한국환경위생학회지, 제24권 제1호 (1998)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 24, No. 1, pp 1~8 (1998)

혐기성 유동층 반응기를 이용한 페놀과 카테콜의 처리특성에 관한 연구

김민수 · 박동일 · 홍종순* · 장인용
건국대학교 화학공학과, *동남보건전문대학 환경위생과

A Study on Treatment Characteristics of the Phenol and Catechol using on Anaerobic Fluidized Bed Reactor

Min-Soo Kim, Dong-Il Park, Jong-Soon Hong*, In-Yong Chang
Department of Chemical Engineering, Konkuk University
**Department of Environmental Hygiene, DongNam Health College*

ABSTRACT

This study was carried to investigate the treatment characteristics of the phenol and catechol with an anaerobic fluidized bed reactor(AFBR) having a dimension of 9 cm i.d. and 1.25 m height. The reactor was operated at 35±1℃. The COD concentration of the effluent, the gas production rate and the composition of gas were measured to determine the performance of the AFBR as the hydraulic retention time(HRT) was decreased from 2 days to 1 day at 600 mg/*l* of the phenol and catechol concentration. Stable treatment of the phenol wastewater could be achieved with the AFBR at 18 days but the catechol wastewater couldn't be. At HRT 2 days, the phenol wastewater showed the COD reduction efficiency of 93% and the gas production of 2.7 *l*/day and the catechol wastewater was obtained the COD reduction efficiency of 82% and the gas production of 0.72 *l*/day. Also at HRT 1 day the phenol and catechol wastewater showed the COD reduction efficiency of 95% and 73% and the gas production of 4.0 *l*/day and 1.25 *l*/day, respectively.

Keywords : AFBR, Phenol, Catechol, HRT, COD

I. 서 론

화학산업이 급속도로 발전함에 따라 수 많은 화학산물들이 환경에 노출되었다. 화학산업의 발전은 인간의 삶을 풍요롭게 하였지만 반대로 자연환경을 악화시켜 인간에게 많은 재앙을 불러 일으켰다. 그래서 최근에 많은 국가에서는 환경오염원을 관리하여 자연환경을 보호토록 하였다. 이러한 화학산물 중 특히 페놀류는 저농도에서도 생물에게 치명적이며 호소나 하천으로 고농도의 폐수가 유입되는 경우 어류의 떼죽음, 상수원의 오염등과 같은 환경오염을 유발시킨다. 또한 페놀류는 생물학적 처리 공정에 저항력을 나타낼 뿐만 아니라 미생물에 독성을 끼치므로 보다 효율적인 폐수 처리 시스템의 개발이 요구된다.

페놀은 석유 정제, 코우크스 공장, 페인트 도료 공정, 석탄 가스화 공정, 탈그리스 고정, 석유 화학, 화학비료, 석탄 전환 공정, 의약품 제조, 농약 제조 공정, 염료 재조 공정, 반도체 산업 등에서 방류되고 있다.

한편, 카테콜은 물이나 유기용매에 녹으며 공기나 빛에 의해 착색된다. 또한 천연색소나 콜타르 등에 소량 함유되어 있으며 사진현상액, 금속의 분석용 시약으로 이용되고 의약품, 살충제, anti-oxidants의 원료로 사용된다. 특히 석탄 가스화 폐수에 1000 mg/*l* 이상 함

Fig. 1. A structure of catechol and isomers.

유되어 있다.[1] 카테콜의 이성질체로는 resorcinol, hydroquinone이 있으며, 그 구조는 Fig. 1과 같다.

페놀류 화합물은 여러 방면에서 사용되고 방류되고 있는데 이러한 화합물들의 처리 방법에는 여러 가지가 있다. 적당한 용제를 이용하는 용매 추출법은 높은 농도의 페놀폐수의 처리에 경제적 대안성을 가졌으며,[2] 흡착 물질(활성탄, 실리카겔, 제올라이트 등)을 사용하여 처리하는 물리적 처리법과 산화제(오존, 염소, 과산화수소 등)를 이용하여 산화시켜 무기화하는 화학적 처리법[3]은 낮은 농도의 페놀폐수의 처리에 효과적이다. 또한 호기성[4] 또는 혐기성 미생물[5]을 이용하는 생물학적 처리법 등이 있으며, 그 외 막을 이용하는 방법,[6] 전기 화학법, 고온 · 고압을 이용하여 생물학적인 공정으로 처리하기에는 고농도이고 소각하기에는 유기물 함량이 저농도인 액상 유기 혹은 무기폐수에 효과적으로 사용될 수 있는 습식산화법[7]등이 있다.

이들중 미생물을 이용하는 생물학적 처리방법은 물리적 처리법이나 화학적 처리법에 비해 비교적 고농도의 폐수를 처리할수 있으며 설치비 및 유지비가 상대적으로 적어 효과적인 폐수처리법으로 부각되고 있다. 생물학적 처리 방법은 크게 호기성 처리와 혐기성 처리로 나뉘는데 이중 혐기성 처리는 혐기성 미생물에 의해 유기물을 분해하고 유기물을 안정화시키는 방법으로서 호기성에 비해 생성되는 슬러지가 적고 CH_4을 포함한 유용한 biogas를 생산한다. 또한 비교적 높은 유기물부하에도 처리가 가능하며 호기성과는 달리 공정이 간단하고 산소공급장치를 필요로 하지 않는 장점을 가지고 있다. 하지만 초기 투자비용이 크고, 미생물의 활성이 온도, pH, 독성물질 등의 환경인자에 민감하며 특히 메탄균의 증식속도가 느려 긴 start-up기간이 걸리는 문제점을 가지고 있다. 혐기성 처리에 이용되는 반응기에는 혐기성 슬러지 반응기, 혐기성 고정층 반응기, 혐기성 유동층 반응기 등이 있지만 본 연구에서는 단위반응기 부피당 고농도의 미생물을 유지할 수 있고, 짧은 체류 시간에 높은 유기물 부하로 운전이 가능하며 처리 효율이 좋고, 막힘 현상이 없고 충격 부하에 내성이 강하며, 반응기 체적을 크게 줄일 수 있어 설치 비용을 크게 줄일 수 있는 혐기성 유동층 반응기을 이용하였다.

페놀과 카테콜은 혐기성 미생물에 의해 아래식과 같이 분해된다.[9]

페놀 : $C_6H_5OH+4H_2O \rightarrow 2.5CO_2+3.5CH_4$

카테콜 : $C_6H_6O_2+3.5H_2O \rightarrow 2.75CO_2+3.25CH_4$

이와 같이 혐기성 분해시 에너지로 활용할 수 있는 바이오 가스를 생성하는데 이론상 두 물질은 비교적 비슷한 가스조성비를 형성한다. 또한 카테콜 분해 경로는 Evans[10]에 의해 Fig. 2와 같이 중간에 페놀로 전환된 후 페놀 분해 경로를 따라 바이오 가스로 전환된다. 이와같이 구조면에서도 서로 유사하며 카테콜의 혐기성 분해시 중간에 페놀로 전환된 후 페놀분해경로를 따른다.

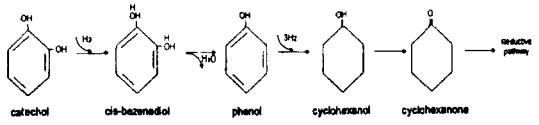

Fig. 2. The anaerobic metabolic pathway of catechol.

이에 본 연구에서는 혐기성 유동층 반응기를 이용하여 페놀의 처리특성과 페놀폐수에 안정된 반응기에 카테콜의 주입시 어떠한 처리특성을 보이는지 살펴 보고자 하였다.

또한 페놀과 카테콜이 수리학적 처리시간 변화에 따른 처리특성을 함께 고찰하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 실험장치

실험장치인 혐기성 유동층 반응기의 개략적인 그림은 Fig. 3과 같다. 반응기는 내경 9 cm, 높이 1.25 m, 체적 7 *l*의 아크릴 원통으로 이루어졌으며, 반응기 내 온도를 35±1℃로 유지하기 위해 반응기 외부에 water jacket을 설치하였다. 또한 담체는 20×30 mesh의 활성탄(GAC)으로서 반응기 부피의 약 30%를 충진하였다.

2. 실험 조건

본 실험에서 사용한 종균은 서울시 종말 처리장의 메탄 발효조에서 채취한 것으로 상등액과 침전물을 200 mesh의 표준체를 사용하여 찌꺼기 및 부유물질을 제거하였다.

채를 통과한 종균을 약 50% 함수율을 유지시켜 반응기 하단의 시료 채취구를 이용하여 폭기가 일어나지 않도록 서서히 식종시켰다.

혐기성 미생물에 의해 페놀과 카테콜이 분해되는 특성을 고찰하기 위해 성분이 균일한 합성폐수를 제조하여 사용하였으며 또한 미생물의 성장을 위해 무기 영양분을 첨가하였다. 그 조성은 Table 1과 같으며, 실험 조건은 Table 2와 같다.

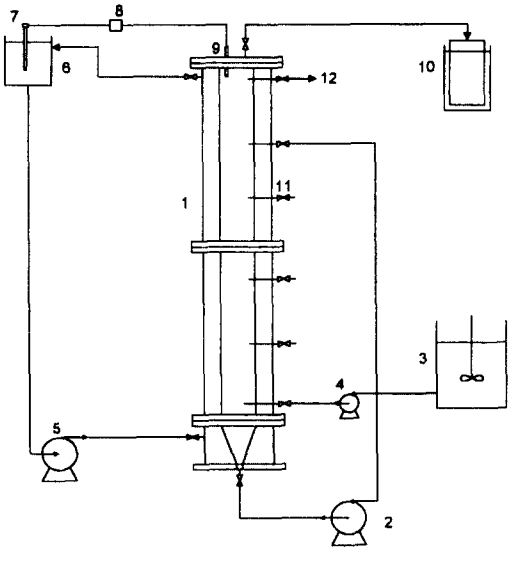

Fig. 3. Schematic diagram of the anaerobic fluidized bed reactor.

Table 1. Composition of the synthetic wastewater.

Composition	Concentration (mg/*l*)
Phenol or catechol	600
NH_4HCO_3	288
$NaHCO_3$	730
K_2HPO_4	54
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	24
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	19
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	11
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	11

Table 2. Experimental condition.

Carbon source	Concentration (mg/*l*)	HRT (hr)	Loading rate (kg COD/$m^3 \cdot$ day)
Phenol	600	48	0.72
		24	1.44
Catechol	600	48	0.52
		24	1.04

3. 분석 방법

바이오 가스의 조성은 GC(Hewlett Packard 5890 Series II)의 TCD에 의해 측정되었다. 시료는 매일 일정한 시간에 채취되었으며, autosampler에 의해 GC에 주입되었다. 칼럼은 60℃, 주입구는 80℃, 검출기는 100℃이였으며, 칼럼은 Porapack Q를 사용하였다. 가스 성분은 표준 가스(CH_4 : 63.8%, CO_2 : 38.2%, H_2 : 100%)를 기준으로 분석하였다.

COD(Chemical Oxygen Demand)는 채취한 시료를 미국 공중 보건 협회의 표준 시험법(Standard Methods)[8]에 따라 Dichromate Reflux Method를 이용하여 측정되었다. VA(Volatile Acid)는 시료를 원심 분리기에 의해 원심 분리한 후 상등액을 표준 시험법[8]에 따라 증류법을 이용하여 0.1N NaOH로 적정하여 구하였다. pH는 pH meter(Corning Co., Model 220)를 이용하여 측정되었다.

III. 결과 및 고찰

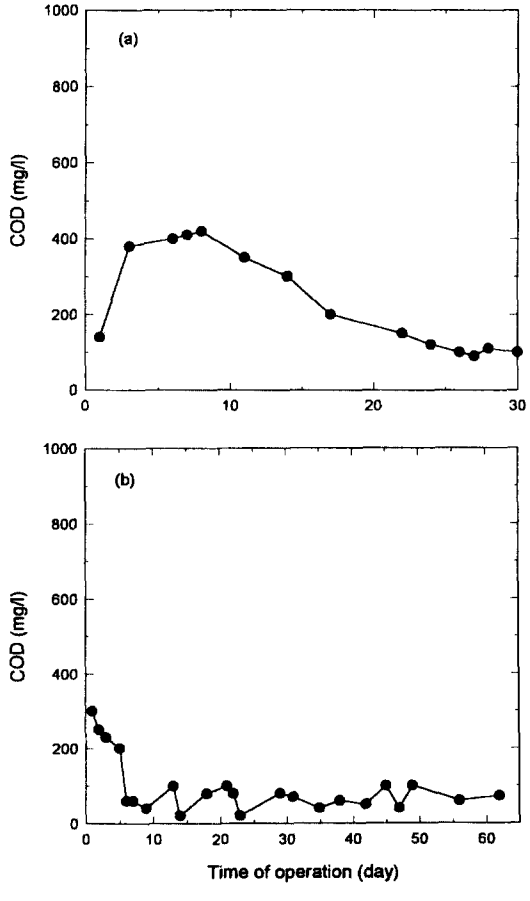

Fig. 4. Effluent COD concentration with decreasing HRT at 600 mg/*l* of phenol; (a) 2 day, (b) 1 day.

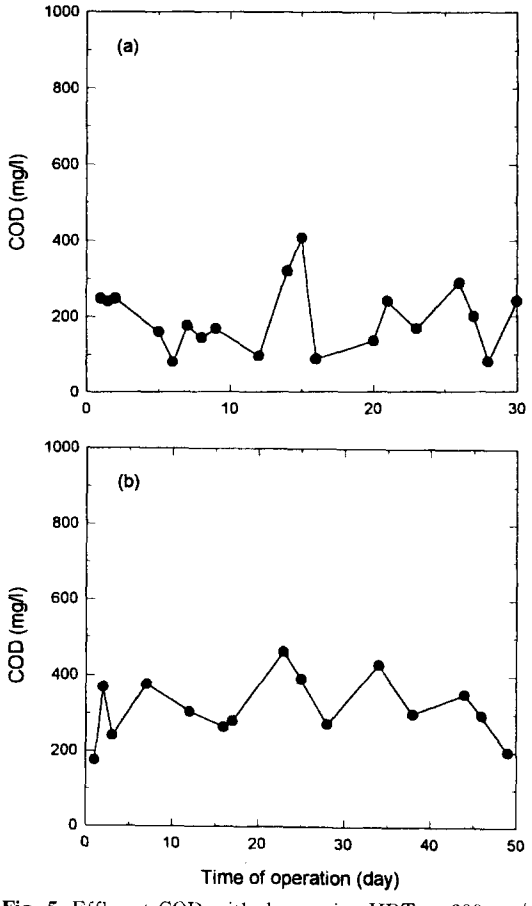

Fig. 5. Effluent COD with decreasing HRT at 600 mg/*l* of catechol; (a) 2 day, (b) 1 day.

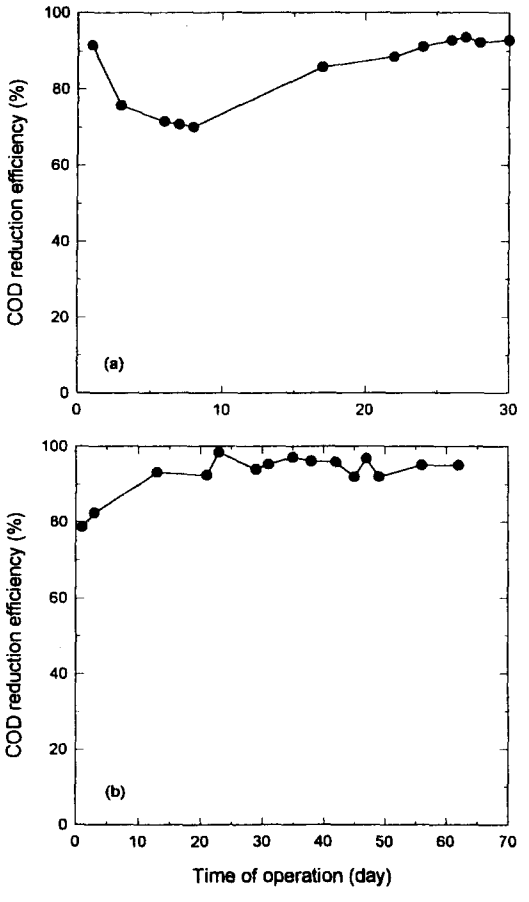

Fig. 6. Effluent COD reduction efficiency with deresing HRT at 600 mg/*l* of phenol; (a) 2 day, (b) 1 day.

1. 유출 COD농도

혐기성 유동층 반응기의 HRT변화에 따른 페놀과 카테콜의 유출되는 COD농도는 Fig. 4와 Fig. 5와 같다.

먼저 유입되는 페놀농도 600 mg/*l*에 HRT 2일인 경우 초기 순응 기간이 비교적 길었다. 그 이유는 반응기내에 혼합균체를 넣은후 균증식에 유리한 기질을 주입하지 않고 페놀폐수를 주입함으로써 독성으로 인해 초기에 미생물에 저해 작용을 일으켜 긴 순응 기간을 보였다. 페놀은 독성을 나타내기도 하지만 또한 활성탄에 흡착된다. 이러한 흡착현상은 반응기 초기에 미생물군집을 형성하는데 많은 도움이 된다. Fig. 4에서와 같이 페놀을 주입하였을 때 유출수는 점차적으로 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 초기에는 페놀이 활성탄에 흡착이 되어 반응기내 페놀농도를 감소시켜 미생물 활동에 도움을 주어 점차로 분해능력이 증가하여 페놀을 분해하여 약 18일부터는 안정화되었다. 하지만 HRT를 1일로 감소시켜 주입시켰을 때, 즉 부하를 두배로 증가시켰을 때 미생물의 분해능력으로 인해 7일 이내에 빠르게 안정화 되었다.

한편 페놀에 순응된 미생물에 카테콜을 주입하였을 때 유출되는 COD는 비교적 빠르게 안정화 되었지만 농도는 비교적 높았다. 또한 HRT를 감소시켰을 때도 빠르게 회복되었지만 배출 농도는 높은 편이었다. Fig. 6과 Fig. 7은 HRT변화에 따른 페놀과 카테콜의 처리효율을 나타낸 것이다. 이것으로 볼 때 카테콜이 페놀과 비교해서 난분해성이며 미생물에 강한 저해 작용을 미친다는 것을 알수 있다. 따라

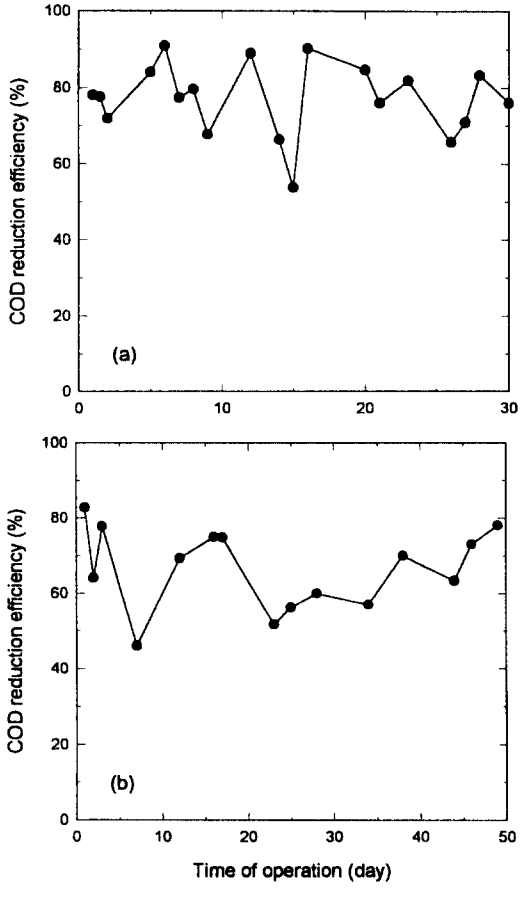

Fig. 7. Effluent COD reduction efficiency with deresing HRT at 600 mg/*l* of catechol; (a) 2 day, (b) 1 day.

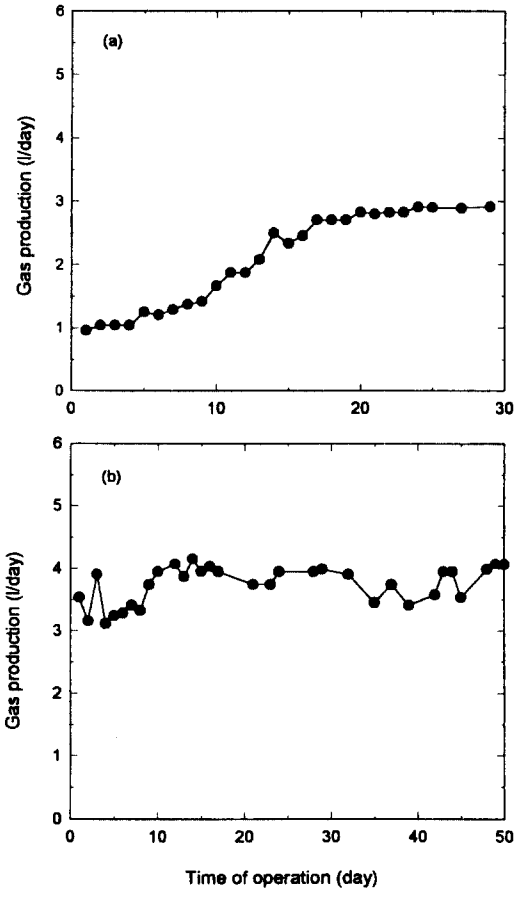

Fig. 8. Gas production with decreasing HRT at 600 mg/*l* of phenol; (a) 2 day, (b) 1 day.

서 이의 해결을 위해서는 반응기에 가해지는 부하속도를 낮게 설정 즉, 유입농도를 낮추거나 HRT를 길게하여 처리효율을 상승시키거나 후처리 공정의 배열 등을 고려할 수 있다.

2. 가스 생산량

혐기성 유동층 반응기의 HRT변화에 따른 페놀과 카테콜의 분해로 생성되는 바이오 가스의 생산량은 Fig. 8과 Fig. 9와 같다.

우선 페놀의 경우 유입되는 페놀 600 mg/*l*에 HRT 2일인 경우 순응되지 않은 미생물에 페놀을 주입함으로써 초기에는 저해 작용을 일으켰으나 약 10일후부터는 Fig. 4에서도 보았듯이, 점차로 미생물의 페놀분해 능력이 회복돼 Fig. 8에서 보는 바와 같이 가스증가량도 급격히 증가하기 시작하여 18일 후부터는 안정화되어 약 2.7 *l*/day가 생산되었다. 또한 HRT를 1일로 감소시켰을 때 회복되는 기간이 단축되어 10일후부터는 약 4 *l*/day로 안정화 되었다.

또한 페놀에 순응된 미생물에 카테콜을 주입하였을 때 Fig. 9에서 보는 바와 같이 초기에는 기질의 형태가 다른 카테콜을 600 mg/*l*, HRT 2일로 주입하였을 때 가스의 생산량이 급격히 떨어지다가 5일 후부터 증가하기 시작하여 20일 후부터는 약 0.72 *l*/day로 안정화되었으며, HRT를 1일로 감소시켰을 때 점차 증가하여 9일 후부터 약 1.25 *l*/day로 점차 안정화 되는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 가스의 조성

혐기성 유동층 반응기의 HRT변화에 따른 카테콜

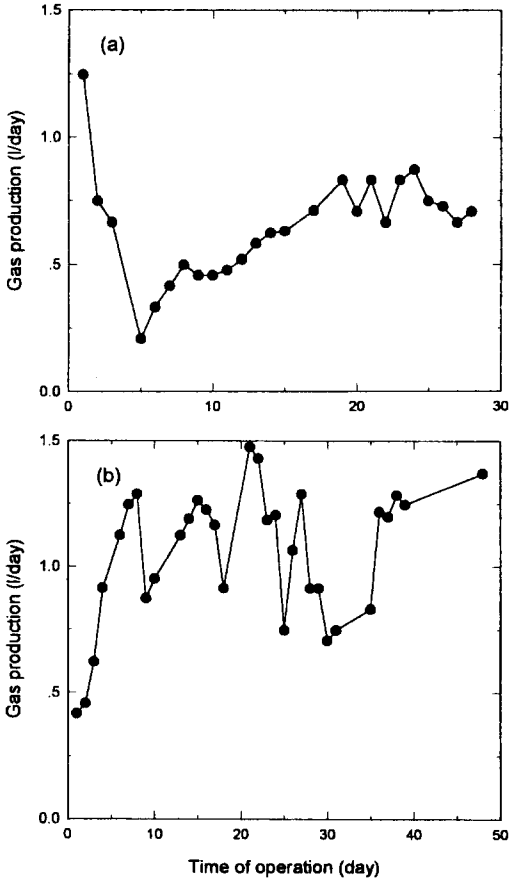

Fig. 9. Gas production with decreasing HRT at 600 mg/*l* of catechol; (a) 2 day, (b) 1 day.

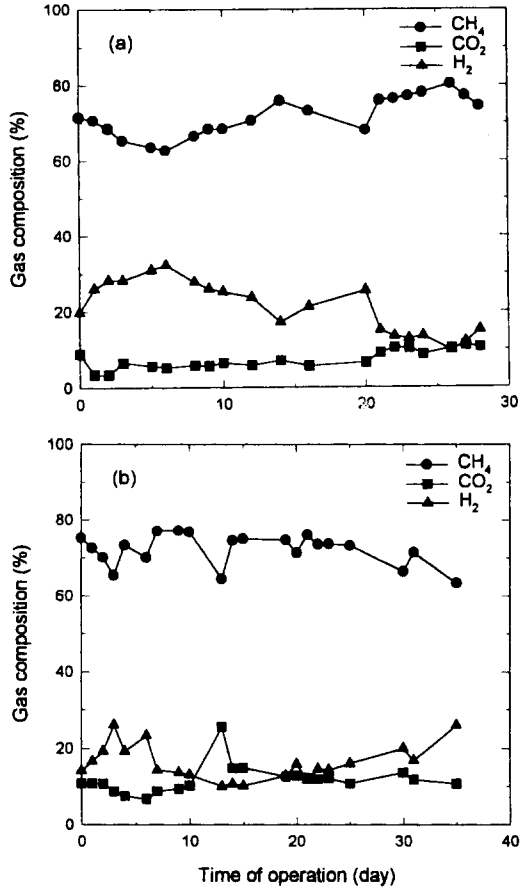

Fig. 10. Gas composition with decreasing HRT at 600 mg/*l* of catechol; (a) 2 day, (b) 1 day.

의 분해시 생성되는 가스의 조성은 Fig. 10 과 같다. 페놀 600 mg/*l*에 HRT 2일인 경우는 측정하지 못했다. 페놀 600 mg/*l*에 HRT 1일인 경우는 메탄의 함량은 점차 증가하고 수소와 이산화탄소는 감소하여 메탄 76%, 이산화탄소 18%, 수소 5%로 정상상태에 도달하였다.

또한 카테콜 600 mg/*l*에 HRT 2일인 경우 20일 동안은 큰 변화는 없었지만 H_2의 조성이 CO_2의 조성보다 높았다. 20일 후부터는 점차로 H_2의 조성이 감소하고 CO_2의 조성이 증가하여 반응기가 안정화 되었으며 HRT를 1일로 감소시켰을 때 초기에 H_2의 조성이 약간 증가하다가 10일 후부터 점차 안정화 되었다.

가스조성면에서는 페놀과 카테콜의 분해는 메탄의 함량이 40%를 넘어서 에너지로의 이용이 가능하지만 카테콜의 경우 분해능력이 페놀보다 떨어져 가스생산량이 적으므로 적절한 대안이 필요하다고 하겠다.

4. VA와 pH

혐기성 유동층 반응기의 HRT변화에 따른 카테콜 분해시의 VA와 pH는 Fig. 11과 Fig. 12와 같다. Fig. 11에서와 같이 휘발산의 농도는 HRT감소에 따라 약간 증가하였지만 빠르게 정상상태에 도달하는 것을 관찰할 수 있었다. 휘발산의 농도는 일정하게 나타난 반면 유출 COD는 변화가 심하였는데 이는 휘발산으로 존재하지 않는 중간물질을 미생물이 잘 분해할 수 없어 중간물질의 생성농도에 따라 유출 COD도 변화가 생겼을 것으로 추측된다.

또한 pH도 휘발산의 농도가 일정해짐에 따라 점

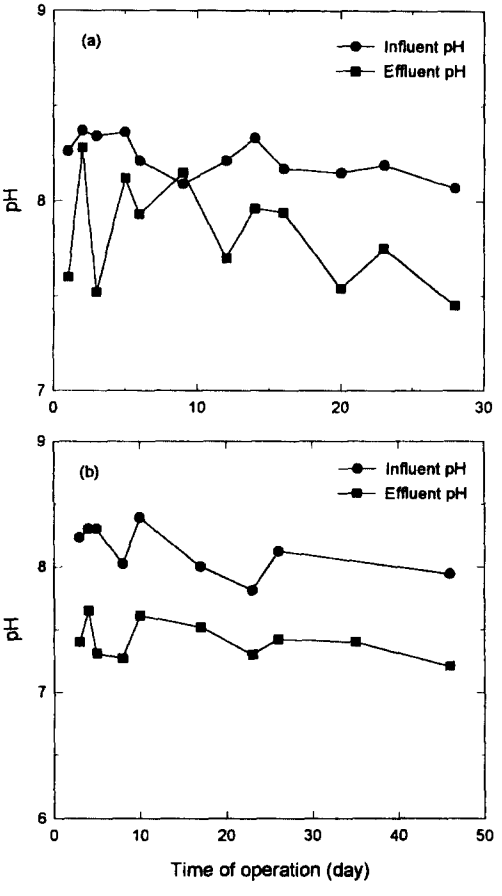

Fig. 11. Influent and effluent pH with decreasing HRT at 600 mg/*l* of catechol; (a) 2 day, (b) 1 day.

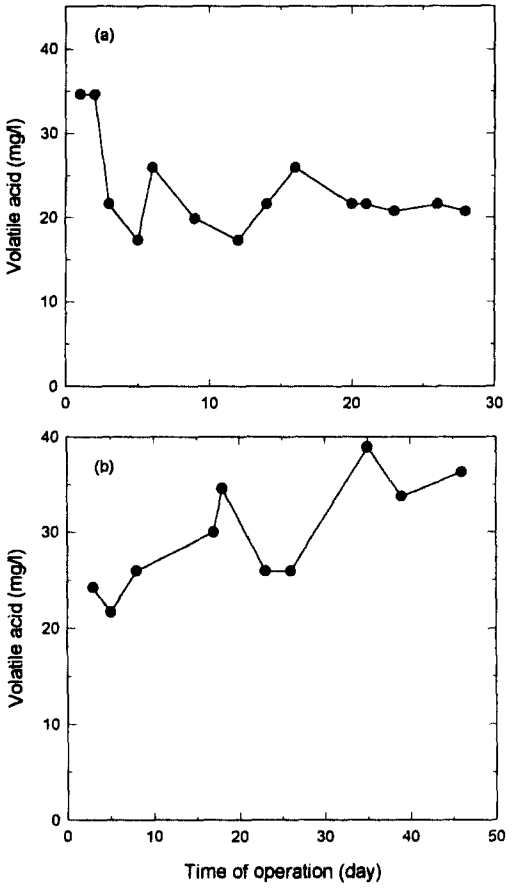

Fig. 12. Effluent VA concentration with decreasing HRT at 600 mg/*l* of catechol; (a) 2 day, (b) 1 day.

차로 일정해졌다.

5. 결과 및 고찰

혐기성 유동층 반응기를 이용한 페놀과 카테콜의 분해시의 정상상태 데이터는 Table. 3과 같다. 초기 페놀의 분해는 90%이상의 처리율과 가스생산량이 높은 반면 카테콜은 낮은 부하에서도 70-80%의 처리율과 적은 가스생성량을 나타내었다. 페놀과 카테콜은 구조가 서로 비슷하며 분해경로에 있어서도 카테콜이 분해되어 중간에 페놀로 되어 그 이후에는 페놀 분해경로를 따라간다. 이러한 특성을 이용해서 페놀분해능력을 가진 반응기에 카테콜을 주입하였을 때 반응기 성능을 고찰해 본 결과 페놀과는 다른 특성을 나타냄을 관찰할 수 있었다. 이는 카테콜을

Table 3. Summary of the data at steady state.

Component	HRT (day)	Effluent COD (mg/*l*)	COD removal (%)	Gas production (*l*/day)	Gas composition (%)		
					CH_4	CO_2	H_2
Phenol	2	100	93	2.7	–	–	–
(600 mg/*l*)	1	75	95	4.0	76	18	5
Catechol	2	200	82	0.72	77.5	10.5	12.0
(600 mg/*l*)	1	300	78	1.25	73	11	16

혐기성 분해하면 중간물질로서 페놀이 생성되기전의 다른 중간물질이 페놀분해능력을 가진 반응기에 저해작용을 일으키는 것으로 추측된다.

IV. 결 론

혐기성 유동층 반응기(Anaerobic Fluidized Reactor)의 HRT변화에 따른 페놀과 카테콜의 분해시의 처리특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혐기성 유동층 반응기에 일반 혐기성 혼합균주를 이용하고 초기 순응물질로 페놀을 이용해 처리해 본 결과 20일 안에 90%의 비교적 높은 처리효율을 얻을 수 있었으며 정상상태에서는 90%이상의 높은 처리율을 얻을수 있었다.

2. 페놀과 유사한 구조를 가진 카테콜을 페놀분해능력을 가진 반응기에 주입하여 처리해 본 결과 낮은 부하에서도 페놀에 비해 처리율이 82%, 73%의 비교적 낮은 처리율을 나타냈으며 가스 생성량도 페놀에 비해 극히 적었다. 이것은 카테콜과 페놀은 분해경로가 유사하지만 카테콜이 페놀로 되기전의 중간물질이 페놀분해능력을 가진 반응기에 저해능력을 가지는 것으로 추측된다.

3. 페놀에 치환기(-OH)가 첨가됨으로써 혐기성 미생물에 저해 작용을 나타냄을 알수 있었다.

4. 카테콜도 분해시 가스생산량은 적었지만 높은 비의 메탄가스를 함유해 에너지로 사용할 수 있어 자원화가 가능하였다.

감사의 글

본 논문은 건국대학교 1997학년도 교내 학술진흥연구비 지원에 의한 논문임.

참고문헌

1) Diane J. W Blum, Richard Hergenroeder, Gene F. Parkin and R. E. Speece : Anaerobic treatment of coal conversion wastewater constituents : biodegradability and toxicity, J. WPCF, **58**(2), 122-131, 1986.
2) Greminger, D. C., Burns, G. P., Lynn, S., Hanson, D. N. and King C. J. : Solvent extraction of phenols from water, Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev., **21**, 51-54, 1982.
3) Sorial, George 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) 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.
5) Healy, Jr. J. B. and Young L. Y. : Catechol and phenol degradation by a methanogenic population of bacteria, Applied and Environ. Microbiology, **35**(1), 216-218, 1978.
6) Vigneswaran, S., Puetpaiboon, U. and Kim, S.I. : Treatment of Agro-based Industrial Wastewater by Anaerobic Digestion Combined with Membrane Separation Process, Proc. APBioCHEC'90, 545-547, 1990.
7) Joglekar, H. S., Damant, S.D. and Joshi, J. B. : Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols, Wat. Res., **25**(2), 132-145, 1991
8) Standard Methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed. 1995.
9) Buswell, A.M. and Hueller, H.F. : Ind and Eng. Chem., 550, 1952.
10) Evans, W.C. : Biotechemistry of the bacterial catabolism of aromatic compounds in anaerobic environments., Nature, **270**, 17-22, 1977.