

장기 운전에 의한 펄스 유동식 혐기성 Biofilter의 고농도 유기 폐수 처리 특성 연구

김동진* · 선용호** · 황경엽†

*선경건설(주) 연구소

**상지대학교 환경학과

한국과학기술연구원 환경연구센터

(1993년 9월 6일 접수, 1994년 5월 10일 채택)

A Study on the Characteristics of High Concentration Organic Wastewater Treatment by Long Term Operation of Pulsewise-Fluidized Anaerobic Biofilter

Dong-Jin Kim*, Yong-Ho Seon** and Kyung-Yub Hwang†

*R & D Technology Center, Sunkyoung Engineering & Construction Ltd.

**Dept. of Environmental Science, Sang Ji University

Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received 6 September 1993; accepted 10 May 1994)

요 약

고농도 유기 폐수의 효율적인 생물학적 처리를 위하여 미생물을 담체에 고정하여 펄스식으로 유동되면서 운전하는 혐기성 생물반응기를 개발하였다. 이 반응기는 상승된 액체의 위치에너지를 이용하여 액체의 낙하시 turbulence를 유발하여 반응기 내용물을 혼합시킨다. 미생물을 고정하는 담체로는 폴리우레탄 다공성 담체를 사용하였다. Biofilter의 펄스 유동 효과를 확인하기 위해 유동이 있을 때와 없을 때의 COD 제거효율과 바이오가스 생성속도를 비교하였다. 그 결과 유동을 주지 않았을 때는 Biofilter 성능이 급격히 하락하였다. 폐수의 중화 비용을 줄이기 위해 폐수를 중화하지 않고 처리했을 때도 중화한 경우와 비슷한 처리 효율을 보였다. 또한 폐수의 반응기 내 체류시간을 초기의 15일에서 1일까지 변화시키면서 400일 동안 실험한 결과 용존 COD 제거율이 90-97%의 효율을 보였다. COD 부하면에서 볼 때 27 kg COD/m³·d에서도 90% 이상의 제거율을 보여 안정된 처리 성능을 보였다. 이것은 기존의 혐기성 소화조의 COD 제거 성능에 비해서 15배 이상 향상된 것이다. 또한 도입 폐수를 중화하지 않고도 처리 성능이 저하되지 않아 반응기가 안정적으로 운전되었다.

Abstract—A new pulsewise fluidized bioreactor(biofilter) which uses immobilized microorganisms was developed for the effective biological treatment of high concentration organic wastewater. The content in the biofilter was mixed by the turbulence generated by the falling wastewater which has potential energy. Polyurethane foams were used for the support of microorganisms. In order to test the effect of mixing in the Biofilter pulse was off for 24 days during the experiment. When the pulse was off, the Biofilter performance was reduced dramatically. When the raw wastewater was introduced to the Biofilter without neutralization, COD removal efficiency and biogas generation rate were almost the same in the case of neutralization. During the 400 days experiment wastewater residence time was varied from 15 day to 1 day and soluble COD

removals were 90-97%. In terms of COD load polyurethane foams showed 27 kg COD/m³·d with 90% soluble COD removal. This biofilter showed more than 15 times performance in COD removal than conventional anaerobic digestion. In spite of non-neutralizing the influent wastewater the reactor kept stable operation without disturbing the performance.

1. 서 론

1950년도와 60년대에 걸쳐서 혐기성 처리 시스템은 처리 유기물 부하가 낮고 운전시 잦은 업셋(upset) 상황 발생으로 투자비에 비해서 효율이 낮다고 생각되었다. 그러나 그러한 문제들은 혐기성 미생물의 생화학적 반응 원리에 대한 이해 부족과 부적절한 교반과 화학적 제어의 잘못에도 연유되어 있었다[1, 2]. 그 이후 혐기성 미생물 생리와 새로운 생물반응기 설계에 대한 축적된 연구 결과 및 경험에 의해 유기물 부하속도와 운전 능력을 급격히 향상시켜 혐기성 처리 효율을 높였다.

혐기성 폐수처리 기술 발전에 있어서 중요한 계기는 혐기성 Biofilter의 개발이었으며 이는 다음과 같은 면에서 중요한 의미를 내포하고 있다[3, 4]. 첫째는 혐기성 Biofilter가 미생물 체류시간(SRT)을 길게 하여 저농도 폐수도 처리 가능하게 한 것이고, 둘째는 도입 폐수의 성상이나 유량 변동이 심한 간헐적 폐수 흐름에도 안정적으로 운전된다는 것이고, 셋째는 담체에 고정화된 미생물 덩어리가 이러한 안정성과 고효율 처리의 주요 요소인 것이다. 그러나 혐기성 Biofilter는 유체 흐름의 단락(channeling) 현상 등에 의하여 물질전달이 원활하지 못하다는 단점이 있다. 또한 최근에는 폐수처리 시설의 처리 능력이나 효율, 에너지 소비를 최적화하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있어 이에 대한 연구개발도 필요시 되고 있다[5, 6].

본 연구에서는 기존 혐기성 Biofilter의 단점을 개선하기 위해 새로이 개발된 펄스 유동식 혐기성 Biofilter [7]의 운전 안정성과 경제성을 높이기 위한 최적 운전을 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 첫째, Biofilter 내의 펄스에 의한 교반 영향과 업셋 상황 발생시 원상 회복 능력을 측정하기 위해 펄스 유동을 주지 않았을 때와 펄스를 줄 때의 COD 제거 효율과 바이오가스 생산량을 비교 검토하였다. 둘째, 본 실험에 사용한 주정 증류폐액은 pH가 낮아 이를 중화하는데 많은 비용이 든다. 이의 경비를 줄이는 방안으로 폐수를 중화하지 않고 Biofilter로 처리할 수 있는지, 그리고 도입 폐수의 완충효과를 위해 배출되는 처리된 폐수를 환류시키는 방법으로 실험했을 때의 COD 제거효율, 바이오가스 생성속도 등을 비교, 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 펄스 유동식 Biofilter의 구조 및 작동 방법

본 실험에 사용하기 위하여 개발된 혐기성 Biofilter는 미생물을 고정화하기 위하여 상용화된 폴리우레탄(스폰지) 담체를 충전하였으며 고정화된 미생물로의 물질 전달을 원활히 하기 위한 반응기 장치 및 배치는 전보 [7]와 같은 방법으로 반응기내의 내용물이 일정한 시간 간격으로 빠른 속도로 낙하하도록 하여 담체 표면에 강한 turbulence가 일어나도록 하였다. 반응기내에서 액체의 수두를 높이는 방법은 전의 실험에서 사용한 직접 폐수를 펌핑(pumping)하는 방법 대신 반응기에서 생산되는 바이오가스를 가스 펌프(pump)로 완충조로 불어 넣어 완충조의 압력을 상승시켜 반응기 수두를 높이는 방법을 사용하였다. 이 때 반응기 내부는 수두가 낮아져 담체에 부착된 또는 담체 사이에 존재하는 기포가 신속히 탈리하여 기포에 의한 물질전달 저항을 감소시킬 수 있을 것으로 추정되어 이 방법을 사용하였다.

또한 반응기내의 단수를 전의 실험[7]에서는 3단으로 했는데 본 실험에서는 중간의 단을 없애 1단으로 운전하였으며 이 때 단의 높이는 120 cm로 하였다. 이는 각 단에서 야기될 수 있는 압력강하를 없애 더 빠른 속도로 유체가 낙하하여 담체에 부착된 또는 담체 사이에 존재하는 기포를 더 신속히 제거할 수 있을 것으로 추정되어 변경한 것이다. 실험에 사용한 활성슬러지는 중량천에서 채취한 혐기성 슬러지를 배양하여 사용하였으며 그 외의 반응기 작동 방법 등은 전의 실험[7]과 동일하다.

2-2. 담체

Fig. 1은 실험에 사용된 폴리우레탄 다공성(polyurethane foam) 담체의 사진이며 Table 1에는 이 담체들의 성상을 나타내었다. 폴리우레탄 담체는 스폰지로 상용화된 제품을 일정한 크기로 성형하여 그대로 사용하였다. 이는 전보[7]에 사용한 담체보다 크기가 작은 것으로 담체 내부의 물질전달 저항을 줄이기 위한 것이다.

2-3. 사용폐수 성상

실험에 사용한 주정 폐수는 전의 실험[7]과 마찬가지로 반월공단내의 (주)진로식품에서 발생하는 쌀보리 폐수의 belt press 여액이다.

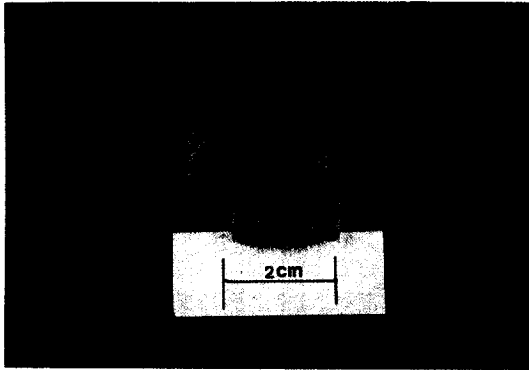


Fig. 1. Sponge for the support of microorganisms.

Table 1. Specifications of the polyurethane media(sponge)

Size(mm)	φ9×18
Apparent density(g/L)	0.02
Density(g/L)	1.05
Porosity(%)	98

2-4. 측정 항목 및 방법

2-4-1. 유기산 농도

유기산 농도를 측정하는 적정법은 Zitomer와 Speece [2]에 의한 것으로 분석 절차는 다음과 같다. (1) 폐수 시료 적당량을 원심분리기에서 5,000 rpm의 조건으로 5분간 원심분리한다. (2) 원심분리 여액을 100 ml를 2-neck 둥근플라스크에 넣고 0.1 N 염산으로 시료의 pH 값이 3이 될 때까지 적정한다. 이 때 소모된 염산의 양(ml)을 A라 한다. 적정이 끝난 후 pH전극에 묻은 시료도 2-neck 둥근플라스크로 회수되도록 증류수로 세척한다. (3) 둥근플라스크 상부에 휘발성 지방산이 날아가는 것을 막기 위해 냉각관을 연결하고 하부에는 히팅 맨틀(heating mantle)을 설치한다. 이 장치에서 시료를 3분간 끓인다. (4) 가열기와 2-neck 둥근플라스크를 분리시킨 후 냉각기에 묻어 있을 휘발성 유기산이 2-neck 둥근플라스크에 회수되도록 냉각기를 증류수로 세척한다. (5) 이 용액을 상온까지 냉각한다. (6) 0.1 N 가성소다용액으로 시료의 pH가 6.5가 될 때까지 적정한다. 이 때 소비된 가성소다 용액의 양(ml)을 B라 한다.

휘발성 유기산의 농도 C(acetic acid equivalent)는 다음과 같이 정의된다.

$$C = \{B \times 101 - (A + 100)\} / 101 [\text{mol HAC/l}]$$

Gas chromatograph에 의한 유기산 농도 분석은 다음의 방법으로 수행하였다. (1) 폐수 시료 1 ml를 ep-

endorf tube에 넣은 후 10 M H₃PO₄ 용액 0.1 ml를 첨가한다. (2) 이것을 원심분리기에서 12000 rpm으로 원심분리한다. (3) 이 원심분리 여액을 gas chromatograph syringe로 채취하여 분석한다. Gas chromatograph는 Shimadzu 9A를 사용하였고 컬럼(column)은 1/8 inch 유리 컬럼에 Porapak P(A/W 80/100 mesh)를 충전물질(packing material)로 사용하였다. 검출기(detector)는 flame ionization detector를 사용하였고 컬럼 온도는 200°C, 인젝터(injector) 온도는 240°C, 검출기 온도는 240°C로 운전하였다. Carrier gas로는 He(30 ml/min)을, 검출기에 사용하는 가스로는 air(400 ml/min), H₂(40 ml/min)을 사용하였다.

2-4-2. 가스 분석

배출되는 가스량은 수상치환법을 이용하여 측정하고 가스 조성은 가스량 측정장치에서 일정량의 가스를 샘플링병(sampling bottle)으로 채취하여 이것을 실린지(syringe)를 이용하여 gas chromatograph에 주입하여 분석하였다[7].

2-4-3. 온도, pH, COD, ORP

온도는 열전쌍(thermocouple)에 의한 디지털(digital) 온도계로 측정하였다. 시료의 pH값은 pH 측정기(WTW, pH91)로 측정하였다. COD(이하 용존 COD) 측정은 시료를 2,000 rpm으로 10분 원심분리한 후 K₂Cr₂O₇에 의한 Dr. Lange Cuvette Test법[8]에 의하여 수행하였다. OPR 측정은 ORP 측정기(DMS pH/ionmeter, DP-880)로 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 혐기성 펄스 유동식 Biofilter에 의한 쌀보리 폐수 분해 실험

3-1-1. 처리수의 COD 농도

Fig. 2는 유동성 혐기성 Biofilter 공정을 사용한 본 실험에서의 유출 및 유입 폐수의 K₂Cr₂O₇에 의한 COD 농도 및 폐수의 반응기내 체류시간에 따른 COD의 제거율을 나타낸 것이다. 운전 초기 상태를 제외하고는 정상적인 상태에서 반응기 하부의 COD 농도는 전체적으로 보아 유출수 COD 농도의 약 2배에 달하나 238 일에서 261일 사이 펄스가 중단되었던 실험 기간에는 반응기 하부의 농도가 급격히 상승함에 따라 커다란 편차를 나타내고 있다.

초기 체류시간은 (주)진로식품의 체류시간에 맞추어 초기 가동시에는 15일로 하였고 공정의 진행에 따라 차츰 줄였다. 전체 흐름에서 우선 나타난 것은 체류시간을 줄인 후에는 제거율이 일단 떨어졌다가 다시 상승하는데 이는 한편으로는 반응기내의 미생물이 포화

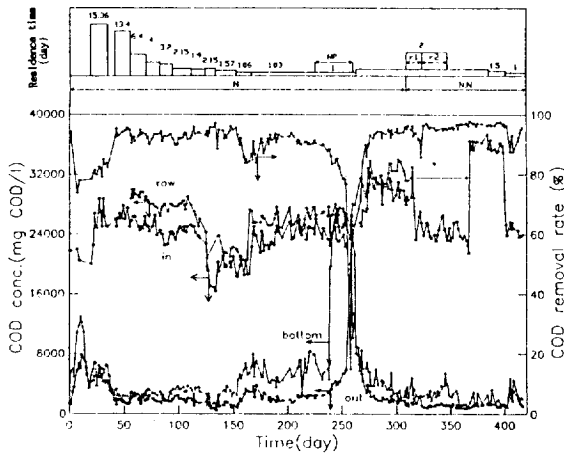


Fig. 2. COD concentration profiles and COD removal rate during the experiment(N: neutralization, N.N: non-neutralization, N.P: non-pulse, r1: recycle ratio 1, r2: recycle ratio 2).

되지 않은 상태를 의미하며 다른 한편으로는 미생물이 새로 높아진 부하 속도에 적응하는 시간이 필요함에 따라 나타난 것으로 추정된다.

스폰지를 담체로 사용한 실험에서 COD 제거율은 90-97%로 전의 실험[7]보다 높은 제거율을 나타낸다. 이는 반응기를 개선한 결과로 사료된다. 특히 체류시간이 1.0 일에서도 나타나는 높은 제거율(96% 이상)은 쌀보리 주정폐수가 이 생물반응기로 효율적으로 처리될 수 있음을 나타낸다.

이 때의 반응기 성능을 COD 부하로 나타내면 약 27 kg COD/m³/day로 이것은 비슷한 실험을 수행한 전의 결과[7]에 비하여 약 2배 정도 높은 처리율을 보인다. 실험에 있어서의 차이는 담체가 바뀐 것과 폐수의 낙하시 turbulence를 유발하기 위하여 반응기내의 폐수의 수두를 올리는 방법 및 반응기내의 단수 변경이다. 담체의 경우 두 경우 모두 폴리우레탄을 사용하였으나 전의 경우[7]는 담체의 flooding을 막기 위해 carbon black을 첨가하여 비중을 높였다. 그러나 이 경우에도 폴리우레탄만을 사용한 것과 마찬가지로 미생물이 담체에 붙어 자라기 시작하면서 바이오가스를 생산하여 일부 담체에 포집된 기체 때문에 전체적인 비중이 감소하여 담체가 단의 상부에 떠서 모여 있었다. 그러나 반응기 상부에 스크린(screen)을 설치하여 담체의 flooding을 막아주어 운전에는 어려움이 없었다. 그리고 담체에 고정화된 미생물 농도를 분석한 결과도 서로 비슷하여 미생물의 담체에 대한 affinity도 별 차이가 없다고 볼 수 있어 반응기 성능의 차이가 담체에 의한 것으로는 생각되지 않는다. 다만 담체의 크기에 대한

담체 내부 물질전달 저항의 영향에 기인하여 전보[7]보다 담체 크기가 작은 본 반응기의 성능이 향상된 것으로 추정된다.

둘째로 반응기내의 폐수의 수두를 높이는 방법의 차이는 전의 경우는 직접 폐수를 펌핑(pumping)한 것에 비해 이번 실험에서는 반응기 상부에서 발생하는 바이오가스를 뽑아 압력을 가하여 완충조로 펌핑하였다. 이때 반응기 상부의 기상은 약간 진공이 걸린 상황이었으며 이로 인해 폐수에 녹아있는 바이오가스 성분이 빨리 기상으로 이동하며, 담체에 붙어있는 기포의 탈리가 쉬워질 것으로 생각된다. 담체에서 기포가 붙어 있으면 물질전달(mass transfer)의 장애물이 되기 때문에 이의 탈리가 물질전달을 원활하게 하여 반응기 성능 향상에 기여하였으리라 사료된다.

셋째로 반응기내의 단수를 전의 실험[7]의 3단에서 1단으로 변경하여 운전하였는데 이는 각 단에서 야기될 수 있는 압력강하를 없애 더 빠른 속도로 유체가 낙하하여 담체에 부착된 또는 담체 사이에 존재하는 기포가 더 신속히 제거되어 반응기 성능을 향상시킨 것으로 추정된다.

실험기간 150-160일 경에 부분적으로 나타난 제거율의 감소현상은 아직 반응기에 미생물이 완전히 포화되지 않았거나 짧은 체류시간으로 인한 일시적인 쇼크 현상에서 기인한 것으로 추정된다. 238일부터 261일 사이에 제거율이 20% 이하로 감소한 것은 펄스를 중단했기 때문이며 펄스를 재개함에 따라 이 상태는 다시 호전되었다. 이 부분과 중화를 시키지 않고 실험한 부분에 대하여는 뒤에서 다룰 것이다.

다음은 반응기에 펄스를 중단했을 때의 COD 제거율에 대한 고찰이다. 본 반응기에 pulse 작용을 중단시키면 기능상 고정식 anaerobic biofilter와 같게 되어 이 경우의 실험치는 이의 성능으로 간주될 수 있다.

펄스를 중단했을 때(238일에서 261일까지)는 Fig. 2에서와 같이 반응기 하부(bottom) 시료와 유출수에서의 COD 농도가 급격히 증가하며 특히 반응기 하부 시료에서의 COD 농도는 3일만(체류시간의 3배)에 유입수와 비슷하게 되었고 유출수 농도도 계속 증가하여 약 2주 뒤에는 10,000 ppm 이상을 넘어서 확연한 장애 현상을 나타내었다. 따라서 제거율도 급격히 감소하여 최저값 15%까지 떨어졌다. 반응기 상태가 악화되어 23일 이후에 펄스를 재개했으며 재개 후 상태가 다시 호전된 것으로 미루어 anaerobic filter보다 본 반응기가 훨씬 더 효율이 높을 것으로 추정되며 반응기 유동의 중요성을 알게 되었다.

폐수에는 산화 가능한 무기질이 함유될 수 있어 COD는 때에 따라 생물공정 해석을 위한 농도로서 부적합할

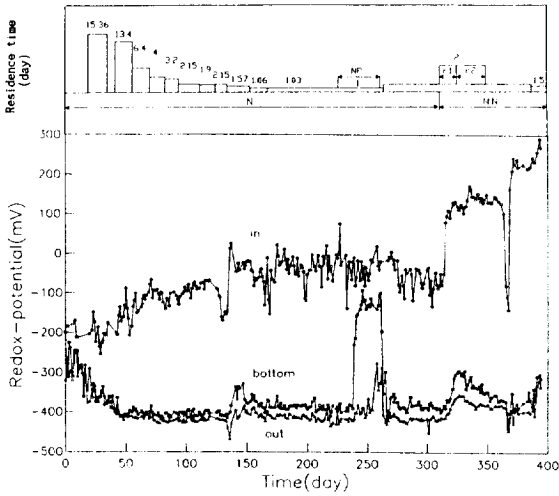


Fig. 6. Redox-potential variations during the experiment (N: neutralization, N.N: non-neutralization, N.P: non-pulse, r1: recycle ratio 1, r2: recycle ratio 2).

약 63%이었으며 중단했을 때는 계속 감소하여 53%까지 감소하였다. 그 후 펄스를 시작했을 때는 다시 증가하여 펄스를 중단하기전 상태로 되었다.

3-1-3. pH 변화

Fig. 5에는 유입수 및 반응기 하부, 유출수의 pH값을 나타내었다. 유입수의 pH값이 서로 편차를 보이는 것은 사용한 폐수가 유입수 저장조에서 산발효되고 있음에 기인한다. 이는 특히 초기 운전 단계와 135일경의 실험 기간에 잘 나타나 있다. 238일부터 261일 사이에서 반응기 하부와 유출수 사이에 pH 차이가 큰 것은 pulse를 중단했기 때문이며 314일 이후 pH가 점차로 감소한 것은 유입수를 전혀 중화시키지 않고 반응기에 유입시킨데 기인한다. 유입수를 가성소다로 중화하였을 때는 반응기내의 pH값이 일반적으로 메탄발효에 최적한 값으로 알려진 7.2-7.6에 머물렀고 유입수를 중화시키지 않은 경우 pH는 6.8 정도로 떨어졌으나 체류시간이 하루가 되어도 공정의 불안정이 전혀 나타나지 않을 뿐 더러 제거율(Fig. 2 참조)이 더 높게 나타났다. 이로 미루어 보아 유입수의 중화는 운전 초기 단계에서 미생물을 활성화시키기 위하여는 반드시 필요하나 미생물이 활성화되고 공정이 안정되면 폐수에 따라 중화하지 않아도 미생물의 대사에 의해 어느 정도의 완충 능력을 갖는 것으로 보인다.

펄스를 중단했을 때부터는 반응기 하부 시료의 pH는 유출수의 pH보다 더 감소 속도가 크며 유입수의 pH도 점차적으로 감소하나 펄스를 시작했을 때는 다시 증가하였다. 이는 앞서의 결과와 비슷하며 본 반응기의 특

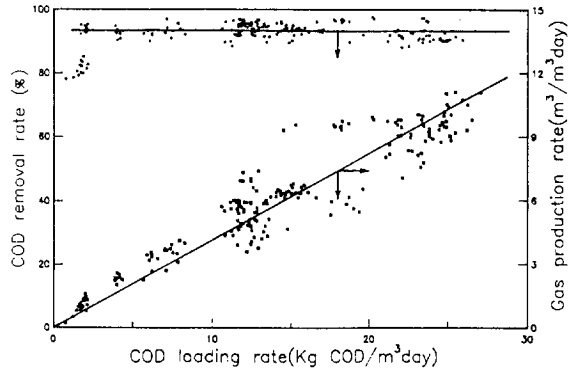


Fig. 7. Effect of COD loading rate on COD removal and gas production rate.

징인 유입수의 희석 효과에 의해 반응기 하부 시료의 pH가 증가하는 것에 반해 anaerobic filter는 희석 효과가 없어 반응기 하부에서 기질 장애를 일으킬 위험성이 있음을 나타내고 있다.

3-1-4. Oxidation-Reduction Potential

Fig. 6은 실험중 반응기내 폐수의 Redox potential (ORP)을 나타낸 것이다. 안정한 메탄발효 공정에서 반응기내의 ORP는 -330 mV 이하 또는 -420 mV 이하로 알려져 있다. 유입수의 ORP 값은 약 -250 mV에서 +300 mV까지 넓은 범위를 나타내는데 이와 같이 유입수의 ORP가 서로 큰 편차를 나타내는 것은 주정 폐수 성상이 일정하지 않음을 잘 나타내고 있는 것이다. 그러나 반응기내에서는 혐기성 조건이 형성되어 가는 초기 상태와 펄스가 중단되었던 상태를 제외하고는 유입수의 ORP에 관계없이 대부분이 -330 mV 이하를 유지하여 공정이 안정하였음을 나타낸다.

펄스가 중단되었을 때 COD의 거동과 같이 반응기 하부 시료의 ORP는 급격히 상승하여 -100 mV까지 상승하여 반응기 하부 부분의 메탄발효 장애가 있음을 나타낸다. 유입수의 ORP는 약 2주 동안 -400 mV선을 유지하고 있었으나 그 후에는 상승하기 시작하여 -270 mV까지 올라가 담체에 축적되어 있는 미생물들이 장애를 받고 있음을 나타낸다.

3-1-5. 부하속도에 대한 가스 생성율과 제거율

Fig. 7은 부하속도에 대한 가스 생성율과 제거율을 나타낸 것이다. 이 값들은 공정이 각각 정상상태에 도달하였을 때의 값을 취한 것이며 여기서 부하속도와 가스 생성율의 정의는 전보[7]과 같다.

이 그림의 값들은 스폰지를 담체로 사용한 전 실험 기간에 걸쳐 측정된 것이다. 모든 값들이 부하속도에 대하여 일정한 함수관계에서 벗어나지 않는 것은 담체에 의한 영향이 거의 없음을 나타낸다. 스폰지를 담체로

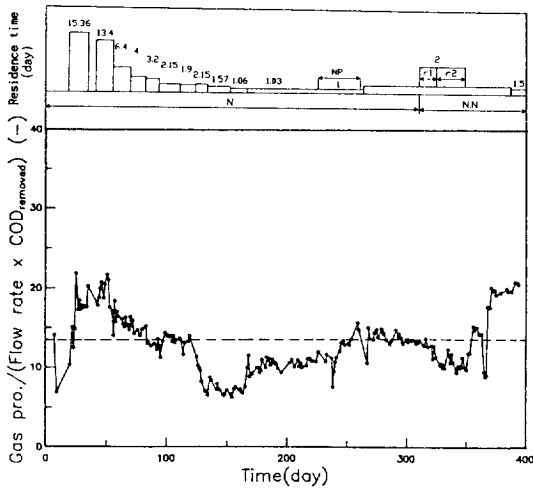


Fig. 8. Yield of gas during the experiment(N: neutralization, N.N: non-neutralization, N.P: non-pulse, r1: recycle ratio 1, r2: recycle ratio 2).

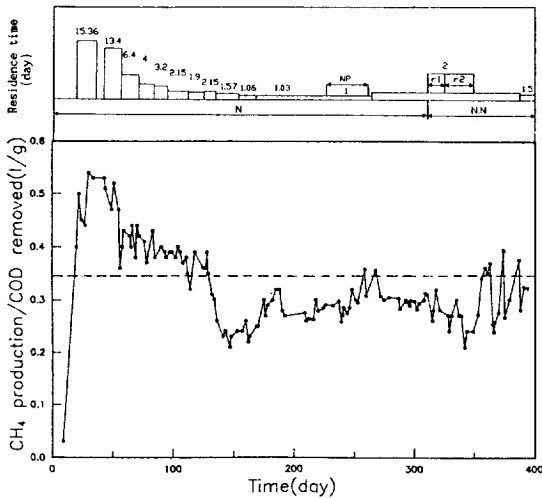


Fig. 9. Yield of methane during the experiment(N: neutralization, N.N: non-neutralization, N.P: non-pulse, r1: recycle ratio 1, r2: recycle ratio 2).

사용했을 때 제거율은 높이 유지되어 부하속도가 27 kg COD/m³/d일 때에도 제거율은 90% 이상이었다.

가스 생성율은 부하속도와 거의 선형관계로 증가하여 부하속도가 약 27 kg COD/m³/d일 때에는 11.0 l/d로서 부하속도에 대한 비가 전자[7]와 비슷한 값을 나타내고 있다. 이 선형관계에서 regression coefficient(r)은 0.94 이었다.

3-1-6. 가스수율과 메탄수율

Fig. 8, 9는 가스수율과 메탄수율을 나타내었는데 이

들은 각각 다음과 같이 정의된다.

$$\text{가스수율} = \frac{\text{발생된 가스량}(l)}{\text{유입폐수량}(l) \times \text{COD 제거율}}$$

$$\text{메탄수율} = \frac{\text{발생된 메탄량}(l)}{\text{제거된 COD 양}(g)}$$

가스수율은 정의된 바와 같이 어떤 폐수의 COD가 100% 분해하였을 때 발생하는 가스의 양, 즉 폐수 1 리터당 발생될 수 있는 최대의 가스량이다. 가스수율이 일정하지 않은 것은 첫째로 폐수의 성상이 서로 다른 이유일 수 있으며, 둘째로는 원심분리 여액을 사용하므로 폐수중의 고형물은 감지가 안 되는 COD 측정법에 따른 오차에서 연유될 수가 있다. 즉 고형물이 많았던 초기의 폐수에서는 측정된 COD 제거량보다도 더 많은 COD가 제거되었을 수가 있는 것이며 결과적으로 가스 수율은 더 높게 측정될 수 있다. 전체 실험 기간 약 400일 동안에 측정된 가스 수율의 평균치는 약 13 정도이다.

제거된 COD당 발생될 수 있는 메탄의 양은 이론적으로 0.35 l/g이다. Fig.9에 나타나 있듯이 초기에 메탄 수율이 0.35보다 높은 것은 가스수율에서 설명된 것과 같이 실제로 가스화한 유해물질이 COD 측정에 감지되지 않았음에 기인될 확률이 크다.

3-2. 비중화처리 폐수(원폐수 사용) 실험

폐수를 중화하려면 장치가 복잡하여질 뿐더러 가동비도 추가된다. 쌀보리 주정폐수는 특히 산가가 높아 pH가 약 3.5인 원폐수를 5.5 까지 중화할 때 1 m³ 폐수당 약 2.5 kg의 가성소다가 소모되며 이를 하루에 약 1,000톤의 폐수가 발생하는 경우로 환산하면 하루에 2.5 톤의 가성소다가 소모되어야 한다. 값이 저렴한 소다 석회를 사용하면 당장의 가동비는 어느 정도 줄일 수 있으나 반응기에 scale 형성과 슬러지의 증가가 큰 부담이 된다. 그러므로 처리 성능이 높아도 폐수가 반드시 중화되어야 한다면 이 공정의 실현성에는 불리할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 원폐수를 중화하지 않은 상태로 처리 시도하였다.

3-2-1. 유출수의 환류

폐수를 중화하지 않고 pH를 적절한 값으로 조절하기 위하여 실험 기간 314일부터 유출수를 반응기로 다시 환류시켰으며 r1에서는 환류비가 1이었고 r2에서는 2이었다. 여기서 환류비는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{환류비}(r) = \frac{\text{환류수 유량}}{\text{유입수 유량}}$$

Fig. 5에서와 같이 중화시 약 7.5이었던 유출수의 pH는 유출수의 환류에 관계없이 환류비가 1인 r1에서는 지

속적으로 낮아졌으며 환류비가 2인 r2에서는 유입수의 pH값이 지속적으로 낮아짐에도 약 7.0의 값을 유지하였다. pH값이 낮아짐에도 불구하고 COD 제거율(Fig. 2)은 초기 상태에 약간의 감소 현상을 보인 후 다시 높아졌으나 가스 생성량(Fig. 4)은 줄었다. 환류비가 높으면 반응기의 성질은 완전혼합 반응기에 가까워지고 이 경우 앞에서 언급하였듯이 반응기의 성능은 관형반응기에 비하여 떨어지게 된다.

이러한 관계는 본 실험에서도 위에 나타난 환류공정에 비하여 350일 이후의 비환류공정에서의 높은 가스 생성량과 제거율에 나타난다.

3-2-2. 비환류공정

Fig. 5에 나타나듯이 환류공정에 이은 비환류공정에서는 체류시간을 더 짧게 함에 따라 pH값이 더 낮아졌으나 약 6.8에서 머물렀다. 그러나 제거율(Fig. 2)은 체류시간이 1.5일이 되어도 96% 이상이어서 환류시의 2일에서 보다 높게 나타났으며 체류시간이 1일이 된 후에도 초기 상태를 지난 후에는 다시 95%까지 상승하였고 Fig. 4와 같이 가스 발생량도 급격히 증가하여 1일당 520l 정도 발생하였다.

유입폐수를 전혀 중화하지 않고 환류도 시키지 않는 이 공정은 현재까지 약 70일 동안 안정하게 유지되고 있어 주정폐수가 중화되지 않고도 짧은 체류시간에 처리될 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 짧은 체류시간에 높은 처리 효율을 가지는 펄스 유동식 혐기성 Biofilter를 이용하여 쌀보리 주정폐수를 400일간 운전하여 다음과 같은 결과를 얻

었다.

(1) 쌀보리 주정폐수를 회석하지 않고 스폰지에 미생물이 고정화된 Biofilter에 직접 투입하여 약 400일 동안 안정적으로 운전하였으며 폐수 체류시간 1.0일, COD 부하속도 27 kg/m³·d에서 제거율이 약 95%에 달하였다.

(2) 반응기내에서 pulse에 의한 유동효과는 반응기 내에서의 교반과 물질전달에 중요하며 COD 제거효율에도 중대한 영향을 미쳤다.

(3) 유입 폐수를 중화하지 않고도 중화한 것과 같은 처리 효율을 보여 경제적으로 유리하였다.

참고문헌

1. Ghosh, S. and Klass, D. L.: *Process Biochem.*, **64**, 15(1978).
2. Zitomer, D. H. and Speece, R. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 226(1993).
3. Young, J. C. and McCarty, P. L.: *J. Water Poll. Contr. Fed.*, **41**, 160(1969).
4. Young J. C. and Yang, B. S.: *J. Water Poll. Contr. Fed.*, **61**, 1576(1989).
5. Chambers, B. and Jones, G. L.: *Wat. Sci. Tech.*, **20**, 121(1988).
6. Thomas, V. K., Chambers, B. and Dunn, W.: *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 1403(1989).
7. 김동진, 선용호, 황경엽 : *화학공학*, **32**(4), 533(1994).
8. Dr. Lange: "Handbuch Manuel Digital-Photometer LP1W", Dr. Bruno Lange GmbH-Berlin(1987).