

活性슬러지의 嫌氣性消化에 미치는 影響因子에 관한研究

최홍복 · 황경엽* · 김윤신**

한양대학교 대학원 토목공학과
한국과학기술연구원 환경연구센터*
한양대학교 환경 및 산업의학연구소**

A Study on Factors Affecting Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge

Hong-Bok Choi, Kyung-Yub Hwang* and Yoon-Shin Kim**

Department of Civil Engineering, Graduate School, Hanyang University, Seoul
Korea Institute of Science and Technology, Environment Research Center, Seoul*
Institute of Environmental and Industrial Medicine, Hanyang University, Seoul.**

ABSTRACT

This study was carried out to investigate factors affecting anaerobic digestion enhancement of waste activated sludge(WAS). In order to this investigation, the degradability and rupture of micro-organisms cell present in WAS, and mesophilic anaerobic digestion(MAD) of these compounds, were also evaluated. The micro-organisms cell in WAS were ruptured by a mechanical jet stream and smashed under pressure of 30 bar. The rupture level of micro-organisms cell in WAS were determined using phosphate, soluble protein and soluble chemical oxygen demand (SCOD) concentrations. It was found that the rupture level of micro-organisms cell within WAS increased with increasing pretreatment times, and the pretreated WAS once under pressure of 30 bar resulted in an increase in VS removal and methane production of 5%, 9% over the intact WAS of 35%, 71%, respectively, in batchwise MAD of 6-day and 14-day retention time. With the pretreatment and MAD of 6-day retention time used, mesophilic bioconvertibility as the biogasification of WAS were found to be significantly higher biogas of 1.850 ml than 300 ml under intact WAS. In conclusion it can be stated mechanical pretreatment enhances WAS bioconvertibility, while under identical treatment conditions, resulted in a considerable decrease in the bioconvertibility of intact WAS.

Keywords : Anaerobic digestion, Phosphate, Sludge pretreatment, Bioconvertibility.

I. 서 론

일반적으로 슬러지라고 하면 폐수로 부터 제거된 고형물 및 침전성 잔류물을 의미하며 폐수처리가 강화될수록 슬러지의 부피는 증가한다. 하수처리과정에서 발생하는 하수슬러지의 경우는 하수처리에서 가장 처리하기가 어렵고 비용 및 시간이 많이 소요되는 수처리 및 폐기물처리 문제로 간주되고 있다.^{1,7)}

* 본 연구를 위한 문헌정리, 물질분석은 1996년도 대우재단의 박사과정 장학지원 사업의 일환으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

하수슬러지는 하수유입수중 침전성 유기 및 무기성 물질인 1차슬러지와 용존 및 부유성 유기물이 폭기조에서 생물학적 처리후 발생하는 2차슬러지로 나눌 수 있고 하수의 유입수, 처리공정, 하수처리장의 운전방법 등에 따라서 다양하게 나타난다.

1994년말의 우리나라 하수슬러지는 약 920만톤/년이 발생되었으며 하수처리율은 1995년말 42%이고 2005년의 80%까지 매년 증가시킬 계획에 있고 인, 질소 등의 고도처리로 슬러지 발생량은 점차적으로 증가 될 것으로 예상된다.^{3,4,5)} 현재 우리나라에서는 대부분 하수슬러지의 안정화는 전처리 없이 재래

식 2단식 소화조에 의해서 이루어지고 있으나 이러한 공정은 장시간의 체류시간, 낮은 유기물제거 효율, 공정의 불안, 황화수소에 의한 악취발생 등의 문제점이 동반되어 왔다.^{8,11)}

중온혐기성소화는 복잡한 유기물의 형태를 CO₂나 CH₄과 같은 간단한 형태의 물질로 분해하므로 슬러지 뿐만 아니라 소화과정에서 대부분의 병원성 미생물이 사멸되므로 일반적인 오염물질의 최종처분을 위하여 적용하기가 적합하고 부산물로 열량이 높은 다양한 가스를 생성할 수 있어 경제적인 측면에서도 그 중요성이 부각되고 있다. 그러나 혐기성소화는 주변 조건에 따라 소화의 양상이 다양하게 변화되므로 운전의 어려움이 동반되는 단점이 여전히 남아 있기 때문에 유기물의 제거를 위한 가장 오랜된 공정중에 하나임에도 불구하고 아직도 다각도로 많이 연구되어야 할 환경오염물질 제거 공정 중에 한 분야로 간주되고 있다.^{12,10)} 특히, 하수슬러지중 2차슬러지는 대부분 호기성미생물 세포로 구성되어 있어 혐기성 미생물이 이용할 수 있는 기질이 미생물 세포내에 존재하기 때문에 그 자체는 혐기성소화를 위한 양질의 기질이 되지 못하고 있다. 또한 2차슬러지는 침전 및 농축과정을 통하여 슬러지 자체내의 모관결합수, 부착수, 내부수가 비교적 안정된 상태를 유지하므로 혐기성미생물의 접근이 어려워 기질로써 적합하지 못한 것으로 평가되고 있다. 이와 같은 2차슬러지의 구조적인 형태를 변화시켜 2차슬러지가 기질로써 혐기성 미생물이 보다 쉽게 이용할 수 있도록 하는 호기성 미생물 세포파괴 과정이 요구된다.^{1,3,8,9,12,13)} 이와 같은 일련의 문제점을 최소화하고자 전처리공정이 대두되었고 지금까지는 주로 열적전처리에 의해서 전처리되었다. 이 공정은 처리효율을 개선하고 후처리인 탈수효과도 증가시키고 있으나 가온(170-210°C) 및 냉각시에 소요되는 막대한 에너지 및 비용과 처리과정에서 발생하는 각종 악취 등으로 많은 문제점이 동반되고 있다.^{8,11)} 그러므로 이러한 전처리 공정개선의 일환으로 기계적인 전처리 방법에 의해서 2차슬러지를 고압으로 분사 및 충돌시키는 방법으로 2차슬러지내 미생물 세포를 파괴하는 방법을 시도한 바 있다.^{1,3)} 이러한 전처리 공정은 단순히 세포파괴 뿐만 아니라 슬러지 입자의 크기 감소, 비표면적 증가, SCOD증가, alkalinity 증가, 침전성감소, 산화환원전위의 감소 등의 효과가 나타나 전처리하지 않은 슬러지에 비해 4배이상의 소화시간을 단축할 수 있었고 소화 공정도 안정된 것으로 나타났다.

이에 본 연구는 혐기성소화의 주변조건의 변화의 하나로 하수 2차슬러지의 기계적인 전처리방법에 의한 세포 파괴에 대한 기초실험과 지금까지 연구된 효율적인 혐기성 소화를 위한 슬러지 전처리 공정연구의 결과^{1,3)}를 토대로하여 하수슬러지에 존재하는 미생물 세포의 파괴 정도를 인의 농도변화에 의해서 재확인하였으며 복잡한 유기물질이 혐기성 소화 과정을 통하여 유기산으로 부터 가스화되어 가는 과정에서 전처리를 실시한 슬러지와 실시하지 않은 슬러지의 비교를 통하여 전처리에 의한 슬러지의 상태변화가 혐기성소화에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

II. 실험 및 분석방법

하수슬러지 혐기성소화효율 개선을 위한 전처리 공정으로써 슬러지분사 및 충돌장치는 이미 사용된 1) 장치로 Fig. 1과 같은 고압분사 장치이다. 슬러지의 전처리는 Fig. 1과 같이 고압 분사의 충격에 견딜 수 있고 반복 분사가 가능하도록 하였으며 충돌판은 열처리된 철제환봉(ΦID20 mm)으로 제작되었고 분사노즐과 10 mm 간격으로 2개 설치하였다. 전처리 순서는 다음과 같다. 먼저 분사시 하수슬러지가 노즐을 잘 통과할 수 있도록 미세망 (710 μm standard testing sieve, No.25)으로 하수슬러지에서 모래 등을 제거한다. 모래 등이 제거된 하수슬러지를 Fig. 1의 제 1 저장조 (1)에 저장한다. 이 하수슬러지는 가압펌프 (2)에 의해서 원하는 압력으로 가압된 후 중간 T 밸브 (4), 연결관 (ΦID 6.2 mm), 노즐 (5)을 차례로 통과하여 충돌판 (6)에 충돌하면서

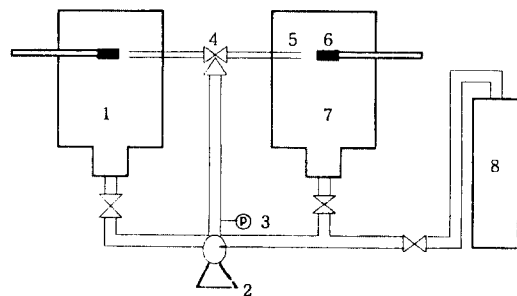


Fig. 1. Configuration of the equipment for sludge pre-treatment 1. sludge storage tank; 2. pressure pump; 3. pressure gauge; 4. T valve; 5. nozzle; 6. smash-plate; 7. sludge storage tank; 8. digester

1회 분사가 이루어지고 저장조 (7)로 이송된다. 반복 분사시는 방향을 전환하여 동일한 방법에 의해서 저장조(1)로 하수슬러지를 분사한다.

전처리시 시료의 미생물은 분사직전 30 bar 압력 상태에서 순간적으로 대기압에 노출되는 동시에 평판형의 충돌판에 의해 충격을 받게 된다. 이때 분사 노즐(ϕ ID 1.2 mm)로 부터 충돌판까지 분사되는 속도는 이론적으로 약 70 m/sec이며 충돌판에 가하는 힘은 약 0.80 kgf 이 된다.

분석항목은 Total solids(TS), Volatile solids(VS), 유기산, CH_4 , CO_2 , N_2 , PO_4^{3-} 이고 Standard Methods¹⁹⁾에 따라 분석하였고 유기산, CH_4 , CO_2 , N_2 은 GC로 분석하였으며 GC의 분석조건은 Model: Shinadsu-17A, Column: 1/8 in S.S; Packing material Porac-pak Q(A/W 80/100 mesh), Detector: Thermal Conductivity Detector, Temperature: Column (60°C) Injector(80°C) Detector(90°C), Carrier gas (He); 300 cc/min. Injection; 200 μ l이다. PO_4^{3-} 이온 크로마토그래피에 의해서 분석되었다.

III. 실험결과 및 고찰

2차슬러지의 물리화학적 상태변화가 혐기성소화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 전처리 실험을 실시하였고 여러가지 전처리 조건에서 회분식 혐기성 소화실험 결과 30 bar의 압력에서 1회 전처리한 경우가 전처리 압력에 비해 높은 혐기성소화효율을 나타내므로 30 bar 압력에서 1회 전처리한 경우와 전처리하지 않은 2차슬러지 대상으로 VS제거율, 유기산, 가스 발생량 및 조성 중심으로 전처리가 혐기성소화에 미치는 영향을 살펴보았다. 이와 같은 전처리 및 혐기성실험은 소화시간 경과에 따른 VS제거 기준으로 실시한 경우²⁾와도 유사한 결과가 나타났다.

1. 세포파괴도

Fig. 2는 2차슬러지를 30 bar 압력에서 각각 1~5회 전처리하였을 때 식(1)에 의해서 세포파괴도를 나타낸 것이다. Fig. 2에 나타나 있는 바와 같이 세포파괴도는 분사횟수가 증가할수록 증가하였다. 그러나 전처리 전에는 약 10%의 값이 30 bar 압력으로 1~20회 전처리시에 46~98% 까지 증가하여 분사횟수가 증가할수록 미생물 세포파괴도가 증가하는 것으로 나타났다. 증가폭은 최초 1회전처리시에 가장 높은 세포파괴도를 나타내고 있다.

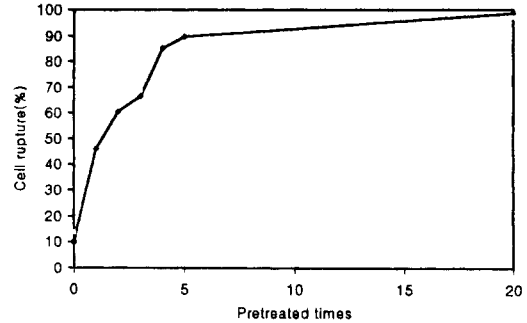


Fig. 2. Cell rupture (%) of WAS under pressure of 30 bar as a function of mechanical pretreatment conditions.

Table 1. Correlation as function of the indicators of micro-organisms cell rupture

Related equation	R-square
$X3=1.09 X1+5.2$	0.900
$X2=0.89 X1+14.7$	0.873
$X2=0.80 X3+11.1$	0.947

X1 : Calculated by equation (1)

X2 : Calculated by equation (2)

X3 : Calculated by equation (3)

세포파괴도는 식(2)와 같이 단백질 농도 또는 식(3)과 같이 SCOD농도에 의해서 나타낼 수 있다.²⁾ Table 1은 인, 단백질, SCOD 농도에 따라 세포파괴도의 상관관계식을 나타 낸 것으로 87% 이상으로 비교적 높은 상관성을 보여주고 있어 이러한 물질들은 세포파괴도의 정도를 나타낼 수 있는 지수가 될 수 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 세포파괴가 전체적으로 슬러지의 입자크기를 감소시키는 현상²⁾과도 일치하는 것으로 나타났다.

$$\text{세포파괴도}(\%) = \frac{\text{현재인 농도}}{\text{최대인 농도}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{세포파괴도}(\%) = \frac{\text{현재단백질 농도}}{\text{최대단백질 농도}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{세포파괴도}(\%) = \frac{\text{현재SCOD 농도}}{\text{최대SCOD 농도}} \times 100 \quad (3)$$

또한, 분사에 의한 압력차와 충돌에 의한 세포파괴 차이를 실험하기 위하여 충돌판 없이 수중에 시료를 분사했을 때에 전처리 전후의 인 농도 차이가

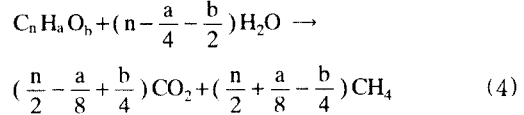
나타나지 않아 분사 및 충돌에 의한 2차슬러지 전처리에서 나타나는 인 농도의 증가는 전적으로 충돌효과에 의한 것으로 나타났다. 이와같은 현상은 단백질이나 SCOD를 기준으로 세포과피도를 실험을 실시했을 경우²⁾에도 유사하게 나타났다.

혐기성소화에서 율속단계에 대해서는 여러가지 주장이 있으며 일반적으로 혐기성소화의 제 4 단계인 메탄생성과정으로 알려져 있기도 하고 제 3 단계인 acetogene 과정으로 알려져 있기도 하나 소화대상 기질이 하수슬러지와 같이 고형물일 경우에 가수분해가 율속단계로 알려져있고 특히, 하수슬러지 가수분해속도는 가수분해에 의해서 생성된 용해성 기질의 제거 보다 느리게 나타나서 입자상의 유기물의 가수분해속도가 율속단계가 되므로^{1,2,12)} 이와같은 전처리를 통하여 유기물질 및 미생물 세포과피에 따른 SCOD 농도 증가와 슬러지의 입도크기 감소²⁾는 가수분해속도를 증가시킬 수 있는 것으로 판단된다.

2. 유기물의 변화

혐기성소화는 복잡한 유기물이 식(4)와 같은 과정을 통하여 간단한 메탄이나 이산화탄소로 전환되므로 최종적으로 발생하는 가스발생량을 측정하므로써 혐기성소화 효율을 평가할 수 있다. 각각 다른 압력에서 전처리된 슬러지를 회분식 혐기성소화시킨 결과 Fig. 3과 같이 가스발생량도 다르게 나타났다. 여러가지 전처리 조건 중에서 전처리 압력에 대비해서 혐기성소화효율이 높게 나타나는 전처리조건(30 bar 1회 전처리한 경우)과 전처리를 실시하지

않은 슬러지의 혐기성소화 양상을 비교실험하였다. 혐기성소화효율은 Fig. 3와 같이 가스발생량이 급속히 감소하는 지점(30 bar에서 1회 전처리한 경우 체류시간 6일 지점, 전처리를 실시하지 않은 슬러지의 경우 체류시간 14일 지점)에서 가스성분, 유기산, 유기물 제거효율을 분석하였다.



활성슬러지의 탄소성분은 (4)식과 같이 혐기성소화과정을 통해서 CH₄, CO₂로 전환되나 아래 식들과 같이 혐기성분해 대상의 기질상태[탄수화물류의 경우 식(5), 단백질류의 경우 식(6), 지방류의 경우 식(7)]에 따라서 최종분해 생성물의 함량이 다르게 나타날 수 있다.⁷⁾ 그러나 일반적으로 하수슬러지는 이러한 물질이 복합적으로 존재하고 있으므로 혐기성소화에서는 350 l CH₄/kg removal VS가 발생하고 있는 것^{12,13)}으로 연구되었으므로 이를 기준으로 하여 유기물제거 효율을 산정하였다.

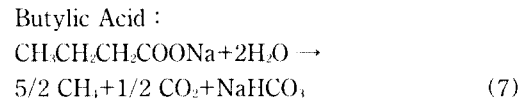
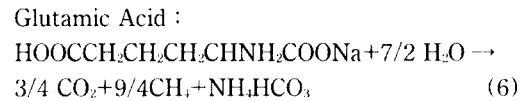
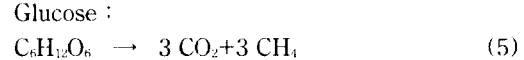


Table 2에서 VS의 제거효율을 보면, 전처리를 실

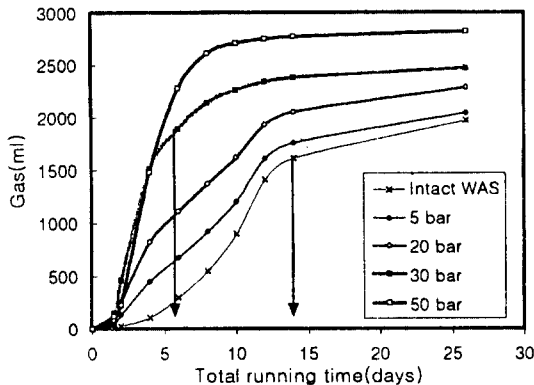


Fig. 3. The gas production(ml) during anaerobic digestion of WAS with the pretreated conditions.

Table 2. The changes of organics and gas during anaerobic digestion of intact WAS and the pretreated WAS(once/30bar), respectively, in 6-day and 14-day retention time.

Items	Intact WAS	Pretreated WAS
Composition of organic acids (ppm)	510/420	430/140
(Acetic acid/Propionic acid)		
Efficiency of organic removal (%) (VS/Gas)	35/25	40/36
Composition of gas (%) (CH ₄ /CO ₂)	71/29	80/20

시한 경우와 전처리를 실시하지 않은 2차슬러지에서 각각 40%, 35%로 나타나고 있으나 메탄 가스발생량을 기준으로 하여 유기물 제거효율을 산정했을 때 각각 36%, 25%로 나타났다. 이와같이 전처리를 실시한 경우에는 VS와 메탄발생량 기준으로 유기물 제거율을 산정했을 때 큰 차이가 없었으나 (40%/36%) 전처리를 실시하지 않은 2차슬러지의 경우 큰 차이를 나타내고 있는 것 (35%/25%)은 전처리를 실시할 경우에 Fig. 3과 Table 2와 같이 전체 가스발생량 뿐만아니라 메탄의 가스함량이 높기 때문인 것으로 나타났다. 이것은 소화초기에 단백질 농도의 증가로 (4)식에 의해서 전체가스중 메탄의 함량이 증가하는 원인이 되었으며 아울러 SCOD의 증가로 혐기성 소화가 보다 쉽게 안정화 될 수 있는 조건에서 혐기성소화가 이루어진 것으로 판단된다.

근본적으로 혐기성 미생물은 포도당 효소반응에 있어서 adenosine triphosphate (ATP) 생산량이 호기성 미생물의 1/20에 불과하여 세포합성에 사용될 ATP의 양이 부족할 수밖에 없어 혐기성 미생물의 성장속도에는 한계가 있다고 할 수 있다.^{1,2,5,10)} 또한 메탄 박테리아의 기질분해에 대한 생성율(YB/S)은 기질이 식초산인 순수배양의 경우 약 0.03 g VSS/g COD으로 나타나서 호기성인 경우의 약 0.4 g VSS/g COD에 비교하면 1/10에 불과하여 호기성 박테리아는 혐기성 박테리아 보다 10배 빨리 자랄 수 있는 것으로 나타나고 있다. 그러나 최대 성장속도(μ_{max})를 보면 호기성 박테리아와 혐기성 박테리아가 각각 0.30 h^{-1} , 0.018 h^{-1} 로 나타나 최대 기질분해속도를 상호비교해 본 결과

$$\text{호기성} : \frac{\mu_{max}}{Y_{BS}} = \frac{7.2}{0.4} = 18.0 \frac{\text{gCOD}}{\text{gVSS} \cdot \text{d}} \quad (8)$$

$$\text{호기성} : \frac{\mu_{max}}{Y_{BS}} = \frac{0.43}{0.03} = 14.4 \frac{\text{gCOD}}{\text{gVSS} \cdot \text{d}} \quad (9)$$

식(8), (9)와 같이 호기성 및 혐기성에서 유지한 값이 나타나¹⁰⁾ 생물 반응기내 혐기성 미생물의 농도를 높일 수 있는 방안이 제시된다면 혐기성 미생물 반응은 호기성반응과 유사한 반응속도를 유지할 수 있을 것이다. 따라서, 전처리와 같은 다양한 기질변화, 생물반응기 구조 변화, 담체의 선정문제 등에 의해서 혐기성소화의 단점을 보완할 경우 혐기성소화는 호기성처리에 준하는 소화효과를 유지하거나 최소한 기존의 혐기성소화 효율을 보다 높일 수 있고 안정적으로 운전할 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

하수슬러지의 혐기성소화는 기계적인 전처리를 통하여 혐기성소화의 여러가지 주변조건을 변화시켜 소화효율을 증가시킬 수 있고 안정된 소화를 유도할 수 있는 것으로 나타났다. 이와같은 현상에 영향을 미칠 수 있는 인자로서 세포파괴도, 혐기성소화과정에서 유기산의 농도, 가스의 조성을 살펴보고 그 결과 다음과 같은 사실을 도출할 수 있었다.

1. 세포파괴도는 인, 단백질, SCOD의 농도 증가에 의해서 나타낼 수 있으며 서로 높은 상관성($R^2=0.87$ 이상)을 나타내고 있다.

2. 30 bar 압력에서 1회 전처리 했을 경우 (체류시간 6일) 회분식 혐기성소화실험에서 메탄함량은 80%이나 전처리를 실시하지 않았을 때 (체류시간 14일)는 71%로 나타났다. 또한 같은조건(체류시간 6일)에서 전처리를 실시한 경우와 실시하지 않은 경우 각각의 가스발생량은 1850 ml, 300 ml로 나타났다.

3. 30 bar 압력에서 1회 전처리 했을 경우 (체류시간 6일) 회분식 혐기성소화실험에서 VS의 제거효율, 메탄 가스발생량에 의한 유기물 제거율이 각각 40%, 36%로 나타나고 있으나 전처리를 실시하지 않았을 때 (체류시간 14일)는 35%, 25%로 나타났다.

4. 세포파괴도에 의한 슬러지 상태변화는 혐기성 소화효율을 증가시키며 나아가서 가스조성까지 변화시킬 수 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 황경엽, 최홍복, 석종혁: 효율적인 혐기성발효를 위한 하수슬러지의 전처리 기술에 관한연구, BSE 1367-5716-6, 한국과학기술연구원, 1996.
- 2) 최홍복, 황경엽, 신응배: 하수슬러지 혐기성 소화개선을 위한 기계적 전처리, 대한환경공학회, 18(9), 1095-1102, 1996.
- 3) Hwang, K.Y., Choi, H.B., and Shin, E.B.: Effects of sewage sludge pretreatment on anaerobic digestion, IASTED International Conference, Advanced Technology in the Environmental Field, May 7-9, 1996, Gold Coast, Australia, 103-107, 1996.
- 4) 한국건설기술연구원: 하수슬러지의 퇴비화에 관한 연구, 1994.
- 5) 최의소: 하수슬러지의 처리, 처분 및 이용 기술연구, 고려대 생산기술연구소, 1993.
- 6) 류시영: 국내하수처리 시설 현황과 향후 추진방향.

- 월간 첨단환경, 1(3), 58-63, 1993.
- 7) 환경부 : 환경백서, 1996.
- 8) Crawford, G.V., Alkema, T., Yue, M., and Thorne, M. : Anaerobic treatment of thermal conditioning liquors, J. Water Poll. Control Fed., 54(11), 1458-1464, 1982.
- 9) 최홍복, 황경엽, 신응배 : 하수슬러지 전처리에 의한 혐기성 소화 향상, 한국수질보전학회지, 12(4), 401-407, 1996.
- 10) 황경엽, 선용호 : 한국과학기술연구원, 혐기성 박테리아를 이용한 폐수정화용 고성능 Bioreactors 개발 (II), N634(3)-3935-6, 1990.
- 11) Roger, T. H., Thomas, J. and LeBrun, L.D.T. : Thermal pretreatment of sludges-a field demonstration, J. Water Poll. Control Fed., 55(1), 23-34, 1983.
- 12) Shimizu, T., Kudo, K. and Nasu, Y. : Anaerobic waste-activated sludge digestion-A bioconversion mechanism and kinetic model, Biotechnology and Bioengineering, 41(11), 1082-1091, 1993.
- 13) Knezevic, Z., Mavinic, D. S. and Anderson, B. C. : Pilot scale evaluation of anaerobic codigestion of primary and pretreated waste-activated sludge, Water Environment Research, 67(5), 835-841, 1995.
- 14) 이상용 : 액체의 미립화, 민은사, 1996.
- 15) American Public Health Association : Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th edition, 1992.