



슬러지 가용화에 따른 인 방출 특성 연구

Characteristics of phosphorus release from sludge with sludge disintegration

이채영¹·한선기^{2*}

Chaeyoung Lee¹·Sun-Kee Han^{2*}

¹수원대학교 건설환경공학과

²한국방송통신대학교 보건환경학과

¹*Civil and Environmental Engineering, The University of Suwon*

²*Department of Environmental Health, Korea National Open University*

pp. 319-327

pp. 329-337

pp. 339-349

pp. 351-362

pp. 363-375

pp. 377-390

pp. 391-402

pp. 403-411

pp. 413-425

pp. 427-437

ABSTRACT

The anaerobic digestion process produces methane while stabilizing sludge. As of 2020, 62 anaerobic digesters in public wastewater treatment plants are operational in Korea. Many researchers have studied to improve digester performance. Thermal hydrolysis technology is one of the pre-treatment methods for treating sludge. Reduced retention time and enhanced biogas production are the main advantages of sludge disintegration at relatively high temperatures and pressures. But nutrients like nitrogen and phosphorus are released from the pre-treated sludge.

Phosphorus is a non-renewable resource that is essential to food production. Wastewater receives 20% of the total phosphate discharge, while 90% of the influent phosphorus load is in sludge. For efficient phosphorus recovery, it is essential to comprehend the phosphorus release characteristics during wastewater treatment, including anaerobic digestion. Biological or chemical processes can achieve phosphorus removal to comply with the effluent discharge limits regulations. The three primary sources of phosphorus in sludge are aluminum-bound phosphorus (Al-P), polyphosphate in phosphorus-accumulating organisms (PAOs), and iron-bound phosphorus (Fe-P). Anaerobic digestion is the typical method for recovering carbon and phosphorus. However, previous research has demonstrated that most phosphorus in anaerobic digestion occurs as a solid phase coupled with heavy metals. Therefore, the poor mass transfer rate results in a slow phosphorus release. Due to the recent growth in interest and significance of phosphorus recovery, many researchers have studied to improve the quantity of phosphorus released into the liquid phase through chelation addition, process operation optimization, and disintegration using sludge pre-treatment. The study aims to investigate characteristics of the phosphorus release associated with the thermal hydrolysis breakdown of sludge and propose a method for recovering

Received 28 October 2022, revised 3 November 2022, accepted 30 November 2022.

*Corresponding author: Sun-Kee Han (E-mail: skhan003@knou.ac.kr; Fax.: 02-3668-4701, Tel.: 02-3668-4740)

• 이채영 (교수) / Chaeyoung Lee (Professor)

경기도 화성시 봉담읍 와우안길 17, 18323

17, Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 18323, Republic of Korea

• 한선기 (교수) / Sun-Kee Han (Professor)

서울특별시 종로구 대학로 86, 03087

86, Daehak-ro, Jongno-gu, Seoul 03087, Republic of Korea

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.

phosphorus in a wastewater treatment plant. When solubilizing sludge using thermal hydrolysis pre-treatment, organic phosphates, inorganic phosphates, and polyphosphates are converted into ortho-phosphate. Therefore, applying thermal hydrolysis, anaerobic digestion, and phosphorus recovery processes (struvite formation or microbial electrolysis cells) can recover carbon and phosphorus.

Key words: Anaerobic digestion, disintegration, Phosphorus, Recovery, Release characteristics, Sludge, Thermal hydrolysis

주제어: 혐기성소화, 가용화, 인, 회수, 방출 특성, 슬러지, 열가수분해

1. 서 론

하수처리장의 신·증설과 방류수 수질 기준 강화 등으로 인해 국내 하수슬러지 발생량이 증가하고 있어 이의 효율적인 처분 및 자원화가 필요한 실정이다. 국내공공하수처리시설의 경우 하수슬러지 감량화와 처리를 위해 2020년 기준 75개소의 하수슬러지 처리시설과 62개소의 소화조를 운영하고 있다 (MOE, 2021). 또한 정부는 2030년 하수처리시설 에너지 자립률 50% 달성을 목표로 에너지자립화 사업과 슬러지 감량화 시범사업을 추진하였다(MOE, 2010). 2020년 기준 4,281개소의 공공하수처리시설의 연간 하수슬러지 발생량은 4,209,999.2톤(탈수기준)으로 2018년 4,094,907.4톤(탈수기준)에 비해 115,091.8톤 증가하였다 (MOE, 2019; MOE 2021). 발생된 슬러지는 건조(1,024,260.7톤), 소각(575,054.1톤), 탄화(177,029.7톤), 고화(18,019.3톤) 등의 자체 처리(1,861,153.7톤), 외부위탁처리(1,933,042.2톤) 및 수도권 광역처리(416,106.2톤) 등을 통해 최종 처분되고 있다 (MOE, 2021). 따라서 안정적인 슬러지 감량화, 하수처리시설의 에너지 자립률 목표 달성, 운영비용 절감 및 최근 COVID19 등 도시의 보건 측면을 고려한 하수슬러지 처리·처분이 필요하다.

최근 슬러지의 안정적인 처리와 에너지 자립화를 위해 다양한 물리적, 화학적, 생물학적 기술이 사용되고 있다. 물리적 전처리 기술에는 초음파, 마이크로웨이브, 열적가용화, 동결/해동(freezing/thawing) 등이 있으며, 화학적으로는 펜톤, 페레이트(IV), 과황산염(persulfate), 오존 등이 적용되고 있다 (He et al., 2021). 하수슬러지에 적용되는 전처리 기술은 세포질(cytoplasm)에서 메탄으로 전환 가능한 물질을 용출시켜 혐기성 소화조에서 가스 발생량 증대와 슬러지 발생량 저감에 도움이 된다. 반면 가용화 시 용출되는 질소와 인의 경우 후속 공정에서 처리를 어렵게 하기도 한다. 특히 인의 경우 작물재배 등 국제 식품 생산에 있어서 중

요한 요소이나 매장량이 일부 국가에 한정되어 있고 대체가 어려워 매장량이 100년 안에 고갈될 수 있다고 제시하고 있다 (Cordell et al., 2009). 하수처리시설의 슬러지의 경우 유입되는 인 부하의 90%를 함유하고 있어 (Schütte et al., 2015) 하수슬러지로부터 인을 회수하는 것은 인광석 소모량을 감소하고 인 자원의 비용을 절감할 수 있다고 한다 (Mayer et al., 2016).

따라서 본 논문에서는 하수슬러지의 안정화와 혐기성 소화조의 효율 향상을 위해 가용화 기술 중 열가수분해 기술을 적용하는 경우 인 방출에 대한 특성을 고찰하고자 한다. 이를 통해 향후 혐기성 소화와 열가수분해 가용화 기술의 연계를 통하여 슬러지의 안정화를 통한 에너지 회수와 인의 효과적인 회수를 통해 하수처리시설에서의 효과적인 에너지와 자원의 회수 방안을 도출하는데 기여하고자 한다.

2. 하수슬러지 가용화 기술

하수슬러지 가용화 기술은 고온, 고압의 열가수분해(Yan et al., 2022), 산·알칼리(Hu et al., 2022; Zhang et al., 2011), 초음파(Wang et al., 1999) 등의 전처리 기술을 미생물에 적용하여 세포벽을 파괴하여 저분자 액상물질로 분해, 전환하여 생분해도를 증가시키고 동시에 탈수성을 향상시켜 슬러지를 감량화 시키는 기술이다. 국내의 경우 다양한 가용화 기술 중에서 열가수분해 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 열가수분해 공정은 초기에 생슬러지 또는 소화슬러지의 탈수능 향상을 위해 개량 공정으로 이용되었으며(Haug et al., 1978), 최근에는 슬러지 소화효율 향상을 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다 (Morgan-Sagastume et al., 2011; Oosterhuis et al., 2014; Park et al., 2022; Pilli et al., 2015; Wilson et al., 2011; Xue, 2015; Zhen et al., 2017). 열가수분해의 대표적인 공정인 Cambi 공정의 경우 1995년 노르웨이 Hamar 하수처리장에 최초로 설



Table 1. Effect of thermal pre-treatment on the sludge disintegration and anaerobic digestion performances

Type of sludge	Conc. of sludge	Pretreatment		Anaerobic digestion		References
		Conditions	Effects	Conditions	Effects	
Mixed sludge	6% TS	150-170°C, 4.80-7.90bar		Pilot-scale 37-42°C SRT 15-20d	24-59% bigas production, increase of VS removal (56-62%), 52-92% odor reduction	Wilson et al., 2011
Dewatered activated sludge	16% TS	Pilot-scale CAMBI™ 65°C, 6bar, 20min	Increase of VS removal (26%→42%)	Pilot-scale, treated sludge: primary sludge(80%:20%), 37°C, SRT 20d	2.3 times increase in SLR, 30-40% biogas production, improved dewaterability	Oosterhuis et al., 2014
Secondary sludge	30g TS/L	134-140°C, 3.4bar, 30min		Batch, 35°C, HRT 30d	40.2% methane production, 12.6% VS removal, 6.8% digestate reduction	Pilli et al., 2015
Dewatered sludge	16.7±0.5%TS	140-160°C, 60-90min	Increase of DDo (34.7%→42.5%)	Batch, 37°C, 28d	16.5% biogas production of SRT (18-20d→12-14d)	Xu et al., 2015
Dewatered sludge	15-20% TS	Full scale CAMBI™ 160°C, 6bar	SS removal (20-30%) Increase of SCOD/TCOD (0.04→0.4)	Semi-continuous, 42 & 55°C HRT 1-6d, 142d	2-5 times in VFAs yield, 4-6 times in VFAs production rate	Morgan-Sagastum et al., 2011
Waste activated sludge	49.7 ± 2.9 gTSS/L	140°C, 2.8bar, 30min	Increase of SCOD by 2.7 times	Batch, 37°C, 25d	1.95 times in maximum methane production rates	Zhou et al., 2021
Waste activated sludge	26.2±1.4 gTS/L	60°C, pH 10 for 24hr	Increase of solubilization rate	Semi-continuous, 42 & 55°C HRT 1-6d, 142d	Increase of methane production (147.1→172.5mL CH ₄ /gCOD)	Park et al., 2022

Note TS: Total Solids

TSS: Total Suspended Solids

VS: Volatile Solids

SCOD: Soluble Chemical Oxygen Demand

SRT: Solids Retention Time

HRT: Hydraulic Retention Time

VFAs: Volatile Fatty Acids

SLR: Solids Loading Rate

치된 후 2016년 현재 75개 시설이 계획, 운용되고 있다 (Barber, 2016). 열가수분해 기술의 경우 고형물의 혐기성 소화 시 율속단계(rate-limiting step)인 가수분해(hydrolysis) 단계를 열화학적으로 수행하여 ① 생분해도 향상, ② 혐기성 소화조의 고부하 운전 가능, ③ 바이오가스 생산량 증대, ④ 병원균 사멸, ⑤ 탈수능 향상, ⑥ 점성 감소로 인한 이송능 향상, ⑦ 악취 저감(황화수소로 인한 저해 감소), ⑧ 스크 및 거품 생성 감소 등의 장점을 지니고 있다 (Barber, 2016). 반면 단점으로는 ① 암모니아성 질소 농도 증가, ② 탈수에 필요한 고분자 응집제 사용량 증가, ③ 에너지 사용량 증가 및 잠재적인 난분해성 물질 생성 등이 있다 (Barber, 2016). 또한 혐기성 공정에서 미생물의 대사과정에서 방출되는 인의 농도가 열가수분해를 통해 증가될 수 있다. Table 1은 열가수분해 기술의 하수슬러지 가용화에 적용한 사례를 제시하고 있다 (Morgan-Sagastume et al., 2011; Oosterhuis et al., 2014; Park et al., 2022; Pilli et al., 2015; Wilson et al., 2011; Xue, 2015; Zhen et al., 2017; Zhou et al., 2021).

열가수분해기술은 하수슬러지를 고온(140-170℃)과 고압(6-9bar)을 적용하여 저분자 액상물질로 가용화하는 기술이며 처리온도와 반응시간에 영향을 받는다 (Haug et al., 1978; Ngo et al., 2021; Zhen et al., 2017). Li and Noike (1992)는 열가수분해 기술의 운전결과(온도 62-175℃, 반응시간 15-60분) 최적 조건은 170℃와 60분이며 탄수화물>단백질>지질 순으로 가용화에 효과적인 것으로 제시하고 있다. 반면 Carrère et al. (2008)에 의하면 폐활성 슬러지를 대상으로 적용한 결과(60-210℃) 190℃까지는 온도증가에 따라 가용화 효율이 높아져 생분해도 및 메탄 발생량이 증가되나 이를 초과하는 온도에서는 오히려 생분해성이 낮아지는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 열가수분해기술 적용시 마이야르 반응(Maillard reaction)에 의해 생성된 고분자물질인 멜라노이드(melanoidins)에 기인한다. 따라서 하수슬러지의 열가수분해 기술 적용 시 적절한 온도와 반응시간의 선정은 공정의 성능, 비용뿐만 아니라 후속처리 공정에도 영향을 미칠 수 있다. Zhou et al.(2021)에 의하면 농축된 폐활성슬러지를 열가수분해하는 경우 140℃, 30분 반응에 SCOD(Soluble Chemical Oxygen Demand) 2.7배 증가 및 메탄 발생량 75% 증가하는 결과를 제시하고 있다. 그러나 고분자물질에 의한 색도 증가와 가용화로 인한 유기질소의

암모니아화에 의한 독성이 증가될 수 있다고 제시하고 있다 (Zhou et al., 2021). 최근에는 열가수분해기술 적용뿐만 아니라 이를 응용하여 열가수분해기술과 알칼리 전처리를 병합하는 연구가 시도되고 있다 (Park et al., 2022). Park et al. (2022)에 의하면 열가수분해와 알칼리 전처리를 병합하는 경우 온도를 60℃로 낮출 수 있어 경제성을 향상시킬 수 있으며 전처리를 하지 않은 경우에 비해 최대 메탄수율이 215.6 mL/gCOD로 46.6% 높은 결과를 얻었다고 기술하고 있다. 이와 같은 연구결과 등을 바탕으로 최근 국내·외 많은 기업들과 연구기관들은 열가수분해 공정을 주로 혐기성소화조 전단에 설치하여 바이오가스 증산에 대한 효과를 중점적으로 수행하고 있다. 그러나 슬러지 감량화 측면에서 열가수분해의 혐기성 소화조 후단 설치에 대한 관심이 대두되고 있으며 Fernández-Polanco et al. (2021)의 연구결과에 의하면 슬러지 감량화 측면에서는 열가수분해의 후단 설치가 가장 우수하나 악취문제와 고온 탈수로 인한 고분자응집제 사용량 증가 등에 대한 고려가 필요하다. 열가수분해를 혐기성 소화조 전단 또는 후단에 설치하는 경우 고려해야 하는 사항은 질소와 인의 농도 증가이다. 특히 미생물의 대사과정을 보면 혐기성 조건에서 인을 방출하며 열가수분해를 통해 가용화가 효율적으로 이루어지는 경우 인의 농도 증가가 예상되어 하수처리 관점 또는 자원 회수 측면에서 이를 고려한 연구가 필요하다.

3. 하수슬러지의 혐기성 조건에서의 인 방출 기작

하수처리에 사용되는 활성슬러지 공정과 강화된 생물학적 인 제거(enhanced biological phosphorus removal, EBPR) 공정에서 발생하는 건조 슬러지는 2% 또는 4-10%의 인을 함유하고 있다 (He et al., 2016). 따라서 이들 공정에서 발생하는 슬러지를 혐기성 소화 또는 열가수분해공정을 적용하는 경우 슬러지에 함유된 인의 방출이 예상된다. He et al. (2017)은 하수슬러지에 함유된 높은 인 함량으로 인해 인 회수에 대한 시도가 다양한 연구가 이루어지고 있다고 기술하고 있다. 유럽위원회(European Commission)에서는 SMT(Standards, Measurement and Testing) 프로그램에 의해 인을 Fig. 1과 같이 총인(Total Phosphorus, TP), 유기인(Organic



Phosphorus, OP), 무기인(Inorganic Phosphorus, IP), 인회석 인(Apatite Inorganic Phosphorus, AIP), 비인회석 인(Non-Apatite Inorganic Phosphorus, NAIP)으로 구분하고 있다(Xie et al., 2011). 비인회석 인(NAIP)은 Al, Fe, Mn 산화물 및 수산화물과 착물을 이루고 있는 형태이며, 인회석 인(AIP)의 경우 Ca와 결합된 형태의 인으로 정인산염 형태로 존재한다 (Kim et al., 2015a; Pardo et al., 2003; Ruban et al., 2001).

Xie et al. (2011)은 슬러지의 인 농도와 분획은 유입수 특성에 따라 상이하며 무기인(IP)과 비인회석 인(NAPI)이 슬러지의 주요 인 성분이라고 제시하고 있다. 공공하수처리시설에서 하수슬러지는 주로 혐기성 소화조에서 안정화된 후 탈수를 거쳐 최종 처분되고 있다. Yu et al. (2021)은 혐기성 조건에서 슬러지에 함유된 인은 Fig. 2에 제시된 것과 같이 미생물의 가수분해에 의해 유기인, 무기인 또는 다중인산염의 형태로 방출된다고 제시하고 있다. 가수분해 과정에서는 세포막의 인지질(phospholipids)과 세포벽의 테이코산(teichoic acid)과 같은 외부 인산디에스테르 세포외 이동이 이루어진 후 세포내 물질의 용출이 본격적으로 이루어진다 (Li et al., 2019). DNA (deoxyribonucleic acid)와 리보핵산(ribonucleic acid)와 같은 세포 내 인산디에스테르의 경우 미생물의 대사과정에서 이용되며

최종적으로 유기인(OP)은 가수분해 되어 용해성 인산염으로 전환된다 (Ahlgren et al., 2011; Xie et al., 2011). 반면 화학적으로 침전된 일차침전지 슬러지는 세포 및 체외고분자 효소 등이 존재하지 않아 쉽게 용출이 이루어진다.

다중인산염의 용출은 다중인산염 축적 미생물(polyphosphate accumulating organisms, PAOs)에 의해 이루어진다. 혐기성 조건에서 PAOs는 내부세포의 다중인산염 사슬을 끊으면서 에너지를 획득하고 정인산염(Ortho-P) 형태로 인을 용출시킨다. 이 때 획득한 에너지는 휘발성지방산 섭취와 TCA 회로(tricarboxylic acid cycle)을 통해 PHAs (polyhydroxyalkanoates)를 합성하는데 사용된다 (Feng et al., 2020). 반면 호기성 상태에서 다중인산염 축적 미생물은 축적된 PHAs를 분해하여 탄소원과 에너지를 획득하여 방출된 인산염을 이용하여 다중 인산염을 합성한다 (Grady Jr et al., 1999). PAOs가 배출하는 다중인산염 효소(polyphosphatase)는 다중인산염의 분해를 유도하여 PAOs의 체외고분자물질에서 긴사슬 다중인산염이 짧은 사슬 다중인산염으로 분해가 이루어진다 (Weissbrodt et al., 2014; Zhang et al., 2013) 다중인산염의 용출속도는 용액의 인산염 농도에 저해를 받으나 방출되는 다중인산염의 농도는 VFAs 섭취 농도에 따라 증가한다 (Salehi et al., 2018).

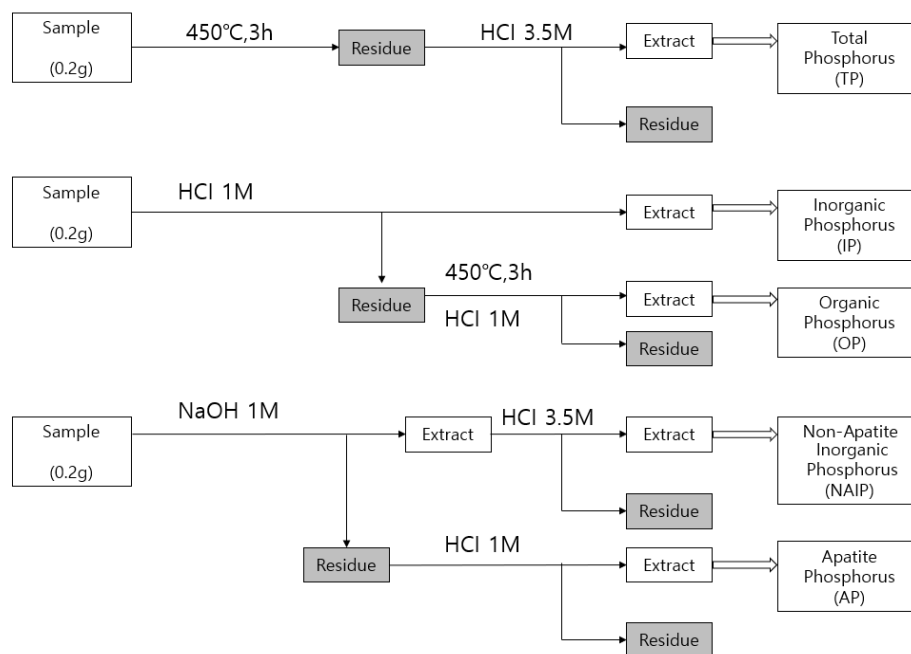


Fig. 1. The schematic diagram of the smp protocol (Xie et al., 2011).

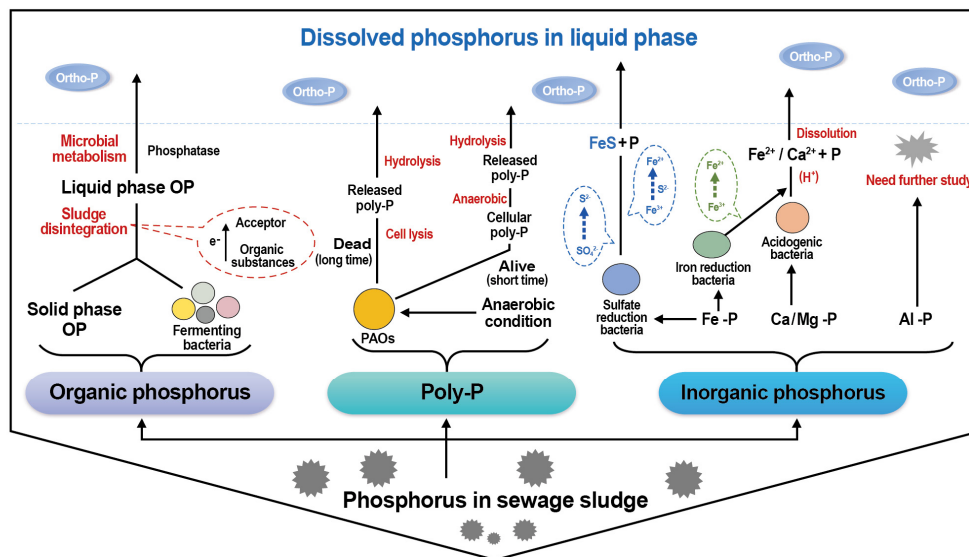
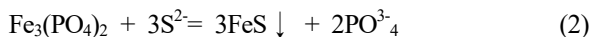


Fig. 2. Comprehensive pathways of anaerobic-based P release processes from sewage sludge (Yu et al., 2021).

그러므로 PAOs 미생물이 혐기성 조건에 노출되고 반복적으로 VFAs를 주입하는 경우 다중인산염의 방출이 증진되어 유입 인 농도의 최대 81%까지 제거 및 농축이 가능하다 (Acevedo et al., 2015).

하수슬러지 존재하는 무기인의 경우 화학적인 인 제거와 원수에 함유된 금속이온에 기인한다. 즉 Fig. 2에 제시된 것과 같이 Fe-P와 Al-P의 경우 화학적인 제거에 기인하며 Ca/Mg-P 및 기타 무기인의 경우 원수에 함유되어 있는 금속이온에 기인한다 (Yu et al., 2021). 혐기성 소화조 내부의 혐기성 조건에서 무기인의 방출 경로는 크게 세 가지로 구분할 수 있다(Fig. 2). 첫 번째로 산생성 과정에서 낮은 pH로 인한 무기인의 용출이다 (Ma et al., 2019). 두 번째로 중성조건에서 황화물에 의한 Fe-P 화합물의 용출에 기인한다. 혐기성 조건에서 황산염은 황산염 환원 미생물에 의해 황화물로 환원되며 이 때 Fe-P의 용출을 유도한다 (Hu et al., 2019) 즉 황화물(S²⁻, HS⁻ 및 H₂S 등)은 식(1)과 식(2)에 제시된 것처럼 Fe(III)를 Fe(II)로 환원하면서 FeS_x 형성을 통해 Fe-P로부터 인산염을 용출한다 (Rickard, 2006).



세 번째로 철환원균은 산성영역에서 인산철(II)을

반응성과 용해성이 큰 인산철(III)로 환원을 통해 무기인의 방출을 유도한다 (Yu et al., 2021). 철 성분이 존재하는 경우 철 환원균의 활성도를 증진시켜 혐기성 여상(Anaerobic Filter, AF)과 같은 반응조에서 직접 또는 간접적인 전자전달경로를 향상시켜 인의 방출을 증가시킨다 (He et al., 2021).

4. 하수슬러지의 혐기성 인 방출 효율 증진

혐기성 반응은 기질의 특성에 따라 반응속도가 가장 느린 단계인 율속단계(rate-limiting step)가 상이하며 기질이 복잡한 고형물의 경우 가수분해 반응이 율속단계이다. 반면 포도당과 같이 용해성 유기물인 경우 율속단계는 메탄반응이다 (Tomei et al., 2009). 따라서 슬러지와 같은 고형물의 혐기성 소화 시 열가수분해공정과 같은 전처리 공정을 도입하면 반응속도를 높여 반응시간을 단축시킬 수 있다 (Xue et al., 2015). 또한 세포내의 인 방출을 증가시켜 인의 회수율을 높일 수 있다. 따라서 열가수분해와 같은 전처리 기술을 공정의 효율 향상뿐만 아니라 인의 회수를 고려하는 경우 전처리 후 인의 거동을 파악하는 것이 필요하다. Table 2는 전처리 후 가용화 효율과 슬러지 내의 잔류 인의 거동을 제시하고 있다 (Yu et al., 2021). 인의 방출은 강산(pH=1) 또는 강염기(pH=13)를 적용한 경우


Table 2. Effect of pre-treatment on intracellular P degradation (Yu et al., 2021)

Treatment & sludge source	Condition	Ortho-P	OP(%)	Pyro-P	Middle group poly-P	End group poly-P(%)	P release	Reference
Ultrasonic treatment	Thickened WAS 30min, 800W, 0.8W/mL	70→72	16→17	10→13	-	-	5% of TP	Liu et al., 2019
	Lab EBPR 10 min, 150W, 3.8 W/mL	0.7→0.5	-	1→0	94→90	4→8	-	Zhang et al., 2013
	Lab EBPR 15 min, 21kHz, 10W/mL	0→0	-	0→0	99→98	1→1	-	Tao et al., 2020
Hydro-thermal treatment	Thickened WAS 170°C, 10min	94→100	5→0	-	-	-	0	Han et al., 2019
	Thickened WAS 170°C, 1h	70→86	16→12	13→2	-	-	0	Liu et al., 2019
	Thickened WAS 225°C, 24h	64→100	5→0	2→0	27→0	2→0	-	Huang & Tang, 2015
Acid treatment	Thickened WAS HCl, pH=2, 30min	70→78	16→16	14→7	-	-	35% of TP	Liu et al., 2019
	Lab EBPR HCl, pH=1, 25min	0→0	-	0→0	98→96	2→4	-	Tao et al., 2020
	Lab EBPR HClO ₄ , pH=1, 25min	0→1	-	0→17	98→52	2→30	-	Tao et al., 2020
Alkali treatment	Thickened WAS NaOH, pH=12, 30min	70→79	16→14	14→7	-	-	40% of TP	Liu et al., 2019
	Lab EBPR NaOH, pH=13, 25min	0→15	-	0→40	98→20	3→25	-	Tao et al., 2020

Note WAS: Waste Activated Sludge

EBPR: Enhanced Biological Phosphorus Removal

AAC: Anaerobic Anoxic Oxidation

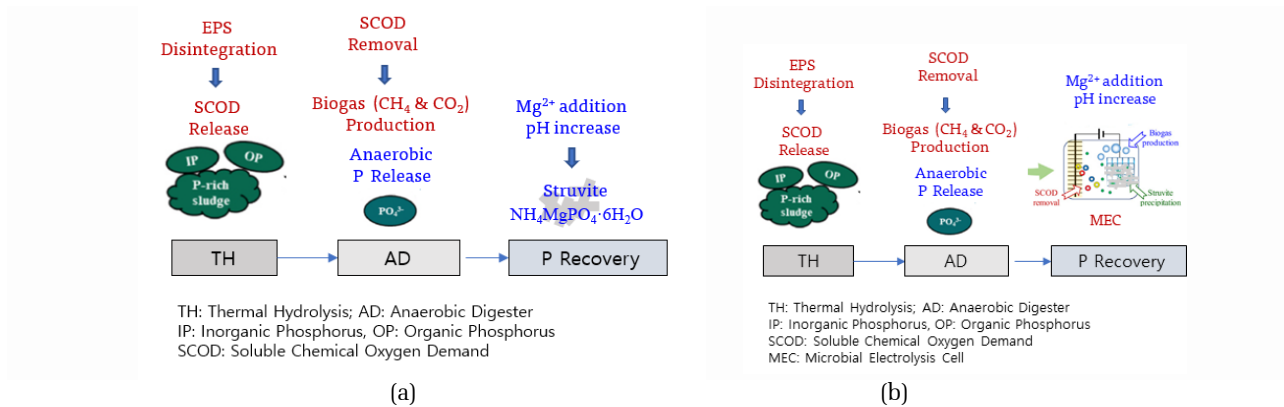


Fig. 3. Enhancing P release and recovery from sludge by thermal hydrolysis. (a) P recovery by TH, AD and chemical processes, (b) P recovery by TH, AD and MEC processes

에도 철과 알루미늄과의 결합으로 인해 50% 미만으로 나타났다 (Liu et al., 2019). 초음파 처리를 적용하는 경우 유기인, 다중인산염 및 피로인산염(pyro-P)은 가수분해가 일어나지 않아 유기인과 다중인산염의 방출은 거의 없었다 (Liu et al., 2019). 열가수분해공정의 경우 온도와 반응시간 증가에 따라 유기인과 다중인산염이 완전하게 가용화되는 경향을 보였다. 모든 유기인과 다중인산염의 경우 225℃에서 24시간 처리 시 정인산염으로 가수분해되어 인의 방출 및 가용화에 효과적인 것으로 나타났다 (Huang and Tang, 2015).

pH 조정은 혐기성 공정과 결합하여 사용하는 경우 하수슬러지로부터 무기인을 용출하는데 효과적이다 (Kim et al., 2015b). 또한 산발효는 혐기성 발효를 기반으로 하는 기술로 하수슬러지(폐활성슬러지와 화학적 강화 1차침전슬러지)로부터 인의 용출을 증대하는데 목적이 있다 (Latif et al., 2015).

5. 하수슬러지의 탄소 및 인 회수 방안

하수처리 슬러지를 혐기성 공정을 이용하여 처리하는 경우 탄소의 경우 메탄으로 효과적인 회수가 가능하다. 혐기성 소화조에서 방출되는 인의 경우 유기인, 무기인, 다중인의 형태로 방출되어 최종적으로는 calcite (CaCO₃), hydroxyapatite (Ca₅(PO₄)₃OH)(Cusick et al., 2014), strengite (FePO₄·2H₂O), vivianite (Fe₃(PO₄)·28H₂O)(Happe et al., 2016) 또는 Al (oxy)hydroxides 형태의 침전물(Shepherd et al., 2017)로 구성된다. 열가수

분해공정의 경우 슬러지 가용화와 후단의 혐기성 소화공정 도입을 통해 바이오가스 생산을 향상시킬 수 있다. 인은 슬러지에 존재하는 다양한 인 화합종을 정인산염으로 변환시켜 수열차(hydrochar)에 고정화되며 반응온도와 시간에 따라 화합종이 상이하나 반응온도에 대한 영향이 보다 큰 것으로 나타났다. 인의 경우 정인산염이 주요 성분으로 조사되었으며 Ca-P가 Fe-P 및 Al-P에 비해 안정한 것으로 나타났다 (Han et al., 2019; Yu et al., 2021). van Dijk (2012)에 의하면 슬러지 전처리, 열가수분해, 혐기성 소화조, 질소와 인 회수 공정을 사용하여 일 9,000톤 규모의 치아슬러지를 이용하여 50톤의 인을 회수하였다고 제시하고 있다. Hou et al. (2020)은 microbial electrolysis cell (MEC)를 이용하여 탄소와 인의 동시 회수를 제안하였으며 Happe et al. (2016)은 3개의 챔버를 갖는 MEC를 이용하는 경우 26시간에 67%의 인 회수를 달성하였다. 그러나 슬러지 내의 고형물은 스트러바이트(struvite) 결정 형성에 영향을 주는 것으로 나타났다 (Pepè Sciarriact et al., 2019). Hou et al. (2020)은 Fe(III)-PCA 전처리와 혐기성 소화조 공정 도입을 통해 EPS 분해를 촉진하여 가수분해 속도 및 바이오가스 발생량 증진과 인의 방출을 유도하였다. 혐기성 소화조 후단에 MEC 공정을 도입하여 탄소원의 추가적인 회수와 스트러바이트 형태의 인을 회수하였다. 바이오가스 발생량은 기존보다 2.5배 향상된 330.4 mL/g VS을 보였으며 순도 74.4%의 스트러바이트(struvite)를 1.72 g/gTS의 수율로 획득하였다 (Hou et al., 2020).



6. 결론 및 제언

슬러지와 같은 고형물의 혐기성 공정 적용 시 열가수분해 공정과 혐기성 소화조의 연계는 기존 공정에 비해 반응시간 단축 등의 성능 향상과 메탄 발생량 증가의 효과를 얻을 수 있다. 또한 고온고압을 이용하여 슬러지로부터 효율적인 인 특히 정인산염으로의 방출을 유도할 수 있으며 고형물의 농도를 저감하여 스트러바이트(struvite) 결정 형성을 향상시킬 수 있다. 첫 번째 방안은 Fig. 3에 제시된 것과 같이 열가수분해 공정, 혐기성 소화조, 스트러바이트(struvite) 등의 인 회수 공정(슬러지에서 방출되는 암모니아성 질소 이용, 마그네슘 첨가)이 적용될 수 있다. 두 번째로는 열가수분해공정, 혐기성 소화조, MEC를 이용하여 메탄으로 탄소와 인의 회수를 동시에 달성할 수 있다. 그러나 경제성을 위해서는 전극에 대한 유지와 설치 및 운영비용을 저감하는 노력이 필요하다.

혐기성 소화조 단독으로 운전하는 것보다 열가수분해 공정을 도입하게 되면 고온의 전처리 시 세포 내 유기인과 다중인산염이 정인산염으로 가수분해되어 탄소와 인의 동시 회수 성능을 향상시킬 수 있으며 운전상의 문제점을 동시에 저감이 가능하다. 또한 경제성 향상을 위해 단순한 인 회수보다는 메탄 등의 탄소 회수와 연계하여 전체 경제적·에너지 관점의 이득을 통해 인 회수의 경제성을 높이는 노력이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 한국방송통신대학교 학술연구비 지원을 받아 작성된 것입니다.

References

Acevedo, B., Camiña, C., Corona, J.E., Borrás, L. and Barat, R. (2015) The metabolic versatility of PAOs as an opportunity to obtain a highly P-enriched stream for further P-recovery, *Chem. Eng. J.*, 270, 459-467.

Ahlgren, J., Reitzel, K., De Brabandere, H., Gogoll, A. and Rydin, E. (2011). Release of organic P forms from lake sediments. *Water Res.*, 45(2), 565-572.

Barber, W.P.F. (2016). Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review, *Water Res.*, 104, 53-71.

Carrère, H., Bougrier, C., Castets, D. and Delgenès, J.P. (2008) Impact of initial biodegradability on sludge anaerobic digestion enhancement by thermal pretreatment, *J. Environ. Sci. Health, Part A, Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 43(13), 1551-1555.

Cordell, D., Drangert, J. and White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Glob. Environ. Chang.*, 19(2), 292-305.

Cusick, R.D., Ullery, M.L., Dempsey, B.A. and Logan, B.E. (2014). Electrochemical struvite precipitation from digestate with a fluidized bed cathode microbial electrolysis cell, *Water Res.*, 54, 297-306.

Feng, C., Welles, L., Zhang, X., Pronk, M., de Graaff, D. and van Loosdrecht, M. (2020) Stress-induced assays for polyphosphate quantification by uncoupling acetic acid uptake and anaerobic phosphorus release, *Water Res.*, 169, 115228

Fernández-Polanco, D., Aagesen, E., Fdz-Polanco, M. and Pérez-Elvira, S.I. (2021). Comparative analysis of the thermal hydrolysis integration within WWTSs as a pre-, inter- or post-treatment for anaerobic digestion of sludge, *Energy*, 223, 120041.

Grady Jr., C.P.L., Daigger, G.T. and Lim, H.C. (1999). *Biological wastewater treatment*. 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York.

Happe, M., Sugnaux, M., Cachelin, C.P., Stauffer, M., Zufferey, G., Kahoun, T., Salamin, Egli, T., Comminellis, C., Grogg, A.F. and Fischer, F. (2016). Scale-up of phosphate remobilization from sewage sludge in a microbial fuel cell, *Bioresour. Technol.*, 200, 435-443.

Han, X., Wang, F., Zhou, B., Chen, H., Yuan, R., Liu, S., Zhou, X., Gao, L., Lu, Y. and Zhang, R. (2019). Phosphorus complexation of sewage sludge during thermal hydrolysis with different reaction temperature and reaction time by P K-edge XANES and ³¹P NMR, *Sci. Total Environ.*, 688, 1-9.

Haug, R.T., Stuckey, D.C., Gossett, J.M. and McCarty, P.L. (1978). Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, 50(1), 73-85.

He, H., Xin, X., Qiu, W., Li, D., Liu, Z. and Ma, J. (2021). Waste sludge disintegration, methanogenesis and final disposal via various pretreatments: Comparison of performance and effectiveness, *Environ. Sci. Ecotechnol.*, 8, 100132.

He, Z.W., Liu, W.Z., Wang, L., Tang, C.C. Guo, Z.C., Yang, C.X. and Wang, A.J. (2016). Clarification of phosphorus

- fractions and phosphorus release enhancement mechanism related to pH during waste activated sludge treatment, *Bioresour. Technol.*, 222, 217-225.
- He, Z.W., Tang, C.C., Wang, L., Guo, Z.C., Zhou, A.J., Sun, D., Liu, W.Z. and Wang, A.J. (2017). Transformation and release of phosphorus from wastewater activated sludge upon combined acid/alkaline treatment, *R. Soc. Chem.*, 7, 35340-35345.
- He, Z.W., Yang, C.X., Tang, C.C., Liu, W.Z., Zhou, A.J., Ren, Y.X., Wang, A.J. (2021). Response of anaerobic digestion of waste activated sludge to residual ferric ion, *Bioresour. Technol.*, 322, 124536.
- Hou, H., Li, Z., Liu, B., Liang, S., Xiao, K., Zhu, Q., Hu, S., Yang, J. and Hu, J. (2020). Biogas and phosphorus recovery from waste activated sludge with protocatechuic acid enhanced Fenton pretreatment, anaerobic digestion and microbial electrolysis cell, *Sci. Total. Environ.*, 704, 135274.
- Huang, R. and Tang, Y. (2015). Speciation dynamics of phosphorus during (hydro) thermal treatments of sewage sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 49(24), 14466-14474.
- Hu, D., Zhu, N., Li, Y., Yan, Y., and Zhang C. (2022). Acid/alkali pretreatment enhances the formation of vivianite during anaerobic fermentation of waste activated sludge, *J. Environ. Manag.*, 319, 115760.
- Hu, P., Liu, J., Wu, L., Zou, L., Li, Y.Y. and Xu, Z.P. (2019). Simultaneous release of polyphosphate and iron-phosphate from waste activated sludge by anaerobic fermentation combined with sulfate reduction, *Bioresour. Technol.*, 271, 182-189.
- Kim, J.S., Chae, S.C., Jeong, J.B., Park, S., Kim, S.A. and Nam, D.C. (2015a). Physicochemical Characteristics and Nutrient Release Flux from Sediment of the Weir Sections in the Lower of Jeonju Stream Basin, Jeollabukdo Institute of Health and Environmental Research, 1-43.
- Kim, M., Han, D.W. and Kim, D.J. (2015b). Selective release of phosphorus and nitrogen from waste activated sludge with combined thermal and alkali treatment, *Bioresour. Technol.*, 190, 522-528.
- Latif, M.A., Mehta, C.M. and Batstone, D.J. (2015). Low pH anaerobic digestion of waste activated sludge for enhanced phosphorous release. *Water Res.*, 81, 288-293.
- Li, Y.Y. and Noike, T. (1992). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, *Water Sci. Technol.*, 26(3-4) 857-866.
- Li, L., Pang, H., He, J. and Zhang, J. (2019). Characterization of phosphorus species distribution in waste activated sludge after anaerobic digestion and chemical precipitation with Fe^{3+} and Ma^{2+} , *Chem. Eng. J.*, 373, 1279-1285.
- Liu, J., Deng, S., Qiu, B., Shang, Y., Tian, J., Bashir, A. and Cheng, X. (2019). Comparison of pretreatment methods for phosphorus release from waste activated sludge, 368, *Chem. Eng. J.*, 754-763.
- Ma, X., Ye, J., Jiang, L., Sheng, L., Liu, J., Li, Y.Y. and Xu, Z.P. (2019). Alkaline fermentation of waste activated sludge with calcium hydroxide to improve short-chain fatty acids production and extraction efficiency via layered double hydroxides, *Bioresour. Technol.*, 279, 117-123.
- Mayer, B.K., Baker, L.A., Boyer, T.H., Drechsel, P., Gifford, M., Hanjra, M.A., Parameswaran, P., Stoltzfus, J., Westerhoff, P. and Rittmann, B.E. (2016). Total value of phosphorus recovery, *Environ. Sci. Technol.*, 50(13), 6606-6620.
- Ministry of Environment (2010). A Master Plan of Energy Self-reliance, 1-24.
- Ministry of Environment (2019). Statistics of Sewerage 2018.
- Ministry of Environment (2021). Statistics of Sewerage 2020.
- Morgan-Sagastume, F., Pratt, S., Karlsson, A., Cirne, D., Lant, P. and Werker, A. (2011). Production of volatile fatty acids by fermentation of waste activated sludge pre-treated in full-scale thermal hydrolysis plants, *Bioresour. Technol.*, 102(3), 3089-3097.
- Ngo, P.L., Udugama, I.A., Gernaey, K.V., Young, B.R. and Baroutian, S. (2021). Mechanisms, status, and challenges of thermal hydrolysis and advanced thermal hydrolysis processes in sewage sludge treatment, *Chemosphere*, 281, 130890.
- Oosterhuis, M., Ringoot, D., Hendriks, A. and Roeleveld, P. (2014) Thermal hydrolysis of waste activated sludge at Hengelo wastewater treatment plant, the Netherlands, *Water Sci. Technol.*, 70(1), 1-7.
- Pardo, P., López-Sánchez, J.F. and Rauret, G. (2003). Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonised extraction procedure, *Anal. Bioanal. Chem.*, 376(2), 248-254.
- Park, J., Cayetano, R.D.A., Kim, G.B., Jo, Y., Kwon, Y., Lei, Z. and Kim, S.H. (2022). Sludge disintegration and anaerobic digestion enhancement by alkaline-thermal pretreatment: Economic evaluation and microbial population analysis, *Bioresour. Technol.*, 346, 126594.
- Pepè Sciarria, T., Vacca, G., Tambone, F., Trombino, L. and Adani, F. (2019). Nutrient recovery and energy production from digestate using microbial electrochemical technologies



- (METs), *J. Cleaner Prod.*, 208, 1022-1029.
- Pilli, S., More, T., Yan, S., Tyagi, R.D., and Surampalli, R.Y. (2015). Anaerobic digestion of thermal pre-treated sludge at different solids concentrations-Computation of mass-energy balance and greenhouse gas emissions. *J. Environ. Manage.*, 157, 250-261.
- Rickard, D. (2006). The Solubility of FeS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(23), 5779-5789.
- Ruban, V., Lopez-Sanchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H. and Quevauviller, P. (2001). Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments-A Synthesis of Recent Works, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370(2-3), 224-228.
- Salehi, S., Cheng, K.Y., Heitz, A. and Ginige, M.P. (2018). Re-visiting the Phostrip process to recover phosphorus from municipal wastewater, *Chem. Eng. J.*, 343, 390-398.
- Schütte, T., Niewersch, C., Wintgens, T. and Yuce, S. (2015). Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode, *J. Memb. Sci.*, 480, 74-82.
- Shepherd, J.G., Joseph, S., Sohi, S.P. and Heal, K.V. (2017). Biochar and enhanced phosphate capture: Mapping mechanisms to functional properties, *Chemosphere*. 179, 57-74.
- Tao, G.J., Long, X.Y., Tang, R., Wang, J.Y., Fang, Z.D., Xie, C.X., Wang, T. and Peng, X.H. (2020). Comparison and optimization of extraction protocol for intracellular phosphorus and its polyphosphate in enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge, *Sci. Total. Environ.*, 699, 134389.
- Tomei, M. C., Braguglia, C. M., Cento, G. and Mininni, G. and Mininni, G. (2009). Modeling of anaerobic digestion of sludge, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 39(12), 1003-1051.
- Van Dijk, L. (2012). "Thermal Hydrolysis of Sewage Sludge and the Recovery of Phosphate and Ammonium from Centrate Water", *17th European Biosolids and Organic Resources Conference*.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kakimoto, K., Hiroaki, I. and Kato, Y. (1999). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment, *Bioresour. Technol.*, 68(3), 309-313.
- Weissbrodt D.G., Maillard, J., Brovelli, A., Chabreli, A., May, J. and Holliger, C. (2014). Multilevel correlations in the biological phosphorus removal process: From bacterial enrichment to conductivity-based metabolic batch tests and polyphosphatase assays, *Biotechnol. Bioeng.*, 111(12), 2421-2435.
- Wilson, C.A., Tanneru, C.T., Banjade, S., Murthy, S.N. and Novak, J.T. (2011) Anaerobic digestion of raw and thermally hydrolyzed wastewater solids under various operational conditions, *Water Environ. Res.*, 83(9), 815-825.
- Xue, Y., Liu, H., Chen, S., Dichtl, N., Dai, X. and Li, N. (2015). Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge, *Chem. Eng. J.* 264, 174-180.
- Xie, C., Zhao, J., Tang, J., Xu, J., Lin, X. and Xu, X. (2011). The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge, *Bioresour. Technol.*, 102, 2455-2461.
- Yan, W., Xu, H., Lu, D. and Zhou, Y. (2022). Effects of sludge thermal hydrolysis pretreatment on anaerobic digestion and downstream processes: mechanism, challenges and solutions, *Bioresour. Technol.*, 344, 126248.
- Yu, B., Xiao, X., Wang, J., Hong, M., Deng, C., Li, Y.Y. and Liu, J. (2021). Enhancing phosphorus recovery from sewage sludge using anaerobic-based processes: Current status and perspectives, *Bioresour. Technol.*, 341, 125899.
- Zhang, D., Chen, Y., Zhao, Y. and Ye, Z. (2011). A new process for efficiently producing methane from waste activated sludge: Alkaline pretreatment of sludge followed by treatment of fermentation liquid in an EGSB reactor, *Environ. Sci. Technol.*, 45(2), 803-808.
- Zhang, H.L., Fang, W., Wang, Y.P., Sheng, G.P., Zeng, R.L., Li, W.W. and Yu, H.Q. (2013). Phosphorus removal in an enhanced biological phosphorus removal process: Roles of extracellular polymeric substances, *Environ. Sci. Technol.*, 47(20) 11482-11489.
- Zhen, G., Lu, X., Kato, H., Zhao, Y. and Li, Y.Y. (2017). Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 559-577.
- Zhou, P., Meshref, M.N. and Dhar, B.R. (2021) Optimization of thermal hydrolysis process for enhancing anaerobic digestion in a wastewater treatment plant with existing primary sludge fermentation. *Bioresour. Technol.*, 321, 124498.