

Phenol 함유 폐수의 처리를 위한 반응 특성과 속도론

Reaction Characteristics and Kinetics for Treatment of Wastewater Containing Phenol

강신태* · 김정목**

Sun-Tae Kang, *Jeong-Mog Kim

Abstract

Wastewater containing phenol was treated using *Pseudomonas* sp. B3 in continuous reactor, reaction characteristics and kinetics according to variation of volumetric loading rate in continuous reactor were studied. The removal efficiencies of phenol were more than 99% at the whole range of experiment, and those of COD were 97% at the volumetric loading rate, $0.96 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ and 88% at $3.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, respectively. Kinetics constants of q_m , K_s , Y and K_d were obtained 0.901 1/d , 0.620 mg/l , 0.659 and 0.219 1/d , respectively. As compared with to constants of standard activated sludge process, these constants were remarkably different because of toxicity and inhibition of phenol to microbes. And also, kinetics constants of oxygen utilization, a , and b , were shown $0.384 \text{ kg O}_2/\text{kg phenol}$ and 0.029 1/d .

1. 서 론

Phenol과 phenol 화합물들은 미생물에 대한 독성과 저해를 나타낼 뿐만 아니라 상수원의 염소 소독시 chlorophenol이 생성되어 인체에 독성을 일으킨다.^{1)~3)}

이와 같이 phenol의 독성과 저해로 인하여 물리화학적인 방법에 의한 phenol 함유 폐수처리, 미생물에 대한 독성 정도의 평가 및 일반 환성오니를 phenol 함유 폐수에 적용시킨 오니를 이용한 미생물의 phenol 제거 특성에 대한

연구가 많이 이루어졌다.^{4)~6)} 특히 활성슬러지 공정에서 phenol 제거에 관한 속도론은 많은 보고가 있었다.^{5)~9)}

고농도 phenol 함유폐수에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았을 뿐만 아니라 phenol 분해균주를 자연계에서 순수분리하여 이를 이용한 phenol 함유 폐수의 처리와 특성 및 이에 따른 속도론적 고찰은 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 순수분리한 균주를 이용하여 phenol 함유 폐수를 연속반응기에서 부하율의 변화에 따라 phenol과 COD제거를 조사하고 동역학적 계수인 최대 비유기물세기속도(q_m), 반포화속도계수(K_s), 수율계수(Y), 미생물의 내생호흡율(K_d) 및 산소 이용상수인 a'

* 신일전문대학 환경관리과,

**대성전문대학 환경계획과

와 b' 를 구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 부하율의 변화에 따른 반응 특성

부하율의 변화에 따른 반응 특성을 조사하기 위하여 앞에서 사용한 연속실험 장치를 사용하였다.

합성폐수는 전보의 Table 1의 폐수를 사용하였으며, 탄소원은 phenol만을 사용하였다.

폭기조 내의 MLSS의 농도를 1,340mg/l로 조절한 후 phenol 부하율의 변화에 따라 처리수의 phenol과 COD농도 및 제거효율을 조사하였다. 부하율의 변화는 유입 phenol의 농도와 체류시간을 각각 변화시켜 조절하였다.

부하율은 유입수의 phenol 농도를 500mg/l, 1,000mg/l, 2,000mg/l 및 3,000mg/l로 조정하고, 각 농도에서 체류시간을 50hr에서 4hr로 변화하여 실험하였다.

항온조를 사용하여 폭기조의 온도를 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였고 공기는 폭기조의 하부에서 산기관을 통해 공급하여 반응기 내의 DO를 2mg/l 이상 유지하였다. 또한 합성폐수는 peristaltic pump를 사용하여 폭기조의 상부에서 공급하였다. 유입수의 pH를 4~7로 조절하여 폭기조의 pH를 7.0 ± 0.2 로 유지하였다.

MLSS농도는 sliding baffle을 사용하여 조절하였으며, 침전부의 상부에서 처리수가 배출되도록 제작하였다.

처리조건을 변화시킨 후 반응기가 정상상태에 도달하였을 때 반응기의 실계를 위한 각종 상수값을 구하였다. 모든 분석은 전보와 동일하게 측정하였다.

2.2 반응속도상수

폭기조의 phenol 농도에 대하여 Fig. 1에서 물질수지를 세우면 식 (1)이 된다. 정상상태에서 폭기조 내의 phenol 농도는 일정하므로 다시 식 (2)와 같이 쓸 수 있다.

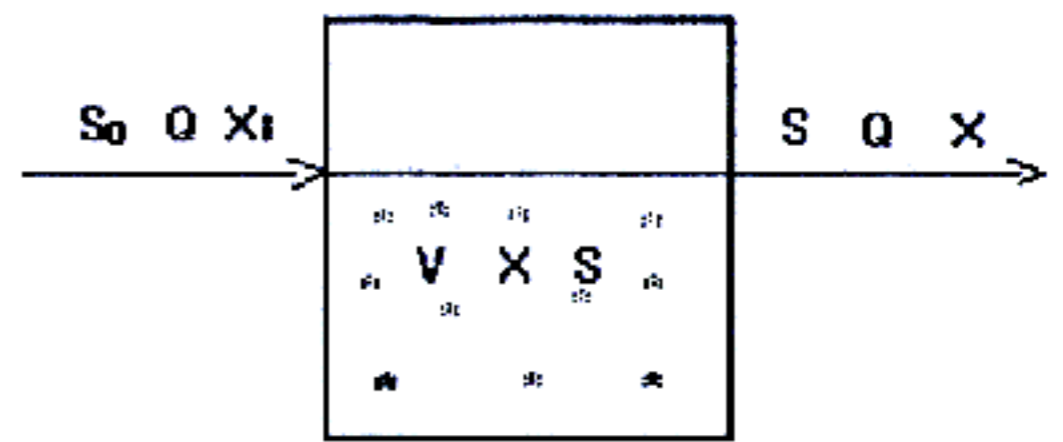


그림 1. Schematric diagram of flow system

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = Q \cdot S_0 - Q \cdot S - \left(\frac{dS}{dt}\right)_a \cdot V \quad (1)$$

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_a = Q \cdot (S_0 - S)/V = (S_0 - S)/\theta \quad (2)$$

여기서 θ 는 수리학적 체류시간 (V/Q , hydraulic retention time)이다. 보통 유기물 제거속도를 반응기에 존재하는 MLVSS 단위질량당의 값 [(mg/l BOD removal)/(mg/l MLVSS) (day)]으로 나타내며, 이를 비유기물제거속도 (specific substrate removal rate) q 로 나타낸다.

$$q = -\left(\frac{1}{X_v}\right) \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right) = \left(\frac{1}{X_v}\right) \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a \quad (3)$$

(2)식과 (3)식을 결합하면 식 (4)가 된다.

$$q = \frac{1}{X_v} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a = \frac{Q \cdot (S_0 - S)}{V \cdot X_v} = \frac{(S_0 - S)}{\theta \cdot X_v} \quad (4)$$

(4)식을 적용하기 위하여 반응속도 차수를 정한다. 유기물 제거반응은 일반적으로 Michaelis-Menten식을 적용하며 식 (5)와 같다.

$$q = \frac{q_m \cdot S}{K_s + S} \quad (5)$$

여기서 q_m 는 최대 비유기물제거속도, K_s 는 q 가 최대치의 1/2일때 즉, $q = q_m/2$ 일 때의 유기물의 농도이다. 낮은 유기물 농도에서는 $S \ll K_s$ 이며, 식 (5)는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$q = (q_m/K_s) \cdot S = k \cdot S \quad (6) \quad (14) \text{가 된다.}$$

여기서 $k = q_m/K_s$ 이다. 따라서 식 (4)와 식 (6)에서 식 (7)을 유도할 수 있다.

$$q = \frac{1}{X_v} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a = \frac{(S_0 - S)}{\theta \cdot X_v} - k \cdot S \quad (7)$$

유기물 제거반응을 식 (5)의 Michaelis-Menten식을 적용하면 식 (8)과 같으며,

$$q = \frac{1}{X_v} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a = \frac{(S_0 - S)}{\theta \cdot X_v} \quad (8)$$

$$= q_m \frac{S}{K_s + S}$$

식 (8)의 q_m , K_s 의 값은 식 (9)의 Lineweaver-Burk plot에서 구할 수 있다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} \frac{K_s + S}{S} = \frac{K_s}{q_m} \frac{1}{S} + \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

또한 반응기 내의 미생물에 대하여 물질수지식을 세우면 다음 식 (10)과 같다.

$$V \cdot \frac{dX}{dt} - Q \cdot X_i - Q \cdot X - \left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} \cdot V \quad (10)$$

미생물은 증식과 동시에 내호흡을 한다. 따라서 순 미생물 증식량은 식 (11)과 같이 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} = Y \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a - K_d \cdot X_v \quad (11)$$

완전혼합반응기에서 미생물의 체류시간은 다음 식 (12)와 같이 쓸 수 있다.

$$\theta_c = \frac{V \cdot X_v}{Q \cdot X_e} \quad (12)$$

식 (10)에서 유입수의 미생물 농도는 없으며, 정상상태이면 식 (13)과 같이 쓸 수 있다.

$$V \cdot \left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} = Q \cdot X_e \quad (13)$$

식 (11), (12)를 식 (13)에 대입하면 식

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{Y}{X_v} \cdot \left(\frac{dS}{dt}\right)_a - K_d \quad (14)$$

식 (2)를 (14)에 대입하면 선형방정식 (15)를 얻을 수 있으며, Y 와 K_d 값을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{\theta_c} = Y \cdot \left(\frac{S_0 - S}{X_v \cdot \theta}\right) - K_d \quad (15)$$

2.3 산소 이용의 속도상수

특정 유기물의 제거량에 영향을 주는 산소요구량에 관한 지식은 포기장치의 사양을 결정하는데 중요하다. 산소는 세포합성과 내생호흡의 두가지 목적으로 사용된다.

세포합성을 위한 일일 산소요구량은 아래 식 (16)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{mg O}_2/\text{day} = a' \cdot (S_0 - S) \cdot Q = a' \cdot S_r \cdot Q \quad (16)$$

여기서 a' : 세포합성에 필요한 산소요구량 계수 (mg O₂/mg removed phenol)

S_r : 제거된 phenol 농도 (mg/l)

Q : 유량 (m³/day)

내생호흡에 필요한 산소요구량은 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{mg O}_2/\text{day} = b' \cdot X_v \cdot V \quad (17)$$

여기서 b' : 내생호흡에 필요한 산소요구량 계수 (mg O₂/mg MLVSS · day), X_v (mg/l)는 MLVSS농도를 나타낸다. 따라서, 총산소 이용량은 (16)식과 (17)식의 합으로 (18)식과 같다.

$$\begin{aligned} \text{mg O}_2/\text{day} &= a' \cdot (S_0 - S) \cdot Q + b' \cdot X_v \cdot V \\ &= a' \cdot S_r \cdot Q + b' \cdot X_v \cdot V \end{aligned} \quad (18)$$

산소 이용량에 대한 (18)식의 왼쪽항은 산소 이용율(OUR · V)로 나타낼 수 있다. 따라서 식 (18)은 식 (19)와 같이 나타낼 수 있다.

$$(\text{OUR}) \cdot V = a' \cdot (S_0 - S) \cdot Q + b' \cdot X_v \cdot V \quad (19)$$

여기서 OUR은 산소이용율(Oxygen uptake rate, $\text{mgO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{day}$) 즉, 반응기 단위부피당 1일 사용된 산소량이고 $X_v \cdot V$ 로 나누고, $V/Q = \theta$ 를 대입하면 식 (20)이 된다.

$$(\text{OUR})/X_v = a' \cdot [(S_0 - S)/X_v \cdot \theta] + b' \quad (20)$$

또한 $(S_0 - S)/X_v \cdot \theta$ 는 앞에서 설명한 비유기물 제거속도이고 $(\text{OUR})/X_v$ 는 반응기 내에 존재하는 미생물 단위질량당 단위시간당 산소이용량이다. 이 양을 R_{O_2} 로 표시하고 비산소이용율(Specific oxygen utilization rate)로 정의한다.

$$R_{\text{O}_2} = a' q + b' \quad (21)$$

(21)식에 의하면 R_{O_2} 와 q 사이는 직선이 되고, 이 직선의 기울기와 절편에서 산소이용상수인 a' 와 b' 를 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부하율의 변화에 따른 반응 특성

변수를 변화시킨 후 반응기가 정상상태에 도달하였을 때 phenol 부하율의 변화에 따른 처리수의 phenol과 COD농도 및 제거율, MLSS, MLVSS농도 등의 평균값을 Fig. 2, 3, 4에 각각 나타내었다.

Phenol 용적부하율은 최저 $0.4\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 최고 $3.0\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 까지 변화시켰다.

동일한 용적부하율에서 저농도의 짧은 체류시간은 고농도의 긴 체류시간에 비하여 유출수의 phenol농도는 높으나 COD 농도는 낮은 것으로 나타났다. 이는 phenol이 일단 다른 중간물질로 변화한 후 최종적으로 분해되며, 이와 같은 결과에서 phenol의 분해를 위해서는 일정한 체류시간이 필요한 것을 알 수 있다.

용적부하율 $0.96\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이하에서 처리수의 phenol농도는 $1\text{mg}/\text{l}$ 이하, COD 농도는 $46\text{mg}/\text{l}$ 이하를 얻을 수 있으나 용적부하율을 $3.0\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 증가하면 처리수의 phenol 및 COD농도는 $24\text{mg}/\text{l}$, $302\text{mg}/\text{l}$ 로 증가하였다.

따라서 본 반응기의 안정성을 위하여 유입수의 phenol용적부하율을 $0.96\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이하로 조절하는 것이 바람직하다.

Fig. 2에서 phenol 제거효율은 본 실험의 범위인 $0.4 \sim 3.0\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 의 전 영역에서 99% 이상을 나타내었다.

Fig. 3에서 COD 제거율은 용적부하율 $0.96\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이하에서는 97%를 나타내었으나 이는 phenol 제거효율에 비해 낮은 값이다.

위의 결과에서 phenol과 COD의 제거효율을 높이기 위해서는 유입수의 phenol농도가 $500\text{mg}/\text{l}$ 일 때 체류시간 10hr 이상 $3,000\text{mg}/\text{l}$ 일 때 체류시간 50hr 이상이 바람직하다.

Fig. 4는 용적부하율의 변화에 따른 MLSS와 MLVSS의 농도 변화를 나타낸 것이다. 용적부하율 $0.4\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 MLSS는 $1,396\text{mg}/\text{l}$, MLVSS는 $1,187\text{mg}/\text{l}$ 이고 용적부하율 $3.0\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 MLSS는 $3,320\text{mg}/\text{l}$ 에서 $3,800\text{mg}/\text{l}$ 까지, MLVSS는 $3,092\text{mg}/\text{l}$ 에서 $3,571\text{mg}/\text{l}$ 로 거의 선형적으로 증가하였다. 그러나 부하율의 증가에 따라서 적절한 F/M비를 유지하기 위하여 MLSS의 농도가 증가하며, 공기공급량도 함께 증가한다. 따라서 이와 같

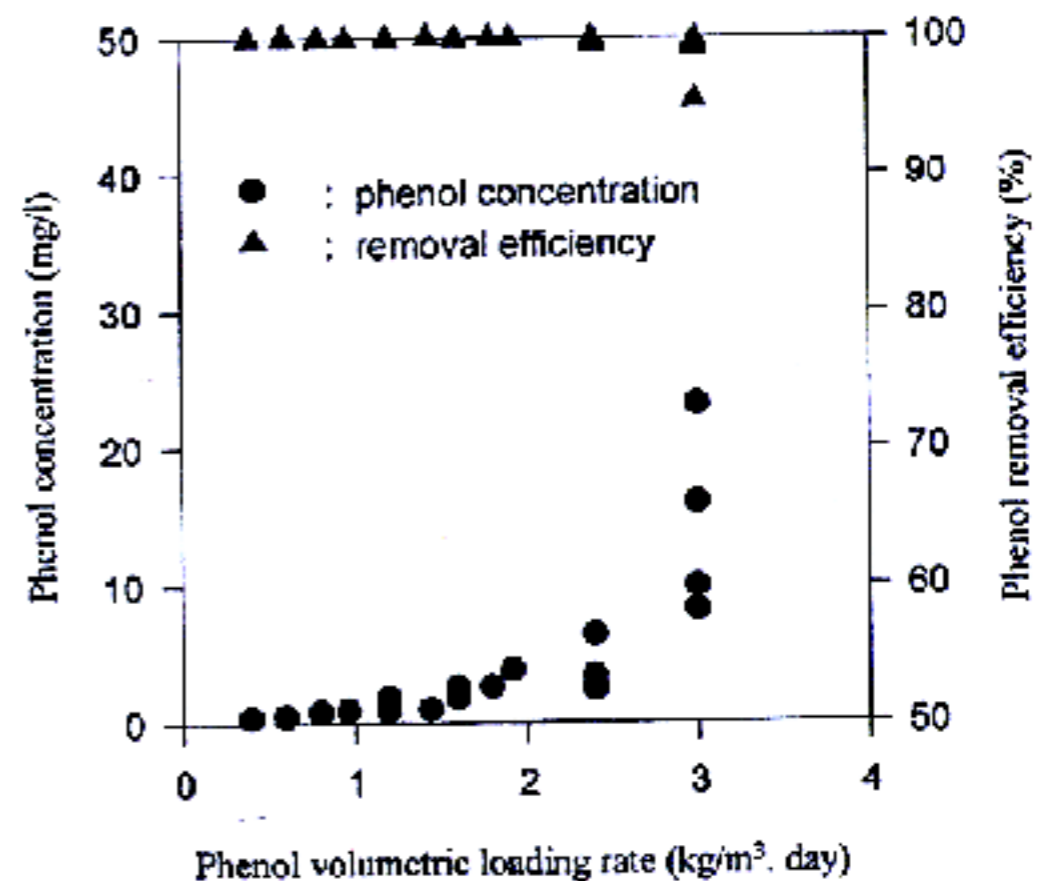


그림 2. Variation of phenol concentration and removal efficiencies according to phenol volumetric loading rate

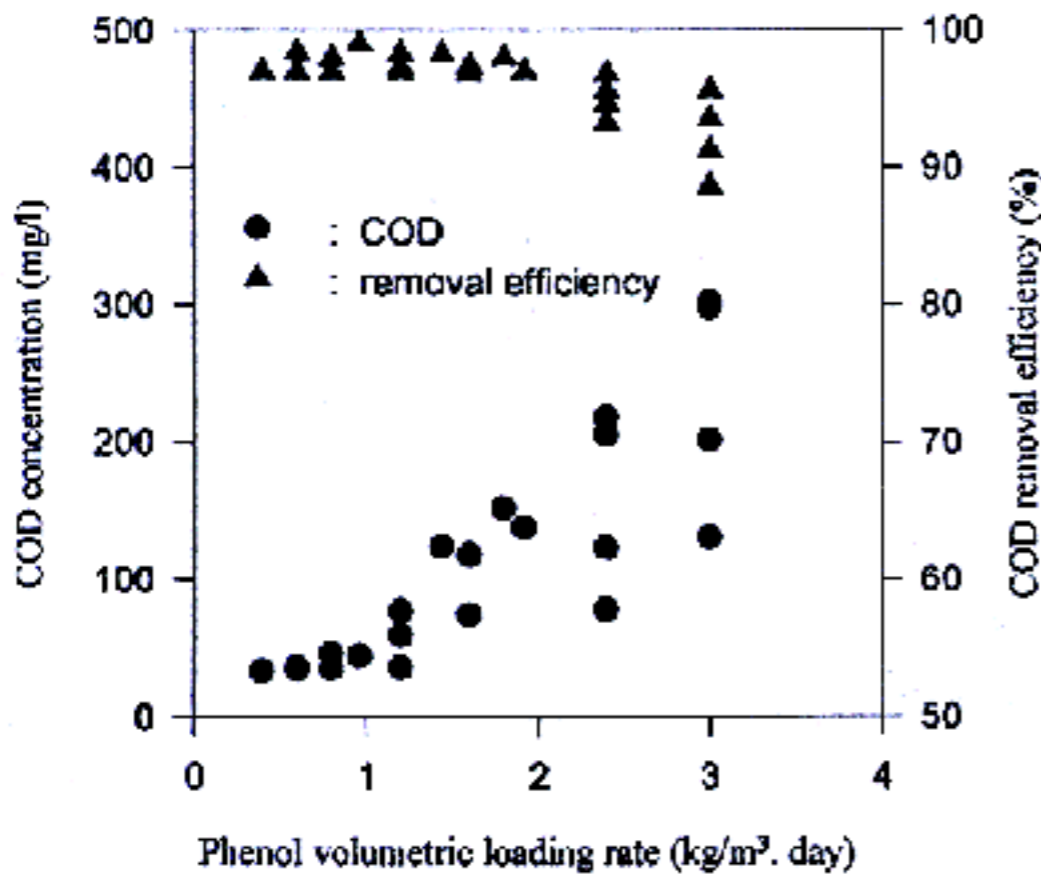


그림 3. Variation of COD concentration and removal efficiencies according to phenol volumetric loading rate

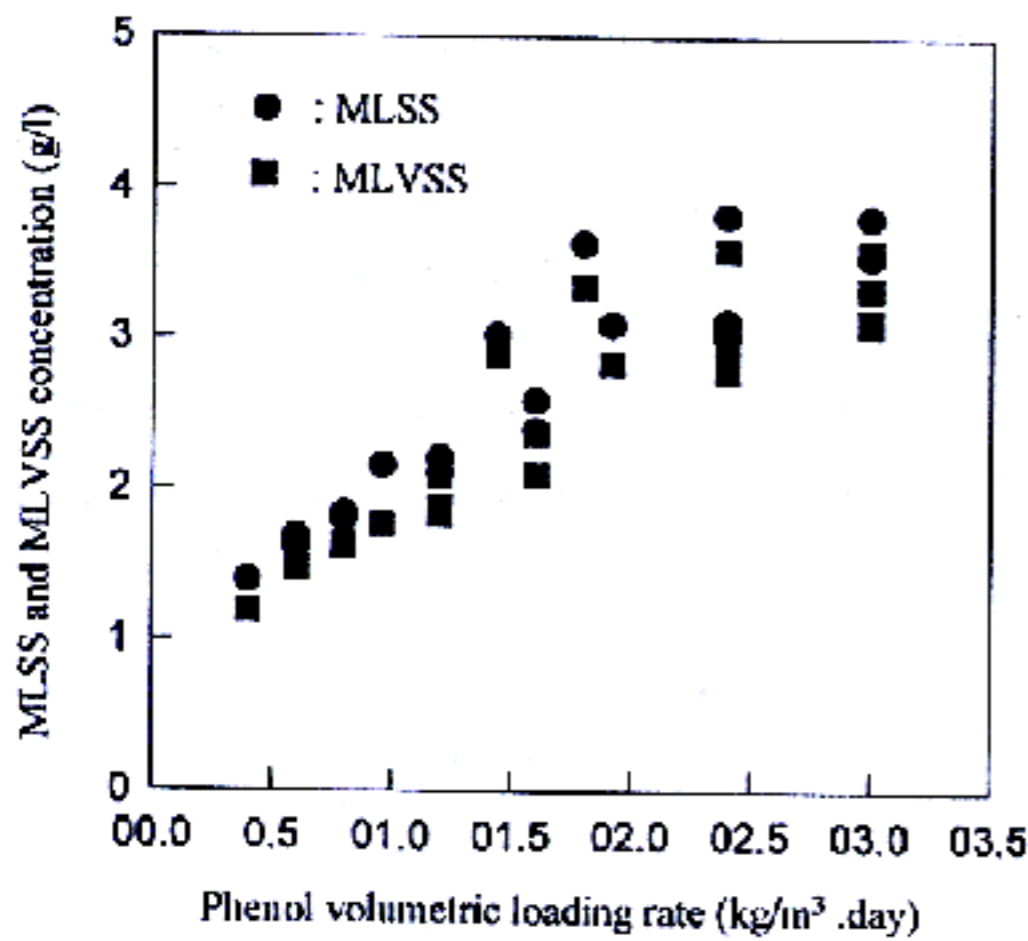


그림 4. Variation of MLSS and MLVSS concentration according to phenol volumetric loading rate.

은 조건을 동시에 적절히 유지하는 것은 매우 어렵다.

3.2 반응속도상수

정상상태의 폭기조 자료를 이용하여 처리수의 phenol 농도와 비유기물제거속도 q 에 대한 결과는 Fig. 5와 같다.

그림에서 유기물 제거 반응은 Michaelis-Menten식을 적용할 수 있음을 보여준다. 따라

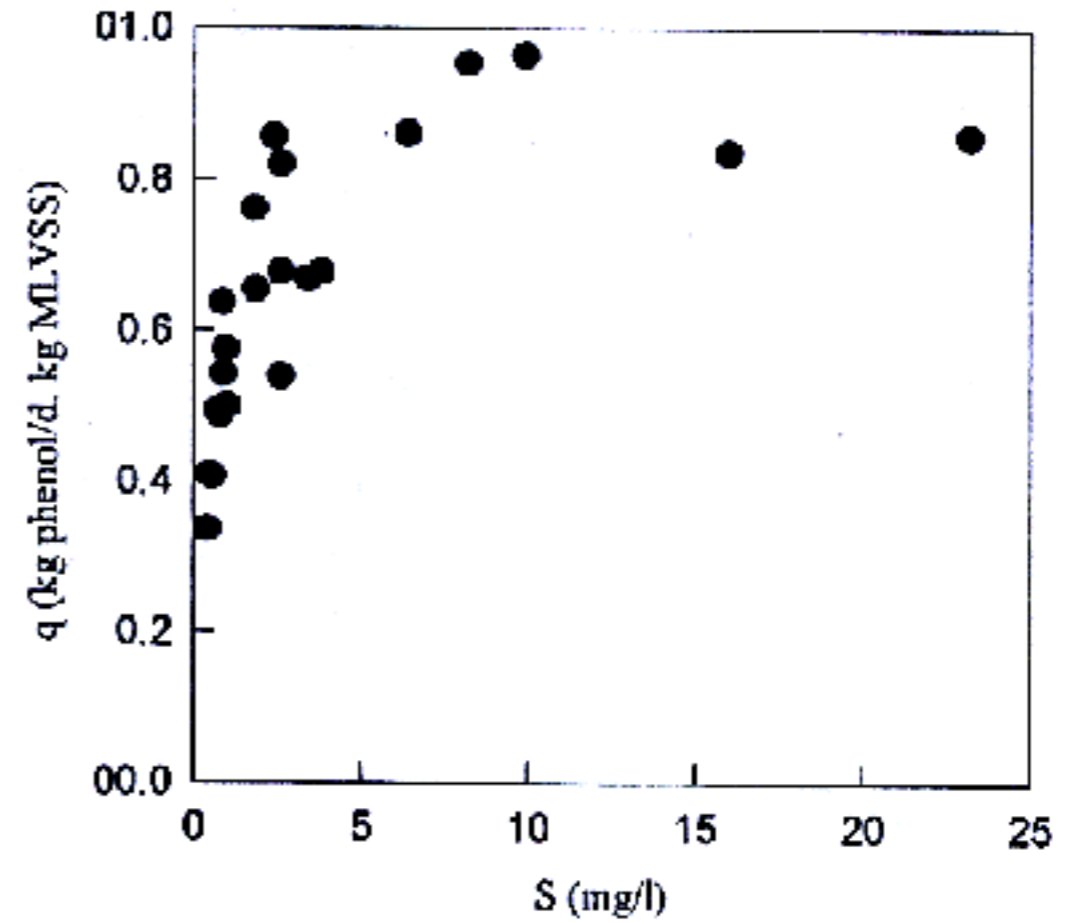


그림 5. Relationship between S (effluent phenol concentration) and q (specific substrate removal rate).

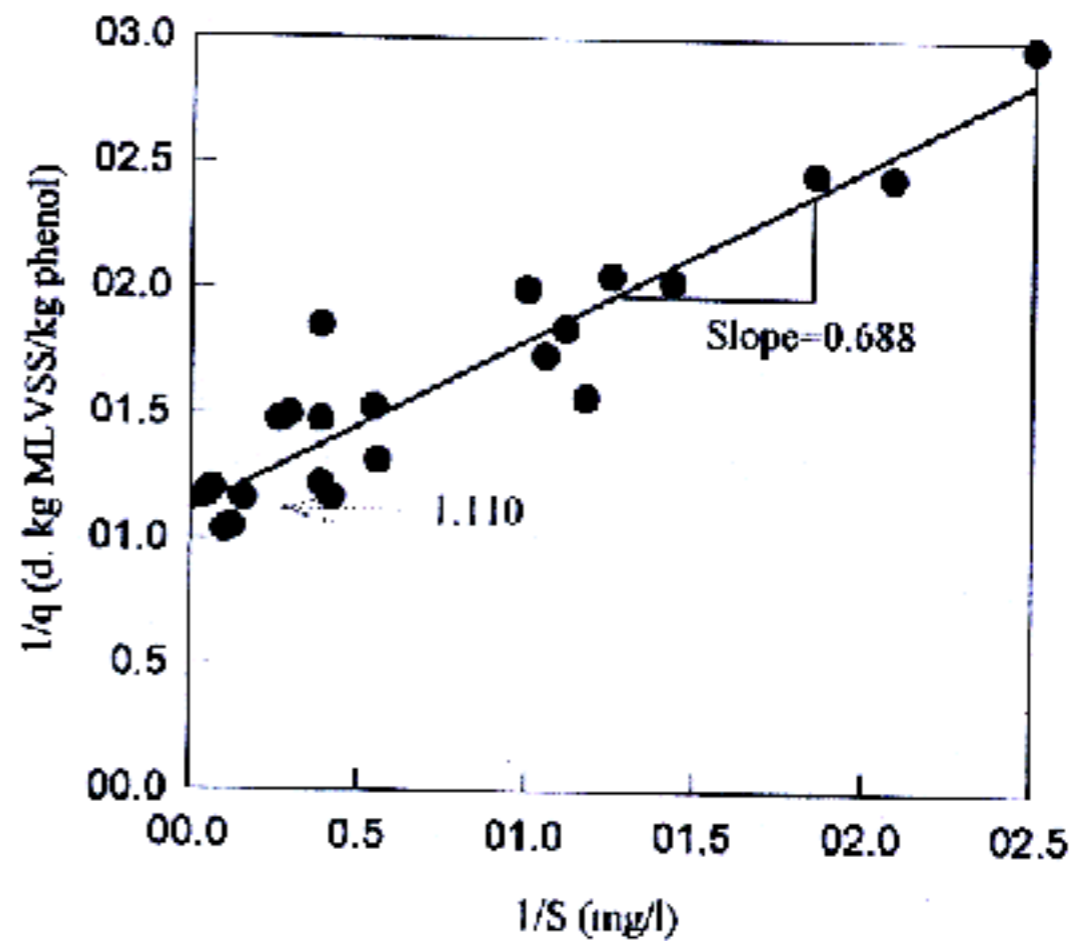


그림 6. Plot of experimental data to determine kinetic coefficient, K_s and q_m .

서 q_m , K_s 의 값은 식 (18)에서 구할 수 있다.

Fig. 6의 기울기와 절편에서 $q_m = 0.901$ 1/d, $K_s = 0.620$ mg/l를 얻었다. 일반 활성슬러지의 전형적인 $K_s = 25-100$ mg/l와 비교하였을 때 현저히 낮은 값이며, 이는 phenol이 미생물에 대한 독성과 저해작용의 영향에 기인한 것으로 생각된다.

정상상태의 phenol 농도와 비유기물제거속도 q 에 대한 결과는 Fig. 7과 같다.

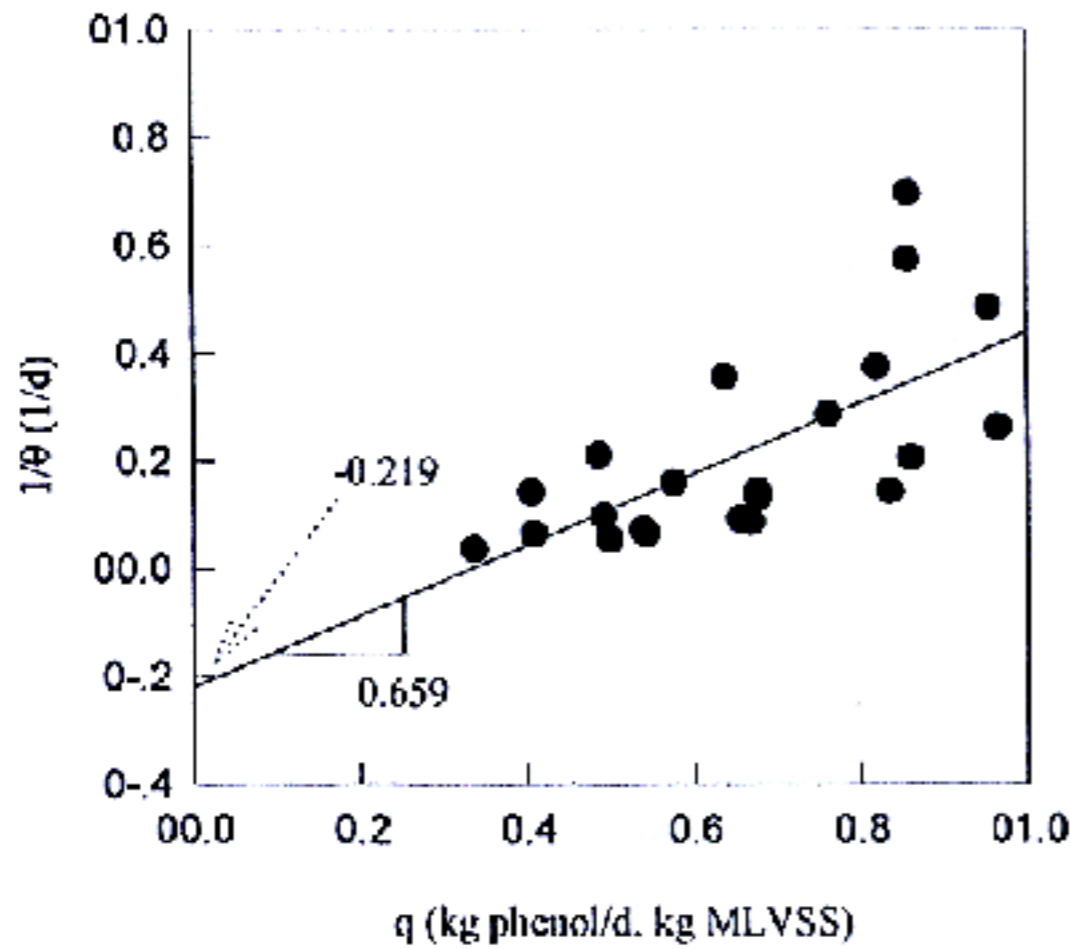


그림 7. Plot of experimental data to determine kinetic coefficient, Y and K_d .

Fig. 7의 기울기와 절편으로부터 phenol 기준 으로 $Y = 0.659$, $K_d = 0.219$ 1/d를 얻었다. 활성슬러지 공정의 일반적인 상수값 $Y = 0.25-0.4$, $K_d = 0.04-0.75$ 1/d의 범위를 고려 할 때 본 실험의 Y는 큰 값을 보였다. 이와 같은 현상은 유기물 농도를 phenol에 기준한 것으로 사료되며, 일단 phenol이 분해되어 다른 물질로 변화한다.

3.3 산소이용의 속도상수

유입수의 phenol 농도가 1,000mg/l일 때 체류시간을 각각 40, 30, 20, 15 및 10hr로 변화하여 정상상태에서 DO meter를 사용하여 시간의 변화에 따른 산소 이용율을 측정하였다.

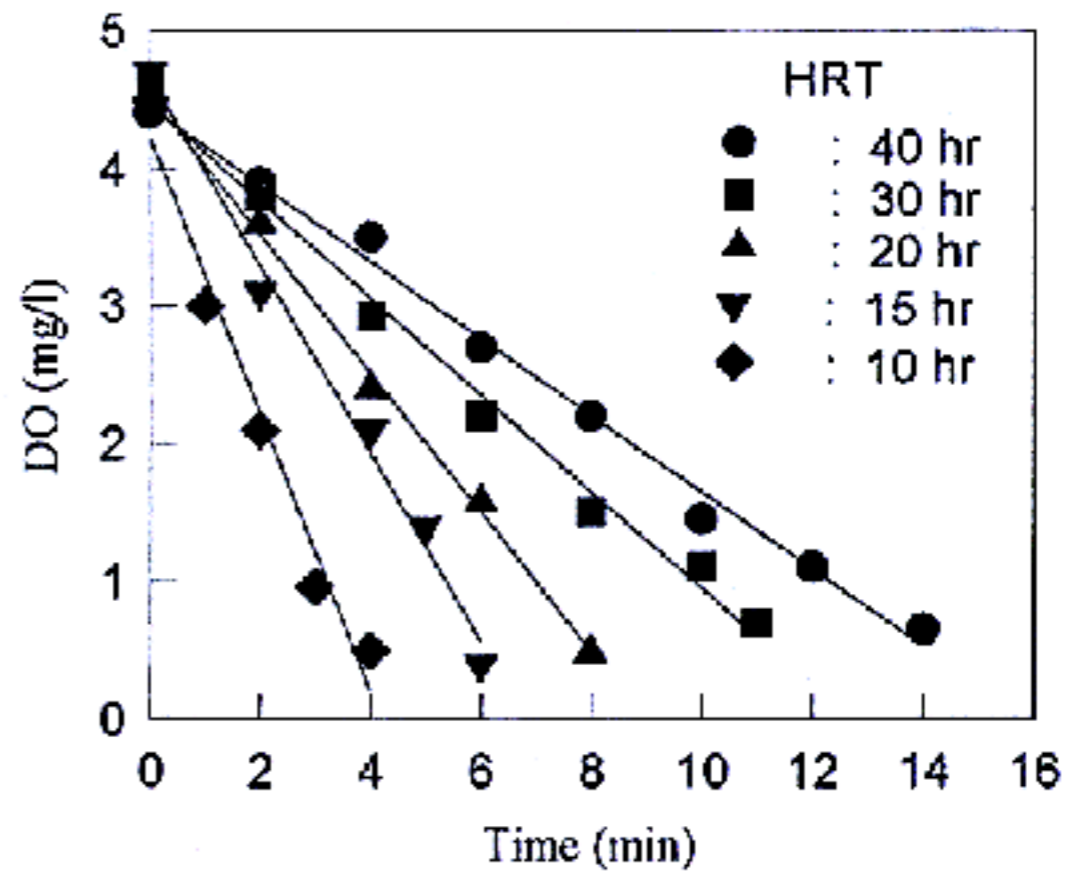


그림 8. Determination of the oxygen uptake rate (Influent phenol concentration: 1,000mg/l)

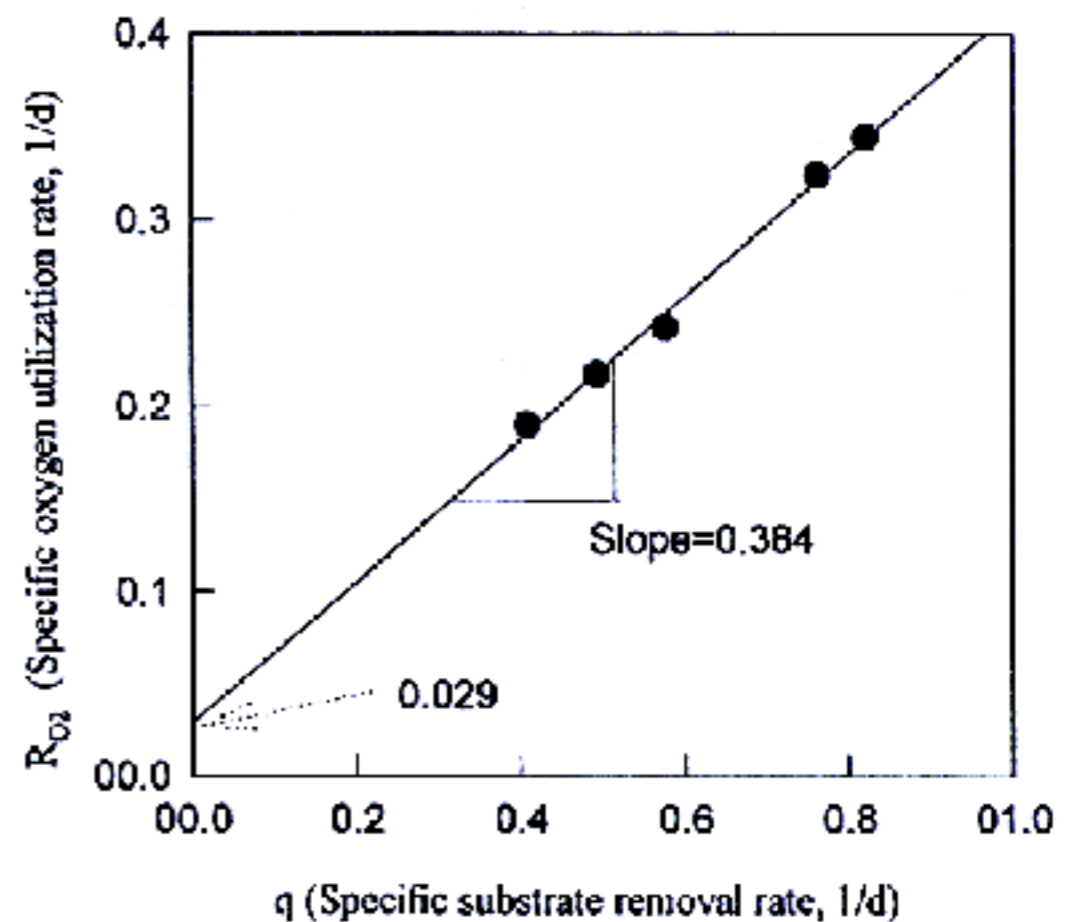


그림 9. Plot of experimental data to determine kinetic coefficient a' and b'

Table 1. Experimental datas to determine kinetic coefficients, a' * and b' ** on the 100mg/l of Influent phenol

HRT (θ , hr)	MLVSS (X_v , mg/l)	Effluent phenol conc.(S, mg/l)	OUR mgO ₂ /m ³ · d)
40	1470	0.48	0.279
30	1620	0.70	0.352
20	2080	0.95	0.503
15	2100	1.80	0.680
10	2920	2.60	1.004

a' : Oxygen use coefficient for cell synthesis

b' **: Oxygen use coefficient for energy of maintenance

Table 1은 산소이용계수 a' 와 b' 를 구하기 위한 실험변수 및 결과를 나타낸다.

Fig. 8은 산소이용율을 나타내고 각각의 직선으로부터 기울기를 구할 수 있으며, 이 기울기가 산소이용율(OUR)이다. 또한 비유기물 제거 속도에 대한 비산소이용율을 그림으로 나타내면 Fig. 9가 된다. 그림의 기울기와 절편으로부터 $a' = 0.384\text{kg O}_2/\text{kg phenol}$, $b' = 0.0291/\text{d}$ 를 얻었다.

4. 결 론

자연계로부터 분리·동정된 *Pseudomonas* sp. B3를 이용하여 phenol 함유 폐수를 연속반응기에서 부하율의 변화에 따른 반응특성과 속도론적 고찰을 하였다.

용적부하율 $0.96\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 $3.0\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 까지의 실험에서 처리수의 phenol 제거율은 전 영역에서 99% 이상을 나타내었으며, COD 제거율은 phenol용적부하율 $0.96\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 97%를 나타내었으나 $3.0\text{kg phenol}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 88%를 나타내었다.

연속실험의 정상상태 자료를 이용하여 $q_m = 0.9011/\text{d}$, $K_s = 0.620\text{mg}/\text{l}$, $Y = 0.659$ 및 $K_d = 0.2191/\text{d}$ 를 얻었다. 일반 활성슬러지의 전형적인 상수값과 비교하였을 경우 현저한 차이를 나타내며, 이는 phenol이 미생물에 대한 독성과 저해작용의 영향에 기인한 것으로 생각된다.

산소이용율의 자료로부터 산소이용의 동력학적 계수인 a' 와 b' 를 구하였으며, 각각 $a' = 0.384\text{kg O}_2/\text{kg phenol}$, $b' = 0.0291/\text{d}$ 를 얻었다.

참고문헌

1. AWWA: Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed, 5-9, 1971.
2. Gustafson, R. L. and J. A. Lirio: "Adsorption of organic ions by anion exchange resins", Ind. Eng. Chem. prod. Res. develop., 7, 116, 1968.
3. 이선, 이상준, 이종근: "토양에서 분리한 Phenol 분해세균의 수지분류", Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 19(6), 624, 1991.
4. Radhakrishnan, I., and A. K. S., Ray: "Activated Sludge Studies with Phenol Bacteria", J. WPCF, 46, 10, 1974.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. R. Borja, A. Martin, R. 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.
9. Makram T. Suidan, Issam N. Najm, John T. Pfeffer and Yi Tin Wang: "Anaerobic Biodegradation of Phenol: Inhibition Kinetics and System Stability", J. of Environmental Engineering, 114(6), 1359, 1988.