

혐기성 소화 효율 향상을 위한 초음파 주파수의 순차적 적용에 대한 연구

A Study on Sequential-Frequency Sonication for Improving Anaerobic Digestion

황규대* · 박성한

Gye-Dae Whang*, Sung-Han Park

경희대학교

(2011년 9월8일 접수; 2011년 12월9일 수정; 2011년 12월12일 채택)

Abstract

The effect of ultrasound pretreatment on sludge degradability was investigated at different conditions: ultrasonic frequency(28, 40, 50kHz), intensity(10, 25, 50W), sonication time(10, 20, 30, 60min). Total suspended solid(TSS) and soluble chemical oxygen demand(SCOD) concentration were measured for the evaluation of pretreatment efficiency. The pretreated sludge was used as the feedstock for anaerobic digestion process. Biogas production and volatile suspended solid(VSS) removal were determined for evaluating the process performance.

1. TSS concentration of the sludge decreased at a constant rate as sonication operation was applied. The degradation rate of TSS increased when ultrasound frequency was decreased from 50kHz to 28kHz and intensity was increased from 10W to 50W. Efficiency of TSS degradation per input energy increased as ultrasonic frequency and intensity were decreased. At the frequency of 28 and 40kHz, SCOD concentration rapidly increased during the initial 30min of sonication time, and then it gradually increased. At 50kHz, SCOD concentration constantly increased for 60min of the sonication time. The SCOD production rate increased with increasing intensity under all ultrasound frequencies.
2. The optimum condition of ultrasound treatment was 28kHz, 50W and 60min for maximizing the biogas production, methane fraction, VSS removal. The highest values in biogas production, methane fraction in biogas, VSS removal were 370ml, 70%, 2.45g, respectively. Methane production rate per input energy increased at ultrasonic frequency and intensity decreased.
3. When raw sludge was pretreated at the condition of ultrasonic frequency of 28 and 40kHz in series, sequential-frequency sonication, intensity of 50W and 60min, biogas production, methane fraction, VSS removal were about the same that of 28kHz single-frequency sonication. When sequential-frequency sonication of 28 and 50kHz was applied in series, biogas production, methane fraction, VSS removal were 356 ~ 423ml, 69 ~ 71%, 2.41 ~ 2.78g, respectively. The pretreatment efficiency of 28-50kHz sequential-frequency sonication which sonication time of 28kHz and 50kHz was 40min and 20min was higher than that of 28kHz single-frequency sonication.

Key words : anaerobic digestion, ultrasonic frequency, sequential-frequency sonication

주제어 : 혐기성 소화, 초음파 주파수, 초음파 순차 적용

* Corresponding author Tel:031-201-2432, Fax: 031-203-4589, E-mail: gdwhang@khu.ac.kr

1. 서론

우리나라의 대규모 도시하수처리장들은 하수 슬러지의 안정화 및 감량화를 위해 대부분 혐기성 소화 공법을 적용하고 있다. 하지만 혐기성 소화공정에 적용되는 긴 체류시간은 혐기성 소화조의 설비투자비, 운영비 등으로 경제적인 면에서 약점으로 지적되고 있다.

이러한 혐기성 소화는 가수분해, 산 생성, 그리고 메탄 생성의 3단계 반응으로 진행된다. 이 단계 중 가수분해는 전체 혐기성 소화의 반응속도를 결정하는 율속단계인 것으로 알려져 있다(Eastman, 1981).

현재까지 연구된 가수분해 효율을 증가시키기 위한 슬러지 전처리 방법으로는 열처리법, 동결법, 알카리법, Mechanical Cavitation 그리고 초음파법 등이 있다. Wang (1995)은 혐기성 소화의 효율증대를 위해 여러 가지의 슬러지 전처리 방법을 적용하였는데 그 중 초음파 전처리법이 가장 높은 효율을 나타내었다고 보고하였다. Bougrier(2004)는 초음파를 슬러지에 적용할 경우 슬러지 입자가 파괴되어 크기가 감소하고, 용존유기물 농도가 증가하며, 슬러지의 생분해도가 향상된다고 하였다.

Young(1989)은 초음파 주파수와 공동화 기포의 입경은 반비례관계를 가지고 있어 주파수는 공동화 현상에서 공동화 기포가 파괴될 때의 기포 크기를 결정한다고 하였다. 또한 Zhang(2006)은 대상물질을 효과적으로 분해하기 위해서는 그 물질과 비슷한 크기의 공동화 기포를 생산하는 초음파 주파수가 적용되어야 한다고 하였다. 이에 초음파 조사에 따라 대상물질의 크기가 변하므로 물질을 효과적으로 분해하기 위해서는 변화된 크기의 기포를 생산하는 초음파 주파수가 적용되어야 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 혐기성 소화공정의 효율 증대를 위한 슬러지 전처리 방법으로 생슬러지에 초음파 조사 시 주파수와 강도, 조사시간이 고형물과 용존유기물의 농도변화와 혐기성 소화효율에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 낮은 주파수와 높은 주파수의 초음파를 순차적으로 조사하여 혐기성 소화효율을 증가시킬 수 있는 초음파의 전처리 효율 개선 방안을 도출하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

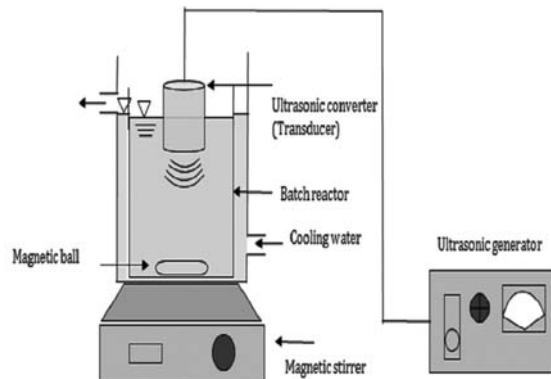


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

2.1 초음파 장치

생슬러지에 초음파 조사 시 주파수, 조사강도, 조사시간이 용존유기물 농도변화와 혐기성 소화 효율에 미치는 영향을 조사하기 위해 사용된 실험 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 이용된 초음파 장치는 최대출력 50W의 초음파 발생장치와 28, 40, 50kHz의 주파수를 발생시키기 위해 제작되어 판매되고 있는 3개 초음파 변환기로 구성되어 있다. 실험을 위한 초음파 반응조는 1L 용량의 반응조를 이용하였으며 반응조 내에 교반자석을 투입하여 magnetic stirrer로 교반시키며 초음파를 조사하였다. 또한 초음파 조사로 인해 반응조 내 온도가 급격히 변화하는 것을 방지하기 위해 순환용 수냉벽을 반응조와 함께 설치하여 초음파 조사가 진행되는 동안 반응조 내 슬러지의 온도가 상온($25 \pm 3^\circ\text{C}$)을 유지할 수 있도록 하였다. 연구를 위해 인근 S 하수 처리장의 1차 침전지에서 발생하는 생슬러지의 고형물 농도를 약 2.7%로 조절된 시료를 이용하였으며 그 성상은 Table. 1에 나타내었다. 균질하게 채취한 생슬러지에 동일한 주파수와 강도의 초음파를 각각 10분, 20분, 30분, 60분 동안 조사하여 조사시간 변화가 슬러지 분해에 미치는 영향을 조사하였으며 실험 조건은 Table. 2에 나타내었다. 각 초음파 주파수와 조사 강도, 조사시간에 따라 조사된 슬러지의 고형물 농도와 용존유기물 농도를 분석하기 위해 슬러지의 TSS농도를 측정하였고 슬러지를 GF/C 여과지로 여과하여 여과액의 COD_{Cr}을 측정하였다. 또한 주파수가 다른 초음파의 순차적용이 혐기성 소화효율 개선에 미치는 영향을 평가하기 위해 TSS농도가 2.7%인 생슬러지에 50W 조사강도로

총 60분 동안 초음파를 적용하였다. 이때 초반에는 28kHz주파수 초음파의 조사시간을 변경하며 조사한 후 남은 시간에는 40kHz 또는 50kHz주파수의 초음파를 조사하였으며 실험 조건은 Table. 3에 나타내었다.

2.2 회분식 혐기성 소화조

초음파 주파수, 강도, 조사시간이 혐기성 소화효율에 미치는 영향을 조사하기 위해 사용한 회분식 혐기성 소화조의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 혐기성 소화조는 내부온도가 36.5℃를 유지하는 배양기 내부에 설치하였다.

회분식 혐기성 소화조에 주입된 시료의 양은 초음파 조사 조건에 따라 전처리된 생물러지에 식종슬러지를 1:1의 부피비로 혼합하여 총 혼합량이 300mL가 되도록 하였다. 실험에 이용된 식종슬러지는 경기도 S 하수처리장의 혐기성 소화조에서 채취한 소화슬러지를 사용하였으며 TSS 농도는 약 19,700 mg/L, VSS 농도는 TSS농도의 약 60.4%로 약 11,900 mg/L이며 pH는 7.12, SCOD 농도는 약 800 mg/L를 나타내었다. 소화조 운전 기간 동안 24시간마다 생성된 biogas량, biogas내 메탄분율을 측정하였으며 biogas내 메탄분율은 GC를 이용하여 분석하였다. 또한 소화 반응 전,

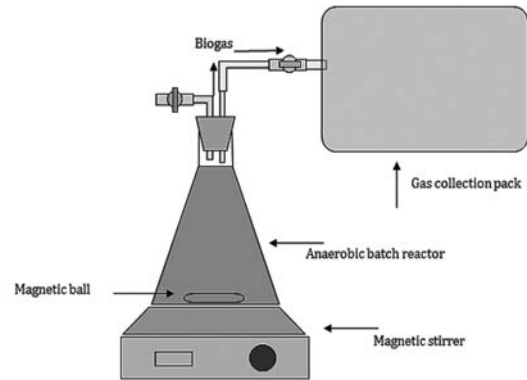


Fig. 2 Schematic diagram of anaerobic batch reactor.

후의 VSS농도를 측정하였다.

2.3 분석방법

Boron 측정에 있어 측정범위가 0.2~14.0mg-B/L 인 Carmine Method로 측정하였으며, 분석장치는 DR-2800(HACH)을 사용하였다. 측정방법은 분석장치의 제조사에서 제공하는 절차에 따랐다.

3. 결과 및 고찰

Table. 1 Characteristics of raw sludge used for test.

Parameters	Range	Average
pH	6.3 ~ 6.6	6.5
TSS	26,600 ~ 28,400	27,850
VSS	19,200 ~ 20,350	19,750
SCOD	990 ~ 1,070	1,040

Table. 2 Operating conditions of ultrasound reactor.

Frequency (kHz)	Ultrasound intensity (W)	Time (min)
28	10, 25, 50	0, 10, 20, 30, 60
40		
50		

Table. 3 Operating conditions of sequential-frequency

Ultrasound intensity (W)	Sonication Time (min)	
	28kHz	40 or 50kHz
50	0	60
	20	40
	30	30
	40	20
	50	10
	60	0

3.1 초음파 조사에 의한 생슬러지의 TSS, SCOD 농도 변화

28kHz 주파수의 초음파를 10, 25, 50W의 조사강도로 각각 10, 20, 30, 60분 동안 TSS농도가 2.7%인 생슬러지에 조사하였을 때 조사 시간에 따른 슬러지의 TSS농도와 SCOD농도 변화를 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다.

조사강도가 10W일 때 TSS농도는 조사시간에 따라 일정한 감소율을 나타내며 감소하여 조사 초기 약 27,850 mg/L인 TSS농도는 조사시간이 60분이었을 때는 26,400 mg/L를 나타내었다. 조사강도가 25W일 때와 50W일 때에도 TSS농도는 조사시간에 따라 일정하게 감소하여 60분 후 각각 25,400 mg/L, 23,400 mg/L를 나타내었으며 각 조사강도에서 감소속도상수는 각각 24.2, 40.8, 74.2 mgTSS/L · min을 나타내어 초음파 조사강도가 증가할수록 빠른 분해속도를 나타내었다. 초음파의 조사강도가 높으면 초음파로 인해 발생하는 진동의 진폭이 커져 압축과 팽창운동의 탄성작용이 강하게 일어나 공동화기포의 성장속도가 빨라진다. 기포의 빠른 성장속도는 각 주파수에서도 달할 수 있는 최대 크기까지 성장하는데 걸리는 시간을 단축시켜 단위시간 당 생성되는 기포수를 증가시킨다(suslick,1990). 따라서 조사강도가 클 수록 단위시간 당 생성되는 기포수가 증가되어 TSS의 분해속도를 빠르게 하는 것으로 판단된다. 반면, 10,25, 50W의 조사강도로 30분 동안 초음파를 조사하였을 때 초음파 단위 조사 에너지(W · hr)당 TSS분해량은 각각 150, 120, 98 mgTSSre./W · hr로 산출되어 10W의 조사강도에서 높은 에너지 효율을 나타내었다. 조사강도가 높아짐에 따라 증가된 공동화 기포의 양에 비해 슬러지의 농도가 낮아 생성된 공동화 기포가 모두 슬러지의 분해에 이용되지 못하였기 때문에 조사강도가 증가할수록 TSS 분해의 에너지 효율이 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 TSS 분해의 에너지 효율을 높게 유지하기 위해서는 조사 강도에 따라 적절한 슬러지 농도를 유지해야 할 것으로 사료된다. 28kHz의 초음파를 조사할 경우 TSS분해량은 50W의 강도로 60분 동안 조사하였을 때 4,450 mg/L로 가장 높게 나타났지만 단위 조사 에너지 당 TSS분해량은 10W의 강도로 30분 동안 조사하였을 때 150 mgTSSre./W · hr로 가장 높게 나타났다.

초기 SCOD 농도가 약 1,040 mg/L인 생슬러지에 10W의 조사강도로 초음파를 조사하였을 때 SCOD농

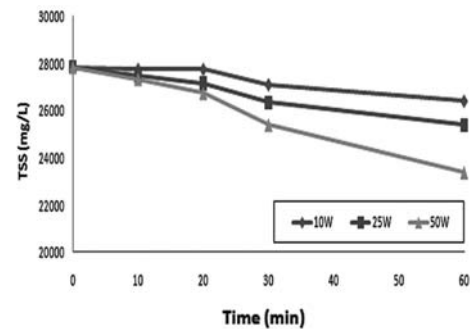


Fig. 3 Variations of TSS concentration of the 2.7% raw sludge during the sonication at 28kHz of frequency.

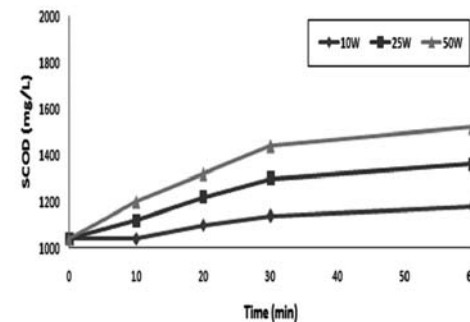


Fig. 4 Variations of SCOD concentration of the 2.7% raw sludge during the sonication at 28kHz of frequency.

도는 조사 초기 30분까지 급격한 증가추세를 나타내다 이후 완만한 증가추세를 나타내 60분 후 약 1180 mg/L로 증가되었다. 조사시간에 따른 SCOD농도의 변화는 30분을 전후로 생성속도상수는 각각 3.60, 1.33 mgSCOD/L · min으로 산출되었다. 25W의 조사강도로 초음파를 조사하였을 경우에도 SCOD 농도변화는 동일한 경향을 나타내었으며 초기 30분과 이후 30분에 생성속도상수는 각각 8.80, 2.00 mgSCOD/L · min으로 산출되었다. 50W의 강도로 초음파를 조사하였을 때 SCOD 농도변화는 조사시간 30분 전후로 생성속도상수는 각각 13.20, 2.67 mgSCOD/L · min으로 산출되었다. 모든 조사강도에서 조사 후반 30분에 비해 초반 30분 동안 빠른 SCOD 생성속도를 나타내었다. 모든 조사강도에서 조사시간이 30분일 때와 조사시간이 60분일 때 SCOD농도 차이는 크지 않았다. 또한 조사강도가 10W에서 50W로 증가하며 조사 초반 30분 동안 생성속도상수는 3.6 mgSCOD/L · min에서 13.2 mgSCOD/L · min으로 증가하여 빠른 SCOD농도 생성속도를 나타내었지만 후

반 30분의 생성속도상수는 조사 강도에 따라 큰 변화를 나타내지 않았다. 10, 25, 50W의 조사강도로 60분 동안 초음파를 조사 하였을 때 SCOD 증가량은 각각 140, 320, 480 mg/L로 50W의 강도로 조사하였을 때 가장 높게 나타났지만 단위 조사 에너지 당 SCOD 생성량은 30분 조사시간에 조사 강도에 따라 각각 20.0, 20.8, 16.0 mgSCODin./W · hr로 나타나 10W와 25W 강도에서 비슷한 값을 나타내었다.

40kHz 주파수의 초음파를 실험 조건에 따라 생슬러지에 조사하였을 때 시간에 따른 슬러지의 TSS농도와 SCOD농도 변화를 Fig. 5, Fig. 6 에 나타내었다.

생슬러지의 초기 TSS농도는 약 27,250 mg/L이었다. 조사강도가 10, 25, 50W일 때 TSS농도는 조사시간에 따라 비교적 일정하게 감소하여 조사시작 60분 후 각각 26,150, 25,650, 24,650 mg/L로 나타났다. 각 조사 조건에서 감소속도상수는 각각 18.3, 26.7, 43.3 mgTSS/L · min으로 산출되어 조사 강도가 증가할수록 높은 분해속도를 나타내었다.

TSS의 분해량은 50W의 강도로 60분간 조사하였을

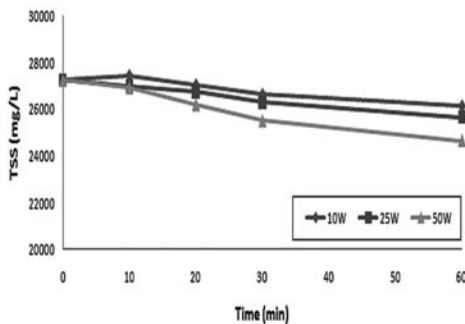


Fig. 5 Variations of TSS concentration of the 2.7% raw sludge during the sonication at 40kHz of frequency.

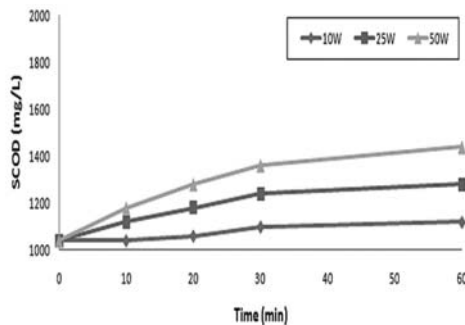


Fig. 6 Variations of SCOD concentration of the 2.7% raw sludge during the sonication at 40kHz of frequency.

때 2,600 mg/L로 가장 높게 나타났으며 단위 조사 에너지 당 TSS분해량은 10W의 강도로 30분 간 조사하였을 때 120 mgTSSre./W · hr로 가장 높은 것으로 나타났다.

SCOD농도는 조사 시작 60분 후 초기농도 1,040 mg/L에서 조사 강도에 따라 각각 1,120, 1,280, 1,440 mg/L로 증가하였다. 조사강도가 10W일 때 시간에 따른 SCOD농도는 일정하게 증가하여 생성속도상수는 1.49 mgSCOD/L · min으로 산출되었다. 그러나 조사 강도가 25, 50W 일때 시간에 따른 SCOD 농도는 조사 초기 30분 간 빠른 증가추세를 나타내어 조사 초반 30분의 생성속도상수는 25, 50W 조사강도에 따라 6.60, 10.60 mgSCOD/L · min을 나타내었으며 후반 30분의 생성속도상수는 각각 1.33, 2.67 mgSCOD/L · min을 나타내 조사 강도가 높을수록 높은 생성속도를 나타내었다. 60분 동안 10, 25, 50W의 조사 강도로 초음파를 조사하였을때 SCOD 증가 값은 조사 강도에 따라 각각 80, 240, 400 mg/L로 50W의 조사 강도에서 가장 높은 SCOD 증가량을 나타내었으나 단위 조사 에너지 당 SCOD 생성량은 조사 시간 30분에서 조사 강도에 따라 각각 12.0, 16.8, 12.8 mgSCODin./W · hr로 산출되어 25W의 강도에서 가장 높은 에너지 효율을 나타내었다. 40kHz 주파수의 초음파는 28kHz에 비해 기포의 크기가 작아 10W의 작은 강도로 조사할 경우 슬러지의 분해에 충분한 힘을 가해주지 못해 슬러지의 분해가 충분히 못 이루어져서 SCOD 생성량이 적은 것으로 판단된다. 따라서 10W의 조사강도보다 25W 일 때 SCOD생성에 대한 에너지 효율이 더 높게 나타난 것이라 사료된다.

50kHz 주파수의 초음파를 10, 25, 50W의 조사강도로 조사하였을 때 시간에 따른 슬러지의 TSS농도와 SCOD농도 변화를 Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다.

생슬러지의 초기 TSS농도는 약27,550 mg/L이었으며 조사시간의 증가에 따라 일정하게 감소하여 조사 시간 60분 후 각각 26,550, 26,100, 25,750 mg/L로 나타났다. 조사시간에 따른 TSS농도 감소속도상수는 16.7, 24.2, 30.0 mgTSS/L · min 으로 산출되었다. 조사강도가 커질수록 공동화 기포의 생성속도가 증가하여 단위시간 당 발생하는 공동화 기포의 양이 많아져 TSS의 분해속도가 빠르게 나타났다고 판단된다. 따라서 TSS의 분해량은 50W의 강도로 60분간 조사하였을 때 1,800mg/L로 가장 높게 나타났으며 단위 조

사 에너지 당 TSS분해량은 10W의 강도로 60분간 조사하였을 때 100 mgTSSre./W · hr로 가장 높은 것으로 나타났다.

초기 SCOD농도가 약 1,040 mg/L인 생슬러지에 10, 25, 50W의 강도로 초음파를 조사하였을 때 SCOD농도는 조사시간에 따라 일정하게 증가하여 조사시간이 60분일 때 각각 1,100, 1,240, 1,360 mg/L를 나타내었으며 생성속도상수는 조사 강도에 따라 각각 1.08, 3.32, 5.25 mgSCOD/L · min으로 산출되어 조사 강도가 증가함에 따라 생성속도상수는 증가하는 것으로 나타났다. SCOD 생성량은 50W의 강도를 60분간 조사하였을 때 320mg/L로 가장 높게 나타났지만 단위 조사 에너지 당 SCOD생성량은 25W의 강도로 30분간 조사하였을 때 9.6 mgSCODin./W · hr로 가장 높게 나타났다.

초음파가 조사된 생슬러지의 TSS농도는 조사시간에 따라 일정한 비율로 감소하여 TSS분해속도는 조사 강도가 커질수록 증가하였다. 주파수가 28, 40, 50kHz로 변함에 따라 TSS분해속도는 모든 조사강도에서 24.2 ~ 74.2, 18.3 ~ 43.3, 16.7 ~ 30.0 mgTSS/L · min의 범위를 나타내어 28kHz 주파수의 초음파를 50W의 강도로 조사하였을 때 74.2 mgTSS/L · min로 가장 높게 나타났다. 단위 조사 에너지 당 TSS분해량은 28, 40kHz주파수에서는 조사시간이 30분일 때, 50kHz에서는 조사시간이 60분일 때 조사강도에 따라 각각 98 ~ 150, 70 ~ 120, 36 ~ 100 mgTSSre./W · hr의 범위를 나타내었으며 주파수와 조사강도가 감소함에 따라 증가하는 것으로 나타나 28kHz주파수, 10W 강도일 때 가장 높은 150 mgTSSre./W · hr를 나타내었다. SCOD농도는 28, 40kHz 주파수에서 조사 초반 30분 동안 급격하게 증가하는 경향을 나타내었으며 SCOD생성속도는 조사강도에 따라 각각 3.60 ~ 13.20, 1.49 ~ 10.60mgSCOD/L · min의 범위를 나타내었다. 조사 30분 이후부터 SCOD생성속도는 완만하게 증가하여 조사강도에 따라 1.33 ~ 2.67 mgSCOD/L · min의 범위를 나타내었다. 50kHz 주파수에서 SCOD농도는 조사 60분 간 일정하게 증가하여 조사강도에 따라 SCOD 생성속도상수는 1.08 ~ 5.25 mgSCOD/L · min의 범위를 나타내어 28, 40kHz 주파수 조사 30분 이후의 SCOD 생성속도보다 높은 것으로 나타났다. SCOD 생성속도는 모든 주파수에서 조사강도가 커질수록 증가하였다. 28, 40kHz 초음파의 조사시간에 따

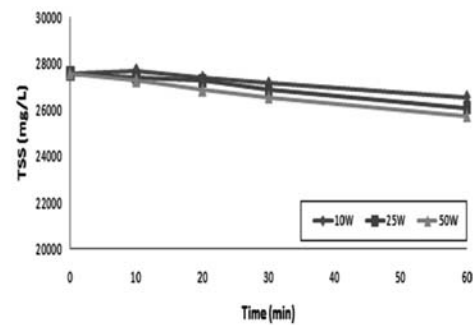


Fig. 7 Variations of TSS concentration of the 2.7% raw sludge during the sonication at 50kHz of frequency.

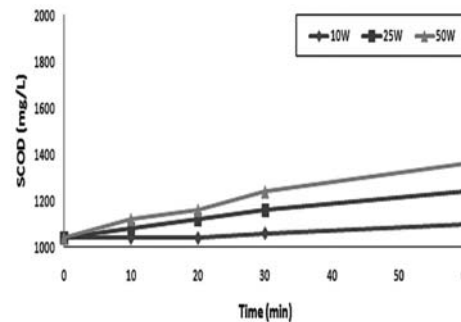


Fig. 8 Variations of SCOD concentration of the 2.7% raw sludge during the sonication at 50kHz of frequency.

른 단위 조사 에너지 당 SCOD생성량은 조사시간 30분일 때 조사강도에 따라 각각 16.0 ~ 20.8, 12.0 ~ 16.0 mgSCODin./W · hr로 나타났다. 또한 50kHz의 초음파는 조사 60분 동안 각 조사강도에 따라 4.0 ~ 6.0, 6.4 ~ 9.6, 6.4 ~ 9.6 mgSCODin./W · hr로 큰 변화를 나타내지 않는 것으로 나타나 28kHz주파수, 25W 강도에서 30분 조사하였을 때 가장 높은 단위 조사 에너지 당 SCOD생성량 20.8 mgSCODin./W · hr를 나타내었다. 최대 TSS분해량과 SCOD생성량을 얻기 위해서는 28kHz의 초음파를 50W의 강도로 60분 동안 조사하는 것으로 나타났다. 하지만 단위 조사 에너지 당 TSS분해량은 28kHz, 10W, 30분 일 때, SCOD생성량은 28kHz, 25W, 30분일 때 가장 높은 것으로 산정되었으나 10W 강도와 거의 비슷한 값을 나타내었다. Table. 4에 각 주파수와 조사강도에 따른 TSS감소속도 상수 및 SCOD생성속도 상수를 나타내었다.

3.2 초음파 조사에 의한 혐기성 소화 효율 변화

28kHz의 초음파가 10W의 강도로 10분 동안 조사된 슬러지가 투여된 A1소화조의 biogas발생량은 운

Table 4. Experimental results of TSS degradation rate and SCOD production rate at each frequency and intensity.

Frequency (kHz)	Intensity (W)	TSS degradation rate (mgTSS/L · min)	SCOD production rate (mgSCOD/L · min)	
			Before 30min	After30min
28	10	24.2	3.60	1.33
	25	40.8	8.80	2.00
	50	74.2	13.20	2.67
40	10	18.3	1.49	
	25	26.7	6.60	1.33
	50	43.3	10.60	2.67
50	10	16.7	1.08	
	25	24.2	3.32	
	50	30.0	5.25	

전 시간에 따라 완만하게 증가되어 10일 후에 총 230ml에 도달하였다. 조사 시간이 각각 30분, 60분인 슬러지가 투입된 A2소화조와 A3소화조의 biogas발생량은 5일과 4일 후 급격히 증가하여 9일 후 총 260ml, 280ml를 나타내었다. 조사시간이 길수록 슬러지 분해로 인해 입자의 크기가 감소하고 용존유기물의 양이 증가하기 때문에 소화조 운전시작 후 더 이른 시점에서 biogas발생량이 급격히 증가하고 총 발생량도 증가하는 것으로 나타났다. 25W의 강도로 10, 30, 60분 동안 조사된 슬러지가 투입된 A4소화조는 6일부터 A5, A6소화조는 각각 4일과 3일부터 biogas발생량이 급격히 증가하여 각각 240, 300, 325ml를 나타내었다. 조사시간이 증가함에 따라 biogas발생량의 증가가 초기에 이루어지는 것으로 관찰되었다. 50W의 강도로 10분 동안 조사된 슬러지가 투입된 A7소화조의 biogas발생량은 5일부터 급격히 증가하여 총 9일 간 274ml를 나타내었다. 또한 30분과 60분동안 조사된 슬러지가 투입된 A8, A9소화조는 각각 3일과 2일부터 biogas발생량이 급격히 증가하여 총 7일 동안 각각 355ml, 370ml의 biogas발생량을 나타내었다. 초음파가 조사되지 않은 슬러지가 투입된 A10소화조의 biogas발생량은 완만하게 증가하여 11일 동안 총 224ml를 나타내었다. 각 조사강도에서 조사시간이 30분일 때와 60분일 때 biogas발생량 차이는 약 15 ~ 25ml로 나타나 조사시간 차이에 비해 큰 차이를 나타내지 않았다. 초음파 조사강도가 커질수록 단위 시간 당 발생하는 공동화 기포 수 증가로 인해 슬러지의 분해가 증가하여 작은 입자 용존유기물 농도가 증가된다. 따라서 조사강도가 증가할수록 소화조에서 가수분해 단계가 단축되어 biogas발생이 더 빠르게

진행되고 최종 발생량이 증가할 뿐만 아니라 최종 발생량에 도달하는 시간이 단축된 것으로 판단된다. 이와같은 결과는 지름이 20 μm와 50 μm인 셀룰로오스 (cellulose)를탄소원으로 하여 입자크기가 혐기성 소화의 산 생성에 미치는 영향을 조사한 Chyi 등(1994)의연구결과와 같이 기질의 지름이 작을수록 표면적이 증가하기 때문에 효과적인 산 생성과 메탄가스 생성이 이루어졌기 때문으로 사료된다. 28kHz 초음파가 조사된 슬러지가 투입된 회분식 혐기성 소화조의 운전기간 동안 발생한 biogas발생량을 Fig. 9에 나타내었다.

각 회분식 혐기성 소화조에서 발생한 biogas 내 메탄분율은을은 조사강도와 시간에 따라 60 ~ 70%의 범위를 나타내었으며 50W의 강도로 60분 동안 조사된 A9소화조 biogas내 메탄분율이 약 70%로 가장 높았다. 전처리 받지 않은 A10소화조의 biogas 내 메탄 분율은 59%로 나타났다. 초음파 조사시간이 길어질수록

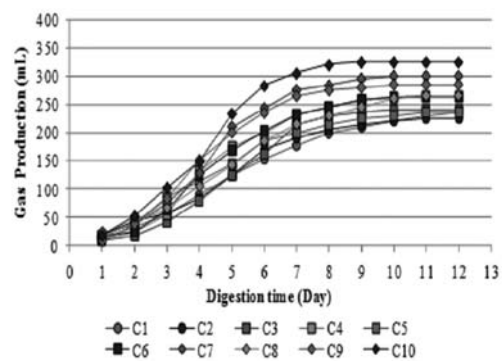


Fig. 9 Variations of cumulative biogas production to evaluate the effects of 28kHz ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion.

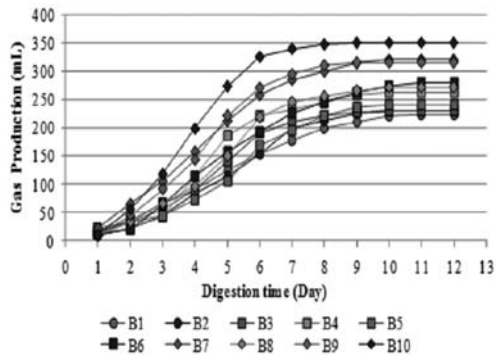


Fig. 10 Variations of cumulative biogas production to evaluate the effects of 40kHz ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion.

록 슬러지 분해로 용존유기물이 많아져 혐기성 소화 미생물이 기질을 더욱 효과적으로 이용하기 때문에 biogas 내 메탄분율과 메탄발생량이 증가한 것이라 사료된다.

혐기성 소화 운전 후 각 소화조의 VSS제거량은 전처리를 받지 않은 A10소화조에서 1.46g을 나타내었으나 A1 ~ A9소화조는 조사강도와 조사시간에 따라 1.67 ~ 2.45g의 범위를 나타내어 조사강도와 조사시간의 증가에 따라 VSS제거량은 증가하는 것으로 나타났으나 각 조사강도에서 조사시간이 30분일 때와 60분일 때 VSS 제거량은 조사시간 증가에 비해 큰 차이를 나타내지 않았다.

28kHz주파수의 초음파를 적용할 경우, 50W의 강도로 60분 동안 조사하였을 때 biogas발생량은 370ml, 메탄분율은 70%, VSS제거량은 2.45g, VSS제거량 당 메탄 발생량은 0.106 mlCH₄/mgVSSre.로 가장 높게 나타났으나 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄 발생량은 10W 강도로 30분 조사하였을 때 5.76 mlCH₄/W · hr로 가장 높게 나타났다.

40kHz의 초음파가 10W의 강도로 각각 10, 30, 60분 동안 조사된 슬러지가 투입된 B1, B2, B3소화조의 biogas발생량은 운전 시작 후 각각 10일 후 230ml, 9일 후 250, 273ml를 나타내었다. 25W의 강도로 10, 30, 60분 동안 조사된 슬러지가 투입된 B4, B5, B6소화조의 biogas발생량은 운전시작 후 총 9일 후 240, 280, 320ml를 나타내었다. 50W의 강도로 10분 동안 조사된 슬러지가 투입된 B7소화조의 biogas발생량은 총 9일 간 271ml를 나타내었다. 또한 30분과 60분 동안 조사된 B8, B9소화조는 각각 8일 후 315ml, 7일 후

350ml의 biogas발생량을 나타내었다.

초음파가 조사되지 않은 슬러지가 투입된 B10소화조의 biogas발생량은 완만하게 증가하여 11일 동안 총 225ml를 나타내었다. 각 조사강도에서 조사시간이 30분일 때와 60분일 때 biogas발생량은 조사시간 차이에 비해 큰 차이를 나타내지 않았다. 40kHz 초음파가 조사된 슬러지가 투입된 회분식 혐기성 소화조의 운전기간 동안 발생한 biogas발생량은 Fig. 10에 나타내었다.

Biogas 내 메탄분율을 측정된 결과, 전처리 받지 않은 B10의 biogas 내 메탄분율은 60%로 나타났다. biogas내 메탄분율은 조사강도와 시간이 증가함에 따라 60 ~ 69%의 범위를 나타내었으며 50W의 강도로 60분 동안 조사된 B9소화조 biogas내 메탄분율이 약 69%로 가장 높았다.

전처리를 받지 않은 B10소화조의 VSS제거량은 1.59g을 나타내었다. B1 ~ B9소화조의 VSS제거량은 조사강도와 조사시간에 따라 1.70 ~ 2.29g의 범위를 나타내었으며 조사강도와 조사시간의 증가에 따라 VSS제거량은 증가하는 것으로 나타났다.

40kHz주파수의 초음파를 50W의 강도로 60분 동안 조사하였을 때 biogas발생량은 350ml, 메탄분율은 69%, VSS제거량은 2.29g, VSS제거량 당 메탄 발생량은 0.106 mlCH₄/mgVSSre.로 가장 높게 나타났다. 하지만 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 10W 강도로 30분 조사하였을 때 4.50 mlCH₄/W · hr로 가장 높게 나타났다.

50kHz의 초음파가 10W의 강도로 10, 30, 60분 동안 조사된 슬러지가 투입된 C1, C2, C3소화조의 biogas발생량은 운전기간에 따라 완만하게 증가되어 운전기간 10일과 9일 후에 각각 225ml에 도달하였다. 25W의 강도로 각각 10분, 30분 동안 조사된 슬러지가 투입된 C4, C5소화조와 조사시간이 60분인 슬러지가 투입된 C6소화조의 biogas발생량은 운전시작 후 각각 총 10일 및 9일 간 235ml, 265ml, 305ml를 나타내었다. 50W의 강도로 10분 동안 조사된 슬러지가 투입된 C7소화조의 biogas발생량은 총 10일 간 255ml를 나타내었다. 또한 30분과 60분 동안 조사된 슬러지가 투입된 C8, C9소화조는 각각 총 9일 간 285ml, 335ml의 biogas발생량을 나타내었다. 초음파가 조사되지 않은 슬러지가 투입된 C10소화조의 biogas발생량은

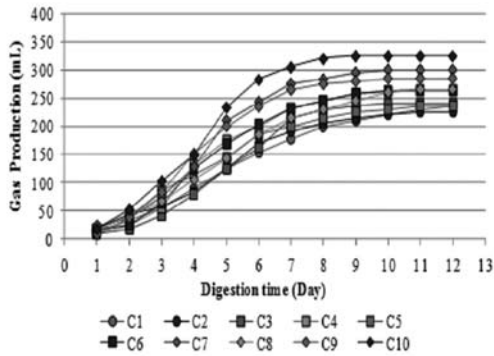


Fig. 11 Variations of cumulative biogas production to evaluate the effects of 50kHz ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion.

완만하게 증가하여 11일 동안 총 220ml를 나타내었다. 각 조사강도에서 조사시간이 증가함에 따라 biogas발생량은 증가하는 경향을 나타내었다. 50kHz 초음파가 조사된 슬러지가 투입된 회분식 혐기성 소화조의 운전기간 동안 발생한 biogas발생량은 Fig. 11에 나타내었다.

각 회분식 혐기성 소화조에서 발생한biogas 내 메탄분율을 측정한 결과, 전처리 받지 않은 C10소화조의 biogas 내 메탄 분율은 60%로 나타났다. 조사강도와 시간에 따라 60 ~ 70%의 범위를 나타내었으며 50W의 강도로 60분 동안조사된 C9소화조 biogas내 메탄분율이 약 69%로 가장 높았다.

VSS제거량을 계산한 결과, 전처리를 받지 않은 C10 소화조는 1.49g의 VSS제거량을 나타내었다. 조사강도와 조사시간에 따라 C1 ~ C9소화조의 VSS제거량은 1.61 ~ 2.20g의 범위를 나타내었으며 조사강도와 조사시간의 증가에 따라 VSS제거량은 증가하는 것으로 나타났다.

50kHz주파수의 초음파를 50W의 강도로 60분 동안 조사하였을 때 biogas발생량은 335ml, 메탄분율은 69%, VSS제거량은 2.20g, VSS제거량 당 메탄 발생량은 0.101 mlCH₄/mgVSSre.로 가장 높게 나타났다. 하지만 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 10W 강도로 60분 조사하였을 때 3.81 mlCH₄/W · hr로 가장 높게 나타났다.

초음파로 전처리된 생슬러지를 투입한 모든 소화조에서 초음파 조사강도가 커질수록, 조사시간이 길어질수록 주파수가 낮을수록 biogas발생량과 biogas 내 메탄분율이 증가하였으며 총 발생량 도달시간이 단

축되었다. Biogas발생량은 모든 강도와 조사시간에서 28, 40, 50kHz 주파수에 따라 각각 230 ~ 370ml, 230 ~ 350ml, 225 ~ 335ml로 나타났으며 메탄분율은 각각 60 ~ 70%, 60 ~ 69%, 60 ~ 69%의 범위로 나타나 28kHz 주파수에서 biogas발생량과 메탄분율이 높게 나타났다. 각 주파수에 따라 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 2.58 ~ 5.76, 2.13 ~ 4.50, 1.80 ~ 3.81 mlCH₄/W · hr의 범위를 나타내었으며 조사강도, 주파수가 증가할수록 감소하였다. 또한 단위 에너지당 증가된 메탄발생량은 28, 40kHz에서는 10W의 강도로 조사시간이 30분일 때, 50kHz에서는 10W의 강도로 조사시간이 60분일 때 가장 높게 나타났다. 모든 주파수에서 조사강도가 커질수록, 조사시간이 길어질수록 VSS제거량이 증가하였다. 주파수에 따라 VSS제거량은 1.67 ~ 2.45, 1.70 ~ 2.29, 1.61 ~ 2.20g으로 나타나 28kHz 주파수에서 가장 높게 나타났다.

VSS제거량 당 메탄발생량은 모든 초음파 조사조건에서 0.078 ~ 0.106 mlCH₄/mgVSSre.의 범위를 나타내었으며 조사강도, 조사시간이 증가할수록, 주파수가 감소할수록 높게 나타났다. 따라서 초음파가 조사된 생슬러지가 투입된 회분식 혐기성 소화조에서 최대 biogas발생량, 메탄분율, VSS제거량을 얻기 위해서는 28kHz 주파수의 초음파를 50W의 강도로 60분 동안 조사해야 하는 것으로 나타나 생슬러지에 초음파를 조사하였을 때 최대 TSS분해량과 SCOD생성량을 나타내는 조건과 같은 것으로 나타났다. 하지만 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량과 VSS제거량은 28kHz 주파수를 10W 강도로 각각 30분, 10분 조사하였을 때 가장 높게 나타났다.

Tiehm 등(2001)은 41kHz 주파수의 초음파를 45W의 강도로 30, 60, 150분 동안 조사된 잉여슬러지를 회분식 혐기성 소화조에 투입하여 운전한 결과, biogas내 메탄분율은 조사시간에 따라 각각 65.9, 67.3, 68.9%를 나타내 조사시간이 길어질수록 메탄분율이 증가하였다고 보고하였으며 보고된 메탄분율은 본 연구에서 40kHz 주파수, 50W의 강도로 30, 60분 동안 전처리한 B8, B9의 소화조내 메탄분율과 비슷한 것으로 나타났다. 또한 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 조사시간에 따라 각각 5.20, 4.93, 2.72 mlCH₄/W · hr로 조사시간이 길수록 감소한다고 보고하여 본 연구결과와 동일한 경향을 나타내었다. 또한 VSS제거량 당 메탄발생량은

0.097 ~ 0.100 mlCH₄/mgVSSre.으로 보고하여 본 연구의 B8, B9와 거의 일치하는 것으로 나타났다. Bougrier 등(2004)은 주파수 20kHz의 초음파를 37.5 W · hr/L의 에너지로 잉여슬러지에 조사하여 혐기성 소화조에 투입하였을 때 전처리하지 않은 시료에 비해 biogas발생량이 약 1.5배 증가하였다고 보고하였다. Wang 등(1999)은 9kHz 주파수, 200W 강도의 초음파가 10, 20, 30, 40분 조사된 잉여슬러지를 혐기성 소화조에 투입한 결과, 조사시간에 따라 단위 조사 에너지 당 메탄증가량은 각각 0.60, 0.75, 1.30, 1.23 mlCH₄/W · hr로 나타나 조사시간이 30분 일 때 가장 높은 에너지 효율을 나타내 본 연구에서 28kHz 주파수의 초음파를 조사한 경우와 동일한 경향을 나타내었다. 하지만 단위 조사 에너지 당 메탄증가량은 본 연구결과보다 낮게 나타났다. Bougrier 등(2004)과 Wang 등(1999)이 초음파를 적용한 잉여슬러지는 최한나(2003)의 연구결과와 같이 대부분 호기성 미생물로 이루어져 있으며 단단한 세포벽으로 둘러싸인 세포질의 유기물질은 혐기성 소화에서 기질로 이용되기 어렵기 때문에 생분해도가 생슬러지에 비해 상대적으로 낮기 때문에 본 연구결과에 비해 낮은 biogas발생량과 메탄발생량의 에너지 효율을 낮게 나타낸 것이라 사료된다. 하지만 Chu 등(2001)은 20kHz 주파수의 초음파가 165W의 강도로 20분 동안 조사된 잉여슬러지를 혐기성 소화조에 투입하여 운전한 결과, 메탄발생량은 초음파가 조사되지 않은 슬러지가 투입된 혐기성 소화조에 비해 2.04배 증가하였다고 보고하였다. 28kHz의 초음파를 조사한 본 연구에 비해 높은 증가율을 나타낸 것은 조사된 주파수가 낮았고 조사강도가 컸기 때문으로 사료된다.

3.3 초음파 주파수의 순차 적용이 혐기성 소화에 미치는 영향

주파수가 다른 2가지 이상의 초음파 주파수를 동시에 조사할 경우, 초음파가 교차될 때 원래의 파장과 다른 특성을 가진 새로운 파장이 형성되면 각각의 개별 주파수의 파장에 비해 진폭이 커지기 때문에 조사한 에너지에 비해 더 높은 에너지를 적용한 효과를 얻을 수 있다고 Swamy 등(2001)은 보고하였다. 하지만 Sivakumar 등(2002)은 2가지 파장의 합성효과가 보강적인지 상쇄적인지는 두 진동자 판 사이의 거리에 따

라 결정된다고 하였다. 2가지 주파수의 초음파를 동시에 조사할 경우 진동자 판 사이의 거리, 반응조의 형태와 진동자의 배치 등 여러 가지 변수가 초음파의 조사 효율에 영향을 미칠 것이라 판단된다. 따라서 초음파 주파수에 따른 분해특성을 고려하여 초음파를 순차적으로 조사하는 것이 언급한 변수들의 영향을 배제하고 안정적인 처리효율을 유지할 수 있을 것이라 사료된다.

본 연구에서는 총 60분의 조사시간에서 조사 초기 TSS분해속도와 SCOD생성속도가 높게 나타나는 28kHz의 주파수를 먼저 일정시간 조사하고 이 후 나머지 시간은 40kHz 또는 50kHz 주파수의 초음파를 각각 50W의 강도로 순차적으로 조사하여 전처리된 슬러지를 회분식 혐기성 소화조에 투입하여 biogas발생량과 메탄분율, VSS제거량을 측정하여 주파수의 순차 적용이 혐기성 소화공정의 효율개선에 미치는 영향을 조사하였다.

3.3.1 초음파 주파수 28kHz와 40kHz의 순차 적용

28kHz와 40kHz 주파수의 순차 적용 시 최적의 조사시간을 도출하기 위해 주파수가 28kHz와 40kHz인 초음파를 50W의 조사강도로 순차적으로 각각 0분과 60분, 20분과 40분, 30분과 30분, 40분과 20분, 50분과 10분, 60분과 0분 동안 총 조사시간이 60분이 되도록 조사하였다. 순차적으로 조사된 생슬러지의 시료 번호를 순차 조사시간에 따라 D1, D2, D3, D4, D5, D6으로 부여하였다. 또한 초음파를 조사하지 않은 대조군 시료를 D7으로 하였다.

28, 40kHz 주파수가 각각 조사된 생슬러지와 28-

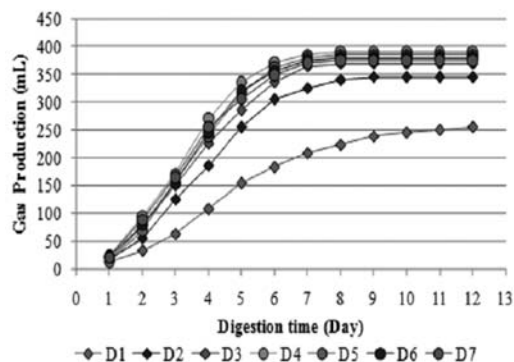


Fig. 12 Variations of cumulative biogas production to evaluate the effects of 28kHz-40kHz Sequential-frequency sonication.

40kHz 주파수의 초음파가 순차 적용된 생슬러지를 회분식 혐기성 소화조에 투입하여 운전한 결과, 운전 기간 동안 발생한 biogas의 누적량 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 전처리되지 않은 D7의 biogas발생량은 운전기간 동안 완만하게 증가되어 총 11일 간 255ml를 나타내었다. 40kHz 주파수의 초음파가 60분 동안 조사된 D1의 biogas발생량은 운전 시작 후 3일에서 6일 까지 급격히 증가하여 총 8일 간 345ml를 나타내었으며 28kHz 주파수의 초음파가 60분 동안 조사된 D6의 biogas발생량은 운전 시작 후 2일에서 6일 까지 급격히 증가하여 총 7일 간 375ml를 나타내었다. 28kHz와 40kHz 주파수의 초음파가 각각 20분, 40분 동안 순차적으로 조사된 D2의 biogas발생량은 운전 시작 후 3일에서 6일까지 급격히 증가하여 총 7일 간 368ml를 나타내었다. 각 주파수의 초음파가 30분 씩 순차적으로 조사된 슬러지가 투입된 D3의 biogas발생량은 운전 시작 후 2일에서 6일 사이 급격히 증가하여 총 7일 간 390ml를 나타내었다. 각 주파수의 초음파가 각각 40분, 20분 동안 조사된 D4는 운전 시작 후 2일에서 6일까지 biogas발생량이 급격히 증가하였으며 총 7일 간 385ml의 발생량을 나타내었다. 28, 40kHz 주파수의 초음파가 각각 50분, 10분 동안 조사된 D5의 biogas발생량은 운전 시작 후 2일에서 6일까지 총 7일 간 380ml를 나타내었다. 또한 모든 소화조의 biogas 내 메탄분율은 번호 순서대로 58, 68, 69, 70, 69, 69, 69%로 나타났다. 28-40kHz 주파수의 초음

파가 순차 적용된 소화조 중 D2를 제외한 D3, D4, D5는 28kHz 주파수의 초음파가 60분 조사된 D6와 비교해 biogas 발생량까지의 도달기간 역시 7일로 동일한 것으로 나타나 28-40kHz 주파수의 순차 적용은 biogas발생량 및 메탄발생량 증가에 큰 영향을 주지 못한 것으로 판단된다.

모든 소화조의 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 소화조 번호에 따라 각각 1.73, 2.12, 2.50, 2.36, 2.29, 2.22 mlCH₄/W · hr로 산출되었다. 메탄증가에 대한 에너지 효율은 28kHz 단일주파수의 초음파가 조사된 D6와 비교하여 28-40kHz 주파수가 20분, 40분 동안 순차적으로 조사된 D2가 더 낮게 나타났으며 30분, 30분 순차적으로 조사된 D3은 약간 높게 나타났지만 큰 차이가 없었다. 또한 40분, 20분 순차 조사된 D4, 50분, 10분 순차조사된 D5의 에너지 효율은 D6와 비슷하게 나타났다. 28-40kHz 초음파가 순차적으로 조사된 소화조의 메탄발생에 대한 에너지 효율은 40kHz 단일주파수 초음파에 비해 높게 나타났지만 28kHz 단일주파수 초음파가 조사된 소화조와는 큰 차이를 나타내지 못한 것으로 관찰되었다.

혐기성 소화조의 VSS제거량을 계산한 결과, 전처리를 받지 않은 D7은 1.62g의 VSS제거량을 나타내었다. 또한 각 초음파 조사 조건으로 조사된 D1~D6의 VSS 제거량은 순서대로 2.33, 2.47, 2.62, 2.57, 2.58, 2.56g으로 나타났다. 28kHz 단일주파수를 이용한 D6과 비교하여 28kHz와 40kHz 주파수의 초음파가 각각 30

Table 5. Results of the biogas generated and substance removal by anaerobic digesters to evaluate the effects of sequential-frequency sonication.

Digester's No.	Sonication Time (min)		Biogas Production (ml)	CH ₄ Fraction (%)	VSS Removal (g)
	28kHz	40 or 50kHz			
D1	0	60	345	68	2.33
D2	20	40	368	69	2.47
D3	30	30	390	70	2.62
D4	40	20	385	69	2.57
D5	50	10	380	69	2.58
D6	60	0	375	69	2.56
D7	0		255	58	1.62
E1	0	60	335	67	2.15
E2	20	40	356	69	2.41
E3	30	30	410	70	2.66
E4	40	20	423	71	2.78
E5	50	10	395	70	2.59
E6	60	0	380	70	2.57
E7	0		253	58	1.55

분, 30분 순차조사된 D3의 VSS제거량은 약간 높게 나타내었지만 큰 차이가 없었으며 20분, 40분 순차 적용한 D2의 VSS제거량은 D6에 비해 낮게 나타났다. 또한 D4, D5의 VSS제거량은 D6과 비교하여 거의 같은 것으로 나타났다. 조사 조건에 따른 소화조 운전 결과는 Table 5에 나타내었다.

28kHz와 40kHz 주파수의 초음파를 순차 적용한 경우 biogas발생량, 메탄분율, VSS제거량은 순차적용의 조사시간에 따라 40kHz 단일주파수의 초음파를 조사하였을 때보다 높게 나타났지만 28kHz 단일주파수의 초음파를 조사하였을 때와 비슷한 효율을 나타내어 순차 적용에 의한 혐기성 소화공정의 개선효과가 미비한 것으로 나타났다. 28kHz와 40kHz의 초음파를 조사할 경우 발생하는 공동화 기포의 크기가 커 조사 초기 30분 동안 고형물 분해로 인한 용존유기물 생성 속도가 빠르게 나타났다. 따라서 40kHz의 주파수는 28kHz와 마찬가지로 입경이 큰 고형물이 많은 생슬러지의 분해에 유리하며 28kHz의 주파수로 선 처리되어 작은 입자의 양이 많아진 슬러지에는 좋은 분해 효과를 나타내지 못하였기 때문에 이와 같은 결과가 나타났다고 사료된다.

3.3.2 초음파 주파수 28kHz와 50kHz의 순차 적용

28kHz와 50kHz 주파수의 초음파를 50W의 조사강도로 순차적으로 각각 0분과 60분, 20분과 40분, 30분과 30분, 40분과 20분, 50분과 10분, 60분과 0분 동안 총 조사시간이 60분이 되도록 순차적으로 조사된 생슬러지의 시료번호를 순차 조사시간에 따라 E1, E2, E3, E4, E5, E6으로 초음파를 조사하지 않은 대조군 시료를 E7으로 하였다.

28-50kHz 주파수의 초음파가 순차 적용된 생슬러지를 회분식혐기성 소화조에 투입하여 운전한 결과, 운전기간 동안 발생한 biogas의 누적량 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 전처리되지 않은 E7의 biogas발생량은 운전기간 동안 완만하게 증가되어 총 11일 간 253ml를 나타내었다. 50kHz의 단일주파수 초음파가 조사된 E1의 biogas발생량은 운전 시작 후 4일에서 6일까지 급증하여 총 8일 간 335ml를 나타내었다.

28kHz와 50kHz 주파수의 초음파가 20분, 40분 순차적으로 조사된 E2의 biogas발생량은 운전시작 3일에서 6일까지 급격히 증가하여 총 8일 간 356ml를 나타내었으며 E3의 biogas발생량은 운전시작 후 2일에

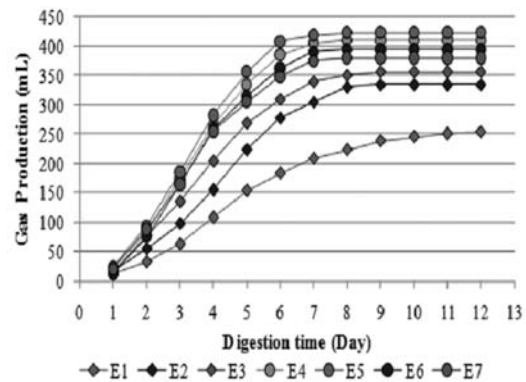


Fig. 13 Variations of cumulative biogas production to evaluate the effects of 28kHz-50kHz Sequential-frequency sonication.

서 6일까지 급증하여 총 7일간 410 ml를 나타내었다. E4의 biogas발생량은 운전시작 2일부터 6일 사이 급격히 증가하여 총 7일 간 423 ml를 나타내었으며 E5의 biogas발생량은 운전시작 후 2일에서 6일 사이 급증하여 총 7일간 395ml를 나타내었다. 28kHz의 단일 주파수 초음파가 조사된 E6의 biogas발생량은 운전시작 2일에서 6일까지 급증하여 총 7일 간 380ml를 나타내었다. 28-50kHz 주파수의 초음파가 순차 적용된 E2, E3, E4, E5의 biogas발생량은 50kHz 단일주파수 초음파가 조사된 E1에 비해 높게 나타났으며 더 이른 시점에서 급격히 증가하였고 총 발생량의 도달시간도 단축되었다. 28kHz 단일주파수 초음파가 조사된 E6과 비교하여 E2는 더 적은 biogas발생량과 총 발생량의 도달시간이 길게 나타났으며 E5의 biogas발생량은 약간 증가하였지만 biogas발생 경향은 비슷하게 나타났다. 또한 E3과 E4는 E6에 비해 많은 biogas발생량을 나타내었고 그 중 28kHz와 50kHz 주파수의 초음파가 40분, 20분 동안 순차적으로 조사된 E4의 biogas발생량은 423ml로 가장 많은 것으로 나타내었다.

각 초음파 조사조건으로 조사된 E1~E7의 biogas 내 메탄분율은 67, 69, 70, 71, 70, 70, 58%로 나타났다. E2, E3, E4, E5의 biogas 내 메탄분율과 28kHz 단일주파수 초음파가 조사된 E6은 69~71%로 큰 차이를 나타내지 않았다.

각 조사조건으로 조사된 슬러지가 투입된 E1~E6의 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 각각 1.55, 1.98, 2.81, 3.07, 2.60, 2.39 mlCH₄/W · hr로 산출되었다. 단위 조사 에너지 당 메탄증가량은 50kHz 단일

주파수의 초음파가 조사된 E1에 비해 각 주파수로 순차적으로 조사된 E2, E3, E4, E5에서 높게 나타났다. 또한 순차적으로 조사된 소화조 중 28kHz 단일주파수의 초음파가 조사된 E6에 비해 E2는 낮게 나타났고 E3, E4, E5는 높게 산출되었다. 그 중 28kHz와 50kHz 주파수의 초음파가 40분, 20분 동안 조사된 E4에서 3.07 mlCH₄/W · hr로 가장 높게 산출되어 단일주파수 초음파에 비해 메탄증가에 대한 에너지 효율이 증가하는 것으로 나타났다.

VSS제거량은 전처리를 받지 않은 E7에서 1.55g을 나타내었으며 50kHz 단일주파수의 초음파가 조사된 E1은 2.15g을 나타내었다. 28kHz와 50kHz의 초음파가 순차적으로 조사된 E2, E3, E4, E5의 VSS제거량은 각각 2.41, 2.66, 2.78, 2.59g으로 나타났으며 28kHz 단일주파수의 초음파가 조사된 E6의 VSS제거량은 2.57g으로 나타났다. 조사 조건 변화에 따른 소화조 운전 결과는 Table. 5에 나타내었다.

정병길 등(2007)은 15kHz와 20kHz의 초음파를 176W/L의 강도로 40분 동안 잉여슬러지에 동시에 조사한 경우와 15kHz, 20kHz 초음파를 동일한 강도, 조사시간으로 따로 조사한 경우, 제거 기질 당 메탄발생 속도는 전처리 되지 않은 대조군에 비해 약 1.9배 증가하였다고 보고하였다. 28-50kHz 주파수 초음파가 50W 강도로 각각 40분, 20분 조사된 E4 소화조의 메탄발생 속도가 50kHz 초음파가 60분 조사된 E1 소화조에 비해 1.79배 증가한 것에 비하여 높은 증가율을 나타냈는데 이와 같은 결과는 조사된 주파수가 본 연구에 비해 낮았으며 조사강도가 컸기 때문인 것으로 판단된다. 혐기성 소화 효율 개선을 위해 이중주파수 초음파가 조사될 경우 본 연구의 순차 적용 초음파와 같이 단일주파수 초음파에 비해 높은 초음파 전처리 효율을 나타내는 것으로 판단된다. 하지만 이중주파수의 초음파에 대한 연구와 서로 다른 2가지 주파수의 초음파를 순차적으로 조사한 연구가 현재까지 미비하여 향후 이중주파수 초음파와 순차 적용 초음파 간의 전처리 효율 비교가 필요할 것이라 사료된다.

28kHz와 50kHz 주파수의 초음파를 순차 적용한 경우 biogas발생량, 메탄분율, VSS제거량은 50kHz 단일주파수의 초음파 조사보다 높은 효율을 나타내었고 28kHz단일 주파수의 초음파 조사보다 순차적용의 조사시간에 따라 같거나 높은 효율을 나타내었다. 특히 28-50kHz 주파수의 초음파를 40분, 20분으로 순차적

적용하였을 때 biogas발생량은 423ml, 메탄분율은 71%, 단위 조사 에너지 당 메탄증가량은 3.07 mlCH₄/W · hr, VSS제거량은 2.78g으로 나타나 28kHz단일주파수 초음파보다 높게 나타났으며 가장 높은 전처리 효율을 나타내었다. 따라서 28, 40, 50kHz 단일주파수 초음파 조사보다 28-50kHz 주파수의 초음파를 각각 40분, 20분 동안 순차적으로 조사하여 전처리 하는 것이 혐기성 소화 효율을 향상시킬 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 혐기성 소화공정의 효율 향상을 위한 슬러지 전처리방법으로 생슬러지에 초음파 조사 시 주파수와 강도, 조사시간이 용존유기물의 농도변화와 혐기성 소화효율에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 낮은 주파수와 높은 주파수의 초음파를 순차적으로 조사하여 슬러지의 용존유기물 농도와 혐기성 소화효율을 향상시킬 수 있는 초음파의 전처리 효율 개선 방안을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초음파를 조사한 2.7% 생슬러지의 TSS농도는 조사기간 동안 일정한 감소추세를 나타내었으며 조사강도가 증가함에 따라 TSS 분해속도는 증가하였다. 주파수가 28, 40, 50kHz일 때 TSS분해속도는 조사강도에 따라 16.7 ~ 74.2 mgTSS/L · min의 범위를 나타내어 28kHz 주파수, 50W 강도에서 가장 높은 74.2 mgTSS/L · min을 나타내었다. 단위 조사 에너지 당 TSS분해량은 주파수와 조사강도가 감소함에 따라 증가하는 것으로 나타나 28kHz 주파수, 10W 강도일 때 가장 높은 150 mgTSSre./W · hr를 나타내었다. SCOD농도는 28, 40kHz 주파수에서 조사 초반 30분 동안 급격하게 증가하는 경향을 나타내었으며 SCOD 생성속도는 조사강도에 따라 1.49~13.2 mgSCOD/L · min의 범위를 나타내었다. 조사 30분 이후부터 SCOD생성속도는 완만하게 증가하여 조사강도에 따라 1.33 ~ 2.67 mgSCOD/L · min의 범위를 나타내었으며 조사시간 30분과 60분일 때 SCOD농도는 큰 차이를 보이지 않았다. 50kHz 주파수에서 SCOD농도는 조사 60분 간 일정하게 증가하여 조사강도에 따라 1.08 ~ 5.25 mgSCOD/L · min의 범위를 나타내었다. SCOD생성속도는 모든 주파수에서 조사강도가 커질수록 증가하였다. 단위 조사에너지 당 SCOD생성량은 28kHz 주파수, 25W 강도에

서 30분 조사하였을 때 가장 높은 20.8 mgSCODin./W·hr를 나타내었다.

2. 주파수가 28, 40, 50kHz인 초음파가 조사된 소화조의 biogas발생량과 메탄분율은 조사강도, 조사시간이 증가할수록 증가하여 각각 230 ~ 370ml와 60 ~ 70%를 나타내어 초음파 조사로 인해 biogas와 메탄의 발생량이 증가하였다. 초음파 전처리를 받지 않은 소화조의 biogas발생량과 메탄분율은 220 ~ 225ml, 59 ~ 60%범위를 나타내었다. 28kHz 주파수, 50W 강도의 초음파가 60분 동안 조사된 소화조가 최단운전기간 7일에 370ml와 70%의 가장 높은 biogas발생량과 메탄분율을 나타내었지만 동일한 주파수로 30분 조사하였을 때의 결과와 큰 차이를 나타내지 않았다. 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 조사강도와 주파수가 감소할수록 증가하는 것으로 나타났으며 28kHz 주파수, 10W 강도를 30분 조사하였을 때 가장 높은 단위 조사에너지 당 증가된 메탄발생량을 나타내었다. 각 주파수의 초음파가 조사된 소화조의 VSS제거량은 1.61 ~ 2.45g의 범위를 나타내 전처리 받지 않은 소화조의 VSS 제거량 1.46 ~ 1.56g에 비해 모두 증가하였으며 조사강도, 조사시간이 증가할수록 증가하였다. 주파수가 28kHz이며 강도가 50W인 초음파를 60분 조사하였을 때 VSS제거량은 2.45g으로 가장 높게 나타났지만 30분 조사하였을 때와 큰 차이를 나타내지 못하였다.
3. 28kHz와 40kHz 주파수의 초음파를 50W의 강도로 총 조사시간이 60분이 되도록 각 주파수의 조사시간을 변화시키며 순차 적용된 슬러지가 투입된 혐기성 소화조에서의 biogas발생량은 368 ~ 390ml, 메탄분율은 69 ~ 70%, 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 2.12 ~ 2.50 mlCH₄/W·hr, VSS제거량은 2.47 ~ 2.62g의 범위를 나타내 단일주파수의 초음파를 조사하였을 때 보다 같거나 약간 높은 것으로 나타났다. 28-40kHz 초음파를 30분 씩 순차 적용하였을 때 가장 높은 효율을 나타내었지만 28kHz 단일주파수 초음파 조사와 큰 차이를 나타내지 않았다. 28kHz와 50kHz 주파수의 초음파를 순차 적용된 슬러지가 투입된 혐기성 소화조에서의 biogas발생량은 356 ~ 423ml, 메탄분율은 69 ~ 71%, 단위 조사 에너지 당 증가된 메탄발생량은 1.98 ~ 3.07 mlCH₄/W·hr, VSS제거량은 2.41 ~ 2.78g으로 나타나 28-50kHz 주파수의 초음파를 40분, 20분으로 순차 적용하였을 때 가장 높은 전처리 효율을 나타내었다.

참고문헌

- Bougrier, C., Carrere, H. and Delgenes, J. P (2004), "Solubilisation of waste activated sludge by ultrasonic treatment", Chem. Eng. Journal, 106, pp. 163-169
- Chu, C. P., Chang, B. V., Liao, G. S., Jean, D. S. and Lee, D. J. (2001), "Observations on changes in ultrasonically treated waste activated sludge", Wat. Res., 35(4), pp. 1038-1046
- Chyi, Y. T. and Dague, R. R. (1994), "Effects of particulate size in anaerobic acidogenesis using cellulose as a sole carbon source", Water Env. Res., 66, pp. 670-678
- Eastman, J. A. and Ferguson, J. F. (1981), "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion", J. of WPGF., 53(3), pp. 352-366
- Sivakumar, M., Tataka, P. A., Pandit, A. B., (2002), "Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitation parameters for a multiple frequency system, Chem. Eng. Jour., 85, pp. 327-338
- Suslick, K. S. (1990), "Sonochemistry", Science, 247, pp. 1439-1445
- Swamy, K. M., Narayana, K. L. (2001), "Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound", Ultrasonics Sonochemistry, 8, pp. 341-346
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. and Neis, U. (2001), "Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization", Wat. Res., 35(8), pp. 2003-2009
- Wang, Q., Chen, J. C., Kakimoto, K., Ogawa, H. I. and Kato, Y. (1995), " Pretreatment of waste activated sludge results in enhancement of its anaerobic digesting efficiency", J. of the Society of Wat. Env., 18, pp. 875-882
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kakimoto, K., Ogawa, H. I. and Kato, Y. (1999), "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment", Bioresource Tech., 68, pp. 309-313
- Young, F. R. (1989) "Cavitation", McGraw-Hill Book Company, Maidenhead, UK, pp. 40-76
- Zhang, G., Zhang, P., Wang, B. and Liu, H. (2006), "Ultrasonic frequency effects on the removal of Microcystis aeruginosa", Ultrasonics Sonochemistry, 13, pp. 446-450
- 정병길, 장성호, 성낙창 (2007), 이중주파수 초음파를 이용한 도하수슬러지의 전처리 특성 및 비메탄활성도에 대한 연구, 한국환경학회지, 16(2), pp. 211-218
- 최한나 (2003), Pulse power 기술을 이용한 혐기성소화 효율 증대, 아주대학교 박사학위논문.