工學碩士 學位論文

온도계단식 소화조를 이용한 하수슬러지의 안정화

The Effective Stabilization of Sewage Sludge Using T.P.A.D(Temperature-Phased Anaerobic Digestion)

指導敎授　宋 永 彩

2000年　2月

韓國海洋大學校　大學院

土木環境工學科　朴 星 浩

본 論文을 朴星浩의 工學碩士 學位論文으로 認准함.

위원장 : 박 상 윤 (인)

위 원 : 고 성 철 (인)

위 원 : 송 영 채 (인)

1999년 12월 15일

한국해양대학교 대학원

토목환경공학과 박 성 호

목 차

표목차

그림목차

Abstract

The conventional single-stage anaerobic digestion system employed in korea has been limited in an effective stabilization and sewage sludge. This indicates relatively higher management cost for the sewage sludge treatment. Temperature-phased anaerobic bioreactor system could be an alternative technology to circumvent these problems. This system includes a thermophilic (55℃) reactor and a mesophilic (35℃) reactor in sequence. The temperature-phased system employs a thermophilic process where consumption of organics at higher concentration can be performed. This system can be remove pathogen more efficiently and cause little scuming or foaming that has been typical in the conventional sludge treatment system.

The purpose of this study was to compare the performance of the temperature-phased (thermophilic/mesolphilic) sludge treatment system with the conventional single-stage system in treating mixtures of primary sludge and waste activated sludge in terms of sludge stabilization methane production and hydraulic retention time.

For this study, TPAD system comprised a two-stage reactor system which gas composed of a thermophilic anaerobic digestion system (12.6L) and a mesophilic reactor (34.8L) in sequential order while the conventional single-stage system had a working volume of 51L. Both reactor systems were run in various range of hydraulic retention time to comparatively analyze an optimal retention time for

each system.

The experimental results were summarized as follows. Little foaming was observed in TPAD system after 18 days of operation while the foaming was significant in the conventional system from the beginning. In terms of volatile solids (VS) removal the TPAD system showed a maximum rate at the HRT of 10 days. However, the conventional system gave a similar effect as in TPAD system after 28 days, indicating TPAD system was almost 3 times as effective as the conventional system in terms of treatment time.

COD, VS removal efficiency in the thermophilic reactor of TPAD system was inversely proportional to HRT but this was compensated in the mesophilic reactor in the system. The conventional system, however, needed longer HRT to reach the equivalent removal efficency. pH and VFA/alkalinity ratio in both systems a were generally maintained in a stable range regardless of HRT.

From the above results, it was generally concluded that the TPAD system was more efficient in stabilization of sludge, organics reduction, methane production, and decreased HRT, hence reduced volume in sludge digester.

This study showed contribute to an understanding of TPAD system in view of sludge treatment compared with the convintional system and to development of a TPAD system applicable to a field situation.

Ⅰ. 서론

1997년말 현재 우리나라의 하수도 보급율은 56.6%로서 전국적으로 93개의 하수종말처리장이 운영되고 있으며, 이들 처리장으로부터 하루에 약 1,239 만톤의 하수가 처리되고 있다.[4] 생활이나 사업에 기인하여 발생된 하수는 발생원으로부터 분류식 또는 합류식 관거를 거쳐 하수처리시설에서 처리한후 공공수역으로 방류되고 있다. 그 처리과정에서 부산물인 하수슬러지가 유입하수량의 1- 2%정도 발생되고 있으며 대부분 농축, 혐기성소화, 개량, 탈수 등의 다양한 단위공정들을 거쳐 처리된 후에 하루에 약 1,308천톤이 최종처분되고 있다.[1]

최근의 자료에 의하면 국내 하수종말처리장의 경우 슬러지의 처리·처분과 관련하여 중대한 문제에 직면하고 있는 것으로 알려지고 있다.

첫째는 슬러지의 안정화 및 감량화 처리의 비효율성과 이로 인해 파생되는 엄청난 비용으로 인해 하수처리장 운영비가 비교적 높다는 점이다. 1997년 현재 슬러지의 최종 처분비는 하수처리 단가의 13.5%를 차지하며 정확하게 집계가 되지 않고 있으나 안정화 및 감량화 비용을 포함한 전체 처리/처분비는 하수처리장 운영비의 상당부분을 차지하고 있는 것으로 알려지고 있다.[1] 둘째는 슬러지의 최종처분과 관련된 사항이다. 지금까지 하수종말처리장에서 발생한 슬러지 케이크는 대부분 육상매립과 해양투기에 의존하여 처분하여 왔다.[3], [4]

그러나, 협소한 국토면적으로 인하여 갈수록 매립지의 확보가 어려워지고 있으며, 해양투기의 경우에 있어서도 런던협약과 같은 국제적 조약에 의해 멀지 않은 장래에 중단하여야 할 위기에 놓여 있기 때문이다. 슬러지의 효율적인 처리에 있어서 유기물의 안정화 방법 및 정도는 탈수 등의 후속 감량화 처리공정에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 대단히

중요한 사항인 것으로 알려지고 있다.[29] 우리 나라의 경우 현재 중온 혐기성 소화공정을 이용하고 있으나, 소화상태가 안정하지 못한 어려움을 겪고 있으나 국내에서는 소화조의 하수슬러지 안정성 유지에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다.

국내 하수종말처리장의 혐기성소화 시설은 설계 및 부대시설, 그리고 운전방법의 전문성 부족 등과 같은 비효율적인 문제를 효과적으로 방지하기 위해서는 기존시설의 일부교정이나 시설개선 등을 통한 많은 연구가 진행되어야 할 필요가 있다.

그러므로, 본 연구에서는 실험실 규모의 모형소화조를 이용하여 고온소화조와 중온소화조를 연결한 TPAD 소화조와 기존의 중온소화조를 다양한 수리학적 체류시간에 따른 연구를 수행하여 VS, COD의 제거효율 및 휘발성 지방산의 생성변화특성 그리고 메탄발생량등을 조사 · 분석하여 합리적인 운전인자의 도출 등에 대한 연구를 하였다.

Ⅱ. 연구배경

2.1. 우리나라 소화조의 현황

2.1.1. 하수도

하수도는 오수와 우수를 배제 또는 처리하기 위하여 설치되는 도관으로써 홍수시 침수를 방지하고 도시의 건전한 발전과 공중위생의 향상에 기여하고 공공수역의 수질을 보전하여 쾌적한 생활환경을 조성하는데 있다. 이는 인간의 사회생활에서 배출되는 생활하수, 공장폐수를 배제 처리하고 생활환경에서 오수를 배제하여 하천과 호수등 공공수역의 수질오염을 방지하는 중요한 기능을 가지고 있다. 우리나라가 본격적인 하수도 사업에 관심을 갖게 된 것은 1960년부터로 급속한 경제발전으로 인구증가로 인한 도시의 급격한 팽창으로 시가지 및 그 주변에서 발생하는 오탁부하는 공공용수원의 오탁원으로서 절대적인 영향을 주고 있다.

한편 공업의 급진으로 공장폐수의 증가가 이에 가세되어 하천의 수질오탁 현상은 매년 증대하고, 수자원의 질적 가치가 감소되어 인간생활환경에 많은 피해를 주고 있는 실정이다. 1997년말 가동중인 하수처리장은 서울, 부산, 대구, 광주, 대전, 인천 등 대도시와 상수원보호구역, 공업지역, 연안해역 및 관광지 등의 시 · 읍 · 면이다.1)

2.1.2. 하수 슬러지의 특성

하수처리 슬러지는 수질오염방지를 위해 하수, 생활오수 또는 분뇨를 처리하는 과정에서 발생한다. 이에 수반되는 부산물인 하수슬러지의 발생량은 해마다 증가하고 있는 추세에 있으며 처리, 처분문제는 대도시 뿐만 아

니라 중소도시에서도 중요한 문제가 되고 있다. 수질오염방지의 궁극적인 목적을 달성하기 위해서는 슬러지의 안전한 처리가 뒤따라야 한다. 하수처리 슬러지는 혐기성소화, 호기성소화, 습식산화와 같은 처리 또는 보다 간단한 처리를 한 후에 대다수는 탈수되어 최종적으로 처분된다. 하수슬러지는 다른 폐기물에 비하면 성상 및 성분이 비교적 일정하다. 하지만 유기물 함량이 높을 경우 유용자원으로 재활용 할 수 있으나 함수율이 높은 슬러지의 단순매립은 악취나 주변 토양의 심각한 오염을 일으킬 위험을 항시 내포하고 있다. 특히 협소한 국토를 지니고 있는 우리나라의 경우 매립외의 다른 방법들의 연구와 개발이 시급한 실정이다.2)

2.1.3. 국내의 부산, 대구 및 경남지방의 슬러지 처리현황

Table 2.1. Generation of domestic sewage sludge and it's treatment status in Taegu and Kyungnam province

시 · 도	처리장명	시설용량 (천㎥/일)	하수유입량 (천㎥/일)	탈수케이크 발생량 (톤/일)	하수1㎥당 슬러지 발생량 (kg/㎥)	탈수케이크 처분방법
부산	수영	286.0	281.6	45.5	0.16	해양투기
	장림	330.8	274.9	155.3	0.56	해양투기
부산합계		616.0	556.5	200.8	0.36	
대구	신천	350.0	360.0	68.5	0.19	해양투기
	달서천	400.0	399.8	143.8	0.36	해양투기
대구합계		750.0	759.8	212.3	0.28	
경남	마산	280.0	178.6	15.8	0.09	매립
	울산	250.0	73.6	1.4	0.02	매립
	회야	32.0	28.5	9.6	0.34	매립
	진주	110.0	88.2	29.4	0.33	매립
	통영	20.0	13.1	1.6	0.12	매립
	부곡	13.0	5.7	0.9	0.16	매립
	거창	10.5	11.0	7.2	0.65	매립
경남 합계		715.5	398.7	65.9	0.17	
경기 합계		1,706.4	1,337.8	428.1	0.32	

95년 12월 현재 국내 하수처리장에 대한 처분현황 및 시설용량, 유입하수량을 Table 2.1에 정리하였다.

2.1.4. 기존 소화조의 문제점

우리 나라의 대부분 하수종말처리장에서는 현재 재래식 중온 혐기성 소화공정을 이용하여 안정화를 시도하고 있으며 탈수에 의해 연속적으로 감량화하여 처리하고 있다. 그러나, 우리 나라의 경우 현재 전체 하수의 65% 가량을 합류식 하수도관거 체계에 의해 집수 및 유송하고 있으며, 이 경우 하수종말처리장의 유입부하는 우천시 급격하게 변동하는 것으로 알려지고 있다.3) 반면, 현재 대부분의 소화시설은 이와 같은 유입부하의 변동에 유동적으로 대처할 수 있도록 설계되어 있지 못하며, 기계적인 부대설비 문제 등을 포함하여 아직까지 해결되지 않은 여러 가지 운전상의 문제들이 혼재하고 있는 것으로 알려지고 있다. 우리 나라의 하수종말처리장에서 현재 소화조의 효율적인 운영과 관련하여 직면하고 있는 대표적인 문제점과 이를 기술적으로 극복하기 위한 국내외 연구동향을 살펴보면 아래와 같다.

현재 사용하고 있는 대부분의 소화조가 7000m3 이상의 대용량이며, 소화조 유입부하의 변동을 균등화하기 위한 집수조의 용량이 제한되어 있다는 점에서 문제가 시작된다. 이로 인해 갈수기에는 소화조의 용량이 과대하여 소화일수 유지에 어려움을 겪고 있으며, 우기에는 그 반대의 현상이 발생하고 있다.3) 또한, 강우 등으로 인한 유입부하의 급격한 변동의 경우에 있어서도 안정적인 소화상태를 유지시키기 위해 현장에서 활용 가능한 응급조처 방법이 단지 몇 가지로 제약될 수밖에 없는 실정이다. 따라서, 현재 대부분의 하수종말처리장 혐기성소화조는 년중으로 심각한 소화상태의 불안정 문제에 시달리고 있으며, 아직까지 기술적으로 이를 교정하지 못하고 있는

것으로 알려지고 있다. 이에 대해 일부 현장실무자들은 만약 2000m3 또는 3000m3 정도인 다수의 소용량 소화조를 병렬로 사용하고 이들 중의 일부를 보조 소화조로 활용한다면 이와 같은 문제는 보다 쉽게 해결할 수 있을 것으로 자신들의 의견을 피력하고 있다.[3] 그러나, 기존에 가동중인 소화조의 경우 현시점에서 소화조 용량의 인위적인 조정은 거의 불가능한 실정이다.

선진국의 경우 이와 같은 문제의 해결을 위해 일부 소화조의 시설이나 기계적인 부대설비의 개선 또는 운전방법의 변경 등과 같이 유입부하의 변동에 대해 보다 손쉽게 기술적으로 대처하기 위한 별도의 연구가 오래 전부터 진행되어 왔다.[35] 하지만 국내의 경우 하수슬러지 소화조의 안정성 유지에 대한 본격적인 연구사례는 찾아보기 힘든 실정이다.

여러 가지 문제점들 중 다른 한가지는 대부분의 중온 혐기성소화조의 경우 소화시간이 20일 이상으로 장시간인데 반해 소화율이라고 표현되는 유기물 감량이 평균적으로 50%에 훨씬 못 미친다는 점이다. 이로 인해 후속 탈수공정의 부하는 커지게 되며 미소화된 슬러지는 잔류 점액성의 물질들이 함유되어 있음으로 인해 탈수 효율이 낮을 수밖에 없게 된다.[29] 또한, 이 경우 소화부산물인 메탄가스의 생산량이 감소하여 외기의 온도가 영하로 내려가는 겨울철의 경우 가온에 보조연료가 필요하기 때문에 하수처리장의 운영경비 부담을 가중시키게 된다.[35]

또 다른 문제점은 소화조 내용물의 교반, 슬러지의 유·출입과 관련된 펌프 그리고 거품/스컴 등과 같은 소화조의 운전 및 부대적인 기계설비와 관련된 것이다. 현재 국내의 많은 하수처리장에서는 콘크리트 재질의 원통형 소화조를 사용하고 있으며, 소화조 내용물을 교반하기 위하여 스크루식이나 가스순환식 또는 이들을 동시에 사용하는 드래프트튜브형(Draft tube type)의 교반장치를 사용하고 있다.[3] 그러나, 이 경우 현행 대부분의 소화조 구조에서 사영역이 클 뿐만 아니라 거품 및 스컴문제가 드물지 않게 발

생하고 있다. 낮은 유기물 분해율과 거품 및 스컴문제는 폐활성슬러지를 재래식 중온 혐기성소화법에 의해 처리할 때는 종종 부딪히게 되는 주요특징으로 알려지고 있다. 최근의 보고에 의하면 미국의 폐활성슬러지 중온소화시설의 경우 2/3 이상에서 거품문제를 안고 있는 것으로 알려지고 있으나, 중온소화에서 발생하는 거품문제 역시 고온소화에서는 거의 발생하지 않는 것으로 보고하고 있다.[31] 국내의 경우 계란형(egg type) 구조의 소화조를 사용하는 부산광역시의 남부 및 수영하수종말처리장, 구미하수종말처리장 등과 같은 일부하수처리장의 경우 거품문제에 직면하지 않고 교반의 효율성을 추구하고 있는 것으로 알려지고 있다. 그러나, 이 경우에 있어서도 기계식 교반용 스크루 장치의 고장시 보조 교반장치가 설치되어 있지 않은 한 거품 등의 문제로 소화가스의 순환만으로는 소화조의 교반이 전혀 불가능하게 된다. 소화조에서 발생하는 또 하나의 기계적인 문제는 슬러지 유송 펌프와 관련된다. 현재 초기시설비 및 운전비용의 절감을 위하여 대부분의 경우 대형 소화조를 사용하고 있다. 이 경우 소화조의 수심이 깊을 수밖에 없고 고농도의 슬러지를 유입 또는 배출시키기 위해 사용하는 펌프는 고압에 노출되어 작동해야 하기 때문에 잦은 고장문제가 발생하고 있으며 아직까지 이 문제에 대한 궁극적인 대책은 수립되지 않은 상태이다.

슬러지의 안정화를 위해 현재 국내에서 사용하고 있는 재래식 중온 혐기성소화공정과 관련되는 마지막 문제점은 탈수슬러지의 최종처분의 큰 제약조건 중의 한가지인 낮은 병원균 사멸율과 관계된다. 위에서 언급한 바와 같이 현재 우리 나라에서는 대부분 육상매립과 해양투기에 의존하여 슬러지를 최종처분하고 있으나 장래에는 이와 관련하여 여러 가지 어려움에 직면하게 될 것으로 예상된다.[4] 그러나, 슬러지는 그 특성에 따라 퇴비화하거나 또는 직접 농경지나 산림에 살포할 수 있으며, 이 경우 자원 재활용이라는 측면 외에도 매립지 부족난의 극복 및 처분비용의 감소에 상당한

도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 슬러지에는 대장균, *Salmonella* 등의 병원균이 함유되어 있을 수 있으며, 이와 같은 사실은 공중위생과 관련되므로 최종처분 방법의 선정에 있어서 큰 제약조건으로 작용할 수 있다.[14] 미국의 연방법은 Class A biosolid 에 대한 CRF Part 503 규정에서 유기물 안정화정도 및 유해물질 함유량뿐만 아니라 병원균의 함유정도에 따라 가능한 최종처분 방법을 달리하고 있으며, 대장균의 수가 건조슬러지 1mg에 1000수 이하로 규정된 class A 슬러지의 경우 농업 및 원예용으로 직접 사용할 수 있다고 규정하고 있다. 현재까지의 보고에 의하면 중온소화 만으로는 병원균 사멸율은 크게 기대할 수 없지만 고온소화의 경우 Class A 기준을 만족시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다.[14] 부산광역시에 위치한 장림 하수종말처리장과 같은 일부의 경우를 제외한 대부분의 하수종말처리장은 현재 산업폐수의 유입이 많지 않으며 발생한 하수슬러지에 함유된 중금속 등의 유해물질 함량은 극히 낮은 것으로 보고되고 있다.[4]

따라서, 이 경우 유기물 및 병원균의 효과적인 감량화는 최종처분 방법의 다변화를 가능하게 함으로서 최종처분 비용의 극적인 감소에 크게 기여할 수 있을 것으로 평가된다. 그러나, 아직까지 대부분의 국내 하수종말처리장의 소화조에서는 병원균 사멸과 관계되는 모니터링은 거의 하고 있지 않은 실정이다.

2.2. 물질대사과정

혐기성 소화는 슬러지 안정화를 위한 일반적이고 가장 오래된 공법중의 하나로써 소화 후의 슬러지 생산량이 적고, 슬러지나 폐수 내의 병원균을 사멸과 동시에 에너지 측면에서 메탄 가스가 생성됨과 동시에 호기성 처리 공법에 비해 운영비의 소요가 적은 장점이 있다.

혐기성 소화 공정은 산형성미생물과 메탄형성미생물로 구분되어지는 혐기성미생물에 의해 유기물이 메탄과 이산화탄소로 분해되는 반응으로 매우 복잡하고 다양한 상호 공생작용에 의한다.

Fig. 2.1. Procedures of methanogensis in anaerobic digestion

혐기성 처리과정에서 고분자물질을 에너지와 탄소원으로 이용하기 쉬운 물질로 변화시키는 가수분해단계(Hydrolysis), 가수분해된 화합물을 저분자의 중간화합물로 생물학적 변화를 시키는 유기산형성 단계(Acidogenesis), 중간화합물을 최종생성물인 메탄(CH_4)과 탄산(CO_2)가스로 전환을 일으키는 메탄 형성 단계(Methanogenesis)의 3단계 과정으로 이루어지는데 Fig. 2.1에서 보인바와 같이 유기물질이 가수분해되어 유기산이 생성되는 첫 번째와 두 번째 분해단계를 동시에 일어난다고 보는 경우가 많다.[40]

이에 대해 Toerien등은 제1단계와 제2단계를 비메탄생성미생물

(nonmethanogenic)이라 하고, 제3단계에 관여하는 미생물은 완전한 혐기성균이며 메탄형성미생물(methanogenic)이라 부른다.[36] 주요 미생물종은 간균(*Methanobacterium, methanobaillus)* 및 구균(*Methanococcus, Methanosarcina*)등이다.

2.2.1. 가수분해단계(Hydrolysis)

유기성분의 가수분해는 매우 느리게 나타나며 불용성, 지질(지방, 지방산 등)과 같은 복합유기체, 셀루로오즈, 단백질은 초기에 미생물로부터 분비되는 체외효소(extracelluar enzyme)에 의해 단당류, 지방산, 아미노산등의 저분자물질로 가수분해되는데 이는 가수분해미생물에 의한다. 그러므로 가수분해 반응은 pH, 미생물의 체류시간 그리고 분비되는 효소에 의해 가수분해될 수 있는 기질의 능력에 따라 좌우되는 복잡한 반응이다.[10]

2.2.2. 유기산 형성 단계(Acidogenesis)

보다 작은 유기분자들이 산생성 미생물에 의해 에탄올(ethanol), 초산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 젖산(lactic acid), 부티르산(butyric acid)과 같은 간단한 휘발성 지방산으로 분해된다.[5] 그리고, 산생성 미생물은 pH범위가 높다. 산의 생성은 pH 4에 이를때까지 일어나는 반면에 메탄생성 미생물의 최적 pH가 6.8- 7.4로써 이 pH 이하의 값은 생성되는 H_2의 이용율이 낮은 것에 유래한 것이다. 메탄생성 미생물의 H_2의 이용율이 낮게 되면 혐기성 반응조가 산성화가 발생하여 지속적인 산의 축적으로 인하여 pH의 저하가 일어나게 되어 결국 처리공정의 실패가 야기된

다. 아울러, 산형성 단계에서 생성된 초산을 제외한 프로피온산염 (propionate), 부티르산염(butyrate), 젖산염(lactate), 부탄올(butanol)등을 초산생성미생물에 의하여 초산으로 변화시키게 되는데 이를 “acetogenesis" 단계라고 한다.

2.2.3. 메탄형성 단계(Methanogenesis)

메탄생성미생물은 절대혐기성미생물로 형태학상으로 *Methanobacterium*, *Methanobanobacillus*, *Mithanococcus*, *Methanosarcina*의 4종으로 분류되고 있다.[19] 마지막 단계로써 이들 휘발성 지방산이 Methane bacteria에 의해 최종산물로써 가스상의 이산화탄소와 메탄으로 전환된다.[33] 이 단계로써 발생되는 메탄가스는 에너지로써 사용할 수 있다. Fig. 2.2는 복합기질의 메탄발효경로를 나타낸다.[22] 메탄 생성미생물은 두 집단으로 구분이 되는데 초산염을 전환하는 미생물(acetotrphic 또는 acetoclastic)과 수소 이용성 미생물(hydrogenotrophic)로 나뉘어 진다.[41]

혐기성 소화의 중요한 중간 생성물을 이용하는 메탄 생성 단계의 생화학적 반응을 나타내면 다음과 같다.

기질 ---> CO_2 + H_2 + acetic acid ………………………… (1-1)

기질 ---> propionic acid + butyric acid + ethanol …… (1-2)

첫 경로에서 생성된 기질은 메탄생성미생물 그룹에 의해서 직접 메탄으로 전환되는데, 이때 시스템의 수소 분압이 충분히 낮을 때 발생한다.

Fig. 2.2. Schematic for methane fermentation of complex wastes

하지만, 시스템 내의 수소 분압이 높을 때에는 (1-2)의 둘째 경로로 지나는데 그 결과로 프로피온산, 뷰티르산, 에탄올등의 환원 물질이 생성되는데, 산생성미생물에 의해 다음과 같이 아래와 같이 대사한다.6)

$$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$$

$$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$$

$$CH_3CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 2H_2$$

위의 아세트산 생성반응이 외부로부터의 에너지 공급없이 진행해야 하는데, 수소 가스를 시스템 내에 축적시키지 않고 신속히 제거해야 하는데 그러한 역할을 하는 것이 메탄 생성미생물과 황 환원미생물이며 다음과 같은 반응 경로를 나타낸다.

$$4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

$$4H_2 + SO_4^- + H^+ \longrightarrow HS^- + 4H_2O$$

위와 같이 분해단계에서 초산생성에 수반해서 수소를 생성하는 미생물과 소비하는 미생물이 관여하고 있다. 그리고 수소를 소비하는 세균으로는 메탄생성미생물, 황 환원미생물, 수소이용성초산생성미생물등이 존재하는데 수소이용성초산생성미생물은 formate, methanol, lactate, glucose, 혐기성 소화의 중간대사물, amino acid, $H_2 + CO_2$, $CO + H_2O$등을 기질로 이용하여 초산을 발생하는 혐기성 미생물이나 기질이나 균종에 따라 초산이외의 소량의 유기산을 생성한다.11) 이와 같은 수소이용성초산생성미생물의 수소

대사능력은 유기물로부터의 메탄발생에 있어서 72%가 탄수화물, 지질 및 단백질이 메탄발효 될 때 가장 많이 생성되는 중간물질이 아세트산을 메탄 전구물질로 하기 때문에 유기성물질의 안정화를 하는 측면에서 중요한 역할을 한다. 지방산은 알칼기에 카복실기가 결합한 구조로써 탄소가 짝수인 경우를 지방산이라 하고, 일반적으로 Formic Acid, Acetic Acid, Propionic Acid, Bultyric Acid, Valeric Acid, Caproic Acid 등을 휘발산이라 부른다. 이 중에서 Acetic Acid와 Propionic Acid가 이들 휘발산 중에서 대부분을 차지하고 있다.

메탄 생성미생물이 직접 이용할 수 있는 기질은 H_2, CO_2, HCOOH, Ethnol, Acetic Acid이다.[38), 41)] 이 외의 지방산과 알콜 등은 메탄균과 비메탄균의 공동상조하에서 메탄과 이산화탄소로 전환된다.

메탄생성경로는 다음과 같다.

이산화탄소의 환원 : $4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$

아세트산의 이용 : $CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$

에탄올의 이용 : $CH_3CH_2OH \longrightarrow 3/2CH_4 + 1/2CO_2$

개미산의 이용 : $HCOOH \longrightarrow 1/4CH_4 + 1/2H_2O + 3/4CO_2$

이와 같이 산생성과 메탄생성에 각각의 혐기성 미생물이 관계를 하는데 혐기성 반응에 관여하는 미생물중에서 산생성미생물은 통기성 및 절대혐기성미생물로 이루어지며, 혐기성 소화조에서 통기성 혐기성미생물보다 절대 혐기성의 산생성미생물의 수가 많다. 혐기성 소화조에서 단위 소화조 혼합액량당 절대성 혐기성의 산생성미생물의 수가 통기성 혐기성 미생물보다 10- 100배의 계수치를 나타낸다고 한다.[21)]

메탄생성미생물은 혐기성 반응조 뿐만 아니라, 늪지 및 호수의 바닥에서도 생존하는데 순수배양 및 분리, 동정이 기술적으로 난점이 있어서 많은 종이 알려지지 않은 상태이다. 이 메탄생성미생물은 혐기성 소화의 최종단계인 산생성미생물이 생성시킨 휘발산지방산과 알콜 등을 메탄으로 전환시키는 미생물이다. 이들 메탄미생물은 편성 혐기성으로써 산생성미생물에 비하여 환경에 민감하고 산소의 존재하에서는 자라지 않으며 환경에 민감하며, 증식수율 및 증식속도가 낮아서 혐기성 반응조의 운전에 여러 가지의 문제점들을 가지고 있다.

2.3. 고온소화조

고온성 박테리아는 1875년 초기에 Damon 와 Feires에 의해 발견이 되었는데 고온소화는 중온소화에 비해 보다 탈수효과가 좋고, 작은 부피로 소화율을 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 적은 비용이 든다. 그리고 높은 병원균 사멸과 복잡한 폐활성슬러지(waste activated sludge)의 생물학적 물질의 가수분해가 향상이 되고 거품이 감소된다. 하지만 단점으로써는 빈약한 상등수의 질과 프로세스가 불안하다. 그리고 고온조건을 하기 위한 에너지가 많이 든다.

2.3.1. 최적 온도

미생물 성장에 영향을 주는 가장 중요한 factor중의 하나가 온도인데, Heukelekian은 50℃보다 높은 55℃- 60℃에서 소화율이 빠르지만 60℃이상의 온도에서는 별다른 잇점이 없다고 했다.[18] 가장 이상적인 온도는 52℃- 55℃사이이고, 63℃이상에서는 냄새가 발생했고 46℃이하에서는 소

화과정이 upset된다고 한다.[13] 반면에 Shamskhorzani은 50℃- 70℃의 다양한 온도 변화에서 연구를 수행하였는데 최적의 온도가 60℃- 65℃라고 하고 최대 온도는 70℃라고 보고하였다.[32] 일반적으로 고온소화조의 도시슬러지의 소화에서는 53℃- 55℃의 범위에서 소화조가 안정한 소화효율을 얻고 Class A pathogen 요구량을 충족시킨다.

2.3.2. 온도 변동

고온소화조가 중온소화조에 비해 온도, 유기물부하 등과 같은 소화환경 또는 운전인자에 민감하다고 알려져 왔지만, 몇몇 연구자들은 온도 shock에 덜 영향을 받는다고 한다.[25, 30] 하지만, 고온소화조는 중온소화조에 비해 보통 온도변동에 민감하다고 다수의 연구자들에 의해 알려져 왔다.[13]

온도의 갑작스런 증가나 감소는 미생물의 신진대사 및 여러 문제들을 발생시킬수 있는데 이러한 불리한 요인들은 heating system과 적당한 운전 그리고 프로세스의 관리로 감소시켜야 한다.

2.3.3. 수리학적 체류시간

Fair와 Moore은 50℃에서는 9일이 적당하다고 한다.[12] Pfeffer는 중온조건에서 체류시간이 20일에서 30일로 증가함에 따라, 가스생산이 많이 생산되었지만은 고온조건에서 gas yield는 10일 이상에서는 별로 의미가 없다고 한다.[28] 또한, Rimkus등도 체류시간을 14일에서 7일로 감소시켜도 가스생산의 별 다른 차이가 없다고 한다.[30]

고온소화조의 최소 수리학적체류시간은 2일에서 3일이지만 만족스럽게 안정한 상태를 유지할려면 최소 HRT의 2배 내지 3배 정도가 되어야 한다.

즉, 5일에서 7일정도로 기대된다.

2.3.4. Mixing

혐기성소화 mixing효과는 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째로는 표면에 발생하는 scum과 foam의 생성을 억제시킬 수 있다. 두 번째는 바닥에 침전할 수 있는 grit의 축적을 최소화하여 소화조 부피를 효율적으로 이용할 수 있다. 그리고, 마지막으로는 일정한 환경을 계속적으로 유지시켜 소화조의 안정화를 도모할 수 있을 뿐만 아니라 독성물질의 효과를 최소화시키고 또한 기질과 박테리아의 접촉을 원활히 할 수 있다.

일반적으로 수리학적 체류시간과 mixing의 관계는 밀접한데, 낮은 HRT에서는 박테리아와 기질의 이상적인 접촉을 위해서는 mixing의 강도를 증가시켜야 한다. 고온소화가 중온소화보다 mixing의 효과에 보다 영향을 받는데 먼저, 신진대사의 율이 중온소화보다 높기 때문이고 두번째는 고온소화조건이 보다 짧은 HRT에서 작동되기 때문이다.

2.4. 2단 소화조

혐기성 처리방법은 폐수처리의 이상적인 방법으로 생각되어왔다. 재래의 혐기성소화조는 가수분해, 발효, 산생성 그리고 메탄생성미생물의 작용이 한 vessel에서 발생하기 때문에 휘발성산의 과다 생성으로 소화조의 소화효율이 심하면 upset시켜야 하는 경우도 있다. 왜냐하면 산생성미생물과 메탄생성미생물의 성장률과 신진대사 성장률이 다르기 때문에 산과 메탄생성미생물의 각각의 단계를 분리하여 최적의 효과를 도출할 수 있다.[16]

Fig. 2.3에서와 같이 2상분리에 있어서 산생성상과 메탄생성상을 분리할

때, 산생성조내에 발생하는 수소가 메탄균에 의하여 이용되지 않기 때문에 조내 수소 분압이 높아지고, 따라서 수소이온의 환원(H+ → 2H+)을 수반하는 아테르산 생성 반응이 저해된다. 그리고 전자공여대상으로서 수소이온을 이용하지 않는, 다른 대사반응이 진행될 수 있다.15)

요컨대, 2상분리계는 단순히 단상이 산생성대사와 메탄생성대사를 분리해 놓은 것과는 다르다. 대사조건의 변화 때문에 우선종의 분포도와 반응상태등이 달라질 수 있고, 실용적으로는 그것으로 인한 보다 향상된 기질전환을 기대하는 것이다.

Fig. 2.3. Single-stage and divided two-phase

소화조를 분리하는 방법은 다음과 같이 크게 세 가지로 분류할 수 있다.

첫째로 격막을 설치하거나 두번째로는 각각의 미생물에 독성이나 또는 영양염을 억제시키는 방법과 마지막으로 동역학을 조절하는 것으로 첫번째 반응기와 두번째 반응기의 체류시간을 조절함으로써 분리할 수 있다.

소화조를 first-와 second-phase단계로 나누었을때의 장점은 다음과 같다.[9]

먼저 산 단계를 보다 효과적으로 조절하여 안정성을 증가시키는 방법과 보다 높은 유기물 부하율에서 운전이 가능하다. 그리고 메탄생성미생물의 증가된 활동성으로 인하여 메탄생성율을 향상시킬 수 있고 마지막으로 COD와 VS감소효율을 증가시킨다.

그러나, 소화조를 2단으로 분리했을때의 단점은 아래와 같다.[8]

첫째로 소화조에서의 산 발효동안 높은 수소분압으로 인하여 산생성미생물의 활동성을 저하시키고 산생성미생물과 메탄생성미생물의 상호 보완적인 영양염을 억제시킨다.

Cohen등은 1%의 포도당용액을 기질로 하여 2상으로 분리하여 혐기성발효실험을 하였다.[7] 산생성실험결과 수소와 이산화탄소의 생성량은 거의 비슷하고 메탄은 발생량이 거의 없었고 발생된 유기산과 알콜중에서 가장 많이 분포하는 것이 뷰티르산이다. 다음이 아세트산으로써 단상으로 발효했을 경우와는 다르다. 뷰티르산, 에탄놀, 프로피온산등은 메탄으로 발효되기 전에 일단 아세트산으로 분해되는데 뷰티르산과 에탄놀은 쉽게 분해되지만 프로피온산은 난분해성으로 분해가 어렵다. 메탄발효조에서 뷰티르산과 에탄놀은 단기간에 거의 100%가 분해가 되지만, 프로피온산은 20시간에 43%만이 분해된다.

연구자들의 실험방법에 따라서 생성물질 분포의 차이가 있지만, 포도당

을 기질로 했을 경우 산성대에서는 뷰티르산이고, 알칼리도생성역에서는 아세트산이 우세하다. 생성물질의 분포도는 온도 및 pH등에 따라서 달라진다.

phase는 크게 Chemical-phased System과 Temperature-phased System으로 나눌 수 있다.

2.4.1. Chemical-phased System:

재래 혐기성 소화조에서 모든 단계(즉 가수분해, 발효, 산생성 그리고 메탄생성)가 한 조에서 발생한다. 메탄생성미생물과 산생성미생물의 신진대사와 성장률이 서로 다르기 때문에 유리한 환경조건을 유지하기가 어렵다. 그래서, 이 시스템은 산과 메탄을 형성하는 단계를 분리하여 최적의 조건을 만들어서 이용하는 것이다.

2.4.2. Temperature-Phased Anaerobic System:

미국 아오와 주립대학교의 Sung 교수 및 워싱톤대학교의 Nelson등은 중온소화와 고온소화의 장점을 동시에 활용하기 위하여 고온소화조와 중온소화조를 직렬로 연결한 TPAD반응조(Temperature-Phased)의 2단 소화공정에 대한 연구를 수행하고 있다.[27), 34)] 지금까지 연구된 이들의 연구결과에 의하면 온도계단형 2단 소화조는 단상소화에 비해 보다 향상된 유기물 분해율 및 병원균 사멸율을 얻을 수 있으며, 현재 미국의 아오와주에 있는 10여개의 하수처리장에서는 이와 같은 형태의 소화조가 효율적으로 운전되고 있는 것으로 알려지고 있다.[14), 20)]

고온 범위는 산생성단계이고 중온 범위에서는 메탄생성단계로써 기존의 연구결과는 산생성소화조의 체류시간을 하루 이상으로 했지만, Roberts은 산발효조건을 좀 더 짧은 HRT에서 수행하는 것이 효과가 더 좋은 것으로 나타났다.31) 실제로 산의 축적으로 인한 pH나 알칼리도 조정이 필요하지 않았다고 한다.

이 시스템의 장점은 아래와 같다.

첫단계로 설치된 고온소화조는 높은 유기물 부하를 소화할 수 있고 병원균 사멸율이 높아 Class A sludge의 요구를 충족시키고 동일한 VS제거면에서 재래의 소화조보다 작은 부피로 운전이 가능하다. 그리고 슬러지를 퇴비화하거나 또는 직접 농경지나 산림에 살포할 수 있고 아울러 Nocardia와 같은 박테리아에 의해서 발생하는 scum이나 foaming이 발생하지 않는다.

단상소화조에 비해 2단소화조가 효율이 좋은 요인은 다음과 같다.

유기물 부하에 대한 적응성이 우수하다. 즉, 단상소화조는 고부하가 가해질 때 산생성산물의 축적과 저해작용, 메탄세균의 활성 저하등이 연속적으로 발생하기가 쉽다. 두번째로는 높은 휘발성지방산농도와 염도, 낮은 pH등의 메탄생성미생물의 저해가 되는 요인을 2단소화조로 제거할 수 있고 세 번째로는 휘발산의 축적 현상이 없고, 산생성미생물과 메탄생성미생물이 효과적으로 최대속도로 분해된다. 즉, 대사구조가 다른 두 상에 대하여 각각 최적의 발효조건을 부여함으로써, 전체적인 발효능력을 합리적으로 극대화할 수 있다. 기질부하율과 메탄가스발생율을 최대한으로 높일 수

가 있는 것이다. 마지막으로는 start-up시간이 보다 빠르다.

III. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

본 연구에서는 Fig. 3.1 에서 보는 바와 같이 실험실규모의 고온 및 TPAD (Temperature Phased Anaerobic Digestion) 공정과 재래식 중온 혐기성소화조를 제작하여 사용되었다. TPAD 공정은 고온소화조와 중온소화조가 직렬로 연결된 2단소화조로서 첫 번째 고온소화조의 전체 용량은 17.4L이며, 유효용량은 12.6L였다. 고온소화조와 연결된 중온소화조 경우 전체 용량은 43.3L, 유효용량은 34.8L였다. 기존의 재래식 중온 혐기성소화조의 경우 전체 용량이 65L였으며 유효용량은 51L였다. 모든 소화조는 투명한 아크릴 원통으로 제작되었으며, 소화조 내용물의 효율적인 교반을 위하여 소화조내부 중심에 구동축을 설치하였으며, 구동축의 하단에 교반용 날개를 설치하였다. 소화조 덮개상단에는 회전수의 조절이 가능한 전동모터를 설치하였으며, 이를 구동축과 연결하였다. 실험이 진행되는 동안 전동모터를 이용하여 소화조 내부에 설치된 교반용 날개를 평균 70rpm정도로 회전시킴으로서 내용물의 완전혼합상태를 유지하였다. 전동모터에 연결된 교반기 구동축은 소화조 덮개의 중심으로 삽입되었으며, 이 구동축이 삽입된 구멍에 의한 외부공기의 유입을 막기 위하여 소화조 덮개에서 소화내용물에 감기도록 만들어진 밀봉관을 소화조 상부덮개에 부착하였다. 소화조 덮개에는 n-butyl rubber stopper로 봉해진 가스채취구를 설치하여 발생가스의 조성분석에 사용하였다. 소화조 발생가스를 정량하기 위하여 소화조 상단에 연결된 수위변위식 가스포집기를 설치하였다. 가스포집기에는 이산화탄소의 용해도를 최소화하기 위하여 산성화된 포화식염수를 충진하였다.

TPAD System

Conventional System

A: First-stage digester	J: Digester contents sampling valve
B: Second-stage digester	K: Gas Collector
C: Conventional digester	L: Effluent
D: Influent line from feed pump	M: Thermostat
E: Effluent overflow first to second stage	N: Feed Tank
F: Gas exit port	O: Feed Pump
G: Sludge level	P: Timer
H: Stirring paddle	Q: Thermic rays
I: Mixer moter	

Figure. 3.1. Schematic diagrams of conventional and TPAD processes

소화조의 내용물의 온도를 실시간 관측하고 또한, 교정하기 위하여 자동 온도감지기를 소화조 내용물에 설치하였으며, 소화조 외벽에 열전도선을 감은 뒤 단열재를 감싸는 방법으로 외부와 열교환을 차단함으로서 소화 온도를 고온소화조의 경우 55±2℃로, 중온소화조는 35±2℃로 유지하였다. 소화조에서 배출되는 안정화된 슬러지는 자연유하식으로 소화조로부터 배출되게 하기 위하여 소화조 내용물의 수위와 유입수조의 수위차가 충분히 유지되도록 하였다. 유입 슬러지 시료는 변성을 막기 위하여 4℃의 항온으로 유지되고 있는 냉장고에 설치된 약 30L정도의 플라스틱 통을 저장용기로 사용하였다. 저장용기에는 슬러지의 침전을 막고 균질한 시료를 소화조로 공급하기 위하여 교반기를 설치하였다. 소규모 실험실 규모의 슬러지 소화실험에 있어서 정량펌프를 이용한 유입 시료의 연속 주입에서 자주 발생하는 기계적인 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 타이머을 이용하여 1일 12회 간헐적으로 주입하는 방법을 사용하였다.

3.2. 식종슬러지 및 유입슬러지의 특성

본 연구에 사용된 식종 슬러지는 부산광역시 S 하수종말처리장의 2단 소화조에서 채취하였다. 채취된 슬러지는 실험실로 운반 뒤 4℃에서 약 12시간 이상 방치하는 방법으로 먼저 부유물을 침강시킨 뒤 상등액을 제거하여 농축시겼으며, 4mm체로 걸러 불순물을 제거하였다. 준비된 슬러지는 소화조의 초기운전시 식종균으로 사용하였다. 이때 본 연구에서 사용된 식종 슬러지의 특성은 Table 3.1 에서 보는 바와 같이 VS 값이 약 15,000mg/L였으며, pH 및 알카리도는 각각 7.52 및 약 3,600mg/L as $CaCO_3$였다.

Table 3.1.Characteristics of seeding sludge for the study

Content	Concentration(mg/L)
pH	7.52
Total Solids(mg/L)	32,541
Volatile Solids(mg/L)	14,970
COD(mg/L)	25,153
Alkalinity(as $CaCO_3$ mg/L)	3,625

본 연구에서 사용한 유입 하수슬러지는 부산광역시 S 하수종말처리장 농축조에서 채취한 것으로 1차 슬러지에 대한 활성슬러지의 비가 약 1인 것으로 알려지고 있다. 채취한 슬러지는 정량펌프를 이용하여 소화조로 주입되는 동안 시료유입 관의 막힘을 방지하기 위해서 직경이 4.0mm인 체로 걸렀으며, 변성을 막기 위하여 약 4℃에서 최대 2주간 냉장보관하였다. 본 연구에 사용된 유입 슬러지의 평균 특성은 Table 3.2에서 나타난 바와 같이 20,000mg VS/L, 30,500mg COD/L였으며 pH는 7.1이었다.

Table 3.2. Characteristics of influent sludge for the study

Content	Concentration(mg/L)
pH	7.1
Total Solids(mg/L)	39,169
Volatile Solids(mg/L)	20,010
COD(mg/L)	30,542
Alkalinity(as $CaCO_3$ mg/L)	1,340

3.3 분석방법

본 실험의 분석항목과 분석방법 및 분석장치를 Table 3.3에 나타내었다. TS, VS 그리고 알칼리도는 수질오염공정시험법에 따라 분석하였으며, pH는 pH meter(Orion 330)로 측정하였다. COD는 Standard methods(1995)에 따라 closed reflux method로 분석하였으며, 발생가스의 정량은 수위변위식 가스포집기를 이용하였다. 발생가스 중 메탄의 함량은 상시 측정시 자동흡입식 가연성 가스 검지기(XP-331형)를 이용하였으나 정량을 위해서는 TCD 검출기가 정착된 GC(Model: SHIMADZU GC-8A)를 사용하였다. 그리고, 총 휘발산 농도(total VFA)는 Anderson & Yang이 제안한 적정법에 따라 시료 50mL를 채취한 뒤 초기 pH 값을 측정하고 0.1N H_2SO_4를 이용하여 적정하면서 pH 5.1과 3.5로 감소하는데 소모된 황산의 양을 각각 mL 단위로 기록한 뒤 Anderson & Yang이 제안한 알고리즘으로 작성된 컴퓨터 프로그램을 이용하여 계산하였다.[17]

Table 3.3. Analytical methods and instruments.

Parameter	Analytical methods and instruments
pH	Orion 330 pH meter
Biogas volume	Displacement method of Water acidified and saturated with salt
Total Solids(mg/L)	Dry oven(110℃)
Volatile Solids(mg/L)	Electric Muffle Furnace(550℃)
Alkalinity(as $CaCO_3$ mg/L)	Titration Method Orion 330 pH meter
COD(mg/L)	Closed Reflux, Titrimetric Method
Total VFA(mg/L as HAC)	Titration Method by Anderson & Yang
Methane content	Combustible Gas Detector XP-331 type

3.4 실험방법

본 실험에서는 초기운전시 각 소화조 유효용량의 40%를 식종슬러지로 충진하였으며, 유입 하수슬러지는 타이머를 연결한 정량펌프를 이용하여 12회/일로 간헐적인 주입법으로 주입하였다. 재래식 중온혐기성소화조와 TPAD는 각각 20일의 수리학적 체류시간에서 운전을 시작하여 먼저 초기운전 특성을 비교 · 평가하였다. 실험이 진행되는 동안 TPAD 공정은 Table 3.4에서 보는 바와 같이 고온조와 중온조의 수리학적 체류시간의 비가 비교적 일정하게 유지되도록 하면서 전체 체류시간을 20일에서 15일, 10일 및 5일로 감소시켜 고온소화조 및 중온소화조의 유기물감량, 메탄발생량, 공정의 안정성 변화 등을 관측함으로서 TPAD 공정의 최적 체류시간 및 최대 허용부하율을 평가하였다. 그러나, 재래식 중온혐기성소화조의 경우는 체류시간 20일에서 초기운전을 하였으나 거품현상 등의 문제가 발생하였을 뿐만 아니라 공정의 안정성이 크지 않다고 판단되어 체류시간을 20일에서 24일, 28일 및 32일로 증가시키면서 운전상의 문제점, 유기물감량, 메탄발생량 등을 평가하여 최적운전 조건을 도출하고자 하였다(Table 3.4).

Table 3.4 Actual operational parameter during each period

Period	Temperature(℃)			Loading(kgVS/m3)				HRT(d)			
	Conv	TPAD		Conv	TPAD			Conv	TPAD		
		Thermo	Meso		Thermo	Meso	Total		Thermo	Meso	Total
Ⅰ	35	55	35	0.64	2.87	0.82	0.76	20	5.3	14.7	20
Ⅱ	35	55	35	0.48	4.47	1.02	1.18	24	3.97	11.03	15
Ⅲ	35	55	35	0.32	5.74	1.23	1.52	28	2.65	7.35	10
Ⅳ	35	55	35	0.29	12.93	2.97	3.41	32	1.32	3.68	5

Ⅳ. 결과 및 고찰

4.1 재래식 중온혐기성소화공정과 TPAD공정의 초기 운전의 특성

일반적으로 혐기성 소화는 산화환원전위가 -200mV 이하의 환원성분위기에서 산생성균과 메탄형성균의 상호작용에 의하여 유기물이 메탄과 이산화탄소 등의 최종 산물로 전환되며, 안정화되는 과정을 말한다. 혐기성소화는 순차적으로 고분자 유기물의 가수분해반응, 용존물질의 혐기성발효 또는 산화반응으로 이루어진 산생성반응, 초산생성반응, 그리고 메탄가스의 생성 등의 과정으로 이루어진다. 그러나, 혐기성 미생물의 경우 일반적으로 증식속도가 느리며 환경변화에 민감하기 때문에 긴 초기운전 시간을 요구하는데 이러한 점이 혐기성 반응조의 가장 큰 단점중의 한가지로 지적되고 있다. 따라서, 많은 연구자들에 의해서 초기운전시의 문제점들을 개선하기 위하여 슬러지의 접종방법 및 양, 단계적인 부하증가, 영양물질 투입등에 대한 연구가 수행되었다. 그러나, 고온 혐기성균의 경우 일반적으로 증식속도가 중온균에 비해 비교적 빠른 것으로 알려지고 있어 초기운전 기간동안 운전조건이 적절한 경우 중온혐기성소화에 비해 초기운전기간을 단축할 수 있는 것으로 알려지고 있다. 하지만 초기운전시 접종슬러지의 양이 반응조 부피의 10% 이하일 때는 초기 운전이 불가능한 것으로 알려지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 실험방법에서 언급한 바와 같이 S 하수종말처리장의 혐기성소화조에서 유출되는 슬러지를 농축 후 식종균으로 사용하였으며, 소화조 유효부피의 40%정도로 충분한 양을 식종하였다. 따라서, 전체 초기운전기간동안 식

종 미생물의 양에 의한 것으로 여겨지는 문제점은 전혀 관측되지 않았다.

그러나, 초기운전을 개시 수일 후 일부 슬러지를 내포한 거품이 소화조 상단부를 가득 채우는 현상이 TPAD 공정의 중온소화조와 재래식 중온혐기성 소화조에서 수회 발생을 하였다. 따라서, 응급조치로서 소화조 상부 덮개를 개방하여 제거한 후 즉시 질소가스를 주입하여 소화조 상부에 유입된 공기를 제거하였다. 이와 같은 거품현상은 일반적으로 유기물이 과부하되거나 소화조내의 여러 환경조건들의 균형이 부조화될 때 종종 발생하는 것으로 알려지고 있다. 문헌에서는 거품현상이 주로 유입 슬러지내에 함유된 유지성분이나 소화조내에 이산화탄소의 농도 또는 알칼리도가 높을 때 발생하는 것으로 보고되고 있으며, 소화조 내용물의 부적절한 혼합, 심각한 온도변동, 폐활성슬러지내에 존재하는 Nocardia 등의 미생물과도 관련이 있는 것으로 알려지고 있다.[39] 본 연구에서는 재래식 중온혐기성소화조의 경우 초기운전시 부터 거품현상의 발생이 빈번하였으며, 수리학적 체류시간이 28일 이상일 때 거품현상의 발생빈도가 감소하였다. 그러나, TPAD 공정의 경우 거품현상이 초기운전 일수가 경과함에 따라 점차 감소하여 초기운전 15일 이후로는 전혀 발생하지 않았다. TPAD 공정의 거품현상의 감소는 고온소화조에서 생성되는 높은 휘발성 지방산의 농도와 관련성이 있는 것으로 알려지고 있다.[16]

4.2 유기물의 감량

Fig. 4.1은 수리학적 체류시간의 변화에 따른 TPAD 공정과 재래식 중온혐기성소화조 유입수 및 유출수의 VS 농도를 보여주고 있다.

TPAD 공정과 재래식 중온 혐기성소화조에서 VS 제거율은 초기운전

후 20일경부터 안정화되기 시작하였으며, 유입수 VS의 농도 변화에 관계없이 TPAD 공정 및 재래식 중온혐기성소화조의 유출수 VS 농도는 비교적 일정하게 유지되었다. 이 결과는 두 소화공정이 VS 제거에 있어서 유입수 특성변화에 대응하는 완충력을 가지고 있음을 보여주는 것이다. 그러나, 고온반응조의 VS농도는 유입수 농도에 연동하여 변동하는 현상을 보였는데 이 것은 고온소화조에서 진행되는 가수분해, 산발효 및 메탄생성반응이 상대적으로 빠르게 진행되는데 반해 수리학적 체류시간이 짧기 때문인 것으로 평가되었다. Table 4.1에서는 수리학적 체류시간에 따른 TPAD 공정과 재래식 중온 혐기성소화조의 평균 VS제거율을 보여주고 있다.

Table 4.1 VS removal efficiency for TPAD and conventional mesophilic anaerobic digester at various HRTs

Period	VS removal efficiency(%)			
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
TPAD(total)	40	44	50	45
Thermo	24	20	14	12.8
Meso	21	37	39	36
Conventional	36	48	50	52

TPAD 공정의 고온소화조에서의 VS제거율은 수리학적 체류시간이 5.3일에서 1.32일로 감소함에 따라 24%에서 점차적으로 20%, 14% 그리고 약 12.8%로 감소하였다. 그러나, 고온소화조에 직렬로 연결된 중온소화조의 체류시간이 14.7일로부터 7.35까지 감소함에 따라 VS 제거율이 21%에서 39%로 증가함으로서 TPAD 공정의 최대 VS 제거율은 전체

HRT 10일에서 50%로서 최대 값을 보였다. 이 결과는 TPAD 공정의 경우 고온소화조에서 많은 양의 가수분해효소가 만들어지기 때문에 전체 공정에서 가수분해반응이 반응의 제한인자가 아님을 의미한다.

고온소화조의 체류시간이 감소하였을 때 중온소화조에서 VS제거율이 증가하는 것은 고온소화조에서 입자성 유기물이 가수분해효소에 의해 가수분해되기전에 중온소화조로 넘어가지만, 고온소화조에서 만들어진 효소의 활성이 중온조에서 유효하기 때문인 것으로 생각되었다. 그러나, 수리학적 체류시간 5일에서는 10일에 비해 고온소화조 및 중온소화조 모두 VS제거율이 감소하여 총 VS제거율이 45%로 감소한 것은 고온소화조 및 중온소화조에서 미생물 및 가수분해효소의 유실이 일어나기 때문인 것으로 생각되었다. 이에 반해 재래식 중온혐기성소화조의 경우는 체류시간을 I-IV의 기간동안 체류시간이 20일에서 32일로 증가함에 따라 VS의 제거율이 36%, 48%, 50%, 그리고 52%로 증가하는 경향을 보였다. 이것은 중온 혐기성소화의 경우 가수분해반응이 전체 혐기성반응의 율속단계임을 의미한다. 위의 결과는 50%의 동일한 유기물 감량을 얻기 위해 TPAD 공정의 경우 10일 정도의 수리학적 체류시간이 필요한 반면 재래식 중온 혐기성소화조는 약 28일이 요구됨으로서 기존의 소화공정을 TPAD 공정으로 전환할 경우 약 3배의 비용절감 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig.4.1 Comparison of volatile solids removal with various HRT between conventional and TPAD digesters

4.3 COD 제거효율 비교

Fig. 4.2는 TPAD 공정과 재래식 중온혐기성소화조의 수리학적 체류시간에 따른 유입수 및 유출수의 COD농도를 보여주고 있다. COD 제거율에 있어서도 고온소화조가 정상상태에 도달하는데에는 약 20일이 소요되었다. 또한, TPAD 공정과 재래식 중온혐기성소화조내에서의 유출수 COD농도는 유입수 농도 변화에 관계없이 비교적 일정한 수준으로 유지되었으나, TPAD의 고온소화조는 VS와 마찬가기로 유입수 농도 변화에 연동하여 변하였으며, 이 것은 짧은 체류시간에 기인한 것으로 평가되었다. Table 4.2는 TAPD 공정 및 재래식 중온 혐기성소화조에서의 체류시간에 따른 COD의 평균 제거율을 보여주고 있다. 재래식 중온혐기성소화조의 경우 체류시간이 20일에서 점차적으로 32일까지 증가함에 따라서 COD의 제거효율은 32%에서 52%까지 증가하였다. TPAD 공정의 고온조의 경우 수리학적 체류시간을 5.3일에서 3.97일, 2.65일로 감소시켰을 때 COD 제거율은 15%에서 8%로 감소하였으며, 체류시간 1.32일에서는 5%에 불과하였다. 그러나, TPAD 공정 중온조의 경우 체류시간을 14.7일에서 7.35일로 감소시켰을 때 COD 제거효율은 21%에서 41%로 증가하였다. 이와 같은 결과는 중온조의 활성이 뛰어남을 보여주는 결과이며, 고온조에서 생성된 유기산 또는 가수분해 중간생성물들이 중온조에서 쉽게 메탄으로 전환될 수 있음을 보여주는 것이다. 전체적으로 TPAD 공정에서는 총 체류시간을 10일로 유지했을 경우 COD 제거율은 총 60%로서 가장 높은 값을 보였다. 그러나, TPAD 공정의 총 체류시간을 5일로 감소시켰을 때는 고온소화조의 COD 제거율이 5%로 감소하고 중온조의 경우도 36%에 불과함으로서 전체적인 COD 제거율은 45%로 감소하였다. TPAD 공정의 고온소화조에서 수리학적 체류

시간이 감소함에 따라 COD 제거율이 감소하 것은 메탄가스발생량의 감소와 상관성이 있는 것으로 평가되었다. 이론적으로 산발효반응의 경우 유입수의 탄소중에서 미생물세포로 전환되는 부분과 유입수에 내포된 미소 산소에 의해 산화되는 양을 제외하면 유입수의 COD와 생성물의 COD가 같아야 한다. 그러나, 고온소화조에서 COD가 감소하는 것은 주로 메탄가스의 생성에 기인하며, 수리학적 체류시간의 감소에 따라 COD 제거율이 감소하는 것은 증식속도가 느린 *Acetoclastic Methanogens*의 유실(washout)로 메탄생성량이 감소하였기 때문인 것으로 평가되었다. 본 연구결과에서는 COD 제거능력에 있어서도 TPAD 공정의 경우 재래식 중온 혐기성소화조에 비해 약 3배 가량 우수한 것으로 평가되었다.

Table 4.2 Average COD removal efficiency during period I through Ⅳ

Period	COD removal efficiency(%)			
	I	II	III	IV
TPAD(total)	33	51	60	52
Thermophilic	15	10	8	5
Mesophilic	21	37	41	36
Conventional	34	52	56	59

Fig. 4.2 Removal of COD according to the HRT at the conventional and TPAD digesters

4.4 VFA의 영향

VFA는 혐기성 소화공정의 중요한 매개변수로써 낮은 값으로 일정하게 유지되어야 한다. 일반적으로 TPAD 공정의 경우 체류시간이 감소함에 따라 고온소화조에서는 VFA가 고농도로 축적되기도 하지만 연속적으로 이어진 중온소화조에서 VFA를 효율적으로 소비하여 메탄과 이산화탄소로 전환한다. VFA는 냄새를 유발시키는 물질들로 구성되어 있기 때문에 고온소화조에서는 악취가 발생하는 것이 일반적이다.

본 실험에서 TPAD 공정의 고온소화조 VFA농도는 Fig.4.3(b)에서 보는 바와 같이 수리학적체류시간을 감소시킨 직후 약간 감소하는 경향을 보였는데 이것은 짧은 체류시간으로 인한 VFA의 일시적인 유실때문이며, 소화조의 상태가 변한 후 가수분해와 산발효가 다시 시작되기 위해서 산발효균을 위한 최소한의 순응기가 필요하다는 것을 보여주는 결과이다. 그러나, TPAD 공정의 고온소화조에서 수리학적 체류시간이 감소함에 따라서 점차적으로 VFA 농도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 이 결과는 *Acetoclastic Methanogens*의 유실로 인한 메탄발생량의 감소와 관련성이 있는 것으로 평가되었다. 그러나, 중온소화조에서는 비교적 일정한 농도를 유지하였으며, 이것은 TPAD 공정의 안정성이 우수함을 보여주는 결과이다.

재래식 중온혐기성소화조의 경우에는 체류시간이 증가함에 따라서 VFA농도가 점진적으로 감소하는 경향이 있었는데 이는 긴 체류시간에서 *Acetoclastic Methanogens*의 농도증가로 인한 VFA의 분해율의 증가때문인 것으로 사료되었다.

혐기성소화조의 안정성을 평가하기 위한 변수로서는 일반적으로 VFA/Alkalinity의 비를 사용하고 있다. Fig.4.3(a)에서는 TPAD 공정 및 재래식 중온혐기성소화조의 VFA/Alkalinity비를 보여주고 있다.

TPAD 공정의 경우 고온소화조에서는 체류시간이 줄어듬에 따라서 1.75에서 최종적인 구간인 Ⅳ에서 2.82로 점차적으로 증가하는 경향을 보였지만은 중온소화조에서는 전 구간을 통해 평균 0.37로써 대체적으로 안정적인 농도를 유지하고 있었다.

재래식 중온소화조는 0.26에서 0.33으로 혐기성 소화의 최적비를 유지하고 있었다. 일반적으로 중온 혐기성소화조의 경우 VFA/Alkalinity비가 0.5이상이 될 때에는 인위적인 조치가 필요하고 0.8을 초과할시에는 혐기성소화조가 실패 조건이 되는 것으로 알려지고 있다.[39]

Fig.4.3 VFA and VFA/Aklinity ratio during periods I through IV

4.5 pH와 알칼리도

혐기성 처리 공정에서는 반응의 상태를 파악하기 위해서 화학적 인자를 측정하고 이에 따라 조정하게 된다. 혐기성 미생물의 생화학적 반응은 혐기성 소화의 단계적 반응을 통하여 일어나게 되며, 이에 따라서 관여하는 화학적 인자로는 온도, pH, 알칼리도, 휘발성산 등을 예로 들 수가 있다. 이와 같은 소화조내의 화학적 인자를 조사함으로써 혐기성 소화조의 운전상태를 파악할 수 있다.

혐기성소화에서 pH는 소화조의 평형 전하에 의해 결정된다. 소화조에서의 pH는 생성되는 유기산에 의한 산도의 증가와 유기산의 이용 및 생성되거나 외부에서 주입해주는 알칼리도와의 평형에 의해서 결정된다. 혐기성소화가 진행되는 동안 소화조에서는 일부 유기산이 분해되어 이산화탄소와 수소 및 저급유기산을 만든다. 이때 이산화탄소는 물에 녹아 알칼리도 성분을 생성시키고 유기산은 해리되어 수소이온의 농도를 증가시킨다. 이 두 반응이 균형이 이루어지면 pH가 안정된 값을 가지게 된다.   고급유기산이 저급유기산으로 분해되어 혐기성소화가 정상적으로 지속되는 이유는 *Hydorgenotrophic Methanogens*에 의해 생성된 수소를 이산화탄소와 결합시켜 메탄으로 전환시키기 때문이고, 또 다른 이유로는 수리학적체류시간이 극히 작아 미생물의 대부분이 유실될 정도가 아니면 *Acetoclastic Methanogens*에 의해 초산이 메탄으로 연속적으로 전환되기 때문에 pH가 유지된다.

TPAD 공정의 경우 고온소화조에서 체류시간이 감소함에 따라서 VFA농도는 증가하였지만은 Fig.4.4에서와 같이 평균 pH는 6.72에서 7.00사이로 약산성의 값을 보였다. 중온소화조에서는 7.23에서 7.29의 영역에 있었다. 재래식 중온혐기성소화조에세 pH는 7.26에서 7.38의 범위로 체류시간이 증가함에 따라서 별다른 영향없이 중성영역을 유지하고

있었다. 그러나, 본 연구에서 pH는 소화조내에서 측정한 것이 아니라 시료를 채취 후 대기중에서 측정하였기 때문에 소화조내의 CO_2 분압이 상온에서 평형상태로 떨어지므로 수중의 H_2CO_3의 농도가 감소하게 되어 실제적으로 소화조 내부의 pH는 측정된 값보다 다소 낮을 것으로 생각된다.

알칼리도는 TPAD 공정의 고온소화조에서 체류시간이 감소함에 따라서 I 구간에서는 2,511mg/L as $CaCO_3$였는데 최종구간인 IV영역에서는 1,563mg/L as $CaCO_3$로 전 구간을 통하여 약간씩 감소하는 경향을 보였으며, 중온소화조에서의 알칼리도는 전 영역에 걸쳐서 약 3,000mg/L as $CaCO_3$정도를 나타내었다. 재래식 중온혐기성소화조도 3,000mg/L as $CaCO_3$ 내외의 값을 보임으로서 혐기성 소화조의 최적치인 2,000mg/L-3,000mg/L as $CaCO_3$에 가깝게 운전되고 있었다. Table 4.3은 체류시간에 따른 TPAD공정 및 재래식 중온 혐기성소화조의 평균 pH와 알칼리도를 나타내고 있다.

Table 4.3 Average values of pH and alkalinity during periods I through IV

Period	Average pH				Average Alkalinity, mg/l			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
feed	7.06	7.05	7.09	7.11	1364	1343	1267	1298
Conventional	7.26	7.38	7.33	7.26	3192	3408	3337	3390
TPAD								
Thermo	6.72	6.89	6.89	7.00	2511	1981	1797	1563
Meso	7.23	7.29	7.25	7.23	3335	3298	3236	3089

Fig. 4.4. Variation of pH and alkalinity during periods I through IV

Roberts등는 고온소화조에서 체류시간을 변경함에 따라서 pH는 영향을 받지 않았고 알칼리도 농도는 영향을 받는다고 보고하였다.[31]

TPAD 공정과 재래식 중온 혐기성소화조의 pH와 알칼리도 평균값을 Table 4.3과 전 운전기간동안의 체류시간에 따른 변화를 Fig. 4.4에 나타내었다.

4.6 메탄가스의 발생

소화조의 운전기간동안 TPAD 공정은 COD와 VS의 제거율을 기준으로 하였을 때 재래식 중온혐기성소화조보다 높은 비메탄 생성량을 보였다. 메탄의 생성은 유입슬러지의 농도에 영향을 받았는데 소화조 단위부피당 메탄발생율(L CH_4/L/d)을 Table 4.4에 나타내었다.

Table 4.4 Methane production rate according to various HRTs in conventional and TPAD digesters

Period	Methane production Rate(L CH_4/ L/ days)			
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
TPAD(total)	0.072	0.118	0.091	0.059
Thermo	0.032	0.016	0.008	0.0003
Meso	0.086	0.155	0.121	0.080
Conventional	0.073	0.067	0.051	0.053

TPAD 공정의 고온소화조의 경우 Ⅰ구간인 체류시간 5.3일에서 구간 Ⅳ의 체류시간 1.32일로 감소함에 따라서 메탄생성율이 감소하였으며, 이 것은 VS와 COD제거율에서 언급한 바와 같이 증식속도가 상대적으로 느린 메탄균이 상대적으로 짧은 체류시간에서 유실되었기 때문인 것으로 평가

되었다. 그러나, 중온소화조에서 메탄생성량이 증가함으로서 전체적인 TPAD 공정의 메탄 발생량은 증가하였다. 또한, TPAD 공정의 경우 재래식 중온혐기성소화조보다 유기물 부하가 높아도 안정적인 운전이 가능하였고 이로인해 높은 비메탄생성율을 보였다.

VS g당 비메탄발생율은 기질의 생분해도와 관련이 있으나 직접적으로 공정의 효율을 나타내지는 않는다. 일반적으로 아주 낮은 유기물부하범위에서는 유기물부하가 증가함에 따라서 소화조의 유기물제거효율이 증가하지만 특정 부하값에서 최대치를 보인 뒤 그 이상의 유기물부하 증가는 효율감소로 이어지는 것으로 알려지고 있다. 유입슬러지의 농도가 일정하기 때문에 수리학적 체류시간이 감소한다는 것은 유기물부하가 커진다는 것과 같은 개념으로 생각할 수 있다. 따라서 Table 4.5에서 보는 바와 같이 TPAD의 경우 비메탄발생량이 Ⅱ구간에서 최대치인 80 mL CH_4/g VS를 보였고 그 이상의 유기물부하에서는 감소하는 경향을 보였다.

Table 4.5 Specific methane productions in conventional and TPAD digester

Period	mL CH_4 /g VS feed			
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
TPAD(total)	72	80	52	23
Thermo	8	4	3	1
Meso	63	77	50	22
Conventional	72	73	81	86

Ⅴ. 결론

다양한 수리학적 체류시간에서 재래식 중온 혐기성소화공정에 비교한 고온-중온 2단 혐기성소화공정(TPAD)의 효율에 대한 연구를 수행하였으며, 하수슬러지의 효율적인 혐기성 안정화에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 재래식 중온 혐기성소화조의 경우 초기운전시부터 거품현상이 빈번하게 발생하여 정상적인 운전을 어렵게 하였지만, TPAD 공정의 경우 거품현상은 고온조가 안정화되기 시작한 운전초기 18일경 이후에는 전혀 발생하지 않았다.

2. TPAD 공정의 경우 고온소화조에서는 짧은 수리학적 체류시간으로 인해 VS 제거율이 유입수 슬러지의 농도에 따라 크게 변동하였지만은 중온조의 충분한 완충능력으로 인하여 전체적인 VS 제거효율은 수리학적 체류시간 10일에서 최고 값을 보였다. 그러나, 재래식 중온소화조의 경우 수리학적 체류시간 증가에 따라 VS 제거효율이 점차 증가하였으며, 28일에서 TPAD 10일과 같은 정도의 슬러지 안정화 능력을 보였다.

3. COD제거율은 TPAD의 고온소화조의 경우 VS 제거율에서와 같이 유입수의 농도변화에 크게 영향받았으며, 수리학적 체류시간이 감소함에 따라 감소하였으나, 중온조에서의 COD 제거율이 큰 폭으로 증가함으로서 전체적인 COD 제거율은 체류시간 10일에서 평균 60%로서 최대값을 보였다. 그러나, 재래식 중온혐기성소화조의 경우 수리학적

체류시간이 20일에서 32일까지 증가함에 따라 COD 제거율도 증가하였다.

4. TPAD와 재래식 중온 혐기성소화조의 pH는 수리학적 체류시간의 변화에 무관하게 약 7.2- 7.4의 약알카리성 상태를 유지하였다. 또한, VFA/Alkalinity비는 TPAD의 고온조의 경우 수리학적 체류시간의 감소에 따라 1.75에서 약 2.82까지 증가하는 경향을 보였으나, 중온조의 경우 수리학적 체류시간에 관계없이 약 0.37을 유지하였으며, 재래식 중온 소화조는 0.30정도의 안정적인 값을 유지하여 두 공정 모두 안정적인 운전이 가능하였다.

5. 비메탄가스의 발생량은 COD와 VS의 제거율과 비교했을 때 TPAD의 경우 유기물 부하가 높기 때문에 재래식 중온혐기성소화조보다 보다 높은 생성량을 나타내었다.

6. 이상의 결과로부터 두 공정의 성능을 비교할때 TPAD공정은 재래식 중온혐기성소화공정에 비해 공정의 안정성이 우수하였고, 유기물 감량과 메탄가스 발생량이 크며, 소화조 용량(HRT)을 3배까지 감소 또는 유기물부하를 3배까지 증가시킬 수 있어 경제적임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 김갑수, “하수슬러지의 감량 및 재이용방안”, 첨단환경기술, 6(7), 10- 17, (1998).
2. 손현두, “퇴비화를 이용한 하수슬러지 처리에 있어서 적정 수분함량과 C/N비에 관한 연구”, 서울대 보건대학원 석사학위논문, (1996).
3. 정경락, “개인 면담자료”, 부산광역시 남부하수종말처리장 오니처리부, (1998).
4. 환경부 상하수도국, “97 하수종말처리시설 운영결과 분석”, (1998)
5. Andrews, J. and Pearson, E. A. , "Kinetics and characteristics of volatile acid production in anaerobic fermentation process", Internat J. Air, Wat. Poll., 9, 439 - 469 (1965).
6. Bryant, M. P, and Wolin, E. A. and Wolin, M. J. and Wolfe, R. S., "Methanobacilius omelianskiim a symbiotic association of two bacterial species", Arehives of Microbiology, Vol. 59, pp. 20 - (1967).
7. Cohen A., Zoetemeyer R. H. and Van Duerson A., "Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation", Wat. Res. 13, 571. (1979).
8. Conrad R., Phelps T. J. and Zeikus J. G., "Gas metabolism evidence in support of the juxtaposition of hydrogen-producing and methanogenic bacteria in sewage sludge and lake sediments", Appl. environ. Microbiol., 50, 595, (1985).
9. Dinopoulou G., Rudd T. nad Lester J. N., "Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater : I. Influence of operational parameters on reactor performance", Biotech. Bioengng, 31, 958. (1988).
10. Eastman, J. A. and Ferguson, J. F., "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion", J. WPCF., 53, 352 - 366 (1981).
11. Eichler, B. and Schink, B., "Oxidation of primary aliphatic

alcohols by actobacterium carbinolicum sp. nov., a homoacetogenic anaerobe, Archives of Microbiology", 140, 147 - 152 (1984).

12. Fair, G. M. and Moore, E. W. "Observation on the digestion of a sewage sludge over a side range of temperatures", Sew. Wks. Jour., 9, 1. (1937).

13. Fischer, A. J. and Greene, R. A. "Plant scale tests on thermophilic digestion", Sew. Wks Jour, 17, 718. (1945).

14. Forbes, R., "Meeting Class A Pathogen Standards by Converting Full-Scale from Mesophilic to Thermohilic Anaerobic Digestion", Fesiduals and Biosolids Management : Proceedings of WEFTEC '96, 69th Annual Conference and Exposition, pp. 93 - 99, Dallas, Texas, (1996).

15. Ghosh, S., Conard, J. R. and Klass, D. L., "Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge", Wat. Poll. Control Fed., 47(1), 30 - 45 (1975).

16. Ghosh, S., "Pilot-scale demonstration of two-phase anaerobic digestion of activated sludge", Wat. Sci. Technol, 23, 1179. (1991).

17. G. K. Anderson, G. Yang., "Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration", Water Environment Research, Vol. 64, Number 1, January/February. (1992).

18. Heukelekian, H. "Further studies on thermophilic digestion of sewage solids", Sew, Wks Jour, 2, 219. (1930).

19. Higgins, I. J. and Burns, R. G., The Chemistry and Microbiology of Pollution, Academic (1975).

20. Lee, K.M., Brunner, C.A., Farrell, J.B., and Eralp, A.E., "Destriction of Enteric Bacteria and Viruses during Two-phase Digestion", J. of WPCF, 61(8), 1421 - 1429 (1989).

21. Mah, R. E. and Sussman, C., "Microbiology of anaerobic sludge fermentation I. Enumeration of the nonmethanogenic anaerobic

bacteria", Applied Microbiology, 16, 358 - 361 (1986).
22. McCarty, P. L., "Anaerobic Treatment of Soluble Wastes" Advances in water Quality Improvement, ed by E. F. Gloyna and W. W. Eckenfelder, Univ. of Texas Press (1968).
23. M. J. Tetreault, D. M. Diemer, "Control of Anaerobic Digester Foaming", JWPCF, 59(11), 987 - 877 (1987).
24. M. S. Salkinoja-Salonen, E. J. Nyns, and P. M. Sutton, "Starting of an Anaerobic Fixed Film Reactor", Wat. Sci. Tech., 15, 305 - 308 (1983).
25. Mustafa, Ö, and Adem, B., "The Effect of Shock Temperature Variations on the Stability of Thermophilic Anaerobic Digesters", Seventh International Symposium on Anaerobic Digestion, South Africa, pp. 358 - 363. (1994).
26. Nelson, C., Process Control Engineer, King County Department of Natural Resources, Water Pollution Control Division, East Division Reclamation Plant, personal communication, May (1996).
27. Nelson, K., "Two-phase Thermophilic-Mesophilic Anaerobic Sludge Digestion", MSE Thesis, University of Washington, (1996).
28. Pfeffer, J. T. "Reclamation of energy from organic refuse", Report No. EPA - 670 / 2-74-016, U. S. EPA, Nat. Env. Research Center, Cincinnati (1973).
29. Poxon, T., "Structure and Dewaterability in Anaerobically Digested Sludge", Residuals and Biosolids Management : Proceedings of WEFTEC '96, 69th Annual Conference and Exposition, Dalls, Texas, pp. 167 - 178 (1996).
30. Rimkus, R. R, Ryan, J. M. and Cook, E. J. "Full-sclae thermophilic digestion at the west-southwest sewage treatment works", JWPCF, 54, 1447. (1982).
31. Roberts, R., Le, S. and Forster, C. F., "An examination of thermophilic anaerobic digestion as the first stage in dual

digestion", Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, 76, Part B, 245 - 248. (1998).
32. Shamskhorzani, R. "Evaluation of thermophilic anaerobic digestion", Ph.D. Thesis, University of Kansas, Lawrence, Kansas. (1989).
33. Stainer and Roger, Y., "The microbial world", 2nd Ed. Prentic Hall. Inc., Engewood cillffs, N. T. (1963).
34. Sung, S., Han, Y., and Dague, R. P., "Temperature-phased Anaerobic Digestion of Wastewater Sludge", Proceedings of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion, Sendai Japan, pp. 340 - 347. (1997).
35. Takayanagi, E., Sugano, E., Kusumoto, M., "High Temperature High Concentration Digestion Process-Its Adaption and Evaluation as a Key Precess at a Large-scale Sludge Treatment System", Proceeding of the 8th Internation Conference on Anaerobic Digestion, Sendai Japan, pp. 340- 347 (1997).
36. Toerien, D. F. and Hattingh, W. H. J., "Review paper anaerobic digestion I. Tne microbilogy of anaerobic digestion", Water Res., Vol. 3, pp. 385. (1969).
37. Murray, W. D. and Berg, L. V. D., "Effects of Nickel, Cobalt, and Molybdenum on Perfromance of Methanogenic Fixed-Film Reactors", Appl. Envir. Microbial., vol 2, 502 - 505. (1981).
38. Wolfe, R. S., "Microbial Formation of Methane", Adv. Micorbiol., 114, 1231 - 1240. (1971).
39. WPCF, "Anaerobic Sludge Digestion." Manual of Practice No. 16, Water Pollut. Control Fed. Alexandria, VA. (1987).
40. Zehnder, A. J. B., "Ecology of Methane Formation," In "Water Pollution Microbiology Vol. Ⅱ.," R. Mitchell(Ed.), Wiley Interscience, N. Y., 349. (1978).
41. Zeikus, J. G., "Biology of Methanogenic Bacteria", Bact. Rev., 41, 514 - 541 (1977).

감사의 글

본 논문이 완성하기까지 성심으로 지도해 주신 송영채 지도교수님께 진심으로 감사드리며 또한 논문이 완성되기까지 많은 가르침을 주신 박상윤 교수님과 고성철 교수님께 감사를 드립니다. 그리고 항상 따뜻한 마음으로 격려를 해 주신 김인수 교수님에게도 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

그 동안 본 논문이 완성될 때까지 실험실에서 동고동락을 같이한 승진, 은경이와 아울러 곁에서 정성껏 도와준 미경, 정희, 희경이 그리고 용희 후배님에게도 이 자리를 빌어 고마움을 전하며 환경기기 실험실과 미생물 실험실의 가족들에게도 이 마음을 전합니다. 특히, 이정한 조교 선생님에게도 고마운 마음을 전하고 싶습니다.

늘 변함없는 사랑의 마음으로 지켜봐 주시고 격려해 주신 아버지와 어머니, 우리 가족, 자형, 형수, 친구들 그리고 지난 3년 동안 늘 곁에 있어준 김혜진씨에게 작은 결실인 이 논문을 함께 바칩니다.