

高濃度有機性廢水の嫌氣性處理時 SRT變化에 따른
有機物質 除去效率에 관한 研究

럭키엔지니어링(주) 環境事業部

金 炳 浩

서울市立大學校 環境工學科

金 東 玟

A Study on the Substrate Removal Efficiency with Varing
SRT in Anaerobic Treatment of High Organic Wastewater

Byeong Ho Kim

Department of Environment, Lucky Engineering Co. LTD

Dong Min Kim

*Seoul City University***Abstract**

A synthetic wastewater composed of powdered baby food and inorganic nutrients was treated by five 3.6L anaerobic reactors in order to test the relationship between solids retention time(SRT) and media surface ratio, and the removal efficiencies of organic substrate. Of the five reactors, four were semi—continuously fed stirred—tank reactors and one continuously—stirred batch reactor. The influent was 7430mg / L in COD, 7120 mg / L BOD_L and 6350mg / L in BOD₅, respectively. Operating temperature was 35±1°C and pH in the range

6.9 to 7.2. In this experimental study it was found that a linear relationship existed, within the experiment range, between SRT and media surface ratio, and that SRT and removal efficiency increased with increasing media surface ratio. The substrate removal efficiencies were 82.7 to 88.2% in COD, 82.9 to 88.4% in BOD_L and 83.3 to 88.7% in BOD₅, respectively.

I. 序 論

有機物質의 濃度가 매우 높은 廢水나 糞尿, sludge 등은 酸素移轉의 制限 때문에 好氣性보다는 嫌氣性反應에 의해 處理한다. 嫌氣性反應은 好氣性反應에 비해서 긴 反應時間을 必要로 하며, 反應이 不完全한 가닭에 有機物質의 除去效率이 낮고, 加溫을 해야하는 短點이 있지만 高濃度의 有機物質을 除去할 수 있고, 酸素供給이 不必要하며, 少量의 잉여 sludge를 生産하고 反應副產物로 可燃性氣體를 얻을 수 있는 長點이 있다.

最近의 嫌氣性反應에 대한 研究는 二相分離 및 USAB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Anaerobic Filter, Expanded Filter, Fluidised Bed 등 여러가지로 處理方法을 다르게 하여 除去效率을 높게 하는 方向으로 進行되고 있는데, 이것은 SRT(Sludge Retention Time)를 增加시키는 方法上의 차이일 뿐이다.

微生物量을 增加시키는 方法으로 水理學的으로 HRT(Hydraulic Retention Time)를 증가시키거나, 앞서 언급한 方法을 使用할 수 있는데, 本研究에서는 微生物이 附着할 수 있는 濾材를 反應槽에 넣고 攪拌시켜 이에따른 微生物의 SRT 變化에 대한 有機物質의 除去效率 및 除去速度를 動力學的 解析을 이용하여 규명하고자 한다.

II. 研究의 理論的 背景

嫌氣性 反應은 有機酸生成菌과 Methane生成菌

에 의한 2단계로 이루어지며, 1단계의 有機酸生成菌은 任意性 또는 嫌氣性으로, 有機物을 分解시켜 有機酸을 生成하며, 2단계의 Methane生成菌은 有機酸을 營養物質로 하여 甲烷과 CO₂를 生成한다. (Fig. 1) 有機酸生成菌은 反應槽內의

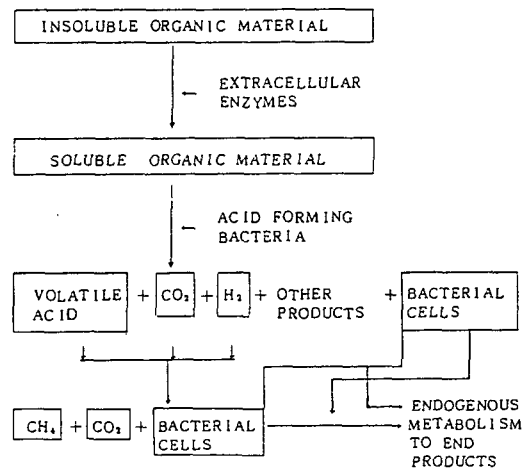


FIG.1 Pathways in Anaerobic Fermentation

環境條件에 敏感하지 않으나 Methane生成菌은 完全嫌氣性狀態·溫度·有機物質負荷·毒性物質 등에 매우 敏感하다.

有機酸 生成過程에서 生成되는 物質은 Alcohol類 및 有機酸類이며 少量의 Acetone·CO₂ 및 H₂ 등이 發生된다. Methane生成過程에서는 Methanobacterium·Methanobacillus·Methanococcus·Methanosarcina 와 같은 微生物이 有機酸이나 Alcohol을 에너지源 또는 炭素原으로 使用하면서 CH₄ 및 CO₂ 少量의 H₂S·NH₃ 등을 生成한다. Jeris와 M^cCarty는 嫌氣性反應에서 Methane이 生成될 때까지의 反應經路를 Fig.2와 같이 나타내고 있다.

를 Fig.2와 같이 나타내고 있다.

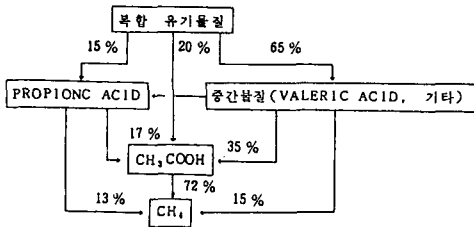


FIG.2 Pathways in Methane Fermentation of Complex wastes

1. 影響因子

- 1) pH: 適正 pH의 범위는 6.8~7.4이며, pH가 6.4以下로 되면 Methane生成菌의 活動이 활발하지 못하여, 嫌氣性反應에 阻障을 준다.
- 2) 溫度: 嫌氣性反應에서 溫度가 내려가면, 有機酸生成菌보다는 Methane生成菌의 成長에 나쁜 影響을 주게 된다. 最適溫度는 中溫

에서 35℃이고, 高溫에서 55℃이다. Fig.3은 1930年代에 Fair 및 Moore에 의해 提示된 溫度 및 日數와의 關係를 나타낸다.

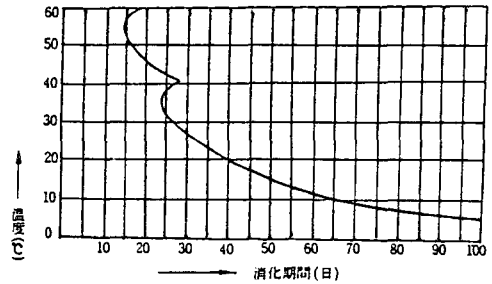


FIG.3 Relation of Temperature and day in Anaerobic treatment

- 3) 毒性物質: 水中에 存在하는 Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} 등은 낮은 濃度에서는 嫌氣性反應을 促進하지만, 높은 濃度에서는 毒性을 나타내고 反應을 抑制하는 것으로 알려져 있는데 濃度에 따른 影響을 要約하면 TABLE 1과 같다.

TABLE 1. Influenced Ion Concentration in Anaerobic Treatment

이온	반응을 촉진하는 농도(mg / l)	약한 억제작용을 하는 농도(mg / l)	강한 억제작용을 하는 농도(mg / l)
Na^+	100~200	3,500~5,500	8,000
K^+	200~400	2,500~4,500	12,000
Ca^{++}	100~200	2,500~4,500	8,000
Mg^{++}	75~150	1,000~1,500	3,000

- 4) 알카리도: Fig.4는 35℃에서 運轉되는 嫌氣性 消化槽의 CO_2 , HCO_3^- , pH의 相關關係를 나타내고 있는데, 正常的인 嫌氣性反應을 위해서

는 pH6.8~7.4 범위내에서 Bicarbonate 알카리도가 1000~5000mg / l 정도가 必要함을 보여주고 있다.

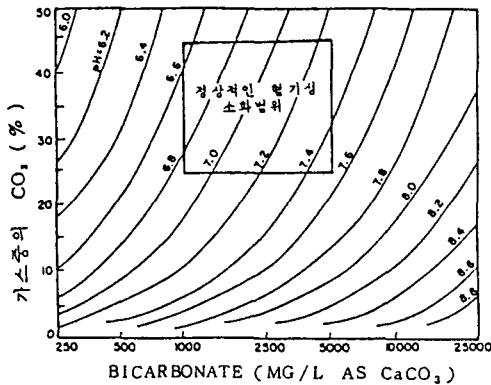
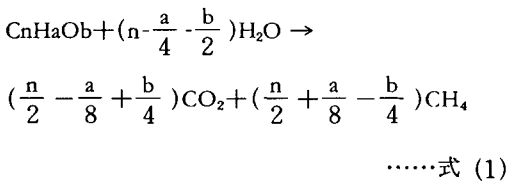


FIG.4 Relation of pH and Aikality

2. 消化Gas의 生産

嫌氣性反應 過程에서 有機物質이 Methane生成 菌에 의해 Methane Gas와 이산화탄소로 전환되는 과정을 Buswell과 Mueller는 다음과 같은 經驗式으로 表現하였다.



또한 M^cCarty는 Methane Gas 生産量을 豫測하기 위한 式을 다음과 같이 表現하였다.

TABLE 2. a,b of Various Substrate

Waste	Growth Constant a	Endogenous Respiration Rate b
Fatty Acid	0.054	0.038
Carbohydrate	0.240	0.033
Protein	0.076	0.014

$$G_{CH_4} = 350(eF - 1.42A) \dots\dots\text{式}(2)$$

여기서

G_{CH_4} : Methane Gas 生産量 (l / Day)

e : 有機物質 除去效率

F : BOD_L 負荷量(Kg / Day)

A : 微生物 生産量

1.42 : 細胞質量의 BOD_L 換算計數

350 : 1Kg의 BOD_L에서 生産되는 理論的인 Methane Gas 生産量

또한 하루에 生産되는 微生物量 A는 다음과 같이 表現하였다.

$$A = \frac{aF}{1 + b(STR)} \dots\dots\text{式}(3)$$

여기서

a : 微生物 成長係數(Growth Constant)

b : 內呼吸率(Endogenous Respiration Rate)

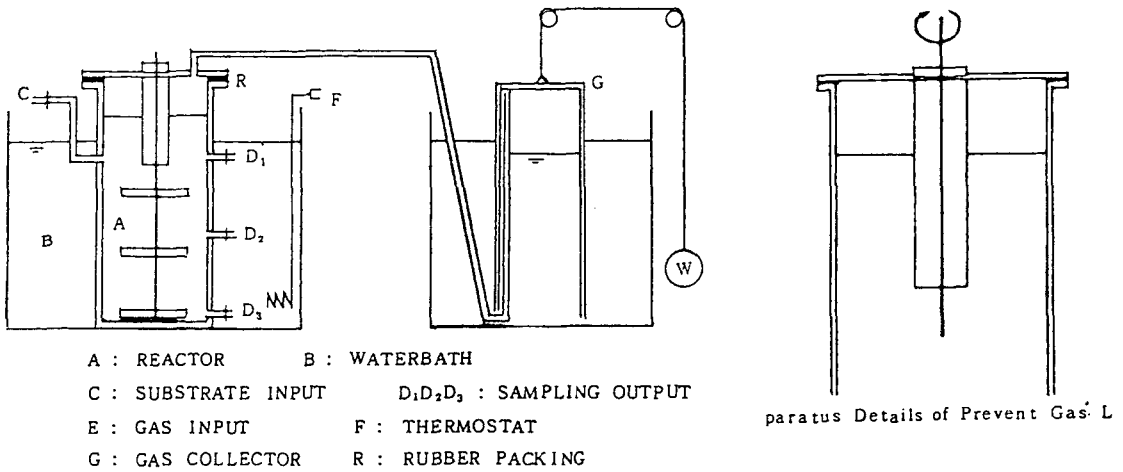
微生物 成長係數 a와 內呼吸率 b는 基質의 種類에 따라 다르며, 이를 정리하면 TABLE 2와 같다.

Ⅲ. 實驗裝置 및 方法

1. 實驗裝置

實驗裝置는 Fig.5와 같으며, 反應槽는 實用積 3.6 l 로 運轉하고 材質은 Acryl로 圓筒型으로 하였다. 反應槽 5.台中 4台는 半連續式으로 運轉하였으며, 1台는 다른 4台와 反應性을 比較하기 위하여

Batch로 運轉하였다. 攪拌裝置는 發生 Gas의 漏出 防止를 위해 新중하게 製作해야 할 部分으로 Fig. 6과 같이 Water-Seal Ty-Pe으로 하였다. Gas 捕集槽는 NaCl로 飽和시킨후 황산을 가하여 pH2 .0으로 하였고 Gas Collector의 重量에 의한 Collector 內의 壓力의 增加를 防止하기 위하여 Fig. 5와 같이 도르레를 使用하여 Collector보다 약 5 0g 정도 무게가 작은 추를 달아서 實驗을 하였다.



2. 投入基質

實驗에 使用한 試料는 微生物 檢出이 쉽고 變動이 없으며, 실제 嫌氣性處理와 같이 여러가지 營養物質을 含有하고 있는 유아용 이유식을 調劑하여 使用하였으며, 試料의 成分은 TABLE 3과

같다. 또한 無機營養物質의 成分은 Speece의 實驗에 의한 濃度를 基準하였으며 그 造成은 TABLE 4와 같다.

TABLE 3. Characteristics of Substrate

단 백 질	14 %
지 방	13 %
탄 수 화 물	67.5 %
수 분	5.5 %

TABLE 4. Characteristics of Inorganic Salts

COMPONENT	CONCENTRATION
(NH ₄) ₂ HPO ₄	700 mg / l
MgSO ₄ · 7H ₂ O	250 "
NH ₄ Cl	850 "
KCl	750 "
MgCl ₂ · 6H ₂ O	810 "
FeCl ₃ · 6H ₂ O	420 "
CoCl ₂ · 6H ₂ O	18 "
NaHCO ₃	6,720 "

3. 植 種

Dog Food를 試料로하여 實驗한 嫌氣性 反應槽에서 種菌을 채취하여 各 反應槽에 200ml씩 植種하여 30日 동안 嫌氣性反應을 실시하여 Gas 發生量이 相對的으로 많고 pH가 6.9 및 7.0인 反應槽 No.3 및 No.4의 內容物을 混合하여, 이것을 다시 各 反應槽에 800ml씩 再植種하고 試料를 2800ml씩 加하였다.

4. 實驗方法

實驗裝置는 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 恒溫水槽內 設置하였으며, 種菌이 順應될 때까지 Batch로 運轉하였으며, 교반속도는 40RPM으로 하였다. 嫌氣性 反應 정도를 增大시키기 위해 反應槽內의 微生物 濃도를 크게하거나, 基質에 맞는 微生物을 選擇하여 投入하는 方法이 있는데 復合基質을 使用하였기 때문에 後者의 方法을 使用하기가 어려워 前者의 方法을 使用하였으며, 염화비닐로 된 Straw를 넣어 微生物이 부착할 수 있도록 하였고 Straw를 使用한 것은 表面積 計算이 용이하였기 때문이다. Straw Media를 No.1 Reactor에 $2.86\text{m}^2/\text{m}^3$, No. 2 Reactor에 $1.43\text{m}^2/\text{m}^3$, No.3 Reactor에 $0.72\text{m}^2/\text{m}^3$, No.4 Reactor 및 No.5 Reactor에는 Media를 넣지 않고 實驗하였으며, 光合成細菌인 황세균에 의한 오차 발생을 줄이기 위해 Aluminium Foil로 光이 透過되지 못하도록 表面을 싸주었다.

5. 分析方法

分析項目은 全體 7개 項目으로 하였으며 pH, Gas Volume, CH_4 Volume, COD_{cr} , BOD_5 , BOD_L , Alkalinity를 測定하였다.

IV. 實驗結果 및 考察

1. 豫備實驗

本 實驗을 行하기 前에 Batch로 豫備實驗을 수행하는 過程에서 實驗 初期에는 機械的인 裝置의 不完全으로 Gas의 漏出이 있어 이를 조치하였으며, 回轉數를 20, 40, 60 RPM으로 實驗을 行한 結果 60RPM에서는 機械裝置面에서 問題가 發生되어 Data 變動이 심하였고, 20RPM으로 運轉할 경우에 反應槽 上部에 scum층이 形成되어 運轉에 지장을 초래하였으며, 40RPM으로 運轉하였을 때는 機械的인 이상도 없었고, 20RPM으로 運轉하였을 때보다 Gas 發生量이 많아 本實驗에서는 40RPM으로 運轉하였다.

2. 本 實驗

實驗을 行하기 위한 運轉條件은 TABLE 5와 같다.

TABLE 5. Operating Conditions

BOD_L of Substrate	7120 MG / L
BOD_5 "	6350 MG / L
COD_{cr} "	7430 MG / L
pH "	7.2~7.4
Revolutions	40 RPM
Temperature	$35 \pm 1^\circ\text{C}$

2-1. pH 變化에 대한 考察

豫備實驗 初期에는 pH 5.1까지 下降이 있었으나 TABLE 4와 같은 濃度로 無機營養鹽을 投入하여 運轉해본 結果 모든 反應槽에서 pH가 7.1~7.2

로 되어 無機鹽이 營養源뿐만 아니라, pH 下降을 억제하는 Buffer로도 作用하는 것을 觀察할 수 있었다. FIG.7은 各 反應槽에서의 pH變化를 나타낸 것이며, 各 反應槽에서 PH와 各 變數와의 관계, 즉 COD_{cr}, BOD₅(BOD_L) 除去率, Alkalinity, Gas 發生量과의 相關關係는 觀察할 수는 없었다.

2-2. 알카리도 變化에 대한 考察

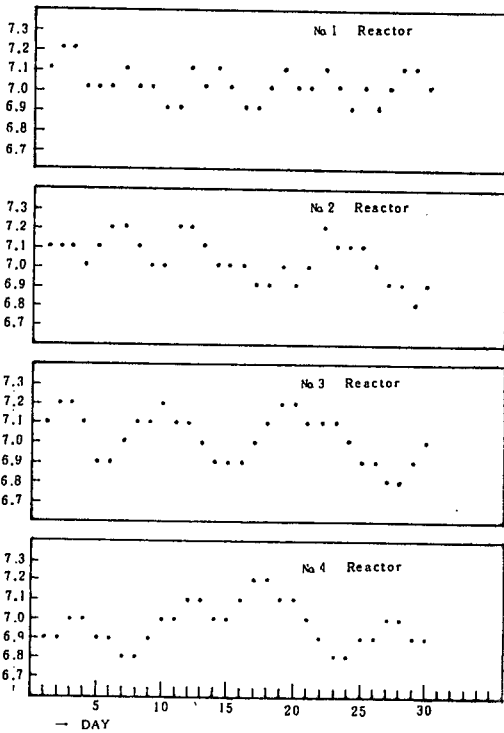


TABLE 7. Variation of pH in Reactors

本實驗에서는 Alkalinity가 2300mg/l에서 4100mg/l의 變化가 있었으며 Fig.4와 비교해보면 正常的인 嫌氣性反應이 이루어짐을 觀察할 수 있었다.

2-3. COD_{cr} 變化에 대한 考察

各 反應槽에 대한 COD_{cr} 負荷量은 1.49Kg/m³ · Day이었으며, 流出水의 COD_{cr}은 反應槽 No. 1이 平均 875mg/l, No.2는 平均 1006mg/l, No.3는 平均 1163mg/l, No.4는 平均 1287mg/l로서 除去率은 No.1 88.2%, No.2 86.5%, No.3 84.4%, No.4 82.7%로 나타났다. Fig.8은 流出水의 COD_{cr}값을 나타내고 있다.

2-4 BOD₅ 및 BOD_L 變化에 대한 考察

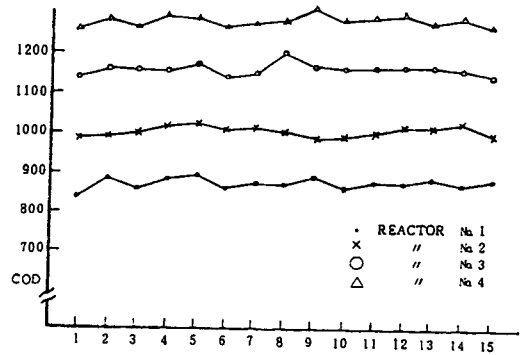


FIG. 8 COD_{cr} of Effluents

各 反應槽에 대한 BOD₅ 및 BOD_L 負荷量은 1.27Kg · BOD₅/m³ · Day 및 1.424 Kg · BOD_L/m³ · Day이었으며, 流出水의 BOD₅ 및 BOD_L는 反應槽 No.1이 715mg/l, 825mg/l, No.2는 831mg/l, 956mg/l, No.3는 954mg/l, 1094mg/l,

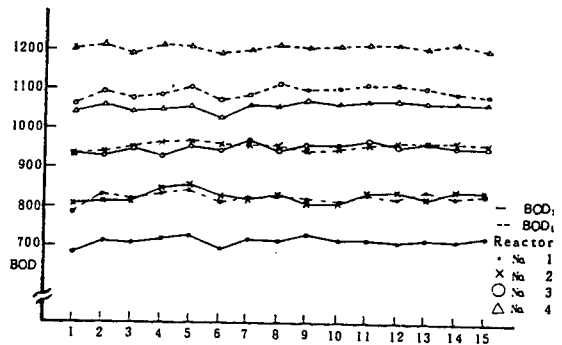


FIG. 9 BOD₅ and BOD_L of Effluents.

No.4는 1056mg / l, 1214mg / l 로 BOD₅ 및 BOD_L 除去率은 反應槽 No.1이 88.7%, 88.4%, No.2는 86.9%, 86.6%, No.3는 85.0%, 84.6%이며, No.4는 83.3%, 82.9%로 나타났다. Fig.9 流出水에 대한 BOD₅ 및 BOD_L를 나타내고 있다.

2-5. Gas 發生量

本實驗에서는 試料投入量에 대한 Methane Gas 發生量은 反應槽 No.1이 1.88倍, No.2는 1.79倍, No.3는 1.72倍, No.4는 1.65倍로 나타났으며, 全體 Gas 發生量은 No.1이 2.65倍, No.2는 2.56倍, No.3는 2.45倍, No.4는 2.35倍로 나타났다. BOD_L에 대한 發生 Gas量을 보면 反應槽 No.1이 0.42 l · Gas / g · BOD_L, No.2는 0.415 l · Gas / g · BOD_L, No.3는 0.407 l · Gas / g · BOD_L, No.4는 0.398 l · Gas / g · BOD_L로 나타났으며 發生 Gas量에 대한 Methane Gas의 構成比는 27~31%로서 Jeris 등이 實驗한 結果와 비슷하게 나타났다. Fig.10 은 BOD_L除去效率과 Gas 發生量을 나타낸 것이다.

3. SRT 計算

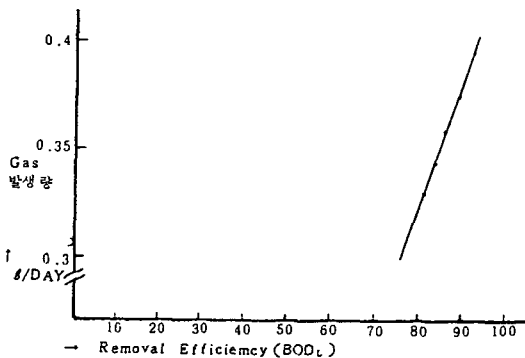


FIG.10 Gas Production vs BOD_L Removal Efficiency.

BOD_L除去效率, 負荷量 및 Methane Gas 發生量을 基準하고 試料에 대한 微生物 成長係數 a 및 內呼吸率 b를 算術平均에 의해 求하고 이를 토대로 SRT를 計算한다. TABLE 2 및 TABLE 3을 조합하면, 使用試料의 成長係數 a' = 0.18, 內呼吸率 b' = 0.029로 표시할 수 있으며, 이 값을 式(2) 및 式(3)에 代入하고 BOD_L負荷量 1.424 g · BOD_L / l · Day를 代入하며 SRT값을 求하면 TABLE 6과 같고, Fig.11은 BOD_L의 除去效率과 SRT 變化의 關係를 나타낸 것이다.

TABLE 6. Variation of SRT

REACTOR	성장계수 a'	내호흡율 b'	BOD _L 부하량	BOD _L 제거효율	SRT
No. 1	0.18	0.029	1.424 g/l · DAY	0.884	32.5DAY
No. 2				0.866	25.2DAY
No. 3				0.846	21.4DAY
No. 4				0.829	18.3DAY
No. 5				0.997	94.6DAY

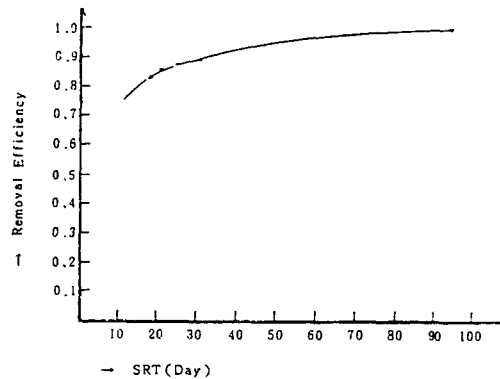


FIG. 11. Relation of Removal Efficiency and SRT

4. SRT와 濾材比

SRT 및 濾材比($m^2 \cdot Media / m^3 \cdot Waste\ Water$)의 關係를 그림으로 表示하면 FIG.12와 같다. FIG. 12에서 알 수 있듯이 HRT를 一定하게 하고, 濾材比를 變化시켜 Media를 反應槽에 投入할 때, SRT와 濾材比는 線形關係가 있음이 觀察되었고 本實驗에서는 기울기가 $29.4m^3 \cdot Day / m^2 \cdot Media$ 로 나타났으며, 關係式은 式(4)와 같다.

$$SRT(Day) = 29.4 \times \text{濾材比} + HRT \dots\dots(4)$$

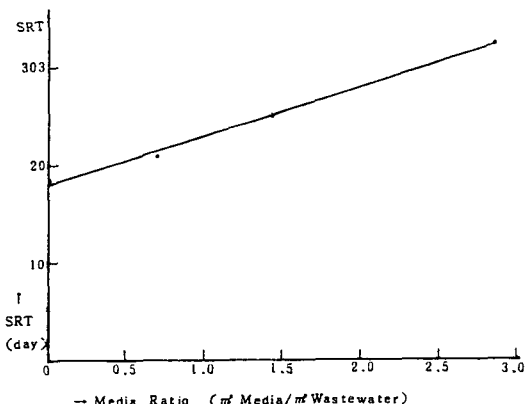


FIG. 12. Relation of Media Ratio and SRT.

V. 結 論

人工試料를 使用한 嫌氣性反應에서 反應槽內의 Media量을 變化시켜 有機物質 除去效率에 대한 實驗 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 嫌氣性 Bacteria의 無機營養源으로 投入하는 無機鹽은 營養源뿐만 아니라, Buffer作用을 한다.
2. BOD 및 COD_{cr} 除去率은 BOD_5 가 83.3~88.7%, BOD_L 가 82.9~88.4%, COD_{cr} 은 82.7~88.

2%로 나타났다.

3. Methane Gas 發生量은 反應槽 No.1이 0.33~0.42 l / Day, No.2가 0.32~0.40 l / Day, No. 3는 0.31~0.37 l / Day, No.4는 0.28~0.41 l / Day로서 投入試料의 1.4~2.1배이며, 濾材比가 클수록 發生量이 많았다.

4. Media量의 增加에 따라 SRT가 增加하였고 有機物質 除去效率도 增加하였다. 各 反應槽에서의 SRT 및 BOD_L 除去效率은 反應槽 No.1이 32.5Day, 88.4%, No.2는 25.2Day, 86.6%, No.3는 21.4Day, 84.6%, No.4는 18.3Day, 82.9%, No.5는 94.6Day, 99.7%로 나타났다.

5. SRT 및 濾材比의 關係는 線形關係로 나타났고, 實驗범위에서의 關係式은 다음과 같다.

$$SRT(Day) = 29.4 \times \text{濾材比} + HRT$$

參考文獻

1. Callander I.J. and Barford J.P., "Recent Advances in Anaerobic Digestion Technology." Process Biochemistry, Aug.(1983)
2. 金東玟, 金秀生, "廢水處理" 産業公害研究所. (1980)
3. Jeris, J.S. et. al., "Biochemistry of Methane Fermentation using C^{14} Tracers" J-WPCF 4:30 (1975)
4. McCarty, P.L., "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, part3, Toxic Materials and their Control" Public Work Vol. 95. No.11(1964)
5. Jewell, W.J., "The Development of Anaerobic Wastewater Treatment." proc. of the seminar / workshop Anaerobic Treatment of sewage. Rpt. No. Env. E. 88-85-5, Dept, of Civil Eng., Univ.

6. Jeris, J.S. et. al., "The Biochemistry of Methane Fermentation using C¹⁴ Tracers." J-WPCF. vol. 37. No.2(1965)
7. Mark J. Laguidara, et. al., "Development of Biofilm Operating characteristics and Operation Control in Anaerobic Rotating Contactor Process." J-WPCF. vol. 58. No.2(1986)