

고정화 활성슬러지를 이용한 시안 분해

정경훈 · 최형일* · 김정애* · 문옥란* · 김명희**

조선대학교 환경공학과 BK21 바이오 가스기반 수소생산 사업팀,

*조선대학교 환경공학과, **전남대학교 화학과

(2008년 8월 4일 접수; 2008년 10월 15일 수정; 2008년 10월 28일 채택)

Degradation of Cyanide by Activated Sludge Immobilized with Polyethylene Glycol

Kyung-Hoon Cheong, Hyung-Il Choi*, Jung-Ae Kim*,
Ok-Ran Moon* and Myung-Hee Kim**

*Department of Environmental Engineering and BK21 Team for Biohydrogen Production,
Chosun University, Gwangju 501-759, Korea*

**Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea*

***Department of Chemistry, Chonnam University, Gwangju 500-757, Korea*

(Manuscript received 4 August, 2008; revised 15 October, 2008; accepted 28 October, 2008)

Abstract

The activated sludge obtained from wastewater coke oven plant was immobilized by entrapment with polyethylene glycol (PEG). The effects of several factors on the biodegradation of CN^- from synthetic wastewater were investigated using batch and continuous reactors. The degradation rate of CN^- increased with increasing of the immobilized bead volume in the reactor. Approximately 7.65 mg/L of NH_4-N was produced upon the degradation of 35 mg/L of CN^- . When high concentrations of the toxic cyanide complex were used in the testing of cyanide degradation, the free activated sludge could be inhibited more than that of the immobilized activated sludge. When the phenol concentration was higher than 400 mg/L in the synthetic wastewater, approximately 98.4% of CN^- was removed within 42 hours by the immobilized activated sludge. However, the cyanide was not completely degraded by the free activated sludge. This indicates that high phenol concentrations can act as a toxic factor for the free activated sludge. A CN^- concentration of less than 1 mg/L was achieved by the immobilized sludge at the loading rate of 0.025 kg CN^-/m^3-d . Moreover, it was found that the HRT should be kept for 48 hours in order to obtain stable treatment conditions.

Key Words : Immobilization, Activated sludge, Cyanide degradation, Polyethylene glycol

1. 서 론

대부분의 시안은 금속가공, 코크스 제조, 광석용

해, 알루미늄 전기분해, 의약품 제조산업 등 다양한 산업에서 배출되는 매우 유독한 화학물질이다.^{1,2)} 시안이온은 활발한 반응성을 가지고 있어서 쉽게 안정적이고 독성이 강한 금속-시안 착물을 형성하기도 한다. 이러한 독성으로부터 환경이나 수계를 보호하기 위해서는 환경 중에 배출하기 전에 시안화합물을

Corresponding Author: Kyung-Hoon Cheong, Department of Environmental Engineering and BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
Phone: +82-62-230-6628
E-mail: khjung@chosun.ac.kr

함유하고 있는 폐수를 처리해야만 한다.

시안폐수는 주로 화학적 산화법에 의해 처리되고 있으나 화학적 처리방법은 염소, 과산화수소 등과 같은 약제를 사용하기 때문에 경비가 많이 소요 될 뿐만 아니라 유해 화학물질을 사용함으로써 2차 오염의 원인이 되기도 한다^{3,4)}. 더군다나 이러한 기술들은 대부분의 경우 모든 시안화합물을 완전히 분해할 수 없고 경비가 많이 들기 때문에⁵⁾ 운전경비가 덜 들면서 환경에 적합한 생물학적 처리법이 연구 개발되고 있으며, 여러 연구자들은 생물학적 프로세스가 폐수중의 시안화합물을 제거할 수 있음을 보고하고 있다^{6,7)}. 또한 시안화합물을 처리하는 *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Klebsiella oxytoca*, 및 *Cryptococcus humicolus* 등의 박테리아를 부유상태 또는 회전원판에 고정하는 등의 처리 시스템을 이용하여 호기적 또는 혐기적 조건에서 시안화합물을 생물학적으로 처리하고 있다^{3,4,8)}.

한편 최근에는 보다 효율적으로 생물학적 분해를 증진시킬 수 있는 고정화 미생물 기술이 생물학적 처리에 적용되고 있다. 고정화법은 반응조내에 유용한 미생물을 정착시킴과 동시에 미생물의 농도를 증가시켜 반응조를 콤팩트화 할 수 있을 뿐만 아니라 분해효율을 높이는 장점이 있다. 즉 오염물질의 분해 능력이 우수한 균을 자연계에서 분리하여 대량으로 배양한 후 반응조내에서 고농도로 유지하면서 처리하는 방법이다. 이러한 고정화 방법을 이용하면 증식 속도가 낮은 균을 반응조내에 고농도로 유지할 수 있으며 잉여슬러지의 발생량을 저감시킬 수 있고 더욱이 독성물질의 차단벽으로도 이용될 수 있다^{9,10)}.

일반적으로 사용되고 있는 미생물 고정화 방법으로는 불용성 매디아에 부착시키는 담체결합법, 가교법, 포괄고정화법등이 사용되고 있다. 또한 미생물을 고정화하는 재료로서는 천연 및 합성고분자 물질이 있으나, 천연고분자 물질인 알긴산염 및 카라기난 등은 gel 강도가 낮기 때문에 폐수처리에 적용시키는데는 어려움이 있어서 최근에는 합성고분자인 photocrosslinkd resin, polyvinylalcohol, polyacrylamide, polyethyleneglycol 등이 사용되고 있다¹¹⁾.

고정화 미생물을 이용한 시안처리에 관한 기존연구를 보면 Dursan과 Aksu¹²⁾는 *Klebsiella oxytoca*를 alginate와 cellulose triacetate gel에 고정화하여 시안함

유폐수처리에 적용하였으며, Campos 등¹³⁾은 *Fusarium oxysporum* CCMI 876과 *Methylobacterium* sp. RXM CCMI 908을 sodium alginate에 고정화하여 시안과 formamide의 생물학적 분해에 적용하였고, Kowalska 등¹⁴⁾은 *Pseudomonas diminuta*, *Strephylococcus seiuri*와 *Agrobacterium radiobacter*을 고정화한 막을 사용하여 페놀과 시안화합물의 생분해에 관한 연구를 보고한 바 있다. 이와 같이 고정화 미생물을 이용한 시안분해에 관한 연구에서는 대부분이 미생물을 분리하여 고정화하고 있으나 활성슬러지를 순화시켜 고정화한 사례는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 코크스 폐수 처리장에서 획득한 활성슬러지를 실험실내에 반입하여 시안화합물로 순화시킨 후 고정화하는데 사용하였으며, 제조한 고정화 활성슬러지의 시안분해에 따르는 비드 주입율, 시안화합물의 초기농도, 페놀농도 등의 영향을 회분식으로 조사함과 동시에 시안화합물의 연속처리 가능성에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용한 활성슬러지

본 실험에 사용한 활성슬러지는 K제철소의 코크스 폐수를 처리하고 있는 활성슬러지 폭기조에서 채취하여 실험실에 반입하였으며, 이 활성슬러지를 수돗물로 3차례 세정한 후 합성폐수를 사용하여 체류 시간 1일로 하여 30일간 순화시킨 후 고정화 하는데 사용하였다.

2.2. 합성폐수의 조성

본 실험에 사용한 합성폐수의 조성은 1ℓ 당 $K_2Ni(CN)_4$, H_2O , 60.2~963.2 mg, $C_6H_{12}O_6$, 187.5 mg, KH_2PO_4 , 103.2 mg, $NaHCO_3$, 50 mg, $FeCl_3 \cdot H_2O$, 0.09 mg, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1.4 mg, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 7 mg이며, 탄소원으로 페놀을 사용한 실험에서는 $C_6H_{12}O_6$ 대신 페놀 100~400 mg/ℓ 을, 또한 SCN⁻첨가 실험에서는 SCN 200~800 mg/ℓ 를 첨가하였다. 초기 합성폐수의 pH는 7로 조절하였다.

2.3. 고정화 재료 및 제조

고정화 재료는 PEG-1000(Polyethyleneglycol, Shinakamura chemical)이며, 가교제는 N,N'-methylenebis-acrylamide(Wako pure chemicals)이고, 촉진제는

N,N,N',N'-tetramethyl ethylene-diamine(Tokyo kansai Co.)이며, 개시제는 potassium persulfate(Kanto chemical Co.)를 사용하였다.

고정화 활성슬러지 제조는 Sumino 등¹⁵⁾의 방법을 적용하였으며 제조과정은 Fig. 1과 같다. 즉, PEG 9%에 대해 가교제 0.5%, 촉진제 0.25%의 비율로 혼합하여, 이 혼합물에 원심분리(3,000 g, 5 min)한 활성슬러지 현탁액 10%를 혼합한 후 고분자 개시제 0.25%를 첨가하여 플레이트에 넣은 다음 10분 후에 평균 직경 3 mm로 잘라 흐르는 물에 세척하였다. 제조된 고정화 활성슬러지는 2주간 합성폐수로 순환

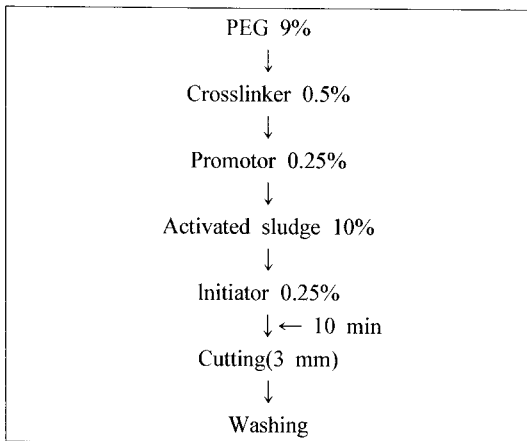


Fig. 1. Procedure for immobilization of activated sludge.

시켜 회분식 및 연속실험에 사용하였다.

2.4. 회분식 실험장치 및 실험방법

PEG 고정화 실험장치는 Fig. 2(A)와 같이 원통형 반응기(실 반응 용량 1 l)를 사용하였으며 반응조내의 고정화 비드의 혼합과 산소공급을 위하여 공기 확산기를 설치하였다. 고정화하지 않은 활성슬러지(이하 free 활성슬러지)를 사용한 실험도 같은 반응기를 사용하였다. 실험온도는 25±2°C로 유지하였다.

2.4.1. 고정화 비드 주입량에 따른 시안분해

고정화 활성슬러지를 반응기 용적의 약 10%, 20%, 30%가 되도록 첨가하였으며 CN농도는 약 40 mg/l 이 되도록 조절하여 회분식으로 실험을 수행하였다.

2.4.2. 시안화합물 분해에 따른 암모니아 생성

고정화 활성슬러지를 반응기 용적의 약 30%가 되도록 첨가하여 합성폐수의 CN농도가 약 40 mg/l 가 되도록 조절하였다.

2.4.3. 기질농도에 따른 시안 분해

회분식 반응조 4조에 고정화 활성슬러지를 각각 30%가 되도록 첨가하여 CN농도를 각각 16.5, 34.5, 76.8, 140.8 및 270.2 mg/l 이 되도록 합성폐수를 넣어 시간에 따른 CN농도의 변동을 검토하였으며, 또한 본 실험에서는 고정화하지 않은 활성슬러지만을 사용하여 기질농도에 따른 시안 분해도 검토하였다.

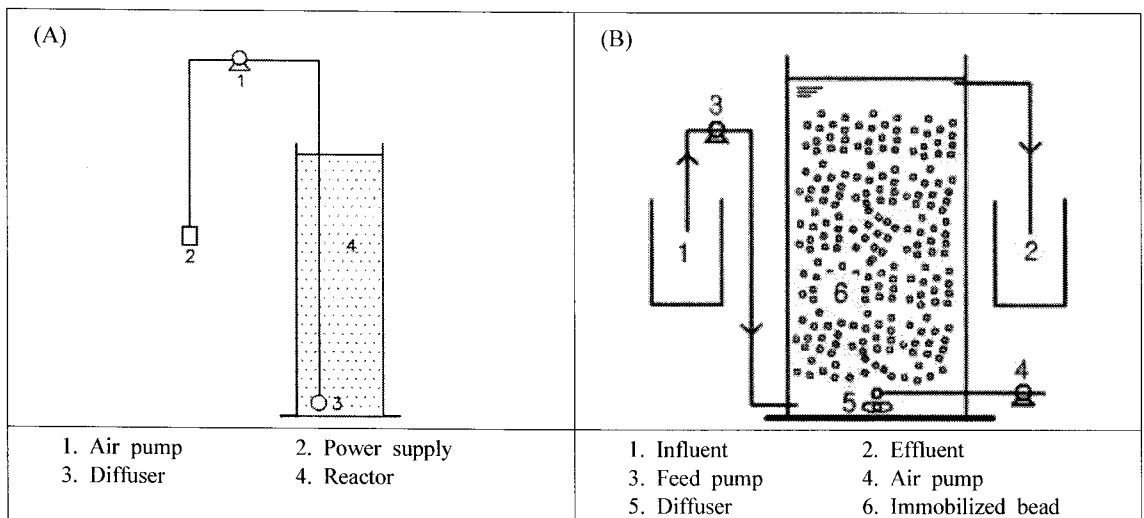


Fig. 2. Schematic diagrams of the batch(A) and continuous reactor(B).

이때 반응조의 활성슬러지는 MLSS로서 4,000 mg/l 이 되도록 첨가하였다.

2.4.4. Phenol 및 SCN⁻ 공존에 따른 시안 분해
회분식 반응조에 고정화 활성슬러지 30%를 넣고, phenol을 합성폐수중의 glucose 대신 각각 100, 200, 300, 400 mg/l 되도록 조절하였다. Free 활성슬러지를 사용한 경우에도 반응조에 MLSS 4,000 mg/l 이 되도록 하였으며, phenol 역시 동일한 농도가 되도록 첨가하였다. SCN⁻ 공존에 따른 실험에서는 고정화 활성슬러지(30%)를 넣어 SCN⁻ 농도 200~800 mg/l 이 되도록 조절하였다. CN 농도는 38 mg/l 이다.

2.5. 연속식 실험장치 및 실험방법

시안화물의 연속적인 제거를 위한 실험장치는 Fig. 2의(B)와 같다. 반응조는 원통형의 투명아크릴로 제작하였으며 반응용적은 3 l 이고, 주입한 고정화비드는 반응조 용적의 30%로 하였다. 합성폐수중의 CN 농도는 50 mg/l 이며 pH는 7로 조절하여 공급하였고 초기 HRT(Hydraulic Retention Time: 수력학적 체류시간)는 48시간으로 점차 24시간까지 HRT를 변화시켰다.

2.6. 분석방법

CN(Pyridine-pyrazolon 법), NH₄⁺-N(Indophenol 법)은 수질오염공정시험법¹⁰⁾에 따라 분석하였으며, pH는 pH meter(TOA HM-149)를 사용하여 측정하였고, 고정화 활성슬러지 비드내의 미생물사진은 주사전자현미경(SEM, JSM 840-A JEOL, Co.)을 사용하였다.

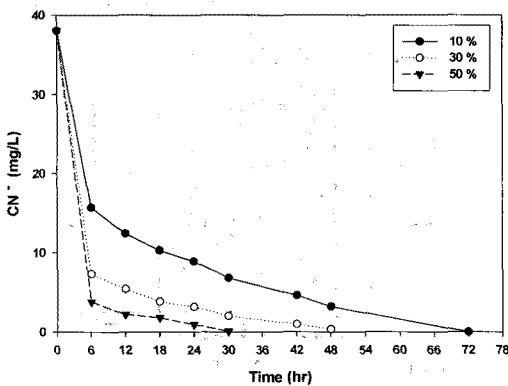


Fig. 3. Effect of amount of immobilized activated sludge on the CN degradation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고정화 비드 주입량에 따른 시안분해

Fig. 3은 고정화 활성슬러지의 주입량에 따른 시안의 분해를 나타낸 것으로서 고정화 비드의 주입량은 걸보기 용적의 10%, 20%, 30%이다. 고정화 비드 10%, 20% 및 30%를 주입하였을 때 CN의 초기농도 38 mg/l 가 완전히 분해되는데 걸리는 시간은 각각 72시간, 48시간, 30시간으로 반응기에 주입된 고정화비드양이 많을수록 시안 분해시간이 짧았다. 이와 같이 고정화비드 주입량이 많을수록 CN 분해시간이 짧은 것은 균체량이 많기 때문이며, 박 등¹⁷⁾도 한천 아크릴 아마이드로 포괄 고정화된 미생물을 이용한 PVA의 처리 특성에서 처리율은 반응기에 주입된 고정화 비드 양에 비례하지는 않았으나 주입량이 많을수록 처리효율이 높아짐을 보고한 바 있다. 한편 Fig. 4는 고정화 비드 내부의 균 증식 상태를 알아보기 위한 주사전자 현미경 사진으로 활성슬러지를 고정화하여 회분식 실험으로 60일 동안 사용하였을 때 고정화 비드내에서 균들이 성장하고 있는 것을 알 수 있었다.

3.2. 시안분해에 따른 암모니아 생성

미생물에 의한 시안화물의 대사 부산물은 ammonia, formade, 및 CO₂ 가 생성되는 것으로 알려졌다^{2,18,19)}. Kwon⁸⁾의 연구에서도 *Cryptococcus humicola*가 시안화합물을 ammonia와 CO₂로 전환하는 것을 보고한 바 있다.

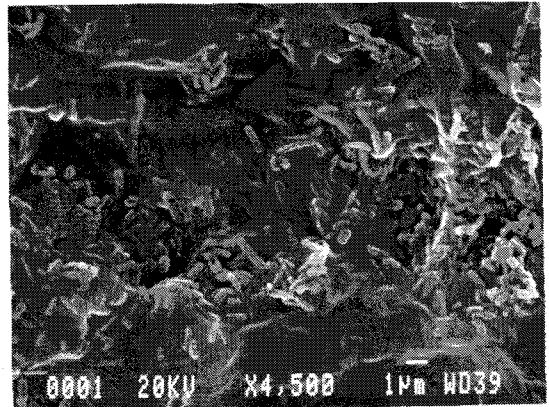


Fig. 4. Scanning electron micrograph showing cell growth of the immobilized activated sludge.

Fig. 5에는 고정화 활성슬러지를 사용하여 시안화물이 분해될 때의 암모니아 생성변화를 나타내었다. CN⁻ 35 mg/l 은 반응 48시간 동안 99%(0.33 mg/l 잔존)분해되었다. 이에 따라 암모니아가 생성되기 시작하여 반응 48시간에는 7.65 mg/l 의 NH₄⁺-N이 생성되었다. Yanase 등²⁾은 *Fusarium oxysporum* N-10을 사용하여 250 mg/l 의 니켈시안 착물 및 시안화칼륨이 분해되면 암모니아가 각각 109 및 77 mg/l 가 생성됨을 보고한 바 있고, Kunz 등¹⁹⁾은 *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764를 이용한 연구에서 KCN 1 M이 분해되면 암모니아 0.4 M이 생성됨을 나타내었다. 또한, 권⁸⁾은 *Cryptococcus humicolus*는 시안화물을 질소원으로 사용하고 있음을 나타낸 바 있듯이 본 연구의 고정화에 사용한 활성슬러지도 시안화합물이 분해될 때 암모니아가 생성되는 것으로 볼 때 시안화물을 질소원으로 이용하는 것으로 사료된다.

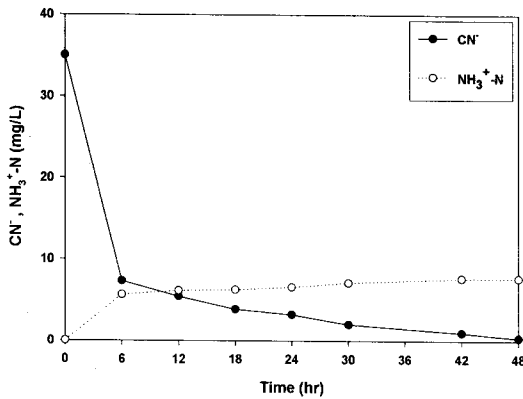


Fig. 5. Formation of NH₄-N by transformation of cyanide.

3.3. 초기 시안농도에 따른 시안 분해

Fig. 6에는 고정화 활성슬러지와(A) 고정화하지 않은 활성슬러지(B)(이하 free 활성슬러지)를 사용하여 초기 CN⁻농도에 따른 시안의 분해를 나타내었다. Free 활성슬러지인 경우에는 고정화 하는데 소요된 같은 양의 활성슬러지 4000 mg/l 를 반응조에 넣어 실험하였다.

Free 활성슬러지인 경우(Fig. 6(A)) CN⁻농도 16.5 mg/l 와 34.5 mg/l 는 각각 반응시간 30, 36시간에 완전히 제거되었으나 76.8, 140.8 및 270.2 mg/l 에서는 반응시간 48시간에서도 완전히 제거되지 않았다. 이 반응시간에서의 CN⁻ 제거율은 각각 92.2%, 50.9% 및 30.4%이었다. 고정화 활성슬러지인 경우(Fig. 6(B)) CN⁻농도 34.5 mg/l 까지는 48시간 만에 완전히 제거되었으나 이 이상의 CN⁻농도에서는 free 활성슬러지에서와 마찬가지로 완전히 제거되지 않았다. 반응시간 48시간을 기준으로 하였을 때 초기 CN⁻농도 76.8, 140.8 및 270.2 mg/l 에서의 CN⁻ 제거율은 각각 98.3%, 90.9% 및 28.2% 이었다. 이와 같이 본 실험의 초기 CN⁻농도 조건에서 볼 때 CN⁻농도 34.5 mg/l 까지는 free 활성슬러지 쪽이 고정화 활성슬러지 보다 다소 빠르게 시안이 분해되었으나 그 이상의 CN⁻농도에서는 고정화 활성슬러지쪽이 시안 분해 제거율이 높았다. 이것은 본 실험에 사용한 활성슬러지는 시안 폐수에 적용되었던 것으로서 CN⁻농도가 낮을 경우에는 활성슬러지에 대한 독성이 낮기 때문에 free 활성슬러지가 고정화 활성슬러지보다 분해가 빠른 것으로 사료되나 그 이상의 CN⁻농도에서는 free 활성슬러지가 CN⁻을 분해하는데 저해받

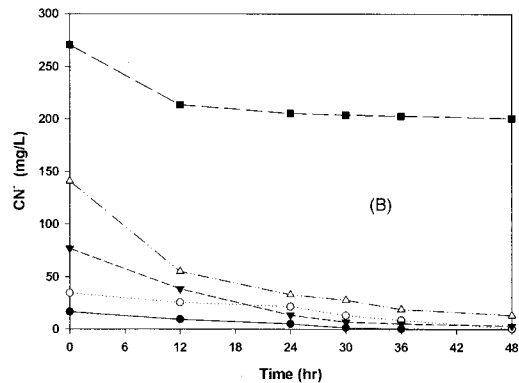
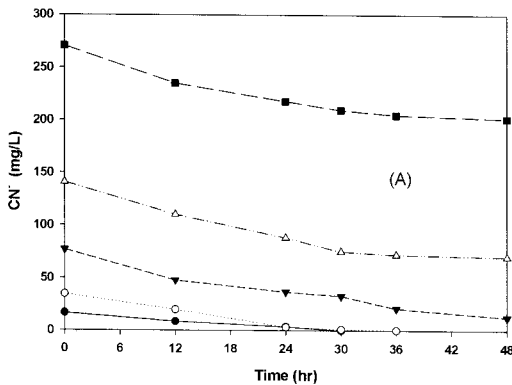


Fig. 6. Effects of initial CN⁻ concentrations on the CN⁻ degradation by free(A) and immobilized(B) activated sludge.

기 때문에 CN⁻ 분해율이 고정화 활성슬러지보다 낮은 것으로 생각된다. Tanaka 등²⁰⁾은 Na-alginate에 미생물을 고정화하여 독성용매에 대한 방어를 조사한 결과 폐놀은 Free cells에 대해서 저해 인자로 작용하였지만 고정화 미생물에 대해서는 저해작용이 약하며 이것은 폐놀이 고정화 비드 속으로 확산해가는 과정에서 희석되기 때문인 것으로 설명하였다. 이와 같이 고정화 활성슬러지가 free 활성슬러지보다 CN⁻ 농도 76.8 mg/l 와 140.8 mg/l 에서 분해율이 높은 것은 시안이 직접 활성슬러지와 접촉하지 않고 고분자 gel을 통과하는 동안 희석되기 때문인 것으로 사료된다. 한편 초기 CN⁻ 농도 270.2 mg/l 에서는 고정화 활성슬러지와 free 활성슬러지 모두 30%이하의 제거율을 나타내어 이 농도에서는 서로 간의 큰 차이는 없었다.

3.4. Phenol 및 SCN⁻의 영향

코크스 폐수 등의 산업폐수에서 발생하는 폐수에는 시안화합물 외에도 티오시안이나 폐놀 등의 독성 물질이 함유되어 있다. Kang과 Kim²¹⁾ 및 Shivareman 등²²⁾은 폐수 중에 폐놀과 암모니아 등의 화합물은 시안화합물의 분해에 저해인자로 작용함을 보고한 바 있다.

Fig. 7에는 free 활성슬러지와 고정화 활성슬러지를 사용하여 시안화합물의 분해에 따른 폐놀농도의 영향을 나타내었다. 첨가된 폐놀은 100~400 mg/l 이다. Free 활성슬러지인 경우 폐놀농도 200 mg/l 까지는 CN⁻이 42시간 만에 완전히 제거 되었으나 폐놀 300 mg/l 과 400 mg/l 을 첨가하였을 때에는 잔

류 CN⁻이 각각 3.2 mg/l 와 7.1 mg/l 로 완전히 제거 되지 않았다. 그러나 고정화 활성슬러지인 경우에는 첨가된 폐놀 400 mg/l 까지는 42시간 만에 CN⁻이 1 mg/l 이하(약 98.4% 제거)로 제거 되어 CN⁻분해에 영향을 나타내지는 않았다. 권⁸⁾은 코크스 폐수에서 분리한 *Cryptococcus humicolus*의 CN⁻분해에 따른 폐놀의 영향에 관한 연구에서 *Cryptococcus humicolus*가 CN⁻을 분해할 때 폐놀은 glucose대신 탄소원으로 이용하였으나 CN⁻은 완전히 분해되지 않았고 폐놀 농도가 100 mg/l 와 300 mg/l 일 때 CN⁻ 제거율은 glucose를 탄소원으로 사용하였을 때의 제거율의 40.8%와 53.6%에 불과함을 나타낸 바 있다. 또한 Shivareman 등²²⁾도 폐놀농도 5 mg/l 에서 CN⁻분해가 저해됨을 보고한 바 있다. 본 실험에 사용한 활성슬러지는 폐놀농도 200 mg/l 에서도 CN⁻분해에 전혀 영향이 없었으며 더욱이 활성슬러지를 고정화 하여 사용하면 이보다 높은 농도의 폐놀(400 mg/l)이 존재하여도 CN⁻분해에는 영향이 없었다. 이것은 앞에서 설명하였듯이 본 실험에 사용한 활성슬러지는 CN⁻을 분해할 때 폐놀을 탄소원으로 사용하지만, 폐놀농도가 높으면 활성슬러지에 독성인자로 작용하고 활성슬러지를 고정화하면 고농도의 폐놀이 직접 활성슬러지와 접촉하지 않고 고분자 gel을 통과하는 사이에 희석되기 때문에 활성슬러지에 독성이 덜 미치는 것으로 사료된다. Dias 등²³⁾은 KCN 독성에 대한 고정화 미생물의 저항은 담체물질의 형태학적인 변화 또는 흡착 때문에 독성물질이 세포내로 확산되는 것을 늦추기도 하며, 반면에 이러한 확산의 제한은 독성물질에 대한 세포의 차폐물로서 제공되기도

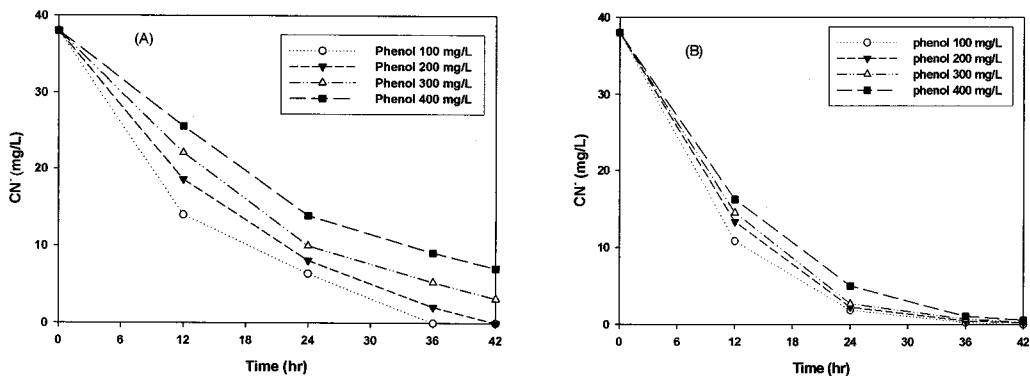


Fig. 7. Effects of phenol concentrations on the CN⁻ degradation by free(A) and immobilized(B) activated sludge.

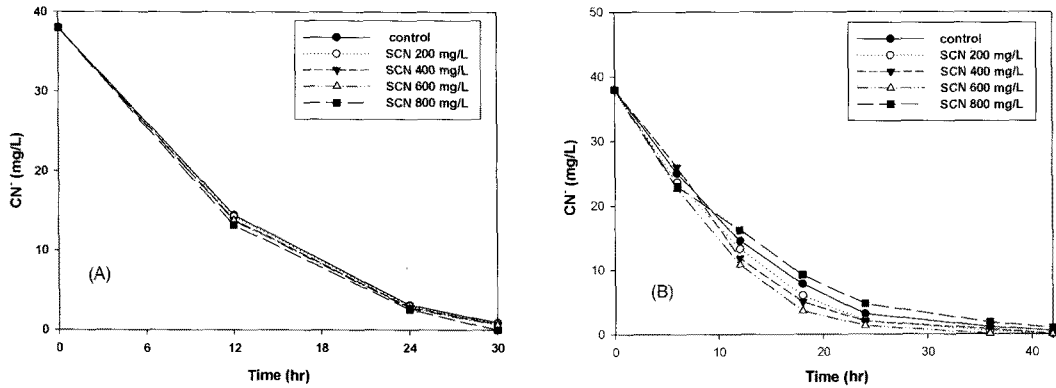


Fig. 8. Effects of SCN concentration on the CN degradation by free(A) and immobilized(B) activated sludge.

한다고 보고한 바 있다.

Fig. 8에는 free 활성슬러지와 고정화 활성슬러지의 시안분해에 따른 SCN의 영향을 나타내었다. free 활성슬러지의 경우, SCN 농도 200~800 mg/l의 범위 내에서는 CN 50 mg/l가 30시간 만에 1 mg/l 이하로 분해되어 SCN은 CN분해에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 고정화 활성슬러지의 경우에도 SCN 200~800 mg/l을 첨가하였을 때 free 활성슬러지보다 CN 분해시간이 다소 늦은 경향을 보이고 있으나 42시간에는 거의 분해되고 있는 것으로 나타났다. Jeong과 Chung²⁴⁾은 유동상 바이오 필름 프로세스를 사용한 코크스 폐수 중의 COD, 티오시안, 시안 및 질소제거에 관한 연구에서 phenol, SCN 및 CN이 공존할 때 SCN과 CN분해가 늦어짐을 나타내고 있으나 본 실험에서는 SCN 농도 800 mg/l까지는 free 활성슬러지나 고정화 활성슬러지를 사용하더라도 CN 분해시 SCN의 영향은 없는 것으로 사료된다.

3.5. 시안화합물의 연속적 제거

Fig. 9에는 고정화 활성슬러지를 사용하여 연속적으로 시안화합물을 처리하였을 때의 유출수 CN 농도와 용적 부하를 나타내었다. 유입수 CN 농도는 운전기간동안 50 mg/l이며 운전초기의 HRT는 48시간이고 용적부하는 0.025 kg-CN/m³·d이다. 운전초기(HRT: 48시간)유출수 CN의 농도는 약 8.9 mg/l에서 점차 감소하는 경향을 보였으며 20일쯤부터는 안정적으로 CN의 처리가 가능하였고, 50일경에 HRT를 48시간에서 36시간(용적부하 0.033 kg/m³·d)

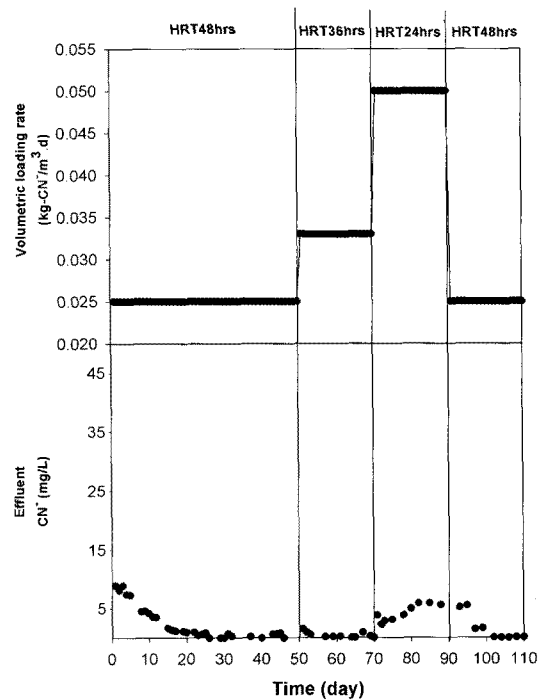


Fig. 9. Variations of volumetric loading rates and effluent CN concentrations during continuous reaction by immobilized activated sludge.

으로 낮추어도 유출수 CN은 1.5 mg/l 이하로 처리되었다. 운전 70일에는 HRT를 24시간(용적부하 0.5 kg/m³·d)으로 낮추었으며 용적부하의 증가로 인해 유출수 CN 농도가 계속 증가하는 경향을 보였고, 80일 경에는 유출수 CN 농도가 5.9 mg/l 까지 증가하였다. 유출수 CN의 증가로 인해 95일경에는 다시 HRT

를 48시간으로 증가시켰으며 HRT 증가에 따라 유출수 CN 농도는 감소하는 경향을 보였다. 운전 100일 이후에는 안정적인 유출수 CN 농도를 유지할 수 있었다. 이와 같이 고정화 활성슬러지를 이용하여 연속적으로 시안화합물을 처리한 결과 용적부하 0.05 kg-CN/m³·d에서는 연속적으로 시안화합물의 처리가 불안정하지만 용적부하 0.025~0.033 kg-CN/m³·d 이면 안정적으로 시안화합물의 처리가 가능함을 알 수 있었다. 유출수 CN 농도가 안정적일 때 용적부하 0.025, 0.033 및 0.05 kg-CN/m³·d에서의 평균 CN 제거율은 각각 99.1%, 99.0%, 91.1% 이었다.

Chen 등²⁵⁾은 *Klebsiella oxytoca*를 Na-alginate에 고정화 하여 column에서 연속적으로 KCN을 처리한 결과 1 mM의 KCN은 HRT 6시간에서 30%의 제거율을 나타냈고 HRT 20시간이면 완전 분해되었으며, HRT 20시간에서 7 mM의 KCN은 약 30%의 제거율을 보고한 바 있다. 또한 권⁸⁾은 *Cryptococcus humicola*를 부착시킨 Honey-comb 형태의 반응기를 사용하여 TCN(Total cyanide) 50 mg/l 을 연속 처리한 결과 HRT 24시간일 때 완전히 분해되었으며 HRT 9시간에서는 83.2%의 제거율을 나타낸 바 있다. 이와 같이 시안화합물을 분해하는 단일 미생물은 고정화 하여 사용하면 연속적으로 시안화합물 제거가 가능함을 보여주고 있으며 본 실험에서도 단일 미생물이 아닌 시안화합물에 순화한 활성슬러지를 고정화 하더라도 HRT 48시간이면 50 mg/l 정도의 CN을 안정적으로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 시안 분해능력이 있는 활성슬러지를 polyethylene glycol수지에 포괄고정화하여 시안화합물을 분해하는데 있어서의 비드 충진율, 초기 시안화합물 농도, 및 phenol과 SCN⁻의 영향을 조사하고 시안화합물의 연속처리 가능성에 대하여 검토하였다.

1) 고정화 활성슬러지의 비드 주입량이 많을수록 시안분해 시간이 빠르고 시안분해속도가 높았다.

2) CN 농도 35 mg/l 이 분해될 때 NH₄-N 7.65 mg/l 이 생성되는 것으로 보아 본 실험에 사용한 활성슬러지는 시안화합물을 질소원으로 사용하는 것으

로 사료된다.

3) 독성물질인 시안화합물농도가 낮을 때에는 고정화 활성슬러지 보다 고정화하지 않은 활성슬러지 (free 활성슬러지)쪽이 분해시간이 빠르지만 시안화합물 농도가 높을수록 고정화 활성슬러지의 CN 제거율이 높았다. 이것은 독성물질인 시안화합물 농도가 높으면 고정화 활성슬러지보다 free 활성슬러지 쪽이 더 많이 저해 받는 것으로 판단된다.

4) Free 활성슬러지인 경우 폐놀농도 200 mg/l 이상에서는 CN이 완전히 제거되지 않았으나, 고정화 활성슬러지를 사용하면 폐놀농도 400 mg/l 이 공존하여도 42시간만에 CN 농도 1 mg/l 이하까지 분해가 가능하였으며, 또한 폐놀은 시안화합물 분해시 탄소원으로 사용가능하지만 고농도 폐놀은 free 활성슬러지에 독성인자로 작용하는 것으로 사료된다.

5) 고정화 활성슬러지를 사용한 시안화합물의 연속처리에서는 용적부하 0.025 kg-CN/m³·d에서 유출수 CN 농도 1 mg/l 이하로 처리가 가능하였으며 HRT 48시간으로 유지해야 안정적으로 처리 될 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 조선대학교 학술 연구비의 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Kjeldsen P., 1999, Behaviour of cyanide in soil and groundwater, A review, Water Air Soil Poll., 115, 279-307.
- 2) Yanase H., Sakamoto A., Okamoto K., Kita K., Sato Y., 2000, Degradation of the metal-cyano complex tetracyanonickelate(II) by *Fusarium oxysporium* N-10, Appl. Microbiol. Biotechnol., 53, 328-334.
- 3) Watanabe A., Yano K., Ikebukuro K., Karube I., 1998, Cyanide hydrolysis in a cyanide-degrading bacterium, *Pseudomonas stutzeri* AK61 by cyanidase, Microbiology, 144, 1677-1682.
- 4) Kao C. M., Lin C. C., Liu J. K., Chen Y. L., Wu L. T., Chen S. C., 2004, Biodegradation of the metal-cyano complex tetracyanonickelate(II) by *Klebsiella oxytoca*, Enzyme Microb. Technol., 35, 405-410.
- 5) Figueria M. M., Ciminelli V. S. T., De Andrade M. C., Linardi V. R., 1996, Cyanide degradation by an

- Escherichia coli strain, Can. J. Microbiol., 42, 519-523.
- 6) Gijzen H. J., Bernal E., Ferrer H., 2000, cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment, Water Res., 34, 2447-2454.
 - 7) Sirianuntapiboon S., Chuamkaew C., 2007, Packed cage rotating biological contactor system for treatment of cyanide wastewater, Bioresource Technol., 98, 266-272.
 - 8) Kwon H. K., 2002, Biological treatment and degradation metabolism of cyanide compounds by microorganisms isolated from wastewater of coke oven plant, ph. D. Dissertation, Dept. of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang Korea.
 - 9) Dursan A. T., Tepe O., 2005, Internal mass transfer effect on biodegradation of phenol by Ca-alginate immobilized *Ralstonia eutropha*, J. Hazard. Mater., B126, 105-111.
 - 10) 橋本 獎, 古川 憲治, 濱 宏, 1985, 活性汚泥の固定化とその浄化機能に関する研究, 下水道協會誌, 22, 42-45.
 - 11) 김선일, 윤영재, 정경훈, 1996, 광경화성 수지에 고정화된 활성슬러지에 의한 페놀 분해, 한국생물공학회지, 11(5), 577-585.
 - 12) Dursan A. T., Akuz Z., 2000, Biodegradation kinetics of ferrous(II) cyanide complex ions by immobilized *Pseudomonas fluorescens* in packed bed column reactor, Process Biochem, 35, 615-622.
 - 13) Campos M. G., Pereira P., Roseiro J. C., 2006, Packed-bed reactor for the integrated biodegradation of cyanide and formamide by immobilized *Fusarium oxysporum* CCM1 876 and *Methylobacterium* sp. RXM CCM1 908, Enzyme and Microbial Technology, 38, 848-854.
 - 14) Kowalska M., Bodzek M., Bohdziewicz J., 1998, Biodegradation of phenol and cyanide using membrane with immobilized microorganisms, Process Biochemistry, 33(2), 189-197.
 - 15) Sumino T., Nakamura H., Yukio K., 1992, Immobilization of Nitrifying bacteria by polyethylene glycol prepolymer, J. Ferment. Bioeng., 73, 37-42.
 - 16) 김종택, 1999, 수질오염공정시험법 해설, 신광출판사, 174-282pp.
 - 17) 박영규, 이철희, 박수정, 1995, 포괄고정화법에 의한 PVA 함유폐수의 처리특성, 대한환경공학회지, 16(8), 985-993.
 - 18) Knowles C. J., Bunch A. W., 1986, Microbial cyanide metabolism, Advances in Microbial Physiology. 27, 73-111.
 - 19) Kunz D. A., Nagappan O., Silva-avalos J., Delong G., 1992, Utilization of cyanide as a nitrogenous substrate by *Pseudomonas fluorescens* NCIM B 11764, Evidence for multiple pathways of metabolic conversion, App. Environ. Microbiol., 58, 2022-2029.
 - 20) Tanaka H., Harada S., Kurosawa H., 1987, A new immobilized cells system with protection against toxic solvent, Biotechnology and Bioengineering, 30, 22-30.
 - 21) Kang S. M., Kim J. M., 1993, Degradation of cyanide by a bacterial mixture composed of new types of cyanide-degrading bacteria, Biotech. Lett., 15, 201-206.
 - 22) Shivaraman N., Parhad N. M., 1985, Biodegradation of cyanide by *Pseudomonas acidovorans* and influence of pH and phenol, Indian Journal of Microbiology. 25, 79-82, 1985.
 - 23) Dias J. C. T., Rezende R. P., Linardi V. R., 2001, Bioconversion of nitriles by *Candida guilliermondii* CCT 7207 cells immobilized in barium alginate, Appl. Microbiol. Biotechnol., 56, 757-761.
 - 24) Jeong Y. S., Chung J. S., 2006, Simultaneous removal of COD, thiocyanate, cyanide and nitrogen from coal process wastewater using fluidized biofilm process, Process Biochem., 41, 1141-1147.
 - 25) Chen C. Y., Kao C. M., Chen S. C., 2008, Application of *Klebsiella oxytoca* immobilized cells on the treatment of cyanide wastewater, Chemosphere, 71, 133-139.