

전처리 방법에 따른 슬러지 가용화가 혐기소화에서 메탄 생산과 슬러지 감량에 미치는 영향

김동진[†] · 김혜영

한림대학교 환경생명공학과
200-702 강원도 춘천시 옥천동 1
(2009년 10월 28일 접수, 2009년 11월 20일 채택)

Sludge Solubilization by Pre-treatment and its Effect on Methane Production and Sludge Reduction in Anaerobic Digestion

Dong-Jin Kim[†] and Hye-Young Kim

Department of Environmental Sciences and Biotechnology, Hallym University, 1 Okchon-dong, Chunchon-si, Gangwon 200-702, Korea
(Received 28 October 2009; accepted 20 November 2009)

요 약

하폐수 처리과정에서 발생하는 슬러지는 주로 혐기소화에 의해 처리되며 슬러지를 감량하고 메탄을 생산할 수 있어 많이 이용되고 있다. 슬러지의 전처리는 혐기소화의 율속단계인 가수분해를 높여 처리속도를 향상시키므로 많은 연구가 진행 중이다. 본 연구에서는 열, 초음파, 열-알칼리의 전처리 기술에 따른 슬러지의 가수분해(가용화) 효과와 전처리한 슬러지를 혐기소화하여 메탄 생산량과 슬러지의 감량 효과를 비교하였다. 하수와 폐수 슬러지 가용화율은 열-알칼리 동시 처리한 경우에는 67과 70%로 가장 높았고 다음으로 초음파 처리와 열처리가 40% 이상의 비슷한 가용화율을 보였다. 혐기소화 가스의 메탄 함량은 45~70% 범위로 유지되었고 전처리한 슬러지가 control에 비해 높게 나타났다. 메탄 생산량은 열처리, 초음파 처리, 열-알칼리를 같이 처리한 경우가 control에 비해 각각 하수슬러지는 2.6, 2.7, 3.5배, 폐수 슬러지는 3.5, 4.1, 4.2배 증가하였다. 혐기소화 슬러지의 감량효과는 전처리한 슬러지가 control에 비해 5~19% 포인트 높게 나타났으며 열-알칼리 처리한 경우가 초음파와 열처리에 비해 우수한 감량 효과를 보였다. 위의 결과로부터 전처리가 메탄 생산량에서 뿐만 아니라 슬러지 처리처분 비용 절감에 있어서도 중요한 역할을 함을 확인할 수 있었고 열-알칼리 동시 처리가 가장 우수한 성능을 보였다.

Abstract - Anaerobic digestion has been widely used for the treatment of sludge, which is generated from the municipal and industrial wastewater treatment, for its volume reduction and methane production. Many researches on sludge pre-treatment have been carried out in order to enhance the performance of anaerobic digestion by increasing the hydrolysis of sludge which is the rate limiting step of anaerobic digestion. In this study, the effect of pre-treatment on sludge hydrolysis(solubilization), methane production and sludge reduction by anaerobic digestion after thermal, ultrasonic, and thermal-alkali sludge treatment were compared. Thermal-alkali treatment showed 67 and 70% solubilization with municipal and industrial wastewater sludge, respectively, while ultrasonic treatment and thermal treatment gave similar solubilization efficiency of 40% or more. Methane content of the anaerobic digestion gas reached 45~70% and pre-treated sludge gave higher methane content than the control sludge. Methane production of thermal, ultrasonic, and thermal-alkali pre-treatment gave 2.6, 2.7, 3.5 times of municipal control sludge and 3.5, 4.1, 4.2 times of industrial control sludge, respectively. Sludge reduction of pre-treated sludge after anaerobic digestion gave 5~19% point higher than that of control sludge, and thermal-alkali treatment showed higher reduction efficiency than thermal and ultrasonic treatment. The results proved that pre-treatment contributed significantly not only for the methane production but also for the cost reduction of sludge treatment and disposal, and thermal-alkali treatment gave the best performance for the sludge treatment.

Key words: Alkali Treatment, Anaerobic Digestion, Heat Treatment, Methane, Sludge Solubilization, Ultrasonic Treatment

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dongjin@hallym.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

현재 우리나라에서 발생하는 슬러지는 연간 380만톤 정도로서, 이중에서 유기물이 다량 함유되어 유기성 폐기물로 분류가 가능한 연간 슬러지가 300만톤 정도 배출되고 있으며, 향후 하폐수처리장의 완비와 산업발전으로 지속적인 증가가 예상된다[1,2]. 슬러지는 하폐수에 포함된 유기물이 바이오매스로 전환되면서 생성되는 하폐수 처리 잔류물로 이의 처리 비용은 전체 하폐수처리장 운전비용의 50% 가량으로 매우 중요한 부분을 차지하고 있다. 또한 최근 국제적으로 슬러지의 배출 및 처분에 대한 규제 기준이 엄격해지면서 주로 해양투기에 의존하던 우리나라는 대체 방안을 찾아야 하는 상당한 부담을 지게 되었다[3]. 따라서 최근에는 슬러지 처리의 경제성 측면에서 가장 중요한 최종적으로 처분되는 슬러지 양을 줄이기 위한 노력과 더불어 슬러지의 재활용이나 에너지원으로서의 활용 등에 대해 관심이 모아지고 있다[4-6]. 슬러지 감량 목적으로 가장 많이 이용되는 기술이 혐기소화(anaerobic digestion)인데 이는 슬러지 감량 이외에 병원균의 사멸, 슬러지의 안정화, 그리고 메탄 등의 재생 에너지를 생산하는 특징으로 인해 최근 더욱 많은 관심을 받고 있다[5,6].

슬러지의 혐기소화는 가수분해(hydrolysis), 산 생성(acidogenesis), 그리고 메탄 생성(methanogenesis)의 3단계 반응으로 진행된다. 첫째, 가수분해는 입자성 고분자 물질(탄수화물, 지방, 단백질 등)이 에너지와 세포 탄소원으로 사용되기 쉬운 저분자 물질(단당류, 지방산, 아미노산 등)로 분해되는 과정을 말하며 pH, SRT(고형물 체류시간), 온도 등이 주요 환경 및 운전 인자이며 대체로 가수분해 속도가 매우 느리다[7,8]. 둘째, 산 생성(acidogenesis) 단계는 일반적으로 발효(fermentation)라고도 한다. 가수분해 단계에서 생성된 주요 생성물은 아세테이트(acetate), 수소, 이산화탄소이며, 프로피오네이트(propionate)와 부티레이트(butyrate)이며 이들은 전자공여체 및 전자수용체로서의 역할을 수행하게 된다. 최종적으로 이들은 이산화탄소 및 수소 등으로 전환되어 메탄형성의 전구물질이 된다. 셋째, 메탄 생성(methanogenesis) 단계인데 이용하는 기질에 따라 크게 두 종류로 나눌 수 있다. 하나는 아세테이트를 기질로 이용하는 메탄생성균에 의한 것으로, 아세테이트를 메탄과 이산화탄소로 전환한다. 둘째는 수소를 이용하는 메탄생성균에 의해 전자공여체로 수소, 그리고 메탄생성을 위한 전자수용체로 이산화탄소를 이용한다. 그 외에도 이들 기질을 동시에 사용될 수 있는 균들도 존재하는 것으로 알려져 있다[9].

생 슬러지를 이용한 혐기소화의 경우 단순 유기물이 많은 부분을 차지하고 있으나, 잉여 슬러지의 경우 주로 하수처리 공정 중 생성된 미생물로 이루어져 있으며 미생물이 세포벽에 의해 보호되고 있어 가수분해 속도가 느려 혐기소화 공정의 율속 단계로 알려져 있다[7,8].

슬러지 혐기소화 공정은 대체로 소화조의 수리학적 체류시간이 20일 이상으로 장시간의 반응시간을 필요로 하여 대규모의 소화조가 필요하고 이의 건설에는 거액의 투자비가 소요된다. 따라서 혐기소화조의 처리 성능(속도)을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 진행되어 왔으며 특히 율속 단계인 가수분해 속도를 향상시키기 위한 슬러지 전처리 공정개발에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다[10].

슬러지 전처리는 주로 기계적 처리와 열처리, 그리고 화학적 처리 방법이 주로 사용된다. 기계적 처리는 미생물 세포벽이 외부의

항력에 견딜 수 있는 한계 이상의 장력, 압력 또는 회전력 등으로 파괴하는 방법이다. 초음파는 대표적인 기계적 처리 방법의 하나로 초음파가 매질, 특히 액체를 통과할 때 음압(acoustic pressure)에 의해 기포가 발생하는 공동화(cavitation) 현상을 이용한다. 이때 발생된 기포는 단열 팽창과 압축을 반복하여 국부적으로 고온·고압의 가스가 순간적으로 방출된다. 이때 열 효과와 OH radical과 같은 강한 산화성 물질이 생성되고 기포의 내파 시 발생하는 충격파에 의한 분자 간의 충돌로 각종 화학반응에서 반응속도를 향상시키는 것으로 알려져 있다[11,12].

열처리는 고온에서 입자상 유기물질을 용해성 유기물질로 변화시킴으로써 혐기성 소화효율을 증가시키는 방법으로 원래 슬러지의 탈수성을 향상시키기 위해 개발되었다. Li 등의 실험 결과에 의하면 슬러지 열처리는 가수분해성이 개선되며 혐기소화가 촉진된다고 보고하였다[13]. 화학적 방법으로는 주로 알칼리에 의한 처리가 이용되는데, 가성소다나 석회 등을 주입하여 슬러지의 가수분해를 촉진하는 것이다[14]. 본 연구에서는 알칼리 처리의 효과를 극대화하기 위해 열처리와 같은 온도에서 알칼리를 주입하여 처리하는 열-알칼리 처리법을 적용하였다.

본 연구의 목적은 대표적인 3가지 전처리 기술을 잉여 슬러지에 적용하여 슬러지의 가용화(가수분해) 효과를 비교하고자 하며 또한 전처리한 슬러지를 혐기소화하여, 혐기소화에 의한 메탄 생산량과 슬러지의 감량 효과를 전처리 방법에 따라 비교하여 향후 슬러지 전처리 기술 선택의 가이드라인을 제시하고자 한다. 본 연구를 위해서 하수와 폐수 처리장에서 발생된 잉여 슬러지를 각각 이용하여 전처리와 혐기소화에 의한 메탄 생산, 슬러지 감량 효과를 비교하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 슬러지

본 연구에 사용된 하수 슬러지는 C시의 하수처리장에서 발생된 잉여 슬러지를 이용하였고 폐수 슬러지는 H 주류공장 폐수처리장의 잉여 슬러지를 대상으로 실험하였다. 슬러지 시료는 현장에서 채취한 뒤 냉장하여 실험실로 운반하였고, 눈금 2.0 mm의 mesh를 이용하여 헝겍물을 제거한 뒤 실험하기 전까지 4°C에서 냉장 보관하였다. 각 슬러지의 성상은 다음의 Table 1과 같다.

2-2. 슬러지 전처리

슬러지 전처리는 초음파 처리, 열처리, 열-알칼리 동시 처리의 3가지 방법을 사용하였다. 초음파에 의한 슬러지 전처리를 위하여 초음파 발생기(Durasonic, TUB120710-064)를 이용하였다. 본 실험에서 사용된 초음파 장치는 파워 공급 부분과 probe로 크게 두 부분으로

Table 1. Characteristics of wastewater sludge used in this study

	Anaerobic digestion sludge	Domestic secondary sludge	Industrial wastewater secondary sludge
TSS (mg/L)	14757	9480	9223
VSS (mg/L)	8500	6227	5897
VSS/TSS (%)	57.6	65.7	63.9
TCOD _C (mg/L)	10812	7950	9416
SCOD _C (mg/L)	321	503	420

구성되며 probe 지름은 7.6 cm, 길이는 58 cm이다. 출력은 700 Watt로, 초음파 주파수는 28 kHz로 고정되어 있다. 초음파에 의한 슬러지 전처리는 11 L 반응기에 8 L의 슬러지 시료를 넣어 0.0875 kW/L의 power intensity로 787.5 kJ/L의 에너지를 투입하여 전처리 후 가용화 정도를 분석하였다. 열에 의한 슬러지 전처리는 autoclave로 120 °C에서 한 시간 동안 반응시키고 열-알칼리에 의한 전처리는 조성소다 0.04 N/L 조건에서 autoclave로 한 시간 동안 120 °C에서 반응시켜 가용화하였다. 전처리에 의한 슬러지 가용화(solubilization) 효율은 다음 식을 이용하였다.

$$\text{슬러지 가용화(\%)} = \frac{(\text{SCOD}_f - \text{SCOD}_o)}{(\text{TCOD}_o - \text{SCOD}_o)} \times 100 \quad (1)$$

여기서, SCOD_f는 전처리 후 슬러지의 용존 COD(mg/L)

SCOD_o는 슬러지 초기 용존 COD(mg/L)

TCOD_o는 슬러지 초기 총 COD(mg/L)

혐기소화 후 슬러지의 휘발성 부유고형물 감량 효율은 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{VSS 감량(\%)} = \frac{(\text{VSS}_o - \text{VSS}_f)}{(\text{VSS}_o)} \times 100 \quad (2)$$

여기서 VSS_o는 혐기소화 이전 슬러지의 휘발성 부유고형물 농도(mg/L)

VSS_f는 혐기소화 이후 슬러지의 휘발성 부유고형물 농도(mg/L)

2-3. 슬러지의 혐기소화

초음파, 열 그리고 열-알칼리로 전처리한 잉여 슬러지와 전처리하지 않은 잉여 슬러지(control)를 대상으로 혐기소화 실험을 수행하여 메탄 발생량과 슬러지 감량 효과를 확인하였다. 혐기소화는 회분식으로 빛이 없는 조건에서 150 rpm, 35 °C 교반 배양기에서 120 mL의 serum bottle에 45 mL의 슬러지 시료와 혐기소화 슬러지 15 mL를 접종하였다. 슬러지 시료에서 발생하는 가스량을 정확히 산정하기 위해 비교 실험으로 15 mL의 혐기소화 슬러지와 미네랄 배지 45 mL를 혼합한 것을 같은 조건에서 혐기 배양하여 이때 발생한 소화 가스의 양을 다른 시료의 소화가스 양에서 뺀 값을 슬러지 소화 가스량으로 이용하였다. 슬러지의 전처리 비율에 따른 혐기소화 성능 실험에는 같은 serum bottle에 전처리하지 않은 잉여 슬러지와 전처리한 잉여슬러지 시료를 10:0, 8:2, 6:4, 4:6, 2:8, 0:10의 비율로 혼합한 것을 45 mL 투입하고 혐기소화 슬러지 15 mL를 접종하였다. Serum bottle 상부는 고무마개로 막고 알루미늄 캡으로 밀봉하였으며, 질소 가스를 주입하여 내부를 혐기 상태로 만들었다. Serum bottle에서 발생하는 소화 가스는 100 mL의 유리주사기를 이용하여 주기적으로 발생 부피를 측정하였으며, 메탄 함량은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 모든 슬러지 전처리 및 혐기소화 실험은 3개의 시료를 대상으로 실험한 결과의 평균값을 이용하였다.

2-4. 분석 방법

모든 시료는 Standard Methods에 의거하여 분석하였다[15]. 공통적으로 pH, 온도, COD_C, TSS(총부유고형물), VSS(휘발성 부유고형물) 농도를 측정하였다. 슬러지 가용화를 확인하기 위한 가용(soluble) 성분은 처리된 시료를 10,000 rpm으로 원심분리 후 GF/C로 여과한 후 측정하였으며 사용된 분석 방법은 Table 2에 정리하였다. 소화가스의 메탄 함량은 가스 크로마토그래프(Agilent, 6890)를 이용하여 He을 운반기체로 HaysepQ, 80/100 column(Alltech, USA)

Table 2. Methods and instruments

Parameter	Methods and instruments
pH	720 pH meter, Istek
COD	K ₂ Cr ₂ O ₇ closed Reflux method (Hach Kit) Multiblock heating system
TSS, VSS	Gravimetric method Dry oven (105 °C, 2 hrs), furnace (550 °C, 15 min)

으로 분리 후 thermal conductivity detector로 분석하였다. 가스 크로마토그래프의 injector, column, detector는 각각 60, 50, 200 °C에서 운전되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전처리 방법에 따른 슬러지 가용화

전처리 실험에 사용한 슬러지는 하수처리장과 폐수처리장의 포기조를 거친 잉여 슬러지이며 주로 호기성 미생물이 주를 이루고 있다. Fig. 1은 전처리 방법에 따른 하수(Fig. 1(A))와 폐수(Fig. 1(B)) 잉여슬러지의 가용화율을 나타내었다. 가용화율은 하수 잉여슬러지의 경우 열처리에서 40%의 효율을 보이고 초음파처리에서는 44% 그리고 열-알칼리 병합 처리한 경우에는 67%가 가용화되어 전처리 방법 중에서 가장 높은 효율을 보였다. 폐수처리장 잉여슬러지의 경우 열처리에서는 30%의 효율을 보이고 초음파처리에서는 42% 그리고 열-알칼리를 같이 처리한 경우에는 70%가 가용화되어 하수 슬러지와 처리방법에 따라 비슷한 가용화 경향을 보였다. 초음파 처리 시 온도는 상온에서 투입 에너지에 따라 약 70°C 전후까지 상승하게 되는데[12] 이러한 온도 증가는 초음파의 기계적 에너지가 열로 소멸되면서 일어나는 현상으로 초음파 처리는 공동화 기포(cavitation bubble)에 의한 현상과 온도 상승에 의한 열적 처리가 결합된 것으로 볼 수 있다. 따라서 초음파 처리는 열처리에 비해 온도는 낮지만 높은 가용화율을 나타내었다. 그리고 열-알칼리 동시처리를 하는 경우 역시 열처리 효과와 더불어 알칼리의 효과가 더해져 높은 가용화율을 보였다. 알칼리에 의한 슬러지의 가용화 현상은 단백질이 알칼리 조건에서 분해되는 것과 같은 현상이다.

3-2. 전처리 방법에 따른 슬러지의 혐기소화 가스 발생

본 실험에서는 하수와 폐수 잉여슬러지 혐기소화 가스의 메탄 발생량과 메탄 함량 변화를 비교 분석하였다. 슬러지는 전처리하지 않은 control과 초음파, 열, 열-알칼리 처리한 것을 각각 비교 실험하

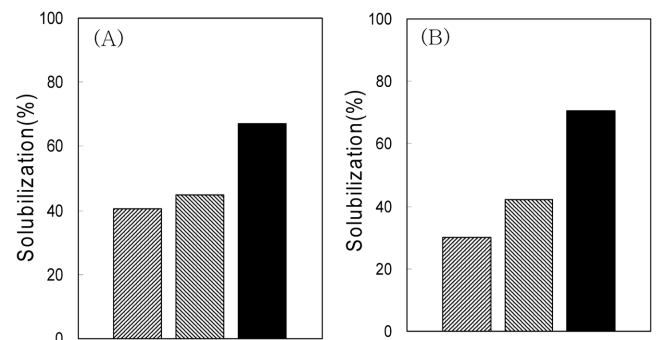


Fig. 1. Comparison of sludge solubilization by pre-treatment (A: municipal wastewater sludge, B: industrial wastewater sludge; ▨: heat, ▩: ultrasound, ■: heat-alkali treatment).

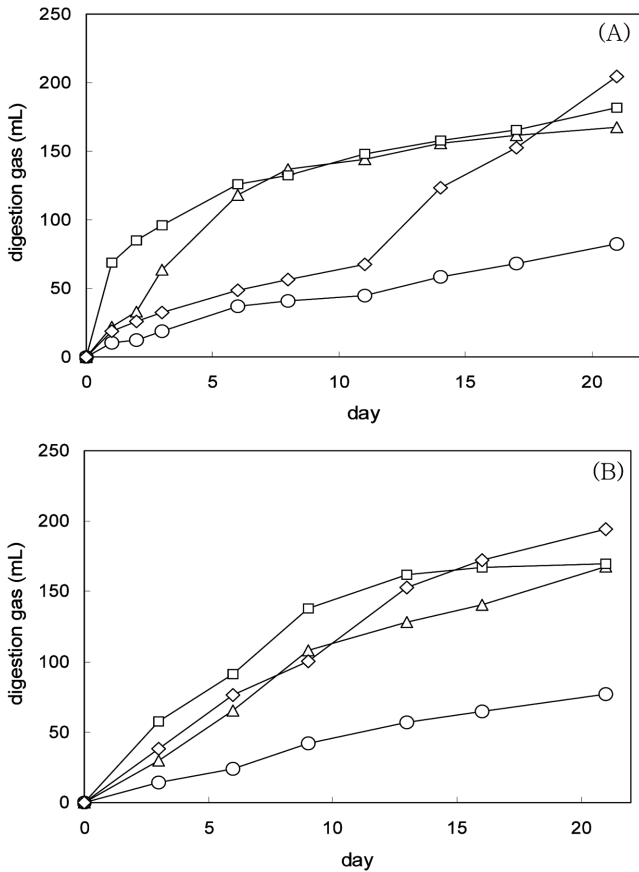


Fig. 2. Anaerobic digestion gas production from municipal wastewater sludge (A) and industrial wastewater sludge (B) (○: control, △: heat, □: ultrasound, ◇: heat-alkali pre-treatment).

였다. 소화가스 발생량(Fig. 2(A), (B))의 경우 하폐수 슬러지 모두 전처리한 슬러지에서 가스 발생량이 control에 비해 2배 이상 높게 나타났다. 가스 발생량은 가용화율에 비례하는 경향을 보였으며 최종적으로 열-알칼리 처리가 가장 높은 가스 발생량을 보였고 그 다음으로 열처리와 초음파 처리가 비슷한 수준의 발생량을 기록하였다. 다른 전처리 방법에 비해 초음파 처리와 열처리의 경우는 초기 가스 발생량이 많은 것으로 나타났다. 특히 하수 슬러지 초음파 처리에서는 실험 시작 1, 2일 만에 전체 가스 발생량의 1/3 정도가 발생되었다(Fig. 2(A)). 반면에 열-알칼리 처리에서는 상대적으로 느리게 가스 발생량이 증가하였다. 산업폐수 잉여 슬러지에서도 초음파 처리가 슬러지의 혐기소화 안정화 시간을 줄이는데 기여함을 확인하였다(Fig. 2(B)). 또한 열-알칼리 전처리한 폐수 슬러지가 초기에는 가스발생량이 다른 전처리에 비해 상대적으로 낮았다가 실험 후반부에 다른 전처리 방법에 비해 큰 폭으로 증가하는 것을 확인하였다. 열-알칼리 처리에서 다른 전처리 방법에 비해 혐기소화에 시간이 상대적으로 더 걸리는 것은 혐기소화 미생물의 화학적 환경 조건이 다른 슬러지 전처리 방법에 비해 다르기 때문으로 판단된다. 즉, pH 조절을 위한 알칼리와 산의 투입으로 인해 소화용액의 염도(salinity)나 전기전도도 조건이 달라 혐기 미생물이 적응하는데 시간이 더 많이 걸리는 때문으로 사료된다. 초음파 처리한 슬러지의 신속한 혐기소화 진행은 기존 혐기소화조의 긴 체류시간을 보완할 수 있는 좋은 특성이다. 열처리의 경우에는 다른 전처리 방법에 비해 상대적으로 가용화율에 비해 가스발생량이 많아 혐기소화 효율

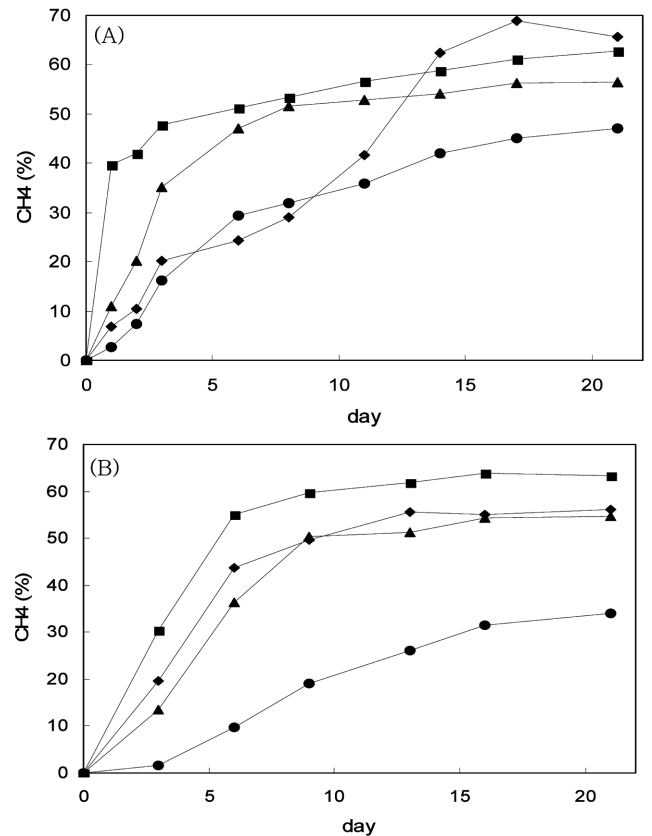


Fig. 3. Content of methane gas of anaerobic digestion gas from municipal wastewater sludge (A) and industrial wastewater sludge (B) (●: control, ▲: heat, ■: ultrasound, ◆: heat-alkali pre-treatment).

증대에 기여하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 슬러지의 혐기소화 과정에서 발생하는 메탄의 함량 변화를 하수 및 폐수 슬러지에서 전처리 방법에 따라 비교한 결과이다. 먼저 하수 슬러지의 경우 소화 가스의 메탄 함량은 시간에 따라 증가하다가 안정화되어 45~70% 범위에서 일정해지는 경향을 보였다(Fig. 3(A)). 상업적 규모의 슬러지 혐기소화 가스의 메탄 함량은 60~70% 수준으로 알려져 있다[16]. 슬러지에 따른 메탄 함량은 전처리한 슬러지 모두가 처리하지 않은 control에 비해 높게 나타나고 있다. 이것으로 보아 전처리 슬러지의 혐기소화 대사가 control에 비해 신속히 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 산업폐수 슬러지의 메탄 함량 변화 역시 하수 슬러지와 비슷한 결과를 보였다. 다른 전처리 방법에 비해 초음파 처리에서 초기 메탄 함량 및 최종 메탄 함량이 높은 것으로 나타났다.

Fig. 4에서는 하수 및 폐수 잉여 슬러지의 전처리 방법에 따른 메탄 가스 생산량을 슬러지가 대부분 안정화된 21일을 기준으로 정량적으로 비교한 것이다. 메탄 생산량은 하수 슬러지를 전처리하지 않은 경우 90.3 g/kg VSS, 열처리는 231.0 g/kg VSS, 초음파 처리는 241.6 g/kg VSS, 열-알칼리를 같이 처리한 경우에는 313.2 g/kg VSS가 생산되어 control에 비해 각각 2.6, 2.7, 3.5 배의 높은 값을 보였다(Fig. 4(A)). 한편 폐수 잉여 슬러지의 경우에는 전처리하지 않은 슬러지의 경우 64.7 g/kg VSS, 열처리는 225.9 g/kg VSS, 초음파 처리는 265.1 g/kg VSS, 열-알칼리를 같이 처리한 경우에는 268.8 g/kg VSS로 control에 비해 각각 3.5, 4.1, 4.2 배 메탄 생산량이 증가하

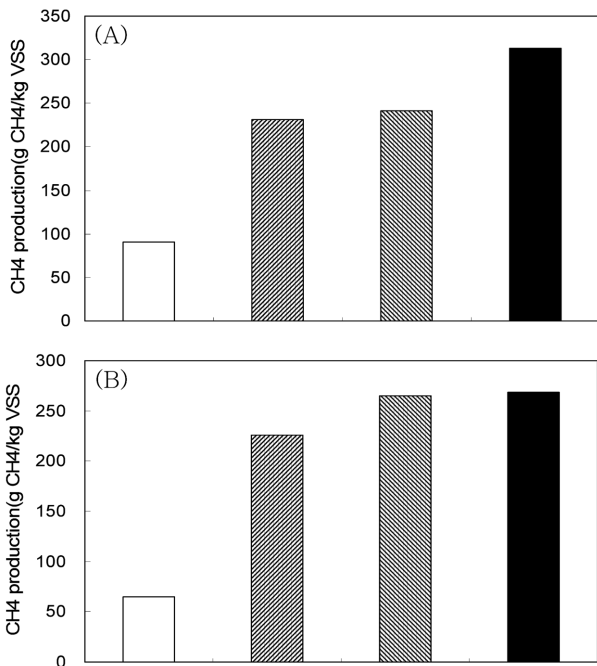


Fig. 4. Comparison of methane production from pre-treated wastewater sludge for 21 days (A: municipal wastewater sludge, B: industrial wastewater sludge, □: control, ▨: heat, ▩: ultrasound, ■: heat-alkali treatment).

였다(Fig. 4(B)). 이는 하수 슬러지의 결과와 상당히 유사한 것이다. Tanaka 등에 따르면 슬러지를 115~150 °C에서 열처리했을 때 메탄 가스 발생량은 15% 증가하였다고 보고하였다[17]. 그리고 Oh의 결과에 따르면 초음파로 슬러지를 전처리했을 때의 메탄 발생량은 210 g/건조중량 kg로 본 실험의 초음파 처리 결과에 비해 다소 높은 값을 나타내었는데 이는 이용한 초음파 power intensity가 본 실험 보다 높은 조건 때문으로 사료된다[18]. Tanaka에 따르면 열-알칼리 처리를 같이 한 실험에서는 0.3 g NaOH/g VSS를 넣고 130 °C로 슬러지 전처리한 결과 메탄 생산속도는 21.9 g/kg VSSd로 전처리 하지 않은 슬러지에 비해 2배 정도 발생량이 증가하였다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 얻었다[17]. 본 실험에서도 알칼리 처리에 가성소다를 사용하였으며 그 농도는 그들의 기준으로 따지면 0.26 g NaOH/g VSS로 다소 낮지만 그 효율은 비슷한 값을 보였다.

위의 실험 결과로부터 슬러지 가수분해를 향상시키기 위한 전처리가 메탄 생산에 직접적으로 영향을 끼침을 확인할 수 있다.

3-3. 슬러지 전처리 비율에 따른 메탄 발생량 비교

앞에서 슬러지의 전처리가 조속한 슬러지의 안정화와 메탄 생산량을 증대시키는데 기여한다는 결과를 확인하였다. 그러나 모든 슬러지를 혐기소화하기 이전에 전처리하기에는 전처리시설의 투자비나 운전비가 많이 소요되는 문제가 있다. 따라서 하수나 폐수처리장에서 발생하는 슬러지의 일부분에 대해서만 전처리를 하고 나머지 처리하지 않은 슬러지와 통합하여 혐기소화 처리하는 방안이 검토되었다. Barber에 따르면 슬러지를 초음파로 전처리할 때 초음파 처리 비율에 따라 혐기소화 효율이 비례하지 않고 처리비율에 비해 혐기소화 효율이 좀 더 높은 시너지 효과가 있는 구간이 있어 부분적인 전처리가 메탄 생산에 도움이 된다고 발표하였다[19]. 이에 본 연구에서는 슬러지 전처리 방법으로 초음파 외에도 열, 열-알칼리 처리를 한 슬러지와 control 슬러지의 혼합비율에 따라 메탄 생산 비율의 변화를 조사하여 그러한 특징이 나타나는지, 또 어떠한 혼합 비율이 최적인지를 조사하였다. Fig. 5에서는 하수 슬러지를 대상으로 처리하지 않은 슬러지(control)와 전처리한 슬러지를 0, 20, 40, 60, 80, 100%의 전처리 비율로 섞어 21일간 실험한 결과이다. 여기서 이론적인 효율계산은 전부 전처리한 슬러지의 메탄 생산량과 전혀 전처리하지 않은 슬러지의 메탄 생산량의 차이를 100으로 했을 때 각 방법의 전처리 비율에 따른 메탄 생산량을 백분율로 계산한 결과이다. Fig. 5(A)에서는 슬러지의 초음파 처리 비율이 높아짐에 따라 메탄가스 생산량이 거의 일정하게 증가하다 60과 80%에서는 이론적 기술기에 비해 약간 높은 것을 확인할 수 있다. 여기서 점선은 전처리 비율에 따른 메탄 생산 시너지 효과가 없는 경우의 메탄 생산량의 백분율이다. 이러한 메탄 생산 상승효과는 약 5~10%에 이르고 있으며 그 자세한 이유는 밝혀져 있지 않다. 초음파로 슬러지를 전처리하는 경우 슬러지 전부를 전처리하는 것보다 일부만 전처리하여 처리하지 않은 것과 혼합하여 혐기소화조에 투입하는 것이 초음파 에너지 비용 절감과 메탄 생산을 증대하는 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. Fig. 5(B)와 (C)에서는 각각 열처리와 열-알칼리 처리 비율에 따른 메탄 생산 비율 결과를 보여 주는데 초음파 처리 결과와는 달리 시너지 효과는 거의 발생하지 않아서 전처리 비율에 거의 비례하여 메탄 생산량이 증가하므로 부분 전처리에 의한 메탄 생산 시너지 효과는 발생하지 않아 투입에너지 비용

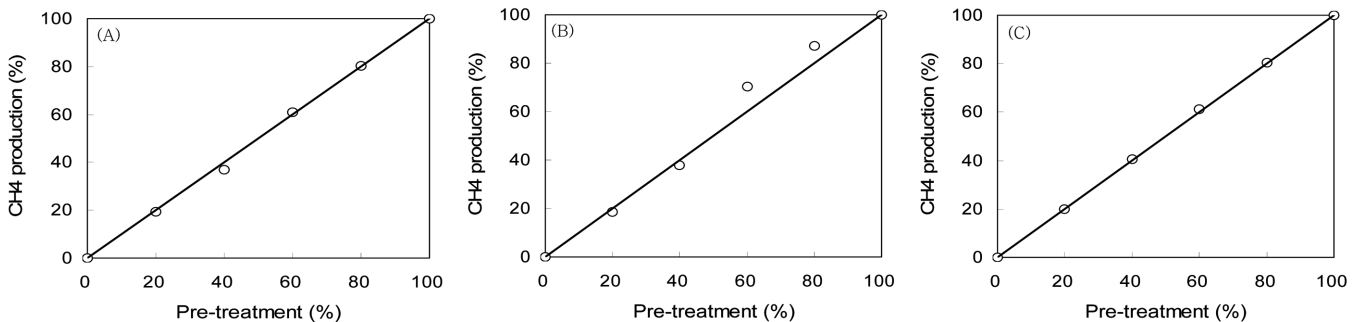


Fig. 5. Effect of pre-treated sludge ratio on CH₄ production by anaerobic sludge digestion. Sludge was pre-treated by heat(A), ultrasound(B), and heat-alkali(C). The pre-treatment(%) represents the mass percentage of pre-treated sludge from the mixture of pre-treated sludge and the control sludge. CH₄ production(%) represents the relative CH₄ production of fully pre-treated sludge(100%) and the control sludge (0%). Solid line represents the linear relationship of pre-treatment(%) and CH₄ production(%) by calculation and ○ represents experimental values.

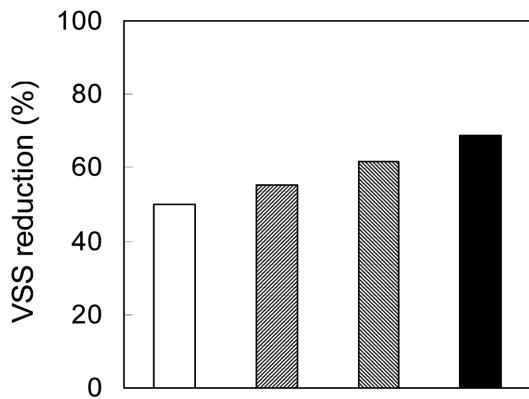


Fig. 6. Reduction of VSS after the sludge pre-treatment and anaerobic digestion for 21 days (□: control, ▨: heat, ▩: ultra-sound, ■: heat-alkali treatment).

을 절감하는 효과는 기대할 수 없지만 전처리에 의한 메탄 생산량이 2배 이상 증가하여 전처리에 필요한 에너지 비용을 메탄으로 일부 회수할 수 있을 것으로 기대된다.

3-4. 슬러지 전처리 방법에 따른 혐기소화 슬러지의 감량 효과

Fig. 6에서는 슬러지의 전처리 방법에 따라 혐기소화 후 슬러지 감량 효과를 비교하여 나타내었다. 혐기소화에 의한 슬러지의 감량 효과는 21일 간의 혐기소화 기간을 기준으로 초기에 투입된 슬러지의 VSS와 실험이 끝난 후의 VSS를 측정하여 계산하였다. 하수 슬러지의 경우 전처리하지 않은 슬러지는 VSS 기준 50%, 열처리 55.4%, 초음파처리 61.8%, 열-알칼리 처리 68.9%의 감량효과를 보였다(Fig. 6). 폐수 슬러지의 경우도 하수 슬러지와 거의 비슷한 감량 효과를 보였다(data not shown). 이 결과로부터 슬러지 감량 효과는 슬러지 가용화 비율과 메탄 생산량에 각각 비례한다는 것을 알 수 있다. 즉, 전처리에 의해 슬러지의 VSS가 감소하며 가용화된 슬러지는 혐기소화에 의해 메탄으로 전환되고 메탄 생산량이 많을수록 슬러지의 VSS 감량은 큰 것이다. 즉, 슬러지 감량 효과는 메탄 생산량에 비례하며 혐기소화에 의한 슬러지 감량은 슬러지의 최종처분 비용에서 대부분을 차지하고 있어 매우 중요하다. 전처리한 슬러지의 혐기소화 감량이 전처리하지 않은 것에 비해 5~19% 포인트까지 차이가 나고 있어 전처리가 메탄 생산량에서 뿐만 아니라 슬러지 처리와 처분 비용 절감에 있어서도 중요한 역할을 함을 확인할 수 있다. 슬러지 처리 성능면에서 열-알칼리 동시 처리한 것이 가장 효과적이었는데 향후 투자비와 운전비를 고려한 최적 처리조건에 대한 연구가 추가적으로 필요하다.

4. 결 론

(1) 전처리에 의한 하수와 폐수 슬러지 가용화율은 열-알칼리 병합 처리한 경우에는 67과 70%로 가장 높았고 다음으로 초음파 처리와 열처리가 40% 이상의 비슷한 가용화율을 보였다.

(2) 하수와 폐수 슬러지 모두 소화 가스의 메탄 함량은 시간에 따라 증가하다가 45~70% 범위에서 일정해지는 경향을 보였다. 슬러지에 따른 메탄 함량은 전처리한 슬러지가 control에 비해 높게 나타나며 혐기소화 대사도 신속히 진행되었다.

(3) 슬러지의 혐기소화 가스 발생량을 비교해 볼 때 전처리한 하

수와 폐수 슬러지 모두 control에 비해 2배 이상 높게 나타나며 가용화율에 비례하는 경향을 보였다. 또한 메탄 생산량은 하수 슬러지의 경우 열처리, 초음파 처리, 열-알칼리를 같이 처리한 경우 control에 비해 각각 2.6, 2.7, 3.5배, 폐수 슬러지는 열처리, 초음파 처리, 열-알칼리를 같이 처리한 것이 control에 비해 각각 3.5, 4.1, 4.2배 증가하였다.

(4) 슬러지의 전처리 비율에 따른 메탄 생산량을 검토한 결과 초음파 처리를 제외하고 열처리와 열-알칼리 처리에서는 메탄 생산 시너지 효과는 거의 발생하지 않아서 전처리 비율에 거의 비례하여 메탄 생산량이 증가하였으며 초음파 처리의 경우도 5~10% 수준으로 효과가 크지는 않았다.

(5) 혐기소화 슬러지의 감량효과는 전처리한 슬러지가 control에 비해 5~19% 포인트 높게 나타났으며 열-알칼리 처리한 경우가 초음파와 열처리에 비해 우수한 감량 효과를 보였다. 위의 결과로부터 전처리가 메탄 생산량에서 뿐만 아니라 슬러지 처리와 처분 비용 절감에 있어서도 중요한 역할을 함을 확인할 수 있었고 열-알칼리 처리를 같이 한 경우가 가장 우수한 결과를 보였다.

감 사

본 연구는 지식경제부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성 사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. Ministry of Environment, A Current Status of National Waste Generation and Treatment 2006(2007).
2. Ministry of Environment, A National Plan on Waste Management, 2nd Ed.(2002).
3. Ministry of Environment, A National Plan on Sewage Sludge Management(2007).
4. Lee, S. W., "An Energy Characteristics of Carbonization Residue Produced from Sewage Sludge Cake"; *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(2), 230-236(2009).
5. Gerardi, M. H., *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. 1st ed., Wiley(2003).
6. Deublein, D., Steinhauser, A., *Biogas from Waste and Renewable Resources*. 1st ed., Wiley-VCH(2008).
7. Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Y., Pavlostathis, S. G. and Barlaz, M. A., "Distributed Model of Solid Waste Digestion - Effects of Leachate Recirculation and pH Adjustment"; *Biotechnol. Bioeng.*, **81**, 66-73(2002).
8. Aquino, S. F. and Stuckey, D. C., "Integrated Model of the Production of Soluble Microbial Products (SMP) and Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Anaerobic Chemostats during Transient Conditions"; *Biochem. Eng. J.*, **38**, 138-146 (2008).
9. Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed., McGraw-Hill(2003).
10. Weemaes, M. P. J. and Verstraete, W., "Evaluation of Current Wet Sludge Disintegration Techniques"; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 83-92(1998).
11. Shimizu, T., Kudo, K. and Nasu, Y., "Anaerobic Waste-activated Sludge Digestion-a Bioconversion Mechanism and Kinetic Model"; *Biotechnol. Bioeng.*, **41**, 1082-1091(1993).

12. Neis, U., Tiehm, A. and Nickel, K., "Enhancement of Anaerobic Sludge Digestion by Ultrasonic Disintegration," *Water Sci. Technol.*, **42**, 73-80(2002).
13. Li, Y. Y. and Noike, T., "Upgrading of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Thermal Pre-treatment," *Water Sci. Technol.*, **8**, 209-215(1997).
14. Lin, J. G., Chang, C. N. and Chang, S. C., "Enhancement of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Alkaline Solubilization," *Bioresour. Technol.*, **62**, 85-90(1997).
15. APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed., APHA, AWWA, WEF(2005).
16. Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. and Dewil, R., "Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-activated Sludge," *Prog. Energy. Combust. Sci.*, **34**, 755-781(2008).
17. Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K. and Bildan, M. L. S., "Effects of Thermochemical Pre-treatment on the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge," *Water Sci. Technol.*, **8**, 209-215(1997).
18. Oh, S. E., "Improvement of Anaerobic Digestion Rate of Biosolids in Waste Activated Sludge(WAS) by Ultrasonic Pretreatment," *Environ. Eng. Sci.*, **11**, 143-148(2006).
19. Barber, W. P., "The Effects of Ultrasound on Sludge Digestion," *J of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, **19**, 2-7(2005).