

건설폐기물, 생활폐기물의 용출특성 분석과 BMP test를 통한 최종메탄(CH₄) 및 황화수소(H₂S) 수율 산정

정석영*, 정성엽, 장순웅**

Estimation of Ultimate Methane and Hydrogen Sulfide Yields for C&D Waste and MSW Using BMP Test

Sukyong Jung*, Seongyeob Jeong and Soonwoong Chang**

Abstract

The main object of this study was to offer information about incoming waste in landfill and to evaluate biochemical methane and hydrogen sulfide potentials of landfill wastes. We examined brick, soil, mixed waste (C&D waste and MSW) samples for the study. The leaching experiments showed that BOD, COD and sulfate were determined in the range of 0~18,816 mg/kg, 85~21,100 mg/kg and 160~1,205 mg/kg, respectively in 6hr extraction test. An accumulated extraction tests for 140day were determined BOD 226~197,219 mg/kg, COD 436~242,588 mg/kg and Sulfate 1,090~25,140 mg/kg. Also, BMP (biochemical methane potential) tests were carried out to examine methane and hydrogen sulfide yields for the 3 different wastes. As a result, methane yield was determined to 262.68 mL CH₄/g VS of MSW and 0~17.75 mL CH₄/g VS in brick, soil and C&D waste. Higher hydrogen sulfide yield was observed to 0.079mL H₂S/g VS in C&D waste. This result indicate that brick and soil could be sources of sulfate, and higher production of hydrogen sulfide could be odor problem and inhibitor of methane production.

Key words

C&D(건설폐기물), MSW(생활폐기물), CH₄(메탄), H₂S(황화수소), Sulfate(황산염)

(접수일 2013. 12. 4, 수정일 2014. 2. 25, 게재확정일 2014. 2. 25)

* 경기대학교 환경에너지공학과 (Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University)
■ E-mail : sukdollee@nate.com ■ Tel : (031)255-9739 ■ Fax : (031)254-4905

** 경기대학교 환경에너지공학과 (Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University)
■ E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr ■ Tel : (031)255-9739 ■ Fax : (031)254-4905

subscript

C&D : construction and demolition

MSW : municipal solid waste

SRB : sulfate reducing bacteria

MPB: methane producing bacteria

TS : total solid

VS : volatile solid

1. 서론

우리나라는 2000년대부터 매립가스를 중심으로 바이오가스 자원화 사업이 진행되었으며, 전국 222개소의 매립지 중 16개소에서 매립가스 자원화 사업이 실시되고 있다.⁽¹⁾ 매립가스는 지역난방과 같이 연료로 활용되기도 하며, 대부분 발전시설로 전국적에서 약 73MW의 전력이 매립가스 자원화시설에서 생산되고 있다.

매립가스의 주요성분은 이산화탄소(CO₂)와 메탄(CH₄)이며, 30~40%와 50~65%의 조성으로 나타난다(Zhang 등, 2013).⁽²⁾ 천연가스에서 메탄은 최소 93%⁽³⁾인 것을 고려할 때, 매립가스의 메탄은 가스의 발열량을 증대하기 위하여 정제공정이 필요하다. 또한, 메탄과 이산화탄소 외에 불순물은 에너지화에 어려움을 주며, 대표적으로 수분, 황화수소(H₂S), 실록산(Siloxane) 및 미세먼지가 있다.

이러한 불순물 중 황화수소는 악취를 유발하는 대표적인 물질로 부란취를 갖으며, 미국 산업환경보건청(OSHA)에서는 실내 노출제한기준농도를 10분간 10ppm으로 규제할 정도로 독성(Toxic)을 갖고 있다.⁽⁴⁾ 또한, 황화수소는 수분과 결합하여, 강한 산성을 띠는 황산(H₂SO₄)으로 전환되어 산성비를 유발하며, 매립가스 자원화시설에서는 장비의 부식을 초래하게된다.

Lee 등(2006)의 연구에 따르면, 국외 건설폐기물이 매립된 매립지에서 최소 0.013ppb에서 최대 12,000ppm까지 황화수소가 모니터링된 사례가 있으며,⁽⁵⁾ 국내의 생활폐기물 매립지 내부 모니터링에서는 48~197ppm⁽⁶⁾정도 관찰되었다(손운석 등, 2007). Plaza 등(2007)은 실험실 규모의 컬럼반응기에 석고(Gypsum drywall; CaSO₄·2H₂O)를 이용한 실험에서 최대 150,000ppm까지 황화수소가 측정되었다고 한다⁽⁷⁾.

석고는 압축가공을 통하여 석고보드로 이용되며, 국내의 시멘트제조사에서 3~5%의 석고를 시멘트에 벽면의 물이 생기는 현상(결로) 방지를 위하여 첨가하고 있다. 또한, 건설현장에서 콘크리트형태로 이용되며, 건설과 철거에 따라 발생된 폐기물로 불연성 형태로 매립지로 반입된다. 전국의 전체 폐기물은 약 37만ton/일 발생되며, 생활폐기물은 13%, 건설폐기물은 50%에 이른다고 한다. 이 중에서 매립되어 처리되는 폐기물은 전체폐기물의 10%이다.⁽¹⁾

매립지로 반입되는 건설폐기물 내의 석고에서 Sulfate가 용출되어지며, 이를 SRB가 전자수용체(electron acceptor)

로 이용하여 황화수소를 발생시킨다.⁽⁸⁻¹⁰⁾ 이때, SRB는 수소, acetate와 lactate를 전자공여체(electron donor)로 사용한다. 이러한 전자공여체를 이용하기 위해서 혐기성 상태에서 SRB와 MPB는 경쟁관계를 나타낸다. 그러나 동일 기질에 대한 경쟁에서 SRB는 MPB보다 우세하다.^(11,12) Sulfate가 SRB에 의해서 황화물(H₂S, HS⁻과 S²⁻)로 전환될 때, 메탄생성은 급격하게 저해를 받으며,⁽¹²⁾ 수소를 이용하는 혐기성 미생물들에게 SRB의 활성화는 중요요인이다.^(12,13)

본 연구에서는 황화수소로 전환되는 건설폐기물 내 Sulfate와 유기물의 용출되는 양을 용출실험을 통하여 생활폐기물과 비교하였으며, BMP Test를 실시하여 잠재적 메탄 발생량과 매립가스 자원화시설에서 정제공정시 필요한 잠재적 황화수소 발생량을 측정하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 폐기물의 채취 및 조성

본 연구에서 이용한 시료는 벽돌(Brick), 토사(Soil) 그리고 혼합폐기물로 건설폐기물(C&D waste)과 도시고형폐기물(MSW)을 대상으로 하였으며, 수도권에 위치한 A매립지에서 반입되는 건설폐기물을 벽돌, 토사, 가연분(Combustibles)으로 분류하여 시료를 채취하였다. 생활폐기물의 경우 A매립지로 반입되는 지역의 생활폐기물을 채취하여 선별과정을 거쳐 불연성을 제외한 가연성만 이용하였으며, Table 1과 같이 매립지의 최근 3년간 반입을 평균으로 조성하였다.

2.2 폐기물의 성상

2.2.1 고형물 및 삼성분

대상 폐기물의 수분, 가연분, 회분은 수분 및 고형물-중량

Table 1. Contents of waste

Waste	contents ratio
Brick	Brick 100%
Soil	Soil 100%,
C&D	Brick 29%, Soil 27%, Combustibles 44%
MSW	Food 13%, Paper 53%, Plastic 28%, Wood 1%, Fiber 5%

법(ES 06303.1)에 따라 시료를 105~110°C에서 4시간 건조하고 데시케이터에서 식힌 후 무게를 달아 증발접시의 무게차로부터 수분 및 고형물의 양(%)을 구하였다.

또한, 강열감량 및 유기물 함량-중량법(ES 06301.1)에 따라 시료를 질산암모늄용액(25%)을 넣고 가열하여 탄화시킨 다음 600±25°C의 전기로 안에서 3시간 가열한 다음 데시케이터에서 식힌 후 무게를 달아 증발접시의 무게차로부터 강열감량 및 유기물함량의 양(%)을 통하여 가연분과 회분을 구하였다.

2.2.2 화학적 특성

원소분석(EA)은 원소분석기(Flash EA1112, CE Instruments, Italy) 이용하여 시료를 고온(900°C)에서 연소시켜 각종 원소를 함유한 가스로 분해하고, 이들 가스의 열전도도를 측정하여 질소(N), 탄소(C), 수소(H), 황(S), 산소(O)의 함량 분석하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1 Sulfate 총 함유량 실험

함유량 분석은 EPA method 3050B에 나타난 산분해(Digestion)법으로 본 실험을 실시하였다. 건설폐기물의 경우 불연성이 많이 함유되어 있어 벽돌류, 토사류, 가연성으로 파쇄를하여 각각 분석하였으며, 생활폐기물의 경우 가연성만을 대상으로 혼합시료를 만들어 실시하였다. 분석 방법은 시료 1g에 1:1 HNO₃ 10mL를 주입하고 끓지 않게 환류냉각장치를 연결하고 95±5°C에서 10~15분간 가열 후 방냉하였다.

이후 HNO₃ 5mL를 넣고 환류냉각장치를 연결하여 95±5°C에서 30분간 가열 후 방냉한다. HNO₃에 의한 소화는 HNO₃ 주입 때 발생하는 갈색가스가 적어질 때 까지 위 과정을 반복하며 방냉한 후 전량이 5mL가 되도록 가열하였다.

소화를 마친 시료에 증류수 2mL와 30%의 H₂O₂ 3mL 넣은 후, 다시 가열하여 과산화반응을 시킨다. 거품이 없어질 때까지 가열하고 H₂O₂를 1mL씩 넣어주어 거품이 없어지거나 최소화 될 때까지 주입하였다

반응을 마친 시료는 95±5°C에서 가열하여 전량 5mL가 되게 하였다. 소화된 시료에 HCl 10mL를 넣어 95±5°C에서 15분간 가열하고 잔량을 20~25µm Membrane filter로 여과하여 여과액을 100mL 플라스크에 희석하여 원시료로 사용하였다.

2.3.2 연속 용출실험

대상 폐기물의 Sulfate 함유량과 분해정도를 알아보기 위하여 용출실험을 실시하였으며, 유기물의 경우 미생물 기질로 사용되는 양과 유출정도를 파악하기 위하여 연속 용출을 적용하였다. 유기물의 경우 BOD₅와 COD_{cr}를 분석하였다. 용출시험은 국내 용출시험법 폐기물공정시험 기준(2011.01)에 따라 실시하였다. 실험에 상용하는 폐기물을 100g으로 시료:용매=1:10(W:V)의 비로 2,000mL 삼각플라스크에 넣어 혼합하였다. 사용한 용매는 정제수에 염산 0.01N로 pH를 5.8~6.3가 되도록 하였다.

이후, 상온/상압 조건일 때, 200rpm(진폭4~5cm)의 진탕기를 사용하여 6시간 연속 진탕한 다음 1.0µm의 유리섬유 여과지로 여과하고 여과액을 적당량 취하여 분석하였다. 폐기물은 진탕한 다음 크기 53µm의 체를 이용하여 폐기물과 용출액을 분리하였으며, 분리된 폐기물은 용매를 재주입하여 연속 진탕을 실시하였다. 연속 진탕 기간의 경우 국내 용출시험법 6시간 연속 진탕한 폐기물을 재주입하여 140일간 연속 용출실험을 2회 이상 실시하여 평균값으로 표현하였다.

2.3.3 BMP test 방법

1) 영양배지 및 실험운영

본 연구에서는 가스발생량을 알아보기 위하여 BMP(Biochemical

Table 2. Amounts of Medium containing nutrients and trace metals

Reagent	Amounts of addition (g/L)
NH ₄ Cl	1.2
MgCl ₂	0.5
KCl	0.4
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.08
FeCl ₂ ·4H ₂ O	0.04
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.025
(NaPO ₃) ₆	0.01
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.0025
KI	0.0025
MnCl ₂ ·6H ₂ O	0.0005
NH ₄ VO ₃	0.0005
ZnCl ₂	0.0005
H ₃ PO ₃	0.0005
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.0005
NaHCO ₃	3.0

methane potential) Test를 실시하였으며, Table 2의 조성 과 같이 혐기성 미생물이 이용할 영양물질을 공급하기 위하여 영양배지를 Bhattacharya 등(1996)의 방법을 따라 제조하였다.⁽¹⁴⁾ 제조된 영양배지는 가압멸균기를 이용하여 120°C에서 15분 정도 멸균하였다. 혐기성 미생물 균주를 공급하기 위한 식종액은 본 연구실에서 운영중인 중온소화조의 잉여농축슬러지를 이용하였다.

실험 방법은 Owens 등(1979) 연구에 따라 실시하였으며, 630mL 용량의 serum bottle에 식종슬러지 30mL(영양배지의 10%)와 영양배지 300mL를 bottle에 차례로 주입하고, 시료 주입농도를 2g VS/L로 주입하였다. pH는 1N NaOH와 1N HCl를 이용하여 최적조건인 pH 7.0으로 조정하였으며, 초기 혐기성 반응에서 산형성에 따른 pH의 저하를 막기 위해 알칼리도 물질로서 중탄산염(NaHCO₃) 1.2g/L를 주입하였다. 이후, 밀봉하여 35°C의 최적온도가 유지되는 항온조(Incubator)에서 혐기성 반응이 유지 되도록 하였다.⁽¹⁵⁾

2) 가스분석 및 누적가스발생량 산정 방법

가스분석의 경우 유리실링지(Syringe)를 이용하여, 메탄의 경우 GC/FID(Agilent Technologies, USA)로 HP-5 컬럼을 이용하여 180°C Detector온도에서 측정하였으며, 황화수소의 경우 Varian(USA)사의 GC/PFPD CP-3800로 VF-1MS 컬럼을 이용하여 200°C Detector온도에서 분석하였다.

가스 발생량은 주입 폐기물의 휘발성 고형물(VS) 당 발생된 가스의 양을 산출하여 표시하였으며, 측정기간 동안의 측정가스의 발생량은 식 (1)과 같이 물질수지식을 이용하여 측정가스 시료의 채취전 상단부 공간(Headspace)에 존재하는 잔류 가스의 양을 보정하였다. 여기서, STP : 0°C, 1atm의 표준상태를 의미하며, 이는 건조상태에서의 가스발생량을 구하기 위해서 35°C에서의 포화수증기압인 42.2mmHg를 빼주었으며, 순수 폐기물의 가스 누적량을 측정하기 위하여 식종액만을 이용하여 실시한 바탕시료 실험의 누적가스 발생량을 제외하여 보정하였다. 모든 시료는 2회 이상 실시하였으며, 동일시간 발생된 가스량의 평균값으로 표현하였다.

$$V_{gas}(35^{\circ}\text{C}) = C_1(V_1 + V_0) - C_0V_0 \quad (1)$$

여기서,

C₁ : 시료 채취 시점의 측정가스 농도(%)

C₀ : 시료 채취 이전의 측정가스 농도(%)

V₁ : Syringe에 측정된 총 가스부피(mL)

V₀ : Serum bottle의 Headspace의 부피(mL)

$$V_{gas}(STP) = V_{gas}(35^{\circ}\text{C}) \frac{273}{273+35} \times \frac{760-42.2}{760} \quad (2)$$

3) 가스수율과 발생속도상수(k)

발생한 가스의 최종수율(M₀)과 가스발생속도상수(K)는 미생물에 의한 유기물 분해를 1차 반응으로 가정하여, 기질의 분해속도를 식 (3)과 같이 표현 할 때, S는 시간 t에서 남아있는 기질의 농도(g VS/L), k는 발생속도상수(day⁻¹)이다.

$$-\frac{dS}{dt} = kS \quad (3)$$

소비된 기질은 측정 가스생성으로 측정이 가능하므로 기질과 가스 생성량의 관계식은 식 (4)과 같이 나타낼 수 있다.

$$M = Y(S_0 - S) \quad (4)$$

M은 시간 t까지의 누적 가스발생량(mL/g VS), Y는 분해된 기질에서 가스로 전환되는 비율, S₀는 반응초기의 기질 농도이다. 여기서, t가 0일 때, 기질의 양이 S₀에 따라 적분한 다음 식 (4)에 대입하면 식 (5)로 정리된다.

$$M = S_0 Y(1 - e^{-kt}) = M_0(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

S₀Y는 최종가스수율 M₀(mL/g VS), k는 기질의 가스발생속도상수(day⁻¹)로 회분식 실험(Batch test)을 실시한 결과를 표현하였으며, 대상 폐기물의 가스 발생 특성을 평가하였다.

이론적 가스발생량은 원소분석을 통하여 측정된 C, H, O, N, S를 이용한 화학양론식(Buswell's equation)을 통하여 가스발생을 식 (6)과 같이 이론적으로 추정하였으며^(15,16), Batch test의 실제 가스발생과 이론적 가스발생 추정량과 비교하여 각 가스별 전환율을 알아보고자 하였다.

$$C_aH_bO_cN_aS_e + (a - \frac{b}{a} - \frac{c}{2} + \frac{7d}{4} + \frac{e}{2})H_2O \rightarrow$$

$$(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} + \frac{e}{4})CO_2$$

$$+ (\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4})CH_4 + dNH_4 + eH_2S$$

3. 결과 및 고찰

3.1 폐기물의 성상특성

대상 폐기물 벽돌, 토사, 건설폐기물과 생활폐기물에 대한 고형물과 삼성분의 결과는 Table 3과 같이 나타났으며, 원소 분석 결과는 Table 4에 나타내었다.

고형물(TS)의 경우 불연성인 벽돌은 99.98%, 토사 86.92%였으며, 혼합조성인 건설폐기물이 92.12%, 생활폐기물은 74.25%였다. 삼성분 분석은 BMP Test의 시료 주입량을 산정하기 위한 휘발성 고형물(VS)을 건기준 가연분으로 이용하였다. 벽돌(3.17% VS)과 토사(13.38% VS)로 나타났으며, 건설폐기물의 경우 49.59% VS, 생활폐기물의 경우 90.88% VS로 나타났다. VS는 건설폐기물은 삼성분 분석에서 가연분 45.68%

Table 3. Three Components and total solid of waste

Waste	Ts (%)	Three Components		
		Water content (%)	Combustibles (%)	Ash (%)
Brick	99.98	0.02	3.17	96.82
Soil	86.92	13.08	11.63	75.29
C&D	92.12	7.88	45.68	46.44
MSW	74.25	25.76	67.47	6.77

Table 4. Chemical composition of waste (dry %)

Object	Brick	Soil	C&D	MSW
C	3.24	7.23	24.49	57.17
H	0.45	1.42	3.36	8.42
O	36.01	42.42	39.93	21.78
N	0.20	0.67	1.72	0.41
S	< 0.01	5.15	2.08	< 0.01
C/N	16.03	10.86	15.56	139.44

와 가연성의 함유량과 유사하게 나타났으며, 생활폐기물은 수분이 25.76%로 나타나 건기준 가연분은 90.88%로 질량당 VS가 높게 나타났다. 벽돌의 경우 휘발성 고형물과 가연분이 거의 같게 나타났다.

대상 폐기물의 성상이 차이에 따라 화학적 조성도 크가 차이를 나타냈다. 원소분석을 통한 화학적 조성은 건기준으로 Table 4와 같으며, 탄소(C) 성분의 조성은 생활폐기물이 57.17%로 건설폐기물은 24.49%였으며, 벽돌과 토사는 각각 3.24%와 7.23%로 혼합폐기물들과 비교하여 낮은 함유량을 나타내었다. 하지만 황(S)성분에서는 폐토사가 건설폐기물보다 약 2.5배 정도 높은 조성의 시료 특성으로 나타났다.

미생물의 활성화에 필요한 무기영양물질 중 가장 영향을 미치는 요소는 탄소와 질소이다. 탄소의 경우 미생물의 에너지원으로 이용되며, 질소는 미생물체를 구성하는 인자이며, 영양분으로 사용되므로, C/N비는 미생물 단위 개체당 먹이가 어느정도 공급되는가를 평가하는 척도로 이용될 수 있다(송재홍 등, 2010).⁽¹⁷⁾

송선호 등(2004)의 연구에 따르면 메탄생성미생물이 타미생물보다 영양물질에 대해서 민감하고, 혐기성소화에서 C/N가 약 12~16일 때, 소화가스 발생량이 높고, 신세포 형성이 활발하게 이루어진다고 한다.⁽¹⁸⁾ 본 연구에 이용된 대상폐기물의 경우 건설폐기물과 생활폐기물에서 15.56과 139.44로 나타나, C/N비로는 건설폐기물이 혐기성 소화가 활발할 것으로 예상되나, 불연성인 벽돌과 토사의 C/N비가 16.03과 10.86으로 나타나, 불연성에서도 질소 성분이 포함되어 있어 본 연구의 가스발생량에서 문헌상의 결과와는 다소 차이를 나타내었다.

3.2 대상폐기물의 유기물과 Sulfate 함유량

대상폐기물들의 유기물과 Sulfate 함유량을 알아보기 위하여 실시한 국내용출(6시간)과 연속용출(140일)에 대한 누적 용출 특성은 Fig. 1과 같이 나타났으며, 각 폐기물별 용출 특성을 알 수 있다.

국내의 용출시험법으로는 6시간 용출을 진행하는데, 폐기물의 Sulfate와 유기물이 수화작용에 의한 분해 특성을 비교하기 위하여 실시한 140일 동안 연속으로 진행된 용출시험 결과는 Table 5와 같이 나타났다.

국내용출에서 Sulfate는 건설폐기물과 생활폐기물에서 각

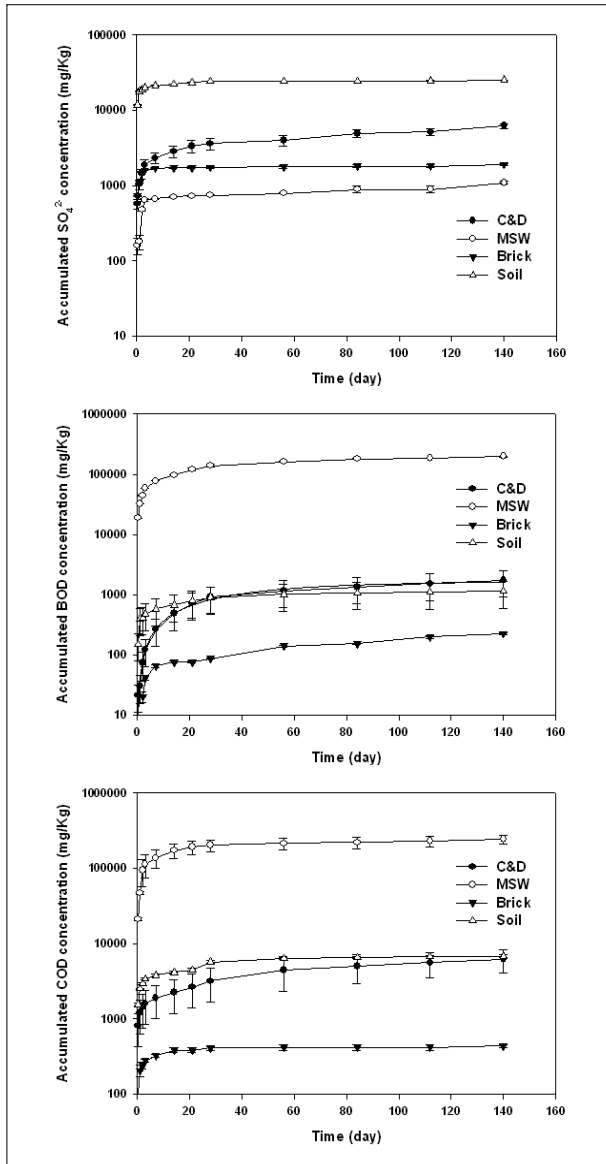


Fig. 1 Accumulate concentration of sulfate and organic matter for leaching test

각 570mg/kg과 160mg/kg로 나타났으며, 벽돌과 토사에서 각각 608mg/kg과 1,205mg/kg, 140일 동안 연속용출한 누적값에서는 건설폐기물과 생활폐기물 6,200mg/kg과 1,090mg/kg으로 나타났다. 유기물의 용출은 6시간 용출에서 건설 폐기물에 BOD는 22mg/kg, COD는 809mg/kg이었으며, 140일 누적 용출량은 1,732mg/kg의 BOD와 6,151mg/kg의 COD가 나타났다.

COD는 Sulfate의 140일 누적 용출량과 비슷한 양이 용출

Table 5. Analysis methods for Sulfate content (unit: mg/kg)

Waste	6hr extraction			140day extraction			Digestion
	BOD	COD	Sulfate	BOD	COD	Sulfate	Sulfate
Brick	0	85	608	226	436	1,910	8,038
Soil	151	1,562	1,205	1,140	6,843	25,140	58,381
C&D	22	809	570	1,732	6,151	6,200	17,661
MSW	18,816	21,100	160	197,219	242,588	1,090	4,564

되는 것으로 나타났으며, 호기성미생물에 의해 분해가능한 유기물인 BOD는 약 5배 적은 것을 확인할 수 있었다.

생활폐기물의 경우에는 6시간 용출에서 BOD는 18,816mg/kg, COD는 21,100mg/kg로 나타났고, 140일간 연속용출된 누적 BOD는 197,219mg/kg, COD는 242,588mg/kg로 생활폐기물에서 전체 질량의 약 25%정도 까지 유기물이 용출되는 것을 알 수 있었다. 건설폐기물과 비교하여 BOD와 COD의 차이가 적었으며, 유기물의 함유량이 높은 것을 알 수 있었다. 특히, 생활폐기물의 COD는 평균값에 대한 편차가 크게 나타나, 단일 폐기물이 아닌 혼합폐기물의 특성에 따라 물리적 조성에 차이가 큰 것으로 판단되었다.

건설폐기물의 Sulfate 함유량과 용출 영향을 조성별로 파악하기 위하여 Fig. 1와 같이 벽돌, 토사, 가연성도 용출실험을 실시하였다. 140일 동안 누적 Sulfate는 토사(25,233mg/kg), 가연성(1,978mg/kg), 벽돌(1,910mg/kg) 순으로 나타났으며, 토사에서 산분해(Digestion)을 이용한 전 함량분석과 같이 가장 높게 나타났다.

이는 불연성임에도 벽돌과 토사를 구분하는 입자크기에 따른 영향으로 판단된다.

이러한 결과는 문헌상의 결과에서도 알 수 있는데, Trankler 등(1996)의 연구에서는 독일 용출시험법을 실시하였을 때, 입자크기 45mm 이하에서 최대 Sulfate가 5,340mg/kg까지 용출되었지만, 8mm 이하에서는 최대 15,420mg/kg이 용출되었다.⁽¹⁹⁾ 또한, Jang 등(2001)의 연구에서는 Sulfate 주요 형태인 석고(Gypsum, CaSO₄·2H₂O)는 골재와 콘크리트 15.4%, 석고 1.2%, 토사류 72.6%가 포함된 시료에서 TCLP법 17,840~31,700mg/kg, SPLP법 8,400~51,000mg/kg로 가장 많은 조성비율을 갖는 토사의 영향으로 보이며, 본 연구의 결과와 같이 가장 높은 Sulfate 폐기물 성상은 건설폐기물 내의 토사로 나타났다.⁽²⁰⁾

Sulfate의 전함량을 알아보기 위한 산분해법(Digestion)에

서는 생활폐기물에서는 평균 4,564mg/kg의 Sulfate를 함유한 것으로 나타났으며, 벽돌 8,038mg/kg, 토사 58,381mg/kg으로 나타났고, 건설폐기물은 약 17,661mg/kg의 Sulfate를 함유한 것으로 나타났다. 특히, 토사의 경우 최고 64,384mg/kg으로 질량의 약 6%까지 Sulfate를 함유한 것으로 나타났다 (Table 5).

유기물 함유량을 알아보기 위한 지표인 BOD의 경우 최종 140일 누적용출량은 벽돌 226mg/kg, 토사 1,140mg/kg으로 나타났으며, COD는 벽돌 436mg/kg, 토사 6,843mg/kg이 누적 용출되었다. 불연성에서도 유기물이 있으며, 토사의 경우 분리 기준이 입자크기이므로 여러 작은 크기의 가연성도 포함될 수 있어 유기물 함유량이 건설폐기물과 유사하게 나타난 것으로 판단된다.

3.3 BMP test 결과

대상폐기물을 BMP Test를 실시하였으며, 벽돌, 토사, 건설폐기물과 생활폐기물에 대한 누적 메탄발생량과 누적 황화수소 발생량을 시료별로 각 3회의 실험을 하였으며, 바탕시료의 발생량을 제외한 평균 발생량과 회귀분석 결과를 Fig. 2와 같이 표현하였다.

모든 실험에서 가스발생은 생활폐기물에서 최대 80일 이내에 종료되었다. 벽돌 시료에서는 바탕시료(Blank)이상으로 가스발생이 일어나지 않았으며, 토사의 경우 9일 이내에 종료되었다. 건설폐기물의 경우에 바탕시료(Blank)의 가스발생이 종료되었던 21일과 유사하게 가스발생이 더 이상 일어나지 않았다.

전체 가스 발생은 토사(19.39mL/g VS)가 가장 적게 발생하였으며, 두 혼합폐기물인 건설폐기물(79.23mL/g VS)과 생활폐기물(419.05mL/g VS)사이에도 많은 차이를 나타내었다.

메탄(CH₄)가스 누적 발생량의 경우에는 토사에서 6.63mL CH₄/g VS, 건설폐기물에서 28.49mL CH₄/g VS였으며, 생활폐기물에서 265.56mL CH₄/g VS가 발생하였다. 황화수소(H₂S)의 가스발생은 0.076mL H₂S/g VS이 발생한 건설폐기물이 0.005mL H₂S/g VS가 발생한 생활폐기물보다 높게 나타났다. 토사에서는 0.012mL H₂S/g VS가 발생하였다.

실험에서 나타난 BMP Test결과를 토대로 유기물 분해 식 (5)와 같이 1차 반응으로 나타낼 수 있으며, 발생속도상수(K)는 유기물 분해 속도를 의미하게 된다. 회귀분석을 통하

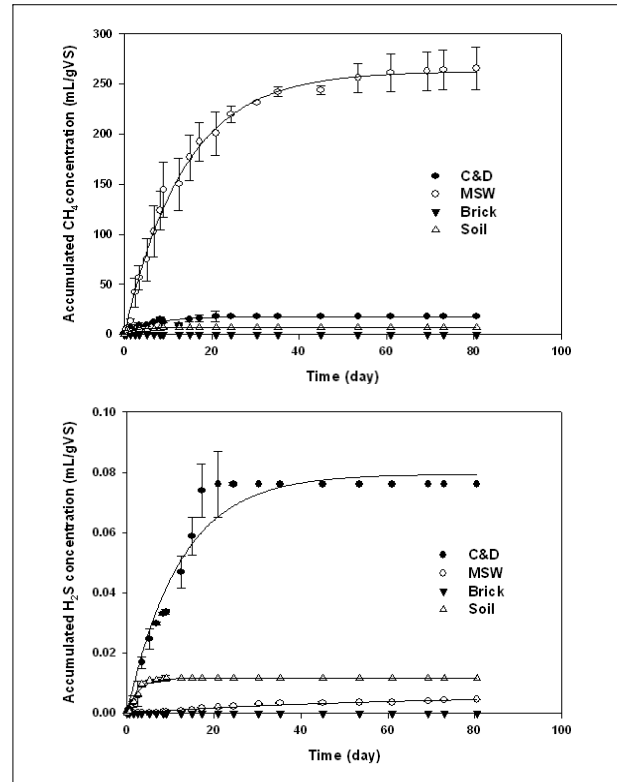


Fig. 2 Cumulative gas production for BMP test and result of regression analysis

Table 6. Summary of K value with gas yield

Object		Brick	Soil	C&D	MSW
CH ₄	yield (mL/g VS)	0.000	6,580	17,749	262,683
	K, value (day ⁻¹)	0.000	0.465	0.599	0.073
	R, value	0.000	0.991	0.947	0.997
H ₂ S	yield (mL/g VS)	0.000	0.012	0.079	0.006
	K, value (day ⁻¹)	0.000	0.376	0.082	0.017
	R, value	0.000	0.989	0.982	0.982

여 메탄과 황화수소 수율 및 발생속도상수는 Table 6에 나타내었다.

회귀분석을 통하여 산정된 메탄 수율은 건설폐기물 17.749 mL CH₄/g VS, 생활폐기물 262.683mL CH₄/g VS, 토사 6.580mL CH₄/g VS로 나타났으며, 이때 발생속도상수(K)는 각각 0.599day⁻¹, 0.073day⁻¹와 0.465day⁻¹로 나타났다. 황화수소의 경우에는 건설폐기물 0.079mL H₂S/g VS, 생활폐

기물 0.006mL H₂S/g VS, 토사 0.012mL H₂S/g VS이었으며, 발생속도상수(K)는 각각 0.082day⁻¹, 0.017day⁻¹와 0.376 day⁻¹로 나타났다.

또한, 기존 BMP test를 사용하여 분석한 연구 결과와 비교 될 수 있다. 대부분 가연성에 대한 결과로써 본 연구의 건설 폐기물의 불연성까지 포함한 결과와 황화수소 발생에 대한 결과보다 메탄에 대한 결과가 대부분으로 직접적인 비교는 어려우나 메탄 발생에 대한 간접적인 비교를 Table 7과 같이 나타내었다.

메탄수율에서는 본 연구의 생활폐기물 262.683mL CH₄/g VS였으며, 수도권매립지운영관리조합(1997)⁽²¹⁾의 결과 음식물 류 315mL CH₄/g VS보다는 적게 나타났으나, 종이류(234mL CH₄/g VS)와 섬유류(262mL CH₄/g VS)의 메탄수율과는 유사하였다. 또한, 혼합 생활폐기물은 269mL CH₄/g VS와 259mL CH₄/g VS였으며, 메탄 발생속도상수(K)는 0.08day⁻¹로 두 문헌에서 동일하였으며, 본 연구의 생활폐기물 0.073

day⁻¹과 크게 차이 나지 않았다.

건설폐기물의 경우 가연분만으로 실시한 수도권매립지관리공사(2004)의 최종 메탄수율은 246.6mL CH₄/g VS로 나타났다⁽²²⁾. 송선호 등(2004)의 연구⁽¹⁸⁾에서 굴착토양의 경우 4.61mL CH₄/g VS로 토사의 6.58mL CH₄/g VS과 비교하여, 다소 높은 결과로 나타났다.

Owens 등(1993)의 결과⁽²³⁾에서는 종이류에서 사무용지와 골판지가 278~369mL CH₄/g VS로 높은 메탄 수율을 보였으며, 식품포장용지에서는 318~349mL CH₄/g VS로 나타났다.

화학양론식(Buswell's equation)으로부터 이론적 메탄과 황화수소가스발생과 실제 실험에서 나타난 누적가스발생량을 비교하기 위하여 전환율을 산출하여 하였다. 그러나 벽돌과 생활폐기물의 경우에는 황(S)성분이 측정범위 이하로 나타나, 황화수소에 대한 전환율을 고려할 수 없었으며, 탄소(C)성분이 낮게 함유된 벽돌과 토사의 이론적 메탄가스발생량은 음의 값으로 나타나 전환율을 산정할 수 없었다. 생활폐

Table 7. literary comparison of ultimate methane yields

literary	waste contents	ultimate CH ₄ yield (mL CH ₄ /g VS)	CH ₄ rate constant k (day ⁻¹)	
Sudokwon landfill site management corporation (1997)	MSW	269	0.08	
	Food	315	0.10	
	paper	234	0.12	
	Wood	127	0.03	
	Textiles	262	0.06	
	Vinyl	82	0.03	
Sudokwon landfill site management corporation (2004)	MSW	258.5	0.08	
	C&D waste	264.6	0.07	
Song S.H. (2004)	Rubber	9.0	0.71	
	paper	144.3	0.08	
	Textiles	19.51	0.12	
	Mined Soil	4.61	0.13	
Owens et al. (1993)	paper	Office	369	0.14
		Corrugated	278	0.06
		News (non-print)	84	0.08
		News (print)	100	0.07
		Magazine	203	0.12
	Food packaging	Cellophane	349	0.1
		Cellulose	343	0.12
		Food board	334	0.14
		Milk carton	318	0.09
		Wax paper	341	0.08

기물의 이론적 메탄발생량 대비 실제 누적 메탄발생 전환율은 32.9%로 나타났으며, 건설폐기물의 경우 메탄 전환율은 24.6%, 황화수소 전환율은 0.08%로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 벽돌, 토사와 혼합폐기물로 조성된 건설폐기물, 생활폐기물을 대상으로 유기물과 Sulfate 함유량을 알아보기 위하여 국내용출시험법 연속용출을 실시하였다. 또한, 산분해법(Digestion)을 통하여 Sulfate의 전함량값을 알아보았다. 이와 함께 BMP Test를 실시하여 폐기물시료의 메탄 및 황화수소 발생수율을 알아보았다.

- 1) 대상 폐기물의 유기물과 Sulfate 용출은 국내용출시험법 6시간 동안 BOD는 0~18,816mg/kg, COD는 85~21,100mg/kg, Sulfate에서 160~1,205mg/kg이었으며, 140일 동안 누적 용출값에서 BOD는 226~197,219mg/kg, COD는 436~242,588mg/kg, Sulfate는 1,090~25,140 mg/kg으로 크게 증가하였다.
- 2) 산분해법(Digestion)을 통한 Sulfate 함유량은 4,564~58,381mg/kg로 나타났으며, 토사에서 가장 높은 함유량을 보였다. 반면, 생활폐기물에서 가장 낮은 함유량을 나타내었다.
- 3) 메탄과 황화수소 생성에 이용될 수 있는 유기물의 경우 최대 10³배 가까이 차이가 났으며, Sulfate는 생활폐기물에서 유기물 대비 적은 양을 함유하여, 황화수소 생성에서 제한요인으로 작용하고, 메탄 생성에 유리할 것으로 판단된다.
- 4) 각 폐기물의 가스발생 결과를 토대로 선형회귀식으로 메탄수율 및 황화수소수율을 산정하였으며, 그 결과 유기물함유량이 가장 높았던 생활폐기물에서 262,683mL CH₄/g VS로 가장 많은 메탄수율을 나타내었으며, 불연성이 함유된 벽돌, 토사 및 건설폐기물에서 0~17,749 mL CH₄/g VS로 유기물을 가장 많이 함유한 순으로 메탄수율을 보였다. 황화수소수율은 불연성 56%, 가연성 44%인 건설폐기물에서 0.079mL H₂S/g VS로 가장 높게 나타났다.

- 5) 황화수소 생성에 필요한 Sulfate를 가장 많이 함유한 폐기물은 토사로 나타났으며, 폐기물 분류상 건설폐기물내 석고(CaSO₄·2H₂O)의 존재는 토사에 형태로 나타나는 것을 알 수 있다. 토사에서 메탄과 황화수소 발생이 나타났으나, 유기물 함유량이 토사 보다 더 높았던 건설폐기물에서 가장 높은 황화수소 수율을 나타내었다.
- 6) 반대로, Sulfate보다 유기물이 다량 함유된 생활폐기물에서는 메탄발생이 가장 높았으며, 가스발생이 일어나지 않은 벽돌을 제외하고 가장 낮은 황화수소 발생을 나타내었다.

이러한 결과는 토사를 비롯한 Sulfate가 다량 함유된 폐기물에서 유기물이 더 포함될수록 황화수소가 더욱 발생될 것으로 보이며, 유기물이 Sulfate에 약 10³배 높을 경우 메탄발생이 높은 것으로 판단된다. 현재 매립지에서는 생활폐기물과 건설폐기물이 혼합매립되고 있으나, 전국 폐기물 발생량 중 건설폐기물이 50% 내외로 나타나며, 생활폐기물이 20% 이하로 감소되고 있다. 이에 따라 메탄생성에 이용되는 유기물은 줄어들며, Sulfate의 증가에 따라 메탄생성 저해가 예상되며, 황화수소 발생은 증가되어, 매립가스(LFG) 에너지화에서 낮은 메탄조성과 황화수소 정제에 필요한 관리비용 증가가 예상된다.

후 기

이 논문은 2013년도 SL공사의 환경에너지대학원 인재양성 프로그램에서 지원받아 수행된 연구임.

References

- [1] The Korea Department of Environment, 2012, "2011 The national waste generation and disposal status", National Institute of Environmental Research, Environmental information library (<http://library.nier.go.kr>).
- [2] Yu, M., Gong, H., Chen, Z., Zang, M., 2013, "Adsorption characteristics of activated carbon for siloxanes",

- Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1, No. 4, pp. 1182–1187.
- [3] Electric Power Research Institute (EPRI), 2006, "Assessment of fuel gas cleanup systems for waste gas fueled power generation", <http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=00000000001012763> (2013.11.27.).
- [4] Occupational Safety & Health Administration (OSHA), "Safety and Health Topics Hydrogen Sulfide Hazards", <https://www.osha.gov/SLTC/hydrogensulfide/hazards.html> (2013.11.27).
- [5] Lee S., Xu Q., Booth M., Townsend T.G., Chadik P., Bitton G., 2006, "Reduced sulfur compounds in gas from construction and demolition debris landfills", *Waste Management*, vol. 26, No. 5, pp. 526–533.
- [6] Son O.S., Kim J.C., Kim K.J., Park K.N., Kim K.H., Lim B.A., Kim S.Y., Lee O.K., 2007, "The Analysis of Odor Compounds Emitted From Landfill Site", Korean Society For Atmospheric Environment, Excerpt Collection of Congress & Exhibition, pp. 151–154.
- [7] Plaza C., Xu Q., Townsend T., Bitton G., Booth M., 2007, "Evaluation of alternative landfill cover soils for attenuating hydrogen sulfide from construction and demolition (C&D) debris landfills", *Journal of Environmental Management*, vol. 84, No. 3, pp. 314–322.
- [8] Postgate, J.R., 1984, "The Sulphate Reducing Bacterial, 2nded", Cambridge University Press, Cambridge.
- [9] Hao J.O., Jin M.C., Li H., 1996, "Sulfate reducing bacterial, Critical Review in Environmental Science and Technology", vol. 26, No. 1, pp. 155–187.
- [10] Xu Q., Townsend T., Bitton G., 2011, "Inhibition of hydrogen sulfide generation from disposed gypsum drywall using chemical inhibitors", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 191, No. 1–3, pp. 204–211.
- [11] Nielsen P.H., Bio-film dynamics and kinetics during high-rate sulfate reduction under anaerobic conditions, 1987, *American Society for Microbiology*, vol(53), issue(1), pp. 27–32.
- [12] Ren N.Q., Chua H., Chan S.Y., Tsang Y.F., Sin N., 2007, "Effects of COD/SO₄²⁻ Ratios on anacidogenic Sulfate-Reducing Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, No. 6, pp. 1661–1666.
- [13] Li Y.Y., Fang H.H.P., Interactions between methanogenic, 1996, "Sulfate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoate", *Water Research*, vol. 30, No. 7, pp. 1555–1562.
- [14] Bhattacharya S. K., Uberoi V., Dronamraju M. M., 1996, "Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens", *Elsevier Science*, Vol. 30, No.10, pp. 2239–2246.
- [15] Tchobanoglous, G., Theisen, H., and Vigil, S. A., 1993, "Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues", Mc-Graw Hill, pp. 381–417.
- [16] Owen W. F., Stuckey D. C., Healy J. B., Jr. Young L. Y., McCarty P. L., 1979, "Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity", *Water Research*, Vol. 13, No. 7, pp. 485–492.
- [17] Song J.H., Kim S.G., Lee J.K., Go T.H., Lee T.Y., 2010, "Estimation of Ultimate Methane Yields and Bio-degradability from Urban Stream Sediments Using BMP Test", *Korean Geo Environmental Society*, Vol. 11, No. 2, pp. 33–42.
- [18] Son S.H., 2004, "Applicability of biochemical methane potential as a stabilization assessment index of municipal solid waste landfills", Master's thesis, Anyang University, pp. 4–6.
- [19] Trankler J.O.V, Walker I, Dohmann M., 1996, "Environmental impact of demolition waste an overview on 10 years of research and experience", *Waste Management*, Vol. 16, No. 1–3, pp. 21~26.
- [20] Jang Y. C., Timothy Townsend, 2001, "Sulfate leaching from recovered construction and demolition debris fines", *Advances in Environmental Research*, vol. 5, No. 3, pp. 203~217.
- [21] Sudokwon landfill site management corporation, 1997, "Efficiency survey of the landfill gas processing facility installation", pp. 35–116.
- [22] Sudokwon landfill site management corporation, 2004, Report on potential gas production of waste, pp. 130–131.
- [23] Owens, J. M., Chynoweth, D. P., 1993, "Biochemical methane potential of Municipal Solid Waste (MSW) components", *Water Science & Technology*, Vol(27), issue(2), pp. 1–14.

정석영



2012년 경기대학교 환경공학과 공학사

현재 경기대학교 환경에너지공학과 석사과정연구원
(E-mail : sukdollee@nate.com)

정성엽



2011년 경기대학교 토목·환경공학부 공학사
2013년 경기대학교 환경에너지시스템공학과
공학석사

현재 경기대학교 환경에너지공학과 박사과정연구원
(E-mail : musion@kyonggi.ac.kr)

장순웅



1988년 경기대학교 환경공학과 학사
1995년 오리곤 주립대학교 환경공학과 석사
1997년 오리곤 주립대학교 환경공학과 박사

현재 경기대학교 환경에너지공학과 교수
(E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)