

생물학적 방법에 의한 Monoethanolamine의 분해 연구

현 준 택 · 이 인 형 · ¹권 성 현 · ²김 동 진 · † 조 대 철
순천향대학교 에너지환경공학과, ¹경상대학교 해양환경공학과, ²한림대학교 환경생명공학과
(접수 : 2007. 5. 18., 게재승인 : 2007. 6. 20.)

Bacterial Degradation of Monoethanolamine

Jun-Taek Hyun, In Hyoung Rhee, Sung Hyun Kwon¹, Dongjin Kim², and Daechul Cho†
Department of Energy and Environmental Engineering Soonchunhyang University
646 Eupnae-ri, Sinchang-myon, Asan 336-745, Korea

¹Department of Marine Environmental Engineering, Inst. of Marine Industry, Gyeongsang National University

²Department of Environmental & Bioengineering, Hallym University

(Received : 2007. 5. 18., Accepted : 2007. 6. 20.)

This study is to investigate the biological degradation and the characteristics of MEA, a pH regulator to be put in the cooling water circulation system for power plants, loading to elevate concentrations of COD and N when eluted into the water environment. MEA, NH_4^+ and COD_{Cr} were monitored in flask cultures and in a batch aerator. MEA was found to be biologically degradable, producing substantial amount of ammonia (max. 78.1%) in a form of NH_4^+ and other carbonaceous intermediates. The degradation reaction rates were similar one another over all MEA concentrations tested as the activated sludge (microbial consortium) was acclimated to MEA with the gradual and stepwise increase in MEA input into the batch aerator. Also, MLVSS kept increasing with increasing MEA input. The COD-based degradation reaction order was determined to be 1.

Key Words : Monoethanolamine, Activated Sludge, *P. aeruginosa*, Biodegradation, COD_{Cr} , NH_4^+ , MLVSS

서 론

Monoethanolamine (MEA, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)은 약한 암모니아 냄새를 가진 무색의 액체이며, 에틸알콜기와 아민기로 이루어진 매우 안정된 유기화합물이다. MEA는 기존의 pH 조절제인 암모니아보다 유전 쌍극자 힘이 높고 확산계수 및 전도도가 낮아 원전 2차 계통 pH 조절제로 탁월한 효과가 입증되어(1), 현재 국내외의 원자력 및 화력 발전소에서 MEA 기술 채택이 증가하고 있는 추세이다. MEA의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다(2). 발전소 운영 측면에서 MEA의 문제는 수지 재생 후 고농도로 응축된 MEA가 방류수에 포함되어 수계로 유입되면 COD 및 N 농도의 급격한 증가를 유발하기 때문이다. 현재 국내외의 모든 MEA 기술을 채택한 원자력, 화력 발전소에서 방류수의 COD 및

N 농도 저감화 기술 개발은 수계 환경기준 강화에 따라 필수적이다.

Table 1. Physicochemical properties of MEA

Molecular weight (g)	61.08
Density (g/ml)	1.0180 (20°C)
Melting/Boiling point (°C)	10.5/170.8
Surface tension (mN/m)	48.3175 (20°C)
Viscosity (mN·S/m ²)	21.1 (25°C)
Dielectric constant	31.94 (20°C)
Dipole moment (3.3356 x 10 ⁻³ C·m)	2.27
Conductivity (10 ⁻⁴ m ² ·S/mol)	47.2
Diffusivity (10 ⁻⁵ cm ² /s)	1.124
Relative Volatility (25°C)	10 ^{-2.1}
pKa (25°C)	9.496

† Corresponding Author : Department of Energy and Environmental Engineering Soonchunhyang University, 646 Eupnae-ri, Sinchang-myon, Asan 336-745, Korea

Tel : +82-41-530-1341, Fax : +82-41-530-4728

E-mail : daechul@sch.ac.kr

국내외에서 물리적 및 화학적 방법에 의한 MEA 분해 및 제거에 관한 연구가 진행 중이나, 대부분 flue gas 중 CO_2 제거 후 화학흡수제로 사용된 MEA의 산화/열분해에 대한 것이며(3-6) 수질측면에서 유사물질에 대한 생분해

(7-9)가 일부 보고되고 있으나, MEA에 대한 처리법 연구는 거의 전무하다. 수계 또는 토양계에서 MEA는 고농도로 갈수록 분해가 쉽지 않고, 미생물에 대한 독성(10, 11)을 지니기 때문에 고농도의 MEA 제거에 적합하며, COD 및 N의 처리에도 적합한 미생물 선정 및 생물학적 공정의 개발이 요구된다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 비교적 충격부하에 내성이 강하며, 현재 생물학적 공정 중 가장 많이 상용화된 활성슬러지법을 이용하여 MEA의 생분해 특성을 규명하여 안정한 MEA 처리공정 수립에 기여하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 및 분석장치

활성슬러지 공법은 호기성 미생물 및 조건성 미생물의 부유 증식을 이용한 생물학적 처리 방법이다. 본 실험에서는 미생물의 부유증식을 위해 Fig. 1과 같이 실험실 규모로 15 L 용량의 유리 재질로 된 직사각형 회분식 반응조를 제작하였으며, 두 개의 송기관 및 공기펌프와 유량계를 달아 동일한 양의 공기를 주입하게 장치하였다.

Table 2. Composition of the synthetic growth medium

Composition	Concentration (g/L)
Glucose [C ₆ H ₁₂ O ₆]	10
KH ₂ PO ₄	0.5
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.25
Yeast Extract	10

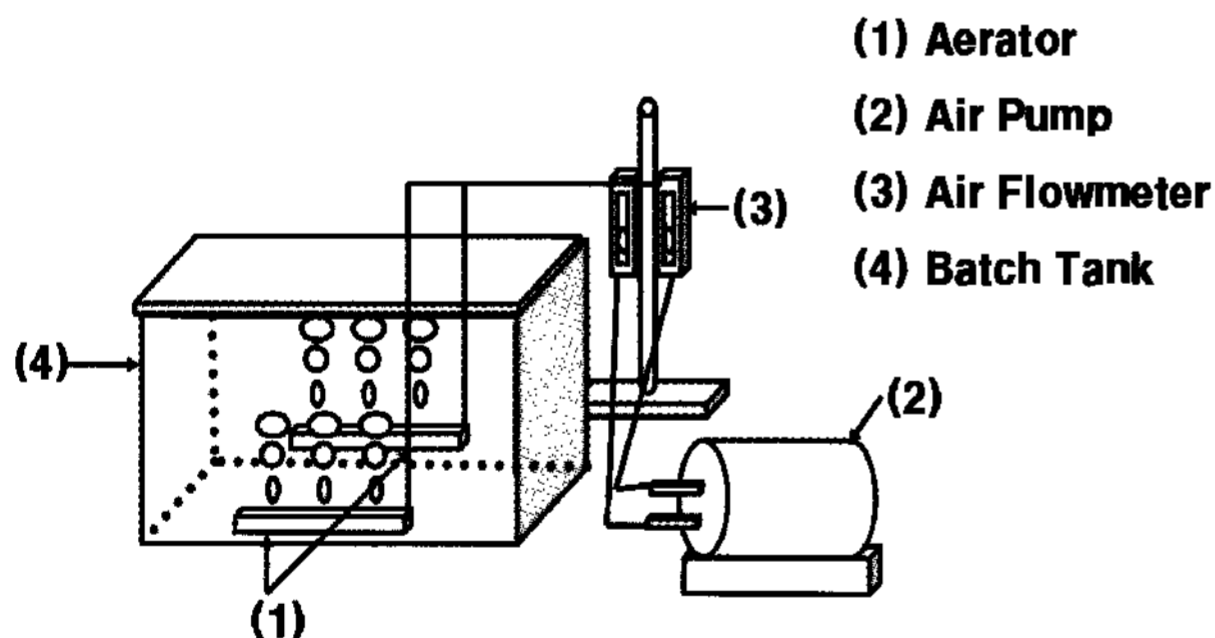


Figure 1. Experimental bioreactor system with a 15 L-batch aeration tank.

본 연구에 사용된 MEA는 DC Chemical (99.9%)에서 구입하여 사용하였다. 활성슬러지는 순천향대학교 (충남 아산) 하수처리장의 폭기조 상등수를 채취하여 사용하였으며, *P. aeruginosa* (KCCM 40396)는 분양받은 대로 glucose 배지에서 24시간 배양 후 사용하였다. 미생물의 생존에 필요한 기질은 Table 2와 같이 제조하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 분석 장치는 pH meter (Orion 4-Star, Thermo, USA)와 COD_{cr} 분석을 위해 Humas Water Analyzer (HS-3300 & HS-R200, Humas, Korea)를 사용하였으며, MEA와 NH₄⁺의 분석을 위해 양이온 column (YK-421, Shodex, Japan)을 장착한 Ion Chromatography (Metrohm 761

Compact IC, Swiss)를 사용하였다.

활성슬러지를 이용한 플라스크 배양 실험

MEA의 생물학적 분해 실험을 위해 활성슬러지 100 ml 을 250 ml-삼각플라스크에 넣고 MEA 농도를 1000 mg/L로 조정하여, 진탕배양 (25°C, 120 rpm) 하였다. 초기 pH는 7.0으로 맞추고, 샘플 채취시마다 중화액을 사용하여 pH 7로 조정하였다. 샘플채취는 24시간마다 시행하였고 대조 실험으로 멸균수를 이용하여 위와 동일한 방법으로 실험을 진행하였으며, IC를 사용하여 MEA의 농도를 분석하였다.

반응조에서의 생물학적 방법에 의한 MEA의 분해실험

공기 유입이 불안정한 플라스크 대신 15 L 반응조를 구축하여 동일한 활성슬러지를 10 L 충전한 후 MEA 및 NH₄⁺의 농도 변화를 고찰하였다. 공기 유량은 1 L/min으로 하였고, 반응조의 DO 범위는 1.5-2.0 mg/L였다. 초기 pH는 10.4-11.0으로 염기성이나, 24시간마다 pH 7로 조정하였다. *P. aeruginosa*를 사용하여 활성슬러지법과 동일하게 실험하였다. *P. aeruginosa*는 24시간 배양 후 멸균수와 혼합하여 사용하였으며, MEA 초기 농도를 1000 mg/L과 2000 mg/L로 하였다. 24시간 간격으로 MEA 및 NH₄⁺의 농도를 분석하였다.

활성슬러지를 이용한 고농도 MEA 용액에서의 생분해 실험

환경조건은 위와 동일하게 하여 MEA 농도를 점진적으로 증가시키는 분해 실험을 수행하였다. MEA 분해와 관련하여 미생물 농도 변화를 추정하기 위해 MLVSS와 전체적 COD 변화를 COD_{cr}법으로 측정하였다. 초기 MLVSS 농도는 80 mg/L이었으나 기질 및 공기를 공급해준 시점부터 48시간 경과 후 MLVSS 농도는 220 mg/L로 약 3배 정도 상승하였다. MLVSS 농도의 증가로 보아 미생물이 새로운 환경에 적응했다고 판단되어 장기 폭기에 의한 미생물 순응실험을 실시하였으며, MLSS 농도의 유지와 미생물의 안정성 확보를 위해 먼저 성장배지를 주입하고 1시간 경과 후 MEA를 넣어 주었다. MEA의 처음 농도는 1000 mg/L로 시작하여 COD_{cr} 감소폭이 현격히 줄어들 때 농도를 단계적으로 증가시켰고, 반응조 내 pH는 5-7 사이로 유지시켰다. MEA의 실험 농도는 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000 mg/L였다.

결과 및 고찰

플라스크 실험에 의한 MEA의 생분해

플라스크 실험에 의한 MEA 생분해 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 대조실험 플라스크의 MEA의 농도는 변화가 없었으나, 활성슬러지 플라스크의 MEA 농도는 96시간 후 완전히 소멸되었다. 평균 분해율은 10.42 mg/L/h였다. 대조실험을 통해서 MEA 1000 mg/L 정도의 중·저농도에서는 비교적 쉽게 생분해됨을 알 수 있었다.

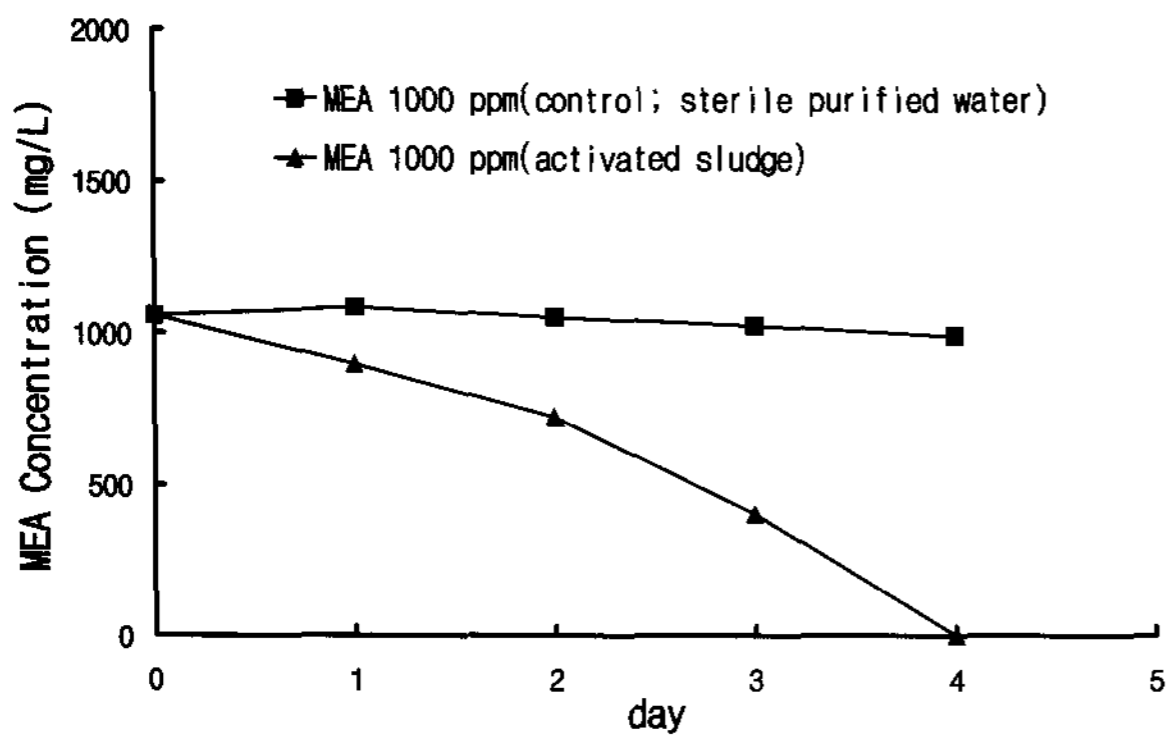


Figure 2. Time change in MEA concentration in a flask culture using the activated sludge at 25 CENTIGRADE (pH 7 controlled).

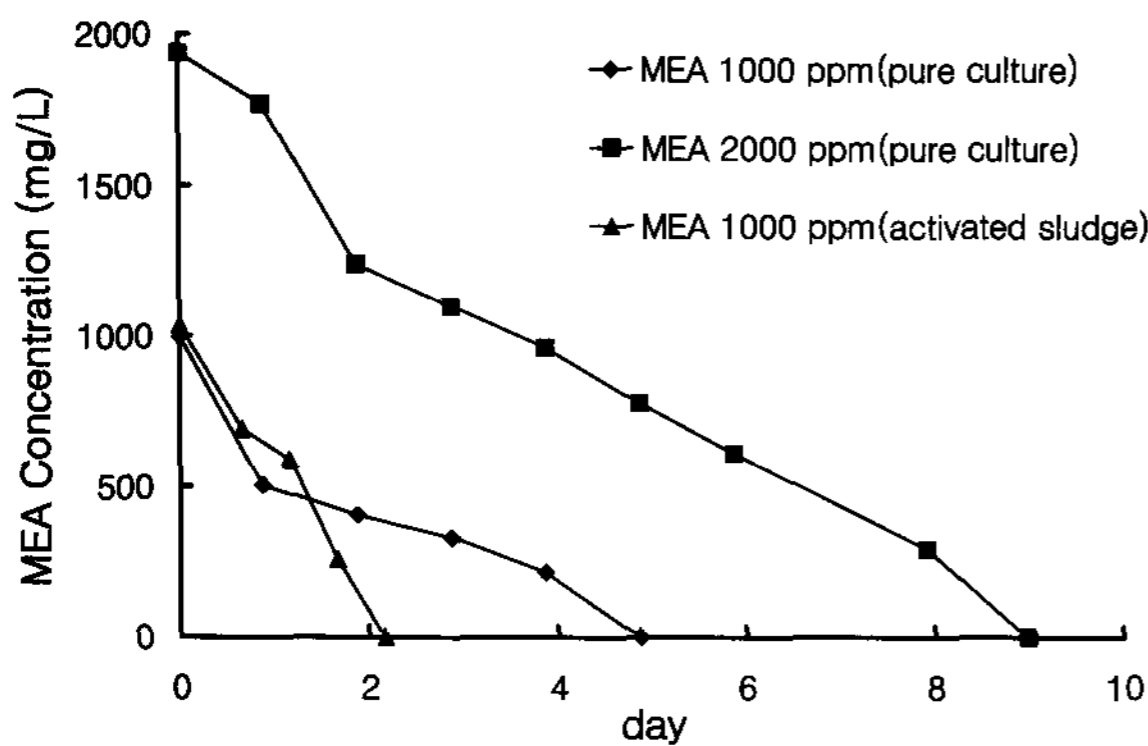


Figure 3. Time change in MEA concentration when pure cultures (*P. aeruginosa*) and activated sludge cultures were used in a batch tank at 25 CENTIGRADE (pH 7 controlled).

회분식 반응기 실험에 의한 MEA의 생분해 및 NH₄⁺ 농도 변화

회분식 반응조를 이용하여 MEA 분해정도를 알아보았다 (Fig. 3). *P. aeruginosa*의 경우 MEA 1000 mg/L에서 평균 분해속도는 8.55 mg/L/h, MEA 2000 mg/L에서는 9.26 mg/L/h로 나타났다. 반면, 활성슬러지를 이용한 실험에서는 MEA 1000 mg/L에서 분해속도가 19.23 mg/L/h로 2배 가량 증가하였다. 두 배양액의 분해성능을 비교하기 위하여 MEA 1000 ppm의 평균 균체농도를 기준으로 비교하면 *P. aeruginosa*의 비분해 속도는 0.0086 h⁻¹, 활성슬러지의 경우 0.051 h⁻¹로서 활성슬러지가 약 6배 분해능이 뛰어남을 알 수 있다. *P. aeruginosa* (KCCM 40396)균주는 n-alkane 또는 지방족 탄화수소를 기질로 이용하는 균으로서 MEA와 같은 물질에도 분해성이 좋으리라 판단하였으나 활성슬러지에 비하여 MEA 분해율은 50% 이하에 머물렀다. 주지의 사실로서 활성슬러지는 다양한 종의 미생물을 포함하고 있어 MEA와 같은 독성 유입에 강하며, 충격부하에도 적응력이 높음(12)을 본 실험을 통하여 알 수 있었다. *P. aeruginosa* 배양에서 MEA 농도 2000 mg/L일 때 MEA와 NH₄⁺의 농도를 함께 분석하였다(Table 3 & Fig. 4). NH₄⁺는 본래 반응액 중에는 존재하지 않으나 MEA가 수화작용(식 1 참조)과 미생물 효소에 의해 분해됨에 따라 용액 중으로 방출되기 시작하였다. 190시간 경과 후 NH₄⁺의 최고

농도는 445.95 mg/L로 나타났고, 이후 감소되기 시작하였는데 탄소원인 MEA가 소진되고 반응시간이 연장되면서 질산화 과정에 진입하는 것으로 보인다. 최종적으로 MEA가 분해되는 과정에서 약 78.1%의 높은 비율로 NH₄⁺의 형태로 전환되었다. 본래 MEA는 중성이나 산성 조건에서 acetate, formate, glycolate 등(13)이 부산물로 생성되며, 또한 생성된 NH₃는 NH₄⁺로의 전환이 일어나기 쉽다. 즉, 미생물의 작용으로 암모니아 생성이 촉진되고 일부 질소산화물(NO₂, NO₃)도 생기는 것으로 추정된다. Table 3의 물질수지 분석으로 중간산물이 생김을 확인할 수 있었다. [MEAc]-[NH₄⁺]는 분해되어 소모된 MEA에서 생성된 암모니아 몰농도를 차감한 값으로 질산화의 부산물량을 표시한다. 실험 에러를 감안하더라도 215시간 동안 꾸준히 증가함을 알 수 있었다. 따라서 MEA는 수계에서 T-N 농도를 높이는 중심 역할을 하는 것으로 확인되었다.

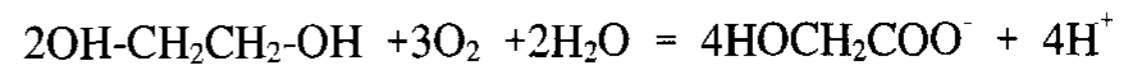
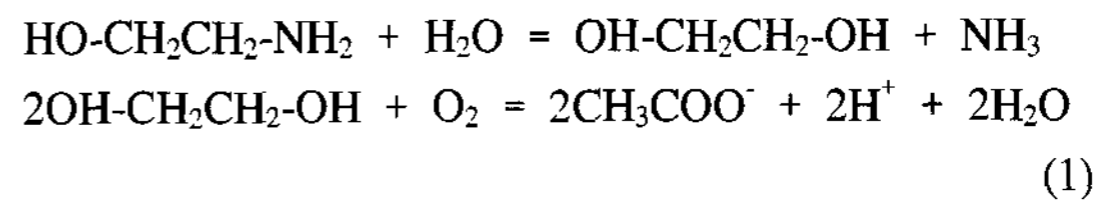


Table 3. Number of moles of consumed MEA(MEA_c) and formed NH₄⁺ and the difference between the two in Fig. 4

Time (h)	0	21	45	69	93	117	141	190	215
MEA _c ^{a)}	0	2.74	11.46	13.74	15.98	19.01	21.73	26.94	31.72
NH ₄ ⁺	0	2.71	5.36	7.28	8.76	13.43	13.66	24.78	22.48
MEA _c -NH ₄ ⁺	0	0.03	6.1	6.46	7.22	5.58	8.07	2.16	9.24

^{a)} MEA_c: the mole number of MEA degraded

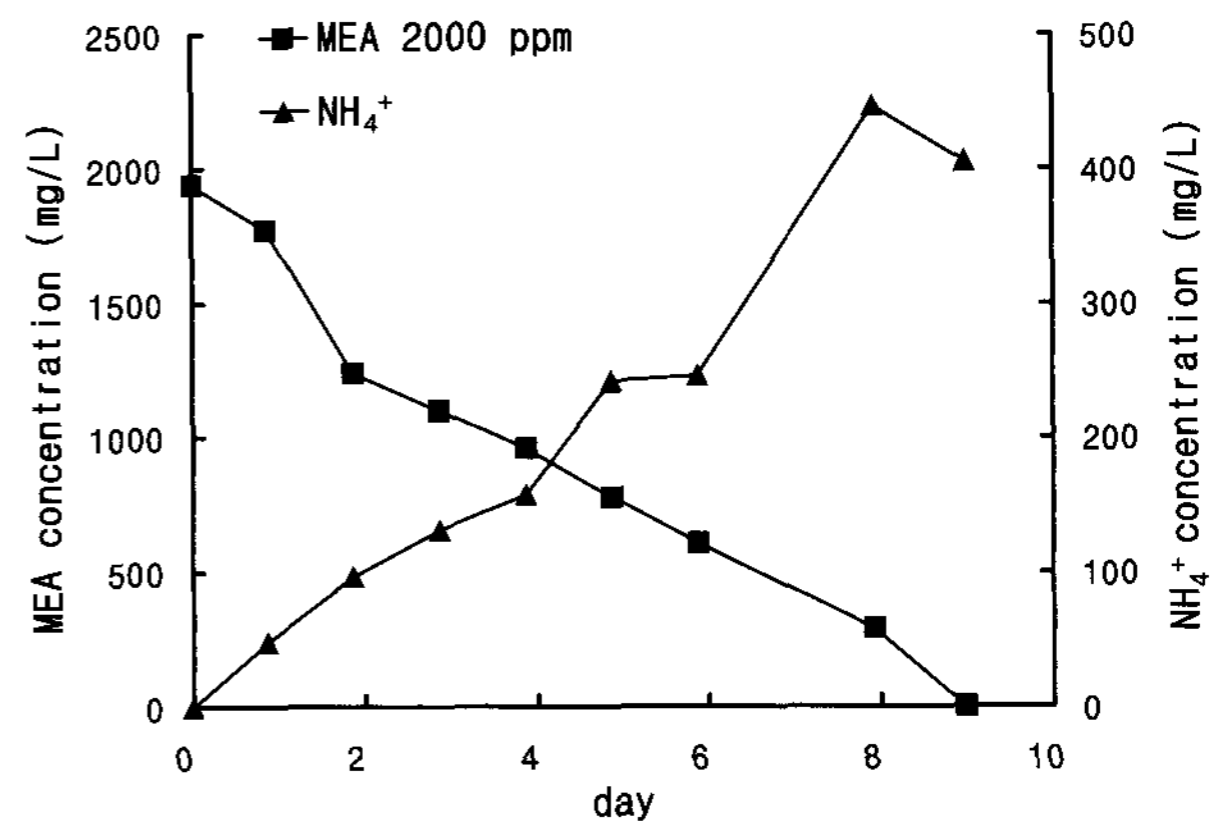


Figure 4. Time change in concentrations of MEA and NH₄⁺ in a batch tank at 25 CENTIGRADE (pH 7 controlled). Initially MEA was 2000 mg/L. *P. aeruginosa* was used.

고농도 MEA 분해를 위한 장기 폭기 실험

활성슬러지를 MEA에 단계적으로 순응시키며 COD_{cr} 및 MLVSS 농도를 측정된 결과를 Fig. 5와 6에 보였다. MLVSS는 기질 주입 후 증가하다가 기질이 고갈되는 시점과 새 기질이 적용되는 시기에 낮아지는 경향이 반복되었지만, 전반적으로 꾸준한 증가를 보여 최대 820 mg/L까지 도달하였다. 이로 미루어 보아 MEA에 미생물이 잘 적응

한 것으로 판단되나, MEA 6000 ppm 주입 시의 MLVSS (160 mg/L) 농도 변화는 매우 급격하여 세포증식저해 시험에서 독성한계치 (toxicity threshold)로 지적된 6500 mg/L에 근접했기 때문에 세균의 생장이 저해받았다고 사료된다.

Table 4. COD_{cr} values corresponding to MEA concentrations

MEA Input (mg/L)	COD _{cr} (mg/L)
1000	1665.3
2000	3449.45
3000	4625.6
4000	6777
5000	7491.43
6000	7550.53

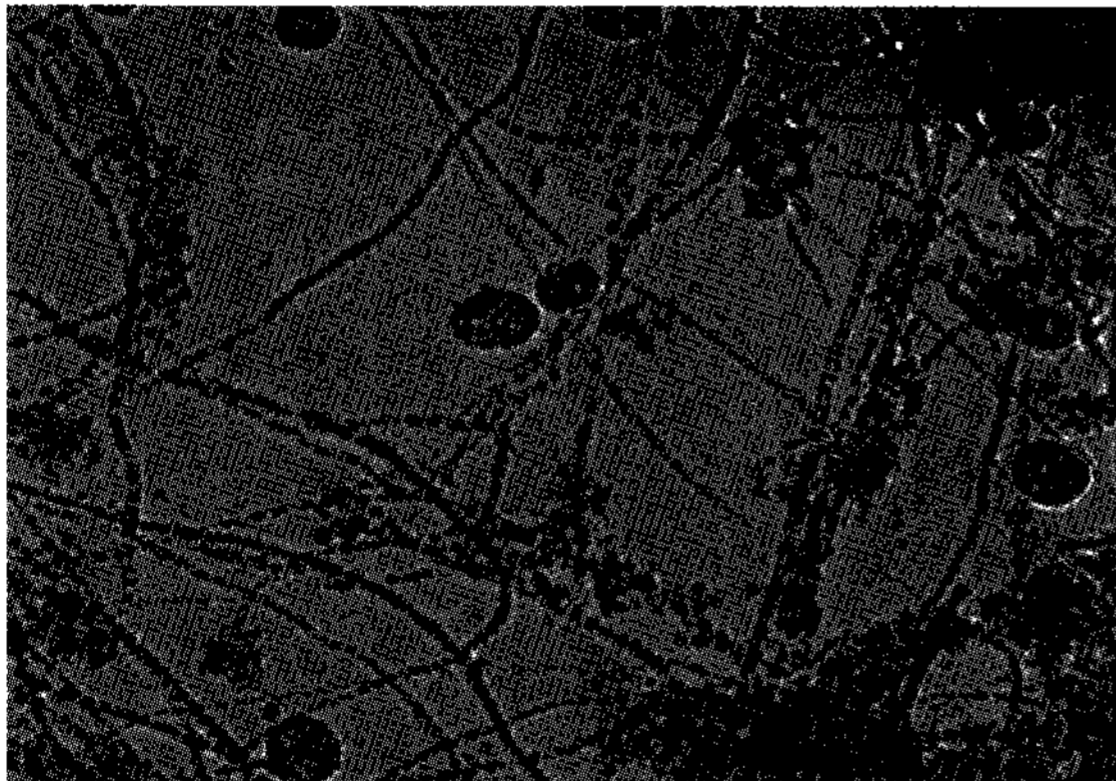
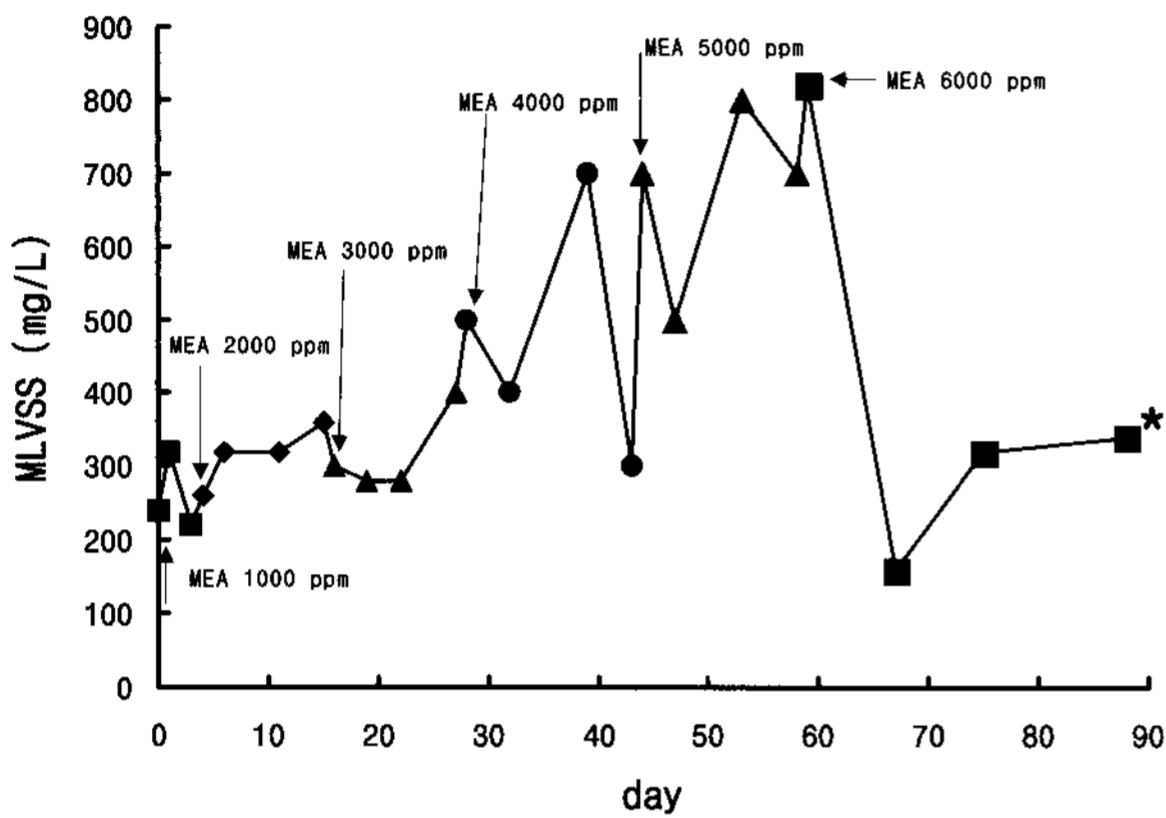


Figure 5. Change of MLVSS in a batch reactor and a photo of the MLVSS taken at 88 h (bottom).

Table 4는 초기 MEA 농도와 COD_{cr}값을 대비시킨 것이다. 대략 COD_{cr} 값은 MEA 농도의 150-170%에 해당하였다. 초기 MEA 농도의 단계적 증가에 따른 평균분해속도는 고농도 단계에서도 저농도와 큰 차이를 보이지 않았다 (Table 5). 이는 기질농도 증가폭이 완만할 때 미생물의 순응이 적절히 이루어진 것으로 판단되며, 독성한계농도에 가까워질수록 순응에 소요되는 시간이 연장됨을 의미한다. 또한 고농도일수록 잔류 COD_{cr} 양이 증가하였으나 평균분해율은 영향받지 않았다. 전반적으로 MEA 분해를 위한 장기 순응실험은 독성한계치내에서 생물체량 (MLVSS)의 일시적 부하충격만 있었을 뿐 지속적 상승을 보여 미생물 순응이 원만히 진행되었고, COD_{cr}으로 대변되는 유기오염

물 분해율도 최대 95%에 달하였다 (Table 5). 다음 반응동력학 식에 근거하여 1차 반응차수에 대하여 속도론적 분석을 수행하였다.

$$\frac{dC_t}{dt} = -k C_t^n \quad (2)$$

해를 구하면

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \text{ (1차반응)} \quad (3)$$

이 된다. 분해속도는 전형적인 1차 반응 (R² 값 0.7058-0.9902)에 가까웠다 (Fig. 7).

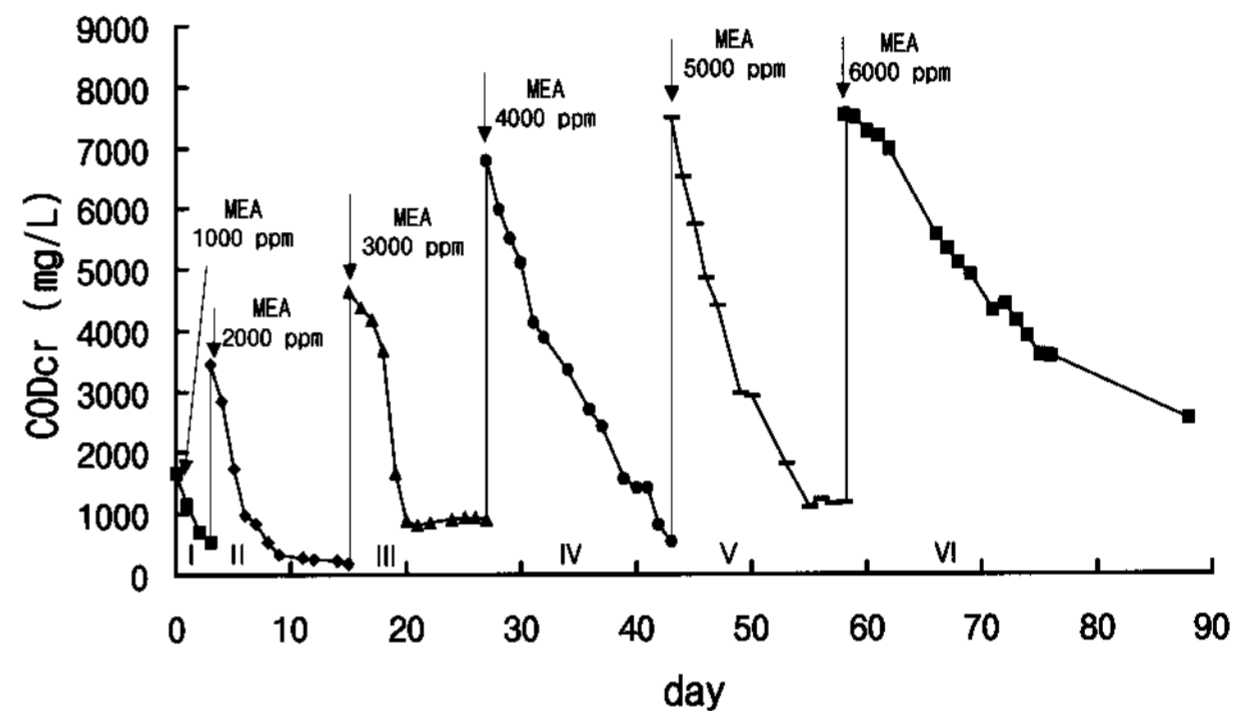


Figure 6. COD change with stepwise increase of MEA input in an activated sludge reactor at 25 CENTIGRADE (pH 7 controlled).

Table 5. Degradation reaction rates, degradable fraction(%) and rate constants(k) acquired by analysis of Fig. 7

stage	reaction rate (mg/L/h)	degradable fraction (%)	k (h ⁻¹)
I	15.67	67.75	0.0162
II	11.33	94.58	0.0102
III	12.89	80.24	0.0065
IV	16.31	92.40	0.0058
V	17.55	84.36	0.0056
VI	6.94	66.22	0.0017

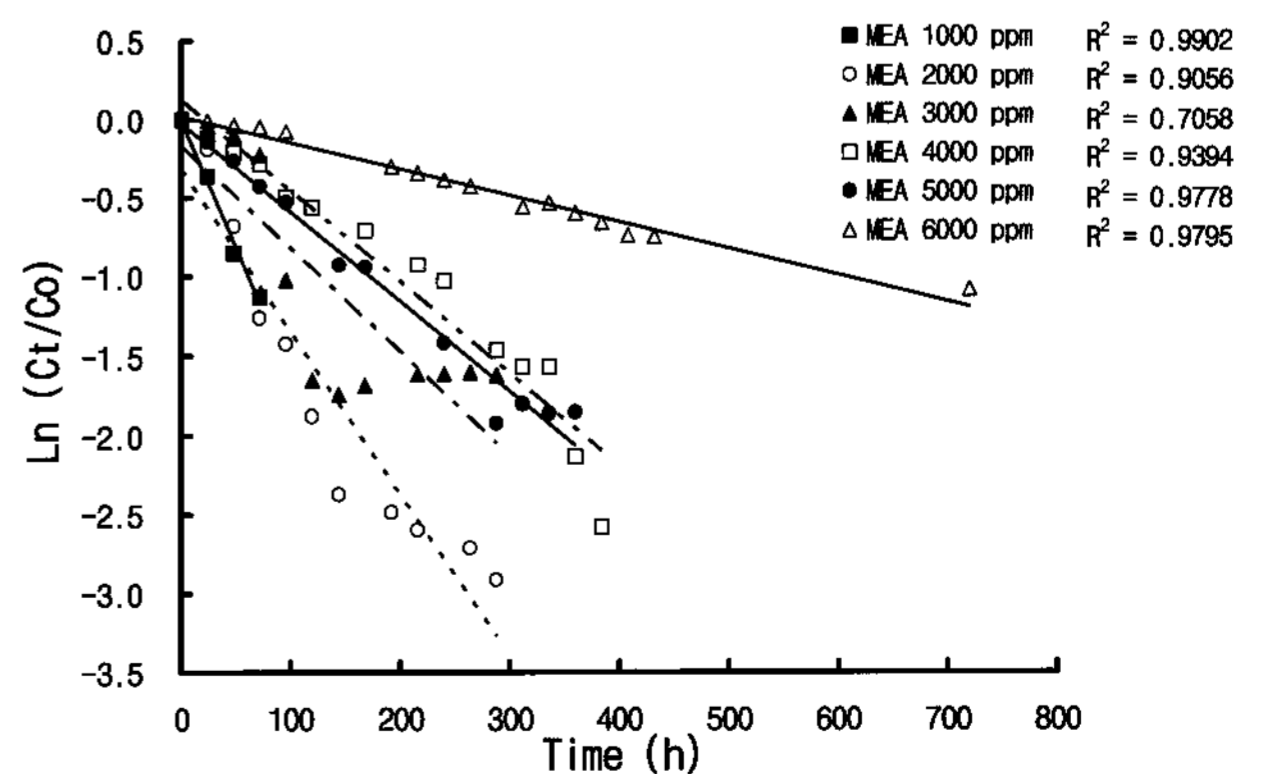


Figure 7. Linear regression for determining rate constants in the activated sludge if pseudo-first order reaction is assumed.

요 약

본 연구는 수계에서의 생물학적 고찰이 거의 없었던 MEA 단독 물질을 전형적 활성슬러지와 *Pseudomonas*계 균주를 이용하여 분해특성을 분석한 것이다. 잠정적 결론으로서 첫째, MEA는 수계 유입 시 COD 및 NH_4^+ 농도의 상당한 증가를 유발하여 MEA는 NH_4^+ 로 78.1% 이상 전환되었다. 둘째, 공기 공급이 조절된 회분식 반응기에서 MEA 분해속도는 1000 mg/L에서 최대 19.23 mg/L/h, 고농도인 5000 mg/L에서 17.55 mg/L/h로서 미생물 순응이 담보되는 경우 큰 차이를 보이지 않았다. 셋째, 순차적 순응단계를 거쳐 MLVSS가 상대적으로 작은 조건 (최대 820 mg/L)에서도 약 3개월간 안정적 장기 운전이 가능하였고, 최대 분해율은 약 95%였다. 넷째, COD_{cr}를 기초로 한 반응속도론 분석에 의하면 MEA 생분해는 1차 반응에 부합하였다. 향후 MEA의 생물학적 공법을 확립하기 위해 활성슬러지 시스템의 미생물 효소분석을 통해 순응단계를 최적화하는 연구를 수행할 계획이다.

REFERENCES

1. Park, K. K. and S. W. Yoon (2000), Characteristics of ETA for pH control and full scale test at Kori unit 1, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.* **29**(6), 325-335.
2. Jung, H. J. (2006), A study of physicochemical and ion exchange characteristics of ETA, MS. Thesis, Department of Energy and Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan.
3. Chi, S. and G. T. Rochelle (2002), Oxidative degradation of Monoethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**(17), 4178-4186.
4. Goff, G. S. and G. T. Rochelle (2004), Monoethanolamine degradation: O₂ mass transfer effects under CO₂ capture conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 6400-6408.
5. Liao, C. H. and M. H. Li (2002), Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine+N-methyldiethanolamine, *Chem. Eng. Sci.* **57**(21), 4569-4582.
6. Mandal, B. P. and S. S. Bandyopadhyay (2006), Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine, *Chem. Eng. Sci.* **61**, 5440-5447.
7. West, R. J. and S. J. Gonsior (1996), Biodegradation of triethanolamine, *Environ. Toxicol. Chem. Res.* **15**(4), 472-480.
8. Speranza, G., C. F. Morelli, P. Caioli, B. Müller, and B. schink (2006), Mechanism of anaerobic degradation of triethanolamine by a homoacetogenic bacterium, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **349**(2), 480-484.
9. Wang, L., S. Barrington, and J. W. Kim (2007), Biodegradation of pentyl amine aniline from petrochemical wastewater, *J. Environ. Manag.* **83**, 191-197.
10. Mrklas, O., A. Chu, and S. D. R. Lunn (2003), Determination of ethanolamine, ethylene glycol and triethylene glycol by ion chromatography for laboratory and field biodegradation studies, *J. Environ. Monit.* **5**, 336-340.
11. Mrklas, O., A. Chu, S. D. R. Lunn, and L. R. Bentley (2004), Biodegradation of monoethanolamine, ethylene glycol and triethylene glycol in laboratory bioreactors, *Water, Air, and Soil Pollut.* **159**, 249-263.
12. Yang, B. S. (2002), Water and wastewater treatment, 2nd ed., pp321-389, Dong-Hwa Pub., Seoul.
13. Nuclear Thermal-Hydraulics Engineering Laboratory (2002), Demineralizer operation optimization for removal efficiency improvement of nuclides in Npp system water, Final Report, 330-333.