

전자선 전처리에 의한 혐기성 소화조의 효율모니터링 및 타전처리와의 비교

현 승 훈 · 황 문 현 · 박 수 진 · 장 남 정 · 김 인 수 · 강 창 민* · 양 창 환**

광주과학기술원 환경공학과, 초당대학교 환경공학과*, (주) 일류기술**

I. 서 론

혐기성 소화공정은 하수처리장에서 발생하는 하수슬러지를 최종적으로 처분하기 위한 안정화와 고농도 유기성 폐수 및 폐기물의 주된 처리기술로서 널리 사용되고 있다. 그러나 혐기성 소화공정은 다른 물리·화학적 처리와 비교할 때 2차 오염문제가 적고, 동시에 메탄가스 발생 등의 장점에도 불구하고 긴 처리시간, 악취발생 등의 단점으로 인하여 제한적으로 사용되고 있는 실정이다. 따라서, 현재 진행중인 연구들은 긴 처리시간에 초점을 맞추어 Biofilter, UASB 등의 공정 개선과 산·알칼리처리법, 열처리법, 초음파 처리법, 전자선 처리법(Christopher and Nicholas, 1996; Chiu et al., 1997; Borrelly et al., 1998) 등이 개발되었다. 전처리법은 하수슬러지 대부분이 미생물임을 고려할 때, 기존 재래식 혐기성공정에서 세포벽 등의 생물학적 난분해성 물질에 의한 처리효율의 저하와 처리시간이 길어진다는 단점을 극복하는 데에 그 목적이 있다. 이러한 전처리법 중의 하나인 전자선 처리법은 비교적 최근에 적용하고 있는 처리법으로서, 물에 전자선을 조사하였을 때 강력한 산화제와 환원제의 동시 발생에 의한 OH 라디칼을 이용하는 것이다. 전자선 처리법의 장점은 타 처리법에 비해 약품소요가 없으며, 침강성을 증진시키고, OH 라디칼의 강력한 산화에 의한 독성물질과 난분해성물질의 처리에 탁월한 효과를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 하수 슬러지를 전자선 전처리하여 이를 lab-scale 혐기성 반응조에 적용함으로써 전자선 전처리를 수행하지 않은 대조 반응조와의 비교 연구를 수행하였으며, 전자선과 타 전처리 방법을 이용하여 비교 연구를 수행하였다.

II. 실험 방법

1. Lab Scale 반응조 운전

1) 유입수 성분분석

전자선 가속기는 1 MeV, 40kW급 ELV-4 model을 이용하였고, 종전 연구결과 최적 슬러지 전처리 조건이었던 깊이 0.5cm, 조사강도 7kGy에서 0.6sec동안 조사하였다. 분석항목은 pH, alkalinity, TS, VS, TCOD, SCOD, protein 그리고 VFAs였다. 20 mesh 체를 이용하여 농축슬러지의 협잡물을 제거한 후 농축슬러지 반응조의 유입수(R-L)로 이용하였고, 이 농축 슬러지를 전자선 전처리하여 전자선 전처리 반응조(E-L)의 유입수로 사용하였다.

2) 반응조 set-up

연속식 lab scale 반응조의 재질은 아크릴이고, 반응조 부피는 10L중 실 운전부피가 7.7L이며, 35 ± 1 °C의 온도 유지를 위하여 열선 및 보온재를 사용하였다. 반응조 상단은 상등액을 분리할 수 있는 개량형 UASB로 설계하였다. 반응조 혼합은 발생된 biogas 순환과 슬러지 순환방식을 이용하였다. 반응조에 유입되는 슬러지는 water cooling system (4°C유지)에 보관하여, HRT의 변화에 따라 펌프를 사용하여 자동 유입되도록 설계하였으며, 물리적인 혼합을 위해 motor를 설치하였다. 반응조 초기 start-up시 각 슬러지에 순화된 MCR과 혐기성 소화조의 소화 슬러지를 1 : 1로 혼합하여 부피 7.7L로 채웠다. 전자선 전처리 된 시료와 농축 슬러지를 유입수로 하는

[연락처] (우)500-712 광주광역시 북구 오룡동 1번지 광주과학기술원 환경공학과,

김인수 Tel : 062) 970-2477, Fax : 062) 970-2434, E-mail : iskim@kjist.ac.kr

2개의 lab scale 반응조를 6개월간 운전하였다. HRT는 60일로 70일간, 30일로 80일간, 20일로 30일간 운전하였다. 각 반응조의 유출수를 1일 1회 채취하여 pH, TSS, VSS, SCOD, 그리고 VFAs를 분석하였다. 발생하는 biogas는 gas 포집 bag을 사용하여 wet gas meter로 발생량을, GC로 성분을 분석하였다.

2. 타 전처리(열, 초음파 처리 등)와 전자선 방법과의 비교

산처리는 1N H₂SO₄을 주입하여 pH Meter로 pH를 3, 4, 5,로 조정하였고, 알칼리처리는 1N NaOH을 주입하여 pH를 9, 10, 13로 조정하여 1일간 방치하였다. 열처리는 Dry oven을 이용하여 온도를 50, 100, 150, 200°C로 설정하였고, 시료가 각 온도에 도달한 뒤 각각 30분간 처리했다. 동시에 열처리로 인한 수분증발과 그에 따른 부피변화를 방지하기 위해 시료를 실리콘 고무와 알루미늄 캡으로 밀봉하였다. 초음파처리는 Ultrasonic Processor (SIGMA Chemical, USA)을 400-Watts, 20 kHz, Amplitude 30% 조건하에서 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60분간 처리하였다. 또한 처리시 발생하는 열에 의한 영향을 방지하기 위하여 시료를 Water-bath에 정치시켜 온도를 25 ± 2°C로 유지시켰다. 동시에 초음파 처리시 발생하는 열(20~73°C)이 용해화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 온도조정을 실시하지 않은 실험을 병행했다. 시료는 처리 후 4 ± 2°C에서 냉장 보관하였다.

산·알칼리 처리, 열처리, 초음파처리 후 각 시료를 멸균된 culture vessel 50ml에 전처리 시료를 10ml 취한 후 N₂ 99.9% gas를 이용해 플라싱을 하면서, culture를 20ml를 접종하여 전체량을 30ml로 하였다. 접종 후 septum으로 완전히 밀봉하였으며, 항온실에서 35 ± 1°C, 200rpm으로 교반하면서 시간에 따른 biogas 발생량을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Lab Scale 연속반응조 운전

1) 유입 슬러지의 특성분석

전자선 가속기(1 MeV, 40 kW급 ELV-4 model)를 이용하여 전자선 조사된 슬러지와 농축슬러지의 특성변화를 Table 1에 나타내었다. 전자선 조사후의 pH는 거의 변화가 없었으며, 6.0 ± 0.4를 나타내었다. 전자선 조사로 인한 TS 및 VS의 변화는 거의 없었으며, SCOD는 전자선 조사 후 150%의 증가를 나타내었으며 살아있는 세포에서 건조무게의 40 ~ 70%를 차지하는 단백질은 전자선 조사로 인해 280% 증가하였다. 이는 전자선 조사를 통해 미생물의 세포벽이 파괴되어 내부 물질이 용출되었기 때문으로 사료된다. VFAs은 주로 acetate (HAc), propionate (HPr), iso-butyrate (i-HBu), n-butyrate (n-HBu), valerate (HVa) 그리고 다른 VFAs로 이루어진다. 본 연구에서 전자선 조사후의 VFAs는 감소하였다. 전체 VFAs 중 acetate는 약간 증가하였고, propionate는 24%, butyrate는 47%의 감소를 나타내었다.

Table 1. The characteristics of raw and E-beam pre-treated sludge

	Raw sludge	E-beam pretreated sludge
pH	6.0 ± 0.2	6.0 ± 0.4
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	500 ± 80	600 ± 50
TS (mg/L)	20,000 ± 2,000	20,000 ± 1,500
VS (mg/L)	12,000 ± 1,500	12,500 ± 1,000
TCOD (mg/L)	25,000 ± 5,000	25,000 ± 3,000
SCOD (mg/L)	600 ± 50	900 ± 50
Protein (mg/L)	160 ± 20	450 ± 50
VFAs (mg/L)	200 ± 20	180 ± 20

2) Lab scale 반응조 운전

초기 운전 시작시에 각각의 반응조내의 MLVSS 값이 11,000 mg/l 정도였으나 시간이 지남에 따라 전자선 전처리 된 반응조 (E-L)의 경우 농축슬러지 반응조(R-L)보다 3배가량 고농도의 MLVSS를 유지하였다. MLVSS에 따른 회분식 실험의 결과를 고려한다면 고농도의 미생물 확보에 전자선 전처리된 슬러지를 유입수로 한 반응조가 HRT 단축이나 biogas 발생량면에서 우수할 것으로 사료된다. Figure 2는 유출수의 TSS와 VSS를 나타낸 것이다. 운전하는 동안 최적의 순환 gas유량을 결정하기 위해 유량계를 이용하여 초반에는 300ml/min에서 시작하여 반

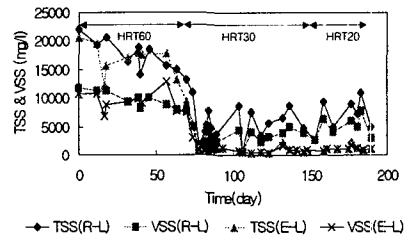


Figure 2. TSS and VSS of R-L and E-L reactors effluent.

용조가 안정화까지 100ml/min이하로 조절 하였는데, 안정화되었다고 판단된 50일 이후에 순환gas 유량을 50ml/min이하로 고정시켰다. 따라서 초기 HRT 60일간은 반응조 내부의 SS가 유출수로 밀려나와 유출수내의 TSS의 농도가 높은 값을 보였다. 75일 이후 R-L의 유출수는 큰 변동을 보이거나 E-L의 경우 안정적인 값을 보였다. 이는 전자선 전처리된 슬러지에 순용된 미생물간의 응집상태가 양호하고 슬러지층 형성에 유리하여 고농도의 미생물을 유지 할 수 있었기 때문이라 사료된다. R-L과 E-L 반응조의 유출수 pH는 7.1과 7.3으로서 거의 일정하였고, 반응조 유출수 VFAs의 농도는 반응조 운전초기부터 감소되는 경향을 보이다가 정상상태가 된 후 각 30.8과 14.2 mg/L의 일정농도를 보였다. Figure 3은 유출수의 SCOD의 제거율을 나타낸 것으로 E-L의 경우에는 HRT를 30일에서 20일로 단축하여도 수질이 안정적이었다. HRT 20일 이후부터는 E-L가 유입수 900, 유출수 351으로 R-L은 유입수 600, 유출수 410으로 E-L이 약 90% 정도 높은 제거율을 보이고 있다. 초기 약 30일간 SCOD가 전혀 처리되지 않고 오히려 유출수 수질이 낮은 이유는 MCR과 소화슬러지를 혼합한 반응조 초기 슬러지의 SCOD가 1,300mg/l 정도로 유입수의 SCOD보다 높고 또한 처리되지 않은 상태로 유출수로 쏟아져 나왔기 때문이라 사료된다. 하지만, 시간이 지남에 따라 슬러지 층이 형성이 되고 특히 E-L이 높은 MLVSS를 유지함에 따라 SCOD제거율이 증가함을 알 수 있었다. Figure 4는 메탄의 생성량을 나타낸 것인데, 안정화 단계인 초기에는 각각의 반응조에서 소량의 gas가 발생하다가 40일 이후부터는 R-L에서 평균 320ml/d, E-L에서 평균 400ml/d의 메탄 gas가 발생하였다. E-L의 경우 gas량은 점차 HRT가 줄어들수록 증가하는 경향을 보였고, HRT 20일에서도 biogas 발생량이 지속적으로 증가하므로 HRT20일 운전에 큰 무리가 없다고 사료된다. 메탄은 전체 biogas의 70-75%정도였으며 E-L의 경우가 R-L보다 20%의 메탄 생성량 향상을 보였다. 각각의 반응조에서 일정량의 슬러지를 채취하여 각 MCR과의 활성도를 biogas발생량으로 알아 본 결과 HRT 30일 기준으로 R-L의 경우가 MCR과 비교해 72%(최종gas량 120시간까지 22 : 16ml), E-L의 경우가 81%(최종gas량 120시간까지 22 : 18ml)로 나타났다. 이는 연속 반응조의 환경이 MCR만큼 이상적이지 못하기 때문으로 사료되며, E-L의 경우가 scale의 변화에도 불구하고 좋은 활성을 유지했다고 할 수 있겠다.

2. 타 전처리와 전자선 전처리의 비교

각 처리법 중 가장 처리 효율이 좋은 최적의 조건과 전자선 처리를 SCOD, VSS/SS, 단백질, 그리고 gas 발생량별로 비교해 보았다. Figure 5는 처리방법별 SCOD의 변화율을 나타낸 것으로 처리 전후 SCOD의 변화는 전자선 전처리가 가장 낮은 것으로 나타났다. 하지만, 전자선은 조사강도가 7kGy 조건임을 고려한다면 정확한 비교대상은 될 수가 없을 것으로 사료된다. Figure 6은 VSS/SS의 변화율을 나타낸 것으로 SCOD의 증가폭이 클수록 그 비가 작았다. 알칼리, 초음파와 전자선 조사에 의한 전처리는 SCOD가 2배 이상 차이

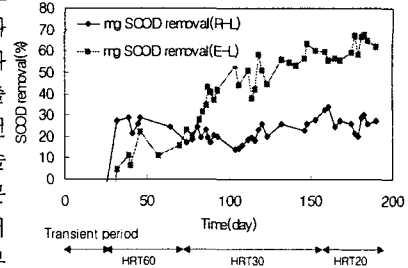


Figure 3. mg SCOD removal percent of R-L and E-L reactors effluent.

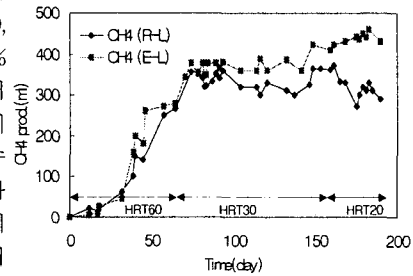


Figure 4. Methane production volume of R-L and E-L reactors.

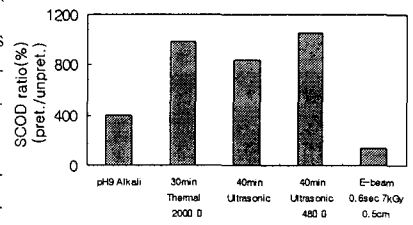


Figure 5. The ratio of pretreated sludge SCOD/untreated sludge SCOD at various methods

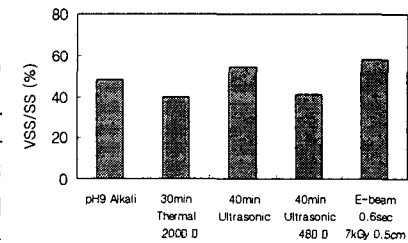


Figure 6. The ratio of pretreated sludge VSS/SS at various methods

를 보이지만 VSS/SS의 비는 큰 차이는 보이지 않았다. Figure 7은 단백질의 변화율을 나타낸 것인데, 전자선 전처리가 다른 처리에 비해 짧은 시간에도 불구하고 단백질 용출에 유리함을 알 수 있었다. 이는 상대적으로 전자선 에너지가 미생물의 세포벽을 파괴하는데 다른 어떤 처리보다 효과적이기 때문이라 사료된다. Figure 8은 초기 50시간까지의 누적 gas량을 나타낸 것으로 열처리, 초음파처리, 전자선 전처리가 biogas 생성면에서 비슷한 값을 보였다. 하지만 전자선의 짧은 전처리 시간을 고려한다면 다른 전처리에 비해 혐기성 소화효율 향상에 크게 기여했다고 사료된다. 알칼리, 초음파의 경우 고흡성 VSS가 용해성 VSS로 전환되어 SCOD증가가 높았으나, 단백질 용출에는 전자선에 미치지 못하였다. 따라서 초기 50시간의 gas 발생량이 전자선만큼 우수하지 못했다고 사료된다. 열처리의 경우는 모든면에서 전자선과 같거나 우수했지만 처리 시간이 30분임을 고려한다면 결코 전자선 보다 우세하다고 결론지을 수는 없다고 사료된다.

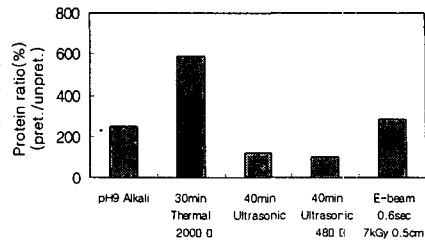


Figure 7. The ratio of pretreated sludge protein/untreated sludge protein at various methods

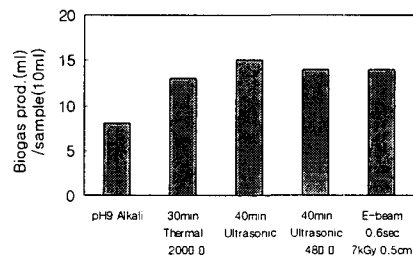


Figure 8. The gas production volume(ml) 10ml sample at various pretreated methods during 50hrs

IV. 결론

실 부피 7.7L인 개량형 UASB 형태의 혐기성 반응조를 전자선 전처리된 슬러지와 일반 농축 슬러지를 유입수로 하여 약 6개월간 운전하였으며, 반응조의 HRT 단축과 COD제거율 향상, 그리고 biogas 발생량에 대한 연구를 수행하였다. 또한 산, 알칼리, 열, 초음파 와 전자선 전처리의 효과를 비교하기 위해 여러 전처리와의 비교 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

Lab scale 반응조를 운전한 결과 전자선 전처리한 반응조(E-L)의 경우가 미처리된 농축 슬러지(R-L)보다 COD 제거율이 90% 높았으며, 메탄 생성량은 20% 향상되었다. E-L의 경우 HRT를 20일로 유지하였음에도 VFAs축적이나 biogas 발생량 감소등의 문제가 나타나지 않았다. 반응조 순환 gas 유량은 50ml/min 이가 적당하였고, MCR과 비교한 미생물의 활성도는 E-L의 경우가 MCR의 81%로 양호한 활성도를 유지하였으며, 미생물 확보량도 R-L에 비해 3배 가량 우수한 것으로 나타났다.

전자선 전처리는 산, 알칼리, 초음파 그리고 열처리에 비해서 COD 용해도 면에서는 우수하지 못하였으나, 단백질 용출과 biogas 생성면에서 짧은 시간에 비해 탁월한 효율을 보여 주었다.

V. 감사의 글

본 연구는 한국과학기술평가원(KISTEP) '00 원자력연구개발 중·장기계획사업중 입자빔이용기술개발 II의 연구비, 그리고 과학재단지원의 우수연구센터인 환경모니터링연구센터 및 일부 두뇌한국 21 사업비 지원에 의하여 이루어졌으며 감사의 뜻을 표합니다.

VI. 참고 문헌

1. Borrelly, S.I., Sampa, M.H.O., Uemi, M., Del, M.N.L. and Silveira, C.G. : "Domestic effluent : Disinfection and organic matter removal by ionizing radiation", Environmental Applications of Ionizing Radiation, pp. 369-380 (1998)
2. Christopher, J. R. and Nicholas, J. N. : "Pretreatment technology for the Beneficial Biological Reuse of Municipal Sewage Sludge", Appl. Biochemistry and Biotech., Vol. 57/58, pp. 983-991 (1996)
3. Chiu, Y. C., Chang, C. N., Lin, J. G. and Huang, S. J. : "Alkaline and Ultrasound Pretreatment of Sludge before Anaerobic Digestion", Wat. Sci. and Tech., Vol. 36, No. 11, pp. 155-162 (1997)