

## 하수처리장 에너지 자립화를 위한 고도화학침전 슬러지의 메탄잠재력 평가

천민선<sup>1a</sup> · 김형호<sup>2</sup> · 배호관<sup>1b,†</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 사회환경시스템공학과 · <sup>2</sup>부산환경공단

## Biochemical Methane Potential of Chemically Enhanced Primary Treatment Sludge for Energy-Independence of Sewage Treatment Plants

Minsun Chun<sup>1a</sup> · Hyoungho Kim<sup>2</sup> · Hyokwan Bae<sup>1b,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

<sup>2</sup>Busan Environmental Corporation

(Received 7 July 2020, Revised 29 July 2020, Accepted 30 July 2020)

### Abstract

By introducing chemically enhanced primary treatment (CEPT) in the first stage of sewage treatment, organic matter in sewage can be effectively recovered. Because CEPT sludge contains a high biodegradable organic matter in volatile solids (VS), it is feasible to convert the collected CEPT sludge into energy through anaerobic digestion. This study examined the properties and biochemical methane potential (BMP) of the CEPT sludge obtained from a sewage treatment plant located in an ocean area. The CEPT sludge contains a VS content of 37,597 mg/L, which is higher than that of excessive sludge (ES), i.e., 33,352 mg-VS/L. In the methane generation reaction, the lag period was as short as 1 to 2 days. The BMP for the CEPT sludge was  $0.57 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{removed}}$  which is better than that of ES, i.e.,  $0.36 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{kg-VS}_{\text{removed}}$ . Unfortunately, the CEPT sludge showed a high salinity as 0.56 ~ 0.75% probably due to the saline sewage. Due to the salinity, repeated BMP testing in a sequencing batch reactor showed significantly low methane production rates and BMPs. Also, the ES showed a strongly reduced BMP when the salinity was adjusted from 0.20 to 0.70% by NaCl. The ES mixture with higher CEPT content showed a better BMP, which is suitable for co-digestion. Besides, anaerobic digestion for 100% CEPT sludge can be a considerable option instead of co-digestion.

**Key words** : Anaerobic Digestion, Biochemical Methane Potential, Chemically Enhanced Primary Treatment, Energy-positive Sewage Treatment, Salinity

<sup>1a</sup> 석사과정(Master Student), minsun1294@pusan.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0003-2201-8132>

<sup>2</sup> 연구원(Researcher), hahaha@beco.or.kr, <https://orcid.org/0000-0001-7411-0366>

<sup>1b</sup> Corresponding author, 교수(Professor), hyokwan.bae@pusan.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0002-2422-9411>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. Introduction

산업화와 도시화로 인해 현대 사회는 급속한 경제성장을 이루게 되었다. 이로 인해 물 사용량은 매년 증가하게 되었고, 도시의 하수슬러지 발생량도 점차 증가하게 되었다. 하수슬러지는 해양투기, 매립, 비료화, 연료화, 소각, 열분해 등으로 하수처리장에 따라 다양하게 처리되어 왔으나 하수 슬러지 발생량의 30~40%에 해당하는 양을 처분해 오던 해양투기가 2012년부터 금지되면서 하수슬러지의 처리비용은 상승하게 되었다. 이로 인해 슬러지 처리에 대한 새로운 대안의 필요성이 증대되었다. 뿐만 아니라, 하수처리장의 에너지 자립화에 대한 이슈가 커지면서 하수처리장은 에너지 다소비 시설에서 벗어나 에너지를 생산하는 “에너지 Positive”형 시설로 발전하기 위한 기술도 요구되고 있다. 이러한 이슈들에 대한 대표적인 대안으로 슬러지 감량화와 더불어 대체 에너지를 얻을 수 있는 혐기성 소화(Anaerobic Digestion) 기술을 적용할 수 있다. 혐기성 소화는 1881년 개발된 이후 유기성 폐기물을 처리하는 기술로 전 세계적으로 사용되어 왔다(Khalid et al., 2011; Zhang et al., 2016). 혐기성 소화는 산소가 없는 혐기 조건에서 미생물이 생물학적으로 분해 가능한 유기물을 가수분해 단계, 유기산 생성단계, 메탄 형성단계 총 3단계를 거쳐 최종적으로 메탄과 이산화탄소를 생성하는 반응이다(Parkin and Owen, 1986). 이러한 미생물들은 환경조건에 민감하게 반응하기 때문에 최적의 설계가 필요하다(Cho et al., 2014). Biochemical Methane Potential (BMP) 평가는 유기성 폐기물의 메탄수율과 생분해도를 측정하는 회분식 실험으로 널리 사용되고 있다. 뿐만 아니라, BMP 평가는 다양한 기질에 대하여 혐기성 소화 전후의 특성을 평가하는 중요한 도구로서 사용된다(Da Silva et al., 2018). BMP 평가 시 기질의 특성, 미생물의 종류 및 투입량, 배양조건에 따라 메탄발생량 및 수율이 다르게 측정될 수 있으나, BMP는 여전히 혐기성 소화 미생물과 기질 슬러지의 특성을 반영하는 유용하고 간편한 평가방법이다(Filer et al., 2019; Song et al., 2010).

하수는 더 이상 단순한 폐기물이 아닌 에너지로 전환 가능한 큰 가치를 지니는 자원이다. 하수의 잠재력을 최대한 이용하는 A-B 공정을 통해 하수처리장은 “에너지 Positive”형 하수처리장으로 발전할 수 있다(Gu et al., 2018). A-B 공정에서 A 단계는 유기물을 회수하고, B 단계는 질소를 제거한다. A 단계에 대표적으로 사용하는 반응은 고도화학침전법(Chemically Enhanced Primary Treatment, CEPT)과 고속활성슬러지법(High Rate Activated Sludge, HRAS)이 있다. 이 중에서 CEPT는 Alum( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ ), Polyaluminum Chloride(PAC), Ferric Chloride( $FeCl_3$ ) 등의 알루미늄과 철 계열의 응집제(Exall and Marsalek, 2013)를 이용하여 유기물을 응집/침전하여 회수하는 비용효율적인 방법이며 낮은 에너지 요구량, 조작 및 유지보수의 용이함의 이유로 하수뿐만 아니라 산업용폐수처리에도 널리 사용되어왔다(Wang et al., 2009). 기존의 1차 처리공정의 제거효율은 TSS는 70%, T-P는 10%에 미쳤으나, CEPT를 통해 TSS는 90%, COD는

60%, T-P는 90%까지 제거할 수 있다(De Feo et al., 2013; Gong et al., 2017). 뿐만 아니라 기존의 1차 처리공정과 비교하여 CEPT는 응집제의 투입량에 따라 유속과 온도 변화에 쉽게 적응할 수 있으며, 수리학적체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)을 줄여 최대 50%까지 CEPT 반응기의 체적을 축소시킬 수 있다(Bezirgiannidis et al., 2019). 그러나 CEPT 공법은 기존의 1차 처리공정에 비해 약 1.5~2.0배 더 많은 슬러지를 발생시키는 문제점이 있다(Xu et al., 2009). 문헌에 따르면 증가된 45%의 슬러지 중에서 33%는 고형물 포획이 강화되어서 발생되었으며(Wan et al., 2016), 유기물이 풍부하고 생분해도가 높으며 혐기성소화조 공정에서 바이오가스 생산량을 늘릴 수 있다(Gori et al., 2013). 따라서 CEPT 슬러지는 혐기성 소화를 통한 바이오 가스 생산에 적합하다(Bae, 2018; Wan et al., 2016).

기존의 1차 슬러지와 비교하였을 때, CEPT 슬러지는 철과 알루미늄같은 금속의 결합으로 인해 다른 특성을 가지게 되는데 예를 들면 염분, Polymer 및 유기물의 함량이 다르다. 즉, 혐기성 소화시에 기존과 다른 반응특성을 나타낼 것이다(Ju et al., 2016). CEPT 슬러지를 이용한 혐기성 소화에 관한 연구 사례는 다수 보고되고 있지만(Jing et al., 2019; Kooijman et al., 2017; Shewa et al., 2020; Taboada-santos et al., 2019), 염도 영향 및 일반슬러지와와의 혼합비율에 관한 보고는 미미하다. 혐기성 소화에서  $Na^+$ 는 미량의 농도에서는 메탄균 성장에 필수적인 것으로 알려져 있으나, 고농도에서의  $Na^+$ 는 메탄균의 활동과 대사에 강하게 영향을 미치는 것으로 보고되었다(Chen et al., 2008). 본 연구에서는 부산에 위치한 염도를 포함한 CEPT 슬러지를 대상으로 BMP 평가를 반복 수행하여 바이오가스 발생의 안정성을 알아보고, 잉여슬러지와와의 병합소화를 통해 혼합비율이 메탄가스 생성 및 메탄 수율에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Substrates and Inoculum

본 연구에서 사용된 CEPT 슬러지는 부산의 A 하수처리장에서 2019년 5월부터 2020년 5월까지 1년 동안 2주에 한 번씩 정기적으로 채취하여 4계절의 동안 30개의 시료를 확보하였다. 그리고 잉여슬러지와 혐기성 소화 식종슬러지는 부산의 B 하수처리장의 혐기성 소화조와 탈수동에서 각각 채취하였고, 동일 기간 동안 28개 시료를 확보하였다. 확보된 슬러지의 유기물 함량분석을 위하여 총 고형물(Total Solids, TS), 휘발성 고형물(Volatile Solids, VS), 총 산소요구량(Total Chemical Oxygen Demand, TCOD), 용존성 산소요구량(Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD)을 분석하였다. 슬러지들의 성장 변화를 최소화하기 위해 4°C 이하의 온도에서 냉장 보관되었다. 실험에 사용할 시에는 슬러지의 품질 유지를 위해 2주 안에 채취된 신선한 슬러지를 사용하였다. 식종 미생물은 협작물 제거를 위해  $\phi 130 \times L295$  mm의 체에 걸러 사용했고, 활성의 유지를 위해 500 mL 삼각플라스크에 식종 슬러지와 기질슬러지를 각각 150 mL로 1:1의

비율로 접종하여 고무마개로 밀봉한 후 교반배양기(NB205, N-BIOTEK, Korea)에 배양되었다. 용존성 산소요구량(SCOD)과 휘발성 고형물(VS) 농도를 측정하기 위해, 1.2 um 공극의 GF/C 필터(GF/C, Whatman, UK)를 사용하여 필터링하였다.

## 2.2 Biochemical Methane Potential Test

본 연구에서는 125 mL의 혈청병(Wheaton, USA)의 100 mL를 반응을 위한 실험 용량으로 사용하였고, 식종 슬러지와 기질슬러지는 각각 50 mL로 1:1의 비율로 접종하였다(Chakraborty et al., 2018). CEPT 슬러지를 식종슬러지에 반복 적용하여 순응시키는 실험에서는 SBR(Sequencing Batch Reactor) 형태로 120 mL의 부피를 이용하였으며, 식종 슬러지 30 mL, 기질 슬러지 90 mL로 1:3 비율을 이용하였다. 최종적으로 혈청병은 고무마개와 알루미늄 덩개로 밀봉한 후 상부 기체를 3분간 질소 퍼징하여 혐기 상태로 만들어 주었으며, 35±2°C의 온도에서 150 rpm의 조건으로 교반배양기(NB205, N-BIOTEK, Korea)에서 배양되었다. 가스 발생량 측정은 10-50 mL 유리 주사기로 측정하였고, CH<sub>4</sub> 농도의 측정은 Gas Chromatography(GC) 용 Gas Tight Syringe(Syringe 81530, HAMILTON, USA)로 1 mL 채취하여 Thermal Conductivity Detector가 부착된 GC(GC-2030, Shimadzu, Japan)를 사용하였다. 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 모든 실험은 3회 반복 측정하였다.

**Table 1.** The conditions of gas chromatography

Item	Condition
GC	GC-2030 (SHIMADZU, Japan)
Column	HP-PLOT/Q (Agilent, USA)
Detector	Thermal Conductivity Detector (TCD)
Carrier Gas	Helium, 105 mL/min
Injector Temperature	40°C
Detector Temperature	260°C
Oven Temperature	200°C

## 2.3 Cumulative Gas Production

메탄의 누적 가스 발생량을 계산할 때에는 3개의 혈청병에서 발생한 메탄가스의 양을 평균을 내어 사용하였으며, 기질 슬러지 없이 식종미생물을 담은 Blank 병을 만들어 같은 조건에서 배양한 후 발생하는 가스량을 대조군으로 사용하여 실험군의 메탄 생성량에서 차감하였다. 메탄 발생량( $V_{CH_4}$ )은 식 1과 같이 계산하였다.

$$V_{CH_4}(35^\circ C) = C_1(V_1 + V_0) - C_0 V_0 \quad (1)$$

여기에서,

$V_{CH_4}$  : 생성된 메탄의 부피(L)

$C_1$  : 샘플링 시 메탄의 함량(L/L)

$C_0$  : 이전 샘플링 시 메탄의 함량(L/L)

$V_1$  : 유리주사기로 측정된 바이오 가스의 부피(L)

$V_0$  : Head space의 부피(L)

식 2와 같이, 메탄발생량을 0°C, 1기압의 표준상태로 보정하여 누적 메탄생산량을 최종적으로 산출하였다. 그리고 메탄발생량을 제거된 슬러지의 휘발성 고형물(kg-VS<sub>removed</sub>)로 나누어 메탄잠재력(m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>/kg-VS<sub>removed</sub>)을 산출하였다.

$$V_{CH_4}(STP) = V_{CH_4}(35^\circ C) \frac{273}{273+35} \times \frac{760-42.2}{760} \quad (2)$$

## 2.4 Salinity Test

실험에 사용된 CEPT 슬러지는 연안에 위치한 지리적 특성상 높은 염 농도를 보이고 있어, BMP가 영향을 받을 것으로 예상되었다. 염에 의한 영향을 알아보기 위해, 0.20%의 염도를 나타내는 잉여슬러지에 NaCl을 첨가하여 염도를 0.70%로 상승시켜 BMP를 평가하였다.

## 2.5 Chemical Analysis

총화학적 산소요구량(TCOD), 용존성 화학적 산소요구량(SCOD), 총질소(T-N), 암모니아성 질소(NH<sub>3</sub>-N), 총인(T-P)는 수질분석 키트(Humas Co, Ltd., Korea)인 HS-COD-M, HS-COD-M, HS-T-N-H(CA), HS-NH<sub>3</sub>(N)-H, HS-TP-H와 UV-VIS 분석기(Humas 3300, Humas Co, Ltd., Korea)를 사용하였다. 용존성 물질인 암모니아성 질소와 용존성 화학적 산소요구량은 GF/C 필터로 감압여과한 시료를 사용하였다. pH와 염분 측정은 pH Meter(AB150plus, Fisher Scientific, USA)와 염도계(Salt Free1000, CAS, Korea)를 각각 사용하였다. 그리고 A 하수처리장 CEPT 공정의 하수 처리효율을 확인하기 위해 3주에 걸쳐 주 1 회씩 유입, 유출수를 분석하였다. CEPT 공정의 유입수와 유출수의 TCOD, SCOD, T-N, T-P와 Suspended Solids(SS), Dissolved Solids(DS)는 수질오염공정시험기준(ME, 2017)과 Standard Method(APHA, AWWA, WEF, 2005)에 따라 측정되었다. TCOD와 SCOD는 적정법-산정과망간산칼륨법을 이용하여 측정되었고, 이때 염소이온이 과망간산에 의해 정량적으로 산화되어 양의 오차를 유발하기 때문에 염소이온의 당량만큼 황산은을 첨가하여 간섭을 제거해주었다. T-P와 T-N은 자외선/가시선 분광법을 따라 각각 880 nm, 220 nm에서 측정되었다.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Characteristics of Substrate Sludges

A 하수처리장에 설치된 CEPT 공정의 하수처리 효율을 평가하기 위하여 7일 간격으로 3회 유입수와 유출수를 분석하였다(Table 2). TCOD와 SCOD의 제거율은 각각 63.55±20.04%와 46.70±11.29%로 나타났다. A 하수처리장 CEPT 공정에서 사용하는 AlCl<sub>3</sub>와 PAC의 투여를 통한 화학적 침전법은 콜로이드에 대해 효과적인 제거 효율을 보이는데, 특히 1.2 um크기의 입자 크기에는 제거 효율 98.1%로 매우 높았으나 용존성

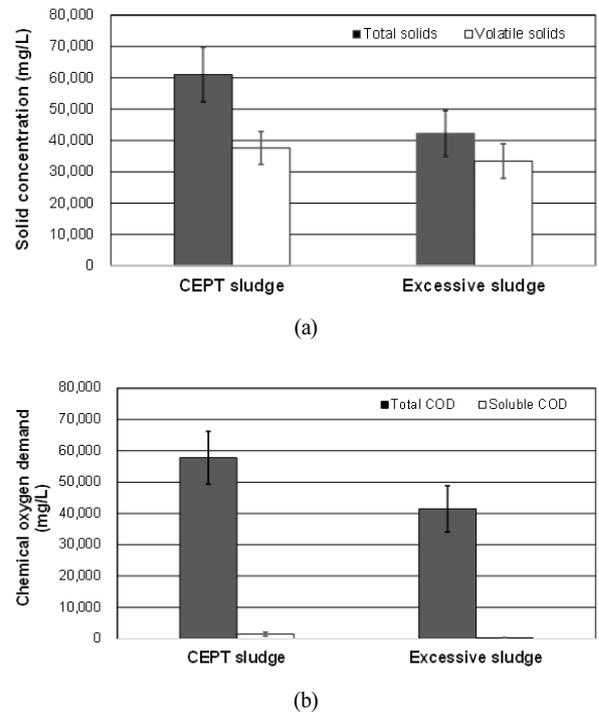
**Table 2.** The efficiency of chemically enhanced primary treatment

Item	Influent	Effluent	Removal (%)
TCOD (mg/L)	55±8	21±15	63.55±20.04
SCOD (mg/L)	34±22	18±14	46.70±11.29
T-N (mg/L)	27±1	17±4	38.35±12.82
T-P (mg/L)	3.14±0.79	1.48±0.56	53.71±8.62
VS (mg/L)	3,454±675	2,993±642	13.58±2.48
VSS (mg/L)	187±106	53±35	66.68±18.03
FSS (mg/L)	133±20	38±17	72.03±10.59
VDS (mg/L)	3,268±634	2,947±659	10.15±2.61
FDS (mg/L)	9,521±1,596	8,506±1,587	10.82±3.87
Salinity (%)	0.91±0.20	0.85±0.20	5.57±4.29

상태인 0.2 um 이하의 물질은 제거 효율이 매우 낮았다(Xu et al., 2006). 동일한 CEPT 공정이 B 공정과 함께 에너지 자립화를 목표로 하는 하수처리장에 설치될 경우, 회수된 60%의 하수 유기물을 이용하여 최대 71.5%의 에너지 자립율을 달성가능할 것이라 예상한 바 있다(Bae, 2018). 그러나, 또 다른 유기물 지표인 VS의 제거율은 13.58±2.48%로 낮게 나타났으며, VSS의 제거율은 66.68±18.03%, VDS의 제거율은 10.15±2.61%로 나타났다. AlCl<sub>3</sub>와 PAC의 투여를 통한 화학적 침전법인 CEPT 침전공정의 제거효율이 VSS와 같은 부유성 물질에게만 효과적이고 용존성 물질에 대해서는 낮은 제거효율을 나타낸다고 판단된다. COD와 Solid 기준 제거효율 다른 이유에 대하여는 하수성상과 관련된 더욱 고도화된 연구를 통한 검증이 필요하다. 본 연구에서 SCOD를 측정을 위한 필터는 1.2 um 공극의 GF/C 유리섬유 필터를 사용하였는데, 1.2 um 보다 작은 콜로이드성 유기물질이 550℃ 소각을 이용하는 VS 측정법과 화학산화를 이용하는 COD에 대한 반응성이 서로 다른 것으로 추측된다.

CEPT는 영양염류 제거에도 큰 기여를 하는데, T-N과 T-P의 경우 각각 38.35%와 53.71%의 제거효율을 나타내어서 후단 생물학적 공정에서의 영양염류 제거공정이 간편화 될 수 있다. 이를 통해 기존의 생물학적 질소제거 공정에 필요한 많은 산소소모를 줄일 수 있다(Makabifard et al., 2018). 즉, 산소 폭기비용의 절감을 통해 에너지 자립화에도 크게 기여할 것이라 예상된다. 그러나, 에너지자립화를 위해 혐기성소화를 시행한다면 질소와 인은 슬러지에 함유된 상태로 혐기성 소화조에서 분해되어 반류수의 질소, 인 농도를 증가시키기 때문에 반류수 공정에서 발생한 오염부하 및 비용 증가에 대해서는 면밀한 평가가 시행되어야 할 것이다. 염도는 5.57%가 제거되어 다소 낮아졌으나, 해안가에 위치한 A 하수처리장의 원수 염도가 0.91%로 높은 수준이기 때문에 유출수의 염도 또한 0.85%로 여전히 높게 나타났다.

CEPT 공정에 의해 생산되는 슬러지(n=30)의 유기물 함유량을 평가하기 위하여 B 하수처리장의 잉여슬러지(n=28)와 비교하였다(Fig. 1). 잉여슬러지의 TS 농도는 42,300±7,042 mg/L를 보였고, VS 농도는 33,352±5,351 mg/L로 나타났다. 이에 비하여 CEPT 슬러지의 TS는 60,501±8,217 mg/L로 잉여슬러지보다 43% 높게 나타났고, VS는 37,597±5,239 mg/L



**Fig. 1.** The organic carbon contents of CEPT and excessive sludges analyzed by solids (a) and chemical oxygen demand (b) concentrations.

로 잉여슬러지보다 13% 높은 수준으로 나타났다. CEPT 슬러지의 VS/TS 비율은 61.7%로 TS의 절반 이상이 메탄전환이 가능한 유기물로 판단되었다. CEPT 슬러지의 TCOD 농도는 57,129±8,280 mg/L로 이중 SCOD는 1,458±640 mg/L로 2.6%가 용존성 유기물이었다. TCOD, SCOD 분석에서도 VS 분석과 유사하게 CEPT 슬러지가 잉여슬러지보다 다소 높은 유기물 함량을 나타냈다.

하수로부터 유기물을 추출하기 위한 방안으로 CEPT 공법과 HRAS 공법을 “에너지 Positive”형 하수처리 관점에서 비교할 필요가 있다. 보편적으로 CEPT 공법은 HRAS 공법에 비하여 운영이 간편하고 에너지가 적게 소요되므로, CEPT가 선호될 수 있다. 그러나 CEPT 공법은 용존성 유기물 제거 효율이 HRAS에 비해 낮으므로 면밀한 상대 평가가 필요하다.

3.2 Biochemical Methane Potential

CEPT 슬러지는 하수에 포함된 유기물을 미생물로 전환하지 않고 침전시킨 형태이므로, 분해가 어려운 미생물의 형태로 존재하는 잉여슬러지와 비교했을 때 메탄잠재력이 높을 수 있다. 본 가설에 따라 다음과 같이 메탄잠재력을 비교하였다. CEPT 슬러지와 잉여슬러지의 메탄잠재력을 평가하기 위하여 각각 50일, 35일간 혐기성 소화 반응을 수행하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 CEPT 슬러지와 잉여슬러지의 초기 7일간 메탄생성량은 동일하게 나타났다. 그러나 이후 잉여슬러지의 메탄생성은 점차 느려져 0.26 L-CH<sub>4</sub>(STP) 포화값에 도달했으나, CEPT 슬러지는 메탄생성 반응이 지속되어 이보다 46.86% 높은 0.39 L-CH<sub>4</sub>(STP)의 포화값을 나타내었다. CEPT 슬러지의 메탄생성이 활발한 것은 CEPT 슬러지에 포함된 화학적 성분과 생분해도와 관련이 깊다. 예를 들어, Labatut et al. (2011)은 지질의 함량과 생분해도가 높은 탄수화물은 높은 메탄잠재력을 나타내고 Lignocellulose와 같은 분해가 어려운 물질은 메탄잠재력을 낮춘다고 보고하였다.

Table 3에 정리한 바와 같이, CEPT 슬러지의 초기 VS는 22,400 mg-VS/L이었는데, 50일간 30.67%가 분해되어 15,533 mg-VS/L로 감소하였다. 잉여슬러지는 초기 VS 농도 22,867 mg-VS/L가 35일간 31.72% 분해되어 최종농도 15,600 mg-VS/L를 나타내었다. 이로서 혐기성소화는 CEPT 슬러지와 잉여슬러지에 대하여 유사한 VS 분해효율을 보이

는 것으로 파악되었다. 본 연구에서는 잉여슬러지보다 생분해성이 높은 CEPT 슬러지가 메탄잠재력이 높은 것을 가정하였는데, Fig. 2에서 생성된 메탄가스의 양을 VS<sub>removed</sub>로 표준화하였을 때, CEPT 슬러지의 메탄잠재력이 0.57 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>로 다소 높게 나타났고 이에 비해 잉여슬러지는 다소 낮은 0.36 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>를 보였다. 따라서 CEPT 슬러지는 잉여슬러지에 비해 혐기성소화를 통한 에너지 생산에 유용한 자원으로 판단되었다. 선행연구에 따르면 CEPT 슬러지는 중온조건에서 메탄잠재력이 0.69 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>/kg-VS<sub>removed</sub>로 나타났는데, 이는 본 연구에서 평가된 수치와 유사하다(Jang et al., 2017). 그러나, 이 선행연구는 CEPT 슬러지의 성상이 다소 다를 수 있고, Substrate:Inoculum 비율이 VS 기준으로 1:2로 실험이 되어졌다는 점에서 본 연구와 직접적으로 비교하기에 한계가 있다.

CEPT 공정에 응집제로 사용되는 철은 메탄균의 성장에 도움을 주고, 바이오가스 생산량증가 시키는 것으로 보고되었다(Ünal, 2012). 반면 알루미늄은 1000 mg/L의 농도에서 아세트산 생성균과 메탄 생성균의 활동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 수소기반(Hydrogenotrophic) 메탄생성균에 대한 억제제는 시간이 지남에 따라 감소하여 미생물 적응의 가능성이 충분히 있는 것으로 알려져 있다(Carbirol et al., 2003). 따라서, 적용되는 CEPT 응집제가 혐기성 소화에 주는 영향에 대한 면밀한 연구가 필요하다.

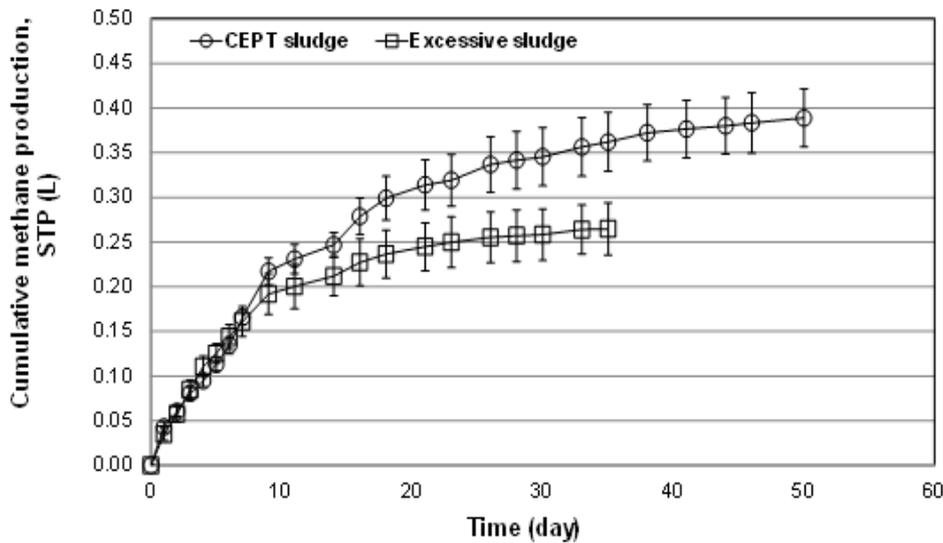


Fig. 2. Methane production from CEPT and excessive sludges.

Table 3. Biochemical methane potential of CEPT and excessive sludges

Target sludge	CH <sub>4</sub> Production (L)	Initial VS (mg/L)	Final VS (mg/L)	VS <sub>removed</sub> (g)	VS Removal (%)	Methane Potential (m <sup>3</sup> -CH <sub>4</sub> (STP)/kg-VS <sub>removed</sub> )	Initial COD (mg/L)	Final COD (mg/L)	COD Removal (%)
CEPT	0.39±0.03	22,400±346	15,533±611	0.69±0.04	30.67±2.03	0.57±0.05	35,489±598	19,682±7	44.54±0.77
Excessive sludge	0.26±0.03	22,867±643	15,600±693	0.73±0.11	31.72±4.10	0.36±0.04	31,452±425	9,353±372	70±0.99

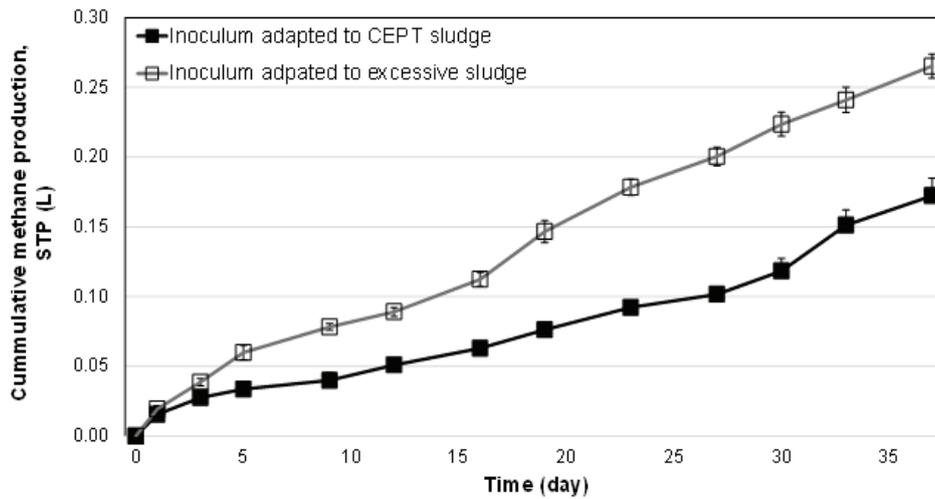


Fig. 3. Cumulative methane production from CEPT sludge in a continuous SBR reactor using anaerobic digestion inoculum adapted to the CEPT sludge.

Table 4. Biochemical methane potential by inoculum adapted to CEPT and excessive sludges

Inoculum	CH <sub>4</sub> Production (L)	Initial VS (mg/L)	Final VS (mg/L)	VS <sub>removed</sub> (g)	VS Removal (%)	Methane Potential (m <sup>3</sup> -CH <sub>4</sub> (STP)/kg-VS <sub>removed</sub> )	Initial COD (mg/L)	Final COD (mg/L)	COD Removal (%)
CEPT-adapted	0.17±0.01	36,467±902	30,267±67	0.62±0.08	16.97±1.87	0.28±0.04	54,148±3,953	41,204±2,579	23.86±1.64
Excessive sludge-adapted	0.27±0.01	33,044±976	28,258±1,147	0.48±0.02	14.50±1.01	0.55±0.01	48,123±1,592	28,562±1,608	40.55±4.90

### 3.3 Effect of Salinity

일반적으로 우점하는 메탄생성 고세균은 Methanobacteriales, Methanococcales, Methanomicrobiales, Methanosarcinales 등으로 보고되고 있다(Shin et al., 2007). 반면, 염도에 적응하는 메탄생성 고세균은 *Denuliella tertiolectra* 등으로 알려져 있고, 일반적으로 염도에 적응하는 고세균의 메탄생성 활성은 담수형 고세균에 비하여 낮은 것으로 보고되고 있다(Mottet et al., 2014). 또한, 산생성 단계에서도 염도가 주요한 악영향을 나타내는 것으로 보고되었다(Zhang et al., 2017; Zhao et al., 2017). 본 연구에서 수집된 모든 CEPT 슬러지와 잉여슬러지의 염도를 비교한 결과 각각 0.60±0.15%와 0.07±0.01%를 나타내었다. 이와 같이 높은 염도를 보이는 CEPT 슬러지를 혐기성소화에 적용하기 위해서는 혐기성 소화 미생물이 염도를 극복하고 안정적인 메탄생성 능력을 보이는지 검증해야 한다. 이를 위하여, 2주간 주 1회씩 CEPT 슬러지를 새롭게 투입하는 SBR 방식으로 혐기성 소화를 시행하였다. 이때 사용된 염도는 1주차에는 0.56%로 진행되었고 2주차에는 0.75%로 진행되었다. 1주차 반응에서 7일 기준 0.05 L-CH<sub>4</sub>(STP)가 생성되었으나, 2주차에서는 동일 반응기간에 0.04 L-CH<sub>4</sub>(STP)가 생성되어 20% 가량 저감되었다. 이러한 결과는 CEPT 슬러지의 다회 적용시에 서서히 미생물 군집이 악영향을 받는 것을 의미한다. 이를 검증하기 위한 앞으로의 연구로서, CEPT 슬러지를 반복 적용하는 연

속형 혐기성 소화 반응기의 미생물 군집 동적변화를 분자생물학적으로 분석할 필요가 있다.

염도 0.57%가 적용된 3주차 CEPT 혐기성소화 반응 시점에서는 Fig. 3과 같이 장기간 혐기성 소화를 시행하여 신선한 혐기성 소화 접종 미생물(염도 0.46% 적용)의 활성과 비교하였다. 메탄생성은 신선한 혐기성 소화 접종원이 훨씬 빠른 속도의 메탄 축적속도를 보였고, 최종 메탄발생량은 0.27 L-CH<sub>4</sub>(STP)이었다. 이에 반해 CEPT에 반복 적용된 슬러지는 0.17 L-CH<sub>4</sub>(STP)에 지나지 않았다. 이에 따라 메탄잠재력은 신선한 접종원이 0.55 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>로 높았으나, CEPT 3회 반복적용에 의해 0.28 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>로 저감되었다. 이와 같이, CEPT 장기적용에 의한 활성저감이 명확히 나타났는데, 이를 극복하기 위해 효과적인 염도 적용 대책이 필요한 것으로 판단된다.

주의해야 할 바는, 본 연구에서 사용한 CEPT 슬러지의 다소 높은 염도는 해안에 위치한 A 하수처리장의 특성이므로 염도영향을 일반화해서는 안된다는 것이다. 하수원수의 염도는 0.91%에 달하며(Table 2), CEPT 슬러지의 염도는 0.60±0.15%로 나타났다. 이에 대한 대조군으로서, 염도가 낮은 CEPT 슬러지를 이용하여 혐기성소화 공정을 장기운영하여 본 연구의 결과와 상호 비교가 되어야 할 것이다.

염도의 악영향을 재검증하기 위하여, 잉여슬러지 일반염도 조건 0.20%와 NaCl로 염도를 조정한 0.70% 조건에서 메탄

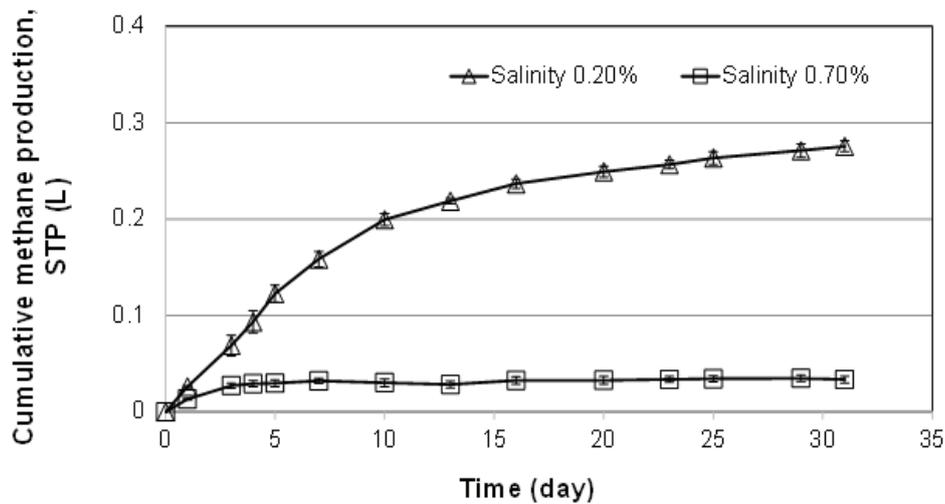


Fig. 4. Change in methane production from excessive sludge by elevated salinity.

Table 5. Biochemical methane potential according to the elevated salinity of excessive sludge

Salinity	CH <sub>4</sub> Production (L)	Initial VS (mg/L)	Final VS (mg/L)	VS <sub>removed</sub> (g)	VS Removal (%)	Methane Potential (m <sup>3</sup> -CH <sub>4</sub> (STP)/kg-VS <sub>removed</sub> )	Initial COD (mg/L)	Final COD (mg/L)	COD Removal (%)
0.20%	0.28±0.01	21,267±808	14,600±608	0.67±0.06	31.35±2.86	0.42±0.03	30,523±1,166	23,708±1,734	22.33±4.00
0.70%	0.03±0.00	21,267±808	19,243±76	0.20±0.01	9.52±0.36	0.17±0.02	30,523±1,166	29,237±1,129	5.54±2.75

잠재력을 비교하였다(Fig. 4, Table 5). NaCl을 첨가한 0.70%의 조건에서는 최종 메탄 생성량은 0.03 L-CH<sub>4</sub>(STP)로 일반 조건에서의 0.28 L-CH<sub>4</sub>(STP) 보다 89.28% 낮아졌다. 또한, 염에 의한 저해로 메탄잠재력이 0.42 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>에서 0.17 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>로 매우 낮게 나타났다. 이로서, 혐기성 소화 미생물은 염도에 의해 큰 악영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 기존 보고에 의하면 염도 악영장은 장기운영과 미생물 순응출 통해 극복 가능하다는 것이 보고되어 있고, HRT, 산도, 보조 기질 투여 등을 통해 악영향을 완화할 수 있으므로 A 하수처리장 CEPT 슬러지의 혐기성 소화 적용을 위한 보다 면밀한 연구방법론이 적용될 필요가 있다(Feijoo et al., 1995).

#### 3.4 Estimation of methane potential for co-digestion using excessive and CEPT sludges

CEPT 슬러지의 염도 악영장은 잉여슬러지 혼합에 의하여 완화될 수 있다. 본 연구에서는 CEPT 슬러지와 잉여슬러지를 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100으로 조정하여 메탄잠재력을 평가하였다. Table 6과 같이 최종 메탄 발생량은 CEPT 슬러지 함량이 100%일 때 0.47 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)로 가장 높게 나타났다. 그러나, CEPT 슬러지의 함량이 낮아질수록 각각 0.42, 0.23, 0.20, 0.19 L-CH<sub>4</sub>(STP)로 낮아졌다. 이는 CEPT에 포함된 생분해가 쉬운 성분의 증가에 의해 메탄잠재력이 증가한 것으로 사료된다. 상대적 메탄잠재력으로 평가하였을

때에, CEPT 함량이 50%보다 낮아졌을 때 메탄잠재력이 급격히 감소하였다(Fig. 5). 따라서, 병합소화의 적절한 CEPT의 혼합비율은 약 75%로 판단된다. CEPT 슬러지를 반복 적용한 Fig. 3의 결과에서와 같이, CEPT와 잉여슬러지의 병합소화를 SBR로 반복 적용할 때 염도에 따른 저해현상이 더욱 심해질 수 있다. CEPT 슬러지와 잉여슬러지의 혼합비율 100:0에서부터 0:100까지 적용된 염도는 각각 0.44, 0.41, 0.34, 0.28, 0.19%이다. 75:25의 염도 0.41%는 혐기성 소화에 현저한 악영향을 줄 수 있으므로, 각 CEPT 함량에 대하여 반복된 SBR을 실험을 수행하여, 최적의 메탄 발생량과 메탄잠재력이 발굴되어야 할 것이다.

CEPT 슬러지의 생산량이 별도의 혐기성 소화 반응조를 건설하기에는 부족할 때에, CEPT 슬러지를 기존의 혐기성 소화 반응조에 투입하여 병합소화를 시행하는 것이 적절하다고 판단된다. 이러한 접근을 통해 CEPT 슬러지의 건조 및 폐기 비용을 절감할 수 있으며, 하수처리장의 에너지 생산량도 증진시킬 수 있다. 다만, 혐기성 소화 처리 시 CEPT 슬러지의 이송이 필요하다면 경제성이 낮아진다. 100%의 CEPT 슬러지를 이용한 혐기성 소화가 최고의 메탄잠재력을 나타내는 것을 감안한다면, CEPT 공법을 이용하고 있는 소형/중형 하수처리장에서 별도의 소형 혐기성 소화 반응기를 구축하는 방안에 대하여 비용경제성 분석을 시행할 수 있다(Diamantis et al., 2013).

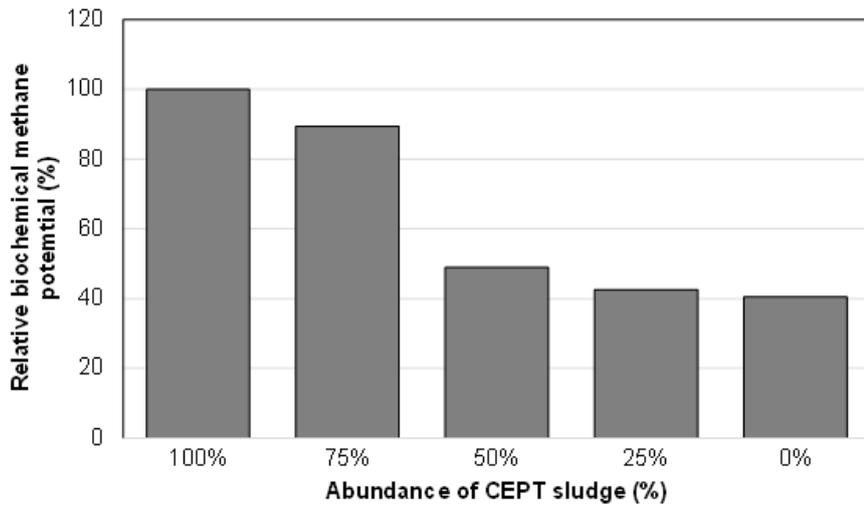


Fig. 5. Change in methane production according to the mixing ratios of CEPT and excessive sludges.

Table 6. Biochemical methane potential by the different mixing ratio of excessive and CEPT sludges

Content of CEPT sludge	CH <sub>4</sub> Production (L)	Initial VS (mg/L)	Final VS (mg/L)	VS <sub>removed</sub> (g)	VS Removal (%)	Methane Potential (m <sup>3</sup> -CH <sub>4</sub> (STP)/kg-VS <sub>removed</sub> )	Initial COD (mg/L)	Final COD (mg/L)	COD Removal (%)
100%	0.28±0.00	24,200±400	19,178±315	0.6±0.0	24.10±0.32	0.47±0.03	36,128±434	23,781±529	34.16±2.11
75%	0.22±0.02	25,533±757	17,489±1,862	0.6±0.2	23.69±10.89	0.42±0.12	28,825±601	16,514±1,012	42.68±3.97
50%	0.18±0.01	24,600±529	16,422±204	0.8±0.0	33.21±2.08	0.23±0.01	30,818±501	17,846±869	42.07±3.38
25%	0.18±0.01	23,000±1,058	16,356±857	0.9±0.1	35.89±4.21	0.20±0.02	37,900±1,245	18,018±999	52.46±2.16
0%	0.17±0.01	25,267±462	15,044±1037	0.9±0.1	37.85±3.76	0.19±0.02	30,350±294	23,191±1,600	23.59±5.23

#### 4. Conclusion

CEPT 공정은 화학적 침전 반응을 이용하여 유기물을 효과적으로 회수하고 질소, 인을 제거하여 후단 생물학적 반응의 간편화에 기여한다. 본 연구에서는 CEPT 공정으로부터 발생한 슬러지의 메탄잠재력을 일반 잉여슬러지와 비교하였다. CEPT 슬러지가 함유한 VS는 37,597±5,239 mg/L로 잉여슬러지보다 13% 높은 수준으로 나타났다. CEPT 슬러지는 잉여슬러지보다 생분해성이 높은 유기물을 함유하고 있으므로 CEPT 슬러지의 메탄잠재력이 0.57 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>로 잉여슬러지의 0.36 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>보다 다소 높게 나타났다. CEPT 슬러지의 염도는 0.60±0.15%로 높은 수준인데, 이는 SBR 반응에서 VS 처리율과 메탄잠재력에 심각한 악영향을 초래하였다. 잉여슬러지에 NaCl을 추가하여 0.70%로 염도를 조정하였을 경우, 혐기성 소화 미생물이 급격한 저해를 받아 0.42 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>에서 0.17 m<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>(STP)/kg-VS<sub>removed</sub>로 매우 낮아졌다. 위 결과를 바탕으로 CEPT 슬러지를 이용한 혐기성 소화 공정의 안정적인 운영을 위해서는 염도관리 및 미생물 적응에 관한 관리체계가 필요하다고 판단되었다. CEPT 슬러지의 발생량이 혐기성 소화 반응조를 운영하기에 모자란 경우, 잉여슬러지와 적절히 혼합하여 바이오가스를 얻을 수 있다. 잉여슬러지와

CEPT 슬러지의 혼합율에 의한 메탄잠재력은 CEPT 슬러지 100%일 때가 가장 우수한 것으로 나타났다. 따라서 CEPT 슬러지의 단독 처리를 위해 소형 혐기성 소화조 운영에 관한 경제성 및 안정성 평가가 필요한 것으로 판단된다.

#### Acknowledgement

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.2018 R1C1B5086307).

#### References

American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (APHA, AWWA, WEF). (2005). *Standard method for examination of water & wastewater*, Health association Washington, D. C., USA.

Bae, H. K. (2018). Recovering the energy potential of sewage as approach to energy self sufficient sewage treatment, *Journal of Korean Society on water Environment*, 34(1), 121-131 [Korean Literature]

- Bezirgiannidis, A., Plesia-Efstathopoulou, A., Ntougias, S., and Melidis, P. (2019). Combined chemically enhanced primary sedimentation and biofiltration process for low cost municipal wastewater treatment, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 54(12), 1227-1232.
- Cabirol, N., Barragán, E. J., Durán, A., and Noyola, A. (2003). Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment, *Water Science and Technology*, 48(6), 235-240.
- Chakraborty, D., Karthikeyan, O. P., Selvam, A., and Wong, J. W. C. (2018). Co-digestion of food waste and chemically enhanced primary treated sludge in a continuous stirred tank reactor, *Biomass and Bioenergy*, 111, 232-240.
- Chen, Y., Cheng, J. J., and Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, 99(10), 4044-4064.
- Cho, J., Kim, H., and Oh, D. (2014). Characteristics for co-digestion of food waste and night soil using BMP test, *Journal of the Korean Geoenvironmental Society*, 15(9), 13-18. [Korean Literature]
- Da Silva, C., Astals, S., Peces, M., Campos, J. L., and Guerrero, L. (2018). Biochemical methane potential (BMP) tests: reducing test time by early parameter estimation, *Waste Management*, 71, 19-24.
- De Feo, G., Galasso, M., Landi, R., Donnarumma, A., and De Gisi, S. (2013). A comparison of the efficacy of organic and mixed-organic polymers with polyaluminium chloride in chemically assisted primary sedimentation (CAPS), *Environmental Technology*, 34(10), 1297-1305.
- Diamantis, V., Verstraete, W., Eftaxias, A., Bundervoet, B., Siegfried, V., Melidis, P., and Aivasidis, A. (2013). Sewage pre-concentration for maximum recovery and reuse at decentralized level, *Water Science and Technology*, 67(6), 1188-1193.
- Exall, K. and Marsalek, J. (2013). A coagulant survey for chemically enhanced primary treatment of synthetic CSOs, *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(2), 1414.
- Feijoo, G., Soto, M., Méndez, R., and Lema, J. M. (1995). Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena, *Enzyme and Microbial Technology*, 17(2), 180-188.
- Filer, J., Ding, H. H., and Chang, S. (2019). Biochemical methane potential (BMP) assay method for anaerobic digestion research, *Water*, 11(5), 921.
- Gu, J., Yang, Q., and Liu, Y. (2018). A novel strategy towards sustainable and stable nitritation-denitritation in an AB process for mainstream municipal wastewater treatment, *Chemosphere*, 193, 921-927.
- Gong, W., Luo, L., Li, W., Luo, X., Liang, H., Ngo, H. H., and Guo, W. (2017). Using chemically enhanced primary treatment (CEPT) as a pretreatment option for anaerobic digestate from cattle manure digestion system, *Water*, 9(7), 487.
- Gori, R., Giaccherini, F., Jiang, L. M., Sobhani, R., and Rosso, D. (2013). Role of primary sedimentation on plant-wide energy recovery and carbon footprint, *Water Science and Technology*, 68(4), 870-878.
- Jang, H. M., Shin, J., Choi, S., Shin, S. G., Park, K. Y., Cho, J., and Kim, Y. M. (2017). Fate of antibiotic resistance genes in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of chemically enhanced primary treatment (CEPT) sludge, *Bioresource Technology*, 244, 433-444.
- Jing, H., Wang, Y., Lee, P. H., and Leu, S. Y. (2019). Substrate-related features to maximize bioenergy potential of chemical enhanced primary treatment sludge, *Energy Procedia*, 158, 926-933.
- Ju, F., Wang, Y., Lau, F. T. K., Fung, W. C., Huang, D., Xia, Y., and Zhang, T. (2016). Anaerobic digestion of chemically enhanced primary treatment (CEPT) sludge and the microbial community structure, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(20), 8975-8982.
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., and Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste, *Waste Management*, 31(8), 1737-1744.
- Kooijman, G., De Kreuk, M. K., and van Lier, J. B. (2017). Influence of chemically enhanced primary treatment on anaerobic digestion and dewaterability of waste sludge, *Water Science and Technology*, 76(7), 1629-1639.
- Labatut, R. A., Angenent L. T., and Scott, N. R. (2011). Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates, *Bioresource Technology*, 102(3), 2255-2264.
- Maktabifard, M., Zaborowska, E., and Makinia, J. (2018). Achieving energy neutrality in wastewater treatment plants through energy savings and enhancing renewable energy production, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17, 655-689.
- Ministry of Environment (ME). (2017). *Standard methods of water pollution examination*, ES0403.1b, Ministry of Environment. [Korean Literature]
- Mottet, A., Habouzit, F., and Steyer, J. P. (2014). Anaerobic digestion of marine microalgae in different salinity levels, *Bioresource Technology*, 158, 300-306.
- Parkin, G. F. and Owen, W. F. (1986). Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges, *Journal of Environmental Engineering*, 112(5), 867-920.
- Shewa, W. A., Dong, T., Mu, W., Murray, K., and Dagnew, M. (2020). The impact of chemically enhanced primary treatment on the downstream liquid and solid train processes, *Water Environment Research*, 92(3), 359-368.
- Shin S. G., Park B. C., Kim J. A., and Hwang S. H. (2007). Population dynamics of methanogenes in a lab-scale anaerobic digestion of waste activated sludge, *Korean Society of Environmental Engineers*, 12, 61-65. [Korean Literature]
- Song, J., Kim, S., Lee, J., Koh, T., and Lee, T. (2010). Estimation of ultimate methane yields and biodegradability from urban stream sediments using BMP test, *Journal of the Korean Geoenvironmental Society*, 11(2), 33-42. [Korean Literature]

- Taboada-Santos, A., Lema, J. M., and Carballa, M. (2019). Energetic and economic assessment of sludge thermal hydrolysis in novel wastewater treatment plant configurations, *Waste Management*, 92, 30-38.
- Ünal, B., Perry, V. R., Sheth, M., Gomez-Alvarez, V., Chin, K. J., and Nüsslein, K. (2012). Trace elements affect methanogenic activity and diversity in enrichments from subsurface coal bed produced water, *Frontiers in Microbiology*, 3, 175.
- Wan, J., Gu, J., Zhao, Q., and Liu, Y. (2016). COD capture: a feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment, *Scientific Reports*, 6(1), 1-9.
- Wang, H., Li, F., Keller, A. A., and Xu, R. (2009). Chemically enhanced primary treatment (CEPT) for removal of carbon and nutrients from municipal wastewater treatment plants: a case study of Shanghai, *Water Science and Technology*, 60(7), 1803-1809.
- Xu, G. R., Yan, Z. C., Wang, Y. C., and Wang, N. (2009). Recycle of alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 663-669.
- Xu, G. R., Zhang, Y. P., and Gregory, J. (2006). Different pollutants removal efficiencies and pollutants distribution with particle size of wastewater treated by CEPT process, *Water Practice and Technology*, 1(3), wpt2006047.
- Zhang, Q., Hu, J., and Lee, D. J. (2016). Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates, *Renewable Energy*, 98, 108-119.
- Zhang, Y., Alam, M. A., Kong, X., Wang, Z., Li, L., Sun, Y., and Yuan, Z. (2017). Effect of salinity on the microbial community and performance on anaerobic digestion of marine macroalgae, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(9), 2392-2399.
- Zhao, J., Liu, Y., Wang, D., Chen, F., Li, X., Zeng, G., and Yang, Q. (2017). Potential impact of salinity on methane production from food waste anaerobic digestion, *Waste Management*, 67, 308-314.