

유기성 액상 슬러지로부터 휘발성 지방산의 회수를 위한 혐기성 막-발효기의 적용

김종오[†] · 정종태

강릉대학교 토목공학과
(2003년 1월 29일 접수, 2003년 3월 2일 채택)

Application of Anaerobic Membrane-Fermenter for the Recovery of Volatile Fatty Acids from Organic Liquid Sludge

Jong-Oh Kim[†] and Jong-Tae Jeong

Department of Civil Engineering, Kangnung National University, Gangwon-do 210-702, Korea

(Received January 29, 2003, Accepted March 2, 2003)

요약: 휘발성 지방산의 생성 및 회수를 위한 분리막의 유효성을 실험적으로 검토한 결과, 분리막의 적용에 의해 발효조 내의 부유고형물 농도, 유기산 생성균수 및 유기산 농도가 증가하였다. 혐기성 발효액의 고액분리 및 발효 효율향상을 위한 분리막의 적용은 발효조 내의 관련 미생물 농도를 증가시키고 따라서 분리막을 적용하지 않은 경우에 비해 유기산 생성효율이 훨씬 증가하였다. 분리막이 결합된 산 발효조의 적용은 유기성 슬러지로부터 휘발성 지방산의 회수 효율증대에 효과적인 적용기술이라 판단된다.

Abstract: As the experimental results of membrane application for the production and recovery of volatile fatty acids, suspended solids concentration, the number of acid producing bacteria and organic acid concentration increased with membrane coupling in the fermenter. The application of membrane for the efficiency increase of solid-liquid separation and fermentation made the number of acid producing bacteria increase in the fermenter, thus acid forming rate showed higher value than that of membrane-free fermenter. Membrane-coupled fermenter was believed to be an effective technology for the improvement of recovery efficiency of volatile fatty acids from organic sludge.

Keywords: membrane-fermenter, volatile fatty acids, organic sludge

1. 서론

혐기성 발효는 주정, 제약, 화학, 식품 산업 등에서 배출되는 고농도 유기폐수 및 슬러지를 처리하기 위해 적용되는데 최종 분해 생성물로서 메탄가스를 얻는 과정과 유기산과 같은 중간 발효산물 등으로 폐기물에서 에너지원을 회수할 수 있는 커다란 이점이 있다. 하·폐수의 처리과정에서 다량 발생하는 액상 유기성 슬러지는 성분 조성상 단백질, 탄수화물 등과 같이 이분해성(biodegradable) 유기물이 대부분이다. 이러한 유기성 물질로부터 생산된 지방산은 유기물 부하가 낮은 하수의 생물학적 질소·인 제거 시에 필요한 외부

유기탄소원으로 제공되거나 생산된 휘발성 지방산을 재료로 응집제나 계면활성제 등 환경보전에의 응용이 기대되는 기능성 고분자(polymer)의 기초재료로도 유용하게 사용되어 질 수 있다. 또한 이에 따라 최종처분 폐기물의 양도 감소시키는 효과가 있을 것이라 판단된다.

그러나 혐기성 처리에 주요 역할을 담당하는 혐기성 미생물은 균체의 증식속도가 늦고, 환경조건의 변화에 민감하여 관리상의 어려움이 있으며 균체수율이 낮기 때문에 처리에 있어 장시간의 체류시간을 필요로 하는 등 적용상의 문제점을 많이 내포하고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 방법으로 분리막을 이용하여 유용물질의 회수 및 혐기성 발효세균을 분리막으로 농축하여 반응조내 균체의 농도를 높이고 이에 따른 처리

[†]주저자(e-mail : jokim@kangnung.ac.kr)

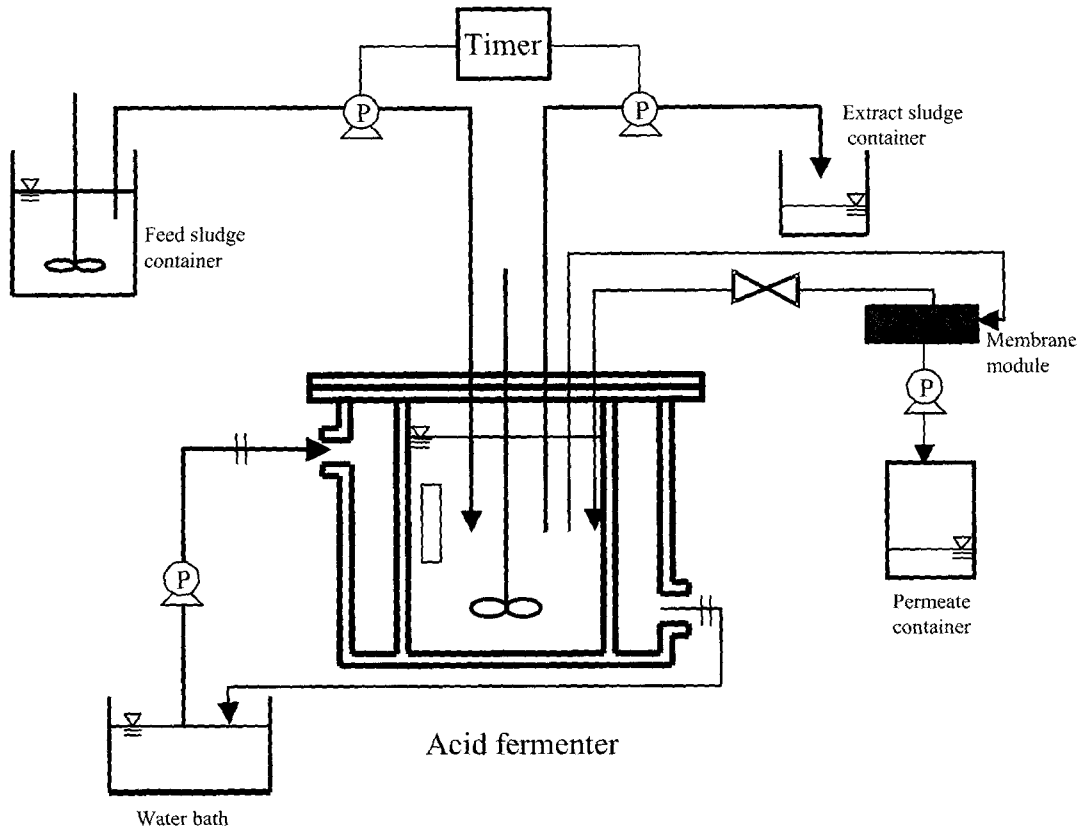


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale membrane-coupled acid fermenter.

효율의 증가 등에 관한 연구가 많이 진행되고 있다 [1-5].

본 연구에서는 유기성 슬러지로부터 용해성 유기물로서의 회수를 위하여 분리막을 결합한 혐기성 산 발효 시스템의 처리특성을 실험적으로 검토하였다.

2. 실험 장치 및 방법

최초 침전지로부터 발생한 슬러지를 이용하여 분리막의 적용 유무에 따른 유기산 발효 효율에 대해 실험적 검토를 행하였다. 분리막의 적용유무에 따른 유기산 생성 효과를 비교하기 위하여 실험실(lab-scale) 규모의 두 개의 발효조를 설치하고 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)을 2일간으로 설정하여 반연속식운전(semi-continuous operation)을 행하였다. 두 개의 발효조의 발효액의 성상이 정상상태에 도달한 것을 확인한 후, 한 개의 발효조를 대상으로 정밀여과막을 적용 연속운전을 실시하였다.

발효액은 펌프에 의해 고액분리를 위한 막분리 장치

로 이송되고 분리막 투과액(permeate)은 최종 유출수로 얻어지며 발효액의 기계적 혼합효과를 위하여 농축액(retentate)은 다시 발효조 내로 재순환 시켰다.

슬러지는 K시 하수종말처리장의 최초 침전지에서 채취한 것으로 중력농축한 슬러지를 3 mm 정도의 체 거름을 통하여 헐잡물을 제거한 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 발효조의 용량은 20 L로 스테인레스 금속으로 만들어졌으며 외부에 설치한 온수조를 사용하여 발효조의 온도 조절이 가능하도록 하였다. 슬러지의 투입방법은 두 개의 발효조에서 같은 방법으로 식중 슬러지와 침전 슬러지를 혼합하여 일정시간 배양후 발효액의 일정량을 타이머에 의해 새로운 슬러지로 교체하는 반연속식 배양으로 실험하였다. 정밀여과막은 공칭공경 1 μm의 세라믹 재질로 막면유속과 여과압력은 부착된 펌프에 의해 각각 0.3 m/s와 65 kPa로 조절하였다. 분리막의 경우 설정 막투과유속 이하로 저하될 경우 물세척, 스폰지 세정 및 1 M NaOH 수용액으로 막세정을 실시하여 일정 막투과유속의 유지를 도모하였다.

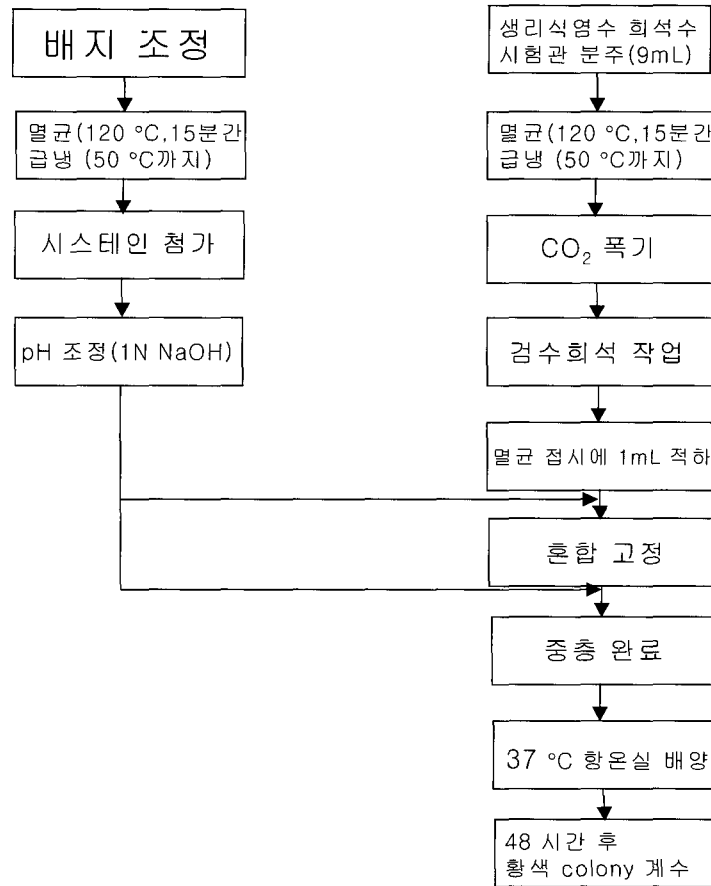


Fig. 2. Flow chart for OF-BTB method.

Table 1. Parameters and Measured Methods for Water Quality

Parameter	Method
pH	Glass electrode
SS (mg/L)	Glass fiber, Whatman GF/C
VSS (mg/L)	Glass fiber, Whatman GF/C
Temperature (°C)	Thermometer
CODcr (mg/L)	Standard method (Hach DR-2010)
VFAs (mg/L)	GAS chromatograph (Yanaco G-80)
Acid prodcing bacteria (unit/mL)	OF-BTB

분리막을 적용하지 않은 발효조 A(Reactor A)에서는 24시간을 기준으로 발효조의 배양슬러지의 1/2을 같은 양의 새로운 슬러지로 교체투입하는 반연속식 운전을 하였다. 분리막을 적용한 발효조 B(Reactor B)에서는 분리막 여과율(ϕ)을 50%로 조절하여 고형물 체류시간 (Solids Retention Time, SRT)을 4(day)로 설정하였다. 여과율은 투입 슬러지의 부피와 막 여과액의 부피비로 정의 할 수 있고 분리막의 물질수지에 따른 관계식을 식(2) 나타내었다. 산 생성균의 계수는 OF-BTB법에

의하여 측정하였고 균수 계측을 위한 OF-BTB법의 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다[6]. 측정항목 및 분석방법은 Table 1에 나타내었다.

3. 막분리 시스템에서의 고형물 체류시간

일반적인 산발효 시스템에서의 고형물 체류시간(SRT)은 다음과 같이 정의할 수 있다.

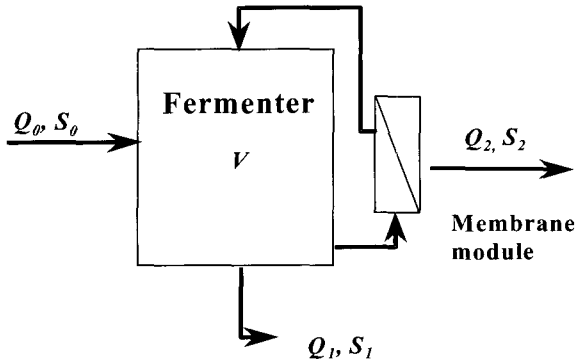


Fig. 3. Mass balance of membrane-coupled fermenter.

$$SRT = \frac{[\text{발효조내의 SS농도}(g/m^3) \times \text{발효조 체적}(m^3)]}{[\text{유입되는 슬러지 양}(g/day)]} \quad (1)$$

분리막을 결합시킨 막결합형 산발효 시스템에서 막 여과액에서의 미생물농도가 아주 작다고 가정하면 Fig. 3으로부터 위 식은 다음과 같이 나타낼 수 있으며 막분리 혐기성 발효 시스템의 고형물 체류시간은 최종적으로 식(2)와 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} SRT &= \frac{[\text{발효조내의 SS농도}(S_1) \times \text{발효조 체적}(V)]}{[\text{배출되는 잉여 슬러지 양}(Q_1 S_1)]} \\ &= \frac{V/Q_1}{V/(Q_0 - Q_2)} \\ &= \frac{(V/Q_0) / [(Q_0 - Q_2)/Q_0]}{1} \\ &= \theta / [1 - Q_2/Q_0] \\ &= \theta / [1 - \phi] \end{aligned} \quad (2)$$

- 여기에서 V : 발효조의 체적 (L)
- Q_0 : 유입 슬러지 유량 (L/day)
- Q_1 : 순환되는 발효 슬러지 유량 (L/day)
- Q_2 : 막 여과유량 (L/day)
- S_0 : 유입 슬러지의 SS 농도 (mg/L)
- S_1 : 순환되는 발효 슬러지의 SS 농도 (mg/L)
- S_2 : 막 여과액의 SS 농도 (mg/L)
- θ : 수리학적 체류시간 (day)
- ϕ : 막 여과율

4. 결과 및 고찰

4.1. 막투과유속 및 막간차압(TMP)의 변화 시간의 경과에 따른 및 막투과유속 및 막간차압의

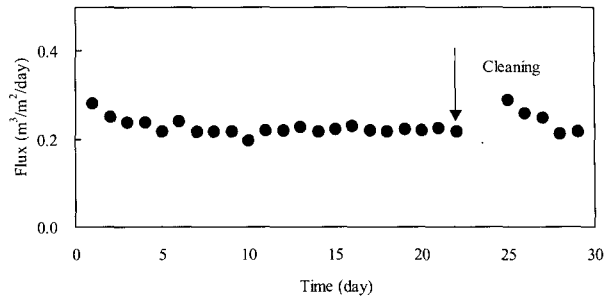


Fig. 4. Variation of permeation flux with respect to time.

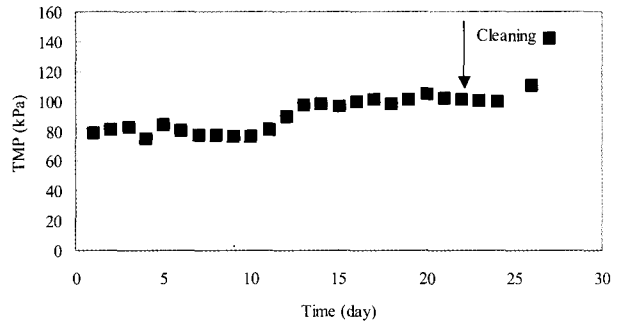


Fig. 5. Variation of TMP with respect to time.

변화를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 발효 슬러지의 여과특성으로 여과개시 후 수 시간안에 급격한 막투과 유속의 저하를 나타내었으나 여과개시 3일 이후의 평균 막투과유속은 0.2~0.25 m³/m²/day 범위의 안정된 값을 나타내었다. 이후 설정 막투과유속을 어느 정도 이상으로 높이면 막의 투과저항이 급속히 증가하는 경향을 보였고 여과압력을 증가시켜도 막투과 유속이 더 이상 증가하지 않는 결과를 나타내었다.

본 실험과 관련된 기존의 선행 연구결과로서 田中等은 여과압력 122 kPa, 막면유속 2 m/s의 조건에서 하수의 혐기성 처리를 실시하여 막투과유속 0.4 m³/m²/day 정도의 실험결과를 얻었다고 보고하였다[7]. 松本 등은 혐기성처리를 위해 분리막을 도입할 경우 호기성 처리에 비해 막의 투과저항이 상대적으로 큰 값을 나타내었고 이는 막투과저항을 증가시키는 단백질, 탄수화물 등의 용해성 유기물이 혐기성처리의 경우 호기성 처리에 비해 많이 존재하기 때문이라 고찰하였다[8].

또한 유기산 발효조와 분리막을 조합한 시스템에서 분획분자량 750,000의 회전 원판형 분리막 모듈을 사용하여 실험한 결과, 합성슬러지의 발효액에 대하여 0.2~0.3 기압하에서 0.4~0.5 m³/m²/day의 일정한 투과유속을 얻을 수 있었고 유기산 회수율도 분리막의

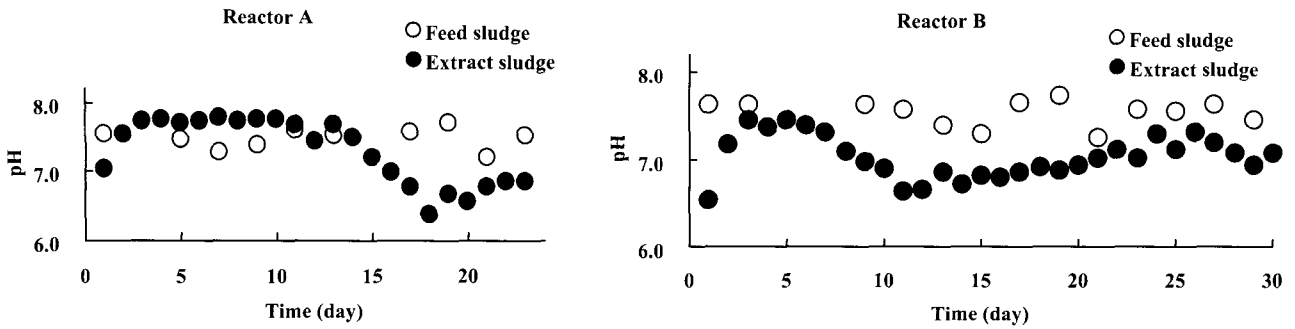


Fig. 6. pH variation in Reactor A and Reactor B with respect to time.

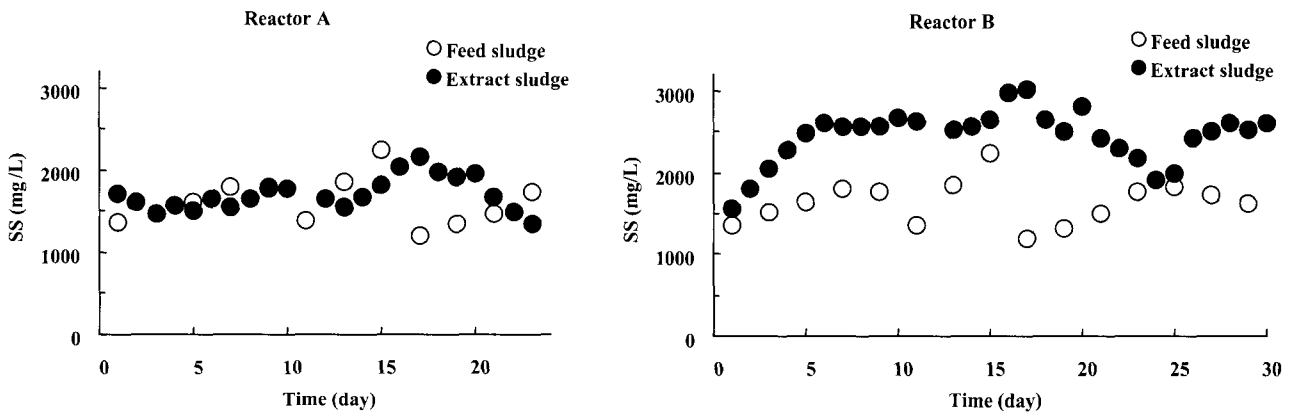


Fig. 7. SS variation in Reactor A and Reactor B with respect to time.

적용이 없는 경우에 비해 2배 이상 증가시킬 수 있었다고 보고하였다[9].

한편 분리막을 결합한 혐기성 메탄 발효 시스템의 경우, 유기물에 의한 막오염의 발생과 이에 따른 분리능의 저하보다는 오히려 struvite ($MgNH_4PO_4$)와 같은 무기물질의 침착에 의한 막오염에 주의할 필요가 있음을 지적한 예도 있다[10]. 그러나 혐기성 메탄발효 시스템과는 달리 혐기성 산 발효 시스템은 운전기간 동안 통상 발효조내의 pH가 7.5 이상 상승하지 않도록 운전하기 때문에 높은 pH 영역에서의 막 표면 혹은 내부의 struvite 침전에 따른 고액분리능의 저하효과는 상대적으로 적을 것으로 사료된다.

4.2. 수질변화

슬러지의 유기산 발효에 있어 유기산농도의 변화, 산 생성균수의 변화 등을 실험적으로 검토하였다. 정밀여과막을 적용하지 않은 발효조 A(Reactor A)와 분리막을 첨가하여 발효조내의 산생성균의 농도를 증대시킨 발효조 B(Reactor B)로 나누어 각각의 경우의 투

입 슬러지 및 발효 슬러지의 시간의 경과에 따른 pH와 부유고형물(SS) 농도 변화를 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

pH의 변화에서 분리막을 적용하지 않은 경우는 발효개시 15일 정도가 경과되어서야 생성된 유기산에 의해 pH가 7이하로 감소하였으나 분리막을 적용한 경우는 7일정도 후에 pH가 감소되는 경향을 보였다. 이는 분리막의 적용에 의해 산을 생성하는 균의 농도가 증가하여 보다 신속한 산의 생성이 이루어졌기 때문이라 판단된다.

SS 농도의 경우 분리막을 적용한 발효조의 경우가 훨씬 빠른 증가를 나타내어 반응개시 5일 정도에서 23,000 mg/L 이상의 농도를 보였고 이후 정상상태에도 달하였다고 인정되는 안정된 SS 농도를 나타냈다. 분리막의 적용은 발효조내의 SS농도를 증가시키기 위한 좋은 방법이며 이로 인하여 발효조내의 미생물 농도를 고농도로 유지하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 8 과 Fig. 9에는 시간의 경과에 따른 산생성 균수 및 총 유기산농도를 나타내었다. 산생성균수는 발

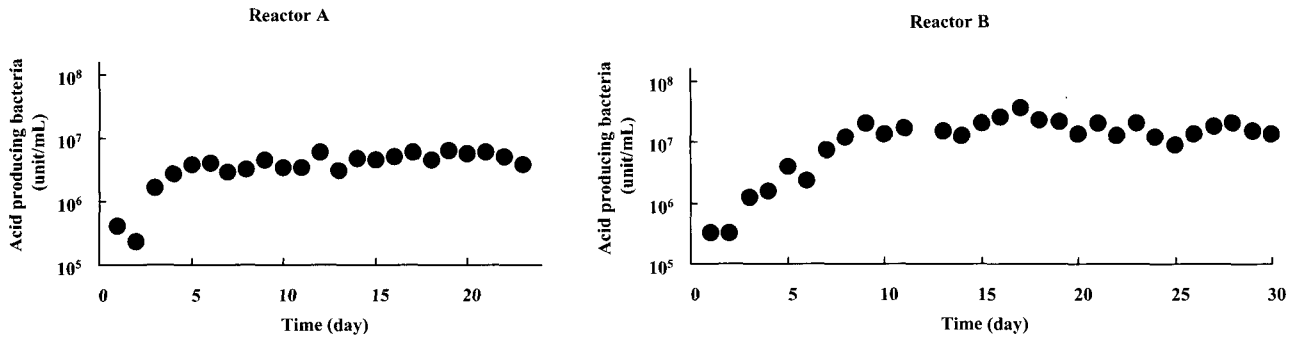


Fig. 8. Variation of acid producing bacteria in Reactor A and Reactor B.

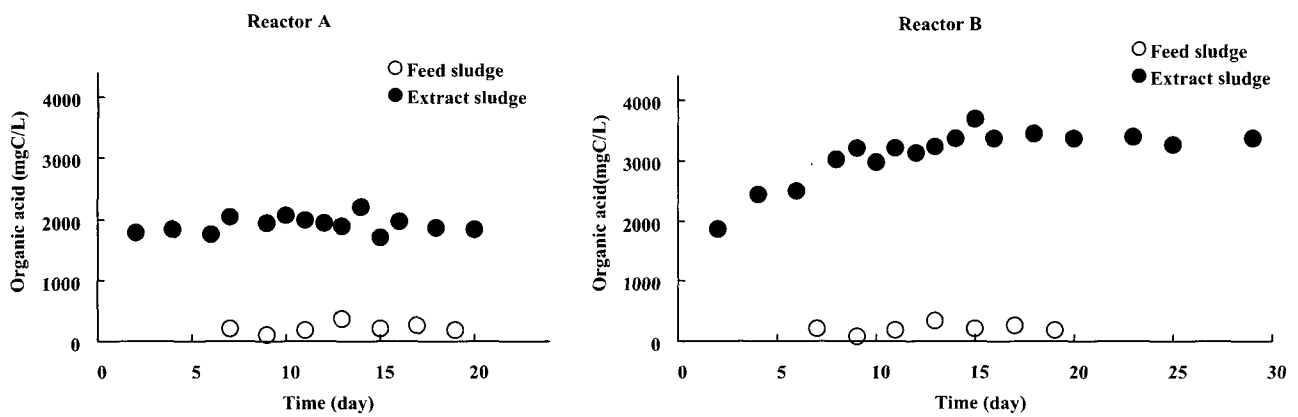


Fig. 9. Variation of organic acid concentration in Reactor A and Reactor B.

Table 2. Average Concentration of Water Qualities in Reactor A and Reactor B

Parameter	Feed sludge	Reactor A			Reactor B	
		suspension	suspension	Permeate		
Suspended	SS (mg/L)	16,780	16,210	27,753	5	
	VSS (mg/L)	13,132	12,708	18,907	0	
	COD (mg/L)	12,165	9,132	15,257	-	
Dissolved	COD (mg/L)	6,470	7,508	10,560	7,800	
	VFAs (mg/L)	58	808	1,810	1,780	

효조 A에서는 3일정도 경과후 거의 일정한 농도를 나타내었고 발효조 B의 경우도 3일째부터 산생성 균수가 증가하여 실험기간동안 10^7 이상의 농도를 유지하였다. 결과에서 알 수 있듯이 분리막을 적용한 발효조 B의 경우가 발효조 A의 경우보다 10배 이상 높은 산생성균 농도를 나타내었다. 이는 분리막에 의해 산생성균의 유출(wash out)이 효율적으로 차단되어 발효조내의 유기산 생성균농도가 증가한 것으로 판단된다.

산생성균의 농도증가에 동반하여 총 유기산 농도도 분리막을 적용한 발효조에서 훨씬 높은 것으로 나타났

다. 결과적으로 분리막을 적용하여 발효조내의 산생성균 농도를 증가시킴으로서 비교적 짧은 수리학적 체류시간 및 고형물 체류시간의 운전조건임에도 불구하고 효율적인 유기산의 회수가 가능한 것으로 판단된다.

안정된 기간에 있어서의 각 유기물의 측정치의 평균치를 Table 2 에 나타내었다. 부유고형물농도(SS)는 분리막을 적용한 경우 27,753 mg/L, 분리막을 적용하지 않은 경우가 16,210 mg/L로 분리막에 의해 발효조내 SS농도가 증가하였음을 알 수 있다. 용존성 COD 농도는 분리막을 적용한 발효조의 경우 10,560 mg/L, 분리

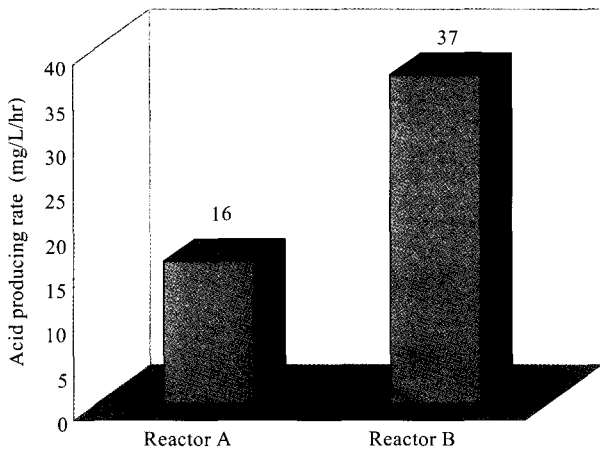


Fig. 10. Acid producing rate in Reactor A and Reactor B at steady state.

막을 적용하지 않은 경우가 7,508 mg/L로 투입 슬러지 (feed sludge)에 대한 용존성 COD 농도로의 전환율(발효후의 용존성 COD 농도/투입 슬러지의 전체 COD 농도)은 분리막 적용 발효조의 경우 86.8%, 분리막을 적용하지 않은 발효조의 경우가 40%로 나타났다. 이는 분리막의 적용으로 발효조내의 산생성균의 농도가 증가하고 이로 인해 용존성 COD로의 전환효율이 증가한 것으로 판단된다.

분리막의 적용유무에 따른 유기산 생성속도를 Fig. 10에 나타내었다. 분리막을 적용한 발효조 B의 경우 평균 유기산 농도가 1,780 mg/L, 분리막을 적용하지 않은 발효조 A의 평균 유기산 농도가 808 mg/L로 분리막의 적용에 의해 약 2.2배 정도의 높은 유기산 농도를 나타내었다. 수리학적 체류시간(48 hr)을 기준으로 한 유기산 생성속도는 분리막을 적용하지 않은 경우가 16 mg/L/hr, 분리막을 적용한 경우가 37 mg/L/hr로 분리막을 적용한 발효조에서 높은 유기산 생성속도를 나타내었다. 이상의 결과로부터 혐기성 산발효 시스템에서 분리막의 적용은 유기산 생성효율의 증대에 유효한 기술인 것으로 판단된다.

5. 결론

휘발성 유기물의 회수를 위한 혐기성 발효에서 분리막의 적용에 의해 발효조내의 부유고형물 농도, 유기산 생성균 및 평균 유기산 농도가 증가하였다. 발효액의 고액분리(solid-liquid separation) 및 효율향상을 위

한 분리막의 적용은 발효조내의 관련 미생물 농도를 증가시키고 따라서 분리막을 적용하지 않은 경우에 비해 유기산 생성효율이 훨씬 증가한 것으로 나타났다. 발효 슬러지의 여과특성으로 실험기간동안의 평균 막 투과유속은 0.20~0.25 m³/m²/day 범위의 안정된 값을 나타내었다.

결과적으로 유기성 슬러지로부터 휘발성 유기산의 회수를 위한 분리막의 적용은 혐기성 발효 시스템의 효율향상에 기여할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 정건용, 박성희, “분리막을 이용한 찌꺼물내 유효성분의 회수”, 멤브레인, **12**, 3 (2002).
2. Cooney C. L. U. Holeschovsky, and G. Agarwal, New development in membrane processing for biochemical product recovery, *Proc. 2nd International Biotechnol. Conf. APBC* (1990).
3. Kawayake E., Y. Narukami, and M. Yamagata, Anaerobic digestion by a ceramic membrane enclosed reactor, *J. Ferm. Bioeng.*, **71** (1991).
4. Ødegaard H. Treatment of anaerobically pretreated effluents, *Proc. 5th International Symp. on anaerobic digestion* (1998).
5. Kim, J. O., Production efficiency and mechanism analysis of membrane-coupled anaerobic organic acid fermenter, Kyoto University Doctoral Dissertation (1999).
6. Miyata T., Study on high rate VFAs fermentation with municipal coagulated sewage sludge, Master thesis, Kyoto University, Japan (1989).
7. 田中康男, 膜分離法を組み込んだ都市下水処理, 用水と廢水, **29**, 10 (1987).
8. 松本幹治, 膜ろ過處理技術を利用した生物學的排水處理, 水質汚濁研究, **13**, 2 (1990).
9. 金東夏, 下水の新高度處理システムにおける膜分離を用いた有機酸發酵に關する研究, 京都大學博士學位論文 (1995).
10. 추광호, 막결합형 혐기성 소화 시스템에서 분리막의 여과특성 연구, 서울대학교 박사학위논문 (1996).