

하수슬러지 혐기성 소화 효율 향상을 위한 열가수분해-고액분리 결합 공정

이시영^a, 한인섭^{b†}

Enhancement of anaerobic digestion of sewage sludge by combined process with thermal hydrolysis and separation

See-Young Lee^a, Ihn-Sup Han^{b†}

(Received: Nov. 27, 2021 / Revised: Dec. 17, 2021/ Accepted: Dec. 17, 2021)

ABSTRACT: The purpose of this study was to evaluate the performance of novel process with thermal hydrolysis and separation as pre-treatment of anaerobic digestion (AD). The dewatered sludge was pre-treated using THP, and then separated. The separated liquid used as substrate for AD and separated solid was returned on THP(Thermal Hydrolysis Process). The degree of disintegration (DD, based on COD) using only THP found 45.1-49.3%. The DD using THP+separation found 76.1-77.6%, which was higher than only THP. As result from dual-pool two-step model, the ratio of rapidly degradable substrate to total degradable substrate found 0.891-0.911 in separated liquid, which was higher than only THP. However, the rapidly degradable substrate reaction constant (kF) of only THP and THP+separation were similar. This results found that dewatered sludge was disintegrated by THP, and then rapidly degradable substrate of hydrolyzed sludge was sorted by separation.

Keywords: Thermal hydrolysis, Separation, Anaerobic digestion, Dewatered sludge, Dual-pool two-step model

초 록: 본 연구는 혐기성 소화의 전처리로서 열가수분해와 고액분리가 결합된 공정의 성능을 평가하였다. 탈수케이크는 열가수분해를 통해 가용화되며, 이후 고액분리를 수행한다. 고액 분리된 액상은 혐기성 소화에 기질로써 이용되고 고형물은 열가수분해로 회수된다. 열가수분해의 가용화율(COD 기준)은 45.1-49.3%이며 고액분리와 결합한 공정은 76.1-77.6%로 나타났다. Dual-pool two-step model을 통해 도출된 메탄 발생 특성을 살펴보면 고액 분리된 액상의 전체 분해 가능한 물질 중 분해가 빠른 물질의 비(a)는 0.891-0.911로 열가수분해된 시료에 비해 높게 나타났다. 반면에 분해가 빠른 물질의 반응 속도(kF)는 유사하게 나타났다. 이를 통해 열가수분해와 고액분리가 결합한 공정은 열가수분해를 통해 분해가 빠른 물질을 생성하고, 고액분리를 통해 선별하는 것으로 나타났다.

주제어: 열가수분해, 고액분리, 혐기성 소화, 탈수케이크, Dual-pool two-step model

^a 서울시립대학교 환경공학과 박사과정(Ph.D, student, Department of Environmental Engineering, Graduate School, The University of Seoul)

^b 서울시립대학교 환경공학과 교수(Professor, Department of Environmental Engineering, Graduate School, The University of Seoul)

† Corresponding author(e-mail: ishan@uos.ac.kr)

1. 서론

혐기성 소화 기술은 하수슬러지의 감량화 및 자원 회수를 위한 경제적인 기술 중 하나이다.¹⁾ 그러나 혐기성 소화는 공정의 진행 속도가 느리기 때문에 긴 수리학적 체류 시간(Hydraulic Retention Time, HRT)과 큰 용적의 반응조가 필요하다.²⁾ 혐기성 소화는 가수분해, 산 생성 그리고 메탄 생성 단계로, 크게 3단계로 구분할 수 있다. 이 중 가수분해는 고품의 하수슬러지를 저분자 물질로 분해하는 단계로, 전체 혐기성 소화 공정의 속도제한단계(rate-limiting step)로 작용한다. 따라서 가수분해 단계를 촉진하는 하수슬러지의 전처리를 수행하는 경우에는 혐기성 소화의 단점을 보완할 수 있다.^{1,4)}

혐기성 소화의 전처리 기술로는 화학적, 열적, 기계적 그리고 생물학적 방법이 있다. 이 중 열적 전처리 기술인 열가수분해(Thermal Hydrolysis, TH)는 고온과 고압을 이용한 하수슬러지의 가용화를 통해 메탄 발생량의 향상과 더불어 탈수능이 증가하는 장점을 가지고 있다.^{5,6)}

Higgins et al. (2017)의 연구에 따르면 열가수분해의 운전 온도가 120-180°C 범위에서는 온도가 상승할수록 바이오가스 발생량이 증가하였다.⁷⁾ 반면에 Bougrier et al. (2008)은 190°C 이상으로 운전 온도가 증가하는 경우에는 바이오가스의 발생량이 감소되는 것으로 보고하였다.⁸⁾ Li and Noike (1992)는 반응 시간은 30분으로 고정하고 운전 온도를 변경하여 혐기성 소화의 효율 변화를 관찰하였으며, 그 결과에 따르면 170°C가 가장 효율이 높은 것으로 보고하였다.⁵⁾ Choi et al. (2018)은 반응표면분석법을 이용하여 운전 온도와 반응 시간의 최적 조건을 도출하였다.³⁾ 그 결과에 따르면 180°C의 운전온도, 76분의 반응시간에서 가장 높은 메탄 전환율이 나타났다. 이렇듯 혐기성 소화를 위한 전처리로 열가수분해를 적용한 연구들은 적정의 운전조건과 반응시간을 도출하기 위한 것에 집중되어 있다.

본 연구에서는 열가수분해의 적용 방안에 관해 새로운 측면에서 접근하였다. 열가수분해의 효율을 극대화하기 위해 후단에 원심분리를 적용하였으며, 액상을 혐기성 소화를 적용하고 고형물은 투입되는 원

료와 혼합하여 다시 가용화하였다. 이를 통해 가수분해가 완료된 액상의 유기물질만 혐기성 소화를 적용하도록 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 하수슬러지 및 식종 미생물

2.1.1. 하수슬러지

열가수분해의 대상 물질인 하수슬러지는 혐기성 소화조가 없는 하수처리시설의 고형물 농도 20.2%의 탈수케이크를 이용하였다. 탈수케이크는 열가수분해 수행 전까지 분해되지 않도록 4°C에서 냉장 보관하였다.

2.1.2. 식종 미생물

식종 미생물은 하수슬러지를 대상으로 혐기성 소화조가 운영 중인 하수처리시설의 소화조 유출수를 이용하였다. 식종 미생물은 4mm 공극의 체를 이용하여 불순물을 제거하였으며 혐기성 소화 실험 전까지 4°C에서 냉장 보관하였다.

2.2. 열가수분해 및 원심탈수

2.2.1. 열가수분해

열가수분해 장치는 스테인리스 재질의 유효체적 3L 반응기를 이용하였으며, 운전 온도와 압력은 170°C 및 30분으로 고정하였다. 열가수분해는 반응기 내 탈수케이크를 투입하고 밀폐한 후, 증기를 투입하여 190°C까지 승온하였으며 30분간 반응시켰다. 열가수분해의 운전 조건은 본 연구 수행을 위한 예비 실험을 통해 가용화율이 가장 높은 조건을 선정하였다.

2.2.2. 원심탈수

열가수분해를 통해 액상화된 탈수케이크는 50mL 튜브에 옮겨 원심분리기(FLETA 5, (주)한일사이메드, 한국)를 통해 3,000rpm으로 30분간 고액 분리하였다. 고액분리 후 액상은 혐기성 소화의 기질로 이용하였으며, 고상은 탈수케이크와 혼합(부피비 기준 1:10 v/v)하여 다시 열가수분해 하였다. 상기 방법을 3회 반

복 수행하였으며 각 회차별로 시료를 채취하여 수질 분석 및 혐기성 소화를 수행하였다.

2.3. 회분식 혐기성 소화

테스트를 위한 생화학적 메탄잠재량평가(BMP, biochemical methane potential)는 유효 용적 1L의 반응기를 이용하였다. 실험에 이용된 기질은 전처리를 수행하지 않은 탈수케이크(DS), 열가수분해한 슬러지(THS) 그리고 열가수분해 이후 고액 분리된 액상 생성물(SL)이다. 멸균 처리한 혈청병에 식중 미생물을 유효체적의 15% 채우고, 나머지 부분은 기질의 농도가 3 g COD/L가 되도록 초순수와 혼합하여 투입하였다. 식중 미생물, 기질과 초순수의 혼합물이 투입된 혈청병에는 혐기성 소화 중 운전 pH 변화를 방지하기 위해 3 g/L의 NaHCO₃를 투입하였으며 3 N HCl과 4 N KOH를 이용하여 pH 7.2±0.1로 조정하였다. pH 조정이 완료된 혈청병은 99.9%의 질소 가스를 이용하여 약 15분간 탈기하였으며, 운전 온도 35°C, 교반강도 80 rpm으로 고정된 회전식 온탕 배양기를 이용하여 배양하였다. 메탄가스 발생량은 알칼리 용액으로 채워진 수조에 바이오가스를 통과시켜 water displacement method를 이용하여 측정하였다.

2.4. 수질 분석 및 해석 방법

2.4.1. 수질 분석

3가지 조건의 슬러지(DS, THS 및 ATL)의 총 화학적 산소 요구량(Total Chemical Oxygen Demand, TCOD), 용해성 화학적 산소 요구량(Soluble Chemical Oxygen Demand, SCOD)은 Standard Methods에 준하여 분석하였다.⁹⁾ 총 단백질(Total Proteins, T-Pro.)과 용해성 단백질(Soluble Proteins, S-Pro.)은 bicinchoninic acid method를 이용하였으며 총 탄수화물(Total Carbohydrate, T-Car.) 및 용해성 탄수화물(Soluble Carbohydrate, S-Car.)은 phenol-sulfuric method에 준하여 분석하였다.^{10,11)} 용해성 수질 분석은 원심분리기를 이용하여 3,000 rpm으로 30분간 고액분리하고 액체만 채취하여 0.45 μm의 유리섬유 여과지를 통해 여과 후 수행하였다.

2.4.2. 해석 방법

탈수케이크를 대상으로 열가수분해-원심탈수를 수행하였고 가용화율(Degree of Disintegration)은 식 (1)을 이용하여 산정하였다. 단백질과 탄수화물의 가용화율은 COD의 가용화율과 동일한 방법으로 산정하였다.¹²⁾

$$DD(\%) = \frac{(SCOD/TCOD)_{TH\text{or}Dewatering} - (SCOD/TCOD)_0}{((TCOD - SCOD)/TCOD)_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, DD = 가용화율 (%)

SCOD_{TH} = 열가수분해 후 용해성 화학적 산소 요구량 (mg/L)

TCOD_{TH} = 열가수분해 후 총 화학적 산소 요구량 (mg/L)

SCOD_{Dewatering} = 고액분리 후 용해성 화학적 산소 요구량 (mg/L)

TCOD_{Dewatering} = 고액분리 후 총 화학적 산소 요구량 (mg/L)

SCOD₀ = 탈수케이크의 용해성 산소 요구량 (mg/g)

TCOD₀ = 탈수케이크의 총 산소 요구량 (mg/g)

운전 온도 35°C에서 배양한 반응기에서 발생한 메탄가스는 0°C, 1기압 상태로 보정하였으며 Modified Gompertz equation (식 2 참조)을 이용하여 동역학적 상수를 평가하였다.³⁾

$$M = P \cdot \exp\left[-\exp\left(\frac{R_m \cdot e}{P}(\lambda - t) + 1\right)\right] \quad (2)$$

여기서, M = 누적 메탄 발생량 (ml CH₄/g COD)

λ = 지체기 (d)

P = 최종 메탄 발생량 (ml CH₄/g COD)

R_m = 메탄 발생 속도 (ml CH₄/g COD.day)

e = 지수

또한, 탈수케이크, 열가수분해된 슬러지 그리고 고액분리 후 액상 시료의 혐기성 소화 시 분해 특성을 평가하기 위해 식 (3)을 이용하였다.¹⁶⁾ 식 (3)은

가용화 방법에 따라 기질 중 분해가 느린 물질과 빠른 물질의 비를 산정하고, 각각의 물질이 VFAs로 분해되는 속도를 평가하기 위해 활용하였다. kF 와 kL 은 기질 중 분해 속도에 따른 물질의 분해 상수를 나타내며, $kVFA$ 는 VFAs가 메탄으로 전환되는 분해 속도를 나타낸다.¹⁶⁾

$$M = M_{max} \times [a \times (1 + (kF \times e^{-kVFA \times t} - kVFA \times e^{-kF \times t})) / (kVFA - kF)] \times (1 - a) \times (1 + kL \times e^{-kVFA \times t} - kVFA \times e^{-kL \times t}) / (kVFA - kL) \quad (3)$$

여기서, M_{max} = 최대 메탄 발생량 (L CH₄/g COD)
 a = 전체 분해 가능 물질 중 분해가 빠른 물질의 비율
 kF = 분해가 빠른 물질의 1차 분해 상수 (day⁻¹)
 kL = 분해가 느린 물질의 1차 분해 상수 (day⁻¹)
 $kVFA$ = VFA의 1차 분해 상수 (day⁻¹)

3. 결과 및 고찰

3.1. 열가수분해 및 고액분리 후 슬러지 성상 변화

Table 1에는 실험에 이용한 탈수케이크, 열가수분해된 슬러지 및 고액분리 후 액상의 화학적 성상을 제시하였다.

전체적으로 DS의 COD, 탄수화물 및 단백질 농도는 THS에 비해 높게 나타났다. 이는 열가수분해를 위해 증기가 투입되며, 감압과정에서 증기가 응축되어 회석에 의해 상대적 농도가 낮아진 것으로 판단된다. 1st THS는 탈수케이크만 투입하여 수행하였으며 2nd THS 및 3rd THS는 고액분리 과정에서 발생한 고형물과 탈수케이크를 혼합하여 투입한 결과이다.

Table 2에는 탈수케이크를 대조군으로 하여 열가수분해와 고액분리 후 슬러지의 가용화 효율을 산정하여 제시하였다. 탈수케이크를 대상으로 1차 열가수분해 시 가용화율은 COD가 45.1%, 단백질이 44.7%, 탄수화물이 38.4%로 나타났다. Abellerira et al. (2012)는 고형물 농도 5.0%의 잉여 슬러지를 대상으로 열가수분해를 수행하였으며 COD 가용화율은 31.2-41.1%로 나타났다.¹⁵⁾ Pérez-Elvira et al. (2015)와 Sapkaite et al. (2017)은 폐활성 농축 슬러지(고형물 농도 14.0%)를 대상으로 열가수분해하였으며, COD 가용화율은

Table 1 Characteristic of Raw Dewatered Sludge (DS), Thermal Hydrolyzed Sludge (THS) and Separated Liquid (SL)

Item	Unit	DS ¹⁾	1 st THS	2 nd THS	3 rd THS	1 st SL	2 nd SL	3 rd SL
TCOD	g/L	133.2±43.4	92.9±13.1	107.6±12.7	102.5±12.4	87.1±8.2	93.2±7.2	94.0±6.2
SCOD	g/L	24.3±0.08	51.2±11.2	61.9±9.7	60.0±10.1	70.1±4.8	75.7±5.1	76.8±3.4
T-Pro.	mg/L	487.3±26.4	340.9±24.2	337.6±26.2	345.5±24.2	381.8±16.8	387.6±12.6	379.6±10.7
S-Pro.	mg/L	178.2±11.2	221.3±13.4	225.4±16.2	231.5±13.3	316.1±10.1	318.7±11.8	313.8±10.9
T-Car.	mg/L	3296.4±247.4	2400.3±289.3	2503.3±301.8	2559.8±244.1	2574.3±146.5	2486.9±137.2	2472.1±124.7
S-Car.	mg/L	1363.1±173.3	1532.8±188.3	1679.6±202.1	1725.1±184.3	2109.7±87.8	2063.9±43.2	2064.4±86.8

1) DS의 TCOD와 SCOD 단위는 g/kg.

Table 2. Degree of Disintegration after Thermal Hydrolysis and Separation

Item	1 st THS	2 nd THS	3 rd THS	1 st SL	2 nd SL	3 rd SL
COD	45.1%	48.1%	49.3%	76.1%	77.0%	77.6%
Pro.	44.7%	47.6%	48.0%	72.9%	72.0%	72.7%
Car.	38.4%	43.9%	44.4%	69.2%	71.0%	71.9%

각각 34.0% 및 39.0%로 보고하였다.^{12,15)} 본 연구의 결과가 선행 연구들에 비해 상대적으로 높게 나타났으나 이는 열가수분해 투입 원료의 종류 및 고형물 농도, 운전 온도와 반응 시간 등의 차이에서 기인한 것으로 판단된다.

단백질과 탄수화물의 1차 가용화율은 각각 44.7% 및 38.4%로 나타났다. 열가수분해 시 단백질의 가용화율이 탄수화물에 비해 높게 나타났다. DS의 S-Pro./T-Pro.의 비가 36.6%, S-Car./T-Car.의 비가 41.4%이지만 1차 열가수분해 이후 각각 64.9% 및 63.9%로 유사하게 나타났다. 이는 탈수케이크 내 존재하는 세포벽, 세포 내 물질 등 단백질 화합물이 열가수분해를 통해 파괴, 분해 등을 통해 배출되어 탄수화물에 비해 상대적으로 높은 가용화율이 나타난 것으로 판단된다.

2차 및 3차 열가수분해는 이전 회차 고액분리 이후 발생한 고형물과 탈수케이크를 혼합하여 수행하였다. 2차 열가수분해의 가용화율은 1차에 비해 COD가 3.0%p, 단백질은 2.9%, 그리고 탄수화물은 5.5%가 증가하였다. 3차 열가수분해의 가용화율은 2차와 비교하면 COD가 1.2%p, 단백질이 0.4%p, 탄수화물이 0.5%p 증가하여 유사한 것으로 나타났다.

반면에 고액분리 후 액상 시료의 가용화율은 COD가 76.1%, 단백질이 72.9%, 탄수화물이 69.2%이며, 1~3차 모두 유사한 것으로 나타났다. 이는 고액분리로 분리된 액상의 시료는 가수분해가 완료되어 유사한 결과를 보인 것으로 판단된다.

3.2. 메탄 발생량 변화

Fig. 1에는 탈수 케이크와 1~3차 열가수분해를 수행한 슬러지를 기질로 이용한 메탄 발생 특성을 제시하였다. 탈수 케이크의 경우에는 배양 8일째부터 메탄가스가 발생하기 시작하였으나 1차 열가수분해된 슬러지는 4일, 2~3차 열가수분해된 슬러지는 3일로 감소하는 경향을 보였다. 누적 메탄 발생량의 경우에는 탈수 케이크는 132.0±10.9 mL CH₄/g COD로 나타났다. 1차 열가수분해된 슬러지의 누적 메탄 발생량은 207.8±9.8 mL CH₄/g COD로 탈수 케이크에 비해 1.57배 향상된 것으로 나타났다. 2차 열가수분해된 슬러지의 누적 메탄 발생량은 212.9±6.0 mL CH₄/g COD, 3차 열가수분해 슬러지는 215.7±8.6 mL

CH₄/g COD로 탈수 케이크에 비해 각각 1.61배 및 1.63배로 증가하였다. 반응 종료 시점은 혈청병으로부터 바이오가스가 발생하지 않는 시점으로 하였다. 열가수분해된 슬러지의 반응 종료 시간은 1차의 경우 31일, 2차는 29일 그리고 3차는 31일이며 탈수케이크에 비해 3일 짧은 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 1~3차 고액분리 후 액상 시료와 탈수 케이크의 메탄 발생 특성을 제시하였다. 1~3차 고액분리된 액상 시료의 메탄가스는 탈수 케이크와 열가수분해된 슬러지에 비해 비교적 짧은 시간인 1일차부터 발생하였다. 1차 고액 분리된 액상 시료의 누적 메탄 발생량은 282.9±4.8 mL CH₄/g COD, 2차는 283.4±3.9 mL CH₄/g COD 그리고 3차는 284.7±4.7 mL CH₄/g COD로 모두 유사하게 나타났다. 이는 탈수케이

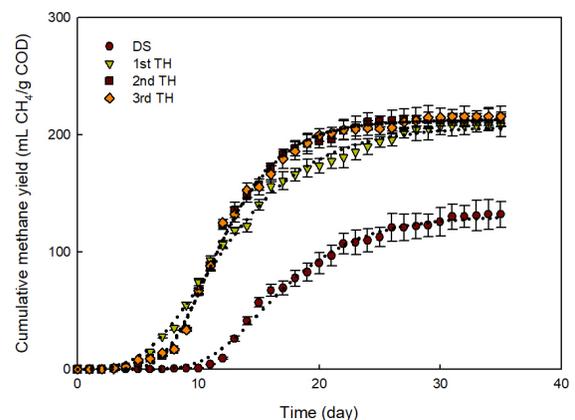


Fig. 1. Methane production of thermal hydrolyzed sludge and dewatered sludge (raw sludge).

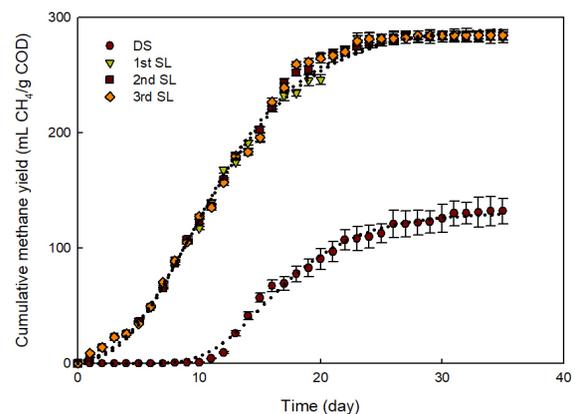


Fig. 2. Methane production of separated liquid and dewatered sludge (raw sludge).

이크에 비해 2.1배, 열가수분해된 슬러지에 비해서는 1.3배 이상 증가된 결과이다.

메탄 발생 특성을 정량화하기 위해 modified gompertz equation을 적용하였으며 그 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 최대 메탄 발생량의 경우에는 탈수케이크가 130.7 mL CH₄/g COD, 열가수분해된 슬러지가 207.2-212.8 mL CH₄/g COD, 고액 분리된 액상은 291.6-292.3 mL CH₄/g COD로 나타났다. 1 g COD의 이론적 메탄 발생량이 350 mL인 것으로 고려하면, 탈수케이크의 생분해도는 37.3%가 증가되었지만 열가수분해를 통해 이론적 메탄수율대비 실제 발생한 메탄량의 비율은 평균 60.2%로 향상되었다. 또한 30분간 고액분리를 수행한 액상의 생분해도는 평균 83.4%로 가용화율과 유사한 결과로 나타났다.

열가수분해와 고액 분리된 액상의 메탄 발생 특성을 분해되기 쉬운 물질과 분해되기 어려운 물질의 비율, 분해 속도 등을 평가하기 위해 dual-pool two-step model을 이용하였으며 그 결과를 Table 3에 제시하였다.

Dual-pool two-step model에서 kF는 분해되기 쉬운 물질의 반응 속도, kL은 분해가 느린 물질의 반응 속도, kVFA는 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acids, VFAs)의 분해 속도를 나타낸다(Brulè et al., 2014). 탈수케이크, 열가수분해된 슬러지 및 고액 분리된 액상의 최대 메탄 발생량은 Modified Gompertz equation에서 도출된 것과 유사하게 나타났다. 전체 물질 중 분해가 빠른 물질의 비(a)는 탈수케이크가 0.242로 가장 낮게 나타났으며 열가수분해된 슬러지는 0.533-0.684, 고액 분리된 액상은 0.891-0.911로 나타났다. 탈수케이크가 열가수분해를 통해 분해가 빠른 물질의 비가 증가하였으며, 고액분리를 통해 분해가 빠른 물질이 선별된 것으로 판단된다. 분해가 빠른 물질의 반응 속도(kF)는 탈수케이크가 0.034 day⁻¹이며 열가수분해된

슬러지가 0.049-0.070 day⁻¹로 평균 1.8배 향상되었다. 고액 분리된 액상은 0.068-0.072 day⁻¹로 열가수분해된 슬러지와 유사한 결과를 보였다. 또한 VFAs의 분해 속도(kVFA)가 열가수분해된 슬러지와 고액분리된 액상이 유사하게 나타났다. 이는 열가수분해된 슬러지와 고액분리된 액상 내 분해가 빠른 물질이 유사하여 발생한 결과로 판단된다. 반면에 분해가 느린 물질의 반응 속도(kL)는 탈수케이크와 열가수분해된 슬러지가 유사하며 상대적으로 고액분리된 액상은 높게 나타났다. 따라서 탈수케이크는 열가수분해 가용화를 통해 분해가 빠른 물질이 생성되었으며 고액분리를 통해 분해가 빠른 물질이 선별된 것으로 판단된다. 또한 분해가 느린 물질이나 입자성 물질의 경우에는 고액분리 시 고형물 형태로 회수된 것으로 판단된다.

1 g CH₄는 4 g COD이므로 Modified Gompertz equation으로 도출된 최대 메탄 발생 속도(R)의 단위를 dual-pool two-step model의 kF와 동일하게 환산하

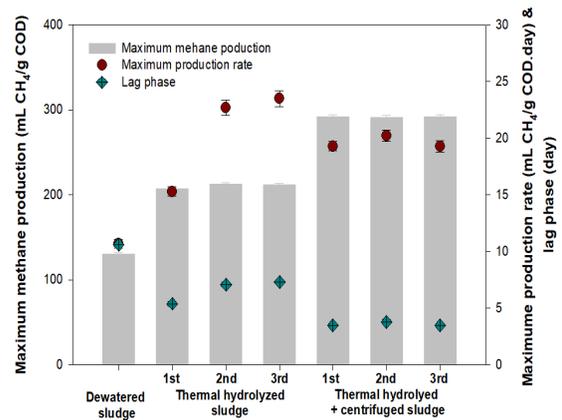


Fig. 3. Maximum methane production, maximum methane production rate and lag phase calculated by Modified Gompertz equation.

Table 3. Parameters Fitted to the Dual-pool Two-step Model in the Thermal Hydrolyzed and Separated Sludge

Item	Unit	DS	1 st THS	2 nd THS	3 rd THS	1 st SL	2 nd SL	3 rd SL
M _{max}	L CH ₄ /g COD	0.128	0.211	0.210	0.211	0.302	0.303	0.299
a	-	0.242	0.533	0.677	0.684	0.891	0.911	0.896
kF	day ⁻¹	0.034	0.049	0.067	0.070	0.068	0.072	0.069
kL	day ⁻¹	0.001	0.021	0.017	0.017	0.045	0.042	0.035
kVFA	day ⁻¹	0.893	0.911	0.926	0.917	1.211	1.433	1.375

여 비교하였다. 2차 및 3차 열가수분해된 슬러지의 경우 단위 환산된 R은 각각 0.067 및 0.070 day⁻¹로 고액분리된 것에 비해 높게 나타났다. 반면에 dual-pool two-step model로 도출된 열가수분해된 슬러지의 kF는 고액분리된 것에 비해 낮게 나타났다. 이는 2차 및 3차 열가수분해 시 고액분리 후 회수된 고형물이 추가적으로 가용화되고 혐기성 소화 시 입자성 물질이 분해되면서 일시적으로 메탄 발생 속도가 증가되어 R이 높게 나타난 것으로 판단된다. 반면에 입자성 물질의 비율이 낮은 고액분리 후 액상의 경우 2-3차 열가수분해된 슬러지의 R에 비해 낮지만 1-3차 모두 유사한 결과를 보이므로 유사한 성상의 물질이 선별된 것으로 판단된다.

4. 결론

하수처리장에서 발생하는 탈수케이크를 대상으로 열가수분해를 수행하였으며, 이 중 가용화된 물질을 선별하기 위해 고액분리를 수행하였고 그 결과는 다음과 같다.

1. 열가수분해의 1차 가용화율은 COD가 45.1%로, 단백질이 44.7%, 탄수화물이 38.4%로 나타났으며, 고액분리 후 회수된 고형물과 탈수케이크를 혼합한 2-3차 가용화율은 상대적으로 높게 나타났다. 고액 분리된 액상의 가용화율은 COD가 76.1-77.6%, 단백질이 72.0-72.9%, 탄수화물이 69.2-71.9%로 열가수분해에 비해 높게 나타났다.
2. Modified Gompertz equation을 이용하여 도출한 열가수분해된 슬러지의 최대 메탄 발생 특성은 탈수케이크가 130.7 mL CH₄/g COD, 열가수분해된 슬러지가 207.2-212.8 mL CH₄/g COD, 고액 분리된 액상은 291.6-292.3 mL CH₄/g COD로 나타났다. 메탄 발생 시점(lag phase)은 탈수케이크, 열가수분해된 슬러지, 고액 분리된 액상 순서로 작게 나타나 감소하는 경향으로 나타났다.
3. Dual-pool two-step model을 이용하여 회분식 혐기성 소화 실험 결과를 해석한 결과에 따르면 열가수분해를 통해 생성된 분해가 빠른 물질은

고액분리를 통해 액상으로 선별되고, 분해가 느린 물질은 고형물로 회수되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 통해 열가수분해의 효율성을 향상시키고 후단 혐기성 소화의 체류시간을 단축시킬 수 있어 소화조의 체적을 감소시킬 것으로 판단된다.

References

1. Ding, H. H., Chang, S. and Liu, Y., "Biological hydrolysis pretreatment on secondary sludge: enhancement of anaerobic digestion and mechanism study", *Bioresource Technology*, 244, pp. 989-995. (2017).
2. Han, D., Lee, C. Y., Chang, S. W. and Kim, D. J., "Enhanced methane production and wastewater sludge stabilization of a continuous full scale thermal pretreatment and thermophilic anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, 245, pp. 1162-1167. (2017).
3. Choi, J. M., Han, S. K. and Lee, C. Y., "Enhancement of methane production in anaerobic digestion of sewage sludge by thermal hydrolysis pretreatment", *Bioresource Technology*, 259, pp. 207-213. (2018).
4. Neumann, P., González, Z. and Vidal, G., "Sequential ultrasound and low-temperature thermal pretreatment: process optimization of influence on sewage sludge solubilization, enzyme activity and anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, 234, pp. 178-187. (2017).
5. Li, Y. Y. and Noike, T., "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal hydrolysis", *Water Sci. & Technol.*, 26, pp. 857-866. (1992).
6. Donoso-Brave, A., Pérez-Elvira, S., Aymerich, E. and Fdz-Polance, F., "Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge", *Bioresource Technology*, 102, pp. 660-666. (2011).
7. Higgins, M. J., Beightol, S., Mandahar, U., Suzuki,

- R., Xiao, S., Lu, H. W., Le, T., Mah, J., Pathak, B., DeClippeleir, H., Novak, J. T., Al-Omari, A. and Murthy, S. N., "Pretreatment of a primary and secondary sludge blend at different thermal hydrolysis temperatures: Impacts on anaerobic digestion, dewatering and filtrate characteristics", *Water Research*, 122, pp. 557~569. (2017).
8. Bougrier, C., Delgenès, J. P. and Carrère, H., "Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion", *Chem. Eng. J.*, 139, pp. 239~244. (2008).
9. Federation, Water Environmental and APH Association. "Standard methods for the examination of water and wastewater", American Public Health Association (APHA), Washington, DC, USA. (2005).
10. Smith, P. K., Krohn, R. I., Hermanson, G. T., Mallia, A. K., Gartne, F. H., Provenzano, M. D., Fujimoto, E. K., Goeke, N. M., Olson, B. J. and Klenk, D. C., "Measurement of protein using bicinchoninic acid", *Anal. Biochem.*, 150, pp. 76~85. (1985).
11. Debois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F., "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Anal. Chem.*, 28, pp. 350-356. (1956).
12. Pérez-Elvira, S. I., Sapkaite, I. and Fdz-Polanco, F., "Evaluation of thermal steam-explosion key operation factors to optimize biogas production from biological sludge", *Wat. Sci. & Technol.*, 72, pp. 937-945. (2015).
13. Mendieta, O., Castro, I., Rodríguez, J. and Escalante, H., "Synergistic effect of sugarcane scum as an accelerant co-substrate on anaerobic co-digestion with agricultural crop residues from non-centrifugal cane sugar agribusiness sector", *Bioresource Technology*, 303, p. 122957. (2020).
14. Alleira-Pereira, J. M., Pérez-Elvira, S. I., Sánchez-Oneto, J., Cruz, R. Portela, J. R. and Nebot, E., "Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment", *Water Research*, 71, pp. 330~340. (2015).
15. Sapkaite, I., Barrado, E., Fdz-Polanco, F. and Pérez-Elvira, S. I., "Optimization fo a thermal hyddrolysis process for sludge pre-treatment", *J. of Environ. Manag.*, 192, pp. 25~30. (2017) .
16. Brulé, M., Oechsner, H. and Jungbluth, T., "Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: a tool for evaluation of biochemical methane potential assays", *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 37, pp. 1759~1770. (2014).