

Phenol 함유폐수의 처리를 위한 영향인자와 성능특성

Influence factors and Efficiencies Characteristics for Treatment of Wastewater Containing Phenol

강선태* · 김정목**

Sun-Tae Kang* · Jeong-Mog Kim**

Abstract

Influence factors and efficiency characteristics for treatment of wastewater containing phenol were studied with using *Pseudomonas* sp. B3. It took 130 hours to remove phenol, when only activated sludge of terminal disposal plant of sewage was inoculated in batch culture, but it was required just 36 hours, when bacteria degrading phenol and activated sludge were simultaneously inoculated. If only phenol as a carbon source was used, it necessary 36 hours for biodegradation of phenol, while glucose was added to medium, it took 73 hours. It was revealed as excellent effluent and SVI, when the F/M ratio, COD and phenol concentration were 53 mg/l and 1.2 mg/l, respectively, and optimum F/M ratio was revealed 0.31. The reactor were seriously shocked as reducing hydraulic retention time at constant phenol concentration more than increasing phenol concentration at constant hydraulic retention time, when volumetric loading rate was increased to 0.8kg phenol/m³ · d from 1.6kg phenol/m³ · d. And also the effluent phenol concentration was 34 mg/l after starting 12 hours of shocking and reactor was recovered as steady state after 65 hours of changing in the former test. Although the effluent phenol concentration was maximum value with 12mg/l after starting 20 hours of shocking and reactor was recovered as steady state after 54 hours of changing in the later test.

I. 서 론

Phenol은 benzene의 수소원자를 수산기로

치환한 방향족 히드록시 화합물로 코올타르의 분유품과 합성품이 있으나 현재는 대부분 합성품이다. 종래에는 나일론의 원료인 카프로락탐 제조용으로 다량 소비되었으나, 최근에는 각종 phenol 수지의 원료로 그 사용량이 증가하고 있다. 그 외에도 방부제, 소독제, 베이클라이트, 살리실산 및 염료 등의 원료로 널리 사용

* 신일전문대학 환경관리과

** 내장전문대학 환경계획과

되고 石油精製, 石油化學, 石炭轉換, phenol수지 공장 등에서 배출되는 오염물질이다.

이와 같이 폐수와 함께 배출된 phenol과 phenol 화합물들은 미생물에 대한 독성과 저해를 나타내고 있어서 phenol함유 폐수의 처리에 많은 어려움이 있다. 1) 특히 phenol이 상수원에 니량이라도 유입되면 염소소독시 chlorophenol이 생성되어 심한 악취, 구토 및 독성을 유발한다고 보고되었다. 2~4)

따라서 phenol이 미생물에 대한 독성으로 인하여 흡착이나 이온교환 수지 및 막분리를 사용한 물리화화학적 방법이 많이 연구되고 있다. 3, 5~8) 그러나 이와 같은 방법은 흡착제나 이온교환수지의 재생 문제가 있을 뿐만 아니라 고농도의 경우에는 처리에 한계가 있다.

Phenol의 미생물에 대한 독성과 저해로 인하여 저농도의 phenol 함유 폐수의 처리와 미생물에 대한 독성 정도를 평가하는 연구와 물리화화학적 방법에 의하여 phenol을 제거하고자 하는 연구가 많이 이루어졌다.

1960년대 초에 많은 연구자들^{9~11)}이 phenol 분해의 대사경로에 관하여 보고 하였으며, Mckinney 등¹²⁾은 활성슬러지 공정을 이용한 방향족 화합물의 생물학적 분해를 보고하였다. 그 후 phenol의 생물학적 처리를 위한 많은 연구가 이루어졌으며, 13~16) 특히 활성슬러지법에서 phenol의 미생물에 대한 독성을 평가하는 연구가 이루어졌다. 17~20)

그러나 phenol을 분해·자화하는 균을 분리하여 이를 이용한 phenol 함유폐수의 처리에 관한 연구는 많이 이루어지지 않았다.

활성슬러지 공정의 설계와 운전을 위해서는 유입수의 농도, MLSS농도, 수리학적 체류시간, 고형물 체류시간, 슬러지 반송을 및 DO 등이 중요한 인자이다. 이들 값을 결정하기 위해서는 F/M比, 유기물 용적부하 및 산소이용을 등을 조사하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 phenol을 분해·자화하는 균주를 자연계로부터 순수분리하여 이 균주의 특성을 조사하였다. 또한 이 균주를 이용한 연속실험에서 F/M비와 충격 부하에 따른

phenol과 COD제거 및 SVI 등을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

균 주

본 실험에 사용한 phenol 분해세균은 대구시내 공단 주변의 하수, 토양 및 하천에서 50 여 점의 시료를 채취하여 순수분리한 균주 중 phenol 분해 성능이 가장 우수한 것을 선택하여 사용하였다.

분리균의 동정을 위하여 균주의 형태학적, 생화학적, 영양학적 특성을 조사한 후 미생물의 분류 및 동정에 따라 분류학적 성질을 조사하였으며, "Bergey,s manual of systematic bacteriology"²¹⁾과 "Microbiology a laboratory of manual"²²⁾의 기준에 준하여 동정하였다.

III. 회분실험

1. 활성슬러지의 영향

본 실험에 사용된 합성폐수의 조성은 Table 1과 같다. 탄소원은 phenol 만을 사용하였으며, 질소와 인원은 phenol 분해균주의 최적 영양소의 실험에서 가장 우수한 것으로 나타난 $(NH_4)_2SO_4$ 와 NaH_2PO_4 를 각각 사용하여 ThOD : N : P를 100 : 5 : 1로 조절하였다.

하수종말처리장의 sludge가 phenol을 분해·자화할 수 있는지를 조사하기 위하여 N 하수종말처리장의 폭기조 혼합액을 7% 접종한 것과 분리한 phenol균주의 전 배양액과 하수종말처리장의 폭기조 혼합액을 3.5%씩 접종하고 회분배양하여 시간의 경과에 따른 phenol의 분해

Table 1. Composition of the synthetic wastewater

Components	Concentration(g/l)
Phenol	0.50
$(NH_4)_2SO_4$	0.30
NaH_2PO_4	0.05
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05
KCl	0.05
pH	7.0

Table 2. Experimental conditions of batch culture using activated sludge

Items	<i>p. sp.</i> B3 Inoculation volume (%)	Activated sludge Inoculation volume (%)
Reference	7.0	0.0
A	3.5	3.5
B	0.0	7.0

특성을 각각 조사하였다. Phenol 분해균은 초기 phenol농도 500mg/l에 충분히 배양한 후 회분실험을 위한 전배양액으로 사용하였으며, 이때 온도는 30°C, 배양액의 초기 pH는 7.0으로 조절하고 배양기의 회전수는 150rpm을 유지하였다.

실험 조건은 Table 2와 같다.

2. Glucose의 영향

연속배양에 의한 균주의 육종은 자연상태에서 적응하는 적합한 균주의 생성을 유도할 수 있기 때문에 분해능이 안정한 균주를 얻을 수 있다.

탄소원으로 phenol과 함께 glucose를 첨가하여 phenol 분해균주의 기질 분해 특성을 조사하였다. 폐수는 Table 1의 합성폐수를 사용하였으며, glucose를 0mg/l, 250mg/l 및 500mg/l을 각각 첨가하여 회분배양하였다. 이때 300ml 삼각플라스크를 사용하였으며, phenol 분해균의 전배양액 접종량은 7%로 하였다.

그 외 실험 조건은 위의 동일하게 유지하였다.

III. 연속실험

1. 실험장치

연속실험 장치는 Fig. 1과 같이 폭기조 용적은 4.8l로 가로 17cm, 세로 14cm, 높이 20cm이며, 침전부의 용적은 0.8l이고 아크릴 수지로 제작하였다.

항온조를 사용하여 폭기조의 온도를 30 ± 1°C로 유지하였고 공기는 폭기조의 하부에서 산기관을 통하여 공급하여 반응기내의 DO를 2mg/l 이상 유지하였다. 또한 합성폐수는 peristaltic pump를 사용하여 폭기조의 상부에서 공

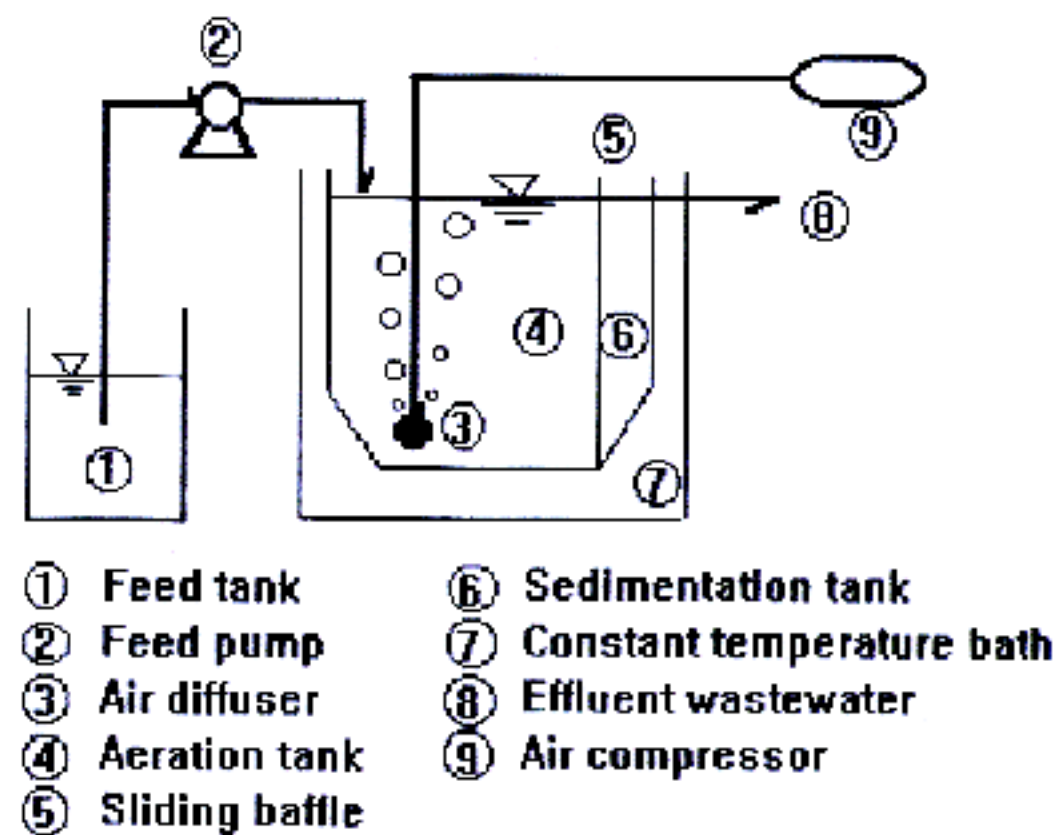


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental continuous reactor

급하였다. 유입수의 pH를 4~7로 조절하여 폭기조의 pH를 7.0 ± 0.2로 유지하였다. MLSS 농도는 sliding baffle을 사용하여 조절하였으며, 침전부의 상부에서 처리수가 배출되도록 제작하였다.

2. F/M비의 변화에 따른 반응 특성

Fig. 1의 반응기를 사용하여 F/M비의 변화에 따른 phenol과 COD제거 및 SVI 등을 조사하였다. 낮은 F/M비에서는 미생물의 성장유지가 불충분하고, 높은 F/M비에서는 사상균의 출현으로 sludge bulking이 발생하기 쉽다. 따라서 F/M비의 변화에 따라 처리수의 phenol과 COD 농도 및 SVI를 조사하고 이로부터 최적의 F/M비에서 체류시간을 산출하였다.

유입수의 phenol 농도는 1,000mg/l이며, 체류시간 30hr에서 폭기조내의 MLSS의 농도를 변화하여 F/M비를 0.05에서 1.2까지 단계적으로 조절하였다.

3. 충격부하의 변화에 따른 반응 특성

분리 동정된 phenol 분해균주의 phenol에 대한 독성 및 저해를 평가하기 위하여 충격부하에 대한 처리수의 농도와 폭기조의 특성을 각각 조사하였다. 이때 충격부하의 변화는 동일한 체류시간에서 유입수의 phenol 농도를 1,000mg/l에서 2,000mg/l으로 변화시키거나 동일한 phenol 농도에서 체류시간을 30hr에서 15hr로 변화하여 실험하였다.

4. 분석방법

Phenol 분해율을 측정하기 위하여 100ml 삼각플라스크에 30ml의 phenol 함유매지를 넣고 종배양액 0.1ml을 접종하여 30°C에서 30hr 진탕배양 하였다. 균의 생육도는 spectrophotometer(Spectronic 20)으로 660nm에서 흡광도로 나타내었다.

대조시료로서 균을 접종하지 않은 동일한 조성의 배지를 사용하였으며, 시료 5ml을 채취하여 3,000rpm으로 20분간 원심분리한 후 상등액에 잔존하는 phenol의 양을 측정하였다.

Phenol 함량의 측정은 수질오염공정시험법²³⁾에 준하였으며, COD_{Cr}, MLSS 및 MLVSS의 측정은 Standard method²⁾에 의해 측정하였다. DO의 측정은 New Brunswick사의 DO analyzer를 사용하여 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

Phenol 분해세균의 동정

분리한 균주 중 성능이 가장 우수한 균주를 선정하여 형태학적, 생화학적, 영양학적 특성을 조사하여 동정한 결과 분리한 균주는 *Pseudomonas* sp.로 동정되어 이를 *Pseudomonas* sp. B3로 명명 하였으며, 이를 회분실험 및 연속실험을 위한 공시균주로 사용하였다.

V. 회분실험

1. 활성슬러지의 영향

하수종말처리장의 슬러지가 phenol을 분해·자화할 수 있는지를 조사하기 위하여 폭기조 혼합액과 phenol 분해균주의 전배양액을 각각 접종하여 회분배양하였으며, 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

하수종말처리장의 폭기조 혼합액 만을 접종하였을 때 phenol이 완전히 제거되는데 130hr이 소요되었으나 분리·동정한 phenol 분해균과 하수종말처리장의 폭기조혼합액을 혼합하여 접종하였을 때 phenol 농도가 급격히 감소하여 36hr 후에는 완전히 제거되었다.

폭기조 혼합액 만을 접종시 76hr 동안 새로운 환경에 적응하는 유도기로 볼 수 있으며, 이 기간이 지나면 54hr 후에 phenol이 완전히 제거되었다. 이와 같은 결과에서 Bacteria는 외부환경에 대하여 상당한 다양성을 가지고 있으며, 여러 가지 종류의 영양분을 효과적으로 이용하여 유도효소를 합성할 수 있다.

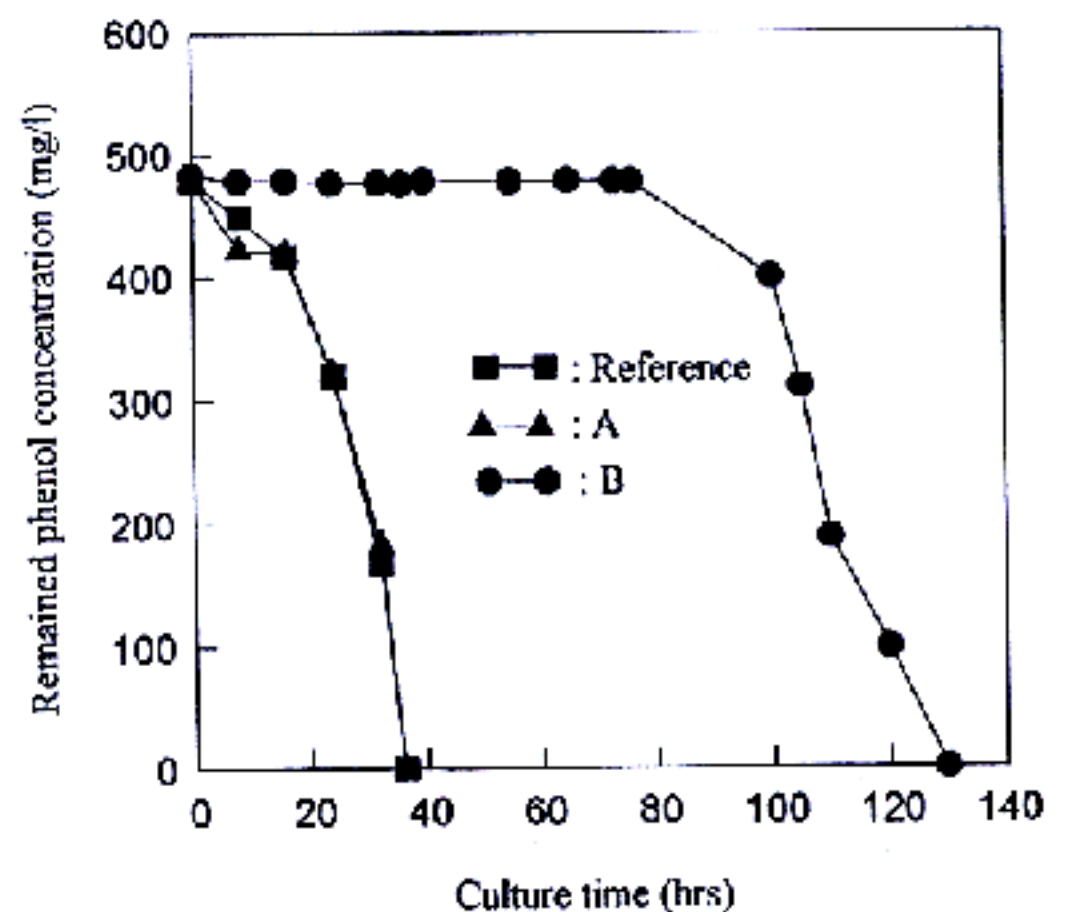


Fig. 2. Effect of activated sludge on phenol degradation (Inoculation volume, Reference: *p. sp.*B3 7.0%, A: *p. sp.*B3 3.5% and activated sludge 3.5% of the N sewage treatment plant, B: activated sludge 7.0% of the N sewage treatment plant).

2. Glucose의 영향

탄소원으로 phenol과 함께 glucose를 첨가하여 phenol 분해균주의 기질분해특성을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

탄소원으로 phenol만을 투입하였을 경우 분해시간은 36hr이 소요되었으나 glucose를 함께 첨가할 경우 73hr이 소요되었다.

Soda와 Udaka²⁴⁾는 phenol을 분해하는 yeast인 *Trichosporon Cutaneum* POB14을 분리하고 phenol분해 효소인 catechol 1, 2-oxygenase를 함유하고 있음을 확인하고 탄소원이 변화함에 따라서 phenol과 glucose대사의 효소 activity가 변화한다고 하였다. 특히 배지에 탄소원으로 phenol과 glucose를 함께 첨가할 경우 glucose 보다는 phenol을 우선적으로 이용하며, phenol의 농도가 거의 없어질 때 glucose를 이용한다고 보고하였다.

본 실험에서 탄소원으로 glucose를 함께 첨가하였을 경우 phenol의 분해속도가 느리며, 이는 phenol과 glucose를 경쟁적으로 이용하기 때문인 것으로 사료된다.

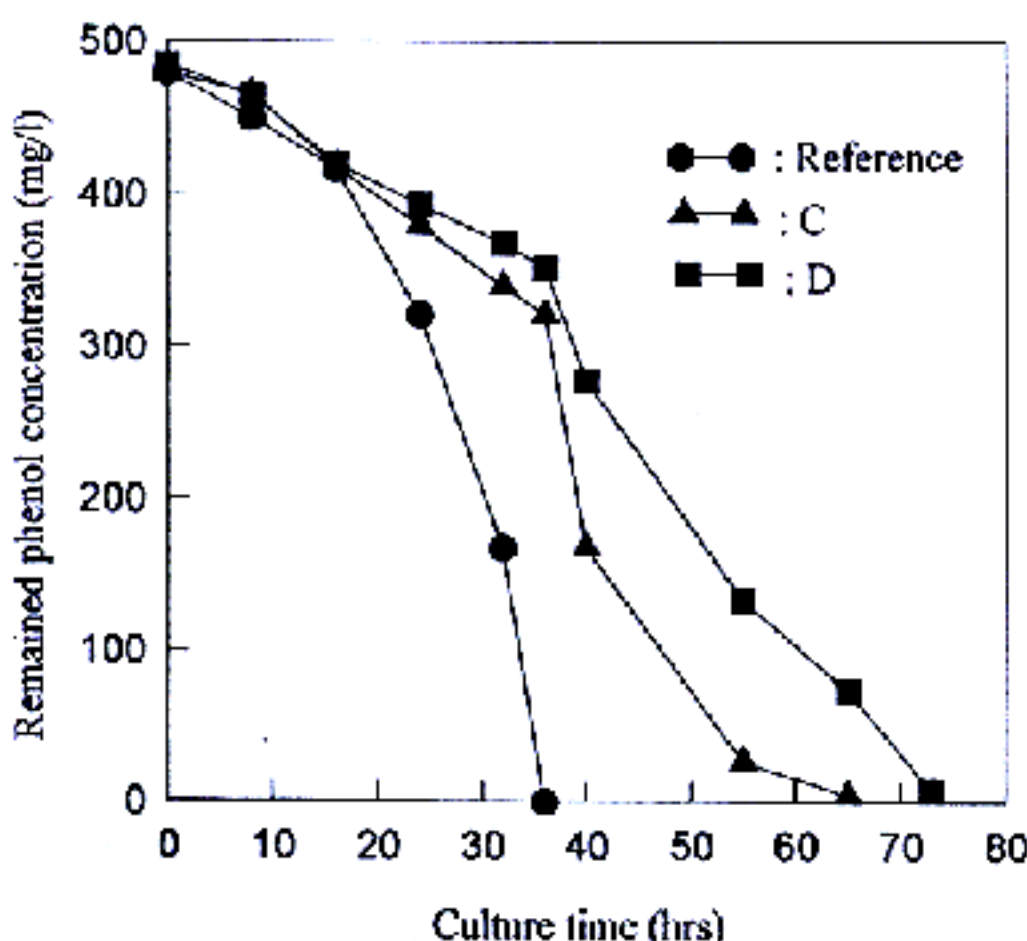


Fig. 3. Effect of glucose addition on phenol degradation (Reference: 500mg/l, C: Phenol 500mg/l and glucose 250mg/l, D: Phenol 500mg/l and glucose 500mg/l).

Ⅶ. 연속실험

1. F/M비의 변화에 따른 반응 특성

Fig. 4는 F/M비(kg phenol/kg MLVSS · d)의 변화에 따른 phenol 농도와 COD 제거 및 SVI 등을 나타낸다. F/M비는 0.05에서 1.2 까지 변화하여 실험하였다.

F/M비가 0.05에서 0.62까지는 대체로 양호한 처리수질과 SVI를 나타내었다. F/M비 0.62에서 SVI는 85, COD와 phenol 농도는 각각 53mg/l와 1.2mg/l를 나타내고 그림에서 최적의 F/M비는 0.31로 나타났다. 일반적으로 대부분의 폐수는 F/M비의 최적치는 0.3과 0.6 사이로 알려져 있다. 본 실험의 F/M비는 대체로 낮은 영역에서 최적의 값을 나타낸다. 이는 phenol이 미생물에 독성을 나타내고 미생물의 성장에 지해작용을 할 뿐만 아니라 유기물의 농도를 phenol에 기준한 것에서 기인한 것으로 사료된다.

2. 충격부하의 변화에 따른 반응특성

충격부하율에 대한 처리수의 phenol 농도는 Fig. 5와 같다. 동일한 부하율의 변화(0.8kg phenol/m³ · d에서 1.6kg phenol/m³ · d)에 대하여 일정한 농도에서 체류시간을 감소하는 것이 일정한 체류시간에서 농도를 증가하는 것보

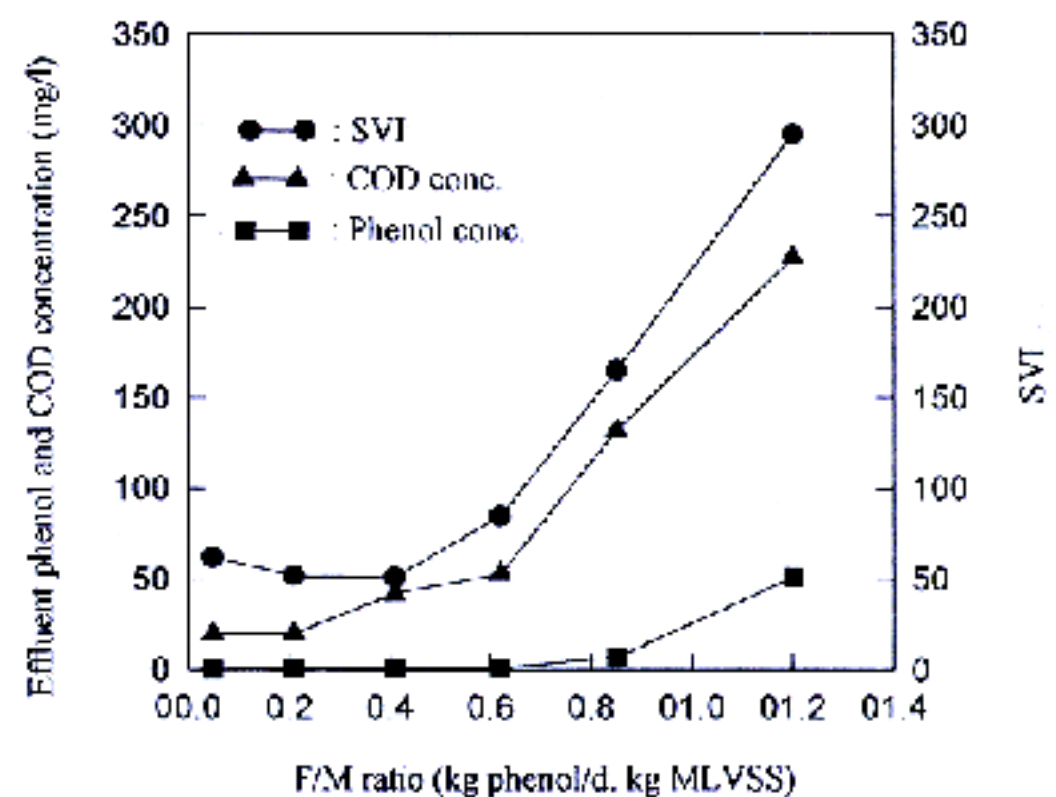


Fig. 4. Variation of phenol and COD concentrations, SVI according to FM ratio.

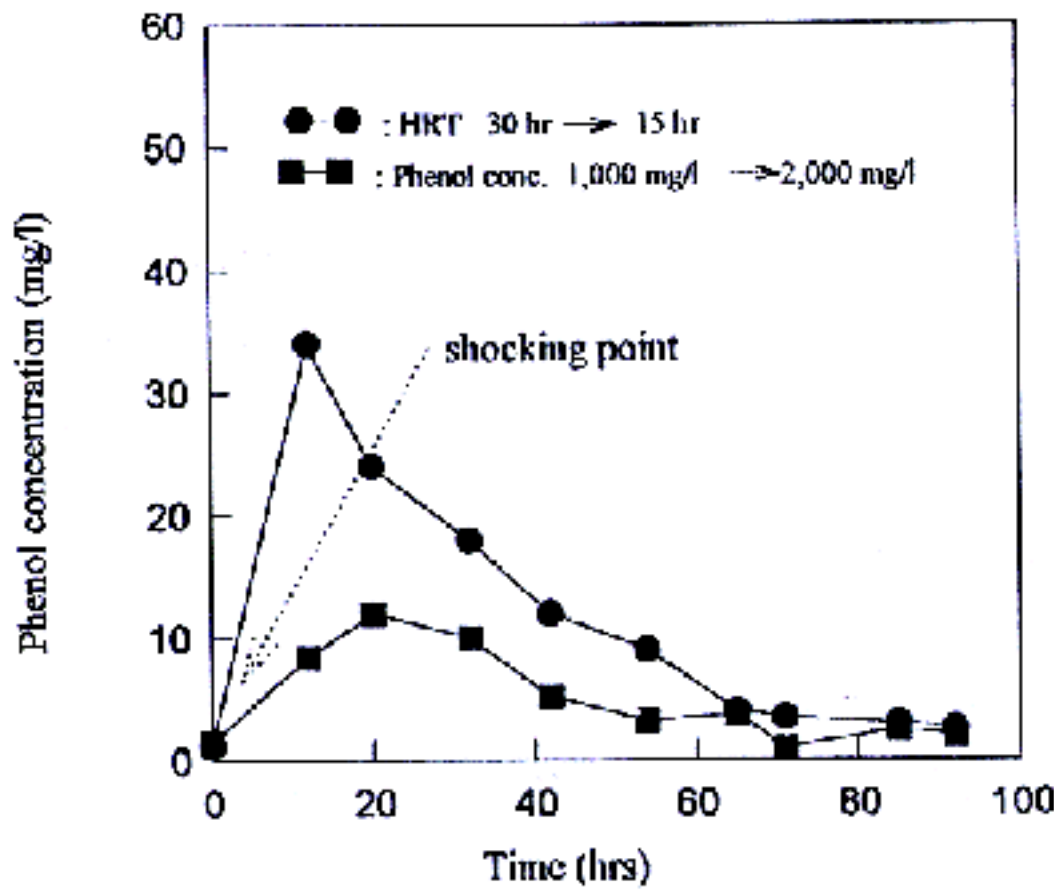


Fig. 5. Variation of phenol concentration according to shocking load.

다 훨씬 반응기의 충격이 심하였다. 또한 체류시간 변화의 경우 충격시작 12hr 후에 phenol 농도는 34mg/l이고 65hr 후에 폭기조가 정상상태로 돌아왔다. 반면 유입 phenol 농도변화의 경우 20hr 후 최대값인 12mg/l으로 나타났고 54hr 후에 정상상태에 도달하였다. 즉 동일한 충격부하율의 경우 일정한 체류시간에서 농도가 갑자기 증가하는 것보다 일정한 농도에서 체류시간이 갑자기 줄어들면 폭기조의 충격이 심하고 빠른 시간내에 충격에 대한 결과가 나

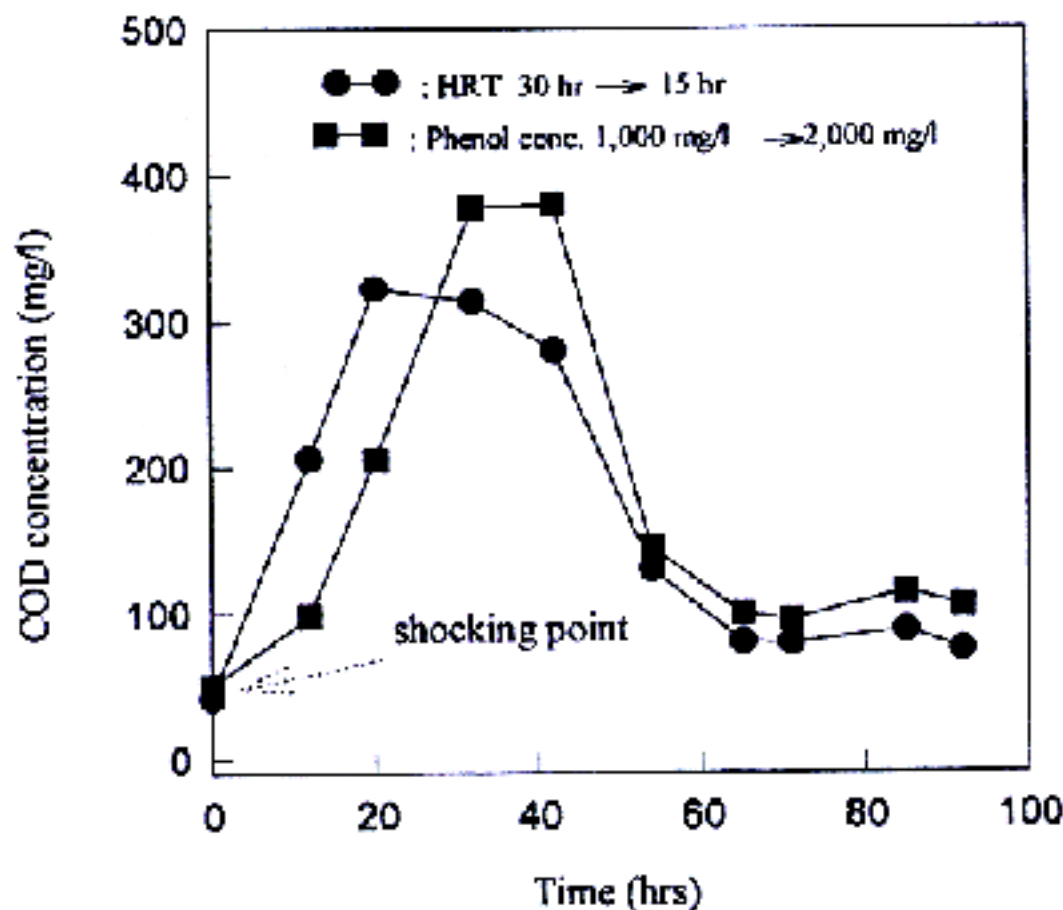


Fig. 6. Variation of COD concentration according to shocking load.

타난다.

Fig. 6은 충격부하율에 따른 COD농도의 변화를 나타낸다. Phenol 농도와 비슷한 경향을 나타내나 체류시간이 짧아지면 phenol이 분해되어 다른 중간 물질로 변화하는데 일정시간이 필요하고 완전히 분해되지 않은 중간물질은 COD 증가의 원인이 되는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 충격부하율에 따른 SVI의 변화를 나타낸다.

충격을 주기전의 SVI는 80이고 충격부하 32hr후에 일정한 농도에서 체류시간 변화의 경우는 280이고, 일정한 체류시간에서 농도변화의 경우는 258을 나타내었다. SVI의 증가 요인은 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 순간적인 충격부하율과 phenol의 독성에 기인된 것으로 사료된다.

SVI의 최대증가 후 서서히 감소하여 85hr후 다시 정상상태로 돌아왔다. 용적부하율이 2배로 증가하였으나 시간의 경과에 따라서 F/M비가 점점 감소하였다. 즉 충격부하 초기의 MLSS 농도는 2,051mg/l였으나 충격부하 후 20hr, 45hr, 80hr 후의 MLSS 농도는 2,254mg/l, 2,548mg/l 및 2,987mg/l로 각각 나타나 충격부하 80hr 후에는 F/M비가 0.78에서 0.54로 감소하였다.

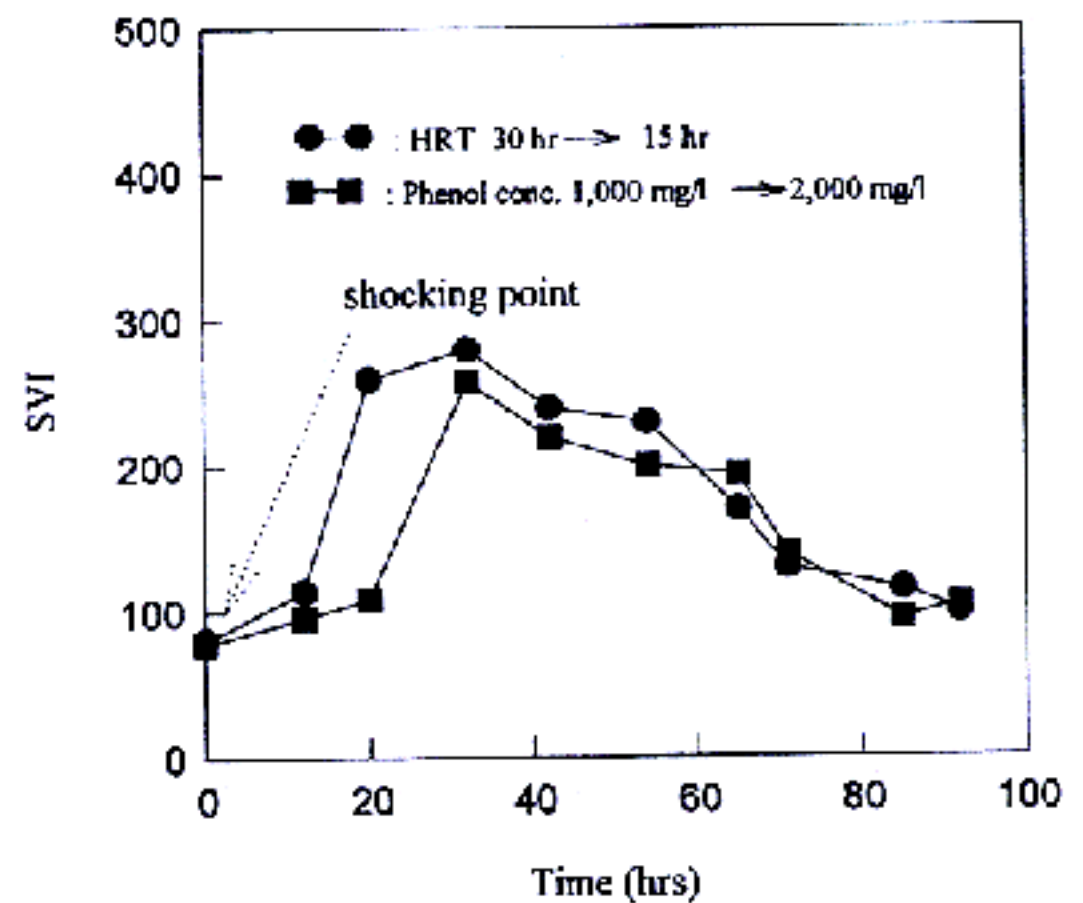


Fig. 7. Variation of SVI according to shocking load.

VII. 결 론

Pseudomonas sp. B3를 이용하여 phenol 함유 폐수의 처리를 위한 영향인자와 성능 특성을 조사하였다.

하수종말처리장의 폭기조 혼합액 만을 집중하였을 때 phenol이 완전히 제거되는데 130hr이 소요되었으나 phenol 분해균과 폭기조 혼합액을 접종하였을 때 phenol은 36hr 후에는 완전히 제거되었다.

탄소원으로 phenol만을 투입하였을 경우 분해시간은 36hr이 소요되었으나 glucose를 함께 첨가할 경우 73hr이 소요되었다. 탄소원으로 glucose를 함께 첨가하였을 경우 phenol의 분해속도가 느리며, 이는 phenol과 glucose를 경쟁적으로 이용하기 때문인 것으로 사료된다.

F/M비가 0.05에서 0.62까지는 대체로 양호한 처리수질과 SVI를 나타내었다. F/M비 0.62에서 SVI는 85, COD와 phenol 농도는 각각 53mg/l와 1.2mg/l를 나타내고 최적 F/M비는 0.31로 나타났다.

부하율을 0.8kg phenol/m³·d에서 1.6kg phenol/m³·d로 변화할 경우 일정한 농도에서 체류시간을 감소하는 것이 일정한 체류시간에서 농도를 증가하는 것보다 훨씬 반응기의 충격이 심하였다. 또한 체류시간 변화의 경우 충격시작 12hr 후에 phenol농도는 34mg/l이고 65hr 후에 폭기조가 정상상태로 돌아왔다. 반면 유입 phenol 농도 변화의 경우 20hr 후 최대값인 12mg/l으로 나타났고 54hr 후에 정상상태에 도달하였다.

참고문헌

1. Borja R, A. Martin, M. Maestro, M. Luque and M. M. Duran: "Improvement of the kinetics of anaerobic digestion of molasses by the removal of phenolic compounds", *Biotechnology letters*, 15(3), 311, 1993.
2. AWWA: Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed, 5-9, 1971.
3. Gustafson, R. L. and J. A. Lirio: "Adsorption of organic ions by anion exchange resins", *Ind. Eng. Chem. prod. Res. develop.*, 7, 116, 1968.
4. 이진, 이상준, 이종근: "토양에서 분리한 Phenol 분해세균의 수치분류", *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 19(6), 624, 1991.
5. Weber, W. J. Jr. and M. Pirbazari: "Adsorption of Toxic and Carcinogenic compounds from Water", *J. AWWA*, 4, 203, 1982.
6. Goto, M., N. Hayashi and S. Goto: "Adsorption and desorption of phenol on anion exchange resin and activated carbon", *Environ. Sci. Technol.*, 20, 463, 1986.
7. Crook, E. H., R. P. McDonell and J. T. McNulty: "Removal Recovery of Phenol from Industrial Waste Effluents with Amberlite XAD Polymeric Adsorbents", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 14, 113, 1975.
8. Van Viet, B. M. and W. J. Weber: "Comparative Performance of Synthetic Adsorbents and Activated Carbon for Specific compounds Removal from Waste water", *J. Water Poll. Control Fed.*, 53, 585, 1981.
9. Bayly, R. C., S. Dagley and D. T. Gibson: "The metabolism of cresols by species of *Pseudomonas*", *Biochem. J.*, 101, 293, 1966.
10. Harris, G. and R. W. Ricketts: "Metabolism of phenolic compounds by yeasts", *Nature*, 195, 473, 1962.
11. Henderson M. E. K.: "The metabolism of aromatic compounds related to lignin by some hyphomycetes and yeast-like fungi of soil", *J. Gen. Microbiol.*, 26, 155, 1961.
12. McKinny, R. E., H. C. Tomlinson and R. L. Wilcox: "Metabolism of Aromatic compounds by Activated Sludge", *Sew. and Ind. Waste*, 28, 4, 1956.
13. Eckenfelder, W. W.: "Comparative Biological Waste Treatment Design", *Jour. San. Engr. Div., Proc. Amer. Soc. of Civil Engr.*, 93, 546, 1967.
14. Kostenbader, P. D., and J. W. Flechsteiner: "Biological Oxidation of Coke Plant Weak Ammonia Liquor", *J. WPCF*, 41, 2, 1969.
15. Radhakrishnan, I., and A. K. S., Ray: "Activated Sludge Studies with Phenol Bacteria", *J. WPCF*, 46, 10, 1974.
16. Kilby, B. A.: "The Bacterial Oxidation of Phenol to B-Ketoadipic Acid" *Bio-Chem. Journal*,

- 43(1948).
17. 유호식, 임계진: "활성슬러지 공성을 이용한 산업폐수 중의 페놀저리에 관한 연구-충격부하영향 1". 대한환경공학회지, 15(5), 697, 1993.
 18. Manickam, T. S. and A. F. Jr. Gaudy: "Comparison of activated sludge response to quantitative, hydraulic and combined shock for the same increases in mass loading", proceedings, 37th Industrial Waste Conference, Purdue University, Ann Arbor Press, Ann Arbor, Michigan, 1982.
 19. Rozich, A. F., A. F. Jr., Gaudy and P. C., D'Adamo: "Predictive model for treatment of phenolic waste by activated sludge", proceedings, 37th Industrial Waste Conference, Purdue University, Ann Arbor Press, Ann Arbor, Michigan 1982.
 20. Rozich, A. F. and A. F. Jr., Gaudy and P. C., D'Adamo: "Predictive model for treatment of phenolic waste by activated sludge", Proceedings, 37th Industrial waste Conference, Purdue University, Ann Arbor, Michigan, 1982.
 21. Krieg, N. R. and J.G. Holt: *Bergey's Manuals of systematics Bacteriology*, The Williams and Wilkins Co., Baltimore, U.S.A., 1984.
 22. Cappuccino, J. G. and N. Sherman: *Microbiology a Laboratory Manual*, 2nd ed, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Menlo Park, 1986.
 23. 同和技術 編輯委員會. 水質汚染公正試驗法, 同和技術, 1992.
 24. Makoto shoda and Shigezo udaka: "Preferential utilization of phenol rather than glucose by *Trichosporon Cutaneum* possessing a partially constitutive catechol 1,2-oxygenase", *J. Appl. and Environ. Microbiol.*, 39(6), 1129, 1980.