



유기물 부하가 Anaerobic Hybrid Reactor 운전효율에 미치는 영향 Effect of Organic Loading Rate on the Performance of Anaerobic Hybrid Reactor

신창하 · 오대양 · 김태훈 · 박주양*

Chang-Ha Shin · Dae-Yang Oh · Tae-Hoon Kim · Joo-Yang Park*

한양대학교 건설환경공학과

(2012년 2월20일 접수; 2012년 5월28일 수정; 2012년 8월3일 채택)

Abstract

Anaerobic Digestion Process is evaluated as efficient wastewater treatment process with the removal of high concentrations of organic waste and production of biogas. This study was performed using hybrid anaerobic hybrid reactor (AHR) which consists of anaerobic sludge blanket (UASB) and biofilm-coated filter media was applied for Palm Oil Mill Effluent (POME) for 80 days to know optimum removal efficiency and production of biogas by comparing each part which divided changing Organic Loading Rate (OLR). As a result of this study, the removal efficiency was 90.4 % when the organic loading rate of influent was 15 kg COD/m³/day. Since organic loading rate was up to 20 kg COD/m³/day, the removal rate declined 80.7%. Over loading of influent caused sludge expansion and overproduction of microorganism. Amount of biogas was collected 82.3 L/day and pH was remained 6.9 constantly with balance of alkalinity.

Key words : UASB reactor, palm oil mill effluent, organic loading rate, reactor efficiency

주제어:

1. 서론

혐기성소화를 이용한 폐수처리공정은 호기성 공정에 비해 고농도오염물질의 처리가 가능하며 적은 슬러지생성과 빠른 정상화 시간 등 높은 안전성을 장점으로 가진다고 알려져 있다(Speece et al., 1996). 또한 이것은 이산화탄소보다 300 배 가량 높은 지구온난화 기여율과 3,600 kJ/m³의 높은 열량을 가지는 메탄가스를 포집하여 활용함으로써 녹색성장과 지속가능한 개발에 기여할

수 있는 공정으로 평가할 수 있다(Path, 2001). 그리고 공정이 호기성 생물학적 처리에 비해 비교적 간단하고 다양한 유기폐수에 기술적용의 용이성을 갖고 있어 해외 플랜트 시장 진출 등이 가능하다는 장점을 갖고 있다.

현재 인도네시아는 세계 3위의 온실가스배출국으로서 대규모 작물재배를 위한 무분별한 산림개발이 그 원인으로 지목 되고 있다(Masami et al., 2007). 따라서 농업분야의 온실가스 배출량을 줄이기 위한 대책마련이 필요한 실정이다. 따

*Corresponding author : E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr(J. Y. Park)

라서 본 연구에서는 해외진출 여력이 높고 시장 규모가 큰 인도네시아의 주 재배작물인 palm oil의 부산물인 POME을 대상으로 연구가 수행되었다. POME을 대상으로 한 폐수처리공정은 동남아시아지역의 높은 기온에 적합한 중온미생물을 이용한 혐기성 소화 공법이 주를 이루고 있으며(Lama and Lee, 2011), 실험에 사용된 공법은 상향류 슬러지상 공법에 내부채움재 층이 더해진 anaerobic hybrid reactor로서 상부의 채움재 층에서 입상화된 미생물의 손실을 막고 담체 부착에 의한 추가적인 유기물제거가 가능한 장점을 갖고 있다(Chong et al., 2009). 하지만 AHR에 대한 기존 연구들은 다양한 오염물질을 대상으로 한 결과에 대해 논하고 있지만 높은 공정효율을 유지하기 위한 운전인자에 대한 연구는 미흡한 실정이며, 실운전시에는 공정상의 경제성을 재고하기 위해 반응기에서 최적화된 처리량과 약품주입량을 최소화하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 유입수의 부하량에 따른 반응기의 운전효율을 COD로서 판단하여 공정의 최적 운전조건을 찾고자 유기물 부하량에 따른 제거효율, 바이오가스발생량과 pH완충제로 사용하는 중탄산나트륨의 주입량에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 분석

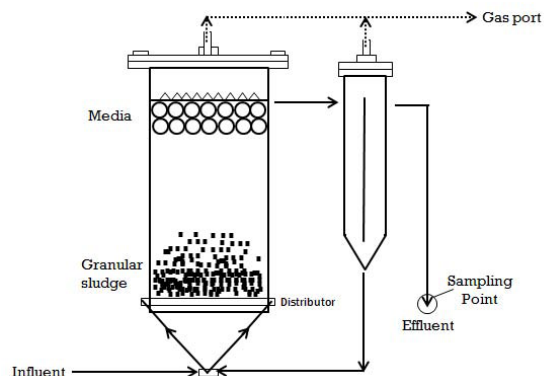


Fig. 1. Schematic diagram of AHR reactor

본 연구에서는 직경 20 cm, 높이 60 cm인 20 L 원형아크릴(두께 15 mm) 반응기를 사용하였고, water jacket을 통해 온도 변화를 제어하였다. 반응기 모식도 (Fig. 1)에 나타난 바와 같이 상향 유속에 의한 입상화 미생물의 균등한 혼화작용을 위해 유입수 분배장치를 2개로 나누어 설치하였다. 유출수 분석을 위한 시료채취구는 반응조 후단에 설치하였고 반응기 내에는 PE 재질의 공칭 5/8 inch 인 원기둥형태의 담체를 충전하였다. 반응기 내 배관은 나일론 재질의 내경 8 mm의 masterflex tube를 사용하였고 정량주입을 위해 peristaltic pump를 사용하였다. 가스포집은 반응기 상부를 가스미터(Ritter, TG-05/5)와 연결하여 정량 측정하였으며 COD_{cr} 분석은 부유물질에 포함된 유기물에 의한 영향을 최소화 하고자 폴리프로필렌 재질의 직경 0.25 μ m인 주사기필터를 사용하여 전처리한 후 soluble COD (sCOD)로 분석하였다. 분석방법은 Standard Method에 의거하여 분광광도기(HACH DR-2800)를 이용하였다.

2.2 유입폐수

유입폐수는 인도네시아에서 수입된 POME를 사용한다. 성상은 Table. 1에서 나타난바와 같이 미생물의 영양소인 총질소와 총인은 각각 206 mg/L와 81 mg/L로 나타났다. Chin 등 (1996)은 POME 상에 포함된 영양염류는 호기

Table 1. Characteristic of POME

Constituent	Value
pH	3.94
COD	28,000 ~ 31,000 mg/L
Total-N	206 mg/L
Total-P	81 mg/L
K ⁺	1,410 mg/L
Mg ²⁺	398 mg/L
Ca ²⁺	222 mg/L
Zn ²⁺	1.46 mg/L
Ni ²⁺	0.23 mg/L
Total-Fe	41.9 mg/L
Cr ³⁺	0.20 mg/L

성폐수처리에는 그 비율이 충분치 않으나 혐기성처리에는 충분한 것으로 설명하여 별도의 영향물질을 주입하지 않았다. 유입수의 COD 농도는 28,000 mg/L 이상의 고농도이며 대상폐수의 pH는 3.9로 산성을 띄고 있어 미생물 성장에 적합한 알칼리도를 유지하기 위해 완충용액으로서 중탄산나트륨(삼전화학, 99%, NaHCO_3)을 사용하였다.

2.3 운전방법

미생물 성장에 적합한 환경에서 운전이 이루어지도록 반응기 내부온도는 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하고 유입수의 pH는 7 ± 0.5 범위로 조절하여 수행하였다. 분석을 위한 시료채취는 6시간 간격으로 수행하였으며 본 반응조의 수리학적 체류시간이 1.7일이므로 OLR 증가에 따른 반응기내 농도변화에 대해 안정한 상태가 되도록 5일 이상의 시간을 두고 다음 단계로 증가시켰다. 이 기간은 기존의 논문이 내린 혐기성 생물학적 처리 반응기에서 준정상상태(pseudo steady state)에 대한 정의를 충족시키는 조건이 되도록 하였다(Wilson et al, 1999). 또한 높은 OLR로 운전하기 위해 COD 농도를 높이는데 한계가 있으므로 유량을 증가시켜 부하량을 조절하였다. 이때 유입수의 유량증가를 통한 차이는 최대 0.6 L/day로 반응유량 (329.7 L/day)과 비교해 볼 때, 상향유속의 변화에 따른 입상화 의한 오차는 무시할 수 있을 것으로 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기물 농도 및 유기물제거율

Fig. 2는 운전 90일 동안 주입된 유입폐수의 COD 농도와 적용된 OLR의 변화를 나타내었다. 유입폐수의 COD는 palm oil 생산과정에서 소량의 유분 및 부유물의 영향으로 폐수채취시마다 달랐으나, 반응기에 유입되는 COD는 29,000 ~ 31,000 mg/L 범위였다. OLR의 변화에 따라

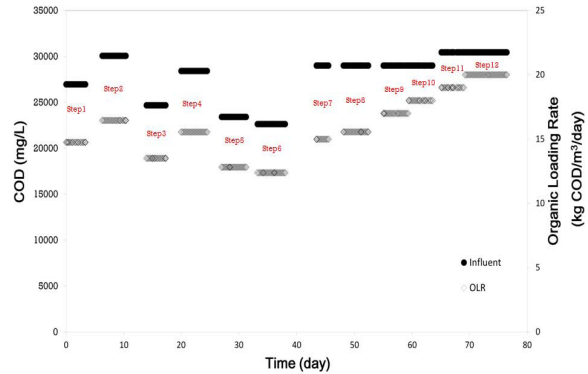


Fig. 2. Changes of COD and OLR each steps

12 step으로 나눌 수 있는데, step 6까지는 유량을 고정하고 COD농도를 변화시켰고 그 이후에는 농도를 유지하고 유량을 변화시켜 OLR을 증가시켰다. 이 중 유량변화를 통해 OLR을 변화시키는 step 7에서 10까지와 step 11, 12의 COD 농도가 다른데 이 이유는 제한된 유입폐수의 양에 기인한다고 판단된다. COD 농도 변화는 처음 3단계 동안은 미생물이 고농도 기질에 적응하는데 걸리는 시간으로 유출수의 농도가 비선형적인 경향을 나타내었으나 그 이후에는 점차 안정화되었다. 운전을 시작한 step 1에서는 미생물에 의한 COD제거 작용보다 반응기내 유입되는 유기물량이 늘어남에 따라 유출수의 COD농도가 증가하였으나 step 2부터 기질소비가 시작되어 운전이 계속됨에 따라 유출수 내 COD농도가 감소하였다. 하지만 step 7부터는 OLR이 증가함에 따라 유출수내 COD 농도가 증가하였다.

각 단계에서의 유입수와 유출수의 COD 농도를 Fig. 3에 나타내었다. 운전 동안 COD제거

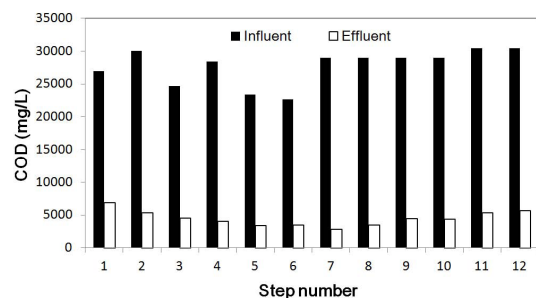


Fig. 3. Variation of COD concentration each steps

율은 평균 83.4 %로 나타났으며 유출수의 평균 농도는 4,573 mg/L 이었다. 여기서 유입수 대비 유출수의 제거율은 유입수의 유기물 부하량이 반응기의 수리학적 체류시간이 지난 후 유출되므로 반응기의 평균 체류시간인 1.7일을 지체시켜 유입수와 유출수의 데이터를 비교하였다. Step 6 까지는 유입되는 COD 농도가 일정하지 않아 직접적인 유입수대 유출수의 변화를 COD 농도변화로서만 유추하기 힘들으나, step 7 이후부터는 일정한 COD 농도에 대해 단계가 증가함에 따라 유출수의 농도가 높아지는 것을 볼 수 있었다.

3.2 OLR 변화에 따른 질량 운전효율 변화

연속공정상 유입수의 COD농도는 폐수의 상태에 따라 다를 수 있으며 또한 운전되는 유입수의 유량을 조절할 수 있으므로 유입수의 최적 운전값을 평가하는데 질량단위로 고려하였다. 또한 운전효율에 대한 평가단위를 제거량(mg)이 아닌 제거율(%)로 평가하였는데, 이는 UASB의 성능평가에 대한 연구(Show et al., 2004)에서 완전혼합반응조(Completely Mixed Flow Reactor, CMFR)에 유입되는 COD농도는 계속해서 변화하며, 그 정도가 유출수의 농도변화보다 크므로 이를 근거로 하여 본 논문에 적용하였다. 각 OLR 변화에 따른 COD 제거량과 제거율은

Fig. 4를 통해 보면 OLR 15 kg COD/m³/day에서 최대 90.4 %의 제거율을 나타내었다. 데이터에서 운전 초기 step 3까지의 OLR에서는 전체 추세에서 벗어나는 결과를 보였으나 이는 start up에 따른 오차로 생각하여 배제하였다. OLR 20 kg COD/m³/day에서 가장 낮은 80.6 %의 제거율이 관찰되었으나 이는 높은 기질부하가 미생물에 과다 축적되어 나타는 결과로 생각된다. Zhou 등(2006)은 고부하로 운전된 경우 슬러지층의 과잉 팽창이 이루어지게 되며, 이때 유출수로 배출되는 미생물량이 증가되어 궁극적으로는 전체반응조의 상태가 악화된다고 보고하고 있다. 따라서 본 반응기에서 15 kg COD/m³/day 이상의 OLR은 반응기내 미생물이 소모하기 힘든 과잉기질로 사료되며 AHR의 최적 운전 OLR은 15 kg COD/m³/day이라 판단된다.

3.3 바이오가스 발생량

Fig. 5(A)의 누적가스발생량 그래프에서부터 처음 step 3까지는 비선형적으로 누적가스발생량이 증가하였고 그 이후에는 선형적으로 증가하여 각 step에서 일차방정식에 대해 결정계수(R²)이 0.998 이상이 되었다. 이러한 결과는 시간이 지남에 따라 반응기 및 미생물의 운전안정성이 확보된 까닭으로 사료된다. 따라서 일정하게 가스가 발생되었던 step 3 이후의 데이터에 대해 운전에 따른 바이오가스 발생량을 살펴보면, OLR이 증가함에 따라 일평균가스 발생량이 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 5(B)). 이는 미생물이 기질소비량에 대해 바이오가스 생성계수에 의한 가스 생성량을 결정하므로 OLR이 증가함에 따라 소비하는 기질 총량이 증가하여 바이오가스로 전환하는 양이 늘어나 이러한 결과가 나타나는 것으로 사료된다. 또한 반응기에서 소비된 기질소비량에 대하여 물질수지식을 세워 이론적으로 발생되는 메탄가스량을 Fig. 5의 실

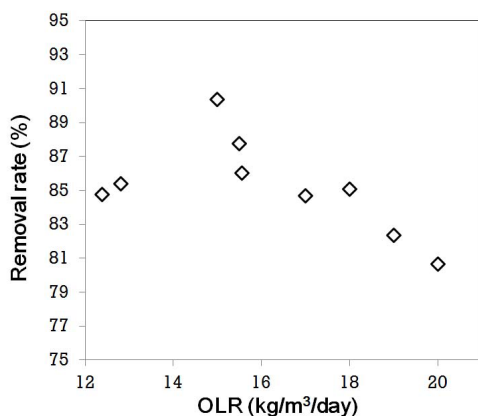


Fig. 4. Removal rate in change OLR

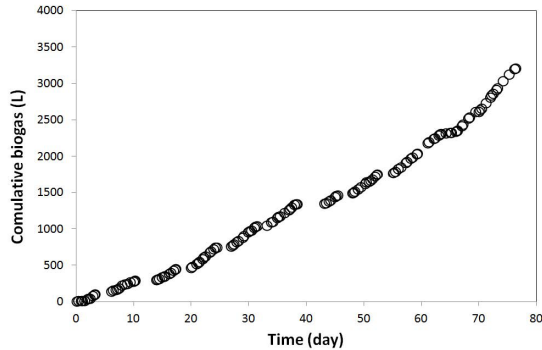


Fig. 5(A) Variation of biogas production

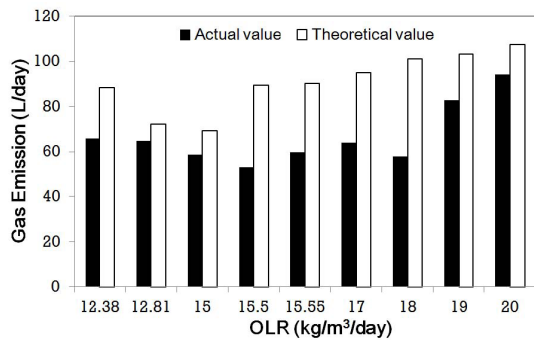


Fig. 5(B) Variation and correlation between actual and theoretical gas emission in OLR term

선막대그래프로 나타내었는데, 이 식에 적용된 미생물 수율은 Lama 등(2011)이 제안한 0.33 m³/kg COD를 사용하였으며 이는 POME를 대상으로 한 단일 UASB 반응조의 계수임으로 적합하다고 판단하였다. 또 일반적으로 전체 가스에서 메탄이 차지하는 비는 70%로 알려져 있어 (Jeris and McCarty, 1963) 이를 적용하였다. 이론치와 실제 발생한 가스량 간의 관계는 상관관계는 판단할 수 없었으나, OLR 15 kg COD/m³/day에서 최대 COD 제거효율을 보인 것과 관계없이 절대적인 COD 제거량(g)은 OLR이 증가함에 따라 늘어남으로 가스발생량은 계속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이를 통해서 최적 COD제거 OLR과 최대 바이오가스 생산 효율에 대한 관계는 확인할 수 없었고 이는 바이오가스 상의 메탄비등을 정량적으로 분석함으로써 추가 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

3.4 온도 및 pH 변화

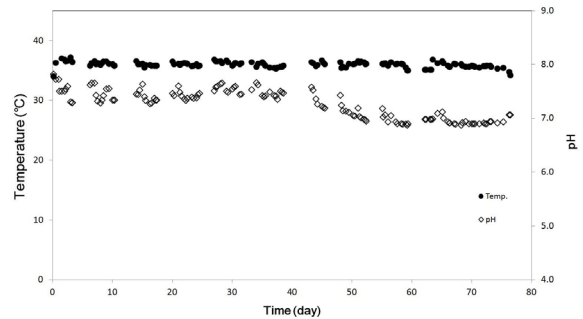


Fig. 6 Variation of temperature and pH

온도 및 pH의 변화는 Fig. 6를 통해서 나타났다. 온도는 37 °C 내에서 유지가 되었으며 초기 pH가 낮은 유입수를 중성영역에서 반응기에 유입시키기 위해 중탄산나트륨을 완충용액으로 사용하였고 운전시작 후 40일 이후는 완충용액의 필요성을 재고하고자 중탄산나트륨을 배제하고 유입수를 투입하였다.

그 결과 완충용액 주입 시 7.3으로 유지되었던 pH는 6.9로 유지가 되었으며 이는 김진혁 등(2011)이 수행한 연구결과와 마찬가지로 초기 완충용액 투입이후에 pH가 유지가 되는 결과를 보인다. 따라서 초기 가수분해 단계에서 생성된 유기산에 의한 pH 저하는 이후 메탄생성과정에서 생기는 메탄올과 탄산염들에 의해 제한적으로 나타나는 것으로 사료된다.

또한 feeding을 멈추고 반송만 했을 경우 pH가 7.5로 높아지는데 이 이유는 유입되는 유기물 없이 반송만 이루어지는 과정에서 가수분해가 대부분 이루어지는 것으로 보여진다. 따라서 반응기 내에서 메탄생성반응이 지배적으로 이루어짐에 따라 아세트산이 분해되는 과정에서 알칼리도가 높아지는 것으로 보인다(McCarty and Smith, 1986).

4. 결론

- 1) 80일 간의 운전 동안 평균적인 COD제거율은 83.4%로 나타났으며 유출수의 평균 농도는 4573 mg/L 이었다. 최적 효율은 유

기물 부하량이 15 kg COD/m³/day 에서 90.4 % 로 나타났다.

- 2) 바이오가스발생량은 일평균 82.3 L/day 로 나타났으며 OLR이 증가함에 따라 가스 생산량이 높아지는 경향을 보였다.
- 3) 운전기간동안 산성 유입수에 따른 반응기 내 pH 저하가 우려되어 완충용액을 사용하였으나 메탄올과 탄산염에 의한 평형 상태를 이루어 별도의 완충용액이 없어도 pH는 6.9 로 유지되었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 환경부 폐자원 에너지화 및 non-CO₂ 온실가스사업(과제번호 :10-01-021, 과제명 : 동남아지역 팜오일 잔재물의 에너지화 및 고효율 메탄회수 폐수처리 기술 상용화를 통한 CDM 시범사업 운영)의 지원을 받아 시행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

김진혁, 한성국, 권오훈, 윤경진, 김재용 (2011) 유출수 재순환 및 내부반송이 UASB 반응조 운전효율에 미치는 영향, *공업화학*, **22**(2), 203-208

Chin K. K., Lee S. W., Mohammed H. H. (1996) A study of palm oil mill effluent treatment using ponding system, *Water Sci technol*, **34**, 119-123

Chong. M. F., Poh, P. E. (2009) Development of anaerobic digestion method for palm oil mill effluent (POME) treatment, *Biore-source technology*, **100**, 1-9

Jeris, J. S. and McCarty, P. L. (1963) Biochemistry of methan fermentation, Proceedings 17th Purdue industrial waste conference, Lafayette, IN

Lama, M. K. and Lee, K. T. (2011) Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME): Win-win strategies toward better environmental protection, *Biotechnology Advances*, **29**, Issue 1, 124-141

McCarty, P. L. and Smith, P. L. (1986) *Anaerobic Wastewater Treatment*, *Environment Science and Technology*, **20**, 1200-1226

Masami, K., Donald, M., William, W. (2007) Considering trade policies for liquid biofuels, *Energy Sector Management Assistance Program*, **4**, 59-66

Path, P. (2001) Green house gas emission and energy benefits of anaerobic digestion of Animal Waste, NREL

Show, K. Y., Wang, Y., Foong, S. F., Tay, J. H. (2004) Accelerated start-up and enhanced granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Water Res.* **38**, 2293 - 2304

Speece, R. E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for industrial wastewater*, Archae Press, Nashville, TN.

Zhou, W., Imai, T., Ukita, M., Li, F., Yuasa, A. (2006) Effect of loading rate on the granulation process and granular activity in a bench scale UASB reactor, *Biore-source Technology*, **98**, 1386-1392

Wilson, F., Wu, M., Tay, J. H. (1999) Influence of media-packing ratio on performance of anaerobic hybrid reactors, *Biore-source Technology*, **71**, 151-157