

발간등록번호

11-1541000-001501-01

축산분뇨로부터 고열량 고체연료 생산 및 바이오가스
생산 효율 증대기술 개발

(Producing solid fuel having high calorie value and increasing
production ability of biogas from livestock organic waste)

고 등 기 술 연 구 원

농 립 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “축산분뇨로부터 고열량 고체연료 생산 및 바이오가스 생산 효율 증대기술 개발에 관한 연구” 과제의 보고서로 제출합니다.

2012년 8월 31일

주관연구기관명 : 고등기술연구원

주관연구책임자 : 김 호

연 구 원 : 송 형 운, 한 성 국
장 은 석, 윤 정 호
이 은 실

협동연구기관명 : 국립환경대학교

협동연구책임자 : 윤 영 만

연 구 원 : 김 창 현, 김 승 환
김 광 춘, 황 문 석
김 현 철

참 여 기 업 명 : 그린프라(주)

연 구 원 : 송 진 호, 손 석 현
원 기 연, 한 형 석

요 약 문

I. 제 목

축산분뇨로부터 고열량 고체연료 생산 및 바이오가스 생산 효율 증대기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

함수율이 높은 고형상태의 축산분뇨(함수율 80%이상)를 열수분해반응에 의하여 고형분으로부터 물을 분리(증발·건조시키지 않고 기계적 탈수)하여 ①분리된 고체생산물은 고열량 고형연료로 활용함과 동시에 ②탈리된 액체생산물은 혐기소화에 의하여 메탄가스로 전환시킴으로서 에너지 절감형 처리기술과 동시에 에너지 생산형 통합 공정을 개발함에 있다.

2. 연구개발의 필요성

1) 우리나라에서 발생하는 유기성 폐기물중 축산분뇨 발생량은 전체 발생량의 약 89%에 해당하며 잠재에너지량 또한 약 90%에 상당하기 때문에 심각한 환경오염원인 동시에 지속적으로 생산가능한 신·재생에너지원이라 할 수 있다.

2) 우리나라 2030년 신·재생에너지 보급목표 중 바이오 분야는 2008년 8.1%에서 2030년 31.4%로 비중이 확대될 전망이다기 때문에 향후 축산분뇨로부터 에너지를 경제적으로 생산하는 분야의 사업은 크게 성장할 것으로 예상된다.

3) 현재 축산분뇨는 약 90%정도를 액비와 퇴비로 자원화하고 있으나 품질의 불신과 사용함에 있어 시간적·공간적 제약이 있기 때문에 공급이 초과하는 상황으로 경제성이 낮은 단점이 있다.

4) 최근 런던협약 발효에 의하여 유기성폐기물의 해양투기가 금지되면서 육상처리 비중이 증가함에 따라 (위탁)처리비용이 2000년대 초중반 대비 2배이상

증가하고 있어 바이오에너지 생산 증대 정책과 함께 경제적인 폐기물처리라는 사회적 요구 또한 축산분뇨 에너지화 사업의 전망을 밝게 하는 요인이 되고 있다.

5) 현재까지 상용화된 축산분뇨 감량화 및 에너지화 기술로서 가장 많은 보급이 이루어진 것이 바이오가스 플랜트이다. 바이오가스 플랜트는 생물학적 전환에 의하여 메탄가스를 생산할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 우리나라뿐만 아니라 유럽에서는 오래전부터 바이오가스 플랜트를 통한 신·재생에너지 생산 체계를 갖추고 있다. 그러나 우리나라에서는 축산분뇨의 낮은 혐기소화 효율(약 65%)과 안정적인 운영 문제 그리고 정책기반의 미흡으로 인하여 민간 주도형의 상용화 보급에 많은 애로점이 있다. 또한 혐기소화 이후 부산물로 발생하는 혐기소화액을 액비로 활용하는 것이 바람직하나 최근 바이오가스 플랜트의 규모가 대형화되고 또는 경작지의 양분 집적도가 높아짐에 따라 액비의 활용성이 낮아지고 있다. 따라서 혐기소화액 유출수를 처리하기 위한 고비용의 폐수처리가 요구된다. 이를 근본적으로 줄이기 위해서는 혐기소화액 유출수로부터 발생하는 오염부하량을 줄이는 것이 바람직하기 때문에 유기물 전환효율을 높일 수 있는 기술개발이 필요하다.

6) 최근 건조에 의하여 고형연료로 활용 하거나 건조된 고형물을 열분해 또는 가스화하는 기술이 개발되고 있으나 열역학적인 한계에 의하여 높은 함수율을 낮추는데 소비되는 건조에너지가 생산된 에너지보다 많기 때문에 에너지 경제성 측면에서 한계를 가지고 있다.

7) 본 연구에서는 축산분뇨가 가지고 있는 잠재에너지를 최대한 회수할 수 있도록 건조에너지보다 50%이상 에너지 소비가 적은 열수분해반응을 통하여 고액 분리 후 각각을 고형 에너지와 바이오가스 에너지로 전환시켜 잠재에너지의 80%를 회수할 수 있는 기술에 대한 가능성을 확보하는데 그 목적이 있다. 특히 축산분뇨를 대상으로 하는 열수분해반응과 액체생산물의 특성에 맞는 혐기소화 효율 최적화를 통한 상용성을 평가하였다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 축산분뇨 발생원별 열수분해반응 특성 및 적용성 평가

1) 양돈슬러리 돈사 3개소를 선정하여 돈분의 물리화학적 특성과 열수분해 반응 조건변화에 대한 특성을 평가하였다.

2) 이로부터 돈분의 열수분해반응에 대한 적용성이 우수함을 확인하였으며 최적 열수분해 반응조건을 확보하였다.

2. 돈분을 적용한 열수분해반응기 개발

1) 돈분의 열수분해반응에 최적화된 반응기 개발을 위하여 열수분해반응온도변화에 대한 점도변화와 열전도도변화 특성을 평가하였다.

2) 확보된 돈분의 열수분해반응온도변화에 대한 점도변화와 열전도도변화데이터를 함수화하여 수치해석에 대입하였으며 이를 통하여 반응기의 설계를 수행하였다.

3. 돈분을 적용한 열수분해반응기 pilot plant 테스트 수행

1) 설계된 열수분해반응기를 기초로 pilot plant를 제작하였으며 운전을 통하여 적용성 평가 결과와 유사한 결과를 검증하였다.

2) 축산분뇨 열수분해와 혐기소화 연계에 대한 통합 플랜트의 체계를 확보하여 상용성을 검토하였다.

4. 돈분의 열수분해 액체생산물에 대한 혐기소화 능력 평가 및 최적 혐기소화 조건 확보

1) 돈분의 열수분해반응 조건별 액체생산물에 대하여 혐기소화에 의한 메탄 생산능력을 평가하였다.

2) 돈분의 열수분해 액체생산물의 혐기소화 능력평가 결과를 기초로 열수분해 반응 조건을 재검토하여 탈수능력과 고형연료 가치에 기준한 조건과 함께 혐

기소화 능력을 고려한 조건을 확보하였다.

3) 확보된 돈분의 열수분해 조건에서 생산된 액체생산물에 대하여 최적화된 혐기소화 운전 조건을 확보하였다.

5. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 혼합용액에 대한 통합 혐기소화 운전조건 최적화

1) 돈분의 열수분해 액체생산물과 축산분뇨에서 분리된 액상의 혼합용액에 대하여 혐기소화 능력을 확보하였다.

2) 이로부터 안정적인 운영을 위한 통합 혐기소화 방법을 최적화하였다.

IV. 연구개발결과

1. 축산분뇨 발생원별 열수분해반응 특성 및 적용성 평가

1) 양돈슬러리 돈사 3개소 돈분의 물리화학적 특성

함수율 약 80%, 고형분 중 가연분 함량 17%, 발열량 4,700 kcal/kg

2) 돈분의 열수분해반응 적용성 평가

220°C × 35bar 조건에서 탈수능력 우수 (함수율 40% 확보)

단위 발열량 5,500 kcal/kg (HHV), 고형연료 회수율 62%

2. 돈분을 적용한 열수분해반응기 개발

1) 돈분의 열수분해반응 온도변화에 대한 점도와 열전도도변화

초기 점도 : 200,000 cP, 초기 열전도도 : 0.2 w/m°C

2) 수치해석 결과

원통형 반응기 길이 / 지름 = 2.5에서 열전달 효율 가장 우수

3. 돈분을 적용한 열수분해반응기 pilot plant 테스트 수행

1) Pilot plant를 운전결과 (30L/회 용량, 100 kg/일 처리규모)

단위 발열량 5,237 kcal/kg (HHV), 고형연료 회수율 60%

2) 통합공정에 대한 물질 및 열수지 확보

총 에너지 전환율 : 88.8%

고형 연료 에너지 생산 효과

: 1톤 돈분 (축산분뇨 4.3톤) 처리시 658 Mcal(HHV), 126 kg 생산

메탄 가스 에너지 생산 효과

: 1톤 돈분 (축산분뇨 4.3톤) 처리시 114 Mcal(HHV), 13 m³ 생산

열수분해 소비에너지 : 1톤 돈분 처리시 300 Mcal

4. 돈분의 열수분해 액체생산물에 대한 혐기소화 능력 평가 및 최적 혐기소화 조건 확보

1) 돈분의 열수분해반응 액체생산물 혐기소화 효율을 고려한 최적 열수분해 반응 조건 확보 : 220°C × 35bar

2) 확보된 돈분의 열수분해 조건에서 생산된 액체생산물에 대하여 최적화된 혐기소화 능력

메탄 생산량 : 열수분해 액체생산물 1톤당 15.13m³

이론값(Boyle식) 대비 86.5%

(BMP tset 조건 : S/I ratio (VS_{added}) = 0.5, 38°C 중온소화)

5. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 혼합용액에 대한 통합 혐기소화 운전조건 최적화

1) 돈분의 열수분해 액체생산물과 축산분뇨에서 분리된 액상의 혼합용액에 대하여 혐기소화 능력

열수분해 액체생산물 : 축산분뇨 탈수된 액상 = 4 : 1 혼합용액

(축산분뇨 물질수지로부터 4 : 1로 산출됨)

메탄 생산량 : 혼합용액 1톤당 11.92m³

이론값(Boyle식) 대비 93.6%

(BMP tset 조건 : S/I ratio (VS_{added}) = 0.5, 38°C 중온소화, 86.5%)

2) 연속형 반응기에서 혼합용액에 대한 통합 혐기소화 운전 결과
메탄 가스 에너지 생산 효과

: 1톤 돈분 (축산분뇨 4.3톤) 처리시 114 Mcal(HHV), 13 m³ 생산
이론값(Boyle식) 대비 88.2%

V. 연구성과 및 성과활용 계획

1. 연구성과 요약

학술대회 발표	논문	특허	전시회 참가	홍보 실적	기타 활용	수상 실적	교육·지도 활용
11건	3건	2건	2건	1건	1건	2건	5건

2. 실용화·산업화 계획

본 연구를 통하여 개발한 “축산분뇨로부터 고효율 에너지 생산을 위한 열수분해-혐기소화 연계공정”은 국내에서는 최초로 축산분뇨에 적용했다는 점에서 의미가 크다. 본 연구에서 실용화를 위한 개발기술의 적용가능성을 확인하였으며 개발기술의 구체적인 경제성 평가를 위해서는 실증플랜트 단계의 추가적인 연구가 필요하다. 본 기술의 실용화를 위하여 보완특허를 준비 중에 있으며 기업으로의 기술이전을 협의하고 있다.

3. 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획

본 연구의 결과를 토대로 실증플랜트 연구단계를 거쳐서 실용화까지 수행될 경우 일차적으로 대규모로 처리되는 가축분뇨공처리장에 적용될 수 있다. 따라서 정부와 지자체의 관심이 필요하며 이에 맞추어 기술홍보를 진행되어야 할 것이다. 기술의 확산을 위하여 중요한 사항은 실증플랜트 구축을 통하여 세부적인

경제성을 확보함과 동시에 실증플랜트 자체가 홍보물로 활용될 경우 크 파급효과가 클 것이라고 생각한다. 실증플랜트의 지속적인 운영을 통하여 직접적인 결과물을 활용하여 교육, 지도, 홍보가 자연스럽게 진행될 수 있으며 이로 인한 실용화 및 기술확산이 이루어질 수 있다고 기대한다.

4. 지식재산권 확보계획

현재 본 연구의 결과물로 2건의 국내특허를 출원하였으며 추가적인 보완특허를 진행 중이다. 축산분뇨를 대상으로 열수분해와 혐기소화를 연계한 통합공정에 대한 기술은 본 연구그룹이 국내에서 최초로 연구한 기술로서 향후 원천특허로의 가치를 기대하고 있다. 따라서 원천특허로의 기술적 가치를 유지하기 위하여 세부기술에 대한 추가적인 방어특허를 지속적으로 추진할 계획이다.

5. 추가연구 계획

본 개발기술은 궁극적으로 에너지 생산 플랜트를 구축하는 것을 특징으로 한다. 따라서 상용화를 위해서는 정량적이고 구체적인 경제성 검토가 요구된다. 본 연구에서는 상용화를 위한 개발기술의 적용가능성을 확인하였으며 세부적인 경제성 평가를 위해서는 실증플랜트 단계의 추가적인 연구가 필요하다. 실증플랜트 단계의 연구수행에 의하여 지속적인 운영을 통한 설비의 운전성 평가와 세부적인 운영비용 및 에너지 생산성 등이 검증되어야 시장진입이 유리해질 것으로 생각한다.

SUMMARY

I . Title

Producing solid fuel having high calorie value and increasing production ability of biogas from livestock organic waste

II . Objects & necessities

1. Research objects

Objects of this research were to develop the renewable energy production system that could simultaneously produce solid fuel and biogas from livestock manure adopting a thermal hydrolysis process and an anaerobic digester. In this renewable energy production system, the solid livestock manure having water content above 80% was thermally hydrolyzed, thereafter the solid particles separated from thermal hydrolysate of livestock manure were utilized as the solid fuel and the filtrate of thermal hydrolysate was converted to biogas by anaerobic digestion.

2. Necessities of this research

1) In South Korea, the discharging amount of livestock manure accounts for about 89% of total amount of organic waste generation and the convertible energy potential from livestock manure corresponds to 90% of total energy potential by organic biomass. Therefore the livestock manure has been taken into account to be a valuable renewable energy source. But that may cause an environmental pollution if not managed properly.

2) Korean government has established the policy aim of renewable energy

supply which expanded the renewable energy portion from 8.1% in 2008 to 31.4% in 2030. Therefore in this prospect of renewable energy supply, the growth of energy industrial sector concerned with livestock manure was expected in future.

3) Although nowadays about 90% of livestock manure is utilized as fertilizers (compost & liquid fertilizer), there are many economical and environmental problems that are caused by the difficulty at quality control of fertilizer and the restricted area for fertilizer spreading.

4) Recently ocean dumping of livestock manure was prohibited by the influence of international regulation such as London Dumping Convention. Thereafter the treatment expense of livestock waste increased to about 2 times compared to the facts of middle of 2000s. And the concern for the proper management and energy production of livestock wastes has highly increased.

5) Until now the anaerobic digestion that produces biogas from organic wastes has been assessed as the most feasible technology. And an anaerobic digestion technology has already been applied for renewable energy production in many developed countries of EU from before several decades. But in Korea, about 15 biogas plants that are designed for renewable energy production have been operated, the extension of biogas production facility is highly restricted due to the low efficiency (below 65%) of biogas facility on operation and the lack of policy that can promote and accelerate the extension of biogas plant. Also digestate discharged from anaerobic digester after biogas production should be properly treated because it contains high nutrients(N, P) and residual organic materials, but the proper disposal of digestate is difficult in the technical and economical aspects. Therefore in order to diminish the environmental organic loading causing from livestock wastes and produce the renewable energy sustainably, the researches for the improvement of anaerobic digestibility and

biogas productivity are needed.

6) Another feasible technology for the renewable energy production from waste biomass is the solid fuel production technology by dryness. Recently studies for the drying technique, gasification of solid wastes has been carried out and reported by several researchers. But these technologies have been assessed not to be feasible in the aspect of energy balance and operation cost.

7) In this study, the new renewable energy production system was proposed and designed to improve the energy recovery from livestock manure. The thermal hydrolysis process composing of a renewable energy production system was designed to have the energy efficiency of above 50% than energy consumption of simple drying process, and total system which was composed of thermal hydrolysis and anaerobic digester was designed to obtain the total energy recovery of above 80% from livestock manure

III. Scopes and methods

1. Characteristics and applicability of pig slurry for thermal hydrolysis

1) Pig slurry samples were collected from three different pig farm houses, and sludge samples obtained after solid/liquid separation were thermally hydrolyzed by batch reactor at different reaction temperature of 200~270°C. Thereafter physico-chemical properties of pig slurry samples and hydrolystes obtained in different reaction temperatures were analyzed.

2) In the basis of the results of above study, we could investigate the applicability of thermal hydrolysis for pig sludge, and the optimum condition of thermal hydrolysis reaction was confirmed.

2. Development of thermal hydrolysis reactor

1) In order to develop the thermal hydrolysis reactor that was optimized for pig sludge, Viscosity and thermal conductivity as design factors of thermal hydrolysis reactor were assessed.

2) The optimal thermal hydrolysis reactor was designed by using the design factors obtained by the numerical interpretation of viscosity and thermal conductivity data that were carried out in different reaction temperature.

3. Test of thermal hydrolysis pilot plant

1) Thermal hydrolysis pilot plant was established in the basis of design factors obtained from above study, and the results of preliminary test were assessed and compared with results from the operation of thermal hydrolysis pilot plant.

2) The integrated renewable energy production system which is composed of thermal hydrolysis process and anaerobic digester was contrived.

4. Operational optimization of unit processes in the integrated renewable energy production system

1) Methane production potential by BMP(Biochemical methane potential) assay was determined for the liquid fraction of thermal hydrolysate reacted and produced in different reaction temperatures.

2) Operation factors of unit processes in the integrated renewable energy production system were established in the consideration of solid fuel productivity(calory value of solid fuel, settleability of carbonized particle), organic solubilization(anaerobic methane production potential) by thermal hydrolysis

3) Operation factors of anaerobic digester using the liquid fraction of

thermal hydrolysate were established.

5. Optimization of operational condition of the integrated renewable energy production system

1) Methane production potential by BMP(Biochemical methane potential) assay was determined for the input mixture that is composed of a liquid fraction of thermal hydrolysate and a filtrate through solid/liquid separation of pig slurry.

2) In the basis of the results of above study, Operational condition of the integrated renewable energy production system was optimized.

IV. Results

1. Characteristics and applicability of pig slurry for thermal hydrolysis

1) Physico-chemical properties of pig slurry samples

Water content : about 80%, combustible solid/total solid : 17%, combustion calory : 4,700 kcal/kg

2) Applicability of pig slurry for thermal hydrolysis

Optimum condition : 220°C, 35bar (In the aspect of the settleability of carbonized particle, water content of solid fuel was achieved to 40%)

Unit combustion calory : 5,500 kcal/kg (HHV, higher heating value),

Recovery of solid fuel : 62%

2. Development of thermal hydrolysis reactor

1) Viscosity and thermal conductivity in the thermal hydrolysis of pig sludge

Initial reaction viscosity : 200,000 cP

Initial reaction thermal conductivity : 0.2 w/m°C

2) Design factors by numerical interpretation

Cylindrical reactor : height/diameter = 2.5 (most optimum thermal conductivity point)

3. Test of thermal hydrolysis pilot plant

1) Operation result thermal hydrolysis pilot plant (scale : 30L/batch, 100 kg/day)

Unit combustion calory : 5,237 kcal/kg (HHV)

Recovery of solid fuel : 60%

2) Mass and energy balance in the integrated renewable energy production system

Total energy conversion : 88.8%

Energy productivity by solid fuel : 658 Mcal(HHV), 126 kg in the basis of 1 ton-pig sludge(4.3 ton-pig slurry)

Energy productivity by methane gas : 114 Mcal(HHV), 13 m³ in the basis of 1 ton-pig sludge(4.3 ton-pig slurry)

Consumption energy at thermal hydrolysis process : 300 Mcal in the basis of 1 ton-pig sludge(4.3 ton-pig slurry)

4. Operational optimization of unit processes in the integrated renewable energy production system

1) Optimum condition of thermal hydrolysis process considering anaerobic digestibility : 220°C × 35bar

2) Anaerobic digestibility of the liquid fraction of thermal hydrolysate

Methane production : 15.13 m³/ton-liquid thermal hydrolysate

Methane yield : 86.5% was recovered for theoretical methane potential

value(Busswells equation)

(BMP condition : S/I ratio in the basis of added VS content = 0.5, 38°C in mesophilic)

5. Optimization of operational condition of the integrated renewable energy production system

1) Methane production potential of the input mixture that is composed of a liquid fraction of thermal hydrolysate and a filtrate through solid/liquid separation of pig slurry

Liquid thermal hydrolysate : filtrate of pig slurry = 4 : 1 (v/v)

(This mixing ratio was calculated from mass balance analysis of total system)

Methane production : 11.92 m³/ton-input mixture

Methane yield : 93.6% for theoretical methane potential value(Busswells equation)

(Reference : BMP result = 86.5%, S/I ratio in the basis of added VS content = 0.5, 38°C in mesophilic)

2) Operational results from the integrated renewable energy production system

Energy productivity by methane gas : 114 Mcal(HHV), 13 m³ in the basis of 1 ton-pig sludge(4.3 ton-pig slurry)

Energy yield : 88.2% was recovered for theoretical methane potential value(Busswells equation)

CONTENTS

EXHIBIT	1
SUMMARY	9
CONTENTS	16
Chapter 1. Outlines of research project	20
Section 1. Purpose of research	20
Section 2. Necessities of this research	25
Chapter 2. Current status of domestic and foreign technology	30
Section 1. Domestic technology	30
Section 2. Foreign technology	39
Chapter 3. Contents of the research and results	48
Section 1. Assessment of characteristics of thermal hydrolysis on pig manure	48
Section 2. Development of thermal hydrolysis reactor	86
Section 3. Designing and manufacturing pilot plant of thermal hydrolysis reactor	118
Section 4. Assessment of applicability of pilot plant test	149
Section 5. Operation manure of pilot plant of thermal hydrolysis reactor	167
Section 6. Assessment of characteristics of liquid products of thermal hydrolysis	183
Section 7. Assessment of characteristics of anaerobic digestion potential of liquid products of thermal hydrolysis	189
Section 8. Operating continuous anaerobic digestion reactor on mixture of liquid products of thermal hydrolysis and leachate of pig manure	227
Section 9. Mass & energy transfer of integrated process of renewable energy production from livestock manure	234

Section 10. Assessment of economics on integrated process of renewable energy production from livestock manure	238
Chapter 4. Achievement and contribution of the research	241
Section 1. Annual achievement of research	241
Section 2. Contribution to related area	243
Chapter 5. Fruits of this research and Practical use plan of results	245
Section 1. Plan of industrial application	245
Section 2. Plan of educational and commercial applications	245
Section 3. Plan of securing patent	245
Section 4. Plan of further study	246
Section 5. Summary of Fruits of this research	246
Chapter 6. Research information collected during research progressing	249
Chapter 7. References	282

목 차

제 출 문	1
요 약 문	2
SUMMARY	9
CONTENTS	16
목 차	18
제 1 장 연구개발과제의 개요	20
제 1 절 연구개발의 목적	20
제 2 절 연구개발의 필요성	25
제 2 장 국내외 기술개발 현황	30
제 1 절 국내 기술개발 현황	30
제 2 절 국외 기술개발 현황	39
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	48
제 1 절 돈분의 열수분해 반응특성 평가	48
제 2 절 열수분해반응기의 반응기 특성 연구	86
제 3 절 열수분해반응기 pilot plant 설계 및 제작	118
제 4 절 pilot plant 열수분해반응기의 적용성 평가	149
제 5 절 pilot plant 열수분해반응기의 운전 매뉴얼	167
제 6 절 혐기소화기질(열수분해 액체생산물)의 특성 평가	183
제 7 절 열수분해 액체생산물의 혐기소화 능력 평가	189

제 8 절 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 연속반응기 운전	227
제 9 절 축산분뇨 에너지생산 통합공정의 물질 & 에너지수지	234
제 10절 축산분뇨 에너지생산 통합공정의 경제성 평가	238
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	241
제 1 절 연구개발목표의 달성도	241
제 2 절 관련분야 기술발전예의 기여도	243
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	245
제 1 절 실용화산업화 계획 (기술실시)	245
제 2 절 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획	245
제 3 절 지식재산권 확보계획	245
제 4 절 추가연구 계획	246
제 5 절 연구개발 성과 요약	246
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	249
제 7 장 참고문헌	282

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

우리나라에서 발생하는 유기성 폐기물중 축산분뇨 발생량은 전체 발생량의 약 89%에 해당하며 잠재에너지량 또한 약 90%에 상당하기 때문에 심각한 환경오염원인 동시에 지속적으로 생산가능한 신·재생에너지원이라 할 수 있다. 특히 우리나라 2030년 신·재생에너지 보급목표 중 바이오 분야는 2008년 8.1%에서 2030년 31.4%로 비중이 확대될 전망이다. 축산분뇨로부터 에너지를 경제적으로 생산하는 분야의 사업은 크게 성장할 것으로 예상된다. 현재 축산분뇨는 약 90%정도를 액비와 퇴비로 자원화하고 있으나 품질의 불신과 사용함에 있어 시간적·공간적 제약이 있기 때문에 공급이 초과하는 상황으로 경제성이 낮은 단점이 있다.

최근 런던협약 발효에 의하여 유기성폐기물의 해양투기가 금지되면서 육상처리 비중이 증가함에 따라 (위탁)처리비용이 2000년대 초중반 대비 2배이상 증가하고 있어 바이오에너지 생산 증대 정책과 함께 경제적인 폐기물처리라는 사회적 요구 또한 축산분뇨 에너지화 사업의 전망을 밝게 하는 요인이 되고 있다. 이러한 정책적, 경제적, 사회적 요건과 필요성이 증가되고 있는 상황임에 비하여 축산분뇨를 경제적으로 감량화하고 고효율로 에너지화하는 기술의 보급은 아직 개발해야할 여지가 많은 분야이다. 현재까지 상용화된 축산분뇨 감량화 및 에너지화 기술로서 가장 많은 보급이 이루어진 것이 바이오가스 플랜트이다. 바이오가스 플랜트는 생물학적 전환에 의하여 메탄가스를 생산할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 우리나라뿐만 아니라 유럽에서는 오래전부터 바이오가스 플랜트를 통한 신·재생에너지 생산체계를 갖추고 있다. 그러나 우리나라에서는 축산분뇨의 낮은 혐기소화 효율(약 65%)과 안정적인 운영 문제 그리고 정책기반의 미흡으로 인하여 민간 주도형의 상용화 보급에 많은 애로점이 있다. 최근 건조에 의하여 고형연료로 활용 하거나 건조된 고형물을 열분해 또는 가스화하는 기술이 개발되고 있으나 열역학적인 한계에 의하여 높은 함수율을 제거하는데 소비되는 건조에너지가 생산에너지보다 많기 때문에 에너지 경제성 측면에서 한계를 가지고 있다.

본 연구는 축산분뇨가 가지고 있는 잠재에너지를 최대한 회수할 수 있도록 건조에너지보다 50%이상 에너지 소비가 적은 열수분해반응을 통하여 고·액 분리 후 각각을 고형 에너지와 바이오가스 에너지로 전환시켜 잠재에너지의 80%를 회수할 수 있는 기술에 대한 가능성을 확보하는데 그 목적이 있다. 특히 축산분뇨를 대상으로 하는 열수분해반응과 액체생산물의 특성에 맞는 혐기소화 효율 최적화를 통한 상용성을 평가하였다.

1. 연구개발의 정량적 목표

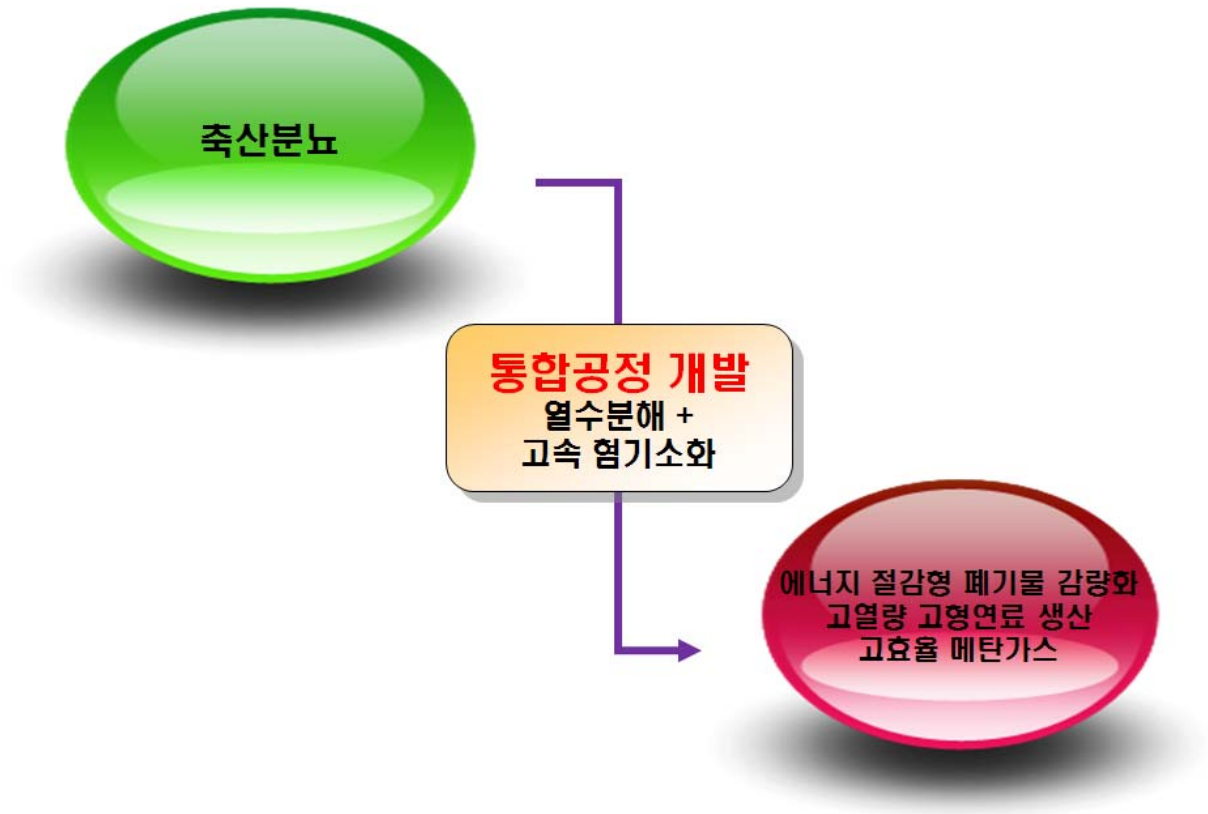
함수율이 높은 고형상태의 축산분뇨(함수율 80%이상)를 열수분해반응에 의하여 고형분으로부터 물을 분리(증발·건조시키지 않고 기계적 탈수)하여 ①분리된 고체생산물은 고열량 고형연료로 활용함과 동시에 ②탈리된 액체생산물은 혐기소화에 의하여 메탄가스로 전환시킴으로서 에너지 절감형 처리기술과 동시에 에너지 생산형 통합 공정을 개발함에 있다.

- 열수분해반응 소비 에너지 500 kcal/kg_{-waste} 이하 (함수율 80% 기준)

참고) 건조방법 : 780 kcal/kg_{-waste} (세계최고 수준) ~ 1,200 kcal/kg_{-waste} (일반 수준)

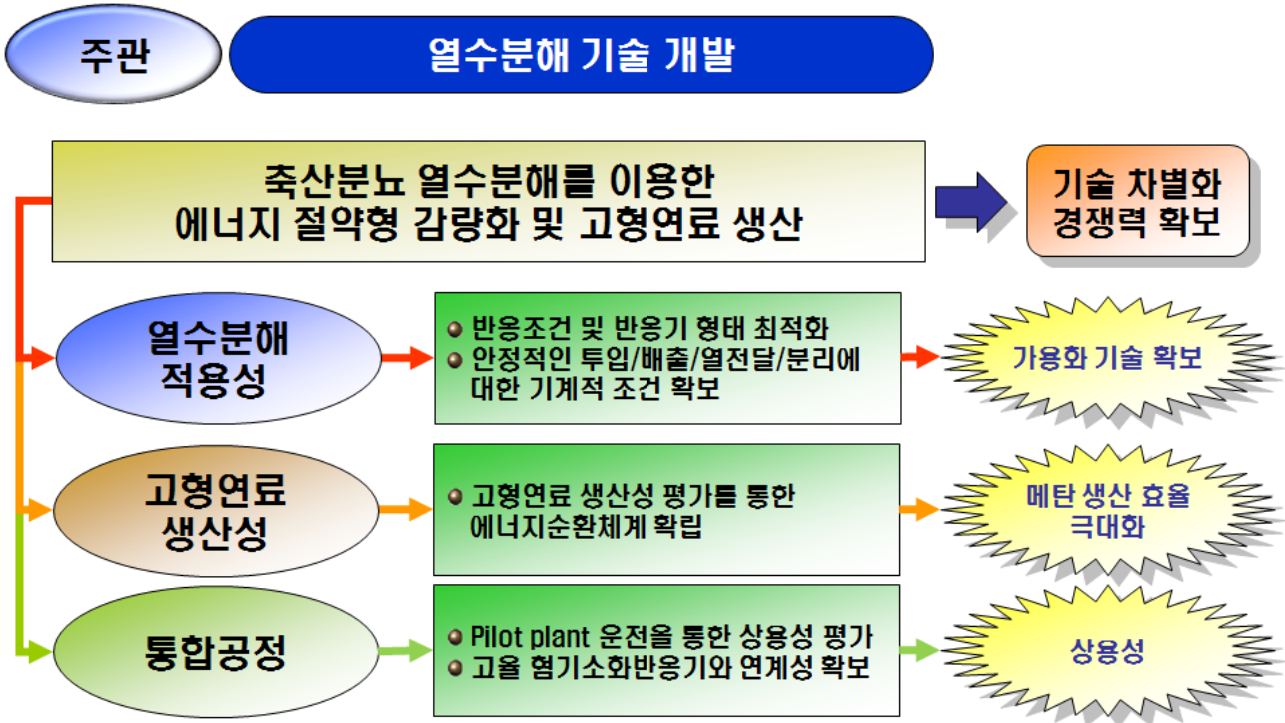
- 축산분뇨로부터 생산된 고형연료 단위 발열량 5,000 kcal/kg_{-solid product} (HHV) 이상

- 메탄가스 예상 발생량 : 16m³-CH₄/ton_{-liquid product} 이상, (액체생산물 COD 70g/L 기준)

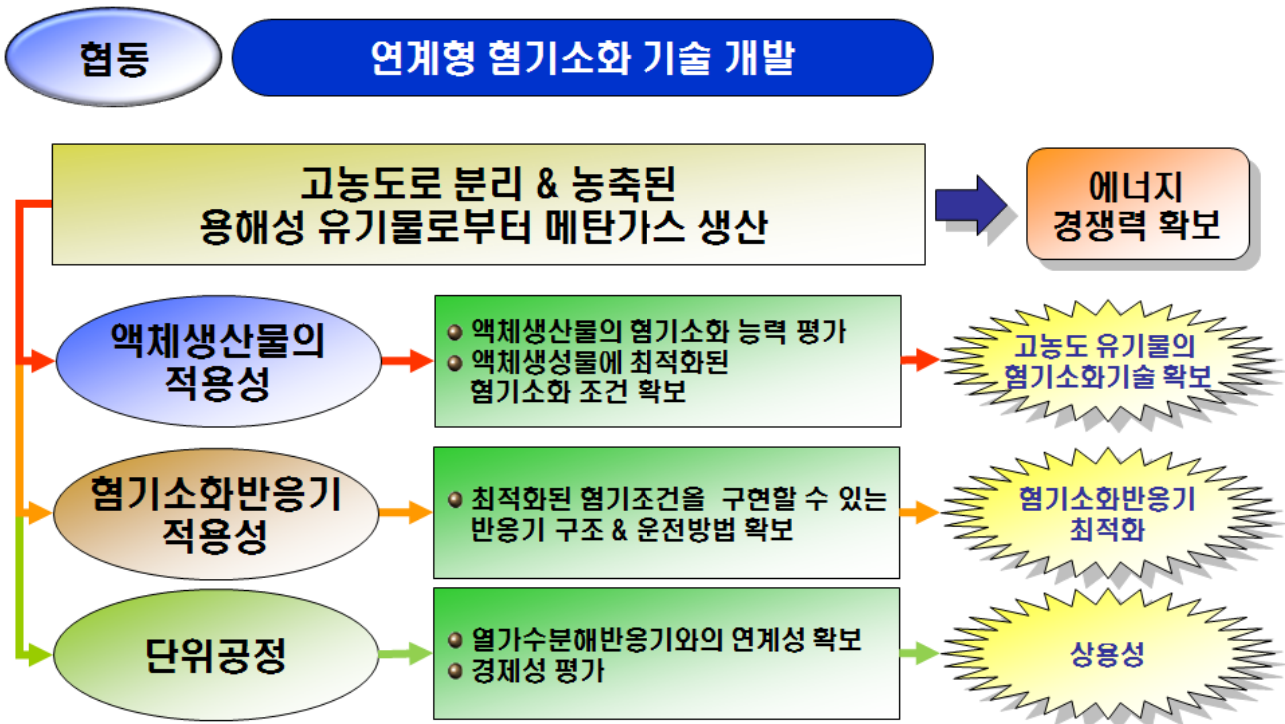


2. 과제별 연구개발의 목표 및 내용

가. 주관연구기관



나. 협동연구기관



3. 연차별 연구개발의 목표 및 내용

가. 주관연구기관

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용
1차년도	2009	축산분뇨 발생원별 열수분해 반응 특성 및 적용성 평가	<ul style="list-style-type: none"> - 슬러리 돈사 3곳을 선정하여 돈분의 물리화학적 특성 평가 - 슬러리 돈사 3곳의 돈분에 대한 열수분해 반응 조건 변화에 특성 평가 - 열수분해 반응에 의한 탈수능력과 기계적 탈수 방법 적용성 연구
2차년도	2010	축산분뇨 열수분해반응 조건 최적화 및 반응기 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 돈분의 열수분해 반응온도변화에 대한 점도 및 열전도도 도출 - 점도 및 열전도도 변화에 대한 열수분해반응기 수치해석 - 돈분에 적용하여 상용화가 가능한 열수분해반응기 형태 선정 및 설계
3차년도	2011	Pilot plant 규모의 열수분해반응기 운전을 통한 열수분해 최적운전 인자 도출 및 상용성 평가	<ul style="list-style-type: none"> - 열수분해반응기 pilot plant 설계 및 제작 - 열수분해반응기 pilot plant 운전을 통한 상용성 평가 및 scale-up 설계 인자 확보 - 열수분해 & 혐기소화 통합공정에 대한 활용방안 구축

나. 협동연구기관

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용
1차년도	2009	열수분해반응 액체생산물의 혐기소화를 통한 바이오가스 생성 특성 평가	<ul style="list-style-type: none"> - 축산분뇨의 열수분해 전후의 성분 분석 - 축산분뇨의 열수분해 전후의 성분 분석결과에 근거한 혐기소화 방안 마련 - 열수분해 전후의 바이오가스 생산 능력 평가
2차년도	2010	축산분뇨 열수분해반응 액체생산물의 바이오가스 생산 최적 공정에 대한 연구	<ul style="list-style-type: none"> - 축산분뇨 열수분해 액체생산물의 바이오가스화 공정에서 고온, 중온 혐기성소화가 메탄생산효율에 미치는 영향 비교 - 단상, 2상 혐기소화반응기가 유기물 분해율 및 바이오가스 생산효율에 미치는 영향 비교 - 유기물 최대 감량, 에너지 최대생산 등 목표별 실험실 규모 혐기소화 반응기의 최적 운전조건 확립 - 바이오가스 생산효율 결정인자, HRT, VS 제거율, 메탄가스 생산능력 및 반응기 안정성 유지 최적 방안 확립
3차년도	2011	Pilot plant 규모의 혐기소화 반응기를 이용한 축산분뇨의 열수분해 액체생산물의 바이오가스화 최적운전 인자 도출 및 평가	<ul style="list-style-type: none"> - Pilot plant 규모의 혐기성소화 시스템의 운전인자(TS, VS, VFA, COD, pH.), 가스성상(CH₄, H₂, H₂S, CO₂ 등) 모니터링 - 열수분해 액체생산물과 탈수된 액상 혼합용액에 대한 통합혐기소화 능력 평가 - 유기물 제거율, 메탄 생산, 경제성 등 최종목표별 혐기성소화 시스템의 제어인자 도출

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 정책적 측면

가. 2030년까지 신·재생에너지 이용·보급 목표 달성을 위해서는 바이오에너지 분야의 전략적인 기술 개발·보급·이용 방안 수립이 요구되고 있다.

(1) 제3차 신재생에너지 기술개발 및 이용·보급 기본계획(2009~2030)(지경부, 2008) 달성을 위한 바이오에너지 분야 전략적 기술 개발·보급·이용 방안이 수립되었다.

(2) 이에 2008년 636만TOE에서 2030년 3,303만TOE로 신·재생에너지 보급목표를 수립하였으며 이중 바이오 분야는 2008년 8.1%에서 2030년 31.4%로 비중이 확대되었으며 목표 달성을 위한 기술적 방안마련이 요구되고 있다.

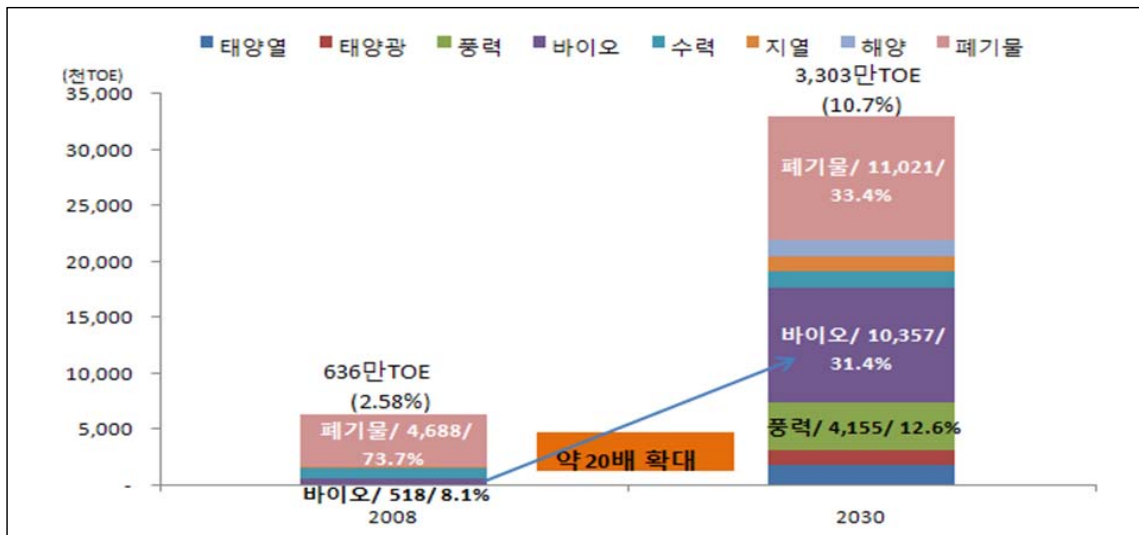


그림 1-1. 국가 신재생에너지 기본계획(2008)

(3) 부처별로 바이오매스 에너지화 정책을 수립·추진 중에 있으나 사업의 중복과 지자체의 참여의지 부족으로 정책사업의 실효성이 낮아 종합적이고 체계적인 바이오매스 에너지화 사업 추진체계 수립 필요되고 있다.

(4) “저탄소 녹색성장” 국가비전 제시(’08. 8. 15)로 정부 부처별 바이오매스 에너지 보급 촉진을 위한 실행계획을 수립·추진 중에 있다.

표 1-1. 바이오매스 에너지화 관련 정부 정책 현황

구분	사업/대책	주요내용
농식품부	축산분뇨 에너지 자원화 사업 (2009. 9)	- 축산분뇨 공동자원화 시설 설치사업의 일환으로 2020년까지 100개소 설치를 위한 실행계획 수립 (2010년 3개소 시범사업 추진, 2011년 3개소 추진 중)
환경부	폐자원 에너지화 종합대책 수립 (2008. 5)	- 가연성/유기성 폐기물 에너지화 시설 확충 등 재생에너지 시설을 집약한 환경·에너지타운 조성
부처 통합 사업	폐자원 및 바이오매스 에너지 대책 실행계획(2009. 7)	- 농촌형·도시형·도농복합형·산촌형 바이오매스 에너지 자립형 마을 조성 (농식품부, 환경부, 지경부, 행안부, 산림청 등 7개 부처 합동)

나. 정부는 국정목표로 이산화탄소 배출량을 2020년 BAU 대비 30% 삭감을 선언하여 유기성 폐자원의 연료화를 통한 석탄연료 대체 및 탄소배출권의 확보가 시급하게 요구되고 있다.

다. 스마트 그리드 및 저탄소 녹색마을 보급 확대를 위하여 광범위한 지역에서 발생하는 유기성 폐자원 연료화 및 고부가 부산물 생산 기술이 요구되고 있다.

라. 자원·환경 위기 시대의 도래에 따라 환경과 에너지가 국가 경쟁력을 결정하는 핵심가치로 대두되는 상황에서 농업·농촌 분야 “저탄소 녹색성장” 발전 모델의 구축 요구된다.

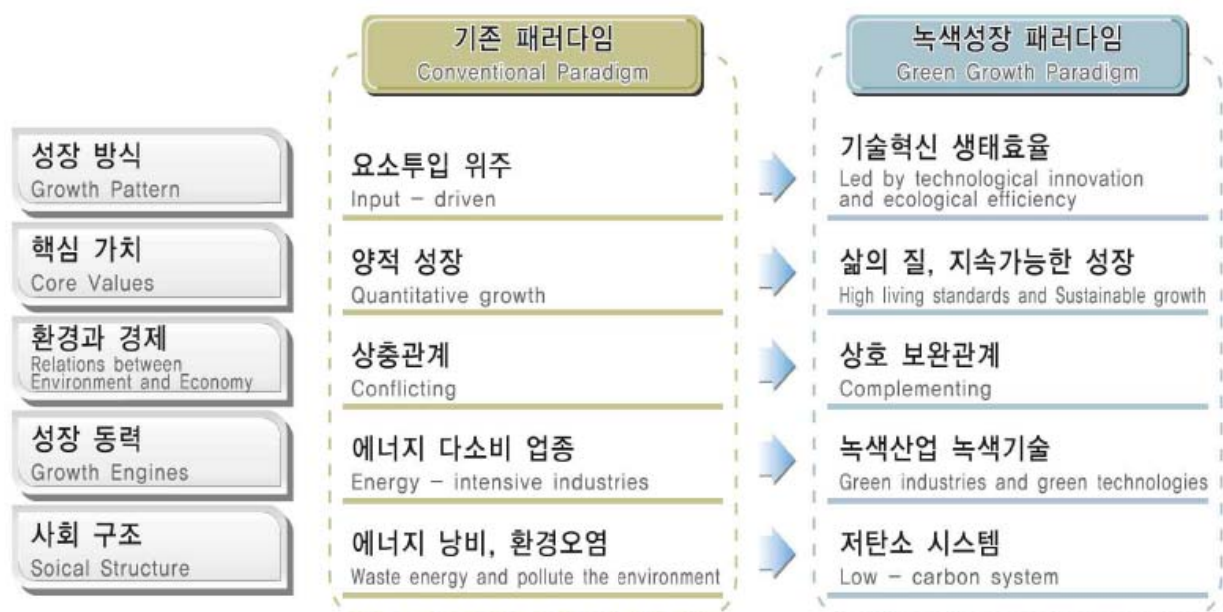


그림 1-2. 정부의 정책 패러다임 변화

마. 특히, 농촌마을은 농업인구의 감소, 마을의 공동화, 낮은 소득수준, 젊은 인구의 탈농촌화로 인해 농촌 전통 마을의 해체 위기에 직면해 있어, 농촌 삶의 질 향상, 녹색일자리 창출, 지역공동체 강화 등 농촌 지역의 경쟁력을 강화하고 농촌에 활력을 증진시킬 수 있는 미래형 농촌마을의 새로운 모델 제시가 필요하다.

2. 경제적 측면

가. 국내 유기성 폐자원의 에너지 잠재량은 건조유기성 폐기물이 981만톤/년에 이르고 고함수 유기성 폐기물이 5,258만톤에 이르러 이를 효율적으로 활용할 경우 연간 5,800만 배럴(793만 TOE)의 석유수입 대체 및 2,800만톤의 이산화탄소 저감이 가능할 것으로 예상된다. 이중 축산분뇨는 우리나라 유기성 폐자원의 88%를 차지하며 에너지 포텐셜 또한 90%를 차지하는 중요한 바이오에너지 발생원으로 집중적인 개발이 필요하다.

표 1-2. 유기성 폐자원의 구분 및 발생량(2007년, 환경부)

폐기물 구분	발생량	에너지 포텐셜	석유수입 대체효과
목질계 유기성 폐자원	981만톤/년	329만 TOE/년	2,410만 배럴/년
고함수 유기성 폐자원	5,258만톤/년	464만 TOE/년	3,390만 배럴/년
-축산분뇨	4,677만톤/년	420만 TOE/년	3,070만 배럴/년
-음폐수	300만톤/년	24만 TOE/년	180만 배럴/년
-하수슬러지	281만톤/년	20만 TOE/년	150만 배럴/년
합계	6,239만톤/년	793만 TOE/년	5,800만 배럴/년

3. 기술적 측면

가. 축산분뇨 처리 및 자원화의 문제점

(1) 과학적이고 효율적인 사육기술의 개발과 보급으로 축산업은 비약적인 발전으로 규모가 대형화에 따라 축산분뇨발생량 또한 집중화 대량화되고 있으나 퇴비화 및 액비화의 경우 살포면적의 부족과 시비시기의 한계성으로 인하여 공급 대비 소비율이 따라가지 못하고 있는 원천적인 문제점을 가지고 있다. 2008년 축산분뇨 발생량(4,200만톤/년) 중 84.3%(3,500만톤/년)를 퇴·액비로 자원화하고 있으나, 생산된 퇴비 및 액비의 성분 불균일과 운반, 제조, 살포과정에서 발생하는 악취 문제로 활성화 되지 못함. 또한 퇴·액비 사용량이 계절에 따라 변화의 폭이 크

고 톱밥의 가격상승으로 지속적인 처리비용 상승. 축산분뇨 발생량이 경작지의 양분 요구량을 초과하였다.

(2) 2008년 축산분뇨 발생량의 3.5%(146만톤/년)는 아직도 해양투기로 처리되어 해양투기 금지에 따른 대체 처리 기술의 개발 필요하다.

(3) 축산분뇨의 높은 함수율로 인해서 퇴·액비를 제외한 기존 자원화 기술은 적용을 위해서 고에너지를 소비하는 건조를 수반하고 있어 진정한 잉여에너지 생산을 하지 못하고 있다. 따라서 경제적으로 함수율을 낮출 수 있는 기술개발이 필요하다.

나. 축산분뇨 바이오에너지화 독자 기술 확보의 시급성

(1) 정부는 오는 2020년까지 전국 8대 권역별로 총 14개의 ‘환경에너지타운’을 조성하고, 600개의 저탄소 녹색마을 설립 등 각종 에너지화시설 확충을 통해 2013년까지 386만톤, 2020년까지 1,169만톤 전량을 에너지화할 계획이며, 축산분뇨를 비롯한 유기성 폐기물의 바이오에너지화가 이 계획의 핵심 요소이다.

(2) 국내 기술개발이 보급 계획을 따라가지 못할 경우 외국 기술의 도입을 통해 보급 목표 수치 달성은 가능할 수 있으나, 관련기술의 신성장 동력화하는 것은 어려워 질 수 있다.

(3) 특히 바이오가스화(혐기성 소화)에 외국자본 및 기술의 도입이 가속화되고 있어, 국내 기술이 국제경쟁력을 갖추기 전에 도태될 위기에 처하고 있다.

(4) 현재 축산분뇨를 포함한 많은 양의 유기성 폐자원이 해양투기가 되고 있으며 런던협약으로 인하여 이마저도 가능하지 않게 되어 처리비용이 급상승하고 있으며 경제적인 육상처리 기술에 대한 기술적 수요가 급격하게 증가하고 있는 상황이다.

다. 현재 축산분뇨 자원화 시설로 보급되고 있는 바이오가스 플랜트의 문제점

(1) 현재 축산분뇨 바이오가스화 시설 중 상당수가 정상운전 되지 못하고 있는 실정이며 가장 큰 원인은 대부분의 유기물이 고형성으로 존재하고 있기 때문에 생분해 속도가 느려지고 30일 이상의 긴 처리시간이 요구된다. 따라서 소화조내부의 방해물질들이 장기간의 체류시간에 의하여 축적되는 문제가 발생하며 이로 인하여 소화효율이 낮아지는데 이를 효과적으로 관리가 어렵기 때문이다.

(2) 또한 축산농가의 무분별한 항생제 사용으로 혐기소화 미생물에 많은 악영향을 초래하고 있다.

(3) 축산분뇨 바이오가스화는 음식물류 폐기물보다 유기물농도가 낮아 메탄 생산량 또한 음식물류 폐기물보다 낮으며 설비비용을 회수할 수 있는 기간이 최소 10년 이상으로 장기화되어 경제성이 낮아짐에 따라 자발적인 민간사업으로의 전환이 어렵다는 약점을 가지고 있다.

(4) 축산분뇨 바이오가스 전환이후 배출되는 혐기소화액은 고농도의 질소와 유기물을 함유하고 있어 액체비료의 활용성이 우수하나 우리나라의 시비경작지 부족과 시비기간에 대한 제한성에 의하여 공급이 수요를 크게 초과하고 있다. 이 경우 폐수처리를 해야하는데 폐수처리 운영비가 혐기소화운영비를 초과하고 있어 환경적인 문제와 경제적인 문제를 야기시키고 있다.

(4) 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 축산분뇨의 유기물을 가용화하여 용해성 유기물로 전환시켜 체류시간을 단축시키고 용존성 유기물농도를 농축함으로서 설비용량을 줄이는 동시에 전화효율을 높이는 기술개발이 필요하다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발 현황

1. 국내 바이오가스 플랜트 기술 수준

2007년 지식경제부에서 분석한 유기성 폐자원 바이오에너지 분야 신·재생에너지 R&D 전략 2030”에서는 국내 바이오가스 관련 핵심기술 중 원료 확보 기술이 66.5%, 에너지 전환 기술이 70.4%, 생산 에너지 이용 기술이 65.3%로 분석하고 있다.

표 2-1. 국내 유기성 폐기물 에너지화 핵심기술 및 세부기술 수준

핵심기술	비중 (%)	국내수준 (%)	세부기술	비중 (%)	국내수준 (%)
원료 확보 기술	25	66.5	에너지 잠재성 평가	20	70.2
			원료수집 및 고밀도화	30	63.8
			전처리	30	67.4
			후처리	20	65.2
에너지 전환 기술	45	70.4	생물학적변환(바이오가스, 수소)	60	74.4
			화학적변환	10	64.6
			열적변환	20	66.6
			기타(성형이용 등)	10	59.8
생산 에너지 이용 기술	30	65.3	직접활용(중질가스)	15	70.5
			정제 및 전기생산	70	66.0
			고밀도 연료화(고질가스) 및 원료화	15	57.3
전체	100	68			

자료 : 지식경제부(2007)

특히 11개 세부기술 중 생물학적 변환 기술이 74.4%로 가장 높은 기술 수준을 보였으며, 고밀도 연료화 기술이 57.3%로 가장 취약한 기술 분야로 나타났다. 또, 바이오가스 관련 핵심기술의 국산화율은 설계분야가 69.0%, 제작/생산 분야가 67.4%로 나타났다.

표 2-2. 국내 유기성 폐기물 에너지화 핵심기술의 국산화율

핵심기술	비중(%)	국산화율(%)	
		설계	제작/생산
원료 확보 기술	45	69.5	68.5
에너지 전환 기술	35	71.4	69.6
생산 에너지 이용 기술	20	65.1	63.1
전체 유기성 폐자원 분야의 국산화율		69.0	67.4

자료 : 지식경제부(2007)

2. 국내 바이오가스 시설 보급 현황

국내 설치·운전 중인 바이오가스 플랜트는 2010년 기준 총 51기로 2006년까지는 기존 하수처리장에서 발생하는 하수슬러지 혐기소화시설이 19기로 대부분을 차지하였으며, 3개소의 가축분뇨 혐기소화시설은 환경부에서 추진하는 가축분뇨 공공처리시설이다. 가축분뇨 분야에서는 2007년부터 청정에너지 생산 개념을 가지는 바이오가스 플랜트가 설치되기 시작하여, 2010년 11기의 바이오가스 플랜트가 설치·운전 중에 있다. 2종 이상의 원료를 사용하는 병합처리 바이오가스 플랜트는 2006년까지 11기가 설치·운전되었으며, 2008년 2기의 바이오가스 플랜트가 설치되었다. 이중 가축분뇨를 원료로 활용하는 바이오가스 플랜트는 2008년 설치된 2기를 포함하여 4기이며, 국내 바이오가스 플랜트 중 총 15기가 농산 바이오매스인 가축분뇨(양돈 슬러리)를 원료로 활용하고 있다. 2011년 현재까지 국내에 보급된 바이오가스 플랜트는 해양투기 금지에 따른 폐기물 처리의 시급성으로 인하여 양돈 슬러리와 음식물 폐수만에 국한하고 있다.

표 2-3. 연도별 국내 바이오가스 시설 현황(단위 : 개소수)

년도	계	투입 원료 종류				
		가축분뇨	음식물 쓰레기	음폐수	하수슬러 지	병합 ²
2006 까지	37	3	1	3	19	11
2007	3	1	-	1	1	-
2008	6	3	-	1	-	2
2009	3	2	1	-	-	-
2010	2	2	-	-	-	-
계	51	11	2	5	20	13

주1 : 사업장에서 발생하는 산업폐수 처리시설은 제외한다.

주2 : 병합은 2종 이상의 다른 원료를 혼입하여 처리하는 시설이다.

자료 : 환경부(2009, 2010) 자료 수정.

표 2-4. 가축분뇨 단독 및 병합 바이오가스 시설 설치 현황

구분	설치지역	운영주체	설치기관	원천기술	설치 년도	사업형태
단독	충남공주	공주시	(주)쌍용건설	한국 (쌍용건설)	2001	환경부 공공처리사업 ²
	제주제주 ¹	제주시	(주)쌍용건설	한국 (쌍용건설)	2005	환경부 공공처리사업
	경기이천	모전영농 조합법인	(주)대우건설	한국 (대우건설)	2006	연구사업 ³
	충남청양	여양농장	(주)유니슨 하이테크	독일 (바이오가스협회)	2007	연구사업
	충남홍성	운용농장	(주)DHM	한국 (DHM)	2008	연구사업
	전남순천	(주)정림	(주)정림	독일 (LIPP사)	2008	민간투자설치 ⁴
	경남창녕	(주)이지바이오	(주)이지바이오	덴마크 (NIRAS사)	2008	민간투자설치
	경기안성 ¹	광일농장	(주)DHM	한국 (DHM)	2009	연구사업
	전북무주	무주군	(주)대우건설	한국 (대우건설)	2009	지경부 지방보급사업 ⁵
	제주제주 ²	(주)제주축산 바이오	(주)유니슨 이테크	독일 (바이오가스협회)	2010	지경부 지방보급사업
	전북고창	농협 중돈사업소	(주)유니슨 하이테크	독일 (바이오가스협회)	2010	지경부 지방보급사업
병합 ¹	경남밀양	밀양시	(주)쌍용건설	한국 (쌍용건설)	2003	환경부 공공처리사업
	경기파주	파주시	(주)한라산업 개발	독일 (HAASE사)	2004	환경부 공공처리사업
	충남아산	(주)대우건설	(주)대우건설	한국 (대우건설)	2008	연구사업
	경기안성 ²	한경대학교	(주)금호산업	한국 (금호산업,한경대)	2008	연구사업

주 : 1) 병합은 2종 이상의 다른 원료를 혼입하여 처리하는 시설이다.

2) 환경부 공공처리사업은 “가축분뇨 관리 및 이용에 관한 법률”에 근거하는 환경부 가축분뇨 공공처리시설 설치사업에 의한 설치시설이다.

3) 연구사업은 국책연구사업의 일환으로 추진된 연구 및 실증사업에 의한 설치시설이다.

4) 민간투자설치는 개인 또는 민간기업이 자체 투자하여 설치한 시설이다.

5) 지경부 지방보급사업은 “신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법”에 근거하는 지방보급사업에 의한 설치시설이다.

자료 : 환경부(2009, 2010) 자료 수정.

표 2-5. 국내 바이오가스 플랜트 운전 특성

구분	설치지역	운전 특성		시설 특성				비고
		원료	운전 상태	시설구분	시설용량 (m ³ /일)	발전용량 (kW)	공정	
단독	충남공주	양돈 슬러리	가동	공공처리 시설	250	30	단상, AF ¹	고율혐기소화 (정화처리)
	제주제주 ¹	양돈 슬러리	가동	공공처리 시설	100	-	단상, AF	고율혐기소화 (정화처리)
	경기이천	양돈 슬러리	중지	농가형	20	30	이상, UASB ²	고율혐기소화
	충남청양	양돈 슬러리	가동	농가형	20	60	단상, CSTR ³	
	충남홍성	양돈 슬러리	중지	농가형	10	20	단상, CSTR	
	전남순천	양돈 슬러리	가동	농가형	20	54	단상, CSTR	
	경남창녕	양돈 슬러리	가동	공동형	100	541	단상, CSTR	고율혐기소화
	경기안성 ¹	양돈 슬러리	가동	농가형	20	50	단상, CSTR	
	전북무주	양돈 슬러리	가동	공공처리 시설	50	75	이상, UASB	고율혐기소화
	제주제주 ²	양돈 슬러리	가동	농가형	50	80	단상, CSTR	
전북고창	양돈 슬러리	가동	농가형	50	80	단상, CSTR		
병합	경남밀양	양돈슬러리(100) 음식물(20) 기타(80)	가동	공공처리 시설	200	-	단상, AF	고율혐기소화 (정화처리)
	경기과주	양돈슬러리(60) 음식물(50)	가동	공공처리 시설	110	500	이상, CSTR	
	충남아산	양돈슬러리(50) 음폐수(25) 하수슬러지(20)	중지	공공처리 시설	95	150	이상, UASB	고율혐기소화
	경기안성 ²	양돈슬러리(3.5) 음식물(1.5)	가동	농가형 (연구시설)	5	30	단상, PFR ⁴	

주 : 1) Anaerobic filter reactor.

2) Upflow anaerobic sludge blanket reactor.

3) Continuous stirred tank reactor.

4) Plug and flow reactor.

2010년 기준 51개 바이오가스 시설의 용량은 37,994톤/일로 나타났으며, 하수슬러리 혐기소화시설이 20개소, 22,468톤/일의 시설용량을 가지고 있으며, 음식물쓰레기 및 음폐수 혐기소화시설은 7개소 1,931톤/일의 시설용량을 가지고 있다. 병합 바이오가스 시설은 13개소, 12,905톤/일의 시설용량을 가지고 있고, 가축분뇨 바이오가스화시설은 11개소 690톤/일의 시설용량을 가지고 있다. 2009년 생산된 바이오가스는 139,799 천 m^3 /년로 전년(127,677 천 m^3 /년) 대비 9.5% 증가하였으며, 2010년 생산 바이오가스의 에너지량(열량)은 원유 484,185 배럴(약 383억원)에 상당하는 것으로 조사되고 있다(환경부, 2009, 2010). 2009년 생산된 바이오가스 중 78.9%(109,935 천 m^3 /년)가 전기 생산 및 보일러의 연료로 이용되었으며, 생산전력의 77.2%(24,589MW)가 자체 이용되고, 22.8%(7,250MW)가 한전에 판매되었다. 바이오가스 판매 시설은 2009년 3개소로 4,798 천 m^3 /년가 지역난방이나 산업체에 판매(514백만원) 되었다(환경부, 2010).

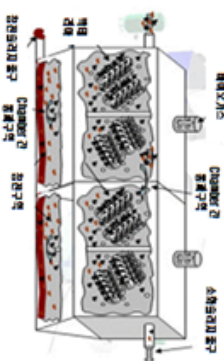
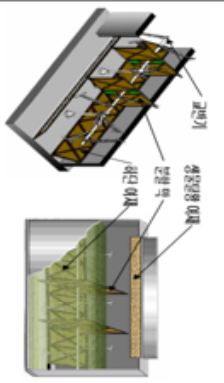


3. 축산분뇨 바이오에너지화 기술 현황

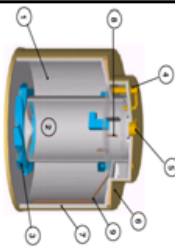




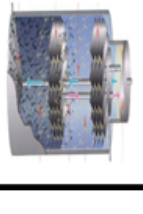
가. 우리나라 축산분뇨로부터 에너지화 상용 시설은 현재 바이오가스 플랜트가 대부분이며 단독처리 방식과 타 유기성 폐기물을 혼합하는 병합처리 방식으로 운영되고 있다. 아직까지는 경제성 문제로 인하여 자발적인 민간차원의 사업보다 국가지원 사업 형태로 진행되고 있으며 점차 축산분뇨 바이오가스플랜트의 안정적 운전과 경제성 확보 관련한 기술개발이 진행되고 있어 향후 신재생에너지 시장 전망을 밝히고 있다.

나. 우리나라 축산분뇨로부터 에너지화 기술은 바이오가스플랜트 외에 건조를 통한 고형연료화 기술이 국가 연구개발사업으로 진행되어 왔으나 현재 pilot plant 규모로 운영되고 있으며 아직 상용플랜트로 사업화되지 않고 있다. 가장 큰 원인은 경제성 부족으로 건조시 소비에너지는 함수율 80%기준 780 Mcal/톤 ~ 1,200 Mcal/톤가 소비되고 있기 때문에 약 800 Mcal/톤의 고형연료 에너지를 확보하기위하여 소비에너지를 400 Mcal/톤 정도를 추가로 소비해야 한다는 열역학적 한계가 있다.

다. 축산분뇨 혐기소화 효율 증대를 위한 전처리 기술은 국내에서는 아직 연구사례가 매우 미비하며 유사사례로 하수슬러지 분야는 열화학적 가수분해, 화학적 가수분해, 물리적 가수분해 기술 등이 개발되고 있다. 그러나 현재 pilot plant 규모 연구단계로 아직 상용급 플랜트 연구는 보고된바 없으나 유럽 및 미국에서는 상용화된 플랜트가 운영 중이다.

라. 국내 바이오가스 플랜트 운영 사례

구분	A사	B사	C사	D사
기술(공법)명	· MSF/B(Multi Stage Fixed Bacteria) System 모델명: BioPro	· 고농도 유기성폐기물 바이오가스 화 기술 (KH-ABC)	· JAD 공법 (유기성 폐기물 자원순환형 시스템)	· 축산폐수용 가변형-바이오가스 열병합발전 기술(BES : Integrated Biogas Energy System)
단/2상 구분	단상 소화	단상 소화	단상 소화	단상 소화
간/습식 구분	습식 소화	습식 소화	습식 소화	습식 소화
중/고온 구분	중온 소화	중온 소화	중온 소화	중온 소화
혐기성 소화조 형태 (사진/상도)				
원리 및 개요	<p>· 유기물분해 박테리아와 바이오가스 생성 박테리아가 군집형으로 서식하며 서로 균형을 이루도록 한 4단계의 사각수평형 소화조로 소화기간은 약 2~7일이며, 소화 후 전진된 고형물은 썪형의 소화조 바닥으로부터 Up-Process로 분리제거가 가능한 4단의 마지막 단계에서 내부반송이 이루어지며, 소화조의 흐름은 up-down 방식의 plug flow 방식의 반응 형태</p> <p>· 소화조는 정형화된 모듈(가로 9.6m x 세로 4.8m x 높이 5m)로 각 소화조 (Model : BioPro)는 1일 20톤의 소화 처리량으로 처리량의 확장이 용이함</p> <p>· 시스템의 설치면적 최소화 : 썪은 소화기간에 따라서 소화조의 용량과 설치면적을 최소화시킴(기준방식의 약 30%)</p>	<p>· 음식물류폐기물 및 축산분뇨 등 고농도 유기성폐기물을 고액분리 없이 분독 또는 병합으로 혐기소화 함으로써 바이오가스 생산을 최대화하며 생산된 바이오가스를 열병합발전하여 전기와 열 에너지를 생산하는 기술임</p>	<p>· 유기성 폐기물을 혐기 메탄소화기술을 이용하여 바이오 가스를 생산, 에 나지화 함과 동시에 발생되는 소화폐 액을 액체저장 기술을 적용한 고기능성 맞춤형 액비로 제조하는 자원 순환</p>	<p>· 축산분뇨를 균등조에서 균등화 및 균질화시킨 후 소화조에서 혐기성 미생물을 이용, 산화분해시키고 소화액은 액비로 이용하거나 고도처리공정을 거쳐 방류하며 소화과정에서 발생된 Biogas는 에너지로 회수하여 이용하는 친환경적 에너지 회수형 처리기술</p>

구분	1차		1차		2차		1차			
기술(공법)명	혐기성 소화 기술 HADS		DBS		2상 혐기성 소화 기술		WET & PERCOLATION METHOD			
단/2상 구분	2상 소화		2상 소화		2상 혐기성 소화		2상 소화			
건/습식 구분	습식 소화		습식 소화		습식 소화		습식 소화			
중/고온 구분	중온 소화		중온 소화		중온 소화		중온 소화			
원리 및 개요	 <p>No. 1: 용기 벽 2: 수반회로 통로 3: 교반 블레이드 4: Mixing Pipe 5: Gas Dome 6: 배관 도관(기) 7: 기생배관 8: Overflow 9: 배관배관</p> <p>· 혐기성 미생물을 이용하여 음식물, 축산분뇨 등의 유기성폐자원으로부더 바이오가스를 생산 · 내/외통 수두차를 이용한 교반방식으로 중온 습식 혐기성 소화 기술</p>		 <p>· 유기물의 고액분리의 가수분해에 오랜 시간이 필요한 일부 고형물의 분리를 통하여 가스전환시간을 단축 · 액상성분은 단상 혐기소화조와 달리 산발효조와 메탄발효조를 구분하여 완전혼합반응기인 산발효조의 가수분해 및 독성물질, 저해인자의 희석 및 분해와 입상슬러지로 구성된 메탄발효조의 상향류에 의한 산발효액 처리로 낮은 F/M비를 유지하여 바이오가스의 생산량을 증가 · 유기물 제거효율을 80%이상 유지하고, 메탄 순도를 75%이상 생산할 수 있는 고효율 유기성 바이오가스 생산 공정임</p>		 <p>· 음식물쓰레기내 포함되어 있는 생분해성 유기물을 중온(35~37℃) 혐기성상태에서 가수분해 산생성, 메탄생성의 다단계 생화학적 반응을 통해 최종적으로 메탄(CH₄) 및 이산화탄소(CO₂)로 분해하고 생성 바이오가스는 에너지화(열 혹은 전력원, 자동차 연료)하고 소화 후 잔사는 호기성상태에서 부속 후 안정화하여 양질의 퇴비로 자원화하는 유기성폐기물의 에너지 자원화 기술</p>		 <p>· 산 발효조와 메탄발효조의 배열은 직렬로 구성하며, 산 발효조의 pH 충격부하에 충분히 대응하기 위하여 일부 메탄 반응조의 슬러지를 산 발효조로 내부회송도록 구성 · 유기물 저장조로부터 산발효조에 반입되는 음식물은 3~5일의 체류시간을 거친 후 후속공정인 메탄발효조로 이송되어 유기물(VS 기준)의 80% 정도는 제거되어 바이오가스로 전환</p>		 <p>CSTR REACTOR</p>  <p>UASB REACTOR</p> <p>· 반입 음식물을 습식/여과방식의 전처리를 통하여 이물질은 걸러내고, 슬러리화하여 가수분해 · 가수분해된 액은 여과설비를 거쳐서 일정규격 이상의 부유물질을 포함한 슬러리와 나머지 잔류 슬러리로 분리하여 CSTR(or FBM)과 UASB(or BCSB)로 각각 투입시켜 중온 혐기 소화조과정을 거치함 · 혐기 소화조과정을 거치할 때 발생된 바이오 가스는 발전 또는 연료화하고, 최종 생성된 슬러지는 퇴비화하여 재 활용 에너지로서 사용</p>	

제 2 절 국외 기술개발 현황

1. 국외 바이오가스 플랜트 시설 보급 현황

2010년 기준 국외 바이오가스 시설의 보급 현황은 표 2-6과 같다. 세계적으로 유럽에서의 바이오가스 시설의 보급·확대가 활발히 진행되고 있으며, 하수슬러지나 유기성 폐기물 이외에 바이오에너지 작물을 재배하여 바이오가스 생산에 직접 이용하는 것을 특징으로 하고 있다. 유럽의 바이오가스 생산량은 2007년 5.9 Mtoe에서 2008년 7.5Mtoe로 증가하였으며, 2008년 기준 농산 바이오매스와 유기성 폐기물을 이용한 바이오가스 생산이 약 48%, 매립가스와 하수 슬러지를 이용하는 바이오가스 생산이 약 52%를 차지하고 있다. 전력은 19,965 GWh에 이른다(EBA, 2010). 미국의 경우 AgStar 프로젝트를 통해 1980년대 중반부터 바이오가스 시설은 연구·보급하고 있으며, 주로 가축분뇨를 바이오가스 시설의 원료로 활용하고 있다. 미국의 바이오가스 시설은 2011년 총 172개소로서 가축종류에 따라 젓소 140 개소, 육우 2개소, 돼지 23 개소, 닭 5개소, 기타 2개소로 분포하고 있으며, 172개소의 시설에서 연간 445,000 MWh의 전기를 생산하고 있다.

유럽에서의 바이오가스 생산은 독일이 가장 큰 비중을 차지하고 농산 바이오매스를 이용하는 농업부분 바이오가스 플랜트의 보급이 활성화 되어 있는 독일의 사례를 중심으로 살펴보면, 2009년 바이오가스 발전을 지원·촉진하는 EEG 2009(Renewable Energy Source Act)의 개정·발효로 2009년 전국 4,984 개소(발전용량 1,893 MW)에서 2011년 6,800 개소(발전용량 2,559 MW)로 급격한 증가추세에 있다. 독일의 경우 다른 유럽 국가들과 달리 바이오가스 생산에 바이오에너지 작물을 직접 이용하고 총 바이오가스 생산량의 약 73%를 바이오에너지 작물로부터 생산한다. 독일 바이오가스 플랜트의 시설비, 운영비용, 수익현황은 표 2-10에 나타내었다. 독일의 설치·운전 중인 바이오가스 시설의 운영비용을 분석한 결과 발전전력(KWh)당 0.16유로로 보고되고 있으며, 바이오에너지 작물의 생산 및 구입비용이 42.0%로 가장 큰 비중을 차지하고, 시설의 감가상각비가 22.3%, 플랜트 운전비용이 14.7%를 차지하는 것으로 보고되고 있다.

표 2-6. 국외 바이오가스 시설 현황 (2010년)

국가	계	투입 원료 종류 (개소수)				
		농산 부산물 등 ¹	음식물 쓰레기 등	하수슬러지	병합	기타 (산업폐수 등)
독일 ²	7,048	6,800	74	-	-	174
덴마크 ²	142	76	-	61	-	5
스위스 ²	135	89	24	-	-	22
스웨덴 ²	173	12	-	136	21	4
아일랜드 ²	19	4	-	15		
오스트리아 ²	489	300	30	134	-	25
영국 ²	212	40	3	151	-	18
핀란드 ²	33	10	-	16	4	3
프랑스 ²	206	35	3	74	-	94
터키 ²	24	-	1	-	-	23
미국 ³	172	172	-	1,600	-	92
일본 ⁴	88	40	21	-	-	27(분뇨)

주 : 1) 농산 부산물 등은 가축분뇨 및 바이오에너지 작물 등 농업분야 농축산 부산물을 활용하는 바이오가스 플랜트이다.

2) IEA Bioenergy Task37 (http://www.iea-biogas.net/_content/publications/member-country-reports.html)에서 정리, 2011년 기준.

3) 미국 EPA AgStar Project (<http://www.epa.gov/agstar/projects/index.htm>)에서 정리, 2011년 기준.

4) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部 廃棄物対策課(2011).

표 2-7. 미국 농업분야 바이오가스 시설 설치 현황(2011)

가축종류 (개소수)					계
젖소	육우	돼지	닭	혼합 ¹	
140	2	23	5	2	172

주1 : 혼합은 젖소분뇨를 주원료로 하는 바이오가스 시설이다.

자료 : 미국 EPA AgStar Project(2011).

표 2-8. 독일 농업분야 바이오가스 시설설치 및 발전 현황(2010)

구분	2009년	2010년	2011년(추산)
바이오가스 시설(개소)	4,984	6,000	6,800
바이오가스 발전 용량(MW)	1,893	2,279	2,559
바이오가스 발전량(MWh/년)	11.6백만	15.0백만	17.1백만

자료 : IEA Bioenergy Task37(http://www.iea-biogas.net/_content/publications/member-country-reports.html).

표 2-9. 독일 Renewable Energy Source Act(EEG 2009)의 바이오가스 발전 장려금

시설용량	기본가격	에너지 작물이용 장려금 ¹	가축분뇨 이용 장려금 ²	경관보전 잔사이용 장려금 ³	배기 감축 장려금 ⁴	기술 장려금 ⁵	열병합 발전 장려금 ⁶
150 KW 이하	11.44	6.86	3.92	1.96	0.98	1.96	2.94
500 KW 이하	9.00	6.86	0.98	1.96	0.98	1.96	2.94
5 MW 이하	8.09	3.92	-	-	-	1.96	2.94
20 MW 이하	7.63	-	-	-	-	-	2.94

주 : 1) 바이오에너지 작물을 원료로 사용하는 경우로서 2010년 바이오가스 플랜트의 88%가 에너지 작물 이용하고 있다.

2) 2010년 바이오가스 플랜트의 70%가 가축분뇨를 이용하고 있다.

3) 가로 및 공원 조경수의 잔사를 활용하는 경우 해당한다.

4) 2009년 바이오가스 플랜트에 도입된 장려금 항목으로서 포름알데하이드 배기 감축시 해당된다.

5) 연료전지, 가스터빈, ORC(Organic Rankin Cycle) 등 발전효율 향상 기술 도입시 해당한다.

6) 열병합발전기로부터 회수한 열원을 주택, 건물, 축사, 혐기소화 액비 가온 등으로 이용되는 경우 해당한다.

자료 : 환경대학교(2011).

표 2-10. 독일 바이오가스화 원료별 이용 및 에너지 생산 비중(2010)

원료	원료 이용 비중(%)	에너지 생산 비중(%)
바이오에너지 작물 ¹	41	73
도시고형폐기물 ²	10	9
농산업 부산물	6	7
가축 부산물	43	11

주 : 1) 옥수수(76%), 조사료작물(11%), 곡류작물(7%), 곡물(4%), 기타(2%)를 이용한다.

2) 음식물쓰레기 등 가정, 식당, 가공산업에서 발생하는 유기성 폐기물을 말한다.

자료 : 환경대학교, 2011

표 2-11. 독일 바이오가스 플랜트 시설 경제성(2010)

	항목	단위	평균	최소	최대
설치비	설치비 (사례 기준)	€/기 (백만원/기) ²	1,358,603 (2,114)	288,559 (449)	5,000,000 (7,779)
	설치비 (단위전력기준) ¹	€/KW (천원/KW)	3,087 (4,802)	1,529 (2,379)	6,140 (9,552)
	설치비 (소화조 용적단위 기준)	€/m ³ (천원/m ³)	643 (1,000)	209 (325)	2,922 (4,546)
	열병합발전설비 (단위전력 기준)	€/KW (천원/KW)	610 (949)	251 (390)	868 (1,350)
	원료주입설비 (단위전력 기준)	€/KW (천원/KW)	132 (205)	43 (67)	274 (426)
비용 ³	감가상각비	€/KWh (원/KWh)	0.036 (56.0)	-	-
	바이오에너지 작물비	€/KWh (원/KWh)	0.067 (104.2)	-	-
	시설 운전비	€/KWh (원/KWh)	0.024 (37.3)	-	-
	기타	€/KWh (원/KWh)	0.033 (51.3)	-	-
	계	€/KWh (원/KWh)	0.16 (248.9)	0.10 (155.6)	0.31 (482.3)
	수입	€/KWh (원/KWh)	0.19 (295.6)	0.16 (248.9)	0.24 (373.4)
	손익	€/KWh (원/KWh)	0.03 (46.7)	-0.10 (-155.6)	0.08 (124.5)

주 : 1) 발전기 단위 용량(KW)을 기준으로 한다.

2) 1€ = 1,555.71원(2011. 8. 28) 기준으로 산출하였다.

3) 생산 단위 전력량(KWh)을 기준으로 한다.

자료 : IEA Bioenergy Task37(http://www.iea-biogas.net/_content/publications/member-country-reports.html)
의 독일 보고서에서 정리.

2. 최근의 해외 바이오가스 플랜트 기술 현황

가. 혐기소화기술관련 특허 동향을 살펴보면 낙농업 중심의 유럽은 바이오가스 이용기술에 대하여 특허 점유율이 증가하고 있으며 산업 중심의 미국과 일본은 고효율화를 위한 전처리 기술에 대한 특허가 증가하고 있다. 따라서 우리나라 또한 산업중심 국가이기 때문에 미국과 일본과 유사하게 혐기소화 효율 향상을 위한 전처리 기술이 증가될 것으로 전망된다.

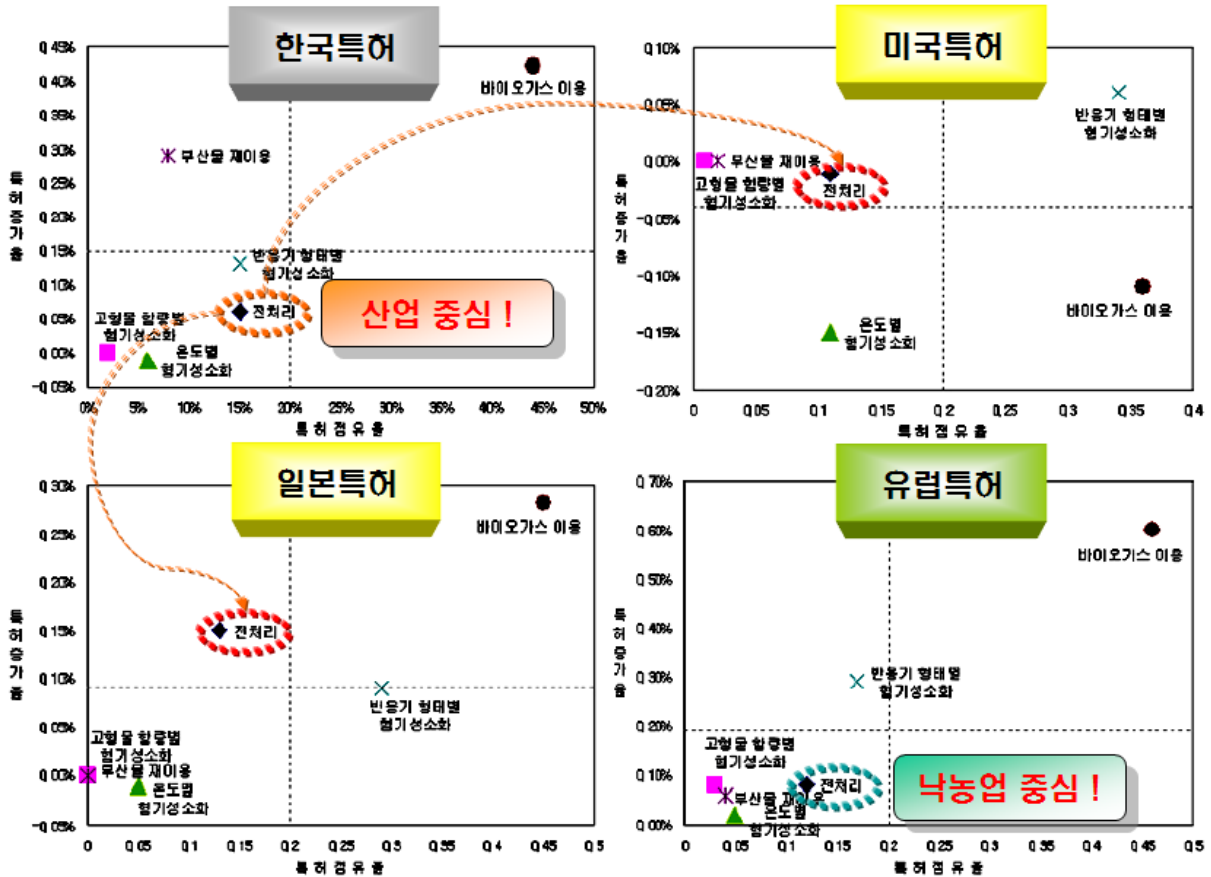


그림 2-1. 바이오가스 플랜트 기술관련 특허 동향

나. 국외는 이미 혐기성소화를 위한 많은 전처리 연계공정이 개발되어지고 있으며, 상용화 실적이 점차 증가 추세에 있다. 대표적인 전처리기술 개발 내용을 다음에 요약하였다.

(1) SONIX 및 ULTRAWAVE 초음파 기술

: SONIX 및 ULTRAWAVE사의 초음파 처리 기술은 초음파 발생기(sonotrode)를 이용하여 생성된 초음파의 공동화 현상을 이용하는 기술. 주파수가 300-1000 kHz인 초음파를 액체에 조사하면 가압과 감압이 반복되며 액체에 생성되는 진공부(cavitation)가 발생함. 저압 상태에서 발생한 기포(cavity)는 압력이 높아지면 파괴되며 국부적으로 고온 고압 조건이 형성되고 이에 따른 충격파와 전단력에 의해 주변의 슬러지가 파괴됨. SONIX 및 ULTRAWAVE사의 초음파 기술은 우리나라에는 아

직 현장 적용 예가 없으나 진주하수처리장 등에서 적용을 검토하고 있는 것으로 알려져 있음. 외국의 경우 독일, 영국, 일본 및 동남아에서 현장 사례가 보고되어 있다. Sonotrode를 이용한 전처리 방법의 특징은 다른 전처리 시스템보다 운전비용이 저렴하며, 설치 및 운전이 간편하고 시설이 콤팩트함

→ VS 감량화율: 30-50%, 소화가스 증가량: 50-90%

(2) Crown disintegration system

: 독일의 Biogest사에서 개발한 Crown disintegration system은 벤츨리 형태의 관에 슬러지를 고속으로 유입시켜 cavitation을 발생시키는 방법으로 cavitation에 의한 슬러지 파괴원리는 sonotrode와 동일하지만 장치가 간단하고, 비용이 저렴하며, 에너지 효율이 높고, scale-up이 비교적 쉬운 것으로 알려져 있음. 2002년 10월 독일 Tanusstein 하수처리장에 full scale로 설치한 이래로 유럽의 10개 지역 하수처리장에 설치되어 있음. 톤당 전력비는 0.5-3KWh/m³이며 전처리 효율은 다음과 같이 보고되어 있음.

→ VS 감량화율: 20%, 소화가스 증가량: 30%.

이 밖에도 반송 활성슬러지(RAS)에 적용할 경우 disintegrated sludge를 탈질의 탄소원으로 사용, 반응조에서 bulking 및 foaming 제거, SVI 개선 (110→80), 유출수 수질개선, 포기조 산소공급량 감소 (2,244 kg/day), 슬러지 감량화(20%) 등의 효과가 있었다고 보고됨. 독일 Weisbaden 하수처리장의 경우(30 만명) 운영비용은 144,243€/년이며, 경제적 이익은 메탄올 절감 121,785 €/년, 질소추가제거로 인한 이익 142.831 €/년, 산소요구량 감소로 인한 효과 34,675 €/년으로 슬러지 처리비용 감소를 제외하더라도 155,048 €/년의 이익이 발생하였다고 평가됨

(3) 기계적 전처리 기술

: 기계적 전처리 기술은 세포벽이 견딜 수 있는 한계 이상의 고 에너지 장력, 압력 또는 회전력을 가하여 세포를 파괴하는 방법으로 Ball Mill과 HPH(High Pressure Homogenizer) 등을 많이 사용함. 기계적 전처리 기술은 부산물이나 부가적인 반응 등이 발생하지 않아 후처리에 미치는 영향이 적은 장점이 있지만 운전 및 유지비용이 높은 편이며(20-120 kWh/m³), 탈수성 향상에는 큰 성과가 없다는 단점을 지님. Paradigm사의 Microsludge 기술은 알칼리로 전처리한 다음 가압 후 순간적으로 압력을 감소시키는 homogenizer 밸브를 이용하여 세포벽을 파괴시키는 기술이다(서울특별시, 2005). homogenizer에 가하는 압력은 약 12,000psi (820atm)정도이며, 전처리 효율은 다음과 같이 보고됨.

→ VS감량화율은 75%, 소화가스 증가량 : 200-380%

상용화 실적 : Lulu 하수처리장 (Vancouver, 캐나다),

Chilliwack 하수처리장(Vancouver, 캐나다)

Joint Water Pollution Control Plant 하수처리장(LA, 미국)

(4) 초심층 습식산화 처리공법

: 초심층 습식산화기술(네덜란드 Vertech사)은 농축슬러지를 물의 초임계 조건(218기압 이상 온도 374°C 이상)에서 산소와 반응시켜 유기물을 분해하는 공정으로 대기오염물질 발생이 없음(서울특별시, 2005). 요구되는 압력을 얻기 위해서는 약 2km 정도의 hole을 설치하여야 하지만, 일반 습식산화시설에 비하여 저온저압으로 시설이 간편하며 슬러지의 최종처리시설로 사용할 수 있다. 슬러지 감량화율은 90%라고 보고되어 있음.

(5) 화학적 전처리

: 산 또는 알칼리를 이용한 화학적 전처리 방법은 하수슬러지와 같은 입자상 유기물의 가수분해 및 생분해도를 증가시키기 위하여 가장 많이 연구된 전처리 방법 중의 하나임. 가용화 효과는 알칼리가 산보다 우수하며, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ 중에서 가성소다가 가장 효과적인 것으로 보고됨. 그러나 화학적 처리에 의해 악취를 증가시킬 수 있으며, 투입되는 화학약품에 의해 다른 난분해성 물질이 생성될 수 있는 단점이 있음.

(6) 오존 전처리

: 유기물이 오존에 의한 직접반응과 오존이 분해하여 생성하는 OH라디칼에 의한 간접 반응에 의하여 분해되는 원리를 이용한 전처리 방법. 일반적으로 OH라디칼이 오존의 산화력보다 높은 것으로 알려져 있어 최근에는 OH라디칼을 생성 및 이용 할 수 있는 공법이 많이 개발됨. 오존 전처리는 병원성 세균 및 사상균을 사멸하는데 효과적이며 슬러지 침전성 및 탈수성의 향상을 기대할 수 있음. 또한 분해할 수 있는 대상물질이 다양하며 약품소요가 없음. 그러나 오존처리로 인하여 제2의 부산물이 생성될 수 있으며 과도한 오존처리는 경제성에서 불리하다는 단점이 있음. 또한 pH에 의해 처리효율이 크게 달라지며 OH라디칼의 경우 방해물질(scavenger)에 의해 저해를 받는 경우도 있음.

→ 슬러지 감량화율은 30-40%라고 보고되어 있으나(Kwon et al., 2001) 일본 군마현의 800 m³/톤 처리시설에서 감량화율은 70%라고 보고됨.

다. 전처리 방법별 혐기소화에 미치는 영향

바이오매스 전처리 기술별 혐기소화에 미치는 전처리 효과를 기존 연구 사례를 조사하였다. 일반적으로 연구보고 된 전처리기술은 초음파, 열, 마이크로파, 산·알칼리 등의 기술이 있으며, 이들의 바이오매스 전처리는 혐기소화 시 원료입자의 크기, 고형 유기물의 가용화 정도, 혐기적 유기물 분해도에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 특히 혐기적 분해가 잘 되지 않으면서 혐기미생물의 활성을 저해할 수 있는 난분해성 물질의 생성이나 전처리과정에서 유기물의 손실 등이 나타날 수 있다. 열전처리의 경우 크게 두 가지 측면에서 연구되고 있으며, 하나는 음식물쓰레기 및 동물성 잔재물 등에 포함되어 있는 병원성 미생물의 살균 목적으로 100°C 이하의 저온 열전처리가 활용되고 있으며, 100°C 이상의 열전처리는 주로 난분해성 또는 생분

해도가 낮으면서 낮은 수분함량이 보이는 유기물의 가용화를 위해 적용·연구되었다. 본 연구에서 채택하고 있는 열수분해 공정은 100℃ 이상의 열전처리 기술과 유사하며 기존의 연구사례를 볼 때, 입자크기 감소에는 영향을 주지 않으면서, 유기물을 가용화 시킬 수 있는 기술로 보고되고 있다. 특히 고온의 열전처리 시에는 Maillard 반응에 의한 난분해성의 물질이 생성될 가능성이 있으며, 혐기소화 분해도에 대해서는 유기물의 가용화를 통해 소화율을 향상시킨다는 보고와 반응 중 생성된 난분해성 물질로 인한 혐기미생물의 저해효과 등이 함께 보고되고 있다.

표 2-12. 축산분뇨 전처리 방법별 혐기소화에 미치는 인자들의 영향 (Carlsson et al., 2012)

전처리방법	초음파 처리	열 처리		마이크로파 처리	기계적 처리	화학적 처리 (+/열처리)			전기 분해 처리	습식 산화 처리	동결 처리
		(<100℃)	(>100℃)			오존/산화제	알칼리	산			
입자크기감소	+	0	0	na	0/+	na	0	na	na	na	na
유기물가용화	+	+	+	+	na	na	+	+/-	+	+	na
난분해성 물질생성	na	0	+	0	na	na	+	+	na	+	na
혐기적 분해도 향상	+	0	+/0/-	0	+	na	/+	+/0/-	+	+	na
유기물 손실	na	na	0/+	na	na	na	na	na	na	+	na

+ : 향상효과, 0 = 효과없음, - : 저해효과, +/- = 향상효과 또는 저해효과가 함께 보고 됨, 0/+ = 향상효과 또는 효과없음이 함께 보고됨, +/0/- = 향상효과 또는 저해효과 또는 효과없음이 함께 보고됨, na : 연구보고 사례가 없음.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 돈분의 열수분해 반응특성 평가

1. 열수분해 반응특성 평가

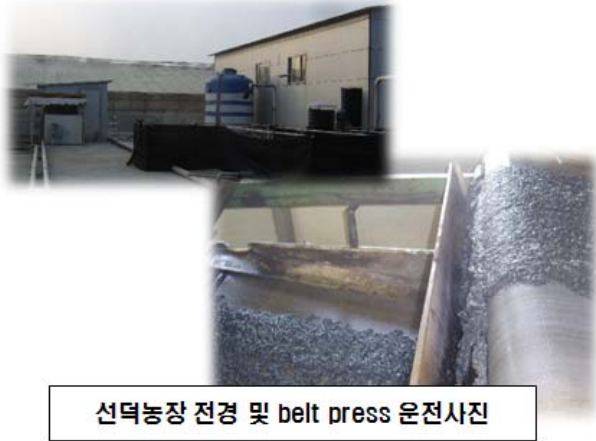
가. 돈분의 물리·화학적 특성 평가

(1) 대상시료 선정

본 연구에 사용된 돈분은 경기도 소재 슬러리 돈사 3곳을 선정하여 채취하였다. 3곳의 선정은 향후 개발 기술을 상용화하기 위해 다양한 조건의 돈분을 대상으로 적용성을 평가하기 위하여 돈분의 발생량과 대표적인 탈수방법 별로 선정하였다. 각 돈사의 돈분 발생량과 탈수방식을 표 3-1에 정리하였으며 돈사 전경 및 탈수기를 그림 3-1에 나타내었다. 각 돈사별 돈분은 밀폐용기에 채취하여 냉장 보관하여 본 연구에 사용하였다.

표 3-1. 대상시료로 선정된 슬러리 돈사별 돈분 발생량 및 탈수방법

구분	선덕농장	용수농장	성원목장
소재지	용인시 백암면	이천시 설성면	용인시 원삼면
돈분 발생량	10 ton/day	2 ton/day	0.5 ton/day
탈수방식	Belt press	Sieve screen + screw탈수	Decanter



선덕농장 전경 및 belt press 운전사진



용수농장 전경 및 screw 탈수기 운전사진

그림 3-1. 선덕농장 및 용수농장 전경 및 탈수기 운전 사진

(2) 대상시료 돈분의 걸보기 밀도 및 함수율

걸보기 밀도란 단위용적 당 중량을 말하는 것으로, 폐기물의 걸보기 밀도는 폐기물 관리체계에 있어서 수거 및 운반, 보관방법에 많은 영향을 미치는 중요한 물리적 성질로서 폐기물의 조성, 수분함량, 각 성분의 크기에 따라서 다르며, 또한 발생원과 계절에 따라 크게 변화한다. 그리고 처리시설의 설계용량 계산에도 중요한 인자로 사용되어 진다. 걸보기 밀도의 일반적인 측정방법은 분석대상 폐기물 시료를 미리 부피를 알고 있는 용기에 넣어 30cm 높이의 위치에서 3회 낙하시키고 부피가 감소하면 감소된 분량만큼 시료를 추가한다. 이 작업을 눈금이 감소하지 않을 때까지 반복하며, 걸보기 밀도는 다음의 식으로 산출한다.

$$\text{걸보기 밀도(kg/m}^3 \text{ 또는 ton/m}^3\text{)} = \text{시료중량/용기의 부피}$$

본 실험에서는 위 방법을 응용한 것으로 200ml 메스실린더에 100mL의 돈분 시료를 넣은 후, 5회 다지는 작업을 하여 줄어든 부피만큼 돈분 시료를 첨가하고, 부피변화가 감소하지 않을 때까지 반복하여 걸보기 밀도를 측정하여 위 식에 대입하여 산출하였다.

돈분의 걸보기 밀도를 측정한 결과 선덕농장은 950 kg/m²로 하폐수슬러지와 비슷한 걸보기 밀도를 나타내었다. 그러나 용수농장의 경우 선덕농장의 58%수준의 걸보기 밀도를 나타내었으며 성원목장은 선덕농장의 79%정도로 측정되었다. 이는 각각의 함수율측정결과와도 일치한다. 따라서 돈분 자체의 특성차이 보다는 각 돈분의 함수율에서 기인한 것으로 판단된다. 이러한 함수율 차이는 각 돈사별로 사용하는 응집제와 탈수방법이 다르기 때문이며 그림 2의 사진처럼 탈수방법에 따라서 육안으로도 개략적인 함수율 차이 확인이 가능하다.

표 3-2. 돈분의 겉보기 밀도 및 함수율 측정 결과

	선덕농장	용수농장	성원목장
겉보기 밀도 (kg/m ³)	950	550	750
함수율(%)	80.5	63.9	74.9



그림 3-2. 대상시료 돈분 사진

(2) 대상시료 돈분의 공업분석

공업분석은 본래 석탄의 연료특성을 개략적으로 파악하고자 분해증류(Destructive Distillation)에 의하여 유기물 수분과 휘발분, 고정탄소, 회분 등으로 대별하여 분석하는 방법이다. 고정탄소는 시료를 열분해/탄화 한 후 반응기내에 잔류하는 물질의 양에서 회분량을 제외한 것으로 탄소가 주성분인 촉(char)를 의미한다. 공업분석은 그림 3-3의 LECO Proximate Analyser (Medel : TGA-601)을 사용하였다. 표 3-3의 공업분석 결과를 살펴보면 돈분의 건조 전 결과는 수분함량이 가장 높고 휘발분, 회분, 고정탄소 순으로 나타났다. 건조 후의 공업분석 결과는 고체연료로의 특성에 영향을 미치는 가연분(휘발분+고정탄소)의 함량이 성원목장 86.82, 선덕농장 81.39, 용수농장이 76.73으로 나타났다. 용수농장이 다른 곳에 비해서 가연분의 함량이 낮고 회분이 높은 이유는 사료에 미생물을 혼합하여 소화효율을 높여 돈분의 발생량을 줄이고, 돈사의 악취제거 목적으로 미생물제제 사용하면서 돈분의 유기물이 함량이 전체적으로 감소한 것으로 추측된다. 그러나 모든 시료에서 가연분의 함량이 높고 회분의 함량보다 높은 특징을 나타내고 있으며 따라서 유기물함량이 높은 이유로 열수분해반응의 원료로 사용 가능할 것으로 판단된다.



그림 3-3. 공업분석기 사진

표 3-3. 돈분의 공업분석 결과

대상 시료	분석조건	수분(%)	휘발분(%)	회분(%)	고정탄소(%)
선덕농장	건조 전	79.90	14.91	3.25	1.94
	건조 후	1.90	68.56	16.71	12.83
용수농장	건조 전	66.74	22.36	6.50	4.40
	건조 후	2.16	62.38	21.12	14.35
성원목장	건조 전	74.65	18.25	3.13	3.96
	건조 후	0.95	68.50	12.24	18.32

(3) 대상시료 돈분의 원소분석

원소분석은 액체 또는 고체상태의 유기화합물, 유기금속화합물을 포함한 여러 가지 화합물들을 이루고 있는 원소(C, H, N, S, O)들의 정량분석에 이용된다. Dynamic Flash Combustion method에 의한 화합물내의 원소들을 각각 산화시켜 oven내의 column을 통과하면서 분리하여 TCD detector로 정량을 한다. 본 연구에는 LECO CHN-1000, CE instrument의 EA1110 장치를 이용하여 분석하였다. 표 3-4의 원소분석 결과 모든 돈분에서 탄소, 산소, 수소, 질소, 황의 순으로 많은 함량을 나타내었으며, 각 돈분별로 질소와 산소의 함량에서 차이가 나타났다. 공업분석의 결과와 비슷하게 용수농장의 돈분이 탄소함량이 낮고 산소함량이 높게 나타났다. 따라서 공업분석과 원소분석의 결과 건조 돈분의 연료로서의 가치 면에서는 용수농장이 가장 낮을 것으로 예상된다.

표 3-4. 돈분의 원소분석 결과 (dry solid base)

대상 시료	Carbon(%)	Hydrogen(%)	Nitrogen(%)	Oxygen(%)	Sulfur(%)
선덕농장	43.95	6.27	4.43	29.23	0.67
용수농장	39.40	5.53	1.83	37.53	0.35
성원목장	43.11	6.20	1.84	35.11	0.48



그림 3-4. 원소분석기(좌)와 발열량 측정장치(우)

(4) 대상시료 돈분의 발열량

발열량은 시료의 잠재 열량을 제시하는 것으로 폐기물 등의 피연소대상 물질이 완전 연소되어 이산화탄소와 수증기 또는 물 등을 생성하는 과정에서 발생하는 열의 양을 의미한다. 또한 발열량은 열분해/탄화 생산물의 연료로서의 가치를 간접적으로 파악하는데 필수적으로 필요한 자료이다. 본 연구에서는 LECO AC-300을 이용하여 분석하였다. 위의 공업분석, 원소분석의 결과와 동일하게 가연분의 함량과 탄소의 함량이 낮은 용수농장이 3,951 kcal/kg으로 가장 낮은 발열량을 나타내었다. 가연분(휘발분+고정탄소)과 탄소, 산소의 함량은 대상물질의 발열량에 가장 큰 영향을 주는 요소이며 함량의 증감은 곧 발열량의 증감으로 나타난다. 산소를 제외한 모든 요소의 함량은 증가할수록 발열량이 증가한다. 모든 돈분의 발열량이 3,500 kcal/kg 이상으로 열수분해 반응에 의하여 에너지 밀도를 높일 수 있을 것으로 예상된다.

표 3-5. 돈분의 발열량 결과 (dry solid base)

	선덕농장	용수농장	성원목장
발열량(kcal/kg)	4,721	3,951	4,151

나. 돈분의 열수분해 반응 특성 평가

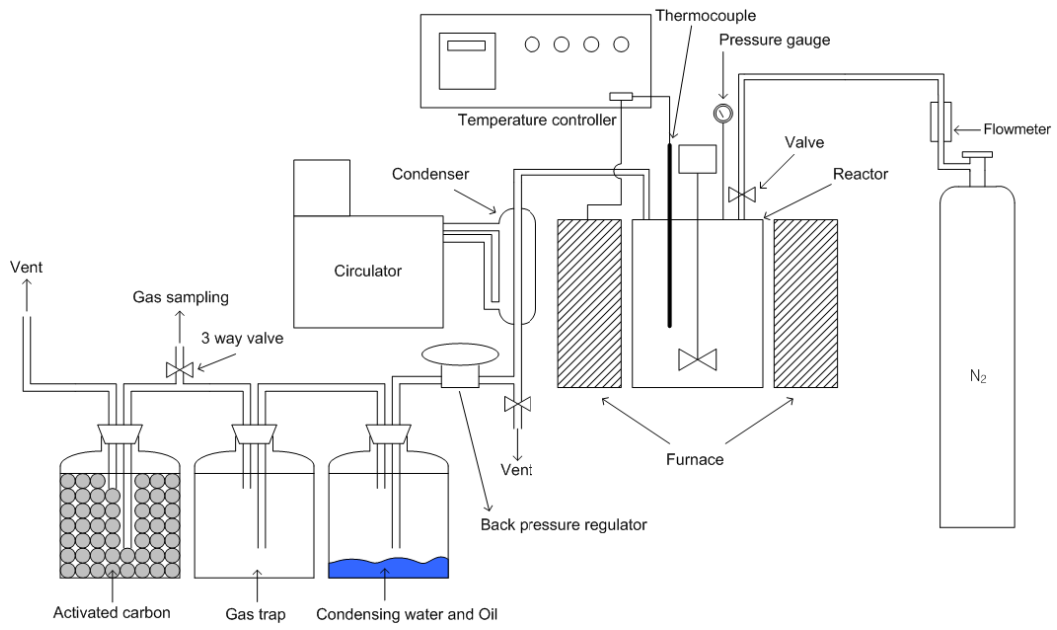
(1) 실험실 규모 반응기를 이용한 열수분해반응 실험방법

열수분해반응을 위한 회분식형태의 밀폐형 가온압력반응기(그림 3-5)는 제어부, 반응부, 응축부로 이루어져 있다. 제어부는 컴퓨터를 통해서 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 이내로 온도조절이 가능하고 프로그램을 통한 온도조절과 온도 및 압력에 대한 정보가 실시간으로 저장 가능하다. 반응부는 체적이 2L로 내부에 교반기가 설치되어 있어 반응물질의 균일성을 유지하도록 설계하였다. 온도는 전기히터를 이용하여 조절한다. 실험실 규모 회분식 열수분해 반응기의 제작 사양 및 세부 규격은 표 3-6에 정리하였다.

표 3-6. 반응기 제작 사양 및 세부 규격

Reactor	Capacity 2 L Dimensions : 112mm(ID) × 200mm(IL) Liner : HastelloyC-276, 316SS Pressure : Max. 100 bar
Heater	Electric heater : 2kw Max temperature : 300°C
Agitator	Magnetic drive Speed : Max. 1,750 rpm Pitched Blade Turbine
Accessory Equipment	Digital Tachometer DC Motor Controller Pressure Gauge, Indicator Temp. Controller Relief Valve

돈분의 열수분해 기초실험은 돈분 600 g을 정량하여 반응온도 170 ~ 270°C, 반응압력 0 ~ 60 bar, 반응시간 1 ~ 5 hr의 범위 내에서 변화를 주면서 각각의 인자가 돈분의 열수분해반응에 미치는 영향을 고체 및 액체생산물의 특성분석을 통해서 확인하였다.



(a) 실험실 규모 회분형 열수분해 반응기 개념도



(b) 실험실 규모 회분형 열수분해 반응기 사진

그림 6-5. 실험실 규모 회분형 열수분해 반응기 개념도 및 사진

돈분을 열수분해반응 실험과정은 그림 3-6과 같은 방법과 순서를 통해서 열수분해 반응 후

슬러리상의 반응생산물을 고액분리를 하고 고체생산물은 특성평가를 통한 고형연료로서의 이용 가능성을 평가하였고, 액체생산물은 특성평가와 혐기소화 적용성 평가를 진행하였다.

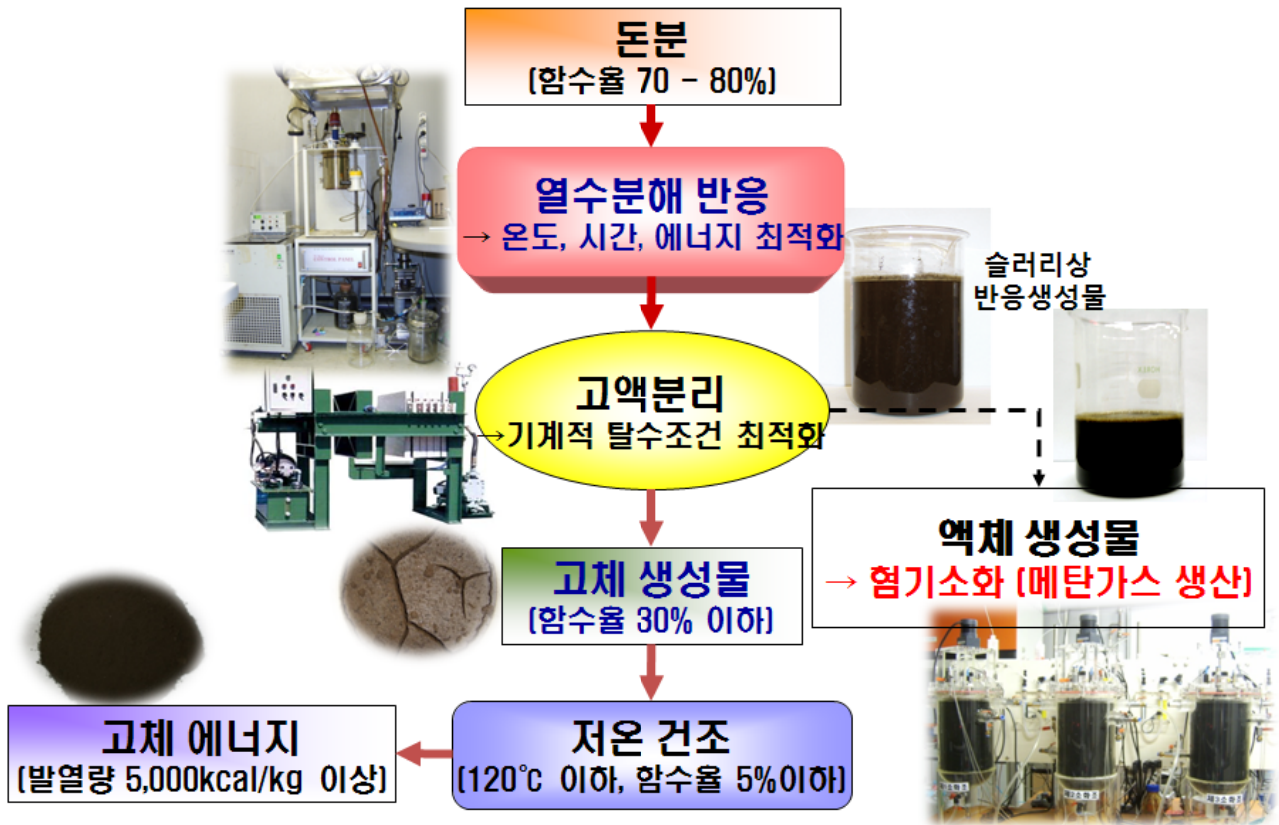


그림 3-6. 돈분의 열수분해 반응 실험 진행 과정 정리

열수분해반응 실험에서 반응압력은 별도의 외부 압력조정 없이 반응온도에 의하여 결정된다. 이는 밀폐조건에서 온도상승에 의하여 수분이 미량 증기화되어 포화수증기압력이 발생되기 때문이다. 또한 돈분의 열수분해반응 과정에서 물의 포화수증기압력보다 높은 압력이 형성됨을 관찰하였으며 (그림 7) 이는 돈분내 휘발물질이 미량 가스화되어 반응온도에서 팽창되기 때문으로 예상된다. 이러한 압력상승에 의하여 반응기 내부의 수분은 100°C 이상의 온도에서도 기화하지 않고 99%이상 열수(hot water)로 존재하며 생성된 열수에 의하여 가수분해와 열분해 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 이러한 열수분해반응에 의하여 돈분내 결합수의 분리, 유기물의 탄소화, 고형상 유기물의 용해화 등의 현상이 진행된다고 생각한다.

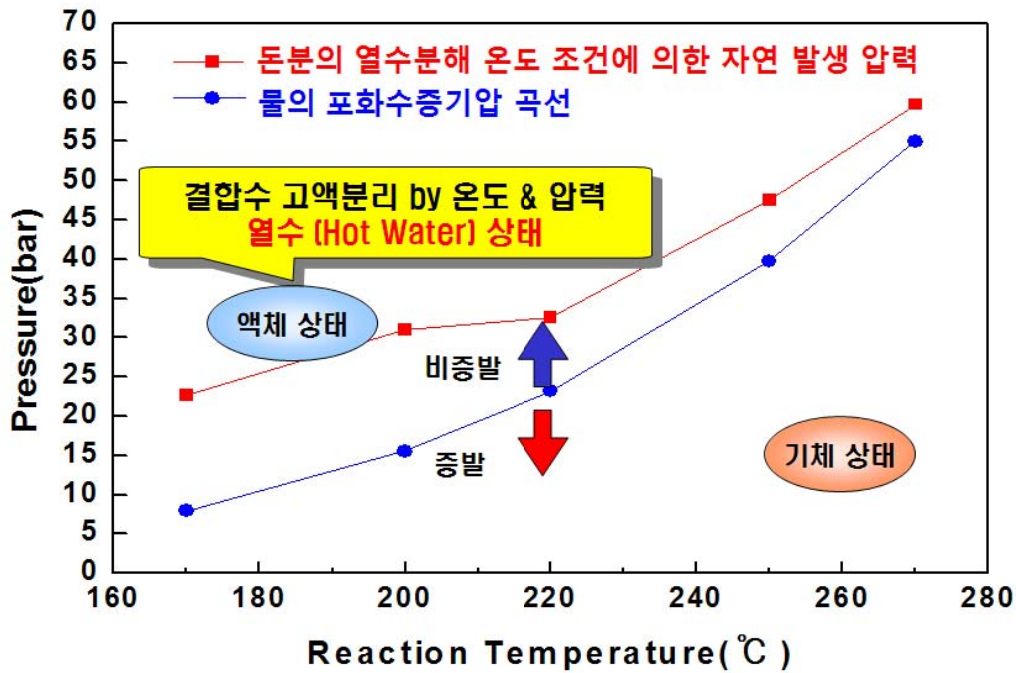


그림 3-7. 밀폐형 반응기에서 온도상승에 의한 순분과 물의 압력변화

(2) 순분의 열수분해 반응 조건별 특성연구

① 반응온도의 영향

순분의 열수분해 반응특성을 알아보기 위해서 반응온도별로 반응생산물의 특성을 분석하였다. 실험방법은 600 g의 순분을 이용하여 각 반응온도 조건에 도달 1시간과 온도유지 1시간을 외부 압력조절 없이 진행하였다. 열수분해 반응을 거치면 고히상의 순분이 슬러리 상태의 반응생산물로 전환된다. 따라서 슬러리 상태의 반응생산물을 이용하여 입도분석과 탈수능을 확인하고 기계적 탈수에 의한 고액분리를 수행하여 각각 고체 및 액체생산물의 물리 화학적 특성을 평가하였다. 우선 순분별로 열수분해 반응온도별 고체생산물의 특성을 살펴보았다. 표 7의 고체생산물의 공업분석결과를 살펴보면, 반응온도가 증가할수록 모든 순분에서 휘발분의 감소와 고정탄소의 증가를 확인 할 수 있다. 이러한 현상은 열수에 의한 유기물의 탄소화가 진행되며 일정 이상의 온도조건에서 반응온도와 비례하여 탄소화가 진행한다고 생각한다. 또한 용수농장과 성원목장의 순분은 고정탄소의 10%증가와 함께 휘발분이 40%대 감소로 증감의 폭이 크나 선덕농장은 고정탄소의 증가와 휘발분의 감소의 폭이 상대적으로 낮은 것을 확인 할 수 있었다. 이는 선덕농장 순분은 용수농장과 성원목장의 순분에 비해서 유기물 자체 함량이 높기 때문에 열수분해반응에 의한 탄소화의 진행이 상대적으로 낮게 분석되는 것으로 추측한다. 또한 반응온도에 의한 탄소화 속도의 경향성을 확인하기 위하여 그림 6-8에 반응온도별로 공업분석

결과에 의한 고정탄소/휘발분 ratio를 도식화 하였다. 그 결과 220℃ 이후 구간에서 모든 돈분의 고정탄소/휘발분 ratio가 급격히 증가함을 관찰하였으며 특히 용수농장 및 성원목장의 증가율이 높음을 확인하였다. 따라서 돈분의 열수분해반응에 의한 탄소화는 220℃부터 진행한다고 추정한다.

표 3-7. 대상 시료 돈분의 열수분해 반응온도별 고체생산물의 공업분석 결과

구분	반응온도 (℃)	수분(%)	휘발분(%)	회분(%)	고정탄소(%)
선덕농장	건조물	1.90	68.56	16.71	12.83
	170	0.66	67.27	18.75	13.33
	200	0.51	66.95	19.38	13.17
	220	0.38	64.90	20.75	13.96
	250	0.27	57.68	24.92	17.13
	270	1.50	58.25	24.06	16.20
용수농장	건조물	2.16	62.38	21.12	14.35
	170	1.10	54.51	26.66	17.72
	200	1.52	52.80	28.08	17.59
	220	1.21	52.59	28.06	18.14
	250	0.67	47.98	29.92	21.43
	270	0.81	44.96	30.67	23.56
성원목장	건조물	0.95	68.50	12.24	18.32
	170	1.05	59.51	16.85	22.60
	200	1.58	58.90	15.22	24.30
	220	2.23	57.00	15.95	24.82
	250	1.53	49.15	17.07	32.25
	270	1.76	46.34	18.53	33.37

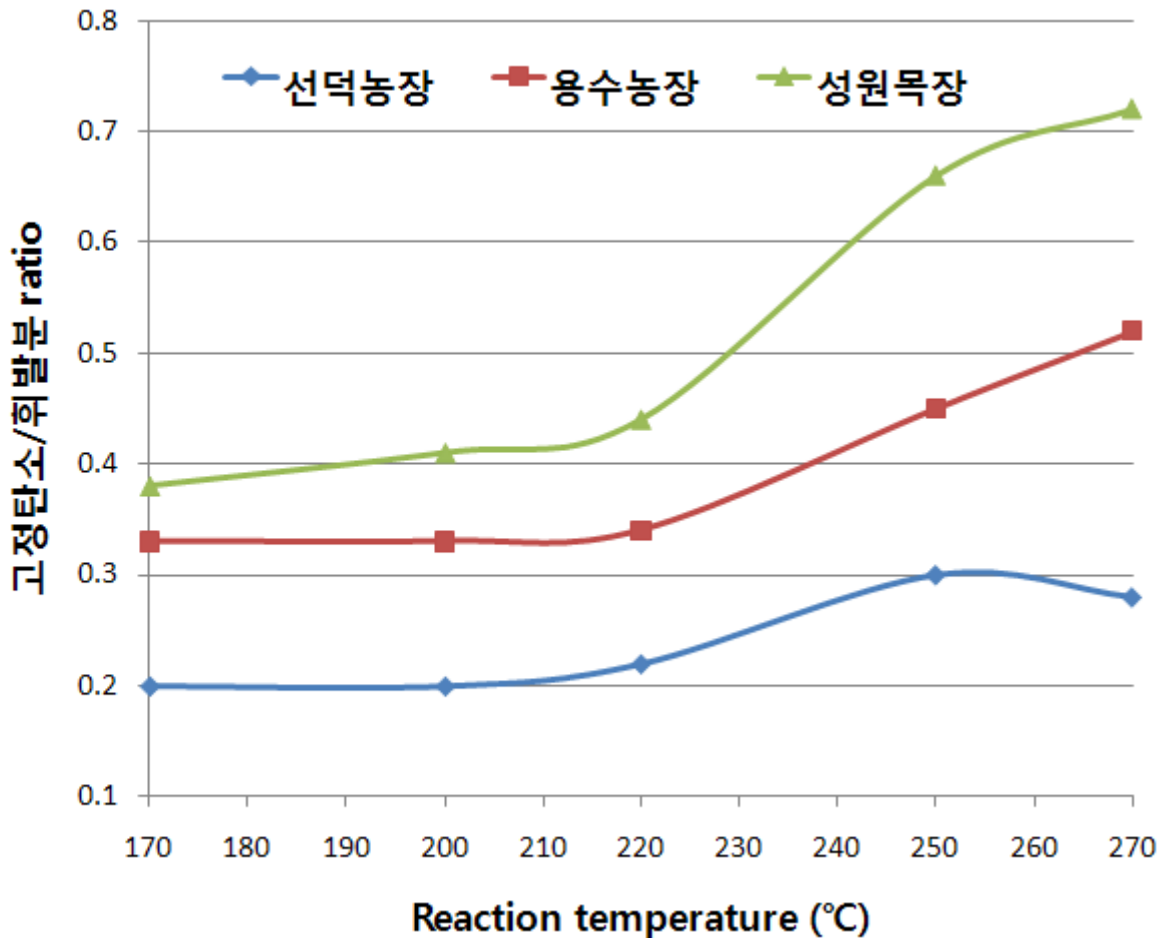


그림 3-8. 대상 시료 돈분의 열수분해 반응온도별 고정탄소/휘발분 변화 (by 공업분석)

표 3-8의 열수분해 반응온도별 고체생산물의 원소분석결과를 살펴보면 모든 돈분에서 탄소 함량의 증가와 산소함량의 감소를 확인 할 수 있다. 산소함량의 감소는 열수분해 온도구간이 일반적인 유기성 물질의 열분해과정에서 수분 및 결합수분, CO₂ 분리와 탈산, 탈황 구간으로서 고형물의 표면산소를 포함한 산소관능기들이 분해되는 현상에서 기인된다고 할 수 있다. 또한 탄소함량의 증가는 산소함량의 감소에 의하여 상대적으로 증가할 수 있으며 이러한 탄소의 증가와 산소의 감소는 고체생산물의 단위 발열량을 증가시키고 궁극적으로 고체연료로서의 에너지밀도 높게 된다. 또한 그림 9에 반응온도별로 원소분석결과에 의한 탄소/산소 ratio를 도식화 하였다. 그 결과 220°C 이후 구간에서 성원목장 및 용수농장 돈분의 고정탄소/휘발분 ratio가 급격히 증가함을 관찰하였으며 선덕농장 돈분의 경우는 170 - 270°C 온도구간 전반에 걸쳐 직선형의 증가관계가 있음을 확인하였다. 그리고 그림 3-8의 공업분석결과에 의한 고정탄소/휘발분 ratio 결과와 유사한 경향성이 있으며 반응온도 220°C 부근에서 고정탄소/휘발분 ratio와 탄소/산소 ratio가 급격히 증가하는 공통점을 관찰 할 수 있다. 따라서 220°C 이후 조건에서 돈분 내 유기물의 탄소화가 빠르게 진행한다고 예측 할 수 있다.

표 3-8. 대상 시료 돈분의 열수분해 반응온도별 고체생산물의 원소분석 결과

구분	반응온도 (℃)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	S(%)
선덕농장	건조물	43.95	6.27	4.43	29.23	0.67
	170	45.42	6.10	4.01	26.77	0.00
	200	49.38	6.34	4.22	24.05	0.00
	220	52.72	6.45	4.08	20.62	0.00
	250	53.24	6.06	3.95	17.06	0.00
	270	54.77	6.06	4.46	15.53	0.00
용수농장	건조물	39.40	5.53	1.83	37.53	0.35
	170	41.60	4.68	2.97	21.35	0.43
	200	45.07	5.05	3.05	20.88	0.42
	220	47.07	5.29	2.99	21.87	0.40
	250	48.38	5.05	3.17	16.20	0.41
	270	50.56	5.00	3.32	13.44	0.40
성원목장	건조물	43.11	6.20	1.84	35.11	0.48
	170	45.35	5.34	3.56	29.63	0.65
	200	48.83	5.16	3.39	23.32	0.58
	220	49.40	5.46	3.45	24.20	0.66
	250	54.05	5.25	4.28	16.71	0.48
	270	58.23	5.40	4.66	13.56	0.95

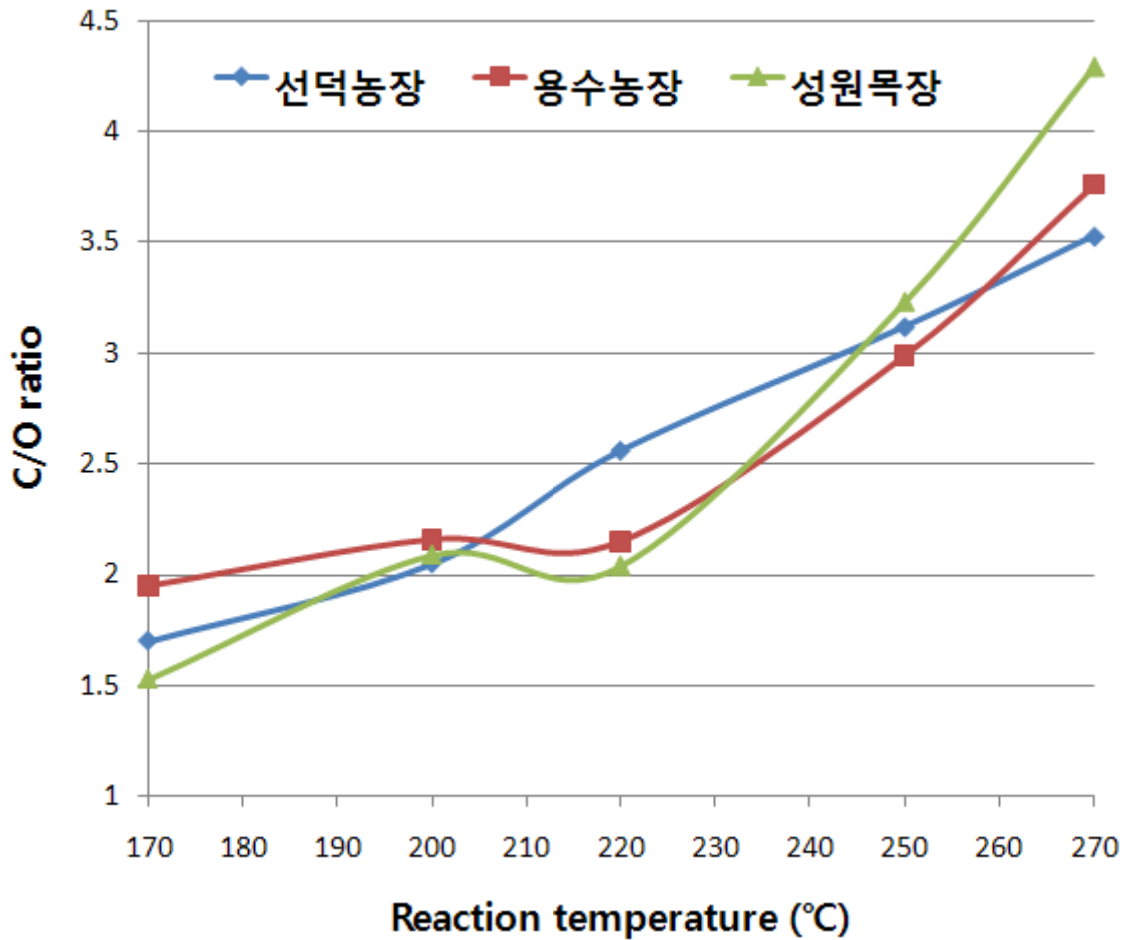


그림 3-9. 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 탄소/산소 변화 (by 원소분석)

그림 3-10 ~ 12는 각각 돈분의 열수분해 반응온도별 고체생산물의 발열량과 고체생산물의 수득율을 나타내었다. 앞의 원소분석결과에서 언급한 것처럼 반응온도가 증가할수록 고체생산물에 함유된 탄소함량이 증가와 산소함량의 감소에 의하여 실제 측정된 단위 발열량이 모두 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 고형분에 함유된 유기물이 분해되면서 일부 액체상으로 용해되기 때문에 고체생산물의 수득율은 반응온도가 증가할수록 감소된다. 또한 돈분의 종류에 따라 다소의 차이가 있으나 반응온도 210 - 230°C 영역에서 고체생산물의 수득율과 고체생산물의 단위 발열량이 교차되는 구간을 확인하였다. 반응온도 210 - 230°C 영역의 교차지점에서 고체생산물의 수득율은 약 65 - 70% 수준이며 반응온도 250°C에서는 55 - 60% 수준으로 감소하였다. 반응온도 210 - 230°C 영역에서 고체생산물의 수득율과 고체생산물의 단위 발열량이 교차되는 지점이 발생하는 현상은 공업분석과 원소분석결과 휘발분과 산소함량이 급격히 감소하고 고정탄소와 탄소함량이 급격히 증가하는 반응온도 구간과 상당부분 일치하였다.

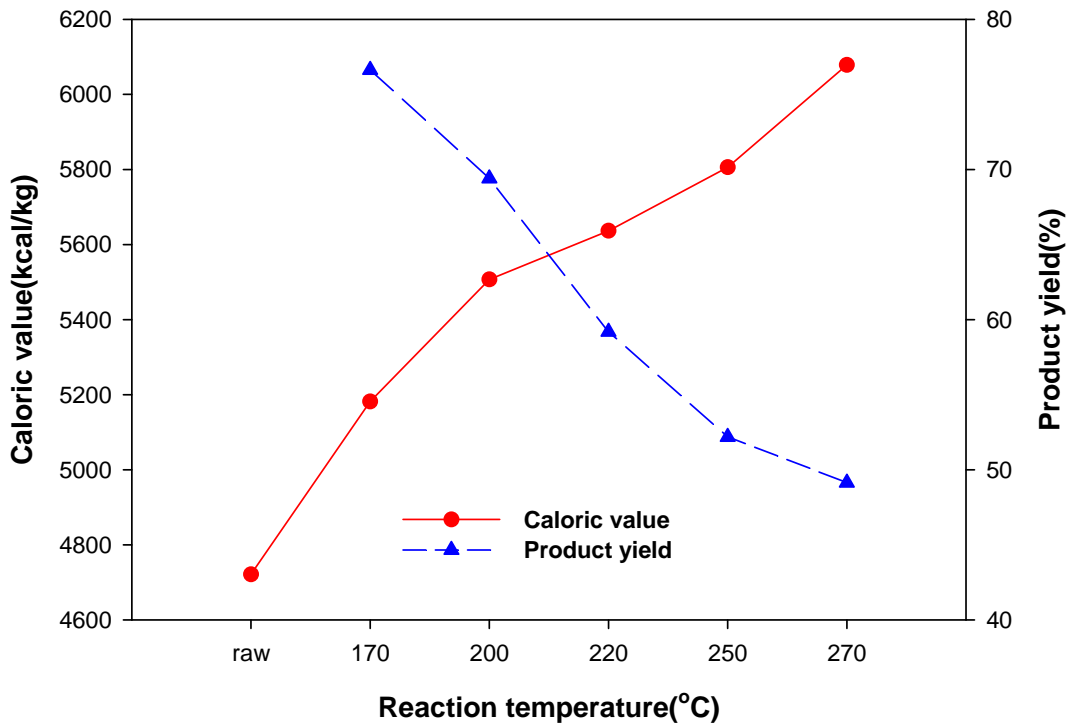


그림 3-10. 선덕농장 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 발열량과 수득율 결과

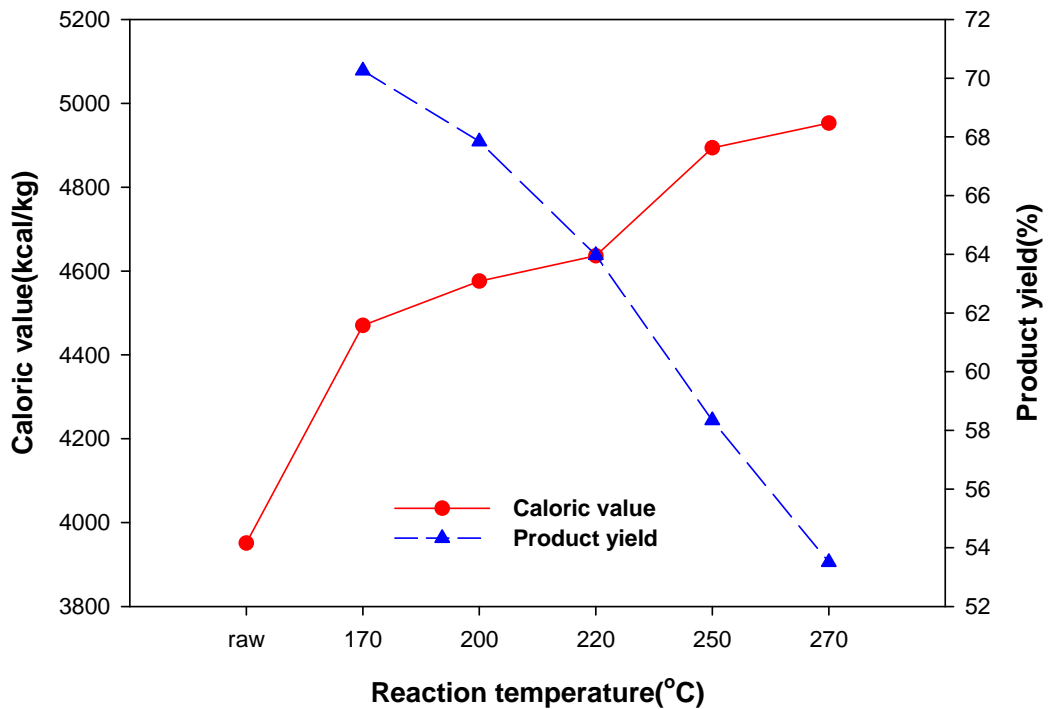


그림 3-11. 용수목장 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 발열량과 수득율 결과

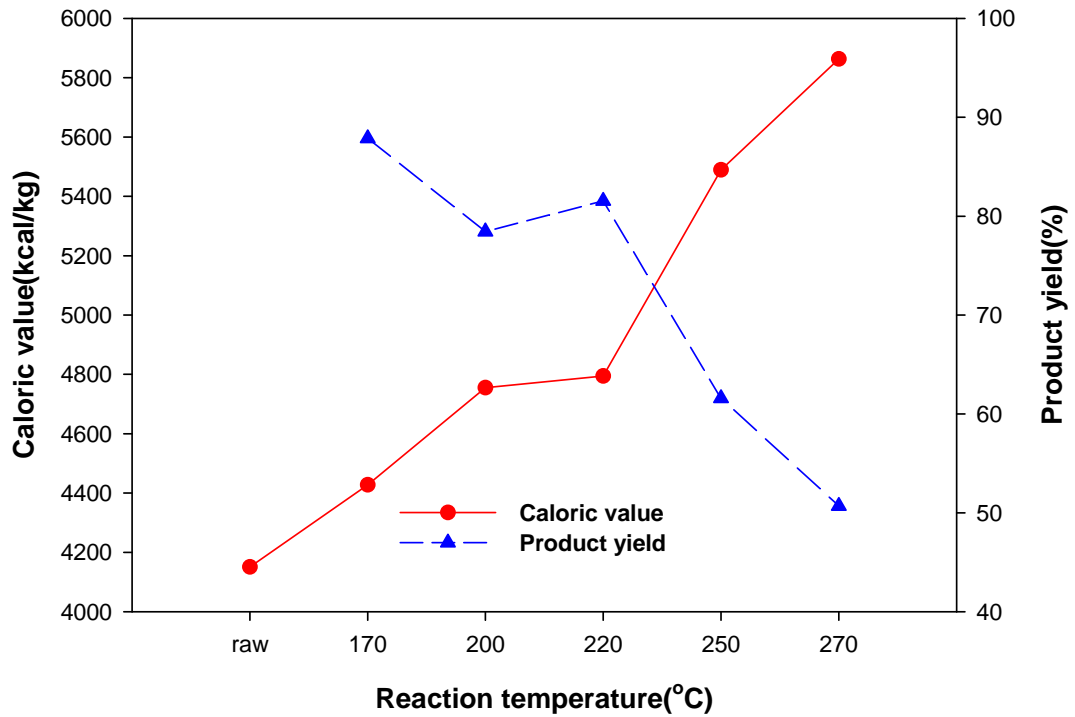


그림 3-12. 성원목장 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 발열량과 수득율 결과

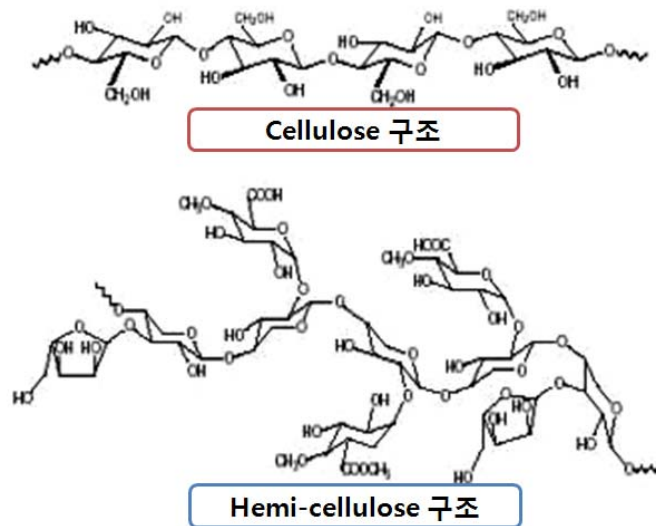


그림 3-13. cellulose와 hemi-cellulose의 구조

열수분해반응 온도별 고체생산물의 FT-IR 분석을 통하여 화학적변화를 관찰하였으며 그 결과를 그림 3-14 ~ 16에 각 돈사별로 구분하여 반응온도별로 나타내었다. 돈사별로 사용하는 사료의 성분이 다소 차이가 있을 수 있으나 FT-IR study는 돼지의 주 사료가 초분류임을 고려하여 cellulose의 열분해에 의한 IR peak의 관능기 조사자료를 참고하였다 (표 3-9). 초분류의

주성분인 cellulose와 hemi-cellulose은 그림 3-13과 같이 glucose 고분자체와 그 구조가 유사하기 때문에 열수분해에 의하여 저분자화됨을 예상할 때 열수분해반응 온도가 높아짐에 따라 3,375 cm⁻¹의 intermolecular O의 peak가 감소함을 확인하였다. 또한 열수분해 반응온도가 증가함에 따라 1,605 cm⁻¹와 1,034 cm⁻¹의 peak가 증가하는 것을 관찰하였으며 이는 고체생산물 내부의 유기물이 방향족화합물화되는 것으로 판단된다. 방향족화합물화 현상은 단위 발열량증가와 관련이 있으며 고체에너지로서의 가치를 높일수 있으나 생분해도를 저해시키는 원인이 되기도 한다. 따라서 액체생산물에 방향족화합물의 용존이 최소화 될 수 있는 열수분해반응조건을 확보하는 것이 필요하다. 이를 확인하기 위하여 액체생산물에 대한 FT-IR study를 추가적으로 진행하였으며 그 결과는 액체생산물의 특성평가결과에서 언급하겠다.

표 3-9. cellulose에서의 FT-IR 주요 관능기 정리

wavelength (cm ⁻¹)	Functional group information in cellulose
3375	O(3)H O(5) intramolecular in cellulose
2924	Symmetric CH2 valence vibration
2850	Symmetric CH2 valence vibration
1605	Aromatic skeletal vibrations plus C¼O stretch; S >G;
1454	Asymmetric C-H bending from methoxyl group
1034	Aromatic C-H in plane deformation, G >S; plus C-O deformation in primary alcohols; plus C¼O stretch (unconj.)

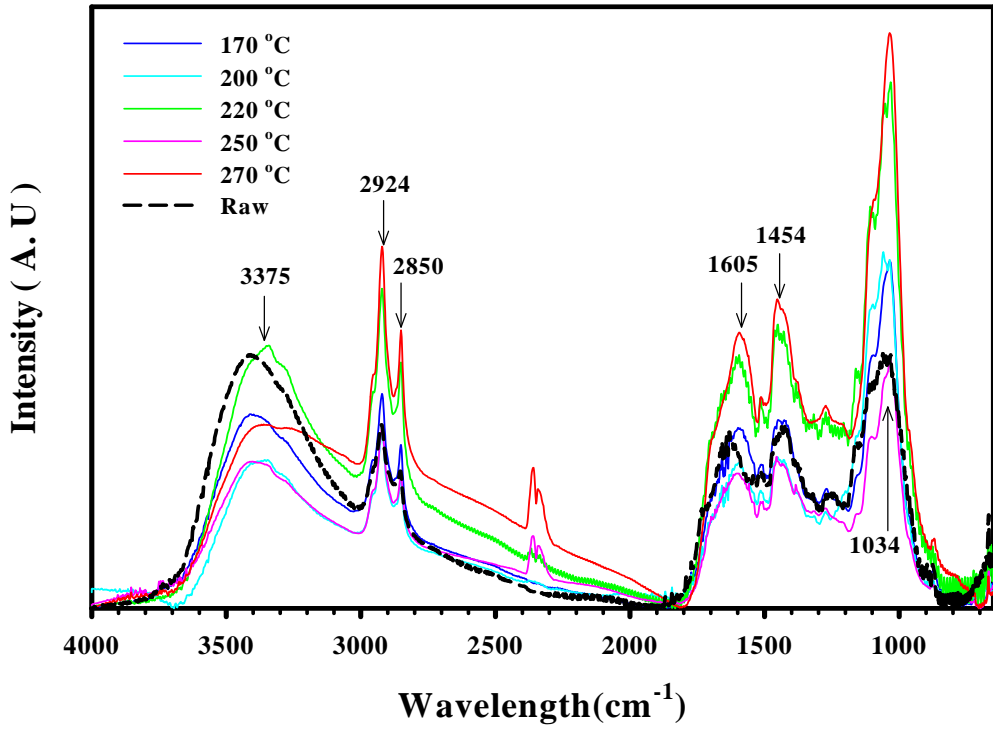


그림 3-14. 용수농장 열수분해 고체생산물의 FT-IR peak 변화

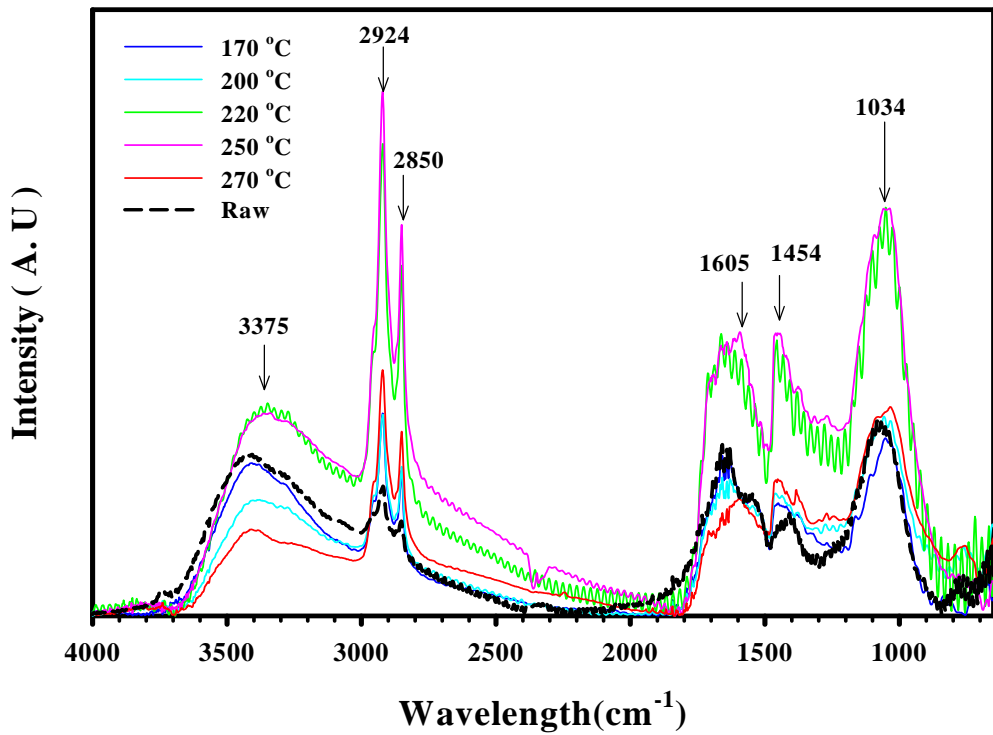


그림 3-15. 선덕농장 열수분해 고체생산물의 FT-IR peak 변화

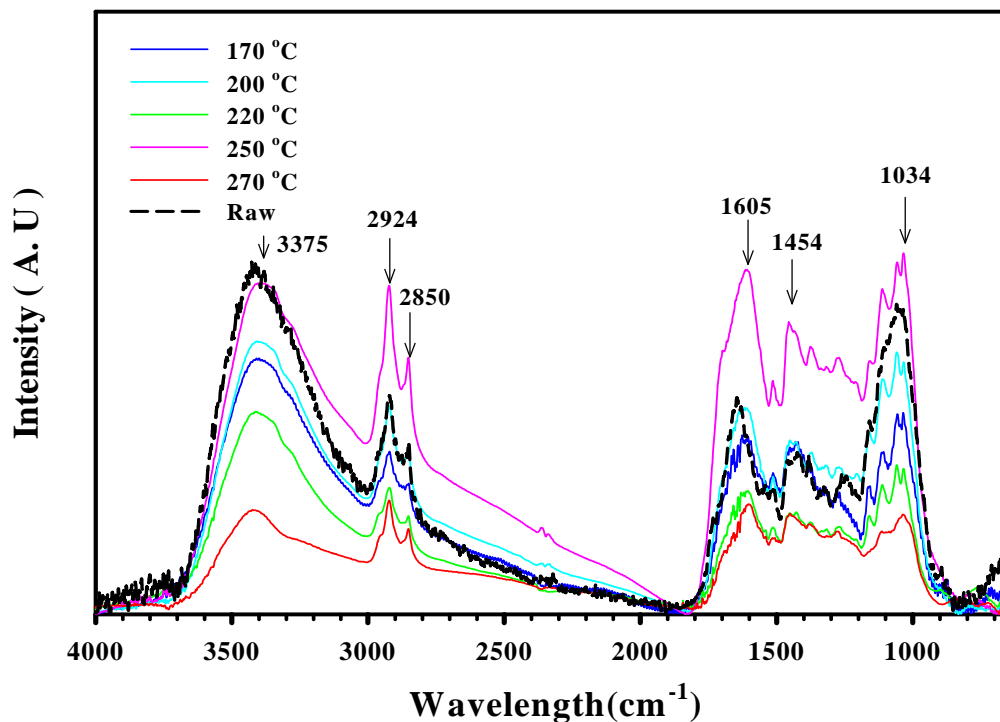


그림 3-16. 성원목장 열수분해 고체생산물의 FT-IR peak 변화

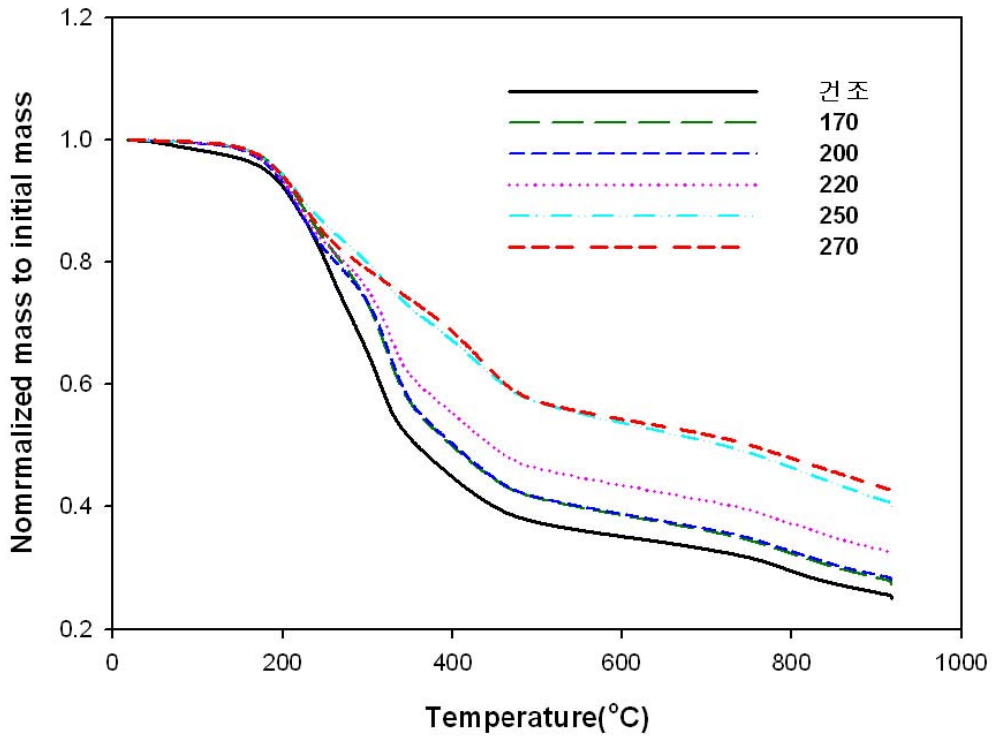
대상 시료 돈분의 열수분해 반응온도별 고체생산물에 대한 연료로서의 활용가치를 평가하기 위하여 열중량 분석을 수행하였다. 열중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer: TGA, Chan TG-2121)를 사용하여 비등온 실험(non-isothermal experimental)조건에서 승온속도를 5°C/min으로 상온에서 900°C까지 승온시키면서 중량의 감소변화를 모니터링하였다. 시료는 약 6~8mg 정도 사용하였으며, 운반기체로는 질소를 사용하여 유량을 50 ml/min으로 조절하였다.

열중량분석의 결과를 그림 3-17 ~ 19에 표현하였으며 온도에 따른 중량감소변화값과 해당 온도에서의 중량변화속도로 미분하여(미분 열중량분석, Derivative thermogravimetry : DTG) 정리하였다. 3개의 열수분해반응 고체생산물 모두 유사한 열분해특성을 보이며 크게 3개의 주된 분해구간을 확인하였다. 건조 돈분의 경우 130°C이하의 구간에서 5%이내의 중량감소를 나타내었다. 건조 돈분으로 수분이 없는 상태에서 이 온도구간의 중량감소는 저분자의 휘발분이 낮은 온도에서 쉽게 분해되어 휘발되는 것으로 판단된다. 그러나 열수분해를 거친 고체생산물은 이미 170°C이상의 온도로 열처리가 된 것으로 이 구간에서의 중량 감소는 미비하였다. 고체생산물의 주된 열분해 구간은 200~350°C로 가장 많은 40~50%의 중량감소 보이고 있으며 돈분의 시료별로 유기물에 대한 열적 특성에서는 큰 차이가 없음을 확인하였다. 또한 열수분해 반응온

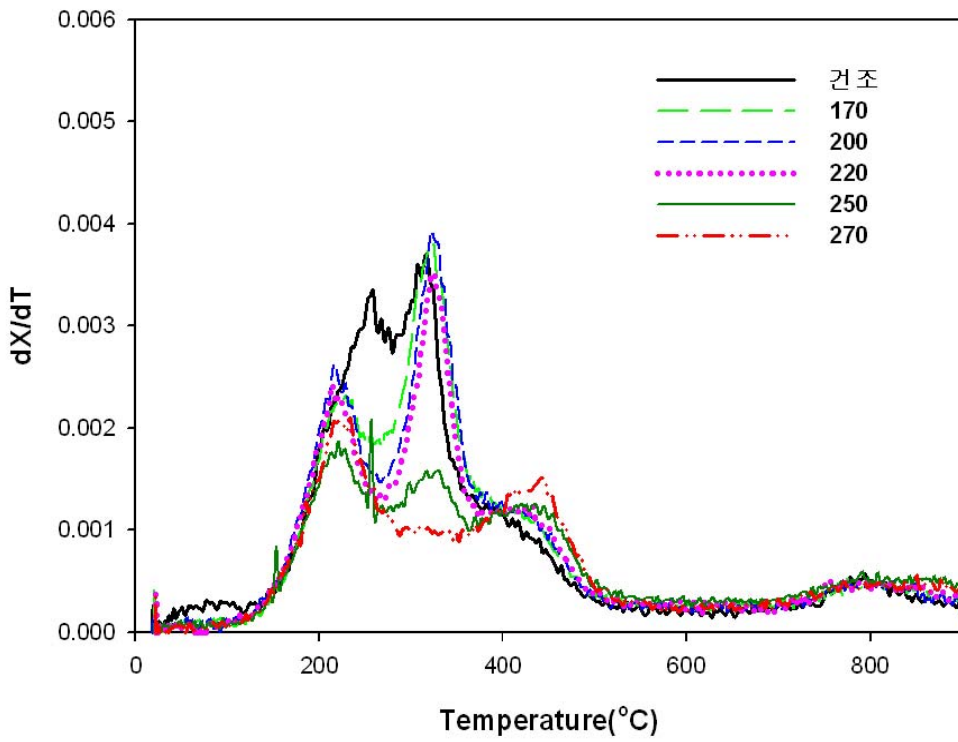
도가 증가할수록 마지막 분해구간인 400 ~ 550°C의 중량감소가 증가 하는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 건조 돈분에서는 확인되지 않는 구간으로 열수분해과정에서 탄소화 유사반응으로 열적으로 안정한 물질로 변환된 것으로 판단된다. 이것은 앞의 공업분석결과에서도 반응온도가 증가할수록 고정탄소가 증가하는 결과와 유사하다. 고체연료의 가치평가 중에서 발열량 확보와 더불어 고정탄소의 확보는 고체연료의 보관 및 활용에 있어 중요한 항목이다. 휘발분이 많아 낮은 온도구간에서 열분해될 경우 보관시 자연발화의 문제가 대두되며 활용시 불완전연소의 원인이 되기도 한다. 따라서 열수분해반응에 의한 고체생산물은 고체연료로서의 안정적인 활용면에서 가치가 높을 것으로 기대한다.

상기의 실험 및 분석결과를 통해서 돈분 열수분해 고체생산물의 연료로서의 우수한 가치를 확인하였다. 특히 돈분 건조물보다 첨가제 없이 열수분해반응만으로 단위발열량이 증가한 결과로부터 에너지 밀도를 높일 수 있음을 확인하였다.

그리고 에너지 밀도 향상뿐 아니라 총열량 확보 개념에서의 단위발열량 증가와 함께 고체생산물의 수득율과 열수분해반응 소비에너지를 고려한 최적 반응온도를 결정해야 한다. 따라서 최적의 반응조건은 고체연료로의 가치를 증가시키는 조건만으로는 결정할 수 없으며 본 연구는 고체연료로서의 가치뿐만 아니라 액체생산물의 혐기소화를 통한 바이오가스 생산 증대도 목표로 하고 있기 때문에 종합적인 판단이 필요하다. 따라서 최적 조건은 액체생산물의 특성분석 결과와 함께 고려하여 결정해야 한다.

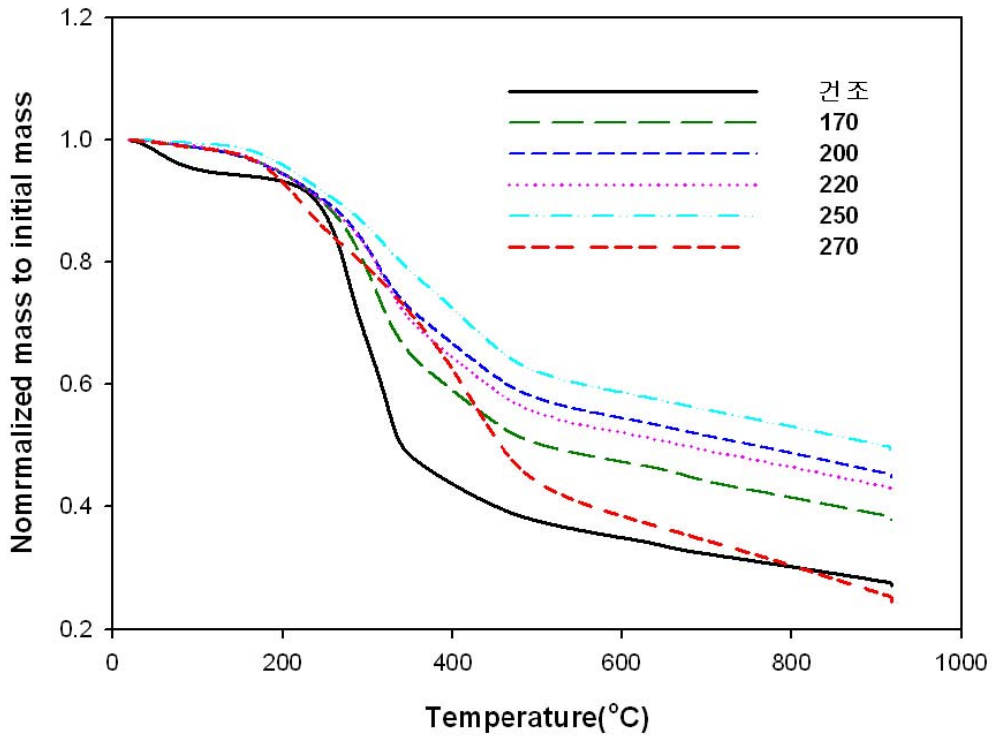


(a) TGA

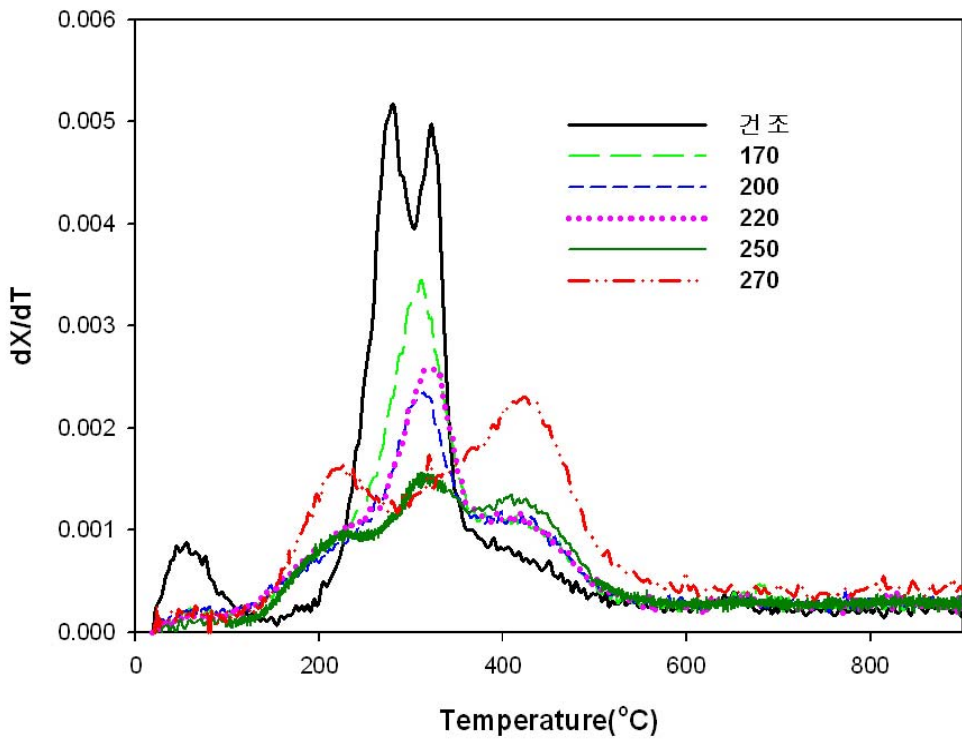


(b) DTG

그림 3-17. 선덕농장 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 TGA와 DTG 결과

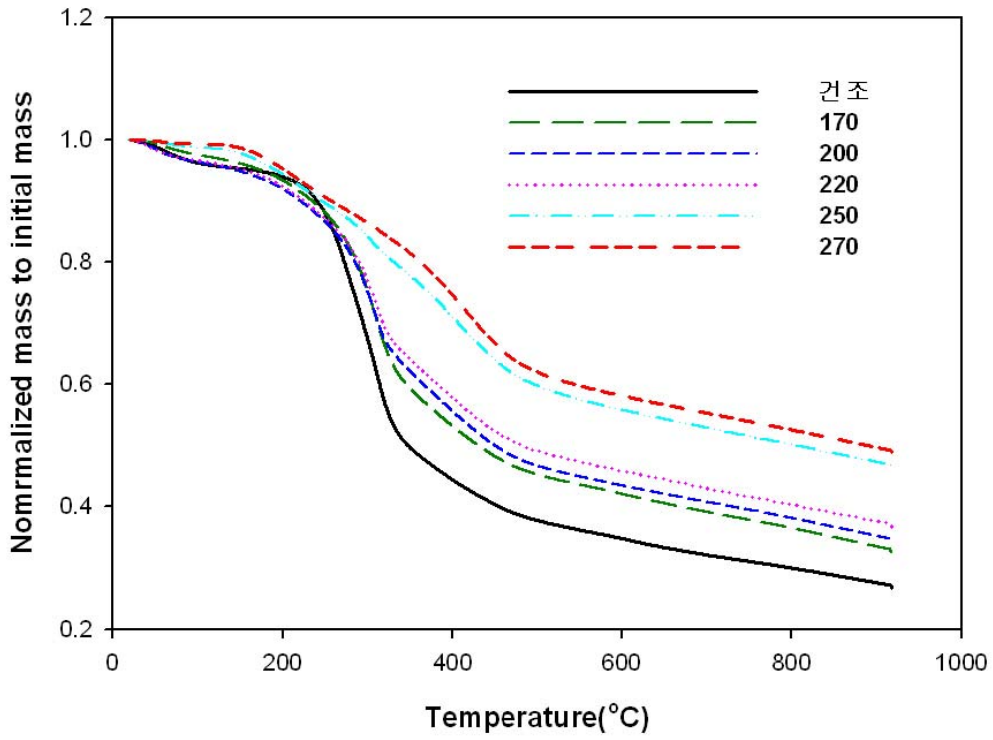


(a) TGA

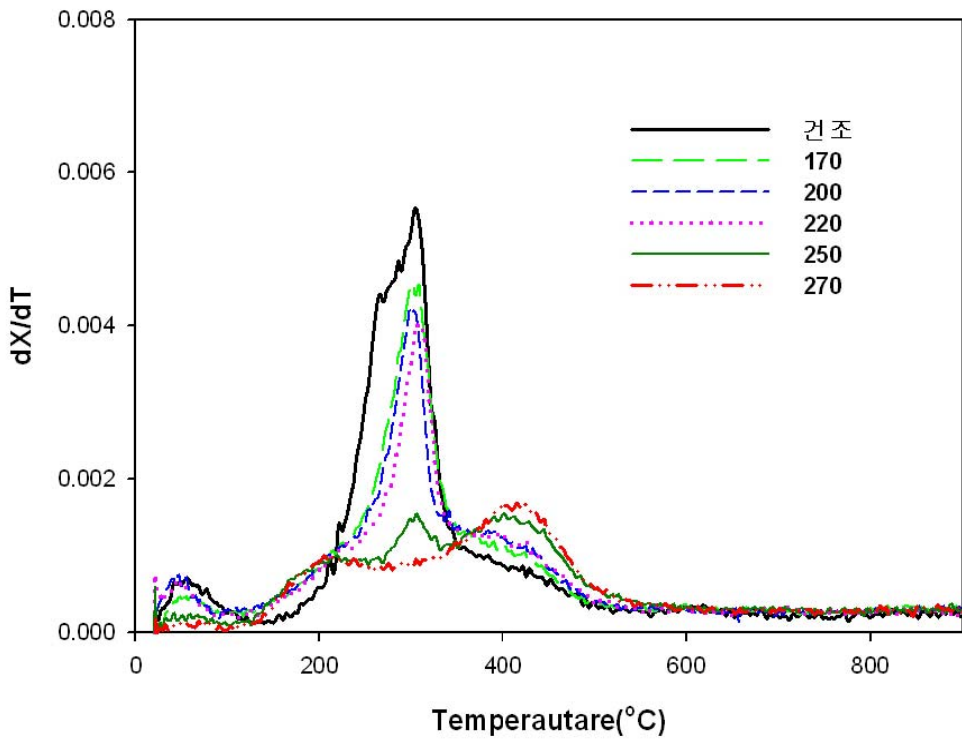


(b) DTG

그림 3-18. 용수농장 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 TGA와 DTG 결과



(a) TGA



(b) DTG

그림 3-19. 성원목장 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 TGA와 DTG 결과

돈분의 열수분해반응 최적화에서 고체생산물의 연료로서의 가치향상과 더불어 중요한 인자는 기계적인 탈수가 가능한 수준의 슬러리를 생산하는 반응조건이다. 이는 돈분에 함유된 결합수를 열수분해반응에 의하여 자유수로 전환시켜 고체생산물과 액체생산물을 쉽게 분리함에 목적이 있다. 따라서 열수분해 반응온도와 시간을 최적화시킴에 있어 탈수능력향상은 매우 중요한 인자라 할 수 있다.

이를 확인하기 위하여 열수분해 반응 온도별로 생산된 슬러리에 대하여 입도분석을 수행하였으며 그 결과를 그림 3-20 ~ 21에 표현하였다. 입도분석은 측정시간이 짧고, 간편한 조작으로 널리 이용되는 광산란 입도분석법을 이용한 Mastersizer 2000 (Malvern Instrument, England)를 사용하여 분석을 실시하였다. 그림 20의 선덕농장 입도분석 결과를 살펴보면 열수분해 반응온도가 증가할수록 평균입경과 유효입경이 현저히 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 돈분 자체의 입도는 100 ~ 1000 μ m 구간에서 넓은 영역으로 분포하나 열수분해 반응온도가 증가할수록 반응물의 입도는 10 ~ 100 μ m 구간으로 수렴하여 균질해짐을 확인하였다. 또한 270 $^{\circ}$ C에서는 0.1 ~ 1 μ m 구간의 미세입자가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 열수분해 과정을 거치면서 돈분의 유기물이 분해되어 입도의 분포가 작아지면서 균일해지는 것을 확인 하였다. 그림 21의 용수농장 입도분석 결과는 선덕농장 결과보다 입도크기 감소가 미비하였다. 이러한 현상은 용수농장 돈분 함수율이 비교적 낮기 때문에 170 $^{\circ}$ C의 열수분해 온도조건에서 가수분해가 충분히 일어나지 않아서 점도가 증가하여 입자들의 응집이 일어나기 때문으로 추정된다. 또 다른 추정은 용수농장 돈분은 다른 2곳의 돈분보다 유기물의 함량이 가장 낮고 회분 함량이 높아서 열수분해의 반응으로 유기물의 분해에 의한 입도변화가 상대적으로 적은 것으로 생각된다. 궁극적으로 열수분해 반응온도가 증가함에 따라 입도크기가 작아지는 결과를 근거로 생성 슬러리의 고액분리 능력이 향상됨을 확인 하였다.

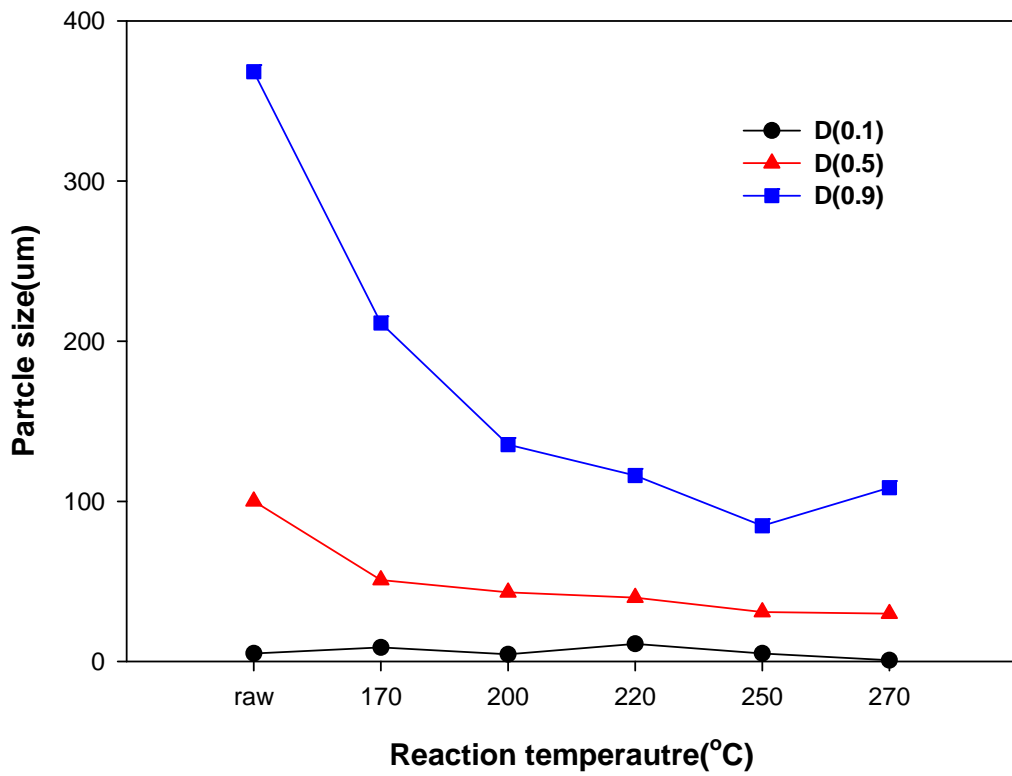
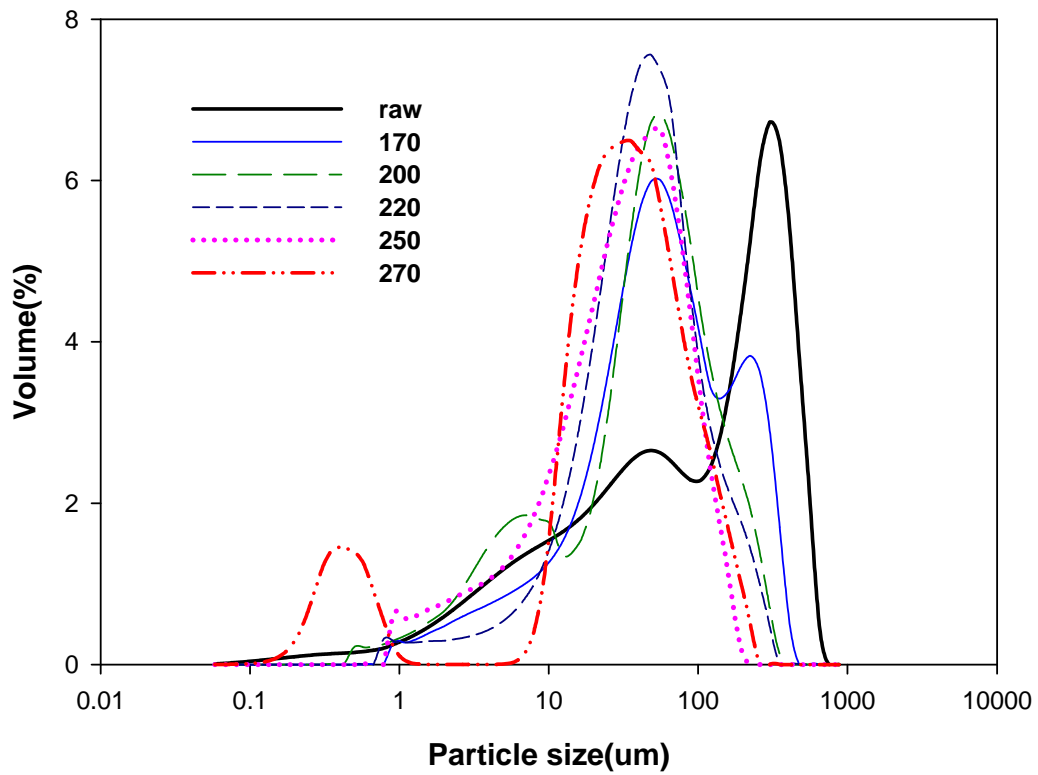


그림 3-20. 선덕농장 돈분 열수분해 반응온도별 반응물 입도분석 결과

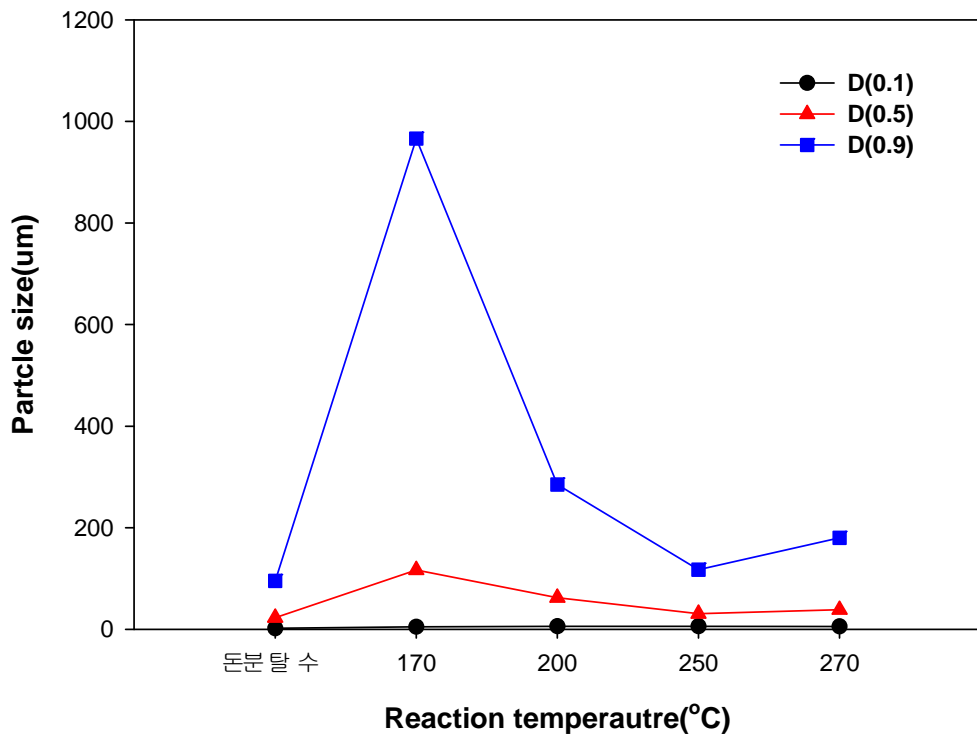
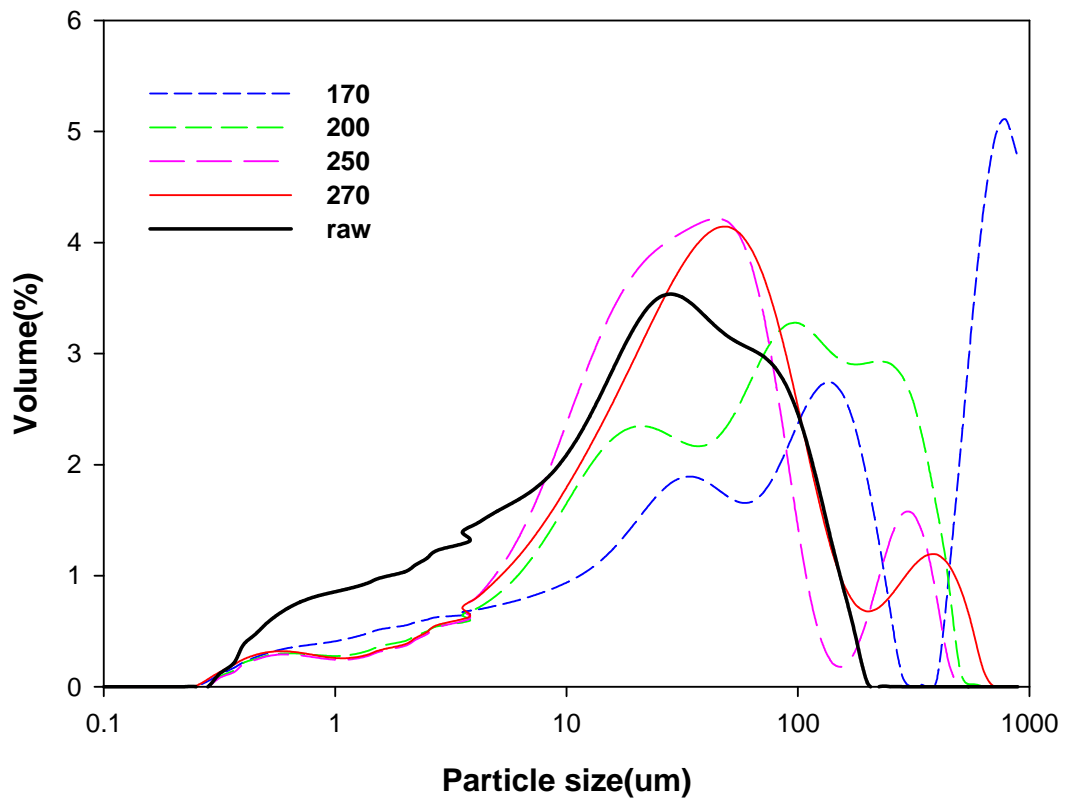


그림 3-21. 용수농장 돈분 열수분해 반응온도별 반응물 입도분석 결과

입도분석결과 보완 및 탈수능력 예측을 위하여 열수분해 반응온도별 액체생산물의 점도를 측정하여 표 3-10에 표현하였다.

표 3-10. 돈분 열수분해 반응온도별 액체생산물 점도분석 결과

	열수분해 반응온도(°C)	점도(cP) at 25°C
증류수	-	0.89
선덕농장	170	1.55
	200	1.61
	220	1.61
	250	1.61
	270	1.60
용수농장	170	1.40
	200	1.42
	220	1.44
	250	1.52
	270	1.55
성원목장	170	1.41
	200	1.46
	220	1.54
	250	1.61
	270	1.67

표 3-10에서 열수분해 반응온도별 액체생산물의 점도는 열수분해 반응온도와 비례적으로 다소 증가하나 탈수능력에 영향을 줄 만큼 큰 변화는 없었으며 물과의 점도차이 또한 매우 미비하여 탈수능력에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 예상된다. 열수분해 반응온도와 비례적으로 다소 증가하는 원인은 고형상의 유기물이 용해되는 현상에서 기인되는 것으로 판단되며 이는 앞서 설명한 고체생산물의 수득률이 반응온도가 높아질수록 감소하는 현상과 연관 지어 생각할 수 있다.

열수분해 반응생산물의 탈수능력 평가를 위하여 본 연구에서는 탈수능력 지표인 CST(Capillary Suction Time)를 사용하였다. CST는 원래 여과성을 측정하기 위하여 제작된 장치지만, 측정이 매우 간단하고 신속하여 많이 사용된다. 측정시 허용 오차는 약 6~10%의 범위이며, CST 측정값이 낮을수록 탈수능력이 개선되었다고 할 수 있다. CST는 탈수의 거동은 알 수 없으므로 동일한 조건에서의 상대적 탈수 특성을 알 수 있는 지표이다. 그림 22의 CST장치를 이용하여 약 5ml의 시료를 넣었을 때 수분이 filter paper(Whatman 17CHR)를 통과하여 test head에 접촉되는 시간을 측정한다. 즉, 일정거리(1cm)의 여과지를 시료의 수분이 모세관현상에

의해서 이동되어 가는 속도를 시간(sec)으로 나타낸 지표이다.

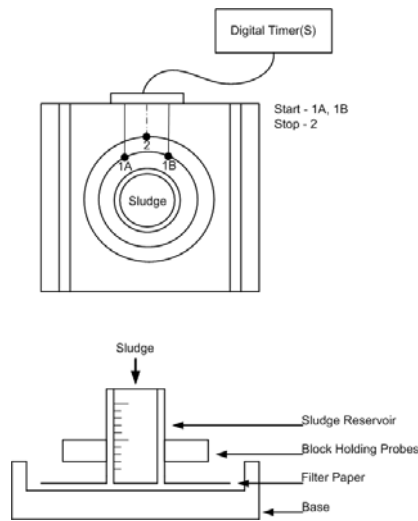


그림 3-22. CST(Capillary Suction Time) 측정 장치

표 3-11. 열수분해 반응온도별 CST에 의한 탈수능력 평가 결과

열수분해 반응 온도(°C)	CST (sec)
170	∞ (측정불가)
200	
220	
250	31.87
270	20.37

표 3-11의 결과에서 열수분해 반응온도 220°C 이하 조건에서는 탈수가 이루어 지지 않았으며 250°C 이상에서는 탈수능력이 향상됨을 확인하였다. 따라서 본 실험 결과를 바탕으로 열수분해 반응온도 250°C 조건 생산된 슬러리를 실험실 규모 filter press를 이용하여 직접적인 탈수능력을 확인하였다. 실험실 규모 filter press의 압입은 10 bar로 운전하였으며 여과포는 입도측정 결과를 반영하여 평균 기공 1 μ m를 선정하였다. 열수분해 반응온도 250°C 조건 생산된 슬러리의 TS는 58.23 g/L이며 이때 VS는 50.29%로 측정되었다. 운전시간은 각각 30, 60, 90 min으로 조절하여 고액분리 후 고형물의 함수율을 측정하여 탈수능력을 비교 평가하였다. 실험실 규모 filter press운전을 통한 고액분리과정을 그림 23에 표현하였으며 탈수능력 평가결과를 표 12에 나타내었다.



그림 3-23. 실험실 규모 filter press와 열수분해 반응생성물의 고액분리 과정

표 3-12. 실험실 규모 filter press 운전에 의한 탈수능력 평가 결과

탈수시간 (min)	0	30	60	90
함수율 (%)	94	45	39	30

탈수능력 평가 결과 함수율 30% 수준까지 우수한 고액분리결과를 확보하였다. 함수율 30%는 초기 함수율을 80%라고 가정시 수분 90%를 분리한 결과이다. 고액 분리 후 액체생산물의 $SCOD_{Cr}$ 는 72,000 mg/L이었으며 $SCOD/TCOD = 0.98$ 로 액체생산물에 함유된 유기물은 98% 이상이 용해된 유기물로 존재함을 확인하였다.

따라서 열수분해 반응온도는 고체생산물의 단위발열량과 수율만을 고려할 경우 앞서 연구 결과에서 제시된 220°C로 생각할 수 있으나 고액분리능력까지 고려해야 하므로 250°C가 합당할 것으로 판단하였다. 또한 액체생산물의 혐기소화효율까지 고려하여 최적반응온도를 설정하는 것이 궁극적으로 감량화, 고체연료화, 혐기소화 효율 향상이라는 공통분모를 만족시키는 결과라고 판단된다.

열수분해 반응 온도에 따른 액체 생산물의 생분해도를 확인하기 위하여 BOD/COD ratio 변화를 그림 3-24에 나타내었다. 돈분의 열수분해 반응온도별 BOD/COD ratio를 확인한 결과 용수농장과 선덕농장의 경우 약 0.5의 값을 나타내었으며, 성원목장의 경우 반응온도가 증가할수록 약간 감소하는 경향을 나타내다가 270°C에서는 약 0.7의 값을 나타내었다. 용수농장과 선덕농장의 경우 열수분해반응 액체 생산물에 대한 생분해도는 큰 차이가 없었으며 단지 성원목장의 경우 열수분해반응도가 증가하면서 생분해도가 서서히 감소하다가 270°C에서 다시 증가하는 특이한 경향성이 관찰되었다.

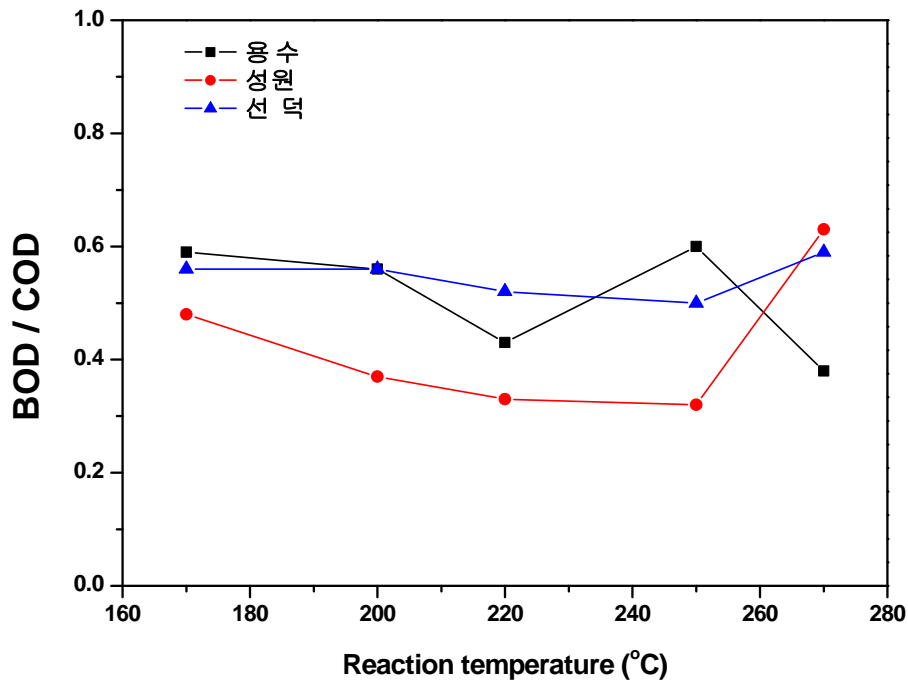


그림 3-24. 반응온도에 따른 BOD / COD ratio 변화

반응온도에 의한 열수분해 액체생산물의 화학적 특성변화를 평가위하여 액체 시료에 대한 FT-IR study를 수행하였다. 액체 생산물은 대부분 물로 존재하므로 FT-IR 분석 후 물피크를 제거하여 특징적인 유기물 피크만 선별하는 방법을 이용하였다. 액체생산물에 대한 FT-IR결과는 그림 3-25 ~ 27에 나타내었다. 액체생산물의 FT-IR분석 결과 열수분해 반응온도에 따른 용해된 유기물의 화학적 특성 변화는 미비하였다. 액체생산물의 고유 특성 피크에 물피크를 제거하자 1,440-1,335 cm^{-1} 와 1,650-1,550 cm^{-1} 만이 분리되었다. 이 영역은 aliphatic carboxylic group의 특징이 강하기 때문에 액체생산물중 유기산이 다량 함유되어 있을 것으로 예상된다. 실제로 HPLC를 이용하여 액체생산물의 acetic acid 농도를 측정된 결과 4,000 - 5,000 mg/L 수준으로 검량되었다. 또한 고체생산물 FT-IR study결과에서는 열수분해 반응온도가 높아짐에 따라 방향족화합물화가 관찰되었으나 액체생산물의 FT-IR study결과 1,605 cm^{-1} 와 1,034 cm^{-1} 의 영역에서 peak의 검출이 없는 것으로 미루어 방향족화합물이 액체생산물로 용해되는 양은 미비한 것으로 판단된다.

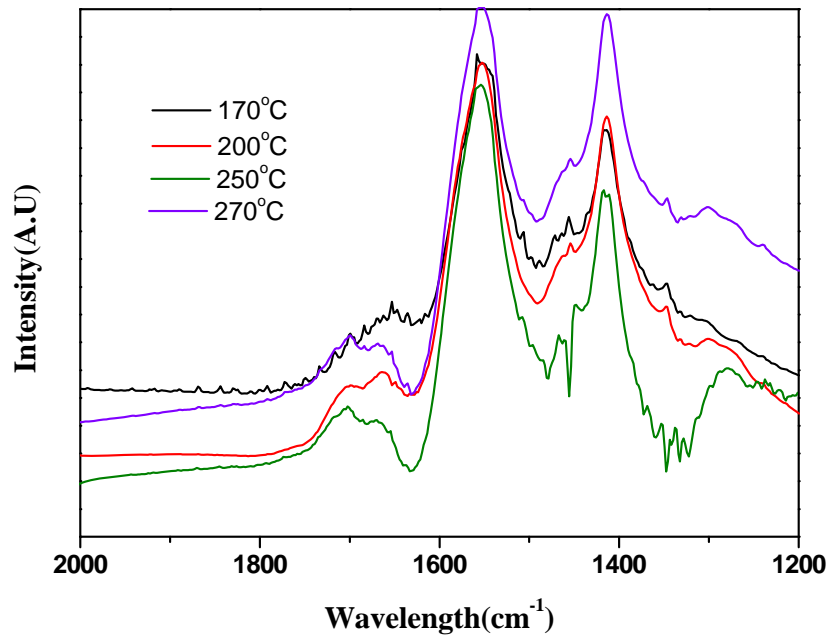


그림 3-25. 용수농장 열수분해 액체생산물의 FT-IR peak 변화

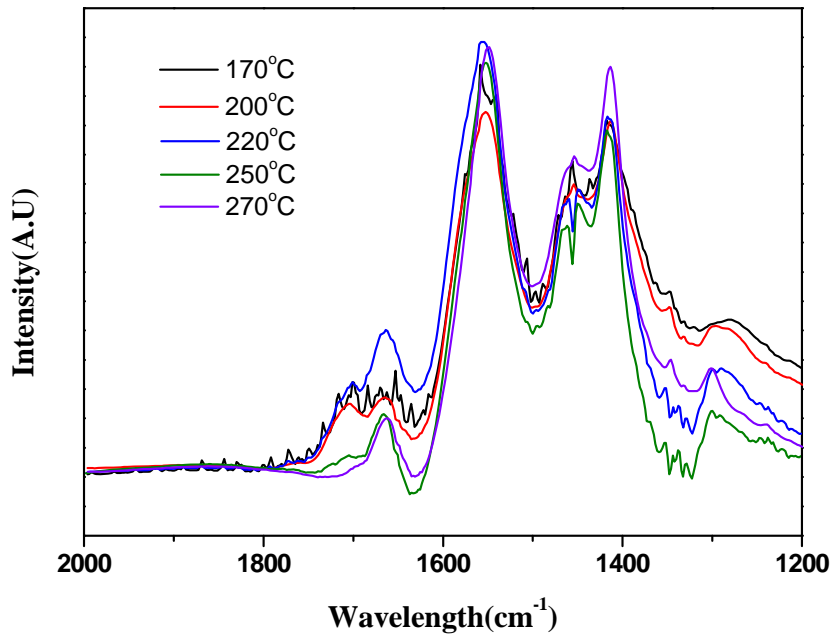


그림 3-26. 선덕농장 열수분해 액체생산물의 FT-IR peak 변화

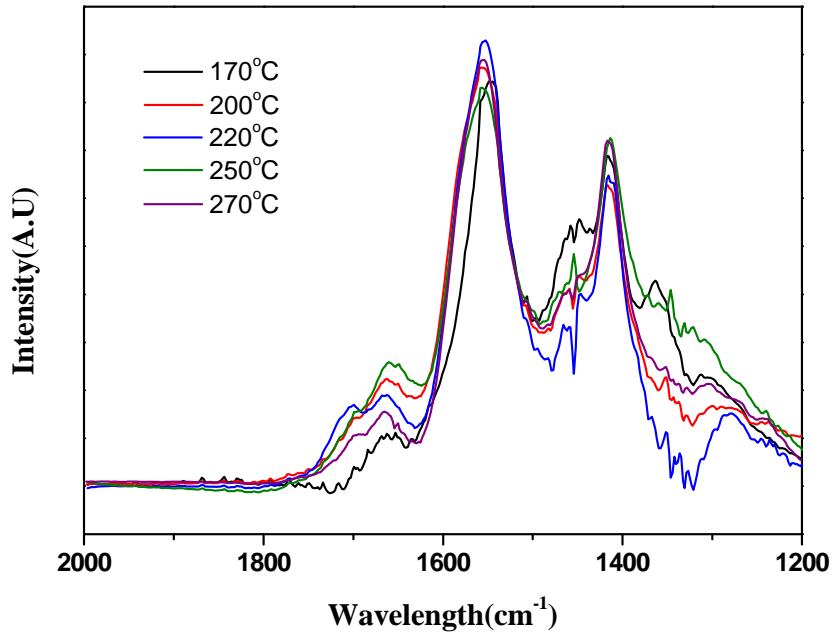
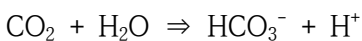


그림 3-27. 성원목장 열수분해 액체생산물의 FT-IR peak 변화

그림 3-28에는 돈분의 열수분해 후 발생하는 액체 생산물에 대하여 pH와 알칼리도를 나타내었다. 알칼리도는 수중에 존재하는 수소이온H⁺을 중화시키기 위하여 반응할 수 있는 이온의 총량을 말한다. 유발하는 주요물질로는 수산화물OH⁻, 중탄산염(HCO₃⁻), 탄산염(CO₃²⁻) 등이 있다. 일반적으로 자연수의 경우 중탄산염(HCO₃⁻)에 의한 알칼리도측정이 보편적이다. 산을 중화시킬수 있는 능력을 측정·정량화한 다음 CaCO₃로 환산하여 mg/L as CaCO₃로 표시한다. 농장별로 pH를 조사한 결과 반응온도별로 약산성 영역인 5.0 ~ 6.0 범위를 갖는 것을 확인하였으며, 알칼리도는 선덕농장의 경우 반응온도 170°C에서 약 4,000 mg/L as CaCO₃ 값을 보이다가 반응온도가 높아질수록 증가하다가 270°C에서 최고 값인 약 9,500 mg/L as CaCO₃를 나타내었다. 용수농장과 성원농장의 pH가 점차적으로 감소하는 것은 열수분해 반응시 유기물이 분해되어 이산화탄소(CO₂)가 발생하여 액체 속으로 녹아들어가게 되면 산성을 띄게 되는 것으로 판단된다. 여기서 발생하는 HCO₃⁻는 탄산기로서 산성을 나타내며, 이는 알칼리도를 유발하는 주요물질이기도 하다.



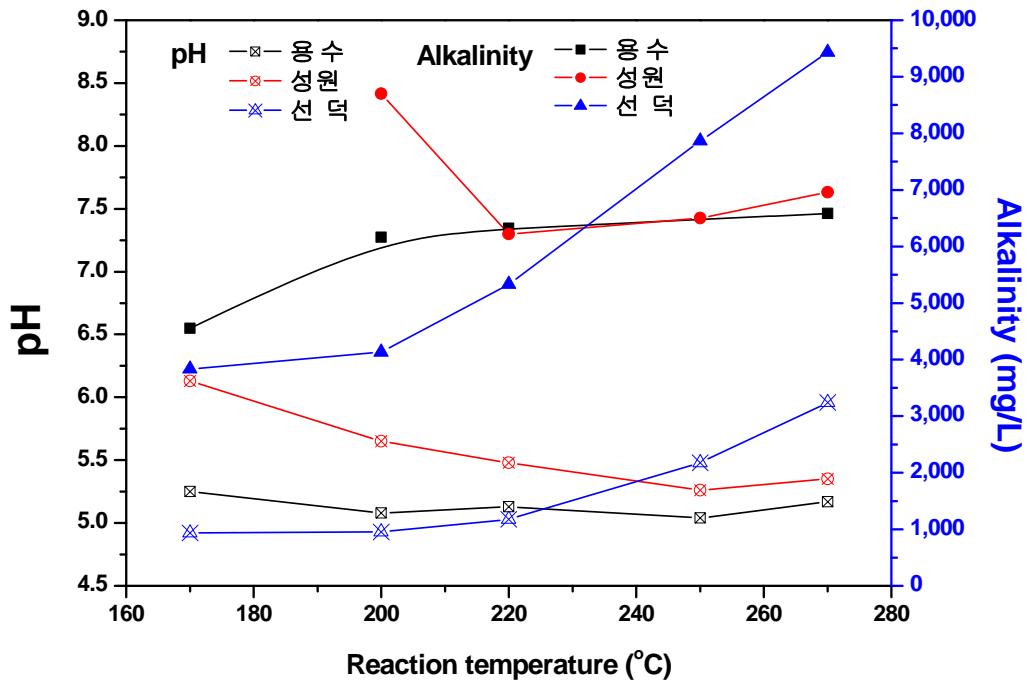


그림 3-28. 반응온도에 따른 pH 및 알칼리도 변화

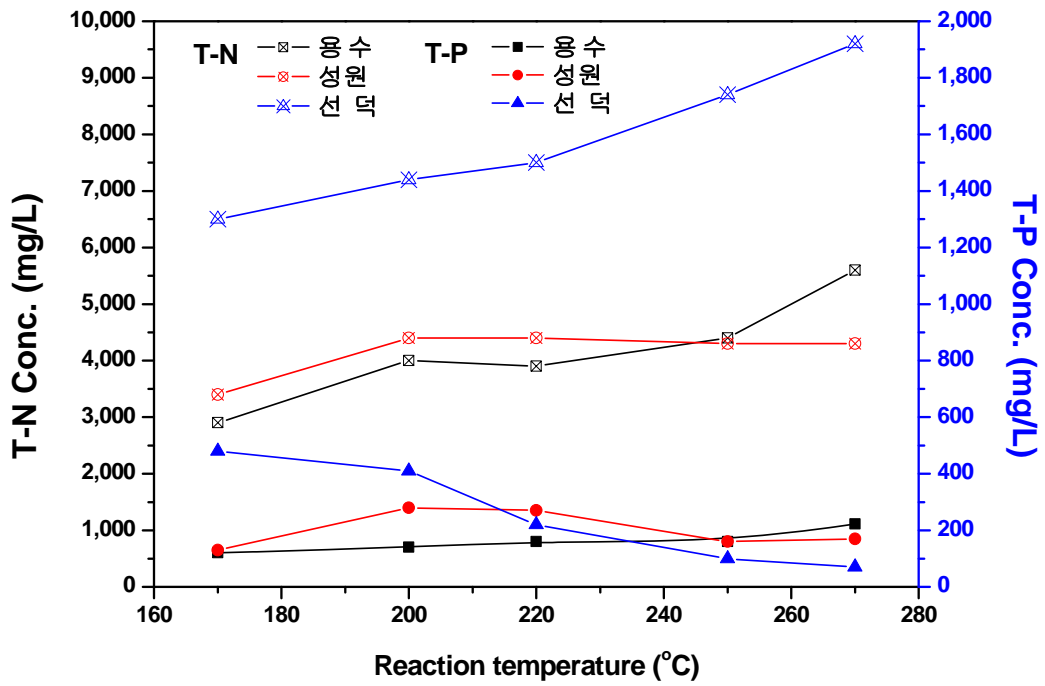


그림 3-29. 반응온도에 따른 T-N, T-P 변화

질소와 인에 의한 수질오염은 부영양화(eutrophication)에 의한 오염이며, 공장 등에서 배출하여 발생하는 화학적 오염인 공업물질폐수오염과는 또 다른 종류의 오염이다. 호수, 연안 해역, 하천 등의 정체된 수역에 오염된 유기물질(질소, 인)이 과도하게 유입되어 발생하게 되며, 부영양화의 물질로는 암모니아, 아질산염, 질산염, 유기질소화합물, 무기인산염, 유기인산염, 규산염 등이 있다. 돈분의 열수분해 반응온도별 질소의 인의 경향을 그림에 나타내었다. 총인은 용수농장, 선덕농장, 성원농장 세 곳 모두가 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 총질소의 경우는 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 선덕농장의 경우는 초기 총질소의 농도가 약 6,500 mg/L에서 진행되어 반응온도 270℃에서는 약 9,500 mg/L의 값을 나타내었다.

② 반응시간의 영향

돈분의 열수분해 반응특성을 알아보기 위해서 반응시간별로 반응생산물의 특성을 분석하였다. 실험방법은 반응온도 실험과 동일하게 600g의 돈분을 이용하여 반응온도는 170, 200℃로 고정하고 조건에 도달 1시간, 온도유지를 1, 3, 5시간으로 조절하면서 압력조절 없이 실험을 실시하였다. 반응물 특성분석은 반응온도의 영향 실험과 동일하게 실시하였다. 우선 열수분해 반응시간별 고체생산물의 특성을 살펴보았다. 표 3-13의 고체생산물의 공업분석결과를 살펴보면, 반응시간이 증가할수록 170℃ 반응온도에서는 공업분석 결과에는 큰 차이가 없었다. 그러나 200℃ 온도에서는 반응시간이 증가할수록 고정탄소의 증가를 확인 할 수 있다. 따라서 공업분석 측면에서는 반응시간보다는 반응온도가 반응성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그리고 반응시간의 효과를 보기 위해서는 적정 반응온도가 존재함을 알 수 있다.

표 3-13. 용수농장 돈분 열수분해 반응시간별 고체생산물의 공업분석 결과

	반응조건	수분(%)	휘발분(%)	회분(%)	고정탄소(%)
용수농장	건조	2.16	62.38	21.12	14.35
	170℃ 1hr	0.00	55.34	26.87	18.09
	170℃ 3hr	1.77	54.65	25.56	18.03
	170℃ 5hr	0.49	53.45	27.27	18.79
	200℃ 1hr	0.77	51.94	26.01	22.05
	200℃ 3hr	1.07	54.36	19.53	26.11
	200℃ 5hr	0.63	53.98	19.40	26.62

그림 3-30의 열수분해 반응시간별 고체생산물의 원소분석결과를 살펴보면 반응시간이 증가할수록 반응온도에 상관없이 탄소함량의 증가를 확인 할 수 있다. 그러나 산소의 함량은 반응시간에 따라서 변화가 없었다. 산소의 함량은 수분 및 결합수분, CO₂ 분리와 탈산, 탈황 현상으로 인해서 고형물 표면의 산소를 포함한 작용기들이 분리되어 감소하는 것으로 온도가 영향을 크게 받는다. 따라서 고정된 온도에서 반응시간을 증가시키는 실험에서는 큰 변화를 나타내지 않은 것으로 판단된다. 반면에 탄소는 반응시간의 증가를 통해서도 유기물의 탄화반응 증대가 가능함을 확인 하였다. 그림 의 결과처럼 발열량과 고체생산물의 수득율은 반응온도와 경향성과 동일하게 반응시간이 증가할수록 발열량은 증가하고 고체생산물의 수득율은 감소하는 것을

확인하였다. 실험결과를 통해서 고체생산물의 특성은 반응온도의 영향이 반응시간의 영향보다 크다는 것을 확인하였다. 그러나 경제성을 고려한다면 최적의 온도와 시간의 결정이 필요하다.

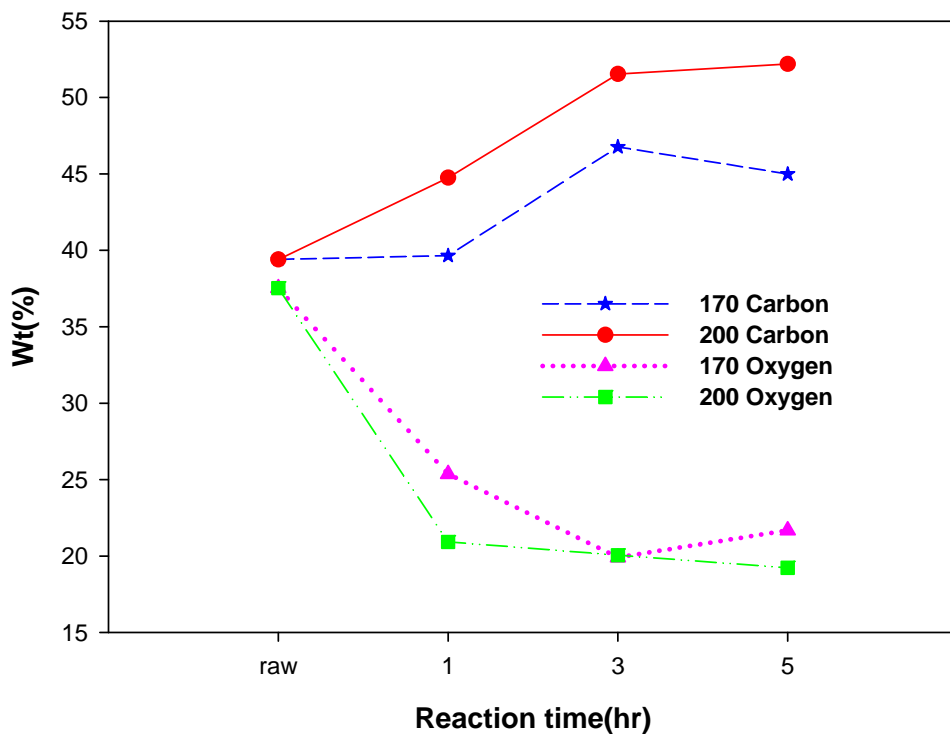


그림 3-30. 용수농장 돈분 열수분해 반응시간별 고체생산물의 원소분석 결과

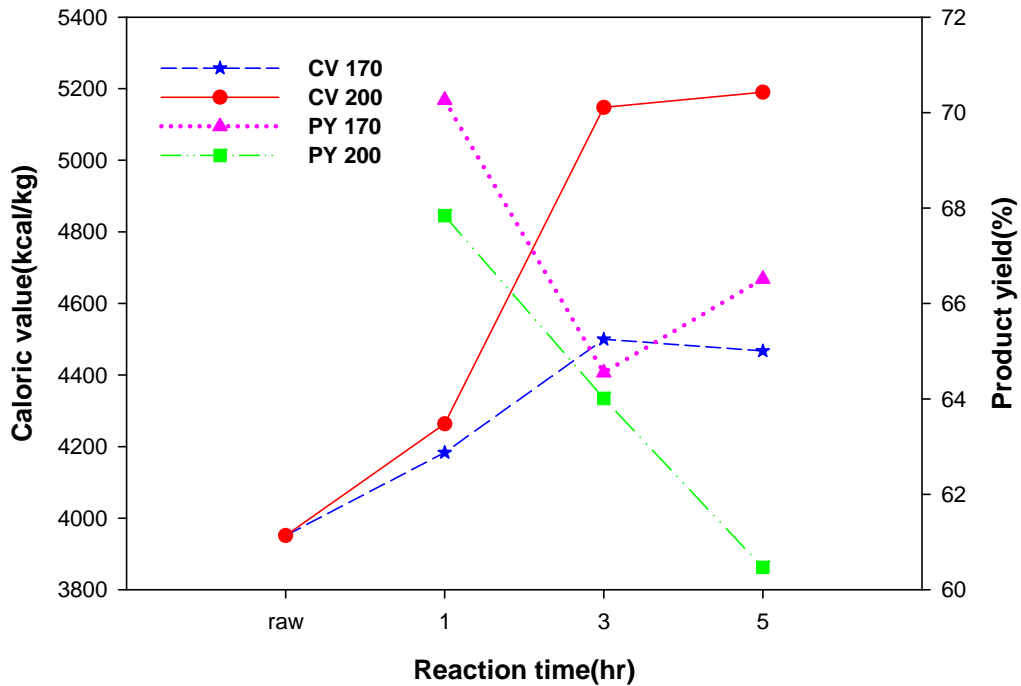


그림 3-31. 용수농장 돈분 열수분해 반응시간별 고체생산물의 발열량과 수득율 결과

그림 3-32에는 용수농장 돈분의 열수분해 후 발생하는 액체 생산물에 대하여 pH와 알칼리도를 나타내었으며, 반응 시간이 증가할수록 pH와 알칼리도는 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 용수농장 돈분의 열수분해 후 발생하는 액체생산물 BOD/COD 값을 확인 한 결과, 170℃ 200℃ 모두 시간의 증가에 따른 변화는 거의 없는 것으로 확인되었으며 따라서 생물학적 처리 시 반응온도에 따른 영향은 크게 없을 것으로 판단된다.

그림 3-33에는 용수농장 돈분 열수분해 액체생산물의 질소와 인의 농도를 나타낸 것으로 170℃ 에서는 질소와 인이 반응시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 200℃ 에서는 인은 동일한 경향을 나타내었으나 질소는 3hr 에서 증가하였다가 5hr 에서 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 BOD/COD 결과와 동일한 양상으로 보이며 유기물의 증가와 관련 된 것으로 판단된다.

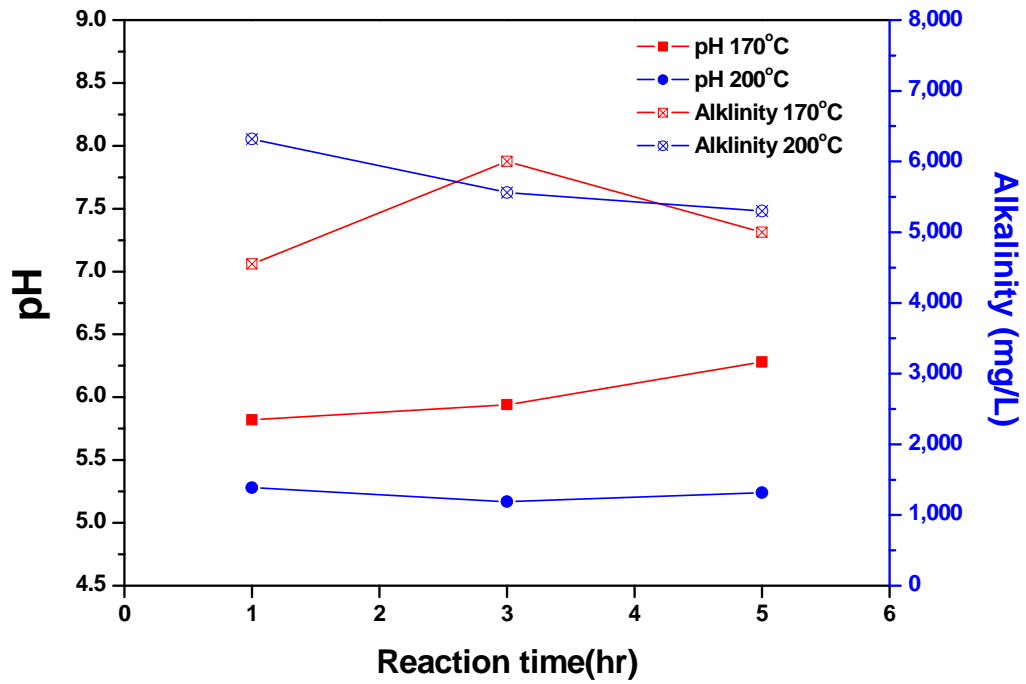


그림 3-32. 용수농장 돈분 열수분해 반응시간별 액체생산물의 pH와 알칼리도 결과

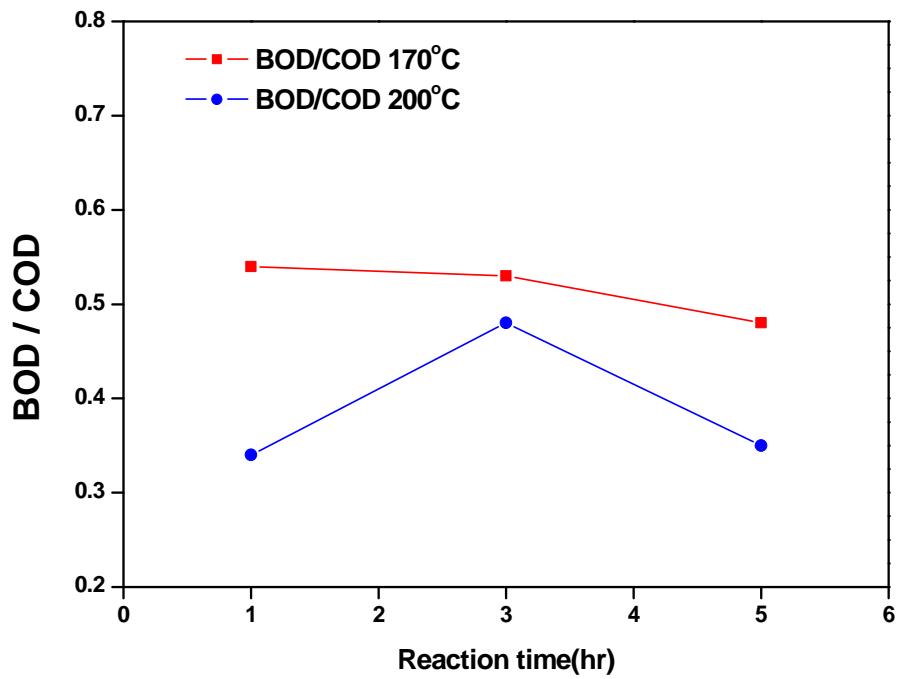


그림 3-33. 용수농장 돈분 열수분해 반응시간별 액체생산물의 BOD/COD 결과

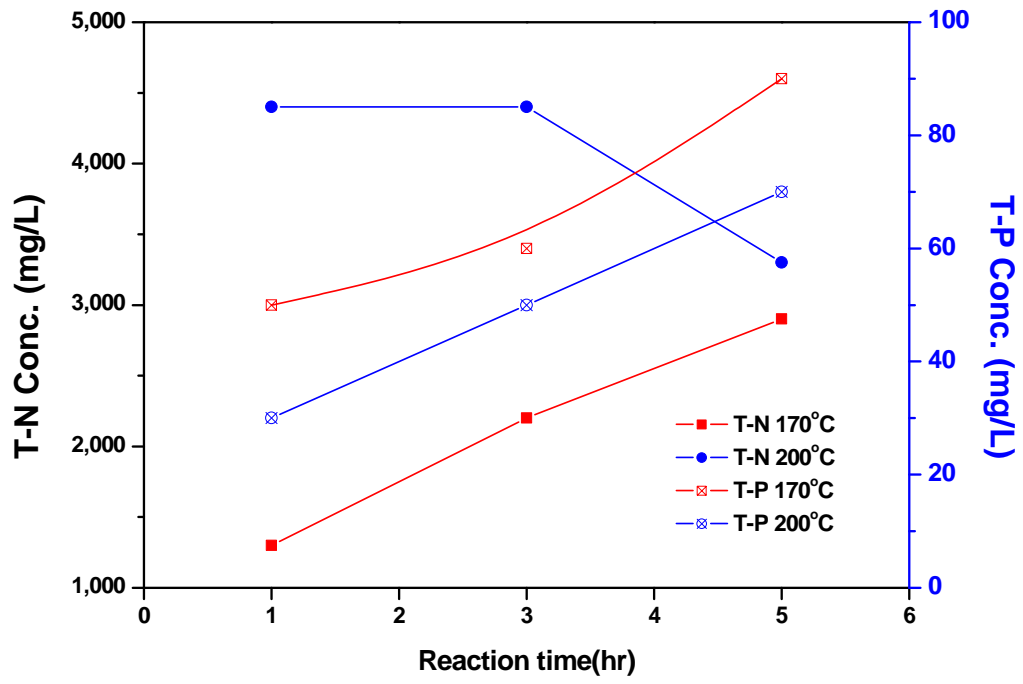


그림 3-34. 용수농장 돈분 열수분해 반응시간별 액체생산물의 T-N과 T-P 결과

제 2 절 열수분해반응기의 반응기 특성 연구

1. 열수분해반응기 상용화를 위한 반응기 적용성 평가

가. 연속운전이 가능한 반응기 형태 결정

반응기 설계에서 가장 중요한 것은 대상 시료와 운전조건에 적합한 반응기 형태를 결정하는 것이다. 반응기 형태에 관한 문헌연구와 돈분을 이용한 열수분해 반응실험 결과 및 현재 상용 운전되는 가온압력반응기를 조사하여 최적의 반응기 형태를 결정하고자 하였다. 본 과제에서 개발하고자 하는 연속운전형 열수분해반응기는 함수율이 높은 고체형태의 시료를 연속적으로 주입하고 일정 온도 및 압력 조건에서 반응을 수행시키면서 생산물을 연속적으로 배출시키는 역할이다. 일반적으로 가온압력 형태의 반응기를 연속적으로 운전하는 것이 쉽지 않은 일이며 특히 돈분은 고체형태로 유동성이 없어 이송 및 혼합이 어렵고 열전도도가 낮아 반응온도까지 가운을 위한 열전달이 어렵기 때문에 연속운전형 가온압력반응기 제작에서 고려해야 할 설계인자가 많다. 이러한 어려운 조건을 극복하면서도 운전이 용이하고 에너지 효율적인 반응기를 개발하는 것이 본 연구에서 가장 중요한 부분이다. 우선 기존의 가온압력 조건에서 운전되는 상용화 반응기는 대부분 회분형 반응기이며 연속적인 운전이 불가능하다.

상기 개념적 접근에 대한 기본 설계 및 scale up 인자의 확인을 위하여 기존에 보유한 1톤/일 처리용량 규모의 PFR 형태의 loop형 반응기와 두 대의 회분형반응기가 병렬로 연결되어 교대운전을 할 수 있도록 구성된 반응기를 이용하여 적용성 평가를 수행하였다.

나. 관형 열수분해 반응기를 이용한 적용성 연구

PFR (Plug Flow Reactor) 반응기는 관형의 반응기 형태로 회분형 반응기에 비해서 그림 3-35과 같은 많은 장점을 가지고 있다. 우선 관형 반응기는 반응기의 형태적 측면에서 연속적으로 시료의 투입과 반응물의 배출이 다른 반응기 형태보다 용이하고 하나의 반응기 내에서 단계별 운전이 가능하다. 또한 압력반응에서 기밀성 유지와 유지보수가 편리하다. 열전달방법 면에서도 동일한 용량에서는 관형 반응기는 열접촉면적이 넓기 때문에 돈분과 같은 열전도도가 낮은 물질에서의 간접가열 방식에서 열전달효율이 우수하다. 이러한 장점에도 불구하고 관형 반응기의 단점은 시료가 내부에서 원활하게 이동되어야 하는데 돈분은 함수율이 높은 고형물형태로 점도가 높기 때문에 관형 반응기 내부에서 유동성이 떨어지며 열수분해반응에 의하여 분리된 슬러리상의 고체 생산물이 반응기 내부에 침전될 수 있다. 또한 반응생산물인 슬러리상의 열수(hot water, 200°C × 15 - 20bar)가 압력차이에 의하여 조절되는 배출과정에서 급

시료의 형태에 상관없이 고압으로 투입이 가능하다. 특히 실제 환경 및 식품 공장 현장에서 많이 적용되어 운전되고 있기 때문에 검증이 확보되었다고 판단하였다. 돈분을 이용하여 투입성에 대한 예비 test를 수행한 결과 일정 회전속도에서 돈분의 유량이 일정하게 유지되어 돈분을 이송하는데 문제가 없음을 확인 하였다. 돈분이 반응기에 유입되는 반응기 초입은 열수분해 반응이 이루어지지 않은 고형상태로 존재하기 때문에 점도가 높고 열도도가 낮은 상태이다. 따라서 문제점 극복을 위하여 반응기 후반부에서 생성된 슬러리상의 반응생산물 (액체 형태로 존재하며 점도 및 열전도도가 물에 가까움)을 일부를 recycling하여 초기 유입된 고형상 돈분의 유동성과 열전달효율을 높일 수 있도록 설계되었다. 반응기 내부에서 균일한 반응을 위해서는 교반이 중요하나 관형 반응기에서 일반적으로 많이 사용되는 기계적인 교반기의 장착이 어렵기 때문에 본 반응기에는 static mixer를 반응기 내부에 설치하여 모노펌프에 의해서 주입되는 시료가 유체의 흐름에 의한 교반으로 교반의 효과를 확보하고 일반 교반기에서 자주 발생하는 기계적인 고장의 원인요소를 제거하였다. 연속적인 운전에도 반응기 내부의 온도와 압력을 일정하게 유지하기 위해서 압력조정에 의한 배출 valve의 동작을 반응기 내부 압력과 연동하여 조절이 되도록 설계되어 있다. 또한 급격한 반응물의 배출방지 및 배출로 인한 급격한 감압으로 인한 수분의 기화 현상을 막기 위해서 배출구에 직렬로 연결된 압력완충조(knock-out vessel)를 설치하여 순차적으로 상압까지 감압이 되도록 하였다. 본 반응기는 돈분과 특성이 비슷한 하수슬러지케이크를 처리하기 위해서 개발된 장치로 지난 6년의 연구를 통해서 하수슬러지케이크의 열수분해에 최적화된 반응기이다. 본 실험에 사용된 관형 열수분해 반응기의 자세한 제작 사양 및 세부 규격은 표 3-14 반응기 사진은 그림 3-36 타내었다.

표 3-14. 관형 열수분해 반응기의 사양 및 세부 규격

처리용량	1 ton/day	
반응기 형태	Continuous reactor (Loop type)	
반응기 재질	SUS 316L	
반응온도	Max temperature	400°C
	Operating temperature	150 ~ 250°C
반응압력	Max pressure	50 kg/cm ²
	Operating pressure	15 ~ 25 kg/cm ²
반응기 주요 구성	가온 가압형 main reactor with T, P control and agitator Reactor agitator : Static mixer (SUS 316, Blade: Ribbon) Knock out vessel (SUS 316L, 32L, Max pressure 10 kg/cm ²) Product storage tank (SUS 304, 500L, Max pressure 5 kg/cm ²) Steam recovery vessel (SUS 304, 100L, Max pressure 5 kg/cm ²) Discharge control valve (Pnumatic cylinder, Globe pattern) Pressure transmitter Electric positioner Heater Hopper and screw conveyer Mono pump (10 ~ 50L/hr, Max discharge pressure 50 bar) Recycle pump (1 ~ 50L/hr, Max discharge pressure 40 bar)	



그림 3-36. 관형 열수분해 반응기 사진

돈분을 이용한 관형 열수분해 반응기의 운전조건은 표 3-15와 같다. 반응온도와 압력은 1차년도 결과를 이용하여 $250^{\circ}\text{C} \times 40\text{kg}/\text{cm}^2$ 결정하였다. 반응기는 전기 heater 사용으로 인한 표면의 급격한 온도 상승에 따른 건조 현상을 극복하기 위해서 heater 표면온도를 조절하여 운전하였다. 표 2와 같이 heater 온도를 단계적으로 변화를 주었고 반응기 내부의 설정온도도 20°C 에서 시작하여 250°C 로 순차적으로 증가하도록 설정하여 heater 온도와 반응기 내부 온도 연동되어서 조절되도록 하였다. Mono pump는 전체 HRT 2시간 이하로 유지하고 투입 초기의 유체 속도를 높이기 위해서 하수슬러지에 검증된 15 Hz (14.48 kg/hr)로 운전을 시작하여 운전결과를 확인하면서 순차적으로 증가시키며 운전을 수행하였다. 반응압력은 포화수증기압과 동일한 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 설정하여 운전하였으며, 1차 knock out vessel은 반응물 배출시 급격한 감압으로 인한 기화를 막기 위한 것으로 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상으로 운전해야 하지만 본 반응기가 하수슬러지 운전조건에 적합하게 설계되어 있어서 설계압력이 최대 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 안전을 고려한 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 설정하였다. 실험은 물을 이용하여 예열하고 운전조건에 도달하면 시료를 투입하였다.

표 3-15. 돈분을 이용한 pilot plant 규모 관형 열수분해 반응기 1차 운전조건

	1단	2단	3단	4단	5단	6단
Heater 온도	200°C	250°C	250°C	350°C	350°C	350°C
반응기 내부	200°C	200°C	200°C	250°C	250°C	250°C
Mono pump	15 Hz					
Bridge breaker	10 Hz					
Hopper Agitator	10 Hz					
Main reactor 압력	$40\text{kg}/\text{cm}^2$					
1st knock out vessel 압력	$15\text{kg}/\text{cm}^2$					
Recycle pump	5 Hz					

실험에 사용한 돈분은 경기도 용인시 백암면에 소재한 선덕농장의 돈분을 사용하였다. 돈분의 보관은 밀폐된 용기를 이용하여 수분함량의 변화를 최소로 하여 보관하였다. 1차 운전 반응기 내부온도와 압력은 그림 3-37, 38에 나타내었다. 반응기 내부 온도는 1단 110°C , 2단 148°C ,

3단 185℃, 4단 240℃, 5, 6단은 250℃로 유지 운전되었다. 내부 압력은 40 kg/cm²으로 안정적으로 운전이 되었다. 그러나 240분경과 후 1단에서의 온도저하현상과 2~3단에서의 온도요동현상을 확인하였다. 이 시점이 시료를 투입하기 시작한 시점으로 초기 물을 이용한 운전에서는 안정적인 온도가 유지되었으나, 돈분의 투입으로 1단의 온도는 급격히 감소한 것으로 판단된다.

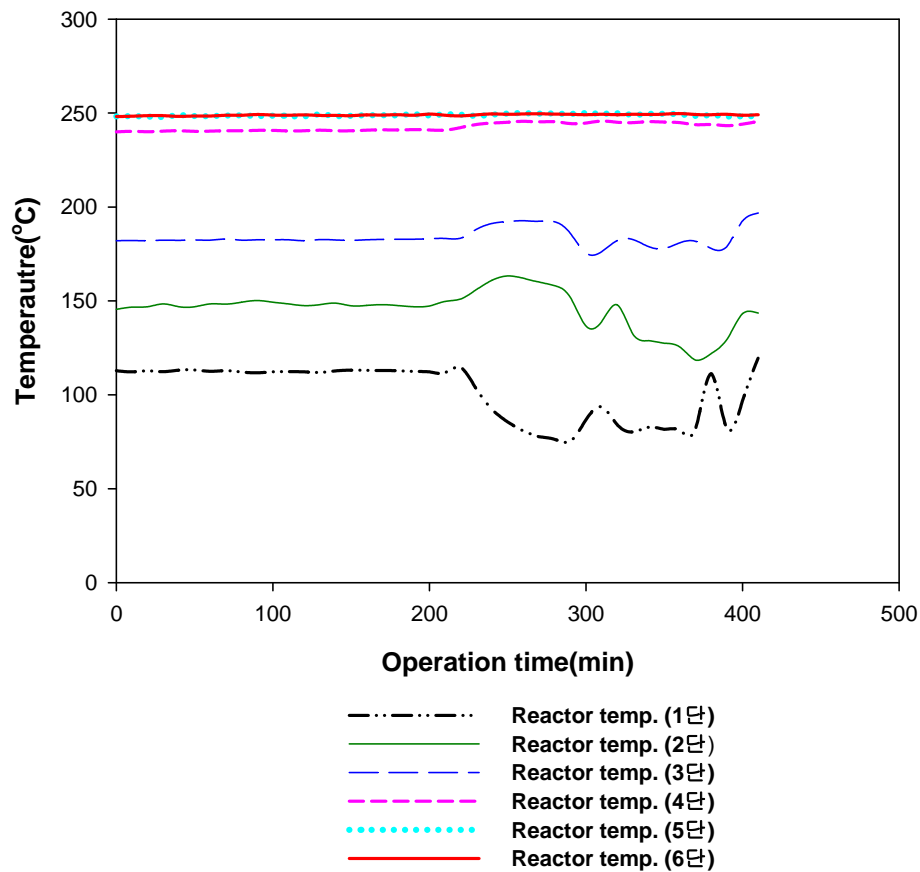


그림 3-37. 돈분을 이용한 관형 열수분해반응기 1차운전 내부 온도

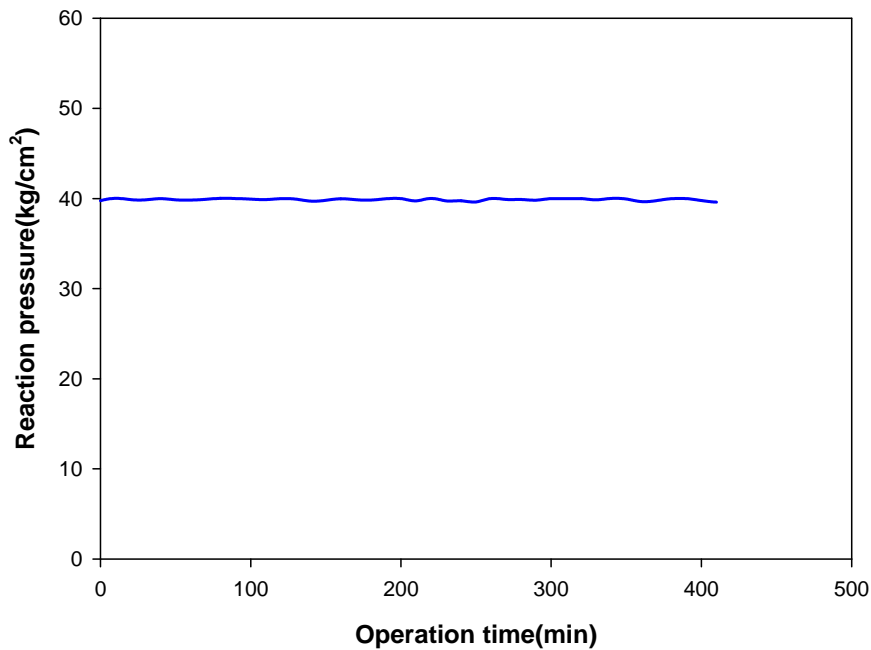


그림 3-38. 돈분을 이용한 관형 열수분해반응기 1차 운전 내부 압력

1차 운전은 시료투입 2시간 만에 반응기 투입구 앞단에서 압력이 45 kg/cm²으로 증가하는 현상이 발생하여 중단하였다. 이때 투입시료의 양은 25.14 kg 이다. 투입구의 압력이 증가하는 것은 관형 반응기의 시료의 흐름이 원활하지 못하고 결국 막힘 현상이 나타날 때 발생한다. 실험 종료 후에 반응기를 분리하여 원인을 파악하였으며 2단 반응기에서 고형물에 의한 막힘 현상을 확인하였다. 2단 반응기의 막힘 현상 원인은 크게 3가지로 확인하였다. 우선 돈분의 주성분이 셀룰로오스 계열로 하수슬러지에 비해서 열수분해 온도가 높다. 따라서 결합수가 자유수로 변환되어 유동성이 증가하는 반응온도가 높아 열수분해로 인한 자유수 전환이 발생하기 전에 간접가열로 인한 반응기 표면에서 국부적인 건조현상으로 유동성이 저하되고 결국 고형물이 누적되어 막힘 현상이 발생한 것으로 판단된다. 이러한 문제를 극복하기 위해서 반응물의 일부를 recycling 하는 system이 구축되어 있으나 40 kg/cm²의 압력을 recycling system이 극복하지 못하였다. Recycling system의 pump 최대토출압력이 반응기 내부 압력보다 10 kg/cm² 높게 투입가능하다. 그러나 반응기 압력이 증가할수록 반응물의 재순환 압력은 더 커져야 하는 것으로 판단된다. 따라서 반응물이 재순환되지 못하면서 투입부의 문제점을 회피하지 못하였다. 또 하나의 원인은 열수분해에 의해서 자유수 전환이 된 슬러리상 반응생산물중 고형분이 반응기 내부에 침전되는 현상과 함께 배출되면서 급격한 감압으로 인하여 순간적으로 유동성이 액체생산물만 선택적으로 배출되어 전체적으로 반응기의 건조현상이 발생하는 것이다. 이것은 순차적인 감압을 위한 1차 knock out vessel의 설계압력이 하수슬러지에 적합한 20 kg/cm²

으로 제작되어 있어 반응기 내부압력과 1차 knock out vessel의 압력차(ΔP)가 25 kg/cm²까지 발생하면서 발생한 것으로 판단된다. 현재 보유한 관형 반응기는 하수슬러지에 적합하게 설계되어 있어서 돈분의 최적 열수분해 온도로 운전하는 데는 많은 문제점이 노출되었다. 따라서 반응 최적조건을 무시하고 운전특성만을 확인하기 위하여 반응온도와 압력을 낮추는 조건으로 2차 실험을 실시하였다.



그림 3-39. 돈분을 이용한 관형 열수분해 반응기의
1차운전시 발생한 반응기 내부 막힘 현상 사진

2차 실험은 하수슬러지케이크와 동일한 반응온도 200℃, 반응압력 20 kg/cm²으로 수정하고 heater 운전온도도 300℃ 이하로 조정하여 실시하였다. 구체적인 운전조건은 표 3에 나타내었다. 2차 운전은 각 단계의 반응온도가 그림 8처럼 안정적으로 운전되었다. 초기 물을 이용하여 반응온도로 올린 뒤에 시료를 투입하여 물과 혼합되어 투입되는 반응 초기에는 1단과 2단의 온도가 큰 변화가 없다. 돈분만으로 투입되는 140분을 전후하여 1단과 2단의 내부온도가 급격하게 떨어지는 현상이 관찰되었으나 곧 안정적인 반응온도로 돌아오면서 1차 운전과는 다르게 안정적으로 운전되었다. 4~6단까지는 200℃로 안정적으로 운전되었다. 그러나 시료투입 6시간 만에 시료 배출구에서 압력 조정용 배출 밸브가 모두 막혀서 운전을 정지하였다. 총 6시간 동안 운전하였으며 이때 돈분은 78.75kg 투입되었다. 1차 운전과 달리 반응온도를 낮추고 반응기 내부 압력과 1차 knock out vessel의 압력차(ΔP)를 5kg/cm²으로 유지한 점이 반응기의 막힘 현상은 방지할 수 있었다. 그러나 이번에는 반응생산물 배출을 조절하는 밸브 막히면서 운전을

정지하였다. 이 또한 반응기를 분리하여 원인을 파악하였다.

표 3-16. 돈분을 이용한 관형 열수분해 반응기 2차 운전조건

	1단	2단	3단	4단	5단	6단
Heater 온도	200℃	250℃	250℃	300℃	300℃	300℃
반응기 내부	200℃	200℃	200℃	200℃	200℃	200℃
Mono pump			15 Hz			
Bridge breaker			10 Hz			
Hopper Agitator			10 Hz			
Main reactor 압력			20 kg/cm ²			
1st knock out vessel 압력			15 kg/cm ²			
Gear pump			5 Hz			

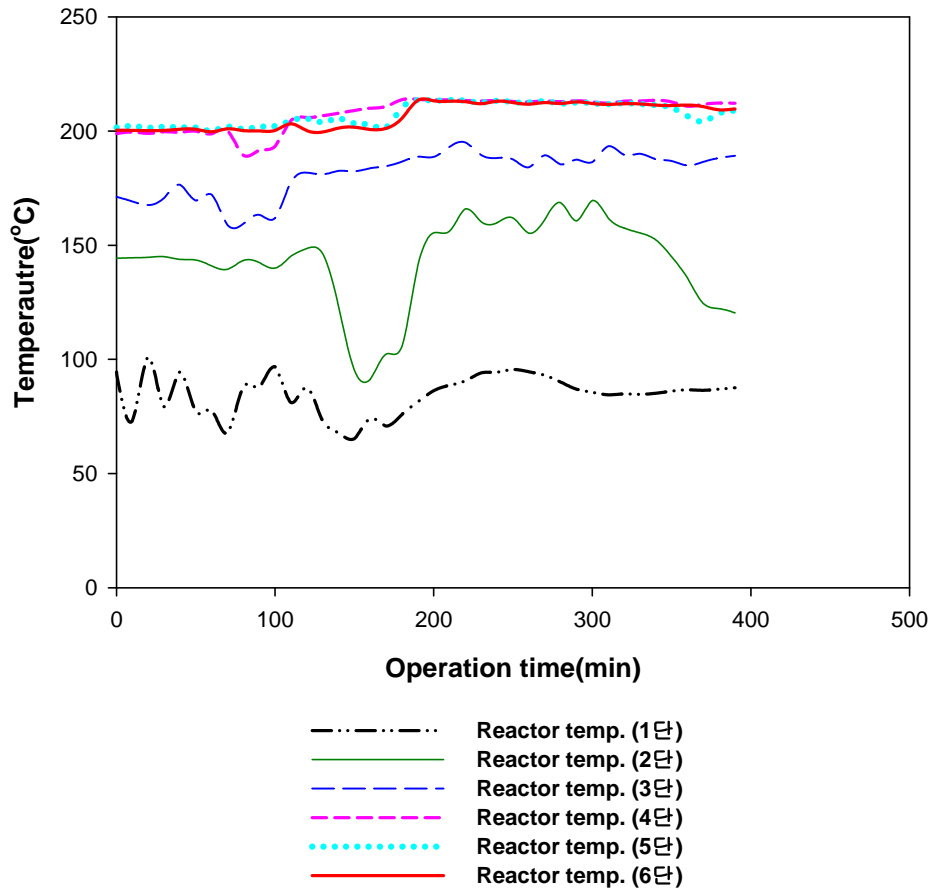


그림 3-40. 돈분을 이용한 관형 열수분해반응기 2차운전 내부 온도

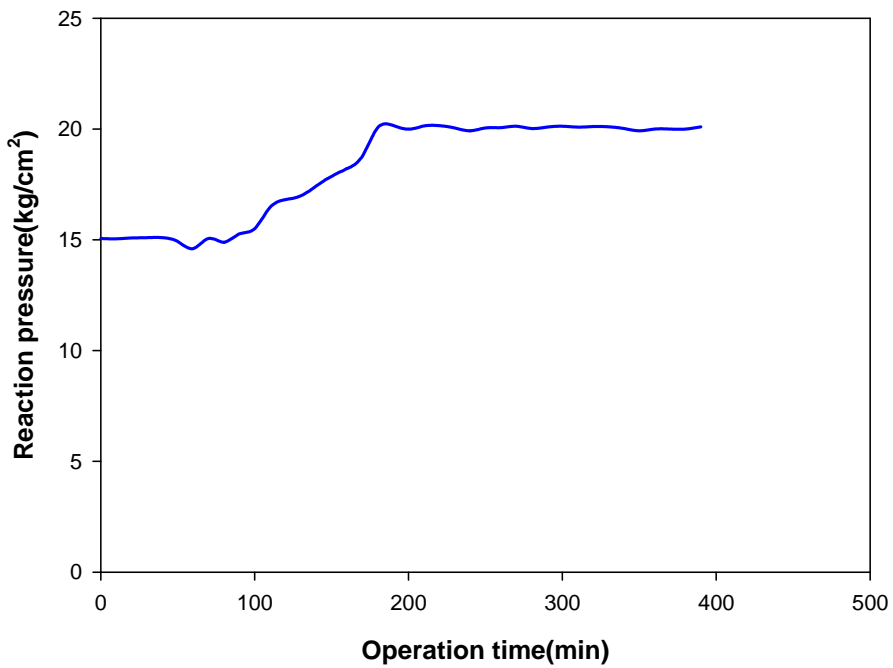


그림 3-41. 돈분을 이용한 관형 열수분해반응기 2차운전 내부 압력

2차 실험에서 배출 밸브의 막힘 원인은 슬러리상태로 존재하는 열수분해반응 생산물 중 고체 생산물의 반응기 내부에 빠르게 침전되기 때문이라고 판단하였다. 이러한 현상을 해결하기 위하여 관형 반응기 내부에 static mixer를 설치하여 교반을 하였지만 static mixer는 mono pump에 의한 이동속도로 교반속도를 제어하기 때문에 기계적 교반기보다 교반속도를 높이는데 한계가 있으며 침전속도가 이동속도보다 빠를 경우 고체 생산물의 반응기 내부에 침전되는 현상이 발생할 수 있다. 표 3-17의 탈수능 지표인 CST결과를 살펴보면 하수슬러지 반응생산물보다 4배 이상 탈수능이 좋다. 이러한 현상은 후속 공정인 탈수기를 이용한 고액분리에는 유리하나 열수분해반응 생산물 중 고체 생산물이 반응기 내부에 빠르게 침전되면서 쉽게 고체와 액체 경계에 대한 층분리가 발생하고 고체 생산물이 반응기에 축적되어 결국 반응기를 막는 결과를 초래할 수 있다. 본 연구팀에서 앞서 연구한 하수슬러지케이커 열수분해 반응생산물은 고체와 액체가 혼합된 형태로 유동하면서 이송과 배출에서 큰 문제가 없었다. 그러나 돈분 열수분해 반응 생산물중 고체 생산물이 농축되어 농도가 높아지게 되면 슬러리상에서 분산도가 낮아지면서 반응온도 및 압력조건에서 서로 얽히게 되고 입자의 크기가 증가한다. 이러한 상태에서 급격히 환경이 좁아지는 배출 밸브를 통과시 결국 그림 3-42처럼 밸브를 막은 것으로 판단된다. 슬러리상의 돈분 열수분해 반응생산물에 대한 고체 생산물 침전특성을 확인하기 위해서 Jar-tester를 이용하여 층분리가 일어난 돈분의 열수분해 반응생산물 상층의 액체에 agitator의 날개를 위치시켜서 혼합실험을 수행하였다. 실험결과 100 rpm 이하의 혼합에서는 분리되었던 고체와 액체층이 혼합되지 못하고 층분리를 유지하면서 혼합이 이루어지는 것을 확인하였다. 반면 슬러지케이커 열수분해 반응생산물의 경우 최저 회전속도인 35rpm에서 쉽게 혼합되어 고체와 액체층이 없어지는 것을 확인하였다. 또한 하수슬러지케이커와 돈분 및 각각의 열수분해 반응생산물의 입도분석 결과인 그림 3-43에서도 확인 되는 것처럼 열수분해 반응생산물의 입도가 돈분이 하수슬러지케이커보다 크다. 돈분과 하수슬러지 자체의 입도는 크기에서 큰 차이가 없다. 그러나 열수분해 반응생산물의 평균 입경을 비교하면 하수슬러지의 경우 7.01um이고 돈분의 경우 30.86um로 4배 이상 크다. 따라서 하수슬러지케이커 열수분해 반응생산물보다 입자 크기가 큰 돈분 열수분해 반응생산물은 쉽게 침전되고 침전된 고체생산물은 서로 뭉쳐지면서 쉽게 유동에 의하여 액체상과 혼합되지 않게 된다. 본 관형 반응기는 static mixer에 의하여 교반되기 때문에 유체의 선속도를 늘려야 교반속도를 증가시킬 수 있으나 일정 반응시간을 확보해야 하기 때문에 이동속도를 빠르게 하는 데는 한계가 있다. 따라서 돈분의 연속적 열수분해반응을 수행하기 위해서는 관형 반응기는 한계가 있다고 판단하고 본 실험을 종료하였다.

표 3-17. 돈분과 하수슬러지 및 열수분해 반응물 수분, 고형물 함량 및 탈수능 분석결과

대상 시료/ 열수분해반응	하수슬러지 케이크		돈분		
	원시료	200℃	원시료	200℃	250℃
수분함량(%)	84.04%	88.50%	73.14%	77.65%	80.09%
고형물함량(%)	15.96%	11.50%	26.86%	22.35%	21.91%
CST(sec)	-	128.5	-	32.2	13.57



그림 3-42. 돈분을 이용한 관형 열수분해 반응기 2차운전시 배출 밸브 막힘 현상 사진

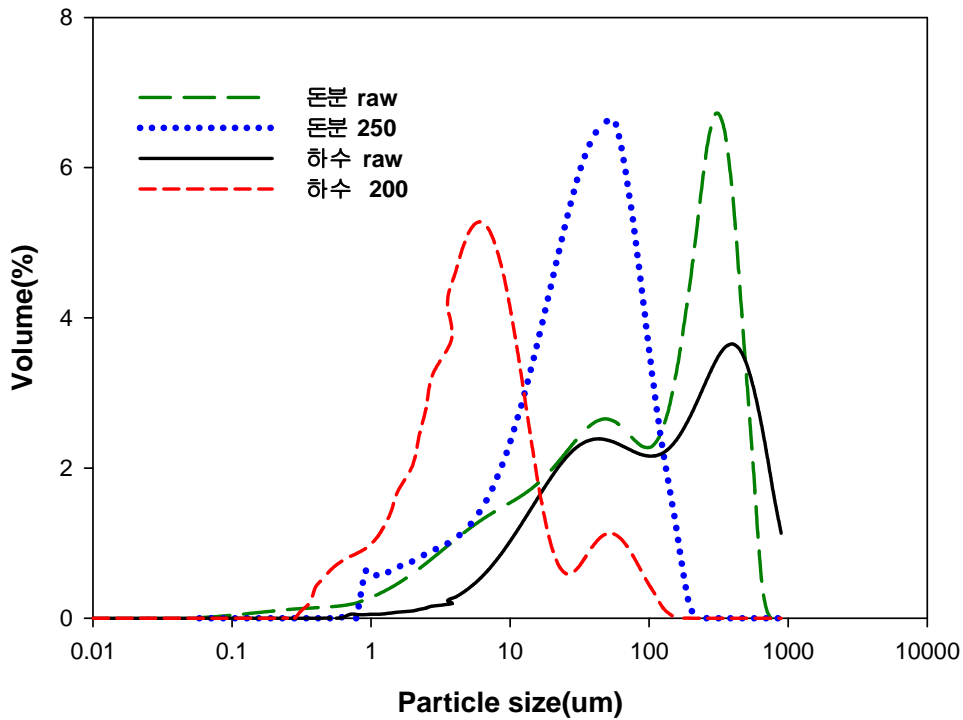


그림 3-43. 돈분과 하수슬러지케이크 및 열수분해 반응생산물의 입도분석 비교 결과

돈분에 대한 pilot plant 규모 관형 열수분해반응기 운전 결과로부터 연속적인 열수분해반응을 위해서 꼭 확인해야 하는 중요한 특성들을 확인 할 수 있었다. 돈분 열수분해반응 고체생산물의 입자크기가 크며, 탈수능이 뛰어나기 때문에 슬러리상 반응생산물을 이송하기 위해서는 고체생산물이 침전되어 축적되지 않도록 혼합이 중요하다.

결과적으로 상대적으로 유속이 느리고 생산물의 입자크기가 하수슬러지보다 큰 돈분의 경우 연속흐름형 관형 반응기의 적용성은 어렵다고 판단하였다.

다. 직접 열교환형 열수분해반응기 적용 실험

회분형 반응기는 다양한 분야에서 상용화되어 가장 많이 이용되는 반응기 형태로 운전의 안정성이 검증된 반응기이다. 또한 반응기가 단순하고 가운데 의한 압력조건에서 물질 및 열의 외부 이동이 없기 때문에 온도와 압력 조정이 용이하다. 전체 공정 운전을 위한 확인 및 조절 조건이 단순하여 고장의 위험이 낮고 유지보수가 용이하다. 그러나 회분형 반응기의 운전은 반응 종료 후에 실온까지 냉각시켜 반응물을 회수해야 하기 때문에 에너지 손실이 크고 (물론 외부에 열교환기를 별도로 설치하여 열에너지를 회수 할 수 있지만 회수율이 낮음) 냉각 시간동안 운전을 중지해야 하기 때문에 이를 보충하기 위해서는 반응기의 규모가 증가하는 단점이 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해서 반응기의 용량을 키우면 설비비용이 커지고 균일하게 열에너지를 전달하기 위한 고열량의 heater와 혼합을 위한 강력한 agitator가 필요하게 되어 역시 상용화에 어려움이 있다. 따라서 연속운전을 위해서 병렬로 연결된 두개의 반응기를 교대로 운전하면서 반응종료 후 생산물을 냉각 없이 이송 및 보관하는 생산물 보관용기를 두개의 반응조에 각각 직렬로 연결하는 방법을 구상하였다. 또한 열에너지 회수를 위하여 두개의 반응기 상부에 직렬로 연결된 스팀라인 및 조정밸브를 장착하여 반응이 종료된 반응기에서 반응이 시작되는 반응기로 압력차에 의하여 flash steam이 이송되도록 설계하여 반응생산물이 축적하고 있는 열에너지를 회수할 수 있도록 하였다. 이러한 에너지회수 방법은 열교환기와 유사하나 두개의 반응기에서 상호간 flash steam에 의한 직접 열교환되기 때문에 열전달 효율이 외부에 장착된 간접 열교환기보다 매우 높으며 무엇보다도 별도의 열교환기를 장착하는 것보다 설비비용이 매우 적다는 장점이 있다. 자체 열교환 이후 반응생산물은 곧바로 반응기에 직렬로 연결된 생산물 보관용기로 압력차에 의하여 이송되며 반응기는 모노펌프에 의하여 돈분이 채워지는 방법으로 반응의 순서가 반복된다. 이때 반응기와 반응기, 반응기와 생산물 보관용기 구간의 압력평형 시간은 매우 빠르게 진행되기 때문에 5분 이내로 이 모든 이송이 이루어지기 때문에 공정상 연속적인 운전이 가능해 진다. 이렇게 하여 개발된 열교환형 열수분해 반응기의 개념도를 그림 3-44에 나타내었다.

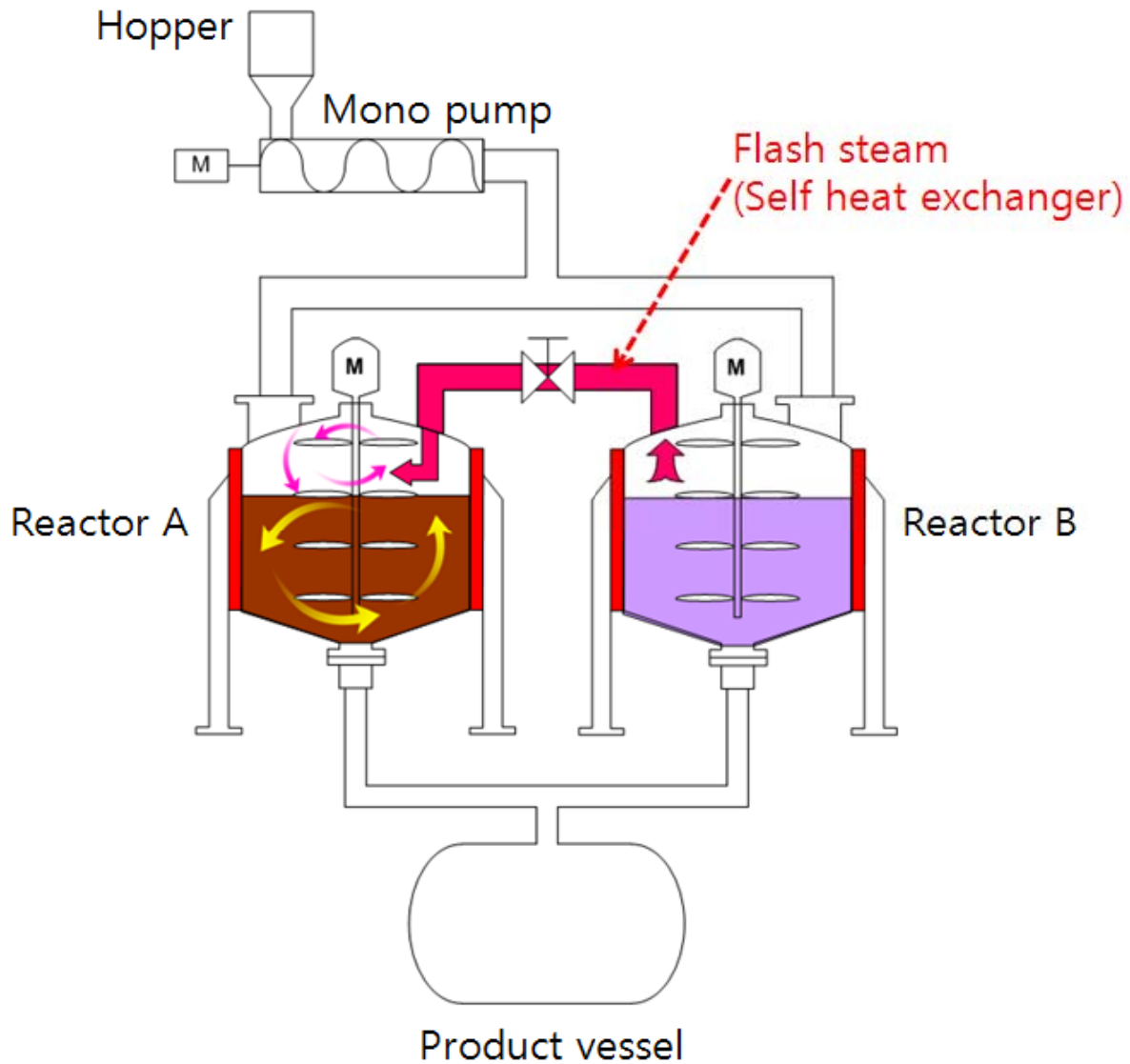


그림 3-44. 열교환형 열수분해 반응기 개념도

직접 열교환형 열수분해 반응기의 운전 방법을 좀 더 자세히 설명하면 우선 두개의 반응기 교차운전을 통해서 연속운전이 가능하게 하였고 자체 발생 스팀 (flash steam)을 이용하는 직접 열교환시스템을 이용하여 간접가열방식의 단점을 극복하였다. 직접 열교환시스템은 반응이 완료된 반응물의 축적된 열에너지를 두개의 반응기간의 압력차이에 의하여 발생하는 flash steam의 형태로 이송시켜 열에너지를 회수하는 방법이다. 또한 반응 후에 반응생산물을 냉각하지 않고 바로 압력차이에 의하여 생산물 보관용기로 이송시키고 곧바로 새로운 시료를 투입하는 형태로 그림 3-45처럼 반응 후 상온까지 냉각하지 않고 스팀을 이용한 열에너지를 이용하기 때문에 에너지 절감과 운전시간 단축이라는 장점을 얻을 수 있다.

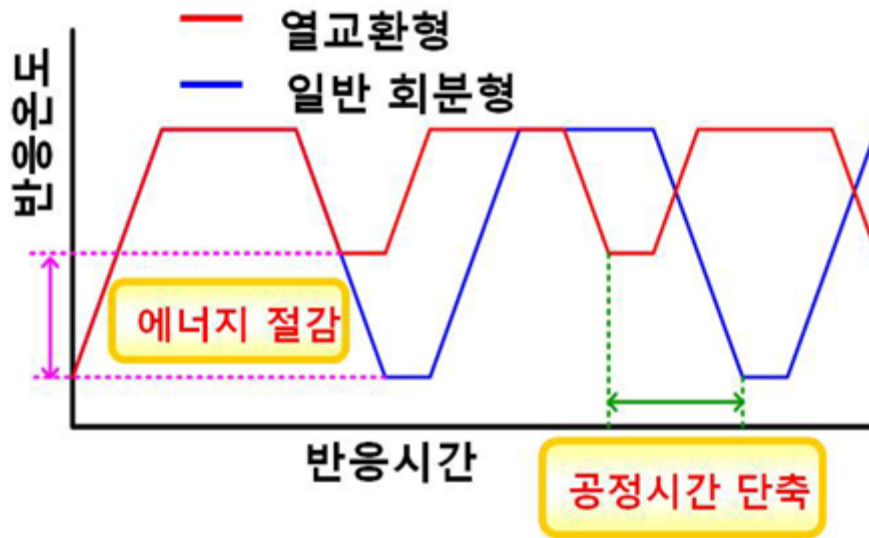


그림 3-45. 직접 열교환형 열수분해 반응기의 에너지 및 운전시간 단축 효과

본 실험에 사용한 열교환형 열수분해반응기는 용기형의 CSTR(Continuous Stirred-Tank Reactor) 반응기이다. 연속적인 열수분해반응을 수행하기 위하여 일반적인 CSTR 반응기를 수정 보완하여 직접 열교환형 열수분해 반응기를 고안하였다. 직접 열교환형 열수분해 반응기는 두 개의 반응기를 병렬로 연결하여 교대로 운전하는 semi-continuous 방식을 이용하여 연속형 운전이 가능하도록 하였다. 또한 열에너지회수를 위하여 열수분해반응 완료후 냉각하지 않고 두 개의 반응기 상부에 직렬로 연결된 스팀 이송 라인을 이용하여 반응생산물이 보유한 열에너지를 flash steam형태로 이송 및 회수할 수 있도록 하였으며 반응생산물의 신속한 배출을 위해서 열에너지회수 이후 냉각하지 않고 반응생산물 저장조(product vessel)로 바로 배출시켜 냉각시간 없이 연속적으로 돈분을 투입 및 배출 할 수 있는 형태로 운전되도록 하였다. 연속적인 시료의 투입은 관형 반응기와 동일하게 mono pump를 이용하며 이때 압력이 해제된 상태이므로 관형반응기보다 낮은 압력조건에서 투입시킬 수 있기 때문에 mono pump의 압력사양이 다소 낮아지는 장점이 있다.

그림 3-46의 직접 열교환형 열수분해반응기는 두개의 용기형 가온압력 반응기, flash steam 교환 시스템, 반응물 저장조, 제어부로 구성되어 있다. 제어부는 컴퓨터를 통해서 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내로 온도조절이 가능하고 프로그램을 통한 온도, 압력, 교반속도, 소비전력의 저장 및 모니터링이 가능하도록 설계하였다. 반응기는 체적이 3L인 반응기 두 개가 병렬로 구성되며 반응기 상부에 자동 압력조정에 의하여 flash steam 형태로 두개의 반응기 사이에서 전달 될 수 있도록 이송 라인 및 자동밸브가 직렬로 연결되어 있어 한 반응기에서 반응이 종료된 후 다른 반응기로 압력평형에 의해 열에너지를 전달되는 구조이며, 내부에 교반기가 설치되어 있어 반응물질의 균

일성을 유지하도록 설계되어 있다. 온도는 용량이 3kw인 전기히터를 이용하여 조절하였다. 저장부는 6L의 product vessel로 이루어져 있으며, 각 반응기와 직렬로 연결된 밸브를 조정함으로써 반응기에서 완료된 반응생산물이 product vessel에 잔여 압력에 의하여 이송 및 저장하도록 설계하였다. 제작한 직접 열교환형 열수분해 반응기의 정확한 설계 사양 및 세부 규격은 표 3-18에 나타내었다.

돈분의 직접 열교환형 열수분해 반응기 적용실험은 돈분 1.5 kg으로 반응온도 250℃, 반응압력은 별도 조절 없이 포화수증기압력에 의하여 발생되며, 승온시간과 반응시간을 각각 1 hr으로 하여 두개의 반응기를 교대로 운전하였다. 직접 열교환형 열수분해반응기 운전을 통해서 돈분의 열수분해반응에 대한 연속운전의 가능성을 확인하고 에너지 및 물질수지를 평가하고자 하였다. 직접 열교환형 열수분해 반응기는 그림 3-47처럼 반응기 내부에 각각 2개의 온도계가 설치되어 있다. 온도계의 길이는 짧은 것(S)과 긴 온도계(L)로 되어 있어 하나는 반응시료인 돈분에 직접 접촉하여 온도를 측정하고 다른 하나는 돈분이 없는 반응기의 상부(void volume)의 온도를 측정하도록 하였다.

표 3-18. 직접 열교환형 열수분해반응기의 사양 및 세부 규격

Reactor	Capacity 3 L Pressure : 1500psig
Heater	Electric heater : 3kw Max temperature : 500℃
Agitator	Magnetic drive Max Speed 1,750rpm Pitched Blade Turbine
Accessory Equipment	Auto control valve for flash steam system Digital Tachometer DC Motor Controller Pressure Gauge & Indicator Temp. Controller Relief Valve



그림 3-46. 직접 열교환형 열수분해 반응기 운전 사진

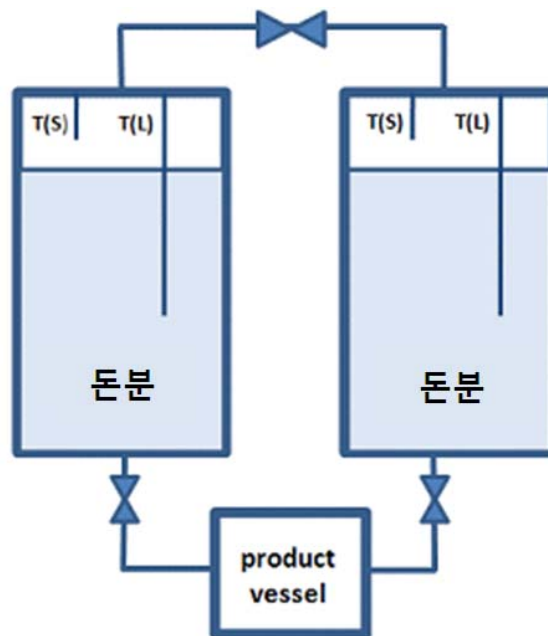


그림 3-47. 직접 열교환형 열수분해 반응기내 온도측정 센서 설치 모습

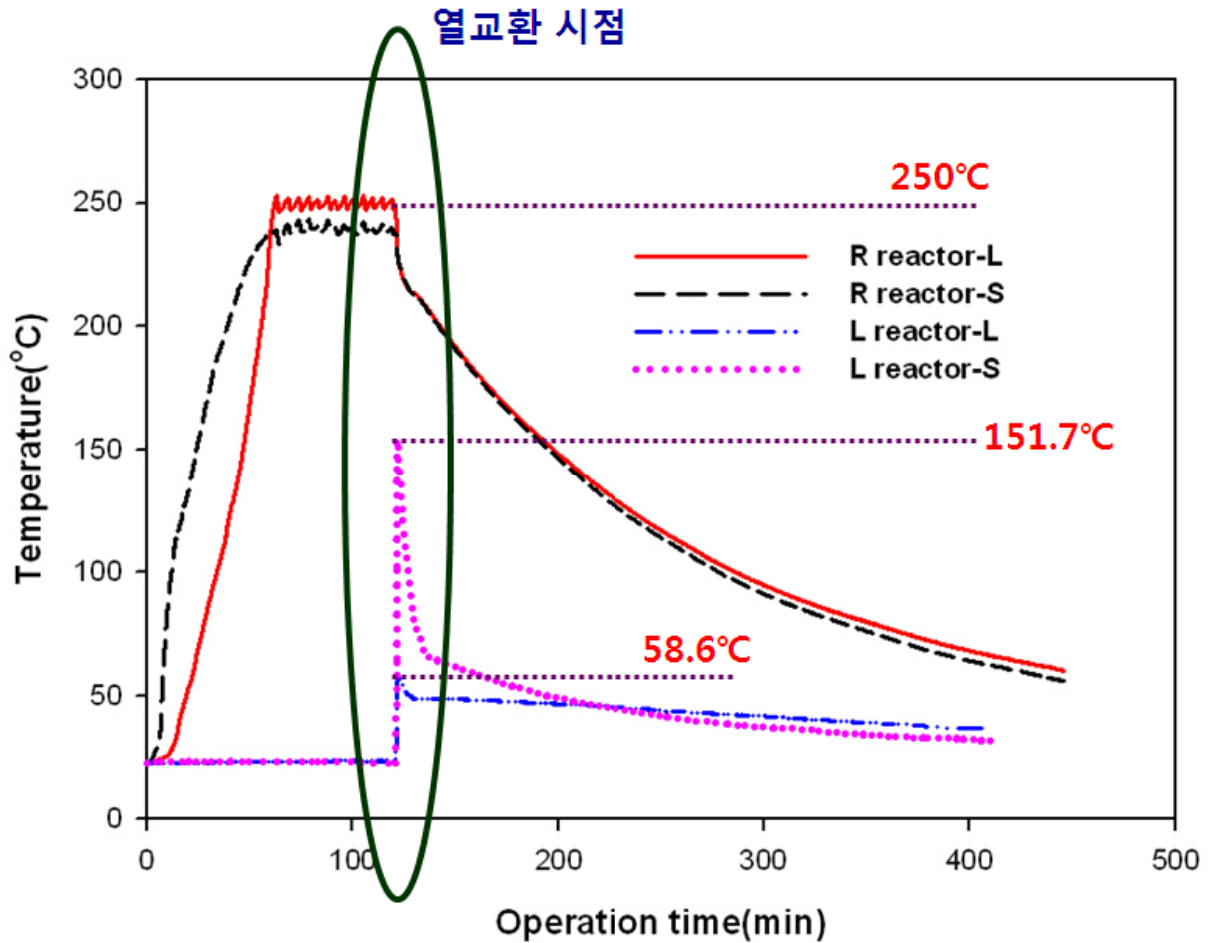


그림 3-48. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해 반응기 온도계 위치별 내부온도 및 평형온도

직접 열교환형 열수분해 반응기 적용실험을 위해서 R reactor에 돈분 1.5kg을 반응온도인 250°C까지 반응시킨 후 관으로 연결되어 있는 L reactor로 flash steam 이송밸브를 열어 온도와 압력이 평형이 될 때까지 열교환을 유도하여 평형이 되는 온도와 압력을 확인하고 연속운전의 가능여부를 기계적인 요소와 반응성 등으로 확인하였다. 그림 3-48의 결과를 살펴보면 230°C까지는 돈분과의 접촉이 없는 반응기 상부의 온도가 더 빨리 올라갔다. 이것은 초기 돈분의 열전도도가 공기보다 낮기 때문에 발생한 현상이라고 생각한다. 따라서 초기에는 반응기 상부의 공기가 더 빨리 온도가 올라가지만 230°C 이후에는 돈분과 접촉되어 있는 긴 온도계(L)의 반응 목표온도인 250°C에 먼저 도착하는 것을 확인 할 수 있으며 이는 열수분해반응이 진행되면서 열전도도가 높아지는 것으로 생각할 수 있다. 반응온도에 대한 해석으로 돈분의 열수분해과정에서 반응온도가 높아질수록 고형분의 결합수가 저분자화 되면서 자유수로 전환되기 때문에 열전도도 또한 반응온도가 높아질수록 물과 가까워질 수 있다고 유추할 수 있다.

R reactor의 열수분해 반응이 완료된 이후에 flash steam 이송밸브를 열어서 열교환 실험을 실시하였다. flash steam 이송밸브를 열면 R reactor에서 flash steam 형태로 열에너지가 일차적으로 L reactor 상부를 통해서 순간적으로(5분이하) 압력평형 조건까지 전달된다. 이송된 flash steam은 돈분에 열에너지를 전달하고 평형압력 조건에서 응축이 진행된다. Flash steam 이송후 L reactor 반응기에 위치한 두개의 온도계가 초기에 90°C 정도의 온도차이를 보이는 현상은 공기와 돈분의 열전도도 차이에 의해서 발생한 것으로 판단된다. 이론적으로 동일한 무게와 부피의 두개의 반응기에서 압력평형에 의한 열교환을 통해서 돈분의 온도를 125°C 까지 높이는 것이 가능하나 본 실험에서는 60°C 내외로 flash steam에 의하여 가온됨을 확인하였으며 이러한 이론값과 실험값의 차이는 스테인레스강 재질의 반응기로 열손실이 발생하였기 때문이라고 생각한다. 스테인레스강 재질(SS316L) 반응기가 돈분보다 열전도도가 빠르기 때문에 flash steam에 의한 열전달을 통해서 50%이상의 에너지가 스테인레스강 재질 반응기로 전달되어 외부로 손실되었기 때문이라고 판단된다. (25°C 에서 Stainless Steel 316의 열전도도는 16.3 W/(m·°C)이며 물의 열전도도는 0.58 W/(m·°C)으로 약 28배 빠르다.) 그러나 반응기 외부에 단열재를 사용하고, 연속적인 운전을 통하여 반응기 셀의 온도를 125°C 이상으로 유지하여 열손실을 최소화 한다면 flash steam에 의한 열교환 효율은 이론값 대비 90%이상 유지가 가능하다. 따라서 상용급 규모 반응기에서는 flash steam의 열손실을 10%이하 수준으로 줄일 수 있다고 판단된다. 이러한 열이동현상에 대한 해석은 단열이 불충분하고 연속적 실험이 어려운 실험용 반응기에서 실험적 데이터 확보 보다는 전문 열해석을 통한 규명이 보다 현실적이라고 생각하여 추가적인 장비의 보완을 통한 데이터 확보는 수행하지 않았다.

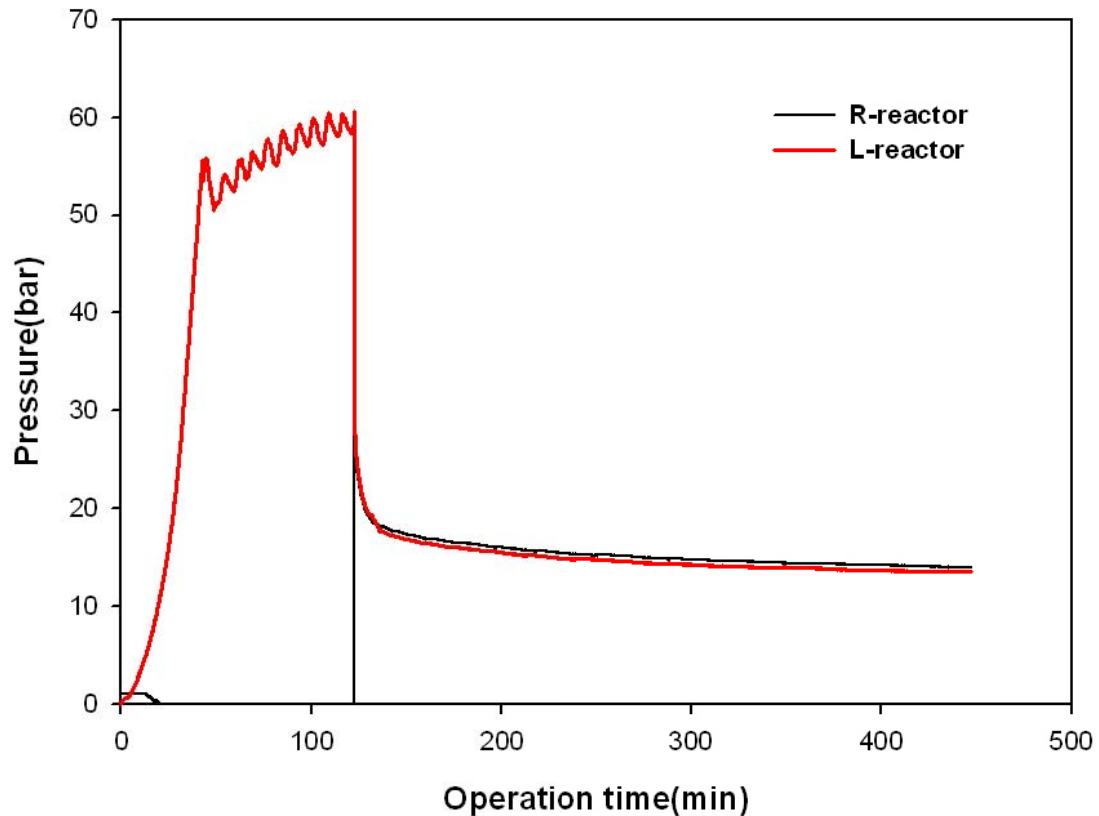


그림 3-49. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해 반응기 압력평형 결과

열교환 이후의 각 반응기의 압력을 살펴보면 그림 3-49과 같이 250℃ 반응온도에 도달한 반응압력은 55 bar로 250℃ 포화수증기압인 40 bar보다 높다. 이것은 돈분의 열수분해 과정 중에 유기물이 분해되면서 미량 발생한 휘발성 가스 때문이다. 직접 열교환을 위해서 flash steam 과 미량의 휘발성 가스가 이동하면서 L reactor는 상압에서 최대 25 bar까지 도달했다가 급격히 감소하여 16 ~ 18 bar에서 순간적으로 평형을 이루었다. 그러나 온도가 서서히 내려감에 따라서 flash steam 응축으로 인해서 압력은 감소하여 14 bar에서 일정하게 유지되었다. 이것은 상온에서도 응축되지 않는 휘발성 가스로 인한 압력과 평형온도에서의 포화수증기압으로 판단된다. 따라서 연속적으로 직접 열교환 운전을 반복 수행하면 cycle 수에 비례하여 반응기 내부의 압력이 증가하게 되므로 평형압력 도달 후 추가적인 외부 열에너지를 공급하기 이전에 압력해제가 필요하다고 생각한다. 평형압력 도달 후 반응기 압력 해제시 발생하는 열손실은 이미 flash steam은 99%이상 응축되어 있는 상태이며 미량 휘발성가스의 열용량은 매우 낮기 때문에 크지 않다고 생각한다. 이때 flash steam에 의한 직접 열교환을 통해서 이동한 응축수는 돈분 중량기준 10%이하(약 100g 수준)로 확인되었다.

열평형 이후에 flash steam 이송 밸브를 닫고 열수분해반응이 완료된 반응기의 내부 압력을

이용하여 돈분 열수분해 반응생산물을 product vessel로 이동시켰다. 반응이 완료된 열수분해반응생산물은 결합수가 분해된 슬러리상으로 product vessel로 1분이하에서 쉽게 이동됨을 확인하였으며 잔류하는 반응생산물은 전체 투입시료의 0.2% 이하였다. 또한 product vessel의 온도와 압력은 80℃ 이하의 온도에서 상압으로 유지되었다. 본 실험결과를 통해서 직접 열교환형 반응기가 돈분의 열수분해반응을 안전하게 운전하는데 적합함을 확인하였다.

다. 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전 실험

직접 열교환형 열수분해반응기의 반복적인 교대 운전을 통해서 연속운전에 대한 특성을 평가 하였다. 앞의 적용실험에서 사용한 직접 열교환형 열수분해 반응기를 이용하였으며, 운전 중 소비전력량을 효과적으로 측정하기 위해서 승온과정에서는 heater 출력을 100%으로 고정하고 운전하는 fixed mode로 운전하였고 목표온도에 도달하면 heater 출력을 조절하는 PID control mode로 운전을 수행하였으며 목표온도인 250℃에 도달하는데 걸리는 시간과 소비전력 및 전력량을 확인하였다. 또한 반복적으로 교대 운전과정에서 미량 휘발성 가스에 의하여 압력이 축적되기 때문에 열교환으로 평형압력을 이루면 이후 압력을 해제하고 상압에서 새롭게 반응을 진행하였다. 또한 연속운전을 진행하면서 발생된 반응생산물의 특성분석을 통해서 열수분해 반응성을 확인 하였다.

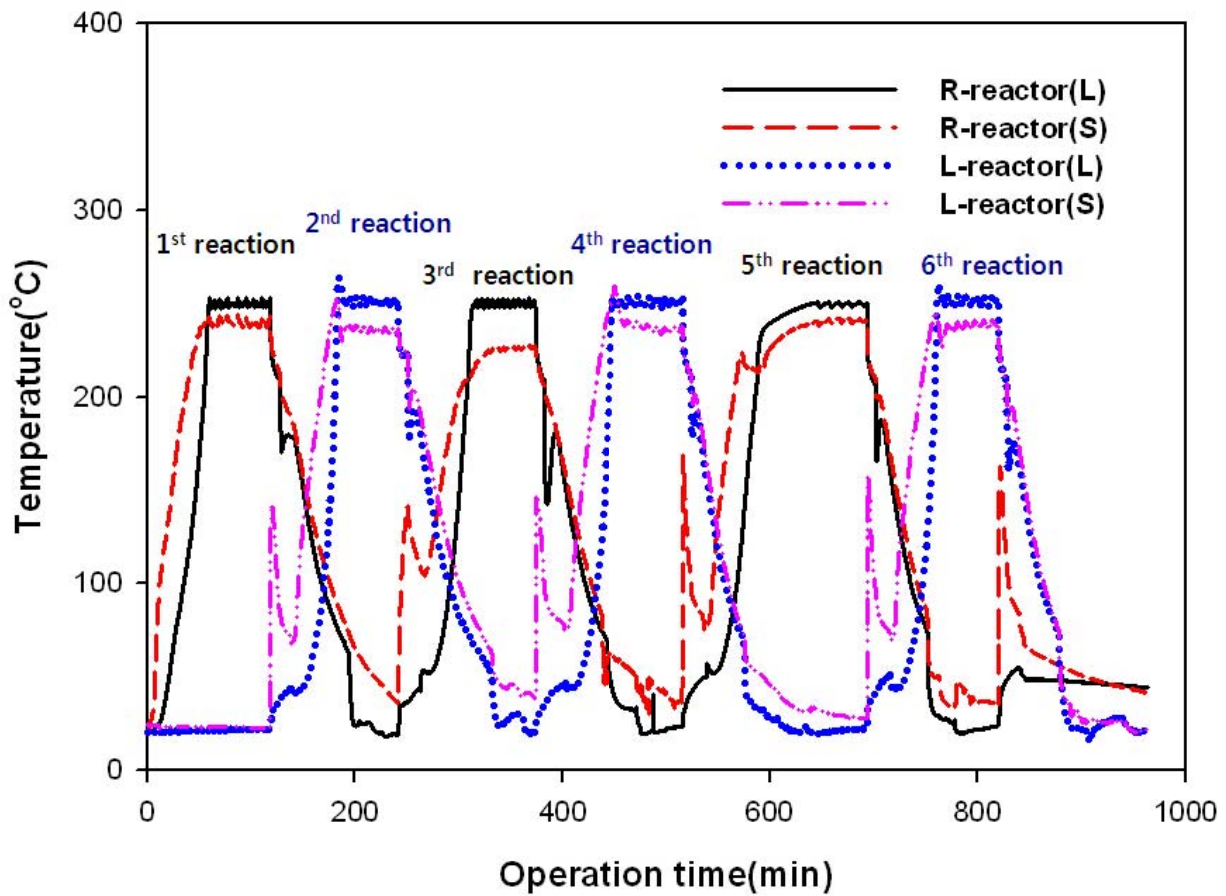


그림 3-50. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응기 온도계 위치별 내부온도 및 평형온도 결과

그림 3-50은 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응온도 측정 결과이다. 앞의 실험결과와 동일하게 돈분과 접촉하지 않은 반응기 상부의 온도가 먼저 빠르게 올라가지만 최종 반응온도 250°C에는 돈분과 접촉하고 있는 반응기 하부의 온도가 먼저 도달한다. 또한 직접 열교환을 통해서 약 55°C에서 반응이 시작되었으며 전체적인 열수분해반응온도 경향은 거의 일정하게 반복되는 것을 확인하였다.

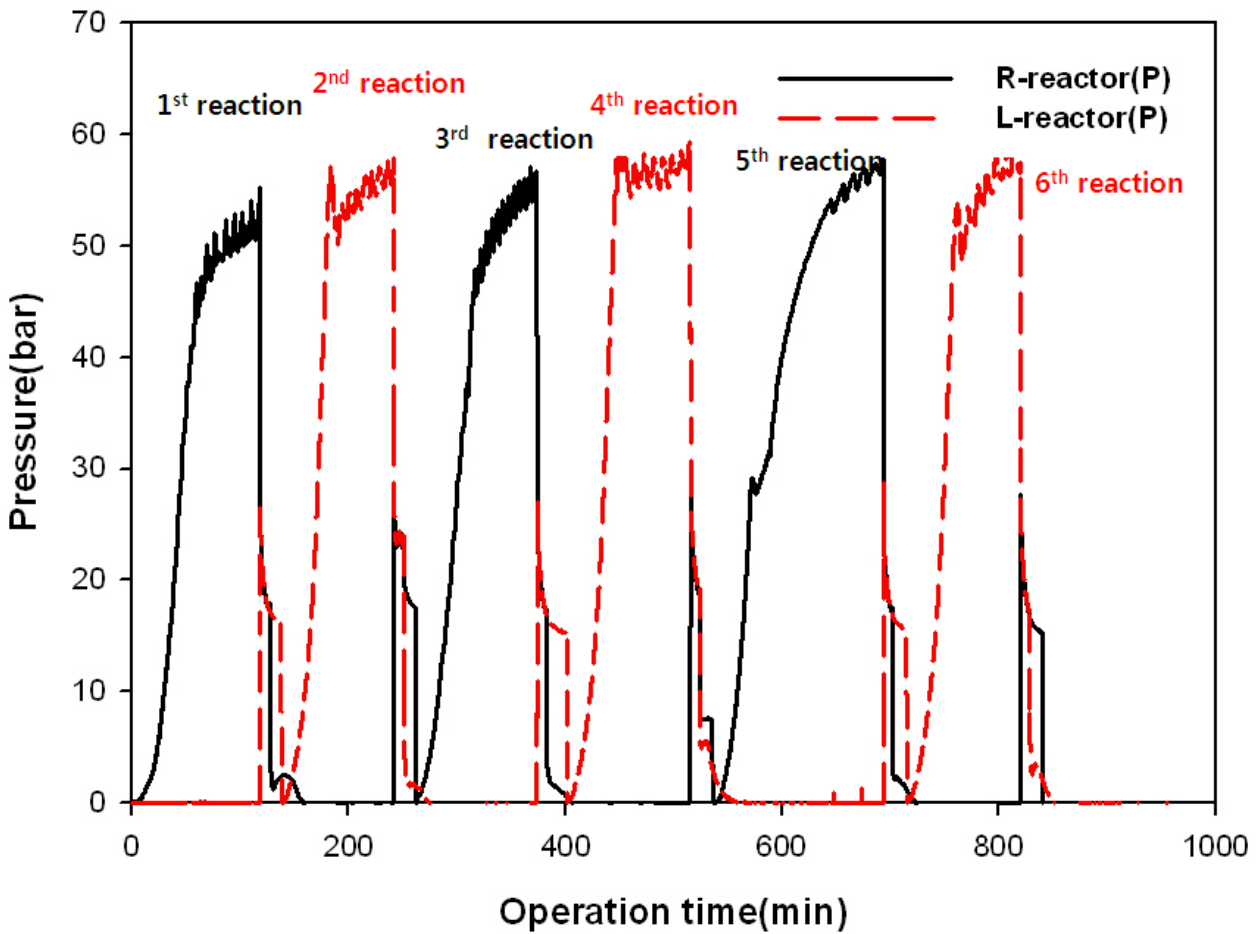


그림 3-51. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응기 압력 결과

그림 3-51의 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기의 연속운전 실험에서 반응압력의 변화 결과를 확인하면 1st reaction에서 250℃ 반응온도에서 50 bar 내외로 유지되던 반응압력은 열교환을 하면서 급격하게 떨어져 2nd reactor와 압력평형을 18 bar에서 이루었다. 여기서 1st reactor는 product vessel로 반응물 배출하기 때문에 급격한 압력저하가 나타나 약 1 bar 정도로 유지된다. 반면 2nd reactor는 18 bar에서 평형을 이루고 온도저하에 의해서 수증기의 응축으로 압력이 저하된다. 그러나 유기물 분해에 의해서 발생하는 미량가스에 의한 압력은 계속 축적되기 때문에 2nd reactor의 온도가 안정되면 압력을 배출하여 상압에서 반복 운전을 시작하였다. 이로 인하여 2nd reactor의 압력도 급격히 상압으로 떨어졌다가 다시 상승하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 압력은 반응온도와 다르게 목표온도 250℃에 도달이후에도 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이것은 250℃ 반응온도를 유지하는 1시간의 반응시간 동안 지속적인 유기물 분해에 의하여 휘발성 가스가 발생하기 때문으로 생각한다. 6번의 연속운전 실험결과 동일한 경향을 나타내었다. 연속운전을 진행하는 동안 발생한 고체 및 액체생산물의 특성을 분석하여 동일한 반응성이 확보되는지를 확인하였다. 표 6은 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수

분해 연속운전 고체생산물의 공업분석 결과이다. 초기 돈분의 함수율은 73.14% 이고 건조 돈분은 휘발분 71.33%, 고정탄소 11.38, 회분 17.20% 이다. 6번의 연속운전을 통해서 얻어진 고체생산물의 공업분석 결과를 살펴보면 반응횟수에 상관없이 거의 동일한 결과를 나타내었다. 휘발분은 56 ~ 58%으로 감소하였고 고정탄소는 17~19%로 증가하였다. 회분은 유기물의 감소로 상대적으로 22 ~ 24%로 증가하였다. 표 3-19의 원소분석과 발열량 결과를 살펴보면 건조 돈분은 탄소 42.82%, 수소 6.82%, 질소 1.98%, 황 0.22% 이다. 그러나 열수분해를 거치면서 연속운전 횟수에는 관계없이 탄소함량이 49 ~ 51% 정도로 증가하고 수소는 거의 변화가 없으며, 질소는 2%, 황은 1% 내외로 증가하였다. 탄소함량의 증가는 공업분석의 고정탄소 증가와 같은 결과로 하수슬러지에 비해서 크게 증가하는 것으로 돈분의 주성분인 셀룰로우스 계열이 열수분해 과정을 거치면서 고체생산물에 탄소가 고정되는 것으로 판단된다. 이러한 결과로 인해서 고체생산물의 발열량도 크게 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 표 7의 발열량 결과를 살펴보면 건조 돈분의 발열량은 5,114 kcal/kg으로 높은 발열량을 나타내며, 열수분해 고체생산물은 연속운전의 횟수에 상관없이 일정하게 1,000 kcal/kg 이상의 단위발열량 증가를 나타내는 6,300 ~ 6,600 kcal/kg의 발열량을 나타내었다.

표 3-19. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응 연속운전의 고체생산물 공업분석 결과

반응횟수	수분(%)	휘발분(%)	회분(%)	고정탄소(%)
돈분	73.14	20.04	4.19	2.63
건조 돈분	0.13	71.33	17.20	11.38
1st	1.26	56.59	22.96	19.19
2nd	0.30	57.24	24.80	18.04
3rd	1.08	57.18	23.71	18.03
4th	0.89	58.06	23.33	17.72
5th	1.40	57.13	23.59	17.88
6th	0.20	58.33	23.77	17.71

표 3-20. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응 연속운전에서 고체생산물 원소분석 및 발열량 결과

반응횟수	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	Caloric value (HHV, kcal/kg)
건조돈분	42.82	6.82	1.98	0.22	5,114
1st	51.12	6.64	3.02	1.06	6,590
2nd	49.71	6.89	2.93	1.05	6,581
3rd	49.34	6.59	2.96	1.05	6,370
4th	51.29	6.99	2.76	1.07	6,844
5th	51.07	6.98	2.80	1.08	6,413
6th	49.32	6.89	2.91	1.06	6,536

표 3-20의 직접 열교환형 열수분해 반응기 연속운전 액체생산물 특성분석 결과는 1st reaction에서는 열교환을 통해서 일정부분의 수분이 이동하기 때문에 유기물의 농축현상이 발생한다. 따라서 COD의 결과를 살펴보면 1st reaction의 반응물이 제일 높은 95,900 mg/L의 값을 나타내고 이후의 액체생산물은 77,000 ~ 81,400 mg/L 정도의 일정한 농도를 나타낸다. 2nd reaction 이후부터는 비슷한 양의 수분 이동으로 반응생산물의 농축현상 없이 일정한 농도를 나타낸 것으로 판단된다. 또한 T-N은 연속운전 횟수에 큰 차이 없이 일정한 값을 나타내었으며 이는 flash steam 이동시 휘발점이 낮은 NH₃가 함께 이동되기 때문에 T-N은 수분의 증발농축 되지 않는 것으로 생각한다.

표 3-21. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응 연속운전의 액체생산물 특성분석 결과

반응횟수	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	T-N(mg/L)	T-P(mg/L)
1st	95,900	24,128	6,900	35
2nd	86,000	22,493	6,800	18
3rd	77,700	21,550	8,200	20
4th	79,900	23,268	7,200	20
5th	78,600	23,460	8,100	13
6th	81,400	22,815	7,800	18

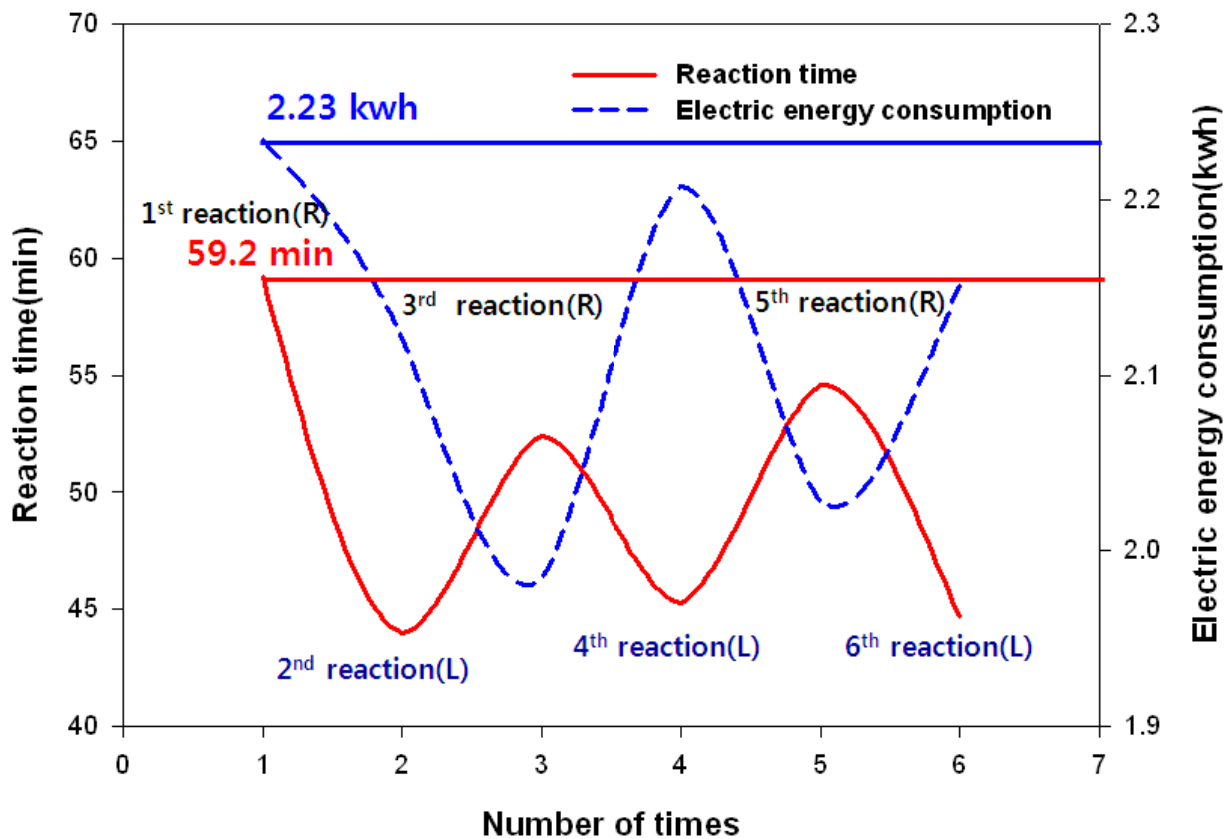


그림 3-52. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응 시간 및 소비전력량

돈분의 열교환형 열수분해 연속운전을 통해서 반응성에는 큰 차이가 없다는 것을 확인하였다. 이번에는 열교환을 통해서 얻어지는 에너지 측면의 효과를 확인해 보았다. 지금까지의 결과에서 확인된 것처럼 간접가열 방식은 반응 초반 돈분의 열전달 어려움으로 많은 에너지 소

비를 유발하였다. 따라서 열교환형 운전은 반응 중 발생한 고온의 스팀과 가스를 이용하여 직접적인 열교환을 통해서 에너지 절감 효과를 얻고자 한 것이다. 이러한 예상을 실험을 통해서 직접 확인해 보았다. 1st reaction은 열교환 없이 상온에서 시작된 반응으로 일반적인 회분식 반응기 운전의 에너지 소비량을 대표하는 기준 값으로 사용하였다. 1st reaction에서 250℃ 도달시간은 59.2분, 소비전력량은 2.23 kwh로 나타났다. 그러나 그림 3-53에서처럼 2nd reaction 부터는 반응초기에 열교환 과정을 거쳐서 250℃ 도달시간과 소비전력량 모두 1st reaction 값보다 낮은 값을 나타내었다. 그러나 그림 3-54에서 확인 되는 것처럼 동일한 조건으로 반응을 하여도 R-reactor와 L-reactor의 경향이 다르게 나타난다. L-reactor는 R-reactor에 비해서 소비전력량이 커서 250℃ 도달시간이 짧아진다. 따라서 구체적으로 비교하기 위해서는 각 반응기 별로 데이터를 정리하여 비교하는 것이 정확한 비교가 가능 할 것으로 판단된다.

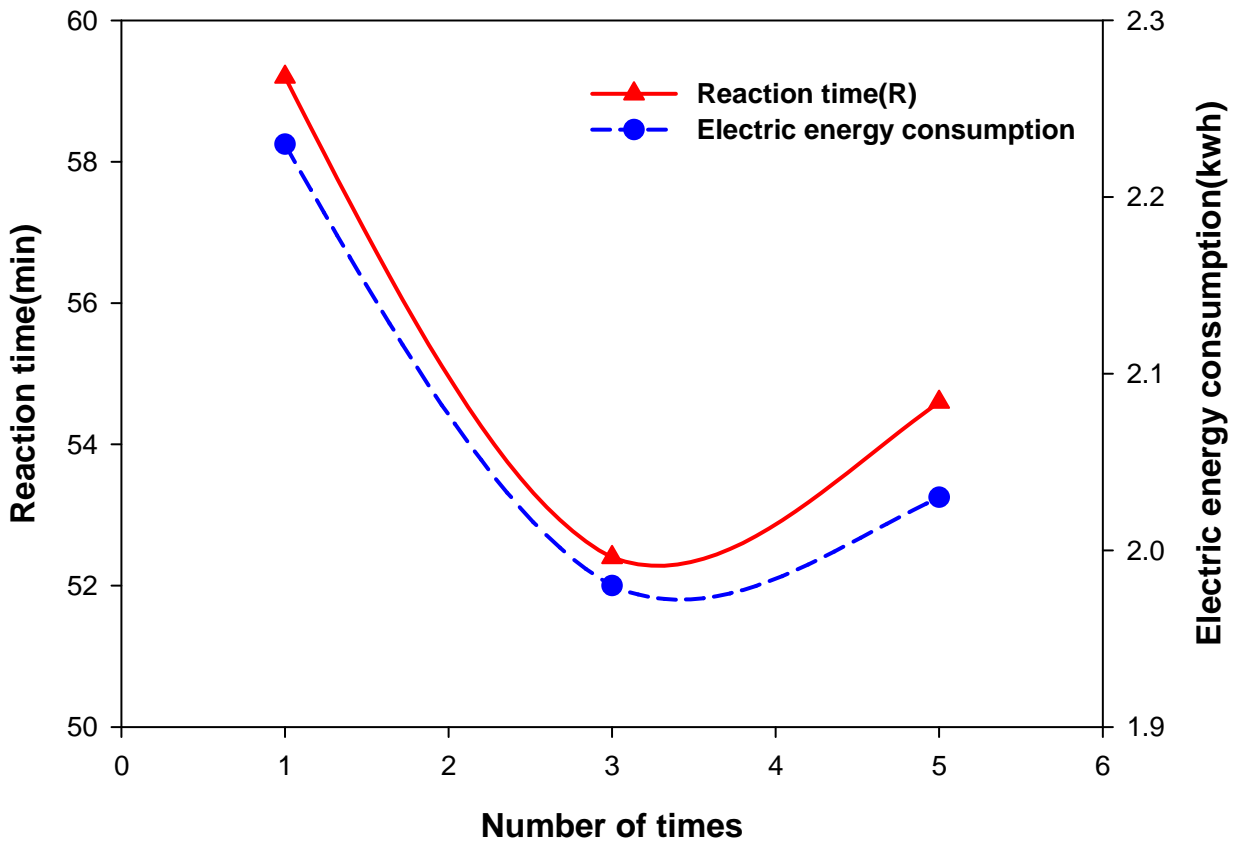


그림 3-53. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응 시간 및 소비전력량 (R-reactor)

1st reaction이 R-reactor로 진행되어서 R-reactor로 진행된 1, 3, 5 reaction 결과를 그림 19에 비교하였다. 일반 회분식 반응기 운전결과인 1st reaction 결과와 비교하면 1회 열교환 운전

시 목표온도인 250℃ 도달시간이 평균 5.73분 단축되었고 소비전력량은 평균 0.23 kwh 절감하였다. 그림 20은 L-reactor를 이용한 일반 회분식 반응기 운전결과를 추가하여 2, 4, 6 reaction의 결과를 그림으로 나타낸 것이다. L-reactor는 동일한 조건에서 250℃ 도달하는데 R-reactor에 비해서 소비전력량이 크다는 것을 회분식 운전을 통해서 확인 할 수 있었다. L-reactor 이용하여 1회 열교환 운전시 목표온도 250℃ 도달시간이 평균 8.53분 단축되었고 소비전력량은 평균 0.43 kwh 절감하였다. 표 3-22는 실험으로 확인한 3회 운전결과 에너지 절감효과와 실험값을 이용하여 예측한 6회 운전시 에너지 절감효과를 reactor 별로 나타낸 결과이다. R-reactor의 경우 3회 연속으로 열교환 운전 결과 250℃ 도달시간은 총 17.19분 단축되고 소비전력량은 0.45 kwh 절감되어 일반적인 회분식 운전시 전체 소비전력량의 6.73% 절감이 가능하다. 이러한 실험값으로 예측한 6회 운전시 250℃ 도달시간은 총 34.38분 단축되고 소비전력량은 1.13 kwh(8.41%) 절감이 가능하다. L-reactor의 경우 3회 연속운전 시 250℃ 도달시간은 총 25.60분 단축되고 소비전력량은 0.91 kwh 절감되어 일반적인 회분식 운전시 전체 소비전력량의 11.71% 절감이 가능하다. 6회 연속운전 시 250℃ 도달시간은 총 51.20분 단축되고 소비전력량은 2.25 kwh(14.48%) 절감이 가능하다. 열교환형 운전방법은 지속적인 연속운전시 전체 반응공정 시간 단축 및 에너지 절감효과가 커지는 것을 확인 할 수 있다.

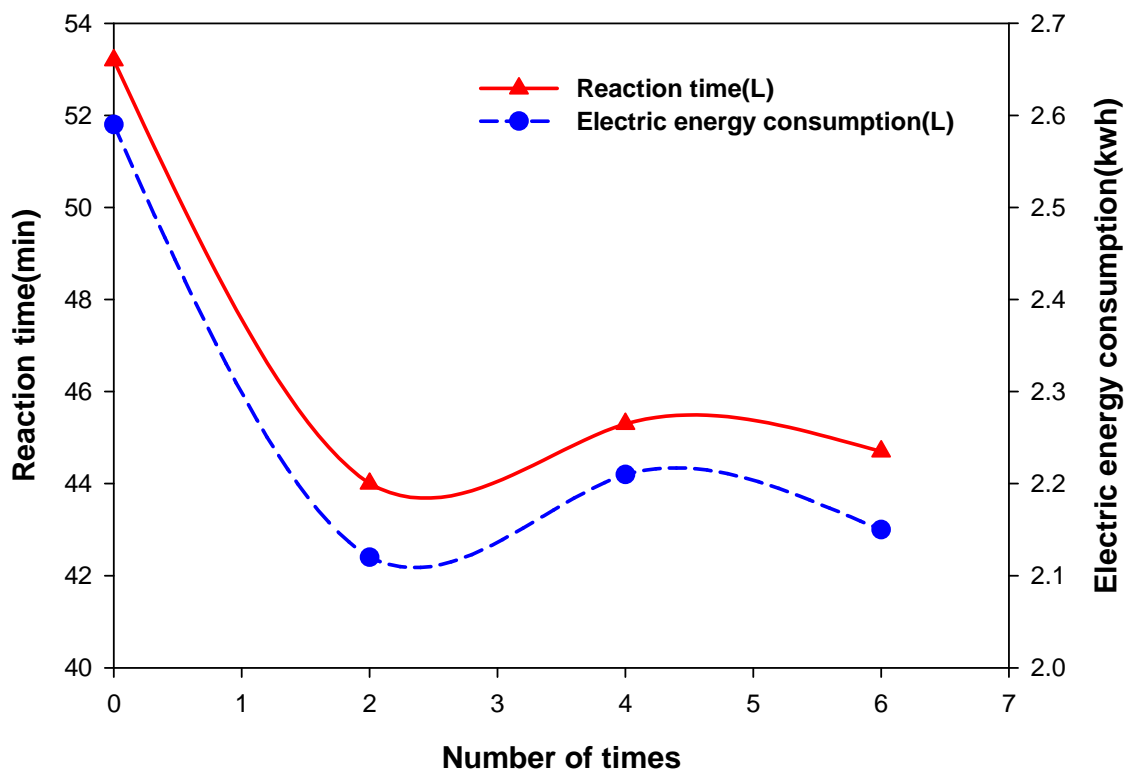


그림 3-54. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응 시간 및 소비전력량 (L-reactor)

표 3-22. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 소비 전력 및 전력량 절감효과

R-reactor 기준		3회 운전		6회 운전	
		소비전력량 (kwh)	절감 전력량 (kwh)	소비전력량 (kwh)	절감 전력량 (kwh)
R-reactor	회분식 운전	6.69	-	13.38	-
	열교환 운전	6.24	0.45(6.73%)	12.26	1.13(8.41%)
L-reactor	회분식 운전	7.77	-	15.54	-
	열교환 운전	6.86	0.91(11.71%)	13.29	2.25(14.48%)

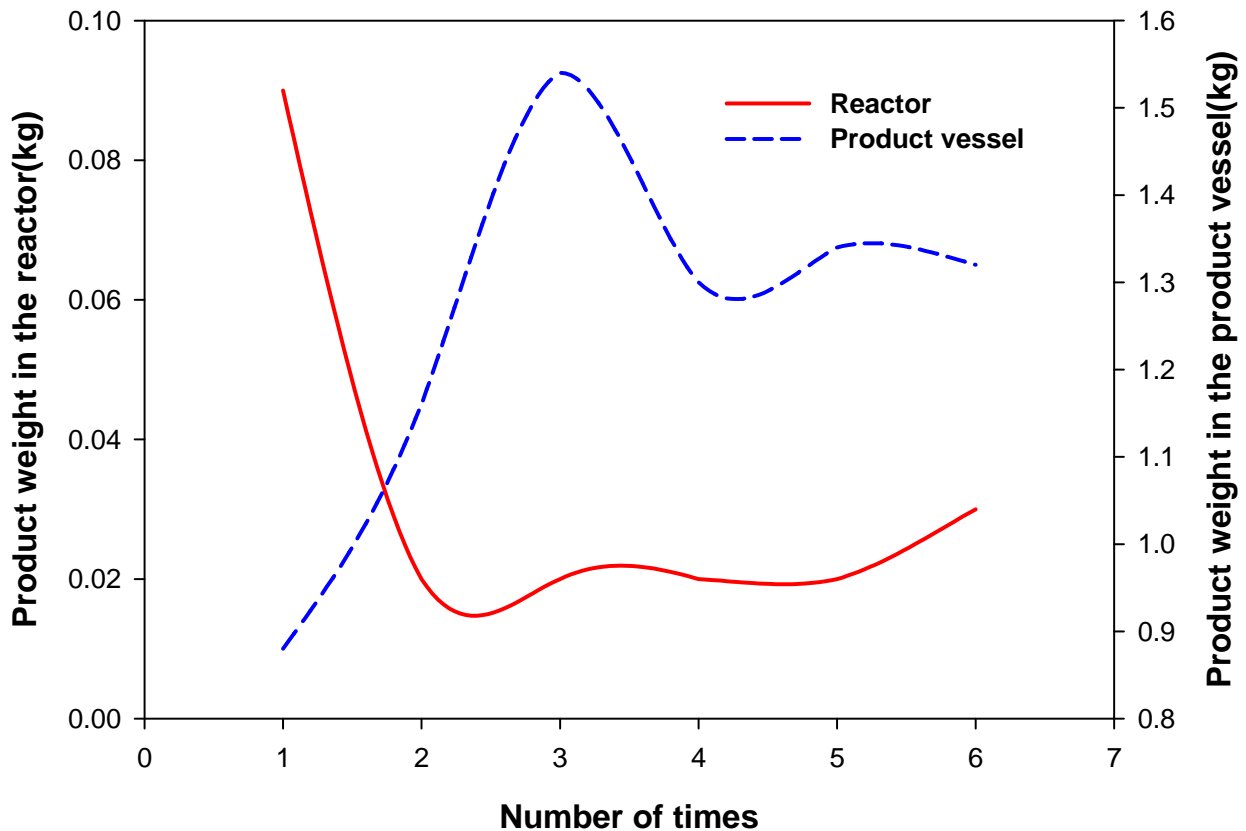


그림 3-55. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응기 내부 및 저장조 회수무게

그림 3-55은 직접 열교환형 열수분해 반응기 연속운전을 진행하면서 투입된 반응물이 반응 종료 후에 반응기 내부에 잔류하는 양과 product vessel로 이동한 양을 나타낸 것이다. 이것은 앞서서도 언급한 것처럼 열교환형 반응기 연속운전시 반응기 잔류 압력으로 열수분해 슬러리 상태의 반응생산물을 product vessel로 이송하는데 문제가 없는지를 확인하기 위한 것이다. 결

과를 살펴보면 1st reaction은 열교환 없이 상온에서 그대로 반응시켜 2nd reaction을 위한 열교환을 하면서 수분의 이동으로 반응생산물의 함수율이 감소하면서 반응기 내부의 잔류량도 가장 높고 product vessel로 이동한 열수분해 반응생산물의 양도 가장 적은 것을 확인 할 수 있다. 그러나 이후의 운전에서는 열교환을 통한 수분의 공급으로 반응생산물의 유동성이 좋아져 반응기 내부의 잔류하는 반응생산물의 무게가 평균 0.02 kg 이하로 실험에 사용된 돈분의 1.33% 정도 이다. 또한 product vessel의 반응생산물 무게도 평균 1.33 kg으로 돈분의 88.67% 이다. 2nd reaction 이후에는 안정적인 반응물 회수를 보여준다. 그림 22은 직접 열교환형 반응기를 적용한 돈분의 열수분해 반응생산물 회수율 및 함수율이다. 회분식 운전조건인 1st reaction에서는 반응물 수득율과 함수율이 가장 낮다. 이것은 반응물의 일부가 열교환을 통해서 스팀으로 이동하여 반응물의 수득율과 함수율이 낮아진 것이다. 그러나 연속운전을 통해서 열교환 운전조건으로 운전한 실험에서는 반응물의 수득율도 90% 이상 유지되었으며, 함수율도 94% 내외로 유지되었다. 이것은 초기 열교환을 통해서 수분을 공급받은 상태에서 반응이 진행되고 다시 열교환을 통해서 일정량의 수분을 공급해주기 때문에 1st reaction과 같은 수득율과 함수율의 감소는 없는 것이다.

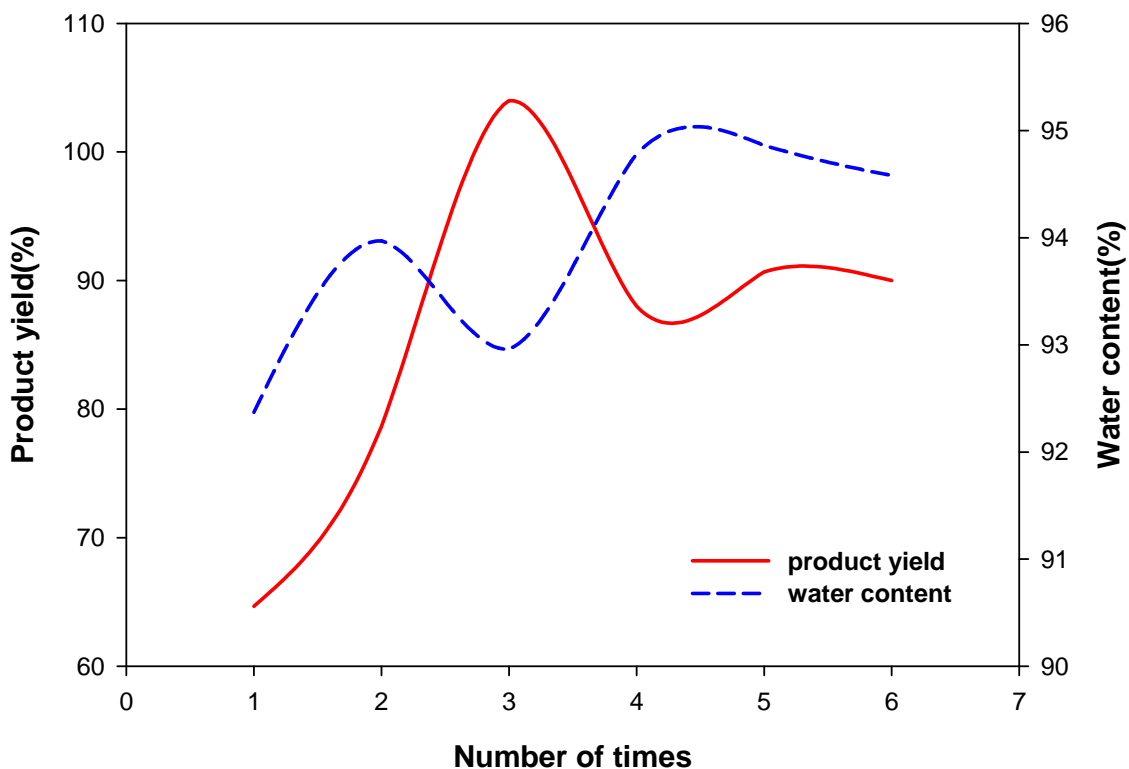


그림 3-56. 돈분을 적용한 직접 열교환형 열수분해반응기 연속운전에서의 반응생산물에 대한 수득율 및 함수율

제 3 절 열수분해반응기 pilot plant 설계 및 제작

1. pilot plant 규모 열수분해반응기 세부 설계 인자 확보 연구

축산분뇨 열수분해 반응이 최적화된 열수분해 반응기를 설계하기 위해서는 축산분뇨 슬러지에 특성을 파악하는 것이 매우 중요하다. 축산분뇨 슬러지는 기계적으로 탈수된 상태에서 함수율이 80% 내외로 자유수와 결합수가 공존함으로 탈수슬러지의 상태는 거의 고상을 유지하고 있다. 하지만 외부열원이 공급되면 슬러지의 열수분해 반응이 진행되면서 세포벽내의 결합수가 빠져 나오면서 슬러리 상태의 액상으로 변환된다. 따라서, 반응온도에 따라 상변화가 진행될 때에 열전달 특성을 실측을 통해 정량화하여 가용화 속도에 맞춰 열원에 대한 전력 밀도 및 교반부하를 조절해 줌으로 열수분해 반응기 최적 설계가 가능함으로 설계인자로서 매우 중요하다.

이에 본 연구에서는 반응온도 증가에 따른 탈수 슬러지의 가용화 과정 중에 슬러리 열전달과 점도 특성을 정량적으로 측정하고자 자체 제안한 열전도도 및 점도 측정장치를 바탕으로 물을 표준물질로 운전하여 열전도도 및 점도 측정장치를 검량하였다. 그리고 이를 바탕으로 슬러지의 열전달 및 점성 특성을 측정하여 열전도도와 점도를 정량화하고 반응온도 변화에 따른 각각 함수화함으로 열수분해 반응기의 최적 설계를 위한 주요 설계 영향인자를 확보하였다.

가. 돈분의 점도 측정

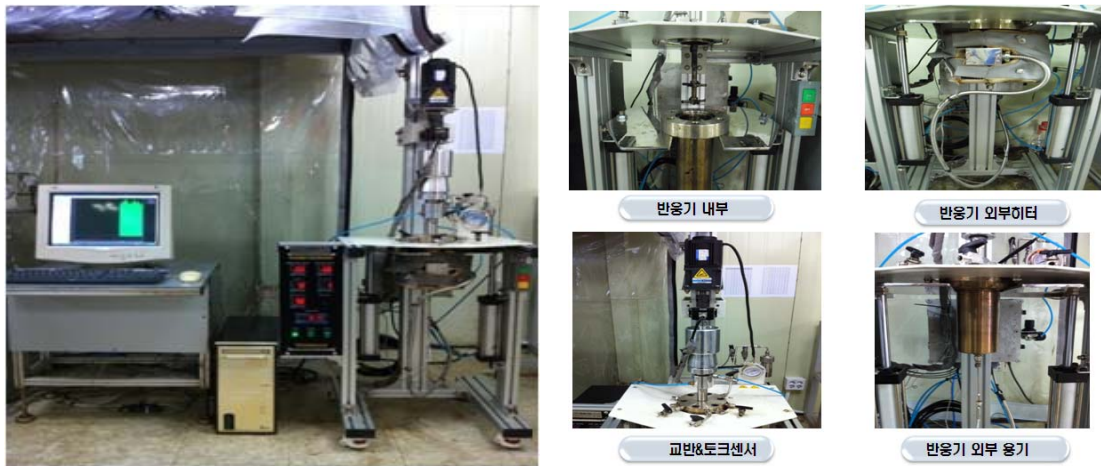
(1) 점도측정장치

축산분뇨의 열수분해 반응 시에 슬러지의 점성 특성을 정량적으로 측정하고자 그림 1과 같이 점도 측정장치를 설계 제작하였다. 열수분해 반응조건에 따른 반응기 내부의 슬러리 점도를 측정한다면 축산분뇨를 이용한 열수분해 반응기 열·유동해석 및 설계를 위한 중요한 영향인자를 확보할 수 있다. 단일 물질에서의 점도는 표준값을 정량화되어 있고 측정 또한 쉽지만 축산분뇨와 같이 다양한 유기물이 혼재되어 있으며 반응온도에 따라 고상에서 액상으로 물질의 성상(phase)이 변화하는 경우에 점도를 측정하는 것은 대단히 어렵다. 특히 열수분해반응이 진행되면서 슬러리 세포벽내에 존재하는 결합수가 열가용화되면서 자유수로 용출되므로 기존 고상의 형태에서 액상 슬러리 형태로 변화하기 때문에 점도는 크게 변화될 것으로 예상된다.

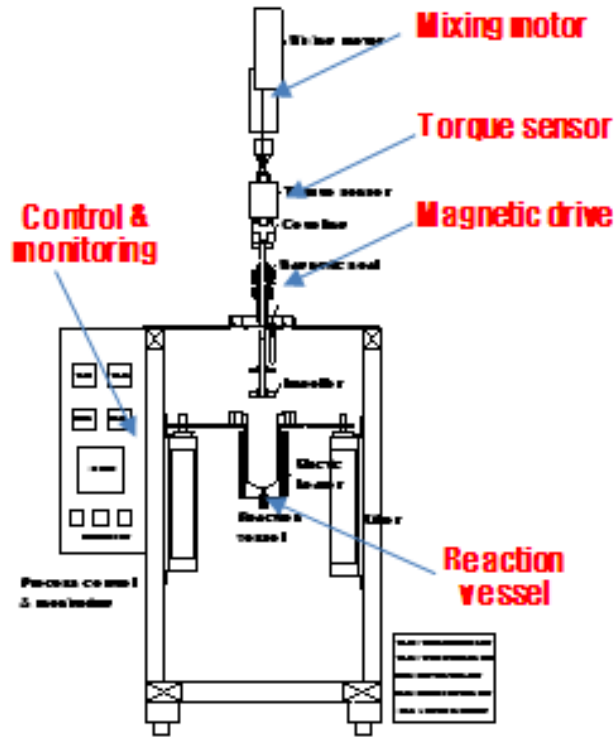
현재 시중에서 사용되는 점도 측정장치는 거의 모든 것이 유체의 점도측정으로 액상일 경우에만 측정이 가능하지만 위의 설명과 같이 축산분뇨 슬러지가 열수분해 온도에 따라 고상에서 액상으로 변화하고 압력 또한 높게 변화하는 경우에 정량적인 측정은 어렵다. 하지만 본

연구에서 제안한 점도측정장치는 위의 문제점을 보완하여 적용할 수 있도록 제안하였다. 본 실험에서는 점도실험에 대한 보완을 통하여 정량적인 수치의 슬러지점도값을 재현성있게 도출하였다. 열수분해반응 과정에서 동일한 회전수(10 rpm)로 교반기를 운전하면서 필요한 토크(torque) 값을 측정하여 동일한 조건에서 수행한 표준시료의 점도와 토크 값을 비교하여 토크와 점도의 상관관계를 통해 검량선을 작성하여 열수분해반응에서 축산분뇨의 점도 변화를 산출하였다. 본 실험에 사용한 점도 측정 장치의 사진 및 도면은 그림 1에 나타내었다.

축산분뇨의 점도측정방법은 축산분뇨 400 g을 반응기내에 투입하여 실시하였다. (밀도 = 약 1 g/cm³) 반응기를 체결하는 도중에 축산분뇨가 밀려나오는 현상과 인펠러의 회전에 의하여 생기는 브릿지 현상을 없애기 위하여 SUS 재질의 높이 1 cm 원형 셀을 시료 상단에 삽입하고 체결한다. 상온(20℃)에서 250℃ 까지 약 1 kw/kg 출력의 히터로 열수분해반응을 진행하였다. 반응 초기부터 종료시점까지 일정하게 10 rpm의 교반속도에서 발생하는 축산분뇨의 토크변화를 실시간으로 측정하였으며, 간접적인 점도수치를 도출하기 위해 Brookfield사의 점도표준물질 (표 3-23참조)을 구매하여 축산분뇨와 동일한 장치와 조건에서 토크값을 측정하여 검량선 구하고 축산분뇨의 점도값으로 환산하여 도출하였다.



(a) 점도측정장치 사진



(b) 점도측정장치 구성도

그림 3-57. 점도 측정장치 제작 사진 및 구성도

(2) 점도측정장치의 검량

① 점도표준물질의 토크측정

그림 3-59 본 연구에서 제안한 점도측정장치를 검량하기 위하여 점도값을 아는 표준물질을 온도의 변화없이 상온조건에서 점도측정장치에 슬러지와 동일한 400 g을 주입하여 임펠러의 회전에 의해 생성되는 토크값을 연속 측정하여 모니터링한 결과이다. 연속 측정된 토크값은 임펠러 회전에 의한 전단력이 연속적으로 작용하지 못한 관계로 변동폭이 형성되므로 본 연구에서는 전체값에 대한 평균값을 계산하여 표준물질에 토크값으로 설정하였다.

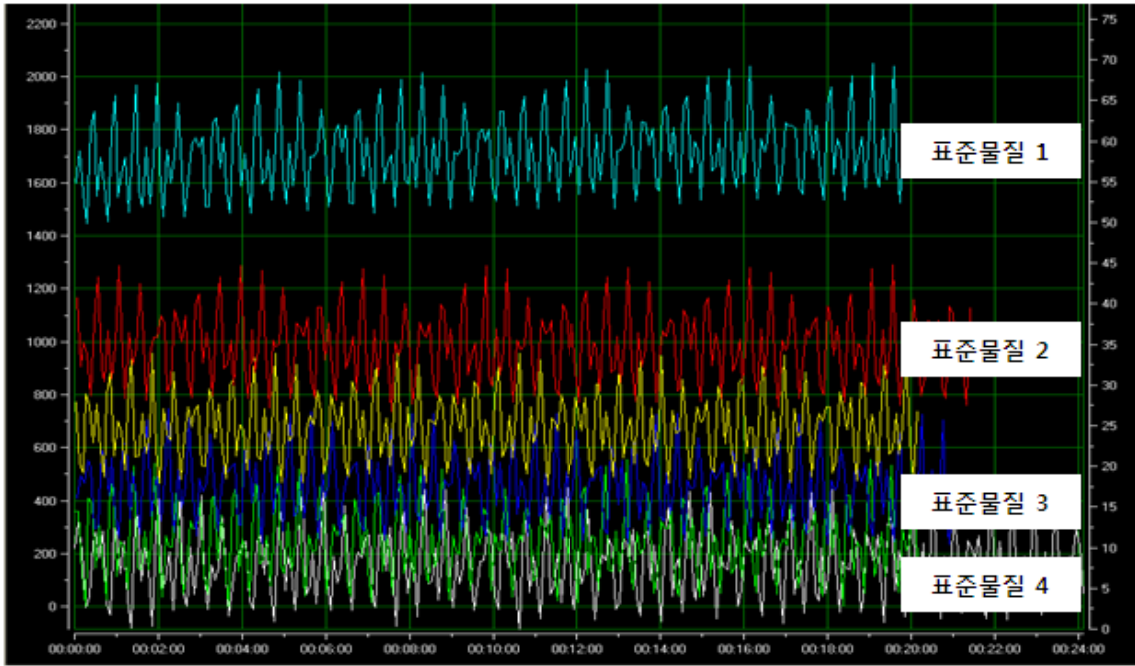


그림 3-58. 표준물질의 토크와 점도의 상관관계

② 점도표준물질의 토크값을 통한 점도검량선

위의 그림 2에서 보는 바와 같이 표준물질의 측정된 토크값을 바탕으로 점도로 환산하기 위하여 표 1에서 보는 바와 같이 표준물질에 점도값과 토크값에 대해 상관관계를 도출하고자 표준 검량선을 작성하고 그 검량선을 바탕으로 본 연구에 목적인 불균일 혼합물인 탈수슬러지의 반응온도에 따른 토크변화값을 연속 측정하여 최종적으로 점도값으로 환산하였다. 그 결과 그림 3과 같이 R값은 0.999로 신뢰할 수 있는 표준 검량선을 구하였다.

- 본 측정장치를 통하여 측정된 표준물질의 검량선을 다음 식 (1)과 같다.

$$Y = 130,8X - 28199 \quad (1)$$

표 3-23. 표준물질의 토크와 점도의 상관관계

표준물질	점도(cP)	토크(gf·cm)
표준물질1	195,800	1,718
표준물질2	103,740	987
표준물질3	30,080	454
표준물질4	1	211

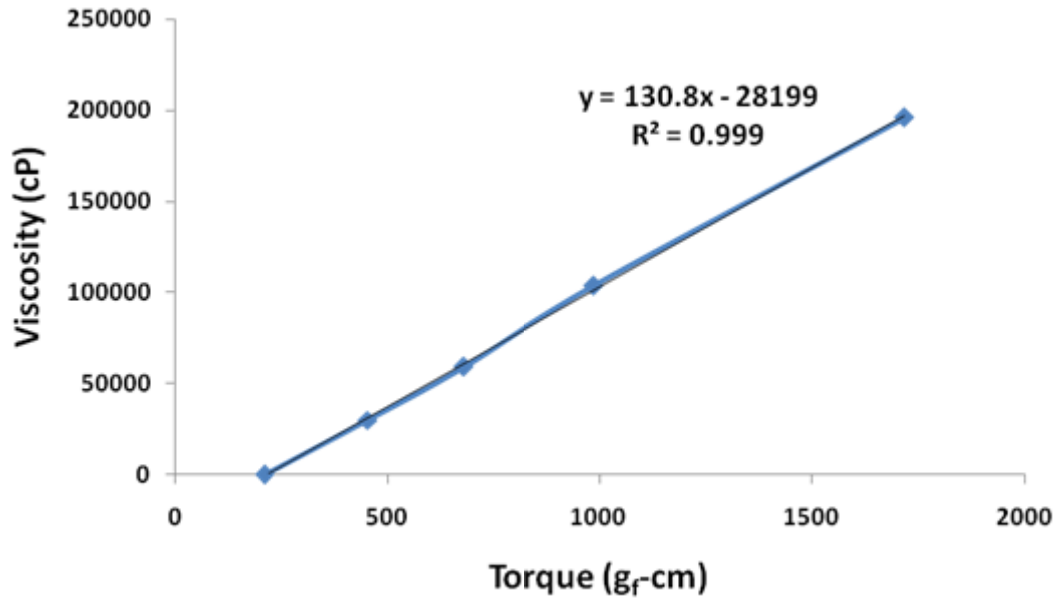
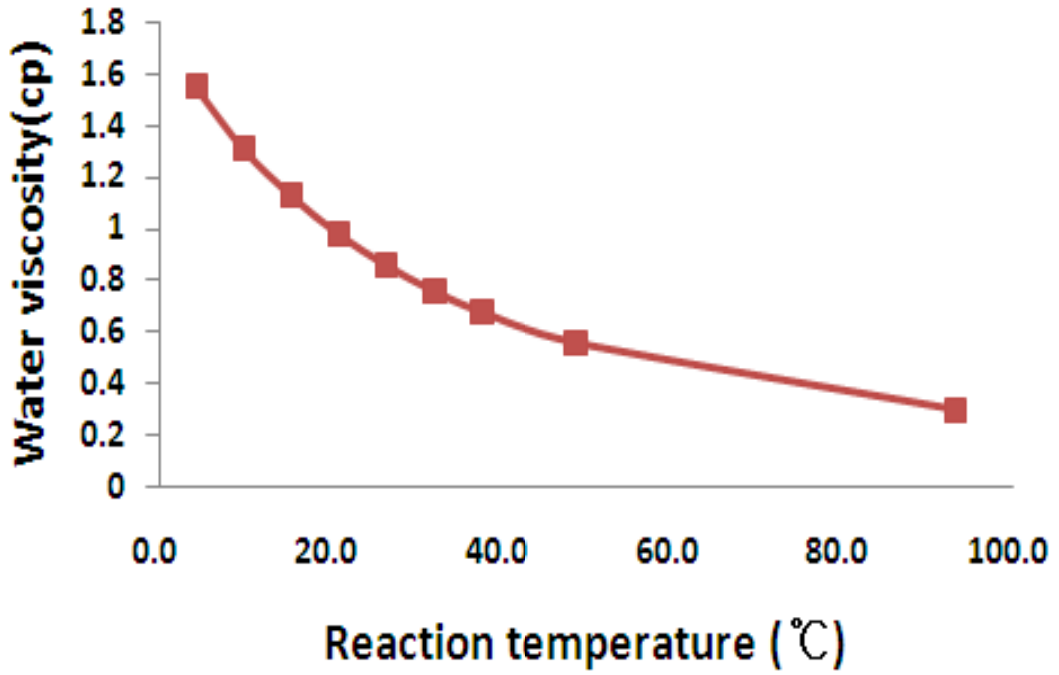


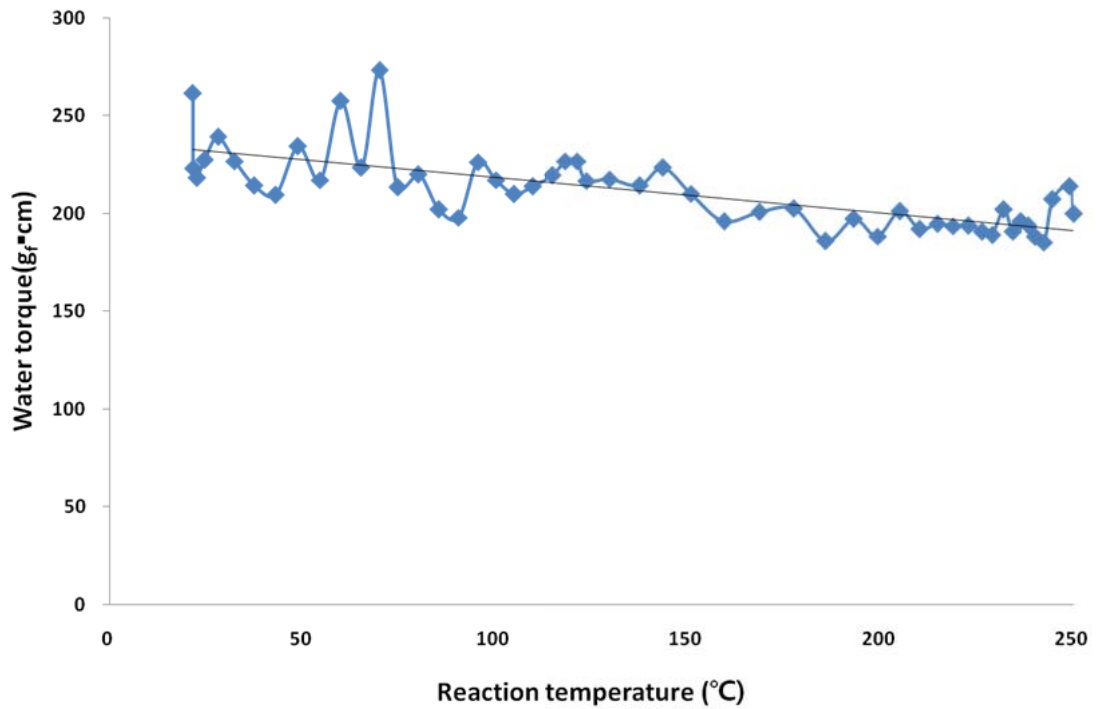
그림 3-59. 표준물질의 토크와 점도의 상관관계

(3) 물의 반응온도에 따른 점도 특성

그림 3-60는 물의 반응온도 변화에 따른 점성 특성을 나타낸 것이다. 그림 3-60(a)는 반응온도에 따른 물의 표준 점도값을 바탕으로 그래프화하여 나타낸 것이다. 물의 경우 반응온도가 증가할수록 점도가 점차적으로 감소하고 있는데 이는 물의 온도가 증가하여 물분자에 운동에너지를 더함으로써 분자간에 인력이 약화되어 점성이 낮아지기 때문이다. 이는 본 점도측정장치에서 측정된 토크값에서도 동일한 경향을 보이고 있다.



(a) 물의 점도 변화



(b) 물의 토크 변화

그림 3-60. 반응온도 변화에 따른 물의 점성 특성

(4) 돈분의 반응온도에 따른 점도 특성

① 돈분의 열수분해 반응온도에 따른 토크값 측정

그림 3-61은 반응온도 변화에 따른 돈분에 점성변화를 파악하고자 점도측정장치에서 연속 측정된 토크값의 변화를 모니터링 한 것이다. 실제 측정되는 토크값은 모니터링된 그래프에서 보는 바와 같이 일정한 변동폭이 있는데 이는 토크센서의 감도가 매우 민감하여 슬러지층에 있는 회전하는 임펠러에 의해 형성된 전단력의 차이를 측정하기 때문이다.

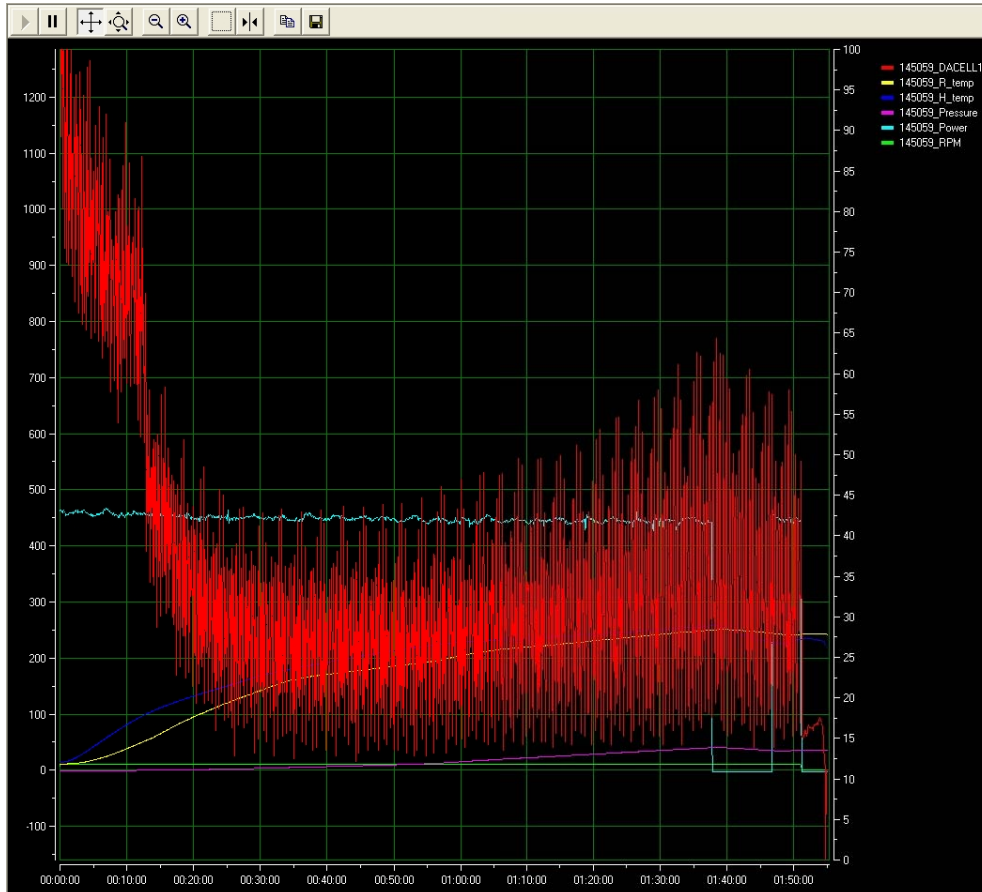


그림 3-61. 반응온도에 따른 돈분의 토크 변화

② 돈분의 열수분해 반응온도에 따른 토크값 측정 및 점도 산출

그림 3-62은 반응온도에 따른 돈분의 토크값과 하수슬러지 케이크의 토크값을 비교한 것이다. 반응온도에 따른 토크값의 변화하는 경향은 전체적으로 유사한 특성을 보이고 있다. 이는 유기성폐기물의 성분적인 차이는 있더라도 열적인 가용화에 따른 변화되는 특성은 유사하다는 것을 알 수 있다. 또한 이런 토크값을 특성으로 열수분해 반응기 설계시에 거의 모든 유기성폐기물에 범용적으로 적용할 수 있는 반응기 설계에 인자로서 활용할 수 있다.

그림 3-61에 돈분 토크값의 변화를 보면 반응초기 상온에서는 슬러지내의 임펠러 회전부에

서 터널링 현상이 급격히 발생하여 토크값이 빠르게 떨어지는 것을 알 수 있다. 그리고 돈분의 열적 가용화가 활발하게 진행되어 토크값의 변화폭이 큰 범위는 80°C ~ 150°C 이다. 하지만 하수슬러지의 경우에는 40°C ~ 140°C 사이에서 토크값이 급격하게 낮아지고 있다. 위의 경우처럼 토크값이 열적 가용화가 주로 일어나는 범위에서 빠르게 변화하는 것은 반응온도가 상승되면서 세포벽내의 결합수가 세포벽의 파괴로 자유수로 점진적으로 빠져 나오면서 점성이 낮아져 고상에 하수슬러지 탈수케이크가 액상의 슬러리 상태로 빠르게 진행되기 때문이다.

하지만 전체적으로 토크값을 돈분과 하수슬러지를 비교해보면 돈분에 비해 하수슬러지의 토크값이 200 gf-cm 정도 낮다. 이는 돈분과 하수슬러지의 조성을 이루는 주성분의 차이로 인해 반응온도에 의해 열적 가용화되는 조건이 차이가 나기 때문이다. 돈분의 경우에는 주성분이 셀룰로오스 기분이고 하수슬러지의 경우에는 단백질 기반으로 셀룰로오스 기반의 축산분뇨가 훨씬 열적인 내성이 단백질 기반의 하수슬러지에 비해 강하여 열적 가용화가 잘 안되는 것을 토크 측정값의 변화를 통해서도 확인할 수 있다.

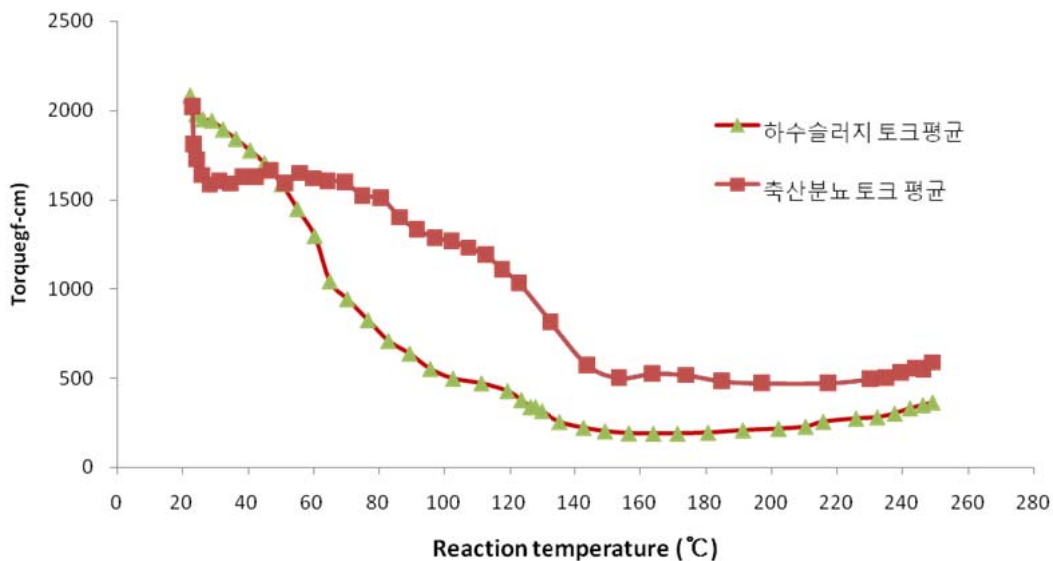


그림 3-62. 반응온도 변화에 따른 돈분과 하수슬러지 케이크의 점성 특성 비교

그림 3-63은 위의 그림 3-62에서 측정된 반응온도에 따른 토크값을 바탕으로 식 (1)에 의해 계산된 점도값을 나타낸 것이다. 고상의 돈분 케이크는 반응초기 상온에서 260,661 cP 정도에 고점도 값을 나타내지만 터널링에 의해 193,649 cP까지 급격히 감소하고 있다. 따라서 고상에 돈분 케이크의 초기 점도값은 193,649 cP로 기준을 설정하였으며, 반응시작 후에 점차 점도값을 감소하다가 그림 6에서 보는 바와 같이 열적 가용화가 진행되는 80°C ~ 150°C 범위에서 점도는 29,241 cP까지 감소하며 220°C 이상에서는 3.61 cP로 물과 거의 유사한 점성 특성을 보임

을 확인하였다.

따라서 열수반응기에 교반모터는 고점도 구간에서는 저 rpm으로 운전하고 170°C 이상의 저점도 구간에서는 열전달을 극대화하기 고 rpm으로 운전하도록 시스템을 구성하는 것이 교반모터의 로딩부하를 최소화함으로써 교반모터의 동력부하를 최적화할 수 있고, 유지관리 효율을 극대화할 수 있다.

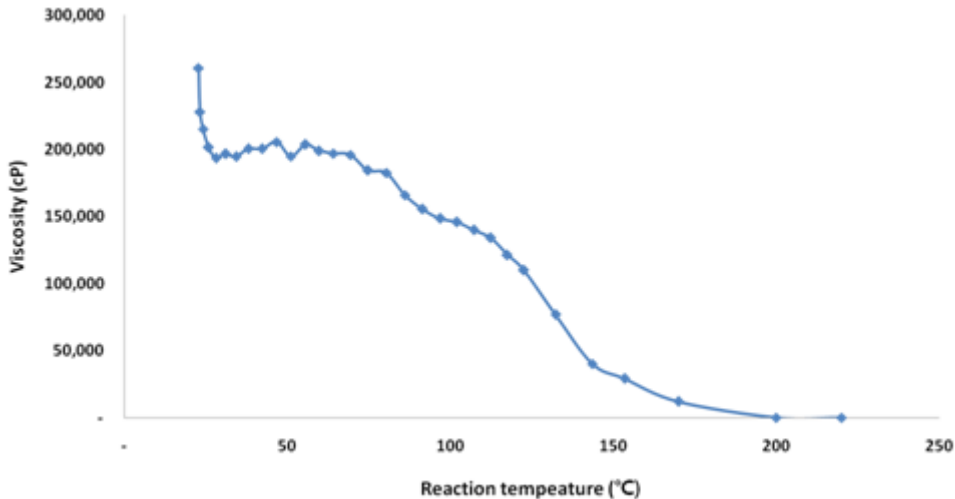


그림 3-63. 반응온도 변화에 따른 돈분의 점도변화

나. 돈분의 열전도도 측정

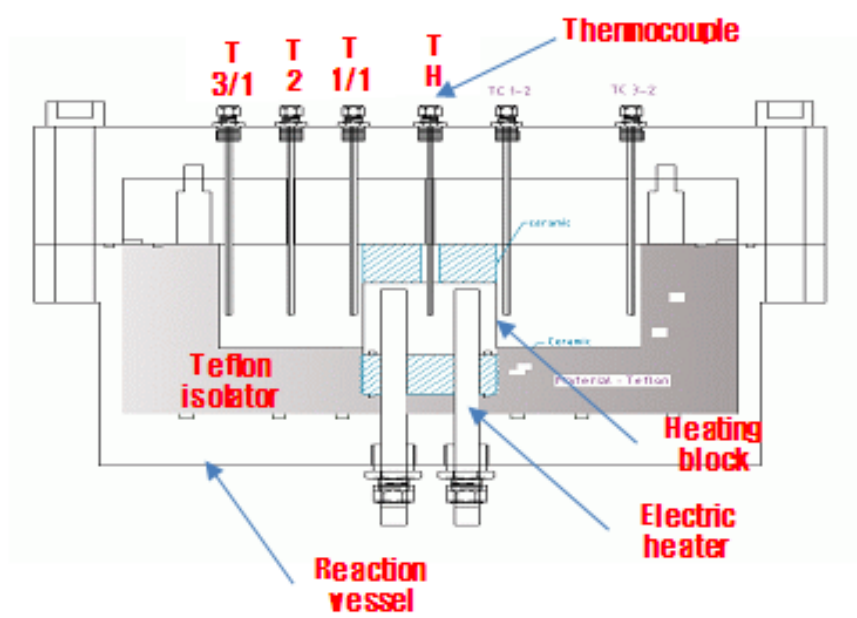
(1) 열전도도 측정장치

돈분의 열수분해 반응 시에 열전달 특성을 정량적으로 측정하고자 그림 3-64와 같이 열전도도 측정장치를 설계 제작하였다. 돈분의 열수분해 과정에서 열전도도를 측정하기 위해서 사용한 열전도도 측정 장치는 일반적인 열전도도 측정 장치를 고온 및 고압에서도 측정 가능하도록 고안한 장치로 회분식 가온압력 반응기 형태로 그림 3-64(a)와 같다.

본 열전도도 측정장치는 그림 3-64(b)에서 보는 바와 같이 반응용기, 열원공급기(전기히터와 히팅블럭), 테프론단열제, 제어 및 모니터링 장치로 구성되어 있다. 그리고 열전도도 측정은 중심부에 위치한 히팅블럭에서 전달되는 열이 측정장치의 반경방향으로 전달되는 과정의 특정 지점까지의 온도차(ΔT)를 측정하여 이를 통해 열전도도로 계산하였다. 이때 반응용기는 용량이 2,000 ml 이고, 250°C, 50bar에서 견딜 수 있도록 설계되었으며, 온도센서는 측정장치 중심부에서 반경방향으로 히팅블럭에 1개와 슬러지층의 일정간격(3cm)으로 축대칭으로 5개를 설치하였다. 또한 슬러지내 열전도도의 정량적인 측정을 위하여 유입전력, 반응기내 압력변화, 반응기내 온도, 전기히터 온도를 연속적으로 모니터링하였다.



(a) 열전도도 측정장치 제작사진



(b) 열전도도 측정장치 구성도

그림 3-64. 열전도도 측정장치 제작사진 및 구성도

(2) 열전도도 계산

① 열전도도 계산식

돈분의 열수분해 열전도도를 측정하는 원리는 다음과 같다. 단면적 A(m²)인 물체의 미소구간 L(m) 사이의 온도차가 Δt(°C)라면 미소시간 Δθ(s) 동안 ΔQ(W·s)의 열이 흐를 경우 열전달 속도는 다음과 식 (2)와 같다.

$$q = \frac{\Delta Q}{\Delta \theta} = K \cdot A \cdot \frac{\Delta t}{L} \quad (2)$$

위의 식(2)에서 비례상수 k는 물질의 열전도도(thermal conductivity, W/m·°C)라 하며, 푸리에의 법칙에 따르면 전도에 의한 열전달은 온도차, 열전도도, 면적 및 두께의 요인에 따라 결정된다. 이러한 열전도도는 물질의 고유한 성질로 물질에 따라 다르고 같은 물질이라도 온도에 따라 다르며, 일반적으로 금속은 높은 열전도를 가지고 공기와 같은 기체는 낮은 열전도를 갖는다.

열전달속도는 푸리에 법칙에 따라 두 개의 다른 물질 열전달의 관계는 식 (3)~식 (5)의 동일한 출력(q 또는 $\frac{\Delta Q}{\Delta \theta}$), 전달간격(L), 전달면적(A) 하에서 열전도도(k)와 온도차(Δt)의 관계로 설명할 수 있다.

$$K_a \cdot A \cdot \frac{\Delta t_a}{L} = q = K_b \cdot A \cdot \frac{\Delta t_b}{L} \quad (3)$$

$$K_a \cdot \Delta t_a = q = K_b \cdot \Delta t_b \quad (4)$$

$$K_a \cdot \Delta t_a = K_b \cdot \Delta t_b \quad (5)$$

여기서, K_a는 목적시료의 열전도도(W/m·°C), K_b는 기준시료의 열전도도(W/m·°C), Δt_a는 목적시료의 순간온도차(°C), Δt_b는 기준시료의 순간온도차(°C)이다.

따라서, 동일출력하의 열전도도를 알고 있는 물질(기준시료) 온도차를 측정하고 같은 조건하에서 대상시료(하수슬러지)의 온도차를 측정하여 다음 식(6)에 의하여 열전도도를 도출해낼 수 있다.

$$K_a = K_b \cdot \frac{\Delta t_b}{\Delta t_a} \quad (6)$$

돈분의 열전도도를 측정하기 위한 비교대상 기준시료는 다루기 쉽고 슬러지에 다량 함유되어 있는 물로 정하였다. 물의 열전도도는 25°C에서 0.589 w/m°C이며, 일정 출력 220 W/kg의 세

기로 열을 가하기 위하여 시료를 1,800g을 투입하고 히터출력은 400 W로 고정하였다.

② 반응온도에 따른 물의 열전달

본 연구에서 제안한 열전도도 측정장치를 검량하기 위하여 열전도도 값이 정량화되어 있는 물을 표준물질로 설정하여 반응온도에 따른 물의 특정지점에서 온도차를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 측정장치 중심부에서 반경방향으로 세 지점에서 온도차를 측정된 결과를 그래프로 연결한 결과는 그림 10과 같다. 이렇게 반경방향으로의 온도차를 연결한 그래프를 일차함수화한 결과는 다음 식(7)과 같다.

$$y = -0.3999x + 91.56 \quad (7)$$

여기서, y 는 온도차(ΔT)이고, x 는 반응온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

그림 3-65의 결과를 보면 반응온도가 증가할수록 열원(히터)로부터 일정간격으로 장착되어 있는 온도계로의 온도차(ΔT)는 반응온도의 상승에 따라 감소하는 것을 알 수 있다.

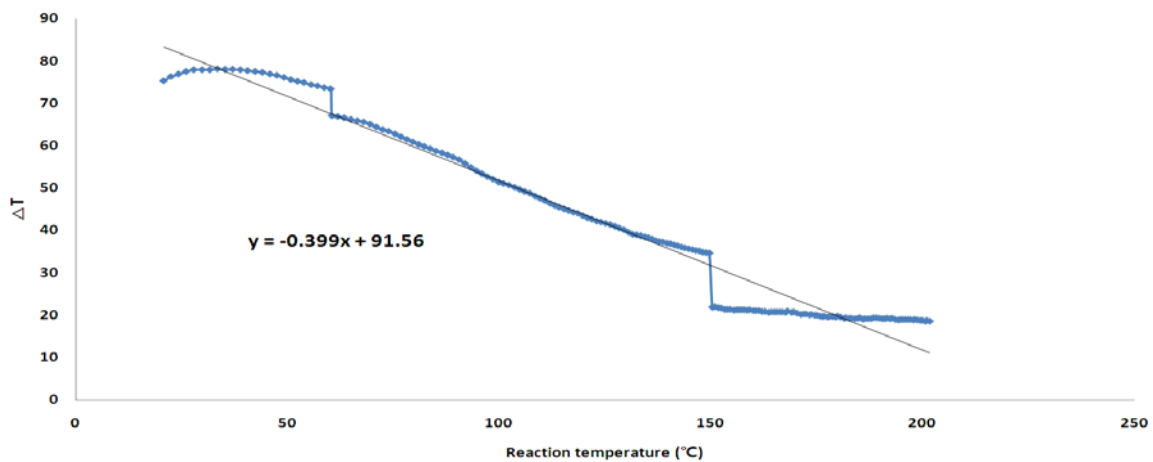


그림 3-65. 반응온도에 따른 물의 온도차(ΔT)

그림 3-66은 반응온도에 따른 물의 적산전력량을 나타낸 것으로 반응온도가 증가할수록 적산전력량은 점진적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 물의 특성상 열전달율이 양호하여 측정장치 중심부에서 공급된 열에너지가 반경방향으로 충분히 전달되기 때문이다. 또한 반응온도 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 적산전력량의 증가속도가 빨라지는 것은 물 분자의 운동에너지가 증가하면서 열전달율이 상승하였음을 확인하였다.

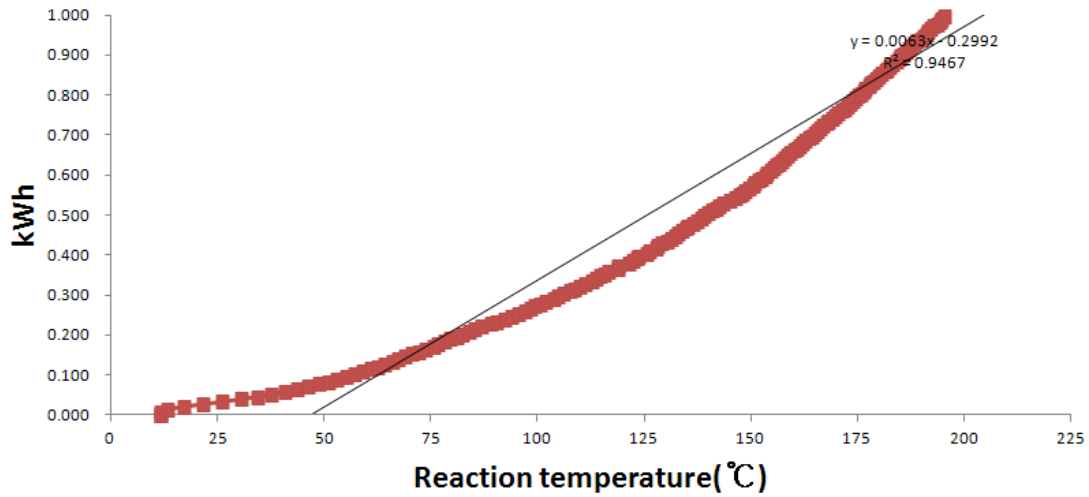


그림 3-66. 반응온도에 따른 물의 적산전력량(kWh)

③ 돈분의 열수분해반응온도에 따른 열전달 특성

그림 3-67는 돈분의 반응온도에 따른 열전달 특성을 파악하기 위하여 열전도도 측정장치 중심부의 열원에서부터 반경방향으로 각 지점(T1-T3)까지의 각각의 온도차를 연속 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. 그리고 각 지점의 온도차를 전체적으로 합하여 반응온도에 따른 온도차의 변화를 표현하였다.

그림 3-67의 전체적으로 합한 온도차의 결과값을 보면 반응온도가 증가할수록 측정장치 중심부에서 반경방향으로 온도차는 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 반응온도의 상승으로 열적 가용화가 진행되면서 슬러지내의 결합수가 용출되면서 열전달 속도가 빨라지므로 온도차는 낮아지는 것이다.

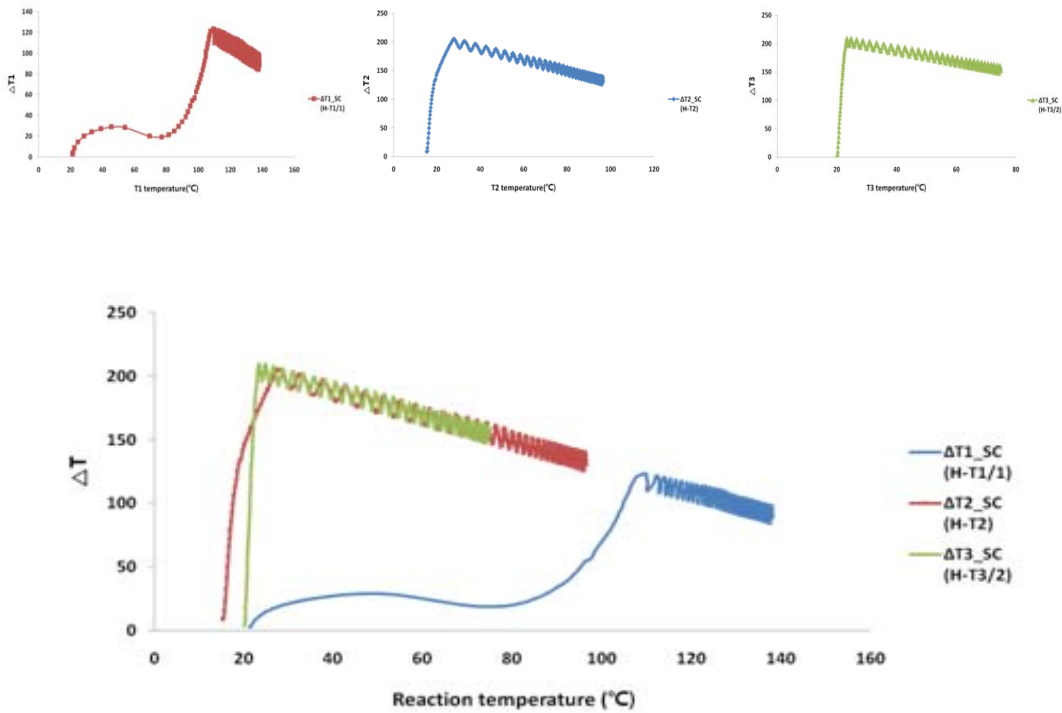
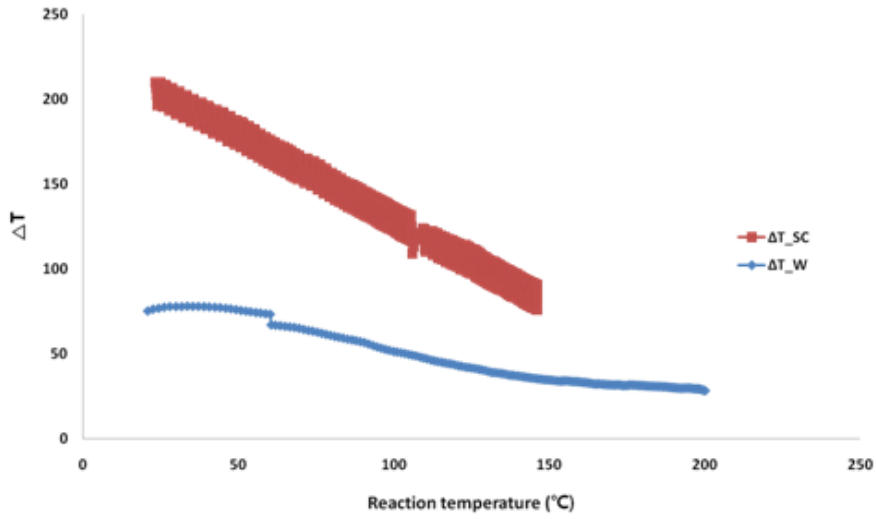


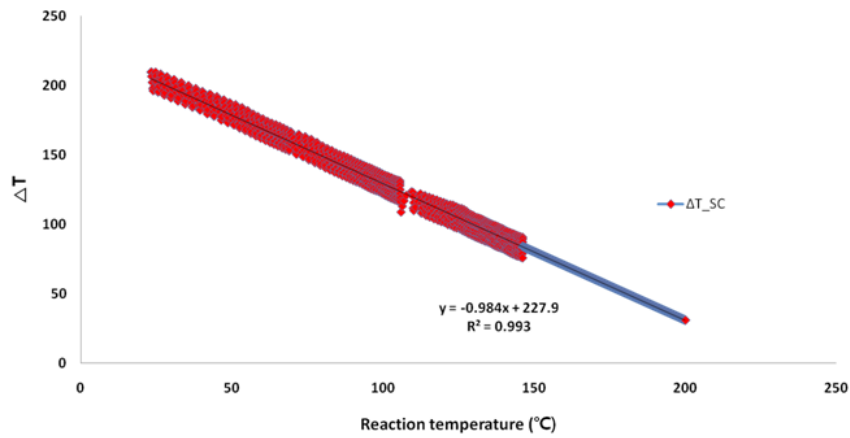
그림 3-67. 돈분의 열수분해 반응온도에 따른 온도차(ΔT)

④ 물과 돈분의 열수분해 반응온도에 따른 열전달 특성 비교

돈분의 열수분해 과정에서 열전도도 측정값을 구하기 위해서는 앞에서 언급한 바와 같이 정량화된 물의 열전도도 값을 기준으로 환산하여야 한다. 우선적으로 그림 3-68(a)는 물의 반응온도에 따른 온도차(ΔT)와 돈분의 반응온도에 따른 온도차(ΔT)를 비교하였다. 이 결과만으로는 열전도도의 정량화된 값을 알 수 없지만 반응초기의 낮은 반응온도에서는 온도차를 통해 물에 비해 3배 정도 낮은 열전달 특성을 가지고 있음을 유추할 수 있다. 하지만 반응온도가 상승함에 따라 위의 그림 3-67에서 설명한 바와 같이 열가용화에 의해 고상의 슬러지의 성상이 액상으로 변화하면서 열전달 속도가 빨라짐을 확인할 수 있다. 하지만 돈분의 경우에는 돈분을 이루는 주성분이 셀룰로우스 기반으로 열적으로 기존 하수슬러지 및 도계폐기물에 비해 강함으로 열적 안정성이 높아 본 측정장치에서는 150°C의 온도에서 온도차 측정에는 투입에너지 대비 방열손실 등으로 열전달에 한계가 있다. 이는 그림 14의 적산전력량에서도 확인할 수 있는데 물의 경우에는 적산전력량이 반응온도에 따라 비례적으로 증가하고 있는 반면에 돈분의 경우에는 반응온도 100°C 이상에서 급격히 적산전력량이 증가하고 있지만 140°C 이상에서는 적산전력량이 표현되지 못하였다. 따라서 돈분의 경우의 열전달 특성이 선형적으로 증가하고 있음으로 측정된 데이터를 가지고 그림 3-68(b)와 같이 일차함수화하여 선형화하여 반응온도 20°C 까지 온도차를 그래프화한 것이다.



(a) 물과 돈분의 온도차 비교



(b) 돈분의 온도차

그림 3-68. 물과 돈분의 열수분해 반응온도에 따른 온도차(ΔT)비교

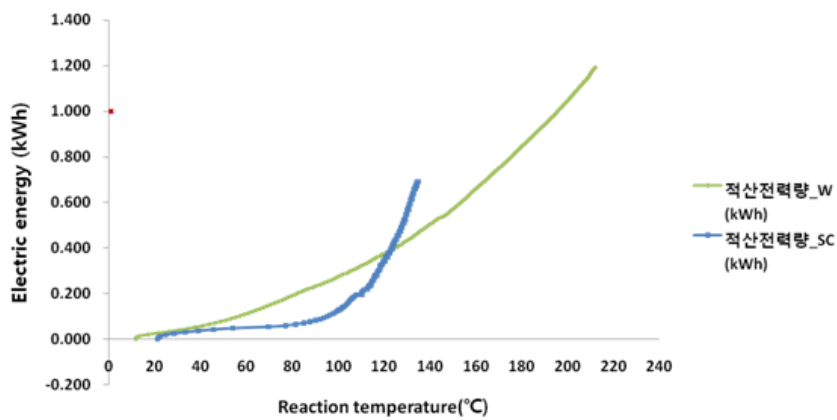


그림 3-69. 물과 돈분의 열수분해 반응온도에 따른 적산전력량(kWh) 비교

⑤ 돈분의 열수분해 반응온도에 따른 열전도도 산출

그림 3-70은 반응온도에 따른 돈분의 측정된 온도차(ΔT)를 바탕으로 식(6)에 의해 물의 표준물질로 하여 열전도도 값을 구한 결과이다. 반응초기에 돈분의 열전도도는 $0.221 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ 의 낮은 열전도도 값이 열수분해 반응이 진행 중 고상에서 액상으로의 전환이 이루어지면서 열전도도가 170°C 까지 점진적으로 증가하다가 170°C 이상에서부터는 지수적인 증가를 보이면서 반응온도 210°C 에서는 $0.833 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ 의 열전도도 값으로 물과 비슷한 값을 가지는 것을 확인 할 수 있다.

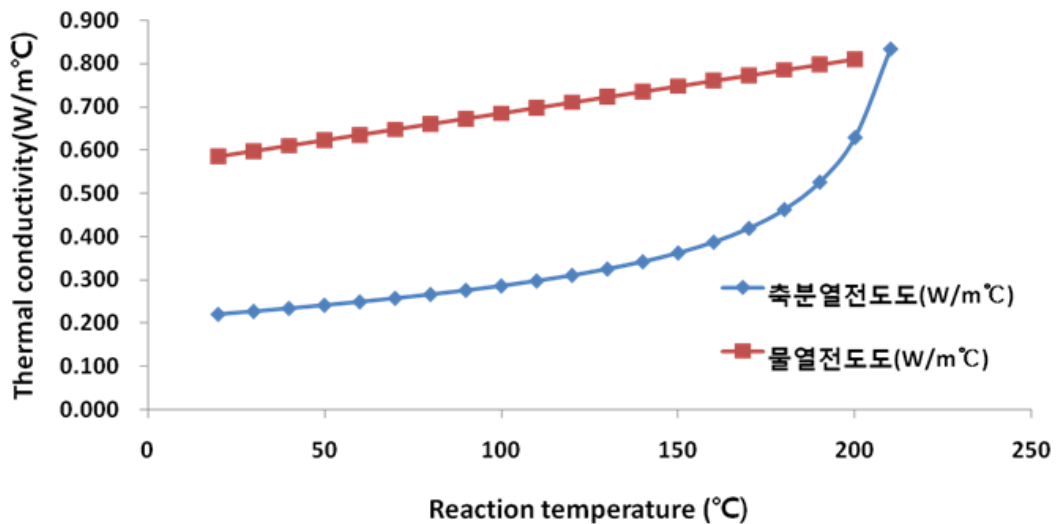


그림 3-70. 돈분과 물의 열수분해 반응온도에 따른 열전도도 산출값 비교

2. 열수분해반응기 수치해석을 통한 설계 최적화

가. 지배방정식 및 수치해석 방법

본문의 열수분해반응에서 열수분해 반응기의 열 유동해석을 위해서 3차원 비정상상태 비압축성 난류 유동으로 가정하였다. 전체 계산영역에 대하여 유한체적법(FVM, finite volume method)으로 이산화한 식을 이용하였고, 해석 도구로는 상용코드인 FLUENT 13을 이용하였다. 지배방정식으로는 연속방정식, 운동량방정식, 에너지방정식 등을 이용하였으며, 난류 모델은 standard k- ω 모델을 이용하였다. 해석기법은 저속의 비압축성 유동 해석에 적합한 기반의 해법(pressure based method)과 SIMPLE 알고리즘을 이용하였다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\vec{\tau}) \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_i h_i \vec{J}_i + \overline{(\tau_{eff} \cdot} \right) \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \nabla \cdot (\rho k \vec{v}) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \beta^* \rho k \omega \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \nabla \cdot (\rho \omega \vec{v}) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \nabla \omega \right] \\ + \gamma_1 \left(2\rho S_{ij} \cdot S_{ij} - \frac{2}{3} \rho \omega \frac{\partial v_i}{\partial x_j} S_{ij} \right) - \beta_1 \rho \omega^2 \end{aligned} \quad (12)$$

여기서,

$$\mu_t = \rho k / \omega \quad (13)$$

$$P_k = \left(2\mu_t S_{ij} \cdot S_{ij} - \frac{2}{3} \rho k \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \delta_{ij} \right) \quad (14)$$

위 식에서 상수는 일반적으로 다음과 같은 값을 가지게 된다.

$$\sigma_k = 2.0, \sigma_\omega = 2.0, \gamma_1 = 0.553, \beta_1 = 0.075, \beta^* = 0.09$$

나. 계산영역 및 경계조건

(1) 계산영역

그림 3-71 에 열수분해 과정을 개략도로 나타내었다. 본 연구에서 고려한 계산영역은 열수분해 반응기(③)이다.

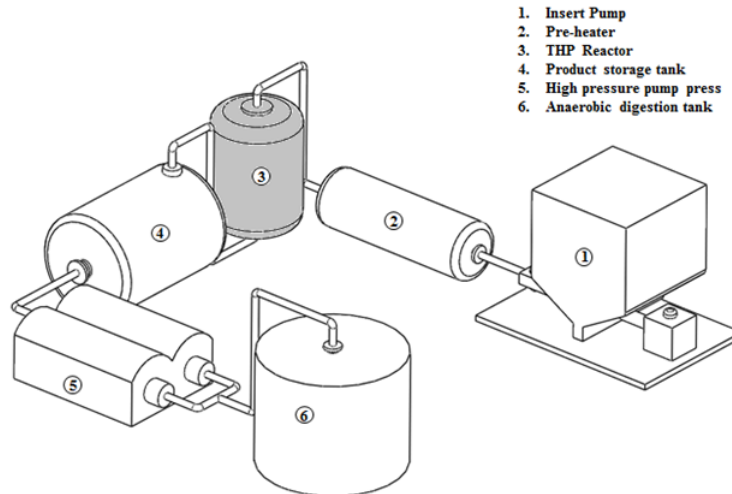


그림 3-71. 열수분해 시스템 개략도

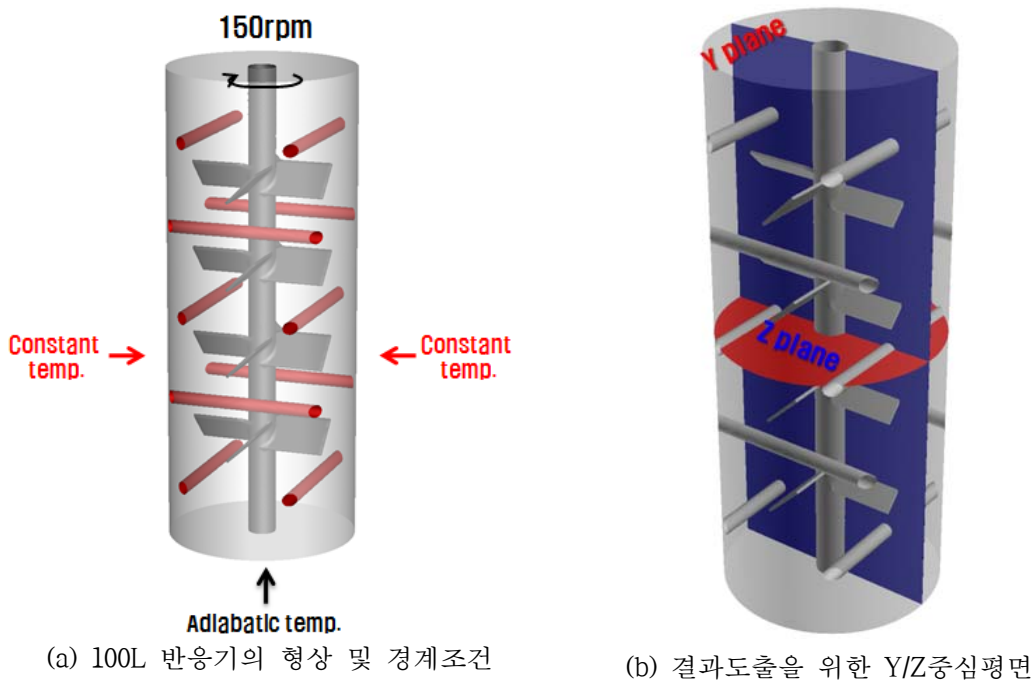


그림 3-72. 100L 반응기

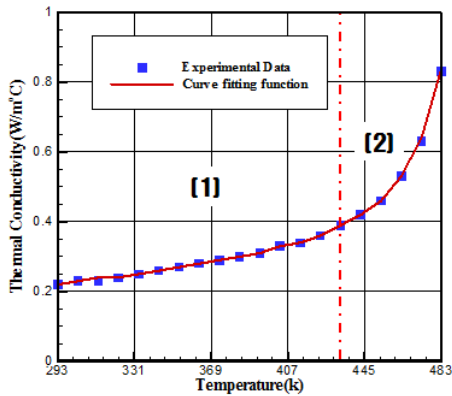
그림 3-72의 (a)에 100L 반응기의 형상 및 경계조건을 나타내었으며, (b)에 결과도출을 위한 Y/Z중심평면을 정의하였다. 교반기(impeller)의 회전속도는 150rpm을 고려하였고, 슬러지가 목표온도에 도달하는 시간을 단축하기 위해 반응기 내부에 히터(inner heater)를 고려하였다.

(2) 경계조건

본 연구에서 고려한 100L 반응기의 경계조건은 표 3-24에 나타내었고, 돈분의 열전도도와 점도는 앞선 실험값을 바탕으로 그림 3-73과 같이 커브피팅 함수로 정의하였다. (오차 ±3% 이내)

표 3-24. 내부히터를 고려한 100L 반응기의 경계조건

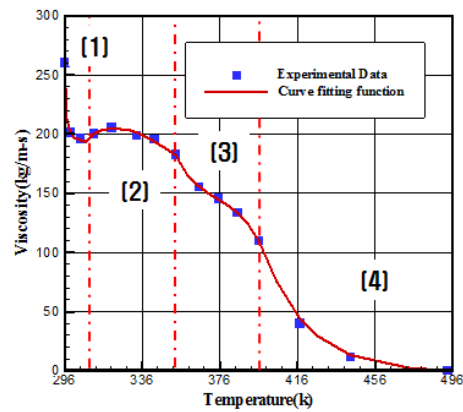
위치	경계조건	값
Side wall	Constant temperature	250°C
Inner Heater	Constant temperature	250°C
Top/Bottom wall	Heat flux	0W/m ²
Mixing wall	Heat flux	0W/m ²
Working fluid	Sludge	초기온도: 25°C 목표온도: 200°C Cp(specific heat) : 4182 J/kg-k (water) 밀도 : 900 kg/m ³ 열전도도 : curve fitting function (w/m-°C) 점도 : curve fitting function (kg/m-s)



[커브피팅 함수]

(1) $Y = -1.4116 + 0.0141x - 4.1862 \times 10^{-5}x^2 + 4.3606 \times 10^{-8}x^3$
 (2) $Y = 0.3604 + 3.6168 \times 10^{-12}e^{0.053x}$

(a) 열전도도



[커브피팅 함수]

(1) $Y = (190.4683 - 0.6447x) / (1 - 3.3827 \times 10^{-3}x)$
 (2) $Y = -18188.8305 + 159.3542x - 0.4576x^2 + 4.3514 \times 10^{-4}x^3$
 (3) $Y = 82541.7065 - 657.3242x + 1.7505x^2 - 1.5562 \times 10^{-3}x^3$
 (4) $Y = -1.3188 + 3312058841.60354e^{-0.043382148585702x}$

(b) 점도

그림 3-73. 돈분의 열수분해반응 온도에 따른 열전도도 와 점도 함수

(3) 격자의존성

본 연구에서 고려한 계산격자의 타당성을 검증하기 위하여 격자의 개수를 726,614개, 1,429,035개, 2,122,041개, 2,831,255개, 3,699,085개 등 총 5가지 조건으로 선정하였다. 이를 바탕으로 계산을 수행하고 격자 조건에 따라 평균압력과 속도를 비교하였다. 가장 격자수가 적은 726,614개를 기준으로 평균압력의 차이는 각각 약 72%, 33.5%, 33.0%, 33.4%로 나타났으며, 2,122,041개 이상의 격자에서 부터 내부압력과 압력분포 그림 19가 약 1% 미만으로 크게 변하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 2,122,041개를 선정하여 해석을 수행하였다.

표 3-25. 격자개수에 따른 반응기내부의 평균 속도 및 압력 비교

mesh size (cells)	평균 속도 (m/s)	평균 압력(Pa)
726,614	0.028	0.5531
1,429,035	0.029	0.9515
2,122,041	0.030	0.7383
2,831,225	0.030	0.7352
3,699,085	0.030	0.7378

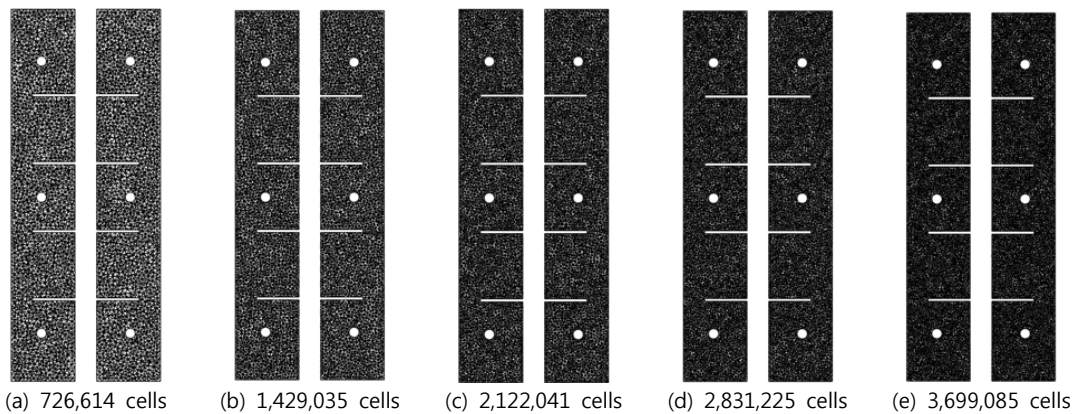
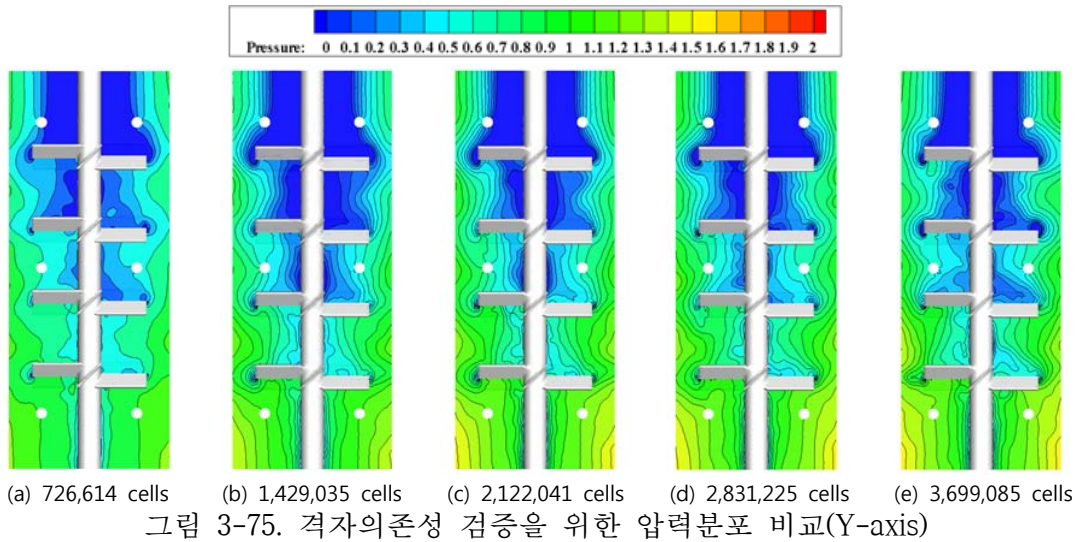


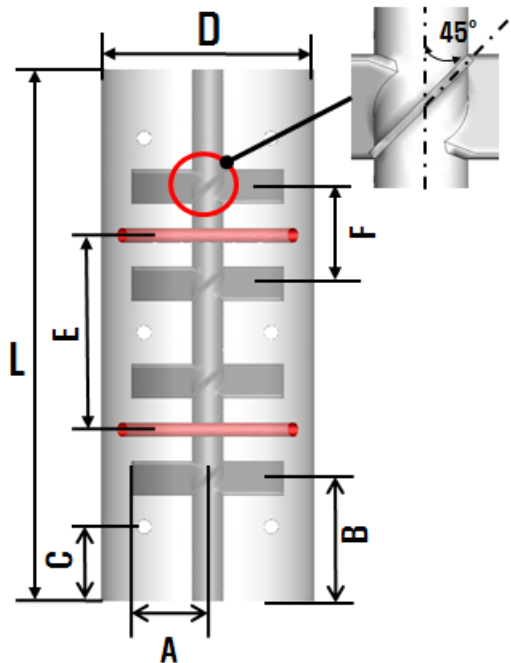
그림 3-74. 격자의존성 검증을 위한 격자 비교(Y-axis)



다. 수치해석 결과 및 결론

(1) 반응기 L/D에 따른 해석

본 연구에서는 반응기의 L/D와 목표온도 도달시간의 상관관계를 파악하기 위해 다양한 L/D에 대한 열·유동해석을 수행하였다. 그림 3-76에서는 L/D에 따른 CASE를 정의하기 위해 필요한 치수들을 기호로 도시하였고, 도시한 기호의 치수와 반응기의 측면 벽 면적, 내부 히터의 개수를 표 3-26에 나타내었다.



3-76. 열수분해 반응기 설계도

표 3-27. CASE 별 치수 및 세부사항

항목	CASE		
	1	2	3
L/D	1.5	2.5	4.0
D (mm)	443	370	318
L (mm)	650	930	1,260
A (mm)	168.5	132	106
B (mm)	240		
C (mm)	130		
E (mm)	170		
F (mm)	170		
측면 벽 면적 (m ²)	0.898	1.069	1.240
내부히터 개수 (개)	6	10	14

각 CASE의 온도분포(Y, Z기준)를 그림 3-77에 나타내었다. 각 CASE 별 온도분포는 가열 후 10분까지 큰 차이가 없지만 그 이후부터 CASE3/CASE2/CASE1순으로 높게 나타났고, 모든 CASE에서 반응기 상부의 온도가 하부보다 높은 것으로 나타났다.

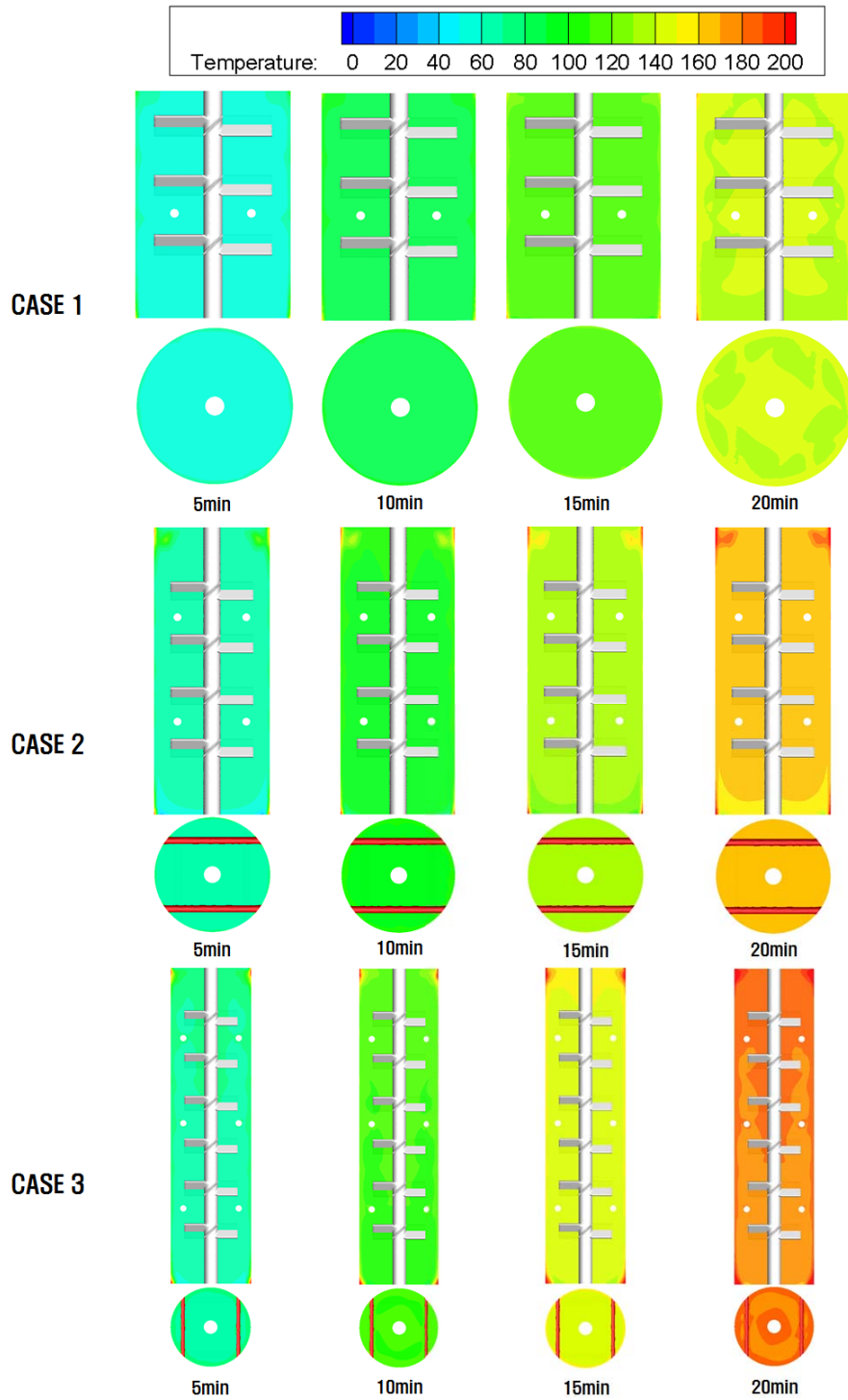


그림 3-77. 각 CASE 별 시간에 따른 반응기 중앙단면의 온도(°C) 분포 (Y, Z-axis)

표 3-28. L/D에 따른 목표온도 도달시간

항목	CASE		
	1	2	3
목표온도 도달시간 (min)	33	27	23

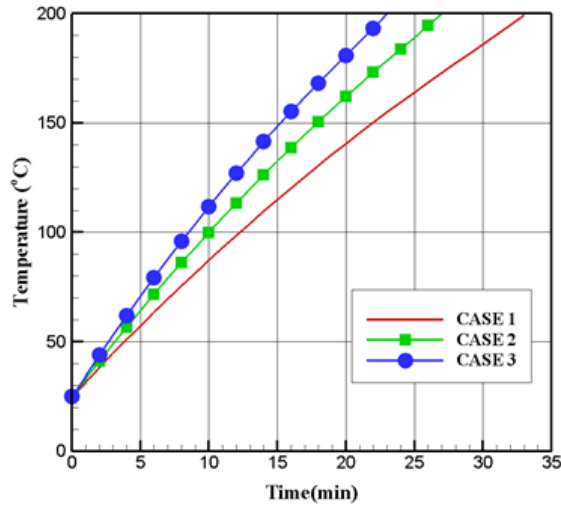


그림 3-78. CASE 별 목표온도 도달시간

반응기의 L/D가 커질수록 측면 벽의 면적이 넓어지고, 반응기의 길이가 길어져 내부히터의 개수가 증가하므로 반응기 내에 공급되는 열량도 커진다. 따라서 그림 3-78에서 보는바와 같이 측면 벽 면적이 가장 작고 내부히터의 개수가 가장 적은 CASE 1은 가장 늦게 목표온도에 도달하고, 측면 벽 면적이 가장 크고 내부히터의 개수가 가장 많은 CASE 3이 가장 빨리 목표온도에 도달한다.

CASE 1(L/D=1.5)과 CASE 2(L/D=2.5)의 목표온도 도달시간 차이는 약 6분이고, CASE 2(L/D=2.5)와 CASE 3(L/D=4.0)의 목표온도 도달시간 차이는 약 4분으로 L/D가 증가하였으나 목표온도 도달시간의 차이는 감소한 것을 나타냈다. 따라서 반응기의 L/D가 일정수준이상으로 증가하면 목표온도 도달시간에 미치는 영향이 미미할 것으로 사료된다. 위의 결과를 바탕으로 반응기의 L/D에 따른 슬러지의 목표온도 도달시간을 식 (15)와 같은 커브피팅함수로 정의하였다.

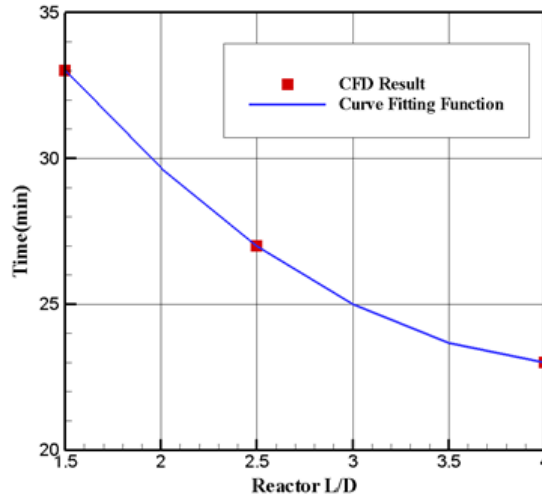


그림 3-79. L/D에 따른 목표온도 도달시간 Curve fitting

$$Time = 47 - 11.3333 \times L/D + 1.3333 \times (L/D)^2 \quad (15)$$

본 연구에서 정의한 함수를 이용하면 L/D에 따른 목표온도 도달시간을 예측할 수 있고, 반응기 설계 시 L/D 선정에 소요되는 시간을 단축시킬 수 있다.

3. 열수분해반응기 세부 설계 및 제작

가. 열수분해반응기 개념 설계

본 열수분해반응기는 에너지활용을 최적화할 수 있는 방향으로 그림 3-80과 같이 개념 설계를 수행한 것이다. 본 반응기는 돈분의 안정적인 열수분해를 적용하기 위하여 외부 열원에 손실을 최소화하고 열전달 효율을 극대화하기 위하여 직접 열전달방식인 스팀 주입을 통한 예열을 고려하여 열전달 효율은 높이고 초기 돈분의 고점도에 대한 부하문제를 최소화하도록 제안하였다.

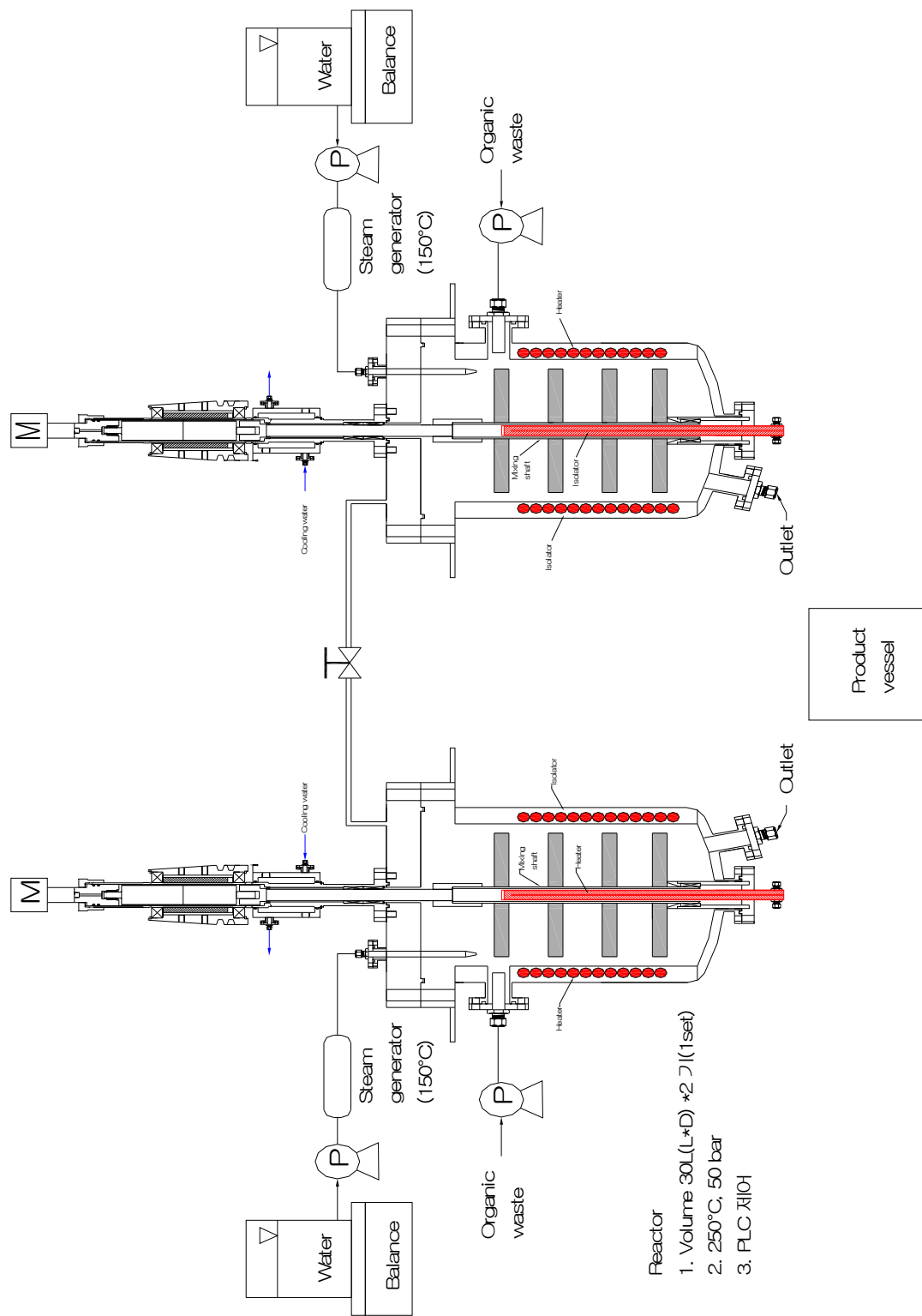


그림 3-80. 직접 열교환형 열수분해반응기 개념설계

나. 열수분해반응기 기본 설계

본 열수분해반응기는 개념설계를 바탕으로 앞의 연구내용인 점도와 열전도도에 대하여 자세히 기술한 바와 같이 새롭게 설계인자를 구체화하였다. 따라서, 이를 바탕으로 설비의 상용성을 고려하여 100 kg/day 처리 규모의 파일럿 플랜트에 대한 기본설계를 진행한 결과이다. 반응기 형태는 상기 연속형 운전 결과를 근거로 두개의 CSTR 반응기가 병렬로 연결되어 있으며 product vessel이 두개의 반응기에 직렬로 연결되어 있고 반응기 상부에 flash steam 이송 system이 장착되어 있는 직접 열교환형 열수분해 반응기로 결정하였다. 직접 열교환형 열수분해반응기 공정에 대한 흐름도를 그림 3-81에 나타내었으며 세부적인 규격을 표 3-29에 정리하였다.

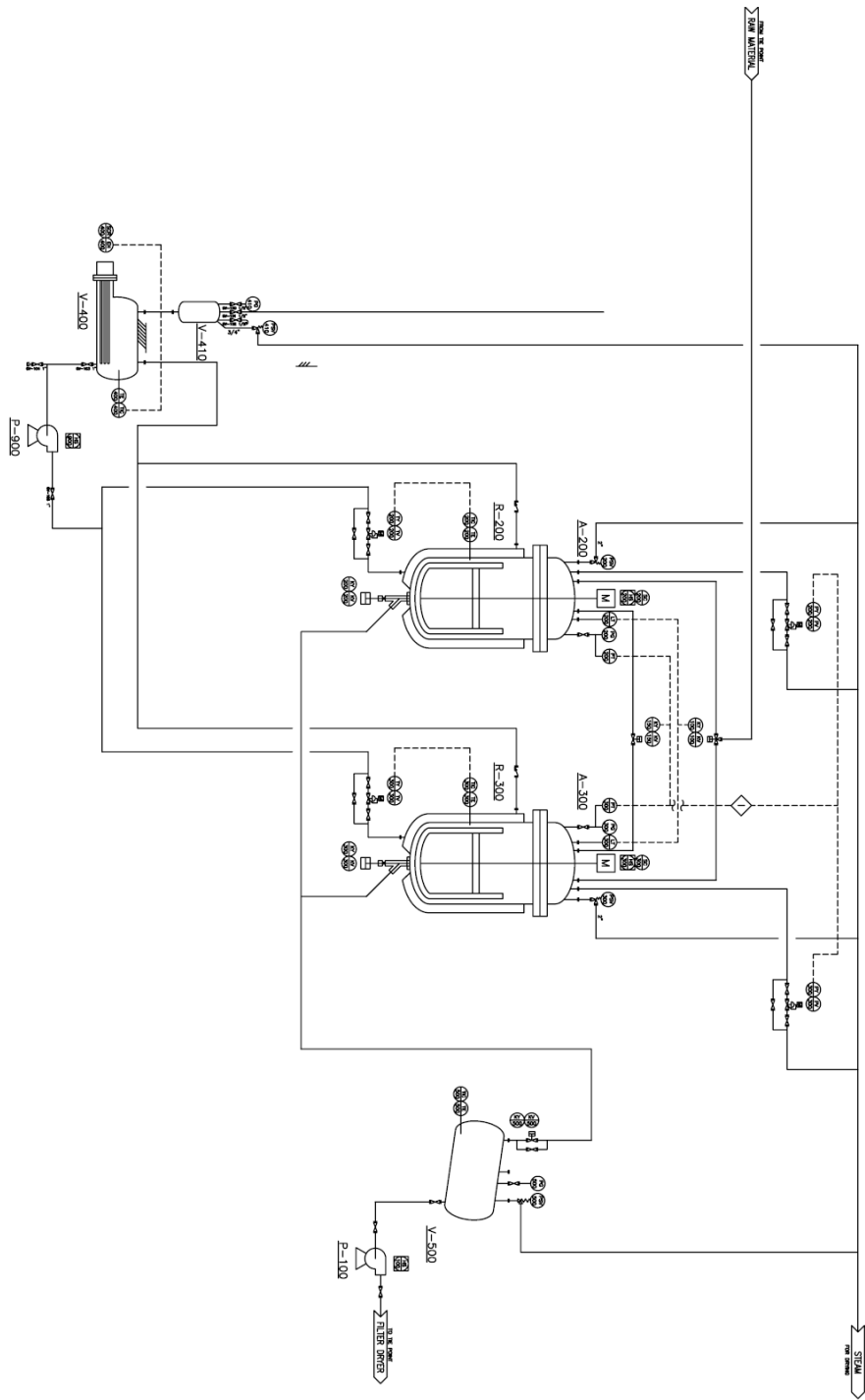


그림 3-81. 직접 열교환형 열수분해반응기 개념도

표 3-29. 직접 열교환형 열수분해반응기 사양

TAG NO.	품명	사양	수량
R-200 R-300	REACTOR	- MAT'L : A312 TP 304(S), A312 TP 304(J)	2
		- INTERNAL TREATMENT : ELECTRO POLISHING	
		- DESIGN : SHELL/JACKET	
		TEMPERATURE : 400°C /500°C	
		PRESSURE : 50kg/cm2 / 10kg/cm2	
		- DESIGN CODE : ASME SEC.8 DEV.3	
		- L*D = 1 : 2.5 (ELLIPSODAL)	
		- TYPE OF GIRTH FLANGE : OCTAGONAL	
		- VOLUME : 30L	
A-200 A-300	AGITATOR	- TYPE : MAGNETIC SEAL	2
		- POWER : 2.0 kW	
		- IMPELLER TYPE : SCRAW PADDLE	
		- IMPELLER LENGTH : 600m	
		- IMPELLER STAGE : 3 STAGE	
		- MOUNT : FLANGE CONNECTION	
		- IMAT'L : A182 F 304	
		- INTERNAL TREATMENT : ELECTRO POLISHING	
V-500	PRODUCT VESSEL	- MAT'L : A312 TP 304	1
		- DESIGN CONDITION	
		TEMPERATURE : 400°C	
		PRESSURE : 10kg/cm2	
		- DESIGN CODE : ASME SEC.8 DEV.3	
		- VOLUME : 50L	
V-400	HOT OIL BOILER	- MAT'L : SS 400	1
		- DESIGN CONDITION	
		TEMPERATURE : 400°C	
		PRESSURE : 10kg/cm2	
		- DESIGN CODE : ASME SEC.8 DEV.3	
		- VOLUME : 30L	
	- HEATER : 15kW		
	HOT OIL	- THERMINOL 55	
P-900	HOT OIL CIR. PUMP	TYPE : NON SEAL TYPE	1
		CAPA. : 1000LPM	
		MATERIAL : SUS304	
		DESIGN PRESS. : 5Kg/cm ²	
		DESIGN TEMP. : 350°C	

반응기 유효용량에 대한 L/D비는 점도와 열전도도를 고려하여 열해석 결과를 바탕으로 1/2.5 수준으로 결정하였으며 반응기 내부 유효용량은 8회/일 운전을 기준으로 30L(유효용적 20L)로 결정하여 제작하였다.

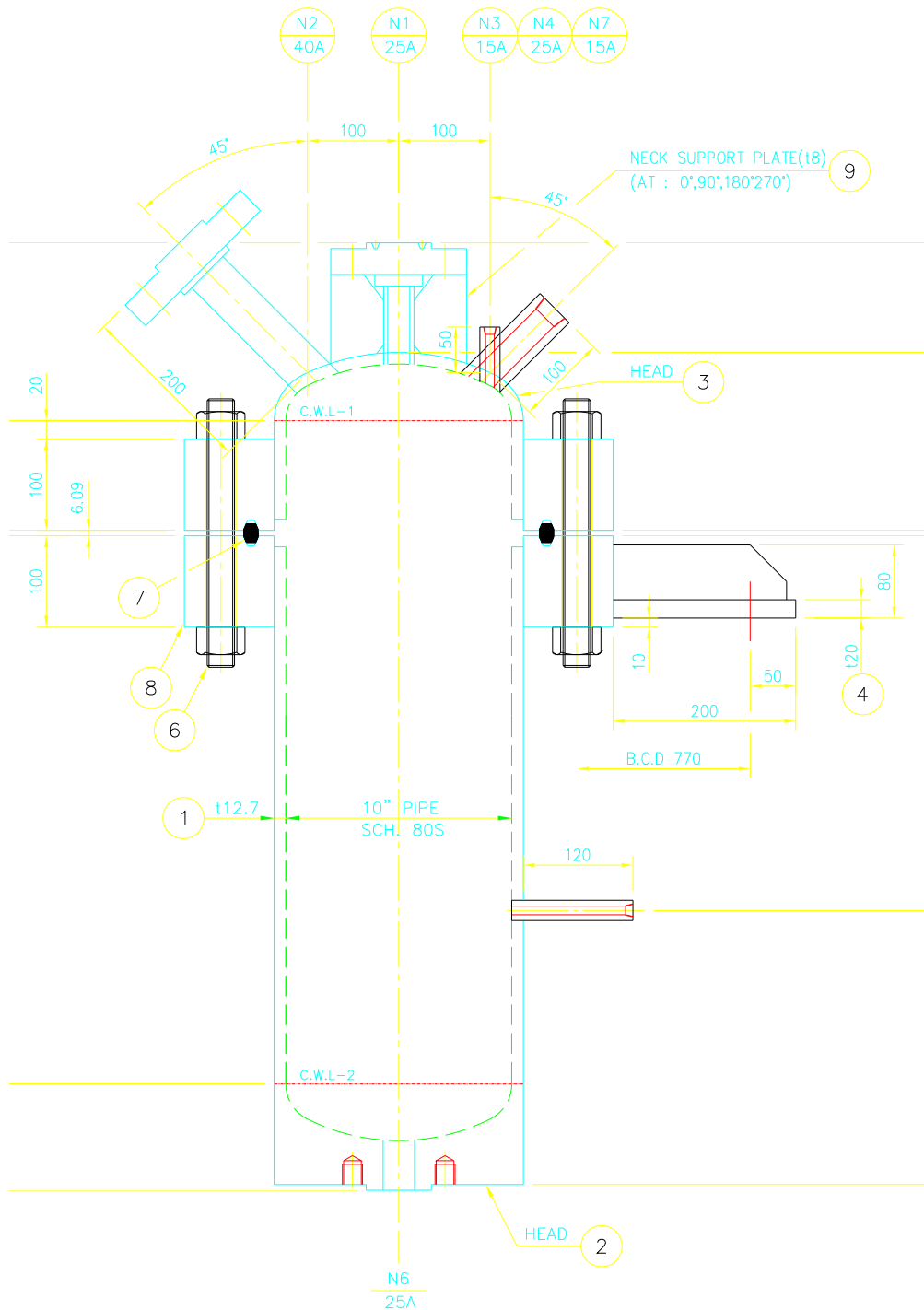


그림 3-82. 직접 열교환형 열수분해반응기 세부도면

다. 열수분해반응기 제작

그림 3-83은 위의 직접 열교환형 열수분해반응기의 설계 공정도와 세부도면을 바탕으로 제작하여 현장에 설치한 것이다. 본 설비는 파일럿 규모 설비로서 축산분뇨인 돈분 뿐만 아니라 다양한 유기성폐기물에 적용하여 적용성 등을 파악하기 위하여 이동 및 설치가 용이하도록 콘테이너내에 설치하였다. 그리고 본 설비는 1차, 2차 반응기 개별로도 운전을 할 수 있도록 반응기 각각에도 모니터링과 제어가 될 수 있도록 제어장치를 구성하였다.

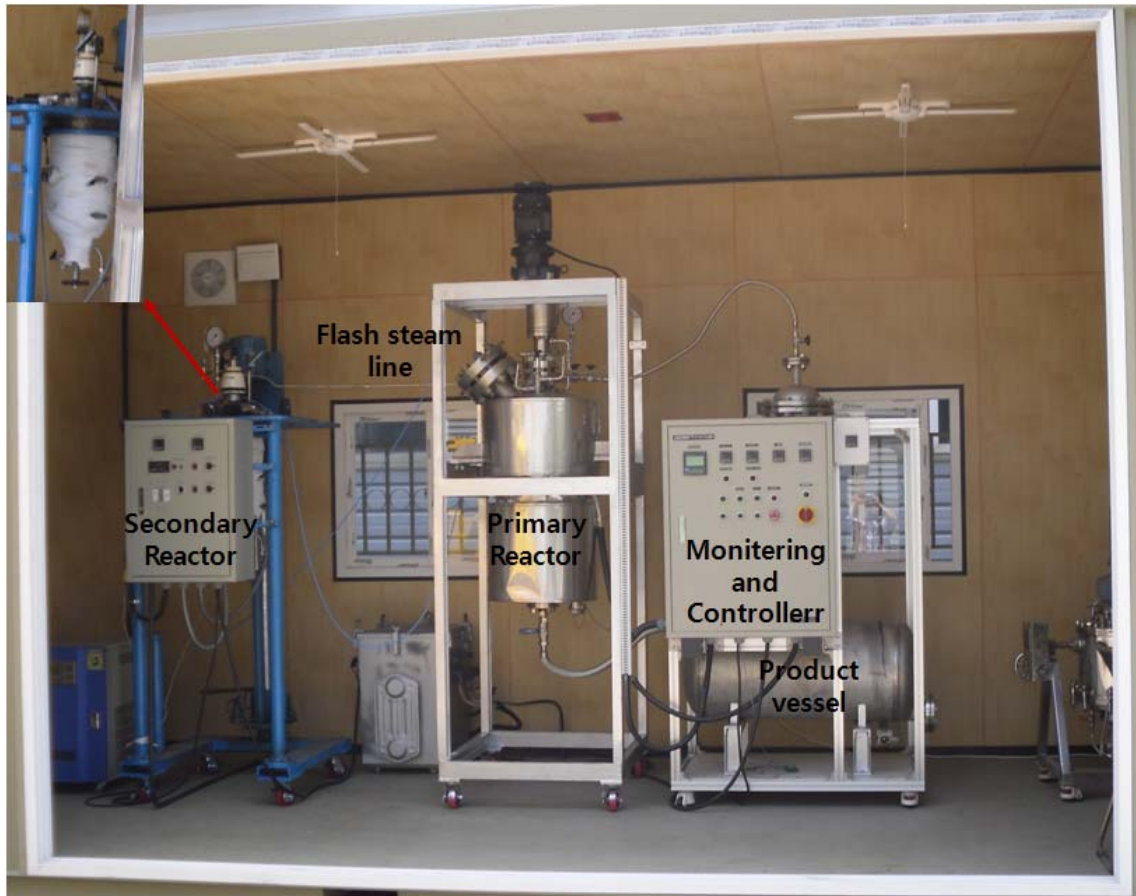


그림 3-83. 직접 열교환형 열수분해반응기 제작 사진

제 4 절 pilot plant 열수분해반응기의 적용성 평가

1. 돈분의 열수분해 특성에 대한 재현성 확보 및 최적화 연구

가. 돈분의 pilot plant 적용을 위한 최적반응온도 도출 평가

(1) 대상시료 및 특성

본 최적화 및 재현성확보 연구에 사용된 돈분은 용인시 백암면 소재 선덕농장 (슬러리 돈사)을 선정하여 채취하였다. 선정 이유는 향후 개발 기술의 상용화에 있어 다양한 조건의 돈분을 대상으로 적용성을 평가하기 위하여 돈분의 발생량과 대표적인 탈수방법을 사용하는 농장으로 선정하였다. 선정된 돈분은 표 3-30에서 보듯이 보통 약 80%의 함수율을 보이며, 원소분석결과 탄소, 산소, 수소 함량이 44.0%, 29.2%, 6.3%의 비율을 나타내었다. 또한 돈분을 건조시킨 후 고위발열량을 측정한 결과 4,721 kcal/kg의 발열량을 나타내었다.

표 3-30. 선정된 돈분의 특성평가 결과

Classification	Contents	Pig manure
Proximate analysis (wt%)	Moisture	79.9
	Volatile	14.9
	Fixed-C	1.9
	Ash	3.3
Ultimate analysis (dry basis, wt%)	Carbon(%)	44.0
	Hydrogen(%)	6.3
	Oxygen(%)	29.2
	Nitrogen(%)	4.4
	Sulfur(%)	0.7
High heating value (kcal/kg)		4,721

(2) pilot plant 열수분해 적용온도 도출

돈분을 이용하여 열수분해에 적용하기 위한 최적 반응온도를 도출하기 위하여 앞서 실시했던 열수분해 반응온도별 특성평가를 재해석한 결과 아래와 같이 ①탈수능력평가, ②고형연료 품질평가, ③혐기소화효율평가를 3가지로 구분하여 최적온도를 설정하였다. 그 결과 탈수성에서는 최소 220℃의 온도범위 이상의 결과를 나타내었고, 고형연료의 품질에서는 200℃ ~ 220℃의 범위에서 높은 에너지 회수율을 보였다. 그리고 혐기소화 효율평가에서는 큰 차이를 나타내지 않은 결과로 종합적으로 각 단위공정의 적용에 있어서 최적화된 열수분해 반응온도는 220℃로 설정을 하게 되었고, 이러한 결과를 토대로 pilot plant에 적용할 온도를 도출하고, 그에 따른 운전결과를 실험실 규모와 비교하였다.

① 열수분해 반응온도별 탈수능력 평가

돈분의 탈수성 평가를 위하여 본 실험에서는 탈수능 지표인 CST(Capillary Suction Time), TTF(Time to Filter)를 사용하였다. CST는 원래 돈분의 여과성을 측정하기 위하여 제작된 장치지만, 측정이 매우 간단하고 신속하여 많이 사용된다. 측정시 허용 오차는 약 6 ~ 10%의 범위이며, 일반적으로 CST 측정값이 낮을수록 돈분의 탈수성이 개선되었다고 할 수 있다. CST는 탈수의 거동은 알 수 없으므로 동일한 조건에서의 상대적 탈수 특성을 알 수 있는 지표이다. CST 측정 장치를 이용하여 약 5 ml의 시료를 넣었을 때 수분이 여과지(Whatman 17CHR)를 통과하여 test head에 접촉되는 시간을 측정한다. 즉, 일정거리(1cm)의 여과지를 시료의 수분이 모세관현상에 의해서 이동되어 가는 속도를 시간(sec)으로 나타낸 지표이다. TTF는 돈분 반응물 부피의 50%가 여액으로 빠져 나오는데 걸리는 시간을 측정하여 나타내는데, CST와 함께 실험실 규모에서 탈수성을 평가하기 위해 많이 사용된다. CST보다 측정시간이 많이 걸리지만 재현성이 뛰어난 장점이 있다. TTF는 측정 시 Buchner funnel 장치를 사용하였다.

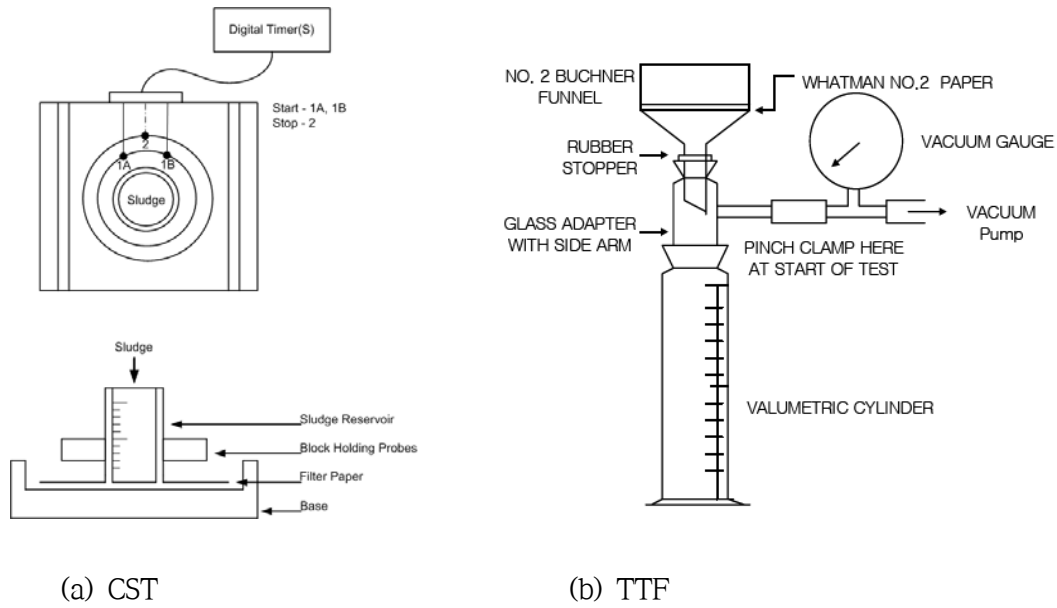


그림 3-84. 탈수능력 측정 장치 모식도

열수분해 반응온도 별로 돈분의 탈수성을 재평가한 결과 그림 3-85과 같이 CST의 경우 170°C에서는 무한대, 200°C에서는 100sec의 시간이 걸린 반면 220°C 이상의 온도범위에서는 약 20sec로 일정하게 유지되는 현상을 나타내었다. TTF의 경우는 그림 3-86에서 보는 바와 같이 CST결과와 유사하게 나타났으나, 온도가 상승할수록 탈수성이 개선되는 결과를 나타내었다. 이에 따라 두 평가지표로 판단할 때 돈분의 고액분리효율 측면에서 최소한의 반응온도는 약 220°C로 유지해주어야 하며, 그 이상의 온도에서 큰 차이를 나타내지 못하므로 220°C에서의 운전이 가장 적정하다고 판단하였다.

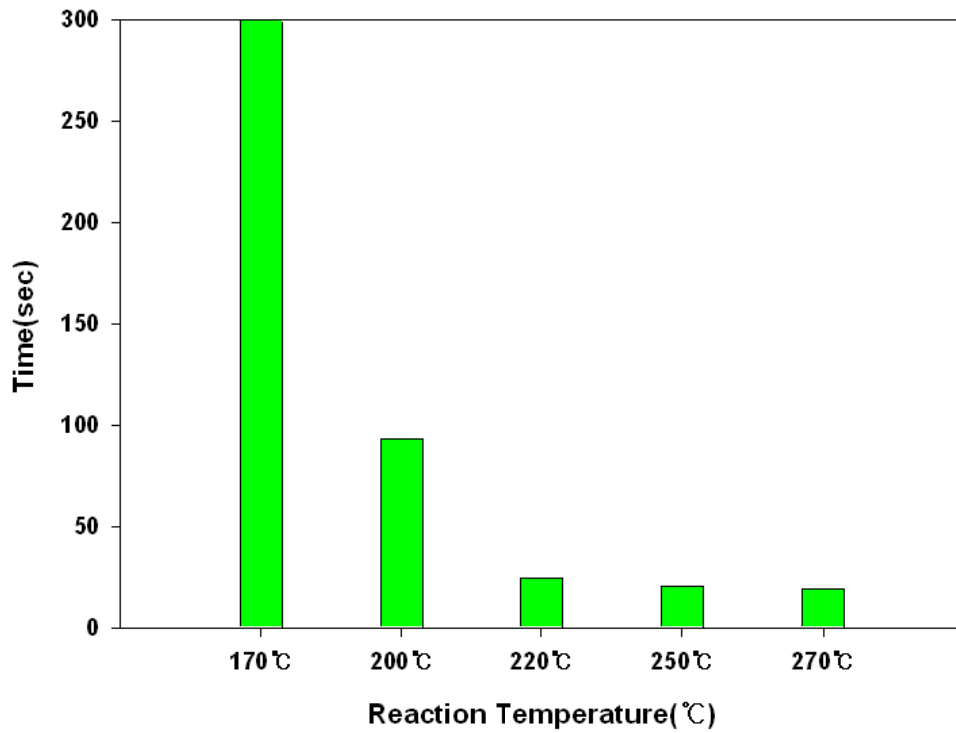


그림 3-85. CST (Capillary Suction Time) 측정 결과

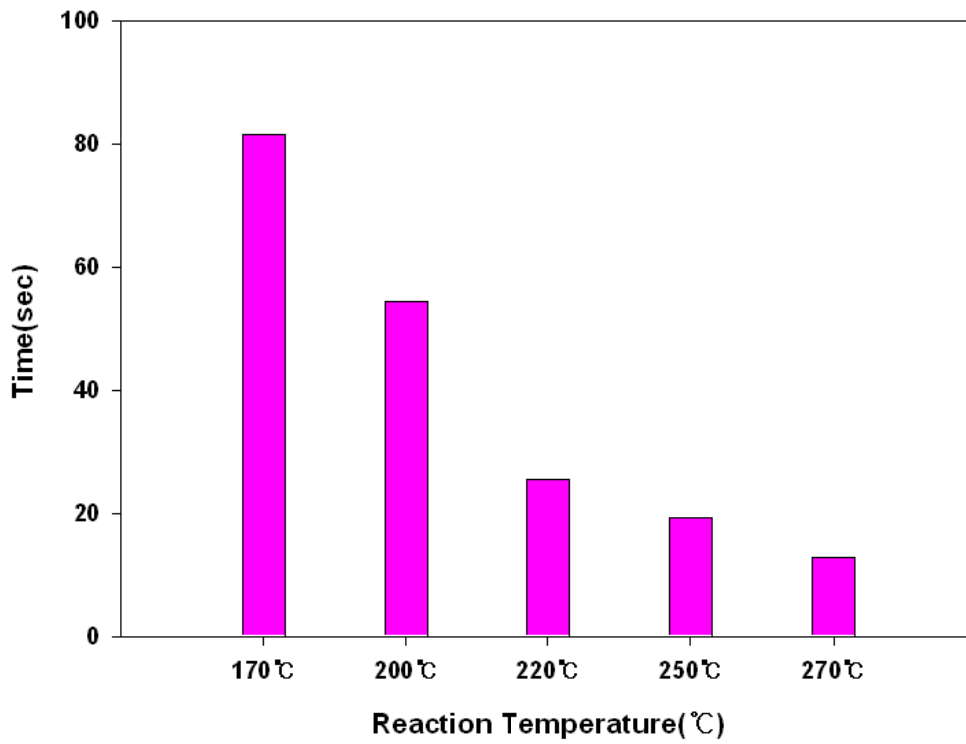


그림 3-86. TTF (Time to Fiter) 측정결과

② 열수분해 반응온도별 고체생산물 특성 평가

표 3-31의 열수분해 반응온도별 고체생산물의 원소분석결과를 살펴보면 모든 온도에서 탄소함량의 증가와 산소함량의 감소를 확인 할 수 있다. 산소함량의 감소는 열수분해 온도구간이 일반적인 유기성 물질의 열분해과정에서 수분 및 결합수분, CO₂ 분리와 탈산, 탈황 구간으로서 고형물의 표면산소를 포함한 산소관능기들이 분해되는 현상에서 기인된다고 할 수 있다. 이러한 탄소함량의 증가는 그림 3-87에서의 단위 발열량 증가의 원인으로 볼 수 있다. 그러나 높은 온도, 압력 조건일수록 입자성 물질들이 분해되어 고체수득율은 감소하는 경향을 나타낸다. 이에 따른 해석으로 고형연료로 제품을 생산할 경우 에너지회수비율이 가장 높은 반응온도 부근은 200 ~ 220℃ 로의 반응온도를 유지시키는 것이 가장 효과적인 에너지회수가 된다고 판단하였다.

표 3-31. 고체생산물의 원소분석 결과

반응온도 (℃)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	S(%)
dry	43.95	6.27	4.43	29.23	0.67
170	45.42	6.10	4.01	26.77	0.00
200	49.38	6.34	4.22	24.05	0.00
220	52.72	6.45	4.08	20.62	0.00
250	53.24	6.06	3.95	17.06	0.00
270	54.77	6.06	4.46	15.53	0.00

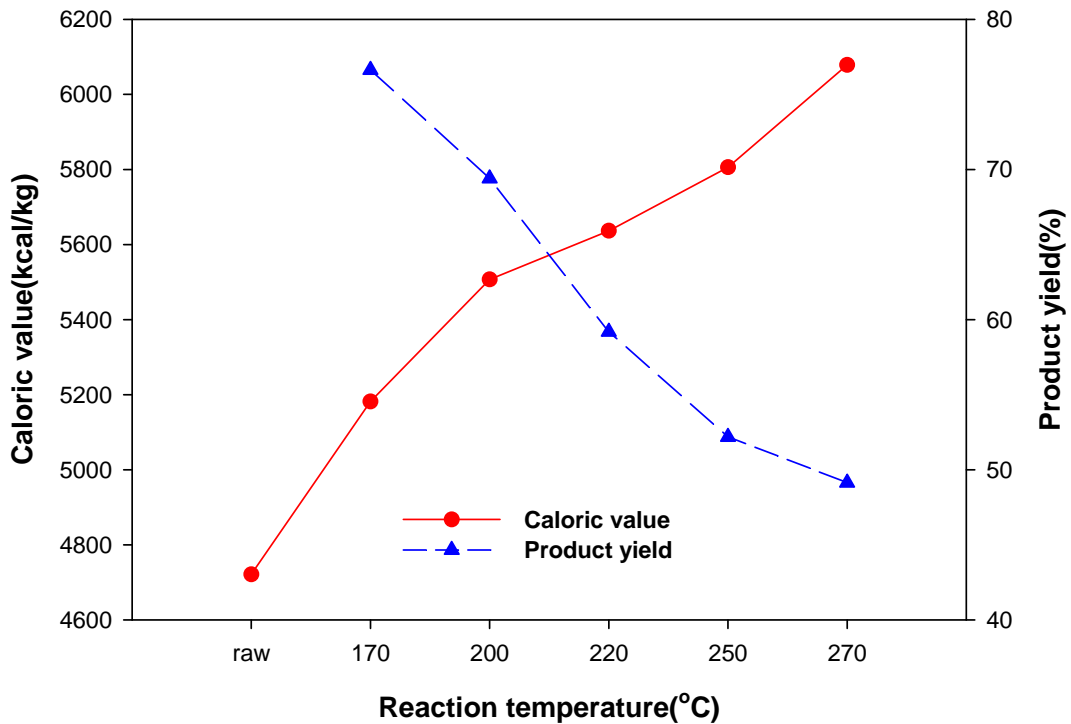


그림 3-87. 돈분 열수분해 반응온도별 고체생산물의 발열량과 수득율

③ 열수분해 반응온도별 액체생산물 특성 평가

돈분의 열수분해 이 후 발생하는 반응물을 고액분리하면 고체생산물과 액체생산물이 발생한다. 고체생산물은 건조 후 고형연료로 사용하고, 액체생산물은 혐기소화를 통한 바이오가스 생산에 대한 적용해 보기 위하여 액체생산물의 정상분석과 BMP test를 진행한 결과 표 3-32와 표 3-33과 같이 나타났다. Gompertz equation 을 이용한 BMP test 결과는 0.14ml/added VS g 이었으며 각 온도별 처리에 따라 큰 변화는 나타나지 않았다.

표 3-32. 열수분해 액체생산물 성상분석 결과

반응온도 (°C)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	COD _{Cr} (mg/L)	TN (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	pH
200°C	51,030	40,850	3,573	61,150	4,542	1,005	6.16
220°C	50,330	39,250	3,755	69,750	4,291	1,162	5.52
250°C	62,995	53,135	4,550	95,850	4,684	1,571	5.75
270°C	48,410	38,130	6,190	75,700	5,178	1,939	8.16

표 3-33. Gompertz equation 을 이용한 BMP test 결과

구분	총 원료(80ml)		CH ₄ production	CH ₄ /added VS	R.sqr	Rm
	열수분해 액체생산물	소화액	ml	L / g		ml/d
Blank	0%	100%	264.8	0.14	0.98	7.2
200°C	10%	90%	287.4	0.14	0.97	8.1
	30%	70%	319.9	0.14	0.96	12.1
220°C	10%	90%	296.4	0.15	0.96	8.4
	30%	70%	314.7	0.14	0.97	14.1
250°C	10%	90%	318.3	0.15	0.97	8.7
	30%	70%	320.7	0.12	0.98	8.4
270°C	10%	90%	280.7	0.14	0.97	7.4
	30%	70%	285.3	0.13	0.98	12.2

나. 돈분의 pilot plant 열수분해 특성 평가

(1) pilot plant 적용시료 및 특성

본 연구에서 pilot plant 운전 적용에 사용된 시료는 용인시에 위치한 선덕농장에서 발생하는 돈분의 탈수케이크를 사용하였다. 그림 3-88에 나타난 바와 같이 함수율은 일반적으로 발생하는 약 80%정도를 나타내었으며, 원소분석 결과 탄소의 함량이 약 42%정도로 이전의 연구결과와 유사하게 나타났다. 수분을 제거한 후 물질의 성상은 휘발분 61%, 재 27%, 고정탄소 11.8%의 비율로 나타남을 확인하였다.

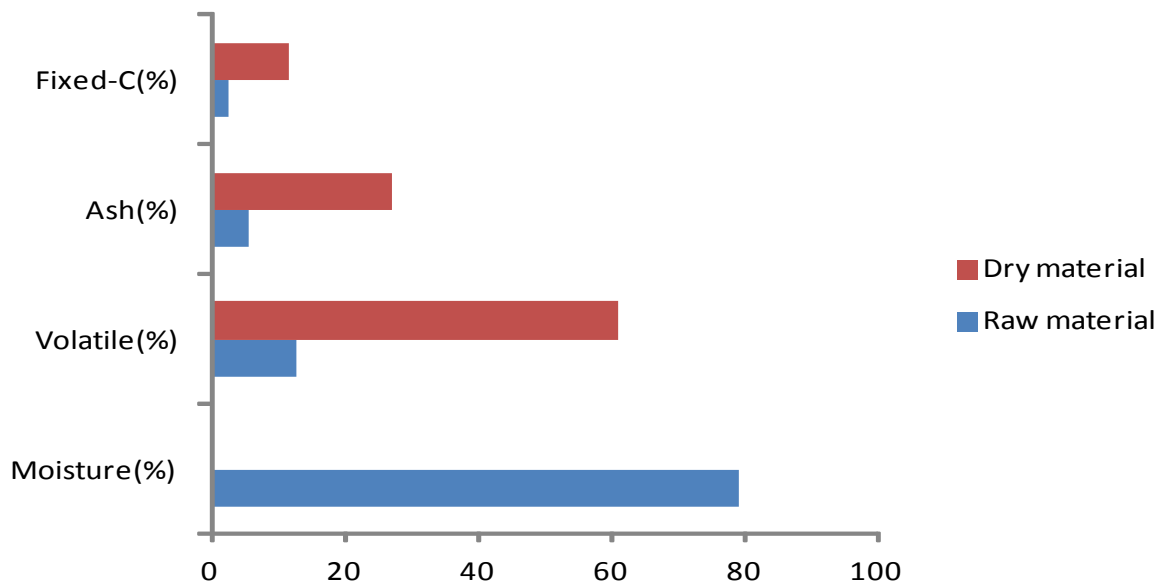


그림 3-88. 돈분 탈수케이크 공업분석결과

(2) pilot plant 장치 및 운전방법

① pilot plant 장치의 구성

돈뇨의 열수분해 반응에 대한 특성을 평가하기 위하여 사용한 반응기는 그림 3-89에 나타내었다. 실험에 사용한 반응기는 두 개의 회분식 반응기, flash steam 교환 시스템, 반응물 저장조, 제어부로 구성되어 있다. 반응기는 체적이 30L인 반응기로 두 개가 병렬로 구성되며 반응기 상부에 자동 압력조정에 의하여 flash steam 형태로 두개의 반응기 사이에서 전달 될 수 있도록 이송라인 및 자동밸브가 직렬로 연결되어 있어 한 반응기에서 반응이 종료된 후 다른 반응기로 압력평형에 의해 열에너지를 전달되는 구조이며, 내부에 교반기가 설치되어 있어 반응물질의 균일성을 유지하도록 설계되어 있으며, 30 kw 외부 전기히터를 이용하여 반응온도를 조절하였다.

반응물 저장조는 100L 용량의 원형 저장조로 이루어져 있으며, 각 반응기와 직렬로 연결된 밸브를 조절함으로써 반응기에서 완료된 반응생산물이 저장조의 잔여 압력에 의하여 이송 및 저장하도록 설계하였다.

제어부는 컴퓨터를 통해서 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내로 온도조절이 가능하고 Data Gather 프로그램을 통한 반응온도, 반응압력, 교반속도, 소비전력의 저장 및 모니터링이 가능하도록 설계하였다.



그림 3-89. pilot plant 열수분해 반응기

② pilot plant 장치의 운전

돈분의 열수분해 실험은 탈수케이크 15kg을 재취하여 열수분해 반응기에 투입하고 온도조절을 상승구간(60min), 유지구간(60min), 냉각구간(30min)으로 설정하여 운전을 진행하였다. 열원공급은 외부 전기히터(30kw)로 열을 공급하면서 앞서 도출된 최적 반응온도로 판단되는 220°C 에서로 운전유지구간을 설정하고 실험을 진행하였다. 반응온도는 전기히터와 온도센서를 이용하여 반응기 운전 프로그램에 의해 진행되었다. 이때 반응기내 돈분뇨의 교반속도는 80rpm으로 고정하여 운전하였다. 그러나, scale-up에 따른 상승구간에서의 반응물온도상승이 매우 낮게 나타남을 고려하여 유지구간시간을 증가시켜 가며 온도조절을 하였다.

③ 열수분해 반응생산물의 특성

(가) 탈수능력 평가

돈분의 열수분해 반응물에 대한 탈수능력을 CST와 TTF로 평가한 결과 아래 그림 3-90과 같이 CST는 약 35 sec, TTF는 약 23 sec의 시간을 나타내었다. 두 평가지표는 상대적평가지표

로 활용이 많이 이루어지며, pilot plant를 통한 돈분의 열수분해 적용 및 반응물의 탈수능력이 우수함을 검증하였다.

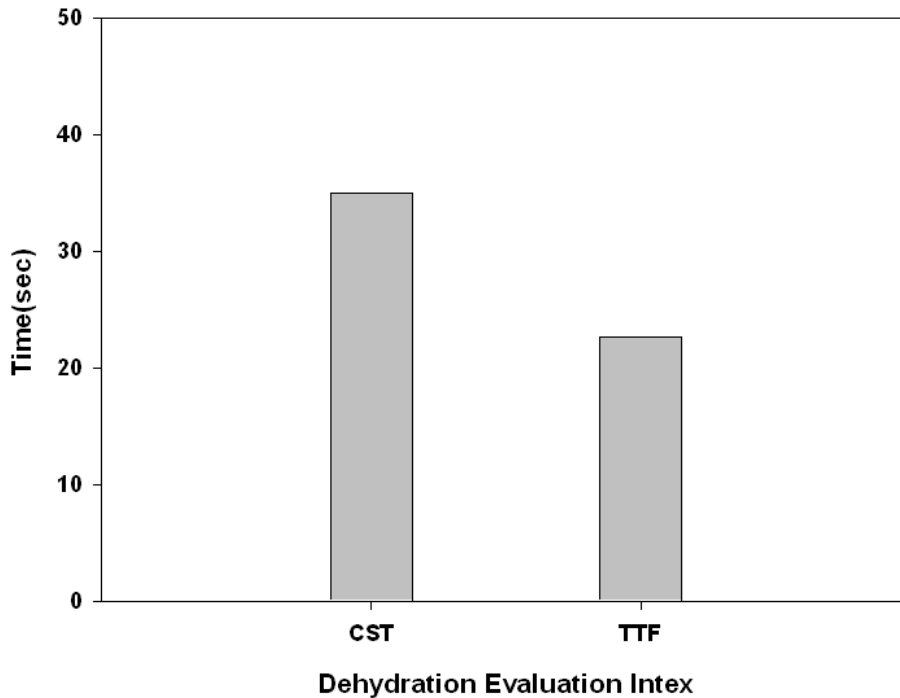


그림 3-90. 돈분의 열수분해 반응물 CST, TTF 평가결과

(나) 고액분리 특성평가

돈분 탈수케이크 15kg를 220℃의 반응온도로 열수분해반응을 수행하여 반응생산물의 중량과 감압여과를 이용한 고액분리로 고체생산물 및 액체생산물을 분리하여 중량을 측정한 결과 아래 그림 3-91과 같이 나타났다. 손실률을 제외한 pilot plant 반응물에 대한 고액분리 비율은 고체생산물 28.5%, 액체생산물 71.5%로 약 3:7의 비율로 발생하는 것을 알 수 있다. 이러한 열수분해 반응물의 고액분리율은 물질수지에 있어서 부하량에 가장 큰 영향을 주는 인자이며, 실증플랜트에서는 탈수효율에 따라 고체생산물과 액체생산물의 중량이 변화되어 안정적 설계 및 여유율을 수립하는데 필요하다.

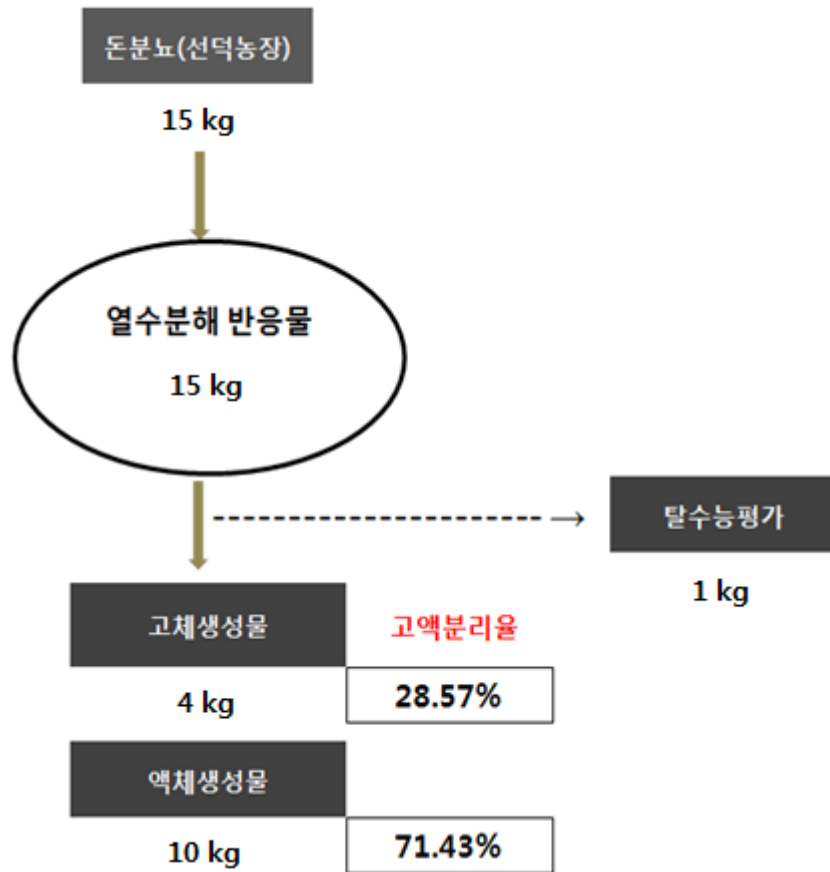


그림 3-91. 돈분의 열수분해 반응물 고액분리 비율

(다) 입도분석 평가

입도분석은 고액분리에 있어서 여과 특성을 결정짓는 중요한자로 작용하며, 그에 따라서 고액분리비율이 달리질수 있는 중요평가지표가 된다. 그리하여 앞서 pilot plant에 적용한 반응물을 입도분석은 측정시간이 짧고, 간편한 조작으로 널리 이용되는 광산란 입도분석법을 이용한 Mastersizer 2000(Malvern Instrument, England)를 사용하여 분석을 실시하였다. 그 결과 평균적으로 44.738 μ m의 입경을 나타내었고, 입자전체에서 10%에 해당하는 평균입자크기가 d(0.1) : 6.354 μ m, 50%에 해당하는 평균입자크기는 d(0.5) : 25.418 μ m, 90%에 해당하는 평균입자크기는 d(0.9) : 114.017 μ m의 분포를 나타내었다. 그리고 초음파를 이용하여 입자간의 응집을 파괴하여 분석한 결과 초음파를 이용하지 않은 결과와 유사하게 나타남에 있어서 열수분해 반응에 의한 입자의 분해가 활발히 이루어짐을 알 수 있는 근거이다.

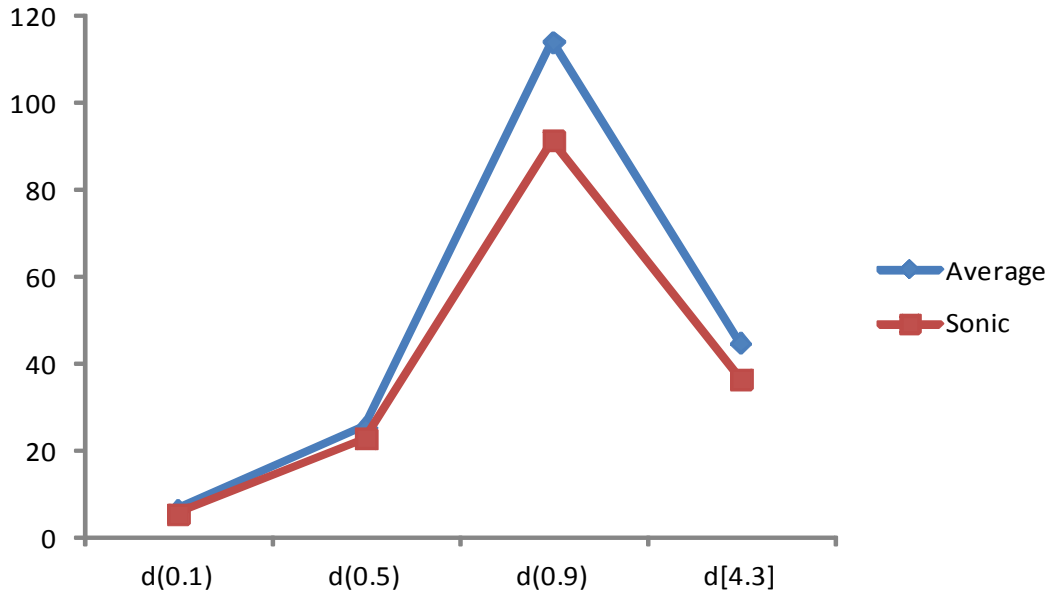


그림 3-92. 돈분 열수분해 반응생산물 입도분석 평가

(라) 열수분해 고체생산물 특성

Pilot plant 운전에 의한 돈분의 반응물을 고액분리 후 함수율 40%수준의 고체생산물을 건조하여 고행연료의 특성을 알아보기 위하여 특성을 평가한 결과 수분을 제외한 건조 고행물은 대부분 휘발분 상태로 존재하며 그 함량은 약 65%를 차지하였다. 원소분석 결과 열수분해 전 원시료의 탄소함량 약 40% 초반의 비율이 열수분해 반응 이후 53%로 높아진 특징을 나타내었으며, 그에 따라 고위발열량이 약 5,200kcal/kg으로 나타났다.

표 3-34. 고체생산물의 정상분석 결과

Classification	Contents	Pig manure
Proximate analysis (dry basis, wt%)	Moisture	0.4
	Volatile	64.9
	Fixed-C	14.0
	Ash	20.8
Ultimate analysis (dry basis, wt%)	Carbon(%)	53.1
	Hydrogen(%)	6.5
	Oxygen(%)	20.6
	Nitrogen(%)	4.2
	Sulfur(%)	ND
High heating value (kcal/kg)		5,237

(마) 열수분해 액체생산물 특성

본 연구에서 열수분해 반응을 이용하여 탈수의 효율을 높이고 고형연료의 에너지 회수 목표뿐만 아니라, 고액분리 시 발생하는 액체생산물에 대하여 혐기소화를 통한 바이오가스 생산을 연구목적으로 가지고 있다. 따라서 혐기소화에 영향인자로 작용하는 수질항목에 대하여 돈분의 탈수케이크와 액체생산물의 성상을 비교분석하였다. 혐기소화에 있어서 기질로 작용하는 유기물의 농도(SCOD)는 약 50,000 mg/L으로 높은 유기물 농도를 나타내었다. 총 질소의 경우는 약 8,100 mg/L의 농도로 나타났으며, 저해인자로 작용하는 암모니아성 질소 농도는 약 2,000 mg/L로 혐기소화의 적용에 있어서 크게 저해되지 않는 농도범위를 나타내었다. 총인의 경우 고형물로 축적되기에 액체생산물에서는 약 130 mg/L로 매우 낮게 나타남을 보였다.

표 3-35. 돈분의 열수분해반응 액체생산물 수질항목분석 결과

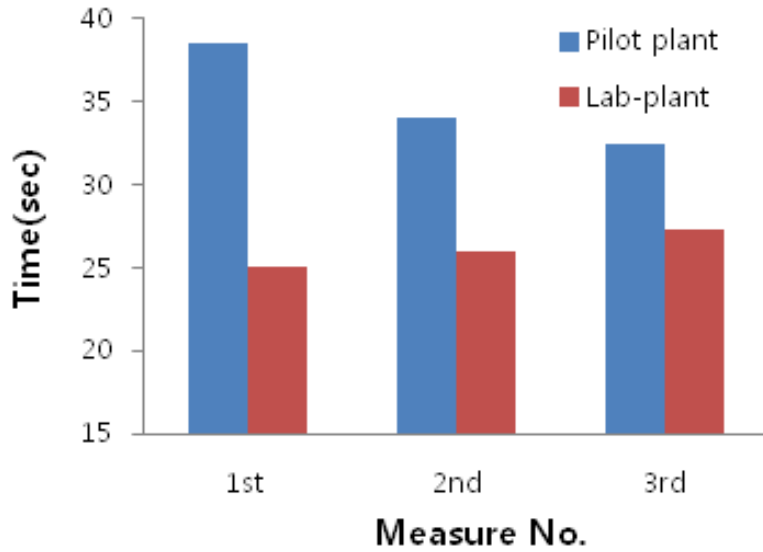
항 목	TCOD _{Cr} (mg/L)	SCOD _{Cr} (mg/L)	T-N (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)
액체생산물	74,000	50,000	8,100	2,000	130

다. 실험실 규모 열수분해 반응과 운전 특성 비교

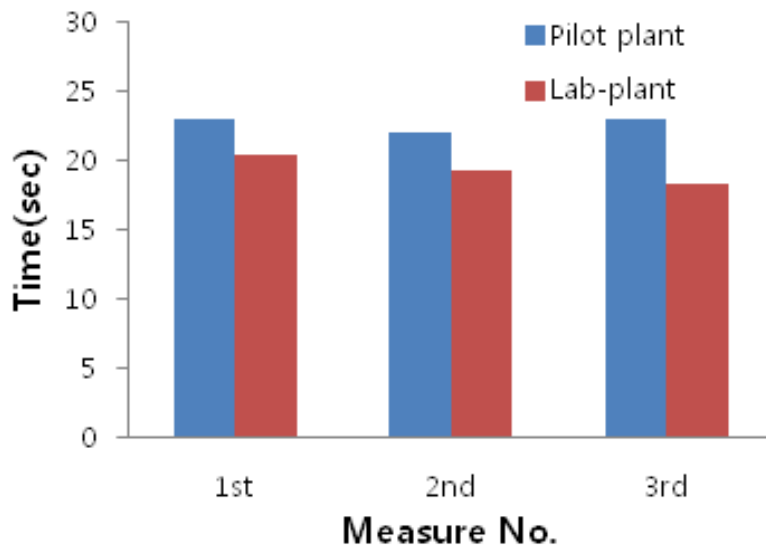
본 연구를 통하여 돈분을 pilot plant 열수분해반응에 적용하면서 실제 실험실규모에서의 설계인자 및 운전인자들이 scale-up을 통한 pilot plant제작 및 운전의 적용성을 평가하고자 하였다.

(1) 탈수능력 비교

탈수능력 평가의 비교는 앞에서 나타낸 바와 같은 방식의 CST와 TTF의 평가 방법을 이용하여 비교하였다. CST결과 그림 3-93에서 보듯이 실험실규모에서의 운전 반응물의 탈수성은 약 25 sec의 값을 나타낸 반면 pilot plant 운전 반응물의 탈수성은 약 32 sec의 시간을 나타내었다. 상대적 수치를 비교할 경우 pilot plant에서의 운전이 후 반응물의 탈수능력이 떨어짐을 알 수 있으나, 이 수치는 비교적 큰 차이를 나타내지 않는다. 그에 비해 TTF를 통한 탈수평가는 상대적으로 유사함을 알 수 있었다. 이 결과로 인하여 scale-up을 통한 돈분의 pilot plant 운전에서 감량화에 영향을 미치는 탈수능력에는 큰 차이가 없이 운전됨을 확인하였다.



(a) CST



(b) TTF

그림 3-93. 열수분해 반응물의 CST, TTF평가 비교

(2) 입경분포 비교

돈분의 열수분해 반응물에 대한 입경분포 역시 고액분리 특성에 영향을 미치며, 탈수능력에 영향을 미치는 인자이다. 그림 3-94에서 보는 바와 같이 실험실규모의 입경은 $100\mu\text{m}$ 에 피크를 보이며 그보다 높은 입경의 분포율이 상당히 높게 나타난 반면, pilot plant에서의 입경분포는 대부분 약 $20\mu\text{m}$ 에서 수렴하는 결과를 나타내었다. 이 역시 앞서 해석된 바와 같이 상승구간의 반응시간에 의한 입자의 분해가 원인으로 감량화 및 탈수능력의 측면에서는 더 좋은 효과를

가져온다고 예상할 수 있다. 또한, 그림 3-95에서 보듯이 큰 입경을 가진 입자들이 분해되어 미세하게 분해되는 것을 알 수 있다.

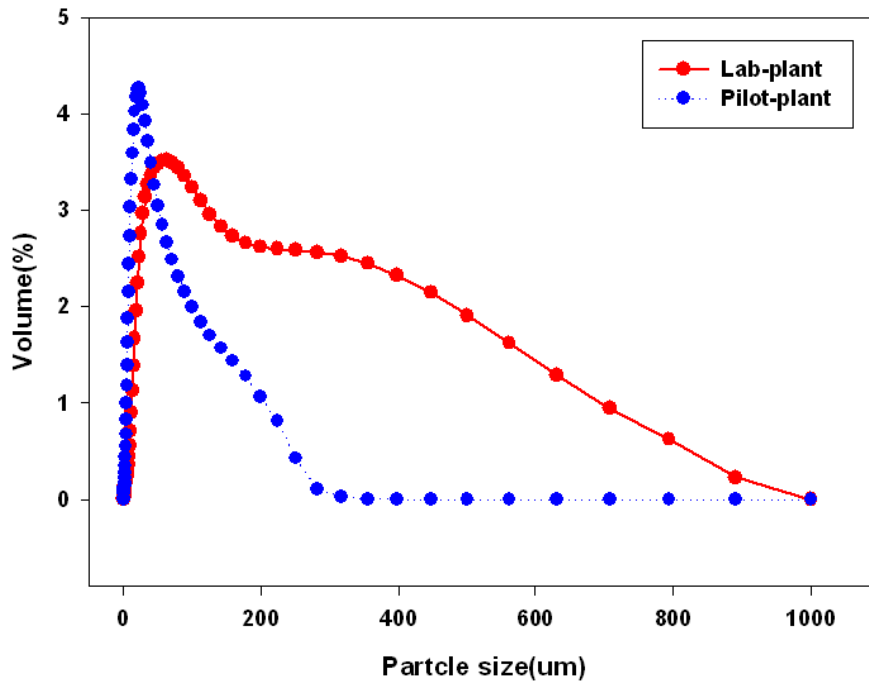


그림 3-94. 열수분해 반응물의 입도분포 비교

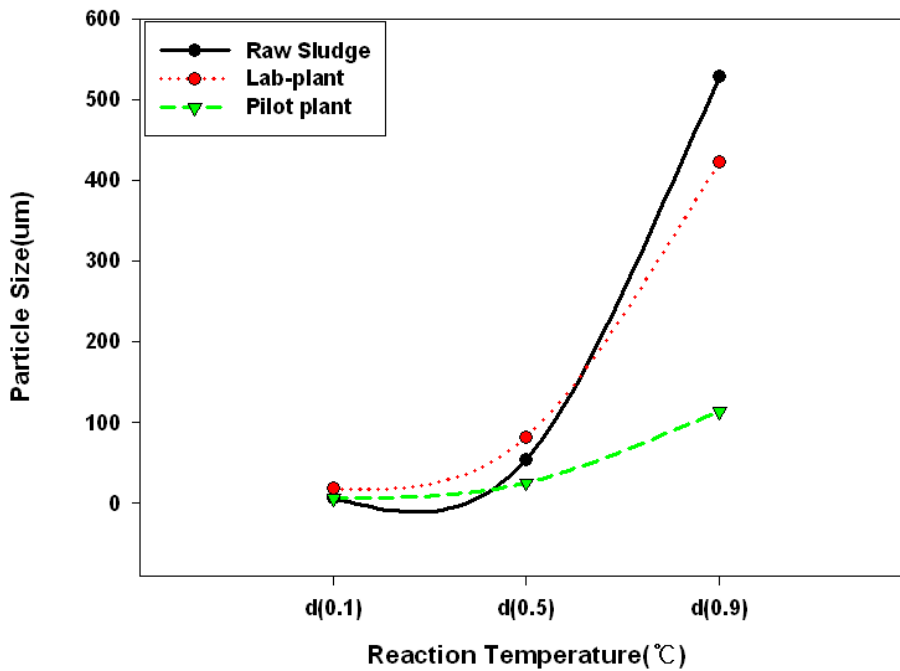


그림 3-95. 열수분해 반응물의 입경분포 비교<d(0.1), d(0.5), d(0.9)>

2. 타 유기성폐기물의 pilot plant 적용성 검토

가. 하수슬러지의 pilot plant 열수분해 특성 평가

본 연구의 목적으로는 적용대상물질을 돈분으로 설정하여 열수분해를 통한 고형연료 생산 및 제2의 바이오가스에너지 생산에 연구 목적을 가지고 있다. 그러나, 돈분과 성상 및 성분이 비슷하고, 결보기 유형 및 유기성폐기물로의 일반화되어 있는 물질들에 대한 적용성 평가하여 이번 pilot plant의 제작이 타 유기성폐기물에도 적용이 가능한지를 평가해 보고자한다.

먼저 pilot plant에 적용하기 위한 시료는 경기도 G시의 하수처리장에서 채취한 시료를 사용하였으며, 함수율은 약 81%로 돈분과 유사한 함량을 지닌 시료를 사용하였다. 채취해온 하수슬러지의 최종온도는 실험실규모에서 진행되었던 최적온도 200℃를 기준으로 돈분의 열수분해와 동일한 조건에서 진행되었으며, 반응물의 CST, TTF평가 결과 CST 25.7 sec, TTF 18.6 sec로 돈분과 비교해 보았을 때 약간 더 개선된 탈수능력을 보였다. 탈수의 결과로 판단하였을 때 하수슬러지의 pilot plant 열수분해공정에 적용하는 것은 적합하다고 판단되었다.

또한, 고형연료의 가치를 판단하기 위해 고액분리 후 고체생산물의 원소분석을 진행한 결과 약 38%의 탄소함량이 41%로 약 3%정도 증가하는 경향을 확인하였고, 이로 인해 탄화도가 상승되어 연료로의 가치가 더욱 상승됨을 예측할 수 있다. 그러나 볏베 열량계를 통한 고위발열량의 측정결과는 원소분석결과 예측에 따른 상승예측 다르게 탈수케이크 3,846.2kcal/kg에서 열수분해를 통한 고체생산물 3758.4kcal/kg으로 나타나 큰 변화를 보이지 못하였다. 이는 건조슬러지의 산소함량차이가 영향을 미친 것으로 파악된다.

표 3-36. 하수슬러지의 pilot plant 운전 후 고체생산물의 특성 변화

Sample	Reaction temp. (°C)	Element analysis(% , Dried basis)					High heating value (kcal/kg)
		C	H	O	N	S	
하수 슬러지 (탈수 케이크)	Dried solid	38.78	5.74	21.58	6.58	0.54	3,846
	200°C	41.33	5.11	9.57	7.18	0.05	3,758

혐기소화에 대한 적용성을 알아보기 위해 고액분리된 탈리액의 수질분석을 진행한 결과 표 3-37에서 보는 바와 같이 유기물의 농도는 약 70,000 mg/L으로 돈분과 유사하거나 약간 높은 농도를 보였다. 기타 타 항목에서도 유사한 결과와 특성을 보인 것으로 보아 하수슬러지의 pilot plant적용에 있어서 고형연료와 및 바이오가스화의 진행에 무리없이 적용 가능 할 것으로 판단된다.

표 3-37. 하수슬러지의 pilot plant 운전 후 액체생산물의 특성 변화

액체 생산물	TS (mg/L)	VS (mg/L)	SS (mg/L)	TCOD _{Cr} (mg/L)	SCOD _{Cr} (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)
200℃	64,390	58,690	1,370	74,750	71,250	8,650	370	2,540

나. 가축폐기물의 pilot plant 열수분해 특성 평가

하수슬러지의 적용성 판단과 마찬가지로 가축폐기물 즉, 닭 가공공장에 발생하는 도계폐기물을 이용하여 열수분해 pilot plant 공정에 적용이 가능한지의 평가를 진행하였다.

역시 pilot plant에 적용하기 위한 시료는 충북 진천시에 위치한 C사에서 채취한 시료를 사용하였으며, 함수율은 약 82%로 돈분과 하수슬러지와 유사한 함량을 지닌 시료를 사용하였다. 채취해 온 도계폐기물 역시 pilot plant에 적용하기위한 최종온도는 실험실규모에서 반응온도별로 진행되었던 실험결과로 최적온도 190℃를 기준으로 하수슬러지의 열수분해와 동일한 조건에서 진행되었으며, 반응물의 CST, TTF평가 결과 CST 51.2 sec, TTF 22.6 sec로 돈분과 비교해 보았을 때 CST는 약간 높게 나왔고, TTF는 유사하게 나타났다. 탈수의 결과로 판단하였을 때 도계폐기물 역시 pilot plant 열수분해공정에 적용하는 것은 문제없다고 판단되었다.

또한, 고형연료의 가치를 판단하기 위해 고액분리 후 고체생산물의 원소분석을 진행한 결과 약 59.54%의 탄소함량이 61.26%로 약 2%정도 증가하는 경향을 확인하였다. 그러나 분배 열량계를 통한 고위발열량의 측정결과는 하수슬러지에서의 차이와는 다르게 6,726 kcal/kg에서 열수분해를 통한 고체생산물 7,159 kcal/kg으로 증가하는 경향을 나타내어 연료로의 가치가 상승되었음을 알 수 있다.

표 3-38. 도계폐기물의 pilot plant 운전 후 특성 변화

Sample	Reaction temp. (°C)	Element analysis(% , Dried basis)					High heating value (kcal/kg)
		C	H	O	N	S	
도계폐기물 (탈수 케익)	Dried solid	59.54	6.24	6.28	5.68	0.00	6,726
	190°C	61.26	8.54	8.98	3.45	0.00	7,159

도계폐기물 역시 혐기소화에 대한 적용성을 알아보기 위해 고액분리된 탈리액의 수질분석을 진행한 결과 표 3-39에서 보는 바와 같이 유기물의 농도는 약 100,000 mg/L으로 돈분이나 하수슬러지와 비교해 볼 때 약 30,000mg/L가 더 높은 유기물 농도를 보였다. 총질소의 함량이 타 유기성폐기물에 비해 다소 높은 농도를 나타내고 있으며, 그 외 기타 타 항목에서는 큰 차이 없게 나타남을 확인하였다. 즉, 도계폐기물 역시 pilot plant 적용에 있어서 앞선 연구에서의 큰 틀을 벗어나지 않아 고형연료와 및 바이오가스화의 진행에 무리 없이 적용 가능 할 것으로 판단된다.

표 3-39 도계폐기물의 pilot plant 운전 후 액체생산물의 특성 변화

액체 생산물	TS (mg/L)	VS (mg/L)	SS (mg/L)	TCOD _{Cr} (mg/L)	SCOD _{Cr} (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)
200°C	62,160	59,100	975	102,500	97,000	13,850	78	3,270

제 5 절 pilot plant 열수분해반응기의 운전 매뉴얼

1. Pilot plant 시운전 절차

가. 1단계 (pilot plant설치상태 점검 및 사전점검)

- 시운전을 시행하기 이전에 시운전 유경험자로 시운전팀을 구성
- 설비를 파악 및 시공상태 점검을 완료토록 하여 종합 시운전을 위한 제반 모든 사항을 점검 완료하고 부하 운전을 준비함.

나. 2단계 (무부하/부하 시운전)

- 설계에 적합한 성능을 발휘하기 위한 무부하 및 부하시험을 실시하여, 정상적인 운전이 가능토록 각종 계기를 조정하고 발생하는 문제점 및 부정적인 요소를 발견하여 보완함.

다. 3단계 (연속부하시운전/성능보증)

- 시료를 투입시켜 운전을 개시하고 내부반응 온도 및 정상적인 PROCESS를 수행하기 위한 최종기기 시험으로 각 기기 및 설비간의 연계작동 시험을 통해 최상의 운전점이 될 수 있도록 하여 부적합한 부분을 수정, 보완함.

라. 시운전 공정과정

- Pilot plant를 시운전시 반응기 내부의 예열을 가하여 운전함.
- 가열과정 초기에는 히터온도가 상승하게 되며 안정적인 내부온도로 빨리 높이기 위해서는 교반속도 및 set point설정을 해야 한다.
- Pilot plant는 차후의 문제들을 방지하기 위해서 다음의 절차에 따라 시운전을 해야 함.
 - ① 투입구 체결 후 가스가 새는 곳이 있는지 점검 할 것
 - ② 투입구를 제외한 배출구 및 기타 가스밸브를 점검 할 것
 - ③ 유기물 농도가 3%이상인 축분을 일정량 투입
 - ③ 가열시 필요한 온도를 유지하는 작업과 동시에 규칙적으로 교반기를 동작시킬 것
 - ④ 초기 plant에 유기물을 투입한 뒤 약 10~20분간 80rpm으로 유지

- ⑤ 반응기 내부온도 및 압력을 주기적으로 측정하고 열수분해 반응물을 확보하면 Pilot plant의 시운전이 완료됨.


- 내부온도 및 내부압력의 변화가 미세해지거나 일정해질 때 열수분해의 안정화 상태에 도달하게 되며 항상 일정 온도유지 상태에서 일일 반응물의 배출량에 큰 변화가 있을 경우에는 투입되는 유기물의 양이나 성분을 확인해야 함.

2. pilot plant 운전시 주의사항

- 목표온도에 도달하기 위한 전력을 공급하여 히터의 열을 이용하여 열원을 공급할 수 있도록 설정
- 겨울철 결빙을 막기 위해 호수의 물을 제거해야 하며 플렌트와 배관들의 결빙 및 손상을 방지하기 위해 보온재를 사용하고 결빙방지 대책을 세워야 함.
- 반응기 내 하부에 침전된 고형물이나 찌꺼기를 제거하기 위해서는 반응기 하단에 손잡이가 달려 있는 배출 밸브를 사용하여 배출하며 유기물의 성상에 따라 최소 매주 1 회씩 반응기에서 침전고형물을 배출 시킬 것.
- 배출 작업 전에는 반응기 내부의 교반상태가 양호해야만 쉽게 배출가능 함.
- 배출 작업 시 교반모터의 작동을 멈춘 뒤 진행해야 함.
- 운전 상 발생될 수 있는 문제를 막기 위해 반응기내의 유기물이 적정 용량만큼 채워진 상태에서 규칙적으로 교반시켜야 함.

3. pilot plant 장치설명

가. 시료투입장치

구분	현장사진	장치설명
투입구		<p>◦pilot plant 반응기 상부에 위치해 있음. 투입구의 직경은 약 10 cm로 오픈되어 있으며, 가스켓 및 테프론 오링으로 결합 시 leak를 최대한 방지. 결합은 총 8개의 볼트와 너트를 이용하여 체결.</p>
		
시료투입 보조장치 결합		<p>◦시료투입시 작은 투입구 사이즈로 인한 불편함을 해소하기 위하여 시료투입 보조장치를 이용하여 투입구에 보조장치를 장착 후 유기성폐기물을 투입.</p>
		




나. 열수분해 반응장치

구분	현장사진	장치설명
반응기		<ul style="list-style-type: none"> ◦ 유효용량이 30L인 반응기로써 외부에 30kw급 전기히터가 장착되고 열차단제로 외장 처리됨.

다. 교반장치

구분	현장사진	장치설명
교반기		<ul style="list-style-type: none"> ◦ 교반기의 마그네틱 교반기를 사용하여 반응기내의 기밀성을 높이도록 제작됨. 교반속도는 0~300rpm까지 조절이 가능하며 프로그램을 통하여 자동조절이 가능하도록 제작됨. 반응조 중심축 상부에 설치되어 있으며 유지보수가 간편하도록 설계됨.

라. 열수분해 반응장치와 연결된 부품

구분	현장사진	장치설명
압력측정기		<ul style="list-style-type: none"> ◦투입구 좌측에 위치하며, 최고 100bar 까지 측정 가능. 반응장치에 아날로그 방식으로 부착되어 있으며, 판넬에 디지털방식으로도 장착되어 있음.
가스배출부		<ul style="list-style-type: none"> ◦열수분해에 의해 발생하는 가스 및 압력을 가스정제장치로 유사시 압력을 인위적으로 조절가능하며,배출시 악취 가스를 정제하는 열할을 한다.
배출부		<ul style="list-style-type: none"> ◦열수분해에 의한 반응이 종료된 후 반응기 하단에 위치한 배출부를 통하여 Product vessel로 연결되어있으며 배출 밸브를 사용하여 반응물저장탱크로 반응물 이동이 가능함


마. 냉각장치

구분	현장사진	장치설명
냉각장치		<ul style="list-style-type: none"> ◦반응기 운전시 높은 열로 인한 교반기의 자력을 상실시키지 않도록 방지하기 위하여 설치됨. ◦교반모터의 열로 인한 기능고장을 막기 위해 주입되는 물이 겨울철 결빙되지 않도록 냉각수가 충분히 섞인 물로 채워야 함.
		








바. 약취가스제어장치

구분	현장사진	장치설명
약취가스제어장치		<ul style="list-style-type: none"> ◦본 장치는 pilot plant가 설치된 컨테이너 외부에 위치해 있고, 반응기의 개폐시 발생하는 컨테이너 내 약취가스를 후드를 통한 외부배출로 약취가스를 정제하고 배출하기 되어 있음.
		

사. 반응물 저장조

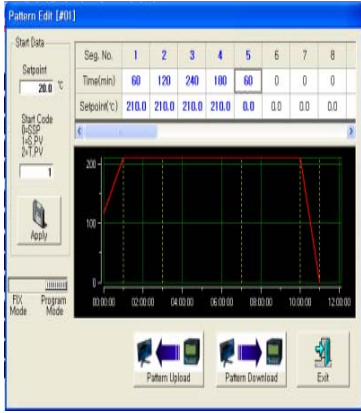
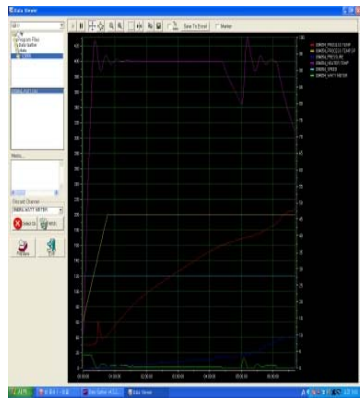
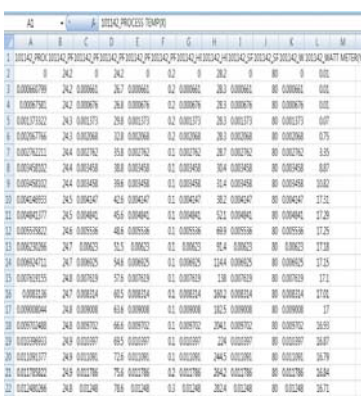
구분	현장사진	장치설명
저장탱크		<p>◦열수분해 반응이 종료된 후 반응기내 반응물을 저장하는 저장조로 수평식 원형으로 구성되어 있음. 최대 20bar 까지 압력완충이 되도록 설계됨. 따라서 반응중단 후 온도를 냉각하지 않고 탱크로 이송이 가능함</p>
압력측정기		<p>◦반응조의 압력계와 같은 모델이며, 저장탱크 내 압력 확인을 위한 목적으로 설치.</p>
배출밸브		<p>◦저장탱크 내에 있는 반응물을 외부로 배출시 배출밸브를 통해 배출이 가능함.</p>

아. 운전제어장치

구분	현장사진	장치설명
Process Controller		<ul style="list-style-type: none"> ◦반응기 내부압력, 내부온도, 히터온도, 교반속도, 전력량 등을 확인하며 수동 조작이 가능함
Internal Temp.		<ul style="list-style-type: none"> ◦내부온도 설정 및 반응시 내부온도 확인이 가능함
Heater Temp.		<ul style="list-style-type: none"> ◦히터SP온도와 열수분해 진행중 히터온도를 확인이 가능함
Pressure		<ul style="list-style-type: none"> ◦열수분해 진행 중 반응기 내부압력 확인이 가능함
교반속도		<ul style="list-style-type: none"> ◦교반속도(rpm)설정 및 진행속도 확인이 가능함
Watt meter		<ul style="list-style-type: none"> ◦히터에 공급되는 전력량 확인이 가능함
Main Power		<ul style="list-style-type: none"> ◦Process Controller 주전원을 통해 시스템 전체 통제가 가능함

자. 모니터링 시스템

구분	사진	기술설명
실행파일		<p>◦Data Gather 프로그램 실행 기능을 함.</p>
자동제어		<p>◦설정에 따라 내부온도 및 작동시간이 변경 가능함.</p>
공정 모니터링		<p>◦가동중인 반응기의 히터온도, 내부압력, 내부온도, rpm등을 확인함.</p>

구분	사 진	기술설명																																																								
반응조건 입력	 <p>The screenshot shows the 'Pattern Edit (F01)' window. At the top, there's a 'Start Data' section with a 'Setpoint' of 20.0 °C. Below it is a table with 8 segments. The 'Time(min)' row contains values: 60, 120, 240, 180, 60, 0, 0, 0. The 'Setpoint(°C)' row contains values: 210.0, 210.0, 210.0, 210.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0. A graph below the table shows a temperature profile that rises to 210.0°C, stays constant for 240 minutes, and then falls. The x-axis represents time from 00:00:00 to 12:00:00. At the bottom, there are buttons for 'Pattern Upload', 'Pattern Download', and 'Exit'.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦반응기의 목표온도 설정과 온도유지시간 설정이 가능함. 																																																								
그래프곡선	 <p>The screenshot shows a data monitoring software interface with a large graph area. The graph displays multiple data series, likely representing temperature, pressure, and power consumption over time. The y-axis ranges from 0 to 200. The x-axis represents time. The interface includes a menu bar at the top and a status bar at the bottom.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◦공급전력량, 내부온도, 히터온도, 내부압력 등이 그래프로 나타남. 																																																								
자동 데이터저장	 <p>The screenshot shows an Excel spreadsheet with a data log. The columns are labeled A through M. The data includes time stamps and numerical values for various process parameters. The first few rows of data are as follows:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Time</th> <th>A</th> <th>B</th> <th>C</th> <th>D</th> <th>E</th> <th>F</th> <th>G</th> <th>H</th> <th>I</th> <th>J</th> <th>K</th> <th>L</th> <th>M</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>00:00:00</td> <td>0</td> <td>26.2</td> <td>0</td> <td>26.2</td> <td>0</td> <td>0.2</td> <td>0</td> <td>26.2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0.0</td> </tr> <tr> <td>00:00:01</td> <td>26.2</td> <td>0.00661</td> <td>26.7</td> <td>0.00661</td> <td>0.2</td> <td>0.00661</td> <td>26.3</td> <td>0.00661</td> <td>0.0</td> <td>0.00661</td> <td>0.0</td> <td>0.0</td> <td>0.0</td> </tr> <tr> <td>00:00:02</td> <td>26.3</td> <td>0.00679</td> <td>26.8</td> <td>0.00679</td> <td>0.2</td> <td>0.00679</td> <td>26.3</td> <td>0.00679</td> <td>0.0</td> <td>0.00679</td> <td>0.0</td> <td>0.0</td> <td>0.0</td> </tr> </tbody> </table>	Time	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	00:00:00	0	26.2	0	26.2	0	0.2	0	26.2	0	0	0	0	0.0	00:00:01	26.2	0.00661	26.7	0.00661	0.2	0.00661	26.3	0.00661	0.0	0.00661	0.0	0.0	0.0	00:00:02	26.3	0.00679	26.8	0.00679	0.2	0.00679	26.3	0.00679	0.0	0.00679	0.0	0.0	0.0	<ul style="list-style-type: none"> ◦반응기의 교반속도, 내부온도, 내부압력, 히터온도 등의 동작 내용이 저장됨.
Time	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M																																													
00:00:00	0	26.2	0	26.2	0	0.2	0	26.2	0	0	0	0	0.0																																													
00:00:01	26.2	0.00661	26.7	0.00661	0.2	0.00661	26.3	0.00661	0.0	0.00661	0.0	0.0	0.0																																													
00:00:02	26.3	0.00679	26.8	0.00679	0.2	0.00679	26.3	0.00679	0.0	0.00679	0.0	0.0	0.0																																													

3. Pilot plant 정비 & 관리사항

- 전체 시설 및 안전 장치의 작동 여부 규칙적으로 점검 할 것(최소 매주 1 회)
- 배관, 시료 투입관, 배출관, 압력 조절기가 절대 열거나 폐쇄되지 않도록 예방/조치하며 압력 조절기 상부에 부착물을 금지할 것
- 교반기 회전수와 회전 시간을 정확히 파악함
- 반응기의 압력 누출을 막기 위해 채워진 물 상태를 최소한 매주 1 회 점검 할 것(필요시 보충)
- 교반기 모터의 윤활유는 최소 매주 1회 검토하며 필요시 보충할 것
- 플랜트를 5년 이상 운전하였을 경우 반응기와 반응물저장 탱크 외 설치된 모든 부속들은 전체적인 정비가 필요(이후 매 2년 마다 정비 시행)

표 3-40. Pilot plant 관리리스트

장치	관리사항	점검	청소	점검기간
반응기	수거된 원료에 대한 수량 점검 및 관리대장 작성	●		매일
	반응기의 커버 밀폐상황 점검	●		매일
	교반기 작동 상황 및 시간 확인(모니터링 시스템)	●		매일
저장탱크	저장탱크 내에 침전된 물질 제거		●	1~2주 1회
	압력게이지 작동상태 확인	●		매일
가스정화 장치	가스 배관, 압력 조절기는 열거나 폐쇄되지 않도록 점검	●		주 1회
고액분리기	고액분리상태 확인 및 관리대장 작성	●		매일

표 3-41. Pilot plant 점검 리스트

일일점검	오십-백시간	오백시간	천시간	이천시간	삼천시간	이년	해야할 작업관련	점검	청소	교체	조정	년 사용/시간격
●							모터 오일량/상태	●				매일
●							냉각수 또는 엔진 냉각기 상태	●				매일
●							육안검사(더러움 파손/손상)	●				매일
		●					모터 차단기	●				500
		●					오일 냉각수, 연료 누출여부/외형	●	●			500
		●					냉각기, 압력, 밸브, 밴트(ventilization)	●				500
■	●						모터오일(50-100시간)			●		500
		●					전기 연결선	●				500
		■	●				투입구, 가스배출구, 밀봉상태, 외형 (처음 500시간 사용 후)	●				1000
							공기필터, 주요소들(정비기준에 의하여 년간)			●		
							공기필터-안전장치 요소 (년간주요소를 3번 교체시 1회 교체) - 청소 작업은 절대 금지			●		
		●					밸브 점검, 정돈	●				500
		■	●				밸브 점검, 정돈(1번 체크 및 조정 500시간 사용 후)	●				1000
			●				모터 조정/제어	●				1000
					●		냉각수 펌프(처음 6000시간 사용 후)	●		●		3000

■ 최초와 한차례만 하는 정비 ● 반복되는 정비

4. 위험요소 방지 대책

가. 전기화재의 원인

- 전기 화재의 원인은 매우 다양하며 원인규명이 어렵고 계통적으로 분석하는데 어려움이 많고 일반적으로 전기화재에는 단락, 누전, 과전류, 스파크 접촉부의 과열, 지락, 정전기 스파크 등으로 분류됨.
- 합선 : 절연체가 파괴되거나 열화되면서 발생하고, 단락시 스파크가 발생해 인화성물질에 착화되며, 외력에 의한 피복이 손상되어 발생함.
- 과부하 : 전선에 전류가 흐르면 열이 발생하여 피복이 손상되어 점화가 됨.
- 누전 : 도체 이외의 곳에 전류가 흐르는 현상으로 누전경로에 가연물이 존재하면 발화됨.
- 스파크 : 스위치 개폐시나 전기용접기 사용시 발생하며, 방폭형기기를 사용하고 용접기 사용은 옥외로 제한함.

나. 전기화재의 방지 대책

- 플랜트 현장에서는 시설안전관리자가 전기기기와 수배전반을 매일 점검해야 하며, 장마시 빗물에 의한 누전, 소손, 감전 등의 위험 요소들을 사전에 인지하고 사고를 미연에 방지할 수 있도록 해야함.
- 발생할 수 있는 점화원과 폭발성 가스를 물리적 또는 화학적 방법으로 격리하며 직접적으로 접촉하지 않는 구조여야 하며 내압 방폭구조, 유입방폭구조, 압력방폭구조 일 때 효과를 볼 수 있음.
- 기기의 구조와 온도증가에 대한 안전도를 증가시키고 불꽃이나 온도상승에 의하여 점화원이 될 수 있는 경우에 절연계급의 향상, 이중절연구조, 무기물절연 케이블 배선 등을 사용 하여야 함.
- 이상 시 발생하는 전기불꽃 등이 폭발성 가스와 접촉하여도 최소의 에너지가 되지 않도록 사용하여야 하며, 방폭구조로 설계되어야 함.

다. 주의사항

- 플랜트는 주기적으로 점검하여 반응물저장조의 파손, 폭발방지 기능을 원활하게 유지
- 반응기 최소 반경 6m이내와 발전실 내부에서 화기취급 및 흡연을 절대 금하고 그 밖의 화

재 예방상 위험하다고 인정되는 행위를 절대 금함.

- 위험요소 인근에 위험표시물 부착과 함께 지속적인 안전교육을 실시
- 인화성, 가연성이 높은 물질은 전용 보관소에 보관하며 사무실과 창고 등에 소화기를 비치해야 함.
- 화재사고현장을 발견한 사람은 현장상황을 소방본부 소방서 또는 관계행정기관에 즉시 보고해야 함.
- 화재 비상시에 대처가능한 연락처를 현장에 표기함.

라. 안전수칙

- 반응기와 반응물저장탱크 부근에는 폭발가능성에 노출되어 있으므로 전체설비로부터 반경 6m거리 주위는 안전 구역 (save area)으로 정해야 함.
- 안전 구역 내에서는 불꽃(sparking), 불(fire), 담배(smoke), 불꽃이 발생하는 공구 사용을 금지
- 축분노차량 입고시 운전자는 차에서 하차 후 차량 후미의 장애물 및 위험 요소가 있는지 살피고 시설관리자는 운전석 후미에 위치하여 수신호로 차량 입고를 도와야 함.
- 플랜트 내의 차량 안전 속도는 시속 5km를 준수해야 하며 과속 및 음주 운행을 절대 금함.
- 시설관리자는 제공되는 점검리스트에 따라 설비를 점검해야 하며 전문지식 없이 설비의 분해 조립을 해서는 안됨.
- 반응기에 시료투입시 안전사다리를 통해 상부로 오를 때 2인1조가 되어 움직이며 사다리 난간을 꼭 잡고 올라야 하며 작업영역(work area)에서 장난을 삼가해야 함.
- 전동공구 사용 시 규정된 피복을 착용하고 경우에 따라서 안전마스크, 보안경을 착용하며 작업을 해야 함.

마. 사후관리 시스템

(1) 사후관리 체계

- 네트워크망을 갖춘 모니터링 시스템을 활용한 시스템 점검
- 연간 정비 및 적정 예비품 확보를 통하여 신속히 유지보수 계획 수립
- 운전요원에 대한 사전 및 정기교육 실시로 기술능력 및 비상시 대처능력 향상

○ 관련도서 및 도면의 철저한 유지관리로 보수업무의 효율성 확보

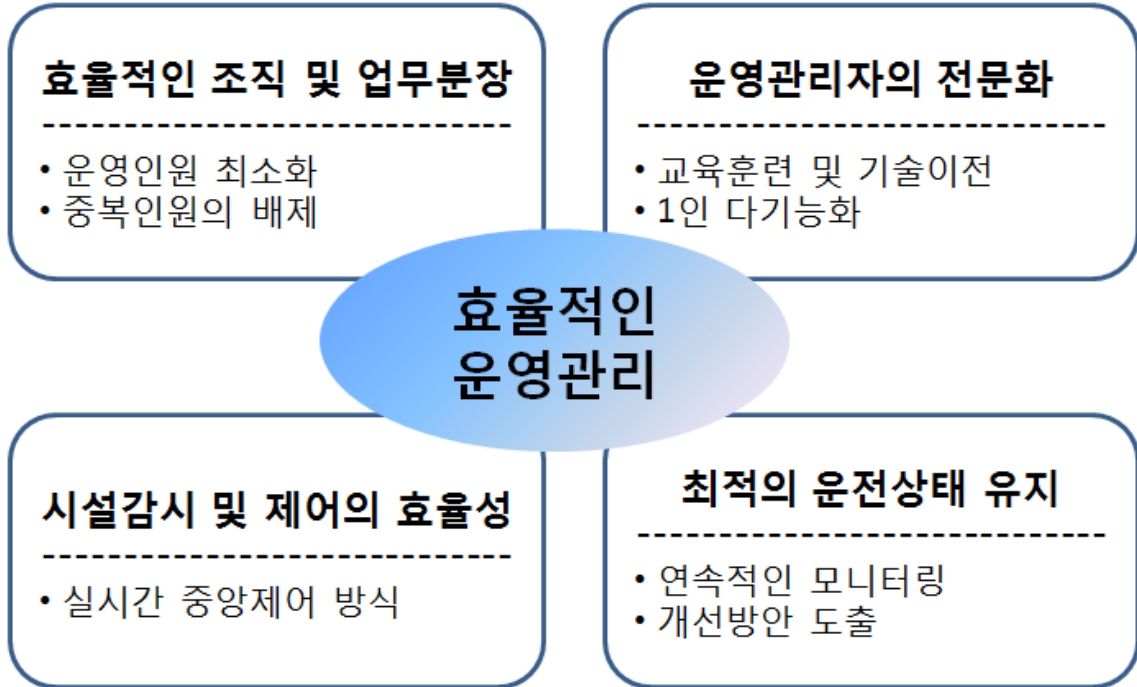


그림 3-96. Pilot plant의 효율적인 운영관리 시스템

(2) 사후관리 계획

구 분	사후관리 계획
중점사항	<ul style="list-style-type: none"> ◦안정성 및 효율성이 고려된 경제적 설비운영 ◦안전 및 위생 ◦성능유지 및 개선 ◦설비 운영의 경제적 관리 ◦에너지 절감이 고려된 운영
인력절감 측면	<ul style="list-style-type: none"> ◦모니터링 자동화
유지관리 측면	<ul style="list-style-type: none"> ◦일상점검, 중간점검 및 정기보수 실시 ◦과부하 운전방지 ◦비상대책 수립·적정보수 예비품 확보 및 관리 ◦각종 기기 성능에 대한 기록 및 분석 ◦운전일지 작성 및 분석 ◦주기적인 성상 분석을 통한 적정운전 계획수립
에너지절감 측면	<ul style="list-style-type: none"> ◦운전/부하변동에 따른 운전계획 수립
근무체계 및 안전 측면	<ul style="list-style-type: none"> ◦법정 유자격자 및 적정인원의 확보 ◦자질향상을 위한 정기적 교육 ◦법령에 의한 규제 준수 ◦설비의 안정성 및 작업환경의 안정성 확보

제 6 절 혐기소화기질(열수분해 액체생산물)의 특성 평가

1. 평가목적

본 연구에서는 돈분의 열수분해반응을 통해 배출되는 열수분해 액체생산물의 이화학적 특성을 규명하고, 열수분해 과정을 통해 나타나는 유기물의 가용화율을 평가하고자 하였다.

2. 평가방법

가. 대상시료

대상 시료는 주관연구기관에서 열수분해반응을 수행 후 고액분리 한 액체생산물에 대하여 평가를 수행하였다. 이때 열수분해 반응온도는 탈수가 이루어지는 최저 온도인 200℃에서 270℃까지의 열수분해반응 액체생산물을 제공받아 특성평가를 수행하였다.

표 3-42. 열수분해 액체생산물의 시료채취일 및 반응조건

시료 기호	열수분해 반응조건
A	200℃ 1시간
B-0	220℃ 1시간
C	250℃ 1시간
D	270℃ 1시간
B-1	220℃ 1시간
B-2	220℃ 1시간
B-3	220℃ 1시간
B-4	220℃ 1시간
B-5	220℃ 1시간
B-6	220℃ 1시간

나. 분석방법

대상 시료의 이화학적 특성을 분석하기 위하여 전원소(C, H, O, N, S) 함량은 원소분석기(EA1108, Thermo Finnigan, USA)를 이용하여 분석하였으며, 시료의 화학적 성상 분석은

Standard methods (APHA, 1998)에 따라 수소이온농도(pH), 총고형물(total solid, TS) 함량, 휘발성 고형물 (volatile solid, VS) 함량, 총 화학적 산소요구량 (total chemical oxygen demand, TCOD)과 용해성 화학적 산소요구량(soluble chemical oxygen demand, SCOD), 총질소 (total nitrogen, TN), 알칼리도 (alkalinity) 및 암모니아성 질소(NH₃-N) 함량을 분석하였다.

다. 열수분해 액체생산물의 가용화율

열수분해 액체생산물의 유기물 가용화율은 Ma et al.(2011)의 산출식(1)을 활용하여 계산하였다.

$$\text{유기물가용화율}(S_{COD}) = \frac{(COD_S - COD_{S0})}{COD_S} \quad \text{식 (1)}$$

3. 특성평가 결과

가. 열수분해 액체생산물의 화학적 특성

표 3-43. 열수분해 액체생산물의 화학적 특성

기호	pH	TS	VS	TCOD	T-N	NH ₃ -N	Alkalinity
							mg/L as CaCO ₃
A	6.16	51,030	40,850	62,050	4,542	1,005	4,173
B-0	5.52	50,330	39,250	69,750	4,291	1,162	4,803
C	5.75	62,995	53,135	95,850	4,684	1,571	10,503
D	8.16	48,410	38,130	75,700	5,178	1,939	12,320
B-1	5.03	48,622	39,133	106,300	7,348	3,164	7,267
B-2	5.07	18,643	12,533	90,700	6,402	2,753	7,342
B-3	5.03	18,643	12,533	106,300	7,348	3,164	7,342
B-4	7.78	29,945	24,967	54,400	7,915	4,209	9,250
B-5	6.90	38,033	32,980	61,800	8,179	4,369	8,833
B-6	6.91	37,160	31,600	61,800	6,277	5,225	4,900
평균	6.23	40,381	32,511	78,465	6,216	2,856	7,673

나. 열수분해 반응온도별 열수분해 액체생산물의 화학적 특성

열수분해 반응온도가 200℃ 이상 영역에서는 반응온도가 증가함에 따라 액체생산물의 화학적 특성 변화가 뚜렷하지는 않으나 총질소 농도가 증가하고 이때 암모니아성 질소의 비율 또한 증가하기 때문에 혐기소화 시 저해인자가 높아질 것으로 예상된다. 또한 VS/COD 비율로부터 총유기물 중 용존성 유기물의 비율이 열수분해 반응온도가 오히려 감소하기 때문에 혐기소화 잠재량이 낮아질 수 있음을 예측 할 수 있다.

표 3-44. 열수분해 반응온도별 열수분해 액체생산물의 화학적 특성

평가항목 열수분해 반응온도	VS/TS	VS/COD	TS/COD	NH ₃ -N/TN
200℃	0.80	0.66	0.82	0.22
220℃	0.78	0.56	0.72	0.27
250℃	0.84	0.55	0.66	0.34
270℃	0.79	0.50	0.64	0.37

다. 열수분해 액체생산물의 유기물 가용화율

축산분뇨의 열수분해 공정에서 유입되는 축산분뇨의 고액분리를 통하여 발생하는 탈수된 액상과 탈수된 고상(돈분) 그리고 탈수된 고상(돈분)을 열수분해하여 열수분해 액체생산물이 생산된다. 열수분해액체생산물의 유기물 가용화율을 산정한 결과 탈수된 고상(돈분)으로 부터 발생하는 열수분해 액체생산물의 COD 가용화율은 98%로 나타났다. 또한 SCOD의 경우 축산분뇨의 함량에 비하여 10배상 높은 함량을 보였다. 이는 고형물의 일부가 열수분해 과정에서 가용성 유기물(용해성유기물)로 가용화 되었기 때문이다.

표 3-45. 축산분뇨 및 열가수분공정 배출물의 화학적 특성 (유입 축산분뇨 1,000kg 기준)

공정 단계		축산농장		고액분리				열수분해	
		축산분뇨		탈수된 고상(돈분)		탈수된 액상		액체생산물	
항목		합량	부하량	합량	부하량	합량	부하량	합량	부하량
		(%)	(kg)	(%)	(kg)	(%)	(kg)	(%)	(kg)
구성원소 (w/w, %)	C	27.84	278.4	18.29	40.6	37.42	291.1	47.80	85.1
	H	4.17	41.7	4.66	10.3	4.21	32.8	5.13	9.1
	O	33.17	331.7	26.34	58.5	24.09	187.4	18.10	32.2
	N	2.61	26.1	2.79	6.2	3.23	25.1	3.15	5.6
	S	0.42	4.2	0.88	2.0	1.56	12.1	0.40	0.7
TS		4.43	44.3	1.43	3.2	22.17	172.5	5.30	9.4
VS		3.39	33.9	0.44	1.0	14.98	116.5	4.28	7.6
T-N		2.175	2.2	0.87	0.2	4.45	3.5	4.68	0.9
NH ₃ -N		1.070	1.1	0.80	0.2	2.14	1.7	1.43	0.3
TCOD		3.15	31.5	0.47	1.0	11.45	89.1	7.60	13.5
SCOD		0.83	8.3	0.10	0.2	2.30	17.9	7.25	12.9
SCOD/TCOD		26.3	-	21.3	-	20.1	-	95.4	-
COD 가용화율		-	-	-	-	-	-	93.8	-

표 3-45를 이용하여 열수분해공정의 물질수지를 분석한 결과, 열수분해 액체생산물은 축산분뇨 1 ton 반응시켰을 때 0.76 ton의 열수분해 액체생산물과 0.22 ton의 고체생산물을 생성하는 것으로 나타났다. 열수분해 반응 중 나타나는 물질손실은 0.02 ton으로 나타났으며, 이는 열수분해반응 중 기화된 수증기와 이산화탄소가 반응물 배출시 기체로 휘발하면서 발생하는 것으로 판단된다. 열수분해에서 발생하는 액체생산물은 유입 반응량의 75%이상을 차지하였으며, 이는 열수분해 반응조건에 따라 차이가 날 수 있다.

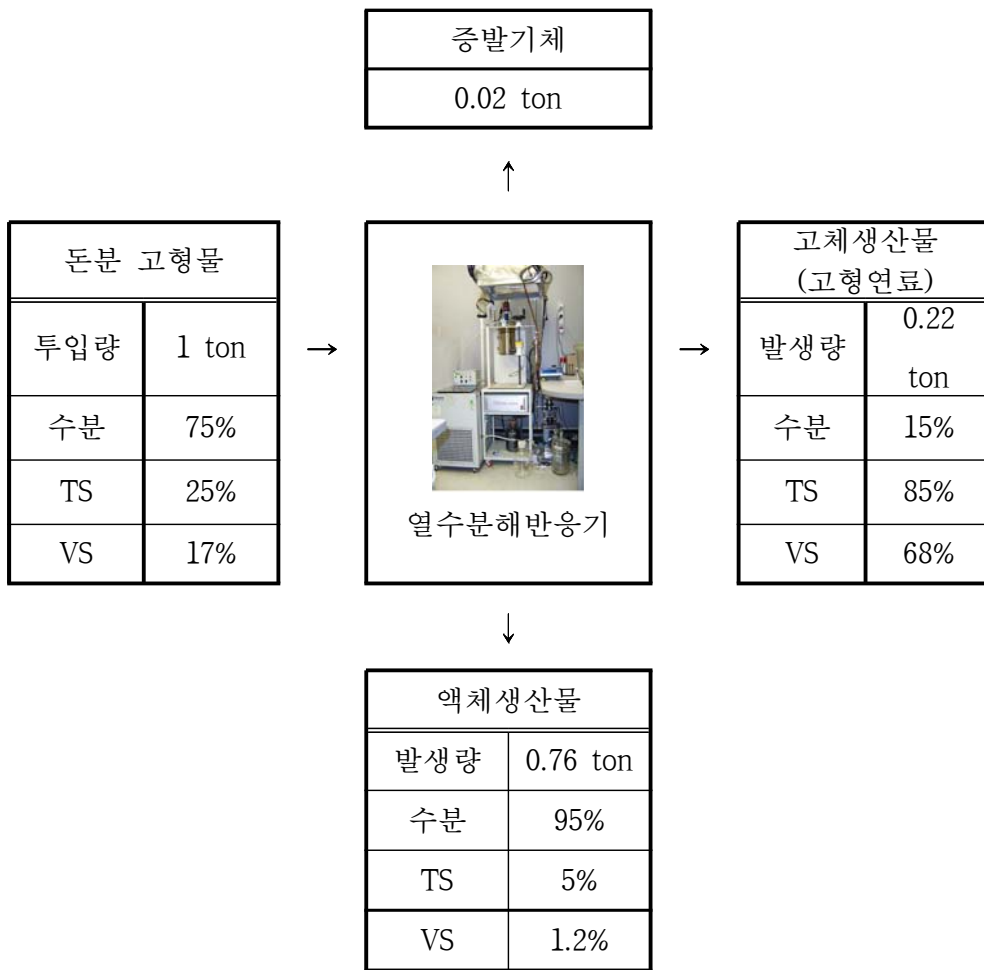


그림 3-96. 열수분해반응의 물질수지

라. 통합 혐기소화를 위한 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합비율 산정

일반적으로 슬러리돈사에서 발생하는 축산분뇨 1,000kg를 탈수기를 이용하여 1차 고액분리할 경우 767kg의 탈수된 액상과 233kg의 함수율 80% 수준의 탈수된 고상(이를 앞서 연구에서 돈분으로 명명함)으로 분리된다. 이후 분리된 함수율 80%수준의 탈수된 고상(돈분)은 열수분해 반응 통하여 42kg의 고체생산물과 189kg의 액체생산물을 생산하게 된다. 따라서 혐기소화기질로 활용되는 총 액상물질은 액상 슬러리 767kg와 열수분해 액체생산물 189kg를 합쳐서 총 956kg가 되며 이 두 액상기질을 이용하여 본 연구에서 바이오가스 플랜트의 기질로 활용할 것이다. 따라서 이를 모사하기 위하여 축산분뇨 탈수된 액상 : 열수분해 액체생산물 = 4 : 1의 비율로 제조하여 혐기소화 능력을 평가 하였다.

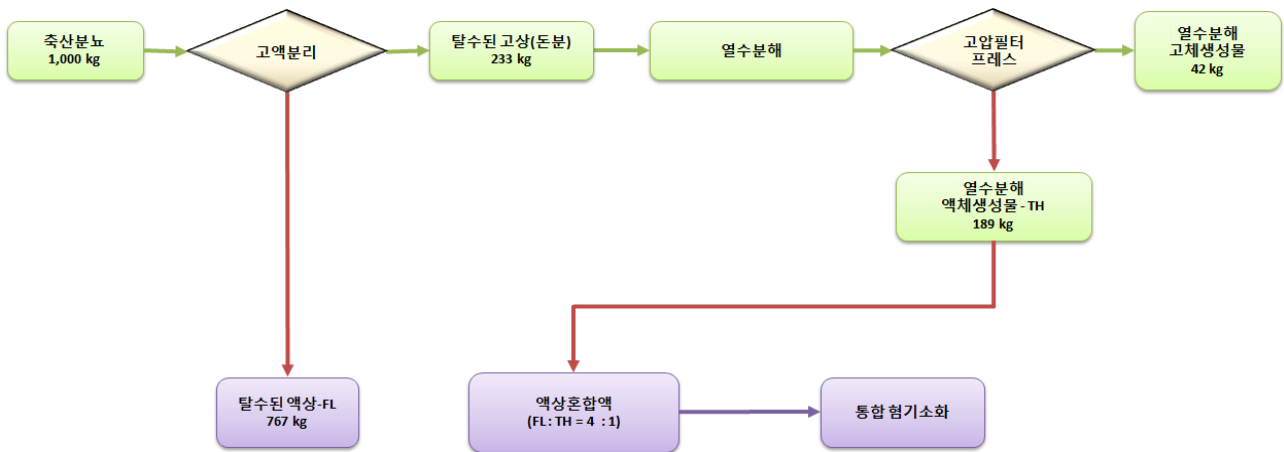


그림 3-97. 축산분뇨에서 발생하는 기질의 물질 흐름도

제 7 절 열수분해 액체생산물의 혐기소화 특성 평가

1. 열수분해 액체생산물 단독 혐기소화 특성 평가 (1안)

가. 연구목적

열수분해 액체생산물 단독으로 혐기소화를 수행하였을 경우의 특성을 평가하였다. 또한 열수분해 액체생산물은 반응온도의 조건에 따라 성상이 달라지기 때문에 열수분해 반응온도별로 액체생산물의 혐기소화특성을 평가하고자 BMP(Biochemical Methane Potential)시험을 실행하였다.

나. 시험방법

(1) 대상시료

본 연구에서는 열수분해 온도를 200, 220, 250, 270°C 에서 1시간동안 열수분해 하여 얻어진 열수분해 액체생산물을 시험에 공시하였다. 접종액은 안성시 일죽면소재의 한경대학교 바이오가스 플랜트의 소화액을 채취하여 2mm채로 헝잡물을 제거한 후 38°C 5일간 여기가스를 제거하고 시험에 사용하였다. 접종액의 균질성을 위하여 헝잡물을 제거하였으며 38°C 에서 여기가스의 제거는 접종액으로 부터 발생하는 메탄생산량의 영향을 최소화하기 위하여 실시하였다.

(2) 메탄생산 퍼텐셜 시험 (Biochemical methane potential assay)

실험은 양돈분뇨의 고상을 열수분해하여 생산된 열수분해 액체생산물을 회분식 혐기반응기를 이용하여 38°C 에서 73일간 배양하였다 (Hansen et al., 2004). 접종액 (inoculum, I)은 축산분뇨와 음식물 통합혐기소화 시설 (안성 일죽)의 혐기소화조에서 소화액을 채취한 후 8일간 38°C 에서 혐기 배양시키고, 잔여가스를 제거한 후 시험에 공시하였다. 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 N₂ 가스를 충전하여 혐기적 상태에서 완전 밀폐시켜 중온(38°C)에서 배양하였으며, 배양기간 중 주기적으로 바이오가스 생산량과 바이오가스 성상을 측정하였다. 시료별 혐기소화특성을 파악하기 위하여 BMP 시험에서 배양기간 중 누적 메탄생산곡선을 구하였으며, 누적 메탄생산곡선은 식 (2)과 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 메탄생산퍼텐셜 (methane production potential, mL), e는 exp(1), R_m은 최대메탄생산속도 (maximum specific methane production rate, mL day⁻¹), λ는 지체성장시간 (lag growth phase time; days)을 나타낸다.

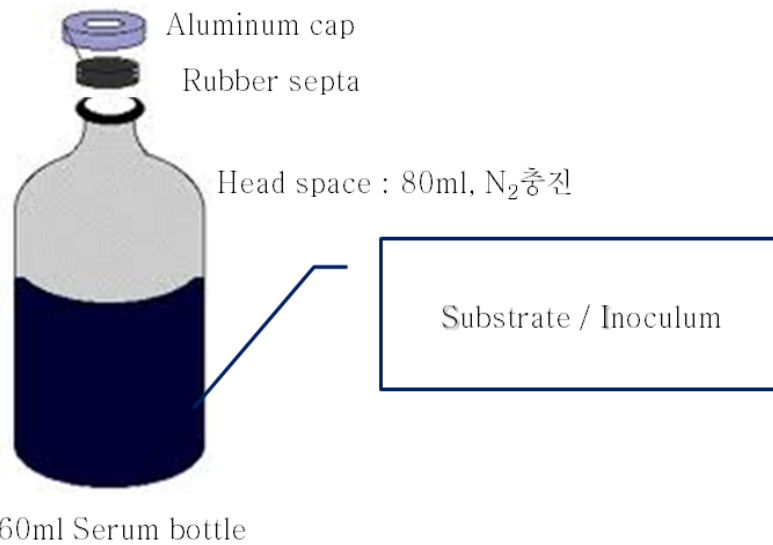
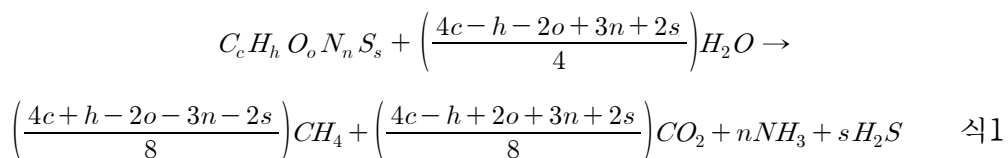


그림 3-98. BMP(Biochemical Methane Potential)시험 반응기

(3) 이론적 메탄퍼텐셜

열수분해 반응온도별 액체생산물의 이론적 메탄퍼텐셜(Theoretical Methane Potential, B_{th})산출은 공시시료의 원소분석결과를 기초로 Boyle (1976)의 유기물의 혐기적 분해반응식 식 (1)을 이용하여 화학양론적으로 계산하였다. 식 (2)에 의해 산출되는 B_{th}는 0°C, 1 atm의 표준상태에서 VS (volatile solid) 함량을 기준으로 단위유기물당 메탄가스의 양 (Nm³-CH₄/ kg-VS_{added})으로 표시하였다.



$$B_{th} = 22.4 \times \frac{\left(\frac{4c + h - 2o - 3n - 2s}{8} \right)}{12c + h + 16o + 14n + 32s} \quad \text{식2}$$

(4) 측정 및 분석방법

메탄생산퍼텐셜 측정을 위한 회분식 혐기반응기의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스측정기를 이용하였다 (Willams, 1996; Beuvink, 1992). 메탄농도 분석은 TCD (thermal conductivity detector)와 HayesepQ packed column (직경 3 mm, 길이 3 m, 80~100 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/min에서 분석하였다 (Sorensen et al., 1991). 이론적 메탄생산퍼텐셜의 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), 총화학적산소 요구량 (total chemical oxygen demand, TCOD), 용해성 화학적산소요구량 (soluble chemical oxygen demand, SCOD), 총질소 (total nitrogen, TN), 암모니아성 질소 ($\text{NH}_3\text{-N}$), 알칼리도 (alkalinity)를 분석하였다.

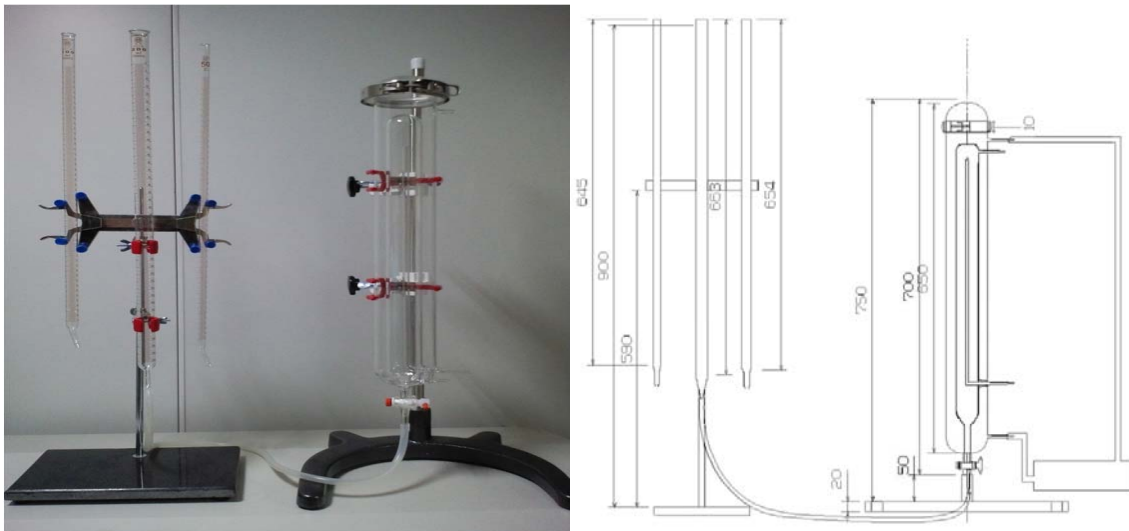


그림 3-99. 항온수주차 가스측정장치 실물사진 및 도면

다. 열수분해 반응온도별 액체생산물의 혐기소화 특성 평가 결과

본 연구에서는 열수분해 액체생산물은 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. 열수분해 반응 온도별 유기물의 가용화 정도를 보면 SCOD가 250°C에서 98.9%로 가장 높았으나 다른 반응온도 (200°C에서 98.4%, 220°C에서 98.5%, 270°C에서 98.6%)와 비교하

여 큰 차이를 보이진 않았다. 따라서 200℃~270℃의 열수분해는 98% 이상 양돈슬러리 중의 유기물을 가용화시킬 수 있는 것으로 나타났다. 각각의 반응온도에서 얻어진 열수분해 액체생산물의 이론적 메탄생산퍼텐셜(B_{th})은 반응온도의 증가와 함께 증가하여 200℃, 220℃, 250℃, 270℃에서 각각 0.631, 0.634, 0.705, 0.748 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 로 나타나 탈수케이크의 이론적 메탄생산퍼텐셜인 0.518 $Nm^3/kg-VS_{added}$ 와 비교하여 높은 수치를 보였다. 중금속 및 미량원소의 함량은 표 3-46에 나타내었다. 200℃에서 가수분해온도가 상승하면서 250℃까지는 칼륨, 칼슘, 나트륨(K, Ca, Na)의 함량이 상승하는 것으로 나타났으나 270℃에서는 200℃에 비하여 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 기타 중금속류는 미 검출 되었으며 철(Fe), 마그네슘(Mg)은 분해온도에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

표 3-46. 열수분해 온도별 액체생산물의 특성 평가

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 _{th} (Nm ³ /kg-VS _{added})		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)		4.5	4.3	4.7	5.2
NH ₃ -N (g/L)		1.0	1.2	1.6	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)		4.2	4.8	10.5	12.3

표 3-47. 열수분해 온도별 액체생산물의 화학적 성상특성(mg/L)

항목	K	Ca	Na	Cd	Ni	Pb	Co	Zn	Hg	Cu	Cr	Fe	Mg	S
200°C	440	138	187	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	50	254	nd
220°C	622	324	245	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	48	301	nd
250°C	1,747	632	312	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	51	516	nd
270°C	268	546	305	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	38	270	nd

표 3-48. 접종액의 화학적 특성

pH	TS	VS	CODCr	SCOD	T-N	NH ₃ -N	Alkalinity
	%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	g/L	g/L	g/L as CaCO ₃
7.53	4.29	2.37	4.59	3.95	4.33	3.13	20.85

열수분해 액체생산물의 혐기소화특성을 파악하기 위하여 열수분해 온도별 열수분해 액체생산물을 기질(substrate)과 접종액(inoculum)의 비율을 달리하여 (S/I 비율 1:9, 3:7, 5:5, 7:3) 73일 간의 회분식 혐기반응기에서 혐기소화 하였다.

표 3-49. 열수분해온도별 액체생산물의 접종액과의 혼합비율

항목	혼합비율		시료량(ml)		
	열수분해 액체생산물	접종액	열수분해 액체생산물	접종액	비율
200°C	10%	90%	8	72	1:9
	30%	70%	24	56	3:7
	50%	50%	40	40	5:5
	70%	30%	56	24	7:3
220°C	10%	90%	8	72	1:9
	30%	70%	24	56	3:7
	50%	50%	40	40	5:5
	70%	30%	56	24	7:3
250°C	10%	90%	8	72	1:9
	30%	70%	24	56	3:7
	50%	50%	40	40	5:5
	70%	30%	56	24	7:3
270°C	10%	90%	8	72	1:9
	30%	70%	24	56	3:7
	50%	50%	40	40	5:5
	70%	30%	56	24	7:3

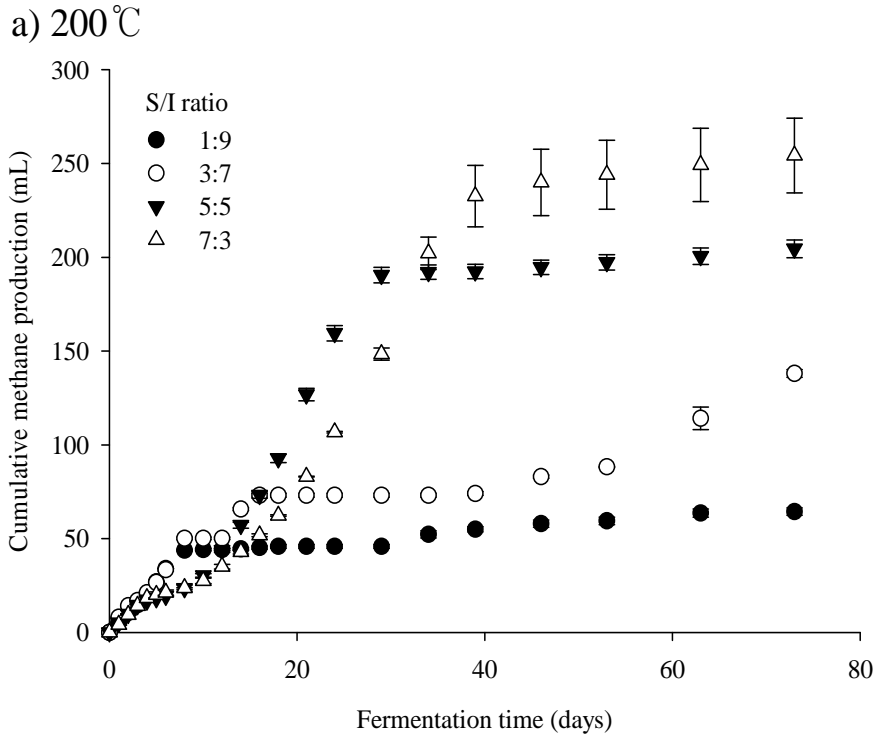


그림 3-100. 200°C 열수분해 액체생산물의 혼합비율에 따른 누적메탄생성 곡선

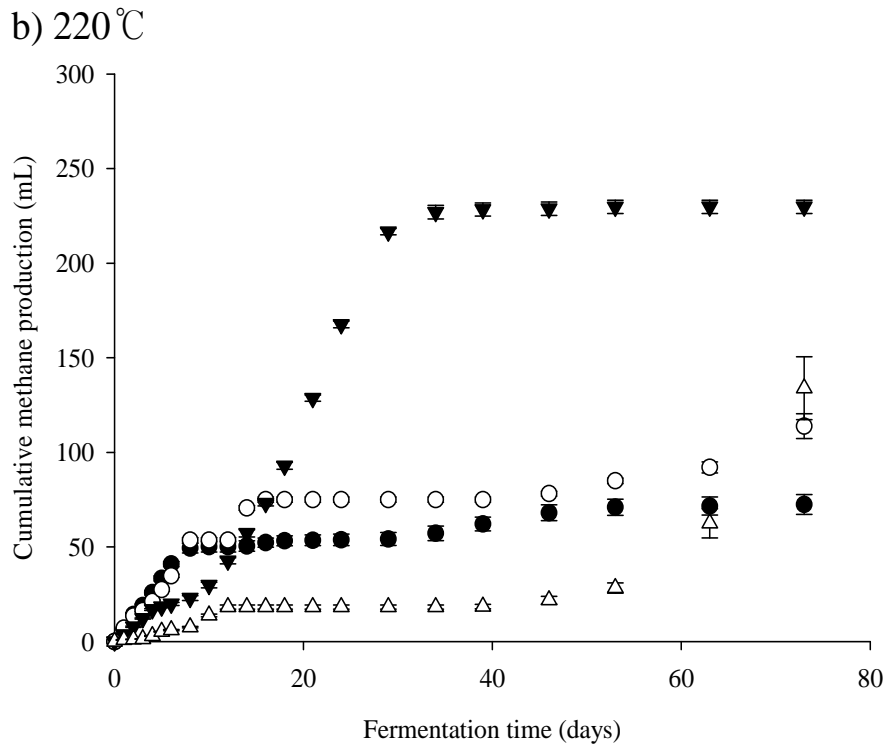


그림 3-101. 220°C 열수분해 액체생산물의 혼합비율에 따른 누적메탄생성 곡선

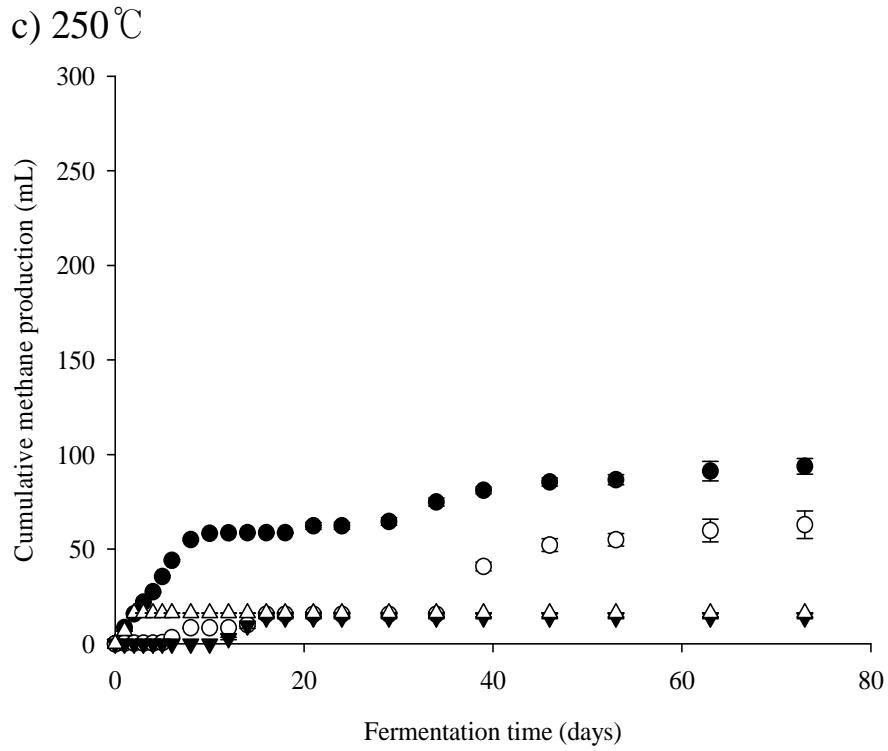


그림 3-102. 250°C 열수분해 액체생산물의 혼합비율에 따른 누적메탄생성 곡선

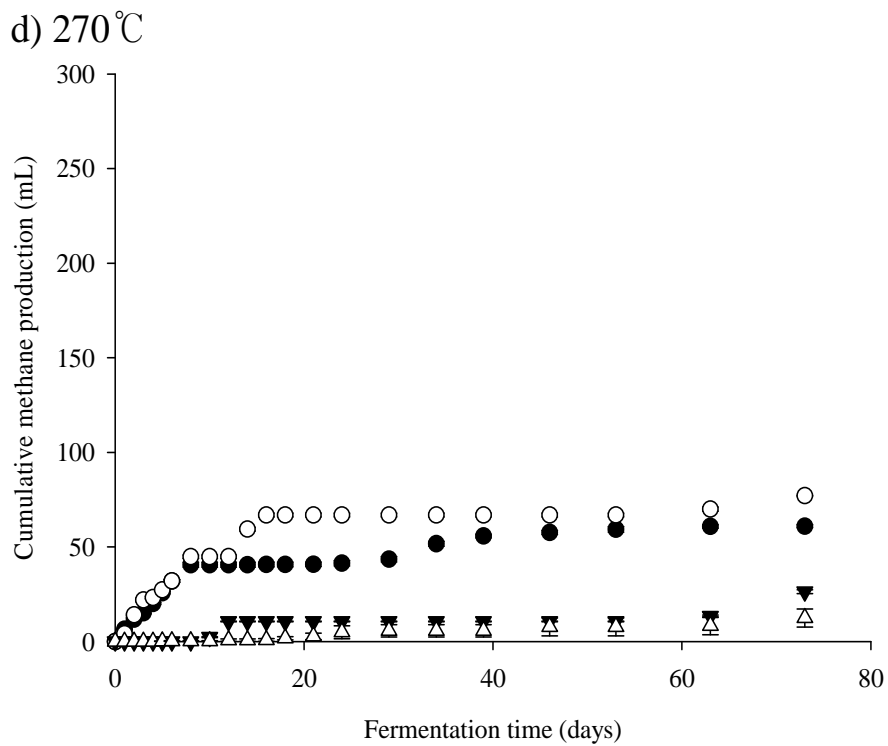


그림 3-103. 270°C 열수분해 액체생산물의 혼합비율에 따른 누적메탄생성 곡선

200~270°C의 반응온도에서 열수분해하여 얻은 액상 열수분해 액체생산물의 메탄생산특성, 최종메탄생산퍼센트, 혐기적 유기물 분해율은 표 3-50에 나타내었다. 열수분해 액체생산물의 메탄생산특성을 파악하기 위하여 BMP 시험을 통해 얻은 누적메탄생산곡선을 Gompertz model을 이용하여 해석한 결과 200°C 열수분해 액체생산물은 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/day을 보였으며, S/I비율 5:5와 7:3에서 9.4과 8.0 mL/day을 보였다. 또한 S/I 비율 1:9와 3:7에서는 지체성장기간 (λ)이 나타나지 않았으며, S/I비율 5:5와 7:3에서 7.1과 8.8 day로 지체성장기간이 크게 연장되었다. 220°C 열수분해 액체생산물은 S/I비율 7:3을 제외하고 200°C 열수분해 액체생산물과 유사한 경향을 보였다. 그러나 250°C와 270°C에서의 열수분해 액체생산물은 S/I 비율의 증가 (기질 투입량의 증가)에도 불구하고 메탄생산량이 감소하는 결과를 보였다 (그림 3-100~103). 특히 전체적인 메탄생산량이 250°C와 270°C의 열수분해 액체생산물에서 크게 줄어드는 경향을 보였으며, 누적메탄생산곡선이 계단형의 형태를 나타내어 250°C와 270°C의 열수분해 액체생산물에는 혐기적분해 특성이 상이한 여러 종류의 유기물이 존재하는 것으로 판단되었다.

표 3-50 열수분해 액체생산물과 접종액의 혼합 비율에 따른 메탄발생특성

Reaction temperature (°C)	S/I ratio (v:v)	B_u	MP	B_u/B_{th}	P	R_m	λ
		Nm ³ /kg-VS _{added}	Nm ³ /ton	%	mL	mL/ton	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	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)

본 연구에서 열수분해 액체생산물의 최종메탄생산퍼텐셜 (B_{ij})은 200°C의 열수분해 액체생산물에서 S/I 비율이 1:9에서 7:3으로 증가할수록 0.197 Nm³/kg-VS_{added}에서 0.111 Nm³ /kg-VS_{added}로 감소하는 경향을 나타냈으며, 다른 열수분해 반응 온도 (220°C, 250°C, 270°C)에서도 200°C의 열수분해 액체생산물과 동일한 경향의 최종메탄생산퍼텐셜을 나타내었다. 특히 유기물의 혐기적 분해율 (B_{ij}/B_{th})을 보면, 200°C 열수분해 액체생산물은 S/I비율이 증가함에 따라 31.2%에서 17.6%까지 감소하였으며, 220°C, 250°C, 270°C의 열수분해 액체생산물에서 각각 36.4%에서 9.6%, 31.3%에서 0.8%, 26.6%에서 0.8%로 감소하는 것으로 나타나, 열수분해 온도의 상승에 따라 유기물의 혐기적 분해능이 낮아졌다. 이러한 결과는 98% 대의 유기물 가용화율 (S_{COD})을 보인 것과는 반대의 결과로서 열수분해 반응이 고상 (Solid)을 액상 (Liquid)으로 가용화시키지만 가용화된 유기물은 혐기소화에 분해저항성을 지니는 것으로 생각된다.

일반적으로 입자상 또는 교질상 유기물을 열수분해하면 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 열수분해의 효과로 Bonmati et al. (2001)은 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 열수분해 전처리가 혐기소화효율을 저해하는 연구결과도 보고되고 있다. Gossett et al. (1982)은 160°C 이상의 열 전처리가 셀룰로오스 (Cellulose)나 리그닌 (Lignin)의 가용화를 일으키나 메탄생산균 (Methanogen)을 저해하는 페놀성 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 탄화수소화합물이 아미노산과 반응하면서 난분해성의 멜라노이딘 (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 연구에서는 적용한 열수분해 반응온도는 200~270°C 범위로 기존 연구자들이 수행한 연구방법을 고려할 때 높은 온도영역에 속한다. 따라서 본 연구에서 나타난 열수분해 액체생산물

의 혐기소화 효율과 혐기적 유기물 분해율의 저해는 고온에서의 열수분해 반응 중에 생성되는 난분해성의 혐기소화 저해물질로 인한 것일 수 있다. 특히 양돈 슬러지가 미소화된 사료성분을 주성분으로 하는 점에서 축산 분뇨에 포함되어 있는 세포벽 구성물질 (셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등)은 페놀성 화합물을 포함하는 다양한 열수분해 반응산물을 기인할 가능성이 크다. 본 연구에서는 축산분뇨를 열수분해하여 혐기소화효율을 향상시키고자 하였으나 250℃ 이상의 열수분해 반응에서는 혐기소화 효율이 급격히 감소하는 결과를 얻었으며, 200~270℃의 혐기소화 실험에서 S/I 비율별 차이는 있으나 이론적 메탄생산퍼텐셜 대비 최대 36.4% (220℃, S/I 비율 1:9)의 메탄회수가 가능하였고, 최소 0.8% (250~270℃, S/I 비율 7:3)의 메탄 회수율을 기록하였다. 따라서 200~270℃의 열수분해 반응은 혐기소화 효율의 증진효과가 미흡한 것으로 생각되며, 특히 250℃ 이상의 열수분해 반응에서는 혐기소화효율의 현저한 저해현상이 관찰되었다. 또한 본 연구에서 나타난 고온 (250~270℃) 열수분해 액체생산물의 혐기소화 저해현상을 면밀히 파악하기 위해서는 열수분해 액체생산물을 구성하는 용해성 유기물의 성상에 대한 정성적 분석이 요구되며, 열수분해 전처리 효율의 타당성을 추가로 검토하기 위해서는 200℃ 이하의 온도에서 발생하는 열수분해 액체생산물의 혐기소화효율에 대한 평가가 추가로 요구된다.

2. 혐기소화 온도 조건별 메탄발생특성

가. 연구목적

열수분해 액체생산물의 혐기소화 온도에 따른 혐기적 특성을 알아보고자 중온소화(38°C), 고온소화(55°C)에서 BMP(Biochemical Methane Potential)시험을 실행하였다.

나. 시험방법

(1) 대상시료

열수분해 액체생산물은 220°C 열수분해 온도조건에서 1시간동안 가수분해하여 생산된 열수분해 액체생산물을 시험에 공시하였으며, 접종액은 안성시 일죽면소재의 한경대학교 바이오가스 플랜트의 소화액을 채취하여 2mm채로 헝잡물을 제거한 후 중온소화는 38°C 5일간 여기가스를 제거하고 시험에 사용하였다. 접종액의 균질성을 위하여 헝잡물을 제거하였으며 38°C에서 여기가스의 제거는 접종액으로 부터 발생하는 메탄생산량의 영향을 최소화하기 위하여 실시하였다. 고온소화는 소화액을 55°C에서 30일간 안정화하여 고온균을 배양하여 시험에 사용하였다.

표 3-51. 열수분해 액체생산물의 BMP시험에서 기질과 접종액의 화학적 특성 (중온 : 38°C)

Materials	pH	TS	VS	COD _{cr}	T-N	NH ₃ -N	Alkalinity
		mg/L					mg/L as CaCO ₃
Inoculum	8.10	42,833	27,733	31,367	6,035	3,787	24,500
	±0.05	±881	±589	±3808	±368	±222	±125
Thermal hydrolysate	5.03	48,622	39,133	106,300	7,348	3,164	7,267
	±0.05	±677	±722	±125	±179	±44	

(2) 분석방법

메탄생산퍼텐셜 측정을 위한 회분식 혐기반응기의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스측정기를 이용하였다 (Willams, 1996; Beuvink, 1992). 메탄농도 분석은 TCD (thermal conductivity detector)와 HayesepQ packed column (직경 3 mm, 길이 3 m, 80~100 mesh size)을 장착한 Gas chromatography (GC2010, shimazhu, Japan)를 이용하였으며, 주입구 (injector) 150°C, 컬럼부 (column) 90°C, 검출부 (detector) 200°C의 조건에서 Ar 가스를 이동상으로 하여 유속 30 mL min⁻¹에서 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 정상분석은 Standard methods (APHA, 1998)에 따라 수소이온농도 (pH), 총고형물 (total solid, TS), 휘발성 고형물 (volatile solid, VS), 총화학적산소 요구량 (total chemical oxygen demand, TCOD), 용해성 화학적산소요구량 (soluble chemical oxygen demand, SCOD), 총질소 (total nitrogen, TN), 암모니아성 질소 (NH₄⁺-N), 알칼리도 (alkalinity)을 분석하였다.

다. 결론

(1) 중온소화

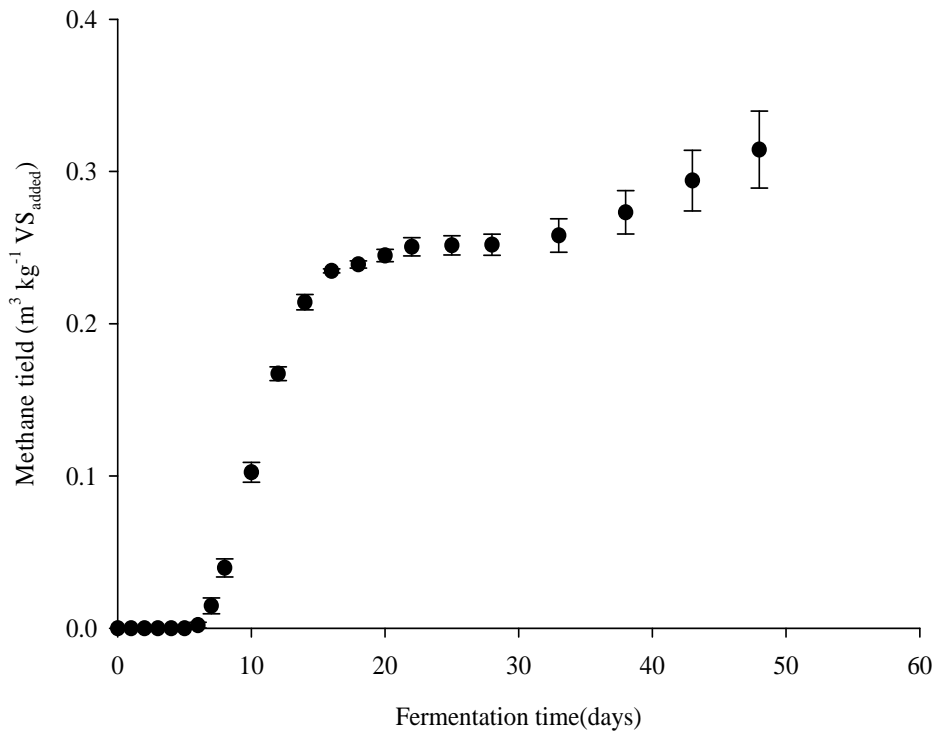


그림 3-56. 열수분해 액체생산물의 메탄생산퍼텐셜 (배양온도 : 중온 38°C, VS 기준)

중온에서의 열수분해 액체생산물의 BMP 시험을 위하여 1.0, 0.5, 0.1 M의 NaOH용액을 준비하여 열수분해 액체생산물의 pH를 7.00으로 조정하여 BMP 시험의 기질로 준비하였으며, 접종액은 안성시 일죽면에 위치한 한경대학교 CSTR형 혐기소화조에서 채취하여 2mm 체를 통과시켜 준비하였다. 열수분해 액체생산물의 BMP 시험에 사용된 기질(열수분해 액체생산물)과 접종액의 화학적 조성은 표 30에 나타내었으며, BMP 시험조건은 S/I 비율을 VS 기준으로 0.10으로 진행하였으며 항온기를 이용하여 38°C(중온)에서 47일간 배양하였다. VS 기준으로 S/I=0.10, COD_{Cr} 기준으로 S/I=0.85로 열수분해 액체생산물과 소화액을 20:80의 부피비로 투입하여 조정하였으며, 열수분해 액체생산물의 pH는 5.03으로 낮게 나타났으며, BMP의 최적 조건 유지와 BMP 시험을 위한 혼합배양액의 준비과정에서 과도한 거품발생을 억제하기 위하여 열수분해 액체생산물의 pH를 7.0으로 조정하였다. 열수분해 액체생산물의 BMP 시험의 결과를 보면 0일에서 시작하여 5일까지는 지연기(lag phase)를 나타내다가 18일까지 급속도로 증가하였으며, 18일 이후 부터는 서서히 증가하는 것으로 나타났다. BMP 시험결과 0.85 Nm³ kg⁻¹-VS_{added}, 0.35 Nm³ kg⁻¹-VS_{added} 의 메탄생산퍼텐셜을 나타냈다.

(2) 고온소화

고온에서의 열수분해 액체생산물의 BMP 시험을 위하여 1.0, 0.5, 0.1 M의 NaOH용액을 준비하여 열수분해액의 pH를 7.00으로 조정하여 BMP 시험의 기질로 준비하였으며, 안성시 일죽면에 위치한 한경대학교 CSTR형 혐기소화조에 우분을 첨가하여 55°C 열풍식 인큐베이터에서 고온균을 배양하여 메탄농도가 65% 이상을 유지하는 것을 확인하고 접종액으로 사용하였다. 열수분해 액체생산물의 BMP 시험에 사용된 기질(열수분해 액체생산물)과 접종액의 화학적 조성은 표 3-31에 나타내었으며, BMP 시험조건은 S/I 비율을 VS 기준으로 0.23, COD_{Cr} 기준으로 S/I=0.31으로 진행하였으며 열풍식 인큐베이터에서 55°C(중온)에서 52일간 배양하였다. 열수분해 액체생산물의 pH는 5.03으로 낮게 나타났으며, BMP의 최적 조건 유지와 BMP 시험을 위한 혼합배양액의 준비과정에서 과도한 거품발생을 억제하기 위하여 열수분해 액체생산물의 pH를 7.0으로 조정하였다.

표 3-31. 열수분해 액체생산물의 기질과 접종액의 화학적 특성(고온=55°C)

Materials	pH	TS	VS	COD _{Cr}	T-N	NH ₃ -N	Alkalinity
		mg/L					(mg-CaCO ₃ /L)
Inoculum	8.1 ±0.05	28,800 ±3543	13,516 ±1457	83,333 ±1040	8,750 ±72	4,297 ±122	19,467 ±521
Thermal hydrolysate	5.07 ±0.05	18,643 ±173	12,533 ±90	90,700	6,402 ±345	2,753 ±25	7,342

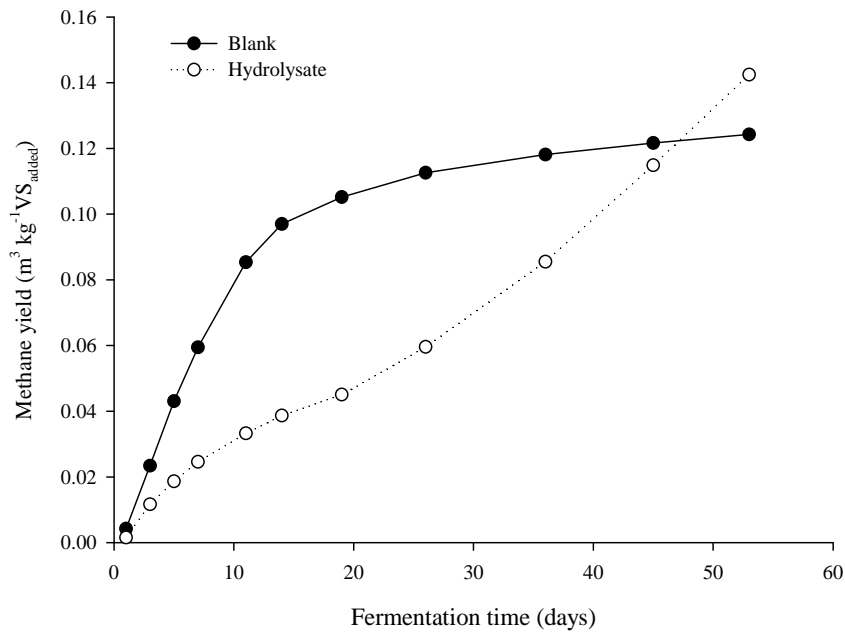


그림 3-57. 고온소화(55°C) 투입 VS에 따른 가스발생량

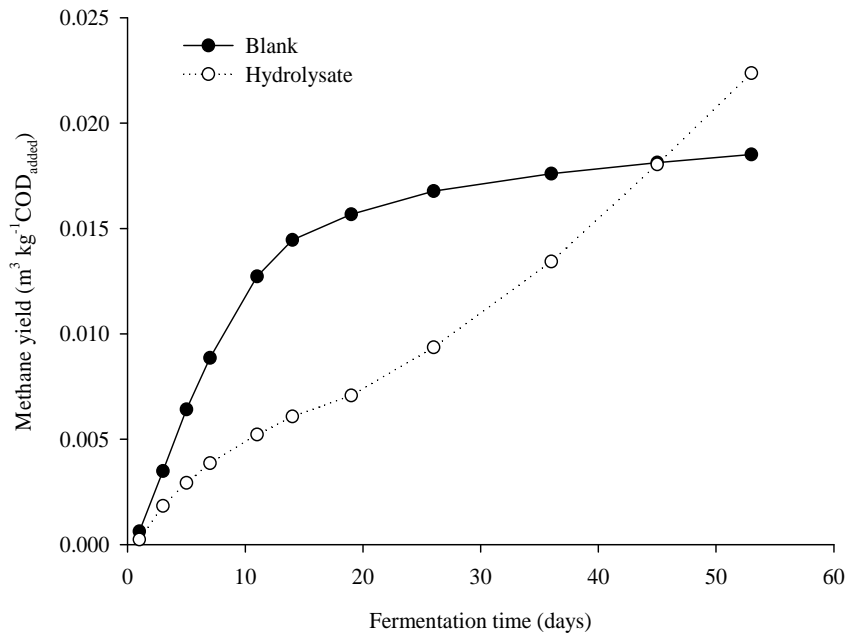


그림 3-58. 고온소화(55°C) 투입 COD_{Cr}에 따른 가스발생량

열수분해 액체생산물의 고온혐기발효(55°C) 결과를 보면 초기 저해작용으로 인하여 접종액의 메탄퍼텐셜에 비하여 낮게 나타났으며 45일이 지나면서 접종액의 메탄퍼텐셜 보다 높아지는 것으로 나타났다.

(3) 고온소화와 중온소화의 혐기소화특성에 따른 열가수분액의 혐기소화온도 채택

혐기소화공정에는 혐기소화 온도 조건에 따라 중온과 고온으로 나눌 수 있는데 중온은 35~40℃, 고온은 55~60℃이다. 혐기소화온도는 유기물의 분해효율과 분해시간 메탄발생퍼텐셜 등에 영향을 주는 주요인자임으로 열수분해 액체생물을 혐기소화공정에 사용하기 위해서는 적정 온도를 찾는 것이 중요하다. 중온과 고온에서 시험 한 결과 고온의 경우 열수분해 액체생산물은 고온소화는 적용이 힘든 것으로 나타났다. 또한 경제적인 부분과 기후적인 부분 등을 고려하여 혐기소화공정은 중온소화가 적합한 것으로 판단하였다.

표 3-32 중온, 고온혐기소화특성

항목	중온소화	고온소화
혐기소화효율	<ul style="list-style-type: none"> - 미생물과 소화조의 관리가 쉽다 - 메탄회수율이 높다 - HRT가 10~30일로 소화효율이 높다 	<ul style="list-style-type: none"> - 소화효율이 높음 - HRT가 7~15일로 짧음 - 고온미생물의 경우 온도나 주위환경에 중온보다 예민하여 관리가 힘들 - 고분자유기물의 분해가 빠르다 - 병원성 미생물의 사멸을 증가 - 탈수능이 우수하다
경제성	<ul style="list-style-type: none"> - 35~40℃로 가온이 필요 - 소화조의 용량이 증가 	<ul style="list-style-type: none"> - 55~60℃로 가온에 에너지 소비량 높음 - 소화조용량 감소
기후여건	<ul style="list-style-type: none"> - 온도유지에 따른 가온 기간이 필요(동절기) 	<ul style="list-style-type: none"> - 항상 고온을 유지하기 위하여 가온
열수분해 액체생산물의 적용	<ul style="list-style-type: none"> - 중온균의 적용성이 높음 	<ul style="list-style-type: none"> - 고온균의 적용성이 낮음 - NH₃-N의 저해 영향이 증가
연속혐기반응기	채택	

라. 열수분해 액체생산물에 대한 생물학적 저해인자 평가

(1) 연구목적

본 연구에서는 열수분해반응이 220℃의 조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는 열수분해 액체생산물의 혐기소화 효율평가에 앞서 생물학적 저해인자를 파악하기 위하여 열수분해 액체생산물의 미생물 저해효과를 조사하였다.

(2) 시험방법

① 대상시료

㉠ 열수분해 액체생산물

열수분해 온도 220℃에서 생산된 열수분해 액체생산물대상으로 하여 실험을 진행하였다. 열가수분액의 pH는 5.03으로 낮은 pH에서 기인하는 저해작용과 구분하기 위하여 열수분해 액체생산물의 pH를 7.0으로 조절하여 시험에 공시하였으며, pH 7 조절 열수분해 액체생산물을 증류수로 2배 희석하여 시험에 공시하였다.

② 배지 및 균주

열수분해 액체생산물의 미생물의 저해작용을 파악하기 위하여 Agar hole법을 사용하였다. 3.5% Agar 배지를 준비하고 저해특성을 위하여 사용된 미생물은 대장균(E.coli)와 유산균(Bacillus substillus)을 선정하여 배지에 도달한 후 시료를 각각 Agar hole에 100μl 씩 분주하여 30℃ 항온배양기에서 24시간 배양하고 Agar hole 주변에 형성되는 저해지역(clear zone)의 크기를 관찰 하였다.

(3) 생물학적 저해효과 (Bio assay)

Agar hole법을 사용하였으며 열수분해 액체생산물의 pH에 의한 영향을 알아보기 위하여 열수분해 액체생산물의 pH를 7.0으로 한 시험구를 처리하였다. 또한, 희석배수를 두어 농도에 따른 열수분해 액체생산물의 저해효과를 평가하였다.

(4) 생물학적 저해인자 평가 결과

유산균은 상대적으로 산생성단계에 미생물 저해를 파악하는 지표로 활용하였으며, 공시, 대장균은 상대적으로 메탄생성균의 저해효과를 파악하고 열수분해 액체생산물의 혐기소화특성과 미생물의 저해효과를 살펴보기 위하여 생물학적 저해 실험을 실시하였다. 이는 열수분해 액체 생산물을 단독으로 처리할 경우 발생하는 문제점을 파악하기 위하여 시험하였으며 결과는 다음과 같이 나타났다. 평가결과 열수분해 액체생산물에서 일부 산생성단계와 메탄생성단계에서 독성 인자를 발견하였다. 그러나 2배의 희석액에서는 저해요인이 없음을 확인하였으며 따라서 양돈 슬러리를 4 : 1로 혼합하여 통합혐기소화 할 경우 큰 저해인자는 없을 것으로 판단하였다.

표 3-46. 열수분해 액체생산물의 생물학적 저해효과

항목	유산균(Bacillus substillus)		대장균(E.coli)	
	저해효과 유무	저해지역 크기	저해효과 유무	저해지역 크기
증류수	×	-	×	-
항생제	○	5 mm	○	5 mm
열수분해 액체생산물	○	5 mm	○	2 mm
열수분해 액체생산물 pH 7.0조절	○	3mm	○	1mm
열수분해 액체생산물 2배희석액	×	-	×	-








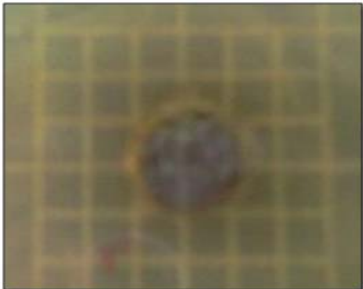
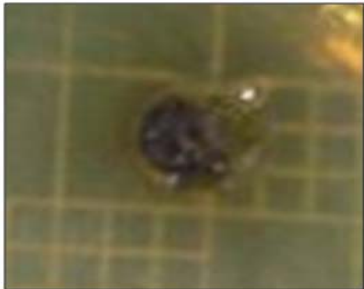

		
유산균-항생제	유산균-증류수	유산균-열수분해 액체생산물
		
유산균- pH7.0 조절액	유산균-2배 희석액	대장균-항생제
		
대장균-증류수	대장균-열수분해 액체생산물	대장균-pH7.0 조절액
	-	-
대장균-2배 희석액		

그림 3-98. Agar hole의 저해지역(clear zone) 관찰

(5) 질소 독성에 의한 저해작용

열수분해 온도에 따른 열수분해 액체생산물의 혐기적 특성은 영향인자 중 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 함량에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 200~270°C에 반응온도가 상승 할수록 바이오가스 생산량 (B_U)가 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 암모니아질소는 농도가 높아지면 미생물의 저해작용을 준다. 표3-99.에서는 반응온도가 상승할수록 암모니아의 함량의 증가를 보이고 이에 반하여 실험적 바이오가스 생산량은 감소하는 것을 보여준다. 또한 혐기반응온도에 따른 암모니아의 용출은 pH와 온도에 따라 달라지는데 온도의 pH를 고정할 경우 온도가 상승함에 따라 암모니아성질소의 함량이 증가하는 것으로 나타났다(표 3-47). 따라서 고온 혐기소화에서는 암모니아질소의 독성에 의하여 가스발생량이 감소하는 것으로 판단된다.

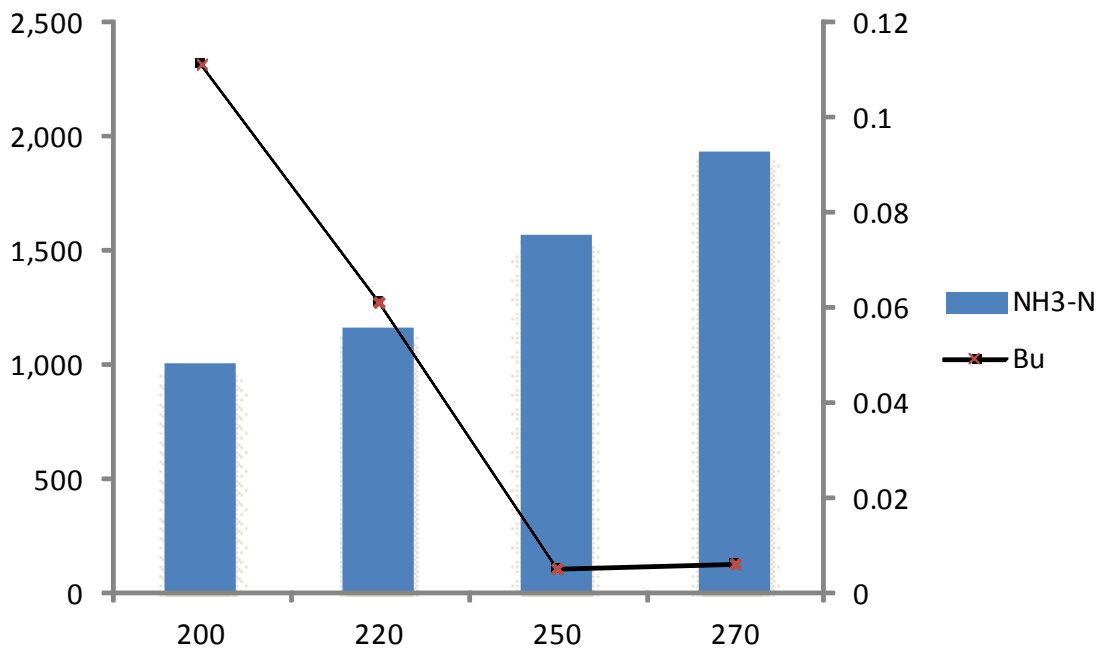


그림 3-99. 열수분해 액체생산물의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 함량과 B_U 의 비교

표 3-46. 온도와 pH에 따른 NH₃-NH₄의 분율

pH	Temperature (°C)									
	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90
1	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
2	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
3	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
4	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
5	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
6	0%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	1%	1%	2%
7	0%	0%	1%	1%	2%	3%	5%	8%	13%	20%
8	2%	4%	5%	7%	13%	22%	34%	47%	60%	71%
9	16%	28%	36%	44%	61%	74%	84%	90%	94%	96%
10	65%	80%	85%	89%	94%	97%	98%	99%	99%	100%
11	95%	98%	98%	99%	99%	100%	100%	100%	100%	100%
12	99%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
13	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
14	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

3. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합비율(v/v)에 따른 메탄발생특성 (2안)

가. 연구목적

열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합소화처리를 위하여 혼합비율에 따른 혐기적 메탄 특성을 알아보기 위하여 시험을 진행하였다.

나. 시험방법

(1) 대상시료

열수분해 액체생산물은 220℃ 온도 조건에서 1시간 동안 열수분해공정을 거쳐 생산된 열수분해 액체생산물을 시험에 공시하였으며, 돈분을 고액분리를 통하여 생산된 탈수된 액상을 사용하여 시험하였다. 접종액은 안성시 일죽면소재의 한경대학교 바이오가스 플랜트의 소화액을 채취하여 2mm체로 헝잡물을 제거한 후 38℃ 5일간 여기가스를 제거하고 시험에 사용하였다. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액의 혼합비율에 따른 혐기적 특성을 알아보기 위하여 열수분해 액체생산물과 탈수된 액상을 1:0, 0:1, 1:2, 1:4, 1:8 로 하여 메탄생산 퍼텐셜 시험 (Biochemical methane potential assay)을 진행 하였다.

표 3-47. 대상 시료의 화학적 특성

항 목		pH	T-N	NH ₃ -N	COD _{Cr}	TS	VS	Alkalinity
혼합비율		----- mg/L -----						mg/L as CaCO ₃
열수분해 액체생산물	탈수된 액상							
1	0	7.78	7,915	4,209	54,400	29,945	24,967	9,250
0	1	7.40	982	679	1,824	4,622	1,433	2,738
1	2	7.53	3,293	1,856	19,349	13,063	9,278	4,909
1	4	7.48	2,369	1,385	12,339	9,687	6,140	4,040
1	8	7.44	1,752	1,071	7,666	7,436	4,048	3,462

표 3-48. 접종액의 성상 특성

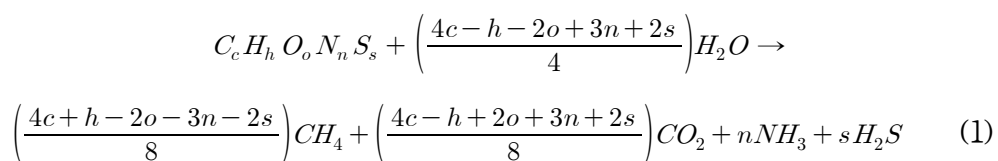
	pH	T-N (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	VS/TS (%)
접종액	8.05	6,939	4,219	11,650	23,513	32,540	19,840	61.0
		7,056	4,912	11,320	23,049	33,120	20,160	60.9
		6,890	4,765	12,140	23,429	32,240	19,540	60.6
평균		6,962	4,632	11,703	23,429	32,633	19,847	60.8

(2) 분석방법

메탄 생산 퍼텐셜 측정을 위한 회분식 혐기반응기의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스측정기를 이용하였다 (Willams, 1996; Beuvink, 1992). 메탄농도 분석은 TCD (thermal conductivity detector)와 HayesepQ packed column (직경 3 mm, 길이 3 m, 80~100 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⁻¹에서 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 성상분석은 Standard methods (APHA, 1998)에 따라 수소이온농도 (pH), 총고형물 (total solid, TS), 휘발성 고형물 (volatile solid, VS), 총화학적 산소요구량 (total chemical oxygen demand, TCOD), 용해성 화학적 산소요구량 (soluble chemical oxygen demand, SCOD), 총질소 (total nitrogen, TN), 암모니아성 질소 (NH₃-N), 알칼리도 (alkalinity)을 분석하였다.

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

이론적 메탄퍼텐셜은 공시시료의 원소분석결과를 기초로 Boyle (1976)의 유기물의 혐기적 분해반응식 (식 (1))을 이용하여 화학양론적으로 계산하였다. 식 (2)에 의해 산출되는 B_{th}는 0°C, 1 atm의 표준상태에서 VS (volatile solid) 함량을 기준으로 단위유기물당 메탄가스의 양 (Nm³-CH₄ kg⁻¹-VS_{added})으로 표시하였다.



$$B_{th} = 22.4 \times \frac{\left(\frac{4c + h - 2o - 3n - 2s}{8} \right)}{12c + h + 16o + 14n + 32s} \quad (2)$$

다. 결과

이론적 메탄생산량은 열수분해 액체생산물의 전원소분석하여 C, N, H, O, S의 함량을 산출하고 이를 이용하여 이론적 메탄생산량 산출하였다. 돈분 고액분리액 B_{th}가 0.38 m³/kgVS_{added}로 나타났으며, 열수분해 액체생산물의 B_{th}는 0.47 m³/kgVS_{added}로 나타났다. 일반적으로 돈분 경우 0.55~0.60 m³/kgVS의 이론적 메탄퍼텐셜을 보이는데 이보다 다소 낮게 나타났다.

표 3-49 열수분해 액체생산물과 탈수된 액상의 원소분석결과 및 이론적 가스생산량

전원소분석	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
탈수된 액상	9.55	2.07	12.12	1.22	0
열수분해 액체생산물	34.98	5.71	35.9	8.77	0.77
B _{th}	CH ₄	CO ₂	NH ₃	H ₂ S	
	----- m ³ /Kg-VS _{added} -----				
탈수된 액상	0.38	0.32	0.07	0	
열수분해 액체생산물	0.47	0.15	0.09	0.05	

열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합비율에 따른 누적메탄생산량은 혼합비율 0:1이 가장 높게 나타났으며 저 농도의 유기물을 함유하고 있는 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합비중이 증가할수록 누적 메탄발생량은 감소하는 것으로 나타났다. 투입 VS 당 메탄가스발생량은 1:8, 1:4, 1:2, 0:1, 1:0순으로 나타났다. 이는 투입유기물의 함량에 비하여 가스발생량이 상대적으로 적은 것으로 판단되며, 돈분 고액분리액의 함량이 증가하면 유기물의 부제로 접종액에서 발생하는 가스영향을 받아 이론적 메탄생산량을 상회하는 것으로 나타났다.

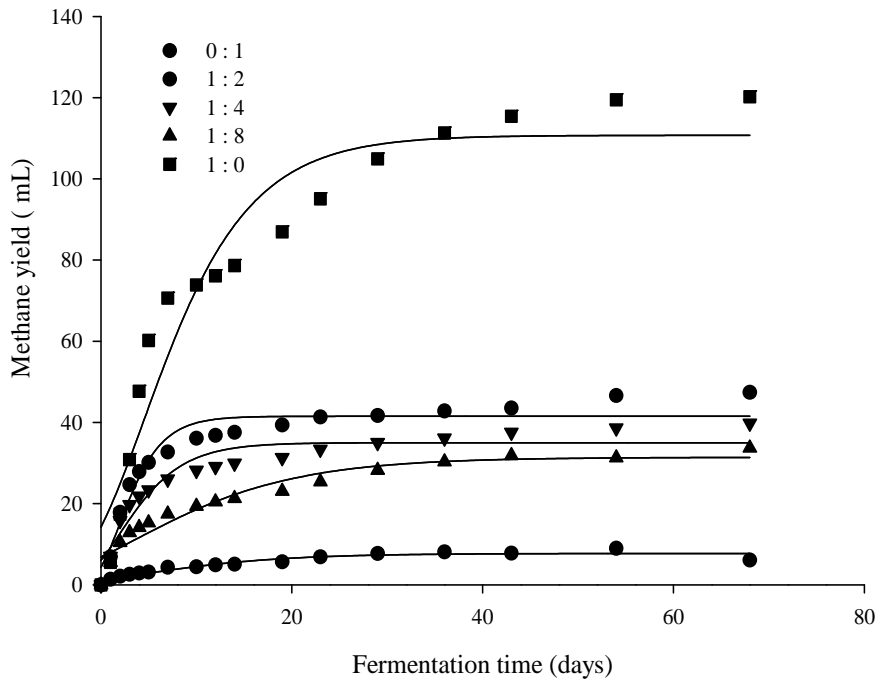


그림 3-100 BMP 시험을 통한 혼합비율별 누적가스 생산곡선

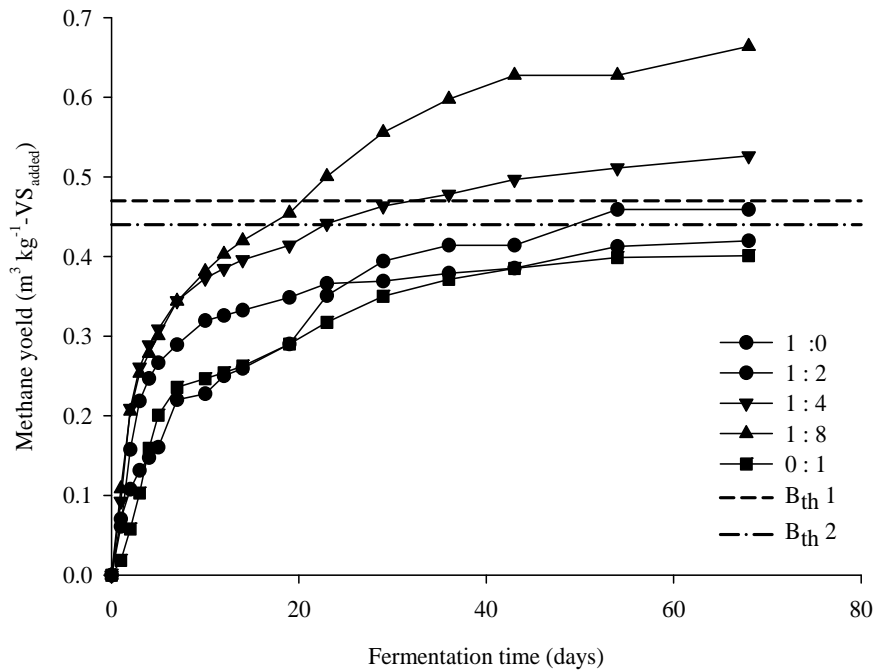


그림 3-101 BMP 시험을 통한 혼합비율별 누적가스 메탄생산포텐셜

혼합비율 1:8에서 $0.664 \text{ m}^3/\text{KgVS}_{\text{added}}$ 로 가장 많은 생산량을 보였으며, 1:4는 $0.527 \text{ m}^3/\text{KgVS}_{\text{added}}$ 로 나타났다. 하지만 이 두 비율은 이론적 생산량에 비하여 높은 생산량을 보여 실

제 플렌트에 투입 시 발생할 수 있는 메탄의 발생량을 산정하기가 어려운 것으로 생각된다.

이론적 메탄 수치와 가장 유사하며 높은 생산량을 보인 것은 1:2 비율로 투입 VS당 0.420 m³ /Kg의 메탄생산량을 보였다. 따라서 1:2 비율과 1:4의 비율이 메탄생산량을 높이는데 가장 적절한 혼합비율로 사료된다.

표 3-50. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상 혼합비율에 따른 이론적(B_{th}), 시험적(B_u) 메탄퍼텐셜

	B _{th}	B _u
열수분해 액체생산물 : 탈수된 액상	----- m ³ / Kg-VS _{added} -----	
1 : 0	0.472	0.459
0 : 1	0.388	0.459
1 : 2	0.416	0.420
1 : 4	0.405	0.527
1 : 8	0.397	0.664

4. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상 혼합액(1:4)의 S/I 비율별 혐기소화 특성 평가 (2안)

가. 연구목적

열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합처리 공정을 하기위하여 혼합액(1:4)의 혐기적 특성을 파악하고, 혼합액과 접종액간의 S/I 비율이 혐기소화 특성에 미치는 영향에 대하여 시험하였다.

나. 시험방법

(1) 대상시료

본 연구에서는 열수분해 액체생산물은 경기도 용인 축산농가에서 발생하는 돈분뇨에서 슬러지를 분리한 후 열가수분 장치에서 220℃ 1시간 가수분해를 통하여 얻어진 액체생산물(TH)을 혐기소화공정에 공시하였으며, 축산분뇨 탈수된 액상은 안성시 일죽면 국제축산에서 발생하는 돈분뇨를 3일간 교반 없이 저장하여 상등액(LF)을 취하여 시험에 공시하였다. 또한 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상을 1:4의 비율로 혼합하여 시험에 사용하였다.

표 3-51 시험에 공시한 시료

Sample	Description
TH	열수분해 액체생산물
LF	축산분뇨 탈수된 액상
MX	열수분해 액체생산물 과 축산분뇨 탈수된 액상의 1 : 4 비율 혼합액

BMP시험에 공시한 접종액은 경기도 안성시 일죽면 환경대학교 바이오가스 플랜트에서 발생하는 소화액을 혐잡물을 제거하고 여기가스를 빼고 시험에 사용하였다. TS는 15,060 mg/L이었으며 VS는 7.750 mg/L 으로 나타났다. pH는 8.8, Alkalinity는 14,943 mg/L as CaCO₃ 이였고, T-N과 NH₃-N은 각각9,953, 2,936 mg/L 으로 나타났다.

표 3-52 접종액의 성상특성

pH	TS	VS	COD _{Cr}	T-N	NH ₃ -N	Alkalinity
	mg/L					(mg/L as CaCO ₃)
8.8±0.01	15,060±60	10,440±15	11,150±25	3,953±22	2,936±11	14,943±9

(2) BMP 시험의 준비

메탄생산퍼텐셜 분석은 회분식 혐기반응기를 이용하여 38℃에서 104일간 배양하였다 (Hansen et al., 2004). 반응기질 (Substrate, S)은 공시시료를 균질화하고, 접종액 (Inoculum, I)은 축산분뇨와 음식물 통합혐기소화 시설 (안성 일죽)의 혐기소화조에서 소화액을 채취한 후 8일간 38℃에서 혐기 배양시키고, 잔여가스를 제거한 후 시험에 공시하였다. 기질과 접종액의 비율 (S/I)은 휘발성 고형물 (Volatile solid, VS) 함량을 기준으로 S/I가 각각 0.1, 0.3, 0.5가 되도록 조정하였으며, 메탄 생산 퍼텐셜의 측정을 위한 회분식 혐기반응기는 160 mL serum bottle을 이용하였다. 회분식 혐기반응기의 상층부는 N₂ 가스를 충전하여 혐기적 상태에서 완전 밀폐시켜 중온 (38℃)에서 배양하였으며, 배양기간 중 주기적으로 바이오가스 생산량과 바이오가스 성상을 측정하였다. 시료별 혐기소화특성을 파악하기위하여 BMP 시험에서 배양기간 중 누적메탄 생산곡선을 구하였으며, 누적메탄생산곡선은 식 (1)과 같이 Modified Gompertz model (Lay et al., 1998)을 이용하여 최적화하고 메탄생산곡선 인자들을 해석하였다.

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

식 (1)에서 M은 누적 메탄생산량 (Cumulative methane production, mL), t는 혐기배양기간 (days), P는 메탄생산퍼텐셜 (Methane production potential, mL), e는 exp(1), R_m은 최대메탄생산 속도 (Maximum specific methane production rate, mL day⁻¹), λ는 지체성장시간 (Lag growth phase time; days)을 나타낸다.

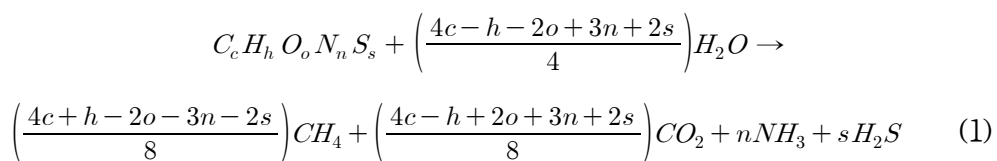
표 3-53. BMP 시험을 위한 S/I 비율별 화학적 특성

Parameters	S/I ratios		
	0.1	0.3	0.5
Inoculum			
Volume (mL)	80	80	80
Volatile solid (mg/L)	7.950	7.950	7.950
Substrates			
Input amount (g)			
TF	2.532	7.597	12.662
LF	3.409	10.227	17.045
MX	3.195	9.585	15.975
Volatile solid (mg/L)	0.795	2.385	3.975

1)열수분해 액체생산물, 2)축산분뇨 탈수된 액상, 3)TH : LF = 4 : 1 혼합용액

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

이론적 메탄퍼텐셜은 공시시료의 원소분석결과를 기초로 Boyle (1976)의 유기물의 혐기적 분해반응식 (식 (1))을 이용하여 화학양론적으로 계산하였다. 식 (2)에 의해 산출되는 B_{th} 는 0°C, 1 atm의 표준상태에서 VS (volatile solid) 함량을 기준으로 단위유기물당 메탄가스의 양 ($Nm^3/kg-VS_{added}$)으로 표시하였다.



$$B_{th} = 22.4 \times \frac{\left(\frac{4c + h - 2o - 3n - 2s}{8} \right)}{12c + h + 16o + 14n + 32s} \quad (2)$$

(4) 분석방법

메탄 생산 퍼텐셜 측정을 위한 회분식 혐기반응기의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1% 를 함유하는 수주차식 가스측정기를 이용하였다 (Willams, 1996; Beuvink, 1992). 메탄농도 분석은 TCD (thermal conductivity detector)와 HayesepQ packed column (직경 3 mm, 길이 3 m, 80~100 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/min에서 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), 총화학적산소 요구량 (total chemical oxygen demand, TCOD), 용해성 화학적산소요구량 (soluble chemical oxygen demand, SCOD), 총질소 (total nitrogen, TN), 암모니아성 질소 (NH₃-N), 알칼리도 (alkalinity)을 분석하였다.

다. 결과

양돈분뇨 슬러리를 고액분리하여 얻은 액상 (LF)과 고상을 열수분해하여 얻은 열수분해 액체생산물 (TH), 그리고 TH와 LF를 1:4의 비율로 혼합한 혼합액 (MX) 시료의 이화학적 특성은 Table 4에 나타내었다. 이들 시료의 TS 함량은 38,033~39,486 mg/kg의 범위에 있었으며, VS 함량은 TH가 32,980 mg/kg으로 TS 함량 대비 86.7%를 차지하고, LF와 MX는 각각 24,500와 26,141 mg kg⁻¹로 TS 함량 대비 62.0% 와 66.7%를 차지하였다. TH의 TN과 NH₃-N 함량은 8,179, 4,369 mg kg⁻¹로 공시한 시료 중 가장 높게 나타났으며, 알칼리도도 8,833 mg/kg로 높게 나타났다. 이들 시료의 구성원소와 Boyle (1976)의 혐기적 메탄생산 반응식 (식 (2))을 이용하여 계산한 이론적 메탄퍼텐셜은 Table 5에 나타내었으며, TH, LF, MX 시료의 이론적 메탄퍼텐셜은 각각 0.535, 0.418, 0.487 Nm³/Kg-VS_{added}이었다.

표 3-54. 시료의 화학적 특성

Sample	pH	TS	VS	COD _{cr}	T-N	NH ₃ -N	Alkalinity
		----- mg/L -----					mg/L as CaCO ₃
TH	6.90 (0.01)	38,033 (672)	32,980 (580)	61,800 (721)	8,179 (19)	4,369 (128)	8,833 (262)
LF	7.37 (0.06)	39,486 (221)	24,500 (330)	41,533 (493)	4,301 (110)	2,730 (129)	6,704 (131)
MX	7.57 (0.06)	39,196 (263)	26,141 (367)	45,586 (463)	5,076 (86)	3,057 (125)	7,130 (128)

1) 열수분해 액체생산물, 2) 축산분뇨 탈수된 액상, 3) TH : LF = 4 : 1 혼합용액

표 3-55. 이론적 메탄퍼텐셜

Sample	Elemental composition					B _{th} [*]
	C	H	O	N	S	
	----- % -----					Nm ³ /Kg-VS _{added}
TH ¹⁾	47.8	5.8	25.4	8.2	0.5	0.535
LF ²⁾	38.6	4.9	34.5	4.9	0.4	0.418
MX ³⁾	37.8	4.4	22.7	7.0	0.7	0.487

*B_{th}이론적 메탄퍼텐셜 (Theoretical methane potential),

1)열수분해 액체생산물, 2)축산분뇨 탈수된 액상, 3)TH : LF = 4 : 1 혼합용액

축산분뇨 탈수된 액상 (LF)과 고상을 열수분해하여 얻은 열수분해 액체생산물 (TH), 그리고 TH와 LF를 1:4의 비율로 혼합한 혼합액 (MX) 시료의 S/I 비율별 혐기적 생분해도와 메탄생산퍼텐셜을 분석하기 위한 BMP시험 결과는 그림 3-102~3-104와 같다. 열수분해 산물인 TH 시료의 누적메탄생산곡선을 LF와 비교하여 초기 30일 동안 메탄생산량이 완만히 증가하는 경향을 보였으며, 50일 이후부터 최종 메탄생산량의 80% 수준을 넘어서는 것으로 나타났다. TH 시료의 최종메탄생산퍼텐셜 (Ultimate methane potential, B_u)은 전체 S/I 비율에서 이론적 메탄생산퍼텐셜 0.535 Nm³/Kg-VS_{added} 아래에서 나타났으며 S/I 비율이 증가함에 따라 최종 메탄생산퍼텐셜도 함께 증가하였다. 그러나 양돈분뇨 슬러리의 액상인 LF와 TH와 LF의 혼합액인 MX 시료는 30일의 배양기간 안에 최종 메탄생산량의 80%수준에 도달하였으며, TH 시료와 반대로 S/I비율이 증가함에 따라 최종메탄생산퍼텐셜이 감소하는 것으로 나타났다. 특히, LF와 MX 시료는 낮은 S/I비율 (0.1, 0.3)에서 이론적 메탄생산퍼텐셜을 초과하였으며, 0.5의 S/I비율에서만 최종메탄생산퍼텐셜이 이론적 메탄생산퍼텐셜 안에 들어오는 것으로 나타났다.

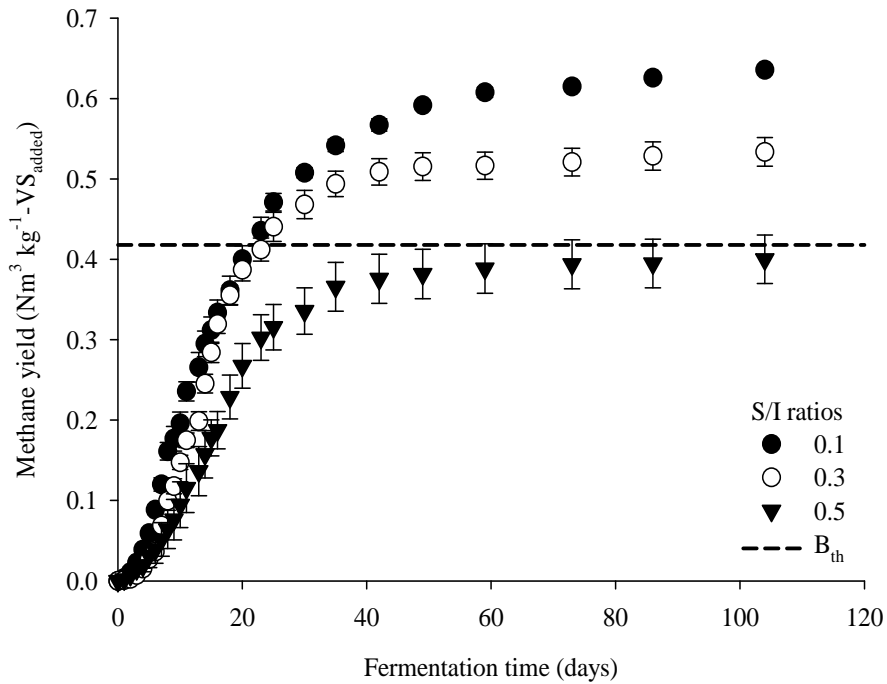
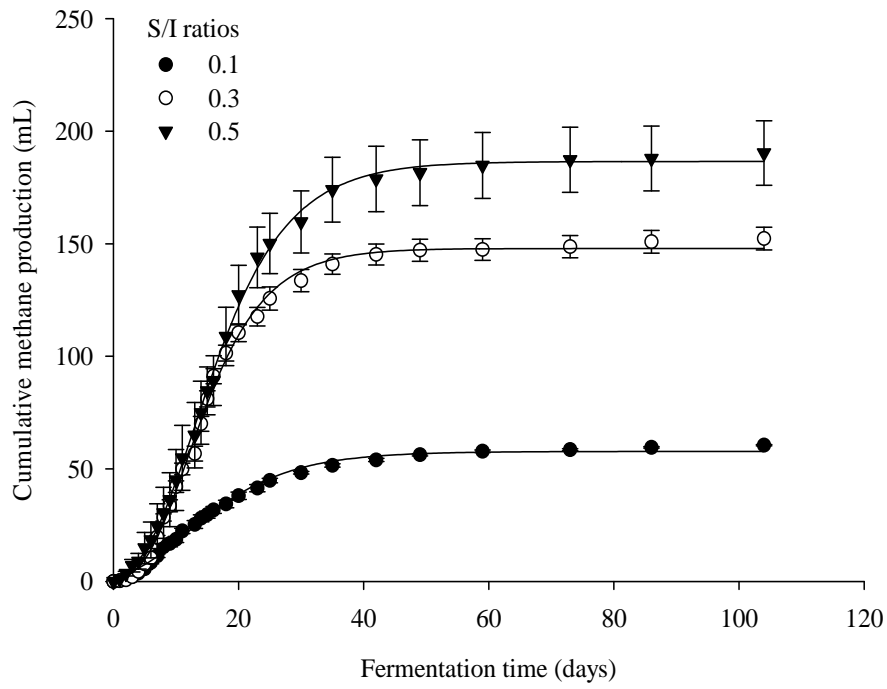


그림 3-103. 돈분 고액분리액의 S/I 비율에 따른 메탄생산퍼텐셜 및 생산량

표 3-56은 Gompertz model (Lay et al., 1998)을 이용하여 BMP 시험으로 얻은 누적메탄생산 곡선을 해석한 결과이다. TH시료의 경우 메탄 생산량 (P)은 S/I비율이 0.1에서 0.5로 증가함에 따라 22.44 mL에서 219.98 mL로 증가하였으며, 최대메탄생산속도 (R_m)는 0.90 mL/day 에서 4.71 mL day⁻¹로 증가하였다. 특히 TH시료의 S/I비율 0.1에서 11.93 day의 긴 지체성장시간 (λ) 이 보였다. LF와 MX 시료의 경우에는 S/I 비율 0.1에서 R_m 이 2.31, 2.21 mL/day로 나타났으며, S/I비율 0.5에서는 R_m 이 8.48, 9.62 mL/day로 TH 시료와 비교하여 상대적으로 빠른 최대메탄생산속도를 나타내었다.

표 3-56. S/I 비율에 따른 BMP 시험결과 (Gomperz model을 이용한 해석)

Sample	Parameter	Unit	S/I ratio		
			0.1	0.3	0.5
TH ¹⁾	P	mL	22.44 (1.28)	124.71 (4.00)	219.98 (9.33)
	R_m	mL/day	0.90 (0.01)	2.82 (0.10)	4.71 (0.05)
	λ	days	11.93 (0.32)	-	1.58 (0.41)
LF ²⁾	P	mL	57.77 (0.55)	147.92 (4.87)	186.39 (14.99)
	R_m	mL/day	2.31 (0.14)	7.96 (0.31)	8.48 (0.19)
	λ	days	2.41 (0.26)	5.00 (0.11)	4.92 (1.44)
MX ³⁾	P	mL	57.67 (1.55)	156.53 (3.62)	215.13 (10.09)
	R_m	mL/day	2.21 (0.19)	6.72 (0.27)	9.62 (0.29)
	λ	days	1.11 (0.10)	1.94 (0.25)	6.54 (0.41)

1)열수분해 액체생산물, 2)축산분뇨 탈수된 액상, 3)TH : LF = 4 : 1 혼합용액

TH, LF, MX 시료의 최종메탄생산퍼텐셜 (B_u)과 유기물의 혐기적 생분해율은 표 3-56에 나타내었다. 최종메탄생산퍼텐셜은 그림 3-102~3-104에서 나타난 경향성과 유사하게 나타났으며, TH 시료는 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 0.27, 0.44, 0.46 Nm³/kg-VS_{added}로 나타났으며, 이론적 메탄생산퍼텐셜 (B_{th}) 대비 최종메탄생산퍼텐셜 (B_u)의 비율 (B_u/B_{th})로 나타낸 혐기적 생분해도는 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 50.04, 82.46, 86.47%이었다. LF 시료의 경우 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 최종메탄생산퍼텐셜은 각각 0.64, 0.53, 0.40 Nm³ kg⁻¹-VS_{added}이었으며, 혐기적 유기물 분해율은 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 각각 152.07, 122.67, 95.71%로 나타났다. MX 시료의 경우 최종메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율에서 LF 시료와 유사한 경향을 보였으며, S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 최종메탄생산퍼텐셜은 각각 0.63, 0.57, 0.46 Nm³ kg⁻¹-VS_{added}이었으며, 혐

기적 유기물 분해율은 130.28, 116.64, 93.61%로 나타났다. LF와 MX 시료에서 나타난 낮은 S/I 비율 (0.1과 0.3)에서 최종메탄생산퍼텐셜이 이론적 메탄생산퍼텐셜을 초과하고, 혐기적 유기물 분해율이 100%를 초과하는 것은 이론적으로 불가능한 결과이다. 이러한 결과는 BMP시험에서 S/I비율에 따라 상이한 최종메탄생산퍼텐셜이 나타나며, 낮은 S/I 비율에서 최종메탄생산퍼텐셜이 과대평가될 수 있음을 보여준다.

본 연구에서는 BMP 시험에 있어서 S/I비율이 최종메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율에 미치는 영향을 파악하고자 축산분뇨 탈수된 액상 (LF), 타수된 고상의 열수분해 액체생산물 (TH), LF와 TH의 혼합액 (MX)을 공시하고 S/I 비율 0.1, 0.3, 0.5에서 BMP시험을 실시하였다. 본 연구의 BMP 시험 결과에서 열수분해 산물인 TH 시료의 경우 LF와 MX 시료와 비교하여 낮은 혐기적 유기물 분해율 (S/I 0.1에서 50.04%, S/I 0.3에서 82.46%, S/I 0.5에서 86.47%)을 보였다, 그리고 S/I 비율의 증가에 따른 최종메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율의 경향성 또한 LF와 MX 시료는 감소하는 반면, TH 시료는 증가하는 반대의 경향성을 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 TH 시료는 LF와 MX 시료와 비교하여 혐기소화시 메탄생산 효율이 낮은 것으로 평가되었다. 이것은 TH 시료의 화학적 특성은 LF 시료나 MX 시료와 비교하여 큰 차이를 보이지 않으나 (표 15), 열수분해 과정에서 생성되는 가용성 유기물이 본 연구에서 접종한 혐기 미생물이 이용하기에는 좀 이질적인 특성을 지니거나 혐기미생물의 저해작용을 나타내는 것으로 생각된다. Martins et al. (2001) and Bougrier et al. (2008)는 본 연구와 유사한 열수분해 산물의 혐기소화 연구에서 160°C 이상의 고온, 고압의 열수분해 반응에서는 탄수화물이 아미노산과 반응하여 혐기적 생분해성이 낮은 멜라노이딘 (melanoidin)과 같은 난분해성의 유기물이 생성되는 갈변반응 (maillard reaction 또는 browning reaction)이 일어난다고 보고한 바 있으며, Mottet et al. (2009)는 하수슬러지의 열수분해 전처리 연구에서 165°C에서 반응시킨 열수분해 액체생산물은 혐기적 유기물 분해율이 56%로 증가하였으나 220°C에서 반응시킨 열수분해 액체생산물은 41%로 혐기적 유기물 분해율이 감소하는 결과를 보고하기도 하였다. 본 연구에서는 열수분해에 따른 유기물의 가용화가 S/I 비율에 따른 최종메탄생산퍼텐셜의 증가를 나타낼 것으로 기대하고 실험을 진행하였으나 220°C에서 반응한 돈분슬러지의 열수분해 액체생산물은 오히려 낮은 유기물 분해율을 보이면서 열전처리를 하지 않은 LF 시료와 LF시료와의 혼합물인 MX 시료와 상반되는 결과를 보였다.

TH 시료와는 달리 열전처리를 하지 않은 LF 시료와 LF시료가 혼합된 MX 시료의 경우는 낮은 S/I 비율 (0.1과 0.3)에서 이론적 메탄생산퍼텐셜과 혐기적 유기물 분해율을 초과하는 결과를 보였다. Chynoweth et al. (1993)는 초본류 (Herbaceous)와 목본류, 하수슬러지의 열수분해 연구에서 0.5~1.0의 S/I비율에서 가장 적절한 최종메탄생산퍼텐셜을 얻었고, Hashimoto (1989)는 0.03~10.91 사이의 20개의 서로 다른 S/I 비율에서 밀짚을 BMP 시험한 결과 4.0보다 높은

S/I 비율에서 최종메탄생산퍼텐셜이 점점 감소하는 결과를 보고한 바 있다. 이외에도 Raposo et al., (2008)는 해바라기 기름 찌끼를 대상으로 S/I 별 최종메탄생산퍼텐셜을 분석한 결과 S/I 비율이 0.33에서 2.0으로 증가할 때, 최종메탄생산퍼텐셜은 $0.227\text{Nm}^3 \text{kg}^{-1}\text{-VS}_{\text{added}}$ 에서 $0.107 \text{Nm}^3 \text{kg}^{-1}\text{-VS}_{\text{added}}$ 로 감소하는 결과를 보고하고 있으며, Liu et al. (2009)는 음식물쓰레기의 혐기소화 연구에서 다양한 S/I 비율 (1.6, 3.1, 4.0, 5.0)에서 실험한 결과 혐기적 유기물 분해율이 S/I 비율 1.6에서 93.6%, S/I 비율 5.0에서 54.3%로 나타났다. 다른 연구자들의 유사한 연구에서 S/I 비율에 따라 측정되는 최종메탄생산퍼텐셜은 차이를 보일 수 있으며, S/I 비율의 증가에 따라 측정되는 최종메탄생산퍼텐셜 수치와 혐기적 유기물 분해율은 본 연구결과와 유사하게 감소하는 것으로 나타나고 있다. 그러나 낮은 S/I 비율 (0.1, 0.3)에서 이론적 메탄생산퍼텐셜을 초과하는 현상은 아직 보고된 바가 없다. 이는 과거 연구자들이 BMP 시험을 통해 얻은 최종메탄생산퍼텐셜 (Bu)을 이론적 메탄생산퍼텐셜 (Bth)과 비교한 결과를 보이고 있지 않아 기존 연구결과에서 명확히 낮은 S/I 비율에서 최종메탄생산퍼텐셜이 과대 측정 여부는 확인할 수 없었다.

본 연구에서 나타난 낮은 S/I비율에서 최종메탄생산퍼텐셜의 과대한 평가 결과는 매우 흥미로운 의미를 지닌다. BMP 시험에 있어서 바탕시험으로 접종액만을 투입한 회분식 반응기를 시험구와 동시에 배양하여 접종액에서 유래할 수 있는 메탄을 보정해주고 있다. 그러나 본 연구 결과는 바탕시험의 접종액에서 유래하는 메탄발생량과 시험구의 접종액에서 유래하는 메탄발생량이 더 많을 수 있다는 것을 보여주고 있으며, 본 연구결과에서는 이러한 이유로 접종액에서 유래하는 메탄발생에 의한 실험 오차를 줄이기 위해서는 S/I 비율을 0.5 이상으로 하는 것이 바람직함을 보여준다. 따라서 BMP 시험결과가 바이오가스 생산시설의 중요한 설계인자로 활용된다는 점에서 향후 다양한 농산 바이오매스의 BMP시험에 있어서 좀 더 의미가 있는 BMP 결과를 얻기 위해서는 적정 S/I비율에서의 BMP시험이 요구되며, 연구자들 간의 시험결과의 비교와 활용을 위해서는 S/I 비율을 고려하는 BMP시험 방법의 표준화가 요구된다. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 각각의 실험적 수치를 이용하여 혼합비율 1:4의 이론적 메탄발생량(C-MX)을 산정하였다. C-MX의 메탄생상량은 실제 실험한 MX의 실험의 결과치에 비하여 낮은 것으로 나타났으며 이는 MX의 경우 LF의 혼합으로 TH의 저해작용이 감소하여 C-MX의 발생량보다 MS의 실험값이 더 크게 나타났다.

표 3-57. S/I 비율에 따른 BMP 시험결과

Sample	Parameter	Unit	S/I ratio (VS_{added})		
			0.1	0.3	0.5
TH	B_u	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.27 (0.02)	0.44 (0.01)	0.46 (0.02)
	MP	$Nm^3/ton_{-Substrate}$	8.76 (0.53)	14.43 (0.44)	15.13 (0.56)
	B_u/B_{th}	%	50.04 (3.03)	82.46 (2.52)	86.47 (3.19)
LF	B_u	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.64 (0.01)	0.53 (0.02)	0.40 (0.03)
	MP	$Nm^3/ton_{-Substrate}$	15.57 (0.07)	13.07 (0.44)	9.80 (0.74)
	B_u/B_{th}	%	152.07 (0.73)	122.67 (4.27)	95.71 (7.20)
MX	B_u	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.63 (0.02)	0.57 (0.02)	0.46 (0.02)
	MP	$Nm^3/ton_{-Substrate}$	16.59 (0.42)	14.85 (0.39)	11.92 (0.52)
	B_u/B_{th}	%	130.28 (3.27)	116.64 (3.06)	93.61 (4.09)
C-MX ⁴⁾	B_u	$Nm^3/kg-VS_{added}$	0.55	0.51	0.42
	MP	$Nm^3/ton_{-Substrate}$	14.21	13.34	10.87
MX/C-MX	B_u	%	115.2	112.4	110.8
	MP	%	116.8	111.3	109.7

1) 열수분해 액체생산물, 2) 축산분뇨 탈수된 액상, 3) TH:LF=4:1 혼합용액,

4) TH,LF 각각의 실험값으로 산출된 MX값

제 8 절 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 연속반응기 운전 시험

열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 연속반응기 운전 시험을 통하여 혐기반응 특성을 조사하고 최적 운전 인자를 도출하기 위하여 연속반응기 시험을 진행하였다. 사용된 연속반응기는 총용량 8L에 운전용량 5L로 하여 운전 하고 고형물의 침전을 방지하기 위하여 80rpm으로 교반하고, 38℃ 중온소화로 운전하였다.

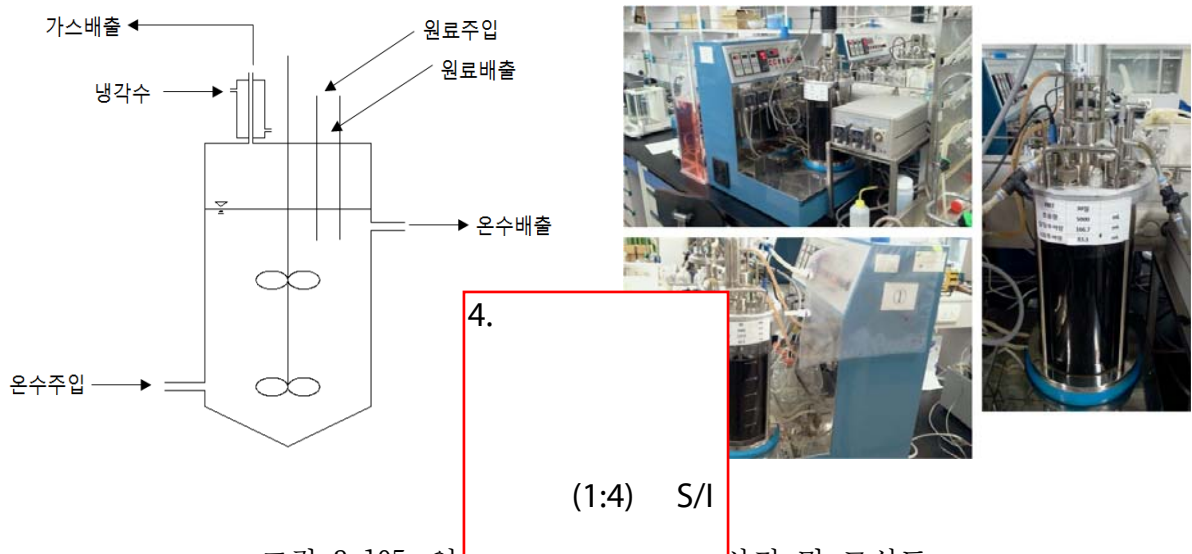


그림 3-105. 연속형 혐기반응기의 사진 및 모식도

2. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합액(1:4)의 연속반응기 운전특성평가 (2안)

가. 연구목적

열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 연속형 혐기반응기 운전특성을 평가하기 위하여 최적인자를 도출하고자 시험하였다.

나. 시험방법

(1) 대상시료

본 연구에서는 축산분뇨 탈수된 액상과 열수분해 액체생산물을 4:1의 비율로 혼합한 혼합액을 시험에 사용하였으며 각각의 성상특성은 아래의 표3-58에 나타 내었다.

표 3-58. 축산분뇨 탈수된 액상과 열수분해 액체생산물의 화학적 성상 특성

항 목	pH	TS	VS	COD _{Cr}	T-N	NH ₃ -N	Alkalinity	VFAs
		mg/L					mg/L as CaCO ₃	mg/L
열수분해 액체생산물	6.91	37,160 ±327	31,600 ±243	61,800 ±721	6,277 ±132	5,225	4,900 ±479	503 ±187
탈수된 액상	8.34	9,060 ±243	4,026 ±378	4,820 ±90	2,765 ±58	5,325	5,767 ±383	5,435 ±1121
혼합액(1:4) ¹⁾	8.21	14,373 ±250	9,126 ±451	12,900 ±100	3,462 ±87	6,060	5,488 ±526	1,380 ±46

1) 열수분해 액체생산물 : 축산분뇨 탈수된 액상 = 1 : 4 (V/V)

(2) 연속반응기 운전

총용적 8L의 반응기에 운전용량 5L로 하여 HRT 30일 하여 시험을 진행하였다. 안정화 단계는 안정시일죽면 소재의 환경대학교 바이오가스플랜트의 소화액을 5L유입 후 38℃에서 중온소화 하였으며 고형물의 침전을 방지하기 위하여 80rpm으로 교반하였다. 안정화 단계에서는 열수분해 액체생산물을 하루 80mL씩 첨가하여 미생물의 열수분해 액체생산물에 대한 순응시간을 두고 메탄농도가 60%이상이 되는 시점에서 시험을 진행 하였다.

표 3-59. 반응기 운전 조건

HRT	Temperature	MXing speed	OLR	OLR
days	°C	rpm	kg-VS/m ³ /day	kg-COD _{Cr} /m ³ /day
혼합액(1:4)	38°C	80	0.30	0.43

다. 결과

연속반응기의 pH의 변화는 평균 pH 8.1로 운전기간 중 큰 변화는 보이지 않았다.

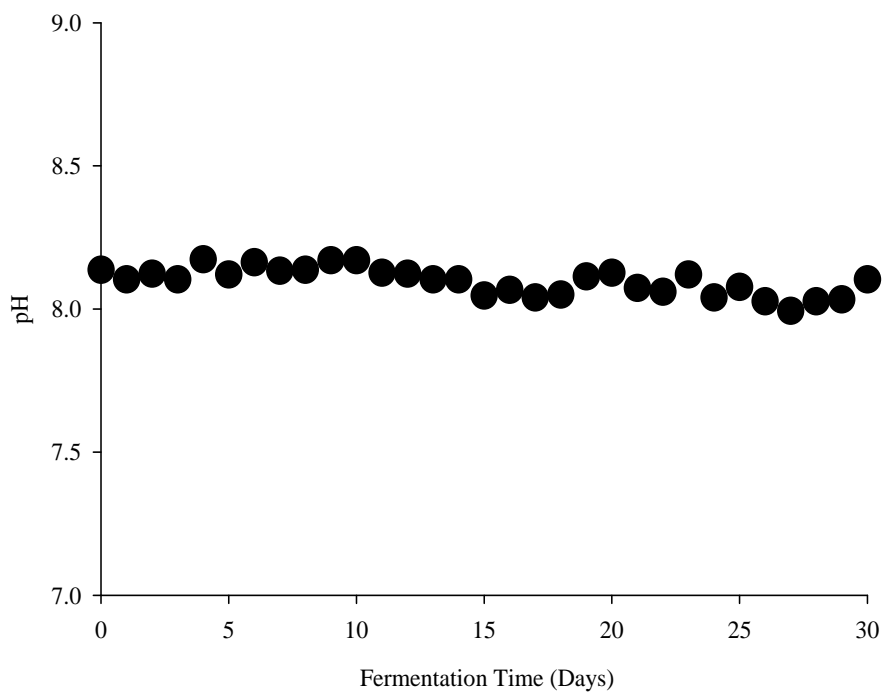


그림 3-106. 반응기 pH 변화 모니터링

T-N, NH₃-N의 함량 변화는 운전 기간 중 T-N은 적게 감소하는 것으로 나타났으나 NH₃-N의 변화는 크게 없는 것으로 나타났다.

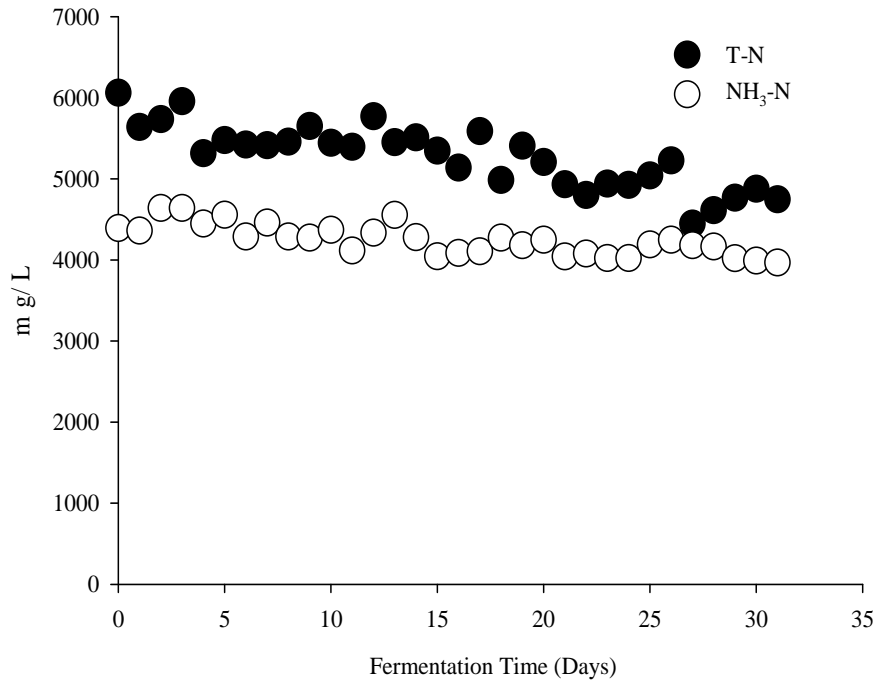


그림 3-107. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상 혼합액(1:4)의 질소함량변화

혼합액의 경우 투입시점에서 7일이 지나면서 반응기의 가스발생량이 안정화 되었으며 5L 반응기에서 평균적으로 532.1mL의 가스가 발생하는 것으로 나타났다.

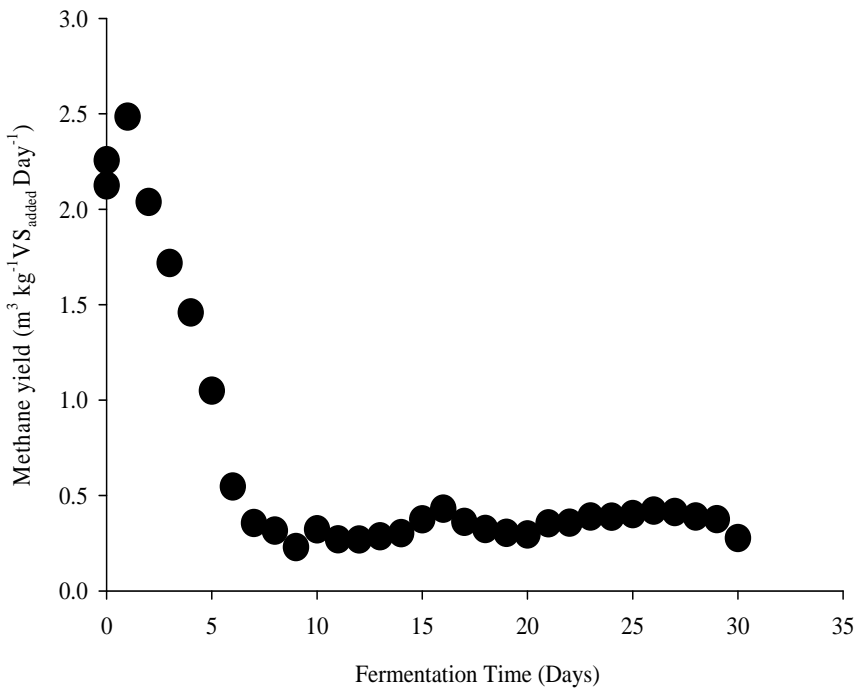
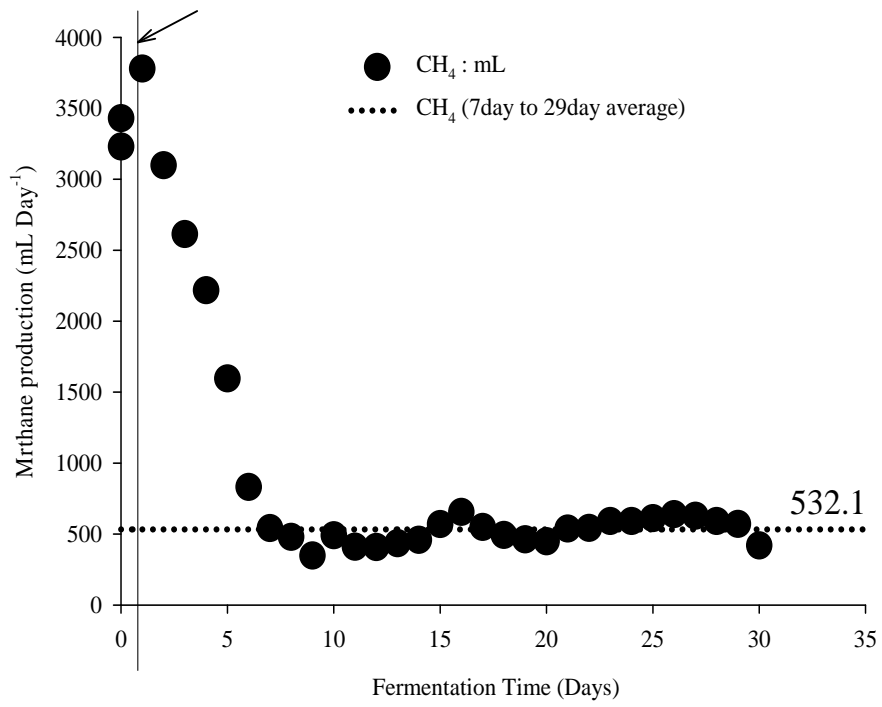


그림 3-108. 혼합액(1:4) 연속형 혐기소화조 메탄발생량

TS와 VS의 변화는 혐기발효 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 COD의 경우는 그림 3-110에서처럼 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.

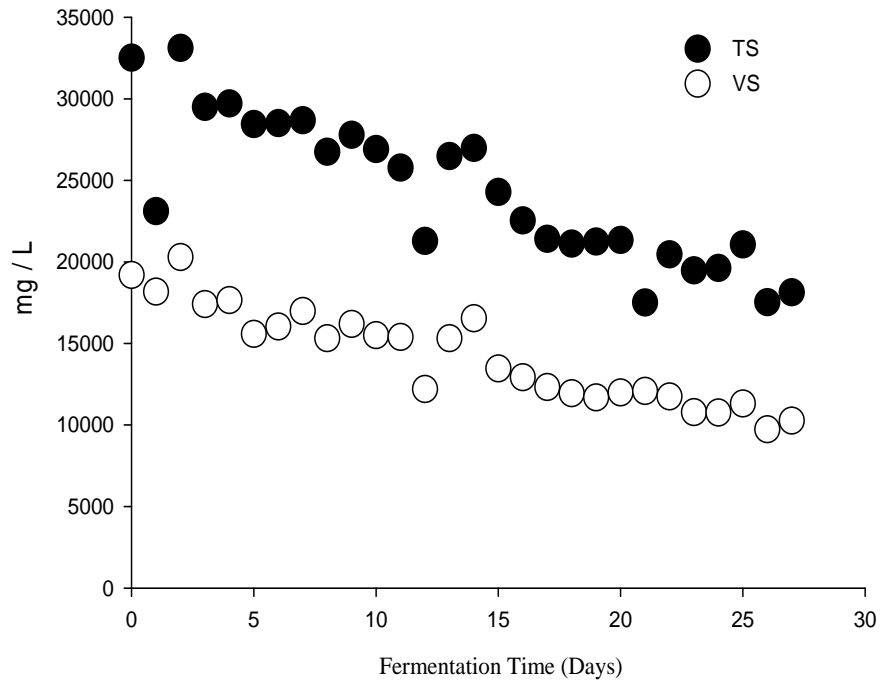


그림 3-109. 혼합액(1:4)의 TS, VS의 함량변화

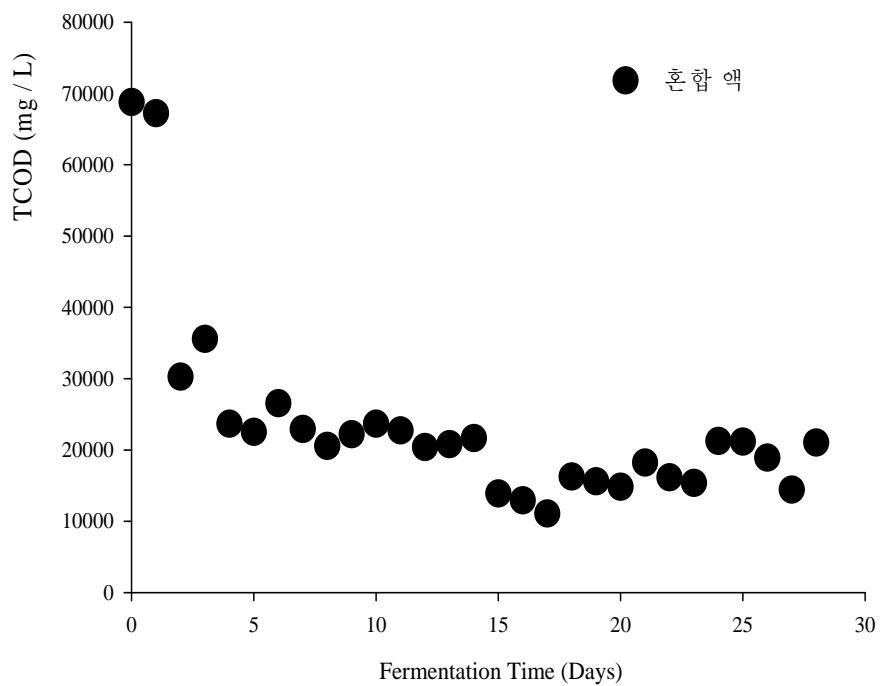


그림 3-110. 반응기 내 TCOD의 변화

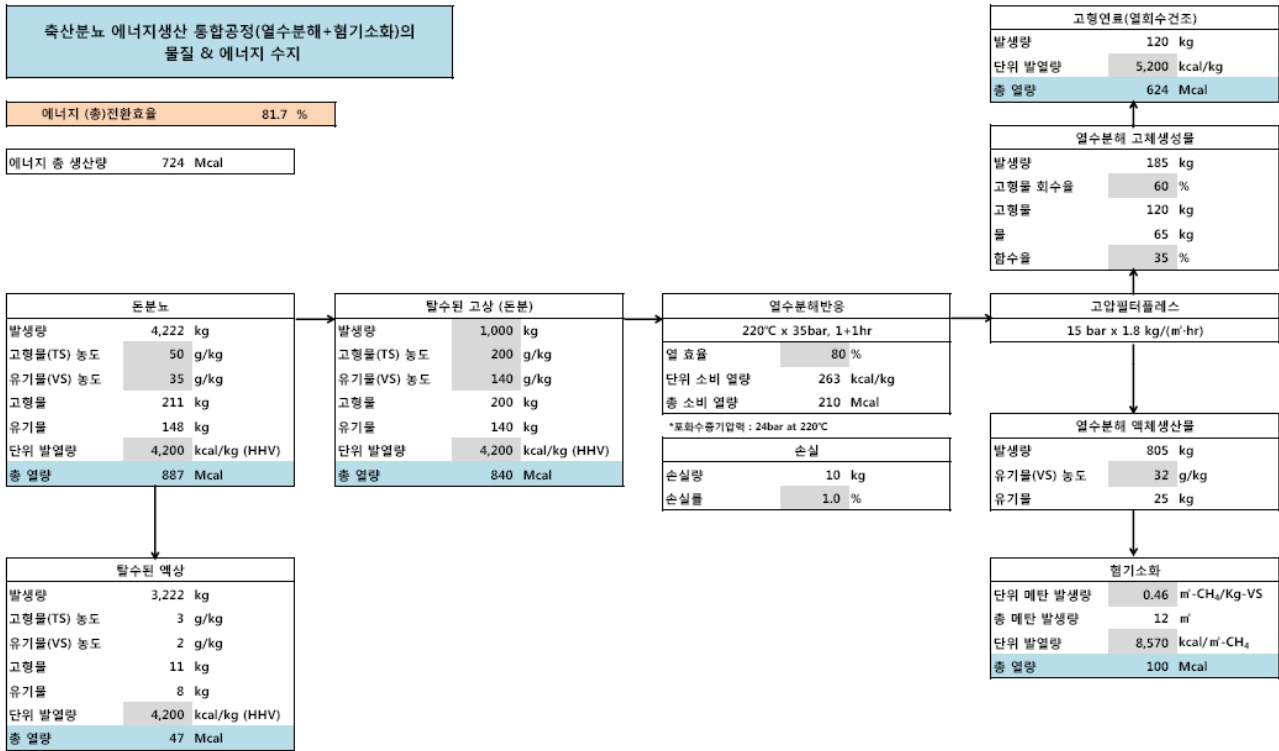
연속형반응기의 사용된 혼합액의 운전효율 및 운전 인자는 표 3-60에 나타냈다. 반응기의 반생메탄농도는 평균적으로 63.9%로 나타났으며 투입 VS kg 당 0.350m³의 메탄을 생산하는 것으로 나타났다. 평균 pH는 7.98 이었으며, VS는 13,649로 나타났다. 반응기 내부의 COD 함량은 19,154를 유지하는 것으로 나타났다. VS에 비하여 COD의 함량이 높은 것은 투입된 시료에 열수분해 액체생산물로 인하여 높은 COD의 특성이 반영된 것이다. 열수분해 액체생산물과 축산분뇨 탈수된 액상의 혼합액의 이론적 메탄발생량(B_{th})는 VS_{added} 당 0.379 m³로 산출되었다. 실험을 통하여 산출된 메탄생산량과 이론적 메탄생산량의 분해율(B_u/B_{th})은 75.4%로 나타났다. 단위용적당 메탄발생량은 하루 0.106 m³/m³ 로 나타났다.

표 3-60. 연속형 혐기소화조의 운전인자 및 효율

항 목		혼합액
운전시간	days	30
메탄함량	%	63.9±7.8
B _u	m ³ biogas/kg-VS _{added}	0.350±0.068
용적당 메탄 발생량	m ³ biogas /m ³ active volume /day	0.106±0.021
MP	Nm ³ /ton-MX	3.19±
휘발성 지방산 함량	mg/L as HAc	1,750±107
pH	-	7.98±0.12
소화조 TS	%	23,703±4,029
B _{th}	m ³ /kg-VS _{added}	0.397
B _u /B _{th}	%	88.2
소화조 VS	mg/L	13,649±2,468
소화조 Alkalinity	mg/CaCO ₃ L	19,263±2,195
유기물 부하량 (OLR)	VS-kg/m ³ /day	0.30
	COD-kg/m ³ /day	0.42

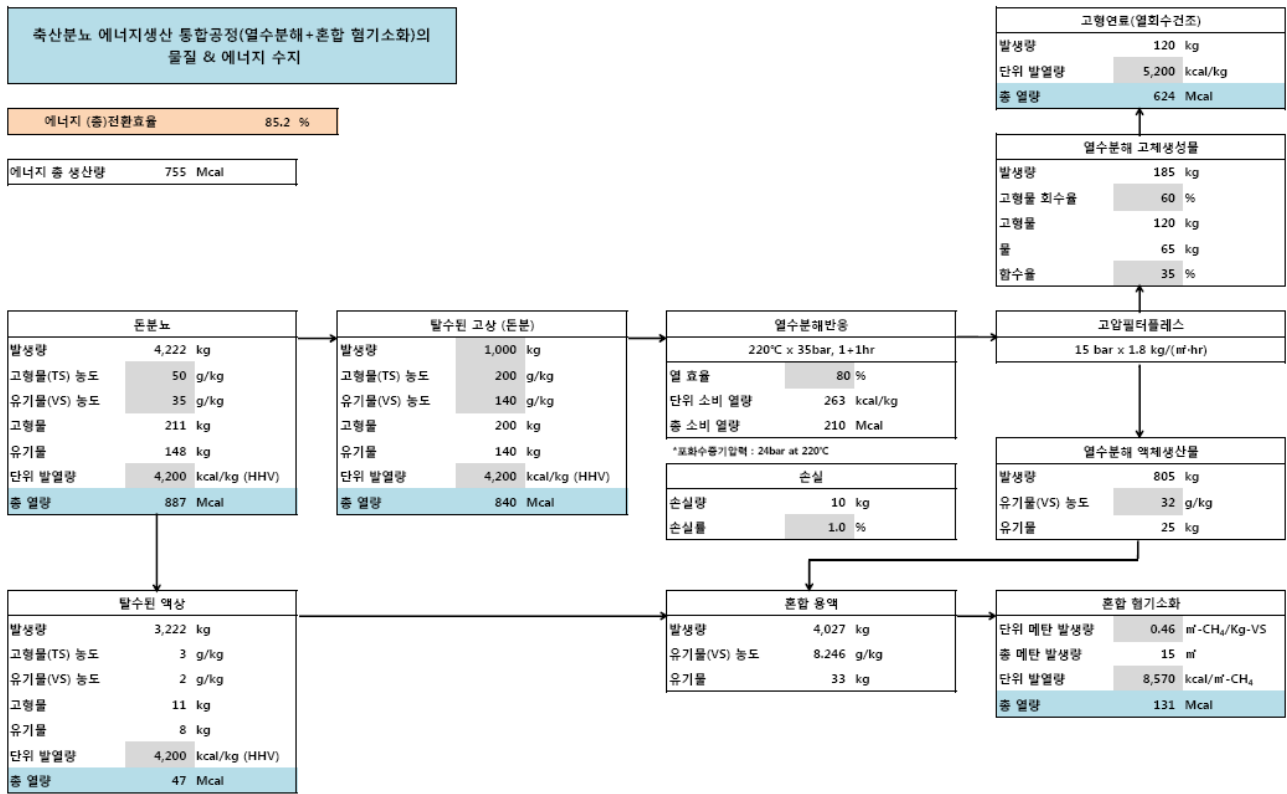
제 9 절 축산분뇨 에너지생산 통합공정의 물질 & 에너지수지

1. 축산분뇨 에너지생산 통합공정(열수분해+혐기소화)의 물질 & 에너지 수지



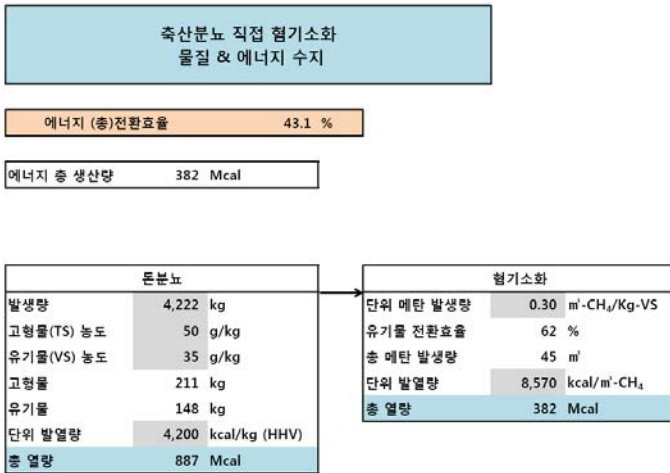
연구결과를 근거로 축산분뇨로 1차 탈수후 탈수된 고상 (돈분)으로부터 열수분해와 혐기소화 통합공정을 적용시 물질수지와 에너지생산효과를 산출하였다. 1톤의 탈수된 고상 (돈분)으로부터 120kg의 고형연료와 12m³의 메탄가스를 생산할 수 있었으며 이를 에너지량으로 환산하면 총 724 Mcal를 확보할 수 있다. 축산분뇨가 잠재한 에너지량을 887 Mcal일 때 81.7%의 에너지량을 회수 할 수 있다고 평가되었다. 이때 1톤의 탈수된 고상 (돈분)의 열수분해반응시 소비에너지는 210 Mcal이며 혐기소화시 0.8 Mcal가 소비되기 때문에 실제 잉여에너지는 514 Mcal로 산정되었다.

2. 축산분뇨 에너지생산 통합공정(열수분해+혼합 혐기소화)의 물질 & 에너지 수지



연구결과를 근거로 축산분뇨 1차 탈수후 탈수된 고상 (돈분)으로부터 열수분해와 1차 탈수된 액상을 열수분해 액체생산물과 혼합한 혐기소화 통합공정을 적용시 물질수지와 에너지생산효과를 산출하였다. 1톤의 탈수된 고상 (돈분)으로부터 120kg의 고형연료와 15m³의 메탄가스를 생산할 수 있었으며 이를 에너지량으로 환산하면 총 755 Mcal를 확보할 수 있다. 축산분뇨가 잠재한 에너지량을 887 Mcal일 때 85.2%의 에너지량을 회수 할 수 있다고 평가되었다. 이때 1톤의 탈수된 고상 (돈분)의 열수분해반응시 소비에너지는 210 Mcal이며 혐기소화시 126 Mcal가 소비되기 때문에 실제 잉여에너지는 419 Mcal로 산정되었다. 앞서 1의 방법보다 잉여에너지는 95 Mcal 정도 낮고 발생에너지가 31 Mcal가 높아 에너지생산효과는 1의 방법이 높지만 혐기소화 운전시 혼합 혐기화방법이 암모니아 저해효과가 1의 방법보다 50%정도 낮다는 점에서 장기 운전시 안정성은 1의 방법보다 높다고 예상된다.

3. 축산분뇨 직접 혐기소화의 물질 & 에너지 수치 (기존 기술)



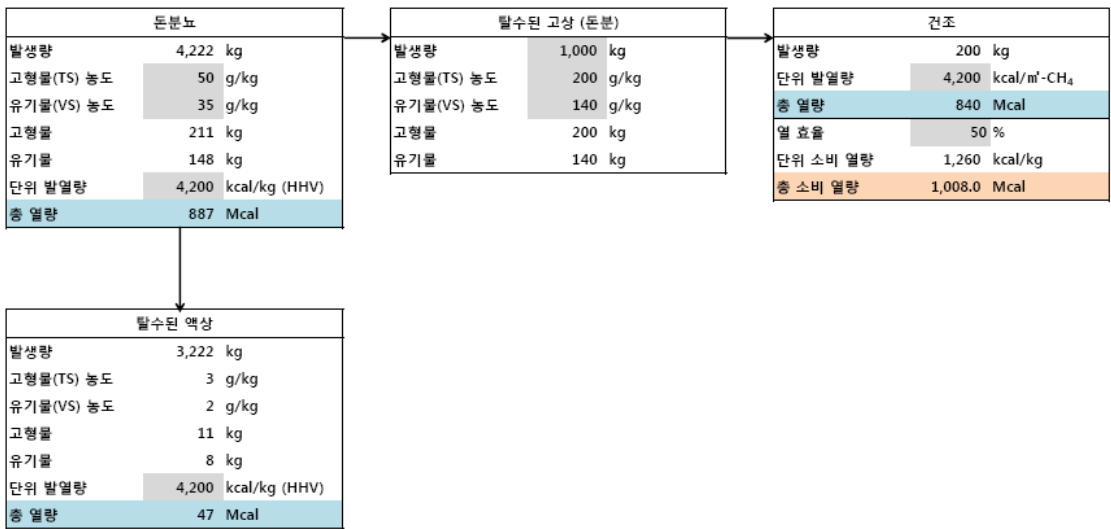
현재 상용화되고 있는 축산분뇨 슬러리를 이용한 혐기소화공정을 적용시 물질수지와 에너지 생산효과를 산출하였다. 기존의 혐기소화는 탈수된 고상만을 혐기소화 기질로 활용할 수 없기 때문에 일반적으로 양동 슬러리 자체를 사용한다. 4.2톤의 슬러리는 1톤의 탈수된 고상(돈분)의 유기물 량에 해당되며 4.2톤의 축산분뇨로부터 45m³의 메탄가스를 생산할 수 있었으며 이를 에너지량으로 환산하면 총 382 Mcal를 확보할 수 있다. 축산분뇨가 잠재한 에너지량을 887 Mcal 일 때 43.1%의 에너지량을 회수 할 수 있다고 평가되었다. 이때 4.2톤의 축산분뇨 혐기소화시 132 Mcal가 소비되기 때문에 실제 잉여에너지는 250 Mcal로 산정되었다. 따라서 앞서 1과 2의 본 연구에 의한 개발기술보다 에너지생산 효과가 50%이상 낮게 평가되었다. 유기물 전환효율이 62%임에도 불구하고 총에너지 전환효율이 43%수준인 이유는 총유기물중 혐기소화미생물에 의하여 전환이 어려운 유기물이 축산분뇨에 약 40%이상 함유되어 있기 때문에 혐기소화방법만으로는 잠재된 에너지를 전환시키는데 근본적인 한계가 있다고 판단된다.

4. 축산분뇨 건조기술의 물질 & 에너지 수지 (기존 기술)

축산분뇨 건조기술의 물질 & 에너지 수지

에너지 (총) 전환효율 -18.9 %

에너지 총 생산량	840 Mcal
에너지 총 소비량	1,008 Mcal
잉여 에너지 생산량	-168 Mcal



현재 상용화되고 있는 1차 탈수후 탈수된 고상 (돈분)을 이용한 건조기술을 적용시 물질수지와 에너지생산효과를 산출하였다. 1톤의 탈수된 고상 (돈분)으로부터 200kg의 고형연료를 생산할 수 있으며 이를 에너지량으로 환산하면 총 840 Mcal를 확보할 수 있다. 그러나 건조시 1,008 Mcal가 소비되기 때문에 잉여에너지는 생산되지 못하며 결과적으로 1톤당 -168 Mcal가 소비된다. 따라서 건조기술은 에너지생산보다는 폐기물 처리기술로 분류될 수 있다.

제 10 절 축산분뇨 에너지생산 통합공정의 경제성 평가

1. 개발된 통합공정과 기존기술과의 경제성 비교 평가

기술	본 개발 기술	기존 건조 기술	기존 바이오가스 기술	
기술체계	열수분해 + 고율혐기소화	열 건조	직접 혐기소화	
처리대상	축산분뇨 탈수된 고상	축산분뇨 탈수된 고상	축산분뇨	
처리대상물질의 특성	기계적 탈수를 통한 폐기물 케이크 (함수율 80%)	기계적 탈수를 통한 폐기물 케이크 (함수율 80%)	농축(기계적 탈수전) 슬러리 (함수율 95%)	
최종 생산품	고형연료 + 바이오가스	고형연료	바이오가스 (메탄가스)	
에너지 회수율 (%)	85	에너지 회수 안됨	43	
감량화 효율 (%) 고형물 기준	85	85	60	
경제성 평가 : 50톤/일 처리 기준				
처리량	톤/일	50	50	200
건설비용	억원	60	50	100
운전 에너지 비용 (에너지 회수 없다고 가정시)	천원/일	1,000	3,710	360
	백만원/년	365	1,354	131
	원/톤	20,000	74,200	1,800
에너지생산효과 (LNG 생산효과로 환산시)	kcal/일	37,750,000	-39,375,000	18,268,600
	백만원/년	1,297	-1,353	628
투자회수 기간 건설비용 / (에너지생산효과 - 운전비용)	년	6.4	회수안됨 년에 1,353천원 소비	20.2

※ 에너지 생산 효과는 LNG비용 (800원/m³) 으로 대체

※ 운전 에너지는 LNG비용 (800원/m³) 으로 산출

※ 폐기물 위탁처리 비용은 계산에서 제외

※ 액비생산 비용은 계산에서 제외

제9절의 물질수지 및 에너지생산효과 산출 결과를 근거로 개발기술과 기존 기술에 대하여 경제성 평가를 비교하였다. 기존 기술은 축산분뇨를 직접 혐기소화하는 바이오가스 플랜트와 1차 탈수된 고상(돈분)을 건조하는 기술에 대하여 50톤/일 처리기준으로 규모를 정하여 비교하였

다. 그 결과 본 개발기술이 투자회수 기간이 6.4년으로 가장 우수하였으며 기존 바이오가스 플랜트 기술은 약 20년정도로 정부지원 없이 민자사업만으로는 경제성을 확보하는데 어려움이 있음을 확인하였다. 경제성 평가 결과에서 위탁처리비용과 액비생산비용 그리고 에너지 판매수익등은 제외하였기 때문에 투자회수기간에서 절대적인 값 자체는 제고의 여지가 있으나 상대적 비교 평가로서 본 개발기술이 약 3배정도 투자회수 기간이 빠르다는 결론은 유추가 가능하다.

2. 개발된 통합공정의 수익 효과 산출

1. 고형연료 생산		2. 메탄가스 생산 효과	
고형물 함량(%)	21	액체 생산물 생산량	0.8
고체 생산물 회수율(%)	60	COD 농도(kg/ton)	68
고체 생산물 생산량(ton)	0.13	메탄발생효율(m ³ CH ₄ /kg-COD)	0.35
단위발열량(Mcal/ton)	5,237	유기물 제거율(%)	80
고체에너지총열량(Mcal/ton)	680.81	메탄발생량(m ³)	15.232
경유로 환산시(Mcal/ton)	0.075	열병합발전 전력생산량(MWH)	0.047
전기로 환산시(MWH/ton)	0.79	열병합발전 폐열회수(Mcal)	58.18
3. 반응생산에너지		4. 부대수익	
전력생산량(MWH)	0.047	위탁처리 수익(천원)	40
전력판매 기준가격(원/KWH)	85	CDM수익	10
발전 회수금액(천원)	3	합계 (천원/톤)	50
폐열회수량(Mcal)	58.18		
고체 생산물 에너지 회수량(Mcal)	680.81	5. 반응 소비에너지	
고체 및 폐열 회수경유환산(천원)	113	열수분해 운전비(천원)	20
합계	116	혐기소화운전(천원)	15
		고정비(인건비+유지보수비)	30
		합계 (천원/톤)	65
(반응생산에너지+부대수익) - (반응소비에너지) = (116+50)-(65)= 101(천원/톤)			

※경제성평가 환산 조건

열병합발전 전력생산 효율	35 %	1 kwh	860 kcal
열병합발전 폐열회수 효율	50 %	열수분해 장치 소비전력	350 kwh/ton
열병합발전 가스엔진 효율	85 %	산업용 전력량 요금	58 원/kwh
전력생산단위	7.64 kcal/m ³ CH ₄	고정비(인건비+유지비)	30,000 원/ton
경유(에너지 열량환산 기준)	9,050 kcal/L	위탁처리비용	40,000 원/ton

제 9절의 물질수지 및 에너지생산효과 산출 결과를 근거로 돈분 1ton을 열수분해하여 얻어지는 에너지와 소비에너지를 실험값과 이론적 가정으로 경제성을 평가해보았다. 열수분해 운전비용은 실제 pilot plant 장치를 이용할 경우 운전비로 하였고, 혐기소화운전 비용은 현재 가동 중인 수도권매립지 침출수 처리시설의 운영비를 참고하여 계산하였다. 그 결과 위와 같이 나타났다. 계산결과 돈분 1ton을 처리하면 약 101 천원 정도의 수익을 얻을 수 있다고 평가되었다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구개발목표의 달성도

1. 주관연구기관

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 범위	달성도 (%)
1차년도	2009	축산분뇨 발생원별 열수분해 반응 특성 및 적용성 평가	- 슬러리 돈사 3곳을 선정하여 돈분의 물리화학적 특성 평가	100
			- 슬러리 돈사 3곳의 돈분에 대한 열수분해 반응조건 변화에 특성 평가	100
			- 열수분해 반응에 의한 탈수능력과 기계적 탈수방법 적용성 연구	100
2차년도	2010	축산분뇨 열수분해반응 조건 최적화 및 반응기 개발	- 돈분의 열수분해 반응온도변화에 대한 점도 및 열전도도 도출	100
			- 점도 및 열전도도 변화에 대한 열수분해반응기 수치해석	100
			- 돈분에 적용하여 상용화가 가능한 열수분해반응기 형태 선정 및 설계	100
3차년도	2011	Pilot plant 규모의 열수분해반응기 운전을 통한 열수분해 최적운전 인자 도출 및 상용성 평가	- 열수분해반응기 pilot plant 설계 및 제작	100
			- 열수분해반응기 pilot plant 운전을 통한 상용성 평가 및 scale-up 설계 인자 확보	100
			- 열수분해 & 혐기소화 통합공정에 대한 활용방안 구축	100

2. 협동연구기관

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 범위	달성도 (%)
1차년도	2009	열수분해반응 액체생산물의 혐기소화를 통한 바이오가스 생성 특성 평가	- 축산분뇨의 열수분해 전후의 성분 분석	100
			- 축산분뇨의 열수분해 전후의 성분 분석결과에 근거한 혐기소화 방안 마련	100
			- 열수분해 전후의 바이오가스 생산 능력 평가	100
2차년도	2010	축산분뇨 열수분해반응 액체생산물의 바이오가스 생산 최적 공정에 대한 연구	- 축산분뇨 열수분해 액체생산물의 바이오가스화 공정에서 고온, 중온 혐기성소화가 메탄생산효율에 미치는 영향 비교	100
			- 단상, 2상 혐기소화반응기가 유기물 분해율 및 바이오가스 생산효율에 미치는 영향 비교	100
			- 유기물 최대 감량, 에너지 최대생산 등 목표별 실험실 규모 혐기소화 반응기의 최적 운전조건 확립	100
			- 바이오가스 생산효율 결정인자, HRT, VS 제거율, 메탄가스 생산능력 및 반응기 안정성 유지 최적 방안 확립	100
3차년도	2011	Pilot plant 규모의 혐기소화 반응기를 이용한 축산분뇨의 열수분해 액체생산물의 바이오가스화 최적운전 인자 도출 및 평가	- Pilot plant 규모의 혐기성소화 시스템의 운전인자(TS, VS, VFA, COD, pH,), 가스성상(CH ₄ , H ₂ , H ₂ S, CO ₂ 등) 모니터링	100
			- 열수분해 액체생산물과 탈수된 액상 혼합용액에 대한 통합혐기소화 능력 평가	100
			- 유기물 제거율, 메탄 생산, 경제성 등 최종목표별 혐기성소화 시스템의 제어인자 도출	100

제 2 절 관련분야 기술발전예의 기여도

1. 개발기술의 파급효과

가. 최근 바이오가스 플랜트의 규모가 증가되면서 부산물인 혐기소화액을 액비로 활용하기 어려운 문제점이 발생하고 있으며 소화액 처리에 대한 비용이 높기 때문에 바이오가스플랜트의 경제성이 낮아지는 주요 원인이 되고 있다. 따라서 열수분해반응 통합 공정 상용화를 통하여 축산분뇨로부터 생산된 고체연료 및 메탄가스를 신재생에너지 동력원으로 활용할 경우 소화액 발생량과 농도를 줄일 수 있기 때문에 향후 대형화되는 바이오가스 플랜트의 전처리 기술로 활용성이 높다고 기대한다.

나. 기타 고함수 유기성폐기물(음식물류 폐기물, 하폐수 슬러지, 기타 농·산촌 지역에서 발생하는 유기성 폐기물)에 대하여 개발기술을 적용하여 시장을 확대할 수 있다.

라. 하나의 공정 개발을 통하여 에너지저감형 탈수 및 건조 기술, 혐기소화 가용화를 위한 전처리 기술, 고준위 고체연료 생산기술로 크게 3가지 영역에서 활용 가능하다.

2. 기술적 측면

가. 본 연구는 국내에서는 축산분뇨에 대하여 최초로 열수분해기술을 적용한 결과로서 향후 본 기술이 상용화 될 경우 기술 독점성이 높다고 예상한다.

나. 또한 본 연구개발 과정에서 열수분해반응기의 최적 설계를 위하여 세계 최초로 열수분해 반응 과정에서 변화되는 점도 및 열전도도를 측정 하였으며 이를 기초로 수치 해석이 가능하기 때문에 체계적인 열수분해반응기의 설계 기술을 확보할 수 있다.

3. 환경적 측면

가. 축산분뇨의 자원화 또는 에너지화 하는 기존의 생물학적 또는 (열)화학적 방법들은 처리 과정에서 2차적인 환경 문제를 초래하는 경우가 많으나 본 개발 공정은 일반적인 건조과정을 거치지 않고 함수율을 낮춤과 동시에 압력반응기에서 대부분의 반응이 진행되며 액체 생산물의 경우 가용화율이 높기 때문에 상기의 2차 환경문제 (악취, 폐수, 폐기물 발생 등)를 상당부분 저감할 수 있을 것이라 기대한다.

(1) 혐기소화를 통한 메탄가스화 : 부산물로 발생하는 소화액은 액비로 활용되지 못할 경우 폐수 및 2차적인 유기성 폐기물로 전환됨

(2) 부숙화, 고체 연료화, 열분해 가스화 : 공통적으로 건조공정을 반드시 수반하게 되며 이 과정에서 다량의 에너지가 소비됨은 물론 악취 문제가 사회적 문제로 심화되고 있다. 이를 방지하기 위한 악취처리 설비의 규모 또한 증가되기 때문에 경제적 손실비용이 커질 수 있다.

4. 경제적·산업적 측면

가. 본 개발기술을 국내에서 발생하는 축산분뇨에 적용할 경우 연간 신재생에너지 (잉여 에너지 = 고체연료 + 메탄가스 - 열수분해 소비에너지) 생산 효과는 9.38×10^5 TOE로 추산된다. (연간 축산분뇨 발생량 58,748 천톤/년 기준)

나. 이를 연간 총 수익 (신재생에너지 발전 차액 수익 + 위탁처리 수익 - 열수분해공정 유지관리비용)으로 계산하면 1,514,776백만원 정도로 기대한다.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 실용화·산업화 계획 (기술실시)

본 연구를 통하여 개발한 “축산분뇨로부터 고효율 에너지 생산을 위한 열수분해-혐기소화 연계공정”은 국내에서는 최초로 축산분뇨에 적용했다는 점에서 의미가 크다. 본 연구에서 실용화를 위한 개발기술의 적용가능성을 확인하였으며 개발기술의 구체적인 경제성 평가를 위해서는 실증플랜트 단계의 추가적인 연구가 필요하다. 본 기술의 실용화를 위하여 보완특허를 준비 중에 있으며 기업으로의 기술이전을 협의하고 있다.

제 2 절 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획

본 연구의 결과를 토대로 실증플랜트 연구단계를 거쳐서 실용화까지 수행될 경우 일차적으로 대규모로 처리되는 가축분뇨공처리장에 적용될 수 있다. 따라서 정부와 지자체의 관심이 필요하며 이에 맞추어 기술홍보를 진행되어야 할 것이다. 기술의 확산을 위하여 중요한 사항은 실증플랜트 구축을 통하여 세부적인 경제성을 확보함과 동시에 실증플랜트 자체가 홍보물로 활용될 경우 큰 파급효과가 클 것이라고 생각한다. 실증플랜트의 지속적인 운영을 통하여 직접적인 결과물을 활용하여 교육, 지도, 홍보가 자연스럽게 진행될 수 있으며 이로 인한 실용화 및 기술확산이 이루어질 수 있다고 기대한다.

제 3 절 지식재산권 확보계획

현재 본 연구의 결과물로 2건의 국내특허를 출원하였으며 추가적인 보완특허를 진행 중이다. 축산분뇨를 대상으로 열수분해와 혐기소화를 연계한 통합공정에 대한 기술은 본 연구그룹이 국내에서 최초로 연구한 기술로서 향후 원천특허로의 가치를 기대하고 있다. 따라서 원천특허로의 기술적 가치를 유지하기 위하여 세부기술에 대한 추가적인 방어특허를 지속적으로 추진할 계획이다.

제 4 절 추가연구 계획

본 개발기술은 궁극적으로 에너지 생산 플랜트를 구축하는 것을 특징으로 한다. 따라서 상용화를 위해서는 정량적이고 구체적인 경제성 검토가 요구된다. 본 연구에서는 상용화를 위한 개발기술의 적용가능성을 확인하였으며 세부적인 경제성 평가를 위해서는 실증플랜트 단계의 추가적인 연구가 필요하다. 실증플랜트 단계의 연구수행에 의하여 지속적인 운영을 통한 설비의 운전성 평가와 세부적인 운영비용 및 에너지 생산성 등이 검증되어야 시장진입이 유리해질 것으로 생각한다.

제 5 절 연구개발 성과 요약

학술 대회 발표	11건	발표제목	발표일시	장소
		돈분의Wetthermaldecomposition에 의한반응특성연구	2009-11-13	서울산업대학교
		돼지분뇨슬러리에 잔류하는 돈사소독제가연속식혐기소화시메탄발효에 미치는 영향	2009-06-25	순천
		열수분해반응을 적용한 돈분의 혐기소화특성평가	2010-05-14	대전(한밭대학교)
		열가수분해공정에서 돈분슬러지 열가수분해액의 혐기소화특성연구	2010-05-06	홍천비발디파크
		돈분을 이용한 WTD의 반응성 및 열역학적 특성평가	2010-05-14	대전(한밭대학교)
		유기성 폐기물의 열가수분해 특성연구 및 경제성평가	2010-11-19	현대힐스테이트갤러리
		농가형 양돈슬러리 음식물쓰레기 통합 혐기소화공정 운전 및 평가	2010-06-24	진주산업대학교
		돈분슬러지 열가수분해액의 혐기적 메탄퍼텐셜	2011-05-19	전북무주
		축산분뇨로부터 고열량 고체 연료 생산 및 바이오가스 생산 효율 증대 기술 개발	2011-02-11	제주롯데호텔
		유기성 폐기물의 열가수분해 반응에 따른 열전도도 및 점성 특성	2012-06-29	충남롯데부여리조트
		양돈분뇨슬러리의 고액분리 여액과 열가수분해액의 혼합 비율에 따른 메탄발생 특성	2012-05-10	연세대학교 원주캠퍼스

		논문명	학술지명	학술지게재일	SCI 구분
논문	3건	유기성 폐기물의 열가수분해 특성연구 및 경제성평가	월간환경21	2011-08-10	비SCI
		열가수분해 전처리가 양돈 슬러지의 메탄생산 퍼텐셜에 미치는 영향	한국토양비료학회	2012-08-31	비SCI
		양돈 분뇨의 열전처리에서 기질과 접종액의 비율이 메탄생산 퍼텐셜에 미치는 영향	한국토양비료학회	2012-08-31	비SCI

		산업재산권 종류	출원등록명	구분	출원일자
특허	2건	국내 특허	발생가스의량을 측정하기 위한 온도보정용수주차	특허출원	2012-08-28
		국내 특허	유기성 폐기물의 점도 측정 장치	특허출원	2012-07-30

		유형	행사명칭	전시품목	활용연도
전시회 참가	2건	박람회	울진친환경농업엑스포	바이오가스 통합 소화 공정	2009
		전시회	국제심포지엄 "가축분뇨이용 바이오가스 생산의 산업화 방안"	바이오가스 통합 소화 공정도	2010

		매체명	제목	일시
기타 활용	1건	월간PIG	한경대학교 바이오가스 상용화 연구시설	2009-06-10

		활용명칭	활용내역	일자
홍보 실적	1건	“국제심포지엄 “가축분뇨이용 바이오가스 생산의 산업화 방안”	바이오가스 통합 소화 공정도 전시 및 판플렛	2010-09-02

		구분	주요내용	일자
수상 실적	2건	녹색기술리더50선	전문가심사를거쳐수도권녹색기술리더 50선에선정,홍보책자발행	2009-10-28
		폐기물자원순화학회 우수발표논문상	폐기물자원순화학회 우수발표논문상	2010-10-26

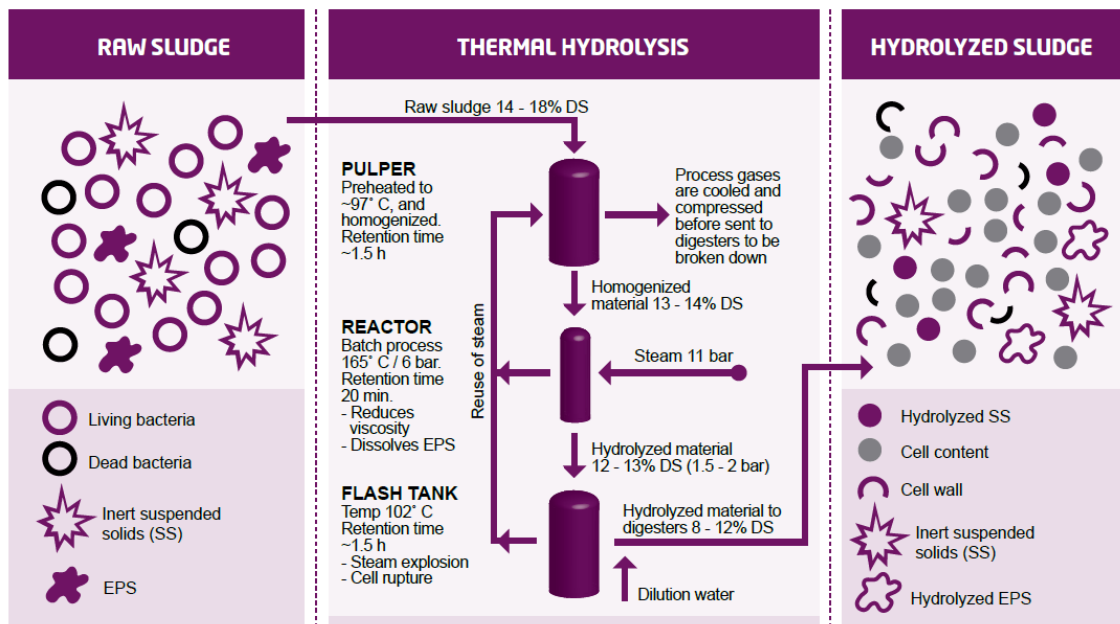
		교육명	교재명	활용연도
교육 지도 활용	2건	농협경제사업장환경관리실무교육	환경관리실무교육	2010
		저탄소녹색성장전략과정	제3기저탄소녹색성장전략 과정	2010
		농촌마을바이오가스활성화방안모색	저탄소녹색성장활성화 를위한전국에너지자립 화마을리더워크숍	2011
		제2차축산환경자원화(에너지)포럼	가축분뇨처리이용활성 화방안	2011
		가축분뇨자원화발전전략토론회	가축분뇨자원화발전전 략토론회	2011

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

유사기술 정보 조사 : 하폐수 슬러지 가용화 기술 관련 경제성 분석 자료

원저 : 14th European Biosolids and Organic Resources Conference and Exhibition “THE ECONOMICS OF ADVANCED DIGESTION“ Jolly, M. and Gillard, J., Black & Veatch, UK

1. Thermal hydrolysis, Cambi THP (Thermal Hydrolysis Process)



① 탈수슬러지에 적용(14~18% dry solid)

② Pulper

혼합 및 예열 기능 (가용화의 폐열(스팀회수) 이용하여 100°C 올림, 체류시간 1.5hr)

③ Reactor

열가수분해가 일어나는 Main 반응기(165°C 11bar 스팀을 이용, 체류시간 20~30min)

보통 2~6개의 reactor로 이루어져 있고 multiple batch control system을 이용해 시차를 두고 교대로 주입과 배출이 효율적으로 이루어짐

살균 효과, 점도감소(EPS 파괴)

사용한 스팀은 pulper로 보내어 예열의 열원으로 사용

④ Flash tank

감압을 통한 세포파괴(steam explosion) 및 냉각 기능(100°C 까지 냉각)

회수 스팀 pulper로 보내어 예열의 열원으로 재이용

⑤ 혐기소화에 알맞은 온도로 냉각

회석수 투입 or 열교환기 or 냉각된 반응물 혼합 등의 방법으로 혐기소화에 적합한 온도 조절

⑥ 혐기소화를 통해서 Biogas 회수가능 (메탄 65%, 이산화탄소 35%)









⑦ 혐기소화에 필요한 열에너지는 열수분해 반응물의 온도로 외부 열 공급없이 유지한다.

⑧ Biogas는 전기생산 및 천연가스 대체 연료로 사용가능

⑨ 최종 혐기소화 슬러지는 탈수능 향상 및 살균효과 탁월

⑩ 최종 탈수슬러지는 비료 또는 연료로 사용가능

Cambi™ THP vs. Conventional Anaerobic Digestion

INCREASED DIGESTER YIELD	ENERGY EFFICIENT AND CLOSED PASTEURIZATION	INCREASED BIOGAS PRODUCTION	HIGH CLASS BIOSOLIDS/ FERTILIZER
<p>Conventional</p> 	<p>Conventional</p> 	<p>Conventional</p> 	<p>Conventional</p> 
<p>Cambi THP</p> 	<p>Cambi THP</p> 	<p>Cambi THP</p> 	<p>Cambi THP</p> 
<ul style="list-style-type: none"> - 2-3 times enhanced digester capacity - Per m³ digester volume: <ul style="list-style-type: none"> - 3.5 m³ biogas/day - load up to 7 kg VS/day 	<ul style="list-style-type: none"> - All steam recycled – comparable to heating sludge to 102° C - High dry-solids feed (14-18% DS) 	<ul style="list-style-type: none"> - 30-100% more biogas production than conventional technology 	<ul style="list-style-type: none"> - 50% mass reduction after dewatering - No odour nuisances - Class A / 100% pathogen destruction - No pathogen regrowth

1. Thermal Hydrolysis Milton Keynes UK



Why Thermal Hydrolysis?

Enhanced biogas production

- 50-65% of the organic matter (Volatile Solids – VS) in sludge converted to biogas
- High quality biogas, rich in methane, low in H₂S
- Ideal for green electricity, as renewable vehicle fuel, or substitute for natural gas

Improved dewaterability after digestion by 50% - 100%

- Dewatering up to 40% DS (dry solids)
- Less material handling/transport
- Significant mass reduction
- Less water evaporation for sludge drying
- Digested and dewatered Cambi cake stockpiles and composts easily without any additional structural material

Pasteurization and stabilization of final biosolids product/cake

- Thermal treatment at 165°C for 20-30 minutes before digestion eliminates all pathogens
- No regrowth or reactivation of bacteria after dewatering
- High organic matter conversion in digestion gives low-odour and stabilized biosolids

The process has no negative odour

- Odour nuisances eliminated in the closed process cycle

Highly energy-efficient and reliable process

- Maximum reuse of steam in thermally insulated vessels
- Maximum dry-solids feed (14-18% DS) to the Thermal Hydrolysis Process
- Thermal energy use is thus comparable or even less than other methods of pasteurization
- Direct steam injection avoids clogging and unexpected shut downs of heat exchangers

Lower retention time and higher dry-solids content in digesters

- Reduced viscosity from thermal hydrolysis (making the sludge more fluid)
- Digesters can be fed with a sludge concentration of 8-12% dry solids (DS), twice that of a conventional digester
- Increased speed of digestion
- Together these factors increase digester capacity 2-3 times, with loading rates up to 7kg/m³/day of organic matter

Robust anaerobic digestion process

- Ideal feed for anaerobic digestion; consistent and free of unwanted micro-organisms
- Elimination of foam-causing filamentous bacteria
- High alkaline buffering capacity (pH 7.5 - 8.0)
- High active biomass concentration

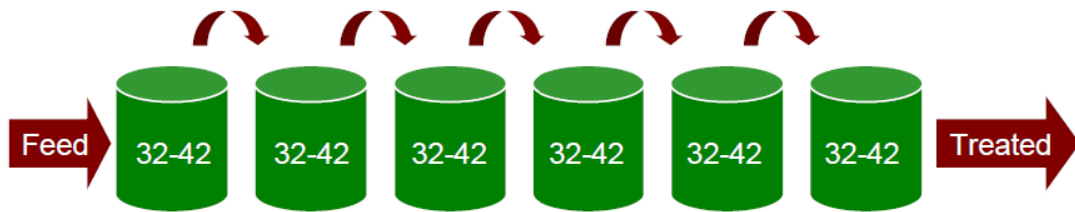
Compact design makes THP easy to retrofit to existing sludge treatment plants

Existing digester assets can be used to treat sludge or other biowastes from a wider region without further investment

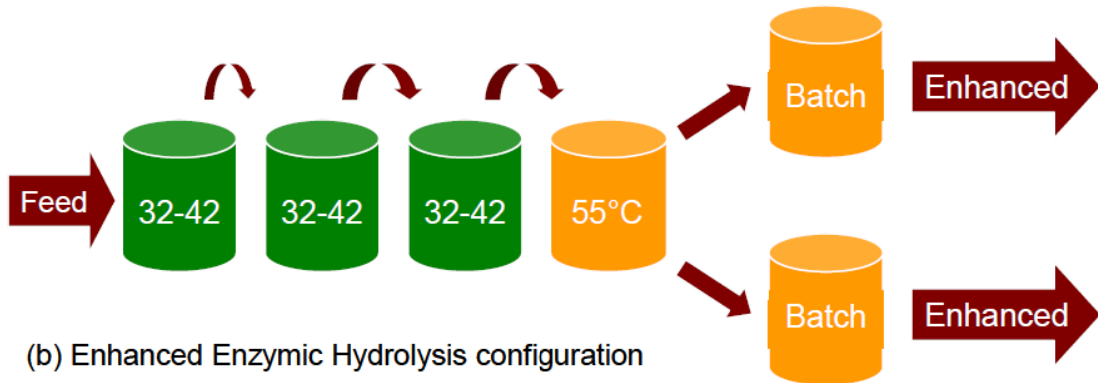
- Feeding digesters at more than double conventional rates increases the capacity of existing plants or minimises expenditure for new digesters

2. Enhanced Enzyme Hydrolysis (EEH)

- ① 2상 혐기소화에서 유래된 기술
- ② 6개의 연속적인 반응기를 이용한 전체 체류시간 2~3일 상향류의 중온 혐기소화 기술
일반적인 enzyme hydrolysis는 최적의 효소 활성화 온도인 42°C에서 운전됨
각 반응기는 가스를 이용해서 혼합함(반응기 형태: reverse cascaded batch)
- ③ Enhanced Enzyme Hydrolysis는 처음 3개의 반응기 중온(42°C, HRT=1.5day)으로 운전,
후단의 반응기는 저온살균 단계로 고온(55°C, HRT=1.5day)으로 운전
5, 6반응기는 교대로 feed tank와 batch hold tank(5시간 혼합) 역할 수행
생물학적 가수분해를 이용한 기술로 바이오가스 생산 증대
전체 공정에 필요한 열원은 열병합발전과 폐열회수를 통해서 이용 가능



(a) Conventional Enzymic Hydrolysis configuration



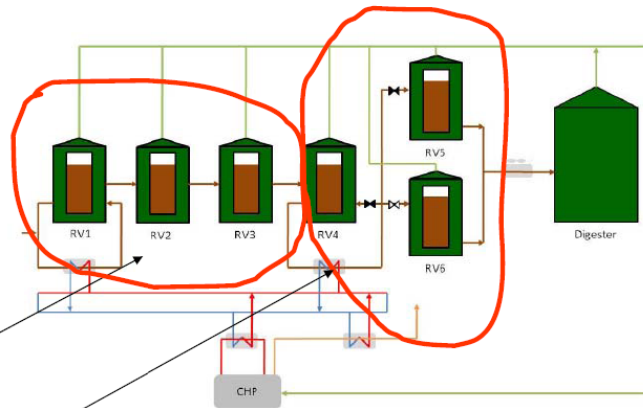
(b) Enhanced Enzymic Hydrolysis configuration

Enhanced Enzyme Hydrolysis

The process is operated with both a mesophilic and a thermophilic stage.

Reactors 1, 2, 3 are operated at 42°C (mesophilic), with an Hydraulic Retention Time of 1.5 days.

The thermophilic pasteurisation stage operates at 55°C with a retention time of approximately 1.5 days incorporating a 5-hour batch hold time.



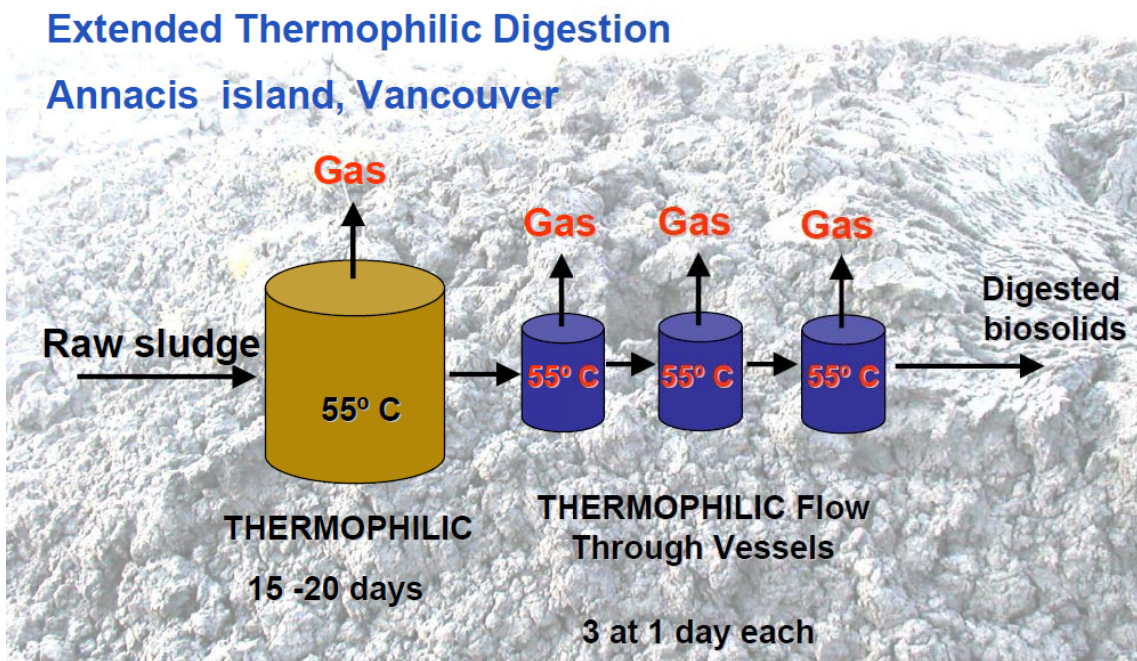
2. Enzyme Hydrolysis Blackburn UK

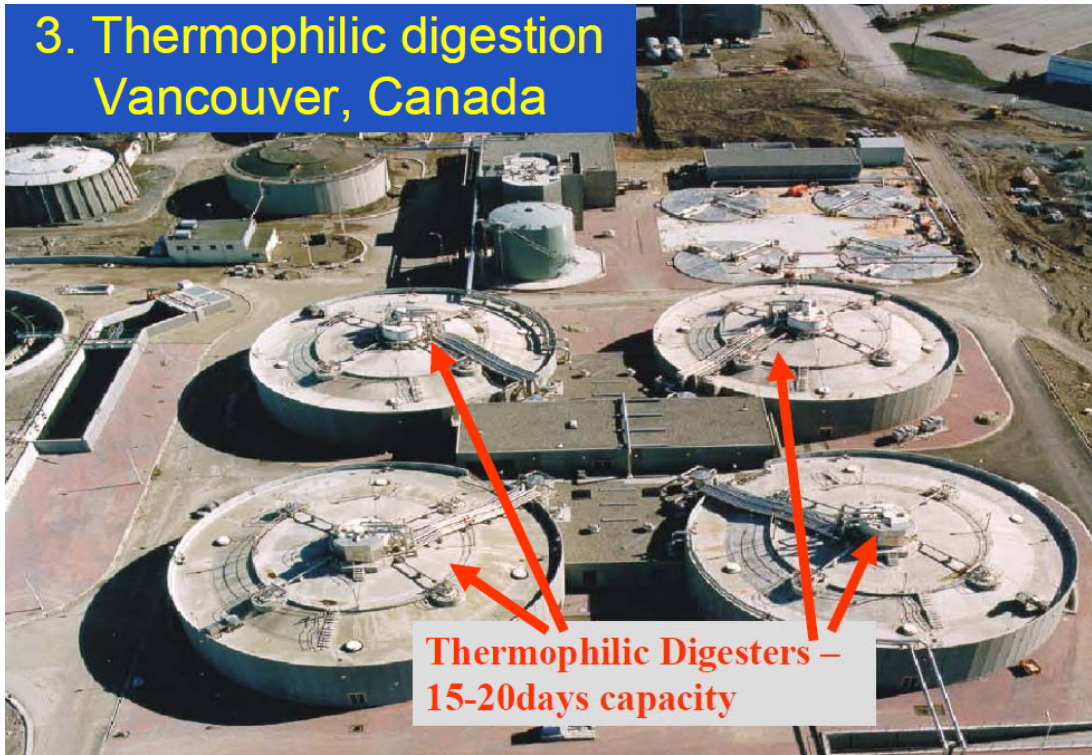


Page - 6

3. Thermophilic digestion

- ① 1954년 미국 LA에서 고온혐기소화 상용화 성공 그러나 운전의 문제점으로 1990년대 초에 캐나다에서 상용화 시설 운전
- ② VS의 파괴 및 탈수능 향상 효과
- ③ 아직 많은 추가연구가 필요함

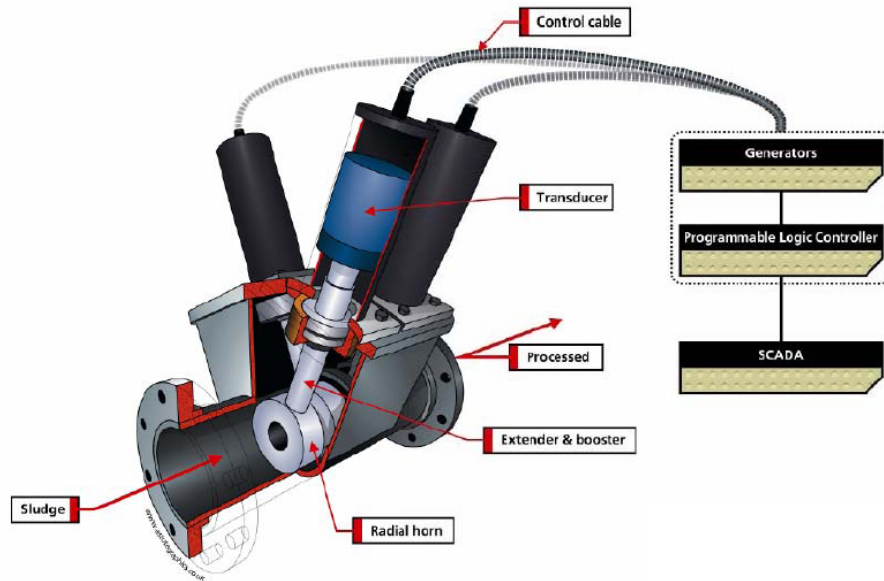




4. Ultrasound

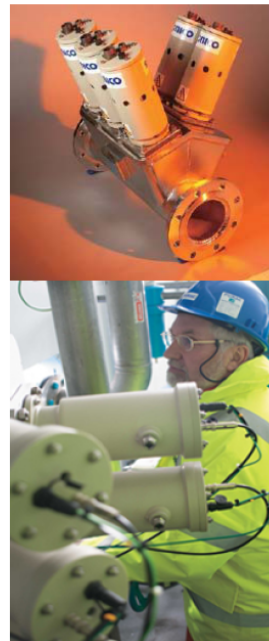
- ① 초음파의 cavitation 효과를 이용하여 세포를 용해를 통해서 혐기소화에서 쉽게 기질을 섭취 or 쉽게 기질을 분해할 수 있도록 함
- ② 단지 잉여활성슬러지(Surplus activated sludge)에만 적용가능
- ③ 1차 슬러지는 처리한 잉여슬러지와 혼합하여 혐기소화조에 투입
- ④ 혐기소화에 필요한 열에너지는 열병합발전으로 충분히 공급가능

4. Ultrasound

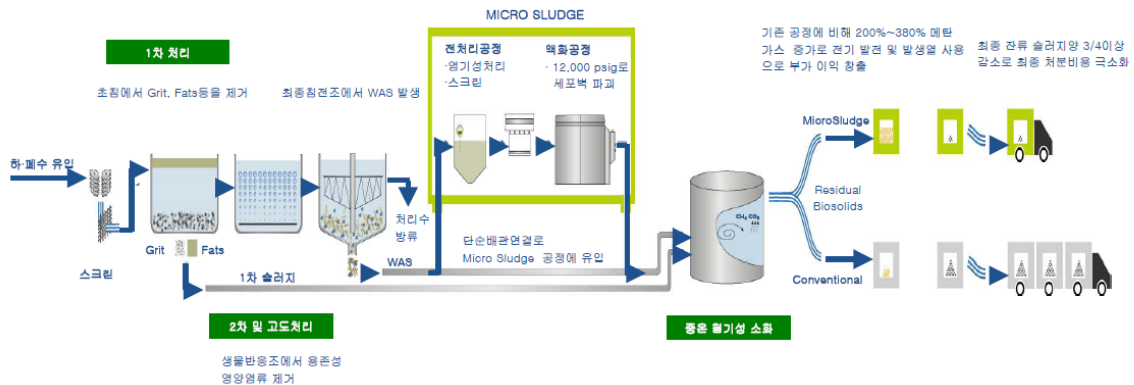


Ultrasound

- The intense energy from ultrasound waves is sufficient to cause significant cavitation within the fluid.
- This cavitation generates extremely high temperatures and pressures of many thousands of degrees and atmospheres at the foci of the collapsing bubbles.
- The high temperature and pressure of cavitation causes cell lysis and making the sludge more easily digested.
- Installed at Minworth UK in 2006/7.



5. Microsludge



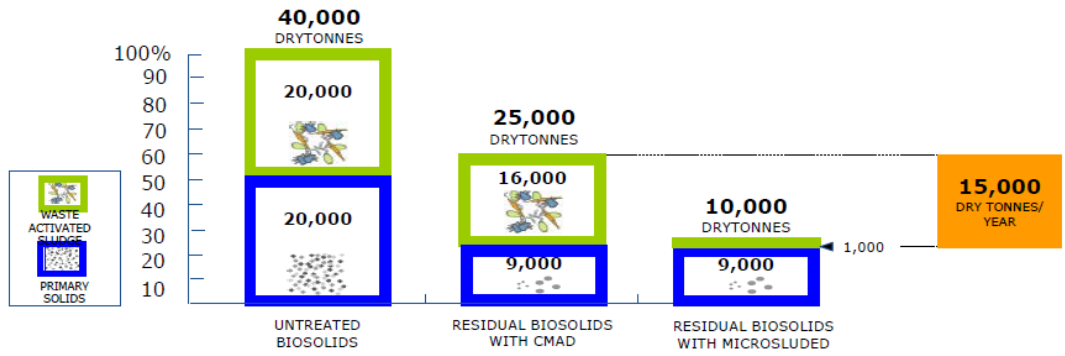
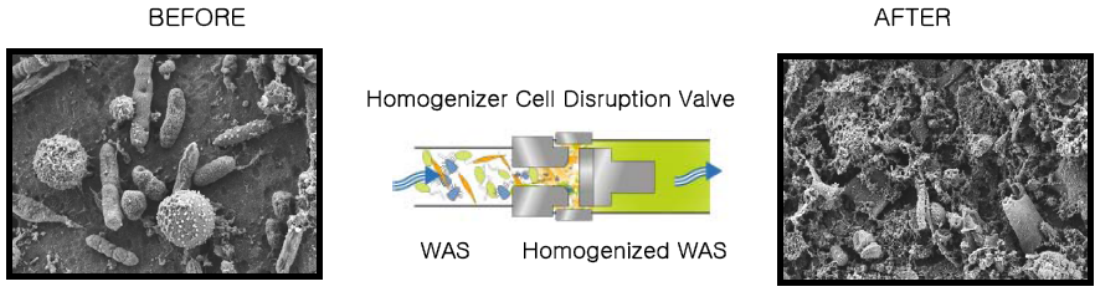
<처리공정도>

www.microsludge.com

캐나다 Paradigm 사에서 개발하였고 기술검증을 CH₂M Hill과 Earth tech. 수행함

크게 전처리공정(염기성 처리 및 스크린)과 액화공정으로 구성되어 있음

- ① 알칼리(NaOH) 전처리를 통해서 세포벽을 약하게 하고 점도를 낮춘다.
- ② High shear mixer를 통해 기계적으로 파쇄하고 스크린을 통해서 큰 물질 제거
- ③ 미생물파쇄기(Homogenizer)를 이용하여 급격한 압력 변화를 이용하여 세포파괴
Homogenizer valve를 305m/s(소리의 속도)의 속도로 2 microsecond에 통과하면서 12,000 psi(827 bar) 압력 생성
- ④ 잉여활성슬러지만 적용가능, 1차 슬러지는 가용화된 잉여슬러지와 혼합하여 소화조 투입
- ⑤ Biosolid 양 현저히 감소(약 75% 예상), 메탄가스 발생량 증가
- ⑥ 모듈식으로 설치용적이 매우 작고 기존 처리시설에 적용이 쉬움
(250만명 수용 하수처리장의 경우 6m×31m의 설치면적 소요)
- ⑦ 신속한 투자금 회수가능(2~3년 미만)
- ⑧ 혐기소화에 필요한 열에너지는 열병합발전으로 충분히 공급가능



(단위 : Dry Ton)

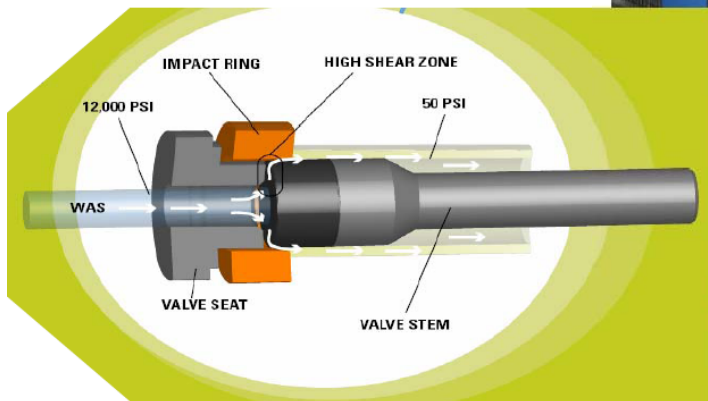
Biosolids Type	유입슬러지 양	기존방법의 최종잔류량	MicroSludge의 최종잔류량	MicroSludge 처리시 증가량	MicroSludge 처리 효율
Primary	20,000	9,000(45%)	9,000(45%)	0	0%
WAS	20,000	16,000(80%)	1,000(5%)	15,000	95%
Total	40,000	25,000(63%)	10,000(25%)	15,000	75%

Operating Cost Parameter [US\$/dry tonne]	TWAS Concentration(%TS)			
	4	5	6	7
Electricity	38	30	25	21
Caustic	11	9	8	6
Maintenance	18	15	12	10
Total Gross Operating Costs	67	54	45	37

Projected Energy Output FROM Micro Sludge

Input	Value
Total Energy Available in 1 Dry Metric Tonne of Waste Activated Sludge	4,965 kWh
Volatile Solids Reduction of Waste Activated Sludge with MicroSludge	95%
Total Energy Available in 1 Dry Metric Tonne of MicroSludge Processed WAS	4,720 kWh/dry tonne WAS
Biogas conversion to electricity at 30% conversion of available energy	1,420 kWh/dry tonne WAS
Waste heat generated from electrical conversion at 35% conversion of available energy	1,650 kWh/dry tonne WAS
20-25°C temperature increase of WAS per hour	22°C
Heat capacity of WAS	4,1868J/°C g
MicroSludge process 8,000 litres of WAS per hour	8,000 L/h WAS
Thicken WAS to 6% total solids	6% TS
Time to process 1 dry tonne of WAS = $1,000/(8,000 \times 0.06)$	2.08 h/dry tonne WAS
3,600 kJ equals 1 kWh	3,600 kJ/kWh
Waste heat generated from MicroSludge = $8,000 \times 2.08 \times 4,1868 \times 22 / 3,600$	425 kWh/dry tonne WAS
Total Heat Output per dry tonne WAS = $1,650 + 425$	2,075 kWh/dry tonne WAS
Net Electricity per dry tonne WAS = $1,420 - 505$ kWh/dry tonne WAS	915 kWh/dry tonne WAS
Net Electricity + Heat per dry tonne WAS = $915 + 2,075$	2,990 kWh/dry tonne WAS

5. Microsludge Chilliwack Canada



Microsludge

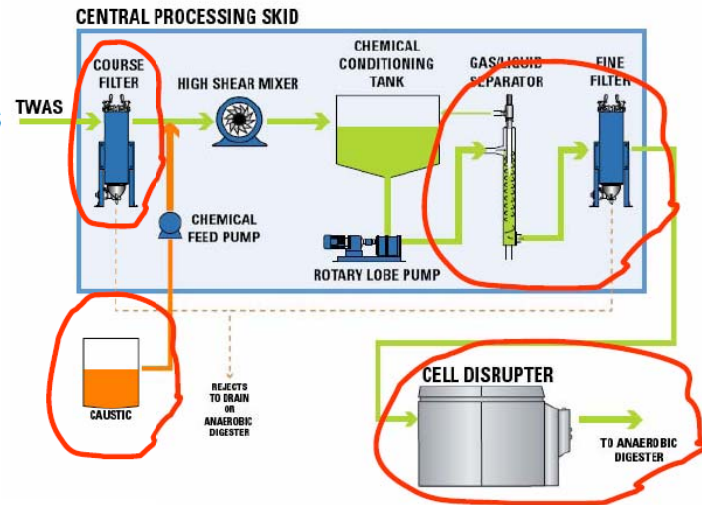
Thickened SAS (5 to 10% DS) flows through a coarse filter,

Caustic (NaOH) is added and mixed.

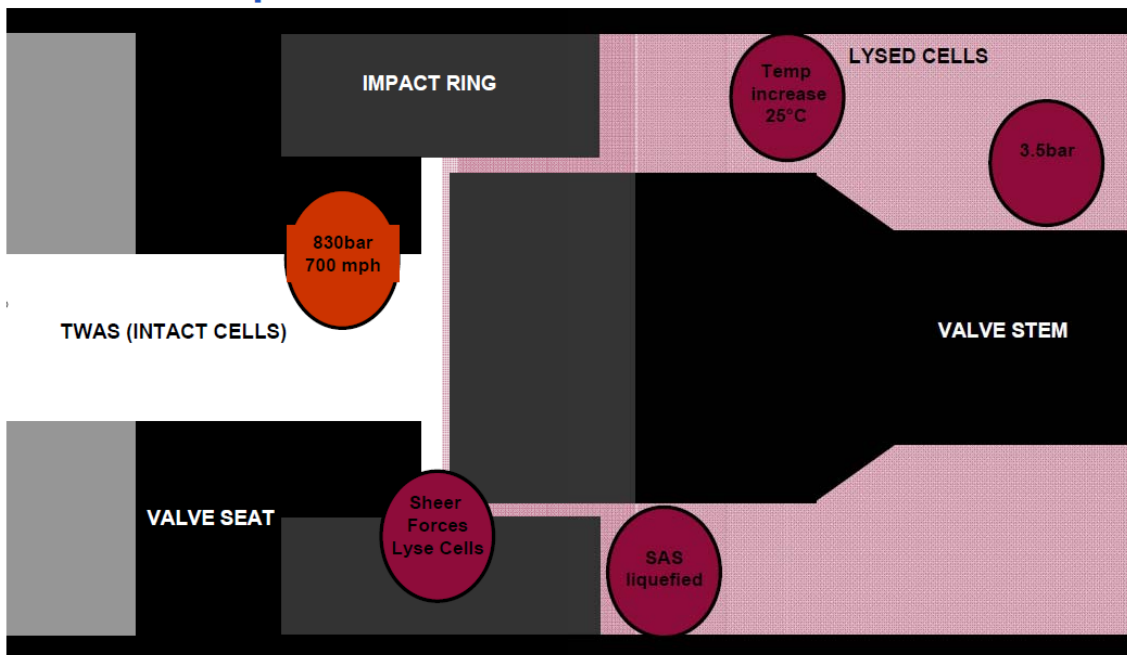
The chemically conditioned SAS is pumped through a gas/liquid separator and fine self-cleaning filter, before being fed to

Cell Disrupters, where an enormous and sudden pressure drop lyses the bacterial cells.

The MicroSludge processed SAS discharge then flows to the anaerobic digester.



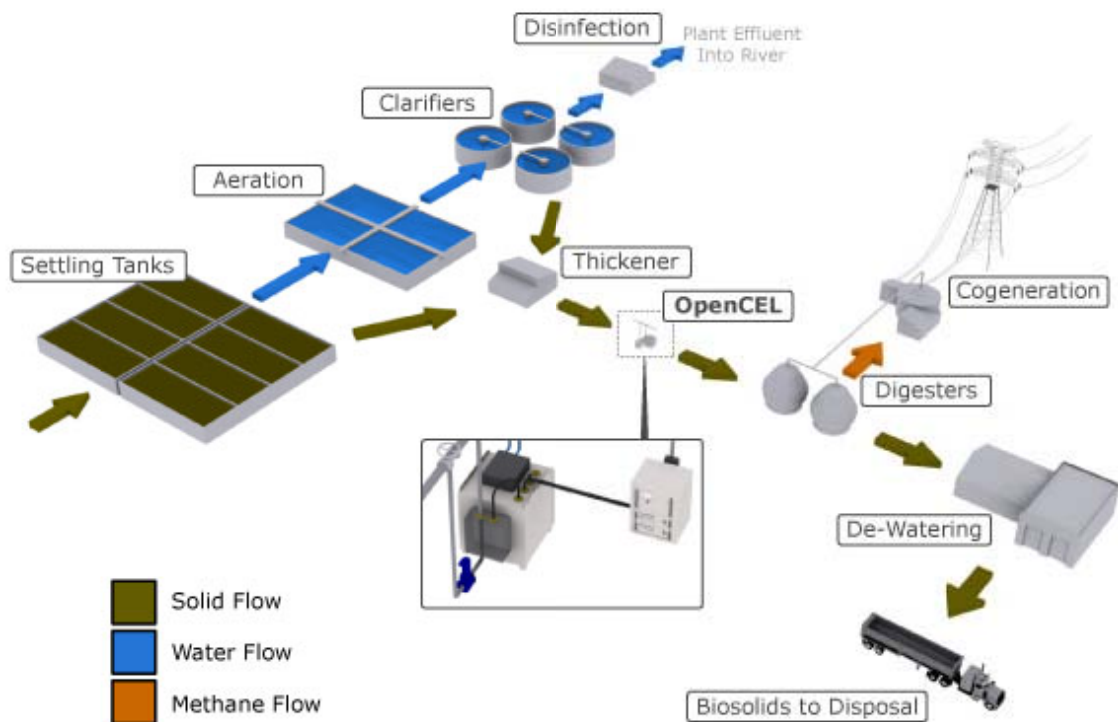
Cell Disrupter Valve

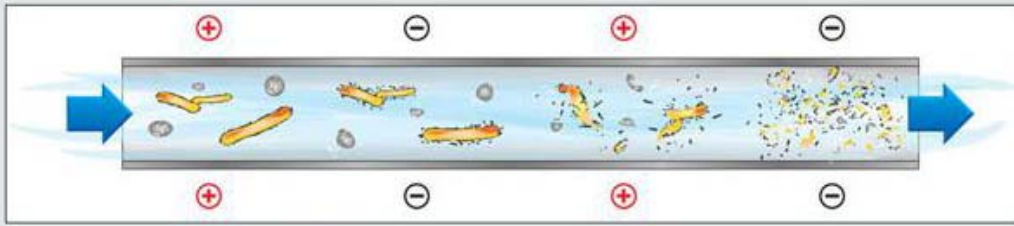


6. OpenCEL

www.opencel.com

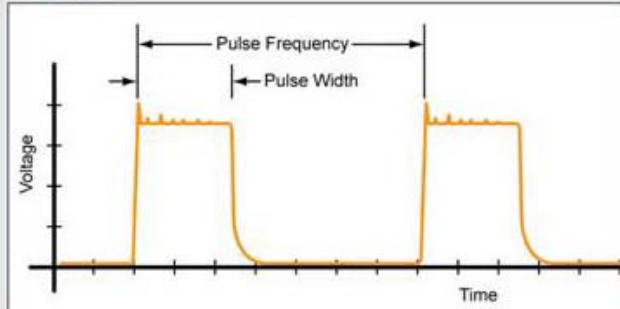
- ① Pulsed Electric Fields(PEF)을 이용하여 슬러지의 감량화 및 살균, 혐기소화 향상에 이용되는 기술
- ② Pulsed Electric Fields(PEF)을 이용하여 세포벽을 파괴하고 고분자 유기물을 저분자 유기물로 만듦
- ③ 세포를 이루는 기초물질(phospholipids, peptidoglycan)이 극성을 나타내고 전체 세포의 표면이 음의 charge를 나타내어 PEF 적용 가능
- ④ 잉여활성슬러지만 적용가능, 1차 슬러지는 가용화된 잉여슬러지와 혼합하여 소화조 투입
- ⑤ 미국 아리조나 Mesa에 Full-scale test결과 Biogas 생산량 최소 60% 증가, 슬러지 최소 40% 감량 가능, 메탄농도 62% 안정적 유지(CH₂M Hill과 함께 진행함)
- ⑥ 하수 76,000m³/day 처리시 380m³/day의 슬러지 발생시 OpenCEL 기술 적용시 일년에 운전비 및 유지비용을 제외한 이익이 \$540,000로 대략 3년에 투자금 회수가능
- ⑦ 혐기소화에 필요한 열에너지는 열병합발전으로 충분히 공급가능



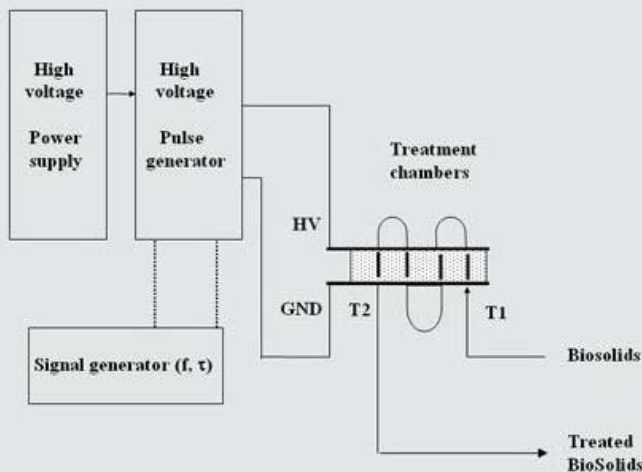


Key operating parameters

Field Strength	Pulse Width	Pulse Frequency
15 to 100 kV/cm	2 to 15 μ s	2 to 10 kHz
Mono or bipolar pulse Milliseconds treatment time		



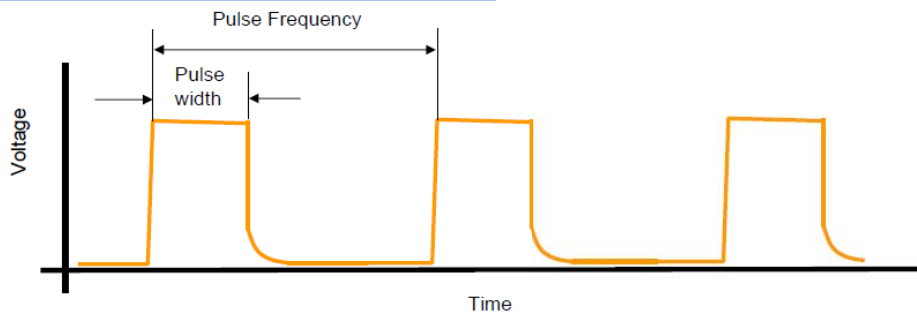
What does FP look like?



OpenCEL™ holds 8 issued U.S. patents* and additional IP covering Focused Pulsed equipment and its application to enhance biological conversion processes

*U.S. Patents Issued: 5,695,650, 5,893,979, 6,030,538, 6,395,176, 6,491,820, 6,540,919, 6,709,594, 7,001,520

6. OpenCEL



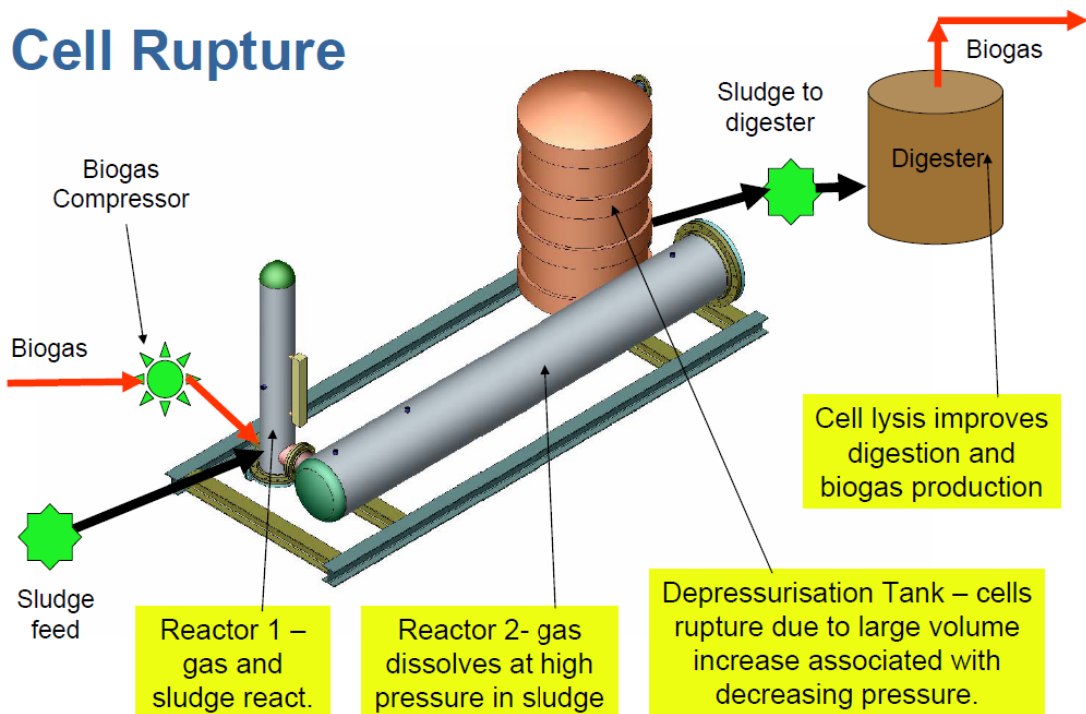
- FP (Focused Pulsed) technology.
- Pulses of high voltage electricity bombard waste as it flows between two electrodes.
- Typically, the bombardment lasts 20 to 100 microseconds.
- The bombardment breaks down the cell's membrane, which then becomes permeable to small molecules.
- As these molecules penetrate cells, they swell, and the membranes rupture. The process is known as "electroporation" or "lysis."

OpenCEL

- A full-scale Focused Pulsed unit in the Mesa, Arizona Northwest Water Reclamation Plant.
- Installation will be performed with minimal interference to ongoing operations
- Completed September 2007.

7. Cell rupture

- ① 농축 잉여활성슬러지에 3~6 bar로 가압하며 biogas를 주입하면 가스가 잉여슬러지에 녹으면서 농도구배를 통해서 빠르게 세포벽을 통해서 확산됨
- ② 감압을 하면 세포 내부의 기체의 부피가 1837% 증가하면서 세포 파괴
- ③ 반응물은 혐기소화를 통해서 쉽게 biogas로 전환 가능
- ④ 가스는 회수하여 재이용함
- ⑤ 1차 슬러지는 가용화된 잉여슬러지와 혼합하여 소화조 투입
- ⑥ 혐기소화에 필요한 열에너지는 열병합발전으로 충분히 공급가능



7. Cell Rupture Old Whittington UK



2. 가용화 기술 관련 경제성 검토

1) 기술별 상용화 실적

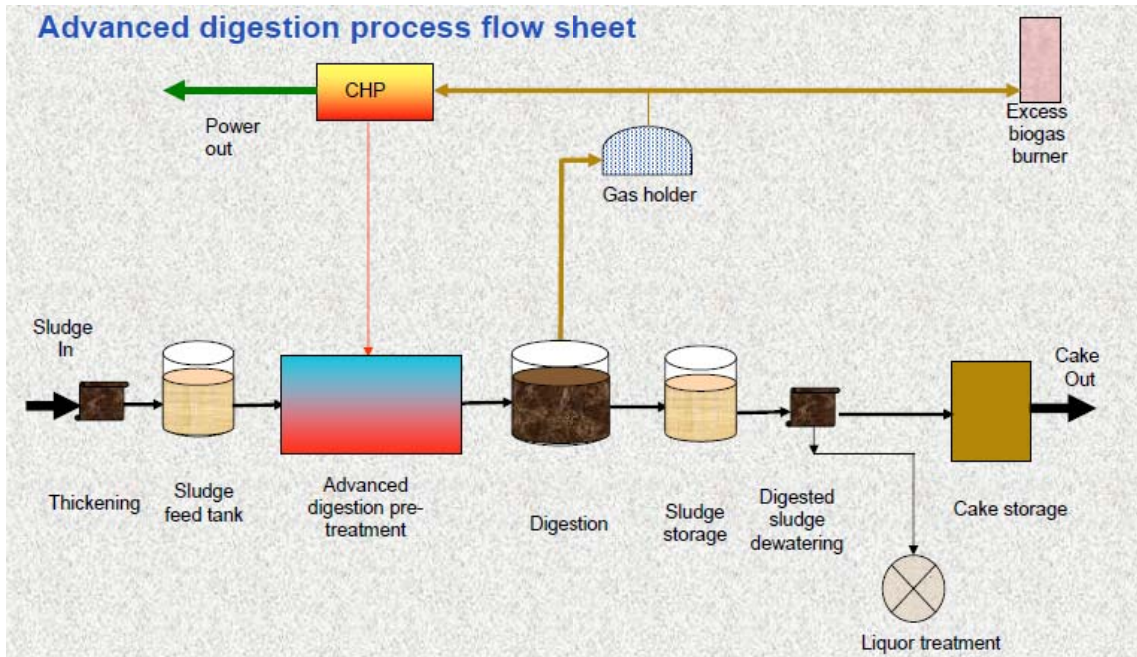
Table 1 Technology experience

Technology	First trial	First Full scale plant	Number of full scale installations
Thermal Hydrolysis	Early 1990	1996	24
Enzyme Hydrolysis	Late 1990s	2002	11
Thermophilic digestion	1950s	1954	>20
Ultrasound	1990s	2000	>10
Microsludge	2000	2004	3
OpenCEL	2000	2007	1
Cell Rupture	2004	N/A	0

Factor influencing the installation of advanced digestion

각 기술별 연구된 시기와 처음으로 Full scale plant 건설 시기와 현재 상용화 plant 건설 개수를 나타낸 표이다. 2009년 11월 현재 아직 Microsludge, OpenCEL, Cell Rupture는 아직 상용화 plant 개수가 5개 이하로 아직 활발히 상용화 되지 못한 상황이다.

2) 경제성 비교



<전처리 기술을 적용하는 혐기소화 flow sheet>

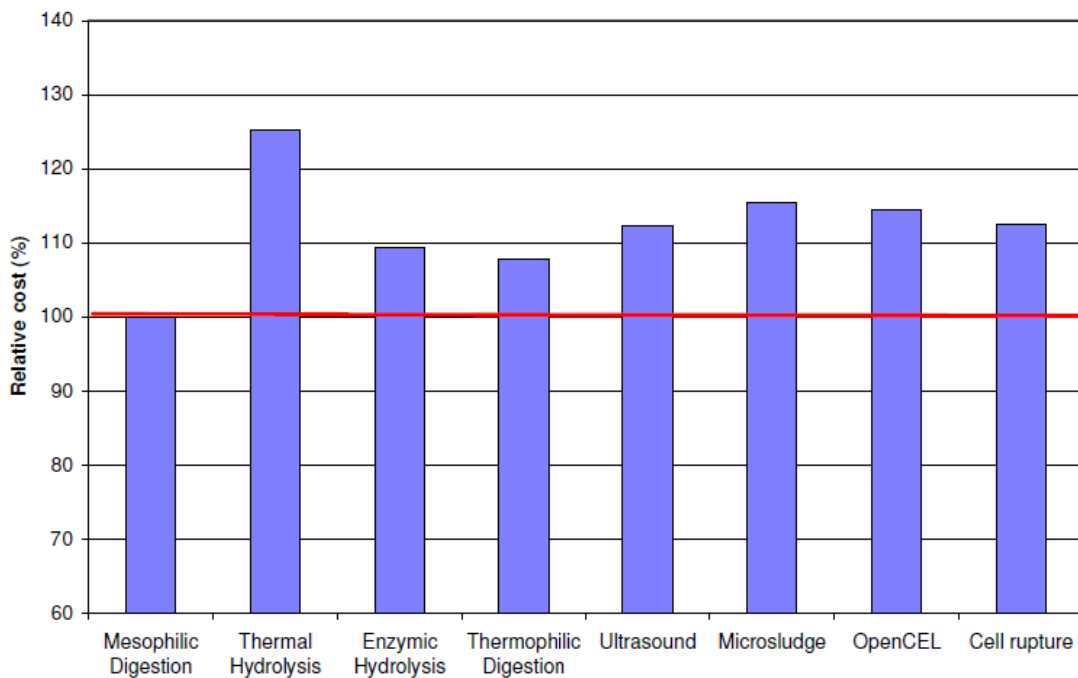


Fig. 1. 전처리 기술별 자본 비용

① 초기 자본비용을 예측하기 위해서는 설치 장소의 특성 등 많은 요소들을 감안해야 한다. 이번 초기 자본 비교는 새롭게 혐기소화조를 건설하는 것을 포함하여 예측하였다. 건설

하는 혐기소화조의 크기는 투입되는 슬러지의 고형물량(dry solid)을 thermal hydrolysis 11%, enzyme hydrolysis 7.5%, 다른 기술은 6%로 가정하여 비교하였다. 본 자본비용 예측에는 특정 수입설비의 가격은 고려되지 않았다. 일반적인 영국의 하수처리장 슬러지 처리 시스템을 기준으로 중온소화와 잉여 활성슬러지만 사용하는 기준으로 평가하였다.

② Ultra sound, microsludge, cell rupture, and open cell은 SAS(Surplus activated sludge, 잉여활성슬러지)만을 적용 가능하다. 따라서 SAS만 처리할 때 경제성이 발생함. 이러한 경우 SAS만 생산하거나 분리가 가능한 곳에만 적용가능

③ 소화조에서 유기물 전환 범위를 결정하는 중요 측정인자는 휘발성 고형물의 파괴임. 이것으로 바이오가스의 생산량과 처리를 위한 혐기소화 후 잔류하는 고형물의 양을 예측할 수 있다.

④ 체류시간 18일의 중온소화에서 소화조에 투입되는 슬러지의 특성에 따른 대표적인 휘발성 고형물의 파괴 정도를 예측하여 나타낸 것이다(Table 2)

Table 2 Assessment of volatile solids destruction

Sludge mix	Primary (%)	SAS (%)	Volatile solids destruction (%)
All primary	100	0	58
All SAS	0	100	32
Mixed primary/SAS	50	50	45*

*CIWEM (1996)

⑤ 체류시간 18일의 중온소화조를 그대로 이용하고 전처리 기술을 적용하여 1차 슬러지와 잉여 활성슬러지 50:50으로 혼합 적용하여 휘발성 고형물 파괴정도를 예측하였다.

Table 3 **Advanced digestion volatile solids destruction**

	Primary sludge (%)	SAS (%)	Overall average volatile solids destruction (%)	Number of full scale installations	Reference
Thermal hydrolysis			60	24	Based on Aberdeen (Jolly, Potts (2004))
Enzyme hydrolysis			52	11	Based on Goddards Green (Bungay, Abdelwahab (2008))
Thermophilic digestion.			56	>20	Based on Vancouver operational data and Yokohama pilot trials (Kiyohara et al (2000))
Ultrasound	N/A	46	55.5	>10	Based on Severn Trent trial (Smith, Griffiths (2004), Collett et al (2004))
Microsludge	N/A	60	59	3	Based on Microsludge published literature.
OpenCEL	N/A	55	56	1	Based on lab trails (Banaszak, Rittmann (2008))
Cell Rupture		45	51.5	0	Estimate only

운전비용 경제성 평가에 사용된 단위 가격은 다음과 같다

Unit costs

Polymer	£/kg	1.67
Cost of power usage	£/kwh	0.079
Income from export including ROC	£/kwh	0.115
Sodium hydroxide	£/tonne	77.0
Cost of sludge disposal – land	£/wet tonne	18.3
Cost of sludge disposal - incineration	£/wet tonne	87.5

⑥ 전기 사용량과 생산량

전기 생산량은 생산된 바이오가스를 이용한 열병합발전(CHP)을 기준으로 하였다. 모든 전처리 방법은 열병합발전으로부터 혐기소화조 온도를 유지하는데 필요한 열에너지를 이용함. Thermal hydrolysis, enzyme hydrolysis, thermophilic digestion은 열에너지를 바이오가스로부터 얻고 Ultrasound, Microsludge, OpenCEL은 전기에너지를 슬러지세포를 파괴하는 에너지원으로 직접 사용함.

Table 4 Specific electricity usage

Technology	Units	Value	Reference
Ultrasound	Kw/m ³	2.5	Smith, Griffiths (2004)
Microsludge	Kwh/tds	750	CH ₂ M Hill (2004)
OpenCEL	Kwh/m ³	27.7	Banaszak, Rittmann (2008)
Cell Rupture	Kwh/m ³	2.0	Old Whittington trial (2007)

Table 5는 50/50으로 1차슬러지와 2차슬러지를 혼합하여 적용하고 모든 기술의 단위 공정을 포함한 전기사용량으로 18000tds/a 처리량의 plant를 기준으로 계산되었다. Table 5에서 전기에너지를 슬러지파괴의 에너지원으로 사용하는 기술의 전기사용량이 큰 것을 확인할 수 있다.

Table 5 Advance digestion power usage

Technology	Power usage kwh/tds
Thermal hydrolysis	310
Enzyme hydrolysis	304
Thermophilic digestion.	178
Ultrasound	675
Microsludge	555
OpenCEL	407
Cell Rupture	204

Specific electricity usage



혐기소화에서 발생하는 Biogas을 이용하여 열병합발전을 통해 전기와 열에너지를 회수할 경우에 전기는 전체 biogas가 가지는 에너지의 약 38% 회수가 가능하고 열에너지는 40% 회수 가능함. 열에너지를 이용하여 스팀이나 열수를 만들 경우 열에너지의 약 20%를 스팀이나 열수로 회수 가능함.

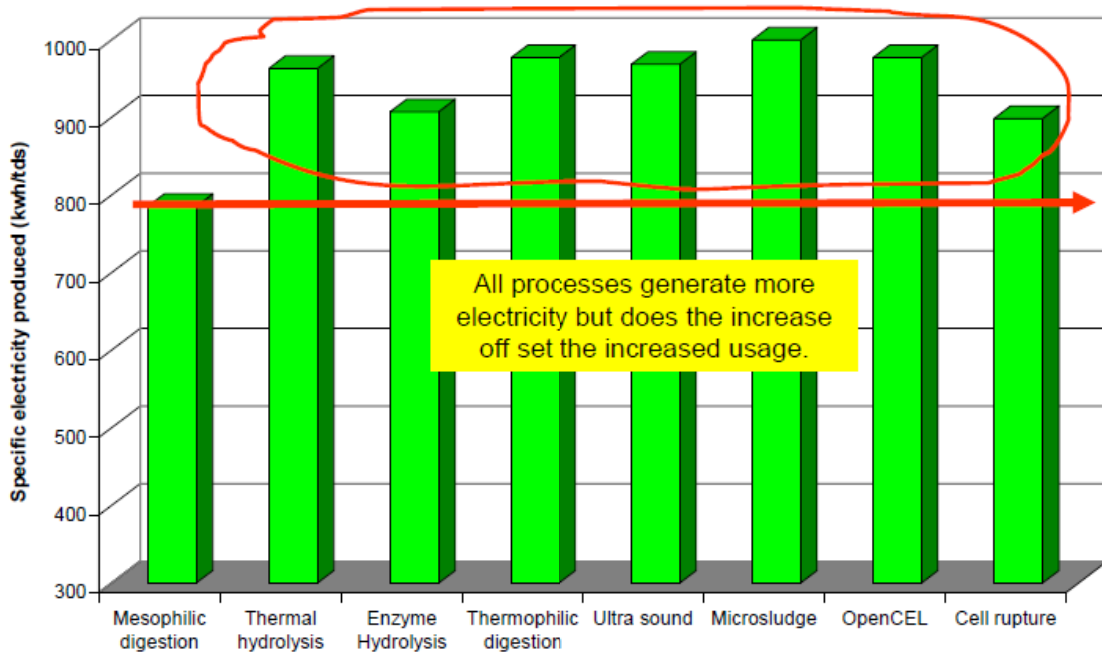
혐기소화에서 발생하는 Biogas을 이용하여 열병합발전을 통해 전기와 열에너지를 회수할 경우에 전기는 전체 biogas가 가지는 에너지의 약 38% 회수가 가능하고 열에너지는 40% 회수 가능함. 열에너지를 이용하여 스팀이나 열수를 만들 경우 열에너지의 약 20%를 스팀이나 열수로 회수 가능함.

단열이 되는 혐기소화를 이용할 시에는 thermophilic digestion과 Enhanced enzyme hydrolysis 기술은 바이오가스를 이용한 열병합발전을 통해서 얻어지는 열로 추가적인 열에너지 공급 없이 운전이 가능함.

Thermal hydrolysis의 경우에는 열병합발전을 통해서 얻어지는 열에너지로는 정상운전에 필요한 충분한 열에너지를 공급하지 못한다. 따라서 추가적인 스팀 보일러가 필요함. 최근의 운전결과로는 열병합발전 엔진에 이용되는 가스의 일부를 스팀 보일러에 이용하여 이룬

적인 최대 전기 생산량의 약 8%가 감소된다.

Fig. 2의 전처리 공정별 전기생산량을 확인하면 모든 전처리 공정이 기존의 중온소화보다 많은 전기를 생산할 수 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 각 기술별 전기 사용량을 고려하는 것이 중요하다. Fig. 3은 전기의 생산과 소비를 모두 고려하여 하루 발생하는 수익을 나타낸 것이다. 모든 전처리 공정이 일반 중온혐기소화보다 많은 전기를 생산함에도 불구하고 모든 전처리 공정이 중온혐기소화에 비해서 많은 전기를 소모하여 중온혐기소화보다 하루 발생하는 수익이 낮은 기술이 존재한다.



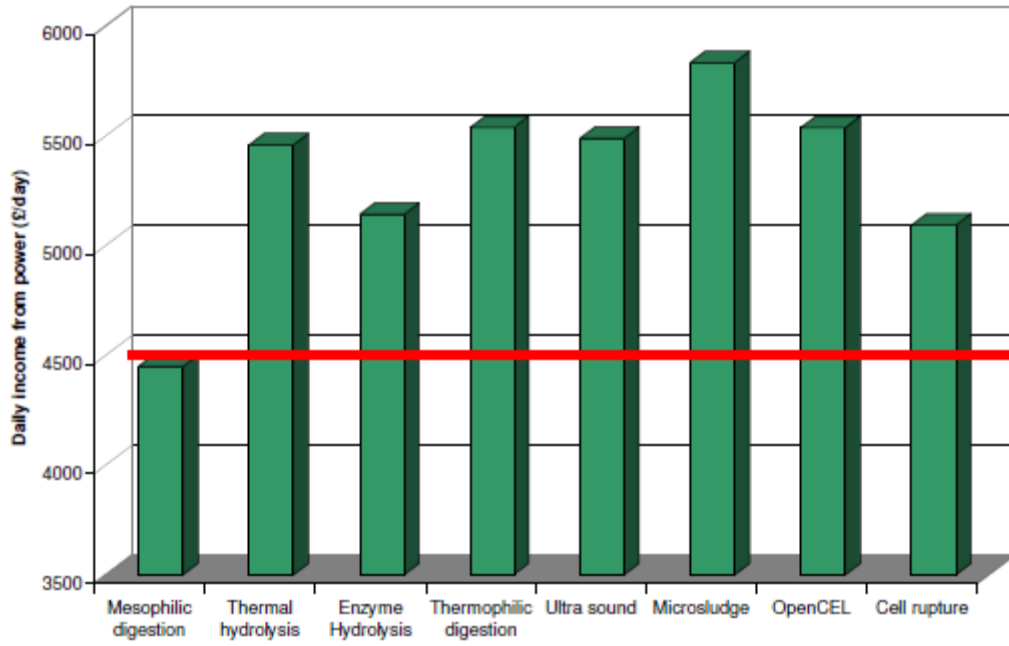


Fig. 2. 각 전처리 공정별 전기에너지 생산량 및 하루 전기발생 수익

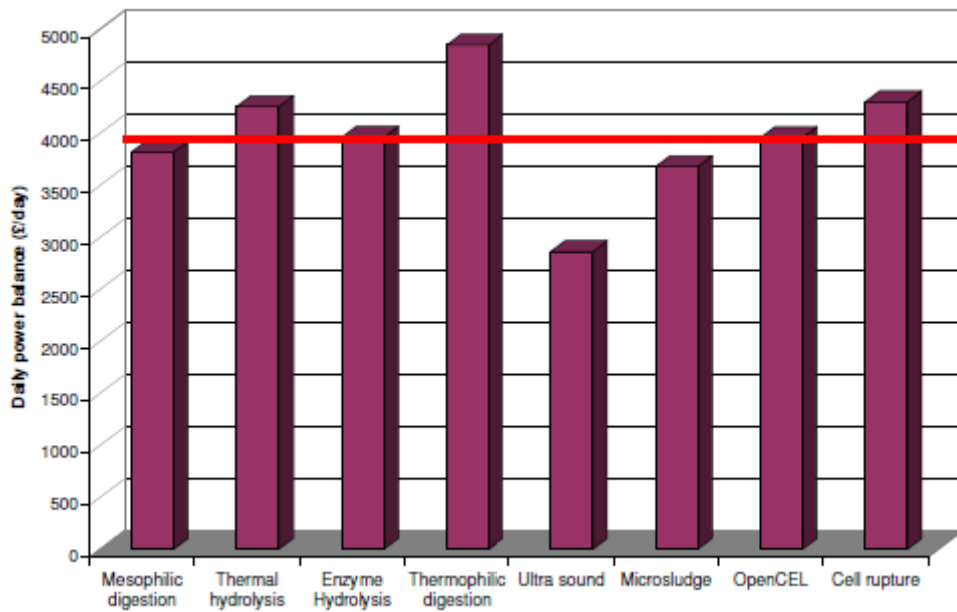


Fig. 3. 전처리 공정별 Power balance

⑦ 슬러지 처리 비용

슬러지 처리 비용은 wet sludge의 부피를 기준으로 하여 탈수 후 발생하는 sludge cake의 처리 비용을 말한다. wet sludge의 부피는 sludge cake의 dry solid의 함량이 기준이 된다. 기존의 중온 혐기소화는 많은 운전 결과가 있으나 전처리 기술 적용 결과는 아직 많이 부족하여 기존의 공개된 내용을 최대한 이용하여 계산하였다.

Fig. 4는 기술별 sludge cake의 dry solid와 volatile solid의 양을 비교한 것이다. Thermal hydrolysis와 thermophilic digestion은 Fig. 4의 Thermal process line과 같은 결과를 나타내고 Enhanced enzyme hydrolysis 기술은 일반중온 혐기소화 line과 Thermal process line 사이에 존재함. 나머지 전처리 기술은 일반 중온혐기소화 line에 위치한다.

각 기술별 소화된 sludge cake의 dry solid의 함량은 table 6에 나타내었다. 모든 전처리 기술이 탈수능을 향상시키는 것을 확인 할 수 있으며 열을 이용하는 기술이 탈수능 향상에 더 탁월한 것을 알 수 있다(Fig. 5)

혐기소화 후 발생하는 슬러지의 처리비용을 계산하기 위해서 대표적인 처리기술인 매립과 소각을 기준으로 처리비용을 계산하였다. Fig. 6의 기술별 매립처리비용을 비교하면 기존 중온혐기소화에 비해서 최대 하루 1200파운드 절약이 가능하다. Fig. 7의 소각의 경우 중온소화에 비해서 최대 하루 5500파운드 절약이 가능하다. 이처럼 전처리 기술을 적용하면 슬러지 처리 비용이 감소하는 것은 발생 고형물의 감소와 함수율 감소에 따른 cake의 부피 감소가 가장 큰 이유이다.

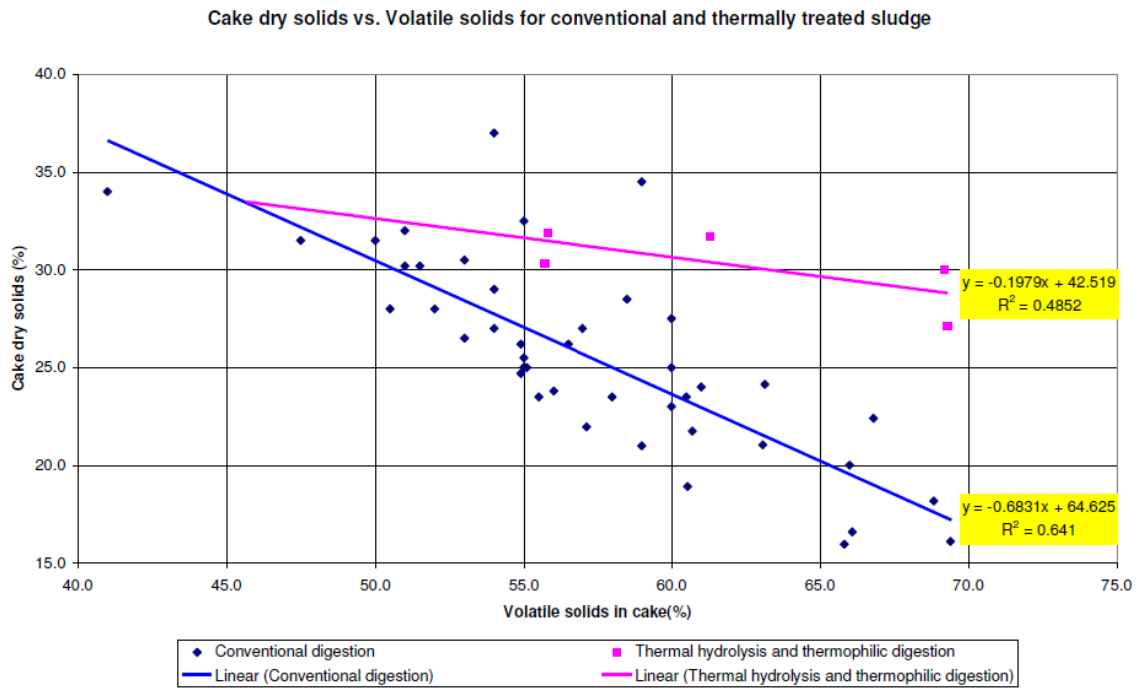


Fig. 4. 기술별 실험에 의한 sludge cake의 dry solids와 volatile solids 비교

Table 6

Cake dry solids

Technology	Cake dry solids (%)
Thermal hydrolysis	31.7
Enzyme hydrolysis	26.9
Thermophilic digestion.	31.3
Ultrasound	25.6
Microsludge	26.9
OpenCEL	25.8
Cell Rupture	24.1

Cake dry solids

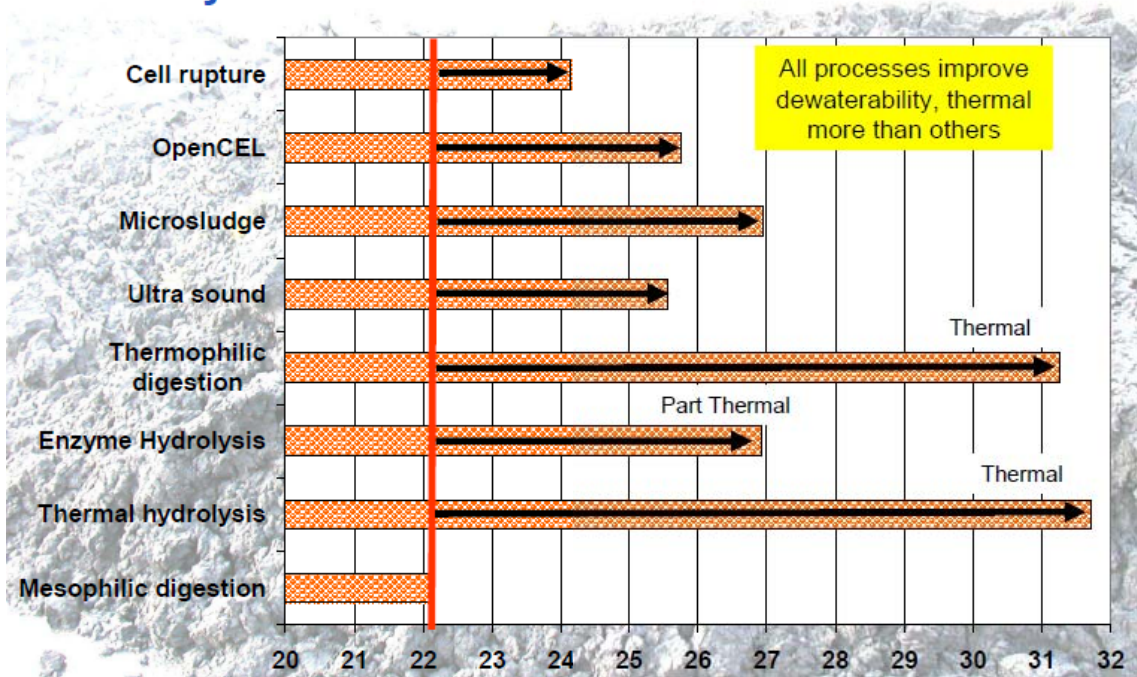


Fig. 5. 기술별 sludge cake의 dry solid 함량

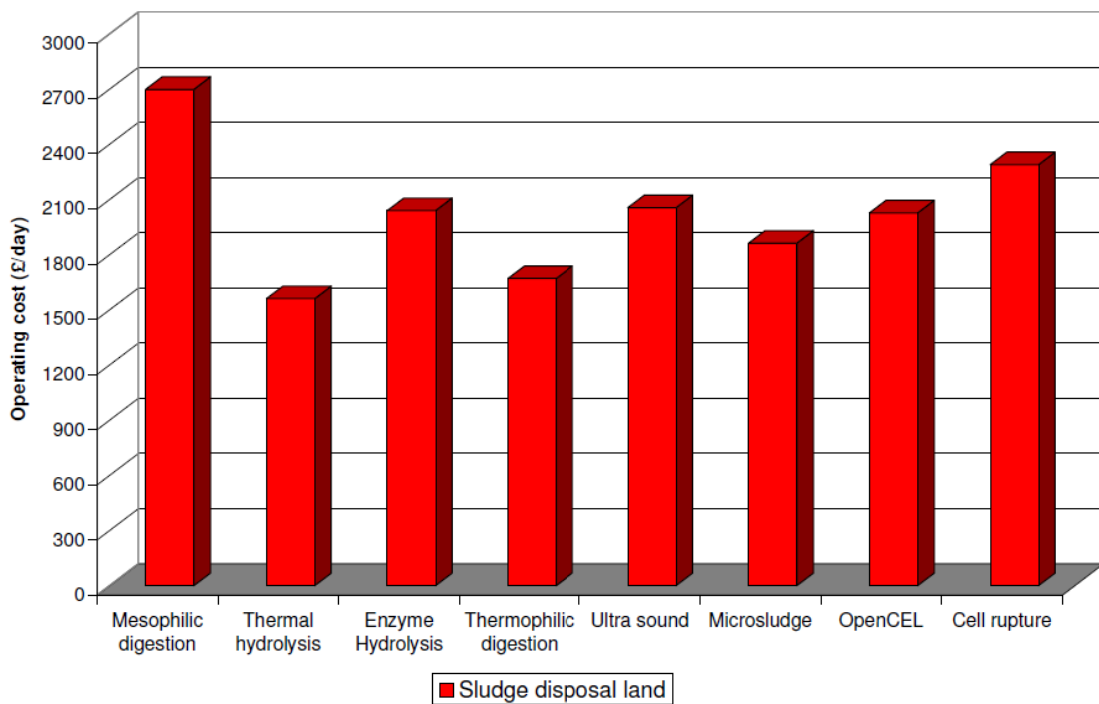


Fig. 6. 기술별 혐기소화 후 최종 슬러지 매립 처리비용 비교

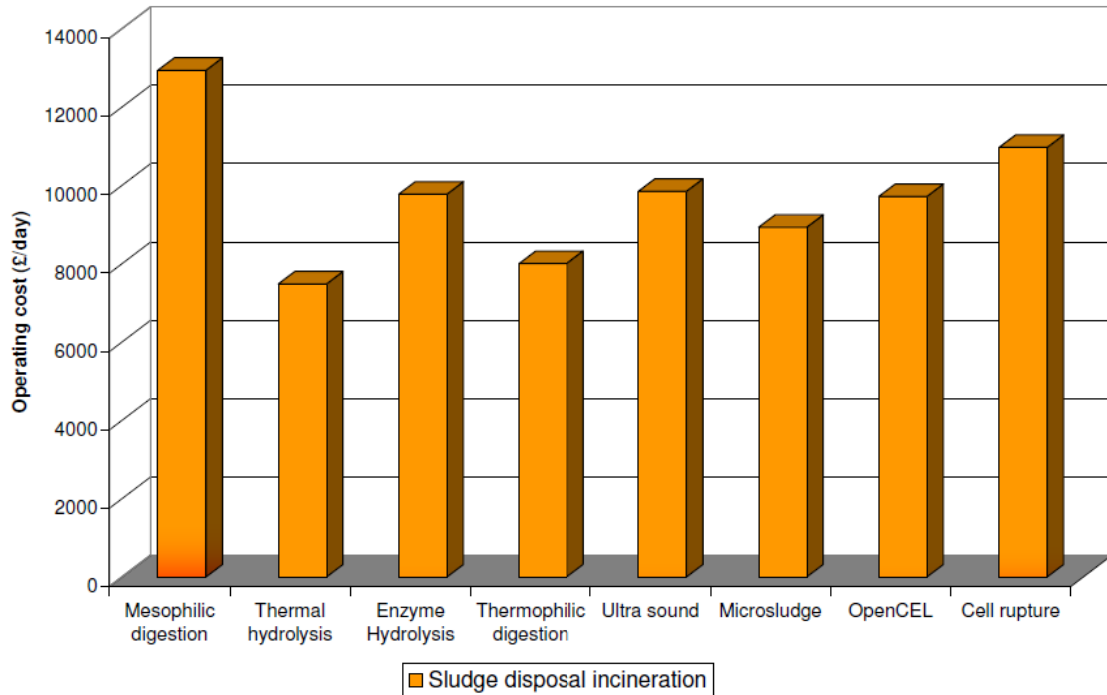


Fig. 7. 기술별 혐기소화 후 최종 슬러지 소각 처리비용 비교

⑧ 액체 처리 비용

액체 처리 비용은 소화조에서 발생한 암모니아 처리 비용이다. 전처리 기술을 이용하면 액체 처리 비용은 증가한다. 소화조의 암모니아 농도는 투입되는 dry solid, 질소, 휘발성 고형물의 전환율에 영향을 받는다. Thermal hydrolysis는 유입 슬러지의 dry solid가 11%로 함량이 가장 높고 휘발성 고형물 파괴도 가장 잘 되기 때문에 가장 높은 암모니아의 농도를 나타낸다(Fig. 8). 그러나 암모니아 부하량은 모든 전처리 공정이 유사하게 나타났다.

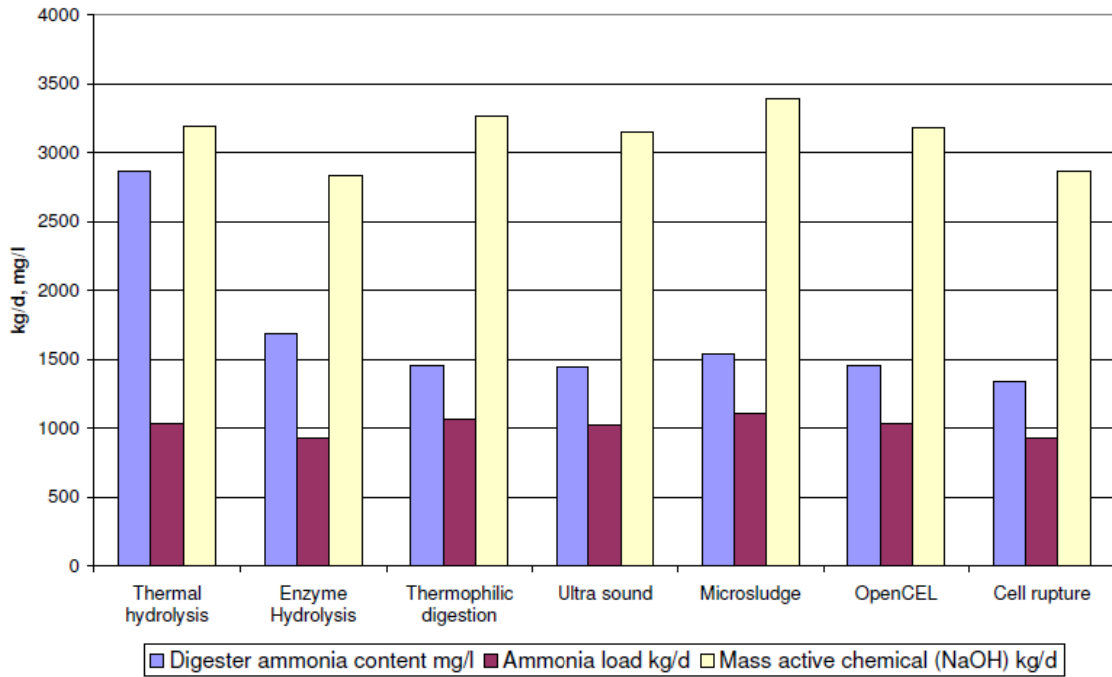


Fig. 8. 기술별 혐기소화조의 암모니아 농도와 부하량 그리고 알칼리도 유지를 위한 NaOH 사용량

⑨ 화학약품 사용 비용

Polymer 사용량은 기존의 실험결과를 통해서 소화슬러지의 휘발성 고형물 함량과 비례한다. 휘발성 고형물의 함량이 감소하면 polymer의 사용량도 감소한다. 화학약품 사용 비용은 Fig 9에서처럼 기존의 중온혐기소화와 전처리 시 큰 차이가 없다.

⑩ 기술별 경제성 정리

모든 전처리 기술의 경제성을 좌우하는 가장 큰 항목은 슬러지 처리이다. 처리할 슬러지의 부피를 감소시키는 것이 기술의 경제성을 향상시키는 가장 좋은 방법이다. Fig. 10을 보면 모든 전처리 기술이 기존의 중온혐기소화에 비해서 운전비 절감으로 전체 공정의 경제성 향상이 가능하다. 특히 thermal hydrolysis와 thermophilic digestion이 기존 중온혐기소화에 비해서 가장 큰 수익을 나타내었다.

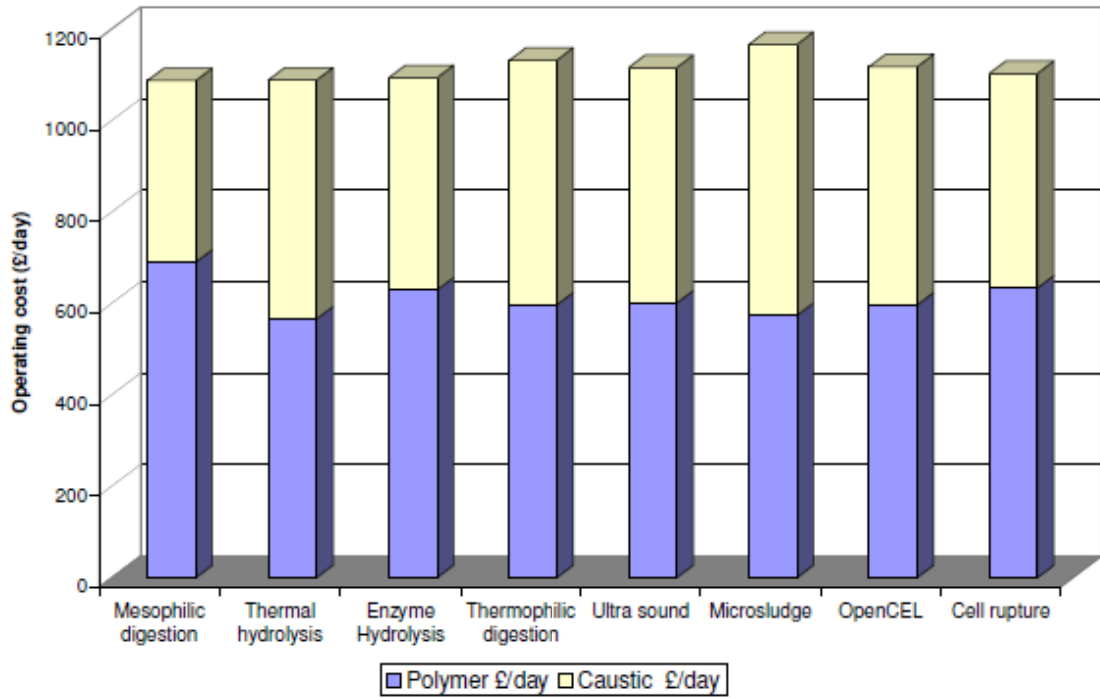


Fig. 9. 기술별 화학약품 사용 비용 비교

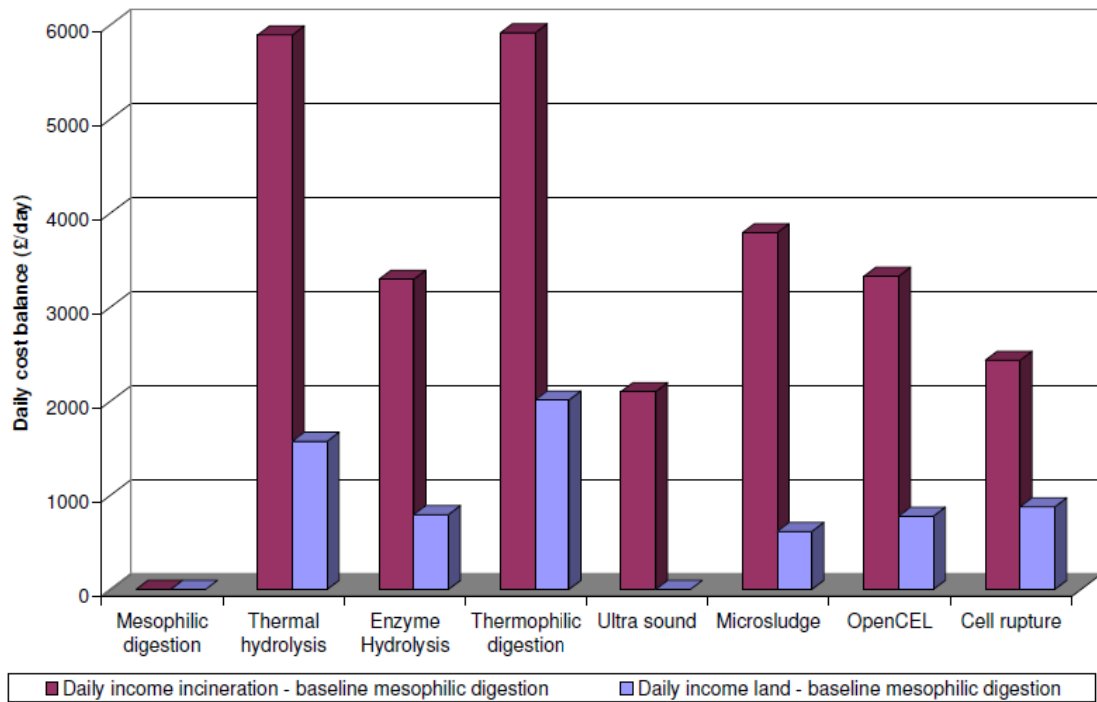


Fig. 10. 기술별 Cost balance

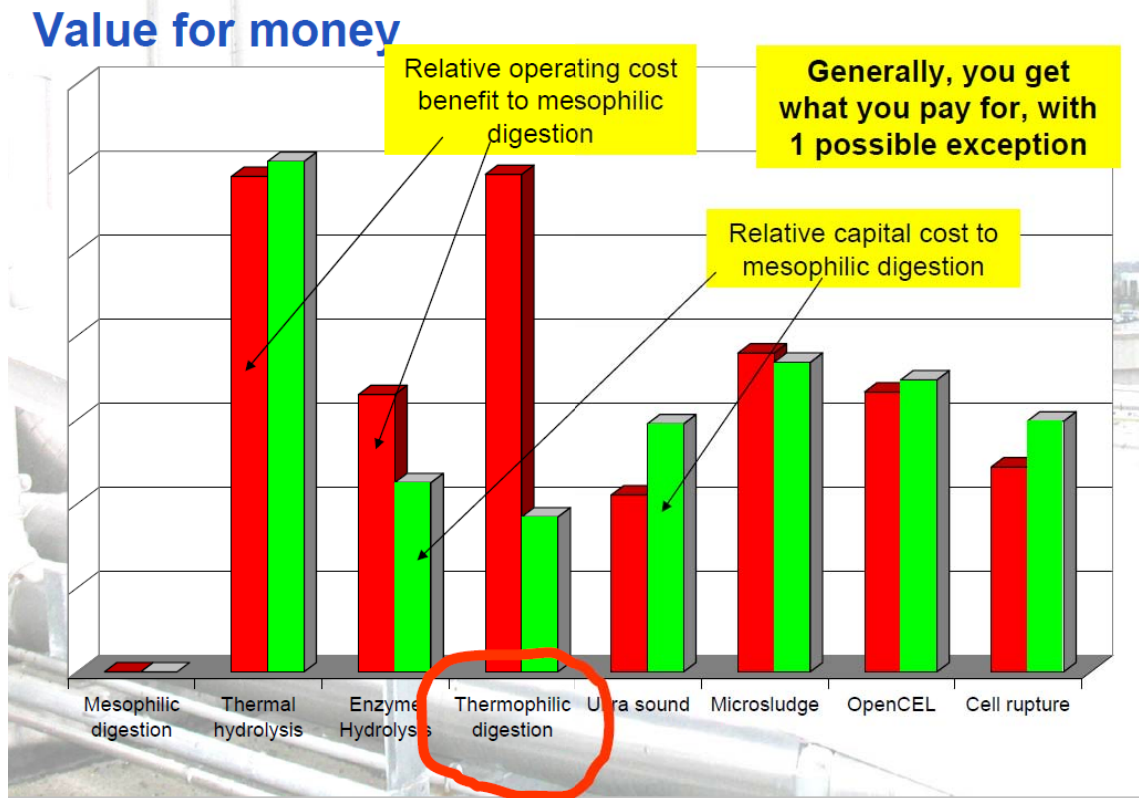


Fig. 11. 기술별 전체 건설비용과 운전비용 비교

지금까지 비교결과를 종합해보면 Fig. 11에서처럼 기존의 중온혐기소화와 비교해서 운전 비용 절감과 초기 건설투자비용을 비교하면 Thermophilic digestion이 가장 경제성이 높은 기술로 나타난다. 그러나 Thermophilic digestion이 전세계에서 아직 많이 운전이 되지 않고 있으며, 평가에 이용한 데이터가 vancouver 적용사례 한 곳의 결과로 이곳의 슬러지의 특징이 dry solid의 함량이 높다. 따라서 반복적인 실험과 적용사례를 바탕으로 신뢰할 만한 결과를 얻는 것이 중요하다.

3) 결론

- ① 상용화가 가능한 많은 수의 혐기소화 전처리 공정 중에서 7개의 전처리 기술을 선정하여 확인한 결과 모든 기술이 전통적인 중온혐기소화에 비해서 혐기소화 효율이 향상되었다.
- ② 각 전처리 기술은 열, 전기, 바이오가스 등을 이용하여 슬러지 세포 구조를 파괴하여 슬러지가 혐기소화 잘 되도록 한다.

- ③ 전처리 기술을 통한 휘발성 고형물의 파괴는 탈수능을 향상시켜 polymer의 사용량을 줄이고 탈수 cake의 dry solid 함량을 높인다.

- ④ 모든 전처리 기술은 전기생산량을 증가시키지만 전처리 기술의 전기 사용량도 꼭 확인이 필요하다. 증가하는 생산량보다 전기 사용량이 더 큰 경우도 있다.

- ⑤ 전처리 기술 투자의 결정적인 요인은 슬러지 처리이다. 따라서 소각기술과 같은 높은 처리비용의 기술을 이용하는 경우 매립으로 처리하는 곳보다 투자비용 회수기간이 훨씬 짧다.

제 7 장 참고문헌

- IEA Bioenergy Task37 (http://www.iea-biogas.net/_content/publications/member-country-reports.html)
- 미국 EPA AgStar Project (<http://www.epa.gov/agstar/projects/index.htm>)
- 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部 廃棄物対策課(2011)
- Wu, C.W., Huang, C., and Lee, D. J. 1998. Bound Water Content and Water Binding Strength on Sludge Flocs, *Wat. Res.* Vol. 32, No. 3, pp. 900-904
- Aarne Vesilind, P., and Cheng-Chao Hsu. 1997. Limits of sludge dewaterability, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 36, No. 11, pp. 87-91
- Vaxelaire J., P. Cezac. 2004. Moisture distribution in activated sludge: a review, *Water Research*, 38, pp. 2215-2230
- Neyens, E., and J. Baeyens. 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 98B, pp. 51 ~ 67 (2003)
- Jin, Bo., Britt-Marie Wilén, Paul Lant. 2004. Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 98, pp. 115 ~ 126
- 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. *Applied Microbiology and Biotechnology* 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 Management* (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. *Biochemical Engineering Journal* 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 and Bioenergy* 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 Society of Waste Management* 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.

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, Palo Alto, 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 Management* 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 3rd 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 Science and Technology.* 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. *Micro biol. 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. Werstraete. 2001. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Sci. Techno.* 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.

Jolly, M. and Gillard, J., THE ECONOMICS OF ADVANCED DIGESTION, 14th European Biosolids and Organic Resources Conference and Exhibition, Black & Veatch, UK

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 첨단기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 첨단기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.