

혐기소화액의 고온호기산화 공정 적용에 관한 연구

김수량¹ · 김하제² · 조슈아 나이젤 할더² · 이지혜² · 신명철² · 김태하³ · 이명규^{2*}

¹상지대학교 동물생명자원학과, ²상지대학교 환경공학과,

³상지대학교 신에너지자원공학과

Application of the Thermophilic Aerobic Oxidation (TAO) System to Anaerobic Digestate Stabilization in Korea

Soo-Ryang Kim¹, Ha-Je Kim², Halder Joshua Nizel², Ji-Hae Rhee²,
Myoung-Chul Shin², Tae-Ha Kim³, Myung-Gyu Lee^{2*}

¹Dept. of Animal Life Resource, Sangji University, Wonju 220-702, Korea,

²Dept. of Environmental Engineering, Sangji University, Wonju 220-702, Korea,

³Dept. of New Energy Resource Engineering, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

ABSTRACT

We studied the possibility on the application of the Thermophilic Aerobic Oxidation (TAO) process to anaerobic digestate stabilization. In treating digestate with TAO reactor the internal temperature of the reactor was increasing higher and 51°C and over was maintained after 6 days on. The physiochemical compositions of liquids increased from pH 8.1 to 9.8 and EC decreased from 29.8 to 12.0 mS/cm in treating process of digestate with TAO reactor. COD_{Cr} decreased from 22,654 to 18,843 mg/L, showed about 16.82% of remove efficiency. TN and NH₄-N decreased from 4,813 to 1,733 mg/L, from 3,815 to 812 mg/L respectively, which showed about 64.0% and 78.7% of removal efficiency respectively.

(Key words : Anaerobic digestion, Digestate, Thermophilic aerobic oxidation, EC, TN)

서 론

유기성폐자원의 바이오가스 생산기술 적용은 가축분뇨 처리방법의 중요한 축으로 인식되어 가고 있다. 바이오가스 생산기술이란 산소(O₂)가 없는 상태에서 혐기성 미생물의 생화학반응을 이용하여 유기물로부터 메탄(CH₄) 약 40~70%, 이산화탄소(CO₂) 약 30~60

%, 기타 황화수소(H₂S) 등의 가스를 포함하는 기체 혼합물을 생산하는 생물학적 메탄생산 기술이다(Choi et al., 2011). 바이오가스 생산시설에서 발생하는 혐기소화액(이하, 소화액)의 최종 활용여부는 시스템 전체의 설계방향을 좌우하고 그 구성이나 경제성이 달라질 수밖에 없으며, 기술의 통합관리에 있어 고려되어야 하는 가장 핵심 중 하나이다.

*Corresponding author : Myung-Gyu Lee, Dept. of Environmental Engineering, SANGJI University, Wonju-city, 220-720, Korea. Tel: +82-33-730-0443, E-mail: mglee@sangji.ac.kr

2015년 3월 10일 투고, 2015년 3월 20일 심사완료, 2015년 3월 22일 게재확정

현재 국내 대부분의 바이오가스 시설에서는 혐기소화 후 발생하는 소화액은 정화처리나 액비화 방법 등에 의해 처리되고 있다. 최근에는 액비화 방법이 주를 이루고 있으며, 향후 정화처리시설의 방류수 수질기준이 더 강화되므로 액비화에 대한 선호도는 더 높아질 것으로 예상하고 있다(NIAS, 2014). 실제로 최근 국내 가축분뇨 혐기소화시설 현황 및 운영 실태를 조사한 연구결과에 따르면 혐기소화 후 발생하는 소화액의 처리방법 중 대부분 액비화 방법을 채택하는 것으로 보고하고 있다(Jeong et al., 2014). 혐기소화 기술은 바이오가스에너지의 생산은 물론 소화액의 농지환원 시 화학비료를 대체 가능하여 자원 순환형 처리로서 매우 유효하다. 그러나 혐기소화기술을 통해 발생하는 소화액은 그 투입량과 발생량이 거의 동량이므로 국내 여건과 같이 살포농지가 부족한 경우 액비로서의 활용성은 극히 제한적일 수밖에 없다.

최근 국내에서는 소화액을 이용한 작물생육 특성(Ro et al., 2008), 가축분뇨와 음식물쓰레기 혼용에 따른 소화액의 액비 특성(Park et al., 2011), 혐기소화액 이용에 따른 논토양 환경영향 평가(Hong, et al., 2011), 혐기소화액을 이용한 미세조류의 고밀도배양(Kim and Jahng, 2014) 등 소화액의 농지환원 및 고부가가치 활용에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 그러나 아직까지 소화액의 안전성 및 작물 시비량에 대한 현장연구와 검증의 부족으로 인해 원활한 농지환원이 이루어지지 않는 실정이며, 특히 소화액에 대한 품질규격이 없기 때문에 활용에 대한 어려움이 크다.

따라서 소화액의 안정적인 농지환원 유도를 위해서는 소화액의 후처리로서 무악취 부숙 액비 생산기술 도입은 매우 필수적인 요소이며, 소화액의 작물생산 및 양분 이용기술 체계 확립을 위한 소화액의 품질 즉, 위

해성(중금속, 병원성미생물, 항생제 등), 안정성(부숙도 평가, 악취 등), 균질성(전기전도도, 생물학적산소요구량, 부유물질, 염분 등), 비효성(질소, 인산, 가리 함량 등)과 같은 항목 검증이 필수적이다.

국내 가축분뇨공공처리장에 설치된 혐기소화조는 대부분 중온소화로서 온도가 35℃로 설정되어 있으며, 35℃ 이하로 내려가면 혐기소화 공정의 효율이 낮아지게 된다. 때문에 혐기성 소화조의 최적 온도유지를 위해서는 적절한 양의 열을 공급하는 시스템이 필수적이다. 이에 혐기소화공정에서 생산되는 메탄가스를 이용하여 소화조가온에 이용하는 것이 일반적이나 일부 가축분뇨공공처리장은 설치된 경우 보일러를 이용하여 혐기소화조를 가온하는 등 연료비 과다에 따른 애로사항을 가지고 있다(NIAS, 2014).

고온호기산화(Thermophilic Aerobic Oxidation, TAO, 이하 TAO system) 공정은 외부의 열원 공급 없이 호기적 조건에서 고온을 유지하여 가축분뇨와 같은 유기성물질을 단기간에 부숙시키는 기술이다(Lee et al., 1999; Lee and Lee, 2000a). 또한 이용성과 안전성이 확보된 발효액을 생산할 수 있는 국내 개발 기술로서 양돈분뇨의 고온액상발효 처리 시 유입되는 유기물질의 농도를 일정하게 조절 할 경우 50~60℃의 온수(열에너지)를 안정적으로 생산 할 수 있다(Lee and Lee, 2000b; Lee and Lee, 2000c). 따라서 혐기소화조에서 발생하는 소화액을 고온호기산화 공정에 적용이 가능하다면 혐기소화조에 필요한 열에너지를 소화조 가온에 이용할 수 있을 뿐만 아니라 병원성미생물의 사멸, 악취 유발물질인 암모니아, 휘발성고형물 및 유기물질 등의 저감효과로 안정적인 액비생산이 가능 할 것으로 예상된다.

본 연구는 혐기소화액을 고온호기산화 공정에 적용 하였을 때 처리 액상물의 이화학적 성장 변화 및 반응기 내·외부 온도 특성

을 평가하고, 혐기소화액의 고온호기산화공정 및 열에너지 회수기술 적용 가능성에 대한 기초자료를 수집하고자 수행하였다.

재료 및 방법

1. 혐기소화액

실험에 사용된 시료는 경기도에 소재한 바이오가스시설에서 발생하는 소화액을 이용하였다. 시설의 일일처리량은 양돈분뇨 42톤과 음식물폐수 18톤 혼합액 약 60톤 이며, 혼합된 유입원수는 80℃에서 30분간 전처리 후 37~42℃ 중온 혐기소화조에서 45일 처리과정 거친다. 이후 고형물은 퇴비화로 처리하며, 액상물(소화액)은 정화처리 하여 최종 방류하는 공정 운영을 하고 있다. 실험에 사용된 시료는 혐기소화조에서 최종 처리하여 발생된 소화액을 이용하였다.

2. 고온호기산화(Thermophilic Aerobic Oxidation, TAO) 반응기

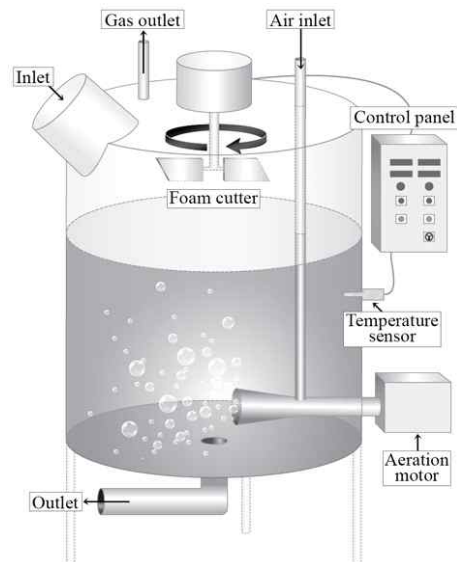


(A)

TAO 반응기는 스테인레스 재질로 64 cm (D)×160cm (H) 규격의 약 200L 용량 Lab-scale 장치를 이용하였다 (Fig. 1). 반응기에 소화액 100L (반응기의 약 50%)를 투입하여, 운영시간에 따른 반응기 내부·외부온도 및 내부 액상물의 이화학적 성상 변화를 분석하였다.

3. 실험 및 분석방법

TAO 반응에 혐기소화액 100L를 투입하여 7일간 (168시간) 처리하였으며 총 4회 반복실험을 하였다. 반응기 내·외부의 온도는 실시간으로 모니터링 하였으며, 실험기간 동안 TAO 반응기 처리 액상물은 24시간 간격으로 시료를 채취하여, 산도 (pH), 전기전도도 (Electrical Conductivity, EC), 총고형물 (Total Solid, TS), 화학적산소요구량 (Chemical Oxygen Demand, CODcr), 총질소 (Total Nitrogen, TN), 유기성질소 (Organic Nitrogen, Org-N), 암모니아성질소 (Ammonia Nitrogen, NH₄-N), 총인 (Total Phosphorus, TP)을 분석하였다. pH, EC는 수



(B)

Fig. 1. Equipment used in this experiment.
(A) TAO reactor; (B) Schematize of TAO reactor

질다항목측정기 (Multi Sensor Meter, YSI-556 MPS, USA)를 이용하여 시료채취 즉시 측정하였으며, TS, CODcr, TP (Ascorbic acid method)는 Standard method (AHPA, AWWA, WEF, 2012)에 따라 분석하였다. 그 외 TN, Org-N, NH₄-N는 Kjeldahl method에 따라 분석하였다 (JSWA, 1984).

결과 및 고찰

1. 혐기소화액 처리에 따른 고온호기산화 반응기 내부 온도의 변화

실험에 사용된 소화액의 이화학적 성상은 Table 1과 같으며, 소화액 100L를 TAO 반응기에 투입한 후 7일간 처리하였을 때 시간에 따른 반응기 내부·외부의 온도변화를 Fig. 2에 나타내었다. TAO system 운영의 핵심인자 중 하나는 반응기 내부온도를 50~60℃의 범위로 유지해야 하는 것이며, 그 이유는 처리온도가 50℃ 이하로 내려가게 되면 단시간의 병원성미생물 사멸을 기대할 수 없기 때문이다 (Lee et al., 2004). 소화액의 TAO 반응기 처리 시 외기온도는 평균 25℃ 수준이었으며, 반응기 내부의 온도는 초기 평균 11℃에서 점차 상승하여 시스템 가동 후 2일 차 이후부터 7일차까지 (약 120시간) 평균 51℃ 이상을 유지하였다.

Table 1. The physicochemical characteristics of digestate used in the experiment.

Item	Digestate (n=4)
pH	8.17 ± 0.26
EC (mS/cm)	29.77 ± 0.51
TS (%)	2.4 ± 0.45
CODcr (mg/L)	22,654 ± 9,006
TN (mg/L)	4,813 ± 175
NH ₄ -N (mg/L)	3,815 ± 70
Org-N (mg/L)	998 ± 245
TP (mg/L)	614 ± 113

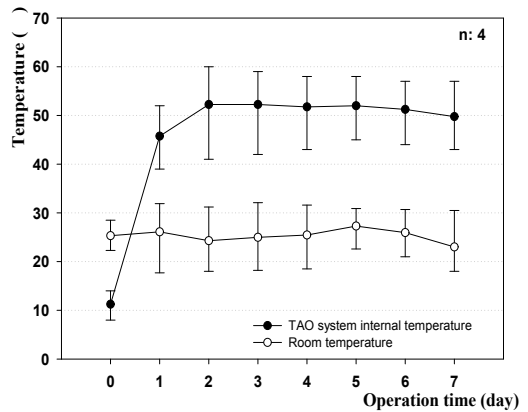


Fig. 2. Change in temperature during TAO treatment.

이와 같은 반응기 내부의 온도상승은 회수 가능한 열 에너지원이므로 이를 이용하여 혐기소화조의 가온에 적절하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 혐기소화조에서 발생하는 소화액은 그 원료에 따라서 이화학적 성상과 주요물질의 함유량이 각기 다르기 때문에 온도상승 및 발효열에 영향을 미치는 핵심인자들에 대한 추가적인 실험이 필요하다.

2. 고온호기산화 처리에 따른 혐기소화액의 이화학적 성상 변화

소화액의 TAO 반응기 처리 시 pH의 경우 반응 초기 pH 8.1 부근에서 처리시간이 경과함에 따라 pH 9.8 정도로 증가하였으며, EC의 경우 초기 29.8 mS/cm에서 12.0 mS/cm로 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 돈분뇨의 폭기처리를 통한 호기성 액비화의 경우 부숙이 진행됨에 따라 pH는 증가하고 EC는 감소하는 것으로 알려져 있으며, 이는 돈분뇨, 우분뇨의 TAO system 처리 선행연구와 유사한 경향으로 나타났다 (Kim et al., 2013a; Kim et al., 2013b). TAO 반응기 처리에 따른 소화액의 pH, EC의 변화는 Fig. 3(A), Fig. 3(B)에 각각 나타내었다.

소화액의 TAO 반응기 유입 초기 TS의 평균은 약 24,021 mg/L로 나타났으며, 처리 7일

후에는 19,964 mg/L로 다소 감소하는 경향을 나타내었으나 큰 변화를 보이지는 않았다 (Fig.3(C)).

가축분뇨는 고농도의 유기물질을 함유하고 있으므로, 적절한 처리를 하지 않으면 토양

환원 시 토양 및 주변수계의 환경오염이 유발될 수 있으므로 유의해야 한다. COD는 BOD(생물학적산소요구량)과 더불어 오염물질 정도의 지표로 이용되고 있다. Fig. 3(D)에는 소화액의 TAO 반응기 처리에 따른

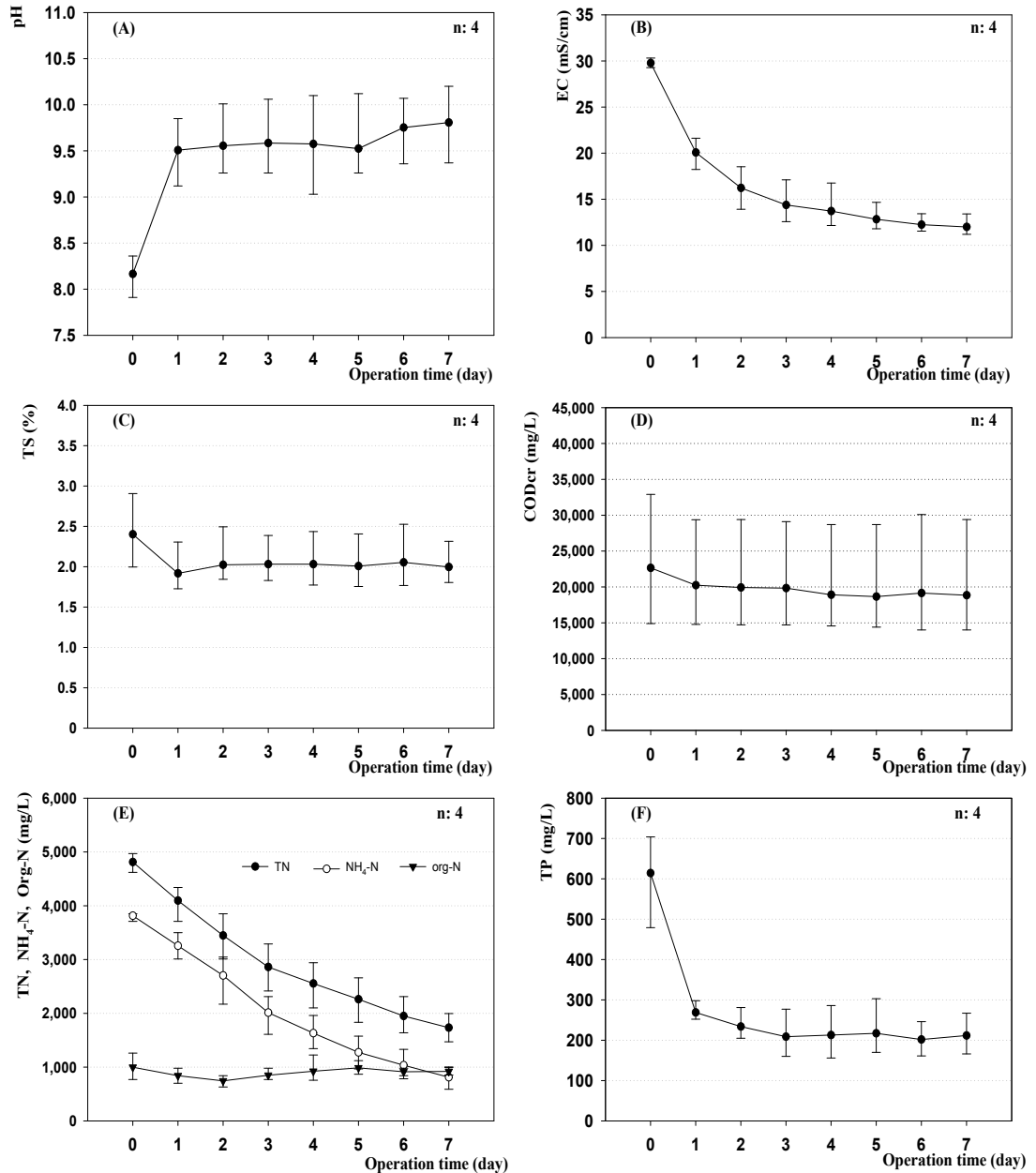


Fig. 3. The changes in physicochemical properties with respect to TAO treatment of digestate. (A) pH; (B) EC; (C) TS; (D) CODcr; (E) TN, NH₄-N, Org-N; (F) TP

CODcr의 변화를 나타내었다. 소화액의 초기 CODcr 농도 평균은 22,654 mg/L이었으며, 7일 처리 후 18,843 mg/L로 제거율은 약 16.82%로 나타났다. 이는 돈분뇨 슬러리 혹은 우분뇨 슬러리를 이용한 TAO system 처리 선행연구에 비해 다소 낮은 비율로 나타났는데 (Kim et al., 2013a; Kim et al., 2013b), 이는 1차 처리인 혐기소화조에서 이분해성 물질들 및 탄소성분이 상당부분 분해·안정화되었기 때문으로 사료된다.

가축분뇨를 이용한 액비화에 있어서 비효 성분 중 특히 질소성분은 토양환원 시 식물 생육에 필수적인 주요 영양물질이므로 토양 및 작물의 양분균형을 고려한 액비제조의 핵심사항이라 할 수 있다. 소화액의 초기 TN, NH₄-N, Org-N 농도 평균은 각각 4,813 mg/L, 3,815 mg/L, 998 mg/L로 TN에 대해 NH₄-N이 약 79.3%, Org-N이 약 20.7% 비율로 존재하였다. 처리시간이 경과함에 따라 7일 후에는 TN, NH₄-N이 각각 1,733 mg/L, 812 mg/L로 감소하였으며, 이에 비해 Org-N은 921 mg/L로 변화는 미미한 것으로 나타났다 (Fig. 3(E)). 따라서 TN의 감소는 대부분 NH₄-N의 탈기(혹은 소량 질산화) 등에 따른 저감과 직접적인 연관이 있는 것으로 사료되며, TN과 NH₄-N의 저감율은 각각 64.0%, 78.7%로 나타났다.

인산(P)는 식물체 성장을 위한 17가지 필수영양소 중 한가지이며 질소, 칼륨과 더불어 식물에 가장 많이 필요로 하는 주요원소 중 하나다. 인산은 식물체 내에서 에너지의 이동과 유전적인 물질을 형성하며, 주로 뿌리의 성장과 씨앗의 형성에 관여하는 것으로 알려져 있다 (Lee, 2011). Fig. 3(F)에는 소화액의 TAO 반응기 처리에 따른 TP의 변화를 나타내었다. 소화액의 초기 TP 평균 농도는 614 mg/L이었으며, TAO 반응기 처리 1일차에 급격히 감소되어 이후 7일차 까지 유지되는 경향을 보였으며 평균농도는 212 mg/L로

서 약 65% 저감되었다.

결 론

본 연구는 혐기소화액을 이용하여 고온호기산화 공정에 적용하였을 때, 내부액상물의 이화학적 성상 변화 및 반응기 내·외부 온도의 특성을 평가하고, 소화액의 고온호기산화 공정 및 열에너지 회수 기술 적용 가능성에 대한 기초자료를 수집하고자 수행하였다.

첫째, 소화액의 TAO 반응기 처리 시 외기 온도는 평균 25℃ 수준이었으며, 반응기 내부의 온도는 처리시간에 따라 2일 차 이후부터 7일차까지 (약 120시간) 평균 51℃ 이상을 유지하였다. 반응기에서 발생하는 열에너지는 온수로서 회수 가능 할 것으로 예상되며, 혐기소화조 (중온혐기소화: 30~40℃, 고온혐기소화: 50~60℃)의 가온에 적절하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

둘째, 소화액의 TAO 반응기 처리 시 pH의 경우 초기 pH 8.1 부근에서 처리시간이 경과함에 따라 pH 9.8 정도로 증가하였으며, EC의 경우 초기 29.8 mS/cm에서 12.0 mS/cm로 감소하는 경향을 나타냈다. TS의 초기 평균은 약 24,021 mg/L 이며, 처리 후 19,964 mg/L로 다소 감소하였다.

셋째, 소화액의 초기 CODcr 농도는 평균 22,654 mg/L, 7일 처리 후 18,843 mg/L로 제거율은 약 16.82%로 나타났으며, 이는 돈분뇨 슬러리 혹은 우분뇨 슬러리를 이용한 TAO system 처리 선행연구에 비해 현저히 낮은 수준으로 나타났다. 이는 1차 처리인 혐기소화조에서 이분해성 물질들이 상당부분 분해 및 안정화 되었기 때문으로 사료된다.

넷째, 소화액의 초기 TN, NH₄-N, Org-N, 농도 평균은 각각 4,813 mg/L, 3,815 mg/L, 998 mg/L에서 처리 7일 후 각각 1,733 mg/L, 812 mg/L, 921 mg/L로 나타났다. 이때 TN과 NH₄-N의 저감율은 각각 64.0%, 78.7%로 나

타났으며, Org-N의 변화는 미미하였다.

사 사

본 연구는 농림축산식품부 농업생명산업기술개발사업 ‘공동자원화 시설 기반 고부가가치 액비생산 기술 개발’(과제번호 314010041 HD050)과 환경부의 폐자원에너지화전문인력양성사업 및 2014년도 상지대학교 sabbatical project에 의해 수행되었음을 알려드리며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. APHA, AWWA, WEF, 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22th ed. American Public Health Association, Washington, USA.
2. Choi, E.H., Yoon, Y.M., Kim, C.H., 2011. Generation and characteristics analysis of swine manure for introducing biogas system. *KCID J.* 18, 25-32.
3. Hong, S.G., Shin, J.D., Kwon, S.I., Park, W.K., Heo, J.W., Bang, H.S., Yoon, Y.M., Kang, K.K., 2011. Comparative environmental effects of digestates application to the rice paddy soli in Bioenergy Village : Field trial. *J. of KORRA.* 19, 123-130
4. Jeong, K.H., Kim, J.G., Han, D.W., Kwag, J.H., 2014. Status of anaerobic digestion facility for pig-slurry in Korea. *J. Anim Environ Sci.* 20, 27-34
5. JSWA. 1984. Sewage analysis standard methods. Japan Sewage Works Association, Tokyo, Japan.
6. Kim, D.M., Jahng, D.J., 2014. Cultures of microalgae for the production of biomass using piggery wastewater anaerobic digestate. *J. of KORRA: symposium and presentation,* autumn, 2014. 129-132.
7. Kim, H.J., Kim, S.R., Hong, I.G., Jeon, S.J., Kim, C.L., Jung, G.H., Han, H., Kim, D.K., Lee, M.G., 2013a. The Effect of NaOH treatment-Citric acid neutralization of Korean Standard Operating Procedure (SOP) on physicochemical compositions of domestic swine excrement for the connection to Thermophilic Aerobic Oxidation (TAO). *J. Anim Environ Sci.* 19, 81-88
8. Kim, S.R., Hong, I.G., Kim, H.J., Jeon, S.J., Lee, J.S., Lee, M.G., 2013b. Application of TAO System and RDF for treatment of cattle manure. *J. Anim Environ Sci.* 19, 177-182.
9. Lee, M.G., Lee, W.I., 2000a. Operation condition and characteristics for treatment of piggery slurry using Thermophilic Aerobic Oxidation (TAO) system. *J. Anim Environ Sci.* 6, 161-168.
10. Lee, M.G., Her, J.S., Tae, M.H., Joung, J.Y., Kwon, O.J., 1999. Basic studies on deodorization management of the efflux from swine slurry treated by the thermophilic aerobic oxidation (TAO) reactor. *J. Anim Environ Sci.* 5, 123-132.
11. Lee, S.K., 2011. Phosphorus and nitrogen rate effects to a newly seeded kentucky bluegrass. *Asian J. Turfgrass Sci.* 25(2), 217-222.
12. Lee, W.I., Lee, M.G., 2000b. Continuous treatment of piggery slurry using the Thermophilic Aerobic Oxidation (TAO) system. *J. Anim Environ Sci.* 6, 169-174.
13. Lee, W.I., Lee, M.G., 2000c. Reducing technique for nitrogen and phosphorus in piggery slurry by the Thermophilic Aerobic Oxidation (TAO) system. *J. Anim Environ Sci.* 6, 185-190.

14. Lee, W.I., Tsujii, H., Maki, T., Lee, M.G., 2004. Inactivation of pathogenic bacteria by addition of thermophilic bacteria in the thermophilic aerobic oxidation (TAO) system. *J. Anim Environ Sci.* 10, 111-118.
15. National Institute of Animal Science (NIAS), 2014. Development of low cost biogas production system utilizing livestock manure. Research Report. Rural Development Administration, Suwon, Korea.
16. Park, W.K., Park, N.B., Shin, J.D., Hong, S.G., Kwon, S.I., Kang, K.K., Study on characteristics of biogas production and liquid fertilizer with anaerobic co digestion of livestock manure and food waste. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44, 895-902.
17. Ro, H.M., Choi, H.J., Yun, S.I., Lee, M.J., Kim, J.M., Choi, H.L., Zhu, K., 2008. Growth of Chinese Cabbage and losses of non-point sources from runoff and leaching in soils as affected by anaerobically digested liquid pig slurry. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 41, 112-117.