大韓環境工學會誌 · 논문
J. of KSEE Vol. 22, No. 4, pp. 629~637, 2000.
Journal of Korean Society of Environmental Engineers

침지형 정밀여과시스템을 결합한 이상 혐기성 시스템에 의한 유기물 제거율의 향상

정진영 · 정윤철 · 이상민

한국과학기술연구원 수질환경연구센터

(1999년 9월 17일 접수, 2000년 1월 5일 채택)

Improved Organic Removal Efficiency in Two-phase Anaerobic Reactor with Submerged Microfiltration System

Jin-Young Jung · Yun-Chul Chung · Sang-Min Lee

Water Environment Research Center, KIST

ABSTRACT

A two-phase anaerobic reactor with a submerged microfiltration system was tested for its ability to produce methane energy from organic wastewater. A membrane separation system with periodic backwashing with compressed air was submerged in the acidogenic reactor. The cartridge type of microfiltration (MF) membrane with pore size of 0.5 μm (mixed esters of cellulose) was tested. An AUBF (Anaerobic Upflow Sludge Bed Filter; 1/2 packed with plastic media) was used for the methanogenic reactor. Soluble starch was used as a substrate.

The COD removal was investigated for various organic loading with synthetic wastewater of 5,000 mg starch/L. When the hydraulic retention time (HRT) of the acidogenic reactor was changed from 10 to 4.5 days, the organic loading rate (OLR) varied from 0.5 to 1.0 kg COD/m^3-day. When the HRT of the methanogenic reactor was changed from 2.8 to 0.5 days, the OLR varied from 0.8 to 5.8 kg COD/m^3-day. The acid conversion rate of the acidogenic reactor was over 80% in the 4~5 days of HRT. The overall COD removal efficiency of the methanogenic reactor showed over 95% (effluent COD was below 300 mg/L) under the highly fluctuating organic loading condition. A two-phase anaerobic reactor showed an excellent acid conversion rate from organic wastewater due to the higher biomass concentration than the conventional system. A methanogenic reactor combined with sludge bed and filter, showed an efficient COD and SS removal.

Key Words : Two-phase Anaerobic Reactor, Submerged Microfiltration System, Acid Conversion Rate, COD Removal

요 약 문

고형물 함유 유기폐수의 효율적인 메탄에너지 회수를 위해서 이상소화 반응시스템에 정밀여과시스템을 결합하여 시험하였다. 본 실험에 사용된 막분리 시스템은 산발효조내에 침지시켜 압축공기로 주기적으로 역세척하였고 셀룰로오스재질의 0.5 μm 크기의 막공경을 가진 카트릿지 형태의 정밀여과막을 사용하였다. 메탄발효조는 플라스틱 충진물을 반응기부피의 반 정도 채운 AUBF (Anaerobic Upflow Sludge Bed Filter)를 사용하였다.

합성폐수는 전분 5,000 mg/L을 기질로 사용하였으며 운전부하에 따른 COD 제거특성을 조사하였다. 산발효조의 HRT는 10일에서 4.5일까지 단계적으로 감소시켰고 이때의 유기물 용적부하는 0.5에서 1.0 kgCOD/m^3-day로 변화되었다. 한편, 메탄발효조의 HRT는 2.8일에서 0.5일까지 단계적으로 감소시켰고 이때의 유기물 용적부하는 0.8에서 5.8 kgCOD/m^3-day까지 변화되었다. 산발효조의 경우 체류시간 4~5일에서 80% 이상의 우수한 산전환율을 나타내었다. 메탄발효조의 경우에는 장기간의 운전을 통한 슬러지의 입상화에 기인하여 유기물 부하의 변동에 크게 관련없이 95% 이상 (처리수 COD 300 mg/L 이하)의 우수한 COD 제거특성을 나타내었다. 막분리형 이상소화공정은 산발효조의 미생물농도를 증가시켜 산전환율을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여 주었고, 복합형 혐기성 반응기는 우수한 COD 및 SS 제거를 나타내었다.

주제어 : 이상혐기성 반응기, 침지형 정밀여과시스템, 산전환율, COD 제거율

1. 서 론

국내 부존자원을 이용한 대체에너지 기술가운데 바이오매스를 이용한 에너지 생산은 현재 국내외적으로 가장 주목을 받고 있는 기술 가운데 하나이며, 특히 에탄올 생산과 혐기성소화를 이용한 메탄발효는 우리 실정에 적합한 대체에너지 기술로서 그 개발연구가 반드시 필요하다고 하겠다.[1)]

메탄발효는 도시하수 및 산업폐수 중 슬러지의 안정화 처리에 널리 사용되어 왔고 유기물 분해시 산소공급의 불필요에 따른 에너지의 절약, 슬러지의 감량화 및 안정화에 의한 탈수성능의 향상과 병원성 미생물 또는 바이러스 균의 비활성화 등의 장점과 아울러 최종생산물로 얻어지는 메탄가스를 에너지로 활용할 수 있다는 큰 장점을 지니고 있다. 그러나 이 공법은 초기투자비용이 크고, 메탄생성균의 느린 증식속도에 따른 반응조의 용량증대와 더불어 처리효율이 높지 않으며 운전 및 관리상의 불안정성 등의 단점으로 인하여 주로 도시하수 슬러지, 분뇨 그리고 농축산 폐기물 등의 처리에 제한적으로 사용되어 왔다. 메탄생성균은 외부 환경에 민감하게 반응하는데 특히 고부하, 온도변화, 독성물질의 유입 등에 의해 짧은 시간 내에 활성을 잃게 되고, 중간 생성물인 지방산류의 축적으로 pH가 떨어지면서 발효조 내의 분해반응이 중지되어 버린다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 여러 가지 형태의 다양한 연구가 진행되고 있다. 열이나 알카리 등을 사용하여 시료의 전처리를 행함으로써 고형물의 가수분해율을 높이는 연구, 산생성과 메탄생성을 분리시켜 반응의 안정성을 향상시키기 위한 이상소화법, 반응기내에 여재를 채워서 혐기성 미생물을 가능한 고농도로 반응기내에 체류시키려고 하는 혐기성 여재법, 혐기성 유동상법, UASB 등에 관한 여러 가지의 다양한 연구가 진행중에 있다. 그러나 혐기성 여상법과 유동상법은 유출수중에 고형물질이 함께 배출되는 문제점이 있으며, 이상 소화법은 산생성조 유출수내의 슬러지의 침강성이 매우 나쁘기 때문에 그 슬러지가 메탄발효조내에 들어가서 반응성을 저하시키는 등의 어려움이 따르고 있다. 에너지 부족 및 환경오염 문제가 점차 심각해지는 현실을 고려할 때 유기성 폐하수를 고율 및 경제적으로 처리할 수 있는 시스템의 개발이 무엇보다도

중요하게 인식될 것으로 전망된다.[2~4]

본 연구의 목적은 재래식 혐기성공법에 비해 메탄회수율과 처리효율이 우수한 침지형 막분리 시스템을 결합한 이상 혐기성 반응시스템을 개발하여 유기물의 메탄에너지화를 효율화시키는 것이다. 이를 위해 산발효 미생물의 체류시간을 증대시키고 처리효율을 향상시킬 수 있는 정밀여과 막분리시스템을 도입하였고 메탄발효조는 UASB와 혐기성 여재법을 합성한 복합형 혐기성 여재법을 개발하여 고농도 합성폐수에 적용실험을 실시하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 반응기 구성 및 운전방법

본 실험에서는 전분 5,000 mg/L를 기질로 하는 합성폐수를 제조하여 실험실 규모의 연구를 수행하였다. 이상 혐기성 반응기에 막분리 시스템을 추가하였고, 산발효조는 상온조건에서 CSTR (completely stirred tank reactor)로 운전하였고 메탄발효조는 UASB (upflow anaerobic sludge blanket) 공정과 AF (anaerobic filter) 공정을 합성한 것이다. 메탄발효조는 파이렉스 유리를 사용하여 제조하였으며 유입부, 슬러지층, 여재충진층 및 침전부로 나누어지며 반응기의 유효부피는 5.4L였다. 침전부는 생성가스와 함께 부상한 슬러지의 침전이 용이하게 하기 위하여 부피를 80% 정도 확장시켰다. 또한 가스와 함께 상승한 슬러지의 유실을 방지하고 미생물막에 의한 추가의 유기물제거를 도모하기 위하여 반응기부피의 약 50%를 여재로 충진하였다. 메탄발효조 상부에 충진한 여재는 다공성 원형형태로서 선경건설에서 축소제작한 공극율 88%의 프라스틱 재질이었다 (Fig. 1). 반응기의 온도는 항온장치를 이용하여 35℃로 유지하였다.

반응기의 구성은 Fig. 2와 같이 고형물 부하를 줄이기 위해 막분리 시스템을 산형성 반응기의 침전지에 침지시킨 형태로 운전하였다. 본 연구에 사용된 합성폐수는 펌프를 이용하여 산발효조로 주입되며, 막분리에 의하여 순수 유기산액만을 분리한

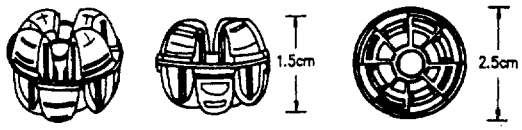


Fig. 1. Plastic media used in this experiment.

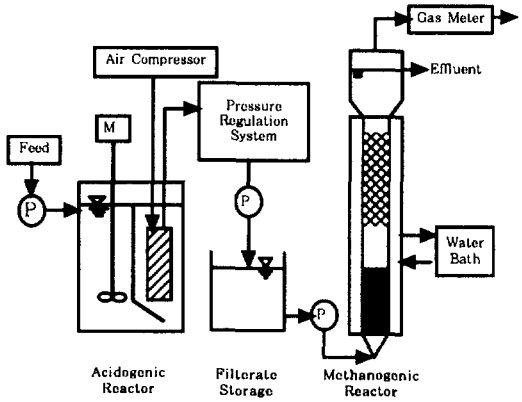


Fig. 2. Schematic diagram of the lab-scale two-phase anaerobic reactor with membrane separation system.

다음, 펌프를 이용하여 메탄발효조로 보내지게 된다. 산발효조는 막분리장치와 미생물 배양기로 구성되어 있는데, 절대혐기성이 아닌 임의성 상태에서 운전하였다. 산발효조의 용량은 침전조와 막분리장치를 조합한 형태의 실험을 위해 유효용량을 50L로 하였다.

본 연구에서는 다양한 특성과 재질을 가진 정밀여과막을 시험한 후 셀룰로오스 재질의 0.5 μm의 막을 사용하였으며, 사용된 막은 지름 70mm, 높이 255mm, 유효 표면적 0.8m^{2}의 특성을 지닌다. 막에서의 고액분리는 진공펌프를 이용하여 감압/흡입하여 여과액을 분리하였으며, 막의 역세척은 막의 내압이 일정기압이 되면 공기를 주입(2기압에서 2초간)하였다. 그리고 막모듈은 반응조 내에 침지시켜 설치함으로써, 유지관리의 용이성과 더불어 설치면적을 최소화할 수 있도록 하였다. 막 모듈의 형태는 침지형 카트릿지 타입의 막을 사용하였다. 카트릿지 타입은 가장 상용화가 많이 되어 있으며, 구입이 용이하고 막모듈의 구조가 튼튼하여 고압에서도 잘 견디는 장점을 지닌다. 반면에 막 외면의 주름형태에 의하여 높은 표면적을 얻고 있는 관계로

본 실험에서와 같이 높은 고형성분을 가진 폐수에서는 적절한 역세척 조작이 없을 경우 쉽게 막표면이 오염되어 실제 유효면적이 크게 줄어드는 단점을 가지고 있다.

2.2. 실험방법

실험은 크게 분리막 성능 평가부분과, 연속혐기성발효의 두 단계로 나뉘어 수행되었다. 먼저 막성능 평가는 여러 가지 입자경을 가진 정밀여과막에 대하여 회분식 실험을 수행하였으며, 주로 고액분리능과 손실압력의 변화를 관찰하였다. 즉, 일정한 실험조건하에서 플럭스의 변화와 배양액의 조건을 일정하게 조절한 상태에서 장기간 막운전을 행하면서 유출된 여과수중의 SS농도의 변화와 플럭스의 변화를 관찰하였다.

가수분해반응이 율속단계인 유기산 발효조의 HRT는 10일에서 4.5일까지 단계적으로 감소시켰고 이때의 유기물 용적부하는 0.5에서 1.0 kg COD/m^3-day로 변화하였다. 한편 메탄발효조의 HRT는 2.8일에서 0.5일까지 단계적으로 감소시켰고 이때의 유기물 용적부하는 유기산 발효조의 배출농도를 기준으로 0.8에서 5.8 kg COD/m^3-day까지 변화되었다.

2.3. 합성폐수의 조성 및 분석방법

고농도의 유기성 폐수에 대한 적용실험을 수행하기 위해서 Table 1과 같이 전분을 기질로 한 합성폐수를 제조하여 유입수로 사용하였다. 유입수의 성분분석 결과 평균 COD는 4,700 mg/L였다. 유입수의 유기물은 가수분해가 필요한 전분 (starch) 성분을 주로 하였으며, 암모니아 성분은 NH_4Cl을 사용하였다. 그리고 유기산 발생으로 인한 pH의 저하를 방지하기 위하여 $NaHCO_3$를 1,000~3,000 mg/L 정도 첨가하였다.

유기물의 제거효율을 비교 분석하기 위하여 COD, 휘발성유기산 (VFAs), pH, SS, 알칼리도, 가스생성량, CH_4성분 함량 등을 분석하였다. 휘발성유기산의 분석은 산발효조에서 유출되기 직전의 시료를 20 mL 정도를 취하여 6 N 염산으로 pH를 2 이하로 맞춘 다음 냉장고에 보관하였으며 FID (Flame Ionization Detector)를 장착한 가스크로마토그래피 (Hewlett Packed 5880A)를 이용하여 분석하였다. 사용한 칼럼은 극성 capillary 칼럼 (HP-FFAP, 30m×0.53mm×1.0 μm)이었다. 주입기의 온도는 230℃, 검출기의 온도는 250℃, 오븐의 온도는 초기온도 50℃ (3분), 온도증가 속도 5℃/분, 최종온도 170℃ (0분)으로 프로그램하여 원하는 휘발성유기산을 분리하여 정량하였다. 각 휘발성 유기물에 대해서 분석오차를 최소화하기 위해서 부탄올을 내부표준물질로 첨가하였다. 가스생성량은 습식 가스포집기를, 메탄함량은 Orsat사의 습식흡수장치를 사용하였다. 그 밖의 분석항목은 Standard Methods (1992)에 따라 분석하였다.[5]

3. 실험결과 및 고찰

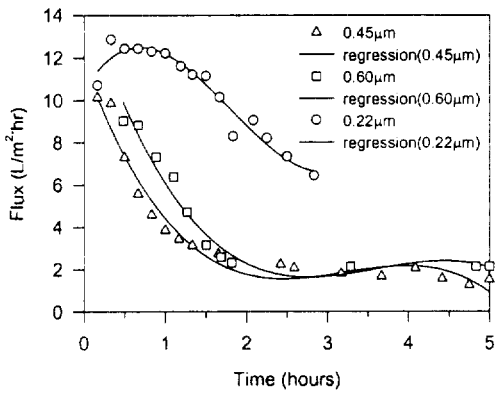
3.1. 막성능 평가

산발효조건에서 장기간의 운전과 역세척에 견딜

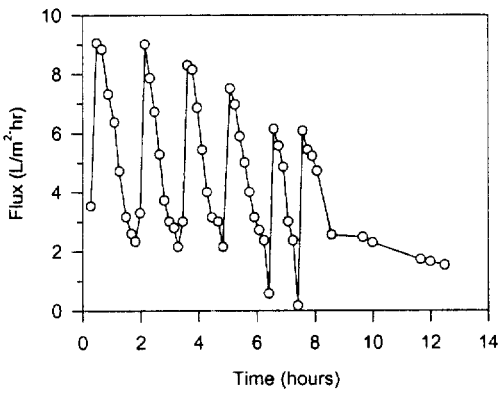
Table 1. Composition of the synthetic wastewater used in this study

Chemicals	Concentration (mg/L)	Target compounds	Concentration (mg/L)
Soluble starch	5,000	COD	4,700
		SS	4,590
$NaHCO_3$	1,000~3,000	Alkalinity	600~1,200
NH_4Cl	253	NH_4^+-N	67
K_2HPO_4	187	PO_4-P	33
$CaCl_2$	280	Ca	100
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	840	Mg	100
Yeast extract	100	Trace elements	-

수 있는 막재질의 선정과 막오염의 영향을 최소화 할 수 있는 운전방법을 조사하였다. 이를 위해 0.22~0.60 μm의 막공경과 여러 가지 재질에 대한 시험을 수행한 결과 셀룰로오스 계통의 0.5 μm의 막이 가장 우수한 운전특성을 나타내었다. Fig. 3(a)는 막성능 평가를 위해 사용된 폴리프로필렌 재질의 여러 가지 막공경에 따른 플럭스 변화를 보여주는 결과로서 0.45 μm와 0.60 μm 크기의 막은 거의 유사한 플럭스 변화특성을 나타내었다. 초기 플럭스는 0.22 μm의 막이 더 크게 나타났지만 역세척이 거의 불가능하게 나타났고 0.60 μm의 경우 압축공기를 이용한 주기적 역세척을 통해 압력저하를 줄일 수 있었다 (Fig. 3(b)). 즉 이 결과는 정밀여과막을 침지하여 운전할 경우 압축공기를 이용한 주기적인 역세척을 통해 연속적으로 사용할 수 있음을 시사해 준다. 그러나 폴리프로필렌막의 경우 주기적인 역세척이 진행됨에 따라 막이 심각하게 파손되어 정밀여과막 처리수내의 SS가 증가하는 현상이 나타났다. 그래서 혐기성 환경과 역세척에 장기간 견딜 수 있는 0.5 μm의 셀룰로오스 재질의 막으로 교체하여 실험을 수행하였고 상대적으로 역세척에 강한 막으로 나타났다.



(a) Flux changes of various sizes of membranes



(b) The effect of back-washing in the membrane operation

Fig. 3. Flux variation and back-washing effect of membrane.

3.2. 침지형 정밀여과막을 결합한 이상 혐기성 소화시스템의 운전결과

본 연구에서는 막분리형 이상 반응시스템을 효율적으로 운전하기 위해 산발효조의 침전분리조내에 정밀여과 막분리시스템을 침지시켜 운전하였다. 산발효조의 성능은 가수분해 및 유기산 전환율을 조사하였고 메탄발효조의 경우에는 유기물제거율과 메탄가스로의 전환율 등을 조사하였다.

산발효조와 메탄발효조의 수리학적 체류시간 (HRT, Hydraulic Retention Time)과 유기물 용적부하 (OLR, Organic Loading Rate)의 변화는 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 산발효조의 수리학적 체류시간은 10일에서 4.5일까지 단계적으로 감소시켰으며 유기물 용적부하는 0.5에서 1.0 kgCOD/m^3-day로 변화시켰다. 산발효조의 용적부하가 다소 낮은 것은 사용된 기질인 전분의 가수분해율을 고려하였기

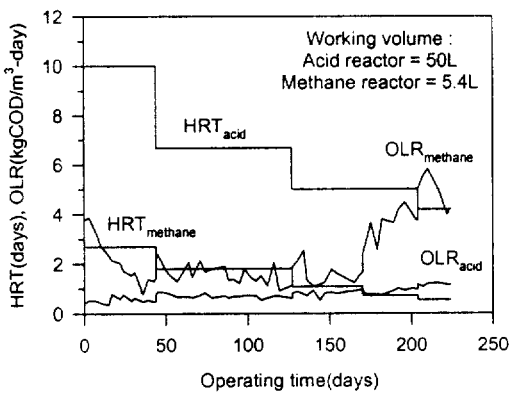


Fig. 4. Variation of hydraulic retention time and volumetric organic loading rate in the two-phase anaerobic reactor.

때문이다. 한편 메탄발효조의 수리학적 체류시간은 2.8일에서 0.5일로 단계적으로 감소시켰으며 이때의 유기물부하는 약 0.8에서 5.8 kg COD/m^3-day까지 크게 변화시켰다.

3.2.1. 산발효조의 성능향상

정밀여과 시스템을 결합한 산발효조의 성능을 조사하기 위해 산발효조내의 미생물 보유량, 가수분해율과 운전조건에 따른 유기산 생성량 등을 조사하였다. Fig. 5는 산형성 반응기내의 MLSS 농도와 막분리후 여과액내의 SS농도변화를 나타낸 것이다. 운전초기에는 유입수의 전분 농도를 15,000 mg/L에서 5,000 mg/L로 줄였기 때문에 반응기내의 MLSS 농도가 서서히 감소하였으며 운전 100일에서 150일 사이에서는 1,000~2,000 mg/L의 MLSS농도를 나타내었다. 반응기내의 미생물농도가 크게 줄어든 것은 산발효조의 막분리시스템을 일정기간 가동하여 메탄발효조로 유입시키고 나머지 부분은 막분리를 하지 않고 침전조에서 직접 배출시켰기 때문으로 판단된다. 한편 운전 180일 이후 산형성 처리수의 전량을 막분리하였을 때는 다소 MLSS 농도가 증가하여 2,000~3,000 mg/L의 농도를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 정밀여과막을 지속적으로 사용하여 효율적으로 고액분리를 수행할 경우 반응기내 미생물의 농도를 고농도로 유지할 수 있을 것으로 기대된다.

운전경과에 따른 유입수, 막분리조 유출수와 최종 처리수의 SS는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 유입수는 주로 SS 4,000~5,000 mg/L를 나타내었으며 운전 70일까지는 막분리조 유출수의 SS가 200~800 mg/L까지 크게 변화하였다. 막을 교체하여 양호하게 운전한 운전 100일에서 150일 사이에서는 산발효조 중의 SS의 큰 유실 없이 100~250 mg/L 이하의 양호한 막분리 효율을 나타내었으며 이것은 후속의 메탄발효 효율을 향상시키는데 크게 기여한 것으로 판단된다.

산발효조내에서의 전분의 가수분해율은 Fig. 7과 같이 유입되는 기질이 대부분 물에 잘 녹지 않기 때문에 유입수의 TCOD에 대한 산형성 반응조내의 SCOD의 비로 나타낼 수 있다. 이 비는 운전초기 약 0.40~0.85까지 변동이 심하였으나 평균 0.6으로써 약 60%의 가수분해율을 나타내었다. 한편 수리학적 체류시간을 7일에서 5일로 감소시킨 150일

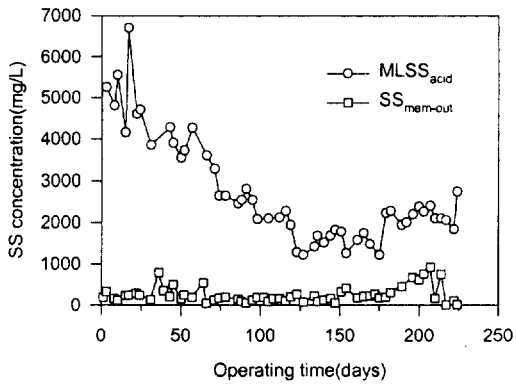


Fig. 5. Variation of MLSS in the acidogenic reactor and SS concentration after membrane separation.

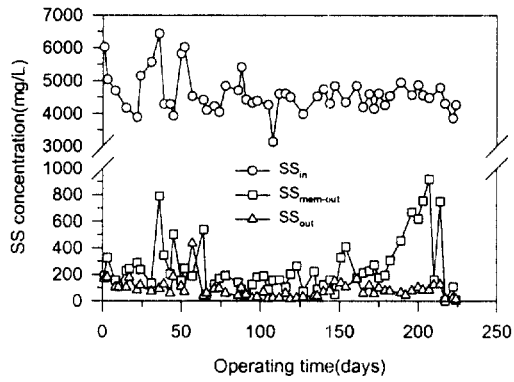


Fig. 6. Variation of SS concentration in the two-phase anaerobic reactor.

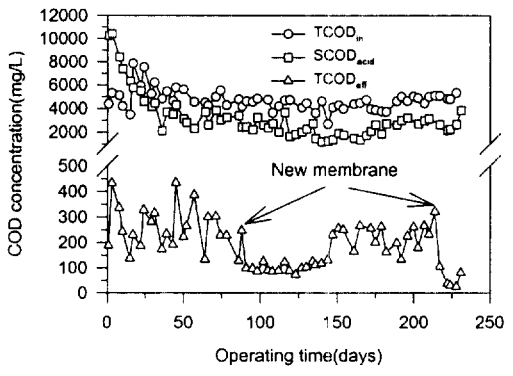


Fig. 7. COD variation of the two-phase anaerobic reactor with membrane system.

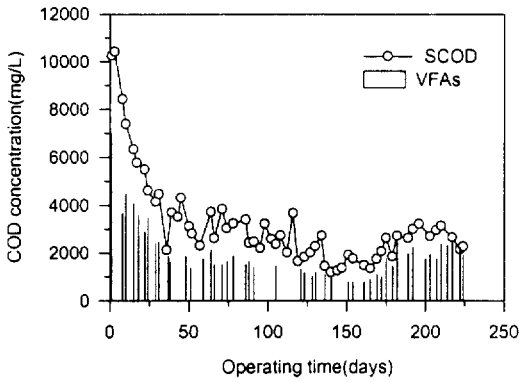


Fig. 8. Variations of SCOD and volatile fatty acids in the acidogenic reactor.

이후에서는 가수분해율이 일시적으로 감소하여 약 35~45% 값을 나타내었으나 점차적으로 증가하여 약 60%의 가수분해율을 나타내었다. Fig. 8은 산발효조내에서의 가용성 유기물중의 휘발성 유기산의 농도변화를 나타낸 것으로써 막분리시스템이 원활하게 작동된 운전 150일 이후부터 산 전환율이 80%를 상회하였으며 메탄조로 유입되는 대부분의 유기물들이 휘발성 유기산으로 구성되어 있었다. 휘발성 유기산은 대부분 아세트산 (27.1±9.3%), 프로피온산 (13.1±4.3%)과 부틸산 (18.9±11.4%)으로 구성되어 있었다. 이 결과는 폐수내 함유된 다량의 입자성 전분이 산발효 후 막분리공정없이 혐기성 반응기로 유입될 경우 다량의 SS유실로 인해 혐기성 반응기 하부에 고형물이 축적되어 메탄발효을 저해할 수 있는 요인을 최소화 시켜줄 뿐만 아니라 전분의 유기산 전환으로 인해서 후속의 메탄발효공정을 효율적으로 운전할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2.2. 메탄발효조의 성능향상

침지형 정밀여과 시스템을 결합한 이상 혐기성 반응기의 COD 제거 거동은 Fig. 7에 나타낸 바와 같다. 운전초기 산발효조의 용존성 COD 농도가 높은 것은 이전 실험조건에서 남아 있는 고농도의 유기물에 기인한 것이다. 또한 막분리 시스템도 장기간의 연속사용으로 인해 여과액 중의 SS가 다소 유실되어 운전 90일까지는 처리수의 유기물 농도가 100~450 mg/L로 크게 변화하였다. 그러나 새로운 막으로 교체하였을 때에는 막분리 여과액중의 SS농도가 대부분 200 mg/L 이하로 유지되었으며 후속 메탄발효 후의 유기물 농도를 100 mg/L 이하로 유지할 수 있었다. 이는 유입 유기물의 농도가 약 5,000 mg/L인 것을 감안하면 98% 이상의 유기물 감소를 나타내어 막분리 시스템의 도입으로 효율적인 메탄화 반응을 유도할 수 있었다. 이 시스템에서 약 55일 동안은 효율적으로 고액분리를 수행하였으나 약 60일 이상의 운전에서는 100~400 mg/L의 다소 높은 SS유실로 인해 메탄발효조 처리수의 유기물 농도가 150~300 mg/L의 농도를 나타내어 약 94~97%의 COD 감소를 나타내었다. 운전 220일경 다시 새로운 막으로 교체하였을 때 메탄발효조 처리수의 COD농도가 급격하게 감소하여 100 mg/L 이하로 유지되었다. Chung 등은 전분 15,000 mg/L를 기질로 사용한 실험실 규모의 연구에서 이상 혐기성 반응시스템의 산발효조 후단부에 침전조를 두어 고액분리를 수행한 경우와 산형성 반응기내에 침지형 막분리 시스템을 둔 경우를 비교하였으며 다양한 막모듈과 막재료에 대한 테스트를 수행하였다. 운전결과 침전조를 둔 경우는 고액분리가 원활하지 않아서 1,000~1,500 mg/L의 SS가 유실되어 반응기내 MLSS농도가 5,000 mg/L 이하로 유지되었으며 후속의 메탄반응기의 유기물 제거율을 악화시키는 요인이 되어 평균 유기물 제거율은 60%에 불과하였다. 반면, 막분리 시스템(재질: polyprophylene, 막공경: 0.6μm)을 이용하여 고액분리를 수행한 경우에는 반응기내 MLSS의 유실이 최소화되어 반응기내 MLSS농도를 10,000 mg/L까지 유지할 수 있었고 원활한 막분리 시스템의 작동으로 인해 메탄반응기의 유기물 제거율을 83~95%까지 향상시켰다.[6)]

메탄발효조에서의 유기물의 메탄가스로의 전환율 Fig. 9에 나타내었으며, Fig. 9와 같이 유기물 용적부하를 단계적으로 증가시킴에 따라 이론적인 발생량 0.35 L CH_4/g $COD_{removed}$와 유사하게 메탄이 발생되었다. 유기물 용적부하를 0.8~5.8 kgCOD/m^3-day로 변화시켰을 때 반응기 단위 부피당 하루 가스발생량은 0.25~1.90 L CH_4/L-day로 발생하였다. 이론적 가스발생량은 식 (1)에 근거하여 계산하였다.

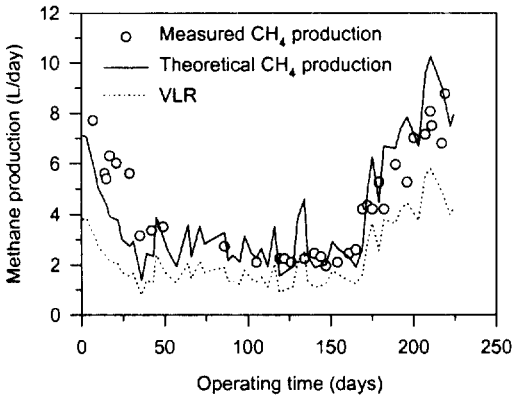


Fig. 9. Variation of the methane production in the methanogenic reactor.

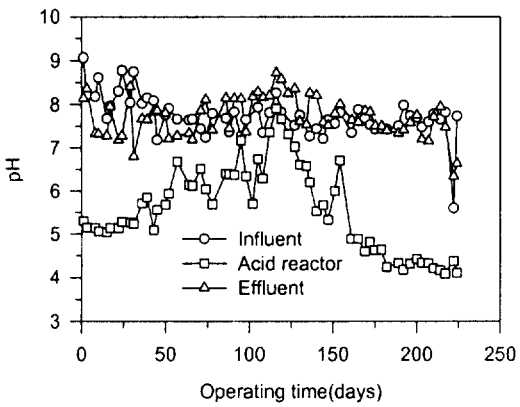


Fig. 10. Variation of pH in the two-phase anaerobic reactor.

$$V_{CH4}\ (L/day,\ at\ 35℃) = 0.35\ L\ CH_4/g\ COD \times COD_{removed}\ (g/L) \times Q\ (L/day) \quad (1)$$

Fig. 10과 11은 유입수, 산발효조와 메탄발효조 유출수의 pH와 알칼리도의 변화를 나타낸 것으로써 유입수의 pH는 7.0~9.0 사이로 나타났고 메탄발효조는 유입수 및 산발효조의 pH에 큰 상관없이 7.0~9.0 사이의 값을 나타내었다. 한편 산발효조 유출수는 유입수의 pH와 알칼리도에 크게 영향을 받았는데 운전초기는 5.0~5.5를 유지하다가 초기 운전 100~150일 사이에서는 메탄발효에 충분한 여름철의 높은 기온과 알칼리도에 기인하여 6.0~8.0 사이의 큰 변화 폭을 나타내었다. 운전 150일 이후에는 유입수의 알칼리도를 줄여서 산발효 반응

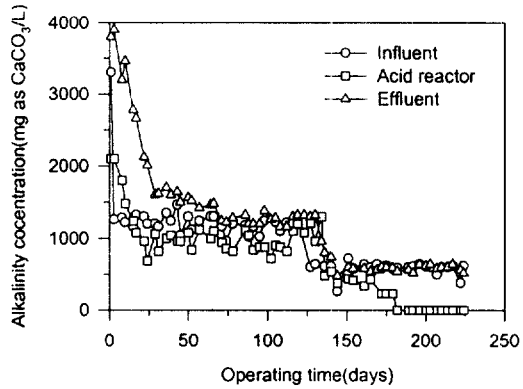


Fig. 11. Variation of alkalinity concentration in the two-phase anaerobic reactor.

기내의 pH가 4.0~5.0 사이로 유지되어 산발효조에서 유기물의 메탄화발효는 거의 배제되고 산형성 반응만 일어나게 되었다. 이 결과에서 산발효조는 메탄발효조와는 달리 온도 및 pH 등 주변의 환경인자의 변화에 강한 특성을 나타내기 때문에 상분리를 통해서 이점을 얻을 수 있는 대상폐수의 경우에는 기존의 단상 혐기성 공정보다 유리한 특성을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다. 즉 고형물이 많은 고농도 유기폐수의 경우 메탄발효보다는 산형성 반응이 전체반응공정의 율속단계이므로 상분리를 도모하여 메탄에너지화의 효율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

알칼리도의 경우, 운전 120일까지 유입수에 약 1,300 mg/L의 알칼리도를 첨가하여 유입시키다가 그 이후에는 500~600 mg/L로 농도를 줄여서 주입하였다. 산형성반응에서는 유입 유기물의 유기산으로의 전환으로 인해 산발효조내의 pH 감소를 유발하여 산발효조내의 알칼리도가 거의 없는 상태로 운전되었으나 메탄발효조에서는 유기산의 메탄발효에 기인하여 유입한 만큼의 알칼리도가 회복되었다. 이러한 실험결과는 이상소화의 운전시에 pH 4~8 사이의 큰 변화에서도 효율적으로 운전가능함을 시사해 준다.

이상의 결과에서 막분리 시스템을 도입한 이상 혐기성 반응 시스템은 재래식 침전분리보다 크게 우수한 유기물 제거특성을 나타내었다. 또한 이러한 시스템은 막분리시스템을 도입한 산발효조의 고액분리능력을 향상시켜 후속의 메탄발효조의 안정적인 운전환경을 제공하는 역할을 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 재래식 혐기성 공법에 비해 높은 미생물 균체의 보유가 가능하고 높은 유기물부하에서 효율적으로 고농도 유기폐수로부터 메탄을 회수할 수 있는 시스템의 개발을 위해 막분리형 이상 혐기성 반응 시스템에 대한 연구를 수행하였다. 산형성 미생물의 체류시간을 증대시키고 가수분해 반응을 촉진시키기 위해 산발효조내에 침지형 정밀여과 막분리시스템을 도입하였고 메탄발효조는 UASB와 혐기성 여재법을 합성한 복합형 혐기성 여재법을 이용하여 전분합성폐수에 대한 적용실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 혐기성 반응조건과 장기간의 역세척을 견딜 수 있는 막재질의 선정을 위해 0.22~0.60μm의 막공경과 여러 가지 재질에 대한 시험을 수행한 결과 셀룰로오스 계통의 0.5μm의 막이 가장 우수한 운전특성을 나타내었다. 또한 연속운전에서 여과저항에 대한 플럭스 감소를 최소화하기 위해 압축공기로 일정시간동안 주기적으로 역세척을 수행한 결과 여과특성을 크게 향상시킬 수 있었다.
2) 폐수내 함유된 다량의 입자성 전분이 산발효 후 막분리공정없이 혐기성 반응기로 유입될 경우 다량의 SS유실로 인해 혐기성 반응기 하부에 유기성 고형물이 축적되어 메탄발효를 저해할 수 있는 요인을 최소화 시켜줄 뿐만 아니라 전분의 유기산 전환으로 인해서 후속의 메탄발효공정을 효율적으로 운전할 수 있을 것으로 판단된다. 산발효조의 HRT를 10일에서 4.5일까지 단계적으로 변화시켰을 때 유기물 용적부하는 0.5에서 1.0 kg COD/m^3-day로 변화하였고, 산발효조의 경우 체류시간 4~5일에서 80% 이상의 우수한 산전환율을 나타내었다.
3) 메탄발효조의 경우 HRT를 2.8일에서 0.5일까지 단계적으로 감소시켰고 이때의 유기물 용적부하는 0.8에서 5.8 kgCOD/m^3-day까지 크게 변화되었다. 메탄발효조의 경우에는 장기간 운전을 통한 슬러지의 입상화에 기인하여 유기물 부하의 변동에 크게 관련없이 95% 이상(유입수 COD 4,700 mg/L)의 우수한 유기물 제거특성을 나타내었다. 그리고 새로운 막으로 교체되어 여과액의 SS가 200 mg/L 이하로 메탄발효조로 유입되었을 때는 98%까지 유기물 제거율이 향상되었다. 이상의 결과로부터 고농도의 SS를 함유한 식품폐수 등의 유기폐수 처리시 막분리 시스템은 재래식 혐기성소화공정보다 우수한 유기물제거를 제공해 줄 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 1998년도 산업자원부에서 시행한 에너지기술개발사업의 사업수행결과로서 연구비를 지원해준 산업자원부 에너지관리공단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 정윤철 외, 고농도 유기폐수의 메탄발효에너지화를 위한 막분리형 반응시스템의 개발에 관한 최종보고서, 산업자원부(1999).
2. Ghosh, S. and Pohland, F. G., "Two-phase anaerobic digestion," *Process Biochemistry*, **13**, 15~24(1978).
3. Lettinga, G. and Hulshoff P. L., "UASB process design for various types of wastewaters," *Wat. Sci. Tech.*, **24**, 87~107(1991).
4. Guiot, S. and van den Berg, L. "Performance of an anaerobic reactor combining a sludge blanket and a filter treating sugar waste," *Biotech. and Bioeng.*, **27**, 800~806(1985).
5. American Public Health Association (APHA), Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Edn., Washington, DC.(1992).
6. Chung, Y. C., Jung, J Y., Ahn, D. H. and Kim, D. H., "Development of two phase anaerobic reactor with membrane separation system," *J. Environ. Sci. Health*, **A33**(2), 249~261(1998).