嫌氣性 流動床에 의한 Methane生成에 관한 硏究

機器分析科
李源九·李相薰·崔圭相·裵基哲

Study on production of Methane gas anaerobic fluidized bed(AFB)

Instrumental Analysis Divison

W.K. Lee, S.H. Lee, K.S. Choi, K.C. Bae

Abstract

As the result of substrate(Glucose 5000㎎/ℓ)removal charactertrstics Comparision and gas production rate on the anaerobic fluidized bed according to the HRT Variation. We got the concluson as following ;

In the case of Shock leading, the microbials of AFB reactor is more fitted than the microbials of gemeral anaerobic digestion.

The COD removal rate of the HRT 1.5days is 8.6% and th HRT 3.0days is about 96% on the AFB reactor.

Substrate removal velocity of HRT 3.0days in AFB reactor is about 4.0g· COD/㎥·day. It Shows that the microbials of AFB reactor is more actived 2 times than general anaerobic digeston

The gas production rate in the AFB reactor is 1700~1800㎎/day on HRT 1.5~3.0days and gas production rate per unit substrate is 0.4~0.5ℓ /g · Glucose.

The microbials yield ratio in the AFB shows Y_G=0.39 g · cell/g · glucose, Kd=0.4 μmax=0.894 and the microbials. Activity is adeguate to the Monodegation.

1. 緖　　論

近來 廢液의 處理時 資源의 再活用이란 側面에서 廢棄物로부터 有用한 Energy를 回收할 수 있는 嫌氣性消化法에 대한 硏究가 注目을 받고있다.

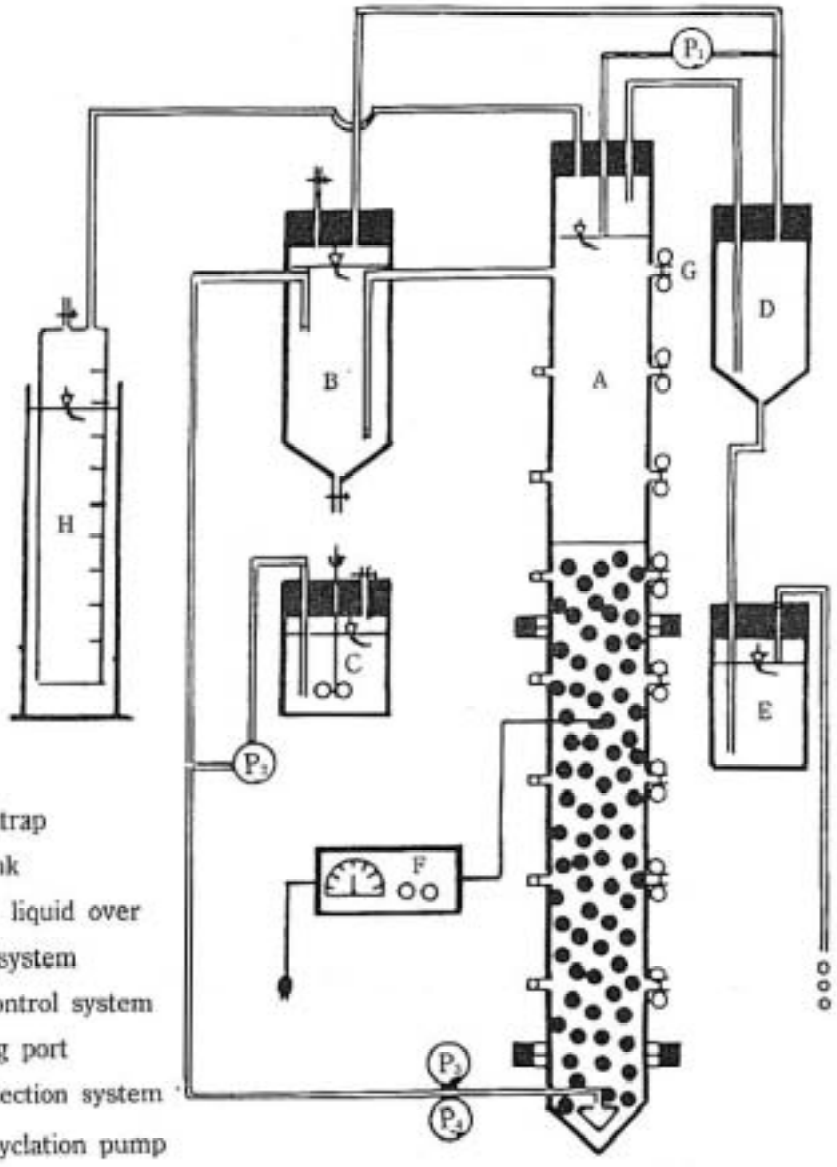
이 嫌氣性消化法은 廢液의 安定化뿐만 아니라 副産物로서 Methane Gas를 回收할 수 있는 生物學的 處理法中 唯一한 方法으로 發生 Sludge量이 相對的으로 적기 때문에 後續處理에도 큰 難題는 없으나 다만 從來 嫌氣性處理法은 反応速度가 느리기 때문에 大容量의 反應槽를 必要로하는 初期 建設費가 過大해지는 短點[1]때문에 反應速度의 高速化 및 process의 効率化가 主要한 課題가 되고있다.

이러한 缺點의 補完을 위한 方法으로 流動床式 生物膜法[2,3,4] 즉, Media에 대해 生物膜을 形成시켜 高濃度의 菌體를 水理學的 滯留時間에 無關하게 維持하면서 그 菌體가 Wush-out 되지않고 또한 基質과 菌體의 接觸이 圓滑하게 이루어지며 基質의 單一回路를 防止하기위해 Media 自體를 流動시켜 處理効率을 極大化하는 方法으로 從來 適用되어 왔던 高濃度의 汚泥, 尿등의 廢液뿐만 아니라 單位 下水를 비롯한 旣存 好氣性處理를 하지않으면 困難하였던 低濃度 廢液에까지 適用[3,5,6]할 수 있는 極히 効率的이며 經濟的인 處理法으로서 本硏究는 有機性 廢水를 pilot plant 下에 運用하여 Methane 生成과 特性 및 操作因子가 特性에 미치는 影響을 檢討하였다.

2. 實驗方法

2-1 實驗裝置

本實驗에 使用된 裝置는 Figure 2-1과 같다.



A : Reactor
B : Recycle trap
C : Feed tank
D,E : Mixed liquid over flow system
F : Temp control system
G : Sampling port
H : Gas collection system
P_1 : Gas recyclation pump
P_2 : Feed micro pump
P_3P_4 : Recyclation pump

Fig. 2-1 Experimental apparatus of fluidized bad unit

裝置中 反應槽는 內徑 10㎝의 圓筒形 Acryl로 높이는 210㎝이다.

反應槽內의 溫度는 35±1°C로 維持시키기 위해 Heat coil 및 溫度 censor를 使用하였으며 또한 光의 通過와 Heat coil의 溫度 保持를 위하여 反應槽外部를 保護膜으로 遮斷하였다.

反應구 槽內部는 Media를 活性炭으로서 平均粒經 0.6㎜, 겉보기比重 1.40을 높이 100㎝까지 沖積하였다.

活性炭의 流動에 있어서는 Motor pump 2臺을 竝列連結하여 處理水를 循環하여 活性炭層의 높이를 120㎝로 維持시켰다.

기질은 Micro定量 pump를 使用하여 連續的으로 注入하였으며 流出水는 Air pump에 의한 Gas 循環에 의해 發生되는 Gas가 Media와 附着하여 浮上됨으로서의 外部로의 流出現像을 防止하기 위하여 Gas를 流出液 表面을 暴氣하여 부상되는 Gas와 Media를 分離하였다.

反應槽에서 生成된 Gas는 Nacl 포화된액에 浸水시킨 水上置換法에 의해 包集하여 測定하였다.

○反應槽의 體積(HRT 設定)

反應槽는 活性炭의 粒子部分, 流動相의 空隙部分, 上澄液部分, 氣象部分으로 區分되며 氣象部를 제외한 內譯은 Figure 2-2와 같은데, 높이가 200㎝로 流動前의 活性炭層의 높이는 100㎝이며 流動率 1.2로 하였으며, 이때의 反應槽體積은 9, 424ℓ 이다.

靜止된 狀態에서의 活性炭層 體積은 7.85ℓ 이고 活性炭의 空隙率은 0.648이므로 결국 反應槽內의 全空隙部分은 反應槽內全體積 一定狀態의 活性炭層部分(1-活性炭의 空隙率)이며 다시 말하면 反應槽全體에서 活性炭의 고체체적을 뺀 값으로 이는 7.4461이다. 이값을 根據로 H.R.T를 計算하였다.

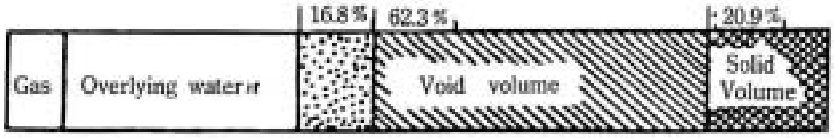


Fig. 2-2 Volume contect of fluidized bed unit

2－2 實驗方法

2－2－1 種汚泥

種汚泥는 釜山直轄市 용호동 下水處理場에서 採取한 Sludge로서 溫度 35± 1°C HRT 15日의 運轉으로 약 2年間 糞尿및 合成基質로 培養된 것이다. 合成基質의 條件은 Table 2-1로 나타내었다. 完全混合反應槽로서 培養된 嫌氣性 微生物은 附着微生物과는 動力學的 特性이 다를 것으로 豫想되어 嫌氣性流動床에서 약 3～4개월간 運轉 培養하였다.

2－2－2 投入基質

投入基質은 Glucose를 單一炭源으로 해서 Table 2－1에 나타낸것 처럼 必要無機鹽을 添加했다. 緩衝劑에 있어서는 $NaHCO_3$ 및 H_2PO_4이 2種類를 併用하였는데 그것은 Na^+ ion이나 K^+ ion에 의한 微生物에 阻害의 影響을 없애기 위함이다. 參加量은 pH 7.0－7.3으로 維持하겠금 必要時 計算에 의해 決定하였다.

Table 2－1 Composition of signthetic substrate

Component	Concentration(mg/ℓ)
Glucose	5,000
$FeCl_2 \cdot 6H_2O$	100
KC1	200
NH_2Cl	400
$ZnCl_2$	1
$MnSo_4 \cdot 4H_2O$	15
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	5
$MnCl_2 \cdot 6H_2O$	200
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	100
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5
$CaCl_2$	0.5
$NaHCO_3$	3,000--5,000
$(NH_4)_2 \cdot HPO_4$	600

2-2-3 分析項目

流動床에 있어서 培養中에 流出水의 COD와 Gas量이 正常狀態가 될때까지의 指標로 삼고, 正常狀態의 도달을 確認후 또다른 보조分析項目과 함께 流出水의 protein, 잔존 Glulcose, TOA (全有機酸)과 反應槽內의 protain을 測定하였다. 流動床內 附着層生物의 指標로 利用한 槽內의 protain 分析은 反應槽內를 上中下 3등분 해서 sampling 하였는데 活性炭을 粉碎하여 附着微生物을 完全分離하여 protain을 測定하였다.

이상의 分析法은 Table 2-2에 나타내었다.

Table 2-2 Summary of analytical method

Item	Analyzing Method
pH	Electrode method ; pH meter[7]
COD	Chemical oxygen demand by potassium dichromate[7]
TOA	Chromato-graphic separation method for organic method[7]
protain	Lawry method[8]
carbohydrate	anthrone-sulpuric acid method[9]
alkalinity	potentiometric titration to end-point[7]

3. 結果 및 考察

連續實驗을 通하여 定常狀態에서 測定된 結果를 Figure 3-1~3-7까지 나타내었다.

3-1. 經日變化

figure 3-1에서는 有機物負荷濃度 및 發生 Gas量의 매일變化를 나타내었는데 投入負荷量이 增加할 때마다 그負荷에 比例하여 Gas의 生成量이 增加함을 알 수 있는데 全負荷量의 過程에 있어서 Glucose 單位 g 당 약 400㎖의 Gas가 發生하였다.

또한 基質注入濃度를 增加시켜도 짧은 時間에 그 濃度에 對應하는 Gas가 發生되는 것으로 보아 一般嫌氣性보다 衝激負荷에 强할 것으로 豫想된다.

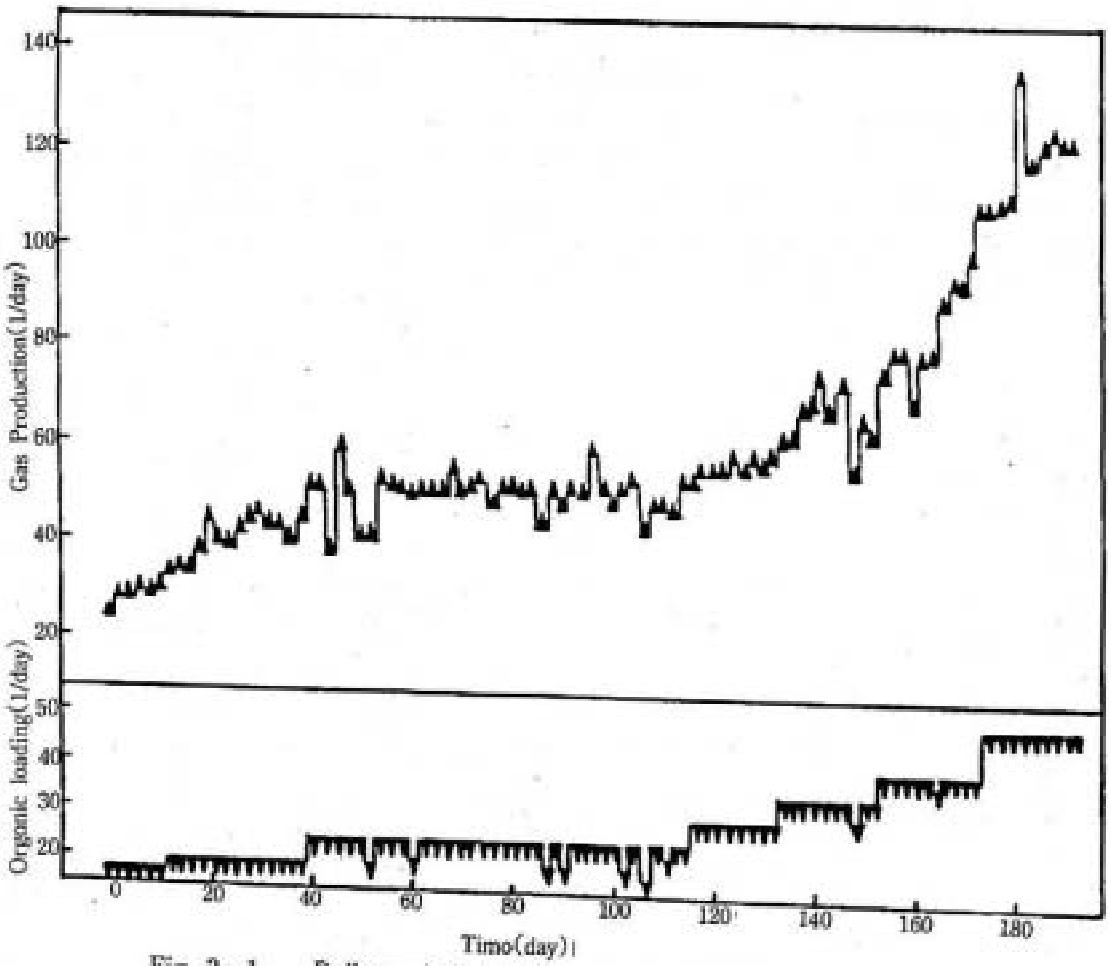


Fig. 3-1 Daily variations in organic loading and gas production of AFB reactor.

Figure 3-2는 HRT 3日에서 1.5日까지의 變化하는 protein, Alkalinity, pH, Temperature, 有機物負荷率을 나타내었다.

負荷率의 增加에 따라 pH低下가 보여짐으로 해서 緩衝溶液($NaHCO^3$)을 3000 ppm에서

5000 ppm으로 增加시킴으로서 負荷率增加로 인한 pH低下를 防止했다.

이로 인하여 初期의 負荷率 增加에 의한 pH低下 現狀이 나타났으나 緩衝液의 增加로 反應槽內 pH는 7.0 前後로 安定化 되었으며 同時에 Alkalinity가 增加하는 傾向을 보였다.

한편 流出 protein은 약간의 變動이 있었으나 약 400 ppm정도의 流出濃度를 보였는데 이는 生成된 菌體가 死滅되어 溶解性 狀態로 流出되기 때문으로서 流出 protien의 濃度는 流入氣質濃度가 增加하면 實際死滅菌體量도 增加하지만 流入量의 增加로 HRT 增加에 따른 流出濃度에는 별影響은 받지 않기 때문으로 思料된다.

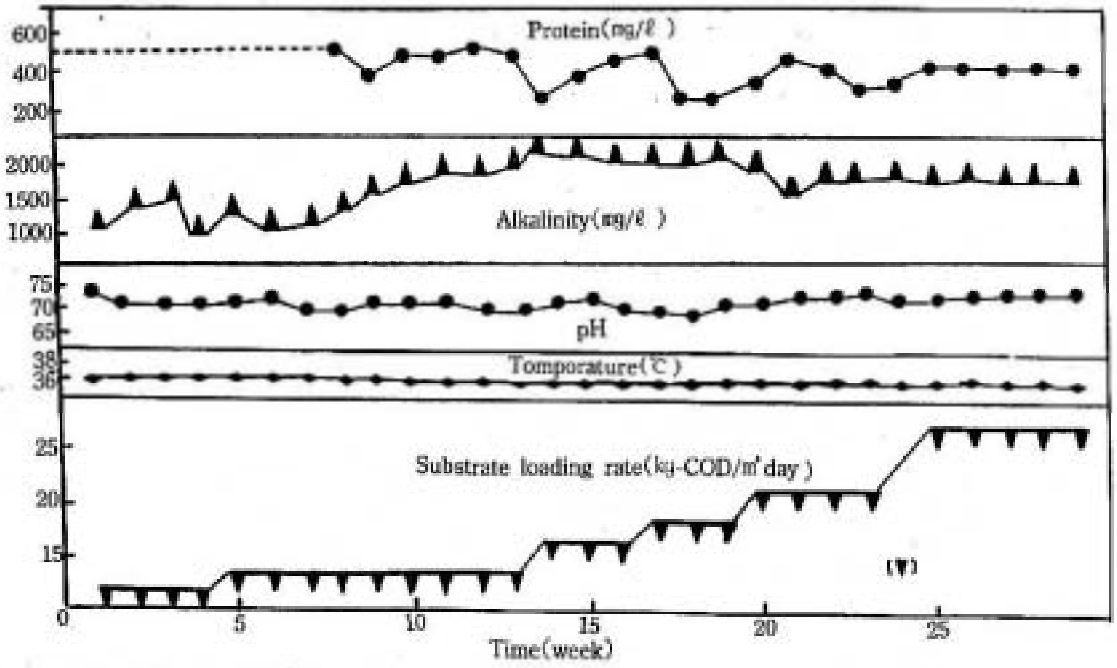


Fig. 3-2 Protein, alkalinity, pH, thmperature and substrate loading rate monitored for the28 weeks in AFB reactor

Figure 3-3은 基質負荷率에 따른 殘存 炭水化物의 濃度 및 流出有機酸(TOA) 및 流出 COD를 나타내었다.

이 Figure에서는 負荷率의 增加에 따라 流出 DOD가 일시 增加하고 이에 따라 流出 COD가 일시 增加하고 이에 따라 TOA및 炭水化物도 높은 傾向을 보이고 있다.

그러나 負荷率이 增加뒤 일정時間이 지난후 COD는 安定된 값을 보여주고 있다.

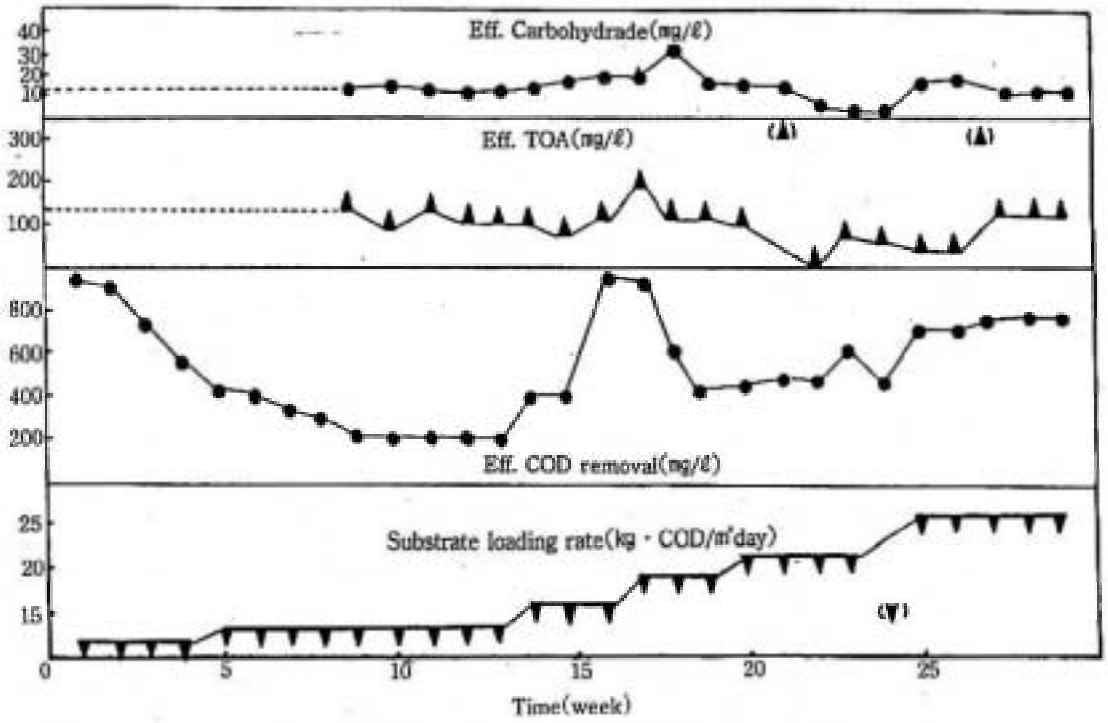


Fig. 3-3 Effluent carbohydrate, TOA, COD removal rate monitored for the 28 weeks in AFB reactor

3-2 HRT에 따른 基質除去 特性

Fig. 3-4는 HRT 變化에 따른 流出COD의 平均및 COD 除去效率을 나타내었다.

그림에 따르면 HRT가 減少함에 따라 COD除去 效率이 거의 比例하여 減少함을 알 수 있었다. 가장 긴 HRT 3.0日의 경우 COD 除去率은 96%, 2.5日에서는 91%, 2.1日 89%, 1.9日 87%이며 가장 짧은 1.5日에서도 약 86%의 良好한 除去效率을 보여주고 있다.

一般嫌氣性에 있어서 HRT 15~30日에서 80~90%의 COD除去가 나타나는 것으로 보아 嫌氣性流動床은 一般嫌氣性消火法 보다 5배이상의 除去速度를 보여줌으로서 一般嫌氣性 消火處理보다 劃期的인 處理方法으로 思料된다.

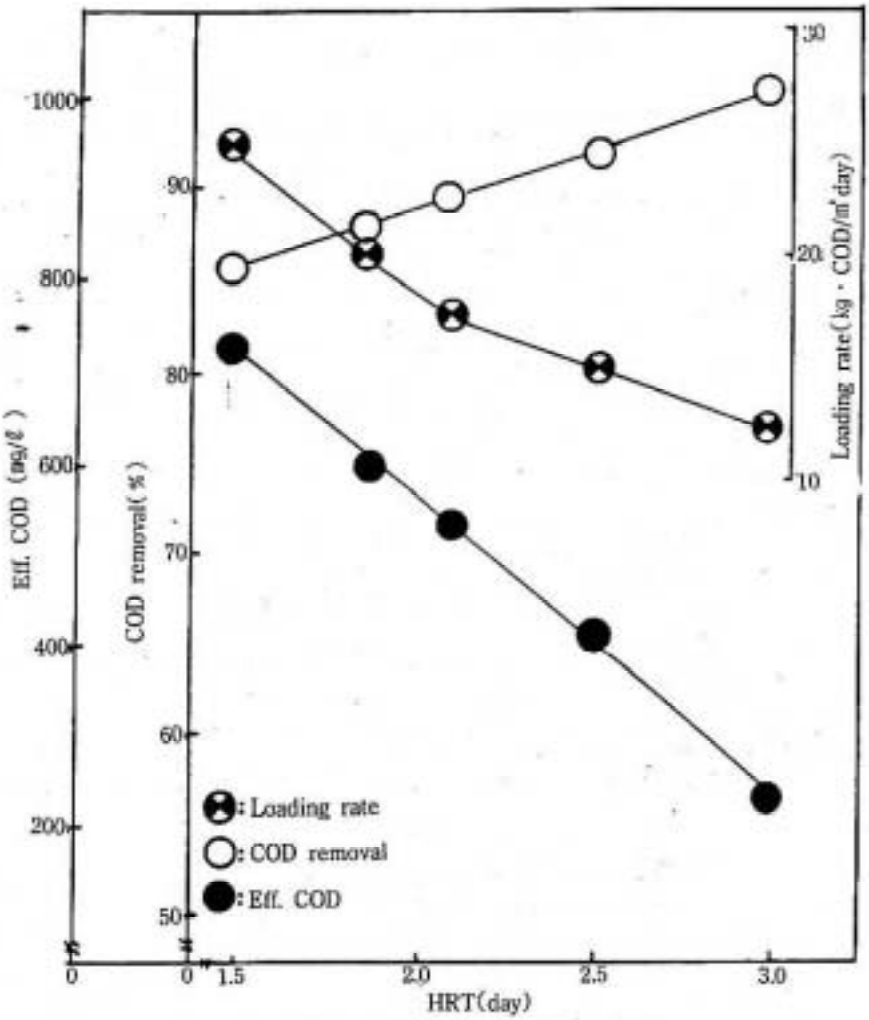


Fig. 3-4 Effect of HRT on effluent COD concentration and COD removal rate in AFB reactor.

Figure 3-5는 각 HRT에서의 基質除去速度 및 Gas 生成速度를 나타내고 있는데 基質除去速度는 HRT 3.0日의 경유 약 4.0kg.COD/㎥.day를 보일뿐만 아니라 15日의 경우 14.3kg.COD/㎥. day以上의 除去速度를 보여줌으로서 反應槽內의 微生物濃度는 오히려 적음에도 불구하고 一般嫌氣性消化處理의 1.5~3kg · COD/㎥ · day보다 2배以上의 除去速度로서 이는 嫌氣性流動床의 微生物이 一般嫌氣性消化法의 微生物보다 2배 以上 큰것으로 볼수있고,

Gas生成에 있어서는 HRT 1.5日에서 3.0日까지의 Gas生成速度가 1000~8000(㎖/d)로 나타났고 2.0日 以上에서는 Gas 生成速度가 活潑함을 알 수 있고 2以下에서는 減少하였는데 이는 菌體에 의해 有機物質이 菌體의 增殖및 維持 Energy로 使用되는 것 보다 Gas化로의 轉換率이 높은 것으로 思料된다.

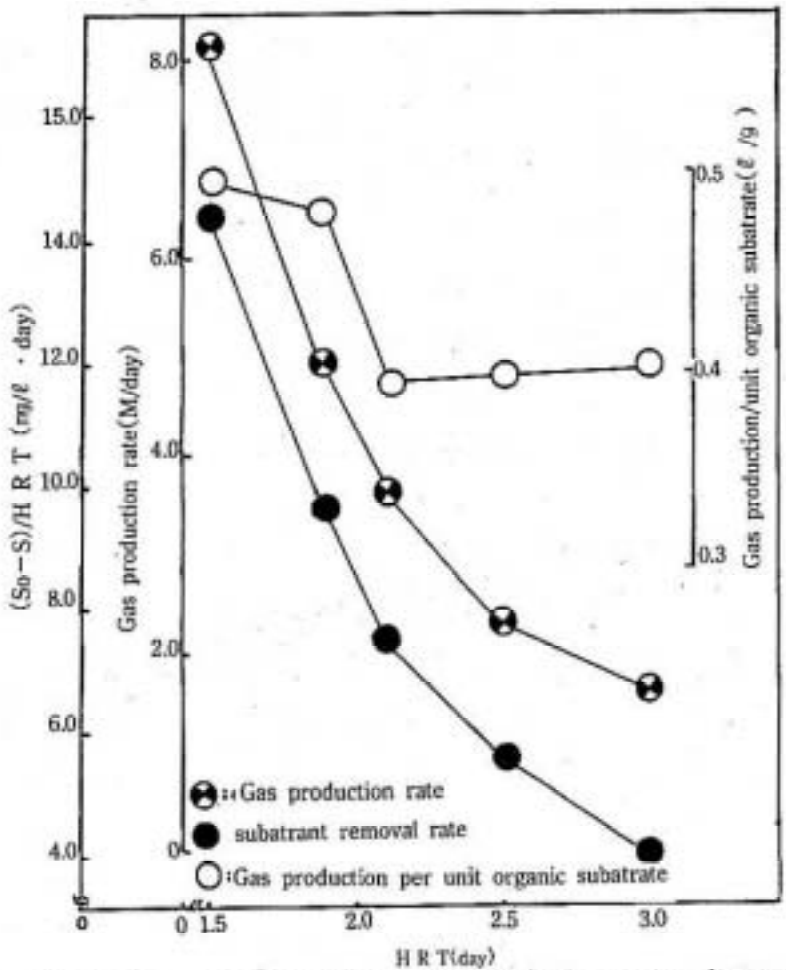


Fig. 3-5 Effect of HRT on gas production rate and per unit organic substrate, subst-rate movel rate in AFB reactor.

Table 3-1은 각 HRT에서 定常狀態에 있어서의 流入, 流出 각종 parameter의 代表値를 나타내었다.

Table 3-1 Experimental results of the continuous experiment.

Parameter / HRT	Inf. Substrate (ℓ)	Inf.COD (mg/ℓ)	Eff.COD (mg)	pH	Protain(X) (mg/ℓ)	Alkalinity (mg/ℓ)	Gas production (mℓ/day)
3	2.5	5000	240	7.02	776(3.49g)	1871.6	5067
2.5	2	5000	420	7.05	875(3.95g)	2914.5	6050
2.1	3.5	5000	540	6.9	856(3.85g)	2107.5	6912
1.9	4	5000	600	7.1	916(4.12g)	1728.3	9450
1.5	5	5000	740	7.1	1016(4.57g)	1804.6	12125

3-3 流動床의 動力學的 特性

培養系에 있어서 菌體量의 物質收支는 다음과 같은 關係가 있는데 즉,

(反應槽內의 菌體量의 變化)=(流入에 따른 變化)+(增殖에 따른 變化)-(流出에 따른 變化) 다시말하면

$$V\left(\frac{dA}{dt}\right)=X_oF+\left(Y_c\left(-\frac{dS}{dt}\right)_c-Kd\cdot X\right)V-XF \quad \cdots\cdots (3-1)$$

V : 反應容積(ℓ), X_o : 流入 菌體濃度(mg/ℓ)

F : 流入, 流出速度(ℓ/day)

X : 流出 菌體濃度(mg/ℓ)

$\left(-\frac{dS}{dt}\right)_c$: 基質消費速度(mg/ℓ/day), $\left(\frac{dX}{dt}\right)$: 增殖速度(mg/ℓ.d)

Y_c : 增殖收率(mg/mg), kd : 自己分解係數(day^{-1})

여기서 流動床은 流出菌體가 없음으로 XF=O, 流入菌體濃度(X_o)를 무시할 수 있고 定常狀態에서는 反應槽中의 겉보기 變化量 $V=\frac{dX}{dt}=0$로 될때

$$D=Y_c^{\nu}-Kd \quad \cdots\cdots (3-2)$$

$D=F/V(day^{-1})$, $\nu=\frac{1}{X}\left(-\frac{dS}{dt}\right)_c$: 比基質消費速度(mg/ℓ)

比增殖消費速度(μ)와 比基質消費速度( )의 關係는 式(3-1)보다 다음과 같이 표현하면

$$\mu = Y_G \cdot V - Kd \left(\mu = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dt} \cdot \text{mg/mg} \cdot \text{day}\right) \quad \cdots\cdots (3-3)$$

式(3-2)와 (3-3)에 따른 μ=D이다.

한편 基質消費速度는 菌體濃度에 비례하는 것으로 式(3-4)에 표현했다.

$$\text{즉 } V \cdot \frac{dS}{dt} = SoF - SF - \frac{\mu}{YG} \cdot V - M \times W \quad \cdots\cdots (3-4)$$

S : 流出基質濃度(mg/ℓ) S_o : 流入基質濃度(mg/ℓ)

m : 維持定數(mg/mg · day)

여기서 $\mu = \frac{F}{V} = D$를 代入하면

$$X = \frac{Y_g \cdot D}{D + mY_G}(S_o - S) \quad \cdots\cdots (3-5)$$

따라서 增殖收率 Y_{xs}은

$$Y_{xs} = \frac{X}{S_o - S} = \frac{Y_g \cdot D}{D + mY_G}$$

比基質消費速度(ν)는

$$\nu = \frac{\mu}{Y_{xs}} = \frac{D(S_o - S)}{X}$$

인에 菌體增殖및 基質消費의 關係는

$$\nu = \frac{1}{Y_G}\mu + m \quad \cdots\cdots (3-6)$$

이 되는데, 여기서 動力學的 parameter를 구할 수가 있은데 Figure 3-6은 前述의 式(3-3)및 (3-6)에 의하여 기울기로부터 微生物 增殖收率(Y_G), 절편으로부터 維持定數(m)을 나타내고 또한 $m^3Kd \cdot X$에서 死滅係數(Kd)를 구하였는데 Y_G는 0.39(g cell/g · glucose)로서 一般嫌氣性消化의 死滅係數인 0.05~0.2보다 약 2배 이상의 훨씬 큰값으로 나타났는데 이는 前述의 增殖收率의 값이 상당히 크게 나타남과 관련해서 流動床에서는 菌體의 세대교체기간이 상당히 빠른 것으로 思料되며 또한 流動床內에 生成되는 廢 Sludge는 거의 없을 것으로 예상된다. 실제로 약300日에 걸친 流動床實驗에서 자연유출의 SS외에 단1회도 Sludge를 流出시키지 않았다.

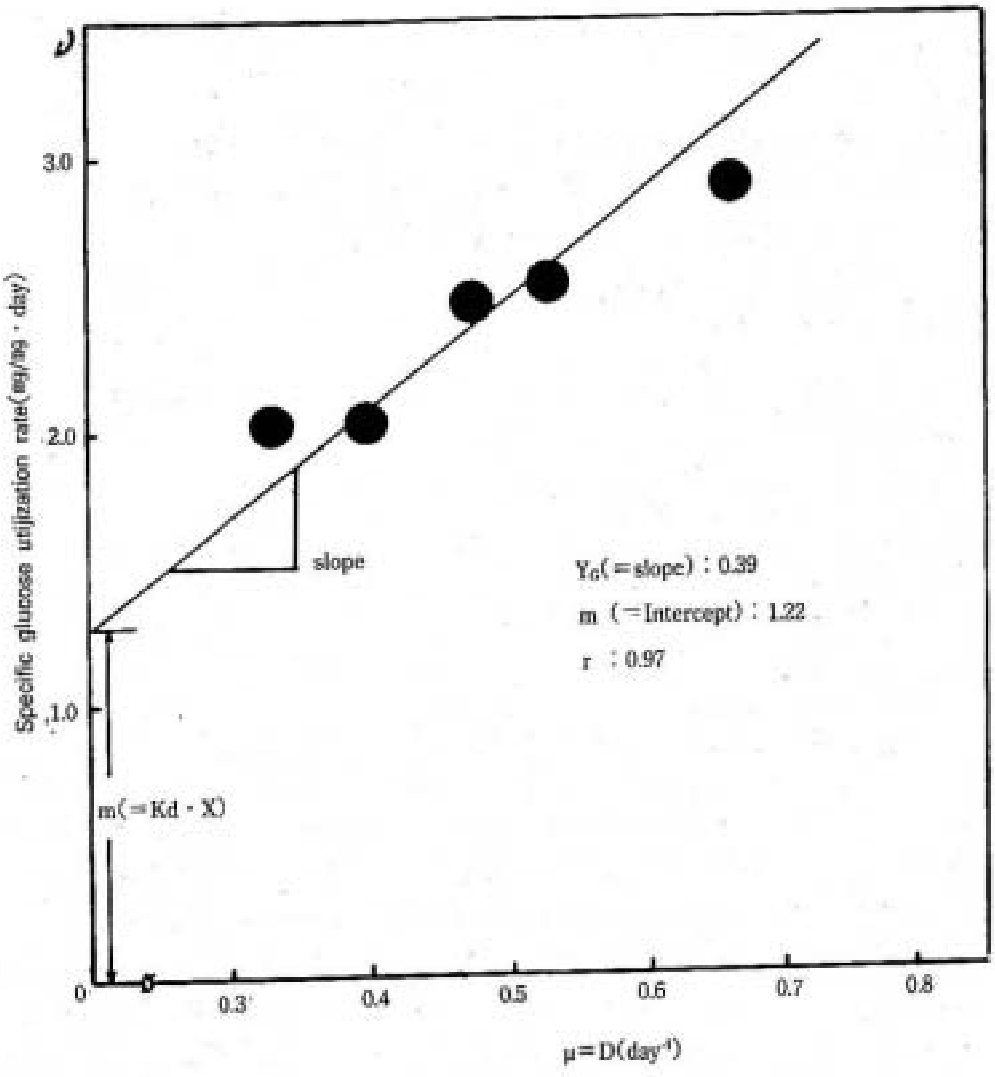


Fig. 3~6 Determination of kinetic constant Y_G and m.

Figure 3-7은 Monod型 速度式 즉

$$\mu=\frac{\mu max \cdot S}{K_s+S}$$

μmax : 最大比增殖速度(mg/mg · day)

K_s : 基質飽和定數.

$\mu=\frac{1}{2}$ μmax가 되는때의 基質濃度

에 適合한 것으로 가정하고 기울기로 부터 最大比增殖速度와 절편으로부터 基質飽和定數(K_s)를 구하였는데 여기서 μmax=0.894, K_s=419로서 이 결과에 의하면 μmax의 값은 一般嫌氣性消化法보다 상당히 높은값을 나타내고 있고 상관계수가 r=0.94로 나타난 것으로 봐서 嫌氣性流動床로 Monod式에 適合한 것으로 思料된다.

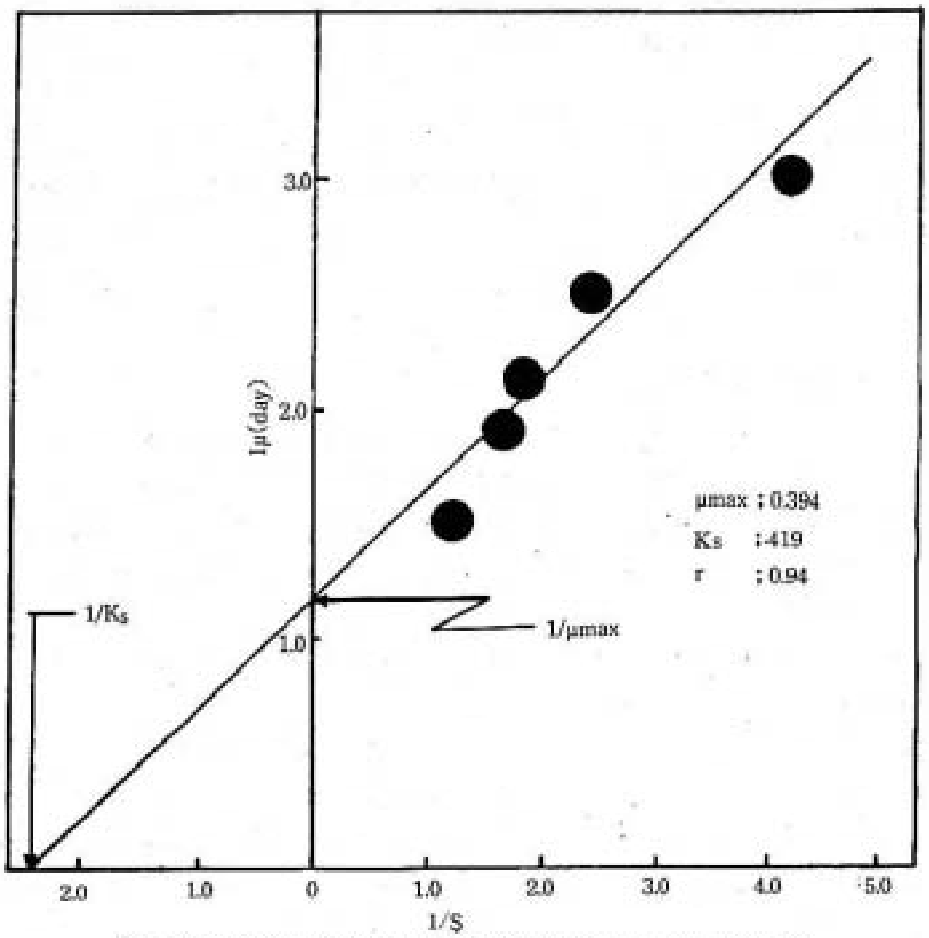


Fig. 3-7 Determination of kinetic constant μmax and K_s

4. 結　　論

本 研究는 流入 Glucose濃度 500㎎/ℓ 로 設定하고 一定流動條件下에서 水理學的 帶留期間을 段階的으로 變化시키는 것에 의해 負荷을 變動시키는 實驗을 실시한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 嫌氣性流動床의 微生物군은 一般嫌氣性군보다 衝擊負荷에 强할것으로 思料된다.

2. 嫌氣性流動床에서 가장좋은 HRT1.5日의 경우 COD 제거율이 약 86%였고 3.0日에서는 약 96%로 나타났다.

3. 嫌氣性流動床에서 가장 基質除去速度가 낮은 3.0日의 경우에 약 4.0㎏ COD/㎥ · day로 기존 嫌氣性消化法보다 약2배 이상의 除去速度를 나타난것을 보아 微生物 活動度도 2배 以上일 것으로 思料된다.

4. 嫌氣性流動床에서의 Gas 發生速度도 HRT 3.0～1.5에서 1700～8000㎖/day로 一般嫌氣性보다 상당히 높은 Gas 生成速度로 思料되며 單位有機物당 Gas發生速度는 0.4～0.5ℓ /g · Glucose였다.

5. 嫌氣性流動床에서 微生物增殖收率 Y_G=0.39g cell/g · Glucose, Kd=0.42, μmax=0.894로 나타났다. 또한 嫌氣性流動床의 微生物 거동은 Monod式에 적합한 것으로 思料된다.

參 考 文 獻

1. 崔義昭, 廢棄物處理와 資源化, 清文閣,(1985)
2. Lettinga, G. et al, Feasibility of the Upflow Anaerobic Sludge Blanket process, proc. 1979 National conf. on EnV. Eng. ASCE, San Francisco(1979)
3. Jewell, W.J., and Switzenbaum, M.S., "Municipal Wastewater Treatment with the Anaerobic Attached Microbial Film Expanded Bed Process"JWPCF, 53, 4, 482－487(1981)
4. Schraa, G., and Jewell, W.J., "High Rate Conversion of Soluble Organics with Thermophlic Anaerobic Attached Film Expended Bed", presented at the 55th Annual WPCF Conf. St. Louis, Mo(1982)
5. 松井三郎, 木村洋, 帶*裕一, "嫌氣性 流動床による低濃度基質 ち用いたメタン醗酵に關する研究" 第21回 下水道研究發表會 講演集 337(1984)
6. Switzenbaum, M.S., and Jewell, W.J., "Anaerobic Attaced-film Expended-bed Reactor Treatment. Journal WPCF, 52, 7, 1953－1965(1980)

7. APHA-AWWA-WPCE., "Standard method" APHA-AWWA-WPCE 15th(1981)
8. 菅原浩, 副島正美, "蛋白質の定量法" 學會出版センター(1982)
9. Herbert, D. Phipps, S.T. and Strange, R.E., "Chemical Analysis of Microbialcells", Academic press London and New York 210−344(1971)