

음폐수의 열가수분해 최적조건 도출과 생물학적 탈질공정에서 열가용화액의 적용 가능성에 관한 연구

이기희 · 류희구 · 주현종^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
^{*}경기대학교 환경에너지공학과

A Study on Optimum Conditions Derivation on Thermal Hydrolysis of Food Wastewater and the Applicability of the Thermal Solubilization in Biological Denitrification Process

Ki Hee Lee · Hee Gu You · Hyun Jong Joo^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School Kyonggi University

^{*}Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University

(Received 17 February 2015, Revised 9 March 2015, Accepted 9 March 2015)

Abstract

The aim of this research is to derive an optimum operating condition for the thermal solubilization equipment that is employed to increase concentration of soluble organic materials and to assess whether it would be possible to use the waste sludge generated by thermal solubilization reaction as an external carbon source in biological denitrification process. For the purpose, we have constituted a laboratory-size thermal solubilization equipment and have assessed thermal hydrolysis efficiency based on various reaction temperature and reaction time. We have also derived SDNR using the waste sludge generated by thermal solubilization reaction through a batch experiment. As a result of research, the highest thermal hydrolysis efficiency of about 42.8% was achieved at 190°C of reaction temperature and at 90 minutes of reaction time. And when SDNR was derived using the waste sludge, the value obtained was 0.080~0.094 g NO₃⁻-N/g MLVSS·day, showing SDNR that is higher than that obtained by the results of existing researches that used common wastewater as an external carbon source. Accordingly, in view of the fact that food wastes vary quite a bit in characteristics based on the area they are generated from and seasonal change, it seems that a flexible operation of thermal solubilization equipment is required through on-going monitoring of food wastes that are imported to food wastes recycling facilities.

Key words : Food waste, SDNR, Solubilization, Thermal hydrolysis

1. Introduction

런던협약에 의해 하수슬러지, 축산폐기물 및 음식물 탈리 여액의 해양투기가 금지됨에 따라 유기성 폐기물의 전량 육상처리가 요구되고 있으며, 이를 위한 효율적이고 경제적인 처리방안이 필요한 실정이다. 유기성 폐기물 중 바이오 가스 생산성이 뛰어난 음식물류 폐기물은 대부분 사료화 및 퇴비화 등의 방법으로 처리되고 있으며, 일부는 소각 등의 방법으로 처리되고 있다(MOE, 2012). 특히 혐기성 소화는 음식물류 폐기물의 육상처리를 위한 가장 효율적인 처리방법으로 잘 알려져 있으며, 고농도 유기물이 함유된

음식물류 폐기물의 가장 대표적인 처리방법 중 하나이다. 그러나 음식물류 폐기물에는 고농도의 고형물이 함유되어 있어 혐기성 소화효율을 높이기 위해서는 전처리를 통해 일차적으로 고형물을 제거해야 할 필요성이 있다. 혐기성 소화에서 고농도의 고형물 전처리는 다음과 같은 중요한 의미를 갖고 있다. 첫째, 고분자 물질을 저분자 물질로 전환하여 가수분해 시간을 단축시키고, 둘째, 혐기성 소화에 적합한 용존성 유기물 양을 증가하여 바이오가스 생산량을 증가시킨다.

음식물류 폐기물을 이용한 혐기성 소화시설은 국내에서 일부 운영되고 있으나, 메탄가스 발생량이 설계치보다 낮고 운전의 어려움 등 운영상의 문제를 나타내고 있다(Yoon, 2013). 음식물류 폐기물을 대상으로 하는 혐기성 소화의 문제점은 유기물 중 일부만이 분해가 가능하여 운전효율이 낮고, 비교적 반응속도가 느리기 때문에 시설이 큰 부피를 차지하며, 처리수의 오염도가 비교적 높다고 보고되고 있다(Jeon and Nam Kung, 2010). 이에 따라 음식물류 폐기물

[†] To whom correspondence should be addressed.
hjoo@kyonggi.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에 대한 혐기성 소화효율 개선 및 고형물 감량화가 가능한 전처리 기술이 필요하다. 열가용화는 고분자 유기물을 생물학적으로 분해 가능한 저분자 유기물로 전환시킬 수 있는 전처리 기술로 적용되고 있다(Choi et al., 2014). 그러나 열가용화를 이용한 음식물류 폐기물의 효율적인 전처리 연구는 미흡한 실정이며, 음식물류 폐기물을 대상으로 열가용화 장치를 통해 고형물 감량화 및 혐기성 소화효율을 개선할 수 있는 방안이 필요하다.

이러한 가운데 최근 유기성 폐기물의 재이용 분야에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있는 추세이며, 생물학적 탈질에 필요한 외부탄소원으로써 적용이 큰 주목을 받고 있다. 국내의 경우 하수처리장에 유입되는 원수의 유기물 농도가 상대적으로 낮아 생물학적 탈질효율이 낮은 수준이며, C/N ratio에 대한 문제를 보완하기 위해 가장 보편적으로 사용되는 방법으로 메탄올 등 외부탄소원에 의한 C/N ratio를 조절하는 방법이 적용되고 있다. 그러나 약품을 이용한 방법은 경제적 부담으로 인해 정량주입이 어렵기 때문에 유기성 폐기물의 재이용이 부각되고 있는 실정이다(Yoon, 2008).

이에 따라 본 연구의 목적은 음식물류 폐기물에 함유된 고형물을 감량화하여 혐기성 소화에 필요한 용존성 유기물 농도를 증가시키기 위한 최적의 열가용화 장치 운전조건을 도출하는데 있다. 또한 열가용화 반응 후 생성된 열가용화액이 생물학적 탈질공정에서 외부탄소원으로 적용 가능성을 평가하고자 한다.

2. Materials and Methods

본 연구에 사용된 장치는 Lab. scale 열가용화 장치를 이용하였으며, 반응온도 및 시간 등 운전조건에 따른 열가수

분해 효율을 비교하여 최적의 열가용화 장치 운전조건을 도출하였다. 또한 열가용화 반응 후 생성된 열가용화액을 이용하여 조건별 Batch test에 따른 탈질반응을 비교하기 위하여 질산성 질소의 환원율을 MLVSS 농도로 표준화한 비탈질율(Specific Denitrification Rate, SDNR)을 도출하였다.

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 Lab. scale 열가용화 장치는 고온, 고평의 가용화 조건을 구현하기 위해 밀폐형 회분식 반응기를 사용하였다. Lab. scale 열가용화 반응기의 용량은 1 L로 타이며, 온도계, 교반 속도계, 압력계 및 sol valve 등으로 구성되어 있다. 또한 반응시간과 온도를 설정할 수 있으며, 설정온도보다 온도가 증가할 경우 자동으로 온도조절이 가능하도록 제작하였다. 압력은 외부압력의 유입 없이 온도증가에 따른 포화증기압을 이용하였으며, 고온에 의해 열 변형이 발생하지 않도록 열처리가 된 스테인리스 재질의 반응기를 제작하였다. 열가용화액을 이용하여 생물학적 탈질효율을 평가하기 위해 2 L 용량의 회분식 반응기를 이용하였다. Lab. scale 열가용화 장치의 사양을 Table 1에 나타내었으며, 열가용화 반응기 및 회분식 반응기를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 열가수분해 효율 평가

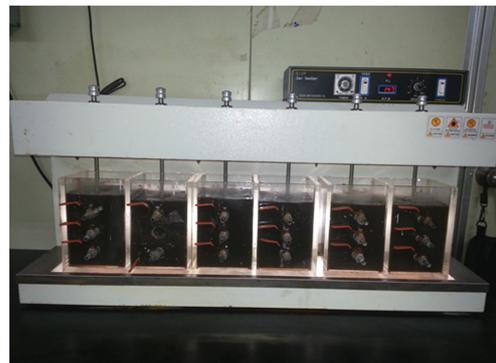
음식물류 폐기물을 대상으로 열가용화 장치의 최적운전 조건을 도출하기 위해 반응온도 140~210°C 범위에서 열가수분해 효율을 평가하였다. 압력은 실험온도 범위에서 음식물류 폐기물이 액상상태에서 반응하도록 외부압력의 유입 없이 온도증가에 따른 포화증기압을 이용하여 실험을 진행하였다. 반응시간에 따른 열가수분해 효율을 비교하기 위해 시간을 30, 60 및 90분으로 구분하였다. Table 2에는 열가수분해 효율을 평가하기 위한 실험조건을 나타내었으며 초

Table 1. Specification of thermal solubilization equipment

Parameter	Condition	Parameter	Condition
Size	100 cm × 50 cm × 45 cm	Controller	Temperature, Timer, RPM
Heater	electric band heater	Material	STS 316
Reactor vol.	1 L	Mixing	0 ~ 300 RPM
Sample vol.	700 mL	Rated voltage	220V / 60Hz / 400w
Design pressure	10 kg/cm ²		



(a) Thermal solubilization reactor



(b) Batch reactor

Fig. 1. Experimental equipment.

Table 2. Experiment conditions of thermal solubilization reactor

Parameter	Condition		
	30	60	90
Time, min	30	60	90
Temperature, °C ^{a)}	140 ~ 210	140 ~ 210	140 ~ 210

a) Temperature : 140, 160, 180, 190, 200, 210°C

기 pH는 10% NaOH (SAMCHUN Chemical, Korea)를 이용하여 pH 7로 조정된 후 실험을 진행하였다. 교반속도는 300 RPM으로 유지하였으며, 반응 종료 후 반응기 내부 온도가 70°C에 도달하면 포화 수증기에 의한 압력을 제거한 후 시료를 채취하여 냉장 보관하였다.

열가용화 장치의 운전조건에 따른 열가수분해 효율을 도출하기 위해 반응온도 및 시간을 조건화하여 고형물의 농도변화 및 가용화 효율을 평가하였다. 음식물류 폐기물에 함유된 입자상 고형물은 가용성 유기성분이 상당량 포함되어 있으며, 열가수분해에 의해 액상으로 용출된다. 열가수분해 효율은 반응초기 TCOD_{Cr} 농도에서 초기 SCOD_{Cr} 농도를 제외한 순 입자상 유기물 (PCOD_{Cr})의 수화·용출 반응에 의해 생성된 용해성 유기물 (SCOD_{Cr}) 농도의 백분율로 나타냈다(식 (1)). 열가수분해 효율은 선행 연구에서 다양한 방법으로 계산되고 있으며, 본 연구에서는 열가수분해 효율 평가에서 가장 보편적으로 사용되는 COD_{Cr} 측정에 의해 계산하였다(Elbeshbishy and Nakhla, 2011; Salsabil et al., 2010). 또한 열가수분해 효율을 뒷받침 할 수 있는 근거로 VSS 감량화를 식이 사용된다(식 (2)). 가용성 물질은 원심분리 후 상등액을 필터로 여과한 부분을 의미한다. 필터 공극크기는 각 연구에 따라 차이가 있으며(Kianmehr et al., 2010), 본 연구에서는 원심분리 후 상등액을 5A filter로 여과하여 분석하였다.

$$\text{Solubilization rate (COD}_{PO}) = (\text{SCOD}_f - \text{SCOD}_i) / (\text{TCOD}_i - \text{SCOD}_i) \times 100 (\%) \quad (1)$$

SCOD_f : 열가용화 후 용존성 유기물
 SCOD_i : 열가용화 전 용존성 유기물
 TCOD_i : 열가용화 전 총 유기물

$$\text{Reduction rate (VSS}_R) = (\text{VSS}_i - \text{VSS}_f) / \text{VSS}_i \times 100 (\%) \quad (2)$$

VSS_f : 열가용화 후 휘발성 고형물
 VSS_i : 열가용화 전 휘발성 고형물

Table 3. Experiment conditions of batch test

Experiment condition					
Vol. L	Mode ^{a)}	NO ₃ ⁻ -N conc. mg/L	React time ^{b)} min	MLSS mg/L	MLVSS/MLSS -
2	1 ~ 4	50	0 ~ 240	3,000	0.8

a) Mode 1 : Methanol

Mode 2 : Thermal solubilized liquid (after 30 min)

Mode 3 : Thermal solubilized liquid (after 60 min)

Mode 4 : Thermal solubilized liquid (after 90 min)

b) React time : 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 min

2.3. 생물학적 탈질공정에서 외부탄소원으로 열가용화액의 이용 가능성 평가

열가용화 반응 후 생성된 열가용화액이 생물학적 탈질공정에서 외부탄소원으로 사용 가능성을 평가하기 위해 Batch test를 실시하였다. 질산성 질소(NO₃⁻-N) 농도 50 mg/L를 기준으로 메탄올(SAMCHUN Chemical, Korea)과 열가용화액을 이용하여 생물학적 탈질효율을 평가하였다. 생물학적 탈질효율 비교를 위한 Batch test 실험조건을 Table 3에 나타냈으며, 반응시간에 따른 질산성 질소의 제거효율과 SDNR을 도출하였다.

Batch test에서 메탄올 주입량은 메탄올 비율을 2.5 mg CH₃OH/mg NO₃⁻-N로 고정하여 탈질에 필요한 유기물 농도를 계산하여 약 0.2 mL씩 주입하였으며, 열가용화액 역시 메탄올 주입량과 동일하게 0.2 mL씩 주입하여 탈질효율을 비교하였다.

2.4. 수질분석방법

열가용화 반응 후 생성된 열가용화액의 유기물 및 고형물 분석은 Standard Methods (APHA, 2005)에 준하여 COD_{Cr}과 Solid를 분석하였으며, Batch test에서 질산성 질소의 분석은 Ultraviolet spectrophotometric screening method (APHA, 2005)를 이용하였다.

3. Results and Discussion

3.1. 음폐수 성상

실험에 사용된 시료는 대형할인 마트에서 발생하는 음식물을 처리하는 음식물 자원화 처리시설에서 파공파쇄 및 선별 등 일차처리를 거친 음폐수를 사용하였다. 음폐수는 그 성상이 고농도를 나타내고 있어 항목별로 총 3차례 분석을 실시하여 평균농도를 구했으며, Table 4에 음폐수 성상을 나타내었다.

음폐수의 성상을 분석한 결과 pH는 최소 3.82에서 최대 4.55로 평균 4.20을 보였으며, TCOD_{Cr}의 경우 최소, 최대 및 평균 농도가 각각 142,125, 265,625 및 202,375 mg/L를

Table 4. Characteristics of food wastewater

Parameter	Food wastewater concentration		
	Min.	Max.	Ave.
pH	3.82	4.55	4.20
TCOD _{Cr} , mg/L	142,125	265,625	202,375
SCOD _{Cr} , mg/L	109,375	156,875	132,375
TSS, mg/L	99,450	115,260	109,080
VSS, mg/L	87,135	110,650	100,930
T-N, mg/L	2,022	4,360	3,257
NH ₃ -N, mg/L	216	536	330
NO ₃ ⁻ -N, mg/L	54	332	210
T-P, mg/L	320	796	570
PO ₄ ³⁻ -P, mg/L	225	705	418
N-hexane, mg/L	12,200	286,000	33,680

* Total measure number : 3 times

나타내었다. SCOD_{Cr}은 109,375~156,875 mg/L 범위에서 평균 132,375 mg/L의 농도를 보였으며, 고형물 농도는 TSS와 VSS를 분석하여 각각 평균 109,080 및 100,930 mg/L의 농도를 나타내었다. 전국 평균 음식물류 폐기물의 성상을 조사한 연구보고서에 의하면 음식물류 폐기물의 pH가 3.89로 산성을 나타내는 것으로 나타났다(MOE, 2013). 음식물류 폐기물의 pH가 대체적으로 낮은 이유는 음식물 폐기물이 분리수거함 내에서 어느 정도 부패가 진행된 후 시료채

취가 이루어져 측정되었기 때문인 것으로 판단된다. Shin et al. (2007)의 연구에서 음식물 탈수여액의 경우 음식폐기물 조성에서 오는 원인뿐만 아니라 수거함에서 체류하는 시간과 보관조건 등 외부환경조건에 의해 수질변화가 있는 것으로 보고하고 있다.

한편 음식물 폐기물에서 발생하는 음폐수는 종류에 따라 성상이 다르게 나타나는 특징이 있다. 과일류의 음폐수에는 N 1.719%, C 45.24%, S 0.131%, H 2.247%의 화학적 조성을 나타낸다. 채소류의 경우 N 3.587%, C 46.40%, S 0.260%, H 1.964%를 보이며, 곡류는 N 4.694%, C 48.42%, S 0.218%, H 3.987%를 나타내었다. 또한 곡류는 C성상이 52.62%로 가장 높은 조성을 보이는 것으로 나타났다.

3.2. 열가용화 장치를 이용한 음폐수의 열가수분해 효율 평가

열적 전처리는 1970년대 초부터 혐기성 소화를 위한 효과적인 전처리 방법으로 일반적인 전처리 온도는 150~200°C이며, 이를 유지하기 위한 압력은 600~2,500 kpa이다. 열가용화의 목적은 유기성 고형물을 미생물이 분해하기 쉬운 형태의 물질로 전환시키는 것으로 열가수분해의 가장 중요한 인자인 반응온도 변화에 따라 열가수분해 효율을 실험실 규모 열가용화 장치를 이용하여 평가하였다. Table 5 및 Fig. 2~4에는 반응시간에 따른 열가수분해 효율을 나타내었다.

Table 5. Results of solubilization and efficiency of thermal hydrolysis with reaction time

Parameter	Reaction time 30 min						
	Influent	140°C	160°C	180°C	190°C	200°C	210°C
pH	4.20	6.32	6.06	5.30	5.21	4.93	4.79
TCOD _{Cr} , mg/L	202,375	196,125	193,625	193,625	184,875	182,375	183,625
SCOD _{Cr} , mg/L	132,375	133,625	136,125	136,125	143,625	141,125	139,875
SCOD _{Cr} increase, mg/L	-	1,250	3,750	3,750	11,250	8,750	7,500
Solubilization, %	-	1.79	5.36	5.36	16.07	12.50	10.71
TSS, mg/L	109,083	107,550	106,533	92,255	69,360	67,233	65,150
VSS, mg/L	100,933	91,833	91,116	79,658	64,010	61,150	59,570

Parameter	Reaction time 60 min						
	Influent	140°C	160°C	180°C	190°C	200°C	210°C
pH	4.20	6.06	6.07	5.49	5.03	4.77	5.17
TCOD _{Cr} , mg/L	202,375	197,375	189,875	187,375	183,992	177,375	177,375
SCOD _{Cr} , mg/L	132,375	134,875	136,125	138,625	151,125	144,875	142,375
SCOD _{Cr} increase, mg/L	-	2,500	3,750	6,250	18,750	12,500	10,000
Solubilization, %	-	3.57	5.36	8.97	26.79	17.86	14.29
TSS, mg/L	109,083	108,050	106,900	84,116	66,300	65,600	61,400
VSS, mg/L	100,933	90,800	88,516	75,650	61,016	59,850	56,900

Parameter	Reaction time 90 min						
	Influent	140°C	160°C	180°C	190°C	200°C	210°C
pH	4.20	5.79	5.16	4.88	5.03	4.57	4.65
TCOD _{Cr} , mg/L	202,375	192,375	187,375	183,625	183,625	174,875	174,875
SCOD _{Cr} , mg/L	132,375	136,125	142,375	147,375	162,375	149,875	121,125
SCOD _{Cr} increase, mg/L	-	3,750	10,000	15,000	30,000	17,500	-
Solubilization, %	-	5.36	14.29	21.43	42.86	25.00	-
TSS, mg/L	109,083	104,567	70,483	66,033	65,816	64,383	59,650
VSS, mg/L	100,933	93,100	65,700	61,566	59,700	59,416	54,250

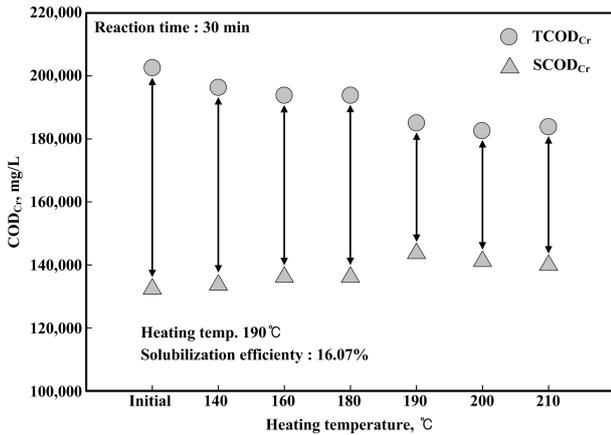


Fig. 2. Thermal hydrolysis efficiency ; reaction time 30 min.

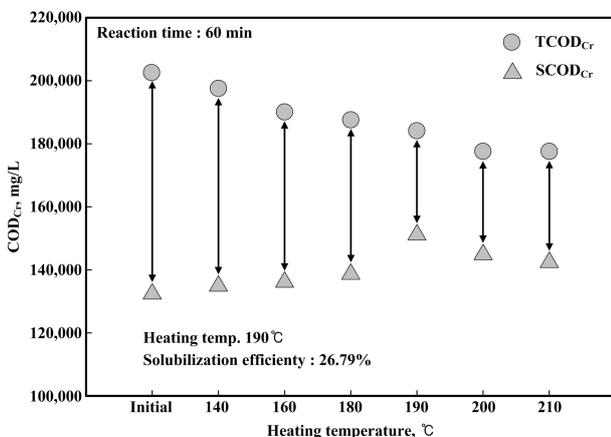


Fig. 3. Thermal hydrolysis efficiency ; reaction time 60 min.

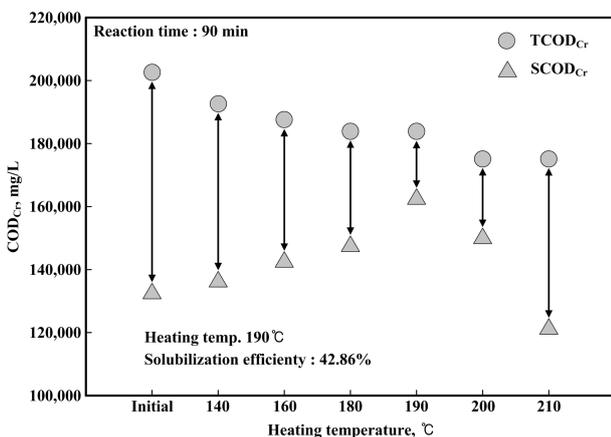


Fig. 4. Thermal hydrolysis efficiency ; reaction time 90 min.

온도별 SCOD_{Cr}의 농도 변화를 확인한 결과 반응시간 30 min에서 각각 1,250, 3,750, 3,750, 11,250, 8,750 및 7,500 mg/L의 용존성 유기물 농도가 증가하는 것을 보였으며, 190°C 조건에서 용존성 유기물이 가장 많이 용출된 것으로 나타났다.

60 및 90 min 동안 열가용화 장치를 운전한 결과 SCOD_{Cr}의 농도는 140~210°C 온도에서 2,500, 3,750, 6,250, 18,750, 12,500 및 10,000 mg/L와 3,750, 10,000, 15,000, 30,000 및

17,500 mg/L가 증가하였으며, 반응시간 30 min과 동일하게 190°C에서 용존성 유기물이 가장 높게 증가하는 경향을 보였다.

반응시간 30, 60 및 90 min에서 열가수분해 효율은 열가용화 장치의 온도가 190°C 일 경우 각각 16.07, 26.79 및 42.86%로 다른 온도조건에 비해 가장 높은 것으로 나타났다. 열가용화 장치의 온도가 증가할수록 열가수분해 효율도 점차 증가하는 경향을 보였으며, 특히 반응시간 90 min에서 최대 열가수분해 효율을 나타냈다.

바이오매스를 저온으로 탄화시킨 연구결과에서 0~150°C의 경우 5%, 200~300°C의 경우 40~90%의 열분해가 발생되고, 200°C에서 탄화과정이 진행된다고 보고하고 있다 (Ercin and Yurum, 2003). 그러나 장치의 온도가 190°C 이상 유지하였을 경우 열가수분해 효율은 감소하는 경향을 보였는데 이는 190°C 이상 고온에서 유기물이 열적산화에 의해 유기물이 제거되어 용존성 유기물이 감소한 것으로 판단된다.

반응시간 및 온도에 따른 고형물 감량화를 평가한 결과 반응시간과 온도가 증가할수록 TSS 제거율이 증가하는 경향을 보였으며, 이는 고온에서 고형물이 열가수분해에 의해 고형물 농도가 감소한 것으로 판단된다. 고온 조건에서 열가수분해가 진행될 경우 혐기성 소화의 방해물질 형성 및 열가수분해 효율이 미미한 것으로 보고되고 있으나, 본 연구의 경우 반응온도 190°C까지는 열가수분해 효율이 증가하는 것으로 확인되었다.

Ruiz-Espinoza et al. (2012)의 하수슬러지를 이용한 열가용화율을 평가한 연구에서 190°C 조건에서 반응시간을 각각 30, 60, 90 min으로 설정하였을 경우 90 min에서 가장 높은 가용화율을 나타내었다고 보고하였으며, Baroutian et al. (2015)의 습식산화 및 열가수분해를 이용한 펄프공장 제지슬러지의 제거 및 변환에 관한 연구에서는 반응온도 220°C에서 20분 만에 50%의 TSS의 제거율을 보였으며, 60분 이후 농도변화가 없다고 보고하였다. Bougrier et al. (2008)은 슬러지 가용화에 관한 연구에서 반응온도 60~210°C에서 반응온도 증가에 따라 가용화율은 선형적으로 증가한다고 보고하였으며, Han et al. (2012)은 고온 및 고압의 반응기를 이용하여 하수슬러지의 반응온도별 열가수분해 반응생성물의 물리·화학적 특성변화 연구를 통해 170~220°C 범위에서 열가수분해를 진행한 결과 200°C에서 가장 높은 효율을 보였다고 주장하였다. 그러나 일부 연구에서는 165°C 조건에서 난분해성 물질이 합성되어 혐기성 소화에 불리한 결과를 초래한다고 보고하였으며, 140~165°C 온도조건에서 유기물 분해효율은 큰 차이가 없다고 보고하고 있다(Wilson and Novak, 2009). 본 연구에서 반응온도가 증가할수록 열가수분해 효율이 증가하는 것으로 나타났으며 이러한 결과는 음폐수 내 고농도 고형물뿐만 아니라 유분성분이 고온에서 분해되었기 때문으로 사료된다. 또한 200°C 이상의 반응온도에서 열가수분해 효율이 감소하는 경향을 보여 기존 연구와 동일한 결과를 도출하였다(Ferguson and Rajan, 1979).

우리나라 음식물류 폐기물 중의 50~60% 정도는 채소와 과일류로 분해가 힘든 리그닌과 셀룰로오스가 다량 함유되

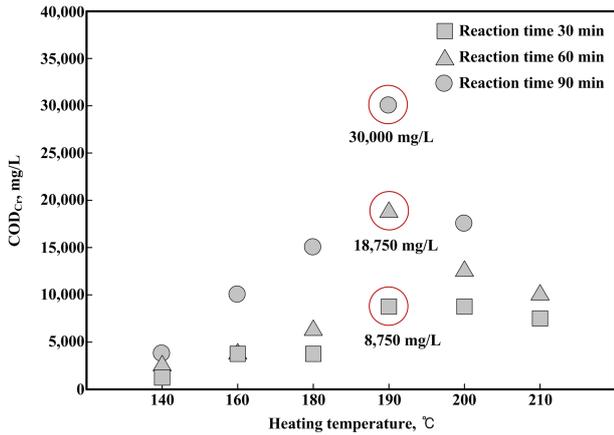


Fig. 5. Result of an increase SCOD_{Cr} with temperature and react time.

어 있으며, 열가용화는 음폐수에 포함된 리그닌과 셀룰로오스를 글루코스로 열가수분해 시켜 용존성 유기물 농도가 증가시킨다. 열가용화시 고온 및 고압조건에서 일부 유기물은 산화가 진행되어 TCOD_{Cr} 중 약 5~10% 정도가 감소되는 것으로 분석되었다. 한편, 음폐수의 고형물 내 휘발성 고형물 비율인 VSS/TSS는 90% 이상으로 고형물 성분 중 대부분이 휘발성 유기물로 이루어진 것으로 나타났다. 입자성 유기물은 열가수분해에 의해 액상화되어 용존성 유기물로 전환되게 된다. 이는 음식물류 폐기물이 일반 폐기물에 비해 가수분해 되기 쉬운 탄수화물, 단백질 등의 농도가 높게 분포하기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 열가용화액을 이용한 SDNR 평가 결과

유기물은 생물학적 탈질공정에서 미생물에 이용되는 필수 에너지원이다. 열가용화 장치를 통해 처리된 열가용화액이 생물학적 탈질공정에서 외부탄소원으로써 이용 가능성을 평가하기 위해 Batch test를 진행하였으며, SDNR을 도출하여 기존 연구결과와 비교하였다. 열가용화액은 1 μm pore size filter를 이용하여 고형물을 제거한 후 사용하였으며, 실험결과를 Table 6에 나타내었다.

메탄올을 이용하여 반응시간에 따른 NO₃⁻-N 농도 변화를 확인한 결과 초기농도 50 mg/L에서 47.2, 42.8, 32.2, 20.6,

14.5, 10.2 및 5.8 mg/L를 보였으며, 240분 후에는 4.1 mg/L까지 NO₃⁻-N가 제거되었다.

반면, 동일한 초기 NO₃⁻-N 농도에서 190°C, 90 min 열가용화 전처리를 거친 열가용화액을 주입한 경우 240분 후 7.2 mg/L까지 제거되었으며, 190°C, 60 min 열가용화액을 사용한 결과 240분이 경과한 후 10.4 mg/L로 나타났다. 190°C, 30 min 조건에서 발생된 열가용화액의 경우에는 13.8 mg/L의 NO₃⁻-N 농도를 나타냈다. 이에 따라 탈질효율이 가장 높은 외부탄소원은 메탄올이며 다음으로 190°C, 90 min 전처리를 거친 열가용화액 순으로 확인하였다. Batch test를 통해 도출된 SDNR을 Fig. 6에 나타내었다.

SDNR 결과를 도출한 결과 메탄올은 0.101 g NO₃⁻-N/g MLVSS·day을 보였으며, 190°C 조건에서 90 min, 60 min, 및

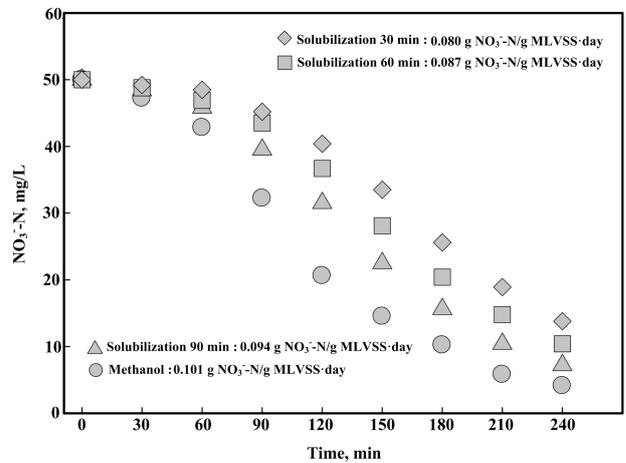


Fig. 6. Result of SDNR with Methanol and solubilization 30, 60, 90 min.

Table 7. Comparison of reported kinetics SDNR

Author	SDNR	
	(g NO ₃ ⁻ -N removed /g MLVSS·day)	Organic substrate
Henze (1989)	0.066 ~ 0.144	wastewater
Henze (1991)	0.024 ~ 0.120	wastewater
Kujawa et al. (1999)	0.144 ~ 0.024	acetate
Lee (2010)	0.074 ~ 0.348	private sewage

Table 6. Results of biological SDNR using various external carbon source

Time, min	Methanol	Thermal solubilized liquid		
		190°C, 30 min	190°C, 60 min	190°C, 90 min
0	50	50	50	50
30	47.2	49.2	48.8	48.4
60	42.8	48.5	46.9	45.8
90	32.2	45.2	43.5	39.5
120	20.6	40.4	36.7	31.5
150	14.5	33.5	28.1	22.5
180	10.2	25.6	20.4	15.6
210	5.8	18.9	14.8	10.4
240	4.1	13.8	10.4	7.2
SDNR, g NO ₃ ⁻ -N/g MLVSS·day	0.101	0.080	0.087	0.094

30 min 전처리를 거친 열가용화액의 경우에는 각각 0.094, 0.087, 0.080 g NO₃⁻-N/g MLVSS·day의 비탈질율을 도출하였다. Kujawa and Klapwijk (1999)은 외부탄소원으로 도시하수와 acetate를 사용하여 SDNR을 도출한 결과 0.144~0.024 g NO₃⁻-N/g MLVSS·day를 도출하였으며, Henze (1989, 1991)은 가정하수를 외부탄소원으로 이용한 연구에서는 SDNR값을 각 0.066~0.144, 0.024~0.120 g NO₃⁻-N/g MLVSS·day를 도출하였다고 보고하였다. 또한 private sewage를 외부탄소원으로 이용한 Lee (2010)의 연구에서는 0.074~0.348 g NO₃⁻-N/g MLVSS·day의 SDNR 값을 제시하였다. 열가용화액을 외부탄소원으로 이용하여 탈질효율을 비교한 결과 190°C 온도에서 90 min 동안 열가용화 장치를 거친 열가용화액은 일반하수를 이용한 연구결과에 비해 SDNR 값이 높게 나타났다.

이 밖에 탈질소화 속도변화는 온도에 영향을 미치는데 탈질소화에 최적반응 온도는 35~50°C이며, 5~10°C의 범위에서 반응률은 1.5~2.0/10°C 정도를 나타내고 3°C 정도의 수온에서 탈질소화 속도가 정지한다고 보고하고 있다. 따라서 열가용화액을 이용한 생물학적 탈질공정에서 도출된 설계값은 기존 하수처리공정에서 설계를 위한 설계치와 차이가 있으며, 음폐수의 열가용화액을 적용하여 무산소조를 설계할 경우 기존 하수처리공정 설계값과 구분하여 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

4. Conclusion

본 연구에서는 음식물류 폐기물을 대상으로 열가용화 장치의 최적 운전조건을 도출하고자 반응온도 및 시간에 따른 열가수분해 효율을 평가하였다. 또한 열가용화 장치에서 생성된 열가용화액을 생물학적 탈질공정에서 외부탄소원으로써 적용 가능성을 알아보기 위해 조건별 Batch test를 진행하여 SDNR을 도출하여 비교하였다. 이에 따라 본 연구를 통해 도출된 결론은 다음과 같다.

- 1) 열가용화 장치를 이용하여 음식물류 폐기물에 대한 열가수분해 효율을 평가한 결과 반응시간 90 분에서 가장 높은 열가수분해 효율을 보였으며, 반응온도의 경우 190°C에서 열가수분해 효율이 높은 것으로 나타났다.
- 2) 반응온도의 경우 200°C 이상에서 열가수분해 효율이 감소하는 경향을 나타냈으며, 이러한 이유는 200°C 이상의 고온에서 유기물이 직접 산화에 의해 용존성 유기물이 감소되어 열가수분해 효율이 감소한 것으로 판단된다.
- 3) 열가용화액을 이용하여 SDNR값을 도출한 결과 메탄올을 외부탄소원으로 이용하였을 경우보다 SDNR값이 낮은 경향을 보였으나, 기존의 문헌과 비교한 경우 일반하수를 외부탄소원으로 이용한 결과보다 높은 SDNR값을 나타내었다. 따라서 본 연구를 통해 나타난 결과를 바탕으로 SDNR 도출을 평가한 결과 생물학적 탈질공정에서 외부탄소원으로 열가용화액을 적용할 경우 고온 및 긴 반응시간 조건에서 생성된 열가용화액이 유리할 것으로 판단된다.

- 4) 음식물류 폐기물에는 염분, 난분해성 유기물 등이 포함되어 있으며, 열가용화액을 외부탄소원으로 적용하기 위해서는 발생된 열가용화액에 대한 면밀한 이온분석이 이루어져야 할 것으로 판단되며, 열가용화액 주입에 따른 생물학적 처리에 미치는 영향에 관한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.
- 5) 음식물류 폐기물의 경우 그 성상이 배출지역과 계절적 변화에 따라 매우 상이하므로 음식물류 폐기물 자원화 시설에 반입되는 음식물 폐기물에 대한 지속적인 모니터링을 통해 유동적인 열가용화 장치의 운전이 이루어져야 할 것으로 판단된다.
- 6) 향후 음폐수를 대상으로 한 환경부 고시 및 규정 변경에 따라 음식물류 폐기물 재활용 과정에서 발생하는 액상의 폐기물을 처리하는 처리시설과 수질오염방지시설의 운영에 필요한 유기탄소원을 제조하거나 유기탄소원을 사용하는 시설의 경우 음폐수의 수질기준을 고려하여 전처리 등을 통해 오염원 배출기준을 우선적으로 만족한 후 외부탄소원으로써의 적용을 검토해야 할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호 : GT-14-B-01-001-0).

References

- American Public Health Association (APHA). (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition*, American Public Health Association, Washington D.C. USA.
- Baroutian, S., Smit, A. M., Andrews, J., Young, B. and Gapes, D. (2015). Hydrothermal Degradation of Organic Matter in Municipal Sludge Using Non-catalytic Wet Oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 260(15), pp. 846-854.
- Bougrier, C., Delgenes, J. P. and Helene, C. (2008). Effects of Thermal Treatments on Five Different Waste Activated Sludge Samples Solubilisation, Physical Properties and Anaerobic Digestion, *Chemical Engineering Journal*, 139(2), pp. 236-244.
- Choi, J. S., Kim, H. G., and Joo, H. J. (2014). Solid Reduction and Methane Production of Food Waste Leachate using Thermal Solubilization, *Korea Society of Waste Management*, 30(5), pp. 559-567. [Korean Literature]
- Elbeshbishy, E. and Nakhla, G. (2011). Comparative Study of the Effect of Ultrasonication on the Anaerobic Biodegradability of Food Waste in Single and Two-stage Systems, *Bioresource Technology*, 102(11), pp. 6449-6457.
- Ercin, D. and Yurum, Y. (2003). Carbonisation of Fir (*Abies bornmulleriana*) Wood in an Open Pyrolysis System at 50-300°C, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(1), pp. 11-22.
- Ferguson, J. V. and Rajan, S. (1979). The Hydrolysis of N-vinylpyrrolidone in the Presence of Polyacrylic Acid and Potassium

- Persulphate, *European Polymer Journal*, 15(7), pp. 627-630.
- Han, S. K., Song, H. Y., Choi, C. S., Kim, H., and Lee, S. Y. (2012). Physicochemical Properties of Sewage Sludge according to Thermal Hydrolysis Reaction Temperature, *Korea Solid Wastes Engineering Society*, 29(4), pp. 414-420. [Korean Literature]
- Henze, M. (1989). The Influence of Raw Wastewater Biomass on Activated Sludge Oxygen Respiration Rates and Denitrification Rates, *Water Science Technology*, 21, pp. 603-607.
- Henze, M. (1991). Capabilities of Biological Nitrogen Removal Processes From Wastewater, *Water Science Technology*, 23, pp. 669-679.
- Jeon, C. O. and Nam Kung, K. C. (2010). Pretreatment of Waste-activated Sludge for Enhancement of Methane Production, *Korean Journal of Microbiology and Biotechnology*, 38(4), pp. 362-372. [Korean Literature]
- Kianmehr, P., Parker, W., and Seto, P. (2010). An Evaluation of Protocols for Characterization of Ozone Impacts on WAS Properties and Digestibility, *Bioresource Technology*, 101(22), pp. 8565-8572.
- Kujawa, K. and Klapwijk, B. (1999). A Method to Estimate Denitrification Potential for Predenitrification System using NUR Batch Test, *Water Research*, 33(10), pp. 2291-2300.
- Lee, K. H. (2010). *The Study on Optimum Plan and Operational Characteristic for the Field Application of A²/O Process in the High-way Service Area*, Ph. D. Dissertation, Kyonggi University, pp. 147-153.
- Ministry of Environment (MOE). (2012). *Umsikmulru pyekimul kuanrijeongchak banghyang mit kaseonbangan yeongu*, Ministry of Environment. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2013). *Je4cha jeonkuk pyekimul tongkyejosa* [The Fourth National Waste Survey], Ministry of Environment. [Korean Literature]
- Ruiz-Espinoza, J. E., Mendez-Contreras, J. M., Alvarado-Lassman, A., and Martinez-Delgadillo, S. A. (2012). Effect of Low Temperature Thermal Pre-treatment on the Solubilization of Organic Matter, Pathogen Inactivation and Mesophilic Anaerobic Digestion of Poultry Sludge, *Journal of Environmental Science and Health*, 47(12), pp. 1795-1802.
- Salsabil, M. R., Laurent, J., Casellas, M., and Dagot, C. (2010). Techno-Economic Evaluation of Thermal Treatment, Ozonation and Sonication for the Reduction of Wastewater Biomass Volume Before Aerobic or Anaerobic Digestion, *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), pp. 323-333.
- Shin, M. C., Oh, D. M., Lee, Y. S., and Gu, B. W. (2007). A Study on the Generation and Treatment as Foodwaste Decanted Water, *The 2007 Environmental Societies Joint Conference*, Korean society of Environmental Engineers and Korean Society for Atmospheric Environment and Korea Society of Waste Management, pp. 2189-2192. [Korean Literature]
- Wilson, C. A. and Novak, J. T. (2009). Hydrolysis of Macromolecular Components of Primary and Secondary Wastewater Sludge by Thermal Hydrolytic Pretreatment, *Water Research*, 43(18), pp. 4489-4498.
- Yoon, H. C. (2008). *Feasibility Study of External Carbon Source from Thermal Hydrolysis Reaction*, Master's Thesis, Ajou University pp. 1-4. [Korean Literature]
- Yoon, S. K. (2013). *Garbage Wastewater Treatment by Thermophilic Anaerobic Digestion Coupled with Alternating Injection Mode Cross-Flow Membrane Filtration*, Ph. D. Dissertation, Hanyang University, pp. 1-7. [Korean Literature]