

우분의 가용화에 대한 마이크로웨이브의 적용성 및 화학적 촉매의 첨가에 따른 효과 Feasibility of Microwave for the Solubilization of Cattle Manure and the Effect of Chemical Catalysts Addition

김향기 · 강경환* · 이재호** · 박태주* · 변임규*[†]

Hyanggi Kim · Kyeong Hwan Kang* · Jaeho Lee** · Taejoo Park* · Imgyu Byun*[†]

부산대학교 사회환경시스템공학부 · *부산대학교 환경기술·산업개발 연구소 · **국립환경과학원 물환경공학연구과

School of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

*Institute for Environmental Technology and Industry, Pusan National University

**Water Environmental Engineering Research Division, National Institute of Environmental Research

(Received November 21, 2016; Revised January 16, 2017; Accepted March 15, 2017)

Abstract : Microwave (MW) is an effective method for solubilizing organic solids because it has thermal, non-thermal and ionic conduction effects by dielectric heating and high energy efficiency. In this study, we evaluated the application of MW to the solubilization of cattle manure and investigated the solubilization ratio of cattle manure by solid concentration, MW power and target temperature. And H₂SO₄ and NaCl were added to investigate the effects on the MW-assisted solubilization. Also, we evaluated the solubilization efficiency by biochemical methane potential(BMP) test according to the solubilization conditions. Maximum SCOD increment per energy supply was 70.5 mg SCOD_{increased}/kJ at 12% of the solid concentration, MW power of 800 W and the target temperature of 40°C. And SCOD concentration went up 153.2% compared to the initial concentration. In the MW-assisted solubilization with H₂SO₄ and NaCl as chemical catalysts, SCOD concentration was increased by 36% and 22.7%, respectively, compared to the result of MW. The methane production was increased by 13.3% and 11.3% with the addition of H₂SO₄ and NaCl. Therefore, MW is an effective method for solubilization of cattle manure, and it is necessary to use chemical catalysts to increase the solubilization efficiency.

Key Words : Microwave (MW), Cattle Manure, Solubilization, Chemical Catalyst, Biochemical Methane Potential (BMP)

요약 : 마이크로웨이브(MW)는 유전자열에 의한 열적, 비열적 그리고 이온성 전도 효과를 가지며 높은 에너지 효율을 보이므로 유기성 폐기물의 가용화에 대해 효과적인 방법이다. 본 연구는 고형물 함량이 높은 우분을 대상으로 MW를 이용하여 가용화 최적 조건을 도출하고 이를 토대로 MW의 유전자열 특성을 향상시키기 위해 화학적 촉매물질인 H₂SO₄과 NaCl을 첨가하여 우분의 가용화율과 가용화 방법에 따른 biochemical methane potential (BMP)을 평가하였다. 우분 고형물 농도 12%와 MW 출력 800 W 및 설정온도 40°C 조건에서 70.5 mg SCOD_{increased}/kJ로 에너지 대비 최대 가용화율을 보여주었으며, 이때의 SCOD 농도는 원시료 대비 53.2% 증가하였다. 가용화 최적 조건에서 화학적 촉매로 H₂SO₄를 주입하였을 경우 MW 단독 처리 대비 SCOD 농도는 36% 증가하였으며, NaCl을 주입하였을 경우 22.7% 증가하였다. BMP test에서도 우분 원시료 대비 MW를 이용한 가용화는 메탄 생성량이 6.7%, H₂SO₄를 주입한 MW 가용화는 13.3%, NaCl을 주입한 MW 가용화는 11.3% 증가하였다. 따라서 마이크로웨이브는 우분의 가용화 전처리에 효율적인 수단이며, 마이크로웨이브의 가용화 효율을 높이기 위해서는 화학적 촉매를 이용할 필요가 있다.

주제어 : 마이크로웨이브(MW), 우분, 가용화, 화학적 촉매, 생물학적 메탄잠재력(BMP)

1. 서론

축산물 소비의 급격한 증가와 축산농가의 운영형태가 전 문화, 대규모화되어 농가의 가축사육 기술이 발전함에 따라 국내 가축 사육두수가 지속적으로 증가하고 있으며, 이에 따라 가축분뇨의 발생량 또한 증가하고 있다.¹⁾ 가축분뇨는 토양의 오염부하를 높이며, 미처리된 가축분뇨가 하천으로 유입됨에 따라 수계의 오염부하량을 가중시킨다.²⁾ 2014년 기준 우리나라의 가축분뇨 발생량은 약 176,000 ton/일이며, 이 중 약 89%는 퇴액비화에 의해 처리되고 4%는 공공시설 등에 의해 처리되고 있다.³⁾ 가축분뇨의 퇴액비화는 자원화 및 재이용 측면에서 긍정적이나, 미숙성 액비 살포로 인한 악취 유발 등 2차오염원의 증가와 농작

물 재배면적 감소에 의해 퇴액비 수요 감소에 따른 한계점이 있다.⁴⁾ 이와 더불어 런던협약 발효에 의해 2012년부터 가축분뇨 등 유기성 폐기물의 해양투기가 금지⁵⁾됨에 따라 육상처리 비중의 높아져 처리비용이 증가하였다. 이러한 문제를 해결하고 관리하기 위한 방법으로 가축분뇨의 안정적인 처리 및 자원화 측면으로서 혐기소화를 통한 바이오 가스 생산에 관심이 높아지고 있으며, 2015년 기준 유기성 폐기물을 이용하여 바이오가스를 생산 및 이용하는 시설은 88개소, 처리용량은 56,523톤/일로 전년도에 비해 각각 23.9%, 12.6% 증가하여 바이오가스 생산에 대한 필요성이 점차 증대되었다.⁶⁾

가축분뇨를 포함한 유기성 폐기물의 혐기소화를 통한 바이오가스 생산 과정은 가수분해, 산 생성 그리고 메탄화의

[†] Corresponding author E-mail: big815@pusan.ac.kr Tel: 051-510-7381 Fax: 051-581-5035

3단계로 이루어진다. 이 중 가수분해단계는 전체 속도를 제한하는 단계이며 특히, 가축분뇨 중 셀룰로오스와 리그닌 등 생물학적으로 난분해성 물질의 함량이 높은 우분(牛糞)의 경우 가수분해가 쉽지 않아 전체적인 혐기소화 효율을 감소시킨다.⁷⁾ 따라서 우분의 가수분해(가용화) 속도를 증가시켜 혐기소화 효율을 높이고 바이오가스 수율 향상을 위한 전처리 공정에 대한 연구가 진행되고 있다.⁸⁾ 우분과 같은 유기성 폐기물의 전처리 공정은 주로 분쇄기와 초음파 등을 이용한 물리적 처리, 산 또는 알칼리를 이용한 화학적 처리, 혐호기 미생물 또는 효소를 이용한 생물학적 처리, 그리고 고온의 열을 이용한 열적처리 등이 있으며, 단독 혹은 2가지 이상의 방법을 혼용하고 있다.⁹⁾ 이러한 전처리 기술들은 용존성 유기물 함량을 증가시켜 혐기성 소화 효율을 향상시키지만, 약품주입 및 운영·유지에 필요한 많은 비용 소요, 화학적 반응에 의한 독성물질의 생성 및 긴 반응시간이 요구되는 등의 문제점이 있다.¹⁰⁾

이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 마이크로웨이브(MW)를 이용하여 가축분뇨, 폐활성슬러지 등 유기성 폐기물에 대한 가용화 연구가 증가하고 있다.¹¹⁻¹³⁾ MW는 기존의 열복사, 열전도에 의한 가열 방식과는 달리 극성분자 혹은 이온의 쌍극자 회전(dipole rotation)과 이온성 전도(ionic conduction)에 의해 온도가 상승하는 원리를 이용한 유전가열(dielectric heating)에 의해 시료를 가열한다.¹²⁾ 기존 전도가열의 경우, 피가열물의 외부에서부터 서서히 가열되어 내부로 열을 전달하는 방식이다. 그러나, MW 가열은 피가열물 자체가 발열체가 되어 물질 자체 내에서 열이 발생하기 때문에 효과적으로 물질을 가열시킬 수 있으며 열효율이 높다는 장점을 가지고 있다. MW는 자기장 범위 내에서 분자 회전(molecular rotation)만 야기하기 때문에 분자 구조에 영향을 미치지 않는다. 또한, 열원과 피가열물의 직접적인 접촉이 없고 가열이나 건조 과정에서 제어가 용이하기 때문에 효율적이고 친환경적이다.¹⁴⁾ 하지만 MW가 전기에너지를 사용하는 것을 고려할 때, MW에 의한 전기에너지 소비를 최소화하는 동시에 유기성 폐기물의 가용화 효율을 향상시키기 위하여 산, 알칼리, H₂O₂ 등 화학적 촉매물질을 첨가하여 반응을 극대화 할 수 있으며,¹⁵⁾ CaCl₂와 NaCl과 같은 이온성 물질의 첨가로 MW 가열의 이온 전도 효과 증가를 통한 가용화 효율을 향상시키는 연구가 진행되었다.^{10,16)} 특히 우리나라에서 폐황산 등 폐산은 연간 67만 톤이 발생하여 국내에서 발생하는 폐기물을 재이용할 수 있다.¹⁷⁾

MW를 이용한 가축분뇨의 가용화에 대한 기존 연구를 살펴보면, 출력범위 255~3,300 W, 온도 95~140℃, 반응시간 1~80분, 그리고 MW 단독 혹은 NaOH, H₂SO₄, HCl 및 H₂O₂를 촉매로 이용하여 가축분뇨의 가용화를 평가하였다.^{7,11,18)} MW 단독 및 MW와 화학적 촉매를 이용하여 음식폐기물 및 폐활성슬러지 등의 가용화 연구는 국내·외로 많이 진행되고 있으나, 가축분뇨를 대상으로 한 MW의 가용화 평가는 다른 유기성 폐기물에 비해 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 가축분뇨의 가수분해(가용화) 속

도를 증가시키기 위하여 난분해성 셀룰로오스 성분이 다량으로 존재하는 우분을 대상으로 MW를 이용하여 고형물농도, MW출력 및 설정온도 등의 조건에 따른 가용화 효율을 평가하였으며, 또한 MW 효과를 상승시켜주기 위한 촉매로 강산(H₂SO₄) 및 이온성물질(NaCl)을 이용하여 적절한 촉매를 선택하고 최적 조건 하에서 가수분해된 우분에 대한 biochemical methane potential (BMP) test를 실시하여 발생하는 바이오가스양을 산정하여 비교 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 가축분뇨

본 연구에서 사용한 우분은 부산광역시 소재의 농가에서 채취하였으며, 자연건조 후 균일한 입자를 위해 분쇄기를 이용하여 분쇄하고 No. 24 (800 μm) 체로 거른 후 증류수에 담가 침지시켰다. Table 1에 본 연구에서 사용한 가축분뇨의 특성을 나타내었다. 실험에 사용된 가축분뇨의 VS/TS 값은 약 80.8%로 나타났으며, SCOD/TCOD 값은 13.5%로 나타나 용존성 유기물의 함량이 낮은 가축분뇨를 이용하였다.

Table 1. Characteristics of cattle manure used in the study

Item	Value
pH	7.13 ± 0.12
TS (g/L)	197.9 ± 1.5
VS (g/L)	160.0 ± 0.1
TCOD (g/L)	186.3 ± 21.9
SCOD (g/L)	25.2 ± 2.8
Soluble T-N (mg/L)	0.98 ± 0.03
PO ₄ ³⁻ - P (mg/L)	1.21 ± 0.01

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 마이크로웨이브 장치

본 연구에 사용된 MW 장치(KMIC-2KW, Korea Microwave Instrument Co., Korea)는 주파수 2,450 ± 50 MHz, 출력범위 0~2 kW로 제작되었다. 이 MW 장치는 출력, 반응시간, 온도의 제어 및 실시간 모니터링이 가능하며, 온도는 thermocouple을 이용하여 0~300℃ 범위의 측정이 가능하다. 그리고 MW 장치의 오븐 내에는 열 강화 유리로 제작된 120 mL 부피의 시료 용기 8개가 턴테이블에 장착되어 있다.

2.2.2. 마이크로웨이브를 이용한 가축분뇨 가용화 실험 조건

MW를 이용한 모든 가용화 실험은 대기압 조건에서 수행되었으며, Table 2에 MW를 이용한 가축분뇨의 최적 가용화 조건 도출 및 가용화 효과를 평가하기 위한 조건을 나타내었다. 가축분뇨 고형물농도 3, 6, 9 및 12% 조건(실제 고형물농도 28,620, 57,480, 86,980 및 116,020 mg/L)에서 고형물농도에 따른 SCOD 농도변화를 평가하였으며 60℃에서 MW

Table 2. Experimental conditions of microwave treatment to enhance the solubilization of cattle manure

Trial	Solid content (%)	MW target temperature (°C)	MW power (W)	MW exposure time (min)
1	3, 6, 9 and 12	60	600, 900 and 1,200	15 and 30
2	12, 15 and 20	60 and 80	600, 900 and 1,200	Ramp time*
3	12	40, 60 and 80	200, 400, 600 and 800	Ramp time*

* Ramp time : the time to reach a target temperature

Table 3. The experimental conditions of non-assisted and H₂SO₄ and NaCl-assisted MW pretreatment

Trial	Method	Dosage	Solid content (%)	MW power (W)	MW exposure time (min)	MW target temperature (°C)
1	MW	-				
2	MW-H ₂ SO ₄	0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 and 1.0 (M H ₂ SO ₄)	12	800	Ramp time	40
3	MW-NaCl	0, 500, 1,500 and 2,500 (Cl ⁻ mg/L)				

조사시간 15, 30분, MW 출력을 각각 600, 900 및 1,200 W로 설정하여 실험을 진행하였다. 국내에서 발생하는 가축분뇨는 최대 20%의 고형물농도를 나타냄에 따라 15 및 20% 조건(실제 고형물농도 149,240 및 198,560 mg/L)의 고농도 고형물에 대한 SCOD 농도변화를 추가로 평가하였는데, 고농도 고형물에 대한 실험에서는 온도를 60, 80°C로 설정하였고 MW의 조사를 ramp time에서 진행하였다. 또한 우분의 가용화를 위한 최적 온도와 MW 출력을 평가하기 위하여 40~80°C 범위 온도와 200~800 W 출력 범위에서 실험을 진행하였다.

2.2.3. 마이크로웨이브를 이용한 가용화 반응에서 화학적 촉매 주입 실험조건

MW를 이용한 우분의 가용화 반응에서 강산과 이온성 물질이 가용화에 미치는 영향을 평가하기 위해 각각 H₂SO₄와 NaCl을 첨가하였으며 실험조건은 Table 3과 같다. H₂SO₄의 첨가량은 50 mL 우분 시료에 대하여 몰농도(M)를 기준으로 하였으며, H₂SO₄를 우분 시료에 첨가하고 밀봉하여 24시간 상온에서 침지시킨 후 MW 가용화 반응을 실시하였다. NaCl의 첨가량은 Cl⁻ 이온이 혐기성 소화에 미치는 독성영향을 고려하였으며,¹⁹⁾ Cl⁻ 농도(mg Cl⁻/L)를 기준으로 주입량을 달리하였다. MW-NaCl 실험에서는 물질을 첨가한 후 완전히 용해시킨 뒤 MW 가용화 반응을 실시하였다.

2.2.4. 가용화 조건별 메탄 수율 실험조건

본 연구에서는 우분의 가용화 최적 조건에 대하여 가용화 방법별(MW, MW-H₂SO₄ and MW-NaCl)로 설정하였으며, BMP test를 통해 각 가용화 방법에 따른 우분의 바이오가스 생성량을 나타내었다. 바이오가스는 120 mL의 serum bottle에 각 방법별로 처리된 우분을 4 mL 주입한 후 식중슬러지 80 mL와 시료의 응집을 방지하기 위하여 증류수 20 mL를 주입하였다. 그리고 Helium 가스로 5분 가량 purging하여 혐기성 상태로 만든 다음 고무마개로 막아 공기의 침입을 방지하고 shaking incubator (35°C, 120 rpm)에 넣어 혐기성 반응을 유도하여 발생시켰다(Fig. 1). 바이오가스는 총 30일 동안 일정시간에 맞추어 50 mL의 유리주사기를 이용하여 발생량을

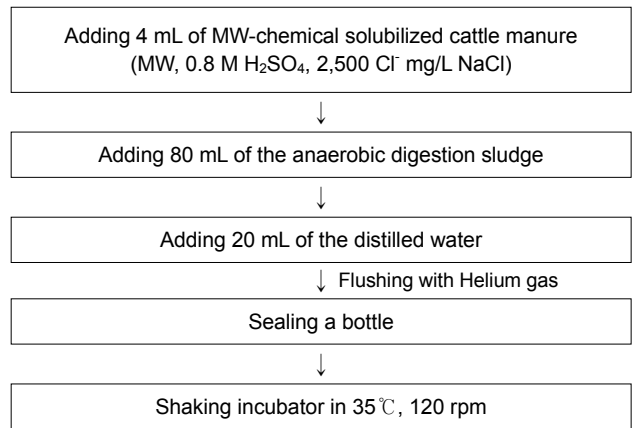


Fig. 1. Flow chart for BMP test.

측정하였으며, 1 mL의 gas를 HP-AL/KCA column과 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)를 장착한 기체 크로마토그래피(Hewlett Packard (HP) 5890 series, USA)에 주입하여 발생된 바이오가스 중 메탄가스의 양을 측정하였다.

2.3 분석방법

MW, MW-H₂SO₄, MW-NaCl 등 가용화 방법에 따른 우분의 가용화도를 평가하기 위해 가용화 반응 전·후의 우분을 대상으로 TS, VS, SCOD 및 TCOD에 대해 Standard Methods에 따라 분석하였다.²⁰⁾ MW를 이용한 모든 실험의 시료량은 50 mL로 하였으며, 대기압 조건에서 수행된 MW 가열에 따른 시료의 수분 증발량은 실험 후 증류수를 이용하여 보정하였다. 용존성 물질의 분석은 시료를 0.47 µm GF/C 여과지(Watman, England)로 여과한 뒤 여과액을 이용하여 분석하였다. 또한 Cl⁻ 농도는 컬럼(Dionex IonPac™ AG14, 4 × 250 mm, USA)이 장착된 이온 크로마토그래피(ICS-1000, DIONEX, USA)에 의해 거른 후 분석하였으며 0.371 g/L의 Na₂CO₃와 0.084 g/L의 NaHCO₃를 함유하는 용매를 사용하여 검출을 억제하였다. 컬럼과 측정 온도는 30°C로 하였고, pH는 pH meter (Orion, Model 520A, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고형물 농도, MW 출력 및 설정온도에 따른 가용화 특성

MW 반응시간 15분과 30분의 조건에서 우분 고형물농도가 3%일 때, 최대 SCOD 농도는 초기농도 2,158 mg/L에서 각각 3,371, 3,370 mg/L로, 고형물농도가 6%일 때, 초기농도 4,349 mg/L에서 각각 6,889와 6,866 mg/L로, 고형물농도가 9%일 때, 초기농도 6,167 mg/L에서 각각 10,613, 11,354 mg/L로, 고형물농도가 12%일 때, 초기농도 9,209 mg/L에서 각각 13,746, 15,457 mg/L로 증가하였다(Fig. 2). 우분 고형물농도

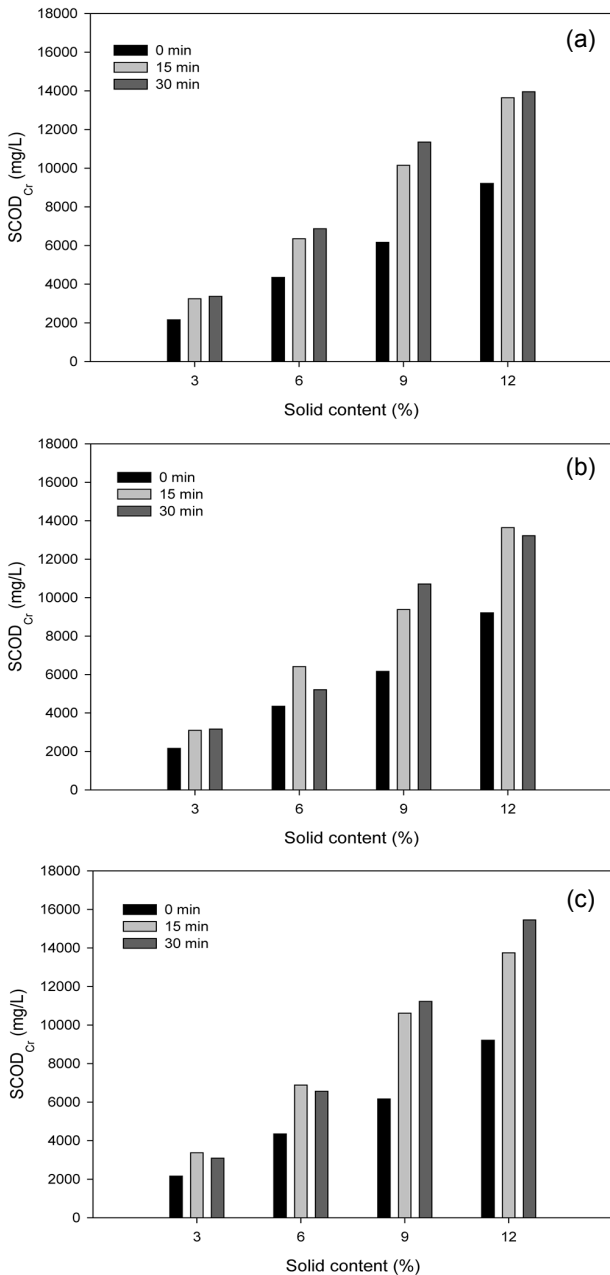


Fig. 2. Comparison of increased SCOD concentration according to the concentration of cattle manure at (a) 600 W, (b) 900 W and (c) 1,200 W.

Table 4. Comparison of SCOD increment per MW energy supply according to the initial solid contents of cattle manure

Solid content (%)	Energy (mg SCOD _{Increased} /kJ)					
	600 W		900 W		1,200 W	
	15 min	30 min	15 min	30 min	15 min	30 min
3	6.7	4.5	5.3	4.2	7.6	4.0
6	12.3	9.6	11.6	3.6	15.8	9.4
9	24.4	18.3	19.1	18.9	27.7	21.5
12	27.1	18.1	24.9	17.5	28.3	26.5

12%에서 MW 반응시간 30분일 때, 초기 SCOD 농도의 1.68 배로 가장 높게 나타나 12% 이하의 조건에서는 고형물농도가 높을수록 가용화율이 높은 것으로 나타났다. 하지만 주어진 실험조건에서 MW 반응시간을 15분과 30분으로 설정하였을 때, 두 반응시간에 대하여 SCOD의 농도차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 이에 따라, 더 효율적인 반응시간 설정을 위하여 MW 반응시간에 대한 에너지 공급량 당 SCOD 증가량을 평가하였다. 에너지 공급량 당 최대 SCOD 증가량은 고형물농도 12%의 조건에서 1,200 W일 때, MW 반응시간 15분과 30분에 대하여 각각 28.3, 26.5 mg SCOD_{increased}/kJ로 나타났다(Table 4). 이를 통해, MW 반응시간 15분이 에너지 효율 측면에서 더 효과적인 것으로 나타났으며, 높은 MW 출력은 빠른 온도상승 효과를 나타내 설정온도 도달 시간을 단축하는 역할을 한다.^{21,22)} 그러나, 설정온도에 도달한 이후의 출력은 초기 출력에 상관없이 현저히 낮아져 출력 영향을 받지 않기 때문에 설정온도 조건에서는 MW 반응시간을 설정온도에 도달하는데 걸리는 시간(ramp time)으로 set-up하여 실험을 진행하였다.

또한, 국내에서 발생하는 우분의 고형물 농도가 최대 20%인 것을 고려하여, 12, 15 및 20%의 고농도 우분에 대하여 MW에 의한 가용화율을 평가하였다(Fig. 3). MW 출력 600 W일 때, 설정온도 60°C에서 고형물 농도 12, 15 및 20%의 SCOD 증가량은 각각 2,521, 1,412 및 525 mg/L로 나타났으며, 80°C에서는 각각 2,579, 1,272 및 488 mg/L로 나타났다. MW 출력 900 W일 때, 설정온도 60°C에서 고형물 농도 12, 15 및 20%의 SCOD 증가량은 각각 2,893, 1,288 및 459 mg/L로 나타났으며, 80°C에서는 각각 2,476, 1,621 및 150 mg/L로 나타났다. MW 출력 1,200 W일 때, 설정온도 60°C에서 고형물 농도 12, 15 및 20%의 SCOD 증가량은 각각 3,017, 2,137 및 2,127 mg/L로 나타났으며, 80°C에서 SCOD 증가량은 각각 4,249, 2,891 및 914 mg/L로 나타났다. 3~12%의 고형물과 달리 그 이상에서는 고농도일수록 SCOD 증가량이 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 고농도 우분일수록 시료 내에 존재하는 수분량이 감소하여 MW의 유전가열 효과가 감소함에 따라 우분의 가용화가 잘 이루어지지 않은 것으로 보인다. Lee 등¹⁰⁾은 마이크로웨이브를 이용한 슬러지 가용화에 대한 연구에서 TSS의 농도가 낮을수록 슬러지 자체의 수분량이 증가하여 마이크로웨이브에 의한 유전가열이 빠르게 일어나 가용화가 잘 일어난다

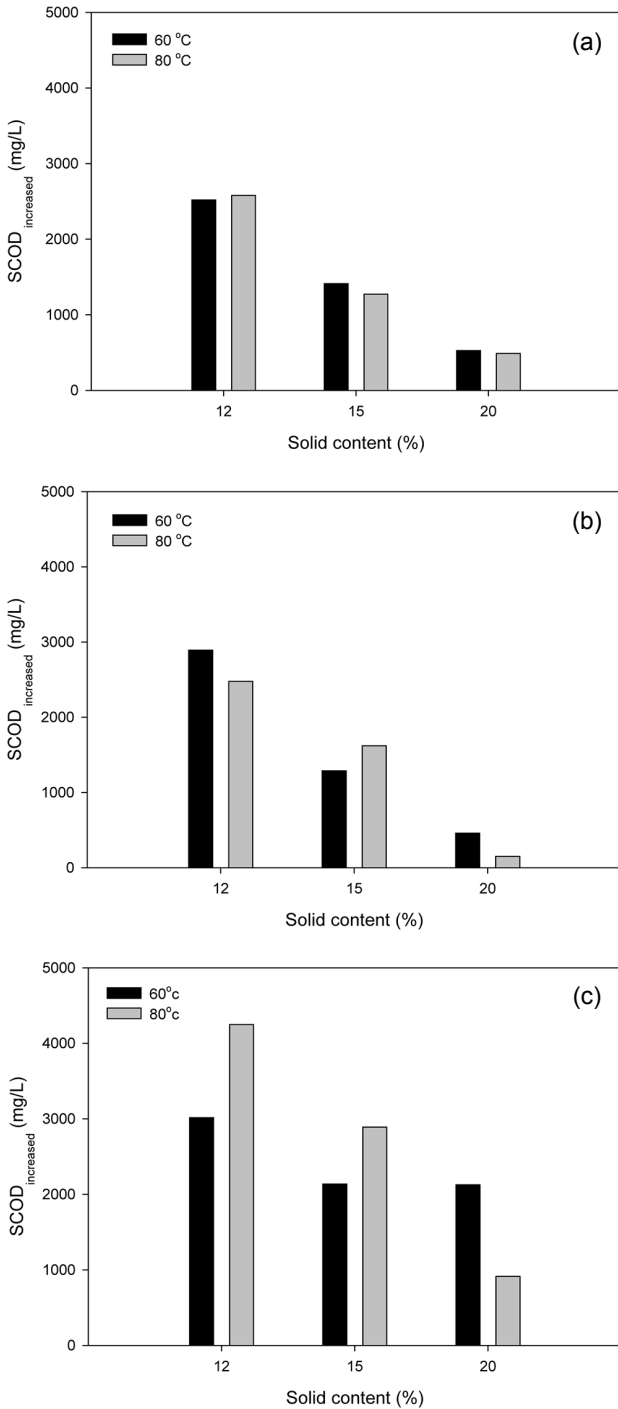


Fig. 3. Comparison of increased SCOD concentration according to the high concentration of cattle manure; (a) 600 W, (b) 900 W, (c) 1,200 W.

고 보고하였고, Byun 등²³⁾은 마이크로웨이브의 비열적 효과는 높은 농도의 고형물보다 낮은 농도의 고형물에서 더 효율적이며, 농도가 15% 이상인 고형물에서는 낮게 나타났다고 보고하였다. 실험 결과, 모든 MW 출력에 대하여 고형물농도 12%인 우분의 SCOD 증가량이 가장 많은 것으로 나타남에 따라, 우분의 가용화에 대하여 가장 적절한 고형물 농도는 12%인 것으로 나타났다.

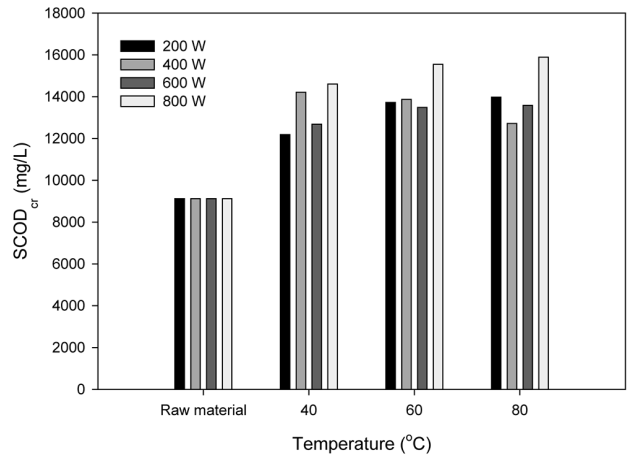


Fig. 4. Comparison of SCOD concentration according to the MW power at target temperature.

우분 가용화를 위한 최적 온도 및 MW 출력을 평가하기 위하여 고형물농도 12%인 우분을 이용하여 가용화 특성을 평가하였다(Fig. 4). 설정온도 80°C 이상의 조건에서는 유기물의 가수분해로 생성되는 환원당과 아미노 화합물에 의해 메일라드 반응(Maillard reaction)이 발생할 수 있어,²⁴⁾ 그 이하인 40, 60 및 80°C 온도에서 진행하였다. 설정온도 40, 60 및 80°C의 조건에서 MW 출력 200, 400, 600 및 800 W에 대한 최대 SCOD 농도의 증가는 800 W에서 가장 높게 나타났다. 초기농도 9,120 mg/L에서 각각 13,978, 14,210, 13,582 및 15,890 mg/L로 증가하였다. Park 등²⁵⁾은 MW를 이용한 폐활성슬러지의 가용화 연구에서 설정온도가 같을 때 낮은 출력 조건에서 열에 노출되는 시간이 길어지기 때문에 SCOD가 증가한다고 보고하였으나, 본 연구에서는 MW 출력에 따른 SCOD 농도의 증가량 사이에는 큰 관계가 없는 것으로 나타났다. 또한 400 W 조건을 제외하고 200, 600 및 800 W의 출력조건에서는 설정온도가 증가함에 따라 SCOD 농도는 증가하는 경향을 나타내었으나, 60°C와 80°C에서 큰 차이를 보이지 않았다. Danesh 등²⁶⁾과 Yu 등²⁷⁾은 설정온도가 높을수록 MW에 의한 많은 에너지 소비와 온도 상승에 필요한 시간이 길어져 비경제적이라고 분석하였다. 따라서 전기에너지를 소비하는 MW의 특성을 고려하여 각 설정온도에 따른 에너지 투입량 당 SCOD 증가량으로 에너지효율을 평가하여 최적 온도와 출력을 설정하였다(Table 5). 그 결과 설정온도 40°C일 때 MW 출력 800 W의 조건에서 70.5 mg SCOD_{increased}/kJ로 에너지 투입량 당 SCOD 증가량이 가

Table 5. Comparison of SCOD increment per MW energy supply according to the target temperatures and various MW powers

Target temperature (°C)	Energy (mg SCOD _{increased} /kJ)			
	200 W	400 W	600 W	800 W
40	27.6	44.4	50.6	70.5
60	22.6	27.9	28.0	29.7
80	11.0	16.8	18.9	24.7

장 높은 것으로 나타나 최적 온도와 MW 출력을 각각 40°C와 800 W로 설정하였다.

3.2. MW와 화학적 촉매물질에 의한 가용화 특성

고형물농도 12%의 우분을 이용하여 MW 출력 800 W, 설정 온도 40°C에서 황산(H₂SO₄)의 주입농도에 따른 우분 가용화율을 알아본 결과, H₂SO₄ 주입농도가 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 및 1.0 M일 때, 우분의 가용화율은 각각 0.044, 0.045, 0.048, 0.048, 0.059 및 0.060 SCOD_{increase}/VS_{initial}을 나타내었다(Fig. 5(a)). H₂SO₄ 주입농도가 1.0 M일 때 가용화율이 가장 높으나 0.8 M과 교차했을 때 가용화율의 차이가 거의 없으며, 0.8 M일 때의 가용화율은 H₂SO₄을 주입하지 않은 가용화반응에 비해 36% 상승한 것으로 나타나 MW를 이용한 우분의 가용화반응에 있어 강산의 첨가는 가용화율을 향상시키는 것으로 나타났으며, H₂SO₄ 주입농도 0.8 M 이상을 이용한 우분 가용화에 최적 농도로 나타났다. Jin 등⁷⁾은 가축분뇨의 가용화 특성을 평가하기 위하여 MW 전처리 시 산(H₂SO₄, HCl)을 주입하였을 때 산의 농도가 높을수록 가용화율이 증가한다고 보고하였으며, Neyens 등²⁸⁾과 Le

등²⁹⁾은 강산을 이용한 폐활성슬러지 가용화 반응의 최적 pH는 1.5~3.0으로, H₂SO₄의 첨가량이 0.4 M 이상일 경우 시료의 pH가 최적 조건보다 낮아져 슬러지의 가용화가 저해되었다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서 이용한 가축분뇨의 고형물 농도는 12%로, 폐활성슬러지의 고형물농도보다 두 배 이상 높아 0.4 M 이상의 산의 주입이 요구되는 것으로 보인다. 또한, H₂SO₄ 주입농도가 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 및 1.0 M일 때, 우분의 pH는 7.5, 3.7, 3.4, 2.8, 2.4 및 2.3으로 나타났다. Lee 등⁹⁾은 TS 농도가 약 5%인 폐활성슬러지를 이용하였을 때 H₂SO₄ 주입농도 0.4 M의 조건에서 폐활성슬러지의 가용화율이 가장 높았다고 보고하였으며 또한, 같은 조건으로 이온물질(NaCl)의 첨가량에 따른 가용화율을 알아본 결과, NaCl 주입농도 0, 500, 1,500 및 2,500 Cl⁻ mg/L에 따른 가용화율은 각각 0.044, 0.045, 0.047 및 0.054 SCOD_{increase}/VS_{initial}로 나타났으며 NaCl을 주입하지 않은 가용화도와 비교하였을 때, NaCl을 이용한 MW의 우분 가용화도는 2,500 Cl⁻ mg/L를 첨가하였을 때 22.7% 증가하였다(Fig. 5(b)). NaCl은 포화농도 이하에서 용액에 100% 해리되어, 각각 1 mol 당 2 mol의 이온물질(Na⁺, Cl⁻)을 생성하므로 이온성 전도 효과를 상승시켜 MW에 의한 온도 상승을 향상시킬 수 있다.³⁰⁾ 그러나 본 연구에서는 촉매제로 NaCl보다 H₂SO₄를 이용하였을 때 MW에 의한 우분의 가용화율이 더 높게 나타났으며, 이로써 촉매제로 산을 적용하는 것이 고형물의 스웰링(swelling) 현상 및 수소결합 파괴를 통한 우분의 가용화를 향상시켜 MW 효율 향상에 적합한 것으로 나타났다.¹⁰⁾

3.3. BMP test

우분의 전처리는 가용화율을 높여 혐기성 소화를 통한 바이오가스 수율을 높이는 데 있다.⁶⁾ 따라서 우분의 가용화 최적 조건에 대하여 가용화 방법별(MW, MW-H₂SO₄ 및 MW-NaCl) BMP test를 통한 바이오가스 생성량을 측정하였다. 전처리하지 않은 우분, MW, MW-H₂SO₄ 및 MW-NaCl에 대하여 수행한 BMP test를 통한 바이오가스의 발생량은 각각 0.305, 0.325, 0.335 및 0.329 L/g VS로, MW-H₂SO₄에 의해 전처리된 우분에서 가장 많은 바이오가스가 생성되었다(Fig. 6). BMP test 결과, 실험 초기 2 day까지 바이오가스 생성량이 저조하였으나 실험 3 day 후부터는 급속히 증가하였으며, 3~12 day 사이에 생성된 바이오가스 생성량은 최종 바이오가스 생성량의 85~88%를 차지하였다. 또한, 가용화 방법별 BMP test를 통한 우분의 메탄 생성을 측정하였다. Control, MW, MW-H₂SO₄ 및 MW-NaCl에 대해 전처리된 우분을 대상으로 한 메탄함량은 각각 64, 64, 66 및 66%을 나타내었으며 바이오가스 생성량과 메탄함량을 기반으로 한 메탄 생성량은 각각 0.195, 0.208, 0.221 및 0.217 L CH₄/g VS로 나타나 MW에 촉매를 이용하여 전처리한 경우에 많은 메탄 생성량을 나타내었다(Fig. 7). 그러나 황산을 촉매로 이용하는 경우에, 후단의 혐기성 소화조 내에서 황이용 미생물에 의하여 sulfate를 sulfide 화합물로 환원

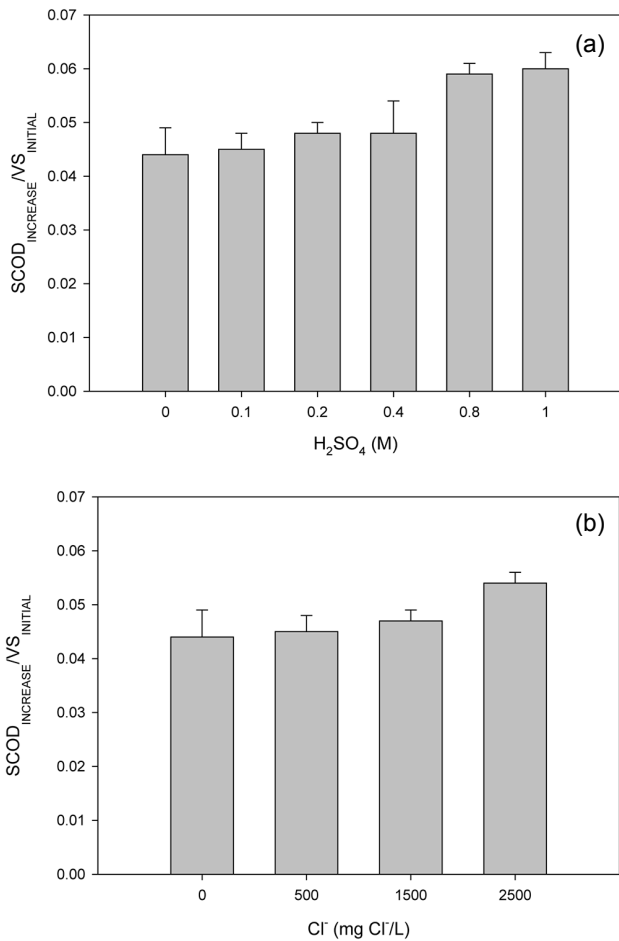


Fig. 5. SCOD_{increase}/VS_{initial} ratio according to the MW assisted cattle manure solubilization with the addition of (a) H₂SO₄ and (b) NaCl at 800 W of MW power during the ramp time.

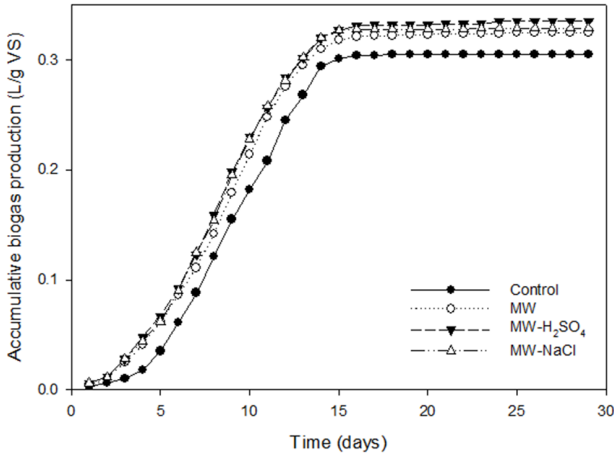


Fig. 6. Accumulative biogas production of cattle manure solubilization with the addition of each material during the BMP test.

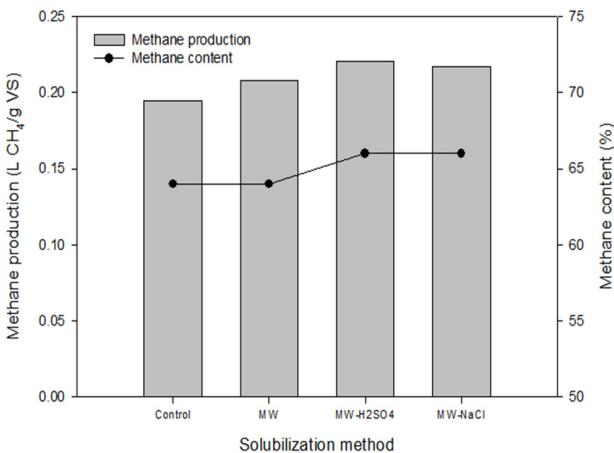


Fig. 7. Comparison of methane production and methane content according to the cattle manure solubilization with the addition of each material during the BMP test.

시켜 메탄생성균 등 다른 혐기성 소화조 미생물에 독성을 나타낼 수 있어 높은 농도의 H₂SO₄를 사용하는 경우, 메탄 생산이 저해될 수 있다고 보고^{19,31)} 되어 H₂SO₄를 촉매로 이용하는 MW 전처리 시 후단 혐기성 소화조에 미치는 영향을 고려하여 주입 농도를 조절할 필요가 있다고 판단된다.

4. 결론

본 연구는 고형물 함량이 높은 우분을 대상으로 MW를 이용한 가용화 최적 조건을 도출하였다. 이를 토대로 MW의 유전자열 특성을 향상시키기 위해 화학 촉매물질을 첨가하여 우분의 가용화율을 평가하였으며, 가용화 방법에 따른 biogas 수율을 평가함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 우분 고형물농도 3, 6, 9, 12, 15, 20%에 대하여 MW를 이용한 우분 가용화 반응에서 SCOD 농도는 12%일 때 15.46 g/L로 가장 높게 나타났다. 고형물농도 15%와 20%

의 경우, 고농도 우분의 응집으로 인해 용액의 밀도와 점도의 증가로 가용화도가 감소한 것으로 나타났다.

2) 설정온도 40, 60 및 80℃와 MW 출력 200, 400, 600 및 800 W의 조건일 때 모든 설정온도에 대하여 MW 출력 800 W일 때 최대 SCOD 농도는 최대 53.2% 향상되었으며, 설정온도 40℃와 MW 출력 800 W일 때 70.5 mg SCOD_{increased}/kJ의 가장 높은 에너지 효율을 나타내었다. 전처리 이후 증은 혐기성 소화의 연계성을 고려하였을 때 설정온도 40℃와 MW 출력 800 W가 적절한 것으로 나타났다.

3) MW 출력 800 W, 고형물농도 12%, 설정온도 40℃ 조건에 대하여 강산, 이온물질을 주입하였을 때 가용화도를 평가하였으며, MW-H₂SO₄는 주입농도 0.8 M일 때, MW-NaCl은 주입농도 2,500 Cl⁻ mg/L일 때 최적농도를 나타내었으며, 이 중 MW-H₂SO₄의 SCOD_{increased}/VSS_{initial}가 0.060으로 가장 높게 나타났다.

4) 우분의 가용화 방법별 BMP test를 통한 바이오가스 생성량 및 메탄 발생량은 MW-H₂SO₄에서 0.335 L/g VS 및 0.221 L CH₄/g VS로 나타나 화학적 촉매물질로 강산을 적용하는 것이 가용화 반응 향상에 효과적인 것으로 나타났다

Acknowledgement

이 논문은 2012년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단(NRF-2012R1A1A1043827) 및 BK21플러스 사업의 일환으로 수행된 연구결과임(21A20132012304).

KSEE

References

- Jeong, K. H., Kim, J. K., Khan, M. A., Han, D. W. and Kwag, J. H., "A study on the characteristics of livestock manure treatment facility in Korea," *J. Korean Organ. Resour. Recycl. Assoc.*, **22**(4), 28~44(2014).
- Park, M. J., Cho, M. C., Kim, K. Y., Lee, Y. W., Jeong, B. H. and Lee, B., "Characteristics of livestock wastewater treatment technology using high temperature aeration process," *J. Korean Soc. Urb. Environ.*, **13**(3), 227~233(2013).
- Statistics report of livestock manure management and treatment. Ministry of Environment(2014).
- Ahn, K. H., Ryu, H. D. and Kim, Y. S., "Systematic review on management of livestock wastes for improving water quality," *J. Korean Soc. Water Environ.*, **31**(5), 576~582(2015).
- International rules on dumping of wastes at sea to be strengthened with entry into force of 1996 protocol. International Maritime Organization(2006).
- 2015 current status of energy utilizing facilities using organic waste resource. Ministry of Environment(2016).
- Jin, Y., Hu, Z. and Wen, Z., "Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment," *Water Res.*, **43**(14), 3493~3502(2009).

8. Aslanzadeh, S., Taherzadeh, M. J. and Horvath, I. S., "Pretreatment of straw fraction of manure for improved biogas production," *Bioresour.*, **6**(4), 5193~5205(2011).
9. Carlsson, M., Lagerkvist, A. and Morgan-Sagastume, F., "The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review," *Waste Manage.*, **32**(9), 1634~1650(2012).
10. Lee, J., Lee, J., Lim, J., Kim, Y., Byun, I. and Park, T., "The effect of strong acid and ionic material addition in the microwave-assisted solubilization of waste activated sludge," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **37**(1), 60~68(2015).
11. Li, J., Yang, Y., Chen, H., Jiang, F., Ling, J., Liu, M., Yan, F. and Xu, J., "Comparison of saccharification process by acid and microwave-assisted acid pretreated swine manure," *Bioproc. Biosyst. Eng.*, **32**(5), 649~654(2009).
12. Chi, Y., Li, Y., Fei, X., Wang, S. and Yuan, H., "Enhancement of thermophilic anaerobic digestion of thickened waste activated sludge by combined microwave and alkaline pretreatment," *J. Environ. Sci.*, **23**(8), 1257~1265(2011).
13. Shahriari, H., Warith, M., Hamoda, M. and Kennedy, K. J., "Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide," *Waste Manage.*, **32**(1), 41~52(2012).
14. Tian, Y., Zuo, W., Ren, Z. and Chen, D., "Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety," *Bioresour. Technol.*, **102**(2), 2053~2061(2011).
15. Tyagi, V. K. and Lo, S., "Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **18**, 288~305(2013).
16. Kunlan, L., Lixin, X., Jun, L., Jun, P., Guoying, C. and Zuwei, X., "Salt-assisted acid hydrolysis of starch to D-glucose under microwave irradiation," *Carbohydr. Res.*, **331**(1), 9~12(2001).
17. The generation and treatment of specified/designated waste (2012), Ministry of Environment(2013).
18. Nkansah-Boadu, F., Srinivasan, A., Liao, P. H. and Lo, K. V., "Radiofrequency oxidation treatment of separated dairy manure," *Process Biochem.*, **50**(9), 1429~1433(2015).
19. Chen, Y., Cheng, J. J. and Creamer, K. S., "Inhibition of anaerobic digestion process: A review," *Bioresour. Technol.*, **99**(10), 4044~4064(2008).
20. APHA, AWWA, WEF, Standard method for the examination of water and wastewater. 21sted. American Public Health Association. Washington DC, 2005.
21. Park, B., Ahn, J. H., Kim, J. and Hwang, S., "Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge," *Water Sci. Technol.*, **50**(9), 17~23(2004).
22. Choi, J. S., Son, W. J., Kim, J. and Ahn, W. S., "Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered," *Micro. Meso. Mater.*, **116**(1-3), 727~731(2008).
23. Byun, I. G., Lee, J. H., Lee, J. M., Lim, J. S. and Park, T. J., "Evaluation of non-thermal effects by microwave irradiation in hydrolysis of waste-activated sludge," *Water Sci. Technol.*, **70**(4), 742~749(2014).
24. Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K. J., Droste, R. L., and Hamoda, M., "Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge," *Water Res.*, **41**(11), 2457~2466(2007).
25. Park, W. J., Ahn, J. H., Hwang, S. and Lee, C. K., "Effect of output power, target temperature, and solid concentration on the solubilization of waste activated sludge using microwave irradiation," *Bioresour. Technol.*, **101**(1), S13~S16(2010).
26. Danesh, P., Hong, S. M., Moon, K. W. and Park, J. K., "Phosphorus and heavy metal extraction from wastewater treatment plant sludges using microwaves for generation of exceptional qualitybiosolids," *Water Environ. Res.*, **80**(9), 784~795(2008).
27. Yu, Q., Lei, H., Li, Z., Li, H., Chen, K., Zhang, X. H. and Liang, R. L., "Physical and chemical properties of waste-activated sludge after microwave treatment," *Water Res.*, **44**(9), 2841~2849(2010).
28. Neyens, E., Baeyens, J., Weemas, M. and De Heyder, B., "Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge," *J. Hazard. Mater.*, **98**(1-3), 275~293(2003).
29. Le, N. T., Julcour, C., Ratsimba, B. and Delmas, H., "Improving sewage sludge ultrasonic pretreatment under pressure by changing initial pH," *J. Environ. Manage.*, **128**, 548~554(2013).
30. Tsubaki, S., Oono, K., Onda, A., Yanagisawa, K. and Azuma, J., "Microwave-assisted hydrothermal hydrolysis of cellobiose and effects of additions of halide salts," *Bioresour. Technol.*, **123**, 703~706(2012).
31. Lens, P. N. L., Visser, A., Janssen, A. J. H., Pol, L. W. H. and Lettinga, G., "Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **28**(1), 41~88(2010).