



## 초음파 전처리에 의한 슬러지 생분해성 영향 평가

### Effects of Ultrasonic Pretreatment on Sludge Biodegradability

김주현 · 이강훈 · Nguyen Hai · 염익태\*

Kim, Ju Hyun · Lee, Kang Hoon · Nguyen, Hai · Yeom, Ick Tae\*

성균관대학교 건설환경시스템공학과

(2011년 7월 12일 접수 ; 2011년 8월 10일 수정 , 2011년 8월 12일 채택)

#### Abstract

The impacts of ultrasonic pretreatment on the biodegradability of domestic sewage sludge were evaluated through a series of anaerobic digestion experiments in batch system. The gas and methane production from the sludge samples pretreated by an ultrasonic tool with different durations were measured with time. Although the biogas production increased with the extent of sludge solubilization and the period of ultrasonic pretreatment, the enhancement of sludge biodegradability was much more sensitive to the pretreatment for the relatively short periods. Most of the enhanced biodegradability by the pretreatment was appeared in the early stage of anaerobic digestion, less than 6 days. The maximum biogas production per day was observed between 4 to 6 days when the sludge was pretreated less than 10 minutes while it was obtained in the beginning for the sludge pretreated longer periods. The results suggest that the repeated alternation of low strength ultrasonic pretreatment and anaerobic digestion may be more effective than the combination of one time pretreatment for a relatively long period and following anaerobic digestion.

**Key words :** Ultrasonic pretreatment, Sludge reduction, Biodegradation, Anaerobic Digestion

**주제어 :** 초음파 전처리, 슬러지 감량, 생분해성, 혐기소화

#### 1. 서론

우리나라 하수 슬러지의 처리의 정책방향은 대부분 매립 처리에서 해양투기로 또 해양투기에서 다양한 재활용 방법으로 변화되어 왔다. 이 과정에서 슬러지의 처리단가도 지속적으로 상승하였으며 최근 해양투기를 실질적으로 금지하는 법안이 예고되면서 단순 처분이외의 다양한 재활용 방안들이 처리대안으로 제시되고 있다. 하지만 현재 검토되

고 있는 대부분의 재활용 방법들은 소각이나 부숙등을 전제로 한 방법들로 악취발생문제, 대기오염문제 등으로 인해 당장 실질적인 대안이 되기에는 여러 가지 제약이 따르고 있다. 이러한 현실에서 슬러지의 발생현장에서의 원천 감량화 방안들이 주목받고 있으며 이와 관련하여 다양한 전처리를 통하여 슬러지의 생분해성을 높이고 이를 기존의 생분해 공정과 연결하는 방식이 주목받고 있다. 기존의 슬러지 고형물 감량을 위한 방법으로 일반적으로 슬러지 소화가 많이

\* Corresponding author Tel:+82-31-299-6699, fax:+82-31-299-6693, E-mail: yeom@skku.edu(Yeom, I.T.)

활용되어 왔지만 생물학적으로 분해가 어려운 성분으로 구성되어 있는 슬러지의 특성상 고형물의 낮은 감량화율(25~35%)이 주요 문제점으로 지적되고 있다. 슬러지의 생분해도가 낮은 이유는 대부분의 고형물이 미생물로 구성되어 있는바 이들 미생물은 세포벽으로 둘러싸여 있어 다른 미생물에 의해서 섭취될 수 있는 기질의 형태로 용해되기 어렵기 때문이다. 따라서 기계적 처리, 화학적 처리 등 다양한 방법으로 슬러지를 처리해줌으로서 세포벽을 파괴하고 미생물을 용해성 기질로 전환시켜 생분해도를 높인 후 후속 생물학적 분해공정을 이용하여 분해시키면 슬러지를 효율적으로 감량할 수 있게 된다 (Bougrier et al., 2006). 이러한 방법의 특징은 생물학적으로 난분해성인 잉여슬러지에 에너지를 가함으로써 미생물을 포함한 고분자 유기물을 저분자화시켜 후속 생물학적 처리공정의 탄소원 및 영양원으로 재활용하여 전반적인 잉여슬러지 발생량을 저감시키는데 있다. 슬러지 생분해성을 높이기 위한 전처리법은 불밀처리, 고압처리, 초음파 처리, 알칼리 처리, 열처리, 오존산화, 효소첨가 등의 단일처리나 이들의 병합처리가 있다 (Muller et al., 2000; Weemaes et al., 2000). 이 중에 초음파 전처리는 하수슬러지를 분해하고 생분해성을 개선시키는데 적합한 기술로 Akin (2006) 등은 초음파 처리를 통해 슬러지 SCOD농도를 300배 증가시킬 수 있다고 보고하였다. Bougrier (2005) 등도 초음파 처리를 통해 SCOD농도를 증가시켜 가용화 정도를 최대 30%까지 증가시킬 수 있으며 초음파 전처리된 슬러지가 혐기소화에서의 생분해성을 향상시킨다고 보고하였다.

본 연구에서는 혐기소화의 효율성을 증대시키고자 초음파로 슬러지를 전처리할 경우 슬러지의 생분해도에 미치는 영향을 평가하고 이를 통하여 초음파 처리를 통한 슬러지 감량의 최적기준을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험 재료

본 연구에서의 전처리를 위한 슬러지로 경기도에 위치한 S 대학교내 하수처리시설의 반송슬러지를 사용하였다. 그리고 전처리된 슬러지의 생분해성을 평가하기 위한 혐기성 분해실험을 위하여 인천에 위치한 하수처리시설에서 잉여 슬러지 소화의 용도로 사용되고 있는 혐기슬러지를 채취하여 사용하였다. 전처리 슬러지와 혐기소화 슬러지의 특성은 Table 1에 보였다.

### 2.2 초음파 실험 장치

초음파 처리는 Figure 1에 나타난 Fisher Scientific사의 Sonic dismembrator, model 500을 사용하였다. 초음파 발생기의 주파수는 20kHz이고, 최대 전력은 400W인데 본 실험에서는 120W로 고정하였다. 시료 용기는 200mL의 비커를 사용하였고 초음파 장치의 Sonotrode의 위치는 시료 수면에서 2cm정도 잠기도록 하였다. 초음파 처리에 사용된 시료의 MLSS농도는 11,660mg/L이었고, 초음파 조사시간을 변화시키면서 TCODcr, SCODcr, TS, VS, TSS, VSS, pH, 입자분포 등 슬러지의 가용화와 특성을 나타내는 다양한 지표값들의 변화를 측정하였다. 초음파 조사시간만이 본 전처리의 변수이므로 실험 내내 초음파 조사밀도는 0.6W/mL로 유지되었다. 초음파 조사량은 보통 단위 무게의 SS에 대한 에너지 투입량으로도 종종 나타낼 수 있는데 본 실험에서 사용된 초음파 장치와 대상 슬러지의 SS에 근거해서 산출해 보면 초음파 조사시간 분당 3659 kJ/kg-TS으로 산정되었다. 본 실험에서 초음파 처리에 사용된 슬러지의 SS농도는 고정되었기 때문에 초음파 조사시간당 투입에너지는 변하지 않았다.

Table 1. 호기 반송슬러지 및 혐기슬러지 특성

(단위 : mg/L)

Parameter	Aerobic WAS	Anaerobic Sludge
TS	11880	66380
VS	8300	18980
TSS	11660	32560
VSS	8080	12700
TCODcr	10720	20740
SCODcr	54	2536
pH	7.16	7.28

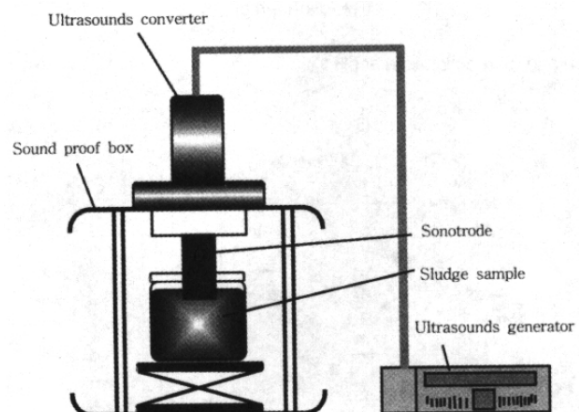


Figure 1. 초음파 실험장치의 개요도

초음파 처리를 하는 동안 최대 80°C까지의 온도 상승으로 인한 시료 내 수분의 일부가 증발되는 것을 감안하여 초음파 처리 후의 농도를 보정해 주었다.

### 2.3 혐기소화 생분해성 평가 실험

전처리된 슬러지의 생분해성을 정량적으로 평가하기 위하여 혐기소화슬러지로 식중하여 가스 발생량을 모니터링 하고자 하였다 (Michael et al., 2009; Liu et al., 2009). 혐기소화조 장치는 교반이 가능한 Water-Bath에 설치하였다. 각각의 소화조는 유효용적 500mL의 실험용 병에 전처리된 잉여슬러지 200mL과 혐기슬러지 200mL을 혼합하여 가동하였고, 혐기슬러지의 활성도를 유지하기 위하여 미생물 분해에 필요한 다양한 무기원소를 공급하기 위한 MSM(Mineral salts medium)을 첨가하였다. 전처리하지 않은 잉여슬러지에 MSM을 첨가한 것을 대조군(1)로 설정하였고, 혐기슬러지의 내생 성장에 의한 가스 발생량을 알아보기 위해 혐기슬러지 200mL만을 주입한 것을 대조군(2)로 지정하여 동시에 실험을 수행하였다. 혐기소화조의 pH는 7.0~7.4, 온도는 35~37°C를 유지하며 중온소화를 하였고, 소화조 내에서 충분한 교반이 이루어질 수 있도록 200RPM으로 교반하였다.

생분해성을 정량적으로 평가하기 위하여 혐기성 분해과정에서 발생하는 소화가스 포집하여 분석하였으며 Figure 2에 보인 것처럼 물 치환방식으로 소화가스를 포집하여 발생량을 측정할 수 있도록 하였다. 이때 소화가스 중 이산화탄소가 물에 녹아들어가는 것을 방지하기 위하여 HCL로 pH 2를 만들고 NaCl을 첨가하여 과포화 용액을 조성하였다. 포집장치는 500mL의 실린더를 소화조와 연결하였고, 소화가스의 성분을 분석하기 위해 Sampling port를 장착하여 소화가스를 채취하여 성분분석을 수행하였다.

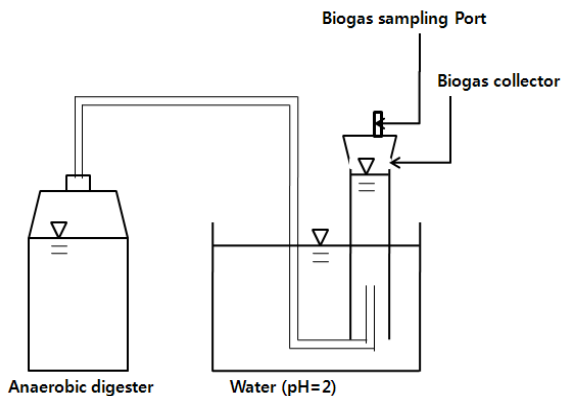


Figure 2. 혐기소화조의 개요도

혐기소화에 의해 발생하는 가스는 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 Shimadzu GC-17A를 사용하여  $CH_4$ 와  $CO_2$ 의 함량을 분석하였다. 운반가스는 초순도 헬륨을 이용하였고, 유속은 20mL/min으로 고정하였다. Injector와 Column, Detector의 온도는 각각 150°C, 50°C, 150°C로 유지하였다. 시료는 200μL를 채취하여 GC에 주입하였다.

### 2.4 가용화 평가 지표

전처리에 의한 슬러지의 가용화 효율을 평가하기 위한 지표로 가용화율을 사용하였다. 가용화란 입자성 부분이 용존성 부분으로 전환되는 것을 의미하며 초기 입자성 물질에 대한 전처리후의 용존성 물질의 변화량으로 계산된다. 용존성 물질은 용해성 COD(SCOD)의 증가량에 근거하여 측정하였다. 이 방법의 문제점은 전처리 과정에서 일부 유기물이 산화되어 무기화 되는 양이 포함되지 않는다는 점인데 이를 보완하기 위하여 휘발성 고형물(VSS)의 감량률을 이용할 수 있다. 하지만 고농도 슬러지의 경우 SS 측정값의 오차가 상대적으로 커서 비교차원에서만 활용하였다.

$$\text{가용화율(Solubilization)} = \frac{SCOD - SCOD_0}{TCOD_0 - SCOD_0} \quad (1)$$

$TCOD_0$  = 전처리하지 않은 잉여슬러지의 Total COD(mg/L)  
 $SCOD_0$  = 전처리하지 않은 잉여슬러지의 Soluble COD(mg/L)  
 $SCOD$  = 전처리한 슬러지의 Soluble COD(mg/L)

$$VSS\text{감량률} = \frac{VSS_0 - VSS}{VSS_0} \times 100 \quad (2)$$

$VSS_0$  = 전처리하지 않은 슬러지의 VSS(mg/L)  
 $VSS$  = 전처리한 슬러지의 VSS(mg/L)

## 3. 실험결과

### 3.1 초음파 전처리 가용화 실험

초음파 전처리 강도에 따른 슬러지의 가용화를 평가하기 위하여 초음파 처리시간을 증가시키면서 가용화 실험을 하였다. 초음파 조사시간에 따른 가용화율 변화를 보면 (Figure 3) 초기 20분정도까지는 지속적인 증가를 보이다가 이후 가용화율 증가가 매우 완만하게 증가하는 것을 알 수 있다. 대략적으로 20분정도의 초음파 조사를 통하여 19% 정도의 가용화율이 달성되며 이 시점이전에는 비교적 급격한 가용화가, 이후로는 완만한 가용화가 이루어지는 것

으로 볼 수 있다. 이러한 변곡점은 대부분의 다른 전처리에 서도 관찰되는 일반적인 현상으로 최적의 전처리 강도를 결정하는데 중요한 요인이라고 할 수 있다. 본 실험결과를 통해 추후 전처리 슬러지의 혐기성 생분해 실험을 위한 초음파 조사량은 슬러지 가용화율 20%가 적정한 것으로 평가되었으며 이는 120W에서 200 mL의 샘플 부피에 22분 동안 조사하는 것을 통해 달성되었다.

### 3.2 초음파에 의한 입자크기분포의 변화

초음파 전처리에 의한 입자 크기분포의 변화를 Figure 4에 보였다. 입자분포에 있어서 d50을 비교해본 결과 전처리 하지 않은 잉여슬러지는 d50이 31.7 $\mu$ m인데 비하여 20분 초음파 처리 후에는 d50이 15.6 $\mu$ m로 감소하였다. 한 가지 특기할 만한 점은 평균입자 크기의 감소는 대부분 초음파 처리 초기에 일어난다는 점이다. 이러한 결과는 플럭의 해체가 대부분 전처리 초기에 일어나기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 Feng (2008) 등은 슬러지의 초음파 가용화시 전처리 초기에 플럭 송이(floc cluster)가 흩어지고 느슨해지며 플럭이 해체됨에 따라 입자의 크기가 작아진다

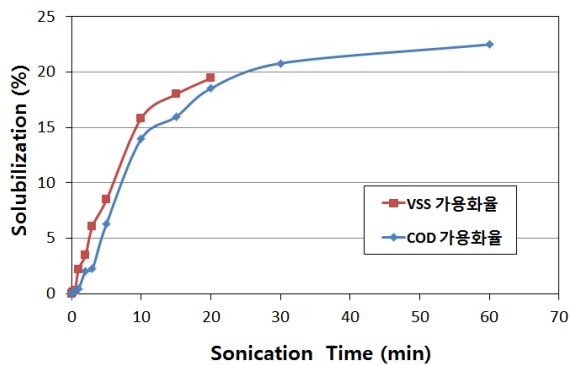


Figure 3. 초음파 조사시간에 따른 가용화율 변화

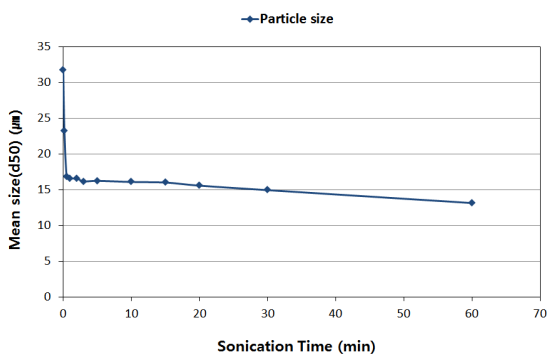


Figure 4. 초음파 조사시간에 따른 슬러지 평균입도의 변화

고 보고하고 있는 것과 일치하다.

### 3.3 초음파 가용화율에 따른 혐기소화 생분해성 변화

슬러지 전처리의 목적은 슬러지의 생분해성을 높여서 이후 생물학적 분해가 쉽게 일어날 수 있도록 해주는 것이다. 예를 들어 혐기소화는 크게 가수분해, 산생성, 메탄생성 단계로 구분할 수 있는데, 슬러지 전처리를 통해 혐기소화의 율속단계인 가수분해단계의 속도를 촉진시켜 전체 혐기소화효율을 크게 향상시킬 수 있다. 본 실험에서는 초음파 전처리에 따른 가용화율과 슬러지의 생분해성의 상관성을 보기위하여 혐기소화 실험을 수행하였다.

초음파 조사시간별 혐기소화에서의 소화가스 발생량과 메탄 발생량을 Figure 5와 Figure 6에 보였다. 초음파 처리한 슬러지가 전처리 하지 않은 슬러지에 비해 가스 발생량이 많았으며 가용화율이 높을수록 가스 발생량이 많았다. 특히 소화를 시작하고 초기 4일간의 가스 발생량은 20분간 초음파 처리한 슬러지가 137mL로 전처리하지 않은 슬러지 55mL에 비해 3배 정도 많은 수치를 보였다. 이렇게 초음파 처리에 따른 가스 및 메탄발생량의 차이는 대부분 초기에 나타나며 이는 전처리에 의해서 생성된 생분해물질은 매우 효과적으로 분해될 수 있음을 보여주고 있다. 또한 초음파를 1분만 조사한 경우와 20분 조사한 경우를 비교해 보면 투입에너지 대비 생분해 증가효율은 초음파를 단기간 조사한 경우가 훨씬 높다는 것을 알 수 있으며 특히 4일 내외의 초기분해효과를 보면 이러한 점이 더욱 명확하게 나타남을 알 수 있다. 결과적으로 Figure 3와 Figure 5,6을 비교해 보면 일반적으로 생분해도 향상의 지표로 쓰고 있는 가용화율과 생분해 촉진정도가 정성적으로는 비례하나 정량적으로는 반드시 비례하는 것이 아님을 알 수 있다. 예를 들어 초음파로 1분 처리시 가용화율은 미미한 수준이나 메

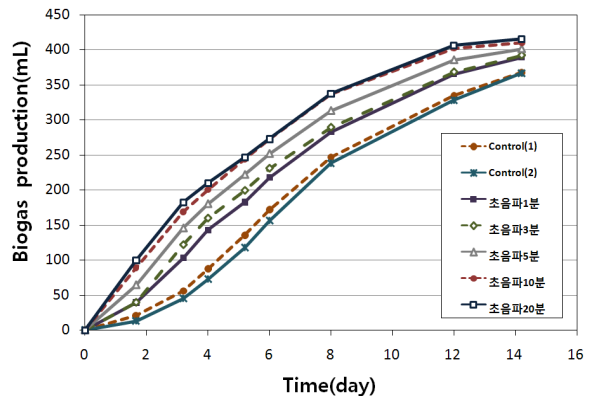


Figure 5. 초음파 조사시간 별 소화가스 발생량

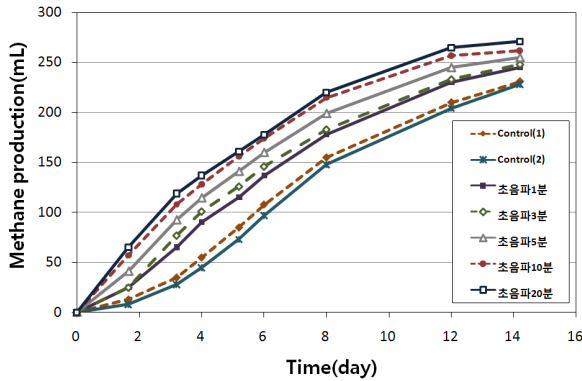


Figure 6. 초음파 조사시간 별 메탄 발생량

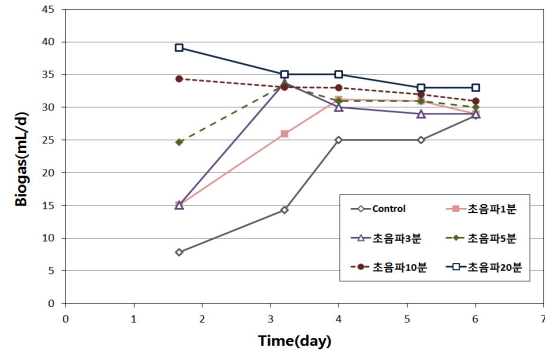


Figure 7. 초음파 조사시간에 따른 일별 가스발생량

Table 2. 초음파 조사시간 별 가스발생 특성

	초음파 조사시간					
	Control	1분	3분	5분	10분	20분
Disintegration						
COD 가용화율(%)	0	0.43	2.2	6.3	14	19
Gas production						
총 소화가스량(mL)	368	390	392	402	410	416
총 소화가스 수율 [Biogas(mL) /TCOD degraded(g)]	440	441	431	438	429	426
CH <sub>4</sub> (%)	62.8	63.9	65.2	65.5	67.9	68.2
메탄수율 [CH <sub>4</sub> (mL) /TCOD degraded(g)]	276	277	273	278	275	278

탄발생량은 초기 4일과 14일의 메탄발생량이 각각 90mL, 245mL로 전처리하지 않은 슬러지의 메탄발생량 55mL, 231mL에 비해 큰 증가율을 보였다. 이것은 초음파에 의한 슬러지 전처리가 고형물을 가용화 시키는 것 이외에도 기존 미생물 세포의 생분해성을 높이는 다른 기작이 있음을 암시한다. Figure 4에서 보이듯이 비교적 짧은 시간동안의 초음파 조사에 의해서 입자분포의 차이가 크게 달라지는 점도 이와 관련하여 시사하는 바가 크다고 판단된다.

Figure 7에서는 초음파 조사시간에 따른 일별 가스발생량을 정리해 보았다. 초음파 전처리 하지 않은 경우에는 S자형 주적 가스발생량 곡선에 상응하여 초기에 생분해 속도가 낮고 점차 증가하다가 다시 감소하는 전형적인 패턴을 보여주고 있다. 비교적 단시간 초음파를 조사한 경우도 비슷한 패턴을 보이고 있으나 앞에서도 언급하였듯이 초기 가스발생량이 전처리하지 않았을 경우보다 높게 나타나는 경향을 보이고 있다. 초음파를 10분이상 조사한 경우에는 혐

기소화 초기에 가장 높은 생분해성을 보이는 것을 알 수 있으며 이는 고형물의 기질화가 많이 진행되어 생분해성이 높은 기질이 초기에 쉽게 생분해 되는 것으로 해석할 수 있다. 혐기소화 시간이 6일 정도가 지난 후에는 전처리 여부 및 강도와 상관없이 가스발생량은 일정한 수준으로 수렴되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 초음파에 의한 슬러지 전처리의 효과는 혐기소화의 초기에 집중적으로 나타나는 것을 알 수 있다.

Table 2에는 초음파 조사시간에 따른 메탄 함량이 나타나 있다. 초음파 처리시간이 증가할수록 가용화율이 높아지고 혐기소화에서 발생하는 소화가스의 메탄함량은 약간씩 높아지는 것으로 나타났다. 반면 TCOD감소에 따른 소화가스 발생율은 초음파 조사시간이 증가하면서 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 두가지 측면이 서로 상충적으로 작용하면서 단위 유기물 분해에 따른 메탄발생량은 비교적 일정한 경향을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 초음파 처리시간의 변화에 따라 슬러지의 혐기소화속도가 어떻게 변화하는지를 평가함으로써 초음파 전처리에 따른 슬러지의 생분해도 영향을 평가하고자 하였다. 초음파 전처리는 슬러지의 가용화를 촉진시키며 혐기소화처리시 총가스발생량과 메탄가스 발생량을 모두 현저히 증가시키는 것으로 나타났다. 이 때 대부분의 가스발생량의 증가는 혐기소화의 초기에 나타났으며 6일 이후에는 전처리 여부나 전처리 강도가 가스발생량에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 단위 시간당 바이오가스 발생량은 전처리 하지 않거나 10분 이내 초음파 조사한 시료에서는 4-6일경에 최대값을 보여주었으며 10분이상 초음파 처리한 경우는 혐기소화 초기에 최대 발생량을 보여주었다. 한편 슬러지의 생분해도 증가는 초음파 전처리에 의한 슬러지 가용화율이 높을수록 더 큰 것으로 나타났으나 정량적으로 비례하지는 않았다. 즉 슬러지 가용화율은 초음파 조사시간에 대체적으로 비례하였으나 혐기소화에 의한 생분해도 증가는 초기의 짧은 시간동안의 초음파 처리에 매우 민감한 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉 초기 1분간 초음파 처리한 시료의 생분해도 증가가 20분간 처리한 시료의 생분해도 증가량의 절반수준이 될 정도로 초기 전처리의 효과가 월등한 것으로 나타났다. 이러한 결과에 근거해 볼 때 초음파 전처리에서는 슬러지의 가용화율만 보고 전처리의 효율을 평가하는 것은 정량적인 측면에서 적절하지 않다고 판단되며 생분해도 평가가 반드시 필요할 것으로 보인다. 또한 초음파에 의한 슬러지 저감공법에 있어서는 한번의 전처리를 통하여 슬러지의 저감량을 극대화하는 접근보다는 단위 에너지 투입량당 슬러지 저감효율을 기준으로 하는 최적화가 필요하며 본 연구의 결과는 고강도의 슬러지 전처리보다는 저강도의 전처리와 생분해가 반복되는 형태의 접근방법이 더 유리할 것으로 판단된다. 이러한 시사점은 현재 연속적인 슬러지 저감공정에 대한 후속연구를 통하여 구체적으로 검증실험을 진행하고 있다.

#### 참 고 문 헌

- Beril Akin, Samir Kumar Khanal, Shihwu Sung, David Grewell and J (Hans) van, Leeuwen. (2006) Ultrasound pre-treatment of waste activated sludge, *Water Science & Technology and Water Supply* Vol 6 No 6, pp.35-42 Q IWA Publishing
- C. Bougrier, H. Carrere., J.P. Delgenes. (2005) Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment, *Chemical Engineering Journal.*, **106**, pp.163 ~169
- C. Bougrier a, C. Albasi b, J.P. Delgenes a, H. Carrere a. (2006) Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability, *Chemical Engineering and Processing.*, **45**, pp.711~718.
- Feng, x., Lei, H., Deng, J., Yu, Q., and Li., H.(2008) Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically, *Chemical Eng. & Proc.* doi:**10.1016/j.cep.**
- Muller J. (2000), Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 2000, **41**(8), 123-130
- Weemaes, M, Grootaerd, H, Simoens, M, and Verstraete, W. (2000) Anaerobic Digestion of Oxonized Biosolids, *Wat. Res.*, **34**(8), pp. 2,330~2,336
- Michael B., Lee H. S., and Parameswaran P. (2009) Using a pulsed electric field as a pretreatment for improved biosolids digestion and methanogenesis. *Water environment research* v.81 no.8 , pp.831 ~ 839
- Liu C. ; Xiao B. ; Dauta A. (2009) Effect of low power ultrasonic radiation on anaerobic biodegradability of sewage sludge. *Bioresource technology* v.100 no.24 , pp.6217 ~ 6222