

UASB 반응조를 이용한 옥수수 전분폐수의 처리

Treatment of Corn Starch Wastewater Using an UASB Reactor

신항식* · 배병욱**

Shin, Hang-Sik · Bae, Byung-Uk

Abstract

The performance of Upflow Anaerobic Sludge Blanket(UASB) reactor for treatment of corn starch wastewater was investigated using continuous and batch experiment. Results showed that the corn starch wastewater had different characteristics in terms of biodegradability and methane potential, depending on the manufacturing process. COD removal efficiencies were maintained over 70% up to the loading rate of 3.2 kg COD/m³·day and the maximum gas production rate was about 55 l/day, equivalent to 3.5 l/day per liter of reactor volume, at the loading rate of 8.4 kg COD/m³·day. In the anaerobic serum bottle test(SBT) carried out along with continuous operation, the sludge activity was found to increase from 0.03 to 0.53 g COD-CH₄/g VSS·day as granular sludges were developed in 130 days operation. SBT gave valuable informations on the characteristics of wastewaters to be treated as well as on the sludge activity. The overall morphological characteristics of granular sludges cultivated on corn starch wastewaters were similar to those cultivated on various organic industrial wastewaters such as distillery and sugar.

요 지

UASB 반응조를 이용한 옥수수 전분폐수의 처리도를 연속 및 회분식실험으로 조사하였다. 옥수수 전분폐수는 제조공정에 따라 생분해도와 메탄회수율이 달랐다. 유기부하 3.2 kg COD/m³·day 까지 COD 제거율은 70% 이상으로 유지되었으며, 최대 가스발생량은 부하 8.4 kg COD/m³·day에서 약 55 l/day로서 반응조 단위 체적당 약 3.5 l/day의 가스가 발생하였다. 연속실험과 동시에 수행된 회분식(SBT) 실험에 의하면 슬러지의 활성도는 운전 130일이 경과하는 동안 0.03에서 0.53 g COD-CH₄/g VSS·day으로 증가하였으며, 슬러지도 입상화되었다. SBT 실험은 처리대상 폐수에 대한 정보 뿐만 아니라, 슬러지의 활성도에 대한 유익한 정보를 제공하였다. 옥수수 전분폐수를 처리하는 과정에서 형성된 입상슬러지의 형태학적 특성은 주정폐수이나 당을 처리한 입상슬러지와 유사하였다.

1. 서 론

최근에 환경보전 및 대체에너지 개발에 대한 관

심이 증가함에 따라 메탄가스의 회수가 가능하고, 처리시스템의 유지비가 저렴한 혐기성 폐수처리 공법의 적용이 새롭게 인식되었다. 이와 더불어 혐기성 미생물에 관한 이해의 증진과 반응조의 흐름특성 개선에 관한 폭 넓은 연구 결과, 고농도의 미생물을 보유하여 높은 부하에서도 만족스러운 처리효율을

* 한국과학기술원 토목공학과 부교수
** 한국과학기술원 토목공학과 박사과정

달성할 수 있는 고율(high-rate) 혐기성 반응조가 개발되었으며, 이 고율 혐기성 반응조의 개발은 환경오염방지 및 대체에너지개발 측면에서 새로운 전환점을 마련한 것으로 평가되고 있다.⁽¹⁾

고율 혐기성 반응조는 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)에 무관하게 긴 슬러지 체류시간(solid retention time, SRT)을 유지하기 위하여 미생물막이나 입상슬러지(granular sludge) 등의 특별한 슬러지 보유수단을 이용한다. 이들 가운데 미생물의 자기고정화 원리에 의해 형성되는 입상슬러지를 미생물 보유수단으로 이용하는 UASB 반응조는 여타 고율 반응조에 비해 경제적이며, 설계와 운전이 간단하다. 1988년 현재 실제 규모의 처리장으로 건설된 반응조의 수가 125기 이상이며, 국내의 몇몇 산업체에서도 가동중에 있다.^(1,2,3,6)

본 연구에서는 UASB 공법의 독자적인 개발과 국내 보급의 기반을 마련하기 위하여 옥수수 전분 폐수를 대상으로 처리도와 슬러지 입상화 여부를 조사하였다. 아울러 회분식 실험(serum bottle test, SBT)을 수행하여 슬러지의 활성도 변화를 정량화 하였으며, 회분식 실험이 연속적으로 운전되는 UASB 반응조의 성능을 묘사할 수 있는지를 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 실험에서는 정사각형의 단면(25×25 cm²)을 갖는 유효용량(working volume) 15.5 L의 UASB 반응조를 사용하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 전형적인 GSS(gas solid separator) 장치를 부착하였으며, 반응조 하단에는 유입수 분배장치를 설치하였다.^(4,5) 반응조 높이별로 4개의 시료채취구를 설치하였으며, 유출수 분석을 위한 시료채취에는 유출수면(40 cm 높이)으로부터 1 cm 아래에 설치된 시료채취구를 이용하였다. 반응조는 35℃로 유지되는 항온조에서 연속적으로 운전되었으며, 반응조로부터 발생하는 가스는 황산을 첨가한 포화소금용액을 이용한 수위변위식 포집장치로 정량화하였다.

2.2 유입폐수

유입폐수는 옥수수 전분공장의 실패수를 운반하여

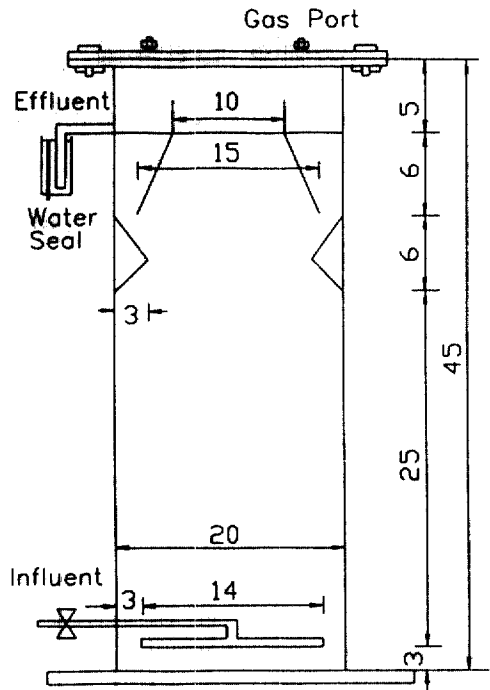


그림 1. Detailed schematic diagram of UASB reactor(unit:cm)

사용하였다. 실패수 실험기간 130일 동안 총 12회 폐수를 채취하였으며, 시료에 따른 성상의 변화가 있었다(그림 1). 대상폐수는 전체적으로 C/N 및 C/P 비가 높았고, pH가 산성이고 알카리도가 낮아 정상적인 혐기성소화에 적절하지 않았으며, 그 변화도 심했다. 그러나, 7차 폐수와 10차 폐수는 다른 폐수와 달리 pH가 10.5 - 10.7 정도로 매우 높았으며 냄새와 색깔이 달랐는데, 이는 제조공정의 변경으로 인해 성상이 다른 폐수가 배출되었기 때문이다.

한편, 갑자기 옥수수 같이 한 종류의 농산물을 가공하는 산업체의 경우, 폐수내에는 Fe, Ni, Co, Zn 및 Mo 등의 미량원소(trace elements)가 부족하므로 본 연구에서는 미량원소를 보충하였으며,⁽¹⁰⁾ 적절한 알카리도의 유지를 위해 유출수의 pH와 알카리도, 그리고 전체적인 반응조의 상태에 따라 NaHCO₃를 2 - 10 g/l 첨가하였다.

2.3 식중슬러지 및 슬러지 활성도 조사

반응조에 과천하수처리장의 소화슬러지를 8 L

표 1. Characteristics of corn starch wastewaters(unit; mg/l, except pH)

	Feeding Period	TCOD	SCOD	pH	Alkalinity	TSS	VSS	NH ₃ -N	TKN	Ortho-P	Total-P
1st	1-24	2,280	1,790	6.7	510	620	525	21	94	14.8	26.2
3rd	41-59	2,880	2,395	5.3	330	855	655	31	69	27.2	37.8
8th	91-96	2,690	2,370	5.5	180	420	350	11	91	33.3	42.8

표 2. Experimental conditions of anaerobic serum bottle test

Substrate	Concentration	pH control	no. of bottle
Wastewater	Raw wastewater	7.3 with NaHCO ₃	4
Acid-mixture	3 ml/l of MSM (HA _c :HB _v =2:1)	6.8 with NaHCO ₃	4
Blank	MSM only	7.2	2

*MSM : mineral salt medium

중하고, 항온실에서 1 일간 적용시킨 다음 폐수를 주입하였다. 식종슬러지의 TSS 농도는 35.6 g/l이었으며, VSS/TSS의 비는 52.7%이었다. 식종슬러지의 활성도와 운전기간의 증가에 따른 활성도의 변화를 조사하기 위하여 SBT를 총 4회 수행하였다. 표 2에 슬러지의 활성도 측정에 사용된 기질의 종류, 농도, 시료수, 그리고 pH를 나타내었다. 기질 산혼합액(acid mixture)으로부터 단위 슬러지 무게 당 가스 발생속도로 정의되는 메탄형성균의 비활성도(specific methanogenic activity, SMA)를 계산하였으며, 대산폐수도 생분해도와 메탄회수율을 평가하기 위하여 SBT의 기질로 사용하였다. 표 2의 acid mixture 용액은 MSM 용액 1L에 acetic acid(HAc) 2 ml과 butyric acid(HBu) 1 ml을 첨가한 후 NaHCO₃로 최종 pH를 6.8로 조절하였다. 공시체를 제외한 각 시료는 동일한 방법으로 4개씩 만들어 배양하였으며, 결과는 평균값으로 나타내었다.

1차 SBT 실험은 UASB 반응조의 식종슬러지인 과천하수처리장의 소화슬러지를 대상으로 하였으며, 2차, 3차 및 4차 실험은 각각 운전 54, 89 및 130일의 슬러지를 사용하였다. 125 ml 용량의 serum bottle에 실험수나 mineral salt medium(MSM)으로 제조한

산혼합액을 50 ml씩 넣은 후 질소가스로 flushing 시킨 다음, 반응조 높이 10 cm 위치에 있는 시료채취구에서 채취한 슬러지 10 ml를 식종하였다. 배양 시간에 따른 가스발생량과 각 sampling 시작에서의 가스조성을 분석하였다.^(8,11)

2.4 운전방법

반응조는 약 0.01 kg COD/kg VSS·day의 부하로 초기운전(start-up)되었다. 초기 42일 동안에는 미생물의 적응을 위하여 원폐수를 물과 2 : 1로 희석하여 주입하였다. 일반적으로 UASB 반응조의 부하는 COD 제거율이 80% 이상이 될 때 유기부하를 약 50% 증가시키나, 본 실험에서는 폐수채취시마다 COD 값이 달라서 이러한 일반적인 운전지침을 따를 수 없었고, 단지 폐수유입량을 조절함으로써 반응조의 부하를 의도적으로 조절할 수 있었다.

2.5 분석

COD, pH, TSS, VSS, P(ortho, total), N(ammonia, TKN), 그리고 중금속 등은 Standard Methods에 준하여 분석하였다.⁽¹²⁾ 발생가스의 조성은 Gas Chromatography(Varian-3300, TCD, 6 ft×2 mm i.d., stainless steel column, Porapak Q, 80/100 mesh, Col. 50°C, Inj. 80°C, Det. 90°C)로 분석하였다. 형성된 입상슬러지의 형태학적 특성을 조사하기 위하여 운전 130일경에 형성된 입상슬러지를 채취하여 scanning electron microscopy(SEM)과 transmission electron microscopy(TEM)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

4 각형 단면의 UASB 반응조로 옥수수 전분폐수를 130일 동안 처리한 결과는 다음과 같다.

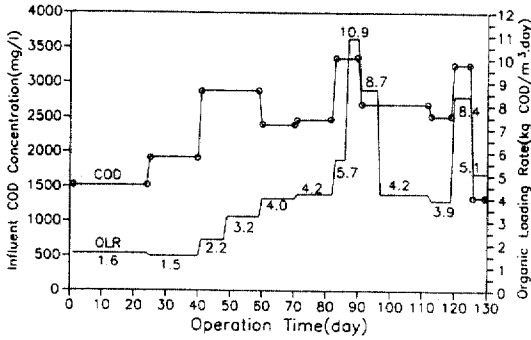


그림 2. Course of influent COD and organic loading rate

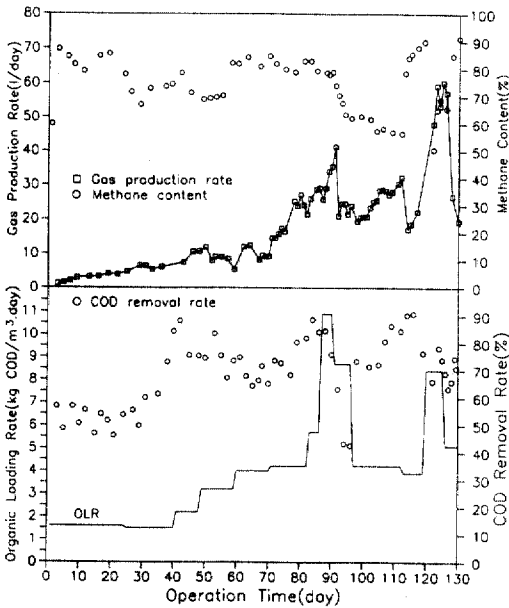


그림 3. Time-dependent response of COD removal rate, gas production rate, and methane content

3.1 COD 제거율, 가스발생량 및 메탄함량

그림 2는 운전 130일 동안 주입된 유입폐수의 COD 농도와 적용된 유기부하(organic loading rate)의 변화를 보여준다. 유입폐수의 COD는 폐수채취 시마다 달랐으나, 대부분의 경우 total COD(TCOD)는 2,500 - 3,000 mg/l 정도이었으며, soluble COD(SCOD)와 TCOD의 비는 0.7 - 0.9 정도이었다.

적용된 부하에 대한 COD 제거율과 가스발생량 및 메탄함량을 그림 3에 나타내었다. COD 제거율은

2:1로 희석된 폐수를 처리한 운전 42일까지 지속적으로 증가하였으나, 운전 43일경에 희석되지 않은 폐수를 주입함에 따라 약 70%까지 일시적으로 저하되었다가 회복되었다. 운전 53일부터 82일까지는 일시적인 부하의 증감에 따라 COD 제거율도 민감하게 변하는 경향을 보였으나, 평균 COD 제거율은 70% 수준을 유지하였다. 운전 87일 이후에는 유량의 증가와 함께 부하를 약 10.9 kg COD/m³·day까지 증가시켰는데, 이 때 COD 제거율은 약 40%까지 저하되었다. 정상적인 운전을 위하여 운전 98일 이후 체적부하를 4.2 kg COD/m³·day로 감소시킨 결과 COD 제거율은 70% 이상으로 회복되었다. 운전 117일 경에 COD 제거율이 약 90% 정도로 유지됨에 따라 체적부하를 8.4 kg COD/m³·day로 증가시킨 결과 COD 제거율은 다시 큰 폭으로 저하되었다.

가스발생량은 부하의 증가에 비례하여 증가하는 경향을 보였지만, 적용된 부하와 제거된 COD 값 이외에 유입폐수의 특성에 의해서도 크게 영향을 받았다. 최대 가스발생량은 부하 8.4 kg COD/m³·day에서 약 55 l/day로서, 반응조 단위 체적당 약 3.5 l/day의 가스가 발생하였다.

메탄함량은 운전 초기부터 80%를 상회하였다. 유입폐수의 변동으로 인해 운전 25일 이후와 41일 이후에 일시적인 메탄함량의 저하가 관찰되었지만, 이 기간을 제외하면 운전 90일까지는 적용된 부하나 COD 제거율에 관계없이 80% 수준으로 유지되었다. 한편, 운전 97일 이후의 부하 4.2 kg COD/m³·day에서는 반응조의 COD 제거율이 양호한 상태로 회복되었음에도 불구하고 메탄함량은 60% 정도로 유지되었다. 이와 같은 결과는 본 실험에서 처리한 옥수수 전분폐수의 생분해도와 잠재적인 메탄회수 능이 폐수마다 달랐음을 의미한다.

3.2 슬러지 유실

슬러지 유실량은 반응조 유출수의 VSS 농도로 평가하였다(그림 4). 초기 운전 59일까지 VSS 유실량은 가스발생량의 점진적인 증가에도 불구하고 점진적으로 감소하였는데, 이 기간 동안에 유실된 슬러지는 식중슬러지 중에서 침전성이 나쁜 부분이 유실된 것으로 사료된다. 운전 60일의 부하 4.0 kg COD/m³·day 이후에 가스발생량이 증가함에 따라

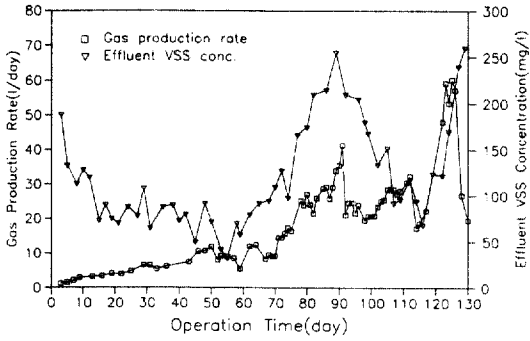


그림 4. Time-dependent response of gas production rate and effluent volatile suspended solids(VSS) concentration

슬러지 유실량이 증가하였으며, 반응조를 계속적으로 고부하로 운전하는 동안에 슬러지 유실량은 큰 폭으로 증가하였다.

한편, 운전 89일경에 반응조 하부로부터 부분적으로 입상슬러지가 형성됨에 따라 슬러지 베드층이 가스편류장치 위까지 팽창하였다. 처리대상폐수의 높은 고형물농도(420-855 mg TSS/l)도 슬러지 베드층의 팽창을 초래한 원인으로 추측되며, 이와 같은 슬러지 베드층의 팽창으로 인해 발생가스와 함께 부상한 슬러지의 재침전이 어려워짐에 따라 슬러지 유실량이 급격히 증가하였고, 이 기간 동안에는 입상화된 슬러지도 다량으로 유실되었다. 따라서 UASB 반응조로 비교적 높은 농도의 고형물을 함유하는 폐수를 처리하는 경우에는 반응조 내의 잉여슬러지를 적절히 제어할 수 있는 수단이 강구되어야 할 것으로 사료된다.

3.3 슬러지 활성도의 변화

초기 식종슬러지의 활성도와 운전기간에 따른 슬러지의 활성도 변화를 측정된 serum bottle test (SBT)의 결과는 그림 5와 같다. Specific methanogenic activity(SMA)는 산혼합액을 기질로 한 SBT에서 발생한 누적 메탄량을 배양시간에 따라 나타낸 그림에서 총 메탄발생량의 50% 이상이 발생하는 구간의 기울기로 정의하였다. 그림 5의 초기 SMA는 serum bottle에 식종된 슬러지의 VSS 양이 0.1867 g이었던 점을 고려하면 다음과 같이 계산된다.

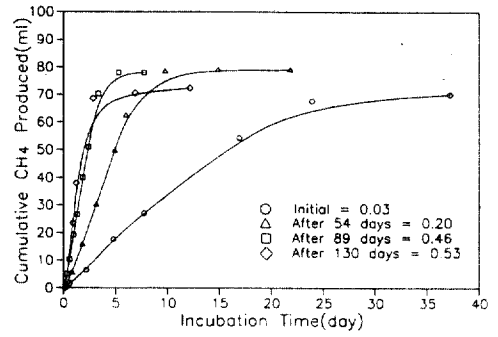


그림 5. Net cumulative methane production from acid mixture

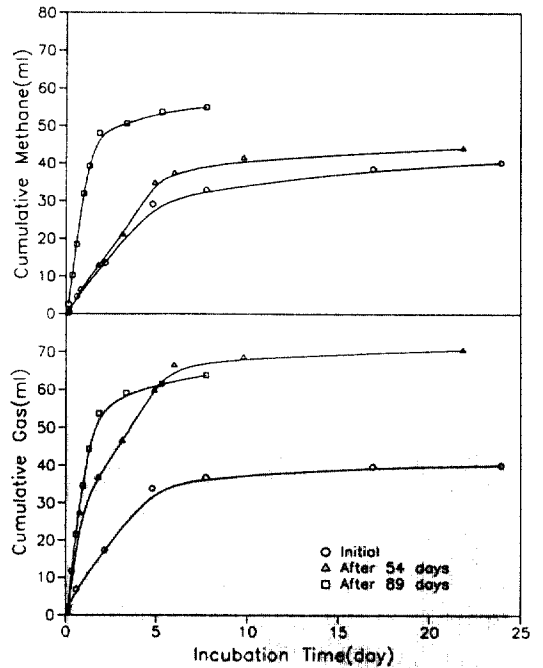


그림 6. Net cumulative production of gas and methane from three kinds of corn starch wastewaters

$$SMA_{initial} = 16.44 / (11.25 - 4.792) \times 418 \times 0.1867 = 0.03 \text{ g COD-CH}_4/\text{g VSS} \cdot \text{day}$$

여기서, 418 = conversion factor for calculating the COD content of methane gas at 35°C

이와 동일한 방법으로 운전 54일, 89일, 그리고

130일이 경과하였을 때 반응조의 슬러지를 대상으로 측정한 SMA는 그림 5와 같다. 운전 130일이 경과하는 동안에 SMA는 약 17배 이상 증가하였으며, 이와 같은 SMA의 증가는 운전 89일경에 입상슬러지가 부분적으로 형성되었고, 운전 130일경에는 완전히 성숙하였던 점과 무관하지 않다.

그림 6은 운전 초기, 54일, 그리고 89일에 처리한 폐수를 대상으로 수행한 SBT 실험 결과이다. 1회(초기), 2회(54일경), 그리고 3회(89일경) 실험대상이었던 폐수의 COD가 그림 2에서 보는 바와 같이 각각 2,150, 3,345, 그리고 3,350 mg/l 이었던 점을 고려하면 회수가능한 바이오가스의 양이 폐수의 COD에 비례하지 않음을 알 수 있으며, 특히 회수된 바이오가스 중에 메탄가스가 차지하는 비율이 폐수에 따라 크게 차이를 알 수 있다. 그러나, 가스발생속도는 폐수의 특성에 무관하게 슬러지의 활성 증가에 비례하여 증가하였다.

3.4 입상슬러지의 형태학적 특성

입상슬러지는 운전 89일경에 부분적으로 형성되었으며, 운전 130일경에는 직경 2 - 4 mm로 성숙

하였다.(사진 1). 사진 1,(a)에서 보는 바와 같이 입상슬러지는 형상이 일정하지 않고 표면이 거칠어 보이며, 가스와 기질의 전달경로로 추측되는 기공이 산재해 있었다. 입상슬러지의 표면을 확대한 사진 1,(b)와 (c)는 옥수수 전분폐수에서 배양된 입상슬러지의 형태학적 특성이 주정폐수나 당을 처리한 UASB 반응조에서 형성된 입상슬러지와 유사함을 보여준다.^(7,9) 입상슬러지는 형태학적으로 *Methanotrix* spp.와 동일한 filamentous 박테리아가 주종을 이루고 있으며, 이러한 *Methanotrix* spp.로 구성된 거미줄모양의 network 내에 간형, 구형, 그리고 나선형의 다양한 박테리아가 포획되어 있었다. 사진 1,(d)는 유입폐수 내에 존재하던 것으로 추측되는 이물질이 입상슬러지에 포획되어 있는 모습과 이물질의 표면에 부분적으로 박테리아가 부착되어 있는 모습을 보여준다. 한편, 입상슬러지의 내부 구조를 관찰하기 위하여 입상슬러지의 절단면을 주사한 사진 1,(e)와 (f)는 입상슬러지의 내부가 충실하고 다양한 미생물로 구성되어 있음을 보여준다. 사진 1의 (g)와 (h)는 입상슬러지 단면을 촬영한 TEM 사진으로서 주된 메탄생성균인 *Methanotrix* spp.와 *Me-*

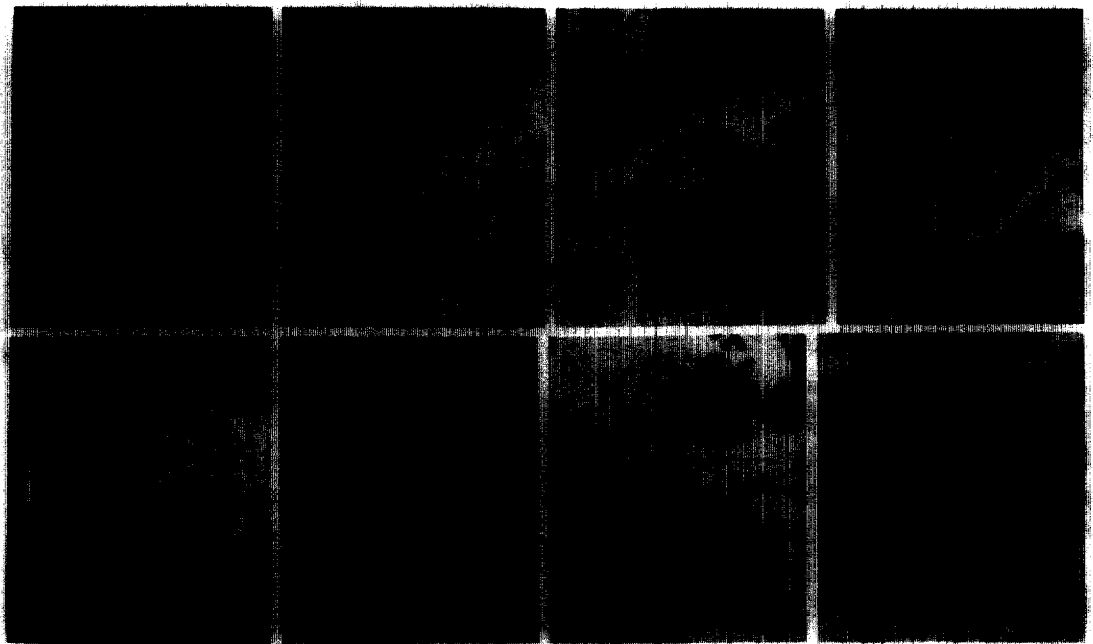


사진 1. Micrographs of granular sludge developed on corn starch wastewates; (a)-(f):SEM, (g)-(h):TEM

thanosarcina spp.를 보여준다.

4. 결 론

UASB 공법에 의한 옥수수 전분폐수의 처리도 및 형성된 입상슬러지의 활성도와 형태학적 특성을 조사한 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 420-855 mg/l의 부유고형물을 함유하고 TCOD가 2,500 - 3,000 mg/l 범위인 옥수수 전분폐수를 처리한 결과, 유기부하 3.2 kg COD/m³·day까지 COD 제거율은 70% 이상으로 유지되었으며, 최대 가스발생량은 부하 8.4 kg COD/m³·day에서 약 55 l/day로서 반응조 단위 체적당 약 3.5 l/day의 가스가 발생하였다.

2) 옥수수 전분폐수는 제조공정에 따라 생분해도와 메탄회수율이 달랐다. 연속실험과 동시에 수행된 SBT(serum bottle test) 실험은 처리대상 폐수에 대한 정보 뿐만 아니라, 슬러지의 활성도 변화에 대한 유익한 정보를 제공하였다.

3) SBT 실험에 의하면 슬러지의 활성도는 운전 130일이 경과하는 동안 0.03에서 0.53 g COD-CH₄/g VSS·day로 약 17배 이상 증가하였다. 이러한 결과는 운전 89일경에 입상슬러지가 부분적으로 형성되었으며, 운전 130일경에는 완전히 성숙하였던 점과 무관하지 않다.

4) 옥수수 전분폐수를 처리하는 과정에서 형성된 입상슬러지의 전체적인 형태학적 특성은 주정폐수나 당을 처리한 UASB에서 배양된 입상슬러지와 유사하였다.

감사의 글

본 연구는 동자부 대체에너지개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 준 동자부와 (주)대우에 감사드립니다.

Reference

1. Thompson, D., "Biotechnology for Energy Conse-

rvation and a Cleaner Environment", *Process Engineering*, December, 1988, 39-41.

2. Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. and Koster, I.W., "High-rate Anaerobic Wastewater Treatment Using the UASB Reactor under a Wide Range of Temperature Conditions", *Biotechnology and Genetic Engineering Review*, 2, 1984, 253-283.

3. Lettinga, G. and Hulshoff Pol, L., "Advanced Reactor Design, Operation and Economy", *Wat. Sci. Tech.*, 18, 1986, 99-108.

4. Souza, M.E., "Criteria for the Utilization, Design and Operation of UASB Reactors", *Wat. Sci. Tech.*, 12, 1986, 55-69.

5. Van der Meer, R.R. and de Vletter, R., "Anaerobic Treatment of Wastewater: The Gas-liquid-sludge Separator", *Wat. Poll. Cont. Fed.*, 54, 11, 1982, 1482-1492.

6. Vigneswaran, S. Balasuriya, B.L.N. and Viraraghavan, T., "Anaerobic Wastewater Treatment Attached Growth and Sludge Blanket Process", Environmental, Sanitation Information Center, Bangkok, Thailand, 1986.

7. Dolfing, J., "Granulation in UASB Reactors", *Wat. Sci. Tech.*, 18, 1986, 15-25.

8. Miller, T.L. and Wolin, M.J., "A Serum Bottle Modification of the Hungate Technique for Cultivating Obligate Anaerobes", *Applied Microbiology*, 1974, 985-987.

9. Shin, H.S., Bae, B.U., Lee, J.J. and Paik, B.C., "Anaerobic Digestion of Distillery Wastewater In A Two-phase UASB System", *Wat. Sci. Tech.*, 1992, 351-361.

10. Goodwin, J.A.S., Wase, D.A.J. and Forster, C.F., "Effect of Nutrient Limitation on the Anaerobic Upflow Sludge Blanket Reactor", *Enzyme Microb. Technol.*, 12, 1989, 877-884.

11. Shelton, D.R. and Tiedje, J.M., "General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential", *Appl. Environ. Microbiol.*, 1984, 850-857.

12. APHA, *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*. 16th edition., 1986.

(接受 : 1993. 5. 31)