

최종보고서

폐기물 관리
(Waste management)

**황산염 환원성미생물을 활용한
혐기성소화조 슬러지 황성분 저감
방안 연구**

2021. 12.

이 병 준



환경부지정

대구녹색환경지원센터

Daegu Green Environment Center

제 출 문

대구녹색환경지원센터장 귀하

본 보고서를 “하수슬러지 연료화를 위한 혐기성 소화 공정 내 황성분 거동 및 저감방안”에 관한 최종보고서로 제출합니다.

연구기관명 : 경 북 대 학 교

연구책임자 : 이 병 준 교수 (경북대 미래과학기술융합학과)

연 구 원 : 응구옌 호 큐, 니푸니 디니샤, 김재인, 김우형

공동연구기관명 : 대구환경공단

요 약 문

I. 연구개요

최근 하수슬러지의 발생량이 지속적으로 증가하는 가운데, 부적절한 처리, 매립지 부족으로 인해 환경 비용도 증가하고 있다. 현재 하수슬러지 재활용의 가장 높은 비중을 차지하는 분야는 농업용 비료 생산으로 볼 수 있다. 그러나, 최근 농업용 비료의 인산염 및 중금속, 유기오염물질의 환경 기준이 엄격해짐에 따라, 혐기성 소화 등 생물학적 슬러지 처리, 소각 등 열처리를 통한 자원-에너지 회수의 방법이 증대되고 있는 추세이다. 매립부지의 한계 극복과 토지, 지하수 및 농업 환경 영향을 저감을 위해, 하수슬러지의 자원-에너지로써의 재활용 및 회수 기술이 요구된다. 하수슬러지로부터의 자원-에너지 회수 기술은 회소 금속, 인, 회분, 기타 화학물질 및 유기 연료 등 자원 및 에너지 회수와 관련된 일련의 기술을 의미한다. 하수슬러지의 소각 또는 보조 연료화될 경우, 슬러지 내 황성분(S)은 유해 대기오염 물질 중 하나인 황산화물 배출을 증가시킬 수 있다. 소각 시 슬러지 내 황성분은 가스 $SO_x(SO, SO_2)$ 로 변환되어 대기오염물질로써 연도 가스와 함께 배출된다. 따라서, 하수슬러지 소각을 최종 처분 방법으로 고려할 때, 하수처리 공정 전반에 걸친 황 화합물의 거동을 이해하고 최종 건조슬러지 내 황성분 저감의 방법을 고려해야 한다.

II. 연구의 필요성 및 목적

하수슬러지 소각 및 연료화는 화석 연료를 대체하고 유기성 폐기물을 활용하는 가장 바람직한 방법이 될 수 있으나, 하수처리시설에서 황성분이 적절히 제어되어 최종 슬러지 내 황성분이 일정 기준 이하인 경우에만 권장된다. 런던협약 이후 국내 하수슬러지의 해양투기가 전면 금지되었고 매립부지가 지속적으로 감소함에 따라, 자원-에너지화를 통한 다양한 처리방안 강구되고 있으며 대구환경공단에서 운영 중인 하수처리시설은 하수슬러지를 건조 고화, 연료화 전환하여 화력발전소 보조연료제로 활용하고자 한다. 본 연구에서 고농도 황산이온 유입하수를 가지는 하수처리시설의 탈수 슬러지/케이크 황성분 저감의 최종목표를 달성하기 위해, 하수처리시설 혐기성 소화슬러지의 황환원능(황화수소 개스 발생량)을 평가하고, 각 처리공정 별 황산이온, 철염 거동 특성을 파악하여 효과적인 대응방안을 마련하고자 한다.

III. 연구의 내용 및 범위

대구환경공단 하수처리장에서 발생한 최종 슬러지 케이크의 황 함량과 각 하수처리장으로 유입되는 폐수의 특성을 조사하고자 하였다. 하수슬러지 처리 및 탈수/건조 시설을 갖춘 대구환경공단 산하 4개 하수처리시설을 선정하였으며, 이는 신천, 북부, 달서천, 서부 하수처리장을 포함한다. 특별히, 대구염색산업공단 폐수처리수가 유입되고 최종 슬러지 케이크의

유황 함량이 가장 높은 달서천 하수처리장을 실험군으로 선정하였다. 대구염색공단에서 발생하는 염료 폐수는 전처리 과정을 거쳐 달서천 하수처리장으로 유입된다. 전처리 과정 중 H_2SO_4 를 사용하여 pH를 조정하고 있으며, 그 결과 과량의 SO_4^{2-} 는 달서천 하수처리장으로 유입된다. 하수처리장 내 황의 거동을 조사하기 위해 공정별 샘플링 분석을 수행하였다. 유입, 유출, 반송 등 공정수 샘플을 채수하여, SO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 농도를 측정하였다. 또한 혐기성 소화 전후, 슬러지처리 계통, 탈수 슬러지 케이크 샘플을 채취하였고, 샘플은 중금속(즉, As, Cd), P, Fe 및 S 등을 분석하였다. 또한, 달서천(공업계)과 서부하수처리장에 대하여, 소화조 가스 상 황성분 분석을 수행하였다.

IV. 연구결과

하수처리장 유입하수의 황산염 농도가 높을수록 탈수슬러지 케이크의 황 함량이 증가되는 것으로 나타났다. 실험군(달서천-공단계), 대조군(서부) 하수처리장 혐기성소화조를 중심으로 한 황 거동과 황산염환원율을 보다 면밀히 조사한 결과, 유입하수 황산염 농도가 높은 실험군 혐기성소화슬러지의 황산염환원량 및 환원율이 대조군보다 월등히 높은 것으로 나타났다. 또한, 황산염환원을 통해 대부분 황산염은 1차슬러지 처리계통 및 혐기성소화조에서 황화수소이온(HS^-)으로 변환되며 황-철 결정체를 형성하고 고형 슬러지와 함께 최종 탈수공정으로 이동되는 것으로 나타났다. 유전자 염기서열 분석 기술을 활용하여 하수처리장 미생물 및 황산염환원미생물 군집 분석을 수행한 결과, 하수처리장 미생물 군집은 4개 문(Phyla) Proteobacteria, Firmicutes, Planctomycetes 및 Actinobacteria에 속하는 15개 황산염환원미생물 과(Family)가 확인되었다. 실험군(달서천-공단계) 하수처리장이 대조군(서부)에 비하여 혐기성소화 슬러지 황산염환원미생물 군집 다양성이 크게 나타났다. 고농도 황산염이 유입되는 실험군(달서천-공단계) 하수처리장이 황산염환원미생물 활성화에 크게 기여하는 것으로 판단된다. 실험군 하수처리장 1차슬러지 처리 계통과 혐기성소화조 슬러지 샘플은 Desulfobacterales, Desulfovibrionales, Syntrophobacterales 등을 황산염환원미생물로 우점종으로 유사한 미생물 군집을 나타내었다.

V. 연구결과와 활용계획

본 연구에서는 대구환경공단이 운영하는 하수처리장 탈수슬러지 케이크의 황함량이 연료화 재활용 기준을 초과하는 원인을 파악하기 위하여 하수처리장 공정별 황산염, 황성분 거동과 생물학적 황산염 환원율, 황산염 환원미생물 군집 분석을 수행하였다. 분석 결과를 토대로 다양한 소화/탈수 슬러지 황성분 저감 가능한 방안들을 도출하였으며, 이를 바탕으로 건조 고화, 연료화 전환하여 화력발전소 보조연료제로 활용 가능하리라 기대한다. 또한, 국내 많은 하수처리장에서 겪는 황성분 과다 발생으로 인한 슬러지 처리문제를 해결하는데 적용할 수 있으리라 기대한다.

본 문 목 차

제 1 장 연구개요	1
1.1 연구 배경	3
1.2 연구 목표	4
제 2 장 문헌연구	5
2.1 하수 슬러지 특성 및 처리 현황	7
2.1.1 하수슬러지 특성	7
2.1.2 하수슬러지 해양 투기 금지와 처리(재활용) 방안	7
2.1.3 우리나라 폐수슬러지 처리 현황	8
2.2. 하수슬러지 연료화 현황	10
2.2.1 하수슬러지 연료화 관계 법령	10
2.2.2 하수슬러지 고형연료의 품질	11
2.2.3 하수슬러지 연료화 관련 국내외 사례 리뷰	13
2.3 하수슬러지 연료화 문제점	16
2.3.1 중금속 성분	16
2.3.2 황 성분	17
2.3.3 악취	17
2.3.4 안전성 문제	18
2.4. 혐기성소화 공정과 생물학적 황산염환원	18
2.4.1 혐기성소화 공정	18
2.4.2 생물학적 황산염환원반응	20
2.4.3 슬러지 연료화 시 황성분 문제	21
제 3 장 실험 재료 및 방법	23
3.1 연구 대상 하수처리장	25
3.2 하수처리시설 공정별 물질 흐름 분석	26
3.2.1 총고형물 및 총휘발성고형물 분석 (TSS, VSS)	26
3.2.2 이온 및 원소 분석 (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Fe, P, S, 중금속)	26
3.3 하수처리장 소화슬러지 황환원능 분석	28
3.3.1 혐기성소화 공정 황성분 거동 분석	28
3.3.2 혐기성소화 슬러지 황환원능 평가	28

본 문 목 차

3.3.3 혐기성소화 슬러지 미생물군집 분석	29
제 4 장 결과 및 고찰	31
4.1 하수처리장 공정별 황 거동 분석	33
4.2 혐기성소화 슬러지 생물학적 황산염환원능 분석	42
4.2.1 혐기성소화조 현황 진단	43
4.2.2 혐기성소화조 슬러지 황산염환원능 측정	44
4.2.3 고농도 황산염 유입 하수/슬러지 처리공정 운영 특성 분석	44
4.3 혐기성소화 슬러지 미생물 군집 분석	46
4.3.1 일반 미생물 군집 분석	46
4.3.2 황산염환원 미생물 군집 분석	49
제 5 장 결론 및 제언	55
5.1 결론	57
5.2 제언	58
참고 문헌	61

표 목 차

Table 1. Quality standard of solid fuel	10
Table 2. Test items of solid fuels[15].	11
Table 3. Example of characteristics with solid fules[16].	12
Table 4. Required quality of BSF[17].	13
Table 5. Main contents of JIS Z 7312 about BSF[17].	13
Table 6. Case of fuel recovery facilities with carbonization [17-18]	16
Table 7. Case of fuel recovery facilities with dried sludge pellet[17]	16
Table 8. Samples procedure and measurement methods	26
Table 9. Gene primers used for high-throughput sequencing analyses.	30
Table 10. Summarizing the concentration of chemmical components in whole WWTPs.	33
Table 11. Common oxidation states of sulfur.[61]	34
Table 12. Phylotype coverage and diversity estimation of the total microbes in the sludge samples.	47
Table 13. Phylotype coverage and diversity estimation of the SRM in the sludge samples based on the dsrB gene.	50

그 림 목 차

Fig. 1. Potential Sludge-to-Energy Recovery Routes[7].	4
Fig. 2. Changes of sludge treatment-related system in Korea.	7
Fig. 3. Reuse as resource of organic sludge.	8
Fig. 4. Sludge treatment amount(ton)-cost(won/ton) of public wastewater treatment facilities in Korea[13].	9
Fig. 5. Sludge treatment amount(ton)-cost(won/ton) of public wastewater treatment facilities in Gyeonggi-do[13].	9
Fig. 6. Process of sewage sludge resource facility in Gimhae city [15].	13
Fig. 7. Process of sludge resource facility(stage 2)[16].	15
Fig. 8. Fate of Carbon and energy in the aerobic and anaerobic wastewater treatment process.	19
Fig. 9. Main steps of anaerobic digestion.	20
Fig. 10. Sulphate reducing reactions of SRBs.	20
Fig. 11. The wastewater treatment plants in Daegu city.	25
Fig. 12. Ion Chromatograph(ICS-5000, DIONEX) and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy(Optima 7300 DV, PerkinElmer).	27
Fig. 13. Field Emission Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (FE-SEM-EDS)(left) and X-Ray Diffractometer (XRD)(right).	27
Fig. 14. Photos of the Sulfate Reducing Potential test.	29
Fig. 15. The concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe in branch of industry collection.	34
Fig. 16. Mass flow of Industry branch of D.S.C wastewater treatment plant.	35
Fig. 17. The concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe in branch of household collection.	36
Fig. 18. Mass flow of household branch of D.S.C wastewater treatment plant.	37
Fig. 19. The concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe in West wastewater treatment plant.	38

그 립 목 차

Fig. 20. Mass flow of West wastewater treatment plant.	38
Fig. 21. The concentration of SO ₄ ²⁻ , S, and Fe in SC wastewater treatment plant.	39
Fig. 22. Mass flow of SC wastewater treatment plant.	40
Fig. 23. The concentration of SO ₄ ²⁻ , S, and Fe in North wastewater treatment plant.	41
Fig. 24. Mass flow of North wastewater treatment plant.	41
Fig. 25. The concentration of influent SO ₄ ²⁻ (left size) and S content on sludge cake (right side) in wastewater treatment plants.	42
Fig. 26. Concentration of SO ₄ ²⁻ , S, and Fe of Industrial and West WWTPs	43
Fig. 27. Reducing of sulphate concentration of Industry(left) and West WWTPs(right).	44
Fig. 28. Pathway of dissimilatory sulphate reduction[65].	45
Fig. 29. Rarefaction curves comparing the number of reads with the number of ASVs (based on chao's 1 measure) found in the 16S rRNA gene libraries from sludge samples.	46
Fig. 30. 16S rRNA gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. WWTP and West-WWTP at the phylum levels.	48
Fig. 31. 16S rRNA gene-based relative abundance of dominant genera(>1%) of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. WWTP and West-WWTP.	49
Fig. 32. Rarefaction curves comparing the number of reads with the number of ASVs (based on chao's 1 measure) found in the dsrB gene libraries from sludge samples.	50
Fig. 33. dsrB gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. IWWTP and West-WWTP at the phylum levels.	51

그림 목 차

Fig. 34. dsrB gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. IWWTP and West-WWTP at the family levels.	52
Fig. 35. dsrB gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. WWTP and West-WWTP at the genus levels.	52
Fig. 36. Mole fraction of the sulfide species (H_2S , HS^- , S^{2-}) versus pH(https://www.tpomag.com/).	58
Fig. 37. Applications according to ionicity of polymer coagulants.	59
Fig. 38. Neutralization of alkaline wastewater with CO_2 gas emission from a fuel combustion facilities.	59

제 1 장 연구개요

제 1 장 연구개요

1.1 연구 배경

최근 하수슬러지는 유럽, 중국, 미국에서 각각 1000만톤 (건조중량), 2000만톤 (건조중량), 4900억리터로 생산되고 있으며, 인구 및 경제 성장에 따라 증가 추세이다[1-2]. 슬러지 생산량은 지속적으로 증가할 것이며, 부적절한 처리, 매립지 부족으로 인해 환경 비용도 증가하고 있다. 한편, 환경에 대한 규제와 순환경제에 대한 새로운 관심은 전 세계적으로 하수슬러지 처리 관행은 더욱 엄격해지고 강화되는 추세이다. 하수슬러지의 부적절한 처리로 인한 생태계 파괴 외에도 매립, 퇴비화 및 저장과 같은 일반적인 처리 기술 역시 매립지 확보의 어려움과 환경 문제를 고려할 때 지속적인 방법으로 볼 수 없다.

현재 하수슬러지 재활용의 가장 높은 비중을 차지하는 분야는 농업용 비료 생산으로 볼 수 있다. 단, 병원체, 중금속 및 유기오염물질 등 환경/보건 기준을 만족할 경우 농업용 비료로써 사용될 수 있다[3-6]. 그러나, 최근 농업용 비료의 인산염 및 중금속, 유기오염물질의 환경 기준이 엄격해짐에 따라, 혐기성 소화 등 생물학적 슬러지 처리, 소각 등 열처리를 통한 자원-에너지 회수의 방법이 증대되고 있는 추세이다[1]. 하수슬러지로부터의 자원-에너지 회수 기술은 회수 금속, 인, 회분, 기타 화학물질 및 유기 연료 등 자원 및 에너지 회수와 관련된 일련의 기술을 의미한다. 하수슬러지 재활용 및 회수 기술은 법적, 환경/안전 표준과 경제성을 충분히 고려하여 설계되어야 한다. Fig. 1은 하수슬러지 에너지 회수 기술의 일련의 과정을 나타내며, 다양한 반응 조건에서 하수슬러지가 합성 가스, 액체 연료, 화학 물질, 열 및/또는 전기와 같은 다양한 에너지원으로 전환되는 경로를 나타내고 있다.

하수슬러지의 최종 처분은 매립, 소각 및 농경지 시비에 활용될 수 있으나, 최종 처분 경로는 슬러지의 상태와 조성에 따라 좌우된다. 하수슬러지의 소각 또는 보조 연료화될 경우, 슬러지 내 황성분(S)은 유해 대기오염물질 중 하나인 황산화물 배출을 증가시킬 수 있다. 소각 시 슬러지 내 황성분은 가스 $SO_x(SO, SO_2)$ 로 변환되어 대기오염물질로써 연도 gas와 함께 배출된다. 따라서, 하수슬러지 소각을 최종 처분 방법으로 고려할 때, 하수처리 공정 전반에 걸친 황 화합물의 거동을 이해하고 최종 건조슬러지 내 황성분 저감의 방법을 고려해야 한다. 하수슬러지 소각 및 연료화는 화석 연료를 대체하고 유기성 폐기물을 활용하는 가장 바람직한 방법이 될 수 있으나, 하수처리시설에서 황성분이 적절히 제어되어 최종 슬러지 내 황성분이 일정 기준 이하인 경우에만 권장된다. (국내 하수슬러지 소각을 위한 재활용 기준에서는 하수슬러지 건조중량 대비 황성분 2% 이내를 규정함.)

하수처리시설 혐기성소화 공정에서 유기물의 상당량이 바이오가스(메탄가스)화 되며, 만약 혐기성소화 공정에 고농도 황산이온(SO_4^{2-})이 포함되어 있다면, 황환원미생물 (SBR: Sulfate Reducing Bacteria)에 의해 Sulfide 이온(S^{2-}), 황화수소(H_2S) 개스를 생성하게 된다. 과량 생성된 황화수소는 메탄생성균의 성장을 저해하여 소화가스 발생량을 감소시키는 것으로 나타났다. 또한, Sulfide 이온(S^{2-})은 혐기성 소화조에서 Fe^{2+} 와 결합하여 FeS 결정체를 형성할 수 있으며, 화학적 인제거 공정, 필터프레스 탈수기 운영에 염화제이철($FeCl_2$) 응집제가 과량 투입되어 Fe^{2+} 농도가 하수처리시설 전반에 걸쳐 높게 유지되는 경우, 혐기성 소화조에서 Sulfide 이온(S^{2-})과 Fe^{2+} 가 결합하여 FeS 결정체를 형성하고 슬러지 내 황성분을 증대시킬 수 있다.

1.2 연구 목표

현재 대구환경공단에서 운영 중인 하수처리시설은 하수슬러지를 건조 고화, 연료화 전환하여 화력발전소 보조연료제로 활용하는 것을 목표로 하고있다. 하지만, 대구환경공단 달서천하수처리장은 염색공단 염색폐수처리시설의 처리수가 공단계열로 유입되고 있으며, 공단계열 유입수는 염색폐수처리시설에 사용된 약품(황산, 폴리철)으로 인하여 황산이온(SO_4^{2-})이 고농도로 용해되어 철-황화합물 결정화를 통해 슬러지는 황성분을 과량 포함하게 된다. 따라서, 보조연료제로 활용 시, 재활용 기준(황분 2% 이하 등) 준수를 위한 미량 유해물질 영향 및 저감방안 마련이 시급한 실정이다. 본 연구에서 고농도 황산이온 유입하수를 가지는 하수처리시설의 탈수슬러지/케이크 황성분 저감의 최종목표를 달성하기 위해, 하수처리시설 혐기성 소화슬러지의 황환원능(황화수소 가스 발생량)을 평가하고, 각 처리공정 별 황산이온, 철염 거동 특성을 파악하여 효과적인 대응방안을 마련하고자 한다.

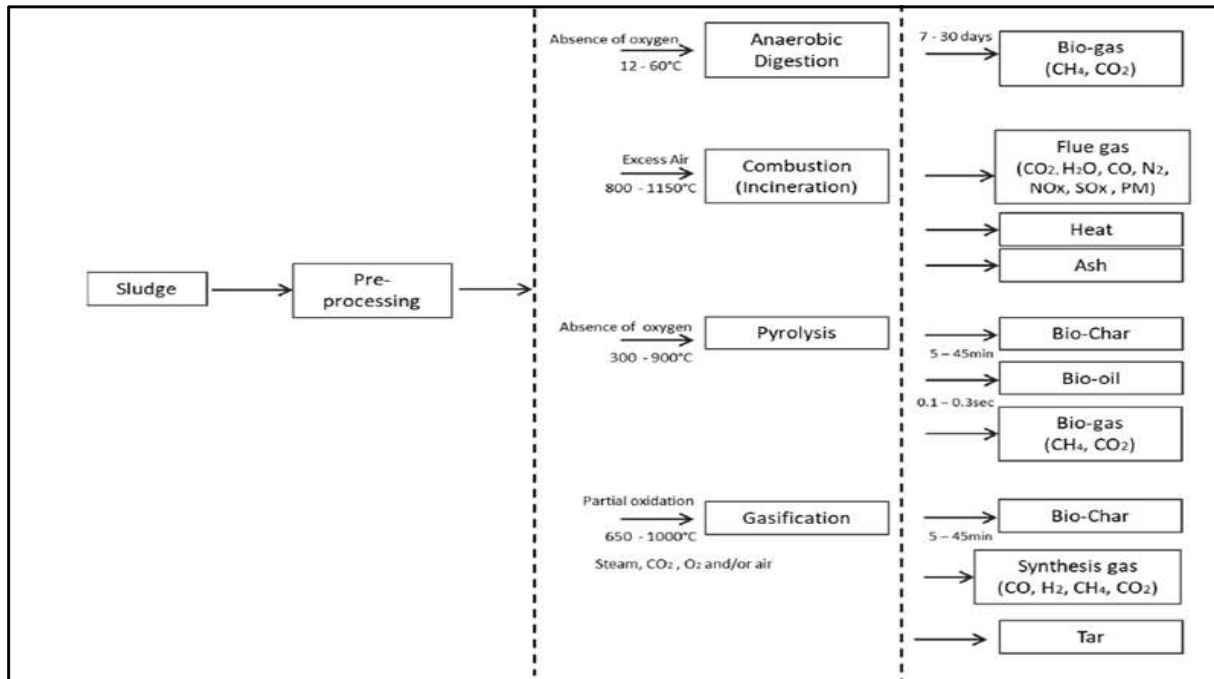


Fig. 1. Potential Sludge-to-Energy Recovery Routes[7].

제 2 장 문헌연구

제 2 장 문헌연구

2.1 하수 슬러지 특성 및 처리 현황

2.1.1 하수슬러지 특성

슬러지는 하수처리 과정에서 발생하는 액상 부유물질의 총칭으로 하수슬러지를 좁은 의미로서 1차 슬러지, 잉여슬러지, 반송슬러지 및 소화슬러지 등이라 하고, 넓은 의미로는 스크럼도 포함된다[8]. 대부분의 슬러지는 거의 1.0의 비중을 갖고 있으며, 혼합된 슬러지의 건조 고형물 비중은 1.4~2.1이며, 전반적인 비중의 범위는 1.032~1.054이다[9].

2.1.2 하수슬러지 해양 투기 금지와 처리(재활용) 방안

하수슬러지의 해양투기 금지

우리나라는 폐기물의 육상 처리 부담경감 등을 위해 '88년부터 연안에서 멀리 떨어진 3개 해역을 투기해역으로 지정·운영(해수부)하였다. 이후 국내적으로는 폐기물 해양투기해역 지정·운영 이후 해양배출 폐기물의 급격한 증가와 해양오염의 심각성이 제기되었다. 또 국제적으로는 폐기물 해양 투기 금지 협약 가입 및 해양배출 해역이 일본, 중국과 공동 어업수역에 위치하여 주변국과의 환경 분쟁이 우려되었다. 이에 따라 정부는 '06. 3월 「육상폐기물 해양배출(투기)금지 종합대책」을 마련하고, 폐기물의 단계적 해양배출금지 정책을 추진하였다. 하수 슬러지 및 가축분뇨는 '12년, 음폐수·분뇨·분뇨 슬러지는 '13년, 산업폐수·폐수슬러지는 '14년부터 해양배출이 금지되었다. '16년부터는 런던협약/의정서에서 해양배출을 금지한 폐기물의 해양배출이 전면 금지되었다. 다만, 해양배출업체의 촉박한 준비 등 업계 애로사항을 감안하여 해양배출이 불가피하다고 인정하는 폐기물은 '15년까지 한시적으로 해양배출을 허용하였다 [11-12].

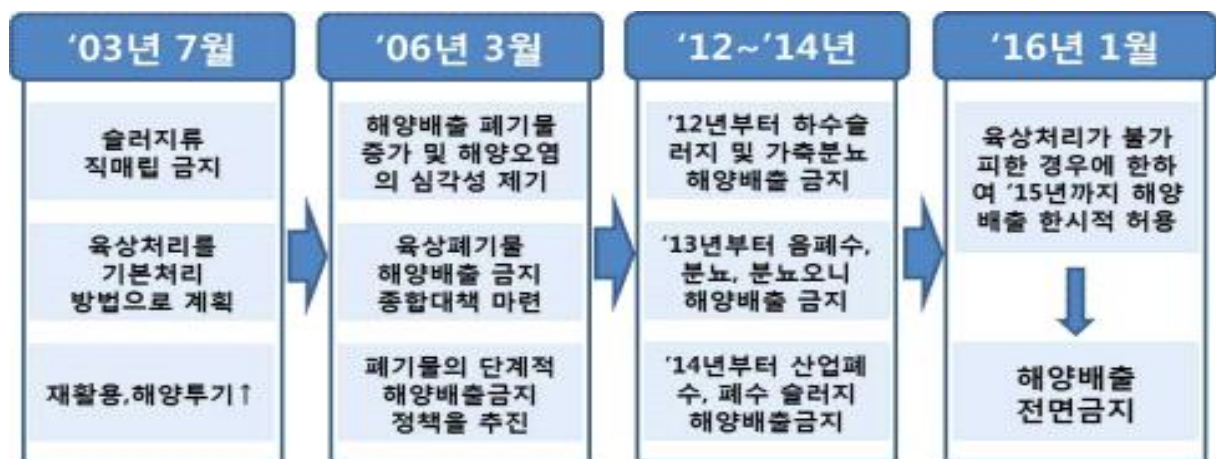


Fig. 2. Changes of sludge treatment-related system in Korea.

슬러지 처리기술

슬러지의 처리는 소각·중화·파쇄·고형화 등의 중간처리와 매립 등의 최종처리를 말하고 재활용이란 발생한 슬러지류를 재사용·재생이용하거나 재사용·재생이용 할 수 있는 상태로 만드는 활동 또는 환경부령으로 정하는 기준에 따라 폐기물로부터 에너지를 회수하는 활동을 말한다.

슬러지 처리기술의 핵심은 고형물과 물로 형성된 단위체 내에서 물을 어떤 방법으로 제거하느냐에 있다. 슬러지 중에 포함된 증발잔류물의 중량비를 고형물이라 하며, 수분 중의 용해성 물질도 이에 속한다. 하수슬러지 고형연료 생산시설 운영·관리 기술 수도권매립지관리공사 자원사업처 폐자원시설부, 2021 수분함유량은 슬러지의 성질과 상태, 탈수기와 응집제 종류에 따라 차이가 많이 있으며, 하수슬러지의 성상 중 수분함유량은 고형물의 함량과 함께 슬러지의 최종처리 및 자원화에 있어 중요한 인자이다[10].

슬러지 처리방안

유기성 슬러지는 고형물 중 유기성 물질의 함량이 40% 이상인 것으로 규정하고 있으며, 소각하거나 시멘트합성고분자화합물의 이용, 그 밖에 이와 비슷한 방법으로 고형화 또는 고화처리하거나 생물학적 처리방법으로 처리하여 퇴비로 사용하거나 환경부장관이 정하여 고시하는 용도 및 방법에 따라 처리하여야 한다.

유기성 슬러지의 자원화에는 대표적으로 퇴비화, 지렁이 사육의 먹이, 녹생토나 매립지 복토재, 토지개량제, 경량골재, 시멘트 제조의 부원료 등으로 재활용하는 것이 있으며, 에너지화에는 슬러지를 열 발전소의 연료로 사용하거나 시멘트 소성로의 부 연료 등으로 활용할 수 있다.



Fig. 3. Reuse as resource of organic sludge.

2.1.3 우리나라 폐수슬러지 처리 현황

2017년 기준 전국 지방산단의 공공폐수처리시설은 총 88개소(농공, 국가산업단지 제외)로, 총 슬러지 처리량은 352,301(톤/년), 총 처리비용은 29,784백만 원으로 나타났다. 처리방법은 크게 소각후매립, 소각후재이용, 고화후매립, 건조후연료화 등으로 구분되며, 처리방법별 처리량은 고화후재이용이 174,921톤으로 가장 많았으며, 건조후매립 48,094톤, 소각후재이용 31,716톤의 순으로 높게 나타남. 처리단가는 소각후재이용이 124,592(원/톤)으로 가장 높고, 건조후연료화가 61,939(원/톤)으로 가장 낮게 나타났다. 고화후매립의 경우 전국 평균 86,360원/톤으로 경기도 평균 115,185원/톤 대비 낮은 처리단가를 보이나, 전체 처리량의 52%이상을 차지하는 대구 성서산단(처리단가 58,682원/톤)을 제외한다면 전국 평균은 115,943원/톤으로 경기도와 유사하다[12].



Fig. 4. Sludge treatment amount(ton)-cost(won/ton) of public wastewater treatment facilities in Korea[13].

2017년 기준 경기도 공공폐수처리시설은 총 20개로, 총 슬러지 처리량은 100,742(톤/년), 총 처리비용은 7,826백만 원으로 나타났다. 처리방법은 크게 소각후매립, 소각후재이용, 고화후매립, 건조후연료화 등으로 구분되며, 처리방법별 처리량은 건조후매립이 33,617톤으로 가장 많았으며, 고화후재이용 20,982톤, 소각후매립 14,524톤의 순으로 높게 나타남. 처리단가는 지렁이 사육이 153,926(원/톤)으로 가장 높고, 기타를 제외하면 건조후연료화가 59,253(원/톤)으로 가장 낮게 나타났다. 저렴한 해양배출 대안이 사라짐에 따라 전체적으로 처리비용은 다소 높아졌는데, 건조후매립 등 최종 처분 이전의 중간처리의 비중이 크게 나타났고, 퇴비화, 지렁이 사료화 등의 유기질 재이용으로는 아직 많이 처리되고 있지 않았다. 시멘트 제조 등의 건조 후 연료화 처리방식의 처리단가가 가장 낮게 나타났다.

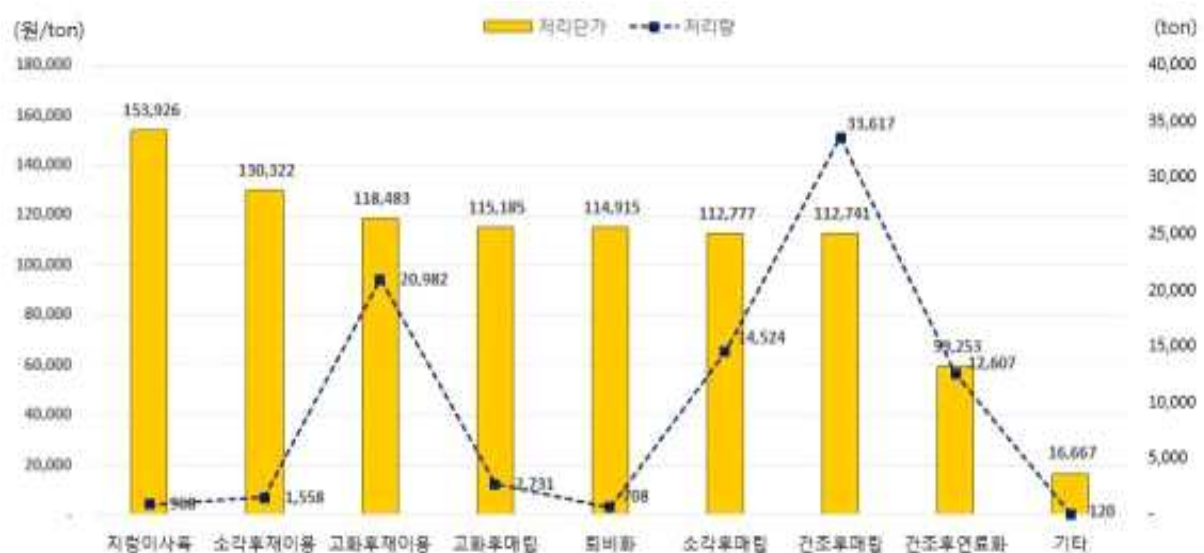


Fig. 5. Sludge treatment amount(ton)-cost(won/ton) of public wastewater treatment facilities in Gyeonggi-do[13].

2.2. 하수슬러지 연료화 현황

2.2.1 하수슬러지 연료화 관계 법령

폐기물관리법 시행규칙 제4조(폐기물의 종류 및 재활용 유형), 별표 4의2에 의거 R-9-5 화력발전소, 열병합발전소의 연료로 사용하는 유형으로 분류한다. 연료로 가공하여 사용할 수 있는 유기성슬러지(지정폐기물, 분뇨 또는 가축분뇨 등의 생물학적 처리과정 전 단계에서 발생하는 슬러지류는 제외한다)는 공공하수처리시설에 발생하는 것만 해당한다[14].

폐기물관리법 시행규칙 제14조의3제1항(폐기물의 재활용 기준), 별표 5의3에 다) R-9-5 유형의 재활용 기준에 의거하여 다음의 Table 1로 요약할 수 있다[14]. 가공된 연료는 발열량 3,000 kcal/kg(에너지 회수 시 2,000 kcal/kg) 이상, 수분함유량 10%이하, 회분 함유량 35% 이하(화력발전소 연료로 사용하는 경우 35% 초과 가능), 황분 함유량 2% 이하, 수은 1.2 mg/kg 이하, 카드뮴 9.0 mg/kg 이하, 납 200 mg/kg 이하, 비소 13 mg/kg 이하로 품질 기준을 준수하여야 한다.

Table 1. Quality standard of solid fuel

구분		단위	기준
발열량		kcal/kg	3,000 이상 (에너지 회수 시: 2,000 이상)
수분 함유량		wt.%	10 이하
금속 성분	수은(Hg)	mg/kg	1.2 이하
	카드뮴(Cd)		9.0 이하
	납(Pb)		200 이하
	비소(As)		13.0 이하
회분 함유량		wt.%	35 이하 (화력발전소 연료로 사용하는 경우: 35 초과 가능)
황분 함유량		wt.%	2 이하

※비고

1. 발열량은 저위발열량으로 환산한 기준을 적용한다.
2. 금속성분, 회분 함유량 및 황분 함유량은 건조된 상태를 기준으로 한다.
3. 화력발전소에서 연료로 사용하는 경우에는 회분 함유량이 35퍼센트를 초과할 수 있다.
4. 자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률 시행 규칙」 제20조의3제3항에 따른 고품질연료제품의 품질 시험·분석 방법에 따라 시험한 결과를 말한다.

2.2.2 하수슬러지 고형연료의 품질

하수슬러지 고형연료의 물성 평가

하수슬러지 고형연료의 물성으로 발열량과 회분량, 배기가스 성분 등을 파악하기 위해서는 각종 공업 분석, 원소 분석 등이 필요하게 된다.

Table 2. Test items of solid fuels[15].

	항목	목적
기본물성	①공업분석	하수슬러지 고형연료의 기본적인 구성을 나타낸다.
	②원소분석	하수슬러지 고형연료를 구성하는 기본 원소성분. 연소 배기가스 조성 검토 등에 사용. 발열량의 추정도 가능하다. 탄소 및 수소로 탄화 정도를 나타내는 지표의 하나인 H/C(탄소와 수소의 원자수비)가 요구된다. H/C가 작을수록 탄화가 진행. 염소는 부식 정도를 나타내는 지표.
	③가비중	기기의 용량 검토 등에 사용.
	④중금속함유량	연료 중 미량물질을 파악하고 환경영향을 파악하기 위한 지표.
	⑤중금속용출량	수용시설의 정기보수 등 하수슬러지 고형연료를 산업 폐기물로 매립할 때 확인이 필요.
	⑥취기	제품의 악취 정도 판단지표.
연료물성	①발열량(고위/저위)	연료 가치의 지표. 발열량이 높을수록 연료 가치가 높다.
	②연료비 (고정탄소/휘발분)	고정탄소 및 휘발성분의 중량비(고정탄소/휘발분)이며, 연료의 연소성을 나타내는 지표 중 하나. 연료비가 작을수록 연소속도가 빠르다.
	③HGI	석탄 mill에서 분쇄성을 확인하기 위한 지표. 값이 작을수록 딱딱하다.
	④회분량	연소 시 슬래깅이나 파울링 영향, 연소회량 및 성상을 파악하기 위한 지표.
	⑤회조성(SiO_2 , Al_2O_3 등)	
	⑥회융점	
발열특성	①발열특성(발열개시온도)	발열과 축열의 용이성을 판단하는 지표.
	②가연성가스발생특성	폭발의 원인이 되는 가연성 가스 발생 용이성 지표
	③발열시물레이션	저장 시 등의 발화 가능성 및 발화 시간 예측

각 기술에 의해 생성된 하수슬러지 고형연료의 대표적인 성분 예를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Example of characteristics with solid fuels[16].

고형연료화기술		대상슬러지	고위발열량	회분	취기
탄화	저온탄화	미소화	17~22MJ/kg-DS	22~30%	타르 취기
		소화	13~16MJ/kg-DS	43~45%	
	중온탄화	미소화	16~17MJ/kg-DS	42~45%	거의 무취
		소화	약 13MJ/kg-DS	약 58%	
	고온탄화	미소화	15~20MJ/kg-DS	30~50%	무취
		소화	10~15MJ/kg-DS	50~60%	
건조	조립건조	미소화	16~19MJ/kg-DS	13%	슬러지·취기
		소화	12~16MJ/kg-DS	28%	
	유온감압건조	미소화	21MJ/kg-DS(저위)	약 20%	슬러지·기름 ·취기
		미소화	18~20MJ/kg-DS	22~24%	
	개질건조	소화	14~16MJ/kg-DS	39%	
JIS규격 (참고)	BSF-15	—	(15MJ/kg-wet 이상)	—	—
	BSF	—	(8MJ/kg-wet 이상)	—	—
석탄(참고)		—	25~30MJ/kg-DS	약 7~16%	무취

하수슬러지 고형연료에 요구되는 품질

고형연료화 기술의 제품은 슬러지 소화 공정의 유무, 응집제의 종류, 적용 기술 등에 의해 성상이 다른 제품을 얻는다. 이용자에 따라 발열량이 높은 제품을 원하는 경우나 회분이 적은 제품을 원하는 경우, 혹은 냄새가 적은 제품을 원하는 경우 등이 있으며, 수요처가 요구하는 품질을 확보할 필요가 있다. 일본 국토교통성은 하수슬러지 고형연료의 이용 촉진을 위해 품질의 안정화 및 신뢰성 확립을 도모하기 위해 일본공업규격(JIS)을 2014년 9월 24일 제정하였는데 그 내용을 요약하면 Table 4과 Table 5에 나타내었다.

Table 4. Required quality of BSF[17].

종류	총발열량 ^{a)} MJ/kg	총수분의 질량분율(%)	회분·총황·질소의 질량분율(%)
BSF-15	15 이상	20 이하	— ^{b)}
BSF	8 이상		

a) 도착기준으로 표시한다. 전 수분 함유 상태에서 분석값을 기준으로 한다.
b) 측정치는 정하지 않았지만 시험한 도착기준에 의한 값을 보고 한다. 기타 항목은 당사자 간 협정에 의한다.

Table 5. Main contents of JIS Z 7312 about BSF[17].

분류	내용
적용 범위	이 규격은 하수슬러지를 주원료로서 탄화, 건조 등에 의하여 고형화한 연료(Biosolids Fuel, 이하 BSF라 칭함)의 제품사양에 대해 규정한다.
정의 및 종류	하수슬러지 : 하수처리 각 공정에서 발생하는 이상(泥狀)물질의 총칭. 이러 한 슬러지를 탈수하여 고형상으로 한 것[48])도 하수슬러지에 포함한다. 종류 : BSF의 종류는 총발열량에 의해 BSF-15 및 BSF로 구분한다.
요구사항	외관 : BSF는 사용상 유해한 이물질을 포함하지 않아야 한다. 품질 : BSF는 JIS시험방법에 의해 실험을 실시하고 분류규칙[49]에 따라 Table 4를 만족하지 않으면 안 된다. 원료 : BSF의 주원료는 하수슬러지로 한다.
표시	이 규격의 모든 요구사항에 적합한 BSF의 포장, 용기에는 다음 사항을 표시한다. 규격번호(JIS Z 7312), 종류, 제조업자명, 제조년월을 표시한다.

Table 4, 5에 의한 품질기준을 설정한 배경은 하수슬러지 고형연료를 JIS화함으로써 품질의 안정화 및 신뢰성 확립을 도모하고 시장 활성화를 촉진하기 위함이다.

2.2.3 하수슬러지 연료화 관련 국내외 사례 리뷰

김해시 하수슬러지 자원화(탄화) 시설

김해시 하수슬러지자원화처리시설은 일일 100t 처리 규모로 하수처리과정에서 발생하는 하수슬러지를 건조, 탄화처리(열분해)해 화력발전소 유기성 고형연료로 판매, 공급하는 재활용시설이다. 174억원의 예산을 들여 2008년 8월 국내 최초 하수슬러지 자원화시설로 준공됐다.

(1) 하수슬러지 슬러지 처리방식

직접건조(로터리 킬른)→열분해 탄화(직접가열 회전로상식) →유기성고형연료(탄화물) 생산→수요처 공급(화력발전소 보조연료,시멘트 원료,철강보온재 등)

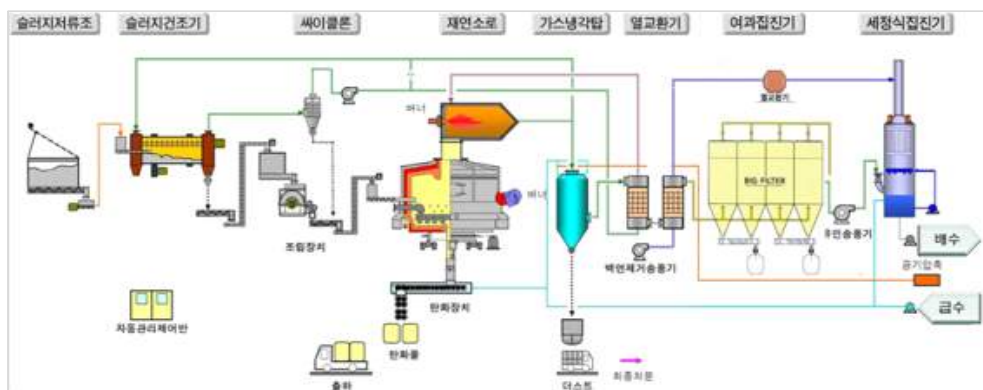


Fig. 6. Process of sewage sludge resource facility in Gimhae city [15].

- 반입공정

슬러지 처리시설의 반입·공급 설비는 반입되는 슬러지를 저장 및 건조기에 이송하기까지의 설비로서 주요설비로는 슬러지 저장조, 슬러지 이송장치 등으로 구성 된다.

- 건조공정

슬러지 건조설비는 탈수 슬러지에 함유되어 있는 수분을 건조시켜 탄화시 보 조연료를 최소화하여 탄화가 이루어지도록 하기 위한 설비로서 주요설비로는 슬러지 건조기, 건조배기가스 처리설비 등으로 구성된다.

- 탄화공정

슬러지 건조기에서 배출되는 건조슬러지를 탄화시키는 설비로써 슬러지가 활 성탄으로 만들어진다. 주요공정은 슬러지 공급장치, 탄화로, 재연소로, 보조버너, 재 연버너, 탄화물 배출설비 등으로 구성된다.

- 연소가스 냉각공정

재연소로에서 발생된 고온의 연소가스를 적정온도 이하로 냉각시키면서 폐열을 회수하는 설비로서 주요 설비로는 가스냉각탑, 연소공기에열기, 백연저감 예열기로 구성된다.

- 연소가스 처리공정

재연소로에서 배출되는 연소가스에는 다량의 비산재(황산화물, 질소산화물, 염 화수소등의 유해 가스)와 극소량의 다이옥신과 중금속류가 포함되어 있으므로 대기 환경보전법 기준치 이하로 처리하여 배출하며 주요설비로는 분진제거장치와 유해산 성가스 제거장치, 백연저감장치로 구성된다.

지난 10년간 민간 운영을 거쳐 2018년 8월 1일 김해시 도시 개발 공사에서 인수하였으며, 지난해 슬러지 자체 처리량 3만t 돌파했고, 지난 2018년 대비 연간 2300t을 증가시켰다. 또 슬러지 처리량 증대에 따른 운영비용 절감은 3억2000여 만원에 이르며 고형연료로 재탄생해 인근 한국남동발전소 보조연료로 공급되고 있어 부가적인 수익도 창출하고 있다. 이와 함께 기존 운영 시스템 개선으로 민간 위탁운영 시 연간 34억원이 소요되던 운영비용이 공사에서 인수 후 26억원으로 줄어 연간 약 8억 여원의 시설운영 비용을 절감하고 있다[15].

수도권매립지관리공사 하수슬러지 자원화 시설

(1) 슬러지 자원화 1단계 시설

수도권 지역에서 발생하는 하수슬러지의 안정적 처리를 목적으로 설치되었으며 슬러지를 고화처리하여 복토재로 재활용하는 자원화 시설이다.

- 시설 규모 및 공정

함수율 80%인 하수슬러지를 고화제와 일정 비율로 혼합 후, 함수율 50% 이하인 고화물 생산, 복토재로 사용한다.

(2) 슬러지 자원화 2단계 시설

수도권지역에서 발생하는 하수슬러지의 안정적 처리를 목적으로 설치되었으며, 슬러지를 열풍 건조하여 발전소 보조연료로 자원화하는 시설이다.

- 시설 규모 및 공정

함수율 80%인 하수슬러지를 고온 직접 열풍 로터리 킬른 건조기에서 건조하여 함수율 10% 이하인 건조물을 생산, 발전소 보조연료로 사용한다. Fig. 7에 공정을 나타내었다.

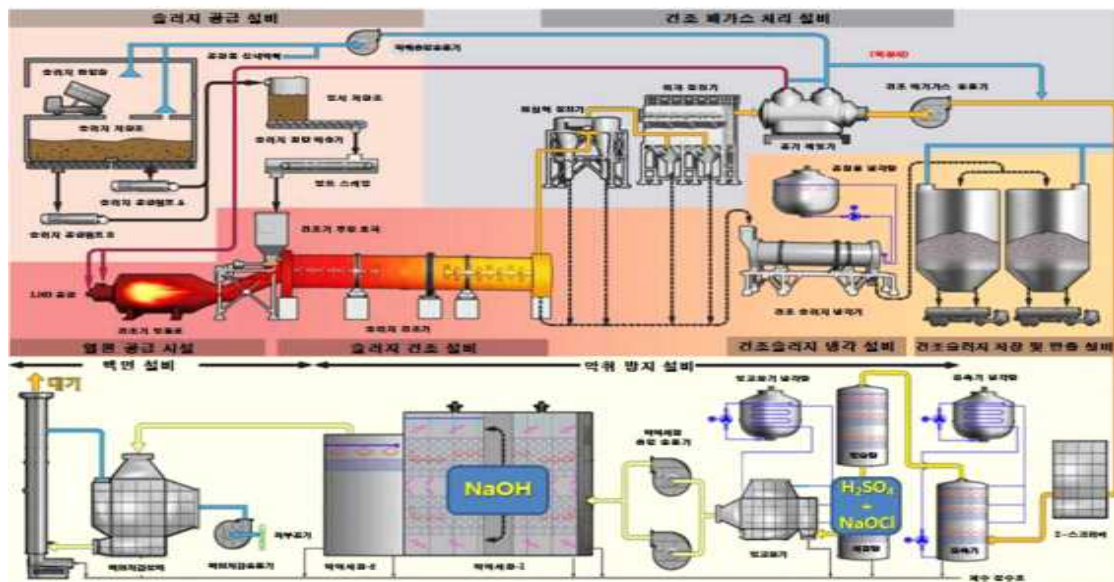


Fig. 7. Process of sludge resource facility(stage 2)[16].

(3) 슬러지 자원화 3단계 시설

수도권지역에서 발생하는 하수슬러지의 안정적 처리를 목적으로 슬러지를 건조하여 발전소 보조연료로 자원화한다. 기존고화처리시설의 노후화로 인한 대체시설로 설치되었다.

- 시설 규모 및 공정

함수율 80%인 하수슬러지(768톤/일) 2단 건조방식(간접패들건조 + 직접 열풍식 회점 드럼형 건조)으로 건조하여 함수율 10% 이하인 건조물(170톤/일)을 생산, 화력발전소 보조연료로 사용한다.

일본

일본은 소각 후 발생하는 재를 시멘트 원료로 활용하여 왔으나 최근 석탄대체연료로서의 활용 비율을 높이기 위한 시책이 도입되고 있다. 대표적인 사례로 국토교통성에서 하수슬러지 고형연료 품질의 안정화 및 신뢰성 확립을 도모하고 시장의 활성화를 위해 하수슬러지 고형연료에 관한 일본공업규격(JIS)을 2014년 9월에 제정하였다. 하수슬러지를 고형연료로 이용하는 기술로서 건조기술과 탄화기술이 대표적이다. 이 중 탄화기술은 세계적으로도 적어 일본 사례가 주가 된다.

Table 6. Case of fuel recovery facilities with carbonization [17-18]

항목	저온탄화		중온탄화	
도입실적/ 평가기관	일본하수도사업단	히로시마시 50톤/일*2계열	동경도 100톤/일*3계열	하수도신기술 추진기구
탄화온도(℃)	350~400	250~350	500	400~600
건조기형식	직접열풍(교반)식/ 기류건조식	직접열풍(교반)식	교반날개 열풍식	간접가열(수증기) 방식
조립방식	-	압출성형 (탄화전 조립)식	-	-
탈취방식	연소탈취/비연소 (촉매, 습식)탈취	연소탈취	연소탈취	연소탈취
배가스처리	집진장치	재연소로+ 배연처리탑	배연처리탑+ 습식전기집진	재연소로+ 집진 + 배연처리
도입지자체 : 도쿄도, 사이타마현, 아이치현, 요코하마시, 히로시마시, 오사카시, 구마모토시. 뱃속시, 마에바시시 (운영 및 가동예정 포함)				

하수슬러지의 건조 기술은 탄화기술대비 운전비용이 저감하는 특징이 있으며 그 종류로는 조립건조, 유온감압건조, 개질건조 등 3가지가 있으며 Table 7에 적용사례를 나타내었다.

Table 7. Case of fuel recovery facilities with dried sludge pellet[17]

항목	조립건조		유온감압건조	개질건조
도입실적/ 평가기관	신조시 (30톤/일)	미야기현 (50톤/일)	후쿠오카현 (30톤/일)	하수도신기술 추진기구
건조기형식	건조드럼식 (조립건조기)	다단원반식 (조립건조기)	유온감압식 (슬러지건조기)	디스크익근 (羽根)식 (연속건조기)
조립방식	2축 믹서식 조립기	1축 shovel 믹서식	-	-
탈취방식	연소탈취	연소탈취	직접연소탈취	촉열탈취
배가스처리	집진장치	스크러버	-	집진장치

2.3 하수슬러지 연료화 문제점

2.3.1 중금속 성분

하수슬러지의 성상은 유입되는 하 폐수의 성상에 따라 변화될 수 있다. 이러한 유입수의 성상에 따라 처리장을 구분할 때 공단 등이 입지되어있지 않고 소규모의 도시 및 농촌지역으로 형성되어 거의 모든 유입수가 생활하수인 농촌형, 대구모의 도시 내에 소규모의 공단 등이 입주되어 있으나 압도적으로 주거지역의 비율 즉 생활하수의 유입이 많은 도시형, 그리고 주거지역이 일부 입주되어 있으나 주로 대규모 공단으로 이루어져 있는 공단형으로 분류할 수 있다[22].

국내 하수슬러지의 대표적인 육상처리방법인 소각은 하수슬러지를 소각한 후 그 잔재만을 처분하기 때문에 지상매립의 경우보다 처리량의 부피를 80~90% 줄일 수 있어 매립에 비해 경제·기술적으로 효과적인 처리방법이라 할 수 있다. 그러나 소각으로 처리 시 배출되는 가스에는 다이옥신이나 황산화물, 질소산화물, 염화수소 등과 같은 2차 오염물질이 발생하고 소각 잔재

물 역시 포함되어 있는 중금속의 농도가 소각 전보다 고농도로 존재하게 되어 2차 오염을 유발시킬 수 있는 문제점을 가지고 있다.

폐기물관리법 내에서는 용출시험에 의하여 규정된 농도를 상회하는 경우에는 지정폐기물로서 분류토록 하고 있다[14]. 용출시험에 의한 중금속농도에 대하여 측정하여 비교 검토하였는데 현재 용출시험의 법규상에 제제를 받는 물질은 10개 항목으로서 Pb (3.0mg/l), Cu(3.0mg/l), As(1.5mg/l), Hg(0.005mg/l), Cd(0.3mg/l), Cr6+(1.5mg/l), CN(1.0mg/l) 등의 7개 항목이 중금속이다. 상기 중에서 7개 항목을 분석한 결과, 대부분의 하수처리장의 경우 상기의 규제농도에 대하여 별문제가 없었으나, 공단지역 내에 위치하고 1개의 하수처리장에서 규제농도를 초과하는 결과가 분석되었다. 이러한 결과로 볼 때, 이러한 1개의 처리장을 제외한 대부분의 하수처리장에서 발생하는 하수슬러지는 지정폐기물이 아닌 생활폐기물로서 분류할 수 있으며, 처리상에도 큰 문제가 없는 것으로 판단되었다.

하수슬러지 탈수케이크의 용출시험에서는 탈수케이크에서 높게 관찰되었으며 대부분의 중금속이 고온에서 기화되는 현상이 있기 때문에 소각재에서는 낮게 관찰될 수 있다. 분석결과, 대상으로 된 31개의 시료 중에서 크롬의 규제농도 1.5ppm을 초과한 시료가 3개, 카드뮴의 0.3ppm을 초과한 처리장이 2개소로 총 5개소였으며 이들 중금속 간의 상관관계는 없었다. 특히 공단형에 있어서 크롬이 상당량 상회하여 문제점으로 지적된다. 이와 같이 하수슬러지를 소각할 경우에 소각재가 지정폐기물로서 지정되어 그 처리처분에 문제점으로 지적될 곳이 있는 것으로 밝혀졌으며 이러한 공단이 입주해있는 하수처리장에 대해서는 처리방법을 선정할 시에 신중한 검토를 거칠 필요성이 있다.

2.3.2 황 성분

폐기물관리법 시행규칙 제14조의3제1항(폐기물의 재활용 기준), 별표 5의3에 다) R-9-5 유형의 재활용 기준에 의거하여 가공된 연료는 황분 함유량 2% 이하로 품질 기준을 준수하여야 한다[14]. 일부 지역에서는 건조 연료의 황 함유량을 자체 조사한 결과 환경부 기준인 2%를 초과한 것으로 측정되었다. 시료에 따라 황 함유량이 많게는 4%를 넘는 것도 있었다. 황 함유량이 많으면 발전 중 대기오염물질(황산화물 등) 발생이 많아지기 때문에 화력발전소 연료로 사용할 수 없다. 때문에 공단지역 등 하수슬러지의 성상이 다른 지역에서는 하수슬러지의 처리방법을 결정할 때 이 문제를 고려하여야 한다.

2.3.3 악취

최근 우리나라에서는 국민들의 삶의 질 향상과 더불어 악취 관련 민원이 해마다 급격히 증가하고 있다. 환경부 조사결과에 따르면 환경기초시설에서 발생한 악취 민원의 약 67%는 하수처리장과 음식물쓰레기처리시설에 의한 것으로 나타났으며 이들 폐기물의 육상처리를 위한 공공처리시설의 추가 확충이 불가피한 상황이라 악취관리 대책마련이 시급한 실정이다[23].

하수처리장에서 발생하는 악취물질에는 황화합물, 질소화합물, 알데히드류, 유기산, 케톤류, 기타 방향족 화합물 등이 있다. 악취는 악취성분의 단순 농도가 높은 물질보다는 악취기여율이 높은 악취물질을 중심으로 제어가 계획되어야 한다[24].

전라북도 보건환경연구원에서 실시한 ‘환경기초시설 악취저감 방안 연구’에서는 기기분석에 의해 측정된 개별 악취농도를 악취물질의 최소감지농도로 나누어 악취농도지수(Odor Quotient, OQ)로 나타내었는데, 그 결과에 따르면 하수처리장에서 주로 발생하는 악취 원인 물

질의 61.2%~89.2%가 황화수소로 밝혀졌다[25].

실례로 경북북부지역에 설치된 탄화시설은 악취 등의 민원으로 인하여 정상 운영이 이루어지지 않아 반입량이 급감하였고 이후 가동을 중지하기에 이르렀다[26].

2.3.4 안전성 문제

하수슬러지 고형연료는 100℃ 이하의 저온 영역에서도 미소한 발열을 개시하는 것으로 알려져 있다. 하지만, 가습 및 미생물 발효에 의한 가연성 가스 발생은 적은 것으로 알려지고 있다[27].

고형연료 중 탄화물인 경우 발열량의 증진을 위해 300~500℃의 저온에서 진행되는 사례가 많은데, 이는 고형연료 표면에 화학적으로 불안정한 분자구조(활성점이라고 함)를 형성하게 한다. 이 활성점이 공기 중의 산소와 산화반응하면서 발열이 일어나게 된다. 이로 인해 저장시 발열과 축열에 의해 발화에 도달할 가능성이 있는데 발화에 도달하는 시간은 탄화과정이나 발열대책에 따라 다르다[28]. 비해 발열성이 적고 저장 시 발화에 도달할 가능성은 비교적 적다. 하지만, 유온감압건조물은 폐식용유를 약 30% 정도 함유하고 있기 때문에 공기와 접촉하는 상태에 놓인 경우, 자기발열 현상이 일어날 가능성이 있다. 이것은 유지의 불포화지방산기가 서서히 산소와 결합하는 저온유기물 산화반응이 진행되어 수일에서 수주간에 걸쳐 완만한 발열반응이 진행되는 것으로 보고되고 있다[29].

이와 같이 하수슬러지를 고형연료로 에너지화하기 위해서는 반드시 안전대책이 강구되어야 한다. 더욱이 고형연료가 연료로서의 특성상 발열량이 높을수록 그 연료적 가치도 높기때문에 그에 대한 기술 및 연료제조시설이 보급되고 있어 상대적으로 자기발열 등의 가능성에 주의가 요구된다[28].

2.4. 혐기성소화 공정과 생물학적 황산염환원

2.4.1 혐기성소화 공정

호기성 처리는 높은 운영 비용이 발생하며, 폐기물의 상당 부분은 슬러지로 전환되는데, 슬러지는 활용 전에 사전 처리가 필요한 또 다른 유형의 폐기물이다. 반대로 혐기성 처리는 어떤 규모에서든 적용되며 바이오가스 형태의 에너지가 생성된다. 혐기성 처리는 바이오가스의 발생으로 인한 일반적인 폐수 처리 공정에서 유일한 에너지 양성 단계로 간주되고 있다[32].

이상적인 조건에서 혐기성소화조에서 생성되는 슬러지 양은 호기성반응조에서 생성되는 슬러지의 양에 비해 미미한 것으로 간주되고 있다. 혐기성 처리 자체는 호기성 처리와 동일한 양의 유입수를 처리할 때 생분해성 유기 화합물 제거에 매우 효과적이다. Fig. 8은 이상적인 조건(1kg COD의 산화에 1kWh의 폭기에너지가 필요하다고 가정)에서 호기성 및 혐기성 폐수 처리 공정에서 탄소와 에너지의 흐름을 나타낸다[30-32].

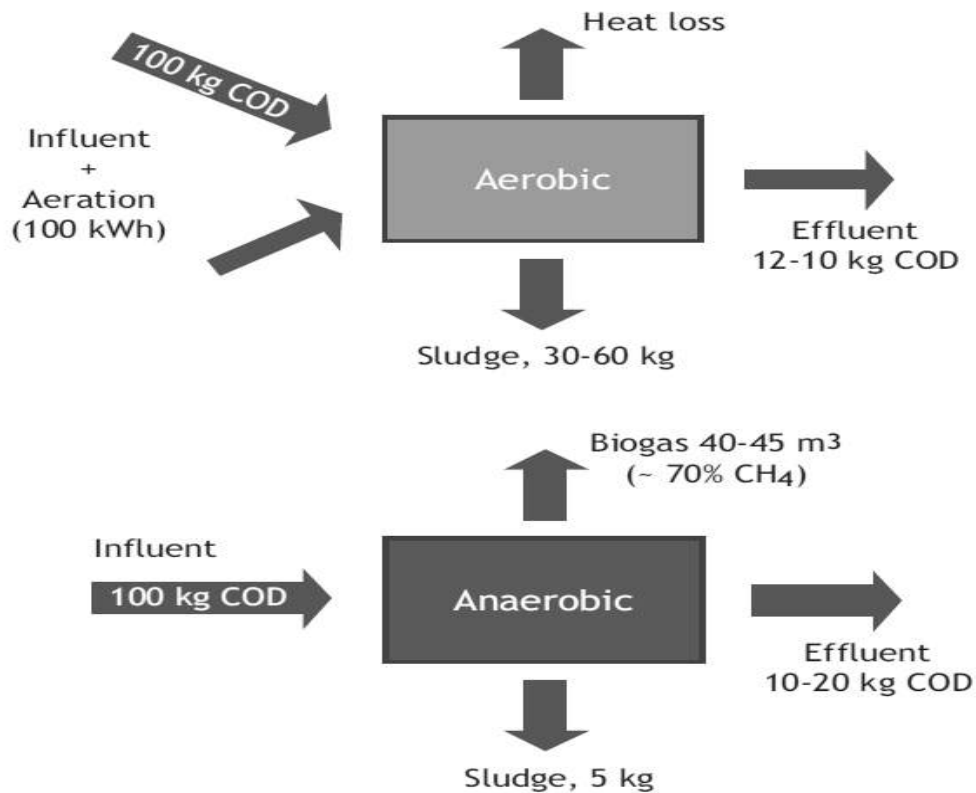


Fig. 8. Fate of Carbon and energy in the aerobic and anaerobic wastewater treatment process.

혐기성 생물학적 변환의 잠재적인 이점과 환경 의식은 폐수 처리 시스템의 설정에 큰 영향을 미치며 혐기성 소화는 경쟁력 있는 폐수 처리 기술로 진화한 것으로 보인다[31]. 혐기성 소화는 또한 지난 10년 동안 근본적으로 집중되어온 연구 관심 분야이다. 현재 연구자들은 새로운 기술과 관련된 가능한 최적화 방법 및 적용에 계속 초점을 맞추고 있습니다.

혐기성 소화는 유기물이 호기성 유기체에 접근할 수 없을 때 거식성 환경에서 다양한 미생물 군에 의해 유기물이 순차적으로 분해되는 다단계 생화학 과정이다. 혐기성 소화 공정 후, 복합 유기 화합물의 최종 산물은 주로 메탄(CH₄), 이산화탄소(CO₂), 암모니아(NH₃), 황화수소(H₂S) 및 물(H₂O)이다[30].

혐기성 소화 과정은 가수분해, 산생성, 아세트산생성, 메탄생성과 같이 4개의 연속적인 단계로 나눌 수 있다. 각 단계는 광범위한 생화학 반응 경로와 연관되어 있기 때문에 더 나은 이해를 위해 Fig. 9[33]로 요약할 수 있다. 가수분해는 분해되지 않은 복합 유기 화합물(다당류, 단백질, 지방)을 발효균의 엑소 효소로부터 세포 침투 가능한 단량체로 분해하는 과정이다. 산생성에서 산발효균은 이전에 가수분해된 화합물을 더 단순한 성분으로 만든다. 아미노산, 복합당, 지방산 및 알코올의 혐기성 산화는 휘발성 지방산, 알코올, 젖산, CO₂, H₂, NH₃ 및 H₂S와 같은 일련의 중간 생성물을 생성한다. 휘발성 지방산, CO₂, H₂가 이용되는 아세트산생성 과정에서 중간 생성물을 사용하는 아세트산이 발생한다. 혐기성 소화의 마지막 단계에서 CH₄는 아세트산 또는 H₂/CO₂를 사용하여 형성된다[30, 31].

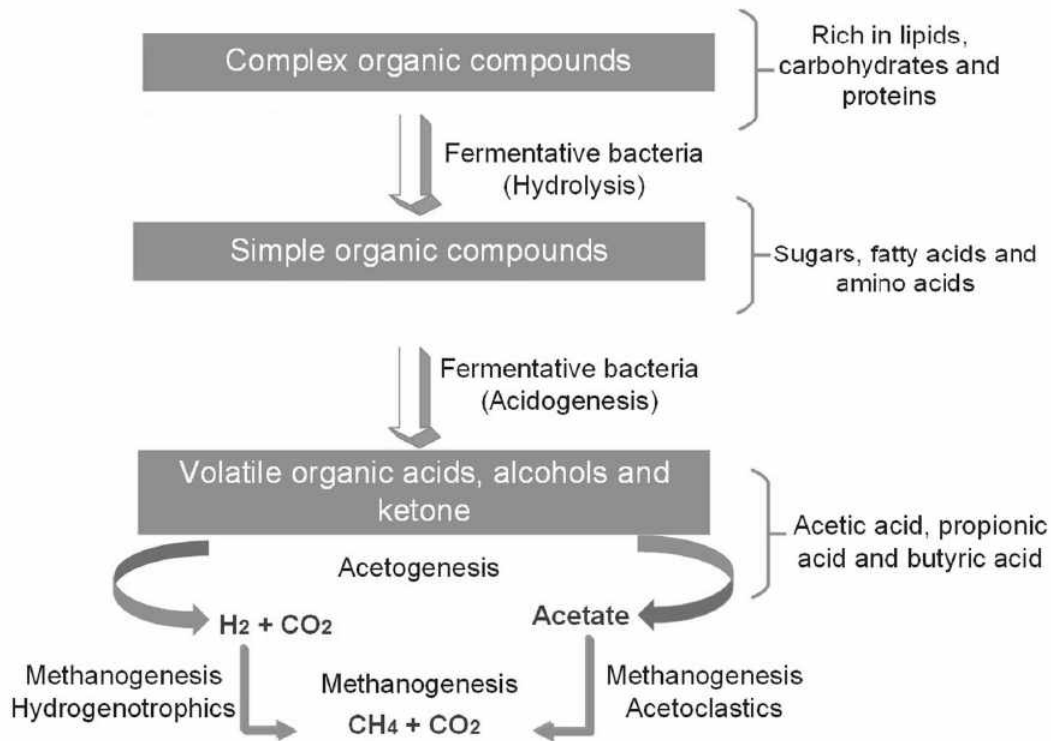


Fig. 9. Main steps of anaerobic digestion

2.4.2 생물학적 황산염환원반응

황산염 환원 박테리아(SRB)는 호흡에서 말단 전자 수용체로 황산염을 사용하고 황 함유 유기 화합물을 호흡 기질로 사용하여 황화물을 생성하는 원핵생물의 독특한 생리학적 그룹이다. 1981년에 Jorgensen 등은 해양 퇴적물에 대한 연구를 수행했고 해양 퇴적층의 유기 탄소 광물화의 50% 이상을 추정했으며 이는 C와 S 주기에서 SRBs를 책임지는 핵심 단계이다. SRBs가 이전부터 광범위하게 연구되고 활용되어 왔다는 것은 명백하다. SRBs에 의한 이용 가능한 일반적인 유기 기질의 전환은 Fig. 10의 기본 반응으로 요약할 수 있다[31, 34].

Equation	$\Delta G^{o'}$ (kJ/reaction)*
Sulphate-reducing reactions	
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-151.9
$\text{Acetate}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-47.6
$\text{Propionate}^- + 0.75\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Acetate}^- + \text{HCO}_3^- + 0.75\text{HS}^- + 0.25\text{H}^+$	-37.7
$\text{Butyrate}^- + 0.5\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Acetate}^- + 0.5\text{HS}^- + 0.5\text{H}^+$	-27.8
$\text{Lactate}^- + 0.5\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Acetate}^- + \text{HCO}_3^- + 0.5\text{HS}^-$	-80.2

Fig. 10. Sulphate reducing reactions of SRBs

주변 환경에 황산염이 과도하게 존재하고 다른 혐기성 박테리아(특히 메타노젠)에 비해 깃스 자유 에너지 차이(델타 G)가 더 높은 음수 값으로 구성될 때 SRBs는 공통 기질인 수소 및 아

세테이트를 메탄생성 미생물과 경쟁하는 경향이 있다. SRB에 의한 분해는 CH₄의 형성 없이 이루어지기 때문에 바이오가스 이용 과정에서 알려진 SRB 존재의 단점이다[34].

SRB를 탐지하고 다양성과 활동을 연구하기 위해 다양한 기술이 사용되어 왔다. 고전적인 기술 중 하나는 인지질 지방산의 분석이다. 반면 마커 유전자를 사용하는 것은(일반적으로 사용되는 마커 유전자는 16S rRNA를 암호화한다) 계통발생학적 계통을 분리하여 매우 정확한 SRB의 존재와 유형을 추론한다[34, 35]. 생물학적 시스템뿐만 아니라 엔지니어링된 시스템에서도 SRB 활성은 배지 활성 테스트를 사용하여 분석해야 한다. 이 테스트는 황산염 및 아황산염 환원의 부피 비율을 결정하는 데 사용할 수 있다. 또한 특정 S 흡수율 및 특정 휘발성 지방산 소비율과 같은 운동 매개 변수를 추정하는 데 사용될 수 있다[36].

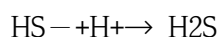
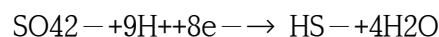
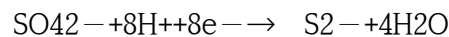
2.4.3 슬러지 연료화 시 황성분 문제

하수슬러지의 처리경로는 슬러지의 상태와 구성에 따라 크게 달라진다. 슬러지 성분, 특히 황화합물의 거동과 변형에 대해 명확하게 이해하기 위해서는 하수처리 과정 전반에 걸쳐 황화합물의 거동을 알아보는 것이 중요하다. 주요 처리 경로가 소각이거나 다른 연료와 함께 연소하는 경우 황 성분이 바람직하지 않은 황산화물을 배출할 수도 있다. 하수슬러지를 원하는 처리 방법으로 원하는 조건이 실현 가능하도록 제어 및 조작하는 문제에 대해서는 처리장 내 황화합물의 거동을 이해하는 것이 필수적이기 때문이다.

현재 화력발전소 등에서 다른 연료(석탄)와의 공동 연소 또는 전용 슬러지 연소기의 소각을 위해 빈번하게 사용되기 때문에 슬러지에 황의 존재는 소각을 통한 폐기에 상당한 영향을 미친다. 소각과정에서 모든 황화합물은 가스상의 SO₂로 변환되어 배기가스와 함께 배출된다. 따라서 슬러지의 황 농도는 슬러지 처리에 중요한 역할을 한다.

공동 연소는 화석 연료의 대체를 위해 바이오매스와 폐기물을 이용하는 가장 유리한 방법 중 하나일 것이다. 특히 열반응 과정에서 공정을 적절히 제어할 수 있고 다양한 연소 생성물 정제 기술이 가능할 때 권장된다. 일정한 모니터링 없이 소각만 할 경우 슬러지 처리방식으로만 활용할 수 있을 뿐 발열량이 낮아 활용 가능한 에너지를 얻을 수도 없다.

슬러지 처리 중의 황 변환은 이론적인 사양 및 검증이 필요하다. 황의 전환은 주로 혐기성 소화에서 일어난다. 총 황 농도의 증가로 이어지기 때문에 이 특정 처리 단계에 각별히 주의를 기울였다. 황산염환원박테리아(SRB)가 존재하면 황산염이 황화물로 전환되어 슬러지 케이크에서 황의 농도가 증가한다. 슬러지의 pH에 따라 생성 산물이 달라진다. 중성에 가까운 pH에서는 황화물 이온이 선호된다. 그 결과, 이온 철과 결합하여 슬러지 케이크에 있는 황의 함량이 높아진다. 그러나 낮은 pH에서 SRB 공정의 주요 산물은 아래와 같은 H₂S이다.



일반적으로 혐기성소화조에서 황산염 환원은 공정과 관련된 문제이기 때문에 예상하지 못한 다. 일반적으로 황산 환원 효과는 금속 이온과 결합할 S 이온을 생성하여 불용성 화합물이 생

성되고 슬러지 케이크에 존재할 수 있다는 것이다. 그것이 슬러지 케이크를 연료로 사용하기 어려운 이유이다. 그러나 황산염 감소의 단점 외에도 다음과 같은 장점도 있다.

- 황산염 제거를 위한 생명공학적인 방법으로 황산염 제거 기술과 함께 황산염 환원을 사용할 수 있다 [37-40].
- 금속 황화물은 용해도가 매우 낮다. 따라서 이 공정은 Ni, Pb, Co, Zn과 같은 독성 중금속 침전에 적용할 수 있다[41, 42].
- 아황산염 함유 폐수의 혐기성 처리 문제는 아황산염을 황화물로 환원시켜 해결할 수 있다 [43].

제 3 장 실험 재료 및 방법

제 3 장 실험 재료 및 방법

3.1 연구 대상 하수처리장

대구환경공단 하수처리장에서 발생한 하수슬러지를 연료화하기 위해서는 최종 건조 슬러지 케이크의 황성분을 저감이 필요한 상황이며, 이를 위하여 본 연구는 최종 슬러지 케이크의 황 함량과 각 하수처리장으로 유입되는 폐수의 특성을 조사하고자 한다. 하수슬러지 처리 및 탈수/건조 시설을 갖춘 대구환경공단 산하 4개 하수처리시설을 선정하였으며, 이는 신천, 북부, 달서천, 서부 하수처리장을 포함한다. 특별히, 대구염색산업공단 폐수처리수가 유입되고 최종 슬러지 케이크의 유황 함량이 가장 높은 달서천 하수처리장을 실험군으로 선정하였다. 대구염색공단에서 발생하는 염료 폐수는 전처리 과정을 거쳐 달서천 하수처리장으로 유입된다. 전처리 과정에서 H_2SO_4 를 사용하여 pH를 조정하고 있으며, 그 결과 과량의 SO_4^{2-} 는 달서천 하수처리장으로 유입된다. 하수처리장 내 황의 거동을 조사하기 위해 공정별 샘플링 분석을 수행하였다. 유입, 유출, 반송 등 공정수 샘플을 채수하여, SO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 농도를 측정하였다. 또한 혐기성 소화 전후, 슬러지처리 계통, 탈수 슬러지 케이크 샘플을 채취하였고, 샘플은 중금속(즉, As, Cd), P, Fe 및 S 등을 분석하였다. 또한, 달서천(공업계)과 서부하수처리장에 대하여, 소화조 가스 상 황 성분 분석을 수행하였다.

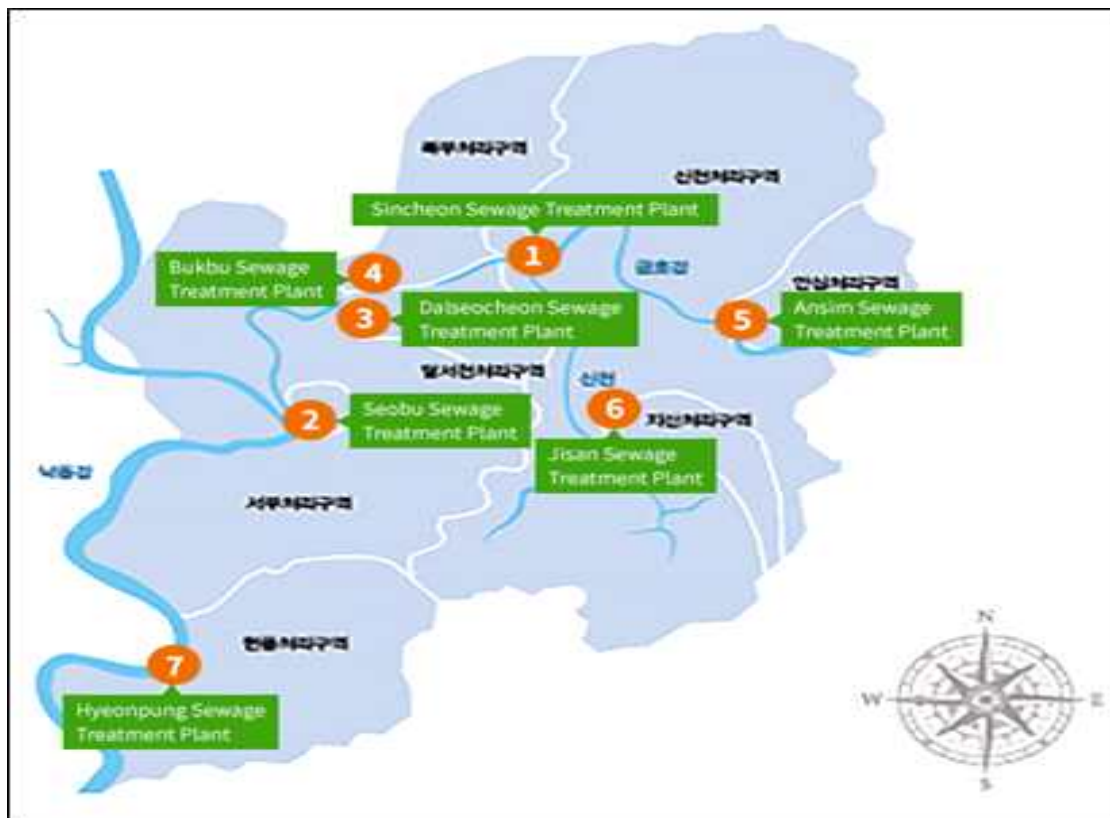


Fig. 11. The wastewater treatment plants in Daegu city.

3.2 하수처리시설 공정별 물질 흐름 분석

본 연구에서, 연구대상 하수처리장인 달서천-공단계, 달서철-생활계, 북부, 서부, 신천 하수처리장에 대한 황성분(황산염 포함), 철성분의 전반적인 물질 흐름을 파악하기 위하여 하수처리장 유입, 유출, 공정수, 슬러지에 대한 이온 및 원소 분석을 수행하였다. 본 연구에 적용된 하수 및 슬러지 샘플링 및 분석 방법은 아래 Table 8과 같이 요약된다.

Table 8. Samples procedure and measurement methods

Liquid & sludge sample	1L	TSS & VSS	EPA method
Store condition	4℃	SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	IC method
Sample prepare	During 2days after collecting	S, P, Fe, As, and Cd	ICP method
Store period	1 week		

EPA: U.S. Environmental Protection Agency

IC: IonChromatography

ICP: Inductively Coupled Plasma

3.2.1 총고형물 및 총휘발성고형물 분석 (TSS, VSS)

하수 및 슬러지 시료는 하수처리장에서 샘플링 직후 4℃에 보관되어 실험실로 이송되었으며, 실험실 도착 직후 총고형물(TSS) 및 총유기고형물(VSS)가 측정되었다. TSS 및 VSS는 EPA-821-R-01-015 방법에 따라 측정되었다.

3.2.2 이온 및 원소 분석 (SO₄²⁻, PO₄³⁻, Fe, P, S, 중금속)

먼저, 하수처리장 하수 및 슬러지 시료에 포함된 음이온성 물질인 황산염 및 인산염(SO₄²⁻, PO₄³⁻) 농도 측정을 위하여, 하수 및 슬러지 시료를 0.45 μm 필터로 여과하였고 후속 분석을 위해 4℃에 냉장 보관하였다. 초순수를 사용하여 적당 배수로 희석된 여과 샘플의 황산염 및 인산염(SO₄²⁻, PO₄³⁻) 농도는 이온크로마토그래피(ICS-5000, Dionex)를 이용하여 측정되었다 (Fig. 12(left)).

하수처리장 슬러지 시료의 주요 원소(Fe, S, P, 중금속) 분석을 위하여 105℃에서 5일 동안 건조한 후, 건조된 시료를 유도결합플라즈마 원자방출분광광도계 (ICP Spectrophotometer)로 정량 분석하였다. 분석 절차는 다음과 같다. 건조 샘플을 완전히 분쇄 혼합하여, 1~2g으로 정량된 건조 슬러지 샘플에 대하여 유기물 소화의 과정을 거치게 된다. 유기물 소화는 1:1 HNO₃ 10mL를 주입하여 섭씨 95℃로 가열하여 실시한다. 소화된 시료의 S, Fe, P, As, Cd는 유도결합플라즈마 원자방출분광광도계(Optima 7300 DV, Perkin Elmer) (RF 주파수 40MHz, 파장 범위 165~782nm)를 사용하여 분석하였다. (Fig. 12(right)).



Fig. 12. Ion Chromatograph(ICS-5000, DIONEX) and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy(Optima 7300 DV, Perkin Elmer).

건조, 강열 슬러지의 추가적인 성분 분석을 위하여, 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 방법을 적용하였다. 주사전자현미경과 병행한 EDS 분석법(SEM-EDS)은 주어진 슬러지 샘플에 존재하는 원소 조성을 분석할 수 있다. EDS 분석법은 각 원소가 고유한 X선 방출 스펙트럼 피크를 갖는다는 원리를 바탕으로 원소 조성을 분석하게 된다. 반면에 X-선 회절분석법(XRD) 분석법은 슬러지 샘플의 화합물(결정체)을 분석에 사용되었다. SEM-EDS 및 XRD 분석을 위하여, 하수처리장 슬러지 샘플을 105℃에서 5일 동안 건조한 후 미세분말로 분쇄하여 분석에 적용하였다. 본 연구에 사용된 주사전자현미경-에너지 분산 X선 분광법(SEM-EDS)은 SU 8220 (Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan) 주사전자현미경과 (Ultim Extreme. Oxford) EDS 검출기 모델을 활용하여 분석하였으며, XRD는 D/Max-2500(Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) 모델을 활용하여 분석하였다.



Fig. 13. Field Emission Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (FE-SEM-EDS)(left) and X-Ray Diffractometer (XRD)(right).

3.3 하수처리장 소화슬러지 황환원능 분석

3.3.1 혐기성소화 공정 황성분 거동 분석

탈수슬러지 황성분이 매우 높게 나타난 달서천-공단계 혐기성소화 공정을 대상으로 (1) 혐기성소화 공정 전후 황산염, 황성분 거동, (2) 혐기성소화 슬러지 황환원능, (3) 황환원 미생물 군집분석을 수행하였다. 또한, 생활계 하수를 주로 처리하는 서부 하수처리장 혐기성소화공정을 대조군으로 선정하여 비교, 분석에 활용하였다.

먼저, 혐기성소화 공정 전후로 SO_4^{2-} 및 S, Fe 성분 변화를 추적하였다. 혐기성소화 공정의 유입과 유출 지점들에서 슬러지 샘플을 수집하였고, 4°C에 보관한 후 실험실로 옮겼다. 0.45um GF-F 필터로 여과된 여과액은 황산염 및 인산염(SO_4^{2-} , PO_4^{3-})분석에 사용되었고, 건조 슬러지는 원소 분석(ICP)을 통하여 황성분 및 철성분을 분석하였다. 액상, 슬러지상 성분과 함께, 기체상 황화수소를 분석하여 혐기성소화 공정에서 발생하는 황화수소 발생량을 평가하였다.

3.3.2 혐기성소화 슬러지 황환원능 평가

또한, 달서천-공단계 탈수슬러지의 고농도 황성분의 원인을 파악하기 위하여 황환원미생물(Sulphate Reducing Bacteria)에 의한 황환원능을 평가하였다. 일반적으로 황환원미생물은 하수도 시스템 및 하수처리장 혐기성 조건에서 활성 상태로 발견된다. 황환원미생물은 무산소 또는 혐기성상태에 존재하며 황산염을 말단 전자 수용체로 활용하여 최종 대사 생성물 중 하나로 황화수소(H_2S)를 생성하는 통성 혐기성 미생물로 정의된다. 또한, 본 연구에서 밝혀진 바와 같이, 황환원미생물에 의해 생성된 황화물은 금속이온(예: Fe^{2+} / Fe^{3+})과 결합하여 결정체를 형성하고 최종 슬러지 케이크에 높은 황 농도를 초래하게 된다.

황환원능을 평가하기 위해 달서천-공단계, 서부 하수처리장 혐기성소화 슬러지를 각각 실험군, 대조군 시료로써 채취하였다. 실험실로 이송된 각 실험군, 대조군 소화슬러지를 혼합, 균질화하고, pH, TSS 및 VSS 등 초기 변수들을 측정하였다. 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 용액을 추가 주입하여, 실험 기간동안 황산염 변화(감소)의 추이가 명확히 관찰되도록 하였다. 또한, 황환원미생물 활성화를 위하여 메탄올(CH_3COOH)을 탄소원으로 첨가하였고, pH를 일정하게 유지하기 위해 인산염 완충액(Phosphate Buffer Solution)을 첨가하였다.

혐기성소화 슬러지는 50mL 세럼병(Serum Bottle)들에 나눠 담겨지고, 이때 혐기성 환경을 조성하기 위해 세럼병 상단까지 채우고, 즉시 알루미늄 크림프와 바이알 크림퍼를 사용하여 세럼병을 밀폐하였다. 세럼병들은 테이블쉐이커에 올리고 200rpm의 속도로 혼합하였다(Fig. 14). 각 세럼병은 1개 시간 지점을 나타내므로, 20일간 황환원능 실험을 수행할 수 있도록 실험군 혹은 대조군 슬러지 당 총 20개 가량 세럼병을 준비하였다. 실험시작 후 초기 3일 동안 일일 2개, 4-7일 동안 일일 1개의 세럼병을 개봉하여 황산염농도를 측정하였다. 이 후 2일 1개 샘플을 취하여 황산염 농도를 측정하였다. 황산염 농도는 Hach 황산염 분석키트(SulfaVer® 4 Sulfate Reagent Pillows, Hach)와 DR3900 (Hach) 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 황산염환원능은 각 실험의 황산염 농도 감소 그래프의 기울기를 활용하여 계산된다. 황산염환원능 계산식은 다음과 같다.

$$r_{SO_4} = \frac{\frac{\ln(SO_4 \text{ final} / SO_4 \text{ initial})}{\text{Time}}}{\text{Initial biomass concentration}}$$

여기서, r_{SO_4} 는 황환원능, SO_4 ,initial, SO_4 ,final은 기울기 계산의 각각 시작, 끝 지점의 황산염 농도를 의미한다.



Fig. 14. Photos of the Sulfate Reducing Potential test.

3.3.3 혐기성소화 슬러지 미생물군집 분석

샘플링

미생물군집 분석을 위한 슬러지 샘플링은 달서천-공단계(실험군), 서부(대조군) 하수처리장에서 수행되었다. 실험군 달서천-공단계 하수처리장 혐기성 소화조의 (i) 1차슬러지 유입, (ii) 활성 2차슬러지 유입, (iii) 혐기성소화 공정 유출 슬러지 샘플, 그리고, 대조군 서부하수처리장 혐기성소화 공정 유출 슬러지 샘플에 대하여 미생물군집 분석이 수행되었다. 각 슬러지는 샘플링 밸브에서 1L 멸균 폴리에틸렌 병으로 직접 수집한 즉시 아이스박스에 보관되어 4-8시간 이내에 실험실로 이송되었다. 샘플병은 상부 공기 없이 가득 채워 혐기성 조건을 유지하였다.

유전자 추출 및 PCR 증폭

슬러지 샘플의 미생물 및 황산염 환원 박테리아(SRB) 군집 구성은 각각 16S rRNA 및 *dsrB* 유전자 시퀀싱 분석을 기반으로 Illumina 시퀀싱 기술(Illumina MiSeq PE300 Platform, Macrogen, Korea)을 사용하여 특성화되었다. 각 샘플에서 3중 추출된 DNA를 혼합하여 DNA 추

출 과정에서 잠재적인 변이를 최소화하였다. 제조사의 프로토콜에 따라 DNeasy PowerSoil Kit(QIAGEN, Gilden, Germany)를 사용하여 DNA를 추출하였다. DNA 품질은 겔 전기영동(1% agarose)을 이용하여 조사하였고, 농도와 순도는 NanoDrop 2000(Thermo Scientific, USA) 기기를 이용하여 추가로 계산하였다. PCR 증폭은 이전 연구[57-59]에 따라 16S rRNA 유전자(V3-V4 영역) 및 dsrB 유전자를 증폭하기 위해 프라이머 세트 Table 9를 사용하여 수행되었다. 각 반응은 3회 진행되었으며 이 연구에 적용된 프라이머는 Table 9에 있다.

Table 9. Gene primers used for high-throughput sequencing analyses.

Target genes	Primer	Sequence(5'-3')	Reference
16S rRNA(V3-V4 region;~466bp)	341F	CCT AYG GGR BGC ASC AG	Michelsen et al. (2014),
	806R	GGA CTA CNN GGG TAT CTA AT	
dsrB(~350bp)	DSRp2060F	CAA CAT CGT YCA YAC	Geets et al.(2006)
		CCA GGG	
	DSR4R	GTG TAG CAG TTA CCG CA	

서로 다른 샘플의 앰플리콘을 PCR 정제 키트(Solgent, Korea)를 사용하여 정제하였으며, 각 샘플에서 동일한 양의 PCR 앰플리콘을 풀링하고 Illumina Miseq 플랫폼에서 라이브러리 준비 및 paired-end 시퀀싱을 위해 마크로젠 유전자 분석 회사 샘플 분석을 의뢰하였다.

유전자 분석

Illumina Miseq에서 얻은 원 유전자 시퀀스는 고유한 바코드(역다중화)를 기반으로 샘플에 할당되고 Cutadapt(V1.9.1, <http://cutadapt.readthedocs.io/en/stable/>) 프로그램을 사용하여 바코드와 프라이머 시퀀스를 자르게 된다. 다음으로, 원 데이터의 품질 필터링 및 노이즈 제거를 수행을 위하여 페어 엔드 시퀀싱을 병합하는 작업을 수행하였으며, 이는 DADA2 플러그인[60]을 활용하여 수행되었다. 그리고, 앰플리콘 서열 변이체(ASV)는 Consensus 기법을 기반한 참조 데이터베이스(Silva 데이터베이스)로 키메라 서열을 제거하여 얻어지게 된다. Richness 지수(Chao 1 추정치), Diversity 지수(Shannon 지수) 및 Good's Coverage 자수에 대한 후속 분석이 수행되었다. 또한 QIIME2 도구를 사용하여 가중 UniFrac 거리 매트릭스를 기반으로 하는 산술 평균 클러스터링과 함께 unweighted pari group 기법을 사용하여 슬러지 샘플 간의 박테리아 군집 유사성을 평가하였다. 하지만, 쿼리 적용 범위가 < 85% 미만인 읽기는 미분류 그룹으로 할당되었다.

제 4 장 결과 및 고찰

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 하수처리장 공정별 황 거동 분석

중금속 농도

연구대상 하수처리장 공정별 SO₄²⁻, S, Fe, PO₄³⁻, P, 중금속(As, Cd)의 농도는 Table 10에 요약되었다. 전 하수처리장 공정들에 대하여 중금속 농도는 매우 낮게 유지되었다. Table 10에 나타난 바와 같이, 유입, 유출 및 슬러지 케이크에서 중금속 농도가 불검출로 나타났다. 따라서, 연구대상 하수처리장 슬러지 연료화에 있어서, 중금속 농도는 규제 기준을 만족하는 것으로 판단된다.

Table 10. Summarizing the concentration of chemical components in whole WWTPs.

WWTPs		SO ₄ ²⁻		S			Fe		
		Influent (mg/L)	Effluent (mg/L)	Influent (mg/kg)	Effluent (mg/kg)	Sludge cake (% in DS)	Influent (mg/kg)	Effluent (mg/kg)	Sludge cake (% in DS)
D.S.C	Industry	1274.0	1048.8	407.6	339.2	2.7	2.1	N.D	6.1
	Household	422.5	482.3	143.3	161.0	2.7	0.9	N.D	5.4
North		36.2	46.6	12.0	15.2	2.3	1.3	N.D	11.7
S.C		43.9	39.8	20.1	12.6	1.4	22.5	N.D	10.9
West		46.7	59.7	22.8	19.3	1.6	15.1	N.D	10.2

WWTPs		PO ₄ ³⁻		P			As,Cd		
		Influent (mg/L)	Effluent (mg/L)	Influent (mg/kg)	Effluent (mg/kg)	Sludge cake (% in DS)	Influent (mg/kg)	Effluent (mg/kg)	Sludge cake (% in DS)
D.S.C	Industry	6.6	N.D	3.6	N.D	2.1	N.D	N.D	N.D
	Household	4.3	0.3	2.8	N.D	2.1	N.D	N.D	N.D
North		6.6	N.D	5.2	N.D	3.0	N.D	N.D	N.D
S.C		0.4	N.D	9.1	N.D	3.1	N.D	N.D	N.D
West		1.7	N.D	8.0	N.D	3.2	N.D	N.D	N.D

달서천-공단계 하수처리장 황산염, 황성분 거동 분석

달서천-공단계 하수처리장의 경우, Fig. 15에 요약된 바와 같이, 하수처리장 유입수의 SO₄²⁻, S 농도가 각각 1274 mg/l 및 408 mg/l로 매우 높게 나타났다. 그리고, 하수처리 후 유출수의 SO₄²⁻, S 농도 또한 각각 1048.8 mg/l 및 339.2 mg/l 로써 매우 높게 나타났다. 또한, 반류수의 SO₄²⁻ 및 S 농도 또한 각각 682.2 mg/l 및 232.0 mg/l로 매우 높게 나타나, 하수처리장 전반에 걸쳐 황성분이 매우 높게 나타났다.

일반적으로 하수처리장에서 황성분은 생화학적 작용을 통해 다양한 형태로 존재하며, 산화-환원 조건에 따라 Table 11에 제시된 바와 같이 다양한 형태로 존재한다. 특히, 일반적인 하수처리장 공정수 중 황성분은 주로 황화수소이온(HS⁻), 황화수소가스(H₂S) 및 황산염(SO₄²⁻)의 형태로 존재한다. 하수처리장 1차슬러지 처리 계통 및 혐기성소화조 등 혐기조건에서 황산염(SO₄²⁻)은 황화수소이온(HS⁻), 황화수소가스(H₂S)로 생물학적 환원의 과정을 거치게 된다. 환원

된 형태의 황화물은, pH 1~7에서 황화수소가스(H_2S)로 주로 존재하며, 황화수소이온(HS^-)은 염기성인 pH(pH 7~13)에서 우세하게 된다. 환원된 형태의 황화수소이온(HS^-)은 철과 같은 금속 양이온과 쉽게 결합하여 불용성 화합물(결정체)을 형성하게 된다.

Table 11. Common oxidation states of sulfur.[61]

Species	Oxidation state (formal charge on S)
HS^- (sulfide)	-2
H_2S (hydrogen sulfide)	-2
S (element sulphur)	0
SO_3^{2-} (sulfite)	+4
SO_4^{2-} (sulfate)	+6

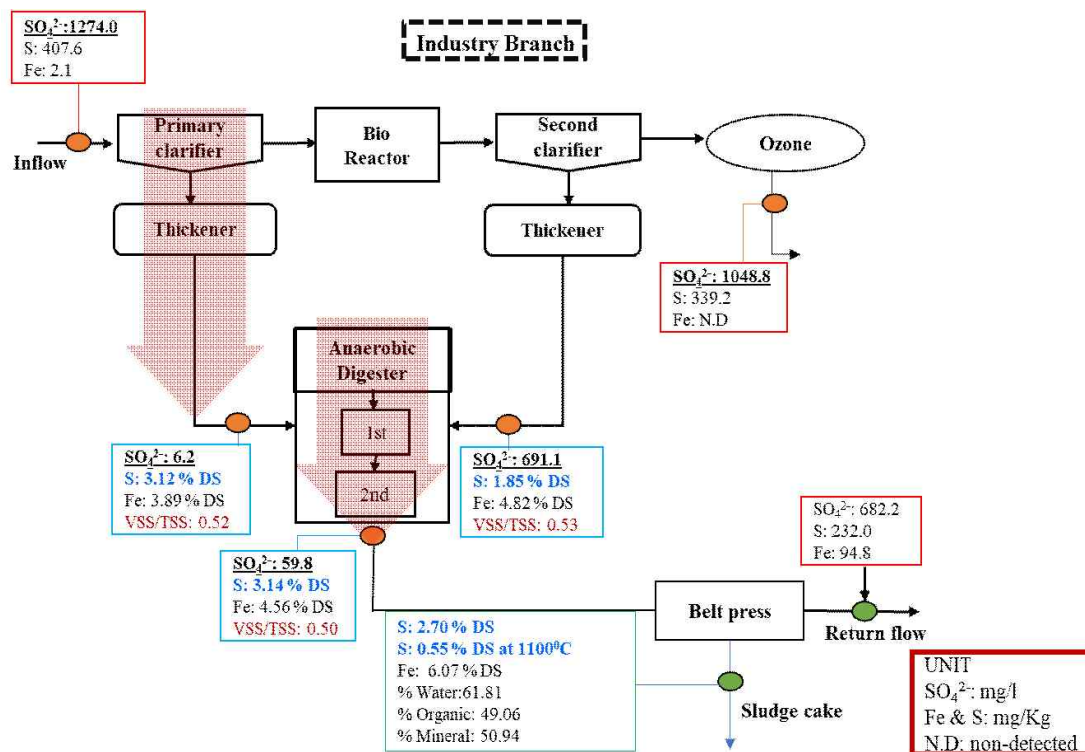


Fig. 15. The concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe in branch of industry collection.

달서천-공단계 하수처리장 SO_4^{2-} 농도 분포는 각각 하수처리 및 슬러지처리 계통에서 상이한 경향을 나타내었다. 하수처리 계통에서의 방류수 SO_4^{2-} 농도는 1048.8 mg/l 로써 유입수 대비 80% 내외로 매우 높게 나타났다. 하지만, 슬러지 처리 계통에서 혐기성 조건에서 SO_4^{2-} 농도

가 급격히 감소하였다. 먼저, 1차슬러지 처리 계통에서 SO_4^{2-} 농도가 급격히 저감됨을 알 수 있다(6.2 mg/l). 1차슬러지 처리 계통은 혐기성 조건에서 황산염환원미생물의 작용으로 황산염이 환원될 것으로 판단된다. 이에 반하여, 2차슬러지 처리 계통은 호기성 조건을 유지하므로 SO_4^{2-} 가 높게 유지된 것으로 나타났다(691.1 mg/l). 1, 2차 슬러지를 병합 처리하는 혐기성 소화조는 황환원미생물의 작용으로 황산염(SO_4^{2-})의 농도가 매우 낮게 유지되었으며, 다량의 황 성분이 금속이온과 결합하여 슬러지 내 황성분을 증가시켰다. 최종 탈수슬러지 케이크에서 황 성분은 건조중량 기준 2.7% 함량으로 연료화 규정보다 높게 나타났다. 이와 같은 과량의 슬러지 황 성분은 1100℃ 강열 후 0.55% 으로 저감되어, 연료화 시 고온 소각로에서 황성분의 상당 부분이 SO_x 로 산화됨을 알 수 있었다.

Fig. 16는 하수 및 슬러지처리 계통에서의 황산염과 황성분을 총량(농도 X 유량)으로 나타낸 것으로, 과량의 황 성분이 1차슬러지 처리계통을 통하여 혐기성소화조에 유입되며 최종 탈수슬러지 케이크의 황성분에 큰 영향을 미칠 수 있다. 황산염은 2차슬러지에 과량 함유되어 혐기성소화조에 유입되며, 혐기성소화조에서 환원되어 황화수소개스로 전환되거나 황-철염 결정체를 형성하여 탈수슬러지 케이크의 황성분 증가에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

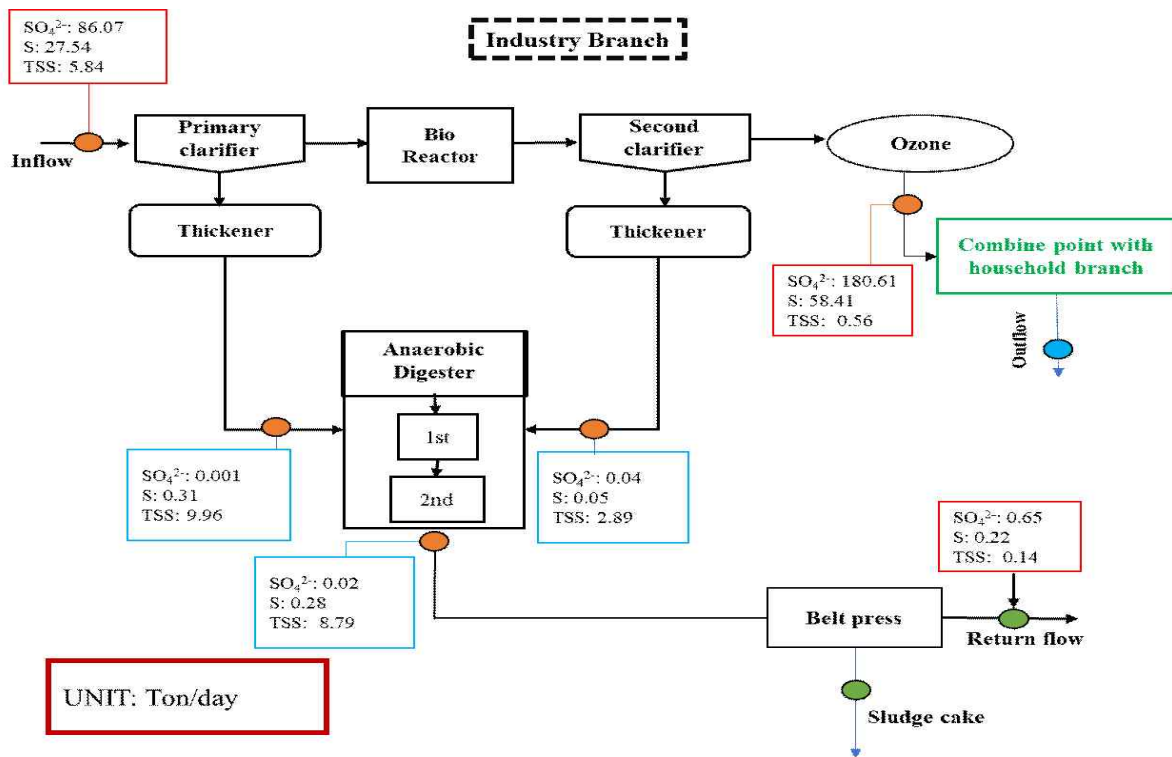


Fig. 16. Mass flow of Industry branch of D.S.C wastewater treatment plant.

달서천-생활계 하수처리장 황산염, 황성분 거동 분석

Fig. 17에 나타난 바와 같이, 달서천-생활계 하수처리장 또한 유입수 황산염(SO_4^{2-}) 농도가 매우 높게 나타났다(422.5 mg/L). 염색공단폐수 처리수 일부가 달서천-생활계 하수처리장으로 혼합, 유입되는 것으로 판단된다. 달서천-공단계 하수처리장의 황산염, 황성분의 거동과 유사하게, 1차침전지 및 혐기성소화조에서 생물학적 황환원반응을 통하여 황산염(SO_4^{2-}) 농도가 크게

저감되었고 황화수소이온 발생과 함께 황-철 결정체를 형성하는 것으로 나타났다. 황환원반응과 황-철 결정화 반응을 통하여 최종 탈수슬러지 케이크에서 높은 황성분(2.73% DS)을 나타내었다. 탈수슬러지 케이크를 1100℃에서 연소한 결과, 황성분은 대부분 황산화물(SO_x)로 산화하여 최종 연소재에 포함된 황성분은 매우 낮게 나타났다(0.20 % DS). 따라서, 달서천-생활계 하수처리장 탈수 슬러지 케이크를 화력발전소 보조 연료로 연소할 경우, 황산화물 문제를 발생시키리라 판단된다.

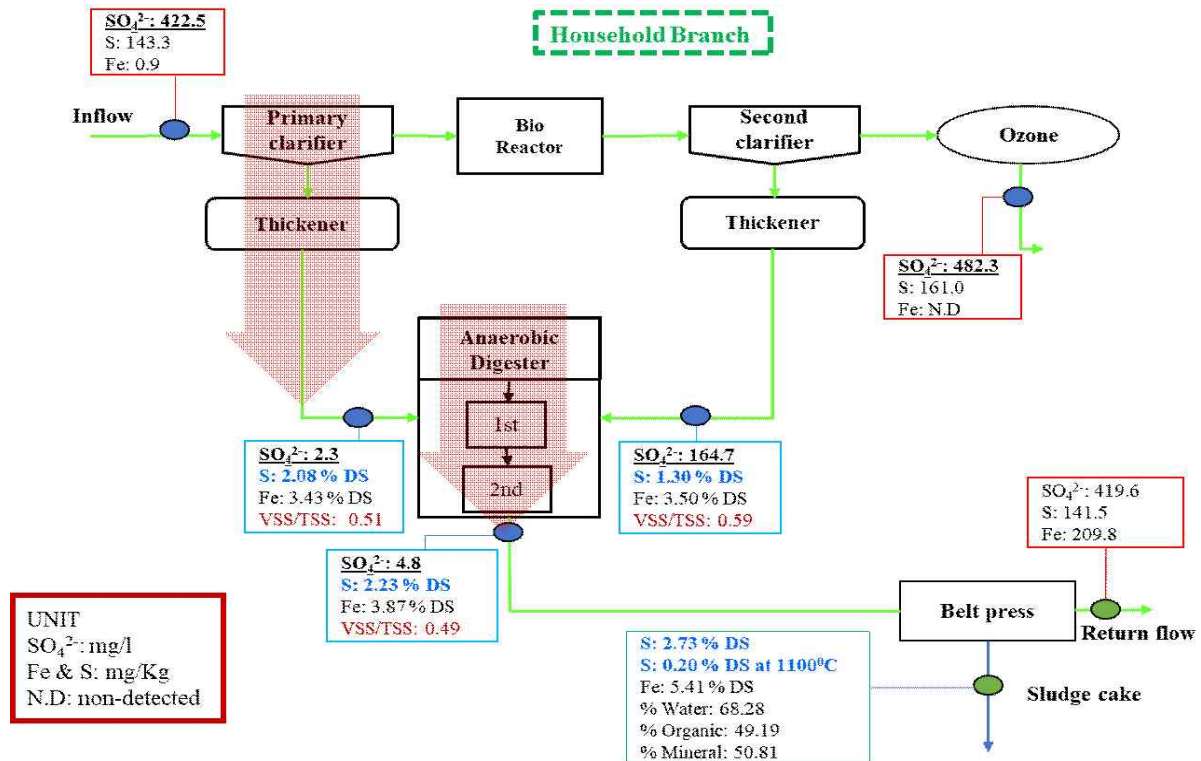


Fig. 17. The concentration of SO₄²⁻, S, and Fe in branch of household collection.

Fig. 18는 하수 및 슬러지처리 계통에서의 황산염과 황성분을 총량(농도 X 유량)으로 나타낸 것으로, 앞서 달서천-공단계의 경우와 유사하게, 과량의 황성분이 1차슬러지 처리 계통을 통하여 혐기성소화조에 유입되며 최종 탈수슬러지 케이크의 황성분에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한, 2차슬러지에 과량 포함된 황산염은 혐기성소화조를 거치면서 환원되어 황화수소개로 전환되거나 황-철염 결정체를 형성하여 탈수슬러지 케이크의 황성분 증가에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

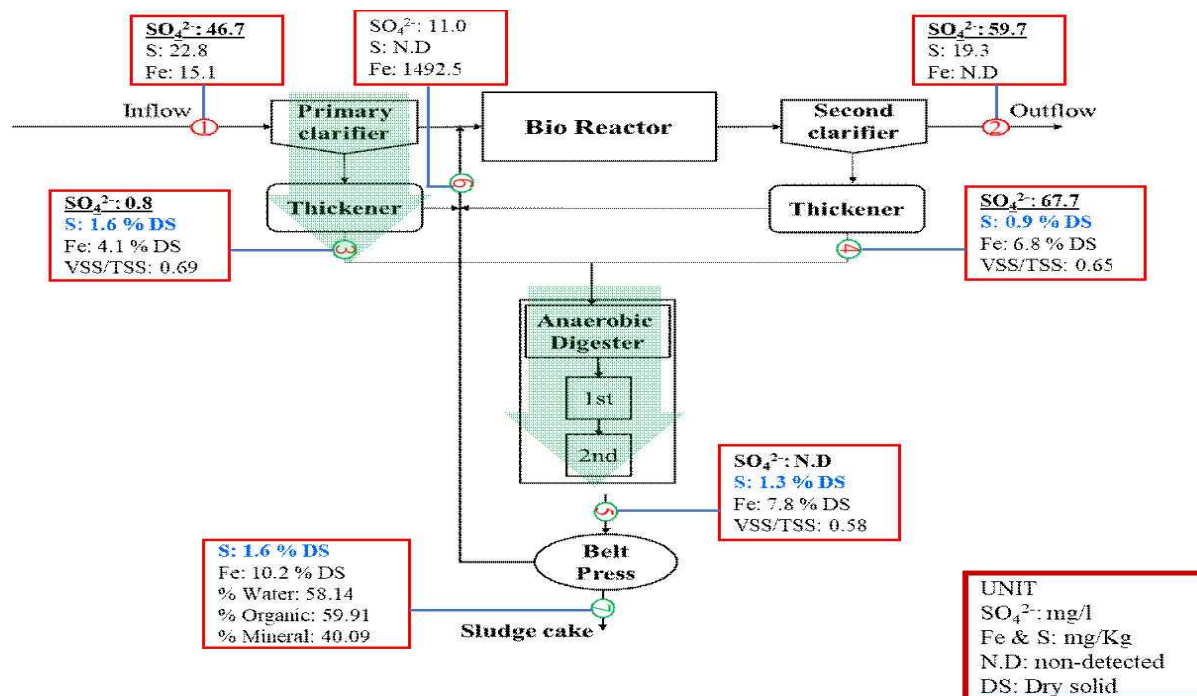


Fig. 19. The concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe in West wastewater treatment plant.

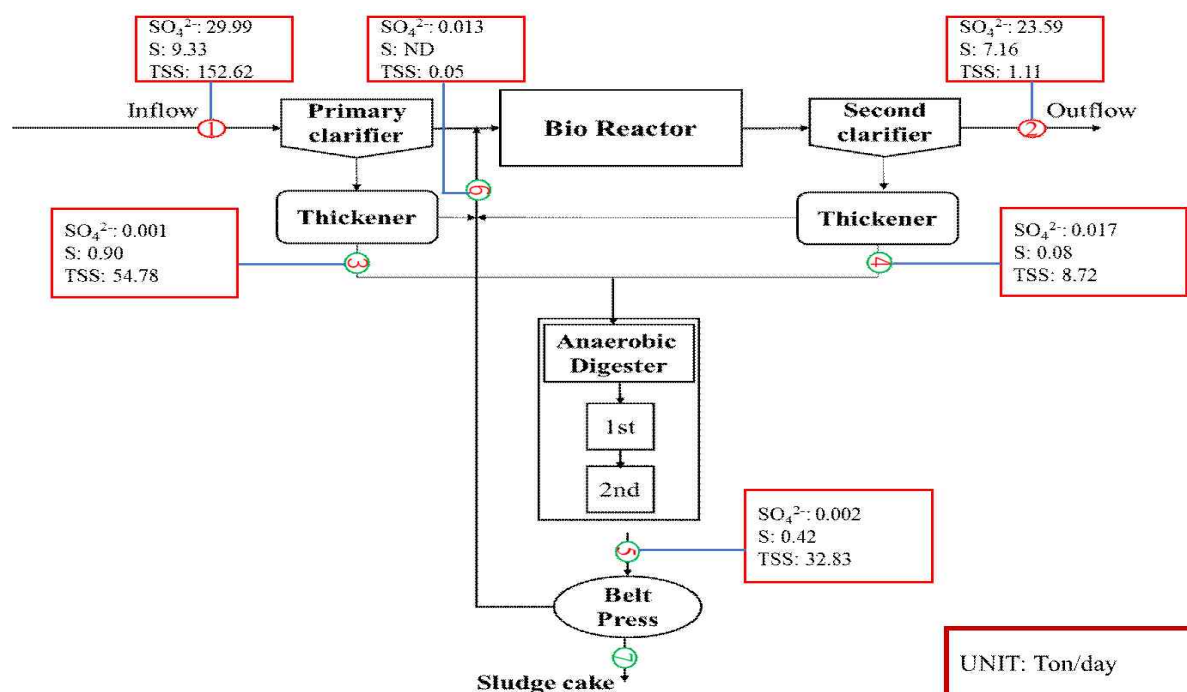


Fig. 20. Mass flow of West wastewater treatment plant.

신천 하수처리장 황산염, 황성분 거동 분석

신천 하수처리장 또한 서부 하수처리장과 유사하게 SO_4^{2-} 의 농도가 매우 낮게 유지되었고, 이에 따라 최종 탈수슬러지 케이크의 황성분(1.43% DS)이 연료화 기준에 비해 낮게 유지될 수 있었다. 서부 하수처리장의 경우와 유사하게, 1차슬러지 처리계통 및 혐기성소화조가 생물학적 환원반응이 활발히 일어나는 황산염의 싱크(Sink)로써 작용함을 알 수 있었다.

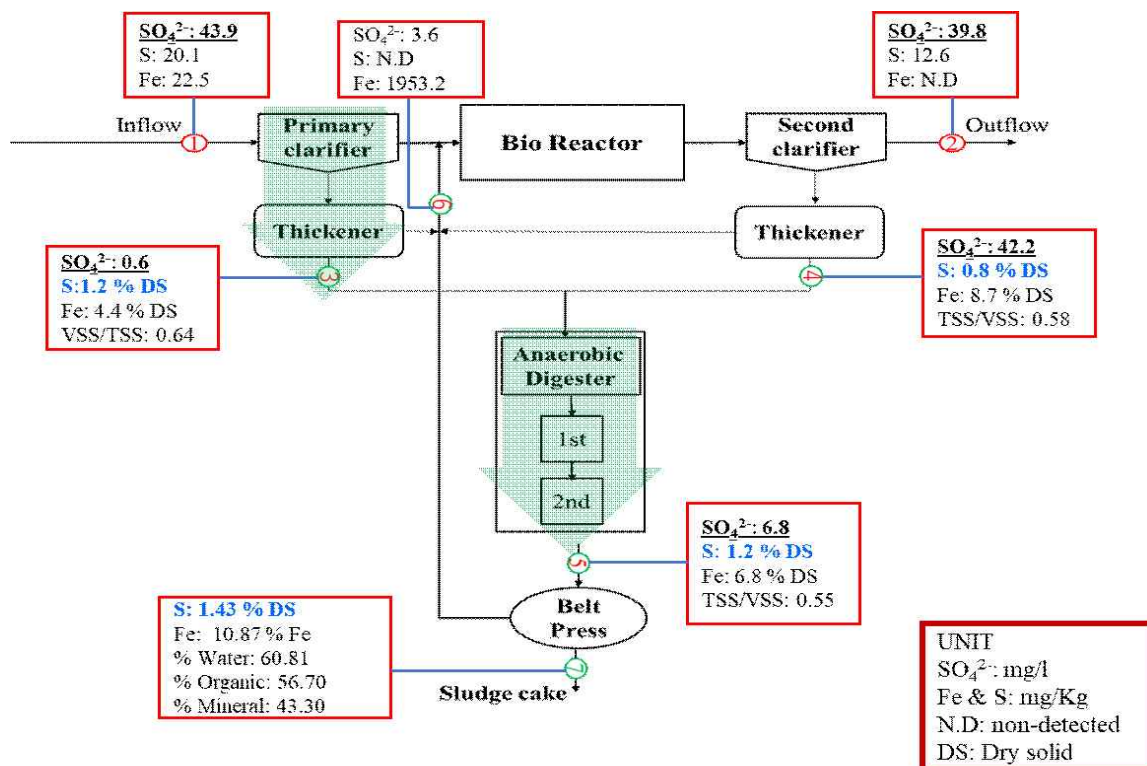


Fig. 21. The concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe in SC wastewater treatment plant.

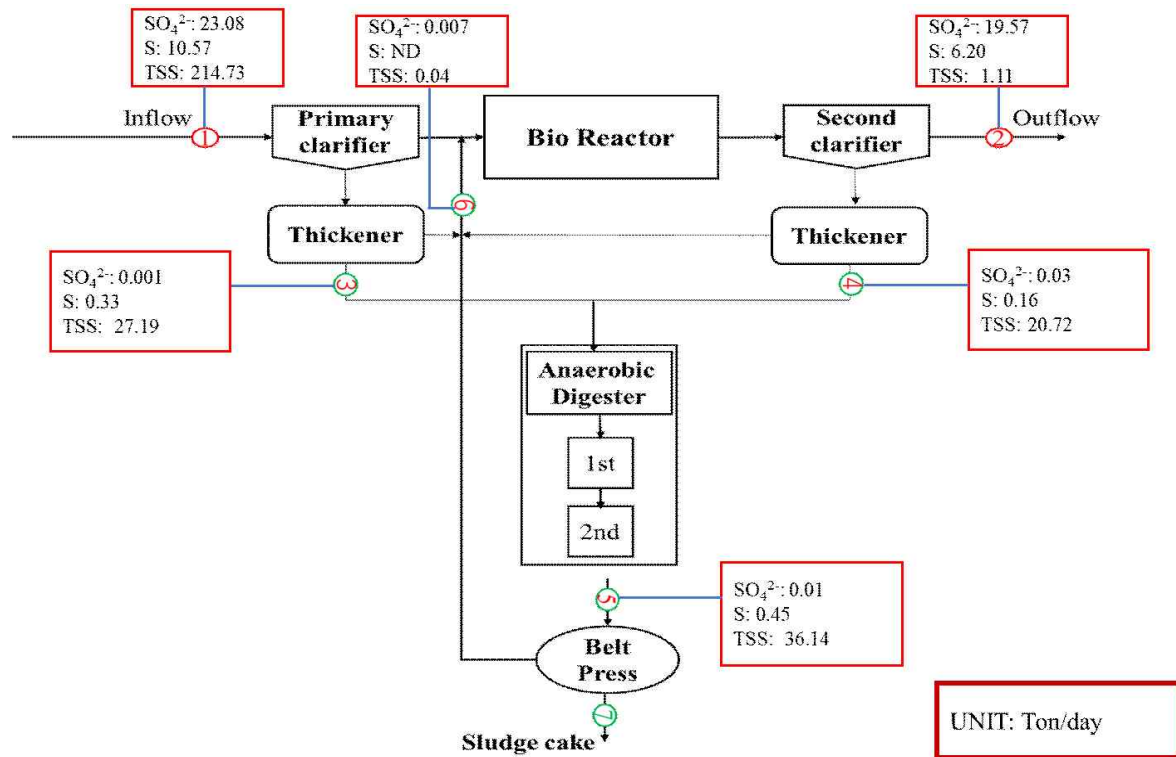


Fig. 22. Mass flow of SC wastewater treatment plant.

북부 하수처리장 황산염, 황성분 거동 분석

생활계 하수를 주로 처리하는 북부 하수처리장은, Fig. 23에 나타난 바와 같이, 황산염(SO₄²⁻) 유입 농도가 신천, 서부 생활계 하수처리장과 매우 유사하게 나타났다. 하지만, 혐기성소화 슬러지 및 탈수슬러지 케이크의 황성분이 각각 2.14%, 2.61%로써 고농도 황산염 하폐수를 처리하는 달서천-공단계 및 생활계 하수처리장과 매우 유사하게 나타났다. 타 생활계 하수처리장에 비하여, 2차슬러지의 황성분이 1.88%로써 2배 가량 높게 나타났으며, 2차슬러지 황 질량수지 기여도 (0.22 ton/day)가 1차슬러지 대비(0.13 ton/day) 1.5배 가량 높았음을 고려하면, 2차슬러지의 높은 황성분이 탈수슬러지 케이크의 황성분을 높인 요인으로 판단된다. 2차슬러지 처리 계통이 일부 혐기화되어 2차슬러지의 생물학적 황환원반응을 촉진하고 황성분을 높인 것으로 판단된다.

Fig. 24에 나타난 바와 같이, 2차슬러지 황산염과 황성분 질량 기여도가 1차슬러지에 비해 높게 나타났다. 총 유입 황산염(SO₄²⁻) 질량속도는 0.007 ton/day에 대하여 약 90%는 2차슬러지 (0.006 ton/day)에서 유입된 것으로 나타났다. 혐기성소화 후 황산염 질량은 총 0.007톤/일에서 0.002톤/일로 감소하여 황산염환원미생물에 의한 생물학적 황환원반응을 증명하였다.

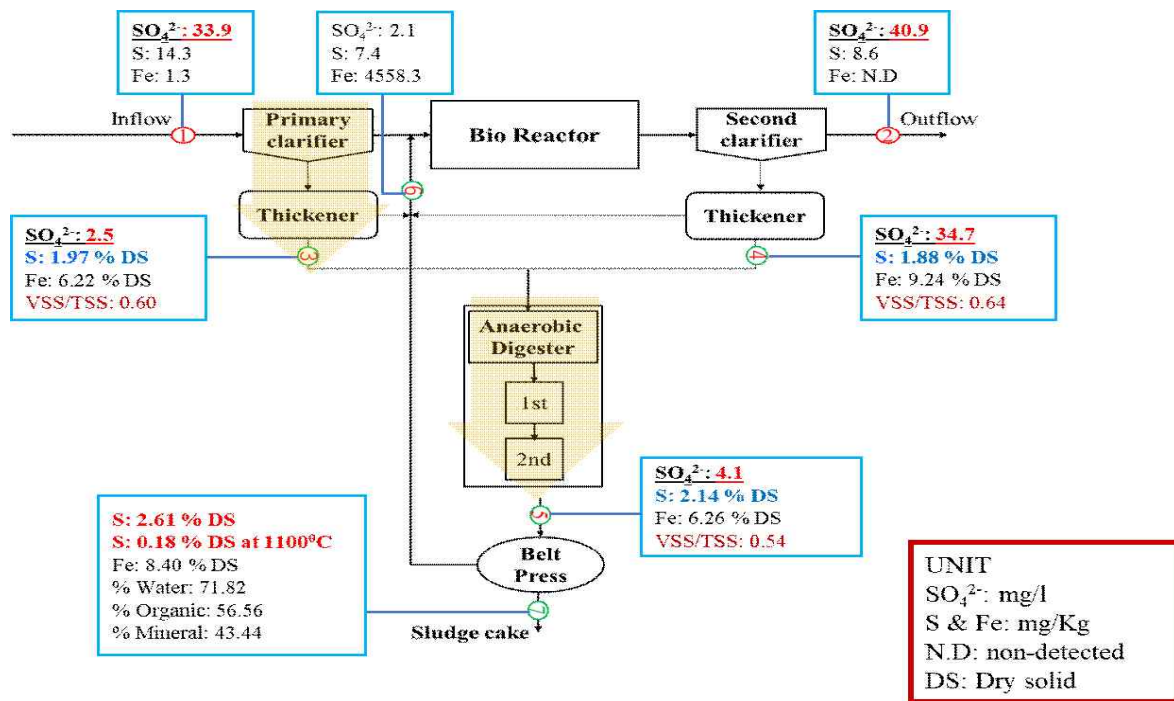


Fig. 23. The concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe in North wastewater treatment plant.

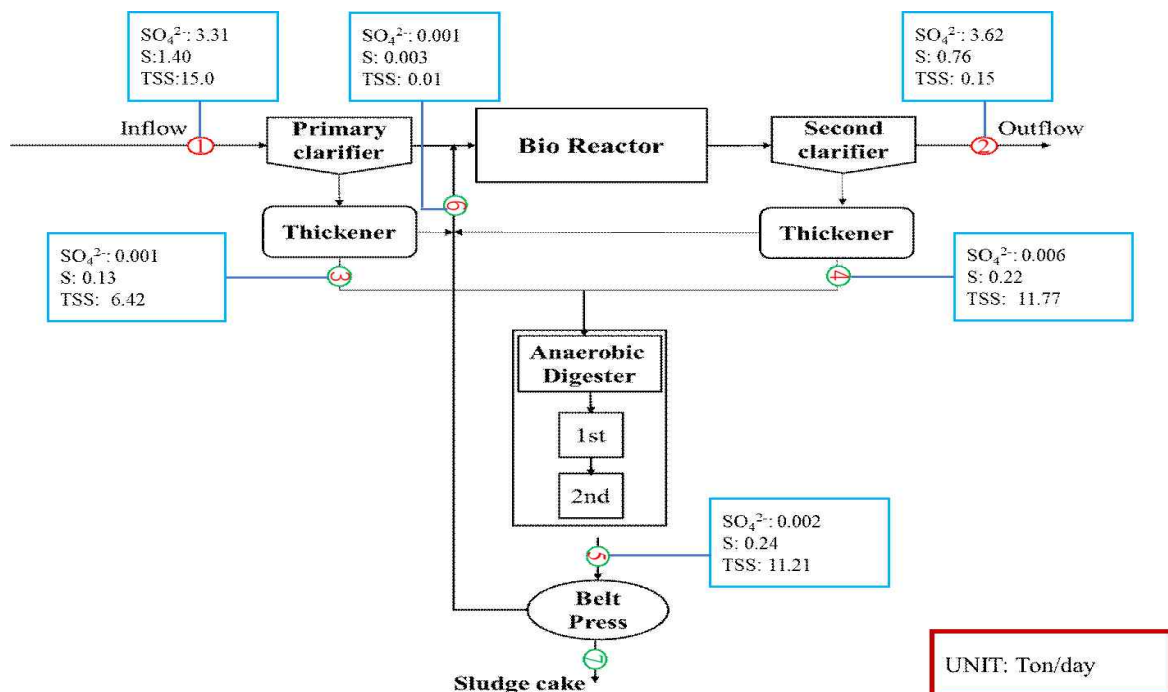


Fig. 24. Mass flow of North wastewater treatment plant.

하수처리장 유입수 황산염 농도와 탈수케이크 황성분의 상관관계

Fig. 25은 하수처리장 유입수 황산염(SO_4^{2-}) 농도와 최종 탈수슬러지 케이크의 황성분을 나타낸다. 대구염색공단폐수 처리수가 유입되는 달서천-공단계 및 생활계 하수처리장 유입수 황산염 농도는 각각 1274, 423mg/L로써 다른 하수처리장들에 비해 매우 높게 나타났다. 이에 반하여, 생활계 하수를 주로 처리하는 서부, 신천, 북부 하수처리장은 각각 47, 44, 34 mg/L로써 달서천 하수처리장에 비해 10~30배 가량 낮은 유입수 황산염 농도를 나타내었다.

이와 같은 유입수 황산염농도 차이는 최종 탈수슬러지 케이크의 황성분에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 고농도 황산염이 유입되는 달서천-공단계 및 생활계 하수처리장 탈수케이크의 황성분은 각각 2.7%, 2.73%으로 측정되어 연료화 재활용 기준 2%를 훨씬 초과한 값을 나타내었다. 이에 반하여, 생활 하수를 주로 처리하고 저농도의 황산염이 유입되는 서부, 신천 하수처리장의 최종 탈수케이크 황성분은 1.5% 내외로 연료화 재활용 기준을 충족하는 것으로 나타났다. 하지만, 특이하게도, 저농도 황산염이 유입되는 북구 하수처리장의 탈수케이크의 황성분이 2.61%로 재활용 기준치를 크게 초과한 것으로 나타났다. 북부 하수처리장 탈수케이크에 대한 추가 샘플링, 분석에서도 황성분이 2.5% 내외로 기준치를 초과하는 값을 나타내었다. 북부 하수처리장은 2차슬러지 황성분이 1.9% 내외로 타 생활계 하수처리장에 비해 2배 이상 높게 나타났으며, 2차슬러지의 높은 황함량이 최종 탈수케이크의 황성분을 증대시킨 것으로 판단된다. 하지만, 2차슬러지 황성분이 높게 나타난 이유는 향후 추가 연구가 필요하다.

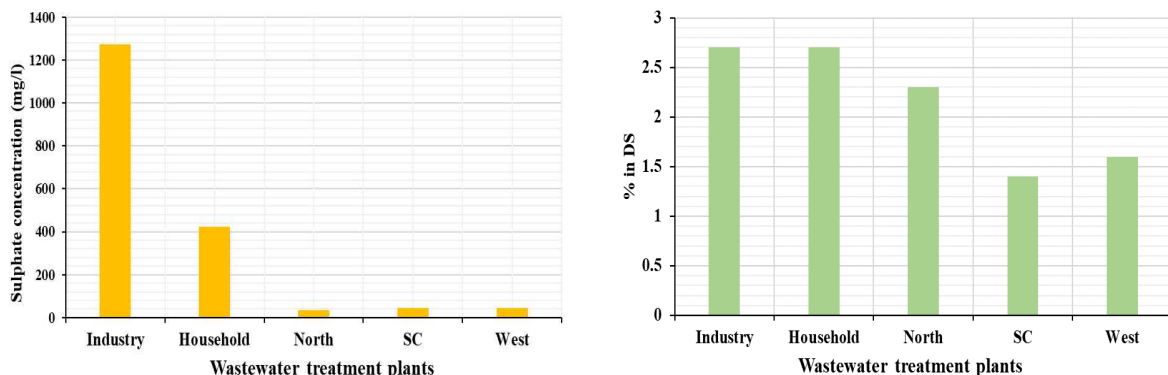


Fig. 25. The concentration of influent SO_4^{2-} (left size) and S content on sludge cake (right side) in wastewater treatment plants.

4.2 혐기성소화 슬러지 생물학적 황산염환원능 분석

황산염환원미생물(SRB; Sulfate Reducing Bacteria)는 유기물 산화/분해 과정에서 말단 전자 수용체로 황산염을 사용하는 혐기성 미생물로 정의된다. 황산염환원미생물은 자연계에서는 황과 탄소 순환 중요한 역할을 하고 무산소/혐기성 조건에서 생존할 수 있고, 하수처리장에서는 혐기성소화조에 주로 번성한다. 황산염환원미생물은 황산염을 전자 수용체로 사용하여 호흡하는 독특한 능력을 가지고 있으므로, 무산소/혐기성 조건이며 황산염이 존재하는 환경 어디에나 생

존가능한 것으로 알려져 있다. 현재까지 유전적으로 분류된 황산염환원미생물은 7개 발생 계통으로 나눌 수 있으며, 5개 계통은 박테리아, 2개 계통은 고세균에 속해 있다. 대부분의 황산염 환원체는 Deltaproteobacteria에 속하는 그람음성균과 Clostridia에 속하는 그람양성균으로 약 23 속에 속한다[62].

4.2.1 혐기성소화조 현황 진단

달서천-공단계와 서부 하수처리장을 각각 실험군, 대조군으로 선정하여 혐기성소화 슬러지의 생물학적 황산염환원능을 분석하였다. 혐기성소화조 중심으로 황산염, 황고형물 및 황화수소의 거동을 살펴보고 혐기성소화 슬러지의 생물학적 황산염환원능을 분석하기 위하여, 실험군, 대조군 하수처리장 혐기성소화조 유입, 유출, 개스상 샘플을 채취하였다. Fig. 26에서 나타난 바와 같이, 달서천-공단계 하수처리장 2차슬러지의 황산염 농도가 658 mg/L로 매우 높게 나타난 반면, 서부 하수처리장의 2차슬러지 황산염 농도는 51.3mg/L으로 나타내었다. 혐기성소화조를 거치면서 황산염농도가 1/20 이상 대폭 감소됨을 고려하며, 혐기성소화조 유입 황산염은 생물학적 황산염환원반응을 통하여 대부분 황화수소가스(H_2S)나 황화수소이온(HS^-) 및 황-철 결정체로 전환되는 것으로 판단된다. 특히, 대조군(서부) 하수처리장 혐기성소화조 황화수소가스 농도가 0.05 ppm으로 매우 낮게 측정됨을 고려하면, 생물학적 황환원능반응의 결과물은 대부분 황화수소이온 (HS^-)으로 환원되며 최종 황-철 결정체를 형성하여 슬러지 상 황성분을 증대시키는 것으로 판단된다. 실험군, 대조군 하수처리장 혐기성 소화 슬러지의 황성분은 각각 3.1%, 1.2%로써 실험군의 황성분이 두 배 이상 높은 것으로 나타났다. 일련의 황환원 및 황-철 결정체 형성의 반응을 통하여, 하수처리장 유입하수 및 2차슬러지의 황산염 농도가 높은 실험군(달서천-공단계) 혐기성소화슬러지의 황성분이 높아지는 것으로 판단된다.

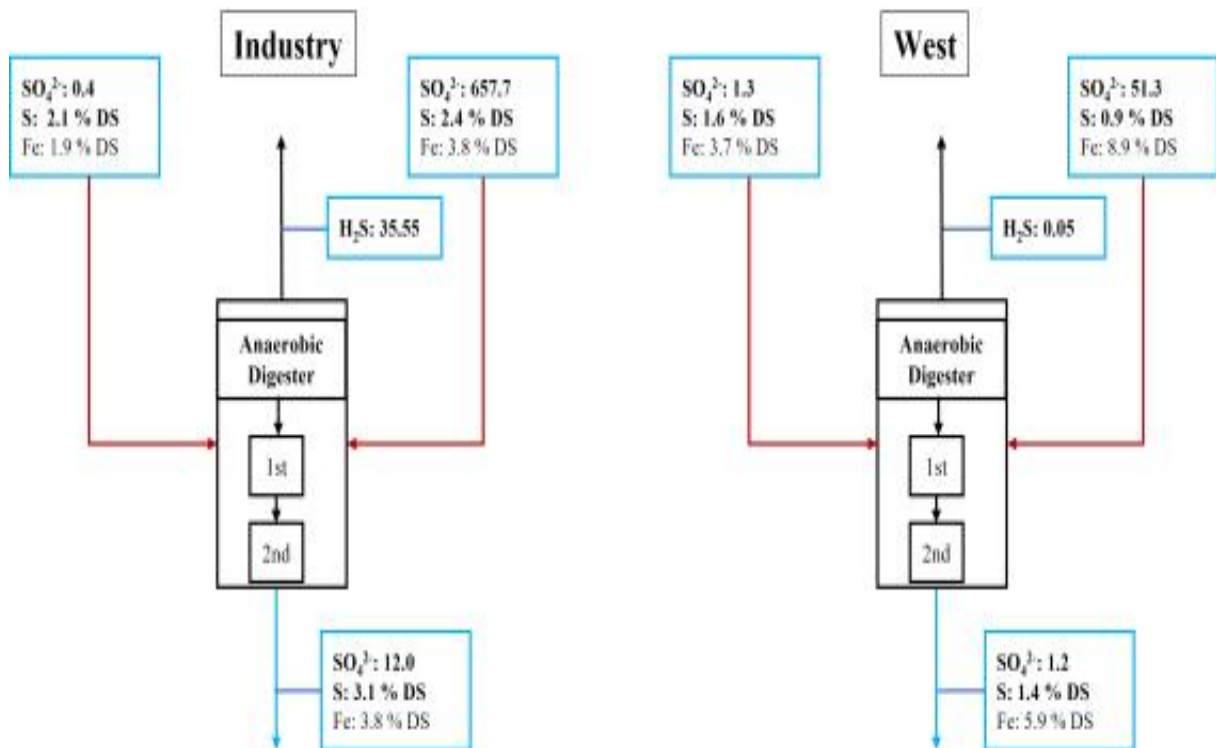


Fig. 26. Concentration of SO_4^{2-} , S, and Fe of Industrial and West WWTPs

4.2.2 혐기성소화조 슬러지 황산염환원능 측정

실험군, 대조군 하수처리장의 혐기성소화 슬러지 시료의 생물학적 황산염환원능 측정하기 위해 혐기성 조건에서 배치실험을 수행하였다. 본 황산염환원능 평가 실험은 세럼병을 생물반응조로 활용하였고, (a) 산소 유입이 없는 혐기성 조건에서, (b) 충분한 혼합을 하여, (c) 온도를 유지하며, (d) 버퍼용액을 사용하여 pH를 조절하여 실험을 수행하였다. 시간대별로 샘플을 수집하고 Hach 측정 키트 및 분광광도계(SulfaVer® 4 Sulfate Reagent Powder Pillows & DR 3900, HACH, USA)를 사용하여 SO_4^{2-} 를 측정하였다. Fig. 27는 실험군(달서천-공단계), 대조군(서부) 하수처리장의 황산염 농도의 변화과정을 나타낸다. 그림에서 나타난 바와 같이, 실험군(달서천-공단계) 하수처리장에서 혐기성소화 슬러지의 황산염환원 반응속도가 대조군(서부)에 비해 3배 이상 높게 나타남을 알 수 있다. 대조군(서부) 하수처리장에 비하여, 실험군(달서천-공단계) 하수처리장에 고농도 황산염 유입되므로, 혐기성소화조 내 황산염환원미생물이 높은 활성도, 황산염환원능을 가지는 것으로 사료된다.

실험군, 대조군 혐기성소화 슬러지의 황산염환원능은 각 황산염 감소 추이 그래프 상 최대 기울기로부터 계산되었다. 이는 실험 시작부터 안정화되어 추가적인 농도 변화가 발생하지 않는 시점까지의 황산염 농도 변화 기울기로 측정될 수 있다. Fig. 27에 나타난 바와 같이, 실험군(달서천-공단계)의 황산염 농도 감소 기울기는 $2.5 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{h}$ 으로 산정되었으며, 실험에 사용된 슬러지 양은 20 gTSS/L 을 고려하여 슬러지 질량당 황산염환원율로 계산하게 되면 $0.13 \text{ mg SO}_4^{2-}\text{-gVSS-1h-1}$ 으로 나타났다. 이 값은 기존 연구 결과[63]와 유사한 범위로 나타났다. 대조군(서부)의 황산염 농도 감소 기울기는 $0.8 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{h}$ 으로 나타났고, 슬러지 질량당 황산염환원율은 $0.07 \text{ mg SO}_4^{2-}\text{-gVSS-1h-1}$ 으로 산정되었다. 질량당 황산염환원율을 고려할 때, 실험군(달서천-공단계) 혐기성소화슬러지가 대조군(서부)에 비하여 2배 가량 높은 값을 가진 것으로 나타났다. 혐기성소화조 관련 황산염, 황성분 거동 분석에서 나타난 바와 유사하게, 실험군(달서천-공단계) 하수처리장의 고농도 유입 황산염이 혐기성소화조의 황산염환원미생물을 활성화시키고 생물학적 황산염환원능을 증대시킨 것으로 사료된다.

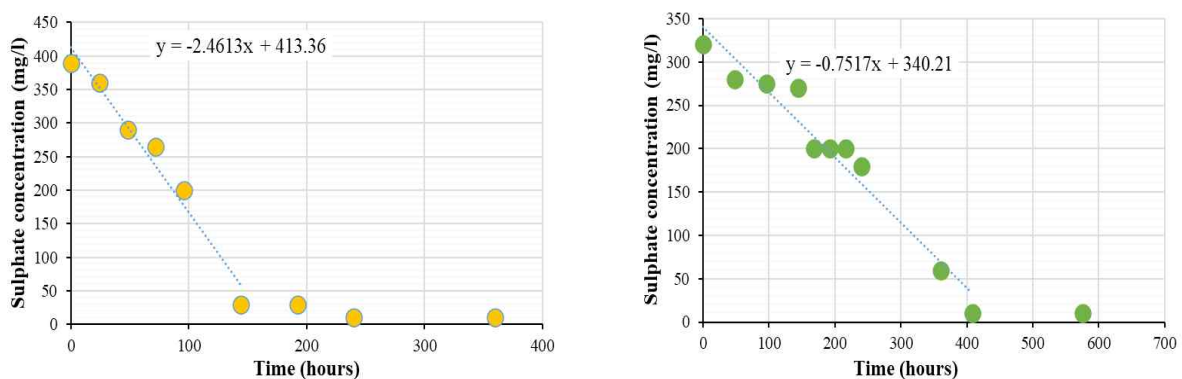


Fig. 27. Reducing of sulphate concentration of Industry(left) and West WWTPs(right).

4.2.3 고농도 황산염 유입 하수/슬러지 처리공정 운영 특성 분석

고농도 황산염이 유입되는 하수처리공정 특성을 분석하기 위하여, 실험군(달서천-공단계) 하수 및 슬러지 처리공정 운영 특성을 대조군(서부)과 비교, 평가하였다. 실험군, 대조군 하수 및 슬러지 처리 계통에서 황산염, 황고형물의 거동이 매우 상이하게 나타났다. 실험군(달서천-공

단계) 하수처리장은 대구염색공단 폐수처리수를 받아들임으로써 매우 고농도의 황산염이 유입되고 있다. 대구염색공단 폐수처리시설은 염색폐수를 중화하기 위하여 다량의 황산(H_2SO_4)을 사용하고 있다. 이에 따라, 실험군(달서천-공단계) 하수처리장 1차슬러지 처리 계통 그리고 혐기성소화조의 생물학적 황환원반응과 황-철 결정체 형성이 증진되었으며, 최종 탈수슬러지 케이크의 황 함량이 재활용 연료화 기준(2% DS) 높아지게 되었다. 이에 반하여, 대조군(서부) 하수처리장은 상대적으로 저농도 황산염을 유입하여 최종 슬러지 케이크의 황성분은 기준보다 낮게 유지될 수 있었다. 요약하자면, 하수처리장 유입 황산염 농도가 최종 슬러지 케이크의 황성분을 결정하는 가장 중요한 요인으로 사료된다.

Fig. 26는 실험군(달서천-공단계), 대조군(서부) 혐기성소화 슬러지의 황산염(SO_4^{2-}), 황성분 건조함량(S), 철성분 건조함량(Fe), 황화수소가스(H_2S)의 농도를 나타낸다. 혐기성소화 슬러지 황산염(SO_4^{2-}) 농도는 실험군(달서천-공단계)은 유입 농도 대비 1/20 수준인 60 mg/L로 나타났고, 대조군(서부)는 IC 측정으로 검출되지 않을 정도로 매우 낮게 나타났다. 따라서, 혐기성소화조에서 생물학적 황환원반응이 매우 활발하게 일어나고 대부분은 황산염이 환원되는 것으로 판단된다. 실험군(달서천-공단계) 하수처리장의 고농도 황산염 유입 농도에 비례하여 황고형물(S) 건조함량과 황화수소가스(H_2S) 농도가 대조군(서부)에 비하여 비교적 높게 유지되었다. 대조군(서부) 하수처리장 혐기성소화조의 황화수소가스(H_2S) 농도는 0.05ppm으로 매우 낮게 나타났음을 고려하면, 대부분 황산염은 황화수소이온(HS^-)로 환원된 후 황-철 결정체를 형성하여 소화슬러지에 혼합된 것으로 판단된다. 또한, 대조군(서부) 혐기성소화 슬러지의 철고형물 건조함량이 7.8%로 매우 높게 났으며, 이는 황-철 결정체 형성반응의 결과임을 추정할 수 있다.

황환원미생물의 세포질 내에서 황산염은 다양한 효소에 의해 유도되는 일련의 반응으로 인하여 다양한 황화합물로 환원되고 최종 황화수소가스(H_2S) 혹은 황화수소이온(HS^-)를 생성하게 된다. 다음의 생물학적 반응은 황산염(SO_4^{2-})가 환원되는 일련의 과정을 나타낸다[64].

1단계: 미생물 세포 내부로 황산염 이동

2단계: ATP Sulfurylase 및 APS Reductase에 의한 황산염 활성화.

3단계: APS Reductase 환원효소에 의한 아황산염으로의 환원

4단계: 아황산염 환원효소에 의한 아황산염의 황화수소 가스 혹은 이온으로 환원

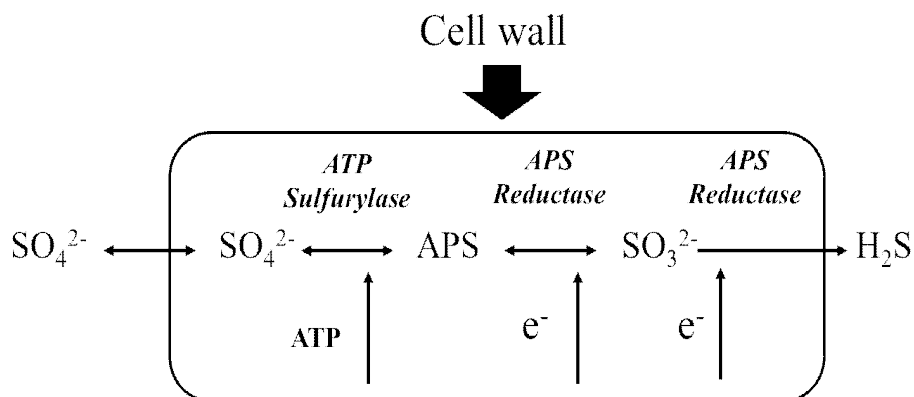


Fig. 28. Pathway of dissimilatory sulphate reduction[65].

4.3 혐기성소화 슬러지 미생물 군집 분석

4.3.1 일반 미생물 군집 분석

16S rDNA 분석 기술을 활용한 미생물 군집 다양성 분석

일루미나 유전자 서열 분석기술을 활용하여 실험군(달서천-공단계), 대조군(서부) 슬러지 샘플들에 대하여 213,903개의 고품질 16S rRNA 유전자 서열을 확보하였고, 각 데이터는 시퀀스가 가장 적은 샘플에 해당하는 표준 시퀀스 값을 사용하여 정규화하였다. 황산염환원미생물 군집 다양성 분석은 이와 같이 정규화된 데이터로 수행되었다. 유전자서열 분석 관리 지표로써 Rarefaction 곡선은 Fig. 29와 같이 포화 안정기에 접근하는 경향을 나타내었고, 이는 모든 샘플이 다양성을 추정하기 위한 많은 시퀀스를 가지고 있음을 나타낸다. 시퀀싱 정확도의 마커로서, Coverage 지수는 모든 샘플에 대해 100%에 가까웠으며(Table 12), 이는 현재 일루미나 시퀀싱이 샘플의 16S rRNA 유전자 서열의 대부분을 포함함을 나타낸다. 시퀀싱 정확도의 지표인 Good 's coverage 지수는 모든 샘플에 대해 100%에 가까운 것으로 나타났고(Table 12), 이는 현재 Illumina 시퀀싱이 16S r RNA 유전자 서열을 기반으로 하는 거의 모든 박테리아 군집을 포함함을 나타낸다.

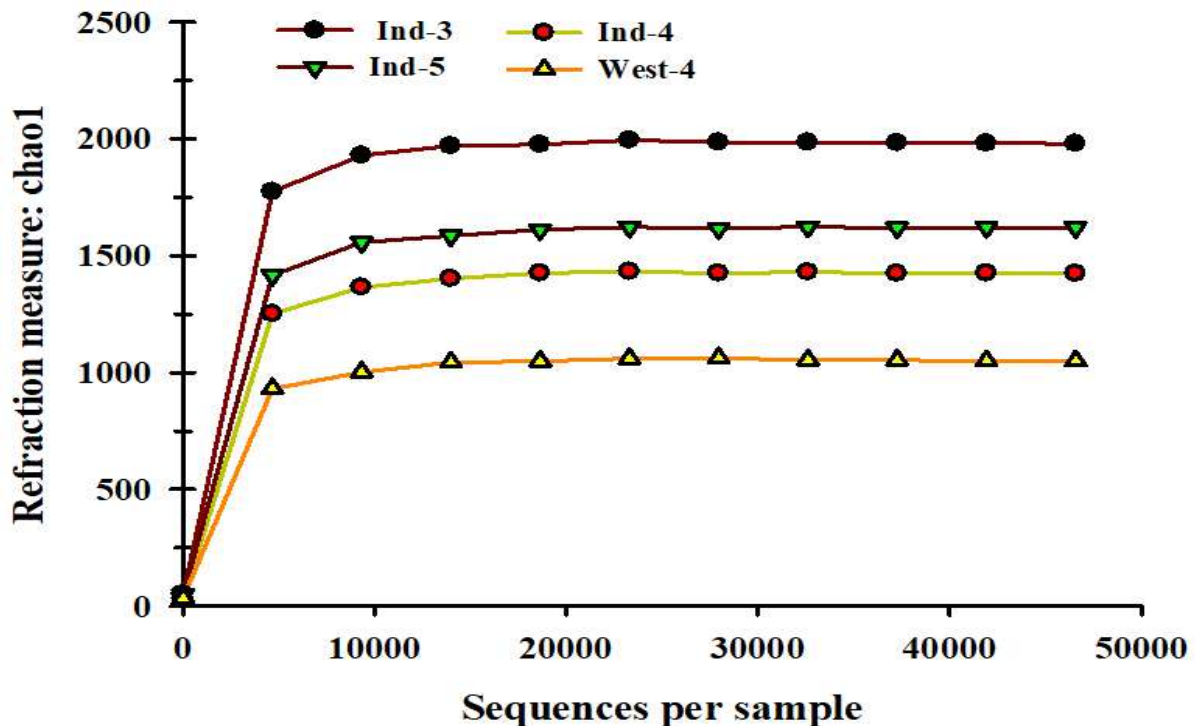


Fig. 29. Rarefaction curves comparing the number of reads with the number of ASVs (based on chao's 1 measure) found in the 16S rRNA gene libraries from sludge samples.

실험군(달서천-공단계) 하수처리장 혐기성소화조 유입 1차슬러지 샘플인 Ind-3은 유입 2차슬러지 샘플(Ind-5), 혐기성소화 슬러지 샘플(Ind-4) 및 혐기성소화 슬러지 샘플(West-4)보다 더 높은 앰플리콘 서열 변형(ASV; Amplicon Sequence Variant)을 나타냈고, 이에 반하여 슬러지 샘플 West-4는 가장 낮은 ASV를 나타냈다. Simpson 지수와 Shannon 지수는 가장 풍부한 종과

희귀종에 대한 민감성 지표인데, Simpson and Shannon 지수에서 서로 다른 슬러지 샘플에서 상당한 차이가 나타났고, 이는 미생물 다양성과 풍부도의 차이를 나타낸다. 황산염 저감의 싱크로 작용하는 1차슬러지(Ind-3) 및 혐기성소화슬러지(Ind-5)의 샘플이 여타 슬러지 샘플들보다 미생물 군집이 더 풍부하고 다양한 것으로 나타났다.

Table 12. Phylotype coverage and diversity estimation of the total microbes in the sludge samples.

Sample Name	ASVs	Chao1	Shannon	Inverse Simpson	Good's Coverage
Ind-3	1,980.00	1,980.21	9.63	1.00	1.000
Ind-4	1,422.00	1,424.66	8.05	0.97	1.000
Ind-5	1,614.00	1,621.65	9.07	0.99	0.999
West-4	1,048.00	1,049.99	7.53	0.98	1.000

슬러지 미생물 군집 구성

실험군, 대조군 하수처리장 4개 슬러지 샘플 모두에서 34개 이상의 원핵생물 문이 감지되었으며 Fig. 30에 나타내었다. Proteobacteria (10.6-36.10%), Bacteroides (11.70-22.60%), Firmicutes (2.20-15.70%) 및 Chloroflex (4.40-13.60%)는 모든 전체 서열의 거의 88%를 차지하는 핵심 문으로 나타났다. 특히하게, 실험군(달서천-공단계) 2차슬러지 샘플(Ind-5)이 Ind-3, Ind-4 및 West-4 슬러지 샘플보다 프로테오 박테리아의 상대적 풍부도가 가장 높게 나타났다. 또한, 슬러지 샘플들에서 고세균 3개 문(Euryarchaeota, Crenarchaeota, Aigarchaeota)이 2.4%의 상대적인 존재 비율로 발견되었다.

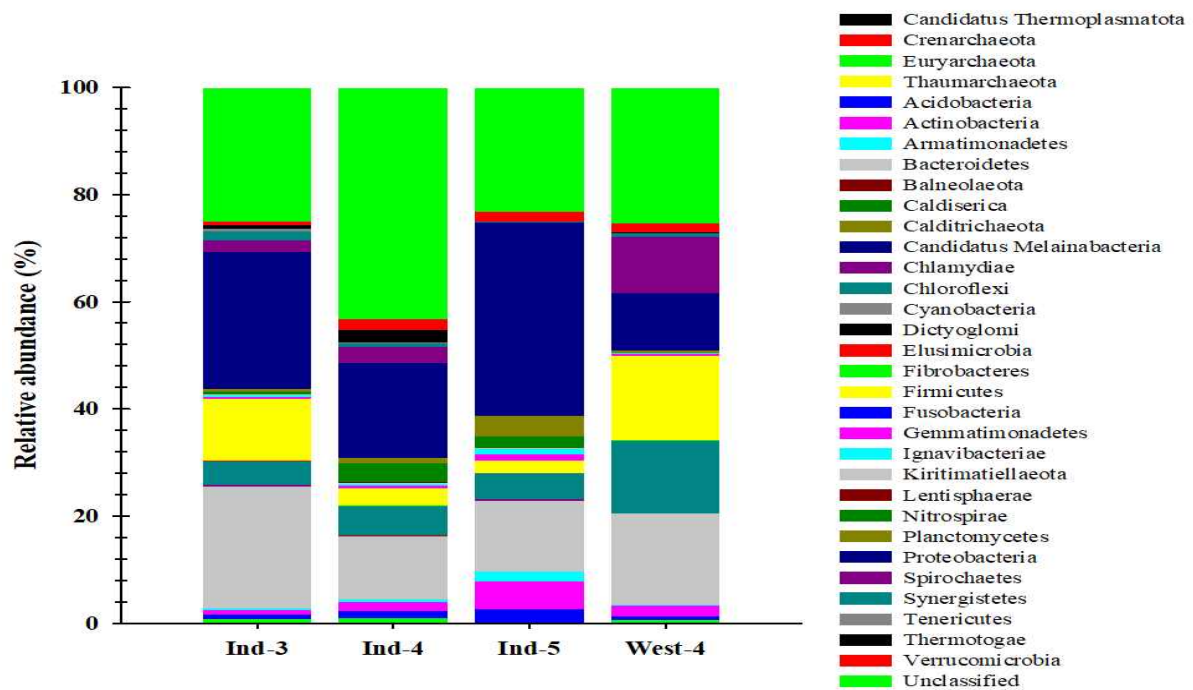


Fig. 30. 16S rRNA gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. WWTP and West-WWTP at the phylum levels.

실험군 하수처리장 1차슬러지 샘플 Ind-3에서는 Bacteroidetes가 풍부한 반면, Firmicutes와 Chloroflex는 대조군 하수처리장 혐기성소화 슬러지 샘플 West-4에서 풍부하였다. Fig. 31는 각 슬러지 샘플별로 1% 이상의 존재비를 나타내는 미생물 속을 나타낸다. 실험군 2차슬러지 샘플 Ind-5는 할당된 서열의 49%를 차지하는 총 38개의 속이 발견되었다. 표본에서 가장 풍부한 속은 West-4, Ind-3, Ind-4 및 Ind-5는 각각 *Moorrella*(8.44%), *Paludibacter*(5.66%), *Tangfeifania*(2.54%) 및 *Flavilitoribacter*(3.23%)으로 나타났다(Fig. 31). 그러나 미할당 ASV(Amplicon Sequence Variant)는 23.2-43% 범위의 모든 샘플에서 발견되었으며 실험군(달서천-공단계) 2차슬러지 Ind-5에서 상대적으로 풍부하게 나타났다. 미할당 ASV는 미생물 군집 구조의 다양성을 의미하며, 하수 및 슬러지처리 공정에서의 대사 유형이 다른 다양한 호기성, 혐기성 또는 통성 박테리아를 포함하는 프로테오 박테리아(*Proteobacteria*)가 보다 풍부하게 포함됨을 의미한다[66-67]. 인과 질소 제거는 일반적으로 유기물 가수분해 및 산발효와 관련된 Bacteroidetes와 관련이 큰 것으로 알려져 있다[68]. 혐기성소화 슬러지 샘플에는 Archaea가 풍부한 것으로 나타났으며, 이는 Archaea가 혐기성 소화조에서 가장 널리 퍼진 문 중 하나라는 것을 발견한 이전 연구와 일맥상통한다[69].

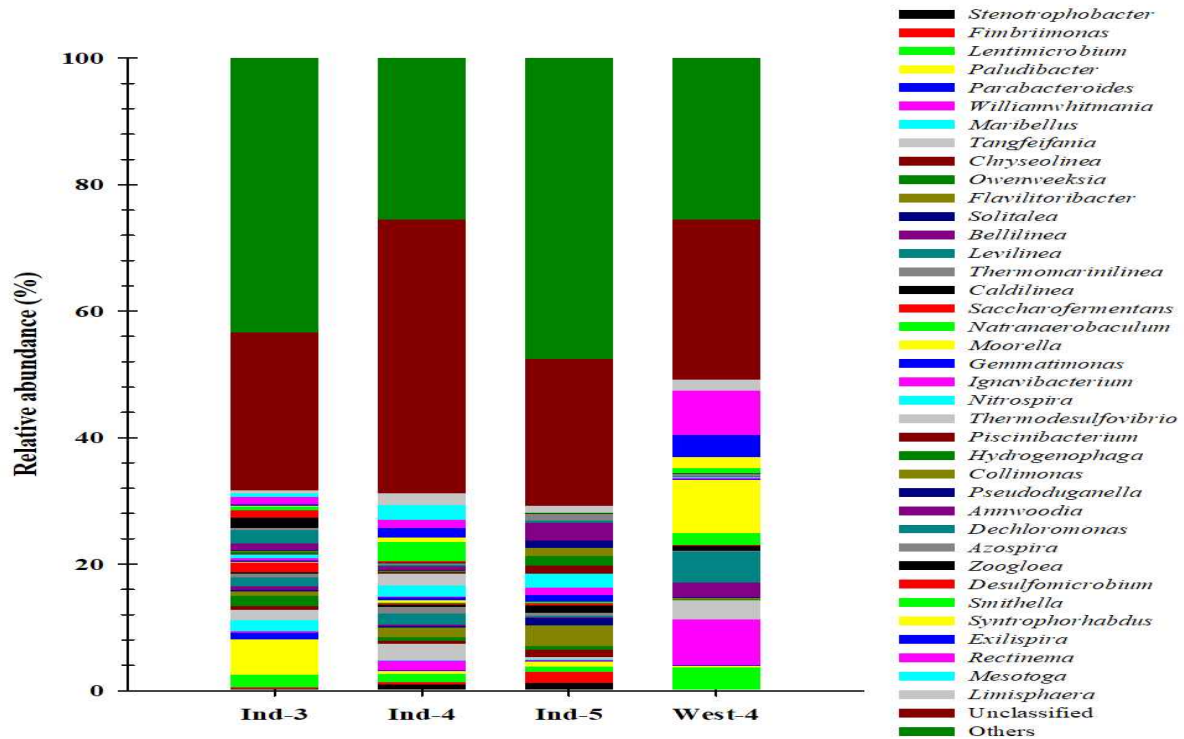


Fig. 31. 16S rRNA gene-based relative abundance of dominant genera (>1%) of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. WWTP and West-WWTP.

4.3.2 황산염환원 미생물 군집 분석

dsrB 유전자 분석을 활용한 황산염환원 미생물 다양성 분석

MiSeq 시퀀싱 기술을 적용한 결과, 모든 슬러지 샘플에서 312770 ASV (Amplicon Sequencing Variant)가 발견되었다. 그리고, 평균 길이가 320bp인 유효 유전자 서열에 해당하는 229,698개 ASV를 추가 분석을 수행하였다. Rarefaction 곡선과 다양성(Diversity) 지수는 Fig. 32과 Table 13에 나타내었다. dsrB 유전자ASV를 기반으로 한 시퀀싱 적용률은 99% 이상이었으며, 이는 기본적으로 거의 모든 박테리아 개체군을 포괄하는 실제 샘플 상황을 나타내는 시퀀싱 깊이가 적절함을 나타낸다. 또한 실험군(달서천-공단계) 1차슬러지(Ind-3) 샘플이 다른 슬러지 샘플 ASV보다 더 많은 ASV를 가졌으며, 실험군 혐기성소화 슬러지 Ind-4 샘플의 ASV 수치가 가장 낮게 나타났다. 다양성 지수(Shannon 및 Chao1)를 비교하면, 샘플 실험군 1차슬러지 샘플 Ind-3이 다른 샘플보다 더 다양하고 풍부한 미생물 군집으로 구성됨을 나타낸다(Fig. 32 및 Table 13).

Table 13. Phylotype coverage and diversity estimation of the SRM in the sludge samples based on the *dsrB* gene.

ASVsSample		Chao1	Shannon	Inverse Simpson	Good's Coverage
Name					
Ind-3	1027.00	1060.62	7.62	0.98	0.998
Ind-4	728.00	739.02	7.06	0.96	0.999
Ind-5	385.00	385.00	7.51	0.99	1.000
West-4	254.00	254.43	5.84	0.96	1.000

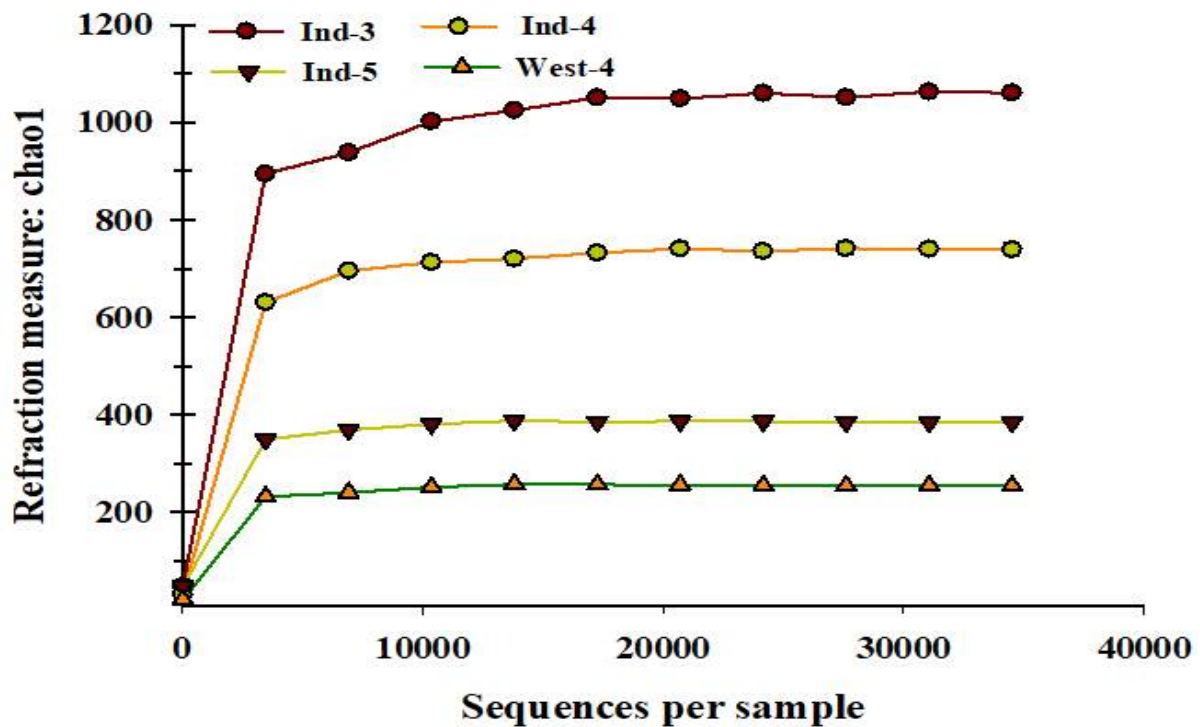


Fig. 32. Rarefaction curves comparing the number of reads with the number of ASVs (based on Chao's 1 measure) found in the *dsrB* gene libraries from sludge samples

슬러지 황산염환원미생물 군집 구성

먼저, 실험군 및 대조군 슬러지 샘플에서 황산염환원미생물 군집 구성과 구조는 문 수준에서 비교되었다(Fig. 32). 대부분의 시퀀스는 Ind-3 및 Ind-4 샘플과 Ind-5 및 West-4 샘플에서 각각 분류(61.40~78.33%)와 미할당(12.90~24.98%)으로 구분되었다. Proteobacteria는 모든 샘플에서 가장 풍부한 문이었고 6.2~10%를 차지했으며 실험군(달서천-공단계) 1차슬러지(Ind-3)과 혐기성소화 슬러지(Ind-4) 샘플 간에는 큰 차이가 없었다.

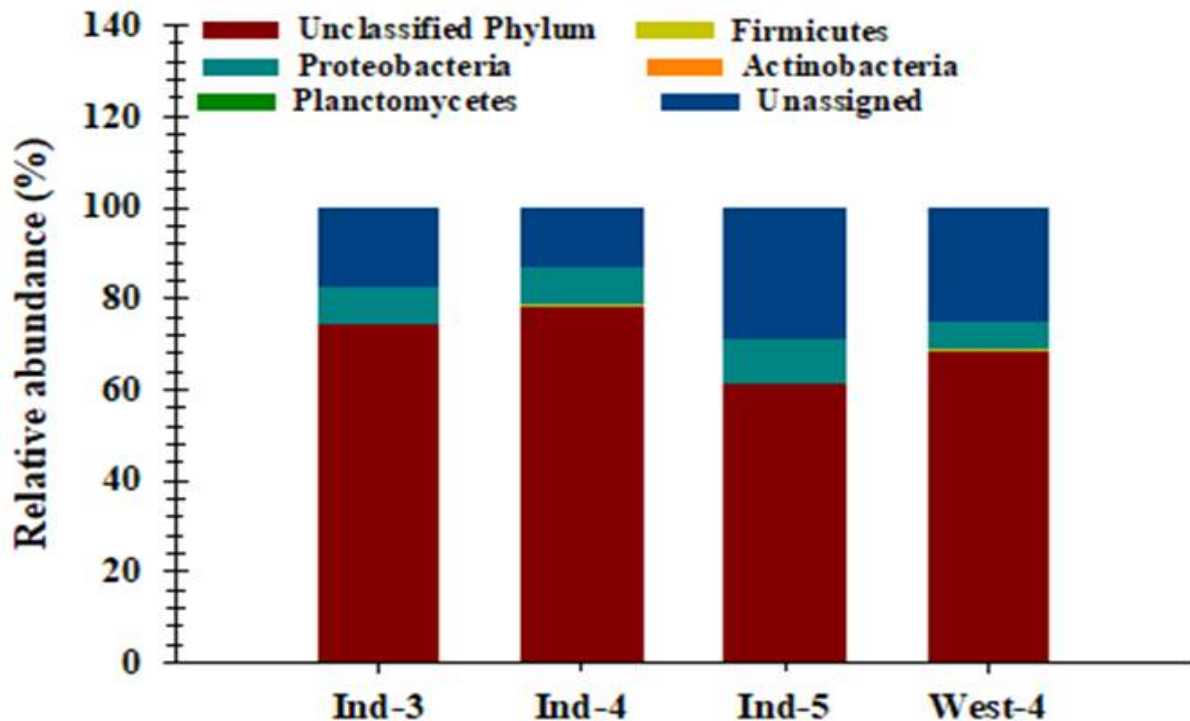


Fig. 33. *dsrB* gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. IWWTP and West-WWTP at the phylum levels.

실험군, 대조군 슬러지 시료에서 총 15개 과가 검출되었으며, 대부분의 ASV는 Desulfobacteraceae, Desulfobulbaceae, Desulfomicrobiaceae, Syntrophobacteraceae, Desulfovibrionaceae에 속하고 1% 이상의 비율을 나타내었다. Desulfobulbaceae (2.12 및 3.37%) 및 Desulfomicrobiaceae (2.12 및 2.16%)는 실험군 1차슬러지 Ind-3 샘플 및 2차슬러지 Ind-5 샘플에서 더 풍부하게 나타났으며, Syntrophobacteraceae(2.26 및 2.64%)는 실험군 2차슬러지 Ind-5 및 대조군 혐기성소화 슬러지 West-4 샘플에서 더 풍부하게 나타났다. Desulfovibrionaceae(2.71%)는 실험군 혐기성소화 슬러지 Ind-4 샘플에서 비교적 높은 농도로 발견되었다(Fig. 34).

실험군 및 대조군 슬러지 황산염환원미생물 군집에 할당된 15개 과들은 모두 28개의 다른 속과 연결되어 있으며, Syntrophobacter (0.79-2.64%), Desulfobulbus (1.48-2.92%), Desulfovibrio (0.37-2.64%) 및 Desulfomicrobium (0.14-2.16%)이 가장 우점속으로 나타났다(Fig. 35).

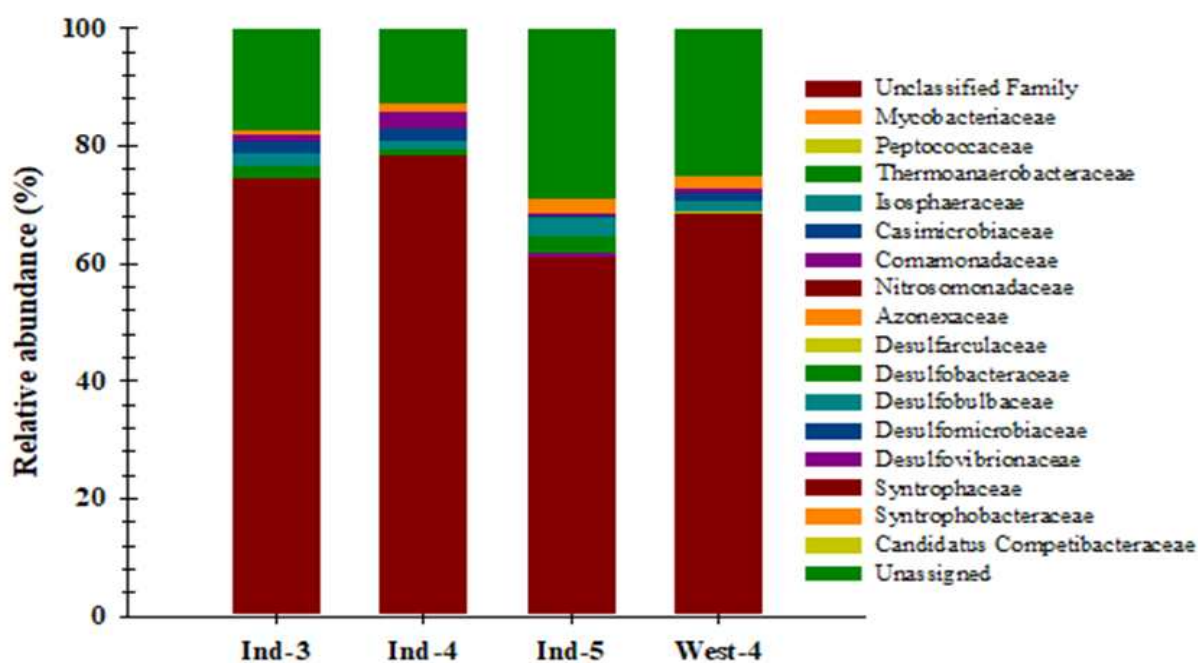


Fig. 34. *dsrB* gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. IWWTP and West-WWTP at the family levels.

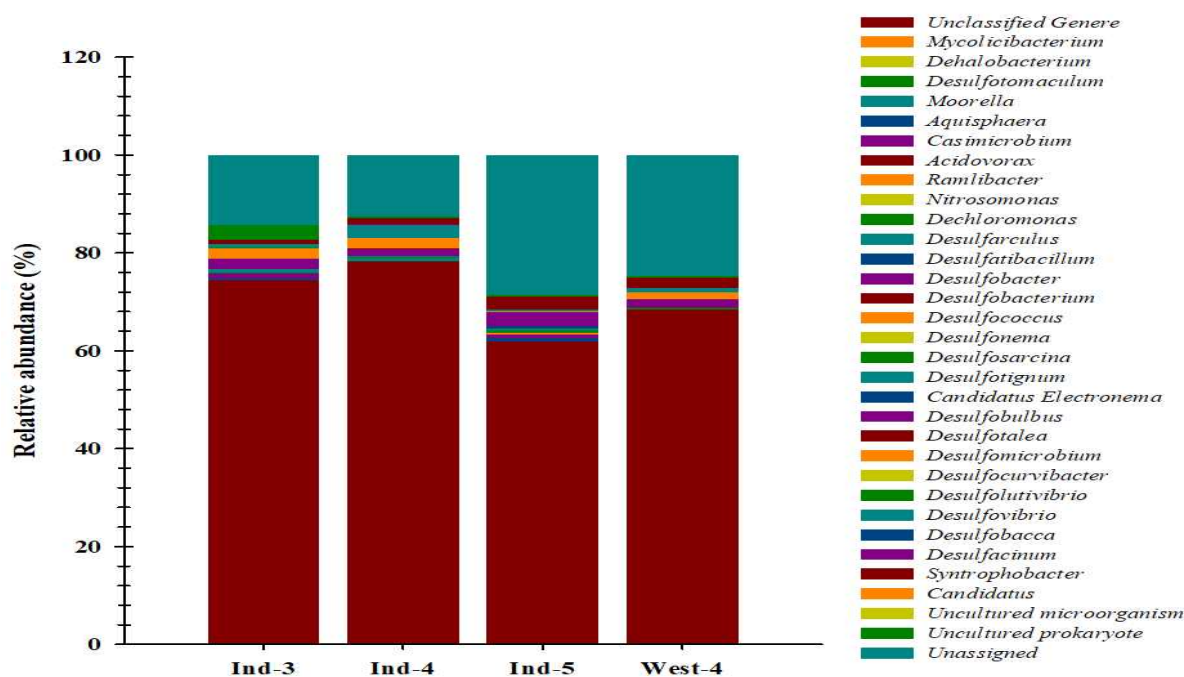


Fig. 35. *dsrB* gene-based relative abundance of microbial communities (bacteria and archaea) in the sludge samples collected from the D.S.C. WWTP and West-WWTP at the genus levels.

혐기성 조건에서 생물학적 황산염환원반응에 참여하는 주요 황산염환원미생물은 과 수준에서 Desulfobacteraceae, Desulfobulbaceae, Desulfovibrionaceae, Desulfurellaceae, Syntrophaceae 및 Syntrophobacteraceae으로 나타났다[70]. 가중된 UPGMA(Unweighted pair group method with arithmetic mean) 클러스터링 기술을 사용하여 서로 다른 슬러지 샘플에서 미생물 군집의 유사성과 차이점을 정량화한 결과, 실험군(달서천-공단계) 1차슬러지(Ind-3) 및 혐기성소화슬러지(Ind-4) 샘플에서 유사한 미생물(박테리아 및 고세균) 및 SRM 군집 구조가 나타났으며, 이는 양 슬러지 샘플 간 유사한 혐기성 성장 환경에 기인한 것으로 판단된다.

미생물 군집과 황산염환원미생물 군집 간 상호 연관성

황산염환원미생물은 다양한 생태 환경에서 필수적인 기능 미생물로 밝혀졌다. 이러한 황산염 환원미생물은 환경 탄소 및 황 순환에서 중요한 역할을 하며 폐수 처리, 오염 개선 및 기타 활동에 광범위하게 적용된다[57]. dsrB 앰플리콘 시퀀싱에서 발견된 Casimicrobiaceae 및 Desulfarculaceae 과의 두 대표과를 제외하고 dsrB 앰플리콘 시퀀싱에서 얻은 15개 과의 황산염 환원 대표자는 16S rDNA 앰플리콘 시퀀싱 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 하지만, 본 연구에서는 고세균형 dsrB는 검출되지 않았는데, 이는 dsrB 앰플리콘 시퀀싱에 황환원 세균형 dsrB에 최적화된 프라이머 세트를 사용했기 때문이다.

제 5 장 결론 및 제언

제 5 장 결론 및 제언

5.1 결론

본 연구에서는 대구환경공단이 운영하는 일부 하수처리장(달서천) 탈수슬러지 케이크의 황함량이 연료화 재활용 기준을 초과하는 원인을 파악하기 위하여, 실험군(달서천) 하수처리장, 대조군(북부, 서부, 신천) 하수처리장 공정별 황산염, 황성분 거동과 생물학적 황산염 환원율, 황산염 환원미생물 군집 분석을 수행하였다. 연구 결과는 다음과 같이 요약된다.

1. 하수처리장 유입하수의 황산염 농도가 높을수록 탈수슬러지 케이크의 황 함량이 증가되는 것으로 나타났다. 달서천-공단계, 달서천-생활계 하수처리장의 유입하수 황산염농도는 각각 1274 mg/l, 422.5 mg/l으로 매우 고농도로 나타났으며, 이에 따라 탈수슬러지 케이크 황함량은 건조중량 기준 2.7% 및 2.73% 으로 나타나 연료화 재활용 기준 2.0 mg/L를 크게 상회하는 것으로 나타났다. 이에 반하여, 생활하수를 주로 처리하는 서부, 신천 처리장은 유입 황산염 농도가 약 50 mg/L 정도이고 탈수슬러지 케이크 황함량은 1.5% 이하로 재활용 기준을 충족하였다.

2. 실험군(달서천-공단계), 대조군(서부) 하수처리장 혐기성소화조를 중심으로 한 황 거동과 황산염환원율을 보다 면밀히 조사한 결과, 유입하수 황산염 농도가 높은 실험군 혐기성소화슬러지의 황산염환원량 및 환원율이 대조군보다 월등히 높은 것으로 나타났다. 또한, 황산염환원을 통해 대부분 황산염은 1차슬러지 처리계통 및 혐기성소화조에서 황화수소이온(HS-)으로 변환되며 황-철 결정체를 형성하고 고형 슬러지와 함께 최종 탈수공정으로 이동되는 것으로 나타났다.

3. 유전자 염기서열 분석 기술을 활용하여 하수처리장 미생물 및 황산염환원미생물 군집 분석을 수행한 결과, 하수처리장 미생물 군집은 4개 문(Phyla) Proteobacteria, Firmicutes, Planctomycetes 및 Actinobacteria에 속하는 15개 황산염환원미생물 과(Family)가 확인되었다. 실험군(달서천-공단계) 하수처리장이 대조군(서부)에 비하여 혐기성소화 슬러지 황산염환원미생물 군집 다양성이 크게 나타났다. 고농도 황산염이 유입되는 실험군(달서천-공단계) 하수처리장이 황산염환원미생물 활성화에 크게 기여하는 것으로 판단된다. 실험군 하수처리장 1차슬러지 처리 계통과 혐기성소화조 슬러지 샘플은 Desulfobacteriales, Desulfovibrionales, Syntrophobacteriales 등을 황산염환원미생물로 우점종으로 유사한 미생물 군집을 나타내었다.

생물학적 산화-환원 반응의 열역학을 고려하면, 하수처리장에 고농도 황산염이 유입될 경우, 1차슬러지 처리 계통 및 혐기성소화조에서의 황산염환원반응은 지극히 자발적 반응으로 발생하며 황산염환원반응 억제를 통한 슬러지 황함량을 저감은 어려운 것으로 판단된다. 1차슬러지 처리 계통 및 혐기성소화조의 pH를 7 이하로 유지할 경우, 황-철 결정체 형성을 억제하고 황화수소가스(H₂S) 발생을 증대할 수 있으나 메탄생성균 성장이 저해되고 혐기성소화 효율이 감소될 수 있으므로 주의가 필요하다. 또한, 황화수소가스 발생량 증가량을 적절히 처리할 수 있는 추가적인 시설이 필요할 수 있다. 아래에 고농도 황산염을 유입하는 하수처리장(예, 달서천-공단계)의 소화/탈수 슬러지 황성분 저감 가능한 방안들을 제언하고자 한다.

5.2 제언

1. 1차슬러지 처리 계통 및 혐기성소화조 pH 조정(저감)

일반적으로 국내 하수처리장 혐기성소화조는 유기물 분해에 따른 암모니아 발생으로 인하여 pH 8.0 이상으로 다소 높게 유지되고 있다. 따라서, 아래 Sulfide-pH 다이어그램에 의거하면 황화합물은 대부분 황화수소이온(HS^-) 형태로 존재하고 황-철 결정체를 쉽게 형성하는 상황이다(Fig. 36). 따라서, 유기산이나 음폐수를 일부 혼합하여 pH를 7 내외로 조정하면 이론상 황화수소가스(H_2S) 발생량이 50% 증대되고, 이에 반하여 황-철 결정체 형성은 50% 감소될 수 있다(Fig. 36). 하지만, 메탄생성균 성장 저해에 따른 혐기성소화 효율이 저감될 수 있으므로 운영자가 매우 주의하여 접근해야 한다. 하수처리장 운영자가 1차슬러지 처리계통 및 혐기성소화조의 운영인자, 미생물 군집을 지속적으로 모니터링하면서 pH를 단계적으로 조정하여 시스템에 큰 부하가 가해지지 않도록 해야 할 것이다. 또한, 황화수소가스 증가분에 따른 냄새 문제와 기존 배기가스 처리시설로 처리용량 범위 내에 있는지 면밀한 검토가 필요하다.

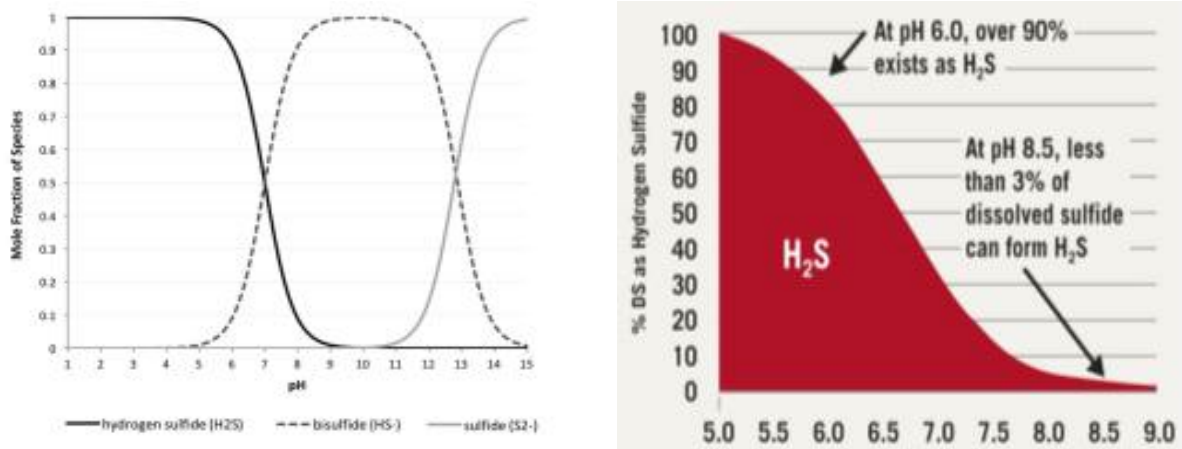


Fig. 36. Mole fraction of the sulfide species (H_2S , HS^- , S^{2-}) versus pH(<https://www.tpomag.com/>).

2. 철염(FeCl_3) 응집제 사용 저감과 대체 양이온 고분자 응집제 사용

국내 대부분 하수처리장은 인 저감과 슬러지 탈수 효율 증대를 위하여 저가의 철염 응집제를 과도하게 사용하는 실정이다. 따라서, 하수처리장 전반에 걸쳐 철염 농도가 높게 유지되고 혐기성소화조에서 황화수소이온(HS^-)과 결합하여 황-철 결정체를 형성하여 최종 탈수슬러지 케이크의 황성분을 증대시키게 된다. 따라서, 양이온 고분자 응집제를 적용하여 철염 응집제 사용을 저감하게 된다면, 황-철 결정체 형성과 탈수슬러지 황성분을 일부 저감할 수 있으리라 판단된다. 하지만, 하폐수는 철성분 외 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등 다양한 금속 양이온이 존재하므로 여전히 황-금속 결정체 형성의 가능성이 있으며, 양이온 고분자 응집제를 대체로 고가이므로 적용 시 경제성 문제도 면밀히 검토해야 한다.

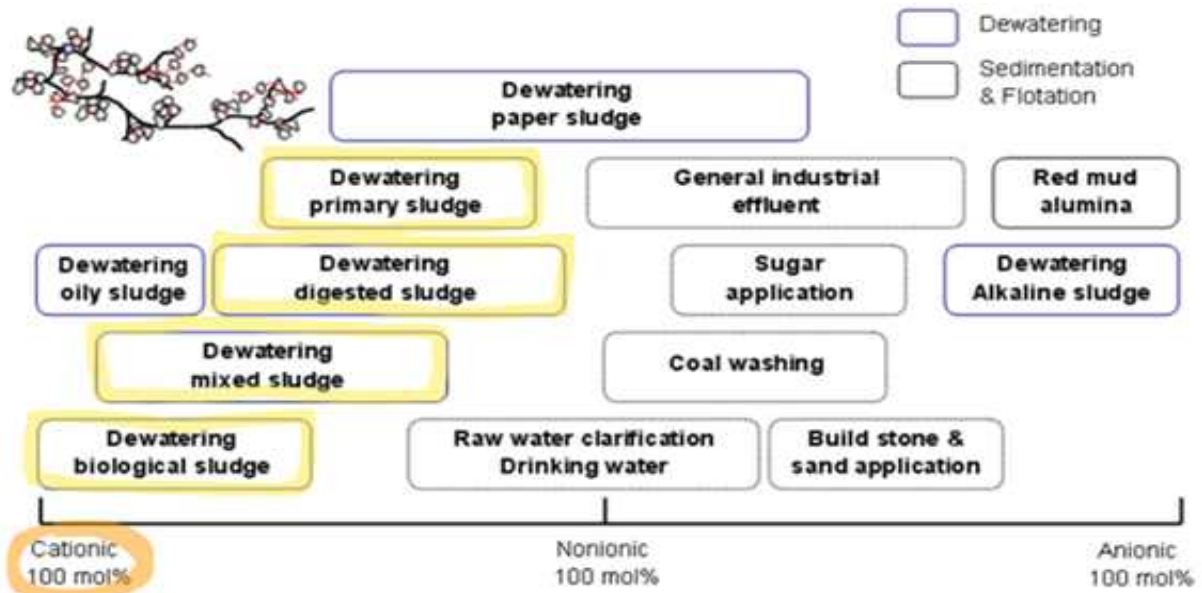


Fig. 37. Applications according to ionicity of polymer coagulants.

3. 황산염 배출원 (대구염색산업단지 폐수처리시설) 저감

대구염색산업단지 폐수처리시설의 처리수는 달서천 하수처리장으로 유입되어 생활하수와 병합처리되고 있으며, 염색공단 폐수처리시설에서 pH 조절을 위해 황산(H_2SO_4)을 중화제로 과량 투입하고 있다. 염색 폐수처리시설 유입 황산염 농도는 400 mg/L 내외이나 중화공정을 거치면서 황산염의 농도가 1600 mg/L로 크게 증대되고 있다. 본 연구에서도 달서천-공단계 하수처리장 유입하수 황산염 농도가 1300 mg/L로 매우 높았으며, 고농도 황산염 유입이 최종 탈수슬러지 케이크 황성분을 증대시키는 주요 요인으로 나타났다. 따라서, 발생원, 즉 대구염색산업단지 폐수처리시설에서 황산염 농도를 저감할 수 있다면, 후속 달서천 하수처리장 탈수슬러지 케이크의 황성분을 쉽게 저감할 수 있으리라 판단된다. 대구염색산업단지 폐수처리시설에서 황산염 농도 저감의 방법은 황산 대체 pH 조절 약품을 사용하거나 화력발전소 등에서 연소 시 배출되는 이산화탄소(CO_2)를 활용하여 pH를 조정하는 방안이 있다. 하지만, 설치, 운영비 등 경제성을 고려하면 현실 적용이 쉽지 않으리라 판단된다.

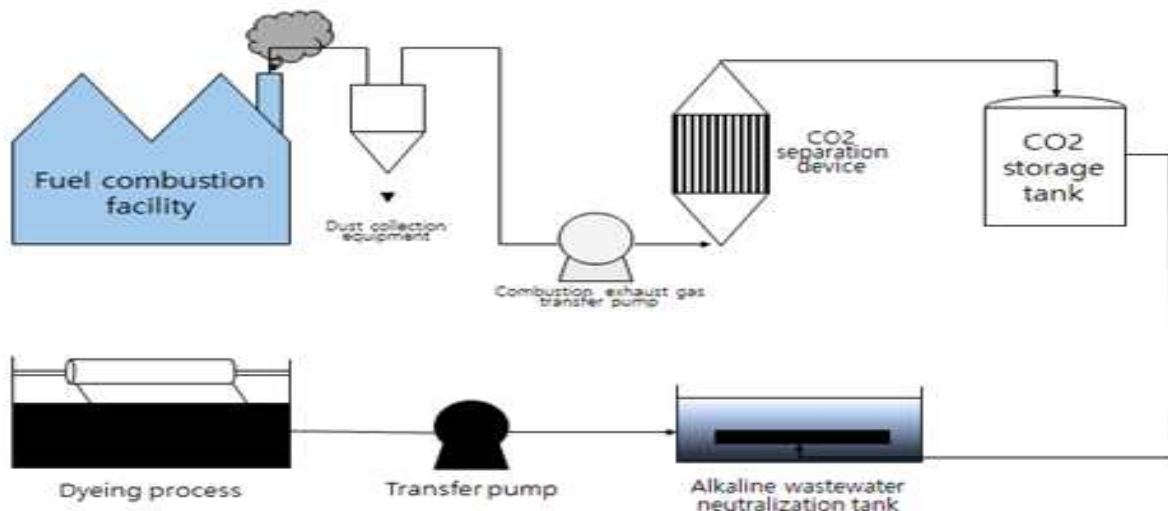


Fig. 38. Neutralization of alkaline wastewater with CO_2 gas emission from a fuel combustion facilities.

참고 문헌

참고 문헌

1. Seiple TE, Coleman AM, Skaggs RL: Municipal wastewater sludge as a sustainable bioresource in the United States. *Journal of Environmental Management* 2017, 197:673-680.
2. Syed-Hassan SSA, Wang Y, Hu S, Su S, Xiang J: Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 80:888-913.
3. Ding HH, Chang S, Liu Y: Biological hydrolysis pretreatment on secondary sludge: Enhancement of anaerobic digestion and mechanism study. *Bioresour Technol* 2017, 244:989-995.
4. Włodarczyk-Makuła M: Persistence of two-, three-and four-ring of PAHs in sewage sludge deposited in different light conditions. *Desalination and Water Treatment* 2016, 57(3):1184-1199.
5. Xu C, Chen W, Hong J: Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China. *Journal of Cleaner Production* 2014, 67:79-87.
6. Lee I-S, Parameswaran P, Rittmann BE: Effects of solids retention time on methanogenesis in anaerobic digestion of thickened mixed sludge. *Bioresour Technol* 2011, 102(22):10266-10272.
7. Oladejo J, Shi K, Luo X, Yang G, Wu T: A review of sludge-to-energy recovery methods. *Energies* 2019, 12(1):60.
8. 하수슬러지 고품질연료 생산시설 운영·관리 기술 수도권매립지관리공사 자원사업처 폐자원시설부, 2021
9. 김성열: 근적외선을 이용한 하수슬러지 건조 및 감량화에 관한 연구, 동의대학교 대학원, 2010
10. 하수슬러지 건조물 활용방안 연구, 수도권매립지공사
11. 환경부, 해양환경관리법 시행령, 2021.01(개정)
12. 이정임외: 폐수슬러지의 효율적 처리 방안, 정책연구 2018-39, 경기연구원, 2018
13. 자료: 경기도(2017). 「공공폐수처리시설 운영현황」
14. 환경부, 폐기물관리법 시행규칙, 2018.12(개정)

15. 日本下水道事業団 技術評価委員会 下水汚泥固形燃料化システムの技術評価に関する報告書, 2008
16. 国土交通省, 下水汚泥エネルギー化技術 ガイドラインー改訂版ー, 2015
17. 박상우: 하수슬러지 고형연료 시장의 활성화 방안 : 일본 JIS제정, 2015
18. 김해시도시개발공사 홈페이지
19. 하수슬러지 고형연료 생산시설 운영·관리 기술 수도권매립지관리공사 자원사업처 폐자원시설부, 2021
20. 蒲部幹夫, 下水汚泥燃料化技術の概要, 再生と利用, Vol.36, No.134, pp. 56~60, 2012
21. 高嶋政信, 下水汚泥を中心としたバイオマス利活用の動向, 日本水環境学会中部支部講演会, http://www.jswe.or.jp/aboutus/subdivision/chubu/pdf/2012_lecture.pdf
22. 배재근 외: 하수슬러지 성분분석에 의한 적정처리방안의 검토, 한국폐기물학회지, 제 15권 제 3호, pp. 252~260, 1998
23. 환경부(2007a): '06년 악취 민원 실태분석 및 '07년 악취 관리방향, 환경부, pp. 1~6, 2007
24. 정재은, 송복주, 정승렬: 음식물쓰레기 처리설비에서 발생하는 악취성분 분석 및 적정 처리방안 연구(II), 부산광역시 보건환경연구원보, Vol. 13, No. 2, pp. 17~47, 2003
25. 전라북도 보건환경연구원: 환경기초시설 악취 저감 방안 연구, 전라북도 보건환경연구원, pp. 12~13, 149~151, 165~174, 2007
26. 최동혁, 김태동, 박종웅: 하수 슬러지 자원화를 위한 처리 공법별 사례 연구, 한국도시환경학회지, 제16권 4호, pp. 399~406, 2016
27. (財)下水道新技術推進機構 : 汚泥由来の可燃性ガスと汚泥製品の安全対策に関する研究, <http://www.jiwet.jp/quarterly/056/pdf/056-007.pdf>, 2007
28. 박상우, 장철현, 하수슬러지의 고형연료화 사례와 제품평가에 관한 고찰, 한국폐기물학회지 제 25권 제6호 pp. 493~498, 2008
29. (財)下水道新技術推進機構: 下水汚泥の油温減圧式乾燥技術の性能評価に関する研究, <http://www.jiwet.jp/result/annual/sludgeprocessing>, 2003
30. Merlin Christy, P.; Gopinath, L. R.; Divya, D. A Review on Anaerobic Decomposition and Enhancement of Biogas Production through Enzymes and Microorganisms. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier 2014, pp 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.010>.

31. Henze, M.; Loosdrecht, M. C. M. Van; Ekama, G. A.; Brdjanovic, D. *Biological Wastewater Treatment*, 1st ed.; IWA Publishing, 2008. <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/9781789060362>.
32. P. Jenicek, J. Bartacek, J. Kutil, J. Z. and M. D. Potentials and Limits of Anaerobic Digestion of Sewage Sludge: Energy Self-Sufficient Municipal Wastewater Treatment Plant, *Water Sci. Technol.* | 2012, 1277–1281. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.317>.
33. Nátia-Neves, G.; Berni, M.; Dragone, G.; Mussatto, S. I.; Forster-Carneiro, T. Anaerobic Digestion Process: Technological Aspects and Recent Developments. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018, 15 (9), 2033–2046. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1682-2>.
34. Muyzer, G.; Stams, A. J. M. The Ecology and Biotechnology of Sulphate-Reducing Bacteria. *Nat. Rev. Microbiol.* 2008, 6 (6), 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>.
35. Hirasawa, J. S.; Sarti, A.; Del Aguila, N. K. S.; Varesche, M. B. A. Application of Molecular Techniques to Evaluate the Methanogenic Archaea and Anaerobic Bacteria in the Presence of Oxygen with Different COD:Sulfate Ratios in a UASB Reactor. *Anaerobe* 2008, 14 (4), 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2008.06.003>.
36. van Loosdrecht, M. C. M.; Nielsen, P. H.; Lopez-Vazquez, C. M.; Brdjanovic, D. Experimental Methods in Wastewater Treatment. *Water Intell. Online* 2016, 15 (3), 9781780404752–9781780404752. <https://doi.org/10.2166/9781780404752>.
37. Buisman CJ, Wit B, Lettinga G: Biotechnological sulphide removal in three polyurethane carrier reactors: stirred reactor, biorotor reactor and upflow reactor. *Water Research* 1990, 24(2):245–251.
38. Van Houten RT, Pol LWH, Lettinga G: Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnol Bioeng* 1994, 44(5):586–594.
39. Maree J, Strydom WF: Biological sulphate removal from industrial effluent in an upflow packed bed reactor. *Water Research* 1987, 21(2):141–146.
40. Stucki G, Hanselmann KW, Hürzeler RA: Biological sulfuric acid transformation: reactor design and process optimization. *Biotechnol Bioeng* 1993, 41(3):303–315.
41. Dvorak DH, Hedin RS, Edenborn HM, McIntire PE: Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnol Bioeng* 1992, 40(5):609–616.
42. Nandan R, Tondwalkar V, Ray PK: Biomethanation of spent wash: Heavy metal

inhibition of methanogenesis in synthetic medium. *J Ferment Bioeng* 1990, 69(5):276–281.

43. Rinzema A, Lettinga G: Anaerobic treatment of sulfate-containing waste water. *Biotreatment systems*, Volume III 1988:65–109.
44. Zhang Y, Wang X, Zhen Y, Mi T, He H, Yu Z: Microbial diversity and community structure of sulfate-reducing and sulfur-oxidizing bacteria in sediment cores from the East China Sea. *Frontiers in microbiology* 2017, 8:2133.
45. Michelsen CF, Pedas P, Glaring MA, Schjoerring JK, Stougaard P: Bacterial diversity in Greenlandic soils as affected by potato cropping and inorganic versus organic fertilization. *Polar biology* 2014, 37(1):61–71.
46. Geets J, Borremans B, Diels L, Springael D, Vangronsveld J, van der Lelie D, Vanbroekhoven K: DsrB gene-based DGGE for community and diversity surveys of sulfate-reducing bacteria. *J Microbiol Methods* 2006, 66(2):194–205.
47. Callahan BJ, McMurdie PJ, Rosen MJ, Han AW, Johnson AJA, Holmes OP: DADA2: high-resolution sample inference from Illumina amplicon data. *Nature methods* 2016, 13(7):581–583.
48. Stumm W, Morgan J: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. *Aquatic chemistry* 1981, 2:178–184.
49. Muyzer G, Stams AJ: The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature reviews microbiology* 2008, 6(6):441–454.
50. Lens P, De Poorter M-P, Cronenberg C, Verstraete W: Sulfate reducing and methane producing bacteria in aerobic wastewater treatment systems. *Water Research* 1995, 29(3):871–880.
51. Brahmacharimayum B, Mohanty M, Ghosh P: Theoretical and practical aspects of biological sulfate reduction: a review. *Global NEST Journal* 2019, 21(2):222–244.
52. Shen Y, Buick R: The antiquity of microbial sulfate reduction. *Earth-Science Reviews* 2004, 64(3–4):243–272.
53. Li A-j, Yang S-f, Li X-y, Gu J-d: Microbial population dynamics during aerobic sludge granulation at different organic loading rates. *Water Research* 2008, 42(13):3552–3560.
54. Sundberg C, Al-Soud WA, Larsson M, Alm E, Yekta SS, Svensson BH, Sørensen SJ,

Karlsson A: 454 pyrosequencing analyses of bacterial and archaeal richness in 21 full-scale biogas digesters. *FEMS Microbiol Ecol* 2013, 85(3):612–626.

55. Liu Y, Whitman WB: Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea. *Ann NY Acad Sci* 2008, 1125(1):171–189.
56. Yang Y, Yu K, Xia Y, Lau FT, Tang DT, Fung WC, Fang HH, Zhang T: Metagenomic analysis of sludge from full-scale anaerobic digesters operated in municipal wastewater treatment plants. *Appl Microbiol Biotechnol* 2014, 98(12):5709–5718.
57. Biswas K, Taylor MW, Turner SJ: *dsrAB*-based analysis of sulphate-reducing bacteria in moving bed biofilm reactor (MBBR) wastewater treatment plants. *Appl Microbiol Biotechnol* 2014, 98(16):7211–7222.