

산발효에 있어서 하수슬러지의 유입부하율의 영향

Effect of Loading Rate on Acidogenic Fermentation of Domestic Waste Sludge

엄태규* · 한동엽

Tae-Kyu Eom* · Dong-Yueb Han

경성대학교 공과대학 건설환경공학부

(2003년 8월 21일 접수; 2004년 1월 16일 최종수정논문채택)

Abstract

The purpose of this research was to investigate loading rate of influent for acidogenic fermentation. Laboratory batch experiments were conducted, at 35°C, HRT 18hr, pH 6 and used 3.5L reactor. Loading rate of influent was varied 2.0 to 4.0g VSS/L, TOA concentration is decreased according to increasing loading rate over 2.5g VSS/L. When loading rate is 2.0g VSS/L, hydrolysis percentage show the maximum value of 87%. Most of SCFA is consist of HAc, HPr, IHBu and n-HBu. HAc concentration is 5,233mg/L in the 2.0g VSS/L condition. So, for this study, we think that limiting loading rate is 2.5g VSS/L. SCFA species was investigated to HAc, HPr, IHBu and n-HBu during our studying. HAc/SCFA ratio is about 89.3%, SCFA production rate is highest to 1,104mg COD/L/d · gPCOD for 2.0g VSS/L loading rate.

Key words: domestic waste sludge, acidogenic fermentation, hydrolysis, SCFA production rate

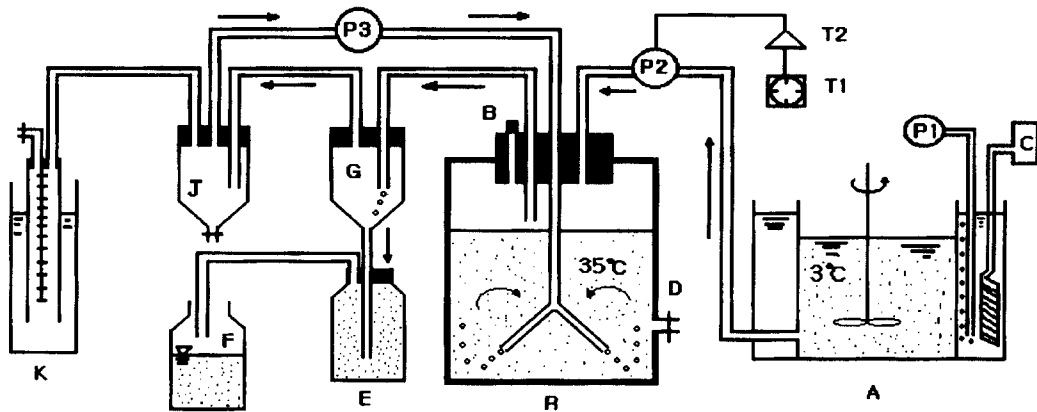
주제어: 하수슬러지, 산발효, 가수분해, 산생성속도

1. 서론

우리 나라의 자연환경은 인위적 환경오염 요인을 감당하지 못하는 매우 취약한 구조를 가지고 있다. 좁은 국토에 많은 인구가 주거하며 우리의 편의를 위한 환경오염물질의 배출은 날로 증가하는 실정이다. 특히 상수원으로 이용되는 하천 및 호소의 수질오염은 심각한 수준에 도달하였고 부영양화의 진행도 사회적인 문제로 대두되었다. 이러한 부영양화의 억제

책으로 전국의 하수처리장에 부영양화의 원인이 되는 영양물질인 질소·인의 배출기준이 설정되었고 향후 더욱 강화될 계획이다. 1996년 하수처리장의 방류수 수질기준에 총질소 농도 60mg/l, 총인 농도 8mg/l로 규제를 시작한 이래 약 10년간의 유예기간을 거쳐 총질소 농도 20mg/l, 총인 농도 2mg/l로 강화될 것으로 입법예고하고 있다. 질소의 제거에 있어서 가장 경제성이 있는 공정은 생물학적 처리공정으로 현재 설치중이거나 계획중인 하수처리장의 모든 공정이 해당된

*Corresponding author Tel: 051-620-4732, Fax: 051-626-3767, E-mail: tkeom@star.ks.ac.kr (Eom, T.K.)



C, P1 : Cool dip system A : Substrate tank T1, T2 : Time control system P2 : Feed pump R : Reactor D : Mixed liquor sampling port
B : Gas sampling port G, E, F : Mixed liquor overflow system J, K : Gas collection system P3 : Gas recirculation pump

Fig. 1. Schematic diagram of acidogenic fermentation reactor.

다. 그러나 생물학적 탈질공정에서 총질소 농도 20mg/l 이하로 제거하기 위해서는 COD/N비가 매우 중요하며, COD/N비가 최소한 4.0 이상 유지되어야 한다. 실제 우리 나라 하수의 특성상 COD/N비는 3.0 이하이며, 공장폐수의 유입 등으로 1.0에 가까운 하수까지 있는 바, 탈질을 위한 유기탄소원의 공급이 불가피하다. 현재 가장 염가로 알려진 유기 에너지원으로 시중에서 구입하기 쉽고 취급이 용이한 메탄올을 사용하고 있으나, 탈질을 위한 유기탄소원으로 하수처리장에 적용하기에는 막대한 유지관리비가 소요된다.

그러므로 하수처리장에 손쉽게 사용가능하고 유지관리비를 최소화할 수 있는 대체 유기탄소원의 개발은 시급한 과제일 것이다. 대체 유기탄소원을 개발하기 위한 전제조건으로 무엇보다 값싸고 취급이 용이해야 하므로 대체 유기탄소원의 재료는 비용부담이 전혀 없거나 오히려 폐기되는 고농도 유기물이 적당하다. 특히 하수슬러지의 경우 당연히 처리되어야 하는 것으로 이 또한 처리시 처리비용의 부담이 매우 크므로 일석이조의 효과가 있을 것이다. Everett는 하수 슬러지를 시료로 하여 온도를 150-220°C, 시간을 15-120분으로 변화하여 열처리를 행하였는데, 탈수성이 개선됨을 확인할 수 있었고, 최대 탈수성을 나타낸 최적열처리온도 및 시간은 각각 180°C, 30-60분으로 보고 하였다. 또, Haug도 온도 171-218°C, 시간

30분에서 하수슬러지를 열처리한 결과 탈수효과가 높아짐을 확인하였다. 따라서 하수슬러지의 산발효시 여러 제어인자 중 슬러지의 유입부하율이 산발효에 미치는 영향을 검토하고 한계유입부하율에 대한 도출을 목적으로 본 연구를 행하였다.

2. 실험장치, 재료 및 방법

2.1. 실험장치 및 운전인자

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기에서 발생하는 가스의 경우 순환을 통하여 반응조의 내부를 혐기성상태로 유지하였고, 혼합액의 유출 또한 혐기상태를 유지하면서 배출하였다. 전체 반응조의 용적은 3.5L로서 아크릴로 제조하였으며, 실험의 유기적인 관계와 전체 실험기간의 효율적인 이용을 위해 3개의 같은 조를 가지고 실험을 행하였다. Table 1에는 본 연구시 수행한 운전인자에 대해 나타내었다. 본 연구는 크게 4가지의 모드로 운전되었으며, 이전 연구에서 도출된 최적 운전인자인 HRT 18hr, 온도 35°C, pH 6.0을 이용하여 유입부하율을 9.33-18.62g VSS/d로 변화시켰을 때 산발효의 성능변화에 대해 실험하였다. Table 2에는 본 연구에 사용한 하수슬러지의 운전기간 동안의 성상에 대해 나타내었다. 유입부하율을 2.0g VSS/L 이하로 하지 않은 것은 하수슬러지의 농축조에서, 유출슬러지의

Table 1. Operation parameters of each modes

Modes	Operating parameter	Temp.(°C)	HRT	pH (gVSS/d)	Loading rate
	1	35	18	6.0	9.33
	2	35	18	6.0	11.64
	3	35	18	6.0	13.97
	4	35	18	6.0	18.62

Table 2. Characteristics of influent sludge

	Influent	
	Range	Average
TCOD	15,230-47,500	29,374
SCOD	5,310-8,300	6,732
VFA	896-3,650	2,873
Protein	7,850-23,210	13,364
Carbohydrate	2,500-7,510	4,047
Lipid	1,860-4,570	2,509
TSS	22,520-44,260	35,560
VSS	19,320-41,030	27,230
TS	23,920-49,620	39,520
VS	21,550-43,290	32,690

농도가 대부분이 2% 이상의 수치를 나타내는 결과를 기준으로 실험의 부하율을 결정하였기 때문이며, 유입수의 부하가 선형적으로 증가하기 때문에 전체적으로 유입수의 TCOD(Total COD), TS, TSS의 농도 범위가 크게 나타났다.

2.2. 실험방법

단백질은 Lowry-Folin법(副島正美, 1982), 탄수화물은 Anthron유산법(Herbert, D., 1971), 지방은 Bligh-dyer법(日本生化學會編, 1974)을 이용하였고, 휘발성 지방산(VFA)농도는 FID-Gas chroma tograph(충진제 ZF-1(80~100mesh, column temp. 110°C, Detector temp. 250°C, carrier gas. He)를 이용하여 분석하였다. 나머지 실험항목에 대해서는 Standard Method(American Public Health Association, 1992)를 따랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. COD 및 TOA변화

발효시 가장 중요한 인자중의 하나로 취급되는 것

이 TOA(as HAc)이다. Fig. 2에는 각 유입부하에 따른 유입 및 유출수의 TOA(Total Organic Acid)의 변화에 대해 나타내었다. 유입수의 TOA의 경우 평균 2,292mg(as HAc)/L로 나타났는데, 부하변동에 따라 다소 상이한 수치를 나타내었다. 각 유입부하별 유출수의 TOA의 경우는 유입부하율이 2.5g VSS/L보다 증가시켰을 경우 오히려 TOA 생성율이 낮아짐을 알 수 있다. 본 실험에서는 TOA만을 기준으로 생각할 때 한계유입부하율은 2.5g VSS/L로 이보다 높은 부하율은 오히려 TOA 생성을 저하시킴을 알 수 있었다. 각 유입부하별 유출수를 살펴보면 유입부하가 2.0g VSS/L인 7,120mg/L(as HAc)이고, 2.5g VSS/L인 경우에는 평균 9,980mg(as HAc)/L로 다소 증가하는 경향을 보였으며, 유입부하율이 3.0g VSS/L인 경우에는 평균 9,570mg(as HAc)/L로 나타났다. 유입부하율을 4.0g VSS/L로 증가시켰을 때 7,920mg(as HAc)/L로 2.5g VSS/L에 비해 다소 감소함을 알 수 있었다. 이는 유입부하율의 증가에 따른 가수분해효율의 저하로 인한 결과로 보여진다. Fig. 3에는 유입수와 유출수의 SCOD 변화에 대하여 나타내었다. 유입수의 경우 평균 6,995mg/L로 전체 TCOD의 약 29% 정도로 나타났다. 유출수의 경우 유입부하 2.5g VSS/L에서 평균 13,331mg/L로 유입수에 비해 약 2배의 SCOD성분이 증가하였다. 유입부하가 2.0g VSS/L인 경우 SCOD의 발생량(SCOD_{eff}-SCOD_{inf})은 2,906mg/L로 다소 적은 SCOD의 생성을 보였다. SCOD의 농도는 3.0g VSS/L 이상의 경우 부하율이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 이는 TOA 농도의 변화와 비교할 때 2.5g VSS/L의 농도에서 다소 상이한 결과를 보이고 있다. 이는 PCOD(Particle COD)의 감소와 상관하여 생각할 수 있는데, 이때 PCOD의 감소 또한 그 정도가 2.5g VSS/L와 비교하여 낮은 수치를 보임으로 보아 가수분해율의 저하에 따른 영향으로 생각된다.

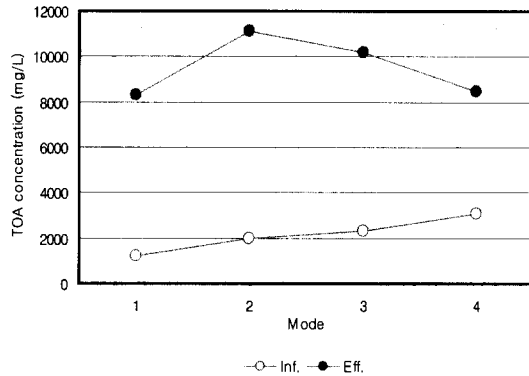


Fig. 2. The variation of TOA concentration.

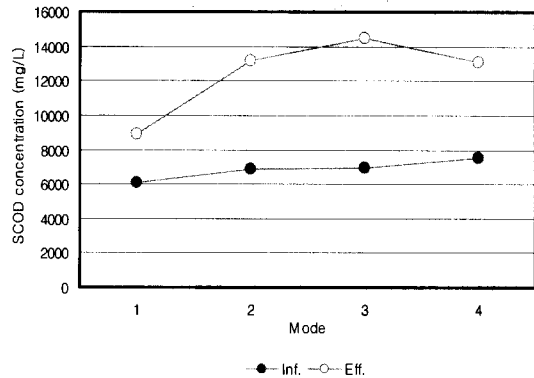


Fig. 3. The variation of SCOD according to modes.

3.2. 가수분해속도

또한 산생성에 관한 연구시 중요한 인자중의 하나가 가수분해단계의 속도론적 해석이다. 가수분해는 산생성시 율속단계로 중요한 요소인 동시에 산생성에 대해 큰 영향을 미친다. 가수분해 단계는 pH, 온도, 가수분해효소, 고형물입자의 크기·성상 및 농도에 따라 다르다. 온도 및 pH가 일정할 때 가수분해속도는 잔존하는 분해가능고형물 COD 농도에 관하여 일차식으로 표현되는데 이는 다음과 같다(嚴泰奎, 1986).

$$Rb = kb \cdot F \quad \text{식 (1)}$$

여기서, Rb : 가수분해속도(gCOD/L/day)

kb : 1차가수분해속도정수(day^{-1})

F : 분해가능고형물농도(gCOD/L)

이것을 사용하여 완전혼합연속흐름반응조의 정상 상태에 있어서의 고형물 COD와 용해성 COD와의 수지를 취하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Q(F_i - F_e) - V \cdot kb \cdot (F_e - F_p) = 0 \quad \text{식 (2)}$$

$$(F_e - F_p) = (F_i - F_p) / (1 + kb \cdot \theta)$$

$$\theta = (F_i - F_p) [\theta / (F_i - F_e)] - 1 / kb \quad \text{식 (3)}$$

여기서,

Q : 유입유량(L/day)

V : 반응조용적(L)

θ : 균체체류시간(SRT = V/Q)

F_i : 유입고형물 COD 농도(gCOD/L)

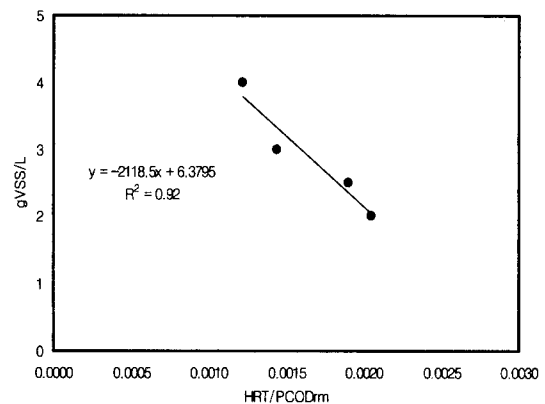


Fig. 4. hydrolysis rate and biodegradable COD concentration ($F_i - F_e$) ratio according to loading rate.

F_i : 난분해성고형물 COD 농도(gCOD/L)

F_e : 유출고형물 COD 농도(gCOD/L)

Fig. 4)에는 PCOD(Particle COD) 감소와 유입부하의 관계에 대해 나타내었다. 가수분해속도의 경우 유입부하와 제거되는 PCOD의 양과의 상관관계에 의해 구해질 수 있는데, 본 연구에서는 유입부하가 한계농도이상으로 유입되었을 때 유입부하 증가에 따른 PCOD의 제거는 선형적으로 감소하는 관계를 나타내었다. 따라서 유입부하가 2g/L의 경우 0.002 hr/gPCOD/L인데 반해 가장 높은 부하인 4g VSS/L의 경우에는 0.0012hr/gPCOD/L로 약 40%의 감소를 나타내 산발효에서 유기산의 농도저하가 가수분해에 의한 영향임을 알 수 있었다. 본 실험에서 투입 PCOD

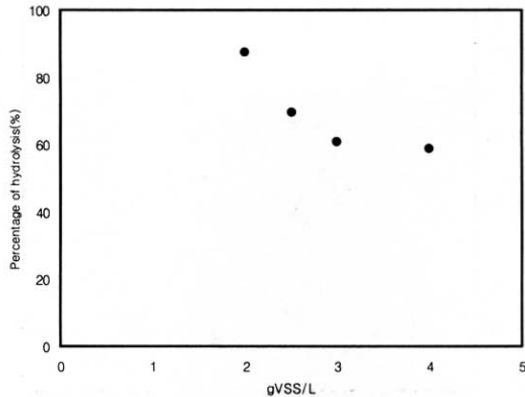


Fig. 5. Percentage of hydrolysis according to loading rate.

의 평균농도는 약 17,307mg/L인데, 유출수의 PCOD의 평균농도는 5,946mg/L로 반응조내에서 약 11,361mg/L의 PCOD의 감소가 일어났으며, 이런 분해가능한 PCOD는 약 66%로 나타났다.

Fig. 5에는 각 유입부하에 따른 가수분해율에 대해 나타내었다. 가수분해율의 경우 유입부하가 2.0g VSS/L일 때 최대로 약 87%로 나타났고, 유입부하가 가장 큰 4.0g VSS/L에서는 59%로 약 27% 정도의 감소를 보였다. 또한 최대 TOA 발생량을 보인 유입부하 2.5g VSS/L에서는 69%의 가수분해율을 나타내었다. 이런 가수분해율의 감소는 일정농도 이상의 유입부하는 산발효의 성능을 저하하는 인자임을 나타내는 지표임을 보여주는 것으로 생각된다.

3.3. 삼성분 및 SCFA의 변화

아래 Table 3에는 본 실험의 물질수지에 사용한 매개변수에 대해 나타내었다(具仁秀, 宮原高志, 1999). 단백질, 탄수화물 및 지방의 COD치의 전체 유입부하에서 하수슬러지의 대부분이 단백질로 구성되어 양

Table 3. Parameter on COD Mass Balance

Parameter	Conversion factor
VSS	1.42mgCOD/mg VSS
Protein	1.24mgCOD/mg protein
Carbohydrate	1.067mgCOD/mg carbohydrate
Lipid	2.880mgCOD/mg lipid
Acetic acid	1.07mgCOD/mg acetic acid
Propionic acid	1.51mgCOD/mg propionic acid
Butyric acid	1.82mgCOD/mg butyric acid

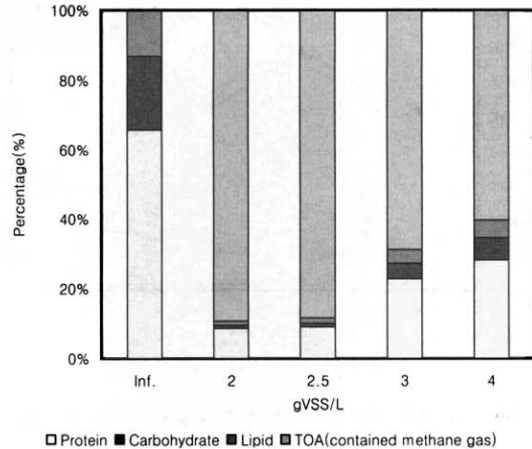


Fig. 6. The dissolution percentage of carbohydrate, protein and lipid according to loading rate.

적인 면에서는 단백질의 분해가 가장 높았지만 분해율을 보면 단백질, 탄수화물, 지방이 각각 72, 83 및 76%로 분해율로서는 탄수화물이 가장 높게 나타났다. 이는 산생성시 가수분해균 및 산생성균이 이용하는 기질로서 탄수화물이 주로 이용됨을 알 수 있었다. Fig. 6에는 각 HRT별 삼성분의 평균 함유율에 관하여 나타내었다. 유입수의 경우 대부분이 단백질로서 구성되어 있었으며, 유입부하율이 증가함에 따라 단백질, 탄수화물 및 지방의 분해율이 감소함을 알 수 있었다. Fig. 7에는 각 유입부하에 따른 유출수의 SCFA(Short Chain Fatty Acid)의 변화에 대해 나타내었다. SCFA의 전체적인 발생량은 TOA의 발생량과 유사하였다. 전체 SCFA의 발생종은 HAc(Acetic Acid), HPr(Propionic Acid), i-HBu(Butyric Acid) 및 n-HBu의 4종이 주류를 이루었다. 유입부하가 2.0g VSS/L의 경우 HAc가 5,233mg/L의 발생량을 보였으며, SCFA 중 HAc의 발생비는 약 89.3%로 발생하는 SCFA 중 대부분이 HAc의 형태로 나타남을 알 수 있었다. 또한 유입부하가 2.5g VSS/L의 경우에는 HAc가 평균 6,465mg/L로 전체 TOA 중 65%로 나타났다. HBu의 경우에는 전체 HRT에서 평균 326mg/L로 큰 변화 없이 나타났다. Fig. 8와 Fig. 9에는 각 유입부하별 평균 산생성량 및 단위가수분해당 산생성량에 대해 나타내었다. 생성되는 SCFA는 Table 2에 기초하여 COD값으로 환산하여 나타내었다. 본 실험에 누적 산생성량

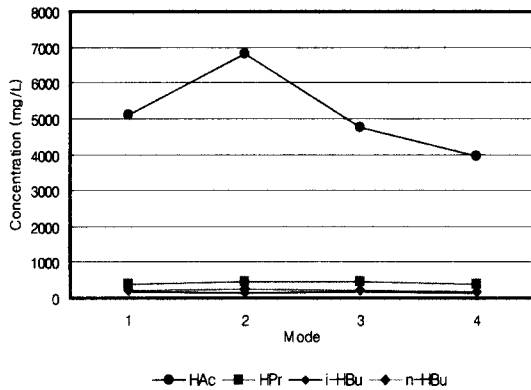


Fig. 7. The composition of SCFA according to loading rate.

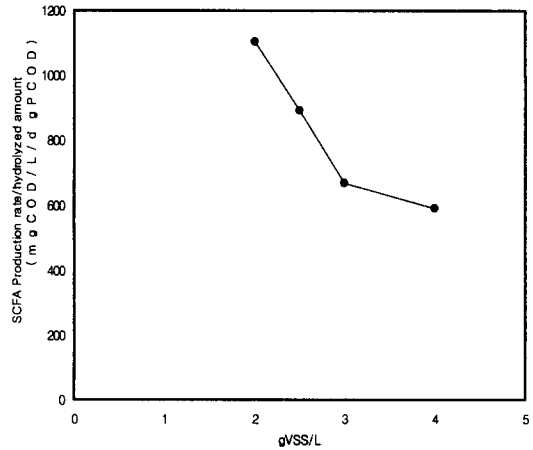


Fig. 9. SCFA production rate at different sludge concentration.

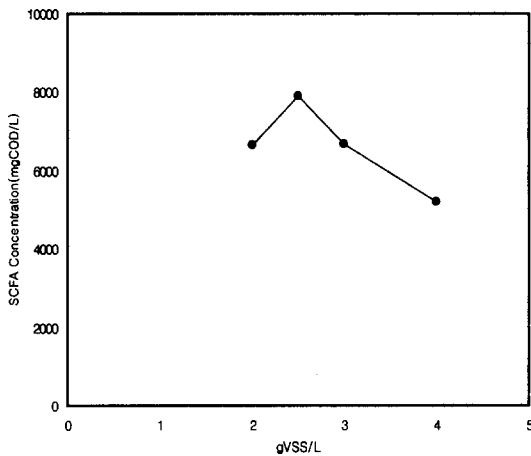


Fig. 8. Average SCFA production in COD at different sludge concentration.

및 산생성속도는 다음의 식으로 나타낼 수 있다(嚴泰奎, 1986).

$$\frac{dA}{dt} = DC_A + \frac{dC_A}{dt} + \frac{dH}{dt} + \frac{1}{Y} \frac{dM}{dt} \quad \text{식 (4)}$$

(정상상태에서 $\frac{dC_A}{dt} = 0$)

- A: 실제 산생성량누적치(mgCOD/L)
- C_A : 조내 휘발성지방산농도(mgCOD/L)
- H: 관측한 수소생성량누적치(mgCOD/L)
- M: 메탄생성량누적치(mgCOD/L)
- Y: 중간체에서 메탄으로의 전환수율(COD/COD)
- t: 시간

메탄가스의 COD 환산계수에는 64/22.4mg O₂/mL CH₄를 사용하였다. 위의 산생성속도는 다음의 식으로도 표현할 수 있다.

$$A_D = Q/V(C_{Ae} - C_{Ai}) + M_D/Y + H_D \quad \text{식 (5)}$$

- A_D : 휘발성지방산생성속도(mgCOD/day)
- Q: 유량(L/day)
- V: 반응조 용적(L)
- M_D : 메탄생성속도(mgCOD/L/day)
- H_D : 수소생성속도(mgCOD/L/day)

Fig. 8에서 보는 바와 같이 유입부하 2.5g VSS/L의 경우 발생되는 SCOD의 총량은 13,331mg/L인데 반해 SCFA의 COD 환산량은 7,909mg COD/L인 것으로 보아 이 차는 CO₂ 및 CH₄의 가스형태로 바뀐 것으로 생각된다. 또한 유입부하가 증가할수록 산생성량은 감소하였는데, 이는 일정부하이상의 유입부하는 산생성을 저해하는 인자라는 것을 보여주는 지표가 된다고 생각된다.

또한 단위 가수분해당 산생성속도 또한 유입부하율 2.0g VSS/L의 경우에 가장 높은 1,104mg COD/L/d · g PCOD를 나타내었다. 유입부하가 증가함에 따라 가수분해당 산생성속도는 급격히 감소하여 유입부하가 4.0g VSS/L의 경우에는 590mg COD/L/d · g PCOD로 유입부하 2.0g VSS/L에 비해 약 40% 정도가 감소함을 보였다.

4. 결론

슬러지를 이용한 유입부하율의 변동에 따른 산형성 실험결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 각 유입부하별 유출수의 TOA의 경우는 유입부하율이 2.5g VSS/L보다 증가시켰을 경우 오히려 TOA 생성율이 낮아짐을 알 수 있었고, 한계유입부하율은 2.5g VSS/L로 이보다 높은 부하율은 오히려 TOA 생성을 저하시킴을 알 수 있었다.

2) 유입부하가 2g/L의 경우 0.002hr/gPCOD/L인데 반해 가장 높은 부하인 4g VSS/L의 경우에는 0.0012hr/gPCOD/L로 나타났다. 가수분해율의 경우 유입부하가 2.0g VSS/L일 때 최대로 약 87%로 나타났고, 유입부하가 가장 큰 4.0g VSS/L에서는 59%로 약 27% 정도의 감소를 보였다.

3) 전체 SCFA의 발생종은 HAc, HPr, i-HBu 및 n-HBu의 4종이 주류를 이루었다. 유입부하가 2.0gVSS/L의 경우 HAc가 5,233mg/L의 발생량을 보였으며, SCFA 중 HAc의 발생비는 약 89.3%로 발생하는 SCFA 중 대부분이 HAc의 형태로 나타남을 알 수 있었다.

4) 단위 가수분해당 산생산속도 또한 유입부하율 2.0g VSS/L의 경우에 가장높은 1,104mg COD/L/d · g

PCOD를 나타내었다. 유입부가 증가함에 따라 가수분해당 산생산속도는 급격히 감소하여 유입부하가 4.0g VSS/L의 경우에는 590mg COD/L/d · g PCOD로 유입부하 2.0g VSS/L에 비해 약 40% 정도가 감소함을 보였다.

참고문헌

- 日本生化學會編 (1974) "生化學實驗講座 3, 脂質の化學", 東京化學同人, 第2章.
- 具仁秀, 宮原高志, 野池達也 (1999) 嫌氣性消化に及ぼす硝酸性及び亞硝酸性窒素の影響, 廢棄物學會 論文集, 10(3), pp. 152-159.
- 임태규 (1986) ㄷ尿の嫌氣性消化における酸生成相にする研究, 東北大學校 博士學位論文.
- American Public Health Association (1992) Standard method for the examination of water wastewater, 18th ed, American public heath association, Washington, D.C.
- Everett, J.G. (1972) "Dewatering of wastewater sludge by heat treatment." *J. WPCF*, 44(1), pp. 93-100.
- Haug, R.T. (1977) "Sludge processing to optimize digestibility and energy production." *J. WPCF*, 49, pp. 1713-1721.
- Haug, R.T. (1978) "Effect of Thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges." *J. WPCF*, pp. 73-84.
- Herbert, D., Phipps, P.J. and Strange, R.E. (1971) "Chemical analysis of Microbial Cells." Academic press London and New York, 53, pp. 210-344.
- Zehnder, A. J.B. (1988) "Biology of Anaerobic Microorganisms," John Wiley & Sons Inc., pp. 373-415.