

고율 혐기성 공정에서의 LCFA의 분해 및 저해영향

신항식, ○김상현, 한선기

한국과학기술원 토목공학과

I. 서론

최근 지질(lipids)의 함량이 높은 유기성폐기물 및 폐수의 혐기성 소화시 LCFA(지방산, Long-Chain Fatty Acids)의 영향이 주목받고 있다. LCFA는 혐기성소화조내 미생물의 다양한 대사작용에 독성물질로 작용한다. 또한, 탄수화물이나 단백질에 비해 상당히 느리게 분해되어 슬러지 혐기성 소화조의 HRT(hydraulic retention time)을 길게 유지해야 하는 원인 중의 하나로 오래 전부터 지목되어 왔으며 낮은 용해도, 소수성표면의 흡착성, 계면활성제로서의 특성 등으로 인해 소화조내의 스크럼 형성을 초래한다[Rinzema et al., 1993]. 특히 UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)를 비롯한 고율 메탄발효는 현재까지 지질을 다량 함유하고 있는 대상물질의 처리에 적용된 예가 극히 드문데 이는 고정상 미생물을 이용하여 고부하로 운전되는 공정의 특성상 LCFA의 물리화학적, 생물학적 저해의 영향을 크게 받을 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 고농도 LCFA 조건에서 UASB를 이용한 혐기성 메탄발효 연속 실험을 진행하여 공정의 적용 타당성을 타진하고 이와 동시에 회분식 실험을 통해 주요 LCFA의 혐기성생분해도와 독성효과를 고찰하였다. 한편 연속실험시 단상 및 이상 반응조를 동시에 운전하여 이상 공정 적용에 의한 독성 저감 여부를 평가하였다.

II. 실험 방법

1. 고농도 LCFA 조건에서의 연속 실험

LCFA 외의 저해 효과 요인을 배제하기 위하여 지질이 고농도로 함유된 실패수를 모사한 합성폐수를 실험에 사용하였다. 탄소원으로는 glucose와 LCFA mixture(이하 LCFA_m)가 사용되었으며 LCFA_m의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1 Composition of LCFA in LCFA_m

	Palmitate(16:0)	Stearate(18:0)	Oleate(18:1)	Linoleate(18:2)
COD ratio (%)	30	20	40	10

실험 장치로는 CSTR(Continuous-Stirred Tank Reactor)과 UASB를 직렬로 연결한 이상 공정과 UASB만을 사용한 단상 공정을 함께 운전하고 있다. 각 공정의 유입유량(4.8 L/d) 및 총 유효부피(13.8L)는 동일하며 이상 공정에서 산생성조와 메탄생성조의 부피비는 1:3이다. 식종균으로는 산생성조에는 대전시 하수처리장 소화슬러지 (VSS/TSS : 0.607)를, 메탄생성조에는 충북 청원에 위치한 C사의 주정폐수처리용 혐기조(UASB)에서 채취한 입상슬러지(VSS/TSS : 0.774)를 사용하였다.

[연락처] (우)305-701 대전시 유성구 구성동 한국과학기술원 토목공학과

신항식 Tel : 042-869-3613, Fax : 042-869-3610, E-mail : hangshin@kaist.ac.kr

운전의 초기에는 미생물의 적응을 위해 glucose만을 기질로 사용하여 약 40일만에 유입농도를 2,800 mg COD/L까지 높였다. 그 후 LCFA_m의 농도를 점차 높여가며 주입하여 7,300 mg COD/L(용적부하 2.54 g COD/L·d, 단상 반응조 기준)까지 운전하였다. 이 중 LCFA_m의 농도는 4,500 mg COD/L (용적부하 1.57 g COD/L·d, 단상 반응조 기준)였다.

2. Batch test를 통한 주요 LCFA의 독성 효과 고찰

연속 실험의 각 부하 단계에서 단상 및 이상 UASB에서 채취한 입상 슬러지를 식중균으로 사용하여 중온조건(35℃)에서 BMP(biochemical methane potential) test를 수행하였다. 이 때 bottle내 mixed liquor의 VSS 농도는 2.01~3.40 g/L였으며, 기질로는 2,000 mg COD/L의 VFA(acetate 및 propionate)와 연속 운전의 LCFA_m과 동일한 COD 농도의 oleate, palmitate, stearate, linoleate 및 LCFA_m가 사용되었다. VFA 분해에 미치는 LCFA의 독성은 lag-phase 및 SMA(specific methanogenic activity)값을 통해 평가되었다. SMA는 초기에 주입해준 VFA가 50%이상 전환된 시점에서 단위 VSS 단위 시간당 발생하는 메탄의 양으로 결정하였다. 한편, 주입한 LCFA의 50%가 메탄으로 전환되는데 소요된 시간($t_{1/2}$)을 이용하여 분해속도를 비교하였다.

3. 분석 방법

기체의 조성은 TCD GC를 이용하여 측정하였다. VFA는 시료를 0.45 μ m로 거른 후 UV(210nm) HPLC로 측정하였으며 LCFA는 6N NaOH로 시료의 pH를 12 이상으로 높여 5000 rpm으로 원심분리한 후의 상등액을 6N 황산으로 pH를 2이하로 낮춘 후 diethyl ether와 hexane의 혼합액(1:1, v/v)으로 추출하여 FID GC로 측정하였다. COD, SS 및 VSS는 Standard Method에 준하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 연속 운전

단상공정의 경우 LCFA_m 3,500 mg COD/L까지 양호한 처리 결과를 보였다. COD의 경우 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 부하에 관계없이 95% 이상이 제거되었다. 메탄 발생 역시 Fig. 2에 나타나 있듯이 유입 COD의 75% 이상이 메탄으로 전환되었다. 그러나 LCFA_m 4,000 mg COD/L에서부터 공정의 효율이 저하가 나타나 LCFA_m 4,500 mg COD/L에서 COD 제거율은 44%, 메탄 전환율은 24%로 감소하였다. LCFA는 유출 COD의 60~90%에 해당하였으며 LCFA_m 3,500 mg COD/L까지는 90% 이상이 제거되었으나, 공정의 효율이 저하되면서 평균 30% 만이 제거되었다.

이상공정의 경우에는 LCFA_m 4,000 mg COD/L까지 COD 제거율 95% 이상, 메탄전환율 75% 이상의 양호한 처리 결과를 보였으며 LCFA_m 4,500 mg COD/L에서 효율 저하가 나타났다. 이 때의 COD 제거율은 77%, 메탄 전환율은 48% 였다. LCFA의 제거율은 LCFA_m 4,000 mg COD/L까지 90%이상이었으며 LCFA_m 4,500 mg COD/L에서는 70%로 감소하였다.

한편 이상공정의 산생성조에서는 5~15% 정도의 unsaturated LCFA가 포화되었다. 이는 2~5% 정도의 높은 H₂ 농도에서 알 수 있는 높은 환원 분위기에 의한 것으로 판단된다. 주요 생성물은 palmitate였다.

몇몇 연구자들이 이러한 산생성조에서의 부분적인 포화반응을 보고하면서 이를 근거로 이상 공정에 의한 독성 저감 가능성을 제기 하였다[Komatsu et al., 1991;Beccari et al., 1998]. 본 연구의 경우에도 LCFA_m 4,000 mg COD/L 이후의 결과에서 이상 공정이 보다 양호한 처리 결과를 보여 주었으며, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 specific methane production rate를 비교하였을 때에도 모든 부하에서 이상 공정의 경우가 더 높은 값을 보였다. 그러나 한편으로 양 공정 모두에서 공정의 효율이 떨어졌는데도 오히려 그 값이 증가하였음이 관찰되어, 공정의 효율 저하가 LCFA 독성에 의한 미생물의 활성도의

저하보다는 슬러지 유실에 의한 단위 미생물당 부하의 과도한 증가에서 비롯된 것으로 판단된다[Hwu et al., 1998]. 본 연구의 경우, 회분식 실험을 위해 단상, 이상 공정에서 각각 총 3.7 g VSS/L, 3.2 g VSS/L의 슬러지를 채취한 것을 고려하여도 이보다 훨씬 많은 양의 슬러지가 유실되었음을 Fig. 4를 통해 알 수 있다.

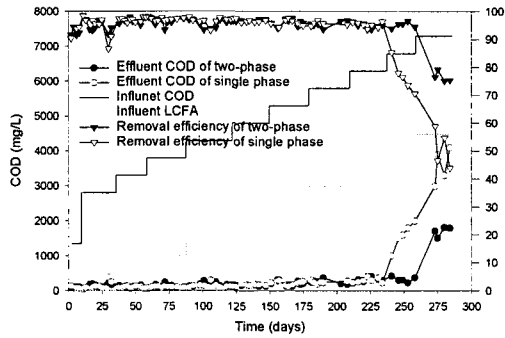


Fig. 1 Effluent COD and removal efficiency in single- and two-phase system

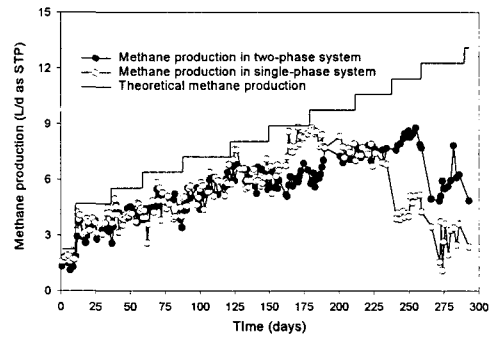


Fig. 2 Methane production in single- and two-phase system

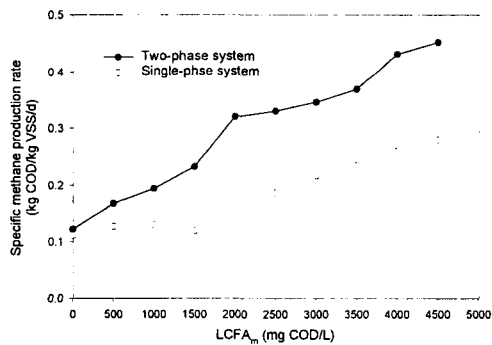


Fig. 3 SMPR in single- and two-phase system

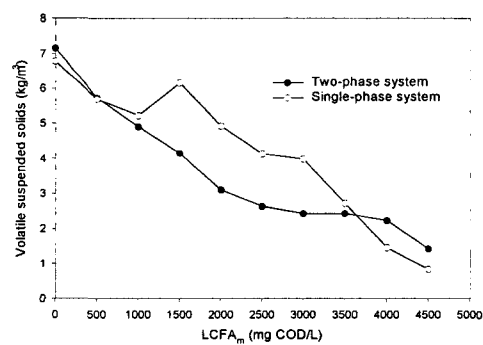


Fig. 4 VSS concentration in single- and two-phase system

공정내로 유입된 LCFA는 먼저 슬러지와 흡착된 후에 분해되기 때문에 이로 인한 일정량의 슬러지 부상은 불가피하다. 그러므로 지질이 다량 함유된 폐수의 처리시 장기간의 안정적인 운전을 위해서는 초기에 충분한 양의 슬러지를 식중하고, 부상된 슬러지를 순환시키는 등의 방안이 마련되어야 할 것으로 판단된다.

2. Batch test

VFA 분해에 미치는 영향은 기존 연구자들에 의해 보고된 바와 같이 unsaturated LCFA가 saturated LCFA보다 더 큰 저해를 보였으며, 불포화기의 개수가 많을 수록 저해가 커졌다.

그러나 LCFA 자체의 분해속도는 Table 2에서 볼 수 있듯이 대체로 unsaturated의 경우가 더 빠른 것으로 나타났다. 한편, 가장 분해가 빠른 oleate의 경우에도 50% 이상의 메탄 전환에 5일 이상이 소요되는 것으로 나타나 2일 안에 최대 메탄전환이 이루어지는 VFA에 비해 LCFA의 분해속도가 상당히 느림을 알 수 있다.

Table 2 $t_{1/2}$ for various LCFA of 2,000 mg COD/L

System	VFA	$t_{1/2}$ for LCFA (d)			
		Oleate	Linoleate	Palmitate	Stearate
Two-phase	Acetate	8.0	29.6	10.2	19.8
	Propionate	6.0	6.9	9.8	17.7
Single-phase	Acetate	5.4	9.6	10.7	23.2
	Propionate	4.9	9.2	10.0	16.8

한편 산생성조에서 일어나는 포화반응의 주요 생성물인 palmitate의 경우 네가지 LCFA 중 VFA 분해에 미치는 영향이 가장 적고 분해속도도 stearate에 비해 빠른 것으로 나타나 메탄생성조에 좋은 영향을 준 것으로 생각된다.

IV. 결론

주요 LCFA 및 glucose를 함유한 합성폐수의 고율 혐기성 처리 실험 및 회분식 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단상공정의 경우 LCFA mixture 3,500 mg COD/L, 이상공정의 경우 4,000 mg COD/L 까지 효과적인 처리가 가능하였으며 그 보다 높은 부하에서는 처리 효율의 저하가 나타났다.
2. 메탄 발생, COD 제거, 슬리지 유실 방지 등의 측면에서 이상공정이 단상공정에 비해 우월한 것으로 나타났다.
3. 공정의 효율 저하는 LCFA 독성에 의한 미생물의 활성도의 저하보다는 슬리지 유실에 의한 단위 미생물당 부하의 과도한 증가에서 비롯된 것으로 판단된다.
4. 이상공정의 산생성조에서는 약 5~15%의 불포화지방산이 포화지방산으로 전환되었으며 주요 생성물은 palmitate였다.
5. Unsaturated LCFA는 saturated LCFA에 비해 VFA 분해에 미치는 저해효과가 컸지만 β -oxidation은 오히려 더 빠르게 진행되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 금수강산 21과제 중 상수원오염 사전예방 및 이용기술 개발의 연구비 및 두뇌한국 21 사업비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

VI. 참고문헌

- 1) Beccari, M., M. Majone and L. Torrisi, "Two-Reactor System with Partial Phase Separation for Anaerobic Treatment of Olive Oil Mill Effluents", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 38, pp. 53-60, 1998
- 2) Komatsu, T., K. Hanaki and T. Matsuo, "Prevention of Lipid Inhibition in Anaerobic Processes by Introducing a Two-phase System", *Wat. Sci. Tech.*, vol.23, pp.1189-1200, 1991
- 3) Hwu, C. S., S. K. Tseng, C. Y. Yuan, Z. Kulik and G. Lettinga, "Biosorption of Long-Chain Fatty Acids in UASB Treatment Process", *Wat. Res.*, Vol. 32, pp. 1571-1579, 1998
- 4) Rinzema, A., M. Boone, K. V. Knippenberg and G. Lettinga, "Bactericidal Effect of Long Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion", *Water. Env. Res.*, Vol. 66, pp. 40-49, 1993