

극초단파 전처리를 적용한 하수슬러지 혐기성소화에서 메탄수율 최적화

Optimization of Methane Yield in Anaerobic Digestion of Sewage Sludge with Microwave Pretreatment

박운지^{a,†} · 이관재^b · 이동준^c · 이서로^d · 최유진^e · 홍지영^f · 양동석^g · 임경재^h

Park WoonJi · Lee GwanJae · Lee DongJun · Lee SeoRo · Choi YuJin · Hong JiYeong · Yang DongSeok · Lim KyoungJae

ABSTRACT

The objective of this study was to find an optimum methane yield condition in anaerobic digestion of sewage sludge with microwave pretreatment. The pretreatment process was carried out using a lab scale industrial microwave unit (2,450 MHz frequency). The digestion efficiency of pretreated sludge was evaluated by biochemical methane potential (BMP) test. Box-Behnken design and Response Surface Analysis (RSA) were applied to determine the optimal combination of sludge mixing ratio (0 to 100%), power (400 to 1600 W), holding time (0 to 10 min) and pretreatment temperature (60 to 100°C). BMP test results showed that Volatile Solid (VS) removal efficiency was up to 48% at a condition of 0% for mixing ratio, 1600 W for power, 5 min for holding time, and 80°C for pretreatment temperature. Methane production was up to 832.3 mL/g VS_{removed} at a condition of 50% for mixing ratio, 1000 W for power, 5 min for holding time, and 80°C for pretreatment temperature. The results of the variance analysis (ANOVA) showed that the p-value of the power and pretreatment temperature among the independent variables were significant ($p < 0.05$), and in particular, the pretreatment temperature significantly affected on the solubilization and methane production. The optimum condition for the maximum methane yield (847 mL/g VS_{removed}) was consist of 38.4% of mixing ratio, 909.1 W of power, 4.1 min of holding time, and 80°C of temperature within the design boundaries.

Keywords: Sewage sludge; microwave pretreatment; methane yield; optimization; anaerobic digestion; response surface analysis

1. 서론

국내 하수도시설은 산업발달 및 생활수준의 향상으로 지속적으로 증가하였으며, 2017년 기준 하수도 보급률은 93%로, 향후 계속되는 하수도 보급에 따라 하수슬러지 발생량 또한 지속적으로 증가할 것으로 전망된다 (Ministry of Environment, 2017). 하수슬러지는 2003년 7월부터 직·매립이 금지되어 대부분 해양투기 등의 방법에 의존해 처리해왔으나, 2012년 1월 이후 런던협약 및 해양환경 관리법에 의해 하수슬러지의 해양투기가 전면 금지되면서 슬러지 처리·처분의 근본적인 해결책인 슬러지 감량화가 절실히 요구되고 있는 실정이다

(Baik et al., 2014; Choi et al., 2019).

슬러지 감량화 방안에는 퇴비화, 혐기성소화 등이 있으며, 이중 유기성 폐자원으로부터 청정에너지를 생산할 수 있는 생물학적 혐기성소화 공정은 환경 산업화 가능성이 높은 실용적 신·재생에너지 기술로 각광을 받고 있다. 혐기성소화는 유기물질이 혐기성 미생물 군집에 의하여 메탄을 주성분으로 하는 바이오가스로 전환되는 과정으로, 유기성 폐기물의 감량화와 안정화를 가능하게 할 수 있는 기술이다 (Lee et al., 2019). 특히, 우리나라와 같이 국토가 좁고 화석연료의 매장량이 제한된 자원 빈곤국에서는 유기성 폐자원을 이용한 바이오가스 생산은 오염물 처리와 에너지 생산의 일석이조 효과를 갖는다. 이처럼 혐기성소화를 통한 폐자원의 처리는 자원순환형 사회구축, 지구온난화 방지 및 지속 가능 (sustainable)한 사회실현을 위해 국내·외적으로 재생이 가능하며 친환경적이고 화석에너지를 대체할 수 있는 에너지원의 개발이 시급한 실정에서 최선의 방안으로 꼽을 수 있다.

하지만, 하수슬러지를 이용한 혐기성소화 공정에서 발생하는 메탄가스는 전력 생산, 산업용 열원 공급 등 대체에너지로서의 중요한 자원이 될 수 있음에도 불구하고 혐기성소화 공정의 낮은 소화효율 (20~30%)로 인하여 메탄가스 발생량의 극대화를 꾀하지 못하고 있다 (Cho et al., 2014). 이는 하수처

^a Postdoctoral Research Fellow, Department of Regional Infrastructure Engineering, Kangwon National University

^{b,c,d,e,f} Ph.D. Student, Department of Regional Infrastructure Engineering, Kangwon National University

^g Master Student, Department of Regional Infrastructure Engineering, Kangwon National University

^h Professor, Department of Regional Infrastructure Engineering, Kangwon National University

[†] Corresponding author

Tel.: +82-10-4151-9826, E-mail: parkwoonji@hanmail.net

Received: November 26, 2019

Revised: February 18, 2020

Accepted: February 18, 2020

리장의 대부분의 슬러지는 활성슬러지법에 의한 잉여슬러지로 단단한 세포벽으로 인하여 율속단계인 가수분해가 쉽게 이루어지지 못하기 때문이다 (Cho et al., 2018). 이러한 혐기성소화의 장해 요인을 최소화하기 위하여 전처리 공정이 요구되며, 전처리 공정을 적용함으로써 슬러지의 가용화(solubilization)를 증가시켜 후속처리인 혐기성소화 효율을 증가시키고 소화공정의 안정화를 도모할 수 있다 (Ministry of Environment, 2007). 또한, 전처리를 적용한 슬러지 가용화를 통해 미생물 세포 파괴, 비표면적 증가, soluble chemical oxygen demand (SCOD) 증가 등의 효과를 얻을 수 있고, 이를 통해 절대 혐기성 균주의 양호한 기질화를 기대할 수 있으며, 부가적으로 슬러지의 감량화도 가능하다 (Choi et al., 2006).

혐기성소화의 효율 증가를 위한 전처리방법에는 극초단파(마이크로파), 열처리, 초음파처리, 산·염기처리 등이 있다 (Apul and Sanin, 2010; Li et al., 2009; Tang et al., 2010). 이중 극초단파 처리는 가열시간이 짧으며, 혐기성소화에 극초단파를 이용할 경우 가스량 증대 및 부피감소 등 소화효율을 향상시키는 장점이 있어 하수슬러지의 전처리 또는 건조분야에 적용될 수 있는 청정기술로 인식되고 있다 (Jones et al., 2002; Park and Ahn, 2011). Teeradej (2002)은 극초단파가 조사된 슬러지를 혐기성소화 할 경우 바이오가스의 발생량이 20~50%까지 증가한다고 보고하였다. Park and Ahn (2011)도 극초단파로 슬러지 전처리 후 혐기성소화 실험을 한 결과, COD 가용화 증가에 따른 혐기성소화 효율 향상 및 바이오가스 발생량 증가 (control 대비 20일 소화 시 22%, 5일 소화 시 53% 증가)를 보이는 것으로 보고하였다.

더불어, 혐기소화공정 운전 시 최적 조건의 정확한 산출은 공정효율의 극대화를 위하여 필수적인 사항이나 현재 체계적인 방법을 이용하여 최적화 연구를 수행하는 경우는 선진국에서조차 드문 실정이다. 가장 큰 문제점은 생물공정과 관련된 가장 대표적이며 중요 변수인 pH, 온도, 수리학적 체류시간 (Hydraulic Retention Time, HRT)은 연속성을 지닌 변수이나, 실제 연구에서는 모든 구간에서의 결과를 고찰하기 어렵기 때문에 불연속적인 결과를 토대로 최적점을 산출하여 공정확대, 실용화 또는 상용화 연구에 응용한다는 것이다. 이로 부터 누적된 오차로 인하여 최종 산업화단계에서 과도한 안전율 (safety factor) 혹은 부정확한 설계인자가 적용되고, 결과적으로 비효율적인 공정운전과 막대한 시설투자비 낭비를 초래한다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 것이 반응표면법 (Response Surface Methodology, RSM)이다. 반응표면법은 다양한 변수의 영향을 동시에 고려하여 반응값을 예측하도록 고안된 통계·수학적 방법으로 여러 분야에서 최적점 산출

을 위한 체계적인 접근방법으로 인정받고 있다 (Myers and Montgomery, 2002; Park et al., 2009).

따라서 본 연구에서는 극초단파를 하수슬러지 전처리에 적용하여, 출력, 슬러지혼합비, 전처리 온도 등 전처리 조건에 따른 소화 효율을 평가하였으며, 반응표면분석을 통해 극초단파 전처리에 따른 최적의 메탄발생 조건을 도출하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 대상시료

실험에 사용한 하수슬러지는 춘천시 하수처리장에서 농축조를 거쳐 혐기성소화조로 이송되는 1차 및 2차 슬러지를 20 L의 용기를 이용하여 채취하였으며, 시료 성상을 일정하게 유지하기 위해 전 실험기간 동안 필요한 시료를 채취하여 0.85 mm 체로 걸러 헹잡물을 제거한 후 이용하였다. 그리고 미생물 반응의 영향을 배제하기 위해 4°C에서 냉장 보관하였다. 또한, 하수슬러지 혼합비율이 메탄발생에 미치는 영향을 알아보기 위해 1차와 2차 슬러지를 50:50 v/v으로 혼합한 시료를 준비하여 사용하였다. 각 시료의 volatile solid (VS)/ total solid (TS) 함량은 62~67%의 범위를 보였으며, soluble chemical oxygen demand (SCOD)/ total chemical oxygen demand (TCOD) 비는 2.9~3.4%로 낮은 값을 나타내어 고형물 중의 현탁성 유기성분 함량이 높고 용존성 유기성분 함량이 낮은 것으로 분석되었다 (Table 1).

2. 실험장치

극초단파 전처리 실험장치는 microwave accelerated reaction system (MARS 5, CEM Corporation, USA, 2,450 MHz, 최대출력 1600 W)을 이용하였으며, 100 mL 밀폐형 시료용기 (Omni, 최대온도 330°C, 최대압력 102 atm)에 70 mL의 시료를 채우고 압력 및 온도센서를 장착 후 극초단파 처리하였다 (Fig. 1). 극초단파 전처리시 밀폐용기를 사용하여 증발에 의한 감량은 이루어지지 않았으며, 전처리 조건에 따른 극초단파 장치의 운전은 극초단파 전처리 장치와 연결된 컴퓨터 프로그램을 이용하였다.

3. 실험계획 및 전처리 조건

극초단파 전처리에 따른 최적의 메탄발생 조건을 도출하고자 슬러지 가용화 및 소화효율에 영향을 주는 환경요인 중 출력, 슬러지혼합비, 전처리 온도 및 유지시간을 독립변수로 하여 실험을 설계하였다. 종속변수는 메탄발생량을 VS 제거

Table 1 Characteristics of sewage sludge

(Unit : mg/L)

Parameter		Primary sludge	Secondary sludge	Primary + Secondary (50:50 v/v)
pH ^a		6.3 ± 0.2	6.5 ± 0.2	6.4 ± 0.2
Total solid (TS)		13,653 ± 264	19,372 ± 713	16,900 ± 296
Volatile solid (VS)		8,503 ± 199	13,050 ± 704	10,950 ± 313
VS/TS ^b		62 ± 1.0	67 ± 1.3	64 ± 0.9
Total chemical oxygen demand (TCOD)		12,855 ± 577	17,808 ± 1,206	14,683 ± 611
Soluble chemical oxygen demand (SCOD)		431 ± 63	520 ± 141	444 ± 56
SCOD/TCOD ^b		3.4 ± 0.5	2.9 ± 0.8	3.0 ± 0.4
NH ₄ ⁺ -N		118 ± 5	206 ± 18	144 ± 11
Alkalinity		1,088 ± 85	1,350 ± 57	1,220 ± 125
Volatile fatty acids (VFAs)	Acetic acid	110.8 ± 23.1	387.0 ± 48.6	254.4 ± 21.4
	Propionic acid	130.2 ± 10.0	279.8 ± 4.2	146.7 ± 68.3
	Iso-butyric acid	ND ^c	81.4 ± 2.5	29.6 ± 34.2
	butyric acid	ND ^c	109.9 ± 7.3	31.5 ± 36.6
	Iso-valeric acid	60.7 ± 1.7	142.9 ± 3.2	82.8 ± 22.8

^a No unit, ^b Unit : %, ^c Not Detected

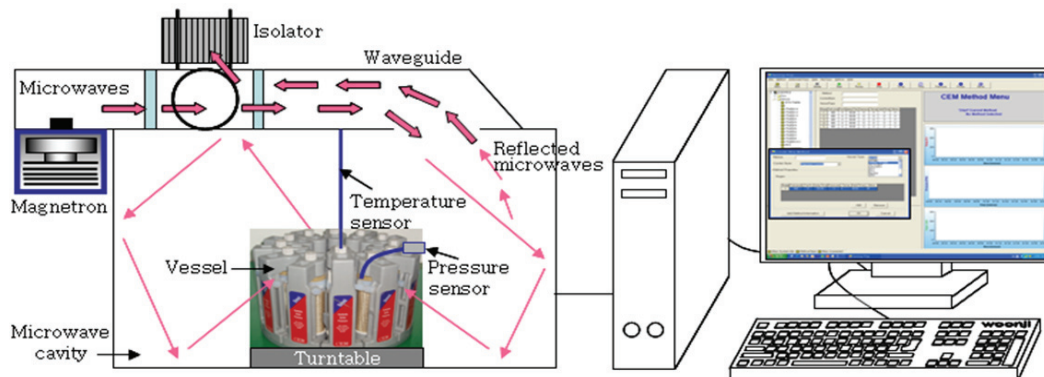


Fig. 1 Schematic diagram of microwave system

량으로 나는 값인 메탄수율로 하였다. 각 조건에서의 독립변수를 통계적으로 일정 수준씩 동시에 변화시키며 발현되는 종속변수값을 반응표면분석 (Response Surface Methodology, RSM)을 적용하여 전 실험구간에서 연속적으로 분석하였다. 여기서, 실험설계는 실험계획법 중 3인자 이상일 경우 사용가능하고, 최소의 실험으로 최대의 정보를 도출하여 공정을 최적화할 수 있는 Box-Behnken법을 이용하였다 (Garud et al., 2017; Toyota et al., 2017; Lee et al., 2018). 그리고 각 인자들에 의한 식 (1)을 추정하고 추정된 다항식으로부터 최적 메탄수율 조건 도출 및 반응표면회귀분석을 위해 미니탭 (Minitab Inc. Release 19)을 사용하였다. 반응표면분석법을 이용하여 해석된 결과는 분산분석 (Analysis of Variance, ANOVA)을 통해 유의성을 검토하였다. 여기서, β_0 , β_i , β_{ii} , 및 β_{ij} 는 각각 상수 (절편), 선형, 2차모형 및 교호작용을 위한 회귀 계수이며, X_i 와 X_j 는 각각의 독립변수들이다 (Wang et al., 2007).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^4 \sum_{j=1}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

실험계획에 사용된 독립변수 중 1차와 2차 슬러지 시료의 혼합비는 100:0%, 50:50%, 0:100%로 정하여 진행하였다. 극초단파의 출력은 400 W, 1,000 W, 1,600 W로 설정하였으며, 전처리 온도는 60°C, 80°C, 100°C로 계획하였다 (Eskicioglu et al., 2007a; Vlyssides and Karlis, 2004). 그리고 전처리 온도에서의 유지시간은 0분, 5분, 10분으로 하였으며, 실험계획에 사용된 각 변수와 조건은 Table 2와 같다. 4인자 실험의 경우 Box-Behnken 실험계획법에 따라 총 25개의 실험점을 가지며, 25번째 실험점 (혼합비 50%, 출력 1000 W, 유지시간 5분, 전처리온도 80°C)은 중앙점으로 실험의 보정에 사용되므로 3회 반복실험 하였다.

Table 2 Independent variable values for Box-Bohnken design

X_i	Independent variable	Factor levels		
		-1	0	1
X_1	Mixing ratio (%)	100:0(0)	50:50(50)	0:100(100)
X_2	Power (W)	400	1000	1600
X_3	Holding time (min)	0	5	10
X_4	Pretreatment temperature ($^{\circ}\text{C}$)	60	80	100

4. 회분식 혐기성 반응기 운전을 통한 소화효율 평가 (BMP test)

BMP (Biochemical Methane Potential) test는 serum bottle를 이용하여 bottle 내부의 기질이 분해과정에서 필요로 하는 혐기성 미생물 및 영양물질을 주입하고 온도, pH 등에 대하여 최적 조건을 유지하면서 기질의 분해에 의해 발생하는 가스 발생량과 조성 변화를 파악하는 회분식 실험으로, 유기물의 혐기성 생분해도 및 잠재 메탄발생량을 평가하기 위한 방법으로 이용한다 (Owen et al., 1979). BMP test는 실험 시 사용하는 기질의 농도, 미생물의 종류, 배양 조건등에 따라 메탄 발생량이 다르게 측정될 수 있으나, 유기성 폐기물로부터 발생 가능한 메탄발생량 측정방법이 용이하고 단기간의 메탄생성 잠재량을 신뢰성 있게 비교 가능하다 (Yoon et al., 2015).

본 연구에서는 실험계획에 따라 각 전처리 조건별로 처리된 하수슬러지를 BMP test를 위해 사용하였으며, 식종균 자체의 분해에 의해 발생하는 가스의 양을 배제하기 위해 식종슬러지를 대조군 (control)으로 이용하였다. 식종액으로 사용한 슬러지는 춘천시 하수처리장의 소화슬러지를 0.85 mm 체로 걸러 불순물을 제거한 후 이용하였으며, BMP test는 control 시료를 포함하여 총 28개 시료에 대해 동일한 운전조건인 35 $^{\circ}\text{C}$, 140 rpm에서 수행하였다. BMP test는 일반적으로 100~2,000 mL 용량의 serum bottle을 사용하거나 유사한 용량의 밀봉이 가능한 유리 용기를 사용한다 (Henson et al., 2004). 본 연구에서는 500 mL (유효부피 400 mL) serum bottle을 이용하였으며, serum bottle 상부에는 반응 기간동안 발생하는 가스를 포집하기 위하여 gas bag을 설치하였다. 각 serum bottle에 실험계획에 의해 선정된 조건의 시료를 식종슬러지 (30%)와 함께 주입하였으며, 질소가스로 1~2분간 (15 L/min) 퍼지 (purge)한 후 완전히 밀봉하여 혐기성 조건을 유지하였다. 그리고 반응기내 미생물과 기질의 원활한 접촉을 위해 교반 (140 rpm) 및 일정온도 유지 (35 $^{\circ}\text{C}$)가 가능한 shaking incubator (VS-8480 model, VISION Co., Korea)에서 30일간 배양하면서, 발생하는 CH_4 가스를 주기적으로 측정하여 소화효율을 평가하였다.

5. 분석방법

대상시료의 특성을 분석하고 회분식 반응기의 소화효율을 평가하기 위해 pH, TCOD_{Cr} , SCOD_{Cr} , TS, VS, $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 그리고 Alkalinity를 분석하였으며, 실험항목은 Standard Method (APHA et al., 2017)에 준하여 측정하였다. pH는 pH meter (ORION 920A)를 이용하여 측정하였으며, TCOD_{Cr} , SCOD_{Cr} , Alkalinity는 적정법을 이용하여 분석하였다. 그리고 TS와 VS는 중량법을 사용하였다. 여기서, 용존성 물질인 SCOD_{Cr} 와 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 은 시료를 원심분리기 (VS-5000N model, VISION Co., Korea)를 이용하여 3,000 rpm에서 10분간 원심분리 후 상등액을 GF/C 여과지 (Whatman, England)로 여과하여 얻은 여과액을 4 $^{\circ}\text{C}$ 에서 냉장보관하면서 분석하였다. 시료의 volatile fatty acids (VFAs)는 HP-INNOWAX column과 flame ionization detector (FID)가 장착된 가스크로마토그래피 (Model 7890A, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 측정하였으며, Injector 및 Detector 온도는 각각 150 $^{\circ}\text{C}$, 280 $^{\circ}\text{C}$ 로 운전하였다. 그리고 Oven 온도는 260 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였으며 carrier gas는 Helium을 사용하였다. 소화기간동안 발생한 가스의 CH_4 함량은 Alltech column과 thermal conductivity detector (TCD)가 장착된 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. Injector 및 Detector 온도조건은 각각 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ 이며, Oven 온도는 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하고 carrier gas는 Helium을 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. pH 및 VS 제거율

혐기성소화 공정에서 반응조 내 pH 변화는 혐기성소화 반응조의 안정성 평가를 위한 주요 운전지표로 이용되고 있으며, 운전조건과 처리대상 시료의 고유한 특성에 의해 상당히 좌우된다. Khayum et al. (2018)은 혐기성공정의 발효를 위한 적정 pH는 6.0~7.5라고 하였으며, Sung et al. (2002)은 MPB (Methane Producing Bacteria)의 적정 pH 범위는 6.6~7.8로 보고하였다. Control 시료를 제외한 27개 시료의 초기 pH는 전체적으로 6.8~7.0의 범위로 측정되었으며, 반응이 완료된 25일 후 pH는 7.5~7.7의 범위를 나타내었다 (Fig. 2). 이처럼 운전기간동안 별도의 알칼리제 투입 없이도 적정 pH 범위를 유지하는 것으로 나타나 pH가 혐기성소화를 하는데 미치는 영향이 최소화되었을 것으로 판단된다.

운전기간 동안 각 조건에서 제거된 VS 제거율을 혼합비 별로 구분하여 Fig. 3에 나타내었다. 혼합비가 0% (1차 농축슬러지 100%)일 때, 평균 VS 제거율은 31 $\pm$ 11%로 2차 농축슬

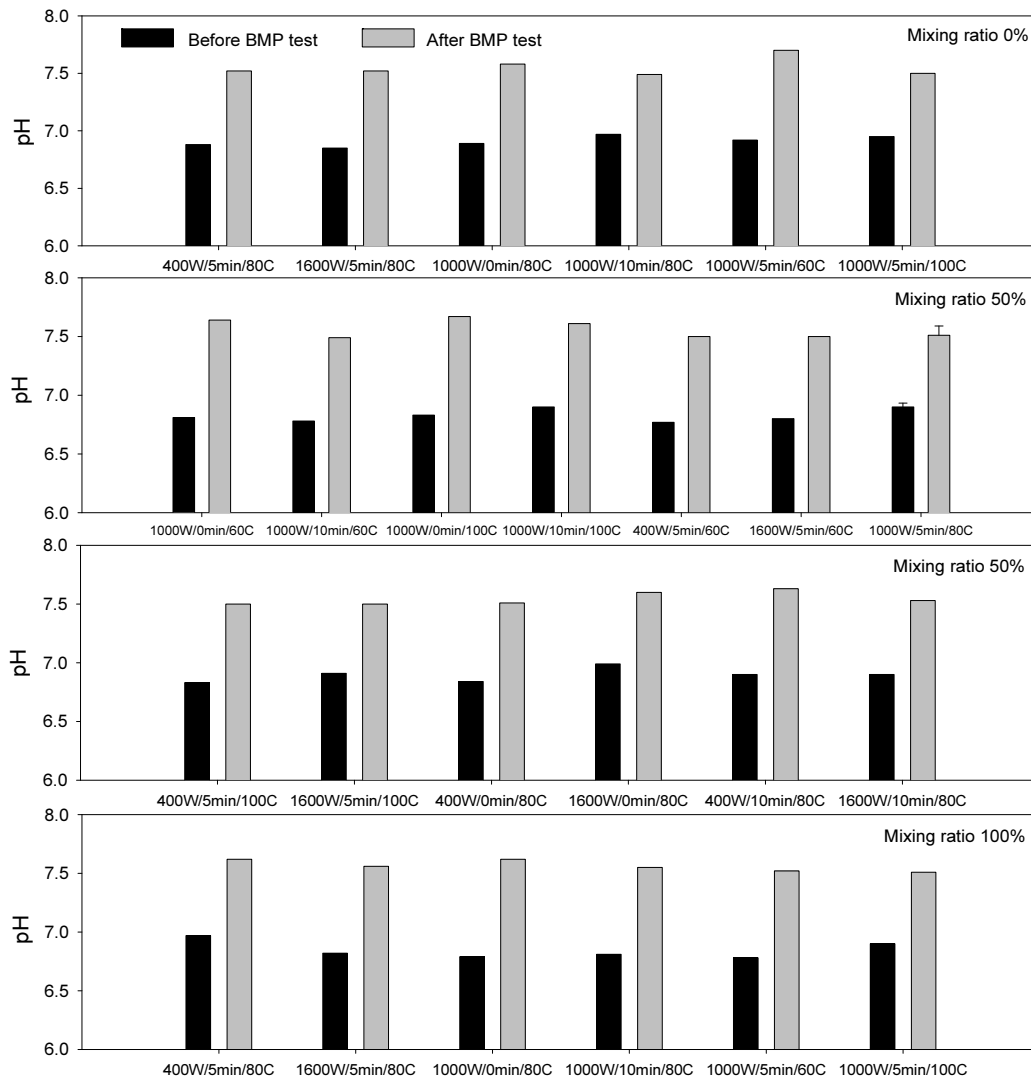


Fig. 2 pH variation before and after BMP test at each pretreatment conditions

리지가 포함된 타 조건들보다 편차가 크게 나타났으며, 1600 W/5 분/80°C에서 최대 48%의 VS 제거율을 보였다. 그리고 혼합비가 50%일 때, 평균 $30 \pm 5\%$ 의 VS 제거율을 보였으며, 혼합비 100% (2차 농축슬러지 100%)에서는 $28 \pm 4\%$ 의 제거율을 나타내어 생분해도가 높은 1차슬러지에서 가장 높은 평균 값을 보였다. 하지만, 극초단파 전처리에 따른 혼합비별 VS 제거율 평균값의 차이를 살펴보고 상관관계를 알기 위해 분산분석을 실시한 결과 혼합비별 VS 제거율에는 큰 차이가 없는 것으로 분석되었다 ($p>0.05$). 이는 혼합비 외에 극초단파 전처리 조건이 각각 다르기 때문에 혼합비별 VS 제거율 평균값을 비교하기에는 어려움이 있는 것으로 판단된다. 그리고 전용우 등 (2003)의 연구에서 전처리를 안한 2차슬러지의 경우 13.8%의 낮은 VS 제거율을 보이는 것으로 나타났는데,

본 연구에서는 극초단파 전처리에 따른 VS 제거율의 경우 18.3~47.6%의 범위를 보여, 전처리 유·무에 따른 VS 제거율간의 차이는 있는 것으로 나타났다.

극초단파 처리한 슬러지의 BMP test 결과 전체적으로 약 30%의 VS 제거율을 보였으며, 이러한 결과는 Park (2007)이 극초단파를 조사한 하수슬러지를 이용하여 BMP test를 통해 얻은 VS 제거율 30~34%와 유사한 것으로 나타났다. 그리고 극초단파 전처리에 의한 하수슬러지 최적가용화 연구 (Lee, 2008)에서 BMP test 결과 극초단파 처리한 반응기의 VS 제거율은 전처리 온도 60~100°C 범위 (TS 2%)에서 약 30~40%의 값을 보였으며, 본 연구 결과와 다소 차이는 있으나 TS 농도등의 조건의 상이함을 고려하면 유사한 범위내에 있는 것으로 판단된다.

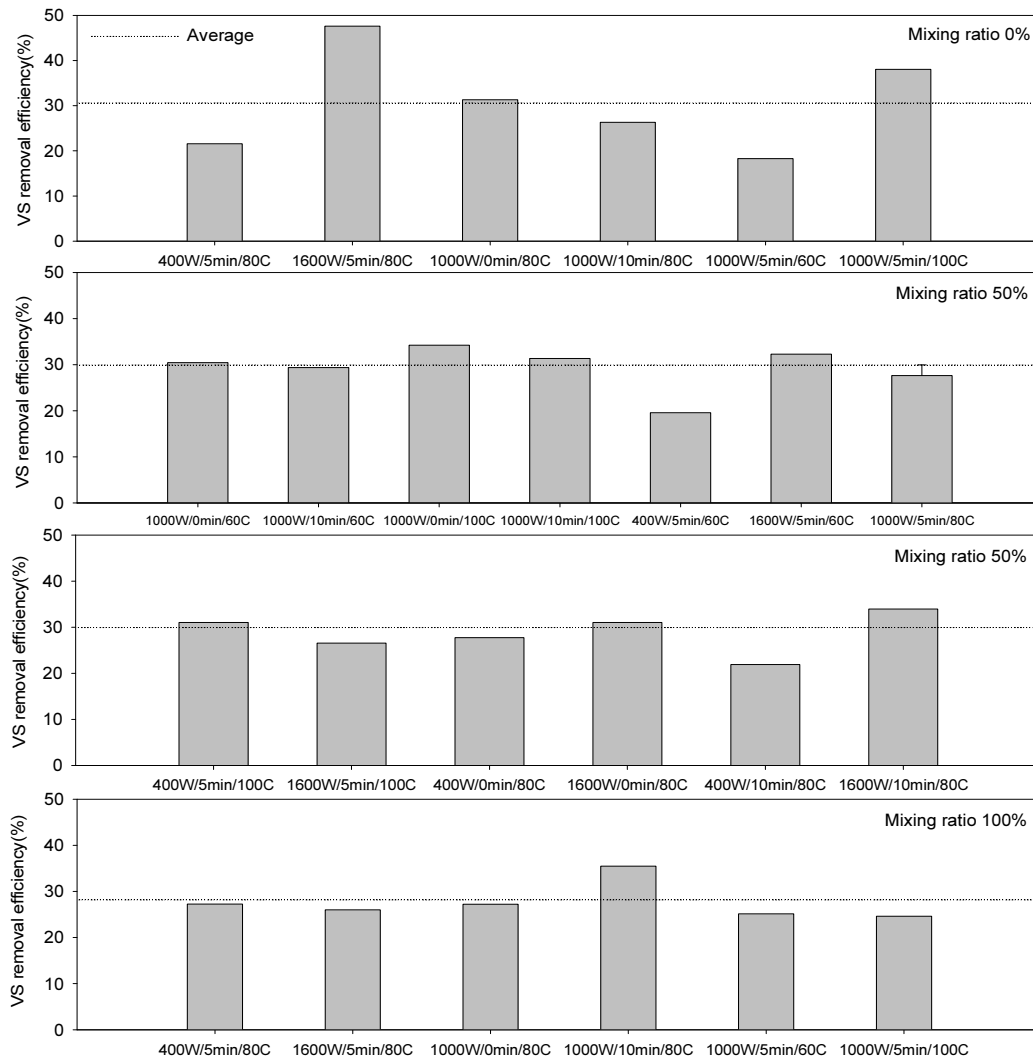


Fig. 3 VS removal efficiency at each pretreatment conditions

2. 가스발생량 변화

혐기성소화에 있어 운전기간동안 반응조에서 생성되는 메탄 (CH_4)과 이산화탄소 (CO_2)는 중요한 인자이다. BMP test로부터 얻어진 누적 메탄가스 발생량 변화를 혼합비별로 Fig. 4에 나타내었다. 전체적으로 극초단파 전처리에 의한 가용화 효과로 인해 2일 내에 급격한 가스발생이 관찰되었으며, 이때 메탄발생량은 최종 메탄 발생량의 $41 \pm 8\%$ 를 차지하는 것으로 조사되었다. BMP test 결과를 바탕으로 메탄발생량을 종속변수로 하여 독립변수들의 영향을 알아보기 위해 분산분석을 실시하였다 (Table 3). 회귀분석모형은 p -value가 이 모델이 적합함을 보여주고 있으며 ($p < 0.05$, $R^2 = 0.83$), 적용모델의 1차 선형 및 제곱모형이 유의한 값을 나타내는 것으로 분석되었다 ($p < 0.05$). 또한, 적합결여 (lack-of-fit)도 0.239 ($p > 0.05$)로

유의한 수준을 나타내었다. 각 독립변수 중 출력과 전처리온도의 p -value가 유의한 값을 나타내었으며, 특히 전처리온도가 메탄발생에 미치는 영향이 가장 큰 것으로 분석되었다.

누적가스발생량은 혼합비 0%, 출력 1600 W, 유지시간 5분, 온도 80°C 조건에서 $1,052 \text{ mL}$ 로 가장 많이 발생하는 것으로 나타났다. 그러나 발생된 메탄량을 이용하여 메탄수율 ($\text{mL/g VS}_{\text{removed}}$)을 산정한 결과, 메탄수율은 실험계획 시 중심점에 해당하는 혼합비 50%, 출력 1000 W, 유지시간 5분, 온도 80°C 조건에서 최대 $925.7 \text{ mL/g VS}_{\text{removed}}$ (평균 $832.3 \pm 81.1 \text{ mL/g VS}_{\text{removed}}$)로 가장 많이 발생하는 것으로 나타났으며 (Table 4), 전체적으로 $383.7 \sim 925.7 \text{ mL CH}_4/\text{g VS}_{\text{removed}}$ ($571 \sim 1,380 \text{ mL biogas/g VS}_{\text{removed}}$)의 범위로 산정되었다. 이 값은 하수슬러지 혐기성소화 효율을 평가한 연구 (Park et al., 2012)에서 산정된

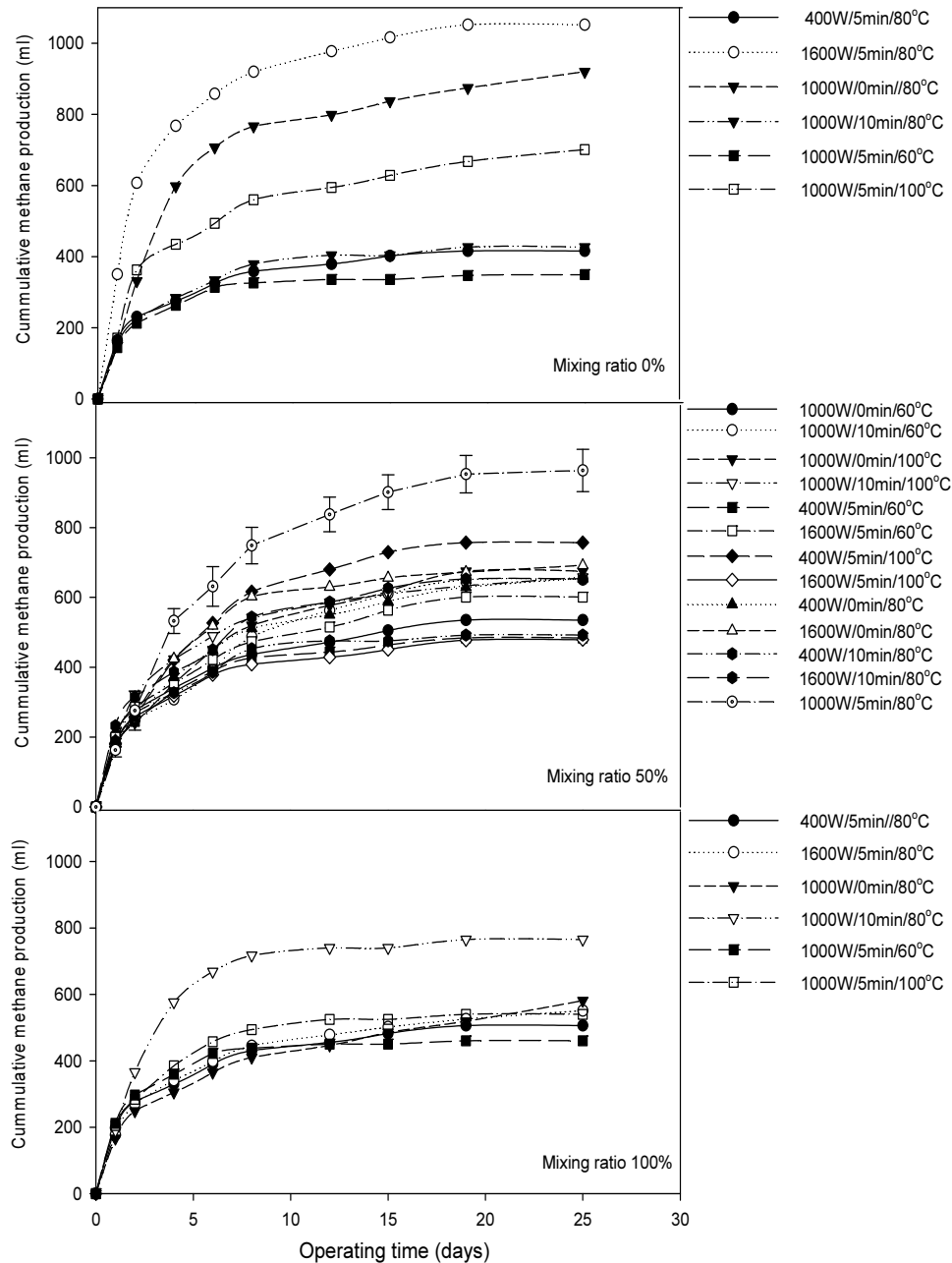


Fig. 4 Cumulative methane production of each pretreatment condition

111.1 mL/g VS_{removed} 보다 3배~8배 이상 높은 것으로 나타났으며, 이는 극초단파 전처리를 통해 가용화율이 높아져 혐기성소화 효율에 영향을 주었기 때문이라 판단된다. 그리고 극초단파 전처리를 이용한 2차 하수슬러지의 혐기성소화 효율 증진 연구를 통해 Park (2007)은 BMP test로부터 218~301 mL/g VS_{removed} 의 메탄수율을 도출하였으며, Eskicioglu et al. (2007b)은 평균 600 ± 70 mL/g VS_{removed} 의 메탄수율 값을 보였다. 본 연구에서는 2차 하수슬러지의 경우 384~460 mL/g

VS_{removed} 의 메탄수율을 보여 기존 연구 결과와 유사한 범위 내에 있는 것으로 나타났다.

본 연구에서 최대 메탄수율을 보인 중심점 (혼합비 50%, 출력 1000 W, 유지시간 5분, 온도 80°C)의 메탄수율 값인 평균 832.3 ± 81.1 mL/g VS_{removed} 은 2차 슬러지를 이용한 연구결과보다 높은 값을 보였는데, 이는 생분해도가 높은 1차슬러지와 2차슬러지를 혼합하여 사용했기 때문인 것으로 판단된다 (Eskicioglu et al., 2007a).

Table 3 Analysis of variance for methane production using full quadratic model

Responses	Source	DF ^a	SS ^b	p value
Methane production	Regression	14	683416	0.008
	Linear	4	176005	0.031
	Mixing ratio (%)	1	5742	0.493
	Power (W)	1	55883	0.048
	Holding time (min)	1	8065	0.418
	Temperature (°C)	1	106314	0.010
	Square	4	329863	0.003
	Mixing ratio*Mixing ratio	1	192238	0.001
	Power*Power	1	151928	0.003
	Holding time*Holding time	1	116867	0.008
	Temperature*Temperature	1	186709	0.002
	Interaction	6	177547	0.077
	Mixing ratio*Power	1	38220	0.093
	Mixing ratio*Holding time	1	114582	0.008
	Mixing ratio*Temperature	1	18428	0.229
	Power*Holding time	1	3788	0.576
	Power*Temperature	1	2256	0.666
	Holding time*Temperature	1	272	0.880
	Residual error	12	137834	
	Lack-of-Fit	10	130495	0.239
	Pure error	2	7339	
	Total	26	821250	

^a DF: Degree of freedom, ^b SS: Sum of squares

Table 4 Box-Behnken design and methane yield at sludge mixing ratio, microwave power, holding time and temperature

No.	Mixing ratio (%)	Power (W)	Holding time (min)	Temperature (°C)	Methane yield (mL/g VS _{removed})
1	0	400	5	80	504.5
2	100	400	5	80	384.1
3	0	1600	5	80	506.6
4	100	1600	5	80	434.3
5	50	1000	0	60	428.8
6	50	1000	10	60	513.1
7	50	1000	0	100	433.1
8	50	1000	10	100	485.1
9	0	1000	0	80	849.5
10	100	1000	0	80	438.7
11	0	1000	10	80	458.6
12	100	1000	10	80	425.6
13	50	400	5	60	690.0
14	50	1600	5	60	390.5
15	50	400	5	100	610.4
16	50	1600	5	100	448.8
17	0	1000	5	60	526.9
18	100	1000	5	60	383.7
19	0	1000	5	100	492.7
20	100	1000	5	100	459.9
21	50	400	0	80	558.1
22	50	1600	0	80	471.9
23	50	400	10	80	521.9
24	50	1600	10	80	412.2
25	50	1000	5	80	832.3 ± 81.1 ^a

^a Center point, replicated three times and response presented average value

3. 메탄수율 최적화

Box-Behnken 실험설계에 의해 계획된 BMP test 결과를 바탕으로 메탄수율을 종속변수로 하여 소화효율에 영향을 주는 4가지 독립변수들의 영향에 따른 추정 모델식을 얻기 위해 통계프로그램인 Minitab을 이용해 반응표면분석을 실시하였다. 실험 결과를 바탕으로 1차식 모델 (선형)을 적용하여 산출된 결과는 식 (2)와 같으며, 여기서, X_1 은 혼합비 (%), X_2 는 출력 (W), X_3 는 유지시간 (min) 그리고 X_4 는 전처리 온도 ($^{\circ}\text{C}$)를 나타낸다.

$$Y(\text{methane yield}) = 714 - 1.4X_1 - 8.4 \times 10^{-1}X_2 - 6.1X_3 - 1.3 \times 10^{-2}X_4 \quad (2)$$

식에 적용된 각 계수값과 1차 모델 (선형)의 적합성을 살펴본 결과, 각 계수의 p-value가 이 모델이 적합하지 않음을 보여 주었으며 ($p > 0.05$), 1차 선형모델의 결정계수 (coefficient of determination, R^2) 역시 17%로 낮아 2차 모델로 분석하였다. 2차 회귀 모형 (quadratic model)의 분석결과에서도 상호작용이 메탄발생량과 유의하지 않은 변수들을 소거하여, 최적의 추정모형을 선정하였다. 일부 교호작용에 의해 적합하지 않은 항을 제거하여 최적의 모형을 추정한 결과 적용모델의 1차 선형, 교호작용 및 제곱모형이 전체적으로 유의한 값을 나타내는 것으로 분석되었으며 ($p < 0.05$, $R^2 = 0.80$), 적합결여 (lack-of-fit)도 0.550 ($p > 0.05$)으로 유의한 수준을 나타내었다 (Table 5). 여기서, Lack of fit이라 함은 변수 X와 Y사이의 함수관계를 단순회귀모형으로 표현하는 것이 적절한지를 검정하는 것으로 0과 1 사이의 값을 가지며 95% 신뢰 구간에서 p-value가 0.05보다 크면 모형이 적절하다는 의미를 나타낸다.

Table 5 Analysis of variance for methane yield using full quadratic model after revision

Responses	Source	DF ^a	SS ^b	p value
Methane yield	Regression	9	440934	0.001
	Linear	4	96503	0.042
	Square	4	308748	0.000
	Interaction	1	35683	0.046
	Residual error	17	130318	
	Lack-of-Fit	15	117146	0.550
	Pure error	2	13172	
	Total	26	571252	

^a DF: Degree of freedom, ^b SS: Sum of squares

또한, 인자의 제곱 값이 0.000으로 ($p < 0.05$) 유의함을 나타내고 있으므로 예측모형은 선형이 아닌 곡면을 포함하고 있다는 것을 알 수 있다. 분석결과로 얻은 계수를 이용하여 극초단파 전처리 효과에 따른 메탄수율을 잘 표현하는 식 (3)과 같은 회귀모형식을 도출하였다.

$$Y(\text{methane yield}) = -2,508.9 + 3.8X_1 + 8.5 \times 10^{-1}X_2 + 38.8X_3 + 70.4X_4 - 7.0 \times 10^{-2}X_1^2 - 4.6 \times 10^{-4}X_2^2 - 6.4X_3^2 - 4.4 \times 10^{-1}X_4^2 + 3.8 \times 10^{-1}X_1X_3 \quad (3)$$

그리고 모델의 적정성을 판단하기 위해 잔차그래프를 나타내었다 (Fig. 5). 잔차그래프 분석결과에서도 2차 모형과 실험값과의 잔차가 어떠한 형식이나 경향이 나타나지 않음을 보여 각 실험점 간의 영향이 없는 것으로 분석되었다.

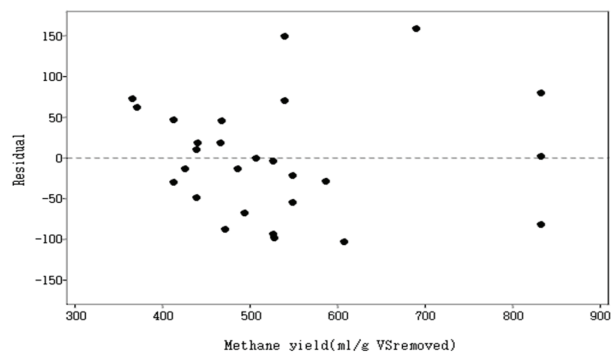


Fig. 5 Residual plots of the quadratic model for methane yield

최종적으로 도출한 식을 적용하여 각 조건에 따른 2차원 등고선도 및 3차원 반응표면도를 Fig. 6와 7에 나타내었으며, 4인자에 의한 메탄수율 최적화를 실시한 결과, 메탄수율을 위한 최적조건은 혼합비 38.4%, 출력 909.1 W, 유지시간 4.1 분, 전처리 온도 80 $^{\circ}\text{C}$ 일 때로 847 mL/g VS_{removed}의 메탄수율을 얻을 수 있을 것으로 예측되었다.

IV. 결론

본 연구에서는 극초단파 전처리를 통한 하수슬러지의 메탄 생성 효율을 평가하고자 하였으며, 회분식 실험 (BMP test)를 통해 소화효율을 평가하여 메탄수율을 높이기 위한 최적 전처리 조건을 도출하였다. BMP test를 이용하여 혼합비, 극초단파 출력, 유지시간 및 전처리온도 조건변화에 따른 소화효율을 평가한 결과 혼합비 0%, 극초단파 출력 1600 W, 유지시

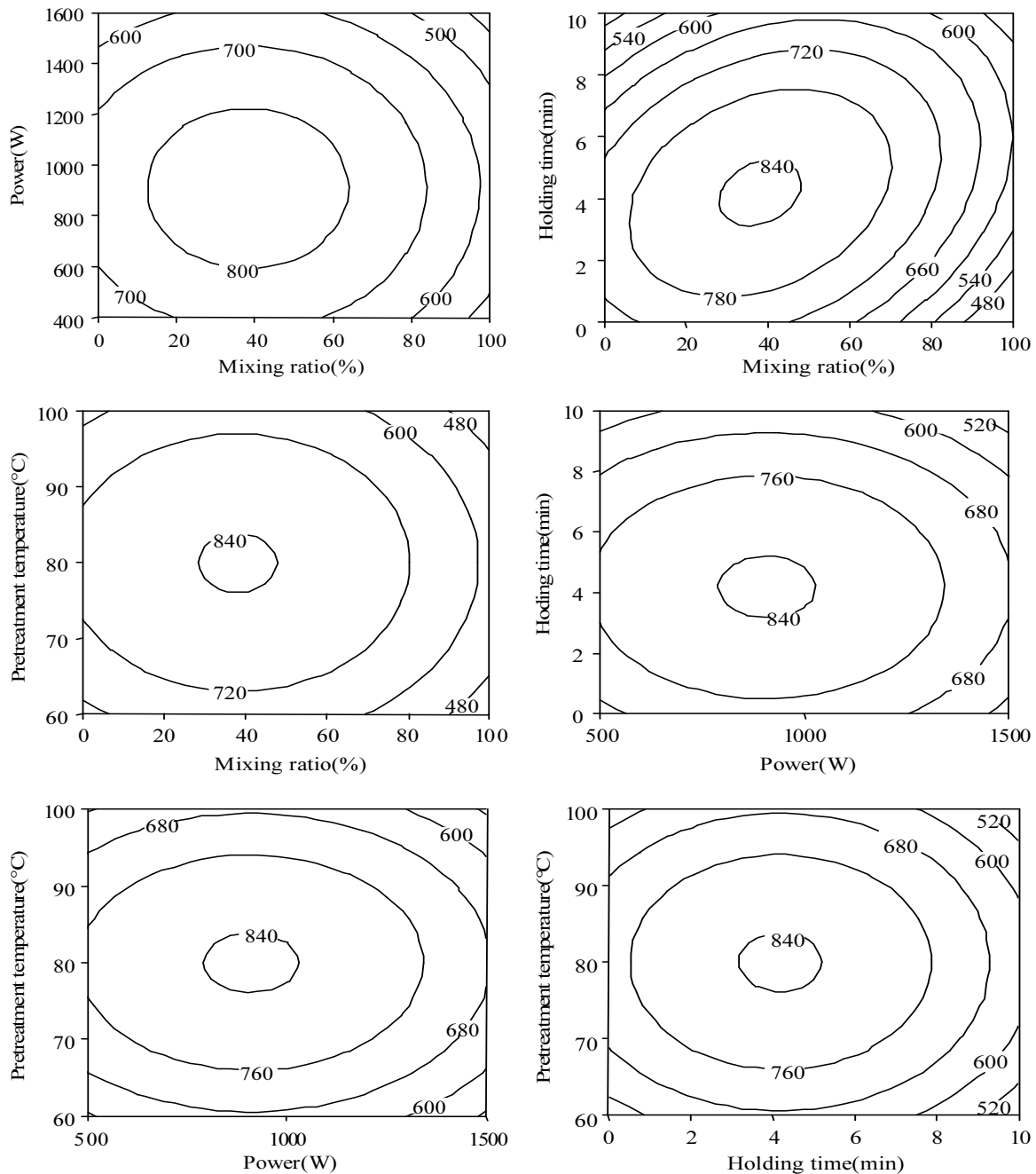


Fig. 6 Two-dimensional contour plot of the quadratic model for methane yield degree of sludge with respect to pretreatment conditions of mixing ration, power, holding time and pretreatment temperature within the design boundaries

간 5 min 그리고 전처리 온도 80°C에서 최대 48% VS 제거율을 보였으며, 메탄발생량은 실험계획 시 중심점에 해당하는 혼합비 50%, 극초단파 출력 1000 W, 유지시간 5 min 그리고 전처리 온도 80°C 조건에서 평균 832.3 ± 81.1 mL/g VS_{removed}로 나타났다. Box-Behnken 실험설계에 의해 계획된 BMP test 결과를 바탕으로 메탄수율을 종속변수로 하여 소화효율에 영향을 주는 4가지 독립변수 ((혼합비 (X_1), 극초단파 출력 (X_2),

유지시간 (X_3), 전처리온도 (X_4))들의 영향에 따른 추정 모형을 얻기 위해 반응표면분석을 실시한 결과 Y (methane yield) = $-2,508.9 + 3.8X_1 + 8.5 \times 10^{-1}X_2 + 38.8X_3 + 70.4X_4 - 7 \times 10^{-2}X_1^2 - 4.6 \times 10^{-4}X_2^2 - 6.4X_3^2 - 4.4 \times 10^{-1}X_4^2 + 3.8 \times 10^{-1}X_1X_3$ 와 같이 극초단파 전처리 효과에 따른 메탄수율을 잘 표현하는 2차 회귀 모형식을 도출하였다. 그리고 최대 메탄수율을 얻기 위한 최적조건은 혼합비 38.4%, 출력 909.1 W,

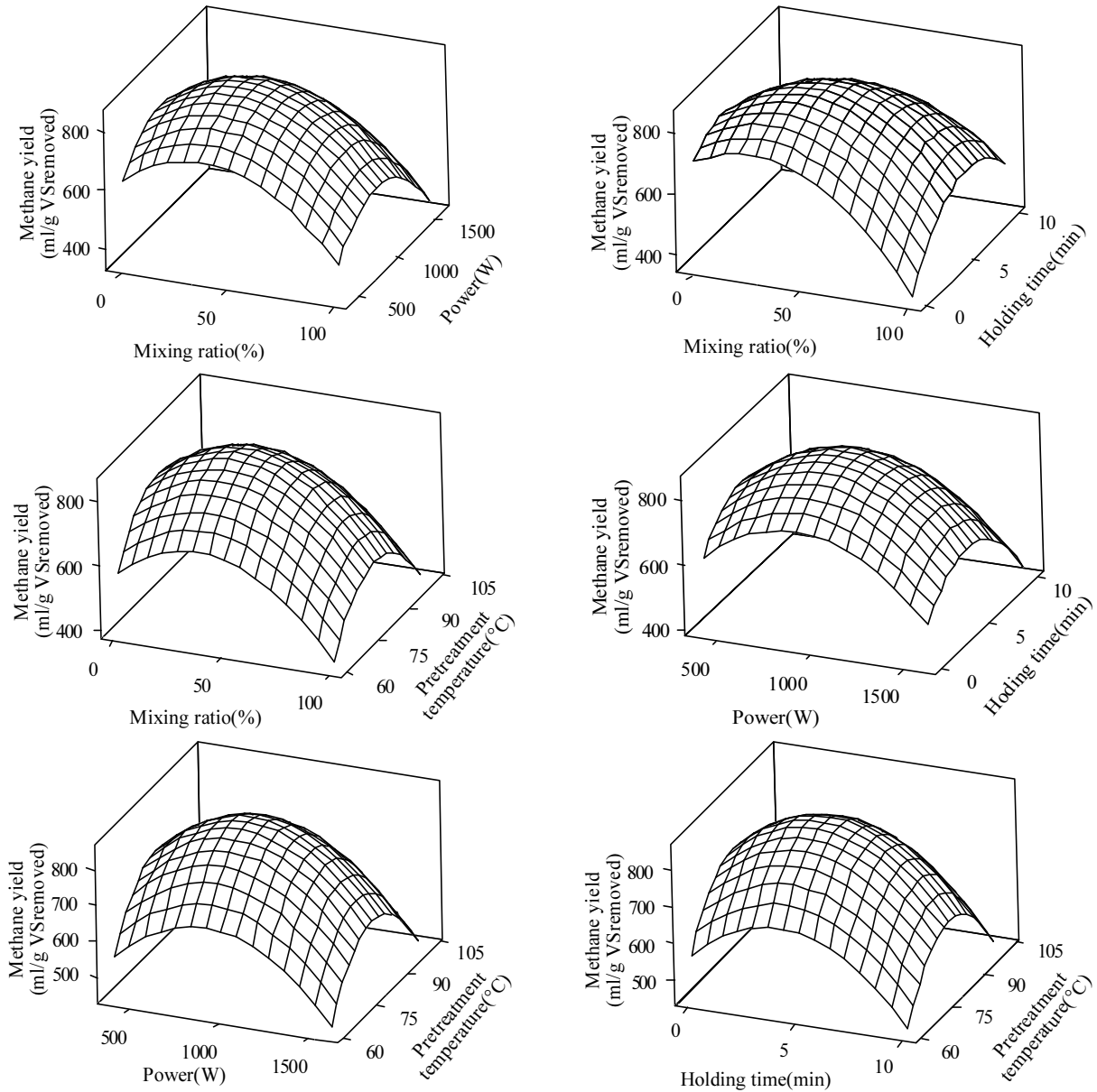


Fig. 7 Three-dimensional contour plot of the quadratic model for methane yield degree of sludge with respect to pretreatment conditions of mixing ratio, power, holding time and pretreatment temperature within the design boundaries

유지시간 4.1 분, 전처리 온도 80℃로, 최대 847 mL/g VS_{removed}의 메탄수율을 얻을 수 있을 것으로 예측되었다. 본 연구를 통해 극초단파 전처리를 적용하여 혐기성소화공정 운전 시 가용화를 증가뿐만 아니라 소화효율의 증가를 도모할 수 있는 것으로 나타났으며, 소화효율의 증진은 소화슬러지 감량화와도 직결되므로 슬러지 처리 비용 경감 등 경제적 효과와 메탄발생으로 인한 대체에너지로서의 역할을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “표토보전관리기술개발사업 (2019002820003)”으로 지원을 받아 연구되었음.

REFERENCES

1. APHA, AWWA and WEF, 2017. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd ed., American

- Public Health Association, Washington, D.C., USA.
2. Apul, O. G., and F. D. Sanin, 2010. Ultrasonic pretreatment and subsequent anaerobic digestion under different operational conditions. *Bioresource Technology* 101: 8984-8992. doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.128.
 3. Baik, S. J., I. S. Han, I. H. Choi, S. H. Kang, and S. M. Hong, 2014. Research on composting of sewage sludge using dryer facility with indirect heating system. *Journal of Korean Society of Water and Wastewater* 28(3): 299-304 (in Korean). doi:10.11001/jksww.2014.28.3.299.
 4. Cho, I. H., I. B. Ko, and J. T. Kim, 2014. Technology trend on the increase of biogas production and sludge reduction in wastewater treatment plants: Sludge pre-treatment techniques. *Korean Chemical Engineering Research* 52(4): 413-424 (in Korean). doi:10.9713/kcer.2014.52.4.413.
 5. Cho, K. M., and S. E. Oh, 2018. Performance and microbial community evaluation of pilot scale combined with thermophilic and mesophilic of anaerobic digester for sewage sludge. *Journal of the Korean Society of Urban Environment* 18(2): 209-215 (in Korean). doi:10.33768/ksue.2018.18.2.209.
 6. Choi, K. K., S. J. Kim, T. J. Lee, D. W. Park, and W. K. Lee, 2006. Characteristics of biological hydrogen production from sewage sludge treated by optimal solubilization technology. *Korean Journal of Biotechnology and Bioengineering* 21(5): 353-359 (in Korean).
 7. Choi, J. H., S. Y. Jeong, and J. T. Kim, 2019. Evaluation of physical shear pre-treatment and biogas characteristics using mixed sludge. *Journal of Korean Society on Water Environment* 35(4): 362-369. doi:10.15681/KSWE.2019.35.4.362.
 8. Eskicioglu, C., N. Terzian, J. K. Kennedy, L. R. Droste, and M. Hamoda, 2007a. Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Research* 41(11): 2457-2466. doi:10.1016/j.watres.2007.03.008.
 9. Eskicioglu, C., J. K. Kennedy, and L. R. Droste, 2007b. Enhancement of batch waste activated sludge digestion by microwave pretreatment. *Water Environment Research* 79(11): 2304-2317. doi:10.2175/106143007X184069.
 10. Garud, S., I. Karimi, and M. Kraft, 2017. Design of computer experiments: A review. *Computers & Chemical Engineering* 106: 71-95. doi:10.1016/j.compchemeng.2017.05.010.
 11. Henson, T. L., J. E. Schmidt, I. Angelidaki, E. Marca, J. I. C. Jensen, H. Mosbak, and T. H. Christensen, 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Management* 24(4): 393-400. doi: 10.1016/j.wasman.2003.09.009.
 12. Jeon, Y. U., H. N. Choi, Y. J. Chung, and S. M. Hong, 2003. Pulse power pretreatment of waste activated sludge. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 25(7): 875-882 (in Korean).
 13. Jones, D. A., T. P. Lelyveld, S. D. Mavrofidis, S. W. Kingman, and N. J. Miles, 2002. Microwave heating applications in environmental engineering-a review. *Resources, Conservation and Recycling* 34(2): 75-90. doi: 10.1016/S0921-3449(01)00088-X.
 14. Khayum, N., S. Anbarasu, and S. Murugan, 2018. Biogas potential from spent tea waste: A laboratory scale investigation of co-digestion with cow manure. *Energy* 165: 760-768. doi:10.1016/j.energy.2018.09.163.
 15. Lee, S. M., 2008. Optimal solubilization of waste activated sludge by microwave pre-treatment. Master's Thesis, Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Korea (in Korean).
 16. Lee, S. B., H. S. Jang, and B. H. Yoo, 2018. Preparation of waste cooking oil-based biodiesel using microwave energy: Optimization by Box-Behnken design model. *Applied Chemistry for Engineering* 29(6): 746-752 (in Korean). doi:10.14478/ace.2018.1083.
 17. Lee, C. Y., and S. K. Han, 2019. Effect of substrates on the microbial communities in a microbial electrolysis cell and anaerobic digestion coupled system. *Transactions of Korean Hydrogen and New Energy Society* 30(3): 269-275 (in Korean). doi:10.7316/KHNES.2019.30.3.269.
 18. Li, H., Y. Jin, and Y. Nie, 2009. Application of alkaline treatment for sludge decrement and humic acid recovery. *Bioresource Technology* 100(24): 6278-6283. doi:10.1016/j.biortech.2009.07.022.
 19. Ministry of Environment, 2007. Development of pre-treatment and reduction technology of sludge using microwave (in Korean).
 20. Ministry of Environment, 2017. Sewage statistics (in Korean).
 21. Myers, R. H., and D. C. Montgomery, 2002. *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*, 2nd ed. John Wiley and Sons, Inc, New York.
 22. Owen, W. F., D. C. Stuckey, J. B. Healy, L. Y. Young,

- and P. L. McCarty, 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research* 13(6): 485-492. doi:10.1016/0043-1354(79)90043-5.
23. Park, B. C., 2007. Effect of microwave irradiation on disintegration of municipal secondary sludge for enhancement of anaerobic digestibility. Doctoral dissertation, Department of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science & Technology, Korea.
24. Park, J. K., I. H. Kim, Y. M. Ahn, S. Higuchi, and N. H. Lee, 2012. Assessment of dynamic kinetics and synergistic effect for anaerobic co-digestion of sewage sludge. *Journal of Korea Society of Waste Management* 29(7): 624-633 (in Korean).
25. Park, W. J., J. H. Ahn, and C. K. Lee, 2009. Effect of temperature-increase rate and terminal temperature on the solubilization of sewage sludge using microwave irradiation. *Environmental Engineering Research* 14(1): 48-52. doi: 10.4491/eer.2009.14.1.048.
26. Park, W. J., and J. H. Ahn, 2011. Effects of microwave pretreatment on mesophilic anaerobic digestion for mixture of primary and secondary sludges compared with thermal pretreatment. *Environmental Engineering Research* 16(2): 103-109. doi:10.4491/eer.2011.16.2.103.
27. Tang, B., L. Yu, S. Huang, J. Luo, and Y. Zhuo, 2010. Energy efficiency of pre-treating excess sewage sludge with microwave irradiation. *Bioresource Technology* 101(14): 5092-5097. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.132.
28. Teeradej, N., 2002. Effect of sludge pretreatment by microwave on anaerobic digestion. Master's Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, USA.
29. Toyota, H., T. Asai, and N. Oku, 2017. Process optimization by use of design of experiments: Application for liposomalization of FK506. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 102: 196-202. doi:10.1016/j.ejps.2017.03.007.
30. Vlyssides, A. G., and P. K. Karlis, 2004. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 91(2): 201-203. doi:10.1016/S0960-8524(03)00176-7.
31. Wang, S., F. Chen, J. Wu, Z. Wang, X. Liao, and X. Hu, 2007. Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *Journal of Food Engineering* 78(2): 693-700. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.11.008.
32. Yoon, Y. S., J. G. Kang, J. I. Son, K. H. Kim, and S. Y. Lee, 2015. Possibility study of anaerobic co-digestion on beverage wastewater sludge and food waste leachate. *Journal of Korea Society of Waste Management* 32(4): 357-367 (in Korean). doi:10.9786/kswm.2015.32.4.357.

