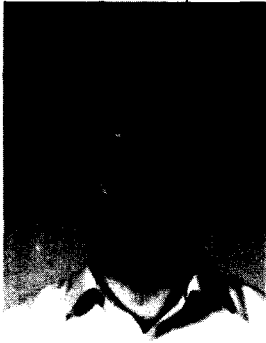


주정폐수 처리와 미생물기능



윤 병 대

〈생명공학연구소 응용미생물연구부 책임연구원〉

■ 目 次 ■

1. 개요
2. 혐기성 소화 Process
3. 혐기성 소화와 미생물
4. 혐기소화조의 조절인자
5. 주정폐수의 처리에
6. 전망

1. 개요

일상생활 및 산업활동의 결과 발생하는 각종 폐수의 정화방법에는 물리화학적방법과 생물학적방법이 있고 발생하는 폐수성상에 따라 단독 또는 병행하여 이용되기도 한다.

생물학적 방법이란 그림 1에 나타난 바와 같이 자연계의 자정작용의 일부를 인위적으로 개발하여 활용한 방법으로써 여기에는 미생물의 다양한 기능(분해, 축적, 변환기능)이 중요한 역할을 담당하고 있고, 이들 미생물의 기능에 의한 유기물 및 질소, 인등의 영양염류의 최소화와 처리과정에서 발생하는 유용자원의 회수 및 이용을 최종목표로 하고 있다.(1)

당밀을 원료로 한 주정공업에서 알코올의 생산은 전세계적으로 대략 1,300만 m^3/a 이상이다.

증류공정에서 배출되는 배출수는 증류폐액으로 알려진 짙은 갈색의 고농도 유기성 폐수이고 발생량은 생산 알코올량의 약 12~15배에 이른다. 가장 복잡적이며 많은 문제를 내포하는 고농도 유기산업폐수중 하나인 주정폐수는 약 80~100 kg/m^3 의 CODcr(이하COD)값과 약 40~50 kg/m^3 의 BOD값을 가지고 있다.(2)

주정폐수의 처리는 농축하여 소각하는 처리방법과(3), biogas 회수와 함께 혐기소화조를 거친 다음 후처리로 호기적 처리를 거치는 방법(4, 5), steam을 이용한 고온에서 air에 의한 증류폐액의 직접 습식산화한 후 호기적처리를 하는 방법(6) 등이 제안되어 있으며 기타 펄프액, 석회, polyacrylamide를 이용한 주정폐수의 응집침전방법(7)과 전처리로 과산화수소의 이용방법(8)등이 제안되었다.

이들 방법중 소각처리방법은 에탄올 생산비용의 약 400%를 처리비용에 투자하여야하며, 습식산화방법은 소각처리방법에 비해 다소 경제적이지만 시설의 수명이 짧고 질소제거율이 낮으며 고도의 운전기술과 유지관리비가 많이드는 단점

이 있는 반면 혐기성 소화방법은 장기적인 측면에서 운영비가 적게들고 처리과정에서 발생하는 메탄 가스를 에너지원으로 이용하므로써 가장 현실적인 방법으로 알려져 있다.

본고에서는 고농도 유기성 산업폐수에 속하는 주정폐수의 처리에 채택되고 있는 혐기성 소화방법과 이와 관련한 처리공정을 고찰하고 향후 전망에 관해 언급하고자 한다.

2. 혐기성 소화 Process

혐기성 소화는 생물반응의 복합적인 4단계 연속반응으로 구성된다. Hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis, methanogenesis의 4단계 연속반응을 통해 고분자 유기물이 메탄과 CO₂로 최종산출된다.

이러한 과정은 슬러지의 소화, 농축, 그리고 상등액의 형성이 한조에서 일어나는 단단소화(single-phase digestion)와 슬러지 안정을 위한 열처리와 혼합이 병행되어지는 조와 슬러지의 저장, 농축이 일어나는 2개의 처리조로 구성된 2단소화(two-phase digestion)로 구분된다. 생물반응기작과 관련한 조의 구분은 그림2와 같다.(9)

단단소화와 2단소화는 메탄 yield와 COD 안정화의 효율면에서 비슷하지만 2단소화는 더높은 부하율과 더짧은 체류시간(HRT)으로 운전할 수 있는 장점을 가지고 있다.

혐기성 소화조는 재래식 소화조와 고율소화조로 구분되며 재래식 소화조는 침전 및 소화가 한탱크 안에서 일어나는 septic tank 와 imhoff tank, 재순환 완전혼합형인 anaerobic contact

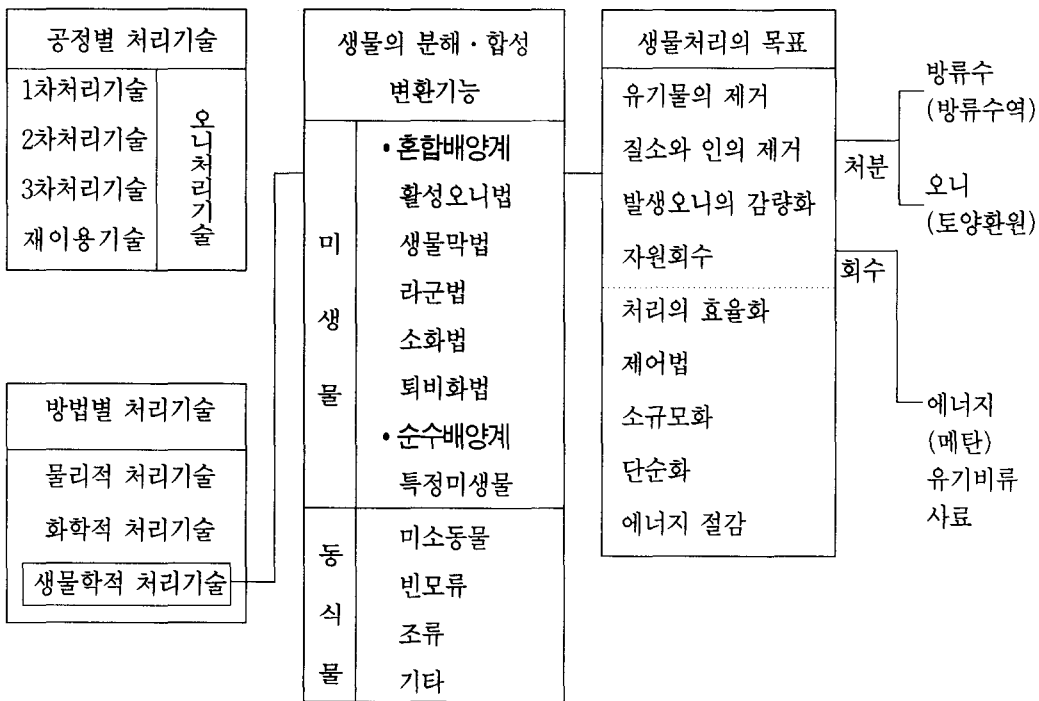


Fig. 1. Object and process of biological treatment

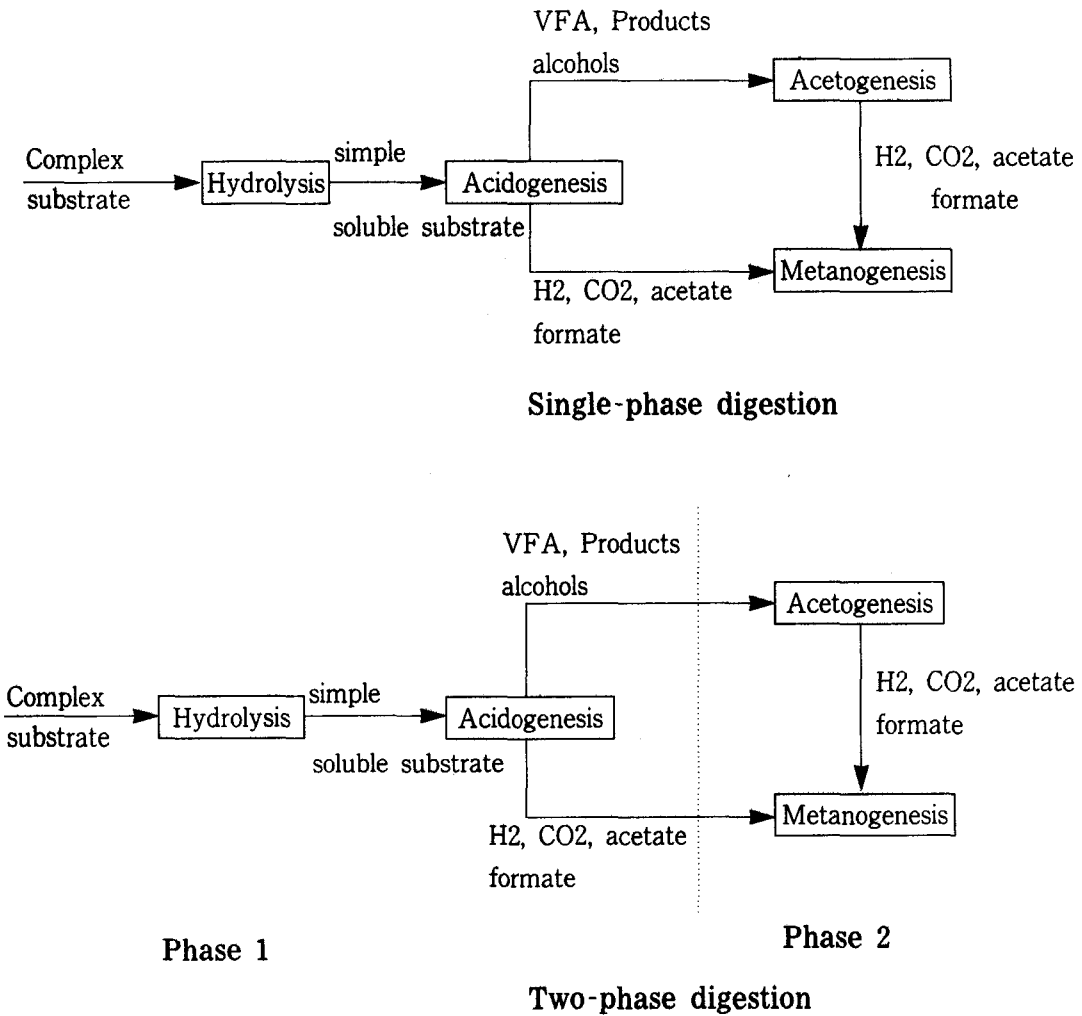


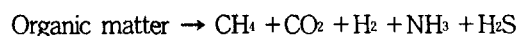
Fig. 2. Principle sequences of anaerobic biodegradation

process 등이 있으며 고율 혐기성 소화조에는 anaerobic filter, upflow anaerobic sludge blanket, expanded bed, hybrid upflow anaerobic sludge blanket 등 고농도 유기성 폐수 처리에 적합한 혐기성 반응조가 개발되었다. (그림 3)

혐기성 소화는 유기화합물을 메탄으로 전환시키는 일련의 미생물 공정으로 구성되어 있다.

몇몇 곰팡이와 원생동물이 혐기성 소화조에 발견되곤 하지만 혐기성 소화조에 관여하는 미생물군은 대부분 세균이며 이들 미생물군의 상호공생작용으로 유기물로부터 메탄가스가 생성된다.

3. 혐기성 소화와 미생물



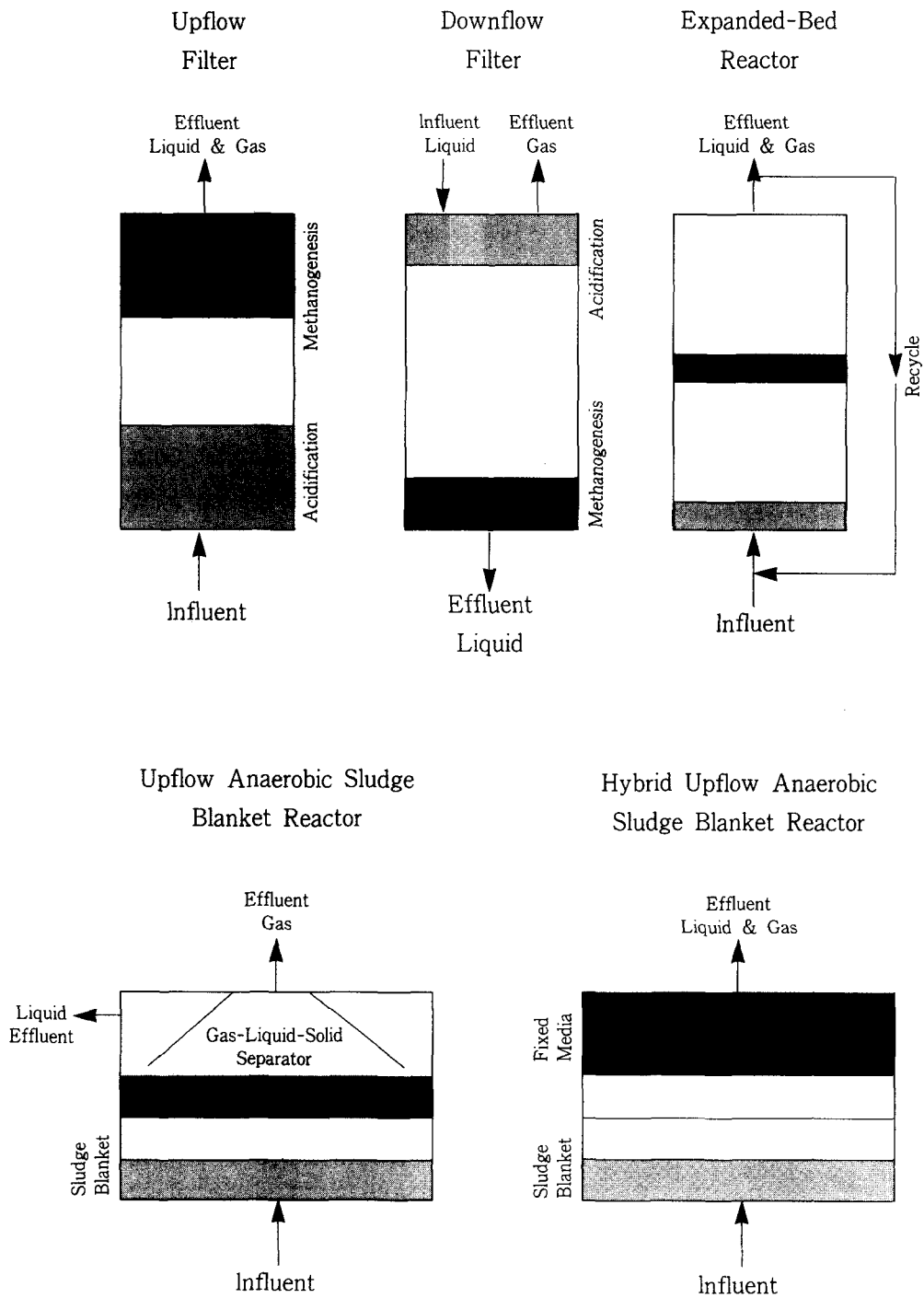


Fig. 3. High rate anaerobic reactor

미생물에 의한 메탄생성은 1세기 전부터 발견되었으며 슬러지 안정화에 이용되어져 왔다.

주정폐수의 처리시 호기적 처리에 우선하여 혐기적 처리를 1단계에 채택하고 있는 것은 다음과 같은 장점이 있기 때문이다.

— 장 점 —

- ① 혐기성 소화는 전자 수용체로서 CO₂를 쉽게 이용할 수 있으며, 폐수처리 비용의 상당한 부분을 차지하는 산소 공급을 배제하므로써 경제성을 실현할 수 있다.
- ② 슬러지 발생량을 줄일 수 있다. 유기물로 부터 미생물균체로의 전환은 호기적일 경우 50%의 전환율을 나타내지만 혐기적일 경우 단지 5%에 불과하다.
- ③ 유용한 메탄 gas를 생성한다.
생성된 메탄 gas는 9000Kcal/m³의 열량을 가지고 있다.
- ④ 폐수처리에 필요한 energy가 감소되어 진다.
- ⑤ 고농도 유기성 산업폐수에 적당하다.
- ⑥ Chlorinated aliphatic hydrocarbon과 같은 생물독성 화합물(xenobiotic compounds)과 lignin과 같은 난분해성 천연화합물도 생물분해될 수 있다.

3-1 Hydrolytic bacteria

혐기성 소화의 첫번째 단계에 관하여는 혐기성세균군은 proteins, cellulose, lignin, lipids와 같은 고분자유기물들을 amino acid, glucose, fatty acid, glycerol과 같은 단량체로 전환한다. 이 과정에 작용하는 세균군은 고분자유기물을 가수분해하기 위해 cellulose, protease, lipase등과 같은 미생물체의 효소를 생산하는 것이 특징이다.

3-2 Fermentative Acidogenic Bacteria

혐기성 소화의 두번째 단계는 Clostridium과 같은 산생성균이 당, amino acid, fatty acid를 acetic acid, propionic acid, formic acid, lactic acid, butyric acid, succinic등의 유기산과 ketone류, acetate, CO₂, H₂로 전환시킨다.

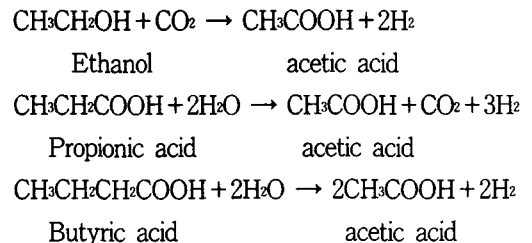
이들 생성물은 온도, pH등의 배양조건과 세균 종류에 따라 다양한 형태로 나타난다.

3-3 Acetogenic bacteria

Syntrobacter wolinii와 Syntrophomonas wolfei등 acetate 생성균이 관여하는 3번째 단계에는 propionic acid, butyric acid와 같은 지방산과 알코올을 메탄생성균이 이용할 수 있는 acetate, H₂, CO₂로 전환시킨다. 이들 세균군은 지방산 전환을 위해 낮은 수소분압을 요구하며 따라서 수소농도의 monitoring 장치가 필요하게 된다.

비교적 높은 수소분압하에서는 acetate형성이 감소되고 기질은 메탄보다 propionic acid, butyric acid, ethanol등으로 전환되므로 메탄생성균이 아세트산생성균에 의해 요구되는 낮은 수소분압을 유지시키게 되는데 이러한 관계를 공생관계(symbiotic relationship)라 한다.

Ethanol, propionic acid, butyric acid 등이 acetate생성균에 의해 acetic acid로 전환되는 반응은 다음과 같다.



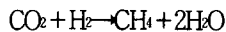
3-4 Methanogens

메탄생성균은 깊은 저니(sediment) 혹은 반

추동물의 반추위에서 생육하는데 이들 균들은 다양한 형태를 가진 그람양성 혹은 그람음성세균으로 구성되어 있다. 메탄생성균은 폐수에서 성장속도가 느리며 이들의 generation time은 35°C에서 3일 정도 소요되며 10°C에서는 50일 이상 소요된다.

메탄생성균은 2개군으로 세분되는데, 아세트산을 이용하는 균(Acetotrophic methanogens)과 수소를 이용하는 균(Hydrogenotrophic methanogens)으로 구분되어지며 메탄 가스의 약 70%는 아세트산에서 나머지 30%는 수소에서 유래된다.

Hydrogenotrophic methanogens는 수소와 이산화탄소를 메탄으로 전환하며 유기산과 알코올을 acetate로 전환시키기 위해 수소분압을 낮게 유지시키는 역할을 한다.(10)



Acetotrophic methanogens는 acetate를 메

탄과 CO₂로 전환하며 산생성세균에 비해 증식속도가 훨씬 느리다. 이들 세균군은 2개의 주요속으로 구분되어지는데 (Methanosarcia와 Methanotrix)lignocellulosic폐수의 호열소화(58°C)중 Methanosarcia가 반응조의 acetate이용균중 주우점종이었으나, 처리개시 4개월후에는 Methanosarcia($\mu_{\text{max}}=0.3 \text{ day}^{-1}$; $K_s=200 \text{ mg/L}$)는 Methanotrix ($\mu_{\text{max}}=0.1 \text{ day}^{-1}$; $K_s=30 \text{ mg/L}$)로 대체되었다. 이것은 methanotrix의 보다 낮은 기질요구성 (K_{sva} -lue)에 기인하는 것으로 추정된다.

메탄생성균은 분류학적으로 3개의 order로 되어 있고 그 분류는 표1로 나타내었으며 표2는 분리된 메탄생성균의 각각의 기질이용성을 표시하였다. (11)

4. 혐기소화조의 조절인자

혐기소화조는 온도, 체류시간, pH, 폐수의 화학

Table 1. Classification of Methanogens

Order	Family	Genus	Species
Methanobacterials	Methanobacteriaceae	Methnobacterium	M. formicum
			M. bryanti
			M. thermoautotrophicum
			M. ruminantium
		Methanobrevibacteria	M. alboriphilus
			M. smithii
Methanococcales	Methanococcaceae	Methanococcus	M. voltae
		Methanomicrobium	M. mobile
		Methanomicrobiales	Methanomicrobiaceae
M. marisnigri			
Methanospirillum	M. hungatei		
	M. barkeri		
Methanosarcinaceae	Methanosarcian		

조성, 메탄생성균과 황환원세균과의 경쟁, 저해 물질의 존재 등에 의해 크게 영향을 미친다

4-1 온도

혐기성 소화 시스템은 중온(25~40°C)과 고온

(50~65°C)에서 운전 가능하지만 대부분의 실제 처리시스템은 중온에서 운전되고 있다. (30~35°C). 고온 소화는 반응속도가 빨라 처리시간을 단축시킬 수 있으나, 시스템을 고온으로 유지하는데 필요한 에너지 소모가 많고 고온에서는 미

Table 2. Isolated Methanogens and Their Substrates

Bacteria	Substrate
<i>Methanobacterium bryantii</i>	H ₂
<i>M. formicicum</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. thermoautotrophicum</i>	H ₂
<i>M. alcaliphilium</i>	H ₂
<i>Methanobrevibacter arboriphilus</i>	H ₂
<i>M. ruminantium</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. smithii</i>	H ₂ and HCOOH
<i>Methanococcus vannielii</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. voltae</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. deltae</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. maripaludis</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. frisiae</i>	H ₂ , CH ₃ OH, CH ₃ NH ₂ and (CH ₃) ₃ N
<i>Methanomicrobium mobile</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. Paynteri</i>	H ₂
<i>Methanospirillum hungatei</i>	H ₂ and HCOOH
<i>Methanoplanus limicola</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. endosymbiosus</i>	H ₂
<i>Methanogenium cariaci</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. marisnigri</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. tatei</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. olentangyi</i>	H ₂
<i>M. thermophilicum</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. bourgense</i>	H ₂ and HCOOH
<i>M. aggregans</i>	H ₂ and HCOOH
<i>Methanococcoides methylutens</i>	CH ₃ NH ₂ and CH ₃ OH
<i>Methanotherix soehngenii</i>	CH ₃ COOH
<i>M. concilii</i>	CH ₃ COOH
<i>Methanothermus fervidus</i>	H ₂
<i>Methanobolus tindarius</i>	CH ₃ OH, CH ₃ NH ₂ , (CH ₃) ₂ NH and (CH ₃) ₃ N
<i>Methanosarcina barkeri</i>	CH ₃ OH, CH ₃ COOH, H ₂ , CH ₃ NH ₂ , (CH ₃) ₂ NH and (CH ₃) ₃ N
<i>M. thermophila</i>	CH ₃ OH, CH ₃ COOH, H ₂ , CH ₃ NH ₂ , (CH ₃) ₂ NH and (CH ₃) ₃ N

생물이 다양하지 않아서 기질의 변동이나 저해 물질에 대한 시스템의 적응력이 중온에 비해 상대적으로 적은 단점이 있다. 그러나 고온으로 배출되는 알콜 증류폐액, 펄프폐액 등은 고온소화에 의해 효과적으로 처리할 수 있다.

4-2 체류시간

폐수특성과 환경조건에 의존하는 수리학적 체류시간(HRT)은 소화조내의 혐기성 세균의 대사를 유발하기 위해 충분히 길어야만 한다. 중온과 고온 소화조의 체류시간은 25~30일 사이의 범위이지만 이 보다 짧을 수도 있다.

4-3. pH

대부분 메탄생성균의 pH범위는 6.7과 7.4사이에서 기능을 유지하지만 적정 pH범위는 7.0~7.2이다. 산생성균이 생산하는 유기산은 소화조의 pH를 낮게 유도하지만 정상적인 상태 하에서 이러한 pH감소는 메탄생성균이 생산하는 bicarbonate에 의해 완충되어진다.

산도는 산생성균보다 메탄생성균에 더 강한 저해 작용을 하며 휘발산(Volatile acid)의 증가는 시스템 붕괴의 초기 indicator로 활용된다.

4-4 폐수의 화학조성

메탄생성균은 탄수화물, 단백질, 지방 뿐만 아니라 ferulic acid, vanilic acid 등과 같은 고분자 aromatic compounds로 부터 메탄을 생산할 수 있다. 그러나 lignin과 n-paraffins와 같은 화합물들은 혐기성 세균에 의해 매우 어렵게 분해되어진다.

적절한 혐기성 소화를 유지해주기 위해 폐수는 영양분의 균형이 맞추어져야 한다. 혐기성 세균

을 위한 C:N:P ratio는 700:5:1이며 적정 메탄 gas 생성을 위한 C/N ratio는 25-30:1로 보고된 바 있다.(12, 13)

4-5. 황환원세균과의 경쟁

메탄생성균과 황환원세균(sulfate-reducing bacteria)은 acetate와 H_2 를 같은 electron doner로 이용함으로써 경쟁관계에 놓여있다. 이들 두세균군의 생육역학에 관한 연구에서 황환원세균은 메탄생성균보다 acetate에 대하여 높은 친화성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

이것은 낮은 acetate농도 하에서 황환원세균이 메탄 생성균에 대해 경쟁우위에 있음을 의미한다. 황환원균과 메탄생성균은 COD/ SO_4 ratio가 1.7~2.7에서 매우 경쟁적이며, 이 비율의 증가는 메탄생성균에 유리하고 감소는 황환원세균에 유리하다. (14)

4-6. 저해물질.

혐기성 소화조에 저해물질이 유입되면 특히 메탄생성균의 생육에 큰 영향을 미친다.

Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} 등과 같은 무기염은 낮은 농도에서는 생육을 촉진하지만 높은 농도에서 생육을 억제시키는 저해물질로 작용한다. 이러한 저해물질에는 황화물, 암모니아, 해리되지 않는 지방산, 유기 독성물질, 그리고 중금속 등이 있으며 또한 산소, chlorinated hydrocarbon, benzene ring compounds, formaldehyde, cyanide, tannins, 염분 등도 저해물질로 보고되고 있다.

5. 주정폐수의 처리에

일본 N사의 UASB반응조를 이용한 알콜 증류폐액의 생물처리 공정을 주정폐수처리의 일례

로 나타내었다. (그림 4)

Beet sugar를 주원료로 알콜을 생산하는 동 회사의 생산공정은 24시간 연속조업으로 유입량의 일간변동은 거의 없지만, UASB반응조 앞에 800m³ 용량의 원액조를 설치하여 산생성조의 기능을 하고 있다. UASB유출수의 10%정도가 원액조에 순환되고 있다.

초기개시운전(start-up)시에 3,000kg TS오니를 식중하여 6주간에 효율이 최적화되어 COD제거율 90%, BOD제거율 95%를 달성하였으며 최종방류수질은 BOD 100mg/1이하로 수계에 방류되고 있다. 생성된 메탄가스는 증류공정의 열원으로 이용되고 있다.

6. 전 망

고농도 유기성폐수인 주정폐수의 처리를 위해 그림 4의 처리공정은 현재까지 개발된 기술을 최적화하여 처리효율을 극대화한 공정이다. 그러나 이 처리공정을 이용한 주정폐수의 처리에서도 알콜생산비의 2~3배 정도가 폐수처리에 소요되는 비경제적 손실과 시설비의 막대한 투자는 중소기업 중심의 처리공정으로써 적합하지 않는 단점 등을 내포하고 이의 개선이 필요하다.

그림 4의 처리공정과 관련한 주요 핵심기술은 각각의 공정에 작용하는 미생물의 기능개발과 미생물기능을 최대한 발휘시킬 수 있는 생물반

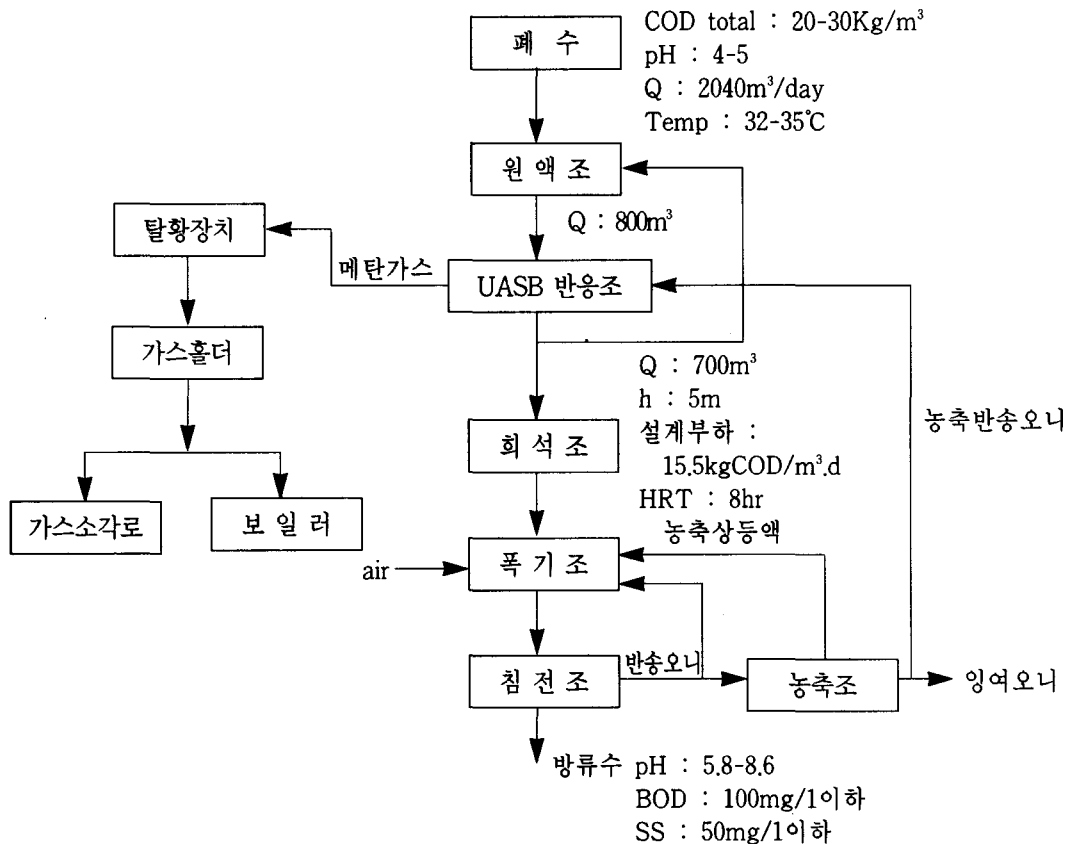


Fig 4. Treatment process of distillery wastewater

응기(처리조)의 설계이다. 생물화공전공을 중심으로한 생물반응기 개발은 AF, UASB, HUASB 등 다양한 형태로 개발되어있고 관련 미생물의 이용효과를 극대화하기 위해 고정화미생물의 이용방법까지도 실용화 전단계에 있다. 그러나 그림 2의 각각의 공정에 관여하는 미생물에 관한 연구는 관여미생물의 종류 및 역할에 관하여 규명된 단계로써 이들 미생물의 기능개발 및 강화에 의한 처리효율의 극대화연구는 아직 제대로 수행되지 않고 있다.

최근의 분자생물학, 유전공학을 중심으로한 biotechnology(생물공학기술)의 급격한 기술발전은 미생물의 기능개량에 중요한 역할을 담당하기에 충분하며 혐기소화에 관련한 미생물의 새로운 먹이사슬을 구성하므로써 보다 효율적이고 경제적인 처리공정에 적합한 미생물 육종이 가능하다. 즉, soft ware적인 미생물의 기능개량에 의한 효율적 유기물의 분해가 보다 compact화된 처리공정 개발기술과 연계되므로써 실용성 있는 새로운 고농도 유기폐수 처리 공정이 개발될 것으로 전망된다.

7. Reference

- 1) 須藤隆一. 1982. 環境浄化のための微生物學. 講談社サイエンスフィクタル
- 2) Lele, S. S., et al. 1992. Water Environ. Res. 64:248
- 3) Lele, S. S., et al 1989. Environ. Prog. 8:245
- 4) Venkiteswaran, S. L., 1987. Chem. Weekly Annu. Number. 65
- 5) Riera, D. S., et al. 1985. Biotechnol. Bioeng. 27:1710
- 6) Daga, N. S., et al. 1986. Indian Chem. Eng. 28:22
- 7) Jiang, M., et al. 1991. Hubei Provincial Inst. Environ. Protection(Ch)
- 8) Sharma, P., 1991. Water Environ. Technol. 3:46
- 9) Fox. and Frederick G. P. 1994. Water Environ. Res. 66:716
- 10) Speece, R. E. 1983. Environ. Sci. Technol. 17:416
- 11) Balch, W. E., et al. 1979. Microbiol. rev. 143:260
- 12) Sahm, H., 1984. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 29:84
- 13) Polprasert, C., et al. 1983. J. Water Pollut. Control Fed. 55:285
- 14) Choi, E., and J. M. RiM. 1991. Water Sci. Technol. 23:1259