

# 폐기물 처리화학 - 폐슬러지 편(최종회)

## 김오식

환경인권연구회 회장

### 7.4. 메탄회수

유기물은 공기(산소)가없는 곳에서도 생물학적으로 분해되어 메탄가스를 발생시키게 되며, 이러한 반응은 자연계에서 많이 나타나는 현상이기도 하다.

메탄가스를 발생시키는 생물분해반응은 공기 즉 산소를 싫어하는 미생물(혐기성균)에 의하여 일어나는 것이다. 이러한 혐기성 세균중에는 공기(산소)가 존재하는 경우와 산소가 부족한 경우에도 생존할 수 있는 임의적 혐기성세균이 있고, 산소가 약간이라도 존재하지 못하는 완전 혐기성세균이 있다. 메탄가스를 발생시키는 혐기성 세균은 완전 혐기성세균으로 메탄균 또는 메탄생성균이라고 한다. 일반적으로 메탄발효에서는 제1단계에서 임의적 혐기성세균에 의하여 유기물이 부패하여 저분자화하는 기질분해반응을 일으키고, 제2단계에서 메탄발효가 일어나게 하는 것이다.

#### 7.4.1 임의적 혐기성세균에 의한 분해

생물체를 구성하는 주된 유기물은 탄수화물, 지방, 단백질이다. 하수처리오니와 같은 생물학적으로 처리한 오니의 성분은 생물체의 것이므로 그 구성성분은 유기물이고 당연히 탄수화물과 지방 및 단백질이 주성분이다.

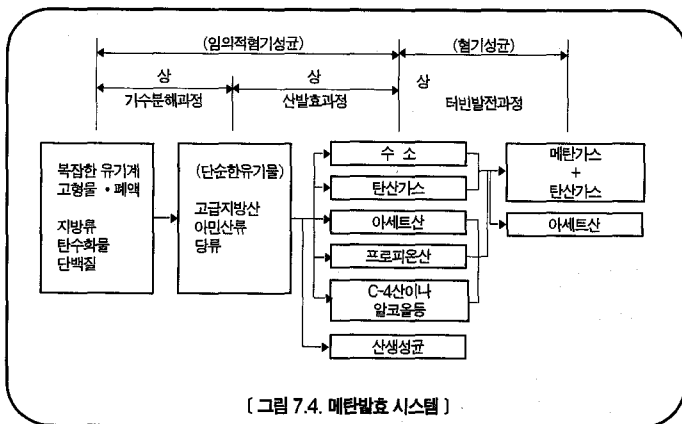
탄수화물은 탄소와 수소 및 산소로 부터 이루어지는 화합물이고, 탄소와 물과 화합되어져 있는 화학 구조를 하고 있으므로 탄수화물이라고 부르는 것이다. 우리들의 식생활에서 통상적으로 먹고 있는 쌀과 보리 및 감자 등의 전분, 사탕이나 포도당 등의 당류, 식물섬유(셀룰로스) 등이 바로 탄수화물이다.

단지 인간은 셀룰로스와 같은 고분자 탄수화물을 분해소화시킬 수 있는 효소를 갖고 있지 아니하므로, 이러한 탄수화물은 먹어도 소화시키지 못하는 것이다. 그러나 이러한 탄수화물이 영양분은 아니라고 하더라도 위장의 기능을 저하시키지는 아니하므로 변비예방이나 다이어트용으로서는 이렇게 소화되지 않는 탄수화물도 필요한 것

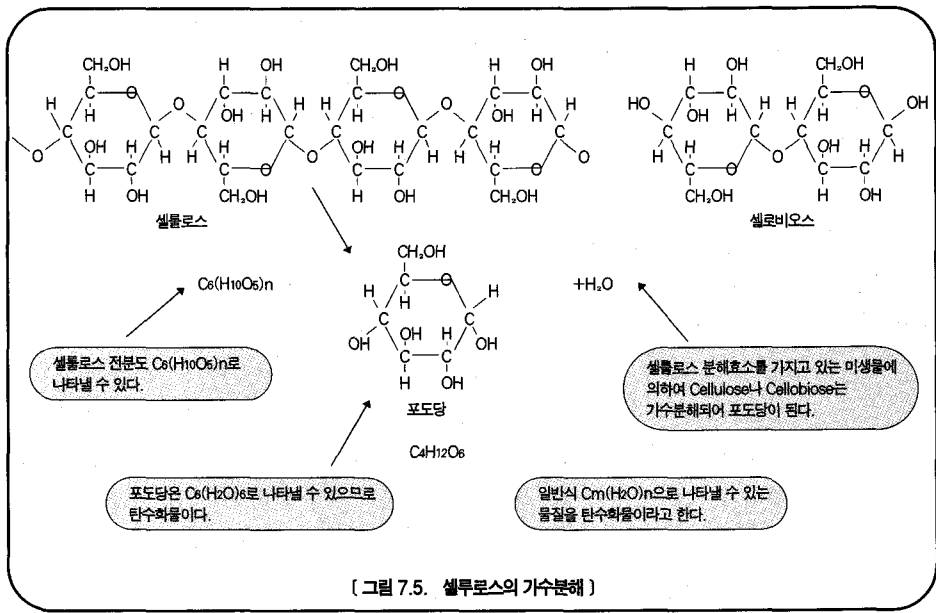
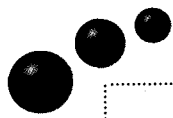
이다.

생물체를 구성하고 있는 단백질은 20종류의 아미노산들이 여러가지 모양으로 축합된 물질이다. 이러한 단백질을 구성하고 있는 20종류의 아미노산은 미생물에서처럼 인간에서도 마찬가지로 동일한 형태를 취하고 있는 것이다. 지방은 유기산과 글리세린의 에스테르이다.

이러한 유기물들은 먼저 임의적 혐기성세균에 의하여 분해되게 된다. 이와같은 임의적 혐기성세균에는 셀룰로스만을 전담하여 분해시키



[그림 7.4. 메탄발효 시스템]

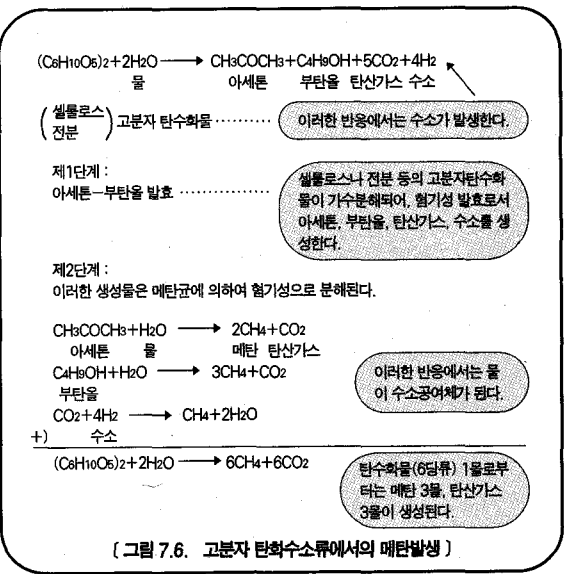


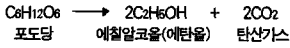
는 세균, 전분만을 분해시키는 세균, 탄수화물로부터 알코올이나 저급지방산 및 아세트산을 만드는 세균, 요소나 단백질을 분해하는 세균 등이 있다고 하나, 완전히 해명되어 있지 못한 실정이다.

이러한 세균군은 셀룰로스나 단백질 등의 고분자 유기물을 저분자 유기물로 분해하기 때문에 기질분해균(基質分解菌)이라고도 한다. 이러한 균에 의한 유기물의 분해반응에서는 수소와 소량의 메탄이 발생되게 된다. 수소의 발생은 유기물이 분해될 때 일어나는 제1단계 분해 반응의 특징이다. 이와같은 현상을 수소발효라고도 한다. 특히 포도당을 분해할 때에는 다량의 수소가스와 탄산가스가 발생하게 된다.

임의적 혐기성균에 의한 유기물 분해에서는 저분자의 유기산이나 탄산가스가 생성되기 때문에 분해생성물이 산성을 띠게 되는 것이다. 그러므로 이러한 분해반응을 산성분해 또는 산성발효라고 한다. 이 때의 발효생성물은 일반적으로 강한 악취를 띠게 되는 것이다.

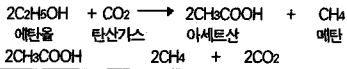
임의적 혐기성균은 공기가 없어도 생존할 수 있으나, 여타의 호기성세균 처럼 탄소원을 공기로서 산화시켜 생활에 너치로 이용하기도 한다. 임의적 혐기성세균은 유기물중의





제1단계 : 알코올발효(이것은 주류양조사에 일어나는 반응임)

제2단계 : 메탄균에 의한 분해



$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$   
 포도당 1몰(180g)로부터 메탄3몰(48g/67.2l) : 0℃ 1기압 과  
 탄산가스3몰(132g/67.2l)이 생성된다.

[ 그림 7.7. 알코올발효와 메탄생성 ]

용존산소를 모두 소비하게 되면 혐기성세균으로 활동하게 된다.

혐기성세균은 탈수소 효소를 사용하여 저분자화된 유기물중의 수소원자를 뺏아, 수소를 받아들일 수 있는

물질(수소수용체)에 수소를 제공한다. 탈수소 효소에 의하여 제거된 수소원자는 별도의 수용체로 인계되어, 몇개의 효소로 이루어지는 효소계에 의한 산화 환원 반응계를 경유한 후, 특정한 유기물에 붙어버리게 되는 것이다.

화학에서는 어떠한 물질이 효소와 화학하게 되면 그 물질은 산화된다고 하지만, 어떠한 물질로부터 수소가 뺏겨지는 경우도 그 물질은 산화된다고 한다. 그렇지만 반응전체로 보면, 탈수소효소에 의하여 수소를 취하여진 유기물은 산화되게 되는 것이고, 수소를 제공하게 된 물질은 환원되게 되는 것이다. 이러한 환원반응에 사

용되지 아니하는 수소는 수소가스로서 발생되게 되는 것이다.

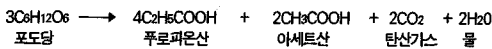
7.4.2 완전 혐기성균에 의한 분해  
 혐기성

세균에 의하여 제1단계의 분해작용을 받은 이의 대사산물인 유기산을 메탄이나 탄산가스 및 암모니아로 분해하는 완전 혐기성세균이 메탄균이다. 이러한 단계가 제2단계의 분해반응이다. 여기서는 다량의 메탄가스가 발생하므로 메탄발효라고 부르기도 한다.

메탄발효에 의하여 생성되는 메탄은 물에 녹기 어려우므로 발생과 동시에 가스로 된다. 그러나 탄산가스는 그 일부분만이 가스로 되고 나머지는 물에 녹아 있게 된다. 물에 녹아 있는 탄산가스는 암모니아와 반응하여 중탄산암모늄으로 되어 분해액중에 잔류하게 된다. 메탄균은 약한 알칼리성에서 증식하므로 암모니아의 생성은 유기산이나 탄산가스의 산성을 중화하고 액체를 약한 알칼리성으로 만들므로 반응의 진행에 도움이 되는 것이다.

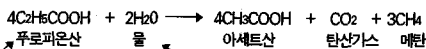
메탄균은 공기중의 산소에 의하지 않고 임의적 혐기성균이 만들어 놓은 수소나 알코올 및 지방산을 사용하여 탄산가스를 메탄으로 환원시킨다. 메탄균은 탄산가스를 수소환원시켜 얻어지는 산소를 사용하여, 임의적 혐기성균이 만들어낸 알코올이나 지방산을 산화분해시키고 에너지를 얻고 있다.

이러한 산화분해반응에 의하여 발생하는 탄산가스와 에너지의 일부는 다시 메탄합성을 위한 원료와 에너지

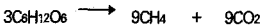
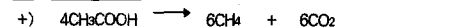


제1단계 : 프로피온산 생성균에 의하여 포도당은 프로피온산, 아세트산, 탄산가스로 분해된다.

제2단계 : 메탄균에 의한 분해



일련된 반응에서 나오는 산      수소결어체로서 사용된다.

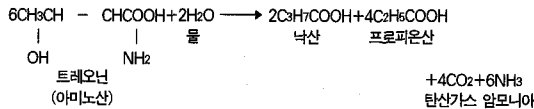


이러한 경로에 의한 메탄발효도 포도당1몰로부터 메탄3몰을 생성시킨다.

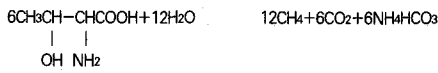
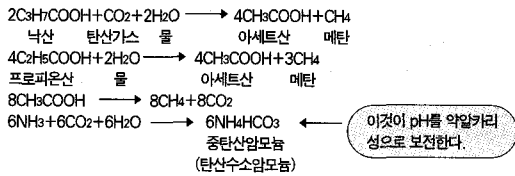
[ 그림 7.8. 프로피온산 생성균과 메탄발효 ]



제1단계 : 단백질로부터 아미노산, 아미노산으로부터 유기산과 암모니아가 생성된다.



제2단계 : 메탄균에 의한 분해



[그림 7.11. 단백질의 혐기성 분해]

### 7.4.3. 탄수화물의 혐기성 분해반응

전분이나 셀룰로스 등의 고분자 탄수화물은 당화효소(糖化酵素)를 가지는 혐기성균에 의하여 포도당, 과당, Pentosan 등의 저분자 탄수화물로 분해된다. 포도당과 같은 과당류의 발효는 그 생성물에 따라 아세톤·부탄올 발효, 알코올 발효, 유산발효, 낙산발효 등으로 나누어지고 있다. 아세톤·부탄올 발효에 의하여 생성되는 아세톤과 부탄올은 메탄균이 물을 수소공여체로서 이용하여 메탄과 탄산가스로 분해하는 것이다.

### 7.4.4. 지방의 혐기성 분해

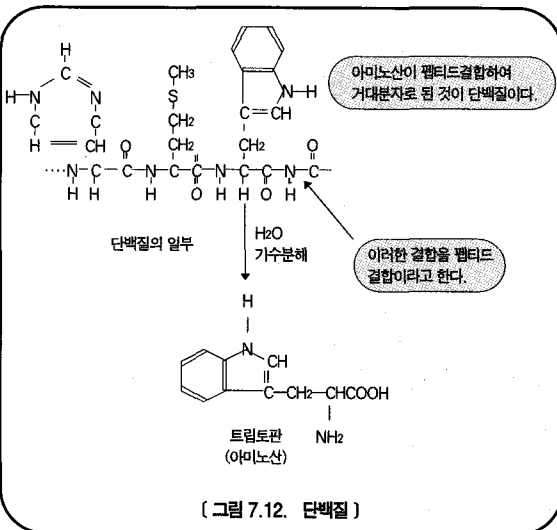
지방산의 글리세린에스테르인 지방은 분해균에 의하여 지방산과 글리세린으로 가수분해된다. 고급지방산은 메탄균에 의하여 메탄과 저분자의 지방산으로 분해되고, 저분자의 지방산은 종국적으로 메탄과 탄산가스로 분해 되어버린다.

### 7.4.5. 단백질의 혐기성 분해

제1단계에서는 단백질의 가수분해 능력이 있는 단백질 분해균에 의하여 거대분자의 단백질은 아미노산으로 분해되게 된다. 이러한 아미노산은 다시 유기산과 암모니아, 탄산가스, 요소, 스카톨, 인돌, 머캅탄 등으로 분해된다. 스카톨(Skatole)이나 인돌(Indole)은 분변냄새가 나는 악취물질이고, 머캅탄(Mercaptans)은 스킵크가 피우는 악취의 원인물질로 알려져 있다.

제2단계에서는 아미노산이 탄산가스, 암모니아, 황화수소, 메탄으로 분해되고, 요소는 탄산가스와 암모니아로 분해된다. 유황 함유의 악취물질인 머캅탄은 황화수소로 분해되어지게 된다. 생물체내에 함유된 철분은 황화수소와 반응하여 흑색의 황화철로 되어 버린다. 그러므로 메탄발효가 일어나는 액체의 색깔은 검은 색을 띠고 있는 것이다.

생성된 탄산가스와 암모니아는 중화반응에 의하여 중탄산암모늄(탄산수소암모늄)으로 되고, 수용성의 액체가 된다. 중탄산암모늄 수용액은 약한 알카리성이므로 메탄발효를 알카리성으로 유지하는 데도 큰 역할을 하고 있다.



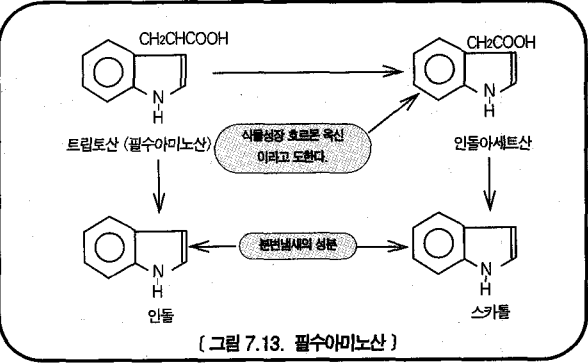
[그림 7.12. 단백질]

## 7.5. 메탄발효의 조건

1896년 영국에서 처음으로 하수오니를 혐기성으로 발효시켜 발생하는 메탄가스를 포집하여 조명시설이나 보일러의 연료로 사용하였다. 하수오니에 한정하지 않고 인분, 가축분뇨, 식물찌꺼기 처럼 수분이 많은 생물유래의 유기물을 혐기성 분해시키면 메탄이 발생된다. 유기물이 혐기성으로 분해하는 반응을 메탄발효라고 하기도 하고, 혐기성 소화(嫌氣性消化)라고 하기도 한다. 혐기성 소화라고 하는 것은 음식물이 소화액에 의하여 저분자의 유기물로 분해(소화)되는 반응과 비슷하기 때문에 붙여진 이름이다.

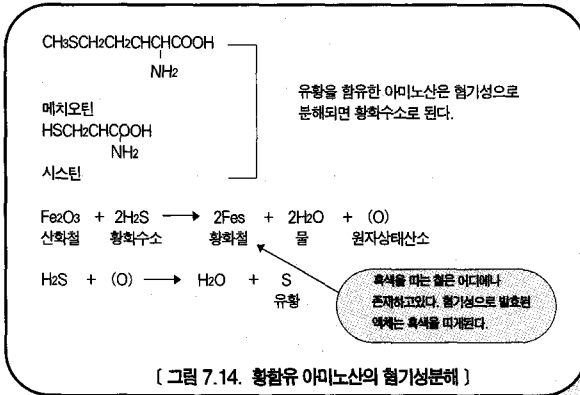
하수처리장에서는 펌프, 폭기용 부로와, 탈수기 등이 다량의 전기를 소비하고 있어 에너지 절약이 관심의 대상이 되고 있다. 그래서 하수오니를 소화시켜 발생하는 메탄으로 발전(發電)을하여 에너지를 회수함과 동시에 오니의 감용화를 시도하고 있는 하수처리장도 증가하고 있다.

통상의 하수처리장에서 실시하고 있는 메탄발효에서는 유기물이 분해하여 메탄이



[그림 7.13. 필수아미노산]

발생할 때까지의 3과정 (가수분해와 산생성 및 메탄생성)을 하나의 탱크에서 동시에 행하고 있다. 가수분해와 산생성 반응에는 여러가지의 미생물이 관여하고 있기 때문에 물리적, 화학적인 환경변동에 대하여 상당한 적응력이 있다. 한편 메탄생성

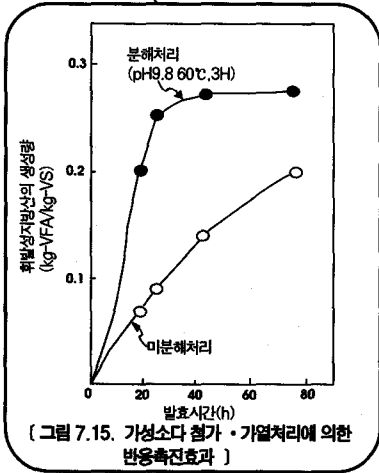


[그림 7.14. 황 함유 아미노산의 혐기성분해]

균의 증식속도는 산생성균의 증식속도에 비하여 낮기 때문에 환경변동에 대하여서는 불안정한 것이다. 그러므로 하나의 탱크에서 메탄발효를 하는 경우에는 환경조건이 변화되지 아니하도록 발효탱크를 크게 할 필요가 있다.

### 7.5.1. 발효온도

메탄발효에는 35℃전후에서 발효시키는 중온발효와 55℃전후에서 발효시키는 고온발효가 있다. 일반적으로 화학반응은 온도가 10℃상승할 때마다 반응속도가 2배로 된다고 한다. 그러므로 고온발효의 편이 유기물의 분해속도가 빨라져야 하지만,



[그림 7.15. 가성소다 첨가·가열처리에 의한 반응속진효과]

분해에 관여하는 효소는 생물이 만들어내는 것이므로 그 주성분은 단백질이기 때문에 온도를 55℃이상으로 너무 올리면 효과가 변질되게 되어 발효작용이 일어나지 않게 되는 것이다.

중온발효에 비하여, 고온발효는 반응속도가 빠르기 때문에 발효탱크의 부피당 유기물의 부하량을

2.5배 가량 높일 수 있다. 현재의 메탄발효는 유기물 농도가 중량기준 1%정도에서 시행되고 있지만, 이를 3.8%정도까지 높여주게 되면 가온에 필요한 열량의 측면에서는 고온발효의 편이 발효탱크의 부피당 분해되는 유기물량이나 그로부터 발생하는 메탄량에서 더 유리하다는 것이다.

### 7.5.2. C/N의 비와 pH

유기물의 탄소(C)와 질소(N)의 비율

(C/N)이 15~25 : 1일

때, 메탄발효의 반응은 정상적으로 진행된다. 또한 C/N의 비가 12~16 : 1일 때가 최적이라는 보고도 있다.

pH는 7.0~7.6의 범위에 있을 때 발효는 가장 활발하다. 또한 생성되는 유기산으로 인하여 pH가 6이하로 되기도

하거나, 단백질 함유량이 많아져서 과잉의 암모니아가 생성되어 pH가 8이상으로 상승되게 되면, 발효작용은 저해받게 된다.

### 7.5.3. 메탄발효의 저해물질

발효물질중에 황산이온이 50ppm정도 존재하여도 메탄발효는 촉진되지만, 4000ppm 이상으로 존재하게 되면 환원작용으로 황산수소가 다량으로 생성되게 되어 메탄발효가 저해되게 된다.

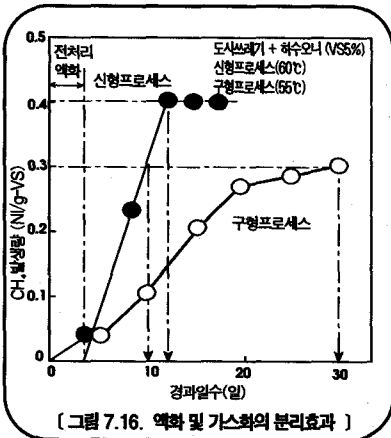
구리, 크롬, 니켈, 수은 등의 중금속은 메탄발효를 방해한다. 다만 불용성의 황화물을 생성하는 중금속은 황화물을 생성하여 불용성으로 되기 때문에 어느 정도 그 악영향을 억제하게 된다. 또한 시안이온, 아질산이온, 질산이온 등은 메탄발효를 저해시킨다.

보통의 하수처리장이나 분뇨처리장에서는 2개의 소화조로서 오니를 혐기성으로 소화시키고 있다. 제1의 소화조에서 15일간 체류시키고, 제2의 소화조에서 15일간 체류시켜 도합 30일간 소화시키고 있으나, pH를 조정하지도 않으며, 산생성조와 메탄생성조를 분리하고 있지도 아니한 실정이다.

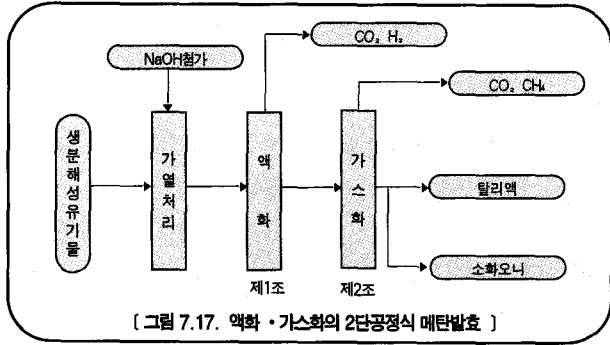
그렇지만 메탄발효가 그다지 많이 보급되고 있지 못한 원인을 들여보자면 다음과 같다:

① 소화조의 발효온도를 유지하기 위하여, 소화조에서 발생하는 메탄을 연료로 사용하기 때문에 실제적인 에너지 회수에 이용할 수 있는 메탄가스량은 적다.

② 메탄발효폐액(소화폐액) 속에는 미분해된 유기물이 상당히 잔류하고 있기 때문에 폐수처리를 추가적으로 하지 않고 그대로 방류



[그림 7.16. 액화 및 가스화의 분리효과]



하지 못한다.

③ 발효조를 대형으로 하여야 하므로 건설비가 많이 든다.

그리하여 재래식의 메탄발효기법이 가지는 단점들을 개선하고자 여러가지의 연구와 시도를 하고 있다. 예로써 가수분해와 산생성을 행하는 탱크와 메탄발효를 일으키는 탱크를 분리하여, 2조식의 메탄발효를 이루려는 연구도 시행되고 있다.

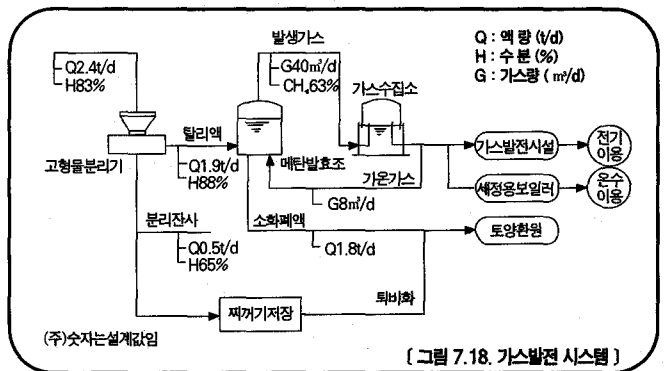
2조식의 메탄발효 시스템에서는 제1조에서 ⑦임의적 혐기성균에 의하여 분자가 큰 유기물을 가수분해시켜 저분자화하는 반응과 ④산생성균에 의하여 부티르산이나 아세트산 등의 저분자 유기산을 생성시키는 반응을 일어나게 한다. 이러한 제1단계의 반응을 액화반응이라고도 한다.

액화반응은 일반적으로 pH가 6전후의 산성측에서 시행하는 편이 유기산이 더 많이 생성된다고 하나, 밀감 껍데기를 메탄 발효 시킨 예에서는 pH가 8일 때 유기산의 생성량이 가

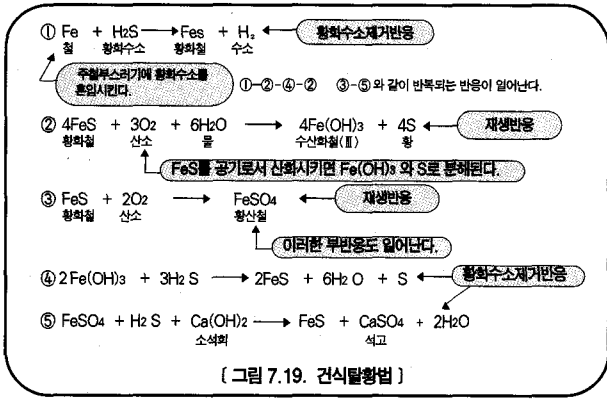
장 많았다고 하는 연구보고도 있다. 이는 미생물의 종류나 유기물의 조성에 따라 산생성에 대한 최적 pH가 달라진다는 사실을 보여 주는 것이다.

제2조에서는 메탄균(완전혐기성균)에 의하여 포름산이나 아세트산 등의 유기물이 메탄으로 변화하는 반응이 일어난다. 발생하는 메탄의 70% 정도는 액화과정에서 생성되는 아세트산이 그 원료로 되고 있다. 이와같이 메탄생성의 원료로 되는 유기산의 종류는 한정되어 있다. 그렇지만 메탄생성균은 증식속도가 느리고 환경변화에도 불안정하기 때문에 산생성균과 분리하여 메탄생성균만을 증식시키는 편이 메탄의 생성속도를 더 빠르게 할 수 있는 것이다. 또한 메탄균은 pH가 7~7.5 일 때의 약알칼리성에서 활발하게 활동하는 것이다.

일반적으로 제1단계의 액화반응(유기산생성반응)은 약산성에서 진행되고, 제2단계의 메탄발효는 약알칼리성에서 진행되기 때문에, 하나의 탱크내에서 두가지의 반응을 진행시킨다고 하는 것은 상반되는 모순성을 갖게 된다. 즉 탱크내의 용액이 산성이면 메탄발효







가 억제되게 되고, 알칼리성이면 액화반응이 억제 되게 되는 것이다. 그러므로 어느 경우든 목표로 하는 메탄 생성이 저하되게 된다. 따라서 액화반응을 주로 하는 산성의 탱크와 메탄발효를 주로 하는 알칼리성의 탱크를 두개로 분리시켜야 한다.

메탄생성균은 증식속도가 느리고 유기산을 메탄으로 변화시키는 속도도 느리다. 메탄생성량을 증가시키고 생성속도를 빠르게 하기 위하여서는 메탄생성균을 탱크내에서 고농도로 증식시켜야 한다. 탱크내에 메탄생성균을 고농도로 유지시키는 기법으로서는 메탄생성균

을 고체(담체)에 부착시키는 것이다.

부착용의 담체로서는 유리염주(Glass beads), 용융슬러그, 아세트산셀룰로스, 활성탄섬유, 스폰지 등 다양하다. 그렇지만 조개류, 발포시킨 돌멩이, 제오라이트 등이 우수하다고 한다. 말하자면 균체가 부착하기 쉬운 표면형상을 가진 재료이어야 한다. 담체를 사용하지 아니한 경우와 비교하여 발포시킨 돌멩이를 사용한 경우에는 메탄의 생성속도가 40배나 증가되었다고 한다.

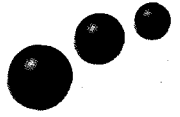
활성오니법에 의한 폐수처리오니는 주성분이 미생물이다. 미생물에는 난분해성의 세포벽이 있기 때문에 가수분해에 시간이 걸린다. 그래서 오니에 산 또는 알칼리를 가하고 가열하게 되면 미생물의 세포벽이 가수분해되어 소화속도가 빨라지게 된다.

활성오니법의 잉여오니에 한정하지 않고, 일반적 유기물을 알칼리성의 조건에서 가열처리하게 되면, 단백질이나 지질(지방)이 가수분해되고 섬유질이 팽윤되거나 분산되며 점도가 저하되는 현상이 발생되어 발효가 촉진되게 된다. 그리하여 가수분해 및 산생성 시간이 보통의 경우 보다 절반 이하로 단축되게 된다. 이러한 가열처리 병용의 2조발효법은 처리일수가 1조발효법의 1/2이하로 단축되고 메탄의 발생량도 30% 이상 증대하게 된다. 그러나 아직 실용화되어 있지는 못한 실정이다.

### 7.6. 메탄에 의한 전기발전

하수오니를 혐기성으로 발효시키면 메탄이 60~70%, 탄산가스가 30~40%, 소량의 수소와 황화수소 및 질소로 이루어지는 가연성 가스(소화가스)가 발생한다. 또한 소화가스의 발열량은 5,000~6,000kcal/m<sup>3</sup> 정도이다. 이는 0.6l의 증유에 상당한다.

하수처리장에서 발생하는 소화가스는 소화조의 가온, 난방, 온수공급, 오니소각 등의 열원으로서 사용되고 있다. 이와 같이 열원으로서 직접 이용하는 것 외에 가스



발전이 있다. 전력은 동력, 열, 조명 등으로 그 이용범위가 넓고 사용하기가 쉽다. 그러나 연료를 전기로 변환시키는 데는 연료가 갖고 있는 에너지의 30% 정도 밖에 이용되지 않고 그 나머지의 70%는 배출열로 버려지는 것이다.

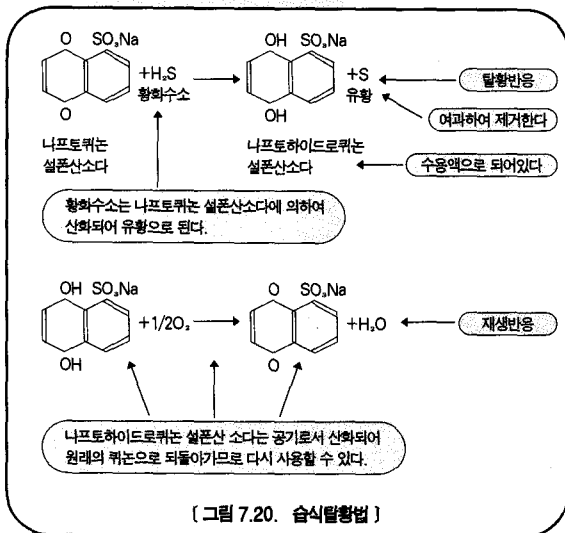
그러므로 소화가스를 메탄발효조 가운데 탱크의 열원으로서 이용하기도 하고, 축사의 난방용으로 이용하기도 한다. 이러한 직접 이용법은 전력으로 변환시켜 이용하는 방법 보다 에너지 측면에서는 유리하다고 할 수 있다. 그러나 소화가스에 의한 발전에서는 발생된 전력을 펌프 등의 기계동력으로 이용하고 엔진 냉각수의 폐열이나 배기가스의 폐열을 메탄발효조의 보온에도 이용하며, 여름철에도 이용가능하므로 전체적인 에너지 효율면에서는 오히려 높다는 것이다.

소화가스중에는 금속을 부식시키고 연소시 이산화황으로 되는 황화수소도 함유되어 있다. 그러므로 황화수소를 제거하지 않으면 가스발전용의 연료로서는 사용하지 못한다. 황화수소는 약산이므로 가성소다와 같은 알칼리로서 세정시키면 제거할 수 있으나, 수용성의 황화물을 함유하는 폐알칼리가 생성되므로 그 처리가 어렵다. 그리하여 산화철과 톱밥을 사용하는 탈황프로세스를 이용하여 폐액의 발생을 방지하고 있다.

### 7.7. 메탄발효의 문제점

혐기성 분해에 의하여 메탄을 발생시켜도 유기물이 완전히 분해되지 않고 BOD가 10,000~20,000ppm인 폐액으로 남게 된다. 이렇게 고농도의 유기물을 함유한 폐액은 활성오니법 등으로 재차 처리하지 않으면, 그대로 방류시키지 못한다.

또한 유기물 외에도 인산염이나 암모늄염도 함유되어 있다. 이와같은 인산염이나 암모늄염은 식물의 영양원(즉 비료)이므로, 이들을 제거하지 않고 그대로 방류하게 되면, 환경수역을 부영양화 시키게 된다. 이러한 요인들이 메탄발효의 광범위한 보급을 막고 있는 것이다. 비료성분을 함유한 탈리액을 농지에 살포하는 것이 가능한 지역에서는 보급을 권장할만 하다고 할 수 있다. ◀



[ 그림 7.20. 습식탈황법 ]