

## 슬러지를 이용한 유기산 발효공정의 외부 탄소원으로 활용

김영규<sup>†</sup> · 김인배\* · 김민호\*\*

용인대학교 · \*한경대학교 · \*\*경문대학

### Utilization as External Carbon Source of TVFAs Fermentation with Sludge

Young Gyu Kim<sup>†</sup> · In Bae Kim\* · Min Ho Kim\*\*

Department of Environmental Health, Yongin University

\*Department of Environmental Engineering, Hankyong National University

\*\*Department of Environmental Engineering, Kyungmoon College

#### ABSTRACT

The sludge wastes fermentation process reactors were operated to produce the VFAs(volatile fatty acids) as supplemental carbon sources and to determine the optimum operating conditions. The experiment was carried out by varied mixture ratio of 400:0, 350:50, 300:100, 200:200, and operating temperature of 20 °C, 30 °C, and 40 °C. The results were as follows : Higher VFAs production rate was observed at higher mixed ratio of primary sludge. When the mixed ratio of primary sludge and return sludge were 400: 0, 350:50, 300:100, 200:200, respectively. VFAs production rate were 829.6mg/l, 944.2mg/l, 597.9mg/l and 441.6mg/l, respectively. The yield of VFAs increased with temperature, but decreased with initial TSS concentration. Because fermented sludge has relatively low nitrogen and phosphorous and relatively high VFAs, it can be used as a substitute for external carbon in biological nutrient removal process.

**Key Words** : Fermentation process, VFAs, Temperature, External carbon

#### I. 서 론

국내 하수처리장의 유입수는 비교적 C/N 비가 낮아 효과적인 질소 및 인제거가 어려운 실정이다. 이러한 상황에서 처리효율을 향상시키기 위해서는 외부 탄소원으로 메탄올, 아세트아이드 등을 주입시켜 C/N 비를 높게 유지시켜주어야 하나 경제적으로 큰 부담이 되고 있다. 이러한 외부탄소원을 가장 경제적으로 얻을 수 있는 방법은 입자성 유기물질의 발효를 통해서 얻을 수 있는 TVFAs이다.

혐기성 소화는 슬러지 안정화에 사용되는 가장 오래된 공정중의 하나로 분자상태의 산소가 존재하지 않는 상태에서 유기물질의 분해가 이루어지며 입자상 유기물질은 몇 개의 생물학적 변환단계를 거쳐 메

탄 및 탄산가스를 포함하는 다양한 최종 생성물로 변환된다.<sup>1)</sup> Fig.1은 일반적인 혐기성 분해과정을 나타낸 것이다. 혐기성 소화과정의 산생성단계에서 생성되는 용존성 유기탄소는 생물학적으로 쉽게 분해 가능한 물질로 생물학적 질소 및 인제거공정에서 요구되는 외부탄소원으로 활용할 수 있어 유입수의 유기물질 농도가 미생물을 이용한 질소 및 인 제거에 충분하지 못한 경우 TVFAs 생성을 위한 발효공정이 유기물 보충방안으로 연구되고 있다. 이는 최근 많이 도입되고 있는 생물학적 고도처리공정인 BNR (Biological Nutrient Removal)공정에서 유용하게 활용될 수 있으리라 사료된다.<sup>2,3)</sup> 생물학적 질소 제거공정에서 부족한 탄소원을 대체하고자 대부분 일차슬러지 발효공정을 도입하여 생성된 유기물질을 이용하는 방안에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 중이다. 공통적으로 일차슬러지의 혐기성소화과정에서 생성되는 VFAs는 주로 acetic acid, propionic acid 및 butyric

<sup>†</sup>Corresponding author : Department of Environmental Health,  
Yongin University  
Tel : 031-330-2751, Fax : 031-330-2886  
E-mail : ygkim1111@hanmail.net

acid가 대부분을 차지하며 formic acid, valeric acid, caproic acid 등도 포함된다. VFAs 생성량은 발효온도, pH, 고형물 농도 및 체류시간 등에 따라 변화된다고 보고하였다.<sup>4,5)</sup>

따라서 본 연구에서는 하수처리장에서 발생하는 일차슬러지를 산발효시키므로써 얻어진 TVFAs를 생물학적 질소 및 인 제거공정에서 외부 탄소원으로 이용하는 연구를 수행하였다. 이를 위해 유기산 발효 과정에서 일차슬러지와 반송슬러지의 혼합비 및 온도 변화에 따른 유기산 생성을 분석하였다.

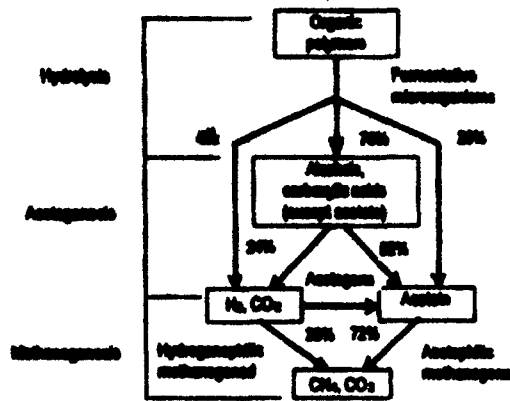
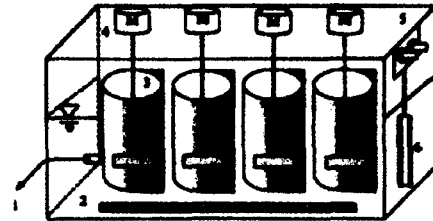


Fig. 1 Anaerobic decomposition of organic matter

II. 실험장치 및 방법

슬러지를 이용하여 VFAs를 생성시키기 위한 유기산 발효조는 Fig. 2와 같이 실험기간동안 혐기조건이 유지되도록 발효조에 공기가 유입되지 않도록 완전히 밀폐시켰으며 온도는 외부항온조를 이용하여 물을 순환시키면서 유지하였고 항온조내의 온도를 원활히 유지시키기 위하여 혼합시켜 주었다. 각 반응

조의 용량은 0.5L이었고 대상시료인 일차슬러지는 경기도 A하수처리장 일차침전조 호퍼에 있는 펌프를 이용하여 채취하였고 반송슬러지 역시 A하수처리장



1: Sample Port 2: Heating Bar 3: Anaerobic Batch Reactor 4: Mixing Motor 5: Controller 6: Temp. Sensor

Fig. 2 Schematic diagram of batch fermenter

반송라인에서 직접 채취해서 운반 즉시 실험을 수행하였다. 일차슬러지와 반송슬러지의 혼합비에 따른 VFAs 발생량 실험에서는 각 반응조의 번호에 따라 일차슬러지와 반송슬러지의 주입량은 각각 No.1 400ml : 0ml, No.2 350ml : 50ml, No.3 300ml : 100ml, No.4 200ml : 200ml로 하였다. 이때 실험에 적용된 온도는 20℃로 유지하였다. 그리고 온도변화에 따른 유기산 발생량 실험에서는 각 반응조의 번호에 따라 발효조의 온도를 No.1 20℃, No.2 30℃ 및 No.3 40℃ ± 2 내외로 유지하였다. 본 실험에 사용된 발효조의 운전조건은 Table 1과 같다. 이와같이 운전된 유기산 발효조의 발효시간에 따른 TSS, TN, TP, VFAs 등을 분석하였으며 분석방법은 환경오염공정 시험법과 Standard Method에 따라 실시하였다.<sup>6,7)</sup>

Table 1. Operating conditions of batch fermenter

Operating conditions	Reactor No.						
	Group I				Group II		
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.1	No.2	No.3
Sludge mixing rate	Primary 400	Primary 350 : Return 50	Primary 300 : Return 100	Primary 200 : Return 200	Primary		
Temp. (℃)	20				20	30	40

### III. 결과 및 고찰

1. 일차슬러지와 반송슬러지의 혼합비에 따른 유기산 생성 혐기성 소화공정에서 유기산 생성과정은 고형물이 용존성 분자로 가용화되는 과정과 이들 용존성 중간 생성물이 산생성 미생물에 의해 산 발효되는 과정으로 이루어진다. 혐기성 소화의 산생성과정에서 속도제한 단계는 용존성 물질의 발효가 아니라 입자상 물질의 가수분해이므로 발효조건들보다 입자상 물질의 가수분해 조건을 최적화시키는 것이 필요하다고 하였다.<sup>8)</sup> 유기산 생성을 위하여 대부분 입자상 유기물질로 구성된 생물학적 하수처리공정에서 발생된 일차슬러지를 대상으로 사용하였으므로 역시 가수분해가 유기산 생성속도의 제한 단계일 것으로 사료된다. 가수분해속도는 온도, pH, 미생물(가수분해 효소원), 입자상 유기물의 형태 및 용존가능한 입자상 유기물 농도 등에 의해서 영향을 받을 것이다. 일차슬러지와 반송슬러지의 혼합비에 따른 유기산 발생량 실험에서는 각 반응조의 번호에 따라 일차슬러지와 반송슬러지의 비율은 No.1 400ml : 0ml, No.2 350ml : 50ml, No.3 300ml : 100ml, No.4 200ml : 200ml로 유지하였다. 이때 실험기간동안 적용된 온도는 20℃로 유지하였다.

Fig. 3은 일차슬러지와 반송슬러지의 혼합비에 따른 VFAs의 농도변화를 나타낸 것이다. 실험초기 VFAs의 농도는 No.1, No.2, No.3, No.4에서 각각 611.4mg/l, 515.3mg/l, 541.5mg/l, 340.6mg/l로 나타났으나 발효시간이 경과됨에 따라 모든 발효조에서 VFAs 농도는 실험 5일경까지 증가되는 것으로 나타났다. 운전시간이 1일 경과후 VFAs 농도는 발효조 번호에 따라 각각 1004.4mg/l, 917.0mg/l, 847.2mg/l, 576.4mg/l이었으며 5일 경과후에는 1790.4mg/l, 1603.6mg/l, 1346.8mg/l, 951.1mg/l로 있었다. 그리고 유기산 발생량은 반응조의 번호에 따라 각각 1179mg/l, 1088.3mg/l, 833.8mg/l 및

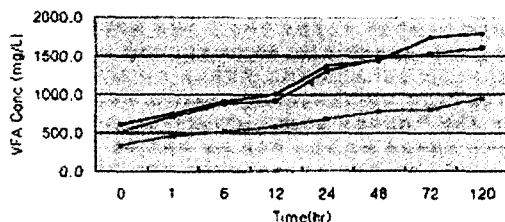


Fig. 3. Variations of VFAs concentration with mixed ratio of primary sludge and return sludge fermented at 20℃

610.5mg/l로 나타났다. 본 실험조건에서 유기산 발생량이 가장 높은 반응조의 번호는 No.1, No.2, No.3 및 No.4이므로 일차슬러지를 대상으로 한 반응조가 가장 높게 나타난 반면 일차슬러지와 반송슬러지의 비율 200 : 200으로 운전한 반응조에서 가장 낮게 나타났다. 이는 일차슬러지의 비율이 높을수록 유기산 발생량이 높다는 것을 알수 있었다.

20℃의 온도조건에서 일차슬러지를 대상으로 유기산 발효 실험에서는 이전에 수행된 실험과는 달리 무산소조건이 유지되도록 운전하였다. 이 실험에 적용된 일차슬러지의 VFAs 농도는 761mg/l이었으며 TCOD, TN 및 TP의 농도는 각각 1,953mg/l, 173.6mg/l, 11.1mg/l이므로 초기 VFAs/TCOD, VFAs/TN, VFAs/TP 비는 각각 0.39, 4.38, 68.55이었다. 이후 운전시간이 24시간이 경과된후 VFAs/TCOD, VFAs/TN, VFAs/TP 비는 0.42, 3.97, 98.77로 있었으며 48시간이 경과된 후에는 각각 0.47, 5.02, 113.43이었다. 이는 일차슬러지의 유기산 발효과정에서 유기산 대 유기물, 질소 및 인의 비는 운전시간이 증가됨에 따라 증가하는 것을 알수 있었다.

#### 2. 일차슬러지를 이용한 유기산 발효공정에서 온도 변화에 따른 유기성 생성

온도변화에 따른 유기산 생성량 실험에서는 각 반응조의 번호에 따라 발효조의 온도를 No.1 20℃, No.2 30℃ 및 No.3 40℃ ± 2 내외로 유지하면서 수행하였다. 본 실험에서 사용된 일차슬러지의 초기 TN 농도는 317.1mg/l, TP 농도는 10.8mg/l 및 VFAs 농도는 1,460mg/l 이었다. 본 실험조건에서는 모든 발효조에서 운전시간이 경과함에 따라 유기산의 농도는 증가되는 경향으로 나타났으며 반응조의 운전 온도조건에 따라 약간의 차이가 있는 것으로 나타났다. Table 2는 슬러지 발효공정에서 온도에 따른 TN, TP 및 VFAs의 농도변화를 나타낸 것이다. 일차슬러지의 TN 농도는 운전시간이 24시간 경과된 후 반응조의 온도가 증가됨에 따라 각각 21.6mg/l, 24.8mg/l, 18.3mg/l로 나타났고 48시간의 운전시간이 경과된 후에도 역시 온도가 증가됨에 따라 각각 20.4mg/l, 19.4mg/l, 31.0mg/l로 나타났다. 그리고 TP 농도는 운전시간이 24시간 경과된 후 반응조의 온도가 증가됨에 따라 각각 14.7g/l, 11.3mg/l, 11.9mg/l로 나타났고 48시간의 운전시간이 경과된

후에도 역시 온도가 증가됨에 따라 각각 10.6mg/l, 10.7mg/l, 11.0mg/l로 나타났다. 이는 온도변화에 따른 질소의 생성량은 약간 증가되는 경향을 보이고 있는데 비해 인의 생성량은 그 변화폭이 매우 미미하였다. 본 실험조건에서 VFAs의 농도는 운전시간이 24시간 경과된 후 반응조의 온도가 증가됨에 따라 각각 1,687mg/l, 1,758mg/l, 2,057mg/l로 나타났고 48시간의 운전시간이 경과된 후에도 역시 온도가 증가됨에 따라 각각 1,961mg/l, 2,171mg/l, 2,512mg/l로 나타났다. 이는 발효온도가 증가됨에 따라 유기산 생성량이 증가되었는데 그 이유는 혐기성상태에서 발효온도가 높아짐에 따라 산생성미생물의 활동력 및 입자상 오염물질의 가용화현상이 증가되었기 때문으로 사료된다.<sup>9)</sup> 도시하수 일차슬러지를 35℃에서 10일간 발효하였을 때 VFAs의 생성율은 0.23VFAs(as acetate)/gVSS 라고 보고되었다. 그리고 둔사폐기물을 25℃에서 10일간 발효하였을 경우 VFAs 생성율은 0.27VFAs(as acetate)/gVSS로 보고 되었고<sup>8)</sup> 발효기간이 6일인 경우 VFAs의 생성율은 0.15 - 0.28gVFAs/gVSS라고 보고되었다.<sup>10)</sup> 따라서 국내 하수처리장에 발효조를 사용할 경우 겨울과 같은 계절적 요인에 의해 온도저하로 유기산 생성 억제에 예상되므로 이에 대한 대책이 요구된다. 발효조에서 유기물 발효에 의한 VFAs 생성과 동시에 질소도 생성되므로 인해 슬러지 발효로 생성된 VFAs가 생물학적 탈질공정에서 전자공여체로 공급될 때 질소도 공급될수 있는 것으로 나타났다. 슬러지 발효공정에서 질소의 생성량은 생성된 TFAs 생성량보다 적으므로 탈질공정에서 슬러지 발효는 질소부하량 증가에 큰

영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 발효기간동안 생성된 인의 양은 여타 분석항목에 비해 그 변화폭이 매우 미미하였다.

#### IV. 결 론

외부 탄소원 공급을 위한 일차슬러지와 반송슬러지의 혼합비 및 온도변화에 따른 유기산 발효에서 VFAs 발생량을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 일차슬러지와 반송슬러지의 혼합비에 따라 운전한 결과 일차슬러지의 비가 높을수록 VFAs의 농도는 증가되는 것으로 나타났다. 그리고 발효기간이 48시간 경과된 후 유기산 발생량은 반응조의 No.1, No.2, No.3 및 No.4에서 각각 829.6mg/l, 944.2mg/l, 597.9mg/l 및 441.6mg/l이 증가되는 것으로 나타났다.
- 2) 유기산 발효조의 온도를 20℃, 30℃, 40℃로 운전한 결과 발효온도가 높을수록 VFAs의 농도는 증가되는 것으로 나타났다. 반면에, TSS 농도는 감소하는 것으로 나타났다.
- 3) 질소 및 인의 발생량은 VFAs의 발생량보다 매우 적으므로 생물학적 탈질공정에서 발효액의 투여는 질소 및 인 부하량 증가에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.
- 4) 일차슬러지를 발효시켜 생성되는 유기산을 생물학적 영양염류 제거공정의 부족한 탄소원을 보충하기 위한 외부 탄소원으로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

Table 2. Variation of TN, TP and VFAs concentration with temperature in primary sludge fermentation process

Item	Temperature (°C)	Operation Time		
		Initial	After 24hr	After 48hr
TN Conc. (mg/l)	20°C	317.1	434.0	585.4
	30°C		303.6	615.3
	40°C		503.2	710.4
TP Conc. (mg/l)	20°C	10.8	14.7	10.6
	30°C		11.3	10.7
	40°C		11.9	11.0
TVFAs Conc. (mg/l)	20°C	1,460	1,687	1,961
	30°C		1,758	2,171
	40°C		2,057	2,512

## 참고문헌

- 1) Toerin, D. F., et al. : Substrate Flow in Anaerobic Digestion, 5th International Conference on Water Pollution Research, Sanfrancisco, CA, 1970.
- 2) Wentzel, M. C., Ekama, G. A., Dold, P. L., Lowenthal, R. E., and Marais, G. V. R. : Enhanced Polyphosphate Organism Cultures in Activated Sludge Systems, Water SA, 14, 81-92, 1988
- 3) Randall, C. W., Barnard, J. L., and Stensel, H. D. : Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal, Technomic Publishing Company, Inc. 1992
- 4) Wentzel, M. C., Ekama, G. A., Dold, P. L., and Marais, G. V. R. : Process and Modeling of Nitrification Biological Excess Phosphorus Removal Systems - A Review, Water Science and Technology, 25, 6, 59, 1990b.
- 5) Wentzel, M. C., Lotter, L. H., and Ekama, G. A., Loewenthal, R. E., and Marais, G. V. R. : Evaluation of Biochemical Models for Biological Excess Phosphorus Removal, Water Science and Technology, 23, 567, 1991b.
- 6) 환경부, 환경오염시험법, 1995.
- 7) APHA, AWWA, WEF, : Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition, American Public Health Association, 1992.
- 8) Sang-ill Lee, Ben Koopman, Seung-kuk Park, Keith Cadee. : Effect of Fermented Wastes on Denitrification in Activated Sludge, Water Environment Research, 67, 7, 1119-1122, 1995.
- 9) Goncalves, R. E., Charlier, A. C. and Samut, F., : Primary Fermentation of Soluble and Particulate Organic Matter for Wastewater Treatment, Water Science and Technology, 30, 6, 53-62, 1994.
- 10) Gye-dae Whang, Min-ho kim, and Do-yeon Kim, : A Study on Control Parameters of TVFAs Fermentation with Swine Waste, Journal of Korean Society on Water Quality, 15, 4, 534-554, 1999.