최 종
연구보고서

유기물 쓰레기의 메탄발효에 의한 유리온실 난방시스템 개발

Development of a glasshouse heating system by methane fermentation of organic wastes

조선대학교

농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 "유기물 쓰레기의 메탄발효에 의한 유리온실 난방시스템 개발"에 관한 연구 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1999. 10. 26.

주관연구기관명 : 조선대학교

총괄연구책임자 : 김 시 욱

세부연구책임자 : 이 인 화

세부연구책임자 : 전 영 남

연 구 원 : 박 진 열

연 구 원 : 채 종 성

연 구 원 : 김 광 필

연 구 원 : 윤 미 라

연 구 보 조 원 : 김 중 곤

연 구 보 조 원 : 조 재 훈

연 구 보 조 원 : 김 희 곤

연 구 보 조 원 : 김 형 욱

요 약 문

Ⅰ. 제 목

유기물 쓰레기의 메탄발효에 의한 유리온실 난방시스템 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

농가의 유기성 폐기물을 이용한 메탄발효는 70년대 초부터 농촌의 대체연료 개발 측면에서 연구되었으나, 이때까지의 연구는 주로 메탄 생산에 관한 부분과 이를 농가연료로 사용할 수 있는지에 대한 탐색적인 연구가 대부분이었으며 이후 메탄생산량의 증가에 대한 연구로 전환되는 경향이다.

유류값의 상승에 따라 증가하는 하우스 난방 비용은 농가의 채산성을 악화시키고 있다. 대부분의 하우스농가에서 사용하는 난방원료는 경유이며 연소장치로 저효율의 경유연소기를 사용하고 있고, 연소 후 많은 열량을 지닌 배기가스를 대기중으로 방출하여 열효율 면에서도 매우 불리하다. 또한 경유에는 황 성분이 다량 포함되어 있어 연소 후 아황산 가스가 생성되기 때문에 배기가스를 하우스 내부로 투입하는 것이 불가능하다. 따라서 농가를 위한 값이 싸면서 공해가 없는 대체에너지를 개발하는 것이 시급한 실정이며 이에 대한 대안으로서 유기성 쓰레기를 메탄 발효하여 고품질의 깨끗한 메탄을 생산하고 이를 연료로 사용함으로써 난방연료의 비용을 줄이고 동시에 쓰레기문제도 해결하는 방법을 제시하고자 하였다.

유기성 쓰레기의 메탄화는 기술적으로 실용화 단계에 까지 개발되었고 원료인 유기성 쓰레기도 전국적으로 월 20,000톤의 막대한 양이 발생되고 있다. 전국의 가정, 식당, 그리고 일반농가 및 축산 농가에서 발생하는 음식물 쓰레기, 가축분뇨, 야채, 채소 등은 불결함과 심한 악취를 발생시키기 때문에 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 현재 국내에서는 유기물 쓰레기의 대부분을 매립으로 처리하고 있으나 매립지에서의 침출수로 인한 수질오염, 악취발생, 매립

지의 부족 등으로 더 이상 매립에 의존할 수 없는 상황에 도달했으며 유기물 쓰레기들은 함수율이 높은 관계로 소각효율을 감소시키기 때문에 소각도 어려운 실정이다. 따라서 이와 같은 문제점들을 모두 극복할 수 있는 방법으로 미생물에 의한 발효시스템을 이용하여 유기물 쓰레기의 에너지화 공정(메탄 생산)을 개발하고 발생된 가스를 연소시켜 유리온실의 난방에 이용할 수 있는 시스템 개발이 매우 절실하다.

메탄은 무색 무독하고 완전 연소 후 이산화탄소와 물만이 생성되는 청정에너지이다. 또한 메탄 연소시 다량의 에너지를 방출하며(12,000 Kcal/Kg), 일원자 탄소화합물이기 때문에 연소효율이 높아 불완전 연소가 거의 발생하지 않는 장점이 있다. 이러한 특징은 이 개발 공정이 청정 바이오 가스를 생산하므로 대체 에너지원 생산 공정이 될 수 있고 미처리 폐기물과 매연이 적으므로 청정 폐기물 처리 공정이 될 수 있다는 것을 의미하며 이러한 장점 때문에 입지 선정이 용이하다는 특징도 가지고 있다. 유기물 쓰레기는 혐기조 내에서 혐기성 미생물에 의하여 각종 유기산이나 알콜로 생성되며 이 물질들은 메탄 생성세균들에 의하여 다시 메탄으로 전환된다. 발생 가스중에는 메탄이 약 70%, 이산화탄소가 약 30% 정도 포함되어 있어 에너지로서 충분한 효용가치가 있으며 황화수소와 암모니아 가스는 각각 1% 미만이기 때문에 악취도 크게 문제가 되지 않는다. 앞에서 기술한 바와 같이 혐기성 발효공정은 에너지 생산공정(유입 폐기물 1톤당 100-150 KWhe)외에 환경친화적 폐기물처리 공정이기 때문에 장차 이 기술을 이용한 각종 공정의 개발이 빠른 속도로 진척될 것으로 예상된다.

본 과제에서는 3단계 메탄 발효화 기술을 이용하여 유기물 쓰레기로부터 고속으로 메탄을 생성하는 중형 발효조를 설치하고 생성된 메탄을 연소하는 고효율의 난방 시스템을 개발하고자 하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

(1) 제 1차년도 연구개발 내용 및 범위 :

유리온실 난방을 위한 혐기성 메탄 발효조의 설계, 제작 및 시험운전

1) 3단계 mini-pilot scale 메탄 발효조의 제작

- 반응기의 모델링
- 반응기의 설계
- 공정제어 설계
- 부산물 처리

2) 고효율 메탄 생성 균주를 이용한 최대 메탄가스 생산

- 3 단계 반응조를 이용한 고효율 메탄 생산
- 고효율 메탄 생산 균주 구입

3) 메탄 발효 가스성상 분석

4) 발효조 최적운전조건 산출

5) 경제성 분석

(2) 제 2차년도 연구개발 내용 및 범위 :

50평형 유리온실 난방시스템 구성

1) 50평형 유리온실 난방을 위한 메탄 발효조의 제작

2) 메탄 저장시스템 개발

3) 메탄연소를 위한 버너설계, 제작 및 시험가동

4) 난방시스템의 설계 및 제작

5) 경제성 분석

IV. 연구개발 결과 및 활용에 관한 건의

(1) 연구개발 결과

① 제 1차년도

- 연구초기에는 농산물 시장에서 다량 발생하고 있는 배추 및 야채쓰레기를 대상으로 발효를 시도하여 메탄을 생산하였으나 함수율이 97 %이상 되어 메탄 생산을 위한 기질로서 적합하지 않은 것으로 판단되어 그 후에는 학교 구내식당에서 다량 방출되는 음식물 쓰레기를 기질로 사용하였다.

- 음식물쓰레기의 평균 총 고형물(Total solid, TS) 함량은 17.5 %이었고, 휘발성 고형물(Volatile solid, VS)과의 비인 VS/TS는 91 %이었다. 화학적 산소요구량인 COD와 VS의 비인 COD/VS는 69 %이었다. 한편 음식물쓰레기의 평균 C, H, O, N 조성은 C-47.8 %, H-6.1 %, O-40.9 %, 그리고 N-5.2 %로 나타났다. 이 때의 C/N 비율은 9.2 로써 음식물 쓰레기가 메탄 생산에 매우 좋은 기질로 이용될 수 있는 것으로 판단되었다.
- 제 1차년도에서는 메탄을 고효율로 단시간에 대량 생산하며 반응기 주변에 악취가 발생하지 않고 발효 후 발생하는 폐액을 완벽히 처리할 수 있는 mini-pilot scale의 반응기를 고안, 설계, 제작하였다. 반응기는 3단계로 나누어 1단계 반혐기성 가수분해/산발효조(30 L), 2단계 혐기성 산발효조(45L), 그리고 3단계 메탄 발효조(300L)로 구분하였다.
- 1단계 반혐기성 가수분해/산발효조에서는 2일간의 체류시간 동안 전체 4,100 mg/l 의 휘발성 지방산(VFA)이 생성되었다. 운전 온도는 30 ℃, pH는 5.0-5.5 이었다. 이 과정에서 분해되지 않는 고형물들은 반응기 하단에 설치되어 있는 밸브를 통해서 쉽게 제거될 수 있도록 제작되었다.
- 2단계 혐기성 산발효조는 UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 형태의 반응기로 제작되었다. 체류시간은 2일이었고 *Clostridium butyricum*을 접종하였을 때 VFA가 6,100 mg/l까지 축적되었다. 이 때의 운전 온도는 35 ℃, pH는 5.0-5.5 이었다.
- 3단계 메탄 발효조도 UASB 타입이며 이 과정에서 VFA로부터 CH_4와 CO_2가 생성되었다. 메탄은 전체 가스 부피의 72 %를 차지했고, 메탄 수율은 0.45-0.50 m^3/KgVS 이었다. 이때의 체류시간은 12일 이었고 운전온도와 pH는 각각 41℃, 7.6-7.9 이었다.
- 3단계 과정을 거치면서 TCOD의 감소율은 95 %로 나타났으며, 최종 방류수에서의 전질소(total nitrogen)는 96 % 감소하였고, 전인(total phosphorus)은 10 mg/l 이하로 나타났다.

② 제 2차년도

- 제 2차년도에는 제 1차년도에서 획득한 결과를 기초로 Pilot-scale 의 발효조를 제작하였다. 음식물쓰레기는 2단의 톱니바퀴가 장착되어 있는 파쇄기에 의해 작은 입자로 분쇄된 후 스크류로 1단계 반혐기성 가수분해/산발효조로 주입되게 하였다. 이 발효조의 크기는 0.6 ㎥이었고 내부에는 모터를 이용하여 교반을 할 수 있게 하였고 콤푸레셔를 이용하여 공기를 주입하였다.
- 1차 발효액은 0.6 m3 크기의 2차 산발효조의 하단으로 유입되도록 하였다. 이차 발효조는 UASB 타입으로 제작되었으며 발효 후 액상의 발효액만을 메탄발효조로 주입하기 위하여 발효조 상단 중심부위에서 수직 하단 방향으로 발효조 길이의 1/2 위치까지 관을 연결하여 펌프로 이송되게 하였다.
- 3차 혐기성 메탄발효조는 1.5 m3 규모로 UASB 타입으로 제작하여 2차 발효액이 하단으로 유입되도록 하였다. 발효액의 상층 부분이 굳으면 메탄 생산이 저해되기 때문에 이를 방지하기 위하여 최고 표층액 수위에서 30 ㎝ 하단의 액이 순환될 수 있도록 관을 설치하고 펌프를 장착하였다.
- 3차 발효액중 고형물을 침전시키기 위하여 0.2 m3 규모의 원통형 침전조를 제작하였다. 유입구로부터 하단으로 90 ㎝ 길이까지 관을 연결하여 침전된 고형물이 흩어지는 것을 방지하도록 제작되었다.
- 침전조에서 배출된 폐수중에는 암모니아성 질소가 다량 포함되어 있기 때문에 이를 제거하기 위하여 0.2 ㎥의 호기조와 0.4 ㎥의 무산소조를 제작하여 서로 연결되도록 구성하였다.
- 용량이 1.5톤인 발효조로부터 $10\frac{m^3}{day}$ $(= 0.4\frac{m^3}{h})$로 발생되는 메탄가스를 저장하기 위해 메탄 저장탱크를 설계, 제작하였다. 저장탱크의 최대압이 7 kg/㎠이고 이 때 탱크의 최대 저장용량은 9.36 ㎥이다. 탱크에 저장된 가스는 governor에서 보일러 버너의 유입 압력인 $0.5\,kg/cm^2$로 조절되어 일정 유량으로 버너에 공급되도록 설계하였다.

- 상용되고 있는 가스용 보일러를 저렴한 가격으로 바이오 가스용으로 전환하기 위해 기존의 staging 저 NOx 버너의 형상 및 size를 설계 변경하여, 바이오 가스 연소시 발생되는 lifting과 blow-off현상을 제어하였다. 최대부하에서 CO, CO_2, NOx의 농도는 각각 611ppm, 6.8%, 1ppm이다.
- 메탄 발효조로부터 발생된 암모니아가 함유된 저 발열량의 바이오 가스를 정화장치 없이 저공해/고효율 연소시키기 위해 loud speaker에 의한 외부가진이 결합된 Rijke 맥동연소기를 설계/제작 하였다. 외부가진 증가에 따라 연소성이 우수하고 NOx의 농도가 저감됨을 알 수 있었다.
- 온실난방을 위한 난방 시스템의 구성을 위해 바이오 가스용으로 개발된 버너를 상용 온수/난방 겸용 보일러에 장착하여 성능시험을 수행하여 화염안정성 및 높은 열효율을 얻었다.
- 50평형 유리온실의 경우 하루 140-150kg의 음식물쓰레기를 처리할 수 있는 전체 3톤 규모의 메탄 발효조 시스템을 설치함으로써 하루 10 L의 경유를 대치할 수 있는 메탄가스를 생산할 수 있다. 이는 경유의 대체비용으로 월 183,000원을 절약할 수 있기 때문에 충분히 경제성이 있는 것으로 판단된다.

(2) 활용에 대한 건의

각종 형태의 유기물 쓰레기는 본 연구과제에서 설계, 제작한 3단계 메탄 발효시스템에 의해 고속으로 효율적인 처리가 가능한 것으로 판명되었다. 이 시스템은 아파트의 가정에서 배출되는 음식물 쓰레기를 자체 처리할 수 있으며, 또한 구청 혹은 소도시에서 수거한 음식물 쓰레기를 악취 발생이 거의 없이 처리할 수도 있다. 또한 하수 종말 처리장에서 다량 발생하고 있는 하수 슬럿지 및 분뇨 등도 고속으로 처리할 수 있을 것으로 기대된다. 한편 대규모 플랜트에서 생산한 메탄은 건물 난방과 전기발전에 이용할 수 있고, 액화 후 작은 용기에 담아 연료 가스로 시판할 수도 있다.

SUMMARY

I. Title

Development of a glasshouse heating system by methane fermentation of organic wastes

II. Objects and Significance

Since 1970's, methane fermentation techniques using organic wastes have been studied to develop a substitutive fuel for farming. These studies focused on the methane production and the possibility that methane could be used as a fuel. In recent years, however, the increase of the methane production was the main issue in this field.

By increasing the petroleum price, the farming profit decreased due to the high cost for glasshouse heating. Farmhouses used light-oil and low level combustion system. And the hot outlet gas was released directly to the air, energy efficiency was also very low. Because the light-oil contained high amount of sulfur, the outlet gas had sulfur dioxide and so it is impossible to input the hot gas into the glasshouse. After all it is necessary to develop a new substitutive energy which is cheap and clean. To solve this problem, the organic wastes were fermented to produce high quality methane, and this gas was used as a fuel for heating system. This system could reduce the heating price and digest the wastes.

Technically methane fermentation of organic wastes has been put to practical use and the organic materials(wastes) were generated as much as 20,000 ton per month in this country. The organic wastes could be easily putrefied and emitted unpleasant odor. Although most of the wastes were treated to landfill so far, this method could be no longer used because of water pollution and odor. One of the alternative methods was anaerobic fermentation which could produce methane and used as a fuel for heating system.

We reported here a modified three-phase system which is able to produce methane effectively from the easily biodegradable Korean food wastes. This system reduced efficiently the hydraulic retention time by increasing the rates of hydrolysis and acid production and produced large amount of methane than any conventional system did. And the high efficiency heating system was also developed to combust methane.

III. Content and Scope of the Project

(1) The primary year

Design, manufacture, and operation of anaerobic methane fermentation system

1) Manufacturing of mini-pilot scale methane fermentation system
 - Modelling of reactor
 - Design of reactor
 - Design of processing and controlling
 - By-product treatment
2) Maximum methane production using high efficiency methane-producing microorganisms
 - Maximum methane production from the three-phase fermentation system
 - Purchase of high efficiency methane-producing microorganisms
3) Analyses of fermented methane gas
4) Calculation of optimal operation conditions
5) Economical analyses of the project

(2) The secondary year

Composition of heating system for 50 pyung glasshouse

1) Manufacturing of methane fermentation system for heating of 50 pyung glasshouse
2) Development of methane reservoir system
3) Design, manufacture, and operation of burner for methane combus- tion
4) Design and manufacture of heating system
5) Economical analyses of the project

Ⅳ. Results and Recommendation

(1) Results

① The primary year

- In the beginning of this project, chinese cabbage and vegetable wastes were used as substrates for methane fermentation. However, they contained water at least 97%. This means that they were not good substrates as a carbon source. Due to this reason, food wastes were used as a substrate for methane fermentation.
- The average total solid(TS) content of food wastes was 17.5 %(wt), and the average VS/TS and COD/VS values were 91 and 69 %, respectively. The elemental compositions were as follows： C-47.8 %, H-6.1 %, O-40.9 %, and N-5.2 %. C/N ratio was 9.2. This means that Korean food wastes are good resources for methane fermentation.
- In the primary year, mini-pilot scale reactor system which produces large amount of methane in a short time and emits no odor were designed, and manufactured. This system could be divided into three stages：semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic (30 L), anaerobic acidogenic system (45 L), and anaerobic methanogenic system(300 L).

- The primary process was semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic system. Total 4,100 mg/l of volatile fatty acids (VFA) was produced at an HRT for 2 days. The operation temperature and pH were 30 ℃ and 5.0-5.5, respectively. The non-degraded materials could be easily removed through a hole at the bottom of the reactor.
- The secondary process was anaerobic acidogenic system equipped with UASB type fermentor. VFA production could be accumulated up to 6,100 mg/l by the addition of *Clostridium butyricum* to the process at an HRT of 2 days. The operation temperature and pH were 35 ℃ and 5.0-5.5, respectively.
- The tertiary methanogenic process produced CH4 and CO2 from VFA in an UASB reactor, in which methane was 72 % of the total gas volume and the methane yield was 0.45-0.50 m3/KgVS at an HRT of 12 days. The operation temperature and pH were 41℃ and 7.6-7.9, respectively.
- The three-phase process exhibited an unusual high TCOD reduction rate of 95 %. T-N decreased to 96% and less than 10 mg/l of T-P was detected in the final effluent.

② The secondary year

- Based on the results from the primary year, the pilot-scale reactor was manufactured. Food wastes were broken into the fragments by the crusher and applied to the semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic reactor by the screw belt. The size of the reactor was 0.6 m3 and the inner fluid was stirred by the impeller.
- The hydrolyzed and acid-containing solution was transferred to the bottom of secondary UASB type fermentor (0.6 m3). In order to apply liquid fraction into the methane reactor, pipe line was equipped from the central region of the top to the half region of the bottom of the reactor.

- The size of the methane reactor was 1.5 m3 and the acid effluent was transferred to the bottom of tertiary UASB type fermentor. Because methane production could be inhibited if the upper fermentation fraction was solidified, the solution was circulated by the pump.
- In order to precipitate solid wastes, cylindrical sedimentation tank (0.2 m3) was manufactured. To protect the shattering of the fragments, 90 cm pipe line was installed from the inlet to the bottom.
- In order to remove NH4-N in the final effluent, oxic (0.2 m3) and anoxic (0.4 m3) chambers were manufactured and connected.
- Methane reservoir tank was designed and manufactured to store the methane gas produced from the methane fermentation reactor (1.5 m3)as amount of 10 m3 a day. The maximum capacity is 9.36 m3 at 7 kg/cm2 which is a maximum pressure set up for safety. The pressure of gas discharging a reservoir tank is controlled as burner input pressure, $0.5 kg/cm^2$, by governor, and the gas flow rate inflowing to burner is also controlled with constant amount selected.
- To convert commercial gas boiler into biogas boiler with cheap price, the staging low NOx burner used for commercial gas was retrofitted for burner shape and size. Therefore, we could control the phenomena of lifting and blow-off which is not good for combustion. At the maximum thermal load, the concentrations of CO, CO2, NOx were 611ppm, 6.8%, 1ppm, respectively.
- The biogas produced from methane fermentation reactor contained ammonia with lower calorific value than commercial gases. Therefore, we have designed and made Rijke pulse combustor combined external oscillation by loud speaker, to burn out with low emission and high combustion efficiency without purification equipments. It is possible for this combustor to get the good combustion and low NOx emission with increasing external oscillations.

- A burner, retrofitted for the burning biogas, was set in water heating/heat combined boiler to design the heating system of green house. The performance test showed that flame stability and combustion are good.
- To digest 140-150 kg food wastes, 3 m3 scale methane fermentation system was required. This system produced methane which can be used for heating of 50-pyung glass house. Using this system, 183,000 won can be saved per month

(2) Recommendation

It was revealed that several kind of organic wastes could be digested effectively and rapidly by the three-phase methane fermentation system designed in this project. This system can be applied to the digestion of food wastes generated from the apartment in itself. And it was also applied to the treatment of municipal solid wastes collected from the district. Wastewater sludges and night soil can be digested.

Methane generated from the large scale plants can be used for the building heating, electric generation, and also be sold in a small aluminum container after liquidization.

CONTENTS

Ⅰ. Introduction

1. Necessity of research and development
2. Object and content of research and development
3. Present status of Korean food wastes
4. Anaerobic digestion process of organic wastes

Ⅱ. Design, manufacture, and operation of anaerobic methane fermentation system for the heating of glasshouse

1. Manufacture of mini-pilot scale methane fermentation system
2. Materials
3. Methods
4. Results and discussion

Ⅲ. Design, manufacture, and operation of the heating system for 50 pyung-size glass house

1. Manufacture of the methane fermentation system for 50 pyung-size glass house
2. Design and manufacture of the methane reservoir system
3. Design, manufacture, and operation of the burner for methane combustion

Ⅳ. Conclusion

References

목 차

제 1 장 서 론 18

제 1 절 연구개발의 필요성 18

제 2 절 연구개발의 목표 및 내용 20

제 3 절 우리나라 음식물 쓰레기의 현황 26

제 4 절 유기물쓰레기의 혐기성 소화 공정 26

제 2 장 유리온실 난방을 위한 혐기성 메탄 발효조의 설계, 제작 및 시험운전 31

제 1 절 Mini-pilot scale 발효공정의 설계 및 제작 31

제 2 절 실험 재료 39

1. 실험 균주 39
2. 음식물 쓰레기의 전처리 공정 40

제 3 절 실험 방법 40

1. 음식물쓰레기의 물리·화학적 변화 40
2. 발효액의 Volatile Fatty Acid (VFA) 분석 41
3. 회분배양을 통한 2차 발효액의 메탄발효능 측정 41
4. 온도의 변화에 따른 메탄 생성량의 측정 42
5. 3차 메탄 발효조내에서 발생되는 가스성상 분석 42
6. 3차 메탄 발효조의 유출액 변화 46
7. 잔여 유기물과 질소·인 화합물의 제거 46

제 4 절 실험결과 및 고찰 46
1. 음식물 쓰레기의 물리·화학적 조성 46
2. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조내 발효액의 물리·화학적 조성 48
3. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 미생물의 반응에 따른 pH 변화 53
4. 2차 혐기성 산발효조에 주입한 균주의 적응과 2차 발효액의 물리·화학적 조성 비교 53
5. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조와 2차 혐기성 산 발효조에서 생성된 산의 성분과 정량 60
6. 온도에 따른 혐기성 발효병과 3차 메탄 발효조에서 생성된 메탄량의 비교 62
7. 3차 발효조 유출수의 물리·화학적 변화 65
8. 미생물막 여재조에서 3차 발효조 유출수내의 잔여 유기물과 질소 화합물의 제거 65

제 3 장 50평형 유리온실 난방 시스템 구성 71

제 1 절 50평형 유리온실 난방을 위한 메탄 발효조의 제작 71
1. 50평형 유리온실 난방을 위한 전체 메탄 발효조의 구성 71
2. 일차 반혐기성 가수분해/산발효조의 구성과 제작 71
3. 이차 혐기성 산발효조의 구성과 제작 75
4. 삼차 혐기성 메탄발효조의 구성과 제작 75
5. 침전조의 구성과 제작 78
6. 질소제거용 호기조/무산소조의 구성과 제작 78
7. 실험방법 78
8. 실험결과 83

제 2 절 메탄 저장탱크 설계 및 제작 87

제 3 절 메탄 연소를 위한 버너설계, 제작 및 시험 운전 90
1. 연소 배기가스 및 온도 측정라인 구성 90
2. 난방 보일러 시스템 92
3. Rijke 맥동 연소기 개발 98
제 4 절 경제성 분석 103

제 4 장 결 론 105
1. Mini-pilot scale 3단계 메탄 발효공정 105
2. Pilot scale 3단계 메탄 발효공정 106
3. 가스 저장탱크와 난방 시스템의 설계제작 107

참고문헌 108

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 필요성

농촌 폐기물을 이용한 메탄발효는 70년대 초부터 농촌의 대체연료개발 측면에서 연구되었으나, 이때까지의 연구는 주로 메탄 생산에 관한 부분과 이를 농가연료로 사용할 수 있는지에 대한 탐색적인 연구가 대부분이었으며 이후 메탄 생산량의 증가에 대한 연구로 전환되는 경향이다. 여기에는 축산농가의 가축분뇨 처리측면에서도 연구가 진행되어 왔다. 지금까지 연구된 결과를 살펴보면 혐기성 메탄발효는 주로 폐기물 처리측면의 메탄생산에 관한 연구가 대부분이며 생산된 메탄을 효율적으로 이용하는 부분에 대한 연구는 매우 미약하다.

유류값의 상승에 따라 증가하는 하우스 난방 비용은 농가의 채산성을 악화시키고 있다. 대부분의 하우스농가에서 사용하는 난방원료는 경유이며 연소장치로 저효율의 경유 연소기를 사용하고 연소 후 많은 열량을 지닌 배기가스를 대기 중으로 방출하여 열 효율 면에서도 매우 불리하다. 또한 경유에는 황 성분이 포함되어 있어 연소 후 아황산 가스가 생성되기 때문에 배기가스를 하우스 내부로 투입하는 것이 불가능하다. 따라서 농가를 위한 값싸고 무공해의 대체에너지를 개발하는 것이 시급한 실정이며 이에 대한 대안으로서 유기성쓰레기를 메탄 발효하여 고품질의 깨끗한 메탄을 생산하고 이를 연료로 사용함으로써 난방연료의 비용을 줄이고 동시에 쓰레기문제도 해결하는 방법을 제시하고자 한다. 생성된 메탄을 흡착장치에 의하여 정제한 후 연소하고 이를 하우스 내로 직접 분사하면 연소열을 100% 이용할 수 있을 뿐 아니라 생성된 물은 공기중의 습도를 증가시켜 주는 효과를 준다. 또한 생성된 이산화탄소는 하우스 내에서 작물의 광합성 작용을 활발하게 하여 작물의 성장속도를 최고 30%까지 증가시켜 줄 수 있다.

유기성 쓰레기의 메탄화는 기술적으로 실용화 단계에까지 개발되었고 원료인 유기성 쓰레기도 전국적으로 월 20,000톤의 막대한 양이 발생되고 있다. 전국의 가정, 식당, 그리고 일반농가 및 축산 농가에서 발생하는 음식 쓰레기, 가축분뇨, 야채, 채소 등은 불결함과 심한 악취를 발생시키기 때문에 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 현재 국내에서는 유기물 쓰레기의 대부분을 매립으로 처리하고 있으나 매립지에서의 침출수로 인한 수질오염, 악취발생, 매립지의 부족 등으로 더 이상 매립에 의존할 수 없는 상황에 도달했으며 유기물 쓰레기들은 함수율이 높은 관계로 소각효율을 감소시키기 때문에 소각도 어려운 실정이다. 이러한 문제점을 해결하면서 동시에 유기물 쓰레기를 자원화하기 위해서 이들을 비료화 또는 사료화 하려는 연구가 계속 시도되어 왔다. 그러나 단순한 사료화는 우리의 음식물 구성성분상 영양공급원의 불균형을 초래할 수 있고 비료화의 경우 톱밥과 같은 수분조절제의 계속적인 공급에도 문제가 있으며, 잔여 수분에 의한 부패 때문에 장기보관이 어렵고 또한 시장성에도 한계를 나타낼 수 있다. 따라서 이와 같은 문제점들을 모두 극복할 수 있는 방법으로 미생물에 의한 발효시스템을 이용하여 유기물 쓰레기의 에너지화 공정(메탄 생산)을 개발하고 발생된 가스를 연소시켜 유리온실의 난방에 이용할 수 있는 시스템 개발이 매우 절실하다.

메탄은 무색 무독하고 완전 연소 후 이산화탄소와 물만이 생성되는 청정에너지이다. 또한 메탄 연소시 다량의 에너지를 방출하며(12,000 Kcal/Kg), 일원자 탄소화합물이기 때문에 연소효율이 높아 불완전 연소가 거의 발생하지 않는 장점이 있다. 이러한 특징은 이 개발 공정이 청정 바이오 가스를 생산하므로 대체 에너지원 생산 공정이 될 수 있고 미처리 폐기물과 매연이 적으므로 청정 폐기물 처리공정이 될 수 있다는 것을 의미하며 이러한 장점 때문에 입지 선정이 용이하다는 특징도 가지고 있다. 유기물 쓰레기는 혐기조 내에서 혐기성 미

생물에 의하여 각종 유기산이나 알콜로 생성되며 이 물질들은 메탄 생성세균들에 의하여 다시 메탄으로 전환된다. 발생 가스 중에는 메탄이 약 70%, 이산화탄소가 약 30% 정도 포함되어 있어 에너지로서 충분한 효용가치가 있으며 황화수소와 암모니아 가스는 각각 1% 미만이기 때문에 악취도 크게 문제가 되지 않는다. 앞에서 기술한 바와 같이 혐기성 발효공정은 에너지 생산공정(유입 폐기물 1톤당 100-150 KWhe)외에 환경친화적 폐기물처리 공정이기 때문에 장차 이 기술을 이용한 각종 공정의 개발이 빠른 속도로 진척될 것으로 예상된다.

본 과제에서는 메탄발효화 기술을 이용하여 유기성쓰레기로부터 메탄을 생성하는 중형 발효조를 각 하우스단지에 설치하고 생성된 메탄을 연소하는 고효율의 난방 시스템를 개발하고자한다.

제 2 절 연구개발의 목표 및 내용

1. 유리온실 난방을 위한 혐기성 메탄 발효조의 설계, 제작 및 시험운전

(1) Mini pilot scale 메탄 발효조의 제작

① 반응기의 모델링

가) 실험실 규모에서 mini pilot 규모로 반응기 크기를 확장하는데 필요한 모델식을 산출하기 위하여 반응조 내의 물질에 대한 물리적인자 (밀도, 점도, 온도, 압력)등을 산출한다.

나) 반응기내의 기질의 혼합은 생산 효율에 직접적인 인자로 작용하므로 1차 반응기의 경우 impeller의 속도와 전단 응력의 극대화가 이루어져야 하고 2차와 3차 반응기의 경우 반응물이 공기와 접촉되지 않도록 완벽한 밀폐가 이루어져야 한다.

② 발효조 반응기의 설계

가) 메탄 생성목표량을 기준으로 한 물질수지, 에너지 수지 및 발효공정의 구성과 각 단계별 반응기의 체적과 형태에 대한 process flow diagram을 작성한다.

나) 반응기의 제원과 각 단계별 생성물질의 이송, 온도 제어, pH 제어, 생성 메탄량 측정, 밸브 시스템 등을 고려한 공정설계(P&ID)가 이루어져야 한다.

다) 작성된 P&ID를 기초로 한 상세 설계도를 작성하고 각 시스템의 재질 선정이 고려되어야 한다.

③ 공정제어 설계

본 장치는 연속공정과 자동운전을 목표로 하며 이를 위한 기초자료의 획득을 위하여 연속 투입장치의 설계, 온도, pH, 이산화탄소, 산소농도의 자동제어를 위한 제어시스템을 구성하여 mini pilot plant에 적용한다.

④ 부산물 처리

메탄발효 후 남게 되는 고·액 부산물은 침전조로 보내 콜로이드성 유기물을 침전시키고 이들을 모아 탈수시킨다. 발생된 액체는 폭기조에서 활성슬러지를 이용하여 잔여 유기물을 분해한 후 방류한다. 고형부분 가운데 일부는 1차 공정으로 재투입되어 다시 메탄발효 시키거나 또는 재부숙 시킨 후 양질의 유기질 비료로 이용할 수 있다.

2) 고효율 메탄생성 균주를 이용한 최대 메탄가스 생산

유기물 쓰레기를 단순하게 혐기성 발효 시켰을 때에는 분해 속도가 늦기 때문에 쓰레기 제거 효율이 낮아 실용성이 없다. 이를 극복하기 위하여 본 과제는 3단계 발효 공정을 적용시키고자 한다. 1차 공정에서는 유기물 쓰레기 중 53.1%를 차지하는 채소류 (주로 셀룰로오스로 구성)를 호기적으로 매우 빨리

분해할 수 있는 *Cellulomonas*나 *Flavobacterium*을 이용하여 이당류 또는 단당류로 분해하고, 2차 공정에서는 *Clostridium*을 이용하여 이를 다시 아세트산, 뷰티르산 또는 에탄올로 변환시키며, 3차 공정에서 메탄생성세균을 이용하여 산 또는 알코올을 메탄으로 환원시키고자 한다. 기존의 단순한 산 생산공정에서는 최소 5일 이상 발효시간이 소요되고 메탄발효조에서는 15일 이상이 필요하지만 3단계 공정에서는 훨씬 짧은 체류시간이 소요되기 때문에 발효속도를 극대화 할 수 있고 따라서 쓰레기를 효율적으로 제거할 수 있다. 한편 기존의 공정은 발효미생물을 주로 하수에서 얻은 활성슬러지들을 이용하는 방법을 사용하였으나 본 공정에서는 각 단계별로 고속 발효를 일으킬 수 있는 미생물들을 사용하기 때문에 발효속도를 더욱 빨리 할 수 있는 강점이 있다. 특히 메탄발효균주를 비롯한 고효율 발효미생물에 대해서는 이미 많은 연구가 행하여져 있기 때문에 외국 또는 국내의 여러 기관으로부터 미생물 균주를 구입하여 사용할 수 있다.

3) 메탄발효 가스성상 분석

① 발효조에서 생성되는 가스상 물질 분석은 이온불꽃 검출기와 열전도도 검출기가 장착된 가스 크로마토그라피를 이용한다. 분석대상 가스는 메탄, 이산화탄소, 질소 화합물, 황 화합물 등이다.

② Mini pilot plant에서 생성되는 메탄가스의 비율을 연속적으로 모니터링하기 위하여 메탄 가스분석기를 발효조의 출구에 장착한다.

③ 발효온도와 기질의 종류에 따른 생성가스의 성분을 분석하여 투입되는 폐기물의 종류에 따른 메탄생성가스의 예측이 가능하도록 한다.

④ 기존의 공정에서 생산된 가스는 주로 메탄 70%와 CO_2가 약 30% 정도 발생하지만, 본 공정에서는 발효조에 H_2를 공급하여 CO_2를 CH_4로 환원시킬 수 있는

메탄 발효균주를 이용함으로써 CO_2의 발생을 최소화하고 CH_4의 생산을 최대화하고자 한다

4) 발효조 최적운전조건 산출

각 단계에서 생성물이 생산되는 속도를 비교하여 연속적으로 반응이 일어날 수 있도록 최적운전조건을 산출한다. 특히 온도, pH, 교반속도, 용존산소량, 단계별 희석률 등을 고려하여 최종적으로 짧은 시간동안에 최대의 메탄이 생성되는 조건을 산출한다.

(2) 50평형 유리온실 난방시스템 구성 및 연소가스 재순환 시스템 개발

1) 50평형 유리온실 난방을 위한 메탄발효조의 제작

Mini pilot scale fermentor에서 확보한 최적운전조건을 바탕으로 50평형 유리온실의 난방을 위한 Large scale의 메탄 발효조를 제작한다. 전체 모식도는 Fig. 1-1과 같다.

2) 메탄 저장시스템 개발

① 발효조로부터 발생된 가스를 보일러 버너에서 연소시키기 위해서는 일정한 압력, 온도 및 유량이 유지되어져야 한다. 이를 위해 연속공급이 가능한 메탄저장 시스템을 구성한다.

② 메탄 저장시스템은 가스저장을 위해 gas holder, 일정압력으로 저장하기 위해 compressor, 일정압으로 버너에 공급하기 위해 governer등을 이용하여 최적의 시스템을 구성한다.

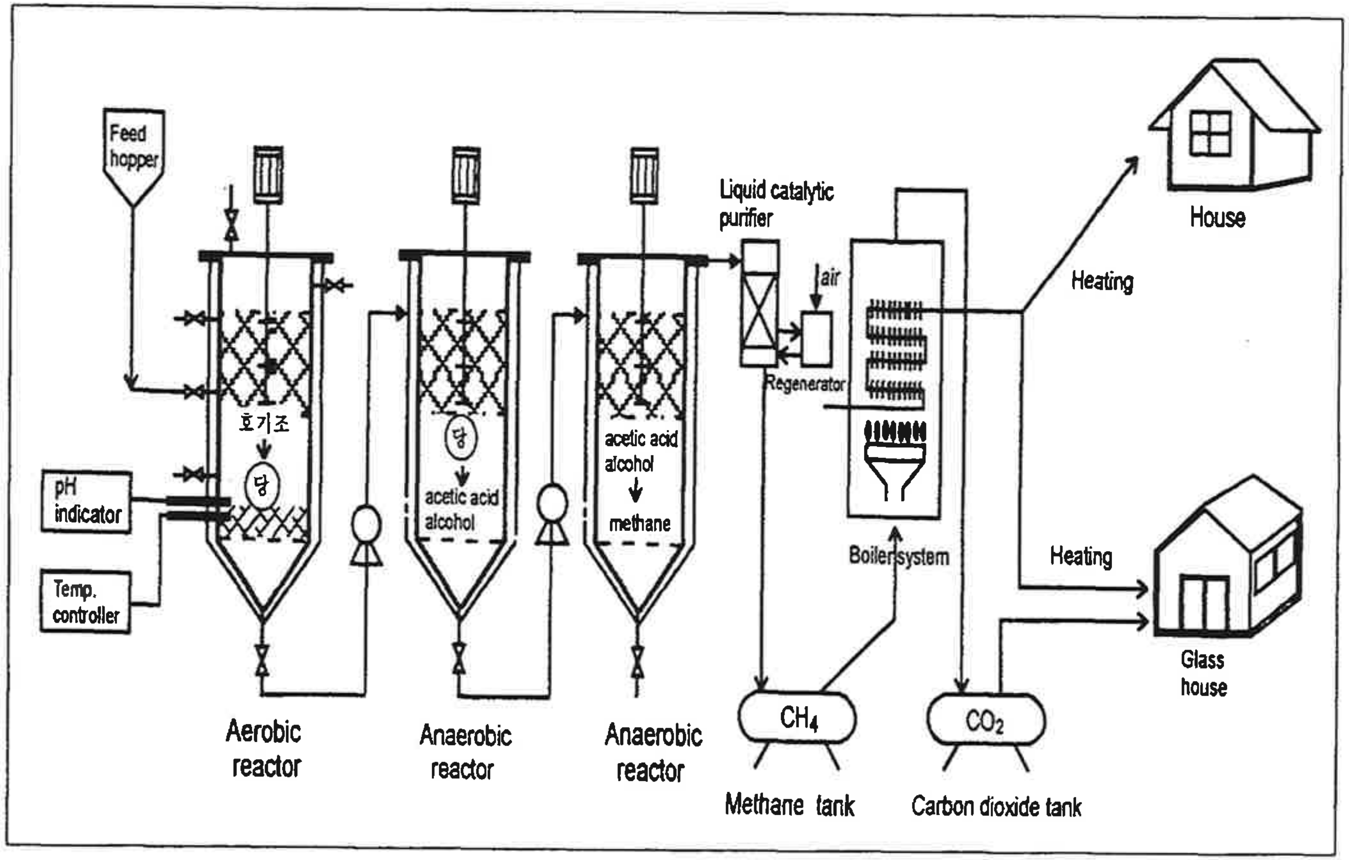


Fig. 1-1. Schematic diagram of methane fermentation system and heating system of glasshouse

3) 메탄연소를 위한 버너설계, 제작 및 시험가동

반응조로부터 발생된 가스는 메탄 70%, 이산화탄소가 30%로 기존의 연료에 비해 발열량이 낮다. 낮은 발열량으로 인해 기존의 가스버너에서는 취염(blow-off)의 문제가 있고 연소가 가능하여도 연소효율이 저하되어 열 교환 및 대기오염의 문제가 있다. 따라서 저발열량의 가스에도 고효율 연소가 가능한 축열식 가스버너의 개발이 필요하다. 축열식 가스버너의 개발을 위해 proto-type의 버너를 설계하여 제작한 후 연소효율 및 대기오염물을 측정/시험가동하여 최적의 버너를 제작한다.

4) 난방시스템의 설계 및 제작

기존의 50,000 Kcal/h용량의 보일러를 구입하여 저열량에도 열효율이 우수한 열교환 시스템을 설계 변경하여 시스템을 구축하고, 본 연구에서 개발한 축열식 가스버너를 장착하여 최적의 보일러 난방시스템을 갖춘다.

5) 경제성 분석

제 3 절 우리나라 음식물 쓰레기의 현황

우리나라에서 발생하는 도시폐기물(MSW)중 부패하기 쉬운 음식물 쓰레기의 배출량과 구성비를 보면, 1994년에는 18,055 ton/day로 도시 폐기물의 31%로 조사되었고, 정부의 음식물쓰레기 감량화 정책으로 인하여 1997년에는 13,119ton/day로서 27.3%를 나타냈다[1].

우리 나라 음식물 쓰레기는 수분함량이 75 85%로 높고 수거 운반시 심한 악취를 유발한다[2]. 이와 같은 부패성 음식물 쓰레기는 매년 그 양이 감소하고 있으나 1996년도의 경우 음식물 쓰레기의 92.8%를 매립 처리하였고 2.6%는 소각처리하였으며, 4.6%만이 재활용(퇴비화, 사료화, 에너지화)되어 음식물 쓰레기의 재활용은 아직 미미한 실정이다. 더욱이 음식물 쓰레기를 매립 처분할 경우 높은 함수율 때문에 심한 악취 및 침출수의 발생과 유기물 부하 상승으로 인하여 지하수와 하천에 2차 오염을 유발시키고 최근에는 지역이기주의로 인하여 새로운 매립지 확보마저 어렵다. 음식물 쓰레기를 소각처리 할 경우 음식물 쓰레기 자체의 높은 수분함량 때문에 발열량이 낮아 소각처리도 부적절하다.

음식물 쓰레기의 재활용 현황을 보면 1997년에 746ton/day이 가축의 사료로 재활용되었고, 514ton/day이 퇴비로 재활용되는 등 단순 재활용만이 주가 되고 있고, 이러한 재활용은 많은 문제점을 안고 있다.

제 4 절 유기물쓰레기의 혐기성 소화 공정

유기물 쓰레기를 이용한 에너지화는 우리 나라의 경우 1970년대에 인축 분뇨나 농촌 폐기물을 이용한 메탄화가 연구·개발되기 시작하였고[3-5] 최근에는 산업화, 도시화가 이루어짐에 따라 다량의 고농도 유기물이 발생하면서 유기성 폐기물의 혐기성 소화에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 즉 유기성 폐기물을

이용한 메탄 자원에 대한 연구가 활발히 진행되었고6,7) 1996 97년도에는 경기도 안양시와 의왕시에 유기성 폐기물 특히 음식물 쓰레기를 이용한 메탄 생성 공정이 시범적으로 운영되었다. 반면 외국의 경우는 1980년대 후반부터 이미 혐기성 메탄발효에 의한 유기물 쓰레기의 감축이 실용화되었다(Table 1-1)8).

Table 1-1. Example of commercial anaerobic digestion processes for municipal organic wastes

지역명	국 가	대상폐기물	공정명	소화온도	전처리의 특징	용량 (톤/년)	준공년도
Amiens	프랑스	MSW	Varlorga	중온	Drum	55000	1988
Vaasa	핀랜드	SS-MSW와 하수슬럿지	Wabio (Avecon)	중온(38℃)	Drum	40000	1990
Vegger	덴마크	SS-MSW와 축산분뇨	Jysk biogas	고온	습식분리	15000	1991
Rumlang	스위스	SS-MSW와 정원쓰레기	Kompogas	고온	수선별	5000	1992
Salzburg	오스트리아	SS-MSW*	Dranco	고온(55℃)	Drum screen	20000	1993
Baden-Baden	독 일	SS-MSW	BTA	중온	미분쇄	5000	1993
Leiden	네델란드	MSW와 SS-MSW	Paques	중온	-(미확인)	100000	1996

이와 같은 유기물 쓰레기에 메탄 자원화를 위하여 자국에서 발생하는 유기성 폐기물의 물리·화학적 특성, 전처리 유무, 최종처리 목표 등에 따라 다양한 형태의 소화 반응조가 개발되어 왔다9-11). 이러한 혐기성소화 처리공정은 다음과 같다12).

① Dry Continuous Digestion(건식 연속혐기성 소화)

고형물 함량 20 40%인 상태의 폐기물을 연속적으로 처리하는 공정으로 완전혼합형(Completely-Mixed System)과 관흐름형(Plug-Flow System)의 형태로 구분할 수 있다.

② Dry Batch Digestion(건식 회분식 소화)

이는 Accelerated Landfill 개념으로 반응기에 원료폐기물을 충진한 다음 이미 소화가 거의 종료된 반응기에서 소화액(미생물 함유)을 접종한 다음 밀폐시켜 자연 분해되도록 한 시스템이다.

③ Wet Continuous Digestion (습식 연속혐기성 소화)

본 공정은 유기성 도시폐기물이 고형물 함량 약 10%인 슬러지 상태로 희석되어 재래식의 완전혼합 반응기에서 연속적으로 혐기성 소화처리되는 것으로 일반적인 하수슬러지나 축산슬러리의 발효방식과 비슷하다.

본 공정을 적용할 경우에는 유리, 자갈 등과 같은 무기물질이 소화조 바닥에 축적되지 않도록 전처리 단계에서 완전 제거시키는 노력이 필요하다. 도시폐기물만을 적용하여 소화시킬 경우 희석수의 다량 사용으로 인한 전체적인 부피를 줄이기 위해 소화 잔사 탈수액을 재순환하여 고형물 농도를 조절하는 희석수로 사용하기도 한다. 최근에는 도시폐기물에 하수 슬러지나 축산분뇨 등과 같은 고형물 함량이 낮은 폐기물을 섞어서 발효시키는 Co-digestion 방식이 특히 덴마크 등에서 많이 시도되고 있다.

④ Multi-Stage Wet Digestion(다단 습식소화)

본 공정은 반응시스템을 2단계 이상으로 구분하여 가수분해, 산생성, 메탄생성이 각각 분리된 반응조에서 단계적으로 수행되는 시스템이다.

한편 메탄생성의 효율과 유기물 쓰레기의 처리속도를 높이기 위하여 공정개발과는 별도로 미생물학적 접근도 이루어졌다[13,14]. 즉, 유기물 쓰레기의 처리에 사용되는 메탄 발효의 효율은 궁극적으로는 미생물에 의해 좌우되는데, 다당류를 비롯한 당류, 단백질, 지방 등 모든 유기물이 포함된 폐수가 메탄 발효의 기질로서 이용될 수 있다. 메탄 생산균은 acetate, methanol, formate, methylamines, 일산화탄소, 그리고 수소와 이산화탄소만을 기질로 이용할 수 있기 때문에 상기한 유기물이 메탄으로 발효될 때까지는 최소한 3종 이상의 미생물군이 다음과 같이 작용한다(Fig. 1-2)[15].

그러나 메탄생산에 관여하는 위 3종류의 미생물 중에서 메탄 생성 세균의 생장속도가 가장 낮기 때문에 발효공정의 체류시간(HRT)이 10일 이상으로 길고 체류시간을 줄이기 위해 유기물 공급량이 과다해지면, 유기산의 농도가 증가하고 pH가 내려가면서 메탄 발생량이 급격히 줄어 유기물의 제거 효율도 떨어진다[16]. 이에 따라 유기성 폐기물 처리 속도의 향상과 메탄 생성의 효율을 높이기 위한 연구가 꾸준히 진행되어왔다. 예를 들어 유기산 생산 세균을 고정화하여 1차산 반응조내의 유효균체수를 높힘으로써 음식물의 발효속도와 메탄생성 효율의 극대화하거나 특정 유기산을 분해하여 메탄을 생성하는 균체에 대한 연구도 이루어졌다[17,18]. 또한 2상 메탄 발효조를 운영할 때 생성되는 산의 농도에 따른 메탄 생성균의 활성에 대한 연구도 계속되고있다[13,19]. 그러나 현재 공정이 운전되고있는 발효장치들은 유기물 쓰레기가 발효조내에 머무르는 HRT가 16일 이상으로 많은 시간이 소요되며 전체 발생가스의 70%정도만이 메탄으로 전환되고 있다.

따라서 본 연구는 UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blabket) 형태의 발효조를 응용한 3단계 발효시스템을 이용하여 단시간에 음식물 쓰레기를 분해하고 메탄으로 전환하기 위한 조건을 조사하였고 최종적으로 배출되는 폐액내의 잔여 유기물과 질소·인 화합물을 제거하기 위한 공정과 감소량을 조사하고자 하였다.

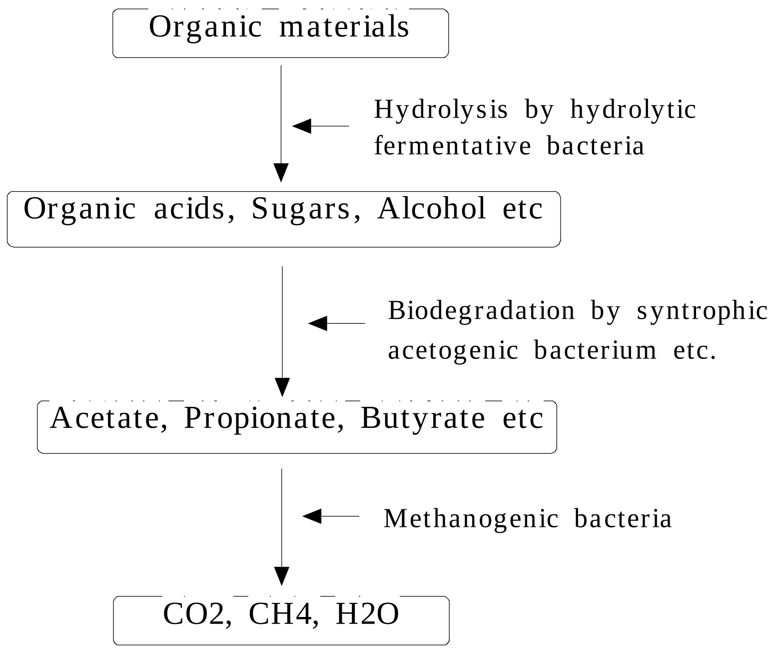


Fig. 1-2. The pathway of methane generation from organic materials.

제 2 장 유리온실 난방을 위한 혐기성 메탄 설계, 제작 및 시험운전

제 1 절 Mini-pilot scale 발효공정의 설계 및 제작

본 실험에서는 고속 메탄발효를 위하여 Mini-Pilot scale의 3단계 발효 시스템을 제작하였다. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조는 Fig.2-1에서와 같이 내부용적이 30 L, 발효온도는 30 ℃를 유지하도록 하였다. 충분한 폭기가 이루어지도록 발효조의 하단과 중앙에서 2개의 펌프를 사용하여 여과된 공기를 주입하였고, 발효조에 주입되는 음식물 쓰레기와 균체가 충분히 접촉할 수 있도록 교반기를 설치하여 100 rpm의 속도로 교반하였다. 음식물의 주입은 발효조 상단 주입구를 통하여 유입시켰고 1차 발효조에서 생성된 발효액은 발효조 하단에서 배출되도록 밸브를 설치하였다. 발효액의 수송은 정량펌프 (Watson marrow 313S)를 사용하여 일정량이 2차 발효조내로 유입되도록 하였다. 2차 혐기성 산 발효조는 Fig. 2-2에서와 같이 UASB 타입으로 내부용적은 45 L이다20). 1차 발효액이 2차 발효조의 하단으로 유입되고 유입된 발효액은 발효조내에서 3일간 체류한 후, 발효조 내부의 상단에서 중간까지 내려온 긴 관을 통해 3차 메탄 발효조로 정량펌프에 의해 수송되도록 하였다. 발효액을 발효조 중앙에서 취한 이유는 1차 발효조에서 유입되는 발효액이 2차 혐기성 산 발효조에서 정치배양되면서 대부분의 산과 일부의 당과 같은 액상 성분이 분해가 덜된 음식물과 층을 형성하므로 상층의 액상 성분만을 취하여 3차 메탄 발효조내로 수송하여 3차 메탄 발효조내의 퇴적물을 최소화하기 위해서이고 3차 메탄 발효조내로 2차 혐기성 산 발효조내 다량의 산이 유입됨으로써 많은 양의 메탄을 만들 수 있기 때문이다.

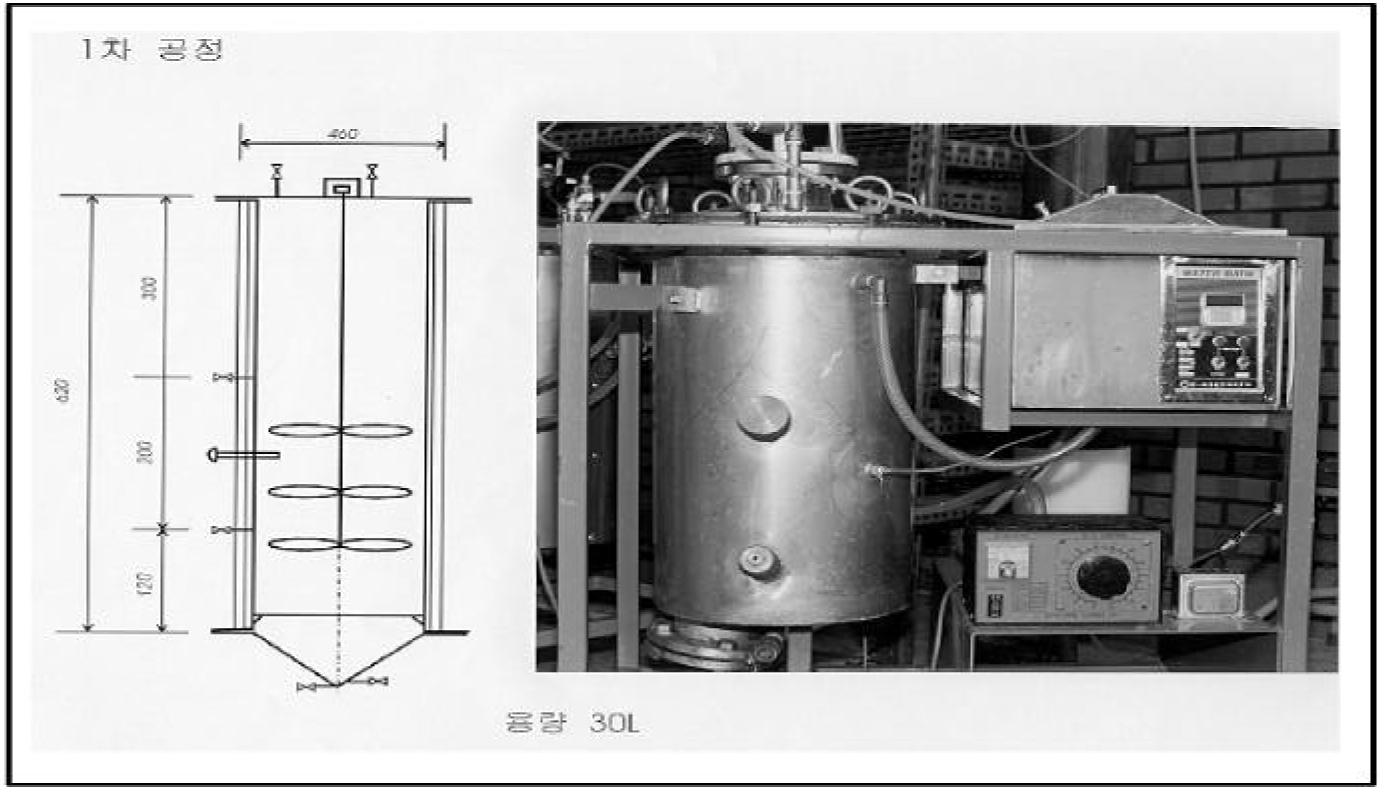


Fig. 2-1. Schematic diagram of semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic reactor
그림 1. 가수분해/산 발효 공정 설계도 및 장치

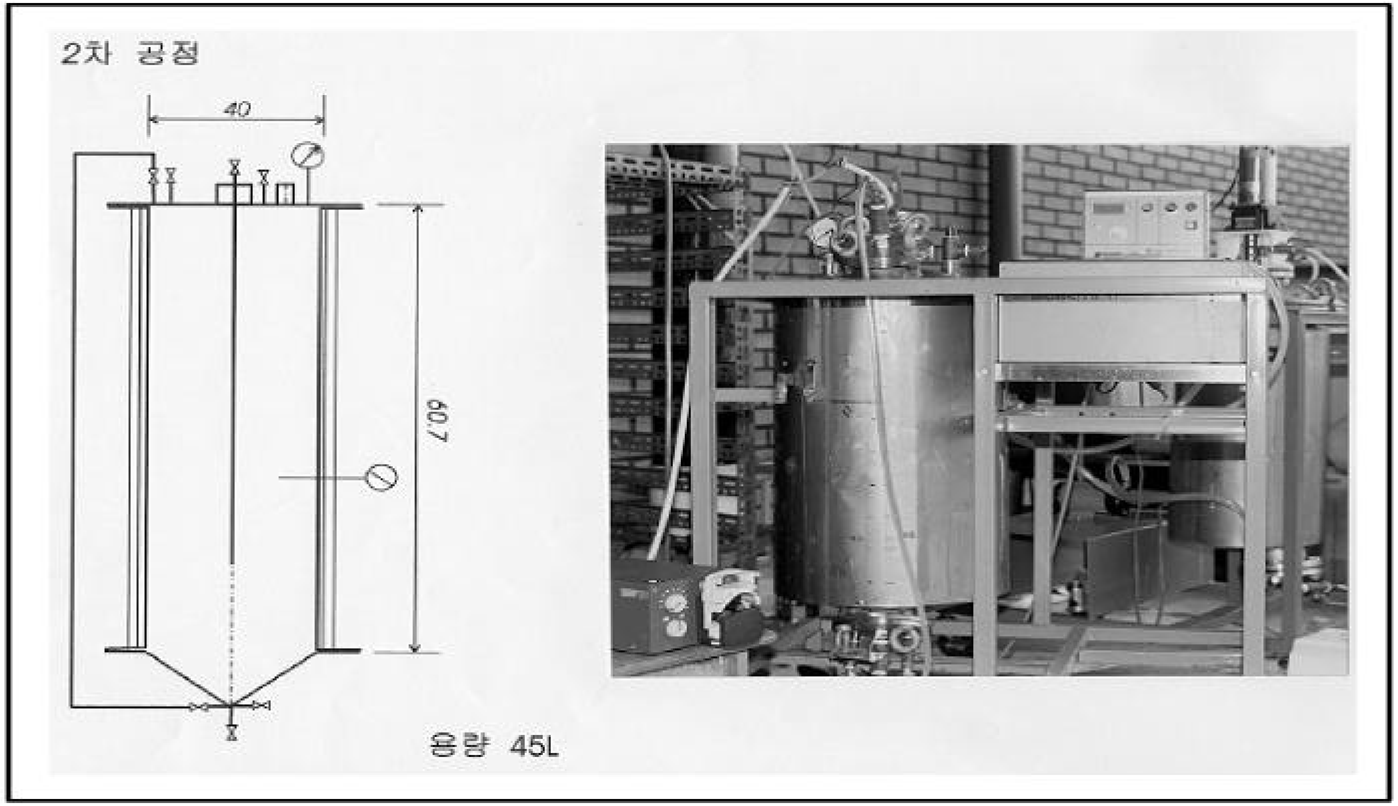


Fig. 2-1. Schematic diagram of anaerobic acidogenic reactor

또한 정치발효로 인해 가라앉은 2차 발효조내 균체의 손실을 줄이고 발효조 하단에 퇴적된 잔사를 추가적으로 분해할 수 있기 때문이다. 발효조 상단에는 압력계가 설치되어 발효시 생성되는 가스를 확인할 수 있게 하였다. 발효조의 온도는 2차 발효조내에서 우점종으로 키우고자 하는 *Clostridium butyricum*이 성장하기에 알맞도록 35 ℃를 유지하였다.

3차 메탄 발효조는 전형적인 UASB타입으로 설계하였고 내부 용적은 300 L로서 Fig. 2-3과 같다. 발효조 내의 온도는 초기에 메탄 생성균이 성장하기에 알맞은 온도로 알려진 38 ℃로 유지하였으나 3차 메탄발효조의 최적온도를 조사하는 실험에서 41 ℃가 메탄 생성이 가장 우세하였고 따라서 본 실험에서는 3차 메탄 발효조의 온도를 41 ℃로 유지하였다. 2차 공정에서 생성된 발효액은 2차 발효조의 중층부로부터 정량펌프를 통해 혐기적 조건하에서 3차 발효조의 하단으로 유입되도록 하였다. 발효조 상단과 하단에 각각 온도감지 장치를 부착하여 발효조 상하의 온도 변화를 관찰할 수 있게 하였고, 3차 메탄 발효조에서 생성된 가스는 가스 유량계 (품천계측기 제작소, WE-1A)를 통과시켜 발생된 가스량을 측정하였다. 위에서 사용된 3단계 발효조의 온도 조절 시스템은 발효조 외부를 보온재로 감싸고 온도조절기의 히터에서 방출되는 온수를 순환시키는 방식을 취하였다.

메탄발효공정에서 배출되는 폐액내의 잔여 유기물과 질소·인 화합물을 제거하기 위하여 다음과 같은 공정을 추가적으로 제작하였다. 첫 번째로 3차 메탄 발효조에서 나오는 배출액 중에서 침전물질을 가라앉히기 위하여 침전조 (Fig. 2-4)를 설치하였으며, 두 번째로 침전조 상층액의 성분중 잔여 유기물과 질소·인 화합물을 제거하기 위하여 Biological Aerated Filter (이하 BAF) (Fig. 2-5)을 설치하였다.

침전조는 40 L크기의 용량으로 3차 발효조에서 나오는 배출액의 성분중 침전되는 것과 침전되지 않는 물질을 분리해 내기 위하여 사용되었다.

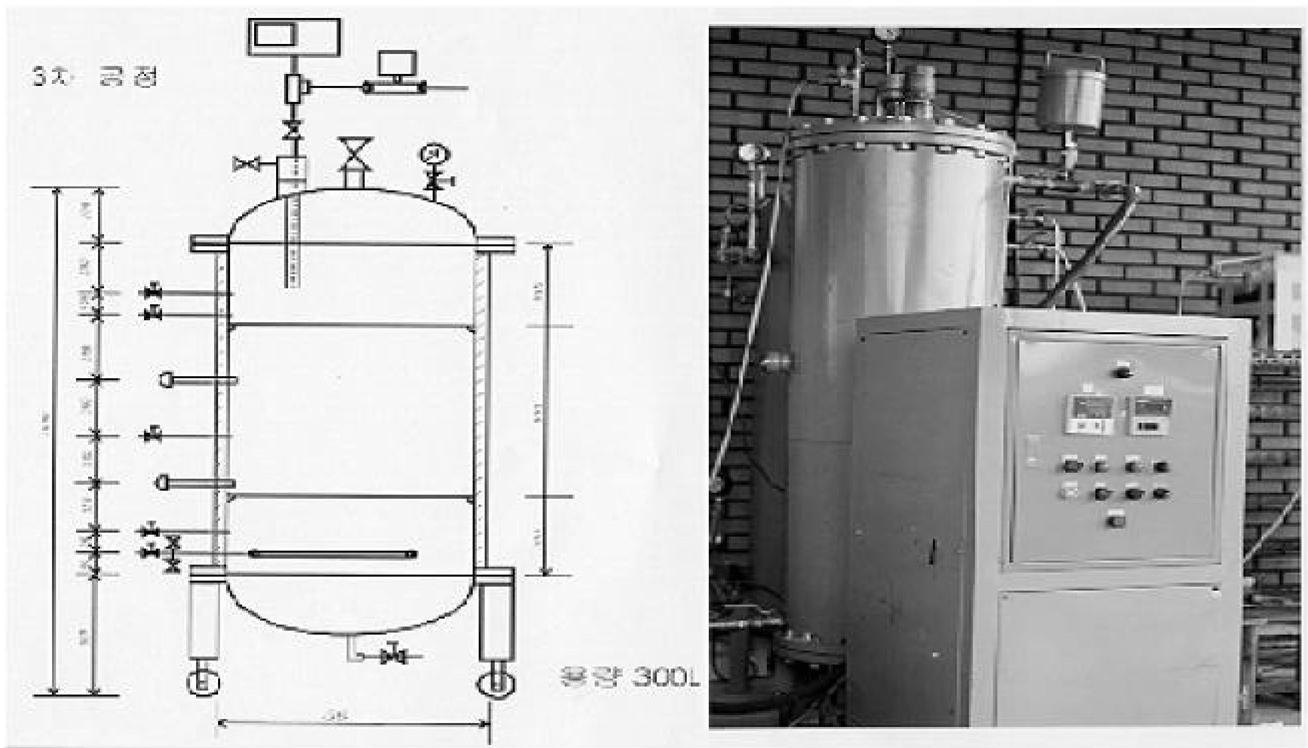
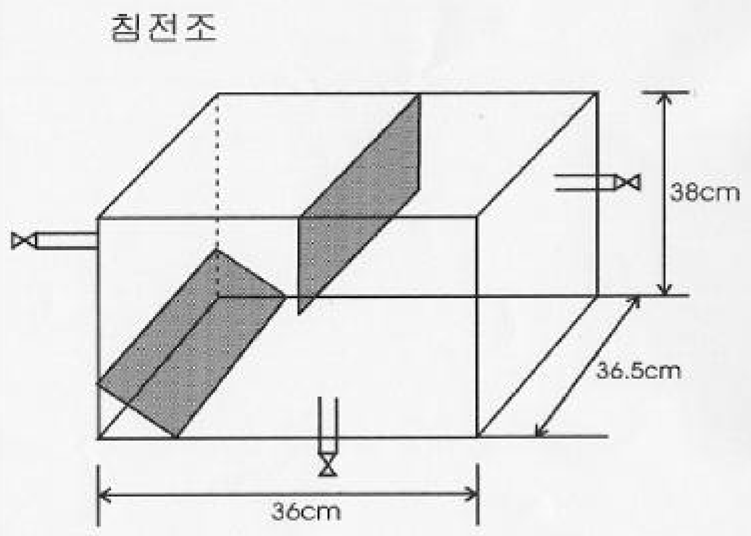


Fig. 2-3. Schematic diagram of anaerobic methane reactor.

침전조 중앙에는 격벽이 설치되어 있어 3차 메탄 발효조에서 나오는 배출액에 의해 침전조 내의 침전물이 다시 부유하는 것을 막도록 하였다. 3차 메탄발효조의 배출액이 들어오는 맞은편에 밸브를 설치하여 침전조 상층액만을 BAF에 이송시키도록 하였고 침전조 바닥에도 밸브를 설치하여 침전물을 제거하였다.

BAF는 침전조의 상층액에 잔류하는 잔여 유기성분이나 질소·인 화합물을 제거하기 위한 과정으로서 침전조의 상층액을 BAF로 유입시킨 후 고다공질 접촉여재(Bio-contactor, 한맥건설)에 첨가된 미생물이 생물막을 형성하도록 하였고 여재에 부착된 고정화 미생물을 이용하여 잔여 영양분과 질소·인 화합물을 제거할 수 있게 하였다(21-25). 또한 침전액의 높은 pH를 낮추고, 충분한 폭기가 되도록 1차 공정으로부터 배출되는 가스를 이용하여 BAF의 폭기에 이용하였다. BAF의 외부는 이중벽으로 만들어 벽 사이의 공간에 온수를 순환시켰고 BAF내부를 30 ℃로 유지시켜 고정화 미생물이 온도에 영향을 받지 않고 지속적인 활성을 유지하도록 하였다.



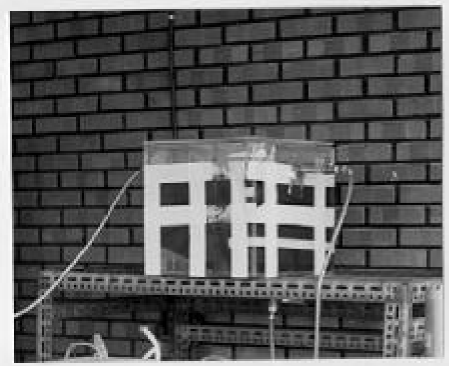


그림 4. 침전조의 설계도 및 장치

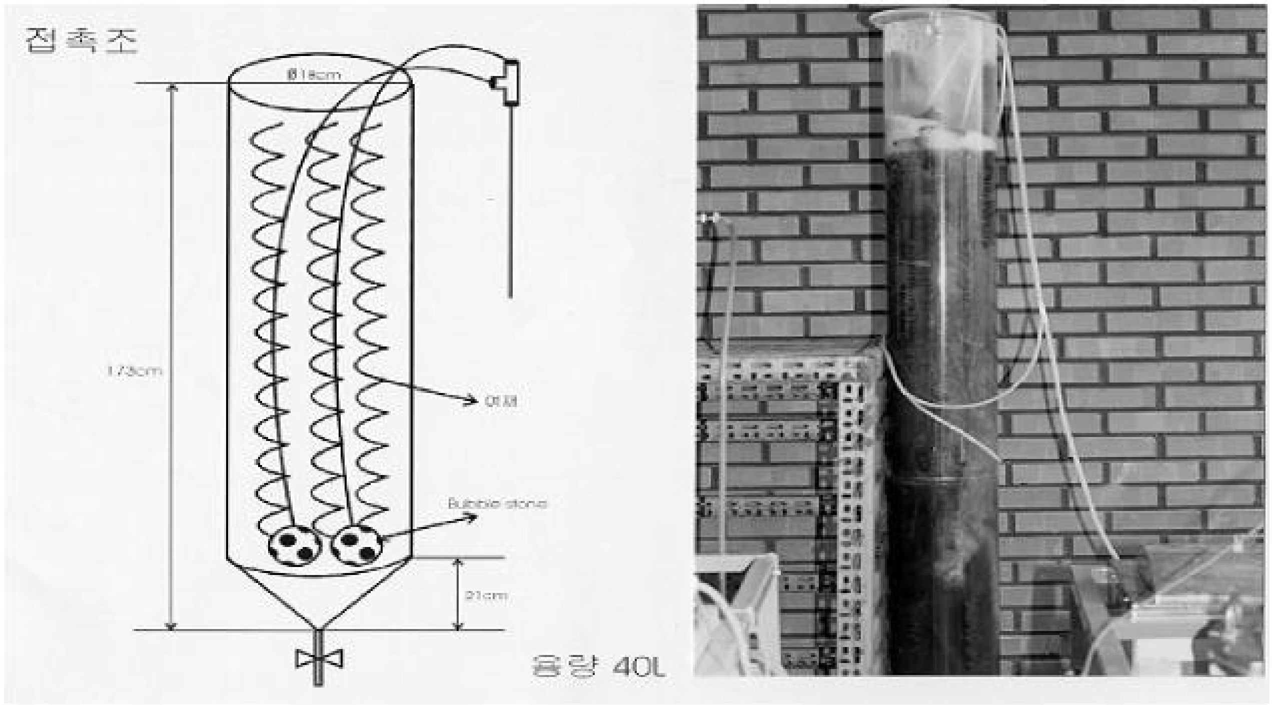


그림 **5.** 접촉조 설계도 및 장치

제 2 절 실험 재료

1. 실험 균주

1차 공정에서 사용된 균주는 음식물에 많이 존재하는 탄수화물, 단백질, 지방 등 복잡한 유기물을 분해할 수 있는 균주를 50 ㎖씩, 24시간 동안 30 ℃에서 배양하였고 시중에서 구입할 수 있는 미생물 제제인 GT-1000WT, FM (Biogenesis technology Inc.) 500 ㎖을 3 4일에 한번씩 배양된 공시 균주와 함께 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에 주입하였다 (Table 2-1).

Table 2-1. Microorganisms used for semi-anaerobic hydrolysis process

번호	균 주	분 해 능 력
1	*Cellulomonas cellulans*	cellulose, chitin, pectin등 분해
2	*Flavobacterium. breve*	cellulose 분해
3	*Bacillus amyloliquefaciens*	탄수화물 분해
4	*Bacillus. licheniformis*	단백질 분해
5	*Bacillus subtilis*	탄수화물, 단백질 분해
6	*Bacillus alcalophilus*	지방질 분해

2차 공정에서 사용된 균주는 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 생성된 cellobiose, glucose 등을 acetic acid, propionic acid, butyric acid로 분해할 수 있는 *C. butyricum*을 사용하였으며 KCTC로부터 구입하였다. 35 ℃, pH 5.4에서 혐기적 조건으로 jar-fermenter (Pyrex)를 이용하여 10 L를 3일간 정치배양한 후 고압 멸균한 1차 발효액을 배양액에 혐기적으로 첨가하여 *C. butyricum*이 1차 공정의 발효액에 적응할 수 있게 하였다. 3차 메탄 발효조에

서 사용된 균은 우분과 쓰레기 매립장에서 채취한 흙속에 존재하는 메탄 생성균을 이용하였다. BAF내에 GT-1000CL, HC·H_2O을 각각 1 L씩 4일 간격으로 여재에 생물막이 형성될 때까지 주입하였고 3차 메탄 발효조에서 배출되는 폐액 약 10 L/day을 주입하여 미생물의 영양분으로 이용하였다.

2. 음식물 쓰레기의 전처리 공정

본 실험실에서 사용된 음식물 쓰레기는 미생물이 분해하기 어려운 물질 (닭뼈, 생선뼈, 나무토막등)이 수작업에 의해 먼저 제거되었고, 음식물과 미생물과의 접촉이 용이하고 각 공정으로의 수송이 편리하도록 파쇄기에 의해 죽 상태로 잘게 분쇄하여 공정에 적용하였고, 죽 상태의 음식물 쓰레기가 충분히 교반되고 산소가 원활히 전달될 수 있도록 음식물 쓰레기와 물을 1 : 1의 비율로 혼합하여 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에 주입하였다.

제 3 절 실험 방법

1. 음식물쓰레기의 물리·화학적 변화

물과 죽상태의 음식물쓰레기가 1 : 1의 비율로 혼합된 상태에서 1차 공정으로 주입되기 전에 Total Solid (TS)와 Volatile Solid (VS)를 Standard method[1]에 의해 측정하였고, COD는 Cr법으로, T-N, NH_3-N, NO_3-N, T-P는 흡광광도법으로 조사하였으며, 음식물 쓰레기는 1차 발효조로 주입하기 전에 발효를 마친 발효액의 pH와 비교를 통해 산 생성 여부를 간접적으로 확인하였다[26-27].

1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 2일, 2차 혐기성 산 발효조에서 2일, 3차 메탄 발효조에서 12일 정도의 체류시간을 거치는 음식물 발효액은 위의 방

법과 동일하게 분석하였다. 특히 2차 혐기성 산 발효조에서 배출되는 발효액이 상단일 때와 하단일 때의 물리·화학적 변화를 살펴보았다.

2. 발효액의 Volatile Fatty Acid (VFA) 분석

1차 반혐기성 가수분해/산 발효조와 2차 혐기성 산 발효조에서 생성된 발효액을 500 ㎖씩 취하여 4 ℃, 10,000 rpm에서 10분간 Centrifuge하였고 여기서 얻은 상등액을 다시 Cellulose Nitrate Membrane filter (Whatman, 0.45 ㎛)를 사용하여 여과한 후 분석에 이용하였다. 분석은 Gas Chromatography (HP 5890A)를 사용하였고 분석조건은 다음과 같다[28-30].

ⅰ) Column : Capillary Column 0.35 micrometer

ⅱ) Detector : FID

ⅲ) Carrier Gas : He

ⅳ) Condition : · Oven Temp : 120℃

· Injection Temp : 200℃

· Detection Temp : 220℃

3. 회분배양을 통한 2차 발효액의 메탄발효능 측정

2차 발효액의 3차 슬러지에 의한 methane 발생양의 측정은 Owen과 Shelton등이 제작한 장치를 Fig. 2-6과 같이 다소 개조하여 실험에 이용하였고 대조군에 사용하기 위한 최소배지 (Table 2-2)는 Bryant에 의한 방법에 따라 준비하였다[31,32].

실험에 앞서 배양병에 2차 공정에서 채취한 발효액 450 ㎖을 넣고, 대조군으로 사용할 배양병에는 최소배지를 450 ㎖ 넣었다. 각각의 병은 10분간 질소로 폭기하여 배지와 발효액내에 존재하는 산소를 제거하였다. 배양병은 38 ℃, 41 ℃,

43 ℃로 온도가 고정된 항온 배양기에 발효액이 들어있는 배양병 3개와 대조군이 들어있는 배양병 1개를 각각 넣어 온도를 유지하였고 3차 슬러지를 혐기적으로 50 ㎖씩 각 배양병에 접종하였다. 접종을 완료한 각각의 배양병은 N_2 가스의 주입과 배출을 3차례 반복했고 다시 CO_2+H_2 혼합가스 (80 : 20)의 주입과 배출을 3회 실시하여 배양병 내부에 남아 있을 수 있는 산소를 완전히 제거하였다. 위의 과정을 마친 각각의 배양병은 30 ㎖ 주사기를 주입하여 대기압과 동일하도록 배양병내의 가스를 방출시켰다. 대기압과 동일해진 배양병은 주사기를 그대로 꽂아둔 채 각각의 배양기에 옮겨져 정치배양 되었다. 가스 발생량은 매일 측정되었고 성분의 분석은 Gas chromatography (TCD)를 이용하였다. 각 온도마다 대조군을 두어 가스 발생시 3차 공정의 슬러지 자체에서 나오는 가스의 양을 빼주어 실제 발생된 가스의 양을 보정하였고 실험의 정확성을 위하여 3개의 배양병을 동시에 사용하여 각각에서 나온 가스의 양과 성분의 평균값을 정하였다.

4. 온도의 변화에 따른 메탄 생성량의 측정

회분 배양을 통하여 온도에 따라 발생한 메탄량을 참고로 하여 실제 3차 메탄 발효조에서의 메탄 발생량을 측정하였다. 온도는 회분 배양시 가장 메탄을 많이 생성했던 41 ℃와 중온성 미생물의 최적 온도로 알려진 38 ℃를 선택하였고 각 온도마다 30일간의 반응 시간을 두었다. 3차 메탄 발효조내로 2차 발효액의 유입을 25 L로 제한하였고 5일에 1회, 5 L씩 주입하였다. 매일 발생된 가스의 양은 가스 유량계를 통과시켜 그 누적양을 산출하였고, 당일 발생된 가스중 일부를 포집하여 Gas Chromatography로 가스의 성상을 분석하였다.

5. 3차 메탄 발효조내에서 발생되는 가스성상 분석

3차 메탄 발효조내에서 생성된 가스는 유량계를 통과시켜 매일 발생되는 가

스의 양을 측정하였고, 당일 발생되는 가스 가운데 일부를 포집하여 Gas Chromatography (Shimadzu GC-14B)로 발생된 가스의 성상을 분석하였고 분석조건은 다음과 같았다.

ⅰ) Column : Haysep D 100/120 mesh

ⅱ) Detector : Thermal Conductivity Detector

ⅲ) Carrier Gas : He

ⅳ) Condition : · Initial Temp : 40℃

· Injection Temp : 200℃

· Final Temp : 150℃

· Detection Temp : 220℃

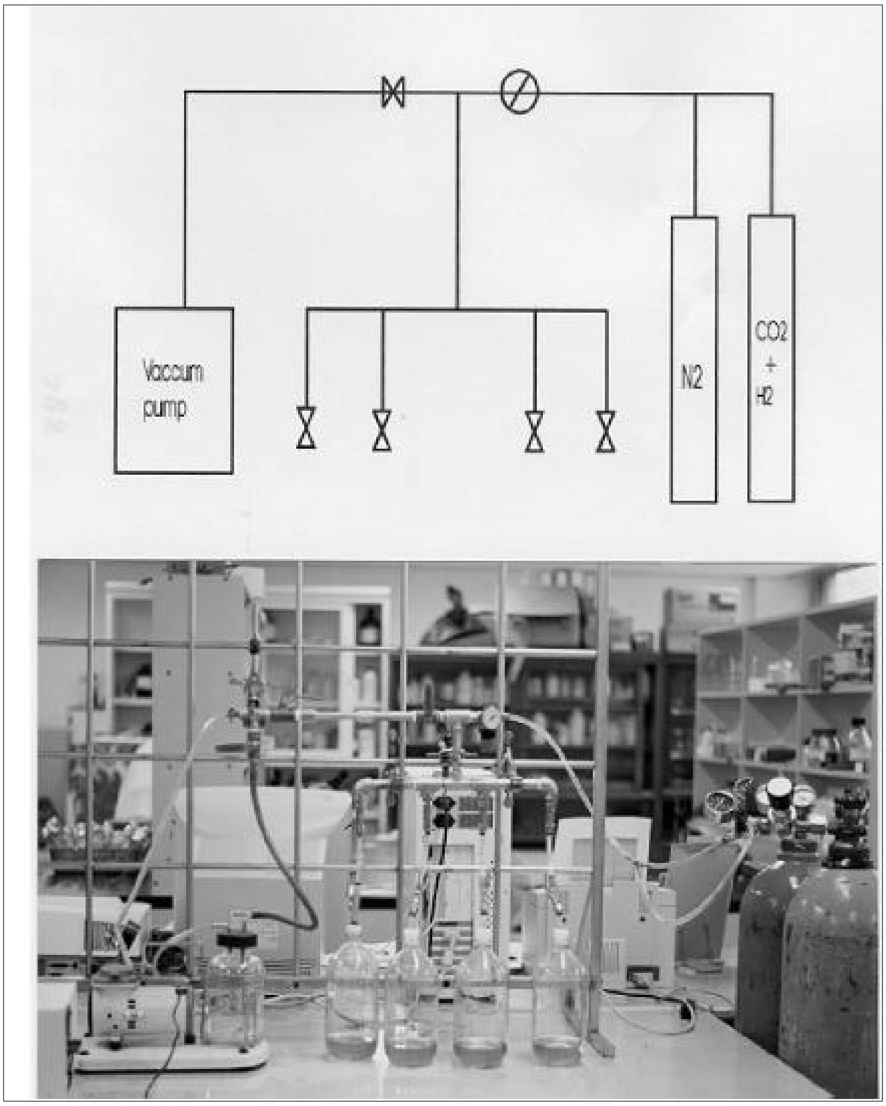


그림 7. 혐기성 배양시스템 구성도 및 사진
Fig. 2-6. Schematic diagram of anaerobic culture system.

Table 2-2. Composition of modified Bryant-Robinson medium.

	Components	%
Medium	NH_4Cl	0.1
	Bryant mineral sol	5
	Vit sol	0.5
	Resazurin	0.0001
	[a]Cysteine-HCl	0.05
	$NaHCO_3$	0.15
	[a]Na_2S	0.01
	Components	/L
Bryant mineral sol	KH_2PO_4	18g
	NaCl	18g
	$(NH_4)_2SO_4$	8g
	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0.53g
	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.4g
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.2g
	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.2g
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.08g
	Components	/100ml
Vitamin sol	Calcium pantothenate	0.02g
	Nicotinamide	0.02g
	pyridoxine · HCl	0.02g
	Riboflavin	0.02g
	Thiamine · HCl	0.02g
	p-Aminobenzoic acid	1mg
	Biotin	0.25mg
	Folic acid	0.25mg
	Vitamin B12	0.1mg

[a] Na_2S and Cysteine · HCl were used after autoclave and filtration.

6. 3차 메탄 발효조의 유출액 변화

침전조로 방출된 3차 메탄 발효조의 유출액은 침전조내에서 거의 침전물이 나타나지 않았다. BAF내로 수송되는 상등액의 pH의 변화를 관찰하였고 침전조 상층액의 물리·화학적 변화를 관찰하였다.

7. 잔여 유기물과 질소·인 화합물의 제거

pH 9.8이상 되는 침전조 상등액은 CCD가 약 2400 ㎎/L, 총 질소는 2600 ㎎/L으로 조사되었으며 약 10 L의 상등액을 35 L 용적의 미생물막 여재조에 주입하고 20 L의 물로 희석한 후 미생물막 여재조내의 여재에 고정된 생물막을 이용하여 시간의 경과에 따른 질소 화합물의 처리 효율을 회분실험을 통하여 조사하였고[22,23,33], 또한 여재조에 폭기를 할 경우 1차 공정에서 배출되는 산을 포함한 가스를 사용하였을 때와 대기중의 공기를 이용하여 폭기하였을 때의 효과를 비교하여 그 변화를 관찰하였다.

또한 미생물막 여재조내로 유출수 10 L/day를 주입하고 폐액의 체류시간을 3일로 하였을 때 CCD와 질소화합물의 감소를 관찰하였다.

제4 절 실험결과 및 고찰

1. 음식물 쓰레기의 물리·화학적 조성

학교 구내 식당에서 수집한 음식물 쓰레기는 Table 2-3에서와 같이 고형물이 음식물의 조성에 따라 최고 18.9 %에서 최저 15.9 %로서 평균 17.53 %의 함량을 나타내었고, 이중 유기물 함량은 평균 91.3 %로 조사되었다.

음식물 쓰레기의 CCD는 평균 51,500 ㎎/L로 조사되었고 VS는 평균 75,000 ㎎/L로 나타나 CCD/VS가 68.67 %를 보였다. 물과 희석된 음식물쓰레기의 총 질소는 평균 4,200 ㎎/L로 조사되었고 이중 암모니아성 질소의 형태가 다소 나타나 평균

Table 2-3. Physiological properties of collected food wastes

	Solid Content (%)	VS/TS (%)	Menu
1	18.2	93.57	소고기 북어포, 참치, 가지, 부추, 김치, 단무지, 밥, 두부, 양송이버섯, 깍두기
2	17.96	90.11	소고기 호박된장국, 꽈리고추 멸치볶음, 부추무침, 양송이 덮밥, 단무지, 콩물국수
3	16.36	93.69	돈육감자찌개, 코다리튀김, 오이 도라지초무침, 짜장밥, 돈까스, 콩물국수
4	17.7	90.05	짬뽕, 어묵엿장조림, 부추무침, 깍두기, 밥, 잡채, 콩물국수
5	18.94	90.24	콩물국수, 볶음밥, 감자 호박된장국, 고등어무조림, 김치, 마늘쫑장아찌
6	17.1	91.01	생선매운탕, 만두, 닭, 가지, 밥, 감자, 김치
7	17.56	89.87	맛살떡국, 볶음밥, 콩물국수, 두부, 호박, 단무지, 깍두기
8	15.9	95.62	동태매운탕, 콩물국수, 김치
9	17.56	89.95	콩물국수, 돈까스, 순두부된장찌개, 돈갈비찜, 부추절인지, 깍두기
10	18.06	88.91	오징어 생새우탕, 느타리 호박무침, 메밀대나물무침, 해물덮밥, 콩물국수

68.9 ㎎/L를 함유하고 있는 것으로 조사되었는데 이는 음식물쓰레기의 보존상태나 시간의 경과에 따라 차이가 있는 것으로 사료된다. Table 2-4에서와 같이 탄소와 산소가 전체 음식물에 함유되어 있는 원소 중 88.7 %를 차지하였고 수소와 질소가 미량으로 존재하였다.

Table 2-4. Elemental analysis of collected food wastes

Solid content(%)	VS/TS(%)	COD/VS	Elemental composition(%)			
			C	H	O	N
17.53	91.3	0.69	47.8	6.1	40.9	5.2

2. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조내 발효액의 물리·화학적 조성

본교 구내식당에서 수집하여 물과 1:1의 비율로 희석된 음식물 쓰레기는 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조내에서 2일간의 체류시간을 거친 뒤 2차 혐기성 산 발효조로 수송될 때는 Fig. 2-7, 2-8에서와 같이 TCOD가 약 45,000 ㎎/L를 나타냈고 SCOD는 31,000㎎/L로 나타났다. 총 질소는 Fig. 2-9에서와 같이 3,600 4,800 ㎎/L로 나타나 평균 4,200 ㎎/L으로 조사되었다. 그러나 질소 화합물 중 암모니아성 질소로의 전환이 약간 (50 ㎎/L 이하) 감지되었는데 이것은 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조 내부의 일부가 혐기적 조건이 형성되어 음식물 쓰레기내의 질소화합물의 일부가 암모니아성 질소로 전환된 것으로 사료된다(Fig. 2-10). 또한 음식물쓰레기의 COD값의 변동폭이 다소 나타난 것은 음식물 쓰레기가 발효조내에 유입되기 전 충분히 분쇄되고 발효조내에 주입한 호기성 미생물에 의해 분해가 되어도 음식물 쓰레기의 일부가 완전히 액상으로 분해되지 않고 고형물로 남아있어 시료 채취시 미량의 고형물에 의해 COD값이 다소 변동하는 것으로 사료된다. 한편 총 인은 약 10.5 ㎎/L로 조사되었다.

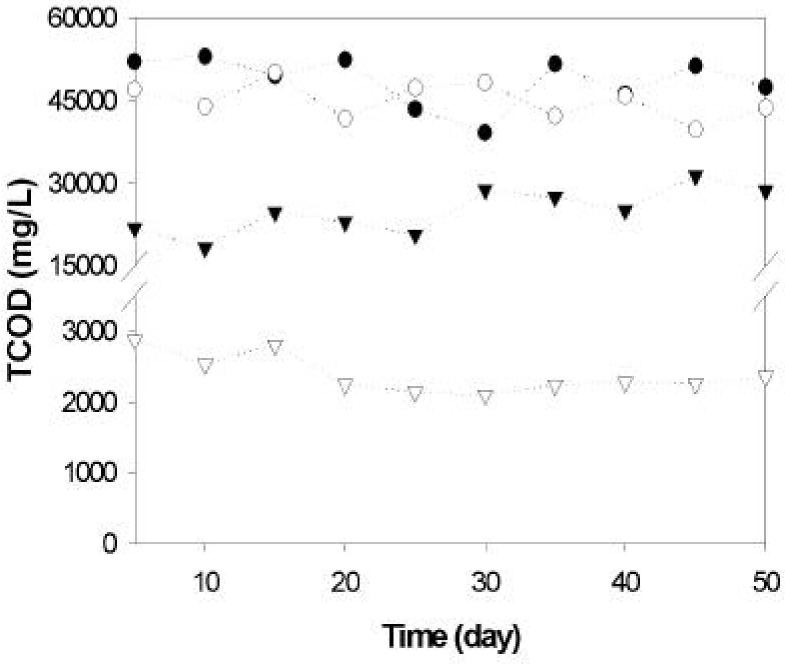


Fig 2-7. Changes of TCCD in a three-phase fermentation process.

Symbol : ● , collected SS-MSW ; ○ , semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic process ; ▲ , anaerobic acidogenic process ; ▽ , anaerobic methane process.

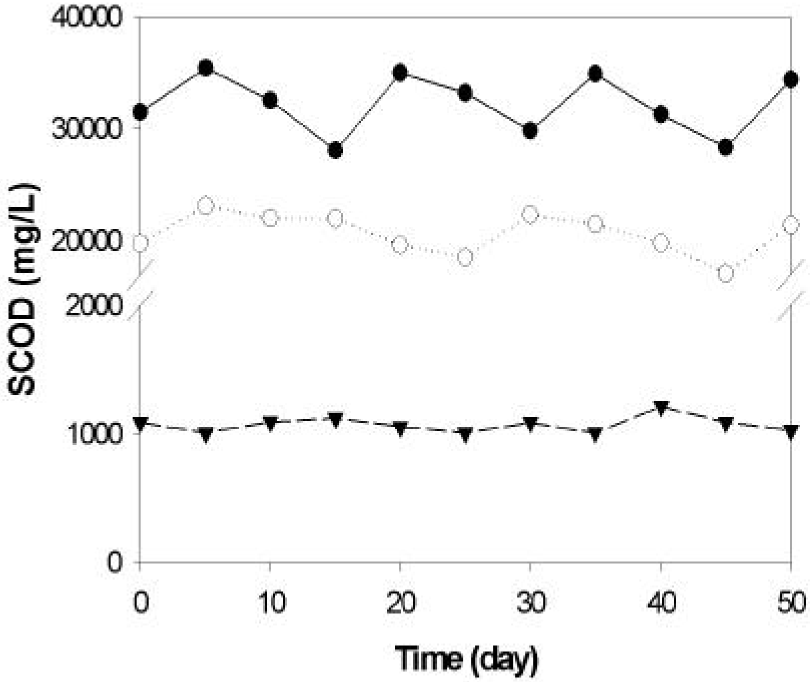


Fig 2-8. Changes of SCOD in a three-phase fermentation process.

Symbol : ●; semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic process, ○; anaerobic acidogenic process, ▼; anaerobic methane process.

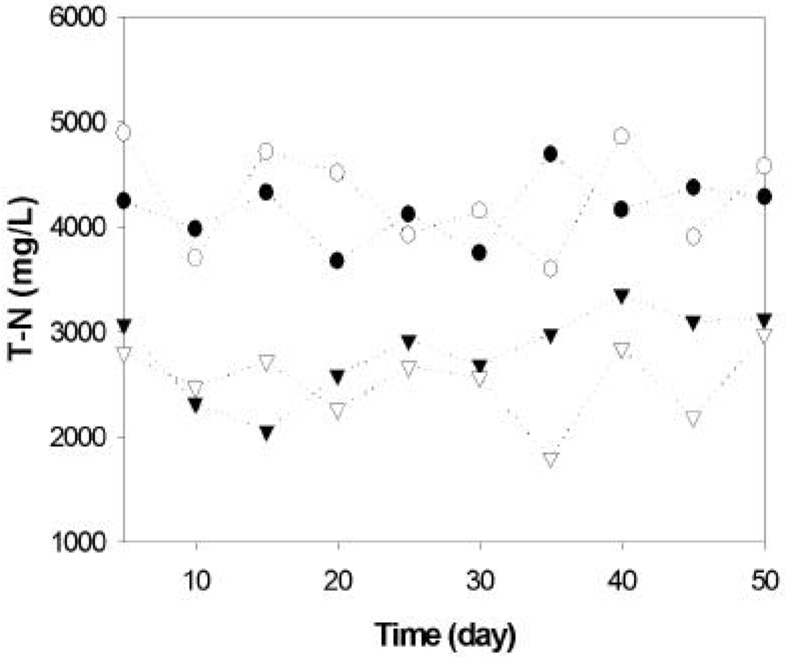


Fig 2-9. Changes of T-N in a three-phase fermentation process.

Symbol : ●, collected SS-MSW ; ○, semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic process ; ▼, anaerobic acidogenic process ; ▽, anaerobic methane process.

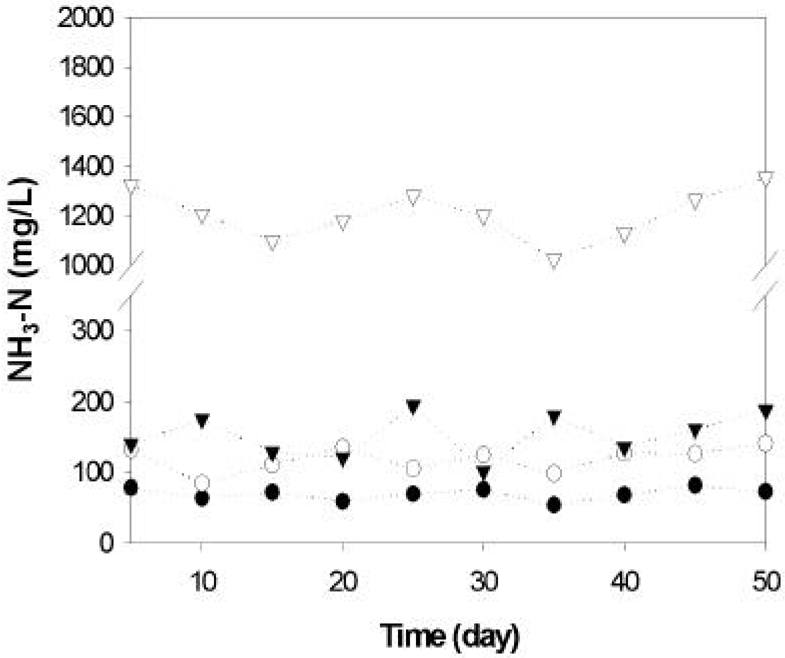


Fig 2-10. Changes of NH_3-N in a three-phase fermentation process.

Symbol：●, collected SS-MSW ; ○, semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic process ; ▼, anaerobic acidogenic process ; ▽, anaerobic methane process.

3. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 미생물의 반응에 따른 pH 변화

1차 반혐기성 가수분해/산 발효조내의 pH 관찰을 통해 주입한 균주의 활성과 지방산 등의 생성 여부를 간접적으로 확인할 수 있었다. Fig. 2-11에서와 같이 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에 미생물을 첨가하지 않고 음식물 쓰레기만 발효조내에 주입하였을 때 pH 3 4를 유지하였고 미생물 제제(GT-1000 FM, WT를 각각 500 mL씩 주입)와 함께 6종류의 공시 균주를 3 4일 마다 한번씩 발효조에 주입하였을 때 약 pH 4 5를 유지하였다. 발효조내에 주입한 균주의 최적 pH가 6 7인 것을 감안한다면 발효조내의 pH는 다소 낮은 것으로 판단되었고 그 원인은 발효조내에 주입한 균주에 의해 생성된 당이 완전한 호기적 조건을 형성하지 못하여 생성된 당이 1차 발효조내에서 확인되지 않은 다른 균주에 의해 곧바로 유기산(4,000 mg/L이상)으로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다.

4. 2차 혐기성 산발효조에 주입한 균주의 적응과 2차 발효액의 물리·화학적 조성 비교

2차 발효조내에서 *C. butyricum*이 1차 배양액에 적응할 수 있도록 이미 멸균된 1차 발효액과 균체를 1 : 1의 비율로 넣고 3일간 배양한 후 4일째 부터는 4일동안 하루에 1 L씩 1차 발효조에서 2차 발효조로 주입하였고 pH와 GC를 이용하여 *C. butyricum*의 적응여부를 간접적으로 확인하였다. Fig. 2-12에서와 같이 초기 4일간 정치배양하였을 때의 pH는 약 4.5로 조사되었고 균주가 적응이 되었다고 판단되어 1차 발효액을 5 N NaOH를 이용하여 pH를 약 7.0으로 적정한 후 1 L/day를 주입하였다. 1차 발효액의 pH를 적정해서 넣은 이유는 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조의 pH와 2차 혐기성 산 발효조의 pH가 유사하기 때문에 2차 혐기성 산 발효조내 미생물의 활성을 알 수 있기 때문이다. 이때 pH는 이틀간 다소 증가하여 약 pH 5.4를 나타냈으나 그 후부터는 pH가 다시 감소하며 약 4.5로 유지됨으로써

산 발생이 진행되고 있음을 확인할 수 있었다 (Fig. 2-13).

또한 Fig. 2-14에서와 같이 발생된 가스는 초기에 많은 양의 질소 (발효조내를 혐기적 조건으로 유지하기 위하여 질소로 여러번 주입하였기 때문)를 함유하고 있었으나 3일 후부터는 이산화탄소와 질소가스 발생비율이 거의 같아졌고 4일째부터는 주입한 1차 공정의 발효액(5 N NaOH를 이용하여 pH 7.0으로 적정) 1 L/day를 주입하였는데 이때 발생한 가스는 N_2：CO_2의 비율이 거의 2：8을 계속 유지하여 균주의 적응을 간접적으로 확인할 수 있었다. pH와 발생된 가스의 성상변화가 8일 이후부터는 거의 나타나지 않아 1차 배양액의 주입량을 차츰 늘렸고, 최종적으로 2차 발효조내에 1차 공정에서 생성된 당을 포함한 유기물을 2차 산 발효조내로 매일 10 L씩 주입하였다. 2차 발효조내에서 유기물은 3일간의 체류시간을 거쳐 3차 메탄 발효조로 이동되었다. 2차 발효조 내로 들어온 1차 배양액에는 당 성분 외에도 분해가 되지 않은 유기물이 상당량 존재하는데 이들은 정체배양을 하는 2차 발효조 바닥에 가라앉고 발효과정을 거친 산과 당 성분들은 상층부로 부상하므로 상층액만을 3차 발효조내로 유입될 수 있도록 발효조 상층부에서 발효액을 용출시켜 혐기적으로 3차 메탄 발효조내로 유입되도록 하였다. 3차 메탄 발효조로 이동되는 발효액 상층액에서 TCOD가 약 25,000 ㎎/L, SCOD가 20,000㎎/L로 조사되었고, 하층액에서 TCOD가 약 35,000 ㎎/L로 조사되었는데, 2차 공정 상층액의 TCOD는 1차 공정에서 조사된 COD보다 약 20,000 ㎎/L이 줄어든 값이었다. 그러나 Fig. 2-15에서와 같이 상층부에서 얻은 발효액의 TCOD는 초기의 TCOD 값보다 시간이 지나면서 약 5,000 ㎎/L정도 증가하였다. 이것은 발효조내에 퇴적물의 증가로 인하여 발효액 배출시 퇴적물의 일부가 함께 방출되었기 때문인 것으로 사료된다. 총 질소는 상층액에서 약 3,200 ㎎/L을, 하층에서는 약 3,600 ㎎/L을 보였으며 이는 1차 공정에서 조사된 총질소에 비해 상층액에서 1,000 ㎎/L, 하층에서 약 700 ㎎/L이 감소된 수치였다. 한편 총 인은 6.1 ㎎/L로 조사되었다.

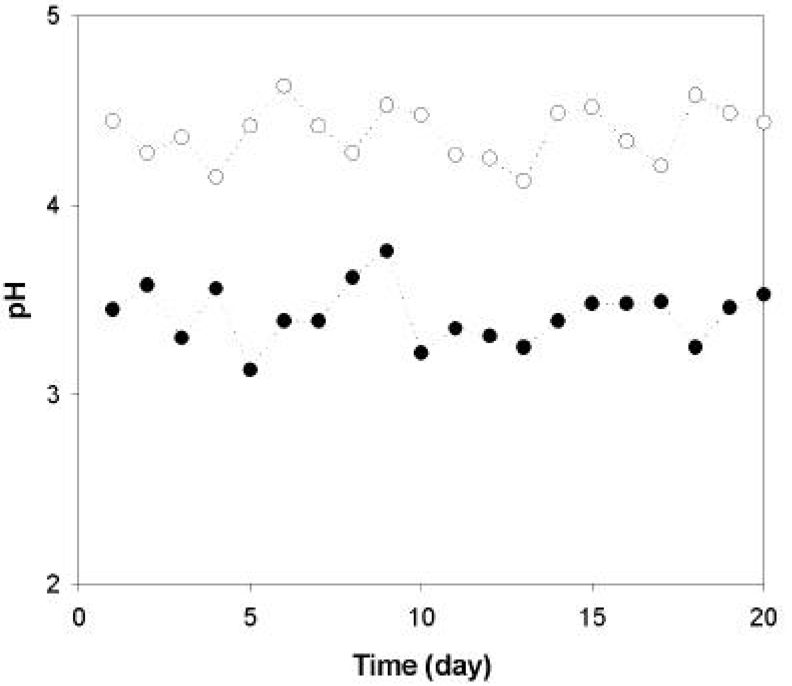


Fig 2-11. Changes of pH in semi-anaerobic hydrolysis/ acidogenic fermentation process.

symbol : ●, Microorganisms were not added to the process ; ○, Microorganisms were added to the process at the interval of 3 4 days.

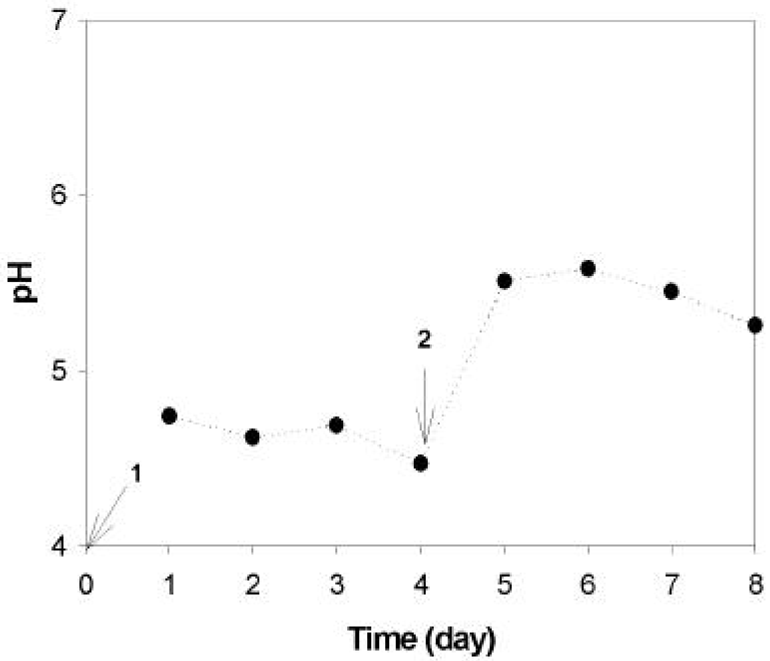


Fig. 2-12. Adaptation of *Clostridium butyricum* to the hydrolysate produced from semi-anaerobic hydrolysis/ acidogenic fermentation process.

1. *C. butyricum* was cultured in a anaerobic condition for 4 days. Equal volume of sterilized hydrolysate and growth culture solution of *C. butyricum* was mixed completely.
2. Hydrolysate(1 L) was added to the culture solution at everyday after titration to pH 7.0.

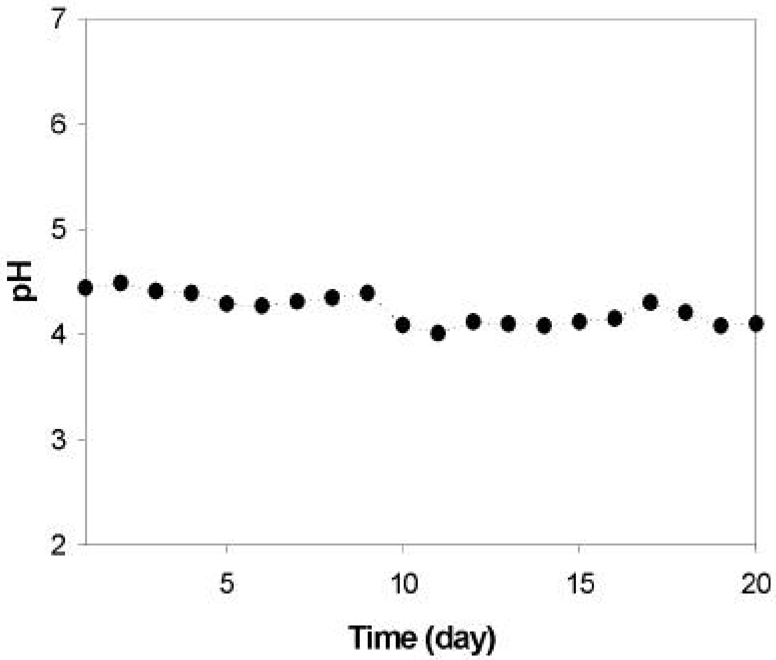


Fig 2-13. Changes of pH in a anaerobic acidogenic fermentation process.

10 L of fermented solution was added to the acidogenic fermentation process, and pH was adjusted to 5.0-5.5.

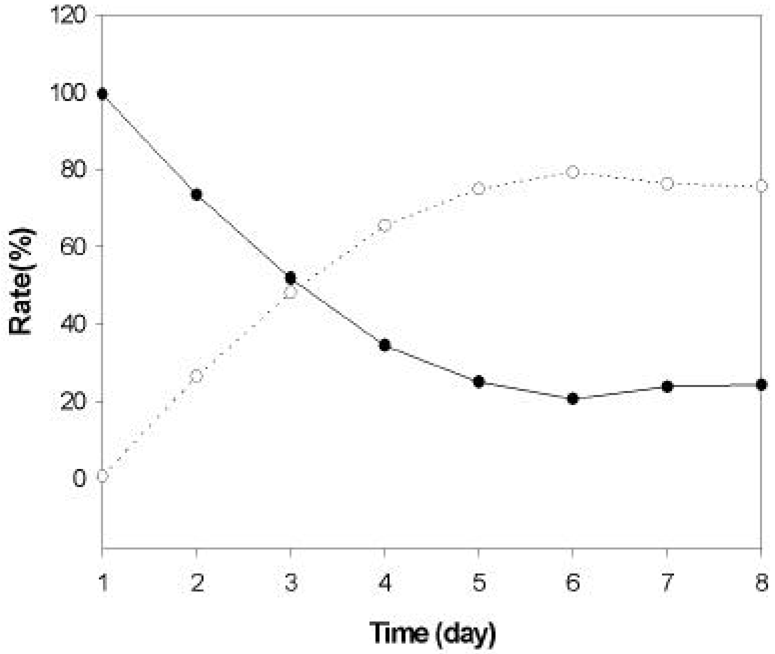


Fig 2-14. Gas generation rate from anaerobic acidogenic fermentation process.

Symbol : ●, N2 ; ○, CO2.

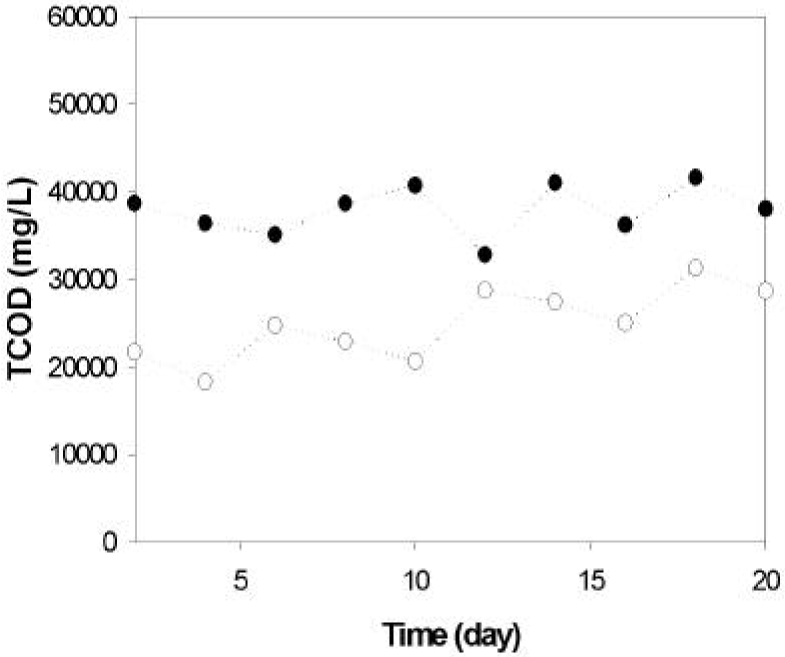


Fig 2-15. Difference of TCOD of fermented fractions between upper and down part of the anaerobic acidogenic fermentor.

Symbol : ●, TCOD of the fraction eluted from the down part of the fermentor ; ○, TCOD of the fraction eluted from the upper part of fermentor.

5. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조와 2차 혐기성 산 발효조에서 생성된 산의 성분과 정량

GC/FID 분석을 통해 Fig. 2-16에서와 같이 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서는 약 4,100 ㎎/L의 유기산이 발생하였고 2차 혐기성 산 발효조에서는 약 2,000 ㎎/L의 지방산이 더 발생하여 총 6,100 ㎎/L의 지방산이 생성되었음을 확인하였다. 또한 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조내 발효액의 당 생성량을 살펴보면 약 600 ㎎/L로 매우 적은 양이 분석되었는데, 이는 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조내에 충분한 폭기와 교반을 통해 호기적 조건을 만들어 주어 풍부한 당을 생성하였으나 음식물 자체의 점성으로 인하여 완전한 호기적 조건이 형성되지 못하여 생성된 당이 바로 산으로 전환된 것으로 사료된다. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 생성된 유기산을 살펴보면 메탄 생성균이 이용하기에 용이한 acetic acid가 약 77% (3,150 ㎎/L)로 분석되었으나 2차 발효조에서 배출되는 발효액 내에는 약 50% (3,000 ㎎/L)만이 acetic acid를 함유하는 것으로 조사되었는데 이는 2차 혐기성 산 발효조내에 존재하는 다른 혐기성 균들에 의해 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 생성된 acetic acid가 소모되었을 것으로 사료된다. 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조의 발효액에서는 관찰되지 않거나 미량으로 존재했던 propionic acid가 1,013 ㎎/L 발생되었고 valeric acid와 butyric acid도 각각 약 1,540과 560 ㎎/L씩 증가된 것으로 조사되었는데 이는 산 발효조에서 배양되는 *C. butyricum*에 의해 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 수송된 당과 유기물들이 분해되어 생성된 것으로 사료된다. 따라서 메탄생성균의 기질로 가장 바람직한 acetic acid를 보다 많이 얻기 위해서는 궁극적으로 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 완전한 호기적 조건을 형성시켜 다량의 당을 생성시켜야하고 생성된 당이 산으로 전환되기 전에 곧바로 2차 혐기성 산 발효조로 이동되어야 할 것으로 사료된다. 또한 valeric acid와 같이 탄소가 많은 산은 메탄발효에 적합하지 않으므로 2차 혐기성 산 발효조내 발효액의 체류시간을 감축시켜야 할 것으로 사료된다.

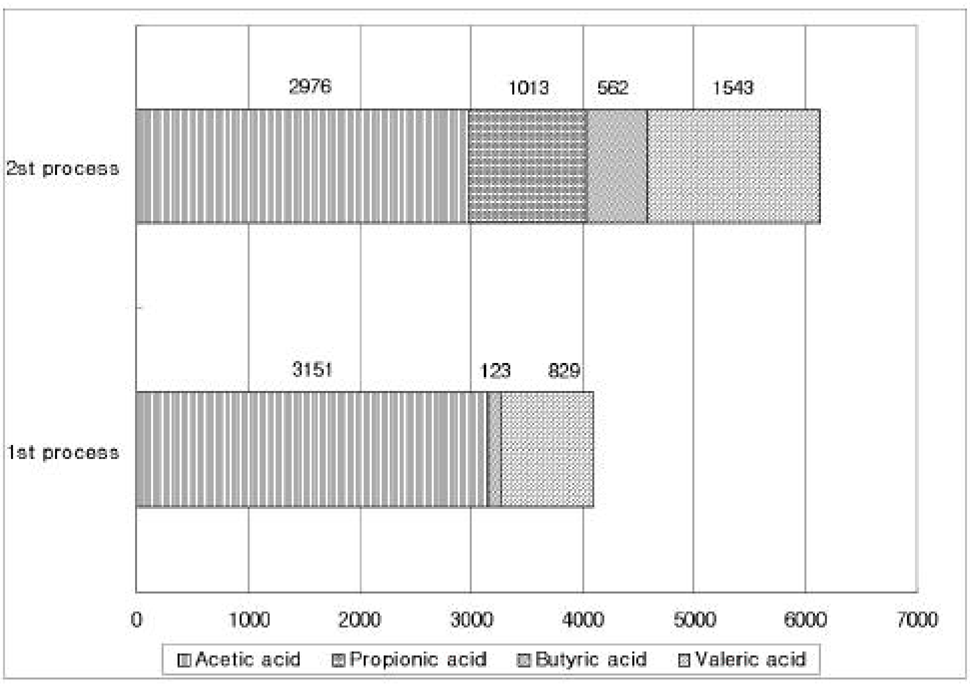


Fig 2-16. Production of volatile fatty acid (VFA) from semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic and anaerobic acidogenic fermentation process.

6. 온도에 따른 혐기성 발효병과 3차 메탄 발효조에서 생성된 메탄량의 비교

혐기성 발효병을 이용한 회분실험을 통해서 관찰한 메탄 생성량을 온도에 따라 비교해 보면 Fig. 2-17에서와 같이 3가지 온도조건에서 4일 동안 가스의 발생이 가장 활발하였고 그후 양이 차츰 감소하였다. 한편 메탄 발생량은 전체 가스 누적량에서 38 ℃의 경우 4.24 %, 41 ℃에서 4.81 %, 43 ℃에서 4.17 %로 조사되어 메탄 발생율이 극히 저조하였으나 그 중 41℃에서의 메탄 발생량이 우수하였다. 전체적으로 메탄 발생량이 극히 저조했던 이유는 메탄 발효균이 배양병으로 이동할 때 충분한 혐기적 조건을 유지하지 못하여 균들이 활성을 잃었던 것으로 판단되고 산성의 2차 발효액의 다량 유입이 외부조건에 민감한 메탄 발효균의 성장에 저해 인자로 작용했던 것으로 사료된다. 실제 메탄 발효조에서 2차 발효액을 이용한 실험에서는 위의 양상과 거의 일치하여 41 ℃에서 가장 많은 메탄을 발생시켰고 메탄 발생 비율도 큰 폭으로 증가하였다 (Fig. 2-18). 특히 41℃에서 30일간 관찰한 결과에서와 같이 총 가스 발생량 1,422 L 가운데 1,023 L의 메탄을 함유하여 72 % 메탄 생성율을 보였고 38℃에서는 30일간 관찰하였을 때 총 가스 발생량 1,175 L가운데 764 L의 메탄을 함유하여 약 65 %의 메탄 생성율을 보였다. 통상적으로 중온성 메탄생성균의 최적온도는 38 ℃로 알려져 있으나 본 실험에서는 3차 메탄 발효조의 최적온도를 41 ℃로 정하였다.

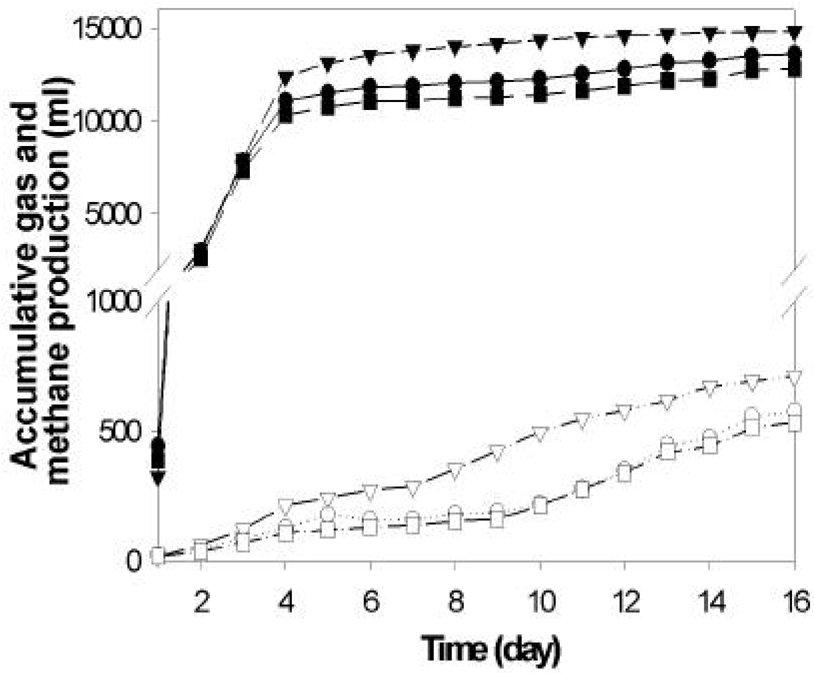


Fig. 2-17. Accumulative gas and methane production according to the temperature in a anaerobic culture bottle.

Symbol : ▼-▽, accumulative gas and methane production at 41 ℃ ; ●-○, accumulative gas and methane production at 38 ℃ ; ■-□, accumulative gas and methane production at 43 ℃.

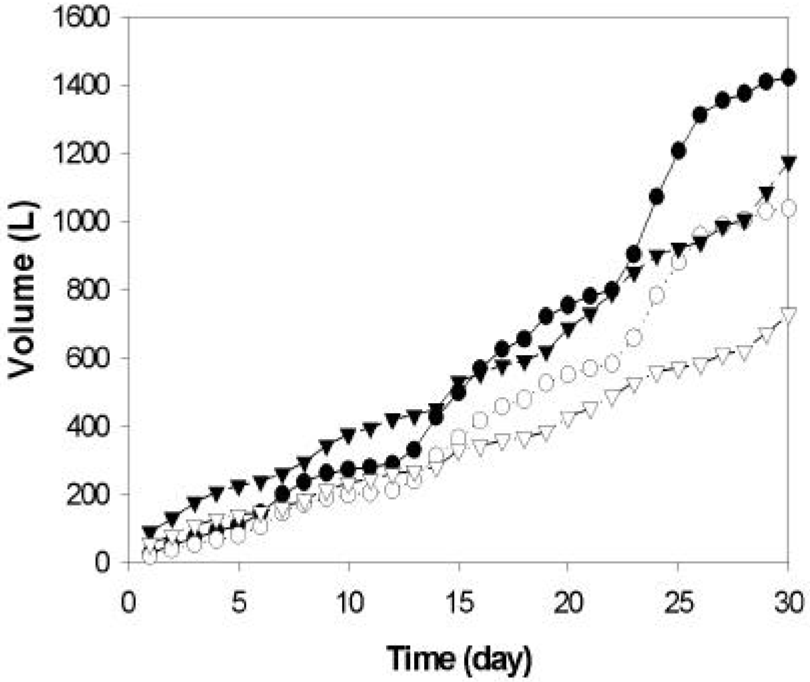


Fig. 2-18. Accumulative gas and methane production according to the temperature in a methane reactor.

Symbol : ●-○, accumulative gas and methane production at 41℃ ; ▼-▽, accumulative gas and methane production at 38℃. Closed symbol was accumulative gas production and open one was accumulative methane production at different temperatures.

7. 3차 발효조 유출수의 물리·화학적 변화

3차 메탄 발효조의 pH는 Fig. 2-19에서와 같이 7.6 7.9를 유지하였고 이는 메탄 생성균의 최적 pH인 7.5보다 약간 높게 나타났다. 3차 메탄 발효조내에서 탄소성분은 대부분이 CO_2와 CH_4 형태의 가스로 배출 혹은 미생물의 탄소원으로 이용되었고 질소 화합물의 경우 일부는 N_2나 NH_3형태의 가스로 방출되었으며 나머지 중 상당 부분은 암모니아성 질소 (총 질소의 50% 이상)로의 전환이 이루어져 3차 메탄 발효조내에 축적되었다.

3차 메탄 발효조에서 배출되는 유출수는 COD 약 2,300 mg/L, 총 질소 약 2,500 mg/L, 총 인은 약 2.93 mg/L으로 조사되었다. 또한 침전조에 모아지는 3차 메탄 발효조의 유출수는, 초반에는 거의 침전이 이뤄지지 않았고 시간이 지나면서 적은 양의 침전물이 발생하였다. 침전조 내의 pH의 증가가 일어나 Fig. 2-20에서와 같이 pH 9.8까지 상승하는 것으로 나타났다.

8. 미생물막 여재조에서 3차 발효조 유출수내의 잔여 유기물과 질소 화합물의 제거

침전조내로 유입된 3차 메탄 발효조의 폐액은 시간이 경과하면서 pH의 증가가 발생하여 pH 9.8까지 상승하였다. 3차 발효조에서 배출되는 유출수는 약 10 L/day였고 침전조에서 폐액중 고형물은 가라앉고 상층액 약 10 L/day 만 BAF로 이동되어 COD와 질소 화합물이 제거되었다. Fig. 2-21에서와 같이 우선 회분실험의 경우 1차 공정에서 배출되는 산을 포함한 악취가스를 이용하여 BAF에 폭기하였을 때 BAF내의 pH는 평균 8.69로 일반 공기로 폭기했을 때의 pH 9.61보다 pH가 1정도 낮아졌다. 이는 BAF내의 미생물의 활성과 관련이 있다. 즉 COD 제거율은 1차 공정에서 발생된 가스를 이용하여 BAF내에 폭기했을 때 주입된 폐액의 COD가 약 35 %의 감소를 보였고 깨끗한 공기를 이용하여 BAF에 폭기했을 때 약 16 %의 COD감소를 보였다.

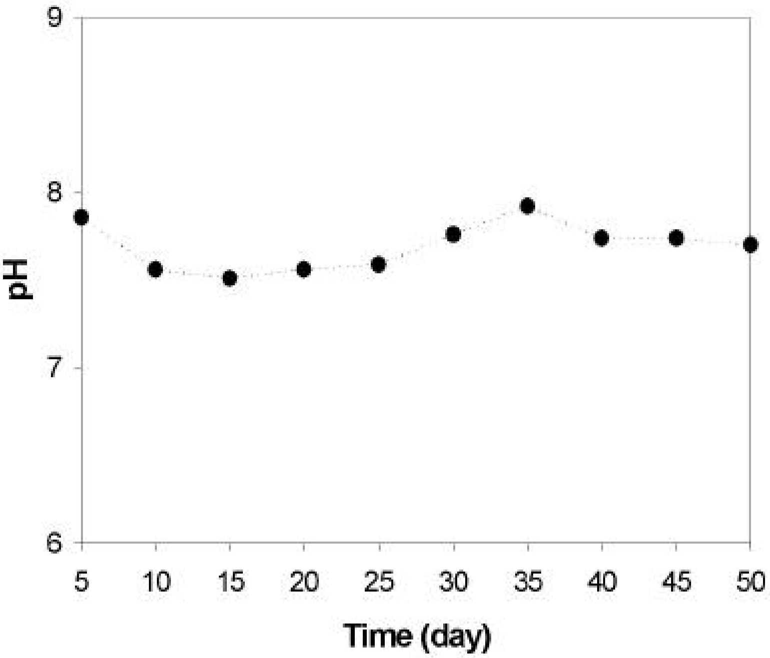


Fig. 2-19. Changes of pH in a anaerobic methanogenic fermentation process.

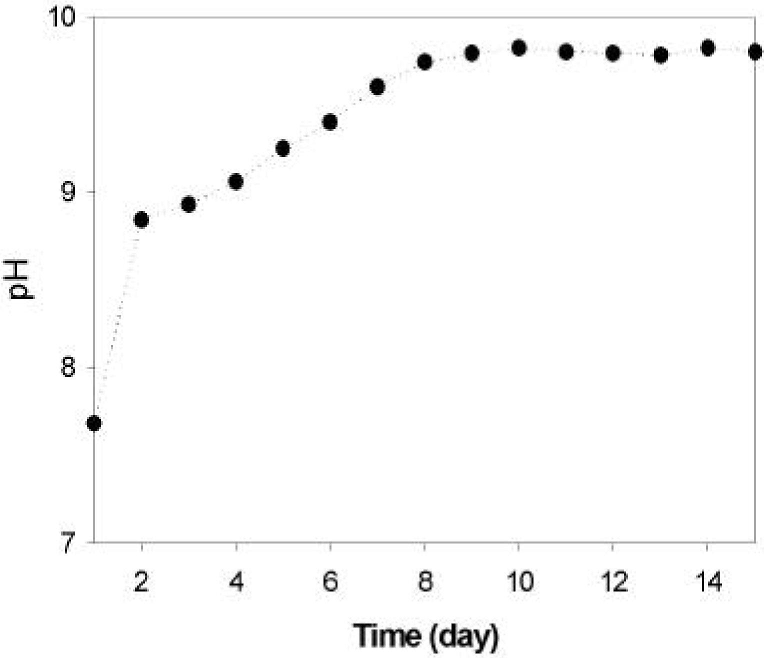


Fig. 2-20. pH changes in a clarifier.

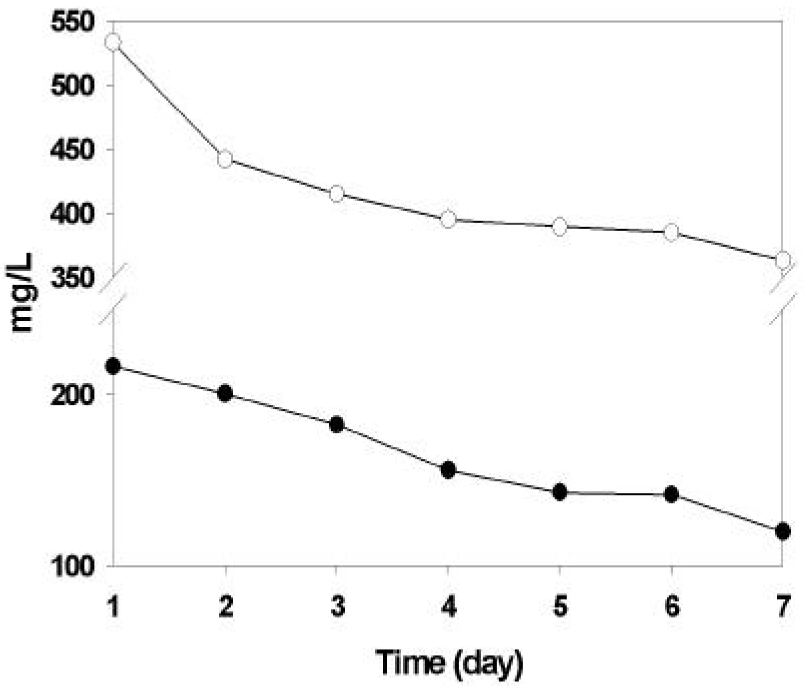


Fig. 2-21. Removal of COD and T-N in a
biological aerated filter

Symbol : ○, CCD removal ; ●, T-N removal.

이것은 1차 공정에서 생성된 산을 포함한 가스가 접촉조내에서 pH를 낮추어 균들의 성장을 원활히 했기 때문인 것으로 사료된다. 한편 총 질소는 1차 반협기성 가수분해/산 발효조에서 발생하는 가스를 접촉조의 폭기로 이용하였을 때 최종적으로 120 ㎎/L를 나타내 원래 유출수에 함유된 질소를 약 40 % 제거하였다.

위의 결과를 토대로 3차 발효조에서 배출되는 폐액 10 L/day를 BAF에 넣어 3일간의 체류시간을 거쳤을 때 평균 1,000 ㎎/L를 나타내 회분실험에서의 질소 제거효율은 그대로 반영하였다. 그러나 시간이 지나면서 여재에 붙은 미생물들이 폭기로 인하여 탈리되어 질소 화합물의 양을 증가시켜 최고 2,000 ㎎/L에 도달하였다. 따라서 BAF 공정후 배출되는 폐액의 침전과정을 거쳐야 할 것으로 사료된다.

지금까지의 연구결과를 Table 2-5에 요약하였다.

Table 2-5. Operation condition and performance of a mini-pilot scale three-phase methane fermentation system.

Parameter	1st process	2st process	3st process	Biological Filter
HRT(d)	2	2	12	9
Loading(kgVS/m^3d)	20 22.8	25 27.4	12 18.8	1 1.2
pH	5.0 5.5	5.0 5.5	7.6 7.9	8.3 8.7
Temp(℃)	30	35	41	30
T-N(mg/l)	4287	3216	2624	166
NH_3-N(mg/l)	117	172	1205	66
COD(mg/l)				
TCOD	44948	30582	2382	1145
SCOD	32223	20632	1071	1104
BOD(mg/l)	51081	20876	1356	287
Gas yield(m^3/kgVS)	-	-	0.65 0.70	-
Gas composition				
CH_4(%)	-	8.9	72	
CO_2(%)	-	91.1	28	
Methane yield(m^3/kgVS)	-	-	0.45 0.50	-
Volatile acids(mg/l)				
Acetic	3151	2976	313	-
Propionic	0	1013	0	-
Butyric	123	562	0	-
Valeric	829	1543	0	-
Caproic	0	0	0	-
Total	4103	6094	313	-

제 3 장 50평형 유리온실 난방 시스템 구성

제 1 절 50평형 유리온실 난방을 위한 메탄 발효조의 제작

1. 50평형 유리온실 난방을 위한 전체 메탄 발효조의 구성

유리온실 난방시스템을 구축하기 위한 전체 모식도는 Fig 3-1과 같다. 수거된 유기물 쓰레기는 파쇄기에서 작은 입자로 분쇄된 후 일차 반혐기성 가수분해/산 발효조로 운반된다. 1차 발효된 고액성분은 펌프에 의하여 UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) type의 이차 산발효조로 발효조의 하단 부위를 통하여 유입된다. 2차 발효된 고액성분 역시 UASB type 삼차 메탄 발효조의 하단 부위로 유입된다. 메탄발효 후 최종 고액성분은 침전조로 운반되고 이 곳에서 고형성분은 침전되며 상층액만이 폐수처리조로 옮겨진다. 폐수처리조에서는 잔여 유기물과 질소성분이 제거되고 최종 처리수는 일차 반혐기성 가수분해/산발효조로 재유입되어 새로 들어오는 유기성 쓰레기와 혼합하게 된다. 이 과정은 가능한 한 소량의 폐수만을 배출하기 위한 것이다. 한편, 삼차 메탄 발효조에서 생성된 메탄 가스는 콤프레셔를 통하여 압축된 후 메탄가스 저장탱크로 운반되어 저장된다. 저장된 가스는 보일러의 버너에서 연소되면서 온수를 만들게 되고 이 온수를 이용하여 난방을 하게 된다.

2. 일차 반혐기성 가수분해/산발효조의 구성과 제작

Fig 3-2는 파쇄기의 구조를 나타내고 있다. 유기성 쓰레기는 2단의 톱니바퀴에 의하여 작은 입자로 분쇄된 후 스크류로 일차 반혐기성 가수분해/산발효조로 들어간다 (Fig 3-3). 이 발효조는 내부용량 0.6톤 규모로 되어 있고 내부에는 모터를 이용하여 교반을 할 수 있게 되어 있다.

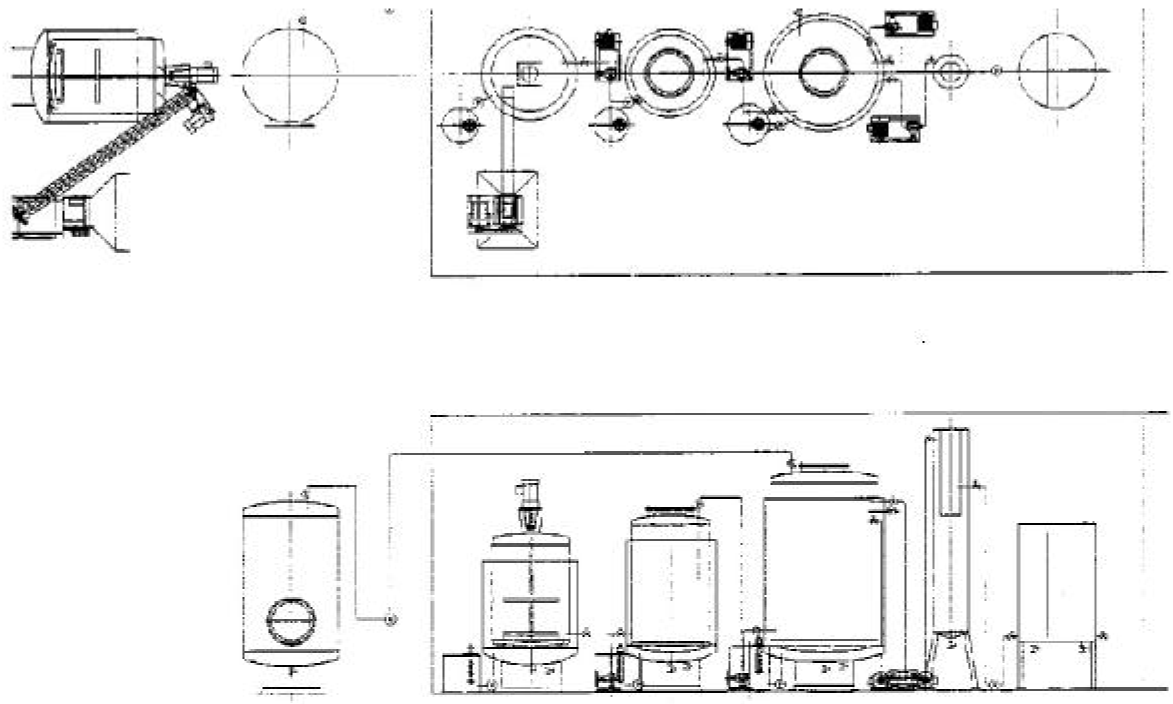


Figure 3-1. Schematic diagram of greenhouse heating system.

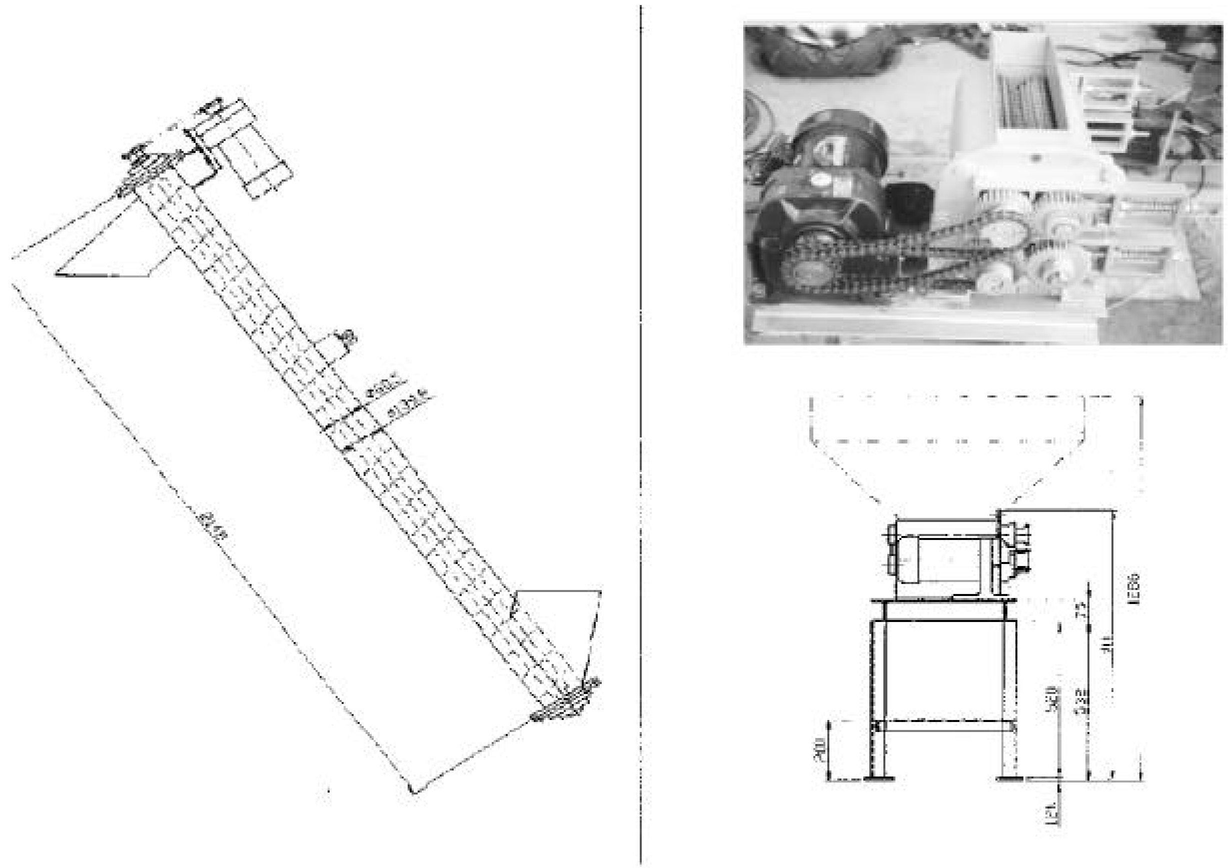


Figure 3- 2. Schematic diagram of crusher.

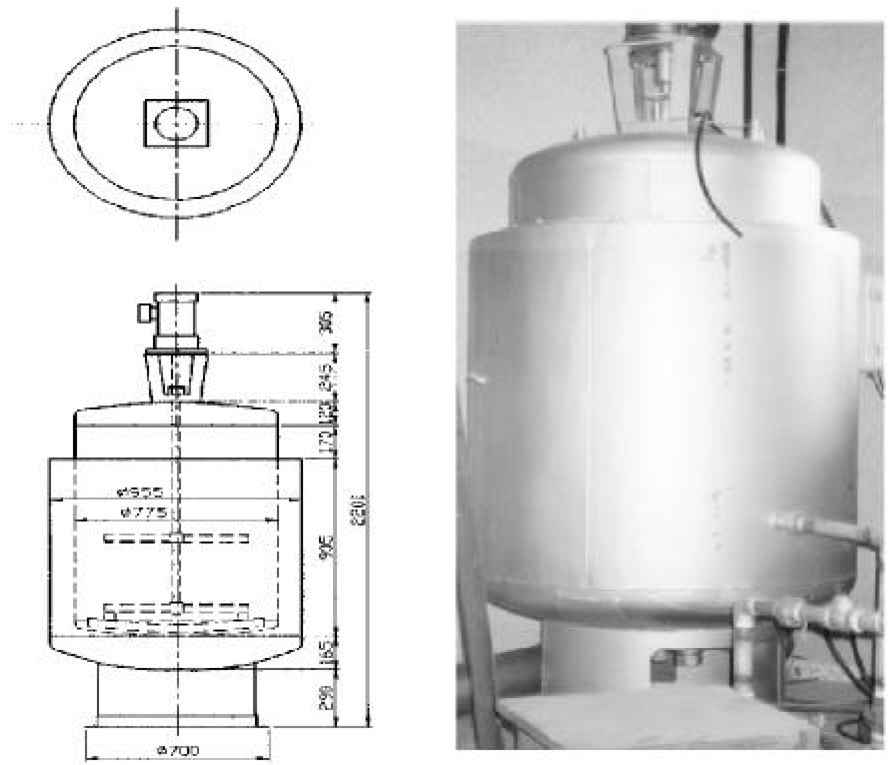


Figure 3-3. Schematic diagram of semi-anaerobic hydrolysis/acidogenic reactor.

콤프레셔를 이용하여 교반기 중심축으로 공기를 불어넣도록 꾸며져 있다. 내부 온도조절은 온도측정계에서 감지한 온도에 따라 별도로 구성되어 있는 온도조절기에서 히터를 이용하여 온수를 만든 후 이중 water jacket으로 물을 순환시키도록 구성되어 있다.

3. 이차 혐기성 산발효조의 구성과 제작

이차 혐기성 산발효조의 구조는 Fig 3-4에 나타나 있다. 내부용적은 0.6톤 규모로 UASB 형태로 구성되어 일차 발효액은 발효조의 하단 부위로 유입되도록 제작되었다. 발효 후 액상의 발효액만을 사용하기 위하여 발효조 상단 중심부위에서 아래 방향으로 발효조 길이의 반 정도까지 관을 연결하여 펌프로 삼차 메탄 발효조로 이동하게 하였다. 내부 온도조절은 온도측정계에서 감지한 온도에 따라 별도로 구성되어 있는 온도조절기에서 히터를 이용하여 온수를 만든 후 이중 water jacket으로 물을 순환시키도록 구성되어 있다.

4. 삼차 혐기성 메탄발효조의 구성과 제작

삼차 혐기성 메탄발효조의 구조는 Fig 3-5에 나타나 있다. 내부용적은 1.5톤 규모로 이차 혐기성 산발효조의 구조와 유사하게 UASB 형태로 구성되어 이차 발효액이 발효조의 하단 부위로 유입되도록 되어있다. 한편 발효액의 상층부분이 굳는 현상을 방지하기 위하여 표층액과 하단 30센티미터 부분의 액을 순환시킬 수 있도록 펌프를 설치하였다. 내부 온도조절은 온도측정계에서 감지한 온도에 따라 별도로 구성되어 있는 온도조절기에서 히터를 이용하여 온수를 만든 후 이중 water jacket으로 물을 순환시키도록 구성되어 있다.

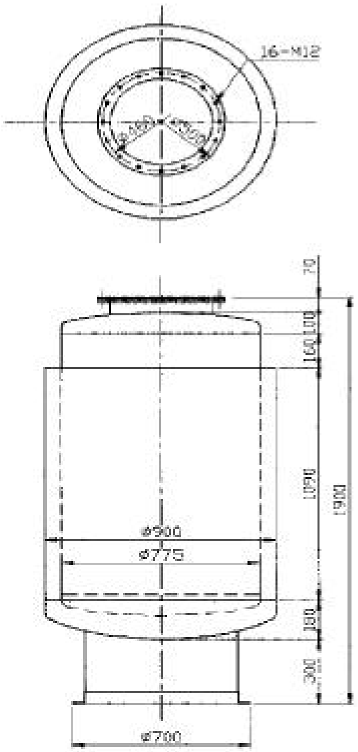


Figure 3-4. Schematic diagram of anaerobic acidogenic reactor.

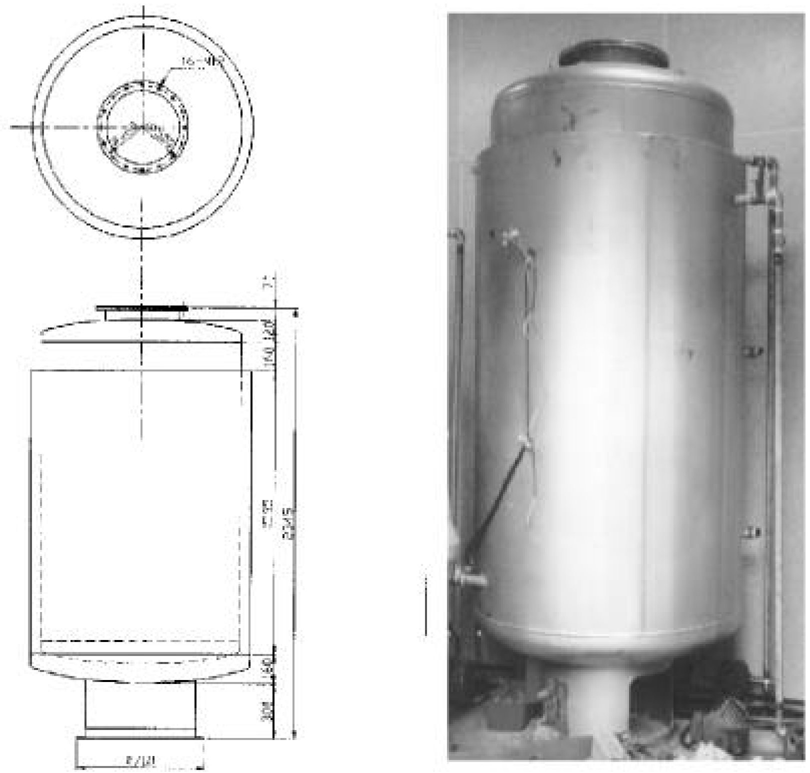


Figure 3-5. Schematic diagram of methanogenic reactor.

5. 침전조의 구성과 제작

삼차 혐기성 메탄발효조에서 배출된 발효액중에는 약간의 고형물이 포함되어 있어 COD 농도가 높다. 따라서 고형물을 침전시키기 위하여 0.2톤 규모의 원통형 침전조를 제작하였다 (Fig 3-6). 유입구로부터 하단으로 90센티미터 길이까지 관을 연결하여 침전된 고형물이 흩어지는 것을 방지하도록 제작되었다.

6. 질소제거용 호기조/무산소조의 구성과 제작

침전조에서 배출된 폐수중에는 암모니아성 질소가 다량 포함되어 있기 때문에 이를 제거하기 위하여 호기조와 무산소조를 제작하였다 (Fig 3-7). 전체 0.6톤의 조를 두 부분으로 나누어 호기조의 용적은 0.2톤, 무산소조는 0.4톤으로 하였으며 서로 연결되도록 구성하였다. 호기조의 경우 콤프레셔로 공기를 불어넣어 암모니아성 질소가 질산성 질소로 전환되게 하였다. 호기조에서 질산성 질소로 전환된 액은 무산소조에서 탈질화 반응에 의해 N_2로 대기중으로 방출되도록 하였다.

7. 실험방법

(1) 균주

1차 공정에서 사용된 균주는 동명산업으로부터 구입한 고온균으로 음식물과 물을 1 : 1로 혼합한 뒤 이 혼합액을 Jar-fermentor (Bioflo 3000)를 이용하여 50 ℃에서 24시간 동안 유지하여 다른 부패균을 사멸시킨 후에 fermentor내의 온도를 45 ℃ 로 낮춰 고온균을 접종하여 5일 동안 음식물에 적응시켜 1차 반혐기성 가수분해/산발효조에 주입하였다.

2차 공정에서 사용된 균주는 1차 반혐기성 가수분해/산발효조에서 생성된 glucose, cellobiose등을 acetic acid, propionic acid, butyric acid로 분해할 수 있는 *C. butyricum*을 사용하였으며 KCTC로부터 구입하였다.

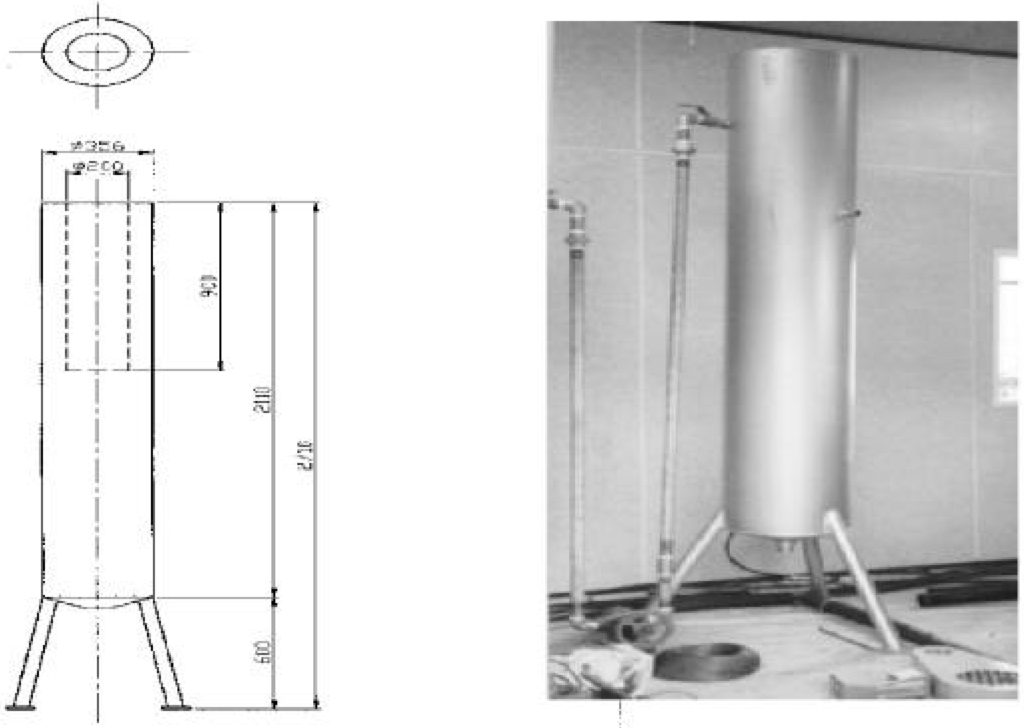


Figure 3-6. Schematic diagram of of sedimentation vessel.

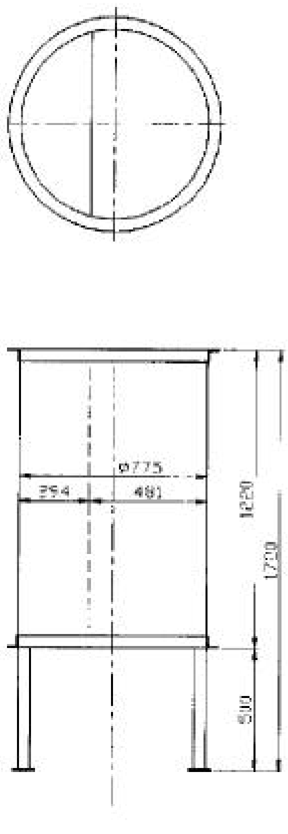


Figure 3-7. Schematic diagram of aerobic/anoxic reactor for removal of nitrogen.

이 균주를 35 ℃, pH 5.4에서 혐기적 조건으로 Jar-fermenter (Pyrex)를 이용하여 10 L를 3일간 정치배양한 후 고압멸균한 1차 발효액에 혐기적으로 첨가하여 *C. butyricum*이 1차 공정의 발효액에 적응할 수 있게 하였다. 3차 메탄 발효조에서 사용된 균은 우분과 쓰레기 매립장에서 채취한 흙 속에 존재하는 메탄 생성균을 이용하였다.

(2) 음식물 쓰레기의 전처리 공정

본 실험실에서 사용된 음식물 쓰레기는 학교 구내식당에서 1차 분쇄된 음식물을 미생물과의 접촉이 용이하고 각 공정으로의 수송이 편리하도록 파쇄기에 의해 보다 더 잘게 분쇄하여 공정에 적용하였고, 1차 발효조로의 주입방법은 고성능 펌프를 이용하여 발효조의 상부로 주입하였으며 죽 상태의 음식물 쓰레기가 충분히 교반되고 산소가 원활히 소통될 수 있도록 음식물 쓰레기와 물을 1：1의 비율로 혼합하여 1차 발효조에 주입하였다. 1차 발효조의 주입양은 하루에 음식물 50 kg과 물 50 L를 혼합하여 총 100 L를 주입하였고 2차 발효조와 3차 발효조 모두 각 공정의 발효액을 하루에 100 L씩 주입하였다.

(3) 실험 방법

1) 음식물쓰레기의 물리·화학적 변화

물과 시럽상태의 음식물쓰레기가 1：1의 비율로 혼합된 상태에서 1차 공정으로 주입되기 전에 COD는 Cr법으로, BOD는 공정시험법으로, T-N, NH_3-N, T-P는 흡광광도법으로 조사하였고, 음식물 쓰레기는 1차 발효조로 주입하기 전에 발효를 마친 발효액 pH와의 비교를 통해 산 생성 여부를 간접적으로 확인하였다.

1차 반혐기성 가수분해/산발효조에서 2일, 2차 혐기성 산 발효조에서 2일, 3차 메탄 발효조에서 약 12일 정도의 체류시간을 거치는 음식물 발효액은 제 2장에서의 방법과 동일하게 분석하였다.

2) 발효액의 Volatile Fatty Acid (VFA) 분석

1차 반혐기성 가수분해/산발효조와 2차 혐기성 산 발효조 그리고 3차 혐기성 메탄 발효조에서 생성된 발효액을 500 ml씩 취하여 4 ℃, 10,000 rpm에서 10분간 Centrifuge하였고 여기서 얻은 상등액을 다시 cellulose nitrate membrane filter (Whatman, 0.45 ㎛)를 사용하여 여과한 후 분석에 이용하였다. 분석은 Gas Chromatography (HP 5890A)를 사용하였고 분석조건은 다음과 같다.

ⅰ) Column : Capillary Column 0.35 micrometer

ⅱ) Detector : FID

ⅲ) Carrier Gas : He

ⅳ) Condition : · Oven Temp : 120℃

· Injection Temp : 200℃

· Detection Temp : 220℃

3) 3차 메탄 발효조내에서 발생되는 가스성상 분석

3차 메탄 발효조내에서 생성된 가스 가운데 일부를 포집하여 Gas Chromatography (Shimadzu GC-14B)로 발생된 가스의 성상을 분석하였고 분석조건은 다음과 같았다.

ⅰ) Column : Haysep D 100/120 mesh

ⅱ) Detector : Thermal Conductivity Detector

ⅲ) Carrier Gas : He

ⅳ) Condition : · Initial Temp : 40℃

· Injection Temp : 200℃

· Final Temp : 150℃

· Detection Temp : 220℃

8. 실험결과

학교 구내식당에서 수집한 음식물 쓰레기를 이용하여 3단계 메탄 발효후 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다(Table 3-1).

물과 1 : 1의 비율로 희석된 음식물 쓰레기가 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조내에서 2일간의 체류시간을 거친 뒤 2차 혐기성 산발효조로 수송될 때 총질소는 평균 2,664 ㎎/L로 조사되었고, 암모니아성 질소는 145 ㎎/L로 조사되었는데, 이는 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조 내부의 일부가 혐기적 조건이 형성되어 음식물 쓰레기내의 질소화합물의 일부가 암모니아성 질소로 전환된 것으로 사료된다. 그리고 TCOD는 평균 61,547 ㎎/L를 나타냈고 SCOD는 54,990 ㎎/L로 나타났다. TCOD와 SCOD값이 차이가 나는 것은 음식물 쓰레기가 1차 발효조에 유입되기 전 충분히 분쇄되고 발효조내에 주입한 고온성 미생물에 의해 분해가 되어도 음식물 쓰레기의 일부가 완전히 액상으로 분해되지 않고 고형물로 남아있어 시료 채취시 미량의 고형물에 의해 COD값의 차이가 나기 때문인 것으로 사료된다. 온도는 45℃로 유지시켰으며 pH는 5.0 5.5 사이를 유지하였다. 휘발성 지방산의 농도는 GC/FID 분석을 통해 측정하였는데, acetic acid는 2,856 ㎎/L이고, propionic acid는 140 ㎎/L, butyric acid는 213 ㎎/L, caproic acid는 122 ㎎/L로 총 유기산은 3,331 ㎎/L가 생성되었다.

1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 2차 혐기성 산 발효조로 유입된 발효액은 2일간의 체류시간을 거친 뒤 3차 메탄 발효조로 수송되었다. 2차 발효조에서 유출되는 발효액에서 총질소는 1,728 ㎎/L로 나타났고, 암모니아성 질소는 105 ㎎/L로 나타났다. 암모니아성 질소는 1차 발효조와 마찬가지로 혐기적 조건으로 인한 질소화합물의 일부가 암모니아성 질소로 전환된 것으로 사료된다. TCOD는 47,934 ㎎/L이고 SCOD는 27,651 ㎎/L로 나타났다.

Table 3-1. Operation conditions and performance of a pilot-scale three-phase methane fermentation system.

Parameter	1st Process	2nd Process	3rd Process
HRT(d)	2	2	12
pH	5.0 5.5	5.0 5.5	7.6 7.9
Temp(℃)	45	35	41
T-N(mg/L)	2664	1728	1920
NH_3-N(mg/L)	145	105	711
COD(mg/L)			
TCOD	61547	47934	22600
SCOD	54990	27651	18958
Volatile acids(mg/L)			
Acetic	2856	5221	-
Propionic	140	710	-
Butyric	213	1186	-
Valeric	0	118	-
Caproic	122	228	-
Total	3331	7463	-

1차 발효액에 비해 TCOD와 SCOD의 값이 차이가 많이 나는 것은 1차 발효액이 2차 산 발효조의 하단부로 유입되어서 2차 발효조의 산생성균에 의해서 산으로 생성이 될 때, 생성된 유기산들은 액상이므로 발효조의 상단으로 이동이 되고 발효가 아직 되지 않은 고형물들은 발효조 하단부로 모이는데, 시료 채취시 유기산 층과 고형물 층 사이에서 시료를 채취하기 때문에 TCOD는 고형물로 인해 SCOD에 비해 약 2배 정도 높게 나타난 것으로 보인다. 온도는 2차 발효조에 주입시킨 산생성균 *Clostridium butyricum*의 최적온도인 35℃로 유지시켜 최적성장조건을 맞추어 주었고, pH는 산생성미생물로 인한 유기산의 생성 및 축적으로 약 3.5 4.5 사이의 범위를 나타냈다. 그러나, pH가 5.0이하로 내려가면 더 이상의 유기산 축적이 일어나지 않으므로 NaOH를 이용하여 pH를 5.0 5.5로

유지시켜 주었다. 1차 발효조와 마찬가지로 2차 발효조에서 나온 발효액을 GC/FID를 통해 휘발성 지방산을 측정하였는데, acetic acid는 5,221 ㎎/L, propionic acid는 710 ㎎/L, butyric acid는 1,186 ㎎/L, valeric acid는 118 ㎎/L이었고, caproic acid는 228 ㎎/L를 나타냈다. 따라서, 2차 산 발효조에서 생성된 총 휘발성 지방산량은 7,463 ㎎/L으로 나타났다.

1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 생성된 지방산을 살펴보면 메탄 생성균이 이용하기 용이한 acetic acid가 총 휘발성 지방산 중 약 85.7%를 함유하였으나 2차 발효조에서 배출되는 발효액내에는 약 69% 만이 acetic acid를 함유하는 것으로 조사되었는데, 이는 2차 혐기성 발효조내에 존재하는 *C. butyricum*의 작용에 의해 butyric acid가 상대적으로 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조의 발효액에서는 측정되지 않거나 미량으로 존재했던 propionic acid, valeric acid, caproic acid는 2차 발효조에서는 좀 더 높게 검출이 되었는데, 이것은 2차 산 발효조에서 배양되는 *C. butyricum*에 의해 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 수송된 당과 유기물이 분해되어 여러 가지 휘발성 지방산을 생성하여 증가한 것으로 사료된다.

2차 혐기성 산 발효조에서 반응시킨 발효액은 3차 메탄 발효조로 수송된 뒤 약 12일간의 체류시간을 거친 후 최종유출수로 배출되었다. 2차 발효조에서 생성된 휘발성 지방산은 3차 메탄 발효조의 메탄 생성균들에 의해서 CH_4와 CO_2로 분해되어 gas상태로 배출되고, 나머지 처리후의 폐액은 최종유출수로 배출되었다. 이 최종 유출수의 총질소는 1,920 ㎎/L이고, 암모니아성 질소는 711 ㎎/L이었다. 여기서, 총질소의 양이 2차 발효조의 양보다 높은 것으로 나타났는데, 이것은 2차 발효액 자체의 질소량과 또 3차 발효조내에 메탄 생성균주를 확보하기 위해서 첨가한 우분 및 쓰레기 매립장의 침출수 부분의 토양등에 들어있는 질소화합물로 인해 전체 질소화합물의 증가하여 3차 발효조에서 2차 발효조보다 약간 높은 총질소 양이 나타난 것으로 사료된다. 암모니아성 질소 또한

1,2차 발효조보다 높게 나타났는데, 3차 메탄발효조는 1차 호기성 발효조와 2차 산 발효조와는 달리 완전한 혐기성 상태의 발효조이므로 보다 많은 질소 화합물이 암모니아성 질소로 전환되었기 때문에 더 높게 나타난 것으로 판단된다. TCOD는 평균 22,600 ㎎/L로 나타났고, SCOD는 이보다 약간 낮은 평균 18,959 ㎎/L로 나타나 약간의 차이는 나지만 거의 같은 수준으로 볼 수 있는데 이것은 3차 발효조에서 반응이 최종적으로 끝나서 유출되는 발효액은 처음 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에 주입시킬 때의 점액성이 높은 음식물 쓰레기 즉, 고형물 형태가 분해가 되어서 거의 잘게 부서진 액상에 가까운 폐액이므로 TCOD나 SCOD값이 거의 같은 수준으로 나타났다고 사료된다. 그리고 3차 메탄 발효조는 41℃에서 운전하였고, 메탄 생성균의 최적 pH는 7.5 정도인데, 본 실험의 3차 메탄 발효조에서는 약간 높은 7.6 7.9를 유지하였다.

결과적으로, 음식물 쓰레기의 질소화합물 성분들은 3차 메탄 발효조에서 균주로 사용하기 위해 주입한 우분 및 매립장의 토양으로 인해 2차 발효조에서 감소하다가 3차 메탄 발효조에서 다시 증가하는 것을 나타내고 있으며, 계속해서 반응시킴으로써 총질소의 양이 감소하는 추세를 보일 것으로 예상된다. COD는 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조에서 2차 산 발효조를 거쳐 3차 메탄 발효조를 거치면서 TCOD와 SCCD 모두 약 65%의 감소율을 나타내었으나 이는 아직 3차 메탄발효조가 안정화되지 못하여 감소율이 현저하게 떨어지지 않은 것으로 판단된다.

3차 메탄 발효조에서 메탄 생성균의 가장 바람직한 기질인 acetic acid를 보다 많이 얻기 위해서는 1차 반혐기성 가수분해/산 발효조를 완전한 호기적 조건을 형성시켜 다량의 당 성분이 만들어져야 할 것이고, 생성된 당이 반혐기성 상태에서 휘발성 지방산으로 전환되기 전에 곧바로 2차 혐기성 산 발효조로 이동되어야 할 것으로 사료된다. 또한 valeric acid나 caproic acid와 같이 탄소가 많은 복잡한 유기산은 메탄 생성균의 기질로써 적합하지 않으므로 2차 혐기성 산 발효조내의 주입 균주인 *C.butyricum*이 최적의 활성을 가질 수 있는 조

건을 찾아야 할 것이고 2차 발효액의 체류시간이 길어질수록 다른 유기산을 형성하는 균주에 의해 valeric acid와 caproic acid가 만들어지므로 체류시간을 감축시켜야 할 것이다.

제2절 메탄 저장탱크 설계 및 제작

용량이 3톤인 발효조로부터 $10\frac{m^3}{day}$ $(= 0.4\frac{m^3}{h})$로 발생되는 메탄가스는 압축기에 의해 메탄 저장탱크에서 저장되어 보일러 버너로 공급된다. 원통형 메탄 저장탱크는 stainless로 제작하였으며 두개의 탱크를 병렬로 연결하였다.

탱크1(V_1)은 직경이 1㎙이고 길이가 2㎙이며, 탱크2(V_2)는 직경이 0.5㎙이고 길이가 1.55㎙이다. 저장 시스템의 구성은 그림3-8과 같다. 제작된 저장탱크의 부피는 다음 식(1)과 같이 구해진다.

$$V = \frac{\pi}{4} d^2 L + \frac{4}{3}\pi r^2 h \qquad (1)$$

여기서 V 메탄저장 탱크의 내부체적(㎥)

d 원통부의 내부직경(㎙)

L 원통부의 길이(㎙)

r 경판의 내부 반지름(㎙)

h 경판의 높이(㎙) 이다.

따라서 탱크1의 부피는 식(2)에 의해 구해지고,

$$V_1 = \frac{\pi}{4} 0.975^2 \ 1.4 + \frac{4}{3}\pi \ 0.4875^2 \ 0.15 = 1.195\, m^3 \qquad (2)$$

탱크2의 부피는 식(3)에 의해서 구했다.

$$V_2 = \frac{\pi}{4} 0.5^2 \ 1.45 + \frac{4}{3}\pi \ 0.1^2 \ 0.1 = 0.288\, m^3 \qquad (3)$$

따라서 저장탱크의 총 부피(V)는 식(4)와 같다.

$$V = V_1 + V_2 = 1.195 + 0.288 = 1.483 m^3 \quad (4)$$

따라서 저장탱크의 최대허용 압력이 7 kg/㎠이고 저장온도가 20 ℃로 상온일 때 최대 메탄 저장량은 식(5)와 같다.

$$Q = V \times \frac{p}{p'} \times \frac{T'}{T} \quad (5)$$

$$= 1.483 \times \frac{7}{1.0332} \times \frac{273}{293} = 9.36 m^3$$

여기서 Q 최대 메탄 저장량(㎥)

p 메탄저장 탱크 저장압력(kgf/㎠)

p' 기준상태의 압력(1.0332 kgf/㎠)

T 메탄저장 온도(K)

T' 기준상태의 온도(273 K) 이다.

상기 계산에서 알 수 있듯이 메탄저장 탱크의 최대 저장용량은 9.36 ㎥로 메탄 발효조로부터 발생되는 가스의 1일 발생량을 저장할 수 있는 용량이다. 메탄 저장 시스템의 구조(그림3-8)는 바이오 가스가 압축기에 의해 압축되어 가스 역류를 방지하는 check valve를 거쳐 저장탱크로 유입된다. 유입된 가스는 governer에서 보일러 버너의 유입압력인 0.5 kg/cm^2로 조절되어 유량계에서 일정 유량으로 유량이 조절된 후 버너로 유입된다. 메탄 저장 시스템은 탱크내 응축수를 제거하기 위해 drain valve를 설치하였고, 이물질 청소를 위해 맨홀을 만들었다. 안전을 위해 저장탱크의 최대압이 7 kg/㎠ 이상의 압력이 탱크내 걸리면 alarm pressure gauge가 감지하여 경보를 울리고 safety valve에 의해 자동으로 배출된다.

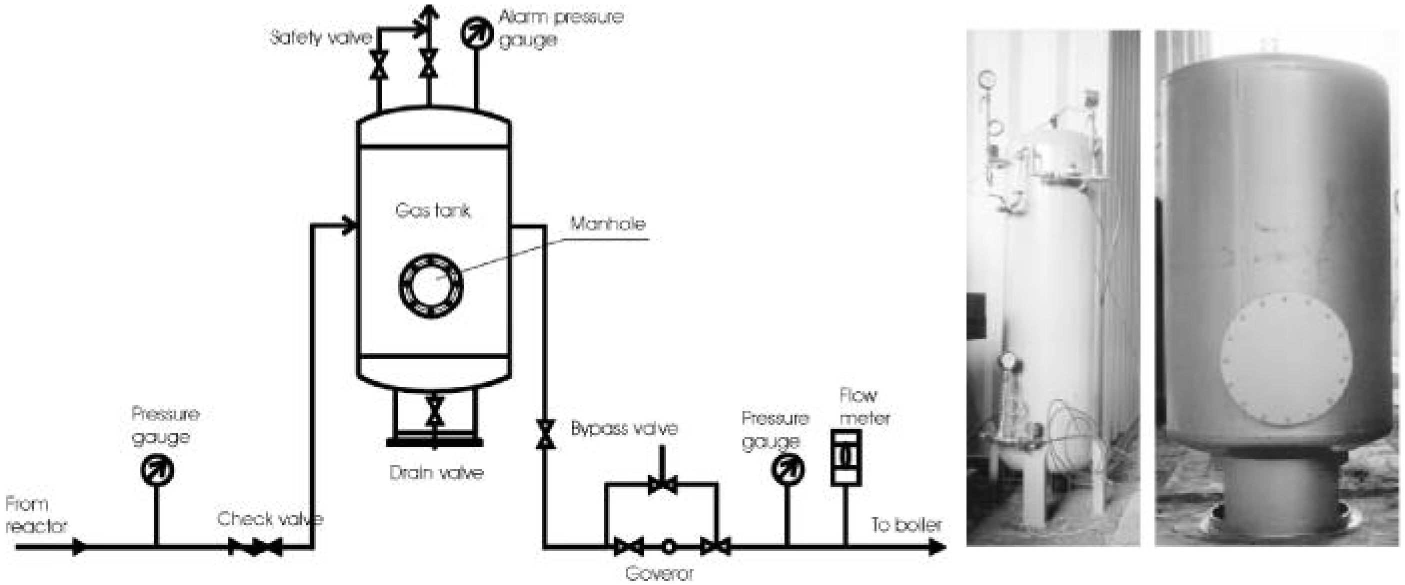


Figure 3-8. Schematic Diagram of Gas Holder

제3절 메탄 연소를 위한 버너설계, 제작 및 시험 운전

1. 연소 배기가스 및 온도 측정라인 구성

보일러 배기가스 분석, 저 NO_x버너 bench scale 실험 및 Rijke 맥동연소기 실험시 연소가스 분석을 위한 측정라인을 그림 3-9와 같이 구성하였다. 연소가스 sampling probe는 수냉식으로 stainless steel로 제작하였다. 공간분해능(local resolution)을 높이고 가스 sampling시 연소가스와 probe간의 간섭에 의한 영향을 최소화하기 위해 probe 선단의 직경을 2mm로 제작하였다. Probe로 가스를 흡입할 경우 연소가스가 더 이상 반응이 일어나지 않고 연소가스중의 수증기의 응축을 방지하기 위해 항온조로부터 순환되는 냉각수에 의해 흡입가스를 80℃로 수냉하였다. 진공펌프에 의해 sampling probe로 유입된 연소가스는 연소시 발생된 soot등 불순물을 제거하기 위해 glass wool로 filtering하고 electric gas cooler(ECP20-1, M&C Products Analysen-technik GmbH)에 의해 수분이 응축되어 측정장비로 공급된다. 측정은 NO와 CO의 농도를 측정하기 위해 infrared gas analyzer (ZRF, California analytical instruments, INC)를 사용하고 CO_2, O_2, CO, THC등을 측정하기 위해 GC(GC-1413, Shimadzu)를 이용한다.

연소 배기가스의 온도측정은 R-type probe(13%Rh/Pt)로 발생된 저항 변화를 digital signal로 변환하여 온도값을 분석하는 Data logger(HYDRA 2625A, FLUKE)로 측정하였다.

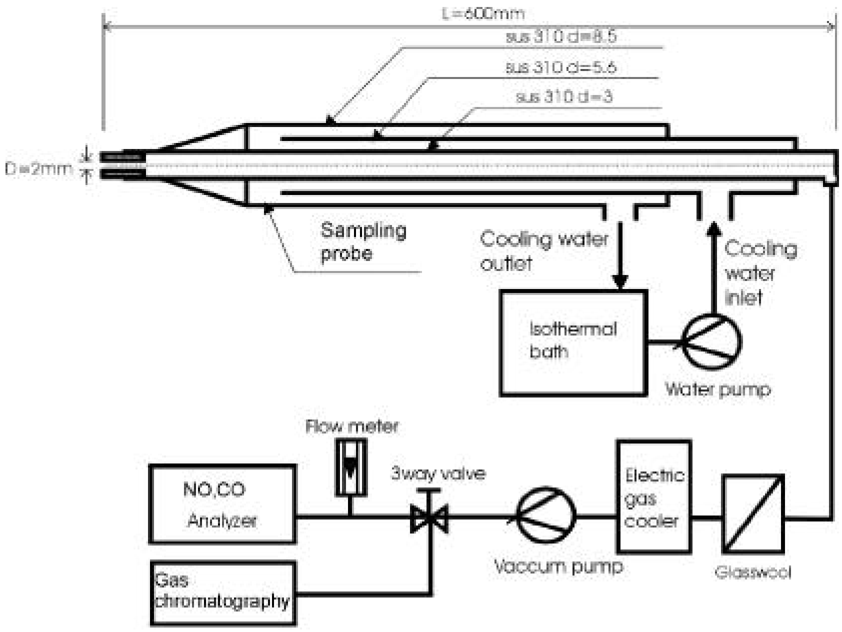


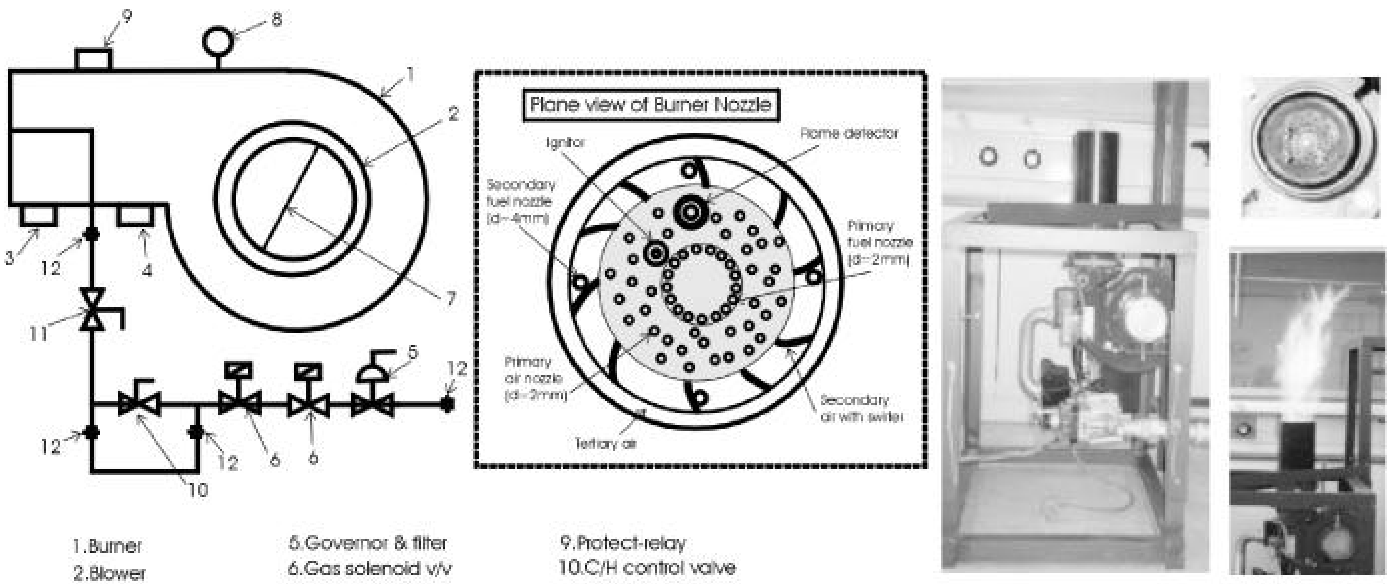
Figure 3-9. Flow System of Sampling Line.

2. 난방 보일러 시스템

희석된 저 발열량의 바이오 가스(CH_4 70%, CO_2 25%, NH_3 5%)를 연소시켜 온실 난방에너지로 전환하기 위하여, 도시/천연가스용으로 개발된 상용 온수난방 겸용 보일러의 버너개조(retrofit)에 대한 연구를 수행하였다. 따라서 발열량이 낮은 바이오 가스가 안정된 화염을 유지하면서 저공해 연소가 가능하기 때문에 적은 비용으로 바이오 폐가스를 활용 가능하도록 하였다.

1) 저 NO_x 버너의 개조(retrofit)

저 NO_x 버너의 구성과 버너노즐 단면은 그림 3-10과 같다. 연료는 governor (그림 3-10, 5번)를 통해 일정 압력으로 조절되어 가스 솔레노이드 밸브를 거쳐 버너로 유입되었다. 연소용 공기는 damper(그림3-10, 7번)를 통해 유입되어 centrifugal blower(그림3-10, 2번)에 의해 버너로 공급되었다. 버너로 공급된 연료와 공기는 버너노즐 단면도에서 볼 수 있듯이 버너 중심부에 있는 1차 연료노즐로 1차 연료가 공급되며, 그 주위에 있는 1차 공기노즐로 1차 연소용 공기가 공급되었다. 2차 연소용 공기는 slit 형태의 선회기를 통해 주입되어 연료와 공기의 혼합을 촉진시켰다. 또한 선회기 하부쪽에 2차 연료 주입노즐이 설치되어 2차 공기 주입과 함께 혼합되어 버너 내부로 유입되고 그 주위로 3차 공기가 공급되었다. 저 NO_x 버너는 연소시 발생되는 fuel NO_x 와 thermal NO_x의 저감이 가능한 fuel staging 기술이 적용된 것으로 연료가 2차로 나누어 버너로 공급되었다. 버너 중심부 주연소 영역에서 주로 연소가 이루어지는데 이때 고온에서 생성되어진 NO_x를 2차 연료가 공급되어 국부적으로 연료과농의 환원영역을 형성시켜 주연소영역에서 생성된 NO_x를 질소로 환원시켜 NO_x를 저감시킨 후, 3차 공기를 공급시켜 완전 연소시켰다.



1.Burner
2.Blower
3.Ignition trans.
4.Flame detector
5.Governor & filter
6.Gas solenoid v/v
7.Air damper
8.Air press. s/w
9.Protect-relay
10.C/H control valve
11.Test cock
12.Union

Figure.3-10. Schematic Diagram of Low NOx Burner.

따라서 연소시 고온에서 발생되는 thermal NO_x뿐만 아니라 바이오 가스중에 함유된 암모니아(5%정도)로 부터 발생되는 fuel NO_x도 fuel staging기술을 이용한 저 NO_x버너에서 제어가 가능하였다. 버너는 Table 3-2와 같이 두 가지 형태의 버너를 설계 제작하였다.

Table 3-2. Specification of low NOx burner

구 분		Burner1			Burner2		
		직경(mm)	갯수(개)	총면적(cm^2)	직경(mm)	갯수(개)	총면적(cm^2)
연료	1차	2	16	0.503	2.5	16	0.785
	2차	4	4	0.503	4.5	4	0.636
공기	1차	2	31	0.974	2	31	0.974
	2차	가로40×세로1	9	3.6	가로40×세로1	9	3.6
	3차	외경90×내경83	1	9.51	외경90×내경83	1	9.51

2) 저 NOx 버너의 bench scale 실험

저 NOX 버너의 유로는 그림 3-11과 같다. 연료인 프로판은 LPG(Liquified Petroleum Gas) 봄베에 액상으로 저장되어 봄베 조절변에 의해 1.5 kg/cm^2로 공급되었다. 버너 유입압력을 맞추기 위해 governor에 의해 0.5 kg/cm^2로 감압되고 oriffice 유량계를 거쳐 유량이 조절되어 보일러 버너로 공급되었다.

바이오 가스와 같이 희석된 가스를 모사하기 위해 이산화탄소가 연료와 동시에 공급되었는데, 이산화탄소는 프로판과 같이 20 kg의 봄베에 액상으로 저장되어 0.5 kg/cm^2로 감압된 후 oriffice 유량계를 거쳐 유입량이 조절되어 주 연료인 프로판과 혼합되어 버너로 공급되었다.

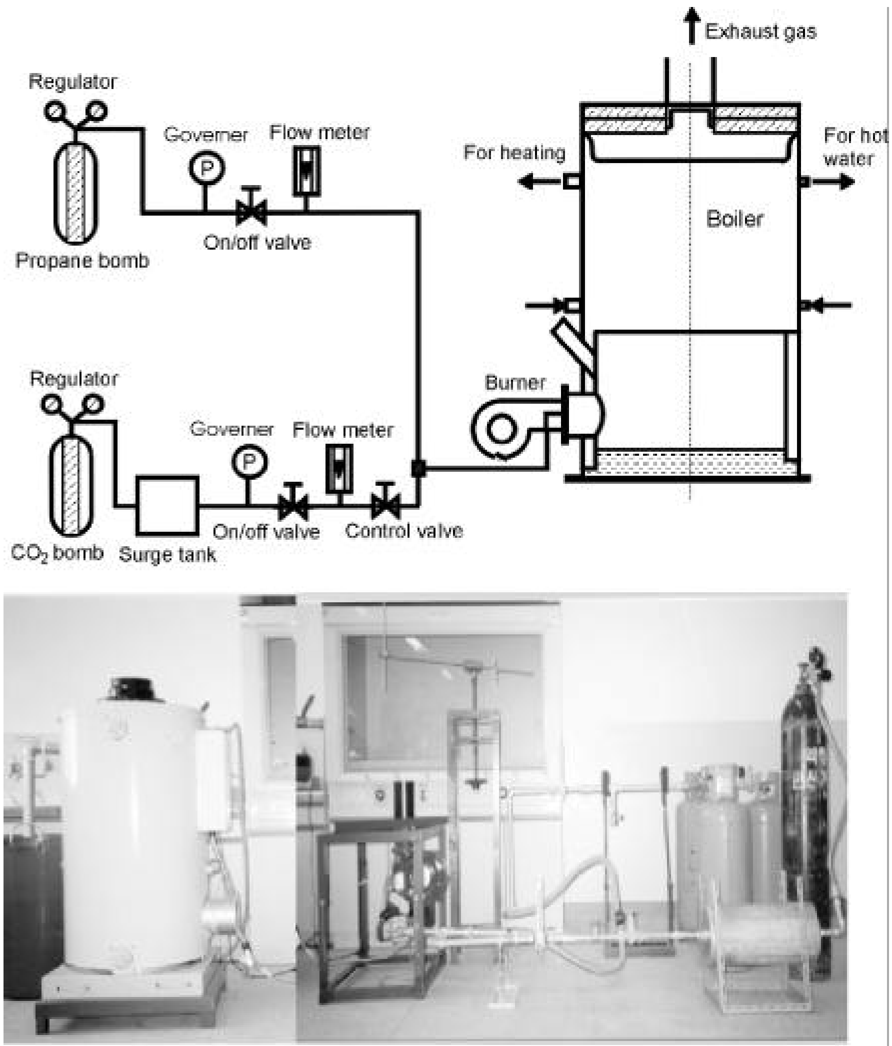


Figure 3-11. Schematic Diagram of Commercial Boiler System.

저발열량이 8,570 kcal/Nm3 인 메탄과 CO_2가스가 각각 70%와 30%로 구성되어 있는 바이오 가스를 모사하기 위해 저발열량이 22,350 kcal/Nm3인 프로판과 CO_2 가스를 혼합하여 연소시켰다. 모사가스는 바이오 가스와 동일한 발열량을 갖게 하기 위하여 프로판과 CO_2량을 비율을 다음과 같이 구하였다.

가스연료의 발열량 계산은 식(3)과 같다.

$$H_u = 8570CH_4 + 22350C_3H_8 \ [kcal/Nm^3] \qquad (3)$$

여기서 H_u는 연료의 저(진)발열량이고 CH_4, C_3H_8, CO_2 는 각각 혼합가스의 조성비이다. 우선 바이오 가스의 저발열량은 다음 식(4)와 같이 구해진다.

$$H_u = 8570 \times 0.7 = 5999 \ [kcal/Nm^3] \qquad (4)$$

바이오 가스의 저발열량 $H_{u\,(biogas)}$를 식(5)에 대입하면 모사가스중 프로판 가스의 부피비가 구해진다.

$$C_3H_8 = \frac{H_{u\,(biogas)}}{22350} = \frac{5999}{22350} = 0.27 \ [kcal/Nm^3] \qquad (5)$$

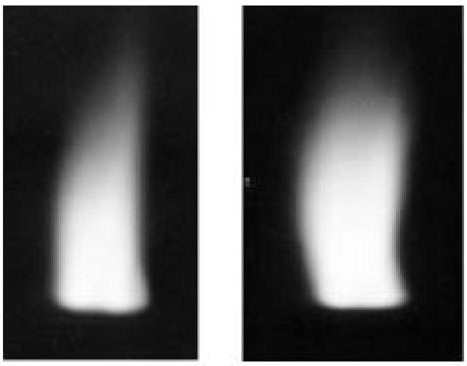
따라서 모사가스는 프로판 가스 27%와 CO_2가스 73%비율로 합성되었을 때 메탄 발효조로부터 발생된 바이오 가스와 동일한 열량이 된다.

Table 3-3은 상용 버너화염(Flame 1)과 바이오 가스용으로 개조된 버너(Flame 2)에 대한 연소 배기가스의 측정농도이다. 실험결과에서 알 수 있듯이 두 화염형태 모두 연료중 CO_2비가 클수록 발열량이 낮아져 연소성이 나빠지는데, 이는 연료중 CO_2비가 증가될수록 연소속도가 작아져 다소 부상화염이 나타나기 때문이다. CO농도에서 알 수 있듯이 화염의 형태로 볼 때 Flame 2의 경우가 Flame 1의 경우보다 연소성이 좋고 화염이 안정되어 연소되었다(그림 3-12 참조). 이는 CO_2증가로 인한 연소속도의 저하 때문에 부상화염을 억제하기 위하여 연료의 염공의 단면적을 증가시켰기 때문이다(Table 3-2).

식(5)의 계산 결과에서 알 수 있듯이 모사가스의 경우 프로판 27%와 CO_2가스 73%비율로 합성되었을 때 메탄 발효조로부터 발생된 바이오 가스와 동일한 열량이 된다. Bench scale 실험결과의 경우 Flame 1은 80%, Flame 2는 85%에서 blow-off 현상이 나타나므로, 본 연구의 바이오 가스의 완전연소가 가능할 것으로 판단된다.

Table 3-3. Exhaust gas concentrations of different flame types.

화염형태	Frame 1		Frame 2	
C_3H_8 /CO_2 비	25C_3H_8/75CO_2	22C_3H_8/78CO_2	25C_3H_8/75CO_2	22C_3H_8/78CO_2
O_2	8.7%	9.0%	8.8%	9.5%
CO	810ppm	1445ppm	524ppm	611ppm
CO_2	6.7%	6.4%	7.1%	6.8%
NOx	3ppm	1ppm	3ppm	1ppm



Flame1 Flame2

Fig.3-12. Photograph of Flame.

3. Rijke 맥동 연소기 개발

CO_2로 희석되어 있으면서 NH_3가 함유된 발열량이 낮은 바이오 가스를 저공해 고효율로 연소가 가능하게 하기 위하여 바이오 가스용 Rijke 맥동 연소기를 개발하였다.

1) 맥동 연소기 설계 및 연료공급라인

맥동 연소기는 밸브의 형태에 따라 기계식(mechanical type)과 공기식(aerodynamic type)으로 구분되며, 공명의 형태에 따라 pipe resonance와 Helmholtz resonance의 두 가지 형태로 구분된다. 본 연구의 Rijke 맥동 연소기는 공기식으로 pipe resonance 형태에 속한다. 맥동 연소기는 특성상 연소기 내에 음양가진(acoustic oscillation)이 형성되어 열, 물질 및 운동량 전달율이 증가되기 때문에 화염이 정상상태의 일반 연소기 보다 짧게 형성된다. 따라서 급격혼합으로 인해 고온영역에서의 체류시간이 감소하여 가스 연소시 다량 발생되어 문제가 되는 열적 NOx(thermal NOx)를 감소시킬 수 있다. 또한 혼합율의 증가로 인해 연소성이 증가되고 맥동으로 인해 열교환기의 열전달율이 증가되어 높은 열효율을 얻을 수 있다.

메탄 발효조에서 발생되는 바이오가스는 일반 정제가스 연료와는 달리 가연성분인 메탄이외에 CO2에 의해 희석되어 있고 소량의 질소성분인 암모니아를 포함하고 있다. 따라서 일반 연소기로 연소할 경우 CO2희석에 의한 폐열 손실 증가로 연소성이 낮아져 미연성분의 공해물질이 발생되고, 또한 소량이기는 하나 연료중에 함유된 질소성분으로부터 배출되는 fuel NOx의 공해물질이 배출될 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 저공해 연소기술로 알려진 Rijke tube를 이용한 맥동 연소기술과 연료중 포함되어 있는 질소함유성분으로부터 발생되는 fuel NOx의 제어를 위해 fuel staging 및 외부가진(external oscillation)기술이 혼합된 새로운 형태의 연소기를 개발하였다(그림 3-14, 3-16). 외부가진을 위해

그림 3-15와 같이 oscilloscope(CS-902CG, LG정밀)와 Power Amplifier(JPA-120)를 사용하였다. 맥동 연소를 위한 연료공급라인은 그림 3-13과 같이 제작하였다. 바이오 가스를 모사한 프로판과 이산화탄소는 각각 연료 조절기를 거쳐 압력이 일정압력으로 조절된 후, 유량계에서 유량이 조절되어 혼합기를 거쳐 맥동 연소기의 연료노즐로 공급되었다. 연소용 공기는 water trap을 거쳐 실리카겔에 의해 수분이 제거되어 공기 조절기에서 압력이 조절된 후 유량계를 통하여 맥동 연소기로 공급되었다.

2) 가진 변화에 대한 연소실험

반복 실험을 통해 연료량 2ℓ/min, 1차 공기량 30ℓ/min, 2차 공기량 50ℓ/min으로 공급되는 조건을 기준화염(Reference flame)으로 정하였다. Flame 1과 Flame 2는 기준화염에서 각각 1차 공기량을 20ℓ/min과 40ℓ/min로 변화시켰고, Flame 3과 Flame4는 각각 2차 공기량을 40ℓ/min과 60ℓ/min으로 변화시킨 상태에서 외부가진의 변화에 따라 실험을 수행하였다(Table 3-4). Table 3-4의 실험결과에서 알 수 있듯이 외부가진을 증가시킴에 따라 연소성과 NOx농도가 감소됨을 알 수 있었다.

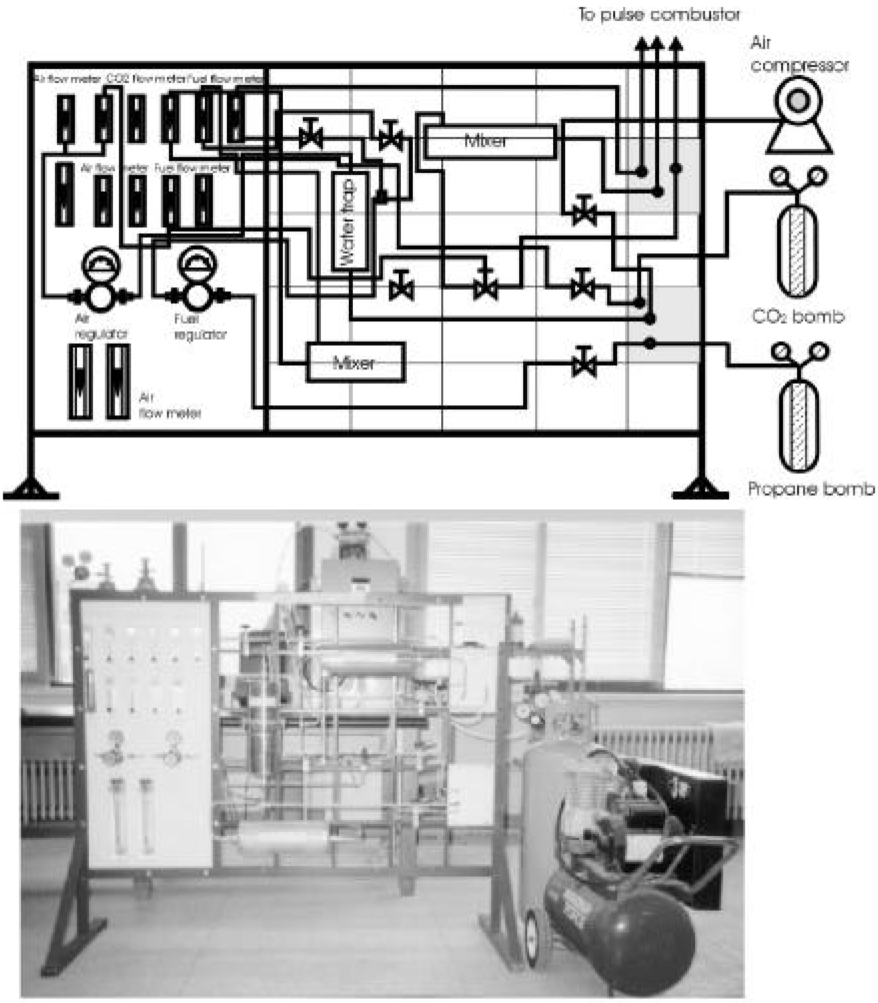


Figure.3-13. Flow Line for Pulse Combustor.

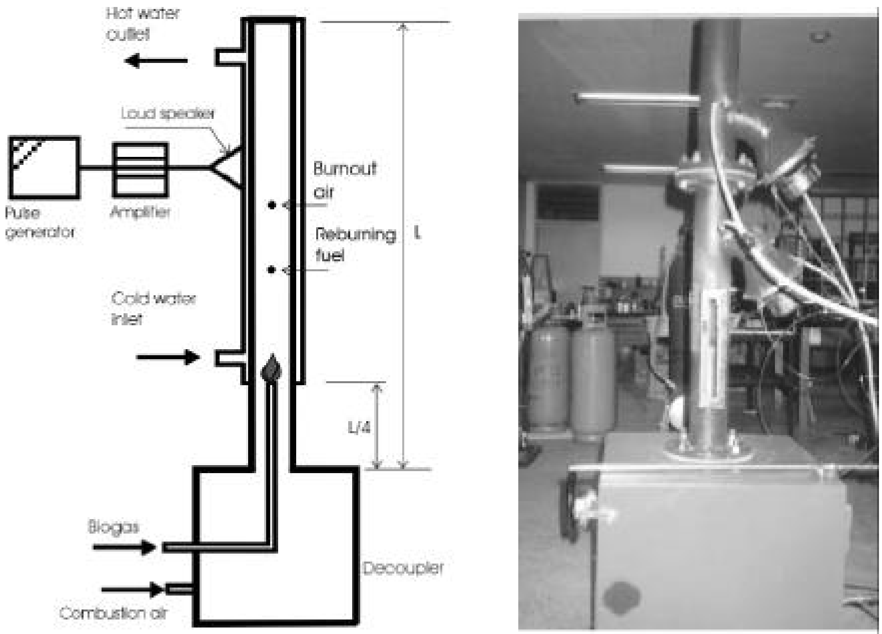


Figure 3-14. Schematic Diagram of Rijke Pulse Combustor.

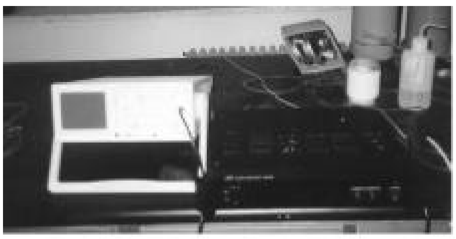


Fig.3-15. Equipments of Oscilloscope and Power amplifier.

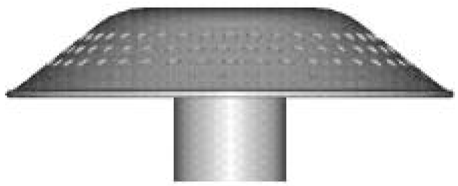


Fig.3-16. Rijke Burner.

Table 3-4. Exhaust gas concentrations with variation of flame types

Flame type	Reference Flame				Flame 1				Flame 2			
Flow rate (ℓ/min)	Fuel	1st air		Tir. air	Fuel	1st air		Tir. air	Fuel	1st air		Tir. air
	2	30		50	2	20		50	2	40		50
Conc. / Freq.	O2 %	CO ppm	NOx ppm	CO2 %	O2	CO	NOx	CO2	O2	CO	NOx	CO2
0 Hz	11.6	0	23	6.1	10.0	6	42	6.8	12.5	18	34	5.1
100 Hz	11.1	0	20	6.3	10.2	5	40	7.2	12.8	11	17	5.3
200 Hz	11.0	0	19	6.7	10.6	4	39	7.5	13.2	5	16	5.5

Flame type	Flame 3				Flame 4			
Flow rate (ℓ/min)	Fuel	1st air		Tir. air	Fuel	1st air		Tir. air
	2	30		40	2	30		60
Conc. / Freq.	O2	CO	NOx	CO2	O2	CO	NOx	CO2
0 Hz	11.5	7	34	6.2	13	18	22	5.2
100 Hz	9.7	6	32	7.4	12.7	12	21	5.4
200 Hz	9.3	4	23	7.7	12.6	7	20	5.5

제 4 절 경제성 분석

하우스 재배에 의존하는 원예농업은 계절의 구애 없이 고품질의 농산물을 생산하는 이점 때문에 농가의 고소득원으로 자리잡고 있다. 그러나 날로 증가하는 난방비용은 총 생산비의 비율을 증가시켜 농가의 채산성을 악화시키고 있다. 대부분의 하우스농장에서 사용하는 난방원료는 경유이며 그 가격은 이 연구가 시작되는 시점인 97년 10월 20일 기준 358원/리터에서 99년 11월 1일 기준 610원/리터로 계속 상승하고 있다. 이에 따라 농가의 부담이 99년 11월 기준으로 600평의 하우스 경우 년간 난방비가 750만원에서 940만원에 이르고 있다. 이러한 비용은 총 재배 비용의 50 %를 차지하며 향후 유류값의 상승에 따라 계속 증가할 전망이다. 한편 농가에서는 면세유도 고갈된 상태에 있기 때문에 하우스 재배에 많은 어려움이 있는 것으로 보도되고 있다. 따라서 유기물 쓰레기를 이용하여 메탄 발효시킨 후 발생되는 가스를 이용하여 청정에너지로 사용하고 또한 동시에 유기물 쓰레기의 처리 효과도 얻을 수 있는 일석이조의 결과를 얻을 수 있다. 현재의 공정에서 음식물 쓰레기 1kg당 약 100 110리터의 바이오 가스를 얻을 수 있고 이 가운데 70 75%가 메탄이므로 약 70 80리터의 메탄가스를 생산해 낼 수 있다. 50평 규모의 유리온실에서 하루 10ℓ의 경유를 사용한다면 하루 10 ㎥의 메탄이 필요하게 된다. 만일 하루 140kg의 음식물을 처리할 수 있는 용량의 반응기(약 3 4톤 규모)를 설치한다면 충분히 경유에 대체할 수 있는 청정에너지를 생산해 낼 수 있다는 결론이 나오게 된다. 물론 초기 설치비가 약 2,500만원 정도 들어 다소 부담스럽기는 하지만 설치 후 3 4년 안에 이를 모두 상쇄할 수 있을 것으로 판단된다. 특히 이 연구가 시작될 때보다 2년이 지난 지금 경유비가 약 2배정도 상승한 상태이기 때문에 향후 유류비용은 계속 증가할 것으로 예상되기 때문이다. 한편 음식물 쓰레기는 연간 660만톤이 발생하는데 톤당 소각처리비용은 72,000원, 매립은

20,000원이 소요되므로, 660만톤을 소각으로 모두 처리할 경우 4,752억원이 필요하게 된다. 따라서 농가는 주변 주택단지에서 방출되는 유기물 쓰레기를 수거하면서 수거 비용을 벌 수도 있고 쓰레기로부터 메탄가스를 생산하여 경우의 대체에너지로 사용할 수도 있기 때문에 농가에는 경제적으로 상당한 이득을 얻을 수 있으리라는 결론에 도달할 수 있다.

Table 3-5. 메탄을 연료로 사용했을시의 경제성 분석

	발열량 (Kcal/kg)	에너지 요구량 (Kcal/day)	사용량 (ℓ/day)	연간연료비 (600평규모)	초 기 투자비	폐기물 재활용 효 과
경유	11,000	9.13×105	100	750-940만원	850만원	없음
메탄	13,280	9.13×105	9.58×104	30만원	3,000만원	20천원/톤×1.7톤/일×150일=5,100천원

제 4 장 결 론

1. Mini-pilot scale 3단계 메탄 발효공정

Mini-pilot scale의 3단계 발효공정을 통하여 도시에서 발생되는 음식물 쓰레기를 혐기 발효시킴으로써 발생된 가스 가운데 평균 70 72 %가 메탄임이 확인되었다.

70 %이상의 메탄 생성율을 얻기 위하여 다음과 같은 최적 조건을 산출하였다.

1) 각 공정의 최적 pH는 1차 공정이 5.0 5.5, 2차 공정이 5.0 5.5, 그리고 3차 공정이 7.6 7.9로 조사되었다.
2) 각 공정의 최적 온도는 1차 공정이 30 ℃, 2차 공정이 35 ℃, 그리고 3차 공정이 41 ℃로 조사되었다.
3) 각 공정에서 운영되는 발효액은 1차 공정에서 20 22.8 kgVS/㎥day, 2차 공정에서 25 27.4 kgVS/㎥day, 그리고 3차 공정에서 12 18.8 kgVS/㎥day로 조사되었다.

또한 위의 각 공정의 최적 조건을 통하여 다음과 같은 결과를 산출하였다.

1) 1차 공정에서 생성된 유기산은 평균 4,100 ㎎/L이었고 2차 공정에서 생성된 유기산은 6,100 ㎎/L으로 조사되었다.
2) 3차 공정에서 발생된 가스는 약 0.65 0.70 ㎥/kgVS이었고 이중 생성된 메탄은 약 0.45 0.50 ㎥/kgVS으로 조사되었다.

3차 발효조에서 배출되는 폐액을 처리하기 위하여 제작한 EAF의 최적조건과 결과는 다음과 같다.

1) BAF 공정의 최적온도는 약 30 ℃이고 pH는 8.3 8.7이었다.

2) EAF 공정에서 3일간의 체류시간을 거쳐 방출되는 폐액은 TCCD가 약 1,100 ㎎/L, T-N의 함량도 170 ㎎/L이하로 유지되었다.

2. Pilot scale 3단계 메탄 발효공정

1차년도에서 얻은 결과를 기초로 최적의 메탄 생성율을 얻기 위하여 다음과 같은 최적 조건을 산출하였다.

1) 각 공정의 최적 체류시간(HRT)은 1차 공정이 2 일, 2차 공정이 2 일, 그리고 3차 공정이 12 일로 조사되었다.

2) 각 공정의 최적 pH는 1차 공정이 5.0 5.5, 2차 공정이 5.0 5.5, 그리고 3차 공정이 7.6 7.9로 조사되었다.

3) 각 공정의 최적 온도는 1차 공정이 45 ℃. 2차 공정이 35 ℃, 그리고 3차 공정이 41 ℃로 조사되었다.

또한 위의 각 공정의 최적 조건을 통하여 다음과 같은 결과를 산출하였다.

1) 1차 공정에서 측정된 총 질소 농도는 2,664 ㎎/L, 2차 공정은 1,728㎎/L, 그리고 3차 공정은 1,920 ㎎/L으로 조사되었다.

2) 1차 공정에서 측정된 암모니아성 질소의 농도는 145 ㎎/L, 2차 공정은 105 ㎎/L, 그리고 3차 공정은 711 ㎎/L으로 조사되었다.

3) 1차 공정에서 측정된 TCCD 농도는 61,547 ㎎/L, 2차 공정은 47,934㎎/L, 그리고 3차 공정은 22,600 ㎎/L으로 조사되었고, 각 공정의 상등액을 측정한 SCCD는 1차 공정이 54,990 ㎎/L, 2차 공정이 27,651 ㎎/L,그리고 3차 공정이 18,958 ㎎/L으로 조사되었다.

4) 1차 공정에서 생성된 휘발성 지방산은 평균 3,331 ㎎/L이었고, 2차 공정에서 생성된 휘발성 지방산은 7,463 ㎎/L으로 조사되었다.

3. 가스 저장탱크와 난방 시스템의 설계제작

1) 메탄 발효조로 부터 발생되는 바이오 가스를 저장하기 위해 최대 저장압력 7 kg/㎝2인 메탄 저장탱크를 제작하였다. 이때 메탄 저장량은 9.36 ㎥3이고, 보일러 버너로 공급압력은 0.5 kg/㎝2 이다.

2) 기존의 상용 가스 보일러를 저렴한 가격의 바이오 가스용으로 대체하기 위하여 버너를 개조하였다. 성능시험 결과 발열량이 낮은 바이오 가스 연소시 가연범위가 확장되고 안정된 화염을 얻을 수 있었다.

3) 암모니아를 함유한 발열량이 낮은 가스를 공해가 거의 발생되지 않으면서 높은 효율로 연소시키기 위해 Rijke 맥동 연소기를 개발하였다. 가진(oscillation) 변화에 대한 성능 시험결과 NOx가 저감되고 연소성이 증가되었다.

50평형 유리온실의 경우 하루 140 150kg의 음식물 쓰레기를 처리할 수 있는 전체 3톤 규모의 메탄 발효조 시스템을 설치함으로써 하루 10L의 경유를 대치할 수 있는 메탄가스를 생산할 수 있다. 이는 경유의 대체비용으로 월 183,000원을 절약할 수 있기 때문에 충분히 경제성이 있는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 심재곤 : "음식물쓰레기 관리정책 추진방향". 음식물쓰레기 줄이기 연구결과 공동발표회, pp. 5-19, 1998.
2. 환경부 : 환경백서, pp. 77-78, 581-582, 1997.
3. 한욱동 : "METHANE GAS"이용, 한국농공학회지, 12권 4호, pp. 62-67, 1970.
4. 박영대, 임재현, 박남종 : "가축분에 의한 메탄가스 생산에 관한 연구".농사시험 연구보고, 21권(농공), pp, 61-66, 1978.
5. 박영대, 박남종 : "부락단위 대형 메탄가스 시설에 대한 동계 이용 가능여부에 관한 연구, 농사시험연구보고, 21권(농공), pp. 53-60, 1978.
6. 홍순석, 박상전, 홍종준 : "농·축·수산 폐기물의 메탄 전환에 관한 기초연구". 폐기물 자원화, 제4권, pp. 31-42, 1998.
7. 박순철, 조재경, 이준표, 홍종준, 이진석, 김미선 : "생분해에 의한 폐기물의 에너지 및 비료화 공정개발연구(II)". 한국 에너지 기술 연구소 보고서, 1995.
8. 박순철 : "유기성 폐기물(음식물 쓰레기) 혐기소화 기술의 새로운 전개". ETIS 분석지, 제 4권, pp. 8 13, 1998.
9. QIAN Y. : "Current Status of Anaerobic Digestion in China : . International Conference on Anaerobic Digestion. pp. 17-23, 1997.
10. Birgitle K.A., and Irini, A. : "Monitoring and Controlling the Biogas Process". Processing of 8th International Conference on Anaerobic Digestion, pp. 40-50, 1997.
11. Ramjeawon T., Baguant J., and Horan, N. : "Anaerobic treatment of a weakly buffered carbohydrate wastewater by a two-stage upflow anaerobic sludge blanket(UASB) process". Processing of 8th International Conference on Anaerobic Digestio, pp. 141-155, 1997.

12. **조재경** : "**음식물 폐기물의 자원화 -혐기성 소화공정을 중심으로- 최신폐기물 처리**". **유기성 폐기물의 퇴비화 및 자원화 (마지막회)**. 1996.

13. Jules, B., Van L., Katja, C. F., Carla, T. M., Frijters, J., Alfons, J. M., And Gatze L. : "Effect of Acetate, Propionate, and Butyrate on the Thermophilic Anaerobic Degradation of Propionate by Methanogenic Sludge and Defined Cultures". Appl. Environ. Microbiol. pp. 1003 1011, 1993.

14. Obert, A., Michael, R.S., and Larry, B. : "Studies on an acetate-fermenting strain of *Methanosarcina*". Appl. Environ. Microbiol. pp. 1174 1184, 1977.

15. Bryant. M.P., E.A. Wolin, M.J., and Wolfe. R.S. : "*Methanobacterium omelianskii*. a symbiotic association of two species of bacteria". Arch. Microbiol. 59 : pp.20 32, 1967.

16. Archer. K.B., hilton. M.G., Adams, and Weiko, H. : "Hydrogen as a process control index in a pilot scale anaerobic digester". Biotechnol. Lett. 8 : pp. 197 202, 1986.

17. **배재근**, **고종호**, **김병홍** : "A study on the use of an Immobilized-cell acidogenic reactor for the high rate digestion of a distillery wastewater". Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol. 22 : pp. 407 414, 1994

18. Henson, J. M., and Smith, P. H. : "Isolation of a butyrate-utilizing bacterium in coculture with *Methanobacterium theromautotrophium* from a thermophilic digestion, Appl. Environ. Microbiol., 49 : pp. 1461 1466, 1985.

19. Demirer, G.N., Speece, R. E. : "Inhibitory effects and biotransformation of acrylic acid in methane fermen- tation". Conference on Acaerobic Digestion , pp. 316 323. 1997.

20. Terzis, E., and Tuan, Y.c. : "Anaerobic degradation of selected azo-dyes in a CSTR reactor'. Processing of 8th International Conference on Anaerobic Digestion. pp. 422- 428, 1997.

21. **이재우, 정태학 : "용존산소가 SBR공정에서 질소와 인 제거에 미치는 영향"**. **수질보전학회지**. 13 : pp. 111-116, 1997.

22. Moriyama, K., Sato, K., Narada, Y., Washiyama, K., and Okamoto, K. : "Renovation of an extended aeration plant for simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus using Oxic-Anaerobic-Oxic process". Sci. Tech. 22 : pp. 61-68, 1990.

23. **주소현, 김동진 : "생물여과반응기에 의한 폐수의 동시 질산화 및 탈질"**. Theories and Application of Chem. Eng. 4 : pp. 3181-3184, 1998

24. Garrido, J.M., Van Benthum, W.A.J., Van Loosdrecht, C.M., and Hejinan, J.J. : "Influence of dissoved oxygen concentration on nitrite acculation in a biofilm airlife suspension Reactor". Biotech. Bioengin. 53 : pp. 168-178, 1996.

25. Kuenen, J.G., and Rabertson, L.A. : "Combined nitrification-denitrification process". FEME Microbial. Rev. 15 : pp. 109-117, 1994.

26. Standard method for the examination of water and wastwater. 16th Ed, American Public Health Association.1985.

27. **김종택 외 : "수질오염 공정시험방법 해설"**. 1996.

28. Kim B.H., and Zeikus, J.G. : "Hydrogen metabolism in *Clostrdium acetobutyricum* fermentation". J. Microbiol. Biotechnol. 2 : pp. 248-254, 1992

29. Sans, c., Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Pavan, P., and Bassetti, A. : "Volatile fatty acid production by mesopholic fermentation of methanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor". Bioresource Technology. pp. 89-96, 1995

30. James, L., Casterine, Jr., Carolyn, J., and Yuoh, K.："In vitro fermentation of various food fiber fraction". J. Agric, Food Chem. 45：pp. 2463-2567, 1997.

31. Shelton, D.R., and James, M.T.：" General method for determing anaerobic biodegradation potential". Appl. Environ. Microbiol. pp. 850-857, 1984

32. Owen, W.f., Stuckey, J.R., Young L.Y., and McCarty, P.L.："Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity". Water Reseach. pp. 485-492, 1979.

33. Beverley, H.K., Ronger, V.S., Ronald, J.L, and David, L.：" Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation". Appl. Environ. Microbial. pp. 4679-4685, 1997.