

생물반응기를 이용한 linear alkylbenzene sulfonate(LAS)와 중간 생성물 sulfophenylalkanoates(SPA)의 제거

이인구 · 김지현* · 유영제[†] · 김화용

서울대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술원 생물공정연구센터

(1995년 2월 9일 접수, 1995년 7월 22일 채택)

Removal of Linear Alkylbenzene Sulfonate(LAS) and Its Intermediate, Sulfophenylalkanoates(SPA) Using a Bioreactor

In Ku Lee, Ji Hyeon Kim*, Young Je Yoo[†] and Hwa Yong Kim

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

*BioProcess Engineering Research Center, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

(Received 9 February 1995; accepted 22 July 1995)

요 약

Linear alkylbenzene sulfonate(LAS)를 함유한 산업 폐수를 효율적으로 처리할 수 있는 생물공정을 연구하였다. 황성오니의 적응실험을 통하여 확보한 LAS 분해 미생물은 매우 느린 성장 속도를 갖는 반면 비교적 고농도에서 기질저해작용을 받았다. 유동층 생물반응기에서의 약 15일 만에 정상상태의 미생물 막이 입혀졌는데 그 두께는 64 μm 였다. 유동층 반응기에 초기 유입되는 LAS 농도가 120 mg/L일 때 LAS 제거율이 93.4%로 최고값을 보였으나, LAS의 대표적인 중간 산물인 sulfophenylalkanoates(SPA)는 초기 LAS 농도에 따라 60-88% 정도의 제거율을 보였다. 최종 유출수 중의 SPA 제거율을 높이기 위하여 두번째 반응기 유입수에 sodium benzoate를 주입한 결과 그렇지 않은 경우 보다 SPA의 잔존량이 40% 감소하였으며 반응기 유출수에 소량의 활성탄을 투입한 결과 유입된 초기 LAS 농도가 350 mg/L일 때 LAS는 거의 100% 제거되었고 SPA는 96.2% 제거되었다.

Abstract—A fluidized-bed bioreactor was used to treat the industrial wastewater containing linear alkylbenzene sulfonate(LAS). Microorganism obtained by acclimation showed low growth rate and substrate inhibition at relatively high substrate concentration. It was found from the experiment using fluidized-bed bioreactor that 64 μm -thick biofilm was made after 15 days. The 93.4% LAS removal efficiency in the reactor was obtained at 120 mg/L of initial LAS concentration, while the removal efficiency of sulfophenylalkanoates(SPA) which is a representative intermediate of biodegradation of LAS was 60-88% depending on the initial concentration of LAS. When sodium benzoate was added to the second reactor, the remaining SPA became lowered by 40% compared to the control experiment. And when activated carbon was added to the reactor, the removal efficiency of SPA was 96.2% and that of LAS was 100% when initial inflowing concentration of LAS was 350 mg/L.

1. 서 론

최근 우리 나라에서는 국민소득 증대에 따른 세탁기의 보급과 더불어 비누계 세제는 감소한 반면, 합성세제는 매년 약 20% 정도 증가하고 있다. 이에 비례하여 합성세제 폐수로 인한 환경오염 문제가 큰 사회문제로 대두되었는데, 그 오염으로는 거품발생으로 인한 하수처리 능력의 저하, 물의 표면에 막을 형성시켜 수중에서의 산소 전달을 차단시킴으로 인한 하천의 자정능력의 저하, 호수의 부영양화, 수중 생물체에 대한 독성으로 인한 생태계 위협 등을 들 수 있다. 이러한 합성세제에 의한 환경오염의 주 원인은 대부분 세제의 주요성분인 계면활성제와 인산염인 것으로 알려져 있다. 세제의 20-40%를 차지하는 계면활성제는 세정능력을 결정하는 세제의 주성분으로서 수중에 용해 되었을 때 존재하는 상태에 따라서 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제로 나눌 수 있다. 우리 나라에서 사용되는 계면활성제의 약 80% 이상이 음이온 계면활성제인데, 이 중에서 가장 많이 사용되는 계면활성제는 LAS(Linear Alkylbenzene Sulfonate Sodium Salt, or Linear Alkylbenzene Sulfonate)이다. LAS는 기존에 사용되고 있던 ABS(Alkylbenzene Sulfonate)가 미생물에 의하여 분해되지 않고, 수체에 잔존하여 심각한 환경문제를 발생시킴에 따라 좀더 미생물에 의한 생분해가 용이하도록, ABS의 구조식에서 benzene 핵에 붙어 있는 alkyl group 탄소의 결합을 branch 형태에서 linear 형태로 개질한 것이다. LAS의 생분해는 ABS의 생분해보다 몇 배나 빨라, 일반 하천에서 미생물에 의하여 분해되는데 약 일주일 정도 걸리는 것으로 보고되고 있다[1].

LAS의 생분해는 대부분 *Pseudomonas*[2, 3], *Alcaligenes*[4], *Bacillus*[5] 등의 bacteria에 의하여 수행되는데, 그 중에서도 *Pseudomonas*속에 속하는 균주가 가장 뛰어난 분해능력을 갖고 있음이 보고되었다. 특히 다른 균주는 특정한 LAS 동족체나 이성체에만 분해능을 보이는데 반하여, *Pseudomonas*속들은 많은 동족체나 이성체에 대하여 분해능이 있음이 확인되었다[2, 3].

LAS는 난분해성 물질이면서도 수중에서 다량의 거품을 발생시키는 등 일반 폐수와는 다른 독특한 성질을 갖고 있다. 따라서 공장에서 배출되는 고농도의 LAS 폐수는 일반 활성슬러지 반응조에서 처리하기에 어려운 점이 많다. 특히 폭기조에서의 aeration에 의하여 다량의 거품이 발생되어 반응기 운전이 불가능해지며, 미생물에 의한 완전분해가 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 물리 화학적 산화법이나, 생물학적 산화법 또는 이들의 적절한 조합에 의한 방법, 혐기적 방법에 의한

생물학적 처리, 그리고 RBC(Rotating Biological Contactor) 등과 같은 거품 발생에도 비교적 안정된 운전이 가능한 system의 이용 등, 여러 측면에서의 LAS 제거에 관한 연구가 진행 중이다[6-8]. 그러나 지금까지의 연구의 대부분은 단지 LAS alkyl group의 산화과정인 계면활성 능력의 제거에만 초점이 맞추어졌다. Bacteria에 의한 LAS의 생분해 경로는 크게 세단계로 분류하여 살펴볼 수 있는데, 첫번째 단계는 alkyl group의 말단 탄소가 산화되는 terminal, 또는 ω -oxidation 과정이고, 둘째는, alkyl group이 계속하여 산화되어 가는 β -oxidation 과정이며, 마지막 단계는 벤젠 고리의 개환반응이다. 이 중 미생물에 의한 분해 과정에서 벤젠 고리의 개환반응은 반응속도 결정 단계로서 일반 하천에서는 한 달 이상이 걸리는 것으로 보고되어 있으며, 생분해 중간 생성물질 중 이러한 벤젠 고리를 함유하고 있는 물질의 하나인 SPA(sulfophenylalkanoates)는 수계에서 불완전하여, 다른 물질과 결합하여 수중 생물체에 유독한 물질로 전환될 가능성이 있다[9]. 더욱이 SPA는 생분해 시험법에서 채택하고 있는 Methylene Blue 시약법(MBAS-Methylene Blue Active Substance-Method)에 의하여 검출되지 않기 때문에 이의 존재를 확인하기 위하여서는 다른 분석방법이 사용되어야 한다. 따라서 LAS의 계면활성 능력의 제거 뿐만 아니라, 벤젠 고리의 완전분해까지 고려한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 LAS 및 이의 대표적인 생분해 중간물질인 SPA의 분해 효율을 높이기 위한 처리공정의 개발을 목적으로 하였다. 먼저 LAS를 탄소원으로 하는 인공폐수에 활성오니를 충분히 적응시켜 실험에 사용될 균주를 확보하였고, flask 배양을 통하여 균주의 성장 특성 등을 고찰하였다. 또한 연속 호기성 상상 유동층 생물반응기를 이용하여 alkyl group의 산화 및 벤젠 고리의 개환 반응을 시도하여 LAS 및 SPA의 완전제거 효율을 높이기 위한 반응공정을 제안하였다.

2. 실험

2-1. 배양

2-1-1. 균주

본 연구에 사용한 균주는 탄천하수종말처리장의 침전조로부터 폭기조로 반송되는 활성오니를 구입하여, 이를 LAS를 함유한 합성폐수에서 적응시켜 확보하였다. 적응 실험은 구입한 활성오니를 MLSS 약 1 g/L로 희석하여, 부피 2 L로 만든 다음 pH 7.0, 온도 30°C로 고정시킨 후 공기를 공급하면서 LAS 합성폐수를 하루에 약 10 mL씩 주입하되, 처음에는 탄소원 및 에너지원으로 LAS와 glucose를 적당한 비율로 혼합하여 사용하다가

Table 1. Properties of the SCL Brown Coal A/C

Content	Quantity
Hardness No.(%)	90
Ash(%)	5.0
Iodine No.(%)	900
Specific surface area(m ² /g)	900
Particle size(mesh)	8×30
Pore volume(ml/g)	0.9-1.0
Apparent density(g/ml)	0.4-0.5

Table 2. Composition of synthetic wastewater

Component	Quantity(mg/L)
LAS	variable
NaC ₇ H ₅ O ₂	variable
KH ₂ PO ₄	200
K ₂ HPO ₄	150
(NH ₄) ₂ SO ₄	150
MgSO ₄	80
CaCl ₂	15

glucose 양을 서서히 줄여서 3일 후에는 LAS만을 탄소원 및 에너지원으로 사용하였다. 활성오니의 적응 유무는 거품의 소멸현상으로 간단히 확인할 수 있었으며, 일정 시간 간격으로 Methylene Blue 분석법에 의하여 확인하였다. 실험에 사용한 균주는 LAS에 충분히 활성을 갖도록, 이러한 방법으로 6개월 동안 적응시켜 확보하였다. Flask 실험은 진탕 배양기에서 초기 pH 7, 30°C, 교반속도 150 rpm의 조건으로 수행하였다.

2-1-2. 흡착제 및 미생물 고정화 담체

LAS의 흡착 및 균주의 고정화 담체로는 액상용질 흡착용 활성탄(SCL Brown Coal A/C, (주)삼천리)을 사용하였으며, 이 제품의 구체적 성상은 Table 1과 같다. 구입한 제품은 체를 이용하여 0.2-0.5 mm의 크기를 갖는 것만 선별하고 이를 2차 증류수로 깨끗이 세척한 후 100°C의 건조기에서 이를 정도 건조 후 보관, 사용하였다.

2-1-3. 합성폐수의 제조

본 연구에 사용된 합성폐수의 조성은 Table 2와 같다. 탄소원으로는 LAS를 사용하였고, LAS 및 SPA의 생분해에 대한 sodium benzoate의 영향을 실험할 때에는 탄소원 및 에너지원으로 glucose를 첨가하였다. LAS는 SIGMA사 제품(D-2525)으로서, dodecyl benzene sulfonic acid의 함량이 전체 중량의 약 80%인 제품을 사용하였다.

2-1-4. 생물반응기

반응 시스템은 반응기, 유입수조, 침전조, 처리수조로 구성되었고, 반응기 부피는 1800 mL로 반응이 주로 일

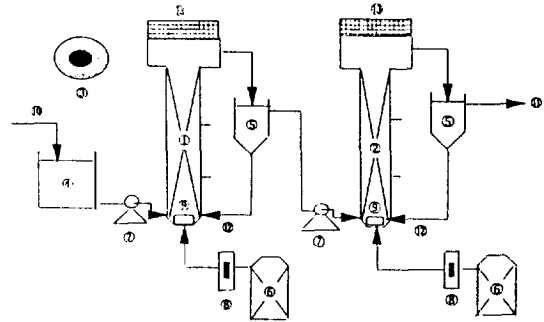


Fig. 1. Schematic diagram of the bioreactor.

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1. Reactor 1 | 8. Flowmeter |
| 2. Reactor 2 | 9. Air diffuser |
| 3. Bioparticle | 10. Influent line |
| 4. Stock solution tank | 11. Effluent line |
| 5. Settling tank | 12. Bioparticle recycle |
| 6. Air compressor | 13. Synthetic fiber mesh |
| 7. Pump | |

어나는 부분과 고-액-기상의 분리 부분으로 구분하였다. 반응이 일어나는 부분은 내부 직경 40 mm, 높이 800 mm, 부피 1000 mmL의 긴 관으로 되어 있고, 약 333 mm 간격으로 sampling port를 설치하였다. 그 위에 있는 상분리 부분은 공기 방울에 의하여 포획되어 올라오는 담체들이 유실되는 것을 방지하고, 운전조건의 변화나 예기치 않은 반응기 내부의 환경변화에 의하여 발생될 수 있는 과량의 거품을 최대한 안정화시키기 위하여 설치하였다. 공기는 반응기 하부에 설치되어 있는 공기 분산 장치를 통하여, 합성폐수의 pH는 6.7-7.0으로 설정하여 유입하였다. 실험장치도는 Fig. 1에 도시하였다. 합성폐수는 반응기 1의 경우, 펌프를 통하여 유입수조로부터 반응기하부로 유입되고, 반응기 2에 유입되는 유입수는 반응기 1에서 나온 유출수를 1차 침전조에 보내어 bioparticle을 침전시킨 후 펌프를 통하여 반응기 2의 하부로 유입하였다. 침전조에서 침전된 bioparticles은 다시 각 반응기로 재순환시켰으며, 활성탄은 처음 주입이후 새로이 첨가하지 않았다.

2-1-5. 미생물막 형성

탄소원 및 에너지원으로서 sodium benzoate 3 g/L와 LAS 30 mg/L를 함유한 약 1400 mL의 합성폐수를 유동층 반응기에 채운 다음 LAS에 적응된 균주를 약 400 mL 접종하여 24시간 운전을 하였다. 미생물의 농도가 증가한 것을 확인한 후 활성탄을 45 g 주입하여 미생물막의 형성을 현미경을 통하여 관찰하였다. 연속식 실험은 활성탄을 주입한 후 미리 제조한 합성폐수 저장조에 feed line을 연결하여 연속운전을 실시하면서

Table 3. Operation conditions of the bioreactor

Parameter	Quantity
Air flow rate	4(L/min)
Space time	0-0.9(min/L)
Solid volume fraction	5.4%
Temperature	Start-up; 31°C steady state; variable
Influent pH	6.7-7.0

수행하였다. 이 때 조업조건은 Table 3과 같다.

2-2. 분석 방법

2-2-1. 미생물 농도의 측정

10 ml의 처리수를 채취하여 원심분리기(Hitachi, RPR 20-2)에서 15000 rpm으로 10분간 원심분리하여 미생물과 처리수 상등액을 분리하고 분리된 미생물을 2차 증류수로 세척하여 95°C의 건조기에서 36시간 건조시켜서 건조중량을 결정하였으며, 이를 분광광도계(Kontoron, UVICON930)를 사용하여 660 nm에서 측정된 흡광도와 비교하여 보정곡선을 결정하고 이 보정곡선으로부터 미생물의 농도를 결정하였다.

2-2-2. LAS 농도 측정

LAS의 농도 측정은 채취한 sample을 0.2 µm filter (Model; A25B)를 사용하여 미생물을 비롯한 부유물질을 제거한 후 Methylene Blue Method을 이용, 652 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였다[10].

2-2-3. SPA 농도 측정

처리수 중에 존재하는 생분해 중간 물질인 SPA의 농도 측정은 각각의 동족체나 이성체에 대하여 모두 수행하는 것은 매우 어려운 작업이다. 본 실험에서는 LAS 및 SPA가 공통적으로 갖고 있는 benzene 고리에 어느 형태의 탄소 유도체가 있어도 이들에 관계없이 195 nm의 파장에서 물 농도에 비례하여 거의 똑같은 UV 흡광도를 나타낸다는 사실을 이용하여 측정하였다[9]. 195 nm에서 흡광도를 측정하여 처리수 중의 benzene 고리 화합물(LAS와 SPA)의 물 농도를 결정하고 이 값에서 Methylene Blue Method에 의해 결정한 LAS 농도를 빼어 SPA의 농도를 결정하였다.

2-2-4. 미생물막의 두께 측정

미생물막의 두께는 반응기의 sampling port로부터 적당량 sampling하여 dial micrometer를 장착한 현미경(Nikon, Optiphot-2)을 이용하여 측정하였다. 실험에 사용한 활성탄이 무정형이었으므로 네 방향에서 미생물막의 두께를 측정하고 이를 산술평균하여 미생물막의 두께를 구했다.

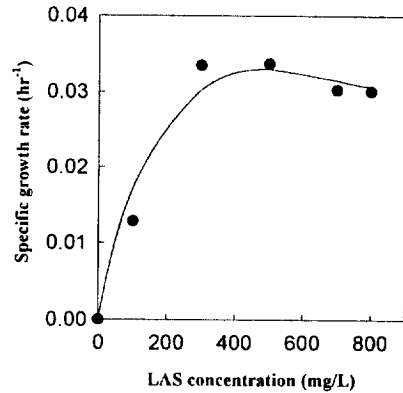


Fig. 2. Specific growth rate of microbials acclimated in LAS synthetic wastewater.

3. 결과 및 고찰

3-1. 미생물 성장 특성 및 미생물막 형성

초기 pH를 5에서 9까지 변화시키며 미생물의 성장에 미치는 pH의 영향을 알아 보았다. 미생물은 초기 pH가 6과 7사이에서 최대의 성장을 보였고, pH 7 이후 성장이 감소하여 pH 8, 9에서는 미생물의 성장이 거의 이루어지지 않았다. LAS의 농도에 따른 미생물의 비성장속도는 Fig. 2에서와 같이 LAS의 농도가 증가함에 따라 비성장속도가 증가하였지만 고농도의 LAS에서 기질에 의한 미생물의 성장 저해 현상이 관찰되었다. 기질 저해작용을 나타내는 Haldane식을 이용하여 미생물의 최고비성장속도와 기질저해상수를 구하였다. 기질 저해작용에 대한 Haldane식은 다음과 같다.

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_s + S + S^2/K_i}$$

여기서 μ 는 비성장속도, μ_m 은 최대비성장속도, K_s 는 Monod 상수, K_i 는 기질저해상수를 나타낸다. 실험결과 미생물의 최대비성장속도(μ_m)는 0.071 hr^{-1} , 기질저해상수(K_i)는 852.5 mg/L 였다. Livingstone과 Chase 등[11]은 세가지 균주의 혼합배양에 의한 phenol의 제거 실험을 통하여 $\mu_m = 0.418 \text{ hr}^{-1}$, $K_s = 370.0 \text{ mg/L}$ 을 발표하였는데, μ_m 은 LAS보다 6배 높은 반면, K_s 는 2배 이상 작은 값을 나타내었다. 이로 볼 때 LAS의 분해속도는 매우 느린 반면, 저해농도는 높게 나타남을 알 수 있었다.

LAS의 기질저해상수는 800 mg/L 이상의 높은 값을 갖지만 분해균주의 성장속도가 매우 느리고 특히 LAS의 경우에는 거품이 발생하는 어려움 때문에 반응기 내부에

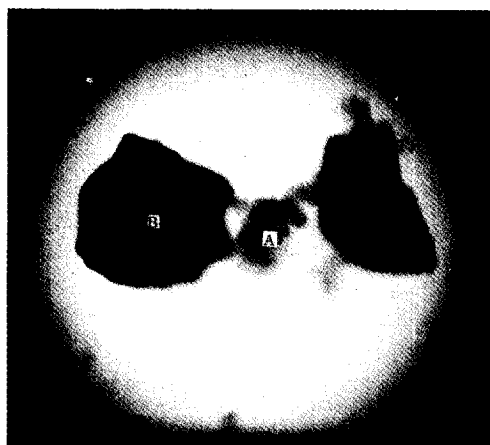


Fig. 3. Flocs of the microbials in bioreactor(A: Floc, B: Activated carbon).

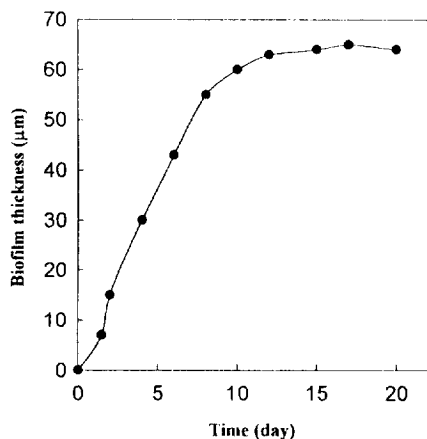


Fig. 4. The change of biofilm thickness on activated carbon.

높은 LAS 농도를 유지할 수 없으므로 탄소원과 에너지원으로 LAS만을 이용하여 활성탄에 미생물막을 입히려면 오랜 기간이 소요된다. Fan 등[12]은 phenol을 삼상 유동층 반응기를 이용하여 제거하는 연구에서 활성탄에 80 μm의 미생물막을 형성시키는데 50일 이상이 소요됨을 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 미생물막의 형성 기간을 단축하고자, LAS 30 mg/L의 합성폐수에 sodium benzoate 3 g/L를 첨가하였다. Sodium benzoate는 특히 *Pseudomonas*속에 의하여 빨리 소모되므로 단 시간 내에 높은 미생물 농도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 이들 미생물들이 LAS의 생분해 경로상의 반응 속도 결정 단계인 벤젠 고리의 개환반응 경로를 그대로 유지할 수 있는 장점을 갖고 있다.

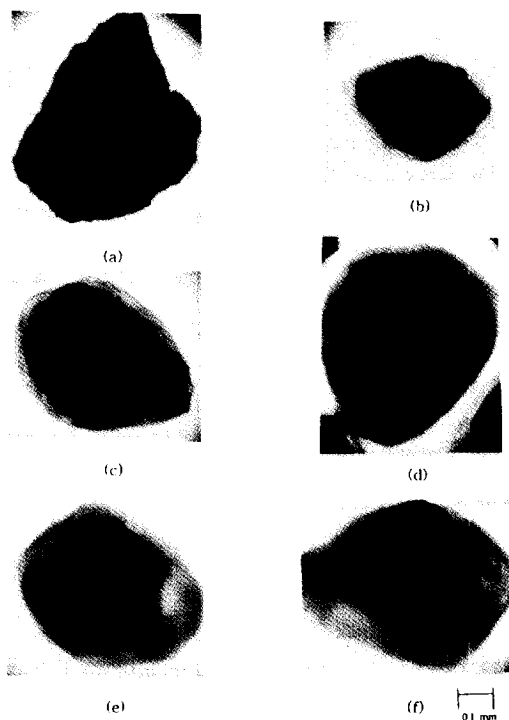


Fig. 5. Photograph of biofilm developments on activated carbon.

(a) virgin activated carbon, (b) 1.5 days, (c) 5 days, (d) 8 days, (e) 12 days, (f) 16 days.

회분식 실험을 통하여 미생물막의 형성 실험을 한 결과, 실험 시작 후 10일 동안 미생물 농도는 증가하였지만 미생물막은 형성되지 않았다. 반면, Fig. 3에서 보는 바와 같이 미생물들의 작은 flocs이 실험 3일째부터 나타나기 시작하여 시간이 지날수록 계속 증가하였다.

연속식 실험의 경우에는 실험 시작 후 약 48시간 이후에는 미생물막의 형성이 진행되기 시작하였다. Jijhuis 등[13]은 연속 mode에서 회석률이 미생물의 최대 비성장속도보다 클 때 생물막이 형성됨을 보고하였으므로 연속실험에서의 회석률은 0.426 hr^{-1} 을 유지하였다. 성장하여 자라는 미생물의 양과 탈착되는 미생물의 양이 거의 같아져 미생물막의 두께는 약 15일 이후에 변화가 없었으며 이 때의 두께는 약 65 μm이었다. Fig. 4는 연속식 실험에서 시간에 따른 미생물막의 두께 증가를 광학현미경을 이용하여 측정된 것을 나타내었다. 측정에 사용된 bioparticle의 사진은 Fig. 5에 나타내었다. 미생물막의 성장은 biomass의 증가와 사멸, 그리고 유체에 의한 전단력과 bioparticles들 간의 충돌에 의한 biomass의 탈착 등에 의하여 결정된다. 미생물막이 완전히

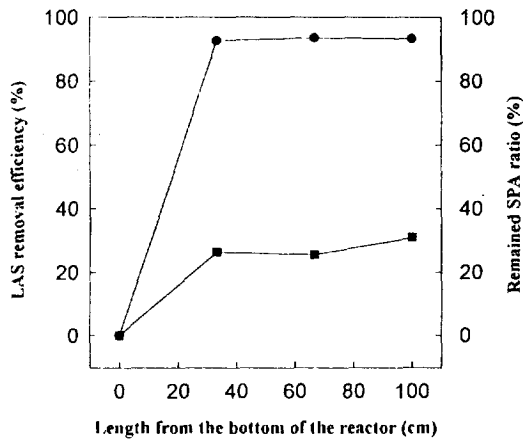


Fig. 6. LAS removal efficiency and remained SPA ratio with the reactor length(initial LAS concentration: 120 mg/L, space time: 2.35 hr, temperature: 22°).
●: LAS, ■: SPA

성숙하여 정상상태에 도달하였을 경우에는 위에서 언급한 조건들이 균형을 이룬 경우이다. 따라서 공기의 유속과 유체의 유속, 기질의 농도 등은 미생물막의 두께를 결정하는 중요한 조업 변수가 되며, 미생물막의 두께는 이들 변수들의 조정에 의하여 원하는 크기로 제어될 수 있다. 용존산소가 제한 기질인 경우에는 미생물막의 두께를 작게 유지할 필요가 있다. 시간에 따른 미생물막 성장을 현미경으로 관찰한 결과 Fig. 5에서와 같이 조밀한 미생물막이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 미생물막이 조밀하게 형성되지 못하면 반응기 내부의 압력 강하나 유체의 전단력, 그리고 bioparticles 간의 충돌에 의하여 쉽게 탈락되기 때문에, 미생물의 농도를 높게 형성시키는 것은 반응기의 효율성면 뿐만 아니라 정상상태의 유지에도 매우 중요하다.

3-2. 유동층 반응기에서 조업변수가 LAS와 SPA 제거에 미치는 영향

일반적으로 미생물 배양에서는 배양 온도가 올라갈수록 미생물의 증식속도 및 기질의 소모속도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 LAS 제거의 경우에는 18℃에서 31℃의 온도 범위에서 실험한 결과, 반응 온도가 31℃일 때 보다 오히려 22℃일 때 기질 제거 효율이 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 거품 발생과 밀접한 관련이 있다. 즉 31℃에서는 거품 발생속도가 미생물에 의한 기질 제거속도보다 크기 때문에 거품이 과량으로 발생되어 반응기 상부로 올라왔다가, 거품 유실 방지 장치에 의하여 다시 용해되기 때문에 유출수의 LAS 농도가 22℃일 때 보다 더 높게 나타난 것이다.

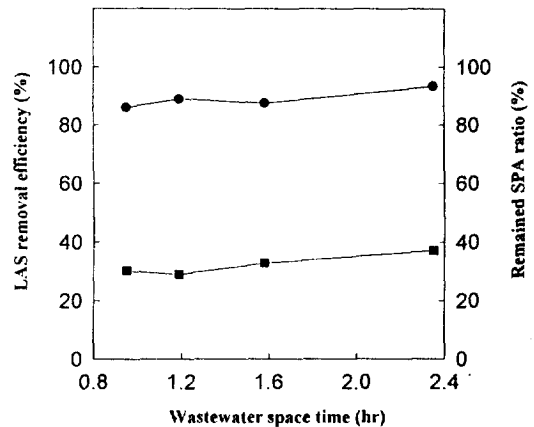


Fig. 7. Effect of wastewater space time on LAS and SPA removal(initial LAS concentration: 120 mg/L).
●: LAS, ■: SPA

Table 4. Effect of initial LAS concentration on the removals of LAS and SPA

LAS concentration (mg/L)	LAS removal efficiency (%)	SPA removal efficiency (%)
60	93.7	59.8
120	96.0	67.0
160	96.0	79.0
200	96.6	74.1
240	96.4	78.0
300	96.7	84.4
350	96.1	88.4

반응기 길이에 따른 LAS 제거율과 잔존하는 SPA 양을 조사하였다. Fig. 6에서와 같이 LAS 및 SPA의 제거가 대부분 반응기 하부에서 일어나고 있음을 알 수 있었는데, 이러한 현상은 bioparticles의 상당부분이 반응기 하부에서 유동화되고 있는데 기인한다. 또한 반응기 상부에서 LAS 및 SPA의 제거율이 다소 감소하는 이유는 거품으로 반응기 정상에 올라갔던 기질들이 용액에 강제 용해됨에 의한 것으로 생각되었다.

공간시간 변화가 LAS 및 SPA 제거에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 공간시간이 2.35 hr부터 0.95 hr까지 변화한 경우 LAS의 제거율은 93.4%에서 86%로 떨어졌으나 SPA의 잔존량은 거의 변화가 없었다.

3-3. 유입 합성폐수 중의 LAS 농도의 영향

반응기에 유입되는 합성폐수 중의 LAS 농도를 달리 하여 유출수의 LAS 제거율과 SPA의 잔존량을 고찰하

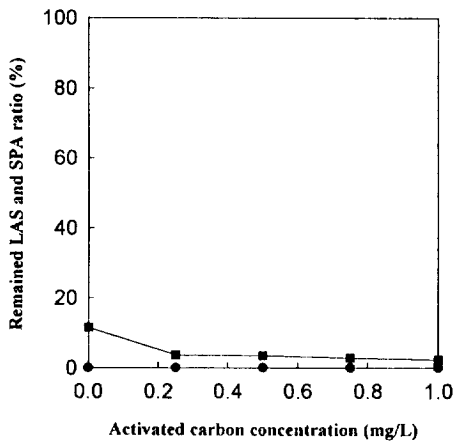


Fig. 8. Remained LAS and SPA after adsorption on activated carbon.

●: LAS, ■: SPA

였다. Table 4에서와 같이 LAS 제거율의 경우, 초기 LAS 농도가 120 mg/L일 때 93.4%로 가장 높은 제거율을 나타내었고, LAS 농도 증가에 따라 서서히 감소하는 경향을 보였다. SPA의 경우에는 초기 LAS 농도가 60 mg/L인 경우 반응기 유출수에 잔존하는 SPA의 양이 6.9×10^{-5} M로서 약 40%이었으나, LAS 농도가 350 mg/L인 경우에는 반응기의 유출수에 잔존하는 SPA 양이 11.5×10^{-4} M로서 11.6%에 불과하였다. 이렇게 잔존하는 SPA의 양이 초기 LAS의 농도가 높아짐에 따라 감소하는 원인은 용액 중의 LAS 농도 증가에 따른 반응기 bulk 액상의 미생물 농도가 증가하여 벤젠 고리 개환반응 균주의 증식에 기인한 것으로 판단된다.

3-4. SPA의 제거 효율을 높이기 위한 방안

연속 유동층 생물반응기가 여러 가지 조업변수의 변화나 갑작스러운 외부교란에 대하여 LAS의 제거에 효율적이면서도 안정적인 시스템을 알 수 있었다. 그러나 SPA의 경우는 반응기에서 약 11.6-40%가 잔존되고 있어 LAS 성분이 완전히 제거되지 않았음을 보여주고 있다. 따라서 유출수 중 SPA의 농도를 낮추기 위하여 몇가지 실험을 수행하였다.

Sodium benzoate는 SPA와 유사한 분자구조를 갖고 있으면서도 *Pseudomonas*종에 의하여 잘 분해되는 기질이며, 반응기 초기 운전시 biomass를 증가시키기 위하여 사용하였던 물질이다. 본 실험에서는 sodium benzoate의 투입에 의하여 벤젠 고리 개환반응에 매우 활성이 큰 *Pseudomonas*종을 다량 증식시켜 co-metabolism에 의한 SPA의 제거 효율의 향상을 시도하였다. 1 단계 처리후 두번째 반응기 유입수에 sodium benzoate

를 0.5 g/L 투입하였다. 초기 LAS의 농도가 60 ppm인 경우 전체 벤젠 화합물의 잔존량은 유출수 중의 전체 벤젠 고리화합물의 양이 sodium benzoate를 넣지 않았을 때인 8×10^{-5} M보다도 40%가 감소한 4.8×10^{-5} M를 나타내었다. 이러한 사실은 첨가한 sodium benzoate가 미생물로 흡수되어 미생물의 SPA 제거에 관여된 생분해 기구의 활성을 증가시키는, cometabolism에 의한 현상으로 판단된다.

반응기의 유출수에 과립상의 활성탄을 투입하여 잔존 LAS 및 SPA의 제거율의 향상 및 최적의 활성탄 투입량을 산출하였다. Fig. 8은 미생물이 없는 상태에서 반응기에 유입되는 초기 LAS 농도가 350 ppm인 경우, 반응기 유출수를 50 mL씩 sample을 4개 취하고 여기에 활성탄을 각각 50, 100, 150, 200 mg씩 투입하여 22°C의 등은 shaker에서 48시간 혼합시킨 후 잔존하는 LAS 및 SPA의 양을 조사한 결과이다. LAS의 경우는 모든 경우에 있어서 검출되지 않았고, SPA의 잔존량은 투입한 활성탄이 1 g/L인 경우 3.7% 잔존하였으며 활성탄을 4 g/L 투입한 경우는 2.3% 밖에 잔존하지 않았다. 초기 고농도의 LAS에 활성탄을 투입하여 LAS를 제거하는 것은 비경제적이지만, 반응기의 유출수에서와 같이 낮은 농도의 LAS 및 SPA에 적당량의 활성탄을 투입하여 제거하는 것은 산업적인 측면에서 경제성이 있는 것으로 판단된다.

위에서 언급한 방법외에도 SPA에 적응시킨 미생물을 이용하여 첫번째 단계에서는 LAS를 두번째 단계에서 SPA를 제거하는 2단계 처리 방법을 고려할 수 있다. 이 경우 SPA 적응 미생물을 확보하는데 약 수개월 정도의 기간이 소요될 것으로 예상된다.

4. 결 론

Linear alkylbenzene sulfonate(LAS)와 그 중간 산물인 sulfophenylalkanoates(SPA)를 효율적으로 제거하기 위한 생물 공정 개발 연구를 수행하여 다음과 같은 연구 결과를 얻었다. 활성오니 적용 실험으로 얻은 미생물은 성장은 느린 반면, 비교적 높은 농도에서 기질 저해작용을 받음을 알 수 있었다. 유동층 생물반응기에서 LAS함유 합성폐수에 sodium benzoates를 첨가하여 효율적으로 미생물막을 형성시켰다. 유동층 생물반응기의 온도가 22°C일 때 가장 높은 LAS 및 SPA의 제거효율을 나타내었다. 또한 초기 유입되는 LAS 농도가 120 mg/L일 때 반응기 LAS 제거율은 93.4%로 최고의 제거율을 보였으나, SPA의 제거율은 초기 LAS 농도에 낮을수록 감소하였다. 따라서 반응기의 유출수 중의 SPA 제거율을 높이기 위한 방안으로 sodium ben-

zoate를 투입한 결과 SPA의 잔존량을 40% 감소시켰고, 반응기의 유출수에 활성탄을 1 g/L 투입하여 LAS는 거의 100%, SPA는 96.2% 제거시켰다.

감 사

본 연구는 LG 화학의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Swisher, R. D.: *Yukagaku*, **21**, 130(1993).
2. Ley, D.: *Ann. Rev. Microbiol.*, **18**, 17(1964).
3. Sranier, R. Y. and Palieroni, N. J.: *J. Gen. Microbiol.*, **43**, 159(1966).
4. Mckinney, R. E. and Symons, J. M.: *Sewage Ind. Wastes*, **31**, 549(1959).
5. Schönborn, W.: *Seifen-öle-Fette-Wache*, **88**, 870(1962).
6. 이병인: "우리 나라의 합성세제 오염실태와 관리정책에 관한 연구", 서울대 환경대학원 석사논문(1981).
7. 임제명, 임경택, 조원득: *대한환경공학회지*, **12**, 47(1990).
8. 임경택, 조원득: *대한환경공학회지*, **13**, 23(1991).
9. Swisher, R. D.: "Surfactant Biodegradation", Marcel Dekker, New York(1987).
10. 이무강, 김영철: *대한환경공학회지*, **14**, 1(1992).
11. Livingston, A. G. and Chase, H. A.: *AIChE J.*, **35**, 1980(1989).
12. Fan, L.-S., Fujie, K., Long, T.-R. and Tang, W.-T.: *Biotechnol. and Bioeng.*, **30**, 498(1987).
13. Jijhais, L., van Coosdrecht, V. P. and Heijnen, J. J.: *Water Sci. and Technol.*, **26**, 2015(1992).