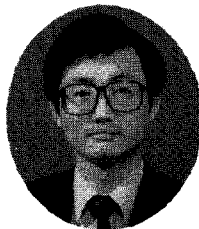


# 산업폐수처리를 위한 호기성 생물막 유동층 반응기의 연구(I)

—온도와 pH영향을 중심으로—



안갑환 · 송승구

(조선전문대 환경관리과 · 부산대학교 화학공학과)

## 1. 서론

화학 공업의 발달과 국민소득의 증대로 인한 생활수준의 향상은 환경오염을 더욱 다양화시키고 있으며, 발생량의 면에서 고찰하면 생활하수가 연 7%, 산업폐수는 20%씩 증가하고 있는 추세에 있다. 국내의 폐수 배출업소는 1992년도 14,715개에 달하고 있으며, 폐수 배출량의 78%를 생물학적 방법으로 처리하고 있으나<sup>1)</sup>, 생물학적 처리시 미생물은 온도에 따라 많은 영향을 받으므로 처리의 효율이 온도에 크게 의존한다.<sup>2)</sup><sup>3)</sup> 생물학적 폐수처리시 호기성 미생물을 이용할 때, 증식하는데 필요한 적정온도는 20-30°C 정도이며, 10°C 이하가 되면 미생물에 영향을 준다고 알려져 있다.<sup>4)</sup> 그러나 이들 대부분의 실험들은 활성슬러지법에서 이루어졌으며, 고정생물막의 경우는 회전원판법이나 살수여상법에 대하여 주로 연구가 되어졌다.<sup>5),6)</sup> 생물학 유동층 반응기에서 온도에 따른 폐수처리 영향을 고찰할 때, 회전원판법이나 살수여상법과 같은 실험 결과를 적용하나,<sup>7)</sup> 이들 생물막 공정들은 support media에 자연적 상태로 미생물이 부착되어 폐수를 처리한다는 조건 외에는 수력학적 동특성, 물질전달, 열전달 등 반응기의 특성이 생물막 유동층 반응기와는 다르므로,<sup>8)</sup> 좀더 효과적인 폐수처리를 위해서는 비록 미생물이 주어진 환경에 따라 어느 정도 온도 변화에 적응능력이 있으나, 온도영향을 최소화시킬 수 있는

지 등의 문제는 연구되어야 한다.

일반적으로 수소이온농도(pH)는 각 미생물들의 증식에 대하여 적절한 범위가 있으며, 그 범위를 벗어나는 환경에서는 생존이 어렵게 된다. Siegrist는<sup>9)</sup> pH의 변화는 생물막을 형성하고 있는 미생물에 영향을 미쳐 미생물막의 두께가 변화된다고 하였고, 조등은<sup>10)</sup> 미생물막 공법을 이용한 실험에서 유기물 부하 0.4-0.6kgBOD/m<sup>2</sup>·day의 산성 폐수의 경우에서 pH가 1.5까지 감소하여도 그리고 알칼리성 폐수의 경우에는 pH가 12.0까지 증가하여도 유기물 제거효율은 양호하였다고 하였다.

그러나 pH 9.5 이상에서는 OH<sup>-</sup>에 의한 독성을 받고, pH가 낮은 범위에서 미생물 성장에 저해현상을 일으키는 것은 주로 수소이온농도에 의한 bacteria효소

표 1. Composition of synthetic wastewater  
(Based on COD<sub>cr</sub>=2500mg/L)

Component	Concentration(g/L)
Nutrient broth	0.1
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1
Glucose	4
KCl	0.14
Urea	1
CaCl <sub>2</sub>	0.14
NaCl	0.3
MgSO <sub>4</sub>	0.1

표 2. The Characteristics of support media

Fine sand	Specific value
Specific gravity	2.57g / cm <sup>2</sup>
Diameter	500-600 μm
Sphericity	0.861
Specific surface area	193.6cm <sup>2</sup> / cm <sup>3</sup>
Voidage	0.42

의 변질일 것으로 추정되며, 같은 pH에서도 황산, 염산 등의 무기산 보다 초산, 젖산과 같은 유기산이 미생물 성장을 강하게 저해한다고 알려져 있다.<sup>11),12)</sup> 이는 단순한 pH뿐만 아니라 산의 비전리분자 또는 전리된 음이온 역시 성장저해 작용에 관여한다고 생각된다.

본 연구에서는 생물막 유동층 반응기에서 온도 및 pH변화에 대한 유기물의처리 효율, 미생물의 성장 등을 고찰하여 생물막 유동층 반응기 설계의 기초 자료로 삼고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

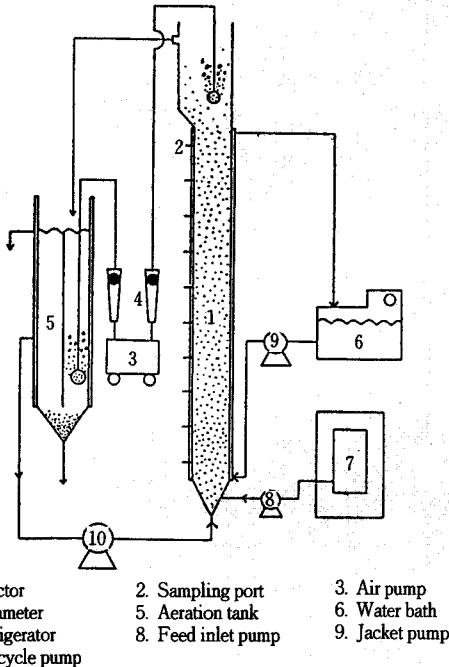


그림 1. A schematic diagram of the fluidized bed biofilm reactor system.

본 실험에서는 표 1과 같은 조성의 합성폐수를 사용하였으며, support media는 표 2와 같은 물성을 가진 동해안산 규사를 사용하였다.

### 2.1 실험장치

온도 및 pH 영향 실험에 사용된 장치의 개략도는 그림 1과 같으며, 내경기 5cm, 높이가 190cm, 총 부피가 3.7L인 아크릴 원형관을 2개 제작하여 중복 실험을 행하였으며, 이 때 용존탱크의 용량은 5L정도였다. 반응기내부의 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 water jacket을 설치하여 일정한 온도의 물을 순환시켰다. 반응기 높이에 따른 유기물 농도와 미생물 농도를 측정하기 위해 약 40cm 간격으로 6개의 시료채취구를 반응기에 설치하였다. Support media 1.5L를 반응기에 투입하여 미생물이 support media에 부착되도록 하였고, 미부착된 support media는 반응기 하부에서 유출하여 반응기내에는 0.6L정도의 support media가 남도록 하였다. 용존탱크 및 침전조는 부피가 5L인 원통형이며, 중간에 방해판을 설치하여 한쪽은 용존탱크 다른 한쪽은 침전조가 되도록 하였다. 4°C로 유지된 폐수를 정량펌프로 반응기 하부에 설치된 시료 유입구로 주입시켰으며, 반응기 상부에 교반기를 설치하여 과도 성장한 bioparticle을 깨뜨려 support media는 다시 반응기로 유입하고 슬러지는 용존탱크내에 설치된 침전조로 유입되게 하였다. MLSS는 support media와 미생물을 분리하여 측정하였으며, 생물막 두께는 현미경으로 실측하여 Sauter mean diameter로<sup>13)</sup> 환산하여 결정하였다. 산소는 간접 폭기 방식으로 저장 탱크에서 산소를 순환수에 녹여 반응기로 공급하였다.

### 2.2 반응기 운전

온도 영향 실험은 상향유속을 0.7cm / sec, 총 높이 165cm의 상태에서, HRT를 8.44시간, 합성폐수의 농도를 SCOD기준으로 1300mg / L로 고정시킨 후 실험을 수행하였다. 온도 실험은 온도를 25, 22, 20, 10 및 5°C로 낮추어 주면서 우리나라의 평균 수온범위내에서 행하였으며, 하루에 1°C씩 변화시키면서 다음 실험 온도를 설정하였다. pH 영향 실험은 상향유속을 0.68cm / sec, HRT를 9.5시간으로 고정한 상태에서 운전하였는데, SCOD기준으로 2000mg / L의 합성폐수

를 유입하면서 NaOH와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 유입수의 pH를 조절하였다. 먼저 pH 7, 8.5 및 10으로 변화시켰으며, 산성영역의 실험을 위해 pH를 7로 서서히 내려 정상 상태에 도달하였을 때 pH를 6.3, 5.5, 4.5, 3.5 및 2로 내려 pH에 따른 영향을 고찰하였다. 침전조내의 슬러지는 3일 간격으로 300ml씩 제거하였고, 온도 및 pH 실험 결과는 정상상태에 도달된 이후 약 7일간의 운전자료를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 온도변화에 따른 유기물 제거 효율

생물막 유동층 반응기에서의 온도의 영향은 우리나라의 평균 수온을 기준으로 하여 25°C에서 5°C 범위에서 고찰되었다. 그림 2는 실험범위내의 온도변화에서 유입수에 따른 유출수의 COD변화를 보여주고 있다. pH 7.0, HRT 8.44시간에서 SCOD 약 1300mg/L의 합성폐수가 유입되었을 시, 25-15°C까지는 100mg/L 이하의 유출수를 얻을 수 있었으나, 우리나라 겨울의 평균 수온에 해당하는 5°C에서는 약 180mg/L의 유출수를 얻었다. 20, 22 및 25°C에서 SCOD의 경우 대략 95%정도의 유기물 처리 효율을 보여 주었고, 온도를 10°C까지 내렸을 때에도 90% 이상의 유기물 처리 효율을 보여 주었으나, 5°C에서는 86%의 효율을 나타내어, 10°C이하에서 유기물 제거효율이 다소 저하하였다. 그러나 다른 생물학적 처리공법에 비하여 생물막 유동층 반응기에서는 수온이 10°C까지 하강하여도 support media에 부착된 미생물이 안정하게 활동하는 것으로 사료되었다.

온도 변화에 따른 미생물 농도의 변화를 그림 3에 나타내었다. 반응기내 미생물 농도는 25°C와 20°C 사이에서는 10000mg/L 이상으로 높게 유지되었고, 5°C에서는 9100mg/L로 유지되었다. 현미경으로 미생물을 관찰한 결과를 보면, 저온으로 갈수록 사상성 미생물이 많이 발견되기는 하였으나, 활성 슬러지에 자주 발생하는 팽화 현상은<sup>14)</sup> 전혀 발견되지 않았다.

온도가 내려감에 따라 미생물의 농도가 낮아지므로 F/M비는 높아졌다. 그림 4는 F/M비에 따른 유기물의 제거효율을 보여주고 있다. 다른 공법에 비하여 비교적 F/M비가 높았으며, 본 실험결과 90% 이상

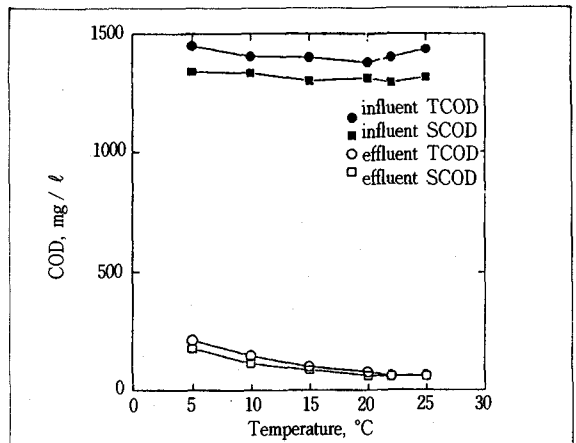


그림 2. Effect of temperature on COD change. [pH : 7.0, HRT : 8.44 hour]

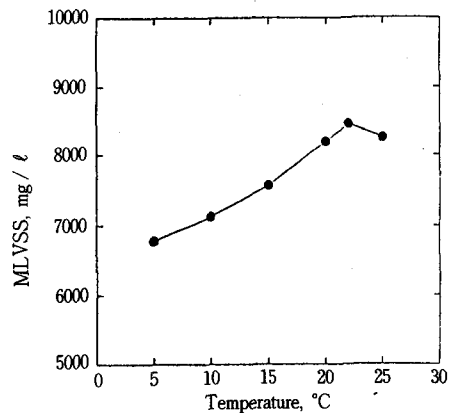


그림 3. Relationship between MLVSS and temperature. [pH : 7.0, HRT : 8.44 hour]

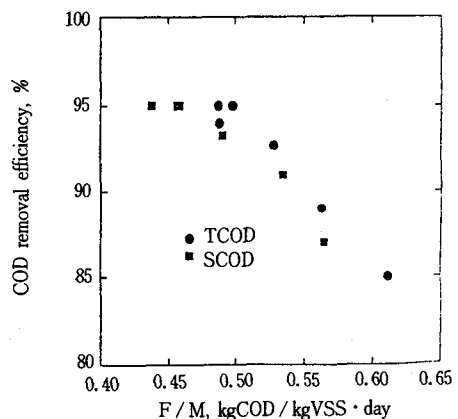


그림 4. Relationship between COD removal efficiency and F/M ratio. [Temperature : 5°C-25°C, pH : 7.0, HRT : 8.44 hour]

의 유기물 제거효율을 얻기 위해서는 F/M비가 0.55kgCOD/kgVSS·day 이하로 유지되어야 함을 알 수 있었다.

### 3.2 온도변화에 대한 수학적 해석

일반적 온도 영향의 판별에는 Arrhenius 식을 변형한 Eckenfelder의 온도보정계수( $\theta$ )식이 많이 이용된다.<sup>15)</sup>

$$K_T = K_{20} \theta^{(T-20)} \dots\dots\dots (1)$$

여기서

$K_T$ : T°C에서 유기물질의 제거속도상수, hr<sup>-1</sup>

$K_{20}$ : 20°C에서 유기물질의 제거속도상수, hr<sup>-1</sup>

또한 생물막 유동층 반응기에서는 순환비(recycle ratio)가 2이상인 경우, 완전혼합상태로 가정하고,<sup>16)</sup> 정상상태의 물질수지식으로 부터 다음식을 유도할 수 있다.

$$K_T \cdot F = \frac{F_i - F}{X \cdot t} \dots\dots\dots (2)$$

여기서

$F_i$ : 유입수의 농도, mg/L

$F$ : 유출수의 농도, mg/L

$X$ : 반응기내의 미생물 농도, mg/L

$t$ : 수력학적 체류시간, hr

식 (2)를 이용하여 각 온도에 따른 유기물의 제거속도 상수  $K_T$ 를 구하고 식 (1)에 대입하여  $\theta$ 를 구하여 표 3에 나타내었다. Eckenfelder는 활성 슬러지 공법을 이용할 경우 4°C에서 31°C범위에서  $\theta$  값이 산업폐수의 경우에는 1.03에서 1.10으로 비교적 넓게 나타났고, 가정폐수의 경우는 1.015로 1에 가깝다고 보고하였다.<sup>15)</sup>

표 3. Calculated values for  $K_T$  and  $\theta$

Temperature °C	$K_T$ (hr <sup>-1</sup> )	$\theta$
		Based on $K_T$ (hr <sup>-1</sup> ) at 20°C
25	$2.34 \times 10^{-4}$	1.00
22	$2.29 \times 10^{-4}$	1.00
20	$2.27 \times 10^{-4}$	1.00
15	$1.66 \times 10^{-4}$	1.06
10	$1.30 \times 10^{-4}$	1.06
5	$8.43 \times 10^{-4}$	1.07

본 실험에서는 20°C까지는  $\theta$ 가 1.0으로 온도에 대한 영향이 거의 없었지만, 15°C이하에서는  $\theta$ 가 평균 1.06으로 온도에 대한 영향이 나타났다. 이는 온도가 내려감에 따라 F/M비가 높아져 그 영향이 커진 것으로 사료되었으며, 생물막 유동층 반응기는 support media에 미생물이 고정화 됨으로써, 반응기내의 미생물 농도가 높고, 미생물의 체류시간이 길어져 재래식 활성 슬러지법에 비해 온도에 덜 민감함을 알 수 있었다.

### 3.3 pH 변화에 따른 처리 효율

초기 유입폐수의 SCOD 2000mg/L일 때 pH를 7로 조절하여 약 3개월 동안 미생물을 순화하여 미생물 농도와 생물막의 두께를 관찰하였으며, 유출수의 농도가 SCOD 값으로 50mg/L 이하로 일정하게 유지되었을 때 pH 실험을 진행하여 pH 변화에 따른 유출수의 농도를 그림 5에 도시하였다. 온도 22°C, HRT 9.5시간, glucose를 주기질로 한 합성폐수에서 pH를 10.0, 8.5, 7.0, 6.3, 5.5, 4.5 및 3.5로 내려주었을 시, 일정 기간 동안 유출수의 농도 변화폭이 높았지만, 정상상태가 유지되었을 때, 유출수의 농도는 90mg/L이하로 일정하며, pH가 10.0-3.5범위내에서는 pH에 대한 영향이 적은 것으로 나타났다. 그러나 pH 2.0에서는 유출수의 농도가 620mg/L 이상으로 갑자기 높아져, pH에 대한 영향이 큰 것으로 나타났다. pH가 10.0-3.5의 범위에서는 95%의 SCOD 처리효율을 보여주었고, pH 3.5이하에서는 약 70% 이하로 낮아지기 시작하였다. 그림 6은 pH 7과 2에서 현미경으로 관찰한 미생물의 상태이며, pH가 내려 갈수록 1000배의 현미경으로 관찰한 결과, sphaerotilus natan 같은 사상성 미생물이 많이 출현하였다.

pH 변화에 따른 미생물농도를 그림 7에 도시하였는데, pH 10.0-3.5 범위에서 미생물 농도는 12000-13000mg/L에 있었으나, pH 2.0에서는 미생물의 농도가 86000mg/L로 급격히 내려갔으며, 미생물막 두께 역시 빠르게 얇아지면서 탈착되기 시작하였다. 그림 8-(a)는 pH 7에서 support media에 미생물막이 단단히 고정되어 있음을 보여주고 있으며, 그림 8-(b)는 pH 2에서 수소이온의 영향을 받아 생물막이 해체되는 현상을 보여주고 있다. 그림 9에서 보는 바와 같이

pH 7.0에서는 생물막 두께가 210  $\mu\text{m}$ 였으며, pH 10.0-3.5까지는 두께가 200  $\mu\text{m}$  정도에서 일정하게 유지가 되었고, pH 2.0에서는 145  $\mu\text{m}$  이하로 계속 얇아졌다. pH 2에서는 정상상태에 도달하기 전에 미생물막의 탈착과 미생물 농도의 감소 및 유기물 처리효율의 저하로 결국 처리가 불가능하게 되었다. 위와같이 생물막 유동층 반응기가 활성슬릿지법 보다 pH의 운전 안정영역이 넓게 나타난 현상은, biomass가 media에 조밀하게 부착되어 있고, 반응기 내에 다양한 미생물 종이 존재할 수 있어, pH의 변화에 급격한 영향을 받지 않는 것으로 사료되었다.

#### 4. 결 론

생물막 유동층 반응기를 이용하여 고농도의 합성폐수를 처리할 시, 온도 및 pH의 영향에 대한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 상향유속을 0.7cm/sec로 고정시키고 pH 7.0, HRT 8.44시간일 때, 20-25°C의 온도범위에서는 SCOD처리효율이 95%, 5°C에서는 85%로 각각 나타났으며, 22°C에서 가장 높은 유기물 처리효율을 나타내었다. 온도 22°C, HRT 9.5시간, 상향 유속 0.68cm/sec일 때, pH 7.0~3.5범위에서의 SCOD처리효율은 95%로 나타났으며, pH 2.0에서는 70%이하로 낮아졌다.

2. 5-25°C범위에서 SCOD 1300mg/L가 유입될 때, 미생물농도는 9000mg/L이상 유지가 가능하였고, 22°C에서 pH 10.0-3.5까지는 12000-13000mg/L로 유지할 수 있었지만, pH 2.0에서는 86000mg/L로 급격히 낮아졌다.

3. 90% 이상의 유기물 처리효율을 얻기 위해서는 F/M비를 0.55kgCOD/kgVss·day이하로, 수온을 10°C이상으로 유지하여야 함을 알았다.

4. 생물막 두께는 pH 4.0까지 200  $\mu\text{m}$  정도였으나, 산성으로 내려갈수록 얇아져 pH 2.0에서는 145  $\mu\text{m}$  이하로 나타내며, 탈리현상이 현저하였다.

#### 참고문헌

1. 환경처, 환경백서, 136(1993).

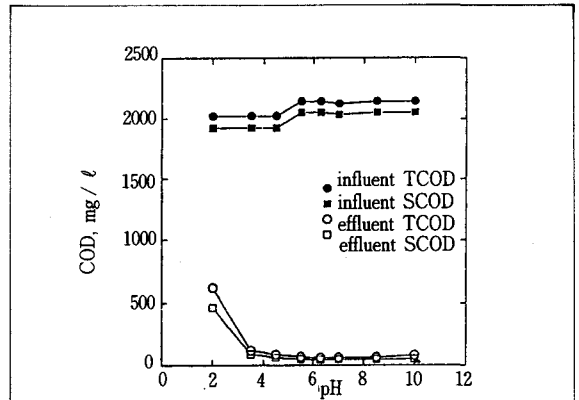


그림 5. Effect of pH on the effluent COD concentration. [Temperature : 22°C, HRT : 9.5 hour]

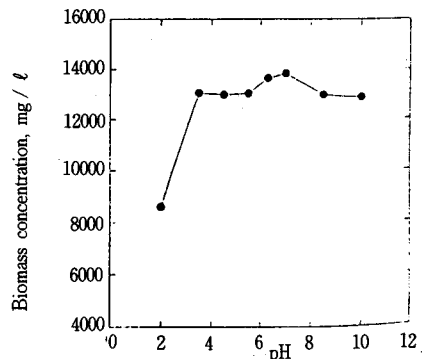


그림 7. Effect of pH on biomass concentration. [Temperature : 22°C, HRT : 9.5 hour]

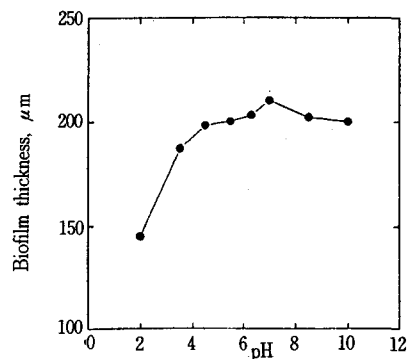
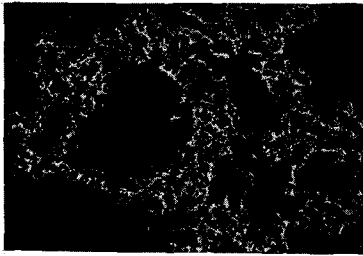


그림 9. Effect of pH on biofilm thickness. [Temperature : 22°C, HRT : 9.5 hour]

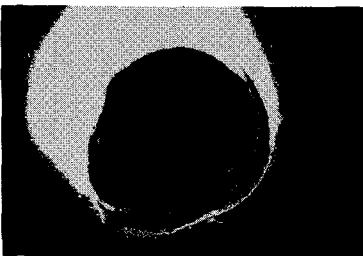


(a)

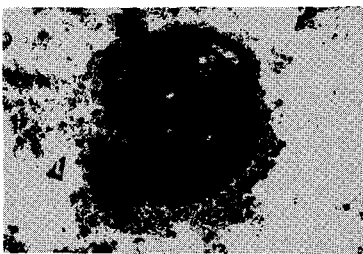


(b)

그림 6. Microscopic pictures of the organisms in the biofilm at pH 7.0<sup>(a)</sup> and 2.0<sup>(b)</sup>.



(a)



(b)

그림 8. The biofilm on a sand particle on pH 7.0<sup>(a)</sup> and 2.0<sup>(b)</sup>.

2. Wu, Y.C., Wilson, R.C., and Beckman, W.P., "Modeling of Plastic Media Trickle Filters", Noyes

Data Corporation, 142(1983).

3. Pandey, R.A., Parhad, N.M. and Kumaran, P., "Biological Treatment of Low Temperature Carbonization Wastewater by Activated Sludge Process", *Wat. Res.*, Vol. 25, No. 12, 1555-1564(1991).
4. Metcalf & Eddy, "Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse", INC., 2nd Ed., 473(1979).
5. Wu, Y.C. and Smith, E.D., "Temperature Effect on RBC Scale-up", Noyes Data Corporation, 287(1983).
6. Gullicks, H.A. and Cleasby, J.L., "Cold-Climate Nitrifying Biofilters Design and Operation Conditions", *JWPCF.*, Vol. 62, No. 1, 50-57(1990).
7. Okey, R.W. and Albertson, O. E., "Diffusion's Role Regulation Rate and Masking Temperature Effects in Fixed-Film Nitrification", *JWPCF.*, Vol. 61, No. 4, 500-509(1989).
8. 김동석, 안갑환, 이민규, 송승구, "생물막 유동층 반응기에서 미생물 성장에 따른 속도론적 고찰", *한국생물공학회지*, 제6권 2호, 115-121(1991).
9. Siegrist, H. and Gujer, W., "Demonstrations of Mass-Transfer and pH Effects in a Nitrifying Biofilm", *Wat. Res.*, Vol. 21, No. 12, 1481-1487(1987).
10. 정재기, 조광명, 김광수, "충진상 미생물막공법에 의한 산성 및 알칼리성 폐수의 처리", *대한환경공학회지*, 제9권 2호, 17-22(1987).
11. 서정원, "최신 미생물학", 형설출판사, 139(1991).
12. Brower, G. and Gaddis, L., "Filamentous Waste Treatment System at Low pH", *JWPCF*, Vol. 41, No. 2, R61-R72(1969).
13. Bailey, J.E. and Ollis D.F., "Biochemical Engineering Fundamentals", McGraw-Hill, 2nd Ed.(1986).
14. 순등강일, 도삼유평, "생물상 처리기능의 진단", *산업용수조사회*, 283(1983).
15. Eckenfelder, W.W., "Industrial Water Pollution Control", 2nd Ed., McGraw-Hill, 166(1989).
16. Shieh, W.K. and Keenan, J.D., "Fluidized Bed Biofilm Reactor for Wastewater Treatment", *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, Vol. 33, 131-169(1986).