

상분리 혐기성공정에 의한 양돈폐수로부터 고순도 메탄회수

***정 진영¹⁾, 정 윤철²⁾, 유 창봉³⁾

Recovery of High-Purity Methane from Piggery Wastewater in the Phase-Separated Anaerobic Process

***Jinyoung Jung, Yunchul Chung, Changbong Yoo

Key words : Two-Phase Anaerobic System(이상 혐기성 시스템), Piggery Wastewater(양돈폐수), Methane Recovery(메탄회수), COD Removal(COD 제거), Methane Content(메탄함량)

Abstract : The purpose of this study is to investigate the performances of organic removal and methane recovery in the full scale two-phase anaerobic system. The full scale two-phase anaerobic system was consists of an acidogenic ABR (Anaerobic Baffled Reactor) and a methanogenic UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactor. The volume of acidogenic and methanogenic reactors is designed to 28.3 m³ and 75.3 m³. The two-phase anaerobic system represented 60-82% of COD removal efficiency when the influent COD concentration was in the range of 7,150 to 16,270 mg/L after screening (average concentration is 10,280 mg/L). After steady-state, the effluent COD concentration in the methanogenic reactor showed 2,740 ± 330 mg/L by representing average COD removal efficiency was 71.4 ± 8.1% when the operating temperature was in the range of 19-32°C. The effluent SCOD concentration was in the range of 2,000-3,000 mg/L at the steady state while the volatile fatty concentration was not detected in the effluent. Meanwhile, the COD removal efficiency in the acidogenic reactor showed less than 5%. The acidogenic reactor played key roles to reduce a shock-loading when periodic shock loading was applied and to acidify influent organics. Due to the high concentration of alkalinity and high pH in the effluent of the methanogenic reactor, over 80% of methane in the biogas was produced consistently. More than 70 % of methane was recovered from theoretical methane production of TCOD removed in this research. The produced gas can be directly used as a heat source to increase the reactor temperature.

Nomenclature

COD : chemical oxygen demand, mg/L
SCOD: soluble chemical oxygen demand, mg/L
TCOD: total chemical oxygen demand, mg/L
TBOD: total biochemical oxygen demand, mg/L
VFAs: volatile fatty acids, mg/L
TSS: total suspended solids, mg/L

subscript

ABR : anaerobic baffled reactor
UASB : upflow anaerobic sludge blanket

1. 서론

고율 혐기성 공정은 고농도 폐수에 대한 경제적이고 지속가능한 처리방법으로 알려져 있으며, 일반적으로 혐기성 공정들은 폐수의 온도에 관계없이 35-37°C의 중온조건에서 운전되고 있기 때문에 원폐수의 온도에 따라 온도를 상승시키거나 내려야하는 경제적인 부담이 있다. 따라서, 넓은 범위의 온도에서 혐기성 공정을 운전할 수 있다

-
- 1) KIST
E-mail : jyjung@kist.re.kr
Tel : (02)958-5837 Fax : (02)958-5839
 - 2) KIST
E-mail : ychung@kist.re.kr
Tel : (02)958-5833 Fax : (02)958-5839
 - 3) (주)삼울
E-mail : cbyoo@samoul.kr
Tel : (02)2109-0020 Fax : (02)3453-9051

면, 폐수의 온도를 증가하는 폭을 줄여서 경제성을 향상시킬 수 있기 때문에 이와 관련된 연구들이 수행되어 10-15℃의 낮은 온도에서도 성공적으로 운전할 수 있는 시스템을 개발하기도 하였다¹⁻³⁾. 그렇지만, 축산폐수와 같은 저해물질이 다량 함유되고 분해능도 상대적으로 낮은 폐수를 혐기성 공정으로 처리할 때 온도의 영향을 조사한 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 현재까지의 연구 결과에 따르면, 3-6℃의 낮은 온도에서도 메탄생성미생물의 활성도 및 메탄생성이 관찰되었지만, 온도가 저하함에 따라 활성도가 크게 감소하는 것으로 나타났고, 각 연구자마다 큰 차이를 나타내었다⁴⁻⁶⁾.

현재 국내에 도입된 축산폐수 공공처리시설은 질소제거를 목적으로 대부분 호기성공정을 채택하고 있어 톤당 처리비용이 높은 단점이 있다. 반면, 혐기성 처리공정은 축산폐수내의 유기물 성분을 메탄에너지로 전환할 수 있고, 산소의 공급이 불필요하여 에너지의 소모가 적고, 발생슬러지도 호기성 공정의 약 10%내외여서 유럽 및 미국 등지에서는 경제적인 축산폐수처리공정으로 사용되고 있다. 국내에서도 액비의 사용이 용이한 지역의 경우 혐기성 공정이 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단됨에 따라 본 연구에서는 실규모 이단 혐기성공정을 경상남도 C군 Y면의 양돈농가에 설치하여 양돈폐수로부터 메탄에너지의 회수와 성능을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

고농도 축산폐수로부터 메탄에너지를 회수하기 위한 실 규모의 반응조를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서의 혐기성처리 시스템은 산생성 ABR(Anaerobic Baffled Reactor)반응기와 메탄생성 UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 반응기로 구성된 이단 혐기성시스템이다. 첫 번째 단의 반응기는 산생성균을 우점화하여, 상분리가 불완전한 것에서 기인하는 반응조의 과대 설계를 막고자 하였다. 이에 따라서 첫째 단의 산생성 ABR의 크기를 28.2 m³로 설계하여 75.3 m³ 크기의 두 번째 단 메탄생성 UASB 반응조보다 작은 용적으로 하였다.

산생성 ABR와 메탄생성 UASB 반응조 용적의 비율은 1 : 2.67로 설계하여, 산생성 반응기에서는 축산폐수내 고형물의 산전환을 도모하였고 메탄생성 반응기에서는 안정적인 메탄생성을 유도하였다. 또한 UASB 반응조의 적절한 상향유속을 유지하기 위하여 제1반송조를 19.2 m³, 제2반송조를 18.4 m³의 용적으로 설치하여 ABR 및 UASB 반응조 유출수를 순환시켰다. 유출수의 순환은 반응조 내부의 상향유속을 0.8 m/hr로 유지하였을 뿐만 아니라 유입되는 유입수를 희석하고 균등하게 하여 shock loading에 대한 부담을 줄여주는 역할을 한다. UASB의 경우 최대 상향유속(UV: Upflow Velocity)을 soluble substrate인 경우 72 m/d, partially soluble substrate인 경우 24-30 m/d, flocculent solids의 경우 48 m/d이하로 운전하는 것이 바람직하다⁷⁾. 실 규모 시설은 경상남도 C군에 위치한 약 3.5 m³/d의 축산폐수를 배출하는 양돈농가에 설치하여 운전하였다. 본 연구에서 분뇨

분리형 스크래퍼형 돈사에서 배출되는 양돈폐수를 유기물원으로 사용하였고, 유기물 성상은 평균 TCOD로 10,280 mg COD/L이고 평균 TBOD로는 5,168 mg COD/L로 고농도 유기폐수임을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 사용된 양돈폐수는 축산폐수의 전형적인 특징인 높은 pH, 높은 알칼리도, 높은 유입 VFAs농도를 나타내었다.

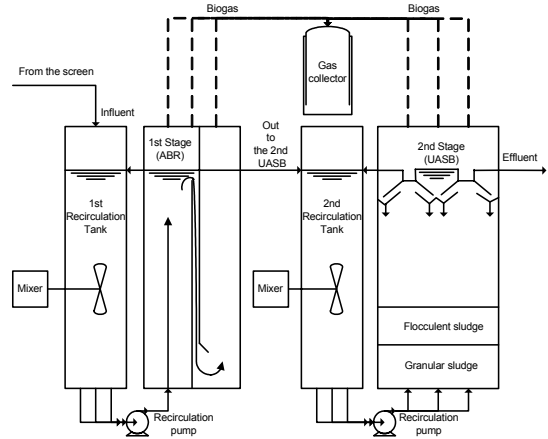


Fig. 1 Schematic diagram of full-scale two-phase anaerobic system

3. 결과 및 고찰

3.1 유기물 제거 특성

Fig. 2에 나타난 바와 같이 고액분리 후의 유입수 COD는 7,150-16,270 mg/L의 범위를 나타내었고 평균 약 10,280 mg/L를 나타내었다. 반응기 성능이 안정화된 운전 100일 이후의 혐기성 처리수의 TCOD는 2,740±330 mg/L로서 60-82%(평균 71.4±8.1%)의 유기물제거율을 나타내었다. 현장의 농장관리자의 실수로 과량의 원폐수가 유입된 경우에는 유출수의 TCOD가 안정화되었다고 판단되었을 때 원폐수를 재 유입시켰다.

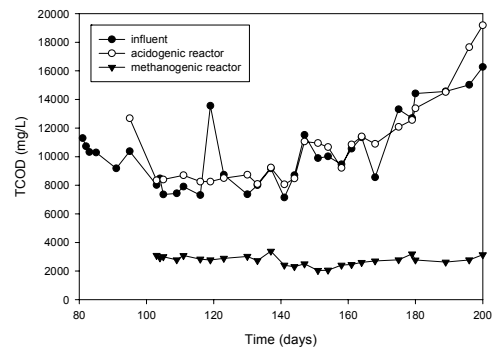


Fig. 2 Variation of TCOD

본 연구결과를 타 연구자의 연구결과와 비교해 보면, 실 규모의 477 m³의 UASB 반응조를 이용하여 하수를 처리한 De Lemos Chernicharo and Borges(1997)는 평균 유기물 제거율 68%라고 보고하고 있다. 또한 Cintoli et al.(1995)은 실험

실 규모의 UASB 반응조를 이용하여 축산폐수를 처리한 결과 유기물의 제거율은 50-70% 정도임을 보고하였다. 다른 연구와 비교해 볼 경우 본 연구에서의 유기물의 제거율은 비교적 높은 제거율을 나타내는 것으로 판단된다. 이러한 높은 제거율은 유입 유기물 부하량이 낮은 것에 기인한 것으로 생각될 수도 있지만, 본 연구에서 반응기의 운전온도가 19-32℃에서 유지되었기 때문에 반응기의 온도를 중온까지 올리는데 필요한 비용을 절감한다는 차원에서는 우수한 연구결과로 판단된다.

BOD의 경우에는 유입수의 TBOD가 평균 5,170 mg/L로 나타났고 처리수의 BOD는 약 1,000 mg/L 내외를 나타내어 약 80%의 BOD가 제거된 것으로 나타났다. 이는 후속 호기성공정의 유기물 부하를 크게 줄여주는 역할을 하므로 안정적인 메탄에너지 회수뿐만 아니라 유기물 산화에 필요한 공기주입량을 크게 절감하여 축산폐수의 처리비용을 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

정상상태에서 메탄생성 UASB 반응기로부터 유출되는 SCOD는 유입 원폐수의 농도에 따라 2,000-3,000 mg/L로 나타난 반면 용해성 유기물 중 휘발성 지방산 (Volatile Fatty Acids)은 거의 검출되지 않았다. 간헐적인 유입원수의 과유입시에는 혐기성 처리수내에 아세트산과 프로피온산의 농도가 일시적으로 높아지기도 하였다. 이처럼 미처리되어 유출되는 유기물 중 산화되지 않은 가수분해산물은 축산폐수 자체에서 기인하는 난분해성 유기물과 SMPs (Soluble Microbial Products)로 구성되어 있는 것으로 추측할 수 있다.

한편, 산형성 ABR 반응기는 유입수가 과량 유입되었을 때나 유입수내 고형물이 존재할 때 이들 물질을 가수분해시키거나 산발효시키는 역할을 담당하였는데, 산발효조 반송수내의 휘발성 지방산의 농도는 대부분 유입수보다 높게 나타났으며 특히 유입원수가 과량 주입되었을 때에는 일시적으로 휘발성 지방산의 농도가 급격히 증가하기도 하였다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 산발효조에서는 COD제거가 거의 일어나지 않았고, 오히려 고형물의 가수분해 및 산발효로 인해 유입수보다 다소 높은 COD농도를 나타내기도 하였다.

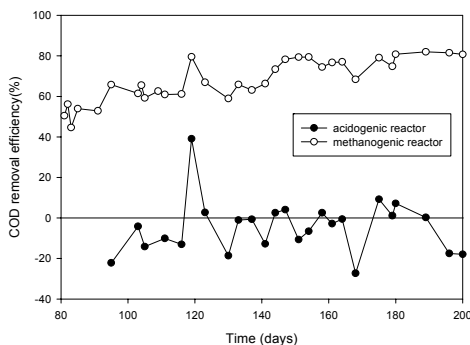


Fig. 3 Variation of TCOD removal efficiency

3.2 메탄가스 회수율

유입폐수량과 혐기성 소화시스템에서 발생한 가스발생량은 Fig. 4에 나타난 것과 같이 원폐수가 지속적으로 유입될 때에는 안정적인 가스발생량을 보이다가 원폐수의 유입이 중단된 주말 이후나 과유입이후의 정체기에는 가스발생량이 급격히 줄어들기도 하였지만, 안정적으로 운전되기 시작한 운전 120일 이후부터는 메탄가스가 안정적으로 생산되었고, 유입수의 유기물 농도의 증가 및 반응온도의 증가에 기인하여 7월과 8월에는 하루 10 m³ 이상의 바이오 가스가 발생하였다.

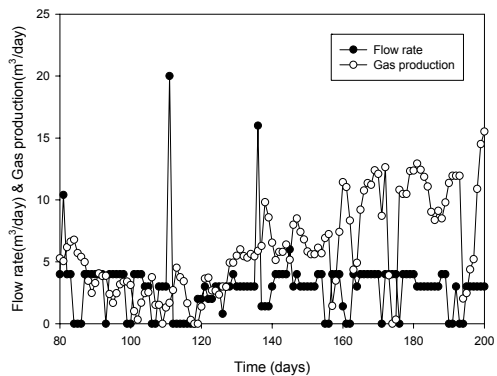


Fig. 4 Variation of gas production

제거된 유기물당 발생가능한 이론적인 메탄발생량과 실제 가스포집기를 통해 측정된 바이오 가스에서 산정한 메탄발생량을 비교한 결과, 메탄회수율은 69-78%의 범위를 나타내었다. 8월의 경우가 6-7월의 경우보다 메탄회수율이 낮은 이유는 8월의 경우 반응기내의 온도가 30℃를 상회하여 산발효조에서 메탄이 일부 발생하였기 때문으로 판단된다. 실제의 메탄발생량은 산발효조에서 발생한 메탄을 무시하였기 때문에 최소한 75% 이상의 메탄을 회수한 것으로 판단되며 일부의 메탄은 반응기상부의 GSS(Gas-Solid Separator) 및 콘크리트 구조물을 통해 누출된 것으로 판단된다.

▶ 이론적인 하루 가스발생량의 산정 (m³ CH₄/day, 현장의 평균온도 기준)

$$= 0.35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg COD} \times \text{유입 COD (kg/m}^3) \times \text{유입 유량 (m}^3/\text{day)} \times \text{COD 제거율 (\%)/100} \times (273 + \text{현장의 평균온도})/273 \text{ ----- (식 1)}$$

▶ 실제 메탄가스발생량 (m³ CH₄/day, 현장온도 기준)

$$= \text{메탄형성조의 발생량} \\ = \text{메탄형성조의 총가스발생량 (m}^3/\text{day)} \times \text{메탄함량} \text{ ----- (식 2)}$$

단, 실제 메탄발생량은 산발효조에서 발생하는 메탄발생량을 무시하였고, 메탄발효조에서의 메탄함량은 90%로 하여 계산하였다.

3.3 기타 주요 운전인자

현장반응기 유입·유출수의 TSS 농도변화를 나타낸 것으로서, 스크리닝 장치를 통해서 고액 분리된 원폐수의 평균 TSS농도는 1,380 mg/L로서 비교적 낮은 농도로 유입되었고, 처리수의 TSS는 운전 100일까지는 간헐적으로 400-500 mg/L까지 증가하기도 하였지만, 반응기 시스템이 안정화되고 있다고 평가할 수 있는 운전 110-150일에는 TSS 200-250 mg/L이하의 안정적인 처리성능을 나타내었으나 바이오가스의 발생량이 급격하게 증가한 150일 이후에는 500 mg/L 내외를 나타내었다.

Fig. 5는 현장반응기의 알칼리도 농도변화를 나타낸 것으로서 유입수의 평균농도가 8,070 mg/L인 반면 처리수는 약 14,000 mg/L까지 증가하기도 하였고, 동시에 처리수의 pH도 약 8.2를 나타내어 바이오가스내의 메탄함량이 높아지는 결과를 나타내었으며, 결과적으로 혐기성소화시스템에서 발생하는 바이오가스내의 CO₂ 함량은 5%내외를 나타내었고, 메탄함량이 80-90%로 높게 나타났다.

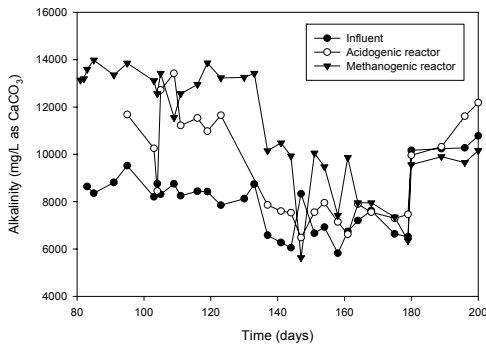


Fig. 5 Variation of alkalinity

4. 결론

고농도 양돈폐수로부터 메탄을 회수하기 위해 실험규모 이단 혐기성 소화공정을 운전한 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1) 유입 양돈폐수의 COD농도가 7,150부터 16,270 mg/L까지 변화하였을 때, 이단 혐기성 소화공정의 COD제거효율은 60-82%를 나타내었다.

2) 소화조의 운전온도는 보조연료를 사용하여 20℃ 이하로 떨어지는 것을 방지하였으며, 운전온도는 19에서 32℃까지 변화하였다. 운전온도가 상승함에 따라 COD제거율이 다소 향상된 것으로 나타났으며, 운전 100일 이후에는 유출수의 COD 농도가 2,740±330 mg/L를 나타내었고 평균 COD 제거율은 71.4±8.1%를 나타내었다.

3) 산발효조는 유입 유기물을 산발효시키는 역할을 담당하였고 COD제거율은 5%미만을 나타내었다.

4) 혐기성처리수내의 높은 알칼리도와 pH에 기인하여 바이오가스중의 메탄함량은 80%이상의 고농도를 나타내어 반응기온도를 상승시킬 수 있는 연료로서의 가능성을 보여주었다.

5) 제거된 유기물에 대한 메탄회수율은 고체/바이오가스 분리기 및 콘크리트 반응기의 누출 등에 기인하여 약 70%를 나타내었다.

후기

본 연구는 산업자원부 대체에너지개발보급센터의 대체에너지실용화평가사업으로 이루어진 것으로 본 연구의 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Kennedy, K.J., Berg, L. van den, 1982, "Stability and performance of anaerobic fixed film reactors during hydraulic overloading at 10-35 °C". *Water Res.*, **16**, pp. 1391-1402.
- [2] Koster, I.W. and Lettinga, G., 1985, "Application of the upflow anaerobic sludge blanket bed (UASB) process for treatment of complex wastewater at low temperatures". *Biotechnol. & Bioeng.*, **27**, pp. 1411-1417.
- [3] Kettunen, R.H., Rintala J.A., 1997, "The effect of low temperature (5-29 °C) and adaptation on the methanogenic activity of biomass". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **48**, pp. 570-576.
- [4] Westermann, P., Ahring, B.K., Mah R.A., 1989, "Temperature compensation in *Methanosarcina barkeri* by modulation of hydrogen and acetate affinity". *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, pp. 2554-2559.
- [5] Kotsyurbenko, O.R., Nozhevnikova, A.N., Zavarzin, G.A., 1993, "Methanogenic degradation of organic matter by anaerobic bacteria at low temperature". *Chemosphere*, **27**, pp. 1745-1761.
- [6] Sanchez, E., Borja, R., Weiland, P., Travieso, L., Martin, A., 2001, "Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate". *Process Biochemistry*, **37**, pp. 483-489.
- [7] Grady, C. P. L. Jr., Daigger, G. T. and Lim, H. C., *Biological wastewater treatment*. Marcel Dekker Inc. New York. (1999).
- [8] 정운철외, 유기성 폐기물의 바이오가스 생산 및 이용기술 실증연구의 최종보고서, 산업자원부 대체에너지개발보급센터 (2005).
- [9] American Public Health Association(APHA), American Water Works Association and Water Environment Federation, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. Washington, DC, USA.
- [10] Cintoli, R., Sabatino, B., Galeotti, L. and Bruno, G., 1995, "Ammonium uptake by zeolite and treatment in UASB reactor of piggery wastewater", *Wat. Sci. Tech.* **32**(12), pp. 73-81.
- [11] De Lemos Chermicharo, C. A. and Borges, J. M., 1997, "Evaluation and start up of a full scale UASB reactor treating domestic sewage : case study". *In Proceedings of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion*, Sendai, Japan, 25-29 May, 1997, **2**, pp. 192-199 (1997).