

高爐 슬래그를 이용한 혐기성 생물막 공법에 관한 研究

Blast Furnace Slag as Media for an Anaerobic Fixed-Film Process

崔 義 昭*
Choi, Eui So

Abstract

Blast furnace slag presents coarse surface for microbes to grow on and high calcium and magnesium contents to neutralize acid to be produced during anaerobic digestion. Also, slag contains aluminum and iron oxides which would promote biological flocculation, and minerals which would stimulate microbial growth. Acid wastes like dairy waste, carbohydrate waste, sanitary landfill leachate and molasses wastes were applied without neutralization to laboratory reactors to examine the applicability of blast furnace slag as media. The study results indicated slag media was effective to neutralize pH and maintain microbial population in the system. Particularly, COD removal efficiency was greater than those from plastic media operations treating dairy waste at higher loading rates.

要 旨

高爐 슬래그는 微生物 부착이 쉬운 거친 表面과 pH를 中和시킬 수 있는 칼슘과 마그네슘을 다량 함유하고 있으며, 反應槽內의 微生物을 凝集시킬 수 있는 알루미늄이나 철염을 비롯한 微生物의 영양소를 함유하고 있어, 嫌氣性 生物膜 工法의 濾材로서의 使用可能性을 檢討하여 보았다. 乳加工, 炭水化物, 廢棄物 浸出水 및 당밀폐수와 같은 酸性廢水를 슬래그를 濾材로 使用한 實驗室 嫌氣性 反應槽에 注入하였는데 예측한 대로 pH를 中和시키며 微生物을 확보시키는데 效果의인 것으로 나타났다. 특히 푸라 스틱을 사용한 경우의 乳加工廢水의 運轉結果와 比較할때에 高負荷에서 슬래그를 사용한 경우의 COD 除去效率이 높았다.

1. 緒 論

정상적인 嫌氣性 消化는 酸形成 미생물과 메탄 형성 미생물의 균형있는 성장에 의해서 이루어지는데 運轉初期와 高負荷時에는 과도한 酸形成反應에 의해서 균형이 깨져서 정상적인 消化를 어렵

게 만드는 경우가 있다. 이때에는 pH를 조정하여 메탄형성 미생물의 성장 조건을 충족시켜 주고 있는데 특히 炭水化物 廢液의 경우에 계속적인 알칼리 주입이 필요하게 되며 이러한 경우에는 陽 ion의 축적에 의한 毒性問題가 유발되므로 어느 정도의 負荷率 以下로 消化槽를 운전시켜야 하는 것으

*正會員·高麗大學校 工科大學 教授

表 1. 슬래그의 화학 성분(2)

Chemical element	Comopstion(weight %)
SiO ₂	34.2 ~ 35.4
Al ₂ O ₃	14.3 ~ 15.3
CaO	42.8 ~ 43.4
MnO	0.5 ~ 0.6
MgO	6.1 ~ 6.7
FeO	0.03 ~ 0.4
TiO ₂	0.6 ~ 1.8
total S	0.87 ~ 1.03

표 2. 슬래그 단위 중량당 침출 가능 물질의 양(3)

mg/kg	종 류
10,000~50,000	경 도
1,000~10,000	Si, Cl, So ₄
100~1,000	Mn, F
10~100	Al, Fe, Pb, Na
1~10	As, Co, Cr, Cu, Hg, P, Zn, Ni, NO ₃
0.1~1	Cd, CN

로 알려지고 있다⁽¹⁾.

嫌氣性 生物膜工法의 消化槽에서 濾材로 高爐슬래그(blast furnace slag)를 使用하는 경우에는 슬래그 자체내의 알칼리 浸出에 의하여 pH가 자동적으로 조절되는 효과를 기대할수도 있으며 또한 거친 表面은 微生物 부착이 용이하여 효과적인 濾材가 될수도 있다.

표 1은 高爐슬래그의 化學的인 성분⁽²⁾을 나타내 주고 있으며 표 2는 0.42mm로 분쇄한 슬래그에 16배의 증류수로 24시간 혼합시켜 浸出 가능한 성분⁽³⁾의 함량을 나타내 주고 있는데 Ca²⁺, Mg²⁺가 특히 많이 浸出되어 pH를 上昇시켜 주는 특성을 나타내고 있다. 또한 표 2에서 보면 嫌氣性 微生物의 成長에 필요한 각종 영양소⁽¹⁾가 함유되어 있음을 알수 있으며 아울러 Fe 등은 응집제로써의 역할도 기대할수 있을지도 모른다.

本研究는 産業廢棄物의 일종인 高爐슬래그를 嫌氣性 生物膜工法의 濾材(media)로써의 使用가능성 및 特性을 파악코져 수행되었다.

2. 實 驗

슬래그의 濾材로서의 特性을 알기 위하여 1.3-1.5l의 實驗室用 嫌氣性 消化槽(그림 1 참조)에 직경이 1~2cm인 슬래그를 1.25kg(體積으로는 0.5l)씩 넣고 消化時에 pH가 저하되기 쉬운 炭水化合物 廢液을 주입하여 pH 上昇效果를 관찰하였다. 實驗에 使用된 廢液은 乳加工 廢液, 炭水化合物系 食品廢液, 衛生埋立地의 廢棄物 浸出水 및 산성 폐수인 당밀廢液등 네가지였다.

乳加工 廢液은 脫脂肪乳를 주성분으로 實驗실에서 COD로 5,000~20,000mg/l로 조정하여 使用하였으며 食品廢液의 경우에는 쌀뜨물을 利用하였는데 pH가 4.5±1 정도였으며 COD는 5,000~30,000mg/l였다. 都市 廢棄物의 浸出液은 부산의 化명동 매립장에서 채취하였는데 그 농도가 낮아 막걸리가 주성분인 주정폐액을 10:1로 혼합하여 COD 20,000mg/l 내외, pH는 6.5 내외로 조정하여 使用하였다. 또한 당밀 廢液은 pH가 4.0~5.0 정도로 COD는 23,000~39,850mg/l 범위였다.

實驗室 消化槽는 35°C±0.5°C가 유지되는 水槽에서 1일 1~2회씩 廢液을 주입하는 semi-continuous式으로 運轉 되었다. 消化槽의 混合은 1일 3회 가량 인위적으로 수행 하였으며 上澄水의 流出이 있기전 5~6 時間內에서는 混合을 行하지 않았다.

모든 水質分析은 Standard Methods⁽⁴⁾에 준하였으며 가스生産量, pH, 알카리도, volatile acid(VA)의 농도는 매일 측정 하였다. volatile acid는 Di-Lallor 등⁽⁵⁾에 의한 방법에 의해 분석 하였다.

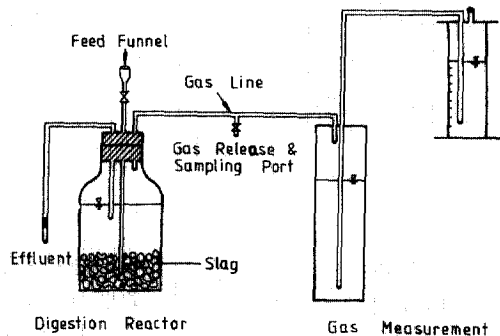


그림 1. 슬래그 嫌氣性 生物膜 工法의 實驗裝置

3. 結果 및 結果分析

3.1 슬래그에 의한 pH 완충능력

슬래그를 嫌氣性 生物膜工法의 濾材로 사용한 본 실험결과를 NaHCO_3 주입으로 pH를 조정하여 plastic media를 사용한 결과^(6,7)와 비교한 것이 그림 2와 같은데 plastic media 보다 높은 負荷에서 處理效率이 높게 나타나고 있다. 이러한 결과를 얻게된 원인을 생각해 보면 슬래그의 pH 완충능력은 물론 슬래그 자체의 거친 表面에 의한 微生物 부착가능성, 微量 영양소⁽¹⁾의 供給 및 각종 凝集劑의 供給能力(表 1, 2 參照)에 기인 하는것으로 분석된다. 또한 본실험의 결과가 plastic media를 사용한 경우보다 효율이 더 좋은 것으로 볼때 어떤 mechanism 인지는 정확히 모르나 陽이온에 의한 독성문제는 없는것 같으며 있다 하더라도 위의 여러가지 요인으로 인해 상해 되는것 같다.

plastic media를 사용한 경우⁽⁶⁾에 g COD 제거당 400mg의 알카리(CaCO_3 로써)가 주입 되었고 슬래그 消化槽의 운전 기간중 COD 제거량이 345g이었으므로 슬래그로 부터의 알카리 공급량은 138g, 즉 12kg의 슬래그를 사용 하였으므로 약 115g알카리/kg 슬래그로 16배의 중류수로 24시간 浸出시킨 表 2의 浸出硬度 10~50g/kg slag 보다 크다. 이 사실은 슬래그의 pH 완충능력이 슬래그의 크기, 혼합정도, 혼합시간 및 온도등에 따라 상이하여 지는것을 말하여 주고 있으며 화학적 분석자료인 表 1을 이용하여 계산되는것이 더 적절한것 같다. 참고적으로 金⁽⁸⁾에 의한 완충능력을 측정하여 비교하여 보았는데 슬래그를 중류수와 25°C에서 10분간

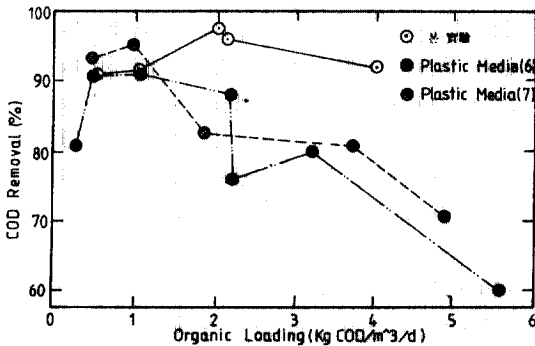


그림 2. 乳加工廢液에서의 슬래그와 Plastic Media에 따르는 有機物質 除去效率

혼합시킨후 0.1N Hcl 와 CH_3COOH 를 加하여 pH를 4.5로 저하시킬 때까지의 산주입량을 측정하였다. 이방법에 의한 슬래그의 완충능력은 未使用 슬

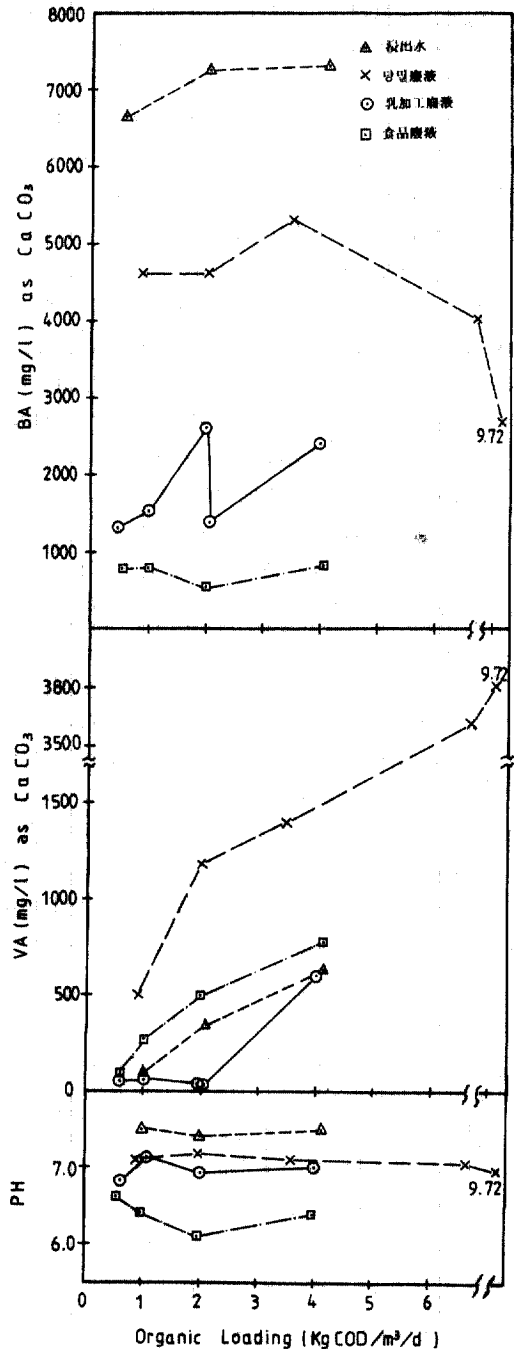


그림 3. 有機物質 負荷率에 따르는 pH, VA 및 BA의 변화

래그의 경우에 0.2gCaCO₃/kg slag, 消化槽에 사용한후의 경우에는 약 0.13g CaCO₃/kg slag로 실제의 경우와 비교할때에 매우 적게 나타나고 있다.

그림 3은 有機物質 負荷에 따르는 pH, VA 및 BA (Bicarbonate Alkalinity)의 변화를 廢液別로 나타낸 것이다. pH는 負荷率이 증가함에 따라 당밀 폐액인 경우는 약간 감소하는 경향을 보인 반면 다른 廢液의 경우는 다소 증가하는 것으로 나타났다. 廢液에 따라 7.5에서 6.2까지 차이를 나타내고 있는데 이는 嫌氣性 消化反應時에 생성되는 알카리도의 量이 廢液別로 차이나기 때문인 것으로 생각되어진다. 알카리도는 乳加工廢液의 경우가 1,200~2,800mg/l, 食品廢液의 경우가 500~900mg/l, 浸出水的 경우에는 6,500~7,600mg/l 그리고 당밀廢液의 경우는 2,700~5,300mg/l 까지 나타나고 있다. 食品廢液의 경우에는 42kgCOD/m³/일의 負荷에서 pH가 급격히 감소되어 슬래그 가루를 注入하여 pH를 6.4로 유지하였다. 당밀廢液의 경우는 pH가 4.0~5.0 정도 였는데 消化槽 注入時 9.72kgCOD/m³/일까지 운전 하는 동안 pH는 약간 감소 하는듯 보였으나 7.0 이상을 유지할 수 있었다.

VA도 廢液의 종류와 消化狀態에 따라 차이를 나타내는데 有機物質 負荷率이 增加하면 VA도 증가 하는데 당밀폐액의 경우를 보면 有機物質 負荷率 9.72kgCOD/m³/일에서 약 3,900mg/l까지 增加하였다. 참고적으로 그림 4에는 下水슬러지의 정상적인 嫌氣性 消化槽에서의 CO₂-HCO₃-pH 관계⁽⁶⁾와 本研究의 결과를 함께 나타낸것인데 乳加工廢液과 당밀廢液의 경우에는 대체로 下水슬러지의

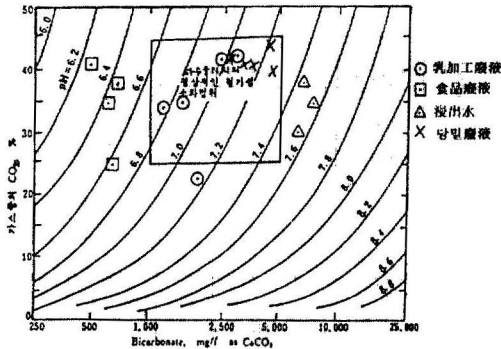


그림 4. 消化槽의 CO₂-HCO₃-PH의 관계 (35°C)

정상적인 嫌氣性 消化槽의 범위와 일치 하였으나 食品廢液의 경우에는 알카리도가 다소 낮게 나타났으며 浸出水的 경우에는 알카리도가 비교적 높게 나타났다.

3.2 有機物質 除去效率

有機物質 負荷率에 따르는 COD除去效率을 나타낸것이 그림 5인데 負荷率이 增加함에 따라 除去效率이 감소하는 경향을 보이고 있다. 당밀廢液을 제외한 다른 廢液의 경우 COD 除去效率은 대체적으로 90% 이상이었다. 당밀廢液의 경우는 負荷率 3.4kgCOD/m³/일 즉 HRT 10일 일때 COD 除去效率이 62%, 9.72kgCOD/m³/일에서는 40% 정도로 效率이 감소 하였다. 이는 廢液의 特性에 기인하는 것으로 사려된다.

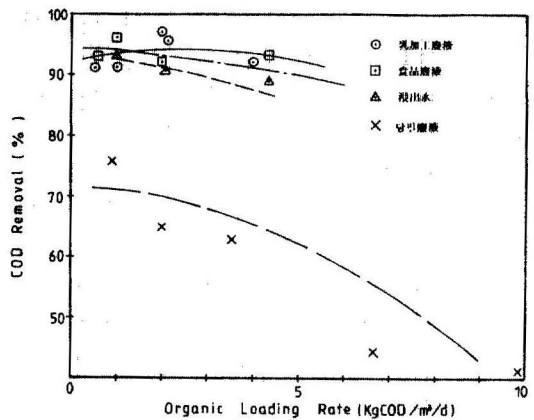


그림 5. 有機物質 負荷率에 따르는 有機物質 除去效率

3.3 가스 生産量과 微生物 生産量 및 가스構成化

그림 6은 有機物質 負荷率에 따르는 가스 生産量 (m³CH₄/kgCOD除去)을 나타내고 있다. 가스 生産量은 負荷率이 增加할수록 감소 하는 경향을 보이고 있는데 浸出水和 食品廢液의 경우 4.2kgCOD/m³/일의 負荷率에서는 오히려 增加하는 양상을 보이고 있다. 이는 VA와 分散狀態의 微生物의 流出에 의한 COD 除去의 감소에 따른 結果라고 생각되어 진다.

理論적으로 1kg의 COD는 0.35m³의 CH₄를 生産하는데⁽¹⁾, 그림 6으로 부터 有機物質 負荷가 낮은 경우에 있어서의 kgCOD 除去量當 CH₄ 生産量은 0.30~0.32m³이므로 0.05~0.03m³ CH₄에 해당

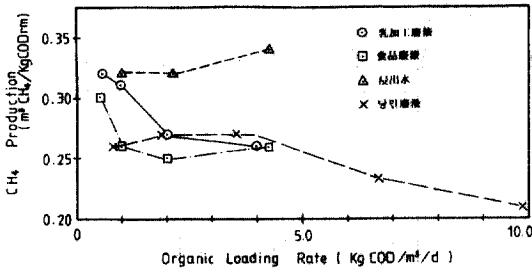


그림 6. 有機物質 負荷率에 따르는 가스 生産量

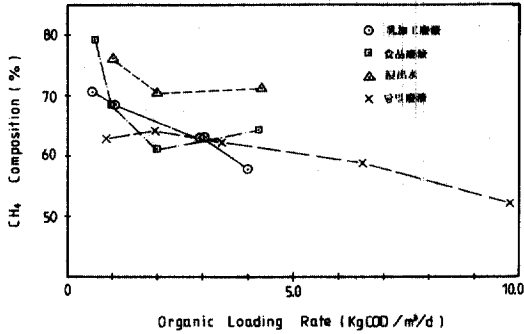


그림 7. 有機物質 負荷率에 따르는 가스 構成比

되는 COD는 0.14~0.09kg이며 微生物의 산소당량을 1.42로 하면 대략적인 微生物 生産量은 0.063~0.098kg/VSS/kg COD 除去로 계산된다.

그림 7에서는 有機物質 負荷率에 따른 가스 構成比를 보여주고 있는데 CH_4 가스 성분은 負荷率이 增加함에 따라 대체적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 浸出水의 경우는 변화가 크지 않았으나 乳加工廢液과 食品廢液의 경우는 감소율이 크게 나타났다. 한편 當밀廢液인 9.72kgCOD/m³/일의 負荷에서 50% 정도로 떨어졌다.

3.4 有機物質 除去速度 및 反應常數 산출

그림 8은 乳加工廢液을 주입한 경우 消化槽의 가스생산량을 廢液 注入後 1~3시간간격으로 측정하여 그 누적량을 나타낸 것이다. 有機物質 負荷率이 增加할수록 가스생산곡선은 직선에 접근하고 負荷가 낮은 경우에는 合成단계와 內呼吸단계로 구분이 가능하다. 合成단계에서는 微生物이 분산상태로 성장하므로 쉽게 誘出될수 있으며 內生단계에서는 floc을 형성하여 침전되는 것을 관찰할수가 있었다.

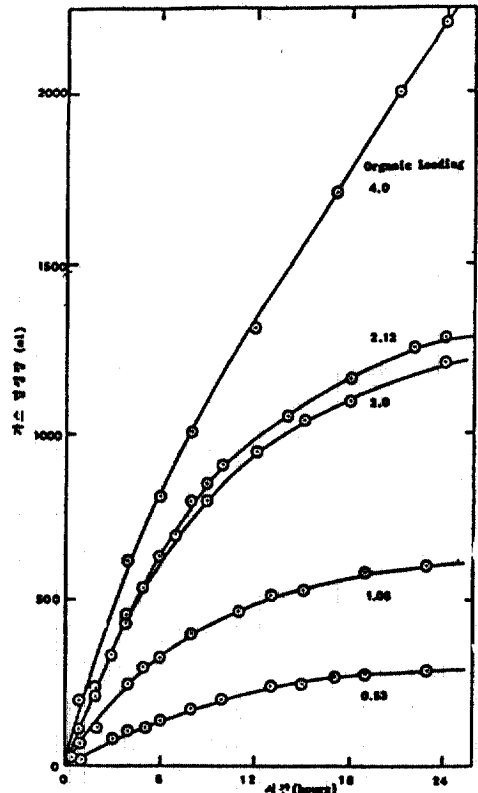


그림 8. 乳加工廢液의 경과시간에 따르는 Gas 發生率

그림 8에서와 같이 다른 廢液에서도 最大 가스 生産率을 求한후 COD 除去率로 환산하여 MLVS (Mixed Liquor Volatile Solids)로 나누면 有機物 除去速度 ((F/M_v)_m=kgCOD제거/kg MLSS-d)가 얻어지는데 有機物質 負荷 4.0kgCOD/m³/일 부근에서 乳加工廢液의 경우는 0.214kgCOD_m/kgM_v·day였으며 食品廢液은 0.326, 浸出水는 1.058, 當밀廢液은 0.20였다. 그림 9는 (F/M_v)_m과 有機物質 負荷率과의 관계를 나타내 주고 있다. 有機物質 負荷率이 增加함에 따라 (F/M_v)_m도 增加하는 것을 보여주고 있는데 浸出水의 경우가 가장 쉽게 분해되는 반면 乳加工廢液과 當밀廢液의 경우 분해속도가 느린것을 보여주고 있다. 이는 浸出水의 경우에는 微生物에 의해서 有機物質이 埋立地에서 단순화되어있기 때문에 분해가 용이한 것으로 사려되며 乳加工廢液은 비교적 분해가 어려운 물질이 함유되어 있어 분해 속도가 느린것으로 생각된다. 當밀廢液 역시 분해가 어려운 물질을 많이 함유하고

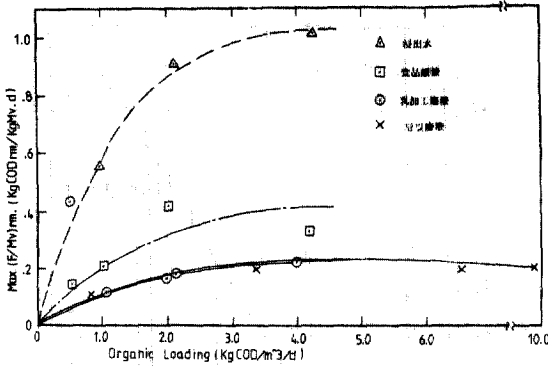


그림 9. 有機物質 負荷率에 따르는 最大(F/M_v)_m

있기 때문에 사라진다. 참고적으로 당밀廢液의 COD/BOD比는 3.4였다.

그림 8에서 時間이 경과함에 따라 먹이가 부족하여지면 微生物은 內呼吸狀態가 되는 本研究에서는 시료注入후 일정時間(48時間以上) 경과후 時間당 gas 生産量을 이용하여 內呼吸率을 측정하였다. 즉 內呼吸 구간에서 時間당 gas 生産量을 1 일 CH₄ (m³) 量으로 환산한후 이값을 0.35로 나누어 주어 kgCOD로 바꾸어 다시 微生物의 산소당량인 1.42로 나누면 1일 제거되는 微生物量(kgVSS_m/일)을 구할수 있다. 이를 反應槽內的 kgMLVS로 나누면 內呼吸率(kd : /일)이 산출된다. 一例로 有機物質 負荷 4.0 kgCOD/m³/일 일때 乳加工廢液의 Kd는 0.0174/d였는데⁽¹⁰⁾ 이값은 문헌^(1,7)에서 얻어지는 0.0255/d와 비교 해볼때 본실험의 결과가 약간 낮게 나타났다. 또한 비슷한 負荷에서 食品廢液과 浸出水는 0.0155/d, 당밀廢液은 0.014/d였다.

세포증식계수 Y(yield coefficient)는 McCarty⁽¹¹⁾의 資料를 토대로 廢液의 構成成分에 따라 求해보면 乳加工廢液의 경우 0.173kgVSS/kgCOD였으며 食品廢液의 경우는 構成成分이 주로 탄수화물이라고 볼때 0.24 kgVSS/kgCOD, 浸出水는 0.2 kgVSS/kgCOD, 당밀廢液은 0.18kgVSS/kgCOD였다.

한편 有機物質 除去速度 (F/M_v)_m과 세포증식계수 Y, 內呼吸率 Kd를 알면

$$\frac{1}{SRT} = Y (F/M_v)_m - K_d$$

에 의해 消化槽의 最小 고형물질 체류시간(SRT)이 求해지는데 最大 有機物質 負荷率을 4.0kgCOD/m³/일로 할때의 乳加工廢液은 51일, 食品廢液은

16일, 浸出水는 4일, 당밀廢液은 45일이다. McCarty⁽¹¹⁾는 35°C를 기준으로 嫌氣性 消化槽의 最小 SRT를 42일, 설계는 10일로 주장하고 있는데 본 실험에서는 浸出水인 경우를 제외하고 상당히 긴 것으로 나타났다.

4. 結 論

嫌氣性 生物膜工法の 濾材로 高爐슬래그의 使用 가능성을 타진하기 위하여 수행된 本研究 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 슬래그의 pH 완충능력은 115g알카리/kg slag였으며 乳加工廢液의 경우에는 약품주입 없이 5개월에 걸쳐 pH 6.8~7.2로 유지하였으며 食品廢液은 6.2~6.6을, 浸出水인 경우는 7.4~7.5, pH 4.0~5.0인 당밀廢液은 7.0 이상으로 유지가능 하였다.

2) 有機物質 除去效率는 당밀廢液을 제외하고 COD 90% 이상을 얻었으며 당밀廢液은 3.4kgCOD/m³/일에서 62%를 除去시킬수 있었다. 본 실험의 결과가 Plastic Media를 使用한 경우보다 效率이 좋은 것으로 보아 陽이온에 의한 독성문제는 없었던 것으로 보이며 만약 있다 하더라도 응집현상 및 부착의 용이함등에 의해 상쇄 되는것으로 보인다.

3) 가스 生産量은 有機物質 負荷率이 增加 할수록 감소 하였는데 10kgCOD/m³/일 부근의 負荷에서 당밀廢液의 경우는 0.26m³CH₄/kg COD_m였으며 다른 廢液은 0.3~0.32m³CH₄/kgCOD_m였다. 가스 構成比는 有機物質 負荷率이 增加 할수록 CH₄成分은 감소 하였다.

4) 最小 高형물질 체류시간은 乳加工廢液이 가장 길었고, 당밀廢液, 食品廢液, 浸出水의 順이었다.

感謝의 말

本 研究는 1986年度 科學技術財團의 基礎研究費(고유번호 862-1304-002-1)에 의하여 수행되었습니다.

本研究를 위하여 高麗大學校 大學院 環境工學 專攻의 李重光君의 노고가 컸으며 最終원고 작성에 여러가지의 提言을 준 원광대학교의 鄭正權교수의 노고도 있었음을 알려드립니다.

參 考 文 獻

1. McCarty, P. L., "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals : I. Chemistry and Microbiology : II. Environmental Requirement and Control : III. Toxic Materials and Their Control : IV. Process Design." *Public Works*, Nos. 9-12 (Sept.-Dec., 1964).
2. 한기현, 허완옥, "고로 슬래그 물성조사 및 벽돌제조에 관한 연구", 연구기보, 제 3권, 제 2호, p. 6-21, 포항제철 (1981).
3. 崔義昭 外, "高爐 슬래그 浸出水の 特性과 環境에 미치는 影響" 大韓土木學會論文集, 7, 3, 55 (1987).
4. WPCF, AWWA, APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed. (1985).
5. Dilallor, R. and Albertson, O. E., "Volatile Acid by Direct Titration", *JWPCF*, Vol. 33, No. 4, 356 (1961).
6. 林鳳洙, "好氣性和 嫌氣性 生物膜 工法에서의 基礎設計因子の 比較研究", 高麗大學校 博士學位 論文 (1987).
7. Choi, E. and Burkhead, C. E., "Anaerobic Treatment of Dairy Waste Using Fixed-Film and Without Media Reactors", Presented at the *39th Purdue Industrial Waste Conference* (1984).
8. 김동민 외, "제철공장 폐 슬래그의 pH 완충능력", 대한 환경 공학회지, 제 4권 1호 (1982).
9. Parkin, G. F. and Owen, W. F., "Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludge", *ASCE*, Vol. 112, No. 5, 867, Oct (1986).
- 10) 李重光, "高爐 슬래그를 이용한 高濃度 廢水 處理工法에 關한 研究", 高麗大學校 碩士學位 論文 (1987).
- 11) McCarty, P. L., "Anaerobic Process", presented at the Birmingham Short Course on Digestion Aspects of Biological Treatment, *International Association of Water Pollution Research*, Birmingham, England (Sept. 18, 1974).

(接受 : 1989. 3. 22)