

## ASBR에 의한 高濃度廢水의 嫌氣性處理 研究

김종찬\*·김요용\*·김세진·정일현

단국대학교 화학공학과, \*경기도 보건환경 연구원

## Study on the Treatability of High-Concentration Wastewaters by ASBR

Kim. J.C, Kim. Y.Y, Kim. S.J, Jeong.I.H.

*Department of Chemical Engineering University Danguk*

*\*Public health Environment Research Institute of Kyong Gi-Do*

### Abstract

In the treatment of wastewater or sewage plant sludge with high solid concentration, high rate digestion process in which heating and mixing occur at a time is mainly used, and in the case of wastewater containing solid matter below 1000mg/l the recently developed AF or UASB is developed Recently and commonly utilized.

But these processes have weakpoints such as clogging of packing media and need of long period of trial run after microorganism granulation. In this point of view, there are active researches on the ASBR(anaerobic sequence batch reaction) that is capable of treating of organic matter with reactor that has no packing materials and controlling the inflow time, reaction time, sedimentation time and outflow time by time control without loss of microorganisms.

The objectives of this study are to evaluate the efficiency of ASBR process according to the reaction time, change of treated water quality and gas output rate in the treatment of wheat plant wastewater.

## I. 서 론

협기성 메탄 발효 공정에서 고형물을 다량 함유한 폐수나 하수 종말 처리장의 잉여 슬러지 처리등에는 가온과 혼합이 동시에 실시되는 HIGH-RATE DIGESTION공법이 주로 이용되며 고형물 농도가 1,000mg/l 이하의 폐수처리에는 최근에 개발된 AF(ANAEROBIC FILTER)공법이나 UASB(UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET)공법이 주로 이용된다.

그러나 이러한 공법들을 이용하는 경우 충진 MEDIA의 폐쇄 현상이 발생되며, 미생물 GRANULATION시 장기간의 시운전이 요구된다. 이러한 관점에서 반응기 내에 충진물 없이 TIME CONTROL에 의해 유입시간, 반응시간, 침전 시간, 및 배출시간등을 조절하여 미생물 유실없이도 유기물 처리가 가능한 ASBR(ANAEROBIC SEQUENCE BATCH REACTOR)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 당밀공장의 폐수를 ASBR공법에 따라 반응시간 및 온도 변화에 따른 처리 수질 변화 및 gas발생율등을 조사하여 ASBR의 효율에 대하여 검토하고자 하였다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 협기성 처리 공정의 원리

협기성 공정의 첫번째 단계는 고분자 유기 물질이 가수 분해되어 해리되고, 두번째 단계에서는 산생성 박테리아에 의해 용존성 저분자로서 초산이나 프로피온산과 같은 유기산으로 전환되며 세번째 단계에서는 생성된 유기

산이 *Methanobacterium*, *Methanoccus*, *Methano Spirillum*등의 박테리아에 의해 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 최종 산물로 전환된다.

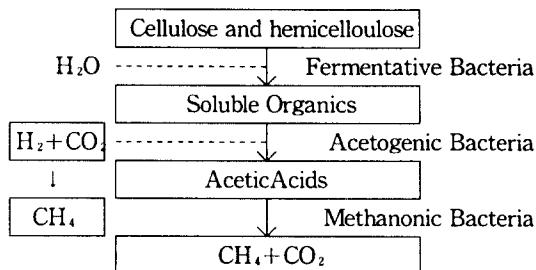


Fig. 2. 1. 협기성 처리공정의 Mechanism

### 2. pH의 영향

메탄균 생성을 위한 반응조의 적정 pH는 6.8~7.8이며 조내에서의 pH는 분해시 발생되는 CO<sub>2</sub>의 용해도에 따라 달라지며 CH<sub>4</sub>는 물에 잘녹지 않으므로 pH에 영향을 주지 않는다. 만약 반응조의 pH값이 8에서 6.3 이하로 떨어질 경우 pH 완충능력은 급격히 상승하는데 이러한 완충능력에 크게 기여하는 것이 탄산수소산이다. 탄산수소산은 중요한 pH완충능력을 나타내지만 기질의 충격 부하등 반응조의 운전상태가 고르지 못할 경우에는 고갈되어 조내의 pH변화가 커진다.

즉 산생성균의 증식속도는 메탄 생성균 보다 빠르고 기질 부하량이 갑자기 커지면 메탄 생성균이 미처 대사할 수 없을 정도의 유기산이 조내에 쌓이게 되고 탄산수소산등의 완충능력이 깨지면서 반응조의 pH는 적정치 이하로 떨어진다. 이때 조내의 유기물 농도가 적정 수준으로 내려갈때까지 기질 부하를 중단하거나 하는 교정방법을 활용하기도 하나 낮은 pH는 중금속의 용해도를 높혀서 기타 영향 인자와의 상승작용으로 협기성 반응을 저해하기

도 한다.

### 3. 온도의 영향

온도에 대한 내성한계는 종에 따라서 특이하게 다르며 메탄 생성균은 협기성 반응조 내의 타세균 보다 온도변화에 더욱 민감하다. 그리고 타세균은 번식속도가 비교적 빠르므로 온도 변화가 있을 때 반응조 내의 pH 등 환경 조건은 메탄생성균 보다 더 불리해질 수 있다. 그러나 반응조내의 여러 세균종들은 2시간 미만 정도로 지속되는 역온도에 대해서는 상당한 회복력이 있으므로 온도가 조기에 정상화 되면 세균군의 대사 활동과 증식은 원상 복구 된다.

도시 하수슬러지를 협기성 소화시킬 때의 최적온도는 중온에서 35°C이고 고온에서 55°C이며 45°C부근에서 효율이 감소되는 것으로 알려져 있다. 고온소화는 중온소화에 비하여 메탄생성속도가 2배정도 빠르고 따라서 조의 소요용적도 반 정도로 감소되지만 온도 변화와 기계적 운전부주의 등에 보다 더 민감하다.

### 4. 유기산

어떤 요인에 의해 산생성이 증가되거나 메탄생성균의 활성이 저하될 경우 소화조내에 유기산이 축적하게 된다. 대표적인 요인으로는 일시적 영향으로 인한 유기물의 충격부하, 유입폐수의 성상변화, 소화조 내부온도의 급격한 변화 등을 들 수 있으며 장기적인 영향으로는 독성물질의 유입, pH의 급격한 저하, START-UP기간 중 박테리아 성장을 낮아질 수 있다.

### 5. 영양물질

협기성 처리에서 유기물은 메탄과 CO<sub>2</sub>로 전환하는 동시에 일부분은 생물학적 세포로 전환된다. 이때 세포로 전환되는 부분의 결정은 메탄 생산량과 생물학적 성장에 필요한 질소와 인의 양을 결정하는데 필요하다.

미생물의 성장은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$A = \frac{aF}{1 + b \cdot SRT}$$

A=Volatile biological solids produced per day

F=BOD<sub>5</sub> added per day

SRT=solids retention time in day

a=Growth rate constant

b=Endogenous respiration rate

폐수의 a, b값은

Waste	Growth constant(a)	Endogenous Respiration rate(b)
Fatty Acide	0.054	0.038
Carbohydrate	0.24	0.033
Protein	0.076	0.014

부가적으로 필요한 영양물질은 N의 경우 약 0.11A 정도이고 P는 0.02A 정도이지만 이러한 영양물질이 폐수속에 존재하지 않을 경우에는 안정된 처리를 위하여 반드시 첨가하여야 한다.

## III. 실험방법 및 장치

### 1. 실험장치 및 운전방법

본 연구에서 이용한 실험장치는 아크릴제 원통 반응조로 유효용량 6.3 ℓ (2.3 ℓ + 4 ℓ) 규모로 제작하였으며 상기의 용량은 슬러지총

높이 2.3ℓ와 원폐수 4ℓ를 합한 수치이다. 반응조의 혼합은 기계식혼합으로 교반봉은 4개의 peddle로 구성되었고 회전 속도를 조절할 수 있는 조절기를 부착하였다. 양호한 혼합 및 biomass가 부서지지 않도록 30rpm 정도로 운전하였다. 반응조 내부에는 완전한 혼합을 목적으로 4개의 baffle을 부착하였다. 온도의 조절은 항온수조를 이용하였으며, 온도자동조절기가 부착된 heater를 사용하였다. 반응조 내의 온도와 항온수조와의 온도를 각각으로 check하여 중온소화(35°C) 조건을 유지하였다.

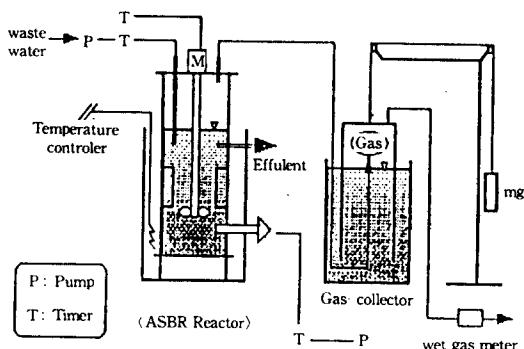


Fig. 3. 1. 실험실 규모의 ASBR의 장치 모식도

발생가스량을 측정하기 위한 gas수침은 아크릴로 만든 부상식 gas 포집장치와 wet gas meter를 사용하였다. 가스 포집조에는 발생가스의 용해를 방지하기 위해 황산을 가한 포화식염수를 이용하였다.

Sample의 유입 및 유출은 정량 pump를 이용하여 정량주입을 유도하였으며 timer를 이용하여 pump 및 교반기의 가동시간을 자동화하였고 다음과 같은 실험방법에 의해 시행하였다.

### 1) 적응단계

혐기성 슬러지를 약 38% 정도 반응기기에 seeding하고 4ℓ의 실폐수를 BOD부하가 2~3kgBOD/kgMLSS 되도록 반응기에 유입시켰다. 세부적인 실험방법은 다음과 같다.

Table 3. 1. ASBR 적응단계의 운전방법

구 분	시 간		백분율( % )		비고
	48hr/cycle	24hr/cycle	48hr/cycle	24hr/cycle	
주입시간	9	4.5	18.75	18.75	
반응시간	2.5	2.5	5.2	10.4	
침전시간	29	13.25	60.4	55.2	
인출시간	7.5	3.75	15.6	15.6	

### 2) 본실험

슬러지 농도를 전체용량(6.3ℓ)에 대해서는 1500~2000mg/ℓ 정도로 운전하고 반응후의 농축 슬러지의 농도는 4500~5000mg/ℓ 정도로 유지하여 교반시간과 온도 변화에 대한 ASBR의 처리 특성을 파악하였다.

### 2. 시료의 분석

반응조 운전중의 분석항목은 pH, 알칼리도, 가스 발생량(20°C), 휘발산농도(VA), 화학적 산소요구량(COD), 총 고형물질농도(TS) 및 NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, T-N, T-P, 중금속등으로서 pH, 가스발생량은 매일 측정하였으며 COD<sub>C</sub>, 휘발성산, 알카리도등은 1주일에 2~3회 분석하였고 BOD는 필요시 월 1~2회 분석하였다. 분석된 시료는 반응조 상부에서 시료를 채취하였으며 유실된 입상 슬러지를 분리하기 위하여 약 10분간 침전 시킨후 상등액을 채취하여 분석하였다. 알카리도 분석은 적당량의 시료를 채취한 후 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용 pH 4.0까지 적정 실험하여 구하였으나 분석된 시료의 총 알카리도에는 휘발성산에 의한 알카리도가 포함된다.

함되어 있으므로 본실험에서는 다음식을 이용, 중탄산 알카리도를 계산하여 실험결과의 분석에 이용하였다.

BA : TA - (0.85)(0.833) TVA

BA : 중탄산 알카리도  
(Bicarbonate alkalinity)

TA : 총 알카리도(Total Alkalinity)

TVA : (Total Volatile Acid Concentration)

0.85 : TA를 구하기 위하여 pH 4가 될 때까

지 황산으로 적정할 때 VA의 전환율이 85%(환산 계수)

0.833 : 초산(Acetic Acid)을 알카리도로 전환 시킬때의 계수(50/60)

이 외의 분석방법은 수질오염공정시험법 및 미국공중보건협회의 Standard Methods (1993)에 따랐으며, 이에 사용된 방법과 분석기기는 Table 3. 2와 같다.

Table 3. 2 분석 방법 및 기기

구 분	단 위	분석방법 및 기기
pH	—	pH meter(Bench top 250)
COD <sub>Cr</sub>	mg/l	Open Reflux Titrimetric Method
COD <sub>Mn</sub>	mg/l	수질오염공정시험방법
Volatile Acide	mg/l HAc/l	Distillation Method
Total Alkalinity	mg/l as CaCO <sub>3</sub>	Titration Method
SS	mg/l	수질오염공정시험방법
TN, TP	mg/l	UV/Vis spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 16DM)
K, Ni, Fe, Cr <sup>+6</sup> Cr <sup>+3</sup> , Zn, Co, Mg	mg/l	원자흡광광도기 (Perkin Elmer 3300)
Gas Production	L/Day	Wet Gas Meter
NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	Distillation Method

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 유입수의 성상

본 연구에 사용된 유입수의 성분을 분석한 결과 pH는 4.5~7.2, TCOD<sub>Cr</sub> 2,000~5,000 mg/l, COD<sub>Mn</sub>은 1,000~2,000 mg/l였으며 COD<sub>Cr</sub>과 COD<sub>Mn</sub>의 비는 40~50% 정도이 것으로 나타나고 다른 분석에 대한 결과는 Table 4. 1과 같이 나타났다.

Table 4. 1. 유입수 성상

분석 항목	농도(mg/l)	분석항목	농도(mg/l)
pH	4.5~7.2	T-N	30
Total COD <sub>Cr</sub>	2,000~5,000	T-P	27.6
Soluble COD <sub>Cr</sub>	1,500~4,400	TS	300~600
COD <sub>Mn</sub>	1,000~2,000	K	45.9
Akalinity	300~500	Ni	0.07
BOD <sub>5</sub>	1,500~4,000	Fe	8.17

### 2. 교반 시간 및 온도 변화에 따른 실험 결과

ASBR의 운전에서 가장 중요한 것은 입상

슬러지의 형성이다. 이를 위해 적응실험단계에서 초기 유기물 부하를  $2\text{kg COD}_{\text{cr}}/\text{MLSSkg cycle}$  이하에서 시운전하여 HRT를 충분히 (48hr) 유지한다. 운전과정에서 생긴 gas 및 기타 물질에 의해 슬러지의 전체적인 volume은 증가되고 슬러지의 유실이 줄어든다. 이 과정에서 생긴 부상된 슬러지 및 scum층은 완전하게 제거해야 하며 운전이 진행되면 침전성이 양호한 입상슬러지가 부상속도를 감당할 만큼 충분히 입상화가 진행되었음을 확인할 수 있다. 침전성이 좋은 입상슬러지가 출현되고, VA의 변동 gas발생량, pH변동, 유출수의 농도를 고려하여 유기물 부하를  $2\sim 5\text{kg COD}_{\text{cr}}/\text{MLSSkg cycle}$ 로 증가시키고 HRT를 2hr으로 변동시킨다.

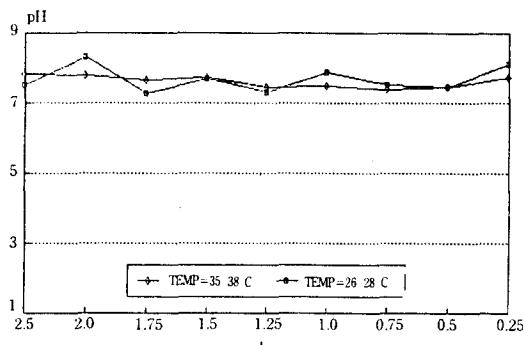


Fig. 4.1. 교반시간 및 온도변화에 따른 pH의 변화

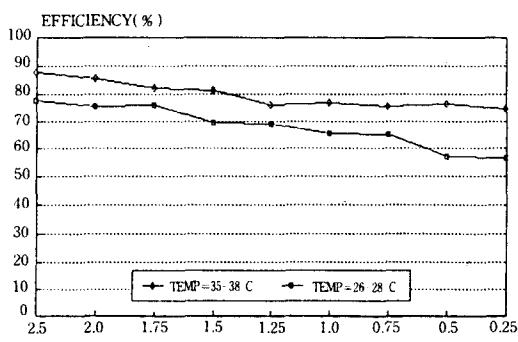


Fig. 4.2. 교반시간 및 온도변화에 따른  $\text{COD}_{\text{cr}}$  제거효율의 변화

실험에 사용된 폐수는 시간대별로 BOD 부하변동( $850\sim 5,000\text{mg/l}$ )이 심하고 알칼리도( $300\sim 500\text{mg/l}$ ) 및 pH( $4.5\sim 7.2$ )가 낮아 실험초기 단계에 어려움이 다소 있었다. 혼기성 미생물 식종은 혼기성 반응조의 미생물을 사용 반응조 용적의 40%를 식종하였으며 단계별 유기물 부하의 증가는 COD 제거 효율이 80~85% 정도 된후에 실시하였다.

Table 4.2에서 볼 수 있듯이 1차 실험은 처리효율, VA, pH변동, gas발생량, 알칼리도, 입상슬러지 상태 등이 안정화되면 교반시간을  $2.5\rightarrow 0.25\text{hr}$ 으로 감소시키면서 처리효율, gas발생량을 조사한 결과 교반시간이 2.5시간인 경우  $\text{COD}_{\text{cr}}$  제거효율이 87.2%였으며 교반시간이 단축됨에 따라  $\text{COD}_{\text{cr}}$  제거효율이 점차 감소하여 교반시간이 0.25시간에서는  $\text{COD}_{\text{cr}}$  제거효율이 74.6%가 되었다. 2차 실험은 유기물 부하( $2\sim 5\text{kg COD}_{\text{cr}}/\text{MLSS kg cycle}$ ), pH, 알칼리도, 반응속도 등의 조건은 1차 실험과 동일하게 하고 온도를 중온소화에서( $26\sim 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 반응시간을 변동시켜 그때의 처리효율, gas발생량을 측정한 결과(Table 4.3) 교반시간이 2.5시간의 경우  $\text{COD}_{\text{cr}}$  제거효율이 77.8%였으며 교반시간이 단축됨에 따라  $\text{COD}_{\text{cr}}$  제거효율이 점차 감소하여 교반시간이 0.25시간에서는 효율이 56.4%가 되었다. 온도 변화에 따른 실험 결과를 비교하면 반응조 온도가  $8\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  낮아지면  $\text{COD}_{\text{cr}}$  제거효율이 10~15% 정도 감소 됨을 알 수 있었다.

본 연구의 방법은 SBR법과 유사하나 SBR에 비해 반응시간(미생물 표면에 유기물을 흡착시키는 시간)이 짧다. 즉 입상슬러지가 부서지지 않을 정도의 교반속도와 입상슬러지 표면에 유기물질이 흡착할 수 있는 교반시간

을 주는데 특징이 있고, 흡착된 유기물이 분해 할 수 있는 시간은 충분히(전체 운전시간에 60% 이상) 주는것이 중요하다. 온도를 26~28°C로 조정하여 실험한 결과 Table 4.3에서 볼 수 있듯이 교반시간 0.25~0.5hr에서 정상운영이 가능함을 볼 수 있었다.

ASBR의 협기성 소화방법은 안정된 처리수질을 얻을 수 있고 타공법과 비슷한 gas발생량을 얻을 수 있으며 공정이 간단하고, 기계장치가 간단하여 현장적용이 쉬운 장점이 있다. 앞으로의 연구과제는 HRT를 단축시켜 실제 용량을 단축시키는 과정이 필요하다.

Table 4.2. 교반시간 및 온도변화에 따른 실험결과

Q=4 ℓ /cycle, T=35~38°C

교반 시간	pH		bi-A		T-A		COD <sub>cr</sub>			COD <sub>mn</sub>		SS		VA	GAS 발생량 (mℓ)
	Inf	Eff	Inf	Eff	Inf	Eff	Inf	Eff	%	Inf	Eff	Inf	Eff		
2.5 (hr)	7.48	7.86	1,450	1,570	1,550	1,620	5,110	650	87.2	1,200	197.8	320	158	70.6	455
2.0	7.28	7.83	850	1,250	1,040	1,300	5,640	811	85.6	1,769	176.2	398	140	70.6	430
1.75	7.36	7.69	1,310	1,420	1,540	1,560	4,890	880	82.0	850	176.5	365	170	197.7	415
1.5	7.52	7.75	1,210	1,500	1,450	1,550	4,880	910	81.4	870	187.4	398	126	70.6	435
1.25	7.44	7.48	920	1,190	970	1,210	2,510	600	76.1	832.8	192.1	522	128	28.2	422
1.0	7.14	7.49	1,040	980	1,130	1,110	2,330	540	76.7	1,000	197.1	580	126	183.6	390
0.75	7.28	7.41	800	1,010	840	1,040	2,530	620	75.5	1,016.5	198.1	524	124	42.4	391
0.5	7.15	7.47	910	920	950	990	2,510	590	76.5	1,038.5	158	486	141	98.8	395
0.25	7.25	7.76	810	930	850	1,010	2,510	636	74.6	980	223.6	535.4	236.7	112.9	389

Table 4.3. 교반시간 및 온도변화에 따른 실험결과

Q=4 ℓ /cycle, T=26~28°C

교반 시간	pH		bi-A		T-A		COD <sub>cr</sub>			COD <sub>mn</sub>		SS		VA	GAS 발생량 (mℓ)
	Inf	Eff	Inf	Eff	Inf	Eff	Inf	Eff	%	Inf	Eff	Inf	Eff		
2.5 (hr)	7.0	7.52	820	950	860	980	2,340	520	77.8	1,025	184.8	480	140	42.4	385
2.0	7.23	8.34	940	1,140	970	1,180	2,400	590	75.4	1,023	285	560	200	56.5	380
1.75	7.56	7.28	1,110	1,245	1,160	1,280	2,340	560	76.1	1,274	272.9	500	215	49.4	381
1.5	7.01	7.70	1,060	1,185	1,120	1,220	2,210	670	69.6	1,041	294.5	480	320	49.4	352
1.25	7.14	7.34	1,015	1,180	1,030	1,210	2,310	710	69.2	1,102	267.6	500	240	42.4	355
1.0	7.07	7.89	990	1,128	1,025	1,145	2,180	750	65.6	1,216	264.5	510	230	24.0	360
0.75	7.15	7.55	1,000	1,221	1,080	1,270	2,770	960	65.3	1,320	276	700	180	69.2	369
0.5	7.24	7.46	1,050	1,250	1,130	1,290	2,270	980	56.8	1,113	281	540	180	56.5	320
0.25	7.01	8.13	980	1,210	1,060	1,240	2,320	1,011	56.4	1,201	311.5	600	150	42.4	326

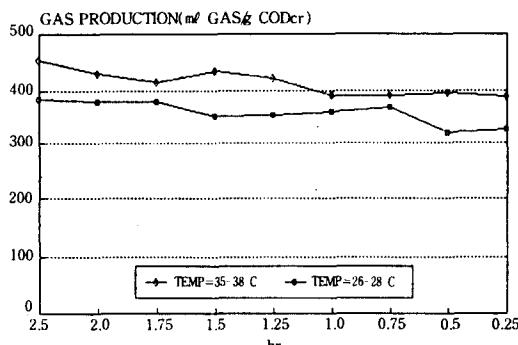


Fig. 4. 3. 교반시간 및 온도변화에 따른 가스발생량의 변화

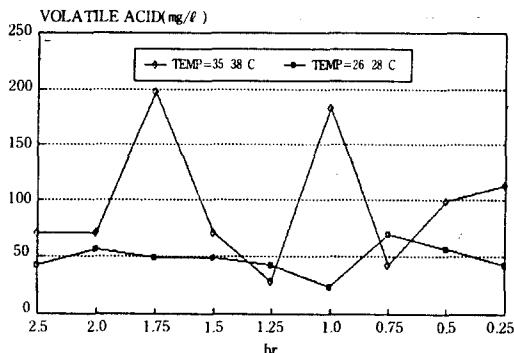


Fig. 4. 4. 교반시간 및 온도변화에 따른 VA의 변화

## V. 결 론

고농도 유기성 폐수에 대하여 ASBR공법으로 처리한 결과로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 교반속도를 30rpm으로 조절하여 교반시간 0.25~2.5hr으로 변동시키면서 중온소화(35~38°C)한 결과 교반시간에 따라 COD<sub>Cr</sub> 제거효율은 74.2~87.2%였으며 gas발생량은 390~455mg/1g COD<sub>Cr</sub>이었다.

2. 1.번과 같은 조건하에 반응조 온도를 26~28°C로 실험한 결과 교반시간에 따라 COD 제거효율은 56.4~77.8%였으며 가스 발생량

은 320~385mg/1g COD<sub>Cr</sub>이었다.

3. 온도 변화에 따른 실험 결과를 비교하면 반응조 온도가 8~10°C 낮아지면 COD<sub>Cr</sub> 제거 효율이 10~15% 정도 감소됨을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. McCarty, P.L "Anaerobic waste treatment fundamentals, part two Environmental Requirements and control", Public works, 1964
2. McCarty, P.L "Anaerobic waste treatment fundamentals, part three, Toxic materials and their control", public works, 1964
3. Speece, R.E, "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment", Envion, Sci, Techl, Vol, 17, NO.9, 1983
4. Speece, R.E "Review- enviromental requirements for anaerobic digestion of biomass", In "adv, In solar Energy- An Annual Review of R & D": inpress, 1983
5. Standard Methods for the Examination of water and waste wastewater, 18th Ed, APHA, AWWA and WPCF, 1985
6. 환경오염 공정시험법
7. Van den Berg L: Lentz, C.P, Can Inst Food Techol, J, 1971. 4
8. Parkin, G.F: Owen.W.F, "fundamentals of Anaerobic Digestion of wastewater slueges", Journal of Environmental Engineering, Vol 112, NO.5, 1986