

嫌氣性 固定床反應器와 슬러지 Bed反應器에서 混合-食品廢水處理에 關한 研究

安載東 · 金載禹 · 張仁鏞

建國大學校 化學工學科

A Study on the Mixed-Food Wastewater Treatment in an Anaerobic Packed Bed Reactor and Sludge Bed Reactor

Jae Dong Ahn, Jae Woo Kim and Young In Chang

Department of Chemical Engineering, Konkuk University

ABSTRACT

The characteristics of food wastewater treatment in an anaerobic packed bed reactor (APBR) with polyurethane as a packing material and sludge bed reactor (ASBR) was studied. The reactor of 9 cm-ID, 150 cm-height was fed in a continuous mode from bottom of reactor. For the purpose of constant temperature of reactor, water jacket was installed. The used packing materials was polyurethane sponge foam. Methane which was produced by decomposed organics collected at the top of the reactor for using as a fuel. The substrates used were synthetic, mixed and food wastewater. For the acclimatization of microorganisms, mixed wastewater was used. The major analyses were gas production, COD, pH and volatile acids.

Based upon the completed works, the results are as follows :

When food wastewater was fed the quantity of produced gas was less than that of synthetic wastewater, but food process saw higher methane content than synthetic process. As well as COD removal efficiency of food process reached at about 85%. In aspect of effluent volatile acid, food process showed low concentration of below 500 mg/l, therefore anaerobic reaction stabled. Conclusively food wastewater used can be digested by anaerobic treatment, especially anaerobic packed bed reactor showed 82% of COD removal, 75% of methane content, 10l of gas production, and anaerobic sludge bed reactor did 79% of COD removal, 75% of methane content, 8l of gas production at 4 kgCOD/m³day, 36°C.

Keywords :

I. 서 론

도시폐수, 산업폐수, 축산폐기물 및 분뇨 등과 같은 biomass를 처리하는 방법에는 열화학적, 생물화학적, 광생물학적 방법¹⁾이 있다. 생물화학적 방법에서 혐기성 메탄박테리아를 이용하여 biomass를 혐기성처리하면 biogas인 CH₄와 CO₂가 발생된다. 사용하고 있는 도시가스의 발열량은 4,000 kcal/m³이며, 혐기성 소화의 부산물로 얻은 biogas는 60%의 메탄함량시 발열량이 약 5,400 kcal/m³이므로 메탄 함량이 40%이상시 연료로서 이용이 가능하다고 하

였다.^{2,3)} 그러나 소화가스의 액화공정은 실용성이 약하기 때문에 직접 연료로서 이용이 되고있다.³⁾

혐기성 고정상법은 Young과 McCarty⁴⁾에 의해 재래식 소화조의 단점을 보완하고 저농도와 고농도에서도 높은 처리효율을 얻을 수 있으며 반응기내에 최대한 많은 미생물을 축적함으로써 체류시간을 단축시키고 반응기의 크기를 축소시키면서 고도의 처리효율을 얻기 위해서 개발되었다. 고정상내의 미생물은 여상의 벽과 여재 위에서 성장하여 유출수에 의해 유실되지 아니하므로 100일 이상의 긴 SRT를 유지할 수 있으며, 용해성 유기폐수의 처리효율이

좋으며, 여재에 의해 미생물의 유출되지 않기 때문에 미생물 반응이 필요없다. 또한 슬러지 생산량이 적기 때문에 별도의 슬러지를 빼기하지 않고 장시간 운전이 가능하며, 운전의 개시와 중지여 있어서 타공정보다 용이한 장점을 가지고 있다.^{4,5} 그러나 고정상의 여재구조 및 재질에 따라 현탁물질로 인한 눈막힘 현상이나 channeling 현상이 발생된다.

슬러지반응기는 Lettinga⁶⁾에 의해 개발되었으며, 담체를 사용하지 않고, 침강성이 우수한 granule상 플록을 형성시켜서 반응조내에 고농도의 미생물량을 유지시키는 공정이다.^{6, 8)} 또한 기계적 교반이나 여재가 필요없으며, 고부하로 유입되는 유기성폐수의 처리와 부유고형물질의 농도가 낮은 유입수의 처리에 매우 효과적인 처리방식이다. 그러나 담체가 없기 때문에 반응기 하부로부터 유입되는 폐수의 효과적인 분산이 되지 못하며, 부하율이 높을 때 많은 미생물이 유출수를 통해 빠져나가는 단점도 있다. 뿐만 아니라 독성물질의 유입시 고정상법과 같은 완화작용이 약하며, 반응기 하부에서의 입상화도 용이하지는 않다.

따라서 본 연구에서는 고정상반응기와 슬러지반응기를 사용하였으며, 고정상반응기에 사용되어진 담체는 polyurethane을 육면체로 제조하여 사용하였으며, 이 담체는 부식력이 강하기 때문에 장기간 사용과 재사용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 실험식⁹⁾은 porous biomass carrier sequencing batch reactor에 polyurethane 담체를 넣어 담체에 부착되거나 포획된 미생물을 이용하여 질소와 인, 유기물을 제거하는 실험을 행하였다.

이에 본 연구에서는 polyurethane 충전탑인 고정상반응기와 슬러지반응기를 이용하여 식품공장의 폐기공정에서 유출되는 공장식품 폐수를 대상으로 혐기성 소화하고자 하였다. 기존의 실험이 되어있지 않았기 때문에 혐기성 소화의 가능성 및 혐기성 소화의 산업화 가능성 여부를 살펴보고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 반응기의 장치는 Fig. 1과 같다. 장치는 크게 주반응기, 폐수유입장치, 가스포집장치, 온수순환장치로 나눌 수 있으며, 주반응기의 구조는 내경 9 cm, 높이 150 cm인 아크릴 수지원통이다. 온도 유지를 위해 외부에 내경 20 cm, 높이 150 cm인 아크릴 수지원통으로 된 water jacket을 설치하여 반응기의 온도를 36±1°C 로 유지하였다. 고정상반응기 내부에는 polyurethane 담체를 자연충전법에

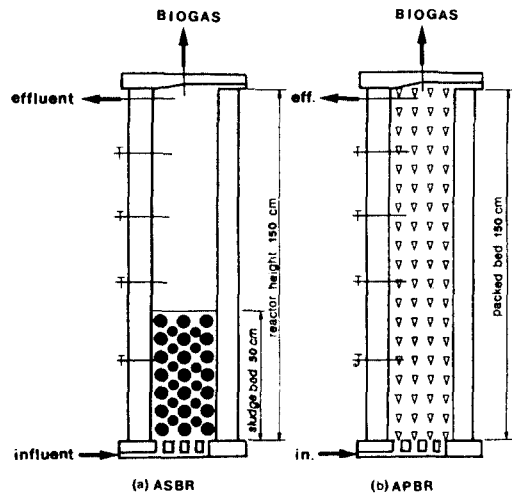


Fig. 1. Schematic diagram of the packed bed reactor and sludge bed reactor.

의해 충전하였으며 이용된 담체는 16×16×20 mm의 육면체이며, 비중은 0.2, 비표면적은 34,000 m²/m³ 이었다. 슬러지반응기는 부반응기를 설치하여 미생물층을 전체반응기 부피의 30%인 50 cm를 유지하였다.

본 실험에 사용한 종균은 서울시 종말처리장 메탄발효조의 소화슬러지였으며 종균을 standard sieve 200을 사용하여 부유물을 제거한 후 sample port를 이용하여 폭기가 일어나지 않도록 서서히 식종하였다. 그 후 50 ppm의 glucose를 150 ml/day로 주입하면서 20일간 순응시킨 후 본 실험에 들어갔다.

본 실험은 식품폐수의 적용을 위해 합성폐수 및 혼합폐수의 예비실험을 행하여 서서히 식품폐수에 적용할 수 있도록 실험을 하였으며, 실제 폐수에 완전히 적용된 후 100% 식품폐수를 주입하여 식품산업폐수의 처리효율을 보고자 하였다. 모든 공정에서 주입되는 feed의 농도는 4,000 mg/l이었으며, 체류시간은 24시간이었다. 합성폐수는 70일간 실험을 행하여 정상상태 특성을 살펴보았으며 식품폐수의 적용을 위해 식품폐수 농도를 20, 40, 60, 80% 증가하면서 미생물을 식품폐수에 적응시켰다. 그 후 100%의 실제 폐수인 식품폐수를 적용하였으며 이 과정을 종합하면 Fig. 2와 같다.

실험에 사용된 합성폐수의 조성은 탄소원으로 glucose를 사용하였으며 미생물의 성장을 돕기 위해 필요영양분인 질소와 인이 함유된 화합물을 첨가하였다. 알카리도를 유지하기 위해 중탄산 소오다를 첨가하여 pH를 7~8로 유지시켰다. 다른 무기영양

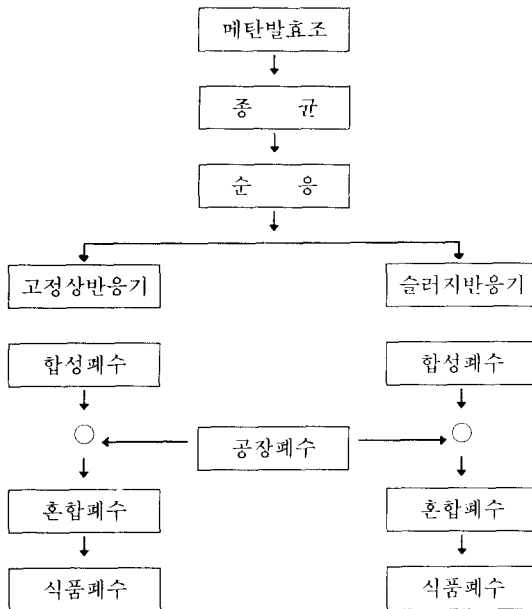


Fig. 2. Flowchart of experimental procedure.

분의 공급은 독성농도한계¹⁰⁾를 기준으로 하였다.

또한 실험에 이용된 식품공장의 실제 식품폐수의 일반적인 특성은 pH=4.5, COD=4,500 mg/l, TS (total solid)=8,000 mg/l, VA(volatilic acid)=450 mg/l였다. 폐수시료의 채취는 폐수의 성질을 대표할 수 있는 지점인 공정의 최후 방류지점인 폐수처리장의 스크린조를 거친 곳에서 채취하였다.¹¹⁾ 식품폐수는 산성폐수이므로 혐기성 소화에 가장 적절한 pH를 유지하기 위해 NaOH를 사용하여 pH를 7~8로 조정하였다.

pH는 pH meter를 사용하였으며, biogas조성은 G.C를 이용하여 1일에 한번씩 측정하였다. COD (chemical oxygen demand)는 채취한 시료를 원심분리기에 의해 원심분리한 후, 상등액을 Standard Methods¹²⁾에 따라 Dichromate Reflux Method를 이용하여 측정하였다. Volatile acid의 분석은 distillation방법을 이용하여 volatile acid의 양을 0.1 N NaOH로 적정하여 구하였다.

SS와 VSS의 측정에는 채취한 시료를 glass fiber filter에 여과한 후 105°C의 건조기에서 약 2시간 동안 건조하여 SS를 측정하고, 이를 550°C의 가열로에서 약 20분 동안 작열시켜 항량이 된 후 무게 감소량을 계산하여 VSS를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

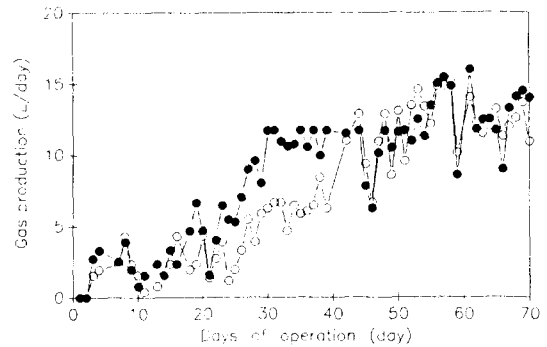


Fig. 3. Gas production for the synthetic wastewater in APBR & ASBR: (●-●) APBR, (○-○) ASBR.

1. 合成廢水工程

Fig. 3은 고정상반응기와 슬러지반응기에 합성폐수를 주입하였을 때 생성되는 가스량을 나타낸 것이다. 기질이 주입되었을 때 고정상반응기의 응답은 운전 15일까지 약 2.5 l의 가스생산이 되었으며, 운전 30일에서 13 l의 가스생산으로 정상상태에 도달함을 알 수 있었다. 슬러지반응기는 운전 15일까지 고정상반응기와 비슷한 현상을 보였으며 15일 이후부터 점차 가스생산이 증가하기 시작하여 운전 45일 이후에서 약 12 l로 정상상태에 도달함을 알 수 있었다.

가스생산면에서 볼 때 고정상반응기와 슬러지반응기는 정상상태에 도달하는 시간의 차이를 보였으며 고정상반응기가 약 15일 정도 빠름을 알 수 있었다.

합성폐수 적용시 biogas내의 메탄의 함량은 약 60%, 이산화탄소의 함량은 약 35%, 수소의 함량은 약 5%임을 확인할 수 있었으며, 실험결과 얻은 값은 일반적인 소화가스의 조성과 잘 일치함을 확인할 수 있었다.¹⁾

Fig. 4는 고정상반응기와 슬러지반응기에서 유기물 제거효율을 나타낸 값이다. 고정상반응기는 운전 15일까지 30%의 낮은 제거효율을 보였지만, 운전 30일 이후부터는 93%이상의 유기물이 제거됨을 알 수 있었다. 즉 정상상태에서 고정상반응기내로 4,000 mg/l의 유기물이 유입되면 280 mg/l의 유기물만이 유출된다. 반면 슬러지반응기는 운전 15일까지 약 10%의 제거효율을 보였다. 운전이 계속되면서 고정상반응기와는 달리 완만한 감소효율을 보였으며, 운전 50일 이후부터 92%의 COD 제거효율을 얻을 수 있었다.

COD 제거효율면에서 볼 때, 고정상반응기와 슬

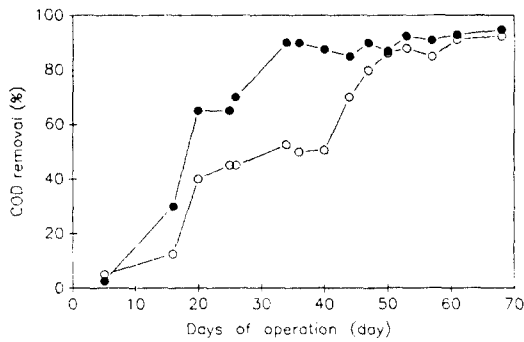


Fig. 4. COD removal for the synthetic wastewater in APBR & ASBR; (●-●) APBR, (○-○) ASBR.

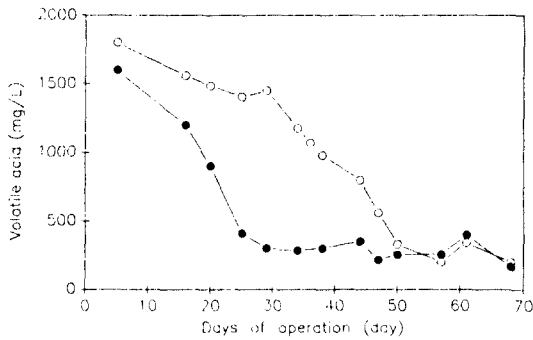


Fig. 5. Volatile acid for the synthetic wastewater in APBR & ASBR; (●-●) APBR, (○-○) ASBR.

슬러지반응기는 정상상태에 도달하는 시간이 가스생산량의 정상상태에 도달하는 시간보다 5일 늦게 이루어짐을 알 수 있었으며, 고정상반응기가 20일 정도 빠르게 도달함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 고정상반응기와 슬러지반응기에서 유출 유기산농도를 나타낸 것이다. 혐기성미생물은 크게 산생성미생물과 메탄생성미생물로 분류되며 유기물이 유입되었을 때 첫단계에서 산생성미생물에 의해 유기산으로 분해된다. 유기산은 두번째 단계에서 메탄생성미생물에 의해 메탄과 이산화탄소, 그외 소량의 황화수소, 수소, 암모니아로 분해된다.¹³⁾ 급격한 환경변화에 의해 메탄생성미생물의 활동이 위축되어 유기산을 분해하지 못할 경우 유기산의 축적으로 반응기내의 pH는 낮아지게 된다. 그러나 정상적인 혐기성 소화시 분해된 유기산은 즉시 메탄생성 미생물에 의해 분해되므로 반응기내의 pH는 거의 중성을 유지하게 되며 이때 유기산의 농도는 200~500 mg/l 정도이다.¹⁴⁾

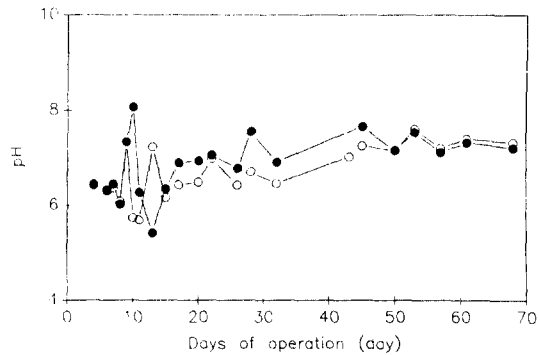


Fig. 6. pH for the synthetic wastewater in APBR & ASBR; (●-●) APBR, (○-○) ASBR.

고정상반응기는 운전 15일까지 약 1,200 mg/l의 높은 유기산이 유출되었지만 운전 30일부터 250 mg/l의 낮은 유기산이 배출되었으며 정상상태에 도달함을 알 수 있었다. 반면 슬러지반응기는 운전 30일까지 1,500 mg/l의 높은 유기산이 배출되었으며 운전 50일이 경과한 후 고정상반응기와 비슷한 양의 유기산이 배출됨을 알 수 있었다.

유출유기산의 농도에서 볼 때, 고정상반응기는 슬러지반응기 보다는 정상상태에 도달되는 시간이 짧음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 반응기내의 pH를 나타낸 것이다. 고정상반응기와 슬러지반응기는 운전 15일까지 pH의 값이 매우 변동적임을 알 수 있었다. 그러나 운전 15일 이후부터는 pH가 매우 안정적임을 알 수 있었으며, Fig. 4, 5에서도 유기물 제거효율과 유기산의 농도도 안정적임을 알 수 있었다.

즉, 반응기내의 pH는 유기물 제거효율과 유기산의 농도가 매우 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있었다.

2. 混合-食品廢水工程

실제 식품공장폐수에 미생물을 적응시키기 위해 합성폐수에 식품폐수의 양을 조금씩 증가시키면서 실험을 행하였다. 식품폐수는 제조된 합성폐수와는 달리 조성면에서 유기물의 값이 매우 변동적이었으며, pH도 4.5정도로 낮았고, 폐수내에 부유물질의 양도 매우 많았다. 이와 같은 폐수를 직접 미생물에 주입하였을 때 미생물의 급격한 환경변화로 인하여 가스생산과 COD제거효율이 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

Fig. 7은 혼합비의 증가에 따라 생성된 가스의

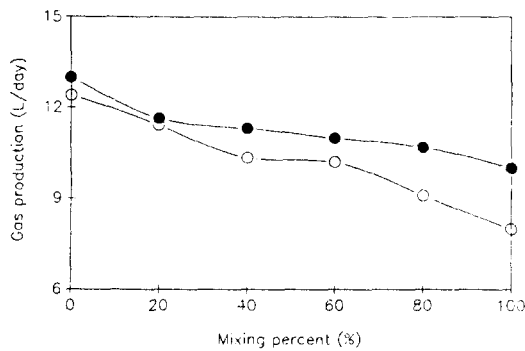


Fig. 7. Gas production for the mixing wastewater in APBR & ASBR; (●-●) APBR, (○-○) ASBR.

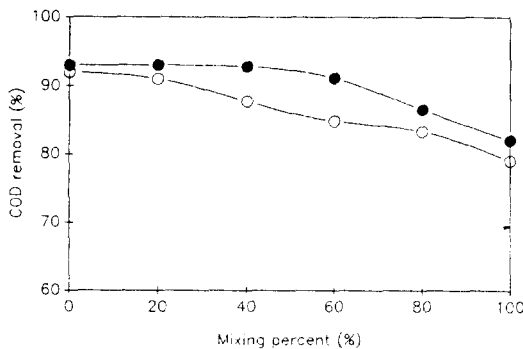


Fig. 8. COD removal for the mixing wastewater in APBR & ASBR; (●-●) APBR, (○-○) ASBR.

양을 나타낸 것이다. 혼합비가 증가함에 따라 즉 식품폐수의 양이 증가할 때 고정상반응기는 13l에서 계속 감소하여 100% 순수 식품폐수만을 주입하였을 때 10l의 가스생산을 하였다. 반면 슬러지반응기는 12l에서 혼합비에 따라 계속 감소하여 100% 식품폐수 주입시 8l까지 감소함을 알 수 있었다.

혼합비에 따른 가스의 생산면에서 볼때, 고정상반응기와 슬러지반응기는 식품폐수의 처리가 가능하며, 혼합비에 따른 가스의 감소율이 고정상반응기가 슬러지반응기 보다 작음을 알 수 있었다.

생산된 biogas내의 메탄, 이산화탄소, 수소의 함량이 두 반응기는 서로 비슷하였으며, 혼합비가 20%일 때 메탄의 함량이 60%였지만, 실제 식품폐수만을 주입하였을 때 75%로 증가함을 알 수 있었다.

그러므로 고정상반응기는 합성폐수공정시 메탄생성율은 1,950l CH₄/gCODday였지만, 식품폐수 공정시 1,875l CH₄/gCODday로 메탄생성율에서 75l CH₄/gCODday의 차이가 났다. 슬러지반응기는 합

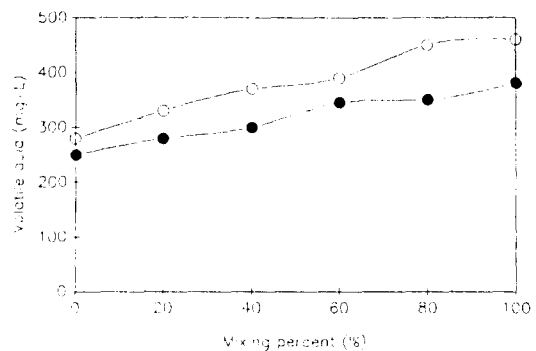


Fig. 9. Volatile acid for the mixing wastewater in APBR & ASBR; (●-●) APBR, (○-○) ASBR.

성폐수 적용시 메탄생성율이 1,800l CH₄/gCOD-day였으며 식품폐수 적용시는 1,500l CH₄/gCOD-day로 차이가 많이 남을 알 수 있었다.

Fig. 8은 혼합폐수 및 식품폐수 주입시 유기물 제거효율을 나타낸 것이다. 고정상반응기는 93%에서 계속 감소하여 식품폐수 적용시 82%까지 감소하였다. 반면 슬러지반응기는 합성폐수 적용시 92%에서 감소하여 식품폐수 적용시 79%까지 감소함을 알 수 있었다.

식품폐수의 주입에 따른 유기물 제거효율면에서 볼때, 고정상반응기와 슬러지반응기는 모두 식품폐수의 처리가 가능함을 알 수 있으며, 그 효율면에서 고정상반응기가 약간 우수하였다. 즉 4 kgCOD/m³ day의 유기물 부하속도로 식품폐수가 유입시 고정상반응기는 82%의 COD removal, 슬러지반응기는 79%의 COD removal을 나타내었다.

Fig. 9는 유출유기산의 양을 나타낸 것이다. 식품폐수의 양이 증가함에 따라 유출유기산의 농도가 증가하였지만 전공정이 500 mg/l이므로 정상적인 혐기성 소화가 일어났음을 알 수 있었다. 그러나 유기산의 농도가 고정상반응기가 슬러지반응기 보다는 적었기 때문에 고정상반응기가 더욱 안정적인 혐기성 소화가 일어났음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

Polyurethane 충전탑인 고정상반응기와 슬러지반응기에서 혐기성 bacteria를 이용하여 식품공장의 팔가공공정에서 유출되는 공장식품폐수를 대상으로 혐기성 소화하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

식품공장의 식품폐수는 혐기성 소화가 가능하였

으며, 4 kgCOD/m³day, 36°C의 식품폐수공정 조건에서 고정상반응기는 82%의 유기물 제거효율, 75%의 메탄함량, 10 l의 가스생산량을 나타내었으며, 슬러지반응기는 79%의 유기물 제거효율, 75%의 메탄함량, 8 l의 가스생산량을 나타내었다.

고정상반응기와 슬러지반응기는 식품폐수의 혐기성처리에 이용이 가능하였지만 정상상태의 도달시간, 혼합폐수공정시의 새로운 환경에 대한 완화능력, 식품폐수적용시 처리효율이 고정상반응기가 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 건국대학교 학술진흥처 연구비에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Stafford, D.A. and Wheatley : "Anaerobic digestion", *Appl. Sci. Publ. LTD.*, 145, 1980.
- 2) 申丘撤 : "下·廢水汚泥の處理", コロナ社, 135, 1968.
- 3) 洪鍾俊 : "畜産農家 메탄가스 普遍研究", 韓國動力資源研究所, 15, 1983.
- 4) Young, J. C. and McCarty, P. L. : "The Anaerobic Filter for Waste Treatment", *Technical Report No. 87, Department of Civil Engineering*, 1968.
- 5) McCarty, P. L. : "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals: Part One-Part Four", *Public Works*, 95, 107-112, 1964.
- 6) Lettinga, G. *et al.* : "Feasibility of the Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process", Proc. 1979. *National Conf. on Env. Eng. ASCE*.
- 7) 崔義昭 : "廢棄物處理와 資源化", 清文閣, 1985.
- 8) Stronach, S. M., Rudd, T. and Lester, L. N. : "Anaerobic Digestion Process in Industrial Waste water Treatment", *Springer-Verlag*, 39-48, 1986.
- 9) Shin, H. S. and Park, J. S. : "Wastewater Treatment Using Porous Biomass Carrier Sequencing Batch Reactor (PBCSBR)", *J. of KSEE*, 12(3), 73-82, 1981.
- 10) 金南天 : "環境工學實驗", 東化技術, 1989.
- 11) 金五植 : "生物學的 廢水處理 工程과 設計", 東化技術, 1989.
- 12) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 7th, *American Public Health 1th Association*, 1989.
- 13) John, F. Andrews and Erman A. Pearson : "Kinetics and Characteristics of Volatile Acid Production in Anaerobic Fermentation Process", *Int. J. Air Wat. Pollut. Pergamon Press*, 9, 439-461, 1965.
- 14) Diallo, R. and Albertson, D. E. : "Volatile Acids by Direct Titrating", *J. WPCF*, 33(4), 356-365, 1961.