Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association, 25(1), pp.35-45 (2017) ISSN 1225-6498 eISSN 2508-3015 https://doi.org/10.17137/korrae.2017.25.1.35

Original paper

# 하수 슬러지 수열탄화액의 혐기적 유기물 분해 특성 연구

# 오승용, 윤영만†

한경대학교 바이오가스연구센터

# Characteristics of Anaerobic Biodegradability in Hydro-thermal Hydrolysate of Sewage Sludge

#### Seung-Yong Oh, Young-Man Yoon<sup>†</sup>

Biogas Research Center, Hankyong National University

(Received: Feb. 1, 2017 / Revised: Feb. 20, 2017 / Accepted: Feb. 21, 2017)

ABSTRACT: In order to improve the anaerobic digestion efficiency of the sewage sludge, the methane potential of the hydrolysate generated from the hydro-thermal reaction at 170, 180, 190, 200, 210, 220°C was analyzed and the constitutional characteristics of the organic materials were estimated by dividing organic materials of hydro-thermal hydrolysate into easily biodegradable, decomposition resistant, and non-biodegradable organic materials applying the parallel first order kinetics model. The ultimate methane potential of sewage sludge hydro-thermal hydrolysate increased to 0.39, 0.39, 0.40, 0.44, 0.45, and 0.46 Nm<sup>3</sup>/kg-VS<sub>added</sub> as hydro-thermal reaction temperature increased from 170, 180, 190, 200, 210, 220°C. It has been shown that the organic matter of sewage sludge is solubilized to increase the content of biodegradable organic material(VS<sub>B</sub>). The easily degradable organic matter(VS<sub>e</sub>) content was highest at hydro-thermal reaction temperature of 200 and 210°C, and optimum hydro-thermal reaction temperature for organic matter solubilization of sewage sludge was in the range of 200~210°C. In addition, the amount of biodegradable organic material(VS<sub>B</sub>) and easily biodegradable organic matter (VS<sub>e</sub>) in the hydrolysate of sewage sludge was the highest at hydro-thermal reaction temperature of 200°C.

Keywords: Hydro-thermal Carbonization, Anaerobic Digestion, Sewage Sludge, Parallel First Order Kinetics

초 록: 본 연구는 하수슬러지의 혐기소화 효율 향상을 위하여 유기물 가용화를 위한 수열탄화 최적 온도조건을 규명하고자 170, 180, 190, 200, 210, 220℃의 수열탄화 반응에서 생성된 수열탄화액의 메탄퍼텐셜을 분석하 였으며, 병열 1차 반응식(Parallel first order kinetics model)을 적용하여 수열탄화액의 유기물을 이분해성, 분해저항성, 난분해성 유기물로 분획하여 유기물의 구성 특성을 추정하였다. 하수슬러지의 누적 메탄생산곡선 은 회분식 혐기반응기 운전 후기까지 지속적으로 증가하는 양상을 보였으며 병열 1차 반응식을 적용하여 합리 적인 최종메탄퍼텐셜(B<sub>u</sub>)의 분석이 가능하였다. 하수슬러지 수열탄화액의 최종 메탄퍼텐셜은 수열탄화온도가 170, 180, 190, 200, 210, 220℃로 증가함에 따라 각각 0.39, 0.39, 0.40, 0.44, 0.45, 0.46 Nm<sup>3</sup>/kg-VS<sub>added</sub> 로 증가하였으며, 수열탄화 반응온도의 상승은 하수슬러지의 유기물을 가용화 시켜 생분해성 유기물(VS<sub>B</sub>)의 함

<sup>+</sup> Corresponding Author (e-mail: yyman@hknu.ac.kr)

량을 증가시키는 것으로 나타났다. 이분해성 유기물(VS<sub>e</sub>) 함량은 수열탄화 반응온도 200~210℃에서 가장 높게 나타나 하수슬러지의 유기물 가용화를 위한 최적 수열탄화 반응온도는 200~210℃의 범위로 나타났다. 또한 수 열탄화 반응으로 얻어지는 하수슬러지 수열탄화액에서 생분해성 유기물(VS<sub>B</sub>)과 이분해성 유기물(VS<sub>e</sub>)의 양은 수열탄화 반응온도 200℃에서 가장 높게 나타나 200℃의 수열탄화 반응온도가 하수슬러지의 가용화에 최적 온 도조건으로 판단되었다.

주제어: 수열탄화, 혐기소화, 하수슬러지, 병열 1차 반응속도식

## 1. 서 론

국내 하수도 보급률은 2014년 기준 92.5%으로 하수슬러지의 발생량은 3.654.237 m<sup>3</sup>/년으로 매년 증가하고 있다. 하수슬러지의 처리는 재활용 (55.7%), 소각(22.3%), 매립(18.9%)의 방법으로 처 리되고 있으며, 최근에는 정부의 유기성 폐자원 에 너지화 정책에 힘입어 하수슬러지의 바이오가스화 에 대한 관심이 증가하고 있다. 국내 하수슬러지 바 이오가스화 시설은 2014년 기준 21개소로 보고되고 있으며, 시설용량은 27,430 톤/일이다<sup>1)</sup>, 기존 하수 슬러지 혐기소화에서 하수슬러지는 총고형물 2-4% 수준의 농축슬러지 형태로 소화조에 유입·처리되고 있으며, 대부분의 혐기소화 시설이 바이오가스 생 산보다는 슬러지의 유기물 감량화를 목적으로 설치· 운전되고 있어 음식물쓰레기, 음폐수, 가축분뇨 혐 기소화시설과 비교하여 바이오가스 생산 및 이용효 율이 저조한 것으로 보고되고 있다<sup>1)</sup>. 특히 하수슬러 지는 혐기소화시 분해가 어려워 바이오가스 생산 효율이 낮은 특성이 있다. 따라서 하수슬러지의 혐 기소화효율을 증진시키기 위하여 다양한 유기물 가 용화 기술이 연구되었으며, 오존과 과산화수소를 이용한 산화처리<sup>2)</sup>, 산 또는 염기 처리<sup>3-4)</sup>, 초음파 및 마이크로파 처리<sup>5-6)</sup>, 분쇄처리<sup>7)</sup>, 열화학적 처리 8-9) 등의 기술 적용 사례가 보고되고 있다.

수열탄화(Hydro-thermal carbonization) 기술 은 열화학적 처리기술의 하나로서 300℃이내에서 탈수, 탈산소, 압밀작용으로 탄화하고 고열량의 액 체연료를 생산하거나 탈수·건조시켜 고열량의 고체 연료를 생산하는 기술이다. 최근에는 바이오매스의 에너지 전환효율을 향상시키기 위하여 수열탄화 기 술을 적용하여 고밀도의 탄화물은 고체연료로 사용 하고, 수열탄화 과정에서 발생하는 열화학적 수열 탄화액은 혐기소화를 거쳐 바이오가스로 전화하는 통합 플랜트 기술의 연구가 진행되고 있다. Carlsson et al.(2012)<sup>10)</sup>은 열화학적 전처리가 혐기 소화시 바이오가스 생산 수율이 증가시킨다고 보고 한 바 있으나. 반대로 Bougrier 등(2008)<sup>11)</sup>과 Ajandous 등(2008)<sup>12)</sup>은 다양한 슬러지의 열화학적 처리에서 반응 온도의 증가가 혐기소화에 저해작용 을 일으키거나 분해 저항성을 지니는 물질을 생성 한다는 보고도 있다. 따라서 하수슬러지의 수열탄 화에서 반응온도 조건은 유기물의 가용화 효율과 함께 분해저항성 유기물의 생성 특성 등을 함께 검 토할 필요가 있으나 지금까지의 연구는 유기물의 가용화 측면을 중심으로 반응온도 조건을 설정하고 있어 실질적인 혐기소화에서의 영향에 대한 분석은 미미한 상황이다.

본 연구에서는 하수슬러지의 혐기소화 효율 증진 을 위한 최적의 수열탄화 반응온도 조건을 도출하 기 위하여 수열탄화 반응온도별 하수슬러지 수열탄 화액의 메탄퍼텐셜을 분석하였으며, 병열 1차 반응 속도식(Parallel first order kinetics)을 이용하여 수열탄화 반응온도별 유기물의 혐기적 분해특성을 분석하였다.

### 2. 재료 및 방법

#### 2.1 공시시료

본 연구에서는 하수슬러지 수열탄화액의 혐기적 분해 특성을 평가하기 위하여 경기도 광주시 곤지

TS <sup>1)</sup>	$VS^{2)}$	COD <sup>3)</sup>	SCOD <sup>4)</sup>	TN <sup>5)</sup>	$NH_4^+ - N^{6)}$
(%, w/w)	(%, w/w)	(%, w/w)	(%, w/w)	(mg/L)	(mg/L)
15.62	12.18	17.70	2.68	10,050	1,940

 Table 1. Physico-chemical characteristics of sewage sludge

<sup>1)</sup>Total solid, <sup>2)</sup>Volatile solid, <sup>3)</sup>Chemical oxygen demand, <sup>4)</sup>Soluble chemical oxygen demand, <sup>5)</sup>Total nitrogen, <sup>6)</sup>Ammonium nitrogen.

암 도척하수처리장에서 발생하는 하수슬러지 탈수 케이크를 채취하여 수열탄화 반응에 사용하였다. 하수슬러지의 수열탄화 반응기는 2L 용량의 밀폐형 회분식 압력 반응기를 제작하였으며, 반응기는 내 부에 기계식 교반기를 설치하여 수열탄화 반응의 균질성을 유지하도록 제작하였다. 또한 반응기는 완전 밀폐구조로 제작하여 반응온도별로 발생하는 내부 포화수증기압으로 내부압력이 유지되도록 하 였다. 수열탄화 반응기는 하수슬러지 1kg을 유입하 고 170~220°C(170, 180, 190, 200, 210, 220°C) 온도 범위에서 승온시간 40분, 반응시간 1시간, 냉 각시간 30분으로 운전하였다. 수열탄화 후 발생하 는 하수슬러지 수열탄화 반응물(Hydro-thermal reactant)은 정성 여과지(Qualitative filter paper No. 1. Advantec. Japan)로 여과하여 고상(Solid phase)의 탄화물을 제거한 후 수열탄화액 (Hydro-thermal hydrolysate)을 실험에 공시하였 다. 실험에 사용한 하수슬러지의 물리화학적 성상 은 [Table 1]과 같다.

# 2.2 이론적 메탄퍼텐셜(Theoretical methane potential; B<sub>th</sub>) 분석

이론적 메탄퍼텐셜은 공시시료의 원소분석 결과를 바탕으로 Boyle (1976)의 유기물 분해 반응식 (식 1) 을 이용하여 화학양론적으로 계산하였으며, (식 2)를 이용하여 이론적 메탄생산량을 산출하였다.

# 2.3 최종 메탄퍼텐셜(Biochemical methane potential, B<sub>u</sub>) 실험

메탄퍼텐셜 실험에 사용한 접종액(Inoculum, I) 은 경기도 일죽에 위치하는 5 m<sup>3</sup>/day 규모 한경대 학교 바이오가스 상용화 연구시설에서 혐기 소화액 을 채취하여 사용하였다. 채취한 혐기소화액은 2 mm 체를 통과시킨 후, 38℃ 항온 배양기에서 배양 하여 소화액 중의 이분해성의 유기물과 잔여가스를 충분히 제거하여 접종액으로 사용하였다. 회분식 반응기는 serum bottle을 이용하였으며, 처리구당 운전하였다. 3반복으로 반응기의 용적(Total volume)은 160 mL, 유효용적(Working volume)은 80 mL, 상층부 여유공간(Head space)은 80 mL로 하였다. 여기서 투입기질 (Substrate, S)은 기질의 VS 함량과 접종액의 VS 함량의 비율(S/I ratio)이 0.5가 되도록 조절하였으며, 상층부 여유공간은 N<sub>2</sub> 가스를 충진하였으며, 중온(38℃)에서 일일 1회 손 으로 반응기를 흔들어 교반을 실시하면서 114일간 배양하였다. 또한 접종액에서 발생하는 메탄가스를 보정하기 위하여 접종액만을 투입한 3반복의 혐기 반응기를 시료와 동일한 조건에서 바탕실험으로 운 영하였다. 실험에 사용한 접종액의 성상은 Table 2 와 같다.

회분식 혐기반응기의 바이오가스 발생량 측정은 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스량 측정기를 사용하였으며<sup>13-14)</sup>, 발생 바이오가 스는 (식 3)과 같이 온도와 수분을 보정하여 표준상

$$C_{a}H_{b}O_{c}N_{d}S_{e} + (a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2})H_{2}O \qquad (1)$$

$$\rightarrow (\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4})CH_{4} + (\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4})CO_{2} + dNH_{3} + eH_{2}S$$

$$B_{th-VS}(Nm^{3}kg^{-1} - VS_{added}) = 22.4 \times \left[\frac{(4a + b - 2c - 3d - 2e)/8}{12a + b + 16c + 14d + 32e}\right] \qquad (2)$$

유기물자원화, 25(1), 2017

pН	TS <sup>1)</sup>	$VS^{2)}$	COD <sup>3)</sup>	T-N <sup>4)</sup>	$NH_4^+ - N^{5)}$	VFAs <sup>6)</sup>	Alkalinity
-	(%, w/w)	(%, w/w)	(%, w/w)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L as CaCO3)
8.8	1.7	1.0	4.0	4,489	3,435	ND <sup>7)</sup>	19,175

 Table 2. Chemical composition of inoculum

<sup>1)</sup>Total solid, <sup>2)</sup>Volatile solid, <sup>3)</sup>Chemical oxygen demand, <sup>4)</sup>Total nitrogen, <sup>5)</sup>Ammonium nitrogen, <sup>6)</sup>Volatile fatty acids, <sup>7)</sup>Not detected.

태(0℃, 1기압)에서의 건조 가스 부피로 환산하여 누적 메탄생산곡선을 구하였다. (식 3)에서 Vdry gas 는 표준상태(0℃, 1기압)에서의 건조 가스의 부피, T는 반응기의 운전온도, Vwet gas는 반응기 운전온도 (38℃)에서의 습윤 가스의 부피, P는 가스의 부피측 정 당시의 대기압, Pr는 T℃에서의 포화수증기압 (mmHg)이며, 본 연구에서는 P를 760 mmHg로 간 주하고 P⊤는 38℃서의 포화수증기압으로 계산하였 다. 메탄퍼텐셜 산출을 위한 누적 메탄생산곡선은 Modified Gompertz model(식 4)을 이용하여 SigmaPlot(SigmaPlot Version 10.0, Systat 해석하였으며<sup>15)</sup>. USA)으로 Software Inc. Modified Gompertz model에서 M은 누적 메탄생 산량(mL), t는 혐기배양기간(days), P는 최종메탄 생산량(mL), e는 exp(1), Rm은 최대메탄생산속도 (mL day<sup>-1</sup>), λ는 지체성장시간(lag growth phase time; days)을 나타낸다.

$$V_{dry \ gas} = V_{wet \ gas \ at \ T \ ^{o}C} \times \frac{273}{(273 + T)} \times \frac{(P - P_T)}{760} \ \cdots \cdots \ (3)$$

$$M = P \times \exp\left[-\exp\left[-\exp\frac{R_m}{P}(\lambda - t)e + 1\right] \dots \dots \dots (4)$$

#### 2.4 혐기적 유기물 분해 특성 분석 모델

본 연구에서는 하수슬러지 수열탄화액의 반응온 도별 유기물의 분포특성을 분석하기 위하여 병렬 1 차 반응속도식(Parallel first order kinetics) (식 5)을 적용하였다<sup>16-18)</sup>. (식 5)에서의 상수k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, f<sub>e</sub> 는 시그마플롯(SigmaPlot Version 10.0, Systat Software Inc., Califonia, USA)을 이용하여 메탄 퍼텐셜 실험에서 얻은 누적메탄생산곡선에 (식 5) 를 최적화하여 구하였다. 여기서 B<sub>t</sub>는 시간 t에서의 메탄생산량(mL), B<sub>max</sub>는 최대메탄생산량(Ultimate methane production, mL), f<sub>e</sub>는 병열 1차 반응 분 배계수(g/g), k<sub>1</sub>과 k<sub>2</sub>는 병열 1차 반응속도상수 (Kinetic constant)(1/day)이다

$$B_t = B_{\max} \left\{ 1 - f_e e^{-k_1 t} - (1 - f_e) e^{-k_2 t} \right\} \quad \dots \quad (5)$$

또한, 본 연구에서는 혐기소화 과정에서 분해되는 기질(Substrate) 중의 유기물( $VS_T$ )을 (식 6)과 같이 혐기소화과정에서 메탄으로 전환되는 생분해 성(Biodegradable) 유기물( $VS_B$ )과 메탄으로 전환 되지 않는 난분해성(Non-biodegradable) 유기물 ( $VS_{NB}$ )로 정의(식 6)하였으며, 난분해성유기물은 (식 7)과 같이 이론적 메탄생산퍼텐셜과 실험적으로 구한 최종메탄생산 퍼텐셜의 비율로 정의 하였다. 또 생분해성 유기물( $VS_B$ )은 (식 8)과 같이 혐기소 화과정에서 초기에 쉽게 분해되는 이분해성(Easily biodegradable) 유기물( $VS_e$ )과 분해저항성이 있어 혐기소화 후기에 천천히 분해되는 분해저항성 (Persistent) 유기물( $VS_p$ )로 구분하여 정의하였다.

$$VS_T = VS_B + VS_{NB}$$
 .....(6)

이때,  $VS_T$ 는 총 휘발성고형물(VS; Volatile solid)의 함량(g),  $VS_B$ 는 생분해성 (Biodegradable) VS의 함량(g)이다.

$$VS_{NB} = VS_T \times \frac{B_u}{B_{Th}} \quad \dots \qquad (7)$$

:난분해성(Non-biodegradable) VS의 함량(g)

이때,  $B_u$ 는 최종메탄생산퍼텐셜(Nm<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>/kg-VS<sub>added</sub>),  $B_{Th}$ 는 이론적 메탄생산퍼텐셜(Nm<sup>3</sup>-CH<sub>4</sub>/kg-VS<sub>added</sub>)이다.  $VS_{B} = VS_{e} + VS_{p} = f_{e} \times VS_{B} + (1 - f_{e}) VS_{B} \cdots \cdots (8)$ 

이때,  $VS_e$ 는 이분해성(Easily biodegradable) VS의 함량(g),  $VS_p$ 는 분해저항성(Persistent) VS 의 함량(g),  $f_e$ 는 이분해성(Easily biodegradable) 유기물 분배계수( $\frac{VS_e}{VS_p}$ , g/g)이다.

#### 2.5 실험분석

바이오가스의 가스성분 분석은 TCD(Thermal conductivity detector)가 장착된 Gas chromatography(Clarus 680, PerkinElmer, Massachusetts, USA)를 이용하였다. 컬럼은 HayesepQ packed column(3 mm × 3 m, 80~100 mesh size)을 이 용하였으며. 고순도 아르곤(Ar) 가스를 이동상으로 사용하여 유속 30 mL/min의 운전 상태에서 주입부 (Injector) 온도 150℃, 컬럼부(Column oven) 9 0℃, 검출부(Detector) 150℃에서 분석하였다 (Sorensen et al., 1991), 시료의 원소분석은 원소 분석기(EA1108. Thermo Finnigan. Califonia. USA)를 사용하였으며, 총고형물(TS; Total solid). 휘발성 고형물(VS; Volatile solid). 총화학적산소 요구량(COD; Chemical oxygen demand). 용해성 화학적산소요구량(SCOD; Soluble chemical oxygen demand), 총질소(TN; Total nitrogen), 암모

니아성 질소(NH4<sup>+</sup>-N), 알칼리도(Alkalinity), 휘발 성지방산(VFA; Volatile fatty acid) 등은 표준분 석법<sup>19)</sup>에 따라 3회 반복 실험을 수행하였다.

#### 2.6 통계분석

하수슬러지 수열탄화액의 누적 메탄생산곡선은 각각 Modified Gompertz model과 Parallel first order kinetics를 이용하여 최적화하였으며, 두 수 학적 모델에 의한 최적화도는 평균제곱근편차 (RMSD; Root mean square deviation)(식 9)를 분 석하여 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 반응온도별 수열탄화액의 특성

수열탄화 반응온도별 하수슬러지 수열탄화액의 물리화학적 성상은 Table 3과 같다. 하수슬러지 수 열탄화액의 TS 함량은 3.88~5.29%, VS 함량은 3.74~5.20%의 범위로 나타났으며, 수열탄화 반응 온도가 170℃에서 220℃까지 상승함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. 수열탄화액의 COD는

Table 3. Physico-chemical characteristics of sewage sludge hydro-thermal hydrolysates

Parameters	Unit	Hydro-thermal hydrolysates						
Temp <sup>1)</sup>	(°C)	170	180	190	200	210	220	
pH	(-)	5.84	5.85	5.78	5.87	6.15	6.56	
$TS^{2)}$	(%, w/w)	5.29	5.28	5.08	4.93	4.28	3.88	
$VS^{3)}$	(%, w/w)	5.20	5.10	4.90	4.74	4.1	3.74	
$\mathrm{COD}^{4)}$	(%, w/w)	7.90	8.04	7.80	8.22	7.71	7.84	
SCOD <sup>5)</sup>	(%, w/w)	7.79	7.65	7.55	7.95	7.46	7.54	
$TN^{6)}$	(mg/L)	7,800	7,675	7,825	8,750	8,400	9,500	
NH4 <sup>+</sup> -N <sup>7)</sup>	(mg/L)	2,588	2,559	2,632	2,640	3,313	3,912	
VFAs <sup>8)</sup>	(mg/L)	1,879	1,940	2,075	2,085	1,991	1,907	
Alkalinity	(mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	9,025	9,225	9,558	9,633	9,600	10,658	

<sup>1)</sup>Hydro-thermal reaction temperature, <sup>2)</sup>Total solid, <sup>3)</sup>Volatile solid, <sup>4)</sup>Chemical oxygen demand, <sup>5)</sup>Soluble chemical oxygen demand, <sup>6)</sup>Total nitrogen, <sup>7)</sup>Ammonium nitrogen, <sup>8)</sup> Volatile fatty acids.

7.71%에서 8.22%의 범위를 보였으며, SCOD는 7.46%에서 7.95%의 범위를 보였다. 수열탄화액의 TN은 7,675 mg/L~9,500 mg/L, NH₄<sup>+</sup>-N은 2,559 mg/L~3,912 mg/L의 범위를 보였으며, 수 열탄화 반응온도가 170℃에서 220℃까지 상승함에 따라 점차 증가하는 것으로 나타났다.

#### 3.2 이론적 메탄퍼텐셜

하수슬러지 수열탄화액의 원소분석 결과와 이로 부터 Boyle(1976)의 유기물 분해 반응식(식1)을 이 용하여 화학양론적으로 산출한 이론적 메탄퍼텐셜 (B<sub>th</sub>)은 Table 4와 같다. 하수슬러지 수열탄화액의 탄소 함량은 51.57~53.16%, 수소 함량은 6.58~ 6.87%, 산소 함량은 27.34~29.57%, 질소 함량은 11.29~11.85%의 범위를 보였으며, 황 함량은 수열 탄화 온도 170℃, 180℃, 190℃, 200℃에서 각각 0.10, 0.10, 0.11, 0.08%로 나타났다. 수열탄화액 의 이론적 메탄퍼텐셜은 수열탄화온도가 170℃에서 190℃까지 상승함에 따라 0.504에서 0.496 Nm<sup>3</sup>/kg-VS<sub>added</sub>으로 약간 감소하였다가 수열탄화 온도 200℃에서는 220℃로 상승함에 따라 0.512에 서 0.524 Nm<sup>3</sup>/kg-VS<sub>added</sub>으로 증가하였다.

#### 3.3 최종 메탄퍼텐셜

Fig. 1은 하수슬러지 수열탄화액의 메탄퍼텐설 실험에서 얻은 누적 메탄생산곡선과 Modified Gompertz model, 병열 1차 반응속도식을 이용하 여 최적화한 곡선을 나타내고 있다. 또한 Table 5와 Table 6은 각각 하수슬러지 수열탄화액의 누적 메 탄생산곡선을 각각 Modified Gompertz model과 병열 1차 반응식을 이용하여 최적화한 최종 메탄생 산퍼텐셜(Bu)과 모델 인자들을 나타내었다. 하수슬 러지 수열탄화액의 누적 메탄생산량을 Modified Gompertz model로 최적화하여 분석한 최종 메탄 퍼텐셜(B<sub>u</sub>)은 수열탄화온도가 170에서 220℃로 증 가함에 따라 각각 0.28. 0.36. 0.35. 0.39. 0.39. 0.41 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>-VS<sub>added</sub>로 증가하였다. 또한 최대 메탄생산속도(Rm)는 수열탄화 반응온도 170℃에서 14.36 mL/day로 가장 높았으며, 이후 수열탄화온 도가 증가함에 따라 점차 감소하여 수열탄화 반응 온도 220℃에서는 10.54 mL/day를 나타내었다. 하수슬러지 수열탄화액의 누적 메탄생산곡선을 병 열 1차 반응식로 최적화하여 분석한 최종 메탄퍼텐 셜(Bu)은 수열탄화온도가 170에서 220℃로 증가함 에 따라 각각 0.39, 0.39, 0.40, 0.44, 0.45, 0.46 Nm<sup>3</sup>/kg-VS<sub>added</sub>로 증가하는 경향을 나타내었으며, Modified Gompertz model을 통해 얻은 최종 메탄 퍼텐셜과 비교하여 약 8~39% 높은 값을 나타내었 다. 본 연구에서 적용한 Modified Gompertz model과 병열 1차 반응식의 최적화도를 나타내는 평균제곱근편차(RMSD)는 Modified Gompertz model에서 수열탄화 온도가 170에서 220℃로 증가 함에 따라 12.593에서 35.452로 증가하여 반응온 도의 증가와 함께 모델의 최적화도가 낮아지는 경 향을 보였다. 병열 1차 반응속도식의 적용에서는 평 균제곱근편차가 전체 수열탄화 반응온도에서 3.819

Parameter	S	Unit	Hydro-thermal hydrolysates					
Temp <sup>1)</sup>		(°C)	170 180 190 200 210 220					220
	С	(%,w/w)	51.57	51.84	51 <u>.</u> 92	52.45	52.39	53.16
	Н	(%, w/w)	6.58	6.71	6.6	6.84	6.61	6.87
Elemental composition	0	(%, w/w)	28.70	29.57	29.23	28.46	27.8	27.34
b	Ν	(%, w/w)	11.29	11.44	11.76	11.65	11.56	11.85
	S	(%, w/w)	0.10	0.10	0.11	0.08	-	-
${\rm B_{th}}^{2)}$		$({\rm Nm}^3/{\rm kg-VS_{added}})$	0.504 0.499 0.496 0.512 0.514 0.5				0.524	

Table 4. Elemental composition and theoretical methane potential of hydro-thermal hydrolysate

<sup>1)</sup>Hydro-thermal reaction temperature, <sup>2)</sup>Theoretical methane potential.



Fig. 1. The optimization curves of cumulative methane production curve by Modified Gompertz model and parallel first order kinetic model.

Table 5.	Ultimate methane	potential and m	nodel parameters	estimated by the	optimization	of Modified	Gompertz
model ir	n the hydro-therma	al hydrolysate (	of sewage sludge	e			

	Tama <sup>1)</sup>	$P^{2}$		Model parameters				
Parameters		$D_u$	P <sup>3)</sup>	$R_{m}^{(4)}$	$\lambda^{(5)}$	RIVISD		
	(C)	(INM /KG-VS <sub>added</sub> )	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	(—)				
	170	0.28	134.16	14.36	0.34	12.59		
	180	0.36	156.64	12.65	1.60	26.98		
Hydro-thermal	190	0.35	157.84	11.24	1.88	29.11		
hydrolysates	200	0.39	168.50	12.20	1.78	30.06		
	210	0.39	174.05	11.66	1.87	30.65		
	220	0.41	177.81	10.54	2.42	35.45		
1)		2)	3)					

<sup>1)</sup>Hydro-thermal reaction temperature, <sup>2)</sup>Ultimate methane potential, <sup>3)</sup>Maximum methane production, <sup>4)</sup>Maximum methane production rate, <sup>5)</sup>Lag growth phase time, <sup>6)</sup>Root mean square deviation.

	Tomp <sup>1)</sup>	$B_{\mathrm{u}}^{(2)}$	B <sub>u</sub> <sup>2)</sup> Model parameters				
Parameters	(°C)		B <sub>max</sub> <sup>3)</sup>	$f_e^{(4)}$	$k_1^{(5)}$	$k_2^{(5)}$	
	(C)	(Nm <sup>3</sup> /kg–VS <sub>added</sub> )	(mL)	(—)	(1/day)	(1/day)	(—)
	170	0.39	184.66	0.60	0.23	0.01	5.47
	180	0.39	172.23	0.59	0.28	0.03	4.48
Hydro-yhermal	190	0.40	177.75	0.58	0.27	0.03	3.83
hydrolysate	200	0.44	193.09	0.59	0.25	0.03	3.82
	210	0.45	202.70	0.59	0.23	0.02	3.93
	220	0.46	199.64	0.53	0.26	0.03	4.09

 Table 6. Ultimate methane potential and kinetics model parameters estimated by the optimization of Parallel first-order kinetics model in the hydro-thermal hydrolysate of sewage sludge

<sup>1)</sup>Hydro-thermal reaction temperature, <sup>2)</sup>Ultimate methane potential, <sup>3)</sup>Maximum methane production

<sup>4)</sup>Distribution coefficient of the Parallel first order kinetics, <sup>5)</sup>Kinetic constant, <sup>6)</sup>Root mean square deviation.

~5.465로 나타나 Modified Gompertz model의 적 용에서보다 우수한 최적화도를 보였으며, 반응온도 와 관련 없이 안정적인 최적화도를 나타내었다. 이 는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 수열탄화액의 경우 회분식 혐기반응기의 운전 후기까지 지속적인 누적 메탄생산의 증가를 나타내는 특성이 있어 두 가지 물질의 반응속도를 나타내는 병열 1차 반응속도식 이 누적메탄생산곡선을 더 잘 해석하는 것으로 판 단된다.

## 3.4 병열 1차 반응속도식에 의한 유기물 구성 추정

Table 7은 병열 1차 반응속도식을 이용하여 추산 한 반응온도별 수열탄화액의 유기물 분포 특성을 나타내었다. VS 기준으로 생분해성 유기물(VS<sub>B</sub>)의 분포는 수열탄화 반응온도 170, 180, 190, 200, 210, 220°C 각각 85.16, 87.45, 89.32, 96.07, 97.95, 97.63%로 나타나, 수열탄화 반응온도 17 0℃에서 200℃까지 생분해성 유기물(VSB) 함량이 증가하였고, 220℃에서 감소하는 것으로 나타났다. 또한 난분해성 유기물(VS<sub>NB</sub>)의 분포는 수열탄화 반 응온도 170, 180, 190, 200, 210, 220℃에서 각각 14.84, 12.55, 10.68, 3.93, 2.05, 2.37%로 나타나 수열탄화 반응온도 증가와 함께 감소하는 경향을 나타내었다. 분해저항성 유기물(VSp)의 함량은 수 열탄화 반응온도가 170에서 220℃로 증가함에 따라 34.0%에서 46.2%로 증가하였으며, 이분해성 유기 물(VSe)의 함량은 수열탄화 반응온도 170, 180, 190, 200, 210, 220℃에서 각각 51.19, 51.23, 52.08, 57.08, 57.81, 51.36%로 나타나, 수열탄화 반응온도 170℃에서 200℃까지 생분해성 유기물 (VS<sub>B</sub>) 함량이 증가하였고, 220℃에서 감소하는 것 으로 나타났다. 따라서 수열탄화 반응온도의 상승

	(T) 1)		NO 5)		
Parameters	(°C)	$VS_e^{(3)}$	$VS_p^{(4)}$	Sum	V S <sub>NB</sub> (%, w/w)
		(70, W/W)	(70, W/W)	(%, W/W)	
	170	51.19	33.97	85.16	14.84
	180	51.23	36.22	87.45	12.55
Hydro-yhermal	190	52.08	37.25	89.33	10.67
hydrolysate	200	57.08	38.98	96.06	3.94
	210	57.81	40.15	97.96	2.04
	220	51.36	46.27	97.63	2.37

Table 7. Organic fractions estimated by the optimization of Parallel first-order kinetics model in the hydro-thermal hydrolysate of organic sludge

<sup>1)</sup>Hydro-thermal reaction temperature, <sup>2)</sup>Biodegradable volatile solid, <sup>3)</sup>Easily biodegradable volatile solid,

<sup>4)</sup>Persistent volatile solid, <sup>5)</sup>Non-biodegradable volatile solid.

은 하수슬러지의 유기물을 가용화 시켜 생분해성 유기물(VS<sub>B</sub>)의 함량을 증가시키는 것으로 나타났으 나, 상대적으로 분해저항성을 지니는 유기물(VS<sub>p</sub>) 의 함량도 동시에 증가시키는 것으로 나타났다. 또 한 이분해성 유기물(VS\_e)은 수열탄화 반응온도 200 ~210℃에서 가장 높게 나타나 하수슬러지의 유기 물 가용화를 위한 최적 수열탄화 반응온도는 200~ 210℃의 범위로 나타났다. 유기물의 가용화를 통한 메탄생산효율의 증가는 수열탄화를 통한 가용화 유 기물의 양과 가용화유기물의 메탄퍼텐셜의 곱으로 나타낼 수 있으며, 이러한 경우 수열탄화 반응온도 210℃는 220℃와 비교하여 가용화 유기물의 메탄 퍼텐셜이 약 0.02 Nm<sup>3</sup>/kg-VS<sub>added</sub> 낮은데 비하여 가용화 유기물은 약 6.5% 높게 나타나 210℃의 수 열탄화온도가 큰 메탄생산효율의 증가를 나타내었다. Martins et al. (2001)<sup>20)</sup>과 Bougrier et al. (2008)<sup>11)</sup> 는 열화학적 반응온도의 상승에 따라 분해저항성 유기물(VSp)의 함량이 증가하는 것은 메일라드 (Maillard) 반응에 의해 델라노이딘(Melanoidine)

이라는 생물학적 분해저항성을 띄는 물질이 생성된 다고 보고한 바 있으며, 이는 본 연구에서 수열탄화 온도의 상승과 함께 분해저항성 유기물(VS<sub>p</sub>)의 함 량이 증가하는 결과를 잘 설명한다. Fig. 2는 병열 1차 반응속도식을 이용하여 추산한 반응온도별 수 열탄화액에 존재하는 유기물 분획량을 나타내었다. 수열탄화 반응으로 얻어지는 하수슬러지 수열탄화 액에서 생분해성 유기물(VS<sub>B</sub>)과 이분해성 유기물 (VS<sub>e</sub>)의 양은 수열탄화 반응온도 200℃에서 가장 높게 나타나 200℃의 수열탄화 반응온도가 하수슬 러지의 가용화에 우수한 반응 온도로 나타났다. 따 라서 하수슬러지 등 유기성 폐자원을 수열탄화하여 혐기소화 효율을 향상시키고자 하는 경우 수열탄화 반응온도에 따른 유기물의 분해특성의 분석으로 최 적의 반응온도 조건의 도출이 가능하였다.



Fig. 2. The volatile solid fractions of hydro-thermal hydrolysate, which estimated by the optimization of parallel first-order kinetics model(VS<sub>e</sub> means a easily biodegradable volatile, VS<sub>p</sub> means a persistent volatile solid, VS<sub>NB</sub> means a non-biodegradable volatile solid).

4. 결 론

본 연구는 하수슬러지의 수열탄화 기술을 적용하 여, 하수슬러지 유기물의 가용화를 위한 최적 수열 탄화 반응온도 조건을 설정하고, 수열탄화를 통한 가용화 유기물의 혐기적 분해특성에 분석하였다. 이를 위해 수열탄화 반응에서 생성된 수열탄화액의 메탄퍼텐셜을 분석하였으며, 병열 1차 반응속도식 을 적용하여 수열탄화액의 유기물을 이분해성, 분 해저항성, 난분해성 유기물로 분획하여 유기물의 구성 특성을 추정하였다. 하수슬러지의 누적 메탄 생산곡선은 회분식 혐기반응기 운전 후기까지 지속 적으로 증가하는 양상을 보였으며, 병열 1차 반응속 도식을 적용하여 합리적인 최종메탄퍼텐셜(Bu)의 분석이 가능하였다. 하수슬러지 수열탄화액의 최종 메탄퍼텐셜은 수열탄화온도가 170에서 220℃로 증 가함에 따라 각각 0.39, 0.39, 0.40, 0.44, 0.45, 0.46 Nm<sup>3</sup>/kg-VS<sub>added</sub>로 증가하였으며, 수열탄화 반응온도의 상승은 하수슬러지의 유기물을 가용화 시켜 생분해성 유기물(VSB)의 함량을 증가시키는 것으로 나타났다. 이분해성 유기물(VS\_e) 함량은 수 열탄화 반응온도 200~210℃에서 가장 높게 나타 나 하수슬러지의 유기물 가용화를 위한 최적 수열 탄화 반응온도는 200~210℃의 범위로 나타났다. 또한 수열탄화 반응으로 얻어지는 하수슬러지 수열 탄화액에서 생분해성 유기물(VS<sub>B</sub>)과 이분해성 유기 물(VS₀)의 양은 수열탄화 반응온도 200<sup>℃</sup>에서 가장 높게 나타나 200℃의 수열탄화 반응온도가 하수슬 러지의 가용화에 최적 온도조건으로 판단되었다. 따라서 수열탄화를 통해 하수슬러지 등 유기성 폐 자원의 유기물을 가용화 하고자 하는 경우 반응온 도 조건별 메탄퍼텐셜의 측정과 병열 1차 반응속도 식의 적용을 통한 유기물의 분해 특성 분석을 통해 수열탄화 반응온도의 최적화가 가능하였다.

#### 사 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구 비지원(IFIP-B113506-01)에 의해 수행되었습니다.

- Ministry of Environment, "2015 Sewer statistics", (2015).
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, F., "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass", Bioresour. Techno., 100(1), pp. 10–18. (2008).
- Hamzawi, N., Kennedy, K.J., McLean, D.D., "Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge", Water Sci. Technol., 38(2 pt 2), pp. 127-132. (1998).
- Jhang, D., Chen, Y., Zhao, Y., Zhu, X., "New sludge pretreatment method to improve methane production in waste activated sludge digestion", Environ. Sci. Technol., 44, 12, pp. 4802–4808. (2010).
- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., Leblanc, R.J., Tyagi R.D., Surampalli, R.Y., "Ultrasonic pretreatment of sludge : A review", Ultrason. Sonochem., 18(1), pp. 1-18. (2011).
- Luste, S., Luostarinen, S., "Enhanced methane production from ultrasound pre-treated and hygienized dairy cattle slurry", Waste Management, 31, pp. 2174-2179. (2011).
- Izumi, K., Okishio, Y.K., Nagao, N., Niwa C., Yamamoto, S., Toda, T., "Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste", Int. Biodeterior. Biodegrad., 64(7), pp. 601–608. (2010).
- Kepp, U., Machenbach, I., Weisz, N., Solheim, O.E., "Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis—Three years of experience with full scale plant", Water Sci. Technol., 42, pp. 89–96. (2000).
- Pérez-Elvira, S.I., Fern ndez-Polanco, F., Fernández-Polanco, M., Rodr guez, P., Rouge, P., "Hydrothermal multivariable approach, full-scale feasibility study", Electron J. Biotechnol., 11(4). (2008).
- Carlsson, M., Lagerkvist, A., Morgan-Sagastume, F., "The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review", Waste

Management, 32(9), pp. 1634-1650. (2012).

- Bougrier, C., Delgen s, J.P., Carr re, H., "Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion", Chem. Eng. J., 139, pp. 236-244. (2008).
- Ajandouz, E.H., Desseaux, V., Tazi, S., Puigserver, A., "Effect of temperature and pH on the kinetics of caramelistion, protein cross-linking and Mailard reactions in aqueous medel systems". Food chem., 107, pp. 1244-1252. (2008).
- Williams, A., Amat-Marco, M., & Collins, M.D. "Pylogenetic analysis of Butyrivibrio strains reveals three distinct groups of species within the Clostridium subphylm of the gram-positive bacteria", Int. J. Syst. Bacterol., 46, pp. 195-199. (1996).
- Beuvink, J.M., Spoelstra, S.F., & Hogendrop, R.J., "An automated method for measuring the time course of gas production of feedstuffs incubated with buffered rumen fluid. Neth", J. Agri. Sci., 40, pp. 401-407. (1992).
- 15. Lay, J.J., Li, Y.Y., & Noike, T., "Mathematical model

for methane production from landfill bioreactor", J. Environ. Eng., 124(8), pp. 730-736. (1998).

- Rao, M.S., Singh, S.P., Singh, A.K., & Sodha, M.S., "Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage", Applied Energy, 66, pp. 75-87. (2000).
- Luna-delRisco, M., Normak, A., & Orup ld, K., "Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia", Agronomy Research, 9(1-2), pp. 331-342. (2011).
- Shin, K.S., "Factor analysis of methane production potential from crop and livestock biomass", Ph.D. Thesis, Hankyong National University, Anseong, Korea. (2013).
- APHA., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. (2005).
- Martins, S.I.F.S., Jongen, W.M.F., & Boekel, M.A.J.S., "A review of maillard reaction in food and implications to kinetic modelling", Trends food Sci. Technol., 11, pp. 364-373. (2001).