

Effects of Hydro-thermal Reaction Temperature on Anaerobic Biodegradability of Piggery Manure Hydrolysate

Ho Kim, and Yong-Woo Jeon^{1*}

Plant Engineering division, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Republic of Korea

¹Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Republic of Korea

(Received: October 20 2015, Revised: October 30 2015, Accepted: November 3 2015)

In order to enhance a biogas production by the hydro-thermal pre-treatment of piggery manure, the effects of hydro-thermal reaction temperature at thermal hydrolysis of piggery manure on the methane potential and anaerobic biodegradability of thermal hydrolysate were analyzed. The increase of hydro-thermal reaction temperature from 170°C to 220°C caused the enhancement of hydrolysis efficiency, and most of organic matters were present in soluble forms. However, the methane potentials (B_u -TCOD) of hydrolysate were decreased from 0.239 to 0.188 $Nm^3 kg^{-1}$ -TCOD_{added} by increasing hydro-thermal reaction temperature from 170°C to 220°C, and also the anaerobic biodegradability (D_{TCOD}) decreased from 74.6% to 58.6% with increase of hydro-thermal reaction temperature. The increase of hydro-thermal reaction temperature from 170°C to 220°C resulted in the decrease of easily biodegradable organic matter content, while persistent organic matter contents increased.

Key words: Piggery manure, Thermal hydrolysis, Anaerobic digestion, Parallel first order kinetics.

Ultimate methane potential and organic biodegradability of thermal hydrolysate.

HTR Temp. [†]	B_u -TCOD [‡]	D_{TCOD} [§]
	$Nm^3 kg^{-1}$ -TCOD _{added}	% (w/w)
170°C	0.239 (0.024)	74.6 (4.29)
180°C	0.219 (0.027)	68.4 (7.19)
190°C	0.194 (0.016)	60.6 (0.51)
200°C	0.198 (0.014)	61.9 (3.36)
210°C	0.186 (0.011)	58.0 (2.05)
220°C	0.188 (0.005)	58.6 (1.09)

[†]Hydro-thermal reaction temperature, [‡]Ultimate methane potential in the basis of added total chemical oxygen demand,

[§]Anaerobic bio-degradability.

*Corresponding author: Phone: +8228601682, Fax: +8228601689, E-mail: ywjeon@gmail.com

[§]Acknowledgement: This research was supported by Advanced Production Technology Development Program, Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs.

Introduction

최근 대기 중 이산화탄소 농도 증가에 따른 기후변화와 화석연료 고갈에 대응하여 신재생에너지에 대한 관심이 증가하고 있는 가운데 혐기소화 기술은 가축분뇨, 음식물쓰레기 등 다양한 유기성 폐자원으로부터 청정에너지를 회수할 수 있는 가장 실행 가능한 기술로 평가받고 있다.

유기성 폐자원으로부터 메탄 (CH₄)을 주성분으로 하는 기체 바이오에너지를 회수하는 혐기소화 기술은 산소가 없는 극도의 환원상태에서 혐기 미생물의 단계적 미생물 화학 반응을 통해 이루어진다. 혐기소화의 미생물화학 반응은 크게 4개의 단계로 구분할 수 있으며, 가수분해 (Hydrolysis), 산생성 (Acidogenesis), 초산생성 (Acetogenesis), 그리고 메탄생성 (Methanogenesis) 단계가 있다. 특히 혐기소화 초기에 진행되는 가수분해 단계는 입자상 또는 교질상의 고분자 유기물을 가수분해하여 용해성의 저분자 유기물로 전화시키는 단계로 오랜 시간을 요하는 반응속도 결정 단계 (Rate determining step)로 알려져 있다 (Van Lier et al., 2008). 따라서 최근에는 혐기소화 이전에 유입 원료의 기계적, 열적, 화학적, 미생물학적 전처리를 통해 가수분해 효율을 높여 전체적인 혐기소화 효율을 증진시키고자 하는 원료의 전처리 기술 연구가 활발히 전개되고 있다. 이에 많은 연구자들이 기계적 분쇄 (Pulverization) (Izumi et al., 2010), 초음파 (Ultrasound) 또는 초단파 (Microwave) (Pilli et al., 2011)를 이용하여 혐기소화 효율을 증진시키는 기계적 전처리 연구와 산염기 처리 (Jhang et al., 2010), 오존 또는 과산화수소 처리 (Carrère et al., 2010)를 통한 화학적 전처리 연구 사례를 보고한 바 있으며, 열적 가수분해 (Thermal hydrolysis)를 이용해 직접 혐기소화하기에 어려움이 있는 고상 (Solid phase)의 바이오매스를 가용화 시키는 열화학 전처리 연구와 이를 통한 혐기소화 효율의 증진 사례를 보고 (Neyens and Baeyens, 2003; Carlsson et al., 2011)한 바 있다.

특히 열화학 전처리 기술은 압력반응기 내에서 고상 바이오매스의 효율적인 가용화가 가능한 기술로 현재 하수 슬러지 혐기소화 분야에서는 상용화가 진행된 기술이다. 그러나 열가수분해에 의한 혐기소화 증진 사례 보고와 반대로 Bougrier et al. (2008)와 Ajandous et al. (2008)는 다양한

고상 슬러지의 열화학적 가수분해 연구에서 열가수분해 반응 온도에 따라 열가수분해액 (Hydrolysate) 중에 혐기소화에 분해 저항성을 가지거나 혐기소화를 저해하는 물질이 생성된다는 보고도 있다. 이러한 상반되는 연구결과에도 불구하고 열가수분해 전처리 기술은 입자상 유기물의 가용화를 통해 혐기소화조의 용량을 감소시키고 메탄의 생산 효율을 증가시켜 혐기소화의 경제성을 크게 향상시킬 수 있다는 장점이 있어 꾸준한 연구가 진행되고 있다.

국내 상용화 보급되고 있는 혐기소화 기술은 주로 습식 (Wet) 혐기소화 기술로 수분함량 10% 이하의 액상 (Liquid) 또는 슬러리 (Slurry) 상태의 원료에 국한하고 있다. 이러한 기술적 한계로 인하여 가축분뇨 혐기소화의 경우 주로 수분함량 95~98% (고형물 함량 2~5%)를 나타내는 양돈 슬러리를 대상으로 혐기소화 기술을 적용하고 있는 상황이다. 유기물의 함량이 낮은 양돈 슬러리의 혐기소화는 메탄생산 효율과 비교하여 상대적으로 대용량의 혐기소화조 용량을 필요로 하고 있어 초기 설치비 과다와 낮은 메탄 생산성으로 경제적 측면에서 문제점이 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 양돈 슬러리의 경제적인 혐기소화를 위한 방법으로 양돈슬러리의 고액분리를 통해 발생하는 고상 분뇨를 열가수분해하고 가용화된 열가수분해액을 혐기소화 하는 방안을 마련하기 위해 고상 양돈분뇨의 열가수분해에서 열화학 반응 온도가 고상 양돈분뇨 열가수분해액의 성상 특성에 미치는 영향과 열가수분해액의 혐기소화 특성을 분석하였다.

Materials and Methods

시험재료 본 연구에서 사용된 시험재료는 경기도 용인에 위치하는 양돈농가 (상시사육두수 3,000두)에서 양돈슬러리를 원심탈수기로 고액분리하여 발생하는 고상 양돈분뇨를 대상으로 하였다. 고상 양돈분뇨의 화학적 특성은 Table 1과 같다.

열가수분해 (Thermal hydrolysis) 열가수분해 반응은 외부 전기 히터 (Heater)에 의해 열원을 공급하는 2 L용량의 밀폐형 회분식 압력반응기에 1 kg의 시료 원물을 정량 투입 후 170~220°C (170, 180, 190, 200, 210, 220°C) 온도

Table 1. Chemical composition of solid piggery manure.

Parameter	Elemental composition					Ash	TS [†]	VS [‡]	TCOD [§]	TN [¶]	NH ₄ ⁺ -N
	C	H	O	N	S						
	----- % (w/w) -----										
Pig manure	43.11	6.20	35.11	1.84	0.48	13.26	25.35 (1.20) [§]	19.25 (0.76)	23.58 (2.13)	1.21 (0.07)	0.15 (0.03)

[†]Total solid, [‡]Volatile solid, [§]Total chemical oxygen demand, [¶]Total nitrogen, [§]Values in parenthesis mean standard deviations.

Table 2. Chemical composition of inoculum.

Parameter	pH	TS [†]	VS [‡]	TCOD [§]	TN [¶]	NH ₄ ⁺ -N	Alkalinity
	-	-----		% (w/v) -----	----- % (w/v) as CaCO ₃		
Inoculum	8.7	4.8 (0.03) [‡]	2.9 (0.04)	4.2 (0.07)	0.8 (0.04)	0.6 (0.03)	1.97 (0.05)

[†]Total solid, [‡]Volatile solid, [§]Total chemical oxygen demand, [¶]Total nitrogen, [‡]Values in parenthesis mean standard deviations.

구간에서 실시하였다. 반응기의 온도는 반응기 내부에 설치한 온도 계측기로 제어하였으며, 운전시간은 승온시간 40분, 반응시간 1시간으로 하였다. 또한 열가수분해 반응기는 반응기 내부온도의 균질화를 위하여 내부에 교반기를 설치하였으며, 반응기의 내부압력은 반응온도별로 발생하는 내부 포화수증기압 조건으로 유지하였다. 열가수분해 반응을 마친 고상 양돈 분뇨 열가수분해액은 정성 여과지 (Qualitative filter paper No. 1, Advantec, Japan)로 여과하여 메탄생산 퍼텐셜 시험에 공시하였다.

메탄생산퍼텐셜 시험 (Biochemical methane potential assay; BMP assay) 메탄생산퍼텐셜 시험에 사용한 접종액 (Inoculum; I)으로 전라북도 정읍에 위치하는 100톤/일 규모 혐기소화시설에서 발생하는 혐기 소화액을 채취하였으며, 채취한 혐기소화액은 2 mm 체를 통과시킨 후, 38°C 항온 배양기에서 배양하여 소화액 중의 이분해성의 유기물과 잔여가스를 충분히 제거하여 접종액으로 사용하였다. 투입 기질 (Substrate; S)은 기질의 휘발성 고형물 (VS; Volatile solid) 함량과 접종액의 휘발성 고형물 함량의 비율 (S/I ratio)이 0.5가 되도록 조절하여 3반복으로 혐기반응기를 준비하였다. 메탄생산퍼텐셜의 측정을 위한 회분식 혐기반응기는 160 mL serum bottle을 이용하였고, 상층부는 N₂ 가스를 충전하여 공기가 없는 상태에서 완전 밀폐시켜 중온 (38°C)에서 90일간 배양하였다. 또한 접종액에서 발생하는 메탄가스를 보정하기 위하여 접종액만을 투입한 3반복의 혐기 반응기를 시료와 동일한 조건에서 바탕시험으로 운영하였다. 시험에 사용한 접종액의 성상은 Table 2와 같다.

회분식 혐기반응기의 바이오가스 발생량 측정은 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스량 측정기를 사용하였으며 (Williams et al., 1996; Beuvink et al., 1992), 발생 바이오가스는 Eq. 1과 같이 온도와 수분을 보정하여 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 건조 가스 부피로 환산하여 누적 메탄생산곡선을 구하였다. Eq. 1에서 $V_{dry\ gas}$ 는 표준상태 (0°C, 1기압)에서의 건조 가스의 부피, T는 반응기의 운전온도, $V_{wet\ gas\ at\ T^{\circ}C}$ 는 반응기 운전온도 (38°C)에서의 습윤 가스의 부피, P는 가스의 부피측정 당시의 대기압, P_T는 T°C에서의 포화수증기압 (mmHg)이며, 본 연구에서는 P를 760 mmHg로 간주하고 P_T는 38°C에서의 포화수증기압으로 계산하였다.

$$V_{dry\ gas} = V_{wet\ gas\ at\ T^{\circ}C} \times \frac{273}{(273 + T)} \times \frac{(P - P_T)}{760} \quad (\text{Eq. 1})$$

혐기적 유기물 분해율 (Anaerobic biodegradability)

본 연구에서는 열가수분해액의 혐기적 유기물 분해율을 총 화학적 산소요구량 (TCOD; Total chemical oxygen demand) 함량을 기준으로 산출하였으며 산출식은 Eq. 2와 같다 (VDI 4630, 2006). Eq. 2에서 D_{TCOD} 는 TCOD 기준 유기물의 분해율 (%), V_{gas} 는 표준상태 (0°C, 1기압) 조건에서 생산된 바이오가스의 부피 (mL day⁻¹), x_{CH_4} 는 메탄의 농도 (% mol/mol), 320은 단위 TCOD당 이론적 메탄생산퍼텐셜 0.350 mL g⁻¹에서 미생물 성장에 따른 TCOD 소비율 약 10% 을 고려한 최대 메탄생산퍼텐셜 (mL g⁻¹-COD_{removed}), $m_{substrate}$ 는 투입 기질의 양 (mL day⁻¹), $TCOD_{substrate}$ 는 투입 기질의 TCOD 농도 (g mL⁻¹)를 의미한다.

$$D_{TCOD}(\%) = \frac{V_{gas} \times x_{CH_4}}{320 \times m_{substrate} \times TCOD_{substrate}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

병렬 1차 반응속도 분석 (Parallel first order kinetics)

본 연구에서는 고상 양돈분뇨 열가수분해액의 반응속도를 분석하기 위하여 병렬 1차 반응속도식 (Eq. 3)을 적용하였다 (Rao et al., 2000; Luna-delRisco et al., 2011; Shin, 2013). 여기서 B_t는 시간 t에서의 메탄생산량 (mL), B_u는 최종메탄생산량 (Ultimate methane production, mL), f_e는 병렬 1차 반응 분배계수 (g g⁻¹), k₁과 k₂는 병렬 1차 반응속도 상수 (Kinetic constant)이다. Eq. 3에서의 상수 k₁, k₂, f_e는 시그마플롯 (SigmaPlot Version 10.0, Systat Software Inc., USA)을 이용하여 메탄생산퍼텐셜 시험에서 얻은 누적 메탄생산 곡선에 Eq. 3을 최적화하여 구하였다.

$$B_t = B_u \left\{ 1 - f_e e^{-k_1 t} - (1 - f_e) e^{-k_2 t} \right\} \quad (\text{Eq. 3})$$

또한 본 연구에서는 병렬 1차 반응속도식을 이용하여 기질의 유기물 특성을 추정하기 위하여 Shin (2013)이 제시한 휘발성 고형물 (VS; Volatile solid) 기준의 유기물 분해특성 추정 모델을 수정하여, 화학적 산소요구량 기준의 유기물

분해특성을 추정하였다. 바이오매스 중 총유기물 (COD_T)은 혐기소화 중 분해성 (Biodegradable) 유기물 (COD_B)과 난분해성 (Non-biodegradable) 유기물 (COD_{NB})로 구성되며 (Eq. 4), 한편 분해성 유기물은 이분해성 (Easily degradable) 유기물 (COD_e)과 쉽게 분해되지 않는 분해저항성 (Persistent) 유기물 (COD_p)로 구분할 수 있다 (Eq. 5). 이때, Eq. 3의 병렬 1차 반응속도식의 f_e 를 이용하여 각각의 병렬 1차 반응에서 분해되는 유기물의 비율을 추정하였다 (Eq. 6).

$$COD_T = COD_B + COD_{NB} \quad (Eq. 4)$$

$$COD_B = COD_e + COD_p \quad (Eq. 5)$$

$$COD_e = f_e \times COD_B, \quad COD_p = (1 - f_e) \times COD_B \quad (Eq. 6)$$

시험분석 (Analysis) 바이오가스의 가스성분분석은 TCD (Thermal conductivity detector)가 장착된 Gas chromatography (Clarus 680, PerkinElmer, USA)를 이용하였다. 컬럼은 HaysepQ packed column (3 mm × 3 m, 80~100 mesh size)을 이용하였으며, 고순도 아르곤 (Ar) 가스를 이동상으로 사용하여 flow 30 mL min⁻¹의 운전 상태에서 주

입부 (Injector) 온도 150°C, 컬럼부 (Column oven) 90°C, 검출부 (Detector) 150°C에서 분석하였다 (Sorensen et al., 1991). 시료의 원소분석은 원소분석기 (EA1108, Thermo Finnigan, CA)를 사용하였으며, 총고형물 (TS; Total solid), 휘발성 고형물 (VS; Volatile solid), 총화학적산소요구량 (TCOD; Total chemical oxygen demand), 용해성 화학적 산소요구량 (SCOD; Soluble chemical oxygen demand), 암모니아태 질소 (NH₄⁺-N), 총질소 (TN; Total nitrogen), 알칼리도 (Alkalinity), 휘발성지방산 (VFA; Volatile fatty acid) 등은 표준분석법 (APHA, 1998)에 따라 3반복으로 수행하였다.

Results and Discussion

열가수분해액의 특성 양돈분뇨 열가수분해액의 구성 원소 특성은 Table 3과 같으며, 열가수분해액의 화학적 성상은 Table 4와 같다. 열가수분해 전 고상 양돈분뇨의 구성 원소 (Table 1)와 비교하면 탄소 (C)의 함량은 열가수분해 전 43.11%에서 열가수 분해 후 45.24~49.94%의 범위로 증가하였으며, 수소 (H), 산소 (O)의 함량은 각각 열가수분해 전 6.20%, 35.11%에서 5.34~5.94%, 25.34~32.19%의 범위로 감소하였다. 열화학 반응 온도에 따른 열가수분해액의 원소구성은 열화학 반응온도의 상승에 따라 탄소의 구성비

Table 3. Elemental composition of thermal hydrolysate.

HTR Temp. [†]	Elemental composition					
	C	H	O	N	S	Ash
	% (w/w)					
170°C	46.68	5.63	31.76	9.48	0.28	6.17
180°C	45.24	5.35	32.19	8.05	0	9.17
190°C	47.14	5.50	27.26	9.82	0	10.28
200°C	47.64	5.44	26.21	9.55	0	11.16
210°C	49.94	5.93	26.30	9.85	0	7.98
220°C	48.99	5.34	25.34	9.74	0.13	10.46

[†]Hydro-thermal reaction temperature.

Table 4. Chemical characteristics of thermal hydrolysate.

HTR Temp. [†]	pH	TS [‡]	§VS	¶TCOD	§SCOD	SCOD /TCOD	[Ⓝ] T-N	NH ₄ ⁺ -N	¶VFAs	Alkalinity
170°C	8.1	4.7	4.2	6.0	5.9	98.3	9.3	2.3	157	6.8
180°C	6.6	4.8	4.0	5.6	5.4	96.4	9.2	2.4	273	4.3
190°C	6.2	4.8	4.1	6.6	6.5	98.5	11.8	2.7	886	6.5
200°C	7.3	4.5	3.9	6.8	6.6	97.1	12.6	3.2	1,017	8.7
210°C	7.7	4.8	4.3	7.6	7.5	98.7	14.0	3.8	1,069	9.3
220°C	7.9	4.2	3.6	7.6	7.4	97.4	13.3	3.8	1,066	9.0

[†]Hydro-thermal reaction temperature, [‡]Total solid, [§]Volatile solid, [¶]Total chemical oxygen demand, [§]Soluble chemical oxygen demand, [Ⓝ]Total nitrogen, [¶]Volatile fatty acids.

는 증가하는 경향을 보여 열가수분해액의 탄소밀도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 상대적으로 산소의 구성비는 감소하였다. 이는 양돈분뇨의 열화학 반응에서 열화학 반응 온도가 상승하면서 유기물의 가수분해 (Hydrolysis)와 함께 유기물의 탄화 (Carbonization) 반응이 촉진되면서 구성 유기물의 탄소밀도가 증가하는 것으로 보고되고 있다 (Kim, 2012; Oliveira et al., 2013). 열가수분해액의 TCOD 함량은 열화학 반응 온도 170°C에서 6.0 g L⁻¹, 170 °C에서 5.6 g L⁻¹로 감소하였다가 180°C부터 220°C까지 6.6 g L⁻¹에서 7.4 g L⁻¹로 증가하였으며, SCOD 함량도 TCOD 함량의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 특히 전체 열화학 반응 온도에서 열가수분해액의 TCOD/SCOD는 96.4~98.7%의 범위를 보여 열가수분해액 유기물의 대부분이 용해성 유기물의 형태로 존재하였다. 또한 총질소, 암모니아성 질소, 휘발성 지방산은 열화학 반응 온도의 상승과 함께 증가하는 경향을 보여 열화학 반응 온도의 상승은 유기물의 가수분해를 촉진하는 것으로 판단된다.

메탄생산퍼텐셜 (Ultimate methane potential; B_u) 고 상 양돈분뇨 열가수분해액의 누적 메탄퍼텐셜곡선은 Fig. 1에 나타내었으며, 열화학 반응 온도별 메탄생산퍼텐셜과 유기물 분해율은 Table 5에 나타내었다. 열화학 반응 온도의 상승에 따라 양돈분뇨 열가수분해액의 메탄생산퍼텐셜은 170°C, 0.24 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}에서 220°C, 0.19 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}로 꾸준히 감소하였으며, TCOD 기준으로 산출한 유기물의 분해율 (D_{TCOD})은 170°C 68.2%에서 220°C 53.6%로 열화학 반응 온도의 상승에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. Kim (2012)은 도계가공장 폐수슬러지의 열가수분해에서 180°C의 열화학 반응 온도에서 0.25 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}의 메탄생산퍼텐셜을 보였으며, 200°C의 열화학 반응 온도에서는 0.20 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}로 낮아지고, 220°C에서는 0.15 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}로 더욱 감소하는 연구결과를 보고하였다. 이는 본 연구에서 나타난 연구결과와 유사한 결과로서 열가수분해 반응에서 열화학 반응 온도의 상승은 반응물의 가용화도는 증가시키나 가용화된 물질의 메탄생산 효율은 낮아지는 특성을 보였다. 또한 Mottet et al. (2009)도 유기성 슬러지의 열가수분해에서 165°C 열화학 반응 온도가 0.215 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}의 메탄생산 퍼텐셜을 나타낸 반면, 220°C의 열화학 반응 온도는 0.142 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}의 메탄생산퍼텐셜을 나타내었고, 유기물의 분해율도 165°C 열화학 반응에서 56%를 나타낸 반면 220°C 열화학 반응에서는 41%로 감소하였다고 보고한 바 있다. 이렇게 유기물의 열가수분해 반응에서 열화학 반응 온도의 상승이 가용화된 유기물의 메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율을 감소시키는 것은 고온, 고압의 조건에서 마이야르 (Maillard) 반응에 의해 질소 화합물과 탄수화물이 반응하

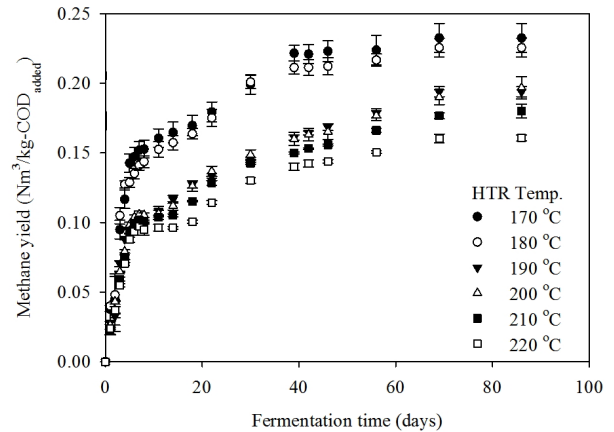


Fig. 1. Cumulative methane production curve of the thermal hydrolysate produced in different hydro-thermal reaction temperature (HTR temp. means a hydro-thermal reaction temperature).

Table 5. Ultimate methane potential and organic biodegradability of thermal hydrolysate.

HTR Temp. [†]	B _u -TCOD [‡]	D _{TCOD} [§]
	Nm ³ kg ⁻¹ -TCOD _{added}	% (w/w)
170°C	0.239 (0.024)	74.6 (4.29)
180°C	0.219 (0.027)	68.4 (7.19)
190°C	0.194 (0.016)	60.6 (0.51)
200°C	0.198 (0.014)	61.9 (3.36)
210°C	0.186 (0.011)	58.0 (2.05)
220°C	0.188 (0.005)	58.6 (1.09)

[†]Hydro-thermal reaction temperature, [‡]Ultimate methane potential in the basis of added total chemical oxygen demand, [§]Anaerobic bio-degradability.

여 멜라노이드인 (Melanoidine)이라는 분해저항성을 지니는 물질을 생성하기 때문이라는 보고 (Martins et al., 2001; Bougrier et al., 2008)가 있다. 이러한 분해저항성 물질의 생성은 절대적인 고온·고압 조건에서만 생성되는 것은 아니며, 열가수분해 반응기의 운전에 있어서 빠른 승온시간 또는 승온속도, 반응기 내 불균일한 교반 효율로 인하여 생성되는 정도에 차이가 있을 것으로 생각된다.

반응속도론에 따른 유기물의 구성 추정 (Parallel first order kinetics) 본 연구에서 Fig. 2는 병렬 1차반응속도식을 이용하여 누적 메탄생산곡선에 최적화된 결과를 나타내고 있으며, 병렬 1차반응속도식의 최적화를 통해 유기물의 구성 특성을 추정한 결과 Table 6과 같다. 병렬 1차 반응속도식은 기본적으로 서로 다른 반응속도를 가지는 두 가지 종류의 유기물에 대하여 각각의 1차 반응속도를 조합하여 해석하는 반응속도식이다. 따라서 f_e 는 분해반응속도를 달리 하는 두 종류의 반응물을 구분하는 분배계수로서 정의할 수 있으며, 본 연구에서 f_e 는 열화학 반응 온도가 170°C에서

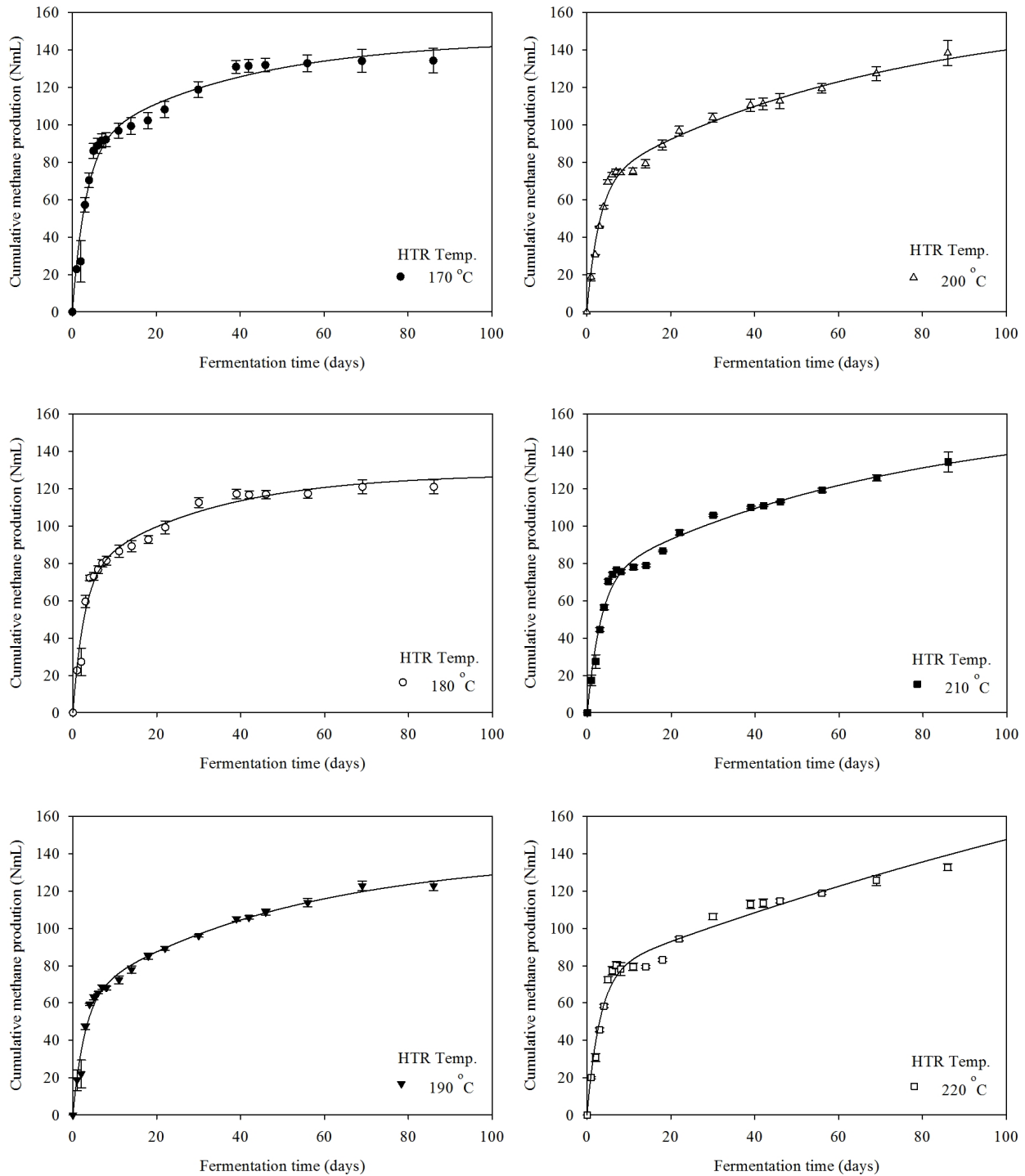


Fig. 2. The optimization curves of cumulative methane production curve by the parallel first order kinetic equation (HTR temp. means a hydro-thermal reaction temperature).

220°C로 상승함에 따라 0.59에서 0.26으로 지속적으로 감소하는 특성을 보였다. 또한 병렬 1차 반응속도식에서 열화학 반응 온도의 상승은 반응속도상수 k_2 에서 뚜렷한 감소를 나타내었다. 병렬 1차 반응속도식의 최적화를 통해 산출한 f_e 를 Eq. 6에 대입하여 구한 유기물의 구성은 TCOD를 100%로 보았을 때, 이분해성 유기물의 분포를 나타내는 COD_e 는 열화학 반응 온도 170°C에서 45.6%를 나타내었으며, 열화

학 반응 온도의 상승과 함께 감소하여 220°C에서는 20.5%를 나타내었다. 또한 분해저항성을 지니는 유기물의 분포를 나타내는 COD_p 는 170°C에서 210°C까지는 29.0~39.6%의 범위를 보였으며, 220°C에서 57.1%로 급격히 증가하는 특성을 보였다. 난분해성 유기물을 나타내는 COD_{NB} 의 경우 열가수분해 반응에서 가용화 되지 않고 남아 있는 수열탄화물이다 (Oliveira et al., 2013). 본 연구에서는 고상 양돈분

Table 6. Model parameters and organic fractions estimated by the optimization of Parallel first-order kinetics model in the thermal hydrolysate of solid piggery manure.

HTR Temp. [†]	Parameters				Organic fractions		
	f_c^{\ddagger}	k_1^{\S}	k_2	$R^{2\parallel}$	COD _B [§]		COD _{NB} [□]
					COD _e [∫]	COD _p [∩]	
					----- % (w/w) -----		
170°C	0.59	0.316	0.027	0.970	45.6	31.1	23.3
180°C	0.57	0.376	0.033	0.976	38.0	29.0	33.0
190°C	0.45	0.347	0.020	0.987	28.8	35.4	35.8
200°C	0.43	0.341	0.015	0.987	29.3	39.6	31.1
210°C	0.45	0.317	0.014	0.987	28.3	35.2	36.5
220°C	0.26	0.321	0.004	0.982	20.5	57.1	22.4

[†]Hydro-thermal reaction temperature, [‡]Distribution coefficient of the Parallel first order kinetics, [§]Kinetic constant, [∥]Regression coefficient in the optimization of Parallel first order kinetics, [§]Biodegradable chemical oxygen demand, [∫]Easily biodegradable chemical oxygen demand, [∩]Persistent chemical oxygen demand, [□]Non-biodegradable chemical oxygen demand.

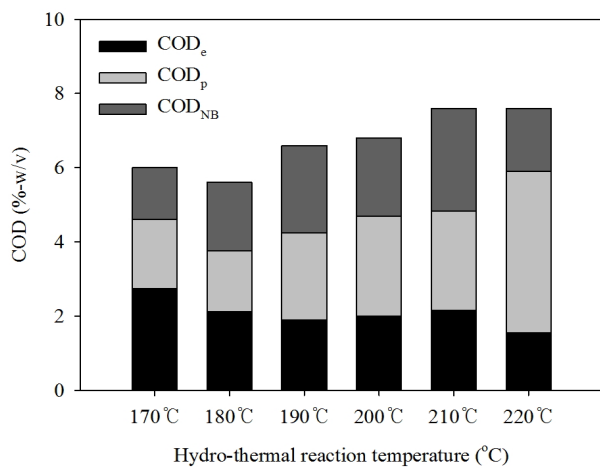


Fig. 3. The COD fractions of thermal hydrolysate, which estimated by the optimization of parallel first-order kinetics model (COD_e means a easily biodegradable chemical oxygen demand, COD_p means a persistent chemical oxygen demand, COD_{NB} means a non-biodegradable chemical oxygen demand).

뇨의 열가수분해 후 생성된 대부분의 수열탄화물을 여과하였으나 여과지를 통과한 수열탄화물은 열화학 반응 온도 170°C에서 약 23.3%로 나타났으며 열화학 반응 온도의 상승과 함께 증가 경향을 나타내다가 220°C에서는 22.4%로 크게 감소하였다. 이러한 결과는 열화학 반응 온도가 유기물의 가용화뿐만 아니라 가용화 되지 않고 잔류하는 수열탄화물의 입자 크기에도 영향을 주는 것으로 판단된다. Fig. 3은 열화학 반응 온도별 열가수분해액 중의 TCOD의 유기물 구성 분포를 나타내고 있다. 이분해성의 유기물을 나타내는 COD_e는 열화학 반응 온도 170°C에서 2.74%, 180°C에서 2.13%, 190°C에서 1.90%, 200°C에서 1.99%, 210°C에서 2.15%, 그리고 220°C에서 1.56%로 나타나 전체적으로 열화학 반응 온도가 상승함에 따라 COD_e는 감소하는 경향을 나타내었다. 또 분해저항성 유기물을 나타내는 COD_p는 열화

학 반응 온도 170°C에서 1.87%, 180°C에서 1.62%, 190°C에서 2.34%, 200°C에서 2.69%, 210°C에서 2.67%, 그리고 220°C에서 4.34%로 나타나 전체적으로 열화학 반응 온도가 상승함에 따라 COD_p는 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 COD_p는 220°C의 열화학 반응 온도에서 급속한 증가를 나타내었다. Shin (2013)은 병렬 1차 반응속도식을 활용하여 다양한 농산 부산물의 유기물 구성을 분석하면서 빠른 반응 속도를 지니는 유기물과 상대적으로 느린 반응 속도를 지니는 유기물로 구분하고 빠른 1차 반응속도식으로 해석 가능한 유기물을 이분해성 유기물 (COD_e)로 정의하고, 상대적으로 느린 반응속도식으로 해석 가능한 유기물을 분해저항성 유기물 (COD_p)로 정의하고 있다. 이는 누적 메탄생산곡선에서의 메탄생산 특성을 병렬 1차 반응속도식의 수학적 해석에 의한 것으로 상대적으로 빠르게 분해되는 유기물과 상대적으로 느리게 분해되는 유기물의 구성을 분석한 것이다. 따라서 본 연구에서 도출한 결과는 각각의 열화학 반응에서 생산된 이분해성 유기물 (COD_e), 분해저항성 유기물 (COD_p)들의 구조특성이 동일하다는 것을 의미하는 것은 아니다.

Conclusion

본 연구는 양돈분뇨 혐기소화에서 바이오가스 생산 효율을 증진시키기 위하여 양돈분뇨를 열화학적 전처리를 통해 열가수분해하고 열가수분해 산물을 혐기소화하는 방안을 마련하고자 170~220°C의 열화학 반응 온도에서 생산된 양돈분뇨 열가수분해액의 혐기소화 특성을 분석하여 열화학적 전처리 온도가 열가수분해 전처리액의 혐기소화에 미치는 영향을 분석하였다. 양돈분뇨 열가수분해액의 총화학적 산소요구량 (TCOD)은 열화학 반응 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 96.4~98.7%의 유기물이 용해성으로 존재하였다. 양돈분뇨 열가수분해액의 메탄생산과

텐셜은 열화학 반응온도의 상승에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 170°C의 열화학반응 온도에서 0.239 Nm³ kg⁻¹-TCOD_{added}로 가장 높게 나타났다. 또한 열가수분해액의 유기물의 구성은 열화학 반응온도가 상승함에 따라 이분해성 유기물의 함량이 감소하고 분해저항성 유기물의 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 양돈분뇨의 열가수분해에서 열화학 반응온도의 상승은 유기물의 가용화를 증가시키는 반면, 바이오가스 생산 효율은 낮아지는 것으로 평가되었으며, 양돈분뇨의 혐기소화 효율 증진을 위한 최적 열화학 전처리 온도는 170°C로 나타났다. 일반적으로 열화학 전처리 온도가 낮아질수록 유기물의 가용화 효율은 낮아지나, 열가수분해 전처리 과정의 소비 에너지를 줄이기 위한 방안으로 170°C 미만의 열화학 반응온도에서 생산된 열가수분해액의 혐기소화 특성 분석이 요구된다.

References

- Ajandouz, E.H., V. Desseaux, S. Tazi, and A. Puigserver. 2008. Effect of temperature and pH on the kinetics of caramelisation, protein cross-linking and Maillard reactions in aqueous medel systems. *Food chem.* 107:1244-1252.
- APHA (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition. American Public Health Association, Washington, D.C..
- Beuvink, J.M., S.F. Spoelstra, and R.J. Hogendrop. 1992. An automated method for measuring the time course of gas production of feedstuffs incubated with buffered rumen fluid. *Neth. J. Agri. Sci.* 40:401-407.
- Bougrier, C., J.P. Delgenès, and H. Carrère. 2008. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 139:236-244.
- Carlsson, M., A. Lagerkvist, and F. Morgan-Sagastume. 2012. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Manage.* 32(9):1634-1650.
- Carrère, H., C. Dumas, A. Battimelli, D.J. Batstone, J.P. Delgenès, J.P. Steyer, and I. Ferrer. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability : A review. *J. Hazard. Mater.* 108(1-3):1-15.
- Izumi, K., Y.K. Okishio, N. Nagao, C. Niwa, S. Yamamoto, and T. Toda. 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64(7): 601-608.
- Jhang, D., Y. Chen, Y. Zhao, and X. Zhu. 2010. New sludge pretreatment method to improve methane production in waste activated sludge digestion. *Environ. Sci. Technol.*, 44(12):4802-4808.
- Kim, H. 2012. Thermal hydrolysis characteristics of poultry slaughterhouse waste. Ph.D. Thesis, Ajou University, Suwon, Korea.
- Luna-delRisco, M., A. Normak, and K. Orupöld. 2011. Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia. *Agron. Res.* 9(1-2):331-342.
- Martins, S.I.F.S., W.M.F. Jongen, and M.A.J.S. Boekel. 2001. A review of maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends food Sci. Technol.* 11:364-373.
- Mottet, A., J.P. Steyer, S. Déléris, F. Vedrinne, J. Chauzy, and H. Carrère. 2009. Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge. *Biochem. Eng. J.* 46:169-175.
- Neyens, E., and J. Baeyens. 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J. Hazard. Mater.* 98:51-67.
- Oliveira, I., D. Blöhse, and H.G. Ramke. 2013. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 142:138-146.
- Pilli, S., P. Bhunia, S. Yan, R.J. Leblanc, R.D. Tyagi, and R.Y. Surampalli. 2011. Ultrasonic pretreatment of sludge : A review. *Ultrason. Sonochem.* 18(1):1-18.
- Rao, M.S., S.P. Singh, A.K. Singh, and M.S. Sodha. 2000. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: Assessment of ultimate bioenergy production of municipal garbage. *Appl. Energy* 66:75-87.
- Shin, K.S. 2013. Factor analysis of methane production potential from crop and livestock biomass. Ph.D. Thesis, Hankyong National University, Anseong, Korea.
- Sorensen, A.H., M. Winther-Nielsen, and B.K. Ahring. 1991. Kinetics of lactate, acetate and propionate in unadapted and lactate-adapted thermophilic, anaerobic sewage sludge: the influence of sludge adaptation for start-up of thermophilic UASB-reactors. *Micro Biol. Biotechnol.* 34:823-827.
- Van Lier, J.B., N. Mahmoud, and G. Zeeman. 2008. Anaerobic wastewater treatment. In : Henze, M., M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama, and D. Brdjanovic (Eds.). *Biological Wastewater Treatment, Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, London, UK.
- VDI 4630. 2006. Fermentation of organic materials, characterisation of the substrates, sampling, collection of material data, fermentation test. *VDI-Handbuch Energietechnik*.
- Williams, A., M. Amat-Marco, and M.D. Collins. 1996. Phylogenetic analysis of *Butyrivibrio* strains reveals three distinct groups of species within the *Clostridium* subphylum of the gram-positive bacteria. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 46: 195-199.