

論 文

單相 및 2相 嫌氣性 消化에 의한 酒精廢水 處理에 관한 研究

A Study on the Treatment of Distillery Wastewater by
Single-phase and Two-phase Anaerobic Digestion

鄭 然 圭*·羅 承 宇**·朴 峻 煥***

Choung, Youn Kyoo · Rah, Seung Woo · Park, Joon Hwan

ABSTRACT

The objectives of this paper are to present data to illustrate how an advanced digestion process, two-phase digestion, can provide superior performance in terms of waste stabilization efficiency and net energy recovery.

As the result, it is possible to separate enrichment cultures of acidogenic and methanogenic organisms in isolated environments by kinetic control involving manipulation of dilution rates. In single-phase digestion process, HRT and COD loading for effective operation were 14.29 days and 2.33kg COD/m³ day, but two-phase digestion may be conducted efficiently at 7 days of HRT and 5.71kg COD/m³ day of loading.

Data from this studies showed that the two-phase process is better than single-phase digestion under all test conditions when compared on the bases of gas yield and production rate, reductions of COD and VS, buffer capacity, and unconverted volatile acids in the effluent.

1. 序 論

在來式 嫌氣性 消化는 初期投資費用이 크고 메탄生成微生物의 느린 增殖速度로 인하여 가스 生成率이 낮으며 食品廢水, 製紙廢水 等の COD 濃度가 높은 産業廢水에 適用할 境遇 工程의 不安定性和 處理效率에 問題點이 있어 適用이 制限的이었다. 嫌氣性 消化는 매우 複雜한 生化學的 工程이나 基本的으로 二個의 相(phase)으로

構成되어 있으며, 주어진 基質의 窮極的인 安定化는 酸生成微生物群과 메탄生成微生物群의 成長과 物質代謝特性에 따라서 變하게 되는데 이들 두 微生物群은 生理學, 營養素 要求度, 成長動力學, 物質代謝特性, 環境變化에 대한 敏感度, 最適 環境條件 等에서 相異한 特性을 갖는다.¹⁻³⁾ 이에 따라 嫌氣性消化工程의 酸生成段階와 메탄生成段階의 物理的인 相分離(phase separation)에 의한 2相(two-phase) 嫌氣性 消化가 提案되었는데, 酸生成微生物群과 메탄生成微生物群을 分離된 反應槽에서 支配的인 群集으로 培養하고, 各 微生物群의 物質代謝特性과 成長動力學에 알맞도록 獨立的인 調節을 행하여 酸生成率과 메

* 延世大學校 土木工學科 副教授

** 延世大學校 土木工學科 研究助教

*** 大憲工業專門大學 環境工業科 助教授

탄生成율을 最大化시키는 것이 2相 消化의 基本目的이다.^{4,5)} 또한 相分離에 의하여 各 微生物群에 最適環境條件을 提供하는 것이 可能하고, 有機物負荷의 變動과 流入廢水性狀의 變化에 酸生成槽는 緩衝系의 役割을 함과 同時에 酸生成槽에서 메탄박테리아에 毒性을 먹는 有機物の 除去가 可能하여 메탄박테리아에 一定한 基質을 提供하며, 有機物負荷率과 固形物返送率을 各各의 微生物群에 알맞게 調節함으로써 全體工程의 消化效率와 安定性을 向上시킬 수 있는 새로운 嫌氣性 消化工法으로의 開發可能性이 期待되고 있다.²⁻⁶⁾

따라서 本 研究에서는 高濃度 有機性廢水인 酒精廢水を 處理하기 위한 2相 嫌氣性 消化工程에서 動力學的 制御法인 水理學的 滯留時間의 調節에 의한 相分離 可能性을 評價하며, 嫌氣性 單相(1段) 消化工程에 대한 實驗을 並行하여 單相과 2相 消化의 有機物 分解效率, 가스의 發生量과 메탄含量을 測定하여 兩 工程의 消化效率와 工程의 安定性 그리고 有機物の 가스화 程度를 比較해 보고자 한다.

2. 實驗方法 및 材料

本 實驗에 使用된 消化槽는 1基의 單相 消化槽와 酸生成槽, 메탄生成槽로 이루어진 1基의 2相 消化槽로서, 各 反應槽는 有效容量 10L의 透明한 亞크릴圓筒으로 製作하였다. 消化溫度는 反應槽의 外壁에 heating cable을 감고 溫度센서와 溫度調節裝置를 利用하여 $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 維持하였고, 反應槽 內部는 motor와 날개가 附着된 攪拌機를 利用하여 100rpm으로 攪拌하고, 消化槽의 完全한 密閉를 위하여 攪拌軸과 消化槽上端 사이에 黃酸을 添加한 NaCl 飽和溶液으로 空氣와의 接觸을 遮斷시켰으며, 消化가스는 gas bag을 利用하여 포집한 다음 測定器具로 測定하였다.

實驗試料는 서울所在 第一製糖工場에서 採取하였으며 實驗期間中 酒精原料는 쌀보리와 타피오카 混合成分에서 實驗末期에는 쌀보리, 타피오카, 질간고구마의 混合成分으로 變更되었다.

消化槽 流入試料는 原試料의 固形物濃도가 너무 높아 流入 固形物濃도를 낮추기 위하여 U.S. sieve #60으로 거른 後 1N NaOH 溶液으로 單相 消化槽에는 $\text{pH } 7.0 \pm 0.1$, 酸生成槽에는 $\text{pH } 6.0 \pm 0.1$ 로 中和시켜 注入하였고, 메탄生成槽의 流入水는 別途의 pH 調節을 行하지 않았다.

消化槽의 植種 슬러지는 中浪川 下水處理場에서 採取한 下水 消化슬러지와 酒精廢水處理場의 嫌氣性 消化槽 返送슬러지를 20:80의 比率로 混合한 後 濃縮시켜 植種하였다. 試料의 流入 및 流出은 半連續式으로 運轉하였으며, 各 負荷에서의 正常狀態 到達與否는 가스生成量, pH, VA로 判斷하였다.

모든 分析은 Standard Method⁷⁾에 의하여 實施하였으며, 測定項目은 pH, COD_{cr} , TS, VS, VA, Alkalinity, 가스生成量 및 가스成分으로 VA는 蒸溜·適定法, 가스成分은 Orsat 分析裝置를 利用하여 測定하였다.

3. 結果 및 分析

本 實驗에서 얻은 各 消化槽의 運轉結果를 表 1, 表 2에 나타내었다.

3.1. 相分離의 證據

HRT 調節을 利用한 2相 嫌氣性 消化實驗에서 얻은 相分離의 證據로는 pH, VA 濃度變化 그리고 가스生成량과 生成가스의 成分差異를 들 수 있다.

그림 1에 나타낸 바와 같이 流入廢水の 平均 VA 濃度는 Run 1, 2에서 605.5mg/l (as CH_3COOH), Run 3에서 $1,254.25 \text{mg/l}$ (as CH_3COOH) 이었을때, 酸生成槽 流出水의 VA 濃度는 Run 1, 2, 3에서 각각 $2,541$, $4,195$, $7,179 \text{mg/l}$ (as CH_3COOH)로 增加하였고, 流入廢水の pH가 6.0 ± 0.1 로 一定할 때 酸生成槽 流出水의 pH는 그림 2와 같이 低下된 結果를 보였다. 이와 같은 VA 濃度增加와 pH 減少는 流入廢水가 酸生成過程을 거치면서 有機酸 등의 中間生成物과 CO_2 , H_2 등의 가스生成物로 分解된 結果이다. 또한 메탄生成槽에서는 流入 VA의 轉換率이 Run 1, 2, 3에서 各各 87.9%, 96.9%, 89.8%로

表 1. 單相 消化槽의 運轉結果

Item	HRT	25 day	14.29 day	10 day	6.67 day
Influent Analysis					
COD (mg/l)		36,000	33,280	43,648	38,760
TS (mg/l)		35,167	30,333	38,333	31,000
VS (mg/l)		27,333	22,440	31,333	26,000
Effluent Analysis					
COD (mg/l)		5,520	9,105	13,888	19,380
TS (mg/l)		23,667	22,667	25,000	24,333
VS (mg/l)		5,333	6,000	7,333	9,666
pH		7.23	7.14	7.02	6.87
VA (mg/l as CH ₃ COOH)		237	352	662	963
BA (mg/l as CaCO ₃)		4,683	4,182	5,104	4,088
Loading Rate					
COD (kg COD/m ³ day)		1.44	2.33	4.36	5.81
VS (kg VS/m ³ day)		1.09	1.57	3.13	3.90
Removal Efficiency (%)					
COD		84.7	72.6	68.2	50.0
VS		71.0	64.2	64.1	52.6
Gas Production (l/day)					
		7.3	12.2	18.5	15.7
Methane Content (%)					
		71.5	64.7	66.0	60.9

表 2. 2相 消化槽의 運轉結果

Item	Phase	Run 1			Run 2			Run 3		
		Acid Digester	Methane Digester	Total System	Acid Digester	Methane Digester	Total System	Acid Digester	Methane Digester	Total System
HRT (day)		5	16	21	4	10	14	2	5	7
Influent Analysis										
COD (mg/l)		43,648	25,792		24,528	16,981		40,000	27,272	
TS (mg/l)		38,333	24,000		34,000	16,320		36,333	17,667	
VS (mg/l)		28,667	14,333		28,000	8,748		35,000	10,000	
Effluent Analysis										
COD (mg/l)		25,792	5,093		16,981	4,080		27,272	9,091	
TS (mg/l)		24,000	14,236		16,320	11,658		17,667	11,333	
VS (mg/l)		14,333	2,719		8,748	2,667		10,000	4,187	
pH		6.80	7.51		6.56	7.26		5.75	7.10	
VA(mg/l as CH ₃ COOH)		2,541	307		4,195	130		7,179	735	
BA(mg/l as CaCO ₃)		2,490	7,674		4,260	7,480		2,347	6,097	
Loading Rate										
COD(kg COD/m ³ day)		8.73	1.61	2.08	6.13	1.70	1.75	20.00	5.45	5.71
VS (kg VS/m ³ day)		5.73	0.90	1.37	7.00	0.87	2.00	17.50	2.00	5.00
Removal Efficiency (%)										
COD		40.9	80.3	88.3	30.8	76.0	83.4	31.8	66.7	77.3
VS		20.1	68.0	74.5	34.9	53.3	72.2	41.2	34.7	61.6
Gas Production (l/day)										
		6.8	11.7	18.5	9.3	16.4	25.7	7.8	25.1	32.9
Methane Content (%)										
		32.5	75.1		24.6	73.8		18.3	70.3	

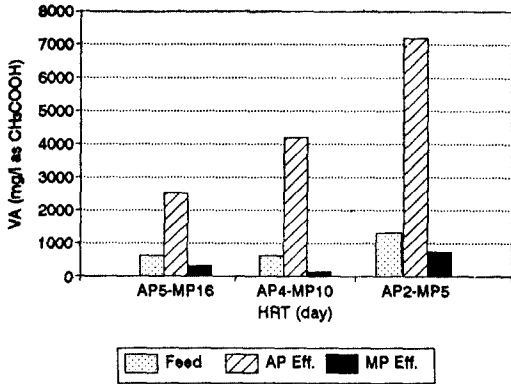


그림 1. 2相 消化工程에서의 VA 濃度變化

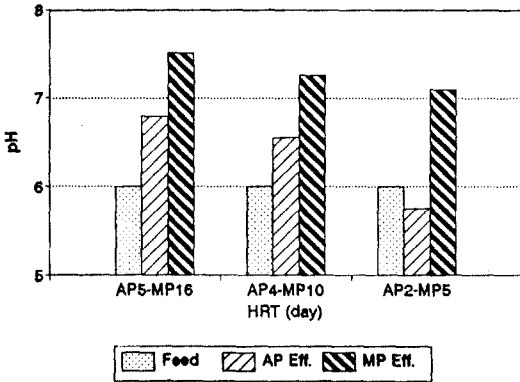


그림 2. 2相 消化工程에서의 pH 變化

나타났으며, 이에 따라 流出水의 pH와 알칼리도는 增加되었다.

그리고, 酸生成槽의 가스生成率은 Run 1, 2, 3에서 각각 6.8, 9.3, 7.8l/day이고, 메탄生成率은 2.21, 2.29, 1.43l/day인 反面, 메탄生成槽에서는 가스生成率은 11.7, 16.4, 25.1l/day, 메탄生成率은 8.79, 12.1, 17.65l/day의 結果를 나타내었는데, 이는 酸生成槽에서 酸生成微生物에 의한 流入 有機物과 固形物成分의 加水分解 및 酸生成率 增加와 同時에 脫窒(denitrification)作用이 進行되어 메탄生成槽에서 메탄박테리아의 群集과 活性이 增大되었기 때문이다.⁴⁾

以上的 實驗 data들을 考察해 볼 때, 酸生成槽의 주된 反應은 流入廢水 中の 複合有機物과 固形物成分의 加水分解와 有機酸生成이며, 酸生成槽에서의 메탄生成微生物의 活性은 微微하고,

流入 有機物의 가스화는 메탄生成槽와 比較하여 볼때 주된 生化學的 轉換工程과는 거리가 먼 結果를 보여 消化工程의 物理的인 相分離가 效果的으로 이루어졌음을 알 수 있다.

3. 2. 有機物 除去效率

最大 COD 除去效率은 單相 消化槽가 84.7%, 2相 消化槽는 88.3%였고, 酸生成槽와 메탄生成槽의 경우는 各各 40.9%, 80.3%였다. 또한 VS의 경우 單相 消化槽가 71.0%, 2相 消化槽는 74.5%로서 酸生成槽의 경우 HRT 2日에서 41.2%의 最大 VS 除去率을 보였으며, 메탄生成槽의 最大 VS 除去率은 68.0%이었다. 酸生成槽에서의 COD 除去率은 30.8%~40.9%로, Wang 等⁸⁾이 合成 澱粉廢水를 2相 消化로 處理하여 얻은 9.8%~27.4%의 消化效率 보다는 높은 結果를 보였다. 각 消化槽는 모두 COD 負荷率과 VS 負荷率이 增加할수록 COD 및 VS 除去效率이

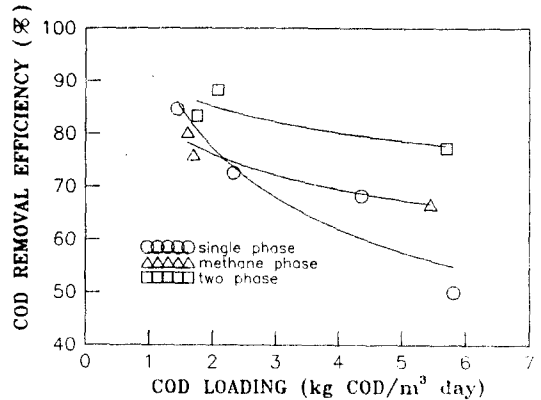


그림 3. COD 負荷率에 따른 COD 除去率

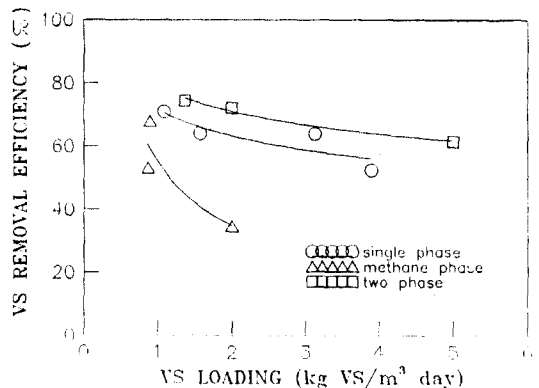


그림 4. VS 負荷率에 따른 VS 除去率

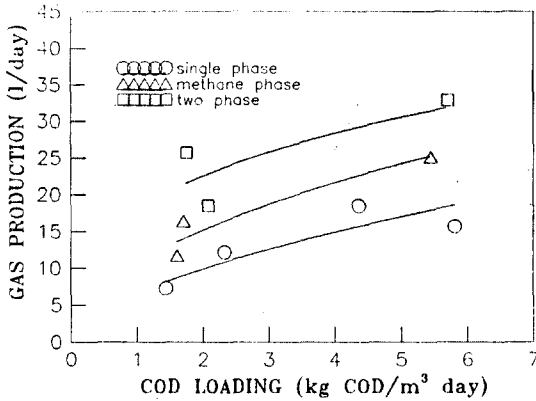


그림 5. HRT에 따른 COD 除去率

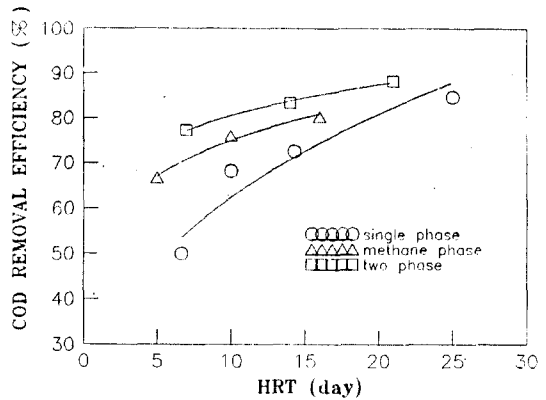


그림 7. COD 負荷率에 따른 가스生産量

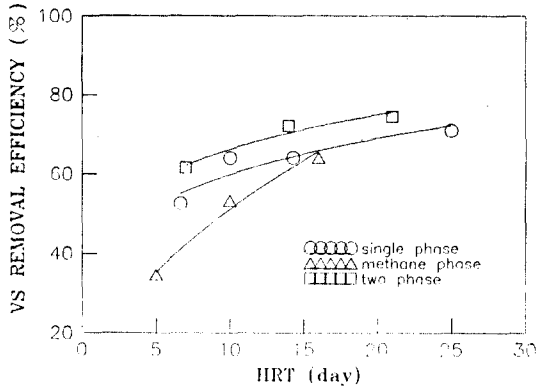


그림 6. HRT에 따른 VS 除去率

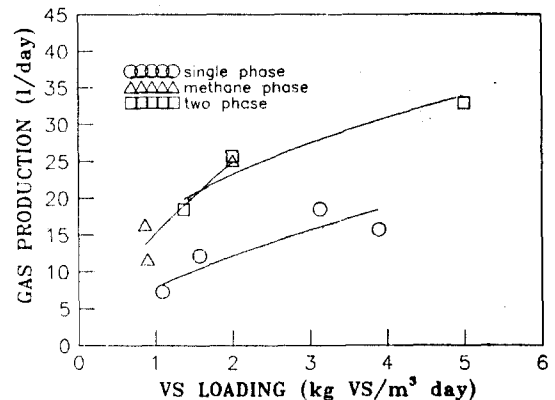


그림 8. VS 負荷率에 따른 가스生産量

減少하였고, HRT가 增加함에 따라 除去效率이 增加하였으나, 單相 消化時 HRT 6.67日에서는 COD 및 VS 除去效率이 顯著히 減少하였다(그림 3, 4, 5, 6).

3.3. 가스生産量 및 成分

가스生産量은 그림 7, 8에 나타난 바와 같이 負荷率의 增加에 따라 增加하였으며, VS 및 COD 負荷率이 크고 HRT가 작을수록 單相 消化槽와 2相 消化槽의 가스生産量 差異가 커지는 것은, 2相 消化의 경우 酸生成槽에서 流入廢水의 酸生成過程이 活潑히 進行되고 메탄生成槽에서는 주로 메탄生成微生物에 의한 有機酸의 生化學的인 轉換工程이 進行되었기 때문이다.

그림 9에는 HRT에 따른 가스 중 메탄含量의 變化를 圖示하였는데, 平均 메탄含量은 單相 消化槽가 65.8%, 메탄生成槽가 73.1%였고, HRT

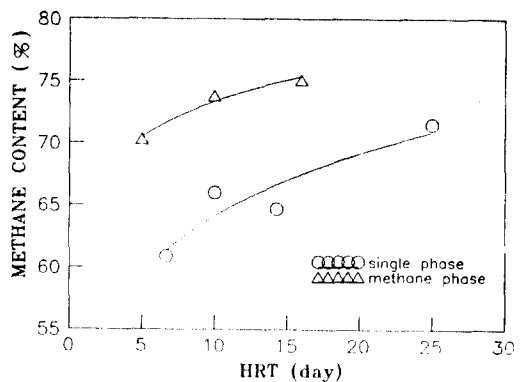


그림 9. HRT에 따른 가스 중 메탄含量的 變化

가 減少할수록 메탄含量的 差異가 커지는 傾向을 보이고 있다. 그리고 酸生成槽 生成가스의 메탄含量은 18.3~32.5%로서, 活性슬러지의 2相 消化時 酸生成槽에서 發生한 가스 중 메탄含量

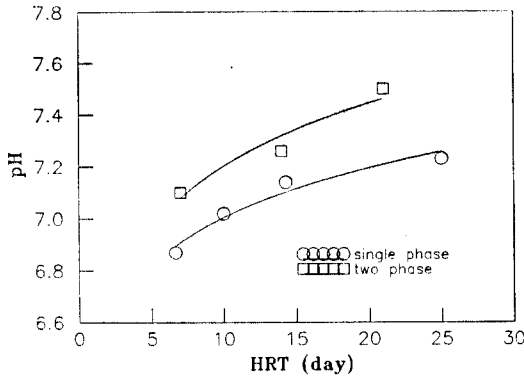


그림 10. HRT에 따른 pH 변화

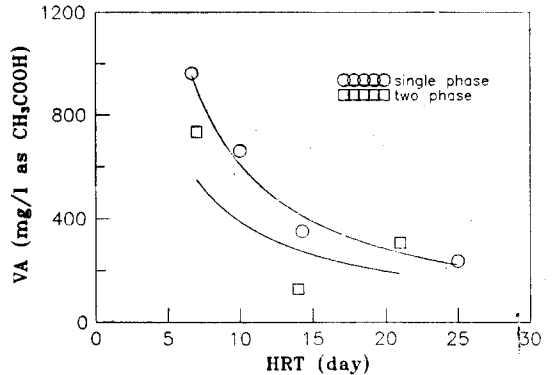


그림 12. HRT에 따른 VA 濃度變化

이 19.3~43.5%의 範圍를 보인 Ghosh⁴⁾의 實驗과 類似한 結果를 나타내었다.

3.4. 消化槽內 化學的 因子的 變化

本 實驗의 pH는 그림 10에 나타낸 바와 같이 HRT가 增加함에 따라 增加하였다. pH의 變化 範圍는 單相 消化槽 6.87~7.23, 메탄生成槽 7.10~7.51로서 大體로 pH 6.8~7.4의 適正範圍에서 運轉되었다. 酸生成槽의 경우는 pH 5.75~6.80의 範圍에서 運轉되었는데, Zoetemeyer 등에 의하면 글루코오스를 流入基質로 使用하였을 때 pH 6.0에서 酸生成微生物이 最適成長率을 보이며⁹⁾, Ghosh는 슬러지의 中溫 2相 嫌氣性 消化時 酸生成微生物의 最適 pH는 5.7이고 메탄生成微生物의 最適 pH는 7.0이며⁴⁾, pH 5.0~6.0에서 cellulase와 protease 그리고 슬러지의 加水分解가 增進된다고 하였다.¹⁰⁾

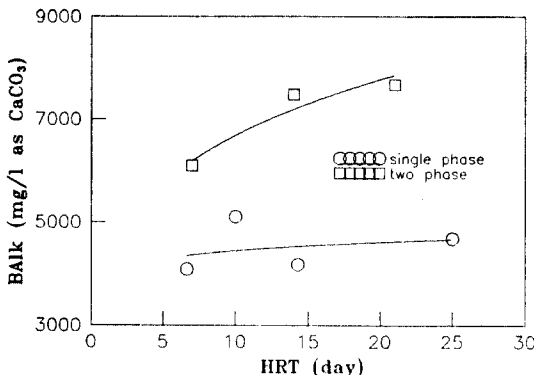


그림 11. HRT에 따른 BAlk 變化

그림 11과 같이 중탄산 알칼리도의 경우도 HRT가 增加할수록 增加하였으며, pH 變化形態와 거의 비슷한 樣相을 나타내었다. 實驗期間中 單相 消化槽 및 酸生成槽의 BAlk는 各各 4,088~5,104mg/l(as CaCO₃), 2,347~4,260mg/l(as CaCO₃)로 大體로 中溫 嫌氣性 消化의 正常的인 運轉에 必要한 範圍인 1,000~5,000mg/l (as CaCO₃)內에서 變化하였으며, 메탄生成槽는 6,097~7,674mg/l(as CaCO₃)로 약간 높게 나타났다. 이는 單相 消化槽와 酸生成槽의 경우는 BAlk가 生成된 有機酸과 中和되어 安定된 狀態를 維持하였으나, 메탄生成槽에서는 酸生成槽에서 BAlk와 이미 中和된 有機酸에 의한 影響이 적기 때문에 높은 BAlk를 나타낸 것이나 消化槽 運轉에는 별다른 問題를 惹起하지 않았다.

VA 濃度는 COD 및 VS 負荷率이 增加함에 따라 增加하고, 그림 12에 나타낸 바와 같이 HRT가 增加함에 따라 減少하고 있다. 本 實驗의 VA 濃度는 單相 消化槽가 237~963mg/l(as CH₃COOH), 메탄生成槽는 130~735mg/l(as CH₃COOH)의 範圍에서 運轉되었다. 酸生成槽의 경우는 2,541~7,179mg/l(as CH₃COOH)의 높은 VA 濃度를 나타냈으나, McCarty¹¹⁾의 研究에 의한 바와 같이 一定한 pH 範圍內에서 消化槽가 運轉되었기 때문에 消化工程은 安定的으로 進行되었다.

3.5. 單相消化와 2相 消化의 比較考察

HRT가 減少할수록 單相 및 2相 消化工程의 COD 및 VS 除去效率의 差異는 增加하고 있

며, COD 除去率의 경우 單相 消化槽 HRT 25 日과 2相 消化槽 HRT 14日 그리고 單相 消化槽 HRT 14.29日과 2相 消化槽 HRT 7日에서의 除去率을 比較하여 볼 때, 2相 消化시 짧은 HRT 에서도 보다 向上된 消化效率을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 VS 除去率도 單相 消化의 HRT 14.29日, 6.67日과 2相 消化의 HRT 14日, 7日的 運轉結果를 比較하여 볼 때, 비슷한 HRT 에서 2相 消化에 의하여 VS 除去效率이 10% 程度 增加되었다. 生成가스의 平均 메탄含量은 單相 消化槽가 65.8%, 메탄生成槽가 70.1%, 最大 메탄含量은 單相 消化槽가 71.5%, 메탄生成槽의 경우는 75.1%로 2相 消化에 의하여 메탄 生成槽의 平均 메탄含量도 單相 消化보다 5% 정도 增加된 結果를 나타내었다.

有機物 除去效率面에서 본다면 效率的인 運轉을 위한 HRT는 單相 消化工程의 경우 14.29日 인데 반하여, 2相 消化工程의 경우는 有機物 安定化率이 向上되어 HRT 7日에서도 效率的인 運轉을 할 수 있으므로 消化槽 容量의 實質的인 減少와 이로 인한 設備投資費 및 運營費의 節減 效果가 發生하며, 또한 가스生成率 및 메탄含量의 增加로 bio gas를 回收하여 代替에너지로 利用할 경우, 熱效率이 向上되어 에너지 利用面에서 經濟性이 增大된다.

4. 結 論

單相 및 2相 嫌氣性 消化槽를 利用하여 水理學的 滯留時間 및 有機物負荷率을 變化시키면서 酒精廢水를 處理한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 動力學的 制御法을 利用한 2相 嫌氣性 消化實驗에서 水理學的 滯留時間의 調節만으로 效果的인 相分離가 可能하였다.

2) 有機物 除去效率은 COD 및 VS 負荷率이 작고 HRT가 클수록 增加하였고, 最大 COD 除去效率은 單相 消化槽가 84.7%, 2相 消化槽가 88.3%였으며 最大 VS 除去率은 各各 71.0%, 74.5%이었다.

3) 가스生成量은 COD 및 VS 負荷率이 增加

함에 따라 增加하였고, 最大 가스生成率은 單相 消化槽가 18.5l/day, 2相 消化槽는 32.9l/day였으며, 메탄生成槽의 경우는 25.1l/day이었다. 生成가스의 最大 메탄含量은 單相 消化槽는 71.5%, 메탄生成槽의 경우는 75.1%이었다.

4) 本 實驗의 條件에서 單相 消化槽의 效率的인 運轉을 위한 HRT 및 COD負荷率은 14.29日, 2.33kg COD/m³ day이었으며, 2相 消化槽의 경우는 각각 7日, 5.71kg COD/m³이었다.

5) 實驗期間中 pH는 單相 消化槽 및 메탄生成槽가 6.87~7.51 範圍에서 運轉되었고, 酸生成槽의 變化範圍는 5.75~6.80이었으며, HRT가 增加함에 따라 pH, BA는 增加하고 VA는 減少하였다.

6) 以上の 結果들을 考察해 볼 때, HRT가 減少하고 有機物負荷率이 增加할수록 有機物 除去效率과 가스生成率의 差異는 增加하고 있으며, 消化效率이나 工程의 安定性面에서 2相 消化가 單相 消化보다 優秀하였다.

參 考 文 獻

1. Parkin, G.F., Owen, W.F., "Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges", *J. EED. ASCE*, Vol. 112, No. 5, 1986, pp.867-920.
2. Ghosh, S., Klass, D.L., "Two-Phase Anaerobic Digestion", *Process Biochemistry*, Vol. 15, No. 2, 1978, pp.15-24.
3. Ghosh, S., Ombregt, J.P., and Pipyn, P., "Methane Production from Industrial Wastes by Two-Phase Anaerobic Digestion", *Water Research*, Vol. 19, No. 9, 1985, pp.1083-1088.
4. Ghosh, S., Conrad, J.R. and Klass, D.L., "Anaerobic Acidogenesis of Wastewater Sludge", *J. WPCF*, Vol. 47, No. 1, 1975, pp.30-45.
5. Massey, M.L., Pohland, F.G., "Phase Separation of Anaerobic Stabilization by Kinetic Controls", *J. WPCF*, Vol. 50, No.

- 2, 1978, pp.2204-2222.
6. Georgia, D., Rudd, T. and Lester, J.N., "Anaerobic Acidogenesis of a Complex Wastewater: I. The Influence of Operational Parameters on Reactor Performance", *Biotech. and Bioeng.*, Vol. 31, 1988, pp. 958-968.
7. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed., APHA-AWWA-WPCF, 1989.
8. Wang, S.C., Cheng, S.S., Wong, K.M. and Tseng, I., "Characteristics of a Two-Phase UASB Series Process with a Methanosarcina Type of Sludge", IAWPRC's Asian Workshop on Anaerobic Treatment at SASA International House, Bangkok, 1988.
9. Zoetemeyer, R.J., Van Den Heuvel, J.C. and Cohen, A., "pH Influence on Acidogenic Dissimilation of Glucose in an Anaerobic Digester", *Water Research*, Vol. 16, 1982, pp.303-311.
10. Ghosh, S., "Improved Sludge Gasification by Two-Phase Anaerobic Digestion", *J. EED, ASCE*, Vol. 113, No. 6, 1987, pp. 1265-1284.
11. McCarty, P.L., McKinney, R.E., "Volatile Acid Toxicity in Anaerobic Digestion", *J. WPCF*, Vol. 33, 1961, p. 58.