

혐기성 연속 회분식 반응조를 이용한 지질 함유 폐수의 산발효 특성 Acidogenesis of Lipids-Containing Wastewater in Anaerobic Sequencing Batch Reactor

김상현[†] · 신항식*
Sang-Hyoun Kim[†] · Hang-Sik Shin*

한국생산기술연구원 그린공정연구부 · *한국과학기술원 건설 및 환경공학과
Green Process R&D Department, Korea Institute of Industrial Tehcnology

*Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(2009년 10월 7일 접수, 2009년 11월 12일 채택)

ABSTRACT : The partial lipid degradation with the saturation of double-bond at the acidogenesis stage is known to help subsequent methanogenesis during anaerobic digestion. Acidogenic reactions in an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) and a continuously stirred tank reactor (CSTR) were carried out to compare their performances. A mixture of two unsaturated (oleate and linoleate) and two saturated (palmitate and stearate) long-chain fatty acids (LCFAs) was used as a model substrate. Biomass retention in the ASBR contributed to the enhanced performance at hydraulic retention time (HRT) below 15 hr. Biomass retention in the ASBR contributed to the enhanced performance compared to CSTR even at shorter HRT. ASBR would be a proper reactor configuration for the acidogenesis of lipid-containing wastewater.

Key words : Acidogenesis, ASBR, Lipid degradation, Double-bond saturation

요약 : 혐기성 소화 시 산발효 단계에서 지질 성분이 부분적으로 분해되고 지질 내 이중 결합이 포화됨을 통해 후단의 메탄발효 효율이 향상됨이 보고된 바 있다. 본 연구에서는 혐기성 연속 회분식 반응조(anaerobic sequencing batch reactor, 이하 ASBR) 및 연속 흐름 교반 반응조(continuously stirred tank reactor, 이하 CSTR) 형태의 산생성조를 각각 운전하여 지질 분해 및 독성 저감 효율을 살펴보았다. 기질로는 두 가지 불포화(oleate and linoleate), 두 가지 포화(palmitate and stearate) 지방산(long-chain fatty acids, 이하 LCFA)로 구성된 LCFA 혼합물을 사용하였다. 반응조 내의 높은 미생물 보유량에 의해 ASBR이 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, 이하 HRT) 12 hr 이하에서 우월한 성능을 보였다. HRT 9시간에서 ASBR은 36.7%의 LCFA 분해, 14.3%의 이중결합 포화, 43.8%의 산생성 효율을 보였으며, 이는 HRT 15시간의 CSTR 보다 각각 19%, 10%, 21% 높은 수치였다. 지질 함유 폐수의 혐기성 소화 시 ASBR을 이용한 산발효가 효과적일 것으로 판단된다.

주제어 : 혐기성 연속 회분식 반응조, 산발효, 지질 분해, 이중 결합 포화

1. 서론

혐기성 소화는 메탄 가스 생산을 통해 에너지가 생산되고 산소공급이 필요하지 않으며 처리 가능 농도가 높고 폐슬러지 발생량이 적다는 이점이 있어 고농도 유기성 폐수 및 유기성 폐기물의 처리시 기존의 호기성 공정에 비해 경제적이고 환경친화적이다. 특히 upflow anaerobic sludge blanket (UASB)을 비롯한 고율 혐기성 공정들의 개발로 처리효율 향상과 처리시설 규모의 감소가 가능해지면서 각종 폐수 처리에 대한 적용이 활발히 연구되고 있다.¹⁾ 그러나 용해도와 생분해도가 낮거나 독성 물질을 함유하고 있는 폐수를 처리함에 있어, 미생물 대사 작용에 대한 독성물질의 저해, 분해 속도가

느린 물질의 흡착에 의한 미생물 활성부위 감소, 밀도와 용해도가 낮은 물질에 의한 슬러지 부상(sludge flotation) 및 스킴(scum) 형성 등이 문제가 된다.²⁾ 지질은 폐수의 유기물질을 구성하는 주요 성분의 하나로 음식물쓰레기 폐수, 식용유 정제 폐수, 육류가공 폐수, 도축 폐수, 유기공 폐수 등에 고농도로 함유되어 있다.³⁾ 지질이 적절히 처리되지 못한 채 방류될 경우 수중의 산소를 고갈시키고 수면에 박막을 형성해 빛과 공기의 투과를 방해함으로써 하천생물의 생존을 위협하여 생태계를 파괴한다. 또한 하수처리장에서 스킴층 형성, 슬러지 침전성의 저해, 사상균의 성장 등을 유발하는 주요 원인 중의 하나로 알려져 있어 발생원에서의 효과적인 처리가 요구된다.⁴⁾ 지질의 대부분을 차지하는 중성지방은 가수분해 과정

[†] Corresponding author : E-mail : sanghkim@kitech.re.kr Tel : 041-5898-512 Fax : 041-5898-580

을 통해 지방산(long-chain fatty acid, 이하 LCFA)으로 전환되는데, 이 물질은 혐기성조건에서 미생물에 의해 초산과 H₂로 분해될 수 있고 단위 질량당 이론적 메탄생성량이 매우 높다. 그러나 다른 한편으로는 LCFA의 독성영향과 낮은 생분해 속도가 지질을 다량 함유하고 있는 폐수의 고율 메탄 발효를 어렵게 하는 원인으로 지목되고있다.⁵⁾ 실제로 식용유 정제폐수, 도축폐수, 육가공폐수, 유가공폐수 등의 처리에 있어 150 mg/L 이상의 지질 농도로 인해 공정 운전이 실패한 사례들이 보고되었다.³⁾

지질 함유 메탄 발효 전단에 별도의 산 발효 단계를 두는 이상 소화를 통해 지질 함유 폐수의 처리 효율이 향상될 수 있다.^{3,5~7)} 현재까지 알려진 바로는 산생성 단계에서 지질이 부분적으로 분해되면서 농도 및 저해 영향이 감소한다. 저해 영향 감소는 보다 독성이 강한 불포화 LCFA가 포화 LCFA로 전환되는 정도, 즉 지질 내 불포화기 함량으로 평가될 수 있다.^{5,8)} 본 저자들은 LCFA 혼합물을 대상으로 한 선행 연구를 통해 연속 흐름 교반 반응조(continuously stirred tank reactor, 이하 CSTR) 형태의 산생성조에서 지질의 19~21%, 지질 내 불포화기 함량의 10~14%가 감소함에 따라, 후단 UASB에서의 메탄 생성이 2배까지 증가할 수 있음을 보였다.³⁾ 그러나, 이는 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, 이하 HRT) 18 hr에서의 운전 결과로, 또 다른 연구에서는 HRT 10 hr 미만에서 반응조 내 바이오매스 농도가 감소하면서 지질 분해 및 독성 저감 효율이 저하되었다.⁶⁾ UASB를 이용한 폐수 처리 시 일반적인 전체 공정 HRT가 2 일 이하인 것을 감안하면, 보다 짧은 HRT에서 높은 처리 효율이 가능한 산발효 공정이 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 높은 농도의 미생물 보유가 가능한 혐기성 연속 회분식 반응조(anaerobic sequencing batch reactor, 이하 ASBR)을 이용한 지질 함유 폐수 산발효를 수행하여 HRT 및 운전주기 변화에 따른 지질 분해 및 독성 저감 효율을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 유입수 및 식종균

지질 함유 폐수 내에 포함된 지질 성분과 생분해도가 높은 유기물을 모사하기 위해 3 g COD/L의 LCFA mixture과 2 g COD/L의 glucose를 포함한 합성기질이 유입수로 사용되었다. LCFA mixture는 일반적인 지질 함유 폐수의 성상 분포를 대표하기 위해 palmitate (탄소 16개, 불포화기 0, 이하

16:0), stearate (18:0), oleate (18:1), linoleate (18:2) 가 물 분율로 0.32:0.19:0.39:0.10로 구성되었다.³⁾ LCFA는 NaOH와 반응하면 식 (1)의 반응을 통해 알칼리염의 형태로 전환되어 수용성이 된다.



알칼리염의 형태로 전환된 후에는 pH가 중성 이하로 떨어지지 않는 한 계속 수용성을 유지하게 된다. 이러한 원리를 이용하여 아래와 같은 방법으로 20배 농축된 LCFA mixture 용액을 제조하였다. 먼저 NaOH를 화학양론적 필요량의 2배가 되게 주입한 증류수를 70°C (stearate의 녹는 점이 69°C 임을 고려)로 가열하였다. 그 상태에서 네 가지 종류의 LCFA를 넣고 약 30분간 교반하였다. 농축용액은 이틀에 한번씩 제조하였으며 즉시 합성폐수의 다른 성분들과 혼합하였다. Mineral salts로는 KH₂PO₄ 0.27 g/L, K₂HPO₄ 0.35 g/L, NH₄Cl 0.53 g/L, MgCl₂ · 2H₂O 0.1 g/L, FeCl₂ · 4H₂O 0.02 g/L을 주입하였다. Ca²⁺는 LCFA와의 침전물 형성을 방지하기 위해 첨가하지 않았다. 참고로 제조에 사용한 수돗물 속에 포함된 Ca²⁺의 농도는 6 mg/L였다. 최종적으로 NaHCO₃를 주입하여 feed의 pH를 7.2~7.4로 조절하였다.

식종균은 D시 하수처리장의 하수처리장 내 혐기성 소화조 내의 슬러지를 1.41 mm sieve로 거른 후 사용하였다. 주입량은 초기 VSS 농도가 1,500 mg VSS/L가 되도록 조절하였다.

2.2. 반응조 운전

본 연구는 35°C 온도 조건의 실험실 규모에서 원통형의 동일한 형태와 유효부피(3.6 L, 내경 160 mm, 높이 180 mm)를 갖는 두 개의 반응조를 통해 수행되었다. 기질의 공급과 교반이 연속적으로 진행되는 CSTR에 비해 ASBR은 주입-반응-침전-유출이 순차적으로 진행되었으며 교반은 주입과 반응 시간에만 시행되었다. 슬러지 인출을 통해 ASBR의 SRT는 2 day로 조절되었다.

두 반응조를 각각 CSTR, ASBR로 운전하면서 각 공정에 적용된 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, 이하 HRT)을 24, 18, 15, 12, 9, 6, 4 hr (유기물 부하 기준 5.0, 6.7, 8.0, 10.0, 13.3, 20.0, 30.0 g COD/L/d, LCFA 부하 기준 3.0, 4.0, 4.8, 6.0, 8.0, 12.0, 18.0 g LCFA-COD/L/d)으로 변화시켰다. 이 때 ASBR의 운전 주기는 3 hr으로 고정되었으며, 주입, 반응, 침전, 유출 시간은 각각 10, 140, 20, 10 min 였다. 이 후 ASBR의 HRT를 9 hr으로

Table 1. Cycle time of ASBR at HRT 9 hr

| Total (hr) | Feed (min) | React (min) | Settle (min) | Decant (min) |
|------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| 4.5 | 10 | 220 | 30 | 10 |
| 3 | 10 | 140 | 20 | 10 |
| 2 | 10 | 85 | 15 | 10 |
| 1.5 | 10 | 60 | 10 | 10 |

고정하고 운전 주기를 4.5, 3, 2, 1.5 hr 로 바꾸어 운전하였다. 운전 모드 별 시간은 Table 1에 나타낸 바와 같았다. (주입+반응)/(침전) 시간 비는 6.3-7.7로 유지되었다.

2.3. 분석 방법

LCFA는 6N NaOH로 시료의 pH를 12 이상으로 높여 5,000 rpm으로 원심분리한 후, 상등액을 6N H₂SO₄로 pH를 2이하로 낮추고 diethyl ether와 n-hexane의 혼합액(1:1, v/v)으로 추출하여 FID GC (Hewlett Packard 5890 series II)로 측정하였다. 이 때 column은 FFAP (50 m×0.2 mm×0.17 μm), 운반 기체는 질소를 사용하였다.³⁾ 전체 지질 농도는 검출된 각 LCFA (C8-C18)의 농도를 합하여 산정하였다. 기체 발생량은 수위 변위식 포집기를 이용하여 측정하였다. VFA의 농도는 시료를 0.45 μm membrane filter로 거른 후 UV(210 nm) HPLC(Spectrasystem P2000)로

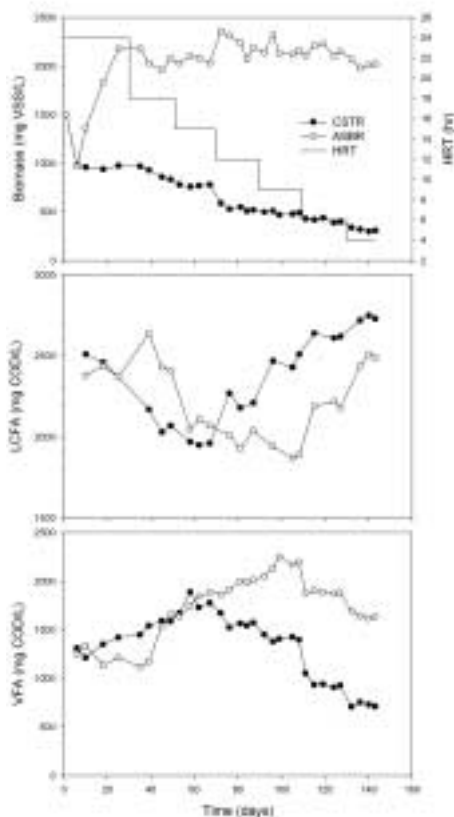


Fig. 1. Daily variation of VSS, LCFA, and VFA concentrations in CSTR and ASBR

측정하였으며, column은 Aminex HPX-97H(300×7.8 mm), 운반 용매는 0.005 M 황산용액을 이용하였다. VSS는 Standard Methods에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HRT에 따른 ASBR과 CSTR 비교 평가

Fig. 1은 HRT를 24 hr에서 4 hr으로 단계적으로 감소시키며 ASBR과 CSTR을 운전하였을 때 공정 내 미생물 농도, 유출수의 LCFA 및 VFA 농도를 나타낸다. 또한, 체류시간별 평균 LCFA 분해 효율 및 산생성 효율을 구하여 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다.

CSTR의 경우 HRT 15 hr (8.0 g COD/L/d, 4.8 g LCFA-COD/L/d)에서 최대의 처리 효율을 나타내었으며 이 때 LCFA 분해 효율은 30.9%, 산생성 효율은 36.0%였다. 이후 HRT를 12 hr 이하로 감소시키기에 따라 처리 효율이 감소되었다. 이는 수리학적 체류시간과 생물학적 체류시간이 동일한 CSTR의 특성으로 인해 짧은 HRT에서 증식하지 못하

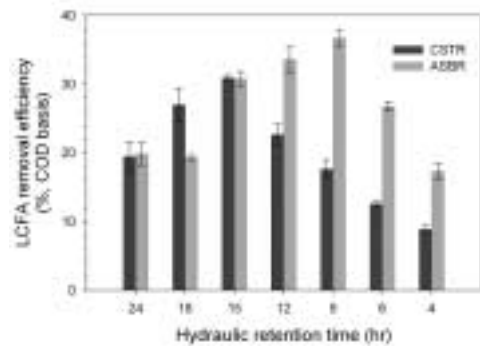


Fig. 2. LCFA removal efficiency of CSTR and ASBR depending on HRT

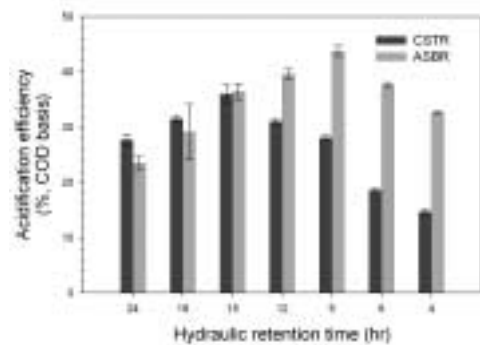


Fig. 3. Acidification efficiency of CSTR and ASBR depending on HRT

고 wash-out 되는 LCFA 분해 미생물의 양이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. HRT 4 hr (30.0 g COD/L/d, 18.0 g LCFA-COD/L/d)에서는 VSS농도, LCFA 분해 효율 및 산생성 효율이 각각 310 mg VSS/L, 14.7% 및 15.1%로 감소하였다.

CSTR의 미생물 농도가 HRT 감소에 따라 지속적으로 감소한 반면, ASBR에서는 미생물 농도가 2,000 mg VSS/L 이상으로 유지되었다. HRT 15 hr 미만의 조건에서 나타난 ASBR의 우수한 처리 효율은 짧은 HRT에서도 CSTR과는 달리 미생물의 wash out을 방지 할 수 있는 특징에서 기인한 것으로 판단된다. 실험수에 적용할 경우에는 물에 용해되지 않은 지방분으로 인하여 미생물이 부상할 가능성이 있다. 그러나 유출 위치 및 침전시간의 조절 등을 통해 본 실험에서 사용한 SRT 2일 수준을 유지하는 데는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.⁹⁾ ASBR에서 최대 LCFA 분해 효율 (36.7%), 산생성 효율 (43.8%)은 HRT 9 hr (13.3 g COD/L/d, 8.0 g LCFA-COD/L/d)에서 관찰되었다. 이는 ASBR을 산생성조로 채택할 경우 CSTR에 비해 공정의 부피를 1.67배 감소시킨 상태에서 약 1.2배의 LCFA 분해 및 산생성 효율 향상을 거둘 수 있음을 의미한다. HRT 6 hr 이하에서는 과도한 유기물 부하 증가로 인해 처리 효율이 저하됨을 알 수 있었다. HRT 4 hr에서의 LCFA 분해 효율과 산생성 효율은 각각 17.3% 및 32.6%였다.

이상 공정을 적용한 LCFA의 분해에 있어 산생성조는 LCFA의 COD 부하를 줄이는 것뿐 아니라 불포화지방산을 포화지방산으로 전환하여 후속되는 메탄생성조에 미치는 LCFA의 저해영향을 저감한다. 양 공정 유출수 내의 LCFA 조성 변화는 Fig. 4와 5에 나타난 바와 같다. Double bond ratio와 saturation efficiency는 각각 다음의 식 (2), (3)과 같이 계산되었다.³⁾

$$\text{Double bond ratio} = \frac{\text{Total double bonds}}{\text{Total LCFAs}} \quad (2)$$

$$\text{Saturation}(\%) = \frac{a - b}{a} \times 100 \quad (3)$$

where, a: double bond ratio of influent (0.59) and b: double bond ratio of effluent

양 공정 모두에서 전체 운전 기간 동안 5 종류의 LCFA, palmitate (C16:0), palmitoleate (C16:1), stearate

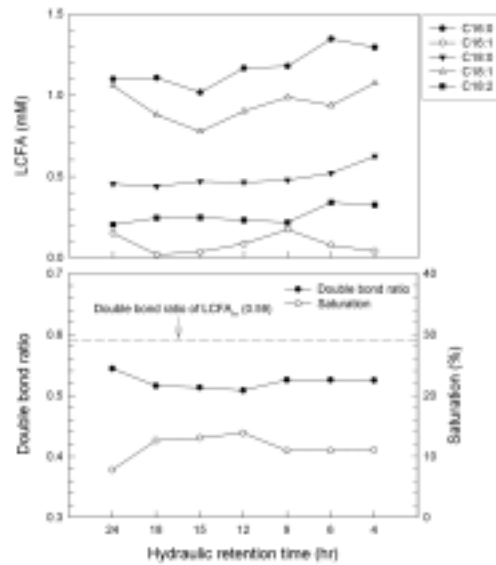


Fig. 4. LCFA composition, double bond ratio and saturation efficiency of CSTR depending on HRT

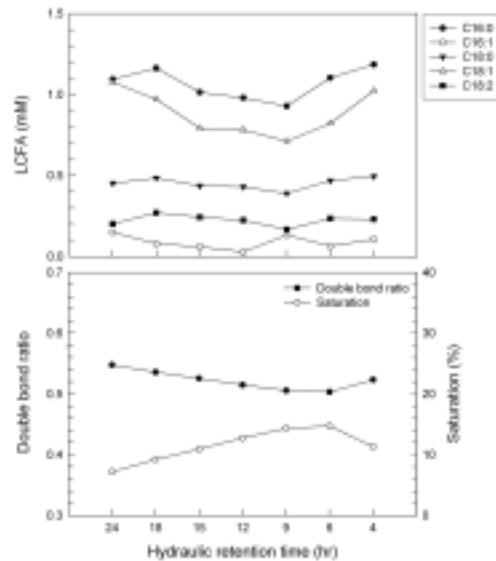
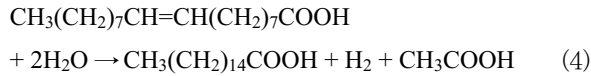


Fig. 5. LCFA composition, double bond ratio and saturation efficiency of ASBR depending on HRT

(C18:0), oleate (C18:1), linoleate (C18:2) 만이 지속적으로 관찰되었으며, 유입수의 LCFA 몰 분율(0.32:0.19:0.39:0.10 as palmitate:stearate:oleate:linoleate)에 비해 palmitate의 분율이 높아지고 oleate와 linoleate의 분율이 낮아졌다. 이는 산생성조에서의 LCFA 포화 반응이 식 (4)와 같이 부분적인 β -oxidation와 동시에 일어남으로써 LCFA 조성 변화 및 COD 부하 감소가 진행되었다는 것을 의미한다.³⁾



CSTR에서는 HRT 18-12 hr에서 12.6-13.8%의 포화 효율이 관찰되었으며 보다 낮은 HRT에서는 효율이 감소하였다. LCFA 조성은 palmitate, oleate, stearate, linoleate, palmitoleate 순이 유지되었다. ASBR에서는 HRT 12-6 hr에서 12.7-14.7%의 포화 효율이 관찰되었다. LCFA 조성 분포는 CSTR과 유사하였다.

3.2. 운전 주기 변화에 따른 ASBR의 처리 효율 변화

ASBR에서는 HRT와 함께 운전 주기가 공정에 유입, 유출되는 실제 유량을 결정한다. 운전 주기가 짧을 수록 한 주기 내의 유입, 유출량이 줄어들게 되어 공정 전, 후 단계의 균등조 또는 저장조의 필요 부피가 감소한다. 그러나, 주기가 지나치게 짧을 경우 미생물과 기질의 접촉시간이 짧아져 효율이 낮아질 가능성이 있다. 한편, 주기가 긴 경우에는 ASBR의 운전 특성이 충분히 발휘될 수 있으나, 한 주기 내의 유입, 유출량이 커서 공정의 안정성에 문제가 있을 수 있고, 기술한 바와 같이 공정 전, 후 단계의 균등조 또는 저장조의 필요 부피가 증가하는 단점이 있다.

HRT 9 hr에서의 운전 주기 변화에 따른 처리 효율을 Fig. 6에 나타낸다. 전체적으로, 실험에 적용된 유효 부피 대비 주기당 유입량이 17%에서 50%로 상당히 큼에도 불구하고 운전 주기의 효과는 HRT에 비해 상대적으로 작은 것으로 나타났다. LCFA 분해와 산생성은 모두 3 hr에서 최대의 효율을 보였으며, 실험 범위 내에서 각각 22.7-36.7%와 31.0-43.8%의 값을 보였다. LCFA 조성 변화는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 운전 주기 2 hr에서 15.6%의 최대 포화 효율을 기록하였으며, 3 hr에서도 14.3%의 양호한 효율을 보였다.

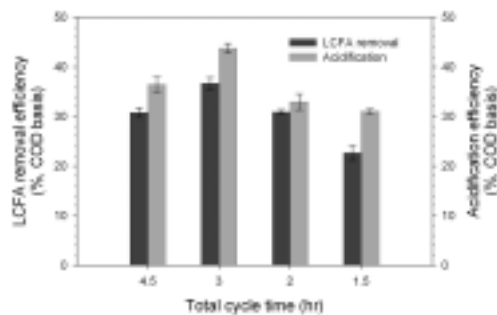


Fig. 6. LCFA removal and acidification efficiency of ASBR depending on cycle time

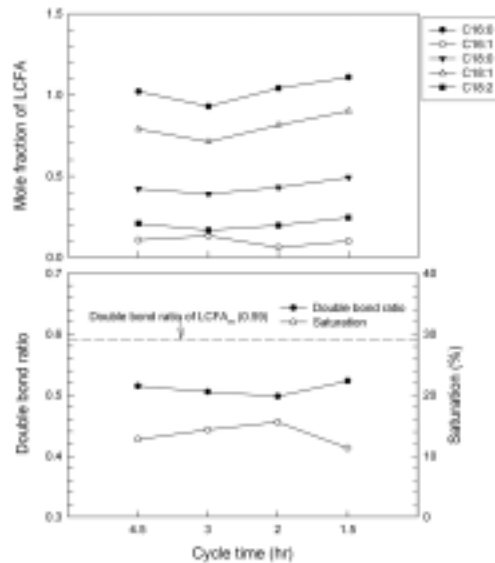


Fig. 7. LCFA composition, double bond ratio and saturation efficiency of ASBR depending on cycle time

4. 결론

ASBR과 CSTR의 LCFA mixture 분해 성능을 비교한 결과, 지질 함유 폐수의 혐기성 소화 시 ASBR을 이용한 산발효가 효과적일 것으로 판단된다. CSTR의 VSS는 HRT가 짧아짐에 따라 지속적으로 감소하여 HRT 4시간에서 310 mg/L까지 낮아진 반면, ASBR에서는 2,000 mg/L 이상으로 유지되며, CSTR에 비해 높은 LCFA 분해효율을 나타내었다. 산발효조로 ASBR을 채택할 경우 CSTR에 비해 공정 부피를 1.67배 (HRT 9 hr vs. 15 hr) 감소시킨 상태에서 각각 19%, 21% 향상된 LCFA 분해 및 이중결합 포화 효율을 거둘 수 있다.

KSEE

사 사

본 연구는 한국과학기술연구원의 환경신소재이용 오염예방 및 요소기술 개발사업(LCFAs 함유폐수의 처리를 위한 이상 혐기성공정의 개발) 및 한국생산기술연구원의 기관 고유업무형사업(해조류 바이오에너지 Closed Loop 생산시스템)의 일환으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Liu, Y., and Tay, J. H., "State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment," *Biotechnol. Adv.*, **22**(7), 533~563(2004)
2. Mahmoud, N, Zeeman., and G, Gijzen, H, "Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review," *Bioresour. Technol.*, **90**(1), 1~9(2003).
3. Kim, S.-H., Han, S.-K., and Shin, H.-S., "Two-phase anaerobic treatment system for fat-containing wastewater," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 63~71(2004).
4. Hwu, C. S., Tseng, S. K., Yuan, C. Y., Kulik, Z., and Lettinga, G., "Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process," *Water Res.*, **32**(5), 1571~1579(1998).
5. Komatsu, T., Hanaki, K., and Matsuo, T., "Prevention of Lipid Inhibition in Anaerobic Processes by Introducing a Two-phase System," *Water Sci. Technol.*, **23**, 1189~1200(1991).
6. Kim, S.-H., and Shin, H.-S., "Enhanced lipid degradation in upflow anaerobic sludge blanket reactor by integration with acidogenic reactor," *Water Environ. Res.* (accepted).
7. Beccari, M., Majone, M., and Torrisi, L., "Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents," *Water Sci. Technol.*, **38**(4-5), 53~60(1998).
8. Kim, S.-H., Han, S.-K., and Shin, H.-S. "Kinetics of LCFA inhibition on acetoclastic methanogenesis, propionate degradation and β -oxidation," *J. Environ. Sci. Health.* **A39** 1025~1037(2004).
9. Kim, S.-H., Han, S.-K., and Shin, H.-S. "Optimization of continuous hydrogen fermentation of food waste as a function of solids retention time independent of hydraulic retention time," *Proc. Biochem.*, **43**(2), 213~218.