

Microwave를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 반응에서 강산과 이온성 물질의 첨가가 미치는 영향

The Effect of Strong Acid and Ionic Material Addition in the Microwave-assisted Solubilization of Waste Activated Sludge

이정민 · 이재호 · 임지성 · 김영우 · 변임규* · 박태주[†]

Jeongmin Lee · Jaeho Lee · Jisung Lim · Youngwoo Kim · Imgyu Byun* · Taejoo Park[†]

부산대학교 사회환경시스템공학부 · *부산대학교 환경기술·산업개발 연구소

School of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

*Institute for Environmental Technology and Industry, Pusan National University

(Received October 16, 2014; Revised November 14, 2014; Accepted January 29, 2015)

Abstract : The study of waste activated sludge (WAS) solubilization has been increased for sludge volume reduction and enhancing the efficiency of anaerobic digestion. Microwave (MW)-assisted solubilization is an effective method for the solubilization of WAS because this method can lead to thermal, nonthermal effect and ionic conduction by dielectric heating. In this study, the solubilization of WAS by MW heating and conductive heating (CH) was compared and to enhance the MW-assisted solubilization of WAS at low MW output power, chemical agents were applied such as H₂SO₄ as the strong acid and CaCl₂, NaCl as the ionic materials. Compared to the COD solubilization of WAS by CH, that by MW heating was approximately 1.4, 6.2 times higher at 50°C, 100°C, respectively and the highest COD solubilization of WAS was 10.0% in this study of low MW output power condition. At the same MW output power and reaction time in chemically agents assisted experiments, the COD solubilization of WAS were increased up to 18.1% and 12.7% with the addition of H₂SO₄ and NaCl, however, that with the addition of CaCl₂ was 10.7%. This result might be due to the fact that the precipitation reaction occurred by calcium ion (Ca²⁺) and phosphate ion (PO₄³⁻) produced in WAS after MW-assisted solubilization. In this study, H₂SO₄ turned out to be the optimal agent for the enhancement of MW efficiency, the addition of 0.2 M H₂SO₄ was the most effective condition for MW-assisted WAS solubilization.

Key Words : Microwave-assisted Solubilization, Waste Activated Sludge, COD Solubilization, Strong Acid, Ionic Material

요약 : 폐활성슬러지의 감량화 및 혐기성소화 효율 향상을 위한 가용화 기술로 microwave (MW)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. MW에 의한 가용화는 유전가열에 의해 가열적, 비가열적 효과 및 이온성 전도를 유도하여 매우 짧은 시간에 반응이 일어나므로 폐활성슬러지의 가용화에 효과적으로 적용될 수 있다. 본 연구에서는 폐활성슬러지 가용화에 대해 전도 가열 대비 MW의 우수성을 평가하였고, 고출력 조건에서 수행된 기존 연구들과 달리 저출력 조건에서 MW의 효율 향상을 위해 강산인 H₂SO₄ 및 이온성 물질인 CaCl₂, NaCl을 촉매로 이용하였다. 전도 가열 대비 MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 효율은 50°C 조건에서 6.2배, 100°C 조건에서 1.4배 높게 나타났으며, 본 연구의 MW 저출력 조건에서 최대 COD 가용화율은 10.0%로 나타났다. 동일한 MW 출력 및 반응시간 조건에서 촉매물질인 H₂SO₄ 및 NaCl의 첨가를 통해 폐활성슬러지의 COD 가용화율이 18.1%, 12.7%로 증가하였으며, CaCl₂를 첨가하였을 경우에는 COD 가용화율이 10.7%로 MW의 효율에 향상에 효과가 없는 것으로 나타났다. 이는 가용화 효율을 향상시킬 것으로 예상된 Ca²⁺가 슬러지 가용화에 따라 발생하는 PO₄³⁻와 반응하여 침전물 형성에 소모되었기 때문으로 판단된다. 본 연구에서 MW 효율 향상을 위한 가장 적합한 촉매물질은 H₂SO₄인 것으로 나타났으며, 0.2 M의 H₂SO₄를 첨가한 MW 조건이 폐활성슬러지의 가용화에 가장 효과적인 것으로 나타났다.

주제어 : 마이크로웨이브를 이용한 가용화, 폐활성슬러지, COD 가용화율, 강산, 이온성 물질

1. 서론

하수종말처리장 신설 및 2차 처리 이후 질소, 인 제거를 위한 고도처리시설의 추가 증설과 방류수 수질기준 강화 등에 따라 하수처리과정에서 발생하는 폐활성슬러지의 양은 연평균 5.9%씩 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 2012년 4월 기준으로 전국 폐활성슬러지 발생량은 9,799톤/일이며, 발생된 폐활성슬러지는 육상매립(17.9%), 소각(30.6%), 재활용 처리(51.6%) 등으로 처분되고 있다.¹⁾ 2012년 이전까지 폐활성슬러지 발생량의 30~40%는 해양투기 방법으로 처

분해 왔지만, 런던협약의 발효와 폐활성슬러지를 포함한 폐기물의 해양배출기준 강화로 인해 해양투기가 금지됨에 따라 폐활성슬러지의 처리비용이 상승하게 되었다. 따라서 슬러지 처리 비용 절감을 위해 슬러지 감량화 및 에너지자원화 기술 개발이 필요한 실정이다.

혐기성 소화공정은 폐활성슬러지와 같은 유기성 폐기물 처리에 많이 쓰이는 방법으로, 슬러지의 안정화 및 감량화, 병원균의 제거뿐만 아니라 바이오가스의 생산이 가능하기 때문에 현재 각광받고 있는 기술 중의 하나이다. 하지만 슬러지 내 유기물질의 대부분은 세포로 구성되어 있어 율속

[†] Corresponding author E-mail: taejoo@pusan.ac.kr Tel: 051-510-2432 Fax: 051-514-9574

단계인 가수분해(가용화)에 많은 에너지와 긴 체류시간이 요구된다.²⁾ 따라서 가용화 속도를 증가시키기 위해 전처리에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 전처리 기술로는 열을 가해 세포 내 물질을 용출시키는 열적처리, 산/알칼리를 활용한 화학적 처리, 기계적 처리, 오존처리, 초음파 처리 등이 있다.³⁻⁷⁾ 이러한 전처리 기술들은 용존성 유기물 함량을 증가시켜 혐기성 소화 효율의 향상은 가능하지만, 높은 운영 및 유지비용과 긴 반응시간이 요구되는 등의 단점이 있는 것으로 알려져 있다.

이러한 한계점을 극복하기 위해 microwave (MW)를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 연구가 최근에 증가하고 있다.⁹⁾ MW는 열복사, 열전도, 대류에 의해 가열되는 기존의 가열방식과 달리 극성분자나 이온의 쌍극자 회전(dipole rotation)과 이온성 전도(ionic conduction)에 의해 물질이 가열되는 유전가열 방식이다.¹⁰⁾ 기존의 가열방식은 피가열물의 표면으로부터 내부로 열이 전달되는 방식으로 에너지 전달 면에서 느리고 비효율적인데 반해 MW 가열은 물질 자체에서 발생하는 열로 가열되므로 에너지 손실이 거의 없고 매우 짧은 시간에 가열되며 열효율이 높은 장점을 가지고 있다. 또한, MW는 물질들의 선택적인 가열이 가능하며, 이를 통해 반응 조건을 최적화하면 에너지 사용량을 저감할 수 있으므로 친환경적이다.¹¹⁾ 이와 같이 MW는 가열적 효과뿐만 아니라 반응속도 증가 및 활성화 에너지를 낮춰주는 비가열적 효과 및 이온성 전도 효과가 발생하는 것으로 알려져 있으나,¹²⁾ MW 발생장치가 전기에너지를 사용하는 것을 고려할 때 MW 가용화 반응의 효율을 최대화할 필요가 있다.

MW를 이용한 바이오매스류의 가용화 반응 효율 향상 방법으로는 화학적 촉매 물질의 첨가가 알려져 있다.^{13,14)} 화학적 촉매 물질로는 산/알칼리와 이온성 물질이 있으며, 산/알칼리 처리는 고형물의 스웰링(swelling) 현상 및 수소결합 파괴를 통해 고분자 유기물을 저분자 유기물로 전환하는 방법이다. CaCl₂와 NaCl과 같은 이온성 물질 첨가는 MW 가열의 이온성 전도 효과를 증가시킴으로써 열적 효과에 의한 가용화 효과를 향상시킬 수 있다.¹⁵⁾ 특히, CaCl₂는 공급이 용이하고 가격이 저렴하여 옥수수대(corn stover)와 같은 셀룰로오스계 바이오매스의 가용화 반응에 많이 이용되어 왔다.¹⁶⁾ 그러나 지금까지 MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 반응에 사용된 화학적 촉매로는 NaOH, KOH와 같은 강알칼리와 H₂O₂ 등에 국한되었으며, 강산이나 이온성 물질이 적용된 경우는 없었다.¹³⁻¹⁶⁾ 특히, 화학적 촉매로써 강산이나 이온성 물질들은 국내에서 대량 발생하는 폐기물들을 활용할 수 있는 방법으로, 자동차 축전지 등에서 발생하는 폐황산을 포함한 폐산은 연간 발생량이 67만 ton에 달하며,¹⁷⁾ Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등의 이온 물질을 다량 함유한 음폐수의 발생량은 연간 360만 ton에 이른다.¹⁸⁾

MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화의 기존 연구를 살펴보면, MW 단독 적용은 가온속도에 따라 MW 온도 175℃에서 TS 4.6%인 폐활성슬러지의 가용화,¹⁹⁾ MW 출력 700 W, 온도 100℃, 반응시간 15분일 때 TS 2.6%인 폐활성슬러

지의 가용화,²⁰⁾ MW 출력 1600 W, 온도 120℃일 때 TS 2%인 폐활성슬러지의 가용화를 평가하였다.²¹⁾ 화학적 촉매 물질로 알칼리 물질로 NaOH를 적용한 경우에는 MW 온도 210℃, 반응시간 35분, NaOH 첨가량 0.2 g NaOH/g SS 조건에서 TS 4.0%인 폐활성슬러지의 가용화를 평가하였으며,¹⁰⁾ KOH를 적용한 경우에는 TS 1.3%인 폐활성슬러지의 가용화를 MW 출력 900 W, KOH 주입량 2.5g /L에서 평가하였다.¹¹⁾ 그리고 H₂O₂를 적용한 경우에는 MW 출력 1,000 W, H₂O₂ 첨가량 0.1%일 때 TS 농도가 0.3%인 폐활성슬러지의 가용화를 평가하였다.²²⁾ 그러나 MW를 이용한 가용화 반응에 대한 출력과 반응시간 등이 제시되지 않은 경우들이 있어 에너지 효율 측면에서 중요한 에너지 공급량당 가용화율을 비교하는데 있어 한계가 있다. 또한 기존 연구의 대부분은 압력용기를 사용한 고온, 고압 조건에서 수행됨에 따라^{10,19)} 향후 현장 적용 및 상용화 단계의 장치 및 운전비용 그리고 운전 안전성 측면에서 한계점을 가질 수 있다.

따라서 본 연구는 전도가열과 MW 가열에 의한 폐활성슬러지의 가용화 특성을 평가하고, 이를 토대로 대기압 조건에서 MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 반응에 있어 강산과 이온성 물질에 의한 가용화 효율 향상을 평가하고자 하였으며, 또한 MW의 에너지 효율 측면을 고려하여 기존 연구 대비 상대적으로 낮은 출력과 온도조건 그리고 짧은 반응시간에서 에너지 공급량당 가용화율을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 폐활성슬러지

본 연구에서 사용한 폐활성슬러지는 부산광역시 소재 수영하수종말처리장의 농축조에서 채취한 것이다. 폐활성슬러지는 혐잡물 제거를 위해 No. 20 (850 μm)체로 거른 후 4℃ 냉장고에 보관하였다. MW를 이용한 폐활성슬러지의 고형물 농도에 따른 가용화 반응에서는 TS 농도 기준으로 4-5%에 해당하는 원심 농축조 슬러지가 가장 높은 가용화 효율을 보여주었다.²³⁾

본 연구에 사용한 폐활성슬러지의 특성을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 폐활성슬러지는 VSS/TSS는 75%, SCOD/TCOD 비의 평균값이 0.47%로 용존성 유기물 함량이 매우 낮은 것을 알 수 있다.

Table 1. Characteristics of waste activated sludge (WAS) from Suyoung wastewater treatment plant

Item	Value
pH	6.4 ± 0.2
TSS (g/L)	50.4 ± 3.8
VSS (g/L)	37.9 ± 3.0
TCOD (mg/L)	47,400 ± 5,060
SCOD (mg/L)	224 ± 39.8
Soluble T-N (mg/L)	31.1 ± 7.7
PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	54.2 ± 1.1

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. MW 장치

본 연구에 사용된 MW 장치는 주파수 $2,450 \pm 50$ MHz, 출력범위 0~2 kW로 제작된 연구용 MW 장치(KMIC-2KW, Korea Microwave Instrument Co., Korea)이며, 출력, 반응시간, 온도의 제어 및 실시간 모니터링이 가능하다. 온도는 thermocouple을 이용하여 0~300°C 범위의 측정이 가능하다. 그리고 MW 장치의 오븐 내에는 열강화 유리로 제작된 120 mL 부피의 시료 용기 8개가 턴테이블에 장착되어 있다.

2.2.2. MW와 전도가열의 가용화 효율 비교

MW 가열과 전도가열에 의한 폐활성슬러지 가용화 효과를 비교하기 위해 반응온도(50, 75, 100°C)에 따른 폐활성슬러지의 SCOD 농도변화를 실험하였으며, 이때 전도가열은 항온조(CW-10G, Jeiotech, Korea)를 사용하였으며, 마개가 있는 부피 50 mL Falcon tube에 30 mL의 폐활성슬러지 시료를 주입하여 밀폐한 조건에서 실험을 수행하였다. MW 가열과 전도가열의 가용화 반응시간은 각각의 반응온도 조건에서 10분으로 동일하게 하였으며, 반응온도 조건별 MW의 유전가열 효과평가를 위해 상대적으로 높은 900 W 출력조건으로 실험하였다. 항온조는 0-200°C까지 온도 설정이 가능하며 thermocouple 센서에 의해 제어가 가능하다.

2.2.3. MW에 의한 가용화 반응에서 강산과 이온성 물질의 첨가 효과

MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 반응에서 강산과 이온성 물질 첨가가 가용화율에 미치는 효과를 평가하기 위해 각각 H₂SO₄, CaCl₂, NaCl을 첨가하였으며 실험조건은 Table 2와 같다.

MW를 이용한 모든 가용화 실험은 대기압 조건에서 수행되었으며, MW 가용화 실험의 경우 SCOD 농도를 최대화할 수 있는 MW의 최적 반응시간(reaction time)을 결정하기 위해 출력 200, 400, 600 W에 대해 각각 0, 3, 6, 10분의 반응시간에 따른 폐활성슬러지의 가용화율을 평가하였다. 이후 MW-H₂SO₄ 실험은 MW 반응시간 10분의 조건에서 출력 200, 400, 600 W로 수행되었으며, H₂SO₄ 첨가량에 따른 폐활성슬러지 가용화율을 평가하였다. MW-CaCl₂와 MW-NaCl

Table 2. The experimental conditions of microwave (MW)-assisted solubilization of waste activated sludge (WAS) by MW, MW-H₂SO₄, MW-CaCl₂, and MW-NaCl

Trial	Method	Dosage (M H ₂ SO ₄ , mg/L Cl)	MW power (W)	MW reaction time (min)
1	MW	-		
2	MW-H ₂ SO ₄	0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 (M H ₂ SO ₄)	200	3
3	MW-CaCl ₂	0, 500, 1,500, 2,500, 4,500, 7,000 (mg/L Cl)	400	6
4	MW-NaCl	0, 500, 1,500, 2,500, 4,500, 7,000 (mg/L Cl)	600	10

의 가용화율 비교 실험은 MW 출력 600 W, 반응시간 10분 조건에서 Cl⁻ 농도(Cl⁻ mg/L) 기준으로 CaCl₂, NaCl 첨가량을 달리하여 수행하였다. H₂SO₄ 첨가량은 50 mL 폐활성슬러지 시료의 몰농도(M) 기준으로 하였으며, CaCl₂와 NaCl 첨가량은 Cl⁻ 농도(Cl⁻ mg/L)를 기준으로 Cl⁻ 이온이 혐기성 소화에 미치는 독성영향을 고려하여²⁴⁾ Table 2와 같이 결정하였다. MW-H₂SO₄ 실험에서는 H₂SO₄를 폐활성슬러지 시료에 첨가하고 밀봉하여 24시간 상온에서 침지시킨 후 MW 가용화 반응을 실시하였으며, MW-CaCl₂와 MW-NaCl 실험은 이온성 물질 첨가 후 완전히 용해시킨 뒤 MW 가용화 반응을 실시하였다. MW를 이용한 모든 실험의 시료량은 50 mL로 하였으며, 대기압 조건에서 수행된 MW 가열에 따른 시료의 수분 증발량은 실험 후 증류수를 이용하여 보정하였다.

2.2.4. 폐활성슬러지의 가용화율

폐활성슬러지의 가용화 정도는 용존성 유기물의 농도 변화를 통해 알 수 있으므로 가용화율 평가를 위한 지표로 COD solubilization (COD 가용화율)을 많이 이용한다. 본 연구에서도 MW, MW-H₂SO₄, MW-CaCl₂의 가용화 방법에 따른 폐활성슬러지의 가용화율 평가를 위해 아래 식 (1)의 COD solubilization을 이용하여 분석하였다.²⁵⁾

COD solubilization (%)

$$= \frac{\text{SCOD}_{\text{treated}} - \text{SCOD}_{\text{initial}}}{\text{TCOD}_{\text{initial}} - \text{SCOD}_{\text{initial}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, SCOD_{treated} = MW 가용화 반응 후 SCOD 농도

SCOD_{initial} = 초기 SCOD 농도

TCOD_{initial} = 초기 TCOD 농도

또한, MW 전기에너지 사용량을 고려한 폐활성슬러지의 가용화율을 평가하기 위해 단위 에너지 공급량당 SCOD 증가량(SCOD increment per energy supply)을 아래 식 (2)를 통해 분석하였다.

단위 에너지 공급량당 SCOD 증가량(mg SCOD_{increased}/kJ)

$$= \frac{\text{SCOD}_{\text{treated}} - \text{SCOD}_{\text{initial}}}{P \cdot t} \quad (2)$$

여기서, SCOD_{treated} = MW 가용화 반응 후 SCOD 농도

SCOD_{initial} = 초기 SCOD 농도

P = MW 출력 (kW)

t = MW 반응시간 (sec)

2.3. 분석방법

MW, MW-H₂SO₄, MW-CaCl₂, MW-NaCl 등 가용화 방법에 따른 폐활성슬러지의 가용화율을 평가하기 위해 가용화

반응 전·후의 폐활성슬러지를 대상으로 TSS, VSS, TCOD, SCOD, T-N, PO₄-P에 대해 Standard Methods²⁶⁾에 따라 분석하였다. 용존성 물질의 분석은 시료를 0.47 µm GF/C 여과지(Watman, England)로 여과한 뒤 여과액을 이용하여 분석하였다. pH는 pH meter (Orion, Model 520A, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MW와 전도가열에 따른 폐활성슬러지의 SCOD 변화

MW와 전도가열에 의해 온도가 50, 75, 100℃일 때 폐활성슬러지의 SCOD 농도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 폐활성슬러지의 초기온도는 18℃, 초기 SCOD 농도는 224 mg/L로 나타났으며, MW와 전도가열의 반응온도가 증가함에 따라 SCOD 농도는 증가하였다. 초기 농도와 비교하였을 때 반응온도 100℃에서 폐활성슬러지 시료의 SCOD 농도가 가장 높게 나타났으며, 이때 MW 가열은 4,198 mg/L, 전도가열은 3,069 mg/L로 MW 가열의 경우가 전도가열에 비해 1.4배 더 높게 나타났다.

MW와 전도가열에 의한 SCOD 농도 차이는 온도가 낮을 때는 2,010 mg/L, 전도가열은 323 mg/L로 MW 가열의 SCOD

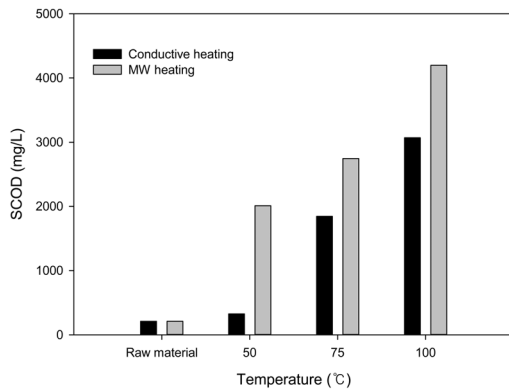


Fig. 1. Variation of SCOD concentrations at different temperature conditions by microwave (MW) and conductive heating.

수록 더 크게 나타났다(Fig. 1). 반응온도 50℃에서 MW 가열도가 6.2배 더 높게 나타났으며, 반응온도 75℃에서 MW 가열은 2,745 mg/L, 전도가열은 1,845 mg/L로 MW 가열의 SCOD 농도가 1.5배 더 높게 나타났다. 이는 MW를 이용한 가용화 반응에서 온도가 50℃일 때, 가열적 효과보다는 비열적 효과에 의해 폐활성슬러지의 SCOD 농도증가가 나타나는 것으로 판단된다. 하지만 온도가 75℃, 100℃로 증가하면서 MW와 전도가열을 이용한 가용화 반응 모두 가열적 효과에 의한 영향이 증가하기 때문에 두 방법 사이의 가용화 효율의 차이가 줄어드는 것으로 판단된다.

동일 온도 조건에서 MW를 이용한 가용화가 전도가열을 이용한 가용화에 비해 더 높은 SCOD 농도를 보여줌으로써 MW에 의한 쌍극자 회전과 이온성 전도로 비열적 효과가 나타난 것으로 판단된다.²⁷⁾ 대기압 조건에서 본 연구에 사용한 MW와 항온조 장치의 반응온도에 도달하기 위한 시간은 50, 75, 100℃에서 항온조는 21분, 34분, 50분이며 MW는 0.8분, 1.7분, 2.7분으로 각각 나타났다. Yu 등²⁷⁾ 밀폐 조건에서 MW 출력 900 W, VSS 농도 10.7 g/L일 때 100℃까지 가열하는데 걸린 시간은 2.2분으로 나타났다고 보고하였으며, Eskicioglu 등²⁸⁾은 MW 출력 1,250 W, TS 농도가 1.4%, 5.4% (w/w)일 때 80℃와 100℃까지 가열하는데 걸리는 시간은 각각 2.5분, 5분으로 나타났다고 보고하였다. 또한, Chang 등²⁹⁾은 TS 농도가 1.3% (w/w)일 때 밀폐조건에서 85℃까지 가열되는데 MW 출력 600 W일 때 2분으로 나타났지만 전도가열은 출력 520 W일 때 12분으로 나타났다. 따라서 폐활성슬러지의 가용화 반응에 있어 물, 단백질, 지질 등의 유전체에 의한 유전가열 효과로 빠른 온도 상승이 가능한 MW를 이용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

3.2. MW 출력과 반응시간에 따른 폐활성슬러지의 가용화 특성

MW 출력과 반응시간 변화에 따른 SCOD 농도와 COD 가용화를 변화를 Fig. 2(a)에 나타내다. 상대적인 저출력 조건인 200, 400, 600 W에서 MW 출력이 높아지고 반응시간

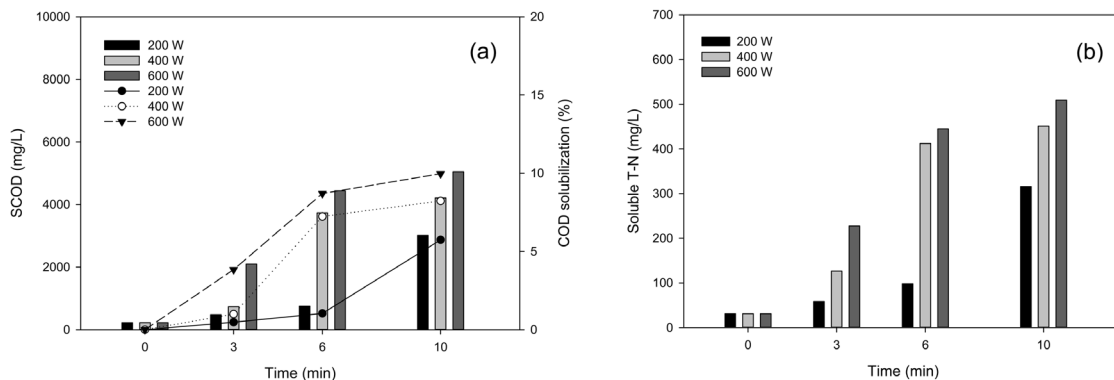


Fig. 2. Variation of SCOD, COD solubilization, and Soluble T-N concentration according to microwave output power (W) and reaction time for microwave (MW)-assisted solubilization of waste activated sludge (WAS); (a) SCOD, COD solubilization, (b) Soluble T-N.

이 길어질수록 SCOD는 증가하는 것으로 나타났다. MW 반응시간 10분에 대해 SCOD는 200 W에서 3,016 mg/L, 400 W에서 4,210 mg/L, 600 W에서 5,048 mg/L로 각각 낮으며, 초기 SCOD와 비교했을 때 MW 가용화 반응 후 SCOD는 최대 22.5배(600 W, 10분)까지 증가하였다. 식 (1)에 의해 계산된 COD 가용화율은 200 W에서 5.7%, 400 W에서 8.2%, 600 W에서 10.0%로 나타나 MW 가용화 반응 이후 최대 10% 향상된 것으로 나타났다.

MW를 이용한 가용화 반응의 기존연구들은 700 W 이상의 고출력 조건에서 수행하였으며, Ahn 등²⁰⁾은 MW 출력 700 W, 온도 100°C, 반응시간 15분일 때 TS 농도가 2.5%인 폐활성슬러지의 SCOD/TCOD 비율이 2%에서 22%로 증가하였다고 보고하였으며, Eskicioglu 등²⁸⁾은 MW 출력 1,250 W, 온도 96°C, 반응시간 5분일 때 TS 농도가 5.4%인 폐활성슬러지의 SCOD/TCOD 비율이 9%에서 24%까지 증가하였다고 보고하였다. 상대적인 저출력 조건인 400 W에서 연구를 수행한 Park 등²¹⁾은 온도 120°C, 반응시간 14.3분일 때 TS 농도가 2%인 폐활성슬러지의 SCOD/TCOD 비율이 6.5%에서 17.5%까지 증가하였다고 보고하였다. MW 반응을 통해 폐활성슬러지의 가용화가 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 가용화율의 차이는 폐활성슬러지의 TS 농도가 낮을수록 슬러지 자체의 수분의 양은 증가하기 때문에 MW의 유전가열이 빠르게 일어날 수 있으며, 그 외에도 MW 출력, 반응시간 등의 영향인 것으로 판단된다. 또한, 이와 같이 MW의 높은 출력과 긴 반응시간 조건은 폐활성슬러지의 가용화율을 높일 수 있으나, 현장 적용 및 상용화 등을 위해서는 에너지 효율과 비용을 고려해야 하며,¹¹⁾ 따라서 화학적 촉매를 이용한 MW 출력 저감 및 반응시간 단축 등이 필요하다.¹³⁻¹⁵⁾

Fig. 2(b)는 MW 출력과 반응시간 변화에 따른 용존성 총질소(Soluble T-N) 농도 변화를 나타내었다. 폐활성슬러지의 초기 Soluble T-N 농도는 31 mg/L로 나타났으며, MW 출력이 높아지고 반응시간이 길어질수록 Soluble T-N 농도가 크게 증가하였다. MW 출력 600 W와 반응시간 10분에서 Soluble T-N은 509 mg/L로 가장 높게 나타났으며, 초기

Soluble T-N 농도와 비교했을 때 16.4배 증가하였다. 이는 MW의 유전가열에 의해 세포벽 파괴 및 세포내 원형질 용출이 일어난 결과로 판단되며, 따라서 Soluble T-N 변화를 통해서도 MW에 의한 폐활성슬러지의 가용화를 확인할 수 있었다.²³⁾

3.3. 강산과 이온성 물질 첨가에 따른 MW 가용화 특성 변화

3.3.1. MW-H₂SO₄ 이용한 폐활성슬러지의 가용화 반응

MW 반응시간 10분에서 MW 출력과 H₂SO₄ 첨가량에 따른 SCOD, COD 가용화율과 soluble T-N 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. H₂SO₄는 폐배터리, 산성폐수 등에서 폐자원에서 회수하는 폐황산의 활용할 수 있는 이점이 있으며, HCl은 취급이 어려우며 부식성이 매우 큰 문제점이 있기 때문에 폐자원을 활용할 수 있는 H₂SO₄를 실험에 사용하였다. Fig. 3(a)에서 각각의 MW 출력 조건에 대한 최대 SCOD 농도는 200 W에서 H₂SO₄ 첨가량 1.0 M일 때 4,347 mg/L, 400 W에서 H₂SO₄ 첨가량 0.8 M일 때 4,879 mg/L이었으며, 600 W에서는 H₂SO₄ 첨가량이 0.2 M일 때 8,883 mg/L, 0.4 M일 때 8,927 mg/L로 비슷한 농도를 나타내었다. 식 (1)에 의해 계산된 MW-H₂SO₄ 가용화 방법의 COD 가용화율은 최대 18.1%로 나타났다. 그리고 MW만을 이용한 가용화 반응에 비해 MW-H₂SO₄를 이용하여 H₂SO₄ 첨가량이 0.2 M일 때 SCOD 농도가 1.8배 높은 것으로 나타나 MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화반응에 있어 강산의 첨가는 가용화율을 향상시키는 것으로 판단된다. 그러나 H₂SO₄ 첨가량에 따른 SCOD 농도 변화를 살펴보면, MW 출력 400 W 조건에서는 H₂SO₄ 첨가량이 1.0 M로 증가할 때 SCOD는 3,427 mg/L로 감소하고, 600 W 조건에서는 첨가량이 0.8과 1.0 M로 증가함에 따라 SCOD 농도가 현저하게 감소하는 경향을 보여주었다.

이와 같이 MW 출력 조건이 높아질수록 낮은 H₂SO₄ 첨가량 조건에서 최대 SCOD 농도를 나타낸 것은 고온 조건에서 발생하는 메일라드 반응(Maillard reaction)에 의한 것으로 판단된다.³⁰⁾ 메일라드 반응은 80°C 이상의 고온조건에

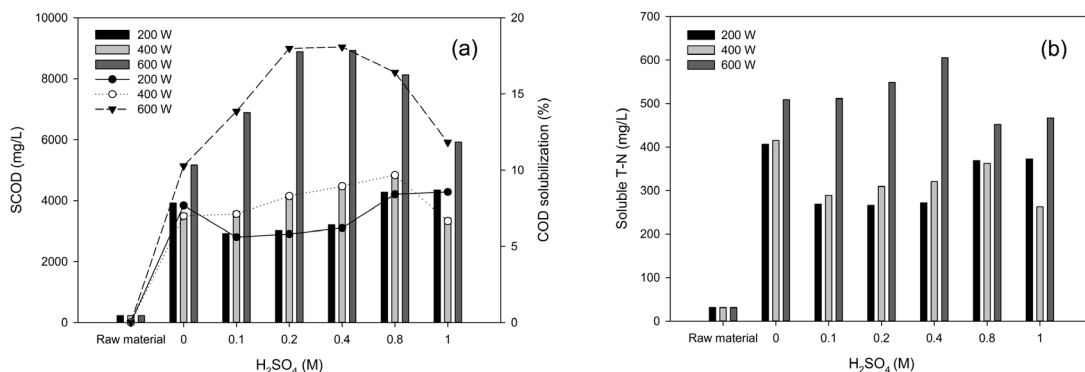


Fig. 3. Variation of SCOD, COD solubilization and soluble T-N concentration according to microwave (MW) output power (W) and H₂SO₄ dosing amount in solubilization of waste activated sludge (WAS) by MW-H₂SO₄; (a) SCOD, COD solubilization (b) Soluble T-N.

서 발생하는 환원당과 아미노 화합물의 반응으로, MW 출력이 높아질수록 80℃에 도달하는 시간이 짧아지고 고온 조건을 유지하는 반응시간이 길어지므로 메일라드 반응이 잘 일어날 수 있는 조건이 형성되기 때문이다. 각각의 MW 출력조건에서 80℃에 도달하는 시간은 200 W에서 20.43분, 400 W에서 6.12분 그리고 600 W에서 4.07분이었다. 또한 강산을 이용한 폐활성슬러지의 가용화 반응에서 최적 pH 범위는 1.5~3.0으로 알려져 있는데, H₂SO₄ 첨가량이 0.4 M 이상일 때 시료의 pH가 0.4 이하로 낮아짐으로써 슬러지의 가용화에 저해영향을 미친 것으로 판단된다.^{31,32)}

기존에 MW의 효율 향상을 위한 화학적 촉매의 첨가는 NaOH, H₂O₂를 첨가한 연구가 수행되어 왔다. Dogan 등¹⁴⁾은 MW-alkali (NaOH)를 통해 MW 출력 600 W, 반응시간 16분, pH 12.5일 때 TS 농도가 1.3%인 폐활성슬러지의 가용화율은 0.5%에서 34%로 증가하였으며, 이때의 SCOD 농도는 50 mg/L에서 4,400 mg/L까지 증가하였다. MW-alkali는 MW-H₂O₂/AOP에 비해 폐활성슬러지 가용화 효율이 높은 것으로 알려져 있는데,²⁹⁾ Yu 등²²⁾은 MW-H₂O₂/AOP를 통해 MW 출력 1,000 W, 온도 70℃, H₂O₂ 첨가량 0.1%일 때 TS 농도가 0.3%인 폐활성슬러지의 SCOD 농도가 61 mg/L에서 996 mg/L까지 증가하여 COD 가용화가 25% 향상되었다고 보고하였다. 이를 통해 고형물의 스웰링(swelling) 현상 및 수소결합 파괴를 통해 폐활성슬러지의 가용화를 향상시키는 산/알칼리의 적용이 H₂O₂에 비해 MW 효율 향상에 효과적인 것으로 판단된다.

Fig. 3(b)에서 Soluble T-N의 농도는 SCOD와 마찬가지로 MW 600 W 출력의 H₂SO₄ 0.4 M 조건에서 606 mg/L의 최대 농도를 나타내었으며, 이는 초기 폐활성슬러지 Soluble T-N 농도의 19.5배까지 증가한 것으로 MW-H₂SO₄를 이용한 가용화에 의해 세포 내 원형질 물질이 용출된 결과로 판단된다.²³⁾ 그러나 MW 출력 600 W 조건에서 H₂SO₄ 첨가량이 0.4 M 보다 증가할 경우에는 SCOD와 마찬가지로 Soluble T-N의 농도가 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 앞서 언급한 바와 마찬가지로 가용화 과정에서 생성된 환원당과 아미노 화합물이 메일라드 반응을 일으킴으로써 아미노 화합물에 포함된 질소 성분을 소비한 결과로 판단된다.³⁰⁾

따라서 MW-H₂SO₄를 이용한 폐활성슬러지의 가용화는 메일라드 반응을 최소화하여 SCOD 농도를 최대화하고 강산 첨가량을 최소화하기 위해 600 W MW 출력에서 0.2 M H₂SO₄를 첨가하는 것이 효율적인 것으로 판단된다.

3.3.2. MW-CaCl₂와 MW-NaCl에 따른 폐활성슬러지의 가용화 반응

Fig. 4(a)는 MW 출력 600 W, 반응시간 10분에서 CaCl₂와 NaCl 첨가량에 따른 SCOD 농도와 COD 가용화율 변화를 나타내었다. CaCl₂와 NaCl은 포화농도 이하 조건에서 용액에 100% 해리되어 각각 1 mol 당 3 mol과 2 mol의 이온 물질을 생성함으로써 이온성 전도 효과 향상에 효과적이며, MW의 온도 상승을 향상시키는 역할을 기대할 수 있다.^{16,33)} CaCl₂ 첨가량 4,500 Cl⁻ mg/L에서 5,393 mg/L, NaCl 첨가량 2,500 Cl⁻ mg/L에서 6,397 mg/L로 각각 나타났으며, 식 (1)에 의해 계산된 COD 가용화율은 MW-CaCl₂는 10.8%, MW-NaCl은 12.8%로 NaCl의 첨가가 CaCl₂보다 2% 높게 나타났다. MW만 사용하여 가용화 반응을 실시한 결과인 5,048 mg/L에 비해 MW-CaCl₂를 이용한 가용화 반응은 SCOD 농도가 최대 1.1배 증가하는데 그쳤으며, MW-NaCl을 이용했을 때는 SCOD 농도가 최대 1.3배 증가하는 것으로 나타났다. 모든 Cl⁻ mg/L 농도 조건에서 MW-NaCl을 이용한 가용화 반응의 SCOD 농도가 높게 나타나 CaCl₂의 첨가는 폐활성슬러지 시료 내의 이온성 물질 농도를 증가시킴으로써 MW를 이용한 가용화 반응에서 이온성 전도 효과를 향상시킬 것으로 기대되었으나¹⁵⁾ 본 연구에서는 NaCl의 첨가가 이온성 전도 효과 향상에 더 효과적인 것으로 나타났다.

이는 Fig. 4(b)의 MW 출력 600 W 조건에서 CaCl₂, NaCl 첨가량 증가에 따른 PO₄³⁻-P 농도의 감소와 관련이 있는 것으로 판단된다. MW 조건에서 PO₄³⁻-P는 260 mg/L이었으나 CaCl₂ 첨가량에 따라 Cl⁻ 농도 7,000 mg/L일 때 114 mg/L까지 감소하였으며, NaCl 첨가량이 Cl⁻ 농도 7,000 mg/L일 때 PO₄³⁻-P가 220 mg/L까지 감소하였지만 CaCl₂에 비해 농도 감소가 크지 않은 것으로 나타났다. 폐활성슬러지의 초기 PO₄³⁻-P는 54 mg/L로 MW 가용화 과정을 통해 4.8배 증가하였지만, 이온성 전도 효과 향상을 위해 첨가한 CaCl₂

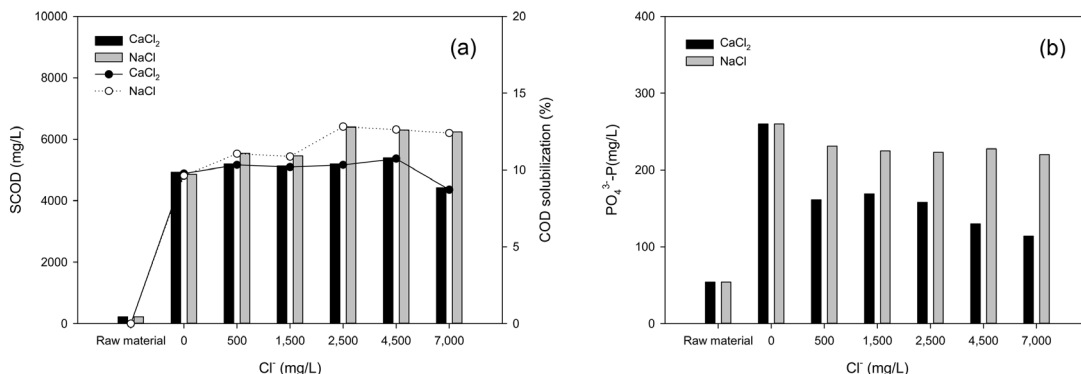


Fig. 4. Variation of SCOD, COD solubilization, and PO₄³⁻-P concentration according to CaCl₂ and NaCl dosing amount in solubilization of waste activated sludge (WAS) by MW-CaCl₂, MW-NaCl; (a) SCOD, COD solubilization (b) PO₄³⁻-P.

의 Ca^{2+} 이온이 MW 가용화 과정에서 폐활성슬러지로부터 용출된 용존성 PO_4^{3-} 이온과 침전반응을 일으킨 결과로 판단된다. 또한 Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} 와 같은 2가 양이온은 폐활성슬러지의 EPS (extracellular polymer substances)와 세포들을 연결하는 주요 물질로 작용하므로³⁴⁾ MW에 의해 가용화된 용존성 유기물이 2가 양이온에 의해 재응집됨으로써 SCOD 농도 증가를 저해한 것으로 판단된다.³²⁾ 그리고 NaCl의 첨가는 Cl^- 농도 500 mg/L일 때 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도가 감소한 뒤 농도 증감이 정체를 하는 것으로 나타났다. 이는 Na^+ 는 1가 양이온으로 용존성 PO_4^{3-} 이온과 직접적으로 침전반응을 일으키는 않지만 폐활성슬러지의 EPS가 분해됨에 따라 MW에 의해 가용화된 2가 양이온의 농도가 증가하여 용존성 유기물과 반응하기에 충분하여 SCOD와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 농도 증가가 정체를 하는 것으로 판단된다.

MW의 이온성 전도 향상을 위해 첨가한 CaCl_2 , NaCl은 옥수수대와 cellobiose 대상으로 한 MW 가용화 반응을 통해 hemicellulose의 분해와 MW 출력 감소를 기대할 수 있다고 알려져 있다.^{15,16,33)} Li 등¹⁶⁾은 CaCl_2 첨가를 통해 MW 가열의 온도 상승을 향상과 옥수수대의 셀룰로오스가 85.9%까지 분해되었다고 보고하였으며, Tsubaki 등³³⁾은 cellobiose의 가용화 향상을 위해 10 mM 이상의 NaCl을 첨가하였을 때 58.6~66.2%의 MW 출력감소를 기대할 수 있다고 보고하였다. 하지만 폐활성슬러지의 가용화 반응에 CaCl_2 , NaCl의 첨가는 옥수수대와 cellobiose와 달리 높은 SCOD 증가를 보이지 않았다. 이에 따라 MW의 이온성 전도 향상을 위한 이온성 물질 선택 시 가용화 대상 물질의 성상을 고려하여 적절한 물질을 선정할 필요가 있을 것으로 판단된다.

따라서 MW 가용화 반응의 이온성 전도 효과 향상을 위해 CaCl_2 와 NaCl을 비교했을 때 침전반응이나 유기물 응집 현상을 일으키지 않는 NaCl을 첨가하는 것이 효과적인 것으로 나타났으며, NaCl 이외에도 다량의 이온이 함유되어 있는 음폐수와 폐활성슬러지를 혼합을 통한 폐활성슬러지의 가용화 반응도 효과적일 것으로 기대된다.

3.4. MW 반응 조건에 따른 폐활성슬러지의 가용화 특성 비교 평가

Fig. 5는 MW 출력 600 W, MW 반응시간 10분에 대해 폐활성슬러지의 가용화 방법별(MW, MW- H_2SO_4 , MW- CaCl_2 , MW-NaCl)로 식 (1)에 의해 계산된 폐활성슬러지의 COD 가용화율을 보여주고 있으며, MW- H_2SO_4 는 H_2SO_4 첨가량 0.2 M일 때, MW- CaCl_2 는 4,500 Cl^- mg/L일 때, MW-NaCl은 2,500 Cl^- mg/L일 때의 COD 가용화율을 나타내었다. MW에 의한 COD 가용화율은 10.0%로 나타났으며, MW- H_2SO_4 는 18.1%로 각각 나타났다. 따라서 MW- H_2SO_4 에 의한 COD 가용화율이 MW 방법에 비해 최대 8.1% 더 높은 결과를 보여주었다. 이온성 물질을 첨가했을 때 MW- CaCl_2 는 COD 가용화율은 10.8%, MW-NaCl은 12.8%로 각각 나타나 최대 가용화율이 MW만을 이용한 가용화 방법에 비해 0.8%, 2.7% 더 높은 결과를 보여주었다.

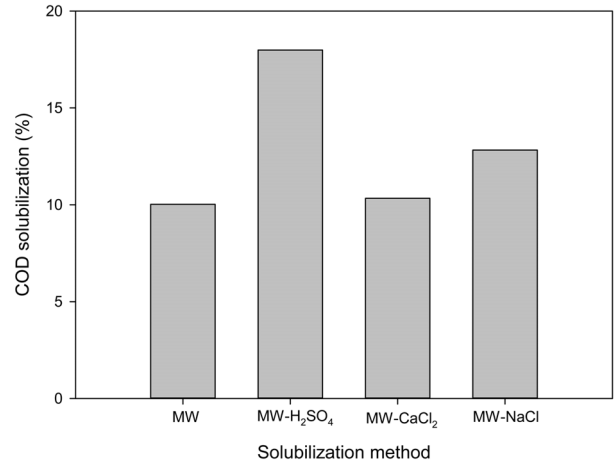


Fig. 5. Comparison of COD solubilization according to solubilization methods of MW, MW- H_2SO_4 , MW- CaCl_2 and MW-NaCl.

Table 3. SCOD increment per energy supply according to solubilization methods of MW, MW- H_2SO_4 , MW- CaCl_2 and MW-NaCl

Solubilization method	Value (mg SCOD _{increased} /kJ)
MW	13.4
MW- H_2SO_4	24.1
MW- CaCl_2	14.4
MW-NaCl	17.1

Table 3은 식 (2)에 의해 계산된 MW 출력 600 W, 반응 시간 10분의 조건에서 폐활성슬러지의 가용화 방법별 최대 SCOD 농도를 기준으로 단위 에너지 공급량당 SCOD 증가량을 계산한 결과를 나타낸 것이다. 모든 조건의 에너지 공급량은 360 kJ로 동일하였으며 MW, MW- H_2SO_4 , MW- CaCl_2 , MW-NaCl 등의 가용화 방법에 따라 가용화 반응은 각각 13.4, 24.1, 14.4, 17.1 mg SCOD_{increased}/kJ로 계산되었다. 따라서 MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 반응은 단위 에너지 공급량당 SCOD 증가량 및 COD 가용화율을 고려할 때 H_2SO_4 를 화학적 촉매 물질로 이용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 전도가열과의 비교를 통한 MW의 유전자열 특성을 살펴보고, 저출력 조건인 200, 400, 600 W에서 MW에 의한 슬러지 가용화 조건을 도출하였으며, 이를 토대로 MW의 유전자열 특성을 향상시키기 위해 강산과 이온성 물질을 첨가하여 폐활성슬러지의 가용화율을 평가함으로써 아래의 결론을 도출하였다.

1) 동일 온도조건에 대해 MW 가용화가 전도가열 가용화에 비해 모두 높게 나타났으며, 50°C 조건에서는 MW를 이용한 폐활성슬러지 가용화 반응의 SCOD 농도가 전도가

열에 비해 6.2배로 가장 높게 나타나 MW의 비열적 효과가 열적효과보다 큰 것으로 보인다.

2) MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화에 있어 H₂SO₄의 첨가는 MW와 MW-H₂SO₄ 가용화 반응을 비교했을 때 SCOD 농도가 최대 1.8배 증가하였으며, 부반응에 의한 가용화를 저해 현상을 고려했을 때 H₂SO₄ 첨가량을 0.2 M로 하는 것이 효과적이다.

3) 이온성 물질의 첨가에서 CaCl₂는 침전반응과 재응집 현상에 의해 MW만을 이용한 가용화 반응에 비해 SCOD 농도가 1.1배 증가하는데 그쳐 폐활성슬러지의 가용화에 의미 있는 영향을 미치지 못하였으며, NaCl의 첨가는 SCOD 농도가 1.3배 증가하는 것으로 나타나 MW의 이온성 전도 효과를 위해서는 NaCl 등의 1가 양이온을 포함한 이온성 물질의 첨가가 적합할 것으로 판단되며, 가용화 대상 물질의 조성에 따라 이온성 물질을 선택해야 할 것으로 보인다.

4) MW 출력 600 W, 반응시간 10분 조건에 대해 MW-H₂SO₄를 이용한 가용화 반응의 COD 가용화율은 18.1%, 단위 에너지 공급량에 따른 SCOD 증가량은 24.1 mg SCOD_{increased}/kJ로 MW 가용화 반응과 비교했을 때 COD 가용화율 8.1%, 단위 에너지 공급량에 따른 SCOD 증가량 1.8배 더 높은 것으로 나타나 화학 촉매 물질로 H₂SO₄를 적용하는 것이 MW를 이용한 가용화 반응 향상에 효과적인 것으로 나타났다.

Acknowledgement

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년) 및 한국연구재단 BK21플러스 사업의 일환으로 수행된 연구결과임(21A20132012304).

KSEE

References

1. A plan for sewage sludge reduction and biogas production, Ministry of Environment(2012).
2. Li, Y. Y. and Noike, T., "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment," *Water Sci. Technol.*, **26**(3-4), 857~866(1992).
3. Wang, Z., Wang, W., Zhang, X. and Zhang, G., "Digestion of thermally hydrolyzed sewage sludge by anaerobic sequencing batch reactor," *J. Hazard. Mater.*, **162**(2-3), 799~803(2009).
4. Hwang, E. J., "Effect of alkaline pretreatment on sludge aerobic digestion and fertilizer value," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(1), 90~96(2008).
5. Zhang, S., Zhang, P., Zhang, G., Fan, J. and Zhang, Y., "Enhancement of anaerobic sludge digestion by high-pressure homogenization," *Bioresour. Technol.*, **118**, 496~501(2012).
6. Lee, S. H., Jung, K. J., Kwon, J. H. and Lee, S. H., "A Study on the Solubilisation of Excess Sludge using Microbubble Ozone," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(4), 325~332(2010).
7. Seo, J. W., Han, J. S., Ahn, C. M., Min, D. H., Yoo, Y. S., Yoon, S. U., Lee, J. G., Lee, J. Y. and Kim, C. G., "Study on characteristics of solubilization for sewage sludge using electronic field and ultrasonification," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(9), 636~643(2011).
8. Weemaes, M. and Verstraete, W. H., "Evaluation of current wet sludge disintegration techniques," *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **73**(2), 83~92(1998).
9. Sólyom, K., Mato, R. B., Pérez-Elvira, S. I. and Cocero, M. J., "The influence of the energy absorbed from microwave pretreatment on biogas production from secondary wastewater sludge," *Bioresour. Technol.*, **102**(23), 10849~10854(2011).
10. Chi, Y., Li, Y., Fei, X., Wang, S. and Yuan, H., "Enhancement of thermophilic anaerobic digestion of thickened waste activated sludge by combined microwave and alkaline pretreatment," *J. Environ. Sci.*, **23**(8), 1257~1265(2011).
11. Tyagi, V. K. and Lo, S. L., "Enhancement in mesophilic aerobic digestion of waste activated sludge by chemically assisted thermal pretreatment method," *Bioresour. Technol.*, **119**(2), 105~113(2012).
12. Byun, I. G., Lee, J. H., Lee, J. M., Lim, J. S. and Park, T. J., "Evaluation of nonthermal effects by microwave irradiation in hydrolysis of waste activated sludge," *Water Sci. Technol.*, **70**(4), 742~749(2014).
13. Qiao, W., Wang, W., Xun, R., Lu, W. and Yin, K., "Sewage sludge hydrothermal treatment by MW irradiation combined with alkali addition," *J. Mater. Sci.* **43**(7), 2431~2436(2008).
14. Dogan, I. and Sanin, F. D., "Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method," *Water Res.* **43**(8), 2139~2148(2009).
15. Kunlan, L., Lixin, X., Jun, L., Jun, P., Guoying, C. and Zuwei, X., "Salt-assisted acid hydrolysis of starch to D-glucose under microwave irradiation," *Carbohydr. Res.*, **331**(1), 9~12(2001).
16. Li, H. and Xu, J., "Optimization of microwave-assisted calcium chloride pretreatment of corn stover," *Bioresour. Technol.*, **127**, 112~118(2013).
17. The generation and treatment of specified / designated waste (2012), Ministry of Environment(2013).
18. The generation and treatment of waste(2012), Ministry of Environment(2013)
19. Eskicioglu, C., Kennedy, K. J. and Droste, R. L., "Enhanced disinfection and methane production from sewage sludge by microwave irradiation," *Desalination*, **248**(1-3), 279~285(2009).
20. Ahn, J. H., Shin, S. G. and Hwang, S., "Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge," *Chem. Eng. J.*, **153**(1-3), 145~150(2009).
21. Park, W. J., Ahn, J. H., Hwang, S. and Lee, C. K., "Effect of output power, target temperature, and solid concentration on the solubilization of waste activated sludge using microwave irradiation," *Bioresour. Technol.*, **101**(1), S13~S16(2010).
22. Yu, Y., Chan, W. I., Liao, P. H. and Lo, K. V., "Disinfection and solubilization of sewage sludge using the microwave enhanced advanced oxidation process," *J. Hazard. Mater.*,

- 181(1-3), 1143~1147(2010)
23. Byun, I. G., Lee, J. H., Lim, J. S., Lee, J. M. and Park, T. J., "Impact of irradiation time on the hydrolysis of waste activated sludge by the dielectric heating of microwave," *Environ. Eng. Res.*, **19**(1), 83~89(2014).
 24. Chen, Y., Cheng, J. J. and Creamer, K. S., "Inhibition of anaerobic digestion process: A review," *Bioresour. Technol.*, **99**, 4044~4064(2009).
 25. Kuglarz, M., Karakashev, D. and Angelidaki, I., "Microwave and thermal pretreatment as methods for increasing the biogas potential of secondary sludge from municipal wastewater treatment plants," *Bioresour. Technol.*, **134**, 290~297(2013).
 26. APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21sted. American Public Health Association. Washington DC; 2005.
 27. Yu, Q., Lei, H. Y., Li, Z., Li, H. L., Chen, K., Zhang, X. H. and Liang, R. L., "Physical and chemical properties of waste-activated sludge after microwave treatment," *Water Res.*, **44**(9), 2841~2849(2010).
 28. Eskicioglu, C., Kennedy, K. J. and Droste, R. L., "Enhancement of batch waste activated sludge digestion by microwave pretreatment," *Water Environ. Res.*, **79**(11), 2304~2317(2007).
 29. Chang C. J., Taygi, V. K. and Lo, S. L., "Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion," *Bioresour. Technol.*, **102**(17), 7633~7640(2011).
 30. Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K. J., Droste, R. L. and Hamoda, M., "Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge," *Water Res.*, **41**(11), 2457~2466(2007).
 31. Neyens, E., Baeyens, J., Weemas, M. and De Heyder, B., "Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge," *J. Hazard. Mater.*, **98**(1-3), 275~293(2003).
 32. Le, N. T., Julcour, C., Ratsimba, B. and Delmas, H., "Improving sewage sludge ultrasonic pretreatment under pressure by changing initial pH," *J. Environ. Manage.*, **128**, 548~554(2013).
 33. Tsubaki, S., Oono, K., Onda, A., Yanagisawa, K. and Azuma, J., "Microwave-assisted hydrothermal hydrolysis of cellobiose and effects of additions of halide salts," *Bioresour. Technol.*, **123**, 703~706(2012).
 34. Jin, Y., Li, H., Mahar, R. B., Wang, Z. and Nie, Y., "Combined alkaline and ultrasonic pre-treatment of sludge before aerobic digestion," *J. Environ. Sci.*, **21**(3), 279~284(2009).