

혐기성 유동층 반응기에서 페놀 폐수 처리에 관한 연구

박동일 · 안재동 · 신승훈 · 장인용
건국대학교 화학공학과

A Study on the Treatment of Phenol Wastewater in an Anaerobic Fluidized-Bed Reactor

Dong-Il Park, Jae-Dong Ahn, Seung-Hun Shin, In-Yong Chang
Department of Chemical Engineering, Kon-Kuk University

ABSTRACT

The objectives of this study were to examine the biodegradation of phenol using the anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). Mixed microorganisms were selected from the anaerobic digestion tank, and could be adapted to high concentration of phenol by increasing the phenol concentration 600-3600 mg/l step by step.

The results were summarized as follows:

1. The average removal efficiency of phenol was 90%, decreased by increasing concentration of phenol, and then a shock range was 1200~2400 ppm.
2. The production rate of biogas in overall limits was proportional to the concentration of influent phenol.
3. At steady state, compositions of gases were CH₄ 55~60%, CO₂ 34~43%, respectively. These were similar to that of the theoretical estimates.
4. The production rates of biogas and methane per the molarity of phenol removed were linearly increased, 56.45 l gas/mol-phenol and 29.20 l CH₄/mol-phenol. Using this biogas, the recoverable energy was 269.1 kcal/mol phenol. It was 120.2 kcal/g-COD, transforming into the chemical oxygen demand.
5. The bulk of microorganisms existed in suspended section of fluidized bed with type of biofilm and its concentration was 340 mg/g-media.

In conclusion, the anaerobic treatment of pure phenol was possible and its removal efficiency, introducing the AFBR, was successful. Also toxic organic compound such as phenol was biodegradable and was recoverable as resource of energy.

Keywords : phenol, AFBR, biomass, biofilm, GAC.

I. 서 론

페놀은 96년 1월 현재 환경부 발표에 따르면 대표적인 수질오염 사고의 원인물질의 4종(디클로로메탄, 페놀, 톨루엔, 크실렌)에 포함되어 그 실태조사가 이루어지게 된다. 한편 94년 한해 동안 유통된 페놀량은 7만톤 정도로 다른 종류에 비해 현저히 적음에도 이번 조사대상에 포함된 것은 페놀에 대한 국민적인 관심도와 심각성이 그 동안 낙동강을 중심으로 발생한 수질사고에서 이미 확인된 것으로 판단되었기 때문이다.

페놀의 종류로는 phenol, monochlorophenol, dichlorophenol, trichlorophenol, tetrachlorophenol, pentachlorophenol 등이 있는데, 특히 chlorophenol류는 공정에서 배출된 페놀폐수가 수원에 유입되어 이를 식수로 사용하기 위한 염소처리시 염소와 화합하여 발생된다. monochlorophenol과 dichlorophenol은 물 1 l에 0.1 µg 이상, phenol과 pentachlorophenol은 100 µg 이상이면 맛과 냄새를 유발하지만, 염소처리를 하지 않으면 음료수 중에 0.1 ppm이 있어도 식별하기 어렵다.

페놀폐수는 대표적인 난분해성 폐수중의 하나로 인체 및 생물에 치명적이고 악취의 원인으로 작용한다. 미국 EPA (Environment Protection Agency)에서는 페놀 및 그 화합물을 대표적인 오염물질로 간주하고 있으며,¹⁾ 국내에서도 악취성 오염물질로 분류되어 배출허용기준을 3 ppm으로 규정하고 있다. 페놀류는 암을 유발시키고 5~25 ppm의 농도에서 물고기에게는 치사가 가능하며, 2×10^{-3} ppm 정도만이 수용수에 염소와 함께 존재해도 페놀의 냄새가 감지된다.

페놀폐수는 석유 정제, 화학, 코우크스, 페인트, 도료, 석탄 가스화, 탈그리스, 화학비료, 의약품 제조, 염료제조, 반도체 등 산업 전반에서부터 가까이는 세탁소에 이르기까지 다방면으로 방류되고 있다. 그 처리방법으로는 막을 통한 방법이나 활성탄, 실리카겔, 제올라이트 등을 이용한 흡착법, 용매 추출법, 산화제(O_3 , Cl_2 , ClO_2 등)를 이용하는 화학적 산화법 등 여러 가지가 있지만 이러한 물리적 처리나 화학적 산화는 페놀폐수의 처리에 좋은 결과를 보이지만 저농도에만 한정되어 있고 시스템을 운영하기 위한 경제성이 문제가 되기 때문에 최근에는 생물학적 처리가 부각되어 많이 이용되고 있다.

호기성이나 혐기성 미생물을 이용한 생물학적 분해는 물리적 처리나 화학적 처리에 비해 고농도의 폐수처리가 가능하고 설치비 및 유지비가 상대적으로 극히 적을 뿐 아니라, 특히 공정의 연속화가 가능하다는 장점이 있기 때문에 각광을 받고 있다. 미생물을 이용한 페놀의 분해는 페놀의 독성에 적응시키기 위해서 m-cresol과 같은 페놀 유사체에서 배양시키는 것이 페놀 분해능에 유리하며, 페놀의 독성은 glucose와 phenol의 dual substrate system 등에서 각 기질의 소비속도를 통해서 확인되었다.²⁾

미생물을 이용한 페놀 화합물의 분해연구는 일본의 Makoto Shoda 등이 페놀을 분해하는 효모균인 *Trichosporan cutanenum* POB 14를 분리 동정하였는데 이는 glucose보다 페놀을 더 잘 분해시킨다고 보고하였고,³⁾ Anselmo 등은 페놀을 함유하고 있는 폐수로부터 *Acinetobacter* sp.와 *Fusarium flocciferum*을 분리하였는데, 이는 페놀농도 1000ppm까지에서도 성장할 수 있다고 보고하였다.⁴⁾ 1978년에 Healy와 Young⁵⁾에 의해 페놀이 혐기성 박테리아에 의해 CH_4 과 CO_2 로 분해됨을 보여주었으며,⁶⁾ 이후 많은 연구자들에 의해 페놀류의 화합물과 여러 방향족 화합물에 대한 연구가 보고되었다. 그 외에도 페놀은 광촉매산화, H_2O_2 또는 O_3 의 전처리에 의해 페

놀의 제거효율을 상승시키고자 하는 연구가 있었다. 국내에서도 활성슬러지를 이용한 연구^{7,8,9)}가 있었는데, 미생물 생육을 저해하지 않는 페놀의 농도는 20 ppm이며, 500 ppm 이하의 비교적 저농도에서는 중간 생성물로 인한 저해작용이 없는 것으로 보고되었으며, 이수구 등은 혼합 미생물을 이용하여 1000 ppm의 농도에서도 페놀의 효과적인 분해를 확인했고 분리 동정한 결과 혼합 미생물의 우점종은 *Pseudomonas* P1이라고 보고하였다.

한편 혐기성 미생물을 이용한 생물학적 처리는 폭기동력이 필요없으며, 특히 유동층 반응기를 도입하면 높은 순환비로 고농도의 페놀폐수도 희석시켜 완충역할을 하여 이러한 문제점의 극복에 유리할 뿐 아니라 부가적인 이점도 수반된다. 반응기 형태에 비해 충전된 담체내에 미생물을 고농도로 유지시킬 수 있으므로 고농도의 페놀폐수 처리에 효과적이며, 여재의 여과효과에 의해 유출 SS도 상당히 적다. 또한 호기성 처리에서는 호기성 미생물이 페놀을 분해하여 생성되는 물질이 CO_2 와 H_2O 인 반면, 혐기성 공정에서는 CH_4 과 CO_2 를 얻을 수 있어 폐수처리와 동시에 에너지원 생성이라는 2중 효과를 얻을 수 있다. 일반적으로 도시가스로 사용되는 LNG의 발열량이 약 9000 kcal/m³ 정도이므로 소화가스 중 메탄의 함량이 본 실험에서와 같이 60%일 경우 발열량이 5,400 kcal/m³이기 때문에 부산물로 생성되는 메탄가스를 에너지원으로 회수하는 것은 기체연료 측면에서 매우 바람직하다.

본 연구에 이용된 혐기성 미생물막 유동층반응기(anaerobic fluidized bed reactor: AFBR)는 급증하고 있는 유기성 폐수로부터 대체 에너지를 회수할 수 있는 혐기성 미생물을 이용한 메탄발효공정으로서 우리나라와 같이 국토가 협소하고 인구가 밀집한 지역의 처리시설에 적합하여 신규 처리시설이나 기존의 처리시설의 대체공정으로 매우 바람직하며, 또한 폐수를 처리하는 동시에 발생하는 가연성 바이오 가스를 에너지로 회수할 수 있고 발생 슬러지 양이 적어 2차 처리 비용의 감소 뿐만 아니라 폭기동력이 필요없기 때문에 동력비 감소 등 여러 가지 장점을 가지고 있다.

AFBR는 반응기내 미생물과 기질의 체류시간이 같을 경우 HRT는 미생물의 성장속도에 제한을 받게 되므로 미생물을 고정화하여 미생물과 기질의 체류시간을 분리하는 데 중점을 둔 시스템이다. 이러한 고정화 미생물은 contact digester나 UASB 등과 같은 비고정화 미생물보다 활성기간이 긴 것으로 알려져 있다.

미생물의 고정화 방법은 미생물의 정착성을 이용하여 미디어 표면에 고정화하거나 open pore에 colonializing시키는 방법이 주로 이용된다. 미생물이 정착되는 과정에서는 Van-der-Waals 힘, 수소결합, 이온결합 등 여러 가지 힘이 작용하며, 미디어의 표면은 폐수가 미디어를 부상시키는 유속으로 미디어층을 통과하므로 미디어 표면은 미생물이 성장과정에서 떨어져 나가 wash-out되는 것을 방지하고 입자의 비표면적을 크게 한 다공성 입자가 미생물막 형성에 유리하다. 또한 반응기내 95% 이상의 미생물이 미디어에 고정화된 biofilm형태로 존재하므로 SRT를 길게하여 biomass농도를 높게 유지할 수 있고 발생 슬러지양을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다.

지금까지의 연구에서 많이 다루어지지 않았으며, 국내에서는 폐놀에 대한 혐기성 처리가 적고 그 처리 기술이 미비한 실정이다. 이에 본 연구에서는 여러 메카니즘면에서 매우 유용한 유동층 반응기를 이용하여 순수 폐놀 폐수를 혐기성 처리하여 생성되는 바이오가스 및 처리 효율 등에 대한 기초자료를 제시하고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

활성탄을 미디어로 사용한 유동층 반응기의 실험 장치는 Fig. 1과 같으며, 7l의 아크릴 원통으로 이루어

어졌다. 일정한 온도에서의 혐기성 반응을 유지하기 위해 반응기 외부에 water jacket을 설치하여 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다.

주입되는 합성폐수는 케놀을 주탄소원으로 하여 제조되었으며, 정량펌프를 사용하여 일정하게 연속 공급되었고, 주입된 기질은 반응기 하부에 있는 원추형 분산부의 순환수에 의해 혼합 및 분산되었다. 발생한 가스는 식염수로 채워진 가스 포집장치로 포집하여 그 양을 측정하였다. 반응기의 조건 및 운전 변수인 케놀농도는 Table 1과 같다.

본 실험은 케놀균의 자체 증식에 의한 생물학적 처리의 현장 적용성을 실험한 것으로 단일균의 분리 처리 실험은 하지 않았다. 따라서 반응기내 균체는 여러 가지 균들이 혼합된 혼합균으로 현장 적용도를 높였다. 최초 반응기에 식중되어 최초 5000 mg/l의 glucose와 200 g/l의 합성폐수에서 배양을 가속화시킨 후 start-up기간을 단축시키기 위해 일정기간의

Table 1. Operating conditions of the AFBR.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	35
HRT (hr)	24
Circulation velocity (cm/sec)	1.64
Bed expansion (%)	50
Phenol conc. (g/l)	0.6, 1.2, 2.4, 3.6

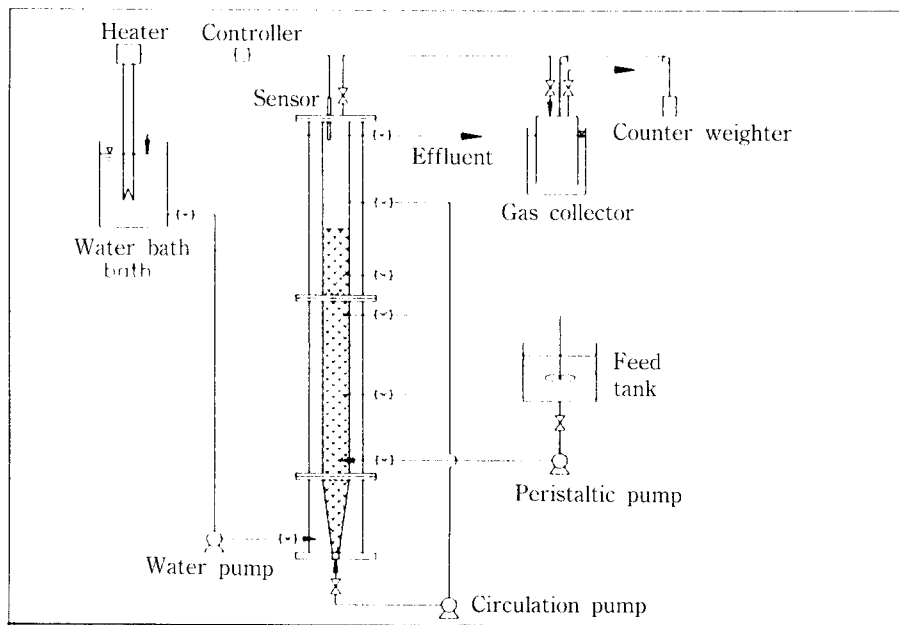


Fig. 1. Schematic diagram of the AFBR.

정체시간을 부여한 후 유동시켰으며, 정상상태에 도달할 때까지 약 20일이 소요되었다.

이 후 기질은 폐놀을 주탄소원으로 하여 농도를 Table 2와 같이 변화시키면서 미생물의 성장에 필요한 필수 무기영양분을 첨가하여 C:N:P = 100:5:1로 제조된 합성폐수이다. 제조된 합성폐수는 기질 저장조에서 교반기에 의해 완전혼합된 후 정량펌프(peristaltic pump)를 사용하여 반응기 하루로 0.292 cm³/sec(HRT 24 hours)의 속도로 연속 주입되었다. 유입된 기질은 순환수에 의해 고르게 분산된 후 순환펌프에 의해 다시 재순환이 반복되었다.

분석 항목은 반응기의 처리 특성을 살펴보기 위해 유입 및 유출 폐놀 농도, 폐놀 분해로 생성된 가스량 및 조성(CH₄, CO₂, H₂), 유입·유출수의 COD를 측정하였고, 유동층 반응기의 특성을 고찰하기 위해 반응기

높이에 따른 미생물 농도를 측정하였다. 실험과정은 Standard Methods¹⁰⁾에 따랐으며, 가스의 조성은 GC(HP5890-II)를 사용하여 분석하였다. 또한 활성탄에 부착된 미생물은 SEM(AKASHI)으로 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 폐놀 농도 변화에 따른 폐놀 분해 속도

Fig. 2의 유입되는 폐놀의 농도변화에 따른 전체적인 유출수의 농도를 보면, 초기부터 미생물의 분해작용은 빠르게 진행되며, 폐놀 분해균의 적응기간이 길어짐에 따라 즉, 운전이 계속됨에 따라 폐놀 분해속도가 가속되어 유입 폐놀농도 증가에도 비교적 안정하여 전체적으로 약 97%의 제거율을 보였다. 특히 Jeong 등¹¹⁾의 슬러지-고정상 반응기에서는 2400 ppm에서 폐놀폐수의 처리 한계 농도를 보였지만, 본 유동층 반응기에서는 3600 ppm까지도 높은 제거율을 보여 유동층 반응기의 우수성을 알 수 있었다. 이는 유동층 반응기의 특징인 높은 재순환에 의해 유입되는 폐놀의 순간적인 희석효과에 의해 반응기내 미생물에 대한 폐놀부하가 낮음과 동시에 균일하게 이루어지기 때문인 것으로 판단되며, 3800 ppm이상의 고농도에서도 양호한 제거율이 기대된다.

정상상태에서 유입폐놀 농도가 증가함에 따라 유출

Table 2. Experimental variables.

Phenol concentration (mg/l)	Loading rate (kg-phenol/m ³ .day)
600	0.6
1200	1.2
2400	2.4

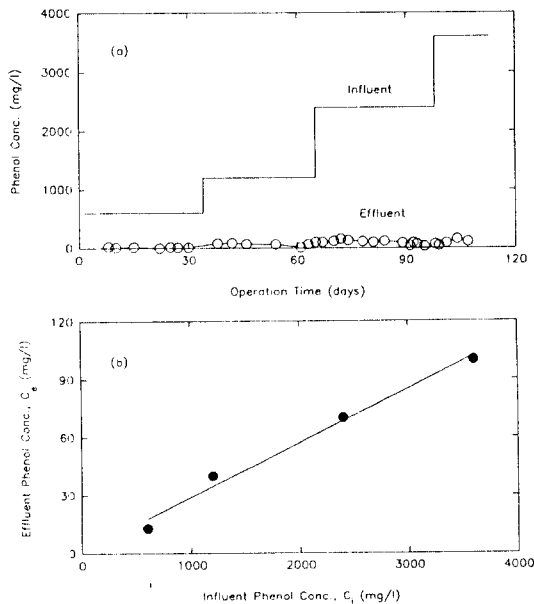


Fig. 2. Relationships between influent and effluent phenol concentration. (a) total (b) steady state

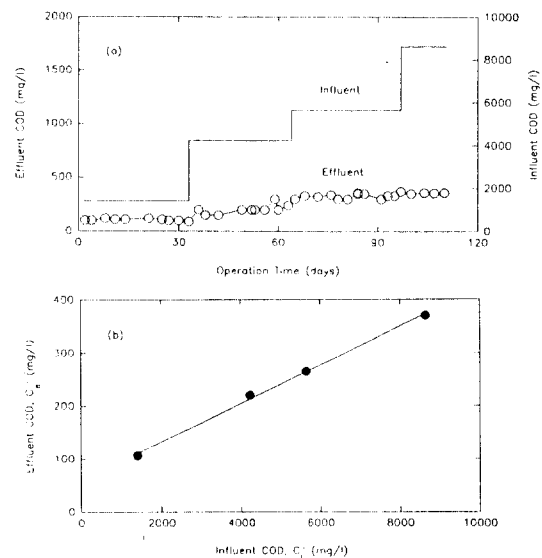


Fig. 3. Relationships between influent and effluent COD. (a) total (b) steady state

페놀의 농도도 함께 증가하는 모습을 볼 수 있었으며, 그 관계를 본 실험조건에서는 거의 1차적 관계가 이루어지고 있었다. 이에 linear approximation에 의하여 그 관계를 구하여 보면 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_c = 2.805 \times 10^{-2} \cdot C_i + 1.051 \quad (1)$$

여기서 C_c 는 유출 페놀 농도(mg/l)이며, C_i 는 유입 페놀 농도(mg/l)이다.

Fig. 3에서는 페놀농도를 기준으로 하지 않고 총 유기물량을 기준으로 하였을 때, 유입 COD 증가에 따른 유출수의 COD는 Fig. 2와 거의 같은 경향의 제거율을 보였다. 유입 페놀 농도가 3600 ppm까지 증가하면서 유출되는 페놀의 농도는 약 100 ppm까지 증가하였지만, COD로 환산할 경우 약 370 ppm까지 유출되었다. 이는 페놀 1 mg/l에 대하여 2 mg/l의 COD를 유발한다고 가정을 해도 3800 mg/l에서는 높은 것을 볼 수 있다. 즉, 유출되는 유출수 중에는 페놀 뿐만 아니라 그 외 페놀이 분해되어진 중간생성물이 존재한다는 것을 의미하며, 페놀의 중간생성물로는 muconic acid, oxalic acid, glyoxal, formic acid 등이 있다.

정상상태에서 유입되는 페놀의 농도 증가에 따른 유출수의 COD 증가 경향도 직선적으로 유출 농도가 증가함을 볼 수 있었으며, 회귀법에 의하여 구해 보면 식(2)와 같다.

$$C_c' = 3.632 \times 10^{-2} \cdot C_i' + 59.34 \quad (2)$$

여기서 C_c' 는 유출 COD 농도(mg/l)이며, C_i' 는 유입 COD 농도(mg/l)이다.

따라서 Fig. 2, 3을 기준으로 하여볼 때, 페놀을 함유한 폐수도 혐기성 처리가 가능하였으며, 그 처리효율이 슬러지-고정상 반응기보다 우수하였다. 그러나 본 실험의 농도범위에서의 유출페놀농도는 13~100 mg/l였으며, COD는 106~370 mg/l정도 되었기 때문에, 폐수배출허용기준을 만족하기 위해서는 2단 시스템의 도입이나 HRT 증가 등의 조치가 필요한 것으로 사료된다.

2. 페놀 농도 변화에 따른 biogas 생성 및 조성

Fig. 4는 유입 페놀농도를 600, 1200, 2400 및 3600 ppm까지 단계적으로 증가시키에 따라 전체 운전기간 동안 생성된 biogas량(a)과 그에 따른 이론적인 가

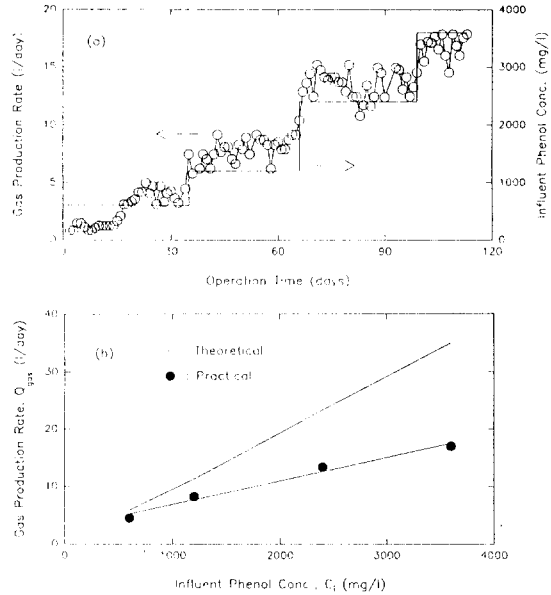


Fig. 4. (a) Change of gas production rate for influent phenol concentration. (b) Relationships between theoretical and practical gas production rate for influent phenol concentration.

스량과 실제 생성된 가스량을 비교(b)한 것이다.

600 ppm에서는 정상상태에 도달하는 소화일수가 glucose인 경우의 15일보다 1주일정도 초기운전 기간이 더 요구되었다. 그러나 정상상태에 돌입한 후 약 15일이면 농도 증가에 따른 페놀의 inhibition에 대한 미생물의 대사작용이 안정되는 것으로 나타났다. 1200 ppm 이상의 페놀 폐수가 유입시에는 600 ppm이 유입될 때와 같은 적응기간이 없이 거의 빠른 결과를 보임을 알 수 있다. 즉, 유동층 반응기에서는 초기 미생물이 페놀폐수에 적응시에만 순응기간을 보임을 알 수 있다. 그러나 Jeong 등¹¹⁾에 의한 슬러지-고정상 반응기에서는 유입 페놀 증가에 따라 계속적인 순응기간을 보임을 볼 수 있었다. 이는 반응기의 구조상 유동층 반응기는 재순환에 의한 유입수의 분산이 잘 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.

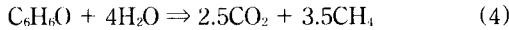
정상상태에서 유입 페놀 농도의 증가에 따라 가스 생성속도(l/day)는 각각 4.5, 8.2, 13.4 및 17.5로 직선적으로 증가하였으며, 식(3)과 같은 관계를 나타냈다:

$$Q_{\text{gas}} = 4.116 \times 10^{-3} \cdot C_i + 2.749 \quad (3)$$

여기서 Q_{gas} 는 가스생성속도(l/day)이며, C_i 는 유

입폐놀농도(mg/l)이다.

본 실험에 이용된 기질인 phenol은 Healy & Young⁽⁶⁾의 결과로부터 다음과 같은 양론식으로 나타낼 수 있다.



식 (4)를 기초로 본 실험조건에서의 유입되는 폐놀량에 대해 이론적으로 생성되는 가스 생성량과 실제 생성된 가스량(b)을 비교하여 보면, 저농도에서는 이론치와 매우 일치하여 이론치의 약 76.5%의 바이오가스가 생성되었지만, 유입 폐놀 농도가 증가함에 따라 점차 감소하기 시작하여 3600 mg/l일 때는 이론치의 약 51.5%만이 생성되었다. 즉, 폐놀 농도가 증가함에 따라 가스생성수율이 점차적으로 줄어들음을 볼 수 있다.

Healy & Young⁽⁶⁾은 폐놀을 혐기성 분해한 결과 식 (4)와 같은 양론식에 따라 발생하는 메탄량은 이론치에 대하여 약 79%정도임을 보고한 바 있다. 이는 본 실험조건에서의 저농도범위에서는 Healy & Young의 결과와 유사함을 알 수 있다. 이와 같이 폐놀 농도가 증가함에 따라 폐놀의 저해작용으로 인하여 미생물의 정상적인 활동이 위축되는 것으로 사료된다.

Fig. 5에서는 유입 폐놀 농도 증가에 따라 생성된 바이오가스의 조성을 나타내었다. 일별 biogas의 조성을 보면, 초기 600 mg/l의 폐놀이 유입될 경우 미생물의 폐놀에 대한 적응과정을 보여주고 있으며, 안정화되는데 약 30일정도가 소요됨을 알 수 있다. 특징은 메탄의 함량은 거의 일정하지만 CO₂는 증가의 방향으로, H₂는 감소의 방향으로 진행됨을 볼 수 있다. 안정화되었을 때 CH₄ 55~60%, CO₂ 34~43%, H₂ 3~5%의 조성을 보였다.

전체 운전기간 동안의 정상상태에서의 가스의 조성 변화를 보면 Fig. 5 (b)와 같이 유입 폐놀의 농도가 증가됨에 따라 CH₄은 59.2%에서 54.5%로 감소하며, CO₂는 33.5%에서 42.3%로 증가되었고, 수소의 농도는 3.6%에서 3.0%까지 점차적으로 감소하였다. 식 (4)에 의하여 볼 때 이론적인 메탄의 함량은 58.3%, 이산화탄소는 41.6%이지만, 실제 실험에서 나타난 메탄의 함량은 55~60%, 이산화탄소는 34~43%이었던 때문에 이론치와 거의 비슷함을 알 수 있었다.

3. 폐놀 분해에 따른 biogas 생성율

제거되는 폐놀량에 따른 biogas의 생성속도와 메탄생성속도는 유기 화합물의 혐기성 분해에 의한

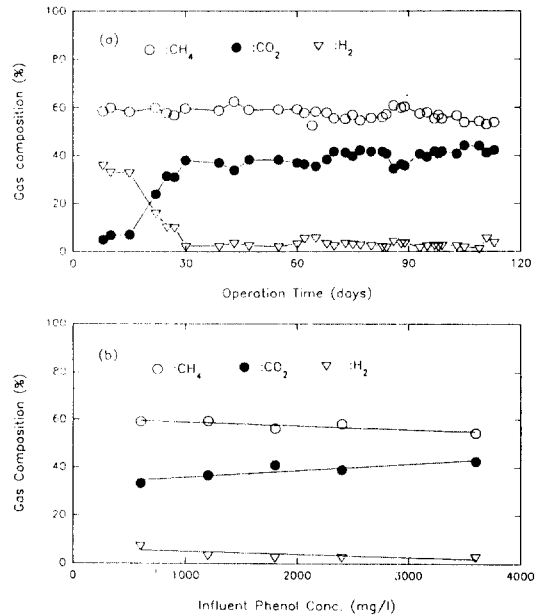


Fig. 5. Change of gas composition with influent phenol concentration. (a) total (b) steady state

생성 biogas의 에너지 회수 측면에서 중요한 의미를 갖는다. 본 실험에서 폐놀의 분해되어 생성된 biogas 중의 메탄의 함량은 앞서 언급했듯이 유입 폐놀의 농도가 증가됨에 따라 55~60%의 범위에서 서서히 감소하는 경향을 나타냈는데, 제거되는 폐놀 농도에 따른 가스량과 CH₄의 생성량의 형태를 Fig. 6 (a)에 나타내었으며, 제거된 폐놀 몰당 생성된 바이오가스 생성속도는 직선적인 관계를 얻을 수 있었다.

가스생성속도를 바이오가스와 메탄생성속도로 구분하여 1차 회귀법으로 구하여 보면 식 (5), (6)과 같다.

$$Q_{gas} = 56.45 \cdot C_r + 2.85 \quad (5)$$

$$Q_{CH_4} = 29.90 \cdot C_r + 1.89 \quad (6)$$

여기서 Q_{gas}과 Q_{CH₄}는 각각 바이오가스 생성속도와 메탄생성속도(l/day), C_r은 제거되는 폐놀량(mol/day)이다.

따라서 각 농도에서 Q_{gas}값은 각각 102.3, 96.2, 78.7, 64.9 l-gas/mol-phenol_{removed}이며, Q_{CH₄}값은 각각 59.5, 56.6, 45.0, 35.3 l-CH₄/mol-phenol-removed으로 1200~2400 ppm 범위의 농도에서 크

게 감소하는데, 이는 Jeong 등¹¹⁾의 실험에서 페놀의 최대 inhibition 범위였던 1800~2400 ppm에서 변곡점을 나타낸 것과 유사한 경향을 보였다.

한편, Fig. 6 (b)의 제거되는 COD에 대한 생성 가스량 Q_{gas} 은 각각 0.47, 0.44, 0.35, 0.29 l-gas/g-COD_{removed}이며, 메탄 생성량 Q_{CH_4} 은 각각 0.27, 0.26, 0.20, 0.16 l-CH₄/g-COD_{removed} 값으로 다음 식과 같다.

$$Q_{gas} = 25.32 \cdot C_r + 2.94 \quad (7)$$

$$Q_{CH_4} = 13.36 \cdot C_r + 1.94 \quad (8)$$

여기서 Q_{gas} 과 Q_{CH_4} 는 바이오가스 생성속도와 메탄 생성속도(l/day), C_r 은 제거되는 COD량(g/day)이다.

따라서 본 실험에서 각 농도에서 생성된 가스량은 이론적인 생성량의 각각 76.5, 72.4, 57.4, 50.0%이었으며, 또한 이론적인 메탄 생성량에 대한 실제 생성 메탄량은 각각 79.2, 75.4, 58.4, 47.1%로 유입 페놀 농도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다.

또한 페놀제거당 생성되어지는 바이오가스를 에너지로 환산해보면 페놀을 기준으로 할 경우 269.1 kcal/mol-phenol이며, COD를 기준으로 할 경우

120.24 kcal/g-COD이므로, 페놀과 같은 유해한 폐기물을 처리함에 있어 그 자원화가 가능하다는 것을 볼 수 있다.

4. 층별 미생물 농도

생물막이 형성된 유동상은 담체의 밀도에 따라, 즉 생물막이 형성되면 bioparticle의 밀도가 작아져 상승하게 되므로 반응기 높이에 따라 크게 세 부분으로 구분되는데, 반응기 하부로부터 정류부, 부유부, 청정부로 구성된다.

정류부는 본 반응기의 0~35 cm 높이 범위로서 담체의 밀도가 매우 높아서 유입된 폐수가 순환액과 혼합되어 고르게 분산되는 효과를 가지는 부분이다. 이 구역에서는 담체 사이의 접촉과 높은 유속으로 인한 전단력의 inhibition으로 생물막이 제대로 발달하지 못하기 때문에 유기물 제거효과에 대한 기여도는 낮다. 따라서 Fig. 7 (a)에서 보는 바와 같이 10 mg/g media로 현저히 낮은 미생물 농도를 나타냈다.

부유부는 반응기 35~60 cm 높이의 범위로서 담체의 밀도가 정류부의 1/10 정도로 생물막이 형성된 bioparticle 사이의 접촉이 거의 없는 부유상태로 존재한다. 반응기 내 95% 이상이 담체에 부착된 상태로 존재하는데 그 대부분이 이 구역에 속하며, 미생

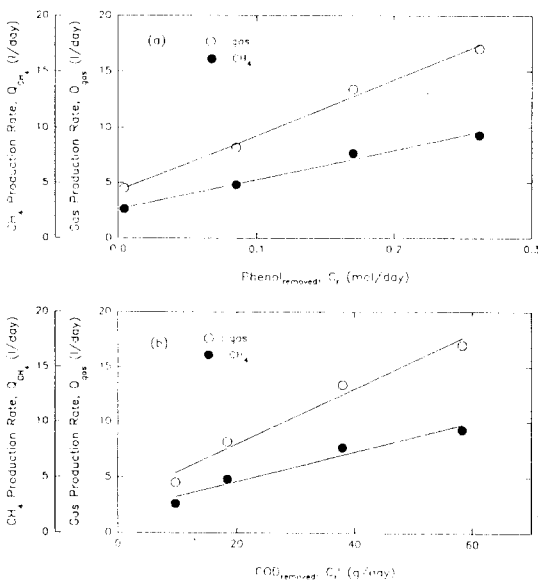


Fig. 6. Relationships between total gas and methane production rates with removed concentration. (a) phenol (b) COD

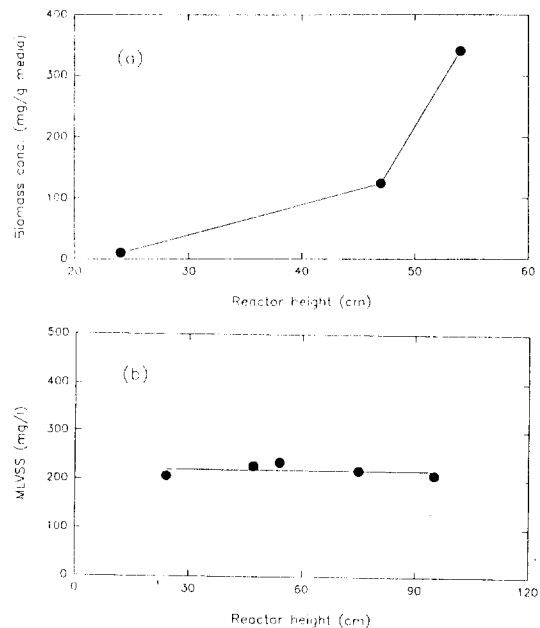


Fig. 7. Change of microorganisms with reactor height. (a) attached biomass (b) MLVSS

물 농도가 340 mg/g media로서 가장 많은 미생물 부착 상태를 보였다. 따라서 이 구역을 넓게 분포시켜 미생물의 농도를 높일 수 있으면 반응속도 및 유기물 제거효율을 향상시킬 수 있을 것이다.

청정부는 60~65 cm 범위에서 산만한 형태로 소량의 작은 입자가 자유침강과 상향 유속의 균형에 의해 존재하여 담체는 발생하는 가스가 부착되어 상승하는 것과 부착한 가스가 이탈하여 침강하는 것이었다.

MLVSS는 Fig. 7 (b)와 같이 207~236 mg/l의 범위에서 반응기 높이에 관계없이 비교적 고르게 부유 상태로 분포하였으며, 그 양적인 면에서 부유되어 있는 부유물질이 매우 적음을 알 수 있다. 또한 고정층 반응기나 UASBR에서 보이는 반응기 높이에 따른 부유물질의 분포도를 보이지 않고 있다. 이는 유동층 반응기에서는 대부분의 미생물이 매디어에 부착되어 있으며, 부유되어진 미생물조차도 순환수에 의해 그 농도분포곡선이 거의 일정함을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구는 생물학적 폐수처리인 혐기성 유동층 공정에서 수질 환경보전법상 특정 유해물질인 페놀만이 함유된 순수 페놀폐수에 대해서 혼합균주를 이용하여 처리특성을 연구한 실험으로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페놀폐수를 처리함에 있어 슬러지-고정상 반응기보다 처리효율이 우수하였으며, 유입페놀농도의 증가에 따라 약 97%의 페놀제거효율을 보였다.
2. 유입페놀농도의 증가에 따라 바이오가스 생성 속도도 함께 증가하였으며, 이론치의 약 51.5~76.5%까지 생성되었다.
3. 유입페놀농도의 증가에 따라 메탄은 55~60%, 이산화탄소는 34~43%였으며, 이론치와 거의 비슷하였다.
4. 제거되는 페놀 몰당 생성되는 바이오가스 및 메탄가스 생성속도는 1차적으로 증가하였으며, 그 증감율은 각각 56.45 l-gas/mol-phenol, 29.90 l-CH₄/mol-phenol이었다.
5. 페놀제거당 생성되어지는 에너지는 269.1 kcal/mol-phenol, 120.24 kcal/g-COD이었다.
6. 유동층 반응기의 대부분의 미생물은 부유부에

있으며, 340 mg/g media의 농도를 얻을 수 있었다.

결론적으로 페놀을 처리함에 있어 혐기성 처리는 가능하였으며, 처리효율도 매우 우수하여 3600 mg/l의 고농도 페놀을 유동층 반응기로 처리가 가능하였다. 또한 페놀은 처리후 바이오가스로 전환되어 에너지로의 이용이 가능하므로 페놀과 같은 유해한 폐기물을 처리함과 동시에 그 자원화가 가능하였다.

참고문헌

- 1) Hickman, G. T. and Novak, J. T.: Acclimation of activated sludge to pentachlorophenol, J.WPCF, 56(4), 1984.
- 2) Lee, S.Y., Park, B.K., and Lee, H.Y.: Comatabolism Process for Biodegradation of Phenolic Substances, HWAHAK KONGHAK, 28(2), 172-176, 1990.
- 3) Shoda, M.: Preferential Utilization of Phenol rather than Glucose by Trichosporon Cutaneum Possessing a Partially Constitutive Catechol 1, 2-oxygenase, App. Environ. Micro., 39, 6, 1980.
- 4) Anselmo, A.M.: Isolation and Selection of Phenol-Degrading Microorganisms from an Industrial Effluent. Biotech. Letters, 6(9), 1984.
- 5) Healy, J.B., J.R. and Young, L.Y.: Catechol and Phenol Degradation by a Methanogenic Population of Bateria, Appl. Environ. Microbiol., 35, 216-218, 1978.
- 6) Smith, M.R. and Mah, R.A.: Appl. Environ. Microbiol., 36, 870, 1980.
- 7) 李守求, 徐成操: 페놀含有廢水의 生物學的 處理(II), 서울産業大學 論文集, 第27, 127-133, 1987.
- 8) Yoo, H. S. and Lim, G. G.: Treatability Study of Phenol in Industrial Waste Using Activated Sludge Process-Shock Loading Effects-J.J. of KSEE, 15(5), 697-705, 1993.
- 9) Kim, W.S., Youm, K.H., Cho, J.H. and Cha, S.Y.: The Treatment of Phenol by Immobilized Candida tropicalis in Fluidized Bed Reactor, HWAHAK KONGHAK, 25, 4, 401-408, 1987.
- 10) Standard methods for the examination of water and wastewater, 7th, American Public Health Association, 1989.
- 11) 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, Kor. J. Env. Hlth. Soc., 21(4), 1-9, 1995.