

Evaluation of Mixing Effects on Solid-state Anaerobic Digestion Performance of Dairy Manure and Sawdust Bedding Mixtures

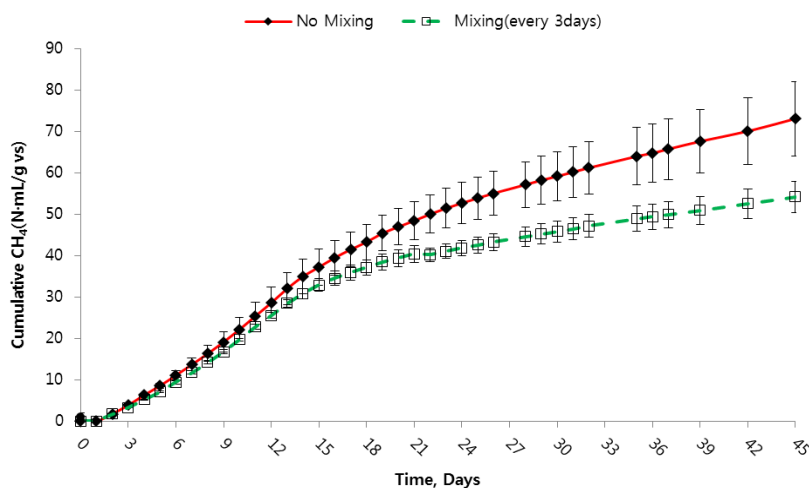
Hyeonsoo Jo, Seunghun Lee, Jaehee Lee, Eunjong Kim, and Heekwon Ahn*

Dept. of Animal Biosystems Science, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received: April 22 2016, Revised: May 12 2016, Accepted: May 23 2016)

The influence of mixing on biogas production and organic material removal performance of solid state anaerobic digestion of dairy manure and sawdust bedding mixtures was evaluated using 22 L volume lab-scale digesters. After 45 days of anaerobic digestion at 37°C, cumulative methane yield of unmixed test unit (73.1 N·mL/g-VS) was almost 1.3 times of that of mixed one (56.3 N·mL/g-VS). The biodegradable volatile solids removal rate of unmixed test unit was 67%, which was almost 28% greater than mixed one. Our results reveal that unmixed condition is better than mixed one in terms of biogas production and organic material reduction.

Key words: Solid state anaerobic digestion, Dairy manure, Mixing, Biogas production, Organic material removal



Unmixed test unit outperformed mixed one in terms of biogas production. It produced almost 1.3 times more cumulative methane than mixed one.

*Corresponding author: Phone: +82428215785, Fax: +82428232766, E-mail: hkahn@cnu.ac.kr

§Acknowledgement: This study was financially supported by research fund of Chungnam National University in 2014.

Introduction

혐기소화 시스템은 악취제어가 용이할 뿐만 아니라 유기물 소화과정에서 발생하는 바이오가스는 대체에너지원으로 활용이 가능하고 혐기소화를 거친 소화잔재물은 퇴액비로서 가치가 높아 최근들어 가축분뇨 혐기소화에 대한 관심이 높아지고 있다 (Schäfer et al., 2006). 혐기소화는 총고형물 (Total solid:TS) 함량에 따라 고상혐기소화와 습식혐기소화로 구분된다. 일반적으로 고상혐기소화는 원료의 TS 함량이 15~40%인 것을 의미하며, 습식혐기소화는 TS 함량이 15% 이하인 것을 의미한다 (De Baere and Mattheuws, 2010; Guendouz et al., 2010; Mata-Alvarez et al., 2000; Rapport et al., 2008). 고상혐기소화는 습식혐기소화에 비해 혐기소화조 단위 용적당 더 많은 유기물을 처리할 수 있을 뿐만 아니라 바이오가스 생산효율도 우수해 유럽지역에서 널리 이용되고 있다. 2014년 기준으로 EU 25개국에서는 약 14,500개소의 바이오가스 생산 시설이 가동되고 있다. 이중 고상혐기소화 시설은 약 8,990개소로 전체 바이오가스화 시설의 약 62%를 차지하고 있다 (De Baere et al., 2014; European Biogas Association, 2014; Schäfer et al., 2006; Al et al., 2008).

반면 국내에서 가동중인 가축분뇨 바이오가스화 시설은 2012년 기준으로 15개소에 불과할 정도로 EU에 비해 보급률이 매우 저조한 실정이다. 국내에서 가동되고 있는 15개소의 가축분뇨 바이오가스화 시설은 TS 함량이 5% 이하인 돈슬러리를 주원료로 하는 습식혐기소화 시스템으로 가축분뇨 처리용 고상혐기소화 시스템은 연구용을 제외하고 국내 현장에 보급된 사례가 없다. 이러한 상황을 개선하기 위해 정부는 신재생에너지 보급 활성화 정책을 수립하고 가축분뇨 바이오가스화 확대를 위한 노력을 다각도로 기하고 있으나 바이오가스화 시설을 이용해 처리되고 있는 가축분뇨는 국내전체 발생량의 1% 수준을 밀돌고 있다. 따라서 국내 가축분뇨 바이오가스화 활성화를 위해서는 기존과 같이 돈슬러리 위주의 습식혐기소화 시스템 의존형 바이오가스화보다는 다양한 형태의 가축분뇨를 원료로 활용할 수 있는 혐기소화기술을 개발할 필요가 있다. 우분과 계분의 TS 함량은 일반적으로 15% 이상으로 높아 습식혐기소화 시스템을 이용해 처리하는 것이 불가능해 일부 가축분뇨 습식혐기소화 시설에서는 소량의 우분 및 계분을 돈슬러리와 혼합한 상태로 통합혐기소화 (Co-digestion) 하고 있기는 하나 소화조의 안정성에 문제가 발생할 수도 있어 우분 및 계분과 같이 TS 함량이 높은 분뇨의 투입량을 일정수준 이상으로 높이는 데는 한계가 있다. 우분 및 계분은 국내에서 발생하는 전체 가축분뇨 중 약 58%를 차지하고 있어 우분 및 계분과 같이 TS 함량이 높은 가축분뇨로부터 바이오가스를 생산할 수 있는 고상혐기소화기술을 개발·보급할 경우 국내

가축분뇨 바이오가스화 활성화 촉진에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 본다 (Degueurce et al., 2016; MAFRA, 2014; RDA, 2014).

고상혐기소화는 위에서 언급한 바와 같이 습식혐기소화에 비해 혐기소화조 단위 용적당 유기물처리량이 많을 뿐만 아니라 바이오가스 생산효율도 우수한 장점이 있는 반면, 수리학적체류시간 (Hydraulic retention time, HRT)가 약 3배 이상 소요되는 단점을 갖고 있다. 고상혐기소화의 이러한 문제점을 개선하기 위한 목적으로 많은 연구자들이 침출수 순환, 교반 등을 연구한 바 있다 (Li et al., 2010; Kusch et al., 2012).

고형물 함량이 높은 원료를 고상혐기조 내에서 원활히 교반하기 위해서는 기계적 부하를 극복할 수 있는 교반장치 및 이를 가동하기 위한 동력이 요구됨으로 초기투자비 및 유지관리 비용이 높아지는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 침출수 순환을 통해 혐기미생물과 원료의 접촉빈도를 늘려주는 간접교반 방법이 고상혐기소화 시스템에 많이 적용되고 있다. 침출수 순환이 고상혐기소화 효율을 개선하는데 매우 효과적이라는 사실은 많은 연구자들에 의해 입증된 바 있다. Griffin, Lindmark 등의 연구결과에 의하면 침출수를 적절하게 순환시켜줄 경우 바이오가스 발생효율은 최대 12배 이상 개선이 가능하다고 한다 (Griffin, 2012; Lindmark et al., 2014; Reinhart et al., 1996; Stentiford, 1997).

다공성의 원료물질을 고상혐기소화할 경우 침출수 순환을 통한 간접교반 효과를 얻는 것이 가능하나, 톱밥과 같이 입자의 크기가 작은 깔짚에 우분뇨가 상대적으로 많이 혼합되게 되면 침출수 투과가 불가능해지게 되므로 기계적 교반을 적용해 주는 것이 바람직하다. 기계적 교반은 불투과층에 의한 침출수 순환 저해현상을 개선해 혐기미생물과 원료가 고르게 접촉할 수 있도록 하며 혐기소화조 내 수소분압 및 원료의 온도를 일정하게 유지하는 것을 가능하게 해 궁극적으로 고상혐기 시스템의 바이오가스 발생 효율 제고에 도움을 주게된다 (Appels et al., 2008; Chaoran, 2015; Karim et al., 2005). 이러한 이유에서 Dranco나 Kompogas 같은 업체에서는 기계적 교반이 적용된 고상혐기소화 시스템을 양산·보급하고 있기도 하다 (Lissens et al., 2001; Al et al., 2008). 그러나 기계적 교반은 고상혐기소화 효율 개선에 그리 큰 영향을 미치지 않고 부적절한 교반은 VFA, H₂S 및 pH에 영향을 미쳐 혐기소화 저해현상을 일으킬 수도 있다는 연구결과도 보고된 바 있다 (DE Report, 2013; McMahan, 2001). 그러므로 고상혐기소화 시스템에 유입되는 원료의 특성에 따라 교반효과 및 교반방법 (교반빈도 및 교반강도) 등은 상이할 수 있으므로 고상혐기소화 효율 극대화를 위해서는 원료의 특성에 적합한 교반전략을 개발할 필요가 있다 (Kaparaju et al., 2008).

따라서 본 연구는 교반이 젖소분뇨 및 톱밥갈짚 혼합물 고상혐기소화시 적합한 교반전략을 제시하고 교반이 미치는 영향을 평가하기 위한 목적으로 수행되었으며, 이를 위해 바이오가스 발생효율, 유기물 분해율 및 혐기소화 안정성 등을 비교 평가하였다.

Materials and Methods

재료 본 연구에서는 갈짚우사 우상에 m^2 당 평균 12.4 kg의 톱밥갈짚을 깔아준 상태에서 평균체중 716 kg인 젖소를 두당 12 m^2 의 밀도로 62일간 사육한 후 제거된 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물을 사용하였다. 본 연구에 사용된 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물은 갈짚우사에서 제거된 후 비가림막이 제공된 상태에서 노지에 약 3개월 정도 야적과정을 거친 것으로서 함수율과 휘발성고형물을 비롯한 자세한 특성은 Table 1에 정리된 바와 같다.

혐기소화조 운전조건 및 처리구 본 연구에 사용된 혐기소화조는 Fig. 1과 같이 22 L 용량의 스테인리스 원통형태로, 내부에 스크린 구조물을 설치해 고형분뇨와 액상물

Table 1. Characteristics of dairy manure and sawdust mixture collected from bedded pack barn.

Items	Dairy manure
Moisture Content(% , w.b. [†])	73±1
Volatile solids (% , d.b. [‡])	85±0
Water holding capacity (% , w.b.)	83±1
Bulk density (kg/m ³)	755±25

[†]w.b. : wet basis

[‡]d.b. : dry basis

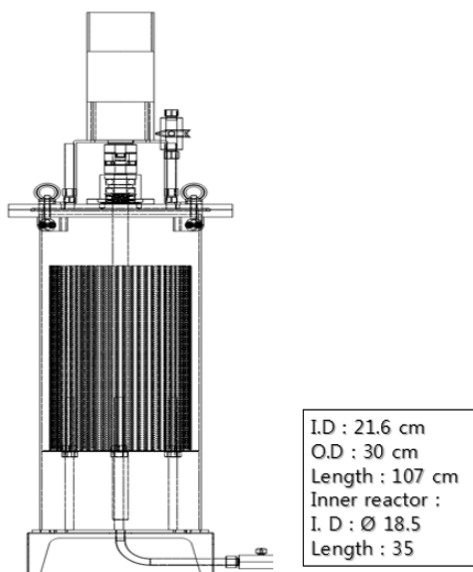


Fig. 1. Solid state anaerobic digester used in this study.

층을 구분할 수 있도록 하였다. 현장에서 채취한 후 5°C 냉장고에 저장되어있던 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물은 37°C 조건에서 약 24시간 동안 Pre-incubation을 거친 후 본 실험에 사용되었다. Pre-incubation 과정을 거친 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물을 혐기소화조에 6 kg 투입한 후 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물이 Water holding capacity에 이르도록 하는데 필요한 수분과 고상물층의 공극을 채우는데 필요한 수분 등을 고려하여 증류수 9.1 L를 추가 투입해 주었다. 반응조 내부를 혐기상태로 조성하기 위한 목적으로 혐기소화조 head space 부피 (7.2 L)의 약 3배에 해당되는 양의 질소로 flushing을 실시하였다. 본 연구는 처리구를 무교반과 교반으로 구분해 각 처리구별 3반복으로 37°C 항온실에서 총 45일간 수행되었으며, 교반 주기 및 강도는 혐기소화조 내부의 가용화율과 유기물 유출량을 고려하여 3일/1회/1분, 3 RPM로 설정되었다.

바이오가스 및 시료분석 고상혐기소화조에서 발생된 바이오가스의 부피는 자체 제작한 Tipping bucket을 이용해 측정하였으며, 측정된 바이오가스의 부피는 표준상태 (0°C, 1atm)로 환산해 주었다. 바이오가스에 포함된 CH₄, CO₂함량은 TCD (Thermal Conductivity Detector)가 장착된 Gas chromatography (iGC 7200, DS Science, South Korea)를 사용해 분석하였다. 본 연구과정에서 채취한 액상시료는 3,500 RPM에서 30분간 원심분리 과정을 거친 후 Gallery™ analyzer (Thermo Scientific)를 이용해 NH₄-N, Alkalinity 등을 분석하였고 NH₃는 Eq. 1을 통해 산출하였다 (Drosg, 2013). SCOD (Soluble Chemical Oxygen demand)는 Closed Reflux Titrimetric Method (APHA, 1988)를 이용해 분석하였다. 침출수에 함유된 VFA (volatile fatty acids)는 3,500 RPM에서 30분간 원심분리 과정을 거친 시료를 FID (Flame Ionization Detector)를 장착한 Gas chromatography (iGC 7200, DS Science, South Korea)를 이용해 분석하였다.

$$NH_3 = \frac{NH_4 - N}{1 + 10^{(0.0925 + 2728.795 / T - pH)}} \quad (\text{Eq. 1})$$

최종생분해도 (Ultimate biodegradability) 총휘발성고형물 (Total Volatile Solid, TVS) 혐기소화 중 분해돼 바이오가스로 전환되는 생분해 가능한 휘발성고형물 (Bio-degradable Volatile Solid: BVS)과 혐기소화 미생물에 의해 분해되지 않는 휘발성고형물 (Non-Biodegradable Volatile Solid: NBVS)로 구성돼 있다. 총휘발성고형물 중 분해 가능 물질인 BVS는 CH₄와 CO₂ 및 NH₃, H₂S와 같은 미량의 trace gas로 전환되며, 분해된 휘발성고형물의 무게는 Biogas 무게와 동일하다는 가정하에 Eq. 2, 3, 4을 이용해 분해된 휘발성고형물 무게 및 분해 후 남아있는 휘발성고형물 (TVSe)

무게를 구하였다. 이후 혐기소화 전 시료의 총휘발성고형물량 (TVS₀)에 대한 남아있는 휘발성고형물량 (TVS_e)의 비율을 Y축에, 운전시간의 역수 (1/time)를 X축에 도식하여 Tritt and Kang이 제시한 (1991) Graphical statistic analysis를 활용하여 투입된 젖소분뇨의 최종생분해도를 계산하였다 (Tritt and Kang, 1991).

$$\text{BMP (Biomassremoval)} = \text{CH}_4\text{weight} + \text{CO}_2\text{weight} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{BMR} = \frac{V_0 \times \left(\frac{16g}{1\text{mole}} \times \frac{\text{CH}_4}{100} \times \frac{44g}{1\text{mole}} \times \frac{\text{CO}_2}{100} \right)}{\frac{22.413l}{\text{mole}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{TVSe} = \text{TVS}_0 - \text{BMR} \quad (\text{Eq. 4})$$

Kinetic modeling (Modified Gompertz equation) 실험실 규모 고상혐기소화장치를 이용해 교반과 무교반 조건에서 경시별 측정된 바이오가스의 부피 및 농도를 바탕으로 Modified Gompertz equation (Eq. 5)을 이용해 각 처리구별 최대메탄발생량 (P), 일일 최대메탄발생량 (R_m), 지연기 (λ) 등을 평가하였다 (Kafle and Chen 2016).

$$M = P \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m \times e}{p} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (\text{Eq. 5})$$

M: Cumulative methane yield (N·mL/g-VS - experiment)

P: Methane yield potential (N·mL/g-VS)

R_m: Maximum methane production (N·mL/g-VS day)

λ: Lag phase

t: Day

혐기소화 단계별 효율 평가 투입원료의 TCOD (Total Chemical Oxygen Demand), 침출수에 용존된 SCOD (Soluble Chemical Oxygen Demand), 메탄으로 전환된 COD, VFA로 전환된 COD 등을 바탕으로 아래의 Eq. 6, 7, 8을 이용해 각 처리구의 가수분해율, 산생성률, 메탄생성률 등을 계산하였다.

$$\text{Hydrolysis} (\%) = \left(\frac{\text{CH}_4\text{as COD} + \text{SCOD}_{\text{leachate}}}{\text{TCOD}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{Acidogenesis} (\%) = \left(\frac{\text{CH}_4\text{as COD} + \text{SCOD}_{\text{leachate}}}{\text{TCOD}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\text{Methanogenesis} (\%) = \left(\frac{\text{CH}_4\text{as COD}}{\text{TCOD}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

통계분석 실제 바이오가스 발생량과 모의분석간의 상관관계 검증을 위해 회귀분석을 실시하여 결정계수 (R²)를 구하였고, 일원배치분산분석 (One way ANOVA)의, Tukey test (T-test)를 실시하여 교반효과를 비교 평가하였다 (P<0.05).

Results and Discussion

바이오가스 발생효율 평가 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물 고상혐기소화시 교반이 바이오가스 발생에 미치는 영향을 평가하기 위해 VS (Volatile solids) 1 g당 일일 메탄 발생량 및 누적 메탄 발생량을 측정된 결과는 Fig. 2, Fig. 3과 같다. 일일 메탄발생량은 교반 및 무교반 조건 모두 2일 경과한 시점부터 급격히 증가하다 약 2주 경과 후 감소하기 시작해 3주째부터 혐기소화를 종료한 45일차까지 VS 1 g당 일일 평균 1-2 N·mL 수준을 유지하였다 (Fig. 2). 45일 동안 누적 메탄 발생량은 무교반 조건에서 약 73 N·mL/g-VS, 교반조건에서 53 N·mL/g-VS로 무교반 조건이 교반 처리구에 비해 약1.34배 높게 나타났으나 통계적으로 유의적인 차이를 보이지는 않았다 (p>0.05).

Kinetic modeling 혐기소화조 운전시 HRT가 길어지면

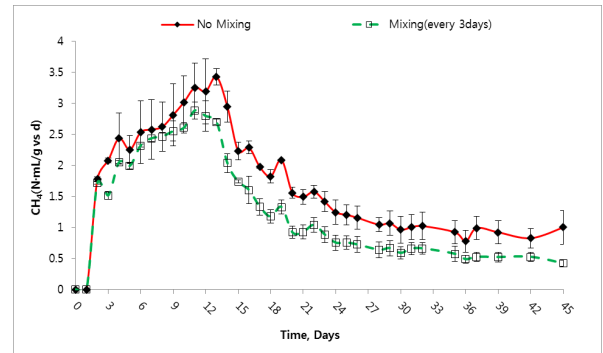


Fig. 2. Daily methane production rate.

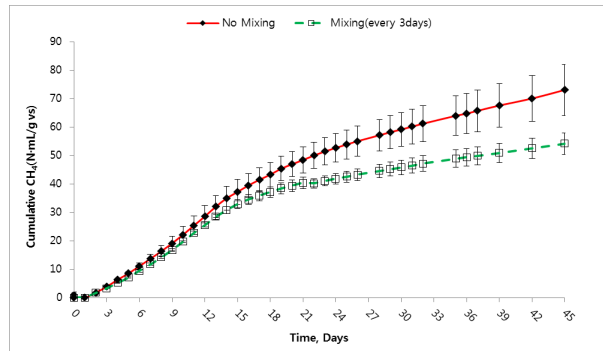


Fig. 3. Cumulative methane yield of each test unit.

유기물 분해율이 증가하고 바이오가스 발생량이 증가하는 장점이 있다. 그러나 혐기소화조 처리효율을 감소시키기 때문에 적절한 운전종료일을 산출하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 일일 바이오가스 발생량이 전체 메탄발생량의 1% 미만이 되는 시점과 Modified gompertz를 사용한 모의분석을 통하여 운전종료일을 설정하고자 하였으며, Table 2에 교반과 무교반 조건의 메탄발생 잠재력 (P), 일일 최대 메탄 발생량, Lag phase 등을 나타냈다. 메탄발생 잠재력 (P)은 무교반 조건에서 69.9 N·mL/g-VS, 교반조건에서 52.7 N·mL/g-VS로 무교반조건이 교반조건 보다 약 1.3배 높은 것으로 평가되었으나 통계적으로 유의적인 차이를 보이지는 않았다 ($p>0.05$). 교반 및 무교반 조건의 일일 최대 메탄 발생량은 2.5-2.8 N·mL/g-VS·d수준을 보였으며, Lag phase는 2.2일 정도 소요되는 것으로 평가되었다 ($p>0.05$).

혐기소화 단계별 효율 무교반 및 교반 처리구의 가수분해, 초산생성, 메탄생성 효율을 평가한 결과는 Table 3과 같다. 무교반조건의 가수분해 효율은 30.3%로 교반조건 (26.5%)에 비해 약 15% 정도 높은 효율을 보여주고 있으나, 통계적으로 유의적인 차이를 보이지는 않았다 ($p>0.05$). 무교반 처리구의 경우 가수분해된 유기물 중 약 80%가 초산생

성에 이용된 반면, 교반 처리구의 경우 가수분해된 유기물 중 약 70%만 가수분해된 것으로 나타났다. 무교반 및 교반 처리구 모두 초산생성 단계를 거친 유기물의 전량 (약 100%)이 메탄생성에 이용된 것으로 평가되었다. 메탄생성률은 무교반 조건이 24.4%로 교반조건 (18.8%) 보다 약 23% 높게 나타난 것으로 보아 메탄생성 측면에서 볼 때 무교반 조건이 교반 조건에 비해 유리한 것으로 사료된다.

유기물 분해율 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물을 무교반 및 교반 조건에서 45일 동안 고상혐기소화시킨 결과를 바탕으로 평가한 최종생분해도 (Ultimate Biodegradability, UB)는 각각 25.1%와 18.2%로 나타났다 (Table 4). 무교반 조건의 최종생분해도가 25.1%라는 것은 젖소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물을 무교반 조건에서 무제한의 시간 동안 최대한 고상 혐기소화시킬 경우 총휘발성고형물 중 25.1%에 해당되는 휘발성고형물만 혐기소화 미생물에 의해 바이오가스로 전환이 가능하다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 일반적으로, 총휘발성고형물을 기준으로 바이오가스 발생 잠재력 및 유기물 분해율을 평가하고 있으나, 원료의 유형에 따라 최종생분해도는 다를 수 있으므로 가축분뇨의 바이오가스 발생 잠재력 및 유기물 분해율을 보다 정확하게 예측하기 위해서

Table 2. Gompertz and experimental parameters of methane production from dairy manure and sawdust mixture (Mean ± S.D., n=3).

Parameter	No mixing	Mixing (every 3days)
Cumulative methane yield (N·mL/g-VS) (experiment)	73.1 ± 9.0 ^a	56.3 ± 4.2 ^a
P [†]	69.9 ± 8.1 ^a	52.7 ± 4.0 ^a
Rm [‡]	2.8 ± 0.2 ^a	2.5 ± 0.1 ^a
λ [§]	2.2 ± 0.2 ^a	2.2 ± 0.3 ^a
Determination coefficient (R ²)	0.9944	0.9932

[†] Methane yield potential (N·mL/g-VS)

[‡] Maximum methane production (N·mL/g-VS-d)

[§] Lag phase, day

^{a-b} Means with different letters are significantly different ($p<0.05$).

Table 3. Hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis rate of each treatment (Mean ± S.D., n=3).

	Hydrolysis (%)	Acetogenesis (%)	Methanogenesis (%)
No mixing	30.3 ± 3 ^a	24.5 ± 3 ^a	24.4 ± 3 ^a
Mixing (every 3days)	26.5 ± 1.8 ^a	18.8 ± 1.4 ^a	18.8 ± 1.4 ^a

^a Means with different superscripts are significantly different ($p<0.05$).

Table 4. Ultimate biodegradability and volatile solids removal rate of each treatment (Mean ± S.D., n=3).

Item	Initial VS (g)	BMR (g)	UB (%)	TVS removal (%)	BVS removal (%) [†]
No mixing	1385.2	233.2±27.3 ^a	25.1±3.8 ^a	16.8±2.0 ^a	67.0±7.8 ^a
Mixing (every 3days)	1385.2	182.4±16.5 ^a	18.2±1.9 ^a	13.2±1.2 ^a	52.4±4.7 ^a

[†] based on No mixing UB (%)

^{a-b} Means with different superscripts in the same row of each group are significantly different ($p>0.05$).

는 총휘발성고형물 보다는 최종생분해도를 반영한 생분해 가능한 휘발성고형물 (BVS) 기준으로 평가하는 것이 바람직하다고 본다. 45일 동안의 고상혐기소화 과정 중 분해된 유기물의 비율을 생분해 가능한 휘발성고형물 (BVS) 기준으로 평가한 결과, 무교반 조건은 67%로 교반조건 (52.4%)에 비해 약 28% 높은 유기물 분해율을 보이는 것으로 나타났다 ($p>0.05$).

안정성 안정적인 혐기소화를 적절하게 유도하기 위한 pH 수준은 원료의 성상 및 혐기소화 단계에 따라 다소 차이가 있기는 하나 일반적으로 6.8-7.8이라고 알려져 있다 (Gerardi, 2003; Kotsyurbenko et al., 2007; Sung and Liu, 2003; Zeeman et al., 1985). 실험착수 약 1주일 경과 후부터 실험 종료 시까지 두 개의 처리구 모두 pH 7.2-8.0 수준을 유지한 것으로 보아 pH에 의한 혐기소화 저해현상은 발생하지 않은 것으로 판단된다 (Fig. 4).

적절한 수준의 NH_4-N 은 CO_2 와 결합하여 산 축적에 의한 혐기소화 저해현상을 막는 buffer 역할을 하나 3,000 mg/L을 초과할 경우 혐기소화 저해현상을 일으킨다 (Angelidaki and ahring, 1993; Yang., 2011). 혐기소화조 내 NH_4-N 농도는 교반, 무교반 양조건 모두 1,000 mg/L 이하로 유지된 것으로 보아 NH_4-N 에 의한 혐기소화 저해현상은 발생하지

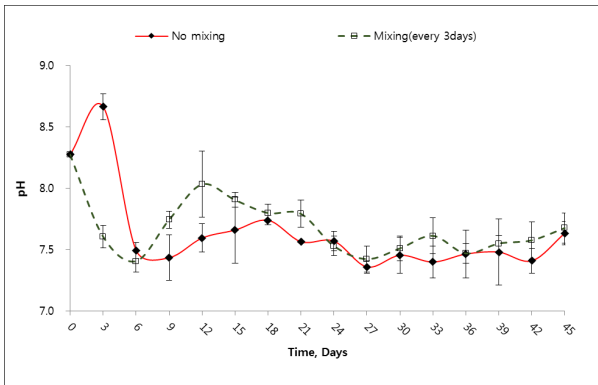


Fig. 4. Variation of leachate pH over time.

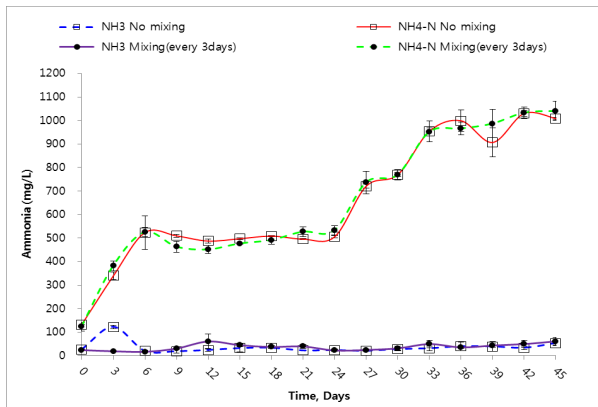


Fig. 5. Variation of NH_4-N and NH_3 concentrations over time.

않은 것으로 사료된다. NH_3 는 NH_4-N 보다 독성이 강한 혐기소화 저해인자로, pH와 밀접한 관련이 있어 pH가 7.0 미만인 상태에서 80 mg/L 이상의 농도를 유지할 경우 혐기소화 저해현상을 유발할 수도 있다 (Anderson et al., 1982; Chen et al., 2008). 본 연구에서는 교반과 무교반 조건 모두 pH가 7.0 이상의 상태에서 100 mg/L 미만의 NH_3 농도를 유지한 것으로 보아 NH_3 독성에 의한 혐기소화 저해현상은 일어나지 않은 것으로 판단된다 (Fig. 5).

Alkalinity는 산을 중화시킬 수 있는 염기의 정도로 혐기소화조 내 발생하는 pH, VFA 등 산에 대한 완충능력을 나타낸다 (McCarty et al., 1961). Metcalf and Eddy (2004)는 적절한 Alkalinity 농도는 원료의 성상과 혐기소화 환경에 따라 변화되지만 일반적으로 1,000-5,000 mg/L를 상회해야 한다고 하였다 (Metcalf and Eddy., 2004). 45일간의 운전 기간 동안 변화된 Alkalinity를 Fig 6에 나타내었다. 무교반, 교반 처리구의 Alkalinity는 약 12일경까지 증가한 후 운전 종료시점까지 평균 5,000 mg/L를 유지하였으며, 모든 처리구에서 교반에 의한 혐기소화 저해현상은 발생하지 않은 것으로 사료된다.

혐기소화를 안정적으로 유도하기 위해서는 일반적으로 VFA/Alkalinity의 비를 0.8 이하로 유지시켜주는 것이 바람직하다고 보고된 바 있다 (Barampouti et al., 2005; Khanal, 2008; Annachhatre, 2012). 교반 및 무교반 조건의 VFA/Alkalinity 비는 45일간의 혐기소화 기간 동안 0.55 이하를

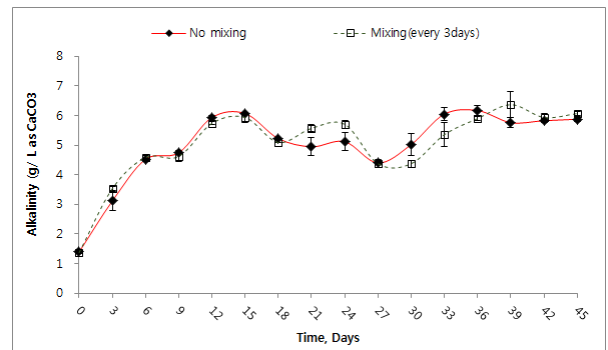


Fig. 6. Variation of the Alkalinity concentration over time.

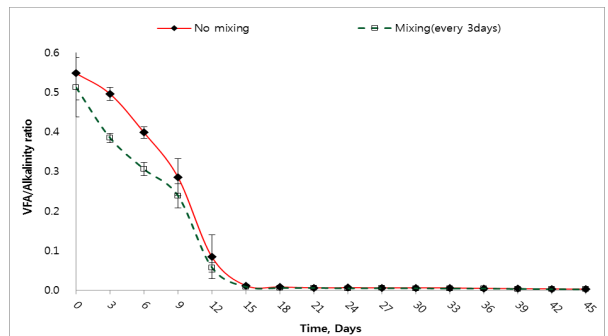


Fig. 7. Variation of total VFA and alkalinity ratio over time.

유지한 것으로 보아 안정적으로 혐기소화가 진행 된 것으로 사료된다 (Fig. 7).

Conclusion

본 연구에서는 젓소분뇨와 톱밥혼합물 고상혐기소화 시 교반이 바이오가스 생산효율, 유기물 분해율 및 혐기소화 안정성에 미치는 영향을 평가하기 위한 목적으로 교반과 무교반 조건을 45일간 비교평가하였다. 무교반 조건의 누적 메탄 발생량은 73.1 mL/g-VS로 교반조건 (56.3 mL/g-VS) 보다 약 1.3배 높은 값을 보였다. 생분해 가능한 휘발성고형물 (BVS) 분해율은 무교반 조건이 67%로 교반조건 (52%)에 비해 약 28% 개선된 결과를 보였다. pH, Ammonia, Alkalinity, VFA 등을 바탕으로 젓소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물 고상혐기소화의 안정성을 평가한 결과 교반 및 무교반 처리구 모두 우려될만한 혐기소화 저해현상은 관찰되지 않았다. 젓소분뇨와 톱밥갈짚 혼합물 고상혐기소화 시 교반을 하지 않는 것이 교반을 하는 것에 비해 바이오가스 생산효율 및 유기물 분해율 측면에서 우수하다는 것을 입증한 것은 매우 의미있는 연구결과라고 사료된다. 실험실규모 시스템으로부터 얻은 본 연구결과와 동일한 결과를 대규모 시설에서도 얻을 수 있는지의 여부는 향후 추가연구를 통해 구명할 필요가 있다고 본다.

References

Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R., 2008. Biogas handbook. University of Southern Denmark Esbjerg, Esbjerg.

Anderson, G.K., T. Donnelly, and K.J. mckeown. 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. *Process Biochem.* 17:28-32.

Angelidaki, I. and B.K. Ahring. 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water res.* 28(3):727-731.

Annachatre, A.P., 2012. Dry anaerobic digestion of municipal solid waste and digestate management strategies. A.I.T.

Appels, L., J. Baeyens, J. Degreve, and R. Dewil. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energ. Combust.* 34:755-781.

Barampouti, E.M., S.T. Mai, A.G. Vlyssides. 2005. Dynamic Modeling of the Ratio Volatile Fatty Acids/Bicarbonate Alkalinity in a UASB Reactor for Potato Processing Wastewater Treatment. *Environ. Monit. Assess.* 110:121-128.

Chaoran, Li. 2015. Wet and Dry Anaerobic Digestion of Biowaste and of Cosubstrates. Von der fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften karlsruher instituts für technologie (KIT) genehmigte DISSERTATION.

Chen, Y., J.J. Cheng, and K.S. Creamer. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 99(10):4044-4064.

DE (Department of Ecology Report to the Legislature). 2012. Air Quality Program Washington State Department of Ecology Olympia, Washington.

De Baere, L. and B. Mattheeuws. 2010. Anaerobic digestion of MSW in Europe, 2010 update and trends. *Biocycle*, pp. 24-26.

De Baere, L. and B. Mattheeuws. 2014. Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste in Europe Waste Management, Vol. 3: Recycling and Recovery p. 523.

European Biogas Association. 2014. Biogas production statistics for Europe in 2013. [Http://biofuelstp.eu/biogas.html](http://biofuelstp.eu/biogas.html).

Gerardi, M.H. 2003. The microbiology of anaerobic digesters, Wastewater microbiology series. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.

Griffin, L.P., 2012. Anaerobic digestion of organic wastes: The impact of operating conditions on hydrolysis efficiency and microbial community composition. Colorado State University.

Guendouz, J., P. Buffiere, J. Cacho, M. Carrere, and J.P. Delgenes. 2010. Dry anaerobic digestion in batch mode: Design and operation of a laboratory-scale, completely mixed reactor. *Waster manage.* 30:1768-1771.

Holubar, P., D.P.B.T.B. Strik, and A.M. Domnanovich. 2006. A ph-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage. *Process Biochem.* 41:1235-1238.

Kafle, G.K. and L. Chen. 2016. Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Manage.* 48:492-502.

Kaparaju, P., I. Buendia, L. Ellegaard, and I. Angelidaki. 2008. Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresour. Technol.* 99:4919-4928.

Karim, K., Hoffmann, R., Klasson, T., Aldahhan, M., 2005. Anaerobic digestion of animal waste: Waste strength versus impact of mixing. *Bioresour. Technol.* 96, 1771-1781.

Khanal, S.K. (Ed.), 2008. Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications. Wiley-Blackwell, Ames, Iowa.

Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture. 2015. Annual Report.

Kotsyurbenko, O.R. 2007. Shift from acetoclastic to H₂-dependent methanogenesis in a west Siberian peat bog at low pH values and isolation of an acidophilic Methanobacterium strain. *Appl Environ Microbiol* 73:2344.

Kusch, S., H. Oechsner, and T. Jungbluth. 2012. Effect of various leachate recirculation strategies on batch anaerobic

- digestion of solid substrates. *Int. J. Environ. Waste Manag.* 9:69.
- Li, Y., Park, S.Y., Zhu, J., 2011. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15, 821-826.
- Lindmark, J., E. Thorin, R. Bel Fdhila, and E. Dahlquist. 2014. Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40: 1030-1047.
- Lissens, G., Vandevivere, P., De Baere, L., Biey, E.M., Verstraete, W., 2001. Solid waste digestors: process performance and practice for municipal solid waste digestion. *Water Sci. Technol.* 44, 91-102.
- Mata-Alvarez, J., S. Mace, P. Llabres. 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technol.* 74(1):3-16.
- McMahon, K.D., Stroot, P.G., Mackie, R.I., Raskin, L., 2001. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—II: microbial population dynamics. *Water Res.* 35, 1817-1827.
- Metcalf and Eddy. 2004. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*, Fourth Edition, Mcgraw-Hill Inc.
- Ministry of Agriculture Food Rural Affairs. 2014. Annual livestock manure production report. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Sejong, Korea.
- Rapport, J., R. Zhang, B.M. Jenkins, and R.B. Williams. 2008. Current anaerobic digestion technologies used for treatment of municipal organic solid waste. Cal.E.P.A. Available at: <http://www.calrecycle.ca.gov/publications/organics/2008011>.
- Reinhart, D.R. and A.B. Al-Yousfi. 1996. The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics. *Water Sci. Technol.* 14(4):337-346.
- Rural Development Administration. 2015. Symposium on Development of energy technology using livestock manure, 300, Nongsaengmyeong-ro, Wansan-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54875, Republic of Korea.
- Schäfer, W., M. Lehto, and F. Teye. 2006. Dry anaerobic digestion of organic residues on-farm-a feasibility study. NJF Report 1, 43-46.
- Stentiford, E.I. 1997. ORBIT 97: organic recovery & biological treatment into the next millennium : international conference, Harrogate, United Kingdom
- Sung, S., and T. Liu. 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere.* 53:43-52.
- Tritt, W.P. and H. Kang. 1991. Ultimate biodegradability and decay rates of cow paunch manure under anaerobic condition. *Bioresour. Technol.* 36:161-165.
- Yang, F. 2011. Mesophilic anaerobic digestion conducted in single unit reactor at increasing ammonia concentrations.
- Zeeman, G., W.M. Wiegant, M.E. Koster-Treffers, and G. Lettinga. 1985. The influence of the total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. *Agric. Wastes*, 14:19-35.