

하수처리시설에서 발생된 약품 잉여슬러지의 혐기성 소화 특성 Anaerobic Digestion Biochemical Sludge Produced from Municipal Sewage Treatment Process

조상선 · 강 호[†] · 임봉수*
Sang Sun Cho · Ho Kang[†] · Bong Su Lim*

충남대학교 환경공학과 · *대전대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Chungnam National University
*Department of Environmental Engineering, Daejeon University

(2014년 7월 31일 접수, 2014년 8월 29일 수정, 2014년 8월 29일 채택)

Abstract : This study was carried out to get the characteristics of anaerobic digestion for chemical/biological sludge produced from municipal sewage treatment plant for phosphorus. Anaerobic mesophilic batch tests showed that the ultimate biodegradability of waste activated sludge showed 31%, PACl sludge 24%, Alum sludge 26%, respectively. At the S/I 1.0, 75% of total biodegradable volatile solids (TBVS) of waste activated sludge was degraded with an initial rapid decay coefficient, k_1 of 0.1129 day^{-1} and 74% of TBVS of PACl sludge with k_1 of 0.0998 day^{-1} , and 76% of TBVS of Alum sludge with k_1 of 0.1091 day^{-1} for 20 days. During the operation of SCFMRs, the 3 reactor (Control, PACl, Alum) pH maintained 6.7~7.0 and the reactor alkalinity maintained 1,800~2,200 mg/L as CaCO_3 . The average biogas production rates of SCFMRs fed with PACl sludge and Alum sludge were 0.089 v/v-d and 0.091 v/v-d, respectively, which was 27~28% lower than that of the control (0.124 v/v-d) at an HRT (hydraulic retention times) of 20 days. And the methane content during the operation ranged 70~76% in 3 reactor. The average TVS removal efficiency of SCFMRs fed with PACl sludge and Alum sludge were 19.6% and 19.9%, respectively, at an HRT of 20 days, which showed 4% lower than that of the control (23.8%). The average BVS removal efficiency of SCFMRs fed with PACl sludge and Alum sludge were 25.8% and 26.9%, respectively, at an HRT of 20 days, which was 8~9% lower than that of the control (34.5%).

Key Words : Chemical Sludge, Ultimate Biodegradability, Biogas Production Rates, TVS Removal Efficiency, BVS Removal Efficiency

요약 : 본 연구는 인제거를 위한 하수처리시설에서 발생하는 약품 잉여슬러지의 혐기성소화 특성을 조사하기 위한 것이다. 잉여슬러지의 최종생분해도 값은 Biogas발생량을 기준으로 약 31%, PACl 슬러지는 24%이며, Alum 슬러지는 26%이었다. 20 일 동안 잉여슬러지는 S_1 이 75%로써 k_1 (0.1129 day^{-1})의 속도로 분해되었으며, PACl 슬러지는 k_1 (0.0998 day^{-1})의 속도로 S_1 인 74%의 BVS를 분해시켰고, Alum 슬러지는 S_1 이 76%로써 k_1 (0.1091 day^{-1})의 속도로 분해되었다. SCFMR 반응조 운전시 모든 슬러지는 pH 6.7~7.0을, Alkalinity는 1,800~2,200 mg/L 범위로 차이가 미미하며 유사한 값을 유지하였다. HRT 20일에서 PACl 슬러지와 Alum 슬러지 Biogas 발생량은 각각 0.089, 0.091 v/v-d로 Control 0.124 v/v-d에 비해 낮은 27~28%이었다. 운전 전반에 걸쳐 메탄의 함량은 세 반응조 모두 70~76%로 PACl과 Alum을 주입함에 따른 영향은 없는 것으로 판단된다. PACl과 Alum을 주입한 슬러지의 TVS 제거효율은 HRT 20일에서 각각 평균 19.6%, 19.9%로 Control (23.8%)에 비해 약 4% 가량 작은 값을 나타내었으며, BVS 제거효율은 HRT 20일 조건에서 Control 반응조의 경우 평균 34.5%, PACl과 Alum 슬러지는 각각 평균 25.8%, 26.9%로 나타내어 PACl과 Alum 슬러지가 Control 보다 약 8% 낮은 제거효율을 보였다.

주제어 : 약품 잉여슬러지, 최종생분해도, 바이오가스 생산량, 총휘발성고형물 제거효율, 생분해 가능한 휘발성고형물 제거효율

1. 서론

환경부는 4대강 사업을 추진하면서 총인 부하량의 과다 배출, 체류시간 증가 등으로 정체수역에서 영양염류 축적 및 조류발생에 의한 유기물질 내부생성으로 BOD, COD가 증가한다고 판단하여 이에 따른 수질개선 방향으로 2012년 1월 1일부터 전국의 하수처리시설의 방류수 수질기준을 강화하였다. 개정된 하수처리시설의 방류수 총인 농도(0.2~0.5 mg/L 이하)를 낮추기 위해 환경부에서는 호기조에 응집제를 투입하여 슬러지 형태로 제거하는 화학적 처리공정이 도입이 불가피하게 되었고,^{1,2)} 2010년부터 2012년에 걸쳐 4대강 중점권역, 34개 중권역내 기존 신설되는 하수처리시설에

총인처리시설을 설치하여 운영하고 있다.

이때 수처리 부산물로 발생하는 잉여슬러지는 미생물 세포 내에 축적된 인이 제거되는 최종적인 형태이며, 이렇게 인을 포함한 잉여슬러지는 혐기성 소화조에서 인을 과량 방출하기 때문에 분리 배출하여 기계적 농축 후 탈수슬러지로 처리되기도 한다. 또한 생슬러지와 함께 혐기성 소화시 인을 제거하기 위해 사용한 응집제가 소화조 효율 및 소화조 내 장치(관쇄세 등)에 미치는 영향에 관한 연구는 전무한 실정이다.

인제거를 위한 응집제의 첨가에 의하여 발생하는 잉여 슬러지의 양은 첨가하는 응집제에 대한 인의 몰비 또는 제거해야 할 인의 양 등에 따라 다르지만 보통의 활성슬러지법에서는 잉여슬러지에 비해 1~5% 정도가 증가함으로써 받

[†] Corresponding author E-mail: hokang@cnu.ac.kr Tel: 042-821-6675 Fax: 042-822-5610

생되는 잉여슬러지의 양이 더욱 늘어날 것으로 예상된다.

현재 하수슬러지 처리 방법 중 해양투기를 제외하면 소각에 의한 처리가 대부분이지만 고가의 소각비용이 필요할 뿐만 아니라 NIMBY 현상으로 소각장 설치가 어려운 상황이다. 재활용계획 중 가장 높은 비율을 차지하고 있는 복토재는 유기성오니 등을 퇴비화하여 토지개량제 등으로 활용하는 방법으로 농림부 비료법에 의한 퇴비화와 환경부 고시에 의한 복토재가 용어만 상이하고 내용은 유사하다. 우리나라의 비료관리법에 의하면 도시지역의 하수슬러지는 퇴비의 원료로 사용할 수 없도록 규정하고 있어 현실적인 대안이 되지 못하고 있다.

우리나라는 2003년 하수슬러지의 직매립 금지로 하수처리장에 혐기성소화시설을 갖추기 시작하여 혐기성소화를 통한 유기물의 안정화에 힘쓰고 있다. 혐기성소화조에서 혐기분해 반응시 발생하는 가스는 일반적으로 메탄 60~70%, 이산화탄소 30~40%로 이루어져 있어 Biogas 신재생에너지화로 인한 에너지원으로 이용이 가능하다. 실제로 몇몇 하수처리장에서는 발생하는 Biogas를 정제하여 소화조의 온도를 유지시키는 보일러의 연료로 사용중이며 슬러지의 혐기성 소화에 관한 연구가 많은 연구자들에게 의해 이루어져 왔다.

본 연구는 하수슬러지의 감량화를 위해 약품 잉여슬러지의 혐기성소화 특성 연구로 실험실 규모의 SCFMR (semi-continuous fed and mixed reactor) 운전을 실시하여 HRT, 응집제 종류별 운전하여 처리효율 및 Biogas 생산량 등을 평가하여 약품 잉여슬러지 혐기성소화 처리공정의 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 대상 슬러지의 질적 특성조사

하수슬러지는 계절적인 영향, 강우패턴 등 다양한 외부적 요인에 의해 유기물 함량이 크게 변화하는 것으로 알려져 있

으며 하수슬러지 내 VS 함량은 유용한 신재생에너지원인 Biogas로 전환하는데 큰 영향을 미치게 된다. 폐기되는 슬러지의 무기물 함량이 높을 경우 슬러지의 감량효율이 낮아지고, 반응조 내 무기물이 축적될 우려가 있으므로 소화조 내로 주입되는 슬러지의 정확한 질적 특성 파악이 요구된다.

이에 본 연구에서는 D시 하수종말처리시설에서 발생하는 고도처리 잉여슬러지와 Jar-test를 통해 발생한 약품슬러지의 질적 특성을 평가하였다. Jar-test를 통해 발생한 잉여슬러지는 폴리염화알루미늄(poly aluminum chloride, PACl; Al₂O₃ 16%)과 황산알루미늄(Alum, Al₂O₃ 7%)에 의해 생성된 약품 잉여슬러지이며, 슬러지에 주입되는 약품의 몰수는 4 mol Al/mol P이다. 슬러지의 질적 특성을 위해 실험한 각 항목은 pH, TS, VS, TCOD, SCOD, TN, TP이며, 분석방법은 Standard method³⁾에 준하여 실시하였다.

2.2. 최종생분해도 평가

최종생분해도를 측정하기 위하여 Jar-test를 통해 발생한 약품 잉여슬러지와 고도처리 잉여슬러지를 사용하였으며, 식종균으로는 D시 하수종말처리장의 중온소화균을 사용하였다. 식종균 자체의 분해에 의해 발생하는 가스의 양을 배제하기 위하여 식종균만을 주입한 반응조(control)를 두어 동일한 조건에서 운전하였다. 시료의 특성에 맞게 VS를 기준으로 시료/식종미생물비(substrate/Inoculum, 이하 S/I ratio)를 1.0으로 선정하였으며, 회분반응조의 Biogas발생량 및 가스 성분을 분석하여 graphical statistic analysis (Kang and Tritt⁴⁾)를 통해 최종생분해도 값을 구하였다. 본 실험에서 제거된 BVS (biodegradable volatile solids)의 양은 생성된 Biogas와 동일하다는 이론에 의해 산출하는 방법을 이용하였다. 생분해성 유기물이 CH₄와 CO₂로 분해됨으로써 제거된 유기물의 무게는 생성된 Dry biogas의 무게와 동일한 것이다. 즉, Biogas 중에 들어있는 Trace gas를 제외시키면 Biogas가 CH₄와 CO₂ gas의 무게와 동일하다고 가정할 수 있으며, 이 Biogas의 무게가 곧 제거된 유기물의 무게인 것이다.

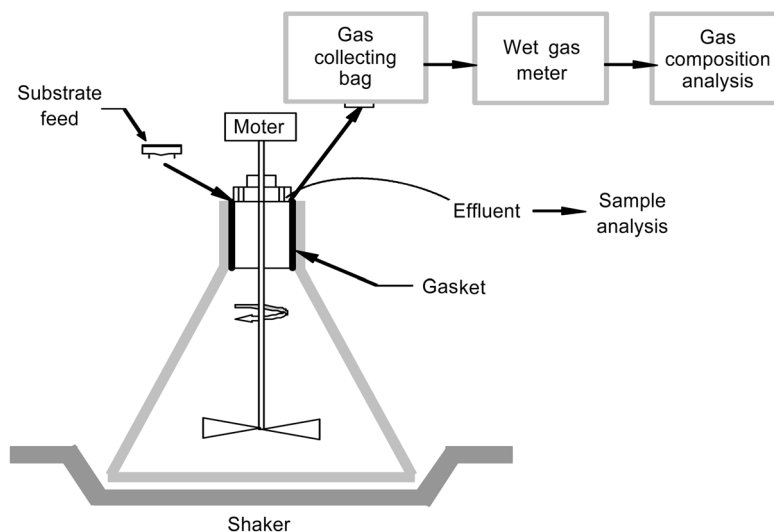


Fig. 1. Anaerobic batch reactor.

Table 1. Trace element required for anaerobic biodegradability test

Chemical composition	Concentration (mg/L)
FeCl ₂ · 4H ₂ O	2,000
H ₃ BO ₃	50
ZnCl ₂	50
CuCl · 2H ₂ O	38
MnCl · 4H ₂ O	500
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	50
AlCl ₃ · 6H ₂ O	90
CoCl ₂ · 6H ₂ O	2,000

반응조는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 총 용적 3.5 L 규모의 erlenmeyer flask를 이용하였고, 유효용적은 3 L로 하였으며, 반응조 내부를 질소로 Purging하여 혐기성상태가 조성되도록 하였다. 또한 반응조상부에 가스발생량과 조성을 측정하기 위하여 Teflon재질의 소용량 Gas bag을 설치하였으며, 대상 시료의 물리·화학적 특성이 혐기성소화의 주된 제한인자로 작용하도록 유도하기 위하여 제반환경을 최적으로 유지시켰다.

즉, 회분식 혐기성반응에서 주된 문제점인 VFA축적에 따른 메탄생성능 저하를 방지하기 위해 NaHCO₃를 첨가하여 반응조내 알칼리도를 충분히 공급하였다. 그리고 (NH₄)₂HPO₄를 이용해 C : N : P비를 유지하는 한편, Fe, Ni, Co, Mo 등의 Trace element를 Table 1에 나타난 바와 같이 미량 투입⁵⁾하여 혐기성소화균의 최적조건을 만족시킨 후 실험을 실시하였다. 또한 중온소화(35℃)를 위하여 Heater와 Fan이 설치된 항온실 내에서 운전하였으며, 소화균과 시료의 원활한 반응을 위하여 계속 교반되도록 하였다.

2.3. Lab scale SCFMR 운전

D시 하수종말처리시설의 포기조 유출부에서 채취한 고도처리 잉여슬러지와 Jar-test를 통한 약품 잉여슬러지의 혐기성 소화 검토를 위해 실험실 규모의 혐기성 소화조를 설치·운전하였다. 소화조의 형태는 아크릴제 원형반응조인 SCFMR로 Fig. 2와 같이 제작하여 운전하였다.

Jar-test를 통해 1회 약품 주입하여 생성되는 PACl 슬러지와 Alum 슬러지를 유입시료로 하는 두 개의 실험반응조와 응집제를 주입하지 않은 원슬러지(잉여슬러지)를 주입한 대조 반응조(control reactor)를 설치하여 각 반응조의 소화시간(HRT)을 15일, 20일, 30일로 차이를 두어 소화효율을 비교 평가하였다.

국내 하수처리장에 설치되어 있는 대부분의 소화조가 중온 소화 형태이므로 실험실 규모의 SCFMR의 운전을 위해 반응조 3개를 35 ± 1℃가 유지되는 항온실(walk-in-chamber)에 설치하여 중온소화 조건으로 운전하였다. SCFMR 반응조의 유효용적 10 L이며, 시료와 혐기성 미생물의 원활한 접촉을 위해 기계식 교반장치를 설치하였다. 반응조운전은 하부의 Port를 통해 매일 일정량의 시료를 빼내고 대상 시료를 넣어주는 fill and draw의 반연속식으로 운전하고, 반응조 내부에 설치된 기계장치에 의해 약 80 rpm의 속도로 교반하였다. 또한 주 2회 이상 유입시료와 유출슬러지의 성분분석을 실시하였다. Biogas 생산량 측정을 위하여 반응조 상부에는 Teflon재질의 Gas bag을 부착하였으며, 발생된 Biogas가 교반장치의 축 사이로 누출되는 것을 방지하기 위하여 Water sealing 하였다.

본 연구에서 슬러지의 처리효율과 Biogas 생산량 측정을 위하여 사용할 시료는 D시 하수종말처리장 생물반응조 후

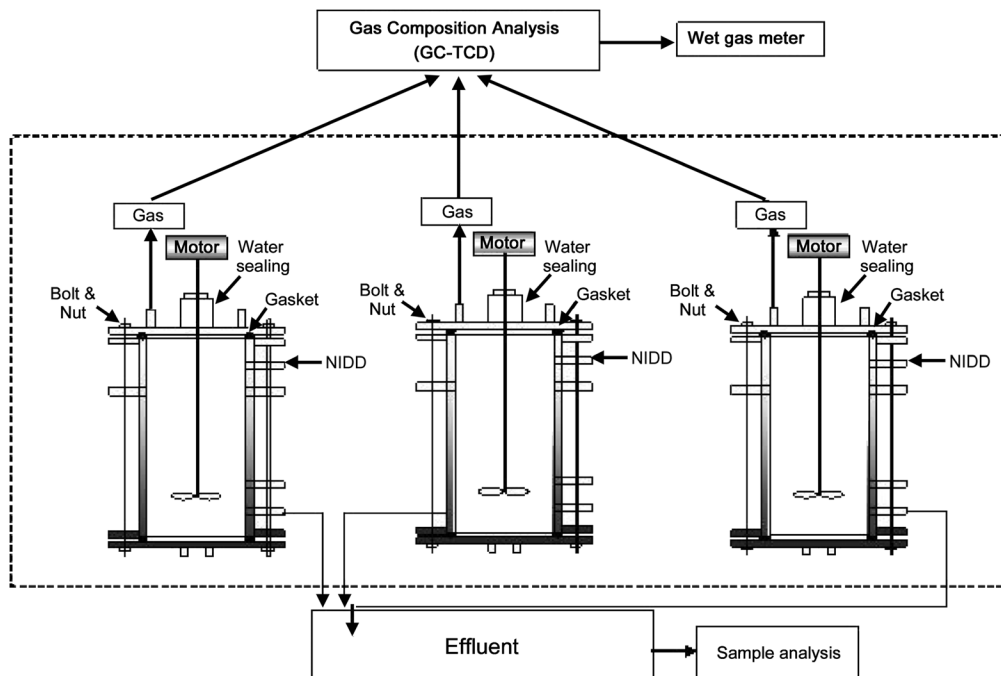


Fig. 2. Schematic diagram of SCFMR system.

Table 2. GC analysis condition for CH₄/CO₂

Packing material	Porapak-Q, 80/100 Mesh
Column	SUS Column (ID 2 mm × 3 m)
Detector	TCD (Thermal Conductivity Detector)
Column temp.	80 °C
Injector temp.	80 °C
Detector temp.	100 °C
Current	80 mA
Carrier gas	Helium gas (99.99%) 20 mL/min
Sample volume	0.2 mL

단에서 채취한 잉여슬러지를 약 4°C에서 중력 농축하여 고형물함량을 1.5%~2% 수준으로 조절한 후 사용하였다. 약품 슬러지는 Jar-test 후 생성된 PACI 슬러지와 Alum 슬러지를 잉여슬러지와 동일하게 중력 농축하여 사용하였다.

2.4. Dry biogas 발생량 산정방법

Biogas 발생량은 Wet test gas meter를 이용하여 측정하였다. 발생한 Biogas는 각각의 온도에 따른 열팽창(부피팽창)을 고려하여 표준상태(0°C, 1 atm, STP)를 기준으로 환산하여 모든 계산에 이용하였으며, 환산근거는 다음과 같다.

먼저 이상기체의 부피에 미치는 온도의 영향을 고려하여 온도를 0°C로 보정하고, 기체가 갖고 있는 수증기(Water vapor)의 부피를 뺀 건조가스 발생량은 아래의 Charle's law에 의해서 구할 수 있다.

$$V_t = \frac{(273 + t)}{273} V_o \quad (1)$$

여기서, V_t = t°C에서의 가스의 부피

V_o = 0°C에서의 가스의 부피

t = 가스발생량 측정시의 가스의 온도

또한, 메탄함량 및 CO₂ 함량은 TCD (thermal conductivity detector)를 장착한 GC-2014 (Shimadzu사)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 시료채취는 SCFMR 반응조에 연결한 Teflon gas bag에 채취하였으며 주사기로 0.2

mL를 취하여 주입하였다. 표준가스는 한국표준과학 연구원에서 제조한 CH₄ 80%/CO₂ 20%, CH₄ 20%/CO₂ 80%를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러지의 질적 특성

Table 3에 D시 하수종말처리장에서 발생하는 잉여슬러지(wasted activated sludge), PACI 슬러지, Alum 슬러지의 물리·화학적 특성을 요약하였다.

잉여슬러지의 TS 농도는 평균 1.75%였으며 VS 농도는 평균 1.15%로 TS중 VS가 66%를 차지함을 알 수 있다. 이는 임⁶⁾이 연구한 잉여슬러지의 TS 중 VS의 비율 70%와 신⁷⁾이 조사한 잉여슬러지의 VS/TV비율인 65.1%와 유사하였다.

Total Alkalinity (as CaCO₃)는 420~560 mg/L로 평균 490 mg/L였으며, TCOD는 평균 12.2 g/L, SCOD는 평균 333 mg/L로 전체 COD중에 용존성 COD의 비율이 2.7%로 대부분의 COD가 입자상물질임을 알 수 있다. 신⁷⁾의 연구에 따르면 잉여슬러지의 SCOD/TCOD비가 2% 정도로 본 연구에서 사용된 잉여슬러지와 유사하였다. TN의 경우에는 평균 349 mg/L로 이⁶⁾의 연구에서 제시한 D시 하수종말처리장의 잉여슬러지 농도인 287 mg/L보다 다소 높았으나, TP의 경우에는 128 mg/L로 이⁷⁾가 분석한 129 mg/L와 유사하였다.

PACI 슬러지는 전반적으로 잉여슬러지와 비슷한 경향을 나타냈으며 TS 농도는 평균 1.7%, VS 농도는 평균 1.1%였으며 VS/TS 비율은 64.7%로 잉여슬러지의 VS/TS 비율인 66%와 유사하였다. Total alkalinity는 평균 450 mg/L로 잉여슬러지의 평균 Alkalinity 490 mg/L보다 낮았으며, TCOD는 평균 10.9 g/L, SCOD는 평균 305 mg/L로 전체 COD중에 용존성 COD의 비율이 2.8%로 잉여슬러지에 비해 평균 농도가 낮지만 매우 유사하였다. TN의 경우에는 평균 348 mg/L였으며, TP의 경우에는 126 mg/L로 TN과 TP의 농도 역시 잉여슬러지와 유사한 결과를 나타냈다.

Alum 슬러지는 역시 잉여슬러지와 비슷한 경향을 나타냈으며 TS 농도는 평균 1.72%, VS 농도는 평균 1.1%였으며

Table 3. Physicochemical characteristics of sludge

Items	Wasted activated sludge		PACI sludge		Alum sludge	
	Range	Average	Range	Average	Range	Average
TS (%)	1.63~1.87	1.75	1.59~1.80	1.7	1.61~1.82	1.72
VS (%)	1.03~1.27	1.15	0.97~1.23	1.1	0.96~1.24	1.1
pH	6.43~6.65	6.54	6.24~6.50	6.37	6.24~6.50	6.37
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	420~560	490	380~520	450	400~520	460
TCOD (mg/L)	11,593~12,890	12,241	10,365~11,603	10,984	10,470~11,537	11,004
SCOD (mg/L)	280~385	333	250~360	305	245~370	308
TN (mg/L)	327~371	349	325~370	348	324~363	343
TP (mg/L)	120~136	128	117~135	126	118~137	128

VS/TS 비율은 64%로 잉여슬러지(66%), PACI (64.7%)과 비슷한 결과를 나타냈다. Total Alkalinity는 400~520 mg/L로 평균 460 mg/L를 나타내 잉여슬러지의 Alkalinity 490 mg/L와 유사하였다. TCOD는 평균 11.0 g/L, SCOD는 평균 308 mg/L로 전체 COD중에 용존성 COD의 비율이 2.8%로 PACI 슬러지, 잉여슬러지의 SCOD/TCOD비와 매우 유사하였다. TN의 경우에는 평균 343 mg/L였으며, TP의 경우에는 128 mg/L로 TN과 TP의 농도 역시 잉여슬러지와 유사한 결과를 나타냈다.

3.2. 최종생분해도 평가

하수슬러지를 혐기성소화 처리함에 있어서 두 가지 걸림돌은 폐활성슬러지의 낮은 생분해도와 느린 유기물 분해속도를 들 수 있다. 이는 폐활성슬러지 세포벽이 두꺼워 세포 내 기질이 용출되는데 상당한 시간이 걸리기 때문이다. 더구나 향후 인 제거를 위해 사용되는 응집제는 혐기성 소화균의 유기물 분해작용에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Fig. 3(a)에 나타낸 바와 같이 90일 동안 진행한 실험에서 D시 하수종말처리장 잉여슬러지의 최종생분해도 값은 Biogas 발생량을 기준으로 약 31%였다. 이는 총휘발성 고형물(TVS)중 약 31%가 생분해성 유기물(BVS)로 구성되어 있으며 TVS의 약 69%는 생물학적으로 분해가 어려운 유기물(NBVS)임을 의미한다. 본 연구에서 D시 하수종말처리장의 잉여슬러지의 최종생분해도 값인 31%는 신⁷⁾이 동일조건에서 연구한 36~40%와 임⁶⁾이 연구한 46%보다 다소 낮은 값이지만 강⁹⁾이 연구한 31~33%와 매우 유사하였다.

Fig. 3(b)과 (c)에 PACI 슬러지와 Alum 슬러지의 최종생분해도를 각각 나타내고 있다. PACI 슬러지의 최종생분해도 값은 Biogas발생량을 기준으로 약 24%이며, 이는 PACI 슬러지의 총휘발성 고형물중 약 24%가 생분해성 유기물로 구성되어 있으며 나머지 76%는 생물학적으로 분해가 어려운 유기물로 구성되어 있음을 알 수 있다. Alum 슬러지의 최종생분해도 값은 Biogas발생량을 기준으로 26%를 나타내었으며, 나머지 74%는 생물학적으로 분해가 어려운 유기물로 구성되어 있다.

생물학적으로 분해가 쉬운 유기물의 함량을 기준으로 하였을 때 잉여슬러지 > Alum 슬러지 > PACI 슬러지 순으로 나타났으며, Alum과 PACI 슬러지의 경우 총휘발성 고형물

중에 생분해성 유기물의 함량이 잉여슬러지에 비해 5~7% 가량 적은 것으로 나타났다. 이는 Alum과 PACI 슬러지에 함유되어 있는 알루미늄염 등의 금속염에 의한 영향으로 사료된다.

3.3. 회분식 혐기분해 속도상수

회분식 소화조의 최종생분해도를 반영한 기질분해 결과를 토대로 회분식 혐기분해 속도상수를 평가하였다. 본 연구에서 이용한 잉여슬러지와 약품슬러지는 반응 초기에 비교적 빠른 속도로 분해되다가 분해속도가 떨어지기 시작하는 전이구간을 거쳐 분해속도가 초기의 1/10 수준 이하로 감소하는 전형적인 양상을 나타내었다. 이는 기존의 많은 연구자들이 수행한 바와 같이, 분해시간 t 와 $\ln(TVS_0/TVS_t)$ 를 Plot한 기울기로부터 단일 1차 분해속도 상수값을 도출하는 방법으로는 유기성폐수 및 폐기물의 분해동력학을 정확히 표현할 수 없음을 나타내고 있다.

따라서 본 연구에서는 새로운 동력학적 접근을 시도하여 초기 직선구간의 기울기 값(k_0)과 소화 후반기 분해속도가 현저히 떨어지는 구간의 기울기(k_2)를 도출하여 초기분해패턴과 전이구간의 분해양상을 대표하는 분해속도상수(k_1)값을 도출하였다. 또한 분해속도상수와 유기물 분해의 직접적인 상관관계를 알아보기로 하여 시료의 생분해 가능한 유기물(S_0) 중 k_1 의 속도로 분해되는 비교적 이분해성의 기질비율(S_1)과 k_2 의 속도로 느리게 분해되는 기질비율(S_2)을 산정하여 각 기질의 분해 특성을 비교평가 하였다.

각각의 기질에 대하여 기질 내 유기물(S_0) 중 k_1 의 속도로 비교적 빠르게 분해가 진행되는 비율(S_1)과 k_2 의 느린 속도로 분해되는 비율(S_2)을 산정한 결과, 잉여슬러지는 Fig. 4(a)에 나타낸 바와 같이 S_1 이 75%로써 20일 동안에 k_1 (0.1129 day⁻¹)의 속도로 분해되었으며, S_2 는 25%로써 분해속도 k_2 (0.0107 day⁻¹)로 21~90일의 긴 시간동안 분해되었다. 강⁹⁾은 S/I ratio 1.0에서 잉여슬러지의 초기분해속도상수 k_1 이 0.104 day⁻¹이고 S_1 은 73%인 것을 보고하였으며, 신³⁾은 잉여슬러지의 초기분해속도상수 k_1 이 0.123~0.149 day⁻¹이고 S_1 은 71%인 것을 보고하여 본 실험결과와 매우 유사하였다.

PACI 슬러지는 20일 동안에 k_1 (0.0998 day⁻¹)의 속도로 S_1 인 74%의 BVS를 분해하였으며, 그 후 70일 동안 k_2 (0.0073 day⁻¹)의 속도로 S_2 인 26%를 분해하였다(Fig. 4(b)). Fig. 4(c)

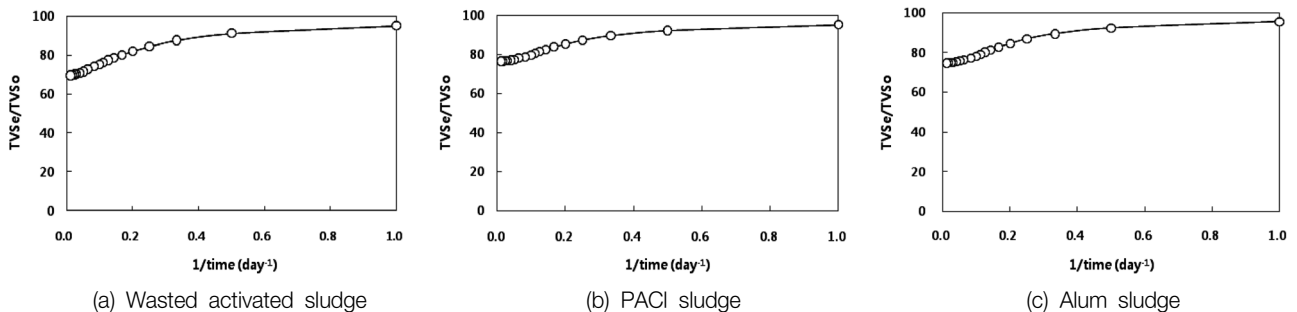


Fig. 3. Ultimate biodegradability of sludge.

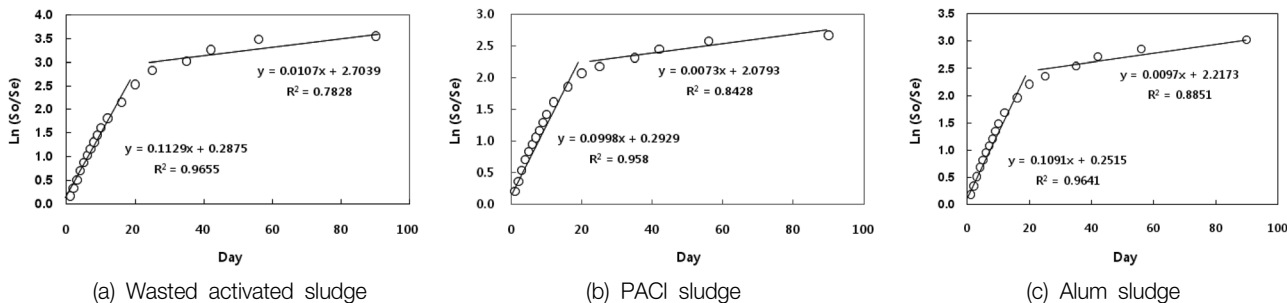


Fig. 4. Graphical illustration of first-order decay rate coefficient in batch anaerobic digestion.

Table 4. Summary of the kinetic study on the experimental sludge

Items	Ultimate biodegradability (%)	First-order decay rates					
		k_1 (day^{-1})	Duration (from-to) (days)	S_1/S_0 (%)	k_2 (day^{-1})	Duration (from-to) (days)	S_2/S_0 (%)
Wasted activated sludge	31	0.1129	0-20	75	0.0107	21-90	25
PACI sludge	24	0.0998	0-20	74	0.0073	21-90	26
Alum sludge	26	0.1091	0-20	76	0.0097	21-90	24

와 같이 Alum슬러지는 S_1 이 76%로써 1~20일 동안에 k_1 (0.1091 day^{-1})의 속도로 분해되었으며, 분해속도 k_2 (0.0097 day^{-1})로 S_2 인 24%를 21~90일의 긴 시간 동안 분해하였다.

3.4. SCFMR 운전 평가

3.4.1. pH와 알칼리도

생물반응조 유출수의 인을 제거하기 위해 응집제를 주입할 때 생물화학 플록(biochemical flocs)에 의한 복합 슬러지가 생성된다. 따라서 이러한 Biological/Chemical sludge를 혐기소화조에서 소화할 때 소화효율과 메탄발생량을 평가하고자 실험실 규모의 혐기성 소화조를 설치 운전하였으며 운전 조건을 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Operating condition of SCFMR

Operating days	HRT (days)	Organic loading rate ($\text{kg VS}/\text{m}^3\text{-day}$)
1-86	20	0.4~0.5
86-126	30	0.2~0.3
127-167	15	0.6~0.7

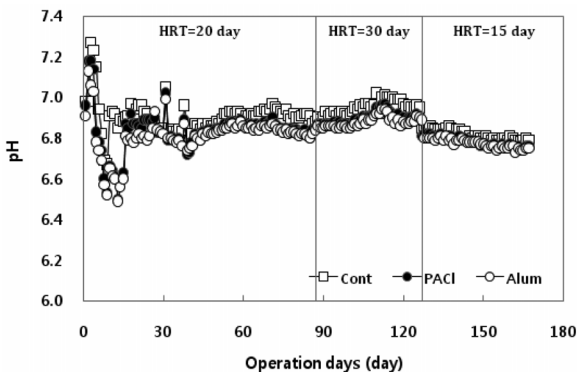


Fig. 5. Temporal variation of pH at different HRTs of SCFMR.

수리학적 체류시간(HRT)에 따른 pH와 Alkalinity의 변화를 Fig. 5와 6에 요약하였다.

3개의 반응조 내 pH는 HRT 20일과 30일에서 6.8~7.0 범위를 나타내었으며 잉여슬러지에 비해 PACI과 Alum을 주입한 약품슬러지의 pH가 좀더 낮음을 알 수 있었다. HRT가 20일(OLR $0.4\text{--}0.5 \text{ kg VS}/\text{m}^3\text{-day}$)에서 HRT 30일로 변화됨에 따른 pH변화는 미미하였다. HRT 30일에서 HRT 15일로 감소됨에 따라 pH는 7.0에서 6.7까지 서서히 감소하였다. 이는 다른 HRT 조건에 비해 높은 유기물질부하율 유지로 인한 활발한 VFA생성에서 기인한 것으로 판단된다.

반응조 운전 기간 동안 Alkalinity 역시 pH와 비슷한 경향을 보였다. Alkalinity는 운전기간 동안 전반적으로 1,800~2,200 mg/L 범위를 나타냈으며, 시간이 지남에 따라 점차 증가하지만 그 변화 폭이 미미하였다. 잉여슬러지는 PACI과 Alum 슬러지보다 Alkalinity가 높았으며, 이는 약품슬러지의 낮은 pH와 Alkalinity로 인한 영향으로 판단된다. 또한 본 연구의 Alkalinity는 강⁹⁾이 연구한 잉여슬러지의 Alkalinity 2,000~2,500 mg/L도 유사한 결과를 나타내었다.

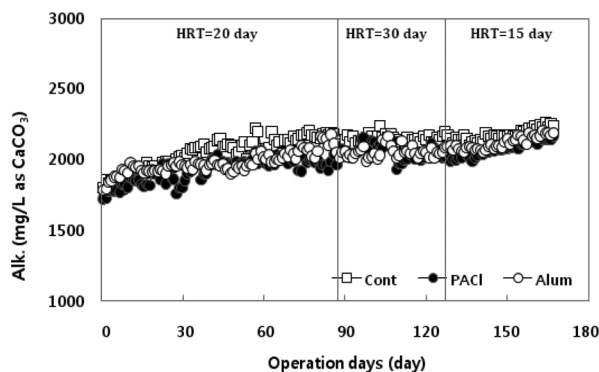


Fig. 6. Temporal variation of Alkalinity at different HRTs of SCFMR.

3.4.2. Biogas의 변화

혐기성 소화공정에서 소화조의 효율평가는 유입·유출수의 COD나 VS농도를 기준으로 하는 것보다는 발생하는 가스의 양과 조성을 TVS제거효율로 나타내는 것이 보다 정확한 방법이다. 이는 혐기성소화에서 생분해성 유기탄소화합물은 반드시 CH₄와 CO₂로 최종 분해되기 때문이다. Fig. 7과 8에 잉여슬러지와 PACI 슬러지, Alum 슬러지를 대상으로 HRT 15일과 20일, 30일 조건에서 SCFMR 반응조를 운전하였을 때 Biogas 및 메탄 발생량을 각각 나타내었다.

HRT 20일 조건에서 운전기간 동안 잉여슬러지의 Biogas 발생량은 0.1~0.15 v/v-d (Volume of biogas produced/Volume of reactor per day), 약품슬러지는 0.07~0.11 v/v-d가 발생하였다. Biogas의 평균 발생량은 잉여슬러지가 평균 0.124 v/v-d로 가장 높았으며 PACI 슬러지는 0.089 v/v-d로 Control에 비해 약 28% 가량 낮았다. Alum 슬러지의 혐기성 소화시 Biogas 생산량은 0.091 v/v-d로 Control에 비해 27% 낮았다. HRT 20일 조건에서 잉여슬러지의 Biogas 발생량 0.124 v/v-d는 신⁷⁾이 연구한 0.12 v/v-d와 유사하였으며 강⁹⁾이 연구한 0.7~0.9 v/v-d 보다는 다소 높음을 알 수 있었다.

HRT 30일 조건에서도 마찬가지로 Control 반응조가 약품슬러지의 Biogas 발생량보다 높음을 알 수 있었다. PACI 슬러지는 0.064 v/v-d로 Control (0.079 v/v-d)에 비해 19% 낮은 Biogas 생산량을 나타내었으며, Alum 슬러지는 0.066 v/v-d로 Control에 비해 16% 낮았다.

HRT 15일 조건에서 Biogas의 발생량은 PACI 슬러지가 0.133 v/v-d로 Control 반응조의 발생량 0.17 v/v-d에 비해 약 22% 낮았으며, Alum 슬러지는 0.141 v/v-d로 Control에 비해 17% 낮았다. 반응조 운전 전반에 걸쳐 약품슬러지의 발생량이 Control에 비해 적게는 17%에서 많게는 28%까지 차이를 보였는데 이는 인제거를 위해 사용된 PACI과 Alum이 혐기성 소화균의 Cell 벽을 감싸는 형태가 되어 생물학적으로 분해가 어려운 유기물(NBVS)의 함량이 늘어나고, Al³⁺이 축적되어 저해된 것으로 판단된다.

James 등¹⁰⁾은 Alum 슬러지를 이용한 혐기성 소화시 메탄발생량이 Control에 비해 20% 낮다고 보고하였고, Hsu와

Pipes¹¹⁾는 Alum 슬러지를 이용한 실험실규모의 소화조 운전 시 Biogas 발생량이 Control에 비해 15% 낮다고 보고하였고, Jackson-Moss 등¹²⁾은 알루미늄 농도가 2,500 mg/L Al³⁺이상인 경우 VFA 축적이 일어나 Alkalinity 감소와 함께 COD 제거율이 감소한다 보고하여 본 연구 결과를 뒷받침해 주고 있다.

운전 전반에 걸쳐 메탄의 함량은 세 반응조 모두 70~76%로 PACI과 Alum을 주입함에 따른 영향은 없는 것으로 판단된다. HRT 20일 조건에서 메탄 발생량은 잉여슬러지가 운전전반에 걸쳐 평균 0.084 v/v-d로 가장 많았으며, 그 외 메탄 발생량은 PACI 슬러지가 0.058 v/v-d로 Control (0.084 v/v-d)에 비해 31% 낮았고, Alum 슬러지는 0.061 v/v-d로 Control 대비 27% 적은 메탄 발생량을 나타내었다.

HRT가 20일에서 30일로 변경됨에 따라 Biogas 발생량과 같이 메탄 발생량도 줄었으며, PACI 슬러지가 0.048 v/v-d의 메탄 발생량을 보이며 Control (0.058 v/v-d)에 비해 17% 낮았으며, Alum 슬러지는 Control보다 16% 낮은 0.049 v/v-d의 메탄 발생량을 나타내었다.

혐기성 소화시 Biogas 발생량을 제거된 TVS량(g TVS removal)으로 나뉘보면 HRT 20일에서 PACI 슬러지는 0.099 v/v-d·g TVS rem.로 Control 0.106 v/v-d·g TVS rem.에 비해 7% 낮은 Biogas가 발생하였다. Alum 슬러지의 Biogas 발생량은 0.102 v/v-d·g TVS rem.로 Control (0.106 v/v-d·g TVS rem.)에 비해 4% 낮았다. HRT 30일의 경우에도 HRT 20일과 비슷한 발생량을 보였다. PACI 슬러지는 0.107 v/v-d·g TVS rem.로 Control (0.115 v/v-d·g TVS rem.)에 비해 7% 낮았으며, Alum 슬러지는 0.112 v/v-d·g TVS rem.로 Control에 비해 3% 낮았다.

HRT 15일의 조건에서 PACI 슬러지는 0.109 v/v-d·g TVS rem.로 Control (0.116 v/v-d·g TVS rem.)에 비해 6% 낮았으며 Alum 슬러지는 0.111 v/v-d·g TVS rem.로 Control에 비해 4% 가량 낮았다. 종합적으로 볼 때 약품슬러지를 혐기성소화 시 제거된 g TVS 제거 당 Biogas 발생량은 HRT에 상관없이 PACI 슬러지는 Control에 비해 약 7%, Alum 슬러지는 약 4% 낮았다.

본 연구에서 사용된 약품슬러지는 Jar-test를 통해 생성된

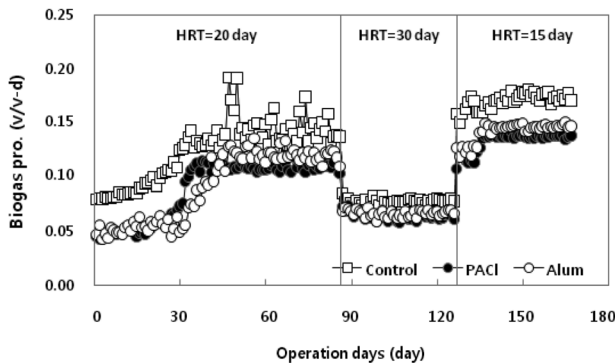


Fig. 7. Temporal variation of biogas productivity (v/v-d) at different HRTs of SCFMR.

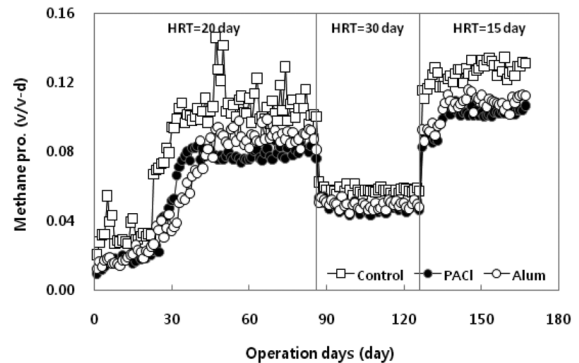


Fig. 8. Temporal variation of methane productivity (v/v-d) at different HRTs of SCFMR.

것으로, 향후 인 제거를 위해 응집제 주입 시 내부반응을 통해 축적된 약품슬러지를 기질로 혐기성 소화를 한다면 일반 고도처리 슬러지에 비해 발생하는 Biogas의 양이 현저히 줄어들 것으로 예상된다. 하지만 현재 대부분의 하수처리시설에서 생슬러지와 잉여슬러지의 비율을 약 4 : 1로 혼합하여 혐기성 소화조로 주입하기 때문에 추후 생슬러지와 약품슬러지를 혼합한 슬러지를 대상으로 한 혐기성 소화연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3.4.3. 유기물 제거효율 평가

혐기조 내에서 발생하는 Biogas는 기질 중 생분해 가능한 유기물의 분해에 의해서만 발생되므로 혐기조의 정확한 소화효율을 평가하기 위해서는 유기물부하율과 그에 따른 소화효율을 TVS 제거효율과 기질 중 생분해 가능한 유기물(BVS)을 기준으로 해야 한다. 이에 본 연구에서는 잉여슬러지와 약품슬러지의 생분해도를 고려한 유입기질농도를 산정하고, 각 소화조건에서 발생하는 Biogas 량과 메탄함량을 토대로 TVS와 BVS 제거효율을 평가하였다.

Fig. 9에 각 반응조의 HRT에 따른 TVS 제거효율(Biogas 기준)을 나타내었다. HRT 15일에서 PACI 슬러지의 TVS 제거효율은 18.5%로 Control (21.8%)보다 3% 가량 낮았으며 Alum 슬러지는 19%로 Control에 비해 약 3% 낮은 제거효율을 나타냈다. HRT 20일에서 PACI와 Alum을 주입한 슬러지의 TVS 제거효율은 각각 19.6%, 19.9%로 Control (23.8%)에 비해 약 4% 가량 낮았다. HRT 30일로 증가함에 따라 PACI와 Alum을 주입한 슬러지의 TVS 제거효율은 PACI 21.5%, Alum 21.8%로 Control (26.8%)에 비해 약 5% 가량 낮은 값을 나타내었다.

반응조 운전전반에 걸쳐 PACI 슬러지의 TVS 제거효율은 Control에 비해 약 3~5% 낮았으며 이는 전술한 PACI 슬러지와 Control의 제거된 g TVS당 발생된 Biogas 차이(7%)보다 미세하게 낮은 값을 보여주었다. Alum 슬러지와 Control을 비교해 보았을 때 SCFMR 운전전반에 걸쳐 TVS 제거효율 차이는 약 3~4%로, 제거된 g TVS당 Biogas 발생량 차이(3~5%)와 매우 유사한 결과를 나타내었다.

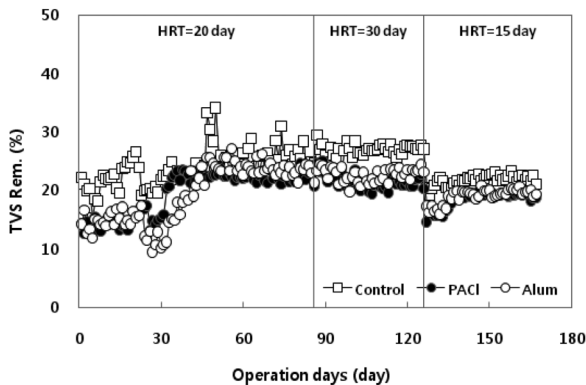


Fig. 9. Temporal variation of TVS removal (%) at different HRTs of SCFMR (biogas basis).

또한 소화조 유출수의 고형물농도를 실측하여 평가한 유기성고형물(VS)을 기준으로 한 제거효율은 Biogas를 기준으로 한 제거효율과 유사한 경향을 나타내었다. HRT 20일 조건에서 Control의 평균 VS 제거효율 35.8%는 신⁷⁾이 연구한 36.7%와 유사하였으며, PACI 슬러지와 Alum 슬러지는 평균 제거율은 32.9%, 34.4%로 Control에 비해 약 2~3% 작은 값을 나타내었다. HRT 30일 일 때 Control의 평균 VS 제거효율은 40.2%이며, PACI와 Alum슬러지의 경우 VS 제거효율은 평균 36.2%와 38.3%로 Control에 비해 2~4%의 작은 제거효율을 나타내었다.

BVS 제거효율은 Fig. 10에 요약한 바와 같이 HRT 15일에서 PACI 슬러지는 24.3%로 Control 반응조의 31.5%보다 7.2% 낮았으며, Alum 슬러지는 25.7%의 BVS 제거효율을 보여 Control (31.5%) 보다 5.8% 낮았다. HRT 20일 조건에서 Control 반응조의 경우 평균 34.5%, PACI와 Alum 슬러지는 평균 25.8%, 26.9%의 BVS 제거효율을 나타내어 PACI와 Alum 슬러지가 Control 보다 약 8% 낮은 제거효율을 보였다. HRT 30일에서 약품슬러지의 BVS 제거효율은 29%로 동일조건인 Control (34.5%)보다 6% 가량 낮았다.

4. 결론

- 1) 잉여슬러지, PACI 슬러지, Alum 슬러지의 질적특성은 TS 농도가 각각 1.75%, 1.7%, 1.72%로, VS/TS함량비는 각각 66%, 65%, 64%로 유사한 특성을 가지고 있다. TCOD 농도는 각각 12.2 g/L, 10.9 g/L, 11.0 g/L이고, SCOD/TCOD 비율은 모두 약 3% 정도로 불용성 물질로 대부분 구성되어 있다. Alkalinity는 각각 490 mg/L, 450 mg/L, 460 mg/L로 유사한 성상을 나타냈다.
- 2) SCFMR 반응조 운전시 모든 슬러지는 pH 6.7~7.0, Alkalinity는 1,800~2,200 mg/L 범위로 차이가 미미하며 유사한 값을 유지하였다. 잉여슬러지의 최종생분해도 값은 Biogas발생량을 기준으로 약 31%, PACI 슬러지는 24%이며, Alum 슬러지는 26%이었다. 1~20일 동안 잉여슬러지는

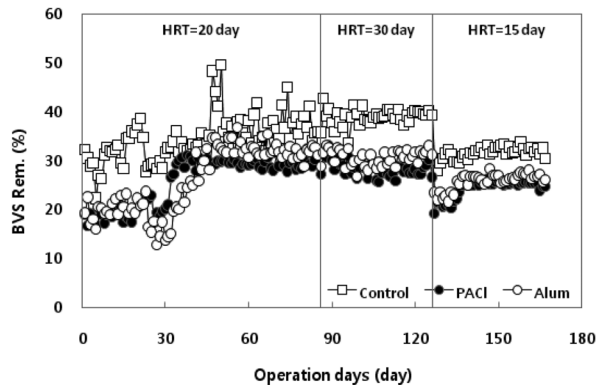


Fig. 10. Temporal variation of BVS removal (%) at different HRTs of SCFMR (effluent basis).

S_1 이 75%로써 k_1 (0.1129 day^{-1})의 속도로 분해되었으며, PACI 슬러지는 k_1 (0.0998 day^{-1})의 속도로 S_1 인 74%의 BVS를 분해시켰고, Alum 슬러지는 S_1 이 76%로써 k_1 (0.1091 day^{-1})의 속도로 분해되었다.

3) HRT 20일에서 PACI 슬러지는 $0.099 \text{ v/v-d}\cdot\text{g TVS rem.}$ 로 Control $0.106 \text{ v/v-d}\cdot\text{g TVS rem.}$ 에 비해 7% 낮은 Biogas가 발생하였다. Alum 슬러지의 Biogas발생량은 $0.102 \text{ v/v-d}\cdot\text{g TVS rem.}$ 로 Control ($0.106 \text{ v/v-d}\cdot\text{g TVS rem.}$)에 비해 4% 낮았다. 운전 전반에 걸쳐 메탄의 함량은 세 반응조 모두 70~76%로 PACI와 Alum을 주입함에 따른 영향은 없었다.

4) PACI와 Alum을 주입한 슬러지의 TVS 제거효율은 HRT 20일에서 평균 19.6%, 19.9%로 Control (23.8%)에 비해 약 4% 가량 작은 값을 나타내었으며, HRT 30일로 시간이 증가함에 따라 TVS 제거효율은 PACI 21.5%, Alum 21.8%로 Control (26.8%)에 비해 약 5% 가량 낮은 값을 나타내었다. BVS 제거효율은 HRT 20일 조건에서 Control 반응조의 경우 평균 34.5%의 제거효율, PACI와 Alum 슬러지는 평균 25.8%, 26.9%의 BVS 제거효율을 나타내어 PACI와 Alum 슬러지가 Control 보다 약 8% 낮은 제거효율을 보였다. HRT 30일에서 약품슬러지의 BVS 제거효율은 29%로 동일조건의 Control (34.5%)보다 6% 가량 낮았다.

Acknowledgement

본 연구는 대전녹색환경지원센터의 2010년도 연구개발사업 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

KSEE

Reference

1. Park, H. Y., Park, S. M., Lee, K. C. Yu, S. J., Kwon, O. S. and Kim, S. J., "Survey of physicochemical methods and economic analysis of domestic wastewater treatment plant for advanced treatment of phosphorus removal," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**(3), 212~221(2011).
2. Ministry of Environment (MOE), "Study of test operation for total phosphorus treatment intensification in wastewater treatment plant," Gwacheon(2009).
3. APHA, Standard method for the examination of water and wastewater, 21st ed., Washington, DC.(2005).
4. Kang, H. and Tritt, W. P., "Bestimmung der abbaubarkeit und substratum satzratenvon riderpansenhalt unter anaeroben bedingungen," *Grundlagen der Land Technik*, **40**(2), 50~53 (1990).
5. Spinoso, L. and Vesilind, P. A., Sludge into biosolids, IWA Publishing, London (2001).
6. Lim, S. A., "Biogas production from anaerobic digester of WAS irradiated by electron beam," Master Thesis, Chungnam National University, Daejeon(2010).
7. Shin, K. S., "Application of electron beam irradiation for effective wastewater sludge treatment," Doctoral Dissertation, Chungnam National University, Daejeon(2010).
8. Lee, H. M., "Operation variables to increase biogas production from anaerobic digestion from sewage sludge and feasibility study for renewable energy," Master Thesis, Chungnam National University, Daejeon(2010).
9. Kang, H., "Feasibility study for biogas renewable energization of sewage sludge in daejeon," Daejeon Environmental Technology Development Center, Daejeon(2010).
10. James, M. G., Perry, L. M., Jerry, C. W. and Don, S. E., "Anaerobic Digestion of Sludge from Chemical Treatment," *J. Water Pollut. Control Federat.*, **50**, 533~542(1978).
11. Hsu, D. Y. and Pipes, W. O., "Aluminum Hydroxide Effects on Wastewater Treatment Processes," *J. Water Pollut. Control Federat.*, **45**(4), 681~697(1973).
12. Jackson-Moss, C. A. and Duncan, J. R., "The Effect of Aluminum on Anaerobic Digestion," *Biotechnol. Lett.*, **13**(2), 143~148(1991).