



Article

자철석 가루 투입량이 페놀 폐수의 혐기성 소화에 미치는 영향 평가

정성윤, 김세은, 강선민, Thien Truc Thanh Ngo, 이준엽*

국립부경대학교 지구환경시스템과학부 환경공학전공

Effect of magnetite powder dosage on the anaerobic digestion of phenolic wastewater

Sungyun Jung, Se Eun Kim, Seonmin Kang, Thien Truc Thanh Ngo, Joonyeob Lee*

Division of Earth Environmental System Science (Major of Environmental Engineering), Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

Received: October 2, 2024 / Revised: November 6, 2024 / Accepted: November 8, 2024

*Corresponding author: +82-51-629-6525 / E-mail: leejy@pknu.ac.kr

요약: 혐기성 소화 공정은 페놀 폐수 처리의 방법론으로 고려되고 있으나 페놀의 혐기성 미생물에 대한 저해 영향 등으로 안정적인 고율 혐기성 소화 달성에 어려움이 있다. 자철석 가루는 난분해성 유기성 오염물질의 혐기성 소화 개선제로써의 잠재성이 보고되고 있으나 페놀 폐수의 혐기성 소화 개선을 위한 적정 투입량에 대한 연구는 제한적이다. 따라서 본 연구에서는 자철석 가루의 투입량에 따른 페놀 폐수의 혐기성 소화에 미치는 개선 및 저해 영향을 메탄생성반응 관점에서 평가하였다. 자철석 가루 투입량 5 ~ 20 mM 조건에서는 메탄생성속도가 33.8 ~ 40.7% 가량 개선되었으며, 50 mM 이상 투입 조건에서는 저해 영향이 관측되었다. 메탄생성 지연시간은 자철석 가루 투입량이 증가할수록 길어지는 것으로 확인되었다. 메탄 수율은 자철석 가루 투입량이 10 ~ 20 mM에서는 10% 내외의 저해영향이, 그 보다 높은 30 mM 이상에서는 40.9 ~ 91.6% 가량의 저해영향이 확인되었다. 따라서 페놀 폐수의 고율 혐기성 소화를 달성하기 위해서는 자철석 가루 투입량을 5 ~ 20 mM 범위내에서 조정하는 것이 필요할 것이다.

주요어: 페놀 폐수, 혐기성 소화, 자철석 가루, 투입량, 메탄 생산

ABSTRACT: The anaerobic digestion of phenol wastewater presents significant challenges due to phenol's inhibitory effects on anaerobic microorganisms, limiting the stability and efficiency of the anaerobic digestion process. Magnetite powder has been identified as a potential enhancer for anaerobic digestion, particularly for recalcitrant organic pollutants, but the optimal dosage for improving anaerobic digestion of phenol wastewater have seldom reported. Thus, in this study, the effects of magnetite powder dosage on the anaerobic digestion of phenol wastewater were investigated using anaerobic batch tests, with a focus on its effects on methane production. The results showed that methane production rates increased by 33.8% to 40.7% with magnetite powder concentrations of 5 to 20 mM, while higher concentrations (50 to 200 mM) led to significant inhibition. The lag time for methane production increased with higher doses of magnetite powder. Methane yield showed a non-inhibitory effect at 5 mM, a minimal inhibitory effect (~10%) at 10 to 20 mM, but severe inhibition (40.9 to 91.6%) was observed at concentrations above 30 mM. These findings suggest that to achieve efficient high-rate anaerobic digestion of phenol wastewater, the magnetite powder dosage should be optimized within the range of 5 to 20 mM.

Key words: phenolic wastewater, anaerobic digestion, magnetite powder, dosage, methane production

1. 서론

폐놀은 제약, 석유 화학, 석탄 가스화 공정 등 다양한 산업 공정에서 발생하는 난분해성 오염물질 중 하나이며, 미국 환경 보호국, 유럽연합 등 세계 각국에서 생물에게 유해한 독성을 일으킬 수 있는 화학물질로 지정되어 관리되고 있어 자연계에 방류 전 적정 수준의 처리가 요구된다(Kulkarni and Kaware, 2013; Mohd, 2022). 폐놀 폐수의 처리법으로는 흡착, 막분리법, 산화제 등과 같은 물리적, 화학적 공정과 혐기성 처리에 기반한 생물학적 공정이 적용되고 있으나, 이러한 방법들은 경제성 부분과 추가오염물질 생성에 따른 관리 등의 제한사항이 있어 지속 가능한 폐놀 폐수 처리를 위한 대안 기술의 개발의 필요성이 증대되고 있다(Villegas *et al.*, 2016). 혐기성 소화는 유기성 오염물질을 혐기성 미생물을 이용하여 분해하고 에너지원으로 활용 가능한 바이오가스를 생산할 수 있는 생물학적 폐수처리 기술로 탄소중립 및 자원순환 경제 실현을 위한 핵심 기술 중 하나로 각광받고 있다(Lee *et al.*, 2018). 국내의 경우 고농도 유기성 폐자원을 바이오가스화 하기 위해 2021년 기준 총 110개의 실규모 혐기성 소화시설이 운영 중으로, 연간 3,700만 Nm³의 바이오가스를 생산하고 있다(Ministry of Environment, 2022). 또한, 2022년에는 바이오가스 생산 목표를 초과하는 일명 ‘바이오가스법’이 제정되어 유기성 폐자원의 처리방향을 바이오가스화로 전환하는 관련 정책들이 추진되고 있으며, 미활용 유기성 폐수 및 폐자원의 혐기성 소화를 통한 바이오가스 생산량 증대 연구에 대한 관심도 증가하고 있다.

혐기성 소화는 폐놀 폐수의 처리의 경제성 있는 지속 가능한 대안으로 고려되어 다양한 연구들이 수행되어 왔으나(Healy Jr and Young, 1978; Satsangee and Ghosh, 1990), 폐놀 폐수는 낮은 농도에서도 혐기성 미생물에 대해 저해 영향(Half-maximal inhibitory concentration, IC₅₀): 0.47~1.40 g/L)을 유발할 수 있어 폐놀 폐수 처리를 위한 고율 혐기성 소화 공정의 적용에 어려움이 존재한다(Olguin-Lora *et al.*, 2003; Poirier *et al.*, 2016). 자철석 가루는 철 산화물로 혐기성 소화조에 투입 시 혐기성 세균과 메탄생성균 간의 전자전달의 매개체로 작용하여 기존의 수소분자 또는 포름산과 같은 전자전달 중간 매개체 보다 효율적인 전자전달을 통해 메탄생성반응을 가속화시킬 수 있다(Cruz Viggì *et al.*, 2014). 또한 열역학적으로 혐기성 소화를 통한 분해가 어려운 유기화합물(예, 프로피온산, 페놀 등)의 경우 자철석 가루를 통해 활성화된 중간직접전자전달(Direct interspecies electron transfer, DIET)반응을 통해 열역학적 제한사항이 제거되어 분해가 용이해져 고율 혐기성 소화에 적용이 가능할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 자철석 가루

는 세균의 Fe(III)환원 반응을 촉진시켜 페놀과 같은 분해가 어려운 방향족 탄화수소 및 유기성 화합물을 가수분해하고 산화시킬 수 있으며, 이 과정에서 생성된 H₂, 아세트산 및 전자는 메탄 생성균에 의해 기질로 활용될 수 있어 전체 혐기성 소화 과정을 가속화할 수 있는 잠재성이 있다(Xu *et al.*, 2019). 뿐만 아니라, 자철석 가루는 중온 연속식 혐기성 소화 공정에서 안정적인 형태를 유지하며 장기간 재사용이 가능한 것으로 문헌에 보고되고 있다(Kim *et al.*, 2022). 이러한 장점으로 자철석 가루 투입은 난분해성 유기성 화합물의 혐기성 소화의 개선제로, 휘발성 유기산이 축적된 불안정한 공정 개선을 위한 보조제로 활용될 수 있는 잠재성이 다양한 문헌들을 통해 보고되고 있다(Baek *et al.*, 2017; Kim, J. *et al.*, 2022; Kim, M. *et al.*, 2024a). 하지만 자철석 가루가 특정 양 이상으로 소화조에 투입될 경우, 자철석 가루의 산화 환원 반응 중 유실된 철 이온으로 인한 메탄생성량 감소와 나노 입자 크기의 자철석 가루의 직접 세포 저해 영향 등이 심화되어 혐기성 소화 공정을 저해할 수 있다(Yang *et al.*, 2013; Suanon *et al.*, 2016). 따라서 폐놀 폐수 혐기성 소화를 개선시키기 위한 적정량의 자철석 가루 투입량에 대한 평가가 필요하나 관련 연구는 제한적으로 보고되고 있다. 이에 본 연구에서는 다양한 자철석 가루 투입량(0 ~ 200 mM)에 따른 폐놀의 혐기성 소화에 대한 영향을 실험실 규모 회분식 혐기성 소화 실험을 통해 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 설계 및 운전 조건

본 연구에서는 폐놀 폐수 처리 회분식 혐기성 소화 실험을 통해 폐놀의 혐기성 소화에 대한 자철석 가루 투입량(0 ~ 200 mM)에 따른 개선 또는 저해 영향을 실험적으로 평가하고, 자철석 가루 투입 최적 조건을 조사하고자 하였다. 회분식 혐기성 소화 실험을 위한 접종원 및 합성폐수는 다음과 같이 준비하였다. 접종원 준비를 위해 먼저 폐놀계 화합물을 함유한 산업폐수 및 생활하수를 처리하는 부산시 A 하수 처리장의 하수슬러지를 처리하는 실규모 혐기성 소화조의 소화액을 채취한 후, 소화액의 잔존 유기물을 제거하기 위해 37°C의 인큐베이터를 활용하여 혐기성 조건에서 약 열흘간 배양하였으며, 잔존 유기물이 가능한 제거된 소화액을 본 실험의 접종원으로 활용하였다. 본 실험의 기질로는 폐놀을 단독 기질로 한 폐놀 합성폐수(2 g Chemical oxygen demand (COD)_{Phenol}/L)를 문헌에 참고하여 제조하여 활용하였다(Jung *et al.*, 2022). 접종원과 폐놀 합성폐수의 pH는 3N HCl 또는 3N NaOH를 첨가하여 pH 7.5로 조정해주었다.

Table 1. Experimental design for anaerobic batch tests treating phenolic wastewater with varying magnetite dosage.

Name	Magnetite (mM)
Phenolic wastewater without magnetite particles (P0)	0
Phenolic wastewater with 5 mM magnetite particles (P5)	5
Phenolic wastewater with 10 mM magnetite particles (P10)	10
Phenolic wastewater with 15 mM magnetite particles (P15)	15
Phenolic wastewater with 20 mM magnetite particles (P20)	20
Phenolic wastewater with 30 mM magnetite particles (P30)	30
Phenolic wastewater with 50 mM magnetite particles (P50)	50
Phenolic wastewater with 100 mM magnetite particles (P100)	100
Phenolic wastewater with 200 mM magnetite particles (P200)	200

회분식 혐기성 소화 실험은 총 10가지 조건에서 20개의 250 mL의 반응기(200 mL 유효체적)을 활용하여 수행하였으며, 각 조건은 이반복으로 수행하였다. 본 연구의 자철석 가루는 50 ~ 100 nm의 입자크기를 가진 상용 제품(Sigma Aldrich 637106)를 사용하였으며, 자철석 가루 투입 농도는 혐기성 소화 반응 개선 조건으로 대표적으로 보고되고 있는 20 mM을 포함하여 총 9가지 조건인 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100, 200 mM으로 설정하여 실험을 수행하였다(Yang *et al.*, 2015) (표 1). 그 외 추가로 접종원 유래 잔류 유기물의 바이오가스 생산량을 보정해주기 위해 기질을 제외하고 접종원만 투입한 조건으로도 회분식 혐기성 소화 실험을 수행하였다. 각 반응기에는 잔존 유기물이 제거된 접종원, 페놀 합성 폐수 및 증류수를 투입하여 회분식 혐기성 소화 실험에서 일반적으로 활용되는 Substrate/Inoculum 비(S/I 비)인 0.5로 맞추어 주기 위해 최종 휘발성부유고형물(Volatile suspended solids, VSS) 농도는 2 g VSS/L, 기질은 1 g COD_{Phenol}/L의 조건으로 조성해주었다(Neves *et al.*, 2004). 접종, 기질 투입 및 자철석 투입이 완료된 반응기는 고무마개와 알루미늄 씬을 이용하여 밀봉을 한 후 N₂:CO₂ = 8:2 가스를 사용하여 잔류 공기를 제거하여 혐기성 조건으로 조성한 후 37°C의 인큐베이터에서 배양 실험을 수행하였다.

2.2. 물리화학적 분석 방법

각 반응기의 가스 발생량은 10 mL 유리 주사기를 활용하여 매일 측정을 하였다. 바이오가스의 CH₄ 및 CO₂의 함량은 Thermal conductivity detector를 장착한 Gas chromatography(Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. 총부유고형물(Total suspended solids, TSS), VSS 및 pH는 Standard Methods를 참조하여 분석하였다(APHA-AWWA-WEF, 2005). COD는 분광광도계(Shimadzu, Japan)와 HS-COD-MR 키트(Humas, Korea)를 사용하여 분석하였다. 회분식 혐기성 소화 반응이 끝난 반응기에서의 시료를 채취하여 원심 분리

(12,000 RPM, 3 min)를 한 후 0.45 μm 여과 필터(Hyundai micro, Korea)를 사용하여 부유성 고형물이 제거된 시료를 확보하였으며, 해당 시료를 대상으로 Flame ionization detector를 장착한 Gas chromatography (Agilent, USA)를 이용하여 잔류 페놀 및 휘발성 유기산에 대한 정량 분석을 수행하였다.

2.3. 분석 모델

반응기의 시간에 따른 누적 메탄 생산량에 대한 데이터를 Sigma plot version 12(systat Software Inc., USA)를 활용하여 Modified Gompertz model (eq. 1)에 대한 회귀분석을 통해 메탄생산속도(Specific methane production rate (SMPR), mL CH₄/g VSS/d)와 메탄생성 지연시간(λ, d)을 추정하였다.

$$M_{CH_4}(t) = P_{CH_4} \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{MPR \times e}{P_{CH_4}} \times (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

M_{CH4}(t): 누적된 메탄 생산량 (mL CH₄/g COD)

P_{CH4}: 메탄 수율 (mL CH₄/g COD)

t: 회분식 혐기성 소화 반응의 경과 시간 (d)

λ: 메탄생성 지연시간 (d)

MPR: 메탄생산속도 (mL CH₄/g COD/d)

SMPR: 메탄생산속도 (mL CH₄/g VSS/d)로 MPR에 초기 접종원 휘발성부유고형물 농도(g VSS/L)를 나누어 계산함

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄생산속도

본 연구에서는 자철석 가루 투입량(0 ~ 200 mM)에 따른 페놀의 혐기성 소화에 대한 영향을 회분식 혐기성 소화 실험을 통해 메탄생산속도, 메탄생산 지연시간 및 메탄 수율 관점에서 평가하였다(그림 1). 메탄생산속도의 경우, 대조군인 자철석 미투입 조건(P0 조건)에서는 4.65 ± 0.02 mL

$\text{CH}_4/\text{g VSS/d}$ 로 나타났으며 이는 대표적인 유기성 폐자원인 하수슬러지($14 \text{ mL CH}_4/\text{g VSS/d}$)(Tang *et al.*, 2022)와 음식물쓰레기($9 \sim 72 \text{ mL CH}_4/\text{g VSS/d}$)(Elbeshbishy *et al.*, 2012)의 6 ~ 52% 수준으로 느린 것으로 확인되어, 폐놀 폐수의 고율 혐기성 소화에는 어려움이 존재할 수 있을 것으로 평가된다.

5 ~ 20 mM의 자철석 가루가 첨가된 P5, P10, P15, P20 조건에서는 대조군 대비 메탄생산속도가 33.8 ~ 40.7% 가량 높은 수치로 관측되었다(그림 2a). 최근 가축 분뇨와 음식물류폐수의 통합 혐기성 소화 연구에서는 15 mM의 자철석 가루 투입 시 미투입 대조군 대비 메탄생산속도가 36%

가량 증가하였다는 보고가 있으며(Kim *et al.*, 2024b), 다른 폐놀 혐기성 소화 연구에서는 20 mM의 자철석 가루 투입 시 대조군 대비 메탄생산속도가 31.6% 가량 증가하였다는 보고가 있었다(Jung *et al.*, 2022). 본 결과는 기존의 문헌들에서 보고된 것처럼 적정 수준의 자철석 가루를 혐기성 소화조에 투입할 시에는 폐놀 혐기성 소화에도 메탄생산속도에 유의미한 수준의 개선효과가 달성될 수 있음을 확인한 결과이며, 또한 5 ~ 10 mM의 낮은 자철석 투입량에도 해당 수준의 개선 효과가 달성 가능함을 새로이 확인한 것에 의의가 있다. 20 mM 보다 높은 자철석 가루 투입량 조건에서는 개선 영향이 줄어들거나, 오히려 저해 영향

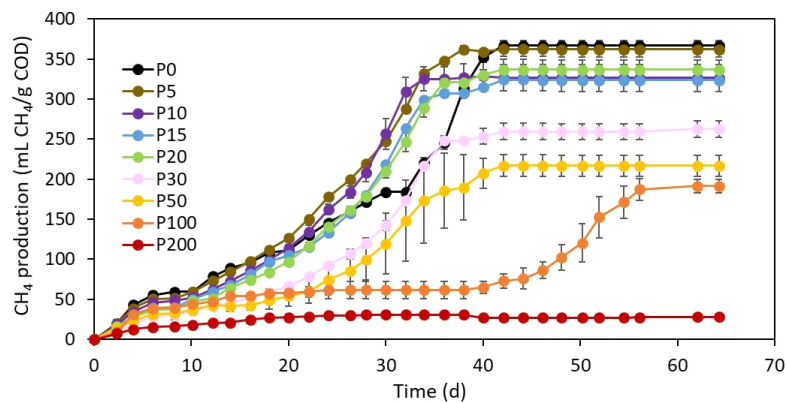


Fig. 1. Cumulative methane production in anaerobic batch tests treating phenolic wastewater with varying magnetite dosage.

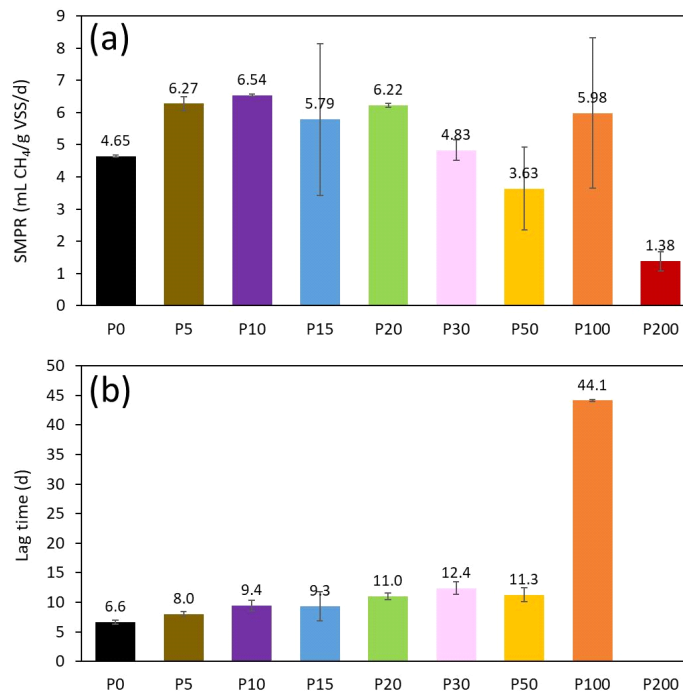


Fig. 2. (a) Specific methane production rate SMPR, (b) lag time in anaerobic batch tests treating phenolic wastewater with varying magnetite dosages.

이 관측되었다(그림 2a). P30 조건에서는 4.83 ± 0.16 mL CH₄/g VSS/d로 대조군과 유사한 수준의 메탄생산속도가 관측되었으며, P50 조건에서는 3.63 ± 1.29 mL CH₄/g VSS/d로 대조군 대비 21.9% 낮은 메탄생산속도가 관측되었으며, 특히 P200 조건에서는 메탄생산속도가 1.38 ± 0.15 mL CH₄/g VSS/d로 대조군 대비 70.3% 낮은 수치로 관측되었다. 이는 과도한 자철석 가루 투입(50 mM 이상)은 오히려 자철석 가루가 페놀의 혐기성 소화 반응에 유의미한 저해 영향을 미쳐 메탄생산속도를 감소시킬 수 있음을 의미한다.

3.2. 메탄생산 지연시간

메탄생산 지연시간의 경우, 대조군(P0 조건)에서 가장 짧은 수치인 6.6일이 관측되었으며, 자철석 가루 투입량이 증가할수록 지연시간 또한 증가하여 대조군 대비 1.2 ~ 6.7 배 가량 증가한 것을 확인하였다(그림 2b). 앞서 메탄생산 속도가 개선된 것으로 확인된 자철석 가루 투입 조건(5 ~ 20 mM)에서도 지연시간이 1.2 ~ 1.7배 증가한 것으로 확인되었으며, 이는 자철석 가루를 이용하여 페놀의 혐기성 소화 반응에 기여하는 주요 미생물 군집이 생장 및 활성화 되는데 순응 기간이 필요하기 때문으로 기존 문헌의 경향과 부합한다(Jung *et al.*, 2022). 자철석 가루가 메탄생성 지연시간에 미치는 저해 영향의 경우, 연속 회분식 공정이나 연속식 공정을 통해 미생물 군집이 해당 조건에 순응되어 감에 따라 대조군과 유사한 수준으로 지연시간이 줄어들거나 또는 그보다 더 단축되는 것이 보고되고 있다(Jung *et*

al., 2022; Kim *et al.*, 2024a). 따라서 페놀 폐수 처리 연속식 혐기성 소화 공정에 적정량의 자철석 가루(5 ~ 20 mM)를 투입하는 경우에는 자철석 가루에 순응한 미생물 군집을 형성하기 위한 Start-up 기간은 대조군 대비 다소 증가할 수도 있으나, 적정 미생물 군집이 형성된 이후인 정상상태에서는 자철석 가루를 적정량 투입한 조건(5 ~ 20 mM)에서는 보다 안정적인 혐기성 소화와 빠른 고율 조건에서의 혐기성 소화 운영이 가능할 것으로 기대된다. P100 조건에서는 대조군 대비 6.7배 긴 지연시간이 관측되어 과도한 자철석 가루 투입 시 메탄생성반응의 순응 기간에 더 큰 저해 영향을 미치는 것을 확인하였다(그림 2b).

3.3. 메탄 수율

메탄 수율의 경우, 대조군인 자철석 미투입 조건(P0 조건)에서는 366.6 ± 6.39 mL CH₄/g COD의 메탄 수율이 관측되었으며, 이는 해당 온도 조건의 이론적 메탄 생산량의 92.1%에 해당한다(그림 3a). 이는 페놀 혐기성 소화 반응의 경우 전체 기질유래 유기물의 대부분(92.1%) 가량이 바이오가스로 전환 가능하며, 그 외 일부분이 미생물 바이오매스로 전환됨을 의미하는 결과로, 혐기성 소화 반응 시 일반적으로 미생물 수율이 5 ~ 10%에 불과하다는 기존의 이론에 부합한다(Gavala *et al.*, 2003). 자철석 가루가 5 mM 투입된 조건(P5 조건)의 경우 대조군 대비 오차 범위내의 유사한 수준의 메탄 수율(362.1 ± 9.34 mL CH₄/g COD)이 관측되었다(그림 3a). 이는 최근 아세트산 혐기성 소화 연

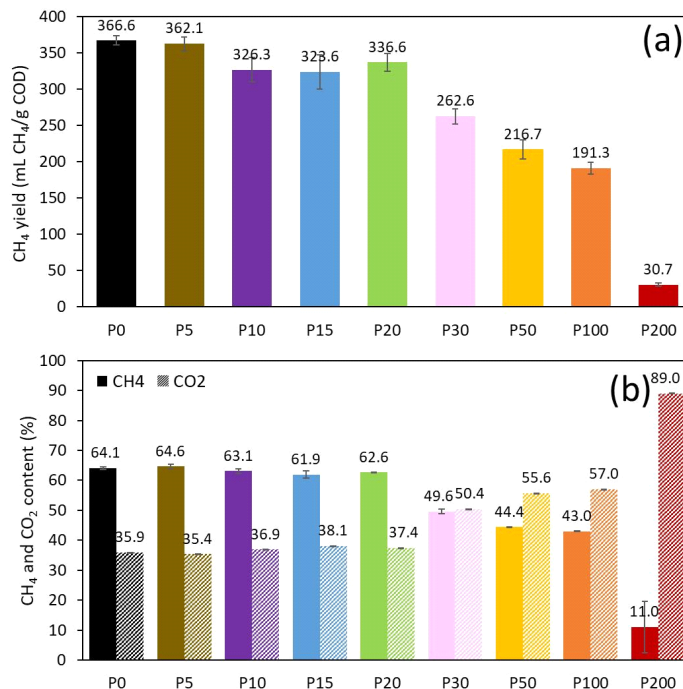


Fig. 3. (a) CH₄ yield, (b) gas composition in anaerobic batch tests treating phenolic wastewater with varying magnetite dosages.

구에서 1.5 mM의 자철석 가루를 투입하였을 때 메탄 수율은 유의미한 개선 또는 저해 영향이 관측되지 않았지만, 메탄생산속도는 50% 가량 개선된다는 결과와 유사한 경향으로 확인되었다(Wu *et al.*, 2024). 반면, 그보다 높은 양의 자철석 가루가 투입된 경우에는 자철석 가루의 투입량이 증가함에 따라 메탄 수율은 급격히 감소하는 경향이 관측되었다. 자철석 가루 투입량이 10 ~ 20 mM인 조건(P10, P15, P20 조건)에서는 8.2 ~ 11.7% 가량 낮은 메탄 수율(326.3 ~ 336.6 mL CH₄/g COD)이 관측되었다(그림 3a). 또한 30 mM의 자철석 가루 투입량 조건(P30 조건)에서는 28.4% 낮은 수율과 그보다 더 높은 투입량 조건에서는 메탄 수율이 더욱 감소하는 경향이 확인되어 P50 조건에서는 40.9%, P100 조건에서는 47.8%, P200 조건에서는 91.6% 낮은 메탄 수율이 관측되었다. 이런 경향은 이전 연구에서 43.2 mM의 자철석 가루의 투입 시, 21.6 mM 투입 조건 대비 메탄 수율이 29.6% 감소되었다는 결과와 경향이 일치하며, 높은 투입량의 자철석 가루가 메탄 수율에 저해 영향을 미칠 수 있음을 의미한다(Suanon *et al.*, 2016). 기존 문헌에 따르면, 나노입자크기의 자철석 가루는 미생물의 세포막을 파괴하거나 세포질로 침투하여 전자 및 이온전달을 방해하여 미생물의 대사를 억제하여 저해를 초래할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Auffan *et al.*, 2008). 따라서 이러한 저해 영향은 자철석 나노입자 가루의 세포에 대한 직접적인 저해 작용에서 어느정도 비롯된 것으로 추정할 수 있다.

자철석 가루의 투입량에 따른 폐놀 바이오가스화에 미치는 저해 영향을 조사하기 위해 각 회분식 실험 조건에서 생성된 바이오가스의 메탄과 이산화탄소 함량을 분석하여 조건별로 비교 평가를 수행하였다(그림 3b). 대조군인 자철석 미투입 조건(P0 조건)과 자철석 가루 5 mM 투입 조건(P5 조건)에서는 64.1 ~ 64.6%의 메탄과 35.4 ~ 35.9%의 이산화탄소를 포함한 유사한 수준의 바이오가스 조성이 관측되었다. P10, P15, P20 조건에서는 대조군 대비 메탄 함량이 1.0 ~ 2.2% 낮게 관측되었으며, P30, P50, P100 조건에서는 대조군 대비 메탄 함량이 14.5 ~ 21.1% 낮은 43.0 ~ 49.5%로 관측되었으며, 이산화탄소 함량은 이와 반비례하여 증가하였다. P200 조건에서는 바이오가스의 11.0%만 메탄으로 관측되었으며, 이산화탄소 함량은 89.0%로 관측되었다. 자철석은 견고한 결정성을 띠는 반도체 물질로 일반적인 중온 혐기성 소화 조건(pH 7 ~ 7.5, 37°C)에서는 용존 이온화 되지 않고 중간직접전자전달의 매개체로 장기간 활용 가능한 것으로 보고되고 있다(Baek *et al.*, 2019). 하지만 마이크로 또는 나노 입자 크기의 자철석 가루의 경우 용해성 철이온(Fe³⁺)이 분순물로 포함되어 있거나, 매우 작은 입자의 자철석 가루는 입자 크기가 감소함에

따라 격자 구조가 다변화되어 결정성이 약화되고 철이온(Fe³⁺)으로 더 쉽게 용해될 수 있다(Mascolo *et al.*, 2013). 철이온(Fe³⁺)은 전자 수용 반응에서 메탄생성반응의 경쟁 우위의 반응인 생물학적 철환원반응을 통해 최종 전자 수용체로 작용할 수 있어, 최종적으로 메탄 수율을 감소시킬 수 있다. 따라서 자철석 가루 투입량이 증가할수록, Fe³⁺ 이온의 함량이 증가할 수 있으며, 특정 투입량 이상의 자철석 가루 투입 조건에서는 Fe³⁺ 이온의 함량이 메탄 수율에 영향을 유의미한 저해 영향을 미칠 수 있었던 것으로 평가된다(Zhao *et al.*, 2018). 하지만 자철석 가루를 투입하여 연속 회분식 공정 또는 연속식 공정에서 장기간 운영한 혐기성 소화 공정의 실험 사례의 경우, 자철석 가루 투입에 따른 메탄 수율의 유의미한 저해 영향은 관측되지 않았다(Jung *et al.*, 2022; Kim, J. *et al.*, 2023; Kim, M. *et al.*, 2024a). 따라서, 견고한 결정성의 자철석 가루는 장기간 재이용 가능하며, 연속식 공정의 정상상태에서는 저해영향이 제한적으로, 지속적인 개선 효과를 나타낼 수 있을 것으로 기대되며, 폐놀 폐수 처리 연속식 혐기성 소화 공정에 대한 적용 가능성은 추후 연속식 공정 실험을 통해 검증이 필요할 것이다. 또한 자철석 가루 투입 조건에 따른 혐기성 소화 공정에 미치는 영향을 혐기성 소화 반응의 주체인 미생물 관점에서 해석하기 위해서는 미생물 군집 분석이 필요할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 자철석 가루의 투입량에 따른 폐놀 폐수의 혐기성 소화 과정에 미치는 영향을 메탄생성반응 관점에서 평가하였다. 자철석 가루를 5 ~ 20 mM 만큼 투입한 경우에는 메탄생산속도가 33.8 ~ 40.7% 가량 개선되는 것을 확인하였으나 50 mM 이상 투입한 경우에는 현저히 감소하며 저해 영향을 받는 것으로 관측되었다. 메탄생성 지연시간은 자철석 가루 투입량이 증가할수록 길어지는 것으로 확인되었다. 메탄 수율은 자철석 가루 투입량이 5 mM 일때는 유의미한 저해영향이 확인되지 않았으며, 10 ~ 20 mM에서는 10% 내외의 저해영향이, 그 보다 높은 30 mM 이상에서는 40.9 ~ 91.6% 가량의 저해영향이 확인되었다. 따라서 폐놀 폐수의 혐기성 소화 반응의 유의미한 개선효과를 달성하기 위해서는 자철석 가루 투입량을 5 ~ 20 mM 범위내에서 조정하는 것이 필요할 것으로 확인되었다. 본 연구 결과는 자철석 가루를 활용한 폐놀 폐수 처리 고율 혐기성 소화 공정의 개발과 운영 최적화에 유용한 기초 자료로 활용 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 폐자원에너지화 전문인력양성사업

으로 지원되었습니다(YL-WE-21-002). 또한, 이 논문은 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 G-램프(LAMP) 사업 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. RS-2023-00301702). 또한, 본 연구는 2024년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. RS-2024-00358944).

REFERENCES

- APHA-AWWA-WEF. 2005, Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M.-A., Chanéac, C., Waite, D.T., Masion, A., Woicik, J.C., Wiesner, M.R. and Bottero, J.-Y., 2008, Relation between the Redox State of Iron-Based Nanoparticles and Their Cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environmental Science & Technology*, 42, 6730-6735.
- Baek, G., Jung, H., Kim, J. and Lee, C., 2017, A long-term study on the effect of magnetite supplementation in continuous anaerobic digestion of dairy effluent - Magnetic separation and recycling of magnetite. *Bioresource Technology*, 241, 830-840.
- Baek, G., Kim, J. and Lee, C., 2019, A review of the effects of iron compounds on methanogenesis in anaerobic environments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113, 109282.
- Cruz Viggli, C., Rossetti, S., Fazi, S., Paiano, P., Majone, M. and Aulenta, F., 2014, Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation. *Environmental Science & Technology*, 48, 7536-43.
- Elbeshbishy, E., Nakhla, G. and Hafez, H., 2012, Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. *Bioresource Technology*, 110, 18-25.
- Gavala, H.N., Angelidaki, I. and Ahring, B.K., 2003, Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process. In: Ahring, B.K., Angelidaki, I., de Macario, E.C., Gavala, H.N., Hofman-Bang, J., Macario, A.J.L., Elferink, S.J.W.H.O., Raskin, L., Stams, A.J.M., Westermann, P., Zheng, D. (eds.), *Biomethanation I*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 57-93.
- Healy Jr, J. and Young, L., 1978, Catechol and phenol degradation by a methanogenic population of bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 35, 216-218.
- Jung, S., Kim, M., Lee, J., Shin, J., Shin, S.G. and Lee, J., 2022, Effect of magnetite supplementation on mesophilic anaerobic digestion of phenol and benzoate: methane production rate and microbial communities. *Bioresource Technology*, 350, 126943.
- Kim, J., Choi, H. and Lee, C., 2022, Formation and characterization of conductive magnetite-embedded granules in upflow anaerobic sludge blanket reactor treating dairy wastewater. *Bioresource Technology*, 345, 126492.
- Kim, J., Park, J., Choi, H. and Lee, C., 2023, Performance and stability enhancement of methanogenic granular sludge process: Feed pre-acidification and magnetite-embedded granule formation. *Chemical Engineering Journal*, 469, 143864.
- Kim, M., Jung, S., Kang, S., Rhie, M.N., Song, M., Shin, J., Shin, S.G. and Lee, J., 2024a, Magnetite particles accelerate methanogenic degradation of highly concentrated acetic acid in anaerobic digestion process. *Environmental Research*, 255, 119132.
- Kim, T.-B., Lee, J.-H. and Yoon, Y.-M., 2024b, Residence Time Reduction in Anaerobic Reactors: Investigating the Economic Benefits of Magnetite-Induced Direct Interspecies Electron Transfer Mechanism. *Energies*, 17, 358.
- Kulkarni, S.J. and Kaware, J.P., 2013, Review on research for removal of phenol from wastewater. *International journal of scientific and research publications*, 3, 1-5.
- Lee, J., Kim, E., Han, G., Tongco, J.V., Shin, S.G. and Hwang, S., 2018, Microbial communities underpinning mesophilic anaerobic digesters treating food wastewater or sewage sludge: A full-scale study. *Bioresource Technology*, 259, 388-397.
- Mascolo, M.C., Pei, Y. and Ring, T.A., 2013, Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials*, 6, 5549-5567.
- Ministry of Environment, 2022, 2021 Present status of organic waste biogasification facilities, (Ed.) Ministry of Environment. Korea.
- Mohd, A., 2022, Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102, 1362-1384.
- Neves, L., Oliveira, R. and Alves, M.M., 2004, Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochemistry*, 39, 2019-2024.
- Olguin-Lora, P., Puig-Grajales, L. and Razo-Flores, E., 2003, Inhibition of the acetoclastic methanogenic activity by phenol and alkyl phenols. *Environmental Technology*, 24, 999-1006.
- Poirier, S., Bize, A., Bureau, C., Bouchez, T. and Chapleur, O., 2016, Community shifts within anaerobic digestion microbiota facing phenol inhibition: Towards early warning microbial indicators?. *Water Research*, 100, 296-305.
- Satsangee, R. and Ghosh, P., 1990, Anaerobic degradation of phenol using an acclimated mixed culture. *Applied microbiology and biotechnology*, 34, 127-130.
- Suanon, F., Sun, Q., Mama, D., Li, J., Dimon, B. and Yu, C.-P., 2016, Effect of nanoscale zero-valent iron and magnetite (Fe₃O₄) on the fate of metals during anaerobic digestion of sludge. *Water Research*, 88, 897-903.
- Tang, Y., Chu, S., Su, P., Guo, R., Duan, Y. and Wang, Y., 2022, Freezing method assists calcium hypochlorite for synergistically promoting methane production from sludge anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management*, 324, 116243.
- Villegas, L.G.C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K.E. and Biswas, N., 2016, A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. *Current Pollution Reports*, 2, 157-167.
- Wu, Z.-F., Li, Z.-L., Liu, Q.-H. and Yang, Z.-M., 2024, Magnetite-boosted syntrophic conversion of acetate to methane during thermophilic anaerobic digestion. *Water Science & Technology*, 89, 160-169.

- Xu, H., Chang, J., Wang, H., Liu, Y., Zhang, X., Liang, P. and Huang, X., 2019, Enhancing direct interspecies electron transfer in syntrophic-methanogenic associations with (semi)conductive iron oxides: Effects and mechanisms. *Science of The Total Environment*, 695, 133876.
- Yang, Y., Guo, J. and Hu, Z., 2013, Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion. *Water Research*, 47, 6790-6800.
- Yang, Z., Xu, X., Guo, R., Fan, X. and Zhao, X., 2015, Accelerated methanogenesis from effluents of hydrogen-producing stage in anaerobic digestion by mixed cultures enriched with acetate and nano-sized magnetite particles. *Bioresource Technology*, 190, 132-139.
- Zhao, Z., Zhang, Y., Li, Y., Quan, X. and Zhao, Z., 2018, Comparing the mechanisms of ZVI and Fe_3O_4 for promoting waste-activated sludge digestion. *Water Research*, 144, 126-133.