

이상혐기성소화공정의 산생성 단계에 유입수의 알칼리도가 미치는 영향

○ 장 남 정 · 황 문 현 · 현 승 훈 · 김 인 수

광주광역시 북구 오룡동 1번지 광주과학기술원 환경공학과

I. 서론

혐기성소화공정은 다른 물리·화학적 처리와 비교할 때 2차 오염문제가 적고, 저렴한 운전비용, 에너지원으로 활용가치가 높은 메탄가스 생산 등의 장점에도 불구하고 긴 수리학적 체류시간, 운전의 어려움, 악취발생 등의 단점으로 하수처리장에서 발생하는 하수슬러지 처분, 고농도 유기성폐수 및 폐기물의 처리분야 외에는 제한적으로 사용되어왔다.

혐기성 공정의 이러한 단점을 보완하고 장점을 극대화하기 위해 UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) 그리고 이상혐기성소화공정 (Two-Phase Anaerobic Digestion Process) 등이 개발되었다. 그중 이상혐기성소화공정은 최근 활발히 연구가 진행되는 공정으로 산생성 단계와 메탄생성 단계의 pH 조건을 4-6.5, 6.5-8.2로 조절하여 각각 분리하고자 하는 기술이다.

이러한 이상혐기성 공정에 관한 연구의 대부분은 바이오에너지의 회수에 중점을 두어 메탄생성 단계에서의 메탄 발생량 증가에 초점이 맞추어져 왔으며 산생성 단계에 관한 연구는 상대적으로 적었다. 그러나 혐기성 공정에서 율속 단계라고 할 수 있는 가수분해 단계를 포함하는 산생성 단계는 전체 혐기성소화효율을 증가시키고 수리학적 체류시간을 단축시키기 위해서 매우 중요한 부분이다.

지금까지 보고된 pH가 산생성 단계에 미치는 영향에 관한 연구는 대부분이 약품을 이용하여 임의로 pH를 고정한 후 기질분해특성을 설명한 것이었다. 혐기성 반응조 내의 다양한 미생물 활동에 의해 분해되거나 전환되는 과정에서 pH는 변화하는 요소이므로 고정된 조건에서 얻은 연구결과로 실제 공정에서 적용하기에는 어려움이 있다. 실제로 propionate와 butyrate의 분해는 여러 요소에 의해 영향을 받지만 pH, 알칼리도, H₂ 분압 등에 민감한 것으로 알려진다.

따라서 본 연구에서는 산생성 단계에 영향을 주는 다양한 영향인자 중에서 알칼리도의 변화에 따른 이상혐기성소화공정의 산생성 단계의 VFAs (Volatile Fatty Acids) 생성과 분해의 특성을 파악하고 pH와 관련된 운전조건을 도출하고자 하였다.

II. 실험방법

[연락처] (우)500-712 광주광역시 북구 오룡동 1번지 광주과학기술원 환경공학과,

김인수 Tel : (062) 970-2455, Fax : (062) 970-2434, E-mail : iskim@kjist.ac.kr

본 연구에 요구되는 미생물의 배양을 위해 K시 하수처리장의 1차 소화슬러지와 2차 소화슬러지를 1:1로 혼합하여 하수처리장의 농축슬러지를 기질로 배양된 미생물을 취하였다. 확보된 미생물로 어떤 실험에서든 생화학적으로 같은 활성과 특성을 나타낼 수 있도록 MCR(Master Culture Reactor)을 운전하였다. MCR은 4L의 Pyrex 병을 이용하였으며 글루코즈 5g/l의 부하량으로 운전하였다. 이때 수리학적체류시간 (HRT)은 10일이었다. 온도는 항온항습실에서 $35\pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지되었으며 기질주입은 N/M/B (Nutrient/Mineral/Buffer) solution을 이용하였고 그때 유입알칼리도는 1000mg/L as CaCO_3 를 NaHCO_3 로 조절하였다.

1. 알칼리도에 따른 산생성 반응조 운전

1L 부피의 샘플병 3개에 각각 MCR에서 culture를 500mL씩을 취한 후 알칼리도를 100, 300, 500mg/L as CaCO_3 로 (NaHCO_3 168, 504, 840mg/L)조절된 N/M/B solution 500mL로 희석하여 2일간 안정화시켰다. 그 후 일정시간 간격으로 2.5g/L의 글루코즈를 주입하였으며 HRT는 3일로 운전하였다. 샘플병 마개부분은 실리콘에 feeding용, wasting용 관을 설치하였으며 feeding과 wasting은 펌프를 이용하여 동시에 하였다. 그리고 biogas 모니터링을 위해 미생물 호흡 측정기(Challenge AER-200, Respirometer)를 연결하였다. Fig. 1은 산생성 반응조 실험의 모식도를 나타낸 것이다.

Wasting때 채취된 샘플은 pH, 알칼리도, MLVSS (Mixed Liquid Volatile Suspended Solid)를 분석하였고 미생물의 반응을 막기위해 21.3 g/L의 HgCl 주입한 후 원심분리기로 9000rpm에서 15분간 처리하여 SCOD(Soluble Chemical Oxygen Demand)와 VFAs를 분석하였다. pH는 portable meter (ISE/pH/V/ORP/Temp. meter, Orion, model 290A)를 사용하였으며 알칼리도, SCOD, MLVSS는 standard method 2540 (APHA,1995)에 따랐다. VFAs는 acetate, propionate, i-butyrate, n-butyrate, valerate의 5종류를 FID(Flame ionization detector)와 carbopack 컬럼(B-DA on 80/120 mesh 4% carbowax 20M)이 장착된 GC(Gas Chromatography ,Hewlett Packard 5890 series II)를 이용하여 분석하였다. 이때 온도는 Oven 175°C , detector 200°C , injector 200°C 로 유지하였으며 carrier gas로 사용된 질소의 유속은 24mL/min이었다.

2. 회분식 가스생성실험 및 액상분해실험

본 연구에서는 각각의 반응조에서 VFAs의 생성과 분해 특성을 보기 위해 회분식 가스생성실험 및 액상분해실험을 수행하였다. 혐기성 회분식 처리도 실험은 Kim et al (1994)이 사용한 방법을 이용하였다. 혼합미생물은 산생성 반응조에서 wasting된 미생물을 이용하였다. 회분식 액상분해실험은 250 mL의 serum bottle을 사용하였으며 culture의 부피는 150 mL이며 기질 주입량은 2.5g/l 글루코즈를 75 mL로 조절하여 전체 부피를 225 mL로 하였다. 시료채취 시간은 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5.5, 7.5, 11.5, 24, 그리고 48시간이었으며, 각각 채취된 시료는 SCOD, MLVSS 그리고

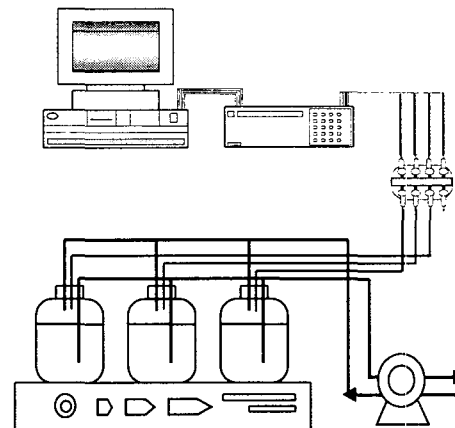


Fig. 1. The schematic diagram of acidogenic reactors

VFA 항목에 대하여 분석되었다. 회분식 가스생성실험에는 500 mL의 반응조에 respirometer를 연결하여 시간당 발생하는 biogas 발생량을 on-line 모니터링 하였다. 각각의 반응조에는 300 mL의 culture를 주입하였으며 기질 주입은 150mL로 하여 전체 부피를 450 mL로 조절하였다. 이때의 부하량은 2.5g/L 글루코스를 시작으로 더 이상 가스가 발생하지 않는 시점에서 5.0, 7.5g/L로 점차 증가시켜 주입하였다.

III. 실험결과

1. 알칼리도에 따른 산생성 반응조 운전

Fig. 2는 각각의 유입수 알칼리도에 따른 알칼리도 감소율을 나타낸 그림으로 초기 80시간 정도까지 꾸준히 감소하다가 정상 상태가 되면서 일정해지는 경향을 보였다. 안정화되는 시기까지 생성된 VFAs는 유입수 알칼리도 100, 300, 500(mg/l as CaCO_3)이 모두 비슷하였으며 알칼리도 감소량은 각각 2.24, 1.29, 0.38mg/hr로 알칼리도가 낮을수록 빠른 감소경향을 보였다. 실험중의 SCOD와 MLVSS는 3반응조 모두가 유사한 경향을 보였다. Fig. 3은 산생성 반응조에서의 propionate와 n-butyrate의 변화를 나타낸 것인데 70시간 이전의 변화 경향은 각각의 반응조에서 비슷하였으나 알칼리도 100mg/L를 유입수로 하는 반응조에서는 알칼리도가 0으로 떨어지면서부터 propionate의 축적을 보여주었다. 100시간 부근에서는 8시간 간격으로 주입하던 글루코스를 12시간 간격으로 (동일한 부하량, HRT유지) 주입한 결과, 알칼리도 100mg/L를 유입수로 하는 반응조에서 propionate의 감소와 함께 n-butyrate의 감소가 나타났다.

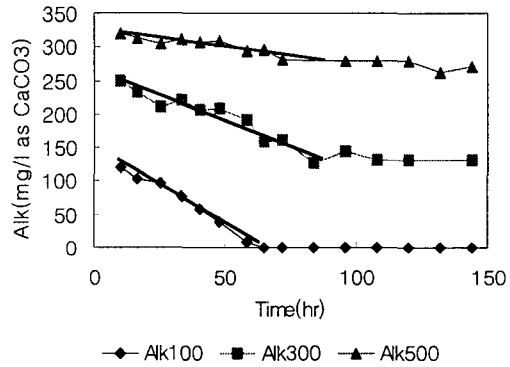


Fig. 2. Alkalinity changes in the acidogenic reactors

2. 회분식 가스생성실험 및 액상분해실험

Liquid 회분식 실험의 pH변화는 주입직후부터 감소를 보이다가 3시간 이후에는(알칼리도 100, 300, 500mg/L가 각각 pH 4.1, 4.7, 5.1) 거의 변화가 없었다. Fig. 4에 나타난 VFAs의 경향을 보면 알칼리도가 0인 유입수 알칼리도 100mg/L의 실험에서는 n-butyrate의 증가가 보이지 않았고 acetate의 증가폭이 가장 크음을 알 수 있다. 알칼리도 300과 500mg/L은 유사한 경향을 보였으며 propionate나 i-butyrate, valerate의 증가는 미비하였다.

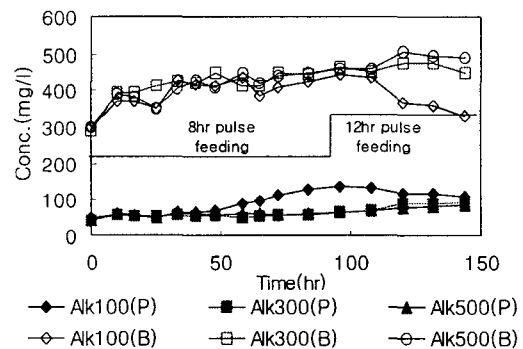


Fig. 3. Propionate and n-butyrate changes in the acidogenic reactors

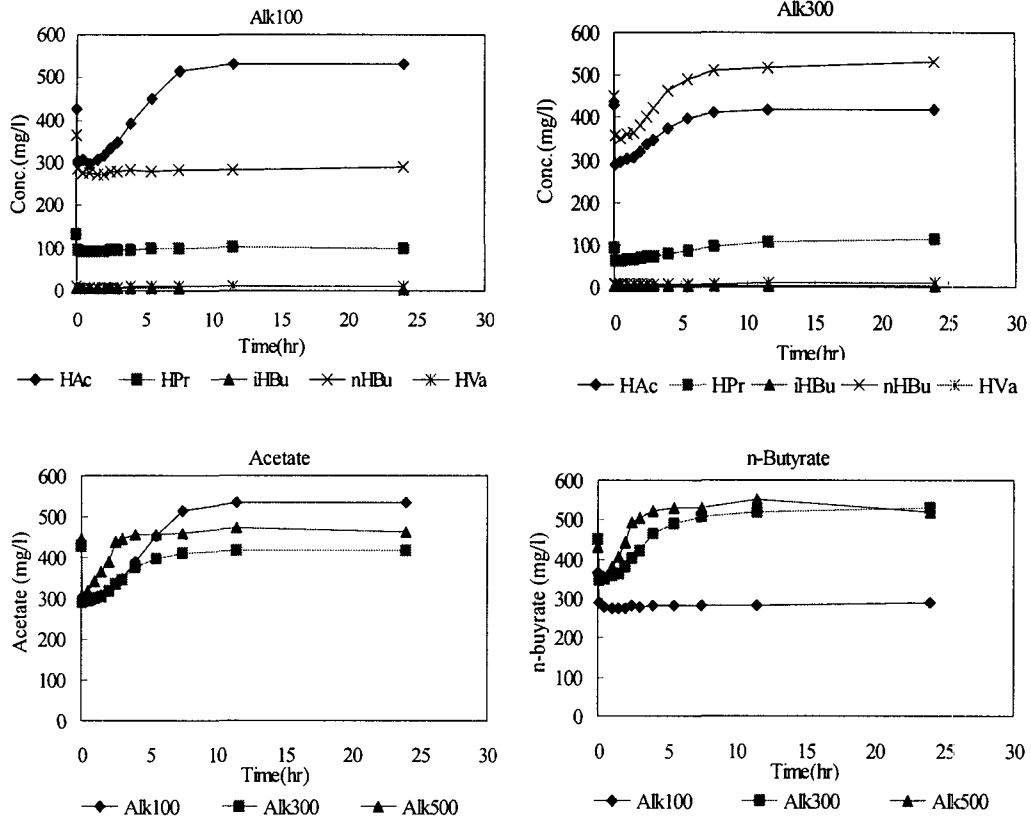


Fig. 4. VFAs changes of the anaerobic batch test

V. 감사의 글

본 연구는 한국과학기술평가원(KISTEP) '00 원자력연구개발 중·장기계획사업중 입자빔이용기술개발 II의 연구비, 그리고 과학재단지원의 우수연구센터인 환경모니터링연구센터 및 일부 두뇌한국 21 사업비 지원에 의하여 이루어졌으며 감사의 뜻을 표합니다.

VI. 참고문헌

1. Panagiotis E., William K.O. : "Influence of pH on the acid-phase anaerobic digestion of primary sludge", J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol, 60, pp. 89-96 (1994).
2. Herbert H. P. Fang, Member, ASCE, H. Q. Yu : "Effect of HRT on mesophilic acidogenesis of dairy wastewater", J. Environmental Engineering, Vol. 126, No. 12, pp. 1145-1148, (2000).
3. Adrie V., Sergey K., Heijo S., Bert H. : "Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste", J. Environmental Engineering, Vol. 126, No. 12, pp. 1076-1081, (2000).
4. Kim, I. S., Young, J. C. and Tabak, H. H. : "Kinetics of Acetogenesis and Methanogenesis in Anaerobic Reactions Under Toxic Conditions," Water Environ. Fed., Vol. 66, No. 1, pp. 119-132 (1994).