

피혁폐수의 혐기성 소화시 황산염과 중금속이 메탄균 활성화에 미치는 영향

신 항 식, 오 세 은

한국과학기술원 맑은물연구센터

Effect of Sulfate and Heavy Metals on Methanogenic Activation of in the Anaerobic Digestion of Tannery Wastes

Hang Sik Shin, Sae Eun Oh

Clean Water research Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

For treating tannery wastewater containing high sulfate and heavy metals, test was performed to assess their performance, competition between SRB (sulfate reducing bacteria) and MPB (methane producing bacteria), and the activity of MPB according to change of chromium concentrations.

COD removal efficiency was above 70% at VLR (volumetric loading rate) of 2.0 gCOD/l.day and HRT (hydraulic retention time) of 18hrs at 35°C. In the competition between SRB and MPB, about 15% of the removed COD was utilized by SRB in the begining, but it became 43% at the end. It indicated that MPB was strongly suppressed by the occurrence of significant sulfate reduction since a large electron flow was uptaken by SRB. For the entire experiment, removal efficiencies of chromium concentration were more than 90%. Despite high removal efficiencies of chromium concentration, performance of reactor did not change significantly during the experimental periods. Expecially, chromium (III) is tannery wastewater is less toxic than chromium (VI).

Key words : Tannery waste, Heavy metal, Anaerobic digestion, Chromium (VI)

초 록

고농도 황산염과 중금속을 함유한 피혁폐수를 처리하기 위하여, 반응조의 처리도, 황환원균과 메탄균 사

이의 기질경쟁 및 크롬농도에 대한 메탄균의 활성을 평가하였다. COD는 35°C의 반응조 온도에서 유기부하량 2.0 gCOD/l.day와 18시간의 수리학적 체류시간에서 70% 이상의 제거율을 얻을 수 있었다. 황환원균과 메탄균 사이의 기질경쟁에서 황환원균에 의해 이용된 COD는 운전초기 15%에서 실험종료시 43%까지 증가되었다. 이는 유기물 분해로부터 발생하는 대부분의 전자가 황환원균에 의해 이용되어 황산염 환원에 의한 황화물이 생성되므로 메탄균의 활성은 강력히 억제되었다. 전 실험기간 동안 크롬농도는 90% 이상 제거되었으며, 크롬농도의 높은 제거율에도 불구하고 반응조의 처리능력은 거의 감소되지 않았다. 이는 반응조내에서 제거된 3가 크롬이 미생물의 활성에 영향을 미치지 않은 점으로 볼 때 3가 크롬이 6가 크롬에 비해 미생물에 대한 독성영향이 심하지 않다고 볼 수 있다.

핵심낱말 : 피혁폐수, 중금속, 혐기성 소화, 6가 크롬

1. 서 론

고농도 유기물질의 처리에 이용되는 혐기성 공법은 최근 관련 미생물 및 생화학 반응에 관한 연구와 혐기성 필터, 유동상 반응조, 상향류식 입상슬러지공법 등의 고율 혐기성 반응조의 개발로 인하여 다양한 폐수에 적용되어 왔다. 혐기성 소화는 발효미생물 (fermentative bacteria), 수소생성균 (hydrogen producing acetogenic bacteria), 수소이용균 (hydrogen consuming acetogenic bacteria), 초산이용메탄균 (acetoclastic methanogens) 등 다양한 미생물의 상호작용을 통하여 대사작용이 일어난다 (Abram, 1978). 그러므로 오염물의 효과적이고 안정적인 처리를 위해서는 미생물의 상호균형이 적절히 유지되어야 한다. 혐기성 미생물에 대한 저해물질의 영향은 일반적으로 메탄균이 가장 민감한 것으로 알려져 있으나 크롬 등의 중금속은 산생성균에 보다 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (ISa *et al.*, 1986).

그러므로 다양한 저해물질을 함유한 폐수의 혐기성 공법 도입시 공정의 안정성 확보 및 효율적인 처리를 위해서는 이들 물질의 영향에 대한 연구가 필요하다.

현재 피혁공정에서 발생하는 폐수는 고농도 유

기물질을 포함하고 있음에도 불구하고 대부분 에너지 비용이 과다하게 소요되는 호기성 방법에 의하여 처리되고 있는 실정이다. 그 이유로서 피혁폐수 내에는 고농도 황산염과 크롬과 같은 독성물질을 함유하고 있어 이들이 혐기성 방법에 의해 처리될 경우 메탄균에게 피해를 미쳐 메탄화가 방해받기 때문에 메탄이용이 불가능할 뿐 아니라 황환원균에 의해 생성된 황화물이 수계에 유출될 때 수질 악화가 우려된다.

따라서 본 연구에서는 혐기성 공정의 잠재적인 저해인자로 작용하는 크롬과 고농도 황산염을 함유하고 있는 피혁폐수의 혐기성 처리 타당성과 이들 저해물질에 관한 영향을 회분식 실험과 UASB 반응조를 이용한 연속실험을 통해 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 연속실험

본 실험에서는 Fig. 1과 같이 5.25l (높이 55 cm, 내부직경 11 cm)의 유효용량을 갖는 UASB 반응조를 35°C의 항온조에서 운전하였다. 반응조로부터 발생하는 가스는 황산을 첨가한 포화소금용액을 이용할 수위변동식 포집장치를 이용하여 적량화 하였다. 식중슬러지는 유가공 폐수처리시 형성된 입상슬러지와 하수소화슬러지를 8 : 2의 비율로

혼합하였으며, 0.06 gCOD/gVSS.d의 초기부하율을 유지하였다. 한편 유기부하량은 운전초기 0.8 gCOD/l.d에서 2.0 gCOD/l.d까지 단계적으로 증가시켰으며, 이때 수리학적 체류시간은 18시간까지 감소하였다. 한편 반응조의 운전은 약 90일간 운전하였으며 이때 사용된 유입폐수의 성

상은 Table 1에 제시 되었다.

2.2 회분식 실험

황산염과 황화물 및 크롬이 혐기성 미생물의 활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 125 ml의 serum bottle을 이용하였으며, 식종슬러지는 연

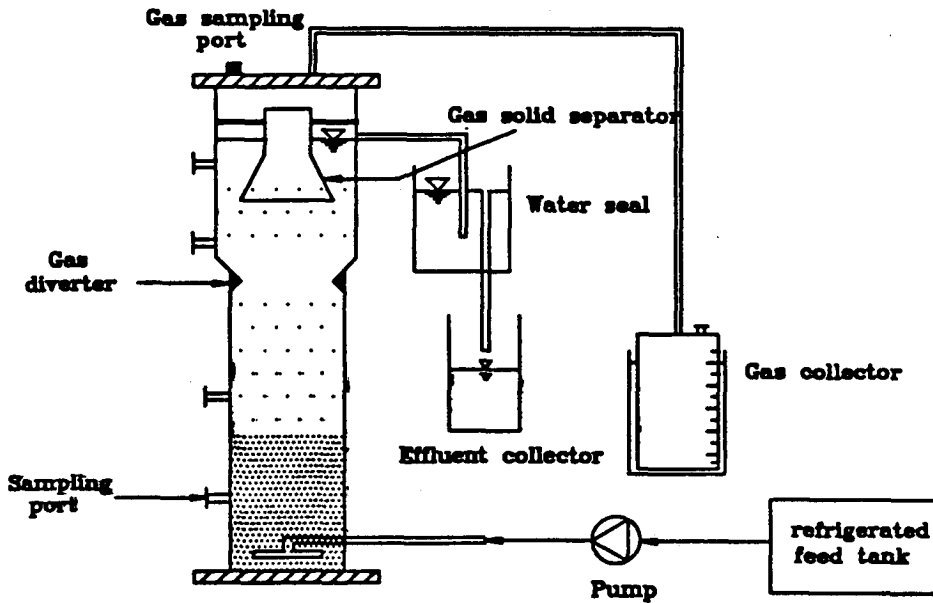


Fig. 1. Schematic diagram of UASB reactor.

Table 1. Characteristics of tannery wastewaters.

Elements	Concentrations
Total COD (COD _T)	1200 ~ 2000
Soluble COD (COD _S)	1000 ~ 1500
Total Suspended Solid (TSS)	150 ~ 100
Volatile Suspended Solid (VSS)	60 ~ 100
Sodium (as Na)	1500 ~ 2800
Sulfate (as SO ₄)	1300 ~ 2000
Ammonia (as N)	180 ~ 230
Chrome (as Cr)	<10
Iron (as Fe)	1 ~ 2
Phosphate (as P)	<2
Alkalinity (as CaCO ₃)	800 ~ 1200
pH	6.8 ~ 7.2

Unit: mg/l except pH

속실험에서 사용된 UASB 반응조에서 일정량 채취하여 이용하였다. 황화물은 각각 0, 100, 200 및 500 mg S²⁻/l를 첨가하였으며, 황산염은 각각 100, 500, 1000여 Karhadkar (Karhadkar *et al.*, 1987)의 방법에 의해 이들 영향을 평가하였다. 한편 크롬은 각각 10, 25, 50 및 100 mg Cr⁶⁺/l를 첨가하여 평가하였다. 실험기질로는 아세트산, 프로피온산, 뷰틸산을 각각 400 mgCOD/l씩 첨가하여 총기질의 COD가 1200 mg/l 되도록 하였다.

2.3 분석방법

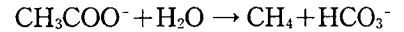
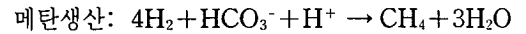
시료채취는 UASB 반응조 침전부의 시료채취구에서 수행하였으며, TCOD, SCOD, TSS, VSS, 황산염, 황화물 및 가스의 조성을 2~3일 간격으로 분석하였다. 발생한 가스는 Porapak Q 칼럼 (80/100 mesh)을 이용하여 column 50°C, injector 80°C, detector 90°C에서 운반기체 (He) 유속 30 ml/min의 조건에서 분석하였다 (Gow-Mac, 5860). 유기산의 분석은 gas chromatography (model HP 5890)의 FID, column은 capillary column (HP FFAP: 30 m×0.53 mm×1.0 μm)을 이용하였으며, 운반가스로 30 ml/min의 질소를 이용하였다. 운전은 column, injector, 그리고 detector를 각각 100°C, 200°C, 그리고 220°C로 유지하였다. 유출수의 COD는 황화물에 의한 방해 제거하기 위해 시료에 1~2 방울의 황산을 첨가하여 용액을 산성으로 만든 다음 질소가스로 flushing한 후 측정하였다. 황산염은 turbidimetric 방법으로, 황화물은 titrimetic 방법으로 Standard Methods에 준하여 측정하였다 (APHA, 1987).

2.4 황환원균과 메탄균에 의해 이용된 기질의 계산

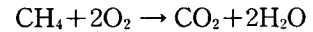
황산염을 포함하는 폐수의 혐기성 소화시, 기질

전자는 황환원균과 메탄균으로 분포된다. 황환원균 및 메탄균에 의한 기질이용은 다음과 같은 화학양론적 방정식에 따라 계산된다 (Visser *et al.*, 1993).

MPB에 의한 이용율



생산된 메탄의 COD는:



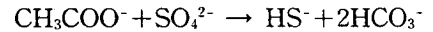
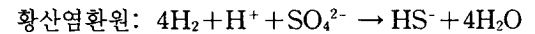
그러므로 생산된 1몰의 메탄≡2몰의 COD

$$\equiv 64 \text{ g의 COD.}$$

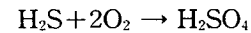
MPB에 의한 전자흐름

$$= \text{생산된 메탄의 몰수} \times 64 \text{ g} = A$$

SRB에 의한 이용율



생산된 황화물(H₂S)의 COD:



그러므로 환원된 1몰의 SO₄²⁻

$$\equiv \text{생산된 1몰의 H}_2\text{S}$$

$$\equiv 2\text{몰의 COD}$$

$$\equiv 64 \text{ g의 COD}$$

SRB에 의한 전자흐름

$$= \text{환원된 황산염의 몰 수} \times 64 \text{ g} = B$$

따라서:

$$\text{MPB에 의한 전자흐름} = [A / (A + B)] \times 100$$

$$\text{SRB에 의한 전자흐름} = [B / (A + B)] \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1 UASB 반응조의 처리특성

유기부하량을 초기 0.8 gCOD/l.day에서 점차 증가하여 운전 70일까지 2.0 gCOD/l.day까지 단계적으로 증가되었으며, 이 기간동안 COD제거 효율은 점진적으로 70%까지 증가되었다. 운전 70~90일 사이에 유기부하량은 수리학적 체류시간

의 단축에도 불구하고 유입 COD 농도의 감소로 1.6 gCOD/l.day까지 감소되었다. 하지만 COD 제거효율은 75%까지 증가되었다. 이 기간동안, 메탄생성량은 증가된 유기부하량과 COD 제거효율

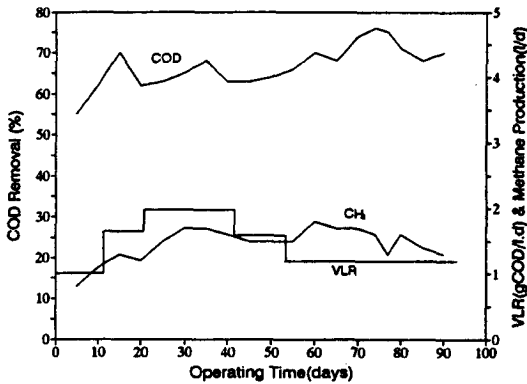


Fig. 2. COD removal and methane production.

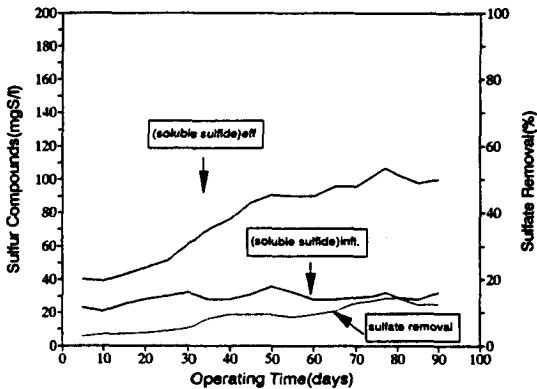


Fig. 3. Change of concentration of soluble sulfide.

에 관계없이 상당히 일정하게 유지되었다 (Fig. 2).

이러한 현상은 주로 Fig. 3에서와 같이 유기물 분해로부터 발생하는 전자를 황환원균에 의해 황산염을 황화물로 전환하는데 이용되었기 때문에 상대적으로 메탄균에 의한 메탄화가 억제되었다.

한편 전 실험기간동안 COD의 물질수지를 Table 2에 요약하였다. Table 2에 따르면 황환원균에 의해 이용된 전자흐름의 분포는 수리학적 체류시간이 30시간일 때 15%에서 18시간으로 단축시 43%까지 증가되었다. 이것은 과도한 황산염 존재시 운전경과에 따라 황환원균이 메탄균보다 우세하다는 것을 나타내고 있다. 황환원균과 메탄균 사이에서 이용 가능한 전자공여체의 경쟁에 대한 동역학에 따르면 황환원균이 메탄균에 비해 수소와 acetate와 같은 메탄 전구물질에 대해 훨씬 높은 기질친화력(낮은 K_m)을 갖고 있으므로 더 우세하다고 보고하고 있다 (Abram, 1978; Kristjansson *et al.*, 1982). 현 연구결과 황환원균이 유기물 분해시 생성된 전자를 메탄균보다 더 효율적으로 이용하고 있음이 밝혀졌다.

3.2 메탄균의 활성에 미치는 영향

고농도 황산염을 함유한 피혁폐수를 혐기성방법에 의해 처리할 경우 Table 2에서와 같이 운전경과에 따라 메탄균의 활성이 점차 감소되고 있다. 이러한 감소요인으로 크롬과 황산염의 환원에 의한 황화물의 영향을 고려할 수 있다. 따라서 본 절에

Table 2. COD material balance used by SRB and MPB.

HRT (g)	CODload (g)	COD/SO ₄ ²⁻	Effl-COD (g)	CH ₄ -COD (g)	ΔSO ₄ ²⁻ COD(g)	Recovery (%)	Electron flow(%)	
							SRB	MPB
30	5.2	0.8	2.0(38)	2.4(46)	0.4(8)	4.8(92)	15	85
24	9.0	1.0	3.3(37)	3.5(38)	1.4(16)	8.2(91)	29	71
20	9.5	1.0	2.6(27)	3.4(36)	2.2(23)	8.2(86)	39	61
18	8.6	0.7	2.6(30)	2.8(33)	2.1(24)	7.5(87)	43	57

*Parenthesis indicates percentage

서는 이러한 물질이 메탄균 활성에 어떠한 영향을 미치는지를 검토하고자 한다.

3.2.1 중금속(크롬)의 영향

Fig. 4는 피혁폐수의 UASB 반응조를 이용한 연속운전시 유입수와 유출수의 크롬농도 변화로 전 실험기간동안 약 90% 이상의 제거율을 보여주고 있다. 피혁폐수내 포함된 크롬의 주성분은 크롬 탄닌공정에 첨가되는 $Cr_2(SO_4)_3$ 로서 대부분 미생물에 독성이 덜 심한 Cr^{3+} 로 구성되어 있다.

일반적으로 크롬에 의한 미생물의 독성실험에 의하면 $350\text{ mgCr}^{3+}/\text{l}$ 에서 약 50%의 메탄균 활성이 감소되거나 또는 $5000\text{ mgCr}^{3+}/\text{l}$ 에서 메탄균의 활성이 큰 저해없이 환경에 적응하였다고 보고하고 있다. 이처럼 크롬(III) 농도에 대한 저해농도가 큰 차이를 보이는 것은 실험조건 및 식중슬러지의 종류, 실험 pH 등에 따라 차이가 발생하는 것으로 사료된다.

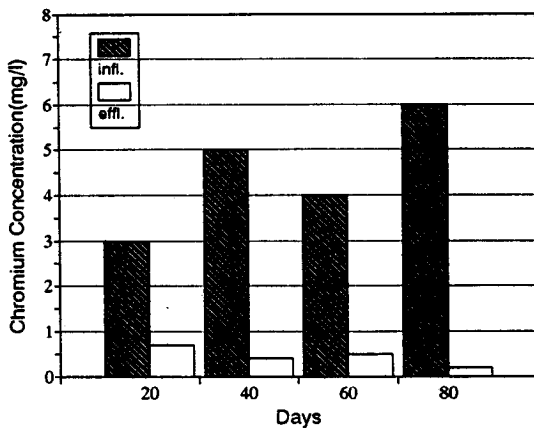


Fig. 4. Change of concentration of chromium.

혐기성 미생물의 크롬농도에 대한 저해정도를 정확히 파악하기 위하여 회분식 실험을 수행하였으며, Fig. 5는 혐기성 미생물의 분해활성도 (Av

= (주어진 시간동안 저해물질을 첨가한 경우의 VFAs의 분해율/주어진 시간 동안 control의 VFAs의 분해율) × 100)를 나타내고 있다. 첨가한 크롬의 농도가 10, 25 mg/l인 경우에는 미생물의 분해활성도가 각각 84, 80%로 control에 비해 크게 저해를 받지 않는았으나 첨가한 크롬의 농도가 50, 100 mg/l인 경우의 활성도는 각각 42, 11%로 급격히 감소하고 있다. 그러나 배양기간의 증가에 따라 혐기성 미생물의 분해활성도가 첨가한 크롬 농도에 상관없이 증가함을 알 수 있다. 따라서 크롬에 의한 혐기성 미생물은 배양기간의 증가에 따라 화학적인 환원반응과 일부 미생물의 생화학적 활성에 의해 독성효과가 큰 Cr(VI)가 점차적으로 상대적으로 독성이 덜 심한 Cr(III)로 환원됨과 동시에 $Cr(OH)_3$ 침전물을 형성함으로써 저해효과가 감소되고 있음을 알 수 있다.

한편 피혁폐수의 연속운전시 유입되는 크롬은 대부분은 $10\text{ mgCr}^{3+}/\text{l}$ 이하의 농도를 유지하고, 상대적으로 미생물에 대한 독성이 적은 Cr(III)로 존재하기 때문에 연속운전에서 크롬에 의한 미생물의 활성저해는 거의 무시할 정도로 적으리라 사료

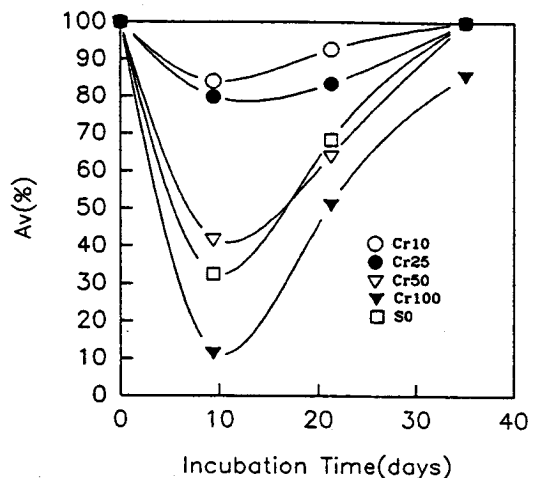


Fig. 5. Degradable activation of anaerobic microorganisms according to VFAs.

되나, 대부분의 크롬이 슬러지에 흡착되어 제거됨으로서 장기간 운전시 미생물의 활성감소는 일부 예상할 수 있다.

3.2.2 황화물의 영향

황환원균의 황산염 환원에 의해 생성된 황화물은 반응조 pH에 따라 가스상 황화수소와 액체상 황화물 (H₂S, HS⁻, S²⁻)로 구성된다. 생성된 황화물에 의한 메탄균의 저해인자는 황환원균에 의한 기질경쟁과 유리 황화수소에 의한 세포기능의 직접적인 방해로 인한 미생물의 활성저하 등이 있다.

연속운전시 유입수 및 유출수의 총황화물 농도는 시간경과에 따라 점차적으로 증가되어 실험종료시 약 100 mg/l까지 증가되었다 (Fig. 4). 하지만 반응조내 pH가 운전기간 중 약 7.4 범위내에서 유지된 점을 고려하면 황화물 (H₂S, HS⁻, S²⁻) 농도 중 약 10%만이 유리 황화수소로 존재한다. 따라서 본 실험에서는 실험종료시 황화물의 농도가 100 mg/l이고 이중 유리 황화수소의 농도가 약 20 mg/l 이하인 것으로 사료된다.

한편 황화물에 의한 미생물의 저해정도를 평가하기 위하여 Karhadxar 등 (Kadharkar *et al.*, 1987)에 의해 제시된 방법을 이용하였다. 먼저 미생물에 의한 기질 이용속도가 가장 빨리 일어나는 지점에서 평가하는 최대속도비 (Maximum Rate Ratio, MRR) 방법으로 그 시간동안 control에서 발생된 메탄가스량을 각회분식 실험에서 생성된 메탄가스량을 비교하는 것이다. Table 3은 회분식 실험결과로서 황화물의 농도가 증가할수록 미생물에 점진적인 저해가 관찰 되었으나 황화물의 농도가 50 mg/l에서는 거의 저해를 일으키지 못하고 있다. 반면 황화물의 농도가 100 mg/l에서 미소하나마 약간의 저해를 미치고 있다. 한편 황화물의 농도가 150 mg/l에서는 MRR₁₇이 0.47로 감소되어 MPB의 활성이 거의 50% 정도 저해를 받는것을 볼 수 있다. 특히 150 mg/l 이상에

서는 메탄균의 활성이 급격히 감소되었으며 200 mg/l에서는 메탄균의 활동이 거의 중지되었음을 알 수 있다.

이 연구결과로부터, 고농도 황산염을 함유한 피혁폐수를 장기간 운전시 황환원균이 메탄균보다 더 우세하다는 것을 알 수 있다. 반응조내 유리 황화수소에 의한 메탄균의 50% 저해값은 문헌에서 제시된 독성값 90~250 mg/l (Kristjansson, 1982), 1000 mg/l (Vissor *et al.*, 1993) 및 본 연구 결과인 150 mg/l보다 훨씬 적은 20 mg/l으로 반응조내 메탄균의 억제에는 유리 황화수소에 의한 미생물의 독성이 아니라 단순히 황환원균이 메탄균보다 우점종인 결과로서 기질의 이용부족이 그 원인이다.

Table 3. Perfomance of batch with sulfide.

Batch	Sulfide added (mg/L asS)		MRR ₁₇	Total Methane Gas (% of control)
	Initial	Final		
Cont.	0	0	1.00	100
B1	50	38	0.96	98
B2	100	86	0.85	88
B3	150	124	0.47	48
B4	200	175	0.02	10

3.2.3 황산염의 영향

황산염 자체가 미생물의 활성에 미치는 영향을 평가한 결과를 Table 5에 제시하였다. 황산염 농도를 100에서 2000 mg/l까지 단계별로 증가시켰을 때, 황산염 농도가 100 mg/l에서는 control에 비해 미소하나마 누적 메탄가스 발생량이 더 높은 것을 볼 수 있다. 반면 황산염 농도가 500 mg/l 이상에서는 누적 메탄가스 발생량이 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 메탄가스 발생은 주입된 식중슬러지의 높은 활성으로 인하여 정체가 없이 바로 반응을 보이고 있다. 이러한 관점에서 볼 때 2,000 mg/l의 황산염 농도에서도 미생물에 직접

Table 5. Performance of Batch with sulfate.

Parameter	Batch test					
	seed	cont.	100	500	1000	2000
Sulfate added (mgSO ₄ /L)						
pH _{initial}	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
pH _{final}	6.9	7.0	7.2	7.3	7.4	7.4
MRR ₁₄	-	1.00	1.03	0.97	0.90	0.87
Total CH ₄ (% of cont.)	-	100	100	100	92.7	84.7
SO ₄ final	0	0	85	389	810	1784
Reduction (%)	0	0	25	22	19	10.8
Sulfide _{final}	0	0	8	35	64	72

적인 저해를 미치지 못하는 것으로 관찰되었다. 황산염에 대한 여러 연구결과에 의하면 5,000 mg/l에서도 메탄균 활성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보고되고 있다 (Isa *et al.*, 1986).

4. 결 론

고농도 황산염 (1,300~2,000 mg/l)과 복합기질 유기물농도 (1,200~2,000 mg/l)를 함유한 피혁폐수를 90일 동안 유기부하량 0.8~2.0 gCOD/l.d에서 운전한 결과와 크롬 및 황화물 농도에 의한 미생물 활성변화에 대한 회분식 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수리학적 체류시간을 18시간까지 감소하여도 70% 이상의 COD 제거율을 얻을 수 있었다.
- 2) 유입수의 높은 황산염비 (COD/SO₄⁻²=0.7~1.1)로 황환원균에 의한 COD 제거는 초기 13%에서 실험종료시 43%까지 증가되었다. 이는 대부분의 전자흐름이 황환원균에 의해 황산염이 황화물로 전환하는데 이용됨으로서 메탄균에 의한 메탄화가 억제되고 있음을 보여주고 있다.
- 3) 반응조에 유입된 크롬농도는 10 mgCr³⁺/l이하로서 대부분 미생물에 의한 생흡착이나

Cr(OH)₃의 침전물 형태로 제거되며, 이농도 이하에서는 미생물의 활성저하에 영향을 미치지 못한다.

참 고 문 헌

1. Abram, J.W. and Nedwell, D.B. 1978. Inhibition of methanogenesis by sulfate reducing bacteria competing for transferred hydrogen. Arch. Microbiol., 117, 89-72.
2. American Public Health Association 1987. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16th Ed., N.Y.
3. Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstrate, W. 1986. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion : microbiological aspects. Applied and Environmental Microbiology, 3, 580-587(1986b).
4. Karhadkar P.P., Audic J.M., Faup G. M and Khanna P. 1987. Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis. Wat. Res., 21, 1061.

5. Koster, I.W., Rinzema, A., DeVegt, A.L. and Lettinga, G. 1986. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Wat. Res.*, 20(12), 1561-1567.
6. Kristjansson, J.K., Schonheit, P. and Thauer, R.K. 1982. Different K_s values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria : an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. *Arch. Microbiol.*, 131, 278-282.
7. Visser, A., Alphenaar, P.A., Gao, Y., van Rossum, G. and Lettinga, G. 1993. Granulation and immobilisation of methanogenic and sulfate-reducing bacteria in high-rate anaerobic reactors., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 40, 575-581.