Journal of Korean Society of Water and Wastewater
Vol.24, No.5, pp.561-572, October, 2010

상하수도학회지, 논문
24권 5호, pp.561-572, 10월, 2010

메탄발효를 위한 도시쓰레기 초고온 가용화 방법의 효율성 검토

A Study of Biological Hydrolysis Efficiency for Methane Digestion with Municipal Solid Waste

천지훈[1*] · Tsuno Hiroshi[2]

Ji-Hoon Cheon[1*] · Tsuno Hiroshi[2]

1 도레이(주) 지구환경연구소, 2 교토대학교 도시환경공학과

(2010년 9월 3일 접수 ; 2010년 10월 9일 수정 ; 2010년 10월 12일 채택)

Abstract

The efficiency of biological hydrolysis at 80℃ on municipal solid waste mixed with anaerobic digestion sludge was investigated in 100L batch reactors. The hydrolysis effect was observed within a day, when the hydrolysis reactor used for a pre-treatment reactor for methanogenesis, and the effect was observed during two days, When the reactor used for post-treatment reactor. For both configurations, methane production rate decreased, when hydrolysis was carried out more than a day. Gaseous ammonia in the hydrolysis reactors was successtully removed by the ammonia stripping system. Microbial diversity analysis on the hydrolysis reactors indicated dependency of microbial diversity on the configuration of the hydrolysis reactors. Carbohydrate and lactate degrading microbes dominated in the hydrolysis reactor, when the hydrolysis reactor used for a pre-treatment reactor for methanogenesis, while protein degrading microbes dominated in the post-treatment reactor.

Key words : Hydrolysis, Dry-type Anaerobic Methane Digestion, Municipal Solid Waste, Ammonia Stripping, Microbial Diversity

주제어 : 가용화, 건식 메탄발효, 도시쓰레기, 암모니아 스트리핑, 군집분석

1. 서 론

가정에서 배출된 쓰레기의 분류 및 회수방법은 각 지자체에 따라 그 분류방법이 다를 수 있으나(2007년 폐기물관리법 전부개정법률), 대부분의 경우는 크게 가연성 쓰레기(주방, 종이 및 천류 등), 폐플라스틱 (플라스틱, 비닐 등), 비가연성 쓰레기 (금속, 유리 등) 로 분별된다. 이중 가연성 쓰레기 및 폐플라스틱은, 통상 소각로에서 소각가용화하며, 이때 발생하는 소각열로 증기터빈을 돌려 전기를 생산한다. 이때, 가연성 쓰레기에 포함되어 있는 주방쓰레기는 수분 함량이 70% 정도로 높다. 그 때문에 소각시 수분을 기화시키는데 에너지가 필요하게 되어, 소각에 의해 발생하는 에너지중의 대부분을 수분을 기화시키는데 사용하게 된다. 따라서, 폐기물로부터의 에너지 회수효율을 향상시키기 위한 방법의 하나로 주방 및 종이류의 쓰레기 대해 분별회수를 실시하여 바이오가스화 하는 방법이 검토되어지고 있다(Sakai, 2005). 바이오가스를 사용한 가스엔진과 연료전지의 발전효율은 40% 정도로, 증기터빈의 발전효율 15% (Suzuki, 2006) 보다 에너지 회수효율면에서 유리할 것으로 생각되고 있다.

* Corresponding author Tel:+81-77-52-33733, Fax:+81-77-524-3373, E-mail: cheonjihoon@yahoo.co.kr(Cheon, J.)

Journal of Korean Society of Water and Wastewater
Vol.24, No.5, pp.561-572, October, 2010

그러나, 주방쓰레기의 분별수집은 분별되지 않은 쓰레기가 혼입된다는 문제점을 안고 있다. 이런 문제를 해결하기 위해, 일부 유럽에서는 주방쓰레기만을 종이봉지 등으로 분별회수하는 방법 (Bro, 2005) 으로 분별율을 높이는 경우도 보고되고 있다. 그러나, 여름에는 고온다습하며 비가 많고, 도심부에 인구가 밀집된 한국과 일본의 특징을 생각하면, 분별되지 않은 쓰레기가 어느 정도 혼합된 가연성 쓰레기를, 메탄발효 시설을 이용하여 처리하는 편이 현실적이다. 하지만 현재 유입되는 쓰레기의 경우, 기계분별 등을 이용하여 금속류와 플라스틱류 등을 제거해도, 종이나 발효가 어려운 쓰레기를 완전히 차단하기는 어렵다. 이 같은 경우 검토될수 있는 쓰레기 처리방법의 하나가 건식 바이오가스 플랜트이다. 이 플랜트는 습식 플랜트와 비교하여 같은 유기물처리량 베이스에 대해 수분첨가를 하지 않는 만큼 조용적을 작게 만들 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 이 방법 역시, 암모니아에 의한 발효저해문제로 인해, 질소함유량 5% 이상의 쓰레기에 대해서는 채용이 어렵다는 과제도 안고있다 (Takashima, 2004).

한편, 또다른 보고에서는, 습식 바이오가스 플랜트를 대상으로 생물학적 초고온 가용화기술을 소개하기도 했다 (Tsubota et al, 2005). 이 기술은, 고온메탄발효 슬러지에 포함된 미생물균군이 가진 고형유기물의 가용화능력을 향상시키기 위해 발효조 온도를 보다 고온 (80℃ 으로 올리는 방법을 적용하여, 메탄발생량의 증가시키고, 폐기잔류물을 줄일 수 있을 것으로 생각되었다. 그러나, 건식 바이오가스 플랜트에 이 방법을 그대로 적용하기 위해서는, 습식 플랜트와 비교하여 파쇄한 투입쓰레기의 크기가 큰점, 종이류가 많이 포함되어 있는점, 기타 쓰레기의 혼입률이 높은점 등의 문제 (Kawamura et al, 2006) 로 인해, 건식 바이오가스 플랜트에 적용 가능한 초고온 가용화 기술을 개발할 필요가 있다.

상술한 문제점과 기술을 바탕으로, 본 연구에서는 건식 바이오가스 플랜트에 생물학적 초고온 가용화기술을적용함과 동시에, 암모니아 농도를 낮추는 방법을 모색하였다. 구체적으로는, 일본 K시 서부 클린센터에서 회수된 가연성 쓰레기에 대해 기계분별을 실시한후, 주방쓰레기와 종이류 쓰레기의 비율을 높인 쓰레기를 투입원료로하여, 생물학적 초고온 가용화기술에 의한 가용화효율의 향상효과를 확인함과 동시에, 암모니아 제거효율의 검증을 실시하는것을 연구의 목적으로 하였다. 본 기술에서의 초고온가용화조의 운전조건은 80℃에서 pH 8 정도로 실시하여, 가용화와 동시에 암모니아스트리핑을 시도하였다. 또한, 초고온 가용화프로세스에 증식하는 미생물군의 군집분석을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1 실시장소및 실험장치

본 연구는, 분별쓰레기를 투입하여 건식 메탄발효방법으로 운전되고 있는 일본K시의 바이오가스화기술 실증연구 플랜트내에 초고온 가용화 실험장치를 설치하여 실시하였다. 실험장치의 개요를 **Fig. 1**에 제시하였다. 초고온 가용화 실험장치는 100L의 금속제(SUS) 원형관상의 반응기로, 상부에 직경 200mm의 개구부를 설치해 쓰레기 투입구로 사용하였다. 가용화조 주변에는 150L용적의 금속제(SUS) 워터쟈켓을 설치하였으며, 워터쟈켓 내부의 2곳에 히터를 설치하여 80℃로 가온함과 동시에 내부액을 각반하여, 워

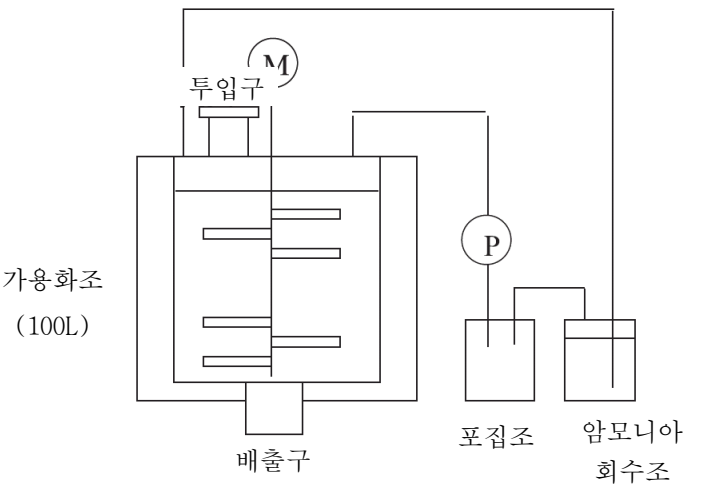

Fig. 1. 가용화 장치의 구성 (M:mixer, P: Pump)

상하수도학회지, 논문
24권 5호, pp.561-572, 10월, 2010

Table 1. 실험조건

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
배치	전단계가용화	전단계가용화	후단계가용화	후단계가용화	전단계가용화
선별쓰레기투입량 (kg)	24	25	16	18	20
슬러지 투입량 (L)	75	75	84	72	80
가용화조 TS (%)	9	10.3	9.6	12.3	8.1
가용화조 pH	8	8.6	8.6	8.6	8.4
암모니아성질소농도 (mg/L)	1,100	1,500	1,700	1,600	1,600
메탄생성량실험 (○:실시 X 미실시)	X	X	X	○	○
미생물군집분석 (○:실시 X 미실시)	○	○	X	○	○

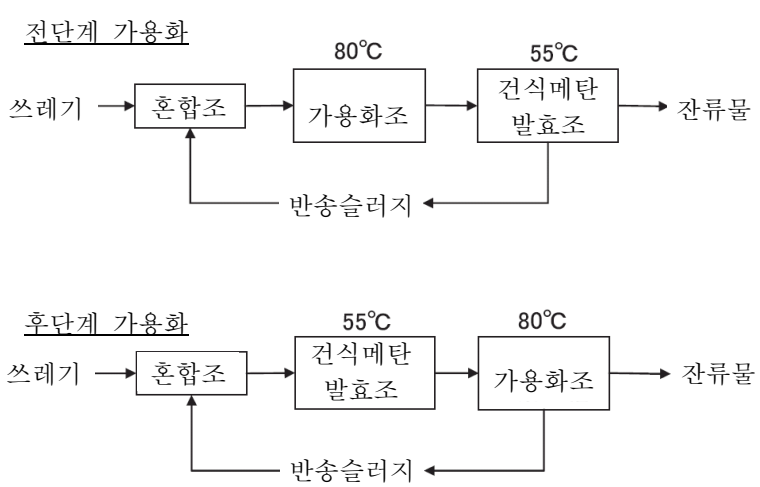

Fig. 2. 전단가용화와 후단가용화 처리방식비교

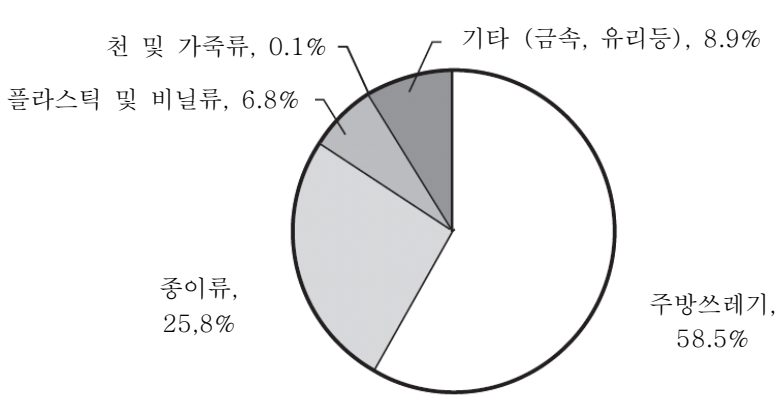

Fig. 3. 선별쓰레기의 평균적조성 (습중량비)

터자켓내부 및 반응기내의 온도를 균일하게 유지하였다. 가용화조 내부에는 5mm 두께의 평판날개 6장을 설치한 각반장치를 사용하여, 25 rpm 으로 각반하였다. 암모니아 스트리핑은 가용화조와 에어펌프, 암모니아 회수조 (10L) 및 포집조를 호스로 연결하였다.

초고온 가용화 프로세스는, 메탄발효전 단계에서 투입쓰레기와 고온 메탄발효 슬러지를 혼합·가용화한 후, 이후 메탄발효를 하는 방법 (이하 전단계 가용화) 과, 메탄발효를 먼저 실시한후 후단에 메탄발효에서 발효되지 않고 남은 잔류물의 가용화를 실시한뒤, 다시 메탄발효조로 되돌리는 방법 (이하 후단계 가용화) 을 생각할수 있다 (**Fig. 2**). 본 시험에서는 상술한 두 가지의 프로세스에 대해 실험을 실시하여, 상호간의 초고온 가용화효과를 비교하였다.

2.2 실험재료

일본K시에서 발생하여 수거한 가정계 및 사업계 일반폐기물은, 먼저 2축파쇄기에 투입하여 50mm정도로 파쇄한 후, 파쇄분별기로 선별한 쓰레기 (이하 선별쓰레기) 를 실험재료로 사용하였다 (Kawamura et al, 2006). 사용한 선별쓰레기의 평균조성은 **Fig. 3.** 에 제시하였다. 선별쓰레기의 TS 는 40% 정도였다. 식종균으로 사용한 슬러지는, 선별쓰레기를 투입하여 운전한 바이오 가스화기술 실증연구플랜트에서 배출된 잔사를 압축탈수한 탈수여과액을 사용하였다. 이 탈수여과액은TS가 2% 정도로, 초고온 가용화조의 식종균으로 적절할것으로 생각되었다. 실험은 전단계 가용화에 대해 3회, 후단계 가용화에 대해 2회씩 각각 실시하였다. 가용화물의 분자량분석 및 메탄발생량시험에 대해서는 각 1회씩 실시하였다. 각 실험의 내용을 **Table 1.** 에 제시하였다.

2.3 운전방법

가용화조의 운전은, 먼저 가용화조 워터쟈켓의 온도를 80℃로 유지한 후 온도가 유지된 가용화조에, 전단계 가용화 실험의 경우에는 식종균 및 선별쓰레기를, 후단계 가용화 실험의 경우에는 탈수 슬러지를 투입하였다. 투입한 후에는 가용화조내부의 기체를 질소로 치환한 후, 각반기를 작동하여 25 rpm 의 속도로 각반하였다. 그후, 가용화조의 기체부분에 연결한 에어펌프를1.4 L/min 로 순환시켜, 가용조에서 펌프를 통해 나온 가스가 암모니아 회수조를 통해 순환하여 다시 가용화조의 기체부분으로 되돌아 가도록 하였다. 이때 암모니아 회수조에는 5% 황산 20L를 넣어 암모니아를 회수하였다. 기체를 순환시킬 경우, 가용화조의 내부로부터 증발한 수분이 암모니아 회수조 내부로 들어가는 것을 방지하기 위해 암모니아 회수조 전단에 트랩조를 설치하였다. 운전중 가용화조내의 TS를 일정하게 유지하기 위하여, 가용화조의 샘플링을 실시할때, 트랩조에 회수된 수분량을 측정하여 동량의 수분을 가용화조에 투입하였다. 샘플링은 가용화조가 80℃에 도달한 10분후를 0시간으로 산정, 이후 19, 24 및 43 시간 경과후에 실시하였으며 (총4회), 샘플량은 암모니아 회수조 10 mL, 가용화조 1L채취하였다. 샘플링은 상부 개구부를 열어 실시하였으며, 매 샘플링시에는 내부기체를 질소로 치환하였다.

가용화조에 투입한 쓰레기의 TS는 8~12% 로 실시하였으며, pH조절은 실시하지 않았으나, 가용화를 시작한 시점에서의 pH는 8.0~8.6 이었다.

2.4 가용화율의 측정

얻어진 샘플에 대해서는 T-CODcr 및 S-CODcr을 측정하였다. T-CODcr 의 경우, 측정전에 샘플에서 플라스틱 및 금속등 비유기물을 제거한뒤, 호모나이저를 이용하여 일정하게 파쇄한후에 측정하였다. 측정치는 샘플 3개의 평균치를 사용하였다. 얻어진 CODcr 값으로부터, 아래식(1)에 근거하여 가용화율을 산출하였다.

가용화율 (%) = S-CODcr 의 증가분/
(최초 T-CODcr - 최초 S-CODcr) ….식(1)

이에대한 공실험으로는 선별쓰레기 1kg에 80℃의 물 1L를 가해 이 쓰레기를 부직포를 써서 짜내어 용해성분을 제거한후, 남은 쓰레기에 대해 다시 80℃의 물 3L를 가해, 이후 80℃에서 50시간 보온하였다. 공실험의 가용화율에 대해서는 최초 T-CODcr 와 S-CODcr 를 기준으로, 이후 일정시간마다 S-CODcr 를 측정하여 식 (1)에 의해 선별쓰레기 자체의 온도에 의한 가용화율을 측정하였다.

2.5 메탄발생량 측정실험

가용화 실험에서 얻어진 가용화물이 메탄가스화되는지에 대해 확인하기 위해, 각 샘플에 대한 메탄발생량 측정실험 (Speece, 1996) 을 실시하였다. 실험을 위한 식종균으로는, 2.2 에서 상술한 탈수여과액을 55℃에서 1주일간 보온하여, 탈수여과액내의 잔존유기물이 메탄가스화 되어 제거된액을 사용하여 실시하였다. 실험은, 먼저 가스백을 설치한 500mL 세퍼러블 플라스크를 준비하여, 그 내부의 기체를 질소가스로 치환함과 동시에, 플라스크 안에 식종균 480mL, 가용화조에서의 샘플 20mL를 각각 넣은 후 밀봉하여 혐기성상태로 하였다. 플라스크는 항온조에 설치하여 55℃를 유지하였다. 메탄 생성량은 실험개시로부터 14일 후에 바이오가스 발생량 및 그 메탄조성을 측정하였다. 공

상하수도학회지, 논문
24권 5호, pp.561-572, 10월, 2010

시험으로는 식종균만을 플라스크에 넣고 같은 방법으로 실험을 실시하였다. 각 실험에서 얻어진 메탄생성량은 공실험의 메탄생성량을 뺀후, 얻어진 메탄생성량을 투입 가용화 쓰레기의 gT-CODcr 로 나누어 산출하여 제시하였다.

2.6 암모니아 스트리핑

물에 용해된 암모니아의 기액분배계수 (m)은, 식(2) 와 같이, 온도 (T)와 pH에 의존하기 때문에 (Saracco and Genon, 1994), 온도가 80℃의 경우, pH 7.5 정도에서도 질소를 암모니아 스트리핑에 의해 제거하는것이 가능하다.

$$m = 1.441 \cdot 10^{5} \cdot e^{-3513/T} / (1 + 2.528 \cdot 10^{-\mathrm{pH}} \cdot e^{6054T}) \quad \cdots 식(2)$$

그러나, 발효액처럼 점도가 있고 고형물을 포함한 액체에서 암모니아를 스트리핑하는 경우, 이에 필요한 가스량을 이론적으로 구하는것은 어렵다. 따라서 본 연구에서는, 2.3에 상술한 방법으로 가용화조의 가스를 암모니아 회수조로 순환시켜 암모니아를 회수하였으며, 이때 가용화액의 암모니아 농도변화를 측정하여, 암모니아 스트리핑 효율를 구함과 동시에, 가용화조내 암모니아농도를 일정량으로 유지하기 위해 필요한 폭기량을 산출하였다.

2.7 초고온 가용화 미생물의 추정

초고온 가용화에 관여하는 미생물을 추정하기 위해, 전단계 가용화 및 후단계 가용화 실험 각각에 대해 Cheon (2006) 에서 사용된 방법에 준하여 미생물 군집분석을 실시하였다. 실험은 각 가용화실험 종료후의 샘플을 일정량 채취하여, 샘플내에 존재하는 미생물의 전 게놈DNA를, DNeasy Tissue Kit (QIAGEN사) 을 사용하여 추출하였다. 이후 추출한DNA샘플에 대해, 프라이머 UNIV 519F (5-CAGCMGCCGCGGTAATWC-3) 및 UNIV 1406R (5-ACGGGCGGTGTGTRC-3) 를 사용하여, 진정, 진핵 및 고세균 도메인의 16S rDNA를 PCR 증폭하였다. PCR 증폭은, 94℃에서 5분간 초기변성, 94℃에서 1분간 변성, 60℃에서 1분간 결합, 72℃에서 1분간 신장 ×25사이클의 조건으로 실시하였다. 이때, 반응시약으로는 Premix Taq (Ex Taq., TaKaRa) 를 사용하였다. PCR 증폭후, 증폭산물을 전기영동한 다음, 전기영동한 DNA단편을 아가로스겔에서 잘라내어 QIAquick gel extraction (QIAGEN) 을 사용하여 정제하였다. 얻어진 정제단편은 TOPO TA Cloning for Sequencing (Invitrogen) 을 사용하여 클로닝한후, 클로닝으로 얻어진 각 샘플에 대해 100개 정도의 서브클로닝을 다카라바이오(주) 드래곤 제네믹스센터에 의뢰, 그 염기배열을 해석하였다. 얻어진 염기배열의 데이터에 대해서는, 300개 이상의 염기배열이 해독되어 PHred Quality값이 15이상의 클론만을 스크리닝한뒤, 이에 대해 상동성검색 (Blast) 을 실시하였다. 상동성 검색에서 얻어진 클론중에, 상호간 염기배열이 같다고 판단된 클론에 대해서는 하나의 OTU (Operational Taxonomic Unit, 조작적 분류단위)로 정리하였다 (Cheon et al, 2006).

2.8 분석방법

pH 및 CODcr 분석은 일본하수시험법에 준하여 실시하였다. 메탄 생성량 실험에서의 메탄 조성농도 측정은 TCD 가스크로마토그래프 (몰큘러시브 5A컬럼, 시마즈 제작소)를 이용하여 측정하였다. 이때, 캐리어 가스는 아르곤 가스를 사용하였으며, 시료도입실, 컬럼 및 검출기의 온도는 160℃ 검출기의 전류는 65mA로 설정하여 분석하였다. 암모니아성 질소의 농도는 이온크로마토그라피 (DIONEX DX-300, IonPac CS12A컬럼) 을 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 가용화율

전단계 가용화장치의 가용화율의 추이를 **Fig. 4.** 에 제시하였다. 전단계 가용화장치에서는, 가용화율이 20시간후에 10% 까지 상승한후, 50시간후까지 가용화율이 계속 상승하여 14% 에 도달하였다. 식종없이 선별쓰레기만을 80℃로 50시간 유지한 공실험결과, 그 가용화율은 2% 였기 때문에, 식종균이 선별쓰레기의 가용화에 관여한것으로 생각되었다. 얻어진 결과로부터, 전단계 가용화의 경우, 가용화효율의 관점으로부터는 체류시간 2일이 적절하다고 생각되었으나, 체류시간 1일의 경우에도, 그 70% 정도 가용화효과가 있는 것으로 생각되었다. 특이할만한 점으로는, 3회의 시험중 Run1에서만 가용화율이 20%까지 도달한 것을 들 수 있는데, 이 원인에 대해서는 후술하는 미생물 군집해석 결과에서 통합하여 고찰하였다.

후단계 가용화장치의 가용화율의 추이를 **Fig. 5.** 에 제시하였다. 후단계 가용화장치의 경우, 이분해성물질은 메탄발효조에서 이미 분해된 상태이므로 난분해성 물질들만이 가용화대상이 될 것으로 생각되었다. 후단계 가용화장치에서 얻어진 가용화율은 실험개시 24시간후에 3%, 48 시간후에는 8%로, 전단계 가용화장치와 비교하여 5%정도 낮은 결과를 나타내었다. 또한, 가용화율의 증가추세가, 전단계 가용화장치에서 얻어진 증가추세와는 달리, 시간경과에 대해 직선적으로 증가하는 추세를 보였다. 이는 메탄발효조에서 분해되지 않은 난분해성 물질들을 초고온 가용화조건에서

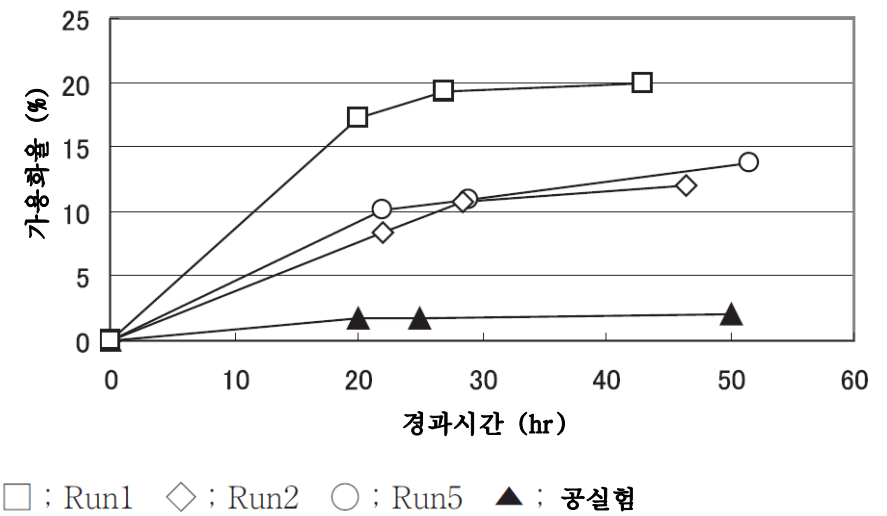

Fig. 4. 전단가용화에 의한 선별쓰레기의 가용화율

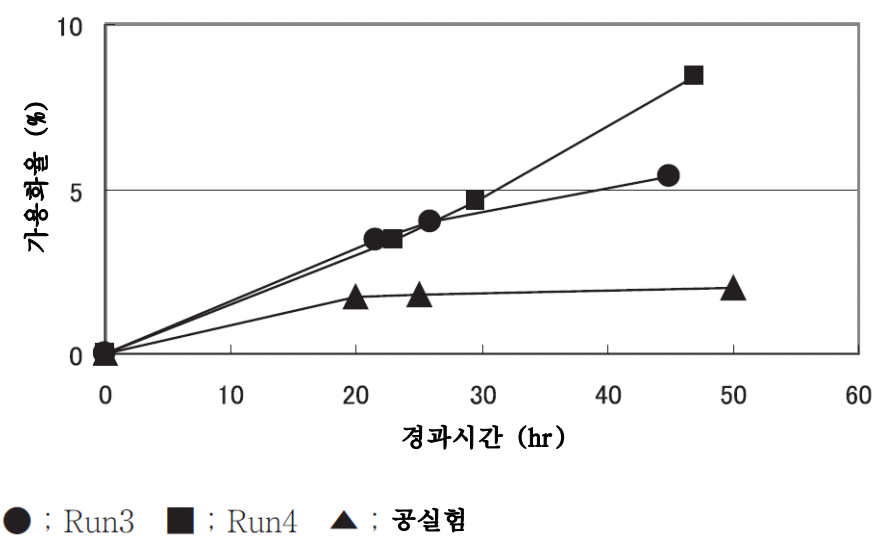

Fig. 5. 후단가용화에 의한 메탄발효 잔류물의 가용화율

분해하더라도, 그 분해에는 상대적으로 긴 시간이 걸리기 때문일 것으로 생각되었다. 체류시간을 더 길게 한다면 가용화율은 더 높아질 것으로 생각되었으나, 후술하는 바와 같이, 가용화시간이 길어지면 메탄생성량이 저하하였다.

3.2 메탄생성량

전단계 가용화실험 Run 5 및 후단계 가용화실험 Run 4에 대해, 가용화 처리시간별로 채취한 샘플에 대해 메탄생성량실험을 실시하여, 얻어진 결과를 투입 gT-CODcr로 나누어 산출한후 **Fig. 6**. 에 제시하였다. 전단계 가용화실험 결과 (Run 5), 19시간 및 24시간 실험후에 얻어진 메탄생성량은 각각 146 mL/gT-CODcr 및 169 mL/gT-CODcr로 메탄생성량이 증가하는 경향을 보였다. 그러나, 52시간 처리후의 실험에서 얻어진 메탄생성량은 125 mL/gT-CODcr정도로 메탄생성량이 저하하여, 메탄생성량은 적정시간을 지나 장시간의 가용화 처리함에 의해 저하하는 것으로 생각되었다. **Fig. 4.** 에서 보인바와 같이, S-CODcr는 처리시간에 따라 증가하는 경향을 보였으므로, 24시간 이상 가용화 처리를 하는 것에 의해 불명확한 발효저해가 발생했을 가능성을 생각할 수 있다. 후단계 가용화실험 (Run

상하수도학회지, 논문
24권 5호, pp.561-572, 10월, 2010

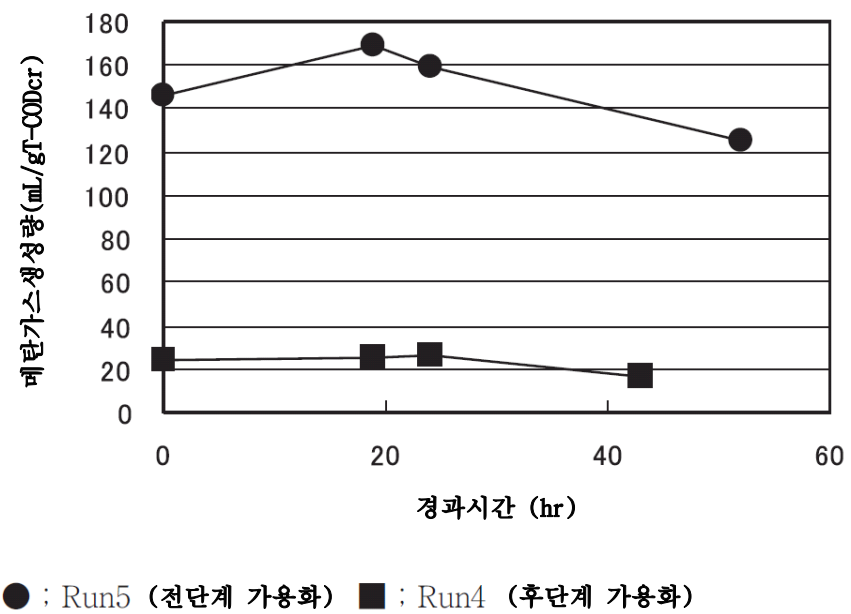

Fig. 6. 전단 및 후단 가용화후의 메탄발효 잔류물의 메탄 발생량

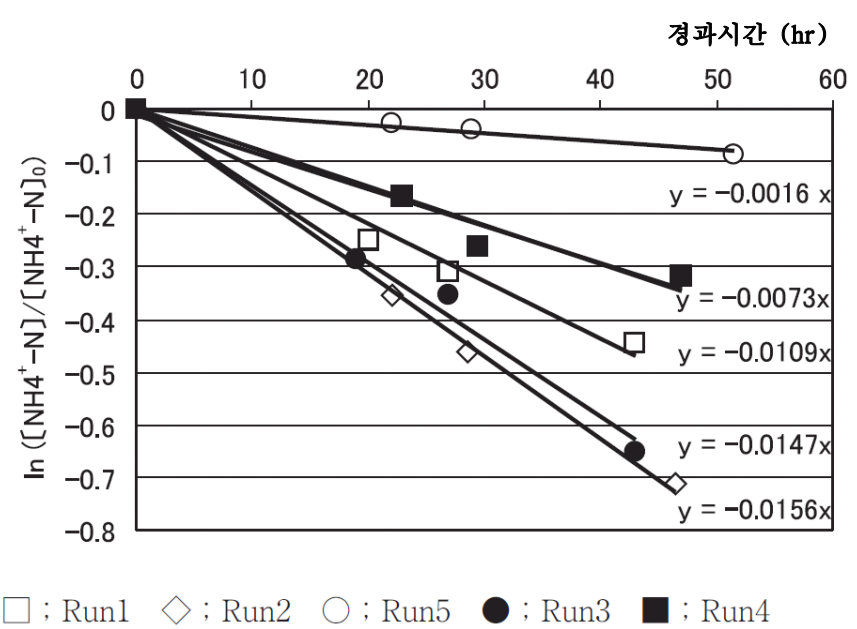

Fig. 7. 암모니아성질소 농도의 변화와 암모니아 스트리핑 경과시간의 관계

4) 에 대해 실시한 메탄생성량 측정실험에서도 이와 유사한 결과가 얻어져, 이러한 결과를 종합하면, 가용화조의 체류시간은 24시간이내가 적절할 것으로 생각되었다. 또한, 회분식실험의 결과를 정리하면, 전단계 가용화 + 고온메탄발효에서는 gT-CODcr 당 최대 169 mL (가용화시간 19시간)의 메탄가스가, 고온메탄발효 + 후단계 가용화에서는 gT-CODcr 당 최대 146+24 = 170 mL (가용화시간0시간)의 메탄가스가 발생하였다. 이로부터, gT-CODcr 당 메탄생성량의 관점에서는 전단계 가용화와 후단계 가용화가 거의 대등한 것으로 생각되었다. 한편 Luste (2009) 는 유지포집 슬러지를 70도에서 60분간 가용화 처리한 후 메탄발효 실험을 실시한 결과 129 m^3 CH_4/t wet weight added 가 생성된 것으로 보고하고 있어, 본 연구에서 얻어진 결과와 비슷한 것으로 생각되었다.

실제로 이러한 가용화장치를 연속운전을 할 경우에는, 가용화조내의 전량을 체류시간이내에 배출할 수는 없기 때문에 연속운전실험을 통해 가용화에 의한 발효저해물의생성이나 그에 대응할 수 있는 미생물의 축적가능성, 그에 따른 메탄발효성능의 증감가능성을 살펴볼 필요가 있다.

3.3 암모니아 스트리핑

초고온 가용화조에 가스를 순환시켜 암모니아 스트리핑을 실시한 경우, 암모니아성 질소농도의 변화와 암모니아 스트리핑의 경과시간은 아래의 식(3)의 관계를 가진다 (Tsubota et al, 2008).

$$l_n \frac{[\mathrm{TAN}]}{[\mathrm{TAN}]_0} = -mk(Q_G/V_2) \times \frac{1}{[H^+]/Ka + ((V_1/V_2)m+1)} \times t \quad \cdots \text{식(3)}$$

암모니아성 질소농도의 변화와 암모니아 스트리핑의 경과시간의 관계를 **Fig. 7.** 에 제시하였다. 각 Run에서 암모니아성 질소농도의 변화와 암모니아 스트리핑 경과시간과는 1차직선관계를 가지는 것으로 생각되었다. 직선의 경사도, 가스유량(Q_G), 가용화조내 기체부분 체적(V_1), 가용화조내 액체부분 체적 (V_2), 각 pH에서의 기체액체 평형정수로부터의 암모니아 스트리핑 효율(k)을 **Table. 2.** 에 제시하였다. 스트리핑 효율은 Run 4의 값이 컸으나, 이는 Run 4만 가용화 실험중에 pH가 9.5까지 크게 증가하였기 때문으로 생각된다 (**Fig. 8.**). pH상승의 원인으로는 선별쓰레기중의 이물질 유입에 의한 것으로 추정되었다. Run 4를 제외하면, 전단계 가용화 및 후단계 가용화와 관계없이, 암모니아 스트리핑 효율 k는 $6.9 \times 10^{-4} \sim 8.4 \times 10^{-4}$ 으로 생각되었다. **Fig. 9.** 에, 1일 60 m^3의 음식쓰레기 (T-N 244kg)을 처리할 경우의 전단계 가용화 및 후단계 가용화 시스템 전체의 질소 밸런스를 제시하였다. 이 밸런스는 메탄생성조

Table 2. 각 시험의 암모니아 스트리핑 조건과 암모니아 스트리핑 효율 (k)

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
기체체적 (V_1, L)	20	20	20	30	20
액체체적 (V_1, L)	100	100	100	90	100
가용화조 pH	8	8.6	8.6	8.6	8.4
기체액체 평행정수	3.7	5.6	5.6	5.6	5.3
기체공급량 (L/hr)	840	840	840	84	84
직선경사	-0.0109	-0.0156	-0.0147	-0.0073	-0.0016
암모니아스트리핑효과 (K)	0.000844	0.000759	0.000686	0.00424	0.000836

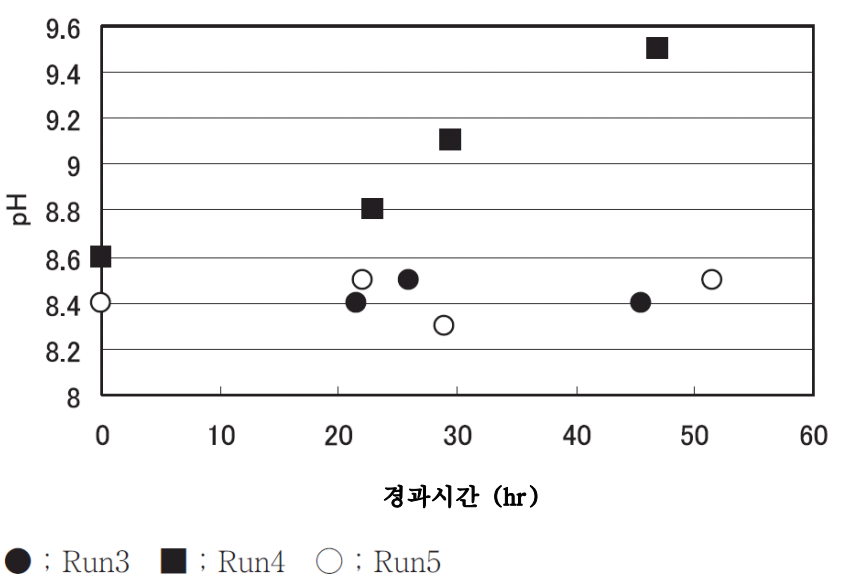

Fig. 8. 가용화 프로세스에서의 pH변화

상하수도학회지, 논문
24권 5호, pp.561-572, 10월, 2010

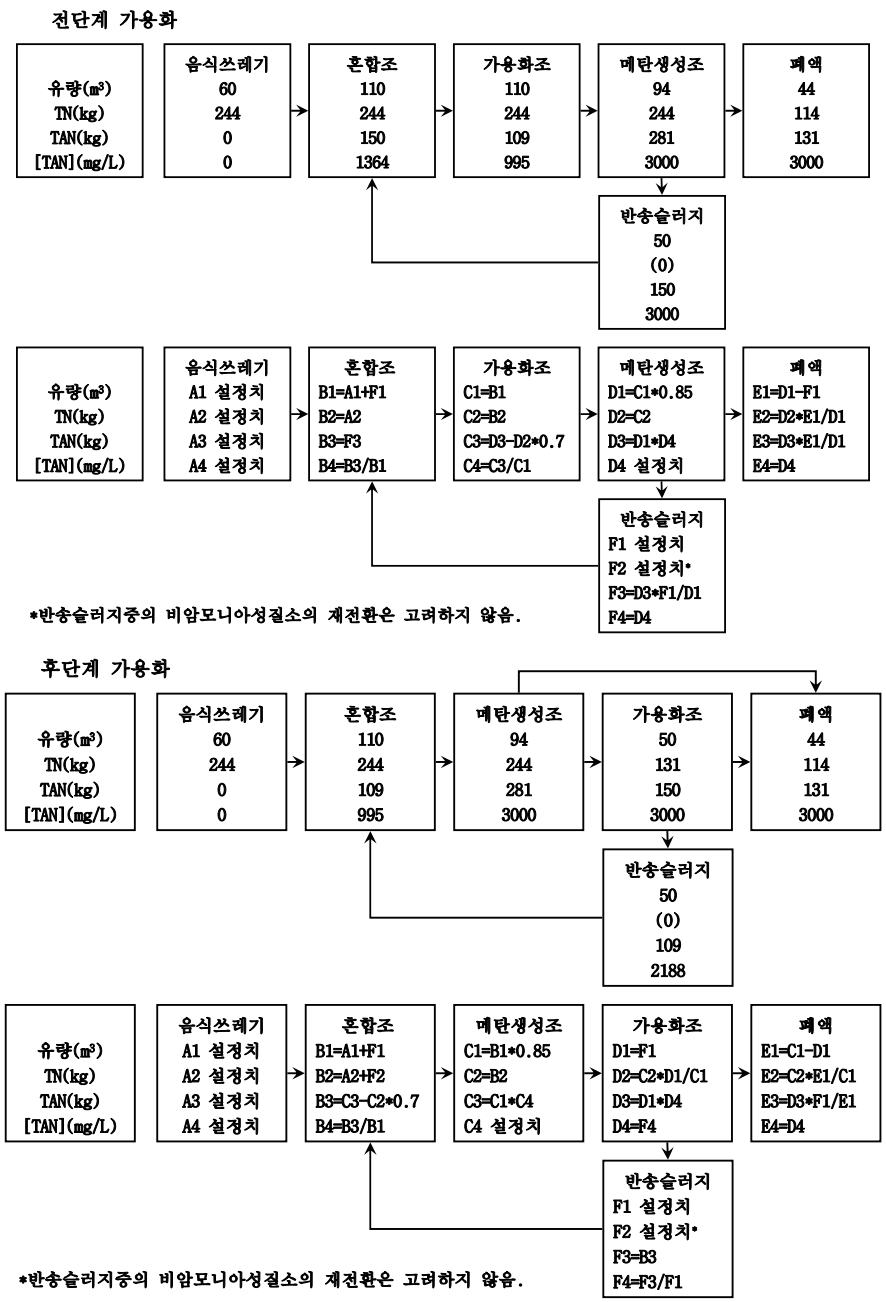

Fig. 9. 전단가용화 및 후단가용화의 질소밸런스

에서 최대허용 암모니아성 질소농도를 3,000 mg/L, 슬러지 반송에 의한 암모니아성 질소로의 전환율을 70%로 가정 (비암모니아성 질소의 재 암모니아화를 포함)하여 계산하였다. 본 계산에 의해, 전단계 가용화의 경우, 처리액량 110 ton/d 의 초고온 가용화조에서의 암모니아성 질소농도를 1,364 mg/L 에서 995 mg/L까지 저하시킬 필요가 있을 것으로 생각되었다. 또한, 후단계 가용화의 경우, 처리액량 50 ton/d 의 초고온 가용화조에서 암모니아성 질소농도를 3,000 mg/L에서 2,188 mg/L까지 저하시킬 필요가 있을 것으로 생각되었다. 초고온 가용화조로의 투입쓰레기량 Q_L, 암모니아 스트리핑을 위한 가스유량 Q_G, 투입쓰레기의 암모니아성 질소농도 $[TAN]_0$ 및 목표 암모니아성 질소농도 [TAN] 의 사이에는 다음식(4)과 같은 관계가 성립한다 (Tsubota et al, 2008).

Table 3. 각 시험의 미생물 분포

		Run1	Run2	Run5	Run4
			전단계가용화		후단계가용화
	최종가용화율(%)	20	12	13.5	8.5
분류	근연종				
Archea, Methanobacteriales	*Methanothermobacter wolfeii*				4.4
Archea, Thermoproteales	*Uncultured archaeote 44a-A1-4*				5.5
Firmicutes, Bacillales	*Bacillus aquamarinus*				
Firmicutes, Bacillales	*Bacillus massiliensis*				
Firmicutes, Bacillales	*Bacillus sp.*	1.0			
Firmicutes, Bacillales	*Bacillus subtilis*			1.0	
Firmicutes, Bacillales	*Planococcus kazaiensis*				1.1
Firmicutes, Clostridiales	***Clostridium sp.***	**3.1**		**67.7**	
Firmicutes, Clostridiales	***Tissierella praeacuta***			**2.1**	**13.2**
Firmicutes, Lactobacillales	***Desemzia incerta***	**46.9**	**75.8**		
Firmicutes, Lactobacillales	***Enterococcus avium***	**29.2**			**2.2**
Firmicutes, Lactobacillales	*Enterococcus faecium*				
Firmicutes, Lactobacillales	***Enterococcus inusitatus***				
Firmicutes, Lactobacillales	***Globicatella sulfidofaciens***			**8.3**	
Firmicutes, Lactobacillales	*Lactococcus lactis*				1.1
Firmicutes, Lactobacillales	***Trichococcus pasteurii***	**12.5**		**7.3**	
Firmicutes, Lactobacillales	***Alkaliphilus transvaalensis***			**4.2**	**63.7**
Firmicutes, Lactobacillales	*Uncultured bacterium M50_Pitesti*	1.0			
Firmicutes, Lactobacillales	***Vagococcus fluvialis***		**20.0**		
Proteobacteria, Pseudomonadales	***Psychrobacter psychrophilus***				**1.1**
	합계	93.7	95.8	90.6	92.3
	기타	6.3	4.2	9.4	7.7

$$Q_G/Q_L = \frac{\frac{[TAN]_0}{[TAN]} - 1}{k \cdot \frac{1}{1+[H^+]/Ka}} \quad \cdots\cdots \text{식(4)}$$

상술한 조건을 식(4) 에 대입하면, 암모니아 스트리핑에 필요한 가스량은, 전단계 가용화에서 1,300 ~ 1,600 m^3/hr, 후단계 가용화에서 380 ~ 460 m^3/hr 로 생각되었다. 전단계 가용화에 비해 후단계 가용화의 경우 필요 가스량이 적은이유는, **Fig. 9.** 에 제시한 프로세스처럼, 후단계 가용화의 경우가 암모니아성 질소농도가 높고, 스트리핑 대상의 유입량이 적기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과로부터, 암모니아 스트리핑 가스공급을 위한 전력량은, 전단계 가용화에서 37 kW정도, 후단계 가용화에서 11 kW정도로 산출된다 (Japan Sewage Works Association, 2001). 한편, 음식쓰레기의 유기물 농도를 292 kgCODcr/m^3, 바이오가스 생성율을 0.5 m^3 bio-gas/kgCODcr 로 산정하면, 60 m^3 의 음식쓰레기로부터 발생하는 바이오가스는 9,000 m^3로 계산된다. 가용화조 설치에 의해 바이오가스 발생량이 10% (900 m^3) 증가한다고 하면, 바이오 가스당 발전량을 1kWh/m^3 bio-gas로 계산해 얻어지는 전력은 900 kW정도로, 암모니아 스트리핑에 필요한 전력은 충분히 얻어질 것으로 생각되었다(Hong et al. (1999, 2002a, 2002b)).

3.4 초고온 가용화 미생물 추정

Table 3. 에 가용화 실험에서 얻어진 샘플에 대한 미생물 군집분석결과를 정리하였다. 전단계 가용화장치에 있어서는, Run 1, 2 및 5의 결과로부터, 가수분해 및 산생성미생물인 *Desemzia incerta*, *Enterococcus avium*, *Vagococcus fluvialis* 및 *Clostridium* sp. 의 증식에 의해 가용화가 진행되었다고 생각되었다. 특히 Run 1 에서 검출된 *Enterococcus avium* 은 가수분해 및 당류의 발효에 관여하는 미생물로 알려져 있어(Mirzoyev et al, 2004), 글루코오스에서 L-젖산을 생성하는 혐기성균인 *Desemzia incerta* (Stackebrandt et al, 1999) 와 함께 가용화조에서증식하여, 20% 정도의 비교적 높은 최종가용화율이 얻어진것으로 생각되었다.

후단계 가용화장치의 경우 (Run 4), 이분해성물질은 먼저 가용화된 상태였기 때문에, 가용화율의 저하가 예상되었다. 이 가설을 뒷받침하듯, Run 4에서검출된 미생물은 탄수화물은 분해하지않고 젤라틴등의 단백질계 기질을 분해하는 미생물인 *Tissierella praeacuta* (Bae et al, 2004) 가 13% 정도, *Alkaliphilus transvaalensis* (Takai et al, 2001) 가 64% 정도 검출되어, 단백질등 비교적 난분해성 물질을 분해하기 위한 미생물이 증식한 것을 확인하였다. 또한 Run 4의 경우, pH가 9.6까지 상승하여, 가용화액이 알칼리성을 나타냈던 것을 검증하듯, 알칼리성 조건에서 증

상하수도학회지, 논문
24권 5호, pp.561-572, 10월, 2010

식이 활발한 *Alkaliphilus transvaalensis* 가 다수 검출되었다. 이러한 실험결과로부터, 80℃라는, 미생물에 대해서는 초고온의 조건하에서도 운전조건에 대응하여 미생물군이 변화하는 것으로 생각되었다.

4. 결 론

본연구에서 얻어진 성과는 다음과 같다.

전단계 가용화실험결과, 실험시작 20시간후에 가용화율이 10% 까지, 50시간후에는 14% 까지 도달하였다. 가용화율의 관점으로부터 체류시간은 2일이 적절할 것으로 생각되었으나, 1일에도 그 70% 정도의 가용화 효과가 얻어졌다. 후단계 가용화실험의 경우에는 난분해성물질만이 가용화 대상이 되어, 가용화율은 실험시작 24시간후에 3%, 48시간후에는 8%로, 전단계 가용화장치에 비교하여 5%정도 낮은 가용화율을 나타냈다.

전단계 가용화실험결과, 19시간 및 24시간 실험후에 얻어진 메탄생성량은 각각 146mL/gT-CODcr 및 169mL/gT-CODcr로 메탄생성량이 증가하는 경향을 보였다. 그러나, 52시간 처리후의 실험에서 얻어진 메탄생성량은125 mL/gT-CODcr로 메탄생성량이 저하하였다. 후단계 가용화실험에서도 이와 유사한 결과가 얻어져, 이러한 결과를 종합해보면, 가용화조의 체류시간은 24시간이내가 적절할 것으로 생각되었다.

초고온 가용화조의 기체부분에 대해 암모니아 스트리핑을 실시한 결과, 암모니아성 질소의 변화량의 자연대수와 경과시간의 사이에는 음의 1차적 직선관계가 얻어졌다. 암모니아 스트리핑 가스공급을 위한 전력량은, 가용화조 설치에 의해 증가한 가스발생량으로부터 얻어지는 전력에 의해 충분히 공급가능 할 것으로 생각되어, 여분의 에너지 공급없이 암모니아의 회수가 가능할 것으로 생각되었다.

각 실험 샘플에 대해 미생물 군집분석을 실시한 결과, 전단계 가용화에서는 가수분해 및 산 생성미생물의 증식이, 후단계 가용화에서는 단백질계 기질의 분해 미생물이 주로 검출되어, 각 기질분해에 적합한 미생물이 증식한것을 확인하였다. 이러한 실험결과로부터, 80℃라는, 미생물에 대해서는 초고온의 조건하에서도, 운전조건에 대응하여 미생물군이 변화하는 것으로 생각되었다.

이상의 결과를 종합하면, 건식 메탄발효시설에 초고온 가용화 기술과 암모니아 스트리핑 기술을 동시에 적용하는 것으로, 암모니아에 의한 발효저해의 위험성을 최소한으로 억제할수 있는것과 동시에, 가용화 및 메탄가스화가 촉진되는 것에 의해 폐액발생량 및 잔류물 발생량도 저감시킬수 있을 것으로 생각된다. 암모니아 회수효율의 관점으로부터는, 먼저 메탄발효를 실시하여 알칼리도를 높인 후에 초고온 가용화조로 가용화하는 것이 유리할 것으로 생각되었다. 본 실험은 회분식실험으로 실시하였기 때문에 가용화 진행에 의한 생성물 저해영향을 피할수 없었으므로, 가용화 반응은 시간경과에 따라 일부 정지했을 가능성도 있다. 이러한 부분에 대한 검증과 동시에, 가용화 유기물을 효율적으로 메탄가스화 하는것이 가능한 미생물축적의 가능성에 대해, 장기연속운전을 실시하여 확인하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 메탄 발생량증대 및 잔류물 발생량저감의 실제효과를 확인하기 위해서는, 초고온 가용화조를 설치한 건식 메탄발효시설을 연속운전하여 평가할 필요가 있을 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 K시 환경국, K시 환경사업협회, 오사카 가스(주), 오사카 가스 비지니스 크리에이트(주), WDB(주), (주)타구마 의 도움으로 이루어졌습니다. 협력에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

Bae, J. W. et al. (2004) Clostridium Hastiforme is a Later Synonym of Tissierella Praeacuta, *International Journal of Systematic Bacteriology*, **54**(1), pp. 947-949.

Bro, B. (2005) Source Sorting as Basis for the Successful Anaerobic Treatment of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste, in *Proceedings of the 2005 ADSW Conference*, **1**(1), pp. 27- 33.

Cheon, J. et al. (2006) Analysis of Microbial Diversity using Micromolecular Technique for Anaerobic Methane Fermentation System, in *Proceedings of the 43th Annual Conference of The Japan Sewage Works Association*, **43**(1), pp. 446-448.

Hong, F. et al. (1999) A Study on Applicability and Operation Factor of Thermophilic Methane Fermentation to Garbage Treatment in High Concentration under Once-a-day Feeding Condition, *Journal Environmental Engineering Research*, **22**(1), 67-73.

Hong, F. et al. (2002a) Loading Condition for Thermophilic Methane Fermentation with Garbage, *Proceedings of the 3rd Conference on Kansai of Japan Society on Water Environment*, **3**, 29-32.

Hong, F. et al. (2002b) A Study on Application of Thermophilic Methane Fermentation to Treatment of Garbage, *Advanced in Asian Environmental Engineering*, **2**(1), 59-65.

Japan Sewage Works Association (2001) *Design Guideline for Sewage Facilities Plan and Commentary*, pp. 104-105, Japan Sewage Works Association, Tokyo.

Kawamura., K. et al. (2006) Development of Waste-Sorting System Suitable for Dry Methane Fermentation, in *Proceedings of the 17th Annual Conference of The Japan Society of Waste Management Experts*, **17**(1), pp. 478-480.

Luste, S. et al. (2009) Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry, *Journal of Hazardous Materials*, **164**(1), pp. 247-255.

Mirzoyev, Z. et al. (2004) Enterococcus Avium Endocarditis, *Scandinavian Journal of Infectious Diseases*, **36**(11), pp. 876-877.

Sakai, S. et al. (2005) Distribution of Potential Biomass/Waste Resources and GHG Emission Analysis for Food Waste Recycling System, *Journal of Japan Society of Waste Management Experts*, **16**(2), pp. 173-187.

Saracco, G. and Genon, G. (1994) High temperature ammonia stripping and recovery from process liquid wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 37(1), pp. 191-206.

Speece, R. E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, pp. 77-78. Archae Press, New York.

Stackebrandt, E. et al. (1999) Reclassification of Brevibacterium Incertum (Breed 1953) as Desemzia Incerta Gen. Nov., comb. Nov., *International Journal of Systematic Bacteriology*, **49**(1), pp. 185-188.

Suzuki, Y. (2006) Piping and Devices of Generating Plant, *Japan Journal of Piping technology*, **48**(11), pp. 10-15.

Takai, K. et al. (2001) Alkalipilus Transvaalensis Gen. Nov., Sp. Nov., an Extremely Alkahphilic Bacterium Isolated from a Deep South African Gold Mine, *International Journal of Systematic Bacteriology*, **51**(1), pp. 1245-1256.

Takashima, M. (2004) Principal of Methane Fermentation, *Japan Journal of Water Treatment Technology*, **45**(5), pp. 207-213.

Tsubota, J. et al. (2005) Hyperthermal Biological Hydrolysis of Municipal Solid Waste and its Utilization to Methanogenesis, in *Proceedings of the 2005 ADSW Conference*, **2**(1), pp. 59-63.

Tsubota, J. et al. (2008) Thermophilic Digestion Process without Dilution Water for Food Factory Waste that Consists Mainly of Coffee Grounds, *Journal of Japan Society of Waste Management Experts*, **19**(1), pp. 51-60.