

하수슬러지 케이크 열수분해 탈리액의 혐기성 분해 특성 Anaerobic Treatment of Leachate Solubilized from Thermal Hydrolysis of Sludge Cake

강 호[†] · 오백용 · 신경숙*

Ho Kang[†] · Baik-Yong Oh · Kyung-Sook Shin

충남대학교 환경공학과 · *(주)한화건설

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

*Environmental Research Institute, Hanwha E&C, Korea

(Received October 5, 2015; Revised October 28, 2015; Accepted October 29, 2015)

Abstract : This study was performed to evaluate the feasibility of anaerobic pretreatment for the leachate solubilized from thermal hydrolysis of sewage sludge cake. Overall process for the treatment of sludge cake consists of thermal hydrolysis, crystallization of magnesium, ammonium, and phosphate (MAP) for the leachate and anaerobic digestion of supernatant from MAP crystallization. The experimental evidence showed that the optimum ratio of Mg : P for the struvite crystallization of leachate solubilized from thermal hydrolysis of sludge cake was 1.5 to 1.0 as weight basis at the pH of 9.5. With this operational condition, the removal efficiencies of ammonia nitrogen and phosphorous achieved 50% and 97%, respectively. The mesophilic batch test showed that the ultimate biodegradability of the supernatant from MAP crystallization reached 63% at S/I ratio of 0.5. The readily biodegradable fraction of 90% (S₁) of the MAP supernatant BVS (Biodegradable Volatile Solids, S₀) degraded with k₁ of 0.207 day⁻¹ for the initial 17 days where as the rest slowly biodegradable fraction (S₂) of 10% of BVS degraded with k₂ of 0.02 day⁻¹ for the rest of the operational period. Semi-Continuously Fed and Mixed Reactor (SCFMR) was chosen as one of the best candidates to treat the MAP supernatant because of its total solids content over 6%. Maximum average biogas production rates reached 0.45 v/v-d and TVS removal efficiency of 37-41% was achieved at an hydraulic retention time (HRT) of 20 days and its corresponding organic loading rate (OLR) of 1.43 g VS/L-d.

Key Words : Thermal Hydrolysis, Sewage Sludge Cake, Ultimate Biodegradability, MAP Crystallization, Anaerobic Digestion

요약 : 본 연구에서는 슬러지 케이크를 열수분해한 탈리액을 대상으로 혐기소화특성을 평가하였으며, 슬러지 탈수케이크의 열수분해후 성상변화 및 열수분해 탈리액의 MAP결정화, MAP결정화 상등액을 이용한 혐기소화공정효율을 고찰하였다. 탈리액의 MAP결정화는 Mg:P의 비가 1.5:1, pH가 9.5인 조건이 최적이었으며, 이때 MAP생성으로 인해 열수분해 탈리액의 암모니아성 질소는 50%, 인산염은 97%가 제거되어 열수분해 탈리액의 혐기소화 전처리 시 효과적임을 알 수 있었다. 기질 대 미생물비(S/I) 0.5 조건에서 중온 회분식 혐기소화조 운전결과 MAP 결정화를 거친 열수분해 탈리액의 최종생분해도는 63%였으며, 분해속도상수 k₁은 0.207 day⁻¹로 17일 동안 이분해성 기질비율(S₁)이 90% 분해되었고, 나머지 10% (S₂)는 k₂ (0.024 day⁻¹)의 느린 속도로 분해되어 열수분해로 인해 슬러지의 생분해성이 높아짐을 알 수 있다. 열수분해 탈리액을 MAP결정화한 후, 탈리액을 대상으로 SCFMR형태의 혐기조를 운전한 결과 HRT 20일(OLR 1.43 g VS/L-d)에서 평균 0.45 v/v-d의 Biogas가 발생하였으며, TVS제거효율은 37-41% 범위로 우수한 혐기소화효율을 나타내었다.

주제어 : 열수분해, 하수슬러지 케이크, 최종생분해도, MAP 결정화, 혐기소화

1. 서론

오늘날 전 세계적으로 고유가에 따른 에너지 비용의 증가와 교토의정서 발효에 따른 온실가스 감축 의무화 및 런던협약에 의한 해양투기가 금지됨에 따라 처리대상으로만 인식되어 왔던 하수슬러지가 최근에는 화력발전소의 보조연료화 또는 혐기소화를 통해 바이오가스를 생산할 수 있는 유용한 유기성 에너지원으로서 각광을 받고 있다. 그러나 하수슬러지는 세포내부의 결합수 존재로 인해 함수율을 80% 이하로 낮추기가 쉽지 않고, 높은 유기물질의 함유로 인해 부패하기가 용이하여 저장 및 보관이 용이하지 않을 뿐 아니라 하수슬러지의 건조 및 고형연료화는 건조과정에

서 폐기물 1 kg 당 1,500~2,000 kcal¹⁾의 에너지가 다량 필요하여 자원화가 어려운 실정이다. 또한 하수슬러지 처리를 위해 하수종말처리장에 설치한 혐기성소화조는 유기물저감 및 메탄생산이라는 장점이 있으나 20여일 가량의 긴 체류시간, 낮은 메탄생성률, 소화슬러지의 최종처리 등의 문제점을 내포하고 있다. 이러한 하수슬러지 자원화의 어려움을 극복하고자 초음파, 오존, 산알칼리, 열처리, 전자빔 등 다양한 물리화학적 하수슬러지 전처리 기술²⁻⁴⁾이 개발되었으나 대부분 TS 1~3% 내외의 농축슬러지를 대상으로 하고 있어 대량의 하수슬러지 처리에 막대한 에너지와 자원 투입이 필요하다. 하수슬러지를 대상으로 한 여러 전처리 방법 중 열가수분해는 농축슬러지 뿐 아니라 고형물 함량

[†] Corresponding author E-mail: hokang@cnu.ac.kr Tel: 042-821-6675 Fax: 042-822-5610

이 20% 이상인 탈수케이이크에도 적용이 가능하며, 대부분 150~200℃, 7~10 bar 조건에서 30분 이상 처리 시 슬러지 플러크가 파괴되어 용존화 되고, 세포내의 결합수가 배출되어 점도가 크게 감소하는 등의 효과가 여러 연구에서 보고된 바 있다.^{5,6)} 한편 열수분해공정의 온도조건은 슬러지 세포를 파괴하여 용존화 시키는데 있어 가장 중요한 인자인데, 온도가 높아질 경우 Melaniodins으로 알려진 난분해성 용존유기물이 생성되어 오히려 생분해도를 악화시킬 수 있다는 연구보고도 있다.^{7,8)} 열수분해된 슬러지를 고액분리할 경우 고형분은 결합수가 배출되어 점도가 크게 낮아진 상태이므로, 기존 건조대비 낮은 열원투입만으로도 효과적인 건조 고형화가 가능하며, 고농도 SCOD를 함유한 탈리액은 혐기소화를 통해 바이오가스 생성이 가능하므로 하수슬러지 에너지화를 극대화 할 수 있는 시도가 될 수 있다.⁹⁾

본 연구에서는 국내에서 개발된 연속식 열수분해장치를 활용하여 하수슬러지 탈수케이이크를 열수분해 한 후 발생한 탈리액의 물리화학적 기초성상을 분석하고 혐기성 후속 처리를 위해 탈리액의 최종생분해도 평가 및 Lab Scale 연속식 혐기성반응조(semi continuously fed and mixed reactor, SCFMR) 운전을 통해 신재생에너지 Biogas 생산 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험방법 및 재료

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 함수율 80% 수준의 하수슬러지 탈수케이이크를 열수분해 한 후 고액분리하여 고형물은 저온 건조 후 연료화하는 것으로 가정하고, 탈리액을 대상으로 혐기소화 가능성을 평가하고자 하였다. 대상 슬러지는 D시 하수종말처리장의 잉여슬러지 탈수케이이크(함수율 80±5%)로서, 국내 K사에서 자체 개발한 열수분해장치를 이용해 열수분해 효율이 우수하고 악취발생이 없는 200℃, 20 bar 조건에서 40분간 열수분해 한 후 고액분리를 통해 탈리액을 확보하여 pH, Alkalinity, TCOD, SCOD, SS, TN, NH₄-N, PO₄-P 휘발성 지방산(volatile fatty acid, VFA) 등의 물리·화학적 성상분석을 실시하였다.

슬러지 케이이크 열수분해 탈리액 내 고농도 암모니아성 질소에 의한 혐기소화 저해 가능성 및 반류수 내 인 부하를

경감하기 위해 Struvite 결정화 실험을 실시하였으며, 탈리액 내 PO₄-P의 몰 농도를 기준으로 Mg²⁺을 몰비 조건에 준하도록 주입하였다. pH 조건 및 Mg²⁺의 주입량에 따른 영향을 평가하기 위하여 pH는 8~10의 범위로 변화를 주었으며, Mg²⁺:PO₄²⁻의 몰비는 1:1, 1.3:1, 1.5:1로 조절하였다. Mg 공급제재는 MgCl₂ · 6H₂O (98%, SAMCHUN Cemical, Korea)를 사용하였으며, pH 조절은 6 N NaOH를 이용하였다. Struvite 생성반응 후 상등액을 일부 채취하여 NH₄-N과 PO₄-P를 분석하여 각각의 제거효율을 평가하고 TCOD, SCOD, TS, VS를 분석하여 Struvite 생성반응 전후의 물리화학적 특성을 알아보았다. 각 수질분석 항목의 실험방법은 Standard Methods (APHA)¹⁰⁾에 준하였다.

2.2. 열수분해 탈리액의 최종생분해도 및 혐기성 분해 특성 평가

시료의 최종생분해도는 시료 중 total volatile solids (TVS)로 표시될 수 있는 총 휘발성유기물 중 생분해가 가능한 유기물(biodegradable volatile solids, BVS)의 비를 측정함으로써 알 수 있다. 하수슬러지 열수분해 탈리액을 대상으로 최종생분해도 방법 중 반응조 설계 인자 도출이 가능하고 유기물의 분해특성을 파악할 수 있는 Kang^{11,12)}이 제안한 graphical statistical analysis method를 이용하여 열수분해 탈리액의 최종생분해도를 측정하고 유기물의 분해속도상수를 평가하였다.

최종생분해도 평가를 위해서 Fig. 2와 같이 유효용적 3 L 용량의 원통형 아크릴 반응조를 이용하였으며, 반응조상부에 가스발생량과 조성을 측정하기 위하여 Teflon재질의 소용량 Gas Bag을 설치하고, 회분식 혐기성반응에서 주된 문제점인 VFA축적에 따른 메탄생성능 저하를 방지하기 위해 NaHCO₃를 첨가하여 반응조 내 알칼리도를 충분히 공급하였다. 식종균은 D시 하수종말처리장의 혐기소화조의 중온 소화균을 사용하여, S/I Ratio (Substrate/Inoculum Ratio, VS 기준)를 0.5로 하여 초기 식종하였다.

또한 Lab Scale의 연속식 혐기성소화 효율 평가를 위해서 유효용적 10 L의 반응조를 35±1℃가 유지되는 항온실에 설치하여 중온소화조건으로 운전하였으며, 대상 시료와 혐기성 미생물의 원활한 접촉을 위해 기계식 교반장치를 설치하고, 반응조 운전은 하부의 Port에서 매일 일정량의 시료를 빼내고 새로운 유입시료를 넣어주는 Draw and Fill 방식의 SCFMR

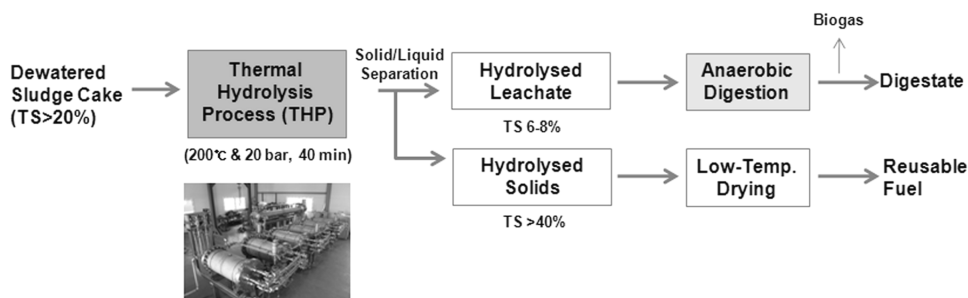


Fig. 1. Process schematic diagram for treatment of leachate solubilized from thermal hydrolysis.

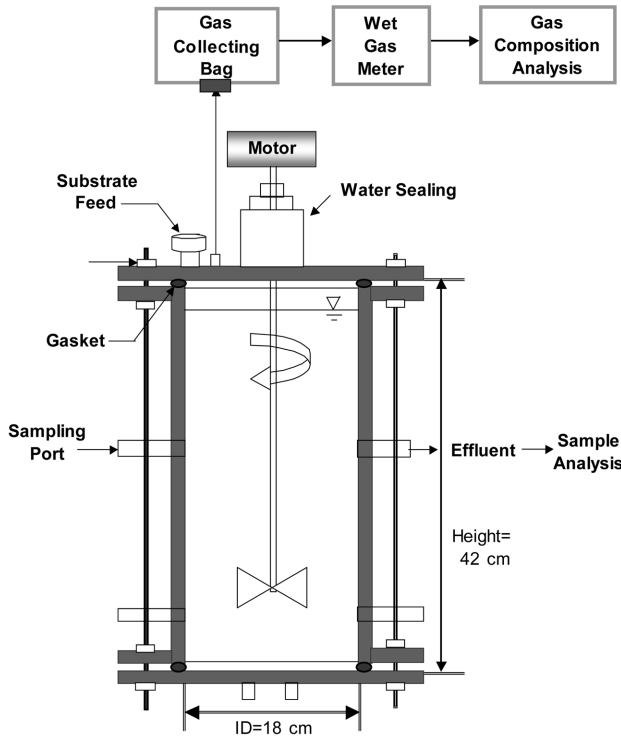


Fig. 2. Schematic diagram of anaerobic batch reactor.

(Semi-Continuous Fed & Mixed Reactor)로 운전하면서 TVS 제거효율, Biogas 및 Methane 생산량을 평가하였다. CH₄ 함량 및 CO₂ 함량은 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 장착한 Gas Chromatograph (GC-2014A, Shimadzu, Japan)로 분석하였으며, 표준가스는 한국표준과학연구원에서 제조한 CH₄ 80%/CO₂ 20%, CH₄ 20%/CO₂ 80%를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 물리·화학적 특성

슬러지케이크 열수분해 탈리액의 물리·화학적 특성을 5 차례에 걸쳐 분석하였으며, Table 1에 나타난 바와 같이 평균 pH 4.97, Alkalinity 1,679 mg/L as CaCO₃이었으며, Fig. 3에서 보는 바와 같이 TS는 평균 6.3%, VS는 TS의 77.8%에 해당하는 4.9%, TSS는 평균 28,120 mg/L, VSS 19,090 mg/L이었다. TCOD_{Cr}은 66,600~75,066 mg/L 범위로 평균 68,067 mg/L, SCOD_{Cr}은 평균 44,600 mg/L으로 TCOD의 66%를 차지하여 슬러지 전처리 탈리액의 유기물이 미생물의 섭취가 용이한 용존형태로 존재함을 알 수 있다. T-N은 평균 6,085 mg/L으로 이중 NH₃-N은 평균 2,490 mg/L, NO₃-N은 평균 82 mg/L을 나타내어, T-N의 대부분이 유기질소와 암모니아성 질소형태로 존재하였으며, T-P의 평균농도는 1,214 mg/L이며 PO₄-P는 913 mg/L로 75% 이상이 PO₄-P 형태였다. 또한 휘발성 유기산(volatile fatty acid, VFA)의 경우 평균 1,471 mg/L as C₂으로 그 중 Acetic Acid의 농도가 1,066 mg/L as C₂로 72.5%를 차지하였다.

Table 1. Physicochemical characteristics of thermally hydrolysed leachate (n=5)

Items	Range	Average
pH	4.85~5.16	4.97
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	1,572~1,786	1,679
TCOD (mg/L)	66,600~75,066	68,067
SCOD (mg/L)	41,400~47,800	44,600
TS (%)	6.3~6.4	6.3
VS (%)	4.9~5.0	4.9
TSS (mg/L)	27,980~28,240	28,120
VSS (mg/L)	19,060~19,160	19,090
T-N (mg/L)	6,041~6,128	6,085
NH ₃ -N (mg/L)	2,488~2,986	2,490
NO ₃ -N (mg/L)	74~82	82
T-P (mg/L)	1,173~1454	1,214
PO ₄ -P (mg/L)	772~1195	913
Total	960~1832	1,471
VFA (mg/L as C ₂)		
Acetic acid	396~1,328	1,066
Propionic acid	238~454	365
Isobutyric acid	26~50	40

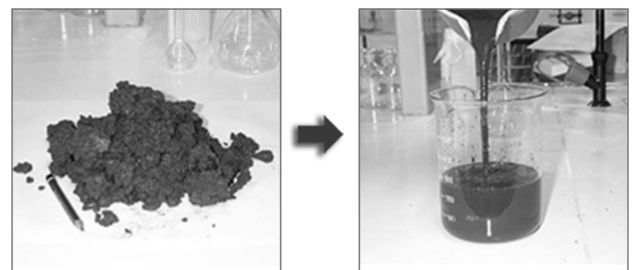


Fig. 3. Before and after thermal hydrolysis of sludge cake.

3.2. 열수분해 탈리액의 혐기소화를 위한 Struvite 결정화 전처리

앞서 Table 1에 제시한 바와 같이 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 물리·화학적 특성을 평가한 결과 2,000 mg/L 이상의 높은 암모니아 농도를 나타내었는데, Free Ammonia를 기준으로 100 mg/L 이상의 경우는 혐기성 소화 운전 시 암모니아 독성^{13,14)}을 유발하여 원활한 혐기성소화 운전을 방해하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 슬러지케이크 열수분해 탈리액을 대상으로 혐기소화조 운영 시 반응조의 평균 pH 8.05를 기준으로 할 때 암모니아 가스(Free NH_{3(g)}) 형태의 농도가 231.7 mg/L로 높게 유지됨에 따라 혐기성소화의 저해현상이 뚜렷이 나타났다. 열수분해 탈리액 내 암모니아의 농도를 낮춰 안정적인 혐기소화공정을 유도하고, 이후 소화 탈리액을 연계처리 시 질소, 인 부하를 경감하기 위한 혐기성소화 공정의 전처리로서 Struvite 결정화를 실시하였다. 열수분해 탈리액 250 mL에 Mg:P를 1.5:1의 무게비로 Mg를 주입한 후 pH 8~10 범위에서 4회 실험을 실시하여 결정화를 유도한 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 pH 9.5에서 MAP 형성이 최적임을 알 수 있었으며, 대

Table 2. Total ammonia and PO₄-P removal efficiency at different pH during the struvite crystallization with the weight ratio of 1.5 to 1.0 for Mg and P (n=4)

pH	Total ammonia (mg/L)		PO ₄ -P (mg/L)	
	Conc. (mg/L)	Removal (%)	Conc. (mg/L)	Removal (%)
Raw	2,000		850	
pH 8	1,327	34	93	89
pH 9	1,202	40	61	93
pH 9.5	1,022	49	17	98
pH 10	1,029	49	19	98

상 탈수케익의 샘플링 시점의 차이로 Table 1에 제시한 성장과 항목별로 다소 농도 차이는 있으나, 열수분해 탈리액의 PO₄-P의 경우 초기 850 mg/L에서 17 mg/L로 98%의 제거효율을 보였으며, 암모니아성 질소농도는 초기 2,080 mg/L에서 pH 9.5조건에서의 암모니아 가스분출의 증가와 Struvite 결정화로 인해 1,022 mg/L로 감소하여 49%가 제거되었다. 또한 TCOD는 68,067 mg/L에서 결정화 이후 45,000 mg/L이었으며, SCOD의 경우 47,800 mg/L에서 42,900 mg/L를 보여 각각 34%, 10%가 제거되었고, TS는 6.31%에서 5.17%, VS는 4.92%에서 3.97%로 각각 18%, 17% 제거되었다. 이러한 결과로 볼 때 열수분해 슬러지 탈리액의 MAP 결정화는 암모니아성 질소 및 인 농도를 효과적으로 저감하여 후속 혐기소화효율 및 반류부하 감소에 적합한 전처리 방법으로 활용 가능한 것으로 사료된다.

3.3. 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 최종생분해도 평가

열수분해 슬러지 전처리 탈리액을 Struvite 결정화를 하여 그 상등액을 대상으로 Graphical Statistic Analysis 방법에 의해서 시료의 최종생분해도를 측정하였다. 이 방법은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 유기물(total volatile solids, TVS)이 분해되는 어느 시간(t)에서 시료 중 초기 TVS₀중에 남아있는 TVS_t의 비율(TVS_t/TVS₀)을 y축에 Plot하고 운전시간의 역수(1/operating time)를 x축에 Plot하면 운전시간이 무한대로 근접할 때 1/time은 0 (zero)으로 근접하므로 이때 분해

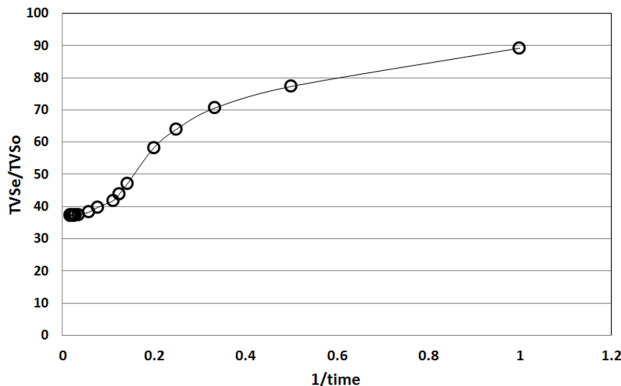


Fig. 4. Graphical illustration of ultimate biodegradability of leachate solubilized from thermal hydrolysis of sludge cake.

하고 남은 TVS_e부분, 즉 y축과의 만나는 점을 난분해성 비율(Refractory fraction, R₀)로 간주할 수 있다. 그러므로 시료의 최종생분해도(ultimate biodegradability, UB)는 (1-R₀)×100로 구할 수 있으며 이때 구한 최종생분해도가 곧 시료의 BVS/TVS 비율이 되는 것이다. Fig. 4에 제시한 바와 같이 Struvite 결정화를 실시한 후 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 최종생분해도는 S/I Ratio 0.5 조건에서 가스발생량 기준으로 약 63%이었다. 이는 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 총 휘발성 고형물(TVS)의 약 63%가 생물학적으로 분해되기 쉬운 생분해성 유기물(BVS)로 구성되어 있으며, 약 37%는 생물학적으로 분해하기 어려운 난분해성 유기물(NBVS)임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 본 연구와 동일한 S/I조건에서 중력식 농축슬러지와 잉여슬러지를 대상으로 한 선행연구^{15,16}에서 최종생분해도가 각각 40%, 31%로 측정된 연구결과와 비교해 볼 때, 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 경우 농축 잉여슬러지와 잉여슬러지보다 생물학적으로 분해되기 쉬운 부분이 증가하였음을 알 수 있다. 한편 Shin³⁾은 중력 농축 하수슬러지의 전자빔 전처리 시 최종생분해도가 37%에서 55%로 증가됨을 보고하였는데 본 연구에서 사용한 열수분해 전처리가 전자빔 전처리에 비해 슬러지의 생분해 부분(BVS/TVS)을 더 증가시킬 수 있다. 전자빔의 경우 고에너지를 이용하며, 상대적으로 낮은 TS (1.5%)의 슬러지를 대상으로 하였고, 본 연구에서 실시한 열 가수분해의 경우 높은 TS (20%)의 슬러지 케이크에 고압(20 bar)과 고온(200 °C)을 이용한 결과 전자빔에 비해 생분해도 향상효과가 더 큰 것으로 나타났다.

Table 3에 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 최종생분해도와 혐기성 분해속도 상수를 나타내었다. Fig. 5에 요약한 바

Table 3. Ultimate biodegradability and first order decay rate of leachate solubilized from thermal hydrolysis of sludge cake

S/I Ratio	UB (%)	First-order decay rates					
		k ₁ (day ⁻¹)	Duration (days)	S ₁ /S ₀ (%)	k ₂ (day ⁻¹)	Duration (days)	S ₂ /S ₀ (%)
0.5	63	0.2072	0~18	90	0.0236	19~58	10

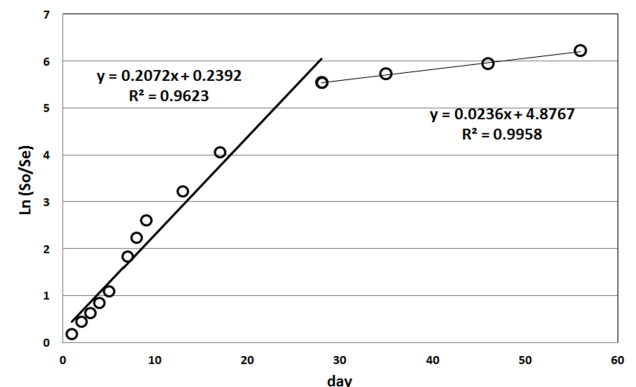


Fig. 5. Multiple decay rate of leachate solubilized from thermal hydrolysis of sludge cake.

와 같이 슬러지 케이크 열수분해 탈리액의 회분식 혐기분해속도의 경우 S/I Ratio 0.5 조건에서 17일 동안 k_1 (0.2072 day^{-1})의 속도로 S_1 가 90% 분해되었으며, S_2 는 10%로써 분해속도 k_2 (0.0236 day^{-1})로 18~58일의 긴 시간 동안 분해되었다. Shin³⁾은 S/I Ratio 0.5~1.0조건에서 잉여슬러지의 혐기성 분해속도를 평가한 결과 기질의 74%가 초기 21.8일 동안 0.149 day^{-1} 의 속도로 분해되고, 이후 26%가 0.021 day^{-1} 의 속도로 분해된다고 보고한 바 있고, Cho¹⁶⁾는 S/I Ratio 1.0 조건에서 잉여슬러지의 혐기성 분해속도는 20일 동안 0.1129 day^{-1} 의 속도(k_1)로 분해되고 이후 90일까지는 0.0107 day^{-1} (k_2)로 분해됨을 보고한 바 있으며, 전체 생분해유기물(BVS) 중 S_1 이 평균 75%, S_2 는 25%임을 보고한 바 있는데, 본 연구와 같이 열수분해 전처리를 통해 비교적 빠르게 분해되는 이분해성 기질의 분해속도 상수 k_1 이 약 84% 증가한 것으로 나타났으며, 이는 열수분해를 통해 VFA 농도가 현저히 증가함과 같이 유기물이 미생물이 섭취하기 용이한 저분자형태로 전환되었기 때문이라고 사료된다.

3.4. 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 연속혐기성 소화조 운전

슬러지 케이크 열수분해 탈리액의 연속혐기성 소화조 운전결과를 Table 4에 요약하였다. 낮은 OLR 조건인 HRT 40일을 우선적으로 운전하여 전처리 탈리액의 높은 유기물농도로 인한 충격부하를 방지하고 소화균의 기질 적응을 유도하였다. 반응조 내 pH, Alkalinity의 변화, Biogas 및 Methane 발생량의 변화, 유기물 제거효율을 평가하였다.

Fig. 6에 혐기조의 HRT를 40일부터 20일까지 단계적으로 감소시키며 운전하였을 때 Biogas 발생량 변화를 나타내었다. 운전 전반에 걸쳐 Biogas 발생량(Biogas volume/Reactor volume-day, v/v-d)는 HRT 40일(OLR 0.75 g VS/L-day)에

서는 0.42 v/v-d 였으며, HRT 30일(OLR 0.98 g VS/L-day)에서는 0.51 v/v-d 였다. 그리고 HRT 20일(OLR 1.43 g VS/L-day)에서는 0.63 v/v-d 이었다. Kang¹⁷⁾은 중력농축 잉여슬러지의 연속혐기성소화 시 HRT 20일(OLR 0.75~0.93 g VS/L-day) 조건에서 $0.07\sim0.09 \text{ v/v-d}$ 의 Biogas 발생량을 보고하였다. 또한 Cho¹⁶⁾가 중력농축 잉여슬러지의 연속 혐기성소화 시 Biogas 발생량이 HRT 20일(OLR 0.4~0.5 g VS/L-day) 조건에서 $0.1\sim0.15 \text{ v/v-d}$ 로 보고한 연구결과와 비교할 때 본 연구의 Biogas 발생량이 월등히 높았는데 이는 열 가수분해 전처리에 의해 저분자 유기물의 함량과 생분해도가 크게 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7에 HRT 변화에 따른 TVS 제거효율을 나타내었다. HRT 40일에서 TVS 제거효율은 47~52%, HRT 30일에서 44~48%, 그리고 HRT 20일에서는 37~41% 범위를 나타내었다. 잉여슬러지를 대상으로 한 Cho¹⁶⁾의 연구에서 HRT 20일(OLR 0.4~0.5 g VS/L-day)에서 TVS 제거효율이 23.8%로 매우 낮았던 결과와 비교해 볼 때, 열수분해 전처리를 통해 미생물의 세포벽을 파괴하고 난분해성 유기물을 생분해성 유기물로 전환함으로써 전처리를 하지 않은 잉여슬러지 대비 TVS 제거효율을 높일 수 있음을 알 수 있으며, 이는 열 가수분해 전처리를 통해서 슬러지의 TVS 중 혐기성 소화균에 의해 Biogas로 전환 가능한 BVS부분을 증가시키고 보다 많은 양의 Biogas를 생산할 수 있음을 의미한다.

현행 하수처리장에서 처리하고 있는 HRT 20일에서의 SCFMRs 유출수의 특성을 Table 5에 요약하였다. HRT 20일 조건에서 SCFMR 반응조의 pH는 7.52~7.88이었으며, 이때 Alkalinity는 3,240~4,720 mg/L as CaCO₃를 나타내었다. 그리고 SCFMRs 반응조 유출수의 TCOD_{cr}는 26,200 mg/L였고, T-N은 3,290 mg/L, NH₄-N는 1,660 mg/L이었다. T-P의 경우 57 mg/L, PO₄-P는 46 mg/L의 농도를 보였다.

Table 4. Effect of HRTs on biogas productivity and TVS removal efficiency

HRT (days)	Organic loading rate (g VS/L-day)	Biogas productivity (v/v-d)	Methane content (%)	Methane productivity (v/v-d)	TVS Rem. (%)	Reactor TS (%)
40	0.75	0.42	74-81	0.27-0.38	47-52	4.03
30	0.98	0.51	73-78	0.39-0.42	44-48	4.05
20	1.43	0.63	68-79	0.32-0.47	37-41	4.17

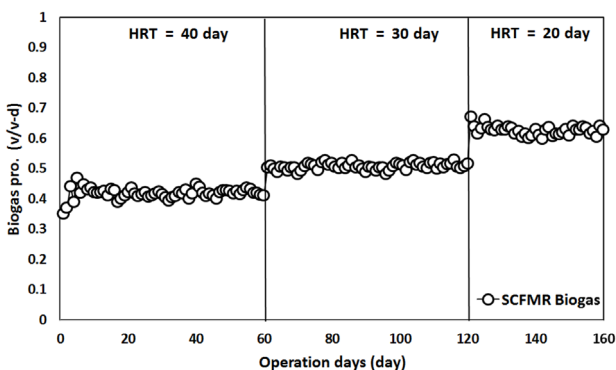


Fig. 6. Biogas productivity as a function of HRTs.

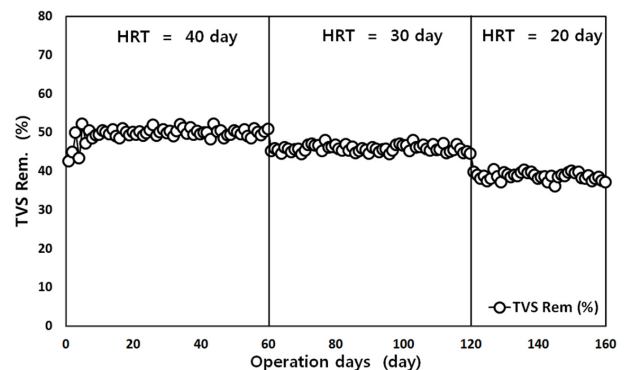


Fig. 7. TVS removal efficiency as a function of HRTs.

Table 5. Operation result of mesophilic SCFMR digester with thermal hydrolysis sewage sludge

Parameters	Influent of anaerobic digester		Effluent of anaerobic digester		
	Before MAP	After MAP	HRT 40 d	HRT 30 d	HRT 20 d
Organic loading rate (gVS/L-day)	-	-	0,75	0,98	1,43
Biogas (v/v-d)	-	-	0,42	0,51	0,63
Methane (%)	-	-	74~81	73~78	68~79
Methane (v/v-d)	-	-	0,27~0,38	0,39~0,42	0,32~0,47
TVS Eff. (%)	-	-	47~52	44~48	37~41
Reactor TS (%)	5,68~6,3	4,98~5,17	4,03	4,05	4,17
Reactor pH	4,97~5,34	9,48~9,52	7,11~7,86	7,41~7,88	7,52~7,88
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	1,800~1,930	1,750~1,890	3,830~4,610	3,710~4,930	3,240~4,720
CODCr (mg/L)	64,700~68,100	41,000~45,000	22,200	23,100	26,200
T-N (mg/L)	6,090~6,350	3,010~3,390	3,130	3,220	3,290
NH ₄ -N (mg/L)	2,120~2,490	980~1,230	1,080	1,210	1,660
T-P (mg/L)	1,220	16~57	31	49	57
PO ₄ -P (mg/L)	910	7~26	24	37	46

4. 결론

본 연구는 기존의 농축잉여슬러지를 전처리하는 방법이 아닌 함수율 80%의 탈수케이크를 직접 열수분해하는 방식을 적용할 경우 탈리액의 혐기성소화공정을 통한 Biogas 생산에 미치는 영향을 검토하였다. 이를 위하여 슬러지케이크의 열수분해 탈리액의 성상변화 및 고농도 암모니아를 낮추기 위한 MAP 결정화, 탈리액의 최종생분해도를 평가하고, 연속 혐기조 운전조건에 따른 바이오가스발생량 및 오염물질 제거효율을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 열수분해 탈리액은 TS 평균 6.3%, VS는 4.9%이고, SCOD_{Cr}은 평균 44,600 mg/L으로 TCOD의 66%를 차지하여, 슬러지 전처리 탈리액의 유기물이 미생물의 섭취가 용이한 용존형태로 존재함을 알 수 있으며, 암모니아성 질소는 평균 2,490 mg/L, PO₄-P는 913 mg/L로 높은 농도를 나타내었다.

2) 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 높은 암모니아와 인을 제거하기 위해 실시한 Struvite 결정화 결과, pH 9.5에서 Mg : P의 중량비가 1.5 : 1일 때 최적 조건임을 확인하였다. 이때 Total ammonia와 PO₄-P는 각각 49%와 98%가 제거되었다.

3) 슬러지케이크 열수분해 탈리액의 Struvite 결정화 후 최종생분해도는 약 63%이었으며, 분해속도상수 k₁은 0.207 day⁻¹로 17일 동안 이분해성 기질비율(S₁)이 90% 분해되었고, 나머지 10% (S₂)는 k₂ (0.024 day⁻¹)의 느린 속도로 분해되어 열수분해로 인해 슬러지의 생분해성이 높아짐을 알 수 있다.

4) 열수분해 탈리액을 MAP결정화 한 후, 탈리액을 대상으로 SCFMR형태의 혐기조를 운전한 결과 HRT 20일(OLR 1.43 g VS/L-d)에서 평균 0.45 v/v-d의 Biogas가 발생하였으며, TVS제거효율은 37~41% 범위로 우수한 혐기소화효율을 나타내었다.

Acknowledgement

본 연구는 대전녹색환경지원센터의 2011년 연구개발사업 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Kim, S. H., Hwang, Y. W., Kim, S. B., Lee, W. S., Ko, J. M. and Jeon, C. S., "Development of Construction Materials and Concrete Products from Waste Sludge and Sewage Sludge," Ministry of Environment, Korea(2007).
- Kang, H., Na, E. K. and Lee, M. J., "Assessment of organic solubilization and anaerobic biodegradation of irradiated sewage sludge," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(5), 558~565(2004).
- Shin, K. S., "Application of electron beam irradiation for effective wastewater sludge treatment," Chungnam National University, Korea, Ph.D thesis(2003).
- Kim, D. J. and Kim, H. Y., "Sludge solubilization by pretreatment and its effect on methane production and sludge reduction in anaerobic digestion," *J. Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 103~109(2010).
- Dwyer, J., Starrenburg, D., Tait, S., Barr. K., Bastone, D. J. and Lant, P., "Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour without decreasing degradability," *Water Res.*, **42**, 4699~4709(2008).
- Laurent, J., Casellas, M., Carrere, H. and Dagot, C., "Effects of thermal hydrolysis on activated sludge solubilization, surface properties and heavy metal biosorption," *J. Chem. Eng.*, **166**(3), 841~849(2011).
- Lei, Z., Yuting, Z., Qian, Z., Francis, V., Weihua, C., Lei, C. and Meng, L., "Sludge gas production capabilities under various operational conditions of the sludge thermal hydrolysis pretreatment process," *J. Energy Ins.*, **87**, 121~126(2014).
- Morgan-Sagastume, F., Pratt, S., Karlsson, A, Cirne, D. and

- Werker, A., "Production of volatile fatty acids by fermentation of waste activated sludge pre-treated in full scale thermal hydrolysis plants," *Bioresour. Technol.*, **102**, 3089~3097 (2011).
9. Choi, C. S., "Characteristics of solid-liquid separation and products by pressurized thermal hydrolysis reaction of sewage sludge," Ajou University, Korea, Ph.D thesis(2008).
 10. APHA, AWWA and WEF, "Standard methods for the examination of water and wastewaterTM, 22nd ed.," Eugene, W. R., Rodger, B. B., Andrew, D. E. and Lenore, S. C. (Eds.), Clearway Logistics, Hanover, pp. 4~1496(2012).
 11. Kang, H. and Tritt, W. P., "Bestimmung der abbaubarkeit und substratum satzraten von riderpansenhalt unter anaeroben bedingungen," *Grundlagen der Land Technik*, **40**(2), 50~53 (1990).
 12. Kang, H., Shin, K. S. and Richards, B., "Determination of ultimate biodegradability and multiple decay rate coefficients in anaerobic batch degradation of organic wastes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(5), 555~601(2005).
 13. Haug, T. R., Stucky, D. C., Gossett, J. M. and McCarty, P. L., "Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges," *J. Water Pollut. Control. Fed.*, **50**, 73~85(1978).
 14. Hashimoto, A. G., "Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes," *Agric. Wastes(G.B)* (1986).
 15. Lee, H. M., "Operation variables to increase biogas production from anaerobic digestion from sewage sludge and feasibility study for renewable energy," Chungnam National University, Korea, Master thesis(2010).
 16. Cho, S. S., "A study on anaerobic digestion of biological and chemical sludge produced from municipal wastewater treatment for phosphorus removal," Chungnam National University, Korea, Master thesis(2011).
 17. Kang, H., "A feasibility study for renewable energy biogas from sewage sludge," Daejeon Environmental Technology Center, Korea(2008).