J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 24, No. 2, 2015, 46-54
http://dx.doi.org/10.7844/kirr.2015.24.2.46
pISSN : 1225-8326 eISSN : 2287-4380

≫ 연구논문 ≪

열적가용화공정을 이용한 하수슬러지의 가용화 특성 및 바이오가스 생산량 평가

정성엽 · 연호석 · 이창열* · 이종인* · †장순웅

경기대학교 환경에너지공학과, *SK케미칼(주)

A Study on Characteristics of Solubilization and Biogas Production for Sewage Sludge using Thermal Pretreatment

Seong-Yeob Jeong, Ho-Suk Yeon, Chang-Yeol Lee*, Jong-In Lee* and †Soon-Woong Chang

Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University
**SK chemical Co., Ltd*

요 약

본 연구는 하수처리장에서 발생되는 생슬러지와 잉여슬러지를 대상으로 열적가용화 공정의 적용성을 평가하였다. 열적가용화 효율 및 특성평가는 각 슬러지를 대상으로 100~220°C 온도범위에서 30분간 전처리를 수행한 후 실시되었다. 그 결과, 가용화 온도가 상승함에 따라 $SCOD_{Cr}$, NH_4^+,VFAs 농도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 COD 가용화효율 평가 결과, 온도 상승에 비례하는 경향이 나타나 열적가용화에 의해 가수분해 및 산발표 단계를 촉진시킨 것으로 판단된다. BMP (Biochemical Methane Potential) 실험을 통해 생슬러지의 경우 220°C에서 가장 높은 biogas 생산량을 보여주었으나, 증가율은 5.6%로 열적가용화에 의한 효과가 미미한 것으로 나타났다. 반면 잉여슬러지의 경우 최대 38.8% (180°C) 증가하여, 열적가용화 공정은 잉여슬러지에 대한 적용성이 더욱 우수한 것으로 나타났다.

주제어 : 하수슬러지, 혐기성소화, 열적가용화, 바이오가스, 잠재적 메탄 생산량

Abstract

In this study, an applicability of thermal pretreatment for primary and secondary sludge, which are generated in a sewage treatment plant, was evaluated. The efficiency and charateristics was investigated with each sludge after pretreatment under the condition of 100~220°C for 30 minutes. As the result, it was found that $SCOD_{Cr}$, NH_4^+, VFAs concentrations increased as the pre-treatment temperature increased. For COD solubilization, it was also highly dependent on an increase of temperature resulting in acceleration on hydrolysis and acid fermentation. In the BMP (Biochemical Methane Potential) experiment, for the primary sludge, it showed the higher biogas production rate at a temperature of 220°C, however, the effect was insignificant (5.6%). Whereas, for the secondary sludge, the increase on biogass production rate was 38.8% (180°C) and this means that the secondary sludge is more suitable for an applicability of thermal pretreatment.

Key words : Sewage sludge, Anaerobic digestion, Thermal pre-treatment, Biogas, Biochemical methane potential

· Received : February 10, 2015 · Revised : March 20, 2015 · Accepted : April 6, 2015

†Corresponding Author : Soon-Woong Chang (E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)
Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Korea
Tel : +82-31-249-9739 / Fax : +82-31-254-4905

ⓒThe Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

국내의 하수도 보급률 증가 및 하수처리장 신·증설, 방류수 수질기준 강화 등의 추진에 의해 하수슬러지의 발생량이 매년 증가하였다. 2008년 기준으로 347개소의 하수처리장에서 2,817,357톤/년의 하수슬러지가 발생되었고, 2012년 말 기준 3,624,451톤/년으로 28.6% 증가하였으며, 그 발생량은 매년 증가할 것으로 예상되고 있다.[1,2] 이러한 하수슬러지를 처리하는 방법으로 해양투기, 소각, 직매립을 이용해 왔으나, 2000년 4월부터 폐기물관리법에 의거 직매립이 금지되었고, 2012년 1월 이후 런던협약 및 해양환경 관리법에 의해 슬러지의 해양투기가 전면 금지되어 이의 처리방안이 시급한 실정이다.[3] 이에 하수슬러지의 재이용 방안이 대안으로 떠오르고 있으며, 재이용 방안 중 혐기성소화를 통한 슬러지의 감량화 및 biogas 생산에 대한 관심이 높아지고 있다.[4]

2012년 말 기준으로 유기성폐기물을 이용한 혐기성소화 시설을 총 57개소이며, 이중 하수슬러지를 대상으로 한 시설은 약 20개소로 25,195톤/일을 처리하고 있다.[5,6] 하지만 현재 운영 중인 국내 혐기성소화조의 대부분은 시설의 노후화 및 운영기술의 미숙으로 인해 소화효율과 biogas 생산량이 낮고, 20일 이상의 긴 체류시간이 소요되어 효과적인 운영이 되지 못하는 것으로 보고되고 있다.[1] 이러한 국내 혐기성소화조 운영의 문제점을 개선하고자 2008년 말 하수슬러지 연료화 규정 제정을 통해 에너지 자원화 사업 및 혐기성소화조 효율 개선 사업을 추진하였다. 혐기성 소화조 효율 개선 사업으로 소화조 증설, 가온 및 교반기의 교체, 농축설비의 개선 등 다양한 방법이 도입되었으나 이러한 설비개선 방법으로는 설계 시 목표로 한 효율개선 수치에 미치지 못하는 것으로 나타났다.[4,7] 최근 수행된 혐기성소화조 효율개선을 위한 연구들에 의하면 소화조의 효율 저하는 하수슬러지의 유기물 함량과 생분해 효율이 낮은 점이 주요한 원인으로 보고하고 있다. 따라서 유기물 함량이 높은 음식물류 폐기물, 도축폐기물 등과 병합소화를 통한 효율개선 방안과 슬러지의 물리적, 화학적, 열적가용화 공정 도입 방안을 통한 소화조 유입원의 본질적인 문제를 개선하고자 하는 연구들이 다양하게 시도되고 있다. 가용화 공정의 도입은 소화조의 체류시간 감소와 탈수효율 및 biogas 생산량의 증진 등의 장점이 있다.[8-10] 가용화 공법 중 열적가용화 공법은 고온·고압 조건에서 입자상의 유기물질을 용해성 물질로 변화시켜 탈수효율을 증대시키기 위한 목적으로 개발되었으나, 이외에도 가수분해 및 산발효 단계를 촉진, 생분해율 및 biogas 생산량 증진 등의 장점이 있는 것으로 보고되고 있다.[11-13]

하수처리장에서 발생되는 슬러지는 1차 침전조에서 발생되는 생슬러지와 2차 침전조에서 발생되는 잉여슬러지로 구분이 가능하며, 별다른 전처리 과정을 거치지 않을 시 총 하수슬러지의 발생량 중 약 3:7의 비율로 발생하는 것으로 알려져 있다. 하수슬러지를 전량 혐기성소화 공정에 적용 시 생슬러지는 단순 유기물 형태로 구성되어 있어 혐기성소화 공정에 직접적으로 적용이 가능하다. 하지만 잉여슬러지의 경우엔 유기물 함량이 적고 미생물세포벽에 의한 가수분해속도 지연 및 낮은 소화효율을 보이는 것으로 알려져 있어 소화조로의 투입을 꺼려하는 실정이다.[1,13,14] 이러한 이유로 대부분의 슬러지 가용화 연구는 잉여슬러지를 대상으로 이루어지고 있고, 일부 생슬러지와 잉여슬러지 각각을 대상으로 열적가용화 공정을 적용한 연구가 일부 수행되었으나, 가용화 온도 조건 변화에 따른 물리화학적 특성에 대한 변화만 관찰되었다.[15] 하지만 실제 운영되고 있는 혐기성소화조에 열적가용화 공정을 적용하기 위해서는 각 슬러지를 대상으로 가용화 효율 및 biogas 발생량 검증을 통해 적용성을 고려해야 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 생슬러지와 잉여슬러지를 대상으로 가용화 조건 변화에 따른 물리화학적 특성 및 가용화효율의 변화를 평가하였고, biogas 발생량 비교를 통해 생슬러지와 잉여슬러지의 적용성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험원료

본 연구에서 사용된 하수슬러지는 경기도 남양주시에 소재한 H 하수통합처리장 1차 침전조에서 발생되는 생슬러지와 2차 침전조에서 배출 후 농축된 잉여슬러지를 대상으로 실험을 수행하였고, 각 시료는 시료채취 후 mesh NO. 18 (1 mm) 체로 협잡물을 제거하여 사용하였다. 각 슬러지의 성상분석 결과는 Table 1에 정리하였다. 각 시료의 성상분석 결과 생슬러지와 잉여슬러지의 TSS/TS 비율이 각각 0.977, 0.973로 나타났고, $SCOD_{Cr}/TCOD_{Cr}$ 비율은 0.030, 0.031로 나타나 고형물의 형태가 대부분 입자상으로 존재하는 것으로 나타났다.

Table 1. Characteristic of sewage sludge (g/L)

Parameter	Primary sludge	Secondary sludge
TS	28.21	35.98
VS	22.01	26.41
TSS	26.60	35.02
Total COD_{Cr}	33.83	42.62
Soluble COD_{Cr}	1.01	1.32
T-N	1.40	1.29
NH_4^+	0.096	0.119

2.2. 가용화 장치 및 가용화 효율 평가

슬러지의 가용화에 사용된 장치는 총 용적 1L의 회분식 고온·고압 열적가용화 반응기를 이용하였다(Fig. 1). 본 연구에 사용된 열적가용화 장치는 외부가열방식의 가용화 장치로 가열/냉각 자동제어 시스템을 이용하여 설정온도 도달 시 ±1°C 간격으로 일정한 온도가 유지되도록 설계되었다. 열적 가용화 장치의 운영은 반응기에 시료 0.7L를 주입 후 100~220°C 사이에서 20°C 간격으로 달리하였고, 반응 시간은 설정온도 도달 이후 30분간 유지하였다. 교반속도는 180 rpm으로 고정하여 시료채취 이전까지 유지하였으며, 반응 종료 후 내부 온도가 60°C에 도달하면 포화수증기에 의한 압력을 제거한 후 시료를 채취하여 4°C에서 냉장보관 하였다.

가용화 공정의 효율을 나타내는 지표로 이용되는 가용화율은(Solubilization) COD, Carbohydrate, Protein에 대하여 평가하였고, 가용화 전·후의 각 농도를 Park 등(2007)[16]이 제시한 아래 식 (1)에 대입하여 산정하였다.

Fig. 1. Photograph of thermal pre-treatment apparatus.

$$\text{Solubilization}(\%) = \frac{P_S - P_{S0}}{P_0 - P_{S0}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, P_0 = 가용화 전 total 농도 (g/L)
P_{S0} = 가용화 전 soluble 농도 (g/L)
P_S = 가용화 후 soluble 농도 (g/L)

2.3. Biochemical methane potential(BMP) 실험

가용화슬러지의 biogas 생산량을 평가하기 위하여 Owen 등(1979)[17]과 Dwyer 등(2008)[18]이 제시한 BMP 실험방법을 참고하여 실험을 수행하였다. 630 mL의 serum bottle에 영양배지(1.8 g/L NH_4Cl, 0.7 g/L KH_2PO_4, 0.4 g/L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.2 g/L $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 20 mg/L $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 5 mg/L $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 1 mg/L $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 1 mg/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.5 mg/L $ZnCl_2$, 0.5 mg/L H_3BO_3, 0.5 mg/L Na_2SeO_3, 0.4 mg/L $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ and 0.1 mg/L $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) 300 mL과 식종슬러지 30mL을 차례로 주입하고, 2.0g VS/L를 기준으로 각각의 가용화 슬러지를 주입하였다. 이후 2N HCl과 2N NaOH를 이용하여 각 bottle의 pH를 7.0~7.2로 조절하였고, 반응 초기 산발효에 의한 급격한 pH 저하를 막기 위해 $NaHCO_3$를 2.6 g/L 주입하였다. 최종적으로 N_2 가스를 주입을 통해 bottle 내 혐기성분위기를 조성 후 밀봉하여 35°C 항온조에서 배양하였다.

$$V(STP) = V(35^{\circ}C)\frac{273}{273+35} \times \frac{760-42.2}{760} \quad (2)$$

Biogas 생산량은 50 mL 유리주사기를 이용하여 주기적으로 측정하였고, 온도에 따른 부피팽창 및 포화수증기압을 고려하기 위하여 (2)과 같이 35°C 포화수증기압인 42.2 mmHg를 제외한 표준상태(0°C, 1 atm)로 환산하였다. Biogas 수율 산정은 반응 종료 후 kg VS_{add} 당 총 발생한 m^3의 biogas양(m^3 biogas/kg VS_{add})으로 산정하였다.

2.4. 분석방법

열적가용화 슬러지에 대한 TS (Total solid), VS (Volatile solid), $TCOD_{Cr}$ (Total chemical oxygen demand), $SCOD_{Cr}$ (Soluble chemical oxygen demand), NH_4^+ 분석은 Standard method (APHA-AWWA-WEF, 2005)[19]에 준하여 수행하였다. 용존성 물질을($SCOD_{Cr}$, NH_4^+, VFAs) 대상으로 한 분석의 경우 6000 rpm에서 20분간 원심분리 한 후 상등액을 GF/C filter (Whatman,

Table 2. Analysis condition for VFAs

Part		Conditions
		VFAs
Detector		FID
Column		DB-FFAP
Carrier gas		N_2
Injection		2 μL
Split ratio		3:1
Temp.	Injector	200°C
	Detector	230°C
	Oven	60°C(5°C/min) → 120°C(10°C/min) → 230°C

England) 로 여과하여 얻어진 여과액을 이용하였다. pH 측정은 pH meter (HANNA HI223)를 사용하여 측정하였다. Carbohydrate 분석은 Debois 등(1956)[20]이 제시한 Phenol-sulfuric acid method를 이용하였고, Protein은 Lowry 등(1951)[21]의 Lowry method를 이용하여 총 고형분과 용존성 물질을 대상으로 분석하였다. VFA (Volatile fatty acid)의 분석은 각 시료의 상등액 일정량을 pH 2.0~2.4(3% HCl 이용)로 조절 후 ether와 1 : 1로 용매추출 하여 GC-FID(Agilent 7890)를 이용하여 분석하였다. GC의 운전조건은 Table 2에 정리하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 가용화슬러지의 물리화학적 특성조사

생 및 잉여슬러지를 대상으로 100~220°C 범위에서 열적가용화를 통해 가용화슬러지의 기초성상 조사를 통한 물리·화학적 특성 변화를 알아보았다. 각 시료를 대상으로 한 성상조사결과를 Fig. 2에 나타내었다. 총 고형물질을 대상으로 실험한 TS와 $TCOD_{Cr}$의 경우 전처리 후 일부 유기물의 감소와 가용화기 외벽 스케일 층 형성에 의해 일정량 감소하는 경향을 보여주었으나 이는 거의 미미한 수준으로 나타났다. 용존성 물질로 존재하는 $SCOD_{Cr}$, NH_4^+, VFAs 분석결과 생슬러지, 잉여슬러지 모두 가용화 온도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

$SCOD_{Cr}$의 경우 가용화 전 각각 1.01 g/L, 1.32 g/L에서 꾸준히 증가하여 220°C에서 최대 12.48 g/L, 19.54 g/L 로 증가하여, 가용화 전에 비해 1,136%, 1,378%의 증가율을 보여주었다. 또한 온도가 상승함에 따라 TS 중 TSS가 차지하는 비율이 증가하여 열적가용화에 의해 고형분의 용해와 플록 파괴에 의한 내부물질이 외부로의 방출에 기인한 것으로 판단된다. Strong (2011)등[22]의 연구에 의하면 하수슬러지를 165°C에서 전처리 시 TSS와 VSS의 농도가 19%, 22% 감소하였다고 제시하고 있고, Pilot-scale 장치를 이용하여 잉여슬러지 가용화 연구를 수행한 Yang (2010)등[23]은 200°C에서 열적가용화 시 SCOD/TCOD의 비율이 71% 가량 차지하는 것으로 보고하였다. 또한 Bougrier (2006)등[24]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. 또한 Jeong (2014)등[4]은 TS 2%, 4%, 6%의 잉여슬러지를 200°C에서 가용화시 SCOD/TCOD 비율이 각각 61.9%, 60.4% 57.6% 증가하여 고형물질의 슬러지가 용해성물질로 전환되었다고 설명하고 있다.

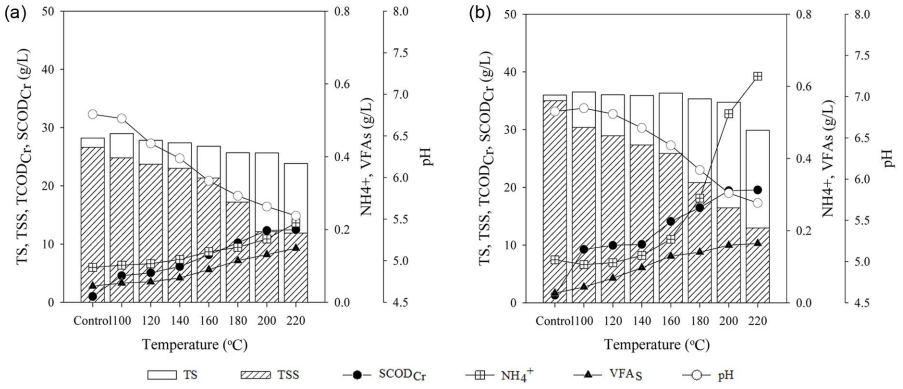


Fig. 2. Characteristics of thermal pre-treated sewage sludge: (a) primary sludge, (b) secondary sludge.

NH_4^+는 가용화 전 0.096 g/L, 0.119 g/L에서 최대 0.218 mg/L, 0.628 mg/L로 잉여슬러지의 증가율이 더욱 높은 것으로 나타났다. 잉여슬러지의 경우 생슬러지에 비해 단백질성분의 비율이 높기 때문에 열적가용화시 단백질의 분해가 NH_4^+ 증가에 기인한 것으로 판단된다. Total ammonia nitrogen (TAN)은 free ammonia nitrogen (FAN)과 ionized ammonium nitrogen (NH_4^+)으로 존재하며, 혐기성소화 반응에 독성영향인자로 작용하여 소화효율 및 biogas생성 저하의 영향인자로 작용할 수 있다고 보고되고 있다[25-27]. Wilson와 Novak (2009)[15]의 연구에 의하면 가용화에 의해 입자상으로 존재하는 단백질이 TAN으로 전환되었으며, 220°C에서 1.76 g/L 까지 증가하는 것으로 나타나 NH_4^+의 독성영향을 고려한 공정운영을 위해 열적가용화는 150 ~ 170°C 사이에서 수행되어야 한다고 제시하였다. TAN에 의한 독성영향에 대한 연구에 의하면 혐기성소화조 내부 TAN의 농도가 1.7 g/L ~ 2.7 g/L일 때 소화효율이 감소하기 시작한다고 보고되고 있다[28]. 본 연구에서 확인된 NH_4^+의 농도는 소화효율 저감에 영향을 미치지 범위는 아니지만, 가용화에 의한 NH_4^+의 증가는 혐기성소화 공정에서 질소성분의 가수분해를 촉진시켜 소화효율 저감에 영향을 미칠 것으로 판단되어 진다.

pH와 VFAs의 경우 생 및 잉여 모두 가용화 온도가 상승함에 따라 pH는 점차 감소하였으며, VFAs는 증가하는 경향이 나타났다. 이는 용존성 물질의 증가로 인한 가수 분해 효과 이외에 가용화공정에 의한 산발효 단계 촉진에도 영향을 주는 것으로 판단된다.

Carbohydrate와 protein의 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 앞서 설명한 가용화 온도 상승에 따른 $SCOD_{Cr}$ 농도의 증가와 유사하게 용존성 carbohydrate와 protein의 농도 또한 증가하는 것으로 나타났다. 하수슬러지는 체외고분자 물질, 박테리아 및 수분을 함유하고 있으며, 이는 단백질, 다당류, 지질, 무기염 및 수분으로 구성되어 있다[8]. 따라서 가용화 온도 상승에 의한 용존성 carbohydrate와 protein 농도 증가 확인을 통하여 슬러지 내부구성물질이 용해되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 일정온도 180°C 이상의 온도에서 가용화시 총 고형분 및 용존성분의 carbohydrate과 protein의 농도가 감소하는 경향을 보여주었다. 문헌조사에 따르면 일정온도 이상에서의 열적가용화시 탄수화물의 농도가 탄수화물이 유실되는 것으로 보고되고 있다. Bougrier (2008)등[29]은 95 ~ 210°C에서 열적가용화 시 용존성 carbohydrate와 protein의 농도가 증가하는 것을 관찰하였다. 하지만 170°C 이후 점차 감소하였는데 이는 고온조건에서 carbohydrate 간의 결합에 의한 burnt sugar reaction과 carbohydrate-amino acid 간의 결합에 의한 maillard reaction에 의한 것으로 보고하였다. 또한 Dwyer (2008)등[18]의 연구에 의하면 열적가용화에 의해 황갈색 색도 유발물질인 melanoidins (amino-carbonyl 반응에 의해 생성된 물질)에 의해 혐기성 생분해도가 저감되는 것을 확인하였다. 이는 열적가용화에 의해 슬러지가 난분해성 물질로의 전환을 의미함으로 180°C 이상에서의 열적가용화는 이후 혐기성소화 반응 시 생분해 가능 물질의 손실 및 난분해성 물질의 증가를 통해 소화효율 저감에 영향을 미칠 것으로 판단되어진다.

3.2. 가용화효율 평가

가용화 온도에 따른 COD_{Cr}, carbohydrate, protein의

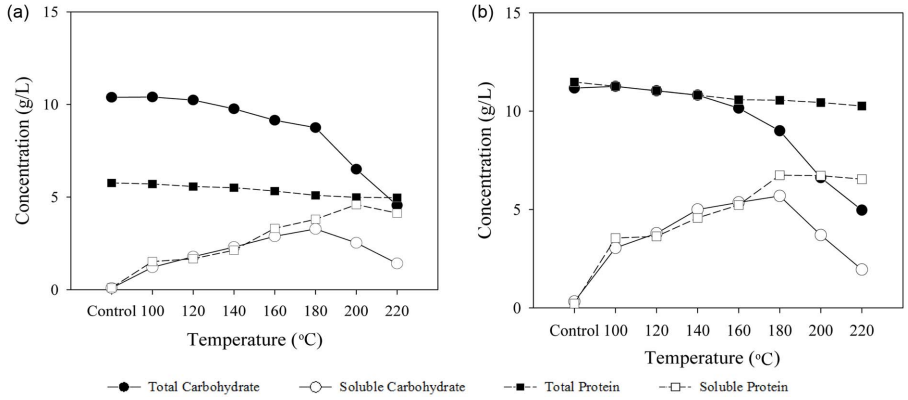


Fig. 3. Carbohydrate and protein concentration at various temperatures: (a) primary sludge, (b) secondary sludge.

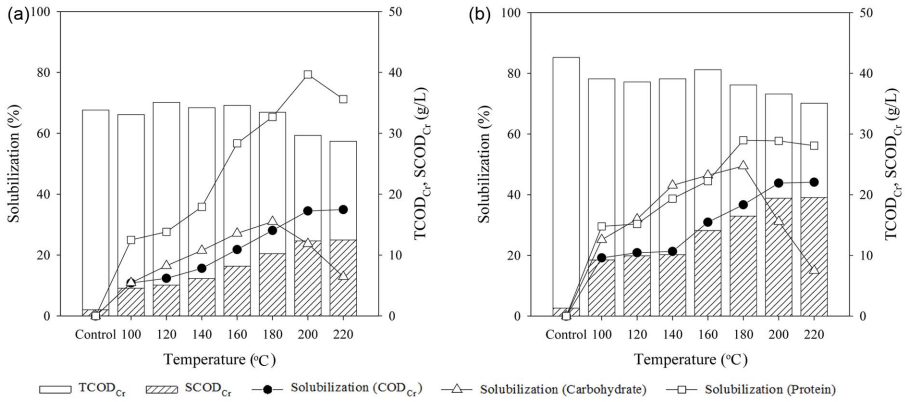


Fig. 4. Impact of pre-treatment temperature on solubilization of sewage sludge: (a) primary sludge, (b) secondary sludge.

가용화율을 Fig. 4에 나타내었다. 두 시료 모두 100~120°C 사이에서는 완만한 증가 이후 140°C 이후 급격히 상승하는 경향을 보여주었다. 가용화 효율을 평가하는데 일반적으로 사용되는 지표인 COD 가용화율을 비교한 결과 생 및 잉여슬러지 모두 220°C에서 34.9%, 44.1%로 최대 가용화 효율을 보여주었고, 잉여슬러지의 경우 생슬러지에 비해 COD 가용화 효율이 전반적으로 높은 것으로 나타났다. Valo (2004)등[30]의 연구에 의하면 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. Carbohydrate의 가용화 효율은 생슬러지의 경우 180°C에서 31.0%, 잉여슬러지의 경우 180°C에서 49.5%로 가장 높은 가용화효율을 보여주었으며, 이후 점차 감소하여 220°C에서 각각 12.9%, 15.0% 까지 감소하는 것으로 나타났다. Protein은 생슬러지의 경우 200°C에서 79.3%, 잉여슬러지의 경우 180°C에서 57.9%로 최대 가용화효율을 보여주었고 이후 감소하는 것으로 나타났다. Val del Rio (2011)등[31]은 carbohydrate 및 protein의 가용화율은 190°C에서 가장 높게 나타났으며, 210°C 에서는 감소하였다고 보고하였다. 이와 같이 탄수화물과 단백질의 가용화 효율의 감소는 앞서 설명한 일정 온도 이상에서 생분해성 물질의 유실과 난분해성 물질의 생성이 효율 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다.

3.3. BMP test를 통한 biogas 생산량 평가

생 및 잉여슬러지의 가용화 전·후의 시료를 대상으로 한 BMP 실험결과를 Table 3과 Fig. 5에 나타내었다. 전처리 하지 않은 생 및 잉여슬러지를 대상으로 한 BMP 실험 결과 각각 0.464m^3/kgVS$_{add}$, 0.289m^3/kgVS$_{add}$로 생슬러지가 잉여슬러지에 비해 biogas 생산량이 60.6% 높은 것으로 나타났다. 다양한 조건에서의 가용화를 한 시료를 대상으로 한 BMP 실험 결과 생슬러지의 경우 온도가 증가함에 따라 biogas 생산량을 증가하는 경향을 보여주었고, 220°C에서 0.490 m^3/kgVS$_{add}$로 최대 생산량을 보여주었다. 하지만 가용화 전에 비해 모든 조건에서 biogas 생산량 증가가 미미한 것으로 나타났다(최대증가율 5.6%).

잉여슬러지의 경우 100~140°C 범위에서 열적가용화시 biogas 생산량이 11.4~18.7% 가량 상승하였고, 이후 급격하게 증가하는 경향이 나타났다. 160°C에서는 0.367 m^3/kgVS$_{add}$로 27.2%, 180°C에서는 0.401 m^3/kgVS$_{add}$로 38.8%로 가장 높은 증가효율을 보여주었다. 이후 온도가 상승함에 따라 생슬러지와는 달리 점차 감소하는 경향이 나타났다. 잉여슬러지의 경우 대부분 미생물 세포로 이루어져 있어 생슬러지에 비하여 높은 protein을 함유하고 있다. 이는 열적가용화에 의해 NH_4^+의 증가에 영향을 주게 되어 혐기성소화 공정에 독성영향인자로 작용될 수 있다. 또한 앞서 설명한 일정 고온에서 carbohydrate와 protein의 합성에 의해 생성되는 난분해성물질의 증가 및 생분해가능성 물질의 소실에 의한 것으로 판단되어진다.

열적가용화에 의한 biogas 생산량 비교결과 잉여슬러지는 최적 가용화 온도에서 최대 38.8%까지 증가하였으나, 생슬러지의 경우 가용화효율이 증가하였음에도 불구하고 biogas 생산량은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 잉여슬러지의 경우 대부분 미생물 세포로 이루어져

Table 3. Result of biogas production during the BMP test

Sample	Biogas production (m^3biogas/kgVS$_{add}$)							
	Control	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C	220°C
Primary sludge	0.464	0.466	0.470	0.476	0.478	0.485	0.488	0.490
Secondary sludge	0.289	0.322	0.328	0.343	0.367	0.401	0.397	0.303

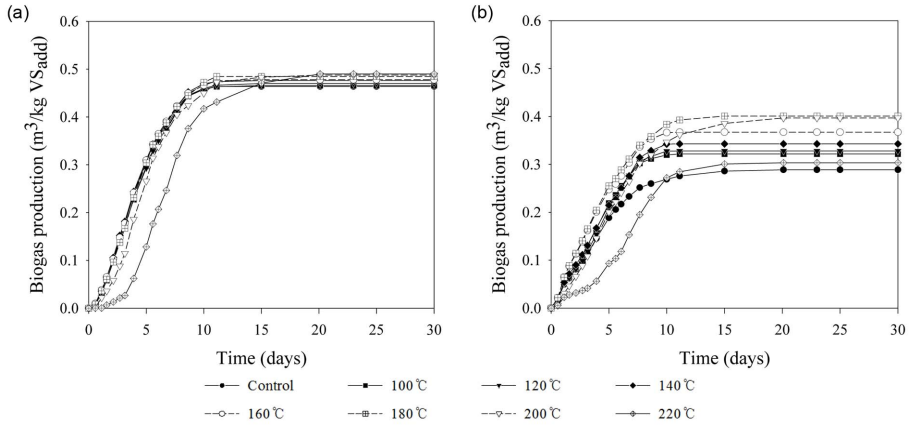


Fig. 5. Cumulative biogas production during the BMP test: (a) primary sludge, (b) secondary sludge.

있어 가용화에 의한 세포벽 파괴 및 내부 물질의 용출이 생분해율 증가에 영향을 줄 수 있다. 하지만 생슬러지의 경우엔 단순 유기물이 많은 부분을 차지하고 있어 용존성물질로의 전환에는 영향을 줄 수 있지만 생분율에는 크게 기여하지 않은 것으로 판단된다[13,32,33].

4. 결 론

본 연구에서는 생슬러지 및 잉여슬러지를 대상으로 한 열적가용화 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 가용화슬러지의 물리·화학적 특성조사 결과 생슬러지 및 잉여슬러지 모두 용존성 물질인 $SCOD_{Cr}$, NH_4^+, VFAs가 온도의 상승에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 반면 pH는 감소하여 열적가용화에 의해 가수분해 및 산발효 단계의 촉진을 확인 할 수 있었다. Carbohydrate 및 protein 분석결과 가용화 온도가 상승함에 따라 용존성 물질이 증가하였으며, 180°C 이후 감소하는 경향이 나타났다. 이는 carbohydrate 및 protein이 일정온도 이상에서 난분해성 물질로의 변형과 생분해 가능 물질의 소실에 의한 것으로 판단된다.

2. 가용화율 평가결과 COD는 220°C에서 생슬러지와 잉여슬러지가 각각 34.9%, 44.1%로 가장 높게 나타났다. Carbohydrate는 180°C에서 각각 31.0%, 49.5%로 두 슬러지 모두 가장 높게 나타났으며, 이후 12.9% 15.0%까지 감소하는 것으로 나타났다. Protein 또한 180°C ~ 200°C 부근에서 79.3%, 57.9%까지 증가하였고 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향이 나타났다.

3. BMP 실험을 통한 biogas 생산량을 확인해 본 결과 생슬러지는 가용화 온도가 상승함에 따라 biogas 생산량이 점차 증가하여 220°C에서 0.490 m^3/kgVS$_{add}$로 최대 생산량을 보여주었다. 하지만 가용화 전에 비해 증가율은 5.6%로 가용화에 의한 효과가 미미한 것으로 나타났다. 잉여슬러지의 경우 180°C에서는 0.401 m^3/kgVS$_{add}$로 가용화 전에 비해 38.8% biogas 생산량이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 열적가용화공정의 효과적인 운영을 위해서는 잉여슬러지만을 대상으로 공정 운영이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업” 으로 지원받은 과제임(과제번호:GT-11-B-02-008-1).

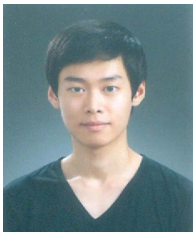
References

1. Cho, I. H., Ko, I. B. and Kim, J. T., 2014 : *Technology trend on the increase of biogas production and sludge reduction in wastewater treatment plants: sludge pre-treatment techniques*, Korean Journal of Chemical Engineering, **52**(4), pp. 413-424.
2. Lee, H. W., 2008 : *A study on the characteristics and utilization of ash from sewage sludge incinerator*, Korean Institute of Resources Recycling, **17**(3), pp. 3-9.
3. Baik, S. J., Han, I. S., Choi, I. H., Kang, S. H. and Hong, S. M., 2014 : *Research on composting of sewage sludge using dryer facility with indirect heating system*, Journal of Korean Society of Water and Wastewater, **28**(3), pp. 299-304.
4. Jeong, S. Y., Jung, S. Y. and Chang, S. W., 2014 : *Enhancement of anaerobic biodegradability and solubilization by thermal pre-treatment of waste activated sludge*, New & Renewable Energy, **10**(1), pp. 20-29.
5. Roh, S. A., 2014 : *A kinetic studies of pyrolysis and combustion of sewage sludge*, Korean Institute of Resources Recycling, **23**(6), pp. 47-53.
6. Ministry of Environment, 2012 : *Energy utilization Facilities using organic waste*.
7. Gyeonggi Research Institute, 2011 : *Improvement of Digestion Tank Efficiency and Feasibility Study on Biomass gas use*.
8. Lee, C. Y. and Park, S. Y., 2008 : *Improvement of solubilization and anaerobic biodegradability for sewage sludge using ultrasonic pre-treatment*, Korean Organic Recycling, **16**(3), pp. 83-90.
9. 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, **162**(2-4), pp. 799-803.
10. 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, **95**(3), pp. 271-275.
11. Neyens, E. and Baeyens, J., 2003 : *A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability*, Journal of Hazardous Materials, **98**(1-3), pp. 51-67.
12. Li, Y. Y. and Noike, T., 1992 : *Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pre-treatment*, Water Science & Technology, **26**(3-4), pp. 857-866.
13. Kim, D.J. and Kim, H.Y., 2010 : *Sludge solubilization by pre-treatment and its effect on methane production and sludge reduction in anaerobic digestion*, Korean Journal of Chemical Engineering, **48**(1), pp. 103-109.
14. 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, **162**(2-3), pp. 799-803.
15. Wilson, C. A. and Novak, J. T., 2009 : *Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment*, Water Research, **43**(18), pp. 4489–4498.
16. 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 efficinecy*, Korean Organic Recycling, **15**(2), pp. 89-97.
17. Owen, W., Stuckey, D., Healy, J., Young, L. and McCarty, P., 1979 : *Bioassay for monitoring biochemical methane potential & anaerobic toxity*, Water Research, **13**(6), pp. 485-492.
18. 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, **42**(18), pp. 4699-4709.
19. APHA-AWWA-WEF, 2005 : *Standard methods for the examination of water & wastewater, 21st edition*, Health association, Washington, D. C., USA.
20. Debois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F., 1956 : *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*, Analytical Chemistry, **28**(3), pp. 350-356.
21. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. and Randall, R. J., 1951 : *Protein measurement with the folin phenol reagent*, Journal of Biological Chemistry, **193**(1), pp. 265-275.
22. Strong, P. J., McDonald, B. and Gapes, D. J., 2011 : *Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: A comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pre-treatment*, Bioresource Technology, **102**(9), pp.5520-5527.
23. 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, **101**(8), pp. 2580-2584.
24. 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 biodegrada bility*, Chemical Engineering and Processing, **45**(8), pp. 711–718.
25. Rajagopal, R., Masse, D.I. and Singh, G., 2013 : *A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by*

excess ammonia, Bioresource Technology, **143**, pp. 632-641.
26. Hansen, K. H., Angelidaki, I. and Ahring, B. K., 1998 : *Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia*, Water Research, **32**(1), pp. 5-12.
27. Nakakubo, R., Møller, H. B., Nielsen, A. M. and Matsuda, J., 2008 : *Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion*. Environmental Engineering Science, **25**(10), pp. 1487–.1496.
28. Yenigun, O. and Demirel, B., 2013 : *Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review*, Process Biochemistry, **48**(5-6), pp. 901-911.
29. 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*, Biochemical Engineering Journal, **139**(2), pp. 236–244.
30. 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, **79**(11), pp. 1197-1203.
31. Val del Rio, A., Morales, N., lsanta, 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, **45**(18), pp. 6011-6020.
32. Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Y., Pavlostathis, S. G. and Barlaz, M. A., 2002 : *Distributed model of solid waste digestion effects of leachate recirculation and pH adjustment*, Biotechnology and Bioengineering, **81**(1), pp. 66-73.
32. Aquino, S. F. and Stuckey, D. C., 2008 : *Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions*, Biochemical Engineering Journal, **38**(2), pp. 138-146.

정 성 엽

- 경기대학교 토목·환경공학부 공학사
- 경기대학교 환경에너지시스템공학과 공학석사
- 경기대학교 환경에너지공학과 박사과정

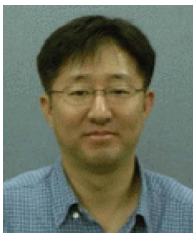


연 호 석

- 현재 경기대학교 환경에너지공학과 학사과정

이 창 열

- 부산대학교 응용화학공학부 환경공학 전공 학사
- 부산대학교 대학원 화학공학 석사
- 현재 SK케미칼(주) 주임연구원



이 종 인

- 서강대학교 화학공학 학사
- 서강대학교 대학원 화학공학 석사
- 현재 SK케미칼(주) 수석연구원

장 순 웅

- 경기대학교 환경공학과 학사
- 오리곤 주립대학교 환경공학과 석사
- 오리곤 주립대학교 환경공학과 박사
- 현재 경기대학교 환경에너지공학과 교수