

유동층 반응기에서 고정화된 *Candida tropicalis* 미생물에 의한 페놀 처리

김우식 · 염경호 · 조재현* · 차수영

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 3월 5일 접수, 1987년 5월 29일 채택)

The Treatment of Phenol by Immobilized *Candida tropicalis* in Fluidized Bed Reactor

Woo-Sik Kim, Kyung-Ho Youm, Jae-Hyun Cho* and Soo-Young Cha

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University, Seoul 120, Korea
(Received 5 March 1987; accepted 29 May 1987)

요 약

호기성 미생물인 *C. tropicalis*를 alginate gel에 고정화시켜 2상계 및 3상계 유동층 생물반응기에서 페놀 용액과 각각 접촉시켜 페놀처리 정도를 실험하고, 이를 유도된 모델식과 비교하였다.

이 결과 도입 페놀 농도 100 mg/l, 도입 유속 0.25 cm/s, 재순환율 3인 경우 70% 이상의 페놀처리 효과를 얻을 수 있었으며, 페놀처리 효율은 다음의 모델식으로 표현할 수 있었다.

$$\sqrt{(1+R/F)(C_0+RC_f/F)} - \sqrt{(1+R/F)^2 C_f} = 1K\tau$$

$$1K = \frac{3\sqrt{2KD}}{2\alpha R} = 1.392C_0^{-0.381}; \text{ 2-phase system} \\ = 3.537C_0^{-0.711}G^{0.309}; \text{ 3-phase system}$$

Abstract—The removal efficiency of phenol was experimented by the *C. tropicalis* immobilized on calcium alginate gel in the 2-phase and 3-phase fluidized bed reactor respectively.

The removal efficiency of phenol above 70% was obtained at the feed concentration of 100 mg/l, feed velocity of 0.25 cm/s and recycle ratio of 3. The phenol degradation was satisfied as the follows equation;

$$\sqrt{(1+R/F)(C_0+RC_f/F)} - \sqrt{(1+R/F)^2 C_f} = 1K\tau$$

$$1K = \frac{3\sqrt{2KD}}{2\alpha R} = 1.392C_0^{-0.381}; \text{ 2-phase system} \\ = 3.537C_0^{-0.711}G^{0.309}; \text{ 3-phase system}$$

* (주) 쌍용 기술연구부

1. 서 론

폐놀폐수는 석유정제와 코우크스공장 등에서 다량 방출되며, 최근 석탄의 가스화 및 액화공정이 실용화되면서 이로부터 방출되는 폐놀폐수가 환경오염을 야기시키고[1, 2] 있다.

기존의 폐놀폐수처리법으로는 화학적 산화법, 흡착법, 용매추출법, 전기화학법 등이 연구되고 있으나[1, 3], 이러한 처리법들은 조업비가 많이 들고 저농도의 폐놀폐수처리에만 이용이 가능한 실정이다. 기존의 처리법보다 효율적인 폐놀폐수처리법으로서 활성오니에 의한 생물학적 처리법이 고안되어 실용화되었으나[2, 4, 5], 폐놀은 대부분의 미생물에 성장저해를 일으키므로 폐놀을 분해할 수 있는 특정 미생물에 의한 생물학적 처리법에 대한 연구는 미흡한 실정이다[2].

이에 본 연구에서는 미생물에 의한 폐놀폐수의 처리법으로서 폐놀폐수처리에 이용된 바 없는 호기성 미생물인 *Candida tropicalis*(IFO 0589)를 폐놀을 기질로 하여 회분반응기에 성장시켜 폐놀의 분해특성을 검토하였으며, *C. tropicalis*를 alginate gel에 고정화시켜 이를 유동층 생물반응기(2상과 3상 유동층 반응기)에서 폐놀폐수와 접촉시켜 *C. tropicalis*에 의한 폐놀처리의 가능성을 실험하고, 폐놀처리에 미치는 제 인자의 영향을 검토하였다.

2. 이 론

2-1. 고정화 미생물 겔내의 물질수지

기질인 폐놀이 고정화 겔을 부분침투[6, 8]하며, 미생물에 의한 폐놀제거 속도를 0차 반응[7]이라하여 Fig. 1의 고정화 겔내에서 r 방향으로의 폐놀에 대한 정상상태의 물질수지를 취하면

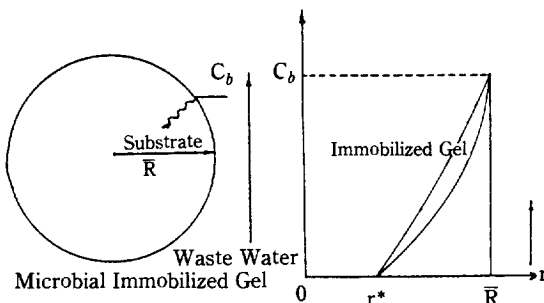


Fig. 1. Substrate penetration in microbial immobilized gel.

$$D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = K \quad (1)$$

단, 경계조건은 $r = \bar{R}$ 면 $C = C_b$.

$$r = r^* \text{ 면 } C = 0 \text{ 또는 } \frac{dC}{dr} = 0$$

고정화 미생물 겔에 대한 Thiele modulus(ϕ)와 유효계수(η)는 다음의 식으로 정의[9]된다.

$$\phi = \bar{R} \sqrt{\frac{K}{C_b D}} \quad (2)$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{r^*}{\bar{R}} \right)^2 \geq 0 \quad (3)$$

$$\text{식 (1)을 무차원 변수 } \lambda = \frac{r}{\bar{R}}, \psi = \frac{C}{C_b}, y = \lambda \phi \text{ 로}$$

정리하여, 식 (2)를 대입하면

$$\frac{d^2 y}{d\lambda^2} - \phi^2 \lambda = 0 \quad (4)$$

단, 경계조건은 $\lambda = 1.0$ 면 $y = 1.0$

$$\lambda = \lambda^* \text{ 면 } y = 0 \text{ 또는 } d\psi/d\lambda = 0$$

식 (4)를 경계조건하에서 적분하면

$$\eta \phi = 3\sqrt{2} \quad (5)$$

식 (3)의 조건으로 부터 η 와 ϕ 의 관계를 구하면

$$\phi \geq 3\sqrt{2} \text{ 면 } \eta = \frac{3\sqrt{2}}{\phi} \quad (6)$$

$$\phi < 3\sqrt{2} \text{ 면 } \eta = 1.0 \quad (7)$$

본 계는 겔내로 기질인 폐놀이 부분침투하는 경우이므로 식 (6)을 사용하여야 한다. 따라서 고정화 미생물에 의한 실제 폐놀제거 반응속도는 다음과 같이 된다.

$$R_a = \eta K = \frac{3\sqrt{2} K D C_b}{\bar{R}} \quad (8)$$

2-2. 유동층 생물반응기 모델

재순환 흐름이 있는 유동층 생물반응기에서의 폐놀제거 모델식을 유도하기 위해 다음과 같은 가정을 하였다 [13].

(1) 재순환이 없는 경우($R=0$ 또는 $R/F=0$)반응기는 완전 플러그 흐름 반응기이다.

(2) 전체 반응기 길이에 대해 고정화 겔, 기질용액 및 기체의 부피 분율은 일정하다.

Fig. 2의 재순환 흐름이 있는 2상 및 3상 유동층 반응기에서 재순환 흐름이 없는 경우 가정(1)로부터 반응기 체류시간 τ 는

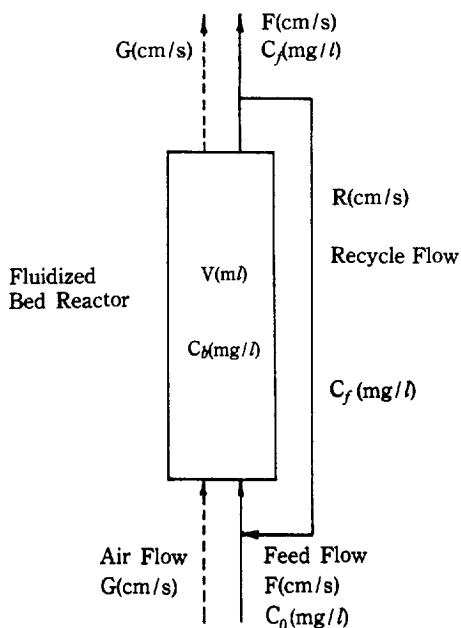


Fig. 2. Model of the fluidized bed recycle reactor.

$$\tau = \frac{V}{q} = -\alpha \int_{C_0}^{C_b} \frac{dC_b}{R_a} \quad (9)$$

단, 고-액 2상 유동층 일 때 $\alpha = 1 - \epsilon_s$
 3상 유동층 일 때 $\alpha = 1 - \epsilon_g - \epsilon_s$

재순환 흐름이 있는 경우는 플러그 흐름에서 완전혼합 반응기로 접근되며[10] 이 경우 반응기 체류시간 τ 는

$$\tau = \frac{V}{q} = - (1 + R/F) \alpha \int_{\frac{C_0 + RC_f/F}{1 + R/F}}^{C_f} \frac{dC_b}{R_a} \quad (10)$$

식(10)에 식(8)을 대입하여 적분하면

$$\begin{aligned} & \sqrt{(1 + R/F) (C_0 + RC_f/F)} - \sqrt{(1 + R/F)^2 C_f} \\ &= \frac{3\sqrt{2KD}}{2\alpha R} \tau = IK \tau \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 IK를 고정화 미생물 유동층 반응기의 조작인자(operating parameter)라 정의하면[7]

$$IK = \frac{3\sqrt{2KD}}{2\alpha R} \quad (12)$$

즉, 조작인자 IK는 폐놀 도입 농도 C_0 가 증가하면 겔내로의 폐놀의 확산계수 D 가 감소[11]되므로 작아지며, 3상 반응기의 경우 도입 공기 유속 G 가 증가하면 기체의 부피분율 ϵ_g 가 증가되어 IK는 커지게 된다. 따라서 IK는 C_0 와 G 의 함수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$IK = \frac{3\sqrt{2KD}}{2\alpha R} = f(C_0); 2\text{-phase system}$$

$$= f(C_0, G); 3\text{-phase system} \quad (13)$$

3. 실험

3-1. 회분실험

*C.tropicalis*의 최적 성장조건[12]인 온도 30°C, pH 7.0의 상태로서 Fig. 3의 회분반응기에서 폐놀 용액의 초기농도를 변화시키면서 시간에 따른 폐놀 농도의 변화, 전유기 탄소(T.O.C)변화 및 균체량의 변화를 측정하여 이로부터 *C.tropicalis*의 폐놀 분해 특성 및 성장 특성을 검토하였다. 이때 폐놀 농도는 4-amino antipyrine 법(ASTM D1783-80)[14]으로 T.O.C는 T.O.C 분석기(O.I.Co., Model 525, 미국)[15]로, 균체량의 변화는 U. V (Shimadzu, Model 120-01, 일본)로 660 nm에서의 흡광도[16]로서 측정하였다.

3-2. 고정화 겔 제조

배지에 이식하여 48시간 진탕 배양한 *C.tropicalis*를 8,000 rpm에서 원심분리시킨 후 농축된 침전액 600 ml와 2%(w/v) sodium alginate 용액 600 ml를 혼합시킨 후 주사기를 사용하여 0.1 M CaCl₂ 용액에 적하시켜 평균 입경 2.5 mm의 고정화 겔을 제조하였다[17].

3-3. 고정화 미생물 유동층 반응기 실험

유동층 반응기에서 고정화된 *C.tropicalis*에 의한 폐놀처리 실험에 사용된 장치를 Fig. 4에 나타내었다. 반응기는 아크릴 원통을 사용하여 내경 5.08 cm, 높이 120 cm되게 제작하였다. 도입 유체의 고른 분산을 위해 반응기 하부에 테프론 분산판을 설치하였으며, 온도 조절을 위해 반응기 외부에 water 자켓을 설치하였다.

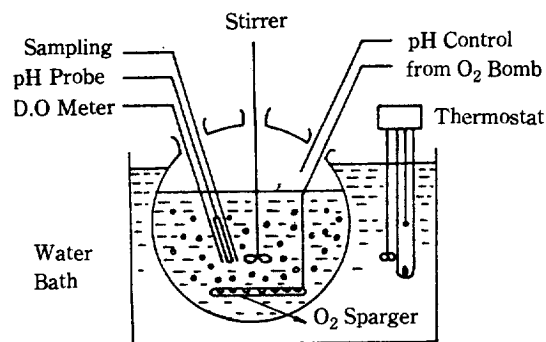


Fig. 3. Batch reactor.

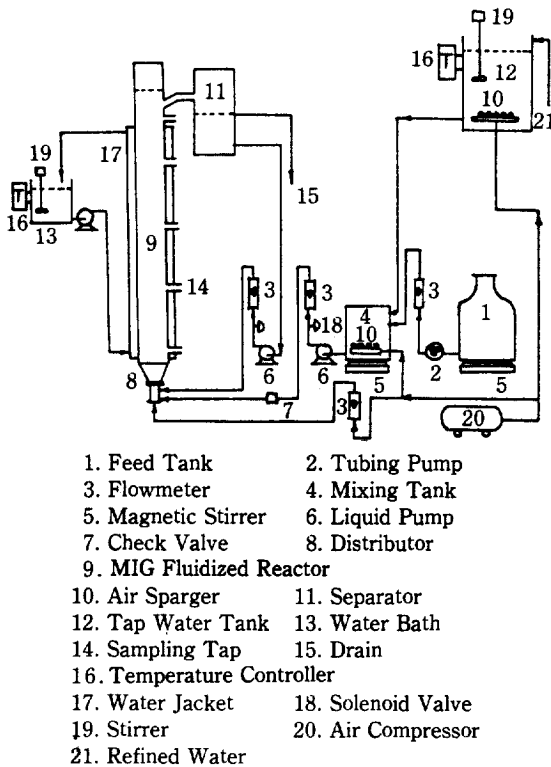


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1과 같은 농축 합성페놀 폐수를 tubing pump로 혼합조에 보낸 후 정수된 물로서 원하는 농도로 희석하여 반응기 하부로 도입하였으며, 반응기에 28 cm 간격으로 5개의 시료 채취구를 설치하여 페놀 농도를 측정하였다. 또한 수조, 항온조 및 혼합조에 air sparger를 설치하여 반응기에 도입되는 합성페놀 폐수가 항상 포화상태의 용존산소(30°C에서 7.6 mg O₂/l)를 유지하여 공급되는 2상계와 반응기 하부에 air sparger를 설치하여 직접 공기를 공급시키는 3상계의

Table 1. Concentrated feed solution.

Item	Quantity(mg/l)
C ₆ H ₅ OH	9,000
NaNO ₃	225
KH ₂ PO ₄	72
MgSO ₄ ·7H ₂ O	18
CaCl ₂	18
FeCl ₃ ·7H ₂ O	5
MnSO ₄ ·7H ₂ O	1
0.5N-KOH	(4 ml/l)

Table 2. Operating conditions of MIG* fluidized bed reactor.

Reactor Diameter	5.08 cm
Reactor Height	120 cm
Total Volume of Immobilized Gel	1,200 ml
Diameter of Immobilized Gel	0.25 cm
Superficial Feed Velocity	0.25-0.70 cm/s
Feed Concentration of Phenol	100-500 mg/l
Superficial Air Velocity	8.2-45.2 cm/s
Recycle Ratio (R/F)	0-3
Reaction Temperature	30 ± 0.5 °C
pH in Feed Solution	7.0
Dissolved Oxygen in Feed Solution	7.6 mg O ₂ /l

* MIG (Microbial Immobilized Gel)

두 경우로서 실험을 행하였다.

반응기내의 온도는 30°C, pH는 7.0을 유지시켰으며 도입 페놀 농도는 100-500 mg/l의 범위에서 실험하였으며, 기타의 반응조건은 Table 2와 같다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 회분실험

페놀 초기농도 100, 300, 500, 700 mg/l에 대하여 반응시간에 따른 페놀 농도 변화, 균체량 변화, 중간생성물 농도 변화를 측정하여 이중 초기농도 300 및 700 mg/l의 경우를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과 초기 페놀 농도가 500 mg/l 이하인 경우 페놀이 거의 소모되었을때 부터 균체량의 감소가 일어나나, 500 mg/l 이상의 농도에서는 페놀이 모두 제거되기 전에

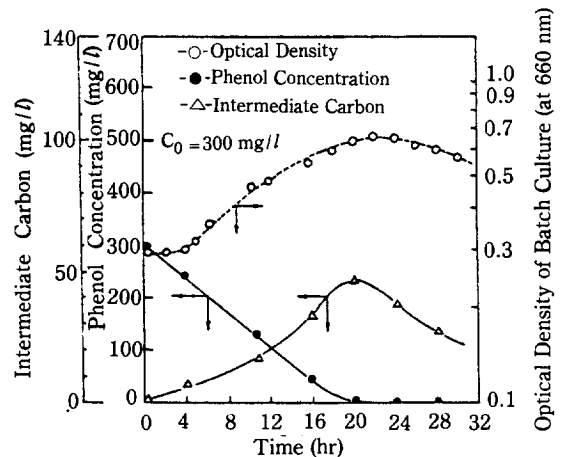


Fig. 5. Degradation of phenol in *Candida tropicalis* batch culture.

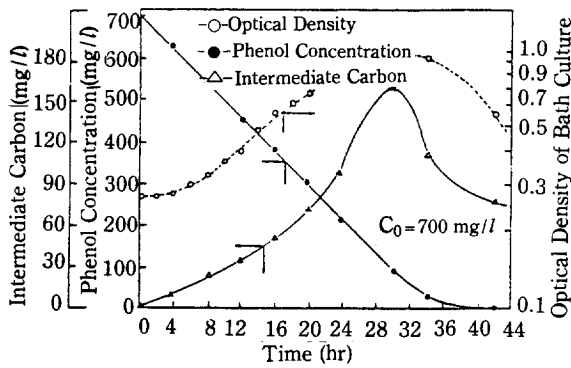


Fig. 6. Degradation of phenol in *Candida tropicalis* batch culture.

사멸기에 도달하였다. 이는 *C. tropicalis*의 페놀분해에 의해 생성되는 중간물질이 미생물의 성장을 억제하기 때문으로 사료된다. 따라서 유동층 반응기 실험에서는 중간물질의 억제작용이 없는 500 mg/l 이하의 농도에서 실험을 행하였다. 중간물질의 농도는 특정시간에 측정된 T.O.C 값에서 페놀 농도를 뺀 값으로 정의하였으며, 이 결과 Fig. 5 및 Fig. 6과 같이 중간생성물질의 농도는 시간이 경과함에 따라 최고값을 보이다가 감소하는 바, *C. tropicalis*에 의한 페놀의 분해반응은 다음의 연계(series)반응으로 사료된다.

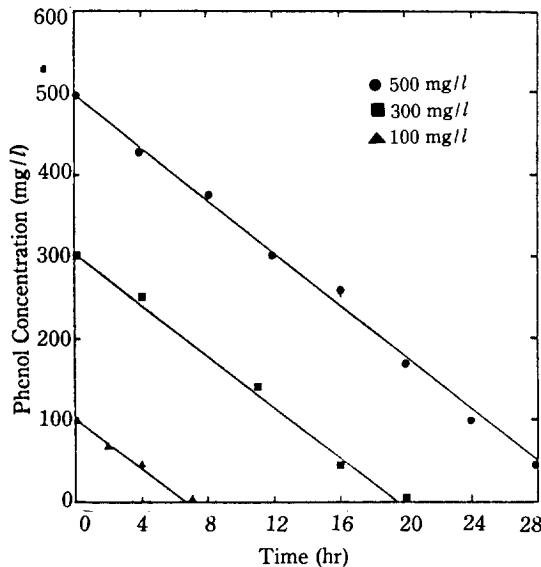
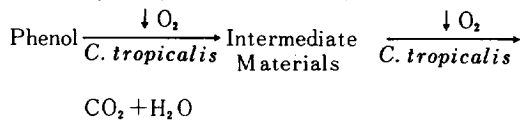


Fig. 7. Degradation of phenol in *Candida tropicalis* batch culture.

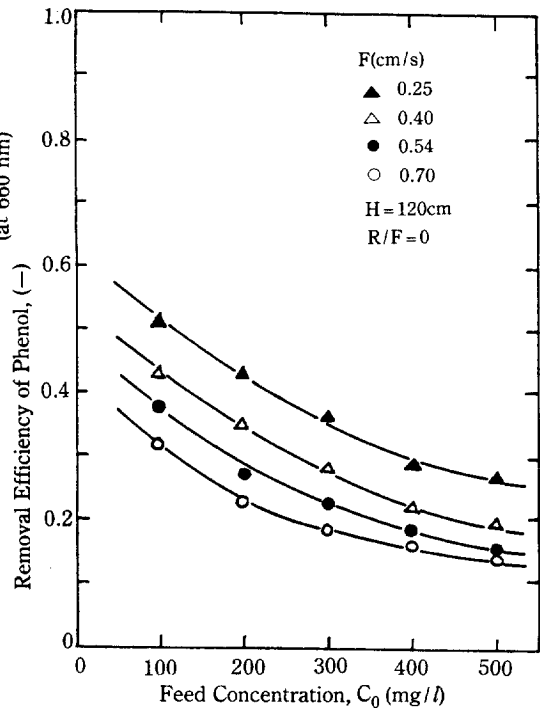


Fig. 8. Effect of feed concentration on the removal efficiency of phenol without recycle (2-phase system).

또한 초기농도 500 mg/l 이하의 경우 반응시간에 따른 페놀 농도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과로부터 페놀제거 속도는 농도에 무관한 0차 반응임을 알 수 있다.

4-2. 고정화 미생물 유동층 반응기 실험

4-2-1. 2상 유동층 반응기 실험

페놀 용액을 미리 산소로 포화시켜 반응기에 도입시키는 2상 유동층 생물 반응기에서 처리된 액의 재순환이 없는 경우의 페놀제거 효율을 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과 페놀 도입 농도가 작을수록, 도입 유속이 작을수록 페놀제거 효율이 증가하였으며 반응기 높이가 증가할수록 페놀제거 효율이 증가하였다.

처리된 액의 재순환이 있는 경우 도입 유속이 0.25 cm/s인 때의 페놀제거 효율을 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과 재순환율이 증가할수록 페놀제거 효율이 증가하였으나 그 증가폭은 감소하였다.

2상 유동층 반응기에서의 실험결과를 유도된 모델식 (11)과 비교하여 페놀 도입 농도 변화에 따른

$$\sqrt{(1+R/F)(C_0+RC_r/F)} - \sqrt{(1+R/F)^2 C_r}$$

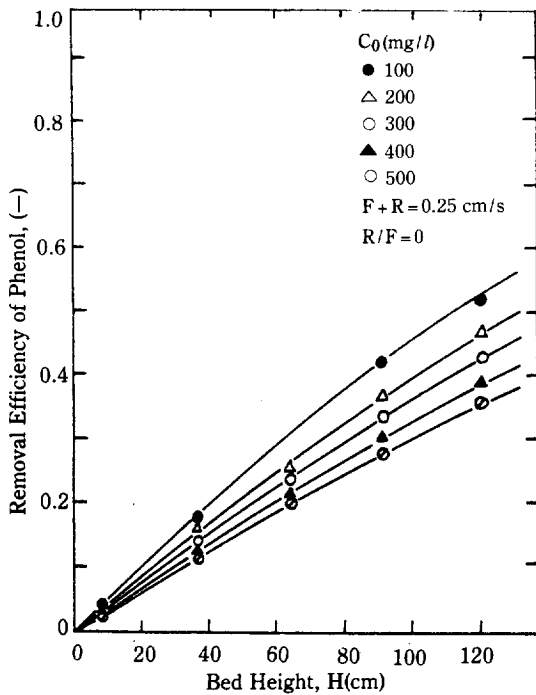


Fig. 9. Effect of bed height on the removal efficiency of phenol without recycle (2-phase system).

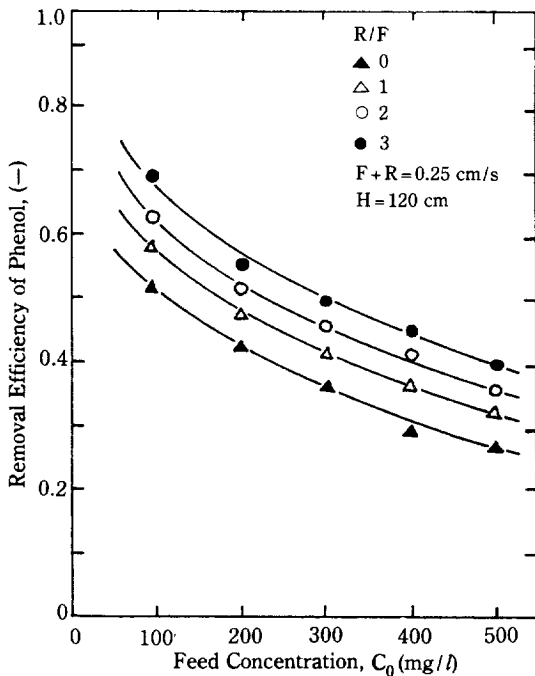


Fig. 10. Effect of feed concentration and recycle ratio on the removal efficiency of phenol (2-phase system).

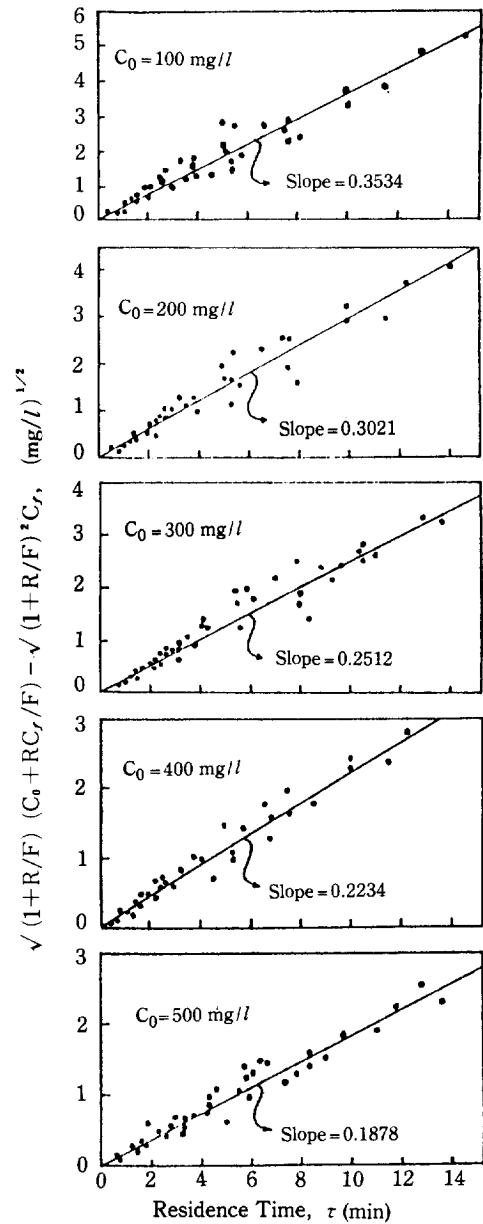


Fig. 11. Plot of $\sqrt{1+R/F} (C_0 + RC_x/F) - \sqrt{1+R/F}^2 C_x$ versus τ with change of feed concentration (2-phase system).

체류시간 τ 와의 관계를 Fig. 11에 나타내었으며, Fig. 11의 기울기로 부터 구한 조작인자 IK 값을 Table 3에 나타내었다. 이 결과 도입 페놀 농도가 증가할수록 조작인자 IK가 감소하는 바, 이는 페놀 농도가 증가할수록 고정화 젤내로의 페놀의 확산계수 D 가 감소[11]하기 때문으로 사료된다.

Table 3. Operating parameter (IK) with change of feed concentration (2-phase system).

C_0 (mg/l)	IK
100	0.3534
200	0.3021
300	0.2512
400	0.2234
500	0.1878

Table 3의 결과를 회귀법으로 처리한 결과 2상 유동층 반응기에서의 조작인자 IK는 도입 페놀 농도 C_0 와 다음의 상관관계로 나타낼 수 있었다.

$$IK = \frac{3\sqrt{2KD}}{2(1-\epsilon_g)\bar{R}} = 1.392C_0^{-0.381}$$

4-2-2. 3상 유동층 반응기 실험

유동층에 직접 공기를 도입시키는 3상 유동층 반응기에서의 페놀처리 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 12 및 Fig. 13에 나타내었다. 이 결과 반응기에의 도입 공기 유속이 증가할수록 페놀제거 효율이 증가하였으나, 도입 공기유속이 클수록 증가율이 완만해지고 있다.

3상 유동층 반응기에서의 실험결과를 유도된 모델식 (11)과 비교하여 도입 페놀 농도 및 도입 공기유속 변

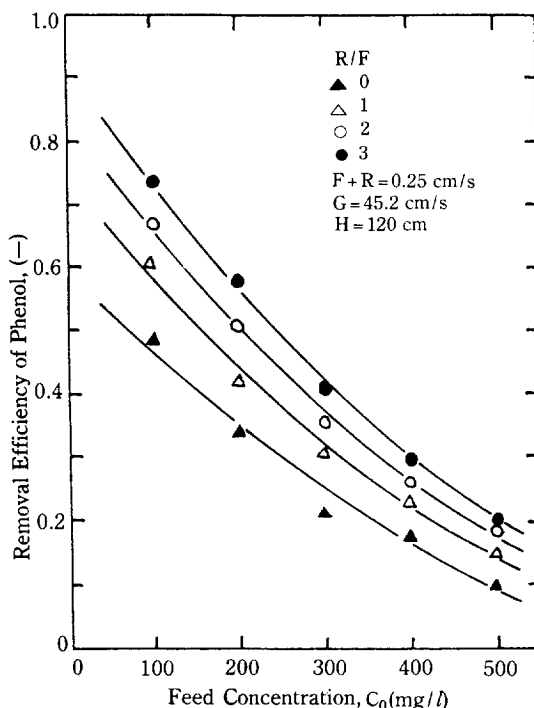


Fig. 13. Effect of feed concentration and recycle ratio on removal efficiency of phenol (3-phase system).

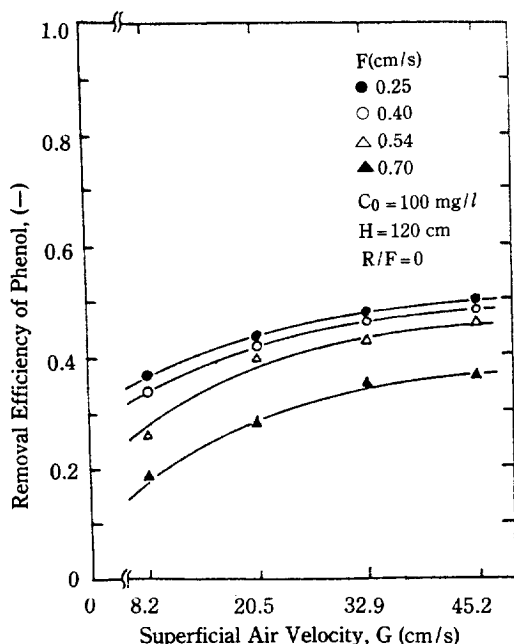


Fig. 12. Effect of superficial air velocity on removal efficiency of phenol without recycle (3-phase system).

화에 따른 조작인자 IK 값의 변화를 Table 4에 나타내었다. 이 결과 도입 공기유속이 일정할 경우 도입 페놀 농도가 증가할수록 조작인자 IK가 감소됨을 알 수 있으며, 도입 페놀 농도가 일정할 경우 도입 공기유속이 증가할수록 기체 부피분율 ϵ_g 의 증가로 인해 조작인자 IK가 증가됨을 알 수 있다.

Table 4의 결과를 회귀법으로 처리하여 3상 유동층에서의 조작인자 IK를 도입 페놀 농도 C_0 및 도입 공기유속 G 와 다음의 상관관계로 나타낼 수 있었다.

Table 4. Operating parameter (IK) with change of feed concentration and superficial air velocity (3-phase system).

G (cm/s) C_0 (mg/l)	8.2	20.5	32.9	45.2
100	0.2486	0.2633	0.3024	0.3264
200	0.2076	0.2724	0.2978	0.3685
300	0.1283	0.1771	0.2027	0.2213
400	0.1040	0.1340	0.1502	0.1550
500	0.0508	0.0919	0.1028	0.1223

$$IK = \frac{3\sqrt{2KD}}{2(1 - \varepsilon_g - \varepsilon_s) \bar{R}} = 3.537 C_0^{-0.711} G^{0.309}$$

5. 결 론

본 연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2상계 및 3상계 유동층 반응기에서 도입 페놀 농도 100 mg/l, 도입 유속 0.25 cm/s, 재순환율 3인 경우 70% 이상의 페놀제거 효과를 얻을 수 있었다.

2. 2상계 및 3상계 유동층 반응기에서의 페놀처리 효율은 다음의 모델식을 만족하였다.

$$\sqrt{(1+R/F)(C_0 + RC_r/F)} - \sqrt{(1+R/F)^2 C_r} = IK \tau$$

3. 2상계 및 3상계 유동층 반응기의 조작인자 IK는 도입 페놀 농도가 감소할수록, 도입 공기유속이 증가할수록 증가되며, 다음의 관계식으로 나타낼 수 있었다.

$$IK = \frac{3\sqrt{2KD}}{2\alpha \bar{R}} = 1.392 C_0^{-0.301}; 2\text{-phase system}$$

$$= 3.537 C_0^{-0.711} G^{0.309}; 3\text{-phase system}$$

NOMENCLATURE

- C : Substrate Concentration, mg/l
 C_b : Bulk Substrate Concentration in the Effluent Liquid, mg/l
 C_r : Effluent Substrate Concentration, mg/l
 C_0 : Feed Substrate Concentration, mg/l
 D : Substrate Diffusivity within Gel, cm^2/s
 F : Superficial Feed Velocity, cm/s
 G : Superficial Air Velocity, cm/s
 K : Reaction Rate Constant, $\text{mg}/\text{l}\cdot\text{s}$
 IK : Operating Parameter, $(\text{mg}/\text{l})^{1/2}/\text{s}$
 r : Penetration Length of Substrate within Gel, cm
 r^* : Critical Penetration Length of Substrate within Gel, cm
 \bar{R} : Radius of Gel, cm
 R_a : Actual Reaction Rate with Diffusion, $\text{mg}/\text{l}\cdot\text{s}$
 R : Superficial Recycle Velocity, cm/s
 V : Reactor Volume, ml
 y : Product of Reduced Radius and Reduced Substrate Concentration, $\lambda \psi$

Greek Letters

- α : Constant in Eq. (9), $1 - \varepsilon_s$ or $1 - \varepsilon_g - \varepsilon_s$

- ϕ : Thiele Modulus, —
 ψ : Reduced Substrate Concentration, C/C_b
 λ : Reduced Radius, r/R
 λ^* : Critical Reduced Radius, r^*/R
 ε_g : Gas Volume Fraction, —
 ε_s : Solid (Gel) Volume Fraction, —
 η : Effectiveness Factor, —
 τ : Residence Time, min

REFERENCES

- Lanouette, K.H.: *Chem. Eng.*, **84**, 99 (1977).
- Hill, G.A. and Robinson, C.W.: *Biotechnol. Bioeng.*, **14**, 1599 (1975).
- Klein, J.A. and Lee, D.D.: *Biotechnol. Bioeng.*, **20**, 379 (1978).
- Drummond, C.J., Johnson, G.E., Neufeld, R.D. and Haynes, W.P.: *AIChE Symp. Series*, **76**, 209 (1980).
- Yang, R.D. and Humphrey, A.E.: *Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 1211 (1975).
- Rodrigues, A., Grasmick, A. and Elmaleh, A.: *Proceedings of PACHEC'83*, Vol. IV. The 3rd. Pacific Chem. Eng. Congress, Seoul, Korea, 162 (1983).
- Kim, B.W., Lee, K.S. and Kim, B.K.: *HWAHAK KONGHAK*, **22**(3), 123 (1984).
- Yoon, I.J. and Lee, W.H.: *HWAHAK KONGHAK*, **21**(6), 333 (1983).
- Fogler, F.S.: "The Elements of Chemical Kinetics and Reactor Calculations", Prentice-Hall, New York (1974).
- Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons (1972).
- Furusaki, S., Seki, M. and Furumura, K.: *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 2921 (1983).
- Kim, W.S., Youm, K.H. and Kim, E.S.: *Kor. J. Appl. Microbiol. Bioeng.*, **13**, 33 (1985).
- Park, Y.H. and Wallis, D.A.: *Kor. J. Chem. Eng.*, **1**, 119 (1984).
- ASTM D1783-80: "Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water", Annual Book of ASTM Standard, Philadelphia (1980).
- APHA-AWWA-WPCE: "Standards Methods for the Examination of Water and Waste Water", 15th. ed., APHA, New York (1981).
- Bailey, J.E. and Ollis, D.F.: "Biochemical Engineering Fundamentals", McGraw-Hill, New York (1977).
- Kim, B.G. and Choi, C.Y.: *Kor. J. Chem. Eng.*, **1**, 13 (1984).