

## 열가수분해 전처리가 양돈 슬러지의 메탄생산퍼텐셜에 미치는 영향

김승환 · 김 호<sup>1</sup> · 김창현 · 윤영만\*

국립한경대학교 바이오가스 연구센터, <sup>1</sup>고등기술연구원

### Effect of the Pretreatment by Thermal Hydrolysis on Biochemical Methane Potential of Piggery Sludge

Seung-Hwan Kim, Ho Kim<sup>1</sup>, Chang-Hyun Kim, and Young-Man Yoon\*

*Biogas Research Center, Hankyong National University, Anseong, 456-749, Republic of Korea*

*<sup>1</sup>Institute for Advanced Engineering, Yongin, 449-863, Republic of Korea*

The objective of this study was to investigate the organic solubilization (SCOD) and improvement of methane production for pig slurry by thermal hydrolysis. A sludge cake was pretreated by thermal hydrolysis at different reaction temperatures (200, 220, 250, 270 °C). Ultimate methane potential ( $B_u$ ) was determined at several substrate and inoculum (S/I) ratios (1:9, 3:7, 5:5, 7:3 in volume ratio) by biochemical methane potential (BMP) assay for 73 days. Pig slurry SCOD were obtained with 98.4~98.9% at the reaction temperature of 200~270 °C. Theoretical methane potentials ( $B_{th}$ ) of thermal hydrolysates at the reaction temperature of 200 °C, 220 °C, 250 °C, 270 °C were 0.631, 0.634, 0.705, 0.748  $Nm^3 kg^{-1}-VS_{added}$ , respectively.  $B_u$  of 200 °C thermal hydrolysate were decreased from 0.197  $Nm^3 kg^{-1}-VS_{added}$  to 0.111  $Nm^3 kg^{-1}-VS_{added}$  with the changes of S/I ratio from 1:9 to 7:3, and also  $B_u$  of different thermal hydrolysates (220 °C, 250 °C, 270 °C) showed same tendency to  $B_u$  of 200 °C thermal hydrolysate according to the changes of S/I ratio. Anaerobic biodegradability ( $B_u/B_{th}$ ) of 200 °C thermal hydrolysate at different S/I ratios was decreased from 32.2% for S/I ratio of 1:9 to 17.6% for S/I ratio of 7:3.  $B_u/B_{th}$  of 220 °C, 250 °C, and 270 °C thermal hydrolysate were decreased from 36.4% to 9.6%, from 31.3% to 0.8%, and from 26.6% to 0.8%, respectively, with the S/I ratio change, respectively. In this study, the rise of thermal reaction temperature caused the decrease of anaerobic digestibility and methane production while organic materials of pig slurry were more solubilized.

**Key words:** Biochemical methane potential, Thermal hydrolysis, Piggery sludge, Anaerobic digestion, Biogas

## 서 언

지구온난화와 화석연료 고갈로 신재생에너지에 대한 관심이 급증하고 있는 가운데, 정부에서는 제3차 신재생에너지 기술개발 및 이용·보급 기본 계획을 수립하고 2030년까지 신재생에너지의 공급비중을 11%까지 확대하는 정책 목표를 수립하고 있다 (MKE, 2009). 특히 이러한 목표의 달성을 위하여 2008년 8.1%에 불과한 바이오에너지 비중을 2030년까지 31.4%로 확대하는 계획을 수립하고 있어 향후 국가 신재생에너지 확대 보급에 있어 바이오에너지는 핵심적인 위치를 차지하고 있는 상황이다. 바이오에너지는 바이오매스에서 비롯되는 신재생에너지원으로서 이용하는 바이오매스의 종류와 에너지전환 기술의 형태에 따라 매우 다양하나 현재까지는 유기성 폐기물계 바이오매스로부터 바이오

가스를 생산하는 혐기소화기술이 가장 실행 가능한 기술로 평가받고 있다 (KREI, 2011).

혐기소화 기술은 산소가 없는 극도의 환원상태에서 혐기 미생물들의 미생물 화학반응을 활용하는 기술로 다양한 혐기미생물들에 의한 단계적인 유기물 분해과정을 통해 최종적으로 메탄 ( $CH_4$ )이 생산된다. 일반적으로 혐기소화 기작은 크게 4단계 (가수분해, 산생성, 초산생성, 메탄생성)로 구분되며, 가수분해 (hydrolysis) 단계에서는 탄수화물, 단백질, 지방과 같은 고분자의 유기물이 단당류, 아미노산, 지방산으로 분해되고, 가수분해의 분해 산물을 이용하여 산생성 (acidogenesis), 초산생성 (acetogenesis) 단계를 거쳐 초산 (acetic acid)과 수소 ( $H_2$ )가 생산된다. 이러한 생성물은 마지막 반응단계인 메탄생성 (methanogenesis) 단계의 기질로 이용되고 최종적으로 메탄 ( $CH_4$ )과 이산화탄소 ( $CO_2$ )를 주성분으로 하는 바이오가스가 생산된다 (Lawrence and McCarty, 1967). 각각의 미생물 화학반응 중에서 가수분해 단계는 입자상 또는 교질상의 유기물을 용해성의 유기물로

접수 : 2012. 7. 13 수리 : 2012. 8. 13

\*연락처 : Phone: +82316705665

E-mail: yyman@hknu.ac.kr

가용화시키는 단계로서 전체 혐기소화의 반응속도를 결정하는 반응속도 결정단계 (rate determining step)로 알려져 있다 (van Leier et al., 2001). 반면에 원료 중 유기물이 가수분해가 용이하거나 용해성 유기물을 주로 포함하는 경우에는 최종 메탄생산 단계가 반응속도결정단계 (Rate determining step)가 될 수 있다. 따라서 혐기소화에 이용되는 원료의 조성분과 성상특성이 혐기적 유기물의 분해효율과 메탄생산 퍼텐셜에 영향을 주게된다 (Angelidaki and Ahring, 1992).

이러한 이유로 많은 연구자들이 혐기소화 초기 반응인 가수분해 반응의 촉진을 통한 혐기소화 효율 증진 기술을 연구하였으며, 열처리 (Kepp et al., 2000; Pérez-Elvira et al., 2008), 약품(산, 염기) 처리 (Hamzawi et al., 1998), 산화제(오존, 과산화수소) 처리 (Kianmehr et al., 2010), 미생물 처리 (Hendriks and Zeeman, 2009; Carrère et al., 2010), 기계적 분쇄 처리 (Hendriks and Zeeman, 2009; Izumi et al., 2010), 초음파 및 마이크로파 처리 (Pilli et al., 2011; Luste and Luostarinen, 2011)에 관한 다양한 전처리 방법과 처리효율에 관한 연구결과가 보고되고 있다. 이중 열전처리에 의한 열가수분해 (Thermal hydrolysis) 방법은 60 - 180°C의 온도범위에서 다양한 시험이 진행된 바 있으며, 입자상 유기물을 용해성 유기물로 가용화시키거나 유기물의 구조를 약화시켜 혐기소화 시 가수분해 효율을 증진시키는 전처리 기술이다 (Carlsson et al., 2012). 열전처리는 유기물의 가용화뿐만이 아니라 유입원료의 살균 소독을 통한 유해미생물의 살균효과가 있어 원료의 유해미생물 관리측면에서도 활용되고 있는 전처리 기술이다 (Hejnfelt and Angelidaki, 2009).

우리나라에서 농산 바이오매스를 이용하는 바이오가스

생산시설은 약 15기 정도이며, 이중 대부분이 양돈 슬러리를 유입원료로 활용하고 있다. 그러나 우리나라 대부분의 양돈농가는 분뇨와 세척수가 혼합되는 슬러리 돈사구조를 채택하고 있으며, 하절기 사육시설의 물사용량 증가는 결과적으로 슬러리의 수분함량을 증가시켜 최종 배출되는 양돈 슬러리 중의 유기물 함량은 2~5% 범위로 매우 낮고, 계절적 부하변동이 크게 나타나는 특성이 있다 (Yoon et al., 2009). 따라서 양돈 슬러리는 메탄으로 전환할 수 있는 유기물의 함량이 낮아 혐기소화조에서 생산되는 메탄생산량이 매우 낮고 바이오가스 생산시설의 낮은 경제성에 원인이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 양돈슬러리의 혐기소화 효율 증진을 위하여 고액분리를 통해 발생하는 고형물 (슬러지)을 선별하여 열가수분해 전처리를 통한 유기물의 가용화 효율과 혐기적 메탄생산퍼텐셜을 분석하였다.

### 재료 및 방법

**공시재료** 본 연구에서는 경기도 용인시에 위치하는 양돈농가에서 발생하는 양돈슬러리를 채취하여 공시재료로 사용하였다. 채취한 양돈슬러리를 필터프레스 (filter pressing) 방식의 고액분리장치를 이용하여 고상 (solid phase)과 액상 (liquid phase)으로 분리하였으며, 이때 얻어진 고상(탈수케이크)을 열가수분해 전처리하였다. 공시시료와 고액분리 후 얻어진 고상과 액상의 화학적 특성은 Table 1과 같다.

열가수분해 전처리 열가수분해 전처리는 Jang et al. (2008)이 고안한 용적 1.6 L의 밀폐형 회분식 압력반응기를 이용하였다. 열가수분해 압력반응기는 제어부, 반응부, 응

**Table 1. Chemical properties of experimental materials in this study.**

Parameters	Raw pig slurry	Solid/liquid separation		
		Filtrate	Sludge cake	
Phase	Slurry	Liquid	Solid	
Elemental composition (w/w, %)	C	27.8	18.3	37.4
	H	4.2	4.7	4.2
	O	33.2	26.3	24.1
	N	2.6	2.8	3.2
	S	0.4	0.9	1.6
B <sub>th</sub> (Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> -VS <sub>added</sub> )	0.358	0.364	0.518	
pH	8.3	8.5	8.5	
TS (w/w, %)	4.4	1.4	22.2	
VS (w/w, %)	3.4	0.4	15.0	
VS/TS (w/w, %)	76.5	30.8	67.6	
T-N (g L <sup>-1</sup> )	2.2	0.9	4.5	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (g L <sup>-1</sup> )	1.1	0.8	2.1	
TCOD (w/w, %)	3.2	0.5	11.5	
SCOD (w/w, %)	0.8	0.1	2.3	

<sup>†</sup>B<sub>th</sub>, theoretical methane potential, <sup>‡</sup>TS, total solids, <sup>‡</sup>VS, volatile solids, <sup>¶</sup>T-N, total nitrogen, <sup>§</sup>TCOD, total chemical oxygen demand, <sup>§</sup>SCOD, soluble chemical oxygen demand. values within a column followed by the same letter are not significantly different at 5% level by DMRT.

축부로 이루어져 있으며, 제어부는 온도 및 압력을 컴퓨터로 통제하며, 반응기 압력과 농도를 조절, 기록, 저장 가능성이 있도록 하였으며, 반응온도는 전기히터와 온도센서를 이용하여 제어하고, 반응압력은 압력조절장치를 이용하여 제어하였다. 반응압력은 별도의 외부압력의 유입 없이 반응기 내부의 열에너지에 의해 생성되는 포화수증기압을 이용하였다. 응축부는 압력조절시 배출되는 미량의 배출가스를 관리하기 위한 것으로 5°C의 냉각수를 순환시켜 배출가스를 응축시켰다. 반응기의 운전은 공시한 양돈 슬러지의 탈수케이크 1 kg을 반응기에 투입하고 200, 220, 250, 270°C의 온도에서 1시간 동안 반응하였다. 각각의 온도에서 반응시켜 얻은 열가수분해액 (thermal hydrolysate)은 필터프레스를 이용하여 고액분리한 후 유기물이 가용화된 액상 (liquid phase)을 시험에 공시하였다. 열가수분해에 의한 탈수케이크의 가용화율 ( $S_{COD}$ )은 COD를 기준으로 하여 식 (1)과 같이 계산하였다 (Ma et al., 2011).

$$S_{COD} = \frac{COD_s - COD_{s0}}{COD_s} \quad (1)$$

식 (1)에서  $COD_s$ 는 전처리한 열가수분해액의 액상에서의 COD를 나타내며,  $COD_{s0}$ 는 전처리 전 양돈슬러리 중 액상에서의 COD를 나타낸다.

#### 메탄 생산 퍼텐셜 (Biochemical Methane Potential, BMP)

**시험** 돈분뇨 탈수케이크를 열가수분해하여 얻어진 열가수분해액은 회분식 혐기반응기를 이용하여 38°C에서 73일간 배양하였다 (Hansen et al., 2004). 접종액 (inoculum, I)은 가축분뇨와 음식물 통합혐기소화 시설 (안성 일죽)의 혐기소화조에서 소화액을 채취한 후 8일간 38°C에서 혐기 배양시키고, 잔여가스를 제거한 후 시험에 공시하였다 (Table 2). BMP 측정을 위한 회분식 혐기반응기는 160 mL serum bottle을 이용하였다. BMP 시험을 위해 기질과 접종액의 비율을 부피기준으로 1:9, 3:7, 5:5, 7:3으로 조절하여 준비하였으며, BMP 시험은 각각의 반응기에 준비한 반응액을 80 mL 씩 투입하고 3 반복으로 수행하였다. 회분식 혐기반응기의 상층부는  $N_2$  가스를 충전하여 혐기적 상태에서 완전 밀폐시켜 중온(38°C)에서 배양하였으며, 배양기간 중 주기적으로 바이오가스 생산량과 바이오가스 성상을 측정하였

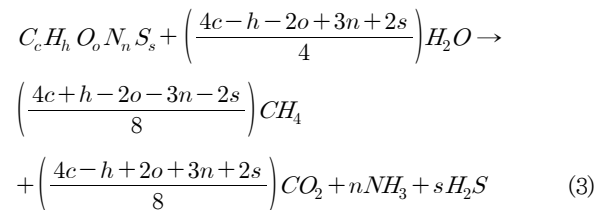
다. 시료별 혐기소화특성을 파악하기 위하여 BMP 시험에서 배양기간 중 누적메탄생산곡선을 구하였으며, 누적메탄생산곡선은 식 (2)와 같이 Modified Gompertz model (Lay et al., 1998)을 이용하여 최적화하고 메탄생산곡선 인자들을 해석하였다.

$$M = P \times \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_m \times e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

식 (2)에서 M은 누적 메탄생산량 (cumulative methane production, mL), t는 혐기배양기간 (days), P는 메탄생산 퍼텐셜 (methane production potential, mL), e는 exp(1),  $R_m$ 은 최대메탄생산속도 (maximum specific methane production rate, mL day<sup>-1</sup>),  $\lambda$ 는 지체성장시간 (lag growth phase time; days)을 나타낸다.

#### 이론적 메탄퍼텐셜 (Theoretical Methane Potential, $B_{th}$ )

이론적 메탄퍼텐셜은 공시시료의 원소분석결과를 기초로 Boyle (1976)의 유기물의 혐기적 분해반응식 (식 (3))을 이용하여 화학양론적으로 계산하였다. 식 (4)에 의해 산출되는  $B_{th}$ 는 0°C, 1 atm의 표준상태에서 VS (volatile solid) 함량을 기준으로 단위유기물당 메탄가스의 양 ( $Nm^3-CH_4 kg^{-1} - VS_{added}$ )으로 표시하였다.



$$B_{th} = 22.4 \times \left( \frac{4c + h - 2o - 3n - 2s}{12c + h + 16o + 14n + 32s} \right) \quad (4)$$

**분석방법** 메탄 생산 퍼텐셜 측정을 위한 회분식 혐기반응기의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스측정기를 이용하였다 (Williams, 1996; Beuvink, 1992). 메탄농도 분석은 TCD (thermal conductivity detector) 와 HayesepQ packed column (직경 3 mm, 길이 3 m, 80~

**Table 2. Chemical characteristics of inoculum.**

pH	TS	VS	COD <sub>Cr</sub>	SCOD	T-N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Alkalinity
	% (w/w)	% (w/w)	% (w/w)	% (w/w)	g L <sup>-1</sup>	g L <sup>-1</sup>	g L <sup>-1</sup> as CaCO <sub>3</sub>
7.53	4.29	2.37	4.59	3.95	4.33	3.13	20.85

<sup>†</sup>TS, total solids <sup>‡</sup>VS, volatile solids, <sup>‡</sup>TCOD, total chemical oxygen demand, <sup>‡</sup>SCOD, soluble chemical oxygen demand, <sup>‡</sup>T-N, total nitrogen.

100 mesh size)을 장착한 Gas chromatography (GC2010, shimadzu, Japan)를 이용하였으며, 주입구 (injector) 150°C, 컬럼부 (column) 90°C, 검출부 (detector) 200°C의 조건에서 Ar 가스를 이동상으로 하여 유속 30 mL min<sup>-1</sup>에서 분석하였다 (Sorensen et al., 1991). 이론적 메탄 퍼텐셜의 산출을 위한 전원소 항목 (C, H, O, N, S)은 원소분석기 (EA1108, Thermo Finnigan, USA)를 이용하여 분석하였다. 바이오매스의 화학적 성분분석은 Standard methods (APHA, 1998)에 따라 수소이온농도 (pH), 총고형물 (total solid, TS), 휘발성 고형물 (volatile solid, VS), 총화학적산소요구량 (total chemical oxygen demand, TCOD), 용해성 화학적산소요구량 (soluble chemical oxygen demand, SCOD), 총질소 (total nitrogen, TN), 암모니아성 질소 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), 알칼리도 (alkalinity)을 분석하였다.

### 결과 및 고찰

**열가수분해액의 화학성** 본 연구에 공시한 양돈슬러리와 양돈슬러리를 고액분리 후 얻어진 탈수여과액 (filtrate)과 슬러지케이크 (sludge cake)의 화학적 성상은 Fig. 1과 같으며, 양돈슬러리의 탈수케이크를 200, 220, 250, 270°C에서 열가수분해하여 얻은 열가수분해액 액체생성물의 화학적 특성은 Table 3과 같다. 열가수분해전 양돈슬러리 여과액의 TS 함량과 VS 함량은 각각 1.4%, 0.4%이었으며, 탈수슬러지케이크의 TS와 VS 함량은 각각 22.2%, 15.0%로 나

타났다. 특히, 양돈슬러리 여과액의 경우 TS에 대한 VS의 비율이 30.8%로 가용성 유기물의 함량비가 낮게 나타났으며, 탈수 슬러지 케이크의 경우 TS에 대한 VS의 비율이 67.6%로 상대적으로 높은 유기물 비중을 보였다. 양돈슬러리, 탈수여과액, 탈수케이크의 원소분석결과로부터 산출한 이론적 메탄생산퍼텐셜은 0.358, 0.364, 0.518 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub>로 나타났다.

탈수 슬러지케이크를 열가수분해하여 얻은 액상의 열가수분해액은 250°C의 반응온도에서 TS 6.3%, VS 5.3%로 가장 높은 고형물 함량을 나타냈으며, TCOD와 SCOD도 각각 9.6%, 8.8%로 가장 높은 유기물 함량을 나타내었다. 열가수분해 반응 온도별 유기물의 가용화 정도를 보면 S<sub>COD</sub>가 250°C에서 98.9%로 가장 높았으나 다른 반응온도 (200°C에서 98.4%, 220°C에서 98.5%, 270°C에서 98.6%)와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 200°C에서 270°C의 열가수분해는 98% 이상 양돈슬러리 중의 유기물을 가용화시킬 수 있는 것으로 나타났다. 각각의 반응온도에서 얻어진 열가수분해액의 이론적 메탄생산퍼텐셜 (B<sub>th</sub>)은 반응온도의 증가와 함께 증가하여 200°C, 220°C, 250°C, 270°C에서 각각 0.631, 0.634, 0.705, 0.748 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub>로 나타나 탈수케이크의 이론적 메탄생산퍼텐셜인 0.518 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub>와 비교하여 높은 수치를 보였다.

**메탄 생산 퍼텐셜** 양돈슬러지 탈수케이크를 열가수분해 전처리를 통해 가용화시킨 후 열가수분해액의 액체생성

**Table 3. Chemical characteristics of thermal hydrolysate produced in the different reaction temperature.**

Parameters	Reaction temperatures				
	200°C	220°C	250°C	270°C	
Elemental composition (w/w, %)	C	45.1	47.1	48.4	50.6
	H	5.1	5.3	5.1	5.0
	O	20.9	21.9	16.2	13.4
	N	3.1	3.0	3.2	3.3
	S	0.4	0.4	0.4	0.4
B <sub>th</sub> (Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> -VS <sub>added</sub> )	0.631	0.634	0.705	0.748	
pH	6.2	5.5	5.8	8.2	
TS (w/w, %)	5.1	5.0	6.3	4.8	
VS (w/w, %)	4.1	3.9	5.3	3.8	
VS/TS (%)	80.1	78.0	84.3	78.8	
T-N (g L <sup>-1</sup> )	4.5	4.3	4.7	5.2	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (g L <sup>-1</sup> )	1.0	1.6	1.2	1.9	
TCOD (w/w, %)	6.2	7.0	9.6	7.6	
SCOD (w/w, %)	6.1	6.8	8.8	7.3	
SCOD (%)	98.4	98.5	98.9	98.6	
Alkalinity (g L <sup>-1</sup> )	4.2	4.8	10.5	12.3	

<sup>1</sup>Degree of solubilization by thermal hydrolysis

물의 혐기소화특성을 파악하기 위하여 기질 (substrate)과 접종액 (inoculum)의 비율을 달리하여 (S/I 비율 1:9, 3:7, 5:5, 7:3) 73일간의 회분식 혐기반응기에서 혐기소화시켰다. 200~270°C의 반응온도에서 열가수분해하여 얻은 액상 열가수분해액의 메탄생산특성, 최종메탄생산퍼텐셜, 혐기적 유기물 분해율은 Table 4에 나타내었다. 열가수분해액의 메탄생산특성을 파악하기 위하여 BMP 시험을 통해 얻은 누적메탄생산곡선을 Gompertz model을 이용하여 해석한 결과 200°C 열가수분해액은 S/I 비율이 1:9에서 7:3으로 증가함에 따라 메탄생산량 (P)이 53.4~267.2 mL로 증가하였고, 최대메탄생산속도 ( $R_m$ )는 S/I비율 1:9와 3:7에서 5.0과 3.0 mL day<sup>-1</sup>을 보였으며, S/I비율 5:5와 7:3에서 9.4와 8.0 mL day<sup>-1</sup>을 보였다. 또한 S/I 비율 1:9와 3:7에서는 지체성장기간 ( $\lambda$ )이 나타나지 않았으며, S/I비율 5:5와 7:3에서 7.1과 8.8 day로 지체성장기간이 크게 연장되었다. 220°C 열가수분해액은 S/I비율 7:3을 제외하고 200°C 열가수분해액과 유사한 경향을 보였다. 그러나 250°C와 270°C에서의 열가수분해액은 S/I 비율의 증가 (기질 투입량의 증가)에도 불구하고 메탄생산량이 감소하는 결과를 보였다 (Fig. 1). 특히 전체적인 메탄생산량이 250°C와 270°C로 열가수분해액에서 크게 줄어드는 경향을 보였으며, 누적메탄생산곡선이 계단형의 형태를 나타내어 250°C와 270°C로 열가수분해액에는 혐기적 분해특성이 상이한 여러 종류의 유기물이 존

재하는 것으로 판단되었다.

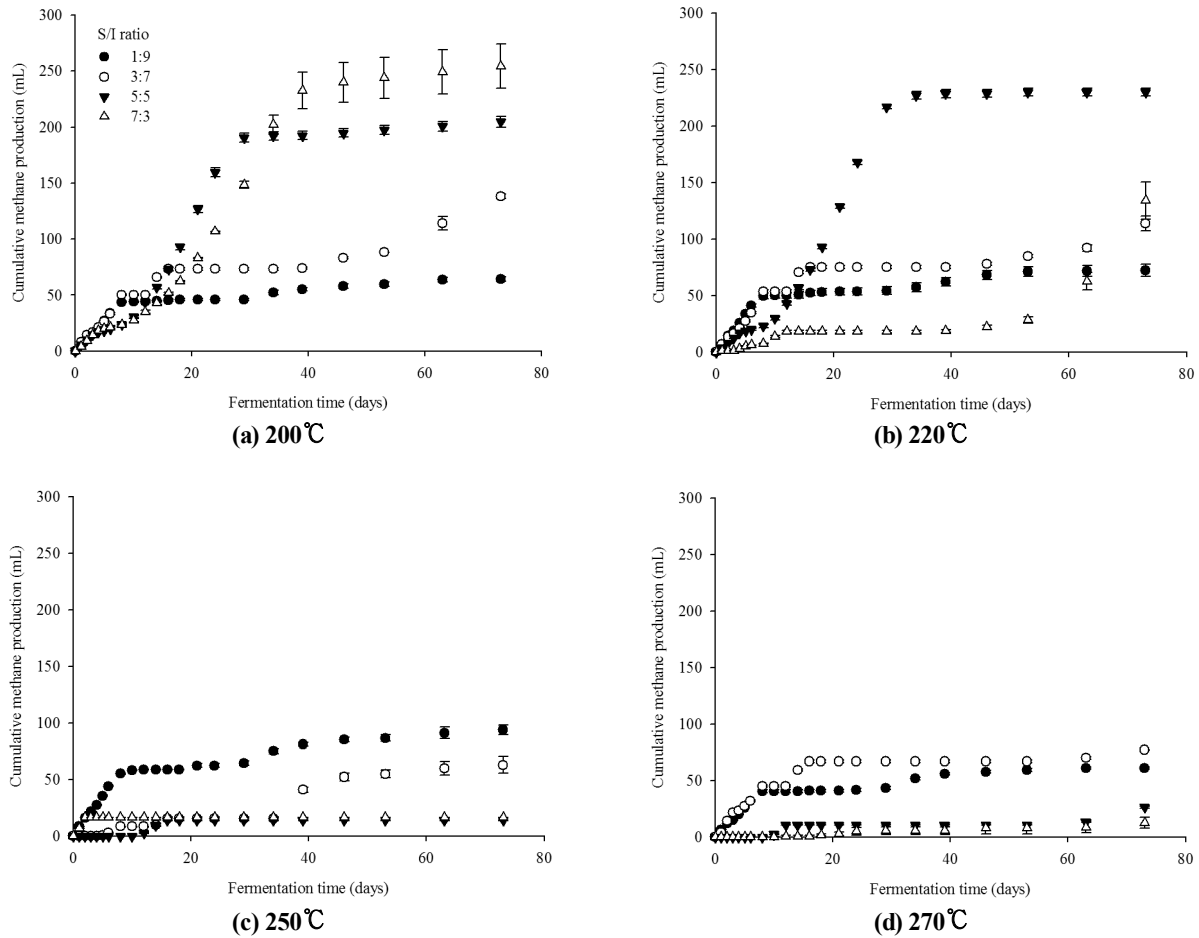
본 연구에서 열가수분해액의 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )은 200°C의 열가수분해액에서 S/I 비율이 1:9에서 7:3으로 증가할수록 0.197 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub>에서 0.111 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub>로 감소하는 경향을 나타냈으며, 다른 열가수분해 반응 온도 (220°C, 250°C, 270°C)에서도 200°C의 열가수분해액과 동일한 경향의 최종메탄생산퍼텐셜을 나타내었다. 특히 유기물의 혐기적 분해율 ( $B_u/B_{th}$ )을 보면, 200°C 열가수분해액은 S/I비율이 증가함에 따라 31.2%에서 17.6%까지 감소하였으며, 220°C, 250°C, 270°C의 열가수분해액에서 각각 36.4%에서 9.6%, 31.3%에서 0.8%, 26.6%에서 0.8%로 감소하는 것으로 나타나, 열가수분해 온도의 상승에 따라 유기물의 혐기적 분해능이 낮아졌다. 이러한 결과는 Table 3의 98% 대의 유기물 가용화율 ( $S_{COD}$ )을 보인 것과는 반대의 결과로서 열가수분해 반응이 고상 (Solid)을 액상 (Liquid)으로 가용화시키지만 가용화된 유기물은 혐기소화에 분해 저항성을 지니는 것으로 생각된다.

일반적으로 입자상 또는 교질상 유기물을 열가수분해하면 유기물이 가용화되면서 용해성 유기물의 함량이 증가하고, 용해성 유기물의 증가는 전체 혐기소화 속도를 향상시켜 메탄생산속도와 메탄생산량을 증가시키면서 동시에 혐기소화조의 부피를 줄일 수 있는 장점이 있다 (Ferrer et al., 2008). 이러한 열가수분해의 효과로 Bonmati et al.

**Table 4. Parameters obtained by model optimization of cumulative methane production of thermal hydrolysates in different S/I volume ratios.**

Reaction temperature	S/I ratio (v:v)	$B_u$ <sup>†</sup>	MP <sup>‡</sup>	$B_u/B_{th}$ <sup>§</sup>	P <sup>¶</sup>	$R_m$ <sup>§</sup>	$\lambda$ <sup>  </sup>
		Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> -VS <sub>added</sub>	Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	%	mL	mL day <sup>-1</sup>	days
200	1:9	0.197 (0.012)	8.1 (0.5)	31.2	53.4 (3.7)	5.0 (0.6)	0
	3:7	0.141 (0.004)	5.8 (0.2)	22.3	108.0 (12.9)	3.0 (1.1)	0
	5:5	0.125 (0.006)	5.1 (0.2)	19.8	204.9 (8.5)	9.4 (0.5)	7.1 (0.2)
	7:3	0.111 (0.017)	4.5 (0.7)	17.6	267.2 (45.1)	8.0 (0.7)	8.8 (0.9)
220	1:9	0.231 (0.033)	9.1 (1.3)	36.4	61.3 (8.2)	5.7 (0.6)	0
	3:7	0.121 (0.014)	4.7 (0.5)	19.1	84.4 (4.6)	5.5 (0.1)	0
	5:5	0.146 (0.004)	5.7 (0.2)	23.1	237.3 (7.8)	72.5 (6.0)	8.6 (0.6)
	7:3	0.061 (0.015)	2.4 (0.6)	9.6	NO <sup>  </sup>	NO	NO
250	1:9	0.221 (0.020)	11.7 (1.0)	31.3	83.1 (10.0)	3.7 (0.8)	0
	3:7	0.049 (0.011)	2.6 (0.6)	7.0	82.5 (22.9)	1.2 (0.2)	10.0 (1.3)
	5:5	0.006 (0.000)	0.3 (0.1)	0.9	13.8 (1.0)	9.6 (8.3)	12.1 (1.4)
	7:3	0.005 (0.000)	0.3 (0.1)	0.8	NO	NO	NO
270	1:9	0.200 (0.005)	7.6 (0.2)	26.6	54.0 (0.6)	2.9 (0.8)	0
	3:7	0.084 (0.001)	3.2 (0.1)	11.2	69.0 (1.7)	5.0 (0.2)	0
	5:5	0.017 (0.001)	0.7 (0.1)	2.3	12.2 (0.5)	4.7 (0.9)	9.4 (0.3)
	7:3	0.006 (0.004)	0.2 (0.1)	0.8	10.0 (10.5)	0.3 (0.3)	7.6 (6.7)

<sup>†</sup> $B_u$ , ultimate methane potential; <sup>‡</sup>MP, methane production; <sup>§</sup> $B_u/B_{th}$ , theoretical methane potential; <sup>¶</sup>P, methane production potential; <sup>§</sup> $R_m$ , maximum specific methane production rate; <sup>||</sup> $\lambda$ , lag phase time; <sup>||</sup>NO, not optimized by the modified Gompertz model.



**Fig. 1. Cumulative methane production and yield of thermal hydrolysates during batch anaerobic digestion at different S/I ratios (Vertical bars indicate standard errors).**

(2001)는 돈분에 60°C~80°C의 열처리를 하였을 때, 바이오가스의 전환효율이 증가하였다고 보고하고 있으며, 양계분에 대한 110°C 열처리 (Ardic and Taner, 2005), 우분과 돈분의 혼합물에 대한 100~140°C 열처리 (Mladenovska et al., 2006), 우분에 대한 180°C 열처리 (Yoneyama et al., 2006)에서 혐기소화효율이 증진되었다는 보고가 있다. 그러나 열가수분해 전처리가 혐기소화효율을 저해하는 연구 결과도 보고되고 있다. Gossett et al. (1982)은 160°C 이상의 열 전처리가 셀룰로오스 (Cellulose)나 리그닌 (Lignin)의 가용화를 일으키나 메탄생산균 (Methanogen)을 저해하는 폐놀성 물질이 생성될 수 있다고 보고한 바 있으며, Ajandous et al. (2008)와 Dwyer et al. (2008)는 다양한 종류의 유기물에 고온으로 열 전처리한 결과 혐기소화 효율이 저감된다는 보고도 있다. 이외에도 Haug et al. (1978), Stuckey and McCarty (1984), Owen et al. (1979), 그리고 Martins et al. (2001) 등도 혐기소화에 난분해성을 지니고, 저해작용을 일으키는 현상을 관찰하였다는 다수의 보고가 있다. 이러한 물질은 갈변반응 (maillard reaction 또는 browning reaction)의 산물로 여겨지고 있으며, 갈변반응은 고온에서 탄화수소 화합물이 아미노산과 반응하면서 난분해성의 멜라노이드

(melanoidin)과 같은 물질을 생성시킨다 (Martins et al., 2001; Bougrier et al., 2008). Ajandouz et al. (2008)은 이러한 갈변반응은 온도와 pH, 수분의 활동도에 따라 발생양상을 달리하는 것으로 보고하고 있으며, 100°C 이하의 낮은 온도영역에서도 갈변반응이 관찰되었다는 보고도 있다 (Martins and Boekel, 2005). 본 연구에서 적용한 열가수분해 반응온도는 200~270°C 범위로 기존 연구자들이 수행한 연구방법을 고려할 때 높은 온도영역에 속한다. 따라서 본 연구에서 나타난 열가수분해액의 혐기소화 효율과 혐기적 유기물 분해율의 저해는 고온에서의 열가수분해 반응 중에 생성되는 난분해성의 혐기소화 저해물질로 인한 것일 수 있다. 특히 양돈 슬러지가 미소화된 사료성분을 주성분으로 하는 점에서 양돈 슬러지에 포함되어 있는 세포벽 구성물질 (셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등)은 폐놀성 화합물을 포함하는 다양한 열가수분해 반응산물을 기인할 가능성이 크다. 본 연구에서는 양돈 슬러지를 열가수분해하여 혐기소화효율을 향상시키고자 하였으나 250°C 이상의 열가수분해 반응에서는 혐기소화 효율이 급격히 감소하는 결과를 얻었으며, 200~270°C의 혐기소화 실험에서 S/I 비율별 차이는 있으나 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 최대 36.4% (220°C, S/I

비율 1:9)의 메탄회수가 가능하였고, 최소 0.8% (250~270°C, S/I 비율 7:3)의 메탄 회수율을 기록하였다. 따라서 200~270°C의 열가수분해 반응은 혐기소화 효율의 증진효과가 미흡한 것으로 생각되며, 특히 250°C 이상의 열가수분해 반응에서는 혐기소화효율의 현저한 저해현상이 관찰되었다. 또한 본 연구에서 나타난 고온 (250~270°C) 열가수분해액의 혐기소화 저해현상을 면밀히 파악하기 위해서는 열가수분해액을 구성하는 용해성 유기물의 성상에 대한 정성적 분석이 요구되며, 열가수분해 전처리 효율의 타당성을 추가로 검토하기 위해서는 200°C 이하의 온도에서 발생하는 열가수분해액의 혐기소화효율에 대한 평가가 추가로 요구된다.

## 요 약

본 연구는 양돈슬러리의 혐기소화 효율 증진을 위하여 양돈슬러리를 고액분리 하고 이때 발생하는 슬러지케이이크를 200, 220, 250, 270°C에서 각각 열가수분해 전처리하여 열가수분해 온도별 유기물의 가용화 효율과 혐기적 메탄생산 퍼텐셜을 분석하였다. 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )은 서로 다른 S/I 비율 (1:9, 3:7, 5:5, 7:3의 부피비)에서 73일간 혐기배양하여 구하였다. 양돈슬러리의 유기물 가용화율 ( $S_{COD}$ )은 200~270°C 열가수분해 반응에서 98.4~98.9%를 보였으며, 열가수분해액의 이론적 메탄생산퍼텐셜 ( $B_{th}$ )은 반응온도의 증가와 함께 증가하여 200°C, 220°C, 250°C, 270°C에서 각각 0.631, 0.634, 0.705, 0.748  $Nm^3 kg^{-1}-VS_{added}$ 로 나타났다. 열가수분해액의 최종메탄생산퍼텐셜 ( $B_u$ )은 200°C의 열가수분해액에서 S/I 비율이 1:9에서 7:3으로 증가할수록 0.197  $Nm^3 kg^{-1}-VS_{added}$ 에서 0.111  $Nm^3 kg^{-1}-VS_{added}$ 로 감소하는 경향이 나타났으며, 다른 열가수분해 반응 온도 (220°C, 250°C, 270°C)에서도 200°C의 열가수분해액과 동일한 경향의 최종메탄생산퍼텐셜을 나타내었다. 유기물의 혐기적 분해율 ( $B_u/B_{th}$ )을 보면, 200°C 열가수분해액은 S/I비율이 증가함에 따라 31.2%에서 17.6%까지 감소하였으며, 220°C, 250°C, 270°C의 열가수분해액에서 각각 36.4%에서 9.6%, 31.3%에서 0.8%, 26.6%에서 0.8%로 감소하는 것으로 나타나, 열가수분해 온도의 상승에 따라 유기물의 혐기적 분해능이 낮아졌다. 이러한 결과는 98% 대의 유기물 가용화율 ( $S_{COD}$ )을 보인 것과는 반대로 250~270°C의 열가수분해액은 혐기소화에 분해저항성을 지니는 것으로 나타났다.

## 사 사

본 연구는 농림수산식품부 첨단생산기술개발사업 (과제 번호 : 109178-3)에 의해 이루어진 것임.

## 인 용 문 헌

- Ajandouz, E.H., V. Desseaux, S. Tazi, and A. Puigserver. 2008. Effect of temperature and pH on the kinetics of caramelisation, protein cross-linking and Maillard reactions in aqueous model systems. *Food chem.* 107:1244-1252.
- Angelidaki, I. and B.K. Ahring. 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biot.* 37:808-812.
- APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.
- Ardic, I. and F. Taner. 2005. Effects of thermal, chemical and thermochemical pretreatments to increase biogas production yield of chicken manure. *Fresenius Environmental Bulletin* 14(5):373.
- Beuvink, J.M., S.F. Spoelstra, and R.J. Hogendrop. 1992. An automated method for measuring the time course of gas production of feedstuffs incubated with buffered rumen fluid. *Neth. J. Agri. Sci.* 40:401-407.
- Bonmati, A., X. Flotats, L. Mateu, and E. Campos. 2001. Study of thermal hydrolysis as a pretreatment to mesophilic anaerobic digestion of pig slurry. *Wat. Sci. Tech.* 44(4): 109-116.
- Bougrier, C., J.P. Delgenès, and H. Carrère. 2008. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 139:236-244.
- Boyle, W.C. 1976. Energy recovery from sanitary landfills—a review. In: Schlegel, H.G., and J., Barnea (Eds.), *Microbial Energy Conversion*. Pergamon Press Oxford, 119-138.
- Carlsson, M., A. Lagerkvist, and F. Morgan-Sagastume. 2012. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Manage.* (in press).
- Carrère, H., C. Dumas, A. Battimelli, D.J. Batstone, J.P. Delgenès, J.P. Steyer, and I. Ferrer. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *J. Hazard. Mater.* 108(1-3):1-15.
- Dwyer, J., D. Starrenburg, S. Tait, K. Barr, D.J. Batstone, and P. Lant. 2008. Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability. *Water Res.* 45(18):4699-4709.
- Ferrer, I., S. Ponsá, F. Vázquez, and X. Font. 2008. Increasing biogas production by thermal(70°C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochem. Eng. J.* 42:186-192.
- Gossett, R.W., D.A. Brown, and D.R. Young. 1982. Predicting the bioaccumulation and toxicity of organic compounds. *SCCWRP Bienn. Rep.* 1981(82):149-156.
- Hamzawi, N., K.J. Kennedy, and D.D. McLean. 1998. Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 38(2):127-132.

- Hansen, T.L., J.E. Schmidt, I. Angelidaki, E. Marca, J.C. Jansen, H. Mosbæk, and T.H. Christensen. 2004. Measurement of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage.* 24(4):393-400.
- Haug, R.T., D.C. Stuckey, J.M. Gossett, and P.L. McCarty. 1978. Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 50:73-85.
- Hejnfelt, A. and I. Angelidaki. 2009. Anaerobic Digestion of Slaughterhouse By-Products. *Biomass Bioenerg.* 33(2009): 1046-1054.
- Hendriks, A.T.W.M. and F. Zeeman. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100(1):10-18.
- Izumi, K., Y.K. Okishio, N. Nagao, C. Niwa, S. Yamamoto, and T. Toda. 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64(7):601-608.
- Jang, E.S., H.C. Ahn, M.C. Eo, and H. Kim. 2008. Enhanced dewaterability and solubilisation characteristics of dewatered sewage sludge by thermal hydrolysis. *Korea Soc. Waste Manage.* 25(5):470-477.
- Kepp, U., I. Machenbach, N. Weisz, and O.E. Solheim. 2000. Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis-Three years of experience with full scale plant. *Water Sci. Technol.* 42:89-96.
- Kianmehr, P., W. Parker, and P. Seto. 2010. An evaluation of protocols for characterization of ozone impacts on WAS properties and digestibility. *Bioresour. Technol.* 101(22): 8565-8592.
- KREI. 2011. Prospect of production and utilization of energy in the rural sector and strategies for introducing clean energy farming system. KREI, Seoul, Korea.
- Lawrence, A.W. and P.L. McCarty. 1967. Kinetics of methane fermentation in anaerobic waste treatment. Department of Civil Engineering, Stanford University, PaloAlto, California.
- Lay, J.J., Y.Y. Li, and T. Noike. 1998. Development of bacterial population and Methanogenic activity in a laboratory-scale landfill bioreactor. *Water Res.* 32:3673-3679.
- Luste, S. and S. Luostarinen. 2011. Enhanced methane production from ultrasound pre-treated and hygienized dairy cattle slurry. *Waste Manage.* 31:2174-2179.
- Ma, J., T.H. Duong, M. Smits, W. Verstraete, and M. Carballa. 2011. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. *Bioresour. Technol.*, 102(2), 592-599.
- Martins, S.I.F.S. and M.A.J.S. Boekel. 2005. A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chem.* 90:257-269.
- Martins, S.I.F.S., W.M.F. Jongen, and M.A.J.S. Boekel. 2001. A review of maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends food Sci. Technol.* 11:364-373.
- MKE. 2009. The 3<sup>rd</sup> basic plan for the use and development of new-renewable energy (2009-2030) (in Korean).
- Mladenovska, Z., H. Hartmann, T. Kvist, M. Sales-Cruz, R. Gani, and B.K. Ahring. 2006. Thermal pretreatment of the solids fraction of manure: impact on biogas reactor performance and microbial community. *Water Sci. Technol.* 53(8): 59-67.
- Owen, W.F., D.C. Stuckey, J.B. Healy, L.Y. Young, and P.L. McCarty. 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.* 12:485-492.
- Pérez-Elvira, S.I., F. Fernández-Polanco, M. Fernández-Polanco, P. Rodríguez, and P. Rouge. 2008. Hydrothermal multivariable approach, full-scale feasibility study. *Electron J. Biotechnol.* 11(4).
- Pilli, S., P. Bhunia, S. Yan, R.J. Leblanc, R.D. Tyagi, and R.Y. Surampalli. 2011. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrason. Sonochem.* 18(1):1-18.
- Sorensen, A.H., M. Winther-Nielsen, and B.K. Ahring. 1991. Kinetics of lactate, acetate and propionate in unadapted and lactate-adapted thermophilic, anaerobic sewage sludge: the influence of sludge adaptation for start-up of thermophilic UASB-reactors. *Microbiol. biotechnol.* 34:823-827.
- Stuckey, D.C. and P.L. McCarty. 1984. The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. *Water Res.* 18(11):1343-1353.
- van Lier J.B., A. Tilche, B.K. Ahring, H. Macarie, R. Moletta, M. Dohanyo, L.W. Hulshoff Pol, P. Lens and W. Verstraete. 2001. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 43:1-18.
- Williams, A., M. Amat-Marco, and M.D. Collins. 1996. Phylogenetic analysis of *Butyrivibrio* strains reveals three distinct groups of species within the *Clostridium* subphylum of gram-positive bacteria. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 46:195-199.
- Yoneyama, N., H. Morimoto, C.X. Ye, H. Ashihara, K. Mizuno, and M. Kato. 2006. Substrate specificity of N-methyltransferase involved in purine alkaloids synthesis is dependent upon one amino acid residue of the enzyme. *Mol Genet Genomics* 275:125-135.
- Yoon, Y.M., C.H. Kim., Y.J. Kim, and H.T. Pack. 2009. The economical evaluation of biogas production facility of pig waste. *Korean Journal of Agricultural Management and Policy* 36(1):137-157.