

활성슬러지공정에서 페놀이 2,4-디클로로페놀과 2,4-디니트로페놀을 함유한 복합페놀폐수의 미생물분해계수에 미치는 영향

임 계 규[†]

호서대학교 공과대학 제3(화공환경소방안전)공학부
(1998년 8월 19일 접수, 1998년 11월 9일 채택)

The Effects of Phenol on Biokinetic Coefficient of Multiple Phenol Derivatives of 2,4-Dichlorophenol and 2,4-Dinitrophenol in Activated Sludge Process

Gye-Gyu Lim[†]

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Chung Nam 337-795, Korea
(Received August 19, 1998; accepted November 9, 1998)

요 약: 페놀성 산업폐수중 2,4-dichlorophenol과 2,4-dinitrophenol을 함유한 폐수에 대해서 phenol이 활성슬러지공법에서 이 두 물질의 미생물 분해와 활성슬러지공정에 대한 Eckenfelder 수정모델의 미생물분해계수 (biodegradation kinetic coefficient)에 미치는 영향을 연구실험하였다. 미생물 성장에 필요한 에너지원과 필수영양물질 (base mix, BM)을 함유한 폐수를 분해하고 있는 활성슬러지 시스템에 2,4-dichlorophenol과 2,4-dinitrophenol을 함유한 폐수를 유입시켰을 때 이 활성슬러지 시스템은 서서히 죽어갔고 미생물들이 다 씻겨 나갔다. 반면에 페놀에 먼저 순화되어 있는 활성슬러지 시스템에 2,4-dichlorophenol과 2,4-dinitrophenol을 함유한 폐수를 phenol과 함께 유입하였을 때는 분해가 잘 되었고, 분해효율은 BOD₅기준으로 91.9%에 달했다. 그리고 phenol, 2,4-dichlorophenol 및 2,4-dinitrophenol의 처리효율은 각각 99.8%, 43.3% 및 62.5%였다. 같은 반응조에 연이어서 유입한 에너지원과 필수 영양물질의 추가공급은 처리효율을 상당히 증가시켜 처리수 중의 phenol, 2,4-dichlorophenol 및 2,4-dinitrophenol 농도를 현저히 감소시켰다. 이러한 효과는 페놀에 의해 순화되어 있는 미생물이 BM의 추가공급으로 활성도가 증가되어 분해효율이 증가되었다고 본다. 페놀에 대한 미생물의 순화과정 없이 실험하였을 때는 정상상태를 유지할 수 없었기 때문에 그 결과로부터는 Eckenfelder 수정모델의 미생물분해계수의 값을 구할 수가 없었다. 순화과정을 거친 경우의 미생물분해계수는 12.44/day이었고, 추가적인 BM 47 mg/l(BOD₅)의 첨가에 의해서는 46.91 /day로 증가되었다. 이러한 값들은 공정설계시에 설계값으로 사용될 수 있고 다른 벤젠유도체의 미생물분해연구에 기초자료로도 활용 될 수 있을 것이다.

Abstract: A study was carried out to see the effects of phenol on the biological degradation of a wastewater containing 2,4-dichlorophenol and 2,4-dinitrophenol and the biodegradation kinetic coefficients of Eckenfelder's modified model for the activated sludge process. The system containing base mix (BM) which was formulated with essential energy sources and nutrients was run down and washed out when 2,4-dichlorophenol and 2,4-dinitrophenol was introduced into the base mix unit without acclimation to phenol. Whereas for the system acclimated to phenol, the treatment efficiency was 91.9% in terms of BOD₅ and treatability for each chemical of phenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4-dinitrophenol was 99.8%, 43.3% and 62.5% based on concentration, respectively. Additional BM was added into the combined unit containing phenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4-dinitrophenol so that the better treatment efficiency was achieved for each compound. The biokinetic coefficient of Eckenfelder's modified model without phenol acclimation was not estimated because the system did not reach the steady state. The coefficient for the phenol acclimation was 12.44 /day, however it was changed as 46.91 /day in addition of both of phenol acclimation and 47 mg/l of BM. The results presented above could be useful for the process design and further study in the field of biodegradation of benzene derivatives.

Key words: Biokinetic Coefficient, Phenol Acclimation, 2,4-Dichlorophenol, 2,4-Dinitrophenol, Eckenfelder's Modified Model, Biodegradation

1. 서 론

염소 (Cl)나 니트로기 (NO₂)가 함유된 페놀계 화합물은 산업활동에서 피할 수 없는 산업폐수중에 흔히 함유되어 있는 화합물이며 인체에 유해한 관심대상의 화합물이다. 이러한 물질들은 분해가 어렵고 생산량도 증가하여 자연계에 그대로 축적되는 문제점을 안고 있어 유해화합물질로 (priority pollutants)로 분류되어 있다.

방향족의 고리구조는 dihydroxylation과 ring분열 메카니즘[1,2]

에 의하여 분해된다고 알려져 있다. 방향족 고리상의 치환기는 이러한 전환반응이 일어나기 전에 완전히 혹은 부분적으로 제거된다 [3]. 치환기로는 할로젠기, 니트로기, 술폰기 등 자연계에서 흔치 않은 기가 보편적이며 이들 치환기가 난분해성의 원인[4]이 되기도 한다. 여러 가지 처리공법 가운데서 운영비나 처리효율에서 적합하다고 여겨지고 있는 활성슬러지 처리공정에 대해서는 꾸준히 연구가 진행되어 왔으나 둘 이상의 복합적 성분의 미생물분해공정에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 최근의 몇몇 연구자료[5-8]도 미생물학적인 연구에 불과하여 실제 현장에서 설계에 사용될 수 있는 자료로는 미흡한 실정이다. 실제 현장에서는 처리대상의 오염물질은 단일 물질이라기 보다는 둘 이상의 복합적인 경우가 더욱 많

[†] 주 저자 (e-mail: kklm@dogsuri.hoseo.ac.kr)

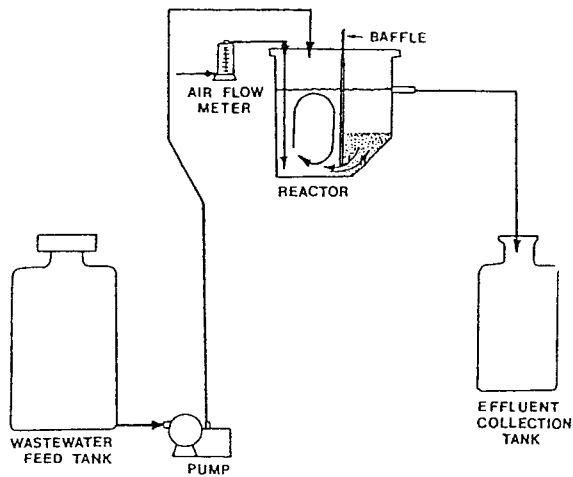


Figure 1. Schematic diagram of bench-scale activated sludge process.

다. 연구대상 물질을 phenol, 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP), 2,4-dinitrophenol(2,4-DNP)을 선정하여 연구실험하였다. 여기서 phenol은 2,4-DCP과 2,4-DNP의 복합혼합물의 분해도를 높여주기 위해 미생물의 순화과정을 통해 분해유도효소(inducible enzyme)합성을 유도하는 물질로 이용되었다. 현재까지 알려진 연구결과[1,2,6]로는 phenol은 활성슬러지 공법에 의해 거의 완전히 생물학적 분해가 가능하나 2,4-DCP이나 2,4-DNP은 처리효율이 좋지 않을 뿐더러 같이 혼합되어 있을 경우에는 더욱 더 나빠지는 것으로 알려져 있다.

2. 실험방법

실험장치는 Figure 1에서와 같이 다른 연구[9]에서 사용된 것과 유사한 장치를 사용하였다. 이 장치는 두 개의 실로 구성되어 있으며 두 실 사이에는 조정가능한 분리판이 설치되어 있는 내부순환식이다. 한 실은 폭기조로 사용되고 다른 한 실은 침전조의 역할을 하게된다. 폭기조의 가용부피는 3 liters이며, 침전조의 가용부피는 1.2 liters이나 두 실 다 조정 가능하다.

비교군의 합성폐수는 기본 에너지원, 탄소원 및 필수영양물질을 기준으로 하여 그 동안 연구실험에서 얻어진 결과를 토대로 조성한 기초영양물질인 합성폐수를 BM으로 사용하였고, 성분은 ethylene glycol, ethyl alcohol, acetic acid, glutamic acid, glucose (Sucrose) 및 salts로 혼합되어 있으며, salts는 (NH₄)₂SO₄, MgSO₄·7H₂O, K₂HPO₄, MnSO₄·H₂O, CaCl₂, and FeCl₃·H₂O로 구성되어 있다. 생물학적 산소요구량(BOD₅)과 화학적 산소요구량(COD)은 평균치로 각각 250과 400 mg/l이다. 사용된 페놀(C₆H₅OH)의 농도는 평균값으로 173 mg/l, 2,4-DCP은 75mg/l, 2,4-DNP은 96 mg/l이었다. 이러한 수치는 기존의 자료와의 비교분석과 각 물질의 용해도 및 QA/QC 측면에서 고려되어 설정되었다.

Phenol이 2,4-DCP과 2,4-DNP의 혼합폐수 분해성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 Phenol을 함유한 폐수를 먼저 주입하여 미생물의 분해유도효소의 유도과정을 거치게 한 후 2,4-DCP과 2,4-DNP의 혼합폐수를 반응조에 유입시킨 경우와 Phenol을 함유한 폐수를 먼저 주입하지 않고 바로 2,4-DCP과 2,4-DNP의 혼합폐수를 유입시킨 경우로 나누어서 실험을 수행하였다. 이 때 실험군(test group)으로 사용된 페놀을 함유한 합성폐수는 페놀을 함유치 않은 합성폐수의 반응조가 정상상태에 도달되어 운전될 때

Table 1. Gas Chromatography Operating Conditions

Analysis	Conditions	Remarks
Acid Extraction	EPA Procedure	
G/C Column	1% sp-1240-DA on 100/120 supelco port	Glass Column
Detector	FID	
Carrier Gas	Nitrogen gas at flow rate of 30 mL/min	G/C용
Temperature	Injector: 300 °C Detector: 350 °C Oven : 2 min at 70 °C, then 8 °C/min to 200 °C, and hold it for 7 min.	programmed

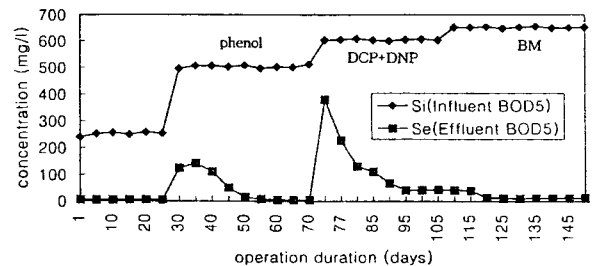


Figure 2. BOD₅ variation curves due to adding in sequence of phenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4-dinitrophenol, and base mix with SRT of 8 days.

투입되었고, 합성폐수 유입유량(Q)은 9 liters/day로 일정하게 유지하였으며 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)은 8시간이 되도록 하였다. 활성슬러지 반응조는 슬러지 체류시간(sludge retention time, SRT) 8일을 기준으로 상온에서 운전하였다. SRT는 생성된 슬러지 배출량(F_w)을 조정함으로 유지하였고, 배출식은 F_w = V/SRT를 적용하였다. pH의 평균값은 6.8과 7.8사이의 값을 유지하였다. QA/QC의 측면에서 G/C분석은 페놀의 측정농도 범위내에서 선형으로 간주되었고, 추출과정은 스파이크용액의 회수율로 보정한 측정농도치의 3점 평균치를 사용하였으며 G/C 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Phenol의 분해성

Phenol, 2,4-DCP 및 2,4-DNP로 혼합된 합성폐수의 분해성 분석과 공정설계계수(process design coefficient) 측정을 위하여 phenol의 미생물분해를 먼저 수행하여 미생물의 순화과정을 통해 폐물분해에 필요한 유도효소(inducible enzyme)합성을 유도하였다. 페놀의 미생물에 대한 연구는 그동안 많이 시도되었으며 본 실험에서도 처리효율에 대해서는 좋은 결과를 얻었다. Figure 2에서와 같이 페놀을 함유한 합성폐수의 처리효율은 정상상태에서 SRT값이 8일 일 때 99.2 BOD₅%였고, 페놀에 대한 처리효율은 99.96%까지 얻어졌다. 이때 유입폐수중의 평균 BOD₅값과 페놀농도는 각각 504 mg/L와 173 mg/L였으며 처리수중의 페놀의 평균농도는 약0.07 mg/L로 측정되었다.

3.2. Phenol, 2,4-DCP 및 2,4-DNP 혼합폐수의 분해성

2,4-DCP과 2,4-DNP의 혼합폐수를 phenol에 대한 미생물의 분해 유도효소 순화과정없이 유입시켰을 때 혼합폐수는 분해됨이 없이

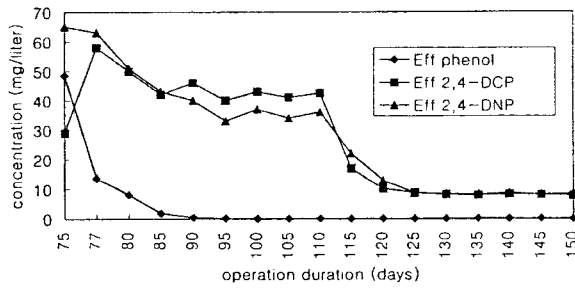


Figure 3. Biodegradation curves of phenol(173 mg/L), 2,4-DCP (75mg/L), and 2,4-DNP(96 mg/L) with SRT of 8 days.

실험실규모의 반응조는 처리능력을 상실하여 버렸다. 이러한 충격 부하에 의한 처리능력 상실로 유효한 실험결과치를 수치적으로 전혀 얻을 수 없었다. 그러나 먼저 페놀폐수를 유입시켜 유도효소 순화과정을 거친 후에는 Figure 2와 Figure 3에서와 같이 분해기능이 유지되어 2,4-DCP과 2,4-DNP의 분해효율은 각각 43.3%와 62.5%정도로 측정되었고 phenol의 처리효율은 91.9%로 phenol만을 처리할 때 보다 처리효율이 다소 감소하였다. 이러한 결과는 계속된 실험에서 확인된 것 같이 미생물군이 2,4-DCP과 2,4-DNP의 유입으로 인하여 공급된 에너지원과 필요한 영양물질의 부족으로 인하여 활성이 감소된 결과로 추측된다. 이때의 2,4-DCP과 2,4-DNP의 유입농도는 각각 75 mg/L와 96 mg/L였으며 총유입 BOD₅의 농도는 평균 604 mg/L로 측정되었다. Acclimation에 사용된 페놀의 유입농도는 페놀처리 분석에서와 같이 173 mg/L을 사용하였다. 같은 반응조에 연이어서 BM의 농도를 약 47 mg/L (BOD₅)만큼 증가시켜 처리효율을 조사한 결과는 Figure 2와 Figure 3에서와 같이 처리효율은 98.3BOD₅%으로 증가되었고, 2,4-DCP과 2,4-DNP의 처리효율은 각각 89.1%와 91.2%로 측정되었다. 즉, 에너지원과 필요영양물질의 추가공급으로 인하여 2,4-DCP과 2,4-DNP의 처리효율은 급격히 증가되었음을 보여주는 결과라고 판단된다.

3.3. Phenol, 2,4-DCP 및 2,4-DNP 혼합폐수의 공정설계 계수

미생물분해에 대한 많은 모델이 제시되어 있지만 본 연구에서는 다음과 같은 Eckenfelder의 수정모델[10]을 사용하여 생물학적 산소요구량 (BOD₅)을 기준으로 물질 수지식을 세워 정상상태에서 값을 산정했다.

$$-dS/dt = k_e'XS_0/S_i$$

위 식에서 S는 기질 (substrate)농도를 경우에 따라서는 COD로 나타내기도 하나 본 연구에서는 BOD₅로 표현하였으며 -dS/dt는 반응조내에서 S의 변화 속도를 뜻한다. X는 반응조 내에서 슬러지 농도 (MLSS, mg/l)를 나타내며 S₀와 S_e는 기질의 유입 및 유출농도를 나타낸다. 따라서 k_e'는 미생물분해계수 (biokinetic coefficient)로 단위는 time⁻¹를 갖는다.

실험은 SRT를 8일, 6일, 4일로 변화시켜 수행하였다. 측정된 BOD₅값은 용해된 생물학적 산소용량 (soluble BOD₅)으로 측정되었기 때문에 총 BOD₅값 보다는 상당히 낮은 값으로 판단된다.

Phenol, 2,4-DCP 및 2,4-DNP혼합폐수에 대한 미생물 분해계수 값 (biokinetic coefficient)은 12.44/day로 측정되었으나 BM 47 mg/L (BOD₅)을 추가로 첨가한 처리결과에 대한 계수값은 46.91/day로 산정되어 Table 2에 요약된 것과 같이 phenol의 단일성분계 값보다 낮으나 BM이 추가로 첨가되지 않은 phenol, 2,4-DCP 및 2,4-DNP혼합폐수에 대한 계수값 보다 높게 나타났다. 이는

Table 2. Biokinetic Coefficient of Phenol Derivatives Using Eckenfelder's Modified Model for Activated Sludge Process

Chemicals	Coefficient Values ke'(day ⁻¹)	Remarks
Phenol	98.77	base mix included as nutrients
2,4-Dichlorophenol	5.66	Reference[11]
2,4-Dinitrophenol	5.39	Reference[11]
Phenol + 2,4-Dichlorophenol + 2,4-Dinitrophenol	12.44	extra base mix not added
Phenol + 2,4-Dichlorophenol + 2,4-Dinitrophenol + extra BM	46.91	extra base mix added

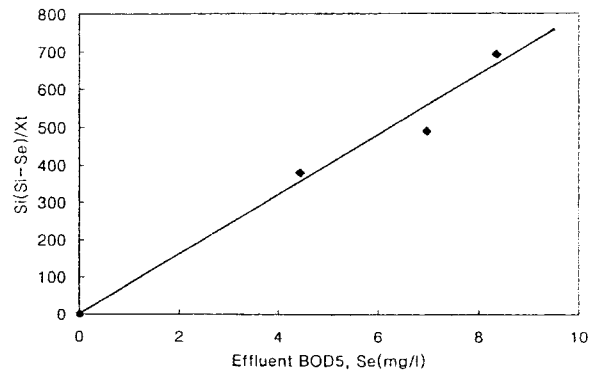


Figure 4. Determination of biokinetic coefficient for phenol.

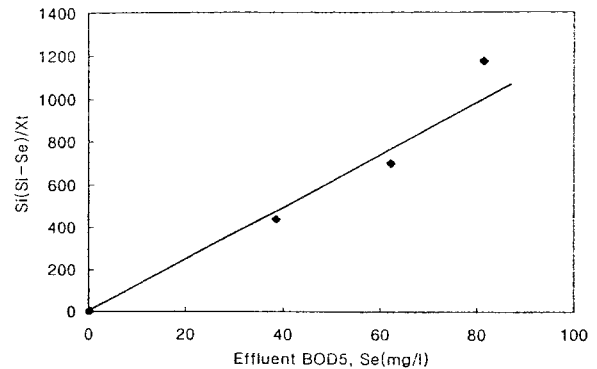


Figure 5. Determination of biokinetic coefficient for phenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4-dinitrophenol without extra base mix addition.

2,4-DCP과 2,4-DNP의 분해시 많은 에너지를 필요로 함으로 나타나는 현상으로 볼 수 있고 BM의 첨가량에 영향을 받는 것으로 입증된다. 실질적인 공정설계 시에는 이 모든 설계요인들을 고려하여야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서 페놀유도체를 함유한 산업폐수를 처리하기 위하여 미생물의 분해가 용이한 phenol을 이용하여 여러 종류의 미생물이 혼합되어 있는 활성슬러지균 (heterogeneous activated sludge

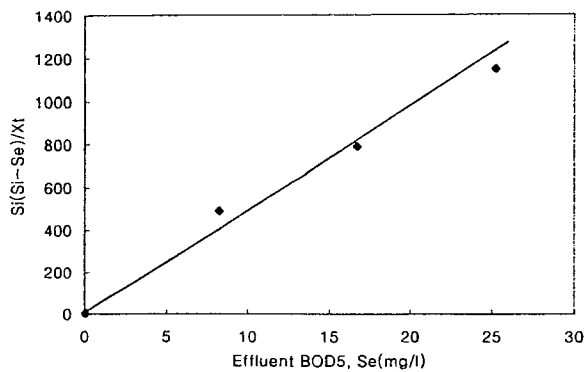


Figure 6. Determination of biokinetic coefficient for phenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4-dinitrophenol with extra base mix addition.

Table 3. Summary of Average Values of Operating Parameters for Activated Sludge Process under Steady State Condition

Phenolic Derivatives	Si (mg/L)	Se (mg/L)	X (mg/L)	SRT (day)	Temp (°C)	pH
	498	4.43	2005	8	19~21	6.8~7.8
Phenol + BM	504	6.96	1555	6	19~21	6.8~7.8
	510	8.34	1099	4	19~21	6.8~7.8
	621	38.5	2287	8	19~21	6.8~7.8
Phenol + 2,4-Dichloro-phenol + 2,4-Dinitrophenol + BM	620	62.1	1402	6	19~21	6.8~7.8
	618	81.4	806	4	19~21	6.8~7.8
Phenol + 2,4-Dichloro-phenol + 2,4-Dinitrophenol + BM + extra BM	654	8.2	2585	8	19~21	6.8~7.8
	651	16.7	1568	6	19~21	6.8~7.8
	652	25.2	1066	4	19~21	6.8~7.8

microorganism)에 phenol을 노출시켜 분해할 수 있는 미생물을 분해유도효소 합성순화과정을 통해 폐놀과 유사한 화학구조를 갖고 있는 2,4-dichlorophenol과 2,4-dinitrophenol의 혼합폐수에 적용하여 분해효과와 공정설계계수 (미생물분해계수, biokinetic coefficient)를 Table 2와 같이 산정하였고, 실제 현장에 적용할 수 있는 주요 운전 파라메타에 대한 결과값도 Table 3에 요약하였다. 본 연구에서 아직도 미확인된 분해메카니즘과 중간 생성물, NO₂기나 Cl이 활성도에 미치는 영향 및 다른 미생물의 활성도에 미치는 영향 등은 차후 규명되어야 할 것으로 본다. 본 연구에서는 우선 미생물이 이러한 복합폐놀혼합물을 분해할 수 있는지의 여부가 규명되었고, 공학적인 측면에서 반응조의 설계에 사용되는 생분해계수 (biodegradation kinetic coefficient)를 단일성분에 대한 연구결과 [11]에 이어 복합성분에 대해서 Eckenfelder의 수정모델을 이용하여 제시하였다.

이 실험에서 phenol 173 mg/L를 함유한 폐수의 분해효율은 99.2BOD₅%에 달했고, phenol 자체에 대한 처리효율은 99.96%까지 얻을 수 있었다. 연이어서 유입된 2,4-DCP와 2,4-DNP의 혼합폐수에 대한 분해는 지속되었으나 초기에 폐놀에 대한 유도효소 생성 순화과정없이 바로 혼합폐수를 유입하였을 때에는 분해가 지속되지 않고 반응조는 처리능력을 상실하였고 더 이상 실험이 진행되지 못했다. 이러한 현상은 폐놀유도체 (phenol derivatives)의 분해를 위해 폐놀에 의한 미생물의 유도효소 합성과정이 필요함을 나타낸다. 그러나 폐놀에 의한 유도효소 합성과정을 통하였을 때

2,4-DCP와 2,4-DNP의 분해효율은 각각 43.3%와 62.5%로 나타나 처리효율은 만족할 만하지 못하였다. 이러한 현상은 8시간의 HRT 값이 다소 낮기 때문으로 판단할 수 있고, 반면에 미생물의 활성도에도 문제가 있다고 판단되어 활성도 분석을 통해서 활성도를 증진시키는 방향으로 실험을 진행시켰다. 즉 최적상태에서 분해효율을 측정하는 것이 바람직하다고 판단되었다. 미생물 분해에 필요한 에너지원과 필요 영양물질을 약 47 mg/L(BOD₅) 만큼 증가시켰을 때의 2,4-DCP와 2,4-DNP의 처리효율은 89.1%와 91.2%로 증가된 것은 활성도의 증가에 기인된 것으로 볼 수 있다. 즉 활성도가 높아져 분해시간이 짧아졌다는 결론을 얻을 수 있다. 여기서 SRT를 조정변수로는 고려하지 않았으나 고려 할 수도 있다고 본다.

Table 3에서 요약된 것과 같이 SRT값을 8일, 6일, 4일로 설정하여 실험한 결과로부터 2,4-DCP와 2,4-DNP를 함유한 혼합폐수의 생분해계수의 값은 폐놀의 순화과정을 거치고 추가적인 BM공급없이 12.44 /day를 얻었으나, 추가적인 base mix 47 mg/L(BOD₅)의 첨가에 의해 측정된 값은 46.91 /day으로 상당히 증가되었음을 알 수 있고, 실제 반응조 설계시 슬러지 보유시간을 8일로 할 경우에는 적용가능한 수치라고 판단된다.

차후적인 연구는 보다 많은 대상의 화학물질을 연구대상으로 삼아 설계상수 (design constants)나 생분해계수 (biodegradation kinetic coefficients)가 얻어져야 한다고 판단하며 지속적인 연구가 진행되어야 할 것으로 본다.

사 사

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사를 드린다.

Nomenclature

- F_w : sludge wastage rate, liter/day
 HRT : hydraulic retention time, hr
 MLSS : mixed liquor suspended solid, measured as mg/L
 Q : flow rate of the feed, liter/day
 S_i : substrate concentration in the feed, measured as BOD₅, mg/L
 S_e : substrate concentration in the effluent, measured as BOD₅, mg/L
 SRT : sludge retention time, day
 V : volume of liquor in aerator
 X : biological solids concentration in the reactor, as MLSS, mg/L
 X_e : suspended solids concentration in the effluent, as MLSS, mg/L

참 고 문 헌

- O. H. Tuovinen and K. H. Oh, *FEMS Microbiol. Lett.*, **79**, 141(1991).
- D. W. Tempest and O. M. Neijssel, In *Advances in Microbial Physiology*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 105 (1978).
- Don F. Kincannon and Enos L. Stover, *Proc. 36th Purdue Industrial Waste Conference*, West Lafayette, Indiana (1981).
- O. H. Tuovinen and I. J. Fry, *Bioleaching and Mineral*

- Biotechnology*, 4, 344(1993).
5. J. S. Bonner, B. Bae, and R. L. Autenrieth, *Water Environment Research*, 3/4, 215(1995).
 6. 임계규, 유호식, *대한환경공학회지*, 15, 697(1993).
 7. R. L. Segar, S. L. DeWys, and Jr. G. E. Speitel, *Water Environment Research*, 67, 764(1995)
 8. Y. Wu, J. K. Bewtra, N. Biswas, and K. E. Taylor, *Proc. 48th Purdue Industrial Waste Conference*, 421(1993).
 9. D. F. Kincannon, and E. L. Stover, US EPA, EPACR 806843-01-02, 145(1984).
 10. G. G. Lim, Ph.D. Thesis, Oklahoma State University, Stillwater, (1989).
 11. 임계규, *대한환경공학회지*, 20, 277(1998).