

嫌氣性消化의 動力學 : 中溫 및 高溫嫌氣性消化의 比較研究

Kinetics of Anaerobic Digestion: A Comparative Study on Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion

張	德*
Chang,	Duk
鄭	泰
Chung,	Tai Hak

Abstract

Comprehensive laboratory experiments including digestion failures were conducted to identify differences between mesophilic and thermophilic digestion. Critical HRT was found to be near 10 days for mesophilic and near 5 days for thermophilic digestion. Inhibition occurred rapidly when operated below critical HRT. However, inhibition at mesophilic condition was much greater than that at thermophilic condition. Although digester performances were similar above critical HRT of mesophilic digestion, thermophilic digestion was considerably advantageous below this HRT. Thermophilic digestion produced smaller amount of sludges which had significantly higher settling velocity and lower specific resistance. Reaction rates also clearly demonstrated temperature and HRT effects on digestion. It was also found that gas production rates increased linearly with increasing reaction rates regardless of temperature and their relationships were almost identical at mesophilic and thermophilic temperature.

要 旨

中溫消化와 高溫消化의 차이점을 보다 명확히 규명하기 위하여 消化의 停止를 포함하는 폭넓은 실험을 행하였다. 연구결과, 正常消化와 消化阻害를 구분짓는 限界滯留時間이 존재하여, 中溫에서는 10日, 高溫에서는 5日부근이었고 그 以下の 滯留時間에서는 消化의 阻害가 급격하게 발생하였는데 高溫에 비하여 中溫에서의 阻害정도가 매우 컸다. 中溫消化의 限界滯留時間以上에서는 消化상태가 거의 유사하였으나, 그 以下の 滯留時間에서는 高溫消化가 훨씬 良好하였으며, 高溫에서는 中溫에 비하여 消化슬러지發生量이 감소하는 동시에 消化슬러지의 沈降速度가 크게 증가하고 濾過比抵抗은 감소하였다. 한편 反應速度는 消化에 미치는 溫度와 滯留時間의 영향을 나타내는 데 유효하였다. 또한 溫度에 관계없이 反應速度가 증가함에 따라 가스發生速度가 線形的으로 증가하였고 그 相關關係는 中溫과 高溫에서 거의 일치하였다.

* 正會員 · 建國大學校 工科學 助教授, 環境工學科

** 正會員 · 서울大學校 工科學 副教授, 土木工學科

1. 序 論

에너지부족현상이 가속화되고 있는 현재에 있어, 廢棄物로부터 有用한 메탄가스를 회수할 수 있는 嫌氣性消化法은 bioenergy의 생산이라는 점에서 중요한 廢棄物處理法의 하나이다. 嫌氣性消化에 관한 연구는 이미 1920年代부터 광범위하게 수행되었으나 현재까지의 많은 연구와 적용에도 불구하고 嫌氣性消化工程에 대한 주요 영향인자와 동역학적해석 등에 있어 아직도 체계적인 연구가 부족한 실정으로, 보다 합리적인 설계와 운전 또는 새로운 공정개발등을 위하여는 기초적이고도 체계적인 연구가 결실히 요구되고 있는 실정이다. 嫌氣性消化의 주요영향인자중 가장 기본적인 것이라 할 수 있는 溫度에 대한 연구면에서도 충분한 연구가 되어 온 것으로 흔히 인식되고 있으나, 국내에서는 최근에 糞尿를 대상으로 한 연구⁽¹⁾가 발표된 외에는 中溫 및 高溫영역에서의 온도에 의한 영향에 대한 자료가 거의 없는 상태에 있고, 국외에서는 Fair等^(2,3,4)이 이미 1930年代에 연구를 시작하였으나 回分(batch)實驗이었다는 점등의 여러 한계점을 갖고 있어 현실적용에 문제점이 있으며, Maly等,⁽⁵⁾ Pfeffer,⁽⁶⁾ 古屋等⁽⁷⁾을 비롯한 여러 연구자들도 온도에 관한 연구를 수행하였으나 각 연구의 한계성이 존재하고 가스발생량이나 슬러지의 脫水性등의 여러사항에 대하여 相異한 결과를 얻는 등 어떠한 공통적인 실용적 결론에는 도달되지 못하고 있는 실정이다. 그러나 온도의 영향에 대한 체계적 연구가 미흡한 상태에서도 최근에는 주로 경험에 의존하여 高溫消化가 實用化되기 시작하는 등 溫度의 다양한 적용이 실행되고 있다.

따라서 連續運轉時의 溫度影響을 체계적으로 연구하여 보다 일관성있는 기초자료를 얻기 위한 첫단계로, 本研究에서는 組成이 균일한 合成試料를 이용, 35°C 및 55°C에서 각각 消化가 停止(failure)하는 滯留時間을 포함한 5개의 滯留時間으로 連續處理實驗을 하여, 各 定常狀態(steady state)에서의 결과를 분석, 中溫과 高溫消化에서의 滯留時間에 따른 消化슬러지의 性状, 가스發生量, 沈降特性, 脫水性 및 反應速度

등의 차이점을 규명, 비교하고자 한다.

2. 研究背景

溫度는 嫌氣性消化에 있어 중요한 영향인자로서, 이미 1920年代부터 현재에 이르기까지 온도의 영향에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 현재까지 주로 적용된 것은 中溫消化法이었기 때문에 研究도 中溫영역에서 집중적으로 행하여져 왔다. 高溫을 포함하는 본격적인 연구는 이미 1930年代에 Fair等^(2,3,4)에 의하여 수행되었는데, 이 연구에서의 各 溫度別 所要消化時間에 대한 결과가 온도영향에 대한 代表的인 研究로 인식되어 현재에 이르기까지 대부분의 연구자들에 의하여 인용되고 있다. 그러나 이 연구는 連續運轉이 아닌 回分實驗결과로서 初期微生物 및 有機物濃度, 初期設定溫度下에서 微生物의 適應차이, 回分期間 등이 실험결과를 지배하게 되므로 연속운전에 그대로 이용될 수 없을 뿐만 아니라, 이러한 한계점을 제외하더라도 실험결과 해석시 무리하게 중온영역과 고온영역을 구분짓는 등의 문제점도 포함하고 있기 때문에, 이 연구는 溫度에 관한 부분적 연구에 불과하다고 할 수 있다. 그후 Maly等⁽⁵⁾이 다시 30°C와 50°C에서의 回分實驗을 행하여 고온에서의 有機物分解速度가 빠르나 最終가스發生量은 중온과 고온에서 차이가 거의 없다고 발표하였는데 이는 高溫에서의 가스發生이 많았던 Fair 등의 연구결과와는 상반되는 것이다. 한편 連續運轉實驗에 의한 온도영향연구는 Pfeffer⁽⁶⁾에 의하여 도시쓰레기를 대상으로 본격적으로 행하였는데, 55°C에서의 가스발생이 35°C의 약 2배에 이른다는 등의 高溫消化의 長點을 크게 부각시킨 이 연구는 현재에 이르기까지 이 분야의 代表的인 研究로 흔히 인용되고 있으나 pH를 조절하고 회석을 하는 등 여러 인위적인 조작을 함으로써 일반적으로 통용될 수 있는 비교연구라고 보기는 어렵다.

그외 古屋等,⁽⁷⁾ Therkelsen等,⁽⁸⁾ 藤田,⁽⁹⁾ 崔等⁽¹¹⁾이 實際特定廢棄物의 連續處理에 있어서의 온도영향을 연구하였는데 다양한 HRT(hydraulic retention time: 滯留時間)를 대상으로 하지 못하였고 특히 消化가 停止되는 HRT까지의 연

구가 거의 없었으며 基質의 濃度가 수시로 변화되어 정확한 온도에 따른 영향을 객관적으로 비교하기가 곤란하다고 할 수 있다. 단지 대부분 연구의 공통적인 결론은 高溫에서는 中溫에서 보다 짧은 滯留時間으로도 正常的인 消化가 가능하였다는 점이었다. 한편 단편적인 연구로서, Garber 等⁽¹⁰⁾은 35°C 및 49°C에서 HRT 20일로 운전되고 있는 실제소화조의 운전결과를 분석하여 고온에서 消化슬러지의 脫水性이 향상되고 병원균의 제거율이 높아짐을 보고하였는데 이는 고온에서 脫水性이 악화하는 결과를 얻은 Fischer 等⁽¹¹⁾과 古屋 等⁽⁷⁾의 연구와는 상반되는 것이다. 또한 최근에 Rimkus 等⁽¹²⁾은 1년이라는 장기간에 걸쳐 실제소화조를 증온에서 고온으로 轉換시켜 체류시간을 半으로 줄이는데 성공하였고 Torpey 等⁽¹³⁾은 실제처리장에서 증온과 고온소화조를 직렬로 연결시킨 새로운 공정을 도입하여 有機物除去效率의 向上과 消化슬러지의 最終處分時 量과 腐敗性의 감소를 도모하였다. 이상의 실제처리장을 대상으로 하는 근간의 연구의 공통점은 溫度의 영향에 관한 광범위하고도 체계적인 연구의 뒷받침 없이 이루어졌다는 점이다.

嫌氣性消化研究時 적용된 HRT와 基質에 따라 有機物除去效率, 가스發生量 등은 크게 달라질 수 있으므로, 組成이 均一한 基質을 이용하여 여러 수준의 HRT 下에서의 處理效率를 종합 분석하여야 온도의 영향을 객관적으로 일반화할 수 있다. 따라서 이제까지의 각기 다른 목적을 위하여 선택된 서로 다른 基質, 임의의 HRT 및 온도범위 등에 따른 단편적인 연구를 보완하여 일관성있는 結論을 얻기 위한 체계적인 연구가 요구된다.

3. 實驗材料 및 方法

本 研究에 이용된 消化槽는 有效容量 4l의 아크릴製 圓形反應槽로서, 混合은 자석교반기(bar의 길이: 6cm)를 이용하였는데 양호한 혼합을 위하여 300~500rpm으로 운전하였고 온도조절은 반응조外部에 加熱팬드를 설치, 比例制御式 온도조절기를 이용하였다. 온도조절의 편차는 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以下이었고 가스捕集은 counter weight

이 설치된 floating cover system을 이용하였으며 試料의 流入, 流出은 현실적으로 가능한 범위내에서 連續流型에 가까운 결과가 얻어질 수 있도록 시간간격을 최소화하여 滯留時間 5日以上에서는 1日 1回, 5日以下에서는 8時間 및 16時間간격으로 행하였다.

本 研究에서는 연구결과의 분석을 보다 정확히 하기 위하여 下水處理場의 實際슬러지 대신 組成이 均一한 合成試料를 사용하였으며 그 組成은 表 1과 같은데, 下水슬러지특성과 유사한 合成試料를 제조하기 위하여 Therkelsen⁽⁶⁾이 이용한 組成을 참고로 하였다.

表 1. 合成試料의 組成

composition	concentration(g/l)
Dog Food	30.0
Paper	2.5
Soap	1.0
Corn Oil	1.5
NaHCO ₃	2.9
MgCO ₃	1.8

主된 沈澱性有機物質源인 고체상의 개사료(dog food: Purina 社제품)는 건조 및 파쇄하여 표준체 #20(0.84mm)을 통과시킨 후 사용하였으며, 알칼리도를 보충하기 위하여 NaHCO₃ 및 MgCO₃를 이용하였고 모든 첨가물은 mixer로 물과 완전 혼합한 후 투입되었다. 이러한 合成試料의 pH는 平均 8.1, 總알칼리도(pH 4.5까지)는 CaCO₃로서 5,530 mg/l, COD 38,350 mg/l, TS 36,400 mg/l, VS는 TS의 83%이었다. 한편 中溫消化의 初期運轉時에는 中浪川下水終末處理場의 消化슬러지를 植種物質로 이용하였고, 高溫消化의 初期運轉은 中溫消化槽의 온도를 高溫으로 상승시킨 후 中溫슬러지를 다량 투입하는 轉換法을 이용하여 행하였다. 약 6個月間의 各溫度에서의 適應이 끝난 후 中溫에서는 5, 10, 15, 20, 40일의 HRT로, 高溫에서는 2, 3, 5, 10, 20일의 HRT로 운전하였으며, 消化槽運轉中の 測定項目은 pH, 總알칼리도(pH 4.5까지), VA(volatil acids: 揮發酸)濃度, 가스發生量(가스溫度 20°C 基準), 가스組成(CO₂%), COD, TS, VS, SV(settled volume: 沈降容積)

등이고 이중揮發酸은 증류후 측정법으로, 가스組成은 Orsat 法으로 분석하였으며 消化슬러지의 濃過比抵抗測定은 Buchner funnel 장치를 이용하였고 모든 分析은 標準試驗法⁽¹⁴⁾에 따라 행하였다.

4. 實驗結果 및 討論

4.1 試料流入出外의 回分期間동안의 變動

本 研究에서는 試料의 流入, 流出을 一定時間 간격으로 행하였기 때문에, 流入, 流出外의 時間은 事實상 回分反應期間이라고 볼 수 있다. 그림 1은 이러한 回分期間동안의 거동을 HRT 20 日의 中溫消化에 대하여 알아본 것으로, 1日 1回 流入, 流出로 발생되는 24時間동안의 回分反應期間中の 소화조내의 各種항목의 變化상태와 累積가스發生量을 나타낸 것이다. 回分期間

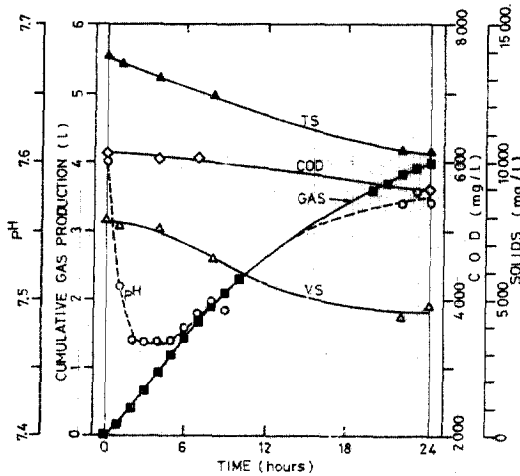


그림 1. 1日 1回 流入出時 回分反應期間동안의 變化 (消化溫度 35°C, HRT 20日)

동안 COD와 VS의 감소가 발생하고 基質이 투입된 후의 초기단계에서는 pH가 작은 범위이기는 하나 낮아졌다가 시간이 지남에 따라 서서히 회복되는 것을 알 수 있다. 이는 초기단계에서는 주로 酸生成菌에 의한 고분자유기물의 揮發酸으로의 분해작용이 활발하여 pH가 저하하고 그 후, 발생된 揮發酸이 메탄生成菌에 의하여 활발히 분해됨에 따라 pH가 서서히 증가하는 것이라고 할 수 있다. 이러한 回分期間동안의 변화는 HRT에 따라 그 정도는 달라지나, 설정 HRT의 3배이상의 수개월간의 운전후에는 試料투입후 일정시간에서의 流出消化슬러지性狀이나 가스發生量면에서 측정일에 관계없이 一定水準을 유지하였다. 따라서 本 研究에서는 1日 1回 流入出을 행한 기존연구들^(1,6,7,9)에서의 같이 基質流入出直前의 상태를 측정하여 各 溫度와 HRT에서의 定常狀態結果로 취급하였다. 表 2는 各 溫度 및 HRT別로 이러한 定常狀態下에서 약 1개월간에 걸쳐 各種項目을 分析할 때의 標準偏差와 標準偏差率을 종합, 요약한 것으로, 標準偏差率에서 볼 수 있는 바와 같이 定常狀態下에서의 변화폭이 크지 않음을 알 수 있다.

4.2 消化슬러지性狀, 가스發生量 및 反應速度

各 溫度 및 HRT別 定常狀態下에서의 消化슬러지의 pH, 알칼리度, VA는 그림 2와 같다. pH, 알칼리度, VA 모두, 中溫消化에서는 HRT 10日以上에서, 高溫消化에서는 HRT 5日以上에서 각각 一定水準의 값을 유지하였으나 그 以下의 HRT에서는 正常的인 消化의 阻害를 나타내는 매우 급격한 變化를 보였다. 中溫에 比하여 高溫에서 pH가 항상 높았고, 특히 高溫 2日에서도 pH가 6.6을 유지하고 高溫 5日에서

表 2. 各 定常狀態下에서의 分析項目別 標準偏差와 標準偏差率 종합

parameter	number of observations	standard deviation	coefficient of variation(%)
pH	7 ~ 10	0.01 ~ 0.05	0.2 ~ 0.9
Alk.(mg/l)	5 ~ 6	31 ~ 288	0.4 ~ 6.4
VA(mg/l)	5 ~ 6	14 ~ 962	2.5 ~ 13.8
Gas Prod.(ml/d)	8 ~ 19	73 ~ 647	3.1 ~ 16.6
CO ₂ (%)	5 ~ 10	0.4 ~ 1.3	1.1 ~ 3.6
COD(mg/l)	5 ~ 8	324 ~ 3734	3.4 ~ 10.6
VS(mg/l)	5 ~ 8	150 ~ 1770	1.2 ~ 12.2

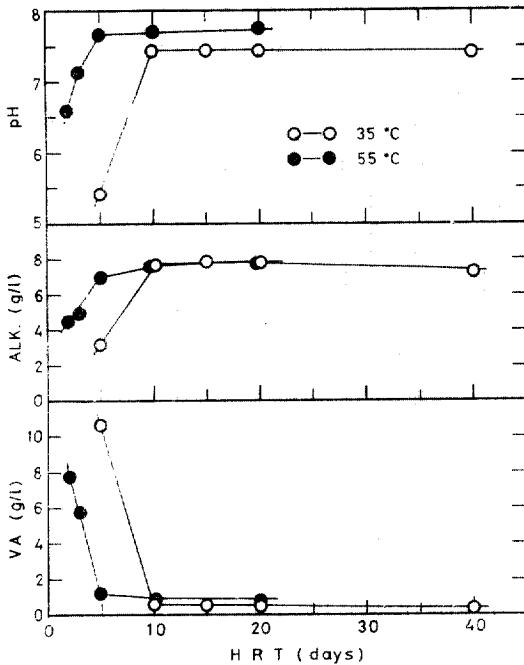


그림 2. 소화슬러지의 pH, 알칼리도, VA

의 pH는 中溫 40 일에서보다도 높았는데, 그 要因은 高溫下에서 CO_2 의 溶解度가 감소하는 동시에 中溫에서보다 단백질의 분해속도가 커져⁽⁵⁾ 암모니아의 重碳酸鹽의 생성이 용이하여지고 揮發酸의 이온化常數도 작아지기 때문이라고 추정된다. 한편 中, 高溫 모두 正常的인 消化가 가능한 HRT 10日以上에서 VA와 알칼리도는 거의 같은 수준으로 유지되었다. 그림 3은 COD 및 VS 除去效率를 나타낸 것으로 高溫에서의 除去效率가 항상 높으나 HRT 10日以上에서는 거의 같은 수준이라고 볼 수 있는 반면 그 以下の HRT에서는 매우 큰 차이를 보이고 있다. 또한 中溫에서는 HRT 10일을 경계로, 高溫에서는 HRT 5일을 경계로 하여 除去效率의 급격

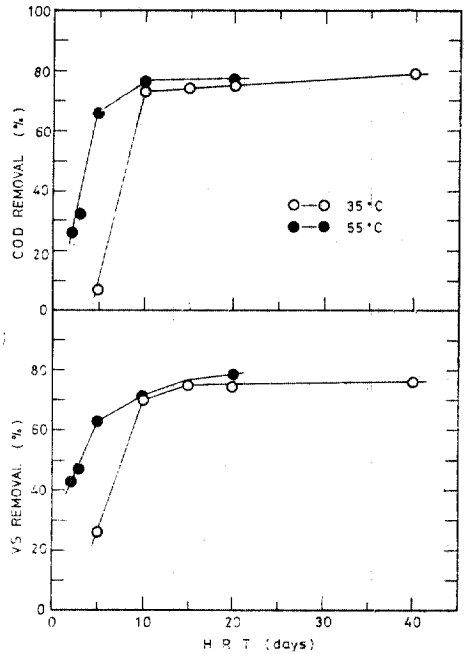


그림 3. COD 및 VS 除去效率

한 변화가 발생하였는데 高溫의 경우 HRT 5일에서는 그 以上の HRT에서보다 除去效率가 약간 低下하였을 뿐이다. 따라서 中溫에서는 HRT 5~10日 부근, 高溫에서는 HRT 3~5日에서 正常消化와 消化阻害를 구분하는 限界點(critical point)이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 限界 HRT를 中溫에서 10日, 高溫에서 5日이라고 할 때, 限界有機物負荷는 COD 기준으로 中溫 및 高溫에서 各各 3.83 및 7.67g/l·d이었다. 그러나 이러한 濃度差異만으로는 消化의 阻害狀態를 객觀적으로 판단하기는 어렵다. 일반적으로 VA/Alk比(揮發酸濃度/알칼리도比)가 0.8以上인 경우 메탄生成이 증치되고⁽¹⁵⁾ UVA(unionized volatile acids)가 30~60mg/l以上이면

表 3. VA/Alk.比 및 UVA

	Temp. (°C)	H R T (days)						
		2	3	5	10	15	20	40
VA/Alk.	35	—	—	3.36	0.07	0.06	0.06	0.03
	55	1.71	1.18	0.17	0.13	—	0.10	—
UVA (mg/l)	35	—	—	1896	1.15	1.04	1.06	0.41
	55	120	26.2	1.61	1.20	—	0.86	—

메탄生成菌에 有害하다고 보고되었는데, (16) 本 研究에서의 VA/AIk 比와 UVA의 推算値를 알아보면 表 3과 같다. UVA는 VA를 醋酸이라고 가정하고 平均관계式으로부터 pH를 이용하여 구하였다. 위의 기준으로 평가할 때, 각 온도별 限界 HRT 以下에서의 消化狀態는 크게 阻害를 받고 있음을 알 수 있는 동시에, 高溫 2日에서의 消化狀態가 中溫 5日에 비해 오히려 우수하여 高溫의 경우 그 阻害정도가 中溫에 비해서는 상대적으로 작아짐을 알 수 있는데 이러한 결과는 pH, 유기물제거효율 등에서도 잘 반영되어 있다.

한편 反應에 의한 有機物の 變化率(r) 즉 反應速度(rate of reaction)를 구하기 위하여 消化槽를 CFSTR(完全混合連續流型反應槽)이라고 가정하고 有機物에 대한 物質收支式을 세우면 다음과 같다.

$$V\left(\frac{dS}{dt}\right) = Q(S_0 - S) - rV \quad \dots\dots\dots(1)$$

- 여기서, V: 消化槽容積(l)
- Q: 流入, 流出流量(l/d)
- S₀: 流入合成試料의 有機物濃度(g/l)
- S: 流出슬러지의 有機物濃度(g/l)
- t: 時間(d)

따라서 定常狀態下에서의 反應速度는 다음과 같다.

$$r = \left(\frac{Q}{V}\right)(S_0 - S) \quad \dots\dots\dots(2)$$

그림 4는 有機物을 COD로 표시한 경우의 각 온도 및 HRT에 따른 反應速度의 變化를 나타낸 것으로, 中溫에서는 HRT 10日, 高溫에서는

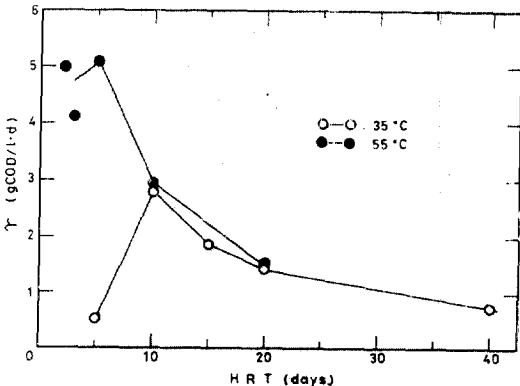


그림 4. HRT에 따른 反應速度(r)의 變化

HRT 5日에서 각각 反應速度가 最大로 되었는데, 高溫에서의 反應速度가 中溫에서보다 크고 HRT 10日以下에서 월등히 커지는 것을 알 수 있다. 中溫에서는 反應速度의 감소 혹은 消化의 停止가 야기되는 짧은 HRT에서도, 高溫에서는 높은 反應速度를 유지할 수 있다는 점이 高溫消化의 중요한 長點이라 할 수 있다.

만약 消化反應期間中 有機物の 分解가 有機物濃度에 대한 1次反應으로 표현될 수 있다면, 消化槽를 CFSTR로 가정할 때 有機物에 대한 다음과 같은 物質收支式이 성립된다.

$$V\left(\frac{dS}{dt}\right) = Q(S_0 - S) - KSV \quad \dots\dots\dots(3)$$

여기서, K: 反應速度常數(d⁻¹)

따라서 定常狀態下에서 K는 다음과 같이 표시된다.

$$K = \left(\frac{Q}{V}\right)\left(\frac{S_0}{S} - 1\right) \quad \dots\dots\dots(4)$$

有機物을 COD로 하여 式(4)에 의한 각 온도 및 HRT에서의 反應速度常數 K 값을 구하면 그림 5와 같은데, 中, 高溫 각각 限界 HRT를 경계로 하여 두부분으로 나뉘어지고 高溫에서의 反應速度常數가 큰 것을 알 수 있으나, 1次反應으로 가정된 경우 K는 HRT의 函數가 아님에도 불구하고 그림 5에서는 反應速度常數가 HRT에 따라 크게 변화하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 反應速度常數로 가정된 K는 變數에 불과하다는 것을 알 수 있으므로, Pfeffer (6)의 연구를 비롯한 많은 연구들에서와 같이 消化反應을 단순히 有機物濃度에 대한 1次反應으로 가정하는 것은 비합리적이라고 판단된다. 즉 反

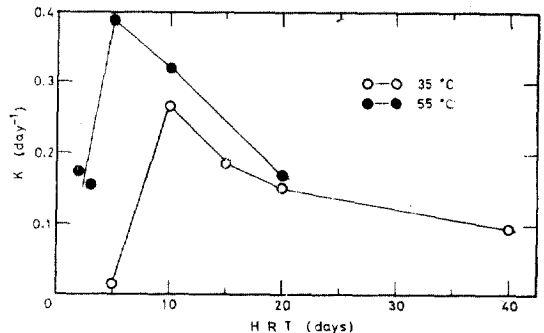


그림 5. HRT에 따른 反應速度常數(K)의 變化

應에 의한 單位時間當 有機物濃度の 變化率(r)은 1次反應으로 가정할 경우 式(5)와 같이 되고, 微生物의 成長이 일반적으로 통용되는 Monod 式에 따른다고 가정할 때는 式(6)과 같이 되므로, 式(5)는 微生物濃도가 HRT 에 관계없이 일정하고 K_s 가 基質濃도에 비하여 매우 큰 경우에만 성립될 수 있다.

$$r = KS \dots\dots\dots(5)$$

$$r = \frac{\mu_m SX}{Y(K_s + S)} \dots\dots\dots(6)$$

여기서, μ_m : 微生物의 最大比成長速度(d^{-1})

X : 微生物濃度(g/l)

Y : 微生物生成係數

K_s : 比成長速度가 最大値의 半일 때의 基質濃度(g/l)

따라서 본격적인 動力學的 研究가 없는 상태에서는 反應速度 자체를 비교하는 것이 1次反應이라고 가정하여 얻은 反應速度常數를 비교하는 것보다는 합리적인 방법이 될 것이다. 그러나 보다 합리적인 비교연구를 위하여는 체계적인 動力學的 研究가 요구된다 하겠다.

한편 각 온도 및 HRT 별 發生가스中의 CO_2 組成과 가스發生量은 그림 6 및 그림 7과 같다. 發生가스中의 CO_2 組成面에서 消化狀態가 거의 유사한 高溫 5日以上과 中溫 10日以上에서는 별 차이가 없다고 할 수도 있겠으나, 高溫의 경우 CO_2 組成이 1~2% 높았는데 가스組成은 pH, 알칼리度, 유기물의 분해속도 등에도 영향을 받지만 여기서는 주로 高溫으로 인한 CO_2 의 溶解度 감소에 기인하는 것이라고 추정된다. 한편 그 이하의 HRT 에서는 中, 高溫消化 모두 급격히 CO_2 組成이 증가하였다. 發生가스中 CO_2 를 제

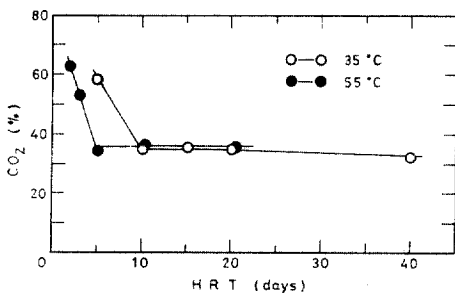


그림 6. 發生가스中의 CO_2 組成

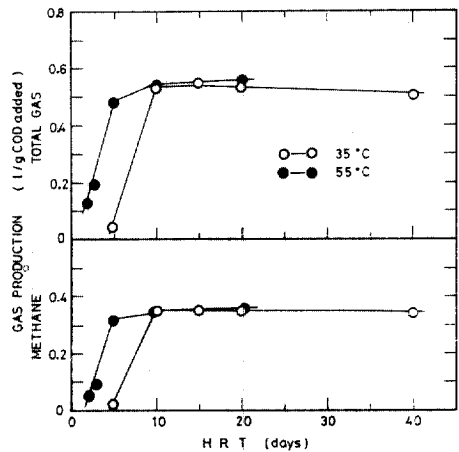


그림 7. 投入COD 당 가스發生量

의한 가스를 메탄이라고 가정할 때, 투입 COD 당 전체가스발생량 및 메탄가스발생량中, 高溫 모두 HRT 10日以上에서는 거의 같은 수준이었으나 그 이하의 HRT 에서는 매우 큰 차이를 보였고, 투입 VS 당 가스발생량도 이와 동일한 경향을 보였다. 즉 HRT 10日에서 20日 사이에서는 高溫의 경우 投入有機物當 가스發生量이 2~6% 증가에 그쳤으나 HRT 5日의 경우에는 高溫에서 中溫의 약 16배에 달하였다. 그런데 Pfeffer⁽⁶⁾는 HRT 4日에서 약 2배의 증가를 확인하였으나 中和조작을 행하여 정확한 비교는 불가능하고, 古屋 等⁽⁷⁾과 Kandler 等⁽¹⁷⁾은 최대 로 약 6%증가에 그친다고 보고하였다. 반면에 Buswell 等,⁽¹⁸⁾ Goluke,⁽¹⁹⁾ Pohland 等,⁽²⁰⁾ Malina,⁽²¹⁾ 藤田⁽⁹⁾ 등은 中溫과 高溫에서 거의 같은 수준이나 高溫에서 다소 적다는 결과를 얻었으며, 崔 等⁽¹⁾은 高溫에서 약 50%의 가스발생 감소결과를 얻었는데, 이러한 가스발생량면에서의 차이는 선택된 滯留時間의 차이와 그의 基質의 차이, 運轉操作上的 相異 및 Cooney 等⁽²²⁾이 지적한 바와 같이 혼히 발생되는 高溫菌의 適應上의 문제점 등에 기인된다고 할 수 있으나, 本研究結果와 매우 큰 차이가 나는 이유는 선택된 HRT의 차이, 즉 기존의 연구가 매우 짧은 HRT에서의 실험이 부족하였기 때문이라고 추정된다.

가스發生量은 消化反應에 좌우되므로 單位時間當의 가스發生量은 反應速度에 비례한다고 가

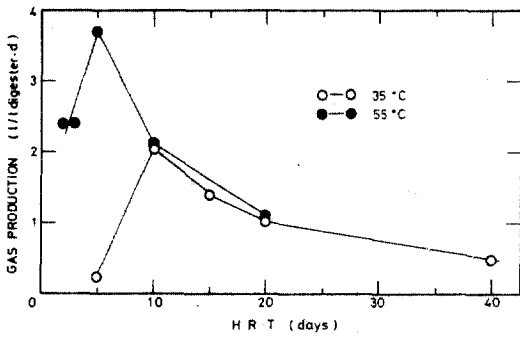


그림 8. 單位時間, 單位消化槽 體積當 가스發生量

정할 수 있는데, 그림 8은 각 HRT의 定常狀態에서의 單位時間, 消化槽體積當의 가스發生량을 나타낸 것으로 高溫消化 HRT 2日과 3日에서 만 차이가 날 뿐, 그림 4의 反應速度變化和 그 경향이 거의 일치하여 두 항목간에는 상관관계가 성립될 수 있음을 알 수 있다. 따라서 消化의 阻害가 발생하지 않는 HRT에서의 反應速度(r)와 單位時間, 消化槽體積當의 가스發生量(G)과의 상관관계를 분석하면, 그림 9에서와 같이 中, 高溫 모두 相關係數 0.999의 높은 相關성을 갖는 線形關係가 成立하는데, 中溫과 高溫에서의 相關關係가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

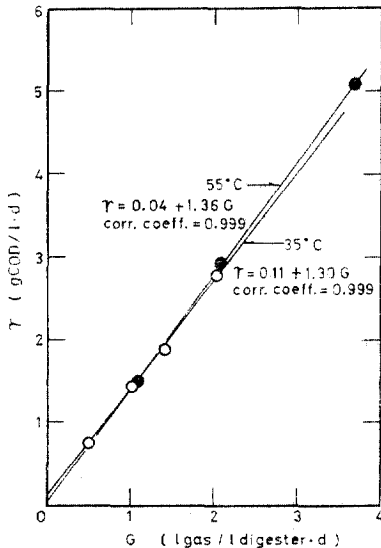


그림 9. 反應速度와 가스發生速度와의 相關關係

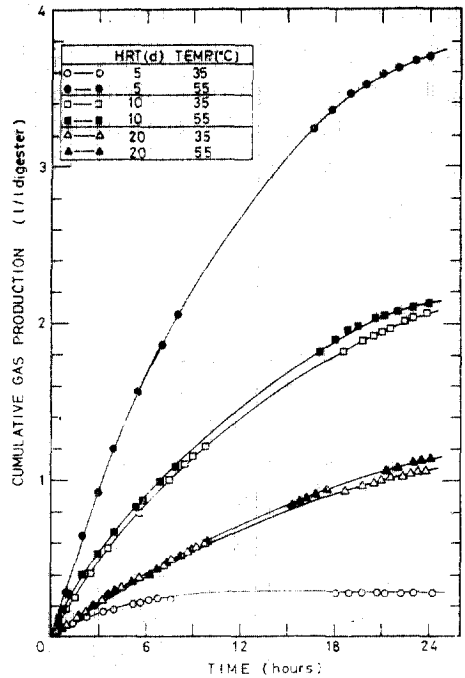


그림 10. 1日 1回 流出入時 回分反應期間동인의 累積 가스發生量

한편 中溫 및 高溫消化의 定常狀態下에서 流入試料投入直後부터 다음 投入前까지의 回分反應期間동인의 1日累積가스發生량을 비교하면 그림 10과 같다. 中, 高溫 모두 基質濃도가 높은 초기에 가스發生速度가 크고 후기에는 속도가 감소하는데, 가스發生速度가 消化反應速度에 비례하므로 HRT 10日과 20日에서는 回分期間中の 反應速度가 中溫과 高溫에서 거의 같으나 HRT 5日에서는 高溫의 경우가 월등하게 커짐을 알 수 있다.

以上的 結果로부터, 메탄生成菌과 酸生成菌과의 均衡은 中, 高溫 모두 각각의 限界 HRT 以下에서 매우 급격하게 깨어짐을 알 수 있는데, 이는 限界 HRT 以下에서도 酸生成菌의 反應速度는 계속 증가하는데 반하여 메탄生成菌은 生産이 증가된 揮發酸에 의하여 오히려 급격히 成長이 阻害를 받기 때문이라고 추정된다. 또한 HRT 10日以上에서는 中溫과 高溫消化의 차이가 거의 없고 그 以下의 HRT에서 高溫消化가 월등히 유리함을 알 수 있는데, 이는 高溫에서

는 中溫보다 월등히 짧은 滯留時間으로도 正常的인 消化가 가능함을 보여주는 것으로 高溫菌의 反應速度가 中溫菌에 비하여 매우 빠름을 입증하는 것이다. 각 온도의 限界 HRT 인 中溫 10 日과 高溫 5 日에서 消化슬러지性狀이 큰 차이가 없다는 점에서 高溫消化時 同一容量의 消化槽로 中溫에서보다 약 2 배의 슬러지處理가 가능하다고 할 수 있겠다. 한편 HRT 10 日以上에서의 消化슬러지性狀이나 가스發生量이 큰 차이가 없는 것은 中溫消化에 있어서도 分解可能有機物質이 高溫消化와 별차이 없이 거의 다 分解될 수 있기 때문이라고 추정된다.

4.3 沈降 및 脫水特性

各 定常狀態下에서의 消化슬러지를 실린더를 이용하여 容積의 變化가 거의 정지하는 3 日後의 沈降容積을 측정한 결과는 그림 11 과 같다. 中, 高溫 모두 沈降容積은 HRT 와 反比例관계에 있어 消化狀態가 좋은 경우에는 沈降容積도 작아짐을 알 수 있는데, 中溫에서는 HRT 10 日以上, 高溫에서는 HRT 5 日以上에서 거의 같은 값을 유지하였다. 이같은 HRT 는 消化슬러지性狀이나 가스發生量面등에서 본 限界 HRT 와 같으나, HRT 10 日以上에서 消化슬러지性狀이나 가스發生量등이 中, 高溫 모두 거의 같은 수준이었던데 반하여 沈降容積은 高溫에서 中溫의 약 25% 정도에 불과하였다. 따라서 單位除去有機物當 體積基準의 消化슬러지發生量은 高溫에서 월등히 감소하여 高溫消化의 상대적인 長點이라 할 수 있다. 또한 高溫消化슬러지의 沈降은 中溫消化슬러지에 비하여 월등히 빨라, 沈降初期의 直線的 變化區間으로 부터 구한 상

表 4. 消化슬러지의 濾過比抵抗(HRT 10 日)(cm/g)

% conditioning (FeCl ₂)	15	25	30
Mesophilic sludge (35°C)	—	5.6 × 10 ¹⁴	3.9 × 10 ¹⁴
Thermophilic sludge (55°C)	6.6 × 10 ¹³	1.2 × 10 ¹³	1.0 × 10 ¹³

대적인 初期沈降速度는 HRT 5 日에서 약 12 배, HRT 20 日에서 약 6 배에 달하였다. 한편 소화슬러지의 脫水性에 대하여 Fischer 等⁽¹¹⁾과 古屋 等⁽⁷⁾은 高溫消化時 中溫消化보다 악화한다고 보고한 반면, Garber 等⁽¹⁰⁾은 高溫에서 향상된다고 하였는데, 表 4 는 HRT 10 日일 때 이러한 中溫과 高溫消化슬러지의 脫水性의 指標인 濾過比抵抗(specific resistance)을 측정, 비교한 결과이다. 이 결과에서도, HRT 10 日의 경우 소화상태가 中溫과 高溫이 거의 차이가 없었던 것과는 달리 高溫消化슬러지의 濾過比抵抗은 中溫에 비하여 극히 작을 뿐 아니라 슬러지調整에 소요되는 약품량도 상당히 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 이는 高溫에서 消化슬러지發生量이 적어진다는 점과 함께 消化슬러지의 처분에 있어 高溫消化가 월등히 경제적인 수 있음을 보여주는 것이다. 高溫消化에서 이와 같이 沈降容積이 적고 沈降速度가 빨라지며 濾過比抵抗이 작아지는 이유는 상세한 연구가 이루어져야 밝힐 수 있겠으나 Garber 等⁽¹⁰⁾이 추정할 바와 같이 高溫에서 粘性物質의 발생이 감소하고 消化슬러지의 粒子가 크기 때문인 것으로 추측된다.

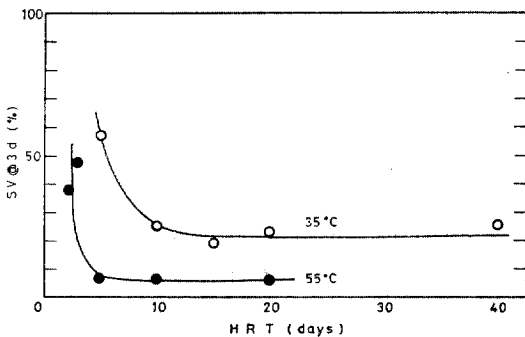


그림 11. 沈降容積

5. 結 論

嫌氣性消化時的 溫度影響에 대하여 보다 일관성있는 기초자료를 얻기위한 첫단계로, 組成이 均一한 合成試料를 이용한 35°C와 55°C에서의 中溫 및 高溫嫌氣性消化의 차이점을 比較, 分析한 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 中, 高溫消化 모두 正常消化와 消化阻害를 구분짓는 각각의 限界 HRT 가 존재하여, 本 研究에서는 中, 高溫 각각 5~10 日 및 3~5 日부근이었는데, 메탄生成菌과 酸生成菌의 均衡은 各

限界 HRT 以下에서 매우 급격하게 깨어졌다. 그러나 그 때의 高溫메탄菌의 反應速度는 中溫메탄菌에 비하여 매우 커서 高溫에서의 阻害 정도는 中溫에 비하여 월등히 작았다. 또한 高溫消化時에는 中溫消化에 비하여 一定 HRT에서 항상 pH, 有機物除去效率 및 反應速度 등이 높았고 가스發生量도 많았는데 中溫消化의 限界 HRT 以上에서는 차이가 크지 않았으나 그 以下の HRT에서는 매우 큰 차이를 보여, 高溫消化는 中溫消化의 限界 HRT 以下에서 월등히 유리하고 그 경우 HRT를 약 반으로 줄이거나 負荷를 배로 증가시켜도 消化狀態의 악화없이 正常的인 消化가 가능함을 알 수 있었다. 특히 高溫消化의 限界點에 해당하는 HRT에서는 高溫에서의 投入有機物當 가스發生量이 中溫에서보다 약 16 배에 달하여 기존연구보다 월등히 큰 차이를 보였다.

• 高溫消化에서 單位除去有機物當 體積基準의 消化슬러지發生量은 中溫에 비하여 매우 작아 中溫의 限界 HRT 以上에서는 약 25%에 불과하였고, 消化슬러지의 沈降速度도 월등히 빨랐으며 脫水性的 向上은 물론 脫水時의 所要藥品量도 매우 절감시킬 수 있어, 많은 費用이 소요되는 消化슬러지의 濃縮 및 脫수에 있어서도 高溫消化가 훨씬 經濟的임을 알 수 있었다. 中溫消化의 限界 HRT 以上에서는 일반적인 消化狀態는 거의 유사하나 이러한 沈降 및 脫水特性面에서는 高溫消化가 유리하다고 할 수 있다.

• 消化時 有機物の 分解가 有機物の 1次反應으로 표시될 수 있다는 가정은 이제까지 흔히 이용되어 왔으나, 이러한 가정으로 부터 얻은 反應速度常數는 常數가 아닌 HRT의 函數에 불과하여, 본격적인 動力學的 研究가 없는 상태에서는 反應速度를 구하여 解析에 이용하는 것이 보다 합리적이라고 할 수 있겠다. 한편 이러한 反應速度와 가스發生速度와는 中, 高溫에서 모두 매우 相關性이 높은 線形關係가 성립되었고, 그 相關關係는 中, 高溫에서 거의 일치하였다.

謝 辭

本 研究는 1986 年度 文敎部研究費 지원에 의하여 일부 수행되었으므로 이에 謝意를 表한다.

1. 崔義昭 外., “糞尿處理: 嫌氣性消化의 溫度影響”, 大韓土木學會論文集, 第 2 卷, 第 3 號, pp. 23~32 (1982)
2. Fair, G.M., and Moore, E.W., “Heat and Energy Relations in the Digestion of Sewage Solids III. Effect of Temperature of Incubation upon the Course of Digestion”, *Sewage Works Jour.*, Vol. 4, No. 4, pp. 589~600(1932)
3. Fair, G.M., and Moore, E.W., “Time and Rate of Sludge Digestion, and Their Variation with Temperature”, *Sewage Works Jour.*, Vol. 6, No. 1, pp. 3~13(1934)
4. Fair, G.M., and Moore, E.W., “Observations on the Digestion of a Sewage Sludge over a Wide Range of Temperatures”, *Sewage Works Jour.*, Vol. 9, No. 1, pp. 3~5(1937)
5. Maly, J., and Fadrus, H., “Influence of Temperature on Anaerobic Digestion”, *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 43, No. 4, pp. 641~650 (1971)
6. Pfeffer, J.T., “Temperature Effects on Anaerobic Fermentation of Domestic Refuse”, *Biotech. Bioengr.*, Vol. 16, pp. 771~787(1974)
7. 古屋昇 外., “下水汚泥의 高溫嫌氣性消化”, 日本下水道協會誌, Vol. 16, No. 183, pp. 36~45(1979)
8. Therkelsen, H.H., and Carlson, D.A., “Thermophilic Anaerobic Digestion of a Strong Complex Substrate”, *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 51, No. 7, pp. 1949~1964(1979)
9. 藤田正憲, “省資源・省エネルギーからみたメタン醱酵について”, 水處理技術, Vol. 21, No. 4, pp. 13~32(1980)
10. Garber, W.F., et al., “Thermophilic Digestion at the Hyperion Treatment Plant”, *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 47, No. 5, pp. 950~961(1975)
11. Fischer, A.J., and Green, R.A., “Plant Scale Tests on Thermophilic Digestion”, *Sewage Works Jour.*, Vol. 7, p. 718(1945)
12. Rimkus, R.R., et al., “Full-Scale Thermophilic Digestion at the West-Southwest Sewage Treatment Works, Chicago, Illinois”, *J. Water Pol-*

- lut. Control Fed.*, Vol. 54, No. 11, pp.1447~1457(1982)
13. Torpey, W.N., *et al.*, "Effects of Multiple Digestion on Sludge", *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 56, No. 1, pp.62~68(1984)
 14. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 15th ed., American Public Health Asso. (1981)
 15. *MOP 16: Anaerobic Sludge Digestion*, WPCF, p.14(1968)
 16. Kroecker, E.J., *et al.*, "Anaerobic Treatment Process Stability" *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 51, No. 4, pp.718~727(1979)
 17. Kandler, O., *et al.*, "Methane Fermentation in the Thermophilic Range", in *Proceedings of the International Conference on Biomass*, Brighton, England, pp.472~477(1980)
 18. Buswell, A.M., and Boruff, C.S., "Relationship Between the Chemical Composition of Organic Matter and the Sludge Gas Production and Quality in the Sludge Digester", *Sewage Works Jour.*, Vol. 4, p.454(1932)
 19. Golueke, G.C., "Temperature Effects on Anaerobic Digestion of Raw Sewage Sludge", *Sewage Ind. Wastes*, Vol. 30, No. 10, pp.1225~1232 (1958)
 20. Pohland, F.G., and Bloodgood, D.E., "Laboratory Studies on Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Sludge Digestion", *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 35, No. 1, pp.11~42(1963)
 21. Malina, J.F., "Thermal Effects on Completely Mixed Anaerobic Digester", *Water & Sewage Works*, Vol. 11, p.52(1964)
 22. Cooney, C.L., and Wise, D.L., "Thermophilic Anaerobic Digestion of Solid Waste for Fuel Gas Production", *Biotech. Bioengr.* Vol. 17, pp.1119~1135(1975)

(接受: 1986. 10. 17)