서울시립대학교 도시과학연구원
도시과학논총 제26권 2000년 12월
The Journal of Urban Sciences
The University of Seoul
Vol. 26, No. 1, December 2000

UASB공정에 의한 고농도 유기성 폐수처리 초기운전 인자에 관한 연구

박 철 휘 · 윤 해 영
(서울시립대학교 환경공학부·(주)엔바이오시스)

A Study on the Operating Start-up factors for High-strength Organic Wastewater Treatment by UASB

Park, Chul Hwi · Yun, Hae Young

ABSTRACT

The purpose of this study is to develop a high-rate anaerobic digester, so called, Upflow Anaerobic Sludge Blanket(UASB), which has been well known to be simpler design, lower construction and maintenance cost, more excellent methane recovery, and treatability than the conventional anaerobic treatment processes. Preliminary experiments showed that wastewater contained chloroform which has lethal effects on anaerobic microorganisms. Chloroform in wastewater was aerated for 2hr and maintained less than 1ppm at which the gas production rate increased. The mixture of HPMC and MA wastewater was used for influent with COD_{Cr} 5000㎎/ℓ and flow rate 200㎥/d. When COD removal efficieny was improved over 70%, organic loading rate(OLR) was increased step by step. Also gas production was improved which was followed by an increase of organic loading rate. It was known that alkalinity had to be maintained above 2,500㎎/ℓ(as $CaCO_3$) for optimum operation of mesophilic anaerobic digestion. However, alkalinity of the raw wastewater used in this study was low as 300㎎/ℓ (as $CaCO_3$), so alkalinity was maintained over 800㎎/ℓ(as $CaCO_3$) by addition of $NaHCO_3$ and recycling 40% of the treated effluent to inhibit pH decrease. Organic loading rate was kept on 1 ㎏/㎥·day from the start-up period to the 30 days and then increased up to 4 ㎏/㎥·day stepwise. After 50 days operation, COD removal rate was 70% and gas production rate was increased stepwise respectively.

Key Words : UASB, Chloroform, OLR, Alkalinity, COD removal, GAS production.

I. 서론

혐기성 소화 공법은 혐기성 미생물에 의해 유기물이 분해되어 최종 부산물로 이산화탄소와 메탄가스가 생성됨으로써 폐수처리 및 에너지 측면에서 매우 유리한 장점이 있는 공법이다. 1970년대 에너지 파동 이후에 환경 오염방지와 대체에너지 개발의 일환으로 널리 보급되기 시작하였으나, 초기 투자비용이 크고 메탄생성 미생물의 증식속도가 느려 반응조의 용량이 커지고 처리효율이 낮아서 슬러지 처리 및 고농도 유기성 폐수처리에 제한적으로 사용되어 왔으며, 혐기성 미생물의 생리학적 특성상 환경에 민감하게 작용하므로 원활한 운전이 이루어지지 않은 경우가 대부분이었다. 이러한 문제점들을 보완하기 위하여 Anaerobic Contact Process, Anaerobic Filter(AF), Upflow Anaerobic Sludge Blanket(UASB), Anaerobic Expanded/Fluidized Bed 등과 같은 신 공법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 실제 처리장에서 운전되고 있다.[1] 이들 혐기성 폐수처리 신 공법의 특징은 높은 활성의 메탄생성미생물을 반응조내에 고농도로 유지시킴으로써 비교적 짧은 체류시간으로 많은 유기물처리를 위한 것이며 표준 혐기성 소화 및 기존 활성슬러지 공법에 비하여 높은 유기물 부하의 적용이 가능하여 반응조의 용적을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 충격부하 및 저해현상을 완화시킬 수 있다. 이러한 신 공법들 중 상향류식 혐기성 입상슬러지 공법(UASB)은 미생물의 자기 고정화 특성으로 형성된 입상슬러지를 이용함으로써[2] 여재를 사용하는 고율 혐기성 여상 공법에서 발생하기 쉬운 폐쇄(Clogging) 및 단회로(Short-circuiting) 현상 등을 방지하고 여재를 사용하지 않아 초기 투자비용을 절감할 수 있는 경제적인 공법으로 알려져 있다.[3]

그러나 이러한 기술은 외국과는 달리 문화 및 지역적 특수성으로 인한 폐수의 성상이 다르기 때문에 국내 실정에 맞는 UASB 반응조를 개발하고, 다양한 산업 폐수에 적용해야 할 필요성에 직면하고 있다.

따라서, 본 연구의 목적은 기존의 처리공법에 비해 구조 및 장치가 간단하며, 건설비 및 유지관리비가 저렴하고, 메탄회수율과 처리효율이 우수한 혐기성 입상슬러지공법(UASB)을 이용하여 화학공장의 고농도 유기성 폐수를 대상으로 처리특성을 연구하고 기존 소각 시설의 에너지 비용절감 및 폐자원으로부터 생성된 메탄의 재이용을 위한 최적 초기운전 인자를 도출하고자 한다.

II. 이론적 고찰

2.1 혐기성 소화공정의 원리

생물학적으로 분해 가능한 폐기물의 혐기성 소화는 다양한 종류의 미생물을 포함하지만 일반적으로 소화과정은 4단계로 구분된다.[4]

발효미생물은 처음 단계인 가수분해에 작용한다. 그들은 가수분해효소인 exo-enzymes의 활동을 통해 용해되거나 용해되지 않는 단백질, 지방, 탄수화물 같은 고분자물질을 섭취하여 저분자물질로 발효시킨다.

두번째 그룹인 산형성단계에서 생성된 저분자 물질은 산생성 미생물에 의해 산화 환원과정의 결과로 이산화탄소와 수소, 그리고 유기산(volatile fatty acids)이 생성된다.

미생물의 세번째 그룹은 산 형성 단계의 생성물을 분해하는 acetogenic 박테리아이다. 이들의 주된 생성물은 아세트산이며 아세트산 이외에 수소와 탄소화합물, 이산화탄소가 산 형성 단계에서 생성된다.

세번째 그룹은 메탄생성박테리아에 의해구성된다. 그들은 아세트산 또는 H_2와 CO_2를 메

탄으로 전환시킨다. 또한 메탄생성이 가능한 물질은 포름산(HCOOH), 메탄올(CH_3OH), 일산화탄소(CO) 그리고 methyl amines 등이 있다.

2.2 영향인자

(1) 온도

온도는 성장속도와 미생물의 활성에 있어 중요한 영향을 준다.

저온소화	0~21 ℃
중온소화	20~40 ℃
고온소화	50~70 ℃

일반적으로 중온의 조건이 많이 알려져 있고 연구된 메탄생성박테리아의 대부분은 최적온도가 30℃와 45℃ 사이의 범위이다.

10~30℃사이에서 활성도는 1℃ 증가시 10% 향상된다. 이는 10℃ 증가할 때 메탄생성박테리아의 활성도는 2배 이상 증가함을 의미한다. 30℃ 이상의 온도에서 활성도는 일정해진다. 그러나, 온도가 42℃를 넘으면 급격히 감소한다. 45℃를 넘으면 메탄생성은 정지하며, 중온의 메탄생성박테리아는 복구할 수 없는 손상을 입는다고 하였다.[5),6)] 안정된 운전을 위해서는 35℃ 정도에서 운전이 요구된다.

(2) pH, 알칼리도 및 유기산

메탄생성박테리아의 최적 pH는 6.5~7.5 사이이며 메탄 생성은 pH 6.0~7.5 사이에서 진행되므로 혐기성 반응조의 pH는 항상 6 이상을 유지하는 것이 매우 중요하다. 반응조 내에서의 pH 영향을 살펴볼 때 주요 생물 분해가스중 CO_2는 물에 녹아 탄산을 생성하며 pH에 따라 그 용해도가 달라진다. 이러한 탄산은 pH 완충능력을 갖고 있어 반응조의 pH를 유지하는데 중요한 역할을 한다.

산생성균의 증식속도는 메탄생성균보다 빠르므로 기질의 부하량이 급격하게 증가하면 산생성균에 의해 생성된 유기산이 급격하게 증가하게 되고 탄산에 의한 완충능력이 깨어지게 되어 결국 pH는 적정치 이하로 떨어진다. 그러나, 정상상태에서는 휘발성 유기산 농도가 증가하여도 Bicarbonate Alkalinity에 의해 중화되어야 하며 이로 인해 휘발성 유기산에 의한 알칼리도를 형성시킨다.[7)]

유기산의 독성은 pH에 강하게 의존하는데 이온화되지 않은 형태만이 독성을 나타내기 때문이다. 메탄 활성도에 대한 이온화되지 않은 acetic acid 와 propionic acid의 50% 저해 농도는 각각 16과 6㎎ COD/ℓ로 밝혀졌다.[8)]

(3) 가스 발생

혐기성 반응조에서 생성된 이론적인 메탄 발생량은 다음과 같은 식으로 계산된다.

$$Q_{CH_4}(\frac{m^3}{h}) = Q_{원수} \times COD \times (\frac{N_{COD}}{100}) \times 0.35 \times (\frac{T+273.15}{273.15})$$

여기서, $Q_{원수}$: 원폐수 유량 (㎥/h)

COD : 원수 COD (kg/㎥)

N_{COD} : COD 제거율 (%)

메탄이 완전 연소한 경우 양론적으로 필요한 산소량을 다음식으로부터 계산된 값은 0.35이다.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

더 높은 온도에서 이론적인 발생량은 다음과 같은 인자로 증가한다.

$$\frac{T+273.15}{273.15}$$

그러므로, 35℃에서는 0.395㎥의 이론적인 메탄이 발생한다. 메탄의 열량은 192㎉/㏖이므로 0℃에서 1㎥의 메탄 100%가 갖는 에너지는 45.1×192 = 8,659㎉이다. 이 때 1㎥의 가스는 40㏖의 메탄을 함유하고 있으며 40×192 = 7,680㎉/㎥의 열량이 발생한다.

2.3 UASB 반응조

(1) UASB의 원리

UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 공정은 반응조내에 접촉제, 충진제, 유동입자 등 생물막을 부착시키는 여재를 이용하지 않고, 슬러지 자신이 갖고 있는 응집능을 이용하여 침강성이 우수한 입상슬러지를 형성시켜, 고농도의 혐기성 미생물을 반응조 내에 배양하여 유기성 폐수를 처리하는 일종의 자기고정화(Self-Immobilization)방식의 메탄발효 공법이다.[2),9)]

따라서 혐기성 미생물의 자기고정화 기능(입상화)을 이용하여 높은 부하율의 유기폐수를 처리하여 부산물로 발생되는 메탄(CH_4: 70~80%)의 회수로 에너지 절감 효과를 얻을 수 있는 경제적인 공법이다.

UASB공정은 구조가 간단하고 부하변동에 강하며 유입폐수가 반응조 하부에서 유입되어 반응조 내부의 슬러지층을 통과하면서 연속적으로 처리할 수 있는 공정이다.[10),11)]

(2) 핵심장치

혐기성 미생물은 증식속도가 느리기 때문에 미생물 증식량을 초과하는 슬러지유실은 슬러지 보유량의 저하를 초래하게 된다. 따라서 과도한 슬러지유실을 방지하여 수리학적 체류시간과 무관하게 긴 미생물 체류시간을 유지하기 위해서는 효과적인 고액분리(Liquid-Solid Separation)와 슬러지 재침전이 요구된다.[12)] 이러한 고액분리를 위하여 UASB 반응조에는 Fig. 1과 같이 처리수로부터 슬러지를 분리하여 재 침전시키는 침전부 및 가스-고형물 분리장치(Gas-Solid Separator, GSS)가 설치된다. 이런 장치들은 각각 3상분리(슬러지, 유출수, 가스)하는데 독자적인 역할을 가지고 있지만 각각의 역할과 기능은 서로 밀접한 관계에 있다.[11),13),14)]

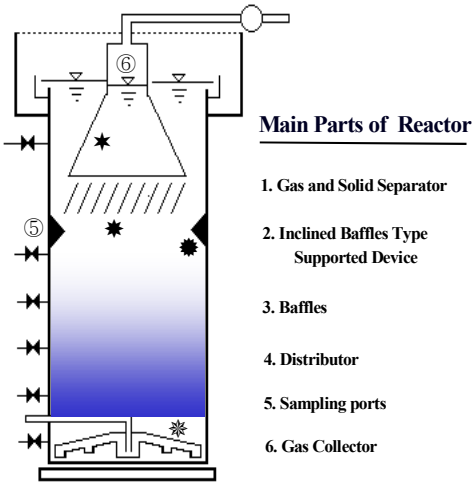


Fig. 1. Schematic diagram of UASB reactor

(3) 입상화

UASB 처리공법의 주된 장점은 다른 종류의 고율 혐기성공법과 비교할 때 충진제가 요구되지 않는다는 것이다. 그러나 충진제가 없으므로 인하여 침전성이 매우 좋은 슬러지가 운전을 통해 얻어지고 유지되어야 UASB 반응조의 운전은 성공적으로 이룰 수 있다.[15)]

침전성이 우수한 미생물의 배양은 UASB 공정의 성공적인 운전을 위한 필수 사항이다. 그러나 지금까지 입상슬러지의 형성에 관여하는 인자는 정확하게 알려져 있지 않다. 입상슬러지로 식종된 반응조는 일반적인 경우보다 입상슬러지 형성이 더 잘 된다고 알려져 있다. UASB반응조에서 양질의 혐기성 슬러지를 배양하기 위해서는 초기운전이 올바르게 수행되어야 한다. Table 1의 경우 입상슬러지를 이용하지 않은 경우 초기운전을 위한 지침을 나타내고 있다.

비교적 쉽고 빠른 초기운전을 위해서는 메탄 활성도가 높으면서 가벼운 슬러지보다 메탄 활성도(약 0.05kg COD/kg VSS·d)가 적절하지만 무거운 소화 슬러지가 더 좋으며 식종 슬러지의 양은 적어도 10kg VSS/㎥은 유지되어야

한다. 분산성 슬러지가 유실된 이후에 슬러지의 SVI는 50㎖/g TSS 이하로 유지되어 침강성이 양호해진다. UASB 반응조의 식종 슬러지로 사용할 수 있는 것은 부패조슬러지, 혐기성 소화슬러지, lagoon 슬러지, 잉여슬러지, 입상슬러지 등이 있다.

Table 1. Tentative guidelines for the initial start-up of an UASB plant using digested sewage sludges as seed.

1. Amount of seed sludge : 10~15 kg VSS/㎥ reactor volume.
2. Initial sludge load : 0.05~0.1 kg COD/kg VSS·d.
3. No increase of the sludge load unless all VFA's are more than 80% degraded.
4. Permit the wash-out of volumious(poorly settling) sludge.
5. Retain the heavy part of the sludge.

Ⅲ. 실험장치 및 방법

3.1 대상폐수 처리공정

Pilot Plant를 설치한 화학공장에서 생산되는 여러 가지 제품 중에서 건축, 토목, 페인트, 화학산업, 세제, 화장품, 의약품 등 다양한 산업분야에서 핵심 첨가제로 사용되는 정밀화학 제품인 HPMC(Hydroxy Propyl Methyl Cellulose)와 MA(Methyl Amine)제조 공정시 발생되는 폐수를 대상으로 하였고 폐수의 성상은 Table 2에 나타내었다.

기존 공정에서 발생되는 폐수의 유량 400㎥/day 중에서 고농도 폐수인 HPMC폐수(200㎥/day)는 소각시설로 처리하여 왔으며, 저농도 폐수인 MA폐수(200㎥/day) 및 세척수는 기존 표준활성슬러지 공정에서 처리하여 왔다. 하지만 제품 생산라인의 증설(COD-10,000㎎/ℓ, Q-400㎥/d)에 따른 고농도와 저농도의 폐수량이 각각 200㎥/day씩 증가되어 총 폐수발생량은 전량 UASB 반응조에서 처리하고 후처리는 표준활성슬러지 공정에서 수행될 예정이다. 이때, 혐기성 소화 공정에서 부산물로 발생되는 메탄은 생산공정의 연료로 사용될 예정이며 UASB반응조의 처리공정은 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2. Characteristics of influent wastewater

(단위:㎎/ℓ)

항 목	HPMC	MA
pH	10.5	8.2
Temp.(℃)	55	75
$TCOD_{Cr}$	14,760	618
$SCOD_{Cr}$	13,600	532
$TCOD_{Mn}$	6,250	323
$SCOD_{Mn}$	1,150	122
TS(%)	0.39	0.06
VS(%)	30.6	48.5
TSS	6.1	7.6
VSS	4.1	2.7
VA(㎎/ℓ as HAc)	120	212
AlK(㎎/ℓ as $CaCO_3$)	466	102
TKN	2.3	77
NH_3-N	2.3	37
S^{2-}	92	72
SO_4^{2-}	ND*	29
PO_4-P	ND	0.14
T-P	0.044	0.36

* ND : not detectable

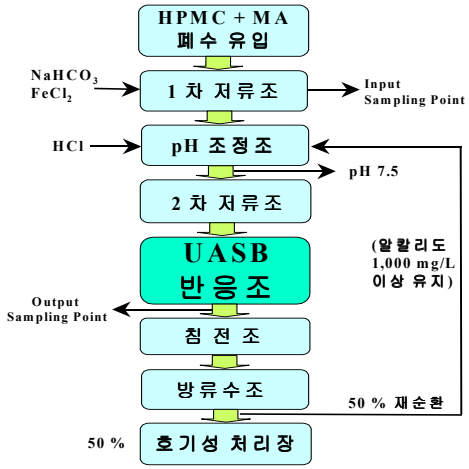


Fig. 2. Wastewater treatment process by UASB reactor

3.2 실험 장치

UASB반응조를 설계하는데 있어 많은 설계 인자가 먼저 고려되어야 하며, 실험에 사용된 Pilot Plant는 기존의 시설물을 이용하여 UASB로 변경하여 아래와 같은 설계요인을 고려하였다. 총 실용량은 약 1,330㎥이며 지상 4m, 지하 4m이고 외형은 22m ×10.2m이다.

■ 처리유량

공장에서 배출되는 폐수의 양은 현재 800㎥에는 미치지 못하지만 제품생산 능력확대 및 기타 시설물의 용량변경으로 인한 폐수발생량의 증가 및 감소 등과 같은 문제점을 고려하여 반응조의 용량을 1300㎥으로 설정하였다.

■ 반응조 형태

반응조의 외형은 기존 토목구조물을 이용하여 사각형으로 하였다. 설계 지침 상에서 반응조 표면부하율은 1~1.5㎥/㎡/hr이며 설계시 이 범위에서 선택하여 설계하였다. 표면부하량과 설계수리학적 폐수유입속도를 이용하여 반응조의 단면적과 반응조 지름을 알 수 있다.

■ GSS 경사면

GSS의 경사는 가스와 상승하는 슬러지를 효과적으로 분리·침전시키는데 매우 중요한 설계요인중 하나이다. GSS의 각도는 일반적으로 45도 이상은 유지시켜야 효과적인 슬러지의 침전을 시킬 수 있다. GSS의 표면부하량은 0.7㎥/㎡/hr이하를 유지하여야 하며, 이는 GSS의 상단부와 하단부의 지름과 경사면의 각도와 부피에 영향을 주기 때문이다.

■ 반응조 내부

분배장치를 통하여 유입되는 폐수는 GSS와 반응조 외벽사이의 Aperture를 통하여 weir로 유출된다. Aperture의 면적과 상향속도가 적당치 못할 경우에는 반응조에 부하를 주어 정상적인 운전이 어려워진다. 상향유속은 2㎥/㎡/hr이하이고 이에 알맞은 Aperture의 면적을 설계에 이용하였다.

■ 유입수 분배장치(Distributor)

유입수 분배장치는 반응조에 폐수의 유입을 균일하게 분배시켜주는 장치로서 반응조 하단부에 설치되어 있다. 주 관을 통해 각 노즐로 폐수가 분사되며 각 노즐은 거리에 비례하여 크기가 변화하게 설계되었다.

3.3 실험 방법

반응조내의 상태를 파악하기 위한 실험은 반응조 유출수를 시료로 채취하여 측정하였으며, 측정항목은 pH, 가스량, COD_{Cr}, COD_{Mn}, TSS, 알칼리도, TVA, N, P등을 분석하였다. pH측정은 pH조정조와 UASB반응조에 pH meter를 설치하여 pH 변화가 연속적으로 중앙통제장치와 Local panel에 나타나게 하였고, 동시에 pH의 정확도를 높이기 위하여 표준용액을 사용하여 1회/1개월로 보정하였다.

그 밖의 항목들은 1차 저류조, 2차 저류조와 반응조 유출수에서 각각 시료를 채취하여 1주에 3회의 빈도로 측정하였다. pH, COD_{Cr}, TSS, 알칼리도, TVA는 Standard Methods 19th에 준하여 분석하였고,[16] COD_{Mn}은 수질오염공정시험법에 준하여 분석하였다. 발생되는 가스는 GAS flow meter를 이용하여 측정하였다.

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

4.1 초기 운전 방법

운전초기에는 기존 하수처리장 800㎥ 슬러지(TS 2%, VS 1%) 를 반응조 식종슬러지로 사용하였다. 안정된 식종슬러지로서의 기능을 유지하기 위하여 폐수를 유입시키지 않다가 1주일후 200㎥/day(COD_{Cr} 5,000㎎/ℓ 기준)의 HPMC와 MA의 혼합폐수를 유입시키기 시작하

였다. 유입유량은 유기물제거율이 70%이상에서 안정된 상태로 유지될 때 단계별로 증가시켰다. 유기부하율의 증가에 따라 비례적으로 가스발생량도 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 그러나, 유입수내에 간헐적인 클로로포름의 유입으로 인한 미생물의 독성을 방지하기 위하여 Bio-test를 시행한 결과 2시간 가량 폭기를 해야 할 것으로 판단된다. 또한, 유입수내의 알칼리도가 일반적으로 혐기성공정에서 요구되는 수치보다 낮은 300㎎/ℓ이므로 $NaHCO_3$를 첨가하거나 유출수를 유입수에 혼합하여 혐기성에 알맞는 조건을 맞추어 유입시키고 있다. Table 3은 운전이 비교적 안정된 상태로 접어든 45일 이후의 평균치를 나타내었다.

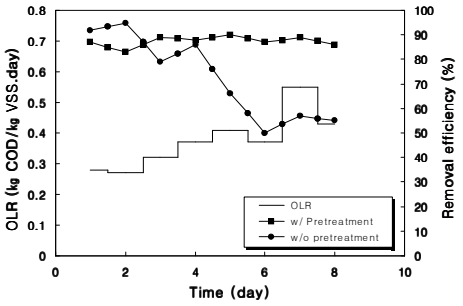
Table 3. Concentration of influent and effluent wastewater

	Influent	Effluent	비 고
pH	7.0	6.8~7.5	
COD_{Cr}(㎎/ℓ)	8000	2400	제거율(70%)
COD_{Mn}(㎎/ℓ)	2000	290	제거율(85%)
SS(㎎/ℓ)	30	200이하	
Alkalinity(㎎/ℓ)	1000	1300	
VA(㎎/ℓ)	300	400	
Gas Production			800㎥/day

4.2 독성에 의한 폐수의 전처리 판단

S사의 폐수를 적용한 결과 발생되는 폐수에 UASB의 운전가동시 저해를 유발할 수 있는 클로로포름이 다량 함유되어 있어 시설의 시운전에 앞서 영향을 조사하였다. 클로로포름은 휘발성이 강한 특성을 가지고 있어 전처리의 대안으로 폭기시키는 방식으로 제거하고자 하였다. 연속식 생분해도 실험을 한 결과 Fig. 3에 나타나는 바와 같이 폭기에 의한 전처리를 한 경우가 전처리를 하지 않은 경우보다 제거율이 안정적으로 유지됨을 알 수 있다. 이는, 폭기로 인해 클로로포름이 휘발되어 혐기성 미생물에 대한 독성이 제거되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 클로로포름의 농도에 따른 가스생성율의 변화를 보여주고 있다. 클로로포름에 적응이 안된 혐기성 미생물은 0.5ppm에서 50%의 저해를 유발할 수 있고, 적응이 되었더라도 45ppm에서는 심각한 저해를 유발할 수 있다.[17] 따라서 클로로포름의 농도에 따른 영향을 Batch test에서 실험한 바에 의하면, 1ppm이하에서는 방해효과가 없지만 5ppm가량 함유시 저해 효과를 보이며 10ppm이상 함유시 클로로포름 독성에 의해 미생물의 활동이 없는 것으로 사료된다.



* 주의: (w/ : with, w/o : without)

Fig. 3. Anaerobic digestion rate of continuous Bio-test

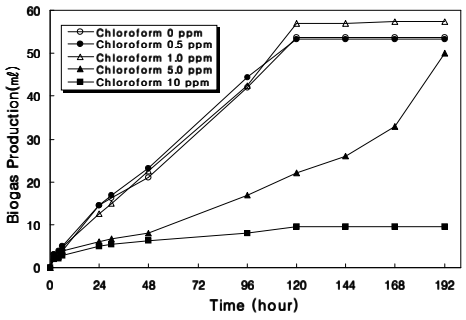


Fig. 4. Biogas Production according to chloroform concentration in Batch test

4.3 영향인자별 처리 특성

(1) 유량 및 유기물 부하율

운전초기에는 기존 하수처리장 800㎥ 혐기성

소화 슬러지를 식종슬러지로 사용하였다. Fig. 5는 운전기간 동안의 유입유량 및 유기물부하율을 보여 주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 R은 재순환율을 표시하였는 데 재순환율은 UASB공법의 알칼리도 조절이나 상향유속 조절을 위하여 40%정도까지 유지하였으며, 이로 인해 정상상태의 운전시 알칼리도 조절을 위한 약품이 절감될 것으로 예측된다.

초기 일주일간은 안정된 식종슬러지로서의 기능을 유지하기 위하여 폐수를 유입시키지 않았고 일주일 후에 200㎥/day(COD_{Cr} 5000㎎/ℓ)의 HPMC와MA의 혼합폐수를 유기부하량 0.5㎏ COD/㎥·day로 유입시키기 시작하였다. 유입유량은 유기물 제거율이 70%이상에서 일정한 기간동안 안정된 상태를 유지하는 경우 단계별로 증가시켰다.

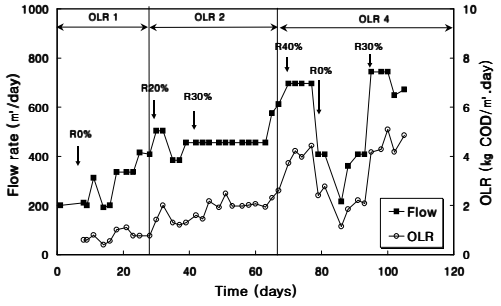


Fig. 5. Changes in flow rate and organic loading rate

28일부터는 유기부하량을 2㎏ COD/㎥·day로 상승시킨 상태에서 40일간 운전하였고, 이후 70일부터는 유량 및 유기부하량을 700㎥/day, 4㎏ COD/㎥·day로 유입하였으나 이 시기에 유량을 줄였던 것은 초기 운전기간 동안 다량의 가스발생으로 인한 슬러지 유실의 원인이 되었기 때문에, 이는 침전조로부터 슬러지를 반송시킴으로써 점차 안정된 상태를 유지할 수 있었다.

(2) pH, 알칼리도 및 유기산

pH와 알칼리도는 혐기성 공정의 안정된 상태를 유지하기 위한 중요한 요소 중의 하나이며, 항상 두 항목의 관계를 비교 분석하여야 한다.

pH조절 또는 알칼리도 조절 과정에서 1차 저류조 유입원수(Inf.1)의 pH는 8~10으로 비교적 높은 값으로 유지되었고, pH조정후 재순환수와 혼합된 2차저류조(Inf.2)에서는 pH 7.5~8 정도를 유지하였으나 재순환을 정지한 상태에서는 Inf.1과 같은 경향을 보여주고 있다. 하지만 혐기성공정의 유출수는 최적상태인 6.8~7.4의 범위를 유지하고 있음을 Fig. 6에서 볼 수 있다.

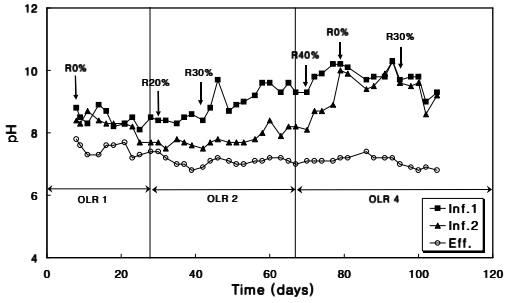


Fig. 6. Changes in pH with organic loading rate

일반적으로 혐기성 공정에서 요구되는 최소 알칼리도는 약 800㎎/ℓ이다. Fig. 7은 혐기성 반응조내에서 유입수와 유출수 알칼리도의 변화를 보여주고 있다. 운전초기에는 소화슬러지에 존재하는 높은 알칼리도가 유입폐수의 알칼리도에 의해 혼합되어 점차 감소하는 경향을 보여주었으나, 혐기성 공정의 알칼리도는 이 범위에서 비교적 안정된 상태를 유지할 수 있었고, 유입폐수의 알칼리도를 일정하게 유지하는 것은 혐기성공정에서 pH만을 조절하는 경우에 비하여 안정된 공정을 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 이를 위하여 일정한 양의 폐수가 유입되도록 하는 조치는 반응조의 안정된 운영을 위해서 매우 중요하다. 이는 유입 유출수에서의 유

기산농도를 보면 알 수 있다.

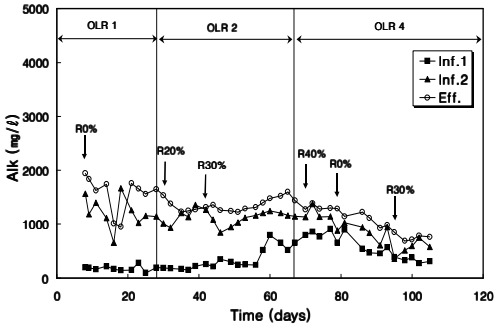


Fig. 7. Changes in alkalinity with organic loading rate

Fig. 8은 운전기간 동안 반응조에서의 휘발성 유기산 농도를 나타내고 있다. 일반적으로 혐기성 반응조내의 유기산 농도가 2000㎎/ℓ (VFA/Alk=0.5)이상이 되면 CH_4생성반응에 매우 큰 영향을 미치며, 일반적인 재래식 혐기성 소화조에서도 휘발성 유기산 농도는 500㎎/ℓ (VFA/Alk=0.2이하)정도 일 때 양호하게 처리된다고 보고되고 있다.[4] 유입폐수의 COD농도가 높음에도 불구하고 유기산농도가 300㎎/ℓ로 비교적 농도는 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 운전초기의 유출수의 유기산 농도는 메탄으로 전환율이 낮았기 때문에 상승한 것으로 보이며 점차 감소되다가 유기물 부하량이 증가한 초기와 같이 다소 상승하다가 다시 감소하는 것을 볼 때 산 형성 및 메탄화까지 진행되는 과정이 적절히 일어나고 있음을 추정할 수 있다.

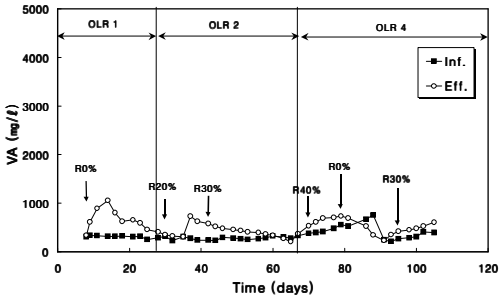


Fig. 8. Changes in volatile acid with organic loading rate

Fig. 9는 운전기간 동안의 Bicarbonate 알칼리도를 보여주고 있다. 알칼리도는 휘발성유기산에 의한 알칼리도가 포함된 수치이므로 총알칼리도에서 유기산에 의한 알칼리도를 뺀 순수 알칼리도(Bicarbonate Alkalinity)가 pH 저하에 대한 완충작용을 하는 것이다.

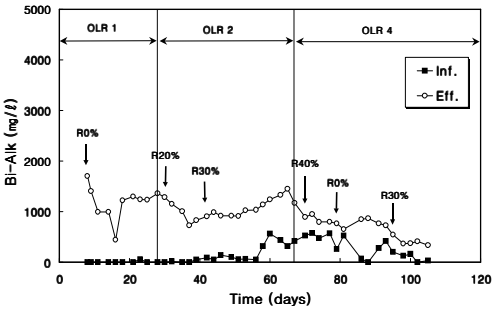


Fig. 9. Changes in bicarbonate alkalinity with organic loading rate

(3) COD

Fig. 10은 COD_{Cr}과 COD_{Mn}의 변화율을 나타내고 있다. 운전초기에는 재순환 없이 가동하여 COD_{Cr}기준으로 4000㎎/ℓ정도로 유입시켰으며 (OLR1), 일반적으로 식종슬러지 투입 후 다량의 가스발생으로 인한 슬러지 유실을 방지하기 위하여 COD농도는 1,000~1,500㎎/ℓ의 범위로 유입시켰다. 유기물제거율이 향상되면서 단계적으로 유기물 부하율을 증가시켰다. 그림에서 보는 바와 같이 COD_{Cr} (COD_{Mn})농도가 상승하는 경우 유출수 농도가 상승하지만 운전기간이 경과할 수록 점차 낮아지는 것으로 볼 때 혐기성 반응조내의 미생물의 활성이 이 기간 동안 활발하게 진행되고 있음을 추정할 수 있으며, 이러한 기간이 일정하게 유지될 때 유기물 부하율을 증가시켜야 한다. 운전기간 70일부터는 유기물 부하량 및 유입유량의 갑작스런 증가와 재순환을 정지하였기 때문에 유출수의 농도가 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

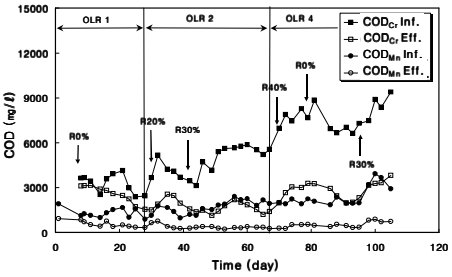


Fig. 10. Changes in COD Conc. with organic loading rate

Fig. 11은 운전기간동안 반응조의 COD_{Cr}와 COD_{Mn}의 제거율을 보여주고 있다. 운전초기에 반응조내 낮은 온도와 미생물이 폐수에 적응이 안되어 있던 상태였기 때문에 제거율은 저조하였으나 운전이 진행됨에 따라 제거율은 향상되고 있음을 알 수 있었으며, 식종했던 슬러지가 폐수에 적응하는 기간은 약 50일 정도 소요된 것으로 판단된다. 이 시기 이후부터는 일정한 유량을 투입하여 일정기간 동안(약 30일) 안정된 효율이 유지될 때 유기물 부하율을 증가시키는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

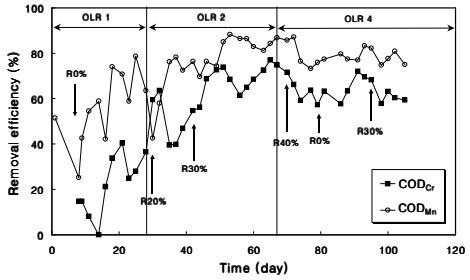


Fig. 11. Changes in COD removal efficiency with organic loading rate

(4) 고형물질 농도

혐기성 반응조 운전기간 동안의 TSS농도는 Fig. 12에 나타내었다. 혐기성 반응조 유입폐수의 SS농도는 10㎎/ℓ로 일정하게 유지되었음에도 유출수의 SS농도는 발생된 가스에 의해 유실되어 유출수의 농도에 영향을 주었지만 침전조 하단에 있는 슬러지의 반송을 시작하면서 SS농도는 점차 감소하였다. 이는 초기에 발생된 가스에 의해 가벼운 슬러지들이 유실되면서 침전성이 양호한 슬러지는 하부에 침전되어 입상슬러지의 생성이 시작되는 것으로 판단된다. 그러나, 70일 이후에 급격한 유량부하와 유기물 부하량의 증가로 인해 다량의 슬러지가 유실됨을 알 수 있는데 이때, 반송량을 정지하고 유입유량을 감소시켜 반응조내에 있는 미생물의 유실을 방지하여 안정화 시켰다.

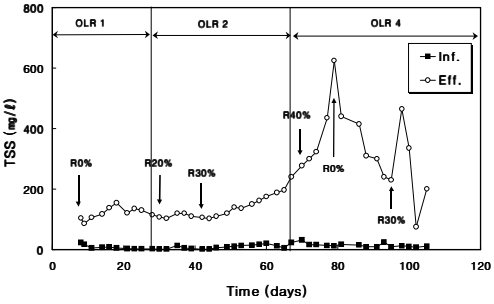


Fig. 12. Changes in TSS with organic loading rate

(5) 가스 발생량

혐기성 공정에서 가스 발생량은 공정의 안정성 및 효율을 판단하는 지표이기도 하다. 가스 발생량은 보통 유기물 부하율 증가에 따라 비례적으로 증가하였으나, 유기물 제거량을 기준으로 한 이론적 가스 발생량(1100㎥/day)과는 다소 차이를 보이고 있으며 점차 운전기간이 경과할수록 가스발생량은 800㎥/day으로 점차 향상되는 추세를 Fig. 13에서 보여주고 있다.

Fig. 14는 유기물부하량에 따른 가스발생량의 상관관계를 나타내었다. 가스발생율은 유기물 부하율과 거의 비례관계를 나타내고 있다.(Y = 144X-38.045) 또한, 회귀분석 결과 r^2는 0.70의 상관관계로 보아 초기운전 상태로 유기물 부하량 증가에 따라 가스량이 계속 증가하는 것으로 볼 때 정상적으로 운전되는 것으로 판단된다.

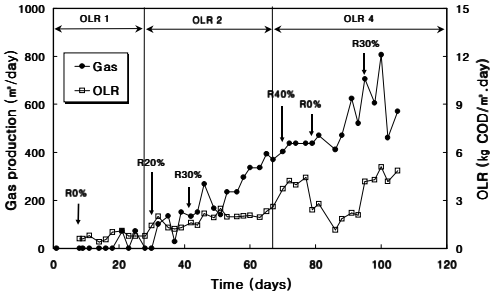


Fig. 13. Changes in gas production with organic loading rate

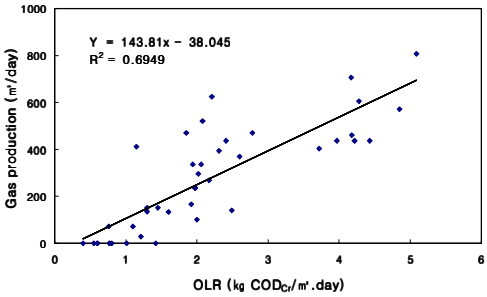


Fig. 14. Relationship between organic loading rate and gas production

V. 결론

화학공장에 설치한 1300㎥/d의 실 규모 UASB공정의 초기운전 특성에 관한 연구를 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 발생되는 폐수의 pH는 8.2~10.5 로 다소 높았음에도 알칼리도는 300㎎/ℓ로 비교적 낮았다. COD_{Cr}농도는 HPMC폐수가 15,000㎎/ℓ, MA폐수는 620㎎/ℓ정도 였으며, 평균농도는 간헐적으로 클로로포름이 100㎎/ℓ정도로 유입되었고 총고형물농도는 30㎎/ℓ이하로 낮았다.
2. 식종슬러지는 기존 하수처리장 슬러지(TS 2%, VS 1%) 800㎥을 식종하였고 식종슬러지의 안정을 위하여 일주일 후에 폐수를 유기물 부하율 0.5㎏ COD/㎥·day로 유입시켜 운전을 시작하여 30일부터는 2 ㎏ COD/㎥·day, 70일부터는 4㎏ COD/㎥·day로 운전하였으며, 50일 이후부터는 안정된 상태를 유지할 수 있었다.
3. 혐기성 미생물에 치명적 독성물질인 클로로포름의 독성에 영향을 받지 않는 농도는 1ppm이하였으며, 5ppm에서는 가스생성이 둔화되었고 10ppm이상에서는 가스발생이 정지하였다. 클로로포름의 농도를 1ppm이하로 유지하기 위한 방법은 폭기하여 탈기시키는 것이며 최적 폭기 시간은 2시간에서 안정된 운전을 유지할 수 있었다.
4. UASB공정의 운전은 유기물 부하율 4㎏ COD/㎥.day에서 유입 COD_{Cr} 농도 8,000 ㎎/ℓ, 유출 COD_{Cr} 농도 약2,400㎎/ℓ로 제거율 COD_{Cr} 70%를 나타내었고, 유입 COD_{Mn} 2,000㎎/ℓ, 유출 COD_{Mn} 290㎎/ℓ로 제거율 85%를 유지할 수 있었다.
5. 유기산 생성에 의한 pH 저하를 방지하기 위한 적정 알칼리도의 범위는 최소한 15meq/ℓ (750㎎/ℓ as $CaCO_3$)이상 유지되어야 하는데 유입수에는 300㎎/ℓ로 비교적 낮았기 때문에 초기에 $NAHCO_3$를 첨가하여 알칼리도를 800 ㎎/ℓ이상 유지하였고 운전중에 처리수를 40%가량 재순환 시킴으로써 부족한 알칼리도 보충이 가능하였다.
6. 공정의 안정성 및 효율을 판단하는 가스 발생량은 안정적으로 운전이 되고 있는 50일 이후에 급속히 증가하여 800㎥/d까지 발생되고 있으며, 유기물 부하율 증가에 따른 가스 발생량은 비례적으로 증가하는 추세를 보여주었다.

<참 고 문 헌>

1. McCarty, P.L., "One-Hundred years of Anaerobic Treatment," (1981), D.E. Hughes and D.A. Stafford, Eds., Elsevier Biomedical press (1982)

2. Harada, H., Self-Immobilization mechanism of methanogenic sludge consortia in UASB reactors (1988)
3. Hulshoff Pol, L.W. and Lettinga, G.,New echnologies for anaerobic wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech,.* 18 (12), 41-53 (1986)
4. McCarty, P.L., Anaerobic waste treatment fundamentals: *Public Works,* 95, 9-12, Sept.-Dec. (1964)
5. Bochem, H.P., Schobert, S.M., Sprey, B. and Wengler, P., Thermophilic biomethanation of acetic acid, *Can. J. Microbiol.,* 28, 500-510 (1982)
6. Buhr,C. and Andrews,J.F., The thermophilic anaerobic digestion process, *Wat. Res.,* 11, 129-143 (1977)
7. Li, A. and Sutton, P.M., Determination of alkalinity requirements for the anaerobic treatment process. In : *Proc. 38th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., 603-613 (1983)
8. Rodenal, M.A. and M.E. Souza., Influent of toxic compounds of anaerobic digestion of sludge, *Fifth Internat. symp. on Anaerobic Digestion*. Bologna. Italy, 22-26, May, 847-860 (1988)
9. Hulshoff Pol, L.W., Dolfing, J., van Straten, K., de Zeeuw, W.J. and Lettinga, G., Pelletization of anaerobic sludge in upflow anaerobic sludge bed reactors on sucrose containing substrates. In: *Current Perspectives in Microbial Ecology* 636-642 (1984)
10. Lettinga, G., Hobma, S.W., Hulshoff Pol, L.W., de Zeeuw, W., de Jong, P., Grin, P. and Roersma, R., Design operation and economy of anaerobic treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 15, 177-197 (1982)
11. Lettinga. G. and Hulshoff Pol, L. W., Advanced reactor design, operation and economy, *Wat. Sci. Tech.*, 18 (12), 99-108 (1986)
12. Lettinga, G., Zeeuw, W.J. de, Hulshoff Pol, L.W., Wiegant, W.M. and Rinzema, A., Anaerobic wastewater treatment based on biomass retention with emphasis on the UASB process. In: *Anaerobic Digestion,* 279-301 (1985)
13. Souza,M.E., Criteria for the Utilization, Design and operation of UASB Reactors., *Wat. Sci. Tech.*, 18, 55-69 (1986)
14. Lettinga, G. and Hulshoff Pol, L.W., UASB-process design for various types of wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, 24 (8), 87-107 (1991)
15. Kosaric, N., Blaszczyk, R., Orphan, L., Factors influencing formation and maintenance of granules in upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASBR), *Wat. Sci. Tech.*, 22 (9), 275-282 (1990)
16. APHA, AWWA, and WEF, "Standard method for the examination of water and waster", 19th Ed., Washington, D.C., (1995)
17. Parkin, G.F. and Owen, W.F., Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges, A.S.C.E. *Journal of Environmental Engineering* 112 (5), 866-920 (1986)