

영양물질 주입에 의한 메탄 발효 주정폐액의 효율증진에 관한 연구

안승구 · 이인화 · 진서형
서울시립대학교 환경공학과

A study on Enhanced Efficiencies of Methane Fermented Alcohol Wastewater Treatment by Supplement of Nutrients

Sung Goo Ahn, In Hak Lee and Suh Hyung Jin
Dept. of Environmental Engineering, Seoul City University

ABSTRACT

In Korea, naked barley and tapioca are main raw materials for the production of fermentation ethyl alcohol, and one million drums of 95% fermentation ethyl alcohol is produced per year by use of them. Stillage of alcoholic fermentation is mostly digested by methane fermentation process, and methane gas occurred if methane fermentation process is recovered and mixed with fuel to decrease 25~30% for total fuel used in factories. In the anaerobic digestion process of naked barley stillage, supplement of nutrients is necessary to solve the problems caused by inhibitory materials contained if stillage and deficiency of nutrients. Therefore, the objective of this study was to examine why the anaerobic digesters using the naked barley distillery wastewater have shown the poor digestibility frequently and how to control it. As the poor digestion was supposed to be occurred by the lack of iron as trace nutrient, the experiments were carried out to find out the optimum dosage and the way of addition of iron and to assess the quantitative evaluation of the type of iron in digesters. Initially, bottle test as batch digesters and lab-scaled continuous flow digesters were used in order to determine the digestion characteristics with tapioca and naked barley distillery wastewater. According to the results of batch tests, the poor digestion was caused by volatile fatty acids and could be improved by adding of calcium. The activity of the methanogenic bacteria were increased remarkably when the iron was added to the digester in the form of mixture with substrates.

Keywords : Methane Fermentation, Anaerobic Digestion, Nutrients.

I. 서 론

1. 연구의 필요성

현재 우리나라 주정 공장의 대부분은 생물학적 처리인 메탄발효에 의해 주정 폐액을 처리하면서 이때 생성되는 메탄가스는 회수하여 자체 연료로서 보일러에 벵커 C유와 혼합 연소함으로써 소요 연료의 25~30%를 대체하고 있다.

현재 주정 공장 생산량 발생 폐기물로부터 고온 고압 메탄발효에 의해 회수 가능한 메탄 가스량을 추정하여 보면 1일 약 106,500 Nm³의 메탄가스가

회수가능하여 국내 주정공장에 설치된 대부분의 메탄발효조는 국고의 보조를 받아 수백억원의 시설 자금이 소요되었으나 주정폐액은 그 성상이 원료와 공정에 따라 변화가 심할 뿐 아니라 공장의 입지 지형 조건과 경제 사회적인 여건에 따른 메탄 발효조의 운전상태의 많은 문제점을 내포하고 있는 실정이다.

우리나라에서의 대표적인 주정원료로는 타피오카, 쌀보리, 길보리, 절간 고구마, 백미 등을 들 수 있으며 타피오카, 절간 고구마의 경우에는 기존의 도입된 메탄발효 공법에서 에너지 회수효율의 향상을 제외하고는 별다른 문제점이 없는 실정이다.

하지만 쌀보리나 백미의 경우 특히 쌀보리의 경우에는 기존 메탄 발효공정이 저해를 받아 메탄가스 발효율은 물론 폐액의 처리 효율이 급격히 감소하게 되며 심하면 반응조가 폐액의 저장 탱크로의 구실 밖에 할 수 없게 된다.

더구나 우리나라의 주정 원료 수급 정책에 따라 일년중 4개월 가까이 쌀보리만을 주정원료로 사용하여야 하는 실정이므로 이의 개선방안이 시급히 요구되고 있는 상황이다.

또한 원료의 특성에 따라 발효조의 유기물질 부하량이 매우 높게 되어 소화조 상등액의 유기물질 농도 역시 매우 높아 2차 폐수 처리가 필요 하다.

따라서 메탄 발효 공정의 실패에 기인하는 저해물질을 규명함으로써, 저해인자의 해결로 성공적인 공정의 운영과 메탄가스의 회수율을 극대화 함으로서 고농도 유기물을 함유한 주정폐액의 처리를 효율적으로 하고자 한다.

2. 연구의 목적

본 연구는 고온 메탄 발효 공법에 의한 주정 폐액중 특히 쌀보리를 원료로 한 주정 폐액의 메탄발효 처리 효율 증대와 메탄가스 발생율의 극대화를 위한 기초 연구로서 실제 현장 공정에 scale-up하여 실험함으로써 그에 따른 제반사항을 검토하는데 그 목적이 있다.

주정폐액은 원료의 특성에 따라 발효조의 유기물질 부하량이 매우 높게 되어 소화조 상등액의 유기물질 농도 역시 매우 높아 기존의 폐수처리 공법들은 환경오염 기준치를 훨씬 초과하게 된다. 따라서 신공정의 도입이 절실히 요구되고 있으며 소화조 내 영양물질의 주입 및 발효 저해를 유발시키는 요소를 제거함으로써 보다 안정화된 발효조의 운전과 처리효율의 향상을 기대할 수 있다.

메탄 발효 공정의 최적화 연구는 우선 쌀보리 주정폐액의 소화공정 실패원인을 규명하고 정상적인 소화조 운영방안을 제시함과 동시에 쌀보리 주정폐액과 타피오카 주정폐액의 정상적인 소화조 운영시 유기물질처리 효율 또는 메탄가스발생율을 극대화 할 수 있는 운전조건을 제시하는 것이 연구의 최종 목표이다.

따라서 본 연구에서는 주정폐액의 표준 메탄발효 공정의 실패원인을 규명하고 최적 운전조건을 제시함과 동시에 에너지 회수의 극대화를 위해 주정폐액의 처리시 혐기성 발효조에 철염을 비롯한 영양물질의 주입 및 발효 저해요소를 제거하는 메카니즘을

도입하기 위한 가능성을 검토하는 것이다.

II. 실험장치 및 방법

1. 회분식 실험 장치

본 연구에 사용된 실험 장치로는 회분식 실험 장치와 실험실 규모의 연속식 실험장치가 있는데, 우선 회분식 실험은 250 ml 용량의 투명한 유리병을 이용하여 시료와 소화 슬러지를 일정량 주입한 후 실리콘 마개로 밀봉하고 발생된 가스의 압력에 의해 마개가 튀어 나가는 것을 방지하기 위해 윗부분에 구멍이 뚫린 플라스틱 마개로 이중 밀봉하였다. 밀봉 후 반응기 내에 산소가 존재하면 혐기성 미생물이 저해를 받으므로 이를 제거하기 위하여 질소 가스를 유량 1.0~1.5 l/min 로 30초 가량 주입시키면서 다른 한 쪽으로 배기 시켰다. 이와 같이 조작된 반응조는 고온 메탄 발효조 조건과 일치하도록 55°C의 항온 수조에 설치하였으며, 온도의 상승으로 인한 반응기 내의 팽창된 가스를 설치후 40분이 지나서 배기 시켰고 이 시각을 시작으로 간주하였다. 가스 발생량의 측정은 50 mL 용량의 유리 주사기를 이용하였으며 반응기 내의 지나친 압력 형성을 방지하기 위하여 실험 시작 5일 동안은 1일 2회, 6~10일 동안은 1일 1회, 10일 후에는 2일 1회씩 일정시각에 측정되었다. 그리고 반응기 내의 소화 슬러지 자체에서 발생하는 가스량을 조사하기 위하여 공 시료를 만들었으며 이로부터 발생된 가스량을 각각의 반응기로부터 생성된 가스량에서 감해 줌으로써 대상 기질로부터 실제 발생하는 가스량을 산출하였다. 또한 반응기의 초기 pH는 정상적으로 가동되는 소화조의 pH를 조정하기 위하여 NaOH를 이용하여 pH를 7로 하였으며 시료의 분석은 실험 시작 단계와 종료 후 시행되었다.

2. 실험실 규모의 실험 장치

실험실 규모의 연속식 실험 장치는 Fig. 1과 같은 표준 메탄 발효조로서 완전 밀폐 및 개방이 용이하도록 분리형으로 설계된 아크릴제 원형 반응조이다. 반응조의 총 용량은 5 l로서 약 4 l의 슬러지와 1 l의 가스를 수용할 수 있도록 제작되었으며 반응조의 교반은 모터를 이용한 기계식 교반으로 교반봉은 3쌍의 Paddle과 1쌍의 Skimmer로 구성되었고 감속 조절기를 부착하여 회전속도를 30~50 rpm으로 유지시켰으며 슬러지의 완전 혼합을 위하여 소화조 측면

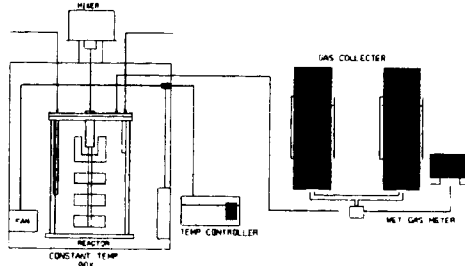


Fig. 1. Lab-scaled anaerobic reactor and gas collector.

에 4개의 Baffle를 90° 간격으로 설치하였다.

실험에는 3개의 소화조가 동시에 가동되었는데 이때 고온을 유지하기 위하여 항온조를 제작하였다. 항온조는 스티치로풀이 내장된 합판으로 제작되었으며 앞문에는 유리를 설치하여 수시로 볼 수 있도록 하였다. 또한 본 연구는 고온 혐기성 소화이므로 항온조에 비례 제어식 온도 조절기와 2대의 Heater (용량: 600 W 탄소봉)를 설치하여 일정한 온도 (55°C)를 유지하였으며 항온실 내의 온도를 균일하게 하기 위해 2대의 Fan을 설치하였다. 그리고 각 소화조로부터 생성된 가스는 포화식염수 (10% NaCl과 1 N H₂SO₄)로 채워진 2개의 4 l 플라스틱 통에 포집되었으며 가스 발생량을 Wet Gas Meter에 연결하여 측정하였고 가스 조성 분석도 포집 장치로부터 채취하여 수행되었다.

3. pilot 규모의 실험 장치

본 연구에 이용된 pilot 규모의 실험 장치는 Fig. 2와 같은데 소화조의 총 용량이 250 l로서 2기가 사용되었다. 또한 반응조의 가스 순환 교반을 위하여 소형 콤프레샤와 펌프를 동시 사용하여 충분한 교반이 되도록 하였다. 소형 콤프레샤는 가스 저장조로부터 발생가스를 반응조 중앙 하부까지 공급하여 반응조 내용물이 순환 교반되게 하였으며, 펌프는 반응조 바닥 슬러지

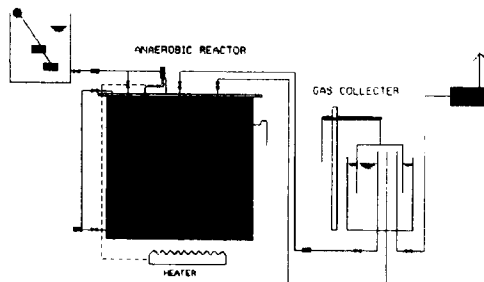


Fig. 2. Pilot scaled anaerobic reactor and gas collector.

를 반응조 상부로 이송할 수 있도록 하였다.

그리고 반응조의 온도 조절은 비례제어식 Digital Controller와 전기 Heater (300 w×2기)에 의해 수행되었으며 반응조 외벽 및 펌프 배관은 열손실을 방지하기 위하여 단열재로서 Glass Wool을 사용하여 보온하여 반응조 온도를 55±1°C 범위 내로 유지하였다. 또한 유입수는 18 l 철재 저장조에 채운 후 침전을 방지하기 위하여 소형 모타로 24시간 연속 교반하였으며 유입수의 투입은 저장조로부터 일정량을 Peristaltic Metering 펌프에 의해 반응조에 유입시켰고 반응조에서의 유출은 자연 유하식으로 배출되게 하였다.

그리고 가스 발생량 측정과 가스 조성 분석을 위한 가스 저장조는 부상식 10 l 탱크를 사용하였으며 발생 가스의 용해를 방지하기 위하여 포화식염수 (10% NaCl+1 N H₂SO₄)를 이용하였다.

그리고 소화조 내의 존재 형태에 따른 철이온 농도 측정은 혐기성 반응조에서 시료를 채취하여 HCl을 투여하여 pH를 낮춘 시료와 원심 분리기를 이용하여 슬러지를 고액 분리한 후 상등수에 HCl을 투여하여 pH를 낮춘 시료를 각각 산화시켰다. 각각 준비된 시료는 원자흡광도법 (Atomic Absorption Spectrophotometer AAS)을 이용하여 원심 분리를 행하지 않고 산화시킨 시료를 이용하여 총 철이온의 농도를 측정하였다.

Table 1. Measuring Instruments list and method.

Parameter	Unit	Methods and Instrument
pH	-	pH meter
COD _{Cr}	mg/l	Open reflux titrimetric method
Volatile acids	mg HAC/l	Distillation method
Alkalinity	mg/l as CaCO ₃	Titration method
TKN	mg/l	Macro Kjeldahl method
NH ₃ -N	mg/l	Titrimetric method, Electrode method
Fe	mg/l	Atomic Absorbance method
Sulfide	mg/l	Iodometric method
Sulfate	mg/l	Turbidimetric method
Gas Production	l/day	Wet Gas meter
Gas Composition	%	Detector, Gas Chromatograph

III. 실험결과 및 고찰

1. 혐기성 발효 공정시 중화제와 철염주입에 의한 영향

쌀보리 주정폐액의 혐기성 소화에 있어 중화제 종류에 따른 소화효율을 관찰하기 위해 강염기인 NaOH와 약염기인 NaHCO₃를 첨가하여 반응조를 운영하였다.

쌀보리 주정폐액내 용존성 황화물의 농도가 약 300 mg/l 이상 존재하므로 황화물에 의한 지해 현상이 추정되었으며 철이온을 첨가할 경우 지체기간(Lag phase)의 단축으로 인하여 원활한 소화특성을 나타내었으므로 본 실험에서는 FeCl₃를 첨가한 반응조를 같이 운전하였다.

본 실험에서는 NaHCO₃를 2,500 mg/l as CaCO₃로 쌀보리 주정폐액내에 첨가하여 10일간 적응시킨 후, 유입 기질에 NaHCO₃만을 첨가할 경우와 유입 기질에 NaHCO₃와 FeCl₃를 동시에 첨가하여 단계별로 NaHCO₃의 첨가량을 감소시켰다.

NaHCO₃만 투입한 경우와 NaHCO₃와 FeCl₃를 동시에 투입한 경우는 같은 시기에 소화조를 운전하였지만, 강염기인 NaOH를 첨가한 반응조는 시간상으로 앞서 운전하였으며, 이때 NaOH의 첨가는 기질의 pH가 7.0이 되도록 조절하여 소화조에 투입하였다. Table 2는 운전기간 동안 중화제 종류와 FeCl₃의 첨가에 따른 혐기성 소화 특성과 운전 조건을 나타낸 평균값이다. Fig. 3은 유입유기물당 가스 발생율 변화를 나타냈고 Fig. 4는 pH 변화, Fig. 5은 휘발산 농도 변화, Fig. 6은 유기물질 제거효율 변화를 나타낸 것이다.

쌀보리 주정폐액내에 중화제 NaHCO₃와 중화제 NaOH를 첨가하여 운전하고, NaHCO₃와 FeCl₃를 같

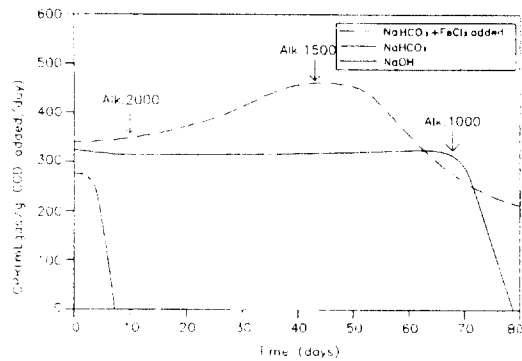


Fig. 3. Variation of alkalinity on gas production of peeled barley stillage.

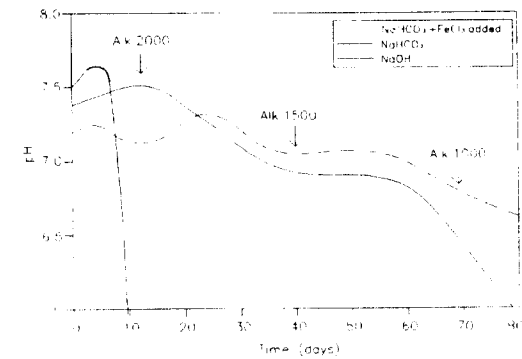


Fig. 4. Variation of alkalinity on pH of peeled barley stillage.

이 첨가하여 운전하였다.

Fig. 3에서 중화제로서 NaOH를 투입하여 운전할 경우 전혀 활성을 띠지 못하고 운전개시 6일 후에 가스생성이 중단되었으며, FeCl₃의 첨가에 관계없이 NaHCO₃를 기질에 2,000~1,500 mg/l as CaCO₃로

Table 2. Characteristics of anaerobic digestion as kind of neutralizer.

Item	NaHCO ₃			NaHCO ₃ +Fe			NaOH
	Alk. 2,000 mg/l	Alk. 1,500 mg/l	Alk. 1,000 mg/l	Alk. 2,000 mg/l	Alk. 1,500 mg/l	Alk. 1,000 mg/l	
Q(l/day)	14.94	16.48	16.31	15.22	15.86	15.59	12.9
OLR (kgCOD/m ³ · day)	6.06	4.85	4.61	6.45	4.70	4.29	3.58
pH	7.20	7.15	6.99	7.25	7.02	6.78	7.33
VA (mg/l)	181	142	-	123	34	-	-
GPR	84	84	-	91	90	-	-
(m/GAS/gCODadded)							
CO ₂ 함량(%)	351	344	339	373	366	342	-
Bicarbonate	16	14	-	13	13	-	-
Alk.(BAT) (mg/l as CaCO ₃)	1712	1320	-	1650	1003	-	-

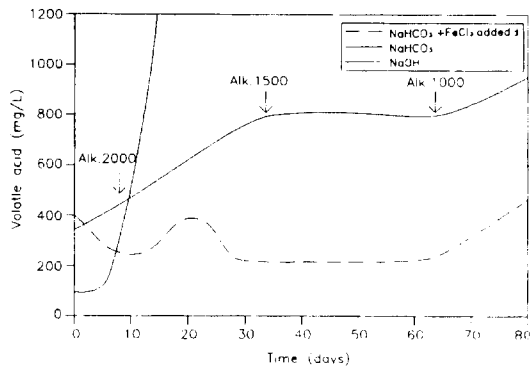


Fig. 5. Variation of alkalinity on VA of peeled barley stillage.

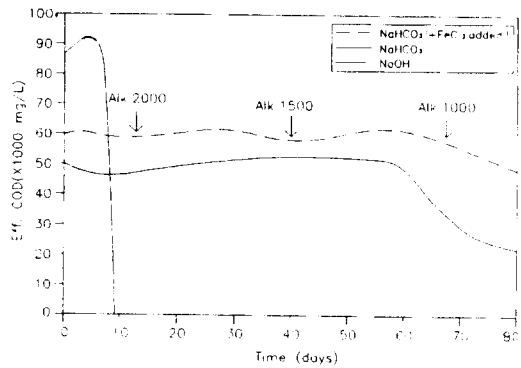


Fig. 6. Variation of alkalinity on COD of peeled barley stillage.

알카리도를 첨가할 경우 안정적인 가스생성율을 보여주고 있으나 기질에 1,000 mg/l as CaCO_3 로 알카리도를 첨가할 경우 70일이 경과 후 급격한 가스생성율이 감소되고 있다.

유입 기질에 알카리도를 2,000 mg/l as CaCO_3 로 첨가할 경우 FeCl_3 를 첨가한 소화조는 유입 유기물(COD)당 평균 가스생성율이 363 mg/l로 FeCl_3 를 첨가하지 않은 소화조의 351 mg/l보다 높게 나타나고 있으며, 유입 알카리도 1,500 mg/l as CaCO_3 를 첨가한 경우에도 유입 유기물(COD)당 평균 가스생성율이 각각 366과 344 mg/l로 높게 나타나고 있다. 또한 유입 알카리도를 1,000 mg/l as CaCO_3 로 첨가할 때 유입 유기물(COD)당 평균 가스생성율이 각각 342와 339 mg/l이지만 소화조 운전 10일 후부터 급격한 감소를 나타내며 11일째에 완전히 중단되었다.

Fig. 4는 pH 변화를 보여주고 있는데 중화제 NaOH

를 투입하여 운전할 경우 전혀 적정 수준을 유지하지 못하고 급격한 변화를 나타내고 있다.

중화제 NaHCO_3 를 유입 기질에 2,000 mg/l as CaCO_3 로 첨가할 경우 FeCl_3 의 첨가 유무에 관계없이 7.0 이상을 유지하고 있으며, 유입 알카리도 1,500 mg/l as CaCO_3 를 첨가할 경우에 FeCl_3 를 첨가한 소화조가 pH 7.12~7.02보다 낮게 나타나고 있다. 그러나 2,000~1,500 mg/l as CaCO_3 로 첨가할 경우 FeCl_3 의 첨가 유무에 관계없이 소화조의 pH가 적정한 수준을 유지하고 있지만, 기질에 NaOH를 투입하여 유입 알카리도를 1,000 mg/l as CaCO_3 로 유지할 경우 소화조의 실패를 가져온 것은 투입되는 알카리도가 CO_2 평형과 휘발산의 중화에 요구되는 알카리량보다 적기 때문에 소화조 운전 9일 후에 완전히 소모되어 휘발산이 축적되고 pH가 내려가게 되어 메탄 생성균의 활성에 불리한 환경을 초래하여 소화조의 실패를 가져온 것이다. 따라서 쌀보리 주정폐액에서 적정 중화제 첨가량은 1,500 mg/l as CaCO_3 이상이어야 소화조의 안정적인 운전을 기대할 수 있다. Fig. 5은 알카리도의 변화에 따른 쌀보리 주정폐액의 VA의 변화를 보여주고 있는데, NaOH를 유입기질에 2,000 mg/l as CaCO_3 로 첨가할 경우 5일 이후 급격한 유기산의 증가로 발효에 적정하지 못한 수준을 나타내고 있고 NaHCO_3 투입시 알카리도 1,500 mg/l as CaCO_3 를 첨가한 소화조가 300 mg/l의 적정한 수준을 나타내고 있다. 기질에 NaHCO_3 만을 투입할 경우는 FeCl_3 첨가시보다 높은 VA를 보이고 있다.

Fig. 6은 알카리도 변화에 따른 쌀보리 주정폐액의 COD 제거율의 변화를 나타낸 Fig. 5로 NaOH를 유입기질에 2,000 mg/l as CaCO_3 로 첨가할 경우 5일 이후부터 급격한 COD 제거율의 저하를 나타내고 NaHCO_3 와 FeCl_3 의 투입시 유입 알카리도 1,500 mg/l as CaCO_3 를 첨가시 COD 제거율의 변화는 60%를 상회하며 유입 알카리도 2,000 mg/l as CaCO_3 를 첨가시 COD 제거율의 저하를 가져왔으며, NaHCO_3 만을 투입시 COD 제거율은 FeCl_3 를 투입할 경우보다 하회하고 있다.

이와같은 결과는 쌀보리 주정폐액의 안정적인 소화를 위해 중화제는 NaOH보다 NaHCO_3 를 투입하여야 하며 NaHCO_3 를 투입할 경우 FeCl_3 의 첨가 유무에 관계없이 기질의 유입 알카리도를 1,500 mg/l as CaCO_3 이상 유지하는 것이 바람직하다. 또한 Table 2와 Fig. 3, 4, 5, 6, 7에 나타난 것처럼 알카리도가 1,500 mg/l as CaCO_3 이상 유지될 경우 FeCl_3 의 첨가

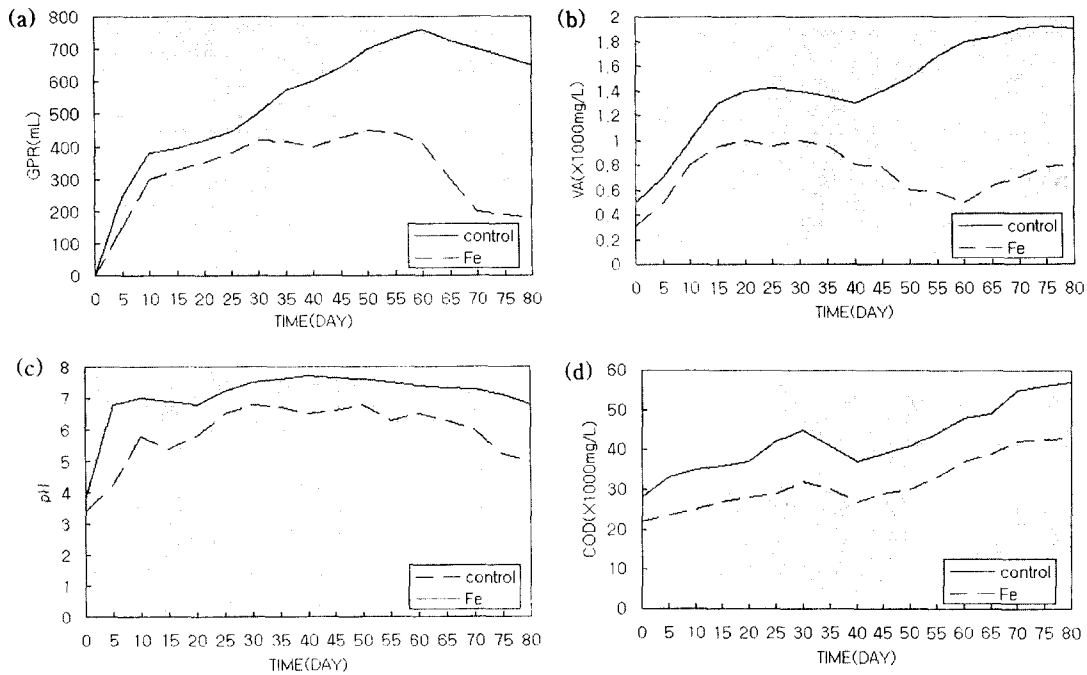


Fig. 7. Characteristics of anaerobic digestion added both calcium and ferricion to peeled barley stillage at 3,000 m³ scaled reactor (a) GPR, (b) VA, (c) pH, (d) COD.

는 유입 유기물(COD)당 평균 가스생성율의 증가와 유기물질 제거효율의 증가를 가져올 수 있으며, 소화 조 내의 휘발산 농도를 낮게 유지시킬 수 있다.

2. 3000 m³ 규모 소화조 실험에서의 결과 고찰

본 논문은 국내의 대표적인 주정원료인 쌀보리로 주정폐액에 대한 혐기성 소화 특성을 검토하고 주정 공장에서 주정폐액 처리시 많은 문제점을 내포하고 있는 쌀보리 주정폐액의 저해 요인조사 및 해결방안을 제시하여 폐수처리 공정으로부터 발생하는 메탄 가스의 회수율을 극대화하기 위하여 실험실 규모 및 pilot 규모의 연속식 메탄 발효조를 일용하여 예비 실험을 거친 후, 유기물질 부하율을 2.5 COD · Kg/m³ · d 부터 부하율을 단계적으로 증가시켜 실제 현장소화조에 적용하여 실험하였으며 Table 3에 철의 첨가에 따른 쌀보리 주정폐액의 3000 m³ 규모 소화조의 혐기성 소화 특성을 나타내었다.

쌀보리 주정폐액처리의 효율 증진을 위하여 실험실 규모의 연속식 실험과 pilot 규모의 연속식 실험을 통해 얻어진 결과에 따라 현장에 설치된 3,000 m³ 규모의 소화조내 적용하였을 경우에 나타난 현상을 Fig. 7에 실험기간 동안의 가스발생율, 휘발산 농도

그리고 pH와 COD의 농도변화를 나타내었다.

Fig. 7 (a)의 가스 발생량의 변화를 살펴보면 쌀보리 주정폐액의 혐기성 소화시 수리학적 체류시간 20일, 30일 및 40일에서 가스 발생율은 각각의 수리학적 체류시간에 따라 일정기간동안 안정적으로 운전되다가 급격히 감소되어 소화공정이 중지된다. 쌀보리 주정폐액을 이용한 메탄발효는 수리학적 체류시간에 관계없이 저해인자에 의한 영향으로 메탄발효를 유지할 수 있는 한계점에 도달된 직후 급격한 가스 발생량의 감소가 나타난다고 할 수 있으며 단지 유기물질 부하율이 적어질 경우 다만 소화의 실패가 일어나는 시점을 연장할 수 있을 뿐이다.

그러나, 철염을 주입한 결과 유기물질 부하율을 단계적으로 증가시킬 경우에 정상적인 발효가 진행되어 지속적으로 가스 발생량이 증가되며 유기물질 부하량이 5.7 COD · kg/m³ · d로 과부하됨에 따라 gas발생량을 감소되고 있음을 알 수 있다.

또한 Fig. 7 (b)휘발산의 농도 변화를 살펴보면 control의 경우, 운전시작 단계인 유기물질 부하량 2.5 COD · kg/m³ · d에서 1,800 mg/l의 높은 휘발산 농도를 나타내며 소화일수가 50일 경과 후 유기물질 부하율이 5.0 COD · kg/m³ · d를 초과하면서 2,000

Table 3. Characteristics of anaerobic digestion added ferric ion to peeled barley stillage at 3,000 m³ scaled reactor

Item	Control	Sample				
		O L R 2.5 Kg/m ³ d	O L R 3.0 Kg/m ³ d	O L R 4.0 Kg/m ³ d	O L R 5.0 Kg/m ³ d	O L R 5.7 Kg/m ³ d
pH	5.8-6.8	7.27	7.32	7.10	7.12	7.16
COD(mg/l)	69,000	25,000	19,000	22,200	23,000	38,000
VA(mgHAc/l)	3,700	1,800	707	590	482	2,980
Alk.(mgCaCO ₃ /l)	5,800	4,053	4,720	4,450	4,030	2,640
HRT(day)	-	24.88	21.09	15.83	12.33	10.15
GPR(m ³ kg COD _{in} · d)	0.02-0.42	0.57	0.42	0.36	0.37	0.33
GPR(m ³ kg COD _{out} · d)	0.03-0.68	0.58	0.62	0.68	0.75	0.56
COD 제거율(%)	2.5-68.5	60.1	64.7	68.9	70.1	58.6
CO ₂ 함량(%)	50.4	35.0	35.0	33.0	32.0	39.0
실부하율(kg/m ³ · d)	-	2.56	3.15	4.45	5.18	5.90

mg/l 이상으로 급격한 휘발산 농도 상승이 나타나 적절한 발효가 이루어지지 않았다.

이러한 휘발산의 축적은 유입 기질에 존재하는 저해인자로 인한 메탄생성 미생물의 활성 저하에 기인한다고 할 수 있다. 즉, 메탄생성미생물은 아세트산 생성미생물에 비하여 한계수율이 낮은 뿐만 아니라 비증식 속도 역시 낮아 고분자 유기물질로 부터 가스 상태의 메탄에 이르는 과정에서 메탄 생성반응의 속도 제한 단계인 것으로 알려져 있다. 그러므로 쌀보리 주정폐액을 혐기성 소화시키는 과정에서 휘발산이 지속적으로 축적되는 것은 기질내에 존재하는 저해물질에 기인하여 주변 환경에 민감하게 작용하는 메탄생성미생물이 영향을 받아 휘발산을 원활히 메탄으로 전환시키지 못하기 때문으로 사료된다.

이에 따라 6 mM의 철염을 주입한 결과 실험 초기 단계에서는 휘발산 농도 1,760 mg/l로 발효 적정 농도보다 다소 높은 경향을 보이다가 수리학적 체류시간이 경과 되고, 부하율이 단계적으로 증가되는 과정에서 유기물질 부하율이 3.0 COD · kg/m³ · d에서 707 mg/l, 4.0 COD · kg/m³ · d에서 590 mg/l, 5.0 COD · kg/m³ · d에서 482 mg/l로 안정적인 발효 상태가 진행되다가 부하율이 과도하게 증가 함에 따라 휘발산의 농도가 급증하게 되었다. 따라서 철염의 주입으로 인하여 유기물의 부하가 단계적으로 증가할 경우, 휘발산의 농도는 발효에 적절한 수준으로 나타나 pilot 규모에 의한 연속식 실험에서보다 처리 효율이 증진되는 결과로 나타났다.

Fig. 7 (c) pH의 변화를 살펴보면 control의 경우 휘발산의 농도가 증가 함에 따라 pH의 농도가 저하함으로써 발효에 부적합 하였으나 철염을 주입한 경

우, pH 7.2~7.3으로 메탄 생성 미생물의 성장에 적합한 조건으로 소화조가 운전되어 pilot규모의 연속식 소화조에서 보다 효율적인 소화가 이루어졌다.

Fig. 7 (d)의 유출되는 슬러지의 COD 변화를 관찰하면 원폐액 자체만을 기질로 한 Control의 경우 정상적인 소화가 유지되지 못하여 COD는 69,000 mg/l 이상으로 지속적인 증가 추세를 나타내었으나, 소화조내 철염을 주입한 결과, 유기물질 부하가 단계적으로 증가될 경우 COD농도 23,000 mg/l로 저하되어 안정적인 소화가 이루어짐에 따라 COD제거율이 70.1%에 이르러 pilot실험의 COD제거율 66.8%에 비해 처리 효율의 증가를 나타내었다.

쌀보리 폐액은 소화조에 메탄발효 시킬 경우 철이온을 첨가하였을 때 5.0 Kg/m³일 이하에서는 정상적인 메탄발효가 가능하면 잉여반송 2 m³/시간 소화조에 반송함으로써 메탄 생성균 감소를 방지하여 운전한 경우 적절한 소화조 운영이 가능하였다.

따라서 연속식으로 진행된 Pilot 규모와 현장에 설치된 3,000 m³ 규모의 소화조에 적용하였을 때에도 동일하게 철을 주입함으로써 탈수공정을 거치지 않은 쌀보리 주정폐액을 낮은 휘발산 농도를 유지하면서 효율적으로 메탄 발효 시킬 수 있었으며, 특히 3,000 m³ 규모의 소화조에서는 기질 변화가 진행될 경우에도 성공적으로 혐기성 처리를 할 수 있음을 보여 주었다. 현장에서는 3,000 m³ 규모의 소화조에서 쌀보리 주정폐액의 처리가 성공적으로 수행되어 추후 16,000 m³의 전체 소화조에도 확대 적용함으로써 가스 발생량의 증대 뿐만 아니라 안정된 후처리 공정을 유도하였으며 쌀보리 주정폐액의 탈수공정을 거치지 않아도 효율적인 메탄 발효공정이 진행되었으므로 응집제 및 전력비 소요가

대폭 감소되는 효과를 얻을 수 있었다.

3. 실험실, Pilot, 3000 m³ 규모 소화조 실험 결과의 비교고찰

쌀보리 주정폐액의 혐기성 소화 효율 향상을 위하여 칼슘과 철에 대한 회분식 실험과 실험실 규모의 연속식 소화 실험을 실시한 결과 회분식 실험에서는 칼슘과 철을 동시에 첨가할 경우 메탄생성미생물의 소화 효율 증대와 휘발산의 저해를 완화시킬 수 있었지만 실험실 규모의 연속식 소화 실험에서는 철의 첨가만으로도 안정적인 메탄 발효를 유지할 수 있었다. 이는 회분식 실험과 연속식 실험의 기질의 유입 유출 방법의 차이에 기인된다고 할 수 있는데, 회분식 실험의 경우 소화 슬러지와 기질과의 비를 1:2로 하여 일정기간 동안 혐기성 소화시키지만 연속식 실험의 경우 수리학적 체류시간에 해당하는 양만을 반응조에 투입하기 때문이다. 즉, 회분식 실험에서는 소화슬러지의 2배에 해당하는 기질이 한 번에 투입됨으로써 성장속도가 상대적으로 낮은 메탄생성미생물이 성장 속도가 빠른 산생미생물에 의해 생성하는 휘발산을 충분히 메탄으로 전환시키지 못하고 반응조에 축적되어 저해를 나타내지만 연속식 본 실험에서는 만약 수리학적 체류시간이 15일인 경우 소화 슬러지의 1/15에 해당하는 기질이 매일 투입되므로 생성되는 휘발산 농도가 회분식 반응조보다 상대적으로 낮게 되고 철에 의해 활성이 증대된 메탄생성미생물이 휘발산을 충분히 소화함으로써 반응조내에 휘발산이 축적되지 않으므로 휘발산에 의해 저해가 나타나지 않은 것으로 생각된다.

따라서 실험실, pilot 규모의 연속식 실험 결과를 바탕으로 3,000 m³ 규모의 현장 소화조에서의 현장 적용을 위해 혐기성 발효 효율을 비교하기 위하여 유기물 부하량에 따른 gas 발생량의 변화에 따라 CO₂ 와 CH₄ gas의 조성 비율을 검토하였으며, 이 과정에서 회분식 실험 결과는 비연속식 실험으로 진행 되었으므로 실험결과와의 비교 고찰에서 제외하였다.

1) 유기물 부하량에 따른 gas 발생량과의 관계

실험실, pilot 규모의 연속식 실험 및 3,000 m³ 규모의 현장소화조에서의 유기물 부하량의 변화에 따른 가스 발생량의 변화를 Table 4에 나타내었다.

Table 4를 분석하여 보면 실험실 규모 및 pilot 규모의 소화조에서는 부하량이 증가함에 따라 가스 발생량이 정비례 하여 안정적으로 증가 하였으며, 3,000 m³ 규모의 현장 소화조에서는 pilot 규모의 연

Table 4. Comparison of quantity of gas production at lab. scaled, pilot scaled and 3,000 m³ scaled reactor

Reactor	OLR (COD kg/m ³ d)	GPR (ml/gas/gCOD added)
Lab.scaled reactor	3.0	339
	4.0	374
	5.0	438
Pilot scaled reactor	3.0	420
	4.0	460
	5.0	480
3,000 m ³ scaled reactor	3.0	580
	4.0	620
	5.0	680

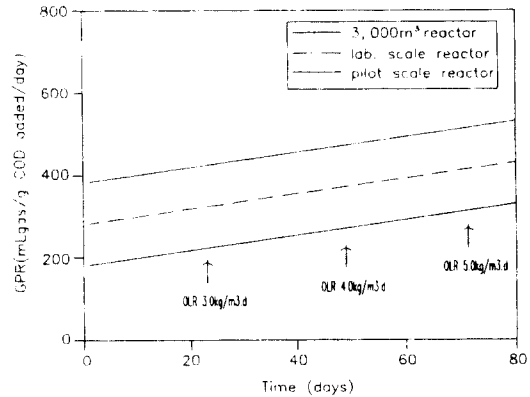


Fig. 8. Comparison of GPR at lab. scaled, pilot scaled and 3,000 m³ scaled reactor.

속식 실험에서 보다 20% 정도의 gas 발생량이 증가 함으로써, 소화조의 효율을 증진하게 되었는데 이를 Fig. 8에 나타내었다.

2) CH₄ 및 CO₂ 가스 조성 비율의 검토

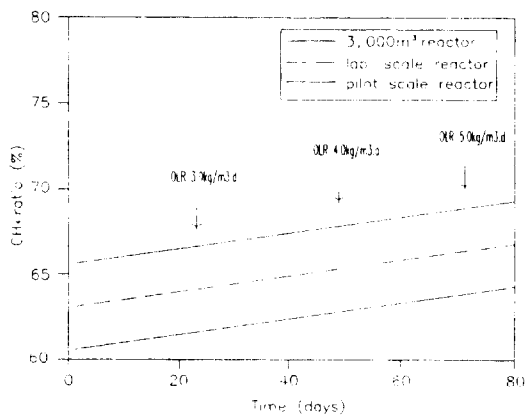
앞서 검토한 바와 같이 가스 발생은 유기물질 부하량의 증가와 비례하여 증가함을 알수 있었으며 발생된 gas내에 CH₄ 및 CO₂ gas의 조성 비율을 검토함으로써 실험실, pilot 규모의 연속식 실험과 3,000 m³ 규모 현장 소화조에서의 혐기성 처리 효율을 비교하기 위하여 CH₄ 및 CO₂ 가스의 조성 비율을 Table 5와 같이 나타내었다.

Table 5에 나타난 바와 같이 유기물질의 부하량이 증가함에 따라 CH₄ gas의 함량이 비례적으로 증가 하였으며, gas 내의 CO₂ 및 CH₄ 분석한 결과 Fig. 9과 같이 나타내었다.

따라서 실험실 및 pilot 규모의 연속식 실험에서도

Table 5. Comparison of composition between CH₄ and CO₂ gas

Reactor	OLR(COD · kg/m ³ d)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
Lab-scaled reactor	3.0	39	61
	4.0	38	63
	5.0	35	65
Pilot-scaled reactor	3.0	38	62
	4.0	37	63
	5.0	34	66
3,000 m ³ scaled reactor	3.0	35	65
	4.0	33	67
	5.0	32	68

**Fig. 9.** Comparison of composition with CH₄ and CO₂ gas at lab. scaled reactor, pilot scaled reactor and 3,000 m³ scaled reactor.

다 3,000 m³의 현장 소화조에서의 경우, CH₄ gas의 함량이 더욱 높은 결과로 나타남에 따라 실험실 및 pilot 규모의 연속식 실험을 3,000 m³ 현장 소화조에 적용함으로써 혐기성 처리 공정의 효율을 향상시킬 수 있었다.

또한 연속식으로 진행된 Pilot 규모와 현장에 설치된 3,000 m³ 규모의 소화조에 적용하였을 때에도 동일하게 철을 주입함으로써 탈수공정을 거치지 않은 쌀보리 주정폐액을 낮은 휘발산 농도를 유지하면서 효율적으로 메탄 발효시킬 수 있었으며, 특히 3,000 m³ 규모의 소화조에서는 기질 변화가 진행될 경우에도 성공적으로 혐기성 처리를 할 수 있음을 보여 주었다.

V. 결 론

본 연구는 고온 메탄 발효조를 이용하여 쌀보리

주정폐액에 영양물질을 주입하여 발효조내 기질변화를 조사하고 국내의 대표적인 주정 원료인 쌀보리 주정폐액에 대한 혐기성 발효 특성을 검토하여 처리 시 많은 문제점을 내포하고 있는 쌀보리 주정폐액의 저해인자 조사와 발효 효율 향상 방안에 대하여 실험이 실시되었다. 그러나 쌀보리 주정폐액의 발효 효율 향상 방안이 미량원소로서 철을 첨가하는 것이 효과적이었으므로 혐기성 발효 공정에서 철의 영향에 대하여 조사하고 저해 요소를 규명하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 혐기성 발효 공정에 있어 영양 물질의 결핍에 따라 6 mM의 철을 주입 함에 따라 메탄생성 미생물의 활성이 증대되었고, 발효조내 황화물과의 침전을 억제함으로써 최대의 효과를 얻을 수 있었다.

2. 쌀보리 주정폐액의 혐기성 소화시 중화제로서 NaHCO₃를 첨가하고 FeCl₃를 동시에 주입한 경우 유입 알칼리도가 1,500 mg/l as CaCO₃ 이상을 유지할 때 안정적인 소화조 운전이 가능하였으며 가스 생성율과 유기물 제거율의 증가를 나타내었다.

3. 쌀보리 주정폐액의 회분식 실험에서 칼슘과 철을 혼합하여 첨가한 경우 미생물의 활성 증가 뿐만 아니라 휘발산에 의한 저해도 제거할 수 있었다.

4. 실험실 규모의 연속식 반응조에서는 회분식 실험과는 달리 쌀보리 p 주정폐액의 소화 효율을 향상시키기 위해서는 칼슘보다 철을 첨가할 경우 효과적으로 메탄 발효시킬 수 있었다.

5. Pilot 규모와 현장에 설치된 3,000 m³ 규모의 소화조에서 쌀보리 주정 폐액의 혐기성 소화 공정시 발효조내 철염을 주입한 결과 주입하지 않았을 경우보다 유기물 부하량이 증가됨에 따라 가스 발생량이 비례적으로 증가하였고, CH₄ 가스 함량은 68%에 이르렀고 COD농도의 제거율이 70.1%로써 효율적으로 메탄 발효가 진행되어 이는 고농도의 난분해성 유기물질이 저농도의 유기물질로 분해됨으로써 환경 보전에의 기여를 의미하였다.

참고문헌

- 1) Pretorius W. A.: Anaerobic Digestion of Raw Sewage. *Water Research*, **5**, 112-121, 1971.
- 2) Neilands J. B.: *Microbial Iron Metabolism*. Academic Press, New York, 256-273, 1993.
- 3) Atlas, R. M., Bartha, R.: *Microbial Ecology Fundamentals and Applications*. Addison-Wesley Pub. Co., Philippines, 15-22, 1981.
- 4) Toerien, D. F., Siebert, M. L., Hattingh, W. W. J.

- : The Bacterial Nature of the Acid-Forming Phase of Anaerobic Digestion. *Water Research*, **1**, 497-507, 1992.
- 5) Thiel, P. G., Toerien, D. F., Hattingh, W. H. J., Korze, J. P., Siebert, M. L.: Interrelationships between Biological and Chemical Characteristics in Anaerobic Digestion. *Water Research*, **2**, 833-848, 1988.
 - 6) Kirsch, E. J., Sykes, R. M.: Anaerobic Digestion in Biological Waste Treatment. *Prog. Ind. Microbiol.*, **9**, 1971, 155-237, 1991.
 - 7) Taylor, G. T., Pirt, S.: Nutrition and Factors Limiting the Growth of a Methanogenic Bacterium. *J. Arch Microbiol.*, **113**, 17-22, 1992.
 - 8) Speece, R. E., McCarty, P. L.: Nutrient Requirements and Biological Solids Accumulation in Anaerobic Digestion. *Advances in Water Pollution Research, Proceedings of the 1st International Conference on Water Pollution Research*, **2**, 305-322, 1994.
 - 9) Patel, G. B., Khan, A. W., Roth, L. A.: Optimum Levels of Sulphate And Iron for the Cultivation of Pure Cultures of Methanogens in Synthetic Media. *Journal of Applied Bacteriology*, **45**, 347-355, 1988.
 - 10) Jack, M. E., Farquar, G. J., Cornwall, G. M.: Anaerobic Digestion of Primary Sludge Containing Iron Phosphate. *Water Pollution Research in Canada*, **8**, 91-109, 1991.
 - 11) Owen, W. F., Stuckey, D. D., Healy, J. B., Young, L. Y., McCarth, P. L.: Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. *Water Res.*, **13**, 485-492, 1989.
 - 12) Hoban, D. J., Van den Berg, L. J.: Effect of Iron on Conversion of Acetic Acid to Methane During Methanogenic Fermentation. *Appl. Bacteriol.*, **47**, 153-159, 1992.
 - 13) Callander, I. J.: The Development of the Tower Fermenter for Anaerobic Digestion. Ph. D. thesis. The University of Sydney, Sydney, Australia, 379-401, 1982.
 - 14) Guy Fauque: Properties of (NIFE) and (NIFESE) Hydrogenases from Methanogenic Bacteria. *Microbiology of Extreme environments and its Potential for Biotechnology*, Elsevier Science Publishers LTD., London & New York, 251-263, 1993.
 - 15) Diekert, G., Jaenchen, R., Thauer, R. K.: Biosynthetic Evidence for Nickel Tetrapyrrole Structure of Factor F430 from Methanobacterium Thermoautotrophicum. *FEBS Letts*, **119**, 118-120, 1991.
 - 16) Diekert, G., Klec, B., Thauer, R. K.: Nickel a Component of Factor F430 Methanobacterium Thermoautotrophicum. *Arch Microbiol.*, **124**, 103-106, 1992.
 - 17) Diekert, G., Weber, B., Thauer, R. K.: Nickel Dependence of Factor F430 Content in Ethanobacterium Thermoautotrophicum. *Arch Microbiol.*, **127**, 73-78, 1988.
 - 18) Whitman, W. B., Wolfe, R. S.: Presence of Nickel in Factor F430 from Methanobacterium Bryantii. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **92**, 1196-1201, 1991.
 - 19) Schonheit, P., Moll, J.: Nickel, Cobalt, and Molybdenum Requirement for Growth of M. Thermoautotrophicum. *Arch. Microbiol.*, **123**, 105-107, 1989.
 - 20) McCarty, P. L.: Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part Three Toxic Materials and Their Control. *Public Works*, **95**, 123-126, 1994.
 - 21) Kugelman, I. J., Chin, K. K.: Toxicity, Synergism and Antagonism in Anaerobic Waste Processes. *Anaerobic Biological Treatment Processes*, American Chemical Society, Washington, D.C., 55-90., 1991.
 - 22) Albetson, O.E.: Ammonia Nitrogen and Anaerobic Environment. *JWPCF*, **33**, 978-995, 1992.
 - 23) Melbinger, N.R., Donnellon, J.: Toxicity Effects of Ammonia-Nitrogen in High-rate Digestion *JWPCF*, **43**, 1658-1670, 1991.
 - 24) Van Velsen, A. F. M.: Anaerobic Digestion of Piggery Waste 2. Start-up Procedure. *Neth. J. Agric. Sci.*, **27**, 142-152, 1989.
 - 25) Winfrey, M. R., Zeikus, J. G.: Effect of Sulfate on Carbon and Electron Flow during Microbial Methanogenesis in Freshwater Sediments. *Appl. Environ Microbiol.*, **33**, 283-295, 1987.
 - 26)花木啓祐 et al.: 嫌気性消化における脂肪酸の代謝. *下水道協会紙*, **18**, 30-39, 1981.
 - 27) Speece, R. E.: anaerobic Biotechnology for Industrial Waste water Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 416-426, 1993.
 - 28) Callander, I. J., Barford, J. P.: Precipitation, Chelation, and the Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion, I. Methodology. *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 1947-1957, 1993.
 - 29) Callander, I. J., Barford, J. P.: Precipitation, Chelation, and the Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion, I. Methodology. *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 1959-1972, 1983.
 - 30) 신항식 외: 혐기성 소화 효율 향상에 관한 연구. *동력 자원부*, 125-137, 1985.