

황산염이 UASB 반응조에서 혐기성 분해 반응에 미치는 영향

정승현 · 양병수

부경대학교 공과대학 환경공학과

The Effects of Sulfate on Anaerobic Treatment with UASB

Seung-Hyun Jeong · Byung-Soo Yang

Department of Environmental Eng., College of Eng., Pukyong National University

Abstract

Effects of sulfate on the anaerobic substrate utilization were evaluated using UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactor. Effect of sulfate on the organic removal rate was dependent on the relative amount of microorganism in the reactor, the operational condition, and the characteristics of sludge. When the sulfate shock was applied to 0.0~3.0 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{d}$, more than 95% of COD removal efficiency was achieved. Therefore, if F/M ratio was kept to low sufficiently with recirculation, it is shown that operation of the reactor was not affected significantly, though sulfate shock load was doubled compared to the normal operation. Provided that it is shocked by high strength of sulfate or temporary shock load is applied frequently the efficiency of reactor may be disadvantageous as well as the wash-out of sludge will be increased by decreasing the size to the accumulated frequency of granular sludge and the size with maximum frequency.

I. 서 론

혐기성 소화에서는 산 생성 박테리아(acid former)와 메탄 생성 박테리아(MPB; Methane Producing Bacteria)의 작용으로 유기물을 분해하는데, 최종적으로 혐기성 소화가 이루어지는 메탄 생성 단계에서는 산화 환원 전위(ORP)가 -300~-400 mV의 매우 환원적인 주위 환경을 요하게 되어 MPB의 성장을 활발하게 하는데 어려운 문제점이 많은 것으로 알려져 왔다¹⁾. 이러한 형태의 혐기성 소화는 전자 공여체로 작용하는 유기물이 존재하는 폐수 및 슬러지를 혐기성 소화시킬 때 이루어진다. 그러나 폐수에 전자 수용체로서 작용

할 수 있는 무기성 산화물(NO_3^- , SO_4^{2-} 등)이 존재하면 혐기성 소화의 최종 단계인 메탄 생성보다 무기성 산화물의 환원 반응이 우선하게 된다²⁾. 특히 폐수 중에 황산염이 존재하면 이를 환원시키는 황산염 환원 박테리아(SRB; Sulfate Reducing Bacteria)가 성장하게 되는데 이는 산 생성 단계에서 생성된 유기산을 탄소원으로 이용하기도 하고 MPB의 주요 탄소원인 초산을 생성하기도 한다³⁾. SRB는 전자 수용체로서 황산염을 사용하여 혐기성 조건하에서 발효 과정을 거쳐 생성되는 거의 모든 중간 생성물을 분해할 수 있다.

한편, Grotenhuis 등⁴⁾은 입상 슬러지의 입도 분포에 유기물 농도가 미치는 영향을 조사한 결과

유입수의 유기물 농도가 증가할수록 입상 슬러지의 크기 및 활성도가 증가한다고 보고하였다. Alibhai와 Forster⁵⁾는 여러 가지 형태의 입상 슬러지에 대해서 입상 크기, 표면 전하, 입자의 안정성 및 비표면적과 같은 물리적 특성을 조사하였는데 그 값들은 입상 슬러지의 종류에 따라 큰 편차가 있었으나 크기와 표면 전하 사이에는 일정한 상관 관계가 있다고 보고하였다.

또한, 입상 슬러지의 침전성은 입상 슬러지의 크기 및 밀도에 따라 좌우되는데⁴⁾, 입상 슬러지의 밀도는 무기성 침전물과 생성 가스 등에 의해 크게 영향을 받으며⁶⁾, 입상 슬러지의 크기는 영양소 공급, 영양 물질의 종류 및 형태, 입상 슬러지의 성장율, 입상 슬러지 내의 기질 제한, 전단 용력과 같은 복합적인 요소들에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁷⁾.

특별한 경우를 제외하고는 입상 슬러지는 부유 성장 미생물과 유사한 밀도(1.028~1.049 g/cm³)를 가지므로⁸⁾, Stokes 법칙에 의하면 큰 입상 슬러지는 같은 밀도를 갖는 독립 미생물 입자보다 더 빨리 가라앉게 되며 높은 침전 속도를 갖게 된다. 그러나 입상 슬러지의 밀도와 크기 사이에는 명확한 상관 관계가 아직 정립되어 있지 않다. Fitzpatrick 등⁹⁾에 의하면 밀도는 입상 슬러지의 크기와 무관하다고 보고하고 있으나, Beefink와 Heuvel¹⁰⁾에 따르면 입상 슬러지의 밀도는 입상 슬러지의 직경이 증가함에 따라 감소한다고 보고하고 있는데 그 이유는 큰 응집체의 중심에서는 기질의 제한이 일어나고 그 결과 입상 슬러지의 내부에서는 미생물의 자기 분해가 일어나기 때문이라고 보고하고 있다.

특히, UASB 반응조에서 황산염 주입시 미생물의 활성이 저해될 뿐만 아니라 기 형성된 입상 슬러지도 서서히 파괴되어 가므로 결국에는 반응조의 운전이 실패하게 된다. 그러나 이러한 슬러지의 파괴와 관련하여 반응조 내에서 입상 슬러지의 입도 분포가 어떻게 변화하는지에 대해서는 아직 알려진 바가 없다.

따라서, 본 연구에서는 인조폐수를 이용하여 황산염이 UASB 반응조에서 입상슬러지의 혐기성 분해 반응에 미치는 영향에 대하여 검토해 보고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 장치

본 연구에서 사용한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 아크릴 원통을 이용하여 상향류식 폐수 처리 방법인 UASB 반응조 형태로 만들었으며, 반응기 본체의 규격은 내경 14cm, 높이 100cm로서 용량이 15.4 L이었고 본체 상부에는 사각형의 고체-액체-기체 분리 장치를 설치하였다. 또한 반응기 본체 외부에 water jacket을 설치하여 온도를 35°C로 일정하게 유지하였다.

2. 시료의 조제 및 분석 방법

2.1 합성 폐수의 조성

실험에 사용한 시료는 인조 합성 폐수로서 조성은 1,000mg COD/L 기준, Sucrose, 1,000mg/L; NaHCO₃, 1,000mg/L; 농축 미소 영양염용액[H₃BO₄, 50; FeCl₂·4H₂O, 2000; ZnCl₂, 50; MnCl₂·4H₂O, 500; AlCl₃·6H₂O, 90; CaCl₂·2H₂O, 80; NiCl₂·6H₂O, 50; (NH₄)₆Mo₇O₂·4H₂O, 50; CoCl₂·6H₂O, 2,000; Na₂SeO₃, 100; EDTA, 1800mg/L; HCl(30%), 1ml/L, 0.5ml/L를 수도물에 주입하여 조제하였다. 황산염의 주입은 실험 조건에 따라 위의 합성 폐수에 대해 Na₂SO₄를 용해하여 실험에 사용하였다.

2.2 식종 미생물

본 실험에 사용한 식종 미생물은 UASB 공법의

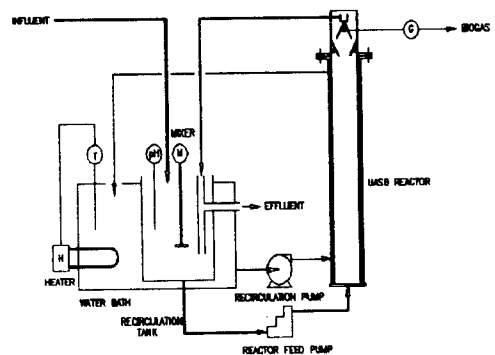


Fig. 1. Schematic flow of the experimental apparatus.

Table 1. Operational conditions of reactor A (R-A)

	Stage I				Stage II	Stage III
	1	2	3	4		
HRT (day)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25
Upflow velocity, V_u (m/hr)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.17
Sludge bed height, H_s (cm)	70	70	70	70	30	30
COD load (g/L · d)	9.5	9.5	8.9	10.0	9.6	10.8
SO_4^{2-} applied (g/d)	0	9.0	15.6	18.8	9.4	58.1
COD / SO_4^{2-}	-	16.36	8.78	8.19	15.20	2.87
SO_4^{2-}/VS (mmol/g)	-	0.133	0.229	0.280	0.318	0.646
Recirculation rate	$20Q_i^*$	$20Q_i$	$20Q_i$	$20Q_i$	$20Q_i$	Q_i

* Q_i : influent flow rate

로 폐수를 처리하고 있는 실규모 플랜트에서 가져온 입상 슬러지를 사용하였으며, 입상 슬러지의 TS, VS 함량 및 함수율은 각각 72.8 g/L, 63.88 g/L 및 92%이었다.

2.3 시료 채취 및 수질 분석

본 실험의 분석은 pH, COD, TSS, VS, 알칼리도의 경우 Standard Methods¹¹⁾에 따랐으며, 휘발성산(VA)은 가스 크로마토그래프(Hewlett-Packard, HP-5890 Series II)를 이용하여 측정하였고, 황산염 농도는 이온 크로마토그래프(DIONEX, DX-100)로 측정하였다. 소화가스 발생량은 수상 치환 방식에 의한 연속 측정 장치를 이용하여 측정하였다. 또한 소화가스 성분 중 메탄가스는 가스 크로마토그래프로 측정하였다.

3. 실험방법

3.1 황산염 연속 주입 실험(R-A)

폐수 중에 황이 저농도로 존재하는 경우에는 MPB의 영양원으로 작용하고 산화-환원 전위가 감소하여 시스템이 환원상태로 유지되므로 MPB의 활성을 증가시키나, 환원상태의 황화물이 일정 수준 이상의 농도가 되면 오히려 미생물에 대해 독성으로 작용하게 된다.

본 연구에서는 Table 1.과 같이 유입 황산염 농도를 단계적으로 증가시켜가며 실험을 수행하였다. 순용 기간이 끝난 후 반응조에서 유입 기질의

COD 부하율은 반응조 용량 기준 9.58 g COD/L-day였으며, 특히 I 단계 및 II 단계에서는 반응탱크를 통해 유출수 중의 일부를 반송시켜 상승 유속(V_u)을 1.7m/hr로 유지하였다.

이러한 실험 과정에서 슬러지층의 높이는 초기(I 단계)에는 70 cm로 유지하였으나 COD/ SO_4 비율을 변화시켜도 COD 제거율이 95% 이상을 유지하여 II 단계부터는 이를 30cm로 낮추어 유지하였다.

COD 제거율을 기준으로 하여 안정적인 값을 보이는 때를 정상상태로 가정하였고 각 단계별 정상상태 운전기간은 10~20일로 하였으며 모든 data는 이때의 평균치로 나타내었다.

3.2 황산염 충격 부하 실험(R-B)

혐기성 소화시 황산염의 충격 부하가 기질 분해에 미치는 영향을 평가하기 위해서 Table 2.와 같은 실험 조건으로 반응조 운전을 수행하였다. 인조 합성 폐수를 10 g COD/L-day로 연속적으로 주입하고 있는 상태에서 황산염을 0.6, 1.5, 및 3.0 g SO_4^{2-} 로 반응조에 1일 1회 일시에 주입하여 충격 부하로부터 회복되는 과정을 검토하였다. 이때의 슬러지 층의 높이는 70cm였다. 그리고, 상기 과정이 모두 끝난 뒤 슬러지 층을 30cm로 낮추어 6g의 SO_4^{2-} /회/d로 주입하여 반송이 있는 조건 하에서 운전을 계속하여 전 단계의 실험결과와 비교하였다.

Table 2. Operational conditions of reactor B (R-B)

	Stage I				Stage II
	1	2	3	4	
HRT (day)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Upflow velocity, V_u (m/hr)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Sludge bed height, H_s (cm)	70	70	70	70	30
COD load (g/L · d)	9.6	9.6	9.0	10.0	9.6
SO_4^{2-} applied (g/d)	0	0.6	1.5	3.0	6.0
Recirculation rate	$20Q_i^*$	$20Q_i$	$20Q_i$	$20Q_i$	$20Q_i$

* Q_i : influent flow rate

3.3 입상 슬러지의 입도 분포 관찰

황산염 주입이 입상 슬러지의 입도 분포에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험에 사용한 원 슬러지(Raw sludge)와 A 반응조 운전 중 COD 제거율이 감소하고 유출수 중의 SS 농도가 눈에 띄게 증가하기 시작한 제 II단계 실험 마지막 시점에서 1회(A-S1), III단계 실험 중반에 입도분석을 1회(A-S2) 각각 수행하였다. 또한, 제 III단계 실험 도중 슬러지의 부상이 발생하였을 때 부상된 슬러지(A-SF)를 취해 별도로 입도 분석을 행하여 앞서의 입도 분석 결과와 비교하였다.

그리고, 황산염을 1일 1회 impulse 형식으로 주

입하는 조건인 B반응조의 제 II단계에서도 반응조 A와 마찬가지로 COD 제거율이 감소하고 유출수 중의 SS 농도가 눈에 띄게 증가하기 시작하여 반응조 운전기간 약 1개월 간격으로 각각 3회(B-S1, B-S2 및 B-S3)에 걸쳐 반응조내에서 입상 슬러지를 취해 입도 분석을 수행하였다.

슬러지를 취한 지점은 슬러지 층의 높이 20cm 지점이었으며, 실험 장치는 Fig. 2와 같으며, 실험용 칼럼은 직경 2.2cm, 높이 45cm인 아크릴 원통으로 만들었다. 내부에 입상 슬러지 10ml를 넣은 후 증류수로 채우고 안정화시킨 뒤 peristaltic pump(Watson-Marlow, Model 502S)를 이용하여 칼럼 내부의 유체 상승 유속을 1.1~57.49m/hr까지 단계적으로 증가시켜가며 SS의 유출이 육안으로 확인되지 않을 때까지 증류수를 유입시켰다.

소화조 내의 입상 슬러지의 입도 분포의 평가를 위해 식 (1)과 같은 Weibull 분포의 확률 밀도 함수를 이용하였다.

$$f(V) = \lambda \cdot \beta \cdot V^{\beta-1} \exp\{-\lambda V^\beta\}, \quad V > 0 \quad (1)$$

여기서 V 는 소화조 내의 유체의 상승 유속이며, λ 는 척도 계수(scale parameter)이고, β 는 형상 계수(shape parameter)로써, λ 값은 입자의 크기와 관계되는 계수로써 이 값이 클수록 동일한 누적 도수에 대한 입경이 작아지므로 미세 입자가 상대적으로 많이 존재하게 되며, β 값은 입경 분포 범위에 관계되는 계수로써 이 값이 클수록 최대 도수를 갖는 입경이 큼을 의미한다. 또한 식 (1)의 누적 분포 함수는 다음 식과 같다.

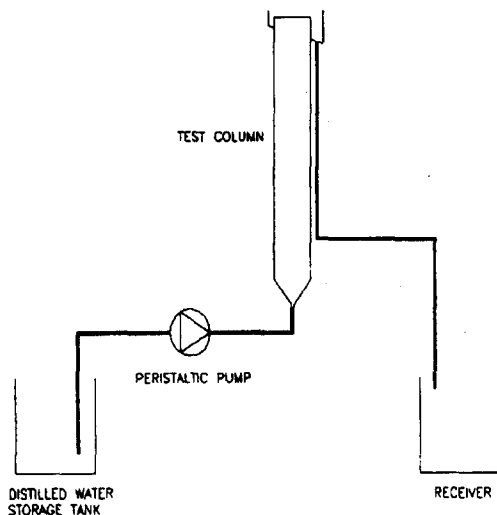


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for size distribution.

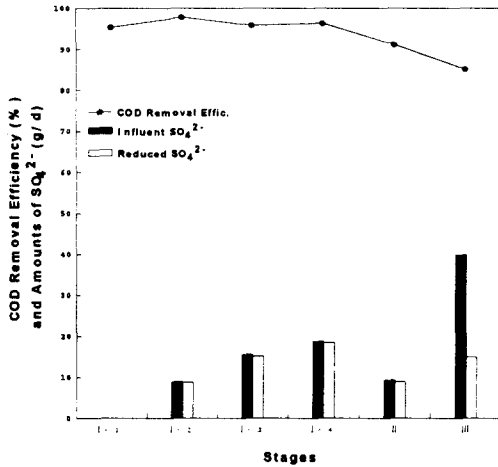


Fig. 3. COD removal efficiencies and sulfate loads at each stage of R-A.

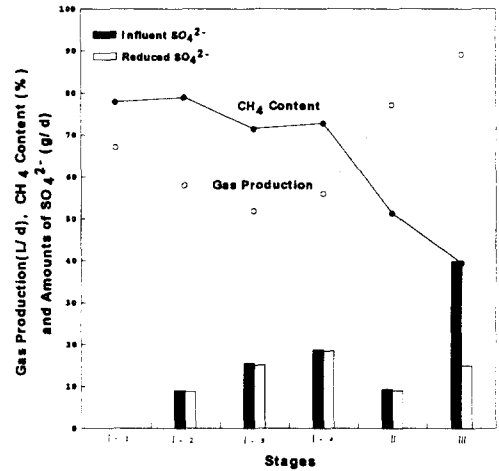


Fig. 4. Biogas production and methane contents at each stage of R-A.

$$F(V) = \int_0^V \lambda \cdot \beta \cdot V^{\beta-1} \exp(-\lambda V^\beta) dV \quad (2)$$

이를 계산하기 위해 $V^\beta = y$ 로 치환하면 $(dy/dV) = \beta \cdot V(\beta-1)$ 이 되며 이를 원 식에 대입시켜 적분하면 다음 식을 얻을 수 있다

$$F(V) = \int_0^y \lambda \exp(-\lambda y) dy = 1 - \exp(-\lambda V^\beta) \quad (3)$$

이 때 계수 λ, β 는 상기 식을 선형화 시킨 아래 식(4)에서 해당 $F(V)$ 와 $\ln V$ 의 관계 자료를 최소 자승법을 이용해 구해낼 수 있다.

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - F(V)} \right] \right\} = \ln \lambda + \beta \ln V \quad (4)$$

III. 결과 및 고찰

1. 황산염의 연속 주입 실험 결과

1.1 COD 제거효율

황산염 주입에 따른 각 단계별 COD 제거효율을 보면(Fig. 3.) I 단계에서의 COD 제거효율은 유입 황산염의 양과는 거의 무관하게 95.3~97.8%(평균 96.3%)의 높은 효율을 보이고 있다. 이 점은 Zhou et al.¹²⁾의 결과에서도 나타나고 있다. 그러나 II 단계의 경우 황산염 부가량이 거의 동일한 상태에서 수행한 I-2단계와 비교해 볼 때 상

대적으로 낮은 COD 제거효율(91.1%)을 보이고 있는데 이는 II 단계의 경우 I 단계에 비해 슬러지 양이 약 43% 정도로 적기 때문인 것으로 보인다. 한편 III 단계의 경우 COD 제거효율은 85.1%로 I 단계 및 II 단계에 비해 각각 11%(평균) 및 6% 정도 낮은 값을 보이고 있다. 이는 반응조에서의 F/M 비가 0.56kg COD/kg VSS-day로 높을 뿐만 아니라 반응조 체류시간의 차이로 인해 반응조 내에서 앞 단계에 비해 유기물이 충분히 접촉하지 못한 때문으로 보인다.

따라서 황산염 주입으로 인해 반응조의 효율에 영향을 미치는 정도는 일반적으로 고려되고 있는 COD/SO₄ 비율보다는 반응조 내의 상대적 미생물 양과 운전조건에 의해 좌우되고 있음을 알 수 있다.

1.2 소화가스 발생량 및 메탄 함량

각 단계별 소화가스 발생량 및 메탄 함량을 보면(Fig. 4.), I 단계에서 황산염이 공급되지 않는 상태하에서의 소화가스 발생량 및 메탄 함량이 각각 67.0 L/d 및 77.8%였으나, 이후 황산염의 일간 부가량이 점차 증가하면서 소화가스 발생량이 감소하는 추세를 보이고 있다. 그러나 앞서 Fig. 3.에서 본 바와 같이 COD 제거효율은 거의 일정하게 나타나 소화가스 발생량의 감소가 황화물로 인한

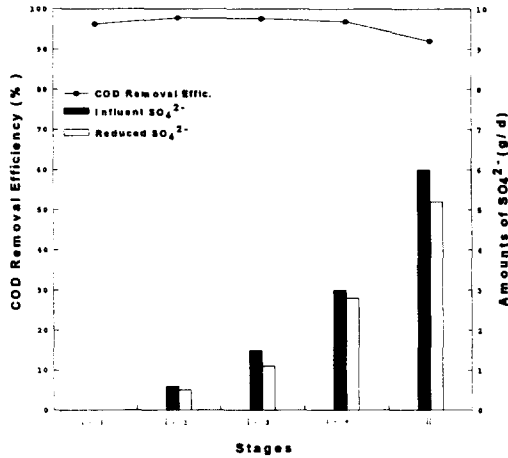


Fig. 5. COD removal efficiencies and sulfate loads at each stage of R-B.

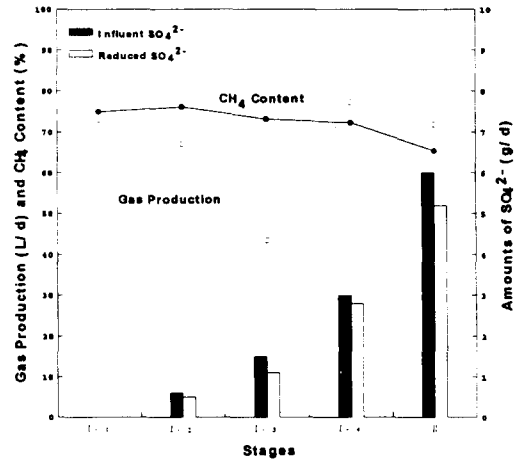


Fig. 6. Biogas production and methane contents at each stage of R-B.

MPB의 억제에 기인한 것이 아니라 SRB가 황산염을 환원하는 과정에서 기질의 대사과정에서 생성된 수소를 이용함으로써 메탄화에 사용된 COD의 양이 상대적으로 감소하여 생긴 현상으로 보인다.

한편 슬러지 양을 줄인 II단계 이후부터는 소화가스의 발생량은 급격히 증가하는 반면 메탄함량은 계속 낮아지는 추세를 보이고 있다. 이는 소화조 내에서 MPB가 저해를 받으면서 glucose의 분해과정에서 발생하는 유기산으로 인해 수소이온 농도가 높아지게 되고 따라서 반응조 내 완충작용의 영향으로 이산화탄소의 용해도가 감소하여 이의 발생량이 증가하기 때문인 것으로 보인다.

2. 황산염 충격 부하 실험 결과

실규모 플랜트에서 정상적으로 운전되던 혐기성 소화조가 생산 시설에서 예기치 않은 원인으로 인해 발생하는 황산염의 일시적 유입에 대해 어떤 반응을 보일 것인가는 매우 중요한 검토 사항이 된다. 따라서, 본 실험에서는 혐기성 반응조로 황산염을 impulse 형식으로 주입하였을 때 반응조의 운전 효율 및 소화가스 발생량이 어떻게 변화할 것인가를 검토하였다.

2.1 COD 제거효율

각 단계별 COD 제거효율을 보면(Fig. 5.), 제

I 단계에서 황산염의 일간 충격 부하가 0~3.0g SO₄²⁻/d으로 변화했음에도 불구하고 전체적으로 COD 제거효율은 96% 이상을 유지하였으며, 이는 반응조 내 슬러지 양이 많아 상대적으로 F/M 비가 0.2gCOD/gVS-day 정도로 낮기 때문인 것으로 보인다. 그러나 슬러지 층의 높이를 낮추고 황산염의 부가량을 6.0gSO₄²⁻/d로 높인 제 II단계에서는 COD 제거효율이 92%로 감소하였다. 따라서 반응이 있는 조건하에서 반응조 내에 미생물이 충분히 존재하면 정상시의 운전 조건에 비해 2배 정도의 황산염 충격 부하가 가해지더라도 반응조 운전에는 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 결국 본 실험의 결과로 보아 충격부하의 발생이 예상되는 혐기성 소화조의 설계시에는 단순히 용적 부하율만을 기준으로 설계하는 것보다 F/M 비에 대한 고려가 병행되어야 하며, 이 경우 F/M 비는 0.5gCOD/gVS-day보다 낮은 값을 적용하여야 할 것으로 판단된다.

2.2 소화가스 발생량 및 메탄 함량

Fig. 6.은 각 단계에서의 소화가스 발생량 및 메탄 함량에 대한 것이다. 이에 따르면 1.5g SO₄²⁻/d의 충격 부하까지는 황산염 충격 부하가 없는 조건에 비해 소화가스 발생량이 감소하였으나, 3.0gSO₄²⁻/d의 황산염 충격 부하에 대해서는

Table 3. Statistical results of the granular particles distribution

parameter	Raw sludge	R-A			R-B		
		A-S1	A-S2	A-SF*	B-S1	B-S2	B-S3
λ	0.0001	0.0030	0.0817	0.1156	0.0596	0.0829	0.0664
β	1.8965	1.1023	0.2751	0.4103	0.3170	0.3192	0.5405
r	0.9907	0.9212	0.9886	0.9791	0.8893	0.9879	0.9237
r^2	0.9816	0.8486	0.9774	0.9587	0.7908	0.9760	0.8531
χ^2	0.0957	0.0459	0.0005	0.0042	0.0064	0.0006	0.0957

* Data from floated sludge on the top of the reactor.

소화가스의 발생량이 급격히 증가하였다. 그러나 소화가스 중의 메탄 함량은 대체로 72~76%로 변동폭이 적었다. 이런 현상으로 부터 추측할 수 있는 점은 1.5gSO₄²⁻/d의 황산염의 충격 부하가 가해질 때까지는 충격 부하가 커질수록 MPB의 활성이 점차 저해를 받고 있으나 황산염 충격 부하가 3.0g/d일 때에는 MPB의 활성이 충격에서 회복된다는 것이다. 그러나 여기서 MPB의 활성에 대한 충격이 회복되는 것이 황산염 주입 농도의 변화로 인한 것이라기 보다는 시간의 경과에 따른 순응(acclimation)에 의한 것이라고 보는 것이 타당하리라 본다. 즉 실험조건으로 선정한 황산염의 1회 주입량이 MPB에 대해 치명적인 독성 효과를 미칠 만큼의 양이 되지 못했음을 의미하고, 따라서 상당한 정도의 제거된 황산염이 MPB의 활동에 대한 영양소로서 작용하여 SRB의 역할이 미흡했음을 나타내고 있다. 그러나, 미생물의 양을 줄이고 황산염의 주입량을 2배로 높인 제 II단계 실험에서의 결과에서 소화가스의 발생량이 감소하면서 메탄 함량이 함께 감소하는 것으로 보아 충격 부하는 6gSO₄²⁻/d 전후에서부터 일어나는 것으로 예상된다.

3. 황산염 주입이 입상 슬러지의 입도분포에 미치는 영향

입상 미생물이 독성 물질의 영향을 받게 되면 처리 효율의 감소 및 메탄 가스의 발생량 감소 등과 같은 현상이 일어나면서 동시에 입상 슬러지의 결합력에도 영향을 미쳐 그 크기에도 변화를 초래

하게 된다. 장기적인 관점에서 슬러지의 크기를 가시적으로 관찰할 수도 있으나 여기서는 Weibull의 확률 분포 함수를 이용하여 입상 슬러지의 크기 변화 및 분포 형태에 대해 평가하여 그 결과를 Table 3.에 나타내었다.

실험에 사용한 원 슬러지와 독성 물질을 연속적으로 주입한 실험 장치(R-A)와 impulse 방식으로 주입한 실험 장치(R-B)에 대해 Weibull의 확률 분포 함수를 적용한 결과 전체적으로 상관계수(r)가 0.9212~0.9907로서 상관성이 큰 것으로 볼 수 있다. 또한 자료가 Weibull의 확률 분포 함수를 잘 따르는지를 평가하기 위해 카이 제곱(χ^2) 분포 검증을 해 본 결과 전체적으로 자유도 $\nu = k - 1 = 7$ 에서 $P = \Pr\{\chi^2 > \chi^2_0\} = 0.05$ 에 대응하는 χ^2_0 의 값(14.07)보다 작게 나타나 유의 수준 5%에 대해 Weibull의 확률 분포 함수를 잘 따르고 있는 것으로 평가할 수 있다. 척도계수(scale parameter)인 λ 값의 변화를 보면 실험에 사용한 원 슬러지의 경우 0.0001의 값을 나타내며 반해 독성 물질이 유입되고 난 이후에는 0.0596~0.1156로서 큰 값을 나타내므로 입상 슬러지의 크기는 감소한 것으로 볼 수 있다. 또한 R-A의 경우 A-S1과 A-S2의 결과를 비교해 보면 시간 경과에 따라 반응조내 입상 슬러지의 크기는 점차 감소하는 결과를 나타내었다. 그러나, 동일 운전 단계에서 R-B에 대해 B-S3의 입도 분석의 결과, λ 값이 0.0664로서 이전의 값보다 낮은 값을 보여 오히려 입상 슬러지의 입도가 커진 것으로 나타났다. 이는 그동안 지속적으로 상승 유속 1.7m/hr로 운전 조건을 유지시킨 결과 슬러지의 파괴에 따른 미세 입

자들이 상당량 유출되어 상대적으로 큰 입자들이 반응조 내에 잔류하게된 결과로 보인다.

한편 입상 슬러지의 최대 도수를 갖는 입경의 크기와 관련한 형상 계수(shape parameter)인 β 값을 보면 원 슬러지의 경우 1.8965였는데 반해, 황산염을 주입한 이후의 β 값은 0.1023~0.5405로 원 슬러지에 비해 낮게 나타난 것으로 보아 최대 도수를 갖는 입경이 작아진 것으로 판단된다. 실제 이를 검증하기 위해 연속 확률 밀도 함수에 관한 식(1)에 상승 유속 V_u 를 변수로 하여 Table 3.의 결과를 적용시켜 보았을 때 Fig. 7. 및 Fig. 8.과 같이 나타났다.

Fig. 7.은 황산염을 연속 주입한 R-A의 반응조 내 입상 슬러지를 입도 분석한 결과로서 원 슬러지에 비해 운전 기간 경과에 따른 일정 누적 도수에 대한 입경이 점차 작은 쪽으로 분포가 치우치고 있어 최대 누적 도수를 갖는 입경이 점차 작아지고 있음을 알 수 있다. 그러나 부상된 슬러지(A-SF)의 경우는 반응조 상부 기체-액체-고체 분리장치까지 부상한 슬러지를 취해 입도 분석한 결과로서 부상하지 않은 슬러지의 경우보다 일정 누적 도수에 대한 입경 및 최대 도수를 갖는 입경의 크기가 큰 것으로 나타났는데 이는 황산염의 주입으로 인한 입상 슬러지가 파괴된 작은 입자가 flocculant sludge 형태로 반응조 내에 유지되고

있다가 하부의 슬러지 층에서 발생한 소화 가스의 부상으로 다른 큰 입자들과 함께 부상한 결과로 인한 것으로 보인다. 이때의 λ 와 β 값은 0.1156 및 0.4103이었다.

Fig. 8.은 impulse 방식으로 황산염을 주입한 실험장치 R-B의 반응조 내 입상 슬러지에 대한 입도 분포 곡선으로 이 반응조 내의 입도 분포 역시 시간이 경과함에 따라 원 슬러지에 비해 일정 누적 도수에 대한 입경 및 최대 도수를 갖는 입경의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, B-S1의 경우와 B-S2의 경우 β 값이 각각 0.3170과 0.3192로서 비슷한 값을 나타낸 반면 B-S3의 경우에는 0.5405로서 큰 값을 보여 입경이 커진 것으로 나타났다. 이는 황산염의 환원으로 인해 시간이 경과함에 따라 입상 슬러지의 파괴 정도가 점차 가속화되어 작은 입자들이 wash-out됨으로써 상대적으로 큰 입경을 갖는 입자가 반응조 내에 많이 존재하여 나타난 현상으로 보인다. 또한 λ 값의 경우도 β 값의 변화와 유사한 경향을 나타내어 일정 누적 도수에 대한 입경이 시간이 경과함에 따라 점차 작아지다가 wash-out 현상으로 인해 다시 입경이 커지는 것으로 보인다.

한편 Fig. 7.의 A-S1 및 S2의 경우와 Fig. 8.의 B-S1 및 S2의 경우를 비교해 볼 때 황산염을 연속 주입하는 경우보다 일시에 충격을 가하는 경우

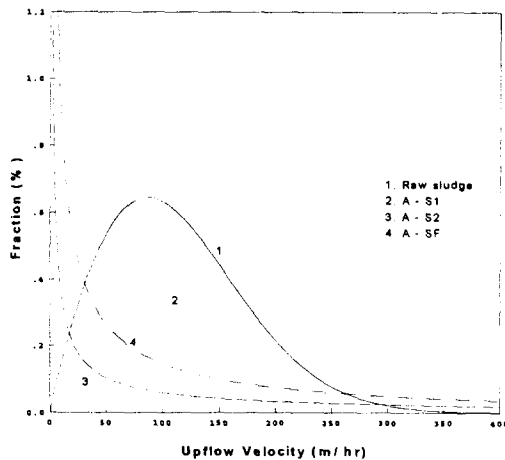


Fig. 7. Size distribution of the granular sludge during the experiment of R-A.

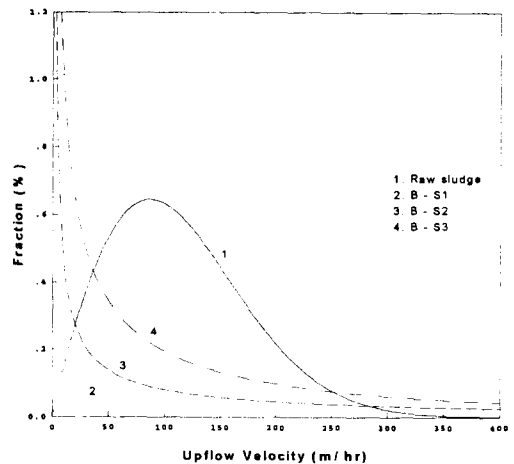


Fig. 8. Size distribution of the granular sludge during the experiment of R-B.

에 있어 입상 슬러지의 파괴 현상이 더 빨리 일어남을 알 수 있다.

결국 황산염이 고농도로 유입되거나 일시적 충격이 자주 가해지게 되면 반응조의 운전 효율적 측면에서도 불리할 뿐만 아니라 입상 슬러지의 입경도 점차 감소하면서 슬러지의 유실이 증가하게 될 것으로 판단된다.

IV. 결 론

황산염이 UASB 반응조에서 혐기성 분해 반응에 미치는 영향을 평가하기 위하여 인조 폐수를 이용하여 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 황산염 연속 주입으로 인해 반응조 효율에 영향을 미치는 정도는 반응조 내의 상대적 미생물량, 운전조건 및 슬러지 특성에 따라 달라졌다.
2. 황산염의 일간 충격 부하를 $0\sim 3.0\text{gSO}_4^{2-}/\text{d}$ 로 가한 상태에서는 95% 이상의 높은 COD 제거 효율이 나타났으며, 반송이 있는 조건 하에서 F/M 비를 충분히 낮게 유지한다면 정상시 운전 에 비해 2배 정도의 황산염 충격 부하가 가해지더라도 반응조 운전에는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.
3. 황산염이 고농도로 유입되거나 일시적 충격이 자주 가해지면 반응조의 운전 효율적 측면에서도 불리할 뿐만 아니라 입상 슬러지의 일정 누적 도수에 대한 입경 및 최대 도수를 갖는 입경이 감소하여 슬러지의 유실이 증가하게 될 것이다.

참 고 문 헌

1. Cappenberg, Th. E. : A study of mixed continuous cultures of sulfate reducing and methane producing bacteria. *J. Microbiol. Ecology*, 2, 60-72, 1975.
2. Clark, J. W., W. Wiessman and M. J. Hammer : Water supply and pollution

- control. 4th Ed., Harper & Row Publishers Inc., 1985.
3. Postgate, J. R. : The sulfate reducing bacteria. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1979.
4. Grotenhuis, J. T. C., J. C. Kissel, C. M. Plugge, A. J. M. Stams and A. J. B. Zehnder : Role of substrate concentration in particle size distribution of methanogenic granular sludge in UASB reactors. *Wat. Res.*, 25(1), 21-27, 1991.
5. Alibhai, K. R. K. and C. F. Forster : Physicochemical and biological characteristics of sludges produced in anaerobic upflow sludge blanket reactors. *Enzyme Microb. Technol.*, 8, 601-606, 1986.
6. Hulshoff Pol, L. W., J. J. M. van de Worp, G. Lettinga and W. A. Beverloo : Physical characterization of anaerobic granular sludge. *Proceedings of the NVA/EWPCA Conference Anaerobic Treatment a Grown-up Technology*, 15-19 Sep. 1986, Amsterdam, The Netherlands, 89-101, 1986.
7. Tramper, J., J. W. van Groenstijn, K. Ch. A. M. Luyben and L. W. Hulshoff Pol : 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, 1984.
8. Woldringh, C. L., J. S. Binnerts and A. Mans : Variation in *Escherichia coli* buoyant density measured in percol gradients. *J. Bacteriol.*, 148, 58-63, 1981.
9. Fitzpatrick, J. A., G. D. Roam and B. T. You : Anaerobic microbial aggregation and model development of a UASBR. Paper presented at a Symposium on Anaerobic Digestion, 15-18, May 1989, Taipei, Taiwan, 1989.
10. Beeftink, H. H. and J. C. van den Heuvel :

- Physical properties of bacterial aggregates in a continuous flow reactor with biomass retention. In : G. Lettinga et al.(Eds). Granular anaerobic sludge: Microbiology and technology, Pudoc, Wageningen, The Netherlands, 162-169, 1988.
11. APHA, AWWA, WPCF : Standard methods for the examination of water and wastewater. 15th Ed., APHA, AWWA, WPCF, 1992.
 12. Zhou, D., Y. Chen and X. Ming : A study of anaerobic treatment for highly concentrated $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ -rich organic wastewater and purified water reclamation. Water Sci. Tech., Vol. 24, No. 5, 123-132, 1991.