

보안과제( ), 일반과제( )

과제번호

## 유기성 농산폐자원 처리 및 에너지 생산

(Treatment and Energy Production of Agricultural  
Organic Wastes)

전문대학교

농림수산식품부

# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “유기성 농산폐자원 처리 및 에너지 생산”에 관한 연구과제의 보고서로 제출합니다.

2009 년 4 월 24 일

주관연구기관명 : 선문대학교

주관연구책임자 : 김 종 수

세부연구책임자 : 김 종 수

연 구 원 :

강 종 욱, 윤 현 수

김 진 경, 김 준 한

정 봉 준

협동연구기관명 : 충북대학교

협동연구책임자 : 이 상 일

연 구 원 :

김 진 형, 김 금 용

박 형 순, 김 태 수

강 주 형, 임 채 성

이 희 선, 안 명 기

김 규 리, 장 이 진

협동연구기관명 : (주)에코다임

협동연구책임자 : 권 중 천

연 구 원 :

김 윤 학, 유 성 호

최 기 승, 이 재 선

# 요 약 문

## I. 제 목

유기성 농산폐자원 처리 및 에너지 생산

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

국내 축산분뇨 발생량은 전체 오폐수 발생량의 0.6%에 불과하지만, 오염량 기준 전체 수질 오염부하량의 25.9% 수준이며 관리가 부실한 경우 심각한 토양 및 수계오염의 주요인으로 작용하므로 철저한 관리 및 처리가 요구된다. 2003년 말 기준으로 국내 축산분뇨 발생량의 89%는 퇴·액비화를 통하여 자원화로 이용되고 있으며 약 4%는 해양 배출되고 나머지 7%는 기타 방식에 의해 처리되고 있다. 축산분뇨를 폐기물이 아닌 바이오매스로서의 자원적 가치와 위생적 처리에 의한 퇴·액비화 그리고 혐기성 소화에 의한 biogas로서 신재생에너지의 이용은 지구환경의 개선 등의 관점으로 볼 때 농촌현실에서 광범위하게 고려되어야 할 사항들이다. 전국적으로 발생하는 139,000 m<sup>3</sup>/d의 축산분뇨를 혐기성 소화할 경우 생성되는 biogas 양은 약 4,309,000 m<sup>3</sup>/d로 산정되며 이를 메탄가스로 환산하면 3,016,000 m<sup>3</sup>/d로 나타나 매우 잠재력이 큰 에너지원으로 평가된다. 메탄가스는 연소시 8,540 kcal/m<sup>3</sup>의 열을 가지고 있으며 대기 중에 발산될 때에는 지구온난화에 중요한 역할을 하는 오염물질로 작용한다.

축산분뇨의 혐기성 소화에 의한 처리 및 부산물로서 이용을 위하여 기존 상용화로 운전되고 있는 중온 혐기성 소화의 경우는 불규칙한 메탄 생산량과 메탄함량이 낮고 소화조 가온 시스템이 비효율적이어서 전량 소화조의 가온으로만 소진할 뿐만 아니라 보조에너지가 필요한 실정이다. 또한 하절기는 다량으로 발생되어 잉여가스를 소각하고 동절기는 가스발생량이 적어 연중 원활한 이용이 어려워 에너지원으로서 활용이 미흡한 실정이다. 중온 혐기성 소화에 비교하여 고온 혐기성 소화공정은 기초 연구자료 부족, 반응조 온도를 고온으로 상승시키기 위하여 많은 에너지가 소요되는 단점 그리고 산업계의 시공 및 운전 노하우 부족으로 상용화는 미진한 실정이지만 높은 biogas 생산량과 반응시간이 짧은 것으로 알려져 있으므로 이에 대한 연구와 기술의 개발이 필요한 실정이다.

자가발열 고온 호기성 소화(ATAD, Autothermal Thermophilic Aerobic Digester)는 외부에서 유입되는 에너지 없이 고온 호기성 미생물에 의한 소화조 효소를 사용하여 난분해성물질의 가수분해 및 고형유기물의 산화하는 공정이며 발생하는 자체 산화열에 의하여 고온조건을 유지하여 유기물을 산화시키는 공정으로 액비화에 대한 규제완화를 계기로 동형의 기술이 선보이고 있으나, 아직 안정된 기술개발이 되어 있지 않은

상태이다. 해당기술을 이용하여 분뇨 및 정화조 폐액에 적용하여 상용한 사례가 있으며, 기존의 호기성 소화조에 비교하여 관리가 용이하고 탈수성이 개선되어 처리효율에 기여하고 있는 것으로 평가되고 있다. 이와 같이 축산 및 분뇨처리 분야에는 적용되어 가능성이 입증되고 있으나 슬러지 감량화 및 biogas의 자원화에는 지금까지 적용된 사례가 없다. ATAD는 난분해성 유기성 고형물을 용이하게 가수분해 시킬 수 있는 특징이 있어 후속 공정인 고온 혐기성 소화에서 이를 보다 용이하게 분해시킬 수 있다. 따라서 추가처리로 인하여 biogas 생산량을 증가시킬 수 있고 유기물 소화에 소요되는 소화시간을 단축할 수 있다. 또한 고온 호기 미생물(35~60℃)과 고온 혐기미생물(55℃)의 활성온도가 같아 공정간 온도조정이 필요 없어 운전이 용이하게 되며 biogas를 규칙적으로 생산하고 메탄함량(65% 이상)을 높이며 처리 시간을 단축시킨다. 또한 ATAD는 유기물을 분해 과정 중 암모니아의 탈기에 의하여 50% 정도 제거 효과를 발생하므로 후속 고온 혐기성 소화공정에 암모니아에 의한 독성에 의한 충격부하를 감소시킬 수 있어 고온 혐기성 소화의 메탄발효를 효율증진을 기대할 수 있다.

축산분뇨는 축종에 따라 성분 및 형상이 다르며, 처리방법도 축종에 따라 달라져야 하며, 폐자원의 유효활용 및 환경보전의 관점에서 보면, 퇴·액비화 등의 처리에 의한 농지 및 초지로의 환원이 중요하다. 그러나 축산분뇨의 퇴·액비화의 재활용 이용에는 제한성이 존재한다. 축산과 농업지역의 입지가 반드시 일치하지는 않으며, 퇴비의 수급에 지역간 불균형이 존재하며, 또한 퇴비의 수요는 봄·가을에 집중되어 있어 연간 수급이 불균형 상태이므로 일부는 최종적 처리가 되어야 한다. 축산분뇨 처리를 위해 현재 적용되고 있는 공법들은 수질개선에 목적을 두고 있지만 유기물질과 영양염류인 T-N과 T-P의 방류수 수질기준 만족을 위한 고도처리의 도입이 절실하다. 유기물질과 영양염류인 T-N과 T-P의 처리를 위한 고도처리는 T-P는 물리화학적 방법 그리고 T-N은 2단 간헐포기시스템을 적용하여 생물학적 방법으로 제거된다.

따라서 본 과제의 연구개발 목적은 축산분뇨를 비롯한 농산 유기성 농산폐자원(음식물쓰레기/하수슬러지 등)을 효율적으로 관리하기 위하여 “고온 호기·혐기 소화의 자원화 생산시스템과 친환경성 고도처리 통합시스템”을 개발하여 biogas의 신재생에너지 이용효율을 증대시키고 퇴·액비화하며 축산분뇨에 기인하는 수질개선을 효율적으로 수행하고자 한다. 고온 호기·혐기 소화는 자가 발생 고열을 이용하여 축산분뇨가 주인 유기성 농산폐자원에 함유된 고농도 오염물질을 최대한 가용화하여 효율적인 혐기 분해를 촉진함으로써 biogas 이용 효율증대 시스템을 개발하고 소화과정의 부산물인 슬러지는 퇴·액비로 자원화 한다. ATAD에서 발생하는 악취와 혐기발효의 독성물질인 암모니아는 혐기발효 이전에 제거하는 기술을 확립한다. 농축소화액은 퇴·액비화하거나 지역 및 시기 특성상 사용이 불가능한 경우에는 하이브리드형 친환경성 고도처리(2단 간헐포기 + 물리화학적 처리)시스템의 개발로 완벽하게 처리하여 최종 방류수를 농업용수로 활용하고자 한다. 본 연구에서 개발된 기술의 사전 연구수행의 토대로 시스템의 성능을 평가하고 검증을 통하여 참여기업으로 하여금 상용화하고자 한다.

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

#### 1. 자가발열 고온 호기성 소화(ATAD) 공정의 개발

- 가. 유입 축산분뇨의 특성과악
- 나. 후속 공정을 위한 생분해도 분석에 의한 운전조건 도출
- 다. ATAD 공정의 운전 조건
- 라. 소화조의 부생 악취 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스의 Biofilter에 의한 제거

#### 2. 고효율의 고온 혐기성 소화 시스템 개발

- 가. 고온 혐기성 소화효율 증진 및 영향인자 평가
- 나. 고온 혐기성 소화의 부산물에 대한 자원화 평가
  - (1) 슬러지 퇴비화 가능성 평가
  - (2) 소화액 최종 이용 방안 검토
  - (3) 경제성 평가

#### 3. 축산분뇨의 환경 친화적 고도처리 개발

- 가. 소화액의 2단 간헐포기에 의한 고농도 질소제거
- 나. 고농도 인제거
- 다. 축산분뇨 원수의 직접 고도처리
- 라. 분뇨 분리형 축산분뇨의 고도처리
- 마. 생물막 필터의 성능 및 경제성 평가
- 바. 축산농가 고도처리 적용의 경제성 및 타당성 조사

#### 4. 현장적용 통합시스템의 운영

- 가. 현장적용 통합시스템 설계인자 도출
- 나. 현장적용 통합시스템 설치 및 시운전
- 다. 통합시스템의 운전 특성 및 성능평가
- 라. 통합시스템의 최적화 운전조건 및 문제점 분석
- 마. 소화조 운전 효율 모니터링 인자 개발
- 라. Scale-up에 의한 Pilot-scale 설계인자 도출

#### IV. 연구개발 결과

##### 1. 자가발열 고온 혐기성 소화(ATAD) 공정의 개발

축산폐수, 음식물쓰레기 침출수 그리고 하수 슬러지의 BMP test에 의한 혐기성 소화 생분해도를 조사하였다. 축산폐수는 75%~80% 분해율에 가스발생량 0.51 L/gCOD~0.55 L/gCOD이었고 음식물쓰레기 침출수는 생분해도는 75% 그리고 가스발생량은 0.68 L/gCOD로 높았으나 하수 슬러지는 생분해도는 70% 그리고 가스발생량은 0.42 L/gCOD로 낮았다. 고온 혐기성 소화의 유입 기질로서 축산폐수는 우수한 것으로 나타났다지만 음식물쓰레기 침출수도 생분해도와 가스발생량이 높아 혼합기질로서 매우 유용한 것으로 판단된다. 하수 슬러지도 유기성 폐자원의 기질로서 충분한 조건을 갖추고 있지만 생분해도와 바이오가스 발생 측면에서 음식물쓰레기 침출수보다는 좋지 않은 면이 있다. 그러나 축산폐수와 음식물쓰레기 침출수는 상당 농도의 T-N을 함유하며 혐기성 소화에서 분해되면  $\text{NH}_4\text{-N}$ 으로 변화되어 축산폐수의 기존  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 합해져서 혐기성 미생물에 저해/독성의 가능성이 있다. 따라서 T-N의 농도가 상대적으로 매우 낮은 하수 슬러지와 혼합은 적당한 COD/N 비를 유지한다는 측면에서 유리한 면이 있다. 혼합폐수(축산폐수:음식물쓰레기 침출수:하수 슬러지=1:1:1)의 COD 생분해도와 바이오가스 발생량은 축산폐수와 음식물쓰레기 침출수에 비교하여 다소 낮지만 COD/N의 비율을 적당하게 유지한다는 측면에서 본 연구의 고온 혐기성 소화 시스템에 유입수로 사용하고자 한다. 제시되는 혼합폐수의 특성은 t/sCOD는 53,000 mg/L와 20,700 mg/L, TSS/VSS는 22,500 mg/L와 19,800 mg/L 그리고 T-N은 1,700 mg/L 이었다.

자가 발열 고온 혐기소화(ATAD) 공정의 최적 운전인자를 도출하기 위해 ATAD 반응조 2기를 운전하면서 각 반응조의 거동을 비교하였다. 공기를 공급한 ATAD 1의 경우, 공기 공급량 3 L/min에서 반응조의 평균 DO 농도는 2.2 mg/L로 유지되었다. 반면에, 산소를 공급한 ATAD 2는 산소(순도 77%) 공급유량 0.7 L/min에서 DO 농도가 2 mg/L 이상으로 유지되었다. 반응조의 온도는 ATAD 1에 비해 ATAD 2가 다소 높게 유지되었는데, 이는 산소 공급유량이 공기 공급유량에 비해 작아 열량손실이 상대적으로 작았기 때문인 것으로 판단된다. pH는 초기 7.8에서 계속 상승하여 ATAD 1과 ATAD 2모두 8.6~9.3 까지 상승하였다. 이러한 현상은 고형물 내에 존재하는 유기성 질소가 미생물에 의해 암모니아성 질소로 전환되고, 증가된 암모니아가 pH를 상승시키는 요인으로 작용하였기 때문이다.

ATAD 1과 ATAD 2의 SBOD 제거 효율은 유입수의 부하가 8 kg/m<sup>3</sup>/d일 때 90 % 이상의 제거효율을 나타냈으며, 10 kg/m<sup>3</sup>/d로 운전될 때 약 80 %의 제거효율을 나타내었다. 전체 운전기간 동안 ATAD 반응조의 평균 SBOD 제거효율은 ATAD 1이 79 %, ATAD 2가 81 %이었다. ATAD 1의 경우 유출수 내 T-N 농도는 700 ~ 1,600

mg/L이었으며, ATAD 2는 700~1,500 mg/L로 나타났다. 두 반응조 유출수의 NH<sub>3</sub>-N 농도는 ATAD 1의 경우 300~1,000 mg/L로 나타났으며, ATAD 2는 450~1,300 mg/L로 ATAD 1에 비해 높게 유지되었다. ATAD 1 및 ATAD 2 반응조의 평균 T-P 제거효율은 각각 25 및 21 %로 ATAD 1의 T-P 제거효율이 다소 높게 나타났다. 산소를 공급한 ATAD 2 반응조의 유기물 농도가 ATAD 1에 비해 다소 작은 결과를 보이고 있는데, 이는 고온 혐기성소화에서 산소를 공급하는 것이 소화효율 향상에 더 유리함을 의미한다.

ATAD 반응조로 축산분뇨를 처리하는 과정에서 발생하는 바이오가스 내 암모니아를 효과적으로 제거하기 위하여, 질산화 미생물을 식종한 용량 2L의 바이오필터를 운전하였다. ATAD 1에서 발생하는 암모니아 가스의 농도는 300~750 ppmv 범위이었으나, ATAD 2의 경우에는 650~1,400 ppmv이었다. ATAD 1에 비해 ATAD 2의 암모니아 농도가 높은 이유는 공기유량이 산소유량에 비해 2배 이상 많았기 때문이다. 한편 ATAD에서 발생하는 암모니아 가스의 농도는 유입 돈사폐수의 T-N 농도와 비례하였다. 하수처리용 테라필 담체를 장착한 바이오필터로 암모니아 배가스를 처리한 결과, 암모니아 부하 74.4 g NH<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/hr까지는 80 % 이상의 제거효율을 얻을 수 있었다. 바이오필터에서 질산화가 진행됨에 따라 순환수 내에 질산성질소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)가 축적되고 pH가 감소하였다. 암모니아가스의 부하가 14.4~58.2g NH<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/hr일 때, 1g/L NaHCO<sub>3</sub> 용액을 순환수로 사용할 경우 적정 교체 주기는 8 내지 9일이었다.

## 2. 고효율의 고온 혐기성 소화 시스템 개발

실험실 규모의 고온 혐기성 소화조를 축산폐수로 HRT 3.4~6 days 그리고 OLR(유기물부하) 1~2.7 kgCOD/m<sup>3</sup>-d로 운전한 결과 완전혼합의 소화조는 MLSS 7,000 mg/L를 유지하면서 안정적으로 운전되었다. OLR의 운전 범위 내에서 sCOD와 VFAs의 제거율은 각각 80%와 90% 이상으로 나타났고 biogas 발생량은 0.683~0.854 m<sup>3</sup>/kgCOD 수준으로 중온 혐기성 소화의 0.3~0.7 m<sup>3</sup>/kgCOD 범위보다 높았다. 이는 고온 혐기성 소화가 중온 혐기성 소화에 비교하여 반응속도가 2배 정도 빠르다는 연구결과와 일치한다. 영양염류인 T-N과 T-P는 전 운전기간 동안 유입되는 농도와 비슷하게 각각 3,500 mg/L와 100~170 mg/L로 유지되었다. 혼합폐수(축산폐수 : 음식물 쓰레기 침출수 : 하수슬러지 = 1 : 1 : 1)를 유입수로 사용하여 OLR(유기물부하) 1~5.3 kgCOD/m<sup>3</sup>-d로 운전한 결과 완전혼합의 소화조는 MLSS 7,000 mg/L를 유지하면서 안정적으로 운전되었다. OLR의 운전 범위 내에서 sCOD 제거율은 68.6%~85.4%으로 OLR이 5.3 kgCOD/m<sup>3</sup>-d일 낮은 제거율을 보여주었다. Biogas 발생량은 0.976~1.094 m<sup>3</sup>/kgCOD 수준으로 축산폐수를 원수로 사용한 경우보다 높았으며 이는 음식물 쓰레기 침출수에 함유된 유기물의 효율적인 생분해도에 의한 것으로 판단된다.

### 3. 축산분뇨의 환경 친화적 고도처리 개발

우리나라의 경우 축산분뇨는 폐수의 성상변화가 크기 때문에 처리를 위한 공정 선택이 매우 중요한 실정이다. 2단 간헐포기 시스템은 폭기/비폭기 시간 조정이 가능하기 때문에 축산분뇨와 같이 농도 변화가 큰 폐수 처리에 유리한 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 고온 혐기소화액을 대상으로 struvite 결정화 후 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템 적용 가능성을 검토하였다. 이를 위해 축산분뇨 성상에 따른 영양염류 영향인자(SRT, HRT)에 대한 연구를 수행하였다.

연구 결과 전처리로서 사용된 struvite 침전법을 통해 약 66%의 암모니아성 질소 제거효율을 관찰할 수 있었으며, 이는 공정 전체의 높은 질소 제거효율 달성하는데 기여하였다. 본 공정의 유기물 및 질소 제거 특성을 관찰한 결과 TCOD 및 SCOD의 제거효율이 83.7% 및 65.9%로 관찰되었으며, 암모니아성 질소, TKN 및 T-N 제거효율의 경우 각각 98.1%, 96.2% 및 89.2%로 매우 높은 제거효율이 관찰되었다. Struvite 침전법을 거친 상정수를 생물학적으로 처리할 경우 TCOD 및 SCOD는 SRT 20일과 거의 일치하는 18일이 경과한 후부터 안정적인 유출수 농도를 보인 반면, 암모니아성 질소의 경우 SRT의 1.8배인 36일이 경과하였을 때 안정된 방류수 농도를 보여 질산화에 보다 긴 적응기간이 필요한 것을 알 수 있었다. 또한 생물학적 공정으로 유입되는 유입수의 C/N 비는 탈질에 영향을 주는 것으로 관찰되었다.

수리학적 체류시간에 대한 영향은 SRT 12 일에서 HRT를 24 및 30시간으로 조절하여 시스템에 적용하여 검증하였다. 고농도 폐수를 적용한 기간 중 반응조 내부의 미생물 농도는 HRT 30hr에서 24hr으로 전환 후 HRT 단축에 따른 영향으로 미생물의 washing out 현상이 일어났다. 고농도 충격부하에 따른 HRT별 유기물 농도 변화는 HRT 30hr에서 유입 TCOD 농도는 약 4,237~4,477 mg/L이었으며, 유출수 TCOD 농도는 커다란 변동 없이 평균적으로 371mg/L(TCOD 제거효율: 92%)로 유출되었다. HRT 24hr으로 단축 운전시 HRT 전환 초기에는 미생물의 washing out 현상으로 유기물 제거효율이 88%까지 감소하기도 하였으나 시스템이 안정화가 된 정상상태 운전기간 동안에는 TCODcr 제거효율이 91% 이상이었다.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거 효율의 경우 HRT 30hr 운전시 94%로 관찰되었다. HRT 24hr으로 전환시 초기에  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거효율이 26%까지 급격하게 감소하였으며, 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템이 안정화 되는데 걸린 시간은 약 10일 이상 소요되었다. T-P 제거효율은 70-80 %로 HRT 변화에 따른 영향도 관찰할 수 없었다.

마지막으로 응집을 통해 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템을 거치고 나온 축산분뇨 유출수내의 잔존하는 유기물 및 인에 대한 제거 가능성을 검토하였다. 응집제로는 Alum( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )과  $\text{FeCl}_3$ 을 이용하였다. 최적 유기물 제거를 위한 주입량은  $\text{FeCl}_3$ 이 Alum보다 다소 낮게 나타났으며 각각의 주입율은 2,200mg/L, 2,500mg/L 이었다. TCODcr 제거효율은  $\text{FeCl}_3$ 인 경우 95%, Alum은 86%로 나타났다. Alum 및

FeCl<sub>3</sub>을 이용한 인 제거의 경우 응집후 alum과 FeCl<sub>3</sub>을 사용하였을 경우 모두 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 이 검출되지 않았다.

#### 4. 통합시스템의 제작 및 운영

Pilot-scale 통합시스템의 설계조건인 유입폐수의 특성과 실제 운전에서 유입되는 폐수의 특성에서 큰 차이가 나기 때문에 설계인자와 실제 운전에서 차이가 있었다. 축산폐수 원수로 4개월의 식중 및 순응의 운전기간을 거쳐 ATAD에서 HRT 1일, 고온 혐기성 소화에서 HRT 1.5~3.0일, 그리고 2단 간헐폭기 활성슬러지에서 HRT 0.5일로 준 정상상태로 운전한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ATAD에서 축산폐수의 TSS와 VSS의 평균 제거율은 각각 33.2%와 32.8%, t/sCOD는 73.1%와 84.7%로 효율적이었다. 영양염류인 NH<sub>3</sub>-N의 제거효율은 57%이었으며 부생되는 NH<sub>3</sub>-N의 80%이상이 biofilter에서 제거되었다. T-P이 제거율은 33%~52%의 범위에 있었다.

고온혐기성 소화 공정은 ATAD 유출수를 침전조에서 슬러지를 일부 제거한 상등액을 이용하여 완전혼합의 이상(산생성조와 메탄발효조)로 HRT 3일에서 단계적으로 낮추어 1.5일로 운전하였다. 준 정상상태에서 높은 미생물의 농도를 유지하면서 sCOD 제거율은 57.4%~80.7%로서 biogas 발생량은 0.54~0.62 m<sup>3</sup>/kg COD로 나타났으며 HRT 3일 이하의 운전이 필요한 것으로 나타났다. 영양염류인 T-N과 T-P의 농도는 준 정상상태의 각각 1,000~2,500 mg/L, 100~180 mg/L로서 운전기간 동안 안정적인 농도를 보여주었다.

2단 간헐폭기 활성슬러지의 고도처리 공정은 고온 혐기성 소화조 유출수를 후침전조에서 슬러지를 일부 제거한 상등액을 유입수로하여 HRT 1일로 운전한 결과 COD 제거율은 71%, T-N 제거율은 74.2~83.6% 그리고 T-P의 제거율은 15.0~36.2%로 운전되어 졌다.

최종 유출수는 COD를 제외한 모든 항목에서 방류수 수질기준을 만족하는 것으로 나타났다.

## V. 연구성과 및 성과활용 계획

본 연구과제에서 개발되는 ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템은 유기성 농산 폐자원(축산폐수/음식물쓰레기/하수슬러지)을 자원화하고 방류수는 법적 방류수 수질기준의 이내를 유지하여 하천 및 호소의 부영양화 억제가 가능하다. 또한 ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템은 처리정책에 따라 시스템을 구성하여 단독처리, 연계처리 및 액비 재활용 처리를 유연하게 적용할 수 있어 지역 순환형, 친환경 농업 및 자원 절약형 저비용 농업에 크게 기여 할 것으로 기대한다. 즉 축산분뇨를 효과적으로 정화처리하고 혐기소화 소화액(액비)은 액비가 필요한 시기에 액비로 활용함으로써 농작물의 영양분으로 재사용 할 수도 있다. 그 이외의 지역 및 시기에는 소화 농축액을 2단 간헐포기 시스템으로 고도처리하고 생물막으로 여과한 후 전기분해시켜 색도제거 및 살균효과를 기대할 수 있어 축산농가의 세척수로 재활용이 가능하며 농업용수로 활용이 가능하다. 결론적으로 축산폐수 오염물질의 전량처리와 액비 활용이 동시 가능한 공법으로 지역 순환형이며 환경 친화적이라고 할 수 있다.

축산폐수 뿐만 아니라 농산폐자원의 처리를 위해 연구과제에서 개발되는 ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템은 참여기업인 (주)에코다임을 통하여 실용화를 이루고자 한다. ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템을 농가에 보급함으로써 유기성 농산 폐자원의 혐기성 소화에 의한 에너지 활용(대체에너지 생산)효과와 고온 호기·혐기성 소화처리에 의한 슬러지내의 대장균군 감소, 악취제거 효과 및 방류수 질소인의 법적기준치를 준수하여 환경과 자원의 지속적 이용에 이바지하는 자원 순환형 에코시스템을 구축한다. 기존 하수처리장에 설치되어 운전하고 있는 혐기소화조의 개조사업을 통하여 소화조의 효율을 높이고 바이오 가스 발전을 시도할 예정이다.

## SUMMARY

### I. Title

Treatment and Energy Production of Agricultural Organic Wastes

### II. Research Objectives and Importances

Livestock wastes is a major contributor of soil and water contamination. The generation rate of livestock wastes consists of only 0.6% of those from whole municipal and industrial areas in our country; however, it reaches to 25.9% of total organic pollutant loadings to soil and water. A proper management of livestock wastes should be implemented in order to preserve our environment. Based on the management statistics of livestock wastes at the end of year 2003, 89% of livestock wastes is recycled as a liquid fertilizer, 4% is disposed of in deep ocean, and approximately 7% is discharged to water ways after treatment. Therefore, it is imperative that the livestock wastes be considered as biomass resources, recycling as a liquid fertilizer and/or generating biogas through anaerobic digestion rather than be managed as wastes to be treated.

When the livestock wastes generated from our country, 139,000 m<sup>3</sup>/d in the year of 2003, is converted to biogas through anaerobic digestion, it is estimated as 4,309,000 m<sup>3</sup>/d, which is equivalent to 3,016,000 m<sup>3</sup>/d of methane. Methane produces 8,540 kcal/m<sup>3</sup> of energy upon combustion and plays an important role as a global warming agent when released to atmosphere. Therefore livestock wastes is considered as a potential energy source through anaerobic digestion.

The existing anaerobic digestion facilities for the management of livestock in order to treat and recover biogas are operated at mesophilic temperature range due to it's easy and stable operation. However, it shows low and irregular biogas production and low methane contents in the biogas, which is only enough to heat the bioreactor and may require additional fuel to heat up the bioreactor to mesophilic temperature range. The mesophilic anaerobic digestion facilities are difficult to properly use biogas as an energy source since they produce less biogas at winter time, most demanding season. However they produce more biogas during summer time using extra biogas for combustion, useless. As compared with mesophilic anaerobic digestion, the thermophilic anaerobic digestion offers shorter reaction time to produce high biogas with higher methane contents. The

thermophilic anaerobic digestion has several disadvantages which requires more thermal energy thermophilic bioreactor operation and requires research and technology development for stable operations, resulting in less applications in livestock wastes. The disadvantage of heat requirement will be overcome when ATAD(autothermal aerobic digestion) is practiced as a pre-treatment of the thermophilic anaerobic digestion.

The ATAD is a process to biologically degrade organic materials(biodegradable and persistent organics) using hydrolyzing and oxidizing enzymes produced by aerobic microorganisms. The aerobic microbial activity produces thermal energy all by themselves. The microbial thermal energy usually keeps the temperature of ATAD bioreactor at thermophilic range of 35~60°C. The ATAD technology has been used to produce liquid fertilizer at livestock wastes treatment industry and to treat night soil. The results are not that much encouraging; however, it is known that the ATAD provides more stable operation and higher dewaterability of sludge as compared with normal aerobic digestion. This success of the ATAD process to livestock wastes and night soil in producing liquid fertilizer offers possibility to be applied to sludge reduction and biogas production at following thermophilic anaerobic digestion.

The combination of the ATAD process with thermophilic anaerobic digestion provides several advantages in managing livestock wastes for treatment and byproduct recovery. The capability of the ATAD process in biodegrading suspended solids and persistent organic matter provides more soluble metabolic intermediates as carbon source to the following thermophilic anaerobic digestion, which would result in shortening reaction time for high and stable biogas yields. The thermal energy produced by microbial activity at the ATAD process keeps the bioreactor temperature at 35~60°C which is similar to that(55°C) of thermophilic anaerobic digestion. This reduces the additional thermal energy for sustaining temperature for thermophilic anaerobic digestion. Approximately 50% of ammonia in livestock wastes is known to be removed by aeration in the ATAD process. This provides more stable operation to the following thermophilic anaerobic digestion by reducing free ammonia inhibition to the methane producing bacteria.

The different strategies of livestock wastes management should be practiced since the characteristics of livestock wastes varies with the types of livestock. One of the management option is to recycle the wastes to agricultural land and pastures as a liquid fertilizer after proper stabilization. This option is limited due to the fact that the spacial and temporal demand and supply of the liquid fertilizer usually

does not coincide in real rural situations. The other option is to treat and discharge to water ways. This option requires an advanced wastewater treatment of livestock wastes for organic matter and nutrients, especially T-N and T-P, to meet the effluent discharge limitations. Biological removal of organic matter and T-N in the livestock wastes is implemented by employing 2-stage intermittently aerated activated sludge system. T-P can be removed effectively by physicochemical method.

Therefore, the objective of the current research project is to develop a combined system consisting of an ATAD-thermophilic anaerobic digestion-advanced treatment system in order to properly manage the livestock wastes as well as agricultural wastes including food wastes and sewage sludge. The combined system would effectively treats livestock wastes to meet the effluent limitations and allows to use treatment byproducts as a liquid fertilizer as well as biogas for an energy source. The process of ATAD followed by thermophilic anaerobic digestion can maximize solubilization of suspended solids and persistent organic matter in livestock wastes in the ATAD process and can maximize biogas yields in the thermophilic anaerobic digestion without requiring additional energy. The stabilized products of the ATAD can be utilized as a liquid fertilizer. A biofilter will be tested for the removal of ammonia during aeration of the ATAD process. A physicochemical process and 2-stage intermittently aerated activated sludge process will be tested for the removal of remaining organic matter and nutrients, T-P and T-N, in the effluent of thermophilic anaerobic digestion to satisfy the effluent limitations. The combined system developed at the current research project will be commercialized by the attached company of the project after verification of its technical and economic merits.

### III. Research Scope and Contents

1. Development of ATAD(autothermal aerobic digestion) process
  - A. Characteristics of livestock wastes
  - B. Biodegradability of livestock wastes
  - C. Operational strategies of the ATAD process
  - D. Removal of ammonia in effluent air of the ATAD process by biofilter
  
2. Development of high rate thermophilic anaerobic digestion
  - A. Evaluation of the high rate thermophilic anaerobic digestion process
  - B. Evaluation of the byproducts of the high rate thermophilic anaerobic digestion process for use as fertilizer
  
3. Development of advanced swine wastewater treatment process
  - A. Removal of high concentration of T-N by 2-stage intermittent aeration process
  - B. Removal of high concentration by struvite precipitation
  - C. Advanced treatment of slurry type swine wastewater
  - D. Advanced treatment of scraper type swine wastewater
  - E. Application of biofilter
  - F. Application considerations to livestock farmers
  
4. Operation of bench-scale combined system
  - A. Evaluation of design parameter of the system
  - B. Manufacturing and start-up operation of the system
  - C. Evaluation of performance of the system
  - D. Optimization of operational strategies of the system
  - E. Investigation of monitoring parameters of the system
  - F. Determine the scale-up factors for pilot-scale system

## IV. Results

### 1. Development of the ATAD process

Anaerobic thermophilic biodegradability of swine wastewater, leachate from food wastes, and sewage sludge was investigated by BMP tests. Anaerobic thermophilic biodegradability and biogas production potential of swine wastewater were 75%~80% and 0.51 L/gCOD~0.55 L/gCOD, respectively. Those of leachate from food wastes were 75% and 0.68 L/gCOD while those of sewage sludge were 70% and 0.42 L/gCOD, respectively. Based on BMP tests, swine wastewater, leachate from food waste, and sewage sludge are an excellent substrate for thermophilic anaerobic digestion base; however, they may show ammonia toxicity to anaerobic microorganism due to high concentration of  $\text{NH}_3\text{-N}$ . Sewage sludge was inferior to the others but can be used to reduce ammonia concentration when mixed with the others. Therefore it is recommended to combine three different types of organic wastes to be used as a substrate for thermophilic anaerobic digestion to reduce increase biodegradability and reduce ammonia concentration. Mixture wastes of swine wastewater:leachate from food waste:sewage sludge=1:1:1 give characteristics of t/sCOD of 53,000 mg/L and 20,700 mg/L, TSS/VSS of 22,500 mg/L and 19,800 mg/L, and T-N of 1,700 mg/L and would show high biodegradability at thermophilic anaerobic digestion and provide proper COD/N ratio for anaerobic microorganisms.

In order to find out the optimum operating conditions of autothermal aerobic digestion(ATAD) process, two reactors were operated for swine wastewater. In the case of ATAD 1, which was aerated by air, the mean DO concentration was maintained 2.2 mg/L at the air flow rate 3 L/min. However, ATAD 2, which aerated by oxygen(purity 77%), showed that the DO concentration was higher than 2.0 mg/L at the oxygen flow rate 0.7 L/min. The temperature of ATAD 2 was higher than that of ATAD 1, due probably to the fact that the oxygen flow rate was less than that of air. At the early stage of operation, pH of both reactors was about 7.8, but steadily increased up to 8.6~9.3 as the operating time elapsed. This result is the same as in the literature. Theoretically, since the nitrification reaction is prohibited at high temperature, which is typically maintained in ATAD process, the ammonia produced in the reactor reacts with water and carbon dioxide to form ammonium bicarbonate and ammonium carbonate. The pH in the ATAD process increases since nitrification does not occur in the reactor,

Both reactors showed that the soluble BOD(SBOD) removal efficiency was higher than 90% up to BOD loading rate of 8 kg/m<sup>3</sup>/d. But, SBOD removal efficiency was decreased to 80% when the BOD loading rate was 10 kg/m<sup>3</sup>/d. During the whole operating time, the mean SBOD removal efficiency of ATAD 1 and ATAD 2 was 79 and 81%, respectively. The effluent total nitrogen(T-N) concentration of ATAD 1 was in the range of 700~1,600 mg/L, while that of ATAD 2 was in the range of 700~1,500 mg/L. In the case of ATAD 1, the effluent NH<sub>3</sub>-N concentration was in the range of 300~1,000 mg/L. But, ATAD 2 showed a higher NH<sub>3</sub>-N concentration compared to ATAD 1, which was in the range of 450~1,300 mg/L. As for the total phosphorus(T-P) removal efficiency, ATAD 1 had a little higher T-P removal efficiency than ATAD 2. The fact that ATAD 2 had a lower organic concentration than ATAD 1 indicates that oxygen might be better than air for the performance of ATAD process.

In order to remove ammonia gas present in the biogas produced from ATAD reactors, two biofilters with a working volume of 2 L were operated after being inoculated with nitrifying bacteria. ATAD 1 showed that the concentration of ammonia gas in the biogas was in the range of 300~750 ppmv while that of ATAD 2 was in the range of 650~1,400 ppmv. A higher concentration of ammonia gas in the biogas of ATAD 2 than that of ATAD 1 was due to a higher oxygen flow rate as compared with air flow rate practiced in ATAD 1. On the other hand, it was found that the concentration of ammonia gas in the biogas was proportioned to the concentration of T-N in the feed piggery wastewater. The operating results showed that both biofilters achieved more than 80% of ammonia removal efficiency up to the ammonia loading rate of 74.4 g NH<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/hr. As the nitrification occurred in the biofilters, nitrate-N(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) was accumulated in the recirculating water, causing the decrease of pH. When the ammonia loading rate to ATAD reactors was maintained in the range of 14.4~58.2 g NH<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/hr, it was proved that the proper exchange interval of recirculating water(1 g/L NaHCO<sub>3</sub>) was 8 to 9 days.

## 2. Development of high rate thermophilic anaerobic bioreactor process

Lab-scale thermophilic anaerobic bioreactor was operated at HRT of 3.4~6 days and OLR of 1~2.7 kgCOD/m<sup>3</sup>-d using swine wastewater as an influent. The bioreactor maintained a high concentrations of MLSS at 7,000 mg/L and provided a stable performance. The bioreactor showed 80% removal of sCOD and 90% removal of VFAs at the given OLR. Biogas generation rate was in the range of

0.683~0.854 m<sup>3</sup>/kgCOD, which is higher than mesophilic anaerobic bioreactor of 0.3~0.7 m<sup>3</sup>/kgCOD. The result support that the rate of thermophilic anaerobic reaction is 2 times higher than that of mesophilic anaerobic reaction. The nutrients, T-N and T-P, were remained relatively constant concentrations of 3,500 mg/L and 100~170 mg/L, respectively, in the bioreactor during whole operational period.

In case of mixture wastewater (swine wastewater : leachate from food waste : sewage sludge = 1:1:1) as an influent of the lab-scale thermophilic anaerobic bioreactor, the reactor was operated at OLR of 1~5.3 kgCOD/m<sup>3</sup>-d. The bioreactor also maintained a high concentrations of MLSS at 7,000 mg/L and provided a stable performance. The bioreactor showed 68.6%~85.4% removal of sCOD at the given OLR and a lower performance at high OLR of 5.3 kgCOD/m<sup>3</sup>-d. Biogas generation rate was in the range of 0.976~1.094 m<sup>3</sup>/kgCOD, which is higher than thermophilic anaerobic bioreactor fed with swine wastewater as an influent. This can be explained that the mixture wastewater contain larger portion of relatively easily biodegradable organics from food wastes.

### 3. Development of advanced swine wastewater treatment process

The swine wastewater generally shows high fluctuation of concentration in Korea. Therefore, it is very important to select proper process in treating swine wastewater. In a 2-stage intermittently aerated system (2-SIAS), the time control of oxic/anoxic in each reactor acts as a big advantage in treating swine wastewater.

In this study, the combined system in which struvite precipitation process was incorporated into the 2-SIAS, was applied to the treatment of thermophilic anaerobic digested swine wastewater. The effects of SRT and HRT were evaluated considering the characteristics of digested supernatants. In the results, ammonia-nitrogen removal of 66% was achieved by struvite precipitation and struvite precipitation contributed to enhancing nitrogen removal performance of 2-SIAS. In the removal characteristics of organic matters and nitrogen in 2-SIAS, it was observed that the removal efficiencies of TCOD, SCOD, NH<sub>4</sub>-N, TKN and T-N were 83.7, 65.9, 98.1, 96.2 and 89.2 %, respectively. In the biological treatment of supernatants which was formed after struvite precipitation, the removal characteristics of TCOD and SCOD were stabilized after 18 d which was almost same with the results from operational SRT 20 d of 2-SIAS, whereas the removal of ammonia nitrogen was stabilized after 36 d which was 1.8 times of operational

SRT. This means nitrification is required more long-term operational days in stabilization. In addition, the carbon-to-nitrogen (C/N) ratio also affected the denitrification performance of 2-SIAS.

The effect of hydraulic retention time (HRT) was evaluated by varying HRT from 24 h to 30 h at SRT of 12 d. When HRT was changed from 30 h to 24 h, the wash-out of activated sludge occurred. At the HRT of 30 h, influent TCOD concentration was ranged from 4,237 to 4,477 mg/L and effluent TCOD concentration averaged about 370 mg/L, correspondingly, TCOD removal efficiency was 92 %. When HRT was reduced from 30 h to 24 h, TCOD removal efficiency was reduced (up to 88 %), however, when the system reached to steady-state, its removal efficiency was recovered (up to over 91 %). In  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal, the  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal efficiency was 94 % at the HRT of 30 h. When HRT was changed from 30 h to 24 h,  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal efficiency was drastically reduced from 94 % to 26 % and more than 10 days were required to recover nitrification performance in the 2-SIAS. The T-P removal was ranged from 70 to 80 %, regardless of HRT variation.

Finally, the removal possibility of phosphorus and color, which were residual components after treatment 2-SIAS, was evaluated. The chemical coagulants used in this study were alum ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) and  $\text{FeCl}_3$ . The dose of  $\text{FeCl}_3$  was less than that of alum for optimum removal of organic matter; the doses of  $\text{FeCl}_3$  and alum were 2,200 mg/L and 2,500 mg/L, respectively. In optimum conditions, TCOD removal for  $\text{FeCl}_3$  and alum were 95 and 86 %, respectively. In phosphorus removal, residual  $\text{PO}_4\text{-P}$  was not detected in supernatants after coagulation of alum and  $\text{FeCl}_3$ .

#### 4. Fabrication and operation of the combined system

The characteristics of swine wastewater used as an influent of the combined system were different with those of design parameters which results in difficult operation of following unit operations. After inoculation and acclimation periods of 4 months operations, the combined system was operated HRT of 1day at ATAD, HRT of 1.5~3.0 day at thermophilic anaerobic digester, and HRT of 0.5 day at 2 stage intermittently aerated activated sludge advanced treatment at pseudo steady state. The following conclusions were made;

In ATAD operation, TSS, VSS and tCOD, sCOD were removed effectively at 33.2%, 32.8% and 73.1%, 84.7%, respectively.

In thermophilic anaerobic digester operation, the effluent of the ATAD after

sedimentation were used as an influent. The thermophilic anaerobic digester was made of two phase CSTR of acid former and methane fermentation bioreactors. The HRT of 3 days at the thermophilic anaerobic digesters were used at the beginning periods and decreased to 1.5 day step-wisely. The bioreactors maintained high concentrations of MLSS with the removal efficiency of 57.4%~80.7% and biogas generation rate of 0.54~0.62 m<sup>3</sup>/kg COD. For the optimum biogas production it is require a HRT of less than 3 days. The nutrients, T-N and T-P remained constantly at concentrations of 1,000~2,500 mg/L, 100~180 mg/L, repectively.

In 2-stage intermittently aerated activated sludge operation, the effluent of thermophilic anaerobic digester after sedimentation was used as an influent. The HRT of 1 day at the 2-stage intermittently aerated activated sludge was used at the beginning periods and decreased to 1.5 day step-wisely. The bioreactors showed the removal efficiencies of 71% of COD and T-N of 74.2~83.6%, and T-P of T-P 15.0~36.2%, respectively.

The final effluent from the final sedimentation tank satisfied effluent limitations for all parameters except of COD.

## V. Accomplishments and Field Applications

The combined system of ATAD-thermophilic anaerobic digestion-advanced treatment allows us to recycle the wastes as a fertilizer after digestion as well as to treat agricultural organic wastes(livestock wastes, food wastes, sewage sludge) to meet effluent limitations for the protection of river and reservoirs from algal bloom. The combined system, according to treatment strategies, can be applies as an unit operation, as a train of unit processes, or as a process for recycle, which would contribute to a low-cost agricultural practices by regional recycling, environmentally preservative agriculture, and resources saving. The livestock wastes stabilized by ATAD-thermophilic anaerobic digestion are recycled as a liquid fertilizer for nutrients to plants. When the spacial (land for liquid fertilizer) and temporal (period for liquid fertilizer) situations do not coincide for recycling the digested wastes, the digested wastes will be treated by 2-stage intermittently aerated activated sludge and biofilter for discharge and/or reuse as an agricultural water or wash water. This means the combiled system gives two options of recycle the wastes as treatment byproducts or of treatment for discharge.

The combined system of ATAD-thermophilic anaerobic digestion-advanced treatment will be commercialized for management of livestock wastes as well as agricultural organic wastes(food wastes and sewage sludge) by the attending company, Ecodigm Inc., after refinements of the system. The combined system will help farmers in establishing an environmentally friendly wastes-recycle ecosystem by producing thermal energy of methane, by reducing coliform bacteria and odor in liquid fertilizer, by satisfying the effluent standards. The system will also be used to retrofit the existing anaerobic digestors of municipal wastewater treatment plants for stable operation and effective production of methane for electricity.

# CONTENTS

Summary(Korean)	ii
Summary(English)	x
Contents(English)	xx
Contents(Korean)	xxxiv
Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Current situation in domestic and foreign technology	8
Chapter 3. Research contents and results	19
Session 1. Theoretical Background	19
1. The ATAD(autothermal aerobic digestion) process	19
A. Theoretical considerations of the ATAD process	19
B. Design considerations of the ATAD process	20
2. Basic theory of Anaerobic digestion	24
A. Historical aspects of anaerobic digestion	24
B. Anaerobic digestion	25
C. Anaerobic microorganisms	27
D. Operational parameters	28
E. Anaerobic digestion processes	36
F. Pretreatment for anaerobic digestion	39
3. Advanced treatment of livestock wastewater	42
A. Intermittently aerated activated sludge	42
B. Application of Intermittently aerated activated sludge to livestock wastewater	42

Session 2. Development of ATAD process .....	44
1. Characteristics of agricultural wastes and their biodegradability .....	44
A. Characteristics of agricultural wastes .....	44
B. Biodegradability of agricultural wastes .....	47
C. Conclusions .....	56
2. Optimum operational parameters by lab-scale ATAD .....	58
A. Experimental methods and apparatus .....	58
B. Results and discussions .....	62
C. Conclusions .....	73
3. Operation of biofilter for removal of ammonia in effluent gas .....	75
A. Experimental method and apparatus .....	75
B. Results and discussions .....	83
C. Conclusions .....	87
Session 3. Development of high-rate thermophilic anaerobic digestion .....	89
1. Operation of lab-scale thermophilic anaerobic digestion .....	89
A. Experimental method and apparatus .....	89
B. Results and discussion .....	95
C. Conclusions .....	103
2. Considerations of digester solution for liquid fertilizer .....	103
Session 4. Development of advanced swine wastewater process .....	104
1. Removal of high concentrations of T-N and T-P in digested solution by 2-stage intermittently aerated activated sludge process .....	104
A. Background .....	104

B. Experimental method and apparatus .....	105
C. Results and discussion .....	108
D. Conclusion .....	116
2. Operation by slurry type swine wastewater .....	116
A. Application of struvite precipitation and 2-stage intermittently aerated activated sludge process .....	116
B. Conclusion .....	120
3. Operation by scraper type swine wastewater .....	121
A. Background .....	121
B. Experimental method and apparatus .....	122
C. Results and discussion .....	124
D. Conclusion .....	140
4. Removal of nutrients in digested solution by biofilter .....	141
A. Background .....	141
B. Experimental method and apparatus .....	141
C. Results and discussion .....	143
5. Removal of remaining T-P and organic matter(color) .....	149
A. Experimental method and apparatus .....	149
B. Results and discussion .....	149
6. Technical and economical application considerations to livestock farmers .....	151
A. Poble description .....	151
B. Struvite precipitation .....	152
C. Savings from chemical requirements and sludge disposal .....	153
D. Economical evaluation of struvite precipitation .....	154
Session 5. Fabrication and operation of the combined system .....	157

1. Design parameters of pilot-scale combined system .....	157
A. ATAD .....	157
B. Thermophilic anaerobic digestion process .....	159
C. Advanced treatment .....	159
D. Final effluent .....	159
2. Operation and evaluation of performance of the combined system .....	160
A. Ecperimental methods and apparatus .....	160
B. Results and discussion .....	168
C. Conclusion .....	182
3. Economic feasibility .....	183
Chapter 4. Achievement of project objectives and contributions .....	185
Chapter 5. Accomplishment and field application plans .....	187
Chapter 6. Information of foreign technology obtained from this research .....	190
Chapter 7. References .....	191

## List of Tables

Table 1. TOE estimation of solid waste that can be recycled .....	4
Table 2. Applications of biofiltration for source control of odor and VOCs sources in Korea .....	10
Table 3. Registered patents on odor control in Korea .....	11
Table 4. Applications of biofiltration on odor and VOCs source control .....	12
Table 5. Advantages and disadvantages of anaerobic digestion technologies as compared to mesophilic anaerobic digestion (sewage sludge treatment) .....	15
Table 6. Operational strategies of anaerobic digestion technologies as compared to mesophilic anaerobic digestion (sewage sludge treatment) .....	16
Table 7. Removal methods for NH <sub>3</sub> -N .....	17
Table 1-1. Variation of physicochemical characteristics in ATAD bioreactor .....	21
Table 1-2. Comparison of ATAD with other aeration systems ,for livestock waste stabilization .....	21
Table 1-3. Design considerations of ATAD system .....	22
Table 1-4. Design standards of ATAD system .....	22
Table 1-5. Maximum cation toxicity concentrations in ATAD(mole/L) .....	35
Table 1-6. Standard reaction energy of methane fermenters and sulfate reducers .....	36
Table 1-7. Operational comparison of 1 <sup>st</sup> and 2 <sup>nd</sup> stage of anaerobic digestion .....	37
Table 2-1a. Characteristic of swine wastewater samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS .....	45
Table 2-1b. Characteristics of leachate samples from food waste analyzed after filtration on GF/C filter except for SS .....	46
Table 2-1c. Characteristics of sewage sludges samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS .....	46
Table 2-2. Characteristics of artificial wastewater solution with sucrose as C-source .....	50
Table 2-3. Nutrient/Mineral/Buffer medium formulation .....	50
Table 2-4. Summary of COD removal and gas production of wastewaters at BMP test .....	57
Table 2-5. Characteristics of mixture wastewaters of swine wastewater, leachate from food waste and sewage sludge at ratio of 1:1:1 .....	57

Table 2-6. Characteristics of swine wastewaters .....	59
Table 2-7. Operational strategies of ATAD process .....	60
Table 2-8. Operational schedule of ATAD process .....	61
Table 2-9. Effects of air supply rate on average DO concentration in ATAD .....	62
Table 2-10. Effluent TBOD of ATAD .....	65
Table 2-11. Effluent soluble organic concentrations of ATAD .....	73
Table 2-12. Material characteristics of media of biofilter .....	76
Table 2-13. Nitrification rate of nitrifiers .....	77
Table 2-14. Operational strategies of continuous column .....	78
Table 2-15. Operational strategies of biofilter .....	82
Table 2-16. Efficiency of biofilter in removing ammonia .....	85
Table 2-17. Effects NH <sub>3</sub> -N loadings on characteristics of recycle water of biofilter .....	88
Table 3-1a. Characteristic of swine wastewater samples used as an influent of lab-scale thermophilic anaerobic bioreactor .....	90
Table 3-1b. Characteristics of leachate samples from food waste analyzed after filtration on GF/C filter except for SS .....	91
Table 3-1c. Characteristics of sewage sludges samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS .....	91
Table 3-2. Operational schedule of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent .....	93
Table 3-3. Characteristics of mixture wastewaters of swine wastewater, leachate from food waste and sewage sludge at ratio of 1:1:1 .....	94
Table 3-4. Operating schedule of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent (swine wastewater:leachate from food waste:sewage sludge=1:1:1) .....	94
Table 3-5. Comparison of COD removal efficiency and biogas production from swine wastewater using thermophilic and mesophilic anaerobic bioreactors at steady-state conditions .....	98
Table 3-6. COD removal efficiency and biogas production of thermophilic anaerobic bioreactor at steady-state conditions using mixture wastewater as an influent .....	102
Table 3-7. Effluent of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent .....	102
Table 3-8. Effluent characteristics of thermophilic anaerobic bioreactor using swine and mixture wastewater as an influent at steady-state conditions .....	103

Table 4-1. Characteristics of anaerobically digested solution for simulation factors .....	105
Table 4-2. Characteristics of swine wastewater .....	106
Table 4-3. characteristics of raw swine wastewater .....	107
Table 4-4. Removal characteristics of the process .....	117
Table 4-5. Characteristics of swine wastewater used in this research .....	123
Table 4-6. Characteristics of mesophilic anaerobic digestion wastewater used in this study .....	141
Table 4-7. Cost comparisons of waste treatment per ton .....	155
Table 4-8. Production and resale prices of struvite .....	155
Table 4-9. Struvite production cost per ton of wastes .....	156
Table 5-1. Characteristics of swine wastewaters used as an influent of the combined system .....	160
Table 5-2. TSS and VSS removal efficiency at ATAD of the combined system .....	169
Table 5-3. tCOD and sCOD removal efficiency at ATAD of the combined system .....	170
Table 5-4. tCOD and sCOD removal efficiency at thermophilic anaerobic digester of the combined system .....	176
Table 5-5. COD removal efficiency and biogas production at thermophilic anaerobic bioreactor of the combined system .....	177
Table 5-6. Characteristics of effluent of the combined system .....	182

## List of Figures

Figure 1. Treatment methods of national publicly owned livestock wastewater treatment plant .....	2
Figure 2. Conceptual schematics of the combined treatment system (ATAD-thermophilic anaerobic digester-advanced treatment) .....	3
Figure 3. Temperature effects of relative biogas production rate ( $\text{m}^3/\text{hr}$ ) .....	14
Figure 1-1. Biochemical reactions of anaerobic digestion .....	25
Figure 1-2. Relationship between pH and methanogenic activity .....	29
Figure 1-3. Characteristical variations of mesophilic anaerobic digester at different loading rate .....	30
Figure 1-4. Distribution of pH buffers of anaerobic digester .....	31
Figure 1-5. Relationship between temperature and methanogenic activity .....	32
Figure 1-6. Mesophilic anaerobic digestion rate compared with sewage digestion .....	32
Figure 1-7. pH effects on speciation of ammonia and VFAs .....	34
Figure 1-8. Mechanism of ammonia inhibition by <i>Methanospirillum hungatei</i> .....	34
Figure 1-9. Dissociation of $\text{H}_2\text{S}$ ( $f \text{H}_2\text{S}$ ) .....	36
Figure 1-10. Treatment processes of two-phase methane fermentation .....	38
Figure 1-11. Typical high-rate anaerobic digestion reactors .....	38
Figure 2-1. Small reactors for optimal ATAD conditions in BOD incubator .....	47
Figure 2-2. Picture of anaerobic chamber used in this study to deliver inoculum of MCR to BMP test flask .....	48
Figure 2-3. Picture of Master Culture Reactor used in this study .....	49
Figure 2-4. Operational results of MCR .....	51
Figure 2-5. Characteristical change of swine wastewaters simulated ATAD .....	53
Figure 2-6. COD removal and biogas production patterns of 10X- and 20X- diluted swine wastewaters at BMP test .....	54
Figure 2-7. COD removal and biogas production patterns of 20X-diluted leachate from food waste at BMP test .....	54
Figure 2-8. COD removal and biogas production patterns of 20X-diluted sewage sludge at BMP test .....	55
Figure 2-9. COD removal and biogas production patterns of 10X- and 20X-diluted mixture wastewaters (swine wastewater:leachate from food waste:sewage sludge=1:1:1) sludge at BMP test .....	55

Figure 2-10. Lab-scale ATAD and biofilter .....	60
Figure 2-11. Variation of DO concentration of ATAD reactor .....	63
Figure 2-12. Temperature variation of 3 ATADs reactors .....	63
Figure 2-13. Variation of pH of ATAD reactor .....	64
Figure 2-14. Removal efficiency of sCOD in ATAD reactor .....	65
Figure 2-15. Removal efficiency of tBOD in ATAD reactor .....	66
Figure 2-16. Removal efficiency of tBOD in ATAD 1 compared with loading rate .....	66
Figure 2-17. Removal efficiency of tBOD in ATAD 2 compared with loading rate .....	67
Figure 2-18. Removal efficiency of sBOD in ATAD reactor .....	68
Figure 2-19. Removal efficiency of sBOD in ATAD 1 compared with loading rate .....	68
Figure 2-20. Removal efficiency of sBOD in ATAD 2 compared with loading rate .....	69
Figure 2-21. Variation of T-N in influent and effluent .....	70
Figure 2-22. Variation of NH <sub>3</sub> -N in influent and effluent .....	70
Figure 2-23. Variation of T-P in influent and effluent .....	71
Figure 2-24. Variation of VS in influent and effluent at ATAD 1 reactor .....	72
Figure 2-25. Variation of VS in influent and effluent at ATAD 2 reactor .....	72
Figure 2-26. Incubation of nitrifiers .....	77
Figure 2-27. Experimental apparatus of continuous column test .....	78
Figure 2-28. HRT of continuous column during experimental period .....	79
Figure 2-29. Effluent NH <sub>3</sub> -N concentration of continuous column during experimental period .....	80
Figure 2-30. DO concentration of continuous column during experimental period .....	80
Figure 2-31. Lab-scale biofilter combined with ATAD reactor .....	82
Figure 2-32. Relationship of influent T-N of ATAD reactor with effluent gas ammonia concentration .....	83
Figure 2-33. NH <sub>3</sub> removal efficiency of biofilter .....	84
Figure 2-34. Relationship between removal efficiency and loading of NH <sub>3</sub> at biofilter .....	85
Figure 2-35. Variation of pH of recycle water of biofilter .....	86

Figure 3-1. Configuration of completely stirred tank reactor for thermophilic anaerobic bioreactor for treating swine and mixture wastewaters (swine wastewater: leachate from food waste:sewage sludge=1:1:1)	93
Figure 3-2. Effluent pH and alkalinity of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent	96
Figure 3-3. Effluent s-COD and volatile fatty acids(VFAs) of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent	96
Figure 3-4. Effluent SS of thermophilic anaerobic bioreactors using swine wastewater as an influent	97
Figure 3-5. Effluent T-N of thermophilic anaerobic bioreactors using swine wastewater as an influent	97
Figure 3-6. Effluent pH and alkalinity of thermophilic anaerobic bioreactors using mixture wastewater as an influent	99
Figure 3-7. Influent and effluent COD of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent	100
Figure 3-8. COD removal efficiency of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent	100
Figure 3-9. Cumulative biogas production of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent	101
Figure 4-1. 2-stage intermittently aerated activated sludge system	108
Figure 4-2. Characteristic of effluent T-N concentration according to SRT in intermittently aerated activated sludge system	109
Figure 4-3. Characteristic of effluent T-N concentration according to HRT in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom)	110
Figure 4-4. Characteristic of effluent T-N concentration according to intermittent time in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom)	111
Figure 4-5. Characteristic of effluent T-N concentration according to RAS flow rate in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom)	112
Figure 4-6. Variation of effluent T-N and T-N removal efficiency in intermittently aerated two-stages	113
Figure 4-7. Variation of T-P removal efficiency in intermittently aerated two-stages	114

Figure 4-8. Variation of effluent TCOD and TCOD removal efficiency in intermittently aerated two-stages .....	115
Figure 4-9. Effect of influent TCOD loading rate on TCOD removal in intermittently aerated two-stages .....	115
Figure 4-10. Effect of influent T-N loading rate on T-N removal in intermittently aerated two-stages .....	116
Figure 4-11. TCOD removal in 2-stage intermittently aerated system .....	118
Figure 4-12. SCOD removal in 2-stage intermittently aerated system .....	118
Figure 4-13. Characteristics of nitrification in 2-stage intermittently aerated activated sludge system .....	119
Figure 4-14. Schematic diagram of intermittently aerated two-stage activated sludge system .....	123
Figure 4-15. Variation of effluent TCOD <sub>cr</sub> and TCOD <sub>cr</sub> removal efficiency in intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	125
Figure 4-16. Temporal variation of MLSS concentration in 2-stage intermittently aerated activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	126
Figure 4-17. Temporal variation of ammonia concentration and removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	127
Figure 4-18. Effect of SRT on denitrification efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT: 24hr) .....	128
Figure 4-19. Variation of effluent TN and TN removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	128
Figure 4-20. Variation of effluent TN in 2-stage intermittently activated sludge process during operational period .....	129
Figure 4-21. Temporal variation of TP concentration and TP removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	130
Figure 4-22. Effect of influent COD loading rate on COD removal in intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	131

Figure 4-23. Effect of influent TN loading rate on TN removal in intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	132
Figure 4-24. Effect of influent TCODcr/TN ratio on TN removal in intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	133
Figure 4-25. Removal characteristics of TCODcr and TN at F/M ratios .....	133
Figure 4-26. Effect of influent TP loading rate on TP removal in intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr) .....	134
Figure 4-27. Effect F/M ratio of T-P removal efficiency .....	134
Figure 4-28. Removal characteristics of organic matter, TCODcr, TN, and T-P at in 2-stage intermittently activated sludge process at SRTs .....	135
Figure 4-29. Temporal variation of MLVSS in 2-stage intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr) .....	137
Figure 4-30. Temporal variation of COD concentration and COD removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr) .....	137
Figure 4-31. HRT effect of T-N removal at shock loads of T-N by 2-stage intermittently activated sludge process .....	138
Figure 4-32. Temporal variation of effluent TN concentration and TN removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr) .....	139
Figure 4-33. Temporal variation of effluent TP concentration and TP removal in 2-stage intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr) .....	139
Figure 4-34. HRT effect of organic matter, T-N, and T-P removals at shock loads of T-N by 2-stage intermittently activated sludge process .....	140
Figure 4-35. Schematic diagram of biofiltration system for nitrogen removal from mesophilic anaerobic digestion wastewater .....	142
Figure 4-36. Temporal variation of TCOD concentration in biofiltration system .....	144
Figure 4-37. Temporal variation of TCOD removal efficiency in biofiltration system .....	144

Figure 4-38. TCOD removal efficiency with C/N ratio in influent wastewater .....	145
Figure 4-39. Temporal variation of $\text{NH}_4^+$ -N concentration in biofiltration system .....	146
Figure 4-40. Variations of $\text{NH}_4^+$ -N concentration and removal efficiency in biofiltration system .....	147
Figure 4-41. Temporal variation of $\text{NH}_4^+$ -N removal efficiency in biofiltration system .....	147
Figure 4-42. $\text{NH}_4^+$ -N removal efficiency with C/N ratio in influent wastewater .....	148
Figure 4-43. Removal of non-biodegradable organics with chemical from the final effluent of intermittently activated sludge process .....	150
Figure 4-44. Pictures for the performance of chemical treatment .....	150
Figure 5-1. Schematic diagram of the combined system (ATAD-thermophilic anaerobic digester-awenced treatment) .....	158
Figure 5-2. Photographs of the combined system .....	162
Figure 5-3. Flow diagram of the combined system .....	163
Figure 5-4. Bioreactor configuration of the combined system .....	164
Figure 5-5. Elevation of the combined system .....	165
Figure 5-6. Variation of pH at ATAD of the combined system .....	168
Figure 5-7. Variation of SS in ATAD of the combined system .....	169
Figure 5-8. Variation of COD at ATAD of the combined system .....	170
Figure 5-9. Variation of T-N과 $\text{NH}_3$ -N at ATAD of the combined system .....	171
Figure 5-10. Variation of T-P at ATAD of the combined system .....	171
Figure 5-11. Variation of pH and alkalinity at themophilic anaeribic digesters of the combined system .....	173
Figure 5-12. Variation of SS at themophilic anaeribic digesters of the combined system .....	174
Figure 5-13. Variation of VFAs(volatile fatty acids) at themophilic anaeribic digesters of the combined system .....	174
Figure 5-14. Variation of COD at thermophilic anaerobic digester of the combined system .....	176
Figure 5-15. Cumulative biogas production at thermophilic anaerobic digester of the combined system .....	177
Figure 5-16. Variation of nutrients(T-N, T-P) at thermophilic anaerobic digester of the combined system .....	178

Figure 5-17. Variation of pH at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	179
Figure 5-18. Variation of SS at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	180
Figure 5-19. Variation of COD at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	180
Figure 5-20. Variation of N species at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	181
Figure 5-21. Variation of T-P at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	181
Figure 5-22. Economic comparison of the combined system with existing mesophilic anaerobic digestion .....	184

# 목 차

국문요약	ii
영문요약	x
영문목차	xx
국문목차	xxxiv
제1장 연구개발 과제의 개요	1
제2장 국내외 기술개발 현황	8
제3장 연구개발 수행 내용 및 결과	19
제1절 이론적 배경	19
1. 고온 호기성 소화 (ATAD, AautoThermal Aerobic Digestion) 공정	19
가. ATAD(autothermal thermophilic aerobic digestion)의 이론적 고찰	19
나. 공정설계	20
2. 혐기성 소화기술에 대한 기본 이론	24
가. 혐기성 소화 연혁	24
나. 혐기성 소화	25
다. 혐기성 미생물	27
라. 영향인자	28
다. 혐기성 소화 반응조	36
라. 혐기성 소화의 전처리	39
3. 축산폐수의 환경친화적 고도처리	42
가. 간헐폭기 활성슬러지	42
나. 간헐포기 공정의 축산폐수 응용	42
제2절 자가 발열 고온 호기소화(ATAD) 공정의 개발	44

1. 유입 축산분뇨의 특성과 농산 유기성 폐자원의 생분해도 .....	44
가. 축산분뇨와 유기성 농산 폐수의 특성 .....	44
나. 축산분뇨와 유기성 농산 폐수의 생분해도 .....	47
다. 결론 .....	56
2. 실험실 규모의 ATAD에 의한 최적 운전인자 도출 .....	58
가. 실험 장치 및 방법 .....	58
나. 결과 및 고찰 .....	62
다. 결론 .....	73
3. 약취제거용 바이오필터의 제작 및 운전 .....	75
가. 실험 장치 및 방법 .....	75
나. 결과 및 고찰 .....	83
다. 결론 .....	87
제3절 고효율의 고온 혐기성 소화조 공정 개발 .....	89
1. 실험실 규모 고온 혐기성 소화조의 운전 .....	89
가. 실험 장치 및 방법 .....	89
나. 결과 및 고찰 .....	95
다. 결론 .....	103
2. 고온 혐기성 소화 부산물에 대한 자원화 방안 .....	103
제4절 축산분뇨의 환경친화적 고도처리 개발 .....	104
1. 소화액의 2단 간헐포기에 의한 고농도 질소 및 인 제거 .....	104
가. 연구 내용 .....	104
나. 실험 장치 및 방법 .....	105

다. 결과 및 고찰	108
라. 결론	116
2. 축산분뇨 원수의 직접 고도처리	116
가. Struvite 침전과 생물학적 처리를 연계한 축산분뇨 처리	116
나. 결론	120
3. 분뇨 분리형 축산분뇨의 고도처리	121
가. 연구내용	121
나. 실험 장치 및 방법	122
다. 결과 및 고찰	124
라. 결론	140
4. 혐기성 소화 소화액 대상 생물막에 의한 영양염류 제거	141
가. 연구내용	141
나. 실험 장치 및 방법	141
다. 결과 및 고찰	143
5. 잔류 유기물(색도) 및 인 제거-화학적 처리방법	149
가. 실험 장치 및 방법	149
나. 결과 및 고찰	149
6. 축산농가 고도처리 적용의 경제성 및 타당성 조사	151
가. 문제제기	151
나. Struvite 결정의 경제성 평가	152
다. 화학약품과 슬러지 취급에서의 절약	153
라. Struvite 결정화 공정의 경제성 평가	154
제5절 통합시스템의 제작 및 운영	157

1. 현장 적용 ATAD-고온협기소화-고도처리	
통합시스템 구성인자 도출	157
가. ATAD 설계 인자	157
나. 고온 혐기성 소화 설계 및 운전 인자	159
다. 고도처리 설계 및 운전인자	159
라. 최종 유출수 성상	159
2. 현장적용 ATAD-고온협기소화-고도처리	
통합시스템의 운전 및 성능평가	160
가. 실험 장치 및 방법	160
나. 결과 및 고찰	168
다. 결론	182
3. 경제성 평가	183
제4장 목표달성도 및 관련분야의 기여도	185
제5장 연구개발 성과 및 성과 활용 계획	187
제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학 기술정보	190
제7장 참고문헌	191

## 표 목차

Table 1. TOE estimation of solid waste that can be recycled	4
Table 2. Applications of biofiltration for source control of odor and VOCs sources in Korea	10
Table 3. Registered patents on odor control in Korea	11
Table 4. Applications of biofiltration on odor and VOCs source control	12
Table 5. Advantages and disadvantages of anaerobic digestion technologies as compared to mesophilic anaerobic digestion (sewage sludge treatment)	15
Table 6. Operational strategies of anaerobic digestion technologies as compared to mesophilic anaerobic digestion (sewage sludge treatment)	16
Table 7. Removal methods for NH <sub>3</sub> -N	17
Table 1-1. ATAD 반응조 내에서의 물리화학적 특성 변화	21
Table 1-2. 가축분뇨의 자원화시 기존 처리공정과 ATAD의 비교	21
Table 1-3. ATAD 시스템의 대표적인 설계 고려사항	22
Table 1-4. ATAD 시스템의 대표적인 설계 지침	22
Table 1-5. 양이온이 독성을 나타내는 최대 이온농도(mole/L)	35
Table 1-6. 메탄생성과 황산염환원의 반응열(표준상태)	36
Table 1-7. 1단계와 2단계 운전조건 비교	37
Table 2-1a. Characteristic of swine wastewater samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS	45
Table 2-1b. Characteristics of leachate samples from food waste analyzed after filtration on GF/C filter except for SS	46
Table 2-1c. Characteristics of sewage sludges samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS	46
Table 2-2. Characteristics of artificial wastewater solution with sucrose as C-source	50
Table 2-3. Nurrient/Mineral/Buffer medium formulation	50
Table 2-4. Summary of COD removal and gas production of wastewaters at BMP test	57
Table 2-5. Characteristics of mixture wastewaters of swine wastewater, leachate from food waste and sewage sludge at ratio of 1:1:1	57
Table 2-6. Characteristics of swine wastewaters	59
Table 2-7. ATAD 반응조의 운전 조건	60

Table 2-8. ATAD 반응조의 운전단계	61
Table 2-9. 공기공급량의 변화에 따른 DO 평균농도 변화	62
Table 2-10. 운전단계 별 유출수의 TBOD 평균농도	65
Table 2-11. 운전단계 별 ATAD 반응조 유출수의 유기물 평균농도	73
Table 2-12. 개량담체의 물성 및 특징	76
Table 2-13. 배양된 질산화 미생물의 질산화율	77
Table 2-14. 연속 컬럼의 운전조건	78
Table 2-15. Biofilter 반응기의 운전조건	82
Table 2-16. 암모니아 제거용 Biofilter 장치의 성능	85
Table 2-17. 바이오필터 순환수의 변화 및 유입 NH <sub>3</sub> 부하	88
Table 3-1a. Characteristic of swine wastewater samples used as an influent of lab-scale thermophilic anaerobic bioreactor	90
Table 3-1b. Characteristics of leachate samples from food waste analyzed after filtration on GF/C filter except for SS	91
Table 3-1c. Characteristics of sewage sludges samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS	91
Table 3-2. Operational schedule of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent	93
Table 3-3. Characteristics of mixture wastewaters of swine wastewater, leachate from food waste and sewage sludge at ratio of 1:1:1	94
Table 3-4. Operating schedule of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent (swine wastewater:leachate from food waste:sewage sludge=1:1:1)	94
Table 3-5. Comparison of COD removal efficiency and biogas production from swine wastewater using thermophilic and mesophilic anaerobic bioreactors at steady-state conditions	98
Table 3-6. COD removal efficiency and biogas production of thermophilic anaerobic bioreactor at steady-state conditions using mixture wastewater as an influent	102
Table 3-7. Effluent of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent	102
Table 3-8. Effluent characteristics of thermophilic anaerobic bioreactor using swine and mixture wastewater as an influent at steady-state conditions	103
Table 4-1. 혐기성 전처리 유입수 성장 - simulation factor	105
Table 4-2. Characteristics of swine wastewater	106
Table 4-3. Characteristics of raw swine wastewater	107

Table 4-4. Removal characteristics of the process	117
Table 4-5. Characteristics of swine wastewater used in this research	123
Table 4-6. Characteristics of mesophilic anaerobic digestion wastewater used in this study	141
Table 4-7. 분뇨처리 방법별 톤당 비용 비교	155
Table 4-8. Struvite 생산비용 및 판매비용	155
Table 4-9. 폐수 톤당 struvite 생산량	156
Table 5-1. Characteristics of swine wastewaters used as an influent of the combined system	160
Table 5-2. TSS and VSS removal efficiency at ATAD of the combined system	169
Table 5-3. tCOD and sCOD removal efficiency at ATAD of the combined system	170
Table 5-4. tCOD and sCOD removal efficiency at thermophilic anaerobic digester of the combined system	176
Table 5-5. COD removal efficiency and biogas production at thermophilic anaerobic bioreactor of the combined system	177
Table 5-6. Characteristics of effluent of the combined system	182

## 그림 목차

Figure 1. Treatment methods of national publicly owned livestock wastewater treatment plant .....	2
Figure 2. Conceptual schematics of the combined treatment system (ATAD-thermophilic anaerobic digester-advanced treatment) .....	3
Figure 3. Temperature effects of relative biogas production rate ( $m^3/hr$ ) .....	14
Figure 1-1. 혐기성 소화에서의 생화학적 반응 .....	25
Figure 1-2. pH와 메탄생성균의 활동과의 관계 .....	29
Figure 1-3. 중온 소화시 부하변화에 따른 제 특성 변화 .....	30
Figure 1-4. 혐기성 소화조 상징액의 pH 완충물질 분포도 .....	31
Figure 1-5. 온도와 메탄생성균의 활성과의 관계 .....	32
Figure 1-6. 하수슬러지 소화에 대한 상대적 소화시간(저울처리시) .....	32
Figure 1-7. pH에 따른 암모니아 및 VFA의 비용해율 .....	34
Figure 1-8. <i>Methanospirillum hungatei</i> 에 대한 암모니아의 저해 기구 .....	34
Figure 1-9. pH에 따른 전 용존 황화물에 대한 비헤리 $H_2S$ 의 비율( $f H_2S$ ) .....	36
Figure 1-10. 이상식 메탄발효 처리 흐름도 .....	38
Figure 1-11. 전형적인 고효율 혐기성 소화 반응기 .....	38
Figure 2-1. Small reactors for optimal ATAD conditions in BOD incubator .....	47
Figure 2-2. Picture of anaerobic chamber used in this study to deliver inoculum of MCR to BMP test flask .....	48
Figure 2-3. Picture of Master Culture Reactor used in this study .....	49
Figure 2-4. Operational results of MCR .....	51
Figure 2-5. Characteristical change of swine wastewaters simulated ATAD .....	53
Figure 2-6. COD removal and biogas production patterns of 10X- and 20X- diluted swine wastewaters at BMP test .....	54
Figure 2-7. COD removal and biogas production patterns of 20X-diluted leachate from food waste at BMP test .....	54
Figure 2-8. COD removal and biogas production patterns of 20X-diluted sewage sludge at BMP test .....	55
Figure 2-9. COD removal and biogas production patterns of 10X- and 20X-diluted mixture wastewaters (swine wastewater:leachate from food waste: sewage sludge=1:1:1) sludge at BMP test .....	55
Figure 2-10. 실험실 규모의 ATAD 장치와 Biofilter .....	60
Figure 2-11. ATAD 반응조 내 DO 농도의 변화 .....	63

Figure 2-12. 3 ATAD 반응조의 온도변화	63
Figure 2-13. ATAD 반응조의 pH 변화	64
Figure 2-14. ATAD 반응조의 SCOD 제거효율	65
Figure 2-15. ATAD 반응조의 TBOD 제거효율	66
Figure 2-16. ATAD 1의 TBOD 유입대비 제거 부하량과 효율	66
Figure 2-17. ATAD 2의 TBOD 유입대비 제거 부하량과 효율	67
Figure 2-18. ATAD 반응조의 SBOD 제거효율	68
Figure 2-19. ATAD 1의 SBOD 유입대비 제거 부하량과 효율	68
Figure 2-20. ATAD 2의 SBOD 유입대비 제거 부하량과 효율	69
Figure 2-21. 유입수와 유출수의 T-N 농도변화	70
Figure 2-22. 유입수와 유출수의 NH <sub>3</sub> -N 농도변화	70
Figure 2-23. 유입수와 유출수의 T-P 농도변화	71
Figure 2-24. ATAD 1 반응조 유입수와 유출수의 VS 변화	72
Figure 2-25. ATAD 2 반응조 유입수와 유출수의 VS 변화	72
Figure 2-26. 질산화 미생물의 배양	77
Figure 2-27. 연속 컬럼 Test 실험장치	78
Figure 2-28. 운전기간에 따른 연속 컬럼에 적용된 HRT	79
Figure 2-29. 운전기간에 따른 연속 컬럼 유출수의 NH <sub>3</sub> -N 농도	80
Figure 2-30. 운전기간에 따른 연속 컬럼 유출수의 DO 농도	80
Figure 2-31. ATAD 반응조와 결합된 실험실규모의 Biofilter 장치	82
Figure 2-32. ATAD 반응조 유입수의 T - N 농도와 배출되는 암모니아가스 농도와의 상관관계	83
Figure 2-33. Biofilter의 NH <sub>3</sub> 제거효율	84
Figure 2-34. Biofilter의 NH <sub>3</sub> 유입대비 제거 부하량과 효율	85
Figure 2-35. 순환수의 pH 변화	86
Figure 3-1. Configuration of completely stirred tank reactor for thermophilic anaerobic bioreactor for treating swine and mixture wastewaters (swine wastewater: leachate from sood waste:sewage sludge=1:1:1)	93
Figure 3-2. Effluent pH and alkalinity of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent	96
Figure 3-3. Effluent s-COD and volatile fatty acids(VFAs) of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent	96
Figure 3-4. Effluent SS of thermophilic anaerobic bioreactors using swine wastewater as an influent	97

Figure 3-5. Effluent T-N of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent .....	97
Figure 3-6. Effluent pH and alkalinity of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent .....	99
Figure 3-7. Influent and effluent COD of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent .....	100
Figure 3-8. COD removal efficiency of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent .....	100
Figure 3-9. Cumulative biogas production of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent .....	101
Figure 4-1. 2-stage intermittently aerated activated sludge system	108
Figure 4-2. Characteristic of effluent T-N concentration according to SRT in intermittently aerated reactor .....	109
Figure 4-3. Characteristic of effluent T-N concentration according to HRT in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom) .....	110
Figure 4-4. Characteristic of effluent T-N concentration according to intermittent time in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom) .....	111
Figure 4-5. Characteristic of effluent T-N concentration according to RAS flow rate in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom) .....	112
Figure 4-6. Variation of effluent T-N and T-N removal efficiency in intermittently aerated two-stages .....	113
Figure 4-7. Variation of T-P removal efficiency in intermittently aerated two-stages .....	114
Figure 4-8. Variation of effluent TCOD and TCOD removal efficiency in intermittently aerated two-stages .....	115
Figure 4-9. Effect of influent TCOD loading rate on TCOD removal in intermittently aerated two-stages .....	115
Figure 4-10. Effect of influent T-N loading rate on T-N removal in intermittently aerated two-stages .....	116
Figure 4-11. TCOD removal in 2-stage intermittently aerated system .....	118
Figure 4-12. SCOD removal in 2-stage intermittently aerated system .....	118
Figure 4-13. Characteristics of nitrification in 2-stage intermittently aerated systems .....	119

Figure 4-14. Schematic diagram of intermittently aerated two-stage activated sludge system	123
Figure 4-15. Variation of effluent TCOD <sub>cr</sub> and TCOD <sub>cr</sub> removal efficiency in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	125
Figure 4-16. Temporal variation of MLSS concentration in 2-staged intermittently aerated activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	126
Figure 4-17. Temporal variation of ammonia concentration and removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	127
Figure 4-18. Effect of SRT on denitrification efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT: 24hr)	128
Figure 4-19. Variation of effluent TN and TN removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	128
Figure 4-20. 2단 간헐폭기 활성시스템 운영기간 동안 유출수 내의 질소성분 농도 변화	129
Figure 4-21. Temporal variation of TP concentration and TP removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	130
Figure 4-22. Effect of influent COD loading rate on COD removal in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	131
Figure 4-23. Effect of influent TN loading rate on TN removal in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	132
Figure 4-24. Effect of influent TCOD <sub>cr</sub> /TN ratio on TN removal in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	133
Figure 4-25. F/M ratio에 따른 TCOD <sub>cr</sub> 및 TN 제거효율 특성	133
Figure 4-26. Effect of influent TP loading rate on TP removal in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)	134
Figure 4-27. F/M ratio에 따른 TP 제거특성	134

Figure 4-28. 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템에서 SRT에 따른 유기물, 질소 및 인의 제거특성	135
Figure 4-29. Temporal variation of MLVSS in 2-stage intermittently activated sludge process.(operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)	137
Figure 4-30. Temporal variation of COD concentration and COD removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)	137
Figure 4-31. 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 고농도질소 충격부하시 HRT 운전변수에 따른 질소제거 특성	138
Figure 4-32. Temporal variation of effluent TN concentration and TN removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)	139
Figure 4-33. Temporal variation of effluent TP concentration and TP removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)	139
Figure 4-34. 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템에서 고농도 질소충격부 및 HRT 운전변수에 따른 유기물, 질소, 인의 제거특성	140
Figure 4-35. Schematic diagram of biofiltration system for nitrogen removal from mesophilic anaerobic digestion wastewater	142
Figure 4-36. Temporal variation of TCOD concentration in biofiltration system	144
Figure 4-37. Temporal variation of TCOD removal efficiency in biofiltration system	144
Figure 4-38. TCOD removal efficiency with C/N ratio in influent wastewater	145
Figure 4-39. Temporal variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in biofiltration system	146
Figure 4-40. Variations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration and removal efficiency in biofiltration system	147
Figure 4-41. Temporal variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency in biofiltration system	147
Figure 4-42. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency with C/N ratio in influent wastewater	148
Figure 4-43. Removal of non-biodegradable organics with chemical from the final effluent of intermittently activated sludge process	150
Figure 4-44. Pictures for the performance of chemical treatment	150

Figure 5-1. 현장적용 ATAD-고온 혐기성 소화-고도처리 통합시스템의 공정도 .....	158
Figure 5-2. 통합시스템의 사진 .....	162
Figure 5-3. 통합시스템의 처리계통도 .....	163
Figure 5-4. 혼합시스템의 반응장치 구성도 .....	164
Figure 5-5. 통합시스템의 elevation .....	165
Figure 5-6. Variation of pH at ATAD of the combined system .....	168
Figure 5-7. Variation of SS in ATAD of the combined system .....	169
Figure 5-8. Variation of COD at ATAD of the combined system .....	170
Figure 5-9. Variation of T-N과 NH <sub>3</sub> -N at ATAD of the combined system .....	171
Figure 5-10. Variation of T-P at ATAD of the combined system .....	171
Figure 5-11. Variation of pH and alkalinity at thermophilic anaerobic digesters of the combined system .....	173
Figure 5-12. Variation of SS at thermophilic anaerobic digesters of the combined system .....	174
Figure 5-13. Variation of VFAs(volatile fatty acids) at thermophilic anaerobic digesters of the combined system .....	174
Figure 5-14. Variation of COD at thermophilic anaerobic digester of the combined system .....	176
Figure 5-15. Cumulative biogas production at thermophilic anaerobic digester of the combined system .....	177
Figure 5-16. Variation of nutrients(T-N, T-P) at thermophilic anaerobic digester of the combined system .....	178
Figure 5-17. Variation of pH at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	179
Figure 5-18. Variation of SS at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	180
Figure 5-19. Variation of COD at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	180
Figure 5-20. Variation of N species at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	181
Figure 5-21. Variation of T-P at 2-stage aerated activated sludge of the combined system .....	181
Figure 5-22. 동일 부하조건하에서 경제성 평가 .....	184

# 제1장 연구개발 과제의 개요

## 제1절 연구개발의 목적과 필요성

### 1. 연구개발의 목적

과제의 연구개발 목적은 축산분뇨를 비롯한 농산 유기성 농산폐자원(음식물쓰레기/하수슬러지 등)을 효율적으로 관리하기 위하여 “고온 호기·혐기 소화의 자원화 생산 시스템과 친환경성 고도처리 통합시스템”을 개발하여 biogas의 신재생에너지 이용효율을 증대시키고 퇴·액비화하며 축산분뇨에 기인하는 수질개선을 효율적으로 수행하고자 한다. 고온 호기·혐기 소화는 자가 발생 고열을 이용하여 축산분뇨가 주인 유기성 농산폐자원에 함유된 고농도 오염물질을 최대한 가용화하여 효율적인 혐기 분해를 촉진함으로써 biogas 이용 효율증대 시스템을 개발하고 소화과정의 부산물인 슬러지는 퇴·액비로 자원화 한다. ATAD에서 발생하는 악취와 혐기발효의 독성물질인 암모니아는 혐기발효 이전에 제거하는 기술을 확립한다. 농축소화액은 퇴·액비화하거나 지역 및 시기 특성상 사용이 불가능한 경우에는 하이브리드형 친환경성 고도처리(2단 간헐포기 + 물리화학적 처리)시스템의 개발로 완벽하게 처리하여 최종 방류수를 농업용수로 활용하고자 한다. 본 연구에서 개발된 기술의 사전 연구수행의 토대로 시스템의 성능을 평가하고 검증을 통하여 참여기업으로 하여금 상용화하고자 한다.

### 2. 연구개발의 필요성

#### 가. 기술적 측면:

현 축산분뇨 처리방법의 기술적 문제점은 축산분뇨의 재활용 기술 미흡에 따른 환경오염문제가 심각하다.

○ 국내의 축산분뇨의 정화처리공법은 생물학적 처리공법으로 채택(Figure 1) 하고 있으나 축산분뇨는 난분해성물질이 다량으로 존재하고 질소(T-N : 6,120 mg/L) 및 인 (T-P : 1,828 mg/L)의 농도가 매우 높아서 생물학적 처리만으로는 축산분뇨 공공처리장의 방류수 수질기준 BOD 50 mg/L, T-N 260 mg/L, T-P 50 mg/L 이하로 처리하기는 매우 어렵다.

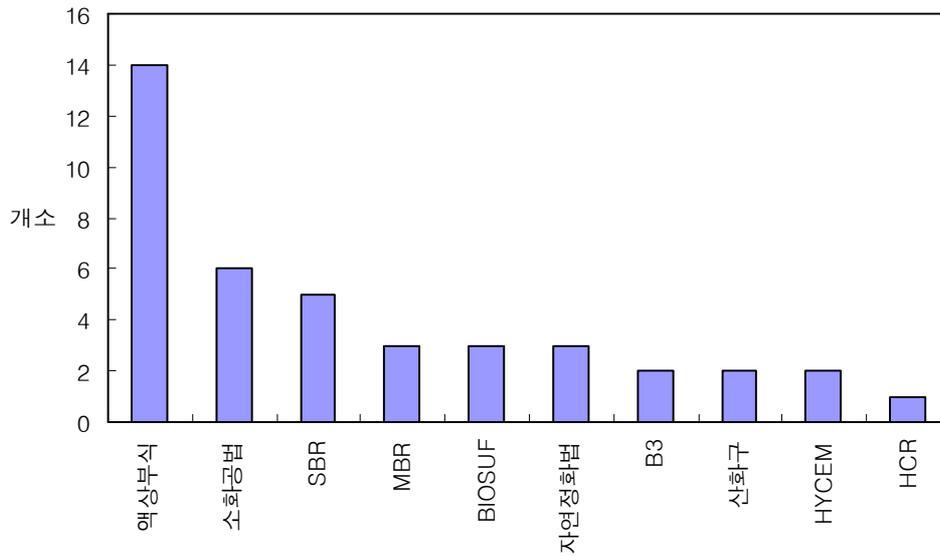


Figure 1. Treatment methods of national publicly owned livestock wastewater treatment plant [축산분뇨처리통계 환경부(2004)]

○ 또한 축산분뇨 처리를 위해 현재 적용되고 있는 공법들은 수질개선에 목적을 두고 있지만 다음과 같은 기술이 간과되고 있다.

- 가축경영에 기인한 민원발생건수로는 악취문제와 수질문제가 가장 많다. 따라서 악취의 주성분인 암모니아, 유황화합물 등의 분해분리 시킬 수 있는 악취방지기술이 필요하다.
- 또한 유기성 폐자원화 (축산분뇨/음식물쓰레기/하수슬러지 등)의 자원화 기술 (퇴비화 및 대체에너지 개발)이 미흡하다.

○ 유기물 감량과 부가적 에너지를 활용하기 위해, 상용화로 운전되고 있는 기존 중온 혐기성 소화조인 경우는 불규칙한 메탄 생산량과 메탄함량(50~60%)이 낮고 소화조 가온 시스템이 비효율적이어서 전량 소화조의 가온으로만 소진할 뿐만 아니라 보조에너지가 필요한 실정이다. 또한 하절기는 다량으로 발생되어 잉여가스를 소각하고 동절기는 가스발생량이 적어 연중 원활한 이용이 어려워 신재생에너지로써 활용이 미흡한 실정이다.

○ 고온 혐기성 소화공정은 중온소화에 비하여 많은 biogas 생산량과 반응시간이 짧은 것으로 알려져 있다. 그러나 이 고온소화는 반응조 온도를 고온으로 상승시키기 위하여 많은 에너지가 소요되는 단점이 있다. 아직까지 고온 혐기성 소화에 대한 기초 연구자료 부족과 산업계의 시공 및 운전 노하우 부족으로 상용화는 미

진한 실정이다.

○ 따라서, 본 연구과제는 메탄가스이용 기술개발에 따른 유기성 농산폐자원(축산 분뇨/음식물쓰레기/하수슬러지)의 자원화로 저 비용 에너지 연중사용 실용화 기술 개발과 효율적인 축산분뇨처리로 퇴비 및 비료화 기술개발과 친환경적 수질개선을 도모하고자 한다. 이를 위한 본 연구의 핵심기술은 다음과 같으며 “유기성 농산폐 자원의 에너지 생산”기술의 공정도는 Figure 2와 같다.

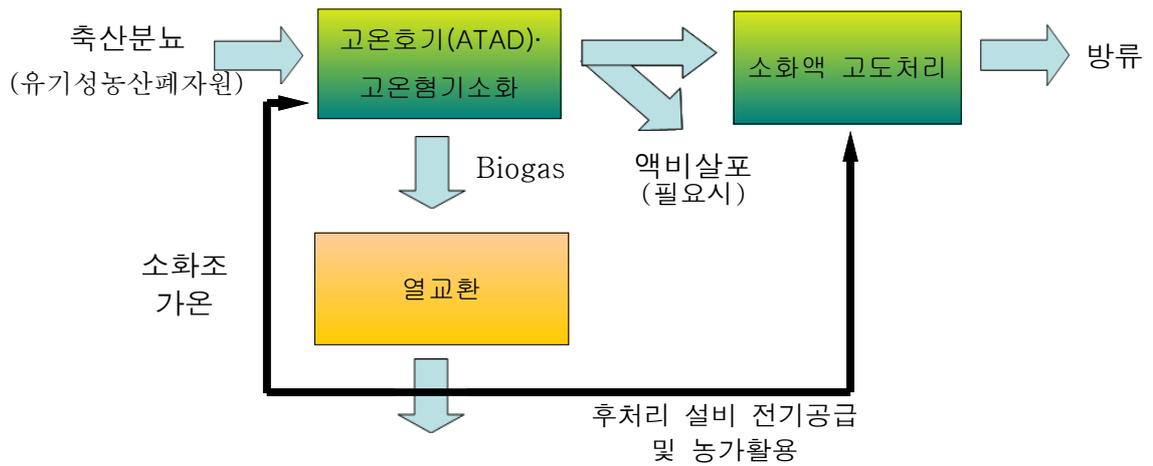


Figure 2. Conceptual schematics of the combined treatment system (ATAD-thermophilic anaerobic digester-advanced treatment)

1. ATAD공정은 전처리로 난분해성 유기고형폐기물을 용이하게 가수분해 시킬 수 있는 특징이 있어 후속공정인 고온혐기소화에서 이를 보다 용이하게 분해시킬 수 있다. 따라서 추가처리로 인하여 biogas 생산량을 증가시킬 수 있고 유기물소화에 소요되는 소화시간을 단축할 수 있다. 또한 고온 호기미생물(35~60℃)과 고온 혐기미생물(55℃)의 활성온도가 같아 공정간 온도조정이 필요 없어 운전이 용이하게 된다.
2. 고온 혐기성 소화공정을 적용하여 biogas를 규칙적으로 생산하고 메탄함량(65% 이상)을 높이며 처리시간을 단축시킨다. 또한 처리비용 및 biogas 이용효율을 높이기 위해 축산분뇨 단일물질보다 다양한 유기성 농산폐자원을 혼합처리하고자 한다. 고온소화로 발생된 슬러지는 퇴비화로 자원화가 가능하며 소화농축액도 액비가 필요한 시기엔 퇴비화의 원료로 사용된다.
3. Biogas는 열병합발전기 시스템에 의하여 전기를 생산하고 발생된 폐열은 소화조의 가온에 활용될 수 있다. 생산된 전기는 농가의 냉난방에 활용하여 농가의 경제적 부가가치를 높일 수 있다.

4. 고농도의 인(P)은 물리화학적 방법으로 제거하며 고농도의 암모니아는 2단 간헐포기시스템을 적용하여 생물학적 방법으로 제거한다. 잔존유기물(COD) 및 SS를 안전하게 처리하기 위해 EP여재로 충전한 생물막필터를 거쳐 방류하여 강화될 축산분뇨 방류수의 수질을 충족시킨다.

5. ATAD의 유기물을 분해 과정 중 발생된 부생가스(NH<sub>3</sub>)는 악취의 주 물질로서 민원발생의 소지가 있다. 본 공법에서는 발생하는 NH<sub>3</sub> gas는 biofilter를 이용하여 악취문제를 해결한다. 이 과정에서 NH<sub>3</sub>(gas)의 농도 80%의 제거효과를 기대하며 후속 고온 혐기성 소화공정에 자유 암모니아 독성영향에 의한 충격부하를 감소시킬 수 있어 고온 혐기성 소화의 메탄발효를 효율증진을 기대할 수 있다.

#### 나. 경제·산업적 측면

##### ○ 메탄가스의 산업적 활용 가능성

- 메탄가스는 연소시 8,540kcal/m<sup>3</sup>의 열을 가지고 있으며 대기 중에 발산될 때에는 지구온난화에 중요한 역할을 하는 오염물질로 작용한다.

- 축산분뇨를 고온 호기·혐기 소화공법으로 biogas로 회수하면 신재생에너지로 전환할 경우 1,034 TOE/d (377,410 TOE/년)이며 음식물 쓰레기 및 하수슬러지(해양투기분)를 확대 적용할 경우 1,551 TOE/d (566,152 TOE/년)이다. (Table 1) 이는 국내 대체에너지 공급 비율이 2003년 3,258 천TOE/년이라는 결과보고의 기준으로 보면 약 17%정도 신재생에너지원으로써 가능하다.

○ 축산분뇨를 이용한 대체에너지 생산은 분뇨를 산소가 없는 혐기상태에서 분해시키는 과정 중 발생하는 biogas(CH<sub>4</sub> gas)를 이용하는 기술이다. 이 기술은 국내 일부 대규모 산업 및 생활폐수 처리장 및 연구기관에서 활용은 하고 있으나 농가에서는 사용 못하고 있다. 그러나 현재 연구를 수행 중에 있어 에너지와 퇴비(액비)를 동시에 생산할 수 있는 체계로 농가에 보급될 전망이다.

○ 축산이 전업화, 대규모화 되면서 축산분뇨처리가 경영비중 12%를 점하게 되고 정화처리와 아울러 퇴비화, 액비화 등 자원으로 활용되고 있으나 슬러리식 분뇨는 수분(평균 95%)이 많은 관계로 처리에 어려움이 있어 일부는 비용(17,000원/톤)을 부담하면서 처리를 의뢰하고 있다.

Table 1. TOE estimation of solid waste that can be recycled

구분	발생량 (ton/d)	TS함량 (%)	VS/TS (%)	VS 제거율 (%)	제거된 VS량 (ton/d)	Biogas 발생량 (Nm <sup>3</sup> /d)	CH <sub>4</sub> gas 발생량 (Nm <sup>3</sup> /d)	환산 발열량 (kcal/d)	환산TOE 생산량 (TOE/d)
축분	155,298	5	60	50	2,329.5	1,863,600	1,211,340	10,344,843,600	1,034
음식물	11,398	10	90	70	718.0	574,400	373,360	3,188,494,400	318.8
유기슬러지 (해양투기)	8,269	20	60	45	446.5	357,200	232,180	1,982,817,200	198.3

\*Biogas 발생 원단위: 0.8Nm<sup>3</sup>/제거VS kg, \*Biogas 중 CH<sub>4</sub> gas 함량: 65%

\*CH<sub>4</sub> gas 발열량: 8,540 kca/Nm<sup>3</sup>(저위발열량 기준), \*TOE환산계수: 1TOE/10,000,000 kcal

\*2003년 축산분뇨/전국폐기물발생량 처리통계(환경부, 2004)

○ 그러나 이런 분뇨에서 발생하는 메탄가스는 농촌에서 난방열원으로 사용할 수 있어서 축사난방, 분뇨처리, 사료제조, 시설재배 비닐하우스 난방은 물론이고 기타 가정 난방까지 필요한 연료를 완전히 대체할 수 있다.

○ 슬러리 분뇨처리의 효율성을 고려할 때 메탄가스가 발생하는 혐기부숙을 시키면 훌륭한 액비를 생산할 수 있어 비료비를 절감하는 장점도 있다.

○ 축산분뇨를 폐기물이 아닌 자원으로써 바이오매스로서의 자원적 가치와 위생적 처리에 의한 액비화 그리고 메탄가스의 감축으로 인한 지구환경의 개선 등의 관점에서 이를 이용한다는 것은 농촌현실에서 광범위하게 고려되어야 할 사항들이다.

○ 이러한 것에 목표를 두고 “축산분뇨/음식물쓰레기/농산폐기물 등의 기질로 혐기성 소화시스템에 의하여 메탄가스를 생성시켜 에너지원으로 활용할 수 있도록 기술개발을 수행하고자 한다. 또한 혐기소화액은 액비가 필요한 시기(봄, 가을)에는 농작물의 영양분으로 재사용 할 수 있으며 그 이외의 시기(동절기/하절기)에는 2단 간헐포기시스템 및 전기분해를 통해 완벽 처리할 수 있는 친환경 고도처리 통합시스템에 대해 연구를 수행하고자 한다.

#### 다. 사회적·환경적 측면

○ 2003년 말 32만 농가에서 소·돼지 등의 사육두수는 1억9천만 두로 이들 축산분뇨 발생량은 150,483(m<sup>3</sup>/d)에 달하는 분량으로 발생량은 전체 오·폐수 발생유량의 0.7%이나 오염물질(BOD기준) 발생부하는 74.8% 차지한다.

○ 축산분뇨는 오염원의 농도가 높은 유기성 폐기물으로써 마땅한 처리기술이 확립

되어 있지 못하여 축산 농가는 물론 환경 분야에서도 고심을 하고 있는 실정이다.

○ 농가에서 축산분뇨관리 어려움:

- 축산분뇨는 부패중인 고농도 유기물로 발생·처리과정에서 악취가 심해 축산 농가 주변에서 민원발생이 잦다.
- 축산농가 대부분이 퇴·액비로 자원화하고 있으나, 분뇨 및 퇴비 노천야적, 액비 무단방류, 액비살포시 악취발생 등으로 환경피해가 유발한다.
- 저품질 비료는 경종(耕種) 농민들이 사용을 꺼려 축산농가가 적은 토지에 많은 퇴·액비를 살포, 토양·수질오염이 유발한다.

○ 비료 자원화가 어려운 농가는 정화처리시설을 설치하나, 일반하수나 공장폐수보다 고농도인 축산분뇨 처리에 기술적, 경제적인 어려움이 크다. 또한 농가의 관리소홀로 부적정 처리하거나 무단방류하는 사례가 많다.

○ 환경부와 농림부는 가축분뇨의 자원화 촉진과 체계적인 관리를 통하여 지속가능한 축산업 발전과 환경보전을 동시에 실현하고자 “가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률” 제정안을 공동으로 마련하여 2005년 12월 13일에 정부안으로 확정하였으며 2007년부터 시행할 예정이다.

○ 주 내용으로 축산분뇨 발생저감 및 관리를 통한 사전예방대책 강화, 발생한 가축분뇨는 최대한 자원화 및 퇴비·액비의 이용촉진, 불법 오염행위 축산농가에 대한 환경관리 강화이다.

○ 축산분뇨는 축종에 따라 성분 및 형상이 다르며, 처리방법도 축종에 따라 달라져야 하며, 폐자원의 유효활용 및 환경보전의 관점에서 보면, 퇴비화 등의 처리에 의한 농지 및 초지로의 환원이 중요하다.

○ 그러나 축산분뇨의 퇴비화/액비화의 재활용 이용에는 제한성이 존재한다. 축산과 농업지역의 입지가 반드시 일치하지는 않으며, 퇴비의 수급에 지역간 불균형이 존재하며, 또한 퇴비의 수요는 봄·가을에 집중되어 있어 연간 수급이 불균형 상태이다.

○ 축산분뇨의 유효이용 촉진을 위해서는 가축분뇨에 함유된 유기물과 영양소로 토양에 활성을 주고, 가축분뇨를 이용한 메탄가스 생성 등 에너지 이용도 중요하다.

○ 따라서 본 연구과제에서는 농촌지역 축산분뇨를 비롯한 농산 유기성폐자원을 “고온호기·혐기소화시스템”으로 메탄가스, 퇴비 등 재활용 자원을 회수하고 축산분뇨관리의 취약분야인 수질, 악취 등 환경오염원을 환경 친화적으로 고도처리 하여 환경보전과 농가에 자원순환형 축산분뇨처리시스템을 구축하고자 한다.

## 제 2 절 연구개발 내용 및 범위

### 1. 자가발열 고온 호기성 소화(ATAD) 공정의 개발

- 가. 유입 축산분뇨의 특성과악
- 나. 후속 공정을 위한 생분해도 분석에 의한 운전조건 도출
- 다. ATAD 공정의 운전 조건
- 라. 소화조의 부생 악취 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스의 Biofilter에 의한 제거

### 2. 고효율의 고온 혐기성 소화 시스템 개발

- 가. 고온 혐기성 소화효율 증진 및 영향인자 평가
- 나. 고온 혐기성 소화의 부산물에 대한 자원화 평가
  - (1) 슬러지 퇴비화 가능성 평가
  - (2) 소화액 최종 이용 방안 검토
  - (3) 경제성 평가

### 3. 축산분뇨의 환경 친화적 고도처리 개발

- 가. 소화액의 2단 간헐포기에 의한 고농도 질소제거
- 나. 고농도 인제거
- 다. 축산분뇨 원수의 직접 고도처리
- 라. 분뇨 분리형 축산분뇨의 고도처리
- 마. 생물막 필터의 성능 및 경제성 평가
- 바. 축산농가 고도처리 적용의 경제성 및 타당성 조사

### 4. 현장적용 통합시스템의 운영

- 가. 현장적용 통합시스템 설계인자 도출
- 나. 현장적용 통합시스템 설치 및 시운전
- 다. 통합시스템의 운전 특성 및 성능평가
- 라. 통합시스템의 최적화 운전조건 및 문제점 분석
- 마. 소화조 운전 효율 모니터링 인자 개발
- 라. Scale-up에 의한 Pilot-scale 설계인자 도출 및 경제성 평가

## 제2장 국내외 기술개발 현황

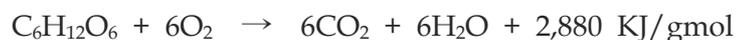
### 제1절 ATAD(Autothermal Aerobic Digestion)

#### 1. 자가발열 고온혐기성 소화(ATAD)

고온 호기성 소화(ATAD) 기술은 고온 호기성 미생물들이 유기물을 소화할 때 발생하는 열을 발효장치 내부에 보존함으로써 고온 발효과정을 유지하는 공정을 의미한다. 이러한 고온호기성소화 기술은 크게 2가지 형태로 현장에 적용되고 있다. 하나는 반응기 측벽에 자흡식 포기/교반기를 설치하여 반응기 내에서 혼합과 동시에 산소가 공급되면서 유기물이 분해되는 시스템이고, 나머지 하나는 반응기 외부에 설치된 순환 펌프로 하부내부수를 상부로 순환시키면서 산소를 공급하는 방식이다. 이 기술의 핵심은 산소공급 방법을 잘 조절하여 미생물의 성장을 최대로 유지시키는 것이다. 고온호기성 소화 방법은 주로 고온성 미생물들을 활용하는데 45~70 °C에서 활성이 강해 이를 유지시키는 것이 매우 중요하다. 실규모 반응조에서 온도를 45 °C 이상으로 올리는 비용은 현장 적용을 저해하는 큰 요인이나, 자체발열이 가능한 고농도 폐수, 배출온도가 고온인 폐수, 그리고 잉여 폐열을 이용할 수 있는 경우에는 온도증가에 따른 비용문제를 해결할 수 있다.

고온호기성소화 반응에는 산소의 주입이 필요하다. 고효율의 산소 전달은 준호기성 조건을 유지시켜 H<sub>2</sub>S나 mercaptan 등의 악취가 발생하지 않는다. 고온의 조건에서는 CO<sub>2</sub> 발생량이 일반적인 호기성소화에서 보다 월등히 많다. 고온호기성소화 반응에서는 단백질의 분해에 의한 NH<sub>3</sub>-N의 발생으로 pH가 상승하게 되며, 고온 및 상승된 pH에 의해 암모니아의 탈기 현상이 발생한다. 고온에서의 암모니아 탈기는 중온에 비해 상대적으로 낮은 pH에서 발생한다. 이러한 암모니아의 탈기는 고온호기성소화 공정에서의 질소제거기작으로 작용한다. 반응조의 운전이 적절치 못할 때, 즉 공기의 공급이 원활하지 못하여 혐기화 되면 암모니아의 탈기보다는 H<sub>2</sub>S나 mercaptan 등이 가스가 배가스 중에 많이 함유된다.

고분자 유기물질이 분해되는 과정에서 발생하는 열은 반응조 내에 축적되어 고온미생물이 우점종으로 활동할 수 있는 조건을 만들며, 이러한 열에 의해 자가 발열의 목적을 달성하게 된다. 반응조 내부의 고온유지에 기여하는 다른 한 가지 요인은 단백질의 분해에 의해 발생하는 두꺼운 거품 층이다. 이러한 거품은 발생된 열이 외부로 손실되지 않도록 보온층 역할을 한다. 그러나 과도한 거품의 발생은 외부누출의 위험이 있으므로 실제로 고온호기성소화 반응조의 운전시에는 거품의 제어가 중요한 요소가 된다. 일반적인 고온호기성소화 반응의 반응식은



로서, 여기서 발생된 열에너지가 고온미생물의 성장에 필요한 고온 환경을 조성한다. 고온호기성소화 반응은 세포의 생성속도( $0.3\sim 0.5\text{ d}^{-1}$ )와 사멸속도( $0.5\text{ d}^{-1}$ )가 빨라서 급속한 유기물의 분해 및 잉여슬러지의 발생이 적은 특징을 가지고 있다. 또한 고온으로 인해 병원성미생물을 사멸시켜 가축분뇨의 토지 이용시 병원성미생물에 대한 염려를 해소해 준다.

ATAD 시스템은 단일 처리된 반응조 안에서 짧은 수리학적 체류시간을 가지도록 설계된다. ATAD 시스템이 잘 교반되고 충분한 산소가 공급되는한, 반응조의 온도는 정상 상태에 이를 때까지, 즉 발열반응과 기계적 에너지 유입으로 인한 열유입과 열손실이 같아질 때까지 상승하게 된다. 온도는 공정이 산소물질 전달한계에 도달할 때까지 상승을 계속하게 된다.

ATAD의 장점은 (1) 30~50% 의 VS제거율을 달성하는데 요구되는 HRT(체류시간)가 크게 감소(약 5~6일로)하고, (2) 운전이 간단하고, (3) 중온 혐기성 소화에 비해 세균과 Virus 제거율이 더 크고, 그리고 (4) 반응조가 55°C 이상에서 잘 혼합되고 유지되면 병원성 Virus, 세균, 장내 기생충 알, 그리고 다른 기생충이 검출 범위 이하로 감소할 수 있다. 이는 Class A biosolids 기준을 만족함을 의미한다. 단점으로는 (1) 불쾌한 냄새가 발생하고 (2) 처리된 Sludge의 탈수성이 나쁘고, 그리고 (3) 질산화가 일어나지 않는다는 점들이다. ATAD 시스템은 Class A biosolids를 생산할 수 있기 때문에 점점 인기를 얻고 있다. 2000년 현재 북미에 35개소의 ATAD 공정이 운전되고 있고(미국에서는 25개소, 캐나다에서 10개소), 유럽에서 40기 이상이 운전되고 있다. 북미에서 ATAD 공정을 건설하고 있는 회사의 홈페이지를 보면 관련 자료를 확인할 수 있다 ([www.thermalprocess.com](http://www.thermalprocess.com)).

## 2. 부생가스( $\text{NH}_3$ gas)제거용 바이오필터 개발

악취 및 VOCs 처리에 연구개발이 활발히 진행되고는 있지만 환경기초시설 이외에 바이오필터가 상용화된 사례는 그다지 많지 않다. 또한 악취방지법이 적용됨에 따라 바이오필터를 이용한 탈취기술을 도입한 업체는 많으나, 실질적으로 국내에서 연구개발된 기술을 상용화 한 업체는 그다지 많지 않다. 현재 국내에서 활발히 활동하고 있는 바이오필터 관련 업체는 7개사 정도이나, 순수 국산기술을 보유한 업체는 3개사 정도이며, 대부분 고객의 요구에 따라 1회적으로 외국기술을 도입하는 수준이다. 외국의 기술들은 대부분 무기 악취만을 처리대상으로 하고 있으며, 사업장 적용을 환경기초시설에만 국한 하고 있는 실정이다.

반면에, 국내에서 개발된 biofiltration 기술의 경우, 개발 초기부터 국내 여건을 반영하였기 때문에 보다 신속하게 최적화 할 수 있다. Table 2에 악취 및 VOCs 배출원에 대한 국내 biofiltration 기술 연구현황을 나타내었으며, Table 3에 국내 악취 제거 관련

주요 특허등록 기업을 수록하였다.

Biofiltration 기술은 독일, 미국, 네델란드, 일본 등에서 약 30년 전부터 악취 및 VOCs 제거에 광범위하게 이용되고 있다. 또한 지속적인 기술개발로 적용분야가 확대되고 있으며, system 구성 또한 자동화 단계에 이르렀다. 미국의 경우 Monsanto

Table 2. Applications of biofiltration for source control of odor and VOCs sources in Korea

사업장	연구자	년도	주요 연구 내용
분뇨처리장	허목	1992	- 생물접촉여상 탈취장치를 이용하여 분뇨처리장에서 발생하는 악취제거 - 0.5g H <sub>2</sub> S/m <sup>2</sup> surface area-day, 0.1g NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> surface area-day이하의 운전 조건에서 98%제거율
분뇨처리장	국립환경연구원	1993	- 지렁이 분변토를 미생물 담체로한 biofilter를 이용하여 분뇨처리장에서 발생하는 악취제거 연구 - 지렁이 분변토 매디아의 압밀현상에 의한 압력상승 요인 규명
하수처리장	박상진 외	1996	- Peat moss와 Wood-Carcoal를 미생물 담체로 하수처리장에서 발생하는 악취제거 - Biofilter를 이용하여 황화수소 및 암모니아 악취의 제거 특성 연구
퇴비화	황재동 외	1997	- 퇴비 및 톱밥 혼합 매디아 Biofilter 이용 - 음식물쓰레기 퇴비화 공정시 발생하는 악취가스중 CH <sub>3</sub> CHO 제거에 관한 연구
퇴비화	김창일 외	1999	- 100 m <sup>3</sup> /min 규모의 세라믹 담체 biofilter를 이용하여 퇴비공장 악취제거 연구 - H <sub>2</sub> S 97%제거능, NH <sub>3</sub> 95%이상 제거능
도시폐기물 매립장	남궁완 외	1999	- 퇴비를 담체로 하는 biofilter를 이용하여 도시폐기물 매립가스중 악취제거 - H <sub>2</sub> S 유입평균농도 14.5ppm <sub>v</sub> , 체류시간 0.25min 에서 98% 제거능, NH <sub>3</sub> 유입평균농도 40ppm <sub>v</sub> 1min 에서 95%이상 제거능
단백피 건조공정	박준환 외	2000	- Bench-scale biofilter를 이용한 단백질 건조공정 악취 제거 - 체류시간 : 1800sec에서 아민류 98%제거능, 메틸머캅탄 100%제거능
하수중계펌프장	김갑수 외	2001	- 다공성 고분자 물질 매디아 biofilter를 이용하여 하수슬러지에서 발생 하는 악취제거 - 제거율 99%
비타민 공장	임재신 외	2004	- 583m <sup>3</sup> /min의 Full-scale biofilter를 이용하여 비타민 제조공정에서 발생 하는 악취제거 - 체류시간 14.4 sec에서 제거능 98% 이상
유기성 폐기물 처리시설	홍성호 외	2004	- 제올라이트가 함유된 PE 매디아 biofilter를 이용 음식물 사료공정의 투입호퍼 악취 제거 - 체류시간 40sec 제거능 90%

Biofilter 사, Bohn Biofilter 사, PPC Biofilter 사 등이 활발히 활동 중이며, 일본의 경우 미쯔비시사, Kubota사, Nishihara사 등이 악취 및 VOCs 발생 사업장에 바이오필터기술을 적용하고 있다. 현재 University of Southern California 등에서 황화합물과 VOCs 처리를 위한 낮은 pH 상태에서의 biofiltration, 염소계 탄화수소의 reductive dehalogenation를 수행하도록 하는 2단 biofilter를 이용한 매립가스 처리를 위한 혐기성 biofilter, 자동차 도장공정의 vapors 제어 등에 관한 연구가 진행되고 있다. Table 4에 악취 및 VOCs 배출원에 대한 국외 biofiltration 기술 적용 현황을 나타내었다.

Table 3. Registered patents on odor control in Korea

등록번호	출원인	발명의 명칭
1002761560000	일광지오라인	휘발성유기화합물 및 악취를 제거하기 위한 쌍방향 흐름형 생물학적 제거장치
1003207420000	조이엔텍	악취 및 휘발성 유기화합물질(VOCs) 제거를 위한 바이오필터
2004181000000	(주)화인이테크	악취제거용 바이오필터
1004320520000	비앤이테크	바이오필터와 활성탄 및 활성탄 섬유를 이용한 악취 및 VOCs의 처리시스템
2003299810000	(주)엑센	유입부하 조절 수단에 따른 생물학적 유기 및 무기악취물질을 제거하는 장치
1004135430000	금호환경	악취 및 VOCs를 처리하기 위한 이산화티탄 함유 담체 및 이를 이용한 담체 시스템
2003415110000	에취켓	활성탄 및 제올라이트와 함께 발포된 바이오필터용 다공성고분자 담체 및 그 제조방법
2003434980000	바이오세인트	저압력손실형의 악취/VOCs 제거용 미생물 담체와 상기 미생물담체를 포함하는 담체모듈 및 상기 담체모듈을 갖는 생물학적 처리장치
031162	카보텍	바이오필터용 다공성 세라믹 담체 및 그 제조방법
0288474	카보텍	무기성 악취와 휘발성 유기화합물이 혼합된 공기를 동시에 제거하는 미생물 담체충전형 모듈러 생물여과장치

<자료> 바이오필터를 이용한 악취제거 기술(기술 및 시장 동향, 한국기술은행), 특허청

Table 4. Applications of biofiltration on odor and VOCs source control

사 업 장	회사명	설치 년도	대상 가스	적용 결과
하수처리장	Monsanto Biofilter	'91	지방족탄화수소, 방향족탄화수소, 톨루엔, 자이렌, 메탄올, 클로로포름	악취 및 유기물질 80% 제거
직물제조공장	Bohn Biofilter	'91	저농도의 알코올, 케톤 등과 에스테르	년간 99% 제거
제련공장	Monsanto Biofilter	'92	벤젠, 자이렌, 페놀, 포름알데히드 등의 악취화합물	유기탄소 35~75% 악취 50~80% 제거
주조공장	Biofiltration, Inc.U.S	'93	에탄올, 메탄올, 아세톤, chlorofluoro carbon	80~90% 제거
향기, 향료 제조공장	PPC Biofilter	'95	버터, 레몬, 딸기향, 에스테르 에테르, 알데히드 등	95~99% 제거
가솔린 증기 처리	Davis and Environmental Resolution, Inc	'95	메틸알칸과 C6-C9 cycloalkanes, BTEX(총원유 탄화수소 TPH의 20%)	90%의 TPH 제거
칩보드 건조시설	PPC Biofilter	'95	포름알데히드, alpha-pinene, Bata-pinene	85~99% 제거
하수처리장	Webster Environmental Associates. Inc.	'96	황화수소, 메틸메르캅탄, 이황화메틸 등	황화수소 10~25ppm 98% 제거
인쇄소	Bio-Reaction Industries	'97	프로판, 에탄올, 아세톤	총 VOC의 95% 제거
실크스크린 인쇄물 건조시설	PPC Biofilter	'97	알코올, 에테르, 에스테르, 케톤, 지방성 향료, 탄화수소 등	Non-methane 탄화수소의 85~95% 제거
제지 건조시 휘발성분, 페인트 슬러지	Daimler-Benz AG	-	톨루엔, 메틸이소부틸 케톤, 자이렌, 아세톤, 알코올 등	95% 이상 제거

<자료> Joseph S. Deviny et al., Biofiltration for air pollution control, 1999.

## 제2절 고온 혐기성 소화(Thermophilic Anaerobic Digestion)

국내 혐기성 소화 기술개발 현황을 살펴보면 최초 하수슬러지를 감량할 목적으로 재래식 혐기성 소화조를 외국에서 도입, 설치하며 시작되었다. 이후 1970년대 초부터 대학과 연구소를 중심으로 연구를 시작하였고 1988년부터 정부차원에서 기술을 개발하게 되었다. 농림부를 중심으로 축산분뇨를 이용한 난방 및 취사연료용 에너지로 활용 가능한 혐기성 소화 기술이 개발되었으나 운용자의 기술 습득 부족으로 보급이 확대되지 못하였다. 본격적인 혐기성 소화 기술의 개발은 1980년대 후반부터 외국의 기술을 접목하여 개량된 UASB 반응조를 연구하게 되었으며 이 기술은 부유물질의 농도가 낮은 유기성 공장폐수의 처리에 활용되었다. 이후 1990년대 초반 외국에서 다양한 고효율 혐기성 반응조들에 대한 연구 결과가 발표되어 AF, EGSB의 반응조들에 대한 기술의 개발이 되어 1~2기 실증설비 적용 후 추가적인 보급 확대는 이루어지지 않았다. 이는 유기부하의 조절 등 간단한 혐기성 미생물의 특성을 무시한 운영자들의 운전 미숙으로 처리효율의 정상화를 피하기 어려웠기 때문으로 사료된다.

전국적으로 비교적 큰 규모로 운영되는 공공처리시설을 기준으로 살펴본 바 2005년 6월 기준으로 운영 중인 축산분뇨공공처리장은 47 개소이며 처리기술은 다양하였으나 혐기성 소화를 이용한 처리장은 20개소이었다. 적용된 기술은 HAF (Hyundai Anaerobic Filter), BIMA(Biogas Induced Mixing Arrangement), 그리고 HYCEM(Highly Effective Hybrid Ceramic Wastewater Treatment)이었다. 혐기성 소화를 선택한 처리장을 포함한 모든 공공처리장은 대부분 정화처리를 목적으로 운영되고 있는 것으로 파악되었다. 축산분뇨를 간헐적으로 공정에 주입, 처리하고 있는데 암모니아나 난분해성 물질을 포함하고 있어 설치초기에 대부분 시설들이 폐쇄되거나 낮은 효율로 운전되고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 유럽 등에서는 축산분뇨에 하수슬러지나 음식물 쓰레기를 혼합, 처리하는 혐기성 처리시설이 운영되어 각각의 유기물들이 지니고 있는 단점을 서로 혼합 처리하여 혐기성 균에게 장점으로 작용하도록 운영함으로써 대부분의 소화 시스템이 성공적으로 운전되고 있다.

국내에 적용된 축산분뇨 혐기성 소화 처리기술로서 충남 홍성(15 m<sup>3</sup>/d, 민간시설), 경기 수원(10 m<sup>3</sup>/d, 연구시설), 경기 이천(20 m<sup>3</sup>/d, 연구시설), 충남 청양(20 m<sup>3</sup>/d, 연구시설), 경남 창녕(20 m<sup>3</sup>/d, 민간시설), 충남 아산(100 m<sup>3</sup>/d, 연구시설)이 있으며 다른 유기성 폐자원과 통합소화시설로서 경기 파주 (80 m<sup>3</sup>/d, 공공시설) 등이 있다.

고온 호기소화(ATAD)공정에서 전처리(가수분해 및 산발효)되어 고온혐기소화에 도입되면 기존 중온 혐기소화조를 고온으로 전환하는 것이 용이해지며, 처리량의 추가처리가 가능하여 biogas 생산량을 증가시킬 수 있고, 유기물소화에 소요되는 소화시간을 단축할 수 있다. 또한 고온혐기소화에서 고온유지에 필요로 하는 고에너지를 호기 미생물 자가발열에 의해 공급 받을 수 있다. 따라서 고온 호기미생물과 고온 혐기미생물의 활성온도가 같아 공정간 온도조정이 필요 없어 운전이 용이하게 된다. 또한 고온혐

기소화조의 초기 운전시 메탄발효 미생물의 순응시간을 단축시킬 수 있다. 이와 관련 유럽과 미국에서의 축산분뇨의 주요 처분방법은 혐기성 또는 호기성 라군을 활용해 처리하고, 슬러지는 농토에 살포가 가능하기 때문에 우리나라처럼 축산분뇨/폐기물의 고도처리 개념이 아니라 재이용측면에서 모든 시스템이 집중되고 있다. 우리나라에서는 이와 같이 축산분뇨 처리 분야에는 적용되어 가능성이 입증되고 있으나 슬러지 감량화 및 biogas의 자원화에는 지금까지 적용된 사례가 없다. 국내외 특허기술 중 외국기술인 ATP(Aerobic Thermophilic Pretreatment)와 비슷한 공정이나 이는 하수슬러지 처리에 주로 적용되고 있다.

혐기성 소화 온도는 반응에 관여하는 미생물의 특성에 따라 무가온, 중온(35~37°C), 고온(50~60°C)의 세종류로 구분된다. 혐기성 미생물을 자연계에서 생식하는 상온균과 동물체내에서 생식하는 균, 그리고 고온에서 사는 균으로 분류하는 것이다. 이러한 분류조건에 의하여 반응조에 미생물을 배양한다면 온도조건에 일치한 미생물의 증식곡선이 나타나게된다. 무가온에서의 발효속도는 에너지를 감안한 중온에서 효율이 떨어지고 고온에서는 에너지 소비 및 유지관리상의 문제점 때문에 대부분의 소화조는 중온으로 유지되거 있다. 일반적으로 고온 발효 시스템은 시설에서 발생하는 원료가 고온을 유지하거나 주위에 에너지가 풍부하여 고온을 유지하는 것이 가능할 때 종종 이용되고 있다.

현재까지 혐기성 반응과 관련된 온도에 대한 많은 연구가 이루어졌으며 이러한 반응 온도에 대한 내용을 정리하여 Figure 3에 나타내었다. 이를 종합해 보면 혐기성 소화에 관여하는 상대 소화시간과 상대소화속도 비교를 통하여 42°C를 경계로 하여 고온과 중온의 온도 영역으로 크게 나눌 수 있다. 각각의 최적 온도는 30~35°C와 55°C라고 할 수 있다. 이러한 경계에 따라 혐기성 소화는 크게 온도 영역을 35°C를 중온 소화(mesophilic digester) 그리고 55°C를 고온 소화(thermophilic digester)로 구분한다. 고온 소화는 중온 소화에 비겨하여 2~3배 정도 처리효율이 높은 것으로 알려져 있으나 온도, 유기물의 부하 등에 대한 안정도와 복원력이 낮기 때문에 플랜트화하여 운전할 경우 숙련된 운전기술이 요구된다. Tables 5 과 6에 온도에 따른 플랜트의 장단점과 운전시 요구되는 인자의 범위를 요약하였다.

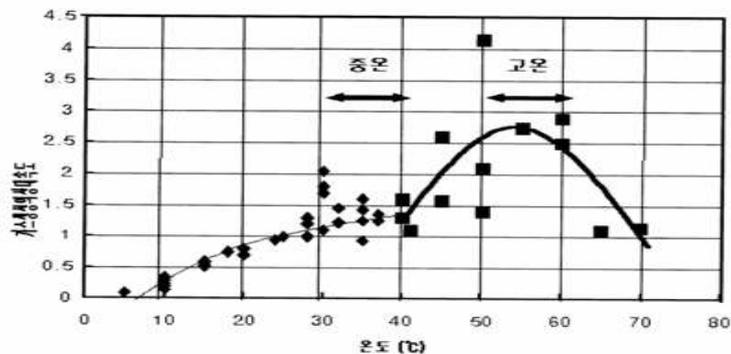


Figure 3. Temperature effects of relative biogas production rate (m<sup>3</sup>/hr)

Table 5. Advantages and disadvantages of anaerobic digestion technologies as compared to mesophilic anaerobic digestion. (sewage sludge treatment)

기술	장점	단점
Mesophilic Anaerobic Digestion	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 일반적인 공정</li> <li>♦ 특허가 없다</li> <li>♦ 하수처리공정을 통하여 입증된 공정</li> <li>♦ 광범위하게 적용</li> <li>♦ 상등수 없음</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 생슬러지에 비하여 탈수성이 나쁨</li> <li>♦ 거품발생 문제</li> <li>♦ VS 감량 낮음.</li> <li>♦ VS 분해시간이 길다.</li> </ul>
Staged or Extended Thermophilic Anaerobic Digestion	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 반응시간이 빠르다.</li> <li>♦ VS 감량 우수</li> <li>♦ 가스발생량이 많다.</li> <li>♦ 탈수성이 양호</li> <li>♦ 거품발생 감소</li> <li>♦ 병원균 살균 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 미생물이 온도변화에 민감하다.</li> <li>♦ 운전비가 비싸다.</li> <li>♦ 온도상승과 온도유지에 비용이 과다</li> <li>♦ 악취발생 증가</li> <li>♦ 소화가스 수분함량 증가</li> <li>♦ 제한적인 현장적용</li> <li>♦ 운전자료 부족</li> </ul>
Temperature Phased Anaerobic Digestion (TPAD)	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 기존의 소화조를 상용가능</li> <li>♦ 안정적인 혐기소화공정</li> <li>♦ VS 감량 향상</li> <li>♦ 거품발생 감소</li> <li>♦ 동효율에서 소요 용량감소</li> <li>♦ 병원균 살균 가능</li> <li>♦ 악취발생 적음</li> <li>♦ 발생가스의 양과질이 높음</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 특허공정 (Iowa State University)</li> <li>♦ 여러 변법의 특허가 있음 (IDI)</li> <li>♦ 스케일 발생 증가 가능</li> <li>♦ 암모니아 발생농도 증가</li> <li>♦ 고온소화공정 중 악취발생</li> <li>♦ 제한적인 현장적용</li> <li>♦ 운전자료 부족</li> </ul>
Aerobic Thermophilic Pretreatment (ATP)	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 병원균 완전살균</li> <li>♦ 탈수성 우수</li> <li>♦ Class "A"</li> <li>♦ 더욱 안정적인 소화</li> <li>♦ 거품발생 제어</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 특허공정(CBI Wakker) 에어이용</li> <li>♦ 전체 처리기간이 길다.</li> <li>♦ 제한적인 현장적용</li> </ul>
Dual Digestion	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 병원균 완전살균</li> <li>♦ 탈수성 우수</li> <li>♦ Class "A"</li> <li>♦ 더욱 안정적인 소화</li> <li>♦ 자가발열</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 특허공정 (Lotepro) 순산소 이용</li> <li>♦ 제한적인 현장적용</li> <li>♦ 순산소 공급 필요</li> </ul>
Two-Phase Anaerobic Digestion	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 거품발생 감소</li> <li>♦ 발생가스의 양과 질이 높음</li> <li>♦ 탈수성 향상</li> <li>♦ 병원균 살균가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 에너지 소요 많음</li> <li>♦ 스케일 발생 증가 가능</li> <li>♦ 암모니아 발생농도 증가</li> <li>♦ 고온소화공정 중 악취발생 증가</li> <li>♦ 단회로 발생가능</li> <li>♦ 제한적인 현장적용</li> <li>♦ 운전자료 부족</li> </ul>
Pasteurization followed by Anaerobic Digestion	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 경제적인 경향</li> <li>♦ 60% 이상 열회수</li> <li>♦ 운전 용이</li> <li>♦ Class "A"</li> <li>♦ 기존 온혐기소화공정에 쉽게 적용</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ 특허공정</li> <li>♦ 저온살균을 위한 공정추가</li> <li>♦ 부정적인 경향</li> <li>♦ 에너지비용 과다</li> <li>♦ 현장적용 안됨.</li> </ul>

Table 6. Operational strategies of anaerobic digestion technologies as compared to mesophilic anaerobic digestion. (sewage sludge treatment)

Digestion Process	SRT (days)	Total SRT (days)	Operating Temperature Regime	VS Loading Rate (lbs/ ft <sup>3</sup> / day)	Patent
Mesophilic Anaerobic Digestion	20	20	Meso	0.16	Conventional process
Staged or Extended Thermophilic Anaerobic Digestion	15/1.5/1.5	18	Thermo	0.3	-
Temperature Phased Anaerobic Digestion (TPAD)	5/10	15	Thermo/Meso	0.3	Iowa State University, Infilco Degremont Inc
Aerobic Thermophilic Pretreatment (ATP)	1.5/15	16.5	Thermo/Meso	0.3	CBI Waker
Two-Phase Anaerobic Digestion	2/12	14	Meso/Thermo Thermo/Meso Thermo/Thermo Meso/Meso	0.4	-
Pasteurization followed by Anaerobic Digestion	30min/15	15.02		0.4	Proprietary process
<p>a Believed to be Class A, but PEC has not approved.</p> <p>b One process approved as a site-specific process by the PEC, but not approved for national equivalency for Class A.</p> <p>c Testing may proceed on variations of feed and temperatures of each phase.</p>					

### 제3절 고도처리

축산분뇨 및 가축분뇨와 같은 고농도 폐수처리에 대한 제도적 접근 방식은 국가에 따라 현저한 차이를 보이고 있다. 미국의 경우는 가축의 분뇨 자체를 환경보전재(Natural Resource)로 규정하고 적당한 사용방법을 정립하여 계도(guide)함으로서 환경을 보전하는 적극적인 환경보전 제도를 채택하고 있고, 일본의 경우는 방류수의 수질을 규제하는 소극적 환경보전제도로 출발하였으나 1993년부터는 환경보전형 농업(축산)으로 정책방향을 전환하여 실행하여 오고 있다. 하지만 외국에서도 축산분뇨와 같이 유기물 및 암모니아성 질소의 농도가 높은 폐수를 생물학적으로 처리함에 있어 체류시간을 길게 하는 것이 특징이며, 본 연구에서 개발하고자 하는 공법처럼 짧은 수리학적 체류시간으로 처리하는 기술은 전무한 것으로 사료된다.

현재 선진국 및 유럽에서 현재 사용하고 있는 축산분뇨에 함유된 고농도 암모니아성 질소를 제거하는 방법은 아래 Table 7과 같다. 하지만 이러한 기술들을 단일공정으로 우리나라 축산분뇨 처리에 적용하기에는 많은 문제점들이 있음. Struvite 공법에 의한 처리는 처리시간이 짧다는 장점이 있지만 처리에 드는 화학약품 비용이 지나치게 많아 경제성에 문제가 있으며, 자연습지를 통한 혐기성 처리는 우리나라와 같이 4계절이 뚜렷하여 겨울철이 있으며 땅이 좁은 나라에서는 사용하기에 어려움이 있는 공법들이다.

유럽 및 미국과 마찬가지로 국내의 축산분뇨 처리 현황 역시 분뇨의 퇴비화, 축분처리 시스템 및 SBR(Sequencing Batch Reactor) 공정에 의한 처리 등 축산분뇨 처리에 관한 다양한 연구들이 수행되어져 왔으나 이러한 기술들 대부분이 서두에서 언급한 바와 같이 처리 시 수리학적 체류시간이 매우 길어 많은 양의 폐수를 처리하기가 곤란할 뿐만 아니라 경제성 측면에서도 많은 문제점을 야기해 왔다.

소화 및 액상부식법에 의한 축산분뇨의 처리는 암모니아성 질소의 과다 유입으로 인

Table 7. Removal methods for NH<sub>3</sub>-N

축산분뇨 처리 공법	장 점	단 점
암모니아 탈기법	-에너지 비용이 적게 소요됨.	-처리효율이 낮음. -긴 처리시간을 필요로 함. -고농도 폐수에는 단일공정으로 적용이 어려움.
자연산화법	-처리효율이 좋음. -자연친화적인 공법.	-처리에 긴 시간이 소요됨. -겨울철에는 처리가 어려움. -넓은 부지면적을 필요로 함.
Struvite 결정화 방법	-처리 속도가 빠름.	-화학약품을 사용함으로써 처리비용이 많이 소요됨. -Scale 생성으로 인한 관로의 폐쇄 현상 발생

하여 발생하는 free-ammonia 독성 영향에 의해 혐기성 소화공정의 정상적인 운영이 어려우며 후속되는 질소, 인 고도처리시 C/N 비 균형이 맞지 않아 제대로 처리되고 있지 않다. 또한 1 L 당 0.1 g 이상의 유기 인을 포함하고 있는 축산분뇨를 생물학적인 고도처리만으로 방류수 수질 기준을 맞추기가 어려우므로 재활용과 경제성을 고려한 인 제거 공정의 개발 및 적용이 필요하다.

호기 및 혐기성 소화 공법을 사용하지 않은 생물학적 고도처리의 경우 축산분뇨의 높은 암모니아성 질소로 인하여 처리 공정의 수리학적 체류시간(HRT)이 매우 길며 따라서 많은 양의 폐수를 처리하기가 곤란하고 방류수 처리 기준을 만족시키기 위하여 공정이 매우 복잡하고 조잡하게 구성되어 있는 것이 특징이다. 상기 전술한바와 같이 높은 고형물 함량 및 영양염류를 함유하고 있는 축산분뇨 처리의 문제점을 해결하기 위해서는 기존 처리 시스템의 한계성 극복이 우선 과제이며 이를 위해서는 반응시간이 짧게 요구되면서 유기물, 질소, 인을 동시에 효과적으로 처리할 수 있는 공정 개발이 시급한 실정이라 할 수 있다.

상기와 같은 축산분뇨 처리 문제를 해결하기 위해서는 짧은 수리학적 체류시간에서 축산분뇨에 함유된 유기물, 질소, 인을 동시에 처리해야 함은 물론 경제적 부가가치를 창출하는 새로운 공법이 요망됨. 고농도 유기물, 질소, 인을 짧은 수리학적 체류시간에서 동시에 제거 하는 방법 중 하나는 struvite 결정화 방법에 의해 고농도 암모니아성 질소를 사전에 제거한 후 후처리로 생물학적 처리를 도입하는 것이며, 본 연구에서 혐기성 소화액을 상기방법에 의해 처리한 결과 생물학적 처리시 free-ammonia의 독성 영향을 거의 받지 않고 질소 및 인 제거는 물론 유기물이 짧은 수리학적 체류시간에서 동시에 제거되게 된다.

Struvite 결정화에 의한 축산폐수 처리 혹은 축산분뇨의 생물학적 처리 등은 이미 많은 연구자들에 의해 수행된 바 있으나 본 연구에서처럼 전처리 개념으로 struvite 결정화 방법을 도입한 후 후처리로 생물학적 처리를 하여 free ammonia 독성 영향 없이 짧은 수리학적 체류시간에서 축산분뇨를 처리하는 기법은 본 연구팀의 독보적이며 독창적인 기술이라 사료된다.

## 제3장 연구개발 수행 내용 및 결과

### 제1절 이론적 배경

#### 1. 고온 호기성 소화 (ATAD, AautoThermal Aerobic Digestion) 공정

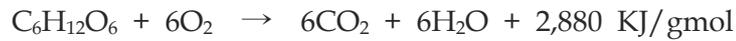
##### 가. ATAD(autothermal thermophilic aerobic digestion)의 이론적 고찰

고온 호기성 소화(ATAD) 기술은 고온 호기성 미생물들이 유기물을 소화할 때 발생하는 열을 발효장치 내부에 보존함으로써 고온 발효과정을 유지하는 공정을 의미한다. 이러한 고온 호기성 소화 기술은 크게 2가지 형태로 현장에 적용되고 있다. 하나는 반응기 측벽에 자흡식 포기/교반기를 설치하여 반응기 내에서 혼합과 동시에 산소가 공급되면서 유기물이 분해되는 시스템이고, 나머지 하나는 반응기 외부에 설치된 순환 펌프로 하부내부수를 상부로 순환시키면서 산소를 공급하는 방식이다. 이 기술의 핵심은 산소공급 방법을 잘 조절하여 미생물의 성장을 최대로 유지시키는 것이다. 고온호기성소화 방법은 주로 고온성 미생물들을 활용하는데 45 ~ 70 °C에서 활성이 강해 이를 유지시키는 것이 매우 중요하다. 실규모 반응조에서 온도를 45 °C이상으로 올리는 비용은 현장 적용을 저해하는 큰 요인이나, 자체발열이 가능한 고농도 폐수, 배출 온도가 고온인 폐수, 그리고 잉여 폐열을 이용할 수 있는 경우에는 온도증가에 따른 비용문제를 해결할 수 있다.

고온 호기성 소화 반응에는 산소의 주입이 필요하다. 고효율의 산소 전달은 준호기성 조건을 유지시켜 H<sub>2</sub>S나 mercaptan 등의 악취가 발생하지 않는다. 고온의 조건에서는 CO<sub>2</sub> 발생량이 일반적인 호기성 소화에서 보다 월등히 많다. 고온 호기성 소화 반응에서는 단백질의 분해에 의한 NH<sub>3</sub>-N의 발생으로 pH가 상승하게 되며, 고온 및 상승된 pH에 의해 암모니아의 탈기 현상이 발생한다. 고온에서의 암모니아 탈기는 중온에 비해 상대적으로 낮은 pH에서 발생한다. 이러한 암모니아의 탈기는 고온호기성 소화 공정에서의 질소제거기작으로 작용한다. 반응조의 운전이 적절치 못할 때, 즉 공기의 공급이 원활하지 못하여 혐기화되면 암모니아의 탈기보다는 H<sub>2</sub>S나 mercaptan 등이 가스가 배가스 중에 많이 함유된다.

고분자 유기물질이 분해되는 과정에서 발생하는 열은 반응조 내에 축적되어 고온미생물이 우점종으로 활동할 수 있는 조건을 만들며, 이러한 열에 의해 자가 발열의 목적을 달성하게 된다. 반응조 내부의 고온유지에 기여하는 다른 한 가지 요인은 단백질의 분해에 의해 발생하는 두꺼운 거품 층이다. 이러한 거품은 발생된 열이 외부로 손실되지 않도록 보온층 역할을 한다. 그러나 과도한 거품의 발생은 외부누출의 위험이 있으므로 실제로 고온 호기 성소화 반응조의 운전시에는 거품의 제어가 중요한 요소

가 된다. 일반적인 고온 호기 성소화 반응의 반응식은



로서, 여기서 발생된 열에너지가 고온미생물의 성장에 필요한 고온 환경을 조성한다. 고온호기성소화 반응은 세포의 생성속도( $0.3 \sim 0.5 \text{ d}^{-1}$ )와 사멸속도( $0.5 \text{ d}^{-1}$ )가 빨라서 급속한 유기물의 분해 및 잉여슬러지의 발생이 적은 특징을 가지고 있다. 또한 고온으로 인해 병원성미생물을 사멸시켜 가축분뇨의 토지 이용 시 병원성 미생물에 대한 염려를 해소해 준다.

ATAD 공정의 또 다른 특징은 고분자단백질이 저분자화 된다는 것이다. 즉, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 분해되어 액상으로 되고 리그닌만 남아 내용액 전체가 액상으로 되며 점도가 높아지게 된다. ATAD는 후속하는 생물학적공정에서의 유기물분해가 용이하도록 고분자물질을 저분자화 하므로 축산폐수 정화처리시 전처리로서 훌륭한 기능을 수행한다. ATAD 공정을 생물학적 전처리로 이용할 때 부가적으로 얻는 이점은 화학응집시 거품 발생이 적다는 것이다. 이는 저분자화된 유기물을 대상으로 응집을 실시하기 때문에 거품 발생량이 줄어드는 효과에서 기인한다. Table 1-1은 ATAD 반응조 내에서의 물리화학적 특성변화를 요약한 것이며, Table 1-2는 가축분뇨의 자원화시 기존에 사용되었던 방법과 ATAD를 이용한 방법의 비교를 나타낸 표이다.

#### 나. 공정설계

ATAD 시스템은 단일 처리된 반응조 안에서 짧은 수리학적 체류시간을 가지도록 설계된다. ATAD 시스템이 잘 교반되고 충분한 산소가 공급되는한, 반응조의 온도는 정상 상태에 이를 때까지, 즉 발열반응과 기계적 에너지 유입으로 인한 열유입과 열손실이 같아질 때까지 상승하게 된다. 온도는 공정이 산소물질 전달한계에 도달할 때까지 상승을 계속하게 된다.

ATAD 시스템을 설계하는데 있어서 고려해야 할 사항은 전농축, 반응조의 수와 형태, 후 냉각/농축, 유입슬러지 특성, 체류시간, 유입 주기, 송풍과 교반, 온도와 pH, 그리고 거품과 악취 제어이다. 미국에서 현재 설치된 거의 모든 ATAD 시스템은 두 개 이상의 반응조를 직렬로 연결하여 운전되고 있다. ATAD 시스템의 설계시 고려사항은 Table 1-3에 나타냈으며, 대표적인 설계지침은 Table 4에 나타내었다.

ATAD 시스템은 반응조에서 높게 요구되는 충분한 산소를 전달하도록, 그리고 배출되는 공기에서 잠열의 손실을 최소화 하도록 설계되어야 한다. 하수처리시설에서 흔히 사용되는 포기시스템에 준하여 ATAD를 설계하는 것은 곤란하다. ATAD 반응조내에 존재하는 환경적 조건하에서 산소 전달 계수( $\alpha$ )와 산소포화 계수( $\beta$ )는 정량화 되지 않았다. 산소전달에 영향을 주는 인자는 높은 온도와 거품 층, 그리고 낮은 용존산소 수

준이다. 거의 모든 ATAD 시스템은 반응조 안으로 산소를 공급하기위해 흡입 송풍기 형태를 사용한다. 형태는 중공사축 프로펠라, 터빈 산기기, 펌프 벤추리 흡입기와 제트

Table 1-1. ATAD 반응조 내에서의 물리화학적 특성 변화

구분	고온에서의 변화	처리공정에서의 영향
점도	증가	- Gas transfer 효율 및 교반효율 향상
표면장력	감소	- 효율 향상 및 거품발생
확산도	증가	- 효율 및 교반효율 향상
기-액 용해도	감소	- 불포화된 산소의 전달효율 감소 - 과포화된 가스(CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> 등)의 탈기 증가
고-액 용해도	증가	- 유기물과 무기물의 수용농도 증가 - 탄산염의 용해도 감소

Table 1-2. 가축분뇨의 자원화시 기존 처리공정과 ATAD의 비교

구분	ATAD	재래식 건조/부숙처리	기존 물리/화학적처리
유입분뇨	분과 뇨 혼합처리	분을 사전에 분리	뇨만 투입
운전 및 운영	운전조작이 간편 미생물 관리가 필요	부숙 보조재료의 지속적 공급	미생물 관리가 필요 최적 조건 관리가 어려움
발생슬러지	액비 EPA규격 대장균 1000마리 이하	불안정한 건조 부숙으로 농지 이용에 제한	불안정한 슬러지로 전환(불안전 가동시)
여액처리	안정적인 여액 수질유지	여액을 뇨와 별도로 처리	분리가 용이하지 않음
슬러지 안정성	2차 오염없음	재분해로 2차오염 초래	재분해로 오염 초래
슬러지 저장성	재분해가 일어나지 않음	재분해 및 발열반응 온도 상승과 악취 발생	재분해 되어 다량의 열과 악취가 수반
취기 발생	밀폐형, 악취제어 용이	개방형, 부숙시 악취발생	외부 노출형, 악취발생
퇴비화	별도의 퇴비화 설비 불필요	시, 공간 및 노동력 소요	별도의 퇴비화 설비 필요

Table 1-3. ATAD 시스템의 대표적인 설계 고려사항

시설의 구성	설계 고려 사항
전농축 시스템	농축 혹은 혼합 장치는 ATAD 반응조에 유입되는 COD 농도를 40 g/L 이상 유지하기 위해 필요하다.
반응조	반응조 수; 단열처리된 최소 2개의 직렬 연결된 반응조가 필요하고, 교반, 송풍, 거품 조절시설이 갖추어져야 한다.
스크린	6~12mm(0.25~0.5in)의 공극을 갖는 미세 스크린이 불활성 물질, 플라스틱, 고형 쓰레기의 제거를 위해 공급되어야 한다.
유입 주기	회분식 공정이 병원균 감소에 관한 A급 슬러지 요구를 만족시키는데 보다 확실하기는 하지만, 연속식 혹은 회분식 모두 사용가능하다.
거품 조절	거품 억제는 효과적인 산소 전달을 확보와 생물학적 활성도를 증진 시키기 위해 필요하다. 0.5 ~ 1.0m(1.65 ~ 3.3ft)의 여유고가 요구된다.
후 저장/탈수	후속 냉각 공정은 고형물의 압밀을 달성하고 탈수능을 향상시키기 위해 필요하다. 처리된 슬러지 냉각을 위해 사용되는 열교환기가 없는 한 최소 20일의 체류가 필요하다.
악취 조절	ATAD 시스템의 높은 온도 때문에, 상대적으로 높은 농도를 암모니아가 방출된다. 황화수소, carbonyl sulfide, methyl mercaptan, ethyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide를 포함한 환원된 황 화합물도 발생한다.
반류수 (side-stream)	악취 조절과 탈수 시스템으로부터 하수처리공정으로 되돌아오는 반류수를 특별히 고려하지 않거나 분리해서 처리하지 않으면 공정의 성능에 영향을 미칠 수 있는 구성물을 포함하고 있을 수 있다.

Table 1-4. ATAD 시스템의 대표적인 설계 지침

인자	U.S. 단위계			S.I. 단위계		
	단위	범위	대표값	단위	범위	대표값
반응조 HRT	d	4~30	6~8	d	4~30	6~8
용적부하율 TSS(40~60 g/L)	lb/10 <sup>3</sup> ft <sup>3</sup> · d	320~520	-	kg/m <sup>3</sup> · d	5~8.3	-
VSS(25 g/L)	lb/10 <sup>3</sup> ft <sup>3</sup> · d	200~260	-	kg/m <sup>3</sup> · d	3.2~4.2	-
온도(1단)	℃	35~50	40	℃	35~50	40
온도(2단)	℃	50~70	55	℃	50~70	55
교반기 형태	흡입			흡입		
산소전달 효율	1b O <sub>2</sub> /kWh	-	4.4	kg O <sub>2</sub> /kWh	-	2
에너지 요구량	hp/10 <sup>3</sup> ft <sup>3</sup>	5~6.4	-	W/m <sup>3</sup>	130~170	-

흡입기 등이다. 모든 공기 흡입 시스템과 같은 시설은 교반과 산소전달 모두를 제공한다. 교반과 산소공급에 소요되는 에너지 요구량은 Table 1-4에 나타내었다.

세포 단백질과 지질, 지방과 그리스 물질들이 분해되고 ATAD 공정의 용액 내로 방출되면서 상당량의 거품이 발생한다. 거품 층은 반응조의 단열효과와 산소 이용을 향상시키는 생화학적으로 활성을 띤 고형물을 고농도로 포함하고 있다. 그러므로 거품 층의 효과적 관리와 조절은 중요하다. 기계적 거품 제거기는 거품 제어에 일반적으로 사용되지만 스프레이 시스템과 같은 다른 방법들도 적용된다. 거품 층 제어를 위해서는 0.5 ~ 1.0 m 정도의 여유고가 일반적으로 제안된다. 한편, ATAD 시스템의 후속공정으로 기계적 탈수가 설치된 곳에서는 원심분리나 여과포 압축기의 성능 향상과 슬러지의 냉각을 위해 저장이 요구된다.

## 2. 혐기성 소화기술에 대한 기본 이론

### 가. 혐기성 소화 연혁

바이오가스를 처음 연구한 사람은, 이탈리아의 자연과학자인 알렉산드르·볼트로, 1770년경에 북이탈리아의 호수의 저질에서 소기를 채취하여 연소시험을 행하였으나, 1821년에 처음으로 아보가드르에 의해 이것이 화학기호  $\text{CH}_4$ 가 메탄이라는 것이 확실히 밝혀졌다. 더욱이 1884년, 유명한 프랑스의 박테리아 학자 파스퇴르가 축분에서 바이오가스를 채취하는 연구를 행하여, 파리 시내의 마차용 축사의 마분에서 바이오가스를 발생시켜, 가로등에 이용할 것을 제안하였다. 19세기 후반이 되어, 폐수가 혐기성 발효처리로 정화되는 것이 발견됨에 이르러, 혐기성 처리법이 큰 주목을 받게 되었다. 1897년 인도 봄베이시의 레프라 병원에서 최초로 바이오가스 플랜트가 건설되었고, 초기에는 조명용으로 이용되고 있었으나, 1907년에는 발생가스로 엔진을 구동시켜 전기를 생산하기도 하였다. 독일에서는, 수처리 기술의 전문가인 임호프가 1906년부터, 루-루지방에서 엠샤-블른넨으로 알려진 2단식 혐기성 폐수 처리장치를 실제로 이용하기 시작하였다.

제2차 세계대전까지는, 정화가스의 이용에 급속한 진보가 있었으며, 폐수의 발효능력을 높이기 위하여, 낚시찌(float) 모양의 가스용기나 고성능 교반기, 가열 구조 등이 개발되었고, 생산된 전기는 전력 회사에 판매되어, 그 역할은 컸다. 이 시기에 정화가스는 물이나 일산화탄소 및 황화수소를 포함하지 않는 가정용 연료로서 철봄베에 압축시켜 채워서 자동차의 연료로서 응용하는 시험이 행해졌다. 제2차 세계대전 전과 전쟁 중 독일에서는 연료의 수요가 점점 증가하였기 때문에 수처리 장치에서 가스 발생량을 증가시킬 목적으로, 고품질의 함유량이 높은 유기성 폐기물이 투입되었고, 이것이 지금의 혼합발효로 발전한 것이다. 1955년경에는 석유 범람시기를 맞았으며, 이 시기에는 무기질 비료가 대량 이용되었으며, 바이오가스 플랜트의 가동이 거의 정지되었다. 1972년에서 73년에 걸쳐서 발생되었던 오일쇼크시기에 환경보전의 입장에서 바이오가스에 관심을 가지게 되었다. 1980년부터 1985년 사이에, 많은 바이오 가스 플랜트가 건설되었으며, 1985년부터 1990년 사이에, 새로운 플랜트의 건설은 많이 줄었으나, 바이오가스 처리 방법에 관심을 가지고 노력하고 있었다.

혐기성 소화반응은 호기성 반응에 비해 매우 복잡하며, 환경인자에 매우 민감하다. 또한 혐기성 세균의 낮은 증식속도로 인하여 유입기질을 대사하기 위해서는 긴 체류시간이 요구된다. 동시에 질소, 인 등 영양물질의 소비속도나 소비량이 적고 냄새가 발생하며, 양호한 처리수를 얻을 수 없고, 슬러지의 침전성이 불량한 것 등의 단점을 가진다. 하지만 산소공급이 없어도 유입기질의 90% 이상이 유가(有價) 가스로 전환되며, 고농도의 기질을 처리할 수 있고, 슬러지 발생량도 4% 정도로 매우 적어 호기성 처리에 비해 상대적 장점을 가진다. 일반적으로 혐기성 세균을 이용할 경우 폐수의 COD : N : P의 비율은 300~500 : 6.7 : 1 정도이다. 일반적으로 모든 폐수가 혐기성으로 처리되는 것은 아니

며, 폐수의 농도가 적어도 1,000mg/L 이상일 경우에 주로 이용되는데, 이 정도 이상의 농도를 가진 폐수는 어차피 슬러지의 침전성을 확보할 수 없기 때문에 활성슬러지로 처리하기는 곤란하다.

#### 나. 혐기성 소화

고분자량의 유기물이 분해되어 메탄을 형성하는 과정에는 3개의 분명한 단계가 존재한다. 불용성 중합체들의 가수분해(hydrolysis), 분해산물의 발효(fermentation), 발효 최종산물을 기질로 이용한 메탄생성(methanogenesis)이다. 가수분해와 발효는 각각 액화(liquefaction)와 산생성(acidogenesis)이라고도 한다. 메탄생성 세균들이 제한된 범위의 기질만을 사용할 수 있다는 최근의 관찰로 발효와 메탄생성 사이에 휘발성 지방산으로부터 아세트산과 수소의 형성을 포함하는 네번째 단계가 발견되었다. 이 4개의 대사 경로들을 모두 나타내는 전체과정을 Figure 1-1에 나타내었다.

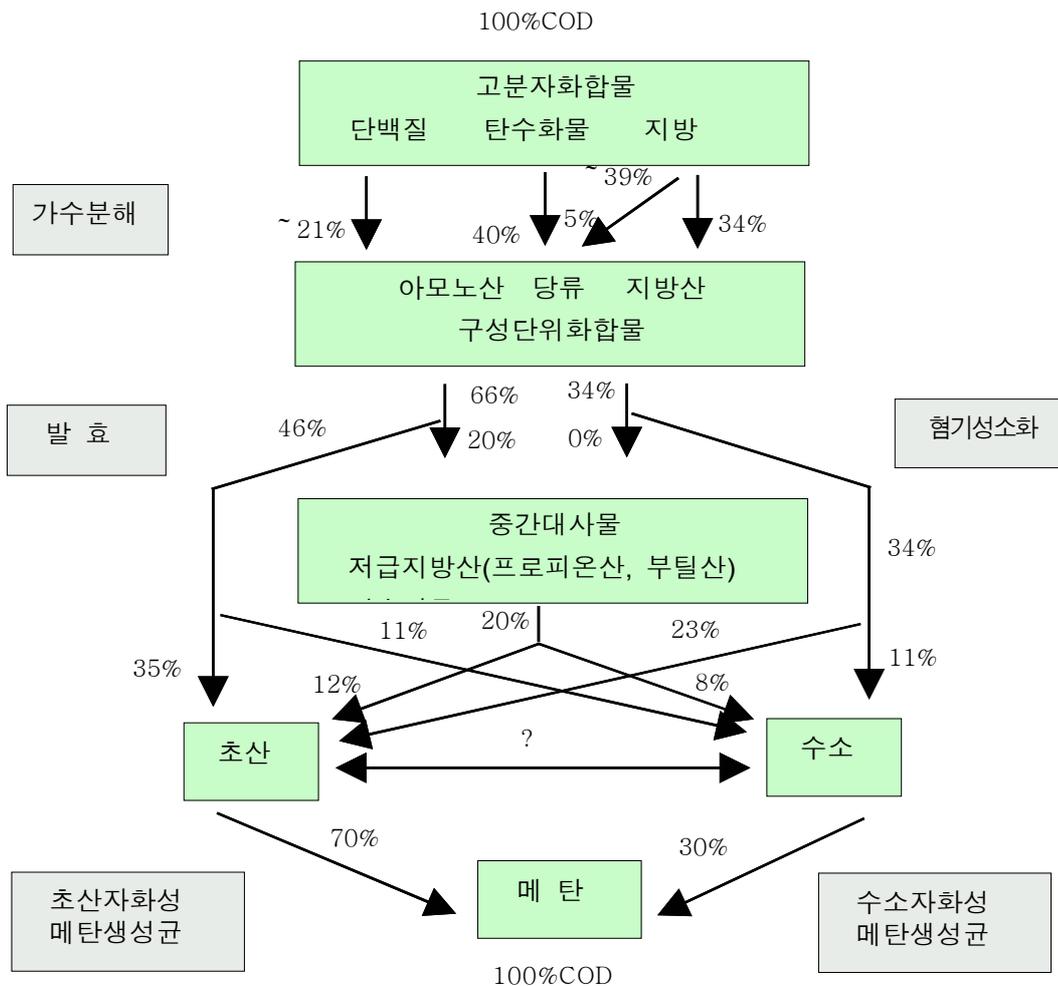


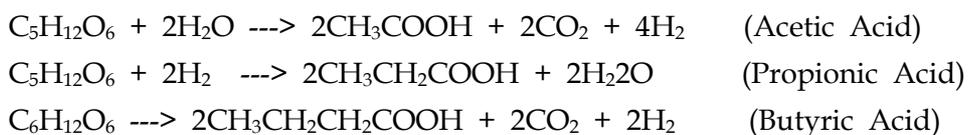
Figure 1-1. 혐기성 소화에서의 생화학적 반응

### (1) 가수분해 (hydrolysis)

하수슬러지 같은 기질의 가수분해의 첫 단계는 세포 밖에서 일어나는데 그 이유는 큰불용성의 중합체들이 세포 내로 수송되지 못하기 때문이다. 일반적으로 소수의 세균들만이 매우 큰 분자들의 분해에 필요한 효소들을 생성할 수 있으며 분자크기가 감소함에 따라 그 분해 산물들을 분해할 수 있는 세균 종의 수는 증가한다. 혐기성 소화에서 기질의 가수분해에 대해서는 알려진 것이 많지 않다. 혐기성 소화조에서는 clostridia와 micrococci가 대부분의 세포외 기질분해 효소들(extracellular lipases)을 생성한다. 이 효소들은 triglycerides를 분해하여 반응산물로 지방산(fatty acids)와 glycerol을 만든다. 아주 다양한 세포외 단백질분해 효소들(proteases)이 혐기성 소화에 관여하는데 어떤 종류들은 매우 특이성이 높으나 다른 종류들은 여러 가지 단백질과 펩티드(peptides)를 분해한다. 단백질분해 효소들은 상당히 넓은 pH 범위(5~11)에서 작용한다. pH 7~8 범위에서 활성을 보이는 특정한 효소들은 종종 아연 함유 metalloprotein들로 EDTA 같은 강력한 chelating agents에 의해 저해 받는다. 또한 어떤 종류의 단백질분해 효소들은 특별히 유기인 화합물(organophosphorus compounds)에 민감하다. 혐기성 소화에서의 다당류 중 흔한 종류는 섬유소, hemicelluloses와 녹말 등이다. 이들은 모두 초기에 다양한 세균들에 의해 생성되는 세포외 가수분해 효소에 의해 분해된다. pectin과 dextran도 혐기성 소화에서 분해된다.

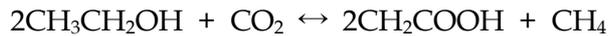
### (2) 발효(fermentation)

아미노산과 당류는 가장 쉽게 발효될 수 있는 기질들이며 일부 혐기성 미생물들은 alkanolic acids, purines, pyrimidines 등을 발효하기도 한다. 당류는 보통 알코올로 발효된다. 피루브산은 아미노산 발효의 중요한 중간물질이며 그것으로부터 lactate, propionate, butyrate, formate, acetate가 생성된다. 아세트산(acetate)이 주된 최종산물인 산생성 발효(acidogenic fermentation)는 혐기성 소화에서 양적으로 가장 중요하다. Acetate, propionate, butyrate, caproate, caprylate, valerate, heptanoate들은 혐기성 소화 공정에서 중요한 중간물질인, 휘발성 지방산(volatile fatty acids, VFA)이라고 알려진 화합물 종류를 구성한다. 아세트산은  $\beta$ -산화에 의한 긴 alkanolic acids 사슬의 분해시에도 생성되는데  $\beta$ -산화는 지방산 분자의 한쪽 끝에서 탄소 2개씩을 제거하는 순환적인 대사 과정이다. Alkanolic acids의 혐기성  $\beta$ -산화에 의해 상당량의  $\text{NADH}_2$ 가 생기게 된다. 이외에 혐기성 소화에서 중요한 역할을 하는 2가지 발효 최종산물은 이산화탄소와 수소 분자가 있다. 이들은 피루브산이 개미산(formate)을 거쳐 분해될 때 그리고 여러 가지 다른 발효 경로의 중간단계에서 발생한다. 다음 반응식은 발효(acidogenesis)에 의한 유기산 생성과정을 나타낸 것이다.

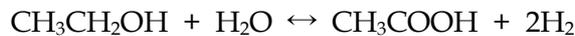


### (3) 아세트산 생성(acetogenesis)

오랫동안 메탄생성 세균들은 대부분의 발효 최종산물을 직접 메탄으로 전환할 수 있다고 알려져 있었다. 예로 순수배양이라고 간주되었던 *Methan-obacillus omelianskii*가 다음 반응을 수행한다고 하였다.



그러나 *M. omelianskii*는 최근에 두 종류의 절대 혐기성 세균의 매우 밀접한 공생 체제로 구성되어 있다는 것이 밝혀졌다. 이 체제의 첫 번째 세균은 아세트산과 수소를 생성한다.



아세트산은 직접 메탄으로 전환될 수 있는 가장 간단한 유기물 기질이므로 통틀어 절대 수소발생 아세트산생성 세균(obligatory hydrogen-producing acetogenic bacteria, OHPA)이라고 알려진 이 세균 및 관련세균의 활성은 분명히 혐기성 처리 공정의 중요한 과정이 된다.

### (4) 메탄 생성(methanogenesis)

비록 아세트산이 중요한 기질이지만 아마도 극소수의 세균만이 그로부터 메탄을 생성할 수 있다.



아세트산 분해세균(acetoclastic bacteria)인 *Methanosarcina barkeri*는 또한 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )을 기질로 이용할 수도 있다. 일부 메탄생성 세균들은 formaldehyde (HCHO)도 이용할 수 있으며 지금까지 알려진 바로는 모든 종류들이 이산화탄소를 최종 전자 수용체(terminal electron acceptor)로 이용하여 수소분자의 산화로부터 에너지를 얻는다.



이 반응은 상당히 다양한 메탄생성 세균들의 기본적인 공통성이 된다. 그러나 이산화탄소 환원의 경우보다 아세트산으로부터 약 2배의 메탄이 발생된다.

#### 다. 혐기성 미생물

혐기성 소화공정에는 각 단계별로 반응에 관여하는 미생물군이 존재하게 되는데, 이중 산생성균과 메탄생성균이 주종을 이룬다. 유기물의 가수분해와 산 발효 반응에 참여하는 미생물은 통성 및 절대 혐기성균으로 이루어지며, 산생성균은 메탄생성균에 비해서 pH, 유기산의 축적, 온도 등의 변동에 대해서 저항성이 강하고 증식속도가 빠르다.

가수분해와 발효를 수행할 수 있는 비메탄생성 미생물로서 혐기성 소화조에서 분리된 미생물에는 *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaeroblls.*, *Bifidobacterium spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus*, 그리고 *Escherichia coli*가 포함되어 있다. 기타 생리학적인 그룹으로 보면 proteolytic, lipolytic, ureolytic 화합물을 만드는 미생물과 또는 cellulytic enzymes이 있다. 메탄생산을 수행하는 미생물은 엄밀히 절대 혐기성생물인 고세균(archaea)으로 분류된다. 혐기성소화조에 동정되는 많은 메탄생성균은 반추동물의 위 그리고 강이나 호수의 유기성 침전물에서 발견되는 것과 유사하다. 미생물의 주된 속은 중온조건에서 막대형 (*Methanobacterium*, *Methanobacillus*)과 구형(*Methanococcus*, *Methanothrix*, *Methanosarcina*) 미생물이 있다.

*Methanosarcina*와 *Methanothrix*(또한 *Methano saeta*라고 함)는 메탄과 이산화탄소 생산에 아세테이트를 사용할 수 있는 유일한 미생물이다. 기타 미생물은 메탄생산을 위한 전자수용체로 이산화탄소를 이용하여 수소를 산화시킨다. *Methanosarcina*의 일부 종은 기타 종들이 저해를 받지 않는 65°C에서 저해를 받으나, *Methanothrix*는 저해를 받지 않았다. 60°C이상의 온도에서 수소이용 메탄생성균인 *Methanobacterium*은 매우 많은 양이 발견된다. 메탄생성균은 약 pH 6.7 ~ 7.4에서 가장 잘 성장하고, 유기산의 농도, 온도 등 외적환경요소의 변화에 극히 민감한 것으로 보고되고 있다. 또한 메탄생성균은 산생성균에 의해 생성된 유기산을 기질로써 이용하므로 산 생성균보다 성장속도가 훨씬 느려서, 아세트산생성 박테리아는 대략 1hr<sup>-1</sup>의  $\mu_{max}$  값을 가지는 반면 메탄생성박테리아는 0.04hr<sup>-1</sup>정도로 알려져 있다.

#### 라. 영향인자

혐기성 반응의 영향인자로는 pH, 온도, 영양물질, 알칼리도 및 독성물질 등이 알려져 있으며, 특히 이들 영향인자는 산생성 과정보다는 메탄생성 과정에 더 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

##### (1) pH

메탄생성균은 pH에 매우 민감한데, 이들 세균이 증식할 수 있는 pH 범위는 Figure

1-2와 같고, 메탄 생성을 위한 반응조의 최적 pH는 6.8~7.4 정도 이다. 반응

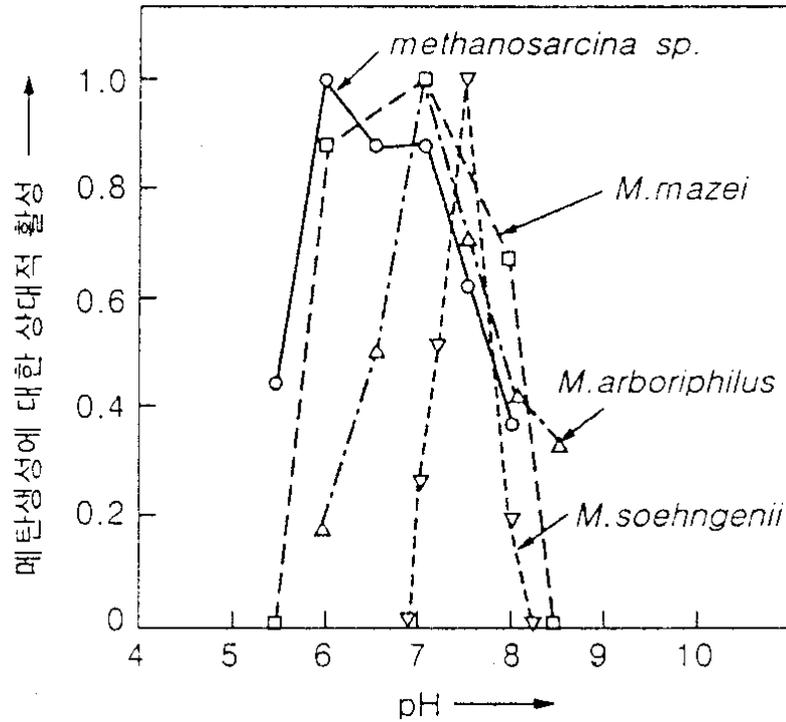


Figure 1-2. pH와 메탄생성균의 활동과의 관계

조의 pH는 유기물 분해과정의 중간생성물인 각종의 산과 생성가스인 CO<sub>2</sub>의 영향에 따른 것이다. 호기성 처리와 마찬가지로 혐기성 처리 역시 부하의 증가에 따라 중간생성물인 유기산이 축적되는데, 유기산의 축적에 따른 pH의 저하는 메탄생성균의 활성을 저해한다. Figure 1-3은 메탄생성, 전체가스중 메탄가스의 분율, 가스/유기물 비등에 대한 부하의 영향을 파악하기 위해 실시한 실험결과를 나타내고 있다. 실험부하는 4 ~ 32 kg-COD/m<sup>3</sup>·day 이었으며, 이 부하조건을 미생물 부하로 나타내면 0.4 ~ 3.2 kg-COD/kg-MLSS·day에 해당한다. 온도는 중온소화에 해당하는 38°C 정도였다. 실험결과 10 kg-COD/m<sup>3</sup>·day의 부하에서 메탄가스의 분율은 최고를 보였으며, 13 kg-COD/m<sup>3</sup>·day의 부하에서 가스 발생량 및 부하당 가스 발생량(G/F)이 최고를 나타냈다. 이때 pH는 6.3 정도였다. 한편 부하 15 kg-COD/m<sup>3</sup>·day에서 메탄의 분율 및 가스 발생량은 거의 0에 접근하였으며, 이때 pH는 6 정도였다. 이후 가스 발생량은 대폭 증가하였는데, 이 가스는 대부분 CO<sub>2</sub>와 일부 H<sub>2</sub>S였으며, 메탄의 분율은 거의 0이었다. 따라서 다른 영향인자에 의한 방해가 없다면 처리를 위한 최소 pH는 6.3 정도인 것으로 보도되고 있다. 한편 반응과정에서 생성되는 CO<sub>2</sub>는 반응조의 pH에 따라 함량이 변화하고, CO<sub>2</sub>에 기인한 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 pH 완충능력(緩衝能力)을 가진다. Figure 1-4는 소화조 상징액의 pH 완충물질 분포도를 나타낸 것이다. 그림 7에서 pH가 8에서 6.3으로 내려감에 따라 소화조의 완충능력이 크게 상승되는데, 이러한 현상은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의

완충능력에 따른 것이다.

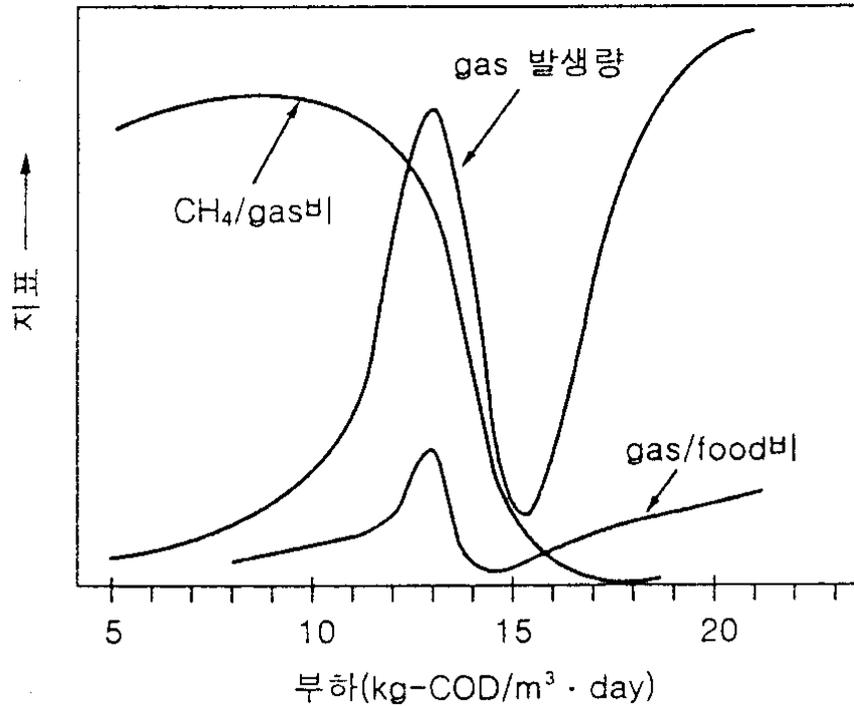


Figure 1-3. 중온 소화시 부하변화에 따른 제 특성 변화

하지만 산생성균의 증식속도는 메탄생성균보다 빠르기 때문에 부하가 일정치 이상으로 증가하거나 갑자기 변화할 경우, 산생성균이 생성한 유기산을 메탄생성균이 충분히 대사 할 수 없어, 조내에 유기산이 축적되고 pH는 하락한다. 이때 Figure 1-2와 같이 메탄생성균의 활성은 크게 저하하고 결국 반응기의 메탄 생성은 중지된다. 이럴 경우 반응기의 메탄 생성을 재개하기 위해서는 기질 공급을 일시적으로 중지해야 한다. Alkali의 첨가에 의한 인공적인 pH의 조절로 유기산 흡수에 도움을 줄 수는 있으나, 산생성균과 메탄생성균 간의 균형을 회복하는 데는 도움이 되지 않는다. 따라서 인공적인 pH의 조절은 시동기를 제외하면 오히려 해로운 것으로 생각된다. pH와 무관하게 유기산의 농도가 3,000mg/L 이상이 되면, 메탄균의 활동이 억제된다. 또한 낮은 pH는 중금속의 용해도를 높이는 등 타 영향인자와 상승작용(相乗作用)으로 혐기성 반응을 더욱 저해하기도 한다.

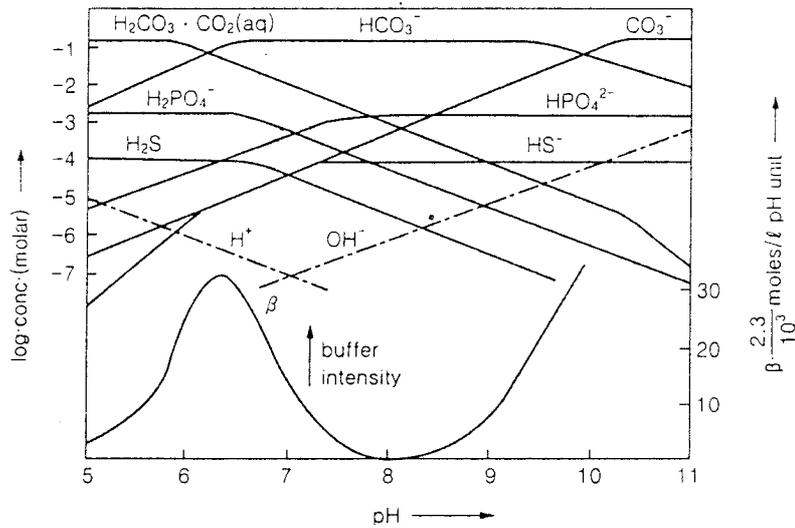


Figure 1-4. 혐기성 소화조 상징액의 pH 완충물질 분포도

## (2) 온도

유기물의 혐기성 분해에 관여하는 세균은 생존조건에 최적한 온도범위에 따라 주로 중온성과 고온성으로 나눌 수 있다. 중온성 세균은 30~40°C에서 고온성 세균은 50~60°C가 최적의 온도범위이며, 최적온도는 중온소화시 35°C, 고온소화시 55°C이다. 각 세균의 물질대사와 증식속도는 각 온도범위 내에서 온도상승에 따라 증가하여 가스의 발생량이 증가하지만 그 한계를 지나치면 효소의 변성 때문에 정지된다. 즉, 중온소화에서 45°C 이상, 고온소화에서 60°C 이상이 되면 메탄세균의 활성이 급격히 악화되어 가스 발생량은 크게 감소한다. 또한 어떠한 경우도 4°C 이하로 내려가서는 안 되는데, 그 이하에서는 산생성발 효로 전환되고 그 후 온도를 상승시켜도 쉽게 원상을 회복하지 않는다. 혐기성 소화시 발생하는 가스 중 메탄 함량은 온도의 상승에 따라 역으로 다소 감소한다. Figure 1-5는 온도변화에 따른 메탄생성균 간의 활성도를 비교한 것이다. 메탄생성세균은 타 세균에 비해 증식속도가 늦기 때문에 온도변화에 따른 pH의 변화등에 더욱 영향을 받는다. 따라서 급격한 온도 변화는 메탄생성에 역효과를 미칠 수 있는데, 역효과를 미칠 수 있는 온도변화는 중온소화에서 2°C이고, 고온소화에서는 0.5°C이다.<sup>16)</sup> 그러나 2시간 내의 온도변화에 대해서는 빠른 회복력을 가진다. 한편 Figure 1-6에서 볼 수 있듯이 40°C 부근에서 효율이 감소하는데, 이러한 최적온도는 그림 8의 메탄생성균 활성의 차이에 따른 것으로 생각된다.

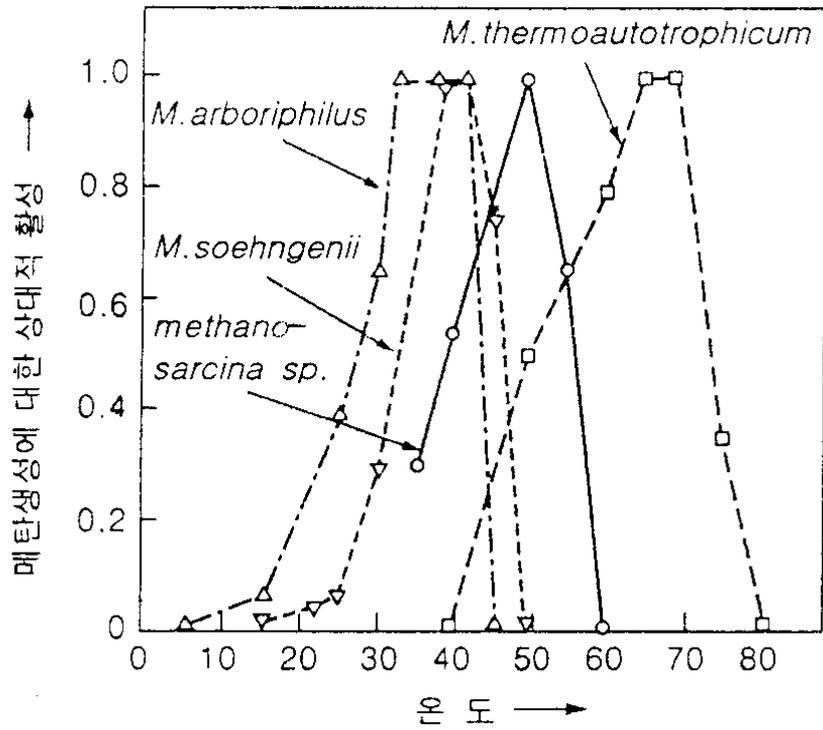


Figure 1-5. 온도와 메탄생성균의 활성과의 관계

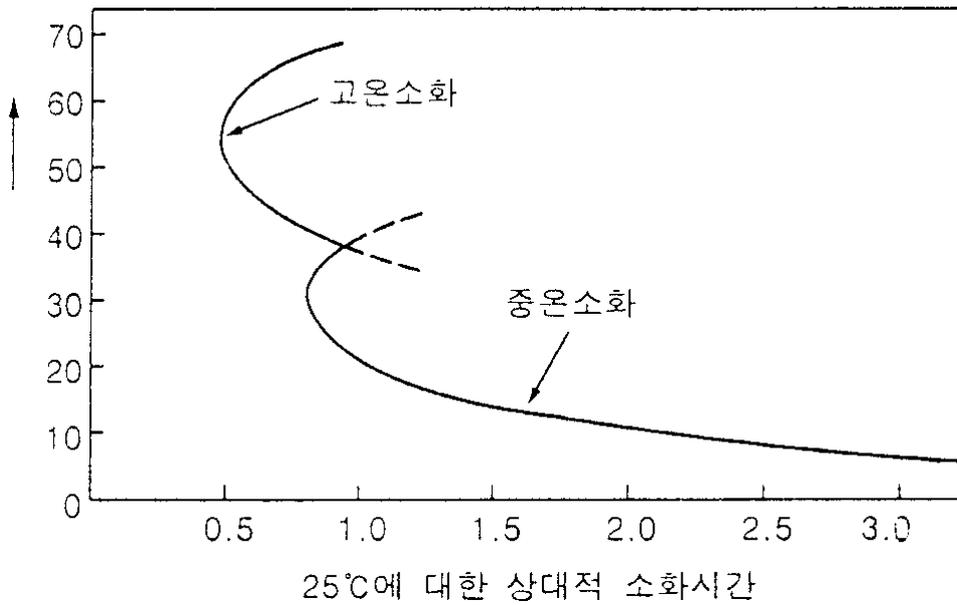


Figure 1-6. 하수슬러지 소화에 대한 상대적 소화시간(저울처리시)

### (3) 영양물질

메탄발효법에서는 폐수 자체를 메탄세균의 기질로 이용하므로, 폐수 중에 세균 증식에 적합한 영양원이 포함되어 있어야 한다. 에너지원인 탄소 외에 중요한 것은 질소와 인이다. 일반적으로 혐기성 세균을 이용할 경우 폐수의 COD ; N ; P의 비율은 300 ~ 500 : 6.7 : 1 정도면 되는 것으로 알려져 있다. 하지만 탄소와 질소의 비, 즉 C/N비는 일반 미생물과 마찬가지로 메탄세균에서도 10 ~ 20의 범위에서 가장 효율이 좋으며, 질소가 지나치게 부족하면 세균증식의 제한인자로 작용함과 동시에, 발효액의 완충력이 적어져 pH 하락을 초래한다. 역으로 질소가 과다하면 pH가 8이상이 되어 암모늄이 축적되며 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>로의 분해가 저해된다. 또한 탄소와 인의 비, 즉 C/P비 역시 100 정도에서 효율이 좋은 것으로 알려져 있다. 또한, 메탄생성균은 암모니아와 황화물을 질소원과 황원으로 사용하며, sulfur는 환원된 형태로만 메탄균에 흡수된다. 메탄생성균의 이상적인 성장을 위한 형태로만 메탄균에 흡수된다. 메탄생성균의 이상적인 성장을 위한 sulfur농도는 용해된 형태로 10mg H<sub>2</sub>S/L이며, phosphorus와 동일한 양을 필요로 한다. 메탄생성균의 정상적인 성장을 위해서는 Ni, Co, Mo, Fe, Se 등의 필수 미량 원소가 요구된다. 이들 미량원소는 메탄생성균의 주요 효소를 활성화 시키는 역할을 하며, 특히 Ni, Co, Fe은 절대적으로 필요한 것으로 알려져 있다. 또한, 혐기성 소화균은 Na, Ca, K, Mg등의 일반 양이온들이 균형된 상태로 존재하는 것을 필요로 하며, 필요로 하는 최소 농도는 40~60mg/L 정도로 알려져 있다.

### (4) 독성물질

혐기성 반응조내의 암모니아는 대개 단백질의 분해과정에서 탈아미노기 반응에 의해 생성되며, 메탄생성균은 다른 균에 비해 암모니아의 영향을 받기 쉽다. 암모니아는 pH에 따라 다음의 식과 같이 평형상태가 이동하는데 암모늄이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)보다는 해리되지 않은 암모니아분자(NH<sub>3</sub>)의 독성이 훨씬 더 강하다. 따라서 pH가 높을수록 저해작용이 커지는데, 암모니아의 수중에서 비해리율(F)은 Figure 1-7과 같다. 암모니아 분자의 허용농도는 80~150 mg/L 정도이며, 메탄생성균에 대한 암모니아의 저해는 Figure 1-8과 같이 발생된다. 즉, 세균은 NH<sub>3</sub>을 흡수하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>로 변화시키기 위해 H<sup>+</sup>를 취하고 대신 K를 배출하며 그 결과 NH<sub>3</sub>의 저해요인으로 생각된다.



중금속은 효소의 성분으로 필요한 물질이다. 따라서 소량이 있으면 메탄생성을 촉진하지만 고농도가 되면 저해효과를 나타낸다. 한편 슬러지중의 저해효과를 나타내는 방법으로 다음의 K치가 자주 이용된다.

$$K = \frac{\frac{\text{Fe}}{27.9} + \frac{\text{Zn}}{32.7} + \frac{\text{Ni}}{29.4} + \frac{\text{Pb}}{103.6} + 0.67 \frac{\text{Cu}}{31.8}}{\text{슬러지농도}}$$

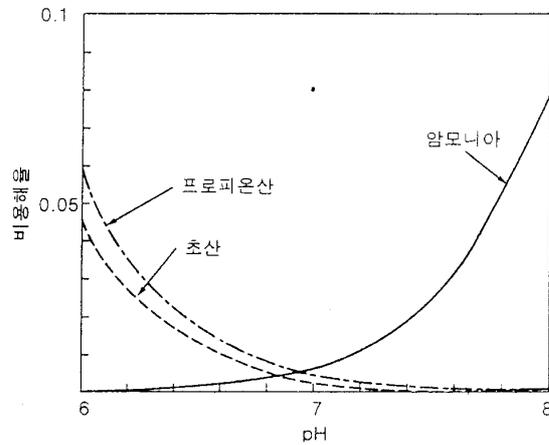


Figure 1-7. pH에 따른 암모니아 및 VFA의 비용해율

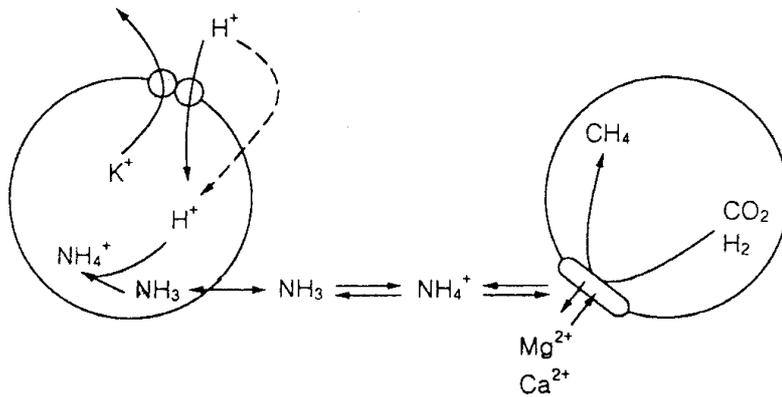


Figure 1-8. Methanospirillum hungatei에 대한 암모니아의 저해 기구

K치가 400 meq/kg 이상에서는 소화 저해의 가능성이 크지 않고, 800 meq/kg이상이 되면 확실한 저해가 나타나는 것으로 알려져 있다. 다만 중금속의 저해도는 그 가용성 농도에 의한다. 따라서 황화물, 탄산염으로 침전이나 SS에 의한 흡착은 저해효과를 경감시킨다. 반면 킬레이트의 생성에 의한 가용성의 증가는 저해효과를 상승시키며, 온도의 상승은 금속황화물의 용해도를 높이는 효과가 있다. 무기 양이온은 Table 1-5과 같이 반응 억제 정도가 낮은 물질로 순양에 따라 미생물의 내성이 증가한다. 또한 특정의 경쟁이온(antagonistic ion)이 있으면 급감한다. 양호한 소화조에서 VFA(휘발산)의 농도는 50~500mg/L이다. 메탄생성균에 대한 VFA의 허용농도는 VFA의 종류, 세균의 순치정도나 종류에 따라 다르지만 일반적으로 2,000mg/L 정도이다. 초산(CH<sub>3</sub>COOH)

은 가장 저해가 적은 것으로 알려져 있으며, 프로피온산(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH)은 3,000mg/L 정도인 것으로 알려져 있다. VFA의 독성은 그 용해상태에 따라 다르며 비용해상태의 VFA(UFA:unionized volatile acid)가 세포막을 통과하기 쉽고 독성도 강하다. 초산과

Table 1-5. 양이온이 독성을 나타내는 최대 이온농도(mole/L)

이온	기타이온<10mg/L		경쟁이온존재	
	비순화	순화	비순화	순화
Na <sup>+</sup>	0.2	0.3	0.25~0.3	>0.35
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.1	0.15~0.18		
K <sup>+</sup>	0.09	0.15	0.15~0.2	>0.35
Ca <sup>2+</sup>	0.07	>0.2	0.13	>0.2
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.075	0.1	>0.14

프로피온산의 비용해율(F)은 다음 식으로 나타낼 수 있다. 이 식에서 pH의 저하는 UFA를 증가시켜 메탄균의 증식을 저해한다.

$$F=10^{(pK_a-pH)} \cdot (1+10^{(pK_a-pH)})^{-1}$$

폐수 중의 황산이온, 아황산이온은 혐기성 처리과정에서 환원되어 황화물을 생성한다. 또 황을 함유한 아미노산의 분해과정에서도 황화물이 생성된다. 황을 함유한 물질은 황산염<차아황산염<아황산염<황화물의 순으로 메탄생성균(초산분해 메탄생성균)에 저해작용이 크다. Table 1-6은 황산염환원균에 의한 황화물의 환원과정을 나타낸 것이다. 황산염환원균에는 메탄균과 동일한 기질을 이용하는 종류가 있고, 이들은 반응열역학적으로 메탄균에 비해 유리하다. 또한 pH나 온도변화에 대해서도 저항력이 크기 때문에 황화물의 생성과 함께 메탄생성률이 감소한다. 황화물의 저해가 나타나는 농도는 보고에 따라 다르지만 가용성 황화물의 농도로 100~300 mg/L 정도인 것으로 알려져 있으나, H<sub>2</sub>S는 수중에서 다음과 같이 해리되기 때문에 그 저해작용은 pH에 의존한다. Figure 1-9는 전 용존 황화물에 대한 비해리 H<sub>2</sub>S의 비율(*f* H<sub>2</sub>S)과 pH와의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 H<sub>2</sub>S는 pH의 하강에 따라 크게 증가하는데, 비해리 H<sub>2</sub>S는 강한 저해작용을 보인다. 이것은 전하를 띄지 않은 분자가 세포막을 확산·통과하기 쉽기 때문이다.

Table 1-6. 메탄생성과 황산염환원의 반응열(표준상태)

반응	반응열(KJ)
메탄생성	
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.9
$\text{CH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3$	-31.0
황산염환원	
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4 + \text{H} \rightarrow \text{HS} + 4\text{H}_2\text{O}$	-152.6
$\text{CH}_3\text{COO} + \text{SO}_4 \rightarrow \text{HS} + 2\text{HCO}_3$	-71.1

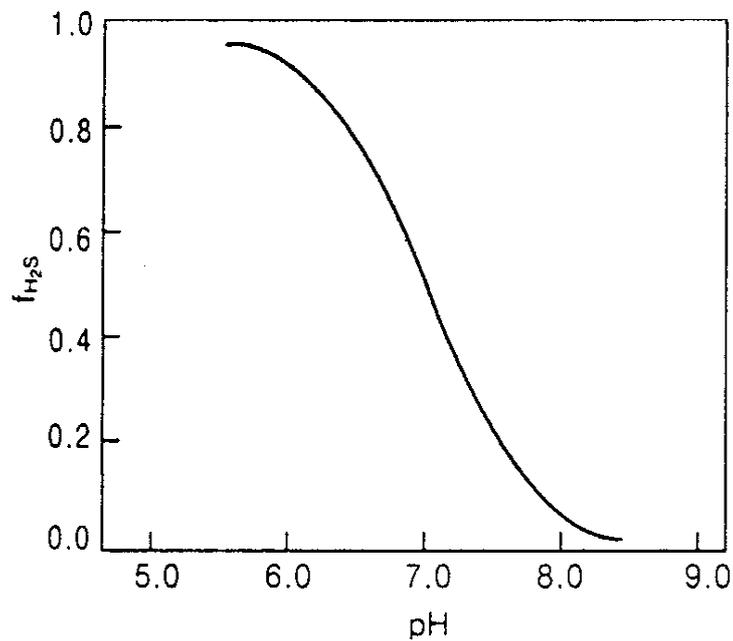


Figure 1-9. pH에 따른 전 용존 황화물에 대한 비해리 H<sub>2</sub>S의 비율( $f_{\text{H}_2\text{S}}$ )

#### 다. 혐기성 소화 반응조

혐기성 메탄발효공정은 Table 1-7과 같이 산생산 단계, 메탄생산 단계의 2단계로 나눌 수 있는데, 각 단계에서의 미생물은 영양적 요구성 및 생리적인 특성이 매우 달라 외부에서의 조건이 바뀌면 각 단계에서 생물군 사이의 불균형으로 인해 저해를 받게 된다. 그러므로 두개의 반응조인 산생성 단계와 메탄생성 단계로 구분하는 2단계 발효공정이 제안되었다. 1단계 반응조에서는 하나의 반응조에서 산생성과 메탄생성이 동시에 일어나서 그로 인해 각 단계를 최적 상태로 조절하기가 불가능했고, 외부에서 유입되는 폐액의 변화에 민감하게 반응 안정성이 깨지는 경우가 발생한다. 2단계 발효에서는 각 단계에서의 환경조건을 적합하게 유지시켜 줄 수 있으며, 메탄반응조의

loading rate(over load)를 적절히 조절함으로써 pH의 급격한 저하나 저급 지방산의 축적으로 인해서 메탄발효가 저해되는 것을 방지할 수 있다. 그러나 여러 이유로 인해 메탄발효조가 정상적으로 조절되지 않으면 메탄발효조 내의 수소 분압이 증가, syntropic bacteria의 반응이 저해를 받아 유기산중, 특히 propionate의 축적으로 인해 반응에 저해가 일어나게 된다. Propionate는 acetate로 전환되는 반응의 자유에너지 변화가 크기 때문에 다른 화합물에 비해 분해가 어렵다. 또한 유기산의 축적으로 인해 pH가 급속하게 떨어지게 되면 해리하지 않는 유기물이 uncoupler로 작용, 미생물의 성장이 억제되어 메탄발효의 저해가 더욱 더 심하게 된다.

Table 1-7. 1단계와 2단계 운전조건의 비교

	과정	산소	온도(°C)	유기물 농도	pH	산화환원 전위
1단계	가용화과정 (산발효과정)	통성 혐기성	30~40	2~4%	4~4.5	+100~ -100
2단계	메탄발효 과정	절대 혐기성	중온소화 30~40 고온소화 50~55	3,000mg/l 이하	6.5~7.5	-150~ -400

#### (1) 단상 반응기

단상 메탄발효조는 하나의 반응조에서 액화, 가수분해, 산생성, 수소생산, 메탄생산을 동시에 하는 대표적인 메탄발효로 오래되었고, 많은 실용화사례가 있으며 또한 지금까지 가장 많이 보급되어진 발효방식이다. 단상 메탄발효는 속도가 늦은 메탄 생성과정이 윗속되기 때문에 반응조는 대형화되고 또한 온도유지와 빠른 혼합을 하기 위하여 여러 교반속도, 가온방식을 필요로 하게 된다. 단상 메탄발효는 분뇨, 도시하수오니, 가축분뇨처리에 이용되고 있는 사례가 많고 그 외의 경우로 알콜증류폐액, 항생물질폐수, 효모제조폐수, 식품공업 등에 응용되고 있다.

#### (2) 이상 반응기

메탄발효는 고농도폐액을 처리한다는 관점에서 많은 이점이 있다. 활성오니법등과 비교하여 운전동력이 적다는 점, 고농도의 폐수처리가 가능하다는 점, 장치가 활성오니법과 비교 간단하면서 오니의 발생량이 적다는 점, 메탄가스의 재이용이 가능하다는 점이다. 반면, 단점으로는 처리속도가 늦다는 점, 반응기의 대형화, 많은 비용이 들어간다는 점이다. 그러나 산생성과정(액화, 가수분해를 포함), 수소생성, 식초산생성 및 메탄생성과정을 분리, 각각 최적 pH와 온도조건에서 운전을 하게 되면, 단상반응기에 비하여 고속처리가 가능하게 된다. 이런 메탄처리발효를 이상식 메탄발효조라 하며, 주로 에너지 절약형 폐기물처리로 실용화되어 있다. 도시쓰레기나, 주정폐액, 농수산 폐기물 등에 다양하게 접근되고 있으며, 대표적인 2상식 메탄발효조의 처리흐름을 Fig

Figure 1-10에 나타내었다. 액화·산생성과 가스화과정으로 구분 되어있고, 액화·산생성과정은 미산성의 조건에서, 가스화과정은 약알칼리조건에서 운전되고 있다. 메탄 반응조에 비해액화 산생성반응조는 소형이며, 체류일수가 산발효는 2일정도, 메탄발효조는 6일정도로 전체 8일정도 소요된다. 메탄발생량이 240~320NL/kg-vs일수 단축, 메탄수율의 향상, 메탄농도 증가 등을 보였다.

### (3) 고효율 반응기

혐기성 소화공정은 전통적으로 완전혼합 생물반응기에 의하여 부유성 유기물의 안정화 혹은 용존성 유기물을 함유한 폐수의 처리에 적용되어 왔으며 처리부산물로

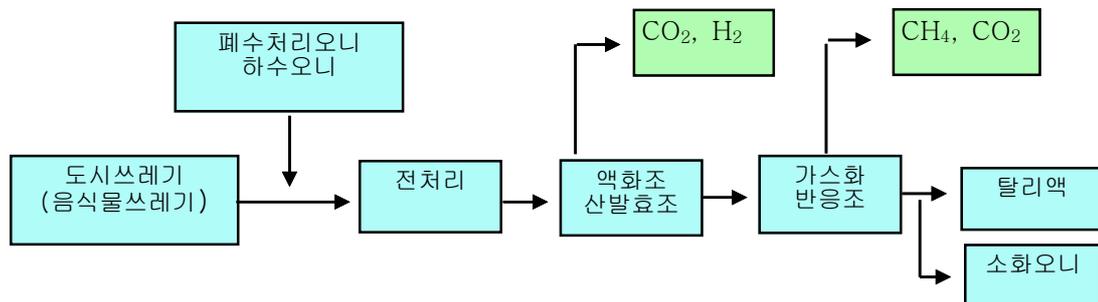


Figure 1-10. 이상식 메탄발효 처리 흐름도

메탄을 발생하며 슬러지 발생량이 적은 장점이 있는 반면, 관여 미생물은 환경에 민감하여 공정이 불안정하고 성장속도가 느려 장기간의 수리학적체류시간을 요구하므로 시설의 소요규모가 커야하는 단점이 있다. 그러나, 최근 이러한 재래식 혐기성 공정의 단점을 극복하기 위하여 반응기에 biomass를 고농도로 유지함으로써 공정이 안정되고 높은 유기물부하(OLR)가 가능한 Figure 1-11와 같이 upflow anaerobic sludge bed(UASB), anaerobic filter(AF), UASB와 AF의 혼합형인 anaerobic sludge bed filter(ASBF), anaerobic fluidized bed(AFB), anaerobic expanded bed(AEB)등이 개발되었으며 실제 고농도의 유기물을 함유한 산업폐수의 처리에 적용되고 있다.

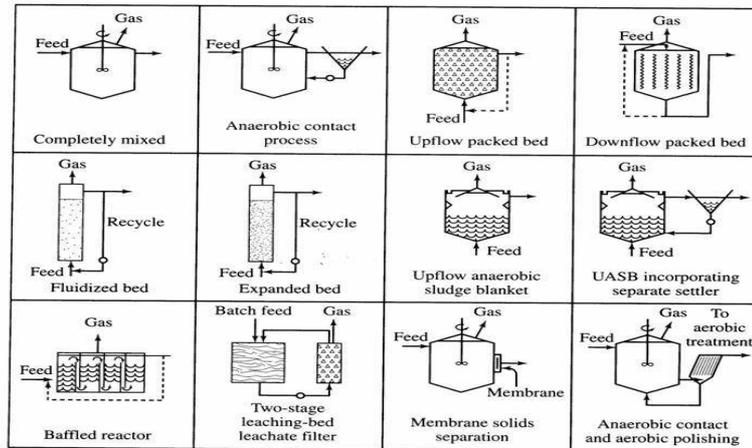


Figure 1-11. 전형적인 고효율 혐기성 소화 반응기

라. 혐기성 소화의 전처리

전처리 방법들은 안정화 및 폐기, 슬러지 팽화, 탈수, 질소제거, 재활용, 병원균의 감소와 같은 폐수와 슬러지 처리과정의 개선을 위하여 적용되었다. 이러한 슬러지 전처리는 미생물 세포벽의 파괴로 인해 세포 구성물질의 가수분해를 촉진하고, 이로 인해 슬러지의 생분해성을 높이는 것으로 알려져 있다. 슬러지 분해의 기본적인 원리는 분해 가능한 물질로의 전환인데 슬러지 고형물의 입자 크기를 감소시키고 미생물 세포내 물질을 보호하는 세포벽을 파괴하는 것이다. 따라서 슬러지 감량화는 전처리의 과정을 통해 잉여슬러지 또는 소화슬러지의 분해로 분해 가능한 슬러지를 증가, 슬러지의 발생량을 감소시키는 것을 말한다. 즉 생물학적 소화능을 개선시키는 과정이라고 할 수 있으며, 생물학적 소화는 생물학적 메카니즘에 의해 분해가 가능한 유기 슬러지의 분해과정으로 정의할 수 있다. 슬러지 분해에 있어서 물리적(기계적), 생물학적, 화학적 전처리 방법으로 입자상 물질의 크기를 감소시킬 수 있는데, 지금까지 적용되어온 전처리 방법중 기계적 처리방법은 초음파, ball mill, homogenizers 방법. 화학적 처리방법은 전자빔처리, 오존, 산, 알칼리방법 마지막으로 열처리, 동결·융해처리, 효소첨가에 의한 생물학적 가수분해 효율 향상 등이 있다. 특히 알칼리 전처리는 슬러지의 호기성, 혐기성 분해공정과 결합하여 효율적인 슬러지 감량화 방법으로 제시되고 있다.

(1) 열처리 방법

혐기성 소화법은 유기성 폐기물의 감량, 유기성 폐액의 안정화를 도모하고, 유효 이용가스인 메탄가스를 생성하는 이점이 있다. 그러나 많은 처리장에 있어서 혐기성 방법을 이용 에너지의 회수를 충분히 하지는 못하는 실정이다. 이러한 에너지의 회수를 위해선 혐기성 소화능력의 개선에 관한 연구가 이루어져야 한다. 그 한 방안으로 혐기성 소화과정의 전처리 방법 중 열처리방법을 도입하는 것을 들 수 있다. 열처리 공법을(60~180℃) 전처리방법으로 사용할 경우 열의 주입은 대부분 열교환기나 슬러지에

증기를 가하는 방법을 사용하여, 열처리를 통해 세포벽을 파괴하여 구성성분중 하나인 단백질의 가수분해를 할 수 있다. 열처리 온도 및 시간을 각각 100~225°C, 30~240분으로 열처리한 일차슬러지 및 잉여슬러지를 기질로서 소화일수 15일, 조내온도 35°C의 혐기성 소화조를 사용 열처리의 효과를 조사하였는데, 일차슬러지에서 열처리의 효과가 거의 발생하지 않았으나, 잉여슬러지에서는 열처리의 효과가 발생한 것으로 나타났다. 또한 열처리 온도 100°C에서 14%, 175°C에서는 60~70%의 가스가 증대되었다. 열처리 온도 175°C 이상에서는 열처리시 발생하는 저해물질의 생성에 따라 가스의 증대율이 저하되었다. 하수 슬러지를 고온 열처리시 알코올이나 알데이드같은 저해물질이 생성된다. 또 최적의 열처리온도는 150°C이고, 소화일수는 10일에서 가스증대율은 일차슬러지가 1.2배, 잉여슬러지가 2배이었다.

열 전처리는 슬러지를 고온 고압 상태에서 열에 의해 세포 내부수의 방출을 통하여 폐슬러지내 액체로부터 고체의 분리를 증진시키고, 미생물의 세포벽을 파괴하거나 용해하여 내부수를 방출시키고 탈수성을 향상시키는 방법이다. 열 전처리는 처리 후 감량화율을 크게 증가시킬 수 있으며, 탈수성 및 병원성 미생물을 사멸시키는데 효과적인 처리 방법이다. 그러나 일반적으로 높은 처리 온도에 의해 처리비용이 증가하기 때문에 감량화 시스템에 적용할 경우 면밀한 검토가 필요한 처리방법이다. 노르웨이 Cambi사의 열전처리 기술은 165°C로 스팀 가온시켜 분해시키는 기술로, 전처리에 의해 건조고형물함량 15-20%로 탈수하여야 한다. 유럽에 8개소에 적용된 실적이 있으며, 슬러지 감량화율은 65-70%, 소화가스 증가량은 30-50%라고 알려져 있다.

## (2) 초음파처리

일반적으로 초음파란 16kHz 이상의 진동수를 가지고 있는 음파를 말하며, 이러한 초음파의 반응도를 향상시키는 에너지원으로 공동화(Cavitation) 현상이 있는데, 진행 과정은 핵의 생성, 기포의 성장, 충분히 성장한 기포의 폭발적 파열등 3단계로 나타난다. 여기서 임계값 세기란 공동화 현상을 일으키기 위한 최소의 초음파 음양강도를 나타내며, 초기에 공동화 현상을 생성시키기 위해서는 초음파 반응의 진행을 위해 필요한 초음파 세기보다 50%이상 크게 해주어야 하며, 화학반응 속도는 일반적으로 최소의 음양강도 이상에서 초음파의 세기에 비례하며 최적의 초음파 세기에서 반응시에 가장 높은 반응률로 생성물을 얻을 수 있다.

유기물 제거 메카니즘은 개시반응, 전파반응, 종결반응으로 진행되어지며 ① 개시(Initiation)반응으로 라디칼이 생성되는 단계로서, 강력 초음파를 조사하게 되면 수중에 있는 물질이 라디칼을 형성하게 된다. H<sub>2</sub>O는 H 라디칼과 ·OH 라디칼로 해리, 수중에 포함된 상태인 유기물 등도 라디칼을 형성하게 된다. ② 전파(Propagation)반응 개시반응 단계에서 생성된 라디칼에 의해 새로운 라디칼이 생성되는 단계. 수중에 생성된 라디칼은 산소 혹은 반응산물등과 반응하여 새로운 라디칼을 형성한다. ③ 종결(Termination)반응 라디칼이 소멸되는 단계. 생성된 라디칼이 10<sup>6</sup>초안에 반응에 참여하

여 소멸된다. 유기물의 존재유무에 따라 생성되는 물질이 다르다. 유기물이 있을 때 유기물과 반응하여 유기물을 분해시키는 반응이 이 단계에서 일어난다. 반면에 유기물이 없을 때는 라디칼과 라디칼이 반응하여 다시  $H_2O$ 로 되돌아가거나  $H_2O_2$ 를 생성한다.

초음파에 의해 유기물 분해시 영향을 주는 인자들은 초음파의 음향강도, 주파수, 온도, pH, 용존가스의 농도, 초음파조사시간, 반응물질등이 있다. 먼저 음향강도의 경우 높을수록 공동화 임계값을 증대시켜 공동화 기포와 충돌하는 회수를 높게 유지해야 반응효과가 증대되지만, 높은 주파수에서는 공동화 발생이 중단 그로인해 반응율을 저하시킨다. pH가 높으면 수용액의 OH농도가 증가되어 OH 라디칼 생성률이 증가하게 되고, 반응속도 또한 이로 인해 빨라진다. 반대로, pH가 낮으면 반응 메카니즘과 같이  $HO_2$  라디칼의 증가로 인해 산화분해 반응이 촉진되게 된다.

슬러지 부피의 감량과 생분해율 증가를 위해 TVS 27,800mg/L, SCOD 280mg/L인 잉여슬러지를 초음파(3.6kW, 주파수 31 kHz)로 96초 동안 조사시켰을 때 SCOD는 6,700 mg/L로 증가하였고, 평균입경이 165 $\mu$ m에서 초음파 분해 후 85 $\mu$ m로 입자크기 분포가 나타났다. 또한 초음파 분해 후 혼합액으로 회분식 혐기성실험을 37 $^{\circ}$ C에서 한 결과 소화 2일 후 잔류 VS는 45.8%, 초음파 분해 50.3%를 나타내었고, 소화 8일 후는 잔류 VS가 44.3%를 나타냈다.

### (3) 화학적 처리

산, 알칼리 주입을 통해 슬러지내 유기물을 가용화시키는 전처리 방법은 알칼리처리 방법이 산처리 방법에 비해 효과적인 것으로 알려져 있고, 대개 주입량은 40~60meq NaOH/L, 시간은 12시간 전후로 실험을 행한 경우가 대부분이다. 알칼리 주입을 통한 전처리 방법은 다른 방법에 비해 가용화 효과가 매우 크기 때문에 고형 유기물내 가용화할 수 있는 최대 COD 산출기준으로 삼기도 한다. 하수슬러지를 시료로 사용 알칼리제의 종류에 따른 알칼리 전처리의 효율을 검토하였는데, NaOH, KOH,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$  등을 이용시에, COD 용해율의 경우 NaOH 39.8%, KOH 36.6%,  $Mg(OH)_2$  10.8%,  $Ca(OH)_2$  15.3%로 알칼리제의 종류 중에서 NaOH가 가장 높은 COD 용해율을 나타냈다. 한편 산, 알칼리 주입을 통한 잉여슬러지의 전처리는 단독처리보다는 열처리와 같이 이루어지고 있다. 잉여슬러지를 화학적 처리(0.6g NaOH/g VSS), 열처리(180 $^{\circ}$ C), 열·화학적 처리(0.3g NaOH/g VSS, 130 $^{\circ}$ C)로 전처리하여 혐기성소화(HRT 8days)를 시켰을 경우 전처리하지 않은 잉여슬러지에 비해 메탄생성율이 1.4배, 1.8배, 2.2배 정도 증가하여 열·화학적 처리의 효율이 가장 높은 결과를 보였다. 또한 잉여슬러지를 열·화학적 처리시에 잉여슬러지의 유기성분인 protein, lipid, carbohydrate의 생분해도가 증가 혐기성 소화효율을 높일 수 있었다.

#### (4) 오존처리

오존처리에 의한 유기물 제거는 용해성물질과 오존이 직접 반응하여 분해되거나 오존이 수중에서 분해시 생성되는 OH 라디칼에 의해 산화되며, 유기물로 구성되어 있는 하수슬러지 같은 경우는 오존에 의하여 슬러지가 분해되어 용존성 유기물로 전환되고 수중에서 분해시 생성된 OH 라디칼로 인해 슬러지의 세포벽을 산화시켜 미생물의 표면에 손상을 주어 유기물을 용출하게 된다. 잉여슬러지의 생성을 감소시키기 위해 활성슬러지 공정에서 오존처리를 적용한 연구에서 포기조의 MLSS 4,000mg/L, 유기물 부하량 1.0kg/m<sup>3</sup>·d로 운영되고 있는 하수처리장의 잉여슬러지 발생량을 줄이기 위하여 반송슬러지 30%를 오존 0.04gO<sub>3</sub>/gSS로 산화시켜 포기조로 투입시에 슬러지 생성계수(Y)가 0.4gSS/gBOD<sub>rem</sub>에서 0.0gSS/gBOD<sub>rem</sub>로 감소되어 6주동안 잉여슬러지의 인발없이 35%의 슬러지를 감량함으로써 미생물의 축적없이 포기조를 일정하게 유지시킬 수 있었다.

#### (5) 동결·용해처리

동결·용해처리는 하수처리장의 활성슬러지를 동결시킨 후, 용해시킴으로써 슬러지의 floc 구조를 변화시키고, 호기성 미생물에서 ECP(Extracellular polymers)를 방출시켜 후처리시 소화효율 개선, 탈수성을 증가시키는 방법이다.<sup>29)</sup> Lee와 Hsu는<sup>30)</sup> 슬러지의 동결·용해 처리시에 평균 동결 속도는 40mm/h이상이라고 보고하였다. 하수슬러지에 포함된 유기물의 용출은 동결속도와 연관이 있는데, 속도가 늦을수록 즉, 온도를 천천히 낮추어 동결처리할수록 세포로부터 유기물의 용출이 많고 용해성 단백질량도 증가하여 탈수성 개선, 혐기성 소화효율 향상에 따라 시설의 문제 등으로 현장 적용에 어려운 점이 있다.

### 3. 축산폐수의 환경친화적 고도처리

#### 가. 간헐폭기 활성슬러지

간헐폭기 활성슬러지는 포기와 비포기 교반이 교대로 반복되는 간헐 포기식으로 운전되고 경우에 따라 유입 조건에 따라 간헐주기를 임의로 조절할 수 있으므로 1) 간헐주기를 조절하여 반응조의 용량을 변경한 것과 같은 효과를 발휘하고 2) 운전방법을 변경하여 다양한 처리공정을 구성할 수 있으며 3) 유량, 농도등 유입조건에 대한 대응능력이 우수하다. 또한 4) 무산소조건에서 호기조건으로 전환을 반복하므로 포기효율이 우수하다.

특히, 영양염류를 처리하기 위한 방법으로 간헐포기 방법을 적용하는 것은 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. 간헐포기 공정은 한 반응조 안에서 질산화와 탈질 반응을 수행하는 미생물들이 공존할 수 있는 환경을 제공해 준다는 장점이 있다. 호기/비포기

의 적절한 시간 구성이 공정 운영에 매우 중요한 변수로 알려져 있으며, 한 반응조 안에서 질산화와 탈질 반응이 동시에 이루어지기 때문에 알칼리도 농도가 적은 폐수 처리 시 매우 유리한 장점을 가지고 있다. Fill and draw 형태의 활성슬러지 반응조 및 oxidation ditch process에서 간헐포기 방식의 적용시 영양염류의 제거효율이 크게 향상되었음이 보고된 바 있다. 또한 Johannesburg의 Alexandra 및 Olifantsfontein 하수처리장에서는 영양염류를 처리하기 위해 surface aerated를 on/off 시키는 방법을 이용한 바 있다. 활성슬러지 공정에서 기존의 24시간 포기방식을 변형하여 영양염류를 처리함으로써 포기 시 소요되는 경비를 대폭 절감할 수 있으며, 반응조내에서 호기성 상태에서 생성된 질산성 질소를 탈질과정을 거쳐 적절히 처리함으로써 주입산소를 효과적으로 이용하고 기존의 24시간 포기방식으로 운영 시 최종침전조에서 탈질반응에 의한 슬러지 부상현상을 효과적으로 해결할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 기존 처리시설에서 영양염류를 처리하기 위한 시설의 추가배치 및 보완이 시급한 현재의 상황에서 기존의 활성슬러지 처리시설을 크게 변경하지 않고 운영인자만을 변형하여 영양염류를 효과적으로 처리할 수 있다면 보다 경제적인 방법이 될 것으로 판단된다.

#### 나. 간헐포기 공정의 축산폐수 응용

간헐포기 공정은 축산폐수 혐기성 소화액의 질소 제거에도 매우 효과적임이 그동안의 연구로부터 알려져 있다. 축산폐수 혐기 소화액은 암모니아성 질소 농도가 매우 높고 C/N 비가 낮기 때문에 일반적인 영양염류 처리 공정으로 처리 시 질산화에 소요되는 산소 공급에 따른 운영 경비가 많이 들고 낮은 C/N 비로 인해 탈질시 어려움이 예상된다. 반면에 간헐포기 공정은 상기에서 언급한 바와 같이 산소의 on/off 방식을 채택함으로써 산소공급에 소요되는 에너지 비용을 절감 할 수 있고 호기 시간의 적절한 제어를 통해 부분적인 질산화 (partial nitrification: 암모니아성 질소를 질산성 질소로 완전 산화시키는 것아 아니라 아질산성 질소 까지만 산화시킴)를 유도함으로써 탈질시 소요되는 유기물 양을 감소시킬 수 있어 낮은 C/N 비를 가진 혐기 소화액 처리에 매우 적합한 공정이라 할 수 있다. 따라서 partial nitrification 유도를 통해 산소 공급에 소요되는 에너지 경비를 줄이고 탈질시 소요되는 유기물 양을 최소화 할 수 있다면 간헐포기 공정의 최적화를 이끌어 낼 수 있다.

잘 알려진 간헐포기 공정의 특징은 다음과 같다. 우리나라에서 충분히 검증된 하수처리방법이므로 위험부담이 없다. 우리나라에서 건설 및 운전관리기술이 가장 많이 축적되고 실규모에서도 충분히 검증된 표준활성슬러지공법 또는 접촉산화공법에 해당되므로 위험부담이 없다. 질소, 인 제거효율이 우수하고 유기물이 부족한 하수의 고도처리에 적합하다. 유입유기물을 용존성과 고형성으로 분리하여 각각 전탈질과 후탈질반응에 이용할 수 있고 미생물의 내생호흡에 의한 유기물과 폐유기물도 탈질반응에 이용하므로 질소·인 제거효율이 우수하고 C/N비가 낮은 우리나라 하수의 고도처리에

적합하다. 유입조건의 변화에 잘 대처할 수 있다. 간헐주기를 조절하면 반응조 용량을 변경하는 효과가 발휘되고 다양한 처리공정을 구성 할 수 있으므로 유입조건의 변화에 따라 최적공정을 선택하여 잘 대처할 수 있다. 생슬러지가 발생되지 않고 슬러지발생량도 적다. 생슬러지를 유기산 발효하여 탈질반응에 이용하고 미생물의 내생호흡에 의한 탈질반응도 활발하게 이루어지므로, 생슬러지가 발생되지 않고 슬러지발생량도 적다. 악취와 소음 등 2차 오염이 발생되지 않는다 간헐포기장치는 처리시설에서 발생하는 취기를 반응조에 흡입하여 활성미생물에 의하여 분해되도록 하고 구동부위가 수중에 설치되는 구조이므로 악취와 소음발생이 없다. 내부순환기능이 구비된 간헐포기장치는 내부순환시설을 건설하거나 동력을 사용하지 않고서도 전탈질공정을 추가로 제공할 수 있으므로 효율적이고 경제적이다.

## 제2절 자가 발열 고온 호기소화(ATAD) 공정의 개발

### 1. 유입 축산분뇨의 특성과 농산 유기성 폐자원의 생분해도

본 과제는 축산분뇨를 비롯한 유기성 농산 폐자원(축산분뇨를 위주로 하며 필요시 음식물 쓰레기 침출수, 하수슬러지의 혼합 폐수)을 효율적으로 처리 및 관리하기 위하여 고온 호기·혐기소화-고도처리 시스템을 개발하고자 제안되었다. 고온 호기·혐기 소화 공정은 슬러지 부피 감량화와 biogas의 신재생에너지 이용효율을 증대하고 발생하는 소화액은 퇴·액비화에 의한 자원화 시스템을 구축하거나 시기적으로 여의치 않을 경우 최종적으로 친환경 고도처리 통합시스템을 이용하여 축산분뇨에 의한 수질개선을 목적으로 한다.

고온 호기·혐기소화-고도처리 시스템의 유입수는 농축산 폐자원인 축산분뇨를 주로 하고 필요에 따라 음식물쓰레기 침출수 그리고 하수슬러지의 혼합하도록 하였다. 따라서, 시스템의 첫 공정인 자가발열 고온 호기소화(ATAD, AutoThermal Aerobic Digestion)의 유입수에 포함된 기질의 특성과 생분해도 분석은 ATAD 및 고온 혐기소화(Thermophilic Anaerobic Digestion)의 효율적 운전과 최적 biogas 생성에 매우 중요한 인자로 작용하기 때문에 유입수의 특성과 생분해도를 측정하였다.

#### 가. 축산분뇨와 유기성 폐수(음식물 쓰레기 침출수와 하수슬러지)의 특성

##### (1) 실험 장치 및 방법

축산분뇨 및 음식물쓰레기 침출수와 하수슬러지의 특성을 분석하기 위하여 축산분뇨는 아산시 축산폐수공공처리장에 유입되는 축산폐수, 음식물쓰레기 침출수는 아산시 음식물자원화시설의 침출수 그리고 하수슬러지는 아산시 하수종말처리장 하수슬러지를 사용하였다. 각 폐수는 매주 20 L씩 약 20회에 걸쳐 채취하였다. 채취된 시료의 pH는 즉시 측정하였고 분석 시까지 4 °C 냉장고에 보관하였으며 tCOD, sCOD, TSS, VSS, T-N, NH<sub>3</sub>-N, T-P, VFAs(volatile fatty acids)을 분석하였다. 모든 분석은 미국공중보건협회의 표준시험법과 공정시험법을 따랐다. sCOD, T-N, NH<sub>3</sub>-N, T-P, VFAs는 GF/C여과지(Glass Microfibre Filters, Whatman<sup>R</sup>, USA)를 이용하여 여과한 후 분석하였고, tCOD과 sCOD는 수질분석키트(HS-COD-MR, 휴마스)를 사용하였다. VFAs는 시료 10-mL를 phosphoric acid 1-mL로 산성화 한 후 Supelco Wax 10 capillary column을 내장한 GC-FID(14B, Shimazu, Japan)을 이용하여 분석하였고 분석항목은 acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid로서 결과는 acetic acid로 환산하여 VFA mg/L as acetate로 표현하였으며 축산분뇨, 음식물쓰레기 침출수, 그리고 하수슬러지의 특성은 각각 Table 1-1a, 1-1b, 그리고 1-1c와 같다.

(2) 결과 및 고찰

축산폐수의 TSS는 13,600(10,000~19,500) mg/L로서 약 80%가 VSS이었고 tCOD는 32,300(30,200~35,700) mg/L로 이중 60%가 sCOD 이었다. T-N은 3,590(3,410~3,730) mg/L로서 약 90%정도가 NH<sub>3</sub>-N 이었다. VFAs(Volatile fatty acids)는 이론적 sCOD 의 60% 정도를 차지하고 있는 것으로 보아 산발효가 일부 진행된 것으로 판단되며 80% 정도가 acetate 그리고 20% 정도가 propionate인 것으로 나타났다. 음식물쓰레기 침출수의 TSS는 38,500(31,500~42,500) mg/L로서 약 95%가 VSS이었고 tCOD는 106,600(96,800~111,800) mg/L으로 이중 40%가 sCOD 이었다. T-N은 1,420(1,230~1,580) mg/L로서 약 10%정도가 NH<sub>3</sub>-N 이었다. 음식물쓰레기 침출수는 축산폐수와 달리 pH = 2.9로 산발효가 이미 진행된 것으로 판명되며 tCOD의 60% 정도가 VSS인 것으로 나타났으며 T-N도 약 10% 정도가 암모니아 형태이며 대부분은 단백질 형태의 유기성 질소로 사료된다. 하수슬러지의 TSS는 16,000(13,000~20,000) mg/L로서 약 80%가 VSS이었고 tCOD는 20,660(16,650~26,700) mg/L으로 이중 몇 % 정도만 sCOD 이었다. T-N은 87(75~100) mg/L로서 약 10%정도가 NH<sub>3</sub>-N 이었다. 하수슬러지는 축산폐수와 달리 tCOD의 대부분은 VSS인 것으로 판명되었고 T-N이 매우 낮은 것으로 나타났다. 축산폐수의 tCOD:N은 3.6:1으로 혐기성 미생물에 적당한 COD:N 비율인 100~200:5에 보다 높게 나타나고 있으며 NH<sub>3</sub>-N 3,240 mg/L은 혐기성 미생물에 저해 혹은 독성 작용을 할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 COD/N비를 충족하기 위하여 유기물을 함유하고 질소 성분이 낮은 음식물쓰레기 침출수와 하수슬러지의 혼합이 추천된다. 음식물쓰레기 침출수와 하수슬러지는 유기물 함량이 대부분 VSS이므로 COD/N비를 충족하려면 축산폐수:음식물쓰레기 침출수:하수슬러지를 1:1:1로 혼합한다면 130:5 정도로 적정비인 100~200:5의 범위로서 적당할 것으로 추측된다.

Table 2-1a. Characteristic of swine wastewater samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS

Parameters		Concentration (mg/L)	
		Average	Range(20 samples)
pH		7.88	7.74 ~ 8.18
t-COD		32,300	30,200 ~ 35,700
s-COD		20,450	18,500 ~ 22,350
T-N		3,590	3,410 ~ 3,730
T-P		15	10 ~ 17
NH <sub>3</sub> -N		3,240	3,110 ~ 3,400
TSS		13,600	10,000 ~ 19,500
VSS		10,300	8,000 ~ 14,500
Alkalinity		7,240	6,430 ~ 8,000
VFAs	Acetate	8,700	5,810 ~ 18,000
	Propionate	2,200	1,940 ~ 4,300
	Butyrate	650	560 ~ 810
	Valerate	120	not detected ~ 410

Table 2-1b. Characteristics of leachate samples from food waste analyzed after filtration on GF/C filter except for SS

Parameters	Concentration(mg/L)	
	Average	Range(20 samples)
pH	2.89	2.65 ~ 3.03
t-COD	106,600	96,800 ~ 111,800
s-COD	41,260	36,300 ~ 42,650
T-N	1,420	1,230 ~ 1,580
T-P	240	110 ~ 360
NH <sup>3</sup> -N	220	150 ~ 250
TSS	38,000	31,500 ~ 42,500
VSS	36,700	30,000 ~ 40,000

Table 2-1c. Characteristics of sewage sludges samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS

Parameters	Concentration(mg/L)	
	Average	Range(20 samples)
pH	5.27	4.8 ~ 5.71
t-COD	20,660	16,650 ~ 26,700
s-COD	520	170 ~ 740
T-N	90	75 ~ 100
T-P	11	10 ~ 13
NH <sup>3</sup> -N	67	55 ~ 83
TSS	16,000	13,000 ~ 20,000
VSS	12,300	10,000 ~ 15,500
Alkalinity	170	140 ~ 180

#### 나. 축산분뇨와 유기성 폐수(음식물 쓰레기 침출수와 하수슬러지)의 생분해도

ATAD 유출수는 고온 혐기성 소화의 유입수로 사용되므로 고온 혐기성 소화의 최대 효율의 조건인 안정적 운전과 Biogas 최대 발생량을 위한 ATAD 최적 운전인자 도출은 매우 중요하다. 실험실적 소규모 ATAD를 제작, 운전하여 발생하는 유출수를 BMP(Biochemical Methane Potential) test를 이용하여 고온 혐기성 소화의 기질로서 생분해도를 측정함에 의하여 ATAD 최적운전 인자 도출을 시도하였다.

##### (1) 실험 장치 및 방법

실험실적 소규모 ATAD에 의한 최적 운전인자를 결정하기 위하여 유입수의 성상에 따른 배합율, 공기주입, 온도, 그리고 수리학적 체류시간의 변화에 의한 sCOD와 휘발성 유기산(VFAs, Volatile Fatty Acids)의 생성량을 측정하였다. 실험실적 소규모 ATAD 반응기는 단면적  $143 \text{ cm}^2$ , 높이 16 cm로서 유효부피 2-L의 원통형 플라스틱 재질 반응기 1 set (Figure 1-1a)과 단면적  $950 \text{ cm}^2$ , 높이 15 cm로서 유효부피 1-L의 원통형 유리재질의 비커 형태의 반응기 2 set (Figure 1-1b, Figure 1-1c)를 사용하였다. 각각의 반응기에 축산폐수 1.5-L, 1-L와 아산시 선문대학교 하수처리장의 침전조의 유출수를 각각 10-mL, 0.7-mL를 혼합하였다. 실험은  $57^\circ\text{C}$  BOD incubator에서 이루어졌으며 폭기를 위하여 공기공급 유량이 25-L/min 인 Motor를 사용하였다. 고온 혐기성 소화 공정의 유입수로 사용되는 유기성 폐수는 축산폐수를 주로 하면서 COD/N, 암모니아 농도(혐기성 미생물에 독성 농도), 염분의 함량 등을 고려하면서 음식물쓰레기 침출수와 하수슬러지를 일정 비율로 혼합하여 사용하도록 설정하였다. 실험은 1일 동안 지속되었으며 0 hour, 4 hour, 8 hour, 12 hour에 분석 시료를 채취하였다. 채취되는 시료는 pH와 온도는 즉시 측정하였고 분석 시까지  $4^\circ\text{C}$  냉장고에 보관하였다.



(a)

(b)

(c)

Figure 2-1. Small reactors for optimal ATAD conditions in BOD incubator

고온 혐기성 소화에 대한 생분해도는 소규모 실험실적 ATAD 유출수를 이용하여 BMP(Biochemical Methane Potential) test에 의하여 평가하고 그 결과에 따라 각 폐수의 혼합비를 결정하였다. BMP test는 Figure 2-2와 같은 anaerobic chamber를 이용하여 500-mL 삼각플라스크에 ATAD 유출수 240 mL를 취하고 고온 혐기성 미생물이 일정하게 유지되는 MCR(Master Culture Reactor) 소화액 10 mL를 주입한 뒤 고온 혐기 조건에서 8일 동안 57°C shaking incubator에서 배양하였다. 발생 가스량은 수은압력계를 이용하여 측정하였고 조성은 가스조성분석기(LMXs multigas, CE, UK)에 의하여 분석되었다. 분석을 위하여 0 day, 1 day, 2 day, 4 day, 8 day에 각각 시료를 채취하였다. 채취된 시료의 pH는 즉시 측정하였고 분석 시까지 4 °C 냉장고에 보관하였으며 tCOD를 분석하였다. 축산폐수, 음식물쓰레기 침출수 그리고 하수슬러지의 tCOD는 20,000 mg/L~110,000 mg/L의 범위에 있기 때문에 MBP test에 적합하지 않으므로 10~30배 희석하여 test를 수행하였다.



Figure 2-2. Picture of anaerobic chamber used in this study to deliver inoculum of MCR to BMP test flask

생분해도를 측정하기 위하여 구축된 MCR(Master Culture Reactor) 반응기는 Figure 2-3과 같이 단면적  $490 \text{ cm}^2$ , 높이 25 cm로서 유효부피 10-L의 아크릴 재질로 제작되었다. 반응기는 외부 상단에 부착된 모터의 축에 연결된 반응기내 하단의 impeller에 의하여 완전혼합 되었으며 모터는 100 rpm으로 운전하였다. 반응기는 semi-batch 형태로  $57^\circ\text{C}$  BOD incubator에서 운전되었는데 시료채취 및 유입수의 유입은 매일 오후 3시에 이루어졌다. 반응기의 유·출입과 분석을 위한 시료채취는 liquid pump에 의하여 이루어졌다. 반응기를 제작한 후 농촌진흥청 축산기술연구소 축산폐수처리장(주 대우 설치 운전)의 혐기성 소화조 반응기(UASB) 밑 부분에서 채취된 슬러지(SS = 30,000 mg/L, VSS = 15,000 mg/L) 2-L(반응기 유효부피의 20%)을 식중독 후 인공폐수(N/M/B stock solutions에 sucrose를 탄소 원으로 하여 실험실에서 제조되었으며 조성은 Table 2-2에 요약되었다)를 유입수로 사용하여 식중독기간(운전 1~100일)을 거친 후 정상상태로 운전하도록 하였다. N/M/B stock solution(Table 2-3)은 Young이 추천한 혐기성 미생물의 성장에 적합하게 만들어진 영양염류와 미네랄 그리고 완충제를 포함하고 있다. MCR은 수리학적 체류시간 20일 그리고 유기물 부하(OLR, organic loading rate)  $1.0 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 운전하였다. 반응기의 효율적인 운전을 위하여 매일 시료를 채취 하였으며 pH와 온도는 시료 채취 즉시 분석하였다. 채취되는 시료는 분석 시 까지  $4^\circ\text{C}$  냉장고에 보관하였으며 pH, 온도, alkalinity, tCOD, sCOD, SS, VSS를 분석하였다. 모든 분석은 Standard Methods에 수록된 방법을 준하여 분석하였다.



Figure 2-3. Picture of Master Culture Reactor used in this study

Table 2-2. Characteristics of artificial wastewater solution  
with sucrose as C-source

pH	COD with Sucrose (mg/L)	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )
7.5	13,000	1,800

Table 2-3. Nurrient/Mineral/Buffer medium formulation

<u>Nurrient/Mineral/Buffer stock solutions</u>			
1. Mineral Base <i>I</i> :			
Add the following to 800 mL of reagent-quality water. Dilute to 1.0 Liter. (Note: this mixture may form a light precipitate and should be agitated vigorously before transferring)			
CoCl <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	0.25 g	NaMoO <sub>4</sub> • 2H <sub>2</sub> O	0.005 g
FeCl <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O	2.0 g	NiCl <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	0.025 g
MnCl <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O	0.05 g	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	0.025 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.025 g	CuCl <sub>2</sub>	0.005 g
ZnCl <sub>2</sub>	0.025 g		
2. Mineral Base <i>II</i> :			
a. Add the following to 800 mL reagent-quality water. Dilute to 1.0 liter.			
CaCl <sub>2</sub>	15 g		
MgCl <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	25 g		
3. Nutrient Base :			
Add the following to 800 mL reagent-quality water. Adjust the pH to 7.0 with sodium hydroxide and dilute to 1.0 L.			
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	50 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 g
NH <sub>4</sub> Cl	53 g	L-Cysteine	10 g
4. Buffer Base :			
Add the following to 800 mL reagent-quality water. dilute to 1.0 L.			
NaHCO <sub>3</sub>	60 g		
<u>Nurrient/Mineral/Buffer Medium</u>			
Add 10 mL each of Mineral Base <i>I</i> , Mineral Base <i>II</i> , and Nutrient Base plus 100 mL of Buffer Base to 800 mL of distilled water. Dilute to 1.0 L.			

MCR 반응기는 semi-batch 형태로 운전되었으며 유기물 부하량은  $1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 유지하였다. 기질의 유입 후 기대되는 MCR반응기내 t/s-COD의 농도는  $1,500 \text{ mg/L}$ ,  $1,000 \text{ mg/L}$ 로 예측되어지며 유출수의 각 항목에 대한 결과는 Figure 2-4에 나타나 있다. PH와 Alkalinity의 결과로 보아 50일의 운전기간 이후 7.0 그리고  $4,000 \sim 5,000 \text{ mg/L as CaCO}_3$ 로 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. SS 그리고 COD의 경과도 50일 이후에 일정한 것으로 나타나고 있다. 따라서 식종 후 50 일 기간 혐기성 고온미생물의 순응기간으로 인정된다. 순응기간 이후 MCR반응기 유출수의 TSS와 VSS는 각각  $7,000 \text{ mg/L}$ ,  $3,000 \text{ mg/L}$ 로 일정하게 유지되며 tCOD와 sCOD는 각각  $1,500 \text{ mg/L}$ ,  $1,000 \text{ mg/L}$ 로 일정하게 유지되는 것으로 보아 MCR반응기는  $1 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 의 유기물 부하에서 안전하게 운전되는 것으로 판명된다.

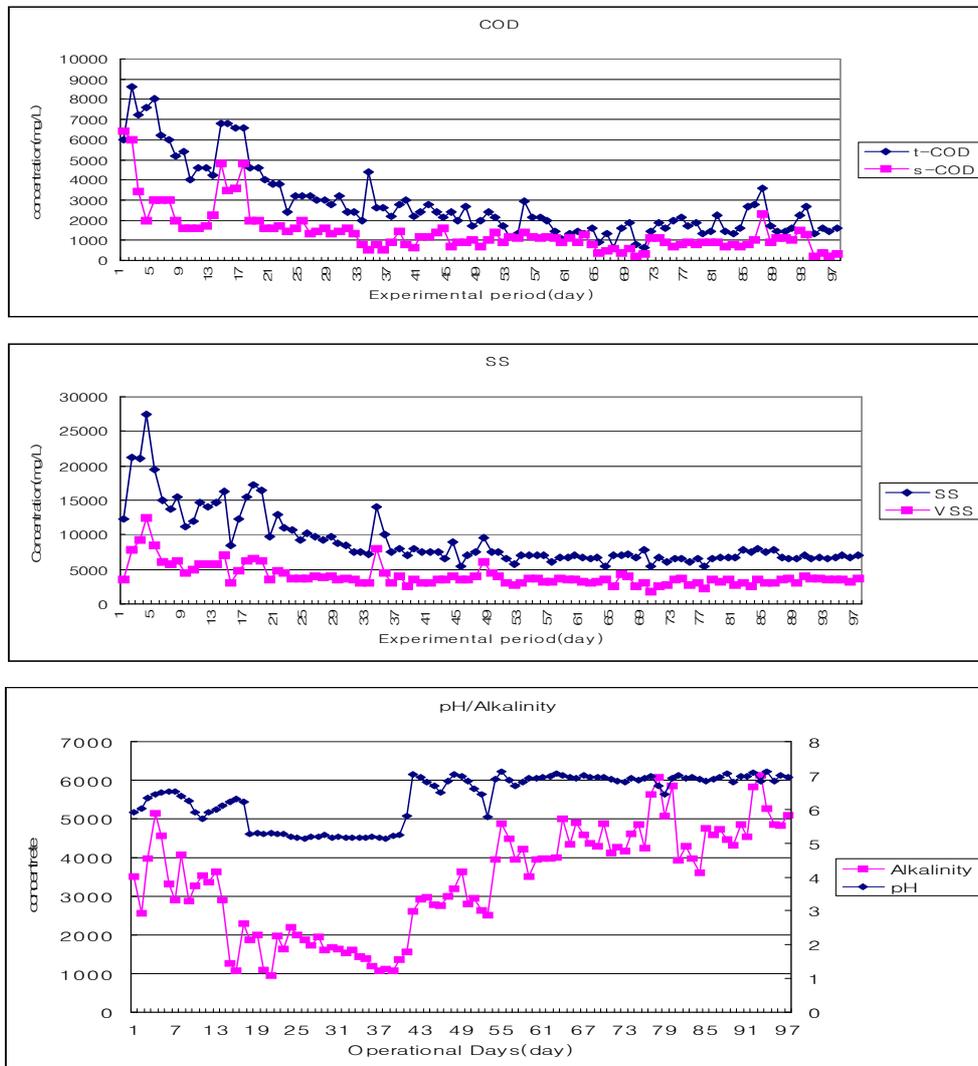


Figure 2-4. Operational results of MCR

## (2) 결과 및 고찰

축산폐수의 실험실적 소규모 ATAD 운전에 의한 결과는 Figure 2-5에 나타나 있다. 고온 혐기성 소화에 최적의 기질을 생성할 수 있는 조건을 도출하기 위하여 운전된 ATAD에서 실험이 진행되는 동안 고온에 의하여 증발되는 현상이 발생하였다. 증발이 심한 경우 2일 만에 실험초기 부피의 1/3까지 증발하였기 때문에 실험은 0.5일(12 hour)로 한정하였다. Figure 2-5를 보면 고형물을 나타내는 부분인 SS와 t-COD의 농도는 감소되는 경향은 있지만 일정한 수준을 유지하는 것으로 평가된다. 그러나 용해성 유기성 기질 부분인 VSS, s-COD, VFAs의 농도는 증가 되는 것으로 보아 시간이 흐를수록 ATAD에 의한 SS의 용해도는 증가 되는 것으로 나타났다. 높은 온도에도 불구하고 T-N, NH<sub>3</sub>-N의 제거는 단기간의 ATAD에서는 일어나지 않는 것으로 사료된다. 본 연구에서 ATAD실험에 대한 경과로서 미생물과 온도에 의한 SS의 용해도 증가는 호기 4시간에는 일어나지 않으나 12시간이 지난 후에 최적을 나타내며 그 이후에는 증발량이 너무 많기 때문에 고온 혐기성소화에서 기질의 농도로 적합하지 않을 것으로 판단되어 ATAD에서의 수리학적 체류시간은 12시간이 최적인 것으로 설정하였다.

축산폐수의 10배와 20배 희석된 용액에 대하여 대표적인 BMP test 결과는 Figure 2-6에 나타냈다. 배양초기 2일 동안 tCOD의 대부분은 분해되었으며 배양 8일 동안 tCOD 분해율은 10배 희석의 축산폐수는 75%, 20배 희석의 경우 80% 분해되었다. 누적 가스 발생량은 각각 300 mL과 150 mL로서 분해된 tCOD g당 각각 0.55 L/g tCOD와 0.51 L/g tCOD 이었다.

20배 희석된 음식물쓰레기 침출수와 하수슬러지의 BMP test 결과는 Figures 2-7과 2-8에 각각 수록하였다. 음식물쓰레기 침출수는 초기 2일간의 배양에서 tCOD가 62% 그리고 배양 8일간 75%가 분해되었다. 누적 가스발생량은 325 mL로서 분해된 tCOD g당 0.68 L/g tCOD 이었다. 하수 슬러지는 초기 2일간의 배양에서 tCOD가 50% 그리고 배양 8일간 70%가 분해되었다. 누적 가스발생량은 148 mL로서 분해된 tCOD g당 0.42 L/g tCOD 이었다.

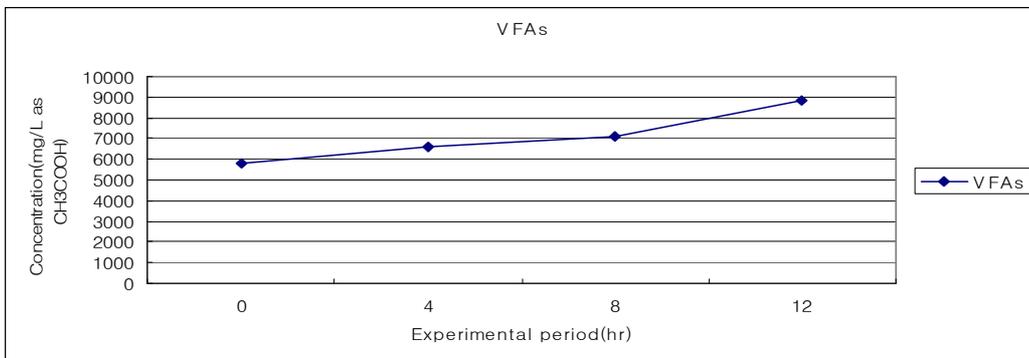
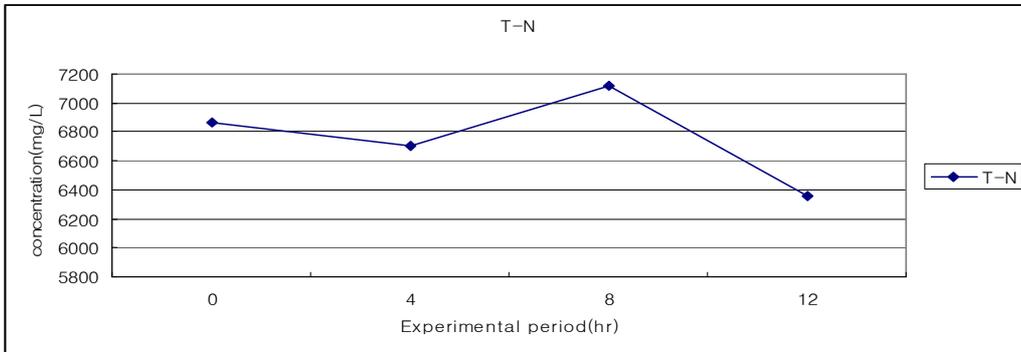
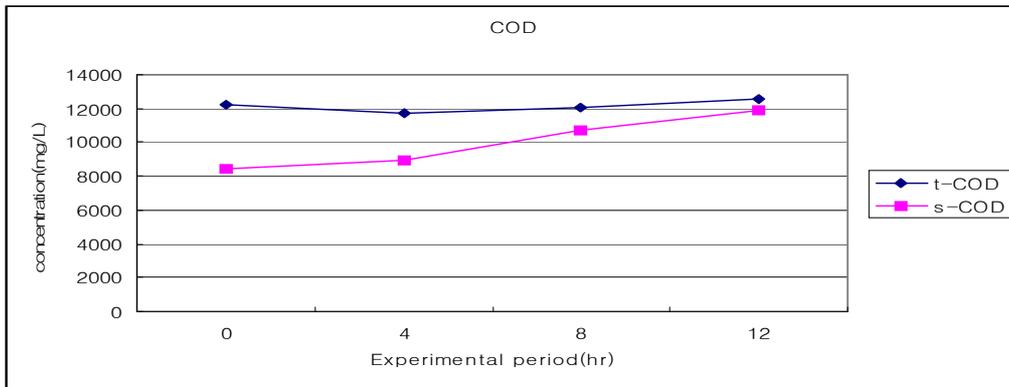
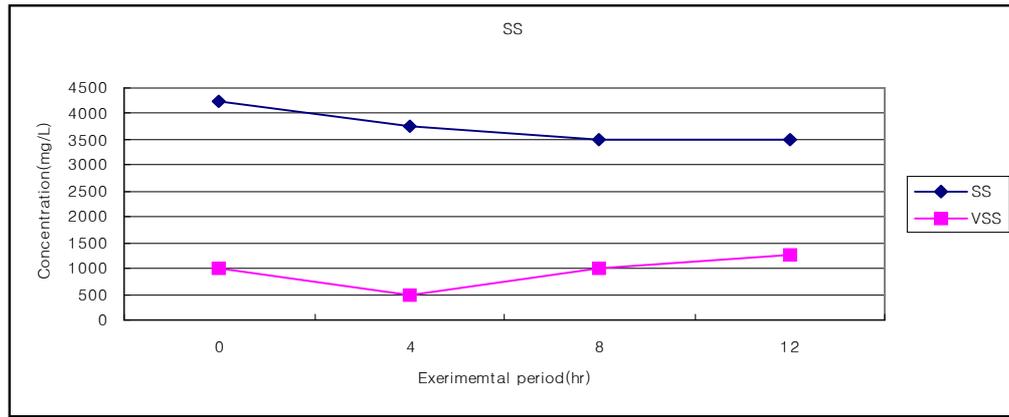


Figure 2-5. Characteristical change of swine wastewaters simulated ATAD

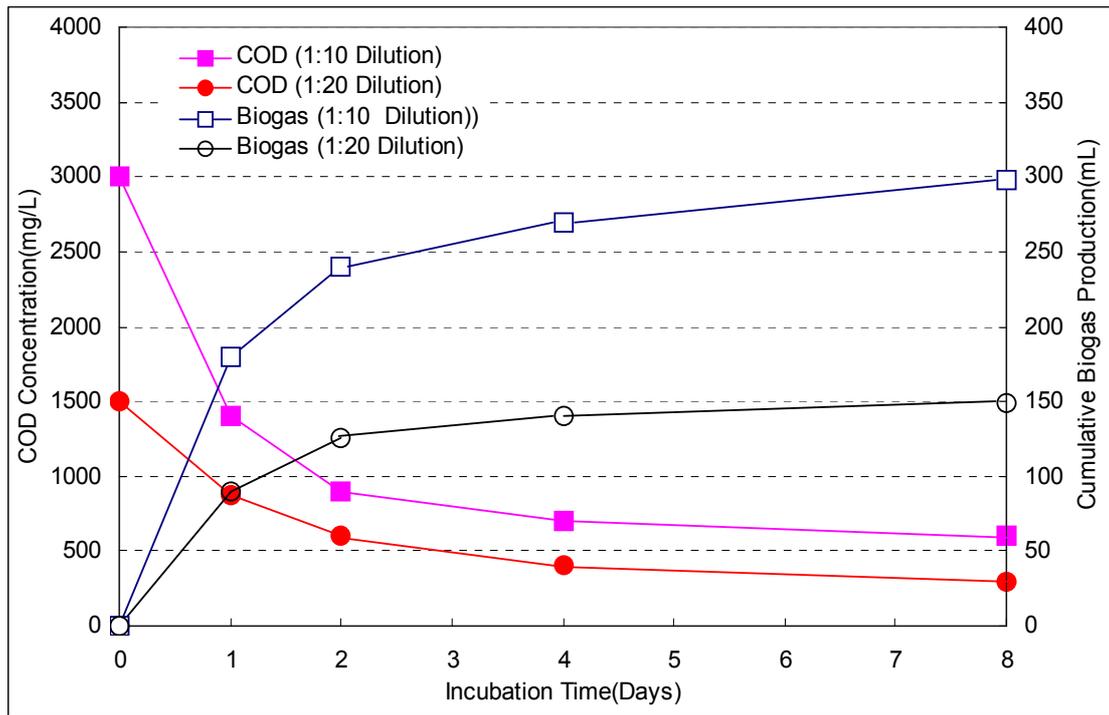


Figure 2-6. COD removal and biogas production patterns of 10X- and 20X-diluted swine wastewaters at BMP test

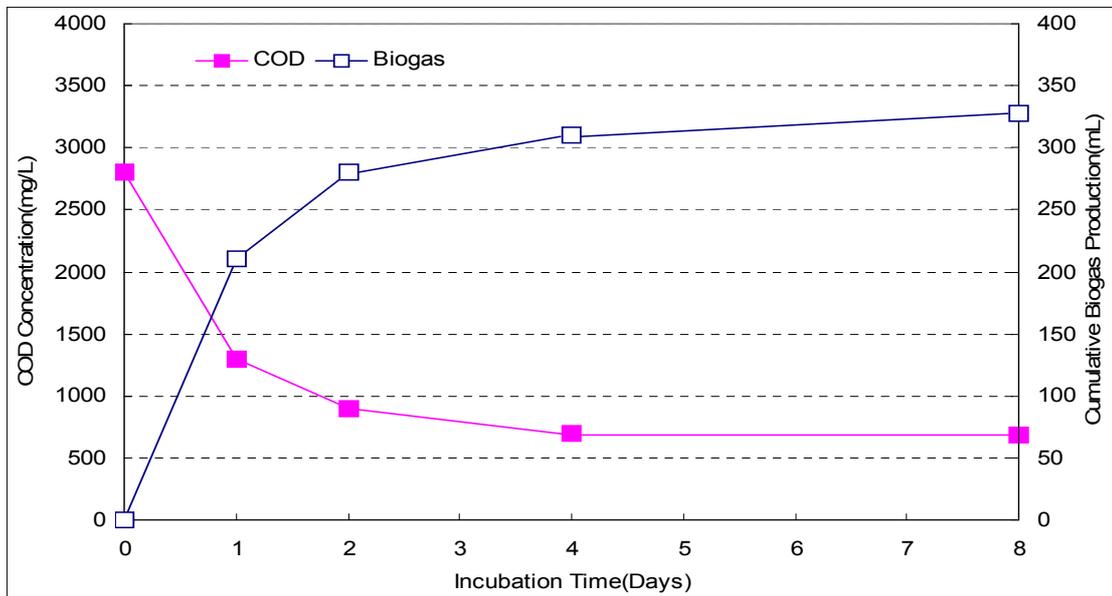


Figure 2-7. COD removal and biogas production patterns of 20X-diluted leachate of food waste at BMP test

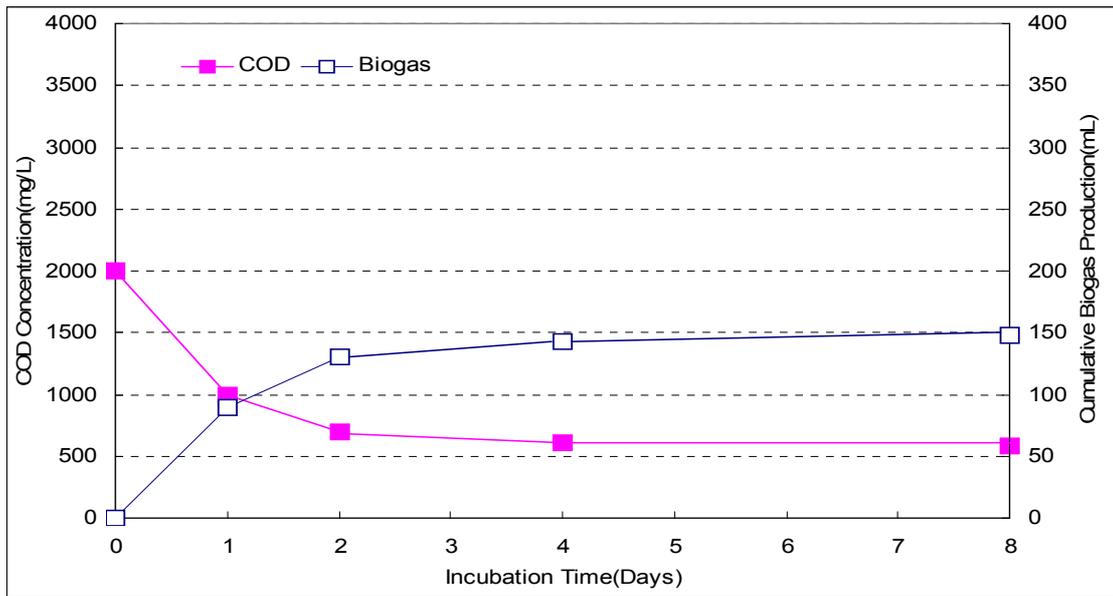


Figure 2-8. COD removal and biogas production patterns of 20X-diluted sewage sludge at BMP test

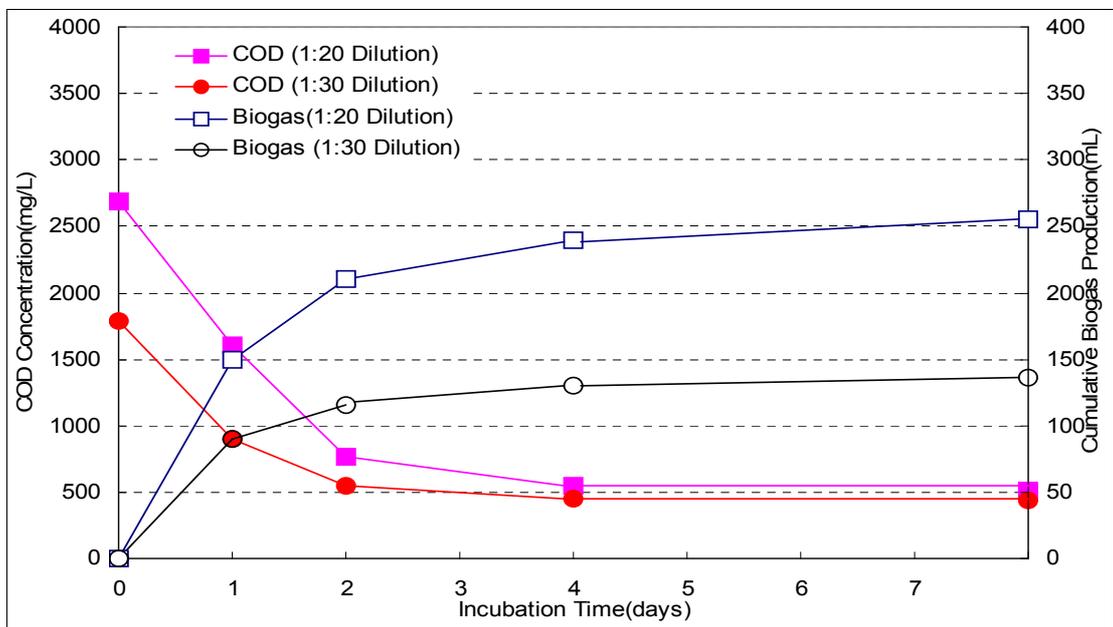


Figure 2-9. COD removal and biogas production patterns of 10X- and 20X-diluted mixture wastewaters (swine wastewater : leachate from food waste : sewage sludge = 1 : 1 : 1) sludge at BMP test

축산폐수, 음식물쓰레기 침출수 그리고 하수슬러지를 1:1:1로 혼합한 혼합폐수를 20배 그리고 30배 희석하여 BMP test한 결과를 Figure 2-9에 요약하였다. 희석배율이 20배인 혼합폐수는 희석배율 30배의 혼합폐수에 비교하여 초기 2일 배양기간 낮은 분해율을 보인 반면 8일간의 배양 후에 남아있는 tCOD의 농도는 500 mg/L~600 mg/L로 비슷한 수준을 보였다. 따라서 혼합폐수의 tCOD 일부는 혐기성 소화에서 분해되지 않는 것으로 해석이 된다. 20배와 30배로 희석된 혼합폐수의 누적 가스 발생량은 각각 255 mL과 135 mL로서 분해된 tCOD g당 각각 0.48 L/g tCOD와 0.48 L/g tCOD로 비슷한 수준이었다.

#### 다. 결론

축산폐수, 음식물쓰레기 침출수 그리고 하수 슬러지의 BMP test에 의한 혐기성 소화 생분해도를 Table 2-4와 같이 요약하였다. 축산폐수는 75%~80% 분해율에 가스발생량 0.51 L/gCOD~0.55 L/gCOD이었고 음식물쓰레기 침출수는 생분해도는 75% 그리고 가스발생량은 0.68 L/gCOD로 높았으나 하수 슬러지는 생분해도는 70% 그리고 가스발생량은 0.42 L/gCOD로 낮았다. 고온 혐기성 소화의 유입 기질로서 축산폐수는 우수한 것으로 나타났지만 음식물쓰레기 침출수도 생분해도와 가스발생량이 높아 혼합기질로서 매우 유용한 것으로 판단된다. 하수 슬러지도 유기성 폐자원의 기질로서 충분한 조건을 갖추고 있지만 생분해도와 바이오가스 발생 측면에서 음식물쓰레기 침출수보다는 좋지 않은 면이 있다. 그러나 음식물쓰레기 침출수는 상당 농도의 T-N을 함유하며 혐기성 소화에서 분해되면  $\text{NH}_4\text{-N}$ 으로 변화되어 축산폐수의 기존  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 합해져서 혐기성 미생물에 저해/독성의 가능성이 있다. 따라서 T-N의 농도가 상대적으로 매우 낮은 하수 슬러지와 혼합은 적당한 COD/N 비를 유지한다는 측면에서 유리한 면이 있다. 혼합폐수(축산폐수:음식물쓰레기 침출수:하수 슬러지=1:1:1)의 COD 생분해도와 바이오가스 발생량은 축산폐수와 음식물쓰레기 침출수에 비교하여 다소 낮지만 COD/N의 비율을 적당하게 유지한다는 측면에서 본 연구의 고온 혐기성 소화 시스템에 유입수로 사용하고자 한다. 제시되는 혼합폐수의 특성은 Table 2-5에 요약한 바와같이 t/sCOD는 53,000 mg/L와 20,700 mg/L, TSS/VSS는 22,500 mg/L와 19,800 mg/L 그리고 T-N은 1,700 mg/L 이었다.

Table 2-4. Summary of COD removal and gas production of wastewaters at BMP test

Wastewater		COD Concentration (mg/L)			COD Removal (%)	Gas Production after 8-day incubation (L/g t-COD removed)
		Initial	After BMP Incubation			
			2-day	8-day		
Swine Wastewater	10* Dilution	3,000	1,500	700	75	0.55
	20* Dilution	1,500	850	300	80	0.51
Leachate from Food Waste	20* Dilution	2,800	1,300	700	75	0.68
	20* Dilution	2,000	1,000	600	70	0.42
Mixture Wastewater*	20* Dilution	700	1,600	600	78	0.48
	30* Dilution	1,800	900	550	70	0.48

\* Mixture of swine wastewater, leachate from food waste and sewage sludge at a ratio of 1:1:1

Table 2-5. Characteristics of mixture wastewaters of swine wastewater, leachate from food waste and sewage sludge at ratio of 1:1:1

Parameters *	Concentration (mg/L)	
	Average	Range
pH	5.34	5.06 ~ 5.64
t-COD	53,000	47,900 ~ 58,000
s-COD	20,700	18,300 ~ 21,900
T-N	1,700	1,570 ~ 1,800
T-P	90	43 ~ 130
NH <sup>3</sup> -N	1,180	1,100 ~ 1,250
TSS	22,500	18,200 ~ 27,300
VSS	19,800	16,000 ~ 23,300
Alkalinity	2,470	2,190 ~ 2,730

## 2. 실험실 규모 ATAD에 의한 최적 운전인자 도출

본 연구에서는 유기성 농산폐자원(축산폐수/음식물쓰레기/하수슬러지 등)의 처리 및 자원화를 위하여 고온 호기·혐기소화-고도처리 시스템을 개발 중 전처리 단계인 고온 호기성 소화조(ATAD, AutoThermal Aerobic Digestion) 공정을 개발하고자 제안되었다. ATAD 공법은 자가 발생 고열을 이용하여 축산폐수에 함유된 고농도 오염물질을 최대한 가용화하여 다음 단계인 혐기성 분해를 촉진함으로써 유기물의 효율적인 분해를 유도하기 위함이다. ATAD 공정의 장점은 상대적으로 짧은 체류시간에서 재래식 호기성 소화조와 비슷한 30 ~ 50%의 휘발성 고형물 감량을 달성할 수 있다는 것과 운전이 간편하다는 것이다. 또한, 혐기성 소화와 비교할 때 박테리아와 바이러스가 크게 감소하고, 반응조의 온도가 55℃ 이상 유지될 경우 병원성 바이러스, 세균, 기생충 알, 그리고 기생충들이 측정 한계 이하로 감소한다는 것이다.

본 연구에서는 ATAD 반응조를 운전하고 최적의 운전인자를 도출하기 위해 유효 용량 4.5L의 ATAD 반응조 2기를 제작·운전하였다. ATAD 1은 공기를 산소원으로 하고, ATAD 2는 산소발생기((주)옥서스, RMC-087C4, 용량 7.5LPM)를 통해 순도 77%의 산소를 공급하였다. 2기의 ATAD 반응조의 유입수와 유출수에 대하여 유기물질 및 영양염류를 각각 분석하여 운전인자를 도출하고 두 반응조의 성능을 비교하였으며, 온도와 pH 같은 운전특성을 관찰하였다.

본 연구를 통해서 유기성 농산폐자원(축산폐수/음식물쓰레기/하수슬러지)의 처리 및 자원화를 위한 고온호기·혐기소화공법의 상용화 기반 기술의 축적과 슬러지감량화를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

### 가. 실험 장치 및 방법

ATAD 반응조 운전에 사용된 축산분뇨 시료는 경기도 안성에 소재한 초원농장의 돈사에서 채취하였고, 그 성상을 Table 2-6에 나타내었다. 초원농장은 돼지 2,000두에서 발생하는 돈사폐수를 원심분리, 중온호기성소화, 응집탈수, 그리고 활성슬러지공정의 순으로 처리하고 있다. 현장 운영자에 의하면 원심분리한 폐수의 BOD는 16,000 ~ 20,000 ppm이고, 중온호기성소화와 응집탈수를 거친 폐수의 BOD는 2,000 ~ 3,000 ppm 수준이다. 돈사폐수의 처리과정에서 발생하는 고형물은 퇴비로 재활용하고 있다.

시료는 총 3회에 걸쳐 채취하였으며, 실험실로 운반된 돈사폐수를 냉장보관하면서 주기적으로 원수의 성상을 분석하였다. Table 2-6에서 보는바와 같이 2차 시료의 농도가 1차와 3차에 비해 상대적으로 낮았는데, 이는 장마철 강우에 의해 저류되어 있던 돈사폐수가 희석되었기 때문이다.

Table 2-6. Characteristics of swine wastewaters

항목	1차	2차	3차
	2007년 1월 23일	2007년 7월 16일	2008년 1월 7일
pH	8.2	8.1	7.9
TCODcr(mg/L)	35,000 ~ 38,000	25,000 ~ 28,000	37,000 ~ 45,000
SCODcr(mg/L)	26,000 ~ 33,000	17,000 ~ 23,000	26,000 ~ 34,000
TBOD(mg/L)	15,000 ~ 18,000	12,000 ~ 15,000	18,000 ~ 22,000
SBOD(mg/L)	14,000 ~ 16,000	9,000 ~ 1,1000	16,000 ~ 18,000
TS(mg/L)	17,000 ~ 18,000	11,000 ~ 13,000	15,000 ~ 18,000
VS(mg/L)	10,000 ~ 12,000	6,000 ~ 7,000	9,000 ~ 10,000
T-N(mg/L)	2,400 ~ 2,900	1,300 ~ 1,700	2,900 ~ 3,200
NH <sub>3</sub> -N(mg/L)	2,100 ~ 2,400	1,100 ~ 1,300	2,000 ~ 2,400
T-P	700 ~ 800	600 ~ 700	700 ~ 800

초원농장에서 채취한 돈사폐수의 고온호기성소화를 위해 유효용량 4.5 L의 반응조 2기를 제작하였다. ATAD 1은 공기를 산소원으로 하고, ATAD 2는 산소발생기((주)옥서스, RMC-087C4, 용량 7.5LPM)를 통해 순도 77%의 산소를 공급하면서 반응조의 성능과 산소이용률을 비교하였다. 스킴의 발생을 우려하여 50cm의 여유고를 두었음에도 불구하고, ATAD 1의 경우 스킴이 과도하게 발생하여 여유고를 30cm 정도 더 늘렸다. 그러나 ATAD 2는 50cm의 여유고만으로도 스킴 발생으로 인한 운전상의 문제가 없었다. 또한 ATAD 반응조의 배기라인을 암모니아 제거용 Biofilter에 연결하여 악취제거 실험을 수행하였다(Figure 2-10 참고).

ATAD 1과 ATAD 2 반응조는 모두 산소전달 효율의 극대화를 위해 세라믹 재질의 다공성 산기장치를 설치하였다. 또한 반응조의 초기 운전시 가운을 위해 열선으로 30℃까지 가온하였으며, 단열재로 보온할 수 있도록 하였다. 유입폐수는 4℃로 냉장보관하면서, 2기의 반응조에 동일하게 공급하였다. 수리학적 체류시간(HRT) 2일로 초기운전을 시작하였으며, 유입수의 농도에 따라 수리학적 체류시간에 변화를 주어 일정한 부하가 유입되도록 운전하였다. 시료는 매주 2회 채취하여 COD(total 및 soluble), BOD(total 및 soluble), T-N과 Ammonia-N, T-P, 그리고 TS와 VS를 측정하였다. ATAD 반응조의 운전 조건을 Table 2-7에 나타내었다.



Figure 2-10. 실험실 규모의 ATAD 장치와 Biofilter

Table 2-7. ATAD 반응조의 운전 조건

운전 조건	ATAD 1	ATAD 2
산소 공급원	공기	산소발생기
수리학적 체류시간(day)	1 ~ 2	1 ~ 2
공기공급 유량(L/min)	2 ~ 3	0.5 ~ 2
최대 가온온도 ℃	30	30

Table 2-8에 ATAD 반응조의 운전단계를 정리하였다. 1 ~ 365일간 ATAD 반응조를 Step 1에서 Step 4까지 총 4가지 단계로 운전하였다. Step 1 동안의 HRT는 약 2일이었으며, 유입수의 TBOD 부하는  $6.3 \sim 9.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 운전되었다. Step 2부터는 2차 시료를 원수로 사용하였는데, 이때 원수의 농도가 낮아 HRT를 1.5 일로 단축시켰고 유입수의 TBOD 부하를  $8.4 \sim 11.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 운전하였다. Step 3 동안에는 TBOD 부하를 10.0에서 최대  $14.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 운전하였으며, Step 4 조건에서는 HRT를 2일로 늘리고 TBOD 부하를  $9.0 \sim 12.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 로 낮추어 운전하였다.

Table 2-8. ATAD 반응조의 운전단계

운전단계	운전 기간 (일)	유입유량 (L/day)	HRT (일)	TBOD 부하(kg TBOD/m <sup>3</sup> ·d)	
				범위	평균
Step 1	1 ~ 200	2.3	2	6.3 ~ 9.4	8.1
Step 2	201 ~ 266	3.0	1.5	8.4 ~ 11.0	9.4
Step 3	267 ~ 342	4.5	1	10.0 ~ 14.3	12.8
Step 4	343 ~ 365	2.3	2	9.0 ~ 12.0	10.5

## 나. 결과 및 고찰

### (1) 적정 DO 농도의 유지를 위한 산소 및 공기공급량의 조절

Figure 2-11는 운전기간 동안 ATAD 반응조의 DO 농도를 측정한 결과이다. DO 농도는 반응조 내부에 설치된 DO 센서를 이용하여 측정하였다. ATAD 1과 ATAD 2 반응조는 모두 반응조 하단부에 세라믹 재질의 다공 판 산기장치를 통하여 산소가 공급되며, 이때 공기의 입자가 미세하게 깨지면서 산소 전달효율이 극대화 되도록 설계되었다. 초기 공기공급 유량은 ATAD 1의 경우 3 L/min이었으며, ATAD 2의 경우 2 L/min이었다. EPA에서는 DO 농도를 최소 2 mg/L 이상으로 유지할 것을 권고하고 있는 바, DO 농도가 2 mg/L 이하로 내려가지 않는 범위 내에서 산소이용률을 극대화하고자 공기공급 유량을 점차적으로 줄이는 실험을 수행하였다.

실험 기간 중 공기공급 유량을 변경할 경우 DO 농도가 2 mg/L 이하로 떨어지는 현상이 12시간 이상 지속 되거나 공기공급 유량이 과도하여 수온이 50 °C 이하로 떨어질 때 다시 공기공급 유량에 변동을 주었다. Table 2-9에 운전기간 중 공기 공급 유량을 변경하였을 때 그에 따른 DO 평균농도의 변화를 나타내었다. ATAD 1은 공기공급 유량을 2 ~ 2.5 L/min으로 운전할 때 DO가 1.7 mg/L로 감소되어 공기공급량을 3 L/min로 증가시켰다. 그 결과 고농도의 원수 유입 시에도 반응조의 평균 DO 농도는 2.2 mg/L로 유지되었다. ATAD 2는 산소공급 유량이 1 L/min 이상일 때 DO 농도는 3 mg/L 이상으로 유지되었으나, 산소공급 유량을 0.5 L/min로 줄이면 반응조의 평균 DO 농도가 2 mg/L 이하로 감소하였다. 따라서 산소공급 유량을 0.7 L/min으로 조정하면 결과 DO 농도는 2 mg/L 이상으로 유지되었다.

Table 2-9. 공기공급량의 변화에 따른 DO 평균농도 변화

운전일수 (day)	ATAD 1		ATAD 2	
	공기공급량 (L/min)	DO 평균농도 (mg/L)	공기공급량 (L/min)	DO 평균농도 (mg/L)
1 ~ 165	3.0	3.1	2.0	7.7
166 ~ 276	2.0	2.0	1.0	3.5
277 ~ 284	2.0	1.7	0.5	1.8
285 ~ 342	2.5	2.3	1.0	2.6
343 ~ 365	3.0	2.2	0.7	2.2

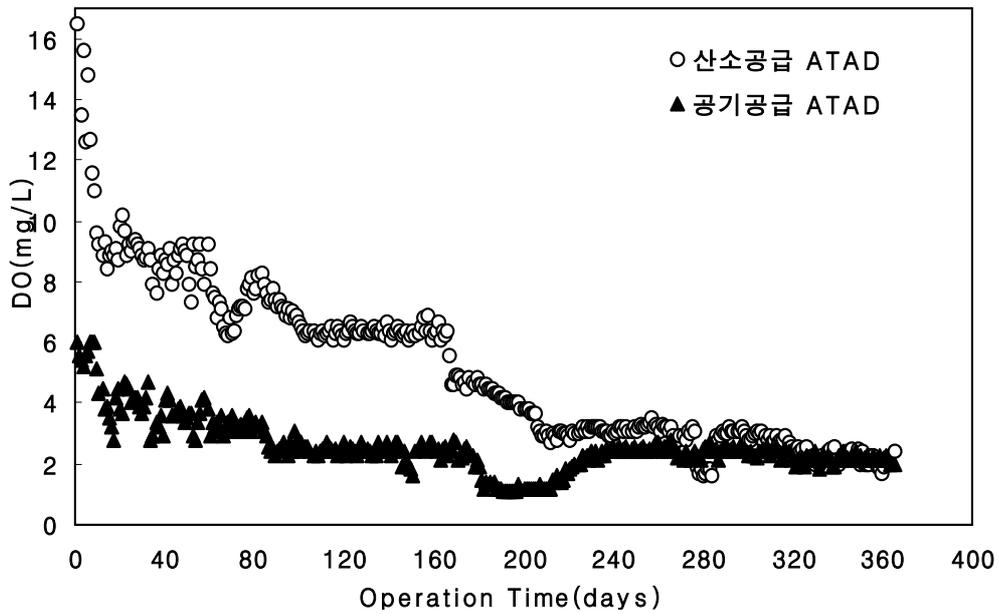


Figure 2-11. ATAD 반응조 내 DO 농도의 변화

(2) 온도의 변화

Figure 2-12는 ATAD 반응조의 온도 변화를 나타낸 결과이다. 14일간의 순치 기간을 지났을 때 반응조의 온도는 약 40 °C이었으며, 이후 30일이 지난 시점부터 50 °C 이상으로 상승하였다. 한편 ATAD 1의 경우 ATAD 2보다 수온이 낮게 유지되었는데, 이는 유효용량에 작은데 비해 공기공급 유량이 많아 열량손실이 상대적으로 많았기 때문인 것으로 판단된다.

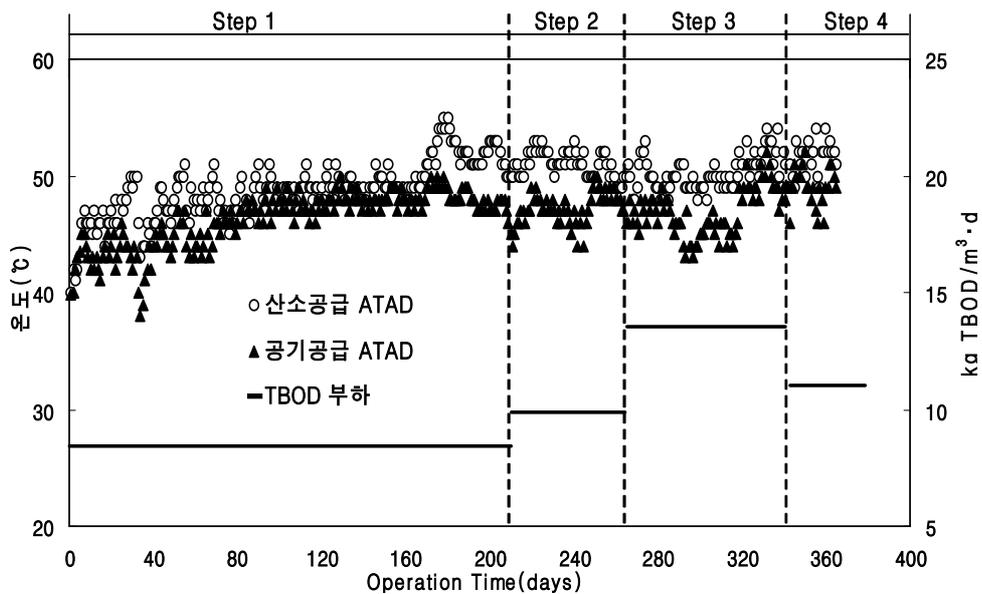


Figure 2-12. 3 ATAD 반응조의 온도변화

### (3) pH의 변화

pH의 변화는 Figure 2-13에 나타난 것과 같이 초기 7.8에서 계속 상승하여 8.6 ~ 9.3 까지 상승 하였다. 이러한 현상은 고형물 내에 존재하는 유기성 질소가 미생물에 의해 암모니아성 질소로 전환되고, 증가된 암모니아가 pH를 상승시키는 요인으로 작용하였기 때문이다.

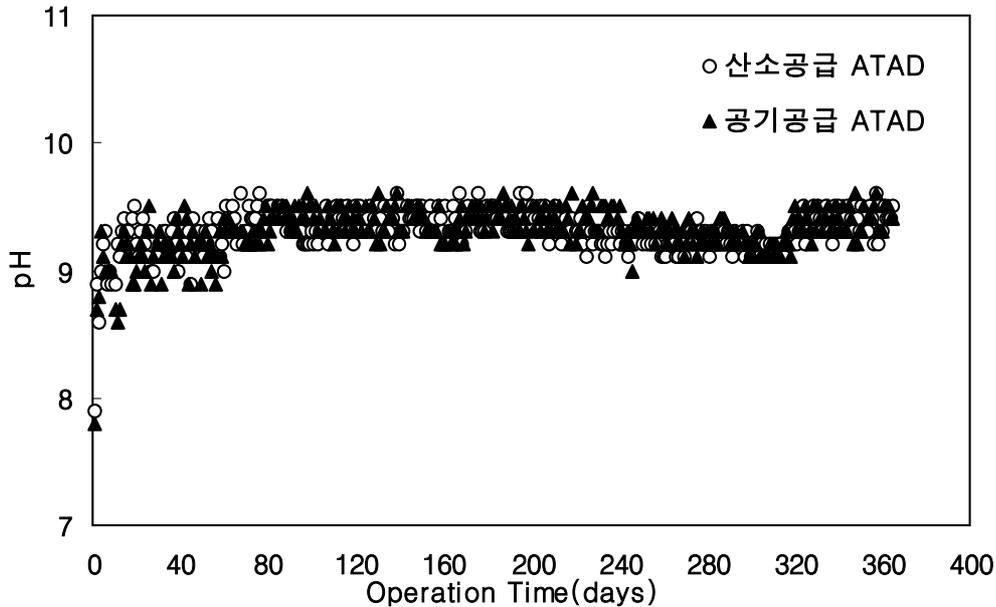


Figure 2-13. ATAD 반응조의 pH 변화

### (4) 유기물 제거효율 분석

Figure 2-14에 ATAD 반응조의 SCOD 제거 효율을 나타내었다. 운전 초기 유입수의 SCOD 농도는 24,000 ~ 33,000 mg/L이었으며, 수리학적 체류시간(HRT)은 2일이었다 (Table 8의 Step 1 참고). Figure 14에서 운전 150일 경에 유입수의 농도가 17,000 mg/L로 감소한 것은 2차 시료를 주입하였기 때문이다. 유입폐수의 유기물 농도가 감소함에 따라 운전 200일이 지난 이후부터는 반응조의 HRT를 1.5일로 조정하여 운전하였고, 이후 HRT를 1일로 유지한 채로 75일간 더 운전하였다. 운전 후 350 일이 경과하였을 때부터 3차 시료의 주입으로 유입폐수의 농도가 다시 26,000 ~ 34,000 mg/L로 높게 유입되었으며, 이때 HRT를 다시 2일로 증가시켰다. 고농도의 3차 폐수를 주입하면서부터 ATAD 반응조의 SCOD 제거효율이 급격히 향상되었으며, 특히 산소를 공급한 ATAD 2의 제거효율이 ATAD 1에 비해 20 % 이상 높게 유지되었다. 전체 운전기간 중 ATAD 반응조의 SCOD 제거 효율은 50 ~ 80 %로 확인되었으며, 유입수의 SCOD 농도가 30,000 mg/L 이상이고 HRT가 2일일 때 처리효율이 가장 우수하였다.

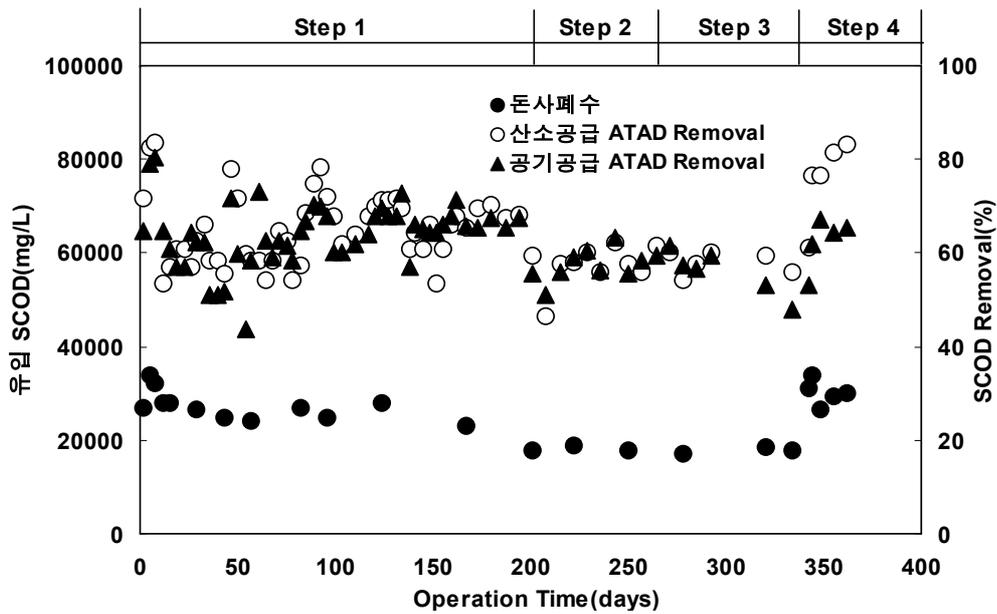


Figure 2-14. ATAD 반응조의 SCOD 제거효율

Figure 2-15에 ATAD 반응조의 TBOD 제거효율을 나타내었다. 전체 운전기간 동안에 두 반응조의 TBOD 제거효율은 대체로 70%를 상회하였고, 산소를 공급한 ATAD 2가 공기를 공급한 ATAD 1보다 약 5 %정도 우수한 경향을 보였다. 이는 ATAD 반응조의 온도와 밀접한 관련이 있는 것으로 보이는데, Figure 2-12에서 ATAD 2의 반응조 온도가 ATAD 1보다 3 ~ 5 °C 정도 높은 것을 확인할 수 있다. 한편, ATAD 2의 경우 유입폐수의 TBOD 농도가 18,000 ~ 22,000 mg/L 범위로 높고 HRT가 2일로 운전되는 동안에는 TBOD의 제거효율이 80 %를 상회할 정도로 양호하였다.

운전단계별 유출수의 TBOD 평균농도는 ATAD 1의 경우 Step 1에서 Step 3 동안에는 5,000 mg/L 이하로 나타났으나, Step 4 동안에는 5,800 mg/L로 이전 단계에 비해 높게 나타났다. 그러나 ATAD 2의 경우에는 전체 운전기간동안의 평균 TBOD 농도는 5000 mg/L 이하로 나타났다(Table 2-10 참고).

Table 2-10. 운전단계 별 유출수의 TBOD 평균농도

운전단계	유출수의 TBOD 평균농도(mg/L)	
	ATAD 1	ATAD 2
Step 1	4800	4400
Step 2	4300	4200
Step 3	4400	4200
Step 4	5800	4500

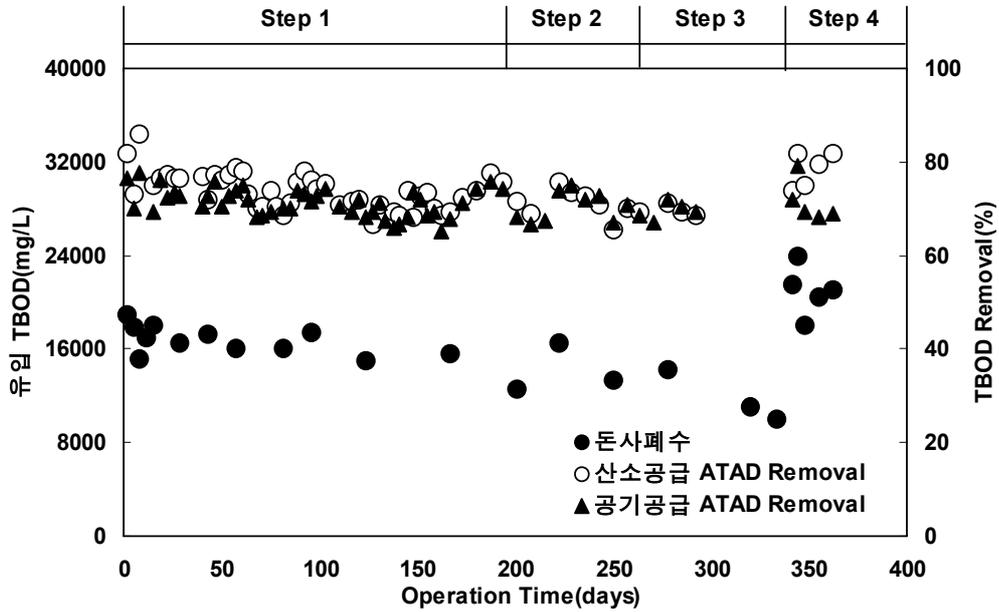


Figure 2-15. ATAD 반응조의 TBOD 제거효율

운전기간 동안 두 반응조의 TBOD 부하에 대한 TBOD 제거효율을 각각 Figure 2-16 과 2-17에 각각 나타내었다. TBOD 부하를 6 ~ 14 kg/m<sup>3</sup>/d로 운전하였을 때 ATAD 1과 ATAD 2 모두 TBOD 부하에 관계없이 제거효율이 70 %를 상회하였다.

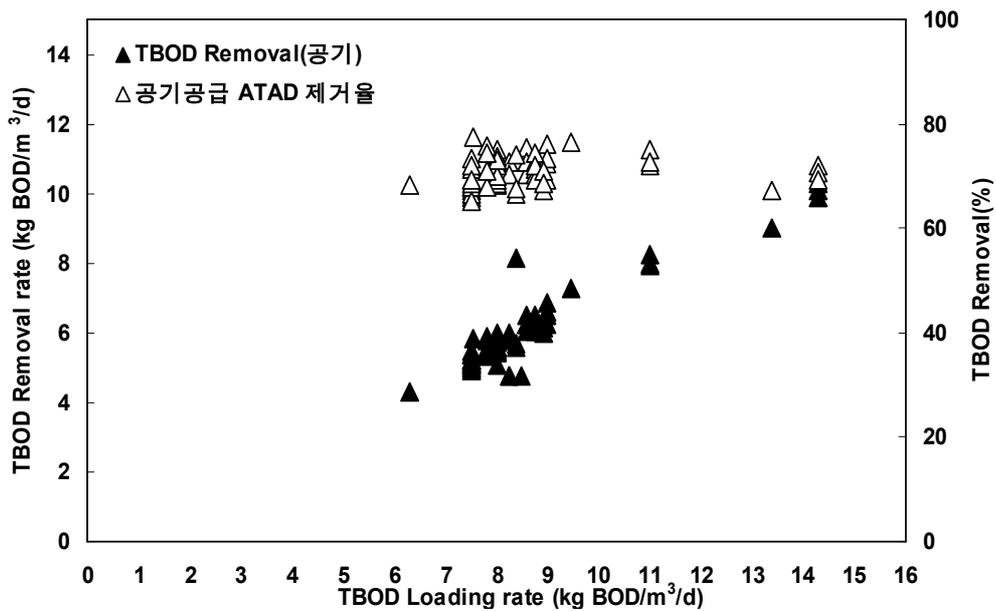


Figure 2-16. ATAD 1의 TBOD 유입대비 제거 부하량과 효율

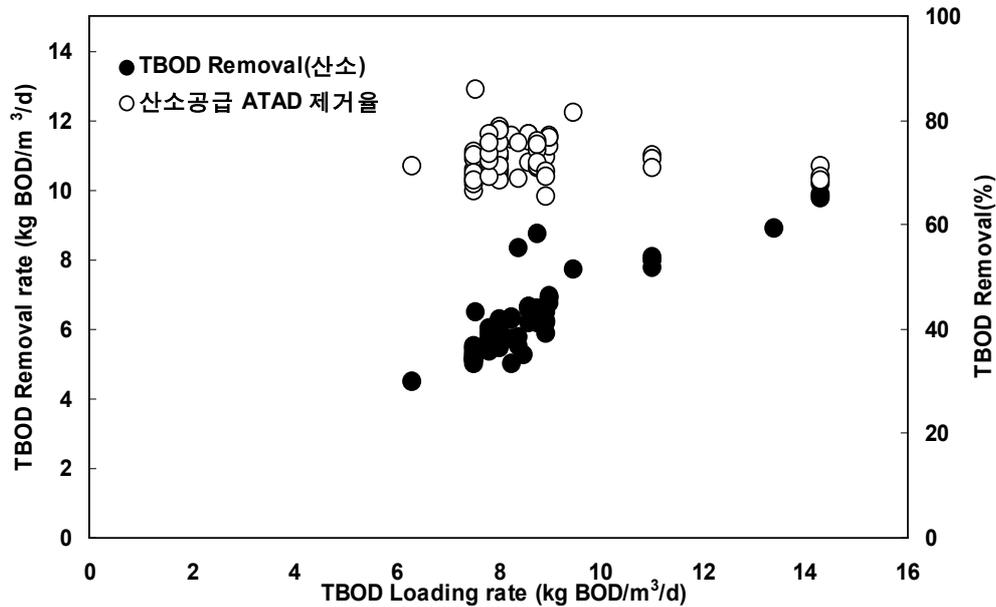


Figure 2-17. ATAD 2의 TBOD 유입대비 제거 부하량과 효율

Figure 2-18은 ATAD 반응조의 SBOD 제거효율을 나타낸 결과로서, 운전을 시작한 시점부터 150일이 경과하기까지 SBOD 제거효율은 80 % 정도로 유지되었음을 알 수 있다. 그러나 2차 폐수의 채취로 인해 유입수의 SBOD 농도가 10,000 mg/L 이하로 낮아지면서 SBOD 제거효율이 70 % 미만까지 감소하였다. 다시 유입수의 농도가 15,000 mg/L 이상으로 유입됨에 따라 운전 300일 이후에 SBOD 제거효율이 10 ~ 20 % 정도 서서히 상승하였다. 문헌에 의하면 ATAD공정은 생물학적으로 분해 가능한 유기물질의 농도가 높을 때 자체발열 온도의 상승과 더불어 높은 처리효율을 기대 할 수 있다고 보고하고 있다. ATAD 1과 ATAD 2의 SBOD 제거 효율은 유입수의 부하가 8 kg/m<sup>3</sup>/d일 때 90 % 이상의 제거효율을 나타냈으며, 10 kg/m<sup>3</sup>/d로 운전될 때 약 80 %의 제거효율을 나타내었다. 전체 운전기간 동안 ATAD 반응조의 평균 SBOD 제거효율은 ATAD 1이 79 %, ATAD 2가 81 %임을 확인할 수 있었다(Figure 2-19 ~ 2-20 참고).

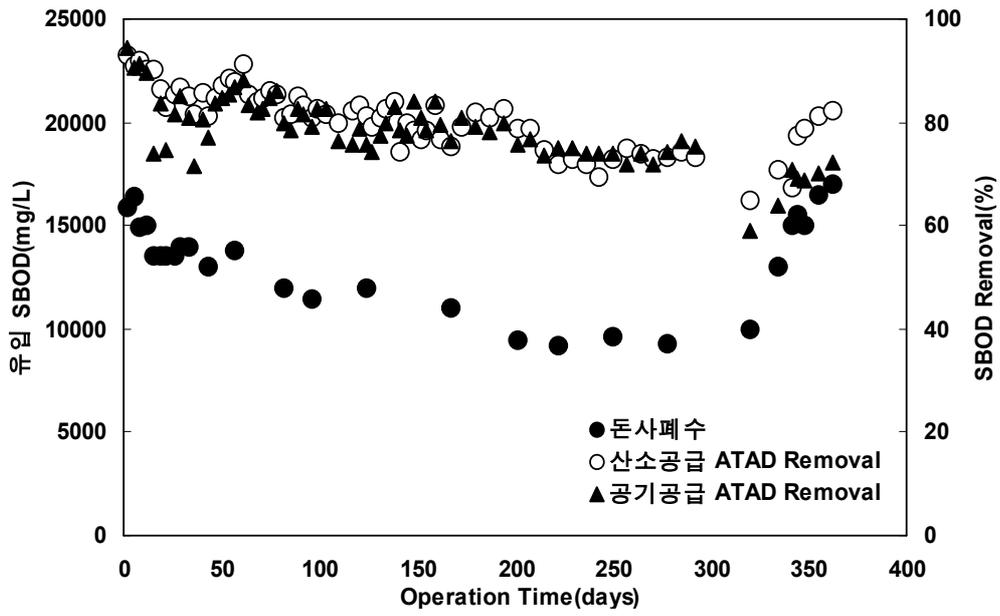


Figure 2-18. ATAD 반응조의 SBOD 제거효율

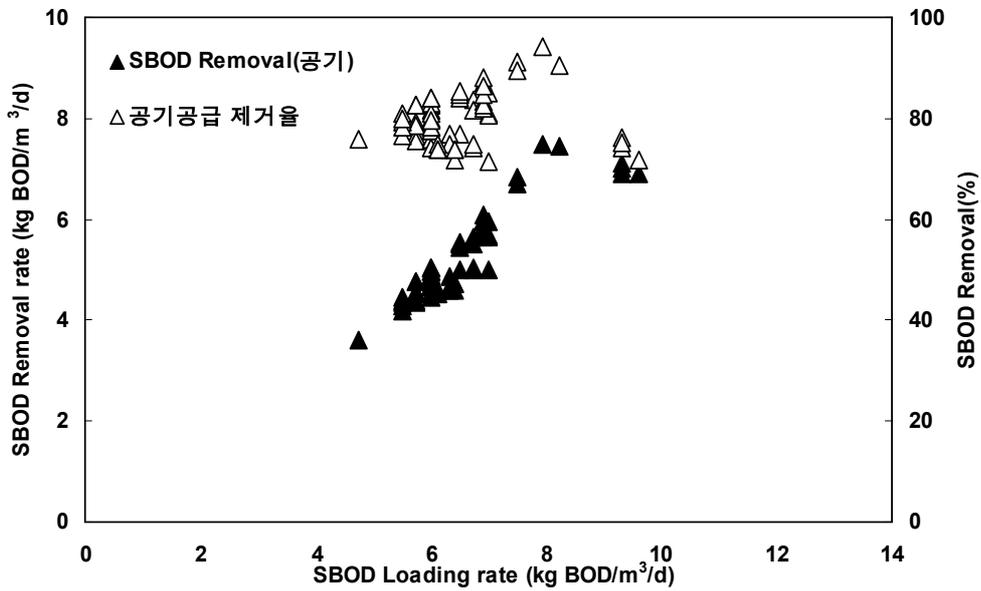


Figure 2-19. ATAD 1의 SBOD 유입대비 제거 부하량과 효율

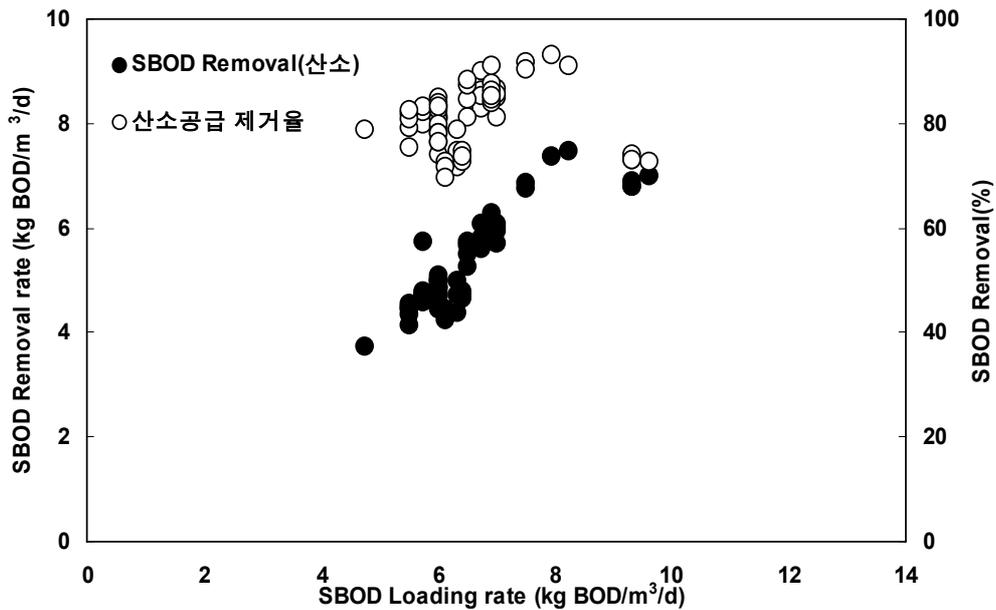


Figure 2-20. ATAD 2의 SBOD 유입대비 제거 부하량과 효율

(5) T-N의 변화

Figure 2-21은 두 반응조의 T-N 농도의 변화를 나타낸 결과이다. ATAD 1의 경우 유출수 내 T-N 농도는 700 ~ 1,600 mg/L이었으며, ATAD 2는 700~1,500 mg/L로 나타났다.

Figure 2-22에 두 반응조 유출수의 NH<sub>3</sub>-N 농도를 나타낸 결과이다. ATAD 1의 경우 300~1,000 mg/L로 나타났으며, ATAD 2는 450~1,300 mg/L로 ATAD 1에 비해 높게 유지되었다. ATAD 2의 유출수 내 NH<sub>3</sub>-N 농도가 ATAD 1보다 높은 원인은 ATAD 2의 호기성 소화가 더 활발하였고, 반응조의 온도가 상대적으로 높아 질산화를 저해시키는 원인으로 작용했기 때문인 것으로 판단된다. 고온 호기성 소화조의 경우 고온에서 운전되기 때문에 질산화반응이 저해되고, 생성되는 NH<sub>3</sub>는 물과 CO<sub>2</sub>와 반응하여 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 생성하고 알칼리도를 증가된다. 질산화가 일어나지 않기 때문에 ATAD 공정의 pH는 보통 8~9 사이로 높게 유지되는데, 이는 재래식 호기성 소화보다 높은 수준이다. 생성되는 NH<sub>3</sub>-N는 배기가스와 용액에 각각 수백 mg/l의 농도로 존재한다.

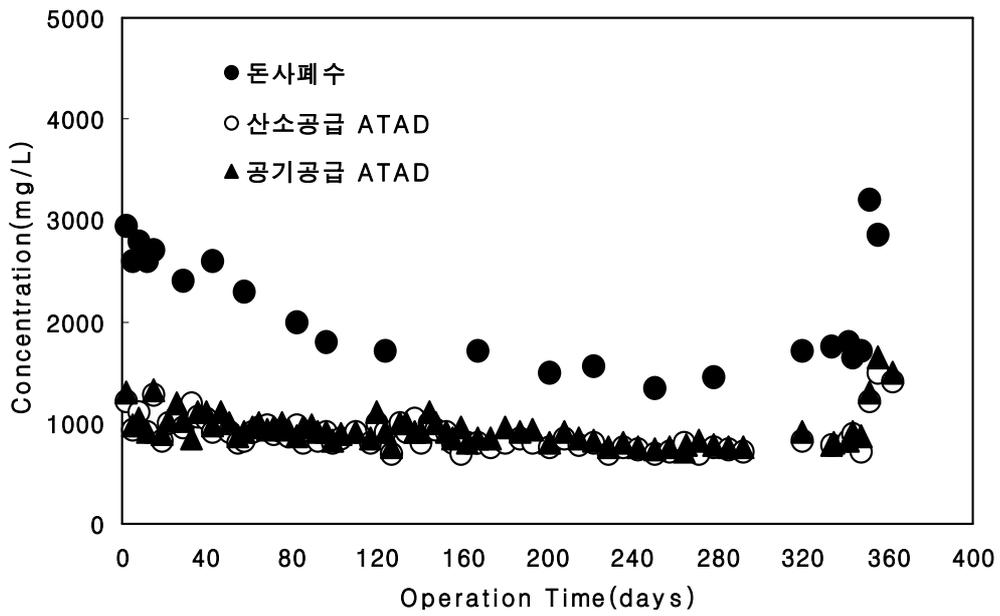


Figure 2-21. 유입수와 유출수의 T-N 농도변화

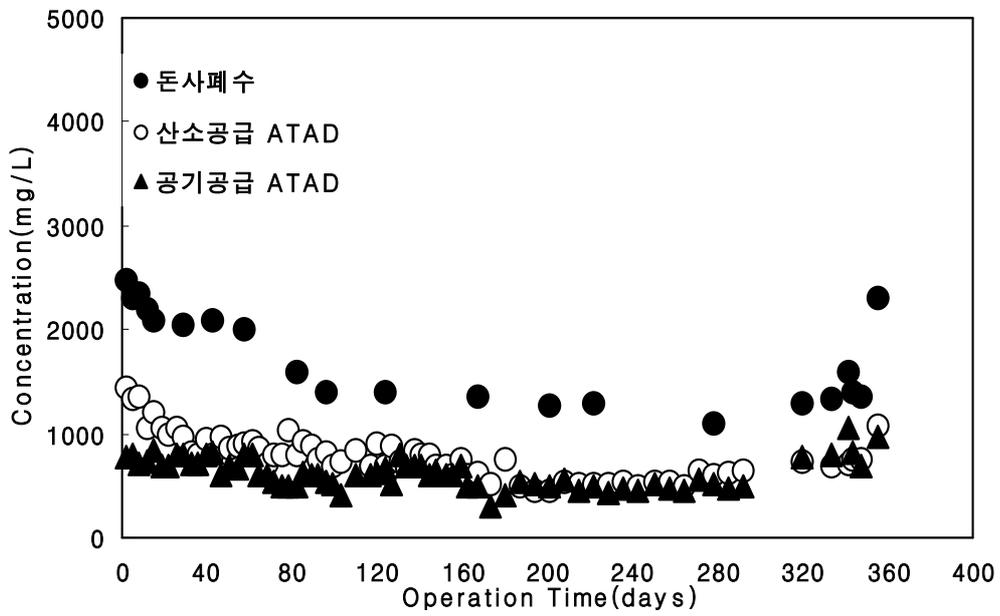


Figure 2-22. 유입수와 유출수의 NH<sub>3</sub>-N 농도변화

(6) T-P의 변화

Figure 2-23은 유입폐수와 두 반응조의 유출수 내 T-P를 나타낸 결과이다. 현재 ATAD 반응조의 T - P 제거효율은 20 ~ 40 %의 범위에 있음을 보여준다.

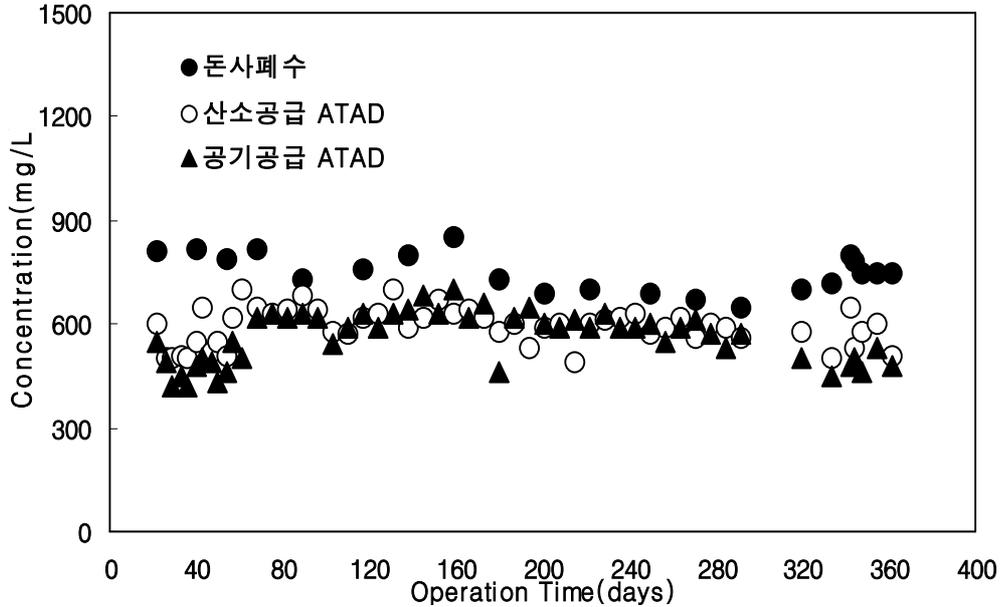


Figure 2-23. 유입수와 유출수의 T-P 농도변화

(7) VS의 변화

Figures 2-24와 2-25는 ATAD 반응조의 유입수와 유출수 내 VS 변화를 나타낸 그림이다. 공기를 공급한 ATAD 1의 경우, 운전 200일 이후에 반응조 내 VS 농도는 약 8,000 mg/L로 안정적으로 유지되었으며, 유출수의 VS는 유입폐수에 비해 약 15 % 작았다. 산소를 공급한 ATAD 1의 경우에도 유입폐수, 반응조 내부, 그리고 유출수 VS 농도에서 일정한 경향을 확인할 수 있었고, 이 결과는 돈사폐수에 존재하던 유기물이 ATAD 공정을 거치는 과정에서 일정부분 소화되었음을 의미한다.

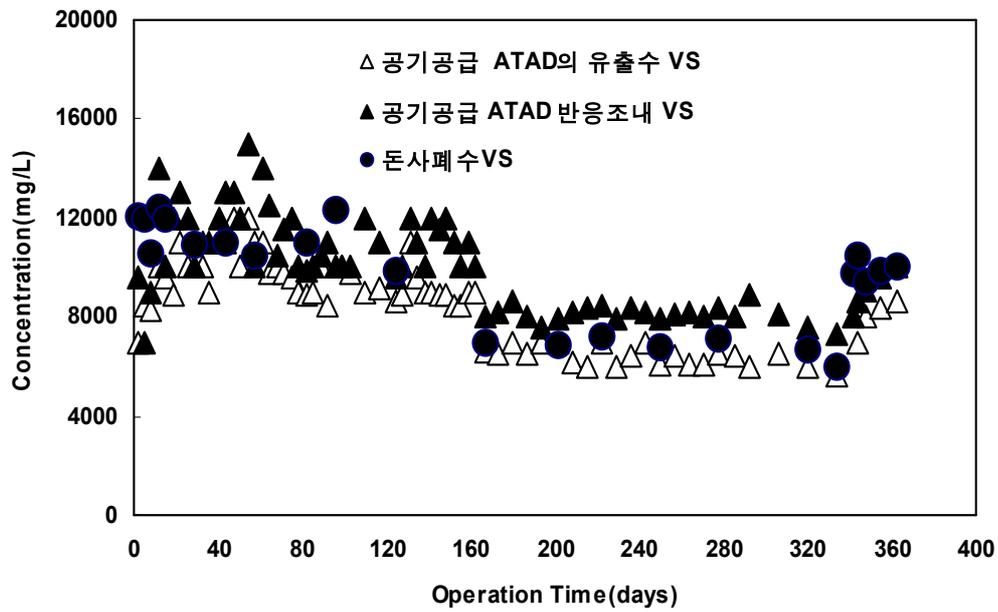


Figure 2-24. ATAD 1 반응조 유입수와 유출수의 VS 변화

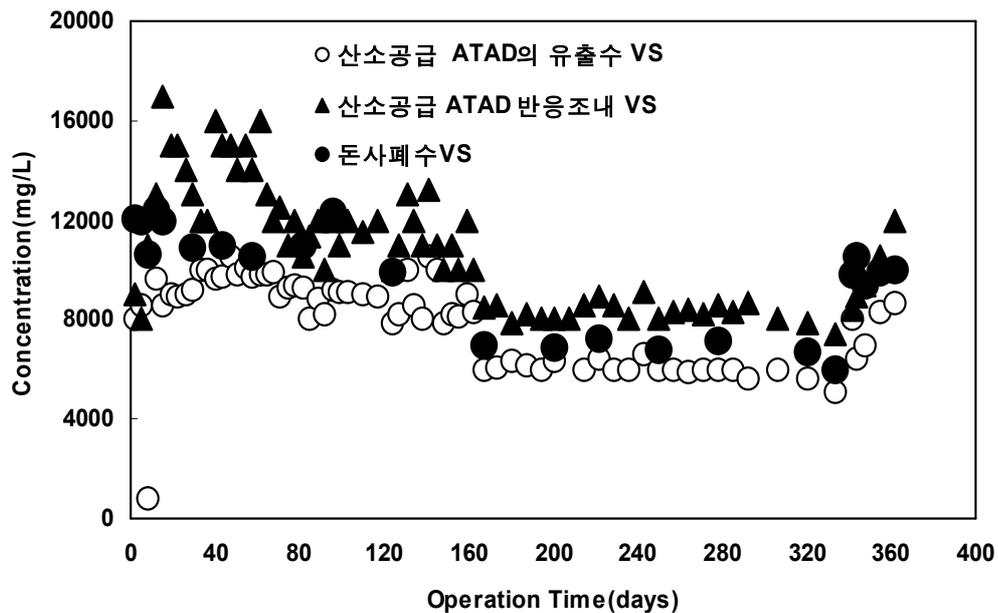


Figure 2-25. ATAD 2 반응조 유입수와 유출수의 VS 변화

(8) ATAD 반응조 유출수의 비교

Table 2-11은 두 ATAD 반응조 유출수를 비교한 결과이다. 산소를 공급한 ATAD 2 반응조의 유기물 농도가 ATAD 1에 비해 다소 작은 결과를 보이고 있는데, 이는 고온 호기성소화에서 산소를 공급하는 것이 소화효율 향상에 도움이 됨을 의미한다.

Table 2-11. 운전단계 별 ATAD 반응조 유출수의 유기물 평균농도

운전 단계	평균부하 (kg TBOD /m <sup>3</sup> ·d)	유출수 평균농도							
		ATAD 1				ADAD 2			
		TBOD (mg/L)	SBOD (mg/L)	SCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	TBOD (mg/L)	SBOD (mg/L)	SCOD (mg/L)	T-N (mg/L)
Step 1	8.1	4,800	2,300	9,300	950	4400	2100	9,100	910
Step 2	9.4	4,300	2,400	7,700	790	4200	2500	7,800	760
Step 3	12.8	4,400	2,600	7,800	810	4200	2400	7,500	750
Step 4	10.5	5,800	4,700	11,000	1,200	4500	3100	7,500	1,100

다. 결론

본 연구에서는 ATAD 반응조의 최적 운전인자를 도출하기 위해 ATAD 반응조 2기를 제작·운전하였다. 또한 2기의 ATAD 반응조의 온도, pH, 그리고 용존산소 농도를 관찰하였으며, 유입수와 유출수에 대하여 유기물질 및 영양염류를 각각 분석하여 운전인자를 도출하고 두 반응조의 성능을 비교하였다. 본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

(가) 초기 공기공급 유량은 ATAD 1의 경우 3 L/min이었으며, ATAD 2의 경우 2 L/min이었다. ATAD 1은 공기공급 유량을 2 ~ 2.5 L/min으로 운전할 때 DO가 1.7 mg/L로 감소되어 공기 공급량을 3 L/min로 증가시켰다. 그 결과 고농도의 원수 유입시에도 반응조의 평균 DO 농도는 2.2 mg/L로 유지되었다. ATAD 2는 산소공급 유량이 1 L/min 이상일 때 DO 농도는 3 mg/L 이상으로 유지되었으나, 산소공급 유량을 0.5 L/min로 줄이면 반응조의 평균 DO 농도가 2 mg/L 이하로 감소하였다. 따라서 산소 공급 유량을 0.7 L/min으로 조정하면 DO 농도는 2 mg/L 이상으로 유지되었다.

(나) 14일간의 순응기간을 지났을 때 반응조의 온도는 약 40 °C이었으며, 이후 30일이 지난 시점부터 50 °C 이상으로 상승하였다. 한편 ATAD 1의 경우 ATAD 2보다 온도가 낮게 유지되었는데, 이는 유효용량에 작은데 비해 공기공급 유량이 많아 열량손실이 상대적으로 많았기 때문인 것으로 판단된다.

(다) pH는 초기 7.8에서 계속 상승하여 ATAD 1과 ATAD 2모두 8.6 ~ 9.3 까지 상승하였다. 이러한 현상은 고형물 내에 존재하는 유기성 질소가 미생물에 의해 암모니

아성 질소로 전환되고, 증가된 암모니아가 pH를 상승시키는 요인으로 작용하였기 때문이다.

(라) SCOD 제거효율은 산소를 공급한 ATAD 2가 ATAD 1에 비해 20 % 이상 높게 유지되었다. 전체 운전기간 중 ATAD 반응조의 SCOD 제거 효율은 50 ~ 80 %로 확인되었으며, 유입수의 SCOD 농도가 30,000 mg/L 이상이고 HRT가 2일일 때 처리효율이 가장 우수하였다. 전체 운전기간 동안에 두 반응조의 TBOD 제거효율은 대체로 70%를 상회하였고, 산소를 공급한 ATAD 2가 공기를 공급한 ATAD 1보다 약 5 %정도 우수한 경향을 보였다. 운전단계별 유출수의 TBOD 평균농도는 ATAD 1의 경우 Step 1에서 Step 3 동안에는 5,000 mg/L 이하로 나타났으나, Step 4 동안에는 5,800 mg/L로 이전 단계에 비해 높게 나타났다. 그러나 ATAD 2의 경우에는 전체 운전기간 동안의 평균 TBOD 농도는 5000 mg/L 이하로 나타났다.

ATAD 1과 ATAD 2의 SBOD 제거 효율은 유입수의 부하가 8 kg/m<sup>3</sup>/d일 때 90 % 이상의 제거효율을 나타냈으며, 10 kg/m<sup>3</sup>/d로 운전될 때 약 80 %의 제거효율을 나타내었다. 전체 운전기간 동안 ATAD 반응조의 평균 SBOD 제거효율은 ATAD 1이 79 %, ATAD 2가 81 %이었다.

(마) ATAD 1의 경우 유출수 내 T-N 농도는 700 ~ 1,600 mg/L이었으며, ATAD 2는 700~1,500 mg/L로 나타났다. 두 반응조 유출수의 NH<sub>3</sub>-N 농도는 ATAD 1의 경우 300~1,000 mg/L로 나타났으며, ATAD 2는 450~1,300 mg/L로 ATAD 1에 비해 높게 유지되었다.

(바) ATAD 1 및 ATAD 2 반응조의 평균 T - P 제거효율은 각각 25 및 21 %로 ATAD 1의 T -P 제거효율이 다소 높게 나타났다.

(사) 공기를 공급한 ATAD 1의 경우, 운전 200일 이후에 반응조 내 VS 농도는 약 8,000 mg/L로 안정적으로 유지되었으며, 유출수의 VS는 유입폐수에 비해 약 15 % 작았다. 산소를 공급한 ATAD 1의 경우에도 유입폐수, 반응조 내부, 그리고 유출수 VS 농도에서 일정한 경향을 확인할 수 있었고, 이 결과는 돈사폐수에 존재하던 유기물이 ATAD 공정을 거치는 과정에서 일정부분 소화되었음을 의미한다.

(아) 산소를 공급한 ATAD 2 반응조의 유기물 농도가 ATAD 1에 비해 다소 작은 결과를 보이고 있는데, 이는 고온 호기성소화에서 산소를 공급하는 것이 소화효율 향상에 더 유리함을 의미한다.

### 3. 악취제거용 바이오필터의 제작 및 운전

고온호기성소화공정의 배출가스 조성은 고농도 암모니아 가스와 mercaptan, dimethyl disulfide, 그리고 H<sub>2</sub>S와 같은 환원된 황화합물로 이루어져있다. 고온호기소화공정에서 유기물의 분해 과정 중 발생하는 암모니아 가스는 악취의 주 원인물질로서 후속 공정의 고온혐기 메탄발효에 Free-Ammonia가 독성영향인자로 작용한다. 따라서 본 연구에서는 고온호기소화공정에서 유기물의 분해 과정 중 발생하는 악취물질인 암모니아 가스를 바이오필터(biofilter)를 이용하여 처리하였다. 바이오필터(biofilter)는 가스상의 오염물질을 미생물, 산소, 수분 및 영양물질 등이 충족되어 있는 충전물질을 통과시켜 이산화탄소와 물로 전환시키는 공정이다(Bohn, 1996). 바이오필터로 암모니아가스를 처리하여 후속 혐기소화공정에 Free-Ammonia 독성영향에 의한 충격부하를 감소시킬 수 있다면 고온혐기소화의 메탄발효 효율증진을 기대할 수 있다. 이상과 같은 배경에서 본 연구에서는 (주)에코다임이 수처리 등에 사용하고 있는 하이브리드형 담체를 선정하여, 질산화 미생물을 식종하였다. 질산화 미생물을 식종한 담체를 바이오필터에 2L 충전하여 암모니아가스 제거 효율, 순환수의 pH 변화, 그리고 순환수의 질산성질소 및 암모니아성질소 농도를 관찰하였다.

#### 가. 실험 장치 및 방법

##### (1) 바이오필터용 담체의 선정

탈취 또는 휘발성 유기화합물질 처리용 담체에는 천연물질인 woodchip, compost, peat moss, 나무껍질, 조개껍질 등이 있으며, 세라믹이나 고분자 물질로 성형한 것 등 현재는 매우 다양한 것들이 상용화되고 있다. 바이오필터용 담체는 비표면적이 클수록 유리하지만 담체 사이의 공극이 적절히 유지되어 통기성이 좋아야 한다. 담체의 크기가 너무 작으면 비표면적은 크겠으나 공극이 작아 통기성이 나쁘며, compost와 같은 천연물질은 시간이 경과함에 따라 압밀이 일어나 담체 사이의 공극이 줄어들어 혐기성 구역이 점차 증가하면서 처리효율이 급격히 저하된다. 또한 담체의 물성 중에는 친수성 또는 생물 친화성이 좋아야 하는데, 고분자 물질로 성형하는 경우는 모양, 크기 및 비 표면적은 우수하게 할 수 있으나, 생물 친화성이 좋지 않고 미생물이 필요로 하는 영양물질의 공급이 안 되는 반면, 세라믹 성형의 경우 생물 친화성은 좋으나 제조 단가가 높고 비중이 큰 것이 단점이다. ATAD 배출가스는 암모니아가 주성분이고 일부 황 화합물이 포함되어있어 유기성 가스에 비해 미생물 생성율이 낮으나 유입농도가 높아 장기간 운전시 미생물 층이 두꺼워져 통기성 저하로 효율이 떨어질 수 있다. 따라서 역세척 등의 biomass control이 필요할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 암모니아 처리에 우수한 성능을 나타내고 있고 (주)에코다임이 수처리 등에 사용하고 있는 하이브리드형 담체를 선정하였다(Table 2-12 참고). 상기 담체는 직경이 7 ~ 8mm, 길이가 10 ~ 20mm인 펠렛형으로서, 수처리에서 암모니아를

시간당 담체 1L당 약 70 mg의 암모니아를 산화시키는 능력을 갖고 있는 것으로서, ATAD 배출 가스를 매우 효과적으로 처리할 것으로 예상되어 본 연구의 biofilter용 담체로 선정하였다.

(2) biofilter 식중용 질산화 미생물의 배양 및 담체에 식중

질산화 미생물을 선택적으로 배양하기 위하여 대전하수처리장에서 반송슬러지를 채취하여 12 L 반응조에서 배양시켰다(Figure 2-26 참고). 기질 주입은 1회/일로 하였으며, 30분 침전시켜 상등수 6 L를 배제한 후 기질(2차 침전지 유출수에  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 을 투입한 용액) 6 L를 주입하였다. 반응조의 온도는 (20 ~ 29 °C)을 유지하였으며, 용존산소는 산기식 폭기기를 이용하여 5 ~ 9 mg/L를 유지하였다. 질산화 미생물의 기질로는  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 를 투입하였고, 또한 완충제로  $\text{NaHCO}_3$ 를 투입하였다.  $\text{NaHCO}_3$ 의 투입으로 이때 반응조 내의 pH는 7.5 ~ 9로 유지되었다. 배양시 암모니아성 질소의 농도를 초기 10 mg/L에서 점진적으로 80 mg/L까지 증가시켰다. Table 2-13은 질산화 미생물을 선택적으로 배양하기 위하여 반응조를 운전한 결과이다. 표에서 보는 바와 같이 전체 배양기간 동안에 질산화율은 98%를 상회하였다.

Table 2-12. 개량담체의 물성 및 특징

구 분	물성 및 특징
규 격	Diameter 7 ~ 8mm, Length 10 ~ 20mm
비표면적	450 ~ 550 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
비 중	겉보기 비중 < 0.4, 진비중 1.1 ~ 1.7
재 질	외부 : 생물친화적 천연물질 (세라믹, 셀룰로스, 톱밥, 인산염 등) + 열가소성 수지 (PE+PP) 내부 : 비중 조절용 열가소성 수지 (PE+PP)
형 상	



Figure 2-26. 질산화 미생물의 배양

Table 2-13. 배양된 질산화 미생물의 질산화율

운전 일수(일)	수온 (°C)	pH	DO (mg/L)	유입 NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	유출 H <sub>3</sub> -N (mg/L)	질산화율(%)
1	25	7.79	5.2	10	0.16	98.4
2	25.9	7.7	8.8	10	0.23	97.7
3	27	6.5	5.6	10	0.17	98.3
4	26.5	7.5	8.2	10	0.17	98.3
5	28.5	7.9	7.2	10	0.27	97.3
6	27.8	7.6	8.8	10	0.15	98.5
7	28.5	8.3	8.1	10	0.16	98.4
8	28.8	8.3	7.5	10	0.15	98.5
9	28.2	8.4	7.1	20	0.29	98.5
10	27.1	8.6	7.2	20	0.11	99.4
11	25.5	8.7	7.7	20	0.26	98.7
12	25.4	8.8	6.5	40	0.13	99.6
13	24.7	8.7	8.1	40	0.1	99.7
14	26.3	8.6	7.1	40	0.13	99.6
15	26.2	8.6	7.6	40	0.07	99.8
16	27.8	8.8	6.7	80	0.07	99.9
17	24.5	8.8	7.4	80	0.08	99.8
18	22.4	8.2	8.4	80	0.05	99.9

질산화 미생물을 담체에 식중시키기 위하여 용량 7 L의 컬럼(외경 10 cm x 높이 120 cm) 3기를 제작하였다. 각 반응조에 담체를 4 L 채우고, 배양된 질산화 미생물을 식중하였다(Figure 2-27 참고). 각각의 반응조를 각기 다른 조건에서 운전하면서 질산화 효율을 조사하였는데, 운전조건을 Table 2-14에 요약하였다.



Figure 2-27. 연속 컬럼 Test 실험장치

Table 2-14. 연속 컬럼의 운전조건

컬럼	BOD 농도(mg/L)	공기 유량(L/min)	DO 농도(mg/L)
A	0	3	6.7
B	10	3	6.7
C	0	0.4	4.7

컬럼 A는 유기물이 거의 존재하지 않는(BOD 0 mg/L) 이상적인 질산화 조건에서 운전하였고, 컬럼 B는 1차침전지 상등액으로 유기물 농도를 높게 하였으며(BOD 10 mg/L), 마지막으로 컬럼 C는 DO 농도를 상대적으로 낮게 유지하였다. 유입수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 10 mg/L로 일정하게 하였으며, 약 110일간 연속적으로 운전하였다. Figures 2-28~2-30은 질산화 반응조 3기를 약 110일간 연속적으로 운전한 결과이다. Figure 2-28에서 보는 바와 같이 수리학적 체류시간(HRT)을 4시간에서 0.5시간까지 단계적으로 줄이면서 운전하였고, 유출수의  $\text{NH}_3\text{-N}$  농도를 측정하였다. 운전 60일 경에 모든 반응조는 HRT 1.5시간으로 운전되었는데, 이를 부하로 나타내면 약  $0.16 \text{ kg NH}_4^+\text{-N/m}^3\cdot\text{d}$  ( $0.32 \text{ g NH}_4^+\text{-N/m}^2\cdot\text{d}$ )이다. 이때 질산화 효율은 컬럼 A가 약 95%, 컬럼 B가 약 98%로 약간의 BOD가 있는 경우가 더 높은 경향을 보였다. 이후 HRT 0.5시간에서도 컬럼 A와 B는 각각 90% 및 95%의 질산화율을 보였다. DO 농도가 상대적으로 낮게 유지된 컬럼 C의 질산화율은 컬럼 A나 B에 비해 크게 저조하였다. 이러한 결과를 바탕으로 컬럼 B에 질산화 미생물의 활동이 가장 활발하다고 판단되어 컬럼 B에 내장된 담체 2 L를 ATAD 반응조의 배가스를 처리하기 위한 biofilter에 충전하였다.

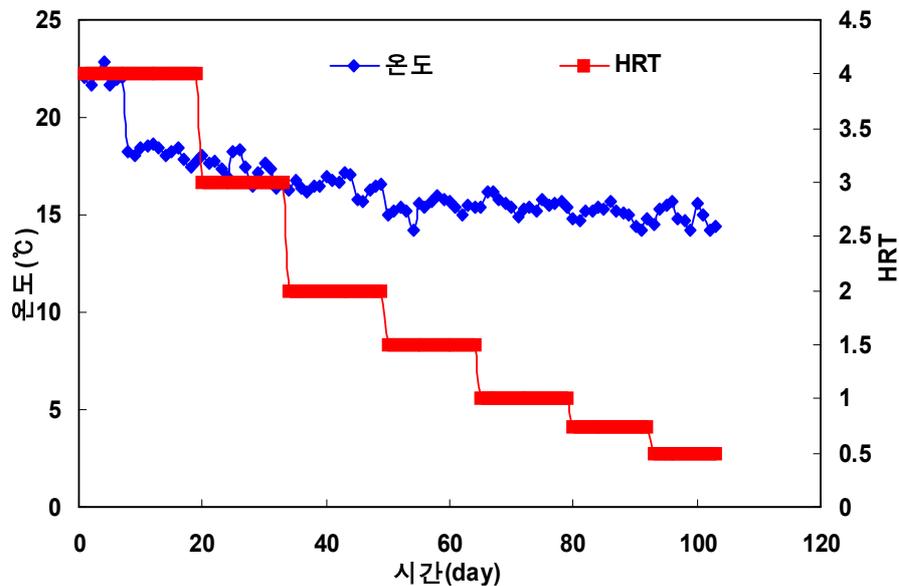


Figure 2-28. 운전기간에 따른 연속 컬럼에 적용된 HRT

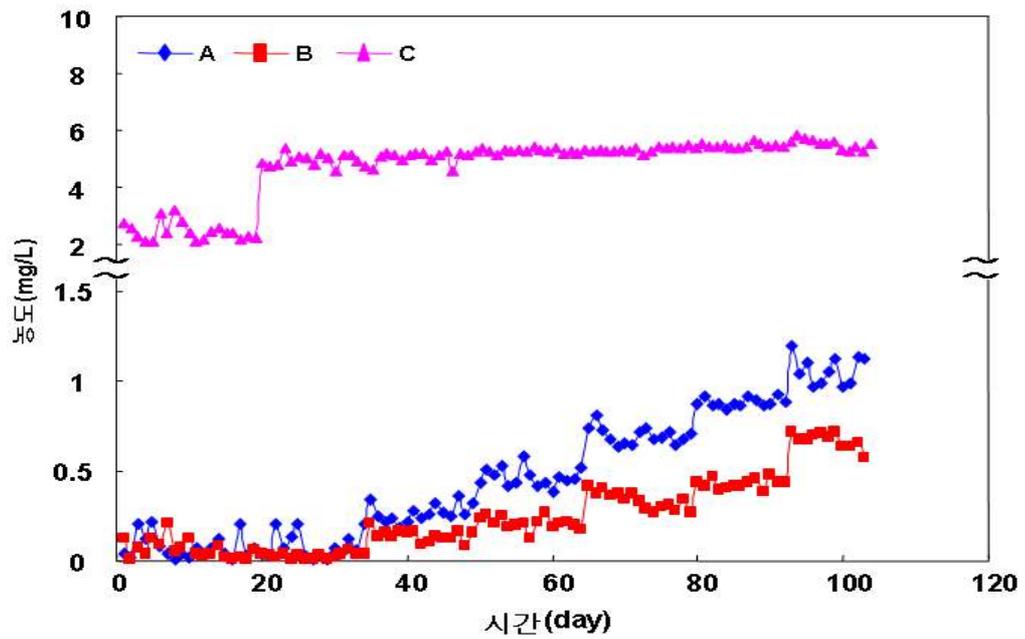


Figure 2-29. 운전기간에 따른 연속 컬럼 유출수의 NH<sub>3</sub>-N 농도

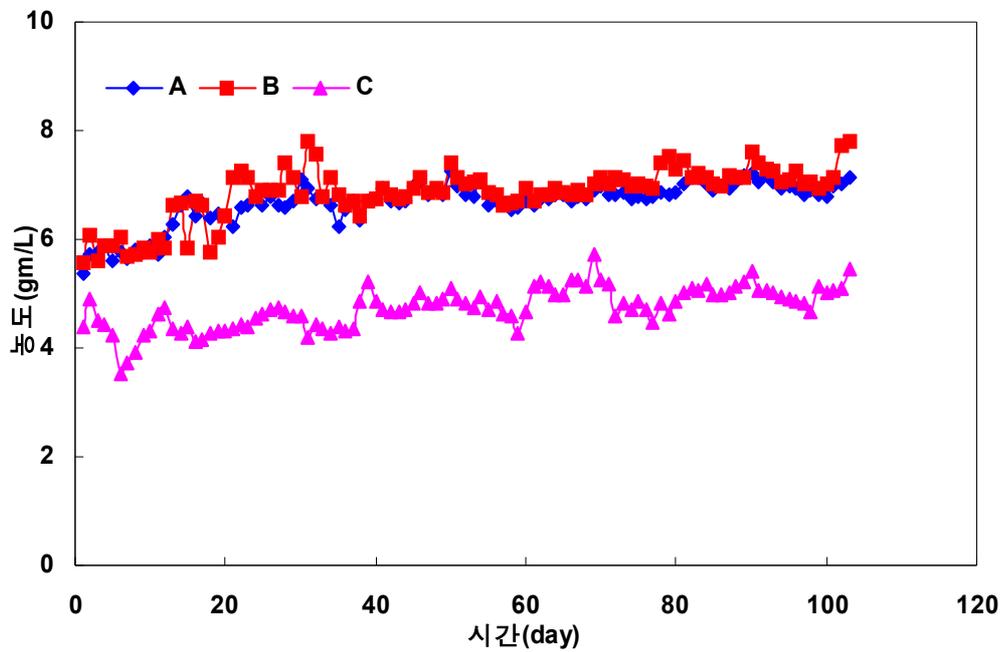


Figure 2-30. 운전기간에 따른 연속 컬럼 유출수의 DO 농도

### (3) ATAD-Biofilter 실험장치의 구성 및 운전조건

본 연구에서 사용된 biofilter는 ATAD 반응조에서 발생하는 고농도 암모니아 가스를 처리할 목적으로 제작되었으며, 그 모식도는 Figure 2-31과 같다. 본 연구에 사용된 biofilter 장치는 내경 8 cm, 높이 80 cm의 아크릴 칼럼으로 제작되었으며, 담체 충전 부피는 2 L이다. ATAD 1과 ATAD 2 반응조에서 발생하는 암모니아 가스를 혼합하여 biofilter 상부로 유입시켰다. Biofilter 반응기에는 질산화 미생물로 접종된 담체를 충전하였으며, 정량펌프와 분사노즐로 수분과 무기영양제를 담체 표면에 공급하였다. pH buffer로는  $\text{NaHCO}_3$ 를 사용하여 nitrifier의 탄소원으로 사용될 수 있도록 하였으며, pH는  $7.5 \pm 0.5$ 로 유지하였다. 암모니아 가스 시료의 분석은 악취공정 시험법에 준하여 실시하였다.

Biofilter에 고농도 암모니아 가스를 유입하기 전에 암모니아 독성 영향이 없도록 일주일간 ATAD 2 반응조의 배가스를 공기로 희석하여 주입하였는데, 이때 암모니아의 농도는 평균 50 ppmv 정도이었다. 일주일간의 적응 기간이 경과한 후 초기 공탑체류 시간(empty bed contact Time)을 100초에서부터 서서히 줄여 30초로 운전하였다. 초기 운전 시에는 ATAD 1과 ATAD 2에서 발생하는 암모니아 가스를 혼합하여 1.2 L/min의 속도로 biofilter 반응기에 유입시켰다. 각각의 실험 조건에서 3

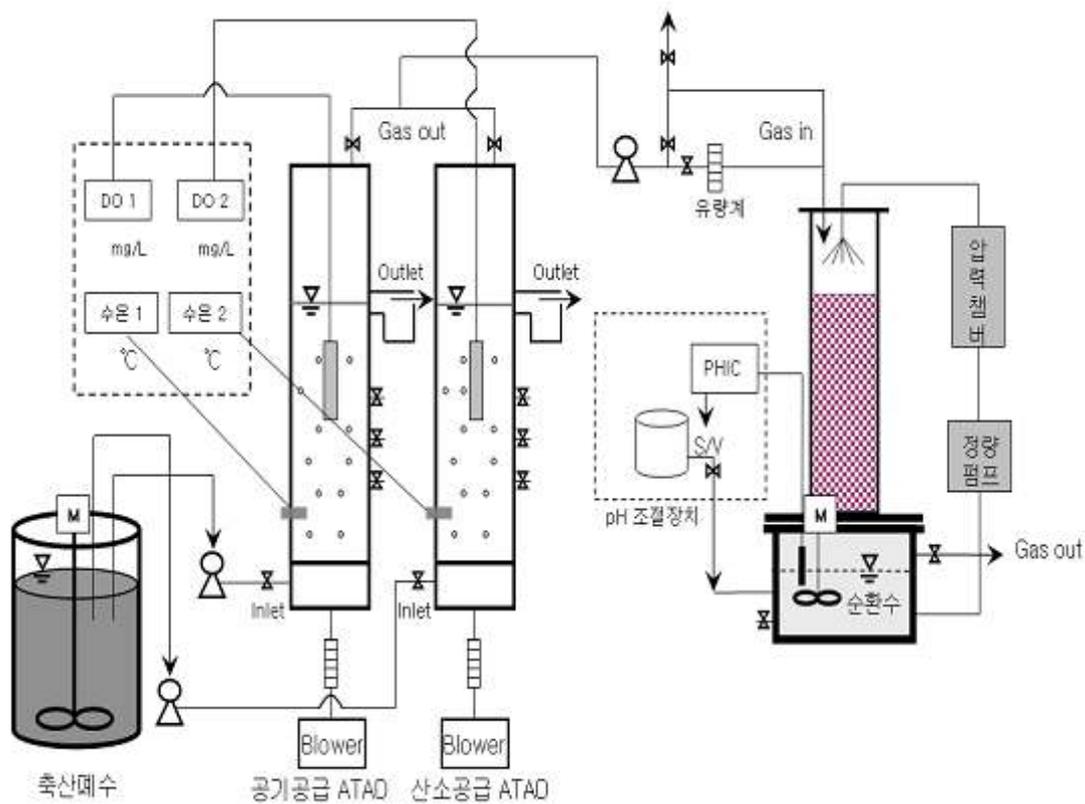


Figure 2-31. ATAD 반응조와 결합된 실험실규모의 biofilter 장치

Table 2-15. Biofilter 반응기의 운전조건

조건	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Avg. NH <sub>3</sub> Inlet conc.(ppmv)	146.7	497.4	748.3	1043.5
EBCI(sec)	100	60	40	30
Avg. Specific loading rate (g NH <sub>3</sub> -N/m <sup>3</sup> /hr)	3.6	20.4	46.1	85.6
Gas Flow(L/min)	1.2	2	3	4
Circulation Water. Flow(L/day)	9 L/hr			

일간의 적응기간이 경과하였을 때 가스 농도와 유량을 점차 늘려 최대 가스주입 유량이 4 L/min이 될 때까지 실험을 수행하였다. Run 1과 Run 2 조건에서는 고농도 암

모니아 가스를 공기로 희석하여 주입시켰으며, Run 3과 Run 4 조건에서는 ATAD 반응조에서 발생하는 암모니아 가스를 바로 주입하였다. 현재까지의 실험 조건을 Table 2-15에 나타내었다.

#### (4) 순환수의 pH 변화 및 교체주기

순환수의 pH 변화와 적정 교체주기를 알아보기 위하여 순환수의 buffer로 1,000 mg/L의 NaHCO<sub>3</sub> 용액을 순환수로 사용하였다. 정량펌프와 분사노즐을 이용하여 9 L/hr의 수분을 공급하였으며, 매일 동일한 시간을 기준으로 pH를 관찰하고 순환수의 암모니아성질소 및 질산성 질소의 농도를 분석하였다. 질산화 미생물의 성장을 위한 최적의 pH는 중성인 7부근이다(Rittmann, B. E. and McCarty, P. L., 2001). 따라서 pH가 낮아져 질산화 효율이 감소하는 경우에는 순환수를 교체하여 실험을 하였다.

### 나. 결과 및 고찰

#### (1) ATAD 반응조 배가스의 성상 분석

ATAD 반응조에서 발생하는 고농도 암모니아 가스를 biofilter 반응기에 주입하기 전에, 각각의 ATAD 반응조 배가스에 존재하는 암모니아의 농도를 측정하였다. ATAD 1에서 발생하는 암모니아 가스의 농도는 300 ~ 750 ppmv 범위이었으며, ATAD 2의 경우 암모니아가스의 농도는 650 ~ 1400 ppmv이었다. ATAD 1에 비해 ATAD 2의 암모니아 농도가 높은 이유는 ATAD 1의 공기공급 유량이 ATAD 2의 산소유량에 비해 2배 이상 많기 때문이다. 한편 암모니아가스의 농도는 ATAD 반응조로 유입되는 원수의 T-N 농도와 비례함을 알 수 있었다. Figure 2-32에 ATAD 반응조에서 발생하는 암모니아 가스의 농도와 ATAD 반응조로 유입되는 원수의 T-N 농도에 대한 상관관계를 나타내었다. 한편, Figure 2-32의 x-축 상의 운전일수는 ATAD 반응조의 운전일수와 동일한 스케일로 작성되었다.

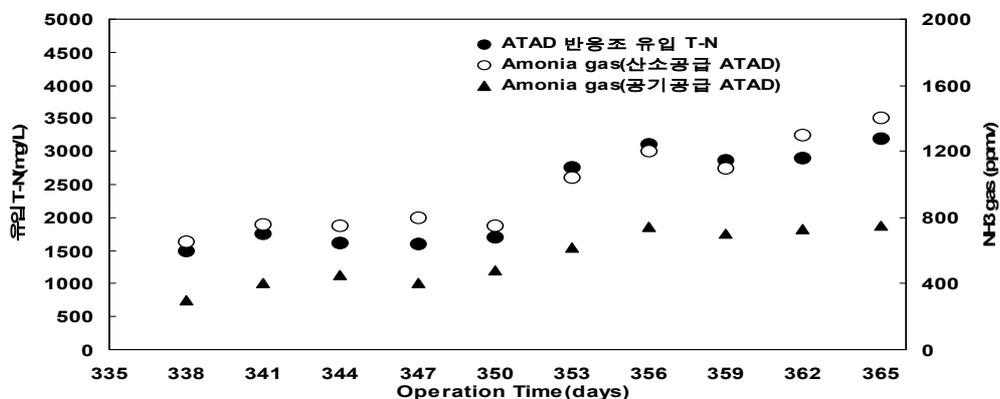


Figure 2-32. ATAD 반응조 유입수의 T - N 농도와 배출되는 암모니아가스 농도와의 상관관계

(2) Biofilter의 암모니아가스 제거효율

Figure 2-33과 2-34는 본 연구에서 제작한 biofilter로 ATAD 반응조의 배가스에 존재하는 암모니아 가스를 처리한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 RUN 1에서는 유입 암모니아 가스의 농도가 150 ppmv으로 비교적 낮아 95 % 이상의 제거효율을 보였다. 유입 암모니아 농도를 약 500 ppmv으로 증가시킨 Run 2에서도 85 % 이상의 양호한 제거 효율을 보였으며, 운전 3일이 경과한 이후에는 제거 효율이 88 %까지 상승하였다. Run 2의 실험결과를 바탕으로 500 ppmv 이상의 고농도 암모니아 가스가 유입되더라도 양호한 효율을 기대할 수 있으리라 판단되어, Run 3에서는 700 ppmv 이상의 암모니아 가스를 주입하였다. 그 결과 Run 2의 실험에서와 마찬가지로 85 % 이상의 처리효율을 나타내었다. 한편, 암모니아 농도를 약 1200 ppmv으로 증가시킨 Run 4에서는 일시적으로 제거효율이 74 %까지 감소하였다. 그러나 유입가스의 농도가 900~1100 ppmv으로 저하되고 3일 이상의 순치 기간이 지남에 따라 80 % 이상의 제거효율을 보였다. Figure 2-33에서 보는 바와 같이 전체 운전기간 동안에 최대 NH<sub>3</sub> 부하는 104 gNH<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/hr이었으며, 74.4 g NH<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/hr 이하에서 80 % 이상의 암모니아 제거 효율을 얻을 수 있었다. 참고로 Table 2-16에 운전일수에 따른 암모니아 제거용 biofilter 장치의 성능을 정리하였다.

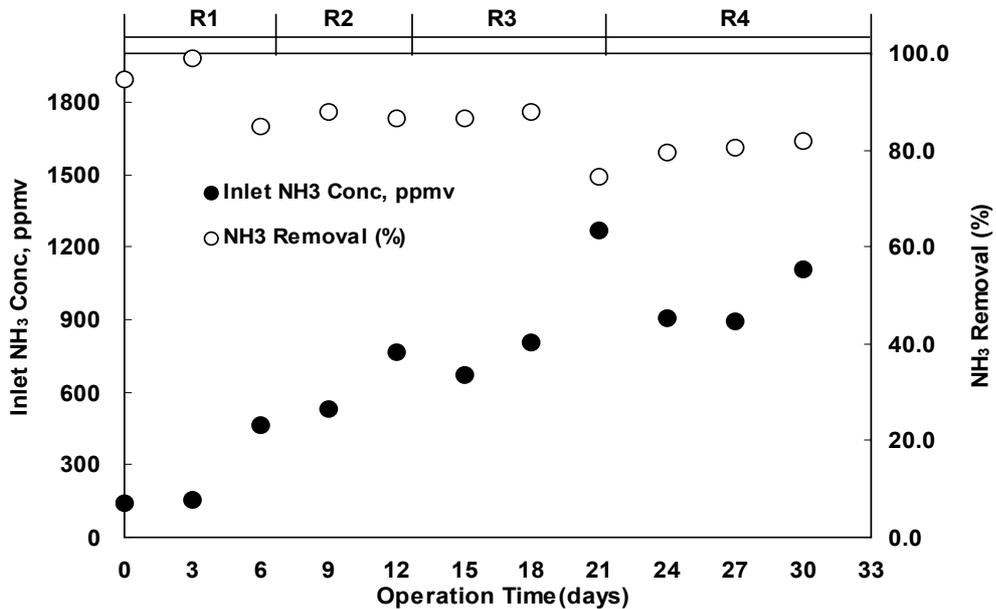


Figure 2-33. Biofilter의 NH<sub>3</sub> 제거효율

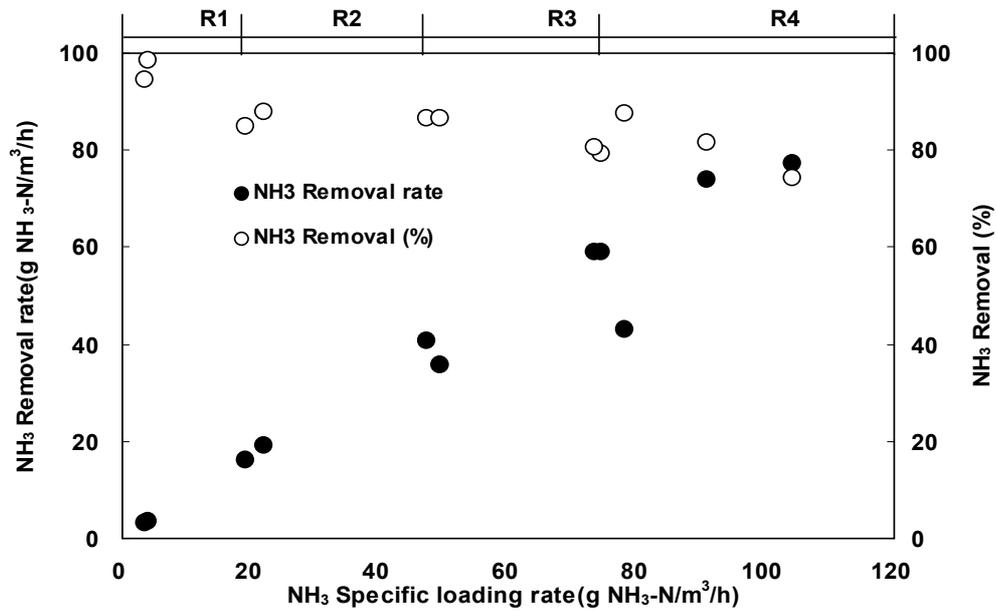


Figure 2-34. Biofilter의 NH<sub>3</sub> 유입대비 제거 부하량과 효율

Table 2-16. 암모니아 제거용 Biofilter 장치의 성능

운전일수 (일)	Gas Flow	NH <sub>3</sub> Conc (ppmv)		NH <sub>3</sub> Removal (%)	pH	EBRT	Specific loading rate	NH <sub>3</sub> Removal rate
	L/min	Inlet	Outlet					
0	1.2	139.6	7.3	94.8	7.1	100	3.4	3.3
3	1.2	153.8	1.8	98.8	6.9	100	3.8	3.7
6	2	463.3	69.7	85.0	6.8	60	19.0	16.1
9	2	531.4	63.4	88.1	6.7	60	21.8	19.0
12	3	768.3	103.2	86.6	7.1	40	47.3	40.1
15	3	673.9	89.4	86.7	7	40	49.4	35.9
18	3	802.7	98.3	87.8	7.9	40	78.0	43.4
21	4	1267.6	324.1	74.4	7.4	30	104.0	77.4
24	4	906.7	185.6	79.5	6.9	30	74.4	59.2
27	4	894.2	173.4	80.6	6.8	30	73.4	59.1
30	4	1105.7	201.4	81.8	7.3	30	90.7	74.2

### (3) 순환수의 pH 변화와 교체주기

Figure 2-35는 순환수의 pH 변화 및 암모니아성 질소와 질산성질소의 농도를 나타낸 그림이다. 19일에 걸쳐 관찰한 결과 순환수의 교체직후 pH는 7.8에서 질산화가 진행됨에 따라 서서히 감소하여 4일이 지난 후에는 값이 6.5까지 떨어졌으며, 5일이 경과한 후에는 최대 5.5까지 감소하였다. 이때 질산성질소의 농도는 5 mg/L에서 250 mg/L까지 증가하였다. 한편 암모니아성 질소의 농도 또한 130 mg/L까지 증가하였는데, 이는 순환수내 pH감소로 인해 질산화 반응이 저하된 상태에서 지속적으로 암모니아가스가 유입되는 가운데 암모니아가 순환수에 흡착하여 발생한 결과라 판단된다. 순환수를 다시 교체한 이후 pH는 8.4이었으며, 역시 질산화 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소하고 질산성질소의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 참고로 Table 2-17에 순환수의 pH 변화, 암모니아 부하, 암모니아성질소, 그리고 질산성질소의 농도를 나타내었다. 암모니아가스의 부하가 14.4~58.2g NH<sub>3</sub>-N/m<sup>3</sup>/hr일 때, 1g/L NaHCO<sub>3</sub> 용액을 순환수로 사용할 경우 적정 교체 주기는 8 내지 9일이었다.

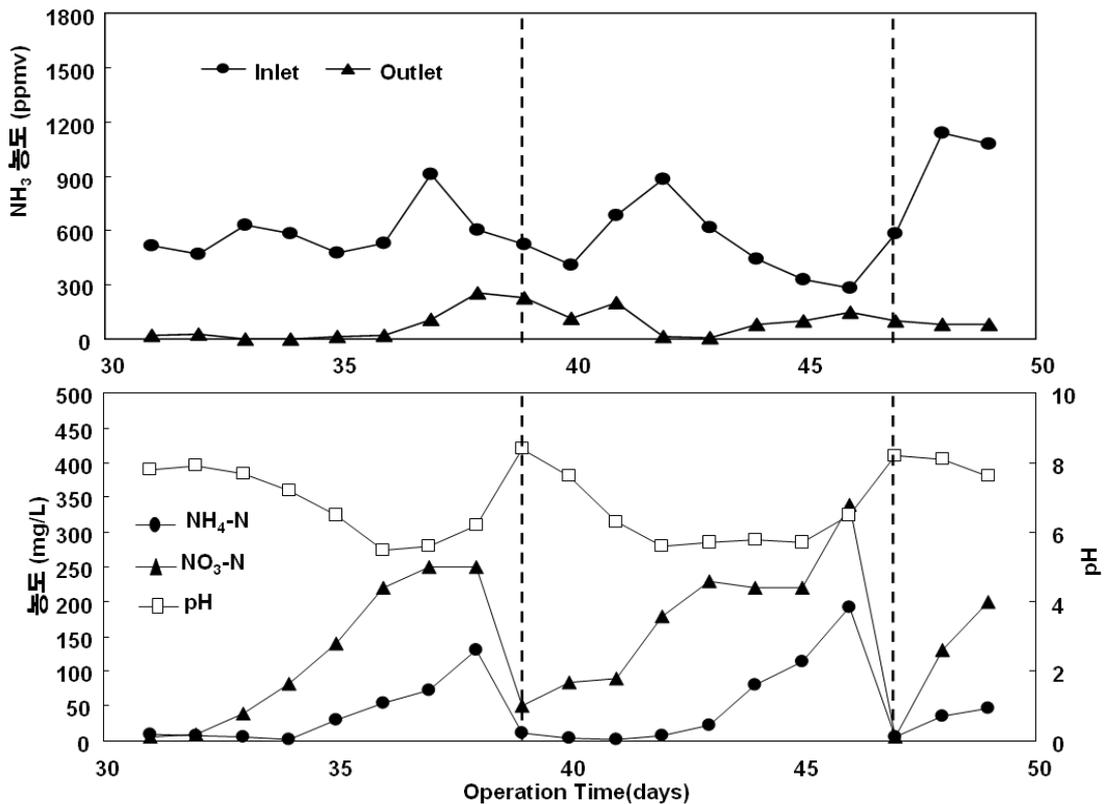


Figure 2-35. 순환수의 pH 변화

다. 결론

(1) ATAD 1에서 발생하는 암모니아 가스의 농도는 300~750 ppmv 범위이었으나, ATAD 2의 경우에는 650~1400 ppmv이었다. ATAD 1에 비해 ATAD 2의 암모니아 농도가 높은 이유는 공기유량이 산소유량에 비해 2배 이상 많았기 때문이다. 한편 ATAD에서 발생하는 암모니아 가스의 농도는 유입 돈사폐수의 T-N 농도와 비례하였다.

(2) 하수처리용 테라필 담체를 장착한 바이오필터로 암모니아 배가스를 처리한 결과, 암모니아 부하  $74.4 \text{ g NH}_3\text{-N/m}^3\text{/hr}$ 까지는 80 % 이상의 제거효율을 얻을 수 있었다.

(3) 바이오필터에서 질산화가 진행됨에 따라 순환수 내에 질산성질소가 축적되고 pH가 감소하였다. 암모니아 가스의 부하가  $14.4\sim 58.2 \text{ g NH}_3\text{-N/m}^3\text{/hr}$ 까지는 80 % 이상의 제거효율을 얻을 수 있었다. 암모니아가스의 부하가  $14.4\sim 58.2 \text{ g NH}_3\text{-N/m}^3\text{/hr}$ 일 때, 1g/L  $\text{NaHCO}_3$  용액을 순환수로 사용할 경우 적정 교체 주기는 8 내지 9일이었다.

Table 2-17. 바이오필터 순환수의 변화 및 유입 NH<sub>3</sub> 부하

운전일수 (일)	pH	NH <sub>3</sub> 부하	NH <sub>3</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N
		(g NH <sub>3</sub> -N/m <sup>3</sup> /hr)	mg/L	
31 (2008.2.21)	7.8	21.0	10	6
32	7.9	19.16	8	10
33	7.7	25.7	5	40
34	7.2	23.8	1	82
35	6.5	19.3	29	140
36	5.5	21.7	54	220
37	5.6	18.6	72	250
38	6.2	24.6	130	250
39	8.4	21.6	11	50
40	7.6	16.6	4	84
41	6.3	28.0	2	90
42	5.6	36.3	8	180
43	5.7	25.2	22	230
44	5.8	18.1	80	220
45	5.7	16.9	114	220
46	6.5	14.4	192	340
47	8.2	29.7	6	5
48	8.1	58.2	36	130
49 (2008.3 10)	7.6	55.2	46	200

## 제3절 고효율의 고온 혐기성 소화조 공정 개발

고온 혐기성 소화 공정의 개발에는 실험실 규모의 혐기성 소화조를 제작 운전함으로써 소화 효율을 증진하는 인자와 환경 영향 인자를 도출하고자 하였다. 특히 시스템의 첫 공정인 자가발열 고온 호기소화(ATAD, Auto-Thermal Aerobic Digestion)의 유출수를 유입수로 하여 운전되어야 하나 고온 혐기성 소화의 효율적 운전과 최적 biogas 생성을 위한 ATAD 공정에 대한 연구가 동시에 진행되고 있었기 때문에 축산폐수 그리고 혼합폐수(축산폐수 : 음식물 쓰레기 침출수 : 하수슬러지 = 1 : 1 : 1)를 유입수로 선택 운전하였고 제3차년도에 고온 호기·혐기소화-고도처리 통합시스템에서는 ATAD 유출수를 이용 운전하였다.

### 1. 실험실 규모 고온 혐기성 소화조의 운전

#### 가. 실험 장치 및 방법

##### (1) 고온 혐기성 소화조 유입수의 특성

실험실 규모의 고온 혐기성 소화조 운전을 위하여 사용된 유입수는 아산시 축산폐수 공공처리장에 유입되는 축산폐수와 혼합폐수(축산폐수:음식물쓰레기 침출수:하수슬러지 = 1 : 1 : 1)를 사용하였다. 음식물쓰레기 침출수는 아산시 음식물자원화시설의 침출수 그리고 하수슬러지는 아산시 하수종말처리장 하수슬러지를 채취하였다. 각 폐수는 매주 20 L씩 약 20회에 걸쳐 채취하였다. 채취된 시료의 pH는 즉시 측정하였고 분석 시 까지 4 °C 냉장고에 보관하였으며 tCOD, sCOD, TSS, VSS, T-N, NH<sub>3</sub>-N, T-P, VFAs(volatile fatty acids)을 분석하였다. 모든 분석은 미국공중보건협회의 표준시험법과 공정시험법을 따랐다. sCOD, T-N, NH<sub>3</sub>-N, T-P, VFAs는 GF/C여과지(Glass Microfibre Filters, Whatman<sup>R</sup>, USA)를 이용하여 여과한 후 분석하였고, tCOD과 sCOD는 수질분석키트(HS-COD-MR, 휴마스)를 사용하였다. VFAs는 시료 10-mL를 phosphoric acid 1-mL로 산성화 한 후 Supelco Wax 10 capillary column을 내장한 GC-FID(14B, Shimazu, Japan)을 이용하여 분석하였고 분석항목은 acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid로서 결과는 acetic acid로 환산하여 VFA mg/L as acetate로 표현하였다.

축산분뇨, 음식물쓰레기 침출수, 그리고 하수슬러지의 특성은 각각 Table 3-1a, 3-1b, 3-1c와 같다(제2절). 축산폐수의 TSS는 13,600(10,000~19,500) mg/L로서 약 80%가 VSS이었고 tCOD는 32,300(30,200~35,700) mg/L로 이중 60%가 sCOD 이었다. T-N은 3,590(3,410~3,730) mg/L로서 약 90%정도가 NH<sub>3</sub>-N 이었다. VFAs(Volatile fatty acids)는 이론적 sCOD의 60% 정도를 차지하고 있는 것으로 보아 산발효가 일부 진행된 것으로 판단되며 80% 정도가 acetate 그리고 20% 정도가 propionate인 것으로 나

타났다. 음식물쓰레기 침출수의 TSS는 38,500(31,500~42,500) mg/L로서 약 95%가 VSS이었고 tCOD는 106,600(96,800~111,800) mg/L으로 이중 40%가 sCOD 이었다. T-N은 1,420(1,230~1,580) mg/L로서 약 10%정도가 NH<sub>3</sub>-N 이었다. 음식물쓰레기 침출수는 축산폐수와 달리 pH = 2.9로 산발효가 이미 진행된 것으로 판명되며 tCOD의 60% 정도가 VSS인 것으로 나타났으며 T-N도 약 10% 정도가 암모니아 형태이며 대부분은 단백질 형태의 유기성 질소로 사료된다. 하수슬러지의 TSS는 16,000(13,000~20,000) mg/L로서 약 80%가 VSS이었고 tCOD는 20,660(16,650~26,700) mg/L으로 이중 2.5 % 정도만 sCOD 이었다. T-N은 90(75~100) mg/L로서 약 10%정도가 NH<sub>3</sub>-N 이었다. 하수슬러지는 축산폐수와 달리 tCOD의 대부분은 VSS인 것으로 판명되었고 T-N이 매우 낮은 것으로 나타났다. 축산폐수의 tCOD:N은 3.6:1으로 혐기성 미생물에 적당한 COD:N 비율인 100~200:5에 보다 낮게 나타나고 있으며 NH<sub>3</sub>-N 3,240 mg/L 은 혐기성 미생물에 저해 혹은 독성 작용을 할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 COD/N비를 충족하기 위하여 유기물을 함유하고 질소 성분이 낮은 음식물쓰레기 침출수와 하수슬러지의 혼합이 추천된다. 음식물쓰레기 침출수와 하수슬러지는 유기물 함량이 대부분 VSS이므로 COD/N비를 충족하려면 축산폐수 : 음식물쓰레기 침출수 : 하수슬러지를 1 : 1 : 1로 혼합한다면 COD/N비가 130 : 5 정도로 적정 COD/N비인 100~200 : 5 범위에 있으므로 적당할 것으로 판단된다.

Table 3-1a. Characteristic of swine wastewater samples used as an influent of lab-scale thermophilic anaerobic bioreactor

Parameters		Concentration (mg/L)	
		Average	Range(20 samples)
pH		7.88	7.74 ~ 8.18
t-COD		32,300	30,200 ~ 35,700
s-COD		20,450	18,500 ~ 22,350
T-N		3,590	3,410 ~ 3,730
T-P		150	100 ~ 170
NH <sub>3</sub> -N		3,240	3,110 ~ 3,400
TSS		13,600	10,000 ~ 19,500
VSS		10,300	8,000 ~ 14,500
Alkalinity		7,240	6,430 ~ 8,000
VFAs	Acetate	8,700	5,810 ~ 18,000
	Propionate	2,200	1,940 ~ 4,300
	Butyrate	650	560 ~ 810
	Valerate	120	not detected ~ 410

Table 3-1b. Characteristics of leachate samples from food waste analyzed after filtration on GF/C filter except for SS

Parameters	Concentration (mg/L)	
	Average	Range(20 samples)
pH	2.89	2.65 ~ 3.03
t-COD	106,600	96,800 ~ 111,800
s-COD	41,260	36,300 ~ 42,650
T-N	1,420	1,230 ~ 1,580
T-P	240	110 ~ 360
NH <sup>3</sup> -N	220	150 ~ 250
TSS	38,000	31,500 ~ 42,500
VSS	36,700	30,000 ~ 40,000
Alkalinity	1,200	650 ~ 2,450

Table 3-1c. Characteristics of sewage sludges samples analyzed after filtration on GF/C filter except for SS

Parameters	Concentration(mg/L)	
	Average	Range(20 samples)
pH	5.27	4.8 ~ 5.71
t-COD	20,660	16,650 ~ 26,700
s-COD	520	170 ~ 740
T-N	90	75 ~ 100
T-P	11	10 ~ 13
NH <sup>3</sup> -N	67	55 ~ 83
TSS	16,000	13,000 ~ 20,000
VSS	12,300	10,000 ~ 15,500
Alkalinity	170	140 ~ 180

## (2) 실험실 규모의 고온 혐기성 소화조의 운전

### (가) 축산폐수를 유입수로 사용 운전

고효율의 고온 혐기성 소화조 공정의 개발을 위하여 Figure 3-1과 같이 실험실 규모의 5-L 혐기성 소화조를 제작하고 미생물을 식중, 인공폐수(N/M/B stock solution에 sucrose를 탄소 원으로 하여 실험실에서 제조한 인공폐수)에 적응, 축산폐수를 유입, 처리하는 형태로 운전하였다. 혐기성 소화 반응기는 연속흐름 완전혼합 CSTR(Continuous Flow Completely Stirred Tank Reactor) 반응조로서 단면적 177 cm<sup>2</sup>, 높이 30 cm로서 유효부피 5-L의 아크릴 재질로 제작되었다. CSTR 반응기는 외부 하단에 설치된 교반기(Magnetic stirrer)와 반응기내 하단의 옥타곤 스피너바(Octagon Spin Bar, 76mm)에 의하여 완전혼합 되었으며 교반기는 100 rpm으로 운전하였다. CSTR 반응기의 운전은 고온인 57°C BOD incubator 내에서 연속적으로 운전 되었으며, 유입되는 축산폐수는 하단으로 peristaltic pump에 의하여 주입되었으며 발생하는 biogas 양은 수은압력계를 이용하여 측정하였고 조성 분석을 위한 시료의 채취는 주사기를 이용하였다. 혐기성 소화 반응기의 식중/순응을 위하여 MCR의 혐기성 소화액 2-L와 축산폐수 2-L를 혼합하여 4-L로 만든 후 반응기에 채우고 HRT 12 days 그리고 OLR 1 kgCOD/m<sup>3</sup>·d로 초기 운전하였고 이후 1 주일 정도의 분석 자료가 s-COD 제거율이 60% 이상 일정하게 되면 정상상태로 인정하고 HRT를 짧게 하여 OLR을 증가시키면서 Table 2-2와 같은 schedule로 운전하였다. 효율적 운전 및 설계 자료를 얻기 위하여 OLR 뿐만 아니라 HRT 그리고 유출입수의 pH, alkalinity, t/s-COD, SS(TSS, VSS), T-N, T-P, VFAs, biogas 발생량 및 조성을 조사하였다. 분석을 위한 유출수 시료채취는 상부 역사이편을 이용하였다. 채취되는 시료는 pH와 온도는 즉시 측정하였고 분석 시까지 4°C 냉장고에 보관 후 분석하였고 biogas 조성분석은 연속가스분석기(LMXs multigas, CE, UK)로 분석하였다.

### (나) 혼합폐수를 유입수로 사용 운전

혼합폐수는 축산폐수, 음식물 쓰레기 침출수, 그리고 하수슬러지를 1 : 1 : 1로 희석하여 유입수로 사용하였으며 각각의 특성은 Tables 3-1a, 3-1b, 그리고 3-1c에 나타나 있고 혼합폐수의 특성은 시료의 채취 기간에 따라 변화하였지만 Table 2-3에 요약하였다. 축산폐수와 달리 높은 농도의 SS 그리고 t/s-COD를 포함하고 있으며 T-N도 높은 농도이었으나 COD : N 비는 30.5 : 1로 미생물 성장에 적당한 비의 범위에 들고 있다. 축산폐수를 원수로 한 고온 혐기성 소화조의 운전을 위하여 축산폐수를 원수로 이용 운전하는 반응기와 같은 형태의 CSTR 반응기를 제작하고 운전도 같은 형태를 유지하였다. 다만 혐기성 소화 반응기는 반응기 부피가 14-L로서 단면적 314 cm<sup>2</sup>, 높이가 45 cm로 제작되었다. 초기 식중/순응 운전 그리고 정상운전은 Table 2-4와 같은 schedule로 운전하였다.



Figure 3-1. Configuration of completely stirred tank reactor for thermophilic anaerobic bioreactor for treating swine and mixture wastewaters (swine wastewater : leachate from sood waste : sewage sludge = 1 : 1 : 1)

Table 3-2. Operational schedule of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent

Period	Operational Days	OLR (kgCOD/m <sup>3</sup> -d)	HRT (Days)	Influent Concentration (mg/L)			
				s-COD	T-N	SS	VFAs
Innoculation & Acclimation	0 ~ 20	1.0	12				
Phase I	21 ~ 60	1	6	12,200	3,150	3,500	4,800
Phase II	61 ~ 100	2.7	3.4				

Table 3-3. Characteristics of mixture wastewaters of swine wastewater, leachate from food waste and sewage sludge at ratio of 1 : 1 : 1

Parameters *	Concentration (mg/L)	
	Average	Range
pH	5.34	5.06 ~ 5.64
t-COD	53,000	47,900 ~ 58,000
s-COD	20,700	18,300 ~ 21,900
T-N	1,700	1,570 ~ 1,800
T-P	90	43 ~ 130
NH <sup>3</sup> -N	1,180	1,100 ~ 1,250
TSS	22,500	18,200 ~ 27,300
VSS	19,800	16,000 ~ 23,300
Alkalinity	2,470	2,190 ~ 2,730

Table 3-4. Operating schedule of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent (swine wastewater : leachate from food waste : sewage sludge = 1 : 1 : 1)

Period	Operational Days	OLR (kgCOD/m <sup>3</sup> -d)	HRT (Days)	Influent Concentration (mg/L)			
				COD <sup>cr</sup>	T-N	T-P	NH <sup>3</sup> -N
Innoculation & Acclimation	0 ~ 30	0.54	10	5,000	1,510	1,000	1,400
Phase I	31 ~ 60	1	10	10,700	400	18	235
Phase II	61 ~ 90	2.7	10	27,000	850	45	590
Phase III	91 ~ 140	5.3	10	53,800	1,700	904	1,170
Phase IV	141 ~	2.7	15	27,000	850	45	590

## 나. 결과 및 고찰

### (1) 축산폐수를 유입수로 사용 운전

실험실 규모 고온 혐기성 소화 반응기는 MCR 반응기에서 추출된 고온 혐기성 소화 미생물로 식중환 후 축산폐수를 유입하면서 반응기 내부 미생물의 색깔(갈색이나 검은색의 정도), 유출수 pH, alkalinity, s-COD, biogas 발생의 정도를 감시하면서 운전하였다. Figures 3-2 ~ 3-5에서 보여주는 바와 같이 운전 약 20일을 거치면서 반응기의 상태가 육안과 유출수 시료 분석 결과로 정상적인 운전이 되고 있는 상태로부터 HRT를 줄이면서 OLR을 서서히 증가 시키면서 운전하였다. Figure 2에 보여준 바와 같이 전체 운전 기간 중 pH는 7.5 ~ 8.5로 안정된 분포를 보이고 있으며 alkalinity는 2,300 mg/L as CaCO<sub>3</sub>에서 서서히 증가되어 약 3,300 mg/L를 유지하고 있다. Alkalinity의 증가는 분해산물인 CO<sub>2</sub> 분압의 증가에 의한 것으로 판단되며 이러한 bicarbonate alkalinity는 반응기의 유입지역에서 산발효에 의한 VFAs의 축적에 따른 pH 저하를 방지하여 메탄발효에 적절한 pH 조건을 유지하는데 필수적인 것으로 사료된다. 특히 유입수로 사용되는 축산폐수는 약 3,000 mg/L 정도의 NH<sub>3</sub>-N을 함유하는데 알칼리 쪽의 pH를 유지하는 것은 암모니아가 이온화 상태로 존재하게 함으로서 자유 암모니아에 의한 메탄균에 대한 독성을 저하시키는 역할을 할 것으로 추측된다.

Figure 3-3의 유출수 s-COD 그리고 VFAs의 농도를 보면 초기 식중 및 순유기간인 20일간 급격한 감소를 보여준다. 혐기성 소화에 의한 s-COD의 분해 및 VFAs의 메탄화가 예측된다. 따라서 초기 20일간은 혐기성 미생물인 산발효균과 메탄균의 성장도도모할 수 있는 기간으로 인정되었다. 이후 OLR을 2.0 그리고 3.5 kgCOD/m<sup>3</sup>·d로 증가하면서 운전한 결과 s-COD는 80% 정도 그리고 VFAs는 90% 이상이 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 용해성 유기물의 제거와 아울러 biogas 생성에 고온 혐기성 소화가 효율적인 것으로 나타났다.

Figure 3-4에서 유출수 SS의 농도는 전 운전기간에 걸쳐서 6,000 mg/L 정도를 유지하고 있는 것으로 나타나고 있다. 완전혼합의 CSTR 반응기에서 유출수의 SS농도는 반응기내의 SS 농도와 같으므로 반응기내 혐기성 미생물인 산발효균과 메탄균이 정상적으로 성장하여 미세하게나마 서서히 증가하여 7,000 mg/L를 유지하는 것으로 나타났다.

Figure 3-5에서 T-N의 농도는 전 운전기간에 걸쳐 3,500 mgT-N/L로 나타나고 있다. T-N의 농도는 고온 혐기성 소화 반응조에서 제거되지 않는 것으로 나타나고 있다. 유출수를 액비 등으로 자원화 할 경우 T-N의 함량과 관계가 있으며 고도처리를 할 경우 고온 혐기성 소화 반응조 유입수 T-N 농도와 비슷한 유출수 농도를 유지하게 되므로 설계와 운전에 감안하여야 할 것으로 판단된다.

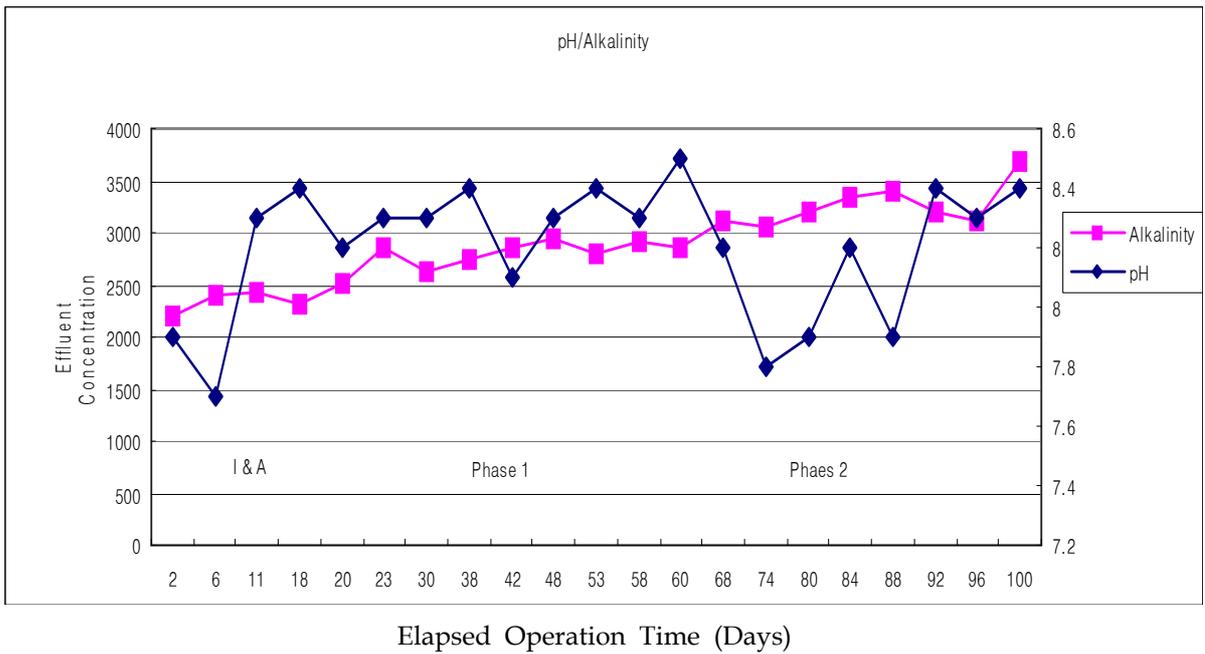


Figure 3-2. Effluent pH and alkalinity of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent

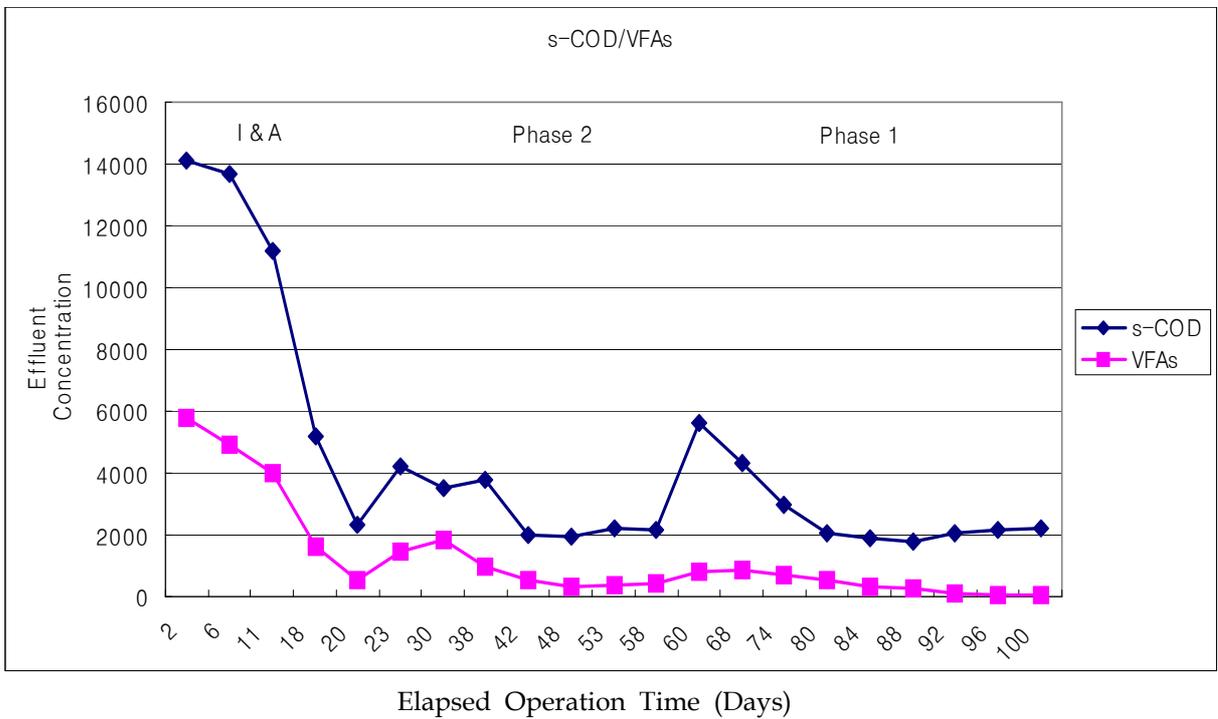


Figure 3-3. Effluent s-COD and volatile fatty acids(VFAs) of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent

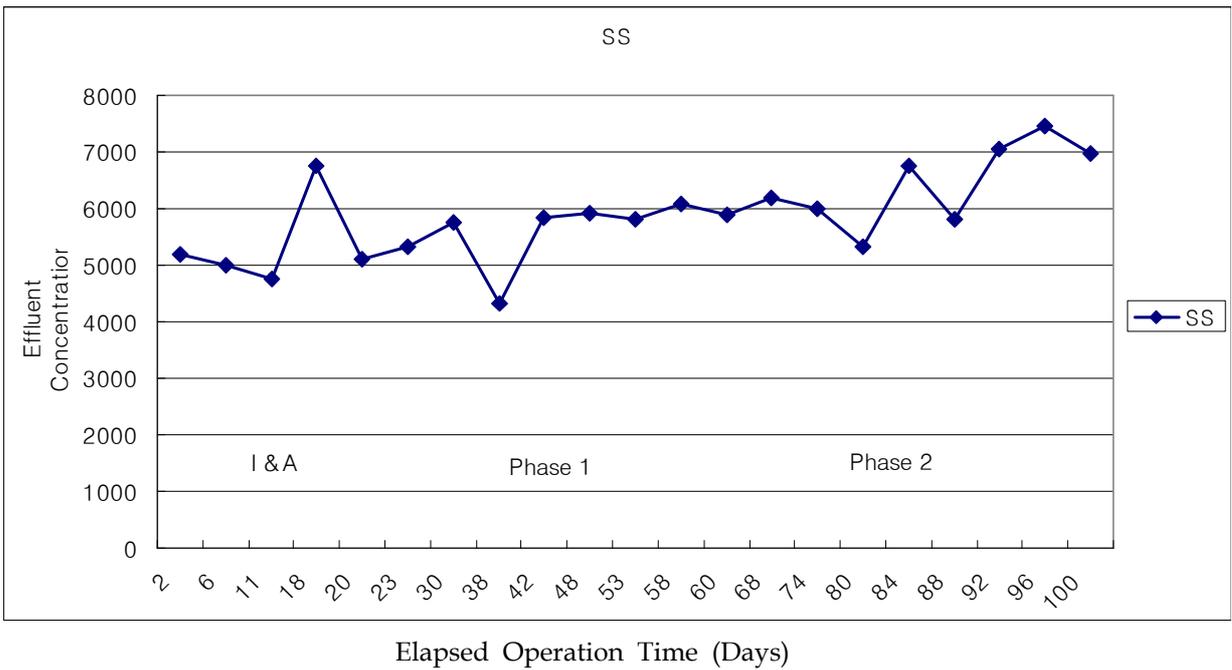


Figure 3-4. Effluent SS of thermophilic anaerobic bioreactors using swine wastewater as an influent

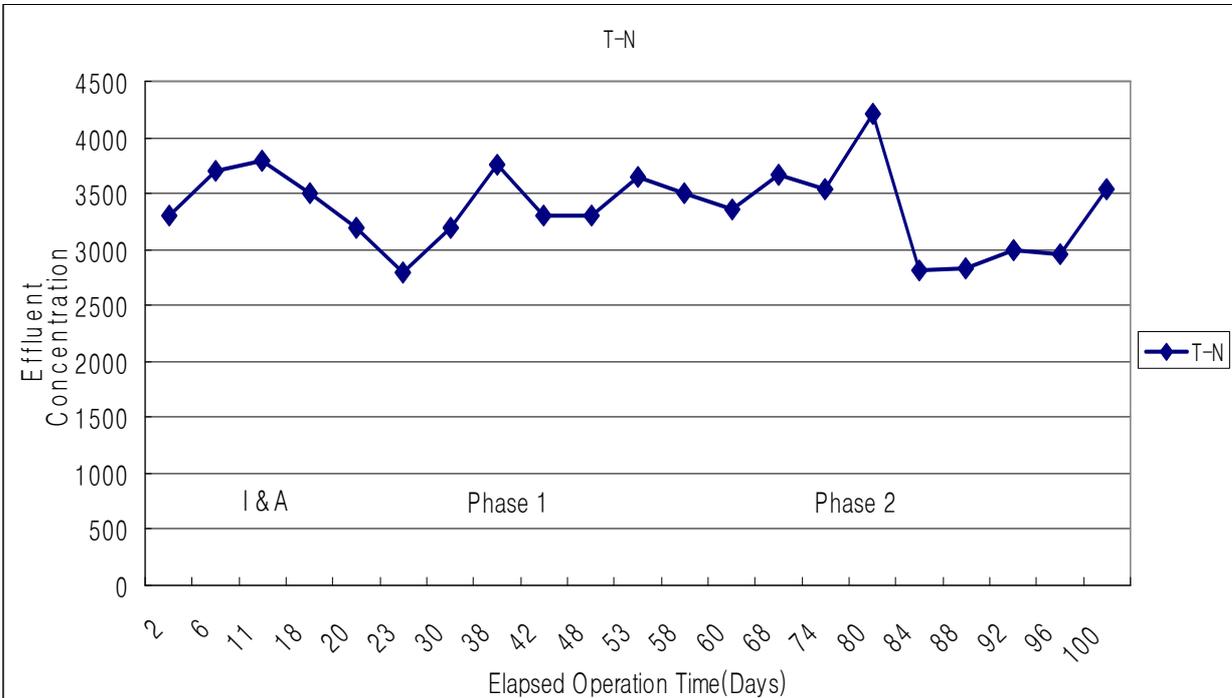


Figure 3-5. Effluent T-N of thermophilic anaerobic bioreactor using swine wastewater as an influent

정상상태에서 각 OLR에 따른 s-COD 제거율과 biogas 발생량을 Table 3-5에 요약하였다. 또한 문헌에 나와 있는 축산폐수의 중온 혐기성 소화에서 s-COD 제거율과 biogas 발생량을 비교 분석하였다. s-COD 제거효율은 OLR 1.0 kgCOD/m<sup>3</sup>·d에서 77.9% 그리고 OLR 2.7 kgCOD/m<sup>3</sup>·d에서 77.1%로 비교적 낮게 운전되어 졌다. 그러나 biogas 발생량은 각각 0.683과 0.854 m<sup>3</sup>/kg s-COD로 높은 수준으로 나타났다. 이 등(1999)의 축산폐수를 이용한 중온 혐기성 소화의 문헌에서 보여준 높은 s-COD 제거율과 낮은 biogas 발생량에 비교하여 높은 농도의 s-COD 유입과 낮은 HRT 조건에서도 77%의 s-COD 제거율과 높은 biogas 발생량을 보여준 것은 고온 혐기성 소화의 원인으로 보여진다. 이 등(1999)의 연구는 혐기성 반응조가 media를 충전한 상향류의 필터형 반응기(AF, Upflow Anaerobic Filter; ASBF, Upflow Anaerobic Sludge Blanket Filter)로서 본 연구의 CSTR 반응기에 비교하여 일반적으로 s-COD 제거 효율이 좋은 것으로 이해되고 있으나 축산폐수의 유기물은 일부분 난분해성임에도 불구하고 고온 혐기성 소화는 중온에 비교하여 높은 biogas 발생율을 보여준다.

Table 3-5. Comparison of COD removal efficiency and biogas production from swine wastewater using thermophilic and mesophilic anaerobic bioreactors at steady-state conditions

OLR (kg-COD/m <sup>3</sup> -d)		1	2.7	Remark
COD removal (%)	This study	77.9	77.1	Thermophilic, CSTR
	Lee, et. al(1999)	82.0	84.9	Mesophilic, Anaerobic Filter,
	Lee, et. al(1999)	81.9	84.5	Mesophilic, ASBF
Bigas Production (m <sup>3</sup> /kg-COD)	This study	0.683	0.854	Thermophilic, CSTR
	Lee, et. al(1999)	0.528	0.492	Mesophilic, Anaerobic Filter
	Lee, et. al(1999)	0.348	0.333	Mesophilic, ASBF

(2) 혼합폐수를 유입수로 사용 운전

혼합폐수를 유입수로 운전한 고온 혐기성 소화조의 운전기간 동안 유출수 pH와 alkalinity는 Figure 3-6과 같다. 운전기간 동안 유출수 pH는 6.5 ~ 8.6로 비교적 안정되었으며 alkalinity는 식중 및 순응 운전기간에는 800 ~ 2,600 mg/L, phase I 과 II의 운전기간에서 각각 2,600 ~ 4,100 mg/L, 그리고 phase III과 IV의 운전기간에서 각각 4,700 ~ 5,200 mg/L와 4,400 ~ 4,800 mg/L로 유입수 COD 증가 혹은 OLR의 증가에 따라 증가되는 것으로 나타났으며 phase IV에서의 alkalinity의 감소는 OLR의 감소로 인한 것으로 판단된다. OLR의 증가에 alkalinity의 증가는 유기물의 분해과정에서 발생하는 CO<sub>2</sub>에 의한 biocarbonate alkalinity로 판단되며 이러한 유기물의 산발효에서 발생하는 VFAs의 축적에 의한 pH 저하를 방지하며 VFAs를 기질로 하는 메탄균의 성장에 적절한 pH를 유지하는데 필수적인 것으로 판단된다.

운전기간 동안 고온 혐기성 소화조 유출수 COD 농도 및 COD 제거율은 각각 Figures 3-7과 3-8에 나타내었다. 식중 및 적응기간은 30일이 소요되었다. 정상상태에 도달한 이후, phase I 과 II 에서 고온 혐기성 소화조 유출수 COD는 각각 600 ~ 2,100 mg/L, 2,000 ~ 4,200mg/L, 그리고 COD 제거율은 각각 80 ~ 94% 와 85 ~ 92% 의 비교적 높고 안정된 유기물 제거효율을 보이고 있었으며, Phase III의 고온 혐기성 소화조 유출수 COD 농도 및 COD 제거율은 각각 2,000 ~ 4,200 mg/L, 63 ~ 90% 로 낮아졌다. 고온 혐기성 소화조의 COD 제거효율이 낮아지는 원인으로서는 유입수의 COD의 농도를 높게 운전함에 따른 OLR 증가에 의한 것으로 보여 진다. Phase IV 의 고온 혐기성 소화조 유출수 COD 농도 및 COD 제거율은 각각 9,500 ~ 16,000 mg/L, 41 ~ 65%로 낮아졌다. COD 제거효율이 낮아지는 원인으로서는 HRT의 증가와 OLR의 감소에 의한 것으로 보여 진다.

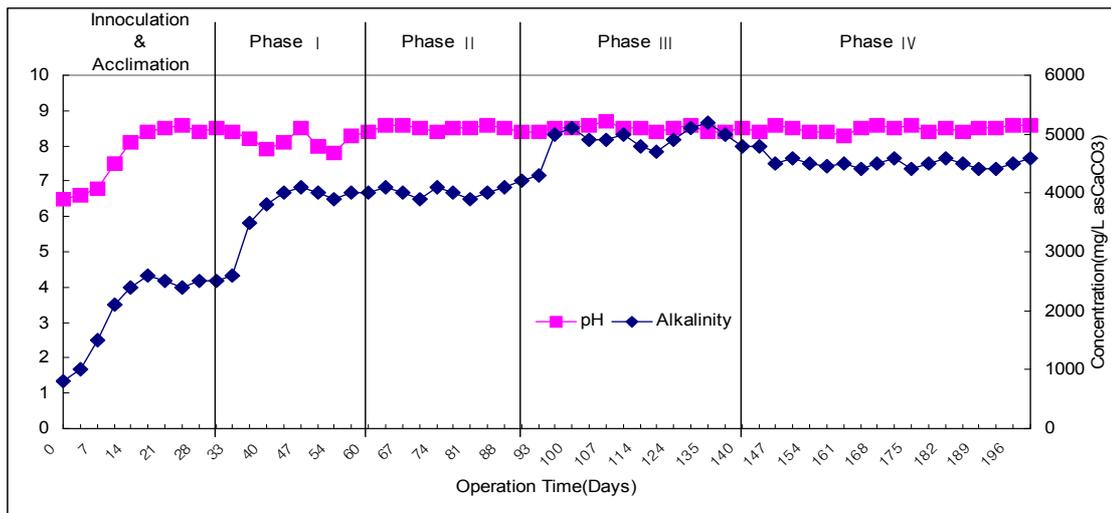


Figure 3-6. Effluent pH and alkalinity of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent

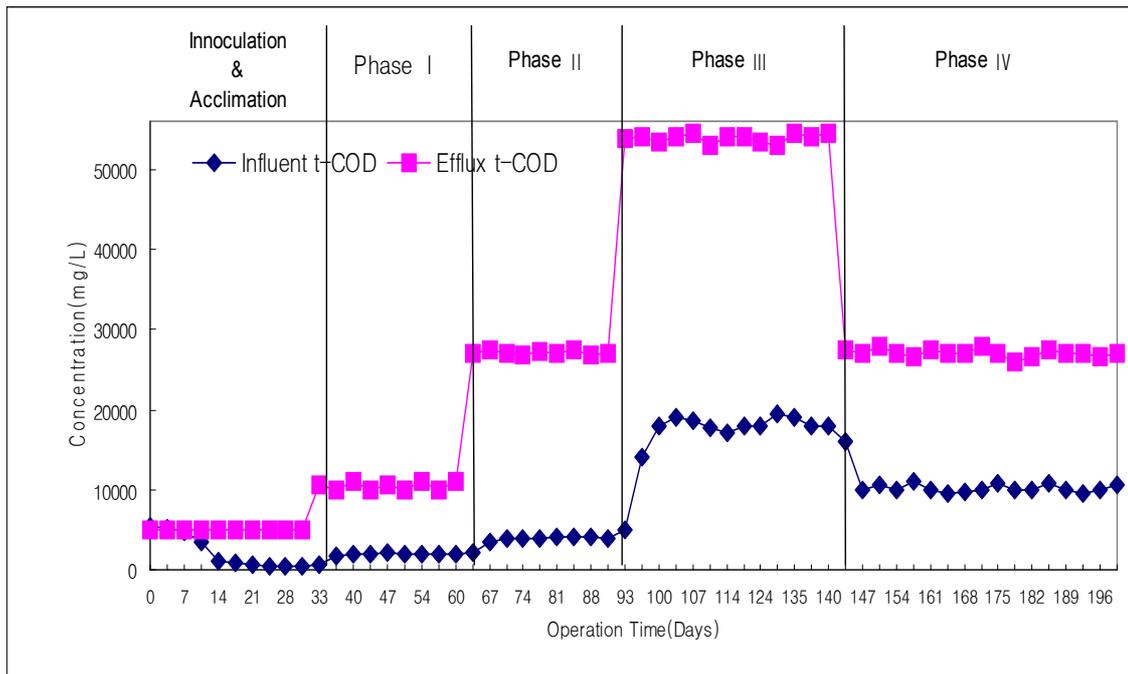


Figure 3-7. Influent and effluent COD of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent

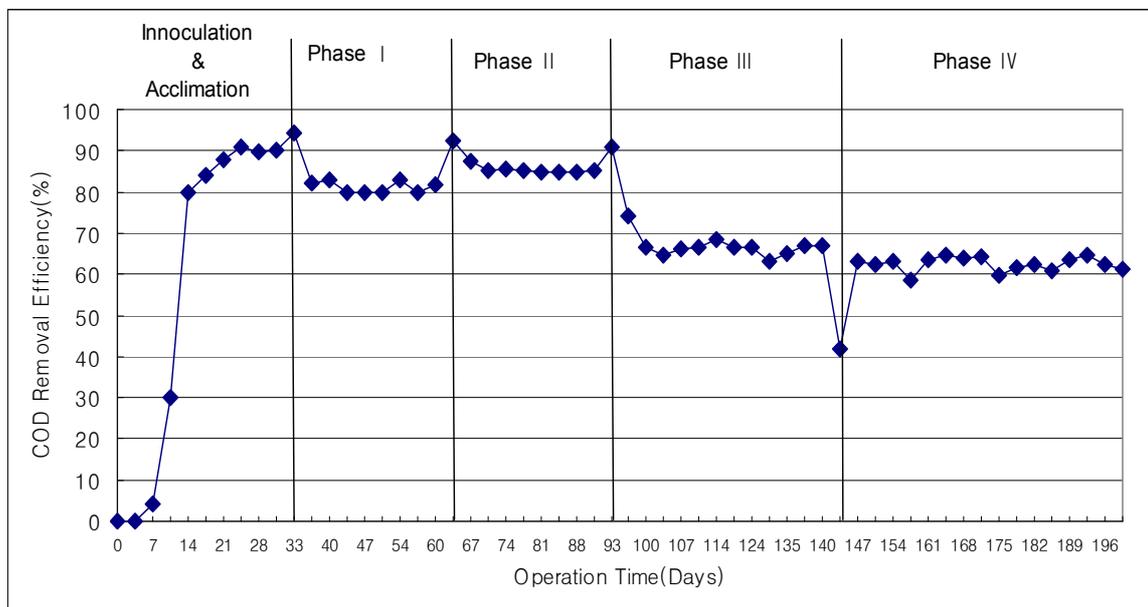


Figure 3-8. COD removal efficiency of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent

운전기간 동안 biogas의 발생량은 Figure 3-9에 나타내었고, COD 제거효율과 biogas 발생량을 분석하여 Table 3-6에 요약하였다. COD 제거효율은 phase I ~ II의 운전기간동안 차이가 없이 각각 83.2% 와 85.9%로 높은 수준을 유지하였지만 phase III ~ IV의 운전기간에는 각각 68.6%, 61.0%로 감소하였다. 유입수 COD 농도의 상향조정과 OLR의 증가로 phase I ~ II의 운전기간 동안 COD 제거율은 증가하지만 유입수의 높은 COD 농도와 OLR의 증가로 phase III의 운전기간은 COD 제거율이 감소로 나타났다. Phase IV의 운전기간에는 HRT는 증가하지만 낮은 유입수 COD 농도로 인하여 COD 제거효율은 감소하는 것으로 나타났다. 제거된 COD 기준 Biogas 발생량에 있어서 phase I ~ IV 운전기간에서 각각 0.976 m<sup>3</sup>/kg-COD, 0.957 m<sup>3</sup>/kg-COD, 1.094 m<sup>3</sup>/kg-COD, 1.178m<sup>3</sup>/kg-COD로 증가하는 것으로 나타났다. 이상의 결과로 볼 때 혼합폐수의 처리에 있어서 OLR을 낮게 운전하면 COD 제거효율은 높지만 biogas의 발생량은 낮아지고, 높은 OLR과 HRT를 증가하여 운전하면 COD 제거효율은 낮지만 biogas의 발생량은 높아지는 것으로 나타났다.

고온 혐기성 소화조의 전체 운전기간 동안 유출수의 성분을 분석한 결과를 Table 3-9에 요약하였다. pH는 7.8 ~ 8.5, alkalinity는 4,900 m/L as CaCO<sub>3</sub>, tCOD는 1,810 ~ 16,700 m/L 그리고 T-N와 T-P는 각각 150 mg/L과 80 mg/L의 범위에 있었다.

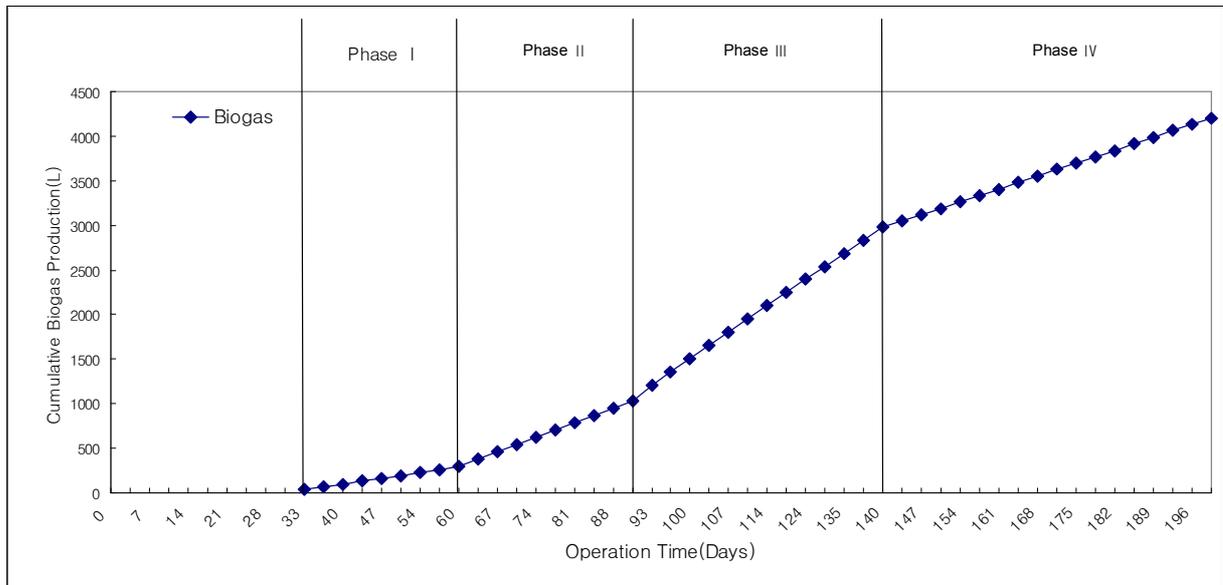


Figure 3-9. Cumulative biogas production of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent

Table 3-6. COD removal efficiency and biogas production of thermophilic anaerobic bioreactor at steady-state conditions using mixture wastewater as an influent

OLR (kg-COD/m <sup>3</sup> -d)	1 (Phase I)	2.7 (Phase II)	5.3 (Phase III)	2.7 (Phase IV)
COD removal(%)	83.2	85.9	68.6	61.0
Bigas Production (m <sup>3</sup> /kg-COD)	0.976	0.957	1.094	1.178

Table 3-7. Effluent of thermophilic anaerobic bioreactor using mixture wastewater as an influent

Period	Concentration (mg/L)				
	pH	Alkalinity	t-COD	T-N	T-P
Innoculation & Acclimation	7.79 (6.5 ~ 8.6)	2,030 (800 ~ 2,600)	2,260 (450 ~ 5,380)	150 (149 ~ 152)	
Phase I	8.18 (7.8 ~ 8.5)	37,70 (2,600 ~ 4,100)	1,810 (600 ~ 2,100)	150 (148 ~ 152)	32 (32 ~ 34)
Phase II	8.5 (8.4 ~ 8.6)	4,030 (3,900 ~ 4,200)	3,770 (2,000 ~ 4,200)	150 (149 ~ 152)	82 (82 ~ 85)
Phase III	8.5 (8.4 ~ 8.7)	4,900 (4,700 ~ 5200)	16,900 (5,000 ~ 19,500)	149 (148 ~ 152)	150 (146 ~ 168)
Phase IV	8.4 (8.4 ~ 8.6)	4,510 (4,400 ~ 4800)	10,500 (9,500 ~ 16,000)	150 (148 ~ 152)	72 (63 ~ 73)

## 다. 결론

실험실 규모의 고온 혐기성 소화조를 축산폐수로 HRT 3.4~6 days 그리고 OLR(유기물부하) 1~2.7 kgCOD/m<sup>3</sup>-d로 운전한 결과 완전혼합의 소화조는 MLSS 7,000 mg/L를 유지하면서 안정적으로 운전되었다. OLR의 운전 범위 내에서 sCOD와 VFAs의 제거율은 각각 80%와 90% 이상으로 나타났고 biogas 발생량은 0.683~0.854 m<sup>3</sup>/kgCOD 수준으로 중온 혐기성 소화의 0.3~0.7 m<sup>3</sup>/kgCOD 범위보다 높았다. 이는 고온 혐기성 소화가 중온 혐기성 소화에 비교하여 반응 속도가 2배 정도 빠르다는 연구결과와 일치한다. 영양염류인 T-N과 T-P는 전 운전기간 동안 유입되는 농도와 비슷하게 각각 3,500 mg/L와 100~170 mg/L로 유지되었다. 혼합폐수(축산폐수 : 음식물 쓰레기 침출수 : 하수슬러지 = 1 : 1 : 1)를 유입수로 사용하여 OLR(유기물부하) 1~5.3 kgCOD/m<sup>3</sup>-d로 운전한 결과 완전혼합의 소화조는 MLSS 7,000 mg/L를 유지하면서 안정적으로 운전되었다. OLR의 운전 범위 내에서 sCOD 제거율은 68.6%~85.4%으로 OLR이 5.3 kgCOD/m<sup>3</sup>-d일 낮은 제거율을 보여주었다. Biogas 발생량은 0.976~1.094 m<sup>3</sup>/kgCOD 수준으로 축산폐수를 원수로 사용한 경우보다 높았으며 이는 음식물 쓰레기 침출수에 함유된 유기물의 효율적인 생분해도에 의한 것으로 판단된다.

## 2. 고온 혐기성 소화 부산물에 대한 자원화 방안

본 연구와 기술개발 과제에서 고온 혐기성 소화 유출수는 위치적 계절적 여건에 따라 자원화에 의한 퇴·액비로 사용되거나 고도처리 후 방류의 2가지 형태로 최종 처분된다. 축산폐수를 사용한 실험실 규모 고온 혐기성 소화의 유출수와 슬러지를 분석한 결과를 Table 3-8에 요약하였다. 유출수는 pH 8.6 그리고 15.0 g/L(as CaCO<sub>3</sub>)의 alkalinity를 함유하며 SS는 3.18 g/L, T-N은 2.06 g/L 그리고 T-P는 0.1 g/L로 나타났다. 침전된 슬러지는 pH 8.7 그리고 15.5 g/L(as CaCO<sub>3</sub>)의 alkalinity를 함유하며 SS는 10.7 g/L, T-N은 3.1 g/L 그리고 T-P는 0.34 g/L로 나타났다. 이러한 특성으로 보아 퇴비화로서의 가능성은 매우 낮고 액비로서의 사용이 매우 적절한 것으로 판단된다.

Table 3-8. Effluent characteristics of thermophilic anaerobic bioreactor using swine and sludge as an influent at steady-state conditions

Influent	Concentration (mg/L)					
	pH	Alkalinity	SS	t-COD	T-N	T-P
Swine Wastewater	8.6	9,970	3,180	5,370	2,060	90
Sludge	8.7	15,510	10,650	12,020	3,120	340

## 제4절 축산폐수의 환경친화적 고도처리 개발

### 1. 소화액의 2단 간헐포기에 의한 고농도 질소 및 인 제거

#### 가. 연구 내용

우리나라에서 발생하고 있는 축산폐수는 Flushing System에 따라 총고형물함량이 달라지기 때문에 어떤 일정한 반응조를 축산폐수처리에 일률적으로 적용할 수 없는 상황이다.

본 연구에서 개발된 2단 간헐포기 시스템은 각각의 반응조 내에서 호기 및 무산소 상태를 폭기 및 비폭기 시간의 적절한 분할에 의해 자유롭게 유지해 줌으로써 유입수의 특성에 따라 간단한 운전조건으로 대처할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 간헐포기 방식의 시스템은 하나의 반응조내에서 일정시간을 주기로 폭기 및 비폭기가 교대로 운전됨에 따라 폭기시 질산화에 의해 질산염이 증가되며, 비폭기시 탈질반응에 의한 질산염이 감소되어 유출수가 연속적인 sine curve곡선을 그리며 유출될 수 있기 때문이다. 따라서 유입폐수의 농도변화 및 안정적인 유출수의 기대면에서 다단으로 운영함이 보다 효과적일 것으로 판단된다.

컴퓨터 예측모델에 관한 연구는 많은 분야에서 활발하게 진행되고 있으며, 폐수처리 분야에서 반응조내의 농도를 예측하기 위해 이용되고 있다. 특히 생물학적 폐수처리 시스템에서 오염물질의 거동을 관찰하기 위해 유용하게 이용되고 있으며, 처리장 설계시 많은 시간과 경비를 절약할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 활성슬러지 시스템에 대한 예측 모델의 적용은 유기물질 산화 및 질산화 반응에 대해 처음으로 시도되었으며 몇몇 연구자들에 의해 탈질산화 반응이 추가로 첨가되어 해석되었다. 그 후 IAWPRC(International Association on Water Pollution Research and Control) task group에서는 유기물 산화, 질산화 및 탈질산화 반응에 관련된 여러 가지 상수 및 계수를 체계적으로 조사하여 적용함으로써 비교적 정확하게 농도를 예측할 수 있는 예측 모델인 activated sludge model No.1을 구성하였다. 본 연구에서도 유기물 산화, 질산화 및 탈질산화 반응이 고려된 IAWPRC에서 제안한 예측모델을 적용하였다.

PASS 1.1 예측모델은 IAWPRC에서 개발된 ASM-1(Activated Sludge Model-1)에 기초하여 제작된 프로그램에서 1997년 미국 플로리다 대학의 Ben Koopman 교수에 의해 개발된 프로그램이다. 본 프로그램은 하폐수처리장 설계자들이 최적의 처리장 설계를 할 수 있도록 도와주며, 하폐수처리장 운전자들이 처리장 운전인자를 파악하여 적정운전을 함으로써 법적 방류수 수질기준 준수 및 처리장의 운영을 최적화할 수 있도록 하여 운영경비 절감에 도움을 줄 수 있다.

PASS는 Single-sludge process(Aeration 상태가 간헐적으로 변화하는 공정 또는 Bio-Denitro 공정과 같이 유입흐름 패턴이 간헐적으로 바뀌는 공정도 포함)를 simulation 할 수 있다. PASS(ver 1.1, 2.1)은 heterotrophic bacteria의 aerobic growth, anoxic growth 과정과 nitrifying bacteria 의 aerobic growth, biomass의 decay 뿐만 아니라, particulate organic matter의 hydrolysis와 soluble organic nitrogen의 ammonification 뿐만 아니라 미생물에 의한 인의 섭취,

방출을 묘사하고 있다. 따라서 활성슬러지 공정에서 BOD와 SS, 질소 및 인의 제거를 모델링할 수 있다. PASS 1.1 및 2.1의 중요한 가정은 2차 침전조에서는 생물학적 반응이 일어나지 않으며, 순간적으로 Mixed liquor에서 입자상 물질이 분리된다는 것이다. 본 연구에서 이용한 PASS 1.1 예측모델은 유기물 산화, 질산화 및 탈질산화 반응이 고려되었으며 인의 제거에 대한 반응은 고려하지 않았다.

본 연구에서는 혐기성 소화전처리를 거친 축산폐수의 유기물, 질소 및 인의 동시처리를 위해 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템 선정하였으며 실(혐기소화액)폐수를 적용하기 전에 PASS1.1 예측모델을 이용하여 2단 간헐포기시스템의 최적인전인자를 도출하였고 이 결과를 토대로 양돈 폐수를 대상으로 2단 간헐포기시스템을 운영하였다. 또한 효율적인 고농도 질소인 동시제거를 위해 struvite 결정화 공법을 적용하여 2단 간헐포기시스템과 연계처리를 수행하였다.

#### 나. 실험 장치 및 방법

##### (1) PASS 1.1의 운영조건 - 혐기성 전처리 유입수 성상

본 연구에서는 고농도 유기성 폐수의 혐기성 전처리를 거친 폐수성상을 바탕으로 2단 간헐포기시스템의 적용가능성을 PASS 1.1 예측모델을 이용하여 사전평가 하였다. PASS 1.1 프로그램을 이용하여 최적 운전인자를 도출하기 위해 다음과 같은 방법이 도입되었다. 첫째, 시뮬레이션을 위한 유입수 및 다른 일반적인 조건은 실험값과 동일하게 하였으며 혐기성 전처리 유입수 성상은 Table 4-1과 같다. 둘째, PASS 프로그램을 구동하기 위해 입력하여야 할 동력학적 변수(stoichiometric coefficients 및 kinetic coefficients)는 실험을 통해 일일이 구하지 않았으며 IAQW ASM Model NO.1에 근거하여 적용하였다. 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템의 효율을 평가하기 위한 모델 운영시 각 반응조의 폭기 및 비폭기 상태는 프로그램에서 15분 간격으로 용존산소의 농도를 조정하여 유지하였으며 폭기상태에서의 용존산소 농도는 3 mg/L로 하였으며, 비폭기 상태에서는 0 mg/L로 하였다. 시스템의 운영인자인 SRT, HRT, 폭기/비폭기 시간, 슬러지 반송량(RAS)을 변수로 하여 최적 운전인자를 도출하였다.

Table 4-1. 혐기성 전처리 유입수 성상

Items	Influent of swine wastewater after anaerobic treatment	
	Con., mg/L	Avg. Con., mg/L
pH	7.1 ~ 7.5	7.3
TSS	1,040 ~ 5,680	4,154
VSS	800 ~ 3,540	2,770
TCOD <sub>cr</sub>	2,146 ~ 5,000	4,613
BOD <sub>5</sub>	625 ~ 3,360	2,644
TKN	428 ~ 600	528.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	142 ~ 450	330.5
VSS/TSS rate	-	66.7(%)
Temp.	-	20(°C)
Alkalinity	2,000 ~ 4,600	3,300

(2) 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템 운영

본 연구에서는 질소의 유입 부하량을 증가시켜 간헐포기 활성슬러지 시스템의 질소제거 특성을 파악하였으며, 질소의 부하량 증가에 따른 인 제거효율의 영향을 검토함으로써 질소 및 인 처리에 있어서 효율 증진방안과 최적 운영조건을 도출하였다. 실험에서 사용한 양돈폐수는 충북 C군에 위치한 약 200두의 돼지를 사육하는 양돈농가에서 채취한 것으로 200 L 용량의 용기에서 하루 동안 침전시켜 상등수만을 취한 다음 냉장고에 보관하여 사용하였다. 이때 TCOD<sub>cr</sub>는 8,000~1,2000 mg/L 이었으며 실제 실험에서는 이를 희석하여 사용하였고 폐수의 특성은 Table 4-2와 같다.

2단 간헐포기 활성슬러지 시스템 운영시, 질소 부하량에 따른 영향 검토에 대한 첫 번째 실험에서는 TCOD<sub>cr</sub>, TKN 및 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 농도가 각각 3,000, 220 및 23 mg/L인 양돈폐수를 주입하여 유기물, 질소 및 인의 제거효율을 측정하였으며 유입되는 TCOD<sub>cr</sub>의 농도는 조정하지 않고 NH<sub>4</sub>Cl을 추가로 첨가하여 TKN의 농도를 470 mg/L로 증가시켜 충격부하(shock loading)에 따른 영향과 충격부하 후 질소의 유입농도를 330 mg/L, 250 mg/L로 낮추어 갑작스런 부하량 변동에 따른 영향을 관찰하였다.

Table 4-2. Characteristics of swine wastewater

Items	1'st step		2'nd step		3'rd step		4'th step	
	Con., mg/L	Avg. mg/L						
TCOD <sub>cr</sub>	2,700~3,240	3,000	2,700~3,240	3,000	2,700~3,240	3,000	2,700~3,240	3,000
SCOD <sub>cr</sub>	980~1,328	1054	980~1,328	1054	980~1,328	1,054	980~1,328	1,054
TKN	133~230	220	450~490	470	300~365	360	250~280	270
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	70~140	120	340~390	320	220~250	235	160~180	165
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	23~32	30	23~32	30	23~32	30	23~32	30
TCOD/TKN	-	13.64	-	6.38	-	8.33	-	11.11

(3) Struvite 결정화 공법과 2단 간헐포기 시스템 연계처리 운영

고농도의 질소 및 인 동시제거를 위한 struvite 결정화 공법과 2단 간헐포기시스템의 연계처리 수행에 사용된 폐수는 충북에 위치한 N 축산폐수 처리장의 유량 조정조에서 채취하였으며 유입수의 성상은 Table 4-3과 같다. 암모니아성 질소 농도는 약 362 mg/L로 일반적인 축산폐수에 비해 비교적 낮은 농도로 관찰되었으나, 이론적으로 계산된 자유암모니아 농도는 약 36.4 mg/L로써 이를 전처리 없이 생물학적으로 처리할 경우 *Nitrosomonas* 및 *Nitrobacter*에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. *Nitrosomonas* 및 *Nitrobacter*에 영향을 주는 자유암모니아 농도는 약 10 ~ 150 mg/L 및 0.1 ~ 1.0 mg/L로 보고된 바 있다. 자유암모니아 농도는 아래 식에 의해 계산되었다.

$$\text{NH}_3, \text{mg/L} = \frac{(\text{TA})(10^{\text{pH}})(17/14)}{e^{(6344)/(273+T)} + 10^{\text{pH}}}$$

where, TA = Total ammonia in solution including ammonia and free ammonia as N,  
mg/L

T = Temperature, °C

Table 4-3. Characteristics of raw swine wastewater

Items	Avg., mg/L (±STD <sup>*</sup> )
TSS	1464.2 (± 431.1)
TCOD <sub>cr</sub>	3615.2 (± 814.2)
SCOD <sub>cr</sub>	1358.1 (± 659.6)
TP	56.1 (± 25.7)
O-P	29.2 (± 10.0)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	362.3 (± 123.0)
TKN	572.7 (± 197.2)
pH	8.0 (± 0.1)

\* Standard deviation

#### (4) Struvite 결정화의 운전조건

축산폐수 원수에 함유된 고농도 암모니아성 질소를 struvite 침전법으로 제거하기 위해 200 L의 원통형 반응조를 사용하였으며, struvite 침전시 사용한 Mg 및 P 공급원으로는 공업용 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Purity : 47%)과 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(Purity : 98%)를 사용하였으며 최종 pH조절을 위해 공업용 액상 NaOH(32%)를 사용하였다. 약품 주입시 Mg과 P를 동시에 주입하였으며, NaOH는 마지막으로 주입하였다. Mg과 P 주입량은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:Mg<sup>2+</sup>=1:1.2:1.2로 하였으며, 종말 pH는 8.8로 하였다. 이는 본 연구팀의 사전연구결과에 의거하여 선정하였다. 약품 혼합 및 struvite 반응은 수중펌프를 이용하였으며, 교반시간은 30분으로 하였다. 교반 후 생성된 struvite 침전물은 1시간 동안 침전시켰다. 침전 후 상정수는 별도의 유입통에 옮겨 간헐폭기 반응조로 연속적으로 유입시켰다.

#### (5) 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 운영조건

본 연구에서 사용된 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템은 기존 24시간 폭기형태의 활성슬러지 시스템을 2단으로 하여 각각의 반응조내에서 간헐적인 폭기형태로 운영되는 시스템이다. 실험장치는 Figure 4-1에 나타내었다. 간헐폭기 활성슬러지 시스템은 제1 및 제 2반응조로 구성되어 있으며 각각 용량은 7.098 L 이다. Air pump와 solenoid valve를 time controller에 연결하여 폭기 및 비폭기 시간을 조정하였으며, 폭기시 용존산소의 농도는 각 반응조에서 3~4 mg/L 정도로 공급하였다. 비폭기상태 및 유입수의 혼합을 원활하게 하기위해 반응기내에 paddle을 설치하여 DC motor로 회전(100rev/min)시켜 주었다. 침전조 용량은 5L이며 슬러지 반송을 효과적

으로 하기 위해 scraper를 설치하여 1rpm의 AC motor로 회전시켜 주었다. 2단 간헐포기 활성 슬러지 시스템의 운영시, 제1반응조와 제2반응조의 운영형태는 반대로 하였다. 즉, 제1반응조가 폭기상태이면 제2반응조는 비폭기, 제1반응조가 비폭기이면 제2반응조는 폭기상태로 하였으며, 폭기 및 비폭기 시간은 1 hr/1 hr으로 하였다. 또한 SRT 조정을 위한 슬러지의 폐기는 제2반응조에서 행하였으며 인의 제거효율은 최대로 하기위해 슬러지내에 인의 함량이 최대가 되는 폭기시간에서 비폭기 시간으로 전환되기 직전에 행하였다. 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템 운영의 모든 실험에서 SRT는 20 day, HRT는 24 hr으로 고정하여 연속주입형태로 운영하였다. 폐수의 유입 및 슬러지 반송은 정량펌프를 이용하였으며, 슬러지 반송량은 유입량의 100%로 하였다.



Figure 4-1. 2-stage intermittently aerated activated sludge system

#### 다. 결과 및 고찰

##### (1) PASS 1.1 program을 이용한 2단 간헐포기시스템의 최적조건 인자 도출

본 연구에서 검토한 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템의 PASS 1.1 운영결과, SRT(Solid Retention Time)는 온도 20°C, HRT(Hydraulic Retention Time) 24 hr, 폭기/비폭기 시간을 각각 1 hr, RAS(return activated sludge) 1Q의 조건에서 유기물 산화 및 질소제거효율을 살펴보았다. SRT 10 ~ 40 day로 운전시 유기물 산화에 미치는 영향(유출수 BOD농도 : 1.8 mg/L)은 없는 것으로 나타났으나 SRT 5 day에서는 유출수 BOD 농도가 5.2 mg/L로 증가되었다. 총질소 제거효율은 SRT 40 day 이상으로 증가함에 따라 유출수의 총질소 농도는 51 mg/L 이하로 감소하는 경향을 보였으며 SRT 5 day에서는 유출수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도가 376.6 mg/L(T-N 제거효율 약 29%)로 질산화가 이루어지지 않은 것으로 나타났다(Figure 4-2). 방류수 법적기준(T-N 60mg/L) 준수를 위한 안정적인 SRT 운전은 20 day 이상 유지해야한다.

Figure 4-3은 SRT 10 ~ 20 day, 폭기/비폭기 시간 각각 1 hr, RAS 1Q의 조건에서 HRT에 대한 영향을 관찰하였다. SRT 10 day인 경우 HRT 50 hr에서 14 hr으로 운전시 유출수 T-N농도는 64.6 ppm에서 63.7 ppm으로 SRT 20 day 인 경우 유출수 T-N 농도는 56.7 ppm에서 55.6 ppm으로 줄어든 것으로 나타났다. SRT 10 day로 운전시 최소 HRT 14 hr 이상에서 운전하여야 하며 SRT 20 day 운전시 최소 HRT 16 hr 이상 운전해야 하는 것으로 나타났다. 그 이하 HRT에서는 system이 정상운전 되지 않은 것으로 나타났다. SRT 10, 20 day 모두 HRT가 감소함에 따라 유출수 T-N농도가 점진적으로 감소하는 경향을 보였으나 유출수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 증가하는 현상을 보였다. 즉, 간헐포기 활성슬러지 시스템에서는 HRT가 짧을수록 질산화 효율은 감소하나 탈질효율은 증가하는 것으로 나타났다.

Figure 4-4는 SRT 10과 20 day, HRT 24 hr, RAS 1Q 조건에서 폭기/비폭기 시간에 따른 유기물 산화와 질소제거에 미치는 영향을 관찰하였다. 폭기/비폭기 시간이 증가할수록 유출수 BOD 농도는 증가하는 경향을 보였으며 유출수 T-N 농도는 폭기/비폭기 시간 각각 2 시간인 경우가 SRT 10 day인 경우 51.7 mg/L, SRT 20 day인 경우 44.4 mg/L로 가장 낮게 나타났다.

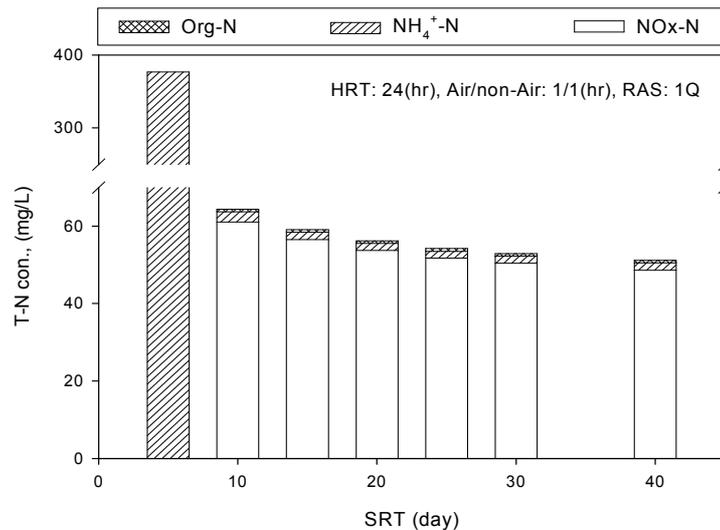


Figure 4-2. Characteristic of effluent T-N concentration according to SRT in intermittently aerated reactor

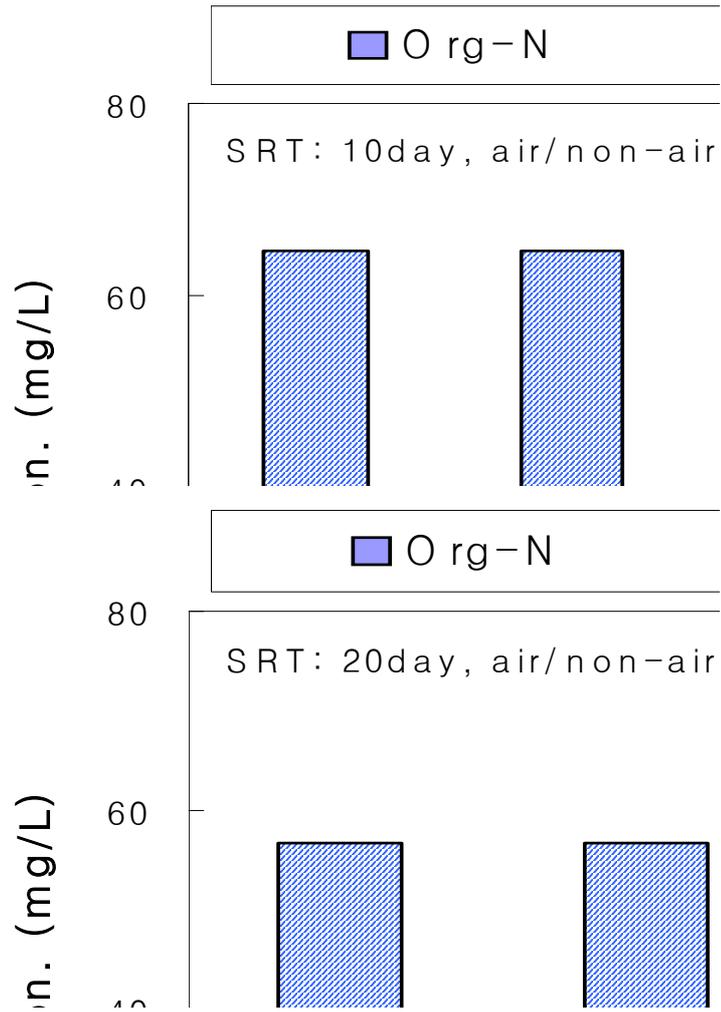


Figure 4-3. Characteristic of effluent T-N concentration according to HRT in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom)

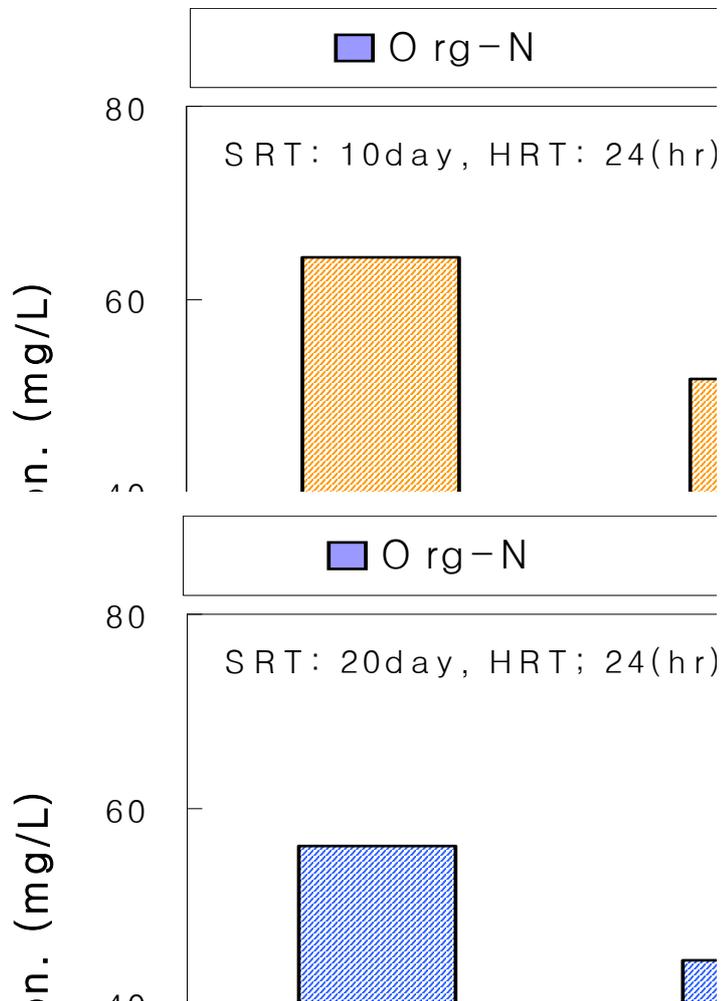


Figure 4-4. Character of effluent T-N concentration according to intermittent time in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom)

Figure 4-5는 SRT 10과 20 day, HRT 24 hr, 폭기/비폭기 시간 각각 2 시간에서 반송슬러지 유량에 따른 유기물 산화와 질소제거에 미치는 영향을 관찰하였다. SRT 10 day인 경우 반송슬러지 유량 0.2Q에서 1.5Q로 증가 할수록 유출수 T-N 농도는 57.5 ppm에서 50.7 ppm으로 감소하는 경향이 나타났으나 SRT 20 day에서는 반송슬러지 유량이 증가할수록 유출수 T-N 농도가 40.4 ppm에서 45.6 ppm으로 증가하는 경향을 보였다. 같은 조건에서 폭기/비폭기 시간을 각각 1시간으로 운전시 SRT 10 day과 20 day 모두 반송슬러지 유량이 증가할수록 유출수 T-N 농도는 점진적으로 감소하는 경향을 보이거나 그 차이는 약 1 ppm 정도로 크지 않았다.

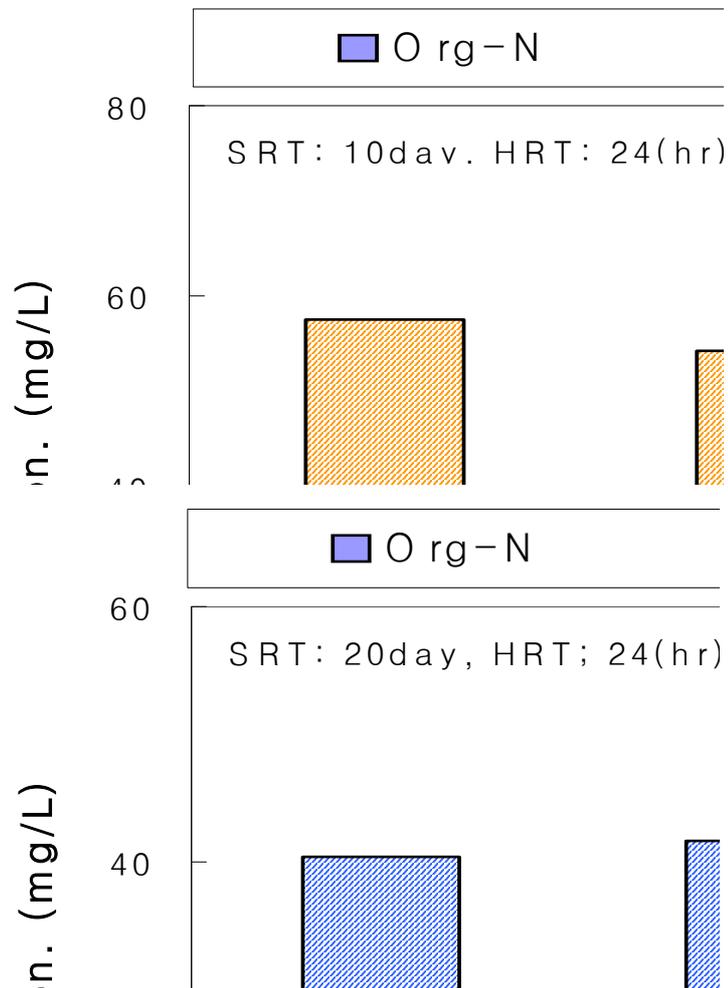


Figure 4-5. Characteristic of effluent T-N concentration according to RAS flow rate in intermittently aerated reactor; SRT 10 day(top), SRT 20 day(bottom)

(2) 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템에서 질소 부하량에 따른 영양영류 동시제거

(가) 2단 간헐포기 시스템에서 질소 유입부하량에 따른 COD, TKN,  $PO_4^{3-}P$  제거효율의 변화  
 양돈폐수를 처리하는 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템에 유입된 TKN의 부하율은  $0.22 \text{ kgN/m}^3/\text{d}$ 이었으며, 질소부하량을  $0.47 \text{ kgN/m}^3/\text{d}$ 로 갑자기 증가시키면서 step loading에 따른 영향을 관찰하였다. 이때 각각의 부하율에서 유출수의 질소성분과 질소제거특성은 Figure 4-6과 같다. 질소부하량을 증가시키기 이전인 양돈폐수에 별도의 질소성분을 첨가하지 않은 상태에서 유입수의 T-N은  $220 \text{ mg/L}$ 이었으며 유출수의 T-N의 평균농도  $15.7 \text{ mg/L}$ 로 T-N제거효율은 92.9%이었다. 양돈폐수에  $NH_4Cl$ 을 첨가하여 T-N 및  $NH_4^+-N$ 의 농도를 각각  $470, 320 \text{ mg/L}$ 로 갑자기 질소부하량을 증가 시켰을 때 유출수에서의 T-N 및  $NH_4^+-N$ 의 평균농도는 220 및 200

mg/L이었으며 T-N의 제거효율은 평균 52 %로 크게 감소하였다. T-N 농도를 330 mg/L로 감소시켰을 때 T-N 제거효율은 69%이었으며, T-N농도를 원래 양돈폐수보다 약간 높은 250 mg/L 수준으로 감소시켰을 때 T-N 제거효율은 84.5%로 증가하였다. 질소부하량을 0.22 kgN/m<sup>3</sup>/d에서 0.47 kgN/m<sup>3</sup>/d로 증가시켰을 경우, 질소제거효율은 감소하였으나 제거된 질소의 양에는 큰 차이가 없이 약 200 mg/L로 일정하였다. 이는 폭기/비폭기 시간이 1hr/1hr으로 운영된 간헐포기 활성슬러지 시스템에서 HRT가 24 hr이지만 질산화 반응에 필요한 시간이 부족하였기 때문이며, 폭기/비폭기 시간이 각각 1hr으로 운영되는 간헐포기 활성슬러지 시스템에서 질소처리 능력의 한계성을 보이고 있다. 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템을 본 연구에서 행한 조건인 HRT 24 hr, SRT 20 day 그리고 폭기/비폭기 시간을 1 hr/1 hr으로 운영시 80% 이상의 T-N 제거효율을 얻기 위해서는 T-N 농도를 약 280 mg/L로 유입시켜주는 것이 바람직하다.

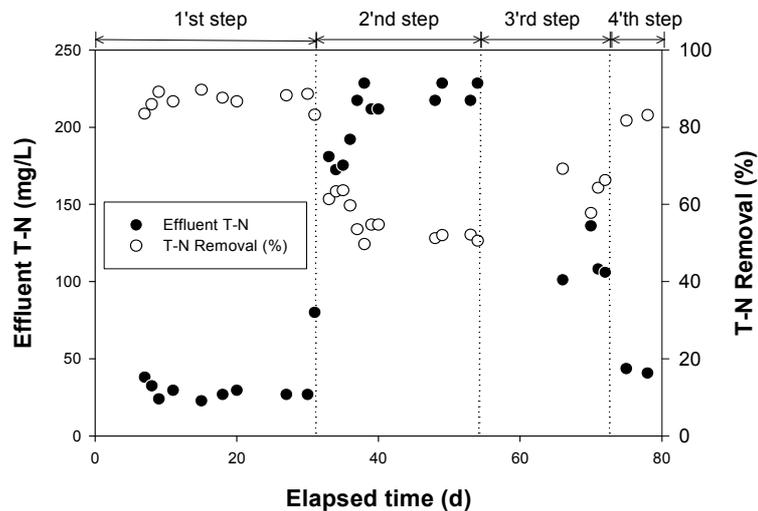


Figure 4-6. Variation of effluent T-N and T-N removal efficiency in intermittently aerated two-stages

Figure 4-7는 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템에서의 T-P 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 질소부하량을 증가시키기 이전의 운영결과에서는 T-P의 제거효율은 97%로 효과적인 처리가 이루어졌다. 그러나 질소의 농도가 증가시켰을 때 T-P의 제거효율은 갑자기 감소하여 10~20 %이었다. 이는 인의 제거기작에 관여하는 미생물이 갑작스런 질소부하량의 증가로 인하여 영향을 받은 것으로 생각된다. 갑작스런 질소 유입부하량의 증가가 질산화 및 탈질산화 반응에는 크게 영향을 끼치지 않은 반면 인의 release 및 uptake 기작에 중요한 역할을 하는 미생물에게 크게 영향을 주었다는 것을 알 수 있다.

또한 질소부하량을 증가시켜 운영한 기간중 미생물에 대한 영향은 유출수의 COD<sub>cr</sub>농도에서

도 간접적으로 관찰되었다. 질소부하량을 증가시킨 후 유출수의  $COD_{cr}$  농도는 계속 증가하여 320 mg/L까지 증가하였다(Figure 4-8). 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템 운영시 전체 운전기간 동안의 TCOD부하율에 대한 TCOD제거율과 제거효율을 Figure 4-9과 같으며, TCOD 부하율 2.3~3.2 kg TCOD/m<sup>3</sup>/d의 범위에서 89%이상의 TCOD제거효율을 얻을 수 있었다.

T-N의 경우 운전기간동안 T-N부하율에 대한 T-N제거율과 제거효율은 Figure 4-10과 같다. 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템의 운영시 유입수의 질소부하량을 0.22 kgN/m<sup>3</sup>/d에서 갑자기 0.47 kgN/m<sup>3</sup>/d로 증가시켰다가 점차적으로 0.33 kgN/m<sup>3</sup>/d 및 0.25 kgN/m<sup>3</sup>/d로 낮추어 가면서 T-N 제거효율을 검토한 결과 각각 90.9, 84.1, 68.5 및 51.7% 이었다. T-N 제거효율은 유입 충격부하에 영향이 있는 것으로 나타났다.

질소의 유입부하량이 갑작스럽게 증가한 경우, 인의 제거효율이 97%에서 10% 정도로 갑작스럽게 감소하였으며 회복이 점진적으로 되기는 하나 회복속도가 매우 늦는다는 것을 알 수 있다(Figure 4-7). 이상의 결과에서 볼 때, 질소의 갑작스러운 증가는 인의 제거에 관련된 미생물의 특성에 크게 영향을 주는 것으로 나타났으며, 점진적인 증가는 미생물의 적응에 의하여 영향이 적은 것으로 나타났다.

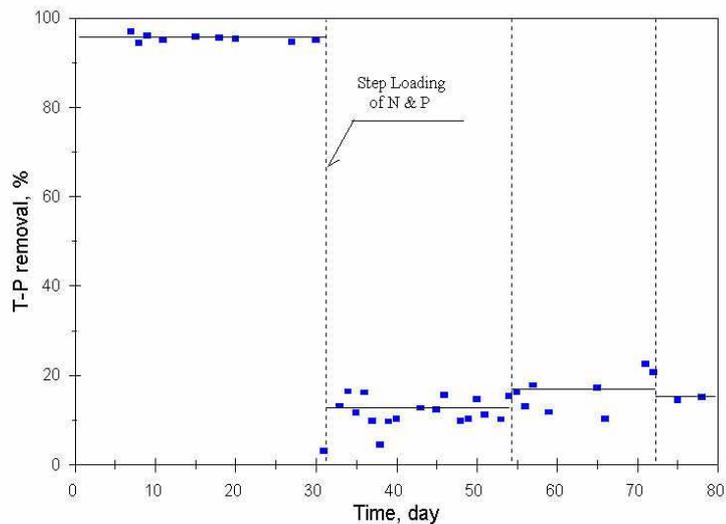


Figure 4-7. Variation of T-P removal efficiency in intermittently aerated two-stages



Figure 4-8. Variation of effluent TCOD and TCOD removal efficiency in intermittently aerated two-stages

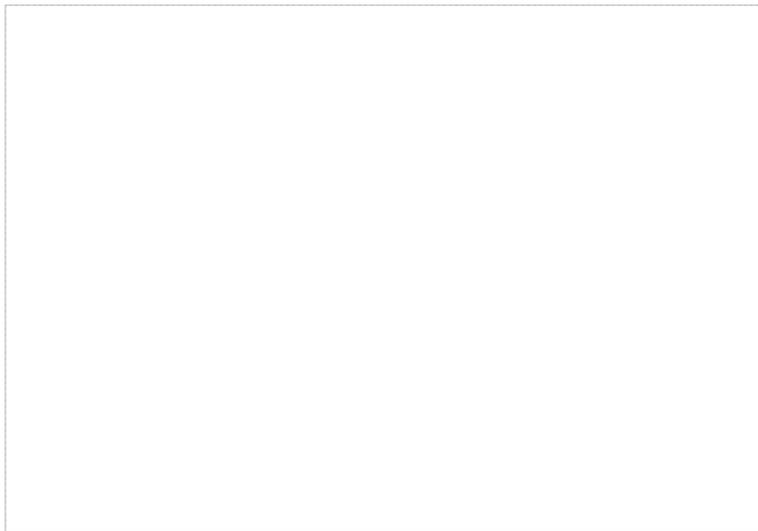


Figure 4-9. Effect of influent TCOD loading rate on TCOD removal in intermittently aerated two-stages



Figure 4-10. Effect of influent T-N loading rate on T-N removal in intermittently aerated two-stages

## 라 결론

혐기소화액을 대상으로 2단 간헐포기 활성시스템의 운전시 PASS 1.1 program을 이용한 최적 운전인자는 다음과 같다.

- (1) 방류수 법적기준(T-N 60 mg/L) 준수를 위한 안정적인 SRT는 20 day 이상 유지하여야 하나 HRT 및 인제거 측면 등을 고려하여 경제적으로 선정하여야 한다.
- (2) 간헐포기 활성슬러지 시스템에서는 HRT가 짧을수록 유출수 T-N 농도가 감소하나 유출수  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 증가하는 것으로 예측되었다. SRT 10 day인 경우 최소 HRT 14 hr 이상, SRT 20 day인 경우 최소 HRT 16 hr 이상 운전해야 하는 것으로 나타났다.
- (3) 폭기/비폭기 시간은 각각 2hr인 경우가 유출수 T-N 농도가 가장 낮게 나타났다.
- (4) 반송슬러지 유량(RAS)은 폭기/비폭기 시간, SRT에 따라 다소 상이하게 나타났으나 일반적으로 제시된 설계운전 인자 RAS 0.2~1Q에서는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다.

## 2. 축산폐수 원수의 직접 고도처리

### 가. Struvite 침전과 생물학적 처리를 연계한 축산폐수 처리

#### (1) 공정의 유기물 및 질소 제거 특성

Table 4-4는 안정화 이후 본 공정에서의 유기물 및 질소 제거 특성을 보여주고 있다. 유기물의 경우 struvite 침전에 의해 제거되는 유기물은 TCOD 및 SCOD가 각각 68.7% 및 54.4%로 관

찰되었으며, 생물학적 공정에서는 52.9% 및 41.9%로 관찰되었다. 전체 공정에서의 유기물 제거 효율은 TCOD 및 SCOD가 각각 83.7% 및 65.9%로 나타났다.

암모니아성 질소 및 TKN의 경우 2단 간헐공정에서 93.2% 및 90.1%의 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 struvite 침전법으로 인해 암모니아성 질소가 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. Struvite 침전법에 의한 암모니아성 질소 및 TKN 제거효율은 각각 약 66.3% 및 66.2%로 관찰되었다. 전처리로서 사용된 struvite 침전법은 생물학적 질산화 효율을 증진시키는 역할을 하였으며, 이를 통해 공정 전체 효율이 향상되었다. 공정 전체의 암모니아성 질소 및 TKN 제거효율은 각각 98.1% 및 96.2%로 매우 높은 제거효율을 보였다.

T-N의 경우 생물학적 공정에서 69.1%의 제거율을 보이고 있으며, 공정 전체 효율은 89.2%로 관찰되어 짧은 수리학적 체류시간에서 상당히 높은 제거효율이 관찰되었다.

Table 4-4을 통해 볼 때 struvite 침전법과 연계한 생물학적 처리는 높은 유기물 및 질소의 제거 효율을 보여 주는 것을 알 수 있다.

Table 4-4. Removal characteristics of the process

(mg/L)		Struvite	Bio process	Overall
TCOD	Effluent	1279.9	552.6	552.6
	Removal %	68.7	52.9	83.7
SCOD	Effluent	933.2	500.0	500.0
	Removal %	54.4	41.9	65.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Effluent	89.0	5.8	5.8
	Removal %	66.3	93.2	98.1
TKN	Effluent	179.4	18.5	18.5
	Removal %	66.2	90.1	96.2
T-N	Effluent	185.5	56.3	56.3
	Removal %	66.3	69.1	89.2

## (2) 생물학적 처리시 초기 거동 변화

### (가) 유기물 제거 특성

Figures 4-11 및 4-12은 생물학적 공정에서의 TCOD 및 SCOD 제거 특성을 보여주고 있다. 실험기간동안 방류수 TCOD 및 SCOD 농도 변화에 따라 크게 3단계로 구분이 되었다. 첫 번째 단계인 Phase 1에서는 방류수 TCOD 및 SCOD 농도가 공정 운영 초기부터 약 18일까지 꾸준히 감소하면서 적응단계에 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 이 단계에서 생물반응조 내에서의 MLVSS농도 역시 초기 3880 mg/L에서 2160 mg/L까지 꾸준히 감소되는 현상이 관찰되었다. Phase 2에서는 MLVSS의 농도가 급격한 감소를 보이지 않으며 유출수의 TCOD 및 SCOD 농도 또한 거의 일정한 수준 농도를 보이고 있음이 관찰되어 18일 이후에 공정이 비교적 안정되었음

을 관찰할 수 있었다. Phase 2에서의 TCOD 및 SCOD의 평균 제거율은 각각 55.9% 및 41.9%로 관찰되었다. Phase 3에서는 유입되는 유기물의 농도가 높아짐에 따라 농도가 약간 상승하는 경향을 보인다. 그러나 Phase 1에서와는 다르게 유출수의 농도가 급격한 변화를 보이지는 않았다. 이러한 경향으로 보아 방류수 유기물 농도는 일정한 운전기간에 적응된 다음부터는 유입수의 농도가 높고 낮음에 큰 영향을 받지 않으며, MLVSS 농도도 안정됨을 볼 수 있었다. 따라서 안정된 유출수 농도를 얻기 위해서는 일정한 적응기간을 필요로 함을 관찰 할 수 있었다.

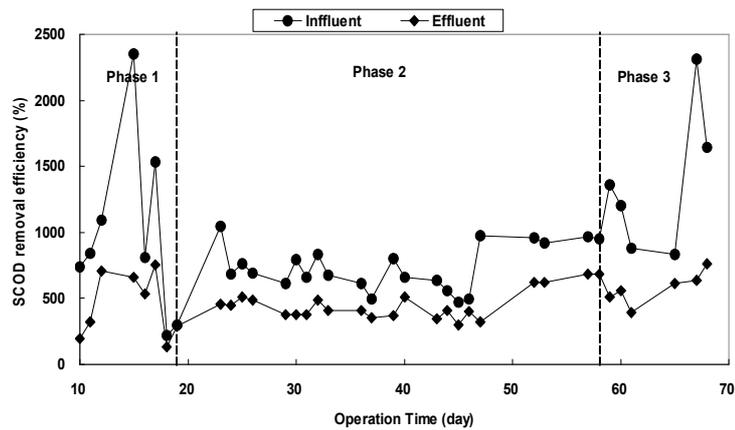


Figure 4-11. TCOD removal in 2-stage intermittently aerated system

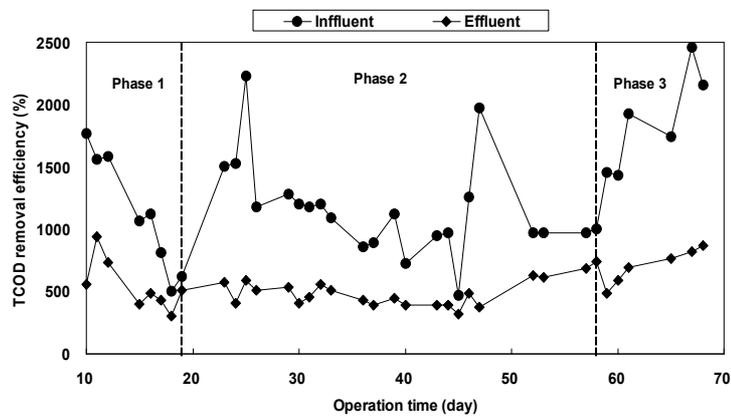


Figure 4-12. SCOD removal in 2-stage intermittently aerated system

#### (나) 질소제거 특성

Figure 4-13는 2단계헤파폭기 공정의 운영기간 동안  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  농도를 보여주고 있다. 질산화 특성 역시 유기물 제거 특성과 마찬가지로 2단계로 구분되어 진다. Phase 1에서 방류수 암모니아성 질소 농도는 시간이 경과함에 따라 점차 증가하다가 25일부터는 점차 감소하였으며, SRT의 1.8 배인 36일에 이르러서는 약 8 mg/L로 감소하여 36일 이후 유출수의 암모

니아성 질소의 농도는 일정수준의 농도로 배출되는 것을 관찰할 수 있었다. 공정 운영 초기 (Phase 1)에 초기에 질산화 효율은 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이러한 질산화 효율 감소의 원인은 축산폐수 원수에 적응되어 있던 활성슬러지가 struvite 침전법 후에 생성된 상등수를 기질을 새롭게 접하면서 시스템이 파괴되었기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 이보다 더 주요한 원인으로서는 식중된 질산화균이 유입되는 pH의 영향을 받음에 기인되는 것으로 사료된다. 식중된 활성 슬러지가 있던 N 축산폐수 처리장의 유입수의 pH가 7.9이었으나 2단 간헐 폭기조에 유입되는 축산폐수는 사전 struvite 전처리에 의해 pH가 상승하였으며 이때 pH는 8.8~9.0이었다. 문헌에서 질산화에 관여하는 박테리아 중에서 *Nitrosomonas*의 경우 pH에 대한 활성도가 7.2~8.0일 경우 최대이나 유입되는 pH인 8.8~9.0에서는 활성도가 약 16%로 감소하였으며, *Nitrobacter*의 경우 pH에 대한 활성도가 7.5~7.7에서 최대이나 유입 pH에서는 활성도가 약 16%로 감소됨이 보고되었다. 또한 일정시간이 경과하면서 암모니아성 질소 제거효율이 안정되면서도 높은 제거효율을 나타낸 것은 슬러지 일령증가로 질산화율이 증가되었고, 질산화 박테리아가 struvite 결정화 후 유입되는 상등수에 적응되었기 때문으로 판단된다.

따라서 struvite 침전법으로 자유암모니아에 의한 독성을 줄여주었지만 생물학적 처리를 하는 경우에 안정적인 유출수 농도를 얻기 위해서는 질산화 박테리아가 적응하는 기간이 필요할 것으로 판단된다..

Phase 2에서 47일 이후에 아질산성 질소 및 질산성 질소 농도가 증감하는 현상은 유입 C/N 비의 영향으로 판단된다. 47일 지점에서 질산성 질소 및 아질산성 질소 농도가 감소할때 C/N 비가 증가한 것을 관찰 할 수 있으며, 52일 이후에 질산성 질소 농도의 급격한 증가는 이 지점 이후에 C/N 비가 감소하였기 때문으로 판단된다.

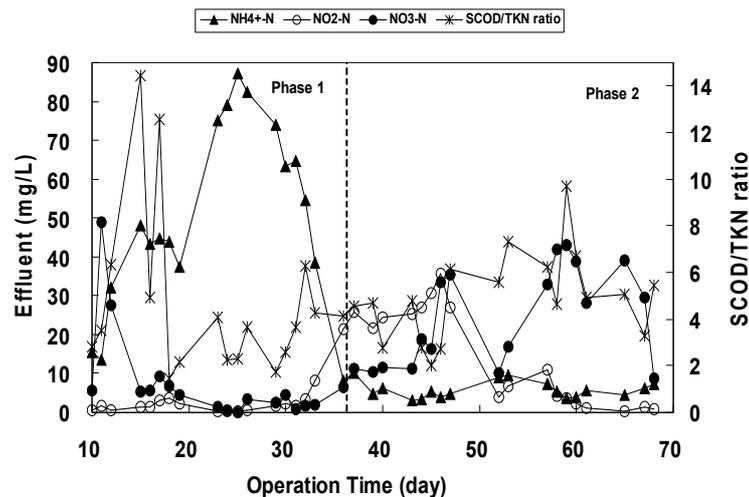


Figure 4-13. Characteristics of nitrification in 2-stage intermittently aerated systems

Figure 4-13는 2단계간헐폭기 공정의 운영기간 동안  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  농도를 보여주고 있다. 질산화 특성 역시 유기물 제거 특성과 마찬가지로 2단계로 구분되어 진다. Phase 1에서 방류수 암모니아성 질소 농도는 시간이 경과함에 따라 점차 증가하다가 25일부터는 점차 감소하였으며, SRT의 1.8 배인 36일에 이르러서는 약 8 mg/L로 감소하여 36일 이후 유출수의 암모니아성 질소의 농도는 일정수준의 농도로 배출되는 것을 관찰할 수 있었다. 공정 운영 초기 (Phase 1)에 초기에 질산화 효율은 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이러한 질산화 효율 감소의 원인은 축산폐수 원수에 적응되어 있던 활성슬러지가 struvite 침전법 후에 생성된 상등수를 기질을 새롭게 접하면서 시스템이 파괴되었기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 이보다 더 주요한 원인으로서는 식중된 질산화균이 유입되는 pH의 영향을 받음에 기인되는 것으로 사료된다. 식중된 활성 슬러지가 있던 N 축산폐수 처리장의 유입수의 pH가 7.9이었으나 2단 간헐 폭기조에 유입되는 축산폐수는 사전 struvite 전처리에 의해 pH가 상승하였으며 이때 pH는 8.8~9.0이었다. 문헌에서 질산화에 관여하는 박테리아 중에서 *Nitrosomonas*의 경우 pH에 대한 활성도가 7.2~8.0일 경우 최대이나 유입되는 pH인 8.8~9.0에서는 활성도가 약 16%로 감소하였으며, *Nitrobacter*의 경우 pH에 대한 활성도가 7.5~7.7에서 최대이나 유입 pH에서는 활성도가 약 16%로 감소됨이 보고되었다. 또한 일정시간이 경과하면서 암모니아성 질소 제거효율이 안정되면서도 높은 제거효율을 나타낸 것은 슬러지 일령증가로 질산화율이 증가되었고, 질산화 박테리아가 struvite 결정화 후 유입되는 상등수에 적응되었기 때문으로 판단된다.

따라서 struvite 침전법으로 자유암모니아에 의한 독성을 줄여주었지만 생물학적 처리를 하는 경우에 안정적인 유출수 농도를 얻기 위해서는 질산화 박테리아가 적응하는 기간이 필요할 것으로 판단된다.

Phase 2에서 47일 이후에 아질산성 질소 및 질산성 질소 농도가 증감하는 현상은 유입 C/N 비의 영향으로 판단된다. 47일 지점에서 질산성 질소 및 아질산성 질소 농도가 감소할때 C/N 비가 증가한 것을 관찰 할 수 있으며, 52일 이후에 질산성 질소 농도의 급격한 증가는 이 지점 이후에 C/N 비가 감소하였기 때문으로 판단된다.

## 나. 결론

본 연구에서 사용된 공정을 이용하여 축산폐수 처리 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 전처리로서 사용된 struvite 침전법을 통해 약 66%의 암모니아성 질소 제거효율을 관찰할 수 있었으며, 이는 공정 전체의 높은 질소 제거효율 달성하는데 기여하였다.
- (2) 본 공정의 유기물 및 질소 제거 특성을 관찰한 결과 TCOD 및 SCOD의 제거효율이 83.7% 및 65.9%로 관찰되었으며, 암모니아성 질소, TKN 및 T-N 제거효율의 경우 각각 98.1%, 96.2% 및 89.2%로 매우 높은 제거효율이 관찰되었다.

(3) struvite 침전법을 거친 상정수를 생물학적으로 처리할 경우 TCOD 및 SCOD는 SRT 20일과 거의 일치하는 18일이 경과한 후부터 안정적인 유출수 농도를 보인 반면, 암모니아성 질소의 경우 SRT의 1.8배인 36일이 경과하였을 때 안정된 방류수 농도를 보여 질산화에 보다 긴 적응기간이 필요한 것을 알 수 있었다.

(4) 방류수의 유기물 및 암모니아성 질소가 안정되었을 때는 생물학적 공정으로 유입되는 유입수의 C/N 비가 아질산성 질소 및 질산성 질소 농도에 영향을 주는 것으로 관찰되었다.

### 3. 분뇨 분리형 축산폐수의 고도처리

#### 가. 연구내용

국내에서는 '90년대 이후 축산폐수로 인한 상수원의 수질오염문제가 대두되면서 축산폐수를 효율적으로 처리하기 위해 축산폐수공공처리시설 설치 및 퇴비화사업 등을 추진하였으나, 여전히 축산폐수로 인한 수질오염 문제가 상존하고 있다. 기존의 축산폐수 처리시설 공정(처리효율의 한계성: 유기물: 95% 이상, 질소 및 인: 15~20% 이상의 처리효율 유도가 어렵다)의 효율개선 방안으로 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템과 생물막 시스템 적용하였다.

간헐폭기 활성슬러지 시스템에서는 각각의 반응조 내에서 호기 및 무산소 상태를 폭기 및 비폭기 시간의 적절한 분할에 의해 자유롭게 유지해 줄 수 있다는 장점을 지니고 있다(과부하에 대한 적응성). 일반적으로 2단(two-stage)으로 운영시 각각의 반응조에서 질산화, 탈질산화 및 인의 release와 uptake 기능을 분화(미생물 활성화 유지)하여 수행함으로써 질소 및 인의 처리효율도 증가하며 유출수의 수질도 안정적이다.

2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 경우 1차년도에 고온 혐기소화액을 대상으로 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 적용 가능성을 검토하였다. 당해연도에서는 축산폐수 성상에 따른 영양염류 영향인자(SRT, HRT)에 대한 연구를 수행하였다. 현장 적용시 유사한 고농도 폐수를 대상으로 수행하여 시스템을 검증하였다.

본 연구 과제에서는 2단 UASB(산생성+메탄발효)의 혐기소화액을 대상으로 2단 생물막 필터(BAF) 시스템의 처리가능성을 검토하였다. 본 연구팀에서 수행하고 있는 핵심 기술인 "ADTA+중온 혐기소화" 시스템의 유출수 성상과 유사한 폐수를 선택하였다. 생물학적 호기성 필터(biological aerated filter, BAF)는 높은 비표면적을 갖는 여재를 사용하여 잔류 탄소제거, 고형물의 여과는 물론 질산화 반응까지 수행한다(Mann 등, 1995). BAF는 2차 처리 및 3차 처리에 주로 이용된다. BAF 시스템에서 생물막(biofilm)의 성장에 중요한 인자는 폐수의 유량과 영양염류의 농도 및 과잉성장에 의한 슬러지의 역세척이라고 하였다(Bacquet, 1991).

마지막으로 본 연구는 잔존 난분해성 유기물 및 인뿐만 아니라 색도유발물질 제거를 위한 방안으로 화학적 응집처리(Alum, FeCl<sub>3</sub>)를 검토하였다. 축산폐수 처리수를 위

한 2단 간헐포기 활성슬러지 처리수의 후처리 목적을 가지고 있다. 축산폐수를 아무리 잘 처리하여도 갈색을 띄고 있어 민원대상이 되므로 색도제거 필요성이 대두된다.

#### 나. 실험 장치 및 방법

##### (1) 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템

본 연구에서는 간헐포기 활성슬러지 시스템을 2단으로 운영하였다. 2단 간헐포기 공정 운영을 위해 10L용 아크릴 반응조 2개를 직렬로 배치하였고, 침전조의 용량은 5L로 하였다(Figure 4-14). 운영방식은 한 반응조에서 폭기/비폭기 상태를 1/1 hr 간헐적으로 유지하였으며, 제1 반응조와 제2 반응조의 운영형태를 반대로 하였다. 즉 제1 반응조가 폭기 상태이면 제2 반응조는 비폭기, 제1 반응조가 비폭기이면 제2 반응조는 폭기 상태로 하였다. 반응조 내에서의 폭기/비폭기 조정은 timer에 부착된 air solenoid valve를 이용하여 제어하였으며, 과산화와 내부 DO농도의 강하방지를 위해 유입공기량을 조절하기 위한 flow-meter를 설치하여 폭기시 반응조 내부의 DO농도를 4-5 mg/L 정도로 유지하였다. SRT를 유지하기 위한 슬러지 인출은 반응조 하단에서 하였다. 슬러지의 인출시점은 슬러지내의 인의 함량이 최대가 되는 폭기시간에서 비폭기 시간으로 전환되기 직전에 해주었다. 유출수의 유량을 매일 측정함으로써 HRT를 일정하게 유지시켰으며 슬러지 반송율을 100%로 하여 시스템을 운영하였다.

##### (2) 운영조건

본 연구에서는 2단 간헐포기 활성슬러지 시스템 운영시 폐수성상별 SRT, HRT에 따른 영향을 검토하였다. 실험은 두 가지로 나누어 수행하였다. 첫 번째 실험에서는 2단 간헐포기 공정의 운영조건을 HRT 24hr으로 유지시켰고 유기물(TCODcr Loading rate) 및  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Loading rate는 각각  $4.08 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ ,  $0.15\text{kg/m}^3/\text{d}$ 로 주입하였다. SRT는 15, 10 및 5 d로 조절하여 SRT 변화에 따른 유출수의 영양염류(TCODcr, 질소성분 및 TP)의 거동을 150일 동안 관찰하였다. 두 번째 실험에서는 고농도  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Loading rate:  $0.52 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ )을 유입시킴으로써 질소충격부하와 HRT에 따른 영향을 관찰하였다. SRT는 12d로 유지하였으며 수리학적 체류시간(HRT)은 30hr 및 24hr으로 조절하여 비교하였다. 본 연구에 사용된 양돈폐수는 C시에서 운영 중인 축산폐수처리 시설의 유입수를 사용하였으며 전 연구기간 중의 유입 양돈폐수의 특성은 Table 4-5에 정리하였다. SRT에 따른 영향 관찰시 반응조에 유입되는 유입수는 축산폐수 공동처리장의 유입농도보다 약간 낮게 유입되도록 침전시킨 후 상등수를 유입시켰다. HRT 변화에 따른 영향은 고농도 질소유입에 따른 영향을 살펴보기 위하여 축산폐수 공동처리장 유입수 농도를 침전 없이 사용하였다.

##### (3) 분석 방법

연구에서 측정을 위한 시료는 반응조 하단에서 초기 150mL은 순환시켜주고 난 후 50mL을 채취하였고 채취된 시료는 즉시 GF/C filter와 0.45 $\mu$ m membrane filter로 여과하여 측정하였다. 측정항목은 MLSS(2540-solid), MLVSS(2540-solid), TSS(2540-solid), VSS(2540-solid), TCODcr(52220-COD-C&D, HACH), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N(4500-NH<sub>3</sub>-C), TKN, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, TP, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P(4500-P-E)등 이다. 위의 항목들은 모두 Standard Method(1992)와 HACH DR-4000에 의거하여 측정하였으며, 질산염은 UV-spectrophotometer(HACH DR-4000)를 이용하여 측정하였다. 총인의 경우에는 HACH phospo Ver3 방법을 이용하여 측정하였다.

Table 4-48. Characteristics of swine wastewater used in this research

Items	SRT <sup>a)</sup>		HRT <sup>b)</sup>	
	Conc., mg/L (Max.-Min.)	Aver., mg/L ( $\pm$ STDE.)	Conc., mg/L	Aver., mg/L ( $\pm$ STDE.)
TSS	1950-2	193 $\pm$ 435	1840-26	420 $\pm$ 495
VSS	1470-2	157 $\pm$ 341	1620-26	350 $\pm$ 410
TCODcr	5627-2146	3343 $\pm$ 838	6122.5-3124.1	4927.3 $\pm$ 859
TKN	314-101	182 $\pm$ 42	745-432.6	596.5 $\pm$ 74
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	205-44	124 $\pm$ 41	704-335.5	497.6 $\pm$ 99.6
TP	150-43	79 $\pm$ 22	112-43	70.7 $\pm$ 20.9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	113-34	67 $\pm$ 20	55.2-11.2	29.3 $\pm$ 10.8

- a) SRT에 따른 영향 관찰 기간 동안의 유입수 정상  
b) HRT에 따른 영향 관찰 기간 동안의 유입수 정상

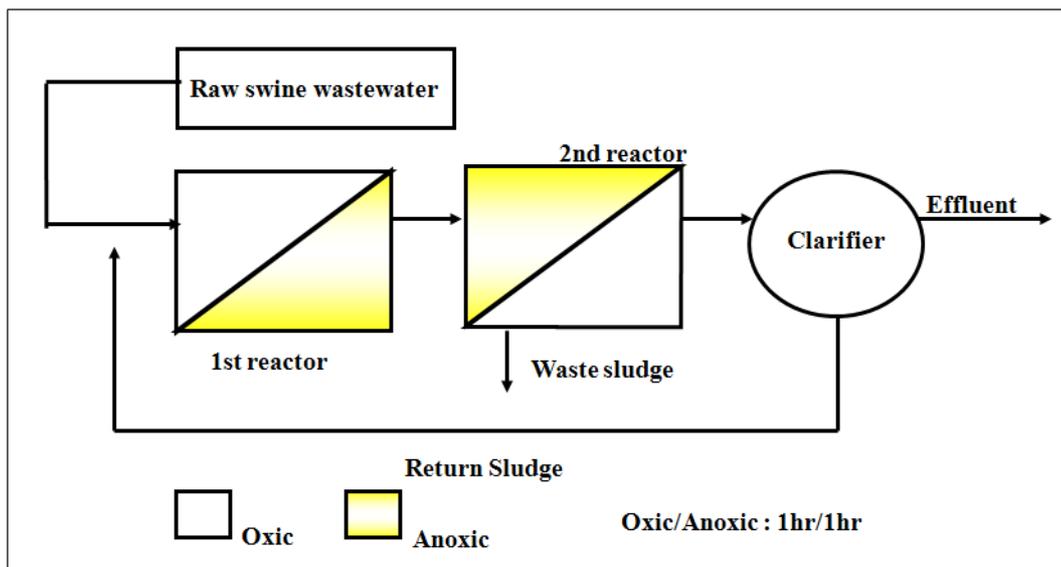


Figure 4-14. Schematic diagram of intermittently aerated two-stage activated sludge system

## 다. 결과 및 고찰

### (1) 2단 간헐폭기 활성시스템에 의한 영양염류의 처리

#### (가) 전체 운영기간 중 시스템의 처리특성

유기물 제거특성은 SRT에 감소에 따른 TCOD<sub>Cr</sub> 농도 변화는 크게 관찰되지 않았으며 이때 유출되는 총유기물(TCOD<sub>Cr</sub>)의 농도는 평균적으로 220mg/L 이었으며 유기물 제거효율은 TCOD<sub>Cr</sub> 92-94%로 나타났다. 시스템 운전기간 중 미생물의 농도변화는 크지 않았다. SRT 15 d로 운영을 시작한 시점에서 20일 후부터 bulking으로 인한 MLSS 손실이 발생하였다. SRT가 15일 운영 중 일 때 MLSS 및 MLVSS/MLSS비는 각각 6360-10200 mg/L와 70-80%의 범주에 속하고 SRT가 10일로 운영 중 일 때 MLSS 및 MLVSS/MLSS비는 각각 8100-10420 mg/L와 70-79%이었다. SRT 5일 경우는 MLSS 및 MLVSS/MLSS비가 각각 4620-10240 mg/L와 48-80%범위로 MLSS 및 MLVSS 변동의 표준편차 값이 증가되는 양상을 띠었다. 이는 SRT가 감소함에 따라 미생물의 활성에 영향을 줄 수 있다는 것을 의미한다.

질소제거 특성을 보면, 시스템의 전 운영기간 동안의 질산화 효율은 94%-98% 이었으며 유출수의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N농도는 3.8-7.1 mg/L 범위로 나타났다. SRT가 감소할수록 질산화 효율은 미미하게 감소하는 경향이 보였다. SRT 15일로 운전시 유입NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 농도가 약 150±26 mg/L로 높았으나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 제거효율에는 변화가 없이 98±1%이상으로 나타났다. SRT 감소함에 따라 질산화 효율의 표준편차 변동 폭이 커지는 현상이 나타났는데 이는 SRT가 감소할수록 미생물은 충격부하에 민감하게 반응하는 것으로 판단된다.

TN 제거특성은 SRT가 감소함에 따라 증가되는 경향이 보이나 그 차이는 무시할 정도로 작았다. 본 시스템에서 TN 제거효율은 88 - 91 %이상 이었으며 유출되는 질소성분은 TKN 및 NO<sub>x</sub>-N(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) 농도가 각각 20.5 mg/L 및 8.9 mg/L 이하로 유출되었다. Bulking이 발생한 기간 중에 유출된 TN농도는 33 mg/L 정도까지 증가하였다. 이는 반응조 내부의 미생물량이 감소하면서 혐기조건의 형성 및 걸보기 탈질율(dc/dt)이 떨어졌기 때문으로 사료되며 TN제거효율을 볼 때 bulking이 질소제거에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 관찰되었다.

SRT 15일로 운전시 유출되는 인의 농도가 불안정해지면서 높게 유출(약 TP 30 mg/L)되는 것을 볼 수 있다. 이때의 TP 제거효율은 66%로 나타났다. SRT 10, 5일로 감소 운전시 유출되는 인의 농도 및 TP 제거효율은 각각 7.7, 4.9 mg/L 및 90%, 92%로 향상되었다.

#### (나) 유기물 제거 특성

2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템 운영시 전체 운영기간(SRT 5~15d, 약 150일 운전) 중 시스템의 처리특성은 Figures 4-15~4-21과 같다. Figure 4-15는 SRT가 15일, 10일

및 5일로 운영되는 기간 중 유기물 제거특성을 나타내었다. SRT에 감소에 따른 TCOD<sub>cr</sub> 농도 변화는 크게 관찰되지 않았다. 이때 유출되는 총유기물(TCOD<sub>cr</sub>)의 농도는 평균적으로 220 mg/L 이었으며 유기물 제거효율은 TCOD<sub>cr</sub> 92~94%로 나타났다. Figure 4-16에서 볼 수 있듯이 시스템 운전기간 중 미생물의 농도변화는 크지 않았다. SRT 15 d로 운영을 시작한 시점에서 20일 후부터 bulking으로 인한 MLSS 손실이 발생하였다. bulking 발생 현상은 유입폐수의 발효에 의한 것으로 사료된다. bulking을 잡기 위해 양돈분의 침전시간을 짧게 두고 시료를 냉장보관 함으로써 발효정도를 줄여 실험을 행하여 bulking을 제어하였다. 이 기간 중에도 유기물 농도가 약간 감소됨이 관찰되었으나 전체적으로 볼 때 유기물의 제거효율에는 큰 변화가 없었다. SRT가 15일 운영 중 일 때 MLSS 및 MLVSS/MLSS비는 각각 6,360-10,200 mg/L와 70-80%의 범주에 속하고 SRT가 10일로 운영 중 일 때 MLSS 및 MLVSS/MLSS비는 각각 8,100-10,420 mg/L와 70-79%이었다. SRT 5일 경우는 MLSS 및 MLVSS/MLSS비가 각각 4,620-10,240 mg/L와 48-80%범위로 MLSS 및 MLVSS 변동의 표준편차 값이 증가되는 양상을 띠었다. 이는 SRT가 감소함에 따라 미생물의 활성에 영향을 줄 수 있다는 것을 의미한다.

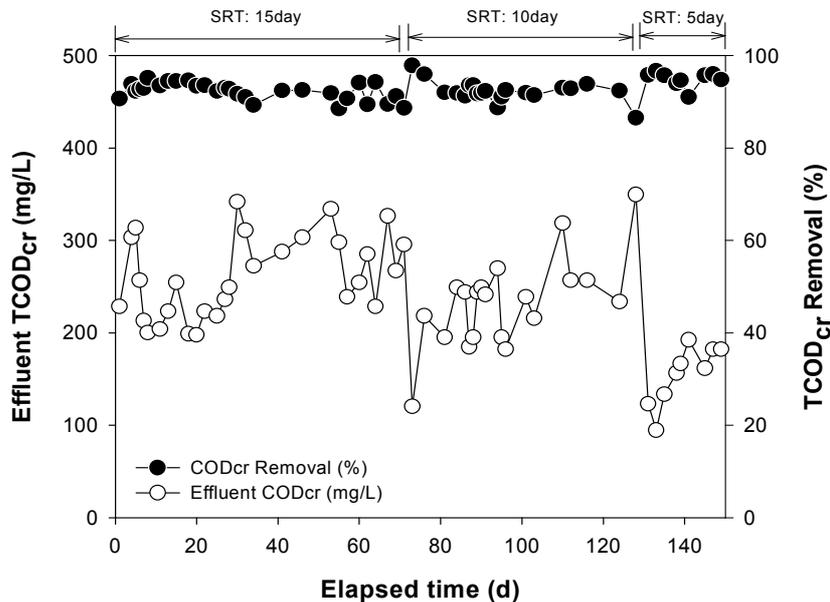


Figure 4-15. Variation of effluent TCOD<sub>cr</sub> and TCOD<sub>cr</sub> removal efficiency in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

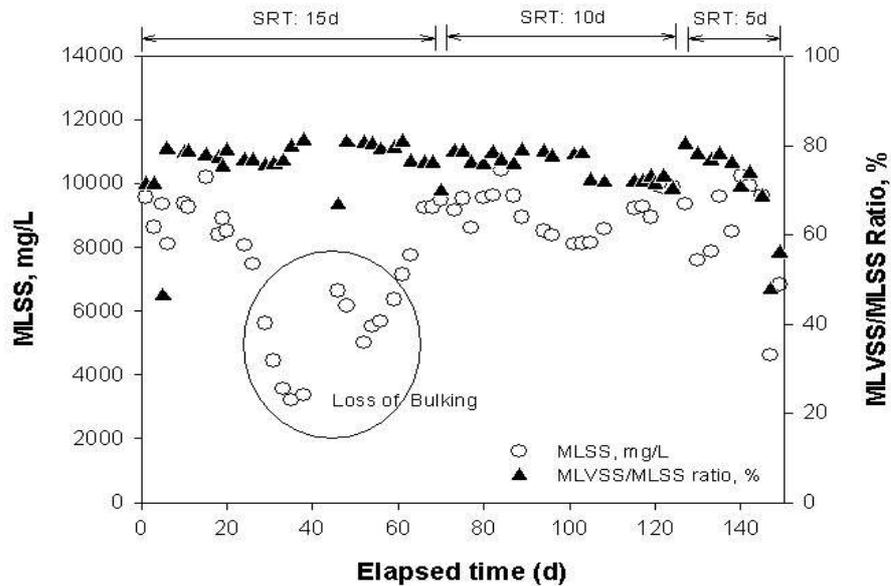


Figure 4-16. Temporal variation of MLSS concentration in 2-staged intermittently aerated activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

(다) 질소제거 특성

축산폐수를 대상으로 한 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 SRT에 따른 질산화 효율은 Figure 4-17에 나타내었다. 시스템의 전 운영기간 동안의 질산화 효율은 94%-98% 이었으며 유출수의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 3.8-7.1 mg/L 범위로 나타났다. SRT가 감소할수록 질산화 효율은 미미하게 감소하는 경향이 보였다. SRT 15일로 운전시 유입  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도가 약  $150 \pm 26$  mg/L로 높았으나  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거효율에는 변화가 없이  $98 \pm 1\%$  이상으로 나타났다. Bulking이 관찰된 기간 중에도 암모니아 제거효율에는 변화가 없었다.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도 증가는 유입수 침전시간 중 발효기간이 길었음을 간접적으로 증명하는 자료라 사료된다. SRT 12일로 운전시 유입  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도  $105 \pm 37.6$  mg/L로 낮았음에도 불구하고  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거효율은  $95 \pm 3.7\%$  이었고 SRT 5일로 운전시 유입  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는  $81 \pm 27.7$  mg/L로 SRT 15d 운전시 유입된  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도보다도 낮았음에도 불구하고  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거효율은  $94 \pm 9.1\%$ 로 미미하게 감소하였다. 또한 SRT 감소함에 따라 질산화 효율의 표준편차 변동 폭이 커지는 현상이 나타났다. 이는 SRT가 감소할수록 미생물은 충격부하에 민감하게 반응하는 것으로 판단된다.

Figure 4-18는 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템 운전시 SRT변화에 따른 탈질산화 효율을 관찰한 것이다. SRT 변화에 관계없이 탈질산화 효율은 92% 이상이었으며 유출되는  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  및  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  농도의 합이 8.9 mg/L이하로 커다란 차이가 없었다. 시스템

운영과정 중에 유출되는  $\text{NO}_2^-$ -N와  $\text{NO}_3^-$ -N의 농도 결과는 Figure 4-20에 나타낸 바와 같다. 이때의 C/N ratio는 18정도로 질소를 처리하기 위해 필요한 유기물은 충분한 것으로 나타났다.  $\text{NO}_3^-$ -N 농도는 SRT가 15일인 경우 SRT가 5일 때보다 유출되었던 농도보다 거의 2배 많이 유출되었다. SRT가 15일 인 경우 SRT 5일로 운전시보다 반응조 내의 미생물 농도가 높았다. 유입되는 유기물이 앞 반응조에서 대부분 고갈되어 후단의 탈질에 저해를 준 상태에서 SRT가 길기 때문에 미생물의 자산화에 기인한 것으로 사료된다.

축산폐수 대상으로 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 운전기간 중 SRT 변화에 따른 TN 제거특성은 Figure 4-19에 나타내었다. Figure 4-20는 유출되는 질소성분의 농도 변화를 나타낸 것이다. TN 제거특성은 SRT가 감소함에 따라 증가되는 경향이 보이나 그 차이는 무시할 정도로 작았다. 본 시스템에서 TN 제거효율은 88 - 91 % 이상이었으며 유출되는 질소성분은 TKN 및  $\text{NO}_x$ -N( $\text{NO}_2^-$ -N+ $\text{NO}_3^-$ -N) 농도가 각각 20.5 mg/L 및 8.9 mg/L 이하로 유출되었다. Bulking이 발생한 기간 중에 유출된 TN농도는 33 mg/L 정도까지 증가하였다. 이는 반응조 내부의 미생물량이 감소하면서 혐기조건의 형성 및 걸보기 탈질을(dc/dt)이 떨어졌기 때문으로 사료된다. TN제거효율을 볼 때 bulking이 질소제거에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 관찰되었다.

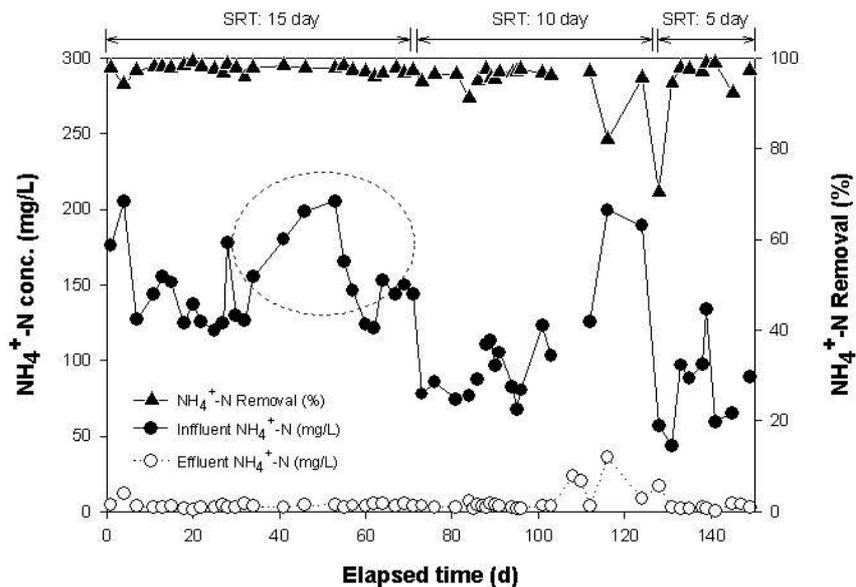


Figure 4-17. Temporal variation of ammonia concentration and removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process.(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

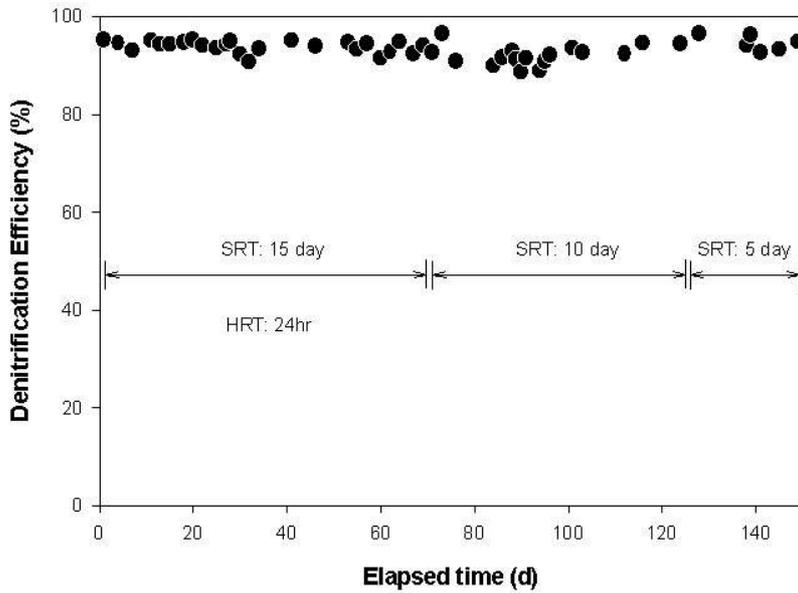


Figure 4-18. Effect of SRT on denitrification efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT: 24hr)

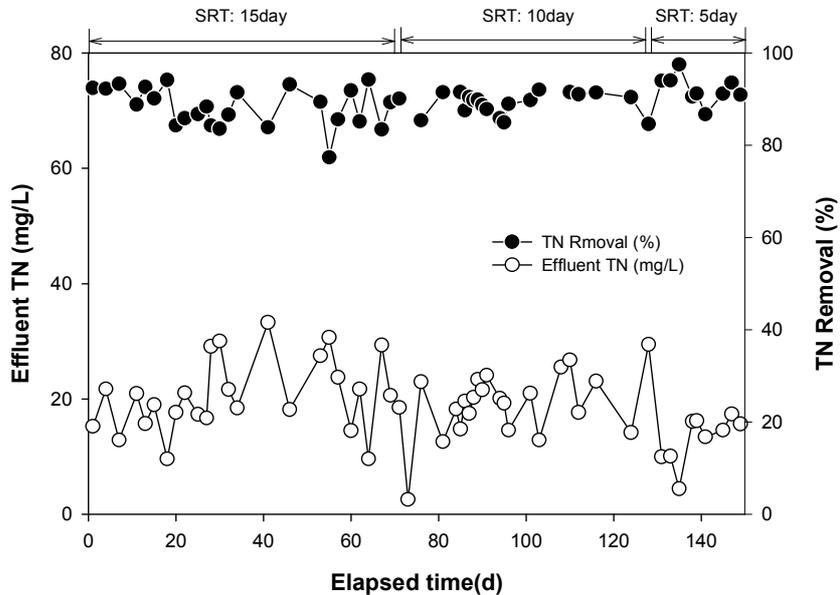


Figure 4-19. Variation of effluent TN and TN removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

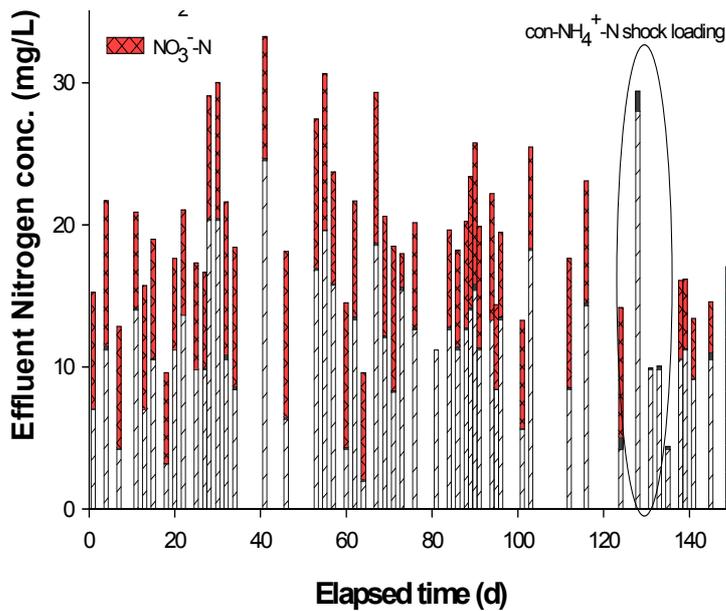


Figure 4-20. 2단 간헐폭기 활성시스템 운영기간 동안 유출수 내의 질소성분 농도 변화

(라) 인제거 특성

각각의 SRT에서 운전된 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 TP 제거효율은 Figure 4-21과 같다. SRT 15일로 운전시 유출되는 인의 농도가 불안정해지면서 높게 유출(약 TP 30 mg/L)되는 것을 볼 수 있다. 이때의 TP 제거효율은 66%로 나타났다. SRT 10, 5일로 감소 운전시 유출되는 인의 농도 및 TP 제거효율은 각각 7.7, 4.9 mg/L 및 90%, 92%로 향상되었다. SRT가 감소할수록 TP 제거효율이 증가되는 경향이 나타났다. 이는 Fukase 등(1984) 및 Wentzel의 연구 결과와 일치한다. 즉, 긴 SRT은 공정 시스템 내 슬러지 발생량 또는 슬러지 인발량(sludge wasting)을 감소시키고 결과적으로 시스템의 인 제거능력을 감소시킴으로써 제거BOD당 인 제거효율을 감소시킨다(미생물의 일령에 따라서 세포합성시 인축적의 한계성을 보유하고 있기 때문이다. 미생물이 나이가 먹을수록 세포합성은 둔해지고 이에 대한 인축적량도 감소할 것으로 판단된다). 이 연구결과와 반대되는 Barnard의 연구결과에 의하면 SRT 2-40일로 운영시 인의 제거효율은 SRT에 크게 영향을 받지 않는다고 보고하였다. Wentzel 등은 SRT가 길 때는 버려주는 양이 적음에도 불구하고 SRT가 짧은 경우와 비교하여 인의 제거효율이 크게 차이가 나지 않는 것은 SRT가 길때 세포내에 인의 함량이 높기 때문이라고 보고하였다. Fukase 등(1984)은 SRT가 길어질수록 유입수중의 BOD/TP값이 높아야 안정적인 처리효율을 나타낸다고 보고하였다. 이러한 결과로 SRT가 긴 Bardenpho 시스템이 Phoredox 시스템보다 같은 유기물농도의 경우 인 제거 능력이 떨어지게 되는 것으로 판단되어진다.

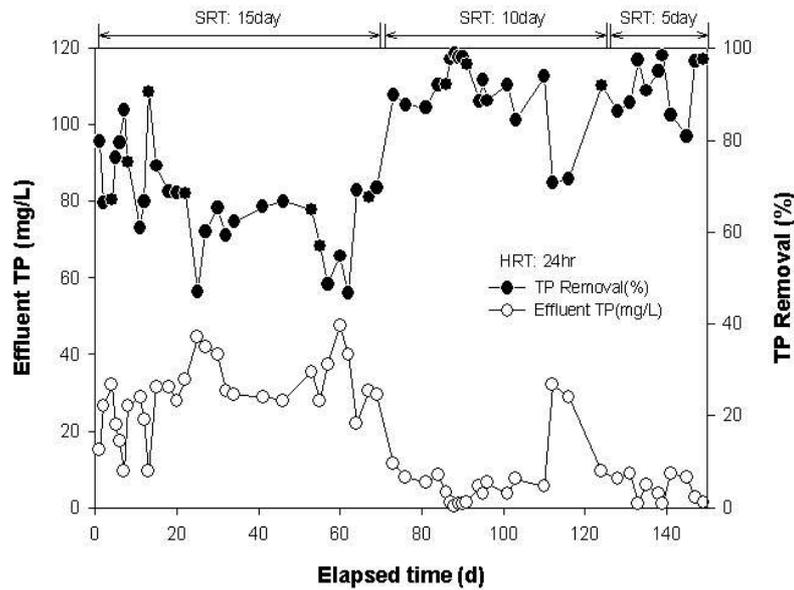


Figure 4-21. Temporal variation of TP concentration and TP removal efficiency in 2-stage intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

(마) 하수성상에 따른 처리특성

일반적으로 생물학적 탈질·탈인 시스템은 유입하수 성상에 영향을 크게 받을 수 있다. 특히, 유입하수내의 유기물을 탄소원으로 사용하여 탈질 및 인의 방출을 이루는 공정의 경우는 유입하수의 성상이 더욱 중요시 된다. 따라서 유입하수성상에 따른 본 시스템의 처리특성을 파악하고 최적의 운전방안을 모색함은 매우 중요하다. 유입하수 성상에 따른 시스템의 처리효율을 유기물, 질소, 인 제거 측면에서 나타내면 다음과 같다.

전체 운전기간 동안 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 유입 유기물 부하율에 따른 유기물 제거효율은 Figure 4-22와 같다. 유입 TCODcr 부하율이 2.6-7.6 kg TCODcr/m<sup>3</sup>/d 의 넓은 범위에서 유기물 제거효율은 90% 이상이었으며 유출수 TCODcr 농도는 약 235 mg/L 이하의 결과를 나타내었다.

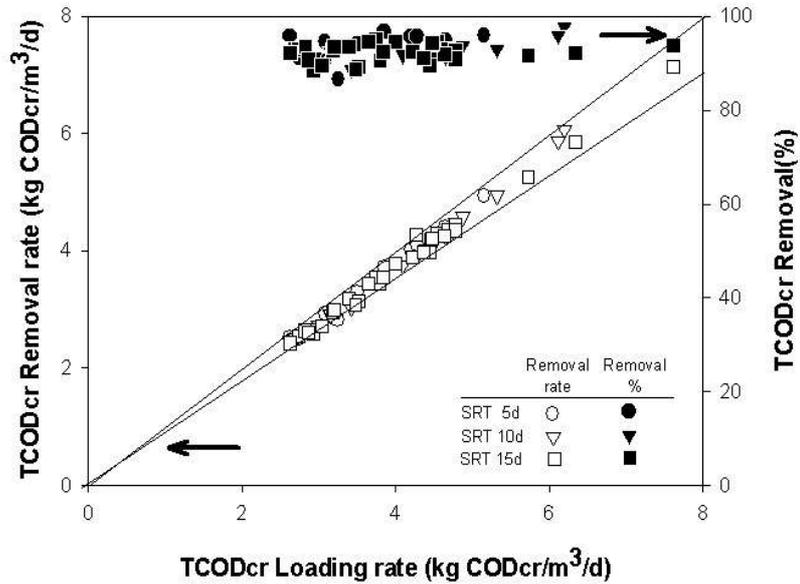


Figure 4-22. Effect of influent COD loading rate on COD removal in intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

TN의 경우 운전기간 동안 TN부하율에 대한 TN 제거율과 제거효율은 Figure 4-23과 같다. TN 부하율은 0.11-0.43 kg TN/m<sup>3</sup>/d의 범위에서 평균 89%의 TN 제거효율을 얻을 수 있었다. 제거율은 0.09-0.40 kg TN/m<sup>3</sup>/d 범위였다. TN 제거율은 TN 유입부하에 비례적인 경향을 나타내고 있다.

본 시스템으로 유입되는 유입수중의 TCODcr/TN비에 따른 질소제거특성은 Figure 4-24에 나타내었다. 운전기간 동안 시스템에 유입된 TCODcr/TN비는 11.9-34.5의 높고 넓은 범위를 나타내었다. 이 범위의 C/N비에서 탈질효율은 안정적이었다. 앞서 언급된 사항으로, SRT 15일로 운전 기간에는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 농도가 20 mg/L로 SRT 5일로 운전시보다 2배 정도가 높았다. 이는 C/N비가 높았음에도 불구하고 탈질효율이 낮은 이유는 SRT 증가에 의한 자산화에 기인한 것으로 사료된다. 유기물이 높은 경우 종속영양미생물의 성장속도가 독립영양미생물보다 크기 때문에 질산화균의 최대성장속도보다 커지게 된다. 따라서 이러한 조건에서는 질산화균이 유실(washout)될 수 있다. 따라서 적절히 질산화균을 확보하기 위해서는 운전상 SRT와 성장속도를 비교하여 SRT가 성장속도보다 크도록 운영을 하여야 한다(U.S. EPA, 1993).

Figure 4-25는 F/M(kg TCODcr/kg MLVSS/d) ratio에 따른 유기물 및 질소제거특성을 살펴보았다. 운전기간 동안의 F/M비는 0.37-1.97의 범위였으며 TCODcr 및 TN 제거효율은 각각 93% 및 90%이었다. F/M비가 증가할수록 TN 제거 효율에는 영향이 없는 것으로 나타났다.

본 시스템의 운전기간 동안 TP 부하율에 대한 TP 제거효율 특성은 Figure 4-26과 같다. 유입 TP 부하율 0.04-0.18kg/m<sup>3</sup>/d의 범위에서 TP 제거효율은 SRT에 따라 달랐다. SRT 5, 10일에서는 TP 제거효율은 90%이상이었으며 유입 TP부하율에 비례적으로 제거율 나타내었다. SRT 15일에서는 TP 제거효율이 66% 이하로 낮았다. 고효율의 생물학적 인 제거를 위해서는 질소와 마찬가지로 충분한 유기물이 필요하다. 유기물 부하율에 따른 시스템의 인제거 특성을 파악하고자 F/M비에 따른 TP제거효율을 살펴보았다(Figure 4-27). 적용된 유입 F/M비(0.37-1.97)에서 F/M비 증가에 따른 TP제거효율에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났다. 다만, 유기물이 충분한 범위에서 TP제거효율에 미치는 중요한 영향인자는 SRT임을 확인 할 수 있었다.

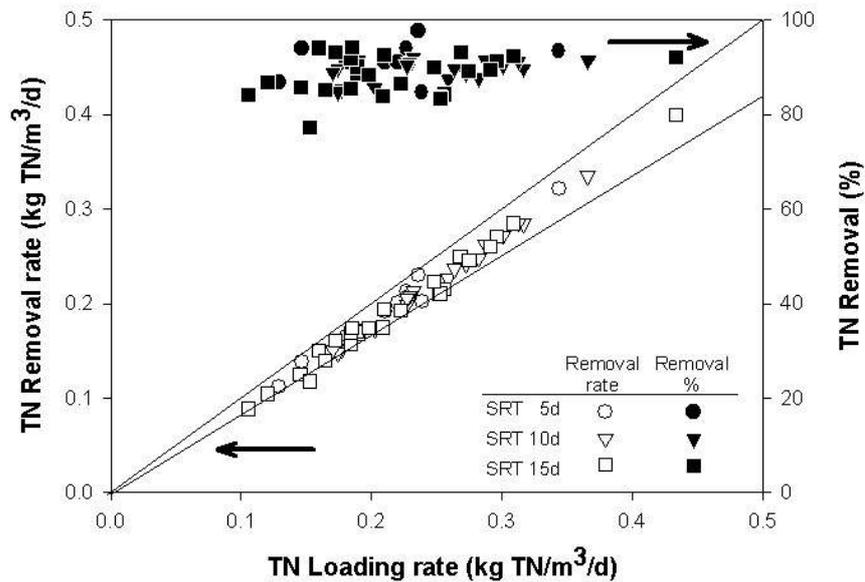


Figure 4-23. Effect of influent TN loading rate on TN removal in intermittently activated sludge process(operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

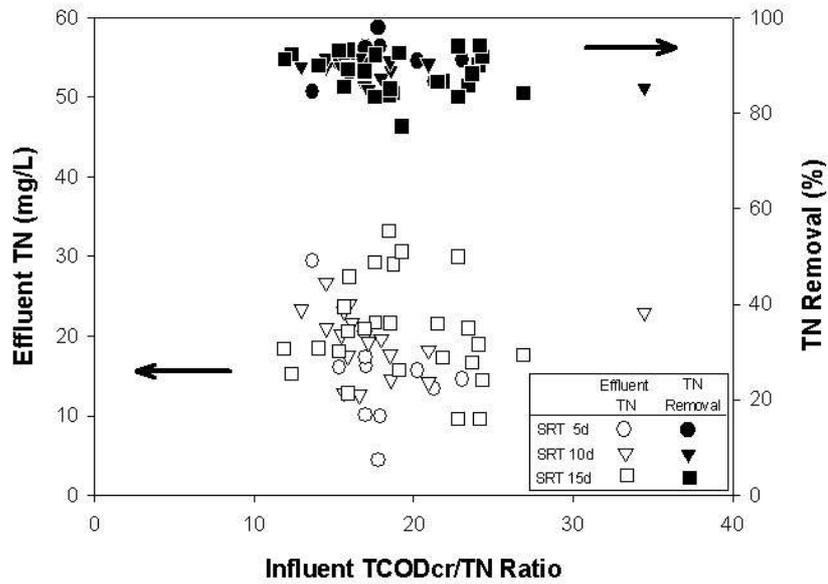


Figure 4-24. Effect of influent TCODcr/TN ratio on TN removal in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

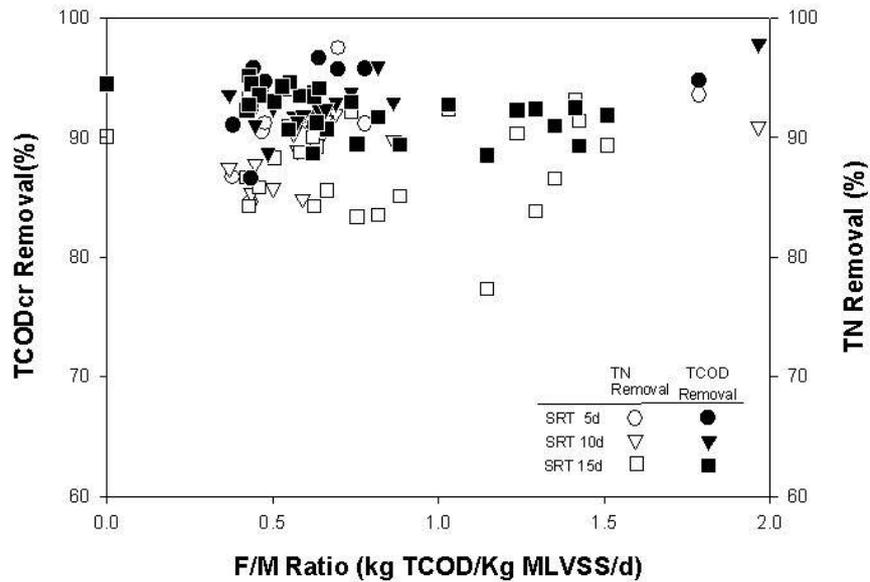


Figure 4-25. F/M ratio에 따른 TCODcr 및 TN 제거효율 특성

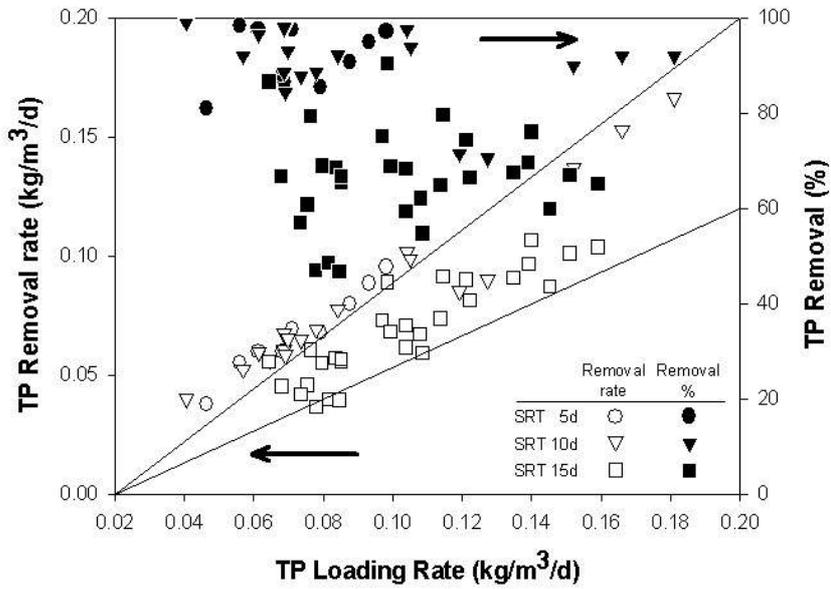


Figure 4-26. Effect of influent TP loading rate on TP removal in intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 5, 10, 15day, HRT 24hr)

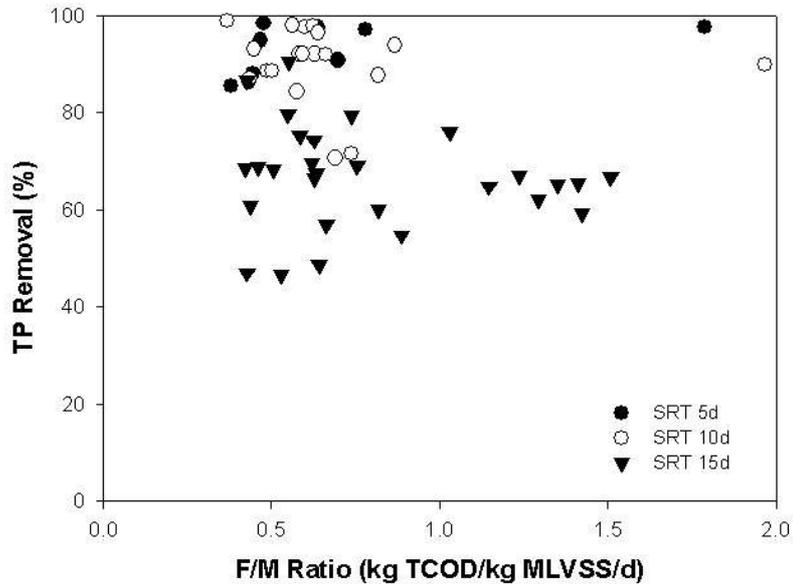


Figure 4-27. F/M ratio에 따른 TP 제거특성

2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템에서 SRT 변화에 따른 축산폐수처리특성을 살펴본 결론은 Figure 4-28과 같다. 즉 유기물 제거특성은 SRT5~15d 범위에서 TCOD<sub>Cr</sub> 제거효율은 약 93%이상으로 SRT에 따른 차이는 관찰할 수 없었다. 질소 제거특성은 유입 TN부하율 0.11-0.43 kg/m<sup>3</sup>/d 범위에서 TN 제거효율은 약 89%이상이었으며 SRT가 짧을수록 TN제거효율이 향상되는 것으로 나타났으나 그 차이는 무시할 정도로 작았다. 즉 본 연구에 고려된 범위에서 SRT의 영향은 없는 것으로 나타났다. 인 제거특성은 본 연구에 고려된 SRT에서 SRT가 짧을수록 TP제거효율이 증가되는 경향이 나타났다. 효과적인 인을 제거하기 위한 SRT는 5~10일정도로 나타났다.

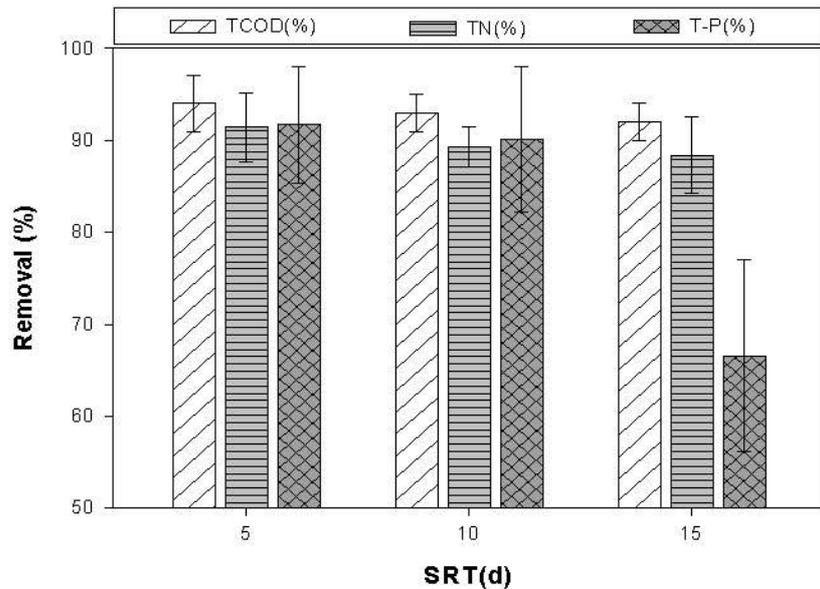


Figure 4-28. 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템에서 SRT에 따른 유기물, 질소 및 인의 제거특성

## (2) 고농도 질소(유기물)부하에 따른 영향

본 연구에서는 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 현장 적용시 유사한 고농도 폐수 대상으로 시스템을 검증하였다. 본 연구는 내수면 양돈폐수공동처리장에 유입되는 유입수를 대상으로 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 운전변수에 따른 처리효율을 비교 검토하였다. 운전변수는 SRT를 12일로 고정하고 HRT는 24hr, 30hr으로 조건을 달리하여 현장적용 가능성을 검토하였다.

### (가) MLVSS의 농도 변화

고농도 폐수를 적용한 기간 중 반응조 내부의 미생물 농도는 Figure 4-29에 나타난 바와 같다. HRT 30hr에서 24hr으로 전환 후 HRT 단축에 따른 영향으로 미생물의 washing out현상이 일어났다. 미생물의 washing out 현상은 MCRT(mean cell residence time)의 2배수 시점(약 25일)까지 MLVSS 농도는 감소하였다. 그 이후 미생물의 감소는 더 이상 이어나지 않았다. 이는 미생물이 유출되는 율과 성장하는 율이 같아졌기 때문으로 사료된다. 모든 기간 중에 MLVSS/MLSS의 비율은 80% 이상의 범위로 유지되었다. 본 연구에서는 슬러지 유출로 인해 실질적 미생물 체류시간이 짧아짐에 따라 지수성장단계로 미생물의 성장상태가 유지된 것으로 판단된다. 이처럼 지수 성장단계의 미생물들은 에너지원의 이용을 함에 있어 활동에 쓰는 비율보다 합성에 쓰는 비율이 높기 때문에 유출되는 유기물이 적다 하더라도 세포합성으로 간 부분이 많기 때문에 일반 생물학적 공정에 비해 내생 호흡율이 높다. 이러한 현상은 유기물이 부족하고 아질산염 및 질산염이 많이 존재할 경우 탈질율이 기존의 공정에 비해 높은 현상에 대해 설명할 수 있다. 본 연구에서의 슬러지 부상현상이 두드러지게 나타난 원인으로 판단된다.

### (나) 유기물 제거특성

고농도 충격부하에 따른 HRT별 유기물 농도 변화는 Figure 4-30에 나타났다. 운영 기간 중 유입된 TCODcr 농도는 약 4237-4477 mg/L이었으며 HRT 30hr시간 운전시 유출수 TCODcr농도는 커다란 변동 없이 평균적으로 371mg/L(TCOD 제거효율: 92%)로 유출되었다. HRT 24hr으로 단축 운전시 HRT 전환 초기에는 미생물의 washing out 현상으로 유기물 제거효율이 88%까지 감소하기도 하였으나 시스템이 안정화가 된 정상상태 운전기간동안에는 TCODcr 제거효율이 91% 이상이었다.

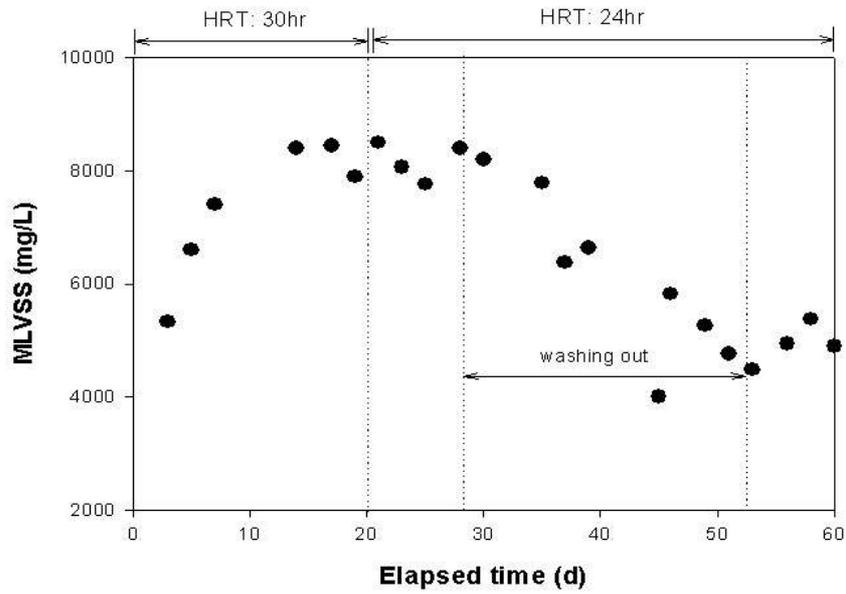


Figure 4-29. Temporal variation of MLVSS in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)

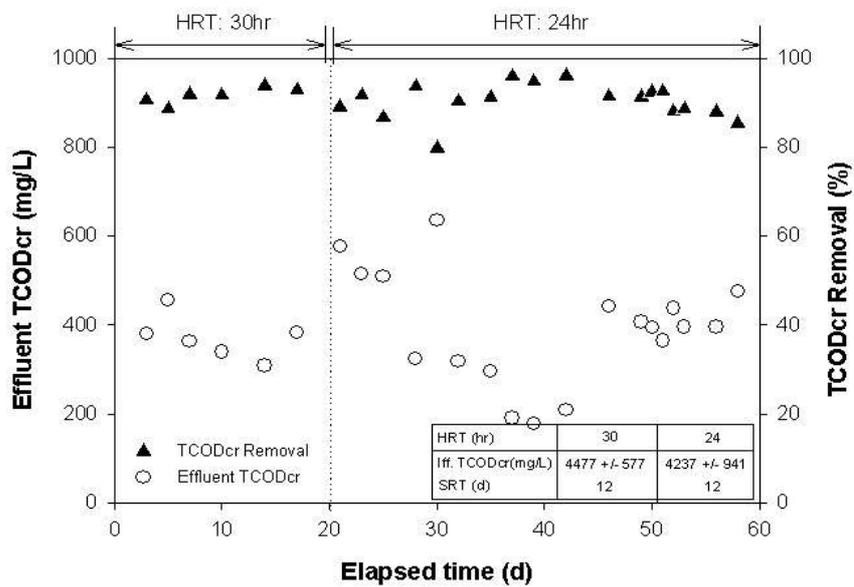


Figure 4-30. Temporal variation of COD concentration and COD removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)

(다) 질소 제거특성

유입되는  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 시스템에서 유출되는  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도변화는 Figure 4-31과 같다. HRT 30hr 운전시 유입  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 약 520mg/L이었고  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율은 94%이었다. HRT 24hr으로 전환시 초기에  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  제거효율이 26%까지 떨어졌다. 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템이 안정화 되는데 걸린 시간은 약 10일 이상 소요되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 시스템이 안정화 된 이후부터는 유입수  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 증가 변동에 따른 유출수내의  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 큰 차이가 나지 않았다. 유입  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도 600 mg/L 이하에서는 질산화에 영향이 크지 않음을 알 수 있었다. 본 연구에서의 TN 제거효율 변화를 살펴보면 Figure 4-32와 같다. HRT 30hr 조건에서 유입수내 질소농도 변화에 대한 적응력이 있는 것으로 나타났다. TN제거효율이 평균 76% 이상이었으며 이때 유출 TN농도는 155 mg/L이하였다. HRT 24hr 전환시 초기 20일 정도는 유입농도 변화에 따른 TN제거효율이 약 50% 이하로 저하되었으나 시스템이 안정화된 이후에는 TN loading rate 0.5-0.86 kg/m<sup>3</sup>/d 범위에서 TN 처리효율 82% 이상으로 안정적으로 나타내었다. 유입수내의 농도변화가 큰 폐수에 있어서 안정적 유출농도를 유지하는 적응력이 큰 시스템임을 확인할 수 있었다.

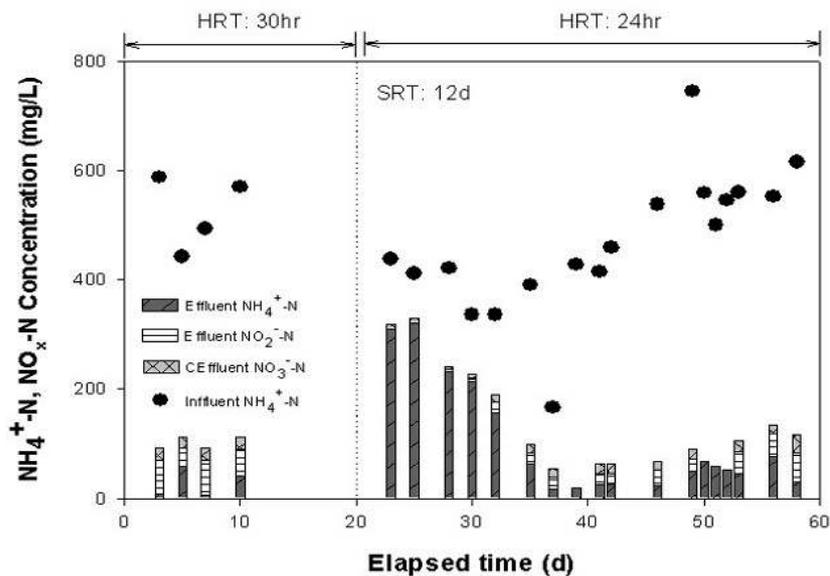


Figure 4-31. 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템의 고농도질소 충격부하시 HRT 운전변수에 따른 질소제거 특성

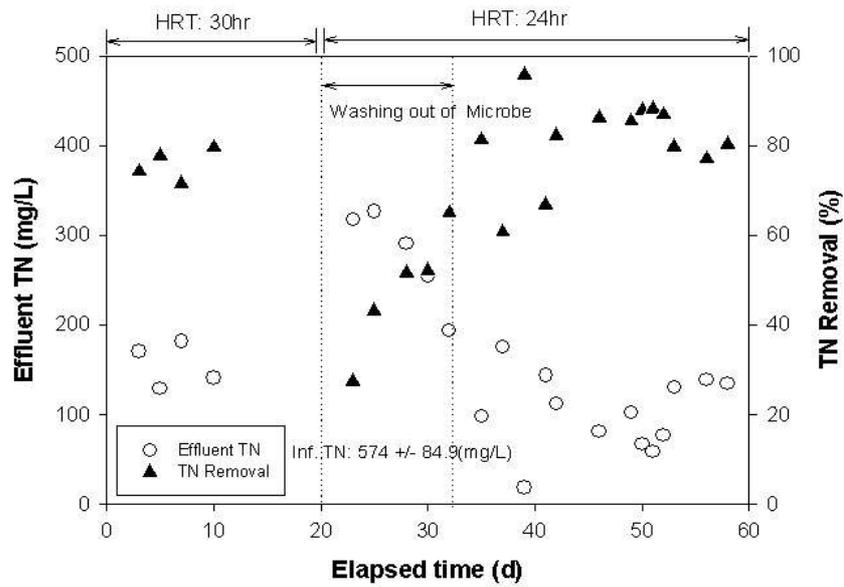


Figure 4-32. Temporal variation of effluent TN concentration and TN removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)

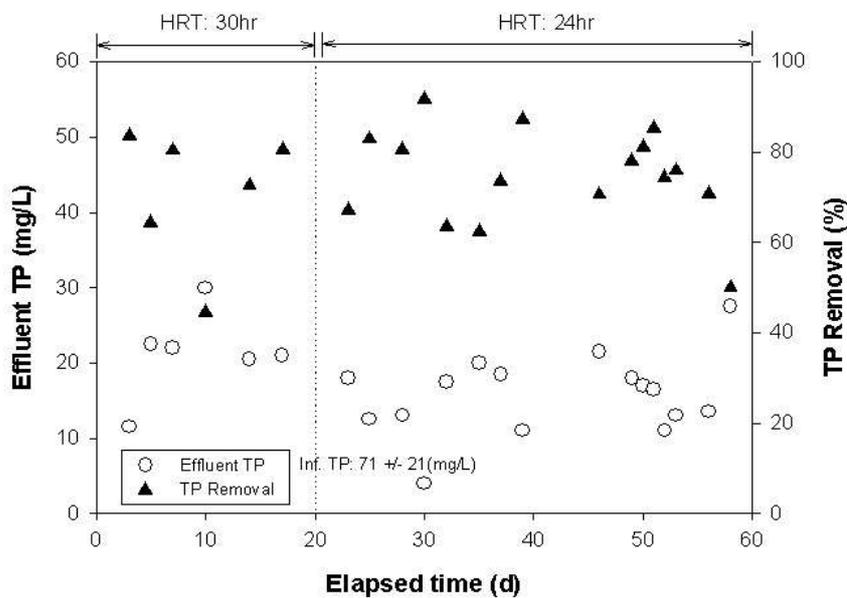


Figure 4-33. Temporal variation of effluent TP concentration and TP removal in 2-stage intermittently activated sludge process (operating condition: SRT 12d, HRT: 24, 30hr)

(라) 인제거 특성

고농도 질소 충격부하시 인 제거에 미치는 영향을 Figure 4-33에 나타내었다. 고농도 질소충격부하에 따른 TP제거특성 변화는 저농도  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  함유 폐수를 대상으로 한 경우와 큰 차이를 관찰할 수 없었다(SRT 15d, HRT 24hr). TP 제거효율은 평균 71%이상으로 HRT 변화에 따른 영향도 관찰할 수 없었다. 다만 TP제거효율 변화폭이 70-80% 큰 것으로 나타났다.

결론: 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템에서 고농도 질소 충격부하시 HRT 운전변수에 따른 영양염류 처리특성을 살펴본 결론을 Figure 4-34에 나타냈다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 유기물 제거특성은 고농도 유기물 유입부하시 SRT 12d, HRT 24hr 운전조건에서도 TCOD<sub>Cr</sub> 제거효율은 91%이상으로 안정적인 것으로 나타났다.
- 질소 제거특성은 고농도 질소 충격부하시 HRT 30hr에서는 그 영향은 크지 않았으나 HRT 24hr 운전 초기에는 충격부하에 적응력이 약한 것으로 나타났다. 정상화된 이후에는 고농도 질소부하 범위(0.5-0.86 kg/m<sup>3</sup>/d) 에서도 안정적인 TN 처리효율(82% 이상)을 나타내었다.
- 고농도 질소충격부하에도 불구하고 TP제거효율은 HRT 운전변수에 영향 없이 70% 이상으로 나타났다.

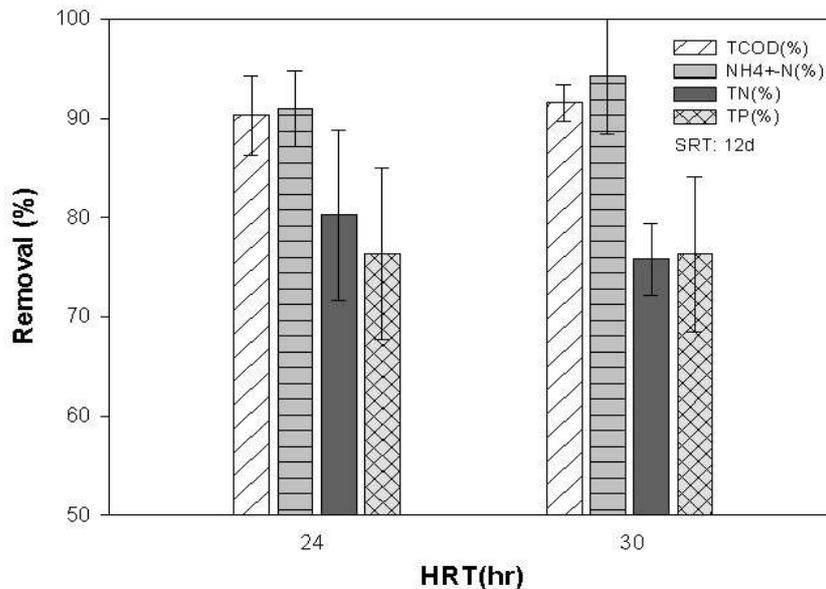


Figure 4-34. 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템에서 고농도 질소 충격부 및 HRT 운전변수에 따른 유기물, 질소, 인의 제거특성

#### 4. 혐기성 소화 소화액 대상 생물막에 의한 영양염류 제거

##### 가. 연구내용

혐기성 소화 소화액을 대상으로 실험실 규모의 생물막(Biofilter) 운영에 의한 유기물 및 영양염류의 제거 특성을 조사 분석하였다. 혐기성 소화는 실험실에서 운영되었던 UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)를 이용한 중온 혐기성 소화조의 유출수를 이용하였다.

##### 나. 실험 장치 및 방법

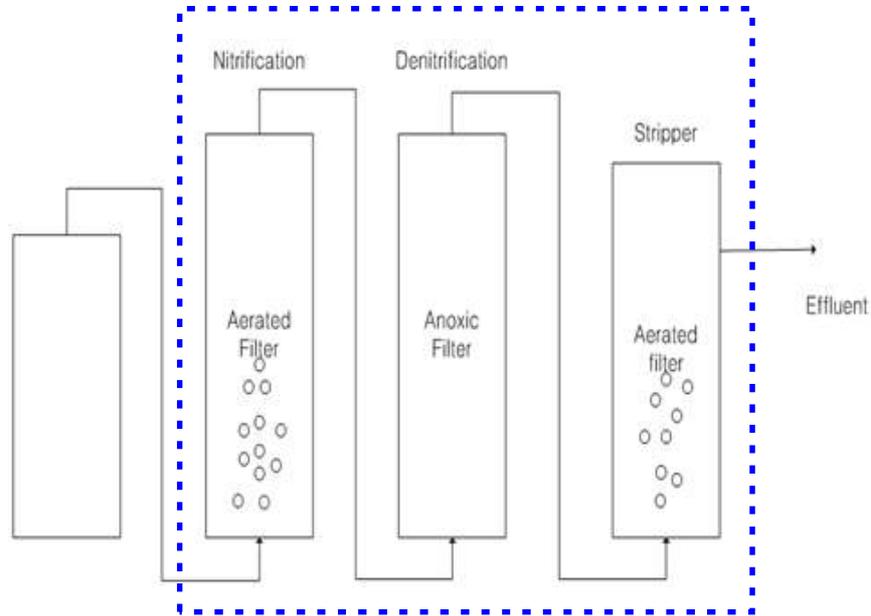
###### (1) 유입수 성상

본 연구에 사용된 유입수의 성상은 Table 4-6와 같다. 본 연구가 수행되는 동안 측정된 TCOD<sub>Cr</sub>, SCOD<sub>Cr</sub> 및 BOD<sub>5</sub>의 농도는 평균 56,000, 42,000 및 22,500 mg/L로 나타났으며, 총질소(TN)의 농도는 평균 5,800 mg/L로 나타났다. 본 공정으로 유입되는 폐수의 C/N(BOD<sub>5</sub>/TN)비는 약 3.9로 비교적 낮았으며 알칼리도(약 21,800 mg/L as CaCO<sub>3</sub>)는 비교적 높은 편이었다.

Table 4-6. Characteristics of mesophilic anaerobic digestion wastewater used in this study

Parameter	Concentration, mg/ L (±STD)
TSS	6,200 (±651)
VSS	4,800 (±656)
TCOD <sub>Cr</sub>	56,000 (±6,658)
SCOD <sub>Cr</sub>	42,000 (±3,753)
BOD <sub>5</sub>	22,500 (±3,656)
TN	5,800 (±216)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	4,700 (±87)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	-
TP	668 (±10)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	352 (±10)
pH	7.6 (±0.3)
Alkalinity as CaCO <sub>3</sub>	21,800 (±2,901)

(2) 생물막 시스템 운영



**Figure 4-35.** Schematic diagram of biofiltration system for nitrogen removal from mesophilic anaerobic digestion wastewater

Figure 4-35는 본 연구에 사용된 UASB 소화액 적용을 위한 생물 공정도의 모식도이다. 본 공정은 총 3개의 반응조(질산화조, 탈질조 및 후폭기조)로 구성되었다. 질산화 반응조와 탈질 반응조는 1.5 인치 크기의 플라스틱 여재를 충전하여 부착 성장형 미생물을 이용한 생물막공정으로 구성하였다. 각 단계로 유입되는 중온소화액은 정량펌프를 이용하여 질산화 반응조로 유입하였으며, 각 단계로의 유입은 상향류식으로 유입하였다.

공정운영의 수리학적 체류시간(HRT)은 총 6.0일로 하였으며, 각 단계별 HRT는 각각 3.0, 2.0 및 1.0일로 운영하였다. 또한 각 반응조의 용량은 각각 10.1, 10.1 및 7.1 L인 아크릴 반응조를 사용하였다. 첫 번째 반응조인 질산화 반응조로 유입된 소화액은 호기 상태에서 질산화와 유기물의 제거가 이루어지며 매우 낮은 C/N비를 가지는 것이 특징이다. 이러한 특징은 후속되는 탈질조에서 질산염의 제거에 영향을 준다. 따라서 자가 영양형 탈질미생물에 의한 탈질 반응이 일어날 수 있도록 질산화 반응조와 동일한 여재를 충전하였다. 최종적으로 질산화조와 탈질조를 거친 폐수는 질소가스를 탈기하고 잔류 유기물 및 난분해성 오염물질을 산화시킬 목적으로 후폭기조를 설치하였다. 이 모든 공정의 또 하나의 특징은 생물여과를 사용함으로써 최종침전지가 필요 없는 공정이라는 점이다.

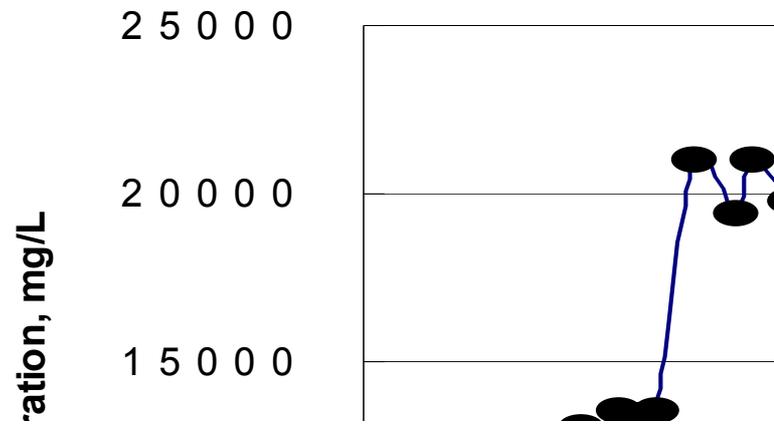
유입, 유출 및 각 반응조에서 채취된 시료는 즉시 여과하여 고형물질을 완전히 제거한 후 분석하였다. 본 실험에서 사용된 모든 측정 항목은 Standard Methods(APAH,2005)에 준하여 분석을 하였으며 모든 항목은 주 3회 이상 측정하였다. 본 연구에서 분석한 주요 항목은  $\text{TCOD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{SCOD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , TKN,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , TP, TSS, VSS 등이며, 이 중  $\text{TCOD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{SCOD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 Standard Methods(APHA, 1995)와 HACH DR/4000에 준하여 측정하였으며  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , TP는 각각 HACH manual의 Nessler법 및 HACH phospho Ver3 방법을 이용하여 측정하였다. 또한 TKN은 VELP(UDK132, Italy Milano)를 이용하여 측정하였다.  $\text{SCOD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 공극 크기가 1.2um인 GF/C 여과지에 여과한 후 측정하였으며  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 유기물 간섭을 막기 위하여 공극크기가 0.45um인 membrane에 여과한 후 여액을 즉시 분석하였다.

## 다. 결과 및 고찰

### (1) 유기물 제거 특성

UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 소화액을 대상으로 생물막 시스템의 유기물 제거특성은 Figure 4-36 및 4-37에 나타내었다. 본 연구에 사용된 원수의 평균 유입 TCOD 농도는 10,432 mg/L였으나 전체 공정을 거치면서 평균 445 mg/L까지 제거되는 특징을 보였다. 이때 제거율은 평균 95.7 %인 것으로 나타났다. 전체 170일간 공정을 운영하는 동안 90일까지는 고농도 유입수를 주입하였고 90일 이후에는 농도를 약 1/3로 줄여서 주입하였는데 유입농도에 따른 제거율은 고농도로 유입될 경우보다 저농도로 유입될 경우 제거율이 약 16.5 % 감소된 것으로 나타났다. 초기 고농도로 운전 시 시스템의 과부하를 막기 위하여 공정이 안정화 될 때까지 단계적으로 유입수를 증가시켰다. 고농도일 때의 평균 유입농도는 15,800 mg/L였고, 저 농도일 때의 평균 유입농도는 5,329 mg/L였다. 고농도와 저 농도일 때의 TCOD 제거율은 각각 96.3 % 및 91.6%였다. 공정을 운영하는 중 제거효율이 갑자기 감소하는 현상이 발생했는데 (Figure 4-37), 이는 유입수의 농도에 따른 영향을 보기 위하여 약 80일의 운전기간을 기점으로 변화를 주었을 때 유입수의 농도가 고농도에서 저농도로 변화하면서 반응조의 미생물에 충격을 주어 일시적으로 유기물 제거율이 감소한 것이라 사료된다. 약 10 일간의 적응기간 후에 반응조가 다시 안정을 되찾았음을 확인할 수 있다.

C/N비에 따른 유기물 제거특성은 C/N비가 증가함에 따라서 TCOD 제거율이 다소 감소하는 경향을 띠는 듯하나, 전반적으로 C/N비에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다(Figure 4-38).



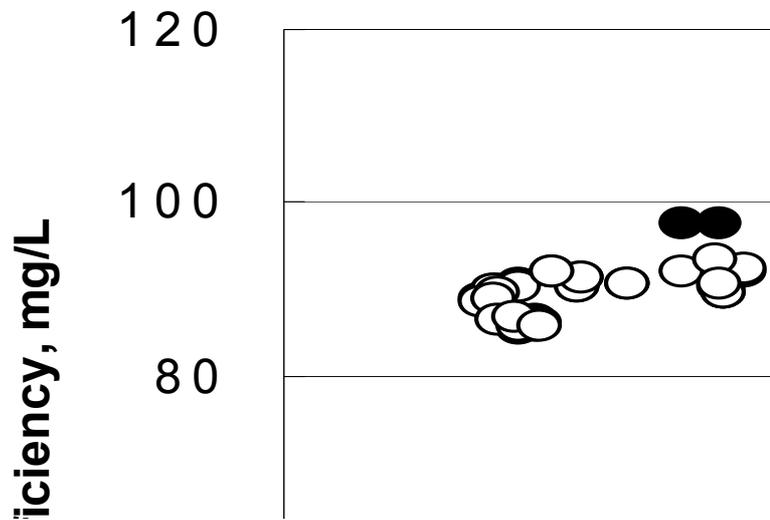


Figure 4-38. TCOD removal efficiency with C/N ratio in influent wastewater

## (2) 암모니아성 질소 제거 특성

Figure 4-39은 생물막 공정에서 암모니아성 질소의 농도변화를 나타낸 것이다. 공정 운영후 약 90일 까지는 질산염 반응을 수행하지 않았기 때문에 고농도의 암모니아성 질소가 중온소화 공정으로 유입되었으며 이때 유입된 소화액은 농도변화가 거의 없이 그대로 유출되었다. 질산화조에 유입한 암모니아성 질소는 호기성 필터를 거치면서 평균 72%가 제거되었으며 전반적인 질소제거율은 평균 88%였다(Figure 4-40).

질소제거 특성은 유입부하율의 변화에 따라서 제거율의 변화에는 큰 차이를 보이지 않았다(Figure 4-41). 즉, 유기물의 농도가 고농도에서 저 농도로 변화될 때 고농도의 1/3 수준으로 감소하여 적용하였는데, 암모니아의 경우도 1/3.3로 유기물 농도와 유사하게 감소된 것으로 확인 되었다. 다만 공정운영 초기에 제거율이 낮게 나타난 이유는 반응이 안정화되지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 본 연구에 사용된 원수의 평균 유입  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  농도는 580 mg/L였으나 전체 공정을 거치면서 평균 69 mg/L까지 제거되는 특징을 보였고 이때 제거율은 평균 88.1 %였다. 유입농도에 따른 제거율은 고농도로 유입될 경우와 저농도로 유입될 경우 제거율의 차이가 거의 없었다. 유기물 제거특성에서도 언급했듯이 초기 고농도로 운전시 시스템의 과부하를 막기 위하여 공정이 안정화 될 때까지 단계적으로 유입수를 증가시켰으므로 시간에 따른 암모니아성 질소의 농도 변화를 보면 초기에는 점차적으로 농도가 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다. 고농도일 때의 평균 유입농도는 1,165 mg/L였고, 저 농도일 때의 평균 유입농도는 348 mg/L였다. 고농도와 저 농도일 때의 TCOD 제거율은 각각 92.5 % 및 91.5%였다.

질소제거 측면에서는 유입수의 농도가 고농도일 때 제거율이 더 낮은 것을 알 수 있다. 이는 질소 농도가 높을 경우 상대적으로 C/N비의 감소를 초래하였기 때문에 결과적으로 제거율에 영향을 준 것이라 판단된다. Figure 4-39의 표시된 부분에서의 C/N비는 평균 1.4였다.

C/N비에 따른 암모니아 제거특성은 C/N비의 증가에 관계없이 제거율이 일정하게 나타남에 따라 C/N비의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 따라서 본 공정은 C/N비가 매우 낮은 경우가 아니라면 C/N비의 영향을 크게 받지 않으면서 질소제거에 대한 영향을 적게 받으면서 질소 제거를 할 수 있는 공정이라고 할 수 있다. 본 공정은 전반적으로 C/N비에 따른 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다(Figure 4-42).

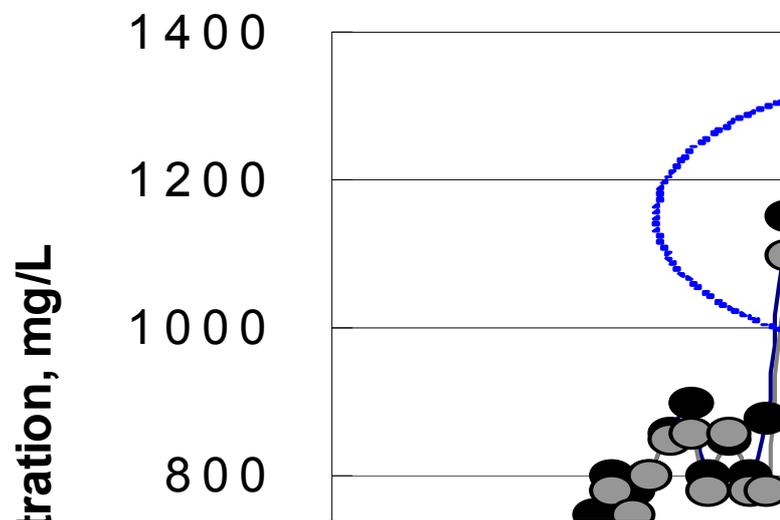


Figure 4-39. Temporal variation of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration in biofiltration system

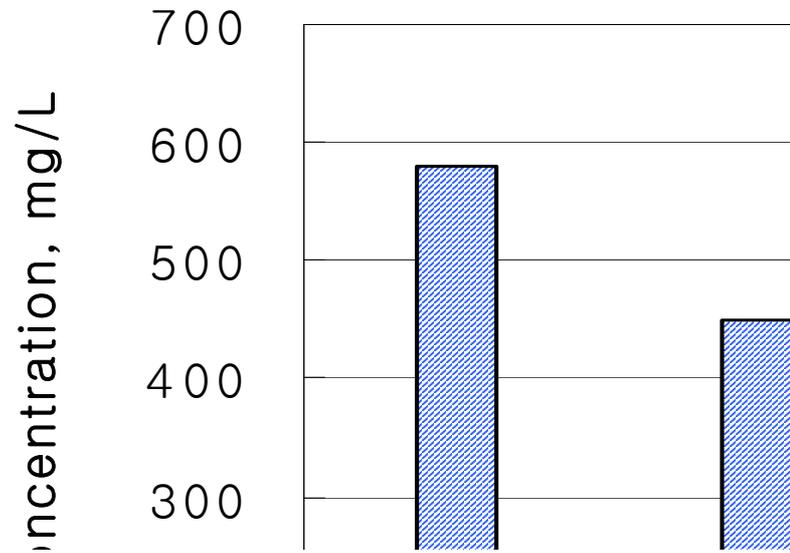


Figure 4-40. Variations of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration and removal efficiency in biofiltration system

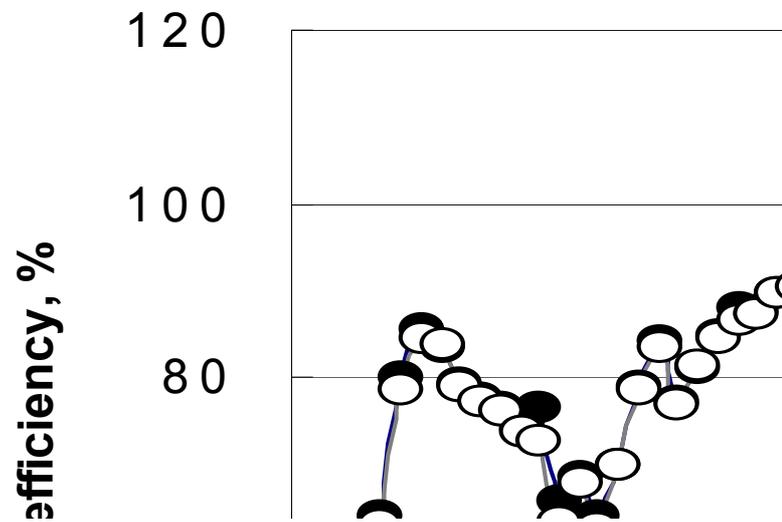


Figure 4-41. Temporal variation of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal efficiency in biofiltration system

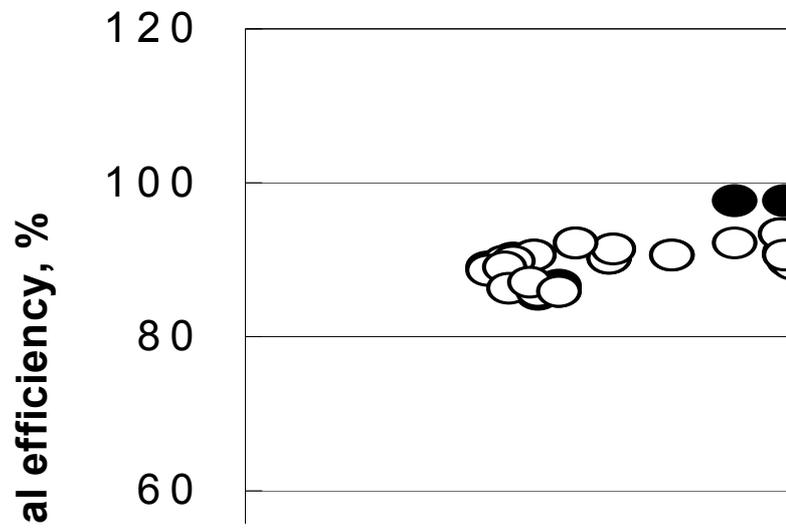


Figure 4-42.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal efficiency with C/N ratio in influent wastewater

## 5. 잔류 유기물(색도) 및 인 제거-화학적 처리방법

본 연구는 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템을 거치고 나온 축산폐수 유출수내의 잔존하는 난분해성 물질, 인 및 색도를 제거하기 위하여 화학적 응집처리 가능성을 검토하였다.

### 가. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 폐수는 축산폐수 원수가 2단 간헐폭기 활성슬러지 시스템을 거치고 나온 최종 유출수를 대상으로 하였다. 폐수 성상은 pH 7.7, TCOD<sub>Cr</sub> 635 mg/L, SCOD<sub>Cr</sub> 485 mg/L, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 70.6mg/L alkalinity 2450 이었다. 본 연구에서 사용된 응집제로는 무기응집제인 Alum(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O), FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O을 각각 100g/L로 제조하여 사용하였다. pH 조절 없이 응집제 주입량에 따른 유기물 제거효율을 살펴보았다. 축산폐수 처리수의 응집을 통한 유기물 및 색도 제거율을 살펴보기 위해 Jar-test를 수행하였다. Jar-test시 급속교반은 150rpm에서 1분간, 완속교반은 20rpm에서 20분간 수행하였으며 완속교반이 끝난 후 침전은 30분간 수행하였다. 침전이 끝난 후 상등수를 채취하여 COD와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P을 Standard Method(2005)에 의거하여 측정하였다.

### 나. 결과 및 고찰

Alum(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O)과 FeCl<sub>3</sub>을 이용한 축산폐수 처리수의 화학적 응집처리 결과는 Figure 4-43에 나타내었다. 최적 유기물 제거를 위한 주입량은 FeCl<sub>3</sub>이 Alum보다 다소 낮게 나타났으며 각각의 주입율은 2200mg/L, 2500mg/L 이었다. TCOD<sub>Cr</sub> 제거효율은 FeCl<sub>3</sub>인 경우 95%, Alum은 86%로 나타났다. 이때 상징액의 TCOD<sub>Cr</sub> 농도는 각각 31.75 mg/L, 88.9 mg/L이었다. Figure 4-44는 축산폐수 처리수를 대상으로 화학적 응집 처리 전후의 사진이다. 본 결과에는 나타내지 않았지만 Alum의 주입량이 증가함에 따라 인(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P) 제거효율이 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 최소 주입율 340mg/L이상에서는 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 난분해성 자연유기물 및 색도의 제거를 목적으로 수행된 응집실험에서는 Alum과 FeCl<sub>3</sub>을 사용하였을 경우 모두 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P이 검출되지 않았다.

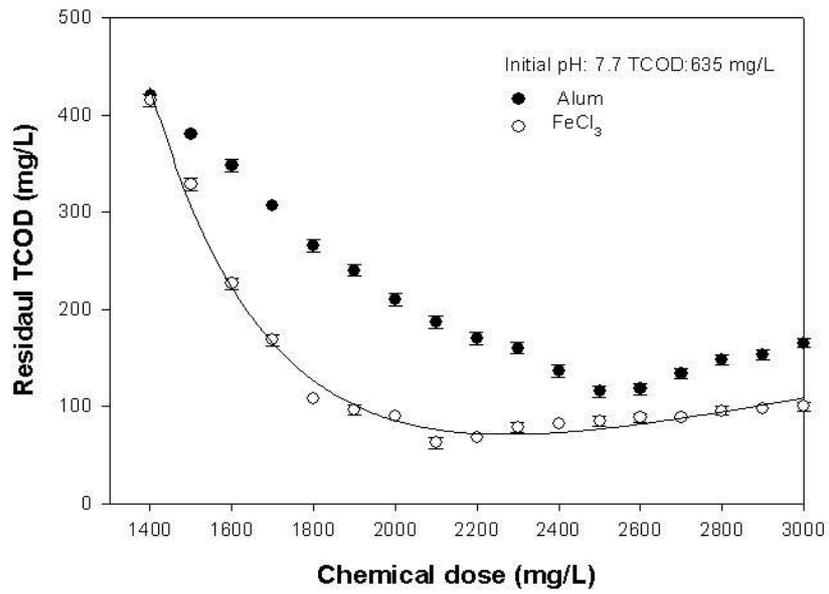


Figure 4-43. Removal of non-biodegradable organics with chemical from the final effluent of intermittently activated sludge process

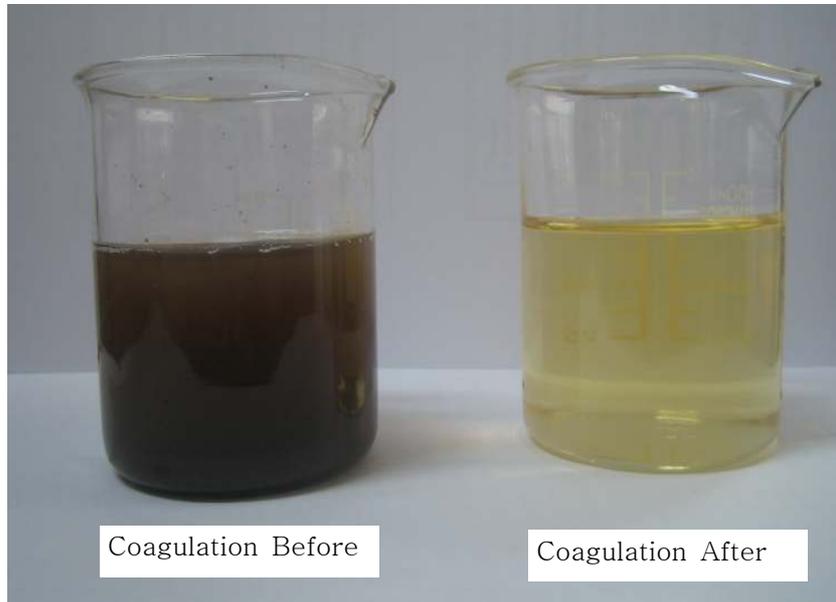


Figure 4-44. Pictures for the performance of chemical treatment

## 6. 축산농가 고도처리 적용의 경제성 및 타당성 조사

### 가. 문제제기

본 연구의 주된 처리 대상은 유기성 농산 폐자원(축산폐수/음식물쓰레기/하수슬러지 등)의 처리 축산업은 농업을 구성하는 주요한 분야로 가축을 사육하여 인간에게 필요한 유기적 물질을 생산하는 산업적 활동으로 시대적·지역적 상황에 따라 발전과정에 많은 차이가 있다. 특히 경제 성장에 따른 소득증대와 더불어 동물성 단백질 중심의 식품 고급화가 진행되면서 축산업의 비중과 중요성이 커지고 있으며 더불어 유기성 농산 폐자원의 처리에 대한 관심이 높아지고 있다.

우리나라의 경우 1990년대 초부터 환경오염부하를 줄이기 위한 여러 가지 대책이 제시되고 있다. 특히 가축분뇨 문제를 해결하기 위하여 정부에서는 1992년부터 1998년까지 가축분뇨 처리시설지원 사업(농림부)에 약 7,941억원, 축산폐수공공처리사업(환경부)에 약 2,245억원 등 총 1조 186억원에 달하는 자금을 투하하였으나 큰 효과를 보지는 못했다. 따라서 유기성 농산 폐자원에 의한 환경오염을 줄이기 위하여 보다 효과적이고 효율적인 제도적 장치의 마련에 더 많은 투자가 필요하다. 1992년 2월 「오수분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한법률」의 개정으로 가축분뇨 배출 대한 규제 및 단속이 한층 강화되어 적절한 가축분뇨처리는 지속적 축산업 발전을 위해 선결되어야 할 과제로 남아 있으며 특히, 이들 자원을 재이용 할 수 있는 방안 마련이 시급하다.

이런 의미에서 폐수로부터 회수되는 자원을 이용한 많은 연구가 진행 중이다. 폐수로부터 인의 회수는 struvite결정화( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ )에 의해 가능해진다.  $100m^3$ 의 폐수에서 대략 1Kg의 struvite가 결정화 될 수 있다. 결정화는 화학적, 생물학적 인 제거보다 (i) 침전과 슬러지처리를 위해 사용하는 약품과 (ii) 화학적·생물학적 제거 시 원치 않는 struvite에 의한 청소를 위한 정지시간을 줄임으로써 경제적이 될 수 있다.  $100m^3/d$ 로 운전되고 있는 하수처리장으로부터 2.6 ha의 농지에 비료로서 충분히 적용할 수 있는 struvite가 매년 생성된다. 전세계적으로 하수처리장에서 struvite가 회수된다면 63만톤의 인(as  $P_2O_5$ )이 매년 수확될 것이고 인광석 채굴을 1.6% 낮출 수 있다. 그러므로 이 기술은 오염된 강으로부터 충당할 수 있는 인을 회수하고 인자원을 보호할 기회를 제공할 수 있다.

인(P)은 곡물 생산의 필수적인 영양소로서, 또 건강과 생산적인 삶이 인에 의존하고 있는 인간을 포함하여 살아있는 것의 기초적인 중요한 요소이다. 더구나 인을 대신할 물질은 자연에 존재하지 않는다. 대략 70억톤의  $P_2O_5$ 형태의 인광석이 경제성있게 묻혀 있는 자원이다. 인간의 인구는 약4천만톤의  $P_2O_5$ 형태의 인을 매년 소비한다 인 요구량은 매년 1.5%가 상승할 것이라고 예상된다(Steen,1998). 100~250년 내에 자원이 고갈될 것이라고 예상된다. 존재하고 있는 것들중에서 경제적으로 사용되어질 수 없는 인광석이 110억톤에 이른다. 이러한 자원이 미래에 경제적으로 사용되어질 수 있다 하더라도

그것들은 다시 사용할 수 없기 때문에 오염된 강으로부터 인을 회수하는 것은 분명한 기술의 발전이다.

하수에서 인의 방출을 줄이는 것은 중요한 환경적인 관련이 있는데 이것은 수계의 생태계에 인을 방출함으로써 빛의 투과성과 가용 산소를 줄이는 algal blooms 현상을 포함하여 광범위하게 영향을 미칠수 있는 것이다. 산호암초 가까이서 발생하는 algal blooms은 산호의 성장에 핵심적인 햇빛의 투과성을 감소함으로써 산호에 영향을 줄 수 있다. 과도한 인은 또한 산호의 골격을 약하게 해 물리적으로 영향을 받기 쉽게 할 여지가 있다. 호주의 Great Barrier Reef(GBR)은 Queensland의 북동쪽연안을 따라서 2500km 뻗어있고 생물학적 다양성과 경제적 가치 그리고 지역적, 문화적인 중요성이 높은 지역이다. World Heritage의 소유물로서 GBR은 그림같은 풍경과 맑은 물 그리고 다이빙과 같은 활동으로 매년 수백만의 관광객을 매료시킨다. GBR은 관광수입으로 호주 경제에 AUD 51억불을 기여하고 오락적인, 그리고 상업적인 낚시로 상당히 많은 경제적 가치를 만든다. 최근 35개소의 하수처리장이 Great Barrier Reef World Heritage지역에 25개의 섬에서 가동되고 있다. 이 하수처리장의 용량의 범위는 100에서 1000 m<sup>3</sup>/d이다. 이 하수처리장은 GBR 본토에 있는 하수처리장과 함께 매년 6천만 m<sup>3</sup>의 하수를 처리한다. Great Barrier Reef World Heritage지역의 하수처리장은 GBRMPA와 Queensland Environmental Protection Agency가 공동으로 관리한다. 부하기초의 접근은 Great Barrier Reef Marine Park에게 방법을 주어 많은 리조트들이 이러한 기준을 맞추려 그들의 하수처리장의 용량과 배출수 재활용 기반시설을 확장하였다. 인(방출하는 하수에서 질소와 함께 타겟이 되는 영양염류중 하나이다)을 제거하기 위한 가장 흔한 방법은 화학적인 침전과 강력해진 생물학적인 인제거이다. 화학적인 침전은 슬러지 부피를 증가 시키고 슬러지의 생물학적 분해도를 감소시키고 생산된 슬러지는 처리하는데 비용이 많이 든다. 그러므로 이 연구에서 조사된 암초 부근 하수처리장의 혐기성 소화조로부터 struvite 결정화는 경제적인 가능성이 있다. 이것은 정책적인 요구를 충족시키도록 도울 뿐만 아니라 비료로써 제공될 수 있는 struvite로써 인을 회수할수 있도록 돕는다. struvite생성은 하수처리장에서 슬러지 발생(인의 화학적 침전이기 때문)과 슬러지 처리를 위해 필요한 매립지지역을 줄이고 또한 화학약품비를 줄일 것이다. 선연구에서는 혐기 소화조의 상등액으로부터 용존된 인을 90%이상 struvite 결정화로 제거할 수 있고 총인을 50~80% 회수 가능하다고 보여준다. 자연 용액의 pH에서는 낮은 용해도를 가지는 덕택에 struvite는 기존의 인산 암모늄과 같은 비료성분을 매우 저속으로 방출하여 비료로서 너무 많이 적용시켰을때 뿌리가 “타지” 않게 한다. 이러한 저속으로 방출하는 현상은 연안의 농사에 이상적이다. 왜냐하면 이것은 영양염류가 씻기는 것을 방지하고 연안의 물에 질산화의 충격을 줄여준다. 더구나 struvite를 비료로 사용했을 때 인광석을 채굴하는 것이 줄어들 수 있다.

#### 나. Struvite 결정의 경제성 평가

Munch 와 Barr는 호주의 Brisbane에 있는 Oxley Creek 하수처리장(55000 m<sup>3</sup>/d)에서 struvite를 만듦으로써 얻는 이익이 AUD 13000달러에서 AUD 149000달러/yr의 범위라고 추산한다. 이것은 하수처리장에서 100 m<sup>3</sup>에서 struvite 1kg을 회수할수 있다는 가정하에 합당하다. 이와 같이 매일 회수된 struvite의 이익은 AUD 0.07달러에서 AUD 0.74달러/kg이다. table 1은 암초근처의 하수처리장(유량 100~1000m<sup>3</sup>/d)에서 소화조 상등액으로부터 인을 struvite형태로 회수하기위해 필요한 비용의 추산을 보여준다. Oxley Creek 하수처리장과 GBR 집수의 다른 하수처리장들의 정보를 포함한다. 초기에 운전 비용은 struvite를 단독으로 파는 것에 의해 충분히 회수되지 못할 것이다. 그러나 암초 근처의 하수처리장에 있어서 그 손실은 그다지 중요하지 않다(하루 1달러 이하). struvite 결정화 공정의 지식과 경험이 개선됨에 따라 이익이 생성될 것이다. 100 m<sup>3</sup>/d의 하수처리장에서인의 회수량은 세계 소비의 단지 2.6 billionth(10억분의1)에 지나지 않는다. 그러나 GBR 집수에 있는 하수처리장 모두가 인을 회수한다면 세계 소비량의 0.16%에 해당하는 양이다. 하수에서 인의 전형적인 농도는 4~14 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/L이다. 이와 같이 인의 농도가 4 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/L인 하수 100 m<sup>3</sup>/d인 하수에서 struvite 1kg을 회수하기 위해서는 인의 회수율이 96.78%이어야 한다. 이 연구에서 계산은 100 m<sup>3</sup>/d의 하수에서 1kg의 struvite를 회수하기 위해 하수 내 인의 농도가 7mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/L라고 가정하고 인 회수율이 55.30% 요구된다고 가정한다. 인의 회수는 화학약품에의 의존과 슬러지 처리와 순환 양이 많을때 생기는 struvite 형성을 청소하기 위한 정지시간을 줄임으로써 운전 비용을 줄인다. 하수에서 인의 농도가 50mg/L일때 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>를 침전시키기 위해 하루 alum 5kg이 필요하다. 그러므로 alum의 비용은 AUD1.35달러/d(at AUD270달러/ton)이다. 생성된 struvite 슬러지는 슬러지 부피의 최고 120% 증가를 가정할 때 0.7L의 부피가 될 것이고 AUD 47.25 /m<sup>3</sup>에서 AUD0.033 달러의 비용이 들 것이다. 더구나 하수처리장에서 struvite 형성은 청소하기 위해 운전을 차단할 수 있다. 청소와 운전중지는 AUD 2860달러에서 AUD 14285/yr로 추산된다.

#### 다. 화학약품과 슬러지 취급에서의 절약

Struvite 결정화는 화학 침전에 비해 좋은 조건을 가지고 있다. 예를 들면 100m<sup>3</sup>/d의 하수처리장에서 화학침전의 비용은 AUD 1.35달러/○dlek. 반면에 1kg의 struvite 슬러지는 0.7L가 될 것이고 침전에 의해 생성된 슬러지(20% 고체성분)의 부피는 3.5L가 될 것이다. 이와 같이 struvite 결정화의 결과로 감소된 슬러지 취급과 처리는 AUD1.133달러/d의 절약을 가져올 것이다. 명백하게 struvite 결정화는 인이 많은 강에서 struvite에 문제를 가지고 있는 암초 근처의 하수처리장에 있어서 더 경제적이다. 1kg의 struvite를 회수하는 것은 매립지역을 0.000063m<sup>2</sup>를 줄일 수 있고 결과적으로

AUD 0.003달러/d를 절약할 수 있다(매립에 AUD 50달러/m<sup>2</sup>의 비용이 든다고 할 때). 이러한 절약은 작지만 매립에 필요한 토지의 개념에서 전세계 매립에 필요한 전체 토지에 있어서 분명히 상당한 양의 절약이 될 것이다. 55000m<sup>3</sup>/d의 하수처리장에서의 절약은 AUD 400000달러/yr이상이다. struvite 처리장이 AUD 2백만달러의 비용이 든다고 가정하면 원금 회수 기간은 5년 이하가 될 것이다.

#### 라. Struvite 결정화 공정의 경제성 평가

Struvite 공정의 운영비는 선행연구에 의한 결과를 토대로 하였으며 약품비는 국내 공업용 약품 공급가격을 기준으로 산정하였다. Struvite공정 운영비는 Full-scale 운영상 도출된 선진사례(예-일본, 네덜란드)에서 제시된 단가를 활용하여 2가지 방법으로 적용하였다. MgCl<sub>2</sub> 및 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>의 약품 첨가량은 처리하고자 하는 암모니아성 질소 물농도 대비 1:1기준으로 산정하였다. 암모니아성 질소 농도 및 처리용량은 본 연구에서 운전한 pilot plant의 운전기준으로 하였다.

Struvite 결정화 공정을 이용한 톤당 분뇨처리비용은 3,917원~11,748원으로 산출되었으며 질소 1kg당 처리비용으로는 5,596원~11,748원으로 다른 분뇨처리 방법보다 가장 저렴한 것으로 조사되었다. 액비화의 처리 단가가 톤당 5000원~12000원, 정화처리방법은 방법별 비용차가 큰 것으로 톤당 5,000원~10,000원이며 소규모 위탁 정화처리시 톤당 40,000원인 것으로 조사되었다. 선진사례의 경우, 질소 및 인을 처리하는 과정에서 발생한 Struvite의 자원화는 188원/kg~940원/kg로 상업화가 되고 있다. 본 연구 대상의 시설규모(1m<sup>3</sup>/d)가 작아 발생한 Struvite 생산량이 적은 관계로 Struvite 자원화에 의한 환원은 미미하였지만 전 축산 농가 및 축산공공처리장을 대상으로 적용할 경우 Struvite 비료 판매수익금은 Struvite공정 운영비를 환수할 수 있을 것으로 사료된다.

분뇨처리 비용을 분석하여 발표된 자료는 Table 4-7과 같으며, 현재 시행되고 있는 Struvite의 생산 및 판매와 관련된 금액은 Table 4-8에 나타내었다.

Table 4-50. 분뇨처리 방법별 톤당 비용 비교

항목	톤당 처리비(원)	비 고
단순퇴비화	18,000~20,000원	로더에 의한 인력 교반 퇴비화
교반퇴비화	18,000~22,000원	일반적인 교반발효 퇴비화 방법
증발퇴비화	7,000~10,000원	증발된 량에 대한 처리비용임
액 비 화	5,000~12,000원	살포장비 필요, 위탁액비화 11,000원/톤
정화처리	5,000~10,000원	방법별 비용차가 큼
위탁정화처리	8,000~10,000원	소규모 대상, 처리비용 40,000원/톤
해양배출	10,000~20,000원	해양배출분담금 960원 인상

※ 2004.2월호 월간 환경에 게재된 내용

Table 4-51. Struvite 생산비용 및 판매비용

Struvite 생산 비용		Struvite 판매 금액		비고(참고문헌)
200~250 (euro/ton)	<b>250~313</b> (won/ kg)	10~15 (euro/20kg)	<b>627~940</b> (won/ kg)	<a href="http://www.stowa-selectedtechnologies.nl/shets/struvite_recovery.htm1">http://www.stowa-selectedtechnologies.nl/shets/struvite_recovery.htm1</a> (네덜란드)
-	-	200 (\$/ton)	<b>188</b> (won/ kg)	"PHOSNIX" P-RECOVERY PROCESS (일본) - Unitika Ltd., Japan
		250 (euro/ton)	<b>313</b> (won/ kg)	"3 years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant" Y. Ueno, M. Fujii (일본)
56 (yen/kg)	<b>448</b> (won/ kg)	-	-	"A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation", K.Kumashiro, H.Ishiwatari, Y.Nawamura (일본) -Struvite 생산 운전비용
0.07 (\$/kg)	65.8 (won/kg)	0.74 (\$/kg/d)	658 (won/kg/d)	"An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant", L.Shu, P.Schneider, V. Jegatheesan, J. Johnson, Bioresource Technology 97(2006) 2211-2216

※ 2007.3.29 환산기준

1 euro = 1253 won, 1 \$ = 940 won, 1 yen = 8 won

Table 4-9. 폐수 톤당 Struvite 생산량

Waste Water Capacity(m <sup>3</sup> /d)	Production of Struvite(kg/day)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	pH	Type of Waste Water	비고 (참고문헌)
150	155				Sewage	"PHOSNIX" P-RECOVERY PROCESS - Unitika Ltd., Japan
500	400				Sewage	
500	400				Night soil digestion	
100	400				Industrial waste water	
500	500~550	100~110	200~250	8.2~8.8	Digester supernatant	"3 years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant" Y. Ueno, M. Fujii -Unitika Ltd., Japan
760	505	50.5~110	383~623	7.77	Sewage	"A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation", K.Kumashiro, H.Ishiwatari, Y.Nawamura (Japan) -Struvite 생산 운전비용, 바닷물 이용 사례
100	1	50			Digester supernatant	"An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant", L.Shu, P.Schneider, V. Jegatheesan, J. Johnson, Bioresource Technology 97(2006) 2211-2216

※ 대략적으로 폐수 100m<sup>3</sup> 당 1kg의 Struvite 생성

## 제5절 통합시스템의 제작 및 운영

본 과제는 축산분뇨를 비롯한 유기성 농산 폐자원(축산분뇨를 위주로 하며 필요시 음식물 쓰레기 침출수, 하수슬러지의 혼합 폐수)을 효율적으로 처리 및 관리하기 위하여 고온 호기·혐기소화-고도처리 시스템을 개발하고자 제안되었다. 고온 호기·혐기 소화 공정은 슬러지 부피 감량화와 biogas의 신재생에너지 이용효율을 증대하고 발생하는 소화액은 퇴·액비화에 의한 자원화 시스템을 구축하거나 시기적으로 여의치 않을 경우 최종적으로 친환경 고도처리 통합시스템을 이용하여 축산분뇨에 의한 수질개선을 목적으로 한다.

본 연구과제의 기초연구인 고온 호기성 소화(ATAD), 고온 혐기성 소화, 그리고 고도처리에 대한 연구결과를 이용하여 현장적용의 40 L/d 통합시스템(ATAD-고온 혐기성 소화-고도처리)에 대한 운전 및 설계인자를 확보하고 제작, 축산폐수를 유입수로 하여 운전 중에 있다. 통합시스템은 모든 단위공정이 호기-혐기-무산소/호기 등의 생물학적 방법을 이용하므로 식중/순응 기간과 정상상태의 안정적인 운전이 약 4개월의 운전 기간이 필요하였다. 현재 축산폐수를 유입수로 정상상태로 운전하고 있으며 향후 혼합폐수를 유입수로 하여 운전될 예정이다.

### 1. 현장 적용 ATAD-고온혐기소화-고도처리 통합시스템 구성인자 도출

본 연구과제의 1, 2차 년도에서 수행된 결과를 토대로 실용화를 위한 첫 단계로서 현장 적용의 ATAD-고온혐기소화-고도처리 통합시스템에 대한 구성인자를 다음과 같이 도출하였다.

#### 가. ATAD 설계 인자

##### (1) 설계 유입수

(가) 유입수 : 축산폐수 (아산시 축산폐수공공처리장 유입수)  
혼합폐수 (축산폐수:음식물쓰레기 침출수:하수슬러지=1:1:1)

(나) 처리 유량 : 20~40 L/d

(다) 설계 수질 :

tCOD	25,000 mg/L~45,000 mg/L,	sCOD	17,000 mg/L~34,000 mg/L
TSS	11,000 mg/L~18,000 mg/L,	VSS	6,000 mg/L~12,000 mg/L
T-N	1,300 mg/L~3,200 mg/L,	NH <sub>4</sub> -N	1,100 mg/L~2,400 mg/L
T-P	600 mg/L~800 mg/L		

##### (2) ATAD의 운전 인자

유효 부피 : 40 L,  
 수리학적체류시간 : 1~2 day,  
 반응조 온도 : 55 °C 유지,  
 유기물 부하율 : 8~10 kg tBOD/m<sup>3</sup>-d,  
 tCOD 제거율 : 60%~80%

유입 유량 : 20 L/day  
 공기 주입량 : 20~30 L/min  
 용존산소 농도 : 2 mg/L  
 sCOD 제거율 : 50%~70%

(3) 유출수 성상

sCOD 7,000 mg/L~11,000 mg/L,  
 sBOD 2,300 mg/L~4,700 mg/L,  
 NH<sub>4</sub>-N 1,000 mg/L,  
 T-P 600 mg/L

tBOD 4,300 mg/L~5,800 mg/L,  
 T-N 810 mg/L~1,200 mg/L,  
 VSS 8,000 mg/L,

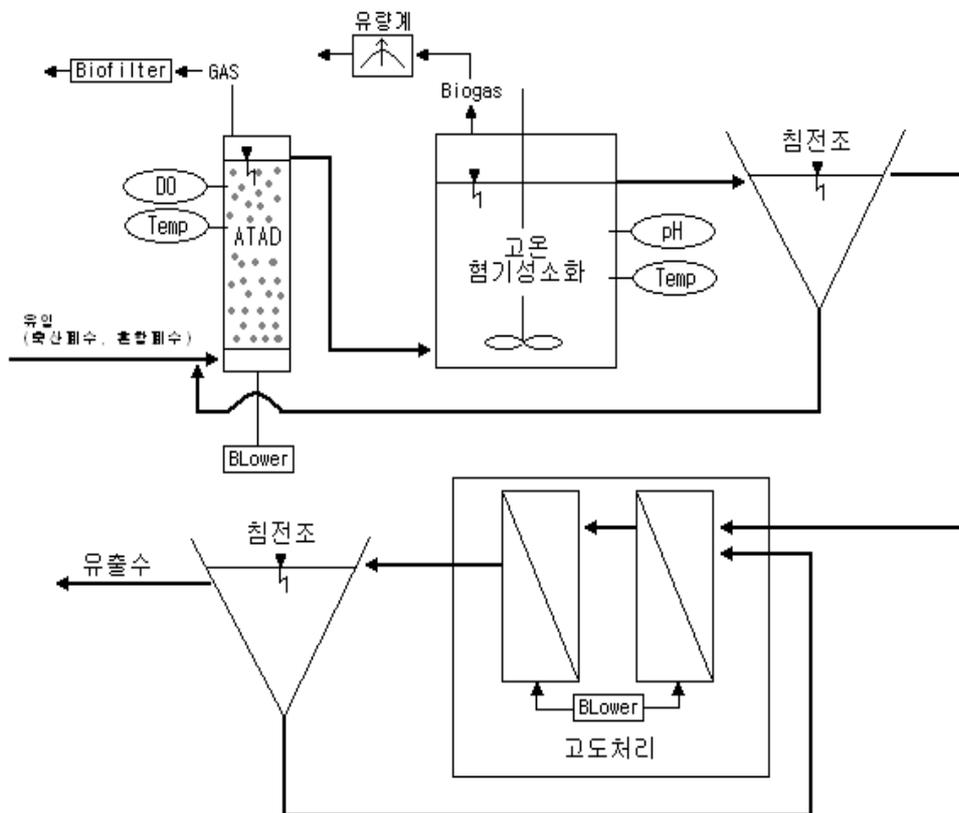


Figure 5-1. 현장적용 ATAD-고온혐기성소화-고도처리 통합시스템의 공정도

나. 고온 혐기성 소화 설계 및 운전 인자

(1) 유입수 성상 : ATAD 유출수

(2) 고온혐기성소화조 운전인자 (산 발효조 10 L, 메탄생성조 20 L)

유효부피 : 20 L,                      수리학적체류시간 : 1 day

반응조 온도 : 55°C,              반응조 내 미생물(VSS) : 1,500~20,000 mg/L

유기물 부하 : 2~10 kgCOD/m<sup>3</sup>·d

COD제거율 : 80%,              바이오가스 발생량 : 1~5 m<sup>3</sup>biogas/m<sup>3</sup>·d

(3) 유출수 성상

s-COD제거율 : 1,500~2,000 mg/L

VSS : 15,000~20,000 mg/L,

T-N : 800~1,100 mg/L

NH<sub>3</sub>-N : 1,000 mg/L,

T-P : 600 mg/L

다. 고도처리 설계 및 운전인자

(1) 유입수 성상 : 고온 혐기성 소화조 유출수

(2) 고도처리 운전인자

미생물 체류시간 : 10~15 days

수리학적 체류시간 : 24~36 hours

☞2개의 반응기로 포기/비포기 = 1시간/1시간

유기물부하량 : 2 kgCOD/m<sup>3</sup>·d,

T-N 부하량 : 1~2 kg-T-N/m<sup>3</sup>·d

COD제거율 : 80~90%,

T-N 제거율 : 80%

T-P 제거율 : 90%

라. 최종 유출수 성상

COD : 200 mg/L,      SS : 100 mg/L

T-N : 150 mg/L,      T-P : 50 mg/L

## 2. 현장적용 ATAD-고온혐기소화-고도처리 통합시스템의 운전 및 성능평가

### 가. 실험 장치 및 방법

#### (1) 현장적용 통합시스템을 위한 축산폐수, 혼합폐수의 특성

현장적용 ATAD-고온 혐기성 소화-고도처리 통합시스템(Combined System)은 축산폐수 및 혼합폐수(축산폐수:음식물 쓰레기 침출수:하수슬러지=1:1:1)을 유입수로 사용하였다. 축산폐수는 아산시 축산폐수공공처리장에 유입되어 혐잡물 제거기를 거친 축산폐수, 음식물 쓰레기 침출수는 아산시 음식물 자원화시설, 하수슬러지는 아산시 하수종말처리장 혐기성 소화조 유입수를 일주일 간격으로 채취하였다. 축산폐수의 특성은 Table 5-1에 요약하였으며 음식물 쓰레기 침출수와 하수슬러지의 특성은 제2절의 Tables 2-1b와 2-2b에 각각 요약되었다. Table 5-1과 같이 아산시 축산폐수 공공처리장에 수거되어 온 축산폐수의 특성은 축종, 축가의 형태(분뇨 혼합형 혹은 분리형), 계절별에 따라 변화가 매우 심하였다. 고농도의 유기물(tCOD 46,900 mg/L, sCOD 26,300 mg/L)과 부유물질(TSS 22,500 mg/L, VSS 19,400 mg/L)을 함유하고 있었으며 영양염류도 고농도(T-N 3,820 mg/L, T-P 250 mg/L)로 함유하는 것으로 나타났다. NH<sub>3</sub>-N(3,060 mg/L)은 T-N의 80%를 차지하고 있는데 이는 수거된 축산폐수는 뇨가 주성분이거나 혹은 산발효가 일부 진행된 것으로 파악된다. 이러한 유입수 특성의 변화는 통합시스템의 식종과 순응 그리고 정상 운전에 영향을 주었다. 혼합폐수에 의한 혼합시스템의 운전은 아직 이루어지지 않고 있기 때문에 이들에 대한 유입수로서의 특성분석은 이루어지지 않았지만 제2절의 MCR에 의한 생분해도 연구의 결과인 C/N 비와 SS 함량에 따라 혼합되어 혼합폐수로 이용될 예정이다.

Table 5-1. Characteristics of swine wastewaters used as an influent of the combined system

Parameters	Concentration (mg/L)	
	Average	Range
pH	7.6	6.9 ~ 8.3
t-COD	46,900	16,300 ~ 69,400
s-COD	26,300	13,000 ~ 66,400
T-N	3,820	2,250 ~ 5,400
T-P	250	70 ~ 1,100
NH <sub>3</sub> -N	3,060	1,430 ~ 4,000
TSS	25,500	5,050 ~ 68,730
VSS	19,400	4,950 ~ 53,600
VFAs (as acetate)		
Alkalinity (as CaCO <sub>3</sub> )	14,140	10,240 ~ 21,240

## (2) 현장적용 통합시스템의 설계 및 제작

현장적용을 위한 통합시스템의 사진은 Figure 5-2, 처리계통도는 Figure 5-3에 그리고 각 반응조의 구성도는 Figure 5-4 그리고 elevation은 Figure 5-5에 각각 나타내었다. ATAD 반응조는 W200 × L400 × H1,000 로써 유효부피 40 L(여유고 500 mm)의 아크릴 재질로 제작되었고, 반응조 상부에는  $\phi 100 \times H200$ 의 소포조를 설치하여 스크 발생에 대비하고자 하였다. 축산폐수와 혼합폐수의 유입을 위하여 정량펌프를 설치하였다. 공기공급을 위한 blower를 외부에 설치하고 산소전달 효율의 극대화를 위해 세라믹 재질의 다공성 산기장치를 설치하였다. 반응조 내부에는 온도계와 DO meter를 설치하였다. ATAD를 거친 폐수는 유량 조정조(침전조 겸용)에서 sludge를 일부 제거시키고 상등액을 산생성조로 정량펌프에 의해 투입하였다.

고온 혐기성 소화조는 이상(two phase)의 산생성조와 메탄 발효조로 구성되었다. 산생성조는  $\phi 200 \times H350$ 로써 유효부피 10 L(여유고 30 mm) 그리고 메탄 발효조는  $\phi 200 \times H1,000$ 로써 부피 20 L(여유고 360 mm)의 아크릴 재질로 제작되었다. 각 반응조 내부에는 온도계와 pH meter를 설치하였다. 각 반응조는 완전혼합을 위하여 외부 교반기에 부착된 impeller를 사용하였다. 산발효조와 메탄 발효조에서 발생하는 biogas의 유량을 체크하기 위하여 wet gas meter (Shinakawa, Japan)을 설치하였다. 고온 혐기성 소화조의 유출수는 자연 유하방식으로 15 L의 아크릴 재질의 전침전조( $\phi 220 \times H450$ )로 유입되었다. SS의 효율적인 침전을 위하여 감속기를 설치하였다. 전침전조의 상등수는 정량펌프에 의해 간헐폭기조로 유입되었다.

고도처리를 위한 간헐폭기조는 2-stage의 직렬로 2 set를 제작하였는데 각각은 W130 × L130 × H500로써 유효 부피는 각각 8.45 L의 아크릴 재질로 제작되었다. 반응조 내부에는 산소전달 효율의 극대화를 위해 세라믹 재질의 다공성 산기장치를 설치하였으며, 폭기 및 비폭기 시간을 조정하기 위해 솔레노이드 밸브를 설치하였다. 비폭기 상태 및 유입수의 혼합을 원활하게 하기 위하여 반응기내에 교반기를 설치하였다. 후침전조는  $\phi 220 \times H450$ 로써 유효부피 15 L의 아크릴 재질로 제작되었으며, 후침전조 상부에는 각 간헐폭기조 로부터 원활한 분배를 위한 분배조( $\phi 50 \times H150$ )를 설치하였고 침전조 하부에서 내부반송을 위한 반송펌프를 설치하였다.

ATAD 반응조의 DO와 온도, 산생성조와 메탄발효조의 온도, pH 및 교반기, 간헐폭기조의 교반기 및 솔레노이드 밸브, 전침전조와 후침전조의 교반기는 control pannel에서 자동으로 제어되었다. 고온 혐기성 소화인 산생성조 및 메탄발효조의 온도는  $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 운전되었으며, ATAD조와 간헐폭기조의 DO는 blower 유량계를 통하여 각각 2 mg/L, 3 mg/L로 조절, 운전하였다. 산발효조와 고온혐기조의 교반은 20 rpm으로 하였으며, 간헐폭기조의 교반은 80 rpm으로 조절하였다. 전침전조와 후침전조의 impeller의 교반은 0.1 rpm으로 조절하였고, 모든 정량펌프는 타이머를 사용하여 20 min/hr로 가동시간을 조절하였다.



Figure 5-2. 통합시스템의 사진



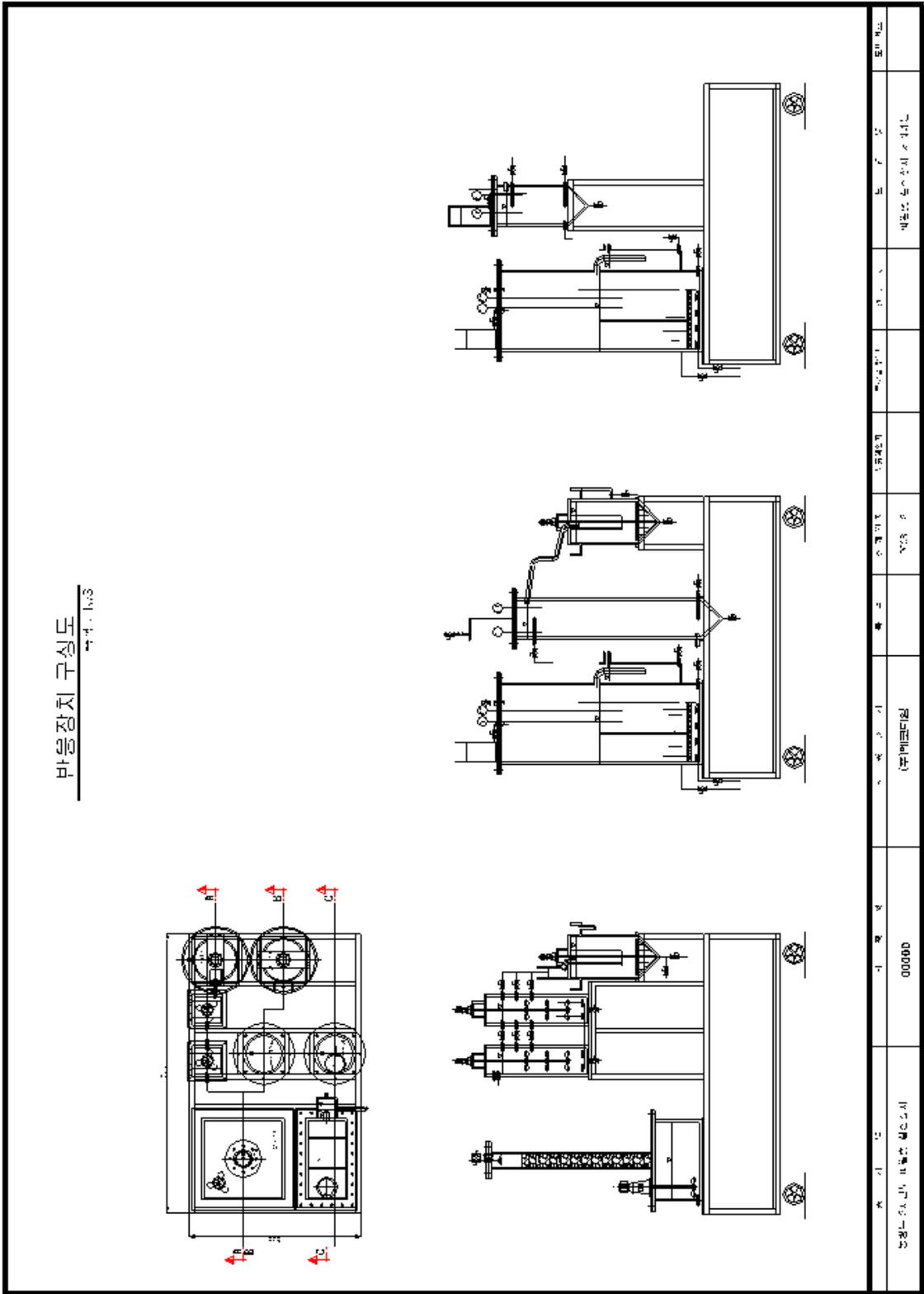


Figure 5-4. 혼합시스템의 반응장치 구성도

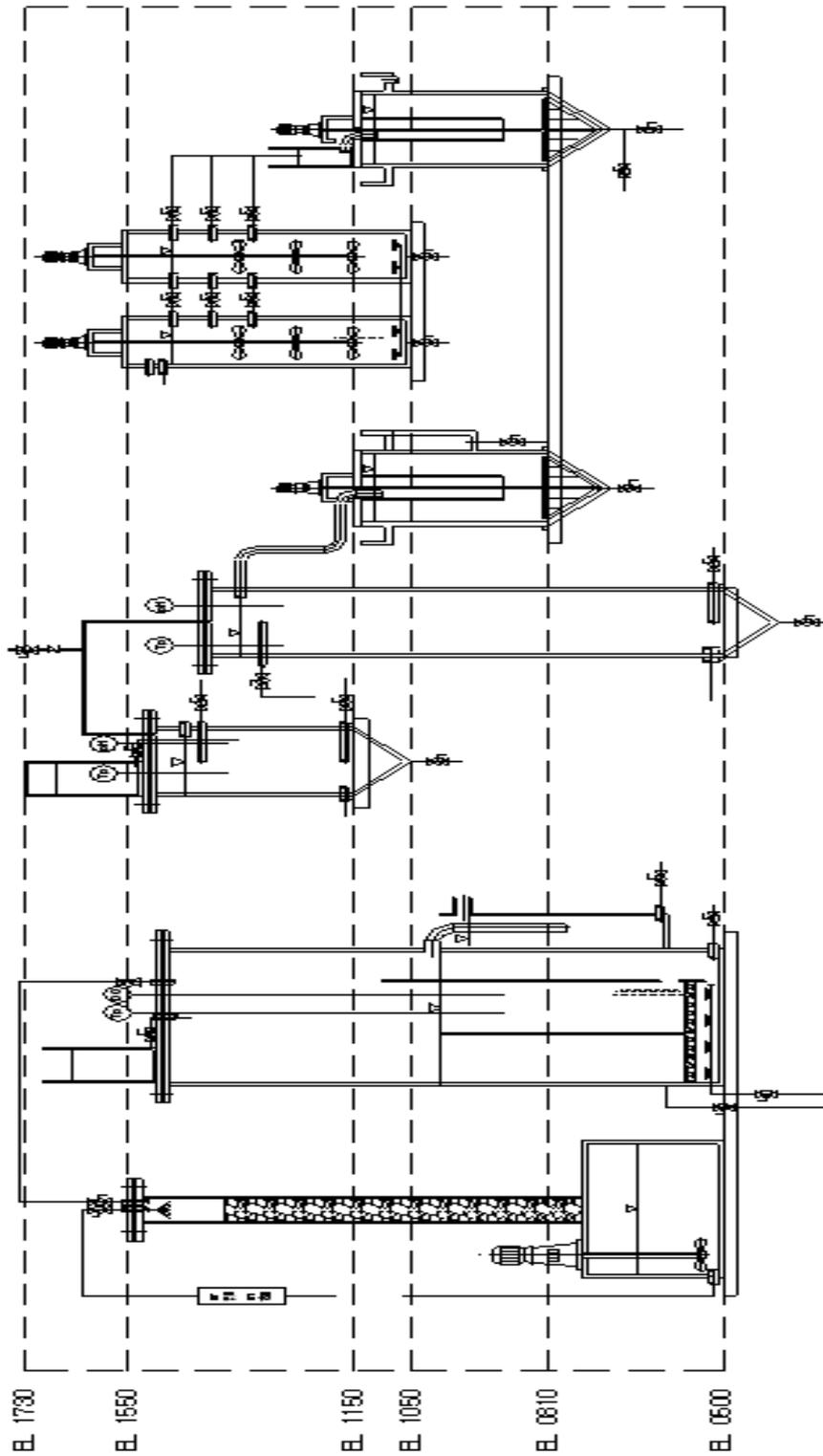


Figure 5-5. 통합시스템의 elevation

### (3) 현장적용 통합시스템의 운전

#### (가) 식중, 순응의 시운전

ATAD 및 간헐폭기조는 아산시 하수종말처리장의 침전조의 반송슬러지 그리고 고온 혐기성 소화의 산생성조와 메탄발효조는 아산시 환경사업소 내 바이오가스 플랜트(주)대우건설 설치 운영, 100 m<sup>3</sup>/d, 이상 완전혼합 중온 혐기성 소화의 DBS system) 메탄발효조의 MLSS로 식중하고 축산폐수를 유입 운전하였다. 축산폐수의 특성은 Table 5-1에서와 같이 크게 변화되어 ATAD, 고온 혐기성 소화, 고도처리의 미생물의 순응에 약 4개월의 장기간이 소요되었다. 운영 초기에는 ATAD조, 산생성조, 메탄발효조의 control pannel에서 조작이상으로 인한 적정 온도유지를 할 수 없었고, 각종 교반기들의 작동 이상으로 인한 정상적으로 교반이 이루어지지 않는 기계적인 결함들이 나타났다. 축산폐수에는 각종 불순물들이 다수 포함되어있는데 그중 통합시스템을 운영할시 축산폐수의 포함되어있는 폐지털, 톱밥등과 같은 큰 불순물로 인하여 펌프의 막힘 현상 및 막힘 현상으로 인한 이송관로의 과열, 정량펌프로 폐수유입을 할 수 없는 여러 가지 문제점이 나타났다. 그로 인해 축산폐수를 사용할 때 체를 사용하여 이러한 불순물들을 걸러주고 나서 사용하였다. ATAD조를 거친 폐수를 산발효조로 원액을 투입하고자 하였으나 ATAD조 유출수의 슬러지가 다량함유로 인해 산발효조로 투입하는 정량펌프의 막힘 현상이 빈번하게 일어나서 유량조정조를 침전지로 교체하여 유량조정조 및 준침전지로 사용하게 되었고, 산발효조 유입폐수는 상등수를 사용하였다. 이러한 현상들로 인해 약 4개월 동안은 date를 수집할 수 없었다. 식중 및 순응기간에는 축산폐수의 농도가 너무 높아서 수돗물로 희석해서 사용하였다. 식중 및 순응의 기간에서 각 단위공정이 목표하는 항목의 제거율(혹은 생성율)이 60% 정도로 2주일을 유지하면 준정상상태(pseudo steady-state)로 인정하고 다음 단계의 운전을 시도하였다.

#### (나) 시료채취 및 분석

현장적용 통합시스템 각 반응조의 효율 분석을 위한 유출수는 7일 간격으로 오후 5시 약 500 mL를 채취하였다. 채취된 시료의 pH는 즉시 측정하였고 분석 시까지 4°C 냉장고에 보관하였으며 t-COD, s-COD, TSS, VSS, T-N, T-P, NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, alkalinity, VFAs을 분석하였다. 모든 분석은 미국공중보건협회의 표준시험법과 공정시험법을 따랐다. s-COD, T-N, T-P, NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, VFAs는 GF/C여과지(Glass Microfibre Filters, Whatman<sup>®</sup>, UAS)를 이용하여 여과한 후 분석하였다. t-COD와 s-COD는 수질분석키트(HS-COD-MR, 휴마스)를 사용하였으며, T-N은 수질분석키트(HS-TN-H(CA), 휴마스), T-P는 수질분석키트(HS-TP-H, 휴마스), NH<sub>3</sub>-N는 수질분석키트(HS-NH<sub>3</sub>(N)-H, 휴마스), NO<sub>3</sub>-N는 수질분석키트(HS-NO<sub>3</sub>(N)-H(CA), 휴마스)를 사용

하였다. VFAs는 시료 10-mL를 phosphoric acid 1-mL로 산성화 한 후 Supelco Wax 10 capillary column을 내장한 GC-FID(14B, Shimadzu, Japan)을 이용하여 분석하였고 분석항목은 acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid로서 결과는 acetic acid로 환산하여 VFA mg/L as acetate로 표현하였다. Biogas의 조성은 가스조성분석기(LMXs multigas, CE, UK)에 의하여 분석되었다.

#### (다) 운영 조건

현장적용 통합시스템의 정상적인 운영은 식종 및 순응기간이 끝난 후 준정상상태에 도달했을 때 축산폐수(혹은 혼합폐수)의 원액을 운영하였다.

ATAD의 운영은 SS와 유기물의 제거 및 가용화 정도가 가장 큰 운영조건을 찾고자 함으로 최적 HRT는 생분해도 연구에서는 0.5 day 그리고 실험실 규모 연구에서는 1 day의 연구결과에 따라 현장적용 통합시스템의 운영에서는 1 day의 HRT를 설정하였다. ATAD 반응조 내 DO농도는 2 mg/L로 고정하여 열손실을 최소한으로 줄이고자 하였다. ATAD의 온도는 미생물의 성장에 의해서 온도가 상승되어지나 반응기의 크기가 40 L 정도로 외부로 열손실이 많아 55℃를 유지하기가 어려우므로 열선을 이용하여 control panel에서 자동으로 55±1℃가 되도록 제어하였다. 암모니아의 제거는 후속 공정인 고온혐기성소화에 자유 암모니아에 의한 독성은 중요한 인자 중에 하나이므로 ATAD 운영 중 암모니아의 탈기에 의한 제거가 중요시 되어 암모니아의 농도를 관찰하였다. 40 L/day의 축산폐수가 유입되어지고 있지만 ATAD 반응조 후단에 설치한 유량조정조(침전조 역할)에서 산발효조로 10 L/day로 공급되어지고 있다.

고온 혐기성 소화조의 운영 중 HRT는 산발효조 1 day, 메탄발효조 2 day로 고정하였다. 유입되는 축산폐수의 유기물 농도가 높아짐에 따라 loading rate의 상승에 의한 미생물의 안정성과 유기물의 제거효율 및 유기물 제거에 따른 biogas의 생성량을 목적으로 하였다. 안정성 요인으로는 운전 중 환경요소인 pH와 alkalinity의 변화를 관찰하였다. 유기물 제거효율은 COD의 제거율, VFAs의 농도 및 COD제거율에 따른 biogas의 발생량을 관찰하였고, 영양염류(T-N, T-P 등)의 제거율도 관찰하였다. 산생성조 및 메탄발효조는 CSTR의 운전을 함으로써 반응조내 SS의 고농도 유지가 유기물 제거효율 및 biogas의 발생량에 영향을 미치므로 SS의 변화량을 관찰하였다. 온도는 ATAD에서 55℃의 폐수가 발생되지만 ATAD조와 산생성조 사이에 유량 조정조와 산발효조로 이송되어질 때 열손실이 일어나고 혐기성 미생물은 흡열반응을 하므로 열손실이 많아 55℃ 유지하기가 어려우므로 열선을 이용하여 control panel에서 자동으로 55±1℃가 되도록 제어하였다.

고도처리의 운전은 T-N, T-P의 제거가 주된 목적이고, blower와 솔레노이드 밸브를 control panel의 time controller에 연결하여 폭기 및 비폭기 시간을 조정하였다. 폭기 시 용존산소의 농도는 3 mg/L가 되도록 조절하였으며 비폭기 상태에서는 0 mg/L로

하였다. 폭기 및 비폭기 시간은 1 hr/1hr으로 하였다. HRT가 짧을수록 질산화 효율은 감소하나 탈질효율은 증가하므로 탈질효율의 극대화를 위해 HRT는 24 hr로 고정 하였다. 방류수 법적기준(T-N 60 mg/L) 준수를 위한 안정적인 SRT는 20 day 이상으로 유지하여야 하므로 SRT는 20 day로 고정하였다. 슬러지 반송은 정량펌프를 이용하였고 슬러지 내부 반송량은 유입량의 100%로 하였다. 유입부하량에 따른 COD, T-N, T-P 와 최종유출수로서의 COD를 관찰하였다.

시료 채취 장소는 ATAD 반응조는 반응조 내부에서 채취 하였으며, 산생성조는 반응조 상부 시료 채취구에서 채취하였다. 메탄발효조는 반응조 상부 시료 채취구에서 채취하였으며, 고도처리 반응조는 반응조 유출수를 채취하였다. 최종처리수는 후 침전조 상등액을 채취하였다.

## 나. 결과 및 고찰

### (1) ATAD의 운전특성

ATAD는 초기의 식중 및 순응 그리고 안정화의 운전기간인 15주까지는 축산폐수 원수를 수돗물로 5~10배 희석하여 운전하였고 이 기간은 미생물의 안정화 기간이었으므로 시료의 분석자료가 통계적 의미가 없었다. 이후 ATAD는 축산폐수 원수로 HRT를 1일로 하여 준 정상상태로의 운전이 가능하여 시료의 분석결과를 운전 특성과 결부하여 분석하였다.

### (가) 환경인자인 pH 및 alkalinity의 영향

유입수 및 ATAD의 pH의 변화는 Figure 5-6에 나타내었다. 유입수의 pH는 운전 초기에 8.1에서 최근 운전까지 거의 일정하였으나 후반에 가서 7~7.5 정도로 낮아졌다가 다시 pH 9.3까지 서서히 상승하였다. 이러한 현상은 호기성 미생물에 의한 유기물의 분해에 의한 bicarbonate alkalinity의 증가 그리고 유기물에 존재하는 유기성 질소가 암모니아성 질소로 전환에 의하여 pH가 상승되는 요인으로 작용하였기 때문으로 사료된다.

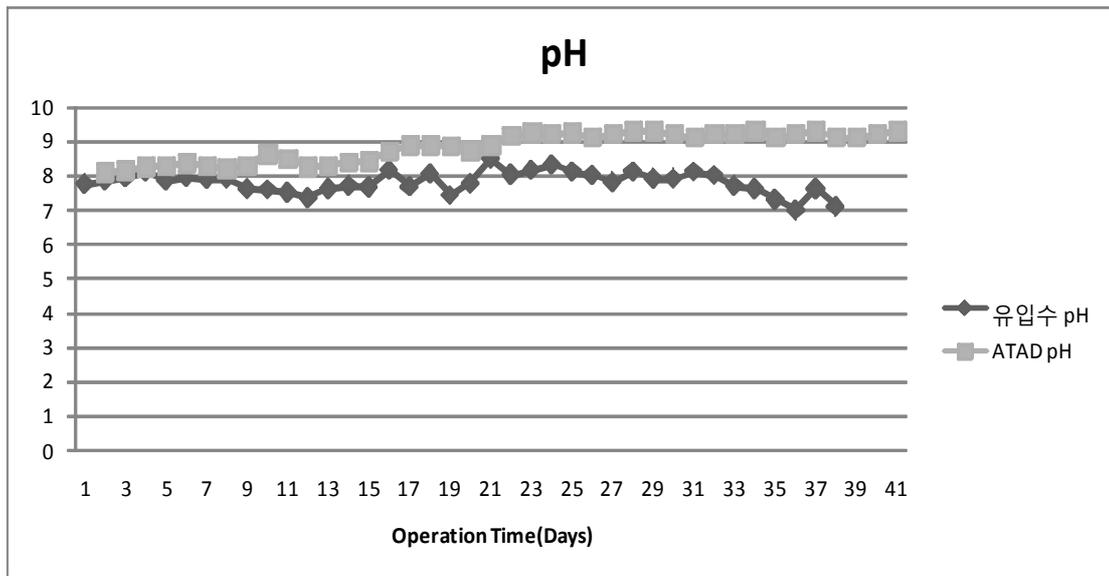


Figure 5-6. Variation of pH at ATAD of the combined system

(나) SS의 동향

준 정상운전 기간 동안 유입수와 ATAD의 SS(TSS와 VSS) 동향을 Figure 5-7 그리고 SS의 제거율은 Table 5-2에 각각 요약하였다. 운전 17주의 축산폐수를 원수로 운전한 준 정상상태에서 유입수와 ATAD의 TSS는 각각 41,000(38,000~48,000) mg/L와 28,200(25,600~29,700) mg/L이었으며 VSS는 각각 30,000(25,000~35,000) mg/L와 20,700(18,600~22,900) mg/L로서 안정적인 농도를 유지하고 있었다. TSS와 VSS의 평균 제거율은 각각 33.2%와 32.8%로 나타났다. ATAD의 VSS/TSS는 73%로서 호기성 미생물의 활성도가 매우 높았던 것으로 판단되며 HRT 1일의 ATAD 운전에서 33%의 TSS와 VSS 제거율은 일반적으로 하수슬러지의 처리를 위한 ATAD HRT 10~20일에서 50~60% 보다 낮은 제거율을 보여주었지만 HRT를 비교하면 성능은 우수한 것으로 나타났다.

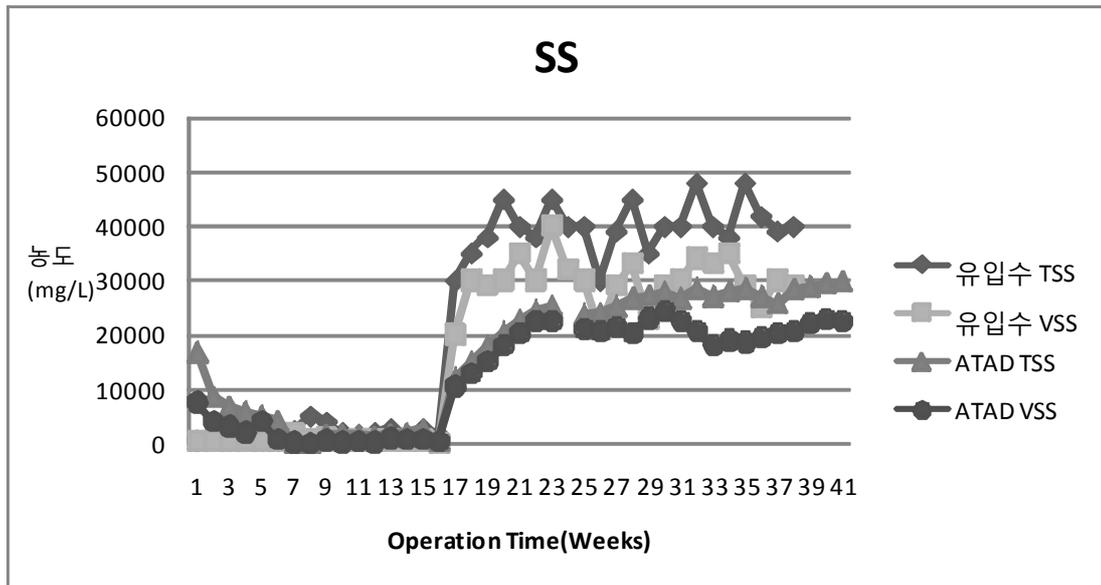


Figure 5-7. Variation of SS in ATAD of the combined system

Table 5-2. TSS and VSS removal efficiency at ATAD of the combined system

	SS 농도(mg/L)				평균 제거율 %	
	TSS		VSS		TSS	VSS
	평균	범위	평균	범위		
유입수	41,000	38,000~ 48,000	30,000	25,000 ~ 3,5000	33.2	32.8
ATAD	28,200	25,600~ 29,700	20,700	18,600 ~ 22,900		

(다) 유기물 COD의 동향

유입수와 ATAD의 COD의 동향은 Figure 5-8 그리고 제거율은 Table 5-3에 각각 요약하였다. 축산폐수 원액을 주입한 준 정상상태의 운전에서 ATAD의 tCOD가 급격하게 상승하였고, 23주 경 tCOD의 급격한 jump는 스킴 발생으로 인한 소포제를 주입하였기 때문이다. 준 정상상태 운전 초기 유입수의 tCOD 농도는 54,500(41,000~67,400) mg/L, sCOD 농도는 24,000(20,000~31,000) mg/L이었으며 ATAD 유출수의 tCOD 농도는 15,300(4,000~24,800) mg/L, sCOD 4,300(1,000~9,900) mg/L로 나타났다. 준 정상상태인 17주 이후부터 tCOD 제거율은 73.1% 그리고 sCOD 제거율은 84.7%로 확인되었다. ATAD의 HRT 1일에서 COD의 높은 제거율은 호기성 미생물의 활성도가 높을 뿐만 아니라 외부 가열에 의하여 55°C를 유지하였기 때문으로 사료된다.

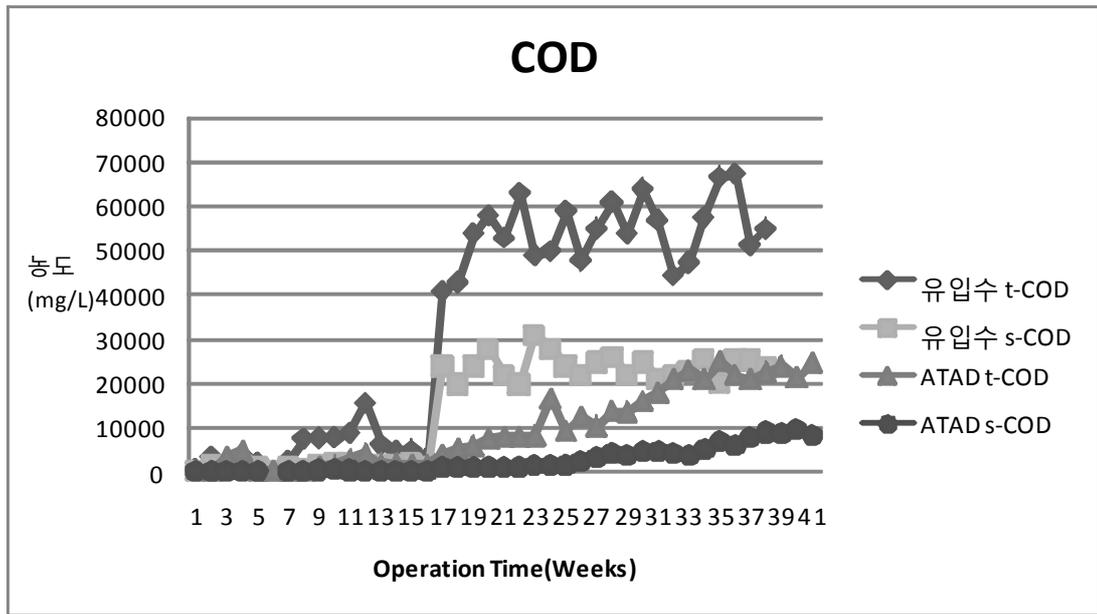


Figure 5-8. Variation of COD at ATAD of the combined system

Table 5-3. tCOD and sCOD removal efficiency at ATAD of the combined system

	COD 농도(mg/L)				평균 제거율 %	
	t-COD		s-COD		t-COD	s-COD
	평균	범위	평균	범위		
유입수	54,500	41,000~67,400	24,000	20,000~31,000	73.1	84.7
ATAD	15,300	4,000~24,800	4,300	1,000~ 9,900		

(라) 영양염류(T-N, T-P)의 동향

준 정상상태 운전기간 동안 영양염류인 T-N과 NH<sub>3</sub>-N과 T-P의 변화를 각각 Figures 5-9과 5-10에 나타내었다. 준 정상상태의 운전기간인 17주 이후부터 유입수 T-N은 4,000 mg/L 범위 그리고 NH<sub>3</sub>-N은 3,100 mg/L의 범위에 있었으며 ATAD의 경우 T-N은 1,000~2,200 mg/L 그리고 NH<sub>3</sub>-N은 500~1,800 mg/L의 범위에 있었다. ATAD는 DO 2 mg/L의 범위에서 운전되고 있었으나 질산화는 이루어지지 않았으며 T-N의 75% 정도가 NH<sub>3</sub>-N인 것으로 나타났으며 T-N의 제거율은 평균 58% 그리고 NH<sub>3</sub>-N은 평균 64%인 것으로 나타나고 있으며 제거된 N 성분의 대부분은 NH<sub>3</sub>-N으로 나타났다. ATAD의 폭기에서 제거된 암모니아는 biofilter에서 제거되었다. 유입수 T-P는 300 mg/L 범위에 있었으며 ATAD의 경우 T-P는 100~180 mg/L 범위에 있고

평균 제거율은 33%~52%의 범위에 있었다. T-P의 제거는 혐기성 미생물의 섭취와 침전에 의한 것으로 판단된다.

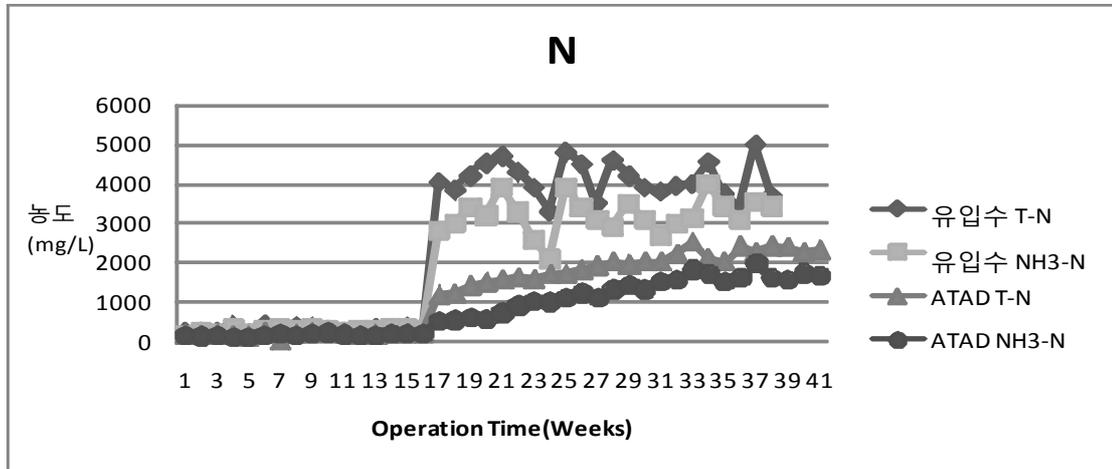


Figure 5-9. Variation of T-N과 NH<sub>3</sub>-N at ATAD of the combined system

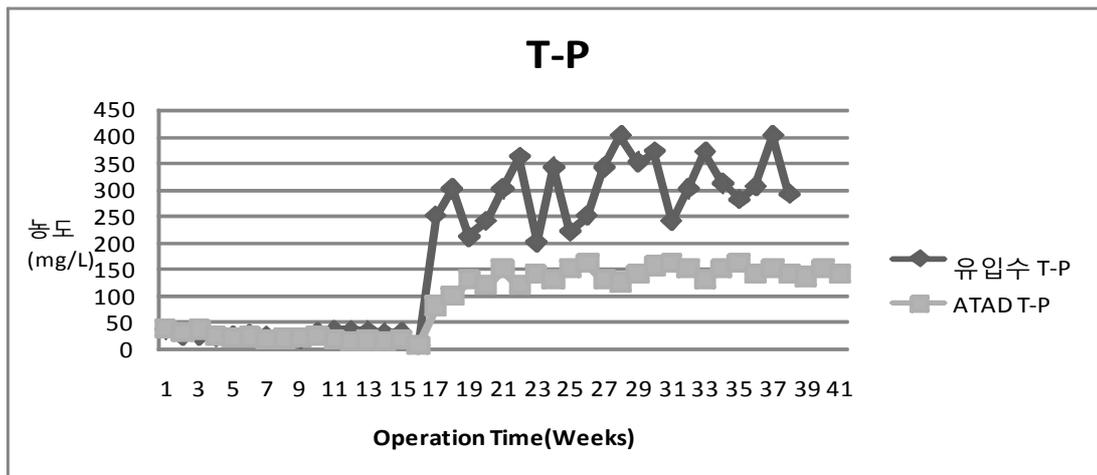


Figure 5-10. Variation of T-P at ATAD of the combined system

## (2) 고온 혐기성 소화조의 운전 특성

고온 혐기성 소화 공정은 ATAD의 유출수를 침전조에서 슬러지를 일부 제거한 상등액을 유입하였다. 초기의 식중 및 순응 그리고 안정화의 운전기간인 15주까지는 축산 폐수 원수를 수돗물로 5~10배 희석하여 운전하였다. 이후 준 정상상태에서 phase I은 4주 동안 HRT 3일(산생성조는 HRT 1일과 메탄발효조는 HRT 2일)으로 운전하였고 이후 유량을 증가시켜 phase II는 4주 동안 HRT 2.4일(각각 HRT 0.8일과 1.6일), phase III는 8주 동안 HRT 1.8일(각각 HRT 0.6일과 1.2일), 그리고 phase IV는 8주 동안 HRT 1.5일(각각 HRT 0.5일과 1.0일)으로 운전하였다.

(가) 환경인자 pH와 alkalinity 영향

고온 혐기성 소화조인 산생성조 및 메탄발효조의 pH와 alkalinity의 변화는 Figure 5-11과 같다. 산생성조의 적절한 pH는 5.5~6.5인데 비교하여 pH의 변화가 거의 없는 것으로 보아 ATAD에서 유기물 분해과정 발생된 bicarbonate alkalinity에 의한 유출수의 높은 pH가 주된 원인이라고 판단된다. 산생성조와 메탄발효조의 alkalinity는 순용 기간에는 안정된 분포로 나타나고 있으나 정상상태 이후 축산폐수 원액을 사용한 기간 동안에는 불규칙하게 급상승하였다. Alkalinity의 증가는 분해산물인 CO<sub>2</sub> 분압의 증가에 의한 것으로 판단되며 이러한 bicarbonate alkalinity는 반응기의 유입지역에서 산발효에 의한 VFA 축적에 따른 pH 저하를 방지하여 메탄발효에 적절한 pH 조건을 유지하는데 필수적인 것으로 사료된다.

(나) SS의 동향

고온 혐기성 소화의 산생성조와 메탄발효조의 SS 동향은 Figure 5-12에 요약하였다. 준 정상상태에서의 산생성조 TSS와 VSS는 각각 6,000~8,000 mg/L와 3,000~6,200 mg/L 범위 그리고 메탄발효조는 각각 1,500~3,000 mg/L와 3,000~6,200 mg/L의 범위에 있었다. 산생성조에서의 높은 MLVSS의 유지는 ATAD 유출수의 유기물이 산생성조에서 충분히 분해되는 것으로 나타나고 있으며 이는 Figure 5-13의 높은 VFAs의 농도(700~1,020mg/L)로 표현될 수 있다. 준 정상상태에서 메탄발효조의 MLVSS는 1,000 mg/L에서 3,250 mg/L으로 꾸준히 증가하는 것으로 나타났다. HRT를 줄여가면서 유기물부하를 증가함에 따라 MLVSS는 상승하였고 현재의 운전기간 동안에도 상승하므로 메탄발효조의 유기물 처리능력은 잠재적으로 남아 있는 것으로 사료된다. 이는 고효율 메탄발효조의 MLVSS는 15,000~20,000 mg/L를 유지하는 것으로 보고되고 있는 것과 같은 결과를 보여주고 있다.

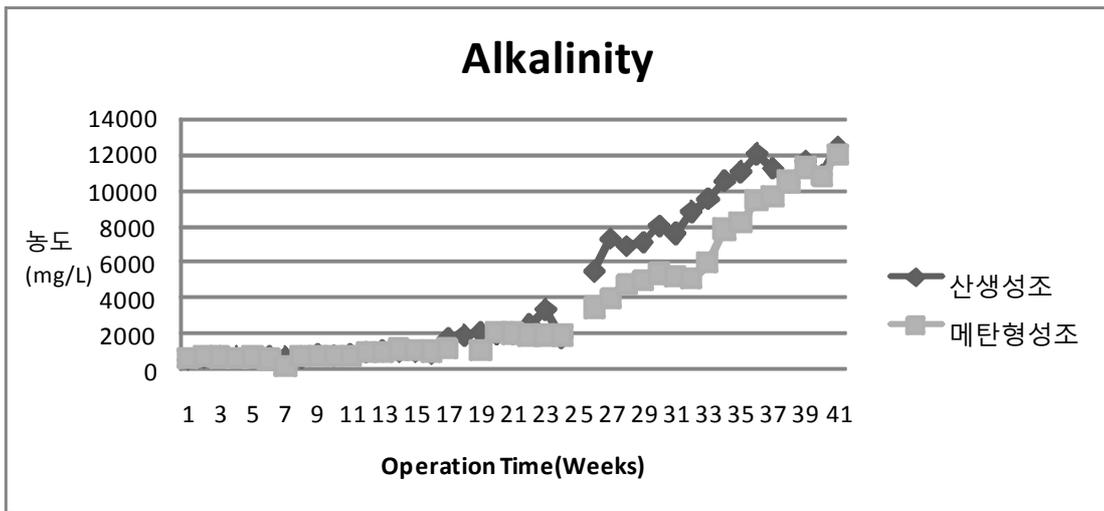
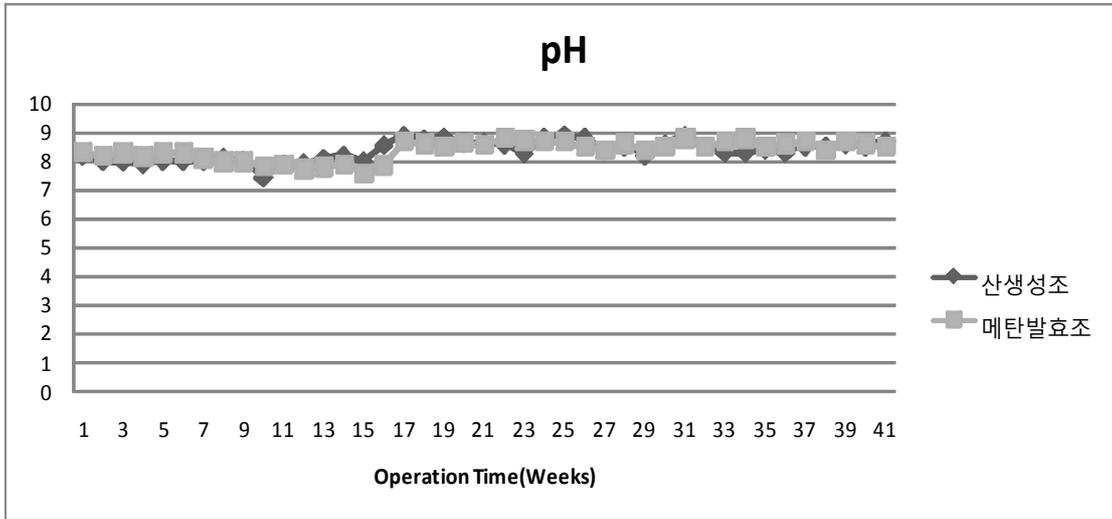


Figure 5-11. Variation of pH and alkalinity at thermophilic anaerobic digesters of the combined system

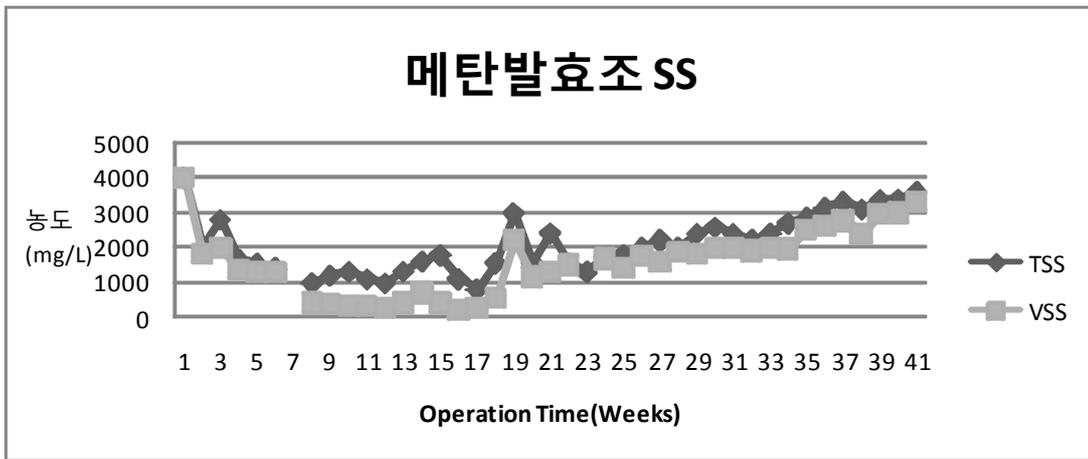
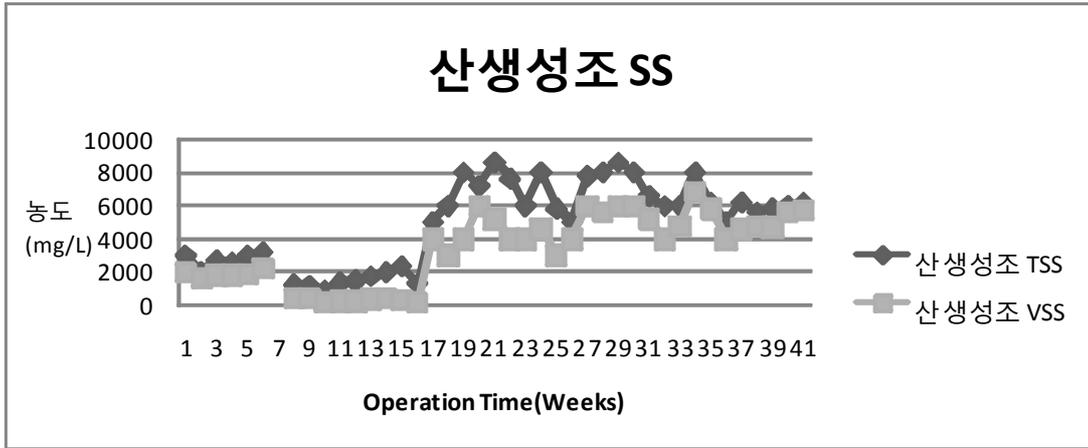


Figure 5-12. Variation of SS at thermophilic anaerobic digesters of the combined system

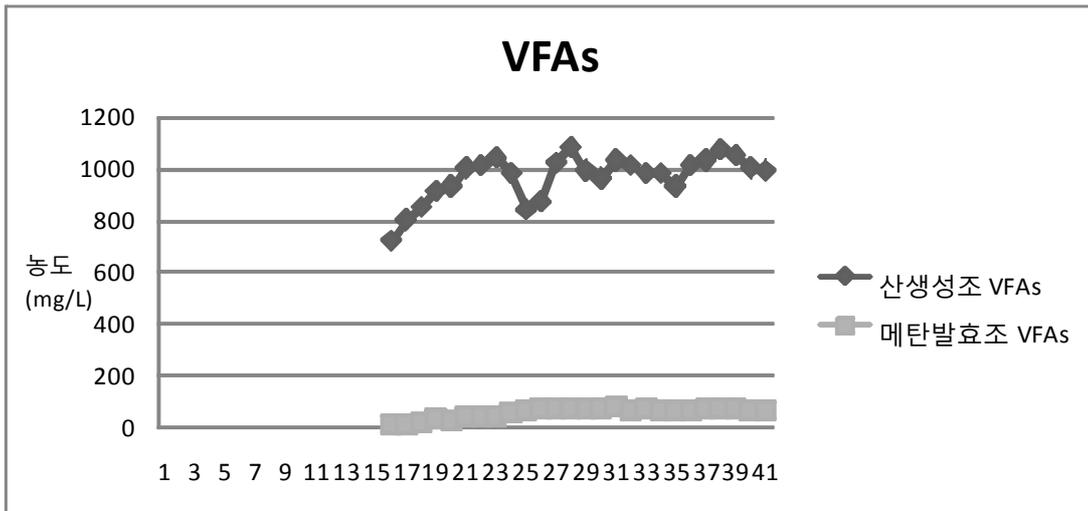


Figure 5-13. Variation of VFAs(volatile fatty acids) at thermophilic anaerobic digesters of the combined system

(다) 유기물(COD, VFAs, biogas)의 동향

산생성조와 메탄발효조의 COD 동향은 Figure 5-14와 같으며 COD 제거율은 Table 5-4에 요약하였다. 식중 및 순응기간(운전 0주에서 17주까지)을 지난 후 phase I은 축산폐수 원액을 투입한 ATAD조를 운전한 후 침전조에서 슬러지를 제거하고 상등액만 유량 10 L/day(산생성조의 HRT는 1일 그리고 메탄발효조의 HRT 2일)로 주입하였고, 이후 유량을 증가시켜 phase II는 13 L/day(산생성조의 HRT는 0.8일 그리고 메탄발효조의 HRT 1.6일), phase III은 16 L/day(산생성조의 HRT는 0.6일 그리고 메탄발효조의 HRT 1.2일), phase IV는 20 L/day(산생성조의 HRT는 0.5일 그리고 메탄발효조의 HRT 1일)로 주입하였다. 메탄발효조에서 유출수 tCOD는 phase I에서 1,250~1,860 mg/L, phase II에서 1,660~1,900 mg/L, phase III에서 2,020~3,800 mg/L, phase IV에서 4,000~6,000 mg/L이며, sCOD는 phase I에서 610~1,010 mg/L, phase II에서 970~1,150 mg/L, phase III에서 1,300~1,550 mg/L, phase IV에서 1,800~2,200 mg/L이며 각각의 sCOD 제거율은 평균 80.7%, 67.7%, 57.4%, 50.7%로 나타났다. VFAs의 변화는 Figure 5-13와 같으며 산생성조에서 생성되는 VFAs은 식중 및 순응기간을 제외하면 700~1,000 mg/L이고 메탄발효조에서 유출되는 VFAs는 100 mg/L이하로 산생성조에 의하여 생성된 VFAs는 메탄발효조에서 효과적으로 분해되는 것으로 나타나고 있다. Figure 5-15는 고온혐기성 소화에서 발생된 biogas의 누적발생량 그리고 Table 5-5는 sCOD 제거율과 관련하여 biogas 발생량을 환산 요약하였다. HRT 1.8일에서 sCOD당 biogas 발생량은 제일 높은 0.62 m<sup>3</sup>/kg-COD이었으며, HRT 2.4, 1.8, 1.5일은 비슷한 수준으로 0.54~0.62 m<sup>3</sup>/kg-COD의 범위에 있었다. sCOD 제거율과 biogas 발생량으로 본다면 HRT 3일 이상으로 운전이 필요한 것으로 판단된다.

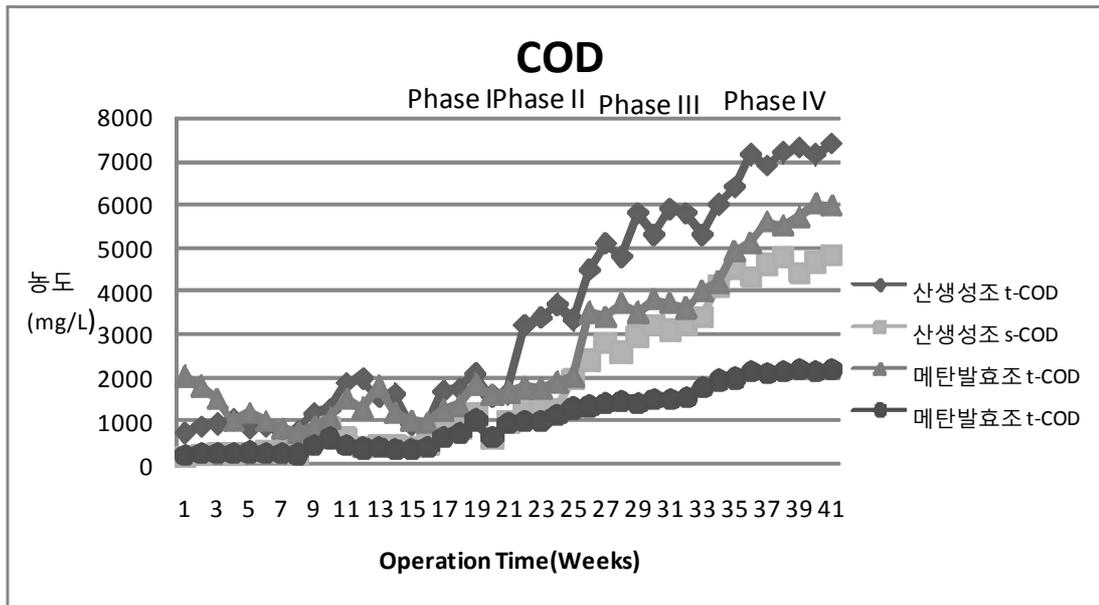


Figure 5-14. Variation of COD at thermophilic anaerobic digester of the combined system

Table 5-4. tCOD and sCOD removal efficiency at thermophilic anaerobic digester of the combined system

Phase	ATAD조		산생성조			메탄발효조			sCOD 제거율 (%)
			HRT	COD(mg/L)		HRT	COD(mg/L)		
	tCOD	sCOD		tCOD	sCOD		tCOD	sCOD	
I	15,300	4,300	1.0day	1,780	890	2.0day	1,620	830	80.7
II			0.8day	3,420	1,490	1.6day	1,860	1,390	67.7
III			0.6day	5,310	2,960	1.2day	3,650	1,830	57.4
IV			0.5day	6,940	4,510	1.0day	5,370	2,120	50.7

Table 5-5. COD removal efficiency and biogas production at thermophilic anaerobic bioreactor of the combined system

HRT (day)	3 (Phase I)	2.4 (Phase II)	1.8 (Phase III)	1.5 (Phase IV)
COD removal(%)	83.2	85.9	68.6	61.0
Bigas Production (m <sup>3</sup> /kg-COD)	0.32	0.54	0.62	0.58

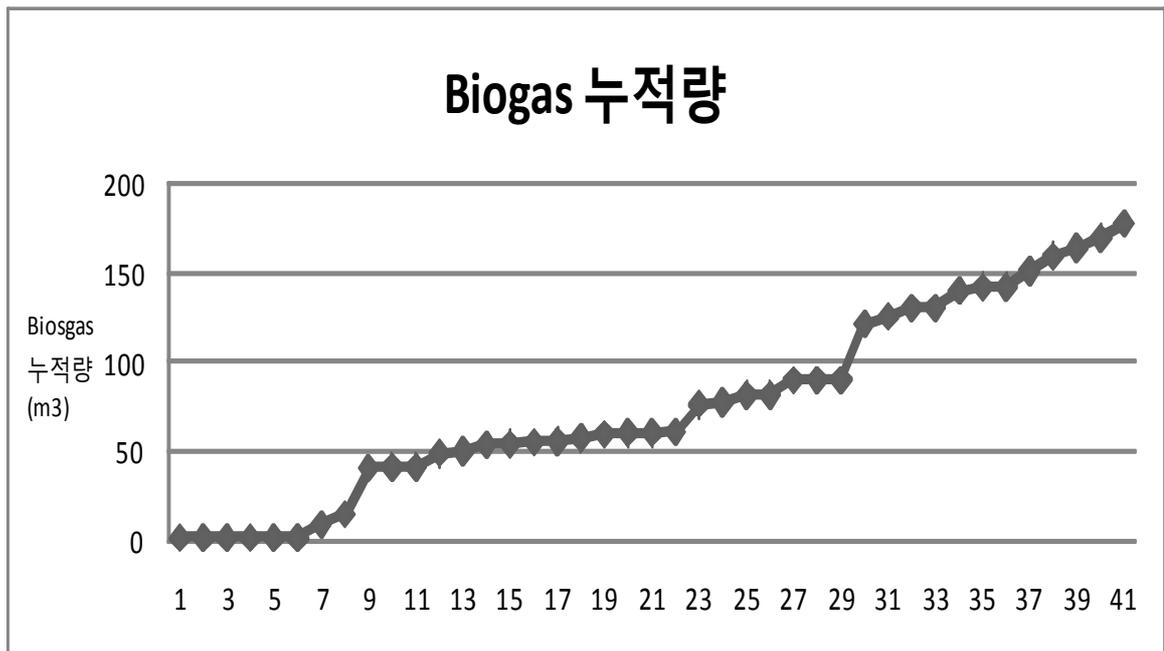


Figure 5-15. Cumulative biogas production at thermophilic anaerobic digester of the combined system

(라) 영양염류(T-N, T-P)의 동향

준 정상상태에서 영양염류인 T-N과 T-P의 농도는 Figure 5-16에 보여준바와 같이 각각 2,000~2,500 mg/L와 100~180 mg/L로서 운전기간 동안 변화가 없는 것으로 나타났다.

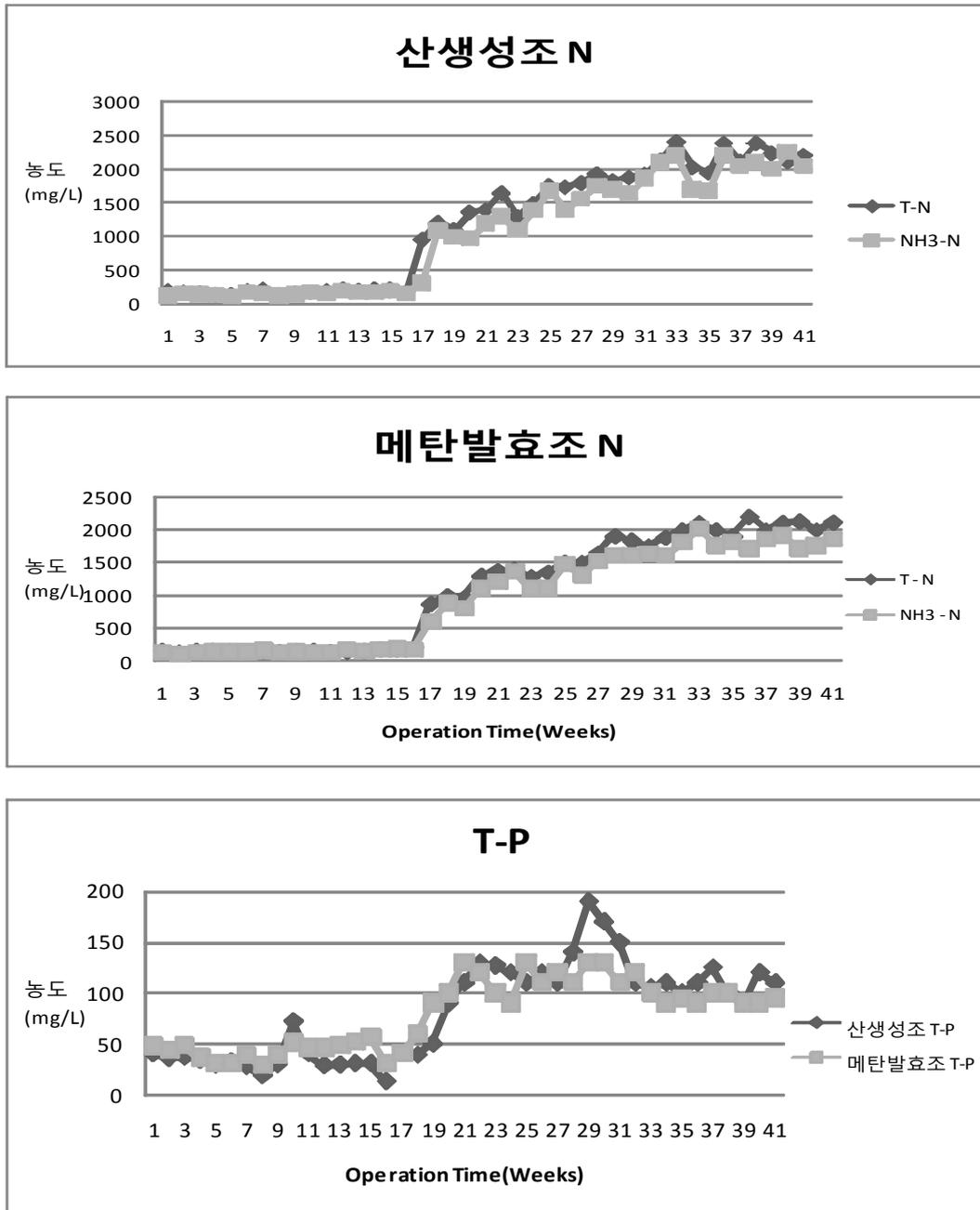


Figure 5-16. Variation of nutrients(T-N, T-P) at thermophilic anaerobic digester of the combined system

### (3) 2단 간헐폭기 활성슬러지의 운전 특성

#### (가) 환경인자 pH의 동향

간헐폭기조 및 유출수의 pH 변화는 Figure 5-17과 같다. 간헐폭기조 초기 pH의 감소는 식중 후 전침전조에 메탄발효조로주입하는 동안 간헐폭기조로 폐수의 유입이 없었기 때문이라고 판단된다. 준 정상상태에서 운전기간 동안 pH=8에서 안정적으로 운전되고 있었다.

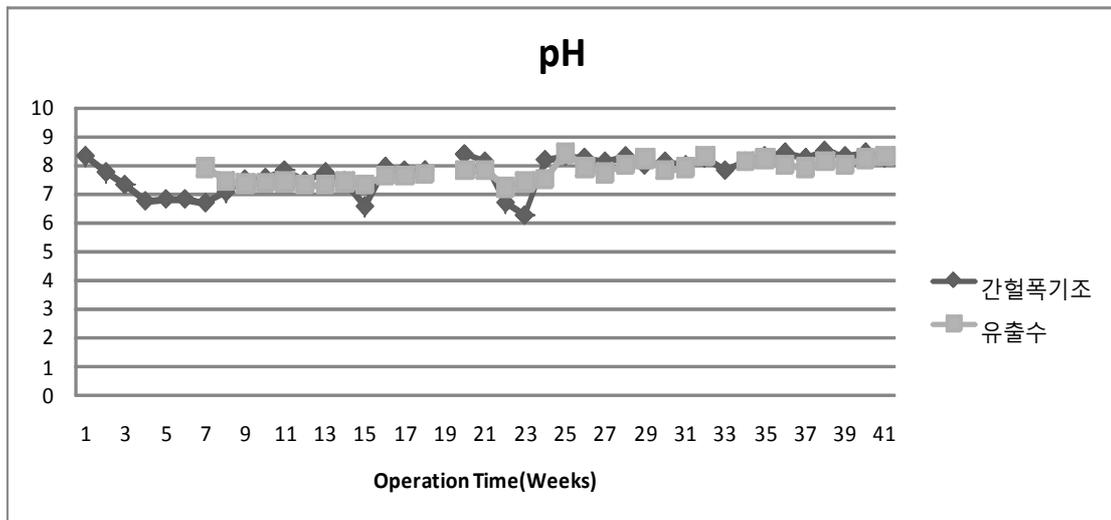


Figure 5-17. Variation of pH at 2-stage aerated activated sludge of the combined system

#### (나) 2단 간헐폭기조의 운전 특성

간헐폭기조와 최종유출수의 SS 변화는 Figure 5-18과 같다. 간헐폭기조의 SS의 변화량이 큰 원인으로서는 일부 기간에 걸쳐서 내부반송 펌프 막힘에 의하여 반송유량이 변화됨에 따라서 야기된 현상으로 판단된다. 준 정상상태의 운전기간 동안 1,500~2,000 mg/L를 유지하고 있으므로 안정적인 운전이 되고 있다고 판단된다.

간헐폭기조 및 최종유출수의 COD 변화는 Figure 5-19과 같다. 간헐폭기조의 COD는 1,320 ~ 3,100 mg/L으로 변화폭이 큰 것으로 나타났다. 후침전조에서 간헐폭기조로 이송되는 내부반송에서 반송펌프의 막힘 현상 때문에 내부반송의 변이에 따라 간헐폭기조의 COD값의 변화가 나타난 것으로 판단되나 준 정상상태의 운전기간 동안 평균 71%의 제거율을 보여주고 있다.

간헐폭기조의 T-N, NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N의 변화는 Figure 5-20 그리고 T-P의 변화는 Figure 5-21에 나타내었다. 간헐폭기조의 T-N은 준 정상상태 이후 400 ~ 500 mg/L이

있고, 제거율은 74.2 ~ 83.6%로 나타났으며 T-P는 준 정상상태 이후 60 ~ 85 mg/L이고, 제거율은 15.0 ~ 36.2%로 나타났다.

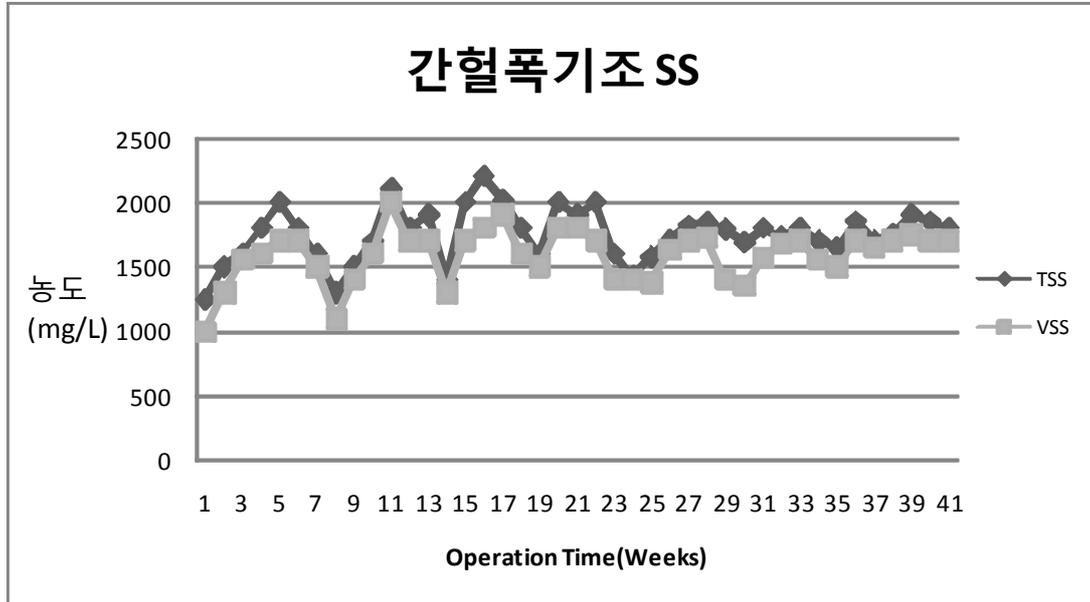


Figure 5-18. Variation of SS at 2-stage aerated activated sludge of the combined system

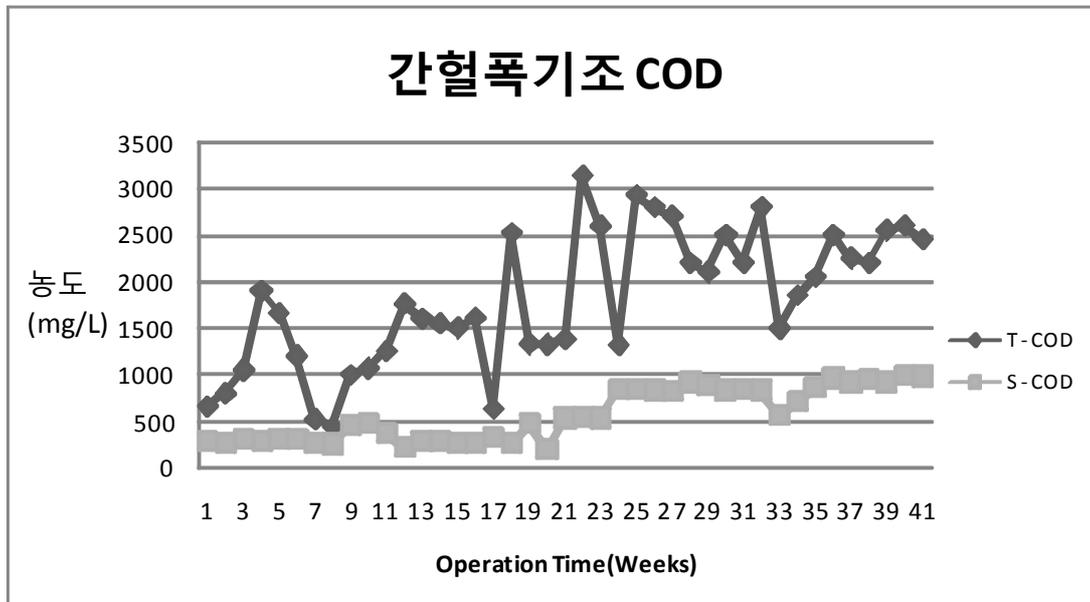


Figure 5-19. Variation of COD at 2-stage aerated activated sludge of the combined system

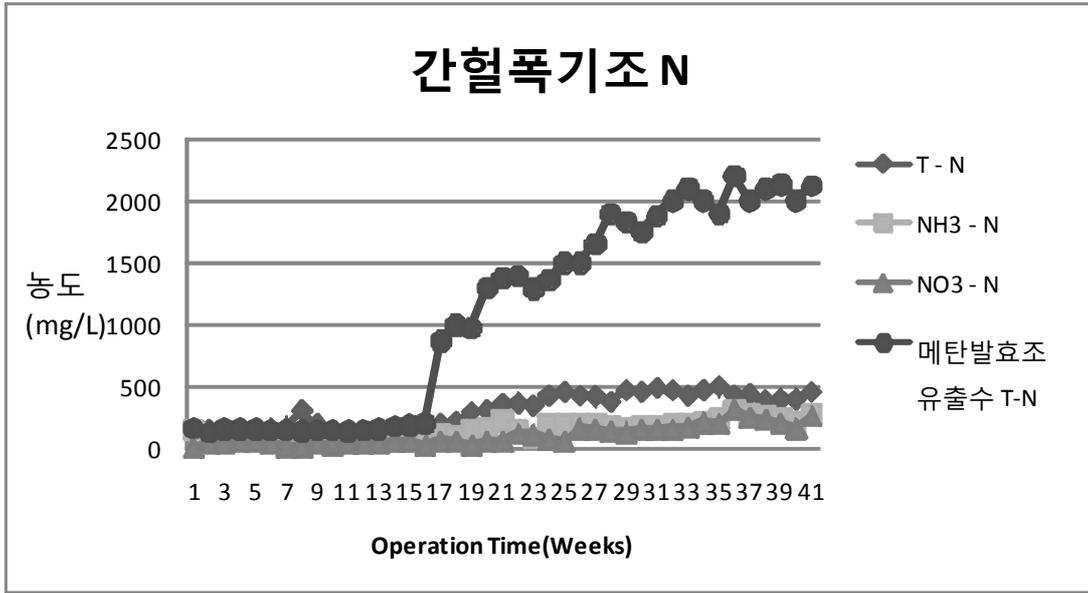


Figure 5-20. Variation of N species at 2-stage aerated activated sludge of the combined system

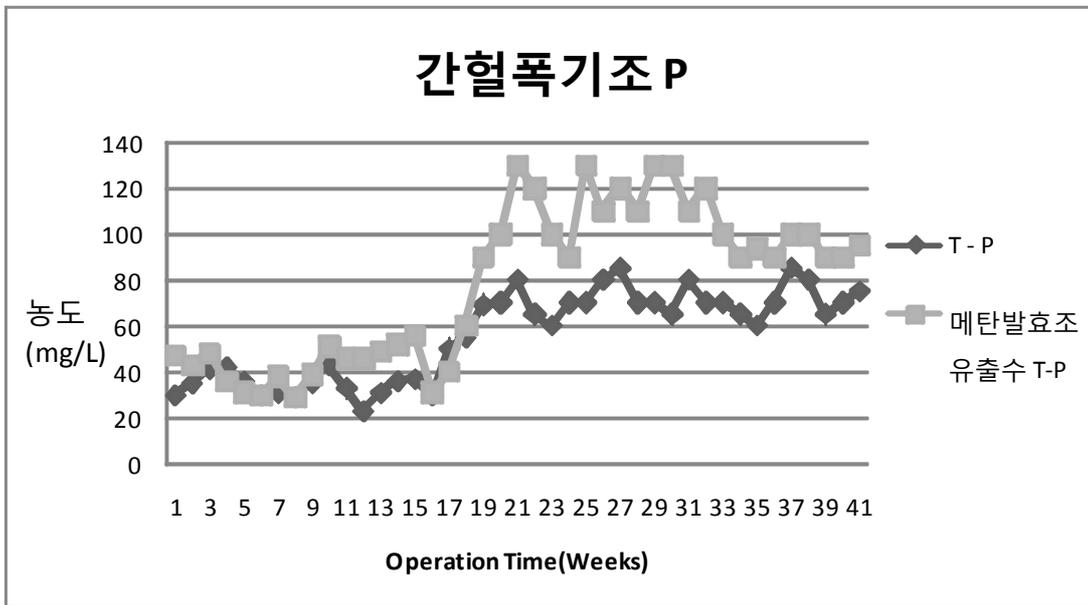


Figure 5-21. Variation of T-P at 2-stage aerated activated sludge of the combined system

(4) 유출수의 특성

간헐폭기조의 유출수를 후침전조에서 슬러지를 제거한 뒤 상등액을 최종 방류수로 하고 그 특성을 Table 5-6에 요약하였다. sCOD를 제외한 모등 항목에서 방류수 수질기준을 만족하는 것으로 나타났다.

Table 5-6. Characteristics of effluent of the combined system

		농도(mg/L)	
		평균	범위
pH		7.9	7.2 ~ 8.3
COD	t-COD	880	530 ~ 1,190
	s-COD	680	320 ~ 1,000
N	T-N	230	200 ~ 260
	NH <sub>3</sub> -N	130	100 ~ 150
	NO <sub>3</sub> -N	100	10 ~ 140
T-P		50	30 ~60
SS	TSS	190	100 ~ 250
	VSS	150	50 ~210

#### 다. 결론

Pilot-scale 통합시스템의 설계조건인 유입폐수의 특성과 실제 운전에서 유입되는 폐수의 특성에서 큰 차이가 나기 때문에 설계인자와 실제 운전에서 차이가 있었다. 축산폐수 원수로 4개월의 식중 및 순응의 운전기간을 거쳐 ATAD에서 HRT 1일, 고온 혐기성 소화에서 HRT 1.5~3.0일, 그리고 2단 간헐폭기 활성슬러지에서 HRT 0.5일로 준 정상상태로 운전한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ATAD에서 축산폐수의 TSS와 VSS의 평균 제거율은 각각 33.2%와 32.8%, t/sCOD는 73.1%와 84.7%로 효율적이었다. 영양염류인 NH<sub>3</sub>-N의 제거효율은 57%이었으며 부생되는 NH<sub>3</sub>-N의 90%이상이 biofilter에서 제거되었다. T-P이 제거율은 33%~52%의 범위에 있었다.

고온혐기성 소화 공정은 ATAD 유출수를 침전조에서 슬러지를 일부 제거한 상등액을 이용하여 완전혼합의 이상(산생성조와 메탄발효조)로 HRT 3일에서 단계적으로 낮추어 1.5일로 운전하였다. 준 정상상태에서 높은 미생물의 농도를 유지하면서 sCOD

제거율은 57.4%~80.7%로서 biogas 발생량은 0.54~0.62 m<sup>3</sup>/kg COD로 나타났으며 HRT 3일 이하의 운전이 필요한 것으로 나타났다. 영양염류인 T-N과 T-P의 농도는 준 정상상태의 각각 1,000~2,500 mg/L, 100~180 mg/L로서 운전기간 동안 안정적인 농도를 보여주었다.

2단 간헐폭기 활성슬러지의 고도처리 공정은 고온 혐기성 소화조 유출수를 후침전조에서 슬러지를 일부 제거한 상등액을 유입수로하여 HRT 1일로 운전한 결과 COD 제거율은 71%, T-N 제거율은 74.2~83.6% 그리고 T-P의 제거율은 15.0~36.2%로 운전되어 졌다.

최종 유출수는 COD를 제외한 모든 항목에서 방류수 수질기준을 만족하는 것으로 나타났다.

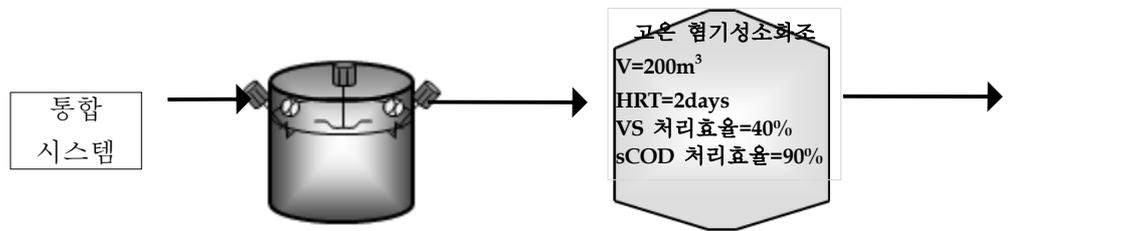
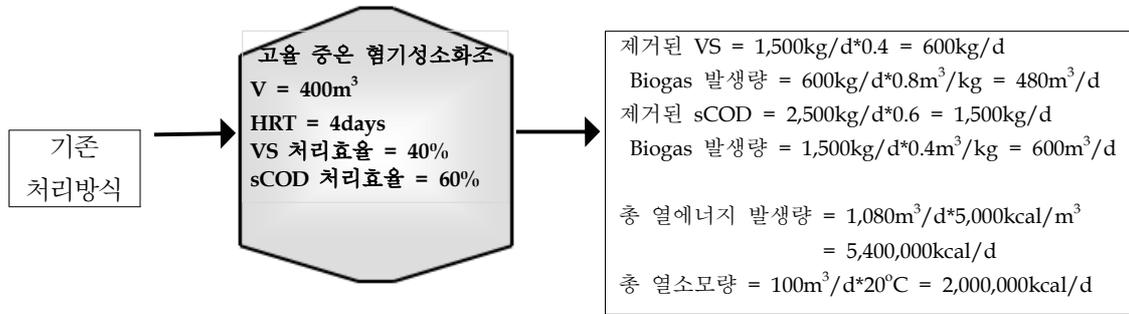
### 3. 경제성 평가

본 연구와 기술개발 과제는 ATAD-고온 혐기성 소화-고도처리의 통합시스템을 구성하여 축산폐수 및 혼합폐수의 처리와 아울러 부산물인 biogas를 이용하고 혐기 소화액은 시간과 공간이 허락하는 경우에는 액비로 사용하고 그렇지 않는 경우에는 방류수수질 기준을 만족하도록 고도처리에 의하여 처리한 후 방류하도록 한다. 가장 중요한 경제성의 평가는 기존의 중온 혐기성 소화와 통합시스템을 비교하는 것이므로 본 연구와 기술개발의 결과와 몇 가지 가정 하에서 경제성을 비교 검토하였다.

유입되는 축산(혹은 혼합폐수)폐수의 유량은 100 m<sup>3</sup>/d(양돈 1,000 두 규모) 그리고 특성으로 TS 25,000 mg/L, VS 15,000 mg/L, 그리고 sCOD 25,000 mg/L로 가정하고 동일 부하의 조건에서 경제성을 비교하여 Figure 5-XX에 요약하였다.

기존 처리방식인 고온 중온 혐기성 소화는 HRT 4일 그리고 VS와 sCOD 제거율은 각각 40%와 60%로 산정하면 총 열에너지 발생량은 4,500,000 kcal/d이며 혐기성 소화조를 중온으로 유지하기 위하여 소모되는 열 에너지는 2,000,000 kcal/d로 산출되었다. 반면 통합시스템은 ATAD에서 HRT 1일 그리고 VS와 sCOD 제거율은 10%와 30%로 산정하면 총 열에너지 발생량은 4,015,000 kcal/d이며 혐기성 소화에서 HRT 2일(미생물 분해속도는 중온의 2배) 그리고 VS와 sCOD 제거율은 각각 40%와 90%로 산정하면 biogas에 의한 열에너지 발생량은 5,310,000kcal/d로 산출된다. ATAD와 고온 혐기성 소화의 통합시스템은 순 열에너지 발생량에서 5,925,000 kcal로 기존의 중온 혐기성 소화에 비교하여 경제성으로 우위에 있다.

유입수 특성 :  
 $Q = 100\text{m}^3/\text{d}$   
 $\text{TS} = 25\text{g/L}$  (2,500kg/d),  $\text{VS} = 15\text{g/L}$  (1,500kg/d)  
 $\text{sCOD} = 25\text{g/L}$  (2,500kg/d)



ATAD(Autothermal Aerobic Digestion)

$V = 100\text{m}^3$   
 $\text{HRT} = 1\text{day}$   
 $\text{VS}$  처리효율 = 10%  
 $\text{sCOD}$  처리효율 = 30%

제거된 유기물=800kg/d  
 열 에너지 발생량 =  $800\text{kg}/\text{d} \times 5,019\text{kcal}/\text{d} = 4,015,000\text{kcal}/\text{d}$

고온 혐기성소화조

제거된 VS =  $(1,500-150)\text{kg}/\text{d} \times 0.4 = 540\text{kg}/\text{d}$   
 제거된 sCOD =  $(2,500-750)\text{kg}/\text{d} \times 0.9 = 1,575\text{kg}/\text{d}$   
 총 biogas 발생량 =  $540 \times 0.8 + 1,575 \times 0.4 = 1,062\text{m}^3/\text{d}$   
 총열에너지 발생량 =  $1,062 \times 5,000 = 5,310,000\text{kcal}/\text{d}$

총 열에너지 발생량 차이 =  $(5,310,000 + 4,015,000) - (5,400,000 - 2,000,000) = 5,925,000 \text{ kcal}/\text{d}$

Figure 5-22. 동일 부하조건하에서 경제성 평가

## 제4장 목표달성도 및 관련분야의 기여도

### 제1절 연구목표 달성도

구분	세부연구개발 목표	가중치	평가의 착안점 및 기준	달성도(%)
1차년도 (2006)	○자가발열을 이용한 고온호기성 소화(ATAD) 공법의 개발	30 %	○고온 호기성소화조(ATAD)의 설계 및 제작	100
	○소화조 부생가스(NH <sub>3</sub> gas) 제거 기술 개발	10 %	○Biofilter를 이용한 NH <sub>3</sub> gas 처리장치 성능평가	
	○고효율의 고온혐기소화 시스템의 개발	30 %	○고온혐기소화조 시스템의 설계 및 제작	
	○축산폐수의 환경친화적 고도처리 개발	30 %	○간헐포기시스템의 설계 및 제작 ○인제거 공정의 최적운전인자 도출	
2차년도 (2007)	○고온호기성 소화조(ATAD)의 시스템 개발	15 %	○산소공급의 효율평가	100
	○소화조 부생가스인 악취(NH <sub>3</sub> ) 제거용 biofilter 개발	10 %	○악취제거용 Biofilter의 설계 및 운전인자 도출	
	○고효율의 고온혐기소화 시스템의 개발	15 %	○혐기소화조의 운전특성 평가 ○운전인자에 의한 소화효율 점검	
	○고온혐기성소화의 부산물에 대한 자원화 연구	10 %	○혐기소화의 소화액(액비화) 및 슬러지 퇴비화 가능성 평가 ○소화액의 최종이용방안 검토	
	○혐기소화시스템과 연계된 하이브리드형 고도처리 개발	25 %	○생물막 필터의 성능 평가 ○고도처리 자동화 기술개발	
	○각 공법 통합시스템의 운영(ATAD+혐기소화+고도처리)	25 %	○통합시스템의 Pilot plant 설계	
3차년도 (2008)	○통합시스템의 Bench scale Pilot plant 운전-실용화 연구	40 %	○통합시스템의 Pilot plant 제작	100
	○혐기소화조 운전효율 모니터링 및 제어시스템 개발	30 %	○모니터링 운전인자 도출	
	○연계된 하이브리드형 고도처리 개발-현장검증 공동연구 수행	20 %	○Pilot plant규모의 통합시스템의 운전특성 평가 feed-back	
	○개발기술의 경제성 평가	10 %	○개발기술의 실용화 가능성 검증	
최종 평가	○고온호기성소화(ATAD) 공법의 개발	35 %	○현장적용 가능성 평가	100
	○고효율의 고온혐기소화 시스템의 개발	35 %	○현장적용 가능성 평가	
	○축산폐수의 환경친화적 고도처리 개발	30 %	○현장적용 가능성 평가	

## 제2절 관련분야에 기여도

연구계획서상 본 연구팀의 연차별 평가의 착안점 및 기준으로 책정한 사항들은 1, 2, 3차년도 연구 기간 동안 차질 없이 달성하였다. 본 연구에서 개발된 고온 혐기성 소화(ATAD) 시스템은 축산분뇨 뿐만 아니라, 음식물쓰레기와 하수슬러지 같은 유기성 폐자원의 처리기술로 사용될 수 있다. 또한,  $\text{NH}_3$  가스 제거용 바이오필터는 최근에 대두되고 있는 악취문제의 해결에 기여할 것으로 기대된다.

ATAD에서 발생된 산화열에너지에 의하여 병원균의 살균과 후속 고온 혐기성 소화공정에서 부가적인 열에너지의 투입 없이 고온 소화가 가능하므로 고온 혐기성 소화에서의 안정적 운전과 고율의 유기물 소화속도에 의하여 biogas의 효과적 이용을 촉진할 것으로 기대된다. 또한 축산분뇨의 BMP test에 의한 혐기성 생분해도 측정 평가 방법은 유기성 폐수/폐기물의 혐기성 분해시간과 biogas 생성량을 측정할 수 있어 혐기성 소화조의 운전과 설계에 중요한 정보를 제공할 수 있어 그 활용가치가 기대된다.

본 연구에서 개발된 혐기성 소화액으로부터의 영양염류 처리 기법은 혐기성 소화액으로부터 배출되는 고농도 암모니아성 질소의 효과적이면서도 빠른 처리 기법으로 struvite 결정화시 최적 조건 도출 및 저감된 자유암모니아가 생물학적 후처리 시 어떠한 영향을 주는지에 대한 구체적인 정보를 제공하고 있다는 점에서 기술적인 의의가 있다고 할 수 있다.

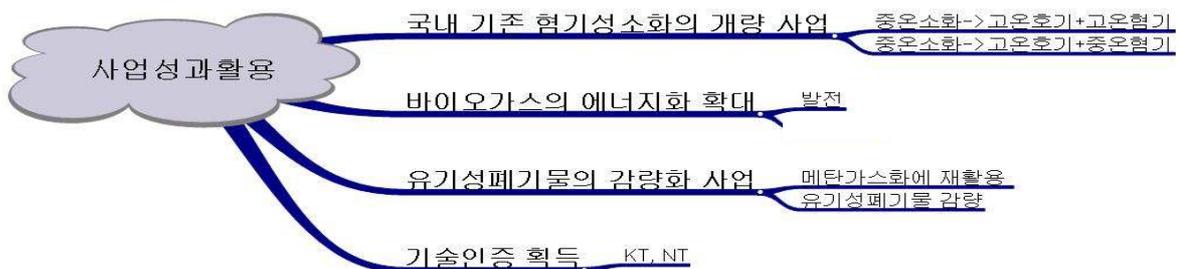
## 제5장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

### 제1절 연구개발 성과

본 연구과제에서 개발되는 ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템은 유기성 농산 폐자원(축산폐수/음식물쓰레기/하수슬러지)을 자원화하고 방류수는 법적 방류수 수질기준의 이내를 유지하여 하천 및 호소의 부영양화 억제가 가능하다. 또한 ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템은 처리정책에 따라 시스템을 구성하여 단독처리, 연계처리 및 액비 재활용 처리를 유연하게 적용할 수 있어 지역 순환형, 친환경 농업 및 자원 절약형 저비용 농업에 크게 기여 할 것으로 기대한다. 즉 축산분뇨를 효과적으로 정화처리하고 혐기소화 소화액(액비)은 액비가 필요한 시기에 액비로 활용함으로써 농작물의 영양분으로 재사용 할 수도 있다. 그 이외의 지역 및 시기에는 소화 농축액을 2단 간헐포기 시스템으로 고도처리하고 생물막으로 여과한 후 전기분해시켜 색도제거 및 살균효과를 기대할 수 있어 축산농가의 세척수로 재활용이 가능하며 농업용수로 활용이 가능하다. 결론적으로 축산폐수 오염물질의 전량처리와 액비 활용이 동시 가능한 공법으로 지역 순환형이며 환경 친화적이라고 할 수 있다.

### 제2절 연구개발 성과 활용계획

축산폐수 뿐만 아니라 농산폐자원의 처리를 위해 연구과제에서 개발되는 ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템은 참여기업인 (주)에코다임을 통하여 실용화를 이루고자 한다. ATAD-고온혐기소화공법-고도처리 통합시스템을 농가에 보급함으로써 유기성 농산 폐자원의 혐기성 소화에 의한 에너지 활용(대체에너지 생산)효과와 고온 호기혐기성 소화처리에 의한 슬러지내의 대장균군 감소, 악취제거 효과 및 방류수 질소인의 법적기준치를 준수하여 환경과 자원의 지속적 이용에 이바지하는 자원 순환형 에코시스템을 구축한다. 기존 하수처리장에 설치되어 운전하고 있는 혐기소화조의 개조사업을 통하여 소화조의 효율을 높이고 바이오 가스 발전을 시도할 예정이다. 또한 부수적으로 유기성폐기물의 감량화와 퇴비로의 재활용 분야에도 적용하여 시장을 확대해 나갈 예정이다. 사업성과의 주요 추진내용은 다음과 같다.



ATAD에 대한 연구 기술개발 결과로서 기존의 혐기소화조에 전처리 단계로 자가발열 고온호기소화(ATAD)를 설치하여 소화조 부하가 많이 걸려 운전의 어려움이 있는 곳에 부하를 감소시킬 수 있다. 또한 2차 잉여 슬러지는 중온혐기소화 기간이 매우 길어 처리의 어려움이 있으나 고온호기 처리로 인해 짧은 시간 안에 미생물 세포벽을 파손시켜 후단 처리시 처리효율의 상승을 가져올 수 있다. 즉, 통합소화에 따른 소화조 부하 저감 및 1차적 전처리 가용화와 고온의 운전 조건에 따른 메탄 생산량 증가로의 활용이 가능하다. 미국 EPA에서 나온 자료에 의하면 고온 호기 소화 처리시 발생하는 하수 슬러지는 PFRP class "A"의 퇴비를 생산할 수 있다고 발표되어 있다. 하지만 국내 하수 처리장은 산업 폐수와 혼합됨에 따라 중금속의 함유량이 커 현재로서는 농림부에서 하수슬러지에 대해 퇴비로 활용하는 것을 금지하고 있다. 하지만 일부 산업 폐수가 들어가지 않는 농촌 지역의 하수처리장에 한해 퇴비로의 재활용에 대해 제재를 가하지 않으며 법적으로도 풀어줄 조치를 하고 있다. 이는 유기성 폐기물의 해양 투기 금지에 따른 하수 슬러지의 향후 대처 방안으로 충분히 활용 가능성을 나타낸다. 퇴비로의 활용이 어려운 경우에는 현재 발생하는 슬러지를 최대한으로 감량시키는 방안이 필요한데 이 또한 고온호기소화를 이용한 고효율 중온혐기소화에 의해 혁신적으로 감량시킬 수 있으며 이는 생물학적인 방법에 의한 것이기에 보조연료에 의한 CO<sub>2</sub> 발생이 없어 지구 온난화 저감에도 지대한 영향을 끼칠 수 있다. 즉, 지구 온난화 저감을 최소화하는 슬러지 감량화로의 활용이 가능하다.

고온 혐기성 소화의 연구 기술 개발 결과로서 소화된 슬러지는 고온호기 및 고온혐기처리에 의한 유기물 분해 및 병원균의 사멸 등으로 위생확보가 된 물질이기 때문에 농경지에 살포시 퇴비로서 활용가치가 있다. 메탄가스 발생조에서 발생하는 메탄가스를 모두 포집하여 난방에너지로 활용시 상당히 좋은 에너지로서 활용할 수 있으며 유류에너지의 대체에너지로도 가능하다. 하절기에 많이 발생하는 메탄가스는 발전기를 돌려 전기에너지로 전환하여 냉방기로 활용하고 잉여 가스는 농산물 건조에 이용한다. 비닐하우스와 연계하여 메탄가스발생시설을 이용하면 겨울철에도 하우스 난방비의 절감이 가능하다. 유기성 폐자원을 통한 에너지원 확보로 에너지 절약정책의 선두적 역할을 수행한다. 혐기소화조 효율 향상으로 인한 슬러지 발생량의 감소로 경제성을 확보한다. 탈수능력 증대 및 슬러지 최종처분비 등 유지관리비 절감할 수 있으며 최종적으로 지구 온난화 저감효과를 기대한다.

친환경 고도처리의 연구 기술개발 결과로서 본 공정은 암모니아 독성으로 인해 처리가 어려웠던 기존의 축산분뇨 처리 문제를 일거에 해결할 수 있으며 자연재인 간수를 사용하며 처리 후 생성된 폐기물을 자원화 할 수 있다는 점에서 경제적으로 커다란 장점을 가진 공정이 사료된다. 본 연구에서 개발된 공정은 본 연구팀이 이미 특허 등록된 상태에 있으며, 등록된 기술을 참여기업과 연계하여 산업화 할 계획에 있다. 본 연구에서 개발하고자 한 기술은 아니지만 struvite 결정화시 생성된 struvite를 회수하여 적절히 가공만 한다면 이를 비료로서 상품화 할 수 있는 가능성이 있다. 만약 회수

된 struvite를 비료로서 활용이 가능하다면 폐수처리 시 발생하는 부산물을 경제적으로 이용하는 것이기 때문에 큰 장점이라 할 수 있다. 본 연구팀은 주관연구기관 및 참여 기업과 긴밀히 협의하여 본 연구에서 개발된 제 기술들을 국내에서 상품화 하는 것은 물론 해외 수출까지도 적극적으로 추진할 예정이다.

## 제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

본 연구를 통하여 고온호기성소화(ATAD) 공정과 바이오필터 분야의 많은 논문을 확보하였다. 특히, 북미에서 ATAD 공정을 건설하고 있는 회사의 홈페이지([www.thermalprocess.com](http://www.thermalprocess.com))를 통해 ATAD 공정의 핵심기술인 jet aeration system과 설계기준 등을 참고할 수 있었다.

혐기성 소화액의 효과적인 영양염류 처리와 관련하여 3개 년에 걸쳐 연구한 결과 일반적인 처리와 관련된 해외과학기술정보는 제2장의 “국내외 기술개발 현황”에 개괄적으로 내용을 나타내었으므로 이를 참고하면 될 것 같다. 이에 덧붙여 처리과정에서 발생하는 struvite는 비료로서 활용도가 매우 높기 때문에 본 연구에서는 다루지 않았지만 향후 이에 대한 연구를 적극적으로 추진할 필요성이 있다고 판단된다.

Struvite를 비료로서 재활용하는 해외기술 현황을 조사한 결과 다음과 같은 기술 현황을 수집할 수 있었다.

- 외국의 경우 struvite 침전법을 이용하여 질소 및 인을 함유한 폐수를 처리하는 기술 개발은 거의 완성단계에 있으며 실제 pilot 규모의 실험을 통해 그 가능성이 증명되었다.
- 침출수 처리로부터 회수된 struvite를 회수하여 몇몇 식물에 적용하여 비료로서의 가능성을 평가하였다.
- 산업폐수 처리로부터 얻은 struvite를 식물에 적용하여 비료로서의 가능성 평가하였다.
- 하지만 폐수로부터 회수된 struvite를 회수하여 비료로서 이용하는 연구는 실험실 및 현장 연구 수준에서 그 가능성이 증명된바 있으나 이를 경제성 있는 상품으로 개발하는 데는 기술적으로 한계가 있으며 완성되어 있지 않음.
- 세제, 식료품 및 화장품에 첨가되는 인은 일반적으로 “rock phosphate”를 정제하여 인을 회수하여 사용하는 방법을 많이 사용하고 있으나 인을 정제하는 과정에서 에너지 비용이 많이 들기 때문에 폐수로부터 회수되는 struvite를 정제하여 인을 회수하는 기술을 개발하려는 움직임이 최근 들어 발견됨. 현재까지 struvite를 정제하여 상업적으로 이용하는 기술이나 연구 논문은 없음

현재 해외 기술들을 종합해 볼 때 축산분뇨의 영양염류 처리과정에서 발생하는 struvite를 적절히 가공한다면 비료로서 개발이 가능하고 국내는 물론 해외에 까지 상품화할 수 있는 기술로서 판단된다.

## 제7장 참고 문헌

- 권성환, 이상민, 신정훈, 정진영, 손대회, 정윤철, “혼합비와 HRT에 따른 음식물 쓰레기 산발효물과 하수슬러지의 병합소화에 관한 연구”, 한국폐기물학회지, 20(2), 136-145 (2003)
- 김남천, 유기영, 안중우, 김영준, 허관, 정연구, 배재근, “혐기성소화공정에 의한 바이오가스화의 기술 원리 및 응용(음식물쓰레기 및 하수슬러지의 혐기성소화기술)”, 한국유기성 폐자원 학회, 10(1), (2003)
- 김성중, 권혁영, 지영환, 송한조, “밀폐형 ATAD system을 이용한 하수슬러지/음식물 쓰레기 통합처리 공정설계”, 폐기물 자원화, 8(3), 129-137 (2000)
- 김양지, 김성일, 신범식, 안기섭, 김종수, 혐기성미생물에 대한 암모니아의 농도 및 식중원의 영향, 한국환경농학회지, 23(1), 1-6 (2004)
- 김영환, 황인호, 최영익, 강현, 강은경, 이창소, 임영욱, “ATAD 방식을 이용한 하수잉여 슬러지저감에 관한 연구 (1)”, 2001 공동 추계 학술발표회 논문, 191-194 (2001)
- 김영환, 황인호, 최영익, 강현, 강은경, 이창소, 임영욱, “ATAD 방식을 이용한 하수잉여 슬러지저감에 관한 연구 (2)”, 2001 공동 추계 학술발표회 논문, 127-130 (2001)
- 김정권, 이영현, 김철희, 정유진, 성낙창, “음식물쓰레기와 하수슬러지의 혼합소화 처리에 관한 연구”, 대한환경공학회지, 21(5), 951-957 (1999)
- 김종수, 이국희, 사동민, 양돈폐수 처리를 위한 혐기성 생물반응기의 성능 비교, 대한환경공학회지, 22, 2047-2058 (2000)
- 김종수, 서준원, 사동민, 암모니아 제거가 양돈폐수의 이단 ASBF 반응기에 의한 혐기성 소화에 미치는 영향, 한국폐기물학회지, 18, 60-68 (2001)
- 김종수, 양돈폐수의 혐기성 소화에 대한 암모니아의 영향, 한국유기성폐자원학회지, 10(1), 102-108 (2002)
- 배재근, 바이오매스 & 바이오가스화 기술, 도서출판 아진 (2008)
- 변임규, 이철희, 김영규, 박태주, “2단 혐기성 소화조를 이용한 하수슬러지와 음식물쓰레기의 혼합처리”, 한국물환경학회 춘계학술발표회 논문 초록집, 269-272 (1999)
- 부산대학교, 환경기술 산업개발 연구센터, “환경보전을 위한 가축분뇨 고도처리 및 자원화 기술개발”, 농림기술개발사업의 연구보고서 (2002)
- 송영채, “유기성 폐기물의 고효율 메탄발효,” 박사학위논문, 한국과학기술원 (1995)
- 신항식, 김현우, 한선기, 강석태, “하수슬러지와 음식물쓰레기의 혼합소화시 혼합비율과 기질농도에 따른 분해특성”, 한국유기성폐자원학회지, 10(1), 96-101 (2002)
- 에너지관리공단 신재생에너지센터, 바이오(유기성폐자원), 신재생에너지 RD&D 전략 2030시리즈 3 (2008)

- 장덕, "혐기성소화의 온도영향에 관한 동역학적 연구", 박사학위논문, 서울대학교 (1987)
- 허남효, 박순철, 이진석, 강호, "음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 혐기성 통합소화: 음식물쓰레기 혼합비율이 혼합폐기물의 용해도와 생분해도에 미치는 영향", 대한환경공학회지, 25(8), 1050-1058 (2003)
- 허남효, "Biogas 회수를 위한 음식물 쓰레기와 하수슬러지의 고율 혐기성 통합소화" (2004)
- 홍영석, 배재호, "열전처리와 반응조 형태가 고형 유기물의 혐기성 처리에 미치는 영향", 대한상하수도학회지, 10, 104-115 (1996)
- 환경부, 2003년 폐기물 통계 (2004)\
- 환경부·농림부, 가축분뇨 관리·이용 대책 (2004)
- 환경부, 2004 4/4 음식물쓰레기 공공·민간 처리시설 운영현황 (2005)
- Ahring, B.K. and Johansen, K., "Anaerobic digestion of source-sorted household waste together with manure and organic industrial waste," In Proceeding of International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Venice, Italy, pp. 203-208 (1992)
- Angelidaki, A., Ellegaard, L. and Ahring, B.K., A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrate: focusing of ammonia inhibition, *Biotechnol. and Bioengng.*, 42, 159-166 (1993)
- Bohn, H.L., Biofilter Media:, Air & Waste Manage.Assoc., 89th Annual Meeting & Exhibition, June 23-28, 96WP87A.01 (1996)
- Cheunbarn, T. and Pagilla, K.R., Aerobic thermophilic and aeaerobic mesophilic treatment of sludge, *J. EE, ASCE*, 126(9), 790-795 (2000)
- Chynoweth, D.P., A novel process for anaerobic composting of municipal solid waste, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28-29, 421-432(1991)
- Chynoweth, D.P., Turick, C.E., Owen, J.M., Jerger, D.E. and Peck, M.W., "Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks," *Biomass Bionenergy*, 5(1), 95-111 (1993)
- Cübler, H. and Wild, M., The BAT process, high rate biomethanisation of biogenous solid wastes, *Proceedings of International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Venice, Italy*, pp. 535-538 (1992)
- de Bashan, E., Bashan, Y., Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water Research*, 38, 4222-4246 (2004)

- De Baere, L., "High rate dry anaerobic composting process for the organic fraction of solid waste," *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 15, 321-330 (1985)
- De Laclos, H.F., Desbois, S. and Saint-Joly, C., Anaerobic digestion of municipal Solid Waste organic waste: Valorga full-scale plant in Tilbure, the Netherlands, *Wat. Sci, Tech.*, 36(6-7), 457-462 (1997)
- Demcirkler, E. and Anderson, F.K., Effect of sewage sludge addition on the start-up of the anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste, *Environmental Technology*, 19, 837-843 (1998)
- Diaz, L.F., Savage, G.M., Trezek, G.J. and Golueke, C.G., Biogasification of municipal solid waste, *Transactions of the ASME. Journal of Energy Resources Technology*, 41(3), 283-290 (1981)
- Gee, C.S. and Kim, J.S., Nitrite accumulation followed by denitrification using sequential batch reactor, *Water Science and Technology*, 49(5-6), 47-55 (2004)
- Diwani, G.E, Rafie, S.E., Ibiari, N.N.E, El-Aila, H.I., Recovery of ammonium nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer, *Desalination*, 214, 200-214 (2007)
- Fothergill, S. and Mavinic, D.S., VFA production in the thermophilic aerobic digestion of municipal sludges, *J. EE, ASCE*, 126(5), 389-396 (2000)
- Hedegaard, M. and Jaensch, V., Anaerobic co-digestion of urban and rural wastes, *Renewable Energy*, 16, 1064-1069 (1999)
- Hepner, S., Striebig, B., and Regan, R., Odor generation and control from the Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion(ATAD) process. In *Proceedings of the Water Environment Federation specialty conference on Odours and Toxic Air Emissions*, Albuquerque, New Mexico. Water Environment Federation, Alexandria, Va. (2002)
- Kang, H. and Weiland, P., Ultimate anaerobic biodegradation of some agro-industrial residues, *Bioresource Technology*, 43, 107-111 (1993)
- Kim, J.S. and Kim, S.I., Anaerobic digestion of organic wastes, *SERES 2002, Wastes Recycling, Today and Tomorrow*, 217-232 (2002)
- Kim, Y.K., Kwak, M.S., Lee, S.B., Lee, W.H., and Choi, J.W., Effects of pretreatment on thermophilic aerobic digestion, *J. EE., ASCE*, 128(8), 755-763 (2002)
- Lee, G.H., Seo, J.W. and Kim, J.S., Performance Evaluation of Anaerobic Bioreactors and Effects of Ammonia on Anaerobic Digestion in Treating Swine Wastewaters, *Kor. J. of Environ. Agri.*, 25(3), 195-201 (2006)

- Li, X.Z., Zhao, Q.L., Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer, *Ecological Engineering*, 20, 171-181 (2003)
- Mavinic, D.S., Mahendrakar, V., Sharma, A., and Kelly, H.G., Effect of microaerobic conditions on autothermal thermophilic aerobic digestion process, *J. EE, ASCE*, 127(4), 311-316 (2001)
- Rintala, J.A. and Järvinen, K.T., Full-scale mesophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: methane production characteristics, *Waste Management Research*, 14(2), 163-170 (1996)
- Rittmann, B.E. and McCarty, P.L., *Environmental Biotechnology : Principles and Applications*, McGraw-Hill (2001)
- Six, W. and De Baere, L., Dry anaerobic conversion of municipal solid waste by means of the DRANCO process, *Wat. Sci, Tech.*, 25, 295-300 (1992)
- Staton, k.L., Alleman, J.E., Pressley, R.L., and Eloff, J., 2nd Generation autothermal thermophilic aeration digestion: concep-tual issues and process advancements. In *Proceedings of the WEF/AWAM/CWEA joint residuals and biosolids management conference*. Atlanta. Ga., 12-16 February 2001. Water Environment Federation, Alexandria, Va. (2001)
- Stensel, H.D., and T.E. Coleman, *Assessment of Innovative Technologies for Wastewater: Treatment: Autothermal Aerobic Digestion(ATAD)*, Preliminary Report, Project 96-CTS-1 (2000)
- ten Brummeler, E., "Full scale experience with the BIOCELL process," *Wat. Sci, Tech.*, 41(3), 299-304 (2000)
- LaPara, T.M., Konopka, A., Nakatsu, C.H., and Alleman, J.E., Thermophilic aerobic wastewater treatment in continuous-flow bioreactors, *J. EE, ASCE*, 122(8), 739-744 (2000)
- Willinger, A., Wyder, K. and Metzler, A.E., KOMPOGAS-a new system for the anaerobic treatment of source sepatrated waste, *Wat. Sci. Tech.*, 27(2), 153-158 (1993)

## 주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.