

## 論 文

## 火山石을 利用한 嫌氣性固定床에 있어서 基質의 除去特性

## Substrate removal characteristics in anaerobic filter using volcanic stones

엄 태 규\* · 김 영 칠\*\* · 김 경 호\*\*\*

Tae-Kyu Eom · Young-Chur Kim · Kyung-Ho Kim

## ABSTRACT

This study was carried out to examine substrate removal characteristics with the variation of the hydraulic retention time in an anaerobic filter. The feed concentration of synthetic wastewater used in the experiment was 10,000mg/l glucose. As media, the porosity of volcanic stones in Jeju island were 76%. The conditions of the experiment were as follows; HRT ranging from 1 day to 3 day, loading rates ranging from 3.33kg COD<sub>cr</sub>/void m<sup>3</sup>.day to 10kg COD<sub>cr</sub>/void m<sup>3</sup>.day and a temperature 35°C.

Based on the results of the experiments, the COD removal efficiency was 98~99% in COD<sub>cr</sub> method with loading rates ranging from 3.33kgCOD/void m<sup>3</sup>.day to 10kg COD/void m<sup>3</sup>.day and HRT ranging from 1day to 3 day. The produced quantity of gas equivalent to a porosity volume was 1.332~3.756Nm<sup>3</sup>/void m<sup>3</sup>.day. The relationship between COD<sub>cr</sub> loading rates and gas produced quantity equivalent to a porosity volume was well fitted with the equation of Nm<sup>3</sup>/void m<sup>3</sup>.day = 0.359L<sub>0</sub> + 0.179 (L<sub>0</sub> = COD loading rate). Judging from the removal efficiency in this experiment, We concluded that anaerobic filter using Volcanic stones is one of improved and effective. As media, practical value of volcanic stones is sufficient.

## 1. 序 論

70년 代 Energy의 문제가 表面化 됨에 따라 廢資源의 活用에 대한 研究가 활발히 進行되고 있다. 大量으로 排出되는 高濃度의 工場廢水는 주로 活性汚泥法의 好氣性微生物 處理法이 많이 이용되고 있으나, 好氣性微生物處理는 많은

Energy를 필요로 하므로 動力費가 많이 들고 微生物 Sludge의 最終 處分이 문제되고 있다. 따라서 有用한 Methane gas를 回收할 수 있는 嫌氣性消化 處理法에 대한 研究가 有力한 處理方法으로 注目을 받게 되었다.

嫌氣性 處理法은 주로 하수 처리 後의 汚泥나 Night soil 등 高濃度 有機性 폐수 또는 廢液에 대하여 嫌氣의 條件 下에서 2段階 消化를 거쳐 最終적으로 Methane gas 및 Carbon dioxide까지 安定化되는 Process인데, 이 嫌氣性 處理 또한 適定 溫度의 維持와 느린 微生物 反應速度로 長

\* 경성대학교 환경공학과 교수

\*\* 경성대학교 환경공학과 조교

\*\*\* 영남대학교 환경대학원

期間의 HRT가 所要되므로 大容量의 反應槽가 必要하게 되어 많은 施設費를 投資해야 하며, 이용되는 微生物이 주어진 條件에 매우 敏感하며, 처리수의 濃度가 매우 높다는 短點이 있다.<sup>1,2)</sup> 따라서 이러한 短點을 克服하기 위하여 處理의 高速 效率化를 위하여 새로운 처리 Process의 開發이 研究되어 왔으며, 이 일환으로 生物膜을 利用하여 反應槽內의 微生物量을 極大化 시킴으로써 嫌氣性消化의 短點을 最小化시키는 嫌氣性 生物膜法이 開發되었다.<sup>3)</sup>

嫌氣性 生物膜法의 일종인 固定床法은 從來의 嫌氣性 處理와 比較해서 處理施設의 敷地를 極小化하고 處理效率는 極大化하여 既存 好氣性 處理를 하지 않으면 곤란하였던 低濃度 廢液가

지 適用할 수 있고, 또한 에너지 절감의 效果까지 기대할 수 있을 것이라고 思料되고 있다.

本 研究에서는 이에 着眼하여 충전재로 비교적 孔隙율이 큰 火山石을 利用하여 固定床에서의 微生物의 擧動을 考察하고, HRT 變化에 따른 Glucose, COD除去效率 및 TOA濃度を 알아보고, 投入基質當 GAS 發生量 및 基質除去特性을 分析·檢討하였다.

## 2. 實驗裝置 및 實驗方法

### 2-1. 實驗裝置

本 研究에서 사용된 實驗裝置는 Fig. 1에 나타내었다. 實驗裝置인 反應槽는 완전밀폐 및 개

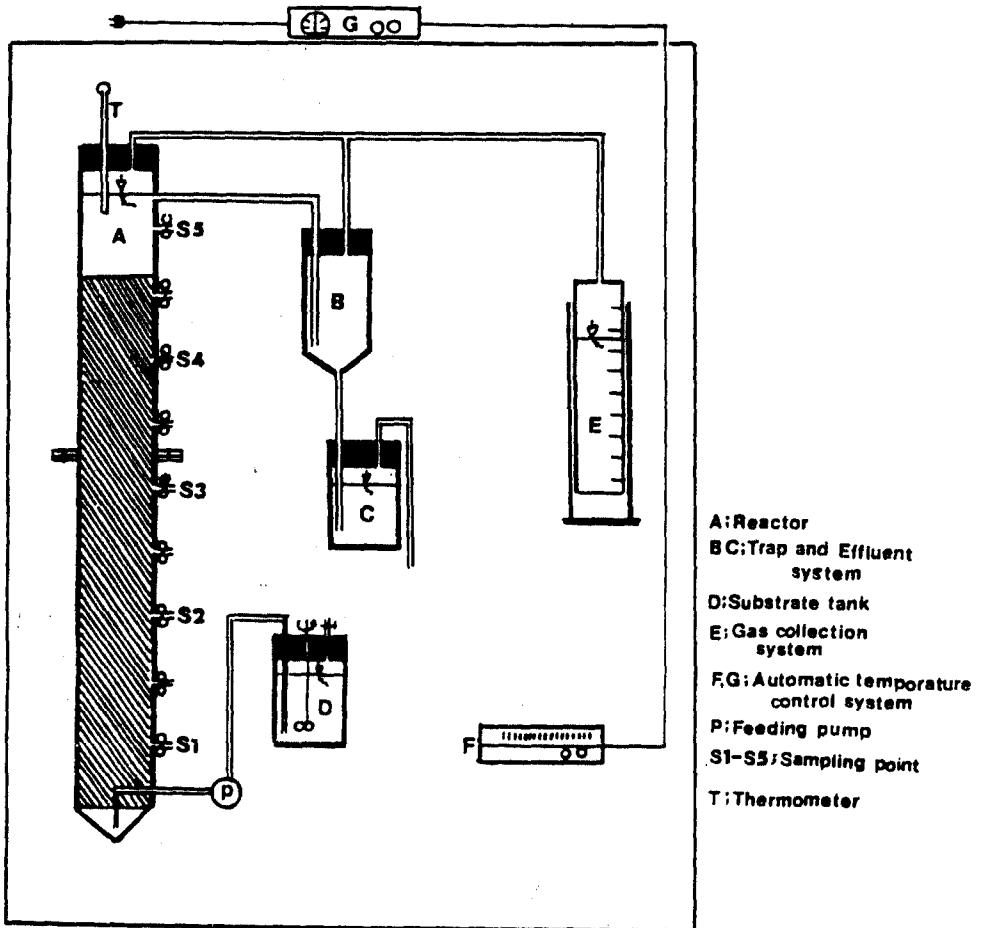


Fig. 1. Schematic diagram of fixed film reactor for the anaerobic digester

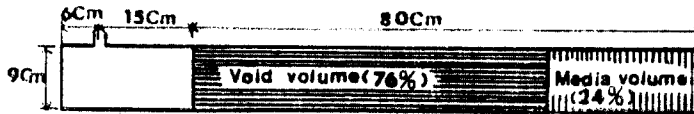


Fig. 2. Volume of reactor

방이 용이한 분리형으로서 35±1°C 항온실에 설치하였다. 반응조는 內徑이 9.0cm, 높이가 120cm인 아크릴 원통을 사용하였으며, 微生物의 固定을 위해 Media로서 火山石을 80cm 충전시키고, 기질의 流入을 위해 미량의 유입조절이 가능한 Micropump를 裝置하여 기질을 Up-flow형 식으로 注入하였다.

Media는 濟州道 일원에 흔히있는 赤色系統의 火山石으로, 덩어리 형태인 火山石의 평균 입경은 10mm 內外, 空隙率 76% 前後, 比重 2.08 정도인 Media를 반응조내에 충전시킨 後의 상태를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 反應槽는 Media 粒子部分, 反應槽內 空隙部分, 氣相部分으로 구분되며 Media를 反應槽內에 80cm 높이로 충전했을때 微生物 反應容量은 3.86L로 나타났다.

各段에 따른 基質의 特性을 파악하기 위해 反應槽 本體의 一定 間隔의 Sampling point를 裝置하였고, 反應槽內의 35±1°C를 維持시키기 위해 恒溫槽內에 Automatic Temperature Sensor를 設置하였으며, 국부적인 과열이 없이 균일한 온도를 유지시키기 위하여 Fan을 부착시켰다.

流出水는 流出口를 통해 自然流下式으로 유출되게 하였으며, Trap을 설치하여 Air의 流入을 制御하였다. 또한 반응조에서 생성된 Gas는 가스포집조에서 發生가스의 溶解를 防止하기 위하여 2%의 黃酸을 加한 NaCl 飽和溶液에 沈水시킨 水上換法에 의해 포집하여 測定하였다.

2-2. 實驗方法

本 研究의 實驗은 裝置의 漏水 및 末備點을 充分히 點檢한 後 Media로서 火山石을 80cm 충전시키고, 種汚泥는 釜山市內 용호동 하수처리장에서 一次消化 후 返送되는 返送汚泥를 採取하여 稀釋後 약 6개월 정도 培養시킨 후, 반응조내에 植種시키고 微生物의 附着상태를 觀察하면서 3~4개월간 培養後 pH와 Gas量 및 流出水의 COD를 測定하여 이들 측정치가 안정된 時點으

Table 1. Composition of synthetic substrate

Composition	Concentration(mg/l)
CaCl <sub>2</sub>	0.5
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100
KCl	200
NH <sub>4</sub> Cl	400
ZnCl <sub>2</sub>	1
MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	15
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5
MnCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	200
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5
NaHCO <sub>3</sub>	3,000
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	600
Glucose	10,000

로부터 Steady-state로 하여 分析을 行하였다.

各段에 따른 처리효율의 變化를 檢討하기 위해 反應槽에 설치된 Sampling point마다 採取하여 測定하였다. Sampling point 1번은 底面으로부터 13cm, 2번은 33cm, 3번은 53cm, 4번은 73cm, 5번은 93cm의 液相部分이 채워지도록 설치하였다. 사용한 Substrate는 Glucose농도 10,000 mg/l를 炭素原으로 하였으며, 이때 微生物의 營養鹽으로서 완충액을 添加하였는데 緩衝液의 組成은 Table 1에 나타내었다.

反應槽 運轉中の 分析項目은 pH, 알카리도, 가스발생량, COD<sub>cr</sub>, TOA(總有機廢濃度), Glucose 등이다. 이중 TOA는 Chromatographic separation method for organic acid<sup>4)</sup>, Glucose는 Anthron-sulfuric acid으로 分析하였으며 그의 項目은 Standard method<sup>5)</sup>에 따라 分析하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 徑日變化

Fig. 3은 Glucose 單一-基質의 운전결과에 대한

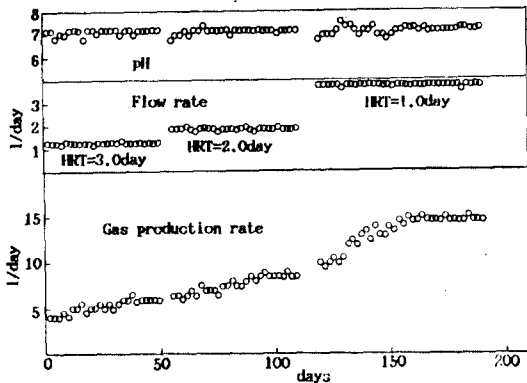


Fig. 3. Reactor performance through the experiment

pH, Gas의 發生量을 나타낸 것이다. 反應槽 內의 溫度는 실험기간을 통해 35°C를 유지하였고, pH는 HRT변화 후에도 6.9~7.3로서 HRT의 변화에도 큰 차이가 없이 적정 pH가 유지됨을 알 수 있다.

HRT 3.0日에는 嫌氣性固定床의 運轉후 약 120日이 소요되었으나 2.0日에서 Gas 生成量은 約 5日 後에 定常狀態에서 도달하였고, HRT 1.0日에서는 定常狀態에 도달하는 시간이 約 30日로서, HRT 2.0日에 比較해서 定常狀態의 到達時間이 길어졌다. 이는 高負荷로 갈수록 微生物의 適應時間이 길어질 것으로 예상된다. HRT의 감소에 따른 負荷量의 增大에 對應하여 Gas 生成量이 증가하고 있다. Fig. 4는 全實驗期間을 통해 HRT 變化에 따른 COD, TOA, Glucose

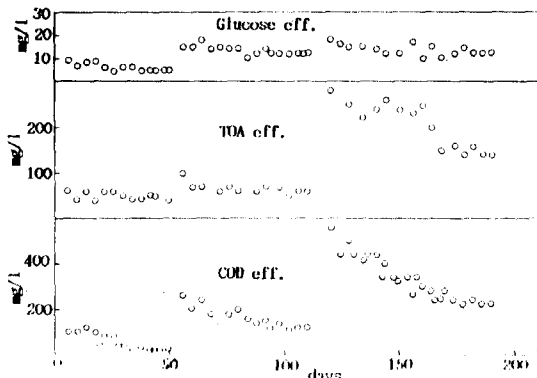


Fig. 4. Reactor performance through the experiment

流出水 濃度를 나타낸 것이다.

流出水中的 Glucose 濃度는 流量의 增加직후 약간 상승하다가 서서히 감소하고 있으며 HRT 變化에서도 5~12mg/l로, Glucose의 除去率은 99% 이상을 유지하였다. HRT 2.0日 및 3.0日에서는 全有機酸 濃度(TOA)는 安定狀態에 도달할 때까지 큰 변동폭을 보이지 않지만, HRT 1.0日에서는 流量 變動직후 250mg/l로 상승하다가, 約 30日 後에는 120mg/l을 維持하였다.

한편 流出水中的 COD는 HRT 2日 및 3.0日에서는 流量의 增大에도 큰 변동폭을 보이지 않았으며, HRT 1.0日에서는 流量의 增大에도 큰 변동폭을 보이지 않았으며, HRT 1.0日에서는 300~500mg/l로 變動의 폭을 나타내고 있으나, 어느 정도의 시간이 경과된 후에는 약 210 mg/l로 一定狀態를 維持하였다.

### 3-2. HRT 變化에 따른 各 段別 COD, TOA 및 Glucose 濃度

Fig. 5에서 Fig. 7까지는 HRT 1.0, 2.0, 3.0日에서 各 段別 殘存 COD, Glucose, TOA 濃度를 나타내었다. Glucose의 各 段別 殘存濃度는 基質이 反應槽內에 유입되어 分解가 일어나는 제 1段에서는 HRT 變化後에도 殘存濃度는 15~50mg/l로 glucose의 除去率은 99% 이상을 보이고 있으며, 2段 以上이 되더라도 그 相對的 除去率이 크게 進전되지 않으므로 보아, 基質의 유입 즉시 反應槽內의 擴散과 微生成菌에 의해

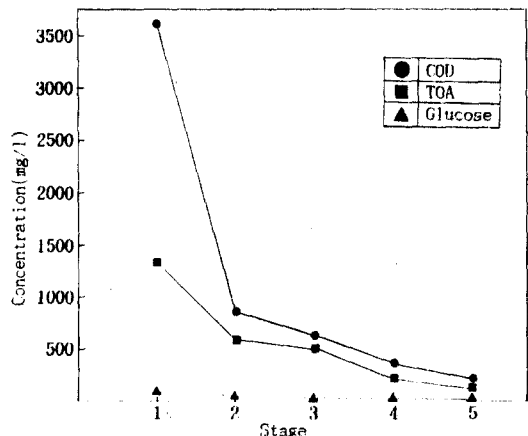


Fig. 5. COD, TOA, Glucose concentration in each stage, HRT=1 day

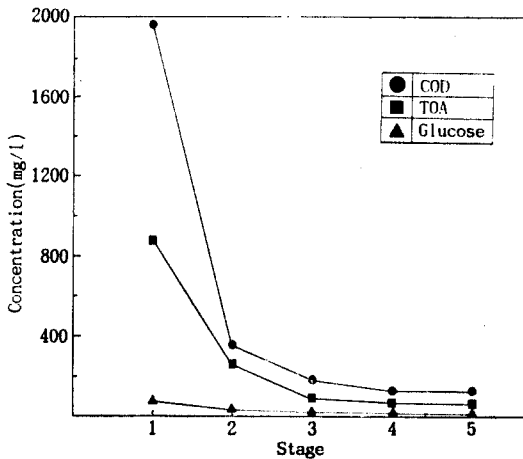


Fig. 6. COD, TOA, Glucose concentration in each stage, HRT=2 day

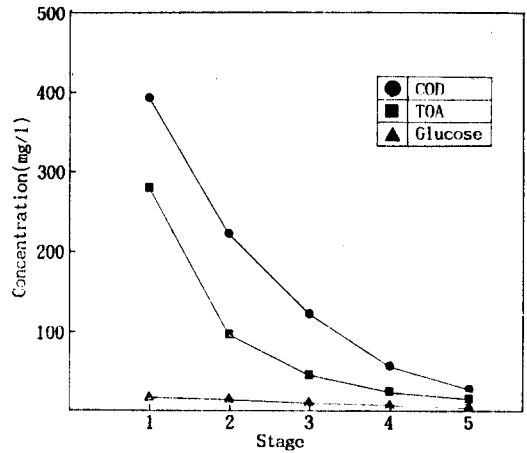


Fig. 7. COD, TOA, Glucose concentration in each stage, HRT=3 day

分解되는 것으로 思料된다.

各 段別 TOA濃度는 HRT 3.0日에서 HRT 1.0日로 變化함에 따라 1段에서 280~1,300mg/l로 높은 값을 나타내고, 4段 以上에서 TOA濃度는 25~180mg/l로 낮은 값으로 유지되었다. 이는 1~2段에서는 微生物이 主種을 이루고 4段 以上에서는 메탄 生成菌이 主種을 이루고 있는 것을 間接적으로 나타내고 있음을 알 수 있다.

따라서 glucose의 流入은 酸生成微生物에 의해 즉시 分解되어 有機酸 및 還元狀態의 有機物質을 形成하고, 이것은 다시 CH<sub>4</sub>形成 微生物에 의해 CH<sub>4</sub> gas 및 기타 物質 등으로 轉換되어 gas化됨을 알 수 있다. HRT 3日에서 HRT 1日까지의 變化에서 各段에 따른 COD濃度는 HRT 3.0日에서, 1段은 396mg/l, 2段은 220mg/l이다. HRT 1.0日 경우의 1段과 2段的 COD濃度는 3,500mg/l에서 850mg/l으로 1段에서 COD濃度가 높은 것은 流入基質의 負荷量增加에 따라 生成된 TOA濃度가 COD值로서 主를 이룰 것으로 생각되며, 流出水에서는 HRT에 관계없이 99% 以上の COD除去效率을 나타내고 있다. 이때 流出水內의 COD 濃度는 固定床內의 下部에서 發生하는 gas에 의해 TOA 濃度가 擴散되므로, 대부분 TOA 濃度에 起因하는 것으로 思料되어진다.

따라서 HRT에 관계없이 最終流出水는 98% 以上の 處理效率을 보여주고 있는 것으로 볼때, 종래 嫌氣性處理의 短點인 長時間 HRT(通常 15日)의 問題를 克服하고, 嫌氣性固定床을 利用한 嫌氣性 process의 改善은 물론이며, Media로도 우리나라 제주도에서 흔히 있는 적색계통의 火山石이 菌體가 活動할 수 있는 能力을 충분히 제공하고, 경제적으로도 매우 有利할 것으로 思料된다.

### 3-3. HRT變化에 따른 各段別 COD除去率과 COD除去當 gas生成率

Fig. 8은 HRT變化에 따른 各段別 COD除去率과 gCOD除去當 gas生成을 나타낸 것으로서, HRT 2.0日 및 3.0日 경우 3段 以上에서는 流入된 炭素化合物이 有機酸을 거쳐 대부분 gas化됨을 알 수 있으며, HRT가 1.0日로 減少함에 따라 1段에서의 除去效率은 顯著히 減少하는 傾向을 나타내고 있다.

가스發生量은 정상적인 메탄醱酵가 가능할 경우는 負荷의 增加에 따라 가스發生量도 增加해야 하지만, 本 研究에서는 HRT가 3.0日에서 HRT 1.0日로 減少함에 따라 除去 COD當 總 가스發生量은 各各 440ml 및 400ml였다. 이는 有機物負荷을 增大시켜가며, 負荷量의 增大에 따라 反應槽를 流出하는 處理水의 알카리도가 上昇하고, 流入水의 有機物이 分解하여 生成하

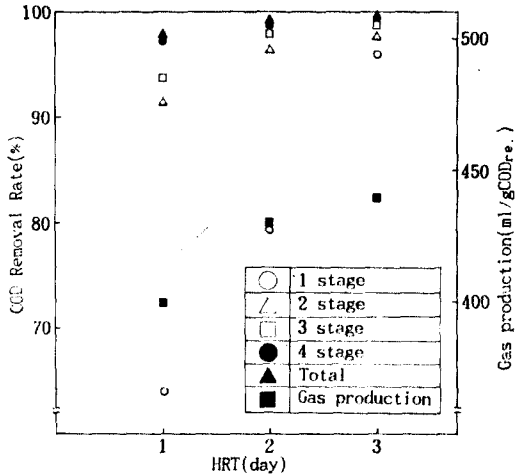


Fig. 8. COD removal rate and Gas production at various HRT in each stage

는 CO<sub>2</sub>의 溶解度가 增大하기 때문 이라고 思料된다.

Fig. 9은 COD<sub>cr</sub>負荷量(kg/void m<sup>3</sup>.day)에 따른 COD除去率과 gas發生量(Nm<sup>3</sup>/void m<sup>3</sup>.day)을 나타낸 것으로서, 本 實驗範圍인 3.33~10kg/void m<sup>3</sup>.day, HRT 3.0日에서 HRT 1.0日/void에서 COD除去效率은 99~98% 이상을 얻었으며, 가스發生量은 1.332~3.756Nm<sup>3</sup>/void m<sup>3</sup>.day을 얻었다. 한편 COD<sub>cr</sub>負荷量과 가스發生量의 關係로부터 Nm<sup>3</sup>/void m<sup>3</sup>.day=0.359L<sub>0</sub>+0.179

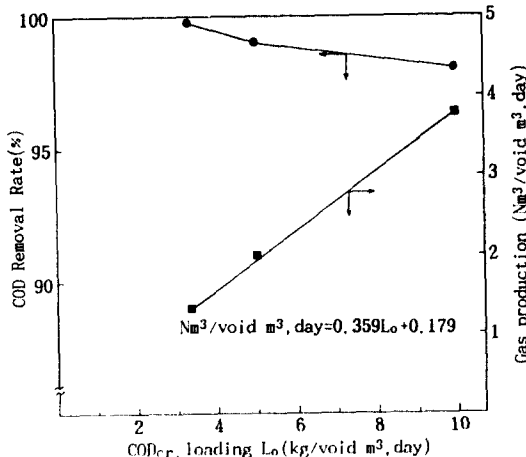


Fig. 9. Gas production and COD removal rate Vs. COD loading

라는 關係式을 얻을 수 있었다. 須藤 等<sup>6)</sup>은 소맥분으로부터 전분 및 글루텐을 제조하는 工場排水를 대상으로 實驗한 결과, 有機物 負荷量 8.3~10.3kg COD/void m<sup>3</sup>.day, HHT 45~53時間/void에서 COD<sub>cr</sub>除去率은 84~88%을 얻었다. 위의 實驗結果와 本 研究結果를 比較하면 除去率에서 약간의 差異는 있으나, 이는 基質의 組成에 의한 것으로 思料되며, 紫崎 等<sup>7)</sup>은 media의 空隙率은 70~80%가 가장 適當하다고 報告했다. 따라서 本 研究에서 COD除去效率은 98%以上の 값을 얻었으며, 火山石의 空隙率部分은 76%로 適當하다고 思料된다.

이 結果의 比較로 火山石을 利用한 嫌氣性 固定床의 基質除去는 良好한 處理結果를 보여줌으로서 嫌氣性 Process의 效率改善에 適合한 것으로 思料되고, 또한 media로서 火山石의 活用價値는 充分하다고 思料된다.

### 3-4. 各段別 COD負荷量에 따른 COD 除去效率

Fig. 10은 一定한 濃度에서 流量을 變化시켰을 때 各 stage에 따른 COD負荷量과 COD除去率과의 關係를 나타낸 것이다. COD負荷 10kg COD<sub>cr</sub>/void m<sup>3</sup>.day) 以下에서 除去效率은 96%以上の 값을 維持하고 있으나, 負荷量이 점차 增加하여 22.5kg COD<sub>cr</sub>/void m<sup>3</sup>.day되며 除去

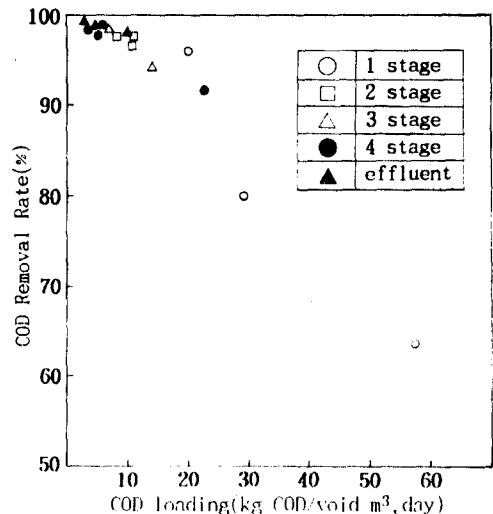


Fig. 10. COD removal rate at various COD loading in each stage.

Table 2. Summary of operation results on anaerobic filter using volcanic stones

Influent glucose (mg/l)	HRT (day)	Stage NO.	COD loading kg COD/ m <sup>3</sup> .d	Effluent conc.(mg/l)			pH	Gas production (l/day)
				COD	TOA	Glucose		
10,000	1	1	57.50	3,500	1,300	34	7.2	14.50
		2	22.58	850	570	25		
		3	14.06	620	500	18		
		4	10.21	360	180	16		
		5	10.00	200	120	13		
	2	1	28.66	2,000	880	50	7.17	7.80
		2	11.29	360	263	27		
		3	7.03	176	87	17		
		4	5.10	122	66	13		
		5	5.00	120	60	10		
	3	1	19.11	396	280	15	7.10	5.14
		2	7.53	220	98	14		
		3	4.69	120	43	9		
		4	3.40	47	25	6		
		5	3.33	27	14	6		

효율은 90% 이상을維持하나, 이 이상의負荷량이되며 COD除去效率이急激히減少하는傾向을 나타내고 있다.

寶月等<sup>8)</sup>은製糖工場廢液을基質로使用하였으며, media로는樹脂製品을使用하여實驗한結果 pH는 7.0±0.2, 消化溫度는 36°C에서負荷 16kg/m<sup>3</sup>.day까지는除去效率이 80% 정도를 나타냈으며, 이 이상에서는處理效率이急激히低下한다고報告하고 있다. 本 研究結果와 이實驗結果를比較하면處理效率에서差異가 있는것은基質의組成差異에 의한 것으로思料된다.

Table 2에嫌氣性固定床에 있어서 HRT의變化에 따른各段別殘存 COD, TOA, 基質濃度 및 Gas 發生速度를 정리하여 나타내었다.

#### 4. 結 論

우리나라 제주도 일원에 흔히 있는 火山石을 media로 사용한嫌氣性消化의 固定床에서, glucose流入基質濃度 10,000mg/l에서 HRT變化에 따른基質除去에 관하여 分析 檢討한 結果, 다

음과 같은結論을 얻을 수 있었다.

1. HRT 1.0日에서 HRT 3.0日로變化함에 따라 最終流出水의 COD除去效率은 98% 이상의處理效率을 나타냈으며, 除去 COD g當 總 가스發生量은 各各 440ml, 430ml, 400ml였다.

2. COD<sub>cr</sub>負荷 3.33~10kg/void m<sup>3</sup>.day, HRT 3.0日/void에서 COD除去效率은 98~99% 이상을 얻었고, 가스 發生量은 1.332~3.756Nm<sup>3</sup>/void m<sup>3</sup>.day을 얻었다. COD負荷量과 가스發生量의 관계로부터 Nm<sup>3</sup>/void m<sup>3</sup>.day=0.359L<sub>0</sub>+0.179(L<sub>0</sub>는 COD負荷)라는關係式을 얻었다.

3. 各 stage에 따른 COD負荷 10kg COD/void m<sup>3</sup>.day 以下에서는 96% 이상의除去效率을 나타냈으며, 22.5kg COD/void m<sup>3</sup>.day까지는 90% 이상의除去效率을 유지하다가, 이 이상의負荷량이되며 除去效率은 급격히減少하는 현상을 나타냈다.

4. 이 結果의 比較로 火山石을 利用한嫌氣性 固定床의 基質除去는良好한 處理結果를 보여줌으로서嫌氣性 process의 效率改善에 適合한 것으로 思料되고, 또한 media로서 火山石의 活用

價値는 충분하다고 思料된다.

### 감사의 글

本 研究는 1990年 教育部支援 韓國學術振興財團의 地方大學育成 研究費支援에 의해 修行되었 으며, 이에 感謝를 포함합니다.

### 參 考 文 獻

1. 遠夫泰昭, 遠藤銀郎, “嫌氣性微生物의 特徵 と自己固定化による排水處理プロセス” 下水道協會誌, Vol. 16, No. 7, pp. 26(1987).
2. 최의소, “廢棄物處理와 資源化”, 청문각, pp. 49(1987).
3. 川頼三雄, “多孔性セラミック充填嫌氣性固定床による高濃度排水處理”, 水處理 技術, Vol. 16, No. 7, pp. 497(1987).
4. Hebert, D., Phipps, S.J. and Strange, R.E., “Chemical analysis of microbial cells” Academic process London and New York, pp. 210-344(1971).
5. APHA, AWWA and WPCF “Standard methods for the examination of water and wastewater,” 16th. ed. (1985).
6. 府高貢, “化學工學テクニカルレポート” 廢棄物 廢水循環利用技術の動向”, 第 2 集, 化學工學協會, No. 10, pp. 78(1986).
7. 紫崎和, 本田繁, “嫌氣性細菌의 세라ミック 抗體への附着特徵”, 用水と廢水, Vol. 29, No. 8(1987).
8. 寶月章彦, 野中信一, “嫌氣性處理における 醱酵溫度と處理特徵”, 水處理技術, Vol. 30, No. 1(1989).