



혐기소화 공정 및 원료 유형별 바이오가스 생산에 미치는 영향

신중두[†], 홍승길, 박우균, 박상원*

농촌진흥청 국립농업과학원 기후변화생태과, 농촌진흥청 생명자원관리과*
(2011년 10월 21일 접수, 2011년 12월 14일 수정, 2011년 12월 23일 채택)

Effect of biogas production to different anaerobic digestion systems and feeding stocks

JoungDu Shin[†], Seung-Gil Hong, Woo-Kyun Park, SangWon Park*

Climate Change & Agroecology division, National Academy of Agricultural Science, RDA[†],
Bio-resources Management Division, Research Policy Bureau, RDA*

ABSTRACT

Objective of this study was to investigate the effect of biogas production to different systems and feeding stocks. For the biogas production through operating the temperature phase anaerobic digestion(TPAD) with different feeding stocks, the stage state of biogas production with 70% of methane concentration in the thermophilic digestion tank with co-digestion of food waste and swine manure(40 : 60) was delayed at 3.5 times, but its mesophilic tank was short for 5 days as relative to the swine manure. The cumulative methane production in the thermophilic digestion tank with co-digestion of food waste and swine manure was started with greater than its swine manure at 60 days after digestion periods. However, its mesophilic tank with swine manure was great at 3 days after digestion periods. For aspect of anaerobic digestion processes with swine manure, it was appeared that the stage state of biogas production rate in TPAD was shorter than the two phase anaerobic digestion system.

Keywords : Anaerobic co-digestion, Swine manure, Food waste, Methane production

초 록

본 연구의 목적은 TPAD(Temperature Phased Anaerobic Digestion)시스템 [고온조(55℃)와 중온조(35℃)] 과 이상혐기소화시스템 [중온조(35℃)와 중온조(35℃)] 공정을 비교하고, 이러한 공정을 적용한 유기성 자원별 바이오가스 생산량을 비교하는 것이었다. 원료별 TPAD시스템을 적용한 바이오가

[†]Corresponding author(jdshin1@korea.kr)

스 생산량을 비교해 볼 때, 고온조에서 돈분과 음식물류폐기물을 혼합한 원료를 사용한 경우는 돈분만 사용하였을 때 보다 혐기소화 공정의 안정화에 걸리는 기간은 3.5배가 지연되었지만, 중온조의 경우, 돈분과 음식물류폐기물을 혼용 처리하였을 때 메탄가스 농도 약 70%로 체류시간을 5일 앞당겨 안정화 단계에 도달하는 것으로 나타났다. 돈분과 음식물류폐기물을 혼합한 원료의 경우 고온조에서 혐기소화 60일을 기점으로, 또한 중온조의 경우 초기단계인 혐기소화 3일 후부터 돈분만 사용한 경우 보다 누적 메탄가스 발생량이 많게 나타났다. 또한 혐기소화 공정측면에서 돈분을 이용한 TPAD시스템 운영은 이상혐기소화시스템 보다 조기에 공정의 안정화 단계에 도달하는 것으로 나타났다.

핵심용어 : 통합혐기소화, 돈분, 음식물류 폐기물, 메탄 생산

1. 서론

자원 고갈 및 온실가스 배출량 증가로 인해 향후 화석연료는 신재생 바이오에너지로 대체되어야 한다(United Nation of Framework Convention a Climate Change: UNFCCC). 일반적으로, 연소/소각(Gasification), 열화학적 전환(crude oil or methanol), 생물학적 전환(혐기소화)을 포함하여, 폐기물 관리 기술은 물리적, 화학적, 생물학적 전환에 기초를 둔다. 가스화는 돈분으로부터 상당한양의 에너지를 회수하지만, 소산된 고형물 함량이 최초 무게의 30%에 이르기 때문에 남은 재의 처리가 여전히 문제시 되고 있다. 또한, 낮은 고형물 함량을 가지는 슬러리 형태의 돈분은 가스화 공정을 진행시키는데 있어 잉여 연료를 요구한다¹⁾. 바이오매스로부터 메탄 가스를 메탄올로 전환시키려는 실용성은 용의하지만, 특별한 기술과 연구가 뒷받침 되어야 한다.

혐기소화는 재생에너지 매개체로서 생산, 양분 순환 가능성 및 폐기물 부피감축과 같은 많은 환경적인 이점을 가진다^{2)~4)}. 하수슬러지, 산업폐기물, 도축장폐기물, 과일 및 야채 폐기물, 그리고 축산분뇨 및 농업바이오매스와 같은 여러 가지 종류의 유기성 폐기물은 분리하거나 또는 통합적인 방법으로 혐기소화 시켜 왔다^{5)~7)}.

음식물류 폐기물과 돈분은 우리나라에서 가장 많이 배출되고 문제가 되어온 유기성 고형폐기물이다. 우리나라의 음식물류 폐기물의 일일 배출량은 도시 쓰레기 발생량의 23%인 11,000 톤이

다⁸⁾. 돈분의 일일 발생량은 약 150,000 톤이며, 이중 5.7%는 해양투기 하는 것으로 알려져 있다

⁹⁾. 이러한 유기성 폐기물은 높은 유기물 함량(음식물류 폐기물; 휘발성 고형물/총 고형물, 0.8-0.9) 및 수분 함량(음식물류 폐기물; 77-85%, 돈분; 67-74%)때문에 수거, 이송 및 매립하는 과정에서 악취나 독성가스 유발 및 지하수 오염의 주요 요인이 된다. 다른 한편으로 음식물류 폐기물은 탄수화물이 풍부하고⁵⁾, 돈분은 알칼리도가 높기 때문에 이러한 유기성 폐기물은 혐기소화를 통한 메탄가스 생산에 적합하다. 유기성 탄소가 풍부한 폐기물과 돈분의 통합 혐기소화는 관행적인 소화시스템을 대체할 수 있는 경제적인 방법으로서 받아들여져 왔다^{10),11)}. 회분식 혐기소화 실험에 있어 휘발고형물 2% 기준에서 돈분과 음식물류 폐기물을 혼용한 중온 혐기소화를 통한 적정 혼합 비율은 40 : 60이었으며, 메탄 최대 생산량은 601.86 mL/g VS인 것으로 산정되었다¹²⁾. 반면에 휘발성 고형물 3%에서 최대 메탄 생산량은 돈분 20% : 음식물류 폐기물 80%를 혼용한 중온 혐기소화 시 815.71 mL/g VS로 관측되었다¹³⁾. 따라서 농업생태계 내의 높은 환경오염 잠재성 때문에 가축분뇨 처리에 지속적인 관심을 가져 왔으며, 고유가 대비 돈분 및 음식물류폐기물과 같은 유기성 폐기물은 대체 에너지 생산 재활용 자원임으로 바이오가스 생산 효율성 증대 측면에서 연구가 필요한 것으로 판단된다. 또한 혐기소화 공정 시스템측면에서 온도변화 혐기소화 공정은 바이오가스 생산

측면에서 뿐만 아니라 저비용, 고효율로 고급 퇴비를 생산하는 새롭고, 효율적인 폐수처리 방법으로 알려져 있다. 그리고 건전한 농업생태계 유지를 위한 생물공학적인 측면에서 비점 오염원 저감 방법 개발 필요뿐만 아니라 유기성 자원의 대체에너지 생산 및 혐기소화 폐액처리와 같은 통합처리 시스템 구축이 시급한 실정이다. TPAD(Temperature Phase Anaerobic Digestion)공정은 미국 아이오와 주립 대학(Iowa State University)에서 개발한 새로운 개념의 이단 혐기소화시스템으로서 고온조(55℃)와 중온조(35℃)로서 구성되어 있다¹⁴⁾. 본 연구의 목적은 TPAD시스템 [고온조(55℃)와 중온조(35℃)] 과 이상혐기성 소화시스템 [중온조(35℃)와 중온조(35℃)] 공정을 비교하고, 이러한 공정을 적용한 유기성 자원별 바이오가스 생산량을 비교하는 것이었다.

2. 재료 및 방법

2.1 식종 슬러지

식종 슬러지는 경기도 파주 폐수처리장 혐기소화조로부터 채취하여, 휘발산 고형물 함량을 분석하기 전에 일주일 동안 4℃에서 냉장 보관하였다. 식종 슬러지의 휘발성 고형물 함량은 2.728%이었다. 그리고 난 후 35℃로 24시간 동안 예열하여 투입 시료에 접종하였다.

2.2 투입 시료

연구소 구내식당과 양돈농가에서 수거한 음식물류폐기물과 돈분을 전기분쇄기로 분쇄하여 고형물 함량에 따른 혼합비율별로 산정하여 시료로 사용하였다. 시료는 돈분과 음식물류폐기물을 VS 2%기준으로 한 혼합비율 60 : 40(돈분 : 음식물류폐기물)만들어 사용하였다. 시료에 대한 이화학적 특성은 [Table 1]에 나타내었다.

2.3 온도 변화 혐기소화 시스템

반 연속 Pilot plant 운영시험을 위해 공정시스템별로는 TPAD시스템 [고온조(55℃)와 중온조(35℃)] 과 이상혐기성 소화시스템 [중온조(35℃)와 중온조(35℃)] 으로 나누었다. 그리고 유기성 자원의 효율성을 비교하기 위해 돈분 및 음식물류폐기물 혼합(60 : 40)과 돈분 만을 사용하는 2가지 시료로 나누었다. 이러한 시료의 휘발성 고형물 함량은 공히 2%로 조정하였으며, 혐기소화조 운영조건은 아래 [Table 2]와 같다.

2.4 분석

시료에 대한 pH, TSS, VSS, T-N 및 T-P와 같은 이화학적 성분은 수질오염 공정시험방법에 준하여 분석하였다¹⁵⁾. 바이오가스 발생량은 Gas meter를 이용하여 측정하였으며¹⁶⁾, 동시에 주기적으로 바이오가스 중의 메탄가스 및 CO₂의 농도를 TCD 검출기가 장착된 GC(Varian CP3800)를 사용하여 측정하였다. 운반기체는 Helium gas

[Table 1] Physicochemical Characteristics of Substrate Used in this Study

Parameters	Swine manure	Food waste
pH (1 : 5)	7.6	4.5
Electrical Conductivity (dS/m)	3.4	13.6
Total Solid (%)	30.7	20.4
Volatile Solid (%)	20.5	16.3
Total Nitrogen (%)	4.0	3.0
NH ₄ -N (mg/kg)	565.0	682.4
NO ₃ -N (mg/kg)	13.6	8.1
Total Phosphorus (%)	28.7	31.0

[Table 2] Operating Conditions of Temperature Phase Anaerobic Digestion

Parameters	Feeding tank	Thermophilic tank	Mesophilic tank
Temperature (°C)	12	55	35
Stirring rate (rpm)	20	50	50
Size of reaction tank (ℓ)	31.695	31.695	116.754
Loading volumes (ℓ)	30	19.694	77.81
Head spaces (ℓ)	—	12	39.673

를 사용하였고, Column은 Molecular sieve (1m×1/8"×2.0mm) 3개를 연결하여 사용하였다. 그리고 Column, injector 및 detector의 온도는 각각 40, 200, 190°C를 유지하였다.

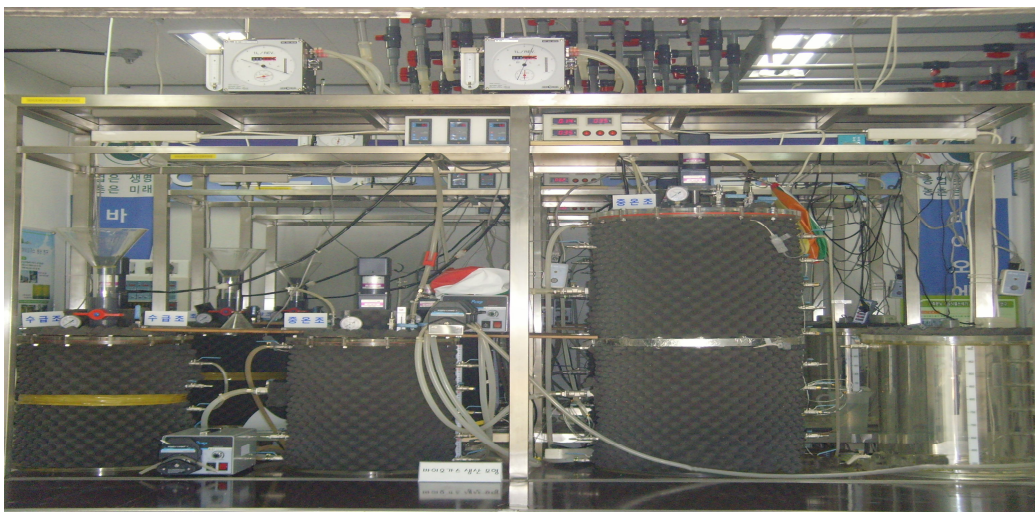
이러한 혐기소화 공정을 운영하기 위한 시스템을 제작하여 아래와 같이 설치하였다[Photo 1]. 이러한 시스템의 주요 특징은 혐기소화액을 수급조에서 고온조 및 중온조로 이송하는 펌프를 롤링펌프에서 모노펌프로 교체한 후 각소화조의 혐기소화액의 수위가 안정화 되었다. 각 펌프의 1회(5분) 이송량은 480-530 mL 범위이었다. 혐기소화조는 2중으로 되어있으며, 항온수조를 이용하여 혐기소화조의 설정온도를 유지시켰고, 전기모터 교반기를 이용하여 교반속도 50rpm으로

유지하면서 상시 교반 하였다. 또한 혐기소화액 체류시간(Hydraulic retention time)은 안정화 단계에서 고온조(1차 혐기소화조) 약 8일과 중온조(2차 혐기소화조) 약 31일로 조정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 투입 시료별 TPAD시스템 적용한 바이오가스 생산량 비교

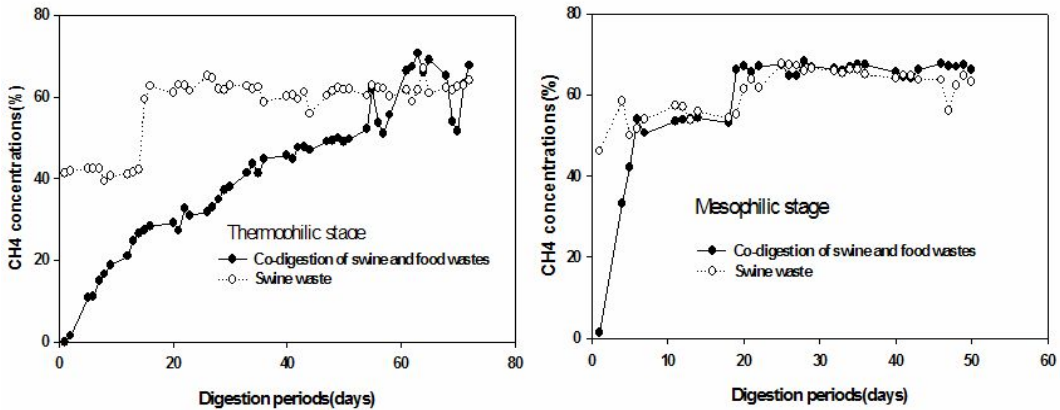
휘발성 고형물 함량 2% 기준으로 시료별 바이오가스 중의 메탄가스 농도의 변화는 [Fig. 1]에 제시하였다. 고온조의 경우, 돈분과 음식물류폐기물을 혼합한 시료는 혐기소화 65일 후 메탄가스 농도가 약 70%로서 안정화 단계에 도달하였으며,



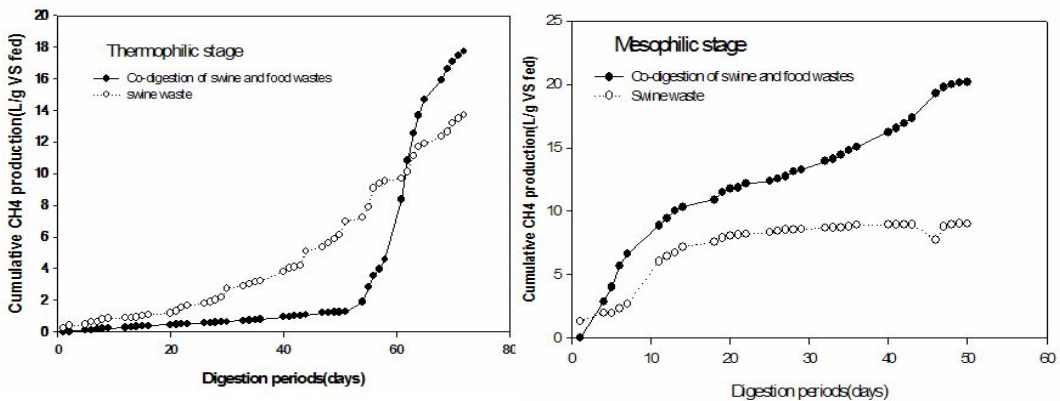
[Photo 1] Anaerobic digestion systems.

시료로 돈분만 사용한 경우에는 혐기소화 20일 후에 65.3%로 나타났다. 이러한 농도는 돈분만 사용한 것 보다 돈분과 음식물류폐기물을 혼합한 시료에서 약 5%정도 높게 관측 되었지만¹⁷⁾, 혐기소화 공정의 안정화(Stage state)에 걸리는 기간은 3.5배가 지연되는 것으로 나타났다. 중온조의 경우, 돈분과 음식물류폐기물 혼합 처리하였을 때, 혐기소화 20일 후부터 메탄가스 농도 약 70%로 공정이 안정화 단계에 도달하였다. 반면에 돈분만 시료로 사용했을 때 혐기소화 25일 후에 공정이 안정화 단계에 이르러는 것으로 나타났다.

시료별 누적메탄가스 발생량 변화를 살펴보면, 고온조에서 메탄가스 누적 발생량은 돈분과 음식물류폐기물을 혼합한 시료의 경우 혐기소화 60일을 기점으로 돈분만 사용한 경우보다 많게 나타나기 시작했으며, 중온조의 경우 초기단계인 혐기소화 3일 후부터 많이 발생되는 것으로 관측되었다[Fig. 2]. 이러한 차이점은 시료의 이화학적 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 혐기성 미생물은 폐기물의 높은 염류함량과 낮은 pH에 영향을 받기 때문이다¹³⁾.



[Fig. 1] Comparative methane concentrations on feeding stocks with application of temperature phase anaerobic digestion(TPAD) system.



[Fig. 2] Comparative cumulative methane productions on feeding stocks with application of temperature phase anaerobic digestion(TPAD) system

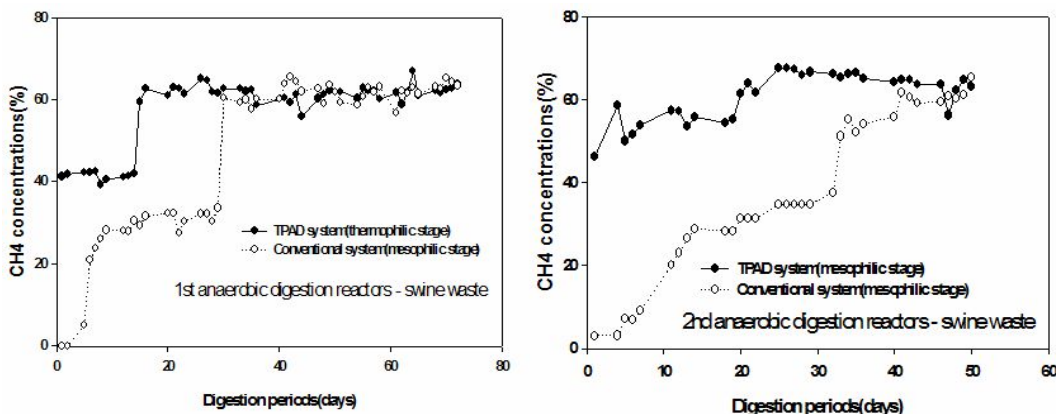
3.2 혐기소화 시스템별 바이오가스 생산량 비교

돈분을 시료로 사용할 때 혐기소화 시스템별 바이오가스 중의 메탄가스 농도의 변화는 [Fig. 3]에 제시하였다. TPAD시스템의 경우, 1차 혐기소화조인 고온조에서 혐기소화 후 15일 후 메탄가스 농도가 안정화 단계에 도달하였으며, 2차조인 중온조의 경우 혐기소화 30일 후부터 안정화 단계에 도달하였다. 반면에 이상혐기성 소화시스템의 경우, 1차 중온혐기소화조에서 혐기소화 35일 후부터 그리고 제2차 중온 혐기소화조에서는 혐기소화 50일 이후부터 각각 안정화 단계에 이르는 것으로 나타났다. TPAD시스템은 이상형 혐기성소화조 보다 1차 혐기소화조에서 메탄가스 농도 약 63%수준으로 1차 혐기소화조 2.3배 그리고 2차 혐기소화조 1.7배 빨리 시스템 안정에 이르는 것으로 나타났다. 따라서 이러한 것은 혐기소화조내의 메탄 생성균에 대한 활성도에 기인되는 것으로 판단된다. 이때 사용된 혐기소화액 체류시간은 39일로서, 고온조(1차 혐기소화조) 약 8일과 중온조(2차 혐기소화조) 약 31일이었지만, Sung과 Santha¹⁸⁾가 적용한 14일인 고온조 4일과 중온조 10일에 비하면, 체류시간을 줄임으로서 유기물 분해를 촉진시킬 필요성이 있다고 판단된다.

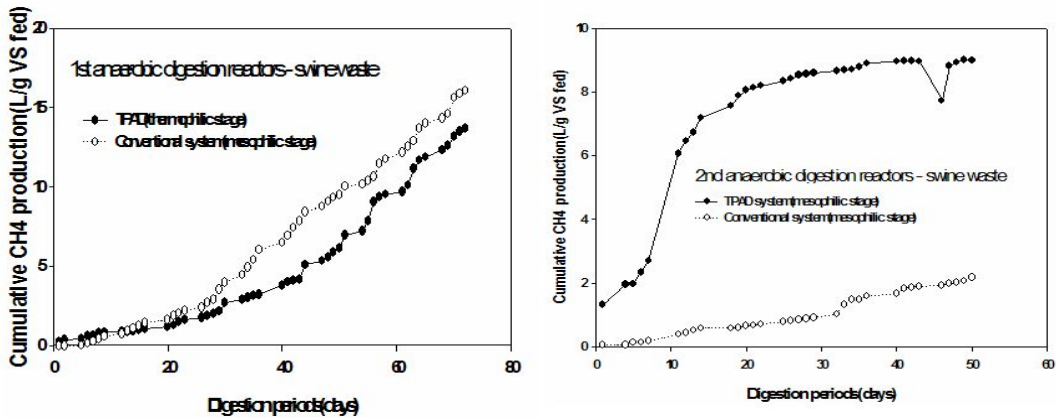
혐기소화 시스템별 누적메탄가스 발생량 변화를 살펴보면, 이상혐기성 소화시스템의 경우 1차 혐기소화조에서 메탄가스 누적 발생량은 혐기소화 25일을 기점으로 누적메탄가스 발생량이 현저히 증가하기 시작했으며, 2차 혐기소화조의 경우 TPAD시스템에서 초기단계에서부터 메탄가스 누적발생량이 이상혐기성 소화시스템 보다 많아 현저한 차이를 보였다[Fig. 4]. 이러한 원인은 고온조에서 혐기소화액중의 난분해성 물질이 분해되어 중온조로 유입됨에 따른 유기물 분해능에 기인되는 것으로 판단된다.

4. 결론

시료별 TPAD 시스템을 적용한 바이오가스 생산량을 비교해 볼 때, 제 1차 혐기소화조에서 돈분과 음식물류폐기물을 혼합한 시료를 사용한 경우는 돈분만 사용한 경우보다 혐기소화 안정화에 걸리는 기간은 3.5배가 지연되었지만, 제 2차 혐기소화조의 경우, 돈분과 음식물류 폐기물을 혼용 처리하였을 때 메탄가스 농도 약 70%로 체류시간을 5일 앞당겨 안정화 단계(Stage state)에 도달하는 것으로 나타났다. 돈분과 음식물류 폐기물을 혼합한 시료의 경우 고온조에서 혐기소화 60일을 기점으로, 또한 중온조의 경우 초기단



[Fig. 3] Comparative methane concentrations between temperature phase anaerobic digestion(TPAD) system and conventional anaerobic system, based on feeding stock, swine waste.



[Fig. 4] Comparative cumulative methane productions between temperature phase anaerobic digestion (TPAD) system and conventional anaerobic system, based on feeding stock, swine waste.

계인 혐기소화 3일 후부터 돈분만 사용한 경우보다 누적메탄가스 발생량이 많게 생산되었다. 또한 혐기소화 공정측면에서 돈분을 이용한 TPAD시스템 운영은 이상혐기성 소화시스템 보다 조기에 공정의 안정화 단계에 도달하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. O.S.U. "Ohio livestock manure and waster management guide", Bulletin 604, Ohio State University Extension, Available from: <www.ag.ohio-state.edu/~ohioline/b604/b604_24html>, Accessed December 2000. (2000).
2. Ghosh, S., Conrad, J. R. and Klass, D. L., "Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge", Journal of Water Pollution Control Federation 47(1), pp. 30~45. (1975).
3. Hawkes, F. R. and Hawkes, D. L., Anaerobic digestion. In: Bu'lock, J., Kristiansen, B.(Eds.), Basic Biotechnology, Academic Press, London, pp. 337~358. (1987).
4. van Lier, J. B., Tilche, E., Ahring, B. K.,

Macarie, H., Moletta, R. and Dohanyos, M., "New perspectives in anaerobic digestion", Water Science and Technology 43(1), pp. 1~18. (2001).

5. Callaghan, F. J., Wase, D. A. J., Thayanithy, K. and Forster, C. F., "Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure", Biomass and Bioenergy 27, pp. 71~77. (2002).
6. Classen, P. A. M., van Lier, J. B., Lopez Contreras, A. M., van Niel E. W., Sijtsma, J., Stams, A. J. M., de Vries, S. S. and Weusthuis, R. A., "Utilisation of biomass for the supply of energy carriers", Applied Microbiology and Biotechnology 52, pp. 741~755. (1999).
7. Forordning(2001: 512)om deponering av avfall, <http://www.notisum.se/rnp/sls/lag/200105012htm>. Date: 5/31/02, (2001).
8. Ministry of Environment. The state of solid waste generation and treatment in 2001. Seoul, Korea (2002).
9. Ministry of Environment. The state of solid waste generation and treatment in 2005.

- Seoul, Korea (2005).
10. Han S-K and Shin H-S., "Enhanced acidogenic fermentation of food waste in continuous flow reactor", *Waste Manage. Res.*, 20, pp. 110~118. (2002).
 11. Lay J-J., "Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose", *Biotechnol. Bioeng.*, 74(4), pp. 280~7. (2001).
 12. Shin, J. D., Park, S. W., Kim, S. H., Dauangmanee, J., Lee, P.-H. Lee, Sung, S. and Lee, B. H., "Potential methane production on anaerobic co-digestion of swine manure and food waste", *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 27(2), pp. 145~149. (2008).
 13. Shin J. D., Han S. S., Eom K..C., Sung S., Park S. W. and Kim H. Y., "Predicting methane production potential of anaerobic co-digestion of swine manure and food waste", *Environ. Eng. Res.*, 13(2), pp. 93~97. (2008).
 14. Kaiser S. K. and Dague R. R., "The temperature-phase anaerobic biofilter process", *Water Science Technology*, 29(9), pp. 213~223. (1994).
 15. Schafer P. L. and Farrel J. B., "Advanced anaerobic digestion systems", *Water Environ. Technol.*, 12(11), pp. 26~32. (2000).
 16. APHA AWWA WEF. Standard methods for the examination of waster and wastewater. 20th ed. Washington, DC, USA; APAH. (1988).
 17. Chae K. J., Jang A. M., Yim S. K. and Kim I. S., "The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure", *Bioresource technol.*, 99, pp. 1~6. (2008).
 18. Sung S. and Santha H., "Performance of temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) system treating diary cattle wastes", *Water Research*, 37, pp. 1628~1636. (2003). 