

산업폐수처리를 위한 혐기성 신공정

1. 서론

혐기성 폐수처리법은 용존산소나 질산염이온같은 여타 전자수용체를 이용하지 못하고 유기분자내의 탄소를 전자수용체로 이용하는 혐기성미생물에 의해 유기물이 안정화되는 생물학적 처리공법이다. 혐기성 폐수처리법은 인위적인 산소공급(aeration)이 필요없고, 최종적인 슬러지 처리비용이 작아 호기성 처리법에 비해 경제적이다. 또한, 최종산물인 메탄(methane)가스를 대체에너지원으로 이용할 수 있어 환경보전 뿐만 아니라 대체에너지 개발 측면에서 매력을 갖는 시스템이라 할 수 있다.

혐기성소화의 원리를 이용한 처리시스템은 약 100여년 전부터 유럽에서 사용되어 왔지만, 메탄생성균의 느린 증식속도와 낮은 처리효율, 그리고 운전상의 어려움 등으로 인하여 슬러지 소화나 분뇨처리 등에 제한적으로 적용되어 왔다. 그러나 최근에 혐기성소화에 관여하는 미생물에 대한 이해의 증진으로 공정제어 및 최적화 기술이 크게 향상되었으며, 초기 운전과 소화조 안정성 제고를 위한 괄목할만한 기술적 발전이 있었다. 또한, 새로운 형태의 고율반응조가 개발되어 식료품, 낙농, 제지 그리고 주정 등의 유기 산업폐

수처리에 적용되고 있으며, 도시하수나 난분해성 폐수처리 시스템도 활발히 연구되고 있다.

이러한 맥락에서 가장 각광받고 있는 고율 혐기성 폐수처리 시스템인 UASB공법을 중심으로 혐기성소화 공정의 이론과 처리공법의 발달과정, 그리고 적용현황에 대해 고찰하고자 한다.

2. 혐기성 분해반응

혐기성 분해반응은 생물학적으로 분해가능한 유기물이 산소가 없는 상태에서 메탄과 이산화탄소로 분해되는 과정으로 간단히 정의되지만, 실제로는 기질에 따른 반응경로 및 관련 미생물이 아직까지 정확히 규명되지 않은 복잡한 반응이다. 현재까지 알려진 바에 의하면, 혐기성 분해반응은 그림 1과 같이 가수분해 및 산생성, 아세트산생성, 그리고 메탄생성 단계의 일련의 연속적인 반응으로 구성된다[1].

2.1 가수분해 및 산생성 단계

혐기성 분해반응의 첫번째 단계는 산생성균이라고 불리는 가수분해 미생물에 의해 수행되는 과정으로, 다당류, 지방, 그리고 단백질 같은 고분자 유기물질이 여러 미생물로부터 분비되는 체외효소(extracellular enzyme)에 의해 단



신항식

〈한국과학기술원 토목공학과 교수〉

당류, 지방산, 그리고 아미노산 등의 용해성 유기물질로 전환된 다음, 산생성균에 의해 저분자 유기물로 발효되는 과정이다.

가수분해 반응은 전체 혐기성 분해반응의 율속(rate-limiting) 단계로 알려져 있으며, pH, 온도, 가수분해 효소, 그리고 생성된 유기산에 의해 저해를 받는 복잡한 반

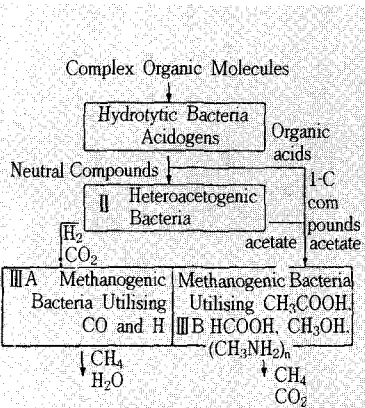


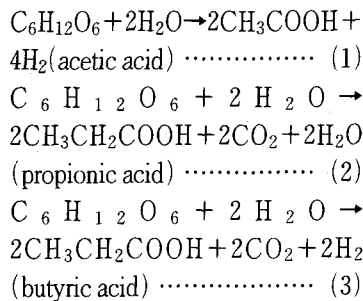
그림 1. Schematic diagram showing the bacterial types and the degradation reactions

응이다[2, 3]. 산생성균은 종류가 다양하기 때문에 환경변화에 대해 메탄균보다 상대적으로 덜 민감하며, 최적 pH조건은 대체로 7이하의 산성이고 평균 generation time은 2-3시간이다.

수소는 산생성반응의 중요한 인자로 pH와 산화·환원 전위(Eh)에 영향을 미친다. 산생성 반응이 수소에 의해 저해를 받으면 산생성균은 덜 산화된 형태의 생산물을 만드는 쪽으로 생화학적 반응 경로를 전환한다.

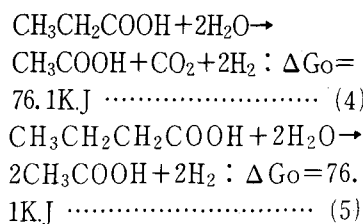
예를 들어, 1몰(mole)의 글루코

스로부터 아세트산이 생성되는 정상적인 반응에서는 식(1)과 같이 2몰의 아세트산과 4몰의 수소가 생긴다. 그러나, 충격부하 같은 비정상적인 조건에서 과다한 수소가 생성되어 pH와 Eh가 저하되면, 산생성균은 식(2)와 (3)과 같은 프로피온산과 뷰티릭산을 생성하는 생화학적 반응경로를 이용하여 혐기성 소화 시스템의 안전성 회복을 돕는다.



2.2 아세트산 생성단계

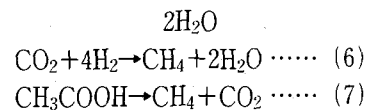
혐기성 분해반응의 두번째 단계는 아세트산 생성균(heteroacetogenic bacteria)이 지방산(프로피온산과 뷰티릭산)과 에탄올, 그리고 벤조에이트(benzoate)등을 산화시켜 아세트산과 수소를 생산하는 반응이다. 프로피온산과 뷰티릭산이 분해되어 아세트산이 생성되는 반응은 식(4)와 (5)와 같이 자유에너지(Gibbs free energy)값이 (+)이므로 열역학적인 측면에서 자발적인 반응이 일어날 수 없다[4].



그러나, 수소분압이 낮은 경우에는 자유에너지 값이 감소되므로 외부에너지의 공급없이 분해반응이 진행된다. 따라서 아세트산 생성반응이 열역학적 측면에서 순조롭게 진행되기 위해서는 생성되는 수소를 메탄생성균이 소비하여야 하는데, 이러한 아세트산 생성균과 메탄생성균과의 관계를 공생관계(syntrophic relationship)라고 한다. 아직 아세트산 생성균의 분류학적인 혹은 생리화적인 특성이 정확히 알려지지 않아서 전술한 공생관계로 인한 상승효과는 명확하지 않으나, 이의 규명을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

2.3 메탄생성 단계

혐기성 분해반응의 최종 산물인 메탄가스가 생성되는 단계로 식(6)과 (7)에서 보는 바와 같이 아세트산을 이용하는 균(acetotrophs)과 수소를 이용하는 균(hydrogenotrophs)에 의해 수행되며, 생성되는 메탄가스의 약 70%는 아세트산에서, 나머지 30%는 수소에서 유래된다[5].



처리대상 기질로부터 발생하는 바이오가스의 양은 기질의 조성식과 생분해정도에 의해 산정이 가능하지만, 메탄가스의 함량은 미생물의 종류와 소화조의 운전조건(완충능력, pH, Eh 등)에 따라 변한다. 현대식 혐기성 소화 시스템의 설계기준은 bench 혹은 pilot scale 운전 결과에 기초하며, 보통 메

탄가스 발생량은 제거되는 COD 1kg당 0.3-0.5m³정도이다.

메탄균은 산소에 대한 내성이 낮을 뿐 아니라, 환경변화에도 매우 민감한 종이기에 때문에 취급이 어렵다. 메탄균의 최적 pH는 6.8-7.2이며, 최적 C/N비와 N/P비는 각각 350-400:1, 7:1이다. 혐기성 소화 시스템은 중온(mesophilic, 20-45)%과 고온(thermophilic, 50-60)%에서 운전이 가능하지만, 대부분의 실제 처리 시스템은 중온에서 운전되고 있다. 고온 소화는 반응속도가 빨라 처리 시간을 단축시킬 수 있으나, 시스템을 고온으로 유지하는 데 필요한 에너지 소모가 많고 고온에서는 미생물군이 다양하지 않아서 기질의 변동이나 저해물질에 대한 시스템의 적응력이 중온에 비해 상대적으로 작은 단점이 있다[6].

그러나, 고온으로 배출되는 알콜증류폐액, 식품가공폐수, 그리고 펄퍼폐액 등은 고온 소화에 의한 효과적인 처리가 가능할 것이다.

한편, 메탄생성균에 독성 및 저해를 유발하는 물질에 관한 연구가 많이 보고되었다. 이러한 독성 혹은 저해물질에는 황화물, 암모니아, 해리되지 않은 지방산, 유기독성물질, 그리고 중금속 등이 있다[7, 8, 9]. 또한 이들 독성 및 저해물질에 대한 적응(adaptation)과 이들 물질간의 길항(antagonism) 및 상승(synerism)효과, 그리고 이들 물질에 대한 대처 방안에 대한 폭넓은 연구도 진행되었다. 산업폐수에서 가장 일반적인 독성물질은 염도, 암모니아, 황, 중금속 그

리고 폐놀화합물과 합성세제 같은 유기물 등이고, 이들의 영향을 저감시키는 방안으로는 처리대상 폐수의 희석, 길항제의 투입, 그리고 독성물질의 제거(침전, 흡착 혹은 착염 형성) 등이 있다.

3. 재래식 혐기성소화 공정

혐기성소화 공정이 오염부하 저감을 목적으로 고농도 농축산폐수 처리, 분뇨처리, 그리고 도시하수 슬러지처리 등에 사용된 이래 상업화되었던 몇몇 재래식 혐기성소화 공정은 다음과 같다[10].

3.1 Imhoff Tank와 Septic Tank

대표적인 재래식 혐기성소화 공정인 Imhoff Tank와 Septic Tank는 침전가능한 고형물의 제거와 침전된 고형물의 혐기성분해가 동시에 진행되는 시스템이다. 그림 2의 Imhoff Tank는 2개의 층으로 구성되며, 상층에서는 고형물이 침전되고 하층에서는 침전물의 혐기성분해가 진행된다. 가온식 소화조가 개발되기 전에 Imhoff Tank는 널리 사용되었지만, 요즘은 소규모처리장을 제외하면 거의 사용되지 않는다. Imhoff Tank는 별도의 기계적인 장치가 필요하지 않아 운전 및 유지가 간단한, 스크(scum)의 제거와 주기적인 슬러지(sludge)의 폐기가 필요하다.

그림 3의 Septic Tank는 연속적으로 연결된 2개 이상의 방(chamber)으로 구성되나, Imhoff Tank와 같이 침전실과 소화실이 분리되어 있는 것은 아니다. 그림과 같

이 2개의 방으로 구성된 경우, 첫 번째 방에서는 고형물의 침전, 침전물의 혐기성분해, 그리고 슬러지(sludge)의 저장 등이 수행되고, 두 번째 방은 첫 번째 방에서 침전되지 않은 고형물의 침전과 슬러지(sludge)의 저장을 목적으로 설치된다. Septic Tank는 초기에 도시에서 많이 사용되었으나, 현재는 공공하수도 가 없는 주택이나 시골의 학교 등

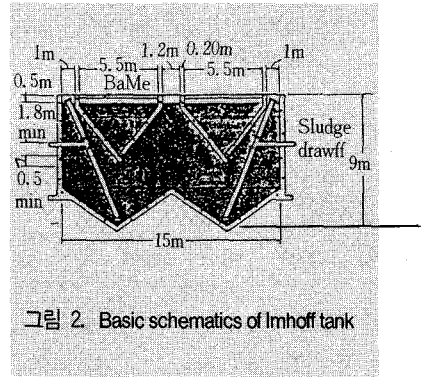


그림 2. Basic schematics of Imhoff tank

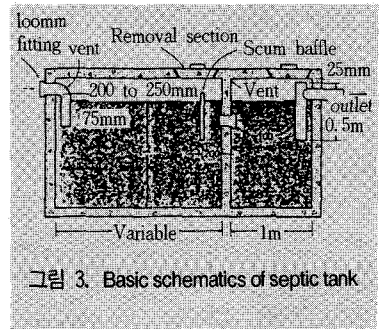


그림 3. Basic schematics of septic tank

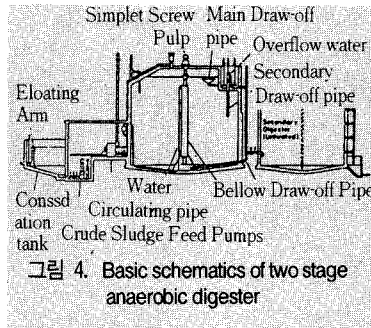
에서 이용된다.

일반적으로 Imhoff Tank와 Septic Tank는 25°C이하의 온도에서 운전되며, 미생물의 활성을 증대시키기 위한 별도의 혼합은 하지 않는다. 미생물의 체류시간(sludge retention time, SRT)은 탱크내의 슬러지를 폐기하므로써 조절이

가능하다.

3.2 도시하수 슬러지 소화조

혐기성소화는 오랫동안 도시하수처리장에서 발생하는 폐슬러지(1차 및 2차)의 안정화를 목적으로 사용되어 왔다. 소화된 슬러지는 악취와 병원균이 작아 다루기 쉬울 뿐만 아니라, 고형물질의 안정화로 부피가 줄어들어 처리 및 처분이 용이하다. 그림 4는 가장 일반적인 슬러지소화 시스템인 2단 소화조로서, 첫번째 조에서는 가온과 기계적인 혼합이 공급되어 혐기성 분해반응이 활발히 진행되며, 두번째 조는 소화된 슬러지의 농축과 저장 역할을 수행한다.



지적되었으며, 이들 문제점들을 해결할 수 있는 방안들이 특허로 상품화되어 있다. 한편, Anaerobic Contact Process와 같이 슬러지 체류시간을 증대시켜 처리효율을 향상시킬 수 있는 몇몇 공정이 실

혐기성소화는 오랫동안 도시하수처리장에서 발생하는 폐슬러지(1차 및 2차)의 안정화를 목적으로 사용되어 왔다. 소화된 슬러지는 악취와 병원균이 작아 다루기 쉬울 뿐만 아니라, 고형물질의 안정화로 부피가 줄어들어 처리 및 처분이 용이하다.

3.3 Anaerobic Contact Process

혐기성 미생물의 증식속도가 비교적 느린 점을 고려하면 혼합형 반응조에서 슬러지 체류시간은 매우 중요한 공학적인 개념이다. 슬러지 체류시간을 보다 길게 유지하기 위하여, 활성슬러지(activated sludge)공정에서 침전된 슬러지를 포기조로 재순환시키는 것과 동일한 개념을 완전혼합형 소화조에 적용시킨 것이 Anaerobic Contact Process이다(그림 5). Anaerobic Contact Process는 원래 식품공장폐수의 처리를 목적으로 개발되었으며, 육류가공 산업체 등에 성공적으로 적용되었다.

그러나, 소화조에서 과도한 혼합에 의해 슬러지가 분쇄되는 현상과 침전조에서 가스발생으로 인해 효과적인 침전이 용이하지 않은 점 등이 운전상의 문제점으로

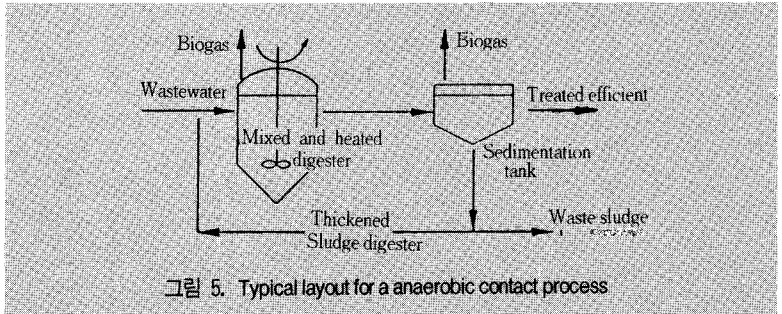


그림 5. Typical layout for a anaerobic contact process

제 산업체에 적용되었는데, Anamet Process와 Bioenergy Process 등이 이에 속한다.

3.4 Dorr-Oliver Clarigester

고농도의 슬러지를 보유하므로써 처리효율을 증대시키고, 슬러지의 유실을 방지하여 슬러지 체류시간을 증대시킬 수 있는 보다 세련된 형태의 반응조가 1960년대 후반에 개발되어 고농도 주정폐수(COD 20,000mg/l) 등에 적용되었다. 대표적인 고율 혐기성 반응조인 UASB시스템의 효시가 된

Dorr-Oliver Clarigester가 바로 그러한 반응조로서, 폐수는 반응조 하부로부터 유입되어 소화부의 미생물층에서 처리되고 처리수는 상부로 유출된다(그림 6). 소화부에는 기계적인 혼합장치가 없고, 폐수와 미생물간의 자체적인 접촉만으로 유기물의 분해가 진행된다. 침전부에는 침전된 슬러지를 갈퀴로 모아 소화부로 재침전시키는 장치가 설치되어 있어 슬러지 체류시간을 길게 유지할 수 있다.

4. 고율 혐기성 반응조

최근에 혐기성소화 시스템이 오염부하 감소와 대체에너지 회수라는 양 측면에서 큰 각광을 받으면서 장족의 발전을 거듭하고, 가정하수 같은 저농도 폐수와 난분해성 유기합성폐수에도 적용이 시도되고 있는 결정적 동기는 수리학적 체류시간에 무관하게 긴 슬러지 체류시간을 유지할 수 있는 고율 혐기성 반응조의 개발에 있다.

대표적인 고율 반응조로는 UASB, AF, AEB/AFB, 그리고 가장 최근에 보고된 UBF 등이 있으며, 이들 고율 반응조는 모두가 독특한 미생물 보유방식을 채택하고 있다. 표 1은 고율 혐기성 반응조가 이용하고 있는 미생물 보유방법으로서 입상슬러지(granular sludge)를 이용하는 방법과 여재를 이용하는 방법으로 나누어 지며, 여재를 이용하는 방법은 고정상과 유동상으로 구분된다[10].

고율 혐기성 반응조는 초기 운전기간이 길고 운전이 까다롭기 때문에 효과적인 운영을 위해서는 접종 미생물과 초기 운전조건이 적절해야 하며, 영양물질과 미량원소 및 독성물질의 존재 여부가 잘 조사되어야 한다. 현재 활발히 연구되고 있는 고율 혐기성 반응

표 1. 미생물의 고정화 및 보유방식에 따른 반응기의 분류

고정화 방식	고율 반응조
1. 균체부착	
1) 고정상 충전물	Upflow Anaerobic Filter(AF)
2) 유동상 담체	Downflow Anaerobic Filter(AF) Fluidized Bed Reactor(afb) Expanded Bed Reactor(AEB) Anaerobic Gas Lift Reactor
2. 균체유집(입상슬러지 등)	Upflow Sludge Blanket Reactor(UASB) Upflow Anaerobic Filter(AF) Anaerobic Baffled Reactor

조의 특성은 다음과 같다.

4.1 혐기성 필터(Anaerobic Filter, AF)

AF는 1969년에 Young과 MaCarthy에 의해 고안된 반응조로서 폐수는 여재를 채운 반응조의 하부로부터 유입되어 상부로 유출된다(그림 7). 이런 과정에서 폐수내의 유기물은 흡착, 여과, 그리고 생물학적 분해에 의해 제거된다. 여재는 미생물이 부착할 수 있는 표면을 제공할 뿐만 아니라, 부착되지 않은 미생물 덩어리(특히, 입상화된 슬러지 형태로 존재하는 것)를 포획할 수 있는 공간을 제공한다.

여재의 선택은 AF반응조에서 가장 중요한 설계인자로서, AF의 성능은 충전되는 여재의 비표면적, 공극, 그리고 재질에 따라 좌우된다. 여재의 비표면적은 미생물의 부착정도와 상관관계가 있으므로 비표면적이 클수록 좋은 여재라고 추측되었으나, 공극율이나 공극이 차지하는 단면적에 비해 반응조의 운전에 미치는 영향이 상대적으로 적은 것으로 판명되었다[11]. 이러한 사실은 AF반응조 내에서 활성이 높은 미생물

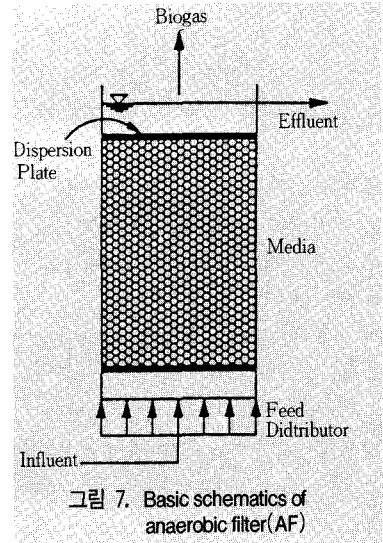


그림 7. Basic schematics of anaerobic filter(AF)

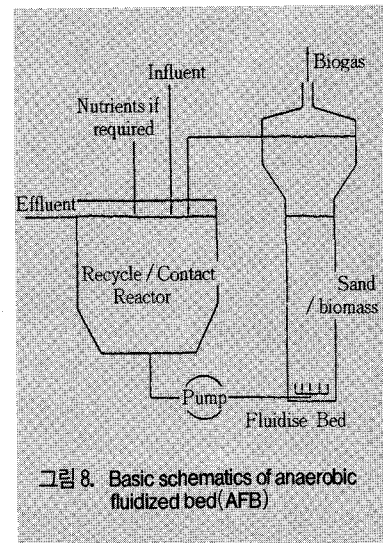


그림 8. Basic schematics of anaerobic fluidized bed(afb)

은 여재에 부착된 것 보다 공극사이 에 존재하는 미생물 덩어리라는 연구결과와 일치한다[12]. 또한, 같은 공극율을 갖는 여재 중에서도 공극의 상대적 인 직경이 큰 여재가 폐쇄(clogging)의 위험이 적고, 입상화된 미생물의 보유에 유리하다. 여재의 충전 깊이는 반응조의 높이를 결정하는 중요한 설계요소로서 충전깊이가 증가할수

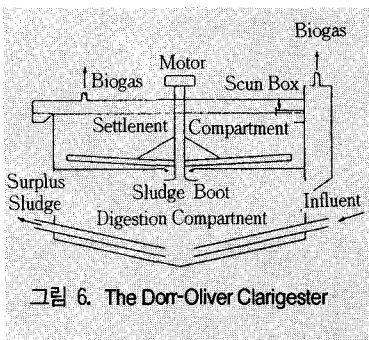


그림 6. The Dorr-Oliver Clarigester

록 유기물의 제거효율이 증가하나, 일정한 깊이 이상에는 제거 효율은 증가하지 않고 수두손실만 증가하게 된다[13].

4.2 혐기성 유동상(Anaerobic Expanded / Fluidized Bed, AEB / AFB)반응조

작은 입자에서 제공된 넓은 표면적으로 더 많은 미생물을 보유할 수 있다는 개념에서 Jewell이 1974년에 호기성 처리 시스템의 최적화 방안으로 Attached Film Expanded Bed반응조를 고안한 후, 1980년에 이 개념을 혐기성 미생물 막으로도 적용할 수 있음을 증명하였다[14].

혐기성 유동상 반응조(그림 8)는 미생물이 부착된 여재를 팽창 혹은 부상시키기 위하여 유출수를 재순환시켜야 하기 때문에 공정이 복잡하고 운전비가 높은 단점이 있다. 그러나, 반응조내의 유체에 큰 난류도가 형성되므로써 유입폐수와 미생물간의 접촉 정도가 다른 고율 반응조보다 훨씬 우수하며, 생물막 내부로의 물질전달을 극대화할 수 있다[15, 16].

또한, AF같은 기존의 고율 반응조에서 자주 지적되고 있는 유로 형성(channelling) 및 단회로(short circuiting), 막힘 등의 문제를 최소화할 수 있으며, 불필요한 불활성 물질의 축적을 막을 수 있고, 충격 부하 및 저해물질에 의한 영향도 최소화할 수 있다[17].

혐기성 유동상 반응조가 여러 가지 장점에도 불구하고 아직 실제 처리 규모로 적용된 예가 많지 않은 것은 안정된 미생물 막을 형

성시키기 위한 초기운전 기간이 길고, 운전조건이 까다롭기 때문이다. 또한 미생물의 고정화 기작에 대해서도 아직 이론적인 체계가 정립되어 있지 않아서 경험적인 자료에만 의존하고 있는 실정이다.

4.3 UBF(Upflow Anaerobic Blanket Filter)반응조

가장 최근에 보고된 UBF는 AF와 UASB반응조를 합성한 형태의 반응조이다(그림 9). 안정적인 운전을 위해서 입상슬러지가 형성되어야 한다는 점은 UASB와 동일하지만, 슬러지의 유실을 방지하기 위하여 반응조의 상단을 여재로 충전하는 점은 AF와 유사하다[18]. 기체-고체 분리장치의 역할을 대신하는 상부 여재층의 깊이는 반응조 높이의 1/3정도면 충분하나, 여재층에 보유된 미생물이 유기물의 제거에 기여하는 정도는 미소한 것으로 알려졌다. 또한, 상부 여재층의 깊이가 클수록 반응조의 미생물 보유능이 증가하여 반응조의 운전 및 최대 허용부하에 유리할 것으로 기대되었으나, 여러 연구가들은 이와 상반된 결과를 제시하고 있다[19].

한편, Kennedy[20] 등의 연구에 의하면 반응조의 슬러지 보유능은 여재의 충전 깊이에 무관하며, 오히려 여재의 충전 방법에 더 크게 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 여재를 무작위로 충전할 경우에 가장 많은 슬러지를 보유할 수 있었는데, 이와 같이 여재의 충전 깊이가 미생물의 보유능과 운전에 크게 기여하지 못하는 이유는 충전

부에 포획된 미생물이 반응조 베드층으로 재침전하지 못하기 때문이다.

ABF는 AF의 근본적인 문제로 지적되었던 막힘과 유로형성 문제, 그리고 여재충진에 따른 경제적인 문제를 해결하기 위하여 고안되었다. 그러나, 고부하에서 효과적으로 운전되기 위해서는 UA-SB반응조가 안고 있는 입상화 문제와 충전여재에 포획되는 미생물의 베드층으로의 재침전 문제를 해결해야만 한다. UBF반응조는 역사가 짧기 때문에 산업폐수에 적용한 예가 많지 않고, 합성폐수를 이용한 실험실 규모의 연구가 대부분이다. (다음호에 계속)

