

원저

## 하수슬러지의 혼기적 소화효율 향상을 위한 전처리 효과

강창민, 김봉근, 김인수\*, 김병태\*\*

초당대학교 환경공학과, 광주과학기술원 환경공학과\*, 대진대학교 환경공학과\*\*  
(2000년 12월 26일 접수, 2001년 2월 10일 채택)

### The Effect of Pre-treatment on the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge

Chang-Min Kang, Bong-Keun Kim, In-Su Kim\*, Byung-Tae Kim\*\*

Department of Environmental Engineering, Chodang University, Chonnam, Korea, Department of Environmental Engineering, K-JIST\*, Kang-Ju, Korea  
Department of Environmental Engineering, Daejin University\*\*, Pocheon, Korea

#### ABSTRACT

The slow degradation rate of sewage sludge in anaerobic digesters is due to the rate limiting step of sludge hydrolysis. Therefore, the pre-treatment process had been carried out using acidic(pH1.5, 3, 4, 5) and alkaline(pH9, 10, 13), thermal(50, 100, 150, 200°C) and ultrasonic treatments(400W, 20kHz, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60min). In the best conditions of each treatment, the SCOD ratio(%) of treated/untreated samples were increased 102% in acid(pH5), 986% in alkali(pH13), 959% in thermal(200°C) and 1123% in ultrasonic(35min) treatment. As the result, the ultrasonic treatment was most effective, followed by alkali, thermal, acidic treatment.

In the effects of total gas productivity, the thermal(200 °C) pretreatment was the highest, followed by thermal(150 °C), ultrasonic(90min), alkaline(pH9) and ultrasonic(50min).

Key words : rate limiting step, hydrolysis, acidic, alkaline, thermal, ultrasonic, total gas production

#### 국문초록

혼기성소화공정에서 슬러지의 용해가 전체 반응속도를 제한하고 있다. 용해율 향상을 위해 산(pH1.5, 3, 4, 5) 및 알칼리처리(pH9, 10, 13), 열처리(50, 100, 150, 200°C) 및 초음파처리(400W, 20kHz, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60min)가 각 조건에서 실시되어 아래의 결과를 얻었다. 용해효과는 SCOD기준으로 무처리에 비해 산처리는 효과가 매우 낮았고, 알칼리처리는 pH13에서 986%, 열처리는 200°C에서 959%, 초음파처리는 처리시간 35분에서 온도고정의 경우 802%, 온도 무고정의 경우 1123%의 높은 효과를 나타내어, 초음파처리가 가장 효과적이었다. VS/SS비율은 전처리에 따른 용해율과 정의 상관성을 가져, 용해율 효과의 지표로써 이용 가능했다. 총 가스발생량은 열처리 200°C가 무처리에 비해 1.8배, 열처리 150°C가 1.4배, pH9의 알칼리처리가 1.2배, 온도 무고정 초음파 90분처리가 1.3배의 가스증산 효과를 나타내어, 열처리의 경우가 가장 효과적이었다. 또한 초음파처리의 경우, 온도고정보다 무고정의 경우가 저온 열처리의 동시효과가 있어 보다 효과적이었다.

핵심용어 : 반응제한단계, 용해화, 산, 알칼리, 열, 초음파, 총가스발생량

## 1. 서 론

하수도 보급율의 증가에 따른 하수시설의 대규모화와 그에 따른 하수슬러지의 발생량은 매년 지속적으로 증가하고 있다. 우리나라 하수 슬러지의 1999년도 발생량은 1,574천톤으로, 전체 산업계 슬러지류 발생량 5,852천톤의 26.9%를 차지하고 있다.

한편, 우리나라 하수 슬러지는 대부분이 단순매립, 또는 해양투기 등으로 부적절하게 처리되고 있는 실정으로, 환경피해등의 2차오염이 발생할 우려가 있다.

그러나 수분함량 75% 이하로 탈수된 슬러지의 경우 2003년 6월까지가 한시적으로 매립을 인정하는 조치가 이루어 졌고, 해양투기 또한 런던dumping방지협약과 관련된 96의정서가 발효되면 금지될 가능성이 크므로 이에 대비한 효과적 처리·처분방법 개발 등의 근본 대책의 마련이 시급히 요구된다.

하수슬러지의 유효이용 방법중 협기성 소화법은 다양한 협기성 미생물군에 의하여 슬러지중 유기물을 처리하는 공법으로 공정이 간단하여 에너지 소비가 적고 소화슬러지 발생량이 적으며, 병원성 박테리아에 대한 사멸 효과가 크다는 점 등의 많은 장점을 가지고 있다. 또한 호기성 처리법과는 달리 에너지 회수(메탄가스 생산)가 가능하여 바이오매스의 유효이용법으로 널리 알려져 있다. 한편 협기성소화 처리법의 경우 고형유기물의 액화(용해) 단계가 전체반응의 공정속도를 제한하여<sup>1)</sup>, 긴 처리시간 소요와 그에 따른 소화조의 부피증가 등의 문제점을 가지고 있다.

외국의 경우 슬러지의 용해성을 증가시키기 위한 방법으로 열처리<sup>2)</sup>, 산처리<sup>3)</sup> 및 알칼리처리<sup>4)</sup>, 초음파처리<sup>5)</sup> 및 오존처리<sup>6)</sup> 등이 검토되었다. 위의 방법들은 기계적 및 화학적 기작에 의한 세포벽의 파괴로 세포체내 물질을 용출시켜 협기성세균의 기질 이용성을 증가시킨다고 보고되고 있다.

본 연구는 소화기간 단축 및 생성 Biogas의 최대화를 위해 슬러지의 전처리를 실시할 때, 각 방법의 용해효과 및 처리조건을 검토하여 적정 방법을 선정하는데 있다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 재료

본 실험에 이용된 재료는 전남소재 M시 수질환경사

업소 농축슬러지로, 소화조 투입구의 농축슬러지를 채취하여 사용하였고, 채취 후 20 mesh 체를 이용하여 슬러지중의 혼잡물을 제거한 후 시료로 이용하였다. 초기 슬러지의 pH는 6.89~7.45, 용해성 COD(SCOD)농도는 평균 621mg/l, 총COD(TCOD)는 평균 12000mg/l, 휘발성고형물/부유성고형물(VS/SS)비율은 약 53%였다.

### 2.2 전처리 방법

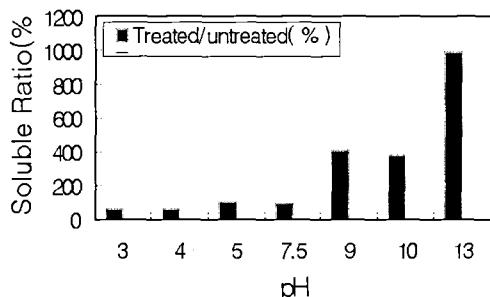
산처리는 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 주입하여 pH Meter로 pH를 1.5, 3, 4, 5로 조정하였고, 알칼리처리는 1N NaOH을 주입하여 pH를 9, 10, 13으로 조정하였다.

열처리는 Dry oven으로 온도를 50, 100°C로, Autoclave로 150, 200°C로 각각 설정하였다. 열처리로 인한 수분증발과 그에 따른 부피변화를 방지하기 위해 시료를 강화유리병에 주입한 후, 실리콘 고무와 알루미늄 뚜껑으로 밀봉하였다. 처리시간은 시료가 각 온도에 도달한 시점으로부터 30분으로 했다.

초음파처리는 Ultrasonic Processor (SIGMA Chemcal, USA)을 400Watts, 20kHz, Amplitude 30% 조건하에서 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 90분간 처리하였다. 또한 처리시 발생하는 열에 의한 영향을 방지하기 위하여 시료를 Water-bath에 정치시켜 온도를 25±2°C로 유지시켰다. 동시에 초음파처리시 발생하는 열(20~73°C)이 용해화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 온도조정을 실시하지 않은 실험을 병행했다. 산·알칼리 처리 시료는 pH조정 후 하루방치하였고, 열처리, 초음파 처리시료는 냉장보관(4±2°C)하였다.

### 2.3 회분실험 방법 및 조건

산·알칼리 처리, 열처리, 초음파처리 후 각 시료를 멸균된 Culture Vessel 60ml에 전처리 시료를 10ml 취한후 N<sub>2</sub> 99.9% 가스를 이용해 플러싱을 하면서, M시 하수처리장의 소화조에서 채취한 소화슬러지 20ml를 접종하여 전체액량을 30ml로 하였다. 접종 후 순간적으로 고무마개를 한 후 다시 알루미늄뚜껑으로 완전히 밀봉하여 협기조건을 유지시켰다. 그리고 접종한 Sample을 Shaking incubator이용하여 36±1°C로 200rpm의 조건에서 배양했다. 접종을 완료한 후 1일~2일 간격으로 가스발생량을 측정하였다.



[Fig. 1] Soluble ratio of COD with acid/alkali treatment.

#### 2.4 분석 방법

용해성 물질은 전처리한 각 시료를 원심분리기(MF-550, 한일과학, 한국)를 이용하여 4000rpm, 40분간 원심분리 시킨 후, 그 상등액을 다시  $0.45\mu\text{m}$  Filter로 여과시켜 그 여과액을 이용하였다. COD<sub>cr</sub>, VS, SS는 Standard Methods<sup>7)</sup>에 준하여 측정하였으며, Protein은 Lowry Method<sup>8)</sup>를 이용하였다. 또한 생성가스량은 유리제 주사기(20ml 용량)의 바늘을 Culture Vessel에 삽입하여 측정했다.

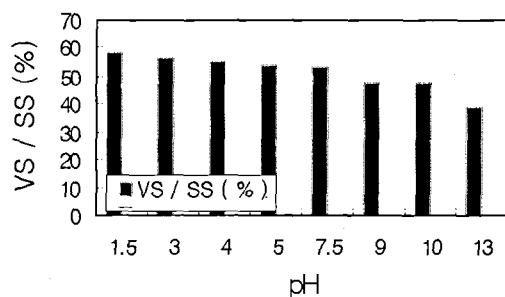
### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1 용해화 실험

##### 3.1.1 산·알칼리 처리

[Fig. 1]은 산 및 알칼리 처리에서 용해성 COD 기준으로 무처리 시료에 대한 전처리 시료의 백분율을 나타내고 있다.

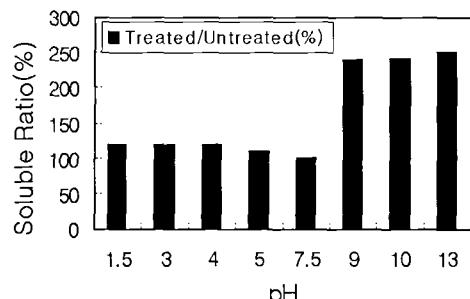
전체적으로는 pH가 증가할수록 용해율도 증가하는 경향을 나타내었다. 산처리의 경우 pH3, 4, 5에서 용해율은 무처리(pH7.5)와 비교하여 같거나 오히려 낮았고 pH가 낮을수록 용해율은 감소 했다. 이로 미루어 볼 때 산처리는 용해화에 거의 효과가 없음을 알 수 있었다. 반면 알칼리 처리의 경우 pH9, 10에서 무처리 슬러지에 비해 약 4배, pH13에서 약 9배 정도의 높은 용해율 증가를 나타내어, pH가 증가할수록 용해율도 증가함을 알 수 있었다. 이로써 pH에 따른 용해효과는 산처리 보다는 알칼리 처리가 훨씬 효과적임을 알 수 있었다. [Fig. 2].는 pH처리 후, 원심분리한 잔존고형물중의 휘발성고형물 비율(VSS/SS)을 나



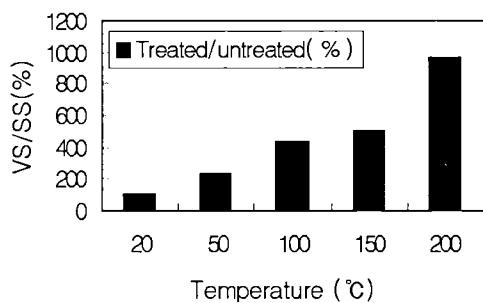
[Fig. 2] Ratio of VS/SS with acid/alkali treatment.

타내고 있다.

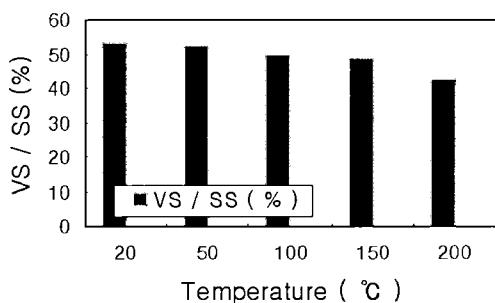
잔존 VSS함량은 pH증가에 반비례하여 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 pH가 증가할수록 고형성 VSS가 용해성 VSS로 전환되어, 결과적으로 잔존고형물중의 휘발성고형물 함량이 감소하였기 때문이다. 무처리(pH7.4)의 경우 VSS/SS비율은 53.3%를 나타내었으나 산처리의 경우 pH가 저하할수록 오히려 VSS/SS비율이 다소 증가하는 경향을 나타내었고, pH1.5의 경우 58.6%를 나타내었다. 반면 알칼리 처리의 경우 pH가 증가할수록 VSS/SS비율이 낮아져 pH13에서 38.7%를 나타내었다. 즉 용해율이 증가할수록 고형 휘발성 유기물이 용해되어, 잔존고형유기물의 함량이 감소되었음을 알 수 있다. 이상의 결과로써 용해율과 잔존 VSS함량에는 높은 상관성이 있어, 향후 VSS/SS비율이 용해율의 지표로 이용될 수 있음을 알 수 있었다. [Fig. 3]은 pH변화에 따른 용해성 단백질의 농도변화를 나타낸다. 산처리(pH5~1.5)에서는 무처리(pH7.5)에 비해 단백질의 농도변화가 거의 없었고, pH감소에 따른 용해율 변화도 나타나지 않았다. 알칼리 처리(pH9~10)에서는 무처리에 비해



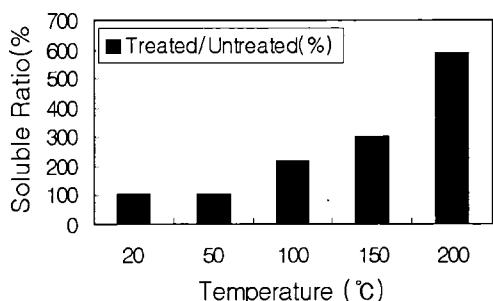
[Fig. 3] Soluble ratio of protein with acid/alkali treatment.



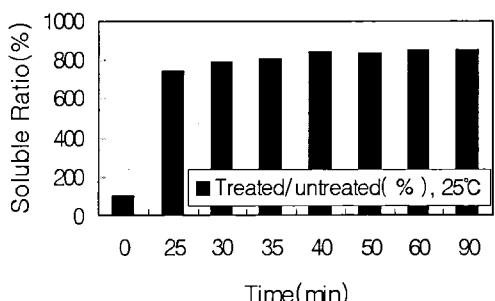
[Fig. 4] Soluble ratio of COD with thermal treatment.



[Fig. 5] Ratio of VS/SS with thermal treatment.



[Fig. 6] Soluble ratio of protein with thermal treatment.



[Fig. 7] Soluble ratio of COD with ultrasonic treatment.

높은 용해율 증가를 나타내었으나, pH증가에 따른 단백질의 농도 증가는 보이지 않았다.

### 3.1.2 열처리

[Fig. 4]는 열처리에 따른 용해성COD의 변화율을 나타낸다. 온도증가에 비례하여 용해율도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 무처리(20°C)에 비해 50°C일 경우 약 2배의 증가를 보였으며 100°C일 경우 약 4배, 150°C일 때 약 5배, 200°C일 때 약 9배로 증가하였다. 이로 미루어 볼 때 열처리시 처리온도의 증가에 비례하여 용해율도 증가함을 알 수 있었다.

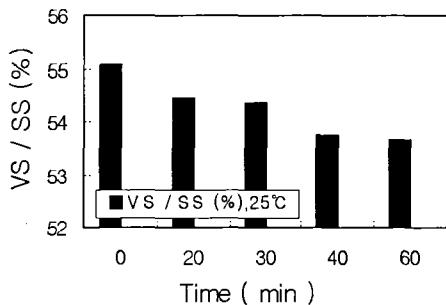
Li & Noike<sup>2)</sup>에 의한 하수슬러지의 열처리 실험에서도 온도 증가에 비례하여 용해성COD의 비율이 증가함을 보고하고 있다. [Fig. 5]는 열처리 실험후 잔존 고형물중의 VS/SS비율을 나타내고 있다.

처리시간의 증가에 비례하여 VSS함량이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 용해 효과가 가장 낮은 50°C 경우 VSS/SS비율이 52.5%로 잔존VSS함량이 가장 높아, 무처리의 53.3%에 비해 용해성물질로의 전환이 거의 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 반면, 용해효과가 가장 높았던 200°C일 때 VSS/SS 비율이 42.6%로 잔존VSS함량이 가장 낮았고, 이는 무처리의 53.3%에 비해 약 10%가 용해성물질로 전환되었음을 의미한다. 이로써 열처리의 경우, 온도 증가에 비례하여 용해율도 증가한다는 것을 알 수 있었다. [Fig. 6]은 열처리 후 용해성 단백질의 농도변화를 나타내며, 온도 증가에 따라 단백질의 농도도 증가함을 알 수 있다.

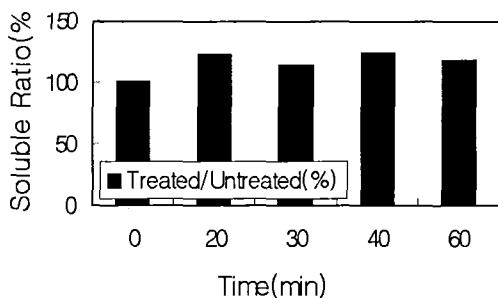
무처리(농도50ppm)를 기준하여 50°C의 경우 거의 비슷한 용해율을 나타내었으나, 100°C에서 약 2배, 150°C에서 약 3배, 200°C에서 약 6배의 높은 용해율을 나타내었다. 이로써 열처리는 슬러지의 용해에 효과적이며, 온도증가에 비례하여 용해성 단백질의 용해율도 증가함을 알 수 있었다.

### 3.1.3. 초음파 처리 (온도조정)

초음파처리는 미생물의 분산, 파괴 및 용해에 대한 효과가 입증되어 생화학분야에서 널리 이용되어 왔다. [Fig. 7]은 초음파 처리시 처리온도를 25±2°C로 일정하게 유지했을 경우, 시간변화에 따른 COD의 용해율을 나타내고 있다. 처리시간의 증가에 따라 용해



(Fig. 8) Ratio of VS/SS with ultrasonic treatment.



(Fig. 9) Soluble ratio of protein with ultrasonic treatment.

율도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 처리시간 40분 까지는 시간에 비례하여 용해율도 지속적으로 증가하여, 무처리에 비해 처리시간 25분에서 약 7배, 40분에서 약 8.5배의 용해율 증가를 나타내었다. 반면 처리시간을 40분 이상 증가시켜도 용해율의 변화는 거의 보이지 않았다. 이상의 결과로 볼 때 40분 이상의 처리시간에서는 용해율에 크게 영향을 미치지 않으므로 40분이 적정 처리시간이라 생각된다. Tiehm 등<sup>9</sup>은 초음파장치(3.6kW, 31kHz)를 이용한 하수 슬러지의 용해실험에서 처리시간을 95초까지 단계적으로 증가시켰을 때, 처리시간에 비례하여 용해율도 증가한다고 보고하였고, 또 Wang 등<sup>10</sup>도 초음파장치(200W, 9kHz)를 이용하여 처리시간을 40분까지 증가시켰을 때, 처리시간에 비례하여 용해율도 증가한다고 보고하여, 본 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

(Fig. 8)은 초음파 처리의 용해성 실험 후 잔존 고형물중 VS/SS비율을 나타낸다. 처리시간의 증가에 따라서 VS비율이 감소함을 알 수 있다. 무처리의 VS/SS 비율 55.05%와 비교하여 용해효과가 가장 높았던 60분에서 53.65%로 가장 낮았고, 가장 낮았던

20분에서 54.43%로 가장 높았다.

[Fig. 9]는 초음파 처리후 용해성 단백질의 농도를 나타내고 있다.

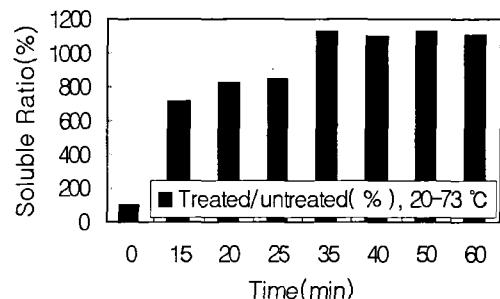
처리시간의 증가에 따른 용해성 단백질의 농도 변화는 크게 나타나지 않았다. 무처리 슬러지와 비교하여 처리시간 40분에서 약 1.2배의 낮은 증가율을 보였고, 시간증가에 따른 용해율의 증가도 나타나지 않았다. 이는 알칼리처리, 열처리의 경우와 다른 경향을 나타내며, 초음파처리에 의한 용해물질 증가가 단백질에서는 효과가 적음을 나타낸다.

### 3.1.4 초음파 처리(온도 무조정)

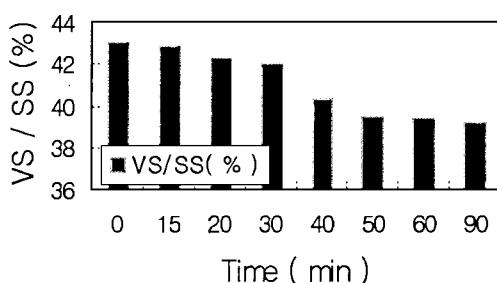
[Fig. 10]은 초음파 처리시 발생열에 의한 온도(20~73°C)를 제어하지 않은 경우 COD의 용해율을 나타낸다. 본 실험에서 처리시간별 온도는 40분에서 48°C, 50에서 54°C, 60분에서 61°C, 90분에서 73°C로 상승하였다. 따라서 저온역의 열처리 효과를 가질 수 있다고 생각된다.

전체적으로 처리시간 증가에 따라 용해율도 증가하는 경향을 나타내었다. 처리시간 35분까지는 지속적으로 용해율도 증가하여, 무처리에 비해 15분에서 약 7배, 35분에서 약 11배의 용해율 증가를 보였다. 그러나 35분 이상 처리시간을 증가시켜도 용해율에는 큰 변화가 없었다. 따라서 시간, 에너지 소모, 용해율 등을 고려할 때 가장 효과적 처리시간은 35분이라고 생각된다. 한편, 온도를 조정한 초음파처리와 비교하여, 보다 짧은 처리시간에서 더 높은 용해율을 나타내어, 초음파 처리시 발생열을 제어 없이 그대로 이용하는 것이 유리함을 알 수 있었다.

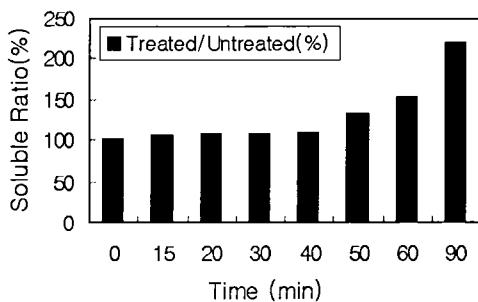
Rivard 등<sup>11</sup>도 하수슬러지의 초음파처리(처리시간



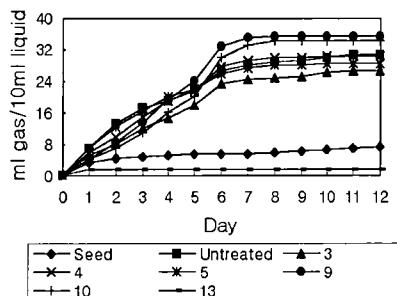
(Fig. 10) Soluble ratio of COD with ultrasonic treatment(20~73°C).



[Fig. 11] Ratio of VS/SS with ultrasonic treatment.



[Fig. 12] Soluble ratio of protein with ultrasonic treatment.



[Fig. 13] The accumulated gas productivity with acid/alkali treatment.

8분)에서 온도를 조정한 경우( $40^{\circ}\text{C}$ )와 조정하지 않은 경우( $90^{\circ}\text{C}$ )에 COD기준 용해율이 각각 55%와 90%를 나타내어 후자가 유리함을 보고하여, 본 실험과 잘 일치하고 있다.

[Fig. 11]은 온도 무조정 초음파 처리 후 잔존 고형물 중 VSS/SS비율을 나타낸 것으로 처리시간의 증가에 따라 VSS비율은 감소했다. 용해효과가 가장 높았던 90분에서 VSS/SS비율이 가장 낮고, 용해효과가 가장 낮은 15분에서 VSS/SS비율이 가장 높았다. [Fig. 12]은 온도 무조정 초음파 처리 후 용해성 단백질의 농도를 나타낸다. 처리시간 40분까지는 용해율의 증가가 보이지 않았으나 처리시간이 40분 이상 증가함에 따라 용해성 단백질의 농도도 증가했다.

무처리의 경우, 용해성 단백질 농도가 60ppm 이었으나, 90분에서 약 121ppm으로 약 2배의 용해 효과를 나타내었다. 온도 조정의 경우, 처리시간에 관계없이 용해성 단백질의 농도변화가 거의 없었던 반면, 온도 무조정의 경우, 농도가 2배로 증가한 원인은 90분에서 온도가  $73^{\circ}\text{C}$ 까지 증가하여, 열처리에 의한 용해효과가 동시에 작용했기 때문이라 생각된다. 결국  $73^{\circ}\text{C}$ 에서의 초음파처리는 열처리  $150^{\circ}\text{C}$ 일 때의 용해효과와 유사함을 알 수 있었다. 한편, Chiu 등<sup>5)</sup>은 초음파와 알칼리를 주입하여 용해율과 휘발성지방산(VFA)생성량을 검토한 결과, 알칼리처리와 초음파를 동시에 실시한 경우가 가장 효과적이며, 다음으로 알칼리처리 후 초음파처리, 알칼리처리의 순으로 효과적이라고 보고했다.

### 3.2 가스 발생실험

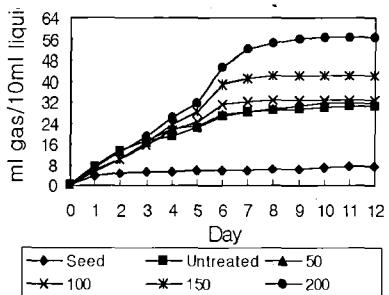
#### 3.2.1 산·알칼리 처리

[Fig. 13]은 산·알칼리처리한 시료의 pH를 중성으로 재조정하여 반응조에 주입했을 때의 가스 발생량을 나타낸다.

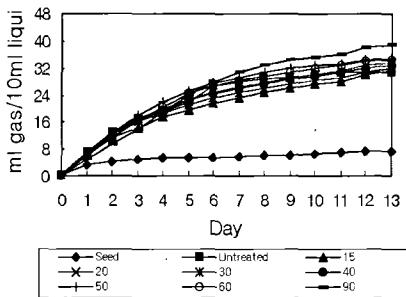
처리시료중 pH9와 pH10의 경우가 가장 가스 발생량이 많고, 다음으로 pH5, 무처리(pH7.5), pH4, pH3의 순이었다. 반면 pH13의 경우 가스 발생량이 낮아 심각한 저해현상을 나타내었다. 이는 강알칼리처리가 협기성세균의 활성을 저해를 미치기 때문이라 생각된다. 한편, Stuckey 등<sup>12)</sup>은 pH13에서 처리된 하수 슬러지의 경우, 심각한 저해를 나타내어, 협기성 소화에 부적합하다고 보고한 바 있다.

#### 3.2.2 열처리

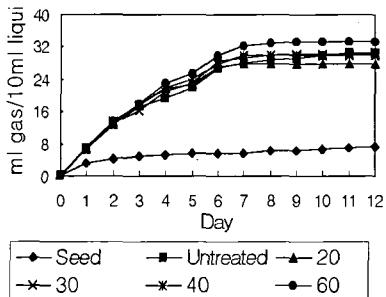
[Fig. 14]는 열처리 시료의 시간경과에 따른 누적 가스 발생량을 나타내고 있으며 처리온도의 증가에 비례하여 가스 발생량이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 처리온도  $200^{\circ}\text{C}$ 의 경우 무처리에 비해 가스 발생량이 약 2배 증가했다. 또한 산·알칼리 처리중 가장 효과적이었던 pH9의 가스발생량보다도 동일기간에 약 15ml 정도 증가했다. 한편, Stuckey 등<sup>12)</sup>은 처



(Fig. 14) The accumulated gas productivity with thermal treatment.



(Fig. 15) The accumulated gas productivity with ultrasonic treatment.(20~73°C)



(Fig. 16) The accumulated gas productivity with ultrasonic treatment.

리온도 200°C 이상의 경우 오히려 슬러지의 생분해성을 저해한다고 보고하고 있다.

### 3.2.3 초음파 처리

(Fig. 15)은 초음파 처리 시간별 가스 발생량을 나타내고 있는데 처리시간에 따른 가스 발생량은 60분일 때 가장 많았으나, 전체적으로는 처리시간에 따른 큰 차이는 없었다.

Wang 등<sup>10</sup>은 초음파 처리 슬러지의 경우 전처리 시

간이 증가할수록 가스 발생량 및 메탄생성량이 증가하였고, 처리시간30분의 경우, 열처리 120°C의 경우 보다 다소 높은 가스발생량을 나타내었다고 보고하고 있어 본 실험과 유사한 경향을 나타내었다. 또한 처리시간을 40분 이상 증가시켜도 가스발생량은 40분과 크게 차이가 없었다고 했다. 또한 강등<sup>13</sup>은 초음파 및 열처리 미세조류를 이용한 혼기소화실험에서도 슬러지와 같이 처리시간 및 처리온도가 증가할수록 총가스 및 메탄발생량이 증가했다고 보고하고 있다. [Fig. 16]은 초음파처리시 발생열에 의한 온도(20~73°C)를 제어하지 않은 경우의 총가스 발생량을 나타낸다. 처리시간의 증가에 따라서 가스 발생량도 증가하고 있다. 그러나 온도고정 초음파처리의 경우와 같이 처리시간별 가스발생량에는 큰 차이가 없었다. 그러나 같은처리시간에서 온도고정 및 온도 무고정시료의 가스발생량을 비교했을 때, 온도 무고정의 경우가 약 10%의 증가효과가 있었다.

## 4. 결 론

슬러지의 용해율 증가 및 소화율 향상을 위해 전처리 방법별 처리조건을 검토하여 이하의 결론을 얻었다.

1) COD를 기준한 용해효과는 산처리의 경우 용해율 증가효과는 매우 적었다. 알칼리 처리의 경우 pH 증가에 비례하여 용해율도 증가하며, pH13에서 무처리 대비 약 9배의 증가효과가 있었다. 열처리의 경우 온도 증가에 비례하여 용해율도 증가하였으며, 200°C에서 약 9배의 증가효과가 있었다. 온도고정(25±2°C) 초음파 처리의 경우 40분까지 시간증가에 비례하여 용해율도 지속적으로 증가하였으나, 이후 용해율은 거의 일정했다. 또한 온도 무고정(20~73°C) 초음파 처리의 경우 35분까지 처리시간의 증가에 비례하여 용해율도 지속적으로 증가하였으나, 이후 용해율은 거의 일정했다. 35분을 기준으로 온도고정일 때가 8배, 온도 무고정의 경우 11배의 용해율 증가를 보여, 무조정의 경우가 유리했다. 용해율 향상에 효과적인 처리방법 및 조건을 크기순으로 나열하면 온도무고정 초음파처리(35분)>알칼리처리(pH13)>열처리(200°C, 30min)>온도고정 초음파처리(60분)순 이었다.

2) VS/SS비는 처리방법에 상관없이 용해율이 높을 수록 낮아지고, 낮을수록 높은 수치를 나타내어, 용해

효과의 지표로 이용가능했다.

3) 단백질 기준의 용해율은 산처리의 경우 무처리와 비교해 용해효과는 낮았다. 알칼리 처리의 경우 약 2.4~2.6배 정도의 용해효과를 나타냈다. 그러나 pH증가에 따른 용해율 증가 효과는 거의 없었다. 열처리 경우 100°C이하에서는 무처리와 비교해 효과가 없었다. 100°C이상에서는 온도증가에 비례해 증가했고 200°C에서 약 6배 증가하였다. 온도고정 초음파처리의 경우 무처리와 비교해 농도 변화가 없어 처리시간과 용해성 단백질의 농도는 무관함을 알수 있었다. 온도 무고정 초음파처리의 경우 40분 이상에서는 용해율이 증가하였고, 이는 온도상승의 효과때문이라 생각된다. 90분에서 약 2배의 증가율을 보였다.

4) 가스발생량은 산 처리의 경우 무처리에 비해 가스발생량이 같거나 다소 적게 발생하였다. 알칼리 처리의 경우 pH9~10에서 무처리보다 많은 량이 발생하였으며, pH13의 경우 저해를 받았다. 열처리의 경우 처리온도에 비례하여 가스 발생량도 증가하며, 200°C일 때 무처리 대비 약 2배의 발생량을 보였다. 초음파 처리의 경우 처리시간의 증가에 비례하여 가스 발생량도 증가하는 경향을 나타내었다. 가스발생량 향상에 효과적인 처리방법 및 조건을 크기순으로 나열하면 열처리(200°C, 30min) > 열처리(150°C, 30min) > 초음파처리(90분) > 알칼리처리(pH9) > 초음파처리(60분) 순 이었다. 그러나 보다 명확한 소화메커니즘을 파악하기위해서는 향후 연속 또는 반연속 반응조를 이용한 다각적 검토가 요구된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년 과학기술부 원자력과제 연구비의 일부 지원을 받아 시행된 것으로, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Eastman, J. and Ferguson, J. F., "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion", JWPCF, 53, 3, 352~365(1981).
- Li, Y. Y. and Noike, T., "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment", Water Science and Technology, 26, 3~4, 857~866(1992).
- Gaudy, Jr., A. F., Young, P. Y. and Obayashi, A. W., "Studies on the total oxidation of activated sludge with and without hydrolysis pretreatment", JWPCF, 53, 3, 352~366(1971).
- Mukherjee, S. R., and Levine, A. D., "chemical solubilization of particulate organics as a pretreatment approach", Water Science and Technology, 26, 9~11, 2289~2292(1992).
- Chiu, Y. C., Chang, C. N., Lin, J. G., and Huang, S. J., "Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion", Water Science Technology, 36, 11, 155(1997).
- Yasui, H., and Shibata, M., "An innovative approach to reduce excess sludge production in the sludge process", Water Science and Technology, 30, 9, 11~20(1994).
- APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 15th ed., New York(1980).
- Lowry, O. H., Rowebrough, N. J., Parr, A. L., and Randall, R. J., "Protein measurement with the folein phenol reagent", J. of Biological and Chemistry, 193, 265~275(1951).
- Tiehm, A., Nickel, K., and Nieis, U., "The use of ultraxound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge", Water Science Technology, 36, 11, 121~128(1997).
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kakimoto, K., Ogawa, H., and Kato, Y., "Upgrading of anaerobic of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment.", Bioresource Technology, 68, 309~313(1999).
- Rivard, C. J., and Nagle, N. J., "Pretreatment technology for the

- beneficial biological reuse of municipal sewage sludges". Applied Biochemistry and Biotechnology", 57-58, 983-991 (1996).
12. Stucket, D. C., and McCarty, P. L., "The effect of thermal pretreatment on anaerobic biodegradability and toxicity of WAS", Water Research, 18, 11, 1343-1353(1984).
13. Kang, C. Min. and Hong, S. G., "Anaerobic degradation of algal biomass by thermal and ultrasonic treatment". 한국환경기술학회지, 1, 1, 1-8(2000). ☈