

열화학적 가수분해 영향인자에 따른 물리화학적 특성 변화 및 혐기성소화 효율 평가

박세용^a, 한성국^a, 송은혜^b, 김충곤^{c†}, 이원배^d

Variation in Physicochemical Properties and Anaerobic Digestion Efficiency by Thermal-alkali Pre-treatment (THAP) Factors

Seyong Park^a, Sungkuk Han^a, Eunhey Song^b, Choonggon Kim^{c†}, Wonbae Lee^d

(Received: Jul. 16, 2019 / Revised: Aug. 7, 2019 / Accepted: Aug. 14, 2019)

ABSTRACT: In this study, thermal-alkali pre-treatment (THAP) optimal condition and co-digestion efficiency with THAP of the mixture food waste and sewage sludge were evaluated for improving the performances of co-digestion for mixed food waste and sewage sludge. The optimal condition of THAP was evaluated for solubilization COD, CST(Capillary Suction Time), TTF(Time to Filter), and volatile fatty acids (VFAs) with THAP temperature and NaOH concentration. In addition, the co-digestion of mixed food waste and sewage sludge were evaluated using biochemical methane potential (BMP) test. The optimal THAP reaction temperature and NaOH concentration of food waste and sewage sludge were 140 °C and 60 meq/L to solubilization COD over 20%, CST and TTF under 60sec and VFAs concentration over 12,000 mg-COD/L, respectively. The optimal condition of co-digestion of mixed food waste and sewage sludge equal to THAP condition. Therefore, it was determined that the optimal condition of THAP reaction temperature and NaOH concentration for co-digestion of mixed food waste and sewage sludge were 140 °C and 60 meq/L, respectively.

Keywords: Food waste, Sewage sludge, Thermal-alkali pre-treatment, Co-digestion, Solubilization COD

초 록: 본 연구에서는 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 효과적인 병합 혐기성 처리를 위한 열화학적 가수분해 방법의 최적 조건 평가와, 열화학적 가수분해에 따른 병합 혐기성 소화 효율에 대해 평가 하였다. 열화학적 가수분해는 온도 (80, 100, 120, 140, 160, 180°C)와 NaOH (5, 20, 40, 60, 100 meq/L) 조건에 따른 solubilization COD, CST(Capillary Suction Time), TTF(Time to Filter), volatile fatty acids (VFAs) 등에 대해 평가를 하였으며, 병합 혐기성 소화 효율 평가는 biochemical methane potential (BMP) test를 통해 평가하였다. 실험결과 음식물류폐기물과 하수슬러지의 열화학적 가수분해 시 온도 140 °C, NaOH 60 meq/L에서 solubilization COD 20 % 이상, CST와 TTF가 60초 이하, VFAs 농도가 12,000 mg-COD/L 이상으로 최적조건으로 규명되었다. 병합 혐기성 소화 결과도 열화학적 가수분해 조건과 동일한 조건에서 가스발생량이 가장 높았다. 따라서, 음식물류폐기물과 하수슬러지의 효과적인 병합혐기성소화를 위한 열화학적 가수분해 전처리 조건은 온도 140 °C, NaOH 주입농도 60 meq/L라 판단된다.

주제어: 음식물류 폐기물, 하수슬러지, 열화학적 가수분해, 병합 혐기성소화, Solubilization COD

^a 고등기술연구원 바이오자원순환센터 선임연구원(Senior Researcher, Bioresource Center, Institute for Advanced Engineering)

^b 고등기술연구원 바이오자원순환센터 연구원(Researcher, Bioresource Center, Institute for Advanced Engineering)

^c 고등기술연구원 바이오자원순환센터 책임연구원(Principal Researcher, Bioresource Center, Institute for Advanced Engineering)

^d 한양대학교 건설환경공학과 박사과정(Ph.D. Student, Department of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University)

† Corresponding author(e-mail: choonggon@gmail.com)

1. 서론

런던협약 이후 2012년 가축분뇨 및 하수슬러지, 2013년 음폐수의 해양투기 금지로 이를 처리하기 위해 소각, 탄화, 건조, 매립 등의 방법으로 육상처리량이 증가하게 되면서 토양오염, 지하수오염 및 탄소배출과 같은 2차적인 오염을 발생시키고 있다¹⁾. 따라서, 이를 해결하기 위한 효과적인 방법으로 병원균 사멸, 슬러지의 감량 및 안정화, 그리고 바이오가스(biogas) 발전을 통한 에너지 생산 등의 장점을 지니고 있는 혐기성 소화(anaerobic digestion)가 많은 관심을 받고 있다²⁾.

음식물류 폐기물 및 하수슬러지의 혐기성 소화는 이미 다양한 연구를 통해 그 적용성이 확인되었다³⁾. 하지만 국내 음식물류 폐기물의 경우 낮은 pH, 높은 염분 농도 등이 혐기성 미생물에 저해를 일으킬 수 있으며, 음식물류 폐기물 내 포함되어 있는 fat, oil and grease (FOG)는 혐기성 소화 시 혐기성 미생물에 흡착하여 혐기성 미생물 표면에서 이루어지는 물질대사를 방해하여 활성을 저하시켜 메탄 발생량을 감소시킬 수 있다⁴⁾. 또한, FOG의 낮은 비중으로 인해 혐기성 미생물을 부상시켜 스크임 발생과 혐기성 미생물을 유실시키는 문제도 발생 시킨다⁵⁾.

하수슬러지는 대부분 세포벽이나 세포막으로 둘러싸여 있고⁶⁾, 난분해성 유기물의 농도가 높아 혐기 소화의 3단계 과정(가수분해(hydrolysis), 산 생성(acidogenesis), 메탄 생성(methanogenesis)) 중, 율속단계(rate-limiting)인 가수분해 단계의 처리시간이 많이 소모되는 단점이 있다⁷⁾.

이와 같은 단점을 보완하기 위하여 적절한 가용화 공정 연구가 필요하다. 가용화 공정으로써, 기계적 처리, 열가용화, 산·알칼리 및 복합 가용화 방법 등 다양한 방법이 연구되고 있다⁸⁾. 이러한 방법 중, 함수율이 75~85 %로 높은 유기성폐기물의 경우 열화학적 가수분해 방법이 효과적인 방법으로 알려져 있다⁹⁾.

열화학적 가수분해 공정은 하수슬러지의 난분해성 물질의 저분자화 및 용해도를 증가시켜 생분해도를 높일 수 있다. 또한, 열화학적 가수분해 공정을 통해 음식물류 폐기물 내 함유되어 있는 FOG를 비

누화 반응을 통해 공 모양의 미셀을 형성하여 소수성의 FOG를 친수성의 특성으로 변화시킬 수 있다¹⁰⁾. 친수성으로 변화된 FOG는 물과 혼합되어 층분리가 되지 않게 하여 혐기성 미생물과의 접촉을 원활하게 할 수 있으며, 스크임 발생을 방지하여 혐기성 소화 시 메탄 생성량을 증가시킬 수 있다. Shahriari 등(2012)에 의하면 음식물류 폐기물과 하수슬러지를 열화학적 가수분해를 통해 용존 COD 농도를 25 % 증가시켰으며, 메탄 생산량 25 %를 증가시켰다고 보고했다¹¹⁾. 또한, Liu 등(2012)에 의하면 하수슬러지의 열화학적 가수분해(175°C, 60분 반응)를 통해 methane yield를 34.8 % 증가시켰으며, 메탄 생성 속도가 2배 이상 증가했다고 보고했다¹²⁾. Mo 등(2017)은 150 °C, NaOH 80 meq/L 조건에서 COD 가용화율 및 VSS 감소가 74.8, 47.9 %로 증가하거나 감소하였다고 보고하였으며¹³⁾, Mottet 등(2009)에 의하면 열화학적 가수분해 온도가 160 °C 이상이 되면 “burnt sugar” 및 “Maillard reaction” 작용에 의해 amadori compounds 및 melanidins 등의 물질이 생성되어 바이오가스 발생량이 감소한다고 보고했다¹⁴⁾. 또한, Park 등(2018)에 의하면 NaOH 농도가 3,000 mg/L 이상일 경우 메탄 생성량이 50% 이상 감소했다고 보고하고 있다¹⁵⁾. 따라서, 열화학적 가수분해를 통해 안정적이며, 효과적인 혐기성 소화를 위해서는 적정 온도, NaOH 농도 선정이 중요하다.

본 연구에서는 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 효과적인 병합 혐기성 처리를 위해 열화학적 가수분해 방법의 최적 조건에 대해 평가하였으며, 열화학적 전처리에 따른 바이오가스 발생량에 대해 biochemical methane potential (BMP) test를 통해 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 장치 및 재료

2.1.1. 실험재료

본 연구에 사용된 음식물류 폐기물과 하수슬러지는 경기도 Y시에 위치한 음식물류 폐기물 처리시설과 G시에 위치하고 있는 하수처리장에서 채취하였

으며, 성상은 Table 1과 같다. 하수슬러지와 음식물류 폐기물의 TCOD는 101,000, 191,700 mg/L 로 음식물류 폐기물기 2배가량 높았고, SCOD의 경우 하수슬러지는 5,000 mg/L 였고, 음식물류 폐기물의 경우 42,400 mg/L 로서 음식물류 폐기물이 약 8배 가량 높았다. SCOD/TCOD의 경우 하수슬러지는 4.9 %, 음식물류 폐기물의 경우 22% 가량으로 음식물류 폐기물이 약 5배 가량 높았다. 본 연구에 사용된 원료는 음식물류 폐기물과 하수슬러지를 중량비 1:1 (wt.:wt.)로 혼합한 것을 사용하였다.

2.1.2. 열화학적 가수분해 효율 평가

열가수분해는 고온 고압을 이용한 아임계수(sub-critical water) 조건에서의 전온 탄화반응으로 Fig. 1 과 같이 반응기, 전기히터, 교반기, 반응기 온도 조절을 위한 water chiller와 반응기 후 스팀 제거용 스팀 콘덴서로 구성되어 있다. 반응기의 크기는 3 L 용량이며, 실험 시 혼합된 음식물류 폐기물과 하수슬러지를 1.5 L 주입하였으며, 주입량의 10 % (약 0.15 L)의 물을 첨가하여 실험하였다. 열가수분해 반응온도는 80 °C에서 180 °C까지 20 °C 간격으로 변화를 주

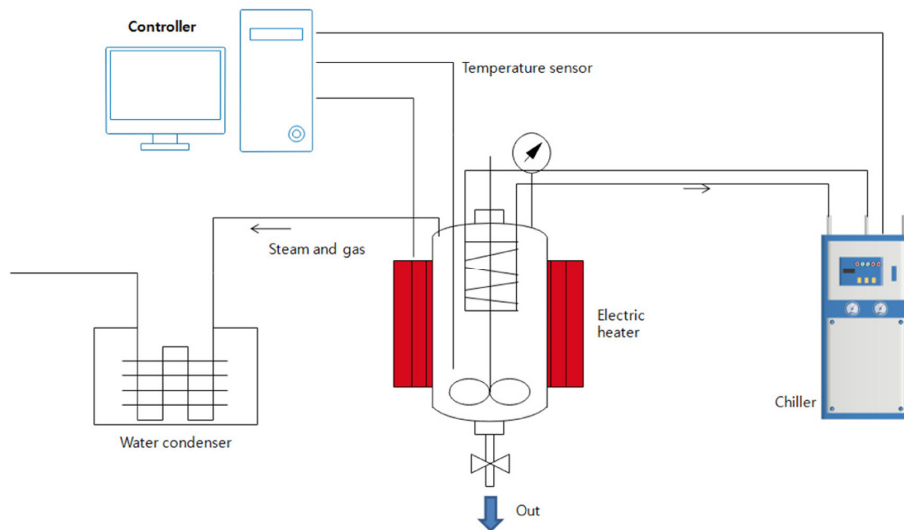


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale thermal-alkali pre-treatment reactor.

Table 1. Characteristics of Food Waste and Sewage Sludge

Item	Unit	Sewage sludge	Food waste
TCOD _{cr}		101,200±4,100	191,700±1,000
SCOD _{cr}		5,000±0	42,400±100
T-N		7,750±1,350	4,200±300
T-P		9,730±2,730	3,340±310
NH ₃ -N	mg/L	1,150±40	212.5±7.5
NH ₄ ⁺		1,465±35	275±5
TS		100,000	150,000
VS		70,000	140,000
TSS		90,500±2,500	79,200±9,600
VSS		69,000±7,000	76,950±9,650
VS/TS	%	70	93
VSS/TSS		76	97
High heating value	kcal/kg	3,336	5,371

Table 2. The Conditions of the Thermal-alkali Pre-treatment of the Food Waste(FW) and Sewage Sludge(SS) Mixtures (Pressure (MPa): 1.85 ± 0.2 , Agitator Rotating (rpm): 200)

Parameter	Conditions										
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Reaction temperature (° C)	80	100	120	140	160	180	160	160	160	160	160
NaOH concentration (meq/L)	40	40	40	40	40	40	5	20	40	60	100
Reaction time (min)	30										
Mixture ratio (FW:SS=Wt.:Wt.)	1:1										

며 실험을 진행하였으며, NaOH 농도는 5, 20, 40, 60, 100 meq/L로 진행하였다. 반응 시간은 목표 온도에 도달 후 30분으로 하였다. 열화학적 가수분해 실험 조건은 Table 2와 같다.

가수분해는 입자성 물질이 용존성 물질로 전환되는 것을 의미하기 때문에 열알칼리 가수분해에 대한 효율은 SCOD solubilization, VSS reduction을 이용하여 평가하였으며 계산 방법은 식 (1), (2)와 같다.

$$\text{SCOD solubilization rate (\%)} = \frac{\text{SCOD}_t - \text{SCOD}_0}{\text{TCOD}_0 - \text{SCOD}_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, TCOD_0 및 SCOD_0 는 혼합폐기물의 초기 TCOD 및 SCOD 농도 (mg/L), SCOD_t 는 혼합폐기물의 각 조건별 열알칼리 가수분해 이후의 SCOD 농도 (mg/L)이다.

$$\text{VSS reduction rate (\%)} = \frac{\text{VSS}_0 - \text{VSS}_t}{\text{VSS}_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서, VSS_0 는 혼합폐기물의 초기 VSS 농도 (mg/L), VSS_t 는 혼합폐기물의 각 조건별 열알칼리 가수분해 이후의 VSS 농도 (mg/L)이다.

2.1.3. Biochemical methane yield (BMP) test 평가

최적 열알칼리 가수분해 조건을 도출하기 위하여 BMP test를 통해 methane yield를 평가하였다. 125 mL serum bottle에 각각 혐기성 미생물 90 mL, 가용화 폐수 10 mL를 주입하였다. Serum Bottle내의 완전 혐기성 상태를 위해 N_2 가스를 이용하여 2분동안 purging 하였다. 가스 측정은 manometer로 serum bottle내의 압력과 대기압의 압력차를 측정하여, 주사기로 압력

Table 3. Characteristics of Anaerobic Inocula

Parameter	Unit	Value (average \pm S.D)
TCOD	g/L	23.9 \pm 0.60
SCOD	g/L	1.6 \pm 0.74
T-N	g/L	1.6 \pm 0.14
$\text{NH}_4\text{-N}$	g/L	0.9 \pm 0.30
TS	g/L	19.9 \pm 0.88
VS	g/L	12.5 \pm 1.12
pH	-	7.63

차만큼 발생된 가스를 채취하는 형식으로 실행하였다. 발생하는 가스량은 하루 단위로 측정하였고 더 이상 가스가 발생하지 않는 시점까지 진행하였으며, 측정기간 동안의 methane 발생량은 Park 등¹⁵⁾의 계산방법을 이용하였다(식 3).

$$V_{\text{CH}_4} = C_1(V_1 + V_0) - C_0V_0 \quad (3)$$

여기서, V_{CH_4} 는 직전 가스 측정시점부터 현 측정시점까지 발생한 메탄발생량(mL), C_1 은 현 측정시점의 발생 가스에 포함된 메탄함량(%), C_0 는 직전 측정시점의 발생 가스에 포함된 메탄함량(%), V_1 은 현 측정시점의 가스발생량(mL), V_0 는 시험 용기 내 헤드스페이스 부피(mL)이다.

본 연구에서는, 혐기성 미생물 및 가용화 폐수가 혼합된 serum bottle내의 초기 pH가 6.8-7.5로 혐기성 소화에 적합한 pH를 보여 별도의 pH 조절을 실행하지 않았다. BMP test에 사용된 혐기성 미생물은 경기도 A시의 하수처리장 중온 혐기성 소화조에서 채취한 미생물을 사용하였다. 사용된 혐기성 미생물 성상은 Table 3과 같다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 기초분석 방법

COD_{cr}, T-N, T-P, TS, VS는 Standard Method (2005)에 준하여 분석하였다¹⁶⁾. pH 측정은 pH meter (Horiba D-22, Kyoto, Japan)을 이용하여 측정하였다. 바이오 가스량 측정은 Manometer를 이용하여 측정하였으며, 메탄 농도 및 휘발성 지방산(Volatile fatty acids) 농도는 capillary column (DB-5, 0.53 mm diameter, 30-m length, J&W Scientific)이 장착된 gas chromatography (STAR 3400 CX, Varian, UAS)를 이용하여 분석하였다. 메탄 분석 시 GC 조건은 carrier gas (N₂, 20 mL/min), injector temp., 150 °C; column temp., 29 °C; detector temp., 200 °C, Injection volume 10 uL 였으며, flame ionization detector (FID)를 이용하였다. 휘발성 지방산 분석 시 GC 조건은 (N₂, 10 mL/min), injector temp., 252 °C; column temp., 145 °C; detector temp., 250 °C, Injection volume 5 uL 였으며, flame ionization detector (FID)를 이용하였다.

2.2.2. 탈수성 평가

열화학적 가수분해 시 혼합폐기물 내 결합수를 저감시켜 혼합폐기물의 탈수효율이 상승된다. 탈수효율이 상승된다는 것은 열화학적 가수분해를 통해 혼합

폐기물의 세포벽 파괴 및 분해가 되었다는 것을 의미하기 때문에 열화학적 가수분해 시 중요 성능 지표이다¹⁷⁾. 본 연구에서는 탈수성 평가를 위하여 대표적인 탈수능 지표인 CST(Capillary Suction Time), TTF(Time to Filter)를 사용하였다. CST는 원래 슬러지의 여과성을 측정하기 위하여 제작된 장치지만, 측정이 매우 간단하고 신속하여 많이 사용된다. 측정시 허용 오차는 약 6 ~ 10 %의 범위이며, 일반적으로 CST 측정값이 낮을수록 슬러지의 탈수성이 개선되었다고 할 수 있다. CST는 탈수의 거동은 알 수 없으므로 동일한 조건에서 상대적 탈수 특성을 알 수 있는 지표이다. Fig. 2(a)의 CST장치를 이용하여 약 5 mL의 시료를 넣었을 때 수분이 Filter paper(Whatman 17CHR)를 통과하여 test head에 접촉되는 시간을 측정한다. 즉, 일정거리 (1 cm)의 여과지를 시료의 수분이 모세관현상에 의해 이동되어 가는 속도를 시간(sec)으로 나타낸 지표이다. TTF는 슬러지 부피의 50 %가 여액으로 빠져 나오는데 걸리는 시간을 측정하여 나타내는데, CST와 함께 실험실 규모에서 슬러지의 탈수성을 평가하기 위해 많이 사용된다. CST보다 측정시간이 많이 걸리지만 재현성이 뛰어난 장점이 있다. TTF는 측정시 Fig. 2(b)의 Buchner funnel에 Whatman filter paper (No. 2)를 여지로 하여 시료 100 mL를 51 kPa의 압력으로 진공 여과하여 측정한다.

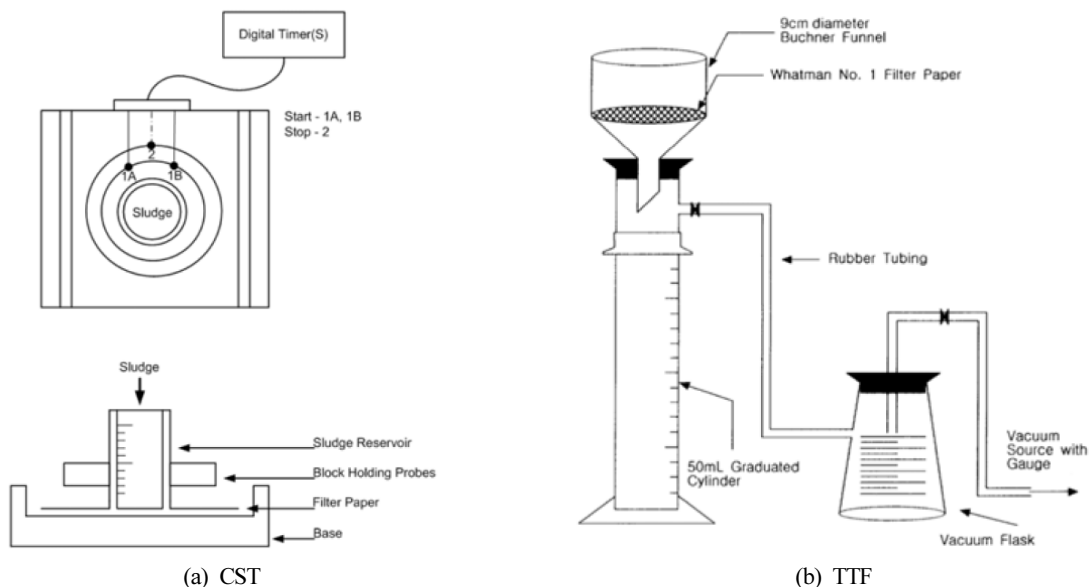


Fig. 2. Schematic diagram of CST and TTF system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열화학적 가수분해 최적 조건 선정

3.1.1. 열화학적 가수분해 온도에 따른 최적 조건 선정

Fig. 3(A~F)은 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 반응온도(80, 100, 120, 140, 160, 180 °C)에 따른 전처리 반응특성을 나타낸 그림이다. Fig. 2(A)는 반응온도별 particle size를 나타낸 것으로 반응온도가 증가할수록 입자크기는 감소하였다. 온도가 증가할수록 입자크기가 감소하는 것을 통해 온도가 증가할수록 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 가용화율이 증가하고 있다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 3(B)는 반응온도에 따른 CST (Capillary Suction Time)와 TTF (Time to Filter)를 나타낸 것으로 CST와 TTF 측정방법을 통해 탈수능을 평가할 수 있다. 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 경우 함수율이 80% 이상으로 높지만 물리적 특성이 고형물에 가까워 탈수능이 낮다. 그러나 열가수분해 반응을 거치면 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 물리적 특성이 slurry 상태로 변화되어 탈수능이 증가한다. 탈수능이 증가한다는 것은 고형물의 상태에서 slurry 상태로 변화되었다는 것이며, 이는 열가수분해 반응을 통해 입자성 물질이 용존성 물질로 변화되었다는 것을 알 수 있다. 즉, CST와 TTF를 통해 가용화가 진행됨을 알 수 있다. CST와 TTF 결과를 보면 반응온도 140 °C 이상으로 증가하면서 CST는 반응온도 80 °C에 비해 85% 이상 시간이 단축되었으며, TTF도 85% 이상 시간이 단축되었다. 반응온도가 증가할수록 CST와 TTF 반응시간이 단축되는 것은 하수슬러지의 세포벽을 파괴하여 물리적으로 탈수가 어려운 슬러지의 결합수를 자유수로 변화시키기 때문이다. 반응온도 140 °C 이상에서의 CST와 TTF 시간은 거의 비슷함을 알 수 있었으며, 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 효과적인 열가수분해를 위한 반응온도는 140 °C 이상이 되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3(C)는 반응온도에 따른 solubilization COD(가용화율)와 SCOD 농도를 나타낸 것이다. 반응온도에 따른 COD 가용화율과 SCOD 농도를 보면 온도가 증

가할수록 가용화율과 SCOD 농도는 증가하였다. 이는 앞서 언급하였듯이 온도가 증가함에 따라 입자성 고형물이 용존성 물질로 변화되면서 SCOD 농도가 증가하였고, 가용화율도 증가하였다고 판단된다. 본 연구 결과 반응온도 140 °C 이상에서 가용화율이 20% 이상 나타남을 알 수 있었다. CST와 TTF 결과와 동일하게 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 열가수분해 온도는 140 °C 이상 되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3(D)는 반응온도에 따른 NH₃/T-N 분율을 나타낸 것으로 가용화가 진행됨에 따라 음식물류 폐기물 및 하수슬러지의 고형물 내부의 질소가 용존되어 질소 농도가 증가하고 동시에 NH₃ 농도도 증가하게 된다. 가용화하기 전 질소 농도는 6,000 mg/L 였으며, 반응온도가 증가할수록 질소농도는 200~4,000 mg/L 증가하였다. NH₃ 농도 또한 가용화 하기 전 650 mg/L 였으며, 온도가 증가할수록 NH₃ 농도는 600~1,500 mg/L 증가하였다. NH₃/T-N 분율도 가용화 하기 전에 비해 5~12% 가량 증가하였다. 혐기성 소화 시 고농도 질소는 혐기성 소화 미생물에 독성을 미쳐 바이오가스 발생량 및 유기물 제거율을 감소시킬 수 있다¹⁵⁾. 열가수분해를 통해 SCOD 농도가 증가하는 장점도 있지만, 총 질소 농도가 증가하는 단점도 있다. 따라서, 혐기성 소화 시 질소에 의한 독성 영향을 감소시키기 위한 연구도 추후 수행되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3(E)는 반응온도별 Total VFAs(Volatile Fatty Acids) 농도를 나타낸 것으로 반응온도가 증가할수록 Total VFAs 농도도 증가함을 알 수 있었다. 혐기성 소화 시 VFAs는 바이오메탄을 생산하기 바로 전 단계로 안정적인 혐기성 소화를 통한 바이오메탄 생산을 위해서는 가장 중요한 단계라 할 수 있다. VFAs 농도 증가는 생산할 수 있는 바이오메탄 양도 증가한다는 것을 의미한다. 즉, 가용화 온도가 증가함에 따라 VFAs 농도가 증가하는 것은 혐기성 소화 시 긍정적인 영향을 미친다고 볼 수 있다. 반응온도 140, 160 °C에서의 Total VFAs 농도가 12,600 mg-COD/L 이상으로 가장 높았으며, 이는, 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 열가수분해 전에 비해 약 20배 가량 증가한 값이었다. 반응온도 180 °C에서의 Total VFAs 농도는 140, 160 °C에 비해 2,000 mg-COD/L 감소하였는데, 이는 고온에 의해 VFAs 물질이 휘발되었기 때문

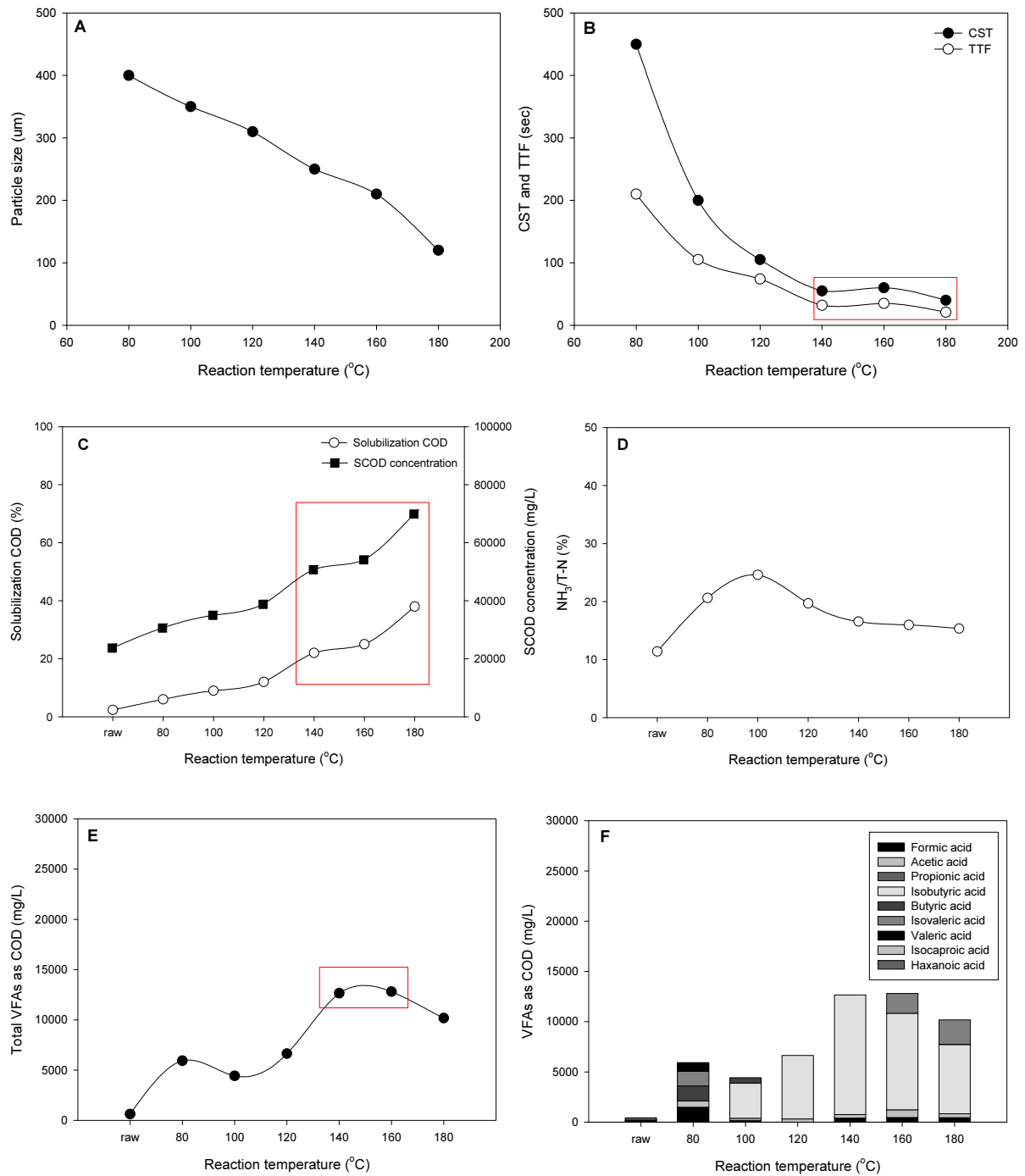


Fig. 3. Variation in the particle size, CST and TTF, solubilization and SCOD, NH₃/TN ratio, TVFAs and VFAs of the FW and SS mixtures during the thermal-alkali pre-treatment in the various temperature. (A: particle size, B: CST and TTF, C: Solubilization and SCOD, D: NH₃/T-N, E: TVFAs, F: VFAs)

으로 판단된다. 따라서, Total VFAs 농도를 통한 최적의 열가수분해 온도는 140, 160 °C 라 판단된다.

Fig. 3(F)는 개별 VFAs 농도를 나타낸 것으로 분

석 항목은 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid, Isobutyric acid, Butyric acid, Isovaleric acid, Valeric acid, Isocaproic acid, Hexanoic acid 로 총 9개 항목을

분석하였다. 분석결과 열가수분해 140, 160 °C에서 열가수분해 후 TVFAs를 구성하고 있는 VFAs 물질은 대부분이 Isobutylic acid 물질임을 알 수 있었다.

3.1.2. 열화학적 가수분해 NaOH 주입 농도에 따른 최적 조건 선정

Fig. 4(A-F)은 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 NaOH 주입양(5, 20, 40, 60, 100 meq/L)에 따른 열가수분해 특성을 평가한 그림이다. Fig. 4(A)는 NaOH 주입양에 따른 Particle size를 나타낸 것으로 NaOH 주입양이 증가할수록 입자크기가 작아졌지만, NaOH 주입양에 따라 입자크기의 차이는 미미한 것으로 평가되었다. 이는 실험조건 중 열가수분해 온도가 160 °C로서 온도가 높았기 때문에 입자크기에는 거의 차이가 없었다고 판단되며, 열가수분해 시 입자크기는 NaOH 주입양 보다는 반응온도의 영향이 더 크다고 판단된다.

Fig. 4(B)는 CST와 TTF 결과로서 NaOH 주입양 40, 60, 100 meq/L의 CST 60초, TTF 35초로서 거의 차이가 없었다. 비록 NaOH 주입양이 많아질수록 CST와 TTF가 감소되고 있지만, NaOH 주입양에 관계없이 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 가용화는 원활히 진행되고 있다고 판단되었다. CST와 TTF 결과로만 판단하였을 때 열가수분해 시 NaOH 주입양은 60 meq/L 이하로 운전을 하여도 문제가 없을 것으로 판단된다.

Fig. 4(C)는 NaOH 주입양에 따른 solubilization COD(가용화율)와 SCOD 농도를 나타낸 것이다. 가용화율의 경우 NaOH 주입양이 60 meq/L 이상 되었을 때 40 % 이상으로 증가하는 값을 보였으며, SCOD 농도도 NaOH 주입양 60 meq/L 이상되면서 농도가 급격히 증가하였다. NaOH 주입양 60 meq/L 이상일 때 가용화율 및 SCOD 농도가 급격히 증가함에 따라 NaOH 주입양은 60 meq/L 이상으로 하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

Fig. 4(D)는 NaOH 주입양에 따른 NH₃/T-N 분율을 나타낸 것으로 NaOH 주입양이 증가함에 따라 분율값이 증가하였으며, 이를 통해 가용화가 효과적으로 진행되고 있다고 판단되었다. 암모니아 농도가 높을 경우 일반적으로 암모니아 스트리핑 방법을 이용하여 고농도 암모니아를 제거한다¹⁸⁾. 암모니아 스트리

핑을 적용한 질소 제거를 고려하였을 때에는 총 질소 중 암모니아가 차지하는 비율이 높아야 하는데 이를 고려한다면 NaOH 주입양을 60 meq/L 이상으로 진행하는 것이 적절할 것이라 판단된다.

Fig. 4(E)는 NaOH 주입양에 따른 TVFAs 농도를 나타낸 것으로 NaOH 주입양 40 meq/L 이후 농도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 앞서 언급하였듯이 VFAs 농도는 바이오메탄을 생산하기 위한 가장 중요한 인자값으로 효과적인 혐기성 소화를 위한 열가수분해 시 NaOH 농도는 60 meq/L 이상 되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 4(F)는 개별 VFAs 농도를 나타낸 것으로 분석결과 열가수분해 후 TVFAs를 구성하고 있는 VFAs 물질은 대부분이 Isobutylic acid 물질임을 알 수 있었다.

3.2. 음식물류 폐기물로부터 분리된 유분의 열화학적 가수분해 전·후 LCFAs (Long Chain Fatty Acids) 평가

Table 4는 음식물류 폐기물로부터 분리한 유분의 열화학적 가수분해 전처리 전·후의 LCFAs를 측정 한 결과이다. 분석 결과 음식물류 폐기물로부터 분리된 유분의 전체 지방산 함량은 86.8 %였으며, 나머지 불순물(수분 포함) 13.2 %를 함유하고 있는 것으로 나타났다. 전체 지방산 중 주요 지방산 구성은 Oleic acid (C 18), Linoleic acid (C 18), Palmitic acid (C 16), Stearic acid (C 18)로 전체의 57.8 %를 차지했다. 음식물류 폐기물로부터 분리한 유분을 열화학적 가수분해를 하였을 경우 지방산 함량은 9.6 %로 전처리 하지 않았을 때에 비해 75 % 가량 감소됨을 알 수 있었다. 음식물류 폐기물에 포함된 유분의 경우 낮은 용해도와 흡착, 혐기성 소화 미생물에 대한 저해효과가 있고, 유분의 비중이 낮아 미생물 플러키 부상하게 되어 스크임을 발생시켜 미생물이 유실될 수 있는 문제가 있다. 하지만, 열화학적 가수분해를 할 경우 유분이 비누화 반응에 의해 공 모양의 미셀을 형성하여 친수성으로 특성이 변화된다¹⁰⁾. 또한 시간이 경과하면서 공 모양의 미셀은 결정체를 형성하게 되면서 고상 물질로 변환 될 수 있는데, 물리적 방법인 열가용화 방법을 적용하여 미셀 크기를 더 작은 크기로 만들어 결정체를 형성하는 것

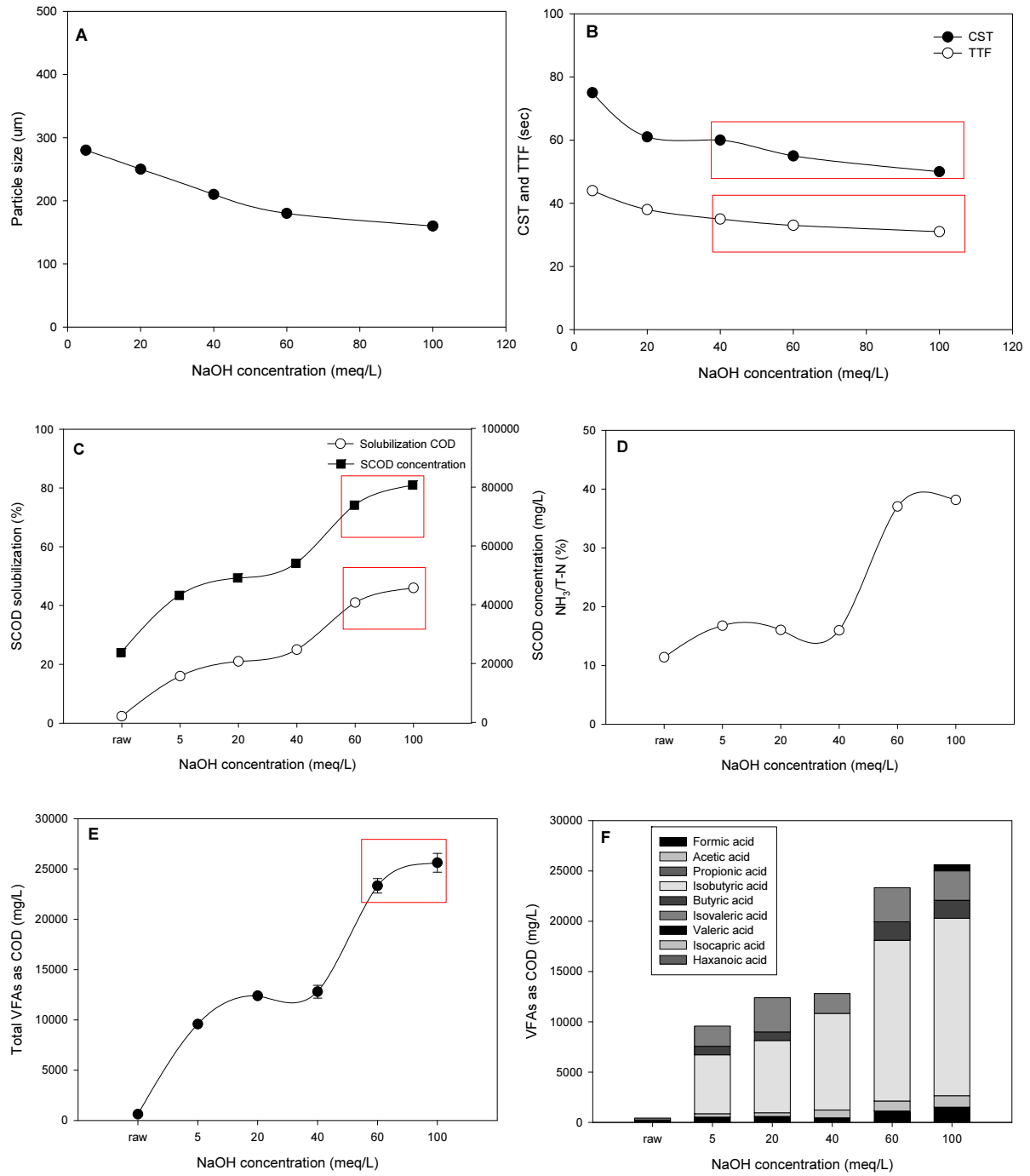


Fig. 4. Variation in the particle size, CST and TTF, solubilization and SCOD, $\text{NH}_3/\text{T-N}$ ratio, TVFAs and VFAs of the FW and SS mixtures during the thermal-alkali pre-treatment in the various NaOH concentration. (A: particle size, B: CST and TTF, C: Solubilization and SCOD, D: $\text{NH}_3/\text{T-N}$, E: TVFAs, F: VFAs)

를 방지할 수 있다.

3.3. 혐기성 소화 효율 평가

Table 5는 반응 온도 조건에 따른 혼합 폐기물의 전처리 산물에 대한 SCOD 가용화율, VSS 감량률,

Table 4. Results of LCFAs with/without Thermal-alkali Pre-treatment

Parameter	Item	Unit	Results
Without THAP	LCFAs ¹⁾	mg/L	867,765
		%	86.8
With THAP (140°C, 60meq/L, 90min)	LCFAs ¹⁾	mg/L	96,254
		%	9.6

1) C4 butyric acid-C24 cervonic acid 까지 37종 지방산 분석.

Table 5. Gas Production Rate and Methane Yield by Thermal-alkali Pre-treatment Temperature

Reaction temperature (°C)	Value					
	After THAP		BMP test			
	Solubilization SCOD (%)	Reduction VSS (%)	Gas production rate until 7 day (mL/day)	Ultimate Methane yield (mL CH ₄ /g VSadded)	Theoretical Methane yield (mL CH ₄ /g VSadded)	Ratio of Theoretical Methane yield (%)
80	6	34	55.4±2.4	357.0	461.1	77.4
100	9	35	57.4±2.1	421.8	464.1	90.9
120	12	38	60.0±3.5	436.2	456.1	95.6
140	22	40	66.3±2.6	459.7	461.9	99.5
160	25	41	56.9±2.5	425.4	484.4	87.8
180	38	43	61.6±1.1	369.6	490.9	75.3

BMP test를 통한 초기 가스발생 속도 및 최종 methane yield 값을 나타낸 결과이다. 반응 온도 조건에 따른 전처리 산물의 수질 분석 및 최종 methane yield 값을 평가한 결과, 전처리 온도가 증가할수록 SCOD 가용화율 및 VSS 감량률이 증가하였다. 하지만 초기 가스발생 속도 및 최종 methane yield는 80~140 °C 까지 증가하는 추세를 보이다가 160 °C에서부터 감소하였다. 이론적인 methane yield에 대비하여 최종 methane yield의 경우 또한, 80~140 °C 까지 증가하였다가 160 °C에서부터 감소하였다. 140 °C의 경우, 이론적인 methane yield에 대비하여 약 99.5 %를 보여 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 전처리 온도가 증가할수록 유기물의 화학적 구조가 “Burnt sugar” 및 Maillard 반응 등에 의해 혐기성 소화에 저해를 주는 물질들로 변화하며¹⁴⁾, 또한 온도가 증가할수록 가용화된 탄수화물은 다른 성분과 반응하여 생분해가 어려워 질 수 있다는 연구결과와 비슷한 결과를 나타내었다²⁾. 따라서 본 연구에서도 가용화 온도가 적정 온도 이상으로 증가할수록 혐기성 소화에 저해를 줄 수 있는 물질들이 생성되었다고 판단된다. 따라서,

수질 분석 및 가스발생량을 근거로 한 회귀분석을 통해 평가하였을 때, 혼합 폐기물의 적정 전처리 온도는 가장 좋은 효율의 추세를 보이는 140 °C가 적정하다고 판단된다. 하지만 전처리 온도 증가에 따른 저해 물질로 인한 효율 저하에 대한 문제를 해결하기 위해서는 적정 전처리 온도에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Table 6은 NaOH 주입량 조건에 따른 혼합 폐기물의 전처리 산물에 대한 SCOD 가용화율, VSS 감량률, BMP test를 통한 초기 가스발생 속도 및 최종 methane yield 값을 나타낸 결과이다. NaOH 주입량 조건에 따른 전처리 산물의 수질 분석 및 최종 methane yield 값을 평가한 결과, NaOH 주입량이 증가할수록 SCOD 가용화율 및 VSS 감량률이 증가하였고, 초기 가스발생 속도 및 최종 methane yield 값 또한 증가하였다. NaOH 주입량을 100 meq/L로 주입하였을 때의 최종 methane yield 값은 초기 혼합 폐기물에 적용된 최적 NaOH 주입량 40 meq/L의 최종 methane yield에 비해 약 16 % 증가하였다. 따라서, 수질 분석 및 가스발생량을 근거로 한 회귀분석을 통해 평가하였

Table 6. Gas Production Rate and Methane Yield by Thermal-alkali Pre-treatment NaOH Concentration

NaOH (meq/L)	Value					
	After THAP		BMP test			
	Solubilization SCOD (%)	Reduction VSS (%)	Gas production rate until 7 day (mL/day)	Ultimate Methane yield (mL CH ₄ /g VSadded)	Theoretical Methane yield (mL CH ₄ /g VSadded)	Ratio of Theoretical Methane yield (%)
5	16	45	66.9±5.6	421.2	495.9	84.9
20	21	40	74.1±4.6	449.3	485.7	92.5
40	25	41	56.9±2.5	425.4	484.4	87.8
60	41	58	74.3±5.9	469.3	482.7	97.2
100	46	53	75.1±5.9	491.7	501.9	98.0

을 때, NaOH 주입량을 40 meq/L 이상으로 증가할 때, 혐기성 소화 효율이 증가하고 있으며, NaOH 주입량이 60 meq/L 이상일 때, 가장 좋은 효율을 나타내고 있다. 따라서 혼합 폐기물의 적정 전처리 NaOH 주입량은 methane yield 값과 경제성을 함께 고려시, 60 meq/L 이상일 때가 적정하다고 판단된다.

4. 결론

본 연구는 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 효과적인 병합 혐기성 처리를 위해 열화학적 가수분해 방법의 최적 조건에 대해 평가하였으며, 열화학적 가수분해 전처리에 따른 바이오가스 발생량을 평가한 것으로 결론은 다음과 같다.

1. 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 온도에 따른 열화학적 가수분해 시 COD 가용화율과 CST, TTF, VFAs 농도 분석 결과 140 °C에서 COD 가용화율이 20 % 이상, CST와 TTF는 열화학적 가수분해 80 °C에 비해 85 % 이상 시간이 단축되었으며, VFAs 농도도 12,600 mg-COD/L로 가장 높아 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 열화학적 가수분해 최적 온도는 140 °C라 판단된다.
2. 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 NaOH 주입 농도에 따른 열화학적 가수분해 시 COD 가용화율과 CST, TTF, VFAs 농도 분석 결과 NaOH 주입농도 60 meq/L 이상에서 COD 가용화율이 40 % 이상, CST와 TTF는 60초, 35초 이하, VFAs 농도는 23,000

mg-COD/L 이상으로 가장 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 열화학적 가수분해 시 NaOH 주입농도는 60 meq/L 이상이 되어야 할 것으로 판단된다.

3. 음식물류 폐기물에 포함된 유분을 열화학적 가수분해 하였을 때의 LCFAs를 측정된 결과 열화학적 전처리를 하였을 때가 하지 않았을 때에 비해 LCFAs 농도가 75 % 가량 감소됨을 알 수 있었으며, 전체 지방산 중 주요 지방산은 Oleic acid (C 18), Linoleic acid (C 18), Palmitic acid (C 16), Stearic acid (C 18)로 전체의 57.8 %를 차지했다.
4. 열화학적 가수분해 온도, NaOH 조건에 따른 혐기성소화 효율을 평가한 결과 열화학적 가수분해 온도 140 °C, NaOH 주입농도 60 meq/L 이상에서 바이오가스 발생량이 가장 높게 평가되었다.

따라서, 음식물류폐기물과 하수슬러지의 열화학적 가수분해 전처리 조건이 온도 140 °C, NaOH 주입농도 60 meq/L일 때 효과적인 병합혐기성소화가 이루어졌으며, 위와 같은 열화학적 가수분해 조건을 적용할 경우 음식물류 폐기물과 하수슬러지의 경제 적이며, 안정적인 혐기성처리가 가능할 것이라 사료 된다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지

기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20172020108940)

References

1. Park, S., Lee, H., Lee, W. and Kim, M., "Comparison Methane Production Potential between Granular and Suspended Sludge at Varying Ammonia Concentration", *KSCE Journal of Civil Engineering*, 20, pp. 1692~1700. (2016).
2. Park, J., Park, S. and Kim, M., "Anaerobic degradation of amino acids generated from the hydrolysis of sewage sludge", *Environmental Technology*, 35, pp. 1133~1139. (2014).
3. Zhang, C., Su, H., Baeyens, J. and Tan, T., "Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production", *Renew. Sust Energy Rev.*, 38, pp. 383~392. (2014).
4. Wan, C., Zhou, Q., Fu, G. and Li, Y., "Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease", *Waste Management*, 31, pp. 1752~1758. (2011).
5. Li, C., Champagne, P. and Anderson, B., "Evaluating and modeling biogas production from municipal fat, oil, and grease and synthetic kitchen waste in anaerobic co-digestions," *Bioresource Technology*, 102, pp. 9471~9480. (2011).
6. Carrere, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delegenes, J. P., Steyer, J. P. and Ferrer, I., "Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review", *J. Hazard. Mater.*, 183, pp. 1~15. (2010).
7. Lix, X., Wang, W., Shi, Zheng, L., Gao, X., Qiao, W. and Zhou, Y., "Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate", *Waste Manage*, 32(11), pp. 2056~2060. (2012).
8. Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F. and Lens, P. N. L., "Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste", *Appl. Energy*, 123, pp. 143~156. (2014).
9. Park, S., Yoon, Y., Han, S., Kim, D. and Kim, H., "Effect of hydrothermal pre-treatment (HTP) on poultry slaughterhouse waste (PSW) sludge for the enhancement of the solubilization, physical properties, and biogas production through anaerobic digestion", *Waste Manage*, 64, pp. 327~332. (2017).
10. Long, J., Aziz, T., Reyes, F. and Ducpste, J., "Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations", *Process Safety and Environmental Protection*, 90, pp. 231~245. (2012).
11. 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 Management*, 32, pp. 41~52. (2012).
12. Li, C., Wang, X., Zhang, G., Yu, G., Lin, J. and Wang, Y., "Hydrothermal and alkaline hydrothermal pretreatments plus anaerobic digestion of sewage sludge for dewatering and biogas production: Bench-scale research and pilot-scale verification", *Water Research*, 117, pp. 49~57. (2017).
13. Mo, K., Lee, W. and Kim, M., "Modified anaerobic digestion elutriated phased treatment for the anaerobic co-digestion of sewage sludge and food wastewater", *Environmental Technology*, 38, pp. 297~304. (2017).
14. Mottet, A., Steyer, J. P., Deleris, S., Vedrenne, F., Chauzy, J. and Carrere, H., "Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge", *Biochem. Eng. J.*, 46, pp. 169~175. (2009).
15. Park, S. and Kim, M., "Innovative ammonia stripping with an electrolyzed water system as pretreatment of thermally hydrolyzed wasted sludge for anaerobic digestion", *Water Res.*, 68, pp. 580~588. (2015).
16. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 21st ed., American Public Health Association, Washington DC, USA. (2005).

17. Kim, H., Han, S., Song, E. and Park, S., "Estimation of the characteristics with hydrothermal carbonisation temperature on poultry slaughterhouse wastes", *Waste Management and Research*, 36(6), pp. 535~540. (2018).
18. Park, S., Han, S., Oh, D., Kim, D., Kim, H. and Yoon, Y., "High-rate anaerobic digestion of thermally hydrolyzed wasted sludge (THWS) with high-strength ammonia", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20, pp. 516~524. (2018).