

젖소분뇨와 Crude Glycerin의 통합혐기소화

이새민 · 이상락*

건국대학교 동물생명과학대학 동물자원과학전공

Anaerobic Co-digestion of Dairy Manure and Crude Glycerin

Sae-Min Lee, Sang-Rak Lee*

Department of Animal Science and Technology, Konkuk University, Gwangjin-gu, Seoul, 143-701, Korea

ABSTRACT

In this study, the mixture ratio included 20% (GLY 20), 40% (GLY 40), and 60% (GLY 60) based on VS with the control group (GLY 0) with no crude glycerin added. Maintaining stable pH, GLY 20 and GLY 0 showed the highest total output of biogas (1.24 L/L/d) and methane (0.78 L/L/d) as its volatile solids reduction rate was 53.56%. In case of GLY 40 and GLY 60, their pH was rapidly reduced after seven days of the study, so that their anaerobic digestion was all stopped. In the results of the study, it is desirable to add crude glycerin less than 20%, and it would be necessary to have the future researches on more detailed organic loading rate of each ratio, and analysis on economic feasibility.

(Key words : Dairy manure, Crude glycerin, Biogas production, Methane production rate, Volatile solids reduction rate)

서 론

혐기소화는 폐기물을 처리하는데 있어 효율적이고 중요한 방법 중 하나로 인근지역에 필요한 에너지를 제공할 수 있는 바이오가스를 생산함과 동시에 환경위해요소를 줄일 수 있다 (Chynoweth et al., 1998). 혐기소화의 에너지 생산을 한층 높이기 위한 방법으로 여러 유기성 폐자원들을 통합 혐기소화하는 방법이 연구 되어왔다. 통합 혐기소화는 바이오가스 생산량 증가, 장비 구매 절약에서 오는 경제적 이익, 보다 쉬운 처리 방법, 효율 상승효과 등의 이점과 함께 (Li et al., 2009;

Mata-Alvarez et al., 2000) 혐기소화에 적합한 C:N비 (25~30:1)로의 조정이 가능하다 (Kızılkaya et al., 2005).

농축산업을 비롯하여 모든 분야에서 나오는 산업폐기물들은 높은 유기물 함량과 분해율을 가져 혐기소화에 이상적인 원료로 사용될 수 있다. Crude glycerin은 높은 탄소를 함유하여 바이오가스를 생산하는데 있어 가치 있는 자원이며 통합 혐기소화를 통한 잠재력이 상당하다 (Santibáñez et al., 2011).

바이오디젤은 국제 유가 변동에 취약한 우리나라에 대체원료로 사용될 수 있어 2002년부터 보급정책을 바탕으로 실시되어오고 있

*Corresponding author : Sang-rak Lee, Department of Animal Science & Technology, Konkuk University, Seoul, 143-701, Korea. Tel: +82-2-450-3696, E-mail: leesr@konkuk.ac.kr

2013년 11월 25일 투고, 2013년 12월 18일 심사완료, 2013년 12월 21일 게재확정

다(Bae, 2009). 국제 바이오 연료 중 10%를 차지하고 있는 바이오 디젤은 유럽과 일부 아시아 국가들에서 빠른 속도로 확산되고 있는 추세이다. 바이오디젤을 생산한 뒤 나오는 부산물 중 crude glycerin은 초기 원료 무게의 10%로 가장 많은 양을 차지하며 글리세롤, 알코올, 물, 염분, 미네랄, 유리지방산, 메틸 에스테르 등의 혼합물로 구성된다. 전 세계적으로 바이오디젤 생산은 지속적으로 급증할 것으로 보이며 이에 따라 crude glycerin 또한 증가할 것으로 예상된다(Pagliaro et al., 2008; Demirbas et al., 2007). 그리하여 crude glycerin의 가격은 지난 몇 년간 10배 하락하였으며 적절한 처리를 거치지 못하여 환경 오염의 원인으로 지적되기도 하였다(Yazdani et al., 2007).

이러한 문제점을 해결하기 위하여 Castrillón et al.(2012)은 crude glycerin과 우분의 통합 혐기소화에 있어 반응기 종류에 따른 메탄 생산을 평가하였다. 분해율을 높이기 위해 55℃에서 먼저 혐기소화 시킨 뒤 연속교반 액상반응기 (completely stirred tank reactor, CSTR)와 미생물반응기(induced bed reactor, IBR) 두 개의 반응조에서 바이오가스 생산량을 살펴본 결과 CSTR에서 6%의 crude glycerin 첨가구가 가장 높은 결과를 나타냈다. Chen et al.(2008)은 회분식 반응기에서 glycerol과 젖소분뇨의 통합 혐기소화율과 연속반응조에서의 안전성을 평가하였다. 휘발성 고형물(volatile solid, VS) 기준 45%와 60%의 glycerol 처리구 중 60%의 첨가구가 더 좋은 결과가 나왔다.

본 연구의 목적은 젖소 분뇨와 crude glycerin의 적절한 통합 혐기소화 비율을 알아보고 바이오가스 생산량, 메탄 생산량, 휘발성 고형물 소화율(volatile solids reduction, VSR) 등 전반적인 소화조 안정성에 대해 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서 공시한 젖소분뇨는 강원도 철원군 젖소목장으로부터 생성 즉시 채취하였다. 채취된 젖소분뇨는 일정한 성상을 위해 분쇄 및 혼합작업을 거쳤으며 1 cm 이상의 협잡물은 제거한 뒤 -4℃에서 냉장 보관하였다.

Crude glycerin은 경기도 시흥시에 위치한 바이오디젤 플랜트에서 제공받아 상온에서 보관하였다. 혐기 접종액은 돈분을 이용하는 한경대학교 바이오가스 플랜트에서 제공받았다. Table 1에 젖소분뇨와 crude glycerin의 이화학적 특성을 나타내었다. 젖소분뇨는 crude glycerin 보다 수분함량이 높고 직접적으로 바이오가스 생산과 연관되는 총 고형물(total solids, TS)과 휘발성 고형물(volatile solids, VS)은 상대적으로 적었다.

2. 방법

돈분을 이용한 혐기 접종액의 특성상 젖소 분뇨에 적응시키기 위해 한 달간 적응기를

Table 1. Chemical composition of experimental dairy manure and crude glycerin.

Item	Dairy manure	Crude glycerin
pH	6.26	4.88
Moisture (%)	81.93	12.58
Total solids (%)	18.07	87.42
Volatile solids (%)	16.20	84.96
NH ₃ -N (mg/L)	483.51	17.59
Cu (ppm)	61.30	—
Zn (ppm)	236.31	—
Fe (ppm)	1,333.88	10.16
Mn (ppm)	342.76	0.37

가진 후 실험을 시작하였다. 본 연구에 사용된 혐기조를 Fig. 1에 나타내었다. 젖소분뇨와 crude glycerin의 안정성을 평가하기 위해 2 L 플라스틱 통을 이용하여 semi-continuous 방식을 사용하였다. 실용량(working volume)은 900 mL이었으며 혐기조건을 만들어주기 위해 시작 전 질소 가스로 충전 해주었다. 젖소분뇨와 crude glycerin의 비율별 혐기소화 생산성을 평가하기 위하여 실험에 들어가기 전 젖소분뇨는 TS <10%가 되도록 증류수와 1:1로 희석하여 각 처리구별로 시료를 혼합한 뒤 냉장보관 하였다. 네 개의 처리구는 crude glycerin을 첨가하지 않은 GLY 0과 VS 기준 20%, 40%, 60% 첨가한 GLY 20, GLY 40, GLY 60으로 구성되었다. 각각의 유기물 부하율은 3.78, 4.62, 5.95, 8.35 g VS L⁻¹d⁻¹였다. 혐기소화시험 반응조는 38°C의 중온 조건으로 1일 2회 수동으로 혼합해 운영하였으며 수리학적 체류기간(hydraulic retention time, HRT)은 일반적으로 젖소 분뇨에 적용

되는 20일로 하였다(Chen et al., 2008).

3. 분석항목

혐기소화의 안정성과 효율을 평가하기 위한 소화액의 이화학적 정상분석으로 TS, VS, pH를 분석하였다(APHA, 1980). VSR은 급여하는 양의 VS에 대한 소화액의 감소분에 대한 비율로 계산하였다. 생성된 바이오가스의 총량측정을 위하여 가스실린지를 사용하였고 NH₃-N은 Chaney와 Marbach(1962)의 방법으로 측정하였다. 메탄 및 이산화탄소 분석은 thermal conductivity detector(TCD)를 장착한 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 이용하였으며 주입구(inlet)는 150°C, 컬럼부(column)는 40°C, 검출부(detector)는 250°C으로 설정하여 3 mL min⁻¹의 유속으로 헬륨 가스를 이동상으로 사용하였다.

결과 및 고찰

젖소분뇨와 crude glycerin의 비율별 통합 혐기소화특성을 비교하기 위해 소화액 정상분석과 바이오가스 분석을 실시하였다. Crude glycerin을 넣기 전 3일과 그 후 20일의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 젖소 분뇨만으로 혐기소화를 진행하는 기간에는 모두 안정된 pH를 보였으며 유기물 소화율은 40%로 나타났다.

바이오가스 생산량은 crude glycerin을 첨가하며 0.73 L/L/d에서 1.2 L/L/d로 62% 증가하였으며 GLY 20이 GLY 0 보다 높게 나타났다. 메탄함량은 이에 반해 crude glycerin을 첨가한 직후 GLY 0을 제외하고 각각 9%, 49%, 23% 감소하였다. 이후 GLY 20이 최고 53.99%, GLY 0이 53.07%을 나타내 메탄 함량에서는 두 처리구의 유의적인 차이가 나타나지 않았지만 바이오가스 총 생산량의 차이로 총 메탄 생산량에서는 GLY 20이 0.78 L/L/d로 가장 높게 나타났다.

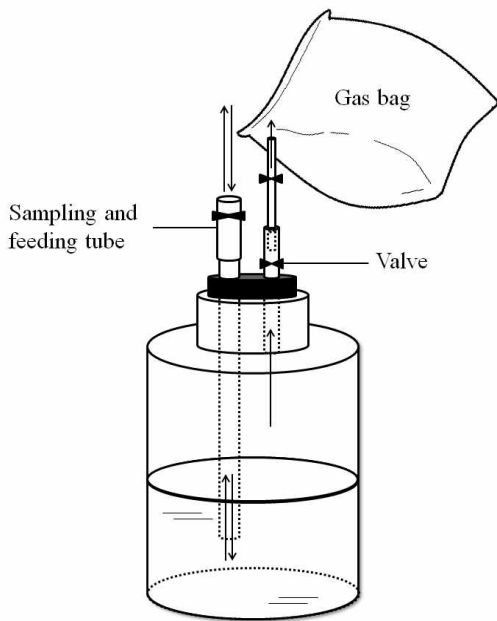


Fig. 1. A schematic diagram of experimental one-phase digester.

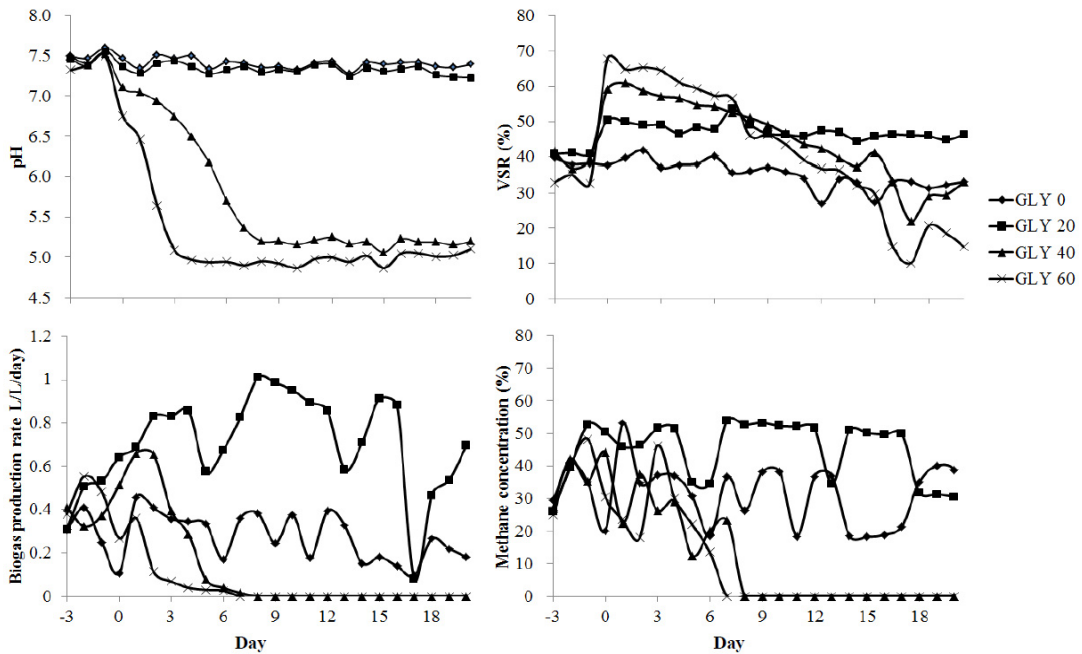


Fig. 2. Effect of crude glycerin composition on pH, volatile solids reduction rate, biogas production rate, methane concentration.

GLY 0과 GLY 20은 계속해서 중성을 유지하며 혐기소화에 알맞은 조건을 유지하였지만 GLY 40과 GLY 60은 0일 이후 각각 7.5에서 5.1, 7.5에서 4.9로 급격한 pH 감소를 확인할 수 있었다. 이는 초기 crude glycerin 자체의 pH가 낮은 것과 함께 분해되기 쉬운 유기물의 과다 공급으로 VFA를 축적시켜 메탄 생성균의 성장을 저해하고 산 생성 박테리아가 우세해졌기 때문인 것으로 사료되었다. 따라서 crude glycerin을 40% 이상 첨가할 시엔 pH 조절이 필요하다는 것을 나타내었다. 이에 따라 바이오가스 생산량에서도 GLY 0과 GLY 20은 실험 종료시점까지 계속해서 생산된 것에 반해 GLY 40와 GLY 60은 crude glycerin 첨가 후 1~2일째에 가장 높았다가 점차 줄어들어 7일 이후로는 바이오가스 생산이 중단되었다. 이는 특히 pH에 민감한 메탄 생성균을 포함하는 모든 혐기소화 박테리아의 성장을 위해서 6.5에서 7.5 범위가 적당하다는 것을 뒷받침하며 젖소 분뇨의

알칼리성이 작용하지 못했다는 것을 알 수 있다 (Sakar et al., 2009).

VSR의 경우 crude glycerin을 첨가하기 전 38.12%를 나타내다가 첨가한 후 급격한 증가를 보였다. 특히 GLY 60에서 67.88%로 가장 높게 나타났으며 뒤를 이어 GLY 40, GLY 20, GLY 0 순이었다. 10일 이후에는 GLY 40과 GLY 60은 각각 21.97%, 10.01%까지 감소하였지만 GLY 20은 지속적인 바이오가스 생산과 함께 45.64%를 유지하며 가장 높게 나타났다.

젖소분뇨와 crude glycerin의 혐기소화가 진행된 후 3주째 처리 결과를 Table 2에 나타내었다. 전체적으로 다른 연구들보다 낮은 수치를 보였는데 이것은 짧은 HRT와 함께 분뇨의 함량이 적어 높은 C/N비를 갖는 젖소분뇨를 차츰 증가하여 첨가하지 않아 나타난 것으로 사료되었다. GLY 20이 crude glycerin을 첨가하지 않은 GLY 0보다 유기물 소화율과 메탄함량, 메탄생산량, 바이오가스 총 생

Table 2. Characteristics of effluents of digesters for three weeks.

Item	Crude glycerin (% w/w)				SEM	P-value
	0	20	40	60		
pH	7.4 ^a	7.3 ^a	5.2 ^b	4.9 ^c	0.02	<.0001
TSR (%)	30.1 ^c	43.0 ^a	41.6 ^{ab}	39.3 ^b	1.01	0.0004
VSR (%)	34.3 ^c	47.9 ^a	46.4 ^{ab}	43.5 ^b	1.05	0.0004
NH ₃ -N (mg/L)	352.7 ^a	335.9 ^b	312.7 ^c	281.6 ^d	2.70	<.0001
CH ₄ concentration (%)	31.8 ^a	50.1 ^a	0.0 ^b	0.0 ^b	6.29	0.0031
CO ₂ concentration (%)	45.2 ^b	47.4 ^a	0.0 ^c	0.0 ^c	0.59	<.0001
CH ₄ production rate (L/L/d)	0.3 ^b	0.9 ^a	0.0 ^c	0.0 ^c	0.06	0.0002
CO ₂ production rate (L/L/d)	0.3 ^b	0.8 ^a	0.0 ^c	0.0 ^c	0.05	<.0001
Biogas production rate (L/L/d)	0.6 ^b	1.6 ^a	0.0 ^c	0.0 ^c	0.13	0.0002

TSR; total solids reduction rate, VSR; volatile solids reduction rate.

^{abc} Means with the same letter in the row are not significantly different (P<0.05).

산량이 모두 유의적으로 높게 나타났으며 암모니아태 질소의 경우 crude glycerin의 함량이 높아질수록 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 pH가 낮아지는 경향과 같았으며 혐기미생물에 저해작용이 일어나는 4500~5700 mg/L 보다 낮아 혐기발효에 영향을 끼치지 않았다 (Koster and Lettinga, 1988).

이는 crude glycerin이 미생물의 활동에 필요한 영양분을 제공함과 동시에 혐기소화 안정성을 높일 수 있는 훌륭한 통합 혐기소화 원이라는 것을 나타낸다. Chen et al. (2008)의 연구에서는 glycerin을 45% 첨가한 것보다 60% 첨가한 처리구에서 바이오가스 생산이 양호하였지만 혐기소화가 진행될수록 pH가 떨어져 45%로 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 GLY 40과 GLY 60 모두 pH 조절 없이 혐기소화를 진행하기에는 다소 어려움이 있는 것으로 나타났으며 20% 이하의 crude glycerin의 첨가가 적합할 것으로 사료되었다.

결 론

젖소분뇨와 crude glycerin의 통합 혐기소화를 통한 바이오가스 생산 평가 및 crude

glycerin의 적정 혼합 비율을 알아보고 소화조 안정성에 관하여 연구하였다.

GLY 20은 GLY 0과 실험 종료시점까지 안정된 pH를 유지하였으며, GLY 20의 유기물 소화율이 최대 53.56%, 메탄 함량 53.99%, 메탄 생산량 1.01 L/L/d, 바이오가스 총 생산량 1.61 L/L/d로 가장 높게 나타났다. GLY 40과 GLY 60은 crude glycerin의 첨가 7일 이후 급격한 pH 저하와 함께 유기물 소화율은 각각 32.15%, 20.05%으로 나타났으며 메탄 함량, 메탄 생산량, 바이오가스 총 생산량은 혐기소화가 정지되며 나타나지 않았다.

본 연구의 결과 crude glycerin을 첨가하지 않은 처리구 보다 20% 첨가한 처리구의 유기물 분해율, pH가 안정적으로 나타나며 가스 생산량과 메탄 함량이 가장 높게 나타나 crude glycerin의 통합 혐기소화원으로서의 가능성을 확인하였다. 하지만 전체적으로 다른 연구들보다 낮은 수치를 보였는데 이것은 짧은 HRT와 함께 뇨의 함량이 적어 높은 C/N비를 갖는 젖소분뇨를 차츰 증가하여 첨가하지 않아 나타난 것으로 사료되었다. 또한 높은 유기물 함량은 VFA를 축적시켜 메탄 생성균의 성장을 저해하고 산 생성 박테리아를

우세하게 하였다. 이는 pH 하락으로 이어졌으며 초기 원료인 crude glycerin의 낮은 pH와 함께 crude glycerin의 함량이 높았던 GLY 40과 GLY 60 처리구의 가스 생산이 중단되었다.

따라서 crude glycerin의 적정 혼합 비율은 20% 이하로 하여 충분한 HRT를 갖는 것이 바람직하며 세부적인 비율과 다양한 유기물 부하율에 따른 연구가 필요하다고 사료되었다. 향후 질소분뇨뿐만 아니라 다른 폐자원과의 통합 혐기소화에서도 crude glycerin은 경제성 분석과 함께 이화학적 특성을 고려한다면 바이오가스 생산에 있어 유용한 자원으로 활용될 수 있을 것으로 사료되었다.

사 사

이 논문은 농촌진흥청 공동연구사업 (PJ907118)의 지원에 의해 이루어진 것임.

인 용 문 헌

1. APHA, 1980. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
2. Bae, J.H., 2009. Economics and Environmental Assessment of biodiesel dissemination policy. 09-01, 1-61.
3. Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ormaechea, P., Marañón, E., 2012. Methane production from cattle manure supplemented with crude glycerin from the biodiesel industry in CSTR and IBR. *Bioresource technology*.
4. Chaney, A.L., Marbach, E.P., 1962. Modified reagents for determination of urea and ammonia. *Clinical chemistry*. 8(2), 130-132.
5. Chen, X., Romano, R.T., Zhang, R., Kim, H., 2008. Anaerobic co-digestion of dairy manure and glycerin. In ASABE Annual International Meeting, Paper (No. 084496).
6. Chynoweth, D.P., Wilkie, A.C., Owens, J.M., 1998. Anaerobic processing of piggery wastes: A review. In ASAE Annual International Meeting.
7. Demirbas, A., 2007. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*. 35(9), 4661-4670.
8. Kızılkaya, R., Bayraklı, B., 2005. Effects of N-enriched sewage sludge on soil enzyme activities. *Applied Soil Ecology*. 30(3), 192-202.
9. Koster, I., Lettinga, G., 1988. Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*. 25(1), 51-59.
10. Li, R., Chen, S., Li, X., SaifullahLar, J., He, Y., Zhu, B., 2009. Anaerobic codigestion of kitchen waste with cattle manure for biogas production. *Energy & Fuels*. 23(4), 2225-2228.
11. Mata-Alvarez, J., Mace, S., Llabres, P., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource technology*. 74(1), 3-16.
12. Pagliaro, M., Rossi, M., 2008. The future of glycerol: new usages for a versatile raw material (Vol. 1). Royal Society of Chemistry.
13. Sakar, S., Yetilmesoy, K., Kocak, E., 2009. Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment - a literature review. *Waste management & research*. 27(1), 3-18.
14. Santibáñez, C., Varnero, M.T., Bustamante, M., 2011. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: A review. *Chilean journal of agricultural research*. 71(3), 469-475.
15. Yazdani, S.S., Gonzalez, R., 2007. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current opinion in biotechnology*. 18(3), 213-219.