

반응조 형상이 상향류 혐기성 슬러지 소화에 미치는 영향

Effects of Reactor Configuration on Upflow Anaerobic Sludge Digestion

김대영^{1,*} · 김희준¹ · 박기영² · 최영균³ · 정태학¹

Kim, Daeyoung^{1,*} · Kim, Heejun¹ · Park, Kiyoung² · Choi, Younggyun¹ · Chung, Taihak¹

1 서울대학교 지구환경시스템 공학부

2 한국과학기술원 환경·공정연구부

3 성균관대학교 토목환경공학과

(2003년 5월 23일 접수, 2003년 7월 2일 최종수정논문 채택)

Abstract

Digestion of primary sludge was conducted to evaluate the effects of reactor configuration using UAD, CUAD, TPAD, and semi-continuous CSTR. Highest VSS reduction and gas production were obtained in CUAD at all HRT. More efficient digestion was accomplished in upflow digesters compared to TPAD and CSTR. Higher thickening of solids in reactor and longer solids retention were main reasons for the enhanced digestion in CUAD and UAD. Performance based on the SRT of CUAD was nearly identical to that of UAD. However, those of TPAD and CSTR were lower than that of CUAD. Particulate and soluble organics in upflow reactors were well adsorbed due to secreted extracellular polymeric substances from the sludge granules. These might result in close proximity of microorganisms and substrates and enhanced hydrolysis. Additionally, diverse anaerobic microorganisms and neutral pH in upflow reactor could induce more activity of hydrolytic enzymes and sludge granules might offer lower thermodynamic energy state. While, excessive mixing in CSTR could break conglomerates of enzymes and substrates into fine particles, which resulted in lowered hydrolysis. Low pH level in acid fermenter of TPAD lowered hydrolysis of the particulate substrates.

Key words: Hydrolysis, reactor configuration, sludge granules, solids retention times, upflow reactors

주제어: 가수분해, 반응조 형상, 슬러지 그래놀, 고형물 체류시간, 상향류 반응조

1. 서론

일반적으로 생물학적 혐기성 공정은 메탄생성 미생물의 낮은 성장속도로 인해 긴 수리학적 체류시간을 요구하게 되며, 더불어 높은 건설비가 소요된다.

하수 슬러지 처리에 널리 이용되고 있는 완전혼합형 소화조는 이런 긴 체류시간에도 불구하고 상징액 수질 악화 및 메탄생성을 저하 등을 보여왔다. 최근에는 고형물 체류시간(solids retention time, SRT)을 증가시킴으로서 처리효율을 상당히 높은 고효율 혐기

*Corresponding author Tel: +82-11-9876-4816, Fax: +82-2-889-0032, E-mail: green@gong.snu.ac.kr (Kim, D.Y.)

성 공정이 기존의 공정에 대한 실용적이고 경제적인 대안으로 여겨지고 있다.

특히, 상향류 혐기성 반응조에서는 입상슬러지가 형성되어 전체공정의 효율을 높이는 중요한 역할을 하고 있다. 반응조 내에 형성된 미생물 응집체는 고액분리를 향상시킬 뿐만 아니라 긴 고형물 및 미생물 체류시간을 제공하게 된다. 자가형성된 입상슬러지는 산생성 미생물군과 메탄생성 미생물군의 상호공생관계를 향상시킴으로서 전체 혐기성 미생물군들의 균형과 반응의 안정성을 높이는데 도움이 된다. 또한, 단일 반응조로서 상향류 반응조는 메탄발효과정에서 중탄산이 충분히 형성되어 pH가 중성 근처에서 유지되므로 안정적인 운전이 가능하며(Kim 등, 1999), 효소반응속도에 영향을 줄 수 있는 pH의 저해도 줄일 수 있다. 그러므로 상향류 반응조 내에서 형성된 입상슬러지의 도움으로 하수슬러지 및 다른 고형물 기질의 소화도 더 효율적으로 될 것으로 기대된다. 한편, Zeeman과 Sanders(2001)의 연구에 따르면, 유입수 내 높은 농도의 고형물이 존재하면 단일 상향류 반응조에서 높은 용적부하로 운전하는 것이 불가능하다고 한다. 그러므로 유입수 내 고형물을 어느 정도 제거할 수 있는 전처리 반응조의 운영이 필요하다. 그러나 상향류 반응조 내에서 고형물의 농축 및 흡착 등에 의해 SRT가 다른 공정들에 비해 상당히 길어지게 되므로 오히려 처리효율이 향상될 수도 있다.

반면에 Pohland와 Ghosh(1971)는 2상소화조(two phase anaerobic digester, TPAD)에서 가수분해·산발효반응과 메탄발효반응을 인위적으로 분리함으로써 유기성 고형물의 산발효 반응을 향상시킬 수 있다고 제안하였다. Anderson 등(1994)은 2상소화조에서 다른 두 미생물군을 각각 선택적으로 농축 성장시킬 수 있었으며, 앞 단계에 산발효조를 둠으로서 독성물질에 민감한 메탄발효반응에서의 완충효과도 높일 수 있다고 한다. 한편, Liu와 Ghosh(1997)의 연구에 따르면 1개의 plug flow형 반응조에서도 가수분해·산발효반응과 메탄발효반응의 분리가 가능하며, 높은 메탄수율 및 안정된 소화효율을 얻을 수 있었다고 한다. 그러나 pH에 따라 활동도를 달리 보이는 가수분해효소를 고려해 볼 때, 인위적인 낮은 pH의 산발효조 운영이 전체 소화효율을 저하시킬 수도 있다(Yu

와 Fang, 2002).

본 연구에서는 같은 유입기질 및 부하조건 하에서 반응조 형상별 소화효율을 비교하고자 하였다. 특히, SRT에 따른 소화효율, 단일반응조와 2상소화조의 효율차이, 그리고 상향류 혼합형과 완전혼합형 반응조의 효율차이를 비교 설명하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서 사용된 공정은 총 4종류로서 유효용적 7L인 상향류 혐기성 공정(upflow anaerobic digester, UAD), 분할 상향류 혐기성 공정(compartmentalized upflow anaerobic digester, CUAD), 2상 혐기성 공정(two phase anaerobic digester, TPAD) 그리고 유효용적 3L인 반연속 완전혼합형(completely stirred tank reactor, CSTR) 소화조를 운전하였다. 단일 상향류 공정인 UAD와 CUAD는 Fig. 1과 같이 기존의 저농도 고형물을 함유한 유기성 폐수처리에 자주 적용시켜 왔던 UASB(upflow anaerobic sludge bed reactor)와 유사하며, 고농도 고형물처리를 위해 상부에 배플형태의 기액분리장치를 설치하였다. 특히, CUAD에서는 반응조 내부에 8개의 경사판을 둠으로서 고체·액체·기체 분리를 향상시키고 슬러지의 부상 유출을 줄이고자 하였다. TPAD는 Fig. 1과 같이 2.4L의 완전혼합형 가수분해·산발효조와 4.6L의 상향류 메탄발효조로 구성되었다. 상향류 반응조의 하부에는 균등한 기질 유입을 위해 분배기가 설치되었다. CSTR은 자석식 혼합기를 사용하였으며, 충분한 혼합을 위해 약 70rpm 이상으로 운전하였다. 한편, 각 반응조들은 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지되는 공기순환형 항온조에서 운전하였다.

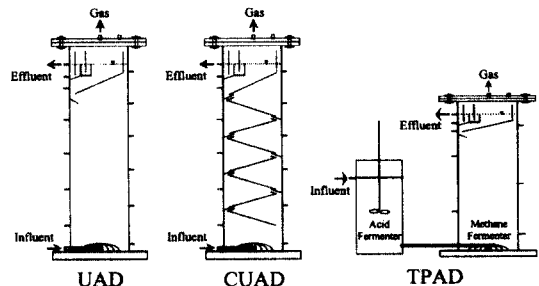


Fig. 1. A schematic diagram of UAD, CUAD and TPAD.

식중슬러지는 실험실 규모의 저농도 슬러지 처리용 UASB에서 채취하여, 각 소화조에 유효용량의 반 정도를 주입시켰다. 식중슬러지의 TSS 농도는 37.9g/L였으며, 휘발성 고형물비는 0.4였다. 유입기질은 실제 하수처리장의 1차 슬러지로서 균등화 및 펌프의 막힘을 방지하기 위해서 No. 16체로 걸러서 4°C에 보관하면서 이용하였다. 1차 슬러지의 TSS 농도는 20-30g/L였으며, 휘발성 고형물비는 0.62-0.73였다. 유입 VSS농도를 균일화시키기 위해 증류수를 이용하여 약 13gVSS/L로 유지시키면서 각 소화조들의 유입기질로 사용하였다. 유입기질의 TCOD는 약 21g/L였으며, SCOD는 약 1.2g/L였다. UAD, CUAD 및 TPAD는 약 70일 정도의 초기운전을 행하였으며, 이후 HRT를 20, 10, 7.5, 3, 2 그리고 1일로 점차 유기물 부하를 증가시키면서 실험하였다. 각 HRT 하에서는 정상상태를 유지시키기 위해 적어도 50일 이상 연속실험을 행하였다. 반연속 CSTR은 6개의 반응조를 이용하여 동시에 다른 HRT를 설정하고 각 HRT 하에서 약 100일 운전 후 소화효율을 평가하였다.

발생된 소화가스량은 황산을 가한 포화식염수를 이용하여 부상식 원형통으로 포집하여 측정하였으며, 소화가스 조성은 TCD가 부착된 GC(Hewlett Packard, Model 5890 Series II)를 이용하여 분석하였다. 한편 휘발성 유기산(volatile fatty acids, VFA) 분석에는 HP 20M 칼럼과 FID가 부착된 GC(Hewlett Packard, Model 5890 A)를 이용하였다. 그 외 분석은 Standard methods(APHA, 1998)에 따라 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 고형물 체류시간(SRT)

혐기성 소화공정은 크게 가수분해반응(hydrolysis), 유기산 발효반응(acidogenesis), 아세트산 생성반응(acetogenesis) 그리고 메탄발효반응(methanogenesis)이 연속적으로 복잡하게 일어나는 과정이다. 특히, 후속반응에 비해 고형물의 가수분해반응이 느리게 진행되며, 복잡한 기질에서 가수분해반응의 최종산물을 쉽게 정량적으로 측정할 수 없기 때문에 고형물의 가용화반응을 가수분해반응으로 간주하여 자주 사용하고 있다. Fig. 2는 각 HRT 하에서 가수분해반

응의 지표인 VSS 제거율을 나타낸 것으로서 정상상태에서 휘발성 고형물의 유입 유출상태를 고려한 물질수지에 근거하여 산정하였다. 전반적으로 VSS 제거율은 HRT가 감소함에 따라 휘발성 고형물과 미생물사이의 접촉이용기회가 줄어들면서 점점 감소하였다. 각 소화조별 VSS 제거율을 살펴보면, 단일 상향류 반응조들(UAD, CUAD)은 완전혼합형 반응조가 일부 또는 전부로 구성된 반응조(TPAD, 반연속 CSTR)보다 높은 효율을 나타내었다. 특히, 반응조 내부에 경사판을 둔 CUAD에서 가장 높은 VSS제거율을 얻을 수 있었다.

가수분해반응이 전체 소화반응의 속도제한 단계인 경우, VSS 제거율과 유기물로부터 생성되는 소화가스수율은 비례관계로 나타나게 되는데, 각 HRT별 VSS 제거율을 나타낸 Fig. 2와 소화가스수율을 나타

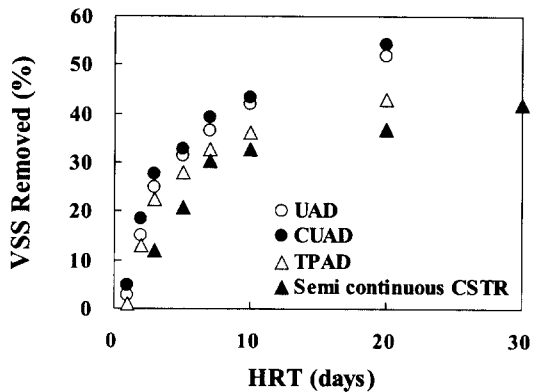


Fig. 2. VSS reduction efficiency with different HRTs.

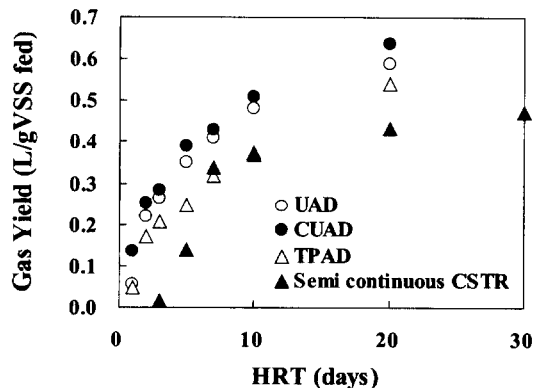


Fig. 3. Gas yield with different HRTs.

낸 Fig. 3에서 비교 확인할 수 있다. 그러나 반연속 CSTR의 HRT 3일과 5일로 운전한 경우 제거된 VSS 량만큼 소화가스가 생성되지 않는 것을 알 수 있으며, 이것은 VFA의 축적으로 인해 메탄발효반응이 전체 소화속도를 지배하였기 때문이다. 한편, 고형물을 50% 이상 제거하기 위해서는 UAD 및 CUAD에서 HRT를 적어도 15일 이상 유지해야 한다는 것을 알 수 있었으며, TPAD와 반연속 CSTR는 이보다 훨씬 더 긴 HRT가 요구되는 것으로 나타났다.

유기성 고형물의 혐기성 소화 성공여부는 가수분해반응 속도에 의해 전체 소화효율이 결정되기 때문에 반응조 내 유기성 입자의 체류정도와 미생물이 분비한 효소와 입자기질간의 접촉빈도에 의해 결정될 수 있다. 또한, Mino 등(1995)의 연구에 의하면 혼합 배양에서 가수분해 반응속도는 미생물 농도의 영향을 크게 받지 않는다고 알려져 있기 때문에 반응조별 고형물의 체류시간이 전체 소화효율을 결정할 수 있다. TPAD의 산발효조와 반연속 CSTR은 완전 혼합형으로서 HRT와 SRT가 같지만, UAD 및 CUAD와 같은 상향류 반응조들에서는 유입기질 입자들이 여과, 흡착, 침전 등에 의해 상당한 농도까지 농축 가능하며 이로 인해 SRT가 HRT보다 상당히 길게 유지된다. 다시 말하면, 반응조의 형태별 소화효율의 차이는 SRT의 차이에 기인하는 것으로 부분적으로 설명가능하다. 특히, 반응조 내부에 8개의 경사판을 둔 CUAD에서는 슬러지 유출방지 및 고형물 보유를 증가시킬 수 있었으며, 이로 인해 고형물 제거율의 향상을 기대할 수 있다.

정상상태에서 SRT는 단위시간동안 반응조 내에 보유된 VSS량을 반응조를 떠나는 VSS량으로 나눈 값으로 나타낼 수 있으며, 반응조내의 보유된 VSS량은 반응조 높이에 따라 측정된 VSS 분포곡선을 적분하여 추정할 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5는 이렇게 계산된 SRT를 근거로 하여, SRT별 VSS 제거율과 소화가스수율을 나타낸 것이다. 각 HRT하에서 UAD와 CUAD의 내부에서는 상향류와 생성가스에 의한 혼합, 비슷한 pH 및 낮은 VFA 분포 등을 통해 비슷한 유기물 제거기작이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 즉, UAD와 CUAD는 내부경사판에 의한 SRT 차이 밖에 없기 때문에 SRT에 따른 소화효율은 두 반응조 모두 비슷한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한, TPAD 및 반연속 CSTR과 단일 상향류 반응조들(UAD와 CUAD)을 비교해 볼 때, 동일한 SRT에서의 소화효율 차이가 동일한 HRT에서의 소화효율 차이보다 훨씬 적게 나타났으며, 이 결과로부터 고형물의 체류시간이 반응조별 소화효율의 차이를 나타내는 주요한 원인임을 알 수 있었다.

그러나 동일한 SRT 하에서도 완전혼합형의 반응조가 있는 소화공정(TPAD, CSTR)의 효율은 여전히 상향류 반응조들(UAD, CUAD)의 효율에 비해 떨어지고 있다.

3.2. 상향류 혼합과 완전 혼합

고형물의 가수분해반응은 일반적으로 유기물 및 미생물농도에 비례하는 것으로 알려져 있으며, 주로 초기 유기물농도에 비례하는 1차 반응으로 여러 모형

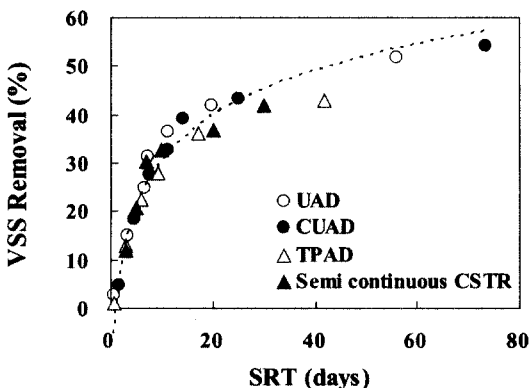


Fig. 4. VSS removal efficiency with different SRTs.

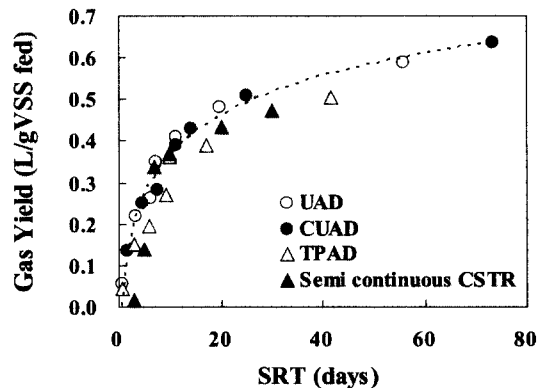


Fig. 5. Gas yield with different SRTs.

연구에 적용되어 왔다(Eastman과 Ferguson, 1981; Ghosh와 Klass, 1978; Christ 등, 2000; Batstone, 2002). 기존의 연구와 달리 최근에는 기질입자에 둘러싸인 미생물이 분비하는 체외효소에 의해 가수분해가 진행된다고 가정하여, 가수분해반응은 기질입자의 가수분해에 이용될 수 있는 유효 표면에 직접 비례한다는 SBK(Surface Based Kinetics) 모형이 보고되고 있다(Vavilin 등, 1996; Sanders 등, 2000; Zeeman과 Sanders, 2002).

약 70rpm 정도의 속도로 혼합되는 완전혼합형 반응조는 상향류 및 생성가스로 혼합되는 상향류 소화조에 비해 속도경사가 크기 때문에 기질 입자들간 및 기질입자와 미생물과의 충돌기회가 훨씬 높으며, 이런 잦은 충돌로 인해 반응조내의 굵은 입자들은 물리적인 혼합에 의해 가는 입자로 전환되기도 한다. 반면에 상향류 반응조에서는 미생물이 분비하는 체외효소에 의해 미생물 및 유입기질입자들이 응집체를 이루어 큰 입자가 생성된다. 한편, Batstone 등(2002)은 가수분해과정을 고흡물이 분쇄되는 물리화학적 과정과 탄수화물, 단백질, 지질이 각각 효소반응에 의해 단당류나 아미노산으로 분해되는 과정으로 나누어서 설명하였다. 위의 이론에 따르면 완전혼합형 반응조에서는 상향류 반응조에 비해 물리적인 분쇄 영향이 크기 때문에 가수분해속도가 높을 것으로 예상된다. 이러한 사실은 본 연구에서 사용된 유입기질과 UAD 및 반연속 CSTR의 소화슬러지의 비표면적을 나타낸 Fig. 6의 결과에서도 잘 나타난다. 또,

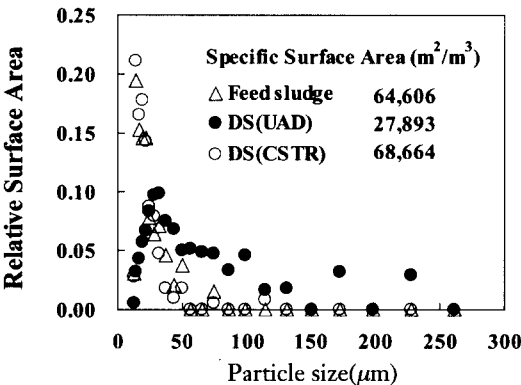


Fig. 6. Relative surface area of feed sludge and digested sludge.

SBK모형 이론에 따르면 기질입자의 큰 비표면적을 지닌 CSTR의 가수분해속도가 다른 상향류 반응조에 비해 높아야 한다. 그러나 Fig. 4와 Fig. 5에 나타나듯이 상향류 반응조에서의 가수분해속도가 완전혼합형 반응조에서의 그것보다 더 큰 것으로 나타나 이러한 이론들과 서로 상충되는 결과를 보였다. 이것은 완전혼합형 반응조에서 큰 속도경사에 의한 충돌 및 잦은 접촉기회를 갖는 것보다 상향류 반응조에서 미생물과 유기기질입자들이 응집체를 형성하여 미생물과 기질사이의 거리를 줄이는 것이 가수분해반응속도 향상에 더 효과적일 수 있다는 것을 암시한다.

반연속 CSTR의 경우, 높은 속도경사 하에서는 물리적인 분쇄과정에 의해 큰 비표면적을 가진 작은 입자들로 전환되며 가수분해 미생물과 기질입자들 간의 접촉기회도 높지만, 미생물과 기질입자의 응집체가 반응이 일어나기 전에 수류의 전단력에 의해 분리될 수 있는 기회도 높아지게 된다. 그러므로 과도한 교반에 의해 가수분해속도가 오히려 줄어들게 된다.

한편, Sanders 등(2002)의 연구에 의하면, 도축장 폐수나 토마토가공폐수 등과 같이 전체기질에서 용존성 성분이 많은 경우, 고흡물 입자의 표면적보다 유효한 효소량에 따라 가수분해효율이 좌우될 수 있으며, 가수분해효소가 주로 슬러지 상에 존재하기 때문에 슬러지농도가 높을수록 가수분해효율도 증가할 수 있다고 한다. 완전혼합형과 달리 상향류 혼합 반응에서는 유입기질 입자들의 여과, 흡착, 침전 등에 의해 상당한 농도까지 농축 가능하다. HRT 20일 운전시, 반응조 내 평균 VSS 농도는 UAD에서 19.2 g/L, CUAD에서 22.7g/L, TPAD에서 15.8g/L, 그리고 반연속 CSTR에서 8.1g/L였다. 그러므로 CUAD, UAD, TPAD, 반연속 CSTR 순으로 슬러지농도효과에 의해 가수분해효율이 향상될 수 있다. 그러나 슬러지 농도효과는 주로 용존성 기질이 많은 경우 유효하다고 알려져 있으며, 동일한 SRT에서 UAD와 CUAD의 효율 차이는 거의 없기 때문에 슬러지 농도에 의한 영향은 적다고 할 수 있다.

3.3. 단일소화조와 2상소화조

상분리를 이용한 연구들(Pohland와 Ghosh, 1971; Anderson 등, 1994)에 따르면, 2상소화조의 첫 번째 반응조에서 가수분해·산발효 효율을 높임으로서 단

일 소화조에 비해 전체 처리효율이 높다고 하였다. 그러나 Zeeman과 Sanders(2001)는 지질 및 낮은 pH에 의한 가수분해효율 저하 때문에 단일반응조가 더 높은 효율을 보일 수 있다고 하였다. 한편, 상향류 반응조들(UAD 및 CUAD)과 TPAD의 메탄발효조에서는 초기운전기간동안 휘발성 지방산의 축적과 낮은 pH가 일시적으로 나타났다. 그러나 이후 운전에서는 모든 HRT하에서의 휘발성 지방산 축적이 나타나지 않았으며 (Fig. 8), 메탄발효과정에서 충분한 중탄산이 생성되므로 유출수의 pH도 메탄발효반응을 충분히 지지할 만큼 높게 유지되었다. 또한, 반연속 CSTR의 경우, HRT 3일 운전에서는 소화가스가 거의 생성되지 않는 가수분해·산발효 반응이 주로 일어났지만, HRT 10일 이상의 운전에서는 반연속 CSTR 내부에 휘발성 지방산의 축적은 거의 일어나지 않았으며, pH도 약 7로 유지되었다.

단일 상향류 반응조들과 달리, CSTR과 상향류 반응조가 결합된 2단 소화조인 TPAD의 경우, 긴 HRT 하에서도 산발효조에서 pH 5.4-6.5로 유지되었으며, VFA는 1.0-2.5g/L로 형성되었다. Fig. 7은 같은 1차 슬러지를 이용하여 pH에 따른 혐기성 회분식 실험을 실시하여 약 10일 후의 상대적 VSS 제거율을 나타낸 것이다. pH에 따른 가수분해 효율의 변화는 1차슬러지의 경우, 중성 근처에서 최적값을 나타내고 있으며, 다른 실험 연구에서도 비슷한 결과를 보여주고 있다(Yu와 Fang, 2002). 이러한 결과는 가수분해반응이 효소반응이므로 pH에 따라 효소활성도가 다르기 때문이다. 즉, 단일 상향류 반응조의 경우, 반응조

전체에서 활발한 메탄발효 반응에 의해 항상 중성 이상의 pH를 유지하였지만, 2상소화조인 TPAD의 산발효조 경우, 낮은 pH로 인한 저해작용에 의해 가수분해속도가 줄어들게 된다. 다시 말하면 동일한 고형물 기질을 이용할 경우, pH에 따른 가수분해속도차이에 의해 단일반응조가 2상소화조보다 높은 소화효율을 나타내게 된다.

3.4. EPS와 SMP

대부분의 박테리아는 분산성장이거나 생물막에서의 성장에 상관없이 미생물의 집합체를 형성하는데 기여하는 EPS(extracellular polymeric substances)와 유출수의 비휘발성 SCOD로 나타나는 SMP(soluble microbial products)를 생성한다. 특히, EPS는 주변에 존재하는 부유성 입자물질 및 용존성 입자들을 흡착시켜 미생물이 이용할 수 있는 기회를 증가시키게 된다. 이러한 현상은 그레놀이 잘 형성되는 상향류 혐기성 반응조에서 잘 일어난다(Wentzel 등, 1994). Fig. 8은 유입수 및 UAD, CUAD, 산발효조(TPAD1), 메탄발효조(TPAD2)의 평균 SCOD 분포를 나타낸 것이다. 대부분의 HRT하에서 유출수 SCOD는 세 소화조 모두 낮게 유지되었으며, 휘발성 지방산도 축적되지 않았다. 한편, TPAD의 유출수 SCOD는 상향류 반응조들에 비해 다소 높았으며, 이것은 상대적으로 부유성 입자물질 및 용존성 입자들을 흡착시킬 수 있는 TPAD2 용량이 단일 반응조인 UAD나 CUAD에 비해 작았기 때문으로 여겨진다.

반연속 CSTR에서 각 HRT하의 SCOD 분포를 나

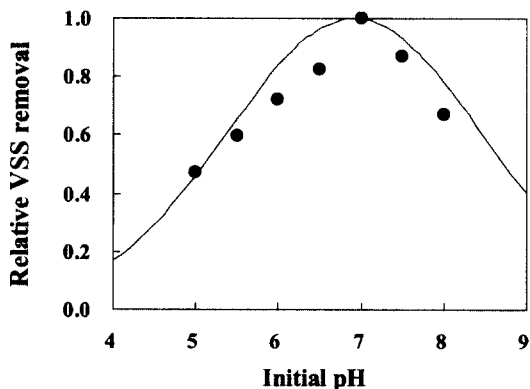


Fig. 7. Relative VSS removal at various pH levels.

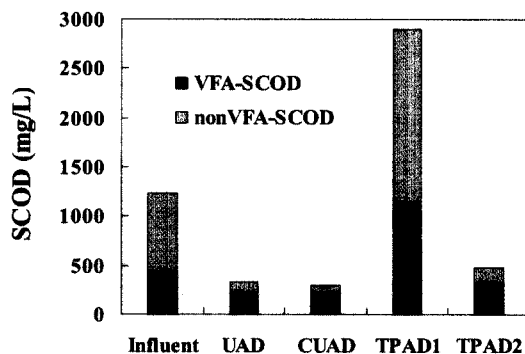


Fig. 8. Averaged SCOD fraction of the influent, UAD, CUAD and TPAD at all HRT (TPAD1 means acid fermenter of TPAD and TPAD2 means methane fermenter of TPAD).

타낸 Fig. 9를 살펴보면, HRT 10일 이상 운전에서 유출수의 비휘발산 SCOD가 약 1,500mg/L 이상으로 증가하고 있다. 반면에 미생물과 기질입자의 응집체가 잘 형성되는 UAD와 CUAD에서는 평균 비휘발산 SCOD가 400mg/L 이하로 낮다. 이러한 결과는 두 가지로 가정할 수 있으며, 첫째는 상향류 반응조에서는 반연속 CSTR에서와 같은 양의 비휘발산 SCOD가 생성되더라도 그레놀의 분비한 EPS에 의해 상당부분 흡착된다는 것이며, 둘째는 상대적으로 메탄반응 활성도가 높은 상향류 반응조 내에서는 LCFA (long chain fatty acids)와 같은 비휘발산 SCOD가 CSTR에 비해 잘 분해된다고 할 수 있다. 그러나 같은 유입기질이며, 긴 HRT 하에서 안정된 메탄반응이 모든 소화조 내에 일어나기 때문에 첫 번째 가정이 유출수의 높은 비휘발산 SCOD에 대한 설명에 합당하다고 할 수 있다.

한편, 일반적인 혐기성 공정의 유출수에서도 높은 농도의 비휘발산 SCOD, 즉 SMP를 볼 수 있다. Aquino와 Stuckey(2002)는 GC/MS를 이용하여 혐기성 소화공정의 유출수 내에서 저분자 물질뿐만 아니라 긴 사슬형태의 alkene족 화합물(C_{12} - C_{24}), alkane족 화합물(C_{12} - C_{16})과 방향족 화합물 등 고분자물질을 검출하였다. 이러한 물질들은 대부분 난분해성으로서 반응속도, 슬러지의 응집·침전특성 등에 영향을 줄 수 있으며, 미생물들에게 독성을 나타낼 수도 있다고 한다. 위의 이론에 따르면, 반연속 CSTR 내의 높은 비휘발산 SCOD는 고형물의 가수분해반응에 저해작용을 할 수도 있다. 그러나 박(1998)의 연

구에 의하면, UASB를 이용하여 2차 슬러지를 HRT 10일로 운전시 유출수의 재순환으로 유출수의 비휘발산 SCOD가 높아지지만, 오히려 소화효율이 다소 증가하였다. 그러므로 CSTR의 높은 비휘발산 SCOD가 가수분해반응에 미치는 영향은 미미한 것으로 여겨진다.

3.5. 메탄발효반응의 영향

본 연구에서 가수분해반응으로 간주한 슬러지 가용화 반응은 생화학적으로 가수분해반응뿐만 아니라 어느 정도의 산화환원반응도 포함하게 되는데, 산화환원반응의 경우, 열역학적 자유에너지 상태에 따라 그 반응속도의 차이가 나타나게 된다. 상향류 반응조의 경우, 산발효균과 메탄발효균이 공생하는 그레놀이 충분히 형성되며, 그레놀 내에서 이용될 수 있는 수소기체 농도가 상대적으로 높고 가까이 형성하기 때문에 높은 메탄 생성 활성도를 보이며 이로 인해 반응조 내에서는 낮은 수소분압이 형성된다. 반면에, 분산성장상태인 반연속 CSTR에서는 산발효균에 의해 생성된 수소기체가 용액 내로 확산되기 때문에 수소이용 메탄균이 수소기체를 메탄가스로 전환시키기에 용이하지 않다(McCarty와 Smith, 1986). 즉, 상향류 반응조가 CSTR에 비해 낮은 수소분압과 함께 높은 메탄 생성 활성도를 보이며, 이로 인해 고형물의 가수분해효율이 향상된다. 이와 유사한 결과는 최근 보고(Bastston, 2000; Miron 등, 2000; Zeeman과 Sanders, 2001)에서도 찾을 수 있으며, 메탄발효반응이 없을 경우, 지질의 가수분해반응이 거의 일어나지 않았으며, 그 원인을 높은 수소분압으로 설명하였다. 또한, 지질 함유 고형물기질을 처리할 경우, TPAD에서는 산생성조에서 지질이 분해되지 않고 고형물을 주변에 흡착되어 가수분해효소의 접근을 막는 역할을 하게 되므로, 메탄발효반응이 골고루 일어나는 단일 반응조로 운영하는 것이 바람직하다고 한다.

한편, 가수분해효율은 주입 가수분해효소의 농도가 같더라도 그 종류가 다양할수록 가수분해효율은 향상된다. 그러므로 메탄발효과정에서의 높은 가수분해효율은 열역학적 자유에너지 상태 차이뿐만 아니라 가수분해효소 제공자의 차이에 기인할 수 있다. 일반적으로 혐기성 모형연구에서는 가수분해효소가 산발효균(Acidogen)으로부터 생성된다고 가정하지

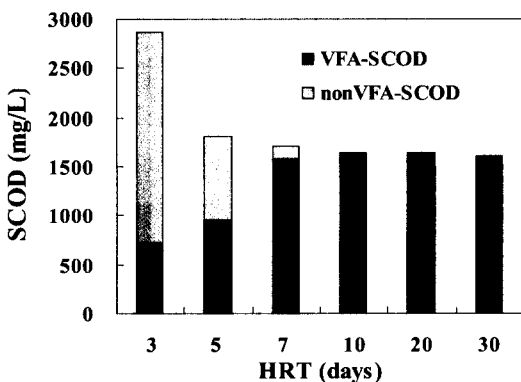


Fig. 9. SCOD fraction with different HRTs in semi continuous CSTR.

만, 대부분의 미생물이 EPS를 생성하기 때문에 아세트산 발효균 (Acetogen)이나 메탄 발효균 (Methanogen)으로부터 가수분해효소가 분비될 수 있다. 특히, 최근에 계놈 지도가 완성된 4종류의 메탄 발효균들에 대한 연구(Bult, 1996; Smith, 1997; Slesarev, 2002; Galagan, 2002)에서 탄수화물과 단백질에 대한 가수분해효소를 분비할 수 있는 계놈들이 포함되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 사실로부터 메탄 생성 활성도가 높은 상향류 반응조에서는 TPAD나 CSTR보다 더 높고 다양한 가수분해효소가 생성될 수 있으며, 이것은 곧 가수분해 속도 향상에 기여하게 된다.

4. 결론

반응조 형상이 유기성 고형물의 혐기성소화에 미치는 영향을 파악하기 위해 UAD, CUAD, TPAD 및 반연속 CSTR 소화조를 운전하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 HRT별 VSS 제거율과 소화가스수율은 CUAD, UAD, TPAD, 반연속 CSTR순으로 높게 나타났다으며, 각 반응조별 소화효율 차이의 주요한 원인은 고형물 체류시간(SRT)이었다.
2. 반응조의 형상이 다른 경우, 가수분해 속도는 반응조 내 고형물의 비표면적에 비례하지 않았다.
3. 상향류 반응조의 경우, 상대적으로 높은 EPS에 의해 고형성 또는 용존성 기질을 잘 흡착할 수 있으므로 유출수의 비휘발산 SCOD가 감소하였으며, 미생물과 기질사이의 거리를 줄이면서 가수분해 효율을 높일 수 있었다.
4. 반연속 완전혼합형 반응조에서는 과도한 교반에 의해 효소와 기질입자의 결합체가 쉽게 분리됨으로서 오히려 가수분해속도가 줄어든다.
5. TPAD의 산발효조에서의 낮은 pH는 고형물의 가수분해 반응에 저해작용을 하게 되므로, 고형물 처리시 단일 상향류 반응조가 2단소화조보다 높은 가수분해효율을 보이게 된다.
6. 메탄발효 활성도가 높은 상향류 반응조에서 다른 종류의 미생물들이 공생하는 그래놀은 더 높은 열역학적 자유에너지 상태 및 다양한 가수분해효소를 제공함으로써 가수분해효율을 높이는 역할을 한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-0314-0) 및 2003년도 두뇌한국 21(Brain Korea21) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

박기영(1998) 하수 슬러지의 고효율 메탄 발효, 박사학위논문, 서울대학교.

Anderson, G.K., Kasapgil, B. and Ince, O. (1994) Microbiological Study of Two Stage Anaerobic Digestion Start-up, *Wat. Res.*, **28**, pp. 2383-2392.

APHA (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, Washington DC.

Aquino, S.F. and Stuckey, D.C. (2002) Characterization of Soluble Microbial Products (SMP) in Effluents from Anaerobic Reactors, *Wat. Sci. Tech.*, **45**(10), pp. 127-132.

Batstone, D.J. (2000) High-rate Anaerobic Treatment of Complex Wastewater, PhD thesis, University of Queensland, Brisbane.

Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., and Vavilin, V.A. (2002) The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1), *Wat. Sci. Tech.*, **45**(10), pp. 65-73.

Bult, C.J., et al. (1996) Complete Genome Sequence of the Methanogenic Archaeon, *Methanococcus jannaschii*, *Science*, **273**(5278), pp. 1058-1073.

Galagan, J.E., et al. (2002) The Genome of *M. acetivorans* Reveals Extensive Metabolic and Physiological Diversity, *Genome Res.* **12**(4), pp. 532-542.

Kim, D.Y., Park, K.Y. and Chung, T.H. (1999) High-rate Anaerobic Digestion of Solid Substrates Using Innovative Upflow Reactors, *Specialized Conference on Disposal and Utilisation of Sewage Sludge*, 89-96, Athens, Greece.

Lapidou, C.S. and Rittmann, B.E. (2002) A Unified Theory for Extracellular Polymeric Substances, Soluble Microbial Products, and Activity and Inert Biomass, *Wat. Res.*, **36**, pp. 2711-2720.

Liu, T. and Ghosh, S. (1997) Phase Separation during Anaerobic Fermentation of Solid Substrates in an Innovative Plug-flow Reactor, *Wat. Sci. Tech.*, **36**(6-7), pp. 303-310.

McCarty, P.L., and Smith, D.P. (1986) Anaerobic Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.* **20**, pp. 1200-1206.

Mino, T., San Pedro, D.C. and Matsuo, T. (1995) Estimation of

- the Rate of Slowly Biodegradable COD (SBCOD) Hydrolysis under Anaerobic, Anoxic and Aerobic Conditions by Experiments Using Starch as Model Substrate, *Wat. Sci. Tech.*, **31**(2), pp. 95-103.
- Miron, Y., Zeeman, G., van Lier, J.B. and Lettinga, G. (2000) The Role of Sludge Retention Time in the Hydrolysis and Acidification of Lipids, Carbohydrates and Proteins during Digestion of Primary Sludge in CSTR Systems, *Wat. Res.* **34**(5), pp. 1705-1713.
- Pohland, F.G. and Ghosh, S. (1971) Developments in Anaerobic Treatment Process, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **2**, pp. 85-106.
- Sanders, W.T.M., Geerink, M., Zeeman, G. and Lettinga, G. (2000) Anaerobic Hydrolysis Kinetics of Particulate Substrates. *Wat. Sci. Tech.*, **41**(3), pp. 17-24.
- Sanders, W.T.M., Zeeman, G., and Lettinga, G. (2002) Hydrolysis Kinetics of Dissolved Polymer Substrates, *Wat. Sci. Tech.*, **45**(10), pp. 99-104.
- Slesarev, A.I., et al. (2002) The Complete Genome of Hyperthermophile Methanopyrus kandleri AV19 and Monophyly of Archaeal Methanogens, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**(7), pp. 4644-4649.
- Smith, D.R. et al. (1997) Complete Genome Sequence of Methanobacterium thermoautotrophicum H: Functional Analysis and Comparative Genomics, *J. Bacteriol.* **179**(22), pp. 7135-7155.
- Wentzel, M.C., Moosbrugger, R.E., Sam-Soon, P.A.L.N.S., Ekama, G.A. and Marais, G.v.R. (1994) Tentative Guidelines for Waste Selection, Process Design, Operation and Control of Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactors, *Wat. Sci. Tech.*, **30**(12), pp. 31-42.
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V. and Lokshina, L.Ya. (1996) A Description of Hydrolysis Kinetics in Anaerobic Degradation of Particulate Organic Matter, *Biores. Technol.* **56**, pp. 229-237.
- Yu, H.Q. and Fang, H.H.P. (2002) Acidogenesis of Dairy Wastewater at Various pH Levels, *Wat. Sci. Tech.*, **45**(10), pp. 201-206.
- Zeeman, G. and Sanders, W. (2001) Potential of Anaerobic Digestion of Complex Waste (Water), *Wat. Sci. Tech.*, **44**(8), pp. 115-122.