

역 유동층 생물막 반응기를 이용한 유분함유폐수 처리에 관한 연구

최윤찬 · 나영수 · 추석열 · 김규식* · 송승구
부산대학교 화학공학과 · (주) 화인
(1995년 4월 7일 접수)

A study on the treatment of highly-emulsified oily wastewater by an inverse fluidized-bed biofilm reactor

Yoon-Chan CHOI, Young-Soo NA, Suek-Yuel CHOO, Kyu-Sik KIM*
and Seung-Koo SONG

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

* Fine Industrial Co., Ltd., Nam-Ku, Ulsan, 426-23, Korea

(Manuscript received 7 April 1995)

An inverse fluidized-bed biofilm reactor (IFBBR) was used for the treatment of highly-emulsified oily wastewater. When the concentration of biomass which was cultivated in the synthetic wastewater reached to 6000 mg/L, the oily wastewater was employed to the reactor with a input COD concentration range of 50 mg/L to 1900 mg/L. Virtually the IFBBR showed a high stability during the long operation period although some fluctuation was observed. The COD removal efficiency was maintained over 90% under the condition that organic loading rate should be controlled under the value of 1.5 kgCOD/m³/day, and F/M ratio is 1.0 kgCOD/kgVSS/day at 22°C and HRT of 12 hrs. As increasing organic loading rates, the biomass concentration was decreased steadily with decreasing of biofilm dry density rather than biofilm thickness. Based on the experimental results, It was suggested that the decrease in biofilm dry density was caused by a loss of biomass inside the biofilm.

Key words : inverse fluidized-bed biofilm reactor, emulsified oily wastewater, biofilm

1. 서 론

역 유동층 생물막 반응기는 air-lift 반응기와 유동층 반응기의 복합된 형태로서 반응기내에 설치된 포기관(draft tube)에 유입된 공기의 분율에 의해 액체의 유동이 발생되므로, 물보다 비중이 낮은 입자가 하향으로 팽창된다. 본 반응기는 기존의 활성슬러지 공법과 비교하여 몇가지의 장점을 가진다. 첫째, 반응기가 수직으로 설계되고 침전조가 반응

기의 하부에 부착되어 있으므로 처리장의 소요면적이 활성슬러지 공법보다 적게 요구되며, 두번째, 유입 공기의 분율로 운전되므로 반응기가 호기성으로 유지되며 세번째로, 입자에 미생물이 부착되어 생물막을 형성시키므로 생물막내에 다양한 종류의 미생물군들이 유지되므로 유입 폐수의 부하 변동 및 독성물질의 유입에도 어느정도 안정적으로 운전된다. 이러한 특징을 지닌 역 유동층 생물막 반응기를 사용하여 Nikolov와 Karamanev (1987)는

혼합배양 미생물을 이용하여 폐수를 처리하여 90%의 전환율을 얻어 역 유동층 생물막 반응기가 air-lift 반응기에 비해 3.6배 이상으로 효율이 좋다고 보고하였다. 또한 김등(김동석 외, 1994)은 실험실 규모의 역 유동층 생물막 반응기를 이용하여 포도당을 주기질로 하는 합성폐수를 300일 동안 연속적인 처리를 통해 역 유동층 생물막 반응기가 호기성 생물학적 폐수처리에 이용할 수 있음을 확인하고, 유입수의 농도가 2500 mg/L인 상태에서, 수리학적 체류시간을 4시간까지 단축하여도 COD 처리 효율을 90% 이상 유지 할수 있었음을 발표하였다. 본 연구에서는 이렇게 효율이 우수한 역 유동층 생물막 반응기를 이용하여 유분함유폐수를 처리하고자 하였다.

석유 산업의 발달과 자동차 공업의 급격한 성장으로 이에 따른 유분함유폐수가 많이 배출되고 있으며, 이러한 유분은 유화제의 영향으로 미세하게 파괴되어 유리상, 에멀전(emulsion)상으로 분산되어 존재하며 물리적, 화학적 특성이 유동적(Staff of Research and Education Association, 1978)이어서 폐수 배출 허용 기준이내로 처리되기가 어렵다. 특히, 에멀전상의 유분은 (Metcalf & Eddy, 1979) 입자의 크기가 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 이고 zeta potential이 $-15 \text{ mV} \sim 20 \text{ mV}$ 인 특성을 지니며 ion static force, van der Waals forces 및 중력에 의해 평형상태를 이루고 있어 일반적인 유수 분리 방법으로 완벽한 제거가 매우 어려우며, 그 생성과정에 따라 수중에서 물리·화학적 에멀전유를 형성할 경우 파괴가 어려워 그 처리에 어려움을 안고있다(국윤환등, 1986). 일반적으로 유분함유폐수의 처리에는 폐수 내 유분의 존재상태 및 농도에 따라서 물리적, 화학적, 생물학적 처리방법 등을 단독 또는 병용되어 이용되고 있다. 물리적인 방법은 전처리 과정에서 많이 이용되고 있으며 비중의 차로 부상하는 유리상의 유분을 중력 분리 장치에 의해 제거하는 방법으로 여러가지 중력 분리 장치를 사용한다. 현재 가장 널리 이용되고 있는 화학적인 방법은 물리적 방법인 중력 분리 장치에 의해 제거하기 곤란한 에멀전상이나 현탁물과 공존하는 유분을 화학제

(전해질)를 첨가하여 불안정한 상태로 만들어 응집시켜 부상 또는 침전 등에 의해 제거하는 방법으로, 일반폐수에서는 오래전부터 사용되어 왔으며 응집에 영향을 미치는 수리학적 요소 등 운전변수에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. 생물학적 방법으로 가장 대표적인 활성슬러지법을 이용한 유분함유폐수의 처리는 독성 및 과부하에 따른 어려움이 있어 문제가 되고있다(왕성현, 1987).

이와 같이 처리가 매우 어려운 유분함유폐수를 역 유동층 생물막 반응기를 이용하여 그 처리가능성을 고찰하고자 유분함유폐수의 유기물 부하를 시간에 따라 점차적으로 증대 시키면서 유기물의 처리효율, 미생물농도, 생물막의 성장 변화 등에 대해 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 역 유동층 생물막 반응기의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기의 재질은 투

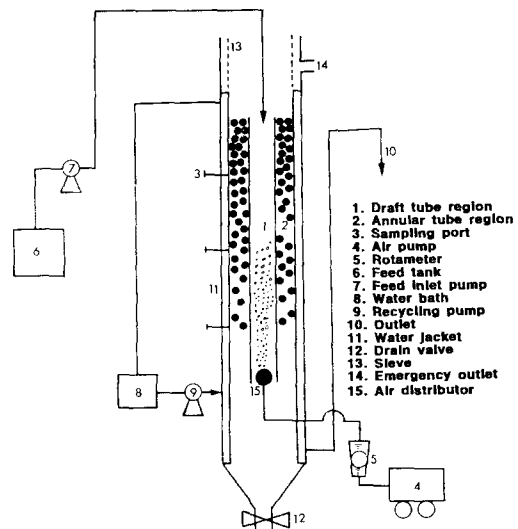


Fig. 1. Schematic diagram of an inverse fluidized bed biofilm reactor.

명 아크릴이며, 반응기의 높이는 150 cm, 직경 10 cm이고, 포기관은 높이 89 cm, 직경 3 cm이며, 침전조 역할을 하는 하부는 cone 형태로 제작되었다. Air-pump에 의해 유입된 기체는 다공성 stone을 통해 미세한 기포로 형성되며, 공기유량은 rotameter (Dwyer, USA)로 측정되었다. 폐수는 반응기의 상단에서 정량펌프를 통해 유입되며, 유출수는 하부로 배출되고, 배출관의 높이에 따라 반응기내의 수위가 조절되었다. 또한 15 cm 간격으로 샘플 채취구가 반응기 측면에 설치 되었다.

2.2. 폐수의 조제

본 연구에 사용한 폐수는 폐 엔진오일의 재활용 업체인 울산 H회사의 공장폐수로 oil separator를 통과시킨 후 응집처리를 거치고 pH조절을 한 다음, 1차 침전조에서 침전물을 분리하여 폭기조로 유입되기 전의 것으로 실험실에서 Table 1과 같은 영양염을 넣어 알맞은 농도로 희석하였다. 원폐수의 COD는 중크롬산법으로 25,000~30,000 mg/L을 나타내었으며, 본 실험에서는 COD를 모두 중크롬산법으로 계산하였다.

Table 1. Composition of the wastewater
(based on COD_{Cr}=2500 mg/L)

Components	Concentration(g/L)
Wastewater from origin	2.5
Nutrient broth	0.1
Na ₂ HPO ₄	1
KCL	0.14
Urea	1
CaCl ₂	0.14
NaCl	0.3
MaSO ₄	0.1

2.3. 미생물 순화 및 지지매체

양산 종합 폐수처리장의 반송슬러지를 미생물원으로 하고 glucose를 주기질로 하는 합성폐수에 15 일 이상 순화시키고 지지매체에 부착시킨 후, 합성

폐수로서 미생물 농도가 6000 mg/L가 될 때까지 성장시켰다. 이후 약 15일간 유기물 공급을 중단하고 생물막내의 미생물이 oligotrophic 상태로 되었을 때 유분함유폐수를 50 mg/L의 농도로 유입하여 HRT를 12시간으로 유지하면서 SCOD (soluble COD)처리효율이 90% 이상으로 될 때까지 약 15일간 지속하면서 유분함유폐수에 미생물이 완전히 순화되도록 하였다.

사용된 지지매체는 styroform으로써 미생물의 부착을 촉진시키기 위하여 표면에 진주암을 도포하였으며 (김동석 외, 1993), 그 크기는 90~100 μm이고, 비중은 0.18인 구형의 입자이다.

2.4. 분석 및 측정방법

본 실험의 모든 분석은 반응기가 준정상상태에 도달할 때에 수행되었다. COD는 Standard methods (1989)에 준하여 유출입수의 TCOD (total COD) 및 SCOD로 구별하여 측정되었고, 미생물 농도는 시료에 2N NaOH용액을 가하여 교반하여 지지매체로 부터 미생물을 완전히 분리시킨 후 건조 질량을 측정하였다. 측정 후 폐기된 지지매체 양만큼 새로운 입자를 투입하여 반응기내 지지매체의 양은 항상 일정하게 유지 시켰다. 생물막의 두께는 생물막이 형성된 bioparticle의 직경을 현미경 (Nikon Labophot-2A, Japan)에 부착된 눈금자를 이용하여 50개 이상 직접 측정 하고, 이를 평균하여 구하였다. 이때, 형성된 bioparticle은 구형으로 간주하였으며, 평균 생물막 두께는 bioparticle과 지지매체의 직경 차이로 계산하였으며, 생물막 건조밀도는 다음과 같은 식으로 구하였다 (Ro and Nee-thing, 1991).

$$\rho_{bd} = \frac{X_b \cdot \rho_m}{\gamma^3 - 1}$$

여기서, ρ_{bd} 는 생물막 건조밀도, X_b 는 지지매체의 무게에 대한 생물막 건조무게비, ρ_m 은 지지매체의 밀도, γ 는 지지매체의 직경에 대한 bioparticle의 직경비이다. 또한, 반응기내 용존산소량은 DO meter

(YSI model, USA)를 사용하여 측정하였다. 미생물이 유분함유폐수에 순화된 시점에서 반응기의 초기 조건 및 연속운전 상태를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Initial operation condition

Hydraulic residence time(HRT)	12 Hr
Temperature	22 ± 1°C
Gas flow rate	2 L/min
Initial liquid height	82 cm
Liquid circulation velocity in annulus	2.8 cm/sec
Biomass concentration	6000 mg/L
Biofilm thickness	85 μm
Biofilm dry density	0.03 g/cm ³

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입수와 유출수의 COD 변화 및 처리효율

약 6개월 동안의 연속 실험 과정 동안 HRT를 12 시간으로 고정하고 유입수의 COD 농도를 점차로 증가시키에 따른 유출수의 COD 변화를 운전기간에 따라 Fig. 2에 나타내었다. 초기 유입수의 농도가 100 mg/L에서 300 mg/L로 증대되는 약 60일간 동안 유출수의 COD농도는 30~40 mg/L로 유지되었으나, 유입 COD 농도가 400 mg/L로 높아지자 유출수의 농도가 100 mg/L로 상승하였다가 2~3일후 곧 40 mg/L로 낮아졌다. 운전시간 100일에서 130일간 사이에 유입수의 COD 농도를 1000 mg/L까지 증가시키는 동안, 유출수의 농도는 전항의 경우와 비슷한 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 유입 농도를 계단 함수 형태로 높일 때 미생물에 자극이 가해져 미생물들이 폐수를 제대로 분해할 수 없게 되었다가 다시 활성을 찾게 되는 것으로 설명할 수 있으며, 유입수의 COD 농도 증가에 따라 유출수의 COD 농도가 높아졌다가 다시 낮아지면서 정상상태에 이르게 된다고 사료되었다. 이후 유입수의 농도를 1900 mg/L까지 증가시킬 때까지 유출수의

COD농도는 위와 같은 과정을 반복하였으나, 유출수의 농도의 변화폭은 200~400 mg/L 사이로 다소 높게 나타났다. Fig. 3은 운전기간 동안 유출수 내의 부유물질 (suspended solids) 양을 나타낸 것으로 유기물 농도가 증가되는 30, 60, 80, 90, 100, 120, 130일의 경우 유출되는 부유물질의 양이 많아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 유입수의 유기물 농도를 증가시킬 때 미생물에 유기물 충격 부하가 가해짐으로써, 일시적으로 탈리된 미생물의 양이 증가되어 결과적으로 부유물질의 양이 증가된 현상으로, Manickam과 Gaudy (1985)는 활성슬러지 공정에

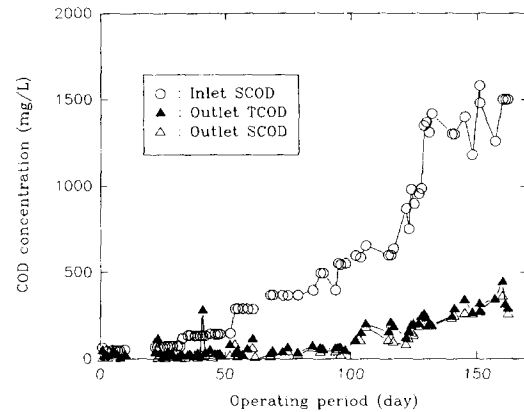


Fig. 2. The variation of COD concentration during long term operation period.

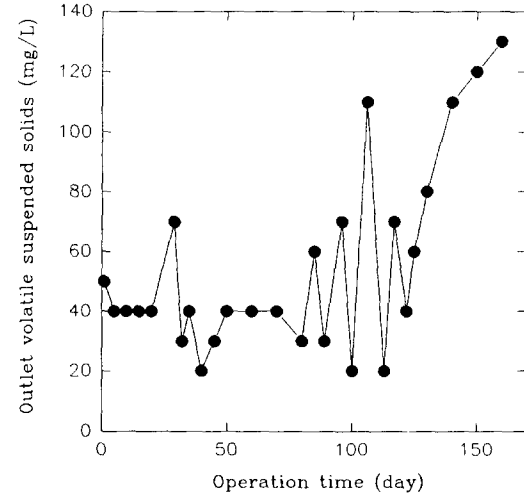


Fig. 3. The change of outlet volatile suspended solids during operation period.

서 유기물 충격 부하가 가해지면 유출 부유물질의 증가로 TCOD값은 큰 폭으로 변화한다고 하였으며, 그 변화폭은 난분해성 물질을 처리하는 경우일수록 더욱 커진다고 하였다. 그러나, Fig. 2의 결과에서 유입 COD농도의 증가에 따라 유출수의 TCOD 증가와 더불어 SCOD의 농도도 동일한 양상으로 증가되고 있는 것은 탈리된 미생물양의 증가와 동시에 미생물들의 분해 활동도 동시에 감소했기 때문으로 판단된다. Fig. 4는 유입수의 COD농도를

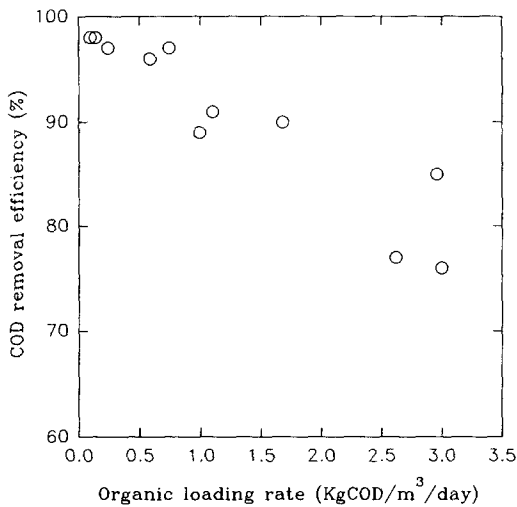


Fig. 4. SCOD removal efficiency by varying organic loading rate.

유기물 부하량으로 환산하여 유기물 부하량에 따른 처리효율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유기물 부하량이 1.5 kgCOD/m³/day 일때 까지는 처리효율이 90% 이상으로 유지되었으나, 부하량이 1.5 kgCOD/m³/day 이상이 되면 처리효율은 80% 이하로 감소하였다. 포도당을 주기질로 하는 합성 폐수 처리 실험의 결과에서는 유기물 부하량이 16 kgCOD/m³/day까지 처리효율이 90% 이상 유지 되었으므로 (김동석 외, 1994), 유분함유폐수와는 약 10배의 차이가 나고 있다. 이것으로 보아 유분함유 폐수 내에는 난분해성 물질과 독성물질이 있는 것으로 판단된다.

3.2. 미생물 농도, 생물막 두께 및 생물막 건조밀도의 변화

Fig. 5에 유분함유폐수량의 증가에 의한 유기물 부하량을 증가시키면서 미생물 농도 변화 및 생물

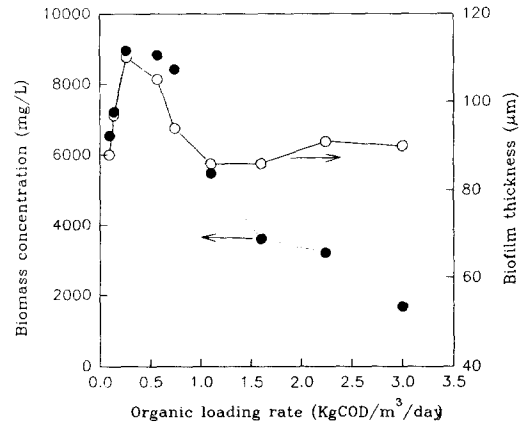


Fig. 5. The change of biomass concentration and biofilm thickness by increasing organic loading rate.

막 두께의 변화를 나타내었다. 유기물 부하량이 0.72 kgCOD/m³/day까지는 미생물의 농도가 초기 6000 mg/L에서 9000 mg/L로 높아졌다가, 유기물 부하량을 1.12 KgCOD/m³/day로 증가시키에 따라 미생물 농도가 5500 mg/L로 감소하였다. 이와 마찬가지로 생물막 두께도 미생물 농도의 변화와 유사한 변화를 나타내고 있지만 계속적인 유기물 부하량의 증가에 따라 미생물의 농도는 1680 mg/L까지 감소하지만 생물막 두께는 유기물 부하량 1.0 kgCOD/m³/day 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 그러나 유기물 부하량이 높은 경우에서의 생물막 두께는 단단한 형태의 것은 아니며, 부풀어져 있고 느슨한 형태를 가진 것으로 일부 미생물이 탈리하고 남은 것으로 사료되었다. Fig. 6은 운전기간 동안 미생물 농도와 생물막 건조밀도와와 관계를 나타내고 있다. 생물막 건조밀도는 운전개시후 약 70일동안 유입 폐수의 COD가 400 mg/L 일 때 까지는 4배의 증가를 보였으며, 유입 폐수의 농도를 그 이상 증가시키면 감소하는 현상을 나타내다

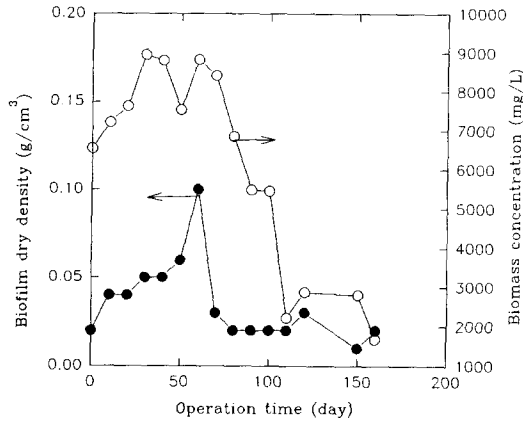


Fig. 6. The variation of biofilm dry density and biomass concentration during long term operation period.

가 유입 폐수의 농도가 1000 mg/L를 넘어서면서 0.02 g/cm³까지 감소하고 있다. Fig. 5와 6의 결과에서 일정기간 동안 미생물 농도의 증가에 따라 생물막 두께가 커지고 생물막 건조밀도도 증가하지만 유입 폐수의 농도 증가로 미생물 농도가 감소하여도 생물막 두께는 별 변화가 없고 생물막 건조밀도가 감소하는 것으로 보아, 생물막의 외형적 크기는 일정하나 내부적으로 생체량의 감소가 일어나 미생물 농도가 낮아지는 것으로 판단된다. 즉, 생체량이 감소함으로써 생물막 내부는 느슨하고 공극이 큰 형태로 변화하여 생물막 건조밀도는 작아지게 되는 것으로 사료되었다.

Fan등(1987)은 유동층 생물막 반응기를 이용한 phenol 함유 폐수처리에 있어서 생물막 두께는 phenol의 농도증가에 따라 서서히 지속적으로 증가하다가 일정농도 이상에서는 급격하게 증가한다고 하였는데, 이는 사상성 미생물의 급격한 성장으로 인한 결과라고 하였으며, 역 유동층 생물막 반응기에서 포도당을 주질로 하는 합성폐수처리에서는 유기물 부하량에 따라 생물막 두께는 선형적으로 증가하다 일정농도 이상에서는 일정한 값을 나타낸다고 하여 기질농도에 따른 최대 생물막 두께가 존재한다고 하였으나, 본 연구에서 생물막 두께는 운전기간 동안 큰 변화는 일어나지 않았다. 결국, 본 실험에 이용한 산업 폐수는 미생물 성장 제한 성분이 함유되어 있어 생물학적으로 이 폐수

를 처리하는데는 명확한 한계가 있으며, 현재 가동 중인 활성슬러지 장치로 본 폐수를 처리하는데는 많은 어려움이 있을 것으로 판단된다. Fig. 4, 5, 6의 결과를 볼때, 온도 22°C, HRT 12시간에서 유기물 부하량이 1.5 kgCOD/m³/day까지 COD 처리효율은 90% 이상이었으므로, 처리효율을 90% 이상으로 유지하기 위해서는 미생물 농도 3500 mg/L, 생물막 두께 90 μm, 생물막 건조밀도는 0.03 g/cm³ 이상으로 유지해야 함을 알 수 있었다. 또한, Fig. 7의 유기물 부하량에 대한 F/M의 관계에서 유기물 부

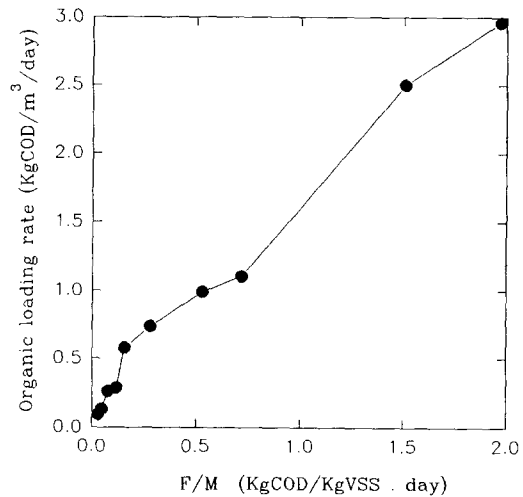


Fig. 7. The relation between F/M ratio and organic loading rate.

하농도가 2.5 kgCOD/m³/day 일때 F/M는 1.51 kgCOD/kgVSS/day임을 알 수 있었다. 즉, 유기물 부하량에 대한 미생물이 너무 적다는 사실을 의미한다. Fig. 8은 전 운전기간동안 반응기내 용존산소의 양을 나타낸 것으로, 용존산소량 7 mg/L 이상의 양 호환 호기성 상태를 계속적으로 유지하고 있었음을 나타내고 있다.

4. 결 론

역 유동층 생물막 반응기로 온도 22°C, HRT를 12시간으로 고정한 상태에서 유분을 함유한 폐수

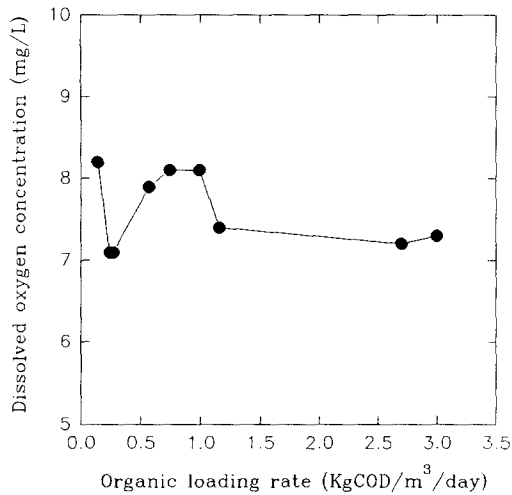


Fig. 8. The dissolved oxygen concentration change during long term operation period.

를 처리하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 유입 COD의 농도를 계단 함수 형태로 증가시킬 때, 유출 COD의 농도는 다소 증가 되었다가 곧 정상상태로 회복되는 과정을 반복하였으며, 그 변화폭은 40 mg/L에서 400 mg/L 까지 나타났다.

2) COD 처리효율 90% 이상이 유지되는 유기물 부하량은 1.5 kgCOD/m³/day 이하이었으며, F/M 비로서 1.0 kgCOD/kgVSS/day 이하이었다.

3) 반응기내 미생물 농도는 일시적인 증가를 보이다가 유기물 부하량의 증가에 따라 감소하였으며, 미생물 농도가 감소하는 것은 생물막 두께의 감소에 따른 것이 아니고, 생물막내의 생체량의 감소에 의한 것이며, 이는 생물막 건조밀도의 감소로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 1994년도 산·학·연 지역 컨소시엄 공동개발과제의 일환으로 연구되었습니다. 이에 대하여 감사드립니다.

참 고 문 헌

국윤환, 이연민, 조순채, 1986, 콜로이드와 계면활성제, 대광서림.

김동석, 박영식, 박동근, 송승구, 1994, 역 유동층 생물막 반응기에서의 생물막 탈착에 관한 연구, 한국환경과학회지, 3 (3), 263~271.

김동석, 윤준영, 최윤찬, 박경기, 송승구, 1994, 역 유동층 생물막 반응기에서 액체순환속도가 생물막에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 3 (1), 49~56.

김동석, 최윤찬, 송승구, 1993, 미생물 부착을 촉진시키는 입자의 제조, 특허출원번호: 93-19912.

왕성현, 1987, 含油廢水處理에 關한 研究, 한양대학교 환경과학대학원 석사학위논문.

Fan, L. S., Fujie, K. and Tang, W. T., 1987, Characteristics of Draft Tube Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed Bioreactor with Immobilized Living Cells for Phenol Degradation, Biotechnol. & Bioeng., 30, 498~504.

Manickam, T. S. and Gaudy, A. F., 1985, Comparison of Activated Sludge Response to Quantitative, Hydraulic, and Combined Shock for the Same Increase in Mass Loading, J. of WPCF, 57 (3), 241~252.

Metcalf & Eddy, 1979, Wastewater Engineering, McGraw-Hills. Nikolov, L. and Karamanev, D. G., 1987, Experimental Study of the Inverse Fluidized Bed Biofilm Reactor, Canadian J. of Chem. Eng., 65, 214~217.

Ro, K. S. and Neething, J. b., 1991, Biofilm density for Biological Fluized Beds, Research J. WPCF, 63 (5), 815~818.

Staff of Research and Education Association, 1978, Modern Pollution Control Technology, International Standard Book. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1989, APHA, AWWA, WPCF, Washington D.C., 17th Ed.