

## 혐기성소화에 있어서 침지형분리막의 역할과 특성

차기철 · 정형근 · 노수홍 · 서용찬\* · 김영철\*\*

연세대학교 환경공학과

\*상지대학교 환경공학과

\*\*경성대학교 환경공학과

(1999년 5월 20일 접수, 1999년 11월 26일 채택)

## Characteristics and Roles of the Submerged Separation Membrane in Anaerobic Digestion

Gi-Cheol Cha · Hyung-Keun Chung · Soo-Hong Noh ·  
Yong-Chan Seo\* · Young-Chul Kim\*\*

*Dept. of Environmental Engineering, Yonsei University*

*\*Dept. of Environmental Engineering, Sangji University*

*\*\*Dept. of Environmental Engineering, Kyungsung University*

### ABSTRACT

The substrate metabolism and bacterial population in an anaerobic digestion with the submerged separation membrane were investigated by using a laboratory-scale reactor at the hydraulic retention time(HRT) 1.0 and 0.5 day. The removal efficiencies of carbohydrate at the HRT 1.0 and 0.5 day were 99.8~99.9% and 98.0~99.6%, respectively. After the 58 days, the mixed liquor volatile suspended solids(MLVSS) concentration at the HRT 1.0 and 0.5 day were approximately 6,050 and 7,750 mg/L, respectively. According to the measurement by the most probable number(MPN) method, the numbers of acidogenic bacteria, H<sub>2</sub>-utilizing and acetate-utilizing methanogenic bacteria were found to be 10<sup>9</sup>, 10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup> and 10<sup>6</sup>~10<sup>8</sup> MPN/mL, respectively. The composition of CH<sub>4</sub> in the produced gas was 46~50%. It is suggested that sulfate-reducing bacteria(10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup> MPN/mL) play an important role in producing H<sub>2</sub> and acetate in sulfate-depleted environment.

---

Key Words : Anaerobic Digestion, Acidogenic Bacteria, Methanogenic Bacteria,  
Sulfate-reducing Bacteria, Membrane

## 요약문

분리막을 침지한 협기성소화조의 물질분해의 거동과 세균군의 분포 등을 검토하였다. HRT 1.0일과 0.5일의 조건에서 운전하였으며, 온도는 30°C로 설정하였다. 1.0일 및 0.5일의 HRT에서 탄수화물의 제거율은 각각 99.8~99.9 %, 98.0~99.6 %를 나타냈다. 1.0일 및 0.5일의 HRT에서 운전개시 후 58일 경과후에는 약 6,050 mg/L, 7,750 mg/L 정도의 MLVSS농도를 나타냈다. 최확수법(MPN)에 의해 각 세균군을 계수한 결과로서 Acidogenic bacteria는  $10^9$  MPN/mL 정도 계수되었고  $H_2$ -utilizing methanogenic bacteria 및 Acetate-utilizing methanogenic bacteria는 각각  $10^7$ ~ $10^8$ ,  $10^6$ ~ $10^8$  MPN/mL 정도 계수되었으며,  $CH_4$ 의 조성은 46~50%를 나타냈다. Sulfate-reducing bacteria는  $10^7$ ~ $10^8$  MPN/mL 정도 계수되었으며, 주로 Acetogenic bacteria의 일원으로 작용하는 것으로 나타났다.

주제어 : 협기성소화, 산생성균, 메탄생성균, 황산염환원균, 분리막

## 1. 서 론

협기성소화법은 유기물이 가수분해와 산생성을 행하는 산생성상과 이 과정에서 생성되는 유기산을 메탄가스로 전환하여 유기물을 안정화시키는 메탄생성상의 2단계 과정으로 구성되어 있으며, 이러한 과정에는 Hydrolytic bacteria, Hydrogen producing acetogenic bacteria, Homoacetogenic bacteria 및 Methanogenic bacteria 등의 긴밀한 상호작용에 의한 생물화학반응이 이루어진다.<sup>1)</sup>

협기성소화법은 중간단계인 산생성과정에서 에너지원으로서 수소가스를 얻을 수 있으며, 최종적으로 메탄가스의 회수와 병원성생물의 사멸 및 소화슬러지의 처리특성을 향상시키는 등의 장점을 가지고 있는 반면에 메탄발효가 늦는 것에 의한 장시간의 처리시간과 대용량의 처리시설을 필요로 하는 문제점을 가지고 있다.

근년에 협기성소화에 관한 여러 형태의 반응조가 고안되어 소화효율을 향상시키는 기초적, 기술적 연구가 급속히 진행되었으며, 이에 따라 개량형2상협기성소화법, 협기성유동상법, Upflow Anaerobic Sludge Blanket(UASB)법 등이 개발되어 협기성 미생물의 종식과 더불어 소화효율의 향상이 도모되었다.<sup>2~4)</sup> 그러나, 2상소화조에서는 산생성상의 슬러지가 메탄생성상으로의 유입에 따른 효율저하와

유출수중에 부유물질의 혼입 등이 지적되고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 수처리기술분야에 도입되어 왔던 막분리법<sup>5)</sup>을 협기성처리법에 도입하여 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>6~9)</sup> 일반적으로 분리막을 생물처리공정에 응용하는 것은 분리막을 반응조내에 침지하여 설치하는 공정과 반응조외에 설치하는 공정으로 구분할 수 있는데, 협기성소화공정에 있어서 분리막을 반응조내부에 설치하는 경우에는 외부에 노출없이 막의 오염에 따른 세정이 매우 어렵기 때문에 분리막을 반응조외부에 설치하는 external 형식이 대부분이다.<sup>10,11)</sup> 그러나, external 형식은 tubular 또는 plate type의 막모듈로서 고가비용 등으로 인하여 모듈의 교체가 쉽지 않으며, 빈번한 막의 오염에 의한 세정의 문제와 막모듈의 외부설치로 인한 공정의 크기 등이 문제점<sup>6,9,12)</sup>으로 지적되고 있다. 따라서, 분리막을 반응조내부에 설치하여 외부에 노출없이 막의 세정이 일부 가능하다면, 막모듈의 외부설치에 따른 문제점 등이 일부 보완될 것으로 사료되어 본 연구에서는 분리막을 반응조내에 침지하여 발생되는 가스의 순환으로 막을 세정하면서 기질의 분해거동과 세균군의 분포특성 및 상호작용 등을 검토하여 협기성소화법에 침지형분리막을 이용한 공정의 개발 가능성과 기초적인 자료를 얻는 것을 목적으로 본 연구를 수행하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

Fig. 1에 본 연구에서 이용한 실험장치를 나타냈다. 반응조의 유효용적은 1.8 ℓ이며, 기질은 정량펌프를 이용하여 연속적으로 투입하고 발생하는 소화가스를 순환시키는 것에 의해 반응조내를 혼합교반하였으며, 동시에 소화가스의 기포를 이용하여 막의 세정이 이루어지도록 하였다.

### 2.2. 종슬러지 및 투입기질

본 연구에서는 하수종말처리장의 하수슬러지 소화조에서 채취한 소화슬러지에 glucose를 탄소원으로 하고, 미량영양원<sup>13)</sup>을 첨가한 합성기질(Table 1)을 반연속적으로 투입하여 35°C의 반응기 온도 및 10일의 HRT조건에서 1년 이상 순양시킨 것을 종슬러지로 이용하였다.

### 2.3. 실험조건 및 방법

운전조건은 COD용적부하를 10.1 및 20.1 kg/m<sup>3</sup>-d의 조건으로 하여 HRT가 1.0일 및 0.5일이 되도록 설정하였으며, 각 HRT에서의 투과수량은 각각 7.5 및 15 ℓ/m<sup>2</sup>-hr(LMH)가 유지되도록 하였고 기질은 탄수화물농도를 측정하여 나타냈다. 본 연구에서 이용한 분리막모듈은 대림산업개발연구소에서 제작한 중공사막(Table 2)을 이용하여 U-type으로 제작한 모듈(Fig. 2)로서 반응조내에 침지하여 실험을 하였다. 실험방법은 1.0일의 HRT에서 정상상태를 확인한 후 suction pump를 가동하여 흡입압력에 의해 투과수가 반응조외로 유출되도록 하였다. 실험기간중에 분리막모듈의 인위적인 세정은 하지 않았으며, 막모듈의 아래부분에서 순환되는 가스가 배출되도록 장치를 설치하여 가스의 상승에 의한 막의 혼들림에 의하여 세정이 이루어지도록 하였다. 실험기간은 HRT 1.0일의 조건에서 약 60 일정도 운전한 후에 유입유량을 2배로 하여 0.5일의 HRT조건이 되도록 하였다.

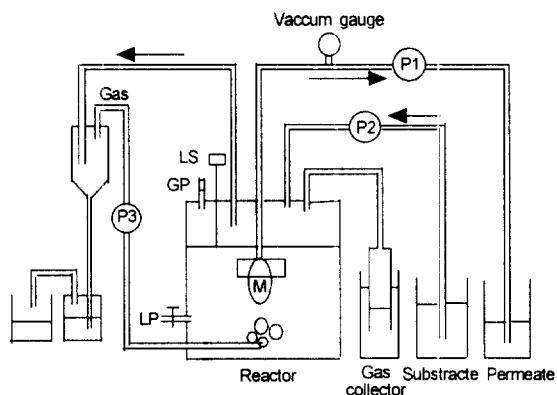


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus; gas sampling port(GP), membrane(M), mixed liquor sampling port(LP), level sensor(LS), suction pump (P1), feeding pump (P2), gas pump(P3).

Table 1. Composition of the synthetic substrate

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

Table 2. Specification of membrane

Parameter	Specification
Materials	Polyacrylonitrile
ID/OD(mm)	0.8/1.4
Surface area(m <sup>2</sup> )	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

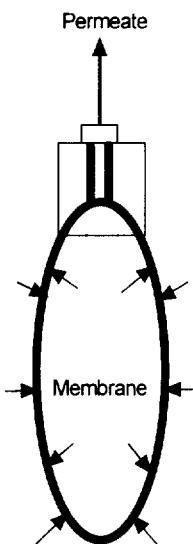


Fig. 2. Schematic diagram of the membrane module.

#### 2.4. 분석방법

pH는 유리전극법에 의해 측정하였으며, 탄수화물은 Anthron-황산법<sup>14)</sup>에 의해 측정하였다. SS 및 COD는 하수시험방법<sup>15)</sup>으로 측정하였고, Volatile fatty acids(VFA) 및 가스조성은 각각 FID-Gas chromatography(SHIMAZU GC-8A, Column 충진제: 60/80 Greensorb-T, Column온도: 160°C, Detector온도: 180°C, Carrier gas: He), TCD-Gas chromatography(SHIMAZU GC-14A, Column 충진제: Molecular sieve 5A, Column온도: 50°C, Detector온도: 150°C, Carrier gas: Ar)에 의해 측정하였다. 또한, 발생하는 가스는 수중에 용해되지 않도록 황산산성의 포화식염수( $H_2SO_4 \cdot 2\%$ )에 의한 수상치환법을 이용하여 포집하였다.

#### 2.5. 협기성세균군의 계수

세균군의 측정은 가스분사법<sup>16)</sup>을 이용하였으며, 분사가스는 350°C에서 환원동 Column에 의해 탈산소된  $N_2(80\%) + CO_2(20\%)$ 의 혼합가스를 이용하였다. 시료의 회색, 접종 및 배지작성은 협기성상태하에서 수행하였으며, 회색수의 조성은 중류수 1ℓ 당  $NaHCO_3$  4.36 g,  $K_2HPO_4$  0.4 g,  $KH_2PO_4$

Table 3. Composition of the media for sulfate-reducing bacteria

Components	Concentration
Yeast Extract	1.0 g/L
$Na_2SO_4$	1.0 g/L
$K_2HPO_4$	0.5 g/L
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2.0 g/L
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.1 g/L
$NH_4Cl$	1.0 g/L
$Na_2SO_3$	0.5 g/L
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5 g/L
$NaHCO_3$	6.0 g/L
Sodium Thioglycollate	0.1 g/L
L-Ascorbic acid	0.1 g/L
Biotin	0.01 mg/L
p-Aminobenzoic acid	0.05 mg/L
Resazurin	2 mL

0.4 g,  $NH_4Cl$  1.0 g,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  0.1 g, 0.1% Resazurin 2 mL, Cysteine-HCl· $H_2O$  0.5 g,  $Na_2S \cdot 9H_2O$  0.25 g을 첨가하였다. 본 연구에서는 Acidogenic bacteria,  $H_2$ -utilizing methanogenic bacteria, Acetate-utilizing methanogenic bacteria 및 Sulfate-reducing bacteria의 수를 계수하였다. Sulfate-reducing bacteria의 계수를 위해 이용한 배지<sup>17)</sup>는 Table 3에 나타냈으며, 다른 세균의 계수에 이용한 배지는 Cha<sup>18)</sup> 등이 이용한 조성으로 하였고 계수는 5-5-5법의 최확수표(MPN 법)<sup>15)</sup>에 의해 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 기질농도의 변화

Fig. 3에 기질로서 탄수화물농도의 변화를 나타냈다. HRT 1.0일의 조건에서 반응조내의 혼합액(Supernatant) 및 투과수(Permeate)에서의 탄수화물농도는 각각 1,280~1,513 mg/L, 3.56~40 mg/L의 범위를 보이고 있다. 또한, HRT 0.5일의 조건에서 반응조내 혼합액 및 투과수에서의 농도는 각각 1,610~1,882 mg/L, 36~314 mg/L의 범위를 나타냈다. 유량부하를 증가한 경우 반응조내의 탄수화물농도는 300~400 mg/L 정도 증가하였지만, 시간의 경과에 따라 감소하였다. 한편 투과수

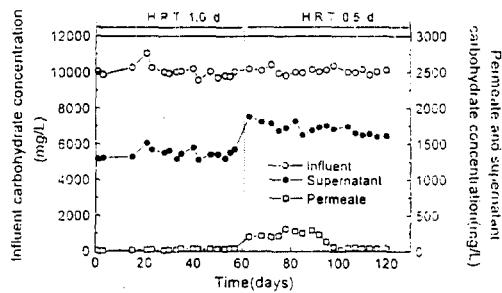


Fig. 3. Time course of the carbohydrate concentration.

에서의 농도는 HRT를 0.5일로 한 경우 30일까지는 200 mg/L 이상의 농도를 보였지만, 시간의 경과에 따라 반응조내의 농도와 같이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 탄수화물을 분해하는 미생물이 유입유량의 갑작스런 증가에 따라 영향을 받았지만, 시간의 경과에 따라 안정적으로 되는 것을 보여주고 있다. 기질의 제거율은 1.0일 및 0.5일의 HRT에서 각각 99.8~99.9%, 98~99.6%를 나타내어 매우 양호한 상태를 보였다. 이와 같이 높은 기질의 제거율은 반응조내의 미생물의 활성과 분리막의 역할에 의한 것으로서 분리막을 투과하기 이전의 기질제거 효율은 1.0일 및 0.5일의 HRT에서 각각 86.3~87.2%, 82.8~84.1% 정도이나, 분리막을 투과함에 따라 제거율이 98% 이상으로 상승함으로써 기질의 제거에 있어서 분리막의 역할이 뚜렷이 나타나고 있음을 보여주었다. 이러한 분리막의 역할은 막면에 부착하는 cake층에 의한 공극 및 cake 층내의 미생물의 작용과 관련이 있을 것으로 추측된다.

### 3.2. pH의 변화

HRT 1.0일의 조건에서는 반응조내 및 투과수의 pH는 평균 6.9 및 7.1을 나타냈으며, 0.5일의 HRT에서는 반응조내 및 투과수에서 각각 평균 7.1 및 6.9를 나타내어 체류시간에 따른 pH의 변화는 거의 없었다. 일반적으로 짧은 HRT에서는 산생성 과정에서 생성되는 휘발성지방산(VFA)으로 인하여 pH가 저하되는 것<sup>6,19)</sup>을 볼 수 있는데, 본 연구에서 사용한 반응조에서는 분리막에 의해 미생물이 농축되므로 VFA가 생성된 후 곧 메탄으로 변환되어 VFA

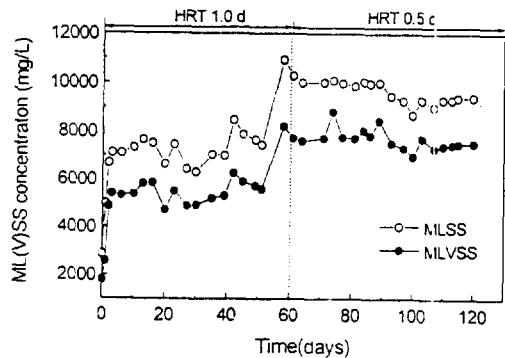


Fig. 4. Time course of ML(V)SS concentration.

축적에 의한 pH의 변화가 적은 것으로 사료된다.

### 3.3. ML(V)SS의 변화

Fig. 4에 반응조내의 MLSS 및 MLVSS의 농도 변화를 나타냈다. MLSS중의 MLVSS의 비율은 약 80% 정도로써 1.0일의 HRT에서 MLVSS농도는 58일째에 약 6,050 mg/L 정도를 나타냈지만, 0.5 일의 조건에서는 약 7,750 mg/L 정도를 나타냈다. 이 농도들은 suction pump를 가동한 정상상태에 도달한 후의 농도이며, HRT 1.0일의 조건에서 suction pump를 가동하기 전의 MLVSS가 약 1,790 mg/L정도인 것과 비교하면 약 3배 정도 증가한 것으로 나타났다. 또한 HRT 1.0일의 조건에서 0.5일의 HRT조건이 된 후 1일째에 MLSS 및 MLVSS는 HRT 1.0일에서의 농도보다 약 1,700~2,300 mg/L 정도 증가하였는데, 이러한 증가는 분리막의 차단효과와 유량부하의 증가에 의한 것으로 판단된다. 각 HRT에서 시간의 경과에 따라 SS농도는 분리막에 의해 지속적으로 증가할 것으로 예상하였으나, 증가보다는 일정한 범위내에서 서서히 변화하는 경향을 보였다. 활성슬러지조에서는 SS가 분리막에 의해 어느 정도까지는 시간의 경과에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있지만<sup>20)</sup>, 본 연구에서는 분리막의 차단효과에 의해 농축되는 SS가 동시에 농축되는 세균에 의해 생분해되면서 어느 정도 균형이 유지되어 지속적인 증가보다는 일정한 범위내에서 서서히 변화하는 것으로 사료된다. 綾日

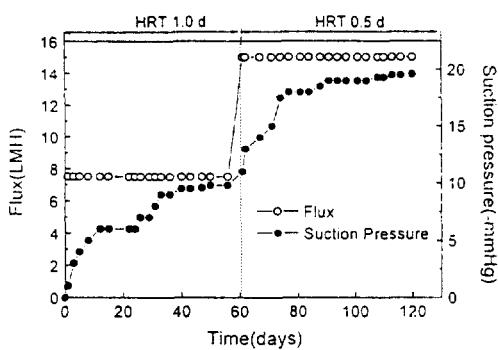


Fig. 5. Variation of the flux and suction pressure.

등<sup>9)</sup>은 하수슬러지를 external 형식의 분리막 협기 성소화에서 분해시킬 때 MLVSS의 비율은 MLSS의 약 50% 정도로 일정한 변화를 보였다고 보고하였다. 본 연구에서의 비율과 차이를 나타냈다. 이러한 차이는 분리막의 모듈이 다르며, 또한 하수슬러지와 glucose를 각각 기질로 이용하였기 때문에 각 기질에 대한 물질대사와 관련할 수 있지만, 이와 관련한 연구검토가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 일정한 flux를 유지하기 위하여 투파압력이 변화되는 것을 볼 수 있었지만(Fig. 5), 투파압력은 HRT 1.0일에서 35일째부터 약 10 mmHg 정도 유지되었으며, 0.5일의 HRT조건이 되면 증가하면서 17일째부터는 약 17~19 mmHg 정도로 큰 변화없이 유지되었다. 20 mmHg 정도의 투파압력은 막오염이 심각한 것이라고 볼 수 없지만, 투파압력이 증가하는 것은 막이 오염되는 것으로 볼 수 있다. 이러한 막오염을 MLSS농도와 관련한다면, HRT 0.5일에서는 MLSS농도가 증가하면서 SS성분에 의해 주로 막오염이 유발되는 것으로 생각할 수 있지만, 막분리활성슬러지반응조에 관한 연구에서는 MLSS농도가 막투과유속을 저하시키는 막오염에 미치는 영향은 미약하며,<sup>21)</sup> 반응조내 혼합액중의 용해성성분이 막오염에 관여하면서 막투과유속을 저하시키는 것이 보고되어 있는데,<sup>22)</sup> 이러한 용해성성분은 주로 생물대사과정에서 생성된 생물대사성분으로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다.<sup>21)</sup> 또한, 일반적인 하·폐수처리공정의 처리수 중에는 미분해로 유출되는 기질보다 생물대사성분이 많이 함유되어 있으며,<sup>23)</sup> 막분리공정에서는 이러한 생물

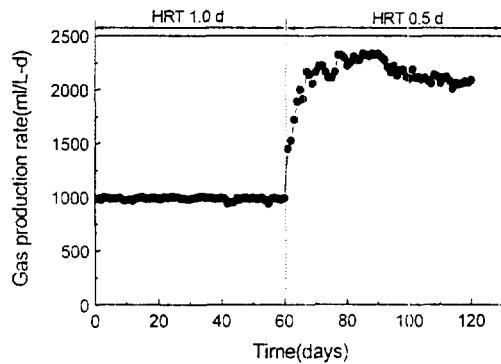


Fig. 6. Time course of the gas production rate.

대사성분 가운데 막의 분획분자량 이상의 것이 막의 차단효과에 의해 반응조에 남게 되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 호기성미생물의 생물대사와 협기성 소화조에서의 생물대사물질에 관한 연구<sup>24)</sup> 및 UF 막과 MF막을 이용한 막분리형 협기성소화조내에서 고급지방산의 대사에 관한 연구<sup>12)</sup>를 관련하여 고찰하면, 본 연구의 반응조내에는 생물대사성분 가운데 분획분자량 10만 dalton 이상의 고분자 유기물성분이 반응조로부터 배제되지 않고 반응조내에서 난분해성물질로 존재한다고 볼 수 있으며, 이러한 물질은 미생물의 활성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 막면부착층을 형성하는 것과 관련이 있다고 사료된다. 이러한 고분자 유기물성분으로서는 humic acid, fulvic acid, polysaccharides, proteins, antibiotics, steroids, enzymes, DNA조각 등<sup>25)</sup>과 세포대사 및 세포 용해의 부산물 등<sup>26)</sup>이 알려져 있다.

### 3.4. 가스생성

가스생성은 1.0일의 HRT에서 약 1,000 mL/ℓ-d 정도의 발생속도를 보이고 있으며, 0.5일의 HRT에서는 급격히 증가하여 2,300 mL/ℓ-d의 발생률을 나타냈다(Fig. 6). 가스의 조성(Fig. 7)은 HRT 1.0일에서 CO<sub>2</sub>는 분리막에 의해 SS성분이 농축됨에 따라 68%에서 서서히 감소하여 50일 경과 후에는 약 40%의 일정한 조성을 보였다. 유량부하를 2배로 증가하면 HRT가 0.5일로 되면서 CO<sub>2</sub>는 약 63%까지 급속히 증가하다가 감소하였으며 50일 이후부터는 40%의 일정한 조성을 보였다. CH<sub>4</sub>는 1.0

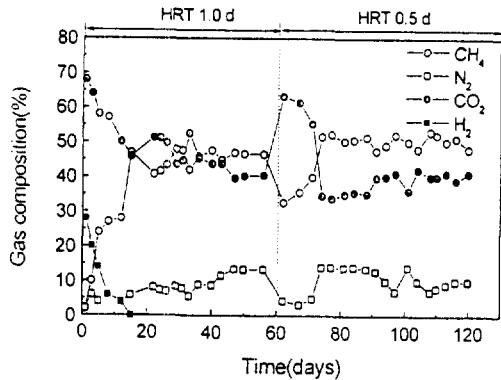


Fig. 7. Time course of the gas composition.

일의 HRT에서는 2%의 조성에서 급격히 증가하여 15일 이후부터는 약 46% 정도를 보이면서 일정하게 유지되었으며, 유량부하의 증가에 의해 HRT가 0.5일로 되면  $\text{CH}_4$ 는 감소하다가 15일 이후에는 약 51% 정도를 보이면서 일정하게 유지되었다. 이와 같이  $\text{CH}_4$ 이 증가하는 것은 분리막의 차단효과에 의해 sludge retention time(SRT)이 증가하면서 증식시간이 늦은 메탄생성세균이 충분히 증식할 수 있는 시간이 확보되는 것으로 볼 수 있다. 한편,  $\text{H}_2$ 는 1.0일의 HRT에서 suction pump를 가동하기 전에는 28%이던 것이 suction pump가동 후에는 급격히 감소하여 15일 후에는 검출되지 않았다. 분리막이 없는 HRT 1.0일 및 0.5일의 조건을 갖는 혐기성소화조에서는  $\text{H}_2$ 의 조성이 28~34% 정도인 것<sup>19)</sup>과 관련하면 본 연구와 같이 분리막을 침지한 혐기성소화조에서는 분리막에 의한 SS의 차단효과로서 sludge retention time(SRT)이 증가함에 따라  $\text{H}_2$ 를 이용하는 세균이 많이 존재할 것으로 추측하고 있는데, 이러한 추측은 3.6항의 세균군의 분포에 의해서 확인되고 있다. 이상의 결과로부터 주로 산생성과정이 진행되는 짧은 HRT를 갖는 소화조에 분리막을 침지함으로써 메탄생성과정이 진행되어 고효율의 메탄화를 도모할 수 있으며, 장시간의 HRT를 요하는 혐기성소화의 단점의 보완에는 여러 방법이 있겠지만, 본 연구와 같이 침지형분리막에 의해서도 단점을 보완할 수 있는 가능성을 볼 수 있다.

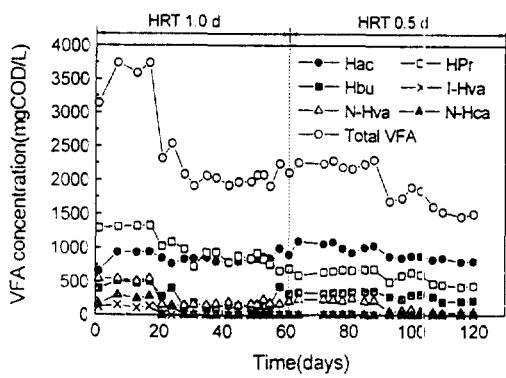


Fig. 8. Time course of the VFA concentration.

### 3.5. VFA의 생성

반응조내의 VFA농도를 Fig. 8에 나타냈다. HRT 1.0일에서 반응조내의 T-VFA농도는 17일째에 3,738 mgCOD/L까지 증가하다가 이후에는 급속히 감소하여 30일째부터 약 2,000 mgCOD/L정도의 농도가 일정하게 유지되었다. 이와 같이 초기에 T-VFA농도가 증가하는 것은 산생성세균의 활성에 의해 VFA가 생성되는 것이지만, 시간의 경과에 따라 분리막의 효과로 메탄생성세균의 증가와 활성에 의해 VFA가 메탄으로 신속하게 전환되는 것을 알 수 있다. 한편 HRT 0.5일의 조건이 되면 약 2,200 mgCOD/L 정도까지 증가하다가 감소하면서 50일째부터 약 1,500 mgCOD/L 정도의 농도가 유지되었는데, 초기에 증가하는 것은 갑작스런 유량부하의 증가에 의해 영향을 받은 것으로 사료된다. 본 연구에서는  $\text{HAc}(\text{C}_2)$ ,  $\text{HPr}(\text{C}_3)$ ,  $\text{i-HBu}(\text{C}_4)$ ,  $\text{n-HBu}(\text{C}_4)$ ,  $\text{i-HVa}(\text{C}_5)$ ,  $\text{n-HVa}(\text{C}_5)$ ,  $\text{i-HCa}(\text{C}_6)$ ,  $\text{n-HCa}(\text{C}_6)$  등의 8종의 VFA를 측정하였으며, 불검출된 VFA는 그림에 나타내지 않았다. 각 VFA농도는 1.0일의 HRT에서는  $\text{HPr} > \text{HAc} > \text{n-HVa} > \text{Hbu} > \text{Hca} > \text{i-HVa}$ 의 순서로 변화하면서 20일 이후에는  $\text{i-HVa}$ 와  $\text{n-HCa}$ 는 검출되지 않았으며, 30일 이후부터는 거의 일정한 농도의 변화를 보였다. HRT 1.0일에서 0.5일의 HRT조건이 되면  $\text{HAc} > \text{HPr} > \text{Hbu} > \text{n-HVa}$ 의 순서로 농도의 변화를 나타냈는데, 이러한  $\text{HAc}$ 의 증가와 HRT가 1.0일에서 0.5일이 될 때 메탄이 감소하는 것을 관련하면  $\text{HAc}$ 을 이

용하여 메탄을 생성하는 세균의 활성이 저하되었기 때문으로 추측된다. 한편, 투과수에서의 VFA농도와 변화는 반응조내에서의 VFA와 거의 동일한 농도와 변화를 나타냈으며, 본 논문에서는 투과수의 VFA농도의 변화는 별도로 나타내지 않았다. 油科 등<sup>11)</sup>은 HRT 3.3~3.5 h를 갖는 external형식의 막 분리협기성소화조에서는 HAc > HPr > HVa > n-HBu의 순서로서 농도를 나타냈으며, Jeffries 등<sup>7)</sup>과 Omstead 등<sup>8)</sup>은 external형식의 분리막을 이용한 glucose분해실험에서는 HAc와 n-HBu가 주생성물질이라고 보고하였는데, 본 연구의 결과와 약간의 차이를 보였다. 이상의 결과로부터 HRT의 갑작스런 변화에 의해 세균의 활성이 영향을 받지만, 분리막에 의해 세균이 농축되어 장시간의 SRT가 됨에 따라 HRT의 변화에 의한 영향을 적게 받는 것을 알 수 있으며, 또한 분리막을 반응조내에 침지하는 것과 반응조외에 설치하는 공정에서는 분리막의 차단효과에 의해 세균군이 농축되는 효과는 동일하지만, 운전조건에 의해 대사되는 과정에 약간의 차이가 있는 것으로 사료된다.

### 3.6. 세균군의 분포

각 HRT에서의 분리막의 차단효과에 의해 반응조내에 증식하고 있는 세균군의 분포를 알아보기 위하여 HRT 1.0일과 0.5일에서 각각 58일째의 반응조내 세균군의 계수결과를 Table 4에 나타냈다. Acidogenic bacteria는 1.0일 및 0.5일의 HRT에서 각각  $5 \times 10^9$ ,  $1.7 \times 10^9$  MPN/mL의 균수가 계수되었다. 小松 등<sup>5)</sup>은 external형식의 분리막을 이용한 혐기성소화조내에서의 Acidogenic bacteria는 HRT 1.0일과 0.5일에서 각각  $1.1 \times 10^{10}$ ,  $3.4 \times 10^{10}$  MPN/mL 정도의 균수가 계수되었다고 보고하였다. 분리막에 의해  $10^9$ ~ $10^{10}$  MPN/mL 정도의 Acidogenic bacteria가 존재하면서 산생성에 관여

하고 있는 것을 알 수 있다.  $H_2$ -utilizing methanogenic bacteria는 1.0일 및 0.5일의 HRT에서 각각  $1.3 \times 10^7$ ,  $9.2 \times 10^8$  MPN/mL 정도 계수되었으며, Acetate-utilizing methanogenic bacteria는 각각  $2.3 \times 10^6$ ,  $2 \times 10^8$  MPN/mL의 균수가 계수되었다. 이와 같이 Methanogenic bacteria가 1.0일보다 0.5일의 HRT조건에서 10~100배 정도 증가한 것은 1.0일에서 0.5일의 HRT로 운전조건이 변화되어도 반응조내의 VSS가 분리막에 의해 유출이 차단되어 Methanogenic bacteria가 농축된 것으로 볼 수 있으며, 또한 SRT가 장시간으로 되면서 산생성에 관여하는 세균보다는 메탄생성에 관여하는 세균의 증식과 활성에 호조건이 되는 것으로 사료된다. 분리막의 차단효과에 의해 SRT가 장시간으로 됨에 따라 HRT 0.5일보다 긴 세대시간을 갖는 Methanogenic bacteria뿐만 아니라 0.5일보다 짧은 세대시간을 갖는 세균도 존재하는 것으로 판단되는데, 일반적으로 0.5일 이하의 세대시간을 갖는  $H_2$ -utilizing methanogenic bacteria는 *Methanobacterium strain M.O.H*<sup>27)</sup>, *M. formicicum*<sup>28)</sup> 등이 보고되어 있으며,  $H_2$  and Acetate-utilizing methanogenic bacteria는 *Methanosarcina barkeri*<sup>29)</sup>가 보고되어 있다. 이와 같이 0.5일의 HRT에서도 분리막의 차단효과에 의해 충분한 SRT가 유지되어 Methanogenic bacteria가 증가하는 것으로서, HRT 10일의 조건을 갖는 하수슬러지의 혐기성소화조내에는  $H_2$ -utilizing methanogenic bacteria 및 Acetate-utilizing methanogenic bacteria의 균수는 각각  $3.1 \times 10^6$ ,  $9.0 \times 10^6$  MPN/mL 정도이며<sup>30)</sup>. HRT 10.2일의 조건에서 starch의 혐기성소화조내에  $H_2$  및 Acetate-utilizing methanogenic bacteria수가  $1.25$ ~ $1.9 \times 10^6$  MPN/mL 정도 계수된 것<sup>31)</sup>과 비교하면, 본 연구와 같이 0.5일의 짧은 HRT에서도 분리막을 이용하면 장시간의 HRT를 갖는 소화조내의 Methanogenic bacteria

Table 4. Culture counts of bacteria presented in the digesters (MPN/mL)

HRT(day)	Acidogenic bacteria	$H_2$ -utilizing methanogenic bacteria	Acetate-utilizing methanogenic bacteria	Sulfate-reducing bacteria
1.0	$5.0 \times 10^9$	$1.3 \times 10^7$	$2.3 \times 10^6$	$5.0 \times 10^7$
0.5	$1.7 \times 10^9$	$9.2 \times 10^8$	$2.0 \times 10^8$	$1.3 \times 10^8$

수와 동일하거나 더 많은 세균이 증식하면서 메탄의 생성을 도모하는 것으로 생각할 수 있다. 한편, Sulfate-reducing bacteria수는 HRT 1.0일과 0.5일에서 각각  $5.0 \times 10^7$ ,  $1.3 \times 10^8$  MPN/mL 정도 계수되어 HRT의 감소에 따라 약 10배 정도의 균수 가 증가하였는데, Zeikus<sup>32)</sup>는 일반적인 혐기성소화 조내의 Sulfate-reducing bacteria수는  $10^4$  CFU/mL 정도이며, 神戸 등<sup>33)</sup>은 HRT 4시간의 소화조내에는  $10^4 \sim 10^5$  CFU/mL 정도라고 보고하였으며, 또한 Chartrain 등<sup>34)</sup>은 HRT 100시간의 소화조내에는  $10^8 \sim 10^9$  MPN/mL 정도 계수되었다고 보고 한 것과 비교하면 본 연구의 소화조내에는 분리막에 의한 SS의 차단효과로 세균이 농축되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 Sulfate-reducing bacteria는 유기물질을 전자공여체로 하고 황산염을 전자수용체로 하여 황산염환원을 하면서 황산염의 농도에 따라 메탄생성세균과 기질경합을 하는 세균으로 알려져 있다.<sup>35)</sup> 본 연구에서는 합성기질을 이용하고 있으며, 기질내의 황산염농도는 약 15 mg/l 정도로서 COD/S비는 680 정도이다. 水野 등<sup>36)</sup>은 COD/S비가 6 이상에서는 메탄생성이 주반응이며, 1.5 이하에서는 황산염환원이 주반응이라고 보고하였는데, 본 연구의 반응조내에는 COD/S비를 고려할 때 황산염환원보다는 메탄생성이 주반응이 되고 있으며, 소화조내에서의 Sulfate-reducing bacteria는 황산염을 환원하는 작용보다는 주로 Acetogenic bacteria의 일원으로서 작용하는 것으로 생각할 수 있다. Chartrain 등<sup>34)</sup>은 황산염농도가 낮은 소화조에서의 Lactate and ethanol utilizing sulfate-reducing bacteria수는  $10^8 \sim 10^9$  MPN/mL 정도로, 주로 Syntrophic acetogenic bacteria로서 작용하고 있으며, McInerney 등<sup>37)</sup>은 *Desulfovibrio desulfuricans*가 pyruvate를 기질로 한 경우에 Acetic acid와 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>를 생성하는데, 황산염이 없는 환경에서는 Syntrophic acetogenic bacteria와 동일한 역할을 한다고 보고하고 있다.

#### 4. 결 론

분리막을 침지한 혐기성소화조내의 기질분해와

세균군의 분포특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기질(탄수화물)의 제거율은 1.0일 및 0.5일의 HRT에서 각각 99.8~99.9%, 98.0~99.6% 를 나타내어 매우 양호한 제거율을 보였다.
- 2) ML(V)SS는 시간의 경과에 따라 계속 농축되어 증가하는 경향은 보이지 않았으며, 각 HRT에서 약 45일경부터는 거의 일정한 농도를 나타냈다.
- 3) 분리막의 효과에 의한 소화조내의 세균수는 Acidogenic bacteria가  $10^9$  MPN/mL 정도 계수되었으며, H<sub>2</sub>- 및 Acetate-utilizing methanogenic bacteria는 각각  $10^7 \sim 10^8$ ,  $10^6 \sim 10^8$  MPN/mL 정도 계수되었고 Sulfate-reducing bacteria는  $10^7 \sim 10^8$  MPN/mL 정도 계수되었다.
- 4) 분리막을 침지한 소화조는 CH<sub>4</sub>발효의 체류시간을 단축하면서 소화효율의 향상을 도모하는 것을 알 수 있다. 그러나, 분리막의 오염에 따라 투과압력이 상승하는 경향으로 볼 때 분리막의 오염과 세정에 관하여 많은 검토가 이루어져야 할 것이며, 특히 혐기성세균의 생물대사성분과 막의 오염과의 관계를 규명하는 것은 중요하며, 이러한 연구를 통하여 분리막의 이용이 활성화됨으로써 더욱 효율적인 CH<sub>4</sub>발효가 이루어질 것으로 사료되었다.

#### 사 사

이 논문은 1999년도 연세대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Zeikus, J. G., "Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion," *Anaerobic Digestion*, Hughes, D. et al.(Eds.), Elsevier Biomedical Press, New York, pp. 22~24(1982).

2. 井上雄三, 神山柱一, "改良型二相嫌氣性消化法の下・廃水処理への應用( I )," 下水道協会誌, **22** (252), 13~27(1985).
3. 松本明人, 李光浩, 野池達也, "嫌氣性流動床によるメタン生成に及ぼす基質組成の影響," 水質汚濁研究, **12**(2), 95~104(1989).
4. Uemura, S. and Harada, H., "Microbial characteristics of methanogenic sludge consortia developed in thermophilic UASB reactors," *Appl. Microbiol. Biotech.*, **39**, 654~671(1993).
5. 日笠勝, "限外濾過膜を組み込んだ高濃度活性汚泥法による排水処理," 用水と廃水, **27**(5), 1015~1023(1985).
6. 小松敏宏, 野池達也, "膜分離の酸生成相への影響及びその処理特性変化," 下水道協会誌, **29**(345), 31~40(1994).
7. Jeffries, T. W., Omstead, D. R., Cardenas, R. R. and Gregor, H. P., "Membrane-controlled digestion: Effect of ultrafiltration on anaerobic digestion of glucose," *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **9**, 37~49 (1979).
8. Omstead, D. R., Jeffries, T. W., Naughton, R. and Gregor, H. P., "Membrane-controlled digestion: Anaerobic production of methane and organic acids," *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **10**, 247~258(1979).
9. 綾日出教, 並木克之, "膜分離嫌氣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, **15**(3), 187~194(1992).
10. Yushina, Y., Hasegawa, J. and Satoh, H., "Anaerobic membrane bioreactor treating soybean-protein wastewater," *Proc. of the 15th Biennial Conference of International Association on Water Pollution Research and Control*, Japan, pp. 695~698(1990).
11. 油科壽側, 長谷川, "分離膜複合化二相式メタン醸酵の比較に関する研究," 水質汚濁研究, **14**(5), 312~321(1991).
12. 二階堂聰, 西村和之, 野池達也, "膜分離型嫌氣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, **19**(3), 220~227(1996).
13. Zhang, T. C. and Noike, T., "Comparison of one-phase and two-phase anaerobic digestion in characteristics of substrate degradation and bacterial population levels," *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 1157~1166 (1991).
14. 微生物研究法懇談會, 微生物學實驗法, 12版, 講談社, pp. 264~265(1990).
15. 日本下水道協會, 下水試験方法(1974).
16. Hungate, R. E., "The anaerobic mesophilic cellulolytic bacteria," *Bacteriol. Rev.*, **14**, 1~49(1950).
17. Mizuno, O., Li, Y. Y. and Noike, T., "Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction for butyrate," *Wat. Sci. Tech.*, **30**(8), 45~54(1994).
18. Cha, G. C. and Noike, T., "Effect of rapid temperature change and HRT on anaerobic acidogenesis," *Wat. Sci. Tech.*, **36**(6-7), 247~253(1997).
19. 車基喆, 李玉友, 野池達也, "低温域における酸酸酵特性に及ぼす温度とHRTの影響," 衛生工學研究論文集, **28**, 29~37(1992).
20. 新井一仁, 長岡裕, "直接浸漬型膜分離活性汚泥法におけるモジュール形態および吸引サイクルの評價," 水環境學會誌, **18**(4), 324~331(1995).
21. 柳根勇, 桃井清至, 原田秀樹, "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, **30**, 303~310 (1993).
22. 松井謙介, "膜分離脱窒素處理方式のフラックス管理の實際," 用水と廃水, **35**, 17~23(1993).
23. Namkung, E. and Rittmann, B. E., "Soluble microbial products(SMP) formation kinetics by biofilms," *Wat. Sci. Tech.*, **20**, 795~806(1986).
24. Herbert H. P. Fang and Jia, X. S., "Soluble microbial products(SMP) of aceto-trophic methanogenesis," *Biores. Technol.*,

- 66, 235~239(1998).
25. Rittmann, B. E., Bea, W., Namkung, E. and Lu, C. J., "A critical evaluation of microbial product formation in biological processes," *Wat. Sci. Tech.*, **19**, 517~528 (1987).
  26. Noguera, D. R., Araki, N. and Rittmann, B. E., "Soluble microbial products(SMP) in anaerobic chemostats," *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, 1040~1047(1994).
  27. Roberton, A. M. and Wolfe, R. S., "Adenosine triphosphate pools in *Methanobacterium*," *J. Bacteriol.*, **102**, 43~51 (1970).
  28. Schauer, N. L. and Ferry, J. G., "Metabolism of formate in *Methanobacterium formicum*," *J. Bacteriol.*, **142**, 800~807 (1980).
  29. Weimer, P. J. and Zeikus, J. G., "Acetate metabolism in *Methanosarcina Barkeri*," *Arch. Microbiol.*, **119**, 175~182(1978).
  30. 李玉友, 野池達也, "汚泥の嫌気性消化における細菌群の分布と物質分解特性 -メタン生成菌とホモ酢酸生成菌を中心として-", *水質汚濁研究*, **12**(12), 771~780(1989).
  31. Zhang, T. C. and Noike, T., "Influence of retention time on reactor performance and bacterial trophic populations in anaerobic digestion processes," *Wat. Res.*, **28**(1), 27 ~36(1994).
  32. Zeikus, J. G., "Microbial populations in digesters," *Anaerobic Digestion*, Applied Science Publishers Ltd., pp. 61~89(1980).
  33. 神戸宏, 中村玄正, 松本順一郎 "嫌気性処理におけるグルコスの酸生成分解過程と細菌群に関する基礎的研究-温度の影響-", *下水道協会誌論文集*, **29**, 22~30(1992).
  34. Chartrain, M. and Zeikus, J. G., "Microbial ecophysiology of whey biomethanation : Characterization of bacterial trophic populations and prevalent species in continuous culture," *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**, 188~196(1986).
  35. 竹内準一, "硫酸塩還元細菌の生理生態", *用水と廢水*, **31**, 294~305(1989).
  36. 水野修, 李玉友, 野池達也, "酪酸の嫌気的分解に及ぼす硫酸塩濃度およびCOD/S比の影響," *水環境学会誌*, **16**(2), 99~107(1993).
  37. McInerney, M. J. and Bryant, M. P., "Anaerobic degradation of lactate by syntrophic associations of *Methanosarcina barkeri* and *Desulfovibrio* species: effect of H<sub>2</sub> on acetate degradation," *Appl. Environ. microbiol.*, **41**, 346~354(1981).