

고농도 암모니아성 질소 폐수의 효과적인 혐기성 처리를 위한 영향 인자 평가 Estimation of influencing factors for efficient anaerobic digestion of high strength ammonia-nitrogen wastewater

박세용¹ · 박정훈¹ · 나효성¹ · 김문일^{1*}

Seyong Park¹ · Junghoon Park¹ · Hoysung Na¹ · Moonil Kim^{1*}

¹ 한양대학교 건설환경공학과

(2012년 6월13일 접수; 2012년 10월8일 수정; 2012년 10월10일 채택)

Abstract

In this study, the influencing factors for efficient anaerobic digestion of high strength ammonia-nitrogen wastewater removal were investigated by testing biochemical methane potential test. In the influencing factors, the trace metals which could increase activity of anaerobic microorganisms, microbial concentration and types were evaluated. In the results, trace metals supplementation showed gas production amount higher than those without addition of trace metals. Among the tested trace metals, B, Ni, and Se were preferable to gas production. In the result of gas production according to the microbial concentration, the amount of gas production was proportional to the microbial concentration. In addition, the shortest lag time and the fastest gas production rate were achieved when the highest microbial concentration was tested. granule-type microorganism produced more gas than suspended-type microorganism. In conclusion, the efficient anaerobic digestion for high strength ammonia-nitrogen wastewater removal could be achieved by applying necessary trace metals injection and high concentration granule type microorganism.

Key words : Anaerobic digestion, High strength ammonia-nitrogen wastewater, Biochemical Methane Potential, Trace metal, Granule
주제어 : 혐기성 소화, 고농도 암모니아 폐수, Biochemical Methane potential, 미량원소, 입상화 슬러지

1. 서론

런던 협약 이후 슬러지의 해양투기가 금지되면서 육상에서 슬러지를 처리해야 하는 불가피한 상황이 되었다. 따라서 슬러지 감량을 통해 육상에서의 처리 부담을 줄여야 한다. 감량화 방법에는 매립, 소각 등의 방법이 있는데, 이러한 방법들은 침출수 발생, 경제성 등의 문제점을 가지고 있다. 하지만, 혐기성 소화 공정은 2차 오염 발생이 적고,

유기물을 메탄가스로 전환하여 에너지화 할 수 있는 장점이 있다(John 등, 2011). 하지만, 유기성 슬러지의 혐기성 소화는 처리 시간이 길어지는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 혐기성 소화 전 가용화 방법(UV, 오존, pH 등)을 통해 혐기 소화 효율을 증가 시키는데, 이러한 가용화 방법 중 하수슬러지나 유기성슬러지와 같이 함수율이 75 ~ 85 %로 높은 경우 건조 및 열분해 가스화 방법으로 적절한 열가수분해 방법을 이용하여

*Corresponding author : Tel.: +82-31-400-5142, Fax:+82-31-502-5142, E-mail: Moonilkim@hanyang.ac.kr(M. Kim)

전처리를 할 수 있다(Wei 등, 2010). 열가수분해 반응은 하수슬러지와 같은 고함수의 유기물을 밀폐형 반응기에 투입한 후 열처리를 통해 가수분해가 진행되는 반응이다. 열가수분해를 통해 얻어진 폐수는 용존성 유기물의 농도 증가로 인해 바이오 가스 생산량이 증가 할 수 있는 장점이 있다. 하지만 본 연구에 사용된 열가수분해액의 경우 혐기성 소화 시 저해인자로 알려진 암모늄의 농도가 저해 농도(암모늄(3,000 mg/L) 이상의 값을 나타내어 혐기성 소화 효율이 감소될 것으로 판단되었다(Baris 등, 2005). Ye 등(2008)에 의하면 총 암모니아 질소 농도 1.7 ~ 14.0 g/L 범위에서 메탄 생성량이 50 % 감소하였다. 따라서 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 폐수의 효과적인 혐기성 처리를 위해서는 암모니아성 질소의 제거를 통한 적정 암모니아 농도 조절이 필요하다.

암모니아성 질소의 제거 방법은 응집-침전, 암모니아 스트리핑 방법이 있으며, 폐수의 희석을 통해서도 해결 할 수 있다(Sari 등, 2006). 그러나 응집-침전의 방법은 상당량의 약품비용이 소요되며, 암모니아 스트리핑 방법은 스트리핑 시 다량의 NaOH 주입에 따른 Na^+ (저해 농도 1,000 mg/L)의 문제를 일으킬 수 있고(Speece, 2008), 희석을 하는 경우 폐수의 부피를 증가시킨다(Callaghan 등, 1999). 따라서 응집-침전, 암모니아 스트리핑, 희석의 방법은 고농도 암모니아성 질소를 함유한 폐수의 혐기성 소화를 위한 방법으로 적절치 않다고 판단된다. 효율적인 혐기성 소화를 위해서는 혐기성 미생물의 활성도가 중요한데 고농도 암모니아성 질소는 미생물의 활성도를 저하시켜 혐기성 소화효율을 감소시킨다. 따라서 고농도 암모니아성 질소 폐수가 유입 되더라도 미생물의 활성도를 유지하거나 극대화 할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다.

미생물의 활성도 증가를 위해서는 부족한 미량원소 주입이 필요한데, 부족한 미량원소의 주입은 여러 가지 효소들의 기능을 돕고 미생물의 전환이 포함된 보조인자로 작용한다(Madigan 등, 2000; Zanvoort 등, 2006). 특히 메탄 생성균

들은 Fe, Ni, Co, Mo, Se, W 과 같은 미량원소를 필요로 한다(Demitrel 등, 2011). 혐기성 소화 시 독성물질의 유입은 Start-up 기간에 유기물 제거를 불안정하게 만들어 Start-up 기간을 길어지게 하는 단점이 있다. 혐기성 반응기 운전 시 Start-up 기간을 빠르고 안정적으로 만들기 위해서는 고농도의 미생물을 적용해야 한다고 보고하고 있다(Speece 등, 1993). Yulin 등(2011)에 의하면 기질/미생물 농도의 비가 3에 비해 0.6일 때 최대 메탄 Yield를 나타냈다. 이는 기질/미생물의 비가 높을수록 VFAs가 축적되어 혐기성 소화 시 독성으로 작용할 수 있기 때문이다. 또한 혐기성 소화 시 미생물의 형태는 크게 Suspended 와 Granule 형태로 나눌 수 있는데 Granule 형태가 Suspended에 비해 미생물 농도가 고농도로 존재하고 밀집되어 있기 때문에 독성에 대한 저항성이 더 좋은 것으로 보고되고 있다(Baris 등, 2005). 이에 본 연구에서는 고농도 질소 폐수의 효율적인 혐기성 소화를 위한 중요 영향인자인 미량원소, 미생물 농도, 미생물 형태에 대해 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 장치

본 연구는 고농도 암모니아성 폐수의 효율적인 혐기성 소화를 위한 연구로서 Biochemical Methane Potential test 방법을 이용하였다(Owen 등, 1979). 125 mL의 serum bottle에 합성폐수 및 열가수분해액 25 mL와 슬러지 25 mL를 주입하고 serum bottle을 밀폐하기 전에 내부 산소를 제거하고 완전 혐기화 시키기 위해서 serum bottle 내부에 질소가스를 충분히 주입하였다. 모든 실험의 정확성을 위해서 duplication으로 진행하였다. 가스 측정은 manometer로 serum bottle내의 압력과 대기압의 압력차를 측정하여 주사기로 압력차만큼 발생된 가스를 채취하는 형식으로 진행하였으며, 측정기간 동안의 메탄 발생량은 식 1과 같이 계산하였다(Noha 등 2012). 가스 측정은 반응기간 초기에는 하루 단위로 측정하

다가 반응기간이 길어질수록 이틀 단위, 사흘 단위 등으로 늘려서 측정하였다. 반응 종료 시점은 더 이상 가스가 발생되지 않는 시점으로 설정하였다. 혐기성 반응은 35 °C의 일정한 온도로 반응을 시켜주었다.

$$V_{CH_4} = C_1(V_1 + V_0) - C_0V_0 \quad (1)$$

Here, V_{CH_4} = produced methane volume

C_1 = methane content(%) at sampling time

C_0 = methane content(%) at previous sampling time

V_1 = biogas volume measured by syringe(mL)

V_0 = gas phase volume of the reactor(mL)

2.2 영향인자 평가

2.2.1 미량원소 주입 실험

혐기성 소화 미생물의 활성도에 영향을 미칠 수 있는 영양 원소 주입 여부에 따른 가스발생량을 평가하였다. 미량원소의 혼합액 성상은 Table 1과 같으며, serum bottle 내에 미량원소가 주입되었을 경우 각각의 농도를 나타내었으며, 각각의 농도 조정을 위해 미량원소 주입량은 5 mL를 주입하였다(Speece, 2008). 개별 미량원소 주입 실험 시 미량원소 성상은 Table 1에 나타낸 각각의 미량원소 농도와 동일하며, 주입량과 농도는 미량원소 혼합액과 같다. 이때 사용된 폐수는 열가수분해액으로서 Y시 하수 슬러지를 200 °C, 20 bar

의 조건에서 열가수분해를 이용하여 가용화 시킨 후 고액분리 한 것으로 본 실험에 사용된 것은 고액분리 후 상등액을 사용하였다. 열가수분해 전 Y시 하수 슬러지의 경우 수분 87.5 %, 휘발분 9.35 %, 회분 1.97 %, 고정탄소 1.19 % 였으며, SCOD는 26,000 mg/L 였다. 열가수분해액의 성상은 Table 2와 같다. 열가수분해액은 95 % 이상이 비교적 분해가 쉬운 SCOD로 구성되어 있고 열가수분해 전에 비해 SCOD가 약 3배 이상 증가하여 가스발생량이 증가될 것으로 예상되었다. 하지만, NH_4^+ 의 농도가 혐기성 소화 시 저해를 일으킬 수 있는 농도 3,000 mg/L 보다 약 3배 높은 값으로 혐기성 소화 시 가스발생량 및 유기물 제거 효율에 저해를 줄 것으로 판단된다(Speece, 2008). 또한 Fe과 Pb 이외의 금속은 측정되지 않았으며, 추가 주입을 통해 미생물의 활성도를 증가시킬 필요성이 있을 것으로 판단된다.

Table 1. Vanderbilt Media composition (Kim, 2001)

Chemical	Concentration in serum bottle(mg/L)	Chemical	Concentration in serum bottle(mg/L)
Co ²⁺	0.230	Mg ²⁺	3.640
Mn ²⁺	0.014	K ⁺	19.105
V ⁵⁺	0.020	S ²⁻	0.364
Cu ²⁺	0.017	Fe ²⁺	0.527
Zn ²⁺	0.023	Se ⁶⁺	0.019
Al ³⁺	0.005	I ⁻	0.341
Mo ⁶⁺	0.018	Ni ²⁺	0.012
B ³⁺	0.008	W ⁶⁺	0.025
SO ₄ ²⁻	14.364		-

Table 2. Characteristics of thermal hydrolysis liquid

List of analysis	TCOD(mg/L)	SCOD(mg/L)	TS(mg/L)	VS(mg/L)	T-N(mg/L)
Concentration	76,800	75,450	46,900	36,100	13,200
List of analysis	NH ₄ ⁺ (mg/L)	T-P(mg/L)	Alkalinity(mg/L as CaCO ₃)	pH	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Concentration	9,100	767	24,420	8.6	1,088

List of analysis(mg/L)	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Pb
Concentration	N, D ^{b)}	N, D	N, D	25	N, D	1, 2
Detecting limit ^{a)}	0.2 ~ 4.0	0.05 ~ 2.0	0.1 ~ 4.0	0.3 ~ 6.0	0.3 ~ 6.0	1~20

a) Detecting limit of SPetra AA/220FS (Varian Ltd., USA)

b) N, D = Not Detecting

2.2.2 미생물 농도 및 형태별 가스발생량 실험

미생물 농도에 따른 열가수분해액의 가스발생량을 평가하였다. 사용된 미생물은 S 시 하수처리장 중온(35 °C) 혐기조에서 채취한 Suspend-ed 형태로 MLSS 11,500 mg/L, MLVSS 7,400 mg/L 였다. 미생물 농도는 채취한 미생물을 원심분리기로 농축해서 증류수를 이용하여 희석한 후 MLSS 12, 24, 36, 48 g/L로 조절하여 주입하였으며, 각 MLSS 농도에 열가수분해액을 1(원수), 2, 5, 10, 20배로 희석을 하여 실험하였으며 영양물질은 주입하지 않았다.

또한 미생물 형태별 NH₄⁺ 농도에 따른 가스발생량을 평가 하였는데 미생물 형태와 NH₄⁺의 농도는 Table 3과 같다. 미생물 형태는 Suspended와 Granule 형태의 미생물을 사용하였다. Suspended 형태는 미생물 농도별 실험에 사용되었던 미생물과 동일한 미생물을 사용하였다. Granule 형태는 충북 C군에 위치한 주조공장 혐기성 소화조(35 °C)에서 채취하였으며, MLSS 40,000 mg/L, MLVSS 39,000 mg/L 였다. Granule 형태가 Suspended 형태에 비해 MLSS가 약 3.5배 높았다. 미생물 형태별 실험은 유기물 농도를 동일하게 맞추기 위해 합성 폐수를 제조하여 실험하였으며, 유기물은 Glucose를 사용하였고 NH₄⁺는 NH₄HCO₃를 사용하여 제조하였다. Alkalinity는 pH 감소 방지를 위해 6,000 mg/L as CaCO₃로 주입하였다.

2.3 분석방법

모든 분석은 Standard Methods(2005)에 준하여 분석하였다. 메탄 함량은 Gas Chromatography(Varian Model STAR 3400CX, USA; carrier gas, ; injector temp., 150 °C; column temp., 29 °C; detector temp., 200 °C)를 이용하여 분석을 하였다. SO₄²⁻의 분석은 Ion Chromatography(790 personal IC, Metrohm Ltd.)를 이용하여 분석 하였다. 중금속 분석은 Spectra AA (220FS, Varian Ltd., USA)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미량원소 주입 시 가스발생량 평가

Fig. 1은 미량원소를 주입한 열가수분해액과 주입하지 않은 열가수분해액의 BMP test 결과이다. 원수(1배)의 경우를 비교하면 미량원소를 주입한 것이 주입하지 않았을 때보다 가스 발생량이 많았으며, 가스 발생 속도, 가스발생 종료시점도 더 빠른 것을 알 수 있다. 일반적으로 혐기성 소화 시 가스발생량은 COD 농도에 따라 결정된다. 본 연구에서 원수(1배)의 경우 5배 희석된 경우 보다 가스 발생량이 5배 많아야 하지만, 원수(1배)의 경우 암모니아 농도가 9,100 mg/L 로서 암모니아 독성에 의해 미생물의 활동성에 저해를 입었다고 판단된다. 이러한 이유에 의해 가스 발생량이 5배 증가 하지 않았다

Table 3. Type of microorganisms and variation of NH₄⁺ concentration

	Suspended type				
	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
NH ₄ ⁺ (mg/L)	500	1,000	2,000	3,000	5,000
COD (mg/L)	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
	Granule type				
	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
NH ₄ ⁺ (mg/L)	500	1,000	2,000	3,000	5,000
COD (mg/L)	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000

고 판단된다. pH의 경우 원수(1배), 5배 희석에서 초기 약 7.5로서 거의 같았다. 반응이 종료된 후 pH 측정 결과 원수(1배), 5배 희석에서 8.5로서 약 1.0 가량이 증가하였다. 이는 식 1에서와 같이 혐기성 소화 시 생성되는 CO₂와 암모니아가 결합하여 HCO₃⁻를 생성하고 HCO₃⁻에 의해 Alkalinity가 보충되기 때문에 pH의 저하는 없었으며, 오히려 증가되는 결과를 나타내었다 (Nina 등, 2012).

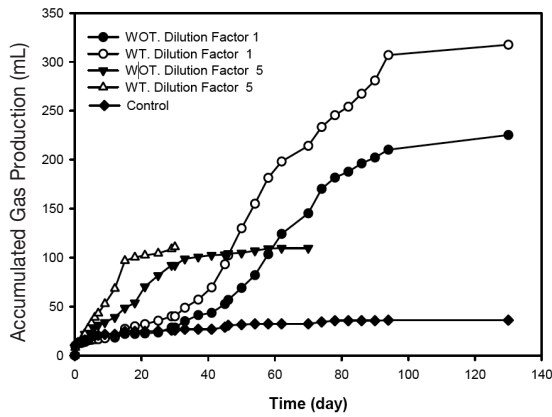
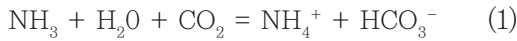


Fig. 1. BMP test of thermal hydrolysis liquid with trace metals and without trace metal. (WOT: Without Trace metal, WT: With Trace metal, Control: Only injection of microorganisms, Dilution Factor 1 NH₄⁺ concentration 9,100 mg/L, Dilution Factor 5 NH₄⁺ concentration 1,800 mg/L)

Table 4는 CH₄ yield와 degradable COD(%)를 미량원소의 주입 유무에 따라 비교한 것이다. 미량원소를 주입한 경우가 주입하지 않은 경우보다 COD 제거율, CH₄ 함량, CH₄ yield, degradable COD(%)에서 전체적으로 높은 값을 나타내었다. 선 연구자들은 N, P, S, Ca, Mg, Fe, Co, Ni과 같은 무기물들이 혐기성 소화에서 methanosarcina의 빠른 성장을 유도해서 우점을 가지게 하므로 acetate의 CH₄ 전환률을 높여준다고 보고하고 있다(Takashima 등, 1989). 따라서 CH₄의 발생량을 증가시키기 위해서는 혐기성 미생물이 필요로 하는 적정 농도의 무기물이 필요하며, 부족한 미량원소의 주입은 CH₄의 증가를 가져와 가스발생량을 증가시킬 수 있다. 따라서, 열가수분해액의 부족한 미량원소의 추가 주입으로 인해 가스발생량이 증가하였다고 판단된다. Gilles 등(1997)의 연구에서 Fe²⁺, Co²⁺의 추가 주입에 의한 CH₄ 가스량 및 TOC 제거율이 증가하는 것을 확인 할 수 있었는데, 유입수 내 부족한 이온의 추가 주입으로 인해 발생된 결과였다. 본 연구의 연구결과와 동일한 이유로서 효과적인 혐기성 소화를 위해서는 부족한 이온의 추가 주입이 필요할 것이라 판단된다.

Table 4. Comparative CH₄ yield and degradable COD between with trace metals and without trace metal

With trace metals						
Dilution Factor	COD _{in} (mg/L)	COD _{final} (mg/L)	Removal % of COD	CH ₄ portion (%)	CH ₄ yield (mL CH ₄ /g COD removed)	Degradable COD(%)
1	39,225	25,700	34.5	30.7	150	26.6
5	9,045	4,390	51.5	34.2	210	55.8
Without trace metals						
Dilution Factor	COD _{in} (mg/L)	COD _{final} (mg/L)	Removal % of COD	CH ₄ portion (%)	CH ₄ yield (mL CH ₄ /g COD removed)	Degradable COD(%)
1	39,225	28,200	28.1	27.7	125	17.9
5	9,045	5,120	43.4	30.5	190	41.7

COD_{in} = Influent COD & COD_{final} = Effluent COD
 CH₄ yield(mL CH₄/g CODrem) = CH₄ producted(mL) / [COD_{removed}(mg/L) * 0.05(L)/1,000]
 Degradable COD(mg/L) = CH₄(mL) / [0.025(L) * 395 (mL CH₄/g COD)]
 Degradable COD % = Degradable COD(mg/L) / COD_{in}(mg/L) * 100(%)
 The reaction time of 1 dilution time is 130 days.
 The reaction time of 5 dilution time is 30 days.

혼합된 미량원소 용액의 경우 열가수분해액에 불필요한 미량원소가 포함되어 있을 수 있으며, 과다 주입될 경우 혐기성 소화 시 독성으로 작용할 가능성이 있다. 또한 불필요한 미량원소의 주입은 비용 증가를 유발하여 경제적인 측면에서 악영향을 줄 수 있다. 따라서 열가수분해액의 혐기성 소화 시 필수적인 미량원소를 판단하기 위해 개별 미량원소 실험을 진행하였다.

모든 실험은 앞서 실행한 BMP test의 방법으로 실행하였고, 열가수분해액은 암모니아 독성의 영향을 줄이기 위해 5배 희석한(암모니아 농도 : 1,800 mg/L) 것을 사용하였다. 실험에 사용된 미량원소는 Co, Mn, Cu, Zn, Al, Mo, B, Ni, Fe, W, Se 이었다.

Fig. 2는 미량원소를 개별 주입해서 BMP test를 진행한 결과를 총 바이오 가스 발생량으로 나타낸 것이다. Control보다 많은 양의 바이오 가스가 발생된 경우는 B, Ni, Se 였다. 열가수분해액의 원소 분석 결과 B, Se은 검출되지 않았으며, Ni은 0.7 mg/L 였다. Ni을 제외한 B, Se은 열가수분해액에 함유되어 있지 않았다. 따라서 부족했던 B, Se의 추가 주입으로 인한 메탄 생성균의 활성화로 인해 바이오 가스량이 증가했다고 판단된다. 이외의 미량원소 주입은 Control과 비슷하거나 조금의 차이를 보이는 경우가 대부분이었고, Cu, Al, Fe, W의 경우는 오히려 바이오 가스 발생량이 감소되었다.

본 연구에서 사용된 열가수분해액의 혐기성 소화 효율을 증가시키기 위해서는 미량원소 중 B, Ni, Se을 주입하는 것이 좋다고 판단되어 추가적으로 B, Ni, Se의 혼합액을 주입한 BMP test를 진행하였다. 3가지 미량원소의 혼합액을 주입한 경우 총 바이오 가스 발생량이 158 mL가 나왔다. Control 및 다른 미량원소에 비해 바이오 가스 발생량이 15 ~ 30 mL 증가했다. 결국, 효과적인 열가수분해액의 혐기성 소화를 위해서는 B, Ni, Se 3가지 미량원소가 필요하다고 판단된다. 하지만, 본 연구는 열가수분해액에

관한 미량원소 실험으로 폐수의 성상에 따라 요구되는 미량원소는 열가수분해액과 다를 것으로 판단된다. 미량원소는 메탄 생성균의 활성도를 증가시키는 역할도 하지만, 혐기 소화에 저해를 줄 수 있는 SO_4^{2-} , Cl^- 이 고농도로 함유 되어 있을 경우에 Fe^{2+} , Mg^{2+} 등에 의해 $FeSO_4$, $FeCl_2$, $MgSO_4$, $MgCl_2$ 의 형태로 침전되어 혐기성 소화 효율을 증대 시킬 수 있다고 보고되고 있다 (Siles 등 2010). 따라서, 폐수의 정밀한 성분 분석을 통해 필요한 미량원소 종류와 적정 농도 산정이 필요할 것이라 판단된다.

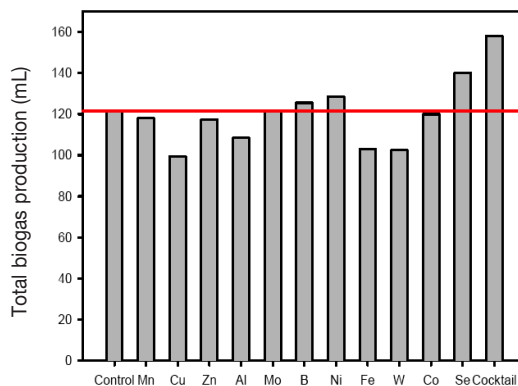


Fig. 2. Total biogas production of BMP test with each trace metal and cocktail. (Control: Not injection of trace metal, Cocktail: B+Ni+Se)

3.2 미생물 농도별 가스 발생량 평가

효과적인 생물학적 처리를 위해 미생물 농도는 중요한 인자 중 하나이다. 미생물은 F/M비, 독성물질 유무, 영양물질 농도, 폐수 농도에 따라 다양하며 적절한 미생물 농도는 효과적인 생물학적 처리를 가능하게 하여 양호한 수질의 유출수를 얻을 수 있게 한다. 일반적으로 미생물 농도는 유기물 농도에 따른 F/M비에 의해 결정되지만, 독성물질의 제어를 위해 독성물질 유무에 따라 결정이 되기도 한다(Rittmann, 2001). 본 연구에 사용된 유입수의 경우 고농도의 암모니아가 독성으로 작용하여 미생물의 성장 및 활동성을 저하시켜 가스 발생 및 유기물 제거 효율

이 저하되었다. 폐수 내 독성 물질이 존재할 경우 고농도의 미생물로 운전 하는 것이 저농도의 미생물로 운전을 하는 경우보다 가스 발생 및 유기물 제거 효율이 더 좋을 것으로 판단된다. 그 이유는 미생물의 농도가 고농도일 경우 독성 물질을 견딜 수 있는 미생물의 수가 더 많이 존재할 것이며, 고농도이므로 독성에 의해 사멸되는 미생물의 수를 충분히 보강할 수 있을 것으로 판단되기 때문이다. Speece 등(1993)에 의하면 독성 물질을 함유한 폐수의 혐기성 반응기 운전 시 Start-up 기간을 줄이고 안정적으로 만들기 위해서는 고농도의 미생물을 적용해야 한다고 보고하고 있다. 하지만 고농도의 미생물을 적용한 혐기성 반응기 운전 시 Readily Biodegradable COD의 부족현상이 발생할 수 있으며, 이는 Soluble Microbial Production 물질의 생성을 가져와 유출 COD의 농도를 증가 시킬 가능성

도 있다(Rittmann 2001). 따라서 폐수 성상에 따른 최적 미생물 농도를 선정하는 것이 필요하다. 이에 본 연구에서는 고농도 암모니아성 질소를 함유한 열가수분해액의 적정 미생물 농도 선정을 위한 실험을 진행하였으며 미생물 농도를 6, 12, 18, 24 g/L로 나누어 진행하였다. Fig. 3은 미생물 농도와 열가수분해액 희석배수(1, 2, 5, 10배)에 따른 총 발생된 가스량을 나타낸 것이다. 열가수분해액을 5, 10배 희석한 경우 미생물 농도별 가스발생량에 차이가 없어 원수(1배), 2배 희석된 경우만 비교하였다. 그 결과 미생물 농도별(6, 12, 18, 24 g/L) 총 가스 발생량은 원수(1배 희석)의 경우 각각 204, 189, 269, 319 mL로서 24 > 18 > 6 > 12 g/L의 순서였으며, 2배 희석의 경우도 24 > 18 > 12 > 6 g/L로서 미생물의 농도가 높을수록 가스 발생량이 많은 것을 알 수 있었다. 최대 가스발생량은 미생물 농도 24 g/L, 원수(1배 희석) 일 경우 가장 많았는데 이때의 F/M 비는 약 3.2 : 1로서 일반적인 하수처리장에서 운영되는 7 : 1 보다 작았다.

미생물 농도별 가스 발생량을 Lag time, 가스 발생 속도, 가스 발생 종료 시점으로 나누어 알아본 결과는 Table 5와 같다. 먼저 미생물이 폐수에 적응하는 시간(Lag time)을 보면 2배 희석의 경우 모든 미생물 농도에서 약 20일 전후였다. 하지만, 원수의 경우 미생물 농도 6, 12 g 은 약 64일 이었으며, 18, 24 g 은 36일로서 미생물 농도가 높을수록 적응 시간도 빠르다는 것을 알 수 있다. Lag time이 짧다는 것은 미생물이

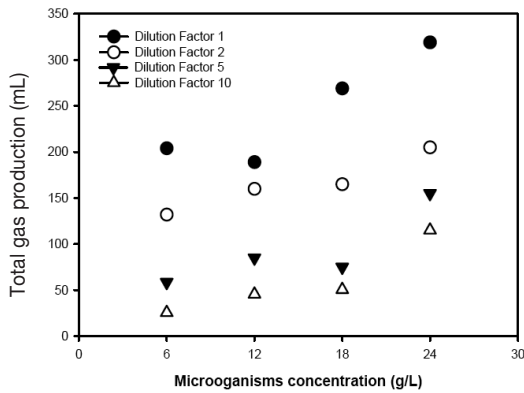


Fig. 3. Comparative total gas production according to the microbial concentration and dilution factors.

Table 5. Evaluation of lag time, gas production rate and gas production end time according to microorganism concentration Dilution Factor

Dilution Factor	1(raw water)				2 dilution				
	Seed concentration(g/L)	Lag Time(d)	Gas production rate(mL/d)	Gas production end time(d)	Gas production(mL)	Seed concentration(g/L)	Lag Time(d)	Gas production rate(mL/d)	Gas production end time(d)
6	64	5.331	100	204	6	20	4.917	45	132
12	64	7.393	90	189	12	20	7.193	45	156
18	36	6.399	80	269	18	20	8.386	42	158
24	36	8.766	85	319	24	20	10.10	42	196

폐수에 적응하는 Start-up 기간이 짧다는 것을 뜻하며, 이는 빠르고 안정적인 가스 발생을 할 수 있다는 것을 의미한다. 가스 발생 속도는 열 가수분해액 2배 희석의 경우 미생물 농도가 고농도 일수록 가스 발생 속도가 빨랐다. 원수(1배)의 경우 미생물 농도 24 > 12 > 18 > 6 g 으로서 12 g/L가 18 g/L에 비해 가스 발생 속도가 빨랐지만, 미생물 농도가 고농도일수록 좋은 결과가 도출되었다. 즉, 고농도의 미생물을 적용할 때 가스 발생 속도도 빠르다는 것을 알 수 있었다. 가스 발생 종료 시점은 2배 희석한 경우 모든 미생물 농도에서 약 42 ~ 45일로서 거의 차이가 없었다. 하지만 원수(1배)의 경우 미생물 농도 18 g이 80일에 가스 발생이 종료가 되어 가장 빠른 가스 발생 종료 시점을 보였으며, 미생물 농도 6 g의 경우 약 100일 정도에 가스 발생이 종료되어 가장 느린 종료 시점을 보였고 그 차이는 약 20일 정도였다. 가스 발생 종료 시점의 경우도 앞선 가스 발생 속도와 같이 미생물의 농도가 높을수록 종료 시점이 빠르다는 것을 알 수 있었다. 따라서 고농도의 암모니아성 질소를 함유한 열 가수분해액의 효율적인 혐기성 처리를 위해서는 고농도의 미생물을 적용하는 것이 효과적일 것이라 판단된다. 열 가수분해액 뿐만 아니라 고농도의 암모니아성 질소 및 다른 독성을 함유한 폐수의 효율적인 혐기성 처리를 위해서도 효과적일 것이라 판단된다.

3.3 미생물 형태에 따른 가스발생량 평가

Fig. 4는 미생물 형태와 NH_4^+ 농도에 따른 가스발생량을 나타낸 그래프이다. 미생물 형태는 Suspended와 Granule 형태의 미생물을 사용하였다. COD 농도는 15,000 mg/L로서 최종적으로 발생하는 이론적 가스발생량은 350 mL로 동일하다. 실험결과 Granule 형태가 Suspended 형태에 비해 모든 NH_4^+ 농도에서 10 ~ 15 % 더 많은 가스를 발생하였다. Granule 형태의 경우 이론적 가스발생량의 약 70 % 이

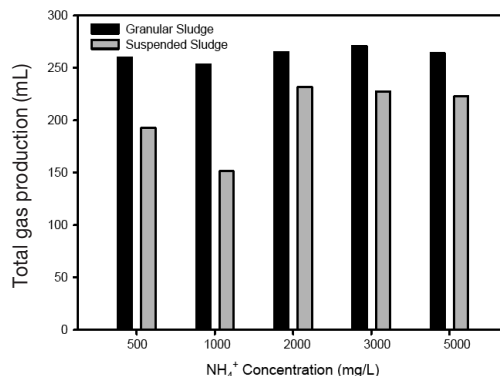


Fig. 4. Total gas production according to microorganisms type and NH_4^+ concentration.

상의 가스가 발생하였다. 그래프에는 표기 하지 않았지만, Granule 형태는 가스발생량 뿐만 아니라 Lag time, 가스발생 종료시점에서도 Suspended에 비해 빠르다는 것을 알 수 있었다. Granule의 경우 모든 NH_4^+ 농도에서 Lag time은 없었으며, 가스발생 종료시점도 약 8일로서 거의 같았다. 하지만, Suspended의 경우 NH_4^+ 농도 500, 1,000, 2,000 mg/L에서 Lag time은 약 8 일이었으며, 3,000, 5,000 mg/L에서는 약 25 일이었다. 가스발생 종료시점은 NH_4^+ 농도 500, 1,000, 2,000 mg/L는 약 35 일이었고, 3,000, 5,000 mg/L에서는 약 70일이었다. Granule 형태가 Suspended 형태에 비해 Lag time 및 가스발생 종료시점이 빠른 결과를 나타냈다.

이는 Suspended에 비해 Granule 형태의 미생물 농도가 고농도로 존재하고 밀집 되어 있기 때문에 독성에 대한 저항성이 더 좋기 때문으로 판단된다(Baris 등, 2005). 3.2절의 연구결과 고농도 암모니아성 질소 폐수의 효율적인 혐기성 처리를 위해서는 고농도의 미생물을 적용하였을 때 더 효과적이었다. 본 연구에 사용된 Suspended와 Granule의 경우 부피당 존재하는 미생물의 농도는 각각 11,500 mg/L, 40,000 mg/L로서 Granule가 Suspended 슬러지에 비해 약 2.5배 높았다. 따라서 Suspended 형태보다 Granule 형태의 미생물을 사용하는 것이 고

농도 암모니아성 질소를 함유한 폐수의 혐기성 처리를 위해서는 더 효과적일 것이라 판단된다. 미생물이 밀집되어 있는 것은 미생물 간의 거리 (Microbial Proximity)가 가깝다는 것을 의미하며 이는 혐기성 소화 시 가스발생량 및 메탄 생성률을 높일 수 있다. Speece (2008)에 의하면 hydrogen consuming 미생물과 hydrogen producing 미생물의 밀집도가 높을수록 메탄 생성률을 높이거나 빠르게 할 수 있다고 보고하고 있다. 완전혼합 반응조와 혼합을 하지 않은 반응조의 효율을 비교하였을 때 혼합하지 않은 반응조의 효율이 가스발생량 및 메탄 생성률에서 더 좋은 것으로 나타났다(Kim, 2001). 반응기 부피는 미생물의 농도에 따라 차이가 나는데 미생물의 농도가 고농도일수록 반응기 부피는 증가하게 된다. 하지만, Granule 형태의 경우 미생물 농도가 고농도 임에도 불구하고 반응기 내에서 미생물이 차지하는 부피는 Suspended와 거의 같았다. 이는 고농도의 Granule 형태의 미생물을 사용하더라도 반응기의 부피에 의한 경제적인 문제도 없을 것이라 판단된다. 따라서 고농도의 암모니아성 질소 폐수의 효과적인 혐기성 처리를 위해서는 암모니아 독성에 저항성이 크고 고농도의 미생물 농도를 유지할 수 있는 Granule 형태의 미생물을 사용하는 것이 더 좋을 것이라 생각된다.

4. 결론

본 연구는 고농도 암모니아성 질소 폐수의 효과적인 혐기성 처리를 위해 영향인자를 평가한 것으로 결과는 다음과 같다.

1. NH_4^+ 9,000 mg/L의 열가수분해액을 이 용한 미량원소 평가 결과 미량원소의 주입이 주입을 하지 않았을 때보다 혐기성 소화 시 가스발생량이 많았으며, 가스 발생속도도 빨랐다. 개별 미량원소 실험 결과 B, Ni, Se를 주입했을 때 가스발생량이 가장 많았

다. 본 실험의 경우 열가수분해액이라는 특정 폐수에 대한 미량원소 실험이었지만, 다른 성상을 가진 폐수의 효율적인 혐기성 소화를 위해서도 미량원소 주입은 필요하다고 판단된다.

2. 미생물 농도별 가스발생량 평가 결과 미생물의 농도가 고농도일수록 가스발생량이 많았고, Lag time 및 가스발생 종료시점도 빨랐다. 따라서 고농도 암모니아성 질소를 함유한 폐수의 혐기성 처리 시 고농도 미생물을 적용하는 것이 효과적일 것이라 판단된다. 또한 고농도 암모니아성 질소를 함유한 폐수 뿐만이 아니라 독성을 함유한 폐수의 혐기성 처리에도 고농도 미생물 적용 및 유지가 필요할 것이라 판단된다.
3. Suspended와 Granule 형태의 고농도 암모니아성 질소 폐수의 혐기성 처리 시 가스발생량을 평가한 결과 Granule 형태가 Suspended에 비해 좋은 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 부피당 존재하는 미생물의 농도가 Suspended 보다 Granule 형태가 높고, 미생물이 밀집되어 있어 미생물 간의 거리(Microbial Proximity)가 가깝기 때문에 독성에 대한 저항성이 증가되어 가스발생량이 증가되었다고 사료된다. 따라서, 미생물의 형태는 Suspended 보다 Granule 형태를 적용하는 것이 효과적일 것이라 판단된다.

사사

본 연구는 폐자원 에너지화 · Non-CO₂ 온실가스 사업단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, AWWA, WEF, 21th edition, Washington, D. C.

- Baris Calli, Bulent Mertoglu, Bulent Inanc, Orhan Yenigun (2005) Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors, *Process biochemistry*, 40(3-4), pp. 1285-1292.
- Rittmann, B.E., McCarty, P.L. (2001) *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill, pp. 183-186.
- Callaghan F.J., Wase D.A.J. Thayanithy K., Forster C.F. (1999) Codigestion of waste organic solids: batch studies, *Bioresour. Technol.*, 67, pp. 117-122.
- Demitrel, B., Scherer, P. (2011) Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane, *Biomass Bioenergy*, 35(3), pp. 992-998.
- Gilles Percheron, Nicolas Bernet, Rene Moletta (1997) Start-up of anaerobic digestion of sulfate wastewaters, *Bioresource Technology* 61, pp. 21-27.
- John t. Novak, Sarita Banjade, Sudhir N. Murthy (2011) Combined anaerobic and aerobic digestion for increased solids reduction and nitrogen removal, *Waster research* 45(2), pp. 1-7.
- Kim, M. (2001) *Comparative Process Stability and Efficiency of Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion*, Vanderbilt University, Ph. D Dissertation.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. (2000) *Brock Biology of Microorganisms*, New Jersey, Prentice Hall.
- Nina Duan, Bin Dong, Bing Wu, Xiaohu Dai (2012), High-solid anaerobic of sewage sludge under mesophilic conditions: Feasibility study, *Bioresource Technology* 104, pp. 150-156.
- Noha Nasr, Elsayed Elbeshbishy, Hisham Hafes, George Nakhla, M. Hesham El Nagar (2012) Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin silage, *Bioresource Technology* 111, pp. 122-126.
- Owen W.F., Struckey, D.C., Healy, J.B., Young, L.Y., McCarty, P.L. (1979) Biomassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Water research*, 13, pp. 485-492.
- Sari Luostarinen, Sami Luste, Lara Valentin, Jukka Rintala (2006) Nitrogen removal from on-site treated anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperatures, *Water research*, 40(8), pp. 1607-1615.
- Siles, J.A., Brekelmans, J., Martin, M.A., Chica, A.F., Martin, A. (2010) Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, 101(23), pp. 9040-9048.
- Speece, R. E. (2008) *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters* Archae Press, Nashville, TN.
- Speece, R.E. and F. Huang (1993) *Anaerobic process treatment alternatives*, 2nd int'l. symp.-by products from biotechnology, Iowa State University.
- Takashima, M., Speece, R.E. (1989) Mineral nutrient requirements for high-rate methane fermentation of acetate at low SRT, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 61, pp. 1645-1650.
- Wei Wang, Huahua Hou, Song Hu, Xingbao Gao (2010) Performance and stability improvements in anaerobic digestion of thermally hydrolyzed municipal biowaste by a biofilm system, *Bioresource Technology* 101, pp. 1715-1721.
- Ye Chen, Jay J. Cheng, Kurt S. Creamer (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, 99(10), pp. 4044-4064.
- Yulin Zhou, Zhenya Zhang, Tomoko Nakamoto, Yuan Li, Yingnan Yang, Motoo Utsumi, Norio Sugiura (2011) Influence of substrate-to-inoculum ratio on the batch anaerobic digestion of bean curd refuse-okara under mesophilic conditions, *Biomass and bioenergy* 35, pp. 3251-3256.
- Zanvoort, M.H., Hullebusch, E.D., Feroso, F.G., Lens, P.N.L. (2006) Trace metals in anaerobic granular sludge reactors: bioavailability and dosing strategies, *Eng. ife Sci.*, 6, pp. 293-301.