



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월17일  
(11) 등록번호 10-1002386  
(24) 등록일자 2010년12월13일

(51) Int. Cl.

C02F 11/04 (2006.01) C02F 3/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0079743

(22) 출원일자 2010년08월18일

심사청구일자 2010년08월18일

(56) 선행기술조사문헌

KR100894503 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

허관용

서울 도봉구 쌍문동 460-91 대우그린빌리지 103

주식회사 안나비니테즈

경기 용인시 기흥구 중동 844-2번지

(72) 발명자

허관용

서울 도봉구 쌍문동 460-91 대우그린빌리지 103

(74) 대리인

조홍오

전체 청구항 수 : 총 5 항

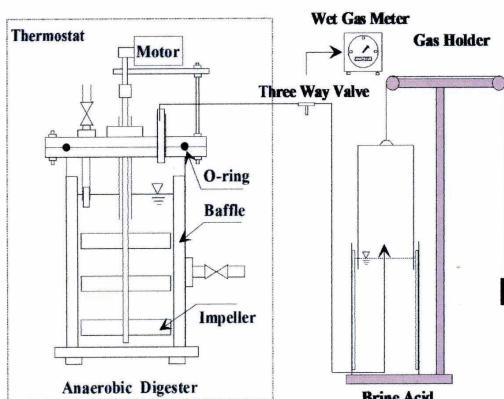
심사관 : 이강우

(54) 암모늄 질소 농도 조절에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법

### (57) 요약

본 발명은 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 협기성 소화조 내 암모늄 질소 농도 조절을 통한 협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면 협기성 소화 공정을 통해 전체적인 소화 효율을 높이고, 전체적인 운영 관리 비용을 절감할 수 있는 협기성 소화 방법을 제공함으로써, 기존의 협기성 소화 공정의 문제점을 해결하고 소화조의 최적 설계 및 운전으로 이론적인 바이오 가스의 생산이 이루어질 수 있도록 하는 것이 가능하며, 후처리 공정의 유지 관리 및 처리 용량의 절감에 큰 기여를 할 수 있다.

대 표 도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법에 있어서,

유기성 폐기물이 유입되어 협기성 미생물에 의하여 분해되는 과정에서, 협기성 소화조 내의  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 의 농도를 100~500mg/L로 유지하는 것을 특징으로 하는 협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기성 폐기물은 음식물 쓰레기, 음폐수, 축산 분뇨, 하수슬러지 및 매립지 침출수로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 협기성 소화조 내의 중탄산염 알칼리도를  $\text{CaCO}_3$ 로서 1,000~5,000mg/L로 유지하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 협기성 소화조 내의 유기물 부하율을  $0.5\sim2.0\text{kg} \cdot \text{VS/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 협기성 소화조 내의 유기물 부하율을  $0.5\sim2.0\text{kg} \cdot \text{VS/m}^3 \cdot \text{day}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 유기성 폐기물의 소화 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 협기성 소화조 내의 암모늄 질소 농도 조절을 통한 협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

일반적으로 협기성 소화 공정이라 함은 음식물 쓰레기, 음폐수, 축산 분뇨, 하수슬러지, 매립장 침출수 등과 같은 각종 유기성 폐기물 또는 유기성 폐수를 협기성 미생물에 의해 메탄과 이산화탄소로 분해하는 과정을 통해 유기성 폐기물이나 유기성 폐수를 제거하는 공정을 의미한다.

[0003]

이러한 협기성 소화 공정은 크게 가수분해 공정, 산 발효 공정 및 메탄 발효 공정을 모두 수행하는 단상의 메탄 발효조를 이용하는 경우가 많았으나, 최근에는 산 발효 공정과 메탄 발효 공정을 분리하여 별도의 반응조에서

각각 공정을 수행하는 경우도 증가하고 있다.

[0004] 이러한 종래의 협기성 소화 공정에서는 협기성 미생물에 의해 유기성 폐기물과 유기성 폐수가 분해되어 메탄 가스가 생성되고, 처리가 완료된 유출수는 메탄 발효조 외부로 배출되어 후처리 공정이 수행되게 된다. 현재 이러한 협기성 소화 공정의 메탄 발효조에서 배출되는 유출수에 대하여 많은 논란이 일고 있으며, 이러한 유출수의 성상이 안정적으로 배출되어야 에너지 생산과 유지 및 관리 비용을 최적화시킬 수 있게 된다.

[0005] 그러나, 실제로는 협기성 소화조의 설계 오류에 의한 적정 처리 용량에 문제가 있어 소화조에서 협기성 미생물에 대한 최적의 환경이 조성되지 못한 결과 소화조의 운전 실패로 귀결되는 문제점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 협기성 소화 공정에서 각종 유기성 폐기물을 효과적으로 처리하기 위한 운전 조건을 제공하고자 하는 것이다.

[0007] 보다 구체적으로 본 발명은 중온(35°C) 또는 고온(55°C)에서 모두 적용이 가능하고, 소화조 전체에서 일정한 농도가 유지될 수 있도록 하는 CSTR(continuously stirred tank reactor) 형태의 협기성 소화조에 적용하는 방법으로서, 협기성 소화 공정을 통해 최적의 미생물 배양(성장) 조건에서 바이오 가스를 생산하고, 유기물 분해와  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  농도 저감 등 안정화된 상태에서 소화조 유출수를 배출시킬 수 있는 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법을 제공하고자 하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법에 있어서, 유기성 폐기물이 유입된 협기성 소화조에서 가수분해 후 생성된  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 의 농도를 100~500mg/L로 유지하는 것을 특징으로 하는 협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법을 제공한다.

[0009] 상기 유기성 폐기물은 음식물 쓰레기, 음폐수, 축산 분뇨, 하수슬러지 및 매립지 침출수로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것이 바람직하다.

[0010] 상기 협기성 소화조 내의 중탄산염 알칼리도는  $\text{CaCO}_3$ 로서 1,000~5,000mg/L로 유지되는 것이 바람직하다.

[0011] 상기 협기성 소화조 내의 유기물 부하율은  $0.5\sim2.0\text{kg} \cdot \text{VS}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 로 유지되는 것이 바람직하다.

## 발명의 효과

[0012] 본 발명에 의하면 전체적인 소화 효율을 높이고, 운영 관리 비용을 절감할 수 있는 협기성 소화 방법을 제공함으로써, 기존의 협기성 소화 공정의 문제점을 해결하고 소화조의 최적 설계 및 운전으로 이론적인 바이오 가스의 생산이 이루어질 수 있도록 하는 것이 가능하며, 후처리 공정의 유지 관리 및 처리 용량의 절감에 큰 기여를 할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 협기성 소화조를 나타낸 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

- [0015] 본 발명은 협기성 미생물을 이용하여 협기성 소화조에서 유기성 폐기물을 처리하는 공정에 있어서 소화 효율을 향상시키기 위한 방법으로서 유기물의 에너지화 과정에서 생성된  $\text{NH}_4^+$ -N 농도를 조절하는 것이 중요하다는 점을 인식하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법에 있어서, 유기성 폐기물이 유입된 협기성 소화조에서 가수분해 후 생성된  $\text{NH}_4^+$ -N의 농도를 100~500mg/L로 유지하는 것을 특징으로 하는 협기성 미생물에 의한 유기성 폐기물의 협기성 소화 방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 협기성 소화조는 중온(35°C) 또는 고온(55°C)에서 모두 적용이 가능하고, 소화조 전체에서 일정한 농도가 유지될 수 있도록 하는 CSTR(continuously stirred tank reactor) 형태의 협기성 소화조인 것이 바람직하다.
- [0018] 기존 공법사들은 협기성 소화조가 정상 상태에서 운전되고 있다고 주장하고 있지만, 협기성 소화조가 정상적으로 운전된다면 소화조 유출수에서의  $\text{NH}_4^+$ -N 농도는 유입된 양에 상당하는 양이 감소되어야 한다. 그러나, 기존 공법에 의하는 경우 소화조 유출수에 포함된  $\text{NH}_4^+$ -N 농도는 상당수 그대로 배출되고 있으므로 적정한 운전이 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다.
- [0019] 유기 물질 중에 존재하는 질소는 가수분해되면서  $\text{NH}_4^+$ -N로 대부분 전환되는데 이들 협기성 미생물에 의해 이용되어 처리하기 쉬운 다른 형태의 질소로 전환된다.
- [0020] 일반적으로 미생물 증식에 의해 이용되는 질소는 적정 농도범위가 존재하고 있으며, 유기물을 분해하면서 미생물에 의하여 이용되는  $\text{NH}_4^+$ -N 농도는 영양 물질로서 작용하기도 하지만, 농도가 적정 수준 이상으로 유지되는 경우에는 독성물질이 될 수 있다. 즉, 같은 양의 질소가 유입되었다고 하더라도 특정한 조건에 따라서는 영양 물질이 될 수도 있고, 독성 물질이 될 수도 있는 것이다. 그러므로, 협기성 소화조에서 적정 조건을 벗어나게 되면 미생물의 증식은 일어나지 않고, 오히려 미생물의 증식에 악영향을 주게 된다.
- [0021] 따라서, 본 발명에서는 협기성 소화조에서의  $\text{NH}_4^+$ -N 농도를 적정 농도로 유지한다면 소화조 내에서 미생물의 증식을 위한 최적 조건이 갖추어질 것으로 예측하였고, 그 조건 하에서 최적운전이 유지되는 농도를 확인하였다.
- [0022] 본 발명에 따른 소화조 내에서의  $\text{NH}_4^+$ -N의 적정 농도는 100~500mg/L로 유지하여야 한다. 이러한 조건 하에서만이 유기물을 분해하고 영양분을 섭취하여 미생물 증식이 가능하기 때문이다.
- [0023] 소화조 내의 미생물 자체에 함유된  $\text{NH}_4^+$ -N의 함량과 소화조의 운전 효율 등을 고려하면 소화조의  $\text{NH}_4^+$ -N 농도는 최소 100mg/L 이상이 되어야 한다.
- [0024] 또한, 소화조에서의  $\text{NH}_4^+$ -N 농도가 500mg/L를 초과하는 경우에는 다음과 같은 문제점이 발생한다.
- [0025] 즉,  $\text{NH}_4^+$ -N 농도가 500mg/L를 초과하여 1,000mg/L까지 도달하는 경우에는 유기물질의 분해가 제한되기 시작하는 단계이기 때문에 미생물의 증식이 일어나지 않아 소화조는 점차 효과적인 운전이 어렵게 된다. 또한,  $\text{NH}_4^+$ -N 농도가 1,000mg/L를 초과하는 경우에는 점차 독성이 나타나기 시작하며,  $\text{NH}_4^+$ -N 농도가 1,500~3,000mg/L의 범위에서는 pH의 증가와 함께  $\text{NH}_3$ 의 농도가 증가하여 독성을 나타내며,  $\text{NH}_4^+$ -N 농도가 3,000mg/L를 초과하는 경우에는 pH에 관계 없이 독성을 나타내게 된다.
- [0026]  $\text{NH}_3$ (Free Ammonia, 유리 암모니아)의 농도는 pH와 온도에 의하여 달라지는데 그 독성을 고온의 협기성 소화 공정에서 더욱 큰 영향을 준다(표 1). 이는 유리 암모니아 농도가 소화조에서는 50mg/L에서 독성을 나타내기 시작하여 100mg/L 이상에서 극심한 독성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 유리 암모니아의 농도가 메탄 형성 박테리아에 독성을 미쳐 협기성 소화조의 바이오 가스 생성에 영향을 주므로, 결과적으로 고온에서 질소 농도가 높은 유기물질의 거동은 협기성 소화조의 운전에 악영향을 준다.

- [0027] 이러한 암모니아의 독성은 유입된 유기성 폐기물의 T-N 농도가 혐기성 소화조에서 미생물에 의해 유기성 폐기물이 가수분해 과정에서  $\text{NH}_4^+$ -N 농도로 전환될 때 일어나기 시작한다.

표 1

$\text{NH}_4^+$ -N 농도	pH	유리 암모니아 농도(mg/L)		
		25°C	35°C	55°C
1000mg/L	6.5	2	4	12
	7.0	6	11	36
	7.5	17	34	107
	8.0	53	99	274
2000mg/L	6.5	4	8	24
	7.0	12	22	72
	7.5	34	68	214
	8.0	106	198	548
4000mg/L	6.5	8	16	48
	7.0	24	44	144
	7.5	68	136	428
	8.0	212	396	1096
5000mg/L	6.5	10	20	60
	7.0	30	55	180
	7.5	85	170	535
	8.0	265	495	1370

- [0029] 암모니아에 의한 독성은 T-N 농도가 높은 고농도 복합 유기물의 혐기성 소화 공정에서 주로 일어나므로, 본 발명의 음식물 쓰레기, 음폐수, 축산 분뇨, 하수슬러지 및 매립지 침출수 등과 같은 유기성 폐기물을 이용한 혐기성 소화조의 운전에 있어서 이러한 독성 물질의 관리는 매우 중요하게 되는 것이다.

- [0030] 본 발명의 운전 조건은 상기 설명된  $\text{NH}_4^+$ -N 농도를 100~500mg/L로 유지하는 것 뿐만 아니라, 혐기성 소화조 내의 중탄산염 알칼리도를  $\text{CaCO}_3$ 로서 1,000~5,000mg/L로 유지시킴으로써 더욱 더 향상된 효과를 가져올 수 있다.

- [0031] 만약, 중탄산염 알칼리도가  $\text{CaCO}_3$ 로서 1,000mg/L 미만인 경우에는 일시적인 과부하에서도 완충작용을 수행하지 못하여 pH 저하가 일어나 적정운전이 유지되지 못하는 문제점이 있다.

- [0032] 한편, 중탄산염 알칼리도가  $\text{CaCO}_3$ 로서 5,000mg/L를 초과하는 고농도의 알칼리도 조건에서는  $\text{NH}_4^+$ -N가 유기물로부터 분해된 완충 작용을 하는  $\text{HCO}_3^-$ 와 반응하여  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 를 형성하게 되는데,  $\text{HCO}_3^-$ 가 완충액으로 작용하기는 하지만,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 가 형성되면서 오히려  $\text{NH}_4^+$  때문에 pH를 증가시키는 요인으로 작용하여 혐기성 소화조에서 pH가 높게는 9.0 또는 10 이상을 상회하기도 한다. 이러한 환경에서  $\text{NH}_3$ 에 의한 독성으로 소화조의 운전은 실패로 이어지며, 유입된 T-N은 미생물에 의하여 이용되지 못하고 유출수로 바로 배출되게 되는 것이다.

- [0033] 본 발명은 상기와 같은  $\text{NH}_4^+$ -N 농도를 100~500mg/L로 유지하는 것과 아울러 혐기성 소화조 내의 유기물 부하율을 0.5~2.0kg · VS/m<sup>3</sup> · day로 유지하는 경우 더욱 더 향상된 효과를 나타낼 수 있다.

- [0034] 기존 공정의 경우 유기물 부하율은 보통 5.0 이상 높게는 6.5 kg · VS/m<sup>3</sup> · day 정도에서 유지되고 있는 것으로 알려져 있는데, 이러한 유기물 부하율 하에서는 암모니아 독성으로 인하여 소화조에서의 운전이 거의 어려운 상황에 처하게 되는 문제점이 있다.

- [0035] 상기 유기물 부하율이 유지되는 경우  $\text{NH}_4^+$ -N 농도는 본 발명의 범위로 유지될 수 있으며, 혐기성 소화조 내의

알칼리도의 경우에도 본 발명의 범위로 제어 될 수 있다.

[0036] 따라서, 본 발명은 협기성 소화조 내의  $\text{NH}_4^+$ -N 농도를 100~500mg/L, 중탄산염 알칼리도를  $\text{CaCO}_3$ 로서 1000~5000mg/L, 유기물 부하율을  $0.5\sim2.0\text{kg} \cdot \text{VS}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 로 유지함으로써 본 발명이 목적하는 협기성 소화조의 적정 운전이 가능하게 된다.

[0037] 이하에서는, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

#### [실시예]

##### 1. 협기성 소화조

[0040] 도 1과 같은 소화조에서 35°C의 고율 협기성 소화 방식을 채택하였다. 가온은 중온에서 유지될 수 있도록 자동 온도 조절 장치를 부착하여 수행하였다. 소화조 내의 교반은 완전혼합 될 수 있도록 모터에 의한 기계적 방법이 이용되었으며, 30~50rpm으로 유지되었다. 회전축에는 4쌍의 임펠러가 부착되었으며, 이중 3쌍의 임펠러는 소화조의 혼합에 사용되고, 나머지 1쌍은 스컴의 제거를 위해 사용되었으며, 스컴층의 제거는 균일한 시료 채취를 위하여 시도되었다. 소화조 내의 완전 혼합을 위하여 소화조의 측면에는 일정한 크기의 baffle이 90° 간격으로 설치되었다. 혼합을 위한 임펠러 회전축 주변에서의 공기의 유입과 발생된 바이오 가스의 유출을 방지하기 위하여 water sealing법이 사용되었다.

[0041] 소화조는 5L 용량으로 하고, 가스 저장조는 10L의 바이오 가스를 수용할 수 있도록 제작하였다. 유입 유기성 폐기물은 상부를 통하여 유입되었고, 유출수는 소화조 1/2 위치에서 채취할 수 있도록 하였으며, 가스의 포집은 소화조 상단에 만들어진 유출구를 통해 가스 저장조와 연결하여 포집하였다. 소화조로부터 생성된 가스는 습식 가스 저장조에서 포화식염수로 채워진 조건 하에서 발생된 바이오 가스를 성질이 변하지 않게 포집할 수 있도록 하였다.

[0042] 협기성 미생물은 안양시에서 운영되는 하수처리장 협기성 소화조에서 배출되는 협기성 미생물을 채취하여 사용하였다.

##### 2. 협기성 소화 조건 및 운전 효율

[0044] 상기 1.에서 설명된 소화조에 음식물/음폐수, 음식물/축산 분뇨, 축산 분뇨를 투입한 후 120일 동안 소화조를 운전하였다. 운전 과정에서 1주 당 2~3회씩 시료를 채취하여 각 지표 값에 대한 농도를 측정하고, 그 평균값을 기재하였다. 표 2와 표 3은  $\text{NH}_4^+$ -N 농도,  $\text{CaCO}_3$ 로서 중탄산염 알칼리도 및 유기물 부하율이 본 발명의 범위 내인 실시예 1과 실시예 2를 나타내고, 표 4와 표 5는  $\text{NH}_4^+$ -N 농도,  $\text{CaCO}_3$ 로서 중탄산염 알칼리도 및 유기물 부하율이 본 발명의 범위를 벗어난 비교예 1 및 비교예 2를 나타낸다.

#### 표 2

지표	음식물/음폐수	음식물/축산 분뇨	축산 분뇨
$\text{NH}_4^+$ -N 농도 (mg/L)	357	395	375
$\text{CaCO}_3$ 로서 중탄산염 알칼리도 (mg/L)	3,680	2,260	1,510

유기물 부하율 (kg VS/m <sup>3</sup> · day)	1.60	0.95	0.60
메탄 생성량 (Nm <sup>3</sup> biogas/kgVS <sub>destroyed</sub> )	1.05	1.01	0.98

표 3

지표	음식물/음폐수	음식물/축산 분뇨	축산 분뇨
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 농도 (mg/L)	480	495	465
CaCO <sub>3</sub> 로서 중탄산염 알칼리도 (mg/L)	4850	4790	4215
유기물 부하율 (kg VS/m <sup>3</sup> · day)	2.0	1.1	0.8
메탄 생성량 (Nm <sup>3</sup> biogas/kgVS <sub>destroyed</sub> )	1.02	1.04	0.99

표 4

지표	음식물/음폐수	음식물/축산 분뇨	축산 분뇨
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 농도 (mg/L)	680	790	750
CaCO <sub>3</sub> 로서 중탄산염 알칼리도 (mg/L)	7,200	8,850	8,300
유기물 부하율 (kg VS/m <sup>3</sup> · day)	3.0	2.6	2.2
메탄 생성량 (Nm <sup>3</sup> biogas/kgVS <sub>destroyed</sub> )	0.75	0.65	0.72

표 5

지표	음식물/음폐수	음식물/축산 분뇨	축산 분뇨
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 농도 (mg/L)	3,630	3,720	4,400
CaCO <sub>3</sub> 로서 중탄산염 알칼리도 (mg/L)	20,000	16,000	17,000
유기물 부하율 (kg VS/m <sup>3</sup> · day)	6.0	3.5	3.0
메탄 생성량 (Nm <sup>3</sup> biogas/kgVS <sub>destroyed</sub> )	0.35	0.30	0.32

[0049] 상기 표 2 내지 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1(표 2)과 실시예 2(표 3)의 경우, 메탄 생성에 대한 이론적 계산치인 0.92Nm<sup>3</sup> biogas/kgVS<sub>destroyed</sub> 이상의 메탄가스가 생성됨을 확인하여 소화조의 운전이 원활히 진행되고 있음을 확인할 수 있었으나, 비교예 1(표 4)과 비교예 2(표 5)의 경우, 이론적 계산치에 미치지 못하는 결과를 얻음으로써 정상적인 소화조 운전이 이루어지지 않고 있음을 확인하였다.

[0050]

본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시 예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

## 도면

### 도면1

