

열화학적 전처리에 따른 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 병합혐기소화 효율 평가

이원배[†], 박세용[‡]

Estimation of Anaerobic Co-digestion Efficiency of Dewatered Sludge and Food waste using Thermo-Chemical Pre-Treatment

Wonbae Lee[†], Seyong Park[‡]

(Received: Oct. 4, 2022 / Revised: Oct. 24, 2022 / Accepted: Nov. 2, 2022)

ABSTRACT: In this study, the anaerobic digestion potential and thermo-chemical pre-treatment were evaluated for efficient anaerobic co-digestion of dewatered sludge(DS) and food waste(FW). As a result, the degradable organic matter concentration and methane yield of FW were evaluated to 2.2 and 1.3 times higher than that of DS, respectively. In order to increase the amount of biogas production, it was determined that it is desirable to increase the mixing ratio of FW. The efficiency of thermo-chemical pre-treatment was evaluated for the reaction temperature, NaOH concentration, reaction time and mixture ratio. As a result of evaluation through pre-treatment efficiency and dehydration capacity, the optimum pre-treatment conditions were evaluated as follows: reaction temperature 140°C, NaOH concentration 60 meq/L, reaction time 60 min, mixture ratio 1:5(DS:FW). The gas production rate and methane yield increased 1.6 and 1.5 times, respectively, compared to before and after applying the optimum pre-treatment. Therefore, it is necessary to increase the mixing ratio of food waste for efficient anaerobic co-digestion of DS and FW. and it is necessary to increase the solubilization efficiency of waste by application of pre-treatment.

Keywords: Dewatered sludge, Food waste, Anaerobic co-digestion, Pre-treatment

초 록: 본 연구에서는, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 효율적인 병합혐기성소화를 위해 폐기물의 혐기성소화 가능성 및 열화학적 전처리 방법에 대해 평가하였다. 폐기물의 혐기성소화 가능성 평가 결과, 음식물류폐기물이 탈수슬러지에 비해 혐기성미생물에 의해 분해 가능한 유기물 농도 및 methane yield가 각각 2.2배, 1.3배 더 높게 평가되었다. 바이오가스 발생량의 증대를 위해서는, 음식물류폐기물의 혼합비율을 증가시키는 것이 필요할 것으로 판단되었으며, 열화학적 전처리 효율은 반응온도, NaOH 주입량, 반응시간, 혼합비율 조건에 대해 평가하였다. 전처리 효율 및 탈수능을 통해 평가한 결과, 최적 열화학적 가용화 전처리 조건은 반응온도 140°C, NaOH 주입량 60 meq/L, 반응시간 60 min, 혼합비율 1:5로 평가되었다. 최적 열화학적 가용화 전처리 조건 적용 전과 후의 methane yield를 비교한 결과, 전처리를 적용한 경우에서, 가스발생속도 및 methane yield가 각각 1.6, 1.5배 증가하였다. 따라서, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 효율적인 병합혐기성소화를 위해서는 음식물류폐기물의 혼합비율을 증가시키며, 폐기물의 전처리를 통해 가용화 효율을 증대시키는 것이 필요하다고 판단된다.

주제어: 탈수슬러지, 음식물류폐기물, 병합 혐기성소화, 전처리

[‡] 고등기술연구원 바이오자원순환센터 선임연구원(Senior Researcher, Bioresource Center, Institute for Advanced Engineering)

[†] Corresponding author(e-mail: iwtllbe100@nate.com)

1. 서론

인구증가, 산업화 및 도시화로 인해 하수슬러지 및 음식물류폐기물(FW)의 발생량은 급격히 증가하여 2020년에 하수슬러지 및 음식물류폐기물의 발생량은 각각 4,209,999톤/년, 5,160,000톤/년으로 보고되었다¹⁾. 런던협약 이후, 2013년부터, 하수슬러지 및 음식물류폐기물의 해양투기가 전면 금지됨에 따라, 이를 처리하기 위해 건조, 탄화, 퇴비화 및 사료화 등의 방법으로 처리하게 되면서 토양오염, 지하수오염 및 탄소배출과 같은 2차적인 오염을 발생시키고 있다²⁾. 음식물류폐기물의 경우, 사료화 및 퇴비화 등으로 처리되었으나, 아프리카페지열병(ASF) 발생으로 인해 2019년부터 습식사료화 처리 비율이 급격히 감소하였고, 이에 습식사료화로 처리되고 있던 음식물류폐기물이 건식사료화 및 퇴비화 등으로 처리 비율이 증가하면서 각 처리 공정에서 발생하는 음폐수의 처리 방안도 필요한 실정이다. 하수슬러지 및 음식물류폐기물과 같은 유기성폐기물의 효과적인 처리 방법으로 슬러지 발생량이 적고, 유기물을 바이오가스로 전환하여 가스발전을 통한 에너지 생산 등의 장점을 지니고 있는 혐기성 소화가 대표적인 처리 대안으로 제시되고 있다³⁾. 하수슬러지 및 음식물류폐기물의 혐기성소화는 다양한 연구를 통해 가능성이 입증되었다. 혐기소화는 가수분해(hydrolysis) 단계, 산 생성(acidogenesis) 단계, 아세트이트(acetogenesis) 생성 단계, 메탄생성(methanogenesis) 단계로 구분되는데, 4단계 중 가수분해 단계는 유기성폐기물의 복잡한 유기물 구조 및 분해가 어려운 물질로 인해 공정의 소요 시간 및 효율에 영향을 미치는 율속단계(rate-limiting)이다⁴⁾. 하수슬러지의 경우, 세포막, 세포벽 등에 의해 가수분해 단계에서 긴 체류시간이 필요하며, 음식물류폐기물의 낮은 pH, 높은 유분, 염분 및 질소 농도로 인해 혐기성소화에 저해를 줄 수 있다. 이러한 혐기성소화 단점을 보완하기 위해, 폐기물의 혼합을 통한 독성물질 희석 및 미생물의 영양물질 보완 등의 장점이 있는 병합 혐기성소화의 연구가 진행되었다⁵⁾. 또한, 가수분해 단계의 단축 및 폐기물의 균질한 혼합을 위한 전처리 방법으로 열처리, 화학적, 초음파, 오존 등의 다양한 연구가 진행

되었다⁶⁾. 전처리 방법 중, 열처리 및 화학적 처리의 효율이 높으나, 열처리의 경우, 반응온도가 증가할수록 혐기성소화에 저해를 줄 수 있는 저해물질이 발생되며, 화학적 처리의 경우, 화학적 주입 증가로 인해 반응생성물의 pH가 증가되어, 혐기성소화에 적절한 pH로 보정해야 하는 단점이 있다. 따라서, 단일 전처리 방법의 단점을 보완하기 위하여 열화학적 병합 전처리에 대한 연구가 진행되었다.

Yuan 등(2019)은 Corn straw를 대상으로 열처리 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 병합처리를 통해 바이오가스 발생량이 32% 향상된 것으로 보고하였다⁷⁾. 또한, Liu 등(2019)은 Waste activated sludge를 대상으로 열처리 및 NaOH의 병합처리를 통해 바이오가스 발생량이 29% 향상된 것으로 보고하였다⁸⁾. 하지만, 탈수슬러지(DS) 및 음식물류폐기물에 대한 열화학적 병합처리에 대한 연구가 없는 실정이며, 열화학적 병합 전처리의 경우, 원료의 성상에 따라 효율의 차이가 발생한다. 따라서 원료의 성분분석 및 그에 따른 최적 열화학적 가용화 조건을 평가하여야 한다.

본 연구에서는, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 효율적인 병합 혐기성소화를 위해, 원료의 혐기성소화 가능성 및 열화학적 가용화 전처리 효율을 평가하였다. 열화학적 가용화 전처리는 반응온도, 화학적(NaOH) 주입량, 반응시간, 폐기물 혼합비율의 조건을 달리하여 최적 열화학적 가용화 조건을 도출하였으며, 이에 따른 최적 열화학적 가용화 전처리 적용 전·후 혼합폐기물의 혐기소화 효율을 비교·평가 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 탈수슬러지 및 음식물류폐기물 각각 경기도 S시의 하수처리장 및 충청북도 C시에 위치한 음식물류폐기물 자원화 시설의 집하장치에서 채취하였다. 음식물류폐기물의 경우, 종량제봉투를 제거한 뒤, 가정용 믹서기를 이용하여 파쇄 및 혼합하였다. Table 1은 각각의 처리장에서 채취된 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 성상을 나타낸 것

이다. 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 total chemical oxygen demand(TCOD) 및 soluble chemical oxygen demand(SCOD)의 경우, 음식물류폐기물이 탈수슬러지에 비해, 각각 1.8배, 8.5배 가량 높았다. T-N의 경우, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물에서 각각 7,750, 4,200 mg/L의 고농도를 보여, 혐기성소화 시, NH₄⁺에 의해 미생물을 저해할 것으로 예상하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 열화학적 가용화 전처리 효율 평가

탈수슬러지 및 음식물류폐기물 혼합폐기물의 최적 열화학적 가용화 전처리 효율을 평가하기 위해 처리용량 3.0 L 급 lab-scale 가용화 반응기를 사용하였다. Fig. 1은 가용화 전처리 장치를 나타낸 것이다. 가용화 전처리 장치는 반응기, 전기히터, 교반기(모터), 반응기 온도 조절을 위한 Water chiller 및 폐기물의 가용화 반응 후 반응조내 스팀을 제거하기 위한 스팀콘덴서로 구성되어 있다. Table 2는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 효율적인 병합 혐기성소화를 위해 최적 열화학적 가용화 전처리를 평가하기 위한 가용화 조건을 나타낸 것이다. 가용화 전처

리의 평가는 반응온도, 화학적(NaOH) 주입량, 반응시간 및 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 혼합비율에 대해 평가하였다. 반응온도는 80°C에서 180°C까지 20°C 간격으로 변화시켰으며, NaOH 주입량은 5 meq/L에서 100 meq/L 까지 변화시켰다. 반응시간은 가용화 전처리의 목표 온도에 도달된 시점을 기준으로 하여 30분에서 120분까지 30분 간격으로 변화시켰다. 혼합비율의 경우, 무게비로 하여 음식물류폐

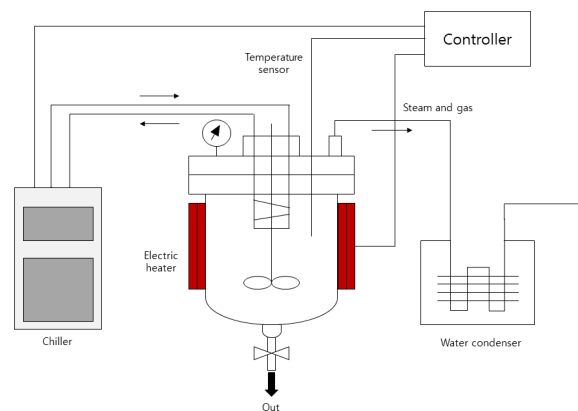


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale thermo-chemical pre-treatment system.

Table 1. Characteristics of Dewatered Sludge and Food Waste

Item	Unit	Value (average±S.D*)	
		Dewatered sludge (DS)	Food waste (FW)
pH	-	7.1	4.1
TCOD _{cr}		101,200±4,100	191,700±1,000
SCOD _{cr}		5,000±10	42,400±100
T-N		7,750±1,350	4,200±300
T-P		9,730±2,730	3,340±310
NH ₄ ⁺	mg/L	1,465±35	275±5
TS		100,000±850	150,000±1,340
VS		70,000±580	140,000±990
TSS		90,500±2,500	79,200±9,600
VSS		69,000±7,000	76,950±9,650
Carbon		35.6	42.1
Hydrogen		5.3	6.2
Oxygen	wt%	5.9	26.7
Nitrogen	(on dry basis)	23.4	7.5
Sulphur		0.2	0.4

* S.D : Standard Deviation

기물을 증가시켜 실험을 진행하였다. 열화학적 가용화 전처리 적용에 따른 조건별 가용화 효율은 SCOD solubilization 및 volatile suspended solids(VSS) reduction rate를 통해 평가하였으며, 계산방법은 식 (1), (2)와 같다.

$$\begin{aligned} & SCOD_{solubilization\ rate}(\%) \\ &= \frac{SCOD_t - SCOD_0}{TCOD_0 - SCOD_0} \times 100 \quad (1) \end{aligned}$$

여기서, $TCOD_0$ 및 $SCOD_0$ 는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물 혼합폐기물의 초기 TCOD 및 SCOD 농도 (mg/L), $SCOD_t$ 는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물 혼합폐기물의 각 조건별 열화학적 가용화 전처리 이후의 SCOD 농도(mg/L)이다.

$$VSS_{reduction\ rate}(\%) = \frac{VSS_0 - VSS_t}{VSS_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서, VSS_0 는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물 혼합폐기물의 초기 VSS 농도 (mg/L), VSS_t 는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물 혼합폐기물의 각 조건별 열화학적 가용화 전처리 이후의 VSS 농도 (mg/L)이다.

2.2.2. Biochemical methane potential (BMP) 평가

탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 분해 가능한 유기물 농도 및 각 조건별 열화학적 가용화 전처리를 적용한 폐기물의 초기 가스발생량 속도 및 methane yield를 평가하기 위해, BMP를 수행하였다. 각 폐기물의 분해 가능한 유기물 농도를 평가하기 위하여, Serum bottle (125 mL)내 혐기성 미생물 90 mL 및 폐기물을 1, 2, 5, 10 mL 씩 주입하였다. 열화학적 가

Table 2. The Conditions of the Thermal-alkali Pre-treatment of the Dewatered Sludge and Food Waste (Reactor Capacity: 1.5L, Pressure: 20~30 bar, Electric Heater: 3 kW, Agitator Rotating Speed: 225 rpm)

Condition	Parameter			
	Reaction temperature	NaOH concentration	Reaction time	Mixture ratio
	°C	meq/L	min	D.S:F.W = wt.:wt.
C-1	80	40	30	1:1
C-2	100	40	30	1:1
C-3	120	40	30	1:1
C-4	140	40	30	1:1
C-5	160	40	30	1:1
C-6	180	40	30	1:1
C-7	160	5	30	1:1
C-8	160	20	30	1:1
C-9	160	40	30	1:1
C-10	160	60	30	1:1
C-11	160	100	30	1:1
C-12	160	40	30	1:1
C-13	160	40	60	1:1
C-14	160	40	90	1:1
C-15	160	40	120	1:1
C-16	160	40	30	1:2
C-17	160	40	30	1:5
C-18	160	40	30	1:7
C-19	160	40	30	1:10

용화 전처리를 적용한 폐기물의 초기 가스발생 속도 및 methane yield를 평가하기 위해 혐기성 미생물 90 mL 및 폐기물을 10 mL 씩 주입하여 실험을 진행하였다. Serum bottle의 완전한 혐기성 상태를 유지하기 위하여 N₂ 가스를 이용해 2분간 purging하였다. 가스발생량 측정은 manometer를 이용하여, serum bottle내의 압력과 대기압의 압력차를 측정하여, 주사기로 압력차만큼 발생된 가스를 채취하였다. 초기 가스발생량은 1일 단위로 측정하고, 실험 7일 이후부터는 2일 단위로 측정하여 가스가 발생되지 않는 시점까지 진행하였다. BMP test는 고온(55°C)조건에서 수행하였으며, 측정기간 동안의 methane 발생량은 Park et al.의 계산 방법을 이용하였다⁹⁾. (식 3)

$$V_{CH_4} = C_1(V_1 + V_0) - C_0 V_0 \quad (3)$$

여기서, V_{CH_4} = produced methane volume

C_1 = methane content(%) at sampling time

C_0 = methane content(%) at previous sampling time

V_1 = biogas volume measured by syringe(mL)

V_0 = gas phase volume of the reactor(mL)

또한, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 분해 가능한 유기물 농도는 Speece R.E.의 계산 방법을 이용하였다¹⁰⁾. (식 4)

$$D_{cod} = \frac{(V_1 - V_0) \times C_1}{S_1 \times T_1} \quad (4)$$

여기서, D_{cod} = degradable COD concentration

V_1 = biogas volume of organic waste measured by syringe(mL)

V_0 = biogas volume of organic waste at previous sampling time(mL)

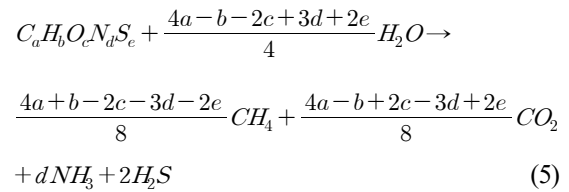
C_1 = methane content(%) at sampling time

S_1 = injection volume of waste in serum bottle (mL)

T_1 = CH₄ production to equivalent 1g COD reduction(mL)

2.2.3. Theoretical methane potential 평가

탈수슬러지 및 음식물류폐기물과 열화학적 가용화 전처리 적용 전·후의 폐기물의 원소분석을 실시하였고, Buswell 식을 이용한 화학양론식을 기초하여 이론적인 methane potential을 계산하였다¹¹⁾. (식 5)



여기서, a, b, c, d, e는 원소분석 결과, 각 폐기물 구성원소의 mol 수이다.

표준조건(0 °C, 1 atm)에서 methane yield (mL CH₄/g VS_{added})로 표현된 이론적인 methane potential은 식 (6)를 이용하여 계산하였다.

$$B_t = 22.4 \times \left\{ \frac{[4a + b - 2c - 3d - 2e/8]}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \right\} \quad (6)$$

2.3. 분석방법

2.3.1. 정상분석 및 가스분석

폐기물의 기초 정상 및 열화학적 가용화 전처리에 따른 폐기물의 가용화 효율 등을 평가하기 위하여, TCOD, SCOD, total solid (TS), volatile solid (VS), ammonium (NH₄⁺), alkalinity를 Standard Methods (APHA, 2005)에 준하여 분석하였다¹²⁾. Total volatile fatty acids (TVFAs)는 gas chromatography (Agilent 7890a FID, USA; carrier gas, N₂; injector temp., 252°C; column temp., 145°C; detector temp., 250°C)를 이용하여 분석하였다. BMP test에서 발생된 CH₄은 capillary column (DB-5, 0.53 mm diameter, 30 m length, J&W Scientific) 및 flame ionization detector(FID)가 장착된 gas chromatography를 이용하였으며, 주입량은 10 µL로 설정하여 분석하였다. 주입기 및 검출기의 온도는 각각 150°C 및 200°C였으며, carrier gas는 N₂를 사용하여 20 mL/min으로 설정하였다. 원소분석은 폐기물을 105±5°C에서 24시간 건조한 후, PerkinElmer 2400 Series II CHONS

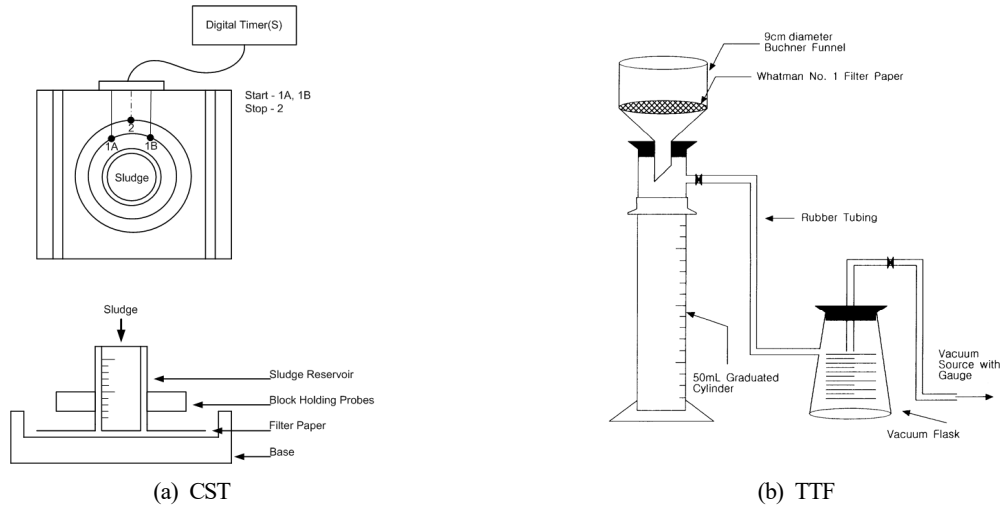


Fig. 2. Schematic diagram of CST and TTF system.

원소 분석기(Thermo Finnigan Ltd., USA)를 사용하여 분석하였다.

2.3.2. 탈수성 평가

폐기물의 탈수성 효율을 평가하기 위해, 탈수능 지표인 Capillary suction time(CST), Time to filter(TTF)를 이용하였다. Fig. 2는 CST 및 TTF 장치를 나타낸 것이다. 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 경우, 함수율이 80-85%이상을 나타내지만, 고형물로 존재하고 있어, 탈수성이 낮다. 이러한, 폐기물의 열화학적 가용화 적용 시, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물 내의 결합수를 저감시켜 탈수효율이 향상된다. 이는 열화학적 가용화를 통해, 세포벽 파괴 및 폐기물의 물리적 특성이 slurry 상태로 변화되어 분해가 되었다는 것을 의미하기 때문에 가용화 여부의 주요한 성능 지표이다. 따라서, CST 및 TTF 값이 감소한다는 것은 폐기물의 가용화가 진행 되었다고 판단할 수 있다. 가용화에 의해 분해된 폐기물은 유기물을 세포내에서 방출하기 때문에 혐기성 미생물이 유기물을 분해하여 가스발생량 및 속도를 증가시킬수 있다. CST는 여과성을 측정하기 위한 장치로써, 측정값이 낮을수록 탈수성이 증가하였다고 할 수 있다. CST 분석기(model 319 Multi-purpose CST, Triton Electronics Ltd.)를 이용하여 약 5 mL의 시료를 주입하였을 때 수분이 여과지(Whatman 17CHR)를 통과하여 test head

에 접촉되는 시간을 측정한다. 즉 일정거리의 여과지를 시료의 수분이 모세관현상에 의해서 이동되어 가는 속도를 시간(sec)으로 나타낸 지표이다. TTF는 시료 부피의 50%가 수분으로 빠져 나오는데 걸리는 시간을 측정한다. CST보다 측정시간이 많이 걸리지만 재현성이 뛰어난 장점이 있어, 실험실 규모에서 CST와 함께 탈수성을 평가하기 위해 많이 사용된다. TTF 분석기(Buchner funnel)에 여과지(Whatman No. 2)를 여지로 하여 시료 100 mL를 51 kPa의 압력으로 진공 여과하여 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐기물별 분해 가능한 유기물 농도 및 혐기소화 평가

유기성폐기물이 바이오가스 및 CH_4 으로 전환될 수 있는 유기물의 농도를 평가하는 것은 유기성폐기물의 혐기성소화 효율을 평가하는데 중요한 인자이다. 따라서 본 연구에서는 BMP test를 통해, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물에서 혐기소화를 통해 분해 가능한 유기물의 농도를 평가하였다. Fig. 3은 폐기물별 주입량 변화에 따른 가스발생량을 나타낸 것이다. Fig. 3(a)의 경우, 탈수슬러지의 가스발생량을 나타낸 것이며, Fig. 3(b)는 음식물류폐기물의 가

스발생량을 나타낸 것이다. 가스발생량 평가 결과, 탈수슬러지에 비해 음식물류폐기물의 가스발생량이 높게 나타났다. 또한, 폐기물의 주입량이 증가할수록 가스발생량이 증가하였으며, 탈수슬러지에 비해 음식물류폐기물의 가스발생량이 1.1-2.3배 더 높게 나타났다. 이는, 폐기물의 성분분석 결과, 탈수슬러지에 비해 음식물류폐기물에서 바이오가스로 전환될 수 있는 유기물의 농도가 높기 때문인 것으로 판단된다. Table 3은 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 분해 가능한 유기물 양과 methane yield를 나타낸 것이다. 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 분해 가능한 유기물 양을 평가한 결과, 각각의 폐기물별 60.3, 132.6 g COD/L로써, 음식물류폐기물이 탈수슬러지에 비해 2.2배 많았으며, 성분분석에 따른 TCOD 농도의 59, 70%로써, 음식물류폐기물이 11% 더 높게 나타났다. 최종 methane yield의 경우, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물이 평균적으로 각각 252.8, 337.8 mL CH₄/g VS_{added}로써, 이론적인 methane yield 값의 각각

70, 82%를 보였다. 이는 분해 가능한 유기물 농도와 마찬가지로, 음식물류폐기물에서 더 높은 값을 보였다. 따라서, 하수슬러지 및 음식물류 폐기물의 혼합 혐기성소화 시, 음식물류폐기물의 혼합비율을 증가 시킴으로써, 가스발생량이 증대될 것으로 판단된다.

3.2. 열화학적 가용화 전처리에 따른 폐기물 물성변화

3.2.1. 열화학적 가용화 전처리에 따른 성분 분석 변화

Fig. 4는 조건별 열화학적 가용화 전처리 적용에 따른 SCOD 가용화율, VSS 감량률, NH₄⁺-N 농도 및 TVFAs 농도를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 반응온도에 따른 성분분석 변화를 나타낸 것이다. 반응온도가 증가할수록, SCOD 가용화율이 지속적으로 증가하여 반응온도 180°C에서 38%를 보였다. TVFAs 농도는 반응온도 160°C 이후로 감소하였다. 이는 반응

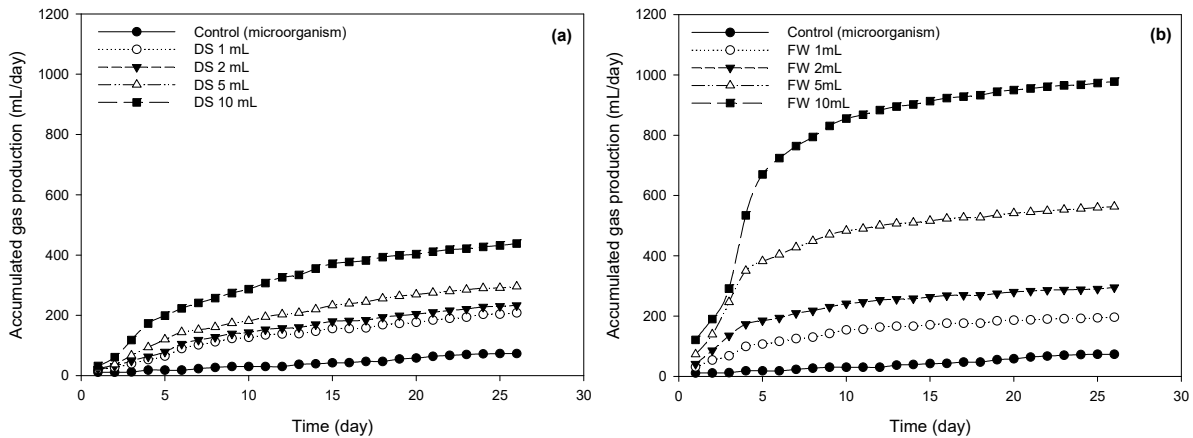


Fig. 3. Variation of accumulated gas production of dewatered sludge and food waste according to the injection amount of waste ((a) dewatered sludge, (b) food waste).

Table 3. Biodegradable COD Concentration and Methane Yield of Dewatered Sludge and Food Waste

Item		Value (average±S.D)	
		Dewatered sludge	Food waste
Biodegradable COD concentration	g COD/L	60.3±5.2	132.6±11.9
Ratio of biodegradable COD in total COD concentration of waste	%	59	70
Ultimate methane yield	mL CH ₄ /	252.8±5.8	337.8±9.8
Theoretical methane yield	g VS _{added}	361.0±3.2	412.3±7.7
Ratio of ultimate methane yield in theoretical methane yield of waste	%	70	82

온도가 증가할수록 TVFAs가 휘발되기 때문으로 판단된다. 하지만, 반응온도 160°C에서 TVFAs 농도는 12,805 mg COD/L로 전처리하지 않은 폐기물과 비교하여 약 21배 증가하였다. 이처럼, 반응온도가 증가함에 따라 입자성 고형물이 용존성 물질로 전환되면서 SCOD 가용화율 및 TVFAs 농도가 증가된 것으로 판단된다. Fig. 4(b)는 NaOH 주입량에 따른 성분분석 변화를 나타낸 것이다. NaOH 주입량이 증가할수록 SCOD 가용화율이 지속적으로 증가하여 NaOH 주입량 100 meq/L에서 46%를 보였다. 반응온도와 달리, NaOH 주입량이 증가할수록 TVFAs 농도가 지속적으로 증가하는 것을 보였다. NaOH 가용화의 경우, 슬러지의 pH 증가로 삼투압을 변화시켜 슬러지의 용매화 및 비누화 반응으로 인해, 세포벽을 파괴하고 소수성에서 친수성으로 전환하여 가수분해 시간 단축 및 미생물의 기질 접근성을 증가시켜 가용화의 효율을 증가시킨다¹³⁾. Fig. 4(c)는 반응시간에 따른 성분분석 변화를 나타낸 것이다. SCOD

가용화율 및 TVFAs 농도가 지속적으로 증가하다가 반응시간 90분에서 급격히 감소하였다. 이는 반응시간이 증가함에 따라 유기물 및 TVFAs가 휘발되어 발생된 것으로 판단된다¹⁴⁾. Fig. 4(d)는 폐기물의 혼합비율에 따른 성분분석 변화를 나타낸 것이다. 음식물류폐기물의 경우, 고농도 유기물 및 질소를 함유하고 있어, 혼합비율이 증가할수록, TVFAs 및 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 증가하는 것을 보였다. 하지만, 혼합비율 1:5 이후에서는 SCOD 가용화율이 감소하는 것을 보였다. 이는 음식물류폐기물이 고농도의 유기물을 함유하고 있으나, 대부분 complex compound 물질로 구성되어 있어, 입자성 고형물이 용존성 물질로 쉽게 전환되지 않기 때문으로 판단된다.

3.2.2. 열화학적 가용화 전처리에 따른 탈수능 및 혐기소화 효율 평가

CST 및 TTF 분석을 통한 탈수능 평가를 통해 가용화 효율 및 최적 열화학적 가용화 조건을 평가하

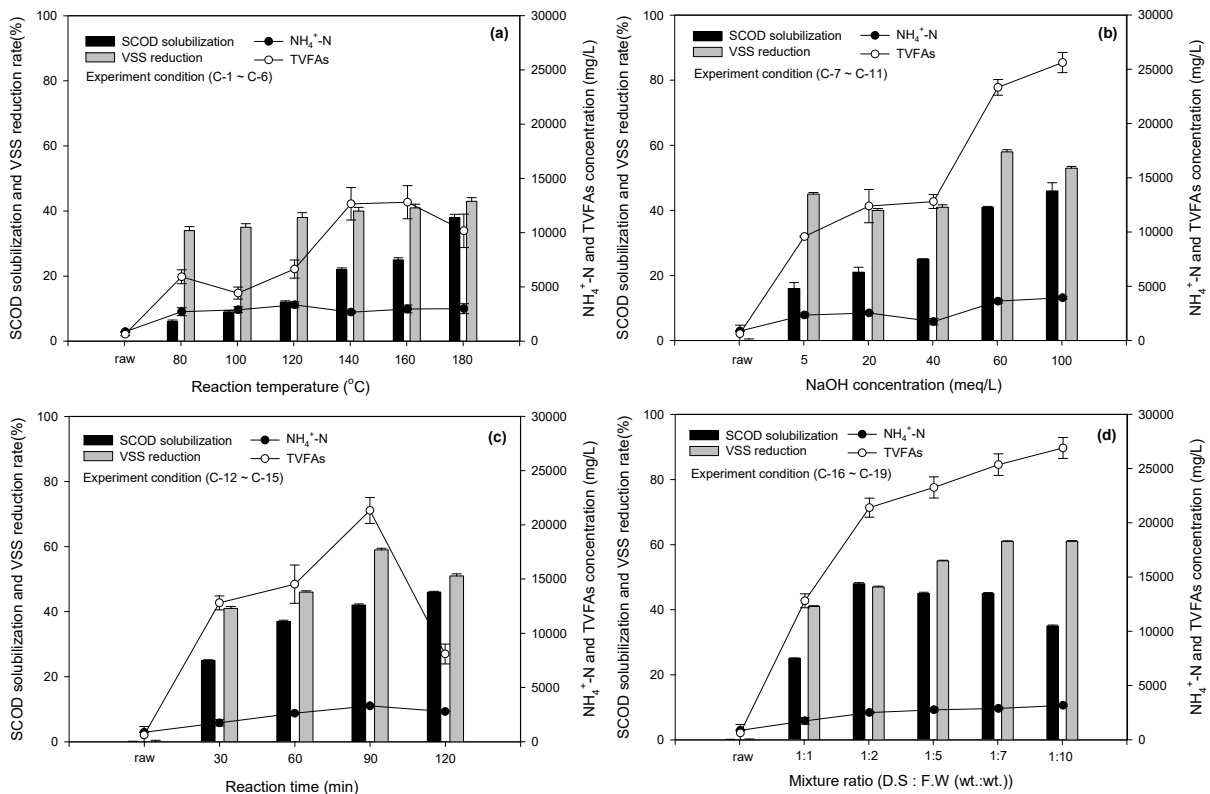


Fig. 4. Variation of SCOD solubilization, VSS reduction rate, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TVFAs concentration during the thermo-chemical pre-treatment in the various conditions ((a) reaction temperature, (b) NaOH concentration, (c) reaction time and (d) mixture ratio).

였다. Fig. 5는 조건별 열화학적 가용화 전처리를 적용한 탈수슬러지 및 음식물류폐기물 혼합 폐기물의 전처리 산물에 대한 CST, TTF 및 최종 methane yield를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)의 반응온도 조건의 경우, 탈수능 효율을 평가하였을 때, 반응온도 100°C 이후부터 CST 및 TTF가 급격히 감소하였으며, 반응온도 140°C의 CST 및 TTF는 반응온도 100°C 이전과 비교하여 평균적으로 5.9, 4.9배 감소하였다. 또한, 반응온도 140°C에서 459.7 mL CH₄/g VS_{added}로 가장 높은 methane yield를 보였다. Fig. 5(b) NaOH 주입량 및 Fig. 5(c) 반응시간 조건에서도, NaOH 주입량 및 반응시간이 증가할수록 CST 및 TTF가 감소하였으며, methane yield는 증가하였다. Fig. 5(d)의 혼합비율의 경우, 음식물류폐기물의 혼합비율이 증가할수록 CST 및 TTF가 감소하여 가용화가 충분히 이루어졌다고 판단되나, 최종 methane yield는 감소하였다.

이는 음식물류폐기물이 함유하고 있는 고농도의 유기물 및 NH₄⁺-N이 폐기물이 가용화되어 용출되면서 미생물을 저해하였기 때문으로 판단된다. Fig. 4(d)의 혼합비율의 성분분석 결과, 혼합비율 1:10 (D.S:F.W)에서 NH₄⁺-N의 농도가 3,175 mg/L를 보여, 혐기소화에 저해를 줄 수 있는 농도를 나타냈다.

3.3. 열화학적 가용화 전처리에 따른 혐기소화 효율 평가

3.3.1. 열화학적 가용화 전처리에 따른 가스 발생량 및 효율 평가

Fig. 6은 조건별 열화학적 가용화 전처리 적용에 따른 가스발생속도 및 최종 methane yield의 회귀분석을 나타낸 것이다. 열화학적 가용화 전처리에 따른 성분분석 결과 및 가스발생량 회귀분석을 통해 최적 열화학적 가용화 전처리 조건을 평가하였다. 반응온

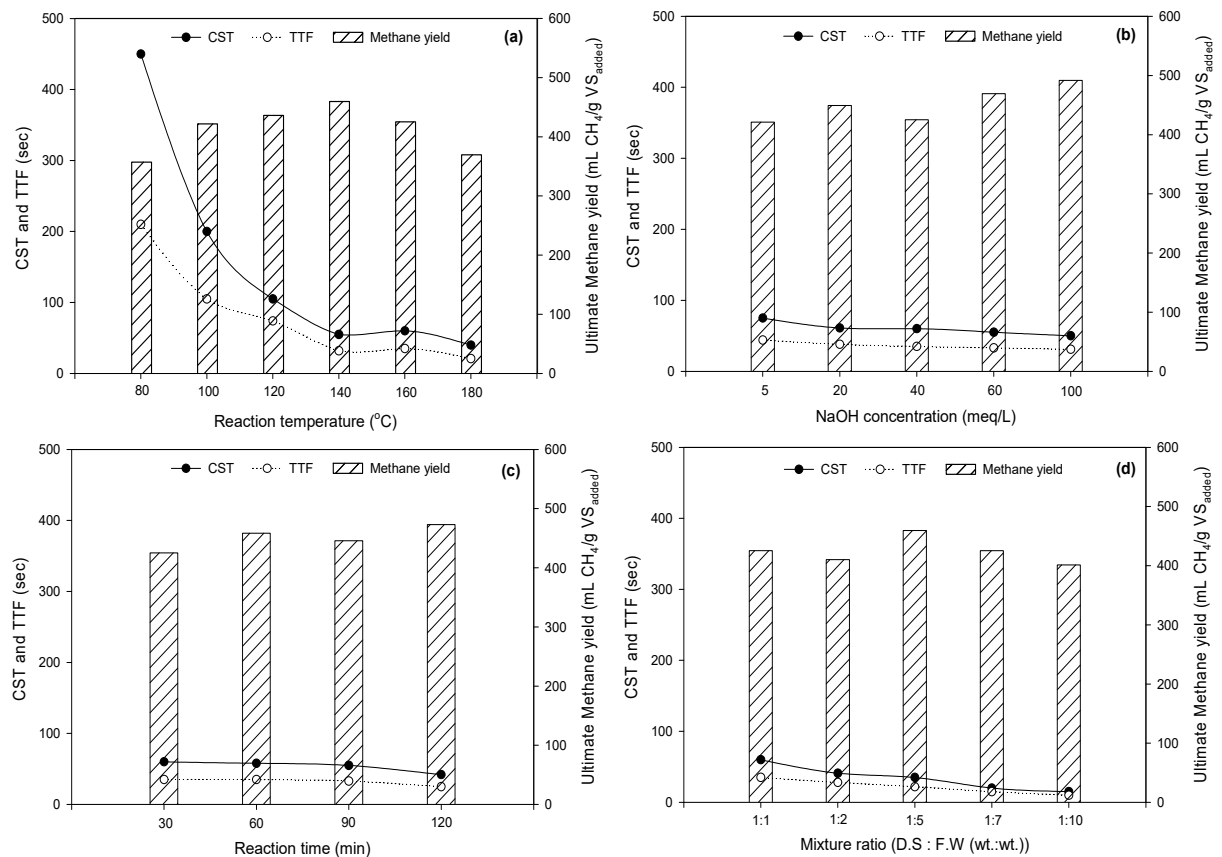


Fig. 5. Variation of CST and TTF during the thermo-chemical pre-treatment in the various conditions ((a) reaction temperature, (b) NaOH concentration, (c) reaction time and (d) mixture ratio).

도, NaOH 주입량 등의 조건이 증가할수록 가스발생 속도 및 최종 methane yield가 증가하였다. 하지만, Fig. 6(a)의 경우, 초기 가스발생 속도 및 최종 methane yield는 반응온도 80~140°C까지 증가하다가, 160°C 이후부터 감소하였다. 이론적인 methane yield에 대비하여 최종 methane yield의 경우 또한, 80~140°C까지 증가하였다가 160°C 이후부터 감소하였다. 따라서, 반응온도 140°C에서 최종 methane yield는 459.7 mL CH₄/g VS_{added}로 이론적인 methane yield의 90.9%를 나타냈다. 하지만, 반응온도 180°C의 최종 methane yield는 140°C와 비교하여 약 19.5% 감소하였다. 이는 당류 등의 카르보닐 화합물과 단백질 등의 아미노기를 가진 질소화합물을 다량 함유하고 있는 음식물류폐기물의 경우, 폐기물의 가용화 전처리시, 반응온도가 증가할수록 Maillard reaction에 의해 amadori compounds 및 melanoidins 등의 물질이 발생되어 혐기성 미생물을 저해하였기 때문으로 판단된다¹⁵⁾. Fig. 6(d)의 경우, 음식물류폐기물의 혼합비율이 증가할수

록, 초기가스발생속도나 증가하나, 최종 methane yield는 혼합비율 1:5 이후로부터 감소하였다. 이는 가용화 성분분석 결과와 마찬가지로, 음식물류폐기물의 고농도 유기물 및 TVFAs로 인해 혐기소화 초기에 유기물이 CH₄으로 전환되지만, 혼합비율이 증가할수록 NH₄⁺-N 및 Na, Cl 등의 저해물질이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 효율적인 혼합 혐기성 소화를 위한 가용화 전처리시, 반응온도 및 혼합비율이 NaOH 주입량 및 반응시간에 비해 혐기소화 효율에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 열화학적 가용화시 가장 좋은 효율을 보이는 조건은 반응온도 140°C, NaOH 주입량 60 meq/L, 반응시간 60분, 혼합비율 1:5 (DS:FW)으로 판단하였다.

3.3.2. 최적 열화학적 가용화 전처리 적용 전 · 후 혐기소화 효율 평가

Table 4는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 혼합

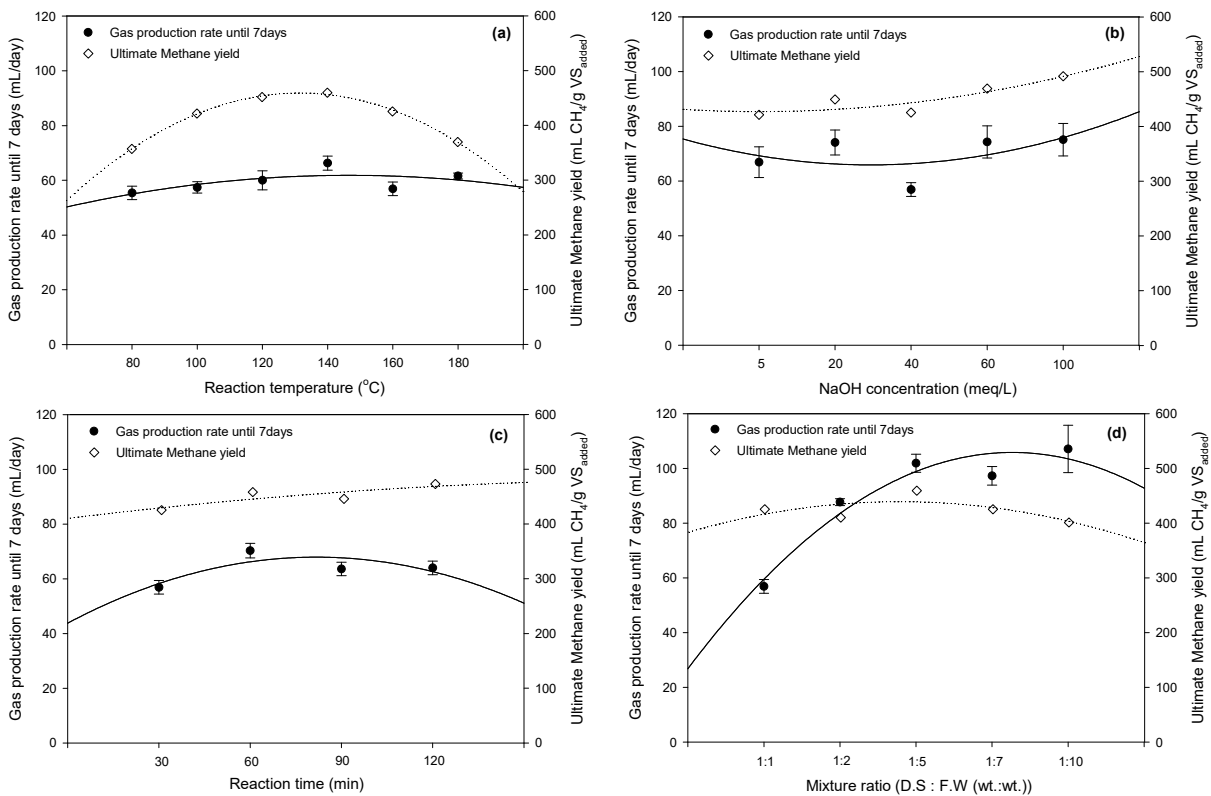


Fig. 6. Variation of regression analysis of gas production rate and ultimate methane yield during the thermo-chemical pre-treatment in the various conditions ((a) reaction temperature, (b) NaOH concentration, (c) reaction time and (d) mixture ratio).

폐기물에 가용화 전처리 조건별 평가를 통해 도출된 최적 열화학적 가용화 전처리를 적용하기 전·후의 가스발생속도 및 최종 methane yield를 나타낸 것이다. 열화학적 가용화 전처리를 적용하기 전과 비교하여, 폐기물에 전처리를 적용하였을 때, 음식물류폐기물의 혼합비율이 증가할수록 초기 가스발생속도 및 최종 methane yield가 증가하였다. 따라서, 평균적으로 가스발생량 측정 7일 동안, 누적 가스발생량의 약 85-90%를 나타냈다. 하지만, 음식물류폐기물의 혼합비율이 증가할수록 가용화 전처리를 적용하기 전의 초기 가스발생량은 증가하지 않았으며, 평균적으로 10일의 lag time이 나타났다. 이에, 가용화 전처리 전·후의 가스발생속도를 가스발생량 측정 7일 기준으로 하여 평가한 결과, 평균적으로 각각 54.4±8.2, 90.2±19.9 mL/day를 보여 가용화 전처리 후의 가스발생속도가 전처리 전과 비교하여, 1.6배 증가하였다. 최종 methane yield의 경우, 가용화 전처리전의 조건에서는 혼합비율이 증가할수록 methane yield는 증가하나, 대부분 비슷한 수준을 보였으며, 가용화 전처리후의 조건에서는 혼합비율이 증가할수록 methane yield가 증가하다가 혼합비율 1:5 (DS:FW)에서 459.4±1.1 mL CH₄/g VS_{added}로 가장 높게 났으며, 이후부터는 감소하여, 혼합비율 1:10 (DS:FW)에서 401.3±2.7 mL CH₄/g VS_{added}로, 혼합비율 1:5와 비교하여 12% 감소하였다. 이는 성분분석 및 최적 열화학적 가용화 전처리 조건 평가와 마찬가지로, 음식물류폐기물의 혼합비율이 증가하면서 열 전처리에 의한 melanoidins 및 음식물류폐기물의 고농도 질소에 의한 NH₄⁺-N이

증가하여 혐기성 미생물을 저해하였기 때문에 판단된다. 최종적으로, 가용화 전처리 전·후의 최종 methane yield를 평가한 결과, 평균적으로 각각 278.2±20.8, 424.3±19.8 mL CH₄/g VS_{added}를 보여 가용화 전처리 후의 methane yield가 전처리 전과 비교하여 1.5배 증가하였다. 따라서, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 혼합 혐기성 소화시, 적정 열화학적 가용화 전처리 적용을 통해, 초기 가스발생속도 및 최종 methane yield를 증가시켜 혐기성소화 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.3.3. 유기성폐기물의 전처리 방법에 따른 효율 비교

Table 5는 유기성폐기물의 가용화 전처리 방법에 따른 반응조건, methane yield 및 가용화 전처리 하지 않은 유기성폐기물 대비 methane yield 증가비율을 나타낸 것이다. Thermo 전처리의 경우, 평균적으로 120~160°C, 반응시간 30분의 반응조건을 나타냈다. 활성슬러지(Waste activated sludge, WAS) 및 하수슬러지(sewage sludge, SS)를 대상으로 전처리 가용화를 적용하였을 때, 평균적인 methane yield는 222.1 mL CH₄/gVS_{added}로, 전처리하지 않은 폐기물과 비교하여 23.8% 증가하였다. 열 및 화학적 전처리를 병합한 Thermo-chemical 전처리의 경우, Thermo 전처리와 비교하여 다양한 반응온도 조건에서의 효율을 나타냈다. Thermo-chemical 전처리의 평균적인 methane yield는 317.4 mL CH₄/gVS_{added}로 전처리하지 않은 폐기물과 비교하여 49%증가하였다. Thermo 전처리와 비

Table 4. Comparison of Gas Production Rate and Ultimate Methane Yield with Non-thermal-alkali Pre-treatment and Thermal-alkali Pre-treatment (Reaction Temperature 140°C, NaOH Concentration 60 meq/L, Reaction Time 60 min)

Mixture ratio (DS:FW=wt.:wt.)	Value (average±S.D)			
	Gas production rate until 7 days (mL/day)		Ultimate Methane yield (mL CH ₄ /g VS _{added})	
	Non-treatment	Pre-treatment	Non-treatment	Pre-treatment
1:1	64.4±2.0	56.9±2.5	243.1±5.8	425.4±1.8
1:2	60.4±3.3	87.7±1.3	271.3±4.5	410.2±2.4
1:5	53.6±1.6	101.9±3.3	285.4±1.5	459.4±1.1
1:7	50.0±5.2	97.3±3.4	285.1±2.8	425.4±3.5
1:10	43.7±6.7	107.1±8.7	306.3±4.9	401.3±2.7
Average value	54.4±7.4	90.2±17.8	278.2±20.8	424.3±19.8

Table 5. Comparison of Pre-treatment Methods to Methane Yield of Organic Waste

Organic waste	Pre-treatment methods	Pre-treatment condition	Methane yield (mL CH ₄ /gVS _{added})	Increase rate of methane yield compared to non-treatment (%)	References
WAS	Thermo	120°C, 30min	230	22.4	17
WAS	Thermo	120°C, 30min	228	23.0	18
SS	Thermo	160°C, 30min	208.4	26.0	19
FW	Thermo-chemical	120°C, 30min, 0.4N NaOH	360.7	33.0	20
WAS	Thermo-chemical	90°C, 90min, 4% NaOH/g TS	274	65.0	21
DS+FW	Thermo-chemical	160°C, 60meq/L 30min, 1:5(DS:FW)	459.0	60.9	This study

교하여 1.4, 2.1배 증가한 것이다. 본 연구에서 Thermo-chemical 전처리의 각 조건별 평가에 따라 높은 효율을 보인 조건을 적용하였을 때, 평균적인 methane yield는 증가율은 각각 459.0 mL CH₄/gVS_{added} 및 60.9%를 나타냈다. 이는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 경우, 유기물의 농도가 높고, 폐기물별 분해 가능한 유기물 농도를 평가한 결과, 평균적으로 65%를 나타내기 때문에 전처리를 통해 폐기물을 가용화시켜 가스 발생량을 증가시킬 수 있는 것으로 판단된다. 또한, Thermo 단독처리와 비교하여 Thermo-chemical 병합 처리의 효율이 더 높은 것을 나타냈다. 이는 NaOH를 주입할 경우, 슬러지의 삼투압을 변화시켜 용매화(solvation) 및 비누화(saponification) 반응을 통해 가용화 효율을 증가시킨다. 따라서, 폐기물로부터 가용화된 유기물이 혐기성 미생물과의 접근성이 증가하면서 가스발생량을 증가시키는 것으로 판단된다¹⁶⁾. 하지만, 유기성폐기물의 경우, 성상 및 유기물 농도의 편차가 크기 때문에 폐기물의 가용화 및 methane yield의 증가 효율의 범위가 다양하다. 따라서, 유기성폐기물을 이용한 Thermo-chemical 전처리의 효율을 평가하기 위해서는 폐기물의 성상 분석 및 최적 조건을 평가해야 하며, 본 연구에서 도출된 가용화 조건(반응온도 반응온도 160°C, NaOH 주입량 60meq/L, 반응시간 30min, 혼합비율 1:5(DS:FW))의 범위에서 높은 효율을 나타낼 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 혐기소화 및 열화학적 가용화 전처리 효율의 비교·평가를 통해 폐기물의 효율적인 병합 혐기성소화를 위한 최적 열화학적 가용화 전처리 조건에 대해 평가한 것으로 결론은 다음과 같다.

1. 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 기초 혐기소화 효율을 평가한 결과, 음식물류폐기물이 탈수슬러지에 비해, 분해 가능한 유기물 농도 및 methane yield가 각각 2.2배, 1.3배 더 높게 평가되어 폐기물의 혼합시, 음식물류폐기물의 혼합비율을 증가시키는 것이 가스발생량 증대에 효과적일 것이라 판단된다.
2. 혼합폐기물에 열화학적 가용화 전처리 적용에 따라, 가용화 전처리를 적용하지 않은 폐기물과 비교하여 SCOD 가용화율 및 VSS 감량률이 40%이상을 보였으며, TVFAs 농도는 20배 이상 증가하였다.
3. 탈수성 평가 결과, 반응온도 조건에서 급격한 감소를 보였으며, 반응온도 140°C의 CST 및 TTF는 80°C와 비교하여, 각각 8.2배, 6.5배 감소하였다.
4. 혼합폐기물의 각 조건별 열화학적 가용화 전처리 적용에 따른 혐기소화 효율 및 성상분석 평가에 따라 열화학적 가용화 전처리 효율이 가장 높은 조건은 반응온도 140°C, NaOH 주입량 60

meq/L, 반응시간 60분, 혼합비율 1:5 (DS:FW)으로 판단하였다.

5. 최적 열화학적 가용화 전처리를 적용할 경우, 전처리를 하지 않은 혼합폐기물의 혐기성소화와 비교하여, 초기 가스발생속도 및 최종 methane yield가 각각 1.6배, 1.5배 증가하였다.

따라서, 탈수슬러지 및 음식물류폐기물의 혐기성소화를 위해서는 음식물류폐기물의 혼합비율을 증가시키며, 최적 열화학적 가용화 전처리를 통해 폐기물의 가용화 및 methane yield를 증대시켜 처리하는 것이 효율적이라고 판단된다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20183010092750) 본 연구는 한국환경산업기술원의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 2020003160018)

References

1. Ministry of Environment, "National waste generation and treatment status 2020". (2021).
2. Cho, H., Park, S., Ha, J. and Park, J., "An innovative sewage sludge reduction by using a combined mesophilic anaerobic and thermophilic aerobic process with thermal-alkaline treatment and sludge recirculation", *J. Environ. Manag.*, 129(15), pp. 274~282. (2013).
3. Liu, Y., Lv, Y., Cheng, H., Zou, L., Li, Y. and Liu, J., "High-efficiency anaerobic co-digestion of food waste and mature leachate using expanded granular sludge blanket reactor", *Bioresour. Technol.*, 362, p. 127847. (2022).
4. Yadav, M., Joshi, C., Paritosh, K., Thakur, J., Pareek, N., Masakapalli, S. K. and Vivekanand, V., "Organic waste conversion through anaerobic digestion: A critical insight into the metabolic pathways and microbial interactions", *Metabolic Engineering*, 69, pp. 323~337. (2022).
5. Lix, X., Wang, W., Shi, Z. 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).
6. Naran, E., Toor, U. A. and Kim, D., "Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production", *Int Biodeterior. Biodegrad.*, 113, pp. 17~21. (2016).
7. Yuan, Y., Bian, A., Zhang, L., Chen, Z., Zhou, F., Ye, F., Jin, T., Pan, M., Chen, T., Yan, J., Wang, A., Li, Z. and Ding, C., "Thermal-alkali and enzymes for efficient biomethane production from co-digestion of corn straw and cattle manure", *BioResources*, 14(3), pp. 5422~5437. (2019).
8. Liu, X., Xu, Q., Wang, D., Yang, Q., Wu, Y., Li, Y., Fu, Q., Yang, F., Liu, Y., Ni, B., Wang, Q. and Li, X., "Thermal-alkaline pretreatment of polyacrylamide flocculated waste activated sludge: process optimization and effects on anaerobic digestion and poly-acrylamide degradation", *Bioresour. Technol.*, 281, pp. 158~167. (2019).
9. Park, J., Park, S. and Kim, M., "Anaerobic degradation of amino acids generated from the hydrolysis of sewage sludge", *Environ. Technol.*, 35(9), pp. 1133~1139. (2014).
10. Speece, R. E., *Anaerobic biotechnology and odor/corrosion control for municipalities and industries*, Archae Press, Nashville, Tennessee. (2008).
11. Boyle, W. C., "Energy recovery from sanitary landfills-a review", In Schlegel, H.G., Barnea, J. (Eds.), *Microbial Energy Conversion*, Pergamon Press, Oxford, pp. 19~138. (1976).
12. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., American Public

- Health Association, Washington DC, USA. (2005).
13. 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).
 14. Hoekman, S. K., Broch, A. and Robbins, C., "Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass", *Energy Fuels*, 25(4), pp. 1802~1810. (2011).
 15. Peterson, A., Lachance, R. and Tester, J., "Kinetic Evidence of the Maillard Reaction in Hydrothermal Biomass Processing: Glucose–Glycine Interactions in High-Temperature, High-Pressure Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(5), pp. 2107~2117. (2010).
 16. Zhang, S., Guo, H., Du, L., Liang, J., Lu, X., Li, N. and Zhang, K., "Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion: focused on high-solid state", *Bioresour. Technol.*, 185, pp. 171~177. (2015).
 17. Jeong, T.-Y., Vha, G.-C., Choi, S. S. and Jeon, C., "Evaluation of methane production by the thermal pre-treatment of waste activated sludge in an anaerobic digester", *Journal of Indian Engineering Chemical*, 13, pp. 856~863. (2007).
 18. Carrère, H., Claire, B., Delphine, C. and Philippe, J. P., "Impact of initial biodegradability on sludge anaerobic digestion enhancement by thermal pre-treatment", *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 43(13), pp. 1551~1555. (2008).
 19. Yang, D., Hu, C., Dai, L., Liu, Z., Dong, B. and Dai, X., "Post-thermal hydrolysis and centrate recirculation for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge", *Waste Manag.*, 92, pp. 39~48. (2019).
 20. Naran, E., Toor, U. A. and Kim, D.-J., "Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production", *Int. J. Biodeterioat. Biodegrad.*, 113, pp. 17~21. (2016).
 21. Campo, G., Cerutti, A., Zanetti, M., Scibilia, G., Lorenzi, E. and Ruffino, B., "Enhancement of waste activated sludge (WAS) anaerobic digestion by means of pre-and intermediate treatments. Technical and economic analysis at a full-scale WWTP", *J. Environ. Manag.*, 216, pp. 372~382. (2018).