

# 단상 고온 및 중온 혐기성 하수 슬러지의 소화 공정 비교

장현민 · 최석순\* · 하정협\*\*,<sup>†</sup>

광주과학기술원 환경공학부, \*세명대학교 바이오환경공학과, \*\*평택대학교 환경융합시스템학과  
(2016년 8월 31일 접수, 2016년 9월 18일 심사, 2016년 9월 19일 채택)

## Comparison of Single-stage Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion

Hyun Min Jang, Suk Soon Choi\*, and Jeong Hyub Ha\*\*,<sup>†</sup>

School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 500-712, Korea

\*Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

\*\*Department of Integrated Environmental Systems, Pyeongtaek University, Pyeongtaek 17869, Korea

(Received August 31, 2016; Revised September 18, 2016; Accepted September 19, 2016)

### 초 록

본 연구에서는 하수 슬러지를 대상으로 단상 고온(55 °C)과 중온(35 °C) 혐기성 소화조의 안정성, 고형물 제거 및 메탄 생성을 관찰하였다. 실험 결과 별도의 pH 조절 없이 고온( $R_{TAD}$ , reactor of thermophilic anaerobic digestion) 및 중온( $R_{MAD}$ , reactor of mesophilic anaerobic digestion) 소화조 내 pH의 경우 혐기 소화 시 안정적인 미생물 활성을 나타낸다고 알려진 6.5-8.0 사이의 값을 소화 기간 내내 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, total alkalinity (TA)의 경우  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$  모두 3-4 g  $CaCO_3/L$ 의 높은 값을 안정적으로 유지하였다. 고형물 제거의 경우 순응 기간 후  $R_{TAD}$ 에서 43.3%,  $R_{MAD}$ 에서 33.6%의 VS 제거율을 보이며  $R_{TAD}$ 에서 약 10% 높은 VS 제거율은 제거율을 보였다. 유기산의 경우  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$ 에서 순응 기간 직후 검출되지 않았다.  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$  모두 순응 기간 후 안정적인 메탄 생성을 보였으며,  $R_{TAD}$ 에서  $R_{MAD}$ 에 비해 31.4% 향상된 메탄 생성률이 관찰되었다( $R_{TAD}$ : 243 mL  $CH_4/L/d$ ;  $R_{MAD}$ : 185 mL  $CH_4/L/d$ ). 반면, 두 소화조  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$ 에서의 메탄 수율은 유사한 값을 보였다.

### Abstract

In this study, single-stage continuous anaerobic reactors to treat sewage sludge were operated under different temperature (55 and 35 °C;  $R_{TAD}$  and  $R_{MAD}$ ) to evaluate the reactor stability and performance of the thermophilic and mesophilic anaerobic digestion. During the overall digestion, both anaerobic reactors maintained quite stable and constant pH and total alkalinity (TA) values in the range of 6.5-8.0 and 3-4 g  $CaCO_3/L$ , respectively. After the start-up period,  $R_{TAD}$  showed 10% higher VS removal efficiency than that of  $R_{MAD}$  ( $R_{TAD}$ : 43.3%;  $R_{MAD}$ : 33.6%). Although organic acids such as acetic and propionic acid were detected in both anaerobic reactors at the start-up period, all organic acids in  $R_{TAD}$  and  $R_{MAD}$  were consumed at the steady state condition. Also  $R_{TAD}$  showed 31.4 % higher methane production rate (MPR) than that of  $R_{MAD}$  at the steady state condition ( $R_{TAD}$ : 243 mL  $CH_4/L/d$ ;  $R_{MAD}$ : 185 mL  $CH_4/L/d$ ). Meanwhile, the experimental results indicated similar methane yield between  $R_{TAD}$  and  $R_{MAD}$ .

**Keywords:** sewage sludge, thermophilic anaerobic digestion (TAD), mesophilic anaerobic digestion (MAD), methane production rate

## 1. 서 론

현재 대부분의 하·폐수 처리장에서는 활성 슬러지(activated sludge)법을 기반으로 한 생물학적 처리법을 적용하고 있다. 활성 슬러지법을 이용한 하·폐수 처리는 폭넓은 연구결과를 바탕으로 다양한 공정개발이 이루어졌으며, 이로 인해 안정적이며 경제적인 운전이

가능한 것으로 알려져 있다. 하지만 공정 부산물로 생성되는 잉여 슬러지의 적절한 처리 및 관리방법의 부재로 인한 공정비용 상승 및 환경문제 등 여러 가지 한계점에 직면해 있는 실정이다. 2014년 환경부에서 발표한 전국 하수 슬러지 처리시설 현황에 따르면, 현재 98개 지자체 114개 하수슬러지 처리시설(운영 96, 건설 10, 설계 8)이 운영되고 있으며, 대부분의 시설은 고화 및 건조연료화를 통해 하수 슬러지 저감을 하고 있는 것으로 보고되었다[1]. 이에 반해 상대적으로 적은 수(총 38개소 가운데 하수 슬러지 소화조가 17개소)의 유기성폐자원 에너지 활용시설이 운영되고 있다[2].

고화 및 건조연료화를 통한 하수 슬러지의 저감은 하수 슬러지의 높은 수분함량 때문에 상대적으로 많은 에너지를 필요로 한다. 반면,

<sup>†</sup> Corresponding Author: Pyeongtaek University, Department of Integrated Environmental Systems, Pyeongtaek 17869, Korea  
Tel: +82-31-659-8309 e-mail: jhha@ptu.ac.kr

**Table 1. Characteristics of Sewage Sludge Used in this Study**

Parameters	Value (Average ± standard deviation)
pH	6.66 ± 0.05
Total alkalinity (g CaCO <sub>3</sub> /L)	1.83 ± 0.02
TS (g/L)	44.2 ± 1.42
VS (g/L)	34.3 ± 1.11
TCOD (g/L)	55.1 ± 2.34
SCOD (g/L)	6.48 ± 0.09
TN (g/L)	4.28 ± 0.24
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (g/L)	0.84 ± 0.04
TP (g/L)	2.04 ± 0.12
Total organic acid (g COD/L)	4.01 ± 0.18
Lactic acid (g COD/L)	0.63 ± 0.06
Propionic acid (g COD/L)	1.11 ± 0.13
Acetic acid (g COD/L)	1.91 ± 0.06
Succinic acid (g COD/L)	0.35 ± 0.03

혐기성 소화는 슬러지의 생성량이 적다는 점과 더불어 부산물로 메탄을 회수할 수 있다는 장점을 가지고 있으며[3,4], 소화 슬러지를 토양 계량제 등으로 활용할 수 있다[5,6]. 이러한 장점을 바탕으로 유기성 폐자원을 대상으로 한 혐기성 소화연구가 국내·외적으로 많은 연구가 진행되어 왔다.

혐기성 소화 온도는 공정 안정도 및 효율적인 측면에서 매우 중요하다. 특히 메탄생성균은 가수분해 및 산생성균에 비해 느린 성장속도를 가지고 있어 온도에 상대적으로 민감하므로 공정 운전 시 적합한 온도를 유지하는 것은 메탄생성에 중요한 역할을 한다. 대부분의 혐기성 소화는 중온범위(35-40 °C)에서 적용되었으며, 안정적인 공정 운전 및 메탄생성이 보고되었다. 그러나 특별한 전처리 없이 하수 슬러지를 대상으로 단상 중온 혐기성 소화 시 충분하지 않은 고형물 처리효율 및 메탄생성으로 인한 한계점을 보이고 있다. 이에 반해, 고온 혐기성 소화는 중온에 비해 높은 유기성 고형물의 제거 및 고액분리 효율을 보이는 것으로 보고되고 있다[7,8]. 또한, 반응조의 온도조건 특성상 병원균의 사멸에 충분한 고온을 가지고 있으므로 소화 슬러지의 활용적인 측면에서 장점을 가지고 있다. 하지만, 고온 혐기성 소화의 경우 안정적인 운전을 위해 고도의 운전기술이 필요하며, 온도유지를 위한 추가적인 에너지 소비로 인한 비용 상승 등의 단점으로 인해 한정적인 연구가 진행되었다.

본 연구에서는 하수 슬러지를 대상으로 실험실 규모의 연속적인 고온(55 °C) 및 중온(35 °C) 단상 혐기성 소화를 진행하였고 그 적용 가능성을 평가하였다. 이를 위하여 고형 유기물 제거 효율, 메탄생성 및 안정성을 관찰하였다.

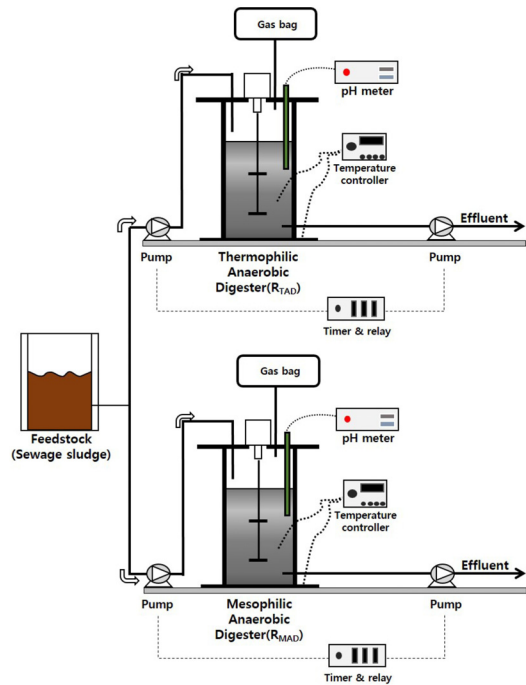
## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 식종균은 D시 하수처리장에 위치한 중온 혐기 소화조에서 채취한 후 접종하였다. D시 하수처리장에서 발생하는 잉여농축 슬러지(2차슬러지)를 이용하여 실험이 진행되었으며, 채취한 하수 슬러지는 1.0 mm 체를 이용한 이물질 및 고형물의 균질화 작업

**Table 2. Operating Condition of Single-stage Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Reactors**

	RTAD	RMAD
Reactor Vol. (L)	7	7
Working Vol. (L)	5	5
Temperature (°C)	55 ± 0.5	35 ± 0.5
HRT (d)	20	20



**Figure 1. Schematic diagram of single-stage thermophilic and mesophilic anaerobic reactors.**

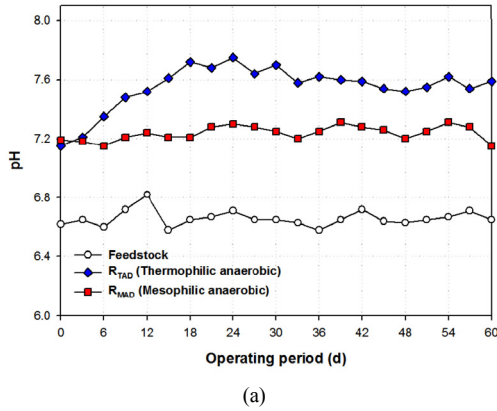
후 3 L 플라스틱 용기에 담아 -25 °C에서 사용 전까지 보관하였다. 본 연구에 사용된 하수 슬러지의 자세한 물리·화학적 성상은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

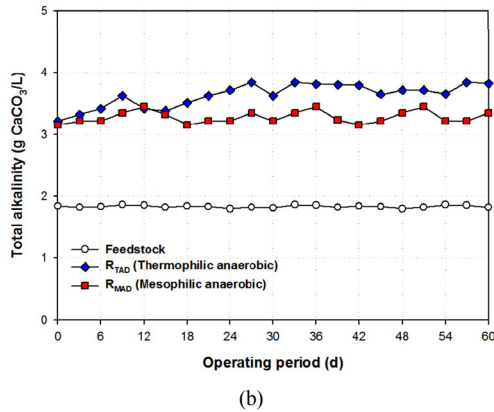
하수 슬러지 처리를 위한 고온(R<sub>TAD</sub>) 및 중온(R<sub>MAD</sub>) 혐기성 소화반응조의 장치도는 Figure 1과 같다. 본 연구에서는 소화조 운전온도에 따른 유기물 제거 효율 및 안정성을 평가하기 위하여 2개의 CSTR 반응조로 실험을 진행하였다. 자세한 반응조 운전조건은 Table 2에 나타내었다.

### 2.3. 분석방법

Total solids (TS), Volatile solids (VS), Total alkalinity(TA), Total nitrogen (TN), Total phosphorus (TP), ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 및 Chemical oxygen demand (COD)는 Standard method[9]에 준하여 분석하였으며, 유기산(organic acid; OA) 분석에는 HPLC (Agilent Technology 1100 series)를 이용하였다. 바이오가스 생성량 및 메탄함유량은 수위차 및 GC (Model 6890N, Agilent)을 통해 분석하였다. 각 반응조의 pH 변화 양상은 pH (405-DPAS-SC-K85, METTLER TOLLEDO)미터를 이용하여 연속적으로 모니터링하였다.



(a)



(b)

Figure 2. Variation of (a) pH and (b) total alkalinity during the digestion.

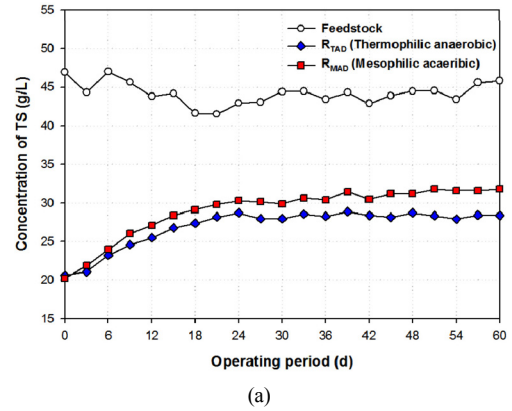
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응조 안정성 : pH 및 TA

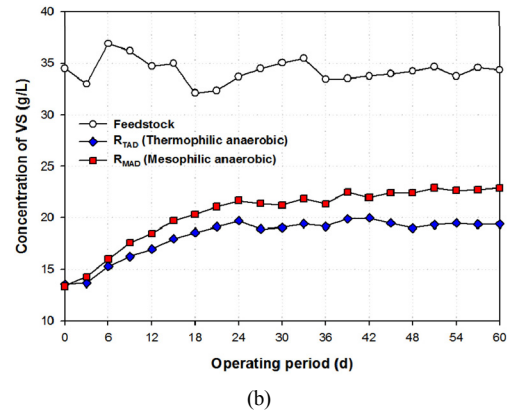
혐기성 소화 시 적절한 pH유지는 관련 미생물의 활성도 측면에서 중요하며, 이는 공정 효율 및 안정성과 직접적인 관련이 있다. 또한, 충분한 TA 농도 유지는 과도한 유기산 축적으로 인한 급격한 pH변화에 대한 완충작용을 함으로써 소화조 안정성에 중요한 역할을 한다. 따라서, 본 연구에서는 각 소화조 내 pH 및 TA 변화 양상을 관찰함으로써 고온 및 중온 혐기성 소화의 안정성을 평가할 수 있을 것으로 판단된다.

Figure 2는 슬러지 소화 기간 동안의 R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub> 내 pH 및 TA 변화 양상을 나타낸다. 일반적으로 단상 혐기 소화조의 경우 효율적이며 안정적인 소화조 운영을 위해서 pH는 6.5-8.0 사이의 값을 유지하는 것이 중요하다. 본 연구에서 별도의 pH 조절 없이 R<sub>MAD</sub>의 경우 소화 기간 동안 안정적인 pH (~7.2)를 유지하였다. 반면, R<sub>TAD</sub>의 경우 운영 기간(0-24 d) 동안 7.8까지 상승하였으며, 그 후 안정적인 값을 유지하였다.

안정적으로 운전되는 혐기 소화조의 경우 활발한 고세균(Archaea)에 의한 CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>3</sub>의 생산으로 인해 1-5 g CaCO<sub>3</sub>/L의 높은 TA 농도를 유지하는 것으로 알려져 있다[10]. 본 연구에서 R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub> 모두 3-4 g CaCO<sub>3</sub>/L의 높은 TA 농도를 유지하는 것으로 관찰되었다. 고온 및 중온 혐기 소화조 내 pH 및 TA를 기반으로 안정성을 평가한 결과 하수 슬러지를 대상으로 안정적인 소화를 할 수 있는 것으로 관찰되었다.



(a)



(b)

Figure 3. Change in (a) TS and (b) VS concentration during the digestion.

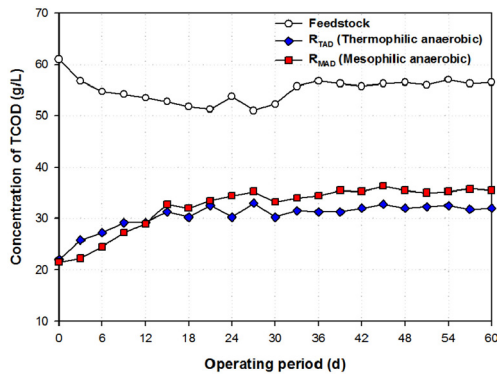
#### 3.2. TS, VS 및 COD제거 양상

실험기간 동안 R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub> 내 고형물 농도(TS 및 VS) 변화 양상은 Figure 3과 같다. 소화 운영 기간에는 고농도의 하수 슬러지 유입에 의한 TS 및 VS농도의 현저한 상승이 관찰되었다. 이 기간에 R<sub>TAD</sub>의 경우 TS는 20.6 g/L에서 28.4 g/L까지 상승하였으며, VS의 경우 13.5 g/L에서 19.4 g/L까지 상승하였다. R<sub>MAD</sub>의 경우 TS는 20.2 g/L에서 31.8 g/L까지 상승하였으며, VS의 경우 13.4 g/L에서 22.8 g/L까지 상승하였다. 운영 기간 후 R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub> 내 고형물 농도는 일정한 값을 유지하는 것을 관찰하였다. 안정된 R<sub>TAD</sub>의 TS 및 VS 제거율은 각각 37.2 및 43.3%를 나타냈다. 안정된 R<sub>MAD</sub>는 R<sub>TAD</sub>에 비해 상대적으로 낮은 TS (29.5%) 및 VS (33.6%) 제거율을 보였다. 이러한 현상은 일반적으로 고온 미생물들이 상대적으로 중온 미생물에 비해 높은 분해율을 가지며, 높은 온도에 의해 열 저항력(thermo-tolerant)이 낮은 일부 슬러지의 추가적인 분해로 인한 것으로 생각된다.

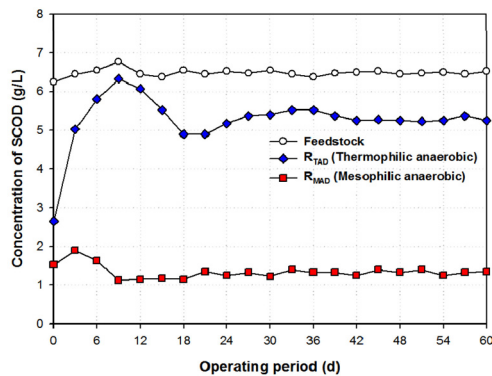
R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub> 내 TCOD 제거율의 경우 고형물 제거와 유사한 경향성을 보였다(Figure 4a). 운영 기간 동안 R<sub>TAD</sub>의 경우 TCOD는 22 g/L에서 32 g/L까지 상승하였으며, R<sub>MAD</sub>의 경우 21.5 g/L에서 35.5 g/L까지 상승하였다. 안정된 R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub>의 TCOD 제거율은 각각 43.3 및 37.3%를 나타냈다. 반면, SCOD의 경우 R<sub>MAD</sub>에 비해 R<sub>TAD</sub>에서 높은 농도(5 g/L)를 유지하는 것으로 관찰되었다. 이는 R<sub>MAD</sub>에 비해 상대적으로 많은 유입 슬러지 내 VS 분해로 인해 생성된 용존성 유기물(protein 및 carbohydrate)이 미처 제거되지 못한 것으로 생각된다.

Table 3. Methane Production Rate and Yield During the Digestion (Average ± Standard Deviation)

	R <sub>TAD</sub>	R <sub>MAD</sub>
Methane production rate (mL CH <sub>4</sub> /L/d)	243 ± 2.01	185 ± 1.79
Methane content (%)	67.7 ± 0.01	65.7 ± 0.01
Methane yield		
mL CH <sub>4</sub> /g VS <sub>removed</sub>	328 ± 7.99	323 ± 7.87
mL CH <sub>4</sub> /g COD <sub>removed</sub>	198 ± 1.64	176 ± 5.08



(a)

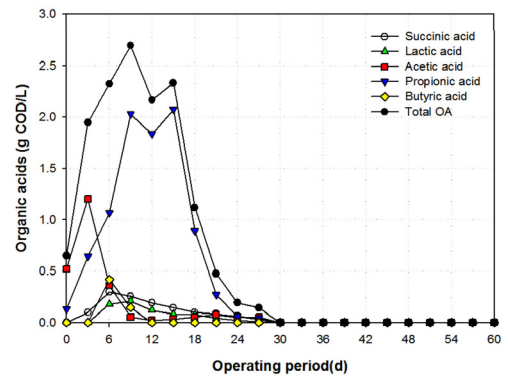


(b)

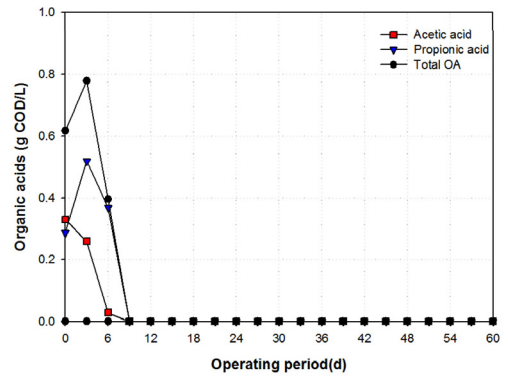
Figure 4. Variation of (a) TCOD and (b) SCOD concentration during the digestion.

### 3.3. 유기산 변화 양상

혐기 소화 시 유기산 축적은 급격한 pH감소의 주 원인이며, 메탄생성균의 활성에 문제가 있다는 간접적인 지표로 사용될 수 있다. Figure 5는 슬러지 소화 기간 동안의 R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub> 내 유기산 변화 양상을 나타낸다. R<sub>MAD</sub>의 경우 9일 이후 유기산이 검출되지 않았다. 하지만 R<sub>TAD</sub>의 경우 R<sub>MAD</sub>에 비해 다양한 유기산(succinic-, lactic-, butyric acid)이 순응 기간 동안 검출되었다. 또한 propionic acid가 2 g/L 까지 축적되었는데, 그 농도가 점차 감소하더니 30일 이후에는 유기산이 검출되지 않았다. 기존 연구에 따르면 고온 혐기 소화조의 경우 고질적인 문제점으로 유출수 내 고농도의 propionic acid가 존재하는 것을 꼽지만[11,12] 본 연구에서는 충분한 수리학적 체류시간(HRT)을 적용함으로써 유기산을 완벽히 제거할 수 있었던 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Figure 5. Variation of organic acid concentration in (a) RTAD and (b) RMAD during the digestion.

### 3.4. 메탄생성

Table 3는 R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub>의 안정화 후 생성된 메탄 생성률(methane production rate; MPR), 바이오 가스 내 메탄 비율 및 메탄 수율을 나타낸다. R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub> 모두 순응 기간 후 안정적인 메탄 생성을 보였다. R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub>에서 생성된 바이오 가스 내 메탄 비율은 각각 67.7 및 65.7%로 R<sub>TAD</sub>에서 R<sub>MAD</sub>에 비해 2% 높은 메탄 함유량을 가진 바이오 가스를 생산하는 것으로 관찰되었다. R<sub>TAD</sub> 및 R<sub>MAD</sub>는 각각 243 및 185 mL CH<sub>4</sub>/L/d의 메탄 생성률을 보였다. R<sub>TAD</sub>에서 R<sub>MAD</sub>에 비해 31.4% 향상된 메탄 생성률이 관찰되었는데 이는 10% 가량 높은 VS 및 COD 제거와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 두 소화조에서 제거된 VS 및 COD를 기반으로 계산된 메탄 수율의 경우 R<sub>TAD</sub>에서 328 mL CH<sub>4</sub>/g VS<sub>removed</sub> 및 198 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>removed</sub>을 나타냈고, R<sub>MAD</sub>에서 323 mL CH<sub>4</sub>/g VS<sub>removed</sub> 및 176 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>removed</sub>을 나타냈다.

## 4. 결 론

고온 및 중온 혐기성 소화를 이용한 하수 슬러지 처리 공정의 안정 과 처리 효율에 대하여 실험을 수행한 결과, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 본 연구에서 별도의 pH 조절 없이 순응 기간 후  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$  에서 안정적인 pH 및 TA 값을 유지하였다.

(2) 순응 기간 후  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$  내 고형물 농도는 일정한 값을 유지 하는 것을 관찰하였다. 안정된  $R_{TAD}$ 에서  $R_{MAD}$ 에 비해 약 10% 높은 VS 제거율은 제거율을 보였다.

(3) 순응 기간 동안  $R_{TAD}$ 에서 유기산 축적(주로 propionic acid)이 관찰되었으나, 30일 이후에는 모든 소화조에서 유기산이 검출되지 않았다. 따라서 유기산 축적으로 인한 공정 저해 현상은 본 연구에서 발생하지 않았다.

(4)  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$  모두 순응 기간 후 안정적인 메탄 생성을 보였으며,  $R_{TAD}$ 에서  $R_{MAD}$ 에 비해 31.4% 향상된 메탄 생성률이 관찰되었다. 반면, 두 소화조  $R_{TAD}$  및  $R_{MAD}$ 에서의 메탄 수율은 유사한 값을 보였다.

## References

1. Korea Ministry of Environment (KME), *Sewage Sludge Management*, Seoul, South Korea, 281-311 (2014).
2. Korea Ministry of Environment (KME), *Sewage Sludge Management*, Seoul, South Korea, 215-278 (2011).
3. W. Zhang, Q. Wei, S. Wu, D. Qi, W. Li, Z. Zuo, and R. Dong, Batch anaerobic co-digestion of pig manure with dewatered sewage sludge under mesophilic conditions, *Appl. Energy*, **128**, 175-183 (2014).
4. X. Liu, W. Wang, Y. Shi, L. Zheng, X. Gao, W. Qiao, and Y. Zhou, Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate, *Waste Manag.*, **32**, 2056-2060 (2012).
5. J. Abubaker, K. Risberg, and M. Pell, Biogas residues as fertilizers- Effects on wheat growth and soil microbial activities, *Appl. Energy*, **99**, 126-134 (2012).
6. Y. Li, S. Y. Park, and J. Zhu, Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**(1), 821-826 (2011).
7. S. Krugel, L. Nemeth, and C. Peddle, Extending thermophilic anaerobic digestion for producing class a biosolids at the greater vancouver regional districts Annacis island wastewater treatment plant, *Water Sci. Technol.*, **38**(8-9), 409-416 (1998).
8. M. A. de la Rubia, L. I. Romero, D. Sales, and M. Perez, Temperature conversion (mesophilic to thermophilic) of municipal sludge digestion, *AIChE J.*, **51**(9), 2581-2586 (2005).
9. APHA, *Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*, 20th ed., 13-147, American Public Health Association (APHA), Washington DC, USA (1998).
10. L. Appels, J. Baeyens, J. Degreève, and R. Dewil, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**(6), 755-781 (2008).
11. M. Kim, Y. H. Ahn, and R. E. Speece, Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic, *Water Res.*, **36**, 4369-4385 (2002).
12. B. K. Ahring, M. Sandberg, and I. Angelidaki, Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **43**, 559-565 (1995).