

## 이중주파수 초음파를 이용한 도시하수슬러지의 전처리 특성 및 비메탄활성도에 관한 연구

정 병 길 · 장 성 호 · 성 낙 창  
동아대학교 환경공학과, 부산대학교 지역환경시스템공학전공  
(2006년 10월 30일 접수; 2006년 12월 19일 채택)

### Pretreatment Characteristics and Specific Methanogenic Activity of Municipal Sewage Sludge by Dual Frequency Sonication

Byung-Gil Jung, Seong-Ho Jang<sup>\*</sup> and Nak-Chang Sung

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

<sup>\*</sup>Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

(Manuscript received 30 October, 2006; accepted 19 December, 2006)

The objectives of this study have been carried out to investigate the solubilization of municipal sewage sludge by single and dual frequency ultrasonic pretreatment, and the methane production characteristics of pretreated sewage sludge by specific methanogenic activity test for sewage sludge reduction. The waste activated sludge was collected from thickened tank of Suyoung sewage treatment plant in Busan city, and its concentration was adjusted to 1.0% total solids. Ultrasonic frequency was varied 15, 20, 15+20 kHz, and acoustic density was used a maximum 176W/L. The dual frequency ultrasonic pretreatment was found to be more effective than single frequency ultrasonic in the solubilization rate and methane production. The SCOD<sub>Cr</sub>/TCOD<sub>Cr</sub> rate were 15.2%, 13.9%, 17.0% with single frequency of 15 kHz, 20 kHz, dual frequency of 15+20 kHz, respectively. The application of dual frequency ultrasound for sewage sludge pretreatment can be interest for sewage treatment plants having problems in sludge treatment and disposal.

Key Words : Dual frequency sonication, Specific methanogenic activity(SMA), Pretreatment, Sewage sludge, Sludge reduction

#### 1. 서 론

하수슬러지는 단순매립과 해양투기 등의 방법에 의존해 대부분 처리해왔으나 2003년 7월 1일부터 「폐기물관리법 시행규칙」 제8조 관련 별표4의 규정에 의해 유기성 슬러지의 육상매립이 전면금지(처리용량 1만톤/일 이상인 하수 및 폐수종말처리시설)되었고, 국제적인 해양배출 규제동향('72 런던협약 및 '96 개정의정서)에 따라 향후 하수슬러지의 해양투기마저 금지되어 슬러지 처리·처분의 근본적인 해결책

인 슬러지 감량화가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

가까운 일본의 경우 최근 하수도 분야에서도 자원순환형 사회를 위한 "zero emission" 개념을 도입하여 하수슬러지의 발생을 최대한 억제하고 궁극적으로는 슬러지 배출 zero를 위한 슬러지 감량화 기술이 개발되고 있고, 유럽 및 미국 등 선진국에서도 감량화 기술도입을 시도하고 있다. 이러한 국제동향과 마찬가지로 국내에서도 슬러지 감량화 기술에 대한 관심이 점점 높아지고 있으며 단순매립과 해양투기를 대체할 슬러지 감량화 기술에 대한 다각적인 검토 및 연구가 이루어지고 있다.

하수종말처리장에서 발생하는 슬러지 중 1차 슬러지는 생분해도가 높는데 반해 2차 슬러지인 폐활성슬러지의 경우 호기성 미생물 세포를 둘러싸고

Corresponding Author : Nak-Chang Sung, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea  
Phone: +82-51-200-7681  
E-mail: ncsung@dau.ac.kr

있는 단단한 구조물인 세포벽으로 인해 유기물질로 이루어진 세포질이 혐기성소화 공정의 기질로 이용되지 못하기 때문이다<sup>1)</sup>. 이러한 폐활성슬러지의 낮은 소화효율로 인한 문제점을 인식하여 최근 들어 미생물 세포벽 파괴에 효과적인 다양한 전처리 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 처리효율 대비 에너지 비용 등의 문제로 실용화단계까지는 도달하지 못하고 있는 상황이다.

하수슬러지 전처리는 미생물의 세포벽을 물리적, 화학적 또는 생물학적인 방법으로 파괴시켜 세포내 기질을 용출시킴으로써 율속단계를 제거하여 혐기성 미생물의 기질에 대한 이용도를 높임으로서 전체 혐기성 소화반응의 효율을 개선할 수 있다. 이러한 하수슬러지의 전처리에 의한 가수분해율 향상을 통해 혐기성 소화를 개선하려는 다양한 연구들이 수행되었다<sup>2)</sup>. 또한, 세포나 미세한 floc내에 갇혀있던 수분이 유출되면서 고형물로부터 수분분리를 용이하게 할 수 있다.

초음파의 화학적 효과들은 공동화 현상에 따르며, 공동화는 유체 내에 국지적으로 큰 부압(負壓)이 적용될 때 미세기포가 생기는 현상이다<sup>3,4)</sup>. 특히, 액체 매질에 초음파를 조사할 경우 발생된 공동화 기포는 핵 형성, 기포로의 성장, 그리고 충분히 성장한 기포의 파열과 같은 생성과 소멸을 반복하게 된다. 기포가 성장하여 파괴될 때 기포내의 고온·고압의 가스가 순간적으로 방출되면서 열분해(pyrolysis)와 OH 라디칼과 같은 강한 산화성 물질의 생성이 이루어진다. 또한 기포가 파열되면서 생성된 충격파로 인한 높은 압력의 영향으로 분자 간에 충돌이 활발하게 일어나게 함으로써 각종 화학반응에서의 반응율을 증대시킬 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>5,6)</sup>.

일정량의 초음파 출력을 하나의 진동자를 통해 적용하는 단일 주파수 초음파 대신에 같은 량의 출력이 반대 방향에서 동일축에 위치한 2개의 진동자를 통해 조사되는 이중주파수 초음파의 경우 진폭이 더 커지기 때문에 더 높은 에너지 밀도(에너지/단위

용적)가 생기게 된다<sup>7)</sup>. 이런 배치는 2가지의 다른 주파수를 방사하여 중첩이론에 근거한 보강간섭을 야기한다. 이 결과로 합성음파의 진폭이 초음파의 반향(reverberation)에 따라 2개의 다른 주파수원에서 방사되는 2가지 개별적인 음파보다 커지게 된다. 이는 높은 공동 성장과 더욱 강력한 공동의 붕괴를 극한적으로 야기한다. 따라서 2개의 주파수를 적용하는 것이 주어진 공동화/기포 수에서 훨씬 많은 기포의 여기(excitation)를 야기시킬 수 있다<sup>8)</sup>.

하수슬러지의 생분해성 향상을 위한 전처리 효과는 호기적 생분해도나 혐기적 생분해도 테스트로 평가될 수 있으나<sup>9)</sup>, 이러한 방법들은 20~30일이라는 긴시간이 요구되므로 비메탄활성도(SMA) 실험을 통해 간편하게 가용화 정도를 평가할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 이중주파수 초음파를 이용한 하수슬러지 전처리 및 전처리된 하수슬러지의 비메탄활성도를 통한 메탄생성특성을 평가함으로써 하수슬러지의 감량화를 이루고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 유입슬러지의 특성

대상시료는 B시 S하수처리장 1단계 시설(수처리 : 표준활성슬러지법, 슬러지처리 : 중온혐기성소화)의 농축조에서 채취하였다. 연구대상 슬러지를 폐활성슬러지(excess sludge)로 선정한 것은 1차 슬러지는 대부분 쉽게 가수분해되는 성분들로 구성되어 있어 전처리의 유용성이 적기 때문이며, 1차 슬러지는 전처리된 폐활성슬러지와 함께 혼합되어 혐기성 처리될 수 있다는 기존의 연구결과<sup>10)</sup>에 따랐다.

농축조에서 채취된 폐활성슬러지는 협잡물 제거를 위해 2.36mm mesh체(sieve)로 여과하고, 12hr 동안 중력침전시켜 상등액을 제거하여 사용하였다. 상등액을 제거한 폐활성슬러지는 즉시 마이크로파 및 초음파로 전처리 하였으며, 전처리 후의 시료는 미생물 반응의 영향을 배제하기 위해 4°C에서 냉장

Table 1. Characteristics of sewage sludge

Parameters	Units	Concentrations	
		Range	Average
pH	-	6.2~6.5	6.3
TCOD <sub>Cr</sub>	mg/L	9,200~13,000	11,100
SCOD <sub>Cr</sub>	mg/L	111~120	116
SCOD <sub>Cr</sub> /TCOD <sub>Cr</sub>	%	0.9~1.2	1.04
VS/TS	%	68.2~75.4	71.8
ECPs	Protein	mg/L	44.2~205.8
	Carbohydrate	mg/L	349.1~1,177.7

보관 하였다.

본 연구의 전처리 대상시료인 폐활성슬러지의 특성을 Table 1에 제시하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 초음파 전처리 실험

초음파 전처리 실험은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 이중주파수 초음파 회분식 반응기(batch reactor)에서 수행하였고, 반응기의 유효용적은 5L 였다. 적절한 혼합과 수분의 증발을 방지하기 위해 교반기가 달린 덮개를 반응기 상부에 설치하였다. 진동자는 주파수가 낮을수록 세포파괴도에 더욱 효과적이라는 기존연구<sup>10)</sup> 결과에 따라 진동자를 15kHz 및 20kHz로 각각 제작하여 실험에 이용하였으며, 반응기는 15kHz, 20kHz 단독으로 운전될 수도 있고, 15kHz와 20kHz로 동시에 운전될 수 있도록 설계 및 제작하였다.

초음파에 의한 하수슬러지(TS 1.0%)의 전처리 효율을 비교하기 위하여 단일주파수(15, 20kHz) 및 이중주파수(15+20kHz)를 적용하여 회분식 실험을 하였으며, 초음파 반응기의 소요전력은 연속운전이 가능한 최대출력인 880W로 하였고, 음향밀도를 176W/L로 고정하여 운전하였다. 일반적으로 초음파 강도는 초음파 주파수와는 달리 강도가 높을수록 공동화의 발생도가 증대된다. 따라서 초음파 주파수가 높아 화학 반응의 효율이 낮은 경우 음향강도를 크게 하여 반응의 효율을 증대할 수 있다.

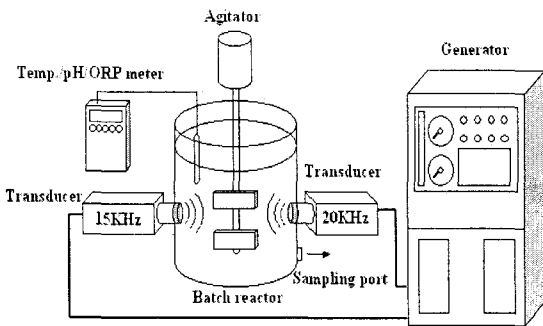


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for dual frequency ultrasonic pretreatment.

이와 관련하여 모 등<sup>5,6)</sup>은 TCE(Trichloroethylene)의 분해율에 대한 연구에서 동일한 주파수에서는 초음파 강도가 클수록 분해율이 높고 동일한 초음파 강도에서는 주파수가 낮은 경우에 분해율이 높았다고 보고하였다. 또한, 초음파 반응기의 교반속도를 200rpm으로 고정하여 하수슬러지 5L에 대하여 40분 동안 전처리 실험을 하였다. 이중주파수 초

음파의 경우 단일주파수 초음파의 최대출력인 880W로 동일한 조건을 유지하기 위하여 15kHz와 20kHz의 출력을 각각 440W로 조사하여 실험을 하였다. 초음파로 전처리된 하수슬러지 시료는 원심분리기(VS- 4000 model, MSION Co., Korea)를 이용하여 3,000rpm에서 10분간 원심분리한 상등액을 GF/C 여과지(Ø47mm, pore size 0.5µm, Whatman, England)로 여과하여 얻어진 여과액을 미생물 반응 등의 영향을 배제하기 위해 4°C에서 냉장 보관하여 분석하였다. 수온, pH, ORP는 다중항목 측정기(ALMEMO 2390-5 model, AHLBORN Co., Germany)를 이용하여 측정하였다. 또한, TCOD<sub>Cr</sub>과 SCOD<sub>Cr</sub>은 Standard Methods에 따라서 분석하였다. ECPs(extracellular polymers) 물질 중 protein은 BSA(Bovine serum albumin : Sigma, Germany)를 standard로 하며, 5×Bradford 시약을 첨가하여 암모니아기를 염색하여 585nm에서 정량화하는 Bradford 분석법을, carbohydrate는 glucose를 standard로 사용하며, 5% aqueous solution과 sulfuric acid를 첨가하여 492nm에서 정량화하는 Phenol-sulfuric acid 분석법에 따라 분석하였다.<sup>11)</sup> 전력량은 클램프 테스트(Hioki 3280-10)를 이용하여 전류(A)를 측정하고 장치별 사용전압(V)을 이용하여 계산하였다.

2.2.2. 비메탄활성도(SMA) 실험

초음파 전처리 방법에 의해 전처리된 하수슬러지와 대조구(control)를 비메탄활성도(SMA) 실험을 위해 사용하였다.

비메탄활성도 실험에 사용된 실험기와 시약을 Table 2에, 미량원소 표준용액 및 회분식 표준용액을 Table 3과 Table 4에 각각 나타내었다.

본 연구에 사용된 비메탄활성도(SMA) 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는 진탕배양기(SI-IS20 model, Shin-il Co., Korea)와 GC 분석장치(HP 6890 model, U.S.A)로 구성되어 있으며, GC 분석장치의 검출기는 FID(Flame Ionization Detector), column은 HP 19091P-MS4 모델, carrier gas는 N<sub>2</sub> 가스를 각각 사용하였다.

비메탄활성도(SMA) 실험<sup>15)</sup>은 2일 동안 진행이 되며, 처음 하루 동안은 serum bottle에서 배양을 하였으며, 다음 날 acetate를 주입하여 실제 비메탄활성도 실험을 진행하였다. 실험에서 acetate를 주입한 이유는 혐기성소화시 발생된 메탄량의 2/3정도가 acetate 기질을 이용한 메탄생성균에 의해 발생되기 때문이다. 실험은 진탕배양기(shaking incubator)를 이용하여 실험기간동안 실온 35°C를 유지하였으며, 시료의 균일한 혼합을 위해 100rpm 정도로 교반을 실시하였다. 비메탄활성도 실험시 혐기성소화슬러지를

seed 하였으며, 또한 전처리된 하수슬러지를 feed로 사용하였다. 메탄생성균의 적절한 생존환경을 유지하기 위하여 3% NaOH와 10% HCl을 사용하여 시료의 pH를 7로 조정하여 배양하였으며, 최대 메탄생산이 가능하도록 1L당 2g의 acetate를 주입하여 진탕배양기에서 회분식 실험을 진행하였다. 실험은 시료당 2개 또는 3개 이상의 serum bottle을 사용하였으며, 질소가스 pumping을 이용하여 혐기성 조건을 유지하였다.

Table 2. Materials for SMA test

Materials	Materials
Weigh dishes(porcelain)	Incubator
Dryer oven(103℃)	Muffler(550℃)
Syringes and Needles	Serum bottle with septa(250mL)
pH meter	Sodium hydroxide solution(3%)
Acetate solution(1M)	Nitrogen gas
Sodium sulfide solution(0.25M)	Hydrogen chloride(10%)

Table 3. Trace element stock solution<sup>12)</sup>

Compounds	Concentrations
1. FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	10,000 mg/L*
2. CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	2,000 mg/L*
3. E.D.T.A	1,000 mg/L*
4. MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	500 mg/L
5. Resazurin	200 mg/L*
6. NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	142 mg/L*
7. Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	123 mg/L
8. AlCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	90 mg/L
9. H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50 mg/L
10. ZnCl <sub>2</sub>	50 mg/L
11. (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O	50 mg/L
12. CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	38 mg/L
13. HCl(37.7% solution)	1 mL/L

\*Changed over time<sup>13,14)</sup>

Table 4. Nutrient stock solution for batch tests<sup>15)</sup>

Compounds	Concentrations
1. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	7.95 mg/L
2. K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6.00 mg/L
3. NH <sub>4</sub> Cl	2.80 mg/L
4. MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1.00 mg/L
5. Yeast extract	1.00 mg/L
6. CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.10 mg/L
7. Trace element solution*	10.00 mL/L

\*Will be diluted ten times with anaerobic water and biomass.

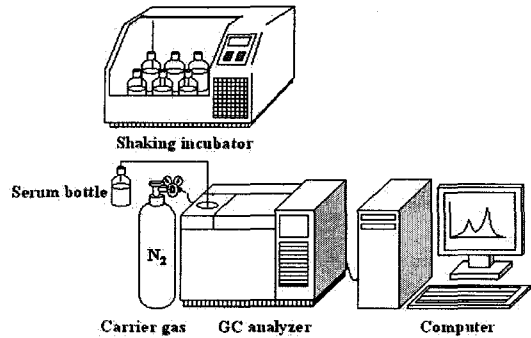


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up for SMA test.

시료의 분석은 각 시료채취 시간별 CH<sub>4</sub> 함량을 측정하여 SMA(표준상태에서 gCOD-CH<sub>4</sub>/gVSS/d) 값을 산출하였다. 비메탄활성도(SMA) 실험 중 발생된 CH<sub>4</sub> 가스의 양은 즉시 GC-FID 시스템(HP 6890 model, U.S.A)을 이용하여 분석하였으며, VSS는 Standard methods에 따라서 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수온, pH 및 ORP의 변화

초음파를 이용한 하수슬러지의 전처리시 수온, pH 및 ORP 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 초음파를 이용한 하수슬러지의 전처리시 수온은 변하게 되는데, 이는 초음파 조사에 따른 음향화학 효과 중에서 라디칼의 발생과 공동화 현상에 기인한 것이다. 하수슬러지(TS 1.0%)의 반응초기 수온은 20.2℃를 나타내었으며, 전처리시 반응시간 40분까지 수온은 선형적으로 증가하는 경향을 보였는데, 15 kHz는 41.2℃, 20 kHz는 39.4℃, 15+20 kHz는 42.5℃까지 증가하였다. 초음파의 반응온도가 높아지면 증기압이 높아지고 높아진 증기압은 겉보기 정수압을 초과하여 결과적으로 공동화현상을 억제시키기 때문에 가능한 반응온도를 낮출 필요가 있으며, 이와 관련해 Diedrich 등<sup>16)</sup>은 초음파 반응은 온도가 높을수록 물질의 분해율이 낮아져 오히려 반응효율을 떨어뜨리는 것으로 보고하였다.

하수슬러지의 초기 pH는 6.2로 약산성을 나타내었으며, 40분간 초음파 조사시 처리시간에 따라 미미하지만 지속적으로 감소하는 경향을 보였으며, 최종 pH는 15 kHz 6.1, 20 kHz 6.2, 15+20 kHz 6.2로 나타났다. 이는 단일주파수 28, 40kHz 및 이중주파수 28+40 kHz로 전처리한 고<sup>10)</sup>의 연구결과와 유사한 pH 변화를 보였으며, 전처리 후 pH가 6.1을 나타내 후속공정으로 혐기성소화 적용시 산형성(acidogenesis)

단계의 최적 pH인 4.0~6.5의 범위 내에 해당하므로 혐기성소화의 효율에 미치는 영향을 없을 것으로 판단된다.

정 등<sup>17)</sup>은 초음파에 의한 슬러지 전처리시 처리시간의 증가에 따라 슬러지의 pH가 약간씩 감소하는 경향을 보인다고 보고하였으나, 오 등<sup>18)</sup>은 초음파처리하지 않은 경우와 400 W의 강도로 30분 동안 초음파 처리한 경우 시간에 대한 슬러지의 pH가 증가한다고 하였으며, 이는 세포막에 존재하는 hydroxyl이 초음파에 의해 분리가 일어나기 때문이라고 보고하였다.

하수슬러지의 초기 ORP 값은 -203.8~-174.4 mV의 범위로 혐기성 상태를 나타내었으며, 40분간 초음파 조사시 -330.4~-231.4 mV의 범위를 보였다.

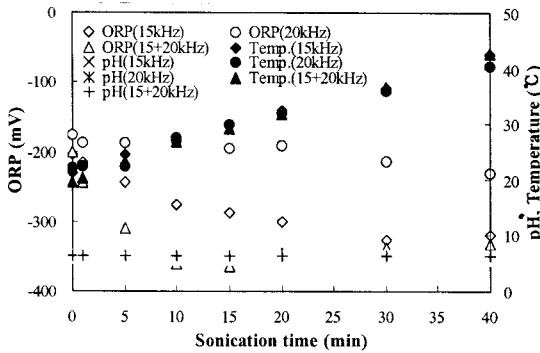


Fig. 3. Variations of temperature, pH and ORP during the dual frequency ultrasonic pretreatment.

### 3.2. SCOD<sub>Cr</sub> 농도 및 SCOD<sub>Cr</sub>/TCOD<sub>Cr</sub> 비의 변화

초음파를 이용한 폐활성슬러지 전처리시 가용화 향상 정도를 알아보기 위해 SCOD<sub>Cr</sub> 농도 및 SCOD<sub>Cr</sub>/TCOD<sub>Cr</sub> 비의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

전처리된 하수슬러지의 TCOD<sub>Cr</sub> 및 SCOD<sub>Cr</sub> 농도는 각각 11,100 mg/L와 116 mg/L로 나타났다. 단일주파수인 15 kHz, 20 kHz와 이중주파수인 15+20 kHz로 40분간 전처리시 SCOD<sub>Cr</sub> 농도는 각각 1,500 mg/L, 1,350 mg/L, 1,650 mg/L로 나타났고 초기농도(116 mg/L)에 비해 단일주파수인 15 kHz 및 20 kHz는 각각 12.9배와 11.6배, 이중주파수인 15+20 kHz는 14.2배의 농도 증가를 보였다. 또한, 가용화 정도를 나타내는 SCOD<sub>Cr</sub>/TCOD<sub>Cr</sub> 비는 15 kHz 13.5%, 20 kHz 12.2%, 15+20 kHz 14.9%를 보여 최초 가용화율 대비 15 kHz는 13.5배, 20 kHz는 12.2배, 이중주파수인 15+20 kHz는 14.9배의 향상을 나타내었다. 초음파의 주파수가 낮을수록 단일주파수보다는 이중주

파수를 적용시 슬러지의 가용화율이 높게 나타남을 알 수 있었다. 이는 초음파 주파수가 높을수록 기포가 팽창하는 상태의 주기가 짧아져 기포가 성장할 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않고 이로 인해 액상 속에서 기포가 생성될 때까지의 소요시간이 길어지기 때문에 결과적으로 기포의 생성률이 감소하고 이러한 현상은 충분히 성장한 기포가 깨어질 때 발생하는 충격파의 압력을 감소시켜 반응을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다. 이중주파수 초음파(15+20 kHz)에 의한 하수슬러지 전처리(40분간)시 56.8~92.0%의 세포파괴도(cell disruption)에 비해 13.6%~15.2%의 가용화율을 나타내는 이유는 세포파괴에 따른 COD 성분 중 가용화되는 것은 soluble COD의 형태로 초음파 전처리에 의해 이 용해성 COD의 비율이 15.8 ~18.0% 범위를 나타났기 때문에 높은 세포파괴도에 비해 가용화율은 13.6~15.2% 정도를 나타내는 것으로 판단된다. 이 결과는 고<sup>10)</sup>의 연구와 유사한 결과를 나타내었다.

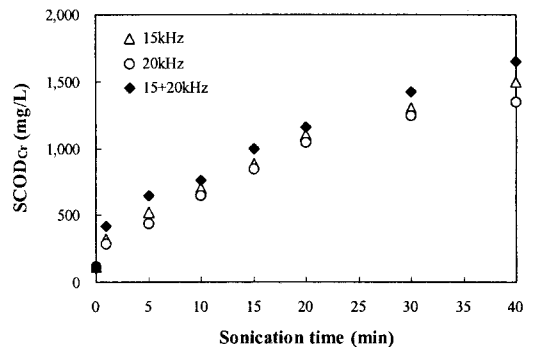


Fig. 4. Variations of SCOD<sub>Cr</sub> concentration during the dual frequency ultrasonic pretreatment.

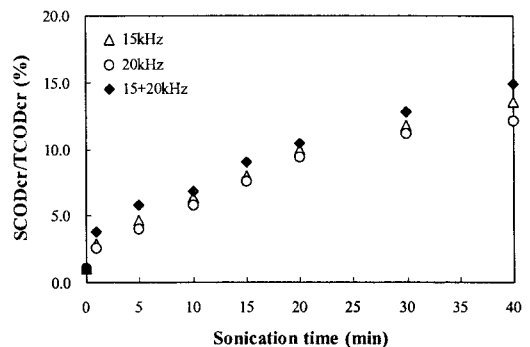


Fig. 5. Variations of SCOD<sub>Cr</sub>/TCOD<sub>Cr</sub> rate during the dual frequency ultrasonic pretreatment.

모 등<sup>5,6)</sup>은 대체로 저주파수의 초음파에 의한 반응효율이 높기 때문에 특별한 제한요인이 없다면 가급적 저주파수의 초음파를 사용하는 것이 유리할 것으로 보고하였으며, 이는 본 연구결과와 일치하였다.

본 연구의 실험결과는 단일주파수 28 kHz, 40 kHz 및 이중주파수 28+40 kHz로 전처리 실험을 한 고<sup>10)</sup>의 연구와 유사한 결과를 나타내었고, 권 등<sup>19)</sup>이 보고한 초음파의 물리·화학반응이 효과적으로 나타나기 위해서는 20분 이상의 반응시간이 필요하다는 내용과도 일치하였다. 하지만, 윤 등<sup>20)</sup>이 175 W/L의 음향밀도에서 28 kHz의 주파수로 도시하수슬러지를 30분간 분해한 연구 결과인 63%와 비교하면 상당히 낮은 가용화율로 나타났는데, 이는 처리대상 슬러지의 양 및 성상과 초음파 장치구성(초음파 주파수, 진동자수 등)상의 차이 등에 의한 것으로 판단된다.

### 3.3. 세포파괴도

일반적으로 하수슬러지는 약 2/3의 유기물과 1/3의 내부 광물질로 구성되어 있으며, 이중 유기물은 다시 50%의 생분해 가능한 기질과 40%의 난분해성 물질, 그리고 10%의 부분적 생분해 가능한 물질로 구성되어 있다<sup>21)</sup>.

초음파로 40분 동안 전처리 후 하수슬러지의 세포파괴도는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 15 kHz 87.1%, 20 kHz 73.8%, 15+20 kHz 92.0%를 각각 나타내어 이중주파수의 적용시 단일주파수 적용시보다 약 4.9~18.2% 정도의 세포파괴도 증가를 보였다. 본 실험결과와 같이 초음파에 의한 높은 세포파괴도는 체외 고분자물질(ECPs)의 탈착 및 간극수 중의 protein 물질의 누출 등에 의한 것으로 판단되며, 전처리 후 속공정으로 혐기성소화를 적용할 경우 속속단계(rate-limiting step)<sup>22,23)</sup>를 단축시켜 혐기성 소화효율이 향상될 것으로 판단된다.

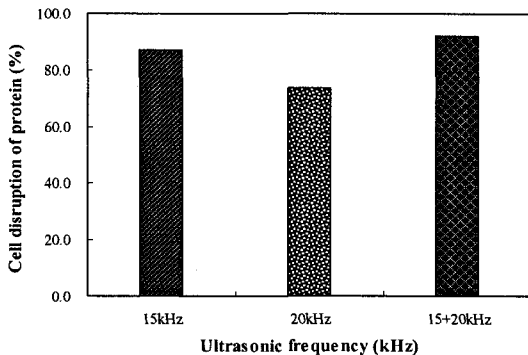


Fig. 6. Cell disruption of protein during the dual frequency ultrasonic pretreatment.

강<sup>24)</sup>은 초기 MLSS 농도 6,800 mg/L인 슬러지의 초음파 조사시 세포파괴도는 반응시간 5분 후 11.95%, 30분 후 41.96%로 상승하여 60분 후에는 81%로 나타났으며, 이는 초음파에 의한 전처리가 SCOD로 전환됨이 조사시간과 밀접한 관계가 있음을 보고하였다.

황 등<sup>25)</sup>은 슬러지의 초음파 처리시 여액 중의 ECP 농도가 증가함을 알 수 있었으며, 슬러지의 여액만을 초음파 처리시 감소되는 ECP의 양 역시 거의 미미한 사실로부터 ECP의 증가분은 순수하게 슬러지로부터 기인함을 보고하였다.

### 3.4. 전력소모량당 가용화율

초음파 전처리(1~40분)의 경우 전력소모량은 이중주파수로 실험시 단일주파수 보다 높은 전력소모량을 나타내었다. 하지만, 전력소모량당 가용화율은 Fig. 7에 제시한 바와 같이 단일주파수(15, 20 kHz) 및 이중주파수(15+20 kHz) 모두 유사한 패턴을 보였는데 반응초기인 1분에서 최대치를 나타내었고 10분 이후로는 유사한 결과를 보였다.

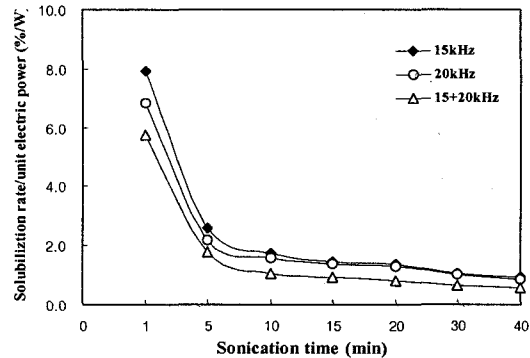


Fig. 7. Comparison of solubilization rate per unit power consumption during the dual frequency ultrasonic pretreatment.

조사시간에 따른 슬러지 가용화율은 앞서 기술한 바와 같이 이중주파수(15+20 kHz)로 40분간 운전시 최대치인 14.9%를 나타내어 에너지 측면만을 고려하여 1분(3.8%)간 운전시에는 충분한 슬러지 가용화율을 얻을 수 없을 것이다. 따라서 본 연구의 실험조건으로 운전시 슬러지 가용화율 및 에너지 측면을 동시 고려할 때, 30분이 적절한 운전시간인 것으로 판단된다. 이는 권 등<sup>19)</sup>이 초음파의 에너지 비용과 슬러지의 가용화율을 동시에 고려할 때 1시간의 반응시간을 제안한 것과는 큰 차이를 보이는데 여기에 대해서는 전처리 대상 슬러지의 성상 및 장치상의 차이에 따른 슬러지 가용화율에 차이가 있을

Table 5. Methane production rate and SMA of pretreated sewage sludge

Pretreatment method & time		Methane production rate (slope, %/time)	R-square	SMA (gCOD-CH <sub>4</sub> /gVSS/d)
Control		0.0070	0.9948	0.140
Ultrasonic	15kHz(40min)	0.0121	0.9982	0.263
	20kHz(40min)	0.0118	0.9930	0.245
	15+20kHz(40min)	0.0130	0.9918	0.270

수 있으므로 관련 해석이 달라질 수 있을 것이다.

### 3.5. 비메탄활성도(SMA)

Table 5에서 보는 바와 같이, 단일주파수(15, 20 kHz) 및 이중주파수(15+20 kHz)를 적용하여 폐활성슬러지를 40분간 전처리시 메탄생성량은 15 kHz는 0.263 gCOD-CH<sub>4</sub>/gVSS/d, 20 kHz는 0.245 gCOD-CH<sub>4</sub>/gVSS/d, 15+20 kHz는 0.270 gCOD-CH<sub>4</sub>/gVSS/d로 각각 나타나 대조구에 비해 1.75~1.92배 정도 메탄생성량이 높았다. 이 결과로부터 단일주파수 보다 이중주파수 초음파로 전처리시 더 높은 메탄생성량을 보였으며 단일주파수의 경우는 주파수가 낮을수록 높은 메탄생성량을 나타내었다.

Tiehm 등<sup>26)</sup>은 초음파 주파수 31 kHz로 전처리된 폐활성슬러지의 혐기성소화 결과 소화시간 8일 후 대조구에 비해 biogas 생산량의 2.2배 높였다고 하였는데, 연구자들 모두 그 이유를 전처리를 통한 폐활성슬러지의 유기물 함량이 증가하여 혐기성 소화시 즉시 이용되었기 때문이라고 보고하였으며, 이러한 결과는 본 연구결과와 일치하였다.

## 4. 결 론

이중주파수 초음파를 이용한 하수슬러지 전처리 및 전처리된 하수슬러지의 비메탄활성도를 통한 메탄생성특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 초음파를 이용한 하수슬러지 전처리시 SCOD<sub>cr</sub>/TCOD<sub>cr</sub> 비는 15 kHz 13.5%, 20 kHz 12.2%, 15+20 kHz 14.9%를 보여 초기 가용화를 대비 15 kHz는 13.5배, 20 kHz는 12.2배, 이중주파수인 15+20 kHz는 14.9배의 향상을 나타내었다. 초음파의 주파수가 낮을수록 단일주파수보다는 이중주파수를 적용시 슬러지의 가용화율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

2) 초음파 전처리 후 하수슬러지의 세포파괴도는 15 kHz 87.1%, 20 kHz 73.8%, 15+20 kHz 92.0%를 각각 나타내어, 이중주파수의 적용시 단일주파수 적용시보다 약 4.9~18.2% 정도의 세포파괴도 증가를 보였다.

3) 조사시간에 따른 하수슬러지 가용화율은 이중주파수(15+20 kHz)로 40분간 운전시 최대치인 14.9%를 나타내어, 슬러지 가용화를 및 에너지 측면을 동시에 고려할 때 조사시간 30분이 적절한 운전시간인 것으로 나타났다.

4) 초음파 전처리 실험에서 메탄생성량은 15 kHz는 0.263 gCOD-CH<sub>4</sub>/gVSS/d, 20 kHz는 0.245 gCOD-CH<sub>4</sub>/gVSS/d, 15+20 kHz는 0.270 gCOD-CH<sub>4</sub>/gVSS/d로 각각 나타나 대조구에 비해 1.75~1.92배이며, 이중주파수의 적용이 메탄생성량에도 보다 효과적인 방법임을 알 수 있었다.

따라서, 하수슬러지 전처리를 위한 이중주파수 초음파의 적용은 하수슬러지 감량화를 통한 하수처리장 슬러지 처리·처분문제를 일부 해결할 수 있을 것으로 보인다.

## 참 고 문 헌

- 1) 최한나, 2003, Pulse Power 기술을 이용한 혐기성 소화 효율 증대, 박사학위논문, 아주대학교.
- 2) Wang, Q., M. Kuninobu, K. Kakimoto, H. I. Ogawa, and Y. Kato, 1999, Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasound pretreatment, *Bioresource Technology*, 68, 309-313.
- 3) Mason, T. J. and J. P. Lorimer, 1988, *Sonochemistry: Theory, Application and Uses of Ultrasound in Chemistry*, John Wiley&Sons, New York.
- 4) Mason, T. J., 1990, *Chemistry with Ultrasound*, published for the Society of Chemical Industry, Elsevier Science Publishers Ltd., London, England.
- 5) 모세영, 손종렬, 김만수, 장흥기, 이경재, 1999, 수용액속의 난분해성 유기화합물의 초음파분해 특성, *대한환경공학회지*, 21(4), 739-752.
- 6) 모세영, 손종렬, 김만수, 장흥기, 이경재, 1999, 수용액속의 난분해성 유기화합물의 초음파분해반응 속도식, *대한환경공학회지*, 22(3), 325-340.

- 7) Rocky Flats Technology, 2001, Rocky Flats Technology Summary.
- 8) Sivakumar, M., P. A. Tatake and A. B. Pandit, 2002, Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitational parameters for a multiple frequency system, *Chemical Engineering Journal*, 85, 327-338.
- 9) Yeom, I. T., K. R. Lee, K. H. Ahn, Y. H. Lee and Lee, S. H., 2002, Effect of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plant, *Wat. Sci. Tech.*, 46(4-5), 421-425.
- 10) 고현웅, 2003, 이중주파수 초음파 전처리와 산발효공정에 의한 하수슬러지의 자원화, 박사학위논문, 동아대학교.
- 11) 고제일, 2003, 하수슬러지 고효율탈수를 위한 전처리기술 개발에 관한 연구, 안산환경기술개발센터 최종보고서.
- 12) Zehnder, A. J. B., B. A. Huser, T. D. Brock and K. Wuhrman, 1980, Characterization of an acetate-decarboxylating, non-hydrogen-oxidizing methane bacteria, *Arch. Microbio.*, 124, 1-11.
- 13) van Lier, J. B., 1995, Thermophilic anaerobic wastewater treatment ; Temperature aspects and process stability, Doctoral dissertation, Agricultural University Wageningen, Wageningen, The Netherlands.
- 14) Angenent, L. T., S. Sung, and R. R. Dague, 1997, Start-up and granulation of the anaerobic migrating blanket reactor, In *Proceedings of the WEFTEC '97*, October 18-22, Chicago, Illinois.
- 15) Rinzema, A., J. B. van Lier and G. Lettinga, 1988, Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor, *Enzyme and Microb. Technol.*, 10, 24-32.
- 16) Diedrich G. K., P. Kruus, L. M. Rachlis, 1972, Cavitation-Induced Reaction in Pure Substituted Benzenes, *Can. J. Chem.*, 50, 1743-1750.
- 17) 정윤진, 허관용, 1989, 전처리 공정의 혐기성 소화에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, 11(2), 79-90.
- 18) 오철, 김영옥, 김병일, 2002, 초음파처리에 의한 하수슬러지의 탈수성 향상, *한국폐기물학회지*, 19(18), 927-932.
- 19) 권재현, 김봉준, 김민규, 염익태, 김형수, 2003, 전처리 방법에 따른 하수슬러지 가용화 비교 연구, *상하수도학회지*, 17(4), 567-573.
- 20) 윤용수, 배철호, 최석순, 2002, 오존과 초음파에 의한 도시하수슬러지의 처리특성, *화학공학회지*, 13(7), 728-734.
- 21) European Environment Agency, 1997, Sludge treatment and disposal.
- 22) Eastman, J. A. and J. F. Ferguson, 1981, Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *JWPCF*, 53(3), 352-366.
- 23) Shimizu, T., K. Kudo, and Y. Nasu, 1993, Anaerobic waste activated sludge digestion-a bioconversion and kinetic model, *Biotechnol. Bioengng.*, 41, 1082-109.
- 24) 강광남, 2001, 도시 하수슬러지의 초음파 분해특성, 석사학위논문, 단국대학교.
- 25) 황선진, 정규호, 황규대, 2002, 하수슬러지의 산과 초음파 처리에 따른 ECP(exocellular polymers)의 거동이 탈수성과 침강성에 미치는 영향, *상하수도학회지*, 16(6), 733-740.
- 26) Tiehm, A., K. Nickel and U. Neis, 1997, The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge, *Wat. Sci. Tech.*, 36(11), 121-128.