

Disintegration of Waste Activated Sludge by Acid Hydrolysis

Patchareeya Jaipakdee and Yeonghee Ahn*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

Received November 7, 2022 / Revised January 25, 2023 / Accepted January 26, 2023

Biological process is used worldwide to treat domestic and industrial wastewater. The process generally uses a mixed microbial culture of sludge. The growth of microorganisms in the sludge produces excess sludge from the wastewater treatment process. Some of the excess sludge is recycled as inoculum for wastewater treatment, but the rest is removed as waste from the process. As wastewater production is increasing worldwide every year, the number of wastewater treatment plants (WWTPs) is also increasing, resulting in the generation of large amount of waste sludge. The increasing amount of waste sludge from WWTPs has led to concerns about its management. Sludge disposal has been reported to account for 50~60% of the total operating costs of a WWTP. Sludge disintegration is a new technology that can minimize volume of waste sludge and recover useful components (e.g., P, N, and soluble organic compounds) from it. Various methods of sludge disintegration have been developed based on physical, chemical, and biological treatments or combinations of these. In this review, we focus on sludge disintegration by acid hydrolysis, which is less studied among sludge disintegration methods. Such information can be useful in the development and implementation of a new technology for better sludge treatment.

Key words : Acid hydrolysis, activated sludge, sludge disintegration, sludge treatment, waste activated sludge (WAS)

서 론

폐수(wastewater)는 사용한 물을 말하는데, 가정에서 일상생활에 사용된 후 발생하는 폐수는 하수(sewage)라고 한다[31, 32]. 그러나 관점에 따라 산업 활동으로 발생한 폐수(산업폐수)를 '폐수'라고 하고, 가정에서 발생한 폐수를 '하수'라고 구분하기도 한다. 폐수는 사람과 환경에 해를 주는 병원균이나 오염물을 포함하기 때문에 하수처리장(wastewater treatment plant, WWTP; sewage treatment plant)에서 처리 후 강이나 바다로 방류된다. 일반적으로 산업폐수는 공공하수처리장에 연계해서 유입시켜 처리하고 있다.

물 사용량은 생활수준 향상과 산업활동의 증가에 따라 증가한다. 따라서 전세계적으로 하수처리장의 수도 증가하는 추이를 나타낸다[22]. 생물학적 폐수처리 공정은 경제적이고 환경친화적이므로 전세계적으로 널리 사용된다.

다. 이 공정은 주로 복합미생물로 구성된 활성슬러지(activated sludge)를 사용한다[2, 26-28]. 폐수처리가 진행됨에 따라 슬러지 미생물들이 성장하므로 폐수처리 공정에서는 잉여슬러지(excess sludge)가 발생한다. 잉여슬러지의 일부는 공정으로 다시 순환되어 폐수처리에 필요한 미생물을 보충하는데 사용된다. 그러나 나머지 잉여슬러지는 폐기물(폐슬러지; waste sludge)로서 공정에서 제거된다[31, 32]. 폐슬러지는 폐활성슬러지(waste activated sludge; WAS)라고도 한다.

폐수처리의 증가에 따라 WAS의 발생량도 증가하였다. Fig. 1은 1999-2020년 동안 우리나라의 하수처리장에서 매일 발생한 폐슬러지양(ton/day)을 나타낸다[13]. 매년 WAS 발생량은 증가하는 추이를 보이면서 해당 기간 동안 약 2.6배의 증가를 나타내어 2020년에는 11,534 ton/day (4,209,999 ton/year)이 발생하였다. WAS 관리 및 처리 비용은 하수처리장에서 총 운영비의 50-60%를 차지한다고 보고되었다[17, 21]. 그러므로 WAS를 처리하는 경제적이고 효율적인 기술개발이 중요하다. 본 총설은 생물학적 폐수처리로 인해 발생한 WAS의 처리에 사용되는 슬러지분해방법들 중에서 비교적 덜 연구된 산 가수분해(acid hydrolysis) 기술에 대해 다루었다.

*Corresponding author

Tel : +82-51-200-7677, Fax : +82-51-200-7683

E-mail : yahn@dau.ac.kr

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.

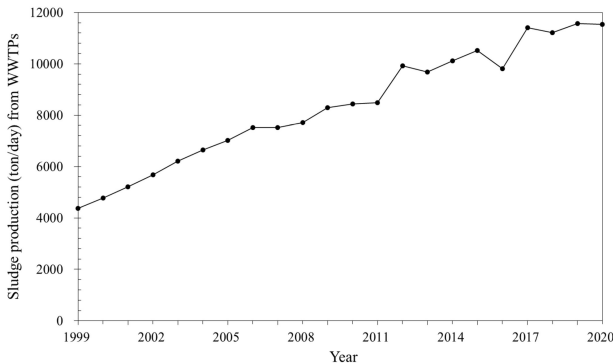


Fig. 1. Sludge production (ton/day) from WWTPs in Korea [13]. The data was based on weight of dehydrated sludge.

활성슬러지 공법과 WAS

활성슬러지 공법(activated sludge process)은 전세계적으로 가장 널리 사용되는 생물학적 폐수처리공법이다[31, 32]. 활성슬러지 공법의 기본 시설은 일반적으로 침전조(settler; clarifier)와 폭기조(aeration tank)로 구성되어 있다(Fig. 2). 폭기조 전후에 배치된 침전조는 각각 1차 및 2차(secondary) 침전조라고 한다. 하수처리장으로 유입된 폐수가 1차 침전조에서 2-4 hr 체류하는 동안에 폐수에 포함된 고형물은 침전되어 폐수로부터 제거 된다. 1차 침전조에서 발생한 찌꺼기를 생슬러지(raw sludge; primary sludge)라고 하는데 주로 폐수 중에 포함된 단순 유기물이 침전된 찌꺼기이다. 한편 표준활성슬러지공법을 변형한 공정에서는 1차 침전조 전에 약품처리를 하는 경우도 있다. 이런 공정에서는 1차 침전조에 응집된 화합물 찌꺼기도 침전되어 있다[31, 32].

고형물이 제거된 폐수가 폭기조로 유입이 되면 활성슬러지 미생물이 폐수의 오염물을 분해한다. 폭기조는 폐수

의 오염물이 분해되는 곳이므로 하수처리장에서 가장 중요한 부분에 해당된다. 이 반응기에서는 호기성 미생물에 의한 산소소비가 지속적으로 일어나므로 연속적으로 폭기를 해서 산소를 공급 한다. 활성슬러지는 주로 호기성 복합미생물로 구성되어있고 미생물의 조성은 유입되는 폐수의 성상과 환경적 요인과 관련이 있다고 보고되었다[2, 26-28, 38]. 활성슬러지 미생물들은 계통발생학적으로 다양하지만 *Proteobacteria*와 *Bacteroidetes*가 우점하는 문(phyla)으로 보고되었다[38]. 그 외에 *Acidobacteria*, *Actinobacteria*, *Firmicutes*, *Chloroflexi*, *Planctomycetes*, 그리고 *Verrucomicrobia* 문들이 평균 풍부도(average abundance)가 1% 이상인 것으로 보고되었다. 활성슬러지 미생물은 대사면에서도 다양하다고 알려졌으며, 이들 사이에는 복잡한 영양 관계(trophic relationship)가 있는 것으로 보고되었다[2, 26-28, 35, 38].

폭기조에서 나온 처리수는 2 차 침전조로 유입되어 약 3-5 hr 체류한다. 2차 침전조에서 체류하는 동안에 처리수와 함께 유입된 슬러지가 침전함에 따라 처리수는 투명하게 된다. 처리수는 소독을 거친 후 강이나 바다로 방류된다. 2차 침전조에서 침전되어 남아있던 잉여슬러지는 필요에 따라서 일부는 폭기조로 반송되어 폐수처리에 필요한 적절한 미생물량을 유지하는데 사용된다. 그러나 2차 침전조의 나머지 슬러지는 폐기물로서 공정에서 제거되어 처리된다[31, 32].

혐기성 소화에 의한 WAS처리

하수처리과정에서 발생한 WAS는 대부분 해양투기나 소각, 매립 등을 통해 처리 되었다[8, 21]. 특히 해양투기는 전세계적으로 WAS를 처리하기위한 주요 방법으로서 사용되었다. 우리나라의 경우 2005년에는 발생한 WAS의 약 78%가 해양투기를 통해 처리되었다[8]. 그러나 폐기물

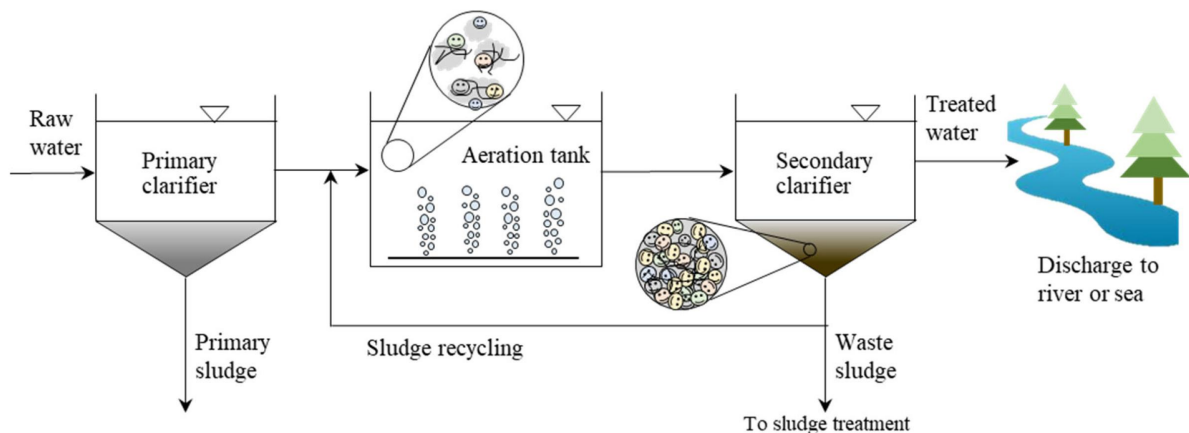


Fig. 2. Schematic diagram of wastewater treatment based on activated sludge process. ☺, microorganisms in activated sludge; ▽, water table.

및 기타물질의 투기에 의한 해양오염 방지에 관한 런던협약(London Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter)이 시행됨에 따라 우리나라에서는 2012년도부터 WAS의 해양투기가 금지되었다[3, 8]. 한편 소각과 매립은 WAS 처리에 제한이 있다. WAS의 소각은 높은 에너지가 필요하고 비산재 발생과 같은 환경문제가 있고, 매립은 넓은 부지가 필요하기 때문이다.

WAS를 처리하던 기존의 방법들이 한계를 드러냄에 따라 경제적이고 효율적인 처리방법이 개발되고 있다. 또한 WAS의 재활용기술도 개발되어 해마다 재활용의 현장 적용율이 증가되고 있다[8]. 그래서 지금은 하수처리장에서 발생한 WAS를 주로 연료화 및 퇴비화와 같은 재활용, 소각, 고화, 그리고 탄화와 같은 열화학적 방법, 그리고 혐기성 소화(anaerobic digestion)와 같은 생물학적 방법으로 처리하고 있다[8, 13].

혐기성 소화에 의한 WAS 처리는 가장 널리 사용되고 있는 생물학적 방법이다. 하수처리과정에서 발생한 biomass 폐기물인 WAS는 혐기상태에서 소화조(digester)에서 생분해된다. 소화조 내에 존재하는 통성 혐기성과 절대혐기성의 복합 미생물은 유입된 WAS를 분해하여 바이오가스(biogas)를 발생한다[24]. 이러한 혐기성 소화과정에서 생산되는 바이오가스는 전형적으로 메탄(CH_4 ; 50-70%, v/v)과 이산화탄소(CO_2 ; 30-50%, v/v)가 주성분이다[29]. 생산된 메탄은 연료나 발전에 사용된다. WAS의 혐기성 소화는 WAS 처리와 더불어 에너지를 생산할 수 있기 때문에 지속 가능한 환경을 위한 대표적인 처리 기술의 하나이다.

혐기성 소화공정은 크게 3 단계로 생화학 반응이 이루어진다[18, 21, 29]. 즉 가수분해(hydrolysis), 산발효(acidogenesis), 그리고 메탄생성(methanogenesis) 순으로 진행된다. 가수분해 단계에서는 소화조에 유입된 고분자 물질(예, 탄수화물, 단백질, 지질)이 저분자 유기물로 가수분해된다. 한편 산발효단계는 가수분해로 생성된 저분자 유기물이 유기산(예, butyrate, propionate 등)으로 전환이 되고, 유기산은 이어 초산, H_2 , 그리고 CO_2 를 생성하는데 사용된다. 마지막 메탄 생성단계는 절대 혐기성인 메탄생성균(methanogens)이 초산이나 H_2 를 이용해서 메탄을 생성한다[21, 24].

주로 미생물로 구성된 WAS는 생분해가 용이한 단순 유기물 보다 혐기성 소화 효율과 바이오가스 생산량이 더 낮은 것으로 보고되었다[7, 33]. 이것은 WAS를 구성하는 미생물들이 서로 응집해서 소위 플록(floc)이라고 하는 복잡한 구조로 존재하고, 비교적 분해에 저항적인 세포벽 때문에 소화공정의 가수분해단계에서 반응 속도가 느린 것으로 알려졌다[21]. 그래서 WAS를 혐기성 소화로 처리하면 처리 시간이 길고(채류시간 20일 이상), 보통 소화

효율도 낮으며(~30% 정도), 바이오가스 생산량도 낮게 나타났다.

WAS 분해(disintegration) 기술

WAS의 효율적인 처리를 위해 혐기성 소화 공정을 개선할 필요성이 대두되었다. WAS를 분해하는 전처리를 한 후 그 분해 산물을 소화조에 유입함으로써 혐기성 소화공정의 율속단계인 가수분해반응을 가속화하는 연구들이 보고되었다. 전처리 기술은 물리화학적 방법, 생물학적 방법, 그리고 복합적 방법 등 다양한 방법들이 보고되었다[19, 21, 29, 34, 42]. 슬러지 분해를 통해 플록의 복잡한 구조가 파괴되고, 또한 슬러지 미생물이 분해되어 세포성분이 용해되고 세포내부의 용해성 유기물이 유리된다(Fig. 3). 그래서 슬러지 분해를 슬러지 가용화(solubilization)라고도 한다.

슬러지분해효율(Sludge disintegration efficiency; %)은 보통 용해성 화학적산소요구량(soluble chemical oxygen demand; sCOD) 농도(mg/l)의 증가를 계산해서 파악된다. 즉 슬러지분해도(Sludge disintegration degree, DD_{COD} ; %)는 슬러지분해처리 전과 후의 sCOD 값을 측정해서 다음 식 1을 이용해서 계산한다[37].

$$\text{DD}_{\text{COD}} (\%) = \frac{(\text{S}_{\text{COD}} - \text{S}_{\text{COD}0})}{(\text{T}_{\text{COD}} - \text{S}_{\text{COD}0})} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서 $\text{S}_{\text{COD}0}$ 와 S_{COD} 는 처리 전과 후의 sCOD 농도(mg/L)를 각각 말한다. 한편 T_{COD} 는 총 COD 농도(mg/l)이다.

WAS 분해산물은 WAS보다 소화공정의 미생물에 의해 비교적 용이하게 생분해되는 기질이 된다[19, 21, 29, 34, 44]. 그래서 슬러지 분해기술을 사용하여 WAS를 전처리하고 발생된 산물을 소화공정에 유입시킴으로써 채류시간 감소, 소화를 증가, 바이오가스 및 메탄 생산 증가, 슬러지의 탈수성(dewaterability) 증가 등의 효과가 있다. 이런 효과는 결국 WAS 처리비용을 절감시킨다. WWTPs에서 WAS 감량을 위해 흔히 원심분리와 같은 탈수장치를

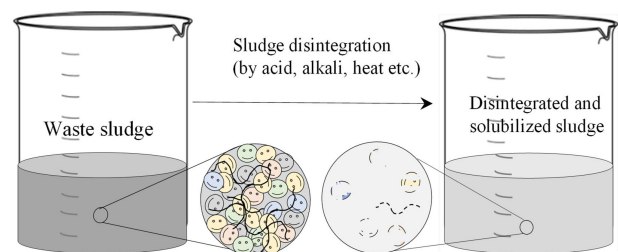


Fig. 3. Concept of waste sludge disintegration technology. The technology can be used to reduce the volume and mass of waste sludge and recover materials (e.g. soluble organic compounds, P, N, etc.).

이용하지만 탈수에 의한 감량은 한계가 있다. 그 이유는 WAS의 대부분이 미생물 biomass이고 미생물 세포는 약 70%의 수분을 포함하기 때문이다. 그러나 슬러지 분해기술을 적용함으로써 미생물의 세포막과 세포벽을 파괴할 수 있어 탈수성이 증가한다.

한편 슬러지 분해기술은 WAS 감량화는 물론이고, 유용한 물질(예, N, P, 용해성 유기물, 단백질, 지질 등)을 회수하기 위한 목적으로도 연구되었다[5, 14, 39, 40]. 세균 세포는 약 70%의 물과 약 30%의 화합물로 구성되어있는 것으로 알려졌다. 세균세포를 구성하는 화합물의 함량(건조중량 기준)은 다음과 같이 알려졌다[4]: 단백질(55%), RNA (20.5%), 지질(9.1%), 다당(5%), 당지질(3.4%), DNA (3.1%), 총 단량체(아미노산, nucleotide 등; 3%), 그리고 무기 이온(1%).

WAS의 산 가수분해

WAS의 산 가수분해공정은 화학적인 방법의 하나로서 산을 사용해서 WAS를 구성하는 미생물폐기물의 biomass를 분해한다. 그래서 biomass를 구성하는 탄수화물, 단백질, 지질, 핵산과 같은 고분자물질을 저분자 용해성 물질로 전환해서 sCOD를 증가시킨다. 산 가수분해에 의한 슬러지 분해 공정은 단순함에도 불구하고 알칼리를 사용하는 방법보다 비교적 덜 연구되었다. 이것은 슬러지 분해가 혐기성 소화의 효율을 증가시키기 위한 전처리로서 주로 사용되었기 때문이다. 소화공정에서 중요한 역할을 하는 메탄생성균은 산에 매우 민감하므로[29] 산성의 산가수분해산물을 소화조에 바로 유입하는데 한계가 있기 때문이다. 또한 산성 약품을 사용함에 따른 약품비와 부식문제도 있다. 산성에서 용해도가 높은 오염물(예, 중금속 등)이 WAS에 포함된 경우는 산 가수분해처리시 용해되어 그 농도가 증가되기도 한다[15, 21, 44]. 이러한 산가수분해처리 산물을 혐기성 소화공정에 사용하면 중금속의 독성으로 인해 메탄생성균의 활성이 저해되어 소화효율은 감소하였다[12, 15, 20].

Table 1에 산 가수분해에 의한 슬러지 분해에 대한 연구들을 요약하였다. 이들 연구에서 슬러지 분해의 주목적은 WAS 처리를 위한 혐기성 소화를 개선하기 위한 것이었다[1, 9, 11, 15, 25, 30, 34]. 그 외에도 소각을 위한 전처리로서 슬러지의 탈수성을 개선할 목적으로 산분해 연구를 한 보고도 있다[16, 20]. 한편 인을 회수하기 위해 산분해 연구를 한 보고도 있다[40].

WAS의 산 가수분해에 사용되는 화합물

슬러지 분해에 주로 사용된 산성 화합물로서는 염산(HCl)이었으나, 다음과 같은 화합물들도 사용되었다(Table 1): 황산(H₂SO₄), 유리 아질산(HNO₂; free nitrous acid), 인

산(H₂PO₄), 과초산(C₂H₄O₃; peracetic acid), 그리고 구연산(C₆H₈O₇; citric acid). Devlin 등[9]은 염산을 사용해서 pH 1.3과 2.1에서 WAS를 가수분해하여 각각 103.9%와 65.7% DD_{CO_D}의 결과를 얻었다. 슬러지 분해도 측면에서는 pH 1.3이 더 우수하였으나 산 가수분해기술을 실제 현장에서 적용할 경우 사용될 염산의 비용을 고려해서 pH 2.1에서 처리한 가수분해산물을 혐기성 소화에 사용하였다. 그래서 산 가수분해처리가 안된 WAS를 사용했을 때보다 메탄생산이 10.8% 증가하였고, COD 당 메탄 생산을 나타내는 메탄 수율도 14.3% 증가하였다고 보고하였다.

한편 Appels 등[1]은 과초산으로 WAS를 가수분해해서 sCOD가 약 3.4 배 증가되었고, 그 가수분해 산물을 혐기성 소화에 사용해서 바이오가스 생산이 21%까지 증가하였다고 보고하였다. 비교적 최근에 개발된 유리 아질산을 이용한 슬러지분해기술은 강산성 조건이 아닌 pH 5-5.5에서 사용되었으며 슬러지 부피를 감소시키고, 혐기성 소화에서 메탄생산을 증가시키는 효과가 있는 것으로 보고되었다[30, 36]. 최근 연구[6]를 통해 유리 아질산 분자가 세포의 중합물질(extracellular polymeric substances; EPS)과 반응해서 그 성분을 분해한다는 것이 실험적으로 증명되었다. EPS는 생물막이나 슬러지 플록 형성에 중요하다고 알려졌다. EPS 성분이 분해됨에 따라 슬러지 플록 구조가 붕괴되어 응집되었던 미생물 세포들이 유리될 것이다. 그래서 혐기성 소화공정의 가수분해효소에 쉽게 노출되어 반응 속도가 증가되는 것으로 여겨진다.

산 가수분해와 결합된 복합적 방법에 의한 WAS 분해

폐슬러지의 산 가수분해는 초기에 산성 화합물을 단독으로 처리해서 연구되었다. 그러다가 슬러지분해효율을 증가시키기 위해 물리화학적인 방법과 결합하는 연구도 시도 되었다(Table 1). 이러한 복합적 방법은 상승효과를 나타내어 각각의 방법으로 처리한 경우보다 슬러지의 부피 감소와 더불어 탈수성과 DD_{CO_D}를 증가시켰다[11, 16, 20, 25]. 그래서 혐기성 소화효율을 증가시키는 효과를 나타내었다[11]. 지금까지 연구된 보고에 따르면 WAS를 처리를 위해 산 가수분해법에 결합된 방법은 계면활성제, 열, 마이크로파, 그리고 초음파 등이다. 그러나 플라즈마(plasma) 등과 같은 다른 물리적 방법과 결합한 연구도 시도될 필요가 있다.

산 가수분해법과 초음파를 결합한 처리의 경우 초음파는 수리역학적 전단력(hydro-mechanical shear forces)을 형성하여 슬러지 플록을 파괴하는 것으로 여겨진다. 그래서 미생물 세포가 파괴된 플록으로부터 유리되어 수소이온을 포함하는 산성용액에 더 효과적으로 노출되므로 산을 단독 처리하는 것보다 슬러지 분해효율이 증가하는 것으로 여겨진다[25]. 산성 화합물로서 구연산과 인산이 초음파와 결합한 WAS 처리에 사용되었다[11, 25].

Table 1. Summarized results of waste sludge disintegration studies using acid hydrolysis

Methods	Source of waste sludge	Acid	Conditions tested for sludge disintegration	Result of sludge disintegration	Result of AD [†] or purpose of sludge disintegration	Ref.
Acid hydrolysis	WWTP [†] in Wales, UK	HCl	Batch test for 1-24 hr at pH 1.3-5.5	103.9% and 65.7% DD _{cod} at pH 1.3 and 2.1, respectively	Enhanced AD: 10.8% and 14.3% increases in CH ₄ production and yield, respectively, with the acid pretreatment at pH 2.1	[9]
	Primary clarifier of a WWTP in Hong Kong	HCl	Batch test for 30 min at pH 2-6	4.7% DD _{cod} [‡] at pH 2; 36.7-fold higher PO ₄ ³⁻ -P conc. and 73.7-fold higher Al conc. at pH 2	Inhibited AD: inhibited hydrolysis and acidogenesis probably due to released Al	[15]
	Phosphate removal reactor (working vol., 10 L)	HCl	Batch test with shaking (150 rpm at 25°C) for 7 days at pH 3-7	172.5-fold higher PO ₄ ³⁻ -P conc. at pH 3 than that at pH 7	P recovery	[40]
	WWTP in Brisbane, Australia	FNA ^{**} (HNO ₂)	Batch test (1.8 mg HNO ₂ -N/L; pH 5.5) for 24 hr at 25°C	Reduced sludge vol.: 17% increase in VS ^{***} destruction	Enhanced AD: 16% increase in CH ₄ production. Increased dewaterability of the digested sludge	[36]
Acid hydrolysis	WWTP in south-west Poland	FNA	Batch test (0-352.7 mg HNO ₂ -N/L; pH 6.5-4.0) with shaking (13 rpm at 27.7°C) for 6 days	22.6% DD _{cod} with 13.2 mg HNO ₂ -N/L treatment (pH 5) for 6 days	Enhanced AD: increased CH ₄ production with the FNA pretreatment.	[30]
	WWTP in Deurne-Schijmpoort, Belgium	PAA ^{**}	15-100 g PAA/kg DS [§] for 24 hr.	≈ 3.4-fold increase in sCOD conc. at 100 g PAA/kg DS	Enhanced AD: 21% increase in biogas production with 25 g PAA/kg DS pretreatment	[1]
	Secondary clarifier of a WWTP in Changsha, China	FNA	Batch test (0.02 g SDBS/g DS and 0.51-3.08 mg FNA/L; pH 6) with shaking (100 rpm at 20°C) for 2 days	No info available. WAS disintegration products were used for AD without chemical analysis	Increased production of SCFA but inhibited production of CH ₄ in AD with the combined treatment (1.54 mg FNA/L and 0.02 g SDBS/g DS)	[42]
Combination of acid and heat	Thickened sludge from a WWTP in Kessel-Lo, Belgium	H ₂ SO ₄	Batch test (pH 1-5, 80-155°C, 2.5 bar) for 60 min	20.6-fold increase in sCOD at pH 2 and 155°C; 75% decrease in sludge vol. at pH 3 and 155°C	Reduced vol. and improved dewaterability of sludge with the combined treatment	[20]
	Secondary clarifier of a WWTP in Beijing, China	H ₂ SO ₄	Heating (40-100°C) sludge at pH2-5 with microwave irradiation (2450 MHz, 600 W)	75.6% and 55.1% decreases in CST [#] and bound water content, respectively, with the combined treatment (100°C, pH 2.5)	Increase in sludge dewaterability with the combined treatment	[16]
Combination of acid and ultrasound	Dairy effluent treatment plant at Madurai, India	C ₆ H ₈ O ₇	Citric acid treatment (0.01-0.5 g C ₆ H ₈ O ₇ /g SS ^{††} for 1 h at 150 rpm and 30°C) and then ultrasonic treatment (20 kHz and 200 W for various times)	42.5% DD _{cod} with the combined treatment (0.05 g C ₆ H ₈ O ₇ /g SS for 20 min at pH 6.3)	Enhanced AD: increase in biogas production	[11]
	WWTP in Konya, Turkey	H ₃ PO ₄	Acid treatment (pH 2-6, 5-30 min), neutralization with NaOH solution, and then ultrasonic treatment (20 kHz and 0.5-1.5 W/mL for 5-30 min)	≈ 55% DD _{cod} with the combined treatment (30 min at pH 2)	DD _{cod} of the combined treatment (at pH 2.0) was higher than that of the individual treatment	[25]

[†]AD, anaerobic digestion; [#]CST, capillary suction time; [‡]DD_{cod}, disintegration degree of sludge; [§]DS, dry solid content; ^{**}FNA, free nitrous acid; ^{††}PAA, Peracetic acid (C₂H₄O₃); ^{§§}SCFA, short chain fatty acids; ^{†††}SDBS, sodium dodecylbenzene sulfonate; ^{§§§}SS, suspended solids; ^{****}VS, volatile solids; ^{††††}WWTP, wastewater treatment plant.

유리 아질산과 계면활성제인 sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)를 같이 사용해서 WAS를 전처리 함으로써 혐기성 소화를 개선하고자한 연구도 보고되었다[42]. WAS를 SDBS와 함께 아질산(1.54 mg/l)으로 2 일간 전처리한 후 혐기성 소화를 한 결과 가수분해와 산발효 단계가 개선되었다. 특히 산발효단계에서 단쇄지방산(short chain fatty acids) 생성이 유리 아질산이나 SDBS를 단독 처리한 경우 보다 각각 1.79배와 1.41배 증가된 것으로 나타났다. 그러나 혐기성 소화공정의 마지막 단계인 메탄 생성은 저해되는 것으로 나타났다. 단쇄지방산 중의 하나인 초산은 메탄생성균이 사용하는 기질임에도 불구하고 초산의 분해율은 3일 동안에 겨우 38.1% 뿐인 것으로 나타났다. 이것은 계면활성제의 메탄생성균에 대한 저해 효과인 것으로 보인다[43].

산성 폐수의 발생과 산 가수분해 기술

산업이 다양화됨에 따라 산성 폐수의 발생이 증가한다. 화학, 제철, 의약품, 배터리, 그리고 전자제품 등을 제조하는 산업은 산성 폐수의 대표적인 발생원이다[12]. 그 외에도 도금 공장과 광산지역에서도 산성 폐수가 발생한다. 산성 폐수의 생산이 증가함에 따라 WAS의 산 가수분해에 대한 관심이 증가한다. 이것은 산성 폐수를 배출하는 산업에서는 자체 폐수처리장에서 발생한 WAS를 처리하는데 그 폐수를 활용하는 기술을 개발할 수도 있기 때문이다.

발생원에 따라서 산성 폐수의 성분과 성상이 다르나, 산성 폐수는 공통적으로 산성의 화합물을 포함한다. 특히 폭발물, 로켓, 그리고 폭죽을 제조하는 산업들은 고농도의 질산(HNO₃)을 포함하는 폐수를 발생한다[10, 12]. 질산성 폐수가 강이나 바다로 유입되면 산성화와 더불어 부영양화(eutrophication)와 같은 환경문제를 야기하므로 적절한 처리가 필수적이다 [45]. 산성 폐수는 발생원에 따라서 금속이나 다른 화합물 성분(암모니아, 황산염, 인산염, 플

루오르화물 등)도 포함한다고 보고되었다[12, 41, 45]. 또한 산성 폐수는 보통 매우 낮은 BOD/COD 비 또는 C/N비를 나타내는 특징이 있다[12]. 낮은 BOD/COD 비를 나타내는 폐수의 유기물은 생분해도가 낮은 것을 의미한다. 한편 낮은 C/N비를 나타내는 폐수를 처리하기 위해서는 중속영양 탈질공정에 외부 탄소원을 공급해줘야하므로 비용이 비교적 많이 소요된다.

산성 폐수가 유입되는 WWTP에서 생물학적 처리를 할 경우 낮은 pH는 미생물 활성을 저해하므로 Ca(OH)₂와 같은 알칼리제를 투입하는 중화공정이 필요하다[41, 45]. Fig. 4는 고농도 질산을 포함하고 유기물의 농도가 낮은 산성 폐수를 처리하는 공정의 예이다. 이 공정에서 유입된 폐수는 중화된 후 생물반응조로 보내진다. 생물반응조에서는 중속영양 탈질미생물이 외부 탄소원으로 주입된 메탄올(CH₃OH)을 이용해서 탈질반응을 한다. 탈질반응을 통해 폐수 중의 NO₃⁻이 N₂로 되어 대기중으로 들어간다.

산성 폐수를 처리하는 WWTP는 그곳에서 생산된 WAS를 분해하는데 산성 폐수를 사용할 수 있으므로 따로 약품을 구매하는데 사용되는 비용을 절감할 수 있다. 슬러지 가수분해로 얻은 유기성 산물은 질산성 산성폐수를 처리하는 WWTP의 경우에 중속영양방식의 탈질공정에 탄소원으로 사용될 수 있으므로 메탄올과 같은 외부탄소원을 구매하는데 사용되는 비용을 줄일 수 있을 것이다.

향후 연구방향

폐수처리에 따른 WAS의 발생량이 증가함에 따라 WAS의 관리와 처리가 중요하다. WAS의 혐기성 소화는 WAS처리를 위한 가장 효과적이고 환경친화적인 기술의 하나이다. 슬러지 분해기술은 WAS의 혐기성 소화를 개선하기 위한 전처리로 처음에 개발되었다. 그러나 이 기술은 WAS로부터 유용한 성분(예, P, N, 용해성 유기물 등)을 회수하는데도 사용된다.

슬러지 분해기술의 하나인 산 가수분해는 WAS를 분해

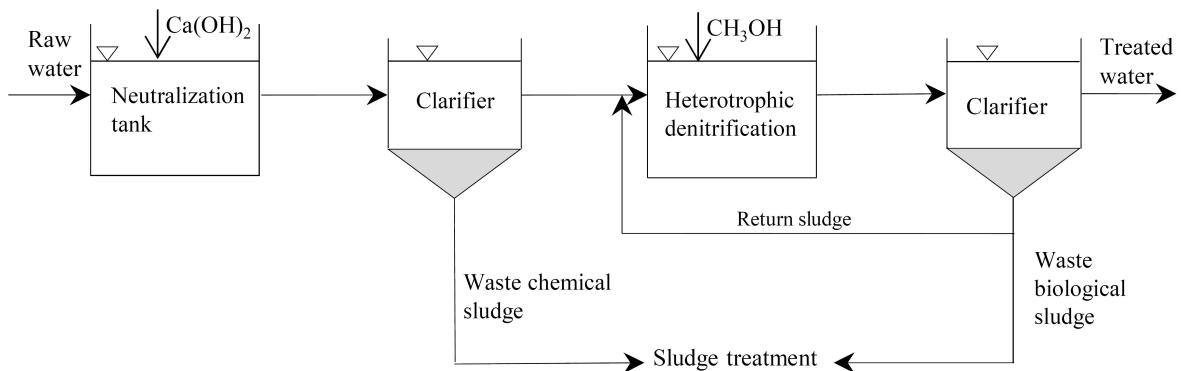


Fig. 4. Schematic diagram of a typical treatment of acidic wastewater containing nitrate. ▽, water table.

하는 화학적 방법의 하나이다. 이 기술의 공정은 단순함에도 불구하고 WAS분해기술 중 비교적 덜 연구되었다. 그것은 산에 의한 부식과 화학약품비가 주 원인이다. 산업이 다양화됨에 따라 산성폐수를 배출하는 산업체가 증가하므로 산 가수분해기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 산성폐수를 배출하는 업체에서는 자체의 폐수처리장에 유입되는 산성 폐수를 이용해서 그 폐수처리장에서 발생한 WAS를 분해하는데 사용할 수도 있기 때문이다.

WAS의 산 가수분해 효율을 증가시키기 위한 연구와 더불어 산 가수분해를 통해 회수한 자원을 활용할 방안도 더 연구가 필요하다. 산성 폐수를 배출하는 업체의 폐수처리장이 종속영양 탈질공정을 수행하는 경우에는 산성 폐수를 이용한 WAS 분해를 통해 회수한 용해성 유기물과 인을 그 공정에 활용할 수도 있다. 산성 폐수가 슬러지의 산 가수분해에 사용될 때, 폐수의 성상을 잘 분석할 필요가 있다. 슬러지 분해산물을 종속영양 탈질공정이나 혐기성 소화공정과 같은 생물학적 공정에 사용하였을 때, 폐수 중의 중금속과 같은 성분들은 미생물 활성을 저해할 수도 있기 때문이다.

슬러지 분해의 효율과 경제성을 증진시키기 위해서는 다양한 생물물리화학적 방법과 결합한 산 가수분해 방법의 개발이 더 연구될 필요가 있다. 산 가수분해와 결합된 물리화학적 방법은 아직까지는 매우 제한적이다. 게다가 이런 기술을 현장 규모로 적용한 사례도 드물다. 산 가수분해와 다양한 방법을 결합한 기술개발을 통해 슬러지 분해효율과 경제성을 증가시킴으로써 산 가수분해의 단점과 한계를 극복할 수 있을 것이다.

The Conflict of Interest Statement

The authors declare that they have no conflicts of interest with the contents of this article.

References

- Appels, L., Van, A. A., Willems, K., Degève, J., Van, I. J. and Dewil, R. 2011. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresour. Technol.* **102**, 4124-4130.
- Begmatov, S., Dorofeev, A. G., Kadnikov, V. V., Beletsky, A. V., Pimenov, N. V., Ravin, N. V. and Mardanov, A. V. 2022. The structure of microbial communities of activated sludge of large-scale wastewater treatment plants in the city of Moscow. *Sci Rep.* **12**, 3458.
- Bergesen, H. O., Parmann, G. and Thommessen, Ø. B. 2018. Convention on the prevention of marine pollution by dumping of wastes and other matter (London Convention 1972), pp. 98-100, 1st ed., In: Yearbook of international cooperation on environment and development. Routledge: London, UK.
- Brock, T. D. and Madigan, M. T. 1997. *Biology of Microorganisms*, 8th ed., Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, USA.
- Chen, J., Li, J., Zhang, X. and Wu, Z. 2020. Pretreatments for enhancing sewage sludge reduction and reuse in lipid production. *Biotechnol. Biofuels* **13**, 204.
- Chislett, M., Guo, J., Bond, P. L. and Yuan, Z. 2021. Structural changes in model compounds of sludge extracellular polymeric substances caused by exposure to free nitrous acid. *Water Res.* **188**, 116553.
- 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 pretreatment techniques. *Kor. J. Chem. Eng.* **52**, 413-424.
- Chung, C. S., Choi, K. Y., Kim, C. J., Jung, J. M. and Chang, Y. S. 2020. Overview of the policies for phasing out ocean dumping of sewage sludge in the republic of Korea. *Sustainability* **12**, 4553.
- Devlin, D. C., Esteves, S. R. R., Dinsdale, R. M. and Guwy, A. J. 2011. The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge. *Bioresour. Technol.* **102**, 4076-4082.
- Ferreira, C., Freire, F. and Ribeiro, J. 2015. Life-cycle assessment of a civil explosive. *J. Clean. Prod.* **89**, 159-164.
- Gayathri, T., Kavitha, S., Kumar, S. A., Kaliappan, S., Yeom, I. T. and Banu, J. R. 2015. Effect of citric acid induced deflocculation on the ultrasonic pretreatment efficiency of dairy waste activated sludge. *Ultrason. Sonochem.* **22**, 333-340.
- Goyal, A. and Srivastava, V. C. 2017. Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode. *Chem. Eng. J.* **325**, 289-299.
- Korean Ministry of Environment. 2021. Statistics of sewerage 2020. National sewerage information system, Korea ministry of environment: Incheon, Korea.
- Lee, W. S., Chua, A. S. M., Yeoh, H. K. and Ngoh, G. C. 2014. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chem. Eng. J.* **235**, 83-99.
- Lin, L. and Li, X. Y. 2018. Effects of pH adjustment on the hydrolysis of Al-enhanced primary sedimentation sludge for volatile fatty acid production. *Chem. Eng. J.* **346**, 50-56.
- Liu, J., Wei, Y., Li, K., Tong, J., Wang, Y. and Jia, R. 2016. Microwave-acid pretreatment: a potential process for enhancing sludge dewaterability. *Water Res.* **90**, 225-234.
- Low, E. W., Chase, H. A., Milner, M. G. and Curtis, T. P. 2000. Uncoupling of metabolism to reduce biomass production in the activated sludge process. *Water Res.* **34**, 3204-3212.
- Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K. and Wang, L. B. 2018. A review of the processes, parameters, and optimization

- of anaerobic digestion. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **15**, 2224.
19. Nabi, M., Zhang, G., Li, F., Zhang, P., Wu, Y., Tao, X. and Dai, J. 2020. Enhancement of high pressure homogenization pretreatment on biogas production from sewage sludge: a review. *Desalin. Water Treat.* **175**, 341-351.
 20. Neyens, E., Baeyens, J. and Weemaes, M. 2003. Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* **98**, 275-293.
 21. Nguyen, V. K., Chaudhary, D. K., Dahal, R. H., Trinh, N. H., Kim, J., Chang, S. W. and Nguyen, D. D. 2021. Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel* **285**, 119105.
 22. OECD. 2020. Environment at a Glance 2020, OECD Publishing: Paris, France.
 23. Pérez-Elvira, S. I., Diez, P. N. and Fdz-Polanco, F. 2006. Sludge minimization technologies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **5**, 375-398.
 24. Rivière, D., Desvignes, V., Pelletier, E., Chaussonnerie, S., Guermazi, S., Weissenbach, J., Li, T., Camacho, P. and Sghir, A. 2009. Towards the definition of a core of microorganisms involved in anaerobic digestion of sludge. *ISME J.* **3**, 700-714.
 25. Sahinkaya, S. 2015. Disintegration of municipal waste activated sludge by simultaneous combination of acid and ultrasonic pretreatment. *Process Saf. Environ.* **93**, 201-205.
 26. Saunders, A. M., Albertsen, M., Vollertsen, J. and Nielsen, P. H. 2015. The activated sludge ecosystem contains a core community of abundant organisms. *ISME J.* **10**, 11-20.
 27. Seviour, R. and Nielsen, P. H. 2010. Microbial ecology of activated sludge. pp. 109-121. IWA publishing: London, UK.
 28. Shchegolkova, N. M., Krasnov, G. S., Belova, A. A., Dmitriev, A. A., Kharitonov, S. L., Klimina, K. M. and Kudryavtseva, A. V. 2016. Microbial community structure of activated sludge in treatment plants with different wastewater compositions. *Front. Microbiol.* **7**, 90.
 29. Shrestha, B., Hernandez, R., Fortela, D. L. B., Sharp, W., Chistoserdov, A., Gang, D., Revellame, E., Holmes, W. and Zappi, M. E. 2020. A review of pretreatment methods to enhance solids reduction during anaerobic digestion of municipal wastewater sludges and the resulting digester performance: Implications to future urban biorefineries. *Appl. Sci.* **10**, 9141.
 30. Szypulska, D., Miodoński, S., Janiak, K., Muszyński-Huhajło, M., Zięba, B. and Cema, G. 2021. Waste activated sludge disintegration with free nitrous acid—comprehensive analysis of the process parameters. *Renew. Energy* **172**, 112-120.
 31. Tilley, E., Ulrich, L., Lüthi, C., Reymond, P. and Zurbrugg, C. 2014. Compendium of sanitation systems and technologies, 2nd ed., Swiss federal institute of aquatic science and technology (Eawag), Duebendorf, Switzerland.
 32. Tchobanoglous, G., Burton, F. L. and Stensel, H. D. 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse, 4th ed., McGraw-Hill, New York, USA.
 33. Tyagi, V. K. and Lo, S. L. 2011. Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **10**, 215.
 34. Waclawek, S., Grübel, K., Silvestri, D., Padil, V. V., Waclawek, M., Černík, M. and Varma, R. S. 2019. Disintegration of wastewater activated sludge (WAS) for improved biogas production. *Energies* **12**, 21.
 35. Wagner, M. and Loy, A. 2002. Bacterial community composition and function in sewage treatment systems. *Curr. Opin. Biotechnol.* **3**, 218-227.
 36. Wei, W., Wang, Q., Zhang, L., Laloo, A., Duan, H., Batstone, D. J. and Yuan, Z. 2018. Free nitrous acid pre-treatment of waste activated sludge enhances volatile solids destruction and improves sludge dewaterability in continuous anaerobic digestion. *Water Res.* **130**, 13-19.
 37. Wu, C., Zhang, G., Zhang, P. and Chang, C. C. 2014. Disintegration of excess activated sludge with potassium permanganate: feasibility, mechanisms and parameter optimization. *Chem. Eng. J.* **240**, 420-425.
 38. Xia, Y., Wen, X., Zhang, B. and Yang, Y. 2018. Diversity and assembly patterns of activated sludge microbial communities: a review. *Biotechnol. Adv.* **36**, 1038-1047.
 39. Yuan, R., Shen, Y., Zhu, N., Yin, C., Yuan, H. and Dai, X. 2019. Pretreatment-promoted sludge fermentation liquor improves biological nitrogen removal: molecular insight into the role of dissolved organic matter. *Bioresour. Technol.* **293**, 122082.
 40. Zhang, C., Tan, X., Yang, X., Wu, F. and Liu, X. 2021. Acid treatment enhances phosphorus release and recovery from waste activated sludge: performances and related mechanisms. *Sci. Total Environ.* **763**, 142947.
 41. Zhang, H., Xu, J., Su, X., Bao, J., Wang, K. and Mao, Z. 2017. Citric acid production by recycling its wastewater treated with anaerobic digestion and nanofiltration. *Process Biochem.* **58**, 245-251.
 42. Zhao, J., Liu, Y., Ni, B., Wang, Q., Wang, D., Yang, Q., Sun, Y., Zeng, G. and Li, X. 2016. Combined effect of free nitrous acid pretreatment and sodium dodecylbenzene sulfonate on short-chain fatty acid production from waste activated sludge. *Sci. Rep.* **6**, 21622.
 43. Zhao, J., Yang, Q., Li, X., Wang, D., An, H., Xie, T., Xu, Q., Deng, Y. and Zeng, G. 2015. Effect of initial pH on short chain fatty acid production during the anaerobic fermentation of membrane bioreactor sludge enhanced by alkyl polyglucoside. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **104**, 283-289.
 44. 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. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **69**, 559-577.
 45. Zouch, H., Cabrol, L., Chifflet, S., Tedetti, M., Karray, F., Zaghden, H. and Quéméneur, M. 2018. Effect of acidic industrial effluent release on microbial diversity and trace metal dynamics during resuspension of coastal sediment. *Front. Microbiol.* **9**, 3103.

초록 : 산 가수분해에 의한 폐활성슬러지 분해

пат차리아 자이팍디 · 안영희*

(동아대학교 공과대학 환경공학과)

하수와 산업폐수를 처리하는데 생물학적 공정이 전세계적으로 이용된다. 생물학적 공정은 복합미생물로 구성된 슬러지를 사용한다. 슬러지 미생물이 성장함에 따라 폐수처리공정에서는 잉여슬러지가 발생한다. 잉여슬러지의 일부는 미생물을 보충하기 위해 폐수처리공정에 반송되지만 나머지는 폐기물로서 처리된다. 매년 전세계적으로 폐수발생이 증가함에 따라 폐수처리장의 수도 증가하여 많은 양의 폐슬러지가 생산된다. 따라서 폐슬러지에 대한 관리와 처리가 중요하다. 폐슬러지 처리비용은 폐수처리장 총운영비의 50-60%를 차지한다고 보고되었다. 슬러지 분해기술은 폐슬러지의 부피를 최소화하고 유용한 성분(예, P, N, 용해성 유기물)을 회수할 수 있는 새로운 기술이다. 물리적, 화학적, 그리고 생물학적 처리 또는 복합 처리에 기반을 둔 다양한 슬러지분해방법들이 개발되었다. 본 총설은 슬러지 분해방법들 중에서 비교적 덜 연구된 산 가수분해에 의한 슬러지 분해에 대해 중점적으로 다루었다. 본 총설에서 다룬 정보는 폐슬러지 처리를 위한 더 나은 기술을 개발하고 이식하는데 유용하게 사용될 것이다.