

Application of anaerobic baffled reactor to produce volatile fatty acids by acidification of primary sludge

Anaerobic Baffled Reactor 공정을 이용한 1차 슬러지 산발효에 대한 연구

Kwon Se Young¹ · Kang Min Sun¹ · Kim Se Woon¹ · Shin Jung-Hun² · Choi Han-Na · Hoon-Jang² · Cho Jin Woo^{*}

권세영¹ · 강민선¹ · 김세운¹ · 신정훈² · 최한나² · 장 훈² · 조진우^{*}

¹Department of Environment & Energy, Sejong University · ²Taeyoung Engineering & Construction

¹세종대학교 환경에너지융합학과 · ²(주)태영건설 기술연구소

Abstract : A lab-scale Anaerobic Baffled Reactor (ABR) was applied to treat a primary sludge taken from a municipal wastewater treatment plant. In this experiment, acidogenic reaction was promoted by operating the ABR with short hydraulic retention time (HRT) to produce sufficient volatile fatty acids (VFA) instead of production of methane. The performance of ABR on the VFA production and total solids reduction was observed with different operating conditions with 2, 4, 6, and 8 days of HRT. Corresponding organic loading rates were 6.7, 3.4, 2.2, and 1.6 kgCOD_{cr}/m³ · day. As HRT increased the removal rate of TCOD was also increased (82.5, 84.2, 96.9, and 95.9 % in average for HRT of 2, 4, 6, and 8 days, respectively) because the settlement of solids was enhanced in the baffle by the decrease of upflow velocity. At HRT of 2 days the average concentration of VFA in the effluent was measured at 1,306±552 mgCOD/L corresponding to 107 % increment as compared to the VFA concentration in the influent. However, as HRT increased VFA concentration was decreased to 143±552 mgCOD/L at HRT of 8 days. The reduction rates of total solids were 12.2, 26.5, 24.8, and 43.0 % for HRT of 2, 4, 6, and 8 days. As HRT increased the hydrolysis of organic particulate matters in the reactor was enhanced due to the increasing of solids retention time in the baffle zone with low upflow velocity in long HRT condition. Consequently, we found that a primary sludge became a good source of VFA production by the application of ABR process with HRT less than 4 days and the 12-26 % of total solids reduction was expected at these conditions.

Key words : Anaerobic Baffled Reactor (ABR), primary, volatile fatty acids, acidification, hydraulic retention time (HRT), solids reduction

주제어 : 혐기성 소화, 1차 슬러지, 휘발성 유기산, 산 생성, 수리학적체류시간, 총 고형물 감소

1. 서론

최근 해양오염방지법이 강화되면서 2012년부터는 슬러지의 해양투기가 금지되었고 2013년부터는 음폐수의 해양투기 역시 금지되어 이에 대한 대책이 절실한 실정이다. 환경부에서는 육상에서 발생된 슬러지를 바이오가스 형태로 전환시

켜 자원화 함으로써 이러한 문제를 해결하고자 계획하고 있으며 이러한 정책은 2012년부터 시행 중인 신재생에너지 공급의무화제도(Renewable Energy Portfolio Standard, RPS)와 연계하여 향후 적극적으로 추진 될 전망이다(Ministry of environment, Korea, 2012a). 2010년 국내 유기성 슬러지 전체 발생량은 연간 약 6백만 톤 수준이며, 이중에서 하수처리슬러지는 약 2백8십만 톤으로써 전체 발생량의 45 %를 차지하고 있다

(Ministry of environment, Korea, 2011). 이러한 하수처리슬러지를 안정화하는 동시에 신재생에너지로 전환시키기 위한 방법으로써 생물학적 혐기성 소화가 재조명 받고 있으며 이는 처리과정에 있어서 산소공급을 필요하지 않으면서도 고농도 유입부하에도 운전이 가능하며 폐슬러지 발생량이 적은 동시에 최종적으로 유기물을 메탄 가스로 전환시킴으로써 부가적인 에너지를 생산할 수 있는 장점이 있기 때문이다(Kim et al., 2009). 그러나 국내의 경우 혐기성 소화공정을 통해 바이오가스를 생산하는 방법은 여전히 안정적인 기술로 인정받지 못하고 있으며, 실제 활용은 매우 미비한 상황이다. 이러한 원인으로서는 부적절한 전처리, 혐기성 소화에 대한 이해의 부족, 소화조 운영 경험의 미숙, 고농도의 암모니아성 질소로 인한 미생물의 처리효율 저하 등 다양한 원인에 의해 소화효율이 낮고 따라서 메탄 가스 생성량이 이론적인 기대치에 크게 못 미치고 있기 때문이다. 특히 메탄생성균의 경우 성장속도가 매우 느리고 상향류 가스 발생으로 인해 플러의 침전성이 떨어져 유출수와 함께 외부 유실이 일어나기 쉬워 반응조 내 미생물 농도를 고농도로 유지하기 어려운 측면이 있다. 반면 산생성균의 경우는 메탄생성균에 비해 유기물 전환 속도 및 성장속도가 빠르며 따라서 메탄생성단계에 비해 운전 측면에서 보다 수월한 것으로 알려져 있다.

한편, 환경부는 2010년 2월부터 호소 등의 부영양화 방지를 위한 공공하수처리시설의 방류수 수질기준을 강화하여 이를 시행하고 있으며 이에 따라 신설되는 공공하수처리시설은 물론 기존 하수처리시설에 대해서도 질소 및 인을 제거할 수 있는 고도화 사업을 추진하고 있다(Ministry of environment, Korea, 2012b). 특히 생물학적으로 질소를 처리하기 위해서는 필수적으로 탈질과정을 거쳐야 하는데, 국내의 경우 유입 하수 중의 낮은 C/N비로 인해 탈질에 필요한 전자 공여체로써 메탄을 등의 외부 탄소원을 추가로 주입하는 경우가 많다.

본 연구에서는 하수처리과정에서 발생하는 1차 슬러지를 대상으로 혐기성 소화를 수행하는 과정에서 메탄 생성은 최대한 억제하는 반면 산생성 단계를 활성화함으로써 고효율의 지방산을 최종 산물로 얻는 것을 목표로 한다. 생성된 지방산은 탈질에 필요한 외부 탄소원으로써 활용될 수 있다(Rustrian et al., 1997; Barber et al., 2000; M. Andalib et al., 2011). 즉, 폐슬러지를 유기산 형태의 자원으로 가용화 함으로써 슬러지 발생량 감소와 폐 슬러지의 자원화를 달성하는데 적용될 수 있다.

효과적인 산발효를 위한 공정으로써 기존의 Anaerobic Baffled Reactor(ABR) 공정을 활용하였다. ABR공정은 산생성과 메탄생성의 공간적인 분리가 뚜렷하고 비교적 짧은 수리학적체류시간(Hydraulic retention time, HRT)와 긴 고형물 체류시간(Solids retention time, SRT)을 유지하며, 격막(Baffle)을 통해 우수한 고액분리 효과를 얻을 수 있는 장점을 지니고 있다(Barber et al., 1999; Tawfik et al., 2011). ABR 공정은 목적에 따라 다양한 조건에서 적절한 성능을 발휘할 수 있도록 공정설계와 운영이 가능한 공법이며 단, 대규모 하폐수처리 보다는 소규모 고부하 하폐수 처리에 보다 효과적인 공법으로 파악되고 있다(Barber et al., 1999; Krishna et al., 2008 and 2009). 기존 연구들을 살펴보면 축산폐수(Boopathy, 1998), 주정폐수(Akunna et al., 2000), 일반 하·폐수(Dama et al., 2002; Bodik et al., 2003), 매립지 침출수(Wang et al., 2000) 등 다양한 원수의 처리를 위해 ABR을 적용해오고 있으나, 1차 슬러지를 처리 대상 원수로 하여 연구한 사례는 극히 드물다. 본 연구에서는 ABR 공정에서 1차 슬러지를 기질로 사용하면서, 메탄생성을 억제하는 대신 산 생성 단계를 활성화하고 후단 baffle조를 통해 고액분리를 수행함으로써 최종 산물으로써 고농도 지방산을 포함한 상등액을 얻을 수 있도록 하는 것을 목적으로 실험을 수행하였다. 즉, 산 생성을 위한 완전혼합반응조와 고

액분리를 위한 baffle조를 직렬로 배열하고 후단의 baffle조 하부에서 전단 완전혼합반응조로의 내부반송과 최종 Baffle조에서의 잉여 슬러지 폐기를 도입한 형태의 ABR공정을 구성하고 메탄생성을 억제하기 위해 짧은 수리학적 체류 시간 하에서 운전되도록 하였다. 최종적으로 이러한 형태의 공정 운전에서 수리학적 체류 시간이 산 생성 효율과 총 고형물 감소에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. Lab-Scale ABR 반응조 개요

실험을 위해 투명아크릴 재질로 장방형의 ABR 반응조를 제작하였다(Fig 1). 반응조는 전단의 완전혼합조 및 후단 Baffle조로 구성되며, 각각의 부피는 완전혼합반응조와 baffle조 용량 비율이 2:1이 되도록 하였다. 반응조에는 인근 J 하수처리장에서 운영되는 소화조 내 슬러지를 채취 후 총고형물 농도가 10,000 mg/L 이 되도록 희석 후 초기 식중하였고, 동일한 하수처리장에서 발생하는 1차 슬러지를 유입수로서 연속 주입하였다. 이때 처리수는 baffle조를 거치면서 고액 분리 과정을 거쳐 얻어진 상등액이 연속적으로 배출되게 된다. 전단 완전혼합반응조의 미생물 농도를 적정 수준으로 유지하기 위하여 후단 baffle조로부터 침전된 슬러지를 전단으

로 내부 반송시켰고, SRT조절을 위해 baffle조 내 침전된 슬러지의 일부를 잉여슬러지로서 배출시켰다. 반응조는 외부에 water jacket을 갖춘 형태로 제작되었고 가온된 물을 jacket내로 순환시킴으로써 반응조 온도가 35 °C 로 유지되도록 하였다.

2.2. 반응조 운전 조건

산 생성 효율에 대한 HRT의 영향을 살펴보기 위하여 HRT=2, 4, 6, 및 8일에 대하여 실험을 수행하였다. 앞서 설명한 ABR 반응조를 동일하게 2 set를 마련하고 Phase I 에서는 HRT를 2일과 4일로 운전하였으며, Phase II 에서는 HRT를 6일과 8일로 운전하였다. 각 실험조건에 따른 반응조 용량, 유입 유량, 내부 반송 유량 및 슬러지 wasting유량 등을 다음 Table 1에 자세히 설명하였다. Phase I 에서는 반응조 총 부피 30 L 하에서 전단 완전혼합반응조 용량은 20 L, 후단 baffle조 용량은 10 L 로써 부피비를 2:1로 하고, baffle조의 경우는 하향류 영역과 상향류 영역을 각 5 L 씩 총 2칸 1단으로 구성하였다. 내부반송 및 잉여 슬러지 폐기유량은 모두 유입유량의 50 %가 되도록 고정하였다. Phase II 의 경우, HRT를 6일과 8일로 증가시키기 위해 Phase I 의 반응조(30 L)를 그대로 사용하고 유입수 유량을 낮추어 운전할 수도 있으나 이 경우 유입수내 높은 고형물 농도와 낮은 유량으로 인해 유입수 라인에 막히는 사례가 빈번할 것으로 예상되어 반응조 전체 용량을 60 L로 증가시키고 유입 유량을 Phase I 과 최대한 비슷하게 유지시키는 방식으로 실험을 수행하였다. 반응조 총 용량이 60 L로 증가하더라도 전단 완전혼합반응조와 후단 baffle조의 부피비를 2:1을 유지하였고 따라서 완전혼합조와 baffle조의 용량은 각각 40 L 및 20 L 가 되었다. Baffle 조의 경우 총 용량이 20 L 로 증가함에 따라 하향류 영역과 상향류 영역은 각 5 L 씩 총 4칸 2단으로 구성되었다.

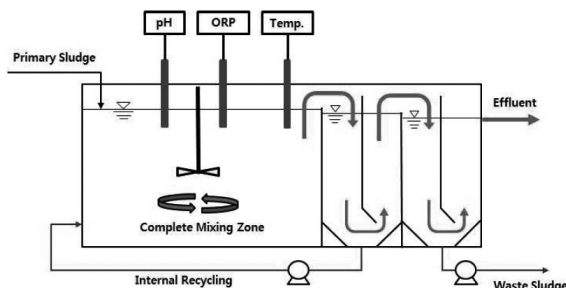


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale ABR process used in this study (Phase I: two compartments in the baffle zone; Phase II: four compartments in the baffle zone)

Table 1. Operation condition of lab-scale ABR.

| | | Phase I | | Phase II | |
|-------------------|-----------------------|--|-----------|-----------|-----------|
| Feed | | Primary sludge taken from a municipal wastewater treatment plant | | | |
| HRT(days) | | 2 | 4 | 6 | 8 |
| Flow rate(L/day) | Influent | 14 | 7.0 | 10 | 7.5 |
| | Effluent | 7.0 | 3.5 | 5.0 | 3.25 |
| | Internal recycling | 7.0 | 3.5 | 5.0 | 3.25 |
| | Sludge wasting | 7.0 | 3.5 | 5.0 | 3.25 |
| Reactor volume(L) | Total | 30 | 30 | 60 | 60 |
| | CSTR | 20 | 20 | 40 | 40 |
| | Baffle(Compartment #) | 10 (2) | 10 (2) | 20 (4) | 20 (4) |
| Temperature(℃) | | 35 | 35 | 35 | 35 |

2.2. 유입원수 및 식종 슬러지

실험에 사용된 유입원수는 서울시 J 하수처리장에서 생성되는 1차 슬러지를 채취하여 사용하였다. 상기 1차 슬러지는 합류식 하수관거를 거쳐 유입된 생활하수가 1차 침전지를 거친 후 침전된 고형물들로써 주 1회 총 120 L를 채취하여 실험에 사용하였다. 채취된 시료는 5 mm 눈금 체로 1회 체거름을 하고 다시 2 mm 눈금체로 2회 체거름을 하여 협잡물을 제거하고 남은 시료에 대하여 고형물 농도가 약 10,000 mgSS/L 정도가 되도록 수돗물로 희석한 후 반응조에 유입시켰다. 체거름 이후 희석하기 이전의 원수 성상은 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of the primary settled sludge used in this study.

| Parameters | Min. | Max. | Average |
|--------------------|--------|--------|--------------|
| pH | 6.11 | 6.82 | 6.47±0.26 |
| TS(mgSS/L) | 12,480 | 42,830 | 25,494±7,145 |
| TVS(mgVSS/L) | 9,030 | 19,884 | 15,451±2,443 |
| TCOD(mgCOD/L) | 19,080 | 36,816 | 30,482±4,839 |
| SCOD(mgCOD/L) | 1,410 | 2,964 | 2,221±416 |
| TN(mgN/L) | 837 | 1,555 | 1,298±172 |
| TN(soluble, mgN/L) | 165 | 299 | 223±42 |
| TP(mgP/L) | 385 | 792 | 603±109 |
| TP(soluble, mgP/L) | 33 | 84 | 59±14 |

식종슬러지는 동일 하수처리장의 소화조로부터 배출되는 소화 슬러지를 채취하여 사용하였다. 원수와 마찬가지로 채취 후 체거름을 거쳐 수돗물로 총 고형물 농도가 약 10,000 mgSS/L가 되도록 희석한 뒤 별도의 순응기간 없이 바로 식종하였다.

2.3. 시료 분석

모든 시료는 채집 이후 바로 total과 soluble sample로 나눈 후 냉장 보관(4 ℃)하였다. Soluble sample은 total sample을 15분간 원심분리(3,000 rpm, 4 ℃) 후 얻어지는 상등액을 다시 1.2 μm의 평균공극을 가지는 필터(GF/C filter, Whatman)로 여과하여 생산하였다. 시료의 분석은 TCOD, SCOD, TN, TP, TS, TVS, pH, ORP, 온도 등 일반적인 분석항목의 경우는 모두 standard methods(APHA, 2012)에 준하여 수행하였다. 이외에, acetic acid, propionic acid, iso-butyric acid, n-butyric acid, iso-valeric acid, n-valeric acid 등의 VFA(Volatile Fatty Acids) 성분 분석은 GC (IGC 7200, DS Science, Korea)를 이용하였고, CP-Wax 52 CB Varian Capillary Column(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)을 사용하여 FID(Flame Ionization Detector)로

검출하였다. Carrier gas로는 헬륨을 30 mL/min의 유량으로 주입하였으며, 오븐의 온도는 초기온도 100 °C 에서 1분간 유지한 후 분당 3 °C 씩 승온하여 최종온도가 160 °C가 되도록 하였다. 각 Baffle조에서 생성되는 메탄 가스 농도는 마지막 baffle조 상부에 1.0 L 용량의 Tedlar Bag을 설치하여 생성되는 가스를 포집하고 이후 Composite Odor Sensor(iBRiD MX6)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 유기물 거동 분석

각 실험 조건별 유입수 및 유출수의 TCOD (Total chemical oxygen demand) 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Phase I (HRT 2일 및 4일)의 경우 유입수 TCOD의 평균 농도 14,361±2,626 mg/L에 대하여, 유출수의 평균 농도는 HRT 2일(Organic Loading Rate, OLR=6.7±1.2 kgCOD_{cr}/m³·day, TCOD 기준)의 경우는 2,418±742 mg/L, HRT 4일(OLR=3.4±0.6 kgCOD_{cr}/m³·day)의 경우는 2,159±854 mg/L로 관측되었으며 이에 해당하는 제거효율은 각각 82.5±4.6 % 및 84.2±6.6 % 로써 HRT에 따른 제거효율은 큰 차이는 없으며 모두 안정적인 TCOD 제거 능력을 보여주고 있다. TCOD 감소의 상당부분은 후단 baffle조에서의 입자성 유기물 침전에 기인하며, 침전이 양호할수록 유기성 고형물의 시스템 내 체류시간이 증가함으로써 반응조 내 축적된 입자성 유기물의 가수분해 반응에 유리한 조건이 형성되는 것으로 판단된다(Ko et al., 2003). Phase II에서의 TCOD 거동은 baffle조에서의 침전이 양호하였던 구간(63일-77일)에 대해서만 비교분석하였다. 77일 이후에는 마지막 baffle조에서 슬러지의 부상이 활발히 발생하여 대부분의 입자성 물질이 유출수 내로 포함되어 시스템 외부로 누출되는 현상이 나타났기 때문이다. 슬러지 부상의 원인은 HRT가 길어지면서 baffle조내 고농도 고형물

축적과 이로 인한 blanket형성 및 메탄가스 발생에 의한 고형물의 rising 효과 때문으로 보이며 다음절에서 보다 자세히 논의하였다. Phase II의 전술한 구간(초기 63일부터 77일까지)에서의 TCOD 관측결과를 보면, 유입수의 TCOD 평균 농도 13,900±1,491 mg/L에 대하여 유출수 TCOD는 HRT 6일(OLR=2.2±0.3 kgCOD_{cr}/m³·day)인 경우 440±232 mg/L, 8일(OLR=1.6±0.2 kgCOD_{cr}/m³·day)인 경우는 600±476 mg/L로 제거효율은 각각 96.9±1.3 % 및 95.9±2.9 % 수준으로 관측되었다. 이러한 제거효율은 통상적인 혐기성 소화조 뿐만 아니라 랩 규모의 UASB(최대 87 %, Oleszkiewicz, 1983), Anaerobic fixed bed(최대 80.2 %, Sanchez et al., 2002) 등 고효율 혐기 소화조의 효율보다도 높은 수준이었다. 결론적으로 HRT가 2일에서 8일까지 증가할수록 유출수 내 TCOD 농도는 감소하며 이는 슬러지의 침전성 증대로 입자성 유기물의 유출이 감소하였기 때문이다. HRT 증가에 따라 침전성이 증가하는 이유는 phase II (HRT 6일 및 8일)의 경우, phase I (HRT 2일 및 4일)에 비해 baffle 조의 compartment가 2개 더 많아 침전에 보다 유리하며 더불어 HRT증가에 따라 baffle조에서의 상향유속이 감소하였기 때문이다(Boopathy et al., 1991).

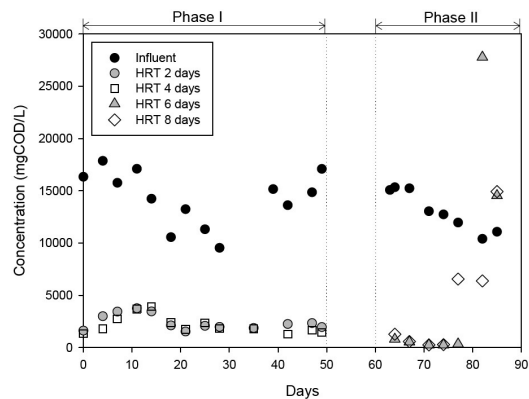


Fig. 2. Variation of total COD in the effluent with different HRTs from 2 to 8 days.

3.2. VFA 및 메탄 거동 분석

유입수 내 VFA 대비 유출수 중에 포함된 VFA 농도 변화를 보면 Fig. 3과 같으며 이를 토대로 Table 3에 VFA 평균 농도, 증가율, 단위 VSS 당 생성된 VFA 양(전단 완전혼합반응조 내 VSS 질량에 대한 유출수 중 VFA 질량)에 대한 평균값을 제시하였다. 개별적으로 분석된 VFA 성분에 대한 농도는 모두 COD 값을 기준으로 환산하여 나타내었다. 분석결과 VFA의 조성을 살펴보면, HRT에 관계없이 acetic acid(32-44%)와 propionic acid(25-30%)가 대부분을 차지하며, butyric acid(15-17%)와 valeric acid(9-11%)가 acetic acid와 propionic acid 다음으로 많은 양을 구성하고 있다. Hexanoic acid(2%미만)는 타 유기산에 비해 매우 낮은 비율을 차지하고 있었다. Phase I의 HRT 2의 경우, 운전 초기부터 종료시점(49일)까지 유출수 내 VFA 농도는 평균 $1,306 \pm 552$ mgCOD/L 로써 유입수 내 평균 농도(696 ± 205 mgCOD/L)와 비교하여 2배 이상(평균 107% 수준) 증가하였으며, 유출수의 총 평균 SCOD 농도($1,613 \pm 520$ mg/L)의 약 80% 수준을 차지하는 것으로 관측되었다. 또한 입자성 유기물(VSS) 대비 VFA 농도를 살펴보면 최소 46에서 최대 388 mgCOD/gVSS, 평균 211 ± 95 mgCOD/gVSS 로 기존 문헌(Barber et al., 1999) 에서 보고되고 있는 수준인 50-150 mgCOD/gVSS 와 유사하거나 때에 따라서는 보다 높은 수준에서 유기산 생성이 이루어졌음을 알 수 있다. 따라서 HRT 2

일의 경우 반응조로 유입된 유기물의 상당량이 VFA형태의 산으로 효과적으로 전환되었으며 실험 목적에서 의도한대로 메탄 생성이 억제되고 산생성이 원활히 이루어지고 있음을 알 수 있다. HRT 4일인 경우는 유출수 내 VFA평균 농도가 844 ± 474 mgCOD/L로 유입수 대비 증가율은 평균 35% 수준이었으며, 입자성 유기물(VSS) 대비 VFA 농도는 최소 28에서 최대 321, 평균 166 ± 84 mgCOD/gVSS 수준으로 기존 연구결과와 유사한 수준이었다. 단, HRT 2일의 경우와 비교해서는 산 생성율이 다소 떨어지고 있는 것을 알 수 있다. 이처럼 HRT 4일의 산 생성율이 HRT 2일보다 낮은 이유는 Fig. 3에서 보이듯이 운전 개시 후 35일 이후 시점에서 유출수 내 VFA농도가 유입수 보다 낮게 관측되었기 때문인데, 이는 이 시점 이후 생성된 유기산의 일부분이 메탄으로 전환되었기 때문이다. 즉, Fig.

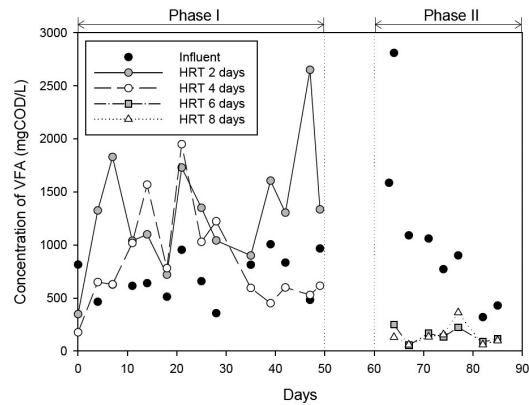


Fig. 3. Variation of total VFA in the effluent with different HRTs from 2 to 8 days.

Table 3. The average value of total COD, soluble COD, VFA, and VFA production rate with different HRTs from 2 to 8 days.

| Phase | Parameters | Total COD (mgCOD _{cr} /L) | Soluble COD (mgCOD _{cr} /L) | VFA conc. (mgCOD _{cr} /L) | VFA _{eff} /VSS _{CSTR} (mgCOD/gVSS) | VFA production rate (VFA _{eff} -VFA _{inf})/VFA _{inf} (%) |
|-------|------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| I | Influent | 14,361 ± 2,626 | 1,088 ± 268 | 696 ± 205 | 96 ± 23 | - |
| | HRT 2days | 2,418 ± 742 | 1,613 ± 520 | 1,306 ± 552 | 211 ± 95 | 107 ± 121 |
| | HRT 4days | 2,159 ± 854 | 1,185 ± 613 | 844 ± 474 | 166 ± 84 | 35 ± 87 |
| II | Influent | 13,900 ± 1,491 | 801 ± 174 | 1,121 ± 790 | 140 ± 95 | - |
| | HRT 6days | 440 ± 232* | 160 ± 55 | 147 ± 71 | 48 ± 24 | -82 ± 9 |
| | HRT 8days | 600 ± 476* | 129 ± 54 | 143 ± 104 | 35 ± 25 | -82 ± 12 |

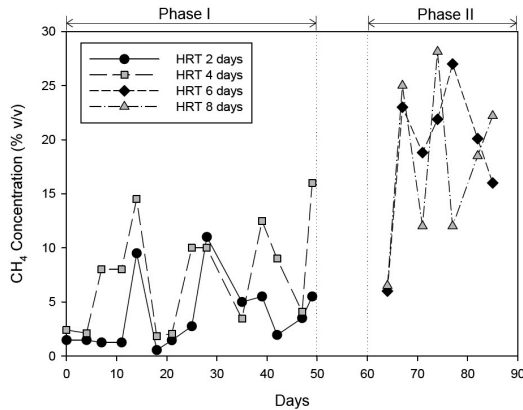


Fig. 4. Variation of CH₄ in the baffle zone with different HRTs from 2 to 8 days.

4를 보면 HRT 4일의 경우 35일 시점에서 3.45 % 수준의 메탄가스 농도가 39일에서 12.5 %로 증가하였고 이후 4.1 % 까지 감소하였다가 실험 종료 시점에서 다시 16.0 %로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이 시기 HRT 2일의 메탄가스 농도를 살펴보면 최소 1.9에서 최대 5.5 % 수준으로 HRT 4일 인 경우와 비교하여 낮은 수준으로 관측되고 있음을 알 수 있다. 즉, HRT 4일의 경우 2일에 비해서는 상대적으로 많은 양의 유기산이 메탄가스로 전환되었으며 따라서 전체적인 산생성 효율이 다소 떨어진 것으로 보여진다. 다만 이러한 거동이 운전 초기에는 나타나지 않고 35일 이후 후반부에서 보이는 원인은 앞서 설명한대로 입자성 유기물의 baffle조에서의 침전과 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 즉, HRT가 길어질수록 상향유속의 감소로 baffle조에서의 입자성 유기물 침전이 보다 잘 이루어지고 이는 실질적으로 입자성 유기물의 체류시간이 증가하는 효과로 이어진다. 체류시간이 길수록 입자성 물질의 가수분해에 유리한 환경이 조성됨으로써 전체적인 산발효 효율도 증가한다. 실제로 Fig. 3에서 운전 개시 후 10일부터 28일 사이 구간에서는 HRT 4일의 경우 유출수 내 VFA 농도가 HRT 2일 보다 다소 높게 관측되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 긴 체류시간으로 인하

여 시간이 경과함에 따라 baffle조에서 보다 높은 농도로 슬러지가 농축되었고 이로 인해 하단부에 슬러지 blanket층과 유사한 구역이 형성되어 유체의 원활한 흐름을 방해하였고 결과적으로 HRT가 증가되는 효과가 발생하였다. 따라서 고농도의 슬러지의 체류와 증가된 HRT로 인해 baffle조에서 일부 유기산이 메탄으로 전환된 것으로 판단된다. Phase II에서 HRT를 6일과 8일로 증가시켰을 때는 Fig. 3 및 Table 3에 나타나듯이 phase I에 비해 유출수에서 매우 낮은 수준의 VFA농도를 보이고 있음을 알 수 있다. 단위 VSS 질량 당 VFA 양도 HRT 6일과 8일에 대하여 각각 48 ± 24 및 35 ± 25 mgVFA/gVSS 로 HRT 2일과 4일에 비하여 약 5배 가량이 낮다. 이상에서 HRT가 증가함에 따라서 상당부분의 유기산이 메탄가스로 전환되었다고 판단할 수 있으며 그 결과 Fig. 4에서 나타나듯이 메탄가스 농도가 phase I과 비교하여 phase II의 HRT 6일과 8일의 경우가 훨씬 높은 수준에서 관측되었다. 즉, HRT 6일의 경우 평균 메탄가스 농도는 19.0 ± 6.7 % (최대 27 %), 8일의 경우는 17.8 ± 7.9 % (최대 28.1 %) 수준으로 HRT 2일의 평균 농도 3.7 ± 3.2 % (최대 11 %), 4일의 7.4 ± 4.9 % (최대 16 %) 보다 매우 높으며 이는 유기산의 메탄전환이 활발히 일어났음을 의미한다.

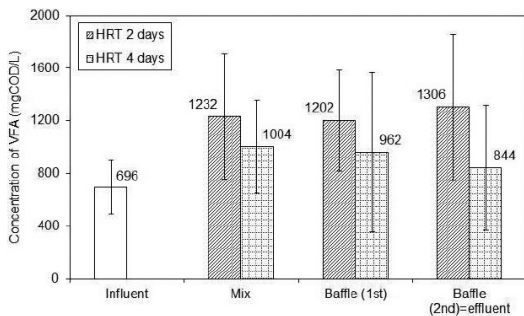
유입수가 전단 완전혼합반응조 및 후단 baffle조를 거쳐 유출수로 배출될 때까지의 단계별 VFA농도 변화를 평균적으로 살펴보면 Fig. 5와 같다. HRT 2일의 경우는 결과에서 나타나듯이 전단 완전혼합반응조에서의 VFA농도가 유출수로 배출되기까지 큰 변화 없이 유지됨을 알 수 있다(Fig. 5a). HRT 4일의 경우(Fig. 5a)도 마찬가지로 큰 변화는 없으나 전단에서 평균 1,004 mg/L의 VFA농도가 baffle조 첫 번째 compartment(하향류) 통과 시 962 mg/L, 마지막 compartment(상향류)를 통과하여 유출수로 배출 시 844 mg/L로 전단에서의 농도 대

비 약 16 % 감소하였고 이는 전술한대로 HRT 4일의 경우 baffle조 끝단에서 슬러지 blanket 형성과 실질적인 HRT증가 효과로 인해 유기산의 일부분이 메탄으로 전환되었음을 나타낸다. HRT 6일 및 8일의 경우(Fig. 5b)는 전단 완전 혼합반응조에서 baffle조 후단으로 갈수록 평균 VFA농도를 기준으로 할 때 각각 61 % 및 24 % 씩 감소하였고 이는 HRT 2일 및 4일의 경우보다 그 감소량이 크며 따라서 HRT가 길어질수록 baffle조에서 유기산의 메탄 전환이 보다 활발히 일어나는 것임을 의미한다. 단, HRT 6일에 비하여 8일의 감소량이 약 2.5배 정도 낮는데, 이는 이미 대부분의 유기산이 전단 완전혼합 반응조에서 메탄으로 전환되었고 따라서 후단으로 가면서 추가적인 전환이 미비했기 때문이다. 즉, HRT 8일의 경우 전단 반응조에서의 평균 VFA농도는 189 mgCOD/L로 HRT 6일의 376

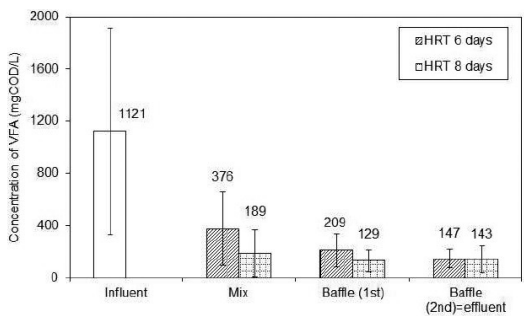
mgCOD/L 보다 약 50 %가 낮고 최종적으로 마지막 baffle조에서의 VFA평균 농도도 HRT 6일 인 경우와 8일인 경우가 거의 유사하다. 전체적으로 보면 HRT 2일과 4일의 경우는 유입수 중 VFA보다 높은 농도의 VFA가 최종적으로 생성되고 있으며 HRT 6일과 8일의 경우는 메탄 생성단계까지 진행되면서 유출수 중 VFA농도가 유입수에 비해 매우 낮은 상태로 유지되고 있음을 알 수 있다.

3.3. 고형물 거동 분석

Fig. 6에 ABR 반응조로 유입되는 유입수 내 총 고형물(TS)의 질량과 외부로 유출되는 고형물 질량을 실험 기간 동안 관측한 결과를 나타내었다. 여기서, 외부로 유출되는 고형물 질량은 유출수에 포함되어 유출되는 고형물과 인위적인 wasting에 의해 폐기되는 고형물 질량의 총합을 의미한다. 완전혼합반응조 내 총 고형물 농도가 일정하게 유지되는 정상상태 구간에서 유입되는 고형물보다 유출되는 고형물이 낮은 경우는 그 차이만큼 총 고형물의 감소가 일어났음을 의미한다. HRT 2일의 경우, 운전 개시 후 유출되는 총 고형물 양이 지속적으로 증가하여 약 10일 이후부터 실험 종료시점까지 대부분의 기간에서는 유입수 고형물 양과 거의 유사하거나 약간 낮은 수준을 유지하는 것을 볼 수 있다 (Fig. 6a). 초반에 유출되는 총 고형물 양이 낮은 수준에서 서서히 증가하는 이유는 초기 식종슬러지(2차 소화슬러지)가 새로운 조건에 적응하는 과정에서 일시적으로 미생물의 성장률이 둔화되면서 상대적으로 자산화 비율이 높아졌기 때문으로 판단된다. 이러한 초기 비정상 구간을 제외하면 나머지 구간에서의 총 유입 고형물 질량과 유출되는 고형물 질량은 거의 유사하거나 유출량이 약간 낮은 상태를 유지하였고 따라서 HRT 2일의 경우 ABR반응조 내에서 가수분해 및 생물학적 자산화에 의한 고형물의 감소가 매우 활발히 일어나지는 않았음을 의미한다. HRT



(a) Phase I (HRT=2 and 4 days)



(b) Phase II (HRT=6 and 8 days)

Fig. 5. VFA concentration in CSTR (mix), first compartment, and the last compartment of the baffle zone of the ABR process. The concentration measured at the last compartment is equal to the concentration in the effluent.

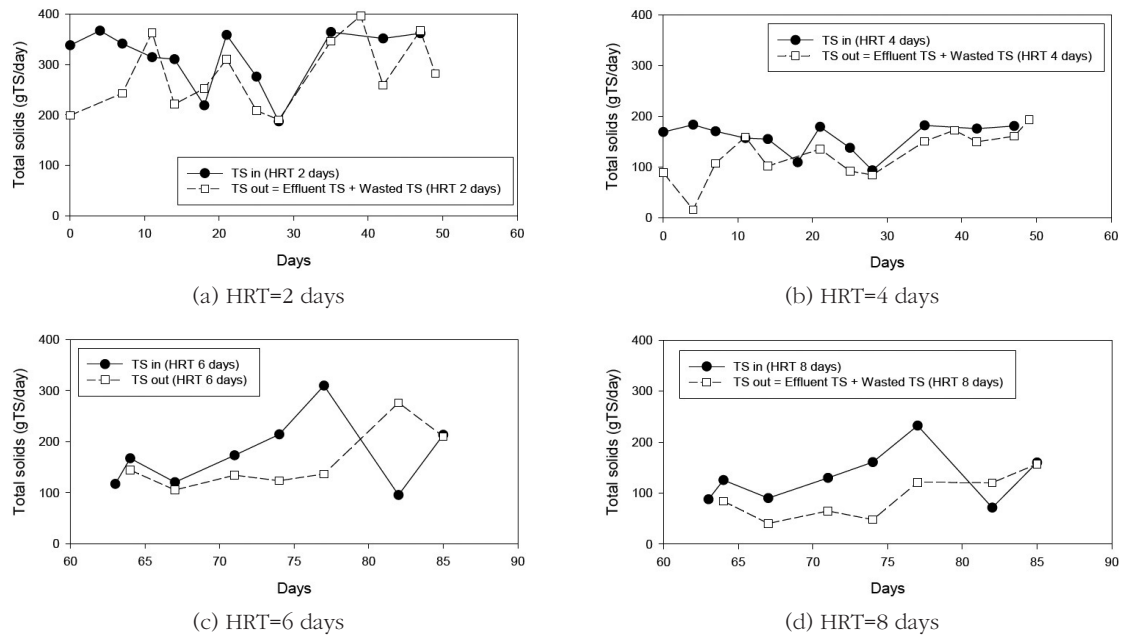


Fig. 6. Variation of the amount of total solids loaded into and escaped from the reactor per day with different HRTs from 2 to 8 days.

Table 4. The average value of total solids (TS) concentration, the amount of total solids loaded into and escaped from the reactor per day, and the reduction rate of total solids in the system with different HRTs from 2 to 8 days.

| HRT(days) | Parameters | TS(mgSS/L) | TS _{in} (gSS/day) | TS _{out} (gSS/day) | Reduction(%) |
|-----------|------------|----------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 2 | Influent | 10,524 ± 1,981 | 315.7 ± 59.4 | 279.9 ± 70.2 | 12.2 ± 19.2 (7.1 ± 17.1) |
| | Effluent | 1,050 ± 245 | | | |
| | Wasted | 17,620 ± 4,612 | | | |
| 4 | Influent | 10,524 ± 1,981 | 157.9 ± 29.7 | 128.3 ± 42.3 | 26.5 ± 22.0 (10.1 ± 10.8) |
| | Effluent | 1,039 ± 260 | | | |
| | Wasted | 18,372 ± 6,644 | | | |
| 6 | Influent | 17,626 ± 6,961 | 176.3 ± 69.6 | 161.3 ± 60.3 | 24.8 ± 20.5 (29.5 ± 19.0) |
| | Effluent | 6,664 ± 10,552 | | | |
| | Wasted | 26,038 ± 3,486 | | | |
| 8 | Influent | 17,626 ± 6,961 | 132.2 ± 52.2 | 90.8 ± 43.3 | 43.0 ± 23.4 (51.2 ± 13.4) |
| | Effluent | 4,595 ± 5,489 | | | |
| | Wasted | 21,931 ± 7,462 | | | |

$$TS_{in} = (Q_{in} \times TS_{in})$$

$$TS_{out} = (Q_{eff} \times TS_{eff} + Q_{wasting} \times TS_{wasting})$$

$$Reduction(\%) = (TS_{in} - TS_{out}) / TS_{in}$$

Reduction value in parenthesis represents the values calculated for a steady state period

4일의 경우도 HRT의 증가에 따라 유입되는 고형물 부하량이 비례하여 감소하는 것 이외에는 전반적으로 HRT 2일의 경우와 유사한 경향을 보이고 있다(Fig. 6b). Table 4에서 제시된 바와 같이 HRT 2일과 4일에 대한 전체 실험기간 동안의 평균 고형물 감소율은 각각 12.2%와 26.5

%로 HRT 4일의 경우가 약 14% 정도 높다. 이 감소율은 초기 순응 단계에서의 데이터를 포함하여 산출한 값이며 순응이후 시점(HRT 2일의 경우 10일 이후, HRT 4일의 경우 14일 이후)부터 실험 종료 시까지의 자료만을 이용한 고형물 감소율을 계산하면 HRT 2일의 경우는 7.1%,

HRT 4일의 경우는 10.1 %로써 큰 차이가 없다. 반면, Phase II의 HRT 6일과 8일의 경우(Fig. 6c 및 6d)는 phase I과는 달리 전반적으로 유출되는 총 고형물의 양이 유입되는 고형물 양에 비해 매우 낮은 수준에서 유지되고 있음을 알 수 있다. 즉, Table 4에서 고형물 감소율을 살펴보면 HRT 6일이 24.8 %, HRT 8일이 43.0 %로 phase I에 비하여 매우 높다. 단, Phase II 운전 개시 후 20일이 지난 시점(운전일수로 82일째)에서 유출되는 고형물 양이 유입되는 양보다 높게 관측되었는데 이는 전술한대로 baffle조에서 많은 양의 고형물이 축적되면서 blanket이 형성되고 메탄생성에 의해 부상되면서 일부의 고농도 슬러지가 유출수로 포함되어 유출되었기 때문이다. 결론적으로 HRT가 증가함에 따라 반응조 내 고형물 체류시간이 증대되고 따라서 가수분해와 자산화에 보다 유리한 조건이 형성됨으로써 총 고형물 감소율이 증가하는 효과로 나타나고 있음을 관측할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 ABR 공정을 이용하여 하수처리과정에서 발생하는 1차 슬러지의 감량화 및 산 생성을 목적으로 연구를 수행하였다. 이를 위하여 전단 완전혼합반응조와 후단 baffle조로 구성된 실험실 규모의 ABR장치를 구성하고 HRT 조건을 2일, 4일, 6일 및 8일로 변화시킬 때 산 생성 효율과 총 고형물 감소율을 관측하였다. 실험 결과 HRT 2일에서 8일로 증가할수록 TCOD 제거율은 증가하였고 이는 HRT증가에 따른 baffle조에서의 상향유속 감소로 고형물의 침전성이 증대되어 유출수로 누출되는 고형물의 농도가 감소하였기 때문이다. 산 생성 효율 측면에서는 기존의 ABR공정의 연구 결과 보다 높은 수준으로 관측되었으며, 따라서 1차 슬러지를 기질로 사용할 때 보다 많은 양의 산 생성을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 반면 HRT가 6일 이상으로 길어질수록 상당량의 VFA가 메탄으로 전환

되는 것이 관측되었다. 총 고형물 감량화 측면에서는 HRT가 길어질수록 감량화율이 증가하는 것을 관측하였고 이는 후단 baffle조에서의 상향유속 감소로 고형물의 침전성이 증대되면서 반응조 내에서 고형물이 체류하는 시간이 길어져 가수분해 및 자산화에 유리한 조건이 형성되었기 때문이다. 단, HRT가 6일 이상으로 길어질 경우 시간 경과에 따라 많은 양의 고형물이 baffle조에 침전되어 농축되면서 blanket을 형성하고 생성된 메탄가스에 의해 baffle조 상부로 rising되는 현상이 발생하였다. 이상의 결과에서 산 생성 효율 측면에서는 HRT 4일 이하로 운전되는 것이 바람직하며 이 때 총 고형물 감량화는 12.2-26.5 % 정도의 수준을 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 K-water MFC 연구사업단 'MFC 기반의 에너지 자립형 수처리기술 개발사업(2012)'으로부터 연구비를 지원받아 수행되었음

참고문헌

- Akunna, J.C., and Clark, M. (2000) Performance of a granular-bed anaerobic baffled reactor (GRABBR) treating whisky distillery wastewater, *Bioresour. Technol.*, 74, pp. 257-261.
- Andalib, M., Nakhla, G., McIntee, E., Zhu, J. (2011) Simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM): Review of two decades of research, *Desalination*, 279, pp. 1-14.
- Barber, W.P. and Stuckey, D.C. (1999) The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: A review, *Wat. Res.*, 33(7), pp. 1559-1578.
- Barber, W.P. and Stuckey, D.C. (2000) Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 1, Denitrification, *Wat. Res.*, 34(9), pp. 2413-2422.
- Bodik, I., Kratochvil, K., Gasparikova, E., and

- Hutnan, M. (2003) Nitrogen removal in an anaerobic baffled reactor with aerobic post-treatment, *Bioresour. Technol.*, 86, pp. 79–84.
- Boopathy, R. (1998) Biological treatment of swine waste using anaerobic baffled reactors, *Bioresour. Technol.*, 64, pp. 1–6.
- Boopathy, R. and Sievers, D.M. (1991) Performance of a modified anaerobic baffled reactors to treat swine waste, *Transactions of ASAE*, 34(6), pp. 2573–2578.
- Dama, P., Bell, J., Faxon, K.M., Brouckaert, C.J., Huany, T., and Buckley, C.A. (2002) Pilot-scale study of an anaerobic baffled reactor for the treatment of domestic wastewater, *Water Sci. Technol.*, 26(9), pp. 263–270.
- Kim, S.H. and Shin, H.S. (2009) Acidogenesis of Lipids-Containing Wastewater in Anaerobic Sequencing Batch Reactor, *J. Korean Society of Environmental Engineers*, 31(12), pp. 1075–1080.
- Ko, D.H., Lee, S.M., Shin, J.H., Jung, J.Y., Son, D.H., and Chung, Y.C. (2003) Production of renewable energy from piggery wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor (HABR), *J. Korea Society of Waste Management*, 20(2), pp. 125–135.
- Krishna, G.V.T., Kumar, Pram., and Kumar, Prad. (2008) Treatment of low strength complex wastewater using an anaerobic baffled reactor (ABR), *Bioresource Technology*, 99, pp. 8193–8200.
- Krishna, G.V.T., Kumar, Pram., and Kumar, Prad. (2009) Treatment of low-strength soluble wastewater using an anaerobic baffled reactor (ABR), *Journal of Environmental Management*, 90, pp. 166–176.
- Ministry of Environment, Korea (2011) 2010 Statistics of solid wastes production and treatment, pp. 10–31.
- Ministry of Environment, Korea (2012a) White paper of environment, pp. 622.
- Ministry of Environment, Korea (2012b) White paper of environment, pp. 532.
- Oleszkiewicz, J.A. (1983) A comparison of anaerobic treatments of low concentration piggery wastewater, *Agricultural Wastes*, 8, pp. 215–231.
- Rustrian, E., Delgenes, J.P., Bernet, N., and Molletta, R. (1997) Nitrate Reduction in Acidogenic Reactor: Influence of Wastewater COD/N-NO₃ Ratio on Denitrification and Acidogenic Activity, *Environmental Technology*, 18, pp. 309–315.
- Sanchez, E., Travieso, L., Weiland, P., Borja, R. and Nikolaeva, S. (2002) Effect of influent strength changes on the performance of a down-stream anaerobic fixed bed reactor treating piggery waste, *Resources, Conservation and Recycling*, 36, pp. 73–82.
- Tawfik, A., Salem, A., and El-Qelish, M. (2011) Two stage anaerobic baffled reactors for bio-hydrogen production from municipal food waste, *Bioresource Technology*, 102, pp. 8723–8726.
- Wang, B., and Shen, Y. (2000) Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) as a hydrolysis-acidogenesis unit in treating landfill leachate mixed with municipal sewage, *Water Sci. Technol.*, 42(12), pp. 115–121.