

이상 혐기성 막공정에 의한 침출수 처리 모니터링

Monitoring of the Treatment of Leachate by Two Phase Anaerobic Membrane Process (TPAMP)

황문현, 현승훈, 장남정, 조재원, 김인수

Moon H. Hwang, Seong H. Hyun, Nam J. Jang, Jea W. Cho and In S. Kim

광주과학기술원 환경공학과 생물환경공학연구소

Bio-Environmental Engineering Lab (BEEL), Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology (K-JIST)

Abstract

Landfill leachate is one of highly contaminated and heterogeneous wastewater. The leachate from initial landfill can be treated by anaerobic process because it contains biodegradable matters, particularly, volatile fatty acids (VFAs). However, the anaerobic treatment of leachate is generally required longer hydraulic retention time (HRT) than aerobic process and another treatment process to satisfy effluent concentration. Therefore the modification of conventional anaerobic treatment is needed. Two phase anaerobic membrane process (TPAMP) is an integrated membrane process to be able to separate anaerobic metabolism into two phase which are acidogenesis and methanogenesis for improvement of anaerobic treatment efficiency.

In this study, the efficiency of TPAMP and conventional anaerobic treatment were compared in terms of HRT, effluent SCOD, VFAs. Membrane used in TPAMP was the UF of capillary type with the surface area of 0.048 m². The average effluent SCOD of conventional anaerobic treatment was 1352 mg/L and the removal was 96 % at HRT 60 days, while in TPAMP, 927 mg/L and 98 % at HRT 30 days.

Keywords : TPAMP (Two Phase Anaerobic Membrane Process), UF (Ultra Filtration), acidogenesis, methanogenesis,

1. 서 론

매립지 침출수는 매우 높은 농도의 오염물질을 함유하는 폐수중의 하나로 생물학적으로 난분해성 물질과 중금속 등 생물학적 처리공정에 영향을 미칠 수 있는 물질이 포함되어 있다. 그러나 침출수의 용해성 물질중 상당부분이 휘발성 지방산 (Volatile Fatty Acid, VFA)으로 구성되어 있으며

로 생물학적 처리과정중 혐기성처리공정에 의해 처리될 수 있는 가능성이 풍부하다. 혐기성 공정에 의한 침출수의 처리시 COD 제거율 90% 이상을 위해 요구되는 수리학적 체류시간 (Hydraulic Retention Time : HRT)은 10 ~ 60 일로 알려져 있다.¹⁾ 호기성처리공법에 비해 긴 HRT는 혐기성공법의 단점중 하나로 지적된다. 이상혐기성 공정 (Two Phase Anaerobic Process)은 혐기성공정을

산생성단계 (pH 4~6.5)와 메탄생성단계 (pH 6.5~8.2)로 나누어 운전하는 것으로서 HRT 감소에 효율적인 방법 중 하나로 사료된다.²⁾ 그러나 이러한 이상혐기성 공정의 문제점으로 지적되는 것은 확실한 각 단계의 분리와 운전이 매우 힘들다는 점이다. 따라서 이상혐기성 공정이 실제플랜트에 적용된 사례를 찾아보기 힘들다. Two phase anaerobic membrane process (TPAMP)는 멤브레인을 이용하여 혐기성 공정의 운전단계를 분리하는 공정이다. 따라서 산생성단계와 메탄생성단계가 비교적 효율적으로 분리될 것으로 사료되며, HRT 감소 및 운전효율성의 증가가 예상된다.

이 연구에서는 침출수를 재래식 공정에 의해 처리한 운전결과와 TPAMP에 의한 운전결과를 비교하여 각각의 문제점 및 처리효율의 향상가능성을 파악하였다.

2. 실험방법

1) 시료의 분석 및 성상

침출수의 분석항목은 TCOD, SCOD, SS, VSS, pH 그리고 VFA로 혐기성 처리에 운전 조건으로 사용될 수 있는 항목으로 결정하였다. TCOD, SCOD, SS는 Standard Method에 준하여 실험하였고, pH는 pH meter (orion 230A)를 이용하였으며, VFA는 FID detector를 장착한 GC (gas chromatography : GC HP5890 series II)를 이용하여 분석하였다. 본 연구를 위해 사용된 침출수의 성상을 Table 1에 나타내었다. 침출수는 높은

Table 1. The composition of leachate

Item	Conc.	
TCOD (SCOD) (mg/L)	45000 (35000)	
SS (VSS) (mg/L)	2013 (1300)	
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	10000	
pH	6.8	
VFA (mg/L)	Acetic acid	8820
	Propionic acid	3500
	iso-Butyric acid	456.5
	n-Butyric acid	4768
	Valeric acid	589

농도의 COD 물질을 함유하고 있었으며, SCOD가 TCOD의 78%로 많은 부분이 용해성 물질임을 알 수 있었다. 또한 분석된 VFA를 산소당량으로 계산하여 비교한 결과 약 25,400 mg/L로 계산되었으며, SCOD의 73%였다. 이 결과로부터 침출수의 성상이 혐기성 공정에 유리하다는 것을 알 수 있다. 그러나 VFA의 성상중에서 열역학적으로 분해가 어려운 propionic acid와 butyric acid가 다량 함유되어있어, 두 VFA의 분해가 혐기성 처리에 있어 관건으로 판단되었다.

2) 멤브레인 특성

멤브레인은 표면적 0.048 m²의 ultrafiltration (UF : 분자량 60000)급 ceramic capillary type과 0.004 m²의 tubular type의 멤브레인이 비교되었다. 이 두 type의 멤브레인은 spiral wound나 plate type에 비해 역세척 면에서 탁월한 효과가 있으며, 유기성 멤브레인에 비해 미생물의 분해에 따른 손상이 적기 때문에 선택되었다.³⁾ 각각의 종류에 따른 멤브레인의 본 연구에 대한 부합성을 판단하기 위한 멤브레인 반응조를 아크릴로 제작하였다. Figure 1은 본 연구를 위해 제작된 멤브레인 모듈의 모식도를 나타낸 것이다.

Figure 2는 중류수로서 압력에 따른 각각의 멤브레인 처리수량을 측정한 결과로 capillary UF 멤브레인이 예상되는 운전압력 20 psi 범위에서 일정한 증가율을 나타내었기 때문에 본 연구에 적합한 것으로 판단되었다.

3) 회분식 실험

회분식실험은 침출수의 treatability에 대한 평가와 TPAMP의 운전조건에 관하여 검토하기 위하

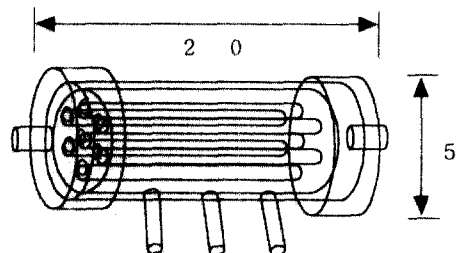


Fig. 1. The schematic diagram of membrane module

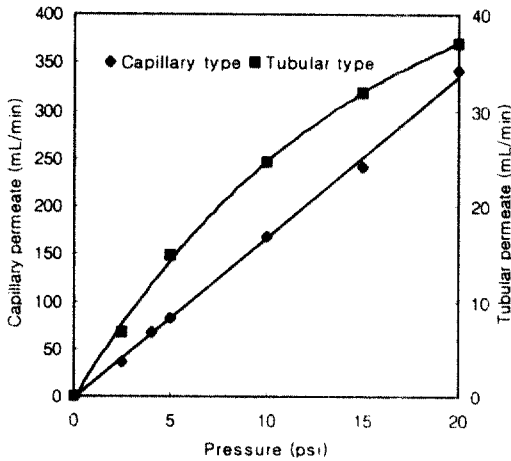


Fig. 2. The permeate test of membranes

여 실행되었다. 침출수의 treatability를 조사하기 위해 각각 적용된 loading은 0.0874, 0.1768, 0.2682, 0.3618 g SCOD/g MLVSS 였으며, 이때 발생하는 biogas는 미생물호흡측정기 (Challenge Environment INC, AER-200, USA) 에 의해 측정되었다. 또한 500 mL serum bottle을 반응조로 사용하여 액체시료 분석을 위한 회분식실험도 실행되었다. 각각의 반응조 loading은 1.5556, 0.7778, 0.5185 g SCOD/g MLVSS 였으며, 이러한 실험은 TPAMP의 산생성단계의 운전조건을 검토하기 위하여 실행되었다. 모든 실험은 온도의 유지를 위해 항온항습실(35±1℃)에서 시행되었으며, 미생물의 산소저해를 방지하기 위하여 질소에 의한 flushing이 지속적으로 실시되었다. 시료는 정해진 시간에 따라서 주사기를 사용하여 채취되었으며, SCOD, VFA, pH 등이 분석되었다.

4) 반응조

재래식 혐기성 반응조는 pyrex 재질의 12 L 유리병을 이용하여 만들었으며, 1 일 1 회 feeding하는 semi-continuous 방식으로 운전되었다. Feeding은 질소gas에 의해 flushing되면서 실시되었다. 반응조의 HRT는 60 일로 조절되었으며, 실제 부피는 9 L로 조절하였다.

Figure 3은 TPAMP 반응조를 나타낸 모식도이며, Table 2는 설계 및 운전제원을 나타낸 것이다. 반응조는 각각 아크릴로 제작하였으며, 온도를 3

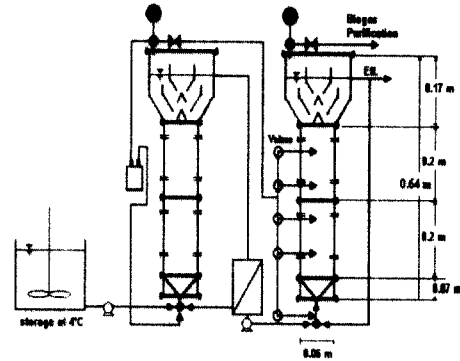


Fig. 3. The schematic diagram of TPAMP

Table 2. The design parameters of TPAMP

Parameter	TPAMP design	
	Reactor 1	Reactor 2
Volume (L)	7.7	7.7
HRT (days)	15	15
Temp. (°C)	35±2	35±2
Mixing method	Gas circulation	
Operation Method	Semi-Continuous	

5℃로 조절하기 위하여 heating band를 이용하였다. Feed는 refrigerated recirculator(PolyScience, Niles, IL 60714)를 사용하여 4℃에서 보관되었다.

반응조는 시간당 1 회씩 유입수를 주입하는 semi-continuous 방식으로 운전되었다. 멤브레인 장비는 외장형으로 설치되었으며, 시간당 21 mL의 처리수가 생성되었다. TPAMP 유출수는 1 일에 한번씩 각각 SCOD, VFA, pH 등이 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

1) 침출수 처리도 실험

Figure 4는 미생물호흡측정기에 의해 침출수의 treatability를 측정한 결과이다. 각각 0.09, 0.18,

0.27, 0.36 g SCOD/g MLVSS의 비율로 시료를 주입하여 전체부피를 225 mL로 조절한 후, biogas 발생이 완전히 중단되는 시간을 측정한 결과 모든 loading에서 주입시료에 의한 저해현상은 나타나지 않았으며, 단지 시간에 따른 차이만 나타났다. 따라서 본 연구에 사용된 침출수는 혐기성 공정에 의해 적절한 처리가 가능한 것으로 나타났다. 또한 Figure 4에서 0.1768 g SCOD/g MLVSS의 loading에서 30시간의 전후에서 biogas의 발생량이 줄어드는 것을 알 수 있다. 따라서 본 침출수를 재래식 혐기성 공정으로 처리하고자 할 때는 0.1768 g SCOD/g MLVSS 이하가 적절한 것으로 판단되어진다. 이러한 결과를 토대로 계산된 HRT는 45일이었으며, 연속적인 반응을 위해서는 이 HRT이상이 요구되는 것으로 사료된다.

2) 멤브레인 모듈실험

반응조는 semi-continuous 방식으로 운전되기 때문에 멤브레인으로부터 처리수를 생산하는 방식도 semi-continuous 방식으로 결정되었다. 본 멤브레인 반응조는 산생성 반응조와 메탄생성 반응조 사이에서 각각의 미생물을 분리하기 위해 설치된 것으로 각각의 결정된 반응조의 HRT를 유지하는 것이 매우 중요하였다. 따라서 시간당 발생될 수 있는 멤브레인 유출수 유량이 일정하게 유지되어야 한다. 이러한 목적을 위해 하수처리장 혐기성 소화조내의 실패수를 통하여 일정하게 유지될 수 있는 멤브레인 반응조 유출수 유량에 대한 실험을 하였다. 폐수의 SS는 24000 mg/L이었으며, 운전압력은 5 psi였다. Figure 5는 이러한 실험결과를 나타낸 것으로 20분 후부터 230~250 mL/m²·min의 안정된 플럭스를 얻을 수 있었다.

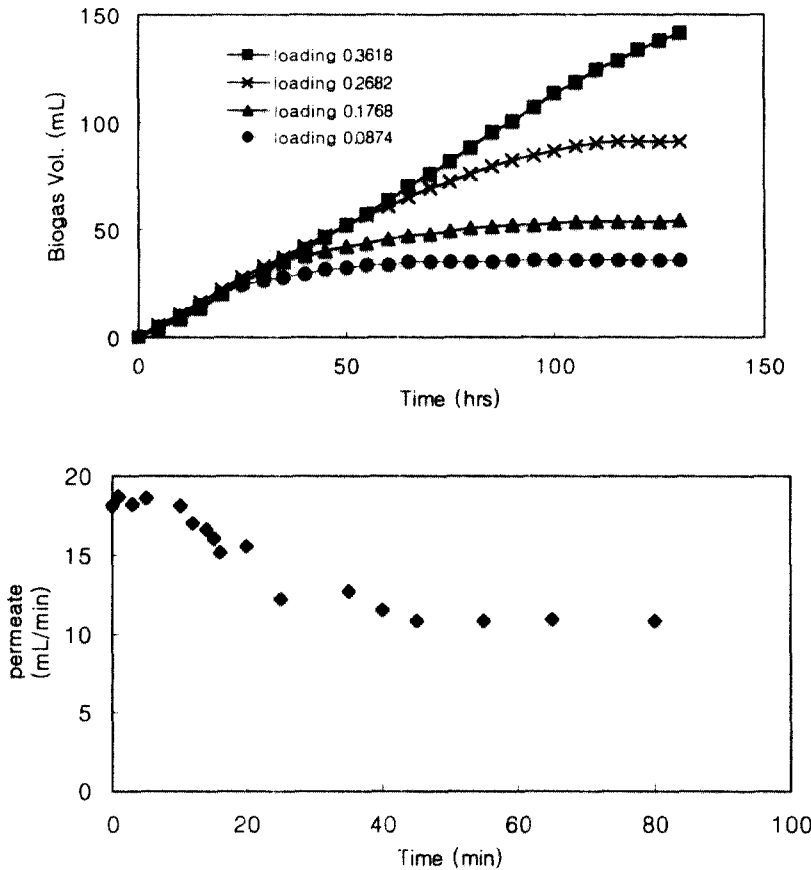


Fig. 5. The permeate test of membrane (Pressure : 5 psi)

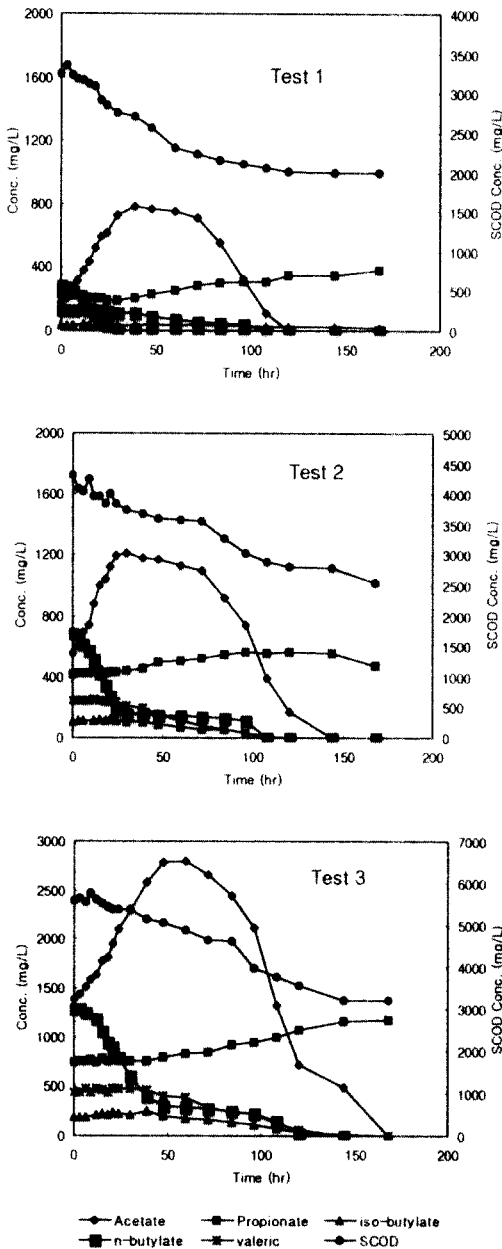


Fig. 6. Batch test results at loading 0.5185 0.7778 1.5556 gSCOD/gMLVSS
Test 1 : 0.5185 gSCOD/gMLVSS
Test 2 : 0.7778 gSCOD/gMLVSS
Test 3 : 1.5556 gSCOD/gMLVSS

3) 회분식실험

TPAMP에서 산생성단계의 HRT를 결정하기 위한 회분식실험이 시행되었다. Figure 6는 1.56,

0.78, 0.52 g SCOD/g MLVSS의 비율로 loading을 가한 후 시행된 결과를 나타낸 것이다. Acetate 및 butyrate는 대체로 원만하게 분해가 되고 있으나 propionate는 축적되는 경향이 나타났다. 혐기성 metabolism에 의하면 acetate와 butyrate 동시에 발생할 수 없으나, propionate와 acetate는 동시에 발생이 가능하다. Propionate와 acetate가 동시에 발생하는 형태의 혐기성 metabolism을 propionic acid fermentation이라고 하며 주로 *Propionibacterium*에 의해 발생하는 것으로 알려졌다.⁽⁴⁾ 따라서 실험결과로부터 propionic acid fermentation에 따른 propionic acid는 실험 초기에 거의 발생하지 않았으며, acetate의 증가는 butyrate의 감소에 기인한 것이라고 판단된다. 이러한 것은 butyrate가 완전히 감소하거나 혹은 감소속도가 완만해진 시점과 acetate의 증가속도가 둔화된 시점이 거의 일치하는 것에서 유추될 수 있다. 또한 butyrate의 변화가 둔화된 시점에서 propionate가 다소 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 사실은 butyric bacteria와 propionic bacteria간의 경쟁관계 때문이라고 사료된다. Vavilin et al과 McCarty et al은 각각의 bacteria 간 경쟁관계를 수소분압과의 관계에 의해서 설명하고 있으나 이것은 추후 더 연구가 되어야 할 사항이다.^{5), 6)}

본 회분식 실험결과에서 침출수 내에 존재하는 고농도의 n-butyric acid는 원만하게 분해되는 것으로 나타났으므로 공정상에서 문제가 발생되지 않을 것으로 판단되나 propionic acid는 축적될 수 있는 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 0.78, 1.56의 loading을 가한 실험에서 더욱 뚜렷한 결과를 나타내었다. 따라서 TPAMP의 운전시 산생성 단계에서 메탄생성단계로 유입되는 유출수내에는 propionate의 농도가 상당히 높을 것으로 추측된다. 특히 연속적인 공정의 운전에서는 초기 24 시간 이내에 주입된 propionate의 변화는 없었으므로 산생성조내에서 계속된 축적이 예상된다. 따라서, 메탄생성단계의 원활한 운전을 위해 이러한 사항이 고려되어야 할 것으로 사료된다.

4) 반응조 운전결과

Figure 7은 재래식 혐기성 공법과 TPAMP 유출수의 SCOD를 나타낸 것이다. 재래식 혐기성 공정과 TPAMP의 HRT를 각각 60 일과 30일로 운전하

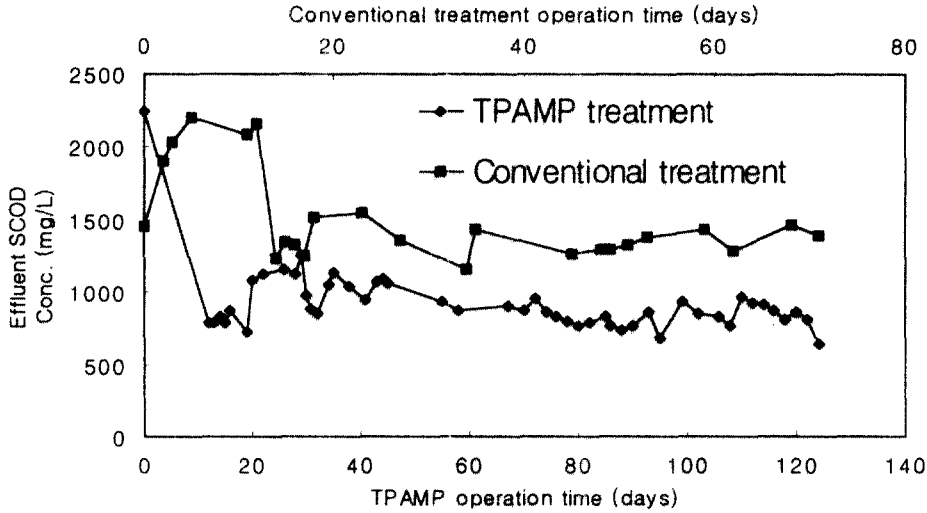


Fig. 7. The SCOD change of conventional anaerobic process and TPAMP effluent

였으며, 운전시작 후 약 2주 후에 반응조가 안정화되었다는 것을 Figure 7에서 알 수 있다. 두 공정을 운전초기에는 각각 HRT 30일로 고정하였으나, 재래식 공정의 경우 유출수의 SCOD 농도가 비교적 높았으며, 운전 5 일 쯤에서 Acetate와 propionate가 분해되지 못하고, 각각 1017 mg/L, 그리고 382 mg/L까지 직선적으로 축적되는 경향을 나타내었다. 따라서 HRT를 침출수 treatability 결과에 나타난 바와 같이 60 일로 조절하여 운전한 결과 15 일 경과후 안정적인 유출수 농도를 나타내었다. 안정화된 후 각 반응조의 유출수 SCOD는 재래식 반응조가 1200~1500 mg/L, TPAMP가 800~1100 mg/L을 나타내었다. 따라서 TPAMP가 재래식 반응조에 비해 2배 이상의 효율성을 나타낸다고 사료되었다. 또한 각 반응조의 최종유출수 내에서 VFAs는 미비한 농도를 나타내거나 발견되지 않았다. 따라서 원활한 운전이 되었다고 사료된다.

운전기간 중의 membrane의 화학적 약품에 의한 역세척은 없었다. 그러나 멤브레인 반응조 내에서 멤브레인을 통하여 투과수를 만들 때, bulk 내의 용존 biogas가 동시에 생성되었으며, biogas에 의한 dead space가 발생하였다. 또한 생성된 biogas에 의해 압력이 증가하였고, 결과적으로 투과수를 발생시키는데에 불필요한 펌프 동력이 소모되는 결과를 나타내었다. 따라서 멤브레인 반응조내의 biogas 생성은 TPAMP 운전시 고려되어야

할 문제점으로 나타났다.

4. 결 론

침출수 처리를 위해 재래식 혐기성 공정과 TPAMP를 각각 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 침출수의 회분식 실험결과 본 연구에 사용된 침출수의 원활한 분해를 위해 최소 45일의 HRT가 요구되었으며, 이상혐기성 공정을 운전할 경우 산생성조내의 propionate 축적이 예상되었다. 이러한 결과는 메탄생성조의 원활한 운전을 위해 고려되어야할 사항으로 사료되었다.
- 2) 유출수의 SCOD는 재래식 반응조가 HRT 60일에서 1200~1500 mg/L, TPAMP가 HRT 30일에서 800~1100 mg/L을 나타내었다. 따라서 TPAMP가 재래식 반응조에 비해 2배 이상의 효율성을 나타낸다고 사료되었다.
- 3) 멤브레인은 운전상 역세척 및 chemical cleaning등이 요구되지않았으나, 멤브레인 반응조내의 biogas 생성에 의한 dead space 발생이 TPAMP 운전시 고려되어야할 문제점으로

로 나타났다.

5. 사 사

본 연구는 한국과학기술평가원(KISTEP)의 방사선의 공업적이용 기술개발 연구과제 및 일부 두뇌한국 21 사업비 지원에 의하여 이루어졌으며 감사의 뜻을 표합니다.

6. 참고문헌

- 1) 원종철, "생물공정과 물리·화학공정을 이용한 매립지 침출수처리", *침단환경기술*, Vol. 4, 2-12, (2000).
- 2) Ghosh, S., and Klass, D.L., *Two Phase Anaerobic Digestion*, *Process Biochem.*, Vol 13, 15-24, (1978).
- 3) Mallevalle, J., Odendaal, P.E. and Wiesner, M.R., *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, U.S.A (1996).
- 4) Anthony, G. and Elizabeth, G. *Microbiology for Environmental Scientists and Engineers*, McGraw-Hill, U.S.A (1980).
- 5) Vavilin, V.S., Rytow, S.V. and Lokshina, L.Y., *Modelling Hydrogen Partial Pressure Change as a Result of Competition between the Butyric and Propionic Groups of Acidogenic Bacteria*, *Bioresource Technoloty*, Vol. 54, 171-177, (1995).
- 6) McCarty, P.L. and Mosey, F.E., *Modelling of Anaerobic digestion Processes (Discussion of Concepts)*, *Wat. Sci. Technol.* Vol 24, 17-33, (1991).