

유동층 반응기를 이용한 저해성 유기물의 혐기성 분해 - 페놀 부하 증가 중심으로 -

박동일 · 최석규* · 김재우**

건국대학교 화학공학과

*경주전문대 환경공업과

**경원전문대 환경공업과

Anaerobic Degradation of Inhibitory Organics using Fluidized Bed Reactor

- Increase of Phenol Loading Rate -

Dong-Il Park, Seok-Gyu Choi* and Jae-Woo Kim**

Dept. of Chemical Engineering, Kon-Kuk University

*Dept. of Environmental Industry, Kyung-Ju Junior College

**Dept. of Environmental Industry, Kyung-Won Junior College

ABSTRACT

The characteristics of anaerobic degradation of phenol were studied in a fluidized bed reactor using a granular activated carbon as media. Increasing the phenol loading rate with variation of feed concentration was considered as an experimental variable. In the present anaerobic fluidized-bed reactor, the removal efficiency of phenol and COD was maintained about 93-99% and 91-96%, respectively, up to 3.6 kg-phenol/m³ · d of the phenol loading rate, but it was abruptly decreased under 5.0 kg-phenol/m³ · d. The volumetric production of biogas per removed phenol was decreased linearly between 0.80-1.27 m³-gas/kg-phenol (0.35-0.56 m³-gas/kg-COD), increasing the phenol loading rate, and the methane content of biogas was 55-60% as similar to that estimated theoretically up to 3.6 kg-phenol/m³ · d. But the production rate and methane content of biogas were suddenly decreased at the loading rate of 5.0 kg-phenol/m³ · d. Therefore, the anaerobically biodegradable phenol loading rate of the present reactor was 3.6 kg-phenol/m³ · d in order to accomplish over 90% of the removal efficiency.

Keywords : Phenol, Loading rate, Fluidized-bed

I. 서 론

페놀은 대표적인 난분해성 물질로서 인체 및 생물에 치명적이고 악취의 원인으로 작용한다. 농도 5~25 mg/l에서 물고기의 치사가 가능하며, 2×10³ mg/l 정도만이 음용수에 염소와 함께 존재해도 냄새가 감지된다. 미국 EPA에서는 페놀 및 그 화합물을 대표적인 오염물질로 규정하고 있으며, 국내에서도 악취성 오염물질로 분류되어 1996년도부터 배출허용기준을 5 ppm에서 3 ppm으로 강화하였다.

페놀의 처리방법으로는 막을 통한 방법이나 활성탄, 실리카겔, 제올라이트 등을 이용한 흡착법, 용매

추출법, 산화제(O₃, Cl₂, ClO₂ 등)를 이용하는 산화법 등의 물리·화학적 방법들이 있지만 비교적 저농도에 한정되어 있고 시스템을 운영하기 위한 경제성과 공정의 연속화 등의 측면이 고려되어 최근에는 미생물을 이용한 생물학적 처리가 관심의 대상이다.

특히, 혐기성 미생물을 이용한 처리법은 환경인자에 대한 민감성 때문에 운전이 어렵다는 점에서 그 응용이 제한적이지만 결점을 보완하고 극복하기 위한 시스템으로 분해과정 및 최적공정과 함께 장치공학적인 측면에서도 연구가 이루어지고 있다. Table 1은 미생물을 기질로부터 분리하는 방법에 따른 대표적인 혐기성 공정을 나타낸 것이다.

Table 1. Separation methods of biomass in the anaerobic process

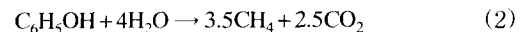
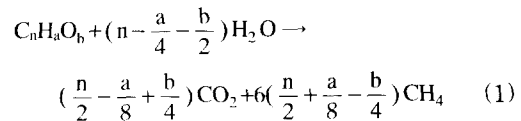
Mobilized bacteria	Immobilized bacteria
Precipitation	Surface adhesion/pore colonialization
• Contact Process	• Anaerobic Filter
• Upflow Anaerobic Sludge Blanket	• Film Reactor
Permeability	• Fluidized Bed Reactor
• Membrane Filtration	
Centrifugalization	
• Flotation	

이들 공정 중에서도 유동층 시스템은 고정화된 미생물이 contact digester나 UASB 등과 같은 비고정화 미생물보다 활성기간이 길고 성장과정에서 떨어져 나가는 유실(wash-out)이 방지된다. 또한 편류현상(channeling)과 막힘현상(clogging)이 일어날 수 있는 filter보다는 biomass와 기질 사이의 상호 접촉면적이 훨씬 더 넓기 때문에 다양한 부하에서 운전이 가능하며, 부하의 증가나 독성물질에 대한 저항력이 클 뿐만 아니라 공간 이용 측면에서도 우리나라와 같이 국토가 협소하고 인구가 밀집한 지역의 처리시설에 적합하여 신규 처리시설이나 기존의 처리시설의 대체공정으로 매우 바람직하다.

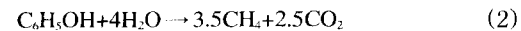
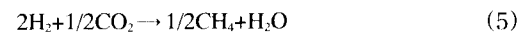
혐기성 공정이 효과적으로 운영되기 위해서는 반응기 내의 환경이 미생물의 대사활동에 적합하여야 하며, 특히 혐기성 미생물은 성장속도가 느리고 환경

의 변화에 민감하므로 미생물의 성장에 영향을 미치는 여러 가지 환경인자(pH, 온도, 영양물질, 독성물질, 중금속 등)의 조절이 시스템 운영에 있어 중요하다. 미생물에 대해서 독성을 가지는 물질은 중금속, 알칼리 또는 알칼리 토금속염, 황화물, 암모니아, 지방산, 유기물질 등과 같이 직접적인 독성을 나타내는 것과 미생물 성장에 이용되는 반응조 내의 유기물이나 무기물이 적정 수준의 농도를 넘게 되어 나타나는 독성으로 구분할 수 있다. Fig. 1은 후자의 경우로서 미생물에 따라 상대적이지만 일반적인 독성의 유발 경향을 나타낸다. 농도가 낮을 때에는 오히려 미생물의 활성을 증가시키나 농도가 증가함에 따라 저해작용을 나타내기 시작하여 결국 독성작용을 하게 된다.

본 연구에서의 폐놀이 혐기성 분해에 의해 최종 생성물인 메탄과 이산화탄소로 전환되는 식은 Buswell식으로부터 다음 식과 같다.¹⁾



폐놀은 메탄과 이산화탄소로 전환되는데 관여하는 미생물은 세 가지 형태의 균으로서 unidentified coccus-bacillus는 폐놀을 아세트산과 수소로, methanotrix-like organism은 아세트산을 메탄과 이산화탄소로, methano-bacterium formicum은 이산화탄소와 수소를 메탄으로 전환한다. 각각 관여하는 반응식은 (3-5)과 같으며, 메탄 생성속도는 각 단계에 관여하는 미생물의 활성에 따라 제한을 받는다.²⁾



Wang 등은 폐놀의 저해작용에 대해 식 (4)에 관여하는 미생물(acetate-utilizing methanogene)이 식 (5)에 관여하는 미생물(hydrogen-utilizing methanogene)보다 더 민감하고 생성 메탄의 86%가 이 미생물에서 기인하는 것으로 보고하였으며,³⁾ Blum 등과 Fedorak과 Hruday는 식 (3)에 관여하는 미생물(acid-former)이 식 (4)에 관여하는 미생물보다 더

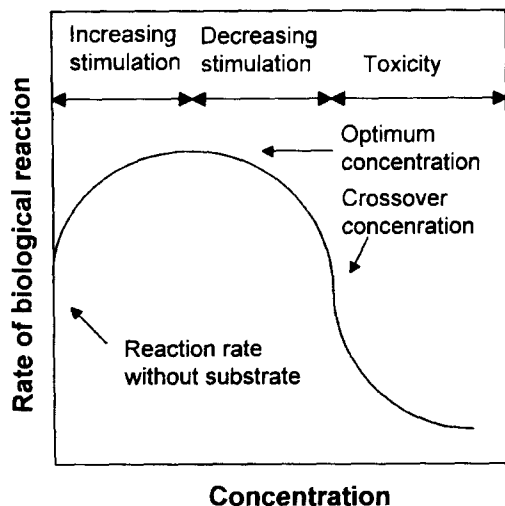


Fig. 1. General effect of a compound on biological reaction.

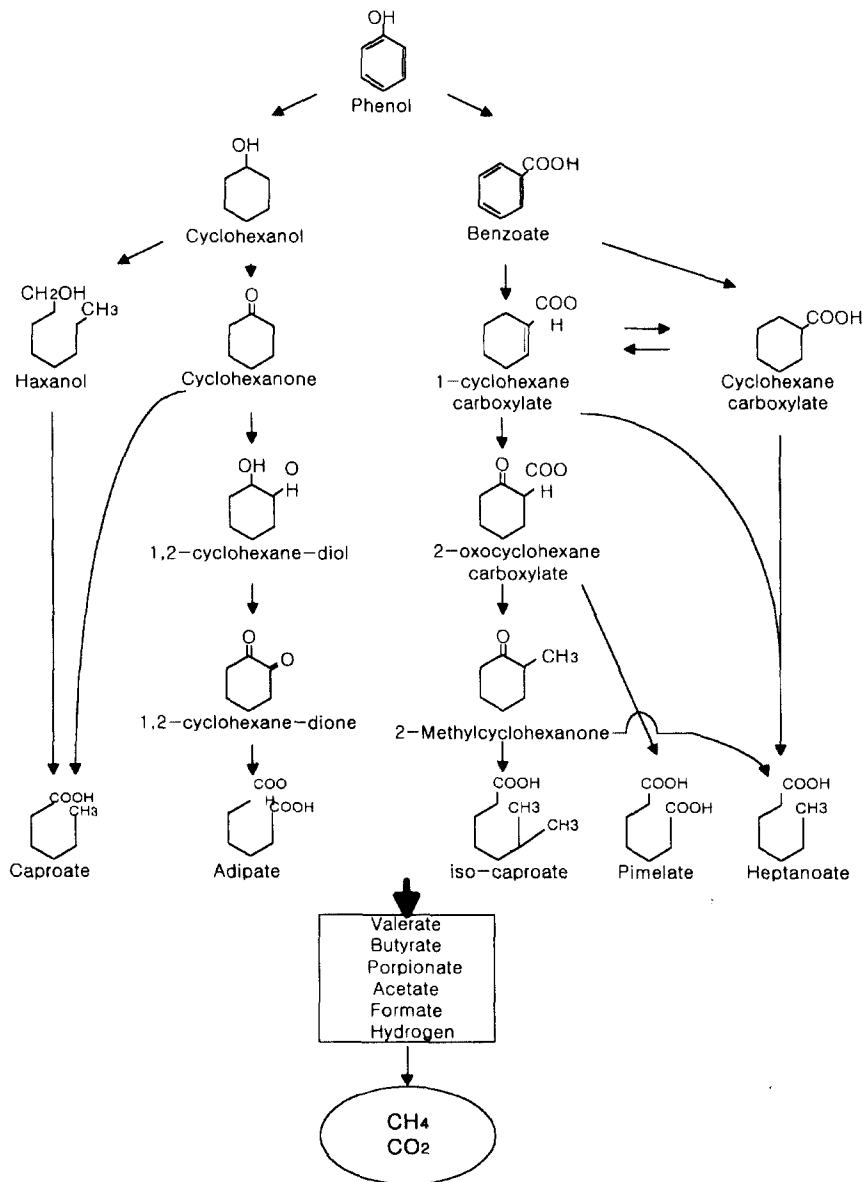


Fig. 2. Pathway proposed by Kobayashi for the degradation of phenol to methane and carbon dioxide.

페놀의 저해작용에 민감한 것으로 보고하였다.⁴⁵⁾

Chmielowski 등은 각각 100 mg/l의 페놀, 파라크레졸(p-cresol), 레조르신(resorcinol)이 혼합 미생물에 의해 메탄과 이산화탄소로 완전히 분해되며, 페놀류의 분해는 최초 방향환 구조가 수소화(hydrogenation)를 통해 환식 중간생성물(cyclic intermediates)을 형성하고 메탄생성 박테리아에 의해 고리가 분열되는 것을 확인하였다.⁶⁾

한편, Kobayashi 등은 이전의 연구를 보충하여 Fig. 2와 같은 분해 경로를 제시하였다.⁷⁾

Table 2는 독성물질이 페놀인 경우 농도에 따른 혐기성 미생물의 저해성에 대한 보고를 요약한 것으로 HRT 1일 기준으로 대부분 농도범위 1,000~4,000 mg/l에서 저해작용을 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 안정적으로 시스템을 운용하기 위한 반응기 설계인자로서 페놀과 같은 난분해

Table 2. Summary of previous studies on the inhibition concentration during the anaerobic degradation of phenol^{8,10)}

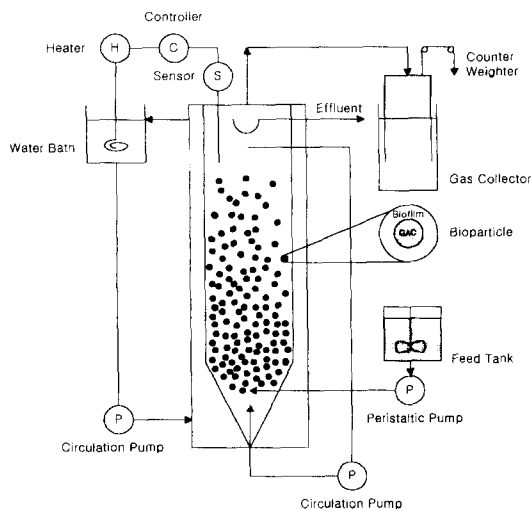
Authors	Inhibition concentration (mg/l)
Wang <i>et al.</i>	1430
Wang <i>et al.</i>	2000~4000
Rees & King	>3000
Neufeld <i>et al.</i>	960
Fedorak & Hrudey	>2000
Blum	1500~3000

성 물질의 농도증가를 통한 혐기성 미생물의 분해한계 부하를 제시하는데 중점을 두었다. 또한 저해물질의 유입시 회석과 분산 등의 유리한 특성을 갖는 유동층 반응기를 고안하고 농도 증가에 따른 부하증가시 폐놀의 혐기성 분해특성을 고찰하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 장치 및 운전조건

본 연구에 이용된 실험장치는 반응기 본체, 폐수 유입부, 순환부, 가스포집부, 온도 조절 장치 등으로 구성되며 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 반응기는 이중관 원통으로서 내부는 내경 9 cm, 높이 125 cm, 체적 7 l 규모이며, 하부는 원추형으로 제작하여 순환수에 의한 유입폐수의 분산 및 회석을 도모함과

**Fig. 3.** Schematic of the anaerobic fluidized-bed reactor system.**Table 3.** Experimental condition of the anaerobic fluidized bed reactor

Volume (l)	6.85
pH	7.2~7.5
HRT(hr)	24
Temperature (°C)	35±1
Bed expansion (% based on reactor volume)	50
Fluidized bed height (cm)	47
Circulation flow rate (cm/sec)	1.636
Media type	GAC
Media particle size (mesh)	20×30

동시에 담체의 유동을 용이하게 하였다. 또한 반응기 외부는 water jacket으로서 수온을 일정하게 유지시킴으로써 반응기 높이에 따른 온도구배가 생기지 않도록 순환펌프를 통해 순환시켰다.

제조된 합성폐수는 feed tank에서 정량펌프로써 반응기 하부의 feeding port를 통해 유입된다. Feed tank에는 미생물의 자가성장애 의한 성분변화를 방지하기 위하여 자외선 램프가 부착되어 있고, 폐수내의 염생성에 의한 침전방지와 균일한 유입 폐놀 농도의 유지를 위해 교반기를 설치하였다.

생성가스는 반응기 상부의 U자관을 통해 유출수와 분리하고 counter weight에 의해 역류를 차단하고 포화 식염수로 채워진 아크릴 포집기에서 수상치환법으로 포집되었다. 기타 담체와 운전조건은 Table 3과 같다.

반응기내 pH는 NaHCO₃를 첨가하여 7.2~7.5로 유지시켰으며, 정량펌프를 조절하여 HRT를 24시간으로 고정시켰고 유동층은 순환펌프의 순환유속을 조절하여 반응기 부피의 50%를 유지하도록 하였다. 담체로 이용된 20×30 mesh 크기의 GAC는 비표면적이 평균 1,100 m²/g로서 2.2 l를 충전시켰다. 제조된 합성폐수는 feed tank에서 완전혼합된 후 정량펌프를 통해 0.292 l/day의 유속으로 반응기 하부로 연속 주입되었다.

2. 식종 및 합성폐수

반응기내 균체는 하수 처리장의 메탄 발효조에서 채취된 것으로서, 폐놀 분해균의 자가 증식에 의한 생물학적 폐놀처리의 현장 적용성 측면에서 독립적인 단일균의 분리실험을 하지 않았으며, 식종 후 HRT 1일에서 폐놀 200 mg/l에 증식에 유리한 글루코스 5,000 mg/l를 첨가한 합성폐수를 공급하여 약 30일의 순응 및 증식기간을 부여하였을 때 가스발생

Table 4. Composition of the synthetic phenol wastewater

Composition		Concentration (mg/l)
Carbon source	C ₆ H ₅ OH	600-5,000 (1,430-11,920 as COD)
	NH ₄ HCO ₃	28-2,400
Nutrient salts	NaHCO ₃	730-6,080
	K ₂ HPO ₄	54-450
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	48-400
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	19-158
	CoCl ₂ · 6H ₂ O	11-92
	FeSO ₄ · 7H ₂ O	11-92

및 유출 COD 등을 통해 정상상태를 판단할 수 있었다.

페놀 합성폐수는 Table 4와 같이 페놀을 탄소원으로 하여 농도를 각각 600, 1200, 2400, 3600 및 5000 mg/l로 증가시킴으로써 페놀부하를 각각 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 및 5.0 kg-phenol/m³ · d로 증가시켰으며, 미생물의 성장에 필요한 필수 무기영양분을 증가시켜 C:N:P=100:5:1의 성분비를 갖는 기질로 제조되었으며, 제조 기준은 Therkelsen과 Carlson이 제시한 조제기준을 참고하였다.¹¹⁾

3. 분석 방법

Table 5. Detecting conditions of the gas chromatograph

Condition	Detector	FID	TCD
	Column	Capillary (HP-50)	Porapak Q
Temperature (°C)	Injection port	220	80
	Detector	250	100
	Column	120	60
Flow rate of carrier gas (ml/min)	He	2	25
	Air	150	-
	H ₂	30	-

Table 6. Results of effluent concentration range to the increase of loading rate

Influent	Loading rate									
	kg-phenol/m ³ · d					kg-COD/m ³ · d				
Effluent	0.6	1.2	2.4	3.6	5.0	1.43	2.86	5.74	8.58	11.92
Conc. (mg/l)	32	90	155	156	>2,500	105	250	358	365	>4,000
	12	63	69	46		82	200	300	334	

본 실험의 분석항목으로서 COD는 시료를 원심분리기(Precision, M-10-y)로 원심분리 후 상등액을 미국 공중보건협회 표준 시험법(Standard methods)에 따라 Dichromate Reflux Method를 이용하여 측정하였고, 유기산(Volatile Acids)은 시료를 원심분리한 후 상등액을 표준시험법에 따라 증류법을 이용하여 0.1N NaOH로 적정하였다.

페놀농도는 1 μl의 시료를 GC(Hewlett Packard 5890 Series II)의 FID(Flame Ionization Detector)를 통해 검출하였으며, 바이오가스의 조성은 매일 같은 시간에 채취하여 GC의 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 통해 분석하였다. 검출시의 GC 조건은 Table 5와 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 페놀 제거 특성

반응기내 HRT를 24시간으로 일정하게 유지하고 유입페놀의 농도를 증가시킴으로써 페놀부하와 COD부하를 증가시켰을 때의 유출농도와 제거율의 결과는 Table 6과 같다.

1) 페놀 기준

Fig. 4는 반응기내 HRT를 24시간으로 일정하게 유지하고 유입페놀의 농도를 증가시킴으로써 페놀부하를 증가시켰을 때의 유출농도를 나타낸 것이다. 페놀부하 0.6 kg/m³ · d(농도 600 mg/l)에서 최초 32 mg/l으로 유출되다가 10일 이후부터 점차 감소하여 30일 후에는 12.4 mg/l가 유출되었다. Healy와 Young이 보고한 순응시간 18일에 비해 빠르게 안정화되었다.¹²⁾ 유입 페놀부하를 1.2 kg/m³ · d로 증가시킨 9일 후 90 mg/l로 증가하였다가 점차 감소하여 13일 후에 63 mg/l로 안정화되는 경향을 보였으며, Neufeld 등이 966 mg/l의 농도에서 저해작용을 나타낸 것에 비해 93~98%의 높은 제거율을 보였다.

페놀부하 2.4 kg/m³ · d로 증가된 후에도 일시적

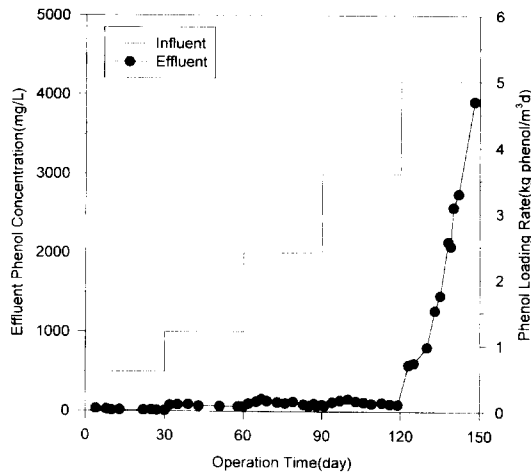


Fig. 4. Effluent phenol concentration response to the increase of phenol loading rate.

으로 증가하다가 9일부터 점차 감소하여 안정화되었으며, 최종 농도가 69 mg/l로서 94~97%의 제거율을 나타내어 Wang 등이 1,430 mg/l, Blum 등이 1,500~3,000 mg/l에서 저해 작용을 나타낸 것에 비해 안정적인 제거율을 보였다. 유입부하를 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 증가시킨 7일 후에는 156 mg/l까지 증가한 후 점차 감소하여 46 mg/l로 유출되었다.

유입 페놀부하 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 유출농도가 급격히 증가하여 20일 경과 후 유출농도가 2,500 mg/l 이상으로 제거율이 50% 이하로 감소되었다. 따라서 페놀부하 $3.6\sim 5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 인 $3,600\sim 5,000 \text{ mg/l}$ 의 농도범위가 미생물의 페놀처리 한계농도 범위로서 독성을 나타내어 Wang 등의 보고에서 2,000~4,000 mg/l의 페놀 농도에서 독성을 나타낸 것과 유사한 결과를 보였다. 결국 페놀부하 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 이하에서는 미생물의 분해작용이 비교적 안정적으로 진행되지만 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 급격하게 저해성을 나타내 독성농도임을 판단할 수 있었다.

전체 운전기간 동안의 페놀부하 증가에 따른 페놀 제거효율면에서 보면 Jeong 등¹⁹의 슬러지-고정상 반응기에서 $2.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 독성 농도를 나타낸 것에 비해 본 유동층 반응기에서는 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 까지는 안정적으로 93~99%의 높은 제거율을 보였다. 페놀부하 $6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 를 기준으로 했을 경우 단위 미생물에 대한 부하가 Jeong 등의 슬러지-고정상 반응기는 $43 \times 10^3 (\text{kg-phenol/kg-VSS})$ 이지만 본 실험의 유동층 반응기는 $1.9\sim 0.63 \times 10^3 (\text{kg-phenol/kg-}$

VSS)로서 슬러지-고정층 반응기에 비해 23~68배의 낮은 부하를 받기 때문에 폐놀과 같은 미생물 저해성 유기물질의 처리에서는 유동층 반응기가 매우 유리함을 알 수 있다.

2) COD 기준

유입된 폐놀은 혐기성 미생물에 의해서 먼저 방향환이 파괴되고 유기산으로 대표되는 중간 생성물을 거쳐서 메탄생성 박테리아에 의해서 최종 메탄과 이산화탄소로 전환된다. 따라서 유출수의 페놀 농도를 통해 개환된 페놀의 농도만을 판단할 수 있을 뿐 최종 생성물로 전환되지 않고 중간 생성물 상태로 존재하는 유기산의 농도는 포함되어 있지 않기 때문에 완전한 페놀의 분해 특성을 살펴보기 위해서는 COD 분석이 필요하다.

Fig. 5는 유입페놀의 이론적 COD부하에 대한 유출 COD의 결과이다. COD부하 $1.43 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ (페놀부하 $0.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$)가 유입되었을 때 최종 COD가 유출 페놀 12 mg/l의 이론적 COD 29 mg/l보다 매우 높은 92 mg/l의 COD를 나타냈다. 이는 유입페놀 600 mg/l에 대한 미생물의 순응 단계로서 가수분해 효소와 산생성 박테리아의 활성에 비해 메탄생성 박테리아의 활성이 떨어져 메탄과 이산화탄소로 전환되지 않은 중간생성물의 농도가 높게 나타났다. 부하를 $2.86 \text{ kg-COD/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 증가시킨 후에는 일시적으로 유출농도가 증가하다가 200 mg/l 정도로 안정되었고 최종 유출 페놀농도 63 mg/l (=COD 150 mg/l)에 근접하여 메탄생성 미생물의 활성이 증가되고 있음을 판단할 수 있었다.

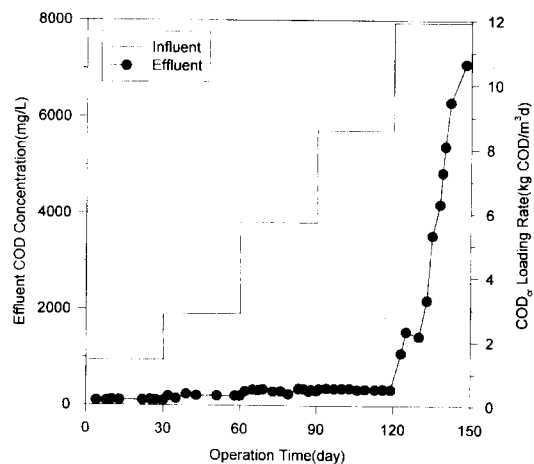


Fig. 5. Effluent COD response to the increase of COD loading rate.

COD 부하 5.74 kg/m³·d에서는 최종 유출 페놀 농도 69 mg/l의 이론적 COD 164 mg/l에 비해 300 mg/l의 COD로서 페놀부하 1.2 kg/m³·d와 비교해서 중간생성물의 농도가 높게 나타났다. 따라서 COD를 통해본 본 실험의 페놀 저해성은 Jeong 등¹³⁾의 슬러지-고정상 반응기에서 2,400 mg/l에서 독성 농도를 나타낸 것과 유사한 경향을 보였다. COD 부하 8.58 kg/m³·d에서는 최종 유출 COD가 334 mg/l로서 유출 페놀 46 mg/l의 이론적 COD 110 mg/l에 비해 높게 나타나 메탄생성 미생물의 활성이 페놀부하 2.4 kg/m³·d에 비해 저해되고 있음을 보였다.

페놀부하 5.0 kg/m³·d에 해당하는 COD부하 11.92 kg/m³·d에서 유출 COD는 점차 증가하여 20일 경과 후에는 50% 이하로 감소하면서 유출 페놀과 같은 경향을 보여 COD를 통해 본 페놀의 분해 한계부하 범위도 3.6~5.0 kg/m³·d로 판단할 수 있었다.

결국 유입 페놀 농도가 증가할 때 페놀부하 기준이 아닌 총 유기물량을 기준으로 하는 경우, 즉 유입 COD 증가에 따른 유출 COD는 페놀 제거와 같은 경향을 보였다. 페놀부하 0.6~3.6 kg/m³·d에 대한 유출 COD는 92~360 mg/l 이었다. 유출 페놀 농도 12~156 mg/l를 COD로는 29~372 mg/l로서 1.2 kg/m³·d에서 유출 페놀의 이론적 COD와 실제 유출 COD의 차이가 가장 근접하였지만 그 이상에서는 농도 증가에 따라 메탄생성 미생물의 활성이 감소하여 중간생성물의 농도가 증가하는 경향을 보였다.

GAC를 이용한 페놀의 혐기성 제거는 미생물에 의한 분해와 함께 담체로 이용된 GAC에 흡착되는 메카니즘이 상호 보충적으로 공존한다.¹⁴⁾ 그러나 실제 흡착에 의한 페놀의 제거는 500 ppm 이하의 저농도에 제한되며, GAC는 30일이 경과되면 흡착 페놀이 포화 상태가 되어 흡착능력을 상실하기 때문에 주기적으로 교체해야 한다.¹⁵⁾ 따라서 본 실험에서는 순응 및 증식의 start-up 기간 동안에 이미 흡착된 페놀이 포화 상태에 도달한 것으로 판단되며, 운전 기간 150일 동안 담체의 교체없이 최초 600 mg/l의 페놀이 주입되었기 때문에 흡착에 의한 페놀 제거는 무시할 수 있고 미생물에 의한 분해만이 페놀 분해 경로에 관여하는 것으로 판단할 수 있었다.

페놀부하 3.6 kg/m³·d까지는 부하 증가에도 높은 제거효율을 유지할 수 있었다. 이것은 기질이 연속적으로 공급되기 때문에 페놀 분해균의 적응기간이 길어지고 성장하여 단위 미생물에 대한 유입 페놀의 부하가 비교적 일정하게 유지되기 때문이며,

또한 유동층 반응기의 특징인 높은 순환비에 의해 유입과 동시에 페놀이 희석되어 반응기내 미생물에 대한 페놀부하가 낮아지고 비교적 균일한 농도분포를 형성하기 때문인 것으로 판단된다.¹⁶⁾ 한편, 페놀부하 5.0 kg/m³·d에서 분해 한계범위로서 독성을 나타내었지만 글루코스, 아세트산, 메탄올 등과 같은 미생물 분해가 용이한 기질을 첨가하여 한계농도를 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.¹⁷⁾

2. Biogas 생성

본 실험에 이용된 페놀의 혐기성 분해에 의한 바이오가스 발생은 Buswell 식으로부터 다음 양론식으로 나타낼 수 있다.

$$C_nH_aO_b + (n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2})H_2O \rightarrow (\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4})CO_2 + (\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4})CH_4 \quad (6)$$

$$C_6H_6O + 4H_2O \rightarrow 2.5CO_2 + 3.5CH_4 \quad (2)$$

1) 생성량 변화

Fig. 6은 혐기성 유동층 반응기에서 유입되는 페놀의 부하 증가에 따라 생성되는 바이오가스의 일별 생성량을 살펴본 것이다. 페놀부하 0.6 kg/m³·d에서는 정상상태에 도달하여 4.5~5.0 m³/m³·d의 가스를 생성할 때까지 유입 페놀에 대한 메탄생성 미생물의 대사작용이 활성화되기 위해 약 20일의 순응기간이 소요되었으며, 1.2 kg/m³·d에서는 농도 증

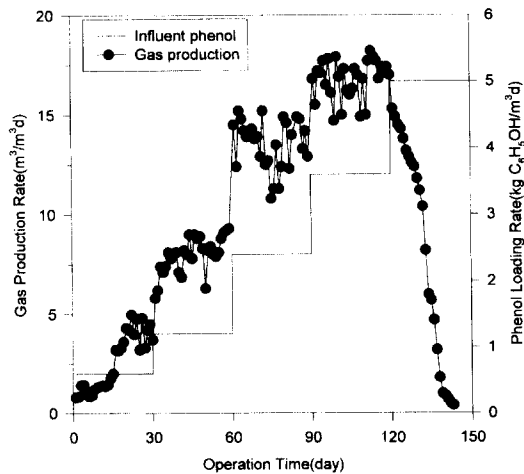


Fig. 6. Gas production response to the increase of phenol loading rate.

가에 따라 점차 증가하여 $8.0 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 안정화되어 $0.6 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서와 같은 긴 순응기간은 보이지 않았다.

유입 폐놀 부하를 $2.4 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 증가시킨 후에도 순응기간을 거치지 않고 $13.5 \pm 1 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 증가하면서 안정되었고 $3.6 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서도 $14.5 \pm 1 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 를 유지하여 유입 부하증가에도 불구하고 메탄생성 미생물이 활성을 유지하고 있음을 보여준다. 폐놀부하 $5.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 바이오가스의 생성량이 급속하게 감소하여 23일이 경과한 후에는 바이오가스의 생성을 관찰할 수 없어 메탄생성 미생물의 사멸을 판단할 수 있었다.

결국 $3.6 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 까지는 폐놀부하가 증가함에 따라 발생하는 가스량도 증가하지만 부하 $5.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 급격히 감소하여 유출 폐놀과 COD에서와 마찬가지로 $3.6 \sim 5.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 의 부하 범위에서 저해농도를 나타냈다.

Jeong 등에 의한 슬러지-고정상 반응기에서는 유입 폐놀 증가에 따라 반복적인 순응기간을 보이는 것에 비해 본 연구의 유동층 반응기에서는 폐놀부하 $2.4 \sim 3.6 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서도 순응 과정을 보이지 않았으며, 유입부하 증가에 따라 가스생성량이 각각 4.5, 8.2, 13.4 및 $17.5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 로 직선적으로 증가하였다. 그러나 이론적인 생성량과의 차이도 비례해서 증가하고 바이오가스로의 전환율이 감소함으로써 부하 증가에 따라 메탄생성 미생물에 대한 폐놀의 저해성이 커짐을 관찰할 수 있었다.

2) 생성효율

(1) 폐놀 기준

식 (2)를 기초로 본 실험조건에서의 유입되는 폐놀에 대해 이론적 바이오가스 생성량과 실제 생성된 바이오가스량을 비교해 보면 폐놀부하 $0.6 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 이론치와 비교적 일치하여 이론치의 약 76.5%의 바이오가스가 생성되었지만, 유입 폐놀 농도가 증가함에 따라 점차 감소하기 시작하여 폐놀부하 $3.6 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 일 때는 이론치의 약 51.5%만이 생성되었다. 결국 생성 가스량은 부하속도에 비례하지만 이론적 생성량과의 차이가 점점 증가하였고, 특히 $5.0 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 미생물의 폐놀분해능력이 상실되는 것 관찰할 수 있었다.

제거되는 폐놀량에 따른 바이오가스의 생성율은 유기 화합물의 혐기성 분해에 의한 생성 바이오가스의 에너지 회수 측면에서 중요한 의미를 갖는다. Fig. 6은 유입 폐놀부하 0.6, 1.2, 2.4, $3.6 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$

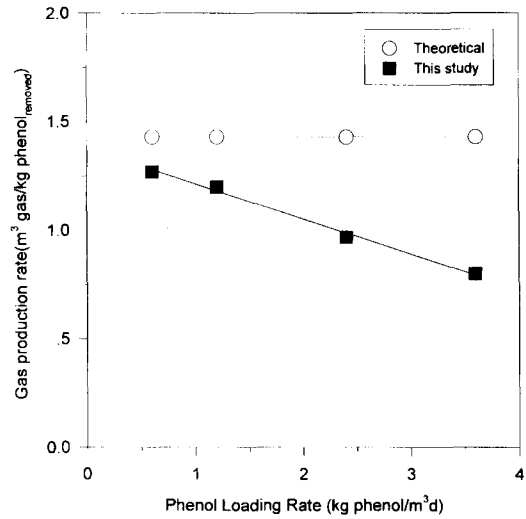


Fig. 7. Gas production rate versus phenol loading rate.

에서 제거되는 폐놀에 따른 바이오가스 생성효율을 이론치와 비교한 것이다. 제거되는 단위 폐놀을 기준으로 할 때 이론적인 바이오가스의 생성효율은 $1.43 \text{ m}^3\text{-gas}/\text{kg-phenol}$ 이 된다. 각각의 유입 폐놀 농도에서 바이오가스 생성효율은 1.27, 1.20, 0.97, $0.80 \text{ m}^3\text{-gas}/\text{kg-phenol}$ 으로서 이론치의 89, 84, 68, 56%으로 나타났다. 따라서 유입 폐놀의 농도가 증가함에 따라 생성 바이오가스량은 증가하지만 바이오가스의 생성효율은 감소하였다.

(2) COD 기준

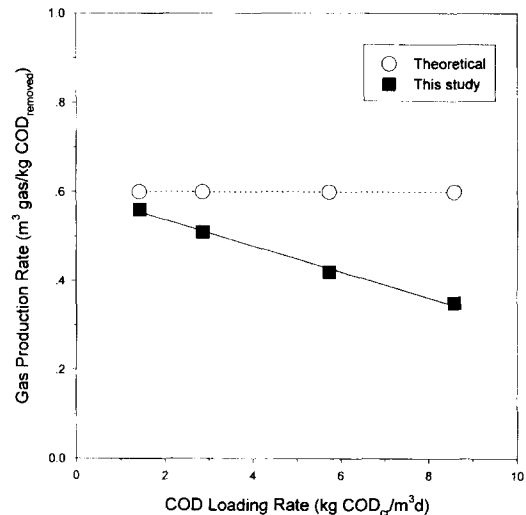


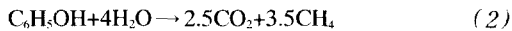
Fig. 8. Gas production rate versus COD loading rate.

Fig. 8은 유입 COD가 증가함에 따라 제거되는 COD에 대한 바이오가스의 생성효율을 이론치와 비교하여 나타낸 것이다. 제거되는 단위 COD에 대해서 이론적인 바이오가스 생성효율은 $0.6 \text{ m}^3\text{-gas/kg-COD}$ 이다. 각 COD부하 1.43, 2.86, 5.74, $8.58 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 바이오가스 생성효율은 0.56, 0.51, 0.42, $0.35 \text{ m}^3\text{-gas/kg-COD}$ 로서 이론치의 94, 85, 70, 58%를 나타내어 폐놀을 기준으로한 바이오가스 생성효율과 유사한 경향을 보였다.

결국 유입 폐놀의 농도증가를 통한 부하증가에 따라 메탄생성 미생물의 활성은 저해를 받고 바이오가스의 생성효율은 감소하므로 메탄생성 미생물에 대한 폐놀의 저해성은 농도에 비례함을 확인할 수 있었다.

3) 바이오가스 조성

혐기성 분해에 의한 폐놀의 바이오가스 발생은 Buswell식으로부터 다음 식과 같다.



따라서 폐놀 분해로부터 발생하는 이론적인 메탄과 이산화탄소의 성분비는 각각 58.3%와 41.7%임을 알 수 있다.

Fig. 9는 유입 폐놀부하 증가에 따라 생성 바이오가스의 조성을 나타낸다. 초기에는 $0.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 충격부하에 대한 미생물의 순응과정으로서 바이오가스 조성을 보면 메탄은 비교적 일정하게 유지되는 반면 이산화탄소는 증가하고 수소는 감소하는 경향을 나타내면서 안정화되는데 약 30일이 소요되었다.

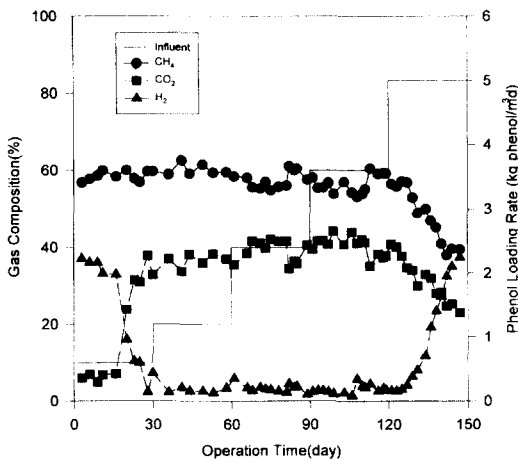


Fig. 9. Gas composition response to the increase of phenol loading rate.

이후 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 부하까지는 CH_4 55~60%, CO_2 34~43%, H_2 3~5%의 조성을 보이지만 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 급격하게 H_2 는 증가하고 CO_2 와 CH_4 는 감소하여 바이오가스의 조성을 통해서도 부하 범위 $3.6\sim 5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 독성을 나타냄을 판단할 수 있었다.

전체 운전기간 동안 정상상태에서의 바이오가스의 조성 변화를 살펴보면 폐놀부하가 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 까지 증가됨에 따라 CH_4 는 59.2%에서 54.5%로 감소하여 Wang 등의 보고와 같은 결과를 보이며, CO_2 는 34%에서 42%로 증가되었고 H_2 는 3.6%에서 3.0%으로 변화였다. 식 (2)를 통해 볼 때 이론적인 CH_4 의 함량은 58%, CO_2 는 42%이지만 실제 실험에서 나타난 CH_4 의 함량은 55~60%, CO_2 는 34~43%로서 이론치에 근사한 조성을 보였다. 그러나 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 CH_4 와 CO_2 는 급격히 감소하지만 H_2 는 증가하는 매립지의 안정화 초기단계와 유사한 경향을 보였다.

3. 유기산 농도 변화

VA(volatile acids)는 폐놀의 분해과정에서 생성되는 중간 생성물 중 휘발성 유기산으로서 메탄생성 미생물의 활성도를 알 수 있는 상대적 지표이다. 즉 VA의 농도가 낮을수록 메탄생성 미생물의 활성이 높아 안정적으로 폐놀을 바이오가스로 전환하고 있음을 의미한다. 유기산의 급속한 증가도 메탄생성 미생물의 활성이 비정상적이라는 의미로서 시스템의 운전상태를 판단하는 지표로 이용된다. 일반적으로 유기산의 농도가 2,000~6,000 mg/l 이상일 때 메탄생성 미생물의 활성이 저하되는데, 이러한 현상은 유기산의 독성보다는 여러 가지 혐의 독성에 기인하는 것으로 보고되었다.¹⁸⁾

Fig. 10은 전체 운전일수 동안 VA의 농도 변화를 나타낸다. 유동 초기에는 메탄생성 미생물에 비해 산생성 미생물의 대사작용이 활발하여 220 mg/l 까지 증가하였다. 20일 이후 유입 폐놀부하 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 까지는 농도 증가에 관계없이 40~80 mg/l로 안정되어 메탄생성 미생물의 활성도가 점차 상승하는 것을 알 수 있다. 그러나 폐놀부하 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 농도 증가 후 20일만에 유동초기와 유사한 225 mg/l 로 증가하여 메탄생성 미생물은 저해를 받고 있으며, 산생성 미생물이 폐놀을 유기산으로 분해하는 것이 주된 미생물 활동임을 보이고 있다.

유입 폐놀 농도가 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 증가된 30일 후

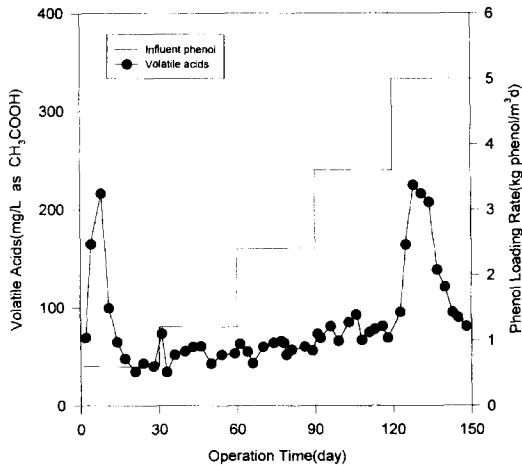


Fig. 10. Volatile acid response to the increase of phenol loading rate.

부터는 다시 유기산의 농도가 감소하여 유동 초기와 같은 경향을 보이지만 이것은 메탄생성 미생물의 활성상승에 의한 것이 아니라 산생성 미생물의 활성마저도 점차 증진되고 있음을 나타낸다. 따라서 페놀 분해과정에 관여하는 미생물에 대한 Blum 등과 Fedorak 등의 보고보다는 Neufeld 등의 페놀 분해 kinetics 연구에서의 가정에 부합하는 것으로 나타났다.

V. 결 론

본 연구는 유동층 반응기에서 혐기성 소화조의 혼합균주를 이용한 페놀의 혐기성 분해에 관한 내용으로 페놀의 농도를 증가시키므로써 부하증가를 유도하여 처리 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페놀부하 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 이하에서 부하증가에 따라 93-99%의 페놀 제거효율과 91-96%의 COD 제거효율을 보였다. 그러나 유입페놀농도 5000 mg/l 인 부하 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 페놀분해능력을 상실하였다. 따라서 본 실험조건에서 혐기성 미생물의 페놀분해 한계부하는 $3.6\text{-}5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 범위이다.
3. 바이오가스의 생성속도는 페놀부하 $0.6\text{-}3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 범위에서 $4.5\text{-}17.5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이었으며, 이론적인 값의 약 52-77%가 생성되었다.
4. 바이오가스의 조성은 유입부하의 증가에 따라 $0.6\text{-}3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 CH_4 55-60%, CO_2 34-43%를 나타냈으며, $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 CH_4 와 CO_2 는

감소하고 H_2 는 증가하였다.

5. 제거되는 페놀과 COD에 대한 바이오가스의 생성효율은 유입 페놀부하 $0.6\text{-}3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 각각 $1.27\text{-}0.80 \text{ m}^3\text{-gas/kg-phenol}$ 와 $0.56\text{-}0.35 \text{ m}^3\text{-gas/kg-COD}$ 의 범위에서 부하가 증가함에 따라 1차적으로 감소하였다.

결론적으로 미생물에 저해성 유기물인 페놀을 혐기성 처리함에 있어 본 유동층 반응기는 $3.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 이하의 부하에서는 90% 이상의 높은 제거효율을 보였지만 $5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 에서는 독성을 나타냄으로써 분해한계의 부하는 수리학적 체류시간 1일에서 유입 페놀의 농도범위가 $3,600\text{-}5,000 \text{ mg/l}$ 인 $3.6\text{-}5.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 판단되었다.

참고문헌

- 1) Buswell, A.M. and Hueller, H.F.: *Ind. and Eng. Chem.* **550**, 1952.
- 2) Sheridan, D.F., Jones, W.J., Wolfe, R.S., and Suidan, M.T.: Fundamentals associated with biodegradation of phenols and polycyclic N-aromatic compounds, Report to USEPA, Cooperative Agreement, CR806819, 1985.
- 3) Wang, Y.T., Gabbard, H.D. and Pai, P.C.: Inhibition of acetate methanogenesis by phenols, *Environ. Engng.*, **117**(4), 487, 1991.
- 4) Blum, D.J.W., Hergenroeder, R., Parkin, G.F., and Speece, R.E.: Anaerobic treatment of coal conversion wastewater constituents: biodegradability and toxicity, *WPCF*, **58**(2), 122, 1986.
- 5) Fedorak, P.M. and Hrudehy, S.E.: The effects of phenol and some alkyl phenolics on batch anaerobic methanogenesis, *Water Res.*, **18**, 361, 1984.
- 6) Chmielowski, J.: Biochemical degradation of some phenols during methane fermentation, *Zesz. Nauk. Politech. Slaska. Inz.* **8**, 97, 1965.
- 7) Kobayashi, T., Hashinaga, T., Mikami, E. and Suauki, T.: Methanogenic degradation of phenol and benzoate in acclimated sludges, *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 55-65, 1989.
- 8) Wang, Y.T., Suidan, M.T., Pfeffer, J.T., and Najam, I.: The effect of concentration of phenols on their batch methanogens, *Biotechnol. and Bioengng.*, **33**, 1353-1357, 1989.
- 9) Rees, J.F. and King, J.W.: The Dynamics of Anaerobic Phenol Biodegradation in Lower Greensand, *Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 306, 1981.
- 10) Neufeld, R.D., Mack, J.D., and Strakey, J.P.: Anaerobic phenol biokinetics, *WPCF*, **52**(9), 2367, 1980.
- 11) Therkelson, H.H. and Carlson, D.A.: Ther-

- mophilic anaerobic digestion of a strong complex substrate, *WPCF*, **51**(7), 1949-1964, 1979.
- 12) Healy, J.B., Jr. and Young, L.Y.: Catechol and Phenol Degradation by a Methanogenic Population of Bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**, 216-218, 1978.
 - 13) Jeong, J.S., Ahn, J.D., Park, D.I., Shin, S.H. and Chang, I.Y.: A study on the anaerobic treatment of the phenol-bearing wastewater with two sludge blanket-packed bed reactors in series, *Env. Hlth. Soc.*, **21**(4), 1-9, 1995.
 - 14) Pfeffer, J.T. and Suidan, M.T.: Continuous processing of toxic organics in a fluidized-bed GAC reactor employing carbon replacement, *Biotechnol. Bioengng.*, **33**, 139-148, 1989.
 - 15) Jeffris, T.W., Omstead, D.R., Cardenas, R.R., and Gregor, H.P.: Membrane Controlled Digestion; Effect on Ultrafiltration on Anaerobic Digestion of Glucose, *Biotec. Bioeng. Symp.*, **8**, 37, 1978.
 - 16) Koch, B., Ostermann, M., H ket, H. and Hempel, D.C.: Sand and activated carbon as biofilm carriers for microbial degradation of phenols and nitrogen-containing aromatic compounds, *Wat. Res.*, **25**(1), 1-8, 1991.
 - 17) Hwang, P.C. and Cheng, S.S.: The influent of glucose supplement on the degradation of catechol, *Wat. Sci. Tech.* **23**, 1201-1209, 1991.
 - 18) McCarty, P.L.: Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. Part I., *Pub. Works*, **95**, 107, 1964.