



# 초음파가 폐활성 슬러지의 혐기성 소화에 미치는 영향(I) -초음파 및 알칼리 전처리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화-

한선기, 이채영<sup>†</sup>

한국방송통신대학교 환경보건학화, 수원대학교 토목공학과  
(2009년 3월 20일 접수, 2009년 3월 28일 채택)

## Effect of Sonification on the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge(I) -Disintegration of Waste Activated Sludge Using Ultrasonic and Alkaline Pre-treatments-

Sun-Keel Han, Chae-young Lee<sup>†</sup>

Dep. of Environ. Health, Korea National Open Univ., Dep. of Civil Eng., The University of Suwon

### ABSTRACT

The effect of ultrasonic and alkaline pre-treatments on waste activated sludge (WAS) disintegration was investigated for improved anaerobic digestion. As WAS was treated by either methods, longer capillary suction time (CST) was required due to the break-up of cell walls, and its supernatant demonstrated increase in soluble chemical oxygen demand (SCOD), protein content and turbidity. Ultrasonic process combined with alkaline pre-treatment demonstrated higher SCOD and protein content in the supernatant as compared with ultrasonic pre-treatment only. However, the degree of disintegration (DDCOD) of WAS decreased with increasing solid concentration as both WAS disintegration methods employed simultaneously.

Keywords : Alkaline Pre-treatment, Anaerobic Digestion, Degree of Disintegration, Soluble Chemical Oxygen Demand, Ultrasonic pre-treatment, Waste Activated Sludge

### 초 록

본 연구에서는 혐기성 소화 성능 향상을 위해 초음파 및 알칼리 전처리에 의한 폐활성 슬러지의 가용화 효과를 조사하였다. 초음파 및 알칼리 전처리는 세포벽의 파괴로 인하여 모세관 흡입 시간을 증가시킬 뿐만 아니라 상등액의 용존성 화학적 산소요구량, 단백질 및 탁도 농도를 증가키는 것으로 나타났다. 알칼리와 초음파 전처리를 병행한 슬러지 가용화가 초음파 전처리만을 수행한 경우에 비해 용존성 화학적 산소요구량과 단백질 증가가 높은 것으로 나타났다. 알칼리와 초음파 전처리를 동시에 수행한 경우 폐활성 슬러지의

<sup>†</sup>Corresponding author : chaeyoung@suwon.ac.kr

고형물 농도 증가에 따라 가용화 효율이 감소하는 것으로 조사되었다.

핵심용어 : 알칼리 전처리, 혐기성 소화, 가용화 효율, 용존성 화학적 산소 요구량, 초음파 전처리, 폐활성 슬러지

## 1. 서론

하수슬러지는 2007년 기준으로 전국 357개 하수처리시설에서 연간 2,744,201톤이 발생되며 이 중 68.1%인 1,868,423톤이 해양배출에 의해 처리되고 전체 발생량의 13.9%인 382,463톤이 재활용되고 있는 실정이다<sup>1)</sup>. 환경부의 경우 런던협약 '96 의 정서 발효와 함께 하수슬러지를 포함한 폐기물의 해양배출기준을 대폭 강화하고 있으며 2011년까지 해양배출을 제로화 하는 것을 목표로 하고 있다<sup>2)</sup>.

우리나라를 포함한 많은 나라들이 하수슬러지를 안정적으로 처리하기 위하여 다양한 방법들을 이용하고 있으며 이 중 혐기성 소화는 유기물의 안정화와 부산물로 에너지를 회수할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 입자성 물질을 함유한 혐기성 소화는 크게 가수분해(hydrolysis), 산생성(acidogenesis), 초산생성(acetogenesis) 및 메탄생성(methanogenesis) 단계로 구분할 수 있으며 가수분해 단계가 율속(rate-limiting)로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 따라서 기계적, 화학적, 열적 방법 또는 효소를 이용한 하수슬러지의 전처리는 매우 효과적인 방법이며 이들 방법을 이용한 혐기성 소화의 효율 향상에 대한 활발한 연구가 이루어지고 있다<sup>4-6)</sup>.

초음파 가용화는 국지적인 압력강화로 인해 캐비테이션(cavitation)이 발생하는 현상을 이용하는 방법이다. 즉 캐비테이션 기포의 성장 및 파괴시 생성되는 순간적인 고온 및 고압조건에 따라 발생하는 충격파와 전단력을 이용하여 미생물 세포를 파괴하는 방법이다<sup>7)</sup>. 알칼리를 이용한 하수슬러지 전처리는 첨가한 알칼리가 세포와 반응하여 세포벽의 지질 비누화 반응(saponification) 등 다양한 반응에 의해 세포막을 용해 또는 분해시켜 세포 내 물질을 용출시키는 방법이다<sup>8)</sup>. 초음파를 이용한 가용화 처리는 성능과 운전의 용이성으로 인하여

많은 연구가 이루어졌다. 기존 연구결과 폐활성 슬러지에 초음파 조사시 세포 파괴로 인한 COD, 단백질, 탄수화물 또는 핵산 등의 가용화가 발생하는 것으로 알려졌다<sup>9-11)</sup>. 또한 플록 크기의 감소와 생분해도가 향상되는 것으로 보고되고 있다<sup>9,12,13)</sup>. 폐활성 슬러지의 NaOH를 이용한 알칼리 전처리는 COD 및 VS 저감과 가스 발생량 및 탈수능이 향상되는 것으로 보고하고 있다<sup>14)</sup>. Tanaka 등(1997)에 의하면 알칼리 전처리시 약품을 주입량을 증가시켜도 휘발성 현탁고형물(volatile suspended solids, VSS)의 가용화 효과가 비례하지 않고 15% 값을 유지하며 열처리와 병행하는 경우 VSS 가용화 효과를 45%까지 증가할 수 있다고 제시하고 있다<sup>15)</sup>. Valo 등(2004)에 의하면 KOH를 이용한 알칼리 전처리시 pH=10과 pH=12에서 각각 9.3% 및 30.7%의 효과를 보였으며 온도 증가시 pH=10에서는 가용화 효과가 증가하는 것으로 보고하고 있다<sup>16)</sup>. 그러므로 폐활성 슬러지의 가용화에 적용되는 초음파와 알칼리 처리는 서로 다른 기작에 의해 영향을 주므로 이들 방법을 병행하는 경우 보다 효율적인 가용화가 가능한 것으로 판단된다. 일부 연구자들에 의하면 알칼리 처리와 초음파 처리를 동시에 수행하는 경우 SCOD/TCOD 비를 77.9%까지 증가시킬 수 있다고 보고하고 있다<sup>17)</sup>. Jin 등(2009)에 의하면 호기성 소화 전처리로 알칼리와 초음파 가용화를 동시에 수행한 결과 초음파(42.5%)와 알칼리(43.5%)를 단독 처리한 경우에 비해 50.7%로 효율이 증가하였다고 제시하고 있다<sup>18)</sup>. 그러나 아직까지는 초음파 또는 알칼리 단독 처리에 대한 연구가 주로 되고 있으며 위에서 제시한 것과 같이 동시 처리에 관한 연구가 매우 부족한 상황이다.

따라서 본 연구에서는 혐기성 소화를 위해 초음파와 알칼리 전처리 및 동시 처리를 통한 폐활성

슬러지의 가용화 성능을 평가하고자 한다. 또한 슬러지 농도에 따른 가용화 효과도 아울러 조사하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 초음파와 알칼리 전처리 및 슬러지 특성

본 연구에서는 하나과학에서 제작한 초음파 장치를 이용하였으며 발생기는 20kHz 원형 진동자 형식이며 출력은 최대 600Watt까지 조절할 수 있다. 초음파 밀도는 0.024W/ml이며 초음파 조사와 비에너지는 각각 72~864kWs/L와 23.5~282.4kWs/kg TS 조건에서 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 슬러지는 S하수처리장의 반송슬러지를 채취하여 실험실에서 추가적으로 희석과 농축을 시킨 후 실험을 수행하였다. 반송슬러지의 고형물 농도는 0.94%의 값을 보였으며 VS/TS 비는 0.776±0.0045로 조사되었다. 반송슬러지의 pH는 6.72, SCOD와 TCOD는 각각 172mg/L와 6,718mg/L로 조사되었으며 SCOD/TCOD 비는 0.026으로 나타나 대부분의 COD 성분이 고형분으로 구성되어 있었다. 초음파 조사 대상 시료 부피는 5L를 사용하였으며 초음파 조사는 10분에서 최대 120분까지 수행하였다. 알칼리 처리는 5N KOH 용액을 이용하여 반송슬러지의 pH를 12로 조정한 후 1시간 정도 수행하였다.

### 2.2 분석 및 해석방법

COD(chemical oxygen demand), TS(total solids) 및 VS(volatile solids)는 standard methods에 준해 실험을 수행하였다<sup>19)</sup>. 단백질의 분석은 Smith 등(1985)이 제시한 bicinchoninic acid 방법<sup>20)</sup>을 이용하였다. 모세관 흡입시간 분석(capillary suction time, CST)을 위해서는 Triton Electronics사의 Type 304M 모델을 사용하였다. 총질소와 탁도 분석을 위해서는 Hach DR 5000과 Hach 2100P 모델을 이용하여 분석을 수행하였다.

초음파 및 알카리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화 효율(DCCOD)은 Jin 등(2009)이 제시된 아래의 식 (1)을 이용하여 산정하였다<sup>18)</sup>.

$$DD_{COD} = \frac{SCOD_t - SCOD_o}{TCOD - SCOD_o} \dots\dots\dots (1)$$

여기서, DCCOD는 가용화 효율, SCOD<sub>t</sub>는 임의의 시료채취 시점의 용존성 화학적 산소요구량, SCOD<sub>o</sub>는 초기 시료의 용존성 화학적 산소요구량, TCOD는 초기 시료의 총 화학적 산소 요구량이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 SCOD 거동

[Fig. 1]은 초음파 및 알칼리 처리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화시 SCOD의 거동을 제시하고 있으며 모든 조건에서 초음파 조사 시간 증가에 따라 SCOD가 증가하는 경향을 보이고 있다.

초음파(282.4kWs/kg TS, 0.024W/ml)와 알칼리(5N KOH, 1시간) 단독 처리시 상등수의 SCOD는 각각 최대 3,240mg/L와 3,366mg/L로 조사되었으며 알칼리와 초음파를 병행하여 수행한 경우 최대 6,983mg/L의 SCOD 값을 나타내었다. Tiehm 등(2001)에 의하면 초음파 전처리시(3.6kW, 31kHz, 64s) 상등수의 SCOD가 630mg/L에서 2,270mg/L로 증가하였다고 제시하고 있다<sup>21)</sup>. Jin 등(2009)에 의하면 NaOH (0.5mol/L, 30분)와 초음파(3,750kJ/kg ds) 동시 처리를 수행한 결과 가장 좋은 결과를 보였으며 초기 SCOD 275mg/L에서 최대 6,797mg/L까지 증가하는 결과를 나타내었다고 제시하고 있다<sup>18)</sup>. Liu 등(2008)에 의하면 폐활성 슬러지 가용화를 위한 다양한 실험 결과 열-알칼리와 초음파-알칼리 전처리가 고농도의 고형물을 함유한 경우 가장 효과적인 것으로 제시하고 있으며 휘발성 고형물의 가용화 효율이 60.2~61.6%에 이른다고 제시하고 있다<sup>22)</sup>. 알칼리와 초음파 전처리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화시 SCOD는 증가는 세포 용해와 플록 파괴시 세포 내 물질의 외부로의 방출에 기인한다.

### 3.2 단백질 거동

[Fig. 2]는 초음파 및 알칼리 처리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화시 단백질 거동을 제시하고 있으며 모든 조건에서 초음파 조사 시간 증가에 따

라 단백질 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

초음파(282.4kWs/kg TS & 0.024W/mL)와 알칼리(5N KOH, 1시간) 단독 처리시 상등수의 단백질 농도는 각각 최대 542mg/L와 1,187mg/L으로 조사되었으며 알칼리와 초음파를 병행하여 수행한 경우 최대 1,165mg/L의 단백질 농도를 보였다. Wang 등(2006)은 초음파 밀도 0.768W/L에서 최대 조사 시간 30분에 단백질 농도가 최대 3,000mg/L 까지 증가하였다고 제시하고 있다<sup>22)</sup>. 알칼리와 초음파를 이용한 기존 병행 연구에서는 단백질에 대한 거동은 조사하지 않은 것으로 나타났다<sup>17,18)</sup>. Liu 등(2008)에 의하면 열-알칼리 및 초음파-알칼리를 이용하여 전처리 한 폐활성 슬러지의 경우 혐기성 소화시 단백질 농도가 전처리를 하지 않은 경우와 달리 감소한다고 제시하고 있다<sup>22)</sup>. 이와 같은 결과는 산발효 과정에서 가용화 과정이 이루어지지 않았거나 가용화시 증가된 단백질 성분이 휘발성 지방산(volatile fatty acids, VFAs)로 전환된 것에 기인한다고 제시하고 있다.

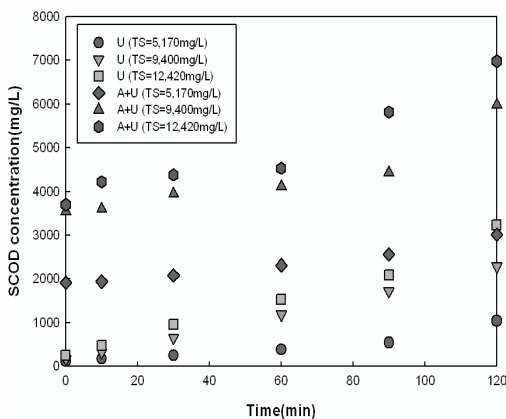
Wang 등(2006)에 의하면 세포 내부물질은 주로 단백질, 다당류, 지질, 무기염 및 물로 구성되어 있으며 폐활성 슬러지의 가용화가 일어나면 이들 물질이 수용액상으로 방출되어 단백질, 다당류, DNA 등의 증가가 일어난다고 제시하고 있다. 특히 이중에서 단백질의 증가가 가장 큰 것으로 보고

되고 있다<sup>23)</sup>. 기존 연구결과 폐활성 슬러지의 구성비에서 단백질이 차지하는 비율이 전체 구성비의 30%에 해당된다고 보고되고 있다<sup>24)</sup>. 따라서 폐활성 슬러지의 초음파 및 알칼리 처리를 이용한 가용화는 SCOD 증가뿐만 아니라 단백질 성분의 증가에 의해서도 후속 혐기성 공정의 생분해성 물질 증가에 기여하는 것으로 판단된다.

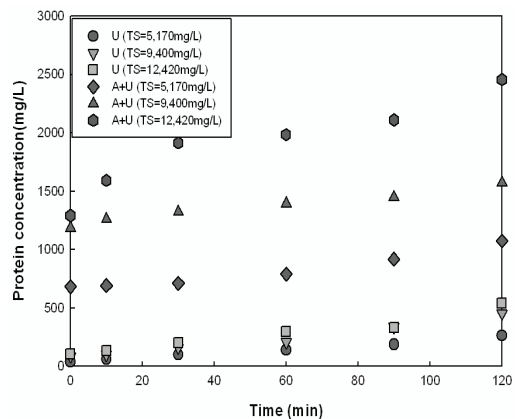
### 3.3 가용화 효율 평가

(Fig. 3)은 초음파 및 알칼리 처리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화 효율을 제시하고 있다.

초음파(282.4kWs/kg TS & 0.024W/mL) 처리시 가용화 효율은 조사시간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 반송슬러지에 희석 또는 농축을 하지 않은 경우가 초음파 조사시간 120분에 32.1%의 가용화 효율을 보였으며 희석 또는 농축한 경우는 각각 31.3%와 30.9%를 나타내었다. 알칼리(5N KOH, 1시간) 단독 처리시의 가용화 효율은 각각 TS 농도 5,170, 9,400 및 12,420mg/L에서 각각 61.2%, 51.4% 및 39.3%의 가용화 효율을 나타내었다. 알칼리와 초음파 병행 처리를 수행한 결과 98.6%, 88.7% 및 69.5%로 나타났다. 특히 알칼리 처리만을 단독 수행하는 경우와 알칼리와 초음파 전처리를 병행하는 경우 고형물 농도에 따라 가용화 효율이 감소하는 결과를 보였다.



(Fig. 1) SCOD concentration of supernatant under different conditions.



(Fig. 2) Protein concentration of supernatant under different conditions.

### 3.4 가용화에 따른 CST 및 탁도 거동

[Fig. 4]와 [Fig. 5]는 초음파 및 알칼리 처리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화시 CST 및 탁도 거동을 제시하고 있다.

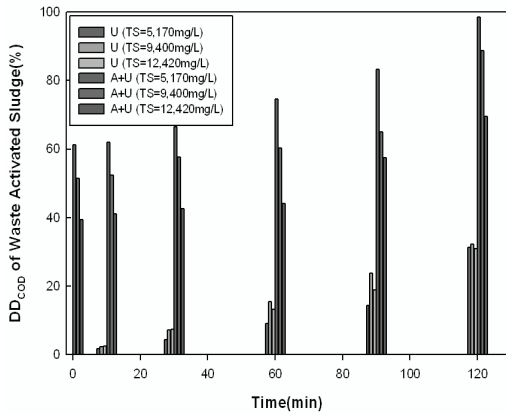
모든 조건에서 초음파 조사 시간 증가에 따라 CST 및 탁도 값이 증가하는 경향을 보였다. 초음파(282.4kW/kg TS & 0.024W/mL)와 알칼리(5N KOH, 1시간) 단독 처리시 CST 값은 각각 최대 913s와 1,337s로 조사되었으며 알칼리와 초음파를 병행하여 수행한 경우 최대 5,245s의 값을 보여 단독 처리하는 경우에 비해 증가하는 특성을

나타냈었다. 이와 같은 결과는 초음파 및 알칼리 가용화시 미생물 플록의 분쇄로 인해 입경이 매우 작아지거나 세포가 용해되는 현상에 기인하며 이로 인해 침강성과 여과 특성이 감소되는 것으로 판단된다. Feng 등(2008)은 슬러지의 초음파 가용화시 플록 중이(floc cluster)가 흩어지고 느슨해지며 플록이 해체됨에 따라 입자의 크기가 작아지며 플록 밀도, 입경, 침강속도 또는 탈수능에 영향을 끼친다<sup>25)</sup>.

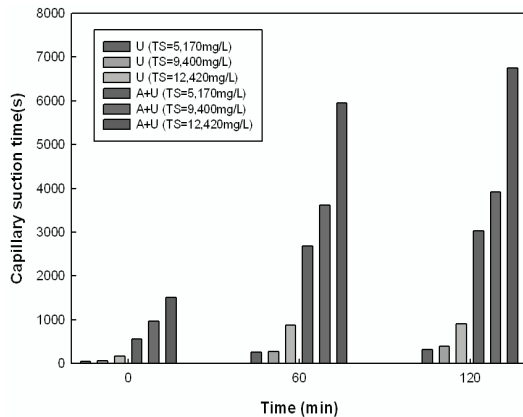
## 4. 결론

하수슬러지를 대상으로 한 초음파 및 알칼리 가용화 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

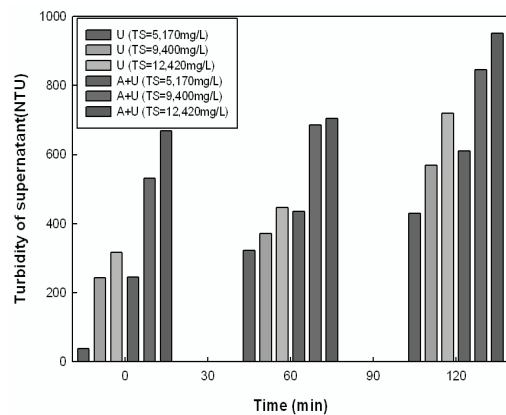
1. 알칼리(5N KOH, 1시간) 와 초음파(282.4kW/kg TS & 0.024W/mL)를 병행하여 폐활성 슬러지 가용화를 수행한 결과 초기 SCOD 250mg/L가 SCOD 6,983mg/L으로 증가하는 결과를 보였다.
2. 초음파와 알칼리 단독 처리시 상등수의 단백질 농도는 각각 최대 542mg/L와 1,187mg/L으로 조사되었으며 알칼리와 초음파를 병행하여 수행한 경우 최대 1,165mg/L의 단백질을 보여 병행 처리를 하는 것이 효과적인



[Fig. 3] DDCOD of waste activated sludge under different conditions.



[Fig. 4] Capillary suction time of supernatant under different conditions.



[Fig. 5] Turbidity of supernatant under different conditions.

것으로 나타났다.

3. 초음파와 알칼리 병행하여 폐활성 슬러지를 가용화하는 경우 가용화 효율은 TS 농도 5,170, 9,400 및 12,420 mg/L에서 각각 98.6%, 88.7% 및 69.5%로 나타나 고형물 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.
4. 초음파와 알칼리를 이용한 폐활성 슬러지의 가용화시 CST 및 탁도 값이 증가하는 것으로 나타났다. 특히 CST 값은 초음파와 알칼리 단독 처리시 각각 최대 913s와 1,337s로 나타났으며 알칼리와 초음파를 병행하여 수행한 경우 최대 5,245s의 값을 보여 단독 처리하는 경우에 비해 증가하는 특성을 나타냈었다.

## 사사

이 논문은 2008년 한국방송통신대학교의 학술연구비 지원을 받아 작성된 것으로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 환경부, 2007 하수도 통계 (2008).
2. 환경부, -런던협약 '96 의정서 발효에 따른 -하수슬러지관리 종합대책 (2007.5).
3. Eastman J. A., and Ferguson, J. F., "Solubilization of Particulate Organic Carbon During the Acid Phase of Anaerobic Digestion", JWPCF, 53, pp. 352~266 (1981).
4. Tiehmn A., Nickel, K., Zellhorn, M., and Neis, U., "Ultrasonic Waste Activated Sludge Disintegration for Improving Anaerobic Stabilization", Wat. Res., 35(8), pp. 2003~2009 (2001).
5. Li, Y. Y., and Noike, T., "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment", Wat. Sci. Technol., 26, pp. 857~866 (1992).
6. Barjenbruch, M., and Kopplow, O., "Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge", Advances in Environmental Research, 7, pp. 715~720 (2003).
7. 김희준, Nguyen, D. X., 이은영, 허안희, 배재호, "하수슬러지의 초음파 처리에서 가용화 효율에 미치는 여러 가지 인자들의 영향", 대한환경공학회 2006 추계학술발표회 논문집, pp. 583~588 (2006).
8. Neyens, S., Baeyens, J., and Creemers, C., "Alkaline thermal sludge hydrolysis", Journal of Hazardous Materials B97, pp. 295~314 (2003).
9. Bougrier, C., Carrère, H., and Delgenès, J. P. "Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment", Chemical Engineering Journal 106, pp. 163~169 (2005).
10. Zhang, P., Zhang, G., and Wang, W., "Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation", Bioresource Technology 98 pp. 207~210 (2007).
11. Zhang, G., Zhang, P., Yang, J., and Chena, J., "Ultrasonic reduction of excess sludge form the activated sludge system", Journal of Hazardous Materials, 145, pp. 515~519 (2007).
12. Gonze, E., Pillot, S., Valette, E., Gonthier, A., Bernis, A., "Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor", Journal of Chemical Engineering and Processing 42(12), pp. 965~975 (2003).
13. 이채영, 박승용, "하수슬러지의 초음파 전처리를 통한 가용화 및 혐기성 생분해도 향상", 유기성자원학회지, 16(3), pp. 83~90 (2008).
14. Lin, J. G., Chang, C. N., and Chang S. C., "Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline



- solubilization”, *Biores. Technol.*, 62, pp. 85~90 (1997).
15. Tanaka, S., Kobayazhi, T., Kamiyama, K and Bildan, M., “Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge”, *Water Sci. Technol.*, 35(8), pp. 209~215 (1997).
  16. Valo, A., Carrere, H., Delgenes, P., “Thermal, chemical and thermochemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, pp. 1197~1203 (2004).
  17. Chiu, Y. C., Chang, C. N., Lin, J. G., and Huang, S. J., “Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion”, *Water Sci. Technol.*, 36(11), pp. 155~162 (1997).
  18. Jin, Y., Li, H., Mahar, R. B., Wang, Z., Nie, Y., “Combined alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before aerobic digestion”, 21, *Journal of Environmental Sciences*, pp. 279~284 (2009).
  19. APHA-AWWA-WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th edition, Am. Public Health Assoc., Washington, D. C., USA, (1992).
  20. Smith, P. K., Krohn, R. I., Hermanson, G. T., Mallia, A. K., Gartner, F. H., Provenzano, M. D., Fujimoto, E. K., Goeke, N. M., Olson, B. J., and Klenk, D. C., “Measurement of protein using bicinchoninic acid”, *Anal. Biochem.*, 150, pp. 76~85 (1985).
  21. Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., and Neis, U., “Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization”, *Water Res.* 35(8), pp. 2003~2009 (2001).
  22. Liu, X., Lie, H., Chen, J., Du, G., and Chen, J., “Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment”, *Waste Management*, 28, pp. 2614~2622 (2008).
  23. Wang, F., Lu, S., Ji, M., “Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration”, *Ultrason. Sonoche.* 13, pp. 334~338 (2006).
  24. 박성현, 장성호, 정병길, “마이크로파 조사강도에 따른 하수슬러지의 전처리 특성”, *한국폐기물학회지*, 24(1), pp. 45~53 (2007).
  25. Feng, X., Lei, H., Deng, J., Yu, Q., and Li, H., “Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically”, *Chemical Eng. & Proc.* doi:10.1016/j.cep. Mar. (2008).

