

입상슬러지의 동력학적 인자 산정

이 재 관 · 양 병 수*

국립환경연구원 낙동강수질검사소, *부산수산대학교 환경공학과
(1994년 10월 20일 접수)

Evaluation of Biological Kinetic Parameters in the Granular Sludge

Jae-Kwan Lee and Byung-Soo Yang*

*Nak-Dong River Water Resource Inspection Center,
National Institute of Environmental Research
*Dept. of Environmental Engineering,
National Fisheries University of Pusan, 608-737, Korea
(Manuscript received 20 October 1994)*

Abstract

Design approach of Upflow Anaerobic Sludge Blanket(UASB) process based on the biological kinetic parameters are known to be very difficult since the characteristics of the granular sludge depends on the type of wastewater and size distribution of the granular sludge also depends on the upflow velocity in the UASB reactors.

Furthermore, industrial wastewater containing toxic substances has been treated by UASB process without the clear knowledge of toxic effects on the granular sludge.

Hence, the present research was aimed on the intensive evaluation of biological kinetic parameters of the granular sludge in UASB reactor with and without toxic substance of 2,4-dichlorophenol in order to present the basic design measures for UASB process design. The results could be summarized as follows.

The biological kinetic parameters(k and K_s) considerably varied with the granular size of the sludge. Generally, the k and K_s values of the granular sludge increased with the particle size of the granule.

The biological kinetic parameters(k and K_s) of the granular sludge obtained from batch test were not applicable to design purpose of UASB process due to substrate diffusional limitation into the granular sludge in the completely mixed UASB reactors.

The toxic effects on k and K_s greatly varied with the granular size. And as the toxicant concentration increased, the k value decreased while the K_s value increased.

Inhibition constant(k_i) for k with the toxicant of 2,4-dichlorophenol varied from 0.5 to 2.3 depending on the granular sizes while the inhibition constant(K_i) for K_s varied from 20.7 to 80.1, showing the mixed inhibition.

Key Words : Upflow Anaerobic Sludge Blanket(UASB), kinetic parameter, granule, toxic effect, inhibition constant, substrate diffusional limitation

1. 서론

혐기성 소화 공법은 서로 다른 미생물군이 상호 작용하여 유기물질을 메탄과 이산화탄소로 분해시키는 공정으로써 메탄 가스의 생산에 의한 에너지 회수가 가능하고 공정이 간단하며 산소 공급이 필요하지 않으므로 폐수 중의 유기물을 처리하는 다른 공정들에 비해 비교적 경제적인 생물학적 처리공법으로 알려져 있지만(McCarty, 1981) 각종 유기물 또는 유독성 물질에 의해 저해가 쉽게 발생하며 저해가 발생한 후에 다시 회복되어 정상가동이 이루어지는 데는 많은 시간이 소요되는 특징이 있다. 연속적인 혐기성 소화공정에 관여하는 모든 미생물중에서 메탄 생성 박테리아가 저해에 가장 민감한 것으로 보고되었으며(Nemerow, 1978), Speece(1985)가 도시 슬러지 소화실험에서 보고한 바와같이 메탄 박테리아가 독성물질에 의해 저해가 발생하면 유기산이 축적되어 시스템의 완충용량을 초과하게 되어 pH의 감소를 초래하며 또한 process kinetic을 변화시킨다(Parkin 과 Speece, 1983). 그러나 이러한 독성에 대한 영향도 혐기성 공정의 효율적인 공정도입 및 운전방법에 따라 다소 그 영향이 저감될 수 있다. Yang과 Speece(1985)는 가역적인 저해현상은 공학적인 설계와 운전을 통하여 독성의 영향을 최소화할 수 있다고 보고한바 있으며 또한 처리방법에 있어서도 생물막 공정은 분산성장 공정보다 독성물질에 매우 안정적인 것으로 보고하였다(Parkin 과 Speece, 1983; Toda 와 Ohtake, 1985).

UASB 공정은 슬러지를 반응조 내에 생성시켜 처리하는 공법으로서 처리의 대부분이 반응조 하부에 생성되는 입상 슬러지에 의해 일어나며(Lettinga *et al.*, 1980; Dahab 와 Young, 1982), 이러한 입상 슬러지들은 높은 수소 분압에서 열역학적 측면에서 반응이 불가능한 프로피온산과 낙산 등을 초산으로 전환시킬 수 있는 독특한 능력이 있다는 것이 보고되었다(McCarty 와 Smith, 1986). 또한 10 - 15Kg COD/m³d 정도의 높은 부하에도 효율적으로 처리될 수 있으며(Lettinga *et al.*, 1983) 저농도 폐수, 독성물질의 존재 및 충격

부하 등에 더 효율적으로 대처할 수 있는 것으로 보고되었다(McCarty와 Smith, 1986). 그러나 독성 물질이 유기물제거에 미치는 영향과 저해특성 및 정도에 관한 물리적, 화학적 및 생물학적 인자들에 대한 규명이 명확하지 않으며 이러한 자료들은 독성물질이 UASB 공정에 미치는 영향을 예측하고 처리공정의 실패를 방지하기 위하여 중요한 요소들이나 UASB 공정의 설계방안 제시를 위한 체계적인 입상슬러지의 동력학적 연구가 미진한 상태에 있다.

따라서 본 연구에서는 UASB 반응조의 효율적인 설계를 위한 동력학적 연구의 일환으로써 입상별 동력학적 인자를 산정하여 평가하고 이러한 동력학적 인자들이 독성물질이 존재할 때는 어떠한 변화 양상이 나타나는지를 평가하는데 본 연구의 목적을 두었다.

2. 모델의 개요

2.1 동력학적 인자도출을 위한 모델

동력학적 인자도출을 위한 모델식을 간단히 소개하면, 미생물의 증식 이론은 성장 제한 기질의 농도와 기질 소비 속도와의 관계에 기초를 둔다.

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{kSX}{(K_s + S)} \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{YkS}{K_s + S} - k_d \right) X \quad (2)$$

여기서, $-\frac{dS}{dt}$ = 기질 이용 속도, mg/hr-1

$\frac{dX}{dt}$ = 순미생물 증식 속도, mg/hr-1

X = 활성 미생물 농도, mg/l

S = 용액내의 증식 제한 기질의 농도, mg/l

k = 최대 비기질 이용속도, hr⁻¹

K_s = 반속도 상수, mg/l

Y = 증식 계수, mg/mg

k_d = 내호흡 계수, hr⁻¹

Table 1. Effects of inhibitors on kinetic parameters based on simple reversible linear inhibition models

Inhibition type	Effect on k	Effect on K _s
Competitive	$k = k_0$	$K_s = K_{s0}(1 + I/K_i)$
Noncompetitive	$k = k_0/(1 + I/k_i)$	$K_s = K_{s0}$
Uncompetitive	$k = k_0/(1 + I/k_i)$	$K_s = K_{s0}/(1 + I/K_i)$
Mixed	$k = k_0/(1 + I/k_i)$	$K_s = K_{s0}(1 + I/K_i)$

본 모델은 실험치에 가장 근접하는 동력학적 인자를 구하기 위해 식 1과 2의 미분 형태를 Davies-Venn *et al.*(1989)이 적용한 유한차분 비선형 최소 자승법(a finite - difference nonlinear least squares algorithm)을 이용하였다. 단일 기질 이용 곡선(Wang, 1988)에서 여러개의 인자를 도출함으로써 인한 오차를 최소화하기 위하여 k값과 K_s값을 미지수로 두었다.

회분식 실험에서 투입된 미생물량에 비해 유기물 제거에 의해 실험기간 동안 생성된 미생물량이 미미하여 유기물 제거 속도에 별 영향이 없으므로 (McCarty, 1986) 본 연구에서 K_d값은 실측 그리고 Y값은 문헌자료를 이용하였다. 또한 본 모델은 초기 조건의 k와 K_s값을 입력하여 이차원 격자 탐색(two-dimensional grid search)을 통하여 실험치와 예측치간의 편차 자승의 합(residual sum of squares, RSS)이 가장 작은 k값 및 K_s값을 도출하도록 하였다.

2.2 저해의 형태

저해제가 생물학적 반응의 동력학에 미치는 영향은 매우 복잡하므로 저해제가 동력학적인자에 미치는 영향을 모델화 하는 것은 매우 어렵다. 일반적인 접근방법은 순수 효소계에서 발생하는 경험적인 모델을 생물학적 반응에 적용가능하리라는 가정하에서 이루어졌다(Patterson *et al.*, 1969; Lewandowski, 1985; Volskay 와 Grady, 1988; Volskay 와 Grady, 1990). 그러나 저해물질이 미생물에 미치는 영향은 순수 효소계에 미치는 영향보다 더욱 복잡하다. 저해는 저해제가 k 값과 K_s 값에 미치는 영향에 따라 경쟁적(competitive), 비

경쟁적(noncompetitive), 불경쟁적(uncompetitive) 및 혼합저해(mixed inhibition)로 구분된다. 경쟁적 저해는 독성 물질의 농도가 증가함에 따라 k 값은 일정하고 K_s 값만 증가한다. 비경쟁적 저해는 k 값은 감소하는 반면에 K_s값은 일정하다. 불경쟁적 저해는 독성물질의 농도가 증가함에 따라 K_s 값 및 k 값이 감소한다. 어떤 경우에는 경쟁적 및 비경쟁적 저해가 동시에 발생하는 혼합 경쟁이 일어난다. 이러한 영향은 단순한 가역 선형 저해 모델(reversible linear inhibition model: Patterson *et al.*, 1969)을 이용하여 나타낼 수 있으며 그 모델들은 Table 1과 같다. 여기서 k₀ 와 k_{so} 는 저해물질이 없을 때의 동력학적 상수이며 k_i 와 K_i 는 저해물질이 있을 때의 동력학적 상수이며 I는 저해물질의 농도이다.

3. 재료 및 방법

3.1 실험장치 및 방법

입상 슬러지의 동력학적 특성을 조사하기 위한 회분식 실험장치는 Fig. 1과 같으며 실험방법은 Owen *et al.*(1979)이 개발하여 Johnson과 Young (1983)이 변형한 회분식 혐기성 독성실험(Batch Anaerobic Toxicity Assay, ATA)방법에 따랐다. 모든 실험은 35±1°C내로 유지되는 항온항습실에서 진탕기로 진탕(90 strokes/min)을 하면서 수행하였으며 구체적인 회분식 실험계획은 Table 2와 같다. 또한 본 실험에 이용한 입상슬러지는 탄수화물 함유 폐수인 제빵공장 폐수를 처리하는 실험용 UASB 반응조에서 인출하였다.

Table 2. Experimental design of batch kinetic tests

Run No.	Size distribution (mm)	Toxicant	Toxicant concentrations (mg/l)	Initial valerate concentration (mg COD/l)
Intact*		2,4-DCP	0, 50, 70, 100	1000
Smashed**		"	0, 20, 30, 50	1000
1	> 2.0	2,4-DCP	0, 50, 70, 100	1000
2	0.84 - 2.0	"	0, 50, 70, 100	1000
3	0.59 - 0.84	"	0, 30, 50, 70	1000
4	0.35 - 0.59	"	0, 50, 70, 100	1000
5	< 0.35		0	1000

*Intact(100%) = 1(1%) + 2(71.9%) + 3(24.4%) + 4(1.9%) + 5(0.8%)

**Smashed = Smashed intact granule

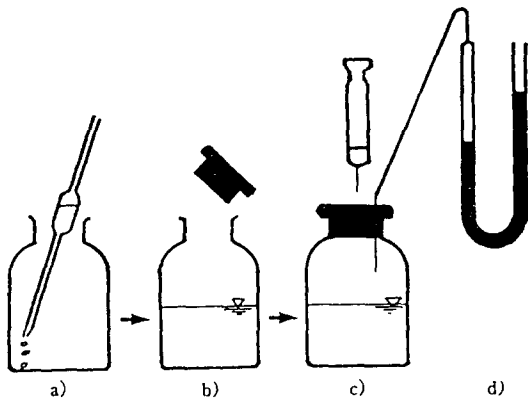


Fig. 1. Procedure for serum bottle test.

- pouring buffer solution and seed sludge with nitrogen flushing
- capping
- substrate injection and sampling
- gas measuring with manometer

3.2 시료 조제 및 분석 방법

3.2.1 합성폐수의 조성

본 실험에 사용한 시료는 인조 합성 폐수로 그 조성은 Table 3과 같으며 실험 목적에 따라 원하는 농도로 희석하여 사용하였으며 탄소원으로는 일반적인 혐기성 공정 중에서 중간 산물로 생성되는 길초산(valeric acid)을 COD 1000mg/l가 되게 만들어 이용하였다. 또한 독성물질에 대한 입상슬러지의 동력학적 인자의 영향을 평가하기 위해 US EPA(U.S. Environmental Protection Agency)

가 Semivolatile organic priority pollutant로 지정하였고 산업폐수내에서 흔히 발견되는 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP)을 실험 대상 독성 물질로 선정하였다.

3.2.2 분석 방법

휘발성산(C_1-C_7) 및 2,4-DCP농도는 가스 크로마토 그래피(GC)를 이용하여 측정하였다. 각 실험에서 채취한 시료는 전처리로 추출법(Stuckey, 1980)을 이용하였으며 Hewlett-Packard 5890 Series II GC에 FID를 이용하였으며 0.1M의 표준용액(Supelco, No. 4-6975)과 2,4-DCP(Supelco, No. 4-8528)을 이용하여 외표준법으로 각 성분의 농도를 구하였다.

또한 생성된 가스는 TCD를 이용하였으며 1% 표준가스(Scott, can mix 218)를 이용하여 외표준법으로 각 성분의 농도를 측정하였다. GC의 운전 조건은 Table 4와 같다.

본 실험에 이용된 입상 슬러지의 VSS성분은 Dolfing(1985)의 방법에 따랐으며 COD는 GC에 의해서 분석된 유기산의 농도에 각 유기산별 이론적 COD전환계수를 이용하여 계산에 의하여 구하였다.

3.2.3 입상 슬러지의 입도 조성 및 입경 분석

입도 조성을 측정하는 방법으로는 현미경, 카메라 사진, coulter counter, 광투과법 및 체분석 등

Table 3. Composition of synthetic wastewater

Constituents		Concentration(g/l)	
Valeric acid		1.0 as COD	
NH ₄ Cl		0.42	
K ₂ HPO ₄		0.87	
KH ₂ PO ₄		0.69	
MgCl ₂ · 6H ₂ O		0.12	
CaCl ₂ · 2H ₂ O		0.02	
NaHCO ₃		0.75	
Yeast extract		0.16	
*Trace element soln.(ml)		0.16	
*Trace element soln.(mg/l)			
H ₃ BO ₃	50	CoCl ₃ · 6H ₂ O	2000
FeCl ₂ · 4H ₂ O	2000	NiCl ₂ · 6H ₂ O	50
ZnCl ₂	50	Na ₂ S _e O ₃ · 5H ₂ O	100
MnCl ₂ · 4H ₂ O	500	EDTA	1800
CaCl ₂ · 2H ₂ O	80	Resazurine	200
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂ · 4H ₂ O	50	HCl(30%)	1ml
AlCl ₃ · 6H ₂ O	90		

Table 4. Operating Conditions of Gas Chromatography

Column	Volatile acid		Gas	
	HP-FFAP capillary		Porapak Q	
Gas flow rate	Carrier : Nitrogen	5-10ml/min	Nitrogen	30ml/min
	Hydrogen	30-40ml/min		
	Air	300-400ml/min		
	Aux.	20-25ml/min		
Temperature	Column 100°C (3min)		38°C (isothermal)	
	Rate 15°C/min to 175°C			
	Injector 200°C		80°C	
	Detector(FID) 220°C		(TCD) 150°C	
Sensitivity attenuation	0 - 1		0 - 1	
Sample injection	1 μl		1ml	

이 이용되는데, 본 연구에서는 입도 조성을 측정하기 위해 체분석방법을 이용하였다. 또한 분류된 입자들의 평균입경은 Sauter mean(Bailey 와 Ollis, 1977)을 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 입상 슬러지와 파쇄된 입상 슬러지의 동력학적 인자의 비교

Fig 2는 각각의 독성 농도에서 행한 회분식 실험

결과에서 나타난 상대적인 가스 발생량을 나타낸 것이다. 혼합상 입상슬러지에 독성 물질의 농도를 0 - 120 mg/l로 증가함에 따라 상대적인 가스량은 감소하였으며 이러한 현상은 파쇄된 슬러지의 경우도 유사한 경향을 보였다. 그러나 파쇄슬러지는 혼합상 슬러지를 혐기성 조건에서 파쇄하였기에 미생물의 종의 분포는 비슷할 것으로 예측되나 저해 정도가 동일 독성 물질의 농도에서 파쇄 슬러지가 입상 슬러지 보다 더욱 크게 나타났다.

독성물질이 입상 및 파쇄슬러지의 동력학적 인자에 미치는 영향을 평가하기 위하여 시간에 따른

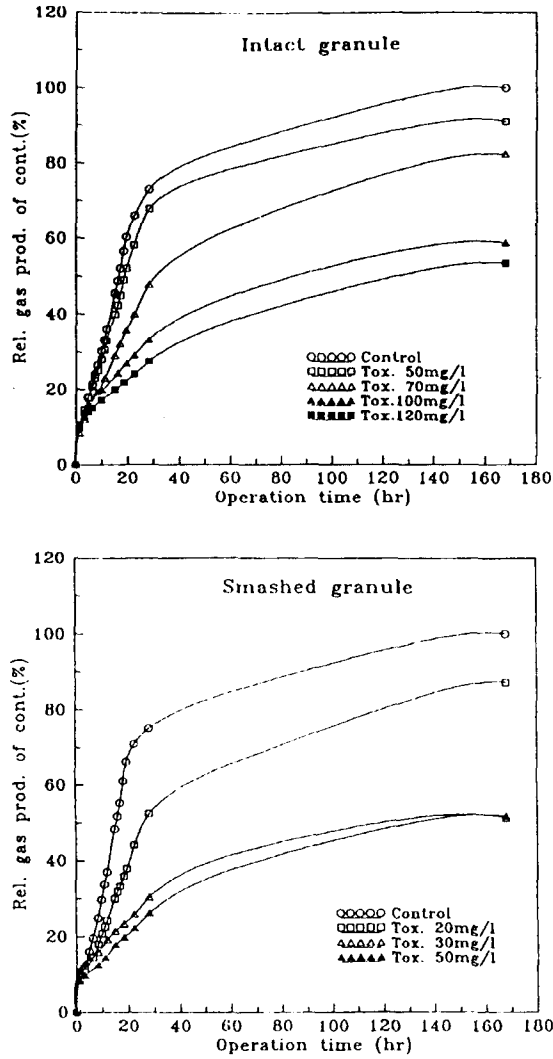


Fig. 2. Results of relative methane gas production from batch kinetic tests with intact and smashed granule.

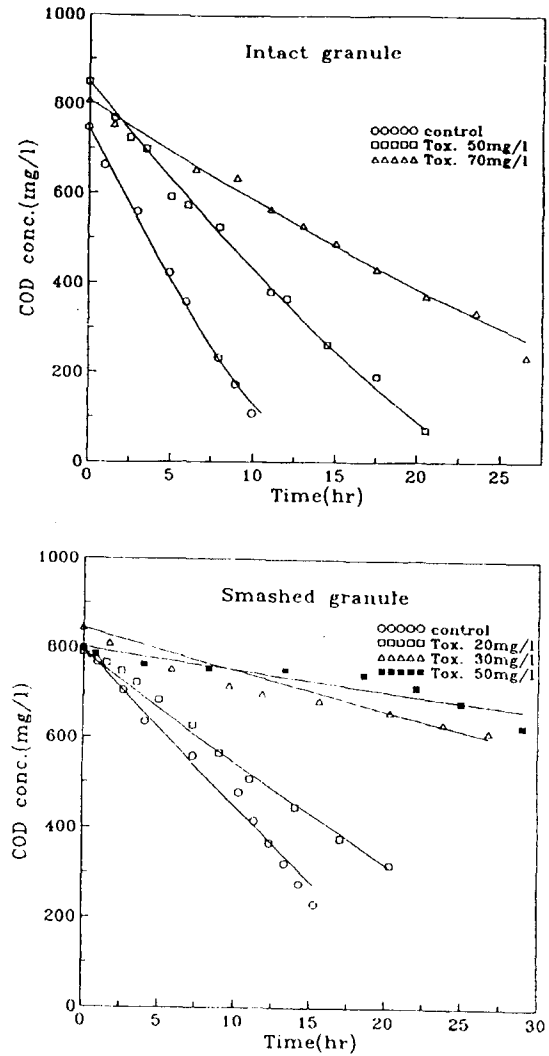


Fig. 3. Kinetic test results showing the effect of various concentrations of 2,4-DCP on the COD removal with intact and smashed granule.

기질 제거율을 비선형 최소 자승법을 이용하여 k 및 K_s 값을 측정하였다. Table 5는 산출된 k 값 및 K_s 값을 나타낸 것이고 Fig. 3은 산출된 k 값과 K_s 값을 이용한 예측치와 실측치를 비교한 것이다.

입상 슬러지(2.0 - <0.35mm)를 일정비로 혼합한 입상슬러지(intact granule)와 이를 파쇄한 파쇄슬러지(smashed intact granule)를 이용한 회분

식 실험에서 k 값은 각각 0.096 및 0.082/day로 큰 차이를 보이지 않으나 K_s 값은 각각 110mg/l 및 3.7mg/l로 큰 차이가 있음을 보여 주고 있다.

최대 기질 이용 속도인 k 값은 역시 입상 슬러지가 파쇄된 슬러지보다 크게 나타나고 있어 입상 슬러지의 특성을 잘 나타내 주고 있음을 알 수 있다.

입상슬러지와 파쇄슬러지는 독성물질의 농도가 증가함에 따라 k 값은 감소하고 K_s 값은 증가하

Table 5. The effect of 2,4-DCP concentrations on the value of the estimated kinetic coefficients, k and Ks of intact and smashed granule

Sludge type	Toxicant concentration(mg/l)	k (day ⁻¹)	Ks (mg/l)
Intact granule	0	0.096	110.0
	50	0.088	184.8
	70	0.046	229.7
Smashed granule	0	0.082	3.7
	20	0.061	35
	30	0.022	105
	50	0.013	175

였다. 그러나 동일 독성 물질 농도인 50mg/l 에서 입상 슬러지가 파쇄 슬러지의 k 값보다 상당히 크게 나타나 입상 슬러지가 파쇄 슬러지보다 독성에 더 강함을 알 수 있다. 그러나 독성 물질이 주입되지 않은 때에는 입상 슬러지와 파쇄 슬러지의 k값은 유사한 반면에 K_s 값은 입상 슬러지가 높게 나타났다.

Dolfing(1985)과 Hulshoff *et al.*(1988)은 입상 슬러지의 직경이 증가함에 따라 물질전달 제한(mass transfer resistance)이 발생하여 기질이 입상 슬러지의 중앙부로 전달이 되지 않을 수도 있으며 또한 이러한 영향은 반응조내 전체 반응속도에 매우 중요하게 작용한다고 보고하였다. 또한 이러한 물질전달 제한요인으로는 기질농도, 기질에 대한 미생물의 K_s 값, 생물막의 두께, 생물막의 최대 비활성도 및 난류의 정도등이 있다고 하였다. 본 연구에서 K_s 값 역시 입상슬러지가 크게 나타나 유기물의 입상 슬러지 내부로의 기질 전달의 제한이 발생하고 있음을 알 수 있다. 물질전달 제한이 입상 슬러지 및 생물막내의 미생물의 K_s 값을 상당히 증가시킨다는 이론(Ngian *et al.*, 1977)을 기초로 하여 Dolfing(1985)과 Tramper *et al.*(1984)은 물질전달 제한의 지표로서 K_s 값을 이용하여 실험한 결과, 물질전달 제한은 낮은 기질농도에서 일어나며 초산, 에탄올 및 개미산으로 배양한 높은 활성을 지닌 입상 슬러지의 경우에는 두꺼운 생물막층에서 발생된다고 하였다.

Parkin과 Speece(1983)는 분산 성장 미생물과 부착 성장 미생물을 이용한 독성 실험에서 고행물

체류시간(SRT)의 증가, 즉 반응조 내에 미생물의 보유율을 증대함으로 독성의 영향을 최소화할 수 있다고 하였다. 본 실험은 일시적으로 독성 물질을 주입(slug dose)하여 회분식으로 실험한 결과로 입상 슬러지가 파쇄 슬러지보다 독성에 더 강한 입상 슬러지만이 갖는 특성(McCarty 와 Smith, 1986)에 기인된 것으로 예측되며 입상 슬러지의 K_s 값이 파쇄 슬러지의 K_s 값보다 높은 것은 물질전달 제한에 기인된 것으로 예상된다.

4.2 입상슬러지의 입자 크기에 따른 동력학적 인자의 평가

실험에 이용된 입상슬러지는 그 직경이 0.35 mm 이하에서 부터 2.0 mm 이상으로 그 입자의 크기가 다양하다. 따라서 입상슬러지의 독성에 대한 영향평가를 위하여 각 입경별 동력학적 인자를 구하고 또한 각 입경별 독성물질 존재시 그 특성이 어떻게 변화하는 가를 평가하였다.

Fig 4는 각각의 독성 농도에서 행한 회분식 실험 결과에서 얻은 상대적인 가스 발생량을 나타낸 것이다.

특정 입경에서의 독성 물질 농도에 따른 독성의 정도가 전반적으로 뚜렷이 구분되었다. 평균 입경, 2.2 mm의 입상 슬러지의 경우, 독성 물질의 농도가 증가함에 따라 저해의 정도는 증가하였으나 50 mg/l의 경우는 거의 저해가 없고 70 mg/l에서부터 다소의 독성의 영향이 나타났으며 100과 120 mg/l의 경우에는 큰 차이가 없는 반면에 70과 100 mg/l의 독성 물질 농도에서는 약 30%의 저해 효과가 나타났다. 평균입경, 1.2 mm의 경우에는 50 mg/l에서도 미미한 독성의 영향이 나타났으며 100 mg/l에서는 대조 반응조보다 40 % 정도의 가스 발생량이 감소하였다. 평균 입경, 0.8 mm에서는 독성 물질의 농도, 30 mg/l인 경우에는 대조 반응조에 비해서 저해영향이 없었으나 50 mg/l에서는 대조 반응조보다 22 % 정도의 저해효과가 있었고 70 mg/l에서는 대조 반응조보다 40 %이상의 저해효과가 나타났다. 또한 입경, 0.5mm에서는 대조 반응조와 30mg/l의 독성 물질이 주

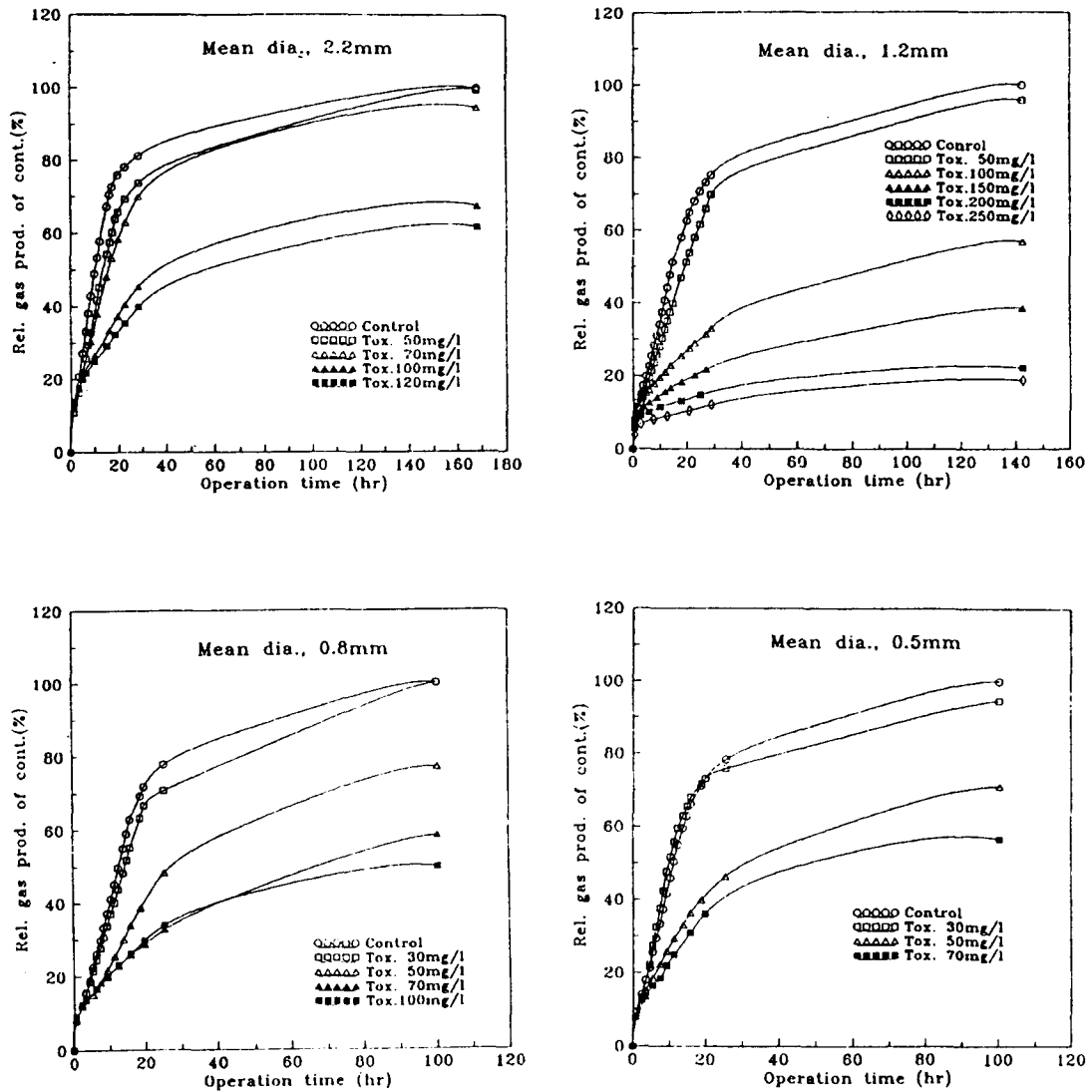


Fig. 4. Relative methane gas productions of the different size granule at the various 2,4-dichlorophenol concentrations.

입된 반응조는 초기에 가스 발생량이 비슷하였으나 시간이 증가함에 따라 가스 발생량이 대조 반응조보다 낮게 나타나 저해현상이 뚜렷하게 나타났으며 50mg/l와 70mg/l의 독성 물질을 주입한 반응조의 경우도 앞의 결과와 같이 초기에는 가스 발생량이 비슷하였으나 노출 시간이 증가함에 따라 저해의 정도가 달라졌다.

Table 6은 산출된 k 값 및 K_s 값을 나타낸 것이

고 Fig. 5는 산출된 k 값과 K_s 값을 이용하여 계산된 계산치와 실측치를 비교한 것이다. 입경이 0.35mm이하에서 2.2 mm로 증가함에 따라 k 값은 0.062 day^{-1} 에서 0.221 day^{-1} 로 변화하였으며 K_s 값 또한 78.8 mg/l에서 449.5 mg/l로 변화하였다. 특정 크기의 입자에서 독성 물질의 주입 농도가 증가함에 따라 k 값은 감소하는 반면에 K_s 값은 증가하는 것으로 나타났다.

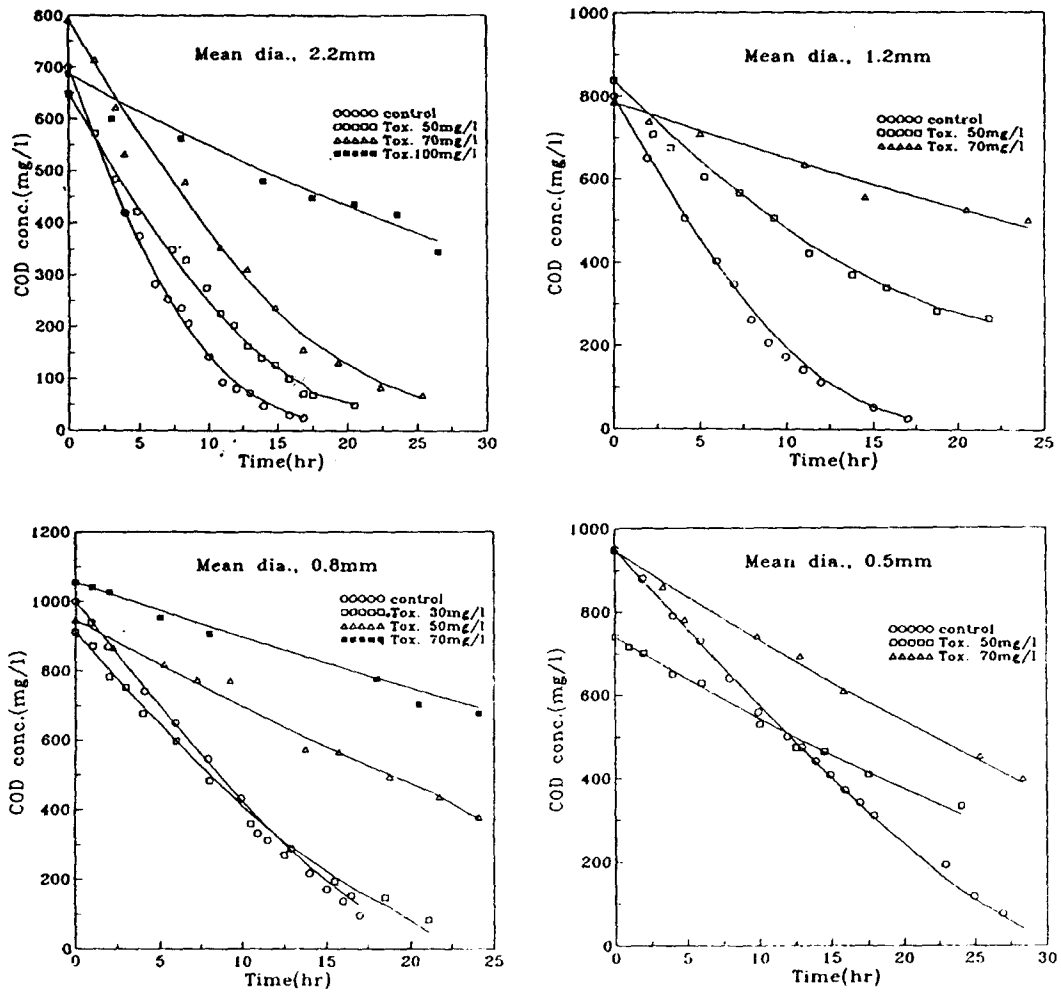


Fig. 5. Kinetic test results showing the effect of various concentrations of 2,4-DCP on the COD removal of the specified size granule.

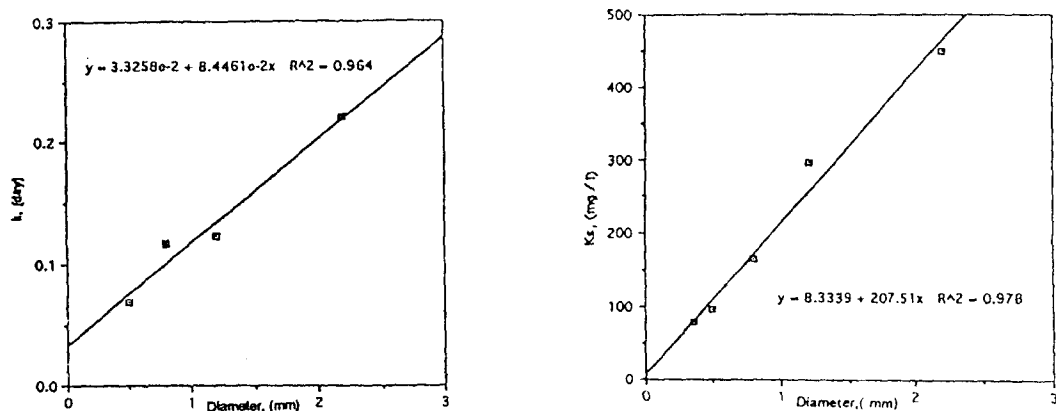


Fig. 6. Variation of k and K_s values with the different diameter of granules.

Table 6. The effect of 2,4-DCP concentrations on the value of the estimated kinetic coefficients, k and K_s within specific diameter of granule

Mean diameter (mm)	Toxicant concentration (mg/l)	k (day ⁻¹)	K_s (mg/l)
2.2	0	0.221	449.5
	50	0.112	313.3
	70	0.100	361.7
	100	0.070	1508.7
1.2	0	0.123	297.5
	50	0.086	293
	70	0.045	700
	100	0.035	800
0.8	0	0.117	166.6
	30	0.105	220
	50	0.068	336
	70	0.044	740
0.5	0	0.069	97.2
	50	0.063	395.2
	70	0.058	405

Fig. 6은 입경별 k 값 및 K_s 값의 상호 연관성을 나타낸 것으로 입경이 증가함에 따라 최대 비기질 제거 속도상수, k 값은 증가하고 반포화상수, K_s 값 또한 증가하는 경향을 알 수 있다. 입경이 증가함에 따라 k 값은 상관성 96.4%로 증가하였으며 K_s 값 또한 상관성 97.8%로 증가하였다.

Bryant *et al.*(1967)에 의하면 에탄올이 메탄으로 전환되는데 세종류의 박테리아가 작용한다고 하였다. MacLeod *et al.*(1990)은 역시 입상 슬러지의 미생물의 구성은 주로 세종류의 미생물군(Acidogens, Acetogens and Methanogens)이 입상슬러지내에서 층상화(layered structure)가 이루어져 있기 때문에 매우 높은 활성을 지닌다고 하였다. 즉, 입상슬러지의 표면에는 산형성 박테리아(Acidogens)와 수소이용 박테리아(H_2 consuming organisms)로 이루어져 있으며 중간층에는 수소 생성 및 이용 박테리아(H_2 producing acetogens and consuming organisms)로 구성되어 있으며 입상슬러지의 중앙에는 *Methanothrix*가 주종을 이루고 있다고 보고하고 있다. 정(1993)에 의하면 입상 슬러지 크기에 따라 열역학적으로 자발적인 반응이 불가능한 프로피오네이트의 분해가 입도가

커감에 따라 빠르게 나타나고 입도가 작은 경우에 그 속도가 크게 느린 것으로 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서 입도의 크기에 따라 유기물 분해 속도의 차이는 이러한 미생물종의 분포가 입자의 크기에 따라 상대적으로 차이가 있는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 입경이 증가함에 따른 k 값의 증가는 위와 같이 입상슬러지 바깥층의 산이용 박테리아의 활성이 증가함으로 길초산이 초산, 프로피온산 또는 H_2 로 전환되고 먹이공여 관계에 의한 연속적인 기질 제거에 따른 것으로 생각된다. 또한 입경증가에 따른 K_s 값의 증가는 메탄화 활성 및 입경이 큰 입상슬러지에서 낮은 기질 농도에 따른 물질전달제한(mass transfer resistance)에 기인된 것으로 사료된다(Dolfing, 1985).

4.3 저해 형태 및 저해상수의 산정

본 연구에서는 독성의 영향을 단순한 가역 선형 저해 모델(reversible linear inhibition model: Patterson *et al.*, 1969)을 이용하여 평가하였다.

Table 5 및 6에서 독성물질의 농도가 증가함에 따라 k 값은 감소하고 K_s 값은 증가하고 있다. 저해의 정도는 Table 1에 나타낸 바와같이 저해제 k 값과 K_s 값에 미치는 영향에 따라 경쟁적(competitive), 비경쟁적(noncompetitive), 불경쟁적(uncompetitive) 및 혼합저해(mixed inhibition)로 구분될 수 있는데 가역적 선형 저해 모델 중에서 본 실험의 결과는 혼합 저해(mixed inhibition)가 나타남을 알 수 있다. 또한 아래와 같은 선형의 혼합 저해 모델에 저해 물질이 없는 경우에 도출한 k 값(k_0), K_s 값(K_{s0})과 저해물질의 농도별로 구한 k 값 및 K_s 값을 대입하여 저해상수 값들을 도출하였다.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + \frac{I}{k_i k_0} \quad (3)$$

$$K_s = K_{s0} + I \left(\frac{K_{s0}}{K_i} \right) \quad (4)$$

Table 7은 식 3과 4를 이용하여 저해상수, k_i 와 K_i 값을 도출한 결과이다. 입경이 증가함에 따라

Table 7. Summary of kinetic parameters and inhibition coefficients

Mean diameter(mm)	Kinetic coefficients		Inhibition coefficients	
	k(day ⁻¹)	K _s (mg/l)	k _i	k _i
Intact Smashed	0.096	110.0	0.7	65.9
	0.082	3.7	0.1	0.4
2.2	0.221	449.5	2.3	50.7
1.2	0.123	297.5	0.9	80.1
0.8	0.117	166.6	0.5	21.9
0.5	0.069	97.2	0.8	20.7

저해상수(k_i 와 K_i)는 증가하며 특히 혼합상 입상 슬러지와 파쇄된 입상 슬러지의 경우는 저해상수의 차이가 뚜렷하여 입상 슬러지가 부유성 슬러지보다 독성에 더 강함을 알 수 있으며 또한 입경이 큰 것이 독성에 더 강하다는 사실을 잘 입증하여 주고 있다. 이러한 결과는 Parkin과 Speece (1983)가 부착성장 미생물과 분산성장 미생물을 이용한 독성실험의 결과와 유사하다.

5. 결 론

입상슬러지 특성은 유입되는 유기물 종류에 따라 다르고 그 입경 분포 역시 적용되는 상향유속에 따라 크게 다르게 나타나고 있어 입상슬러지의 평균입경은 미생물의 생리적 상태와 운전상태를 나타내는 인자로 볼 수 있으므로 입상슬러지의 상태를 판단하는데 반응조내 입자분포 특성을 이용할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 UASB 반응조의 효율적인 설계를 위한 동력학적 연구로써 입자별 동력학적 인자들이 비독성 및 독성물질이 존재할때는 어떠한 변화 양상이 나타나는 지를 평가하기 위한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 입상슬러지를 일정비로 혼합한 입상슬러지와 이를 파쇄한 입상슬러지의 동력학적 인자를 평가한 결과 최대 비기질 이용속도(k)는 큰 차이가 없으나 반포화상수(K_s)는 크게 차이를 보여 물질전달 제한이 일어나는 입상슬러지의 특성을 잘 나타내었다.

2. 입상슬러지의 입자분포는 0.35mm이하에서 2.2mm정도의 다양한 크기의 입자분포를 보였으며 또한 입경이 증가함에 따라 최대 비기질 이용속도 상수, k값은 증가하였고 반포화상수, K_s값 역시 증가하였다. 따라서 입경별 입상슬러지의 동력학적 인자의 증가는 먹이공역 관계에 의한 연속적인 기질제거와 낮은 기질농도에 따른 물질전달제한에 기인된 것으로 사료된다.

3. 독성물질의 농도 및 입경에 따른 입상슬러지의 동력학적 인자가 서로 다르게 나타나므로 입상슬러지의 입경에 따른 독성이 미치는 정도가 크게 다른 것으로 사료된다.

4. 2,4-DCP를 입상슬러지에 주입한 결과 최대 비기질 이용속도, k에 대한 저해상수(k_i)는 0.5 - 2.3이고 반포화 상수, K_s에 대한 저해상수(K_i)는 20.7 - 80.1로 나타나 저해 형태는 혼합저해 (mixed inhibition)인 것으로 사료된다.

참고문헌

Bailey, J. E., and D. F. Ollis, 1977, *Biochemical engineering fundamentals*, McGraw-Hill, New York, N. Y., 438.

Bryant, M. P. *et al.*, 1967, *Methanobacillus omelianskii*, a symbiotic association of two species of bacteria, Arch. Microbiol., Vol.59, 20.

Dahab, M. F., and J. C. Young, 1982, Retention and distribution of biological solid in

- fixed - bed anaerobic filters, Proc. 1st Conf. Fixed - Film Biological Processes, Kings island, Ohio. Civ. Eng. Dept., Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa., 1351-1377.
- Davies - Venn, C., J. C. Young and H. H. Tabak, 1989, Impact of toxic organic chemicals on the kinetics of acetoclastic methanogenesis, Presentation at the 198th National Meeting of the American Chemical Society, Sep. 10-15, 1989, Miami Beach, Florida.
- Dolfing, J., 1985, Kinetics of methane formation by granular sludge at low substrate concentrations, Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 22, 77-81.
- Grotenhuis, J. T. C. *et al.*, 1991, Role of substrate concentration in particle size distribution of methanogenic granular sludge in UASB reactors, Wat. Res. Vol. 25(1), 21-27.
- Hulshoff Pol, L. W., K. Heijnenkamp and G. Lettinga, 1988, The selection pressure as a driving force behind the granulation of anaerobic sludge, granular anaerobic sludge: Microbiology and technology, Lettinga, G. *et al.*(Eds.), Puduc, Wageningen, The Netherlands.
- Johnson, L. D. and J. C. Young, 1983, Inhibition of anaerobic digestion by organic priority pollutants, J. WPCF, Vol. 55, 1441.
- Lettinga, G. *et al.*, 1983, Design, operation and economy of anaerobic treatment, Wat. Sci. Technol., Vol. 15, 177-196.
- Lettinga, G. *et al.*, 1980, Use of the Upflow Sludge Blanket(USB) reactor concept for biological wastewater treatment especially for anaerobic treatment, Biotech. Bioeng., Vol. 22, 699-734.
- Lewandowski, Z., 1985, Inhibition coefficient (ki) determination in activated sludge, Wat. Res., Vol. 19, 671.
- MacLeod, F. A., S. R. Guiot and J. W. Costerton, 1990, Layered structure of bacterial aggregates produced in an Upflow Anaerobic Sludge Bed and Filter reactor, Appl. Environ. Microbiol., Vol. 56(6), 1598-1607.
- McCarty, P. L., 1981, One hundred years of anaerobic treatment, Presented at the International Conference on Anaerobic Digestion, Travemunde, Germany(1981).
- McCarty, P. L. and D. P. Smith, 1986, Anaerobic wastewater treatment, Environ. Sci. Technol., Vol. 20(12), 1200-1206.
- Nemerow, N. L., 1978, Industrial water pollution: Origin, characteristics and treatment, Addison-Wesley, Reading Mass., 155.
- Ngian, R. F., S. H. Lin and W. R. B. Martin, 1977, Effect of mass transfer resistance on the Lineweaver-Burk plots for flocculating microorganisms, Biotechnol. Bioeng., Vol. 19, 1773-1784.
- Owen, W. F. *et al.*, 1979, Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, Wat. Res., Vol. 13, 485.
- Parkin, G. F. and R. E. Speece, 1983, Attached versus suspended growth anaerobic reactors : Response to toxic substances, Wat. Sci. Tech., Vol. 15, 261-289.
- Patterson, J. W., P. L. Brezonik and H. D. Putman, 1969, Sludge activity parameters and their application to toxicity measurements in activated sludge, Presented at 24th Indust. Waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, Indiana.
- Speece, R. E., 1985, Toxicity in anaerobic

- digestion, Presented at Fourth Int'l. Symp. on Anaerobic Digestion, Guangzhou, China.
- Stuckey, D. C., 1980, Thermochemical pretreatment of nitrogenous organism to increase methane yield, Ph.D. Dissertation, Dept. of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, CA.
- Toda, K. and H. Ohtake, 1985, Comparative study on performance of biofilm reactors for waste treatment, J. Gen. Appl. Microbiol., Vol. 31(2), 177-186.
- Tramper, J. *et al.*, 1984, Some physical and kinetic properties of granular anaerobic sludge, In : E.H.Houwink and R.R.van der Meer(Eds.), Innovations in Biotechnology. Elsevier Science Publishers BV. Amsterdam, The Netherlands, 145-155.
- Volskay, V. T. and C. P. L. Jr. Grady, 1990, Respiraton inhibition kinetic analysis, Wat. Res., Vol. 24, 863.
- Volskay, V. T. and C. P. L. Jr. Grady, 1988, Toxicity of selected RCRA compounds to activated sludge microorganisms, J. WPCF, Vol. 60(10), 1850-1856.
- Wang, Y. T., H. D. Gabbard and P.C. Pai, 1991, Inhibition of acetate methanogenesis by phenols, Environ. Eng. ASCE., Vol. 117(4), 487-500.
- Wang, X., 1988, The Development of a nonlinear parameter estimation technique for use with biodegradation Data, M.S. Thesis, Clemson University, Clemson, South Carolina.
- Yang, J. and R. E. Speece, 1985, Effects of engineering controls on methane fermentation toxicity response, J. WPCF, Vol. 57(12), 1134-1141.
- 정병근, 1993, 수소분압이 슬러지 입상화 및 입상슬러지 활성도에 미치는 영향, 부산 수산대학교 대학원 환경공학과 박사학위논문, 131.