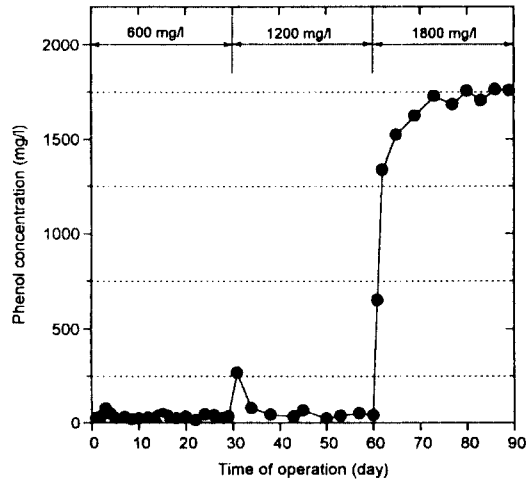
호기성 미생물에 의해서 페놀은 이산화탄소와 물로 각각 분해가 되지만, 혐기성 미생물에 의해서는 메탄과 이산화탄소로 분해가 되어 부수적으로 에너지로 활용할 수 있는 바이오가스를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 근본적으로 혐기성 미생물은 호기성 미생물에 비해 높은 부하에서 유리한 공정을 유지할 수 있기 때문에 페놀과 같은 난분해성 물질일지라도 혐기성 분해가 호기성 분해보다 더욱 유리한 것으로 사료된다.

이에 본 연구에서는 페놀을 처리하기 위하여 페놀 분해에 용이한 혐기성 공정을 이용하여 페놀폐수의 혐기성 처리특성 및 SBPBR의 처리한계능력을 고찰함과 동시에 페놀폐수의 처리공정개발에 기초적인 자료를 제시하고자 하였다.

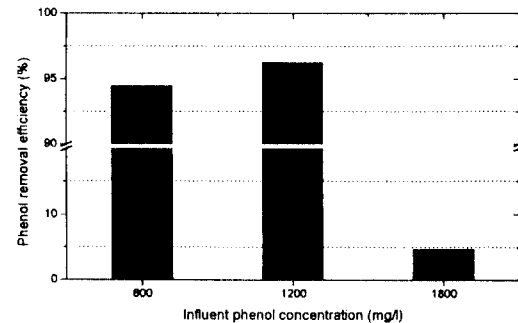
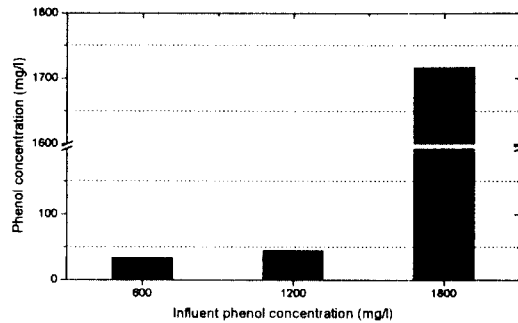
현재 국내의 환경관련법에 의하면 페놀을 함유하는 폐수를 방류할 경우 Table 3과 같은 기준에 근거하여 배출하여야 한다.<sup>15)</sup> 페놀을 기준으로 하였을 경우 청정지역에서는 1 mg/l이하, 그 외 지역에서는 3 mg/l이하로 규정을 하고 있는 반면 COD를 기준으로 할 경우에는 청정지역에서는 40 mg/l이하, 가 지역에서는 70 mg/l, 나지역에서는 90 mg/l로 설정되어 있음을 알 수 있다. 이를 볼 때 페놀폐수의 처리는 페놀의 제거뿐만 아니라 전체 COD의 제거도 고려를 해야함을 알 수 있다.

**1. 유출페놀농도**

메탄발효조로서 혐기성 슬러지-고정층 반응기에 유입되는 페놀의 농도를 600, 1200, 1800 mg/l로 각각 증가시키면서 유출되는 페놀농도를 일별로 살펴보면 Fig. 2와 같으며, 정상상태에서는 Fig. 3과 같다.



**Fig. 2.** Effluent phenol concentration with increasing phenol concentration in the SBPBR.



**Fig. 3.** Effluent phenol concentration & phenol removal efficiency with increasing phenol concentration in the SBPBR at steady state.

유입 페놀농도가 600~1200 mg/l까지 스텝으로 증가하면 유출되는 페놀농도도 순간적으로 높게 증가하지만 빠르게 회복되는 것을 볼 수 있다. 그러나

1800 mg/l의 페놀이 유입되었을 경우는 유입농도와 유출농도가 거의 비슷함을 볼 수 있다.

정상상태에서의 자료를 근거로 볼 때 유입페놀농도가 증가할수록 유출페놀농도도 함께 증가함을 볼 수 있으며, 1200 mg/l이하의 페놀이 유입되었을 경우 94.5~96.3%의 페놀제거효율을 보여 상당히 높은 제거효율을 보였지만, 1800 mg/l의 페놀이 유입되었을 경우 페놀제거효율이 4.65%밖에 되지 않아 처리한계농도임을 알 수 있다. 즉, 메탄발효조로서 고정층반응기의 페놀한계농도는 본 실험조건에서 볼 때 유입 페놀농도는 1200 mg/l, 부하는 1.2kg-phenol/m<sup>3</sup>·day로 나타났다.

한편 1200 mg/l이하까지의 유입페놀농도에서 유출페놀농도가 33.3~44.8 ppm으로서 페놀배출 허용기준을 초과하기 때문에 재처리없이 방류할 수는 없다. 이의 해결을 위해서는 전체 운전의 부하조건을 낮게 설정 즉, 유입농도를 더욱 낮게 한다든지, 체류시간을 현재 조건에서보다 더욱 길게하여 처리효율을 상승시키거나, 후처리 공정의 배열 등을 생각할 수 있다.

**2. 유출COD농도**

협기성 고정층 반응기에 유입되는 페놀의 농도를 600, 1200, 1800 mg/l로 증가시킬때 유출되는 COD의 농도를 일별로 나타내면 Fig. 4와 같으며, 정상상태에서는 Fig. 5와 같다.

1 mg/l의 페놀은 약 2.4 mg/l의 COD를 유발하기 때문에 600 mg/l의 페놀은 약 1440 mg/l의 COD를 유발하게 되므로 COD를 기준으로 하면 유입페놀농도가 600~1200 mg/l일때 유입 COD는 1440~4320 mg/l가 되어 부하는 1.44~4.32 kg-COD/m<sup>3</sup>·day가 된다.

이와 같이 유입 페놀농도가 증가할수록, 즉 유입 COD가 증가할수록 유출되는 COD농도도 함께 증가하는 것을 볼 수 있으며, 600~1200 mg/l의 페놀이 스텝으로 증가시 Fig. 2에서와 마찬가지로 Fig. 4에서도 급작스런 농도의 증가가 있지만 빠른 시간내에 정상적으로 회복되는 것을 볼 수 있다. 그러나 유입 페놀농도가 1800 mg/l이었을 때에는 다시 회복없이 그대로 유출되는 것을 볼 수 있다.

한편 정상상태에서는 Fig. 3과 같이 600~1200 mg/l까지의 페놀이 유입되었을 경우, 유출 페놀농도는 33.3~44.8 mg/l이었지만, 유출 COD는 97~112 mg/l로 93.3~96%의 COD제거효율을 보여 대체적

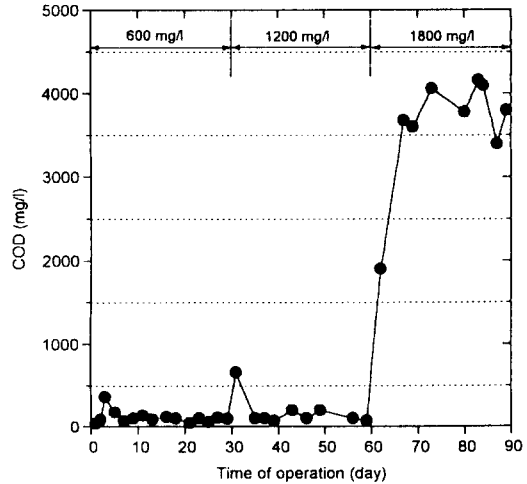


Fig. 4. Effluent COD concentration with increasing phenol concentration in the SBPBR.

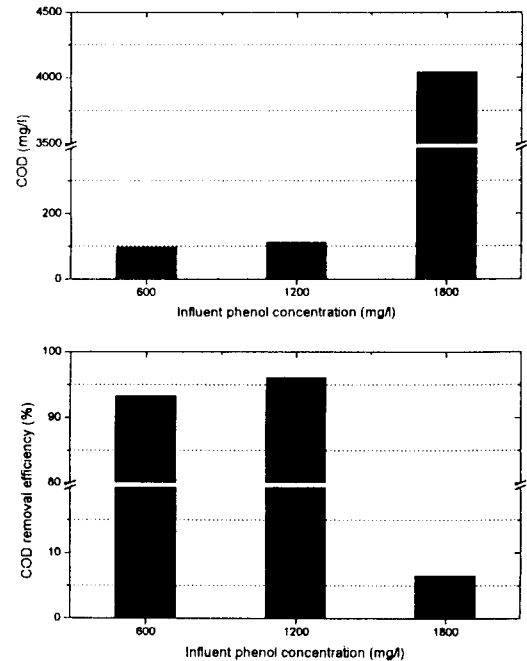


Fig. 5. Effluent COD concentration & COD removal efficiency with increasing phenol concentration in the SBPBR at steady state.

으로 처리가 잘되는 것을 볼 수 있다.

그러나 유입 페놀농도가 1800 mg/l일때는 4100 mg/l가 넘는 COD가 유출되어 약 5%정도의 COD제

거효율을 보여 고정층 반응기의 처리한계농도임을 알 수 있다. 이는 앞에서 본 유출 페놀농도와 같은 양상을 보이고 있음을 알 수 있다.

한편 유입페놀농도가 600~1200 mg/l일때 유출 COD농도는 97~112 mg/l이었기 때문에 페놀배출 허용기준까지 감소시키기 위해서는 부하의 조절 및 2차처리 공정을 고려하여야 한다.

### 3. 가스생산량

혐기성 고정층 반응기에 유입되는 페놀의 농도를 600, 1200, 1800 mg/l로 증가시킬때 페놀의 분해로 생성되는 바이오가스량을 일별로 나타내면 Fig.6과 같으며, 정상상태에서는 Fig. 7과 같다.

600 mg/l의 페놀이 유입되면서 바이오가스는 약 4.94 l/day로 생산되었으며, 1200 mg/l의 페놀이 유입되었을 경우에는 9.64 l/day가 생산되어 유입페놀농도가 2배로 증가하였을 때 바이오가스 생산량도 약 1.95배로 증가됨을 볼 수 있다. 그러나 1800 mg/l의 페놀이 유입되었을 경우는 가스생산량이 서서히 감소하다가 5일 이후부터 급속히 감소하여 0.2 l/day의 가스밖에 생산이 되지 못하는 것을 볼 수 있다.

이는 Fig. 2~5에서도 1800 mg/l의 페놀이 유입되었을 경우 페놀 및 COD의 제거가 거의 이루어지지 않았기 때문에 생성되는 가스의 양도 매우 적은 것과 일치하며, 고정층 반응기의 한계점임을 알 수 있다.

Fig. 7에서와 같이 정상상태에서 비교해 볼 때 본 메탄발효조로서 혐기성 고정층 반응기는 유입페놀농도가 1200 mg/l까지는 처리가 잘 되는 것을 볼 수 있지만, 본 실험의 운전조건에서 그 이상의 부하는 처리가 불가능한 것으로 나타났다.

한편으로 생산된 바이오가스내의 메탄가스 함량을 기준으로 생성된 메탄가스량과 그에 따른 에너지량을 비교해 보면 다음과 같다. 유입 페놀농도가 1200 mg/l까지는 유입페놀농도증가에 따라 메탄가스생산량도 증가를 하였으며, 생산되는 에너지량도 함께 증가하는 것을 볼 수 있다. 이에 바이오가스를 에너지로 전환시키면 약 25.6~46.5 kcal/day의 에너지를 얻을 수 있으므로 이와 같이 유해한 폐기물로부터 에너지를 얻을 수 있는 것이 메탄발효의 장점이라 할 수 있다.

### 4. 가스의 조성

혐기성 고정층 반응기에 유입되는 페놀의 농도를 600, 1200, 1800 mg/l로 증가시킬때 생성되는 바이

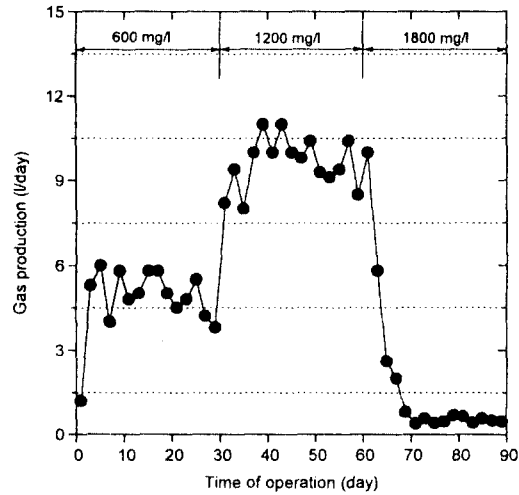


Fig. 6. Gas production with increasing phenol concentration in the SBPBR.

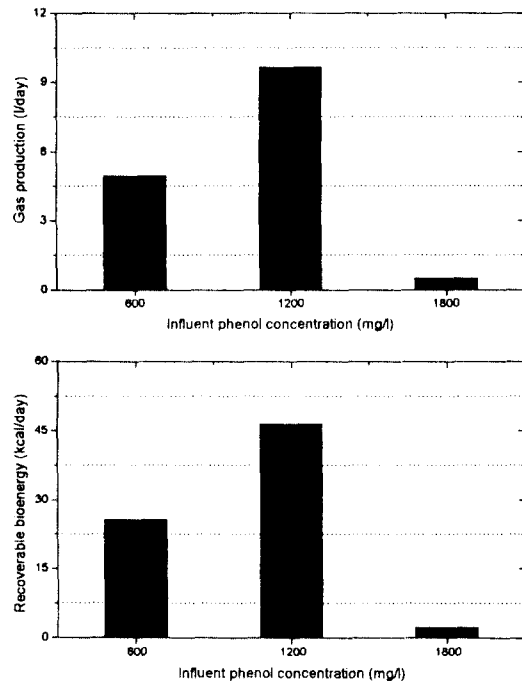


Fig. 7. Gas production & recoverable bioenergy with increasing phenol concentration in the SBPBR at steady state.

오가스내의 조성을 일별로 나타내면 Fig. 8과 같으며, 정상상태에서는 Fig. 9와 같다.

물론 페놀은 혐기성 미생물에 의해 분해되어 이

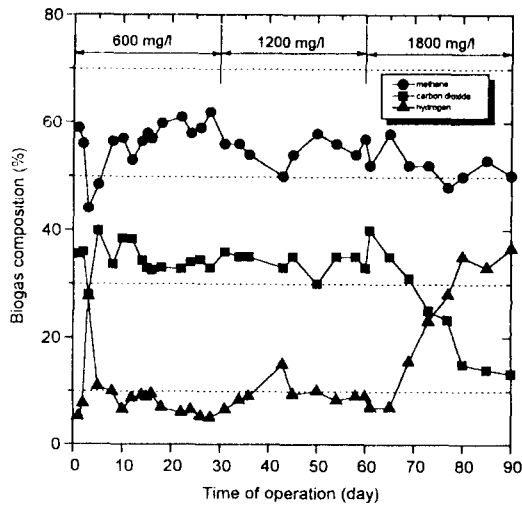


Fig. 8. Biogas composition produced with increasing phenol concentration in the SBPBR.

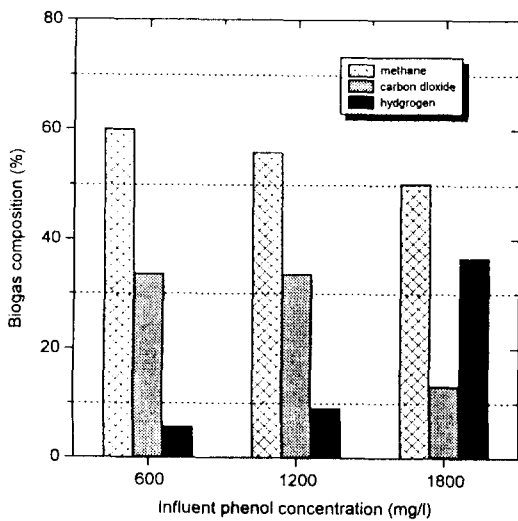


Fig. 9. Biogas composition produced with increasing phenol concentration in the SBPBR at steady state.

론적으로는 메탄과 이산화탄소만을 함유하게 되어 있으나, 실제적인 혐기성 발효에서는 메탄과 이산화탄소 외에 질소, 수소, 유화수소 등이 소량 포함되어 있는 경우가 많다. 외부 환경의 변화는 산생성 미생물과 메탄생성 미생물의 균형을 깨뜨리기 때문에 순간적으로 수소 및 이산화탄소의 조성이 변할 수 있다.

본 실험에서는 유입 페놀농도를 스텝으로 증가하

였을 때 수소의 함량이 점차적으로 증가하기 시작하여 상당히 높게 상승하였다가 다시 감소하여 정상상태에 유지하는 것을 볼 수 있다.

이론적으로 폐놀은 혐기성 미생물에 의하여 메탄은 58.3%, 이산화탄소는 41.7%로 분해가 된다. 본 연구에서는 Fig. 9와 같이 정상상태에서 1200 mg/l 이하의 폐놀이 유입되었을 때와의 결과를 비교하여 볼 때 메탄은 56~60% 정도, 이산화탄소는 약 33% 정도로 생산되어 이론적인 메탄의 함량과 매우 근사한 값을 보임을 알 수 있다. 그러나 이산화탄소의 함량이 상대적으로 낮게 나타나고 있으며, 반응식에는 존재하지 않는 수소의 함량이 매우 높게 생성되고 있어 이산화탄소의 함량이 잘 일치하지 않는 것으로 나타났다.

특히 1800 mg/l의 폐놀이 유입되었을 경우에 메탄의 함량은 60%에서 50%까지 감소하였으며, 이산화탄소도 33%에서 13%까지 급격히 감소한 반면, 수소의 함량은 5.8%에서 37%까지 상당히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이에 이 농도는 혐기성 고정층 반응기의 폐놀폐수 처리한계농도임을 다시 확인할 수 있었으며, 이때는 바이오가스의 생성량이 감소할 뿐만 아니라 조성면에서도 수소의 함량이 매우 높게 나타났다.

### 5. 가스생성속도(페놀 및 COD 기준)

혐기성 고정층 반응기에 유입되는 폐놀의 농도를 600, 1200, 1800 mg/l로 증가시킬 때 제거되는 폐놀량에 따라 바이오가스( $\text{m}^3\text{-gas/kg-phenol}$ ) 및 메탄가스 생성속도( $\text{m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-phenol}$ )를 이론치와 비교하면 다음과 같다.

우선 이론적으로 폐놀량에 따라 생성되어지는 바이오가스량은  $1.524 \text{ m}^3\text{-gas/kg-phenol}$ 이며, 이 결과치는 대기의 온도를 실내온도인  $18^\circ\text{C}$ 로 가정하였을 경우이다. 한편 본 실험조건인 유입폐놀농도가 600~1200 mg/l까지는  $1.45\sim 1.39 \text{ m}^3\text{-gas/kg-phenol}$ 으로 어느정도 이론값과 비슷하게 나타났으나, 유입폐놀농도가 1800 mg/l에서는  $0.99 \text{ m}^3\text{-gas/kg-phenol}$ 로 급격히 떨어져 처리상태가 매우 나쁜 것으로 나타났다.

한편 이론적으로 유입되는 폐놀량에 따라 생성되어지는 메탄가스량은  $0.89 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-phenol}$ 으로서, 본 실험에서 유입 폐놀농도가 600mg/l일 때에는 거의 비슷한 값인  $0.87 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-phenol}$ , 1200 mg/l일 때는  $0.78 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-phenol}$ 을 보여 이론값

보다 약간 적었지만, 유입페놀농도가 1800 mg/l일 때는  $0.5 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-phenol}$ 으로서 페놀의 처리가 되지 않고 있음을 시사해 준다.

이와 같이 생성된 메탄가스는 에너지로의 이용이 가능하므로, 제거되는 페놀량에 대하여 생산되어지는 에너지는 유입페놀농도가 600~1200 mg/l까지 약 7.52~6.74 kcal/kg-phenol정도임을 알 수 있다.

한편 총유기물량인 COD를 기준으로 제거되는 COD에 따라 바이오가스( $\text{m}^3\text{-gas/kg-COD}$ ) 및 메탄가스 생성속도( $\text{m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-COD}$ )를 이론치와 비교하여 나타내면 다음과 같다.

총유기물량인 COD를 기준으로 하였을 때에는 유입 COD에 대해 이론적으로 생성되어지는 바이오가스는  $0.64 \text{ m}^3\text{-gas/kg-COD}$ 이며, 600~1200 mg/l의 페놀이 유입되었을 경우 제거된 COD당 생성되어지는 바이오가스량은 이론값보다 0.027~0.063이 적은  $0.613\sim0.577 \text{ m}^3\text{-gas/kg-COD}$ 를 보여 페놀농도 기준보다는 COD에 기준으로 하였을 경우 이론값과 실제값이 더욱 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

한편 COD를 기준으로 하였을 때에 이론적으로 생산되어지는 메탄가스 생성속도와 실제 값을 비교하여 볼 때, 이론적으로는  $0.37 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-COD}$ 이며, 600~1200 mg/l의 페놀이 유입될 경우에는  $0.37\sim0.322 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-COD}$ 를 보여 그 차이가 거의 없거나 매우 적음을 알 수 있다.

이를 볼 때 생산되어지는 바이오가스량 및 메탄가스량은 페놀을 기준으로 하였을 때보다 총유기물량인 COD를 기준으로 하였을 경우 더욱 잘 일치하는 것으로 볼 수 있었다.

한편 제거되는 COD당 메탄가스를 바이오에너지로 전환하였을 경우, 유입페놀농도가 600~1200 mg/l일 때 약 3.20~2.78 kcal/kg-COD의 에너지를 얻을 수 있다.

## 6. 종합고찰

본 연구에서 페놀과 같은 난분해성 페놀폐수를 SBPBR을 이용하여 유입 페놀 농도를 600~1800 mg/l까지 증가시켜 페놀의 부하를  $0.6\sim1.8 \text{ kg-phenol/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 하였을 경우 페놀은 혐기성 미생물에 의하여 유입페놀농도가 1200 mg/l일 때까지는 분해가 잘 되는 것을 볼 수 있었으며, 페놀과 같은 폐자원으로부터 바이오가스를 회수하여 열원으로 사용이 가능함을 알 수 있었다.

특히 반응기 특성상 SBPBR의 페놀처리 한계농도

는 유입 페놀농도가 1200 mg/l이었으며, 이때의 부하는  $1.2 \text{ kg-phenol/m}^3 \cdot \text{day}$ 이었다.  $1.2 \text{ kg-phenol/m}^3 \cdot \text{day}$ 이하의 부하에서는 페놀 및 COD제거효율, 가스 생산량 및 가스 조성이 매우 양호한 편이었으나, 페놀폐수 배출허용기준 항목인 페놀 및 COD가 모두 초과하여 잔류되어진 유기물질의 처리를 위한 2차적인 처리의 방안을 강구하여야 함을 알 수 있다.

한편 Jeong 등<sup>13)</sup>에 의한 실험에서는 글루코오스와 페놀을 함유한 페놀함유폐수를 대상으로 혐기성 처리한 결과 SBPBR의 한계처리농도는 글루코오스 5000 mg/l와 유입 페놀농도가 2400 mg/l일 때 처리의 한계를 보이고 있었다.

그러나 본 연구에서는 글루코오스와 페놀을 함유한 페놀함유폐수에서 글루코오스를 빼고 페놀만을 혐기성 처리하였을 경우 유입페놀농도가 1200 mg/l일 때 처리한계능력을 보이고 있다. 이는 페놀과 같은 난분해성 폐수를 미생물에게 치명적인 해를 입히기 때문에 고농도의 기질이 유입될 경우 미생물의 활동대사능력이 급격히 줄어들게 된다.

그러나 복합기질 즉 미생물의 분해에 용이한 기질과 난분해성 기질이 복합적으로 유입될 경우에는 그 처리한계능력이 약간 상승함을 볼 수 있었으며, 본 연구에서 확인한 결과 600 mg/l의 페놀 농도 상승이 있었다.

## IV. 결 론

페놀과 같은 대표적인 난분해성 페놀폐수를 SBPBR을 이용하여 유입 페놀 농도를 600~1800 mg/l까지 증가시켜 페놀의 혐기성 처리특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페놀은 혐기성 미생물에 의해 분해가 용이하게 이루어졌으며, 페놀과 같은 폐자원으로부터 바이오가스를 회수하여 열원으로서의 사용이 가능함을 알 수 있었다.

2. 혐기성 슬러지-고정상 반응기에서 600~1200 mg/l의 페놀이 유입되었을 때에는 94.5~96.3%의 페놀제거효율, 93.3~96%의 COD 제거효율과 4.94~9.64 l/day의 양호한 혐기성 처리결과를 얻을 수 있었으나, 1800 mg/l의 페놀이 유입되었을 경우에는 처리가 불가능하였다.

3. 글루코오스와 페놀을 함유한 페놀함유폐수를 대상으로 혐기성 처리한 결과 SBPBR의 한계처리농도



도는 글루코오스 5000 mg/l의 상태에서 유입 페놀 농도가 2400 mg/l이었으나, 페놀만을 혐기성 처리하였을 경우 유입페놀농도가 1200 mg/l로 처리한계 능력이 감소함을 보였다.

### 참고문헌

- 1) Hickman, G. T. and Novak, J. T. : Acclimation of activated sludge to pentachlorophenol. J. WPCF, 56(4), 1984.
- 2) Greminger, D. C., Burns, G. P., Lynn, S., Hanson, D. N. and King C. J. : Solvent extraction of phenols from water. IND. Engng Chem. Process Res. Dev., 21, 51-54, 1982.
- 3) Sorial, Geroge A., Suidan Makram T., Vidic, Radisav D. and Brenner, Richard C. : Effect of GAC characteristics on adsorption of organic pollutants. Water Env. Res., 65(1), 53-57, 1993.
- 4) Patterson J. W. : Wastewater treatment technology. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 199-214, 1975.
- 5) Yoo, H. S. and Lim, G. G. : Treatability study of phenol in industrial waste using activated sludge process, J.KSEE. 15(5), 697-705, 1993.
- 6) Healy, Jr. J. B. and Young L. Y. : Catechol and pnenol degradation by a Methanogenic population of bacteria. Applied and Environ. Microbiology, 35(1), 216-218, 1978.
- 7) Joglekar, H. S., Samant, S. D. and Joshi, J. B. : Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. Water Res., 25(2), 132-145, 1991.
- 8) Vigneswaran, S., Puetpaiboon, U. and Kim S. I. : Treatment of Agro-basec industrial wastewater by anaerobic digestion combined with membrane separation process. APBioCHEC '90, 545-547, 1990.
- 9) Y. Yamamoto, E. Niki, H. Shiokawa and Y. Kamiya : Ozonation of organic compounds: 2. Ozonation of phenol in water, J. Org. Chem., 44(13), 2137-2142, 1979.
- 10) J. Hoigne, H. Bader, W. R. Haag and J. Staehelin : Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III, Wat. Res., 19(8), 993-1004, 1985.
- 11) 申丘澈 : 下 - 廢水汚泥の處理, コロメ社, 1968.
- 12) 동력자원부 : 메탄발효에 의한 폐기물의 에너지화 연구(II), 901C302-101FP, 1991.
- 13) 정종식, 안재동, 박동일, 신승훈, 장인용 : 2단의 슬러지-고정상 반응기에서 페놀함유폐수의 혐기성 처리에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 21(4), 1995.
- 14) Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed. 1995.
- 15) 환경관리연구소, '96환경산업총람, 1996.