

잉여슬러지의 열적가용화를 통한 가용화 및 혐기성소화 생분해도 향상

정성엽*, 정석영, 장순웅**

Enhancement of Anaerobic Biodegradability and Solubilization by Thermal Pre-treatment of Waste Activated Sludge

Seongyeob Jeong*, Sukyoung Jung and Soonwoong Chang**

Abstract

The present study investigated the effects of thermal pre-treatment on the enhancement of anaerobic biodegradability of waste activated sludge at varied TS concentration levels. The activated sludges were thermally oxidized for 30 minutes at 80~200°C with varied TS concentrations (2%, 4% and 6%), and then, sludge characteristics, solubilization efficiency and methane production yield of thermally pre-treated sludges were analyzed. The higher the temperature in the thermal pre-treatment, the higher the concentration levels of dissolved matters such as SCOD_{cr}, NH₄⁺ and VFAs, which indicates that the thermal pre-treatment facilitates the hydrolysis and acid fermentation. Furthermore, the solubilization efficiency was increased in proportion to the temperature rise at all TS concentrations and was reached at 68.9%, 55.6% and 53.1%, respectively, at 200°C. In the BMP test of the pre-treated sludges, higher methane production yields were observed as 0.313, 0.314 and 0.299 m³ CH₄/kg VS_{add} at the condition of TS 2% (160°C), 4% (160°C) and 6% (180°C), respectively, and degradation rate was increased by 84%, 79% and 65% compared with non-pretreated waste activated sludge. These findings suggest the effectiveness of thermal pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic biodegradable process.

Key words

Waste activated sludge(잉여슬러지), Thermal pre-treatment(열적가용화), Solubilization(가용화율), Biochemical methane potential(잠재적메탄생산량), Anaerobic digestion(혐기성소화)

(접수일 2013.12.4, 수정일 2014.2.28, 게재확정일 2014.2.28)

* 경기대학교 환경에너지공학과 (Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University)

■ E-mail : musion@kyonggi.ac.kr ■ Tel : (031)255-9739 ■ Fax : (031)254-4905

** 경기대학교 환경에너지공학과 (Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University)

■ E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr ■ Tel : (031)249-9739 ■ Fax : (031)254-4905

Nomenclature

TS : total solid (%)

VS : volatile solid (%)

T-N : total nitrogen (g/L)
VFAs : volatile fatty acids (g/L)
TCOD_{Cr} : total chemical oxygen demand (g/L)
SCOD_{Cr} : soluble chemical oxygen demand (g/L)

subscrip

WAS : waste activated sludge
BMP : biochemical methane potential
STP : standard temperature and pressure
FID : flame ionization detector

1. 서론

2005년 교토 의정서가 공식적으로 발효되면서 온실가스 감축의무가 전 세계적으로 본격화 되었고, 천연자원 고갈의 문제로 국제유가 폭등에 따른 에너지시장 불안정이 심화됨에 따라 이에 대한 환경규제들이 날로 강화되고 있다.⁽¹⁾ 예로 신재생에너지를 의무적으로 사용해야 하는 RPS(Renewable energy Portfolio Standard), 수송부문 원료에 신재생에너지를 의무적으로 혼합해서 사용해야 하는 RFS(Renewable Fuel Standard) 등의 규제들이 점차 도입하고 있다.⁽²⁾ 따라서 이에 대한 대응방안으로 최근 폐기물을 이용한 에너지화에 대한 관심이 날로 높아지고 있으며, 폐기물 중 유기성폐기물의 경우 최종 폐기물의 감량화와 부수적으로 메탄과 같은 대체 에너지를 생산할 수 있는 측면에서 다양한 연구들이 진행되고 있다.

유기성폐기물 중 하수슬러지는 2011년 말 기준으로 시설규모 500m³/일 이상 가동 중인 496개소(24,987천톤/일)에서 3,095,948톤/년 발생되고 있으며, 그 발생량은 매년 증가할 것으로 예상되고 있다.^(3,4) 과거에는 하수슬러지를 처리하기 위한 방안으로 해양투기, 소각, 매립을 주로 이용해 왔으나 직매립 및 런던협약 '96의정서 발효로 해양투기가 금지됨에 따라 이의 처리방안이 시급한 실정이다. 따라서 혐기성소화 방식을 통한 하수슬러지의 재이용 방안에 대한 관심이 날로 높아지고 있으며 미국, 독일, 일본 등은 혐기성소화 방식을 통한 바이오가스 생산 및 활용기술의 보급화를 위한 다양한 신에너

지 정책을 제시하고 있다.⁽³⁾ 국내에서도 2008년 말 하수슬러지 연료화 규정을 제정하였으며 에너지자원화 및 국내의 운전 중인 소화조의 효율을 개선하는 등의 사업을 수행하고 있다. 혐기성 소화조의 효율을 개선하는 방안으로서 소화조 가온 및 교반방식의 교체, 유입에 대한 농축효율 개선, 가용화 공정 도입 등을 들 수 있다.⁽⁴⁾ 가용화 공정은 하수슬러지를 혐기성 소화방식으로 처리 시 나타나는 문제점인 장시간의 체류시간, 설계 값보다 낮은 소화효율 등을 해결할 수 있는 방안으로서 대표적으로 물리적 처리, 알칼리처리, 초음파처리 열적처리 등을 들 수 있다.⁽⁵⁾ 이중 열처리법은 고분자 형태로 존재하는 하수슬러지를 저분자 형태로 용해시킴으로서 혐기성 소화단계 중 율속단계(Rate-limiting step)로 알려져 있는 가수분해단계를 촉진시키고, 탈수효율 개선 및 소화슬러지 감량화, 메탄가스 생산량을 증진 등의 장점이 있는 것으로 알려져 있다.^(6,7) 하지만 열처리공정은 적정 온도 이상에서 운영 시 공정 운영에 과도한 에너지가 소비되고, 높은 고온에서 화학적 반응에 의한 독성영향 인자 및 난분해성 유기물질 등이 생성될 수 있기 때문에 적정 온도선정이 매우 중요하다.^(8,9)

하수슬러지를 이용한 가용화 공정에 대해 국내·외로 다양한 선행연구들이 진행되고 있으나, 열적가용화의 국내 연구 사례는 미비한 실정이다.

또한 국외 연구 사례는 대부분 단일 성상의 슬러지를 이용한 가용화슬러지의 특성 평가 및 BMP 실험을 통한 최적화 연구가 주를 이루고 있다. 하지만 최근 소화조 효율 개선사업의 일환으로 고농도의 슬러지를 가용화 공정에 적용 시 다양한 농도의 슬러지를 대상으로 한 열적가용화 연구 또한 필요할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구는 열적가용화 슬러지의 기질 특성 변화 및 가용화율, 혐기성소화 생분해도 평가를 통해 다양한 농도의 잉여슬러지에 대한 열적가용화 공정 적용성에 대하여 알아보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에 사용된 시료는 경기도 J시 하수처리장(푸른물

센터)에서 발생하는 TS 농도 6.84~7.32%의 고농도 잉여슬러지를 2, 4, 6%로 추가적으로 희석하여 사용하였고, mesh NO. 18(1mm) 체로 혐잡물을 제거한 후 4℃에서 냉장보관 하여 사용하였다.

각 시료의 물리화학적 특성 조사 결과 각 시료의 VS 함량은 72.5~74.3%로 낮은 유기물 함량을 나타냈으며, SCOD_{Cr}/TCOD_{Cr} 비율은 0.028~0.051로 대부분 입자상 형태로 존재하는 것으로 나타났다(Table 1).

2.2 열적가용화 장치 및 운전조건

다양한 성상별 잉여슬러지를 대상으로 한 가용화 특성평가 및 CH₄ 생산량을 알아보기 위해 Fig. 1과 같은 고온·고압 열적가용화 반응기를 제작하였다. 본 반응기에 시료 0.6L를 주입 후 80~200℃ 사이에서 20℃ 간격으로 달리하여 운전하였으며, 압력조건 0.8~2.6MPa로 유지하였다. 교반 속도는 150 rpm으로 유지하였으며, 반응시간은 설정온도 도달 후 30분간 운전하였다.

2.3 가용화율 평가

가용화 효율을 나타내는 지표로 이용되는 가용화율(Solu-

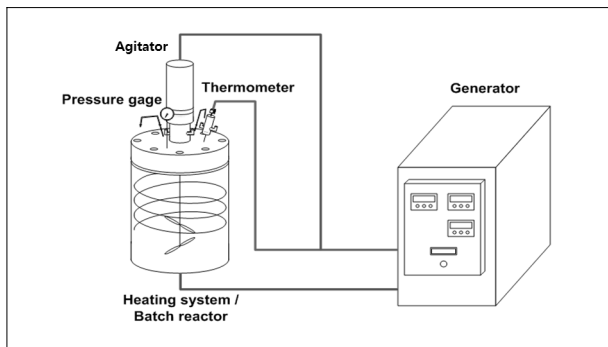


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up thermal treatment

Table 1. Characteristics of WAS

Sample	TS (%)	VS (%)	TCOD _{Cr} (g/L)	SCOD _{Cr} (g/L)	T-N (g/L)	NH ₄ ⁺ (g/L)	VFAs (g/L)	pH	VS/TS (%)	SCOD _{Cr} /TCOD _{Cr}
WAS 2%	2.00	1.49	21.43	0.60	1.34	0.15	0.003	6.23	74.3	0.028
WAS 4%	4.02	2.94	41.24	1.19	2.64	0.26	0.038	6.20	73.1	0.029
WAS 6%	5.92	4.30	61.55	3.11	3.82	0.48	0.133	6.12	72.5	0.051

bilization) 평가는 가용화 전·후의 TCOD_{Cr} 및 SCOD_{Cr}의 농도를 Val del Rio 등(2011)⁽¹⁰⁾이 제시한 아래 식 (1)에 대입하여 산정하였다.

$$S_{COD} = \frac{COD_S - COD_{S0}}{COD_0 - COD_{S0}} = \frac{COD_S - COD_{S0}}{COD_{P0}} \quad (1)$$

여기서, COD_0 = 가용화 전 TCOD_{Cr}(g/L)

COD_{S0} = 가용화 전 SCOD_{Cr}(g/L)

COD_S = 가용화 후 SCOD_{Cr}(g/L)

2.4 회분식 BMP test

열적가용화슬러지의 CH₄ 생산량을 평가하기 위하여 Owen 등(1979)⁽¹¹⁾과 Dwyer 등(2008)⁽¹²⁾이 제시한 방법을 참고하여 BMP 실험을 수행하였다. 120mL의 serum bottle에 식중슬러지를 미생물배지(1.8g/L NH₄Cl, 0.7g/L KH₂PO₄, 0.4g/L MgCl₂·6H₂O, 0.2g/L CaCl₂·2H₂O, 20mg/L FeCl₂·4H₂O, 5mg/L CoCl₂·6H₂O, 1mg/L MnCl₂·4H₂O, 1mg/L NiCl₂·6H₂O, 0.5mg/L ZnCl₂, 0.5mg/L H₃BO₃, 0.5mg/L Na₂SeO₃, 0.4mg/L CuCl₂·2H₂O and 0.1mg/L Na₂MoO₄·2H₂O)에 1:10으로 희석하여 50mL 주입 후 4g VS/L를 기준으로 가용화 전·후의 잉여슬러지를 주입하였다. 또한 2N HCl과 2N NaOH를 이용하여 각 bottle의 pH를 7.0~7.2로 조정하고, 초반 급격한 산발효에 의한 pH 저하를 막기 위해 알칼리도 물질인 NaHCO₃를 2.6g/L 주입하였다. 최종적으로 N₂ 가스를 주입하여 bottle 내 혐기성분위기를 조성 후 고무마개와 알루미늄 캡으로 밀봉하여 35℃ 항온조에서 실험을 수행하였다.

CH₄ 생산량은 24시간 마다 50mL 유리주사기를 이용하여 측정하였으며, 측정기간 동안의 CH₄ 생산량을 식 (2)의 물질수지식을 이용하여 가스시료 채취 전의 반응조 headspace의 CH₄ 양을 보정하였다.

$$V_{CH_4}(35^\circ\text{C}) = M_1(V_1 + V_0) - M_0V_0 \quad (2)$$

여기서, V_{CH_4} = CH₄ 생산량(mL)

M_1 = 시료 채취 시점의 CH₄ 농도(%)

M_0 = 시료 채취 이전의 CH₄ 농도(%)

V_1 = 현 측정 시점의 가스량(mL)

V_0 = 반응기 내 headspace 부피(L)

$$V_{CH_4}(STP) = V_{CH_4}(35^\circ\text{C}) \frac{273}{273+35} \times \frac{760-42.2}{760} \quad (3)$$

또한 온도에 따른 부피팽창 및 포화수증기압을 고려하여 식 (3)과 같이 35°C 포화수증기압인 42.2 mmHg를 제외한 표준상태(0°C, 1atm)로 환산하였다. CH₄ 수율 산정은 30일 경과 후 kg VS 당 총 발생한 m³의 CH₄ 가스량(m³ CH₄/kg VS_{add})으로 산정하였다.

2.5 분석방법

열적가용화 슬러지에 대한 TS, VS, TCOD_{Cr}, SCOD_{Cr}, NH₄⁺, VFAs, pH 측정은 Standard method(APHA-AWWA-WEF, 2005)⁽¹³⁾에 준하여 분석하였다. 특히 용존성 물질을(SCOD_{Cr}, NH₄⁺, VFAs) 대상으로 한 분석의 경우 6000rpm에서 20분간 원심분리 한 후 상등액을 GF/C(Whatman, England) 여과지로 여과하여 얻어진 여과액을 이용하였고, pH 측정은 pH meter(HANNA HI223)를 사용하여 측정하였다. VFA 및 BMP 실험을 통해 발생된 biogas 내 CH₄ 농도는 FID detector

Table 2. Analysis condition for VFAs

Part	Conditions		
	CH ₄	VFAs	
Detector	FID	FID	
Column	HP-5	DB-FFAP	
Carrier gas	N ₂	N ₂	
Injection	200 μL	2 μL	
Split ratio	20:1	3:1	
Temp.	Injector	150	200°C
	Detector	180	230°C
	Oven	50	60°C → 5°C/min → 120°C → 10°C/min → 230°C

의 GC(Agilent 7890)를 이용하여 측정하였으며, 관련 분석 조건은 Table 2에 제시하였다. VFAs의 분석은 여과된 각각의 시료를 3% HCl을 이용해 pH 2.0~2.4로 조절 후 ether와 1:1로 용매추출 하여 GC-FID(Agilent 7890)로 측정하였으며, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid 및 etc.(iso-butyric acid, iso-valeric acid, iso-caproic acid, caproic acid 및 heptanoic acid)의 농도변화를 알아보았다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 가용화슬러지의 특성 조사

각 성상별 잉여슬러지를 대상으로 80~200°C 범위에서 가용화한 슬러지와 전처리 하지 않은 슬러지의 기초성상 조사를 통한 물리화학적 특성 변화를 알아보았다. TS 농도 기준 2, 4, 6% 잉여슬러지를 대상으로 각 온도별 가용화 슬러지의 성상을 Fig. 2에 제시하였다. 용존성 물질로 존재하는 SCOD_{Cr}, NH₄⁺, VFA 분석결과 모든 성상에서 가용화 온도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. SCOD_{Cr}의 경우 가용화 전 각 성상별 0.60, 1.19, 3.11g/L에서 200°C에서 최대 12.95, 23.45, 34.14g/L로 증가하였으며, TCOD_{Cr} 중 SCOD_{Cr}가 각각 61.9, 60.4, 57.6%를 차지하는 것으로 나타났다.

Yang(2010)등⁽¹⁴⁾의 연구에 의하면 가용화 온도가 증가함에 따라 SCOD_{Cr}의 농도가 꾸준히 증가하며, 200°C에서 SCOD_{Cr}이 TCOD_{Cr}의 71% 가량을 차지하는 것으로 나타났다. 또한 Bougrier(2006)등⁽¹⁵⁾은 생활계 및 공업계 잉여슬러지를 대상으로 170°C에서 가용화를 수행한 결과 SCOD_{Cr}이 TCOD_{Cr}의 57, 49%를 차지하여 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다.

상대적으로 낮은 온도(120°C)에서 가용화를 실시한 박용진(2007)등⁽⁹⁾의 연구결과 SCOD_{Cr}은 0.59g/L에서 5.53g/L로 증가하였으며, Kim(2003)등⁽¹⁶⁾은 121°C에서 30분간 가용화를 실시한 결과 SCOD_{Cr}가 2.25g/L에서 4.90g/L로 118%가량 증가하는 것을 확인하였다.

NH₄⁺는 가용화 전 0.15, 0.26, 0.48g/L에서 200°C 가용화 시 0.32, 0.55, 0.99g/L로 각 농도별 최대 113, 111, 106%까지 증가하는 것으로 나타났다. 혐기성 소화조 내 NH₄⁺에

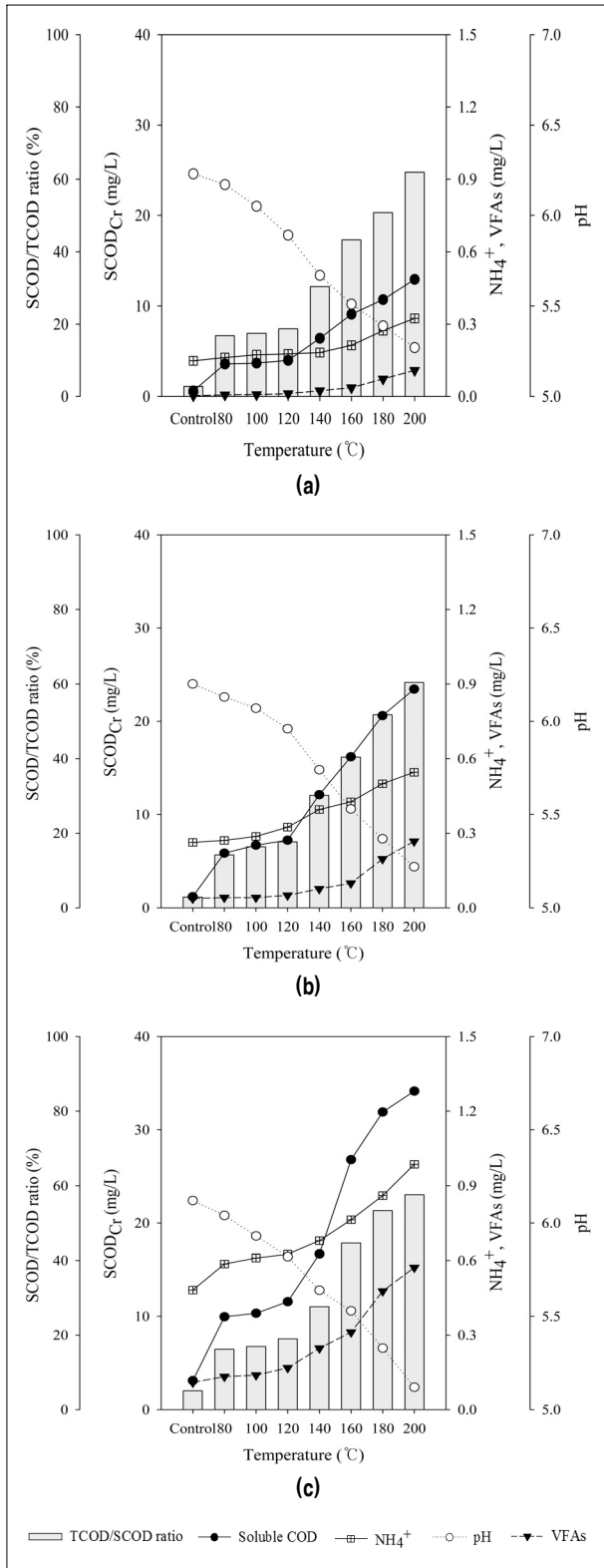


Fig. 2 Impact of treatment temperature on solubilization of sewage sludge: (a) WAS 2%, (b) WAS 4%, (c) WAS 6%

관련된 연구에 의하면 고농도의 NH₄⁺는 혐기성소화 저하 및 CH₄생성의 영향인자로 작용할 수 있으며, 특히 고온혐기성 소화조의 경우 그 영향이 더욱 큰 것으로 알려져 있다.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ Wilson와 novak(2009)⁽²⁰⁾의 연구에 의하면 가용화 온도가 높아질수록 입자성으로 존재하는 단백질이 감소함에 따라 NH₄⁺의 농도가 증가하였으며, 220°C에서 가용화 시 가용화 하지 않은 슬러지에 비해 0.526g/L 증가하는 것으로 나타나 NH₄⁺의 독성영향을 고려한 공정운영을 위해 열적가용화는 150~170°C 사이에서 수행되어야 한다고 제시하였다.

VFAs 또한 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 200°C에서 각 성상별 최대 0.081, 0.213, 0.526g/L로 나타났다. Fig. 3을 통해 VFAs 중 acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid이 대부분(90%가량)을 차지하는 것으로 나타났으며, 가용화 온도가 증가함에 따라 acetic acid 제외한 유기산들 또한 증가하였으나 낮은 농도를 유지하였다. 총 VFAs 중 CH₄로 전환이 가장 용이한 acetic acid의 비율이 가장 높은 것으로 나타나 이후 혐기성소화 생분해도 향상에 기여할 것으로 예상된다.

반면 pH의 경우 TS 2, 4, 6%의 시료 모두 가용화 온도가 상승함에 따라 점차 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 앞서 설명한 VFA의 농도가 증가하는 것이 pH의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

이러한 열적가용화에 의해 용존성 물질들의 증가 및 pH의 감소는 고분자 물질로 이루어진 잉여슬러지의 세포 flocc 파괴에 의한 내부 물질의 용출에 기인하여 가수분해 단계를 촉진시켰다는 것을 의미하며, 추가적으로 혐기성 공정에 있어 1차적인 산 발효 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 가용화 효율 평가

잉여슬러지 성상별 가용화 온도에 따른 가용화효율을 Fig. 4에 나타내었다. 가용화효율은 온도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 모든 성상에서 100~120°C 사이에서는 완만한 증가 이후 160°C 이후 급격히 상승하는 경향을 보여주었다. 최대 가용화효율은 모든 성상에서 동일하게 200°C로 나타났으며, 각각 59.3%, 55.6%, 53.1%로 나타났다.

Val del rio(2011)⁽¹⁰⁾과 Seviour(2009)⁽²¹⁾은 115°C 근방

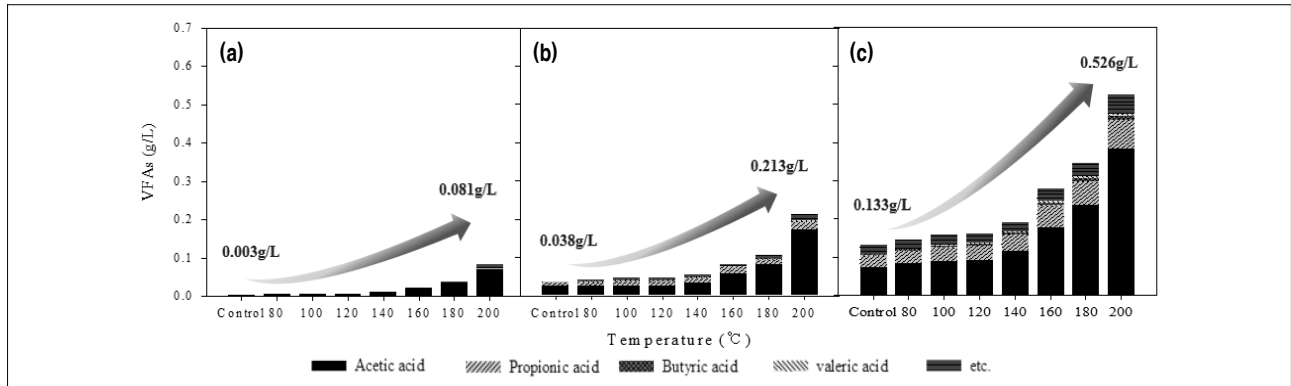


Fig. 3 VFAs composition of raw sludge and thermal pre-treated sludge on different temperature: (a) WAS 2%, (b) WAS 4%, (c) WAS 6%

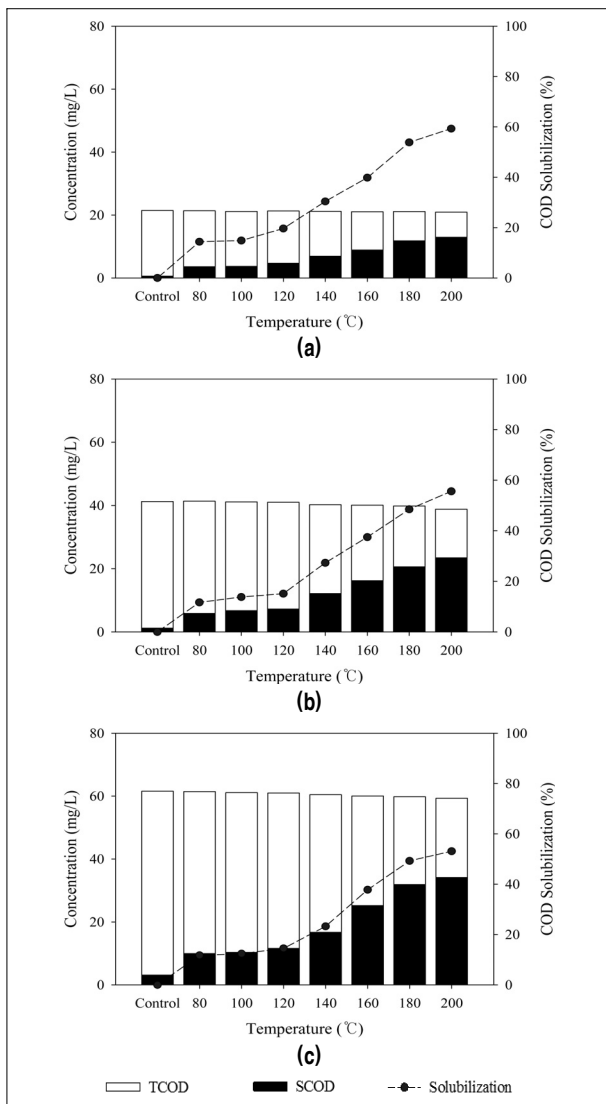


Fig. 4 Impact of pre-treatment temperature on solubilization of WAS: (a) WAS 2%, (b) WAS 4%, (c) WAS 6%

에서 열적가용화 처리 시 슬러지에 존재하는 고농도의 EPS에 의해 슬러지가 gel 형태로 존재하게 되고, 이후 고온에서 gel-forming 형태를 잃게 되는 것이 기인하는 것으로 보고하였다.

Valo(2004)등⁽²²⁾의 연구에 의하면 TS 1.71%의 잉여슬러지를 130°C, 150°C, 170°C에서 가용화한 결과 각각 25.3%, 43.9%, 59.3%의 가용화율이 증가한 것으로 나타났으며, 가용화 시간에 따른 영향은 30분 이후 큰 변화가 없는 것으로 보고하였다.

Kim(2003)등⁽¹⁶⁾은 TS 3.8%의 잉여슬러지를 121°C에서 30분간 가용화 하여 17.6%의 효율이 증가한 것을 확인하였다.

본 연구 결과 최대가용화효율은 TS농도가 높아질수록 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 고농도의 잉여슬러지의 경우 저농도에 비해 열 전달율이 낮기 때문으로 판단되어진다. 따라서 고농도의 잉여슬러지를 열적가용화 공정에 적용 시 저농도에 비해 높은 열원이 필요할 것으로 판단되어진다.

3.3 BMP 실험 결과

다양한 온도별 가용화 전·후의 시료를 대상으로 한 BMP 실험 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 가용화를 수행하지 않은 TS 2, 4, 6%의 슬러지는 각각 0.170, 0.175, 0.180m³ CH₄/kg VS_{add}로 나타났다. 이후 가용화 온도가 높아짐에 따라 모든 성상에서 CH₄ 생산량이 증가하는 경향을 보였으며, TS 2%와 4%의 슬러지는 160°C, TS 6%는 180°C에서 최대 CH₄ 생산량을 보여주었다(각각 0.313, 0.314, 0.299m³ CH₄/kg VS_{add}). 앞서 연구한 COD 가용화율의 결과에서는 120°C 이후 꾸준히

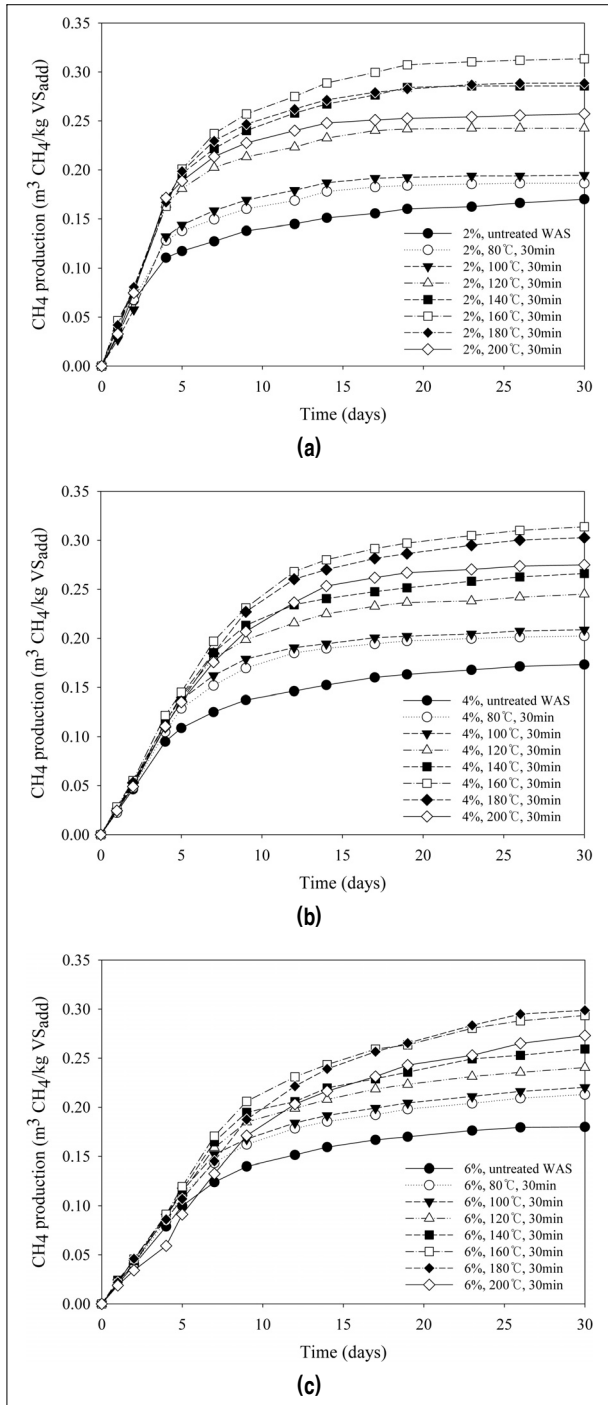


Fig. 5 Cumulative CH₄ production during the BMP test: (a) WAS 2%, (b) WAS 4%, (c) WAS 6%

증가하는 추세를 보였으나 CH₄ 생산량은 일정 온도 이상에서는 감소하는 경향을 보여주었다. 최고 온도 200 °C에서 각각

0.257, 0.275, 0.273m³ CH₄/kg VS_{add}로 최대 생산량의 18.0, 12.6, 8.4% 가량 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 연구 결과는 고온 조건에서의 잉여농축슬러지를 열적가용화 할 경우 혐기성 소화공정에 저해인자로 작용하는 NH₄⁺의 증가와 고온에서 carbohydrate 및 protein에 의해 생성되는 난분해성 물질의 증가를 이유로 들 수 있다.

Bougrier(2008)등⁽²³⁾은 5개소의 하수처리장에서 발생하는 잉여슬러지를 대상으로 다양한 온도 조건(95~210 °C)에서 가용화를 실시하였다. 가용화슬러지를 대상으로 물리화학적 특성변화를 연구한 결과 슬러지내 carbohydrate와 protein의 가용화율이 온도 증가에 따라 상승되는 것을 관찰하였다. 하지만 carbohydrate의 경우 170 °C 이후 점차 감소하는 경향을 보였는데, 이는 고온조건에서 carbohydrate 간의 결합에 의한 sugar reaction과 carbohydrate-amino acid 간의 결합에 의한 maillard reaction에 의해 생분해가 가능한 물질이 감소하기 때문이라 보고하였다.

Dwyer(2008)등⁽²⁴⁾은 열적가용화에 의해 황갈색 색도 유발 물질인 melanoidins (amino-carbonyl 반응에 의해 생성된 물질)에 의해 혐기성 생분해도가 저감되는 것을 확인하였다.

Val del rio(2011) 등⁽¹⁰⁾의 연구결과 또한 용존성 carbohydrate와 protein가 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 CH₄ 생산량 감소의 원인이 되므로 최적 가용화 온도는 170 °C라고 제시하였다.

그 외의 연구 결과는 Table 3에 정리하였다. 기존 선행 연구와 비교해본 결과 본 연구 또한 160~180 °C 사이에서 유사한 최대 CH₄생산량을 확인할 수 있었다. 최적온도 이후 일정량 CH₄ 생산량이 감소하는 이유는 앞서 설명한 바와 같이 난분해성물질의 증가가 주요한 원인으로 작용할 것으로 판단된다.

하지만 모든 가용화 온도에서 전처리 하지 않은 잉여슬러지에 비해 전반적으로 높은 CH₄ 생산량을 보여주어 열적 전처리 공정은 다양한 농도의 잉여슬러지에도 적용이 우수하며, 에너지 회수 측면에서 적합한 공정으로 판단되어진다. 또한 추후 연구에서는 총 고형물과 용존성 물질로 존재하는 carbohydrate와 protein의 특성변화 조사를 통해 열적가용화에 의한 CH₄ 생산량 저감 원인 규명 및 효율적인 공정 운영의 인자로서의 활용가능성에 대해 알아볼 필요가 있을 것이다.

Table 3. Literature comparison of the BMP test results

Reference	Substrate	TS (%)	Pre-treatment conditions		Biogas production	
			Temp. (°C)	Time (min)	m ³ CH ₄ /kg VS _{add}	m ³ CH ₄ /kg COD _{add}
This study	activated sludge	2.00	160	30	0.313 (84% ↑)	0.219 (85% ↑)
		4.02	160	30	0.314 (79% ↑)	0.219 (75% ↑)
		5.92	180	30	0.299 (65% ↑)	0.206 (62% ↑)
Bougrier et al., 2007 ⁽²⁵⁾	activated sludge	1.45	190	15	0.314 (23% ↑)	0.217 (25% ↑)
Val del Rio et al., 2011 ⁽¹⁰⁾	granular sludge	2.96	170	20	0.337 (99% ↑)	0.219 (88% ↑)
Yang et al., 2010 ⁽¹⁴⁾	activated sludge	-	200	30	-	0.261 (88% ↑)
Mottet et al., 2009 ⁽²⁶⁾	activated sludge	4.6	165	30	-	0.215 (30% ↑)
Donoso-Bravo et al., 2011 ⁽²⁷⁾	activated sludge	7.68	170	15	0.286 (18% ↑)	-

4. 결론

본 연구에서는 혐기성소화 효율을 향상시키기 위한 슬러지 가용화 방법 중 열적가용화 방법을 이용하였으며, 가용화 슬러지를 대상으로 한 물리화학적 특성 조사 및 CH₄ 생산 효율 향상에 대하여 알아보았다.

- 1) 가용화슬러지의 물리·화학적 특성조사 결과 용존성 물질로 존재하는 SCOD, NH₄⁺, VFAs가 온도의 상승에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 반면에 pH는 감소하여 열적가용화에 의해 가수분해 및 산발효 단계를 촉진 시킨 것으로 나타났다.
- 2) 가용화율 평가결과 모든 성상에서 80°C~120°C 사이에서는 큰 변화가 없었으나 140°C이후 급격히 증가하였으며, 이후 200°C에서 각 시료별 68.9, 55.6, 53.1%로 가장 높게 나타났다. 최대 가용화율은 저농도인 2%성상의 슬러지가 가장 높게 나타났는데 이는 고농도의 슬러지의 경우 저농도에 비해 열전달이 어렵기 때문으로 판단된다.
- 3) BMP 실험 결과 TS 농도 2, 4%에서는 160°C, 6% 경우 180°C에서 각각 0.313, 0.314, 0.299m³ CH₄/kg VS_{add}로 가장 높은 CH₄ 생산량을 보여주었다. 가용화율 연구 결과와 다르게 CH₄ 생산량은 최적온도 이후 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 일정 온도 이상에서의 가용화 시 난분해성 물질의 증가 및 혐기성소화의 독성영향 인

자로 작용하는 물질의 증가에 의한 것으로 판단된다. 하지만 모든 가용화 조건에서 전처리 하지 않은 잉여슬러지에 비해 높은 CH₄ 생산량을 보여주어 열적가용화 공정은 다양한 농도의 잉여슬러지에 대한 적용성이 높으며 에너지 회수 측면에서 적합한 공정으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2013년도 SL공사의 환경에너지대학원 인재양성 프로그램에서 지원받아 수행된 연구임.

References

- [1] Heo, N. H., Lee, S. H. and Kim, B. K., 2008, "Biogas production and utilization technologies from organic waste", Journal of The Korean Society for New and Renewable Energy, Vol. 4, No. 2, pp. 21-30.
- [2] Korea Energy Management Corporation, 2012, "New & Renewable energy white paper".
- [3] Nam, Y. W. and Han, K. S., 2011, "A Study on the Present State and Improvement Plan of Domestic Sewage Sludge Treatment", Journal of Korea Society of Waste Management, Vol. 28, No. 1, pp. 103-109.
- [4] Gyeonggi Research Institute, 2011, "Improvement of Digestion Tank Efficiency and Feasibility Study on Biomass

- gas use”.
- [5] Lee, C. Y. and Park, S. Y., 2008, “Improvement of Solubilization and Anaerobic Biodegradability for Sewage Sludge Using Ultrasonic Pre-treatment”, *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, Vol. 16, No. 3, pp. 83-90.
- [6] Wang, J., Wang, W., Zhang, X. and Zang, G., 2009, “Digestion of thermally hydrolyzed sewage sludge by anaerobic sequencing batch reactor”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, No. 2-3, pp. 799-803.
- [7] Neyens, E. and Baeyens, J., 2003, “A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 98, No. 1-3, pp. 51-67.
- [8] Stuckey, D. C. and McCarty, P. L., 1982, “The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge”, *Water resource*, Vol. 18, No. 11, pp. 1343-1353.
- [9] Park, Y. J., Tsuno, H., Hidaka, T. and Kim, S. K., 2007, “Effect of Heat Treatment of Sewage Sludge on Solubilization and Thermophilic Acid fermentation efficiency”, *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, Vol. 15, No. 2, pp. 89-97.
- [10] Val del Rio, A., Morales, N., Isanta, E., Mosquera-Corral, A., Campos, J. L., Steyer, J. P. and Carrere, H., 2011, “Thermal pre-treatment of aerobic granular sludge: Impact on anaerobic biodegradability”, *Water Research*, Vol. 45, No. 18, pp. 6011-6020.
- [11] Owen, W., Stuckey, D., Healy, J., Young, L. and McCarty, P., 1979, “Bioassay for monitoring biochemical methane potential & anaerobic toxicity”, *Water Research*, Vol. 13, No. 6, pp. 485-492.
- [12] Dwyer, J., Starrenburg, D., Tait, S., Barr, K., Batstone, D. J. and Lant, P., 2008, “Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability”, *Water research*, Vol. 42, No. 18, pp. 4699-4709.
- [13] APHA-AWWA-WEF, 2005, “Standard methods for the examination of water & wastewater, 21st edition”, Health association, Washington, D. C., USA.
- [14] Yang, X., Wang, X. and Wang, L., 2010, “Transferring of components and energy output in industrial sewage sludge disposal by thermal pretreatment and two-phase anaerobic process”, *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 8, pp. 2580-2584.
- [15] Bougrier, C., Albasi, C., Delgenes, J. P. and Carrere, H., 2006, “Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability”, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 45, No. 8, pp. 711-718.
- [16] Kim, J. S., Park, C. H., Kim, T. H., Lee, M. G., Kim, S. Y., Kim, S. W. and Lee, J. W., 2003, “Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 95, No. 3, pp. 271-275.
- [17] Sung, S. H. and Liu, T., 2003, “Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion”, *Chemosphere*, Vol. 53, No. 1, pp. 43-52.
- [18] Angelidaki, I. and Ahring, B. K., 1994, “Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature”, *Water Research*, Vol. 28, No. 3, pp. 727-31.
- [19] Lay, J. J., Li, Y. Y. and Noike, T., 1998, “The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes”, *Water Environment Research*, Vol. 70, No. 5, pp. 1075-1082.
- [20] Wilson, C. A. and Novak, J. T., 2009, “Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment”, *Water Research*, Vol. 43, No. 18, pp. 4489-4498.
- [21] Seviour, T., Pijuan, M., Nicholson, T., Keller, J. and Yuan, Z., 2009, “Gel-forming exopolysaccharides explain basic differences between structures of aerobic sludge granules and floccular sludges”, *Water Research*, Vol. 43, No. 18, pp. 4469-4478.
- [22] Valo, A., Carrere, H. and Delgenes, J. P., 2004, “Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 79, No. 11, pp. 1197-1203.
- [23] Bougrier, C., Delgenes, J. P. and Carrere, H., 2008, “Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilization, physical properties and anaerobic digestion”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 139, No. 2, pp. 236-244.
- [24] Dwyer, J., Starrenburg, D., Tait, S., Barr, K., Batstone, D. J. and Lant, P., 2008, “Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability”, *Water Research*, Vol. 42, No. 18, pp. 4699-4709.

- [25] Bougrier, C., Delgenes, J. P. and Carrere, H., 2007. Impacts of thermal pretreatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 34, No. 1, pp. 20-27.
- [26] Mottet, A., Steyer, J. P., Deleris, S., Vedrenne, F., Chauzy, J. and Carrere, H., 2009, "Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge", *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 46, No. 2, pp. 169-175.
- [27] Donoso-Bravo, A., Perez-Elvira, S., Aymerich, E. and Fdz-Polanco, F., 2010, "Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge", *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 2, pp. 660-666.

정성엽



2011년 경기대학교 토목·환경공학부 공학사
2013년 경기대학교 환경에너지시스템공학과
공학석사

현재 경기대학교 환경에너지공학과 박사과정연구원
(E-mail : musion@kyonggi.ac.kr)

정석영



2012년 경기대학교 환경공학과 공학사

현재 경기대학교 환경에너지공학과 석사과정연구원
(E-mail : sukdollee@nate.com)

장순웅



1988년 경기대학교 환경공학과 학사
1995년 오리곤 주립대학교 환경공학과 석사
1997년 오리곤 주립대학교 환경공학과 박사

현재 경기대학교 환경에너지공학과 교수
(E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)