

下向流式 嫌氣性 固定床 生物反應器에서 有機性 廢水의 HRT 變化에 따른 Biogas 生成 및 VSS 濃도에 關한 研究

金庭會 · 姜東秀* · 張仁鏞

建國大學校 化學工學科, *釜山工業大學校 化學工學科

A Study on the Biogas Production and VSS Concentration in Organic Wastewater Treatment Using a Downflow Anaerobic Packed Bed Reactor with HRT Change

Jeong Hoe Kim, Dong Soo Kang* and In Young Chang

Department of Chemical Engineering, Konkuk University

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University of Technology

ABSTRACT

Characteristics of a downflow anaerobic packed bed reactor with raschig ring ceramics as a packing were measured and discussed for the basic evaluation of the process. A synthesized glucose substrate wastewater were used as a feed and process characteristics such as pH, biogas production, composition of produced gas, COD removal and VSS were measured with the hydraulic retention time (HRT) changing from 0.25 to 2 days. As a result, this type of reactor was applicable in continuous operation within the given HRT range and the transient period approaching the steady state was about 20 days. The content of methane in produced gas increase with HRT was always high above 50% enough to use as energy source. The COD removal efficiency increased gradually as HRT increased. The axial profile of VSS concentration in the reactor usually showed the maximum at the lower region and the minimum at the middle. The VSS concentration at the upper region and the exit appeared similarly. However, at 0.25 day of HRT, the VSS concentration of effluent became higher than that of the upper region. Therefore the optimum HRT of this reactor occurred about 0.5 day, at which the production of methane began to be just stabilized and loss of VSS and COD removal were reasonable.

Keywords : Anaerobic downflow reactor, biogas, biomass, HRT, methane.

I. 서 론

재래식 소화조의 단점을 보완하고 저농도에서도 높은 처리효율을 얻을 수 있는 개량된 혐기성 반응기를 이용한 새로운 혐기성 처리공법이 최근 많이 연구되어 왔으며, 이 공법의 특징은 반응기내에 최대한 많은 미생물을 축적함으로써 체류시간을 단축시키고 반응기의 크기를 축소시키면서 고도의 처리효율을 얻고자 하였다.

혐기성 고정상법은 1967년부터 Young과 McCarty¹⁾

에 의해 개발이 되었으며 유체의 흐름에 따라 상향류식과 하향류식으로 나눌 수 있다. 고정상내의 미생물은 여상위에서 성장하여 유출수에 의해 유실되지 아니하므로 100일 이상의 긴 SRT를 유지할 수 있으며 충전된 여재에 의해 유기성 폐수와 미생물간의 최적접촉으로 인하여 짧은 체류시간에서도 고도의 유기물 제거율을 얻을 수 있는 개량된 혐기성 반응기이다.²⁾

혐기성 고정상법의 장점은 용해성 유기물질의 처리효율이 타공정보다 우수하며 여재에 의해 미생물

의 유출이 되지 않기 때문에 미생물 반응이 필요 없다. 상향류식 혐기성 고정상법은 슬러지 생산량이 적기 때문에 별도의 슬러지를 폐기하지 않고 장시간 운전이 가능하며 운전의 개시와 중지에도 있어서도 유동적이다. 그러나 고정상의 여재구조 및 재질에 따라 현탁물질로 인한 눈막힘 현상이나 channeling 현상이 발생할 수 있다. 이를 보완하고자 유기물 주입 방향을 반응기 상부에서 주입하는 하향류식 고정상반응기를 연구대상으로 하였다.

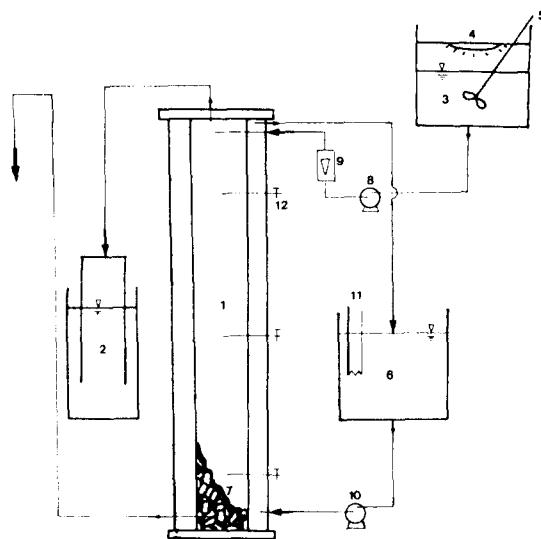
하향류식 고정상 반응기는 넓은 범위의 온도^{3, 5)} 및 유기물 부하⁶⁾에서 널리 연구되어졌으며 여러가지 폐수의 처리성능도 연구되어 졌다. 특히 bean lanching waste, rum stillage waste, synthetic sewage sludge, fish processing wastewater 등 많은 폐수를 대상으로 좋은 결과를 얻었다.⁷⁾ 반응기내 충전된 여재에 의해 혼합의 특성⁸⁾ 및 유입농도와 지지대, 생물막의 표면적과 부피비의 비에 대한 연구⁹⁾ 등이 행하여졌다. 특히 낮은 유기물 농도에서 biofilm의 생성속도 및 성장속도가 빠르다고 보고하였다.¹⁰⁾ M. Canovas-Diaz와 J. A. Howell¹¹⁾은 하향류식 반응기에서 초기 운전을 빠르게 하는 방법을 연구하여 C : N : P = 100 : 2 : 1, Ni과 Co를 첨가된 합성매디움을 주입함으로써 정상상태에 도달하는데 35일로 감소하였다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 ceramics 여재를 충전한 하향류식 혐기성 고정상반응기를 이용하여 도시폐수의 성분에 준하는 합성폐수를 처리함으로써 체류시간(HRT)에 따른 하향류식 반응기의 처리특성과 미생물의 분포에 대해 연구하고자 하였다.

II. 실험 및 방법

1. 실험장치

본 실험에 사용한 반응기는 하향류식 혐기성 고정상 생물반응기(DAPBR)이며, 그 장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 내경 11 cm, 높이 150 cm인 아크릴 수지원통이며, 온도유지를 위해 외부에 water jacket을 설치하였다. 일정한 온도(36±1℃)의 물은 펌프에 의해 반응기 하단에서 상단으로 운전하여 온도의 변화구배가 없도록 하였다. 반응기 내부에는 ceramics raschig ring의 담체를 불규칙 충전에 의해 충전하였다. 그리고 높이에 따른 시료채취를 위해 반응기 높이의 120, 60, 30 cm에 sample port를 설치하였다. 합성폐수조에는 균에 의한 성분변화 방지 및 멸균을 위해 자외선 램프를 설치하였으며 연속적인 교반을 행하였다. 합성폐수는 반응기의 상단



- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1. Reactor | 7. Packing materials |
| 2. Gas collector | 8. Micro pump |
| 3. Feed tank | 9. Flow meter |
| 4. Ultraviolet lamp | 10. Water pump |
| 5. Stirrer | 11. Heater |
| 6. Water tank | 12. Sample port |

Fig. 1. Schematic diagram of a downflow anaerobic packed bed reactor.

에서 하단으로 정량펌프를 사용하여 유기물 부하 2.75 kgCOD/m³day에서 22 kgCOD/m³day까지 일정하게 도입하였다. 생성된 가스는 포화식염수로 채워진 아크릴 포집기에 포집하여 양을 측정하였다.

2. 실험방법

본 실험의 미생물을 집중시키기 위해 사용한 집종슬러지는 서울시 종말처리장 메탄발효조의 소화슬러지였으며 채취한 종균을 standard sieve 200을 사용하여 부유물을 제거한 후 sample port를 이용하여 식종하였다.

본 실험에 사용한 합성폐수의 조성은 Table 1과 같다. 탄소원으로 glucose를 사용하였으며 미생물의 성장을 돕기 위해 필요영양분인 질소와 인이 함유된 화합물을 첨가하였으며 알칼리도를 유지하기 위해 중탄산 소오다를 첨가하여 pH를 7~8로 유지시켰다. 다른 무기영양분의 공급은 McCarty의 독성농도한계²⁾를 기준으로 하였다. 실험기간의 HRT 변화 및 실험조건은 Table 2과 같으며 반응기의 유기물 부하를 증가시키는 방향으로 실험을 하였다.

Table 1. Component of synthetic wastewater

Component	Concentration (mg/l)
Glucose	5,500
NaHCO ₃	2,200
NH ₄ HCO ₃	3,060
K ₂ HPO ₄	280
MgCl ₂ ·6H ₂ O	250
CaCl ₂ ·2H ₂ O	100
CoCl ₂ ·6H ₂ O	57.5
FeSO ₄ ·7H ₂ O	57.5

Table 2. Experimental conditons

Influent COD (mg/l)	HRT (day)	Organic loading rate (kgCOD/m ³ day)
5,500	2	2.75
5,500	1	5.5
5,500	0.5	11.0
5,500	0.25	22.0

3. 분석방법

생성된 biogas 조성 및 생성량은 G.C.를 이용하여 1일에 한번씩 측정하였으며 COD, VA는 standard methods¹¹⁾에 의거하여 3일에 한번씩 측정하였다. pH는 1일에 한번씩 pH meter를 사용하여 측정하였으며 VSS는 3일에 한번씩, 정상상태에서 총괄적으로 standard methods에 의해 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 체류시간에 따른 가스생성량을 나타낸 그림이다. HRT 2일에서 10l, 1일에서 22l, 0.5일에서 55l, 0.25일에서 85l로 체류시간이 감소할수록 생성되는 가스의 양은 증가하였다. 체류시간이 짧아질수록 유입되는 기질의 양이 늘어나므로 생성되는 가스의 양은 증가하며 정상상태에 도달하는 시간은 긴시간이 소요가 됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 체류시간에 따른 메탄함량을 나타낸 것이다. 체류시간이 2일에서는 78%, 1일에서는 72%의 메탄을 함유하고 있으며, 0.5일에서는 63%로 줄어들면서 HRT가 0.25일일 때는 메탄의 함량이 50% 정도로 떨어짐을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 2에서 HRT가 0.25일일 때 가스생성량은 가장 많았지만 Fig. 3에서 메탄의 함량은 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. 생성된 가스량과 메탄의 함량에서 볼 때

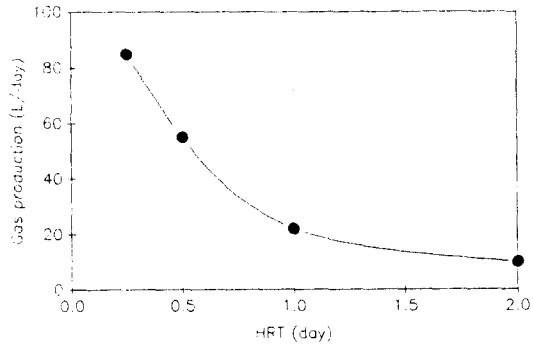


Fig. 2. Gas production vs. HRT in a DAPBR.

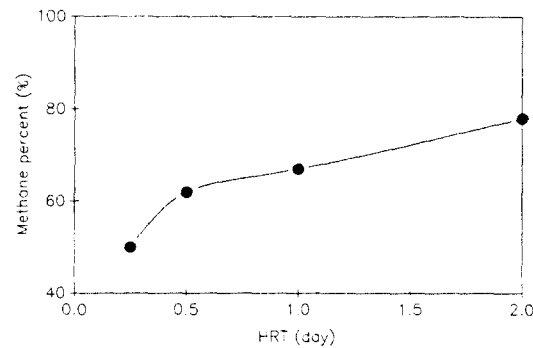


Fig. 3. Methane percent vs. HRT in a DAPBR.

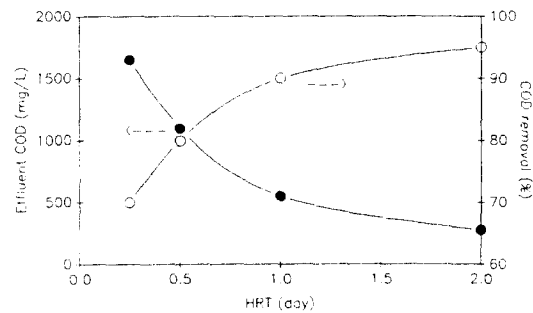


Fig. 4. Effluent COD & COD removal vs. HRT in a DAPBR.

체류시간이 0.5일에서 적당하다고 사료된다.

Fig. 4는 체류시간에 따라 반응기에서 유출되는 유기물 농도 및 유기물 제거효율을 나타내주고 있다. 체류시간이 2일일 때 95%, 1일일 때 90%, 0.5일일 때는 80%까지 급격히 떨어졌으며, 0.25일일 때에는 71%까지 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 체류시간이 2일일 때는 미생물과의 접촉시간이 길기 때문에 유기물 제거효율이 증가함을 알 수 있었다.

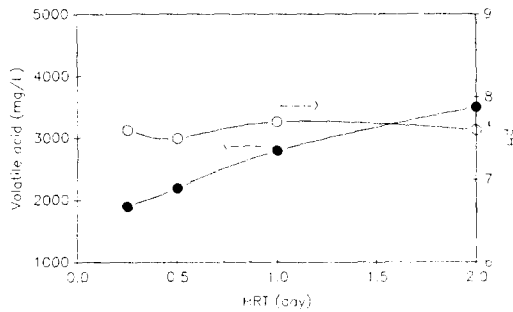


Fig. 5. Volatile acid & pH vs. HRT in the reactor.

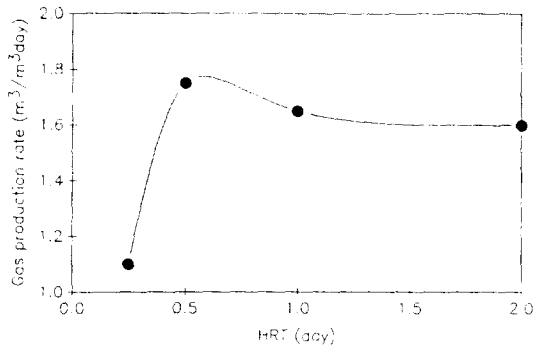


Fig. 6. Gas production rate vs. HRT in a DAPBR.

Fig. 5는 체류시간에 따른 반응기내의 유기산의 농도 및 pH를 나타낸 것이다. 반응기 중간지점에서의 유기산의 농도이며 체류시간이 감소할수록 유기산의 농도가 감소하였지만 반응기 중간지점에서의 pH는 거의 중성을 나타내주고 있다. 혐기성 반응에서 수소이온 농도의 범위는 6.5~8.5 정도의 범위에서 안정하게 일어나며 그 이외의 범위에서는 반응에 독성을 끼친다.²⁾

Fig. 6은 체류시간에 따른 메탄가스 생성율을 나타낸 것이다. 체류시간이 2일과 1일에서는 비슷한 메탄가스 생성율을 보여주고 있지만, 체류시간이 0.5일일 때 가장 많은 메탄가스 생성율을 보여주고 있다. 체류시간이 0.25일일 때 급격히 떨어지며 이것은 Fig. 3에서 생성된 기체내에 메탄의 함량이 적기 때문이며 이에 근거하여 지금의 공정조건에서는 체류시간이 0.5일 정도가 적당하다고 사료된다.

Fig. 7은 체류시간에 따른 유출되는 미생물량을 나타낸 것이다. 2일이나 1일에서는 적은 미생물이 유출되지만 체류시간이 0.25일에서 갑자기 많은 미생물이 유출됨을 알 수 있었다. 반응기로 유입되는 유입속도에 의해 많은 미생물이 유출된다고 생각된다.

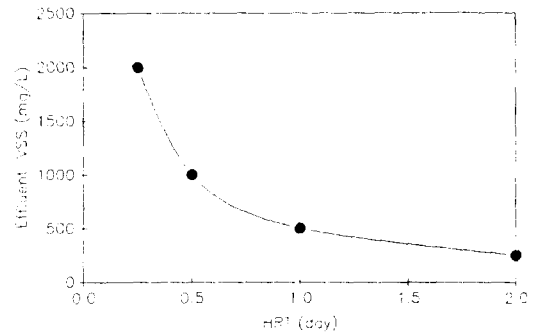


Fig. 7. Effluent VSS vs. HRT in a DAPBR.

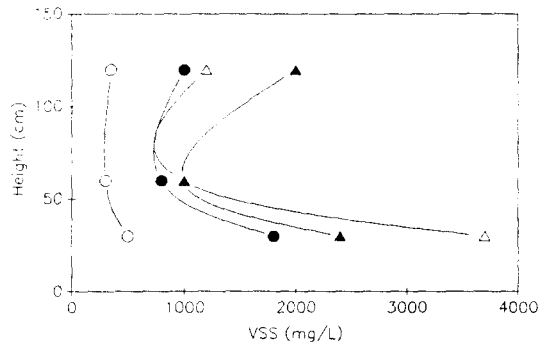


Fig. 8. VSS vs. height of reactor; (○—○) HRT 2 days; (●—●) HRT 1 day; (△—△) HRT 0.5 day; (▲—▲) HRT 0.25 day.

Fig. 8은 반응기 높이에 따른 미생물농도를 나타낸 것이다. 전체적으로 체류시간이 증가할수록 미생물 농도는 증가함을 알 수 있다. 체류시간이 2일일 때 미생물량이 전체적으로 가장 적었으며 유출미생물도 가장 적었다. 체류시간이 1일에서는 미생물량이 많이 증가한 것을 볼 수 있으며, 이는 유입된 유기물이 2일에서 보다 많고 유기물이 미생물로 전환되었으므로 증가한 것으로 생각된다. 체류시간이 0.25일일 때는 0.5일에서 보다는 반응기 하부의 미생물이 적다. Fig. 7에서 유출되는 미생물이 가장 많은 체류시간은 0.25일이었다. 즉 미생물은 가장 많이 생성되지만 유입되는 유입속도에 의해 반응기 밖으로 유출된다. 그리고 반응기의 중간지역이 상단지역보다 미생물 농도가 적음을 알 수 있다. 이는 하향류식에서 반응기 상단에서 유기물이 주입되고 있을 때 미생물은 유기물이 유입되는 곳에서 왕성하게 번성함을 보여주고 있다. 즉 반응기하부의 미생물농도와 미생물의 유출에 근거하여 본 반응기의 최적 공정 조건은 체류시간이 0.5일이 가장 최적인 것으로 사료된다.

그리고 본 반응기를 완전혼합반응기로 가정하고 Lawrence와 McCarty의 미생물농도와 기질농도와와의 관계식으로 반응속도식을 나타낼 때, 반응속도상수 값을 구하면 다음과 같다.¹²⁾

$$\frac{X\theta}{S_0 - S} = \frac{K_s}{k} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{k}$$

- X : 미생물의 농도, mg/l
- θ : 체류시간, day
- S₀ : 유입부의 기질농도, mg/l
- S : 유출부의 기질농도, mg/l
- K_s : 포화상수, mg/l
- k : 반응속도상수, day⁻¹

$\frac{X\theta}{S_0 - S}$ 를 y축으로 하고, $\frac{1}{S}$ 를 x축으로 하여 Lineweaver-Burk plot에 의해 반응속도상수값을 구하면¹³⁾ 포화상수값 K_s는 23.9 mg/l이며, k는 8.5 day⁻¹이다.

IV. 결 론

Ceramics 담체를 충전한 하향류식 반응기에서 glucose를 기질로 한 유기성 폐수의 HRT 변화에 따른 biogas 생성 및 미생물 농도에 관하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 체류시간이 0.25일일 때 가스생성량이 가장 많았지만 메탄의 함량은 가장 낮았다. 체류시간이 0.5일에서는 가스생성량도 많고 메탄의 함량도 60% 이상이므로 생성된 biogas는 대체에너지로 이용이 가능함을 알 수 있었다.
- ② 체류시간이 짧아질수록 유출되는 COD도 높았으며 유기물 제거효율도 감소하였다.
- ③ 메탄가스 생성율은 체류시간이 0.5일 일때 가장 많은 생성율을 보였다.
- ④ 체류시간이 0.25일에서 많은 미생물의 유출이 가장 큼을 알았으며, 그 이상의 체류시간에서는 감소함을 알 수 있었다.
- ⑤ 유입되는 유기물이 많을수록 미생물 농도는 증가하며 체류시간이 0.25일일 때는 유출되는 미생물이 많아 반응기 하부의 미생물이 적었다. 특히 미생물은 유기물이 유입되는 곳에서 성장 및 번식이 가장 큼을 알았다.
- ⑥ 반응속도상수값을 구하면 포화상수값 K_s는 23.9 mg/l이며, k는 8.5 day⁻¹이다.
메탄가스의 생성율 및 메탄의 함량, 유기물제거율, 미생물의 유출 그리고 반응기내 미생물의 농도 등

으로 볼 때 유기성 폐수처리를 처리시 본 반응기의 최적인조건은 체류시간은 0.5일 이었으며, 이 때의 온도는 36℃, 유기물 부하량은 11 kgCOD/m³day이었다.

참고문헌

- 1) Young, J. C. and McCarty, P. L. : "The anaerobic filter for waste temperature", *Proc. of the 22nd Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ. 559-574, 1967.
- 2) McCarty, P. L. : "Anaerobic waste treatment fundamentals : Part One-Part Four", *Pubic Works*, **95**, 1964.
- 3) Kennedy, K. J. and Van den Berg, *Water Res.*, **16**, 1391-1398, 1982.
- 4) Kennedy, K. J., Muzar, M. and Copp, G. H. : "Stability and performance of mesophilic anaerobic fixed film reactors during organic overloading", *Biotech. & Bioeng.*, **27**, 86-93, 1985.
- 5) Duff, S. J. B. and Kennedy, K. J. : "Effect of Hydraulic and Organic overloading on thermophilic Downflow Stationary Fixed Film (DSFF) Reactor", *Biotech. Letters*, **4**, 815-820, 1982.
- 6) Copp, G. H. and Kennedy, K. J. : *Biotech. Letters*, (in press).
- 7) Duff, S. J. B. and Van den Berg : "Treatment of fish processing waste using the Downflow Stationary Fixed Film (DSFF) Reactor", *Biotech. Letters*, **4**(12), 821-826, 1982.
- 8) Rejean Samson, Van den Berg and Kennedy, K. J. : "Mixing characteristics and startup of Anaerobic Downflow Strationary Fixed Film (DSFF) Reactor", *Biotech. & Bioeng.*, **27**, 10-19, 1985.
- 9) Kennedy, K. J. and Droste, R. C. : "Stratup of Anaerobic Downflow Stationary Fixed Film (DSFF) Reactors", *Biotech. & Bioeng.*, **27**, 1152-1165, 1985.
- 10) Canovas-Diaz, M. and Howell, J. A. : "Stratified Ecology Techniques in the Startup of an Anaerobic Downflow Fixed Film Percolating Reactor", *Biotech. & Bioeng.*, **30**, 289-296, 1987.
- 11) "Standard methods for the examination of water and wastewater", 17th *American Public Health Association*, 1989.
- 12) Bailey, J. E. and Ollis, D. F. : "*Biochemical Eng. Fund.*", McGraw-Hill, 1977.
- 13) 合葉修, 永井史郎 : "生物化學工學". 科學技術社, 1975.