

막분리혐기성소화공정에 있어서 기질분해와 세균군의 분포특성

차기철·정형근·김동진·김영철**

연세대학교 환경공학과

*한림대학교 환경학과 · **대경기계기술(주)연구소

Characteristics of Substrate Degradation and Bacterial Population in the Membrane Separation Anaerobic Digestion Process

Gi-Cheol Cha, Hyung-Keun Chung, Dong-Jin Kim^{*}, Young-Chur Kim^{**}

Dept. of Environmental Engineering, Yonsei University

** Dept. of Environmental Science, Hallym University*

*** R & D Center, Daekyung Machinery*

Abstract

Experimental study of anaerobic digestion process combined with and without the submerged separation membrane was investigated by using laboratory-scale reactor at the hydraulic retention time of 0.5 day and 1.0 day. The removal efficiencies of carbohydrate at the digester without and with membrane were 84.4 to 86.8 % and 99.6 to 99.7 %, respectively, and the methane gas recovery efficiencies were 0.4 to 1.2 % and 12.3 to 28.7 %. According to the measurement by the most probable numbers method, the numbers of various groups of bacteria in the digesters with membrane were enumerated in the following ranges ; acidogens : 1.7×10^9 to 5.0×10^9 MPN/ml, homoacetogens : 5.0×10^7 to 2.4×10^8 MPN/ml, H₂-utilizing methanogens : 1.3×10^7 to 9.2×10^8 MPN/ml, and acetate-utilizing methanogens : 2.3×10^6 to 2.0×10^8 MPN/ml. The number of methanogens at the digester with membrane increased by approximately 10^2 to 10^4 times in comparison with that of the digester without membrane

KEYWORDS : Anaerobic Digestion, Membrane Separation, Methanogens, Homoacetogens

1. 서 론

하수슬러지 및 하·폐수 등을 처리하면서 에너지를 생산하는 유일한 생물학적처리법으로서의 혐기성소화법은 단백질과 탄수화물 등의 고분자물질이 가수분해와 가용화에 의해 저분자물질로 되는 산생성상과 최종적으로 메탄으로 전환되는 메탄생성상으로 구성되어 있다. 혐기성소화법은 장시간의 체류시간이 요구되는 것이 단점으로 지적되고 있으며, 이러한 단점의 보완과 소화효율의 향상을 위하여 많은 연구가 수행되어 왔고, 근래에는 각 상의 생물반응을 담당하는 세균군에 의한 2상혐기성소화¹⁾²⁾³⁾와 소화조내에 고농도의 세균을 유지하기 위하여 담체를 이용한 소화공정⁴⁾⁵⁾ 및 granular를 형성하는 공정⁶⁾⁷⁾, 자기고정화법 등⁸⁾의 연구가 활발히 진행되어 왔다. 최근에는 분리막을 생물학적공정에 응용하여 고효율을 도모하게 되었으며, 이미 호기성처리법에서는 분뇨처리와 중수도시설 등의 현장에 많이 적용되고 있다⁹⁾¹⁰⁾. 한편, 혐기성소화법에서도 단점의 보완과 고효율의 메탄화를 도모하기 위하여 분리막을

복합한 공정에 관한 연구가 많이 수행되고 있으며¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾, 일부 공정은 현장에 적용하여 가동되고 있지만, 이용되는 분리막모듈은 external형식이 대부분으로서¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾, 막의 오염이 빈번하고 막모듈의 교체비용 등이 큰 부담이 되고 있는 실정이다. 이러한 문제와 관련하여 호기성처리에서는 반응조내에 분리막을 침지한 공정이 개발되어 막의 오염에 의한 문제해결에 많은 효과를 보이고 있으며, 이미 현장에서 운전되고 있지만, 혐기성소화에서는 분리막을 침지한 공정은 운전관리상 어려움으로 인하여 이와 관련한 연구는 거의 없다. 따라서, 운전관리상의 문제점을 해결한다면 혐기성소화에서 침지형분리막의 이용은 많은 효과를 기대할 수 있을 것이며, 공정의 compact화와 더불어 2차처리가 필요없는 배출수의 확보가 가능할 것으로 사료된다. 이와 같이 혐기성소화에 침지형분리막을 이용한 공정의 개발과 활성화를 위해서는 많은 기초적인 검토자료가 요구되고 있는 실정으로서 본 연구는 분리막을 혐기성소화조내에 침지한 공정과 분리막을 침지하지 않은 공정의 물질분해특성을 비교검토하고 미생물학적분야에서 이용되고 있는 생균수계수

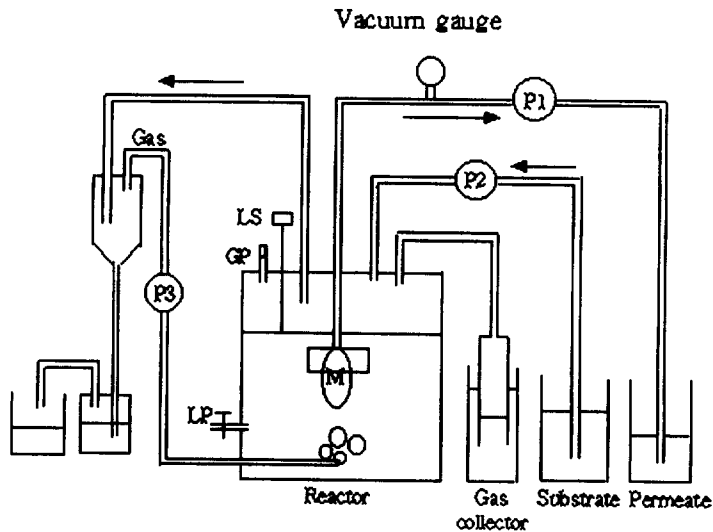


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus: Suction pump(P1), Feeding pump(P2), Gas pump(P3), sampling port(GP), Membrane module(M), Mixed liquor sampling port(LP), Level sensor(LS)

법을 이용하여 반응조내의 methanogens와 homoacetogens 등의 분포특성에 관하여 정량적으로 분석하여 침지형분리막혐기성소화공정의 개발을 위한 기초적인 자료를 얻는 것을 목적으로 하고 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에서 이용한 실험장치를 Fig.1에 나타냈다. 기질은 펌프를 이용하여 연속적으로 투입하였으며, 분리막이 없는 반응조는 발생하는 소화가스를 순환시켜 반응조내를 혼합하고 동시에 생기는 흡인력에 의해 소화혼합액의 배출이 연속적으로 이루어지도록 하였다. 한편, 분리막이 침지된 반응조는 발생하는 소화가스

를 순환시켜 반응조내의 혼합과 막의 세정이 연속적으로 이루어지게 하였으며, 소화혼합액은 suction pump를 이용하여 투과수로서 배출되게 하였다. 반응조는 일정한 온도를 유지하기 위하여 항온조내에 설치하였다.

2.2 실험조건 및 방법

Table 1에 분리막이 없는 반응조(RUN-I)와 분리막이 침지되어 있는 반응조(RUN-II)의 실험조건을 나타냈다. 반응조의 온도는 30℃를 유지하였으며, RUN-II에서의 flux는 7.5 및 15 l/m²-h(LMH)가 되도록 하였다. 본 연구에 이용한 막모듈은 대림산업개발연구소제품의 중공사막을 U자형태로 제작하여 반응조내에 침지하였으며, 막모듈의 사양은 Table 2에 나타냈다.

Table 1 Experimental conditions

	RUN- I		RUN- II	
HRT(d)	0.5	1.0	0.5	1.0
Flow rate(l/d)	3.4	1.1	3.6	1.8
Liquid volume(l)	1.7	1.1	1.8	1.8
Flux(LMH)	-	-	7.5	15
Membrane	Absence		Presence	

Table 2 Specification of Membrane

Materials	Polyacrylonitrile
ID/OD(mm)	0.8/1.4
Surface area(m ²)	0.01
Pore size(μm)	0.05~0.06
Type	U-type Hollow fiber
Length(cm)	30
Features	Hydrophilicity Anti-fouling property
MWCO(Dalton)	100,000

Table 3 Composition of the synthetic substrate

Components	Concentration(mg/L)
Glucose	10,000
NH ₄ HCO ₃	4,740
NaHCO ₃	2,000
K ₂ HPO ₄	125
MgCl ₂ · 6H ₂ O	100
FeSO ₄ · 7H ₂ O	25
MnSO ₄ · 5H ₂ O	15
CuSO ₄ · 5H ₂ O	5
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.125

반응조는 각 수리학적체류시간(hydraulic retention time, HRT)에서 약 60일정도 운전되었으며, 안정적인 상태가 유지되는 시점에서 data를 분석하여 물질분해의 특성을 검토하였다. RUN-II에 있어서의 운전은 1.0일의 HRT에서 시작하여 유량을 증가시킴으로써 0.5일의 HRT가 되도록 하여 실험을 수행하였다. 본 연구에서 이용한 투입기질은 glucose를 탄소원으로 하는 합성기질(Table 3)이며, 유기물은 평균 10,650 mg/l의 CODcr농도와 평균 10,050 mg/l의 탄수화물농도를 나타냈다.

2.3 분석방법

탄수화물은 Anthron-황산법¹⁸⁾에 의해 측정하였으며, pH는 유리전극법에 의해 측정하였다. SS 및 CODcr는 하수시험방법¹⁹⁾으로 측정하였고, VFA 및 가스조성은 각각 FID-Gas chromatography (SHIMAZU GC-8A), TCD-Gas chromatography (SHIMAZU GC-14A)에 의하여 측정하였다.

2.4 세균군의 계수

각 반응조에서 물질분해의 거동에 관여하는 세균군의 분포를 검토하기 위하여 운전개시 후 약 60일이 경과한 시점에서 소화혼합액내에 존재하는 acidogens, homoacetogens, H₂-utilizing methanogens 및 acetate-

utilizing methanogens 등의 세균수를 계수하였다. 세균수의 계수를 위한 혐기적조작은 가스분사법²⁰⁾을 이용하였으며, 시료의 회석, 접종 및 배지작성은 혐기적상태하에서 수행하였으며, 회석수의 조성은 증류수 1 l 당 NaHCO₃ 4.36g, K₂HPO₄ 0.4g, KH₂PO₄ 0.4g, NH₄Cl 1.0g, MgCl₂ · 6H₂O 0.1g, 0.1% Resazurin 2ml, Cysteine-HCl · H₂O 0.5g, Na₂S · 9H₂O 0.25g을 첨가하였다. 세균의 배양을 위한 배지는 Cha 등²¹⁾의 배지를 이용하였으며, 5-5-5법의 최확수표¹⁹⁾에 의하여 계수되었다. 즉, acidogens는 시험관내의 탁도로서 양성을 판단하였으며, homoacetogens는 acetate의 농도가 약 180 mg/L이상인 시험관을 양성으로 하였다. 또한, H₂-utilizing methanogens는 메탄의 함량이 0.2%이상인 시험관을 양성으로 하였으며²²⁾, acetate-utilizing methanogens는 acetate농도의 감소와 메탄의 함량이 0.2%이상인 시험관을 양성으로 하여 최확수표를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물질분해의 거동

3.1.1 유기물의 분해율

분리막을 침지하지 않은 반응조(RUN-I)와 분리막을 침지한 반응조(RUN-II)에 있어서 탄수화물의 제거율을 측정된 결과를 Fig.2에 나타냈다. HRT 0.5일의 조건을 갖는 RUN-I에서는 84.4%의 제거율을 보이고 있으며, RUN-2에서의 반응조내 상등수와 투과수에서는 각각 93.5%, 99.6%의 제거율을 보였다. 한편, HRT 1.0일의 조건을 갖는 RUN-1에서는 86.8%, RUN-II의 상등수 및 투과수에서는 각각 98.0%, 99.7%의 제거율을 나타냈다. 이러한 결과로부터 탄수화물의 제거율은 분리막이 있는 반응조에서 더 높았으며, 특히 투과수는 HRT에 관계없이 99.6%이상의 제거율을 나타냈는데, 이러한 제거율은 반응조내에 부유하는 미생물의 역할로 탄수화물이 거의 분해된 것이며, 또한 미생물대사에 의하여 생성되

는 생물대사성분²³⁾이 분리막의 공극을 통과하지 못하면서 분리막에 계속 부착하여 공극을 더욱 작게 함으로써 미분해의 탄수화물성분이 분리막을 통과하지 못함에 따라 투과수내의 탄수화물농도는 매우 낮은 것으로 사료된다

해와 안정상태에 관한 특성이 파악될 것으로 본다. 시간경과에 따라 60일째의 MLVSS농도는 HRT 0.5일과 1.0일의 조건에서 각각 약 9,462 mgCOD/L, 7,387 mgCOD/L정도를 나타내어 분리막이 있는 반응조에서의

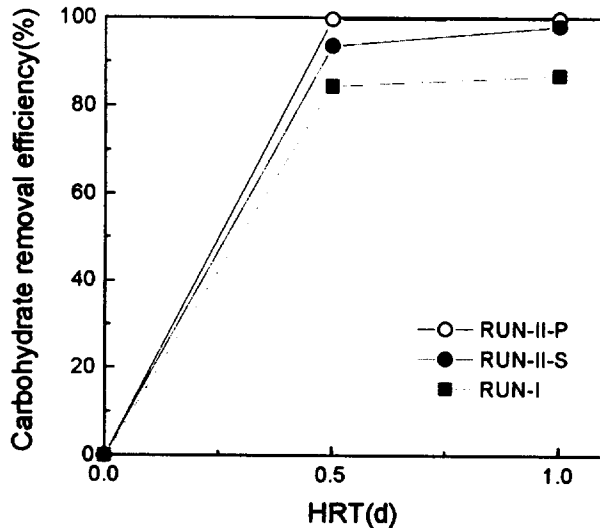


Fig. 2 Effect of HRT on carbohydrate removal efficiency at each RUN: Supernatant(S), Permeate(P)

3.1.2 MLVSS의 변화

각 RUN에 있어서의 MLVSS농도를 Fig.3에 나타냈다. RUN-I에서 HRT 0.5일과 1.0일의 조건에서는 각각 약 1,790 mgCOD/L, 1,905 mgCOD/L정도의 농도를 나타내고 있는 반면에 RUN-II에서는 시간의 경과에 따라 부유물질이 분리막에 의해 지속적으로 증가할 것으로 예상하였으나, 일정시간 이후에는 일정한 범위내에서 서서히 변화하여 각 HRT에서 약 55일째부터 거의 변화가 없는 농도를 나타냈다. 반응조내에서 SS가 지속적으로 증가하지 않은 것은 SS가 미생물에 의해 일부 분해되면서 안정상태로 되기 때문으로 사료된다. 본 연구에서는 이와 같은 SS의 분해에 관한 특성은 검토하지 않았지만, 현재 이와 관련한 연구가 진행중에 있으며, 결과에 의해 SS의 분

MLVSS농도가 4~5배 정도 높았다. 이것은 분리막에 의해 부유물질의 유출이 차단되어 반응조내에 농축되기 때문에 RUN-II에서의 MLVSS농도가 매우 높게 나타난 것이며, RUN-II에서 1.0일의 HRT보다 0.5일의 HRT에서 약 2,000 mgCOD/l 정도 높은 농도를 보인 것은 HRT 1.0일의 조건에서 분리막에 의해 차단된 부유물질이 유량부하의 증가에 의해 HRT 0.5일의 조건이 되면서도 부유물질이 유출되지 않은 것이 그대로 반응조내에 농축된 것으로서 이러한 VSS의 농축은 3.1.1항에서 RUN-II의 유기물제거율이 99.6~99.7%정도 나타내는 것과 직접적으로 관련이 있다고 볼 수 있다. 한편, RUN-II에서는 0.5일 및 1.0일의 HRT에서 각각 15 LMH, 7.5 LMH의 일정한 투과수를 유지하기 위하여

suction압력이 서서히 증가하였지만(Fig.4), 1.0일의 HRT에서는 35일째부터 약 10 mm Hg정도 유지되었으며, 0.5일의 HRT에서는 17일째부터 약 20 mmHg정도가 큰 변화없이 유지되었는데, 투과압력이 20 mmHg정도에서는 막이 심하게 오염되었다고 볼 수 없지만, 투과압력이 증가한다는 것은 막의 오염이 진행

되고 있음을 알 수 있다.

혐기성소화조에서 생물대사물질의 특성²⁴⁾과 막분리형혐기성소화조내의 생물대사물질에 관한 연구²⁵⁾에서는 난분해성물질의 존재와 거동에 관하여 보고하고 있으며, 막분리활성오니공정에 관한 연구에서는 막을 오염시키는 것은 SS농도의 증가에 의한 것보다는 혼합액중의

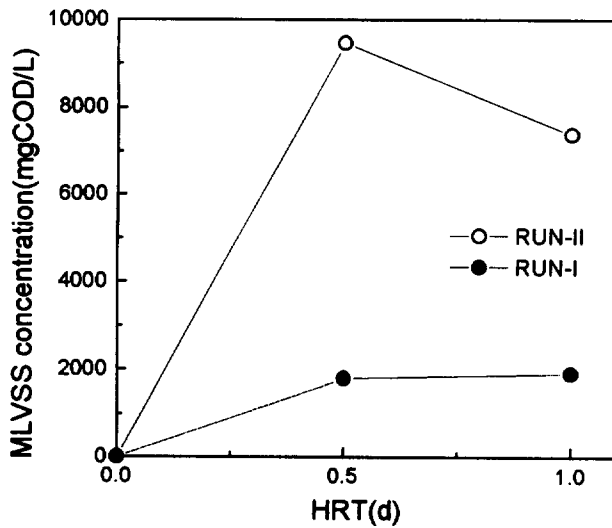


Fig.3 Effect of HRT on MLVSS concentration at each RUN

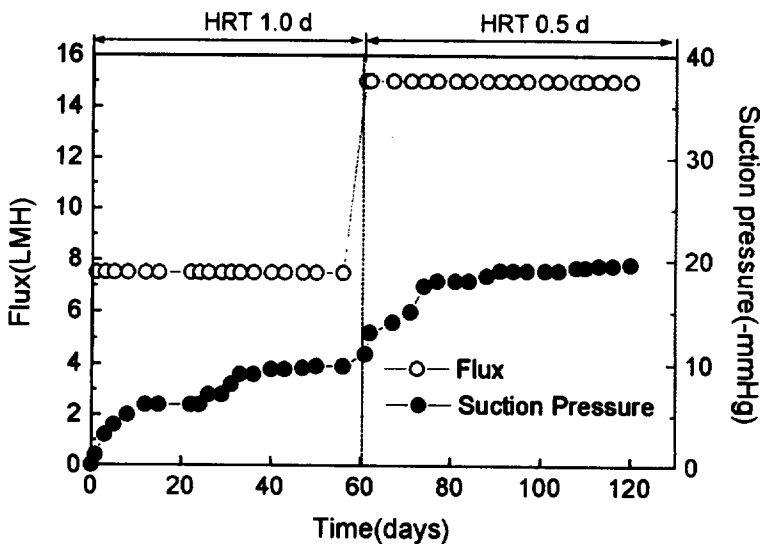


Fig. 4 Variation of the flux and suction pressure

용해성성분으로 되어 있는 생물대사성분이 주로 관여하고 있다고 보고된 것과 관련하여면²⁶⁾²⁷⁾, 본 연구에서도 반응조내의 증가하는 SS 성분에 의한 것보다는 세균에 의해 대사되는 성분 가운데 고분자 유기물 성분이 난분해성물질로 존재하면서 이러한 물질이 막을 서서히 오염시키는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 분리막이 서서히 오염되는 것은 분리막모듈의 하부에 설치된 순환가스의 출구로부터 연속적으로 배출된 가스가 막모듈을 심하게 흔들리게 하면서 고분자물질의 막면부착을 저해하는 효과에 의한 것으로 판단된다. 그러나 장기간의 운전 에 있어서 순환가스에 의한 세정효과는 어느 정도 한계가 있을 것으로 사료되며, 반응조내의 침지형분리막의 지속적인 세정효과를 얻기 위해서는 혐기성세균의 대사산물과 분리막의 관계를 규명하는 연구가 요구된다.

3.1.3 산생성 및 메탄생성

Table 4에 각 RUN의 60일 이후에 있어서의 유기산, 가스생성량 및 가스조성을 나타냈다. 분리막이 없는 RUN-I에서는 CO₂ 64.7~66.8%, H₂ 28.9~33.9%, CH₄ 0.4~1.8%의 조성으로서 CO₂와 H₂가 주성분이며, CH₄은 미량으로 나타났다. 분리막이 침지되어 있는 RUN-II에서는 CO₂ 40.5~40.8%, CH₄ 46.1~51.3%의 조성으로서 CO₂와

CH₄가 주성분이며, H₂는 검출되지 않았다. 한편, RUN-I에서의 유기산은 HRT의 조건에 따라 구성비율이 달랐으며, HRT 0.5일과 1.0일에서의 주성분은 각각 n-HBu, HPr으로 나타났다. Total 유기산은 HRT 0.5일과 1.0일에서 각각 약 4,928 mgCOD/L, 6,415 mgCOD/L로서 짧은 HRT에서 볼 수 있는 전형적인 산생성과정¹⁷⁾이 진행되고 있으며, 이러한 유기산의 축적에 의해 pH는 5.8~6.2정도로서 낮은 범위를 나타냈다. 한편, RUN-II에서의 유기산은 각 HRT의 조건에서 반응조내의 유기산과 투과수내의 유기산이 거의 동일한 농도를 보이고 있으며, 구성비율은 HAc>HPr>n-HBu>n-HVa의 순서를 나타냈다. 또한, RUN-II의 반응조내 Total 유기산은 0.5일 및 1.0일의 HRT에서 각각 약 1,507 mgCOD/L, 2,070 mgCOD/L로서 유기산의 축적은 보이지 않았으며, pH는 6.9~7.1정도를 나타냈다. 3.3~3.5 h의 HRT조건인 외부순환형의 막분리혐기성소화조에서는 유기산의 구성비율은 HAc>HPr>n-HVa>n-HBu의 순서로서 농도를 보였으며¹⁷⁾, Jeffries 등¹²⁾과 Omstead 등¹³⁾은 외부순환형분리막을 이용한 glucose분해실험에서는 Acetate와 n-HBu가 주생성물질이라고 보고하였는데, 본 연구에서의 결과와 약간의 차이를 보였다. 이것은 분리막을 반응조내에 설치하는 것과 반응조에 설

Table 4 Variation of VFA production and Gas production rate in the digester with and without membrane

RUN	HRT (d)	pH	VFA production(mgCOD/L)						GAS production				
			Total	HAc	HPr	n-HBu	n-HVa	n-HCa	rate ^{a)}	CO ₂	H ₂	CH ₄	
I	0.5	6.2	4928.3	957.1	331.2	3487.1	112.0	0	4096.0	64.7	33.9	0.4	
	1.0	5.8	6415.9	1087.0	2707.6	1878.4	182.3	401.5	2449.0	66.8	28.9	1.8	
II	0.5	6.7	1507.3	810.2	438.5	217.9	40.7	0	2100.2	40.5	0	51.3	S ^{b)}
	0.5	6.9	1561.2	767.2	461.1	199.5	132.4	0	-	-	-	-	P ^{c)}
	1.0	6.9	2070.4	989.2	659.2	423.1	162.9	0	1000.3	40.8	0	46.1	S
	1.0	7.0	2114.6	963.1	594.3	323.5	232.7	0	-	-	-	-	P

a) mL/L-d, b) Supernatant, c) Permeate

치하는 공정에서는 분리막의 차단효과에 의해 세균군이 농축되는 효과는 동일하지만, 대사되는 과정은 운전조건에 따라 다르게 나타나는 것으로 볼 수 있다. 한편, 짧은 HRT에서는 산 생성과정이 주로 진행되어 유기산의 생성과 축적으로 인하여 pH가 저하되는 것이 일반적이지만¹¹⁾²⁸⁾, 분리막을 이용함으로써 분리막에 의해 미생물이 농축되고 이러한 미생물의 활성으로 인하여 생성된 유기산이 메탄으로의 전환이 순조롭게 진행됨에 따라 유기산의 축적에 의한 pH의 저하는 볼 수 없었다. 혐기성소화에 있어서 메탄의 약 70%는 acetate를 경유하여 생성되고 있으며, 또한 메탄의 약 30%는 H²

를 경유하여 생성되고 있는 것²⁹⁾과 관련한다면, 짧은 HRT의 조건에서 메탄이 46.1~51.3%의 높은 조성을 나타내는 것은 반응조내에 HAc와 H²를 이용하여 메탄을 생성하는 세균이 많이 존재하고 있음을 시사하고 있으며, 이러한 시사는 세균군의 분포에 의해 확인되고 있다. 이상의 결과로부터 0.5일과 1.0일의 짧은 HRT에서 분리막을 침지함으로써 혐기성소화의 단점인 장시간의 체류시간을 단축하면서 고효율의 메탄화를 도모할 수 있으며, 또한 외부순환형의 분리막을 이용한 공정에서의 빈번한 막오염에 따른 막모듈의 교체비용 등의 문제점을 보완하면서 공정의 축소화가 가능함을

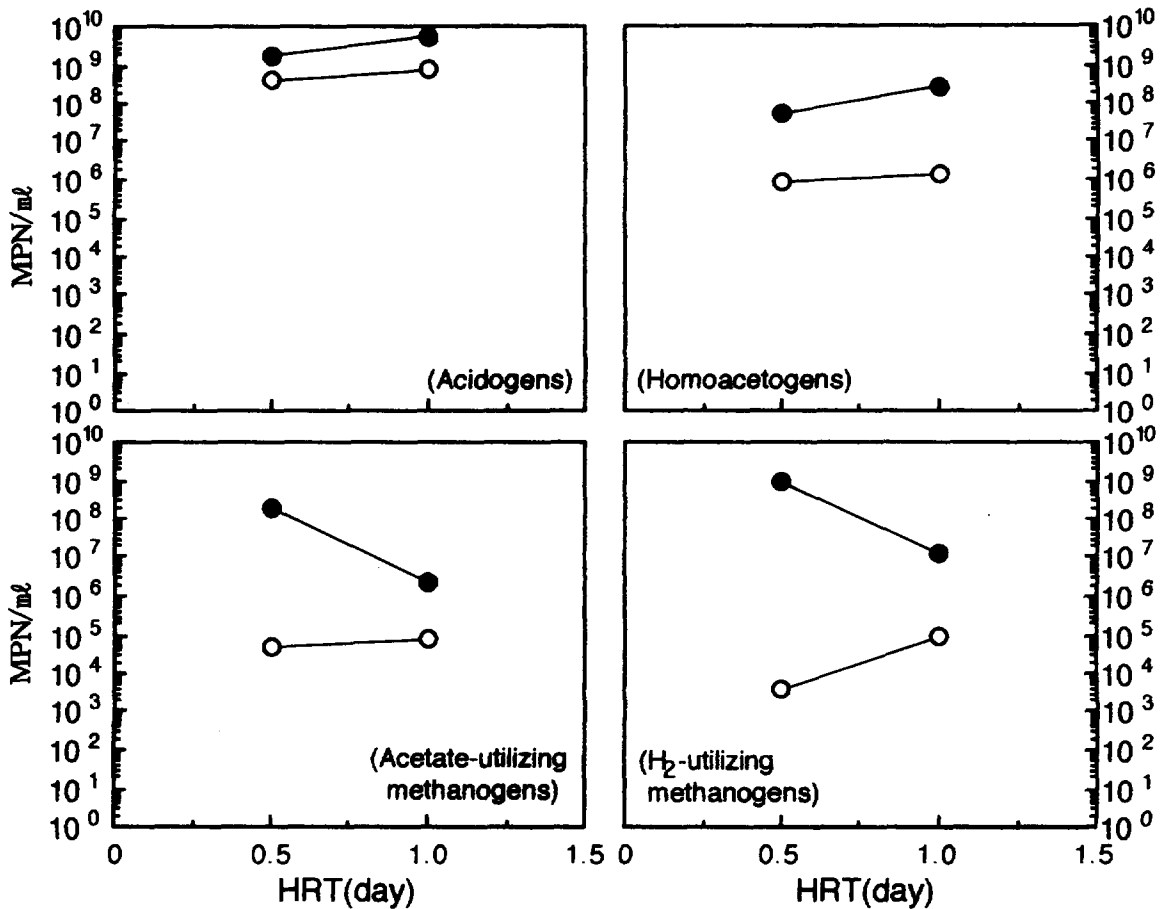


Fig. 5 The numbers of bacteria at each RUN:RUN-I (○), RUN-III (●)

보여주고 있다.

3.2 세균군의 분포특성

RUN-I 과 RUN-II에서의 분리막의 유무에 따른 반응조내에서 증식하고 있는 각 세균군의 분포를 검토하기 위하여 각 HRT에서 약 60일이 경과한 반응조내 세균군을 계수하여 Fig.5에 나타냈다. acidogens는 RUN-I에서 $5.1 \sim 8.4 \times 10^8$ MPN/ml이며, RUN-II에서는 $1.7 \sim 5.0 \times 10^9$ MPN/ml정도 계수되어 각 RUN에서 HRT의 단축과 분리막에 의한 균수는 2~3배정도의 증가로 큰 수의 변화는 없었으며, 분리막의 차단효과에 의해 VSS가 농축되지만, acidogens는 10배정도의 균수만이 증가하여 산생성에 관여하고 있음을 알 수 있다. 외부순환형 막분리혐기성소화조내에서는 본 연구와 동일한 HRT에서 acidogens수는 $1.1 \sim 3.4 \times 10^{10}$ MPN/ml 정도 계수되었다고 보고하고 있는 데,¹¹ 분리막에 의해 10~100배정도

의 균수가 증가하는 것을 알 수 있다. homoacetogens는 RUN-I에서 $8.0 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ MPN/ml정도이며, RUN-II에서는 $5.0 \times 10^7 \sim 2.4 \times 10^8$ MPN/ml정도 계수되어 동일한 HRT에서 100배 정도 높은 균수를 보였는데, 분리막의 차단효과가 있음을 알 수 있다. 한편, acetateutilizing methanogens는 RUN-I에서 $5.1 \sim 8.0 \times 10^4$ MPN/ml정도 계수되었으며, RUN-II에서는 $2.3 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^8$ MPN/ml정도 계수되어 분리막에 의해 약 $10^2 \sim 10^4$ 배정도 균수가 증가하였고, H₂-utilizing methanogens는 RUN-I에서 $4.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ MPN/ml정도이며, RUN-II에서는 $1.3 \times 10^7 \sim 9.2 \times 10^{10}$ MPN/ml정도 계수되어 분리막에 의해 $10^2 \sim 10^3$ 배정도의 균수가 증가한 것을 알 수 있다. RUN-II에서는 acidogens와 homoacetogens는 HRT가 0.5일보다 1.0일에서 높은 균수를 나타냈지만, methanogens수는 HRT가 0.5일에서 높은

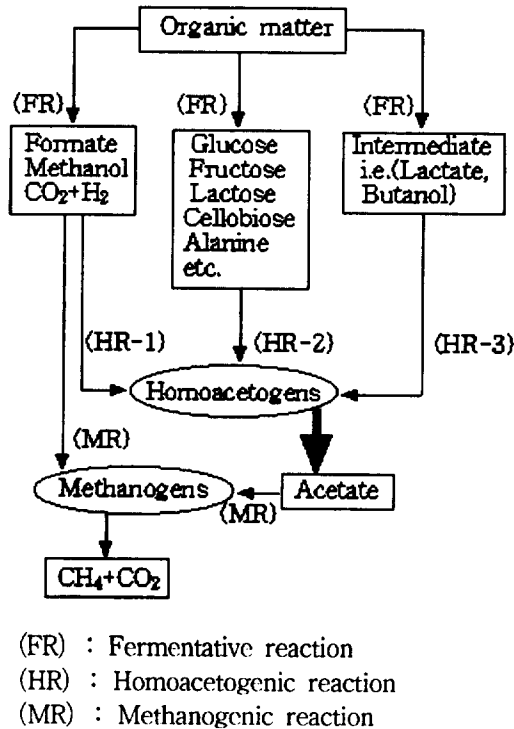


Fig.6 Metabolism of homoacetogens in anaerobic digestion

균수를 나타냈다. 이것은 HRT가 1.0일에서 0.5일로 되면서 분리막에 의해 VSS가 유출되지 않고 계속 농축됨에 따라 methanogens의 증식과 활성에 충분한 SRT(sludge retention time)가 확보되는 것으로 볼 수 있으며, 반응조내에는 HRT 0.5일보다 긴 세대시간을 갖는 methanogens와 더불어 0.5일보다 짧은 세대시간을 갖는 methanogens가 존재하여 메탄화를 도모하고 있다고 사료된다. 일반적으로 0.5일보다 짧은 세대시간을 갖는 methanogens는 *Methanosarcina barke-ri*³⁰⁾, *Methanobacterium strain M.O. H*³¹⁾, *M. formicicum*³²⁾ 등이 보고되고 있다. 이상의 결과로부터 고효율의 메탄화를 도모하기 위해서는 메탄생성세균의 증식과 활성이 매우 중요한 인자로 작용하지만, 메탄의 전구물질인 acetate와 H₂의 확보도 매우 중요하며, 특히 70%의 acetate를 통하여 메탄화가 이루어지는 것²⁹⁾을 볼 때 acetate의 생성은 매우 중요하다. 또한, 일반적인 소화조에서 생성한 유기산은 acetate가 많으며, 이것은 homoacetogens의 역할이 큰 것으로서 생각할 수 있다. 본 연구의 RUN-II에서는 분리막에 의해 VSS가 농축되면서 SRT가 장시간으로 되어 반응조가 산발효조에서 메탄발효조의 역할을 하여 methanogens수가 증가하고 있지만, homoacetogens수도 증가하고 있다. 따라서, homoacetogens는 혐기성소화에 관여하는 중요한 세균군으로 생각할 수 있는데, 일반적으로 homoacetogens는, ①H₂와 CO₂를 기질로 하여 acetate를 생성하고, ②유기물을 발효하여 acetate를 생성하며, ③개미산, 메탄올, 젖산 등의 중간대사산물을 대사하여 acetate를 생성한다³³⁾. 이러한 acetate의 생성에 있어서의 homoacetogens의 역할을 Fig.6에 나타냈다. H₂를 기질로 하는 경우에는 homoacetogens와 methanogens사이 기질의 경합관계가 있는데, 각 반응의 자유에너지(ΔG°)는 각각 -104.6 kJ, -135.6 kJ로서³³⁾ homoacetogenic 반응이 불리하지만, 본 연구의 RUN-II에서는 VSS의 농축에 따라 산

발효조에서 메탄발효조로 되면서 methanogens가 고농도로 유지된 반면에 homoacetogens도 고농도로 유지되어 H₂-utilizing methanogens는 거의 동일한 세균수로 검출되고 있다. 또한, CO₂로부터 acetate를 생성하는 활성과 CH₂를 생성하는 활성은 거의 같은 정도이고, H₂+CO₂ utilizing acetogens의 균수는 H₂+CO₂ utilizing methanogens의 약 100배정도라고 보고되고 있는 것³⁴⁾과 관련하면, 메탄발효조에서 homoacetogens수가 증가하는 것은 열역학적인 관점으로는 해석이 곤란하지만, homoacetogens의 기질이용특성의 관점으로 보면 H₂+CO₂ utilizing acetogens는 유기물을 이용하기 때문에 Fig.6에서의 (HR-2)반응과 (HR-3)반응을 통하여 증식이 유지되고 있다고 볼 수 있으며, 이러한 이유로 인하여 메탄생성세균보다 H₂+CO₂에 대한 기질의 낮은 친화성에도 불구하고 메탄발효조에 많이 생존할 수 있다고 사료된다.

3.3 COD물질수지

반응조내의 물질분해상황은 COD물질수지를 통하여 검토하는 것이 이해가 빠르므로 각 RUN에서의 COD물질수지를 산출하여 Table 5에 나타냈다. 본 연구에서는 유입COD를 100%로 하고, 유출을 탄수화물, 균체 VSS, VFA, Others(기타 용해성 유기물), H₂ 및 CH₄등으로 구분하여 산출하였다. RUN-I에서는 탄수화물의 유출 COD가 2.0~6.5%정도로서 HRT가 길 수록 미분해의 탄수화물이 감소하였으며, 생성물로서 VFA는 46.2~60.2%를 나타내어 HRT가 길 수록 증가하였다. 균체 VSS는 20.5~21.8%를 나타내어 HRT에 따른 변화는 없었으며, H₂ 및 CH₄는 각각 4.7~9.3%, 0.44~1.2%를 나타내어 산발효의 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한, Others는 2.6~13.9%로서 HRT가 짧을 수록 많이 생성되고 있는데, 산발효의 대사경로³⁵⁾와 잔존탄수화물농도와와의 관련성으로 볼 때 Others는 알콜과 기타 산발효의 중간체로 사료된다. 한편, 분리막이 침지되어 있는 RUN-

Table 5 COD material balances in the digester with and without membrane

RUN	HRT (d)	Effluent COD (%)						Recovery (%)
		Carbo. ^{a)}	Products					
			VSS	VFA	Others ^{b)}	H ₂	CH ₄	
I	0.5	6.5	20.5	46.2	13.9	9.3	0.4	96.9
	1.0	2.0	21.8	60.2	2.6	4.7	1.2	92.7
II	0.5	0.4	88.9	14.6	5.2	0	28.7	137.8
	1.0	0.3	69.4	19.8	4.5	0	12.3	106.3

a) Carbohydrate, b) Soluble COD - VFA - Carbohydrate

II에서는 탄수화물의 유출COD가 0.3~0.4% 정도로서 거의 분해되었으며, 생성물로서의 VFA는 14.6~19.8%를 나타내어 축적되지 않았다. 반면에 H₂는 미검출되었으며, CH₄는 12.3~28.7%를 나타내어 VFA와 H₂가 순조롭게 CH₄로 대사되고 있으며, 이러한 CH₄로의 대사는 69.4~88.9%를 나타내는 균체VSS의 COD수율로서도 알 수 있듯이 분리막에 의해 반응조내에 고농도로 유지된 메탄생성세균의 활성에 의한 것으로 사료된다. VSS는 HRT 1.0일의 조건보다 0.5일의 조건에서 COD수율이 증가하였는데, 이것은 유량부하의 증가에 있어서 VSS가 계속해서 유출되지

않고 반응조내에 농축되었기 때문이며, 또한 회수율이 106.3~137.8%의 높은 수율을 나타낸 것은 농축된 VSS에 의한 것으로 기인할 수 있다. 한편, RUN-II에서의 Others는 4.5~5.2% 정도를 나타내고 있는데, RUN-I에서의 생성물이 계속 대사되어 혐기성세균의 최종생물대사성분으로서 분획분자량 10만dalton 이상의 난분해성물질이 다량 함유되어 있는 것으로 사료되지만, 이러한 추측은 분리막의 오염과 생물대사성분과의 관련성으로 볼 때 생물대사성분의 특성에 관한 연구검토가 이루어져야 명확히 고찰될 것으로 생각한다.

4. 결 론

혐기성소화조내에 분리막을 침지한 경우와 침지하지 않은 경우의 물질분해특성과 세균군의 동태를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 탄수화물의 제거율은 분리막을 침지하지 않은 반응조에서 약 84.4~86.8%정도이며, 분리막을 침지한 반응조에서는 상등수 및 투과수에서 각각 93.5~98.0%, 99.6~99.7%를 나타냈다.

2) MLVSS농도는 분리막이 침지된 반응조의 0.5일 및 1.0일의 HRT조건에서 각각 약 9.462 mgCOD/L, 7.387 mgCOD/L정도로서 분리막이 없는 반응조에서의 농도보다 4~5배정도 높은 농도를 보였다.

3) 생성된 가스중의 CH₄조성은 분리막이 없는 반응조에서는 0.4~1.8%이며, 분리막이 침지된 반응조에서는 46.1~51.3%의 조성을 보였으며, 산생성과정이 진행되는 짧은 HRT에서도 분리막에 의하여 메탄생성과정이 진행되었다.

4) acidogens는 분리막이 침지된 반응조에서 1.7~5.0×10⁹ MPN/ml정도 계수되어 분리막이 없는 반응조의 약 10배의 균수가 증가하였으며, homoacetogens는 5.0×10⁷~2.4×10⁸ MPN/ml정도의 균수가 계수되어 분리막에 의해 약 100배정도의 균수가 증가하여 H₂대사뿐만

아니라 유기물의 homoacetogenic 반응에 있어서 중요한 작용을 하였다. acetate-utilizing methanogens는 분리막이 침지된 반응조에서 $2.3 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^8$ MPN/ml 정도 계수되었으며, H₂-utilizing methanogens는 $1.3 \times 10^7 \sim 9.2 \times 10^8$ MPN/ml 정도 계수되어 분리막의 차단효과에 의해 $10^2 \sim 10^4$ 배 정도의 세균군이 증가되었다.

5) 분리막이 없는 반응조에 있어서의 COD물질수지에서 생성물로서 VFA와 H₂ 및 CH₄은 각각 46.2~60.2%, 4.7~9.3%, 0.4~1.2% 정도를 나타내어 산발효의 특성을 보였지만, 분리막이 침지된 반응조에서는 VFA와 CH₄는 각각 14.6~19.8%, 12.3~28.7% 정도이며, H₂는 미검출되어 순조롭게 메탄으로 전환됨으로써 짧은 HRT에서 고효율의 메탄화에 분리막이 매우 큰 역할을 하였다.

6) 혐기성소화공정에서 침지형분리막을 이용하는 경우에는 반응조외에서의 세정이 불가능하기 때문에 반응조내에서 막오염의 문제를 해결하여야 하며, 이러한 문제의 해결을 위하여 막오염과 생물대사성분의 관계 및 특성에 관한 연구는 중요한 과제이다.

감사의 글

본 연구는 BK21 연구비의 일부지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Ghosh, S., Two-phase anaerobic digestion of organic wastes, The 8th U.S./Japan Conference on Sewage Treatment Technology, Washington, D.C., Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois. (1981).
- 2) Ghosh, S., Comparative studies of temperature effects on single-stage and two-phase anaerobic digestion, *Biotechn and Bioeng. Symposium*, Vol. 17, 366-377 (1986).
- 3) Zhang, T. C., et al., Comparison of one-phase and two-phase anaerobic digestion processes in characteristics of substrate degradation and bacterial population levels, *Water Sci. Technol.*, Vol. 23, Kyoto, 1157-1166 (1991).
- 4) Switzenbaum, M. S., et al., Anaerobic attached-film expanded-bed reactor treatment, *J. WPCF*, Vol. 52, 1953-1965 (1980).
- 5) Jewel, W. J., et al., Municipal wastewater treatment with anaerobic attached microbial film expanded process, *J. WPCF*, Vol. 53, 482-490 (1981).
- 6) Dolfing, J., et al., Comparison of methane production rate and co-enzyme F420 content of methanogenic consortia in anaerobic granular sludge, *Appl. Environ Microbiol.*, Vol. 48, No. 5, 1142-1145 (1985).
- 7) Dolfing, J., Granulation in UASB reactors, *Water Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 12, 15-25 (1986).
- 8) 原田秀樹, 桃井清至, 石浜英二, 種市尙仁, 嫌氣性細菌の自己組立化機構を利用したメタン

- 発酵リアクターの高速処理特性, 衛生工學研究論文集, 第24巻, 241-252 (1988).
- 9) 上善 弘外 3人, 膜分離活性汚泥法の処理特性, 衛生工學研究論文集, 第23巻, 239-248 (1987).
- 10) Shimizu, Y., et al., A. Cross-flow microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling, *J. Ferment. Bioeng.*, Vol. 81, No. 1, 55-60 (1996).
- 11) 小松敏宏外 1人, 膜分離の酸生成相への影響とその処理特性変化, 下水道協会誌論文集, 第29巻, 第345號, 31-40 (1994).
- 12) Jeffries, T. W., et al., Membrane-controlled digestion: Effect of ultrafiltration on anaerobic digestion of glucose, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, Vol. 9, 37-49 (1979).
- 13) Omstead, D. R., et al., H.P., Membrane-controlled digestion: Anaerobic production of methane and organic acids, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, Vol. 10, 247-258 (1979).
- 14) 綾日出教外 1人, 膜分離嫌気性消化による下水汚泥の消化に関する研究-完全消化の可能性の検討-, 水環境學會誌, 第15巻, 第3號, 187-194 (1992).
- 15) Eggers, E., et al., A. Microfiltration enhanced anaerobic treatment of industrial wastewater, *Aquatech '86. Anaerobic treatment A grown-up technology*, Amsterdam, The Netherlands, 744-74 (1986).
- 16) Yushina, Y., et al., H. Anaerobic membrane bioreactor treating soybean-protein wastewater, *The 15th Biennial Conference of International Association on Water Pollution Research and Control*, Japan, 695-698 (1990).
- 17) 油科壽側外 1人, 分離膜複合化二相式メタン醱酵の比較に関する研究, 水質汚濁研究, 第14巻, 第5號, 312-321 (1991).
- 18) 微生物研究法懇談會, 微生物學實驗法, 12版, 講談社, 264-265 (1990).
- 19) 日本下水道協會, 下水試験方法, (1974).
- 20) Hungate, R. E., The anaerobic mesophilic cellulolytic bacteria, *Bacteriol. Rev.*, Vol. 14, 1-49 (1950).
- 21) Cha, G. C., et al., Effect of rapid temperature change and HRT on anaerobic acidogenesis, *Water Sci. Technol.*, Vol. 36, No. 6-7, 247-253 (1997).
- 22) Chartrain, M., et al., Microbial ecophysiology of whey biomethanation: Characterization of bacterial trophic population and prevalent species in continuous culture, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 51, 188-196 (1986).
- 23) 柳根勇外 2人, 管状限外ろ過膜の膜透過における流速に影響を及ぼす因子に関する研究, 環境工學研究論文集, 第30巻, 303-310 (1993).
- 24) Herbert H. P. F., et al., Soluble microbial products(SMP) of acetotrophic methanogenesis, *Biores. Technol.*, Vol. 66, 235-239 (1998).
- 25) 二階堂聰外 2人, 膜分離型嫌気性処理における脂肪酸含有排水処理に関する研究, 水環境學會誌, 第19巻, 第3號, 220-227 (1996).
- 26) 松井謙介, 膜分離脱窒素処理方式のフラックス管理の實際, 用水と廢水, 第35巻, 17-23 (1993).
- 27) Namkung, E., et al., Soluble microbial products(SMP) formation kinetics by biofilms, *Water Sci. Technol.*, Vol. 20, 795-806 (1986).
- 28) 車基結外 2人, 低温域における酸醱酵特性

- に及ぼす温度とHRTの影響, 衛生工學研究
論文集, 第 28卷, 29-37 (1992).
- 29) Kaspar, H. F., et al., K., Kinetic parameters and relative turnover of some important catabolic reaction in digesting sludge, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 36, 1-9 (1978).
- 30) Weimer, P. J., et al., Acetate metabolism in *Methanosarcina Barkeri*, *Arch. Microbiol.*, Vol. 119, 175-182 (1978).
- 31) Robertson, A. M., et al., Adenosine triphosphate pools in *Methanobacterium*, *J. Bacteriol.*, Vol. 102, 43-51 (1970).
- 32) Schauer, N. L., et al., Metabolism of formate in *Methanobacterium formicum*, *J. Bacteriol.*, Vol. 142, 800-807 (1980).
- 33) Dolfing, J., *Biology of anaerobic microorganism*, Zehnder, A. J. B. (ed.), A Wiley-Interscience publication, 442-451 (1988).
- 34) Phelps, T. J., et al., Influence of pH on terminal carbon metabolism in anoxic sediment from a mildly acidic lake, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 48, 1088-1095 (1978).
- 35) Stanir, R. Y. et al., *The Microbial World*, 5th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1986).