총 설

하수처리장 바이오가스 생산 증대와 슬러지 감량화에 관한 기술분석: 슬러지 전처리 기술

조일형 · 고인범* · 김지태†

경기대학교 환경에너지공학과 하·폐수고도처리기술개발사업단
443-760 경기 수원시 영통구 광교산로 154-42
*코오롱워터앤에너지(주)

406-840 인천 연수구 송도과학로 32

(2014년 1월 27일 접수, 2014년 4월 8일 수정본 접수, 2014년 4월 12일 채택)

Technology Trend on the Increase of Biogas Production and Sludge Reduction in Wastewater Treatment Plants: Sludge Pre-treatment Techniques

Il Hyoung Cho, In Beom Ko* and Ji Tae Kim†

Department of Environmental and Energy Engineering, R&D Center for Advanced Technology of Wastewater Treatment and Reuse,
Kyonggi University, 154-42 Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi 443-760, Korea
*KOLON Water & Energy CO., LTD., 32 Songdogwahak-ro, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea
(Received 27 January 2014; Received in revised form 8 April 2014; accepted 12 April 2014)

요 약

에너지원으로 바이오가스에 대한 잠재적 가능성이 인식되면서 최근에 바이오가스의 생산기술을 제고하고 에너지 효율을 개선하기 위한 기술개발이 지속적으로 진행되고 있다. 본 논문의 목적은 혐기성 소화 과정에서 바이오가스 생산을 증가시키기 위한 효과적이고 효율적인 슬러지 전처리 방법에 대하여 분석하였다. 이를 위해 본 논문에서는 각각의 전처리 방법의 장점과 단점을 분석하여 바이오가스 생산에 미치는 영향요인을 비교·분석하였다.

Abstract – The potential of using the biogas as energy source has long been widely recognised and current techniques are being developed to upgrade the technical quality and to enhance energy efficiency. The objective of this paper is to present efficient and effective pre-treatment methods of increasing the amount of produced biogas in anaerobic digestion of activated sludge treatment process. The paper also presents a review of the effect on biogas production between pre-treated and raw sludge, and also put forward the advantages and disadvantages of each pre-treatment method.

Key words: Biogas, Pre-treatment, Anaerobic Digestion, Sludge

1. 서 론

우리나라는 그간 하수처리장의 신·증설, 하수관거 정비, 총인 등 방류수 수질기준 강화 등을 꾸준히 추진하여 하수슬러지 발생량이 지속적으로 증가하였다. 2008년 말 기준으로 347개 하수처리시설에서 약 7,446톤/일의 슬러지가 발생되던 것이 2013년 말 기준 10,946톤/일로 32% 증가하였다[1]. 지금까지 하수슬러지는 해양투기, 육상 소각이나 매립방법으로 처리해왔다. 그러나 매립가용 부지가 부족하고 환경규제가 강화되는 여건에서 이러한 단순 처리 방식은 기

술적으로, 경제적으로 효율적인 처리방법으로 보기 어려운 실정이다. 따라서 정부는 하수슬러지 자원화 및 에너지화 대책을 수립하여 슬러지 생산을 안정화시키고 최소화하기 위한 방안을 추진하고 있다[2]. 여러 가지 대안 중 혐기성 소화방법과 슬러지 감량화 기술이 가장 바람직한 대안으로 떠오르고 있다.

혐기성 소화는 슬러지를 발생량을 감소하고 유기물질로부터 에너지 회수와 병원균을 안정적으로 사멸할 수 있다[3]. 우리나라에서 하수슬러지를 이용한 혐기성 소화조는 20~30%의 낮은 소화효율과 20일 이상의 긴 수리학적 체류시간과 미숙한 운전기술로 효과적으로 운영되지 못하였다. 소화조가 설치된 5만 톤/일 이상의 국내 하수처리장 소화조의 소화효율은 약 30%에 머물고 있다[1,2]. 그간 다양한 슬러지 전처리 기술과 그들의 조합기술을 개발하여 슬러지의 혐기성 소화를 향상시키고 체류시간을 단축하여 바이오가스 생산량을 향상시키기 위한 연구들이 수행되었다. 주요 전처리 기술을 보면 물리적

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jtkim221@kyonggi.ac.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

방법으로 기계적 파괴[4] 및 초음파[5], 화학적 방법으로 열적가수분해[6], 오존[7]과 산알칼리처리[8], 생물학적 전처리[9], 마이크로웨이브[10] 및 전자빔[11] 등 다양한 방법이 있다. 최근에는 효율을 더 높이기 위해 알칼리와 결합한 가압파쇄[12], 혹은 열가용화 혹은 열가수분해[13] 등 다양한 병합처리 기술이 개발되고 있다. 그러나 대부분의 전처리 기술들은 높은 초기 투자비와 운영비용, 낮은 살균력과 높은 에너지 비용 등의 단점을 노출하여 이를 해결하기 위한 실증연구들이 진행되고 있다. 본고에서는 바이오가스 효율을 증가시키기 위한 전처리 기술의 동향과 발전방향을 포괄적으로 분석·평가하였다.

2. 국내외 바이오가스 산업동향

바이오가스에서 발생하는 메탄을 이용하여 전기원이나 수송연료로 사용하는 경우 온실가스 저감 효과는 바이오디젤과 바이오에탄올보다 크다. 또한 인위적 온실기체인 메탄은 온실효과에 미치는 지구온난화지수(global warming potential: GWP)가 이산화탄소보다 21배나 높아 이를 배출하지 않고 활용하면 지구온난화 억제효과가 있다[14]. 2010년 기준 유럽의 바이오가스 생산량은 약 10.9 Mtoe이며 이는 2009년 대비 27%가 증가하였다[15]. 바이오가스의 생산 비중을 보면 매립지 27%, 하수슬러지 10% 그리고 나머지 63%는 가축분뇨와 곡물 폐기물 등이다[16]. 유럽의 하수처리시설로에서 바이오가스는 매립지 생산량의 약 1/3 수준이지만 연간 약 4.5~5%씩 증가하고 있는 추세이다[17].

특히 독일은 2013년 말 기준으로 9,200개소의 바이오가스 플랜트를 갖추고 있어 유럽전체 12,447개소 중 74%를 차지하고 있는 바이오가스 선진국이다[18]. 바이오가스 플랜트 중 약 84%는 가축분뇨, 슬러지와 곡물 원료를 함께 이용하는 병합처리 방식을 적용하고 있다. 스위스의 경우 하수 슬러지를 이용한 바이오가스 플랜트를 약 135개소 설치·운영하고 있다. 바이오가스의 고질화를 통한 고순도 바이오메탄 생산시설은 2013년 말 기준으로 유럽전체에 202개소가 설치되어 있고 독일이 107개소로 스웨덴이 약 47개소를 운영하고 있으며[19,20], 이런 시설들은 가정용 및 차량용 수송연료로 활용되고 있다. 유럽은 전반적으로 기존의 열병합발전과 보일러 연료 활용방식

에서 벗어나 바이오가스를 고질화시켜 가정연료 및 차량연료로 활용하기 위한 플랜트를 확충하는 추세이다.

미국의 바이오가스 위원회의 보고에 따르면 2012년 말 기준으로 하수처리장에 설치된 소화조는 약 1,500개소이며 대부분 단순 소각을 하고 있고 250개소 중 104개소는 열병합발전(CHP)으로 이용되고 그 외 시설은 열원, 수송연료로 활용되고 있다[21]. 미국의 하수슬러지를 대상으로 한 잠재적인 전기생산량은 400 MWh으로 추정하고 있다[22]. 특히 Zero Waste Energy 프로젝트를 추진하여 미국의 캘리포니아주 몬테레이 지역의 경우 유기성슬러지를 이용하여 5,000톤/일 규모의 혐기성 소화를 통해 58~60% 함유한 3,200 BTU/ton의 메탄가스를 생산과 100 kW 규모의 발전설비를 운전하고 있다[23].

환경부는 “폐자원 및 바이오매스 에너지대책 실행계획”에 따라 2013년까지 17개소(3,168톤/일), 2020년까지 28개소(5,638톤/일)의 바이오가스화 시설을 확충할 계획이다[2]. 2010년 말 기준으로 유기성폐기물을 이용한 바이오가스 시설은 총 50개소이며 그중 하수슬러지를 대상으로 한 시설은 약 20개소로 23,595톤/일을 처리하는 것으로 나타났다. 이러한 유기성폐자원에서 발생하는 바이오가스를 도시가스사업법 개정하였다. 2011년도에는 환경부에서 대기환경보전법 시행규칙을 개정하여 바이오가스를 자동차연료로 공급하기 위한 95% 순도 메탄(부피%)의 제조기준을 마련하였다.

세계적으로 하수처리시설은 기존의 오염물질저감을 통한 수질개선을 목적으로 하던 위생 처리형에서 발생된 슬러지를 활용하여 투입되는 에너지·자원을 최대한 절감하면서 가용에너지를 창출하는 에너지자립형 시스템으로 전환하는 추세이다. 2011년 기준으로 세계 바이오가스 시장 규모가 1백 73억 달러(약 19조)에 달하고 2020년까지 거의 두 배 규모인 3백 30억 달러(약 37조)로 성장할 전망이다[24]. 현재의 바이오가스 시장은 주로 쓰레기 매립가스, 가축분뇨 및 음식물쓰레기를 이용한 플랜트 설계·시공 및 운영 시장으로 일부 선진국들이 선점하고 있다. 하수슬러지를 대상으로 한 바이오가스 시장은 앞서 제시한 낮은 소화효율과 초기 투자비와 유지비 부담 등으로 성장속도가 낮은 편이다. 하지만 Fig. 1와 같이 최근 소화기술의 발전과 함께 슬러지 전처리 기술이 상용화되면서 소화효율이 크게 증가되어 유망한 바이오가스 플랜트산업이 되고 있다.

Fig. 1. The biogas value chain [25].

Table 1. Energy content of wastewater [28]

Constituent	Value	Unit
Average heat in wastewater	41,900	MJ/10 °C·10 ³ m ³
Chemical oxygen demand (COD) in wastewater	250-800 (430)	mg/L
Chemical energy in wastewater, COD basis	12-15	MJ/kg COD
Chemical energy in primary sludge, dry	15-15.9	MJ/kg TSS
Chemical energy in secondary biosolids, dry	12.4-13.5	MJ/Kg TSS

3. 하수처리장 중심으로 한 에너지 회수기술과 문제점

3-1. 국내의 하수슬러지 처리현황

하·폐수처리 과정에서 발생하는 슬러지는 인구증가, 도시화, 수질 기준 강화 등에 따라 더욱 증가할 것으로 예상되며, 이를 활용한 전력생산도 점차 늘고 있는 추세이다. Global Data 분석기관의 2011년 미국자료를 보면 하·폐수 슬러지를 이용한 전력 생산량이 2005년도에 약 2,500GWh, 2010년도에 3,000GWh 이상을 나타내고 있으며 2020년에는 약 4,000GWh까지 증가될 것으로 예측하고 있다[26]. 주요 국가별 슬러지처리 현황을 보면 대부분의 국가는 슬러지를 주로 퇴비화하거나 육상매립하고 있다. 유럽과 미국의 경우 육상처리의 비중이 각각 57%, 61%로 가장 높으며, 그 다음으로 소각, 매립 순이었다[27]. 국내의 경우는 지금까지 유기성 폐기물의 약 50~70%을 해양투기를 해왔으나 해양투기가 전면 금지됨에 따라 슬러지의 바이오 가스화 연료화의 비중이 점점 커지고 있다.

3-2. 하수처리장의 잠재적인 에너지원 현황

하수처리장의 잠재적인 에너지원은 Table 1과 같다. 하수처리를 위해 소비되는 에너지를 최소화하기 위해 많은 운영관리방법이 시도되고 있고, 특히 에너지가 가장 많이 소비되는 폭기시스템의 최적화(Aeration system optimization)를 통해 38% 정도까지 에너지 절감이 가능하다[28]. 하지만, Table 1에서 보듯이 하·폐수는 COD 1kg당 12~15MJ의 잠재적 에너지를 갖고 있으며, 하·폐수 슬러지 또한 kg TSS당 12.4~13.5MJ(2차 슬러지 기준)의 에너지를 보유하고 있어 단순한 처리와 운영관리를 통한 에너지 절감보다는 잠재 에너지를 회수할 수 있는 시스템으로의 접근이 필요하다.

Table 2에서는 하·폐수 중의 잠재에너지를 회수하는 가장 대표적인 방법을 요약하였다. 음식물 쓰레기 또는 가축분뇨와 같은 원료를 슬러지와 함께 투입하는 병합소화 방식이 128%까지 에너지회수가 가능한 것으로 나타났다. 또한 단순 슬러지를 이용한 혐기성소화의 경우 생산되는 바이오가스로 열병합발전과 보일러 연료의 61%와 57%를 충당할 수 있는 것으로 나타났다.

Table 2. Summary of energy recovery potential using established technologies [29]

Biosolids Technology	Percent of Net Energy "Gap" Reduction Possible	Other Technology	Percent of Net Energy "Gap" Reduction Possible
Anaerobic Digester (AD) Biogas with boilers	13-57%	Enhanced solids removal	10-71%
AD Biogas with cogen engines	11-61%	Anaerobic primary treatment	25-139%
AD Biogas with microturbines	5-38%	Heat recovery	13-49%
AD Biogas with turbines	7-46%	Hydraulic	0%
AD Biogas with fuel cell	6-42%	Ammonia as fuel	-6-12%
AD Biogas with WAS pretreatment	-2-60%	Heat from centrate	13-49%
AD Biogas with Co-digestion	2-128%	Microbial fuel cells	8-110%
Incineration	2-69%	Biofuel from algae	-39-208%
Gasification	-9-82%		

Fig. 2. Subsequent steps in the anaerobic digestion process [30].

3-3. 상업용 바이오가스 기술

바이오가스는 Fig. 2와 같이 미생물이 산소 없이 유기물을 분해하는 혐기성 소화(anaerobic digestion)과정을 통해 생산되며, 혐기성 소화는 가수분해, 산 생성, 메탄 생성 단계로 구분된다. 바이오가스의 생산 효율은 주공정인 혐기성 소화공정이 가장 큰 비중을 차지하나 최근에는 이와 연관된 원료 전처리, 생산된 바이오가스의 활용기술 또한 매우 중요한 요소로 인식되고 있다. 혐기성소화를 통해 1 kg의 유기물질이 분해되면 약 0.35 m³의 메탄가스가 생성되며 메탄가스는 1 m³당 35,800 kJ의 열량을 가지므로 37,300 kJ의 열량을 가지는 천연가스(LNG) 1 m³와 유사한 용도로 사용이 가능하다[30].

1970년대 이후 혐기성 소화와 관련하여 크게 생활쓰레기로부터 유기성분을 분리하여 생분해도를 증가시키는 전처리공정, 메탄가스를

생산하는 혐기성 소화공정, 발생된 가스에서 이산화탄소 등의 불순물을 분리하는 가스의 정제기술, 혐기성소화 잔류물의 재활용 기술 등의 분야에서 연구가 진행되어 왔다. 혐기성 소화에 대한 연구는 1936년 Barbit 등에 의해서 시도된 이래 유럽·미국을 중심으로 1960년대 이후 본격적으로 진행되었다. 혐기성 소화기술은 크게 반응온도, 고형물 농도, 고액분리 방식, 상분리 방식 및 투입방식에 따라 다양한 바이오가스 소화조로 구분된다[31].

이러한 공정특성과 투입되는 처리대상 물질의 생분해도에 따라 요구되는 체류시간이 달라지며, 공정의 효율도 변화한다. 소화조내의 반응단계에 따라서는 단상식과 이상식으로 구분되고, 반응기 형태에 따라서는 완전혼합형반응기(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)와 상향류식 혐기성 슬러지 층상반응기(Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB)로 구분하고 있다. 단상식 소화조의 경우 유기성폐기물을 한 개의 소화조에 넣어서 혐기소화시키는 방법이며, 2상식 소화조의 경우 산발효조와 메탄발효조로 구분하여 반응을 진행시킨다. 완전혼합반응기(CSTR)는 가장 기본적인 형태의 반응기로 소화조 내의 미생물이 처리기질에 균질하게 부유되어 있는 상태에서 혐기성소화 반응이 일어난다. 상향류식 혐기성슬러지 층상반응기(UASB)는 혐기성소화 미생물이 반응조 내에서 입상 슬러지층(Granular Sludge Blanket)을 형성토록 하여 반응조 내에 머무르는 시간을 연장시킨 공법으로 유입된 처리기질의 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)보다 미생물 체류시간(Solid Retention Time, SRT)이 더 길게 된다[32]. 결과적으로 반응조 내에 존재하는 미생물량이 높기 때문에 처리대상 물질의 성상에 따라 완전혼합반응기 공법보다 향상된 처리효율을 기대할 수 있는 공법이다.

실제로 산업폐수의 혐기성소화 분야에서는 1998~2004년간 건설된 519개소의 시설 가운데 상향류식 혐기성슬러지 층상반응기 기술을 적용한 시설이 36%를 차지하여 가장 높은 비율을 나타냈다[33]. 습식 연속 소화공정(Wet Continuous Digestion Process)은 처리할 수 있는 최대 고형물 함량이 15% 미만(재래식 혐기성소화조에서 처리할 수 있는 고형물 함량은 7~10% 범위)으로 처리대상 폐기물의 높은 수분함량인 경우에도 운전이 용이하다.

대부분의 반응조 형태는 완전혼합형 반응조로 수직혼합이 많으며 이는 다량의 폐수가 발생하고 가온시 에너지 소비량이 증가하는 단점이 있으나 연속운전이 가능하다는 장점이 있다[34]. 건식소화공정은 1980년대에 본격적으로 개발되기 시작하였고, 상용화는 Dranco(ARBIOS, Belgium), Valorga 공정(La Buissee France), Compogas(Switzerland) 공정과 같은 연속식과 Biocell(Netherlands), Sebac(US) 등의 회분식 공정이 있다(Cecchi and Traverso). 혐기성 건식소화 공정은 고부하로 운전되기 때문에 반응조의 용량당 회수하는 바이오가스와 메탄량이 큰 것으로 나타났다[35].

3-4. 하수처리장 바이오가스 기술의 한계와 전처리 기술

하수처리장에서 발생하는 슬러지는 1차슬러지와 잉여슬러지가 있다. 1차슬러지는 1차침전지 하부에서 생성되는 것으로 생슬러지라고도 불리며 비교적 소화가 잘되는 탄수화물과 지방으로 구성되어 있어, 복잡한 탄수화물과 단백질 등으로 구성된 잉여슬러지에 비하여 쉽게 분해된다. 잉여슬러지는 2차 침전지에서 생성되어 활성슬러지 공정에서 생성되는 미생물들이 주를 이루기 때문에 생슬러지보다 소화가 어렵다. Table 3은 생슬러지와 잉여슬러지 VS 기준 1 kg당 생산되는 바이오가스 생산량을 비교한 것이

Table 3. Biogas production from sewage sludge

Reference	Biogas production (mL/g VS) (m ³ /kg VS)	
	Primary sludge	Excess sludge
Sato [36]	612 (0.612)	380 (0.38)
Speece [37]	362 (0.362)	281 (0.281)
Rittmann & McCarty [38]	375 (0.375)	275 (0.275)
Bodik [39]	500~900 (0.5~0.9)	

Fig. 3. Cell disruption and sludge solubilization process by pre-treatment.

다. 바이오가스의 생성과 고형물량의 감소 측면에서 혐기성 소화는 장점을 갖고 있다. 하지만 비교적 장시간의 체류시간(20~30일)과 슬러지 고형물의 낮은 생분해율로 인하여 효율성을 높지 못한 것이 사실이다.

혐기성 소화에서 생물학적 가수분해는 전체 소화공정의 속도를 제한하는 단계이다. 대부분의 용해성 유기물질은 가수분해과정에서 바이오가스로 전환된다. 따라서 바이오가스 생산은 생분해도 및 가수분해 속도에 의존하게 된다. 따라서 바이오가스 생산은 가수분해를 촉진하기 위해서 슬러지 세포를 용해하는 전처리 방법에 의해 개선될 수 있다. 이 단계에서는 입자상 물질의 가용화와 유기 고분자의 생물학적 분해가 모두 이루어진다. 즉, Fig. 3와 같이 세포벽이 파괴되고, 세포외 고분자 물질이 산생성 미생물에 의해 바로 사용될 수 있는 유기 물질로 전환되는 것이다[40].

슬러지 분해의 기본적인 원리는 슬러지 고형물의 입자 크기를 감소시키고 슬러지 세포 내 물질을 보호하는 세포벽을 파괴하여 분해 가능한 물질로 전환하는 것이다. 즉 구성성분들을 감싸고 있는 세포벽을 파괴함으로써 세포 구성물질들의 가수분해를 촉진시키고 결과적으로 슬러지의 생분해성을 높이는 것으로 알려져 있다. 열적, 화학적, 생물학적 및 기계적 방법뿐만 아니라, 이들을 조합하여 슬러지 세포를 파괴·용해시켜 통하여 혐기성 미생물이 분해하기 쉬운 물질로 전환시키는 전처리 방법이 현재 많이 연구되고 있다. 이러한 방법들은 혐기성 소화조 내 체류시간을 감소시키고 메탄 생산율을 증가시켜 전체 소화공정의 속도 및 슬러지의 분해 정도를 향상시킨다.

4. 슬러지 전처리 및 증대 기술 동향

4-1. 바이오가스 효율개선을 위한 슬러지 전처리 기술의 특징 및 연구동향

효율적인 전처리는 소화과정을 가속시키고 슬러지 고형물의 용해도 증가를 증가시킨다. 결국엔 바이오가스 증가뿐만 아니라 최종 버려지는 잔여슬러지의 양까지 감소시킨다. 이러한 분해 과정은 물리적, 화학적 및 생물학적 방법, 또는 이들의 조합에 기초한다. Fig. 4은

Fig. 4. Number of research articles published annually on pretreatment of sludge [41].

1990년부터 2010년까지 슬러지 분해에 대한 전처리 기술에 대한 전 세계의 연구동향을 보여주고 있다. 2009년부터 관련된 논문이 거의 2배 증가되었다. 최근의 연구동향을 살펴보면 화학적 처리는 오존산화, 열처리는 열가용화 혹은 열가수분해 및 마이크로웨이브, 기계적인 처리는 초음파, 금속 밀 파쇄에 집중되어 있다. 최근에는 슬러지의 전처리 효율을 증가시키기 위한 대안으로 화학적 방법과 열 또는 기계적 방법이 병합된 하이브리드 기술이 개발되고 있다. 즉 전처리 방법의 조합에 의해 슬러지의 분해도를 증가시키는 상승효과에 관한 연구가 진행되고 있다.

4-1-1. 오존 등 화학적 전처리 기술(Ozonation)

화학적 전처리는 세포벽 및 세포막을 가수분해함으로써 세포 내에 포함된 유기물의 용해도를 증대시키는 효율적인 방법이다. 화학적 방법으로 산 및 알칼리(열) 가수분해, 산화로 구분할 수 있다. 이중 오존을 이용한 연구가 가장 많이 보고되고 있다. 오존은 활성 슬러지 미생물을 죽이고 또한 세포에서 방출되는 유기 물질을 산화시킬 수 있는 강력한 세포 용해제이다[43,44]. 슬러지 분해 기술로 하여 오존처리는 효과적인 방법 중 하나이며[45], 오존 처리 후 슬러지 특성은 크게 변화하며 슬러지 플록은 미세한 입자로 파괴되어 분산된다[46]. 슬러지의 생분해는 오존의 주입량에 의존하며, 슬러지의 생분해에 미치는 영향에 대하여 많이 연구되고 있다. 오존처리는 두 가지의 반작용 효과를 가지는데, 메탄생성 세균의 바이오가스 생산을 증대하기 위한 슬러지 세포구조와 분자의 분해작용과 메탄생성 세균의 산화에 따른 바이오가스 생산 감소효과이다[47]. 슬러지의 오존처리를 하수처리장에서 활성슬러지 공정과 조합하여 적용하는 것은

Chu 등에 의해 이 조합 공정이 제안되기도 하였다[48]. Chu 등이 제안한 조합 공정은 두 가지 경로에서 오존처리를 수행하는 것으로 한 가지는 활성슬러지 반응라인에 설치하는 경우이고, 다른 한 가지는 소화지 라인에 설치하는 것이다. 두 가지 방식으로 오존처리를 수행함으로써 최종적으로 슬러지의 감량과 소화일수 감소 효과를 얻을 수 있었으며, 결과적으로 바이오가스 생산량을 증가시킬 수 있다(Fig. 5). 이 공정은 일본의 Kurita라는 회사에서 상용화하여 약 30기가 설치되었다.

4-1-2. 열가용화(열가수분해) 전처리

열가용화 전처리 방법을 이용하여 슬러지의 분해성을 향상시키는 방법에 대하여 많이 연구되어 왔다. 슬러지의 탄수화물과 지질이 쉽게 분해되는 동안에도 단백질은 세포벽에 의해 가수분해로 부터 보호된다. 열처리는 세포벽 및 세포막에 화학적으로 결합되어 있는 단백질을 파괴함으로써 생물학적 분해가 가능하도록 한다[49]. 슬러지 전처리를 위한 열가용화기술의 경우 노르웨이 Cambi사, 프랑스 Veolia사, 캐나다의 Paradigm Environmental Technologies사, 독일 Biogest사 등이 세계적 수준의 기술을 보유하고 있다. Fig. 6에서 보듯이 노르웨이의 Cambi사의 열가용화 기술은 증기를 주입하여 30~60분 동안 150~180 °C에서 처리하는 방식으로, 180 °C에서 30분간의 열처리로 약 30%의 고형물 가용화와 150%의 바이오가스 생산 증가효과를 제시하고 있다[50].

열가용화 기술은 소화조를 거친 슬러지의 경우 탈수시 함수율이 63~70% 수준까지 감소된다. 이 기술을 적용하여 Hamar 폐수처리장에서 소화조의 슬러지 감량율이 23% 향상되었고, 바이오가스 발전으로 27%의 순에너지 생산량 증가를 얻을 수 있었다[51]. Evans(2003)가 Cambi 프로세스의 도입 전과 도입후의 비용과 관련된 결과, Cambi 프로세스 도입으로 바이오가스 생산량이 3배 증대되고, 연간 슬러지 처리비용이 86% 절감되는 효과를 얻을 수 있다고 보고하였다[52]. 2013년도에 Cambi사는 열가용화 공정을 영국의 Whitlingham 하수처리장 연간 149,000톤과 미국 워싱턴 DC의 Water's Blue Plains 하수처리장 연간 22,000톤의 슬러지 전처리시설의 계약을 체결하였다[53]. 또한 2010년 이후로 Cambi사의 열가용화 기술이 영국 Esholt에 32,800 m³ DS/년, Oxford에 25,000 m³ DS/년, 프랑스 Marquette-Lez-Lille에 22,000 m³ DS/년 등 중규모 하수처리장 중심으로 고온 혐기성소화에 연계된 열가수분해 혹은 열가용화 기술이 설치되어 운전되고 있다. 이 기술은 기존의 중온소화 방식에서 탈피한 고온 혐기성소화 방식으로 체류시간 단축과 높은 소화효율과 슬러지 감량화 효율을 동시에 보이고 있어 경제성이 높은 것으로 평가된다.

Fig. 5. Application of ozonation for sludge reduction [48].

4-1-3. 초음파 등 기계적 전처리

기계적 전처리는 액상에서 입자상 물질의 가용화를 위하여 중요한 역할을 한다. 일반적으로, 기계적 전처리에서 가장 자주 사용되는 기술은 그라인딩(Grinding), 초음파 처리 및 고압 균질화 기술이 있으나, 초음파 처리에 대한 연구가 많고 현장에서 적용되고 있다. 이러한 방법들은 슬러지 플록을 파괴하고 박테리아 세포를 용해시켜 유기물의 분해성을 증가시키는 것이다[54]. 초음파 처리는 슬러지의 물리적, 화학적 및 생물학적 특성을 방해하여 슬러지의 소화를 향상시키는 전처리 방법이다. Fig. 7에서처럼 잉여슬러지의 박테리아 세포는 초음파 발생기에서 생성되는 압력과 및 공동현상에 의해 세포 내 유기물이 용출되면서 분열되며, 일부 수중의 미립자 형태의 유기

Fig. 6. Cambi thermal hydrolysis process [53].

Fig. 7. Ultrasonic sludge pre-treatment for anaerobic digestion.

물도 공동현상의 기포의 폭발과 함께 수중으로 용해될 수도 있다[55]. 초음파 전처리 효과를 입증하기 위하여 Xie 등은 싱가포르 하수처리장의 생물슬러지와 잉여슬러지를 처리하는 소화조에서 full-scale 실험을 수행하였다[56]. 두 개의 소화조를 이용하여 하나는 대조군으로 활용하였고, 한 개는 초음파 처리를 적용하여 수행하였으며, 1일 슬러지 처리량은 200 m^3 이었다.

초음파 설비는 20 kHz의 초음파 발생장치를 이용하였으며, 도너츠 형태의 horn을 반응조 중간에 설치하였다. 초음파 처리 반응시간은 반 3.5초 정도로 처리를 수행하였다. 6개월 이상 실험을 수행한 결과, 초음파를 처리한 경우가 대조군보다 $200 \text{ m}^3/\text{d}$ 정도의 가스 발생량이 많았으며, 고형물 및 휘발성 고형물의 감소도 많음을 알 수 있었으며, 이로 인하여 초음파 처리를 수행한 경우가 3.6배 이상의 순 에너지 이득이 있음을 보고하였다. Hogan 등이 영국의 Avonmouth에서 잉여슬러지를 대상으로 초음파 처리에 대해 실험한 결과, 잉여슬러

지처리량을 3배 이상 증가시킬 수 있었고, 가스 발생량이 20~30% 증가했다고 보고하였다[57]. 또한, 미국의 오렌지카운티 폐수처리장에서 실험한 결과 가스 생산량이 50% 이상 증가했다고 제시하였다.

그 외에도 초음파 처리시설이 도입된 스웨덴의 Kavlinge 폐수처리장과 뉴질랜드의 Mangere 폐수처리장에서도 슬러지 고형물 함량이 증가했다는 결과가 있다[58]. 초음파를 이용한 하수슬러지의 가용화 공정으로 상용화된 시스템들의 주요 차이점은 액상으로 에너지를 전달하는 부분(horn)의 디자인이다. 독일의 Ultrawaves사의 초음파 기술과 영국의 Sonico사의 sonix™ 기술도 각종 하·폐수 처리시설에 적용되고 있다. 한편 Fig. 8은 금속 밀 파쇄에 의한 전처리 기술은 잉여 슬러지를 농축 후 금속밀파쇄기에 유입시키고 금속 밀을 상호 유동시켜 볼과 볼 사이의 마찰력과 마찰열에 의해 활성슬러지의 세포벽을 강제로 파쇄하여 가용화시킨 후 생물반응조로 유입시켜 최종적으로 이산화탄소로 분해하고 일부는 생체합성에 사용되어 잉여슬러지를 감량화하는 시스템이다[59].

4-1-4. 열화학적 처리 등 복합처리

알칼리와 결합한 가압파쇄에 의한 전처리 기술은 전처리공정과 액화공정의 두 과정으로 구성된다. 전처리 공정에서 염기성물질(NaOH)을 이용하여 세포막을 약화시킨 후, 12,000psig 압력의 Homogenizer(세포파쇄기)를 이용하여 미생물을 해체시켜 액화하게 된다[59]. 액화된 농축슬러지는 혐기성 소화조로 투입하고 메탄 등 가스물질로 변화시켜 슬러지의 양을 최소화시키며 바이오가스 생산량도 증대시키는 기술이다. Fig. 9는 Homogenizer를 이용하여 고압을 가하고, 이 압력을 순간적으로 감소시키는 과정을 나타냈다[60].

이 과정을 통해 12,000Psi(82,700kPa)의 압력 하에서 Homogenizer

Fig. 8. Schematic diagram of Ball-mill pre-treatment [59].

Fig. 9. Schematic diagram of sludge homogenization [60].

밸브 안에 있는 잉여슬러지가 음속에 가까운 초당 305M의 속도로 2 Microsecond 동안 가속되어 원형의 impact ring에 부딪히면서 엄청난 마찰과 공동화 현상이 유발되어 슬러지내 거의 모든 세포막이 파괴된다. 알칼리 처리는 일반적으로 열처리와 결합하여 사용되어 열화학적 처리라고 불린다. 사용되는 알칼리 약품의 효율에 대하여는 다양한 연구결과가 있으며, Kim 등은 슬러지 용해효율이 높은 알칼리 약품으로 $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 제시하였고[61] Penaud 등은 NaOH 보다 KOH 가 효과적이었다고 보고하였다[62]. 가용화 및 생분해에 대한 열화학적 전처리(알카리 첨가)의 효과에 대하여 결과를 보여주고 있다.

4-1-5. 기타 전처리 방법

미생물 효소를 이용한 가수분해 공정으로 Mayhew 등에 의해 제안된 것이 있다[63]. 잉여슬러지를 42°C 에서 2일간 처리한 결과 바이오가스가 10% 향상되었다고 기술하였다[64]. Miah 등은 *Geobacillus*

SP의 단백질 분해 효소의 활동으로 고온 소화에서 210%의 바이오가스 증대효과를 보였다고 보고하였다[65]. Park 등은 마이크로웨이브를 이용한 전처리 방법에 대하여 연구한 결과, COD 제거율이 64% 향상되고, 바이오가스 생산량이 79% 증가하였다고 보고하였다[66]. 또한 습식 산화법도 슬러지 가용화에 이용되고 있다. 260°C 10 MPa의 압력에서 산소 또는 공기를 사용하는 방법으로 슬러지 가용화를 기대할 수는 있으나, 냄새, 부식과 높은 에너지 비용으로 실제 적용은 제한적이다[67].

4-2. 슬러지 감량화를 통한 바이오가스 증산효과 분석

4-2-1. 오존 등 화학적 전처리 기술 (Ozonation)

Table 4은 각 슬러지 전처리 기술의 바이오가스 효율 증가에 대한 효과치를 보여주고 있다. 슬러지 가용화에 대한 오존의 적용은 호기성 및 혐기성 슬러지 소화시스템에서 입증되었습니다. 일본의 Kurita 사는 활성슬러지에 TSS에 혼합액 부유 고형물(MLSS)에 오존을 주입하여 슬러지 감량을 $0.05 \text{ g O}_3/\text{g}$ 를 달성하였다[68]. Yeom 등은 오존 주입량이 $0.1 \text{ g O}_3/\text{g TSS}$ 에서 생분해도가 2~3배 증가하는 결과를 보고하였으며[69], Weemaes 등에 따르면 오존 주입량이 $0.1 \text{ g O}_3/\text{g COD}$ 일 때 바이오가스 생산이 80% 증가하였다[70].

4-2-2. 열가용화(가수분해) 전처리(Thermal treatment)

열가용화 전처리는 온도가 $60\sim 270^\circ\text{C}$ 에 이르는 넓은 범위에서 다양한 연구가 진행되었으며, 결과적으로 최적 온도는 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 이고, 처리시간은 30~60분 범위를 나타냈고 압력은 $600\sim 2500 \text{ kPa}$ 범위로 다양하게 나타난 것으로 알려져 있다. Li와 Noike는 온도 170°C , 처리시간 60분일 때 최적의 바이오가스가 생성됨을 알 수 있었고, 처리시간을 길게 하여도 효율은 크게 개선되지 않는다고 보고하였다[73].

Bougrier 등의 연구에서도 비슷한 결과가 나타났으며, 열가용화 전처리를 하지 않은 잉여슬러지의 혐기성소화에서 생산되는 바이오가스량 보다 80% 이상 증가함을 알 수 있다[75]. Fernandez-Polanco 등은 생슬러지와 잉여슬러지의 고온소화에 있어서 낮은 온도(70°C)에서의 전처리 효과를 연구하였다. 70°C 에서 전 처리한 결과 9시간 경과 후, VSS 농도가 거의 10배 이상 증가하는 것을 알 수 있었으며 VFA 생성도 증가하여, 생슬러지에서 바이오가스 생산량이 30% 이

Table 4. The effect of pretreatment on CH₄ production

Pretreatment Method	Treatment Conditions	AD Conditions	Results	Reference
Ozonation	0.1 g O ₃ /g COD	Batch 30 days, 33 °C	Increase of CH ₄ biogas production (+100%)	Paul [71]
	0.15 g O ₃ /g TS	Batch 18 days, 35 °C	Increase of biogas production (+145%)	Bougrier [72]
Thermal	175 °C, 60 min	CSTR 5 days	Increase of gas production from 108 to 216 ml/g CODin (+100%)	Li and Noike [73]
	175 °C, 30 min	CSTR 15 days	Increase of CH ₄ production from 115-186 ml/g CODin (+62%)	Haug [74]
	121 °C, 30 min	Batch 7 days	Increase of biogas production from 3657 to 4843 l/m ³ WASin (+32%)	Kim [61]
	170 °C, 30 min	Batch 24 days	Increase of CH ₄ production from 221 to 333 ml/g CODin (+50%)	Bougrier [75]
Ultra sonic	20 kHz, 108,000 kJ/kg TS	Batch 50 days, 37 °C	Increase of biogas production (+84%)	Salsabil [77]
	20 kHz, 7,000-15,000 kJ/kg TS	Batch 16 days, 35-37 °C	Increase of biogas production (+40%)	Bougrier [78]
Thermo-chemical	7 g NaOH/L, 121 °C, 30 min	Batch 7 days, 37 °C	Increase of CH ₄ Production (+38%)	Kim [61]
	1.65g KOH/L, pH: 10, 130 °C, 60 min	CSTR 25 days, 35 °C	Increase of CH ₄ Production (+75%)	Valo [78]

상 증대되었다고 보고하였다[76].

4-2-3. 초음파 등 기계적 전처리(Ultrasonication)

Salsabi 등은 혐기성 소화 성능과 관련하여 1,000~16,000 kJ/kg TS의 범위에서 투입에너지가 증가할수록 바이오가스가 증가한다고 보고하였다[77]. Bougrier 등은 바이오가스 생산에 있어서 최적의 초음파 에너지 투입량을 시험하여[78] 약 7,000 kJ/kg TS임을 보고하고 있다.

4-2-4. 하이브리드 슬러지 전처리(Hybrid pretreatment methods)

하이브리드 전처리 기술들은 물리적·화학적·열적 혹은 기계적 기술들이 조합하여 한 개로만 구성된 전처리 기술보다 더 높은 효율을 도모하는 방법이다. 지금까지 널리 상용화된 물리·화학적(physical-chemical) 전처리 방법 중 열적가수분해 또는 열적가용화, 초음파 및 열화학적 조합기술들은 몇 가지 장점이 있는데 우선 운전의 유연성, 소화기간의 단축, 슬러지 탈수 효율 개선, 잉여 슬러지 발생량의 감소, 성능의 안정성 등을 들 수 있다.

① 열화학적 복합처리 (Chemically enhanced thermal process)

열화학 전처리(알칼리 첨가)의 효과에 대하여 Haug 등은 60% 정도의 생분해도가 떨어지는 것을 보고하고 있으나[74], Penaud 등은 생분해도에 미치는 영향은 없다고 보고하였고[79], Tanaka 등(1997)은 생분해도가 230%에 달할 정도로 증가한다고 보고하였다[80]. 여기서 유의할 것은 열화학 전처리에 의한 바이오가스 생산량 증대를 비교하기 위해서는 각각의 열화학적 전처리가 동일한 조건에서 수행되어야 한다는 것이다. Kim 등은 잉여슬러지를 대상으로 열처리, 화학적 처리, 초음파 처리 및 열화학적 처리의 네 가지 전처리 방법의 효율에 대하여 비교 연구하여, 각각의 처리방법에 대한 최적의 조건을 도출하였다[61]. 최적 조건에서 처리한 결과, 열처리(121 °C, 30분)가 4,482L/m³ WAS, 화학적 처리(7 g/L NaOH 첨가)에서 4,147L/m³ WAS, 초음파 처리(42 kHz, 120분)에서 4,413L/m³ WAS, 열화학적 처리(121 °C, 30분, 7 g/L NaOH 첨가)에서는 5,037L/m³ WAS의 바이오가스가 생성되는 것으로 나타났다.

② 기계적·화학적 복합처리 (Mechanical-chemical methods)

Jin 등은 낮은 농도의 NaOH 100 g/kgDS와 7,500 kJ/kg DS 수준의 초음파 에너지를 30분간 처리하여 상당한 슬러지 파괴효과를 얻었다. 50.7%의 슬러지 감량율을 보여 동일한 조건에서 NaOH을 이용한 경우 43.5%, 초음파만 이용한 경우 42.5% 보다 높은 결과를 얻었다[81]. Cho 등은 알칼리제 4 g KOH/L 주입과 초음파 에너지 12

kJ/g TS 주입을 조합하여 슬러지를 처리하여 약 70%의 감량화 효과를 얻었다. 산화제에서 오존은 가장 강력한 산화제로 초음파와 조합한 경우 많은 동시적인 장점을 가질 수 있다[82]. Xu 등은 우선 60분간 오존처리(O₃ dose 0.6 g/h)하고 후속처리로 60분간 초음파(energy input 0.26 W/mL)로 처리하여 SCOD가 83mg/L에서 2,483mg/L으로 증가되는 결과를 보였다[83]. 알칼리 화합제와 고압용 homogenizer로 이용한 Stephenson 등의 연구결과를 보면 pH 10, 12,000 psi 조건에서 1시간 동안 반응시킨 결과 슬러지 가용화율이 최대 80%까지 증가하였고 특히 중온혐기성소화조에서의 수리학적 체류시간은 18일에서 13일로, 소화효율은 18%에서 78%으로 증가되었음을 보고하였다[12]. 이 공정은 현재 미국의 캘리포니아주 Los Angeles County 하수처리장과 캐나다 Chilliwack 하수처리장에 설치되어 운전 중에 있다.

③ 열기계적 복합처리(Thermo-mechanical)

열, 폭발성 감압 및 전단력의 조합(Combination of thermal, explosive decompression and shear forces) 방식은 Rivard와 Nagle에 의해 처음으로 혐기성소화조 전단에 설치하여 분석되었다[84]. 슬러지를 가압하고 가열한 후 연화증기와 혼합된 전처리 반응기로 펌핑한다. 이때 압력이 급격하게 감소하고, 폭발성 감압의 힘은 부분적으로 슬러지를 파괴시킨다. 다음 단계에서 90 °C에서 10분간 기계적 전단처리한 후에 COD 가용화 효율이 최대 90%까지 증가한 것으로 나타났다.

④ 1개 이상의 화학적 처리(Chemical-chemical)

과산화수소(H₂O₂) 산화제는 잉여슬러지에 감량화시키는데 효과적인 방법을 제공할 수 있다. 채래식 무기산화제인 chlorine, hypochlorite, hydrogen peroxide와 달리 과산화수소 산화제는 분해과정에서 독성이 나타나거나 분해 후 부산물이 생성되지 않는다[85]. Kim 등은 pH 11 조건에서 1.6M의 H₂O₂를 주입한 알칼리-H₂O₂의 조합에 의해 슬러지를 TS 기준으로 49% 감소시켰고 COD 가용화율을 66.7%까지 증가시켰다[86].

5. 슬러지 전처리 기술의 비교평가 및 향후 기술전망

위에서 언급된 연구결과들을 종합해 보면 전처리 기술이 혐기성 소화 효율의 개선과 바이오가스 생산증가에 많은 장점을 가진 반면 실제 적용시 장애요인도 있다. 기계적인 방법은 높은 초기 투자비와 유지관리비가 필요하다. 예를 들어 초음파 처리는 세포벽을 파괴할 수 있는 가장 강력한 방법이나, 과도한 전력 소비는 심각한 결점이 될 수 있다. 기계적 방법 중 고압식 homogenizer 기술은 슬러지 살

Fig. 10. Comparisons of VS destruction with energy consumed (D¹: Mesophilic digestion, D²: Thermophilic digestion, S: Ultrasonication, P: High pressure homogenizer B: Ball-mill T: Thermal treatment).

균의 효율이 낮았다. 마찬가지로, 슬러지 분해에 대한 높은 성능에도 불구하고, 열처리 기술은 많은 에너지를 필요하였다. 열적 전처리는 처리 프로세스는 슬러지를 예열하기 위하여 상당한 양의 열이 필요하기 때문에 생산된 바이오가스의 일부를 소비할 수밖에 없다. 화학적 전처리 방법들은 에너지 측면에서 경제적이지만 장비의 부식문제가 있고 후속 중화과정이 요구되어 유지관리 비용이 높아지는 문제가 있다. 오존산화 방법은 슬러지 감량화와 탈수성 개선에 효과적이지만 병원균 살균은 낮은 것으로 나타났다. 또한 열처리기술과 마찬가지로 설치비와 유지관리비가 많이 든다. 초음파는 슬러지를 분해하기 위한 효과적인 방법으로 증명되었으나 높은 에너지가 필요하다[87].

Fig. 10은 위에서 언급된 연구결과들을 정리하여 전처리방법의 도입에 따른 VS분해율과 에너지소모량을 비교한 것으로써 바이오가스 생성량과는 비교하지 않았다. 바이오가스 발생량은 혐기성 소화공정의 운전조건에 따라 다양한 결과를 초래하기 때문에 전처리 방법과 직접 비교하는 것은 다소 무리가 있다고 판단된다. 그림에서 보면 일반적인 중온 혐기성 소화공정(D¹)과 비교하면 전처리 기술을 적용시 VS분해가 높게 나타나는 것은 사실이나 에너지 소모량이 많음을 알 수 있다. 열적 전처리(T)는 가장 높은 VS분해율을 보여주지만 에너지 소모량 또한 가장 높게 나타남을 알 수 있다. 슬러지 감량을 VS 기준으로 50% 정도의 유사한 수준에서 에너지 소모량은 기계적인 볼밀(B)>고압 전처리(P)>고온 혐기성 소화공정(D²)>초음파 전처리(S) 순으로 높았다.

열가용화기술과 초음파 기술은 하수처리장에 운전되고 있는 실용화 기술이다. Fig. 10에서 보듯이 열가용화 기술은 높은 슬러지 감량율을 보이는 반면 에너지 소모량이 많다. 초음파 기술은 열가용화 기술보다 약 10% 정도의 낮은 감량율을 보이지만 에너지 소모율은 열가용화 대비 1 kWh/kgVS 정도인 50% 수준이다. 따라서 상용화된 두 가지 기술은 현장 적용성을 높이고 비용편익(B/C) 분석을 기반으로 규모별로 최적기술을 선택하는 것이 중요하다. 실제 열가용화 기술들은 중대규모 하수처리장에 설치되고 있다. 초기 투자비는 기존 기술과 비슷하지만 가용화 효율을 증가시켜 바이오가스 생산량뿐만 아니라 후속 단계의 가스고질화까지 효율을 증가시킨다. 마지막으로 남아있는 수분량을 최소화함에 따라 잔존 슬러지 발생량도 감소시켜 최종처분에 필요한 유지관리비를 감소시킬 수 있다.

위에서 설명한 것처럼 슬러지 전처리기술을 종합적으로 비교하기

란 쉽지가 않다. 그 이유는 슬러지 특성(생슬러지, 잉여슬러지, 소화슬러지)과 혐기성 소화조건(회분실험, 연속실험, HRT, 온도 등)뿐만 아니라 실험장치(pilot-scale, full-scale 등)의 특성이 상이하기 때문이다. 게다가 초기 투자비와 유지관리비를 고려하여 전처리 기술 중 몇몇 기술들만 상용화되었고 대부분은 실험실 규모로 연구가 진행되고 있어 객관적인 비교가 어렵다. 하지만 다음과 같이 4가지 조건에 따라 접근하여 비교할 필요는 있다. 우선 1) 생슬러지 또는 잉여슬러지 등 대상 슬러지 특성에 따른 전처리 기술의 접근, 2) 처리효과(단순히 분해속도 차이에 따른 증가량인지 아니면 사용 가능한 원료 전체의 생분해도 증가인지에 따른 효과, 3) 에너지 소비비용과 부산물의 후속처리 비용까지 포함된 유지관리 비용, 4) 마지막으로 톤당 슬러지 전처리 비용이다. 따라서 현재까지 상용화된 기술들은 상기 4가지 요소들을 고려하여 단점을 극복할 수 있는 핵심기술의 개선과 운영기술의 노하우 축적이 시급한 선결과제로 보인다.

여러 가지 물리·화학적 및 기계적 전처리(열화학적, 열적·기계적, 화학·기계적 등)의 조합기술은 슬러지 분해를 개선, 슬러지 살균, 혐기성 소화율 개선뿐만 아니라 위에서 논의된 단점들을 해결하기 위한 좋은 대안이 될 수 있다. hybrid형 전처리 방법들은 기존의 단독 전처리 기술과 대비하여 효율성 증가와 운전비용의 감소효과를 Pilot 연구를 통해 보여주었다. 그러나 hybrid형 전처리 기술들은 운전 조건의 최적화, 병합처리로 인한 시너지 효과에 대한 객관적인 평가(예, 비용의 감소, 낮은 부지면적과 scale-up 가능성) 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

감 사

본 논문은 환경부 글로벌합 환경기술개발사업 중 하·폐수고도처리기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다 (과제번호: GT-11-B-01-001-0).

References

- Kim, H. R., "Sludge Waste to Energy and Resources in Sewage and Wastewater Treatment Plants," *Korean Organic Recycling Association*, **2012**(5), 31-50(2012).
- Korean Ministry of Environment (KMOE), "The fact of biogas facilities using the waste biomass in 2009".
- Cho, H. U., Park, S. K., Ha, J. H. and Park, J. M., "An Innovative Sewage Sludge Reduction by Using a Combined Mesophilic Anaerobic and Thermophilic Aerobic Process with Thermal Alkaline Treatment and Sludge Recirculation," *J. Environ. Manage.*, **129**, 274-282(2013).
- Onyeche, T., "Sewage Sludge as Source of Energy," In: Proceedings of the IWA specialized conference on sustainable sludge management: state-of-the-art, challenges and perspectives, Moscow, Russia, May, 235-241(2006).
- Apul, O. G. and Sanin, F. D., "Ultrasonic Pretreatment and Subsequent Anaerobic Digestion Under Different Operational Conditions," *Biores Technol.*, **101**, 8984-8992(2010).
- Perez-Elvira, SI., Fernandez-Polanc, F., Fernandez-Polanco, M., Rodriguez, P. and Rouge, P., "Hydrothermal Multivariable Approach. Full-scale Feasibility Study," *Electron J Biotechnol.*, **11**, 7-8(2008).
- Erden, G., Demir, O. and Filibeli, A., "Disintegration of Biolog-

- ical Sludge: Effect of Ozone Oxidation and Ultrasonic Treatment on Aerobic Digestibility," *Biores Technol.*, **101**, 8093-8098(2010).
8. Li, H., Jin, Y. and Nie, Y., "Application of Alkaline Treatment for Sludge Decrement and Humic Acid Recovery," *Biores Technol.*, **100**, 6278-6283(2009).
  9. Ferrer, I., Serrano, E., Ponsa, S., Vazquez, F. and Font, X., "Enhancement of Thermophile Anaerobic Sludge Digestion by 70 °C Pre-treatment: Energy Considerations," *J. Residuals Sci. Technol.*, **6**(1), 11-18(2009).
  10. Tang, B., Yu, L., Huang, S., Luo, J. and Zhuo, Y., "Energy Efficiency of Pre-treating Excess Sewage Sludge with MW Irradiation," *Biores Technol.*, **101**, 5092-5097(2010).
  11. Yuan, S., Zheng, Z., Mu, Y., Yu, X. and Zhao, Y., "Use of Gamma Irradiation Pretreatment for Enhancement of Anaerobic Digestibility of Sewage Sludge," *Frontier Environ Sci Eng China.*, **2**(2), 247-250 (2008).
  12. Stephenson, R., Rabinowitz, B., Laliberte, S. and Elson, P., "Teaching An Old Digester New Tricks: Full-scale Demonstration of the Micro Sludge Process to Liquefy Municipal WAS. In: WEF Proceedings of the Residuals and Biosolids Management Conference, Covington, KY(2005).
  13. Liu, X., Liu, H., Chen, J., Du, G. and Chen, J., "Enhancement of Solubilization and Acidification of Waste Activated Sludge by Pretreatment," *Waste Manage.*, **28**, 2614-2622(2008).
  14. Møller, J., Boldrin, A. and Christensen, T. H., "Anaerobic Digestion and Digestate Use: Accounting of Greenhouse Gases and Global Warming Contribution," *Waste Manage. Res.*, **27**, 813-824(2009).
  15. EurObserv'E. R., "The State of Renewable Energies in Europe - 2011 Edition," December, 56(2011).
  16. Floris van Foreest, "Perspectives for Biogas in Europe," Oxford Institute for Energy Studies(2012).
  17. Bodik, I., Sedlaeck, S., Kubaská, M. and Hutóan, M., "Biogas Production in Municipal Wastewater Treatment Plants - Current Status in EU with a Focus on the Slovak Republic," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **25**(3), 335-340(2011).
  18. Strauch, S. and Fraunhofer UMSICHT, "Biogas Upgrading Technologies," June(2012).
  19. Leibniz, L. B., "Institute for Agricultural Engineering, IEA Bioenergy Task 37," Country Report, Germany, September 2011.
  20. Strauch, S., Krassowski, J. and Singhal, A., "Biomethane Guide for Decision Makers - Policy Guide on Biogas Injection into the Natural Gas Grid," Fraunhofer UMSICHT(2013).
  21. Patricia Sinicropi, J. D., "Biogas Production at Wastewater Treatment Facilities," Congressional Briefing-May 16, National Association of Clean Water Agencies(2012).
  22. AgSTAR, AD 101 Biogas recovery systems. US EPA. <http://www.epa.gov/agstar/anaerobic/ad101/index.html>. Accessed 1 May 2011.
  23. Renewable Waste INTELLIGENCE, Business Analysis of Anaerobic Digestion in the USA March(2013).
  24. Pike Research, Global Biogas Market to Nearly Double in Size to \$33 Billion by 2022(2012).
  25. Global Intelligence Alliance (GIA), How to Profit from Biogas Market Developments
  26. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Opportunities for Combined Heat and Power at Wastewater Treatment Facilities: Market Analysis and Lessons from the Field U.S. Environmental Protection Agency Combined Heat and Power Partnership, October 2011.
  27. Tchobanoglous, G. and Leverenz, H., "Impacts of New Concepts and Technology on the Energy Sustainability of Wastewater Management," Presented at Conference on Climate Change, Sustainable Development and Renewable Resources in Greece. October 17, 2009.
  28. Water Environment Research Foundation. Exploratory Team Report. Energy Management(2011).
  29. Karakashev, A. D., Batstone, D. J., Plugge, C. M. and Stams, A. J. M., "Biomethanation and Its Potential Methods," *Enzymol.*, **494**, 329-353(2011).
  30. California Environmental Protection Agency, "Current Anaerobic Digestion Technologies Used for Treatment of Municipal Organic Solid Waste," Contractor's Report(2008).
  31. Nichols, C. E., "Overview of Anaerobic Digestion Technologies in Europe," *BioCycle*, **45**(1), 47-53(2004).
  32. Poo, K., Im, J., Ko, J., Kim, Y., Woo, H. and Kim, C., "Control and Nitrogen Load Estimation of Aerobic Stage in Full-scale Sequencing Batch Reactor to Treat Strong Nitrogen Swine Wastewater," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 666-670(2005).
  33. Elmitvalli, T., "Treatment of Municipal Wastewater in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor," WEB BASED TRAINING(2005).
  34. Bal, A. S. and Dhagat, N. N., "Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor-a Review," *Indian J Environ Health.* **43**(2), 1-82(2001).
  35. Cecchi, F., Traverso, P. G., Mata-Alvarez, J., Clancy, J. and Zaror, C., "State of the Art of R&D in the Anaerobic Digestion Process of Municipal Solid Waste in Europe," *Biomass*, **16**, 257-284(1988).
  36. Sato, K., Ochi, S. and Mizuochi, M., "Up-to Date Modification of the Anaerobic Sludge Digestion Process Introducing a Separate Sludge Digestion Mode," *Water Sci. Technol.*, **44**, 143-147(2001).
  37. Speece, R., "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters," Archae Press, Nashville, Tennessee, 394(2001).
  38. Rittmann, B. and McCarty, P., "Environmental Biotechnology: Principals and Applications," McGraw-Hill, New York, 768(2000).
  39. Tyagi, V. K. and Lo, S. L., "Application of Physico-chemical Pretreatment Methods to Enhance the Sludge Disintegration and Subsequent Anaerobic Digestion: An up to Date Review," *Rev Environ Sci Biotechnol.*, **10**, 215-242(2011).
  40. Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P. and Ferre, S. I., "Pretreatment Methods to Improve Sludge Anaerobic Degradability: A Review Review," *J. Hazard. Mater.*, **183**(1-3), 1-15(2010).
  41. <http://www.engineeringvillage2.com>.
  42. Shehu, M. S., Manan, Z. A. and Wan Alwi, S. R., "Optimization of Thermo-alkaline Disintegration of Sewage Sludge for Enhanced Biogas Yield," *Bioresour. Technol.*, **114**, 69-74(2012).
  43. Cui, R. and Jahng, D. J., "Nitrogen Control in AO Process with Recirculation of Solubilized Excess Sludge," *Water Res.*, **38**, 1159-1172(2004).
  44. Saktaywin, W., Tsuno, H., Soyama, T. and Weerapakkaron, J., "Advanced Sewage Treatment Process with Excess Sludge Reduction and Phosphorus Recovery," *Water Res.*, **39**, 902-910(2005).
  45. Muller, J. A., "Pre-treatment Processes for Recycling and Reuse of Sewage Sludge," *Water Sci. Technol.*, **42**, 167-174(2000).
  46. Chu, L., Yan, S., Xing, X. H. and Jurick, B., "Progress and Perspectives of Sludge Ozonation as a Powerful Pretreatment Method

- for Minimization of Excess Sludge Production," *Water Res.*, **43**, 1811-1822(2009).
47. Levlin, E., "Maximizing Sludge and Biogas Production for Counteracting Global Warming. International Scientific Seminar, Research and Application of New Technologies in Wastewater Treatment and Municipal Solid Waste Diposal in Ukraine," Sweden and Poland 23-25 September 2009 Stockholm, Polish-Swedish, TRITA-LWR REPORT 3026, pp. 95-104(2010).
  48. Chu, C. P., Lee, D. J., Chang, B. V., You, C. S. and Tay, J. H., "Weak Ultrasonic Pre-treatment on Anaerobic Digestion of Flocculated Activated Biosolids," *Water Res.*, **36**(11), 2681-2688 (2002).
  49. Wett, B., Phothilangka, P. and Eladawy, A., "Systematic Comparison of Mechanical and Thermal Sludge Disintegration Technologies," *Waste Manage.*, **30**, 1057-1062(2010).
  50. Elliott, A. and Mahmood, T., "Pretreatment Technologies for Advancing Anaerobic Digestion of Pulp and Paper Biotreatment Residues," *Water Res.*, **41**, 4273-4286(2007).
  51. Kepp, U., Machenbach, I., Welsz, N. and Solhelm, O., "Enhanced Stabilization of Sewage Sludge Through Thermal Hydrolysis-three Years of Experience with Full Scale Plant," *Water Sci. Technol.*, **42**(9), 89-96(2000).
  52. Evans, T., Independent review of retrofitting Cambi to Mad. In: WEF Proceedings of the 17th Residuals and Biosolids Conference, Baltimore, MD(2003).
  53. Cooper, A. D., Benson, L., Bailey, W., Jolly, E. and Krill, W., "Maximizing Benefits from Renewable Energy at Blue Plains AWWTP", *Water Environment Federation.*, 23-32(2010).
  54. Onur Güven Apul, O. G and Sanin, F. D., "Ultrasonic Pretreatment and Subsequent Anaerobic Digestion Under Different Operational Conditions," *Bioresour. Technol.*, **101**(23), 8984-8992(2010).
  55. Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R. J., Tyagi, R. D. and Surampall, R. Y., "Ultrasonic Pretreatment of Sludge: A Review," *Ultrason. Sonochem.*, **18**(1), 1-18(2011).
  56. Xie, R., Xing, Y., Ghami Yahya, A., Ooi, K. and Ng, S., "Ultrasound Disintegration Technology in Improving Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Under Trophic Conditions," In: Proceedings of the 10th European Biosolids and Biowaste Conference, Wakefield, UK(2005).
  57. Hogan, F., Mormede, S., Clark, P. and Crane, M., "Ultrasound Sludge Treatment for Enhanced Anaerobic Digestion," *Water Sci. Technol.*, **50**(9), 25-32(2004).
  58. Kruger, R. and Hogan, F., "Using Sonix to Enhance Anaerobic Digestion: An Overview from Different Trials and Installations," In: WEF Proceedings of the Residuals and Biosolids Conference, Covington, KY(2005).
  59. Taherzadeh, M. J. and Karimi, K., "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review," *Int. J. Mol. Sci.*, **9**, 1621-1651(2008).
  60. Zhang, S., Zhang, P., Zhang, G., Fan, J. and Zhang, Y., "Enhancement of Anaerobic Sludge Digestion by High-pressure Homogenization," *Bioresour. Technol.*, **118**, 496-501(2012).
  61. Kim, J., Park, C., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W. and Lee, J., "Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge," *J. Biosci. Bioeng.*, **95**(3), 271-275(2008).
  62. Panter, K. and Kleiven, H., "Ten Years Experience of Full-scale Thermal Hydrolysis Projects. In: Proceedings of the 10th European Biosolids and Biowaste Conference," Wakefield, UK(2005).
  63. Mayhew, M., Le, M. and Ratcliff, R., "A Novel Approach to Pathogen Reduction in Biosolids: the Enzymic Hydrolyser," *Water Sci. Technol.*, **46**(4/5), 7-434(2002).
  64. Mayhew, M., Le, M., Brade, C. and Harrison, D., "The United Utilities Enzymic Hydrolysis Process-validation of Phased Digestion at Full-scale to Enhance Pathogen Removal," In: WEF Proceedings of the Residuals and Biosolids Conference, Baltimore, MD(2003).
  65. Miah, M., Tada, C. and Sawayama, S., "Enhancement of Biogas Production from Sewage Sludge with the Addition of *Geobacillus* sp. Strain AT1 Culture," *Japan Journal of Water Treatment.*, **40**(3), 97-104(2004).
  66. Park, B., Ahn, J., Kim, J. and Hwang, S., "Use of Microwave Pretreatment for Enhanced Anaerobiosis of Secondary Sludge," *Water Sci. Technol.*, **50**(9), 17-23(2004).
  67. Zimpro Environmental, "Wet Air Oxidation Cleans up Black Wastewater," *Chem Eng September*, 175-176(1993).
  68. Yasui, H. and Shibata, M., "An Innovative Approach to Reduce Excess Sludge Production in the Activated Sludge Process," *Wat. Sci. Tech.*, **30**(9), 11-20(1994).
  69. Yeom, I. T., Lee, K. R., Lee, Y. H., Ahn, K. H. and Lee, S. H., "Effects of Ozone Treatment on the Biodegradability of Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plants," *Water Sci. Technol.*, **46**(4-5), 421-425(2002).
  70. Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoons, F. and Verstraete, W., "Anaerobic Digestion of Ozonized Biosolids," *Water Res.*, **34**(8), 2330-2336(2000).
  71. Paul, E., Camacho, P., Spérandio, M. and Ginestet, P., "Technical and Economical Evaluation of a Thermal, and Two Oxidative Techniques for the Reduction of Excess Sludge Production," In 1st International Conference on Engineering for Waste Treatment. Albi (France)(2005).
  72. Bougrier, C., Battimelli, A., Delgenes, J. P. and Carrere, H., "Combined Ozone Pretreatment and Anaerobic Digestion for the Reduction of Biological Sludge Production in Wastewater Treatment," *Ozone-Sci. Eng.*, **29**(3), 201-206(2007).
  73. Li, Y. Y. and Noike, T., "Upgrading of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Thermal Pretreatment," *Water Sci. Technol.*, **26**(3-4), 857-866(1992).
  74. Haug, R. T., Stuckey, D. C., Gossett, J. M. and Mac, Carty P. L., "Effect of Thermal Pretreatment on Digestibility and Dewaterability of Organic Sludges," *J. Water Pol. Control Fed.*, **1**, 73-85(1978).
  75. Bougrier, C., Delgenès, J. P. and Carrère, H., "Combination of Thermal Treatments and Anaerobic Digestion to Reduce Sewage Sludge Quantity and Improve Biogas Yield," *Process Saf. Environ. Prot.*, **84**(B4), 280-284(2006).
  76. Fernandez-Polanco, F., Velazquez, R., Perez-Elvira, S. I., Casas, C. D. del Barrio., Cantero, F. J., Fdz-Polanco, M., Rodriguez, P., Panizo, L., Serrat, J. and Rouge, P., "Continuous Thermal Hydrolysis and Energy Integration in Sludge Anaerobic Digestion Plants," *Water Sci. Technol.*, **57**(8), 1221-1226(2008).
  77. Salsabil, M. R., Prorot, A., Casellas, M. and Dagot, C., "Pre-treatment of Activated Sludge: Effect of Sonication on Aerobic and Anaerobic Digestibility," *Chem. Eng. J.*, **148**(2-3), 327-335(2009).
  78. Valo, A., Carrère, H. and Delgenès, J. P., "Thermal, Chemical and Thermo-chemical Pre-treatment of Waste Activated Sludge

- for Anaerobic Digestion," *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**(11), 1197-1203(2004).
79. Penaud, V., Delgenes, J. P. and Moletta, R., "Influence of Thermo-chemical Pre-treatment Conditions on Solubilization and Anaerobic Biodegradability of a Microbial Biomass," *Env Tech*, **21**, 87-96(2000).
80. Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K., Bildan, M., "Effects of Thermo-chemical Pretreatment on the Anaerobic Digestion of WAS," *Wat. Sci. Technol.*, **35**(8), 209-215(1997).
81. Jin, Y., Li, H., Mahar, R. B., Wang, Z. and Nie, Y., "Combined Alkaline and Ultrasonic Pretreatment of Sludge Before Aerobic Digestion," *J. Environ. Sci.*, **21**, 279-284(2009).
82. Cho, S. K., Kim, D. H. and Shin, H. S., "Combined Pretreatments of Various (alkaline + ultrasound, alkaline + thermal alkaline + MW) Effect on Sewage Sludge Disintegration," 19th KKN Symposium, **45**, 22(2010).
83. Xu, G., Chen, S., Shi, J., Wang, S. and Zhu, G., "Combination Treatment of Ultrasound and Ozone for Improving Solubilization and Anaerobic Biodegradability of Waste Activated Sludge," *J. Hazard. Mater.*, **180**, 340-346(2010).
84. Rivard, C. J. and Nagle, N. J., "Pretreatment Technology for the Beneficial Reuse of Municipal Sewage Sludges," *Appl Bioch Biotechnol*, **57-58**, 983-991(1996).
85. Ayling, G. W. and Castrantas, H. M., "Waste Treatment with Hydrogen Peroxide," *Chem Eng NY*, **88**, 79-82(1981).
86. Kim, T. H., Lee, S. R., Nam, Y. K., Yang, J., Park, C. and Lee, M., "Disintegration of Excess Activated Sludge by Hydrogen Peroxide Oxidation," *Desalination*, **246**, 275-284(2009).
87. Kim, D. J., Kim, H., "Sludge Solubilization by Pre-treatment and its Effect on Methane Production and Sludge Reduction in Anaerobic Digestion," *Korean Chem. Eng. Res*, **48**(1), 103-109(2010).