

메탄생성 효율증진을 위한 소화원료 전처리 연구

정광화 · 류승현* · 남궁규철* · 김재환 · 곽정훈 · 안희권 · 유용희

농촌진흥청 국립축산과학원

A Study on Substrate Pre-treatment for Methane Production Performance

Jeong, K. H., Ryu S. H.*, Namgung, K. C.*, Kim, J. H., Kwag, J. H.,

Ann, H. K. and Yoo, Y. H.

National Institute of Animal Science, R.D.A. Suwon, Korea

Summary

During the process of anaerobic digestion, hydrolysis of substrate is the key factor determining methane production efficiency. The hydrolysis efficiency are directly affected by biodegradability of substrate. In this study, three types of pre-treatment methods were tested to enhance biodegradability effectiveness. By the application of blender and the Cavitation treatment, the SCODcr increased from 24,723 mg/l to 24.726~29,175 mg/l and to 25,589~26,456 mg/l, respectively. In case of ozone treatment, the SCODcr decreased from 24,723 mg/l to 22.540~23,988 mg/l. In batch experiment, there was a little improvement of the biochemical methane potential (BMP) by the blender and the cavitation treatment. In contrast, the BMP somewhat decreased by ozone treatment. This result shows that higher anaerobic digestion efficiency of livestock manure could be obtained through pre-treatment of substrate.

(Key words : Anaerobic digestion, Blender, Cavitation, Ozone, Livestock manure)

서 론

국내 가축사육 두수의 증가와 더불어 단위 축산농가의 지속적인 대형화 추세로 인해 가축사육 지역에서 발생하는 가축분뇨를 효율적으로 처리하는 문제가 초미의 관심사로 대두되어있다. 2010년을 기준하여 볼 때, 국내 축산농가에서 발생한 전체 가축분뇨중 약 86.6%가 퇴비화나 액비화에 의해 자원화 되었으나 약 2.3%에 달하는 107만 톤 정도가

해양배출 방법에 의해 처리되었다. 그러나 2012년부터는 해양배출이 전면 금지되는 관계로 인해 발생하는 가축분뇨 전량을 육상에서 처리해야 한다. 최근 들어 축산농가들은 경지면적 감소, 또는 계절적 비수기, 민원 발생 등의 제약요인으로부터 자유로운 분뇨처리 기술개발에 대한 요구를 하고 있으며, 이와 연관하여 바이오가스 생산기술에 대한 수요도 늘고 있는 추세이다. 가축분뇨의 혐기적 소화처리는 해양 투기금지 문제해결과 바이

* 주)에스워터 (S Water Eng. Co., Ltd)

Corresponding author : Kyu Cheol Namkung, S watereng, co. Ltd. 110-722, Dangju-dong, Jongno-gu, Seoul Korea; Tel: +82-31-296-4759, E-mail: kyucheol.namkung@gmail.com

2011년 11월 1일 투고, 2011년 12월 21일 심사완료, 2011년 12월 22일 게재확정

오가스 생산이라는 일석이조의 효과를 얻을 수 있어 이에 대한 관심과 연구가 꾸준히 진행되어 왔지만(Ledakowicz와 Gonera 등¹⁰, 1999, Beltran 등⁸, 1994) 가축분뇨 등을 비롯한 기질의 낮은 생분해성과 긴 소화시간 등이 문제로 지적되고 있다(맹 등², 2010). 혐기소화를 통한 바이오가스 생산은 가수분해 단계(hydrolysis), 산생성 단계(acidogenesis) 그리고 메탄생성 단계(methanogenesis)의 과정을 거치는데 이중에서 소화기질의 가수분해 단계가 전체 혐기소화 과정의 효율을 결정짓는 율속단계로 알려져 있다(안 등⁴, 2010). 소화기질의 가수분해 효율을 높이기 위해서 초음파 등을 포함한 여러 가지 물리·화학, 기계적 처리기술 등의 효과가 연구된 바가 있지만(Chu 등⁹, 2001, 신과 강 등³, 2003, 김 등¹, 2007) 이러한 기존 실험들은 주로 하수슬러지를 대상으로 이루어진 관계로 가축분뇨에 적용한 효과와는 차이가 있다. 가축분뇨, 농업부산물의 메탄발효를 통한 바이오가스 생산 공정에서 가수분해 공정은 율속단계(rate-determining step)이므로 가축분뇨를 혐기성 소화를 거쳐 바이오가스를 효율적으로 생산하기 위해서는 율속단계인 가수분해 공정의 시간을 줄이기 위한 전처리 공정 개발이 절실히 요구된다. 혐기성 소화 과정에서 최종적으로 메탄생성 효율을 증가시키기 위해서는 가수분해 단계에서 유기물 분해가 쉽게 이루어질 수 있도록 기질의 생분해성을 높일 수 있는 처리과정이 필요하게 되며, 이 단계에서는 유기물의 물리적 성질을 개선하는 전처리에 관한 효율 여부가 중요하게 작용할 수 있다. 본 연구에서는 가축분뇨의 대표적인 처리대상인 돈분뇨를 대상으로 메탄생성 효율증진을 위해 물리·기계적인, 화학적인 전처리방법을 통하여 입도분석을 통한 생분해도 증가 가능성을 평가 및 비교하였다.

재료 및 방법

가축분뇨의 메탄생성 효율증진을 위한 전처리에 따른 생분해도를 평가하기 위하여 돈분뇨 슬러리를 이용하였다. 물리·기계적인 전처리 방법은 분쇄기(Blender)를 이용한 방법 및 캐비테이션(Hydrodynamic cavitation)을 이용한 방법을 사용하였으며, 화학적인 전처리 방법은 오존(Ozone)을 이용한 방법을 사용하였다. 분쇄처리는 분쇄기(Hanil Co., Korea)의 블레이드 회전속도를 조절하여 각각 2,000, 4,000, 6,000, 8,000, 10,000 그리고 12,000 rpm의 조건에서 2 L의 시료를 처리한 뒤 입도분포를 분석하였다. 캐비테이션 처리는 가축분뇨의 소형입자들을 미세입자들로 전환하기 위하여 250 bar까지 조절가능한 고압 플러저펌프(Cat pump Co., USA)를 사용하였다. 본 실험에서는 실제 공정으로의 적용성을 고려하여 가축분뇨를 30 bar의 조건에서 단일 오리피스(직경 1.5 mm인 원모양)를 사용하였으며, 오리피스의 막힘을 방지하기 위하여 시료 20 L를 1 mm 체에 스크리닝 한 후 캐비테이션의 처리시간에 따른 입도분포를 분석하였다. 오존처리는 3 g O₃/hr의 수준의 오존 발생장치(Sewang CET Co., Korea)에서 발생된 오존을 기체·액체 혼합펌프(Nikuni Co., Japan)에 공급하여 시료 1.5 L를 8분 동안 접촉시켜 오존처리에 따른 입도분포를 분석하였다. 입도분포의 분석은 메쉬(mesh)의 크기가 서로 다른 각각의 체(sieve) 2 mm, 1 mm, 0.5 mm, 0.25 mm, 0.1 mm에 시료를 차례대로 통과시켜 각 체에 걸리는 입자의 무게를 측정하였다. 0.1 mm의 이하의 여액을 부유물질(SS, suspended solids) 함량을 측정하여 비교하였다. 가축분뇨 전처리방법에 따른 생분해도 평가는 BMP(biochemical methane potential) 실험을 통해 평가하였으며, 회분식 혐기반응기를 이용하여 38℃에서 45일간 배양하였다. 반응기질은 가축분뇨의 전처리방법에 따라

준비하였다. 가축분뇨의 전처리는 입도분석 결과를 바탕으로 처리구를 구분하였으며, 분쇄처리의 경우 1 L의 가축분뇨를 블레이드의 회전속도에 따라 4,000 rpm, 8,000 rpm, 12,000 rpm에서 10분간 처리하였고, 오존처리의 경우 오존주입량 50 mg-O₃/L, 100 mg-O₃/L, 200 mg-O₃/L에 따라 처리하였으며, 캐비테이션처리의 경우 30 bar에서 단일 오리피스(직경 1.5 mm인 원모양)를 사용하여 10분, 20분, 30분 수준으로 각각 처리하였다. 접종액은 가축분뇨와 음식물 통합혐기소화시설의 혐기소화조에서 소화액을 채취한 후 10일간 38℃에서 혐기 배양시키고, 잔여가스를 제거한 후 접종액으로 사용하였다. BMP 측정을 위한 기초혐기배지 (anaerobic basic medium) 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of basic anaerobic medium

Ingredients	Chemicals	Concentration (mM)
Buffer solution	KH ₂ PO ₄	2.00
	K ₂ HPO ₄	2.00
Mineral salts	NH ₄ Cl	10.00
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.47
	CaCl · 2H ₂ O	0.51
	FeCl ₂ · 4H ₂ O	0.10
Alkalinity solution	NaHCO ₃	0.01
Trace metals [†]	H ₃ BO ₃	0.81
	ZnCl ₂	0.37
	CuCl · 2H ₂ O	0.18
	MnCl · 4H ₂ O	2.53
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.04
	Na ₂ SeO ₃	0.29
	CoCl · 6H ₂ O	2.10
	NiCl · 6H ₂ O	0.21

[†] Trace metals were prepared as the stock solution (×1,000).

생화학적 메탄발생 잠재력 시험을 의미하는 BMP (biochemical methane potential) 테스트는 분해가능한 유기물이 혐기성 소화공정을 통해 메탄으로 전환될 수 있는 정도를 평가하는 것이다. 본 시험에서는 BMP 측정을 위한 회분식 반응기는 120 ml serum bottle (실용량 160 ml)을 이용하였고, 기초혐기배지 60 mL, 접종액 20 mL, 반응기질 (원료) 20 mL를 혐기반응기에 혼합하였으며, 질소(N₂)가스를 충전하여 혐기상태에서 완전 밀폐시키고 38℃에서 45일간 배양하였다. 배양기간 중 주기적으로 바이오가스 생산량과 바이오가스 성상을 측정하였으며, 1일 1회 흔들어서 반응기를 교반하였다. BMP 측정을 위한 회분식 혐기반응기의 발생가스는 2% 황산에 resazurin 0.1%를 함유하는 수주차식 가스측정기를 이용하였다. 메탄농도 분석은 TCD (thermal conductivity detector)와 Carboxen 1006 PLOT Capillary Column (직경 0.53 mm, 길이 30 m)을 장착한 Gas Chromatography (HP5890 series II, Hewlett-Packard, USA)를 이용하였으며, Table 2에 나타난 바와 같이 주입구 (injector) 200℃, 컬럼부 (column) 40℃, 검출부 (detector) 220℃의 조건에서 질소 (N₂) 가스를 이동상으로 하여 유속 1.5 mL min⁻¹에서 분석하였다.

Table 2. Characteristics of analyzer

Parameter	Condition
GC	HP 5890 series 2
Column	Carboxen 1006 PLOT Capillary Column (30 m × 0.53 mm)
Detector	TCD (thermal conductivity detector)
Carrier gas	N ₂ , 1.56 ml/min
Injector temp.	200
Detector temp.	220
Oven temp.	40

결과 및 고찰

1. 원료 특성분석 결과

본 실험에 이용한 돈분뇨 슬러리는 농가의 돈사 저류조에서 채취하여 사용하였으며, 본 실험에 사용된 돈분뇨 슬러리의 특성을 분석한 결과는 Table 3에 나타난 바와 같다. 일반 화학분석은 표준시험법에 준하여 분석하였다 (AOAC, 2007, APHA, 2005).

Table 3. Characteristics of pig slurry used in this study

Items	Concentration (mg/l)
TS (mg/L)	12,600
VS (mg/L)	7,540
SS (mg/L)	5,100
CODcr (mg/L)	9,220
BOD (mg/L)	4,250
pH	7.97
T-N (mg/L)	3,110
T-P (mg/L)	283
NH ₃ -N (mg/L)	2,570
NO ₃ -N (mg/L)	0.00
PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	118

본 실험에 사용된 돈분뇨 슬러리의 입도 분포상황을 파악하기 위하여 입도분석장비 (Beckman Coulter LS-230)를 사용하여 입자 크기별 고형성분의 분포 상황을 분석하였다, 분석결과 입도 크기의 중간 값은 16.4 μm 수준이었고 전체 평균값은 81.93 μm 수준을 나타냈다. Fig. 1은 돈분뇨 슬러리 중에 함유된 고형물의 입자크기별 분포상황을 도시한 것이다.

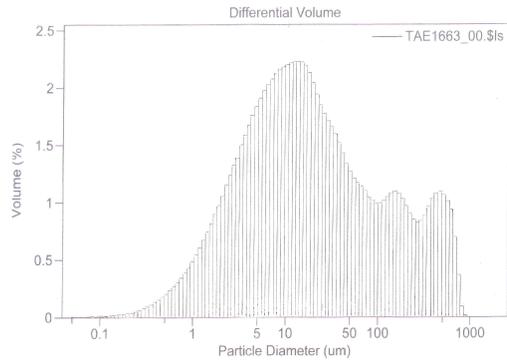


Fig. 1. The size distribution of particles in the pig slurry (<1,000μm) used in this study.

2. 전처리에 의한 슬러리 특성변화

분쇄 전처리방법의 경우 분쇄기의 블레이



(A) Raw material



(B) Treated material with blender

Fig. 2. Change of solid distribution by application of blender,

드 회전속도를 증가시킴에 따라 입도의 크기가 작아지는 것을 알 수 있었으며, 처리구의 입자분포도가 미처리구의 입자분포도를 비교했을 경우 2 mm 이상, 1~2 mm, 그리고 0.5~1 mm 수준의 입자크기가 확연히 줄어든 결과를 보여 주었다. 블랜더 적용에 의한 슬러리 입자상태 변화는 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

블랜더(분쇄기)의 회전속도를 조절하여 돈분뇨 슬러리를 처리하였을 경우 속도가 높여감에 따라 미세한 입자의 비율이 증가하는 경향을 보였는데, 블랜더의 분쇄장치 회전속도에 따른 고형물 크기분포 변화정도를 Fig. 3에 도시하였다.

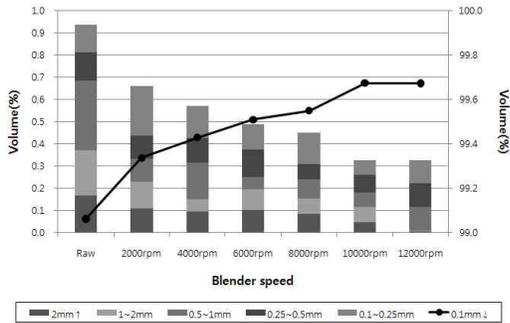


Fig. 3. The change of particle size distribution and volume percent by blending treatment of pig slurry with the increase of blender speed.

블랜더의 회전속도 (rpm)가 높아짐에 따라 Fig. 3에서 실선으로 표시된 0.1 mm 이하크기의 고형물 농도가 높아지는 결과를 보였고 고형물의 전체적인 외형적 부피는 감소하였다. 캐비테이션 전처리의 경우 미 처리구에 비해 처리구가 0.5 mm의 수준에 해당하는 입자가 현저하게 줄어든 것을 볼 수 있으며, 0.1 mm 이하의 부유물질도 현저하게 줄어들었다. Fig. 4는 캐비테이션 적용시간에 따른 돈분뇨 슬러리중의 고형물 크기별 분포상황을 도시한 것이다.

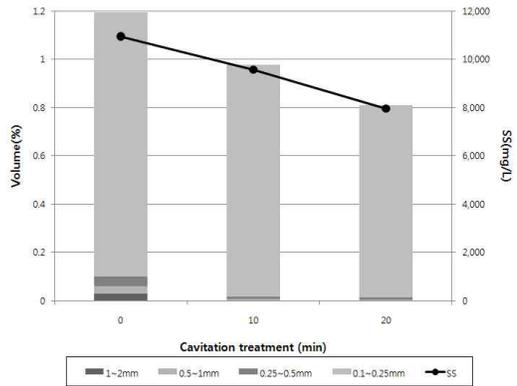


Fig. 4. The change of particle size distribution in the pig slurry by hydrodynamic cavitation treatment.

Fig. 4는 캐비테이션 적용시간이 경과함에 따라 입경이 큰 입자들의 비율이 줄어드는 결과를 보여주고 있다. 또한 SS의 비율도 캐비테이션 처리시간이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 보였다. 오존을 적용하여 돈분뇨 슬러리를 전처리하였을 경우에는 0.1 mm 크기 이상의 입자변화는 미미하였으나, 0.1 mm 이하의 부유물질은 현저하게 줄어드는 경향을 보였다. Fig. 5는 오존 적용에 의한 돈분뇨 슬러리의 고형물 상태 변화를 나타내 것이다.

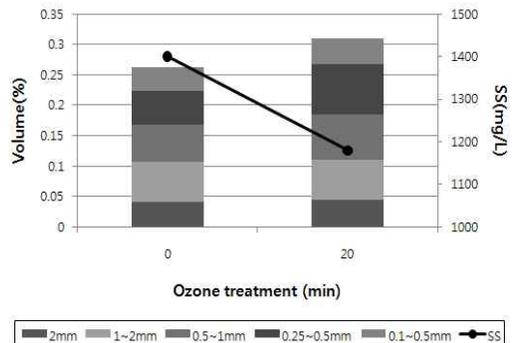


Fig. 5. The change of particle size distribution in the pig slurry by ozone treatment.

3. 전처리에 의한 SCOD 변화

돈분뇨 슬러리에 대한 전처리 방법별 유기물 농도(SCODcr)의 변화를 비교해 본 결과, 분쇄 처리와 캐비테이션 처리의 경우는 유기

물이 증가하는 추세를 보였으나 오존처리 경우 유기물이 감소하다가 증가하는 추세를 보였다. 전처리 적용 방법별 SCODcr 값의 변화를 Table 4에 나타내었다.

오존처리의 경우 최초 오존투입량 증가함

Table 4. The change of SCODcr (soluble chemical oxygen demand) in the pig slurry by pre-treatment

Parameter		SCODcr (mg/L)
Raw		24,723
Blender treatment	4,000 rpm	24,726
	8,000 rpm	25,915
	12,000 rpm	29,175
Cavitation treatment	10 min	25,589
	20 min	25,981
	30 min	26,456
Ozone treatment	50 ppm	23,988
	100 ppm	22,440
	200 ppm	22,540

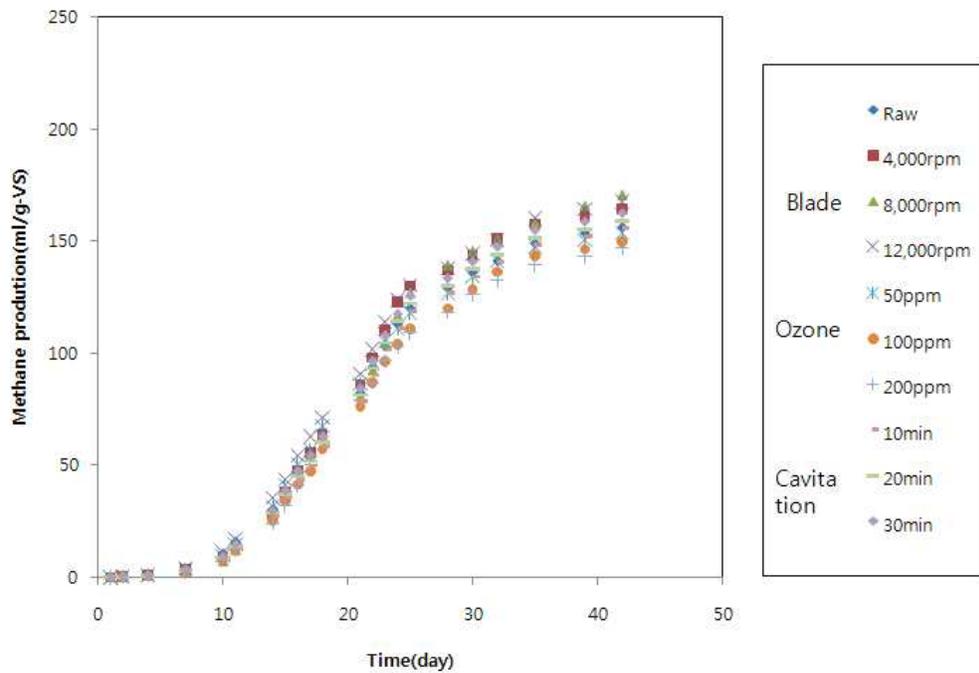


Fig 6. Curve of biochemical methane potential assay in the pig slurry by pre-treatment.

에 따라 유기물의 농도가 감소하는 경향을 볼 수 있었는데 이는 돈분뇨 슬러리 내에 있는 유기물이 오존과 반응을 하여 COD가 제거됨에 따라 감소되는 것으로 판단된다. 그리고 200 ppm 이상 주입했을 경우 유기물함량이 100 ppm 처리구에 비해 약간 증가한 것을 볼 수 있었는데 이는 오존이 돈분뇨 슬러리 내 슬러리 및 세포를 파괴시켜 유기물함량을 증가시키는 것에 기인한 것으로 판단된다.

4. 전처리 방법별 BMP (biochemical methane potential) 변화

돈분뇨 슬러리에 적용한 전처리 방법별 메탄생산 퍼텐셜 측정 결과 분쇄처리, 캐비테이션처리구가 미처리구에 비해 메탄생산량이 개선되는 결과를 보였다. 돈분뇨 슬러리에 적용한 전처리 방법에 따른 메탄생산 퍼텐셜 측정 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같다.

전 처리 방법별 메탄생산 퍼텐셜 측정시험 결과 오존 처리구에서는 메탄생산량이 원수와 비슷하거나 약간 낮게 나타났는데 이는 유기물농도(SCODcr)의 감소에 기인한 것으로 보여진다.

적 요

돈 분뇨 슬러리를 대상으로 하여 기계적 분쇄와 캐비테이션 그리고 오존을 적용하여 원료의 특성 변화와 생분해도 그리고 메탄생성잠재성 변화를 측정한 시험결과를 요약한 주요 내용은 다음과 같다.

1. 분쇄방법과 캐비테이션의 방법의 경우 큰 입자 및 미세입자를 줄일 수 있는 효과가 있었다.
2. 오존처리의 방법의 경우 용존물질의 부분산화, 미세입자의 부분산화 및 가용화 측

진을 통해 혐기성 소화의 첫 단계인 가수분해를 더욱 촉진할 것으로 사료된다.

3. 입도분포 변화에 따른 메탄생성량의 변화는 분쇄처리할 경우가 캐비테이션과 오존처리방법에 비해 더 양호한 메탄생성효율을 보였다.

인 용 문 헌

1. 김윤희, 이철희, 이순화. 2007 : Ozone과 UV를 이용한 *Cryptosporidium*의 불활성화 효과. 대한환경공학회지. 29(1):31-39.
2. 맹장우, 이은영, 배재호. 2010 : 수리동력학적 캐비테이션을 이용한 하수 슬러지의 전처리-1: 전처리 시스템의 최적화. 대한환경공학회지. 32(12):1119-1125.
3. 신경숙, 강 호. 2003. 전자빔처리에 따른 하수슬러지의 가수분해 및 혐기소화특성. 대한환경공학회지. 25(3):323-333.
4. 안재환, 김미경, 배재호, 김희준. 2007. 혐기성 소화효율 향상을 위한 초음파를 이용한 슬러지 전처리 및 ADE1 모의. 대한환경공학회지. 29(1):98-105.
5. 이병호, 김성혁. 2005. 고농도 오존을 적용한 DOF와 PO₂ 시스템의 축산폐수처리. 대한환경공학회지. 27(11):1162-1167.
6. AOAC. 2007. Official Methods of Analysis. "AOAC INTERNATIONAL.
7. APHA. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition.
8. Beltran, F. J., Gonzalez, M., Rivas, F. J. and Martin, M. 1994. Oxidation of mecoprop in water with ozone and ozone combined with hydrogen peroxide, Ind Eng. Chem. Res., 33, 125.
9. Chu, C. P., Chang, B., Liao, G. S., and

- Lee, D. J. 2001 : Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge, *Water Res.*, 35(4):1038-1046.
10. Ledakowicz, S. and Gonera, M. 1999. Optimization of oxidants dose for combined chemical biological treatment of textile wastewater, *Water Res.*, 33, 2511.
11. Suh, J. H. and Mohseni. 2004. A study on the relation ship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxine using ozone and hydrogen peroxide, *Water research.*, 38, 2596-2604.