

최종 하수처리장 슬러지의 추가감량을 위한 슬러지 전처리 연구

Studies of Pretreatment Methods for Additional Reduction of Sewage Sludge

김 석 구¹⁾ · 김 자 현²⁾ · 임 준 혁³⁾ · 이 제 근²⁾ · 이 태 윤[†]

Seogku Kim · Jahyun Kim · Junhyuk Lim · Jeakun Lee · Taeyoon Lee

Received: March 20th, 2014; Revised: June 17th, 2014; Accepted: August 12th, 2014

ABSTRACT : In this study, biochemical methane potential test was conducted to estimate ultimate methane and carbon dioxide yield for anaerobic digestion and pretreatment with sewage sludge cake. Two of 0.2 % TS of sewage sludge cakes were treated with 5M NaOH or sonication of 0.51 W/mL during 30 min respectively. Another sample was treated simultaneously with NaOH and sonication in same condition. Then, initial soluble COD increased from 33.1 mg/L to 494 mg/L. After BMP test, methane production ranged from 3.12 and 84.2 mL CH₄ per g of Volatile Solid (VS) and 9.2 and 13.5 mL CO₂ per g of Volatile Solid (VS) for carbon dioxide. In other tests, injection of nutrient media or sludge supernatant produced 73.1 and 73.8 mL CH₄ per g of Volatile Solid (VS) and 11.2 and 13.6 mL CO₂ per g of Volatile Solid (VS) respectively. When BMP test finished, 62 % of initial volatile solids decreased to 33.8~45.4 %. Simultaneous pretreatment increased soluble COD, reduction rate of volatile solids and digestion efficiency than those for alkaline and ultrasonic pretreatment.

Keywords : Sewage sludge cake, BMP test, Alkaline treatment, Ultrasonic pretreatment, Methane

요 지 : 본 연구는 부산시 남부하수처리장의 탈수슬러지를 이용하여 전처리에 따른 분해 및 혐기성 상태에서의 최종 메탄 및 이산화탄소 발생량을 평가하기 위해 Biochemical Methane Potential(BMP) 실험을 실시하였다. 초기 1 % TS 농도의 탈수슬러지를 각각 30분 동안 5M NaOH를 이용하여 알칼리 전처리를 실시하였고 초음파 전처리는 30분 동안 조사밀도를 1.5 W/mL로 조절하여 실시하였으며 알칼리와 초음파 전처리를 병합한 동시 전처리를 시행하였다. 그에 따라 SCOD 값이 초기 33.1 mg/L에서 최대 494 mg/L로 증가하였다. 또한 BMP 실험을 실시한 결과 31.2~84.2 mL CH₄/g VS, 9.2~13.5 mL CO₂/g VS로 나타났다. 영양배지와 상등액 슬러지를 주입여부에 따른 BMP 실험을 실시한 결과 각각 73.1, 73.8 mL CH₄/g VS, 11.2, 13.6 mL CO₂/g VS으로 나타났으며 모델 값과는 큰 차이를 보이지 않았다. BMP 실험을 종료 후 VS를 분석한 결과 초기 62 %에서 33.8~45.4 %로 감소하였다. 알칼리, 초음파 전처리보다는 동시 전처리가 메탄발생량과 SCOD 값을 증가시켰으며 VS 감소율이 증가하여 혐기성 소화율이 향상되었다.

주요어 : 탈수슬러지, BMP 실험, 알칼리 전처리, 초음파 전처리, 동시 전처리

1. 서 론

2011년 기준으로 전국 505개소 하수처리시설에서 연간 3,095,948 m³의 하수슬러지가 발생하고 있다(Ministry of environment, 2012). 슬러지 발생량은 매년 증가하고 있으며 해양배출이 금지됨에 따라 하수슬러지를 재활용, 육상매립, 해양투기 등의 방법으로 처리하거나 고화, 건조시켜 연료화하여 소각, 탄화시키는 방안이 마련되고 있다. 또한 하수슬러지를 혐기성 상태에서 소화시켜 발생된 메탄가스를 이용하여 발전, 도시가스 혼입, 차량 연료화 등으로 바이오가스로 활용하거나 소화를 통한 슬러지 감량화를 추진하고 있다(Kim, 2012).

현재 혐기성 소화는 슬러지의 감량화 방법으로 가장 보편적으로 이용되고 있으며 슬러지의 감량, 안정화는 자원재활용이나 비용 측면에서 매우 가치가 높은 것으로 보이고 있다(Kim, 2013). 혐기성 소화는 크게 가수분해, 초산생성 및 메탄생성 단계로 나누어진다. 첫 번째 단계인 가수분해는 고분자 유기물질이 용해성 유기물질로 분해되는 과정으로 전체 혐기성 소화공정을 지배하는 율속 단계로 알려져 있다(Eastman & Ferguson, 1981; Namkung & Jeon, 2010). 따라서 미생물의 세포벽을 파괴하여 가수분해를 촉진시키기 위해 많은 전처리 방법이 연구되고 있다(Appels et al., 2008). 그중 화학약품을 사용하는 알칼리 처리는 슬러지의 용해도를 증가시켜 용존성 유기물 농도를 증가시키며, 이는

1) Construction Environment Research Team, Korea Institute of Construction Technology

2) Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

3) Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

† Department of Environmental Engineering, Pukyong National University (Corresponding Author : badger74w@pknu.ac.kr)

바이오가스 생산의 증가로 이어진다. 그리고 초음파 전처리는 슬러지 세포를 파괴시킬 수 있는 가장 강력한 방법으로 알려져 있으며 보통 20 kHz~100 kHz 영역의 초음파를 이용하여 공동현상을 발생시켜 국지적으로 온도가 수천 도까지 올라가고 압력이 1,500 bar에 도달하는 극한 조건을 만든다. 그리고 초음파 전처리와 함께 알칼리 전처리를 하면 NaOH가 세포벽을 약화시켜 초음파 처리에 의한 세포 파괴가 더 쉬워져 혐기성 소화 성능이 향상되는 것으로 보고되었다(Namkung & Jeon, 2010). 효율적인 전처리는 소화 과정을 가속화 시키고 슬러지 고형물의 용해도를 높여준다. 또한 바이오가스의 양을 증가시키며 최종 잔여 슬러지의 양까지 감소키는 장점을 지니고 있다(Cho et al., 2014).

본 연구에서는 NaOH를 이용한 알칼리 전처리와 초음파를 이용한 전처리 기법을 사용하여 혐기성 소화를 시도하였다. 각 전처리 기법을 개별 적용하였으며 또한 두 가지 전처리 기법을 같이 적용 시 처리효율이 증가한 연구를 기반으로 알칼리와 초음파 전처리를 같이 적용하여 혐기성 소화를 수행하였다(Jin et al., 2008). 또한 최종 메탄 및 이산화탄소 발생량, 반응속도상수를 알아보기 위해 Biochemical Methane Potential(BMP) 실험을 실시하였으며 유기물의 혐기성 분해에 관여하는 미생물의 대사활동에 필수적인 영양물질, 미량 금속, 완충능력이 충분히 공급되도록 제조된 영양배지를 사용하였다. 일부 실험에서는 영양배지 대신 하수처리장 상등액을 사용하여 상등액이 영양배지를 대체할 수 있는지에 대한 실험도 수행하였다.

본 연구는 하수처리장에서 발생된 슬러지의 추가 감량화를 통해 처리 및 재활용 가능성을 높이기 위해 진행이 되었으며, 이를 위해 하수처리장에서 발생된 탈수슬러지를 연구에 이용하였다. 이는 탈수슬러지가 함수율을 제외하고는 최종 발생된 슬러지와 성분이 유사하기 때문이었다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서 사용된 초음파 장치는 미국 Sonics & Materials에서 제작한 ultrasonic processor VC 750 모델로서 20 kHz의 원형 진동자 형식이며 최대 출력이 750 Watts이다.

전처리에 사용된 탈수슬러지는 부산광역시 환경시설공단 남부사업소에서 채취하였다. 남부사업소는 주로 생활하수를 처리하며 처리규모는 334,126 m³/일이고 발생하는 탈수슬러지의 양은 85 m³/일이다. 발생하는 탈수슬러지는 주로 매립에 의해 처리된다. 이때 채취된 탈수슬러지는 실험

실로 운반하여 4 °C에서 냉장보관 후 실험을 실시하였다. 혐기성 미생물을 접종하기 위한 식중액을 준비하기 위해 부산광역시 환경시설공단 남부사업소에서 2차 소화 슬러지를 채취하였다. 남부사업소는 표준 활성슬러지법을 이용하여 하수를 처리하며 중온혐기성 소화법으로 슬러지를 처리한다. 채취된 2차 소화 슬러지는 실험을 위해 중력 침전한 후 상등액을 모아 미생물 식중액에 사용하였다.

2.2 실험 방법

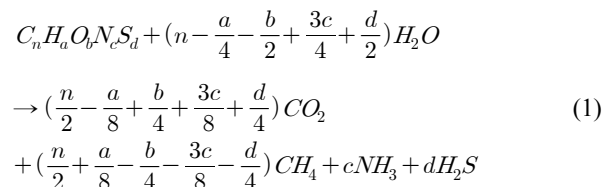
2.2.1 슬러지의 물리·화학적 특성 분석

시료의 기본적인 특성을 파악하기 위해 실험에 사용된 탈수슬러지와 2차 소화슬러지에 대하여 Total Solids(TS), Volatile Solids(VS), pH를 분석하였다. 폐기물공정시험법에 따라 TS는 슬러지를 105~110 °C에서 건조하여 수분을 증발시켜 측정하였으며, VS는 먼저 수분을 제거한 후 600 °C에서 휘발분을 연소하여 측정하였다. pH는 EcoMet pH/Temperature(Istek, Korea)를 사용하여 분석하였다.

퇴적물의 원소분석은 충분히 건조된 시료를 200 mesh 이하로 분쇄한 후 Vario Macro and Micro Elemental Analyzer(Elementar, Germany)를 이용하여 수행되었다.

2.2.2 원소분석 및 이론가스 발생량 예측

이론적 가스발생량은 슬러지의 원소분석 결과를 토대로 확장된 유기물의 분해 반응식 Eq. (1)을 이용하여 이론적인 가스 발생량을 계산하였다(Tchbanoglous et al., 1993; Owen et al., 1979; Shin et al., 2011). 이 식은 유기물질의 성분 중 질소와 황이 포함되어 있을 경우 이용되며 메탄과 이산화탄소, 암모니아, 황화수소를 추정 할 수 있다. 탄소와 수소의 몰 함량이 높은 유기물에서는 메탄 수율이 상대적으로 크게 평가되지만, 유기물의 화학 조성 중에서 산소와 질소 성분은 이산화탄소의 생성 분율과 관계가 깊은 것으로 알려져 있다(Song et al., 2010).



여기서 n = C의 함량(%)/12, a = H의 함량(%)/1, b = O의 함량(%)/16, c = N의 함량(%)/14, d = S의 함량(%)/32을 의미한다.

2.2.3 시료 전처리 및 BMP 실험

본 실험은 S, ahinkaya & Sevimi(2013)의 방법을 수정하여 1 % TS 농도의 탈수슬러지를 이용하여 알칼리 전처리, 초음파 전처리, 동시 전처리를 진행하였으며 전처리 방법에 따른 탈수슬러지의 분해 특성에 미치는 영향을 알아보고자 SCOD(Soluble COD)의 변화와 혐기성 소화 처리 후의 VS를 측정하였다. 또한 BMP 실험을 통해 전처리에 따른 메탄과 이산화탄소 발생량을 알아보았다.

1 % 농도의 탈수슬러지 시료는 100 mL의 비커에 탈수슬러지 4.76 g을 넣은 후 증류수로 희석하여 제조하였다. 먼저 알칼리 전처리는 슬러지 분해에 있어 가장 효과적인 알칼리 시약으로 알려져 있는 sodium hydroxide(NaOH)를 사용하여 실험을 진행하였다(López Torres & Espinosa, 2008). 탈수슬러지 시료에 NaOH 투입량을 0.05 mol/L로 하여 30분간 방치하였다.

초음파 전처리는 초음파 기계를 이용하여 1.5 W/mL의 강도로 조절한 후 탈수슬러지 시료에 30분 동안 조사하였다.

동시 전처리는 NaOH를 0.05 mol/L로 투입하는 동시에 초음파를 1.5 W/mL로 30분 동안 조사하였다. 전처리를 한 탈수슬러지 시료는 0.45 μm의 membrane filter로 여과한 후 COD meter(HV-607, Central. Kagaku Corp, Japan)를 이용하여 산성법에 의하여 SCOD를 측정하였다.

1차 BMP 실험은 전처리한 1 % TS 농도의 탈수슬러지를 이용하여 진행하였다. BMP 실험 전 시료의 pH에 대한 영향을 받지 않기 위해 5 N H₂SO₄을 이용하여 pH를 7.5로 조절하였고 영양배지는 Shelton & Tiedje(1984)의 실험방법에 따라 제조하였다. 총용량 625 mL의 유리병을 5개 준비하여 공시료의 유리병에는 영양배지 300 mL, 식종액으로 2차 소화슬러지 상등액 30 mL를 주입하였다. 나머지 유리병에는 동일하게 영양배지, 2차 소화슬러지 상등액을 주입 후 전처리 하지 않은 탈수슬러지, 알칼리, 초음파, 동시 전처리를 실행한 탈수슬러지 시료 각각 100 mL를 주입하여 실리콘 마개로 밀봉한 후 35 °C에서 배양하였다. 이때 시료는 625 mL의 유리병 안에서 영양배지와 소화슬러지 상등액으로 희석되어 TS가 1 %에서 0.2 %로 감소하였다.

2차 BMP 실험은 영양배지의 주입여부에 따른 메탄 및 이산화탄소 발생량을 알아보기 위해 7.5 % TS 농도의 탈수슬러지를 이용하여 전처리 후 실험을 진행하였다. BMP 실험 전에 7.5 % TS 농도의 탈수슬러지 시료는 500 mL의 플라스크에 탈수슬러지 142.8 g을 넣고 증류수 300 mL로 희석하여 만들었다. 시료에 초음파를 0.75 W/mL로 조절하여 60분 동안 조사하는 동시에 0.5 mol/L NaOH을 주입한 후 5 N H₂SO₄을 이용하여 pH를 7.5로 조절하였다.

2개의 유리병을 질소가스로 치환시킨 다음, 한 유리병에

는 영양배지 300 mL, 식종슬러지 상등액 30 mL, 전처리한 슬러지 시료 100 mL를 채취하여 주입하고 나머지 유리병에는 식종슬러지 상등액 330 mL와 전처리한 슬러지 시료 100 mL를 주입한 후 실리콘 마개로 밀봉한 후 35 °C에서 배양하였다. 이때 시료는 625 mL의 유리병 안에서 주입된 영양배지와 소화슬러지 상등액으로 희석되어 TS가 7.5 %에서 1.7 %로 감소하였다.

2.2.4 가스발생량 및 농도 분석

총 가스 발생량은 실리콘 마개(silicon cap)에 유리제 syringe와 마노미터를 이용하여 마노미터 내의 액이 압력차로 인해 발생한 액면차를 측정하였다. 또한 가스 내 메탄 및 이산화탄소 농도는 GC용 syringe로 0.1 mL의 시료를 채취 후 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatograph, HP 5890 series II, USA)를 이용하여 메탄과 이산화탄소의 농도를 측정하였다. 칼럼은 8 ft × 1/8 inch stainless steel column with porapak Q(80/10 mesh)였고, Song et al.(2010)에 따라 운반기체로 헬륨가스를 사용하였으며 운반속도는 50 mL/min으로 조절하였고 표준가스는 CH₄ 45.4 %, CO₂ 44.6 %, H₂ 3 %, N₂ 7 %인 가스를 사용하여 분석하였다.

BMP 실험을 통한 누적 메탄 및 이산화탄소 발생량곡선이 역 L 형태의 경우 최종 메탄 및 이산화탄소 수율과 반응속도상수는 Eq. (2)와 같은 first order equation을 이용하여 산정하였다.(Kang et al., 2013).

$$B = B_u (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

여기서

B_u = ultimate methane or carbon dioxide yield(mL CH₄/g VS)

B = accumulated methane or carbon dioxide yield(mL CH₄/g VS)

k = kinetic constant(day⁻¹)

t = time(day)

누적 메탄 및 이산화탄소 발생량곡선이 S 형태의 경우 최종 메탄 및 이산화탄소 수율과 반응속도상수는 Eq. (3)과 같은 modified Gompertz equation을 이용하여 산정하였다(Lee & Park, 2008).

$$B = B_u \cdot \exp[-\exp(k \cdot (\lambda - t) + 1)] \quad (3)$$

여기서

λ = Lag growth phase time(day)

3. 실험 결과 및 토론

3.1 대상 시료의 물질 특성

Table 1에 본 실험에 사용한 탈수슬러지와 2차 소화슬러지의 TS, VS, 그리고 pH 분석 결과를 제시하였다. 탈수슬러지는 21.4 %의 고형물 함량을 가지며 혐기소화공정에서 바이오가스로 전환되는 유기물 지표인 휘발성 고형물은 총고형물 함량 대비 62.3 %로 분석되었다.

탈수슬러지의 C, H, O, N, S 원소분석 결과 건 기준으로 C = 28.4 %, O = 23.8 %로 나타났으며 H = 4.5 %, N = 4.8 %, S = 0.7 %로 상대적으로 낮은 함량을 지니고 있음을 알 수 있다. 원소분석 결과값을 화학양론 Eq. (1)에 대입하여 이론적 가스발생량이 CH₄(446.97 mL/g VS), CO₂(404.93 mL/g VS), NH₄(124.4 mL/g VS), H₂S(7.35 mL/g VS)임을 알 수 있었다. 또한 원소분석 결과를 바탕으로 C/N 비는 5.9로 나타났다. 대부분의 주거시설 및 건물에 정화조가 설치되어 있어 일부 유기물들이 분해되어 실제 하수처리장의 유입수의 C/N 비가 낮게 나타난다(Kang et al., 2010). Karthikeyan & Visvanathan(2012)과 Kim et al.(2013)은 혐기성 소화공정을 위한 최적의 C/N 비가 20~30이라고 보고하였다. 본 연구에서의 C/N 비는 혐기소화에서의 최적의 C/N 비보다 낮은 값으로 이는 메탄 및 이산화탄소 발생에 영향을 끼칠 것으로 판단된다.

3.2 전처리에 따른 SCOD, VS 변화

전처리에 따른 0.2 % TS 농도의 탈수슬러지 상등액의 SCOD 값은 Fig. 1에 나타나 있다. 전처리를 하지 않은 탈수슬러지의 SCOD 값이 33.1 mg/L인데 반해 알칼리(5M NaOH, 30분) 전처리 시 SCOD가 332 mg/L, 초음파(1.5 W/mL, 30분) 전처리의 경우 284 mg/L, 동시 전처리의 경우 SCOD 값이 494 mg/L로 가장 높으며 초기 SCOD 농도보다 약 14배 증가함을 알 수 있다. Jun et al.(2011)에 의하면 초기 SCOD 농도가 16 mg/L일 때 초음파 처리(20 kHz, 30min)의 경우 248 mg/L, 알칼리(40 meq/L)를 첨가하고 초음파 처리의 경우 360 mg/L로 나타났다. 또한 동시 처리 경우 처리시간이 20분 이후에 급격히 증가하였으며 효과적인 처리시간이 30

Table 1. Characteristics of sewage sludge cake and second digested sludge

	Sewage sludge cake	Second digested sludge
Total Solids (%)	21.4	3.6
Volatile Solids (% of TS)	62.3	63.9
pH	6.21	6.69

분 또는 그 이상이라고 보고하였다. 또한 Han & Lee(2009)에 의하면 처리하지 않은 슬러지의 SCOD 농도가 172 mg/L인 경우 초음파(282.4 kW/kg TS, 0.024 W/mL)와 알칼리(5N KOH, 1시간)를 단독 처리한 상등수의 SCOD는 각각 최대 3,240 mg/L와 3,366 mg/L로 나타내었으며 알칼리와 초음파를 병행하여 수행한 경우 최대 6,983 mg/L의 SCOD 값을 나타내었다고 제시하였다. 본 연구와 마찬가지로 알칼리와 초음파를 병행하는 동시 전처리가 알칼리를 투여해 초기에 가수분해 작용이 일어나 효율이 증가한 것으로 판단된다.

또한 전처리가 소화율 개선에 미치는 영향을 알아보기 위해 BMP 실험 전후의 VS의 값을 알아보았다. BMP 실험 전의 VS의 값은 TS의 62.3 %로 나타났다. BMP 실험 후의 VS의 값은 전처리를 하지 않은 경우 TS 기준으로 45.4 %, 알칼리 처리는 40.6 %, 초음파 처리는 43.5 %, 동시 전처리는 39.2 %로 초음파 전처리보다는 알칼리 전처리가 VS 감량에 효과적이며 동시 전처리를 시행할 경우 가장 큰 VS 감량을 보이고 있다.

따라서 전처리를 하였을 때 전체적으로 시료의 용해도가 증가하며 VS의 감량이 높아지는 것을 알 수 있으며, 특히 동시 전처리를 하였을 경우 SCOD 값이 가장 크며 VS 감량이 가장 높아 탈수슬러지의 추가 혐기성 소화에 효과적이라 할 수 있다.

3.3 누적 메탄 및 이산화탄소 발생량

Fig. 2는 TS의 농도가 0.2 % 일 때 알칼리(NaOH), 초음파, 동시 전처리를 실시한 후 BMP 실험을 통해 측정된 누적 메탄 및 이산화탄소의 발생량을 나타낸다.

메탄은 8일 이후에 더 이상 발생하지 않았으며 전처리하지 않았을 경우 31.2 mL CH₄/g VS, 알칼리 전처리는 72.0 mL CH₄/g VS으로 증가하였으며, 초음파 전처리는 57.2 mL

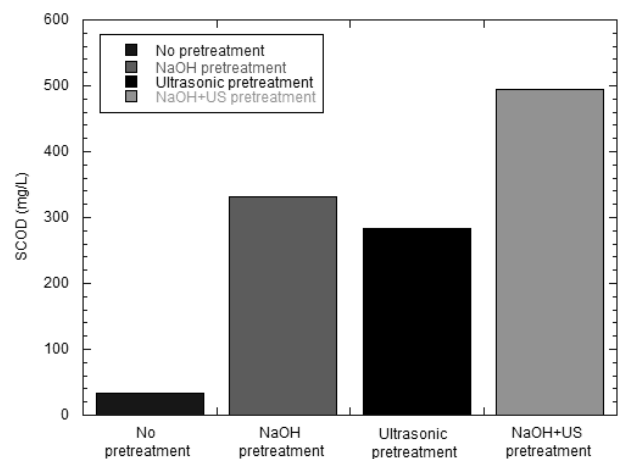


Fig. 1. Concentrations of soluble COD for sewage cake under different pretreatment conditions

CH₄/g VS으로 증가하였다. 동시 전처리는 84.2 mL CH₄/g VS으로 나타났다. 동시 전처리의 경우가 단독으로 전처리 실시하였을 때보다 누적 메탄발생량이 높은 것을 알 수 있다. Şahinkaya & Sevimli(2013)에서도 초음파(1.5 W/mL, 4,500 kJ/kg DS, 30분) 단독 전처리의 경우 메탄발생량이 6.9 %, 알칼리(0.05N NaOH)와 초음파를 병행한 경우 11.8 %로 증가하였다고 제시하였다. 이와 같은 결과로 본 연구에서도 단독 전처리를 한 경우보다 알칼리, 초음파 전처리를 병행하여 실시한 경우가 탈수슬러지의 메탄발생량이 증가함을 알 수 있다.

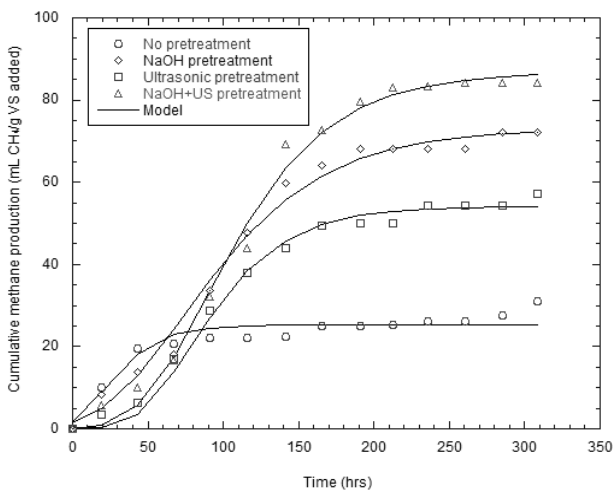
누적 이산화탄소 발생량은 전처리하지 않았을 경우(9.2 mL CO₂/g VS), 알칼리 전처리(7.5 mL CO₂/g VS), 초음파 전처리(13.5 mL CO₂/g VS), 동시 전처리(11.2 mL CO₂/g VS)로 나타났다.

Fig. 3에 TS의 농도가 1.7 % 일 때 동시 전처리를 실시한 후 유리병에 전처리를 거친 탈수슬러지와 함께 영양배지를

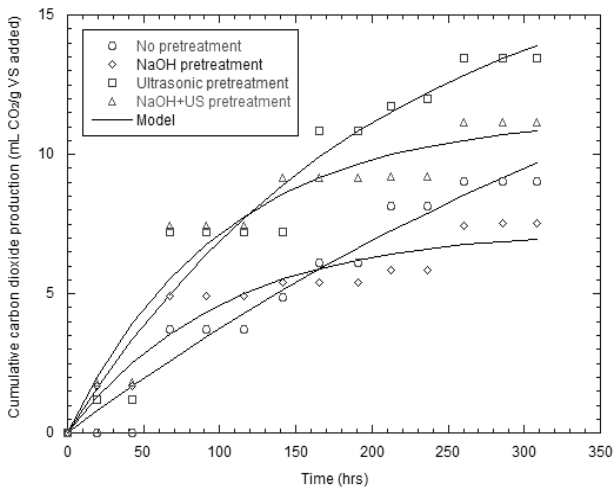
주입한 시료와 영양배지 대신 2차 슬러지 상등액을 주입한 시료의 누적 메탄 및 이산화탄소의 발생량을 나타내었다.

6일 이후에 메탄이 발생하기 시작했으며 15일까지 메탄 발생량이 급격하게 증가하였다. 영양배지를 주입하였을 경우와 슬러지 상등액을 사용하였을 경우에 메탄발생량은 각각 73.1 mL CH₄/g VS와 73.8 mL CH₄/g VS으로 큰 차이를 보이지 않았다. 이산화탄소 발생량은 영양배지를 주입하였을 경우(11.2 mL CO₂/g VS), 슬러지 상등액의 경우(13.6 mL CO₂/g VS)로 나타났으며, 슬러지 상등액을 주입하였을 때 발생량이 약간 높았다.

1.7 % TS의 경우 영양배지를 주입할 때보다 슬러지 상등액을 주입한 경우가 메탄발생량이 약간 높으며 0.2 % TS와 비교할 때 초기 가스 발생속도는 느리나 약 30일 동안 장기적으로 메탄이 발생하였다. Fernández et al.(2010)에 의하면 도시 고형 폐기물을 이용한 중온 건식 혐기성 반응기에서 20 % TS의 경우 14일, 30 % TS의 경우 28일부터 메탄이 생성되

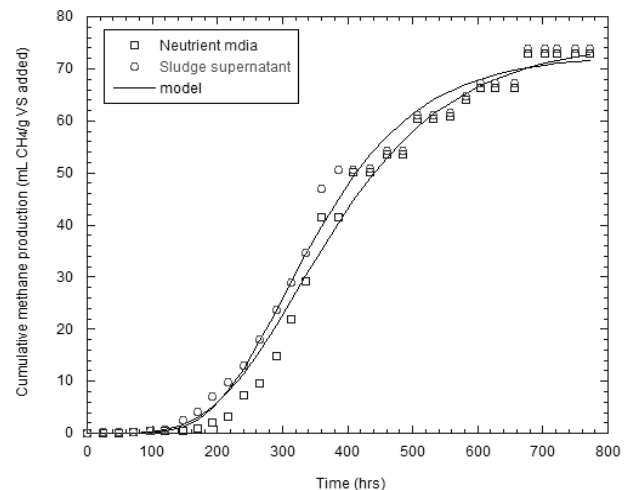


(a)

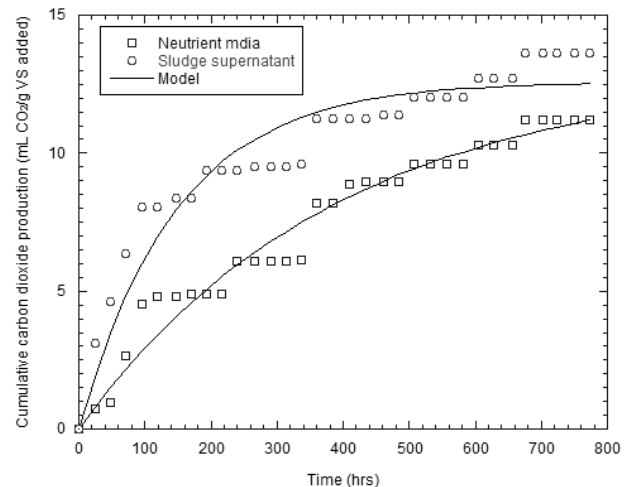


(b)

Fig. 2. Cumulative methane and carbon dioxide production from biochemical methane production test for 0.2 % TS



(a)



(b)

Fig. 3. Cumulative methane and carbon dioxide production from biochemical methane production test for 1.7 % TS

기 시작했다고 제시하였다. 이러한 결과와 같이 본 연구에서 높은 TS 농도의 BMP 실험의 경우 0.2 % TS의 실험에 비해 바이오가스의 초기 발생시간이 늦어졌으며 실험종료까지 보다 긴 시간이 필요함을 알 수 있었다.

Table 2는 누적 메탄 및 이산화탄소 생산 곡선 자료를 Modified gompertz equation과 first order equation을 이용하여 최종 메탄 및 이산화탄소 수율과 반응속도상수를 알아보았다.

TS의 농도가 0.2 % 일 때 누적 메탄 생산 곡선에서 Modified gompertz equation을 이용하여 알칼리, 초음파, 동시 전처리는 각각 1.0, 1.2, 1.8 day의 지체기를 가지는 것을 알 수 있다. 최종 메탄 수율은 전처리하지 않은 경우(25.4 mL CH₄/g VS), 초음파 전처리(55.26 mL CH₄/g VS), NaOH 전처리(72.41 mL CH₄/g VS), 동시 전처리(86.89 mL CH₄/g VS) 순으로 나타났으며 탈수슬러지의 알칼리, 초음파, 동시 전처리는 혐기성 소화 시 최종 메탄 수율을 증가시킨다고 볼 수 있다. 반면 TS의 농도가 1.7 % 일 때 영양배지를 주입하였을 경우와 슬러지 상등액의 경우의 지체기는 각각 9.2, 7.3 day이며 상대적으로 긴 지체성장시간을 보이기 때문에 first-order equation을 이용하여 최종 메탄 수율을 추정하는 것은 불가능하였다. 최종 메탄 수율은 영양배지를 주입하였을 경우(72.55 mL CH₄/g VS), 슬러지 상등액의 경우(74.10 mL CH₄/g VS)로 나타났다. Lee & Park(2008)에 의하면 초음파 전처리 전의 하수슬러지의 경우 지체기, 메탄 발생 속도 및 최종 메탄 수율이 각각 6 d, 11.6 mL CH₄/g VS·d, 211.3 mL CH₄/g VS로 나타났으며 초음파를 이용한 전처리 후의 시료는 각각 3.9 d, 19.1 mL CH₄/g VS·d, 294.3 mL CH₄/g VS으로 나타났다고 제시하고 있다. 또한 Sambusiti et al.(2012)에 의하면 알칼리(40 °C, 24 hr, 10 % NaOH) 전처리의 경우 메탄 발생 속도 상수 및 최종 메탄 수율이 0.15/d, 최대 319 mL CH₄/g VS로 나타났으며, 전처리하지 않은 경우 0.11/d, 최대 276 mL CH₄/g VS로 나타난다고 보고하고 있다.

반면 이산화탄소의 경우 배양초기에 누적 생산 곡선이 급격한 증가를 나타내어 혐기 미생물의 대수증식기의 성장 특성 해석에 유리한 first order equation을 이용하였다. 최종 이산화탄소 수율은 TS의 농도가 0.2 % 일 때 알칼리 전처

리(7.3 mL CO₂/g VS), 동시 전처리(13.0 mL CO₂/g VS), 초음파 전처리(17.9 mL CO₂/g VS), 전처리하지 않았을 경우(22.7 mL CO₂/g VS) 순으로 나타났다. 또한 TS의 농도가 1.7 % 일 때 이산화탄소는 영양배지를 주입하였을 경우(13.0 mL CO₂/g VS), 슬러지 상등액의 경우(12.6 mL CO₂/g VS)로 나타났다.

Kang et al.(2013)은 혐기 미생물적 분해가 어려운 난분해성 유기물의 함량에 따라 실제 잠재메탄발생량은 이론적 메탄발생량보다 낮게 나타날 수 있다고 보고하고 있다. 본 연구에서 사용한 안정화된 탈수슬러지의 경우 BMP 실험을 통한 이론적 메탄 및 이산화탄소 발생량보다 현저히 낮은 값을 가지지만 전처리를 거쳐 메탄발생량을 2배 이상 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 부산시 남부하수처리장의 탈수슬러지를 대상으로 한 알칼리, 초음파, 동시 전처리실험, 또한 영양배지와 슬러지 상등액을 이용한 BMP 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 1 % TS 농도의 탈수슬러지 시료의 전처리 후 알칼리 (5 M NaOH, 30분) 전처리 시 SCOD가 332 mg/L, 초음파 (1.5 W/mL, 30분) 전처리의 경우 284 mg/L, 동시 전처리의 경우 SCOD 값이 494 mg/L로 가장 높게 나왔다. 따라서 탈수슬러지에 동시 전처리를 할 경우 SCOD의 값이 가장 크게 증가하므로 분해 가능한 유기물질이 탈수슬러지로부터 용출되어 분해율이 증가할 것으로 파악되었다.
- (2) 1 % TS 농도의 탈수슬러지 시료의 BMP 실험 후 VS의 값은 전처리를 하지 않은 경우 TS의 45.4 %, 알칼리 처리는 40.6 %, 초음파 처리는 43.5 %, 동시 전처리는 39.2 %로 초음파 전처리보다는 알칼리 전처리가 VS 감량에 효과적이며 동시 전처리를 시행할 경우 가장 큰 VS 감량을 보였다.
- (3) BMP 실험을 통해 누적 메탄발생량과 모델의 최종 메탄 수율은 큰 차이를 보이지 않는다. 0.2 % TS 농도일 때

Table 2. Ultimate methane and carbon dioxide yield kinetic constant

	Pretreatment	Ultimate methane yield (B ₀ , mL CH ₄ /g VS)	Kinetic constant for methane (k, d ⁻¹)	Ultimate carbon dioxide yield (B ₀ , mL CO ₂ /g VS)	Kinetic constant for carbon dioxide (k, d ⁻¹)
0.2 % TS	None	25.4	1.18	22.7	0.04
	NaOH	72.4	0.49	7.3	0.24
	Ultrasonic	55.3	0.53	17.9	0.12
	NaOH+US	86.9	0.52	11.4	0.24
1.7 % TS	Neutrient medium	72.6	0.23	13.0	0.06
	Sludge supernatant	74.1	0.19	12.6	0.16

누적 메탄발생량은 초음파와 NaOH를 이용한 동시 전처리가 84.2 mL CH₄/g VS으로 가장 효과적이다. 1.7 % TS 농도일 때 영양배지의 주입에 따른 누적 메탄발생량은 큰 차이를 보이지 않지만, 지체시간이 증가하여 전체 반응시간이 증가하는 것을 알 수 있었다.

- (4) 본 연구는 하수처리장에서 발생된 안정화된 탈수슬러지를 대상으로 한 추가 혐기성 분해 실험으로 탈수슬러지가 매립 혹은 혐기성소화조로 이송될 경우 추가분해를 활성화 시킬 목적으로 전처리 처리방법을 적용하였으며, 알칼리와 초음파 동시 전처리를 할 경우 추가 분해가 원활히 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 국토해양부(과제번호: C-D-2012-0938)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Appels, L., Baeyens, J., Degève, J. and Dewil, R. (2008), Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 34, No. 6, pp. 755-781.
- 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 Chem. Eng. Res.*, Vol. 52, No. 4, pp. 413-424 (in Korean).
- Eastman, J. A. and Ferguson, J. F. (1981), Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, Vol. 53, No. 3, pp. 352-366.
- Fernández, J., Perez, M. and Romero, L. I. (2010), Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste : influence of initial total solid concentration, *Bioresour. Technol.*, Vol. 101, No. 16, pp. 6322-6328.
- Han, S. K. and Lee, C. Y. (2009), Effect of sonification on the anaerobic digestion of waste activated sludge(I) - disintegration of waste activated sludge using ultrasonic and alkaline pre-treatments, *J. of KORRA*, Vol. 17, No. 1, pp. 96-102 (in Korean).
- Jin, Y., Li, H., Mahar, R. B., Wang, Z. and Nie, Y. (2008), Combined alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before aerobic digestion, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 21, No. 3, pp. 279-284.
- Jun, K. S., Yang, B. H. and Jun, C. H. (2011), Solubilization of sewage sludge by co-ozoneation with ultrasonication, *Journal of Korea Solid Wastes Engineering Society*, Vol. 28, No. 1, pp. 60-66 (in Korean).
- Kang, J. G., Lee, D. J., Kim, K. H., Oh, G. J. and Rhee, S. S. (2013), Feasibility study on biogasification of agriculture byproduct silage by biochemical methane potential test, *Journal of Korea Society of Waste Management*, Vol. 30, No. 7, pp. 678-687 (in Korean).
- Kang, M. K., Kim, K. Y., Ryu, H. D. and Lee, S. I. (2010), Characteristics of wastewater treatment in applying RBC modified dephano process, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 32, No. 5, pp. 477-486 (in Korean).
- Karthikeyan, O. P. and Visvanathan, C. (2012), Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester, *Bioresource Technology*, Vol. 113, pp. 294-302.
- Kim, D. J. (2013), Pre-treatment technology of wastewater sludge for enhanced biogas production in anaerobic digestion, *Clean technology*, Vol. 19, No. 4, pp. 355-369 (in Korean).
- Kim, H. R. (2012), Recycling sewage sludge and applications to energy, *Korea Organic Resource Recycling Association Spring Conference*, Korea Organic Resource Recycling Association, Vol. 2012, No. 5, pp. 31-50 (in Korean).
- Kim, M. J., Liu, C., Noh, J. W., Yang, Y., Oh, S. C., Shimizu, K., Lee, D. Y. and Zhang, Z. (2013), Hydrogen and methane production from untreated rice straw and raw sewage sludge under thermophilic anaerobic conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 21, pp. 8648-8656.
- Lee, C. Y. and Park, S. Y. (2008), Improvement of solubilization and anaerobic biodegradability for sewage sludge using ultrasonic pre-treatment, *Journal of KORRA*, Vol. 16, No. 3, pp. 83-90 (in Korean).
- López Torres, M. and Espinosa Lloréns, M. C. (2008), Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes, *Waste Manage*, Vol. 28, No. 11, pp. 2229-2234
- Ministry of environment (2012), Statics of sewerage 2011, Ministry of environment, p. 16 (in Korean).
- Namkung, K. C. and Jeon, C. O. (2010), Pretreatment of waste-activated sludge for enhancement of methane production, *Korean Journal of Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 38, No. 4, pp. 362-372 (in Korean).
- Owen, W. P., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y. and McCarty, P. L. (1979), Bioassay for monitoring biochemical methane potential & anaerobic toxicity, *Water Res.*, Vol. 13, No. 6, pp. 485-492.
- Şahinkaya, S. and Sevimli, M. F. (2013), Synergistic effects of sono-alkaline pretreatment on anaerobic biodegradability of waste activated sludge, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, No. 1, pp. 197-206.
- Sambusiti, C., Ficara, E., Malpei, F., Steyer, J. P. and Carrere, H. (2012), Influence of alkaline pre-treatment conditions on structural features and methane production from ensiled sorghum forage, *Chemical Engineering Journal*. Vol. 211-212, pp. 488-492.
- Shelton, D. R. and Tiedje, J. M. (1984), General method for determining anaerobic biodegradation potential, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 47, No. 4, pp. 850-857.
- Shin, K. S., Kim, C. H., Lee, S. E. and Yoon, Y. M. (2011), Biochemical methane potential of agricultural waste biomass, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, Vol. 44, No. 5, pp. 903-915 (in Korean).
- Song, J. H., Kim, S. K., Lee, J. K., Koh, T. H. and Lee, T. Y. (2010), Estimation of ultimate methane yields and biodegradability from urban stream sediments using BMP test, *Journal of The Korean Geo-Environmental Society*, Vol. 11, No. 2, pp. 33-42 (in Korean).
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S. (1993), *Integrated solid waste management : engineering principles and management issues*, Mc-Graw Hill, Singapore, pp. 381-417.