

혐기성 분리막을 이용한 액상 슬러지로부터의 용해성 저급 지방산의 회수

김종오[†] · 김석구^{*} · 김이호^{*}

강릉대학교 토목공학과
한국건설기술연구원 건설환경연구부^{*}

Recovery of Dissolved Volatile Fatty Acids from Liquid Sludge using Anaerobic Membrane-fermenter System

Jong-Oh Kim · Seog-Ku Kim · Ree-Ho Kim^{*}

Department of Civil Engineering, Kangnung National University

^{*}Korea Institute of Construction Technology, Construction Environment Research Department

Abstract : The performance of a membrane-coupled anaerobic fermenter system for the recovery of volatile fatty acids (VFAs) from liquid organic sludge was experimentally investigated. Permeation flux was stably kept around 0.2 (m³/m²/day) during operational period. The membrane-coupled fermenter showed 2.2 times higher VFAs concentration and higher VFAs forming rate than those of fermenter without membrane. The fermenter with membrane proved to be an effective system for the recovery of soluble organic materials from liquid sludge.

keywords : Membrane, Liquid organic sludge, VFAs, Fermenter

1. 서 론

세계적으로 가장 광범위하게 적용되고 있는 표준 활성슬러지 공법(conventional activated sludge process)을 이용한 하수처리 과정에서 유기물의 무기화는 전체 유입유기물의 25~30% 정도밖에 되지 않고 나머지 70~75%의 유기물은 잉여슬러지(excess sludge)나 최초 침전지의 생슬러지로서 대량 발생되어 진다. 특히 하·폐수 슬러지와 같은 액상(liquid) 유기성 폐기물의 발생량이 급증하고 있는 실정이다(Somiya, 1994).

하·폐수 슬러지와 같은 액상 유기성 폐기물의 처분방법으로 현재 대부분 매립 처분되고 있으나, 2005년부터는 매립지로의 직접매립이 금지될 예정이다. 따라서 액상 유기성 폐기물의 최종 처분량을 줄일 필요가 있으며 기존 운영되고 있는 매립지의 수명연장을 위해서도 제도적으로 재활용을 활성화시켜야만 한다(이, 2001).

액상 유기성 슬러지는 성분 조성상 단백질, 탄수화물등과 같은 이(易)분해성 유기물이 대부분이다. 따라서 유기성 폐기물로부터 생산된 저급 지방산은 유기물 부하가 낮은 하수의 생물학적 질소·인 제거 시에 필요한 외부 유기탄소원으로 제공되거나 생산된 저급지방산을 재료로 응집제나 계면활성제등 환경보전에의 응용이 기대되는 기능성 고분자(polymer)의 기초재료로도 유용하게 사용되어 질 수 있다. 또한 이에 따라 최종처분 폐기물의 양도 감소시키는

효과가 있을 것이라 판단된다.

현재까지 액상 슬러지의 재활용을 위한 '에너지 저소비형' 처리기술로 메탄 발효와 같은 혐기성 발효법을 들 수 있다. 그러나 종래의 이러한 처리방법은 혐기성 처리에 주요 역할을 담당하는 혐기성 미생물의 증식속도가 늦고, 환경조건의 변화에 민감하여 관리상의 어려움이 있으며 균체수율이 낮기 때문에 처리에 있어 장시간의 체류시간을 필요로 하는 등 적용상의 문제점을 많이 내포하고 있다.

이러한 추세속에서 최근 분리막 기술의 진전과 함께 분리막을 이용한 유용물질의 회수 및 혐기성 발효세균을 분리막으로 농축하여 반응조내 균체의 농도를 높이고 이에 따른 처리효율의 증가등에 관한 연구가 많이 진행되고 있다(정, 2002; Cooney, 1990; Kawayake, 1991; Choo, 1992; Bailey, 1994; Dinopoulou, 1998; Guerrero, 1999; Omstead, 1980; Ross, 1988; Shimizu, 1989).

본 연구는 슬러지의 혐기성 소화를 통한 메탄가스로의 자원회수가 아니라 분리막의 적용에 의한 유기산 발효를 통하여 액상 유기성 슬러지로부터의 용해성 유기물로서 유용자원의 회수에 연구의 초점을 둔 것이다. 분리막의 적용 유무에 따른 유기산 발효 특성을 실험적으로 검토하였다.

2. 재료 및 방법

전(pre)배양한 산생성균을 식종(seed) 슬러지로 최초 침전지로부터 발생한 슬러지를 이용하여 분리막의 적용 유무에 따른 유기산 발효 효율에 대해 실험적 검토를 행하였다. 분리막의 적용유무에 따른 유기산 생성 효과를 비교하기

[†] To whom correspondence should be addressed.
jokim@kangnung.ac.kr

위하여 실험실(lab-scale) 규모의 두 개의 발효조를 설치하여 비교 실험을 행하였다. 발효조의 운전조건으로 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)을 2일간으로 조절하여 반연속식운전(semi-continuous operation)을 1개월간 행하였다. 그리고 두 개의 발효조의 발효액의 성상이 정상 상태에 도달한 것을 확인한 후, 한 개의 발효조를 대상으로 정밀여과막을 적용 연속운전으로 전환하였다.

반응조 내용물인 발효액은 펌프에 의해 고액분리를 위한 막분리 장치로 이송되고 분리막 투과액(permeate)은 최종 유출수로 얻어지며 농축액(retentate)은 다시 발효조 내로 재순환 된다. 펌프에 의한 소화액의 연속적인 재순환 과정은 이 시스템의 혼합효과를 높여 줄 수 있다.

막세정에 있어서는 투과유속이 설정 막투과유속 이하로 저하될 경우 물세척, 스폰지 세정 및 1M NaOH 수용액으로 막세정을 실시하였다.

실험에 사용한 슬러지는 K시 하수종말처리장의 최초 침전지에서 발생한 슬러지로 중력농축한 슬러지를 3mm 정도의 체거름을 통하여 협잡물을 제거한 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 발효조의 용량은 20 (L)로 스테인레스 금속으로 만들어졌으며 외부에 설치한 히터를 사용하여 발효조의 온도조절이 가능하도록 하였다.

슬러지의 투입방법은 두 개의 발효조에서 같은 방법으로 식중슬러지와 침전 슬러지를 혼합하여 일정시간 배양후 발효액의 일정량을 타이머에 의해 새로운 슬러지로 교체하는 반연속식 배양으로 실험하였다. 정밀여과막의 공칭공경은 1 μm의 세라믹 재질로 반응조내의 미생물 농도 증가 측면과 막투과유속의 측면을 모두 고려하였으며 43 (cm²/개)의 막

면적의 관형(Tubular) 형태의 막이다. 막면유속과 여과압력은 부착된 펌프에 의해 행해졌으며 각각 0.3 (m/s)와 65 (kPa)로 조절하였다.

한 번에 처리해야 할 슬러지의 양은 60 (L)로 3일분의 기질양에 해당하며 처리에 사용할 기질을 제외하고 나머지는 4℃ 이하에서 냉장보관 하였다. 실험에 사용한 슬러지의 농도 및 성상은 약간의 차이가 있었지만 발효 개시후의 평균적 성상은 Table 1과 같다. 슬러지의 부유고형물(Suspended Solids, SS) 농도는 13,000~19,000 (mg/L)로 SS 용적부하 13~19 (kg SS/m³/day) 이다. Table 2에 측정항목 및 분석방법을 나타내었다.

실험조건으로 발효조의 온도를 35℃±3 의 중온발효영역으로 유지하였고 분리막을 적용하지 않은 발효조 (Reactor A)에서는 24시간을 기준으로 발효조 A의 배양슬러지의 1/2를 같은 양의 새로운 슬러지로 교체투입하는 반연속식 운전 을 하였다. 분리막을 적용한 발효조 (Reactor B)에서는 분리막의 여과율과 잉여 슬러지 인출량을 조절하여, 고형물 체류시간 (Solids Retention Time, SRT)을 조절하였다. 여과가 진행되는 동안 막투과유속이 0.1 (m³/m²/day)이하로 저하되었을 경우에는 분리막의 세정을 실시하였다. 산생성균의 계수는 OF-BTB법에 의하여 측정하였다 (Miyata, 1989). OF-BTB법은 산발효능을 알 수 있는 Oxidation-Fermentation test의 원리를 평판배양법에 적용한 것으로 산생성균을 간편하게 정량할 수 있는 방법이다. OF-BTB의 배지에 산생성균을 식중하면 글루코스는 산생성균에 의해 대사된 유기산으로 전환된다. 이 배지에 pH 지시약인 BTB를 첨가하여 두면 유기산 생성에 동반하여 청록색의 배지가 황색으로 변화한다. 따라서 배양후 생성된 colony중에서 주변부가 황색으로

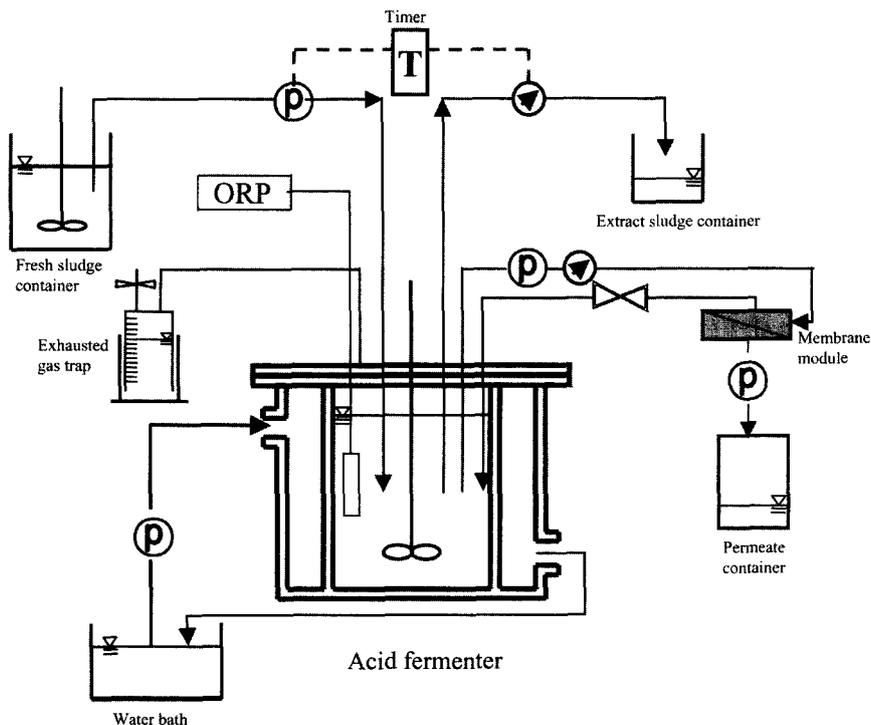


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale acid fermenter.

Table 1. Concentration of fresh sludge

parameter	pH	SS (mg/L)	VSS (mg/L)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	COD (mg/L)		Carbohydrate (mg/L)		Protein(mg/l)	
					Suspended	Dissolved	Suspended	Dissolved	Suspended	Dissolved
Fresh sludge	6.8	18,850	16,722	630	19,320	180	10,010	30	5,590	45

Table 2. Parameters and measured methods for water quality

Parameter	Method
pH	Glass electrode
ORP (mV)	Complex electrode (HORIBA H-7)
SS (mg/L)	Glass fiber, Whatman GF/C
VSS (mg/L)	Glass fiber, Whatman GF/C
Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	Standard method
Temperature (°C)	Thermometer
Carbohydrate (mg/L)	Phenol sulphuric acid (UV-vis spectrophotometer, jena specord 50)
Protein (mg/L)	Lowry-Folin (UV-vis spectrophotometer, jena specord 50)
CODcr (mg/L)	Standard method (Hach DR-2010)
VFAs (mg/L)	FID Gas chromatograph (Yanaco G-80)
Acid producing bacteria (unit/mL)	OF-BTB

변한 것(유기산 생성균수)을 계수하는 방법이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막투과유속

시간의 경과에 따른 막간차압의 변화 및 막투과유속의 변화를 Fig. 2 에 나타내었다. 고액분리(solid-liquid separation)를 위한 분리막의 적용에서 실험기간동안 막투과유속은 0.2(m³/m²/day)이상의 안정된 값을 나타내었다. 이후 설정 막투과유속을 어느 정도 이상으로 높이면 막의 투과 저항이 급속히 증가하는 경향을 보였고 여과압력을 증가시켜도 막투과유속이 더 이상 증가하지 않는 결과를 나타내었다.

본 실험과 관련된 기존의 선행 연구결과로써 田中등은 여과압력 1.2 (kg/cm²), 막면유속 2 (m/s)의 조건에서 하수의 혐기성 처리를 실시하여 막투과유속 0.4 (m³/m²/day)정도의 실험결과를 얻었다고 보고하였다 (田中, 1987). 松本 등은 혐기성처리를 위해 분리막을 도입할 경우 호기성 처리에 비해 막의 투과저항이 상대적으로 큰 값을 나타내었고 이는 막투과저항을 증가시키는 단백질, 탄수화물등의 용

해성 유기물이 혐기성처리의 경우 호기성 처리에 비해 많이 존재하기 때문이라 고찰하였다 (松本, 1990). 또한 유기산 발효조와 분리막을 조합한 시스템에서 분획분자량 750,000의 회전 원판형 분리막 모듈을 사용하였을 때 합성 슬러지의 발효액에 대하여 0.2-0.3기압에서 안정적인 운전이 가능하였으며 0.4-0.5 (m³/m²/day)의 일정한 투과유속을 얻을 수 있었다 (김, 1995).

3.2. 수질변화 및 용해성 유기물 회수 특성

슬러지의 유기산 발효에 있어 유기산농도의 변화, 산생성균수의 변화등을 실험적으로 검토하였다. 정밀여과막을 적용하지 않은 발효조 A (Reactor A)와 분리막을 첨가하여 발효조안의 산생성균의 농도를 증대시킨 발효조 B (Reactor B)로 나누어 각각의 경우의 투입 슬러지 및 발효 슬러지의 시간의 경과에 따른 pH, 알칼리도, SS 농도 변화를 각각 Fig. 3 ~ Fig. 5 에 나타내었다.

pH의 변화에서 분리막을 적용하지 않은 발효조 A의 경우는 발효개시 15일 정도가 경과되어서야 생성된 유기산에 의해 pH가 7이하로 감소하였으나 분리막을 적용한 발효조 B의 경우는 이보다 이른 7일정도 이후부터 pH가 감소되는 경향을 보였다. 이는 분리막의 적용에 의해 산을 생성하는 균의 농도가 증가하여 보다 신속한 산의 생성이 이루어졌기 때문이라 판단된다. 또한 반응의 진행에 따른 약간의 pH증가는 단백질의 가수분해에 따른 암모니아성 질소의 생성에 기인하는 것으로 판단된다.

알칼리도의 경우는 분리막의 적용 여부에 따른 농도변화에서 큰 차이를 보이지는 않았다. SS의 경우 분리막을 적용한 발효조의 경우가 훨씬 빠른 증가를 나타내어 반응개시 5일정도에서 23,000 (mg/L)이상의 농도를 보였고 이 후 정상상태에 도달하였다고 인정되는 안정된 SS 농도를 나타냈다. 분리막의 적용은 발효조내의 SS농도를 증가시키기

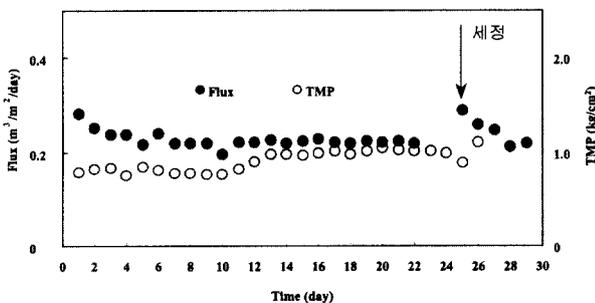


Fig. 2. The variation of permeation flux and TMP with respect to time passage.

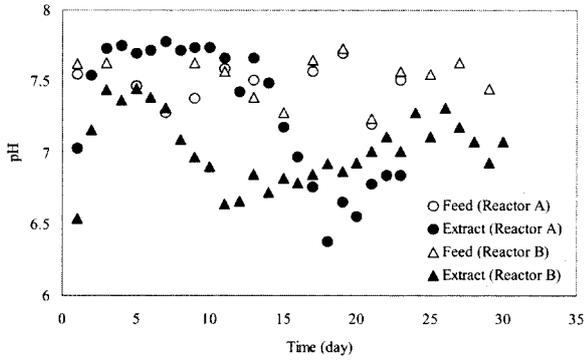


Fig. 3. pH variation in reactor A and reactor B with respect to time passage.

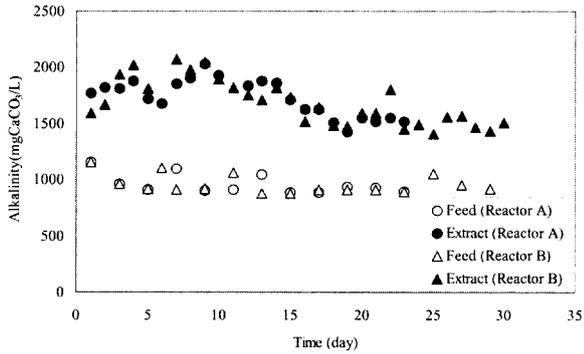


Fig. 4. Alkalinity variation in reactor A and reactor B with respect to time passage.

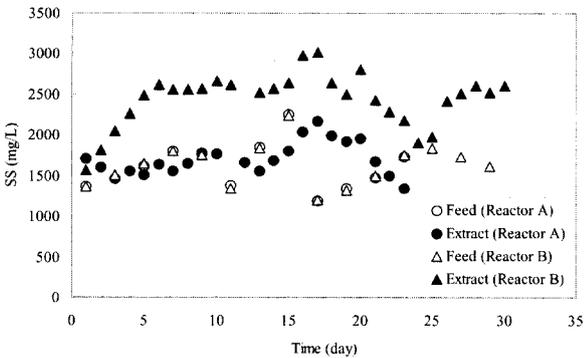


Fig. 5. SS variation in reactor A and reactor B with respect to time passage.

위한 좋은 방법이며 이로 인하여 발효조안의 미생물 농도를 고농도로 유지하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 6 ~ Fig. 8 에는 시간의 경과에 따른 산화환원전위 (Oxidation Reduction Potential, ORP), 산생성 균수 및 총 유기산농도를 나타내었다. 발효조내의 ORP는 실험기간동안 분리막의 적용유무와 관계없이 큰 변화를 나타내지 않았다. 그러나 두 가지 경우 모두 ORP가 -300mV 이하로 저하하는 경우가 확인되었고, 이는 슬러지의 산생성 단계에서 생성된 산을 이용한 메탄 생성균의 성장이 간접적으로 의심되는 실험결과로 해석할 수 있다. 따라서 슬러지를 이용한 산발효의 효율을 극대화하기 위해서는 환경인자(수리학적 체류시간, 고형물 체류시간, pH)의 적절한 조절뿐만

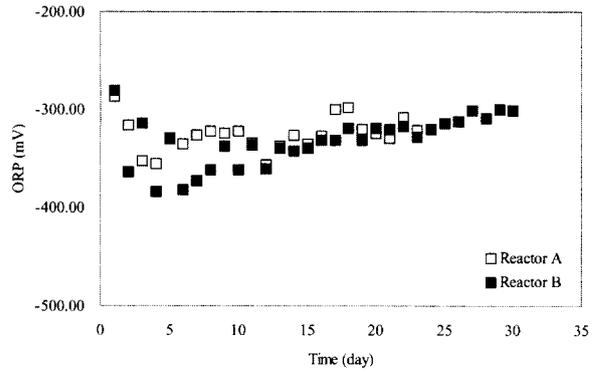


Fig. 6. ORP variation in reactor A and reactor B with respect to time passage.

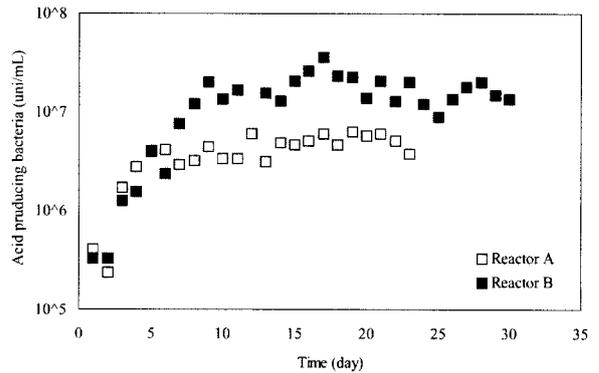


Fig. 7. The number of acid producing bacteria in reactor A and reactor B with respect to time passage.

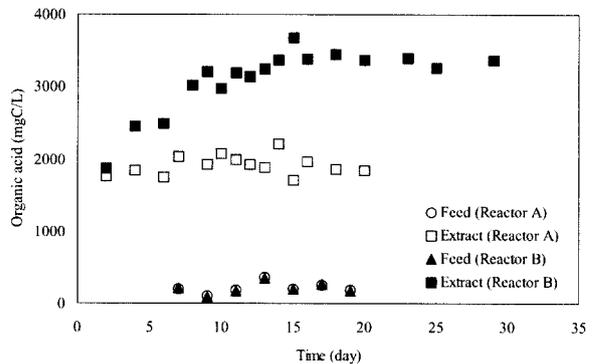


Fig. 8. The variation of organic acid concentration in reactor A and reactor B with respect to time passage.

아니라 산생성균과 메탄생성균의 생리학적 특성을 파악하고 메탄 생성균의 활성을 최대한 억제할 수 있는 외부적 수단(공기폭기등)에 대한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

산생성균수는 발효조 A에서는 3일정도 경과후 거의 일정한 농도를 나타내었고 발효조 B의 경우도 3일째부터 산생성 균수가 증가하여 실험기간동안 10⁷이상의 농도를 유지하였다. 결과에서 알 수 있듯이 분리막을 적용한 발효조 B의 경우가 발효조 A의 경우보다 10배 이상 높은 산생성균 농도를 나타내었다. 이는 분리막에 의해 산생성균의 유출(wash out)이 효율적으로 차단되어 발효조 내의 유기산

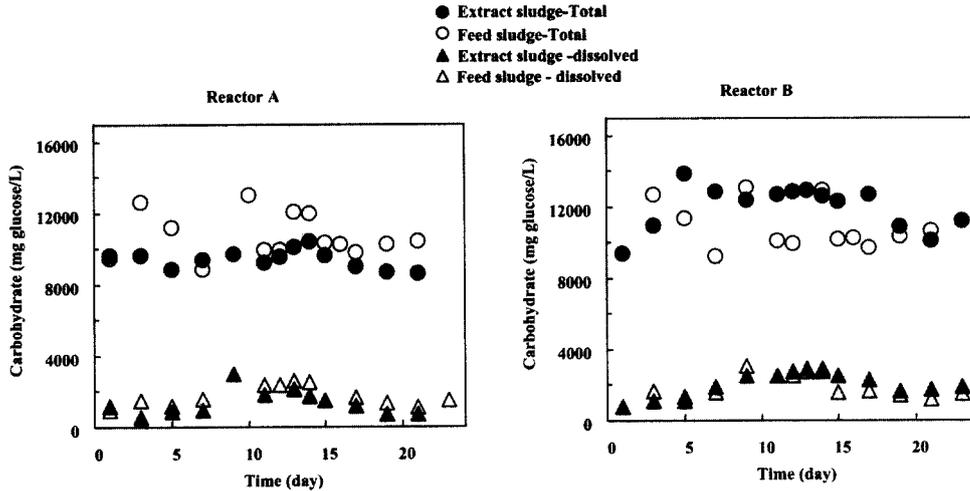


Fig. 9. The variation of carbohydrate concentration in reactor A and reactor B with respect to time passage.

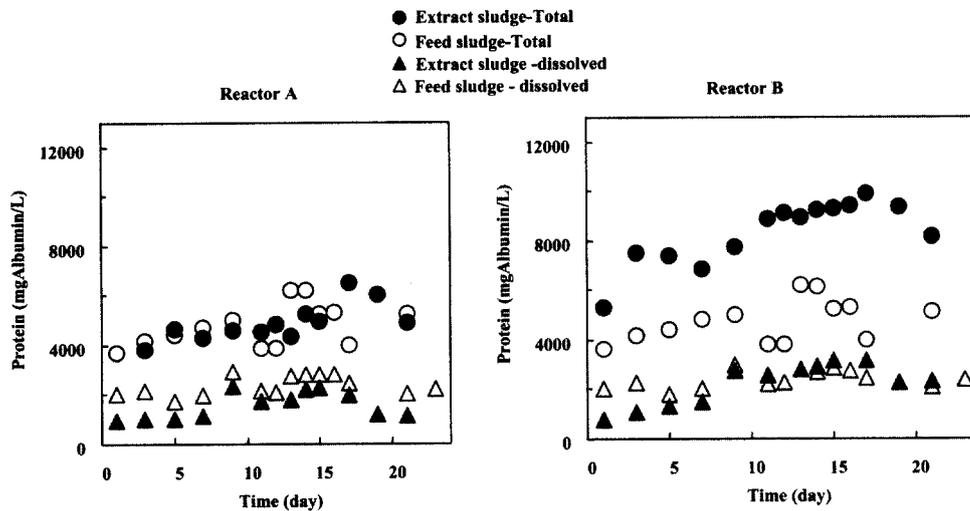


Fig. 10. The variation of protein concentration in reactor A and reactor B with respect to time passage.

생성균농도가 증가한 것으로 판단된다.

산 생성균의 농도증가에 동반하여 총 유기산 농도도 분리막을 적용한 발효조에서 훨씬 높은 것으로 나타났다. 결과적으로 분리막을 적용하여 발효조내의 산 생성균 농도를 증가시킴으로써 비교적 짧은 수리학적 체류시간 및 고형물 체류시간의 운전조건임에도 불구하고 높은 유기산의 회수가 가능한 것으로 판단된다.

Fig. 9 및 Fig. 10 에는 투입슬러지 및 발효슬러지의 시간에 따른 탄수화물 및 단백질 농도변화를 나타낸 것이다. 측정결과에 약간의 오차가 존재하지만 전체적으로 비교적 안정된 값을 나타내고 있다. 또한 탄수화물과 단백질의 이용 측면에서 탄수화물의 경우 용해성 탄수화물 농도와 전 탄수화물 농도의 차가 단백질의 경우보다 큰 것을 나타내고 있으며 이는 산 생성균이 이용하기 용이한 당당류 성분보다는 섬유질과 같은 이용하기 어려운 난분해성 물질이 슬러지에 많이 포함되어 있기 때문이라 사료된다.

실험개시 5일 이후부터의 기간동안 각 유기물 농도의 평균치를 Table 3 에 나타내었다. 부유고형물농도(SS)는 분리

막을 적용한 경우 27,753 (mg/L), 분리막을 적용하지 않은 경우가 16,210 (mg/L)로 분리막에 의해 발효조내 SS농도가 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 탄수화물의 경우 분리막을 적용하지 않은 경우 농도가 7,780(mg/L)로 감소율이 12%인 반면 분리막을 적용한 발효조의 경우 농도가 6,012 (mg/L)로 감소율이 32%로 나타나 분리막을 적용한 발효조의 감소율이 높은 것으로 나타났다. 이는 분리막의 적용으로 산 생성균의 농도가 높아지고 이에 따라 유기물인 탄수화물의 분해가 활발히 진행되었기 때문이라 판단된다. 반면 단백질의 경우 분리막을 적용한 경우의 농도가 4,332 (mg albumin/L)로 분리막을 적용하지 않은 경우보다 높은 농도를 나타내었다. 이는 분리막의 적용으로 발효조내의 산 생성균의 농도가 높아짐으로 인해 고형성 물질의 단백질 농도가 높아졌기 때문인 것으로 판단된다.

실험결과로부터 산 생성균의 유기물질 이용측면에서 일반적으로 탄수화물이 단백질보다 유기산으로의 전환속도가 빠르다고 보고되어 있으나 본 실험에서는 실제 슬러지에 포함된 탄수화물 성분 중에는 생물학적으로 분해가 어려운

Table 3. Average concentration of water quality in reactor A without membrane and a membrane-coupled reactor B

Parameter	Feed sludge	S.D.	reactor A		reactor B				
			suspension	S.D.	suspension	S.D.	Permeate	S.D.	
Suspended	SS (mg/L)	16,780	125	16,210	79	27,753	103	5	-
	VSS (mg/L)	13,132	114	12,708	98	18,907	88	0	-
	COD (mg/L)	12,165	90	9,132	26	15,257	109	-	-
	Carbohydrate (mg glucose/L)	8,879	59	7,780	40	6,012	17	-	-
	Protein (mg albumin/L)	2,320	37	2,486	30	4,332	26	-	-
Dissolved	COD (mg/L)	6,470	22	7,508	29	10,560	14	7,800	17
	Carbohydrate (mg glucose/L)	3,041	13	2,743	26	2,089	11	107	11
	Protein (mg albumin/L)	3,244	29	2,564	23	2,124	10	577	13
	Organic acid (mg/L)	58	7	808	6	1,810	10	1,780	20

셀룰로스 성분이 많이 포함되어 있고 이로 인해 고형성 물질과 용해성 물질의 농도차가 큰 것으로 나타났다. 따라서 슬러지로부터 유용한 용해성 유기물질의 회수 효율을 높이기 위해서는 이러한 생물학적 난분해성인 섬유성분의 처리가 중요하다고 할 수 있다.

분리막을 적용한 발효조 B의 경우 평균 유기산 농도가 1,780 (mg/L), 분리막을 적용하지 않은 발효조 A의 평균 유기산 농도가 808 (mg/L)로 분리막의 적용에 의해 약 2.2 배 정도의 높은 유기산 농도를 나타내었다. 분리막의 적용 유무에 따른 유기산 생성속도는 생성농도를 수리학적 체류시간으로 나누어 분리막을 적용하지 않은 발효조 A의 경우 16 (mg/L/hr), 분리막을 적용한 발효조 B의 경우 37(mg/L/hr)로 분리막을 적용한 발효조에서 높은 유기산 생성속도를 나타내었다.

4. 결론

액상 유기성 슬러지로부터 저급지방산의 회수를 위한 혐기성 분리막 시스템의 처리특성을 실험적으로 검토하였다.

일정조건하에서의 막투과 유속은 실험개시 12일 이후 0.2 ($m^3/m^2/day$)로 안정된 값을 나타내었으며 막투과유속의 회복을 위하여 실험기간동안 1M NaOH 수용액이외의 별도의 세정은 필요치 않았다.

분리막을 적용한 발효조의 경우, 평균 유기산 농도가 3,300 (mg/L) 로 분리막을 적용하지 않은 경우에 비하여 2.2 배 이상의 농도값을 보였으며, 또한 분리막을 적용한 발효조의 유기산 생성속도가 37 (mg/L/hr)로 적용하지 않은 발효조의 경우보다 높은 유기산 생성속도를 나타냈다. 이는 분리막에 의한 발효조내의 유기산 생성균의 농축으로 인하여 발효효율의 증가하였기 때문으로 판단된다.

실제 슬러지의 유기산 발효의 경우 생물학적 분해가 어려운 섬유성분이 많이 포함되어 있고 이로 인해 탄수화물보다는 단백질의 유기산으로 전환속도가 빠른 것으로 나타났다.

결과적으로 슬러지로부터의 유기산 회수에 있어 분리막

의 적용에 의해 보다 효율적이며 양질의 용해성 유기물의 회수가 가능함을 확인하였고 이는 슬러지의 혐기성처리에 있어 막분리의 유효성을 시사한다고 할 수 있다.

사 사

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업 (Eco-technopia 21)의 지원에 의해 수행되었으며 연구의 수행 및 실험 분석에 도움을 준 학생들에게 감사드립니다.

참고문헌

1. 김동하, 하수의 신고도처리시스템에 있어 막분리를 이용한 유기산 발효에 관한 연구, Kyoto University Doctoral Dissertation, Japan (1995).
2. 이기영, *첨단 환경기술*, 9(5), pp. 52-58 (2001).
3. 정건용, 박성희, 분리막을 이용한 찻잎물내 유효성분의 회수, *멤브레인*, 12(3), pp. 165-170 (2002).
4. Cooney, C. L., U. Holeschovsky, and G. Agarwal, New development in membrane processing for biochemical product recovery, *Proc. 2nd International Biotechnol. Conf. APBC*, pp. 35-42 (1990).
5. Kawayake, E., Y. Narukami, and M. Yamagata, Anaerobic digestion by a ceramic membrane enclosed reactor, *J. Ferm. Bioeng.*, 71, pp. 122-125 (1991).
6. Choo, K.-H., C.-H. Lee, U.-H. Pek, U.-C. Koh, S.-W. Kim, and J.-H. Koh, Characteristics of membrane filtration as post treatment to anaerobic digestion, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 3, pp. 730-738 (1992).
7. Bailey, A. D., G. S. Hansford, and P. L. Dolo, The enhancement of upflow anaerobic sludge bed reactor performance using crossflow microfiltration, *Water Research*, 28(2), pp. 291-295 (1994).
8. Dinopoulou, G., Rudd, T., and Lester, J.N. "Anaerobic acidogenesis of a complex waste-water, 1. The influence of operation parameters on reactor performance" *Biotechnol. Bioeng.*, 31(9), pp. 958-968 (1998).
9. Guerrero, L., Omil, F., Mendez, R. and Lema, J.M.

- Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein, *Water Research*, **33**(15), pp. 3281-3290 (1999).
10. Omstead, D. R. T. W. Jeffries, R. Nnughton, and H. P. Gregor, Membrane-controlled digestion: anaerobic production of methane and organic acids, *Biotech. Bioeng. Symp.*, **10**, pp. 247-258 (1980).
 11. Ross, W. R. H. A. De Villiers, J. Le Roux, and J. P. Barnard, Sludge separation techniques in the anaerobic digestion of wine distillery waste, *5th International Symp. on anaerobic digestion*, pp. 571-574 (1988).
 12. Shimizu, Y. M. Rokudai, S. Tohya, E. Kayawake, T. Yazawa, H. Tanaka, and K. Eguchi, Filtration characteristics of charged alumina membrane for methanogenic waste, *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, pp. 635-641 (1989).
 13. Somiya, I., Kim, D. H., and Tachiki Y., Evaluation of economy and treatment efficiency in advanced sewage treatment, *Journal of Japan Sewage Works Association (in Japanese)*, **31**(434), pp. 32-40 (1994).
 14. Miyata, T., Study on high rate VFAs fermentation with municipal coagulated sewage sludge, Master thesis, Kyoto University, Japan (1989).
 15. 田中康男, 膜分離法を組み込んだ都市下水処理, 用水と廢水, **29**(10), (1987).
 16. 松本幹治, 膜ろ過處理技術を利用した生物學的排水處理, 水質汚濁研究, **13**(2), (1990).