

GE5) Half-spherical Floating Chamber를 이용한 하·폐수처리 시설에서의 온실기체 발생량 산정 Estimating Greenhouse Gas Emissions from Municipal Wastewater using Half-spherical Floating chamber

전의찬, 장영기¹⁾, 김득수²⁾, 송민중, 김전희

동신대학교 환경공학과, 수원대학교 환경공학과¹⁾, 군산대학교 환경공학과²⁾

1. 서론

대기 중에는 CO₂, CH₄ 및 H₂O 등 온실효과를 일으키는 가스가 포함되어 있고, 이들은 지구의 기온을 일정 수준으로 유지시켜 줌으로써 인간과 동식물에게 살기 좋은 환경을 제공한다. 그러나 산업 혁명 이후 화석 연료 및 화학 물질 사용 증가에 따라 CO₂, NO_x 및 CFC, VOC 등의 온실가스는 다양한 경로를 통하여 대기 중으로 배출되고 이것은 지구 온난화의 원인이 되고 있다.

온실가스를 발생시키는 발생원의 하나로 산업폐기물과 도시폐기물의 처리를 들 수 있으며, 여기에서 대부분 발생하는 가스는 메탄이며, NMVOCs와 N₂O 역시 함께 생성된다. 메탄 가스는 폐기물이 혐기성 분해를 일으키므로서 발생하는 부산물이며, 이러한 부산물은 대기 중으로 배출된다. 고형폐기물은 매립에 의하여 혐기적으로 처리되고 있으며, 하·폐수 또는 하·폐수 슬러지 역시 혐기적으로 처리할 경우에 메탄이 발생한다.

혐기성 조건의 폐수처리로부터 발생하는 메탄 배출량은 30~40 Tg/yr 범위로 산출되었고, 이것은 지구 전체의 CH₄ 발생량인 375 Tg/yr의 8~11%를 차지하는 것으로 보고하고 있다(IPCC, 1996). 산업폐수 처리의 경우 26~40 Tg/yr의 양이 배출되는 주요한 공헌자로 평가되고 있고, 하수처리는 대략 2 Tg/yr 정도 배출되는 것으로 평가되었다.

하·폐수처리에 적용되는 혐기성처리 방법은 주로 식품업과 같은 고농도 유기성 폐수를 배출하는 공정과 특히 개발도상국에서 주로 이용되는 처리방법이다. 그와는 반대로 선진국의 경우는 하·폐수처리를 호기적인 방법을 이용하거나 혐기적이라 하더라도 CH₄를 재이용하기 위하여 회수할 수 있는 닫힌 공정을 이용하고 있다.

우리 나라의 경우 하·폐수 처리는 호기적인 방법을 이용하고 있으며, 하수슬러지 처리의 경우 혐기성 처리로서, 발생하는 메탄을 회수하여 연소하는 닫힌 공정을 이용하고 있으나, 폐수슬러지의 경우는 본 처리에 앞서 농축조에 저장하는 형식을 취하고 있기 때문에 메탄이 대기중으로 배출된다고 볼 수 있다.

이에 본 연구는 우리 나라의 하·폐수를 대상으로 혐기적 시설로부터 배출되는 온실가스 발생량을 추정하고 이를 위하여 특별히 반구형의 Floating chamber를 고안 제작하여 수면으로부터 배출되는 CH₄의 발생량을 직접 측정하였으며, 우리 나라 전체의 하·폐수처리시설로부터 메탄 배출량 산정의 적용가능성을 알아보고자 한다.

2. 연구방법

하·폐수처리장의 농축조와 같은 반혐기적인 시설에서 배출되는 온실가스의 채취 및 분석을 위하여, 수면 위에 띄워서 가스배출을 측정할 수 있도록 Fig 1과 같이 반구형의 Floating flux chamber를 고안 제작하였다. Floating Chamber가 수면 위에 안정적으로 띄워질 있도록 chamber 하단부에 고무tube를 장착하고, 온실가스 시료채취시 floating chamber의 내부온도를 측정하기 위하여 chamber내에 K-type thermocouple를 장착하였다. 그리고 흐름이 있는 수면에서 floating

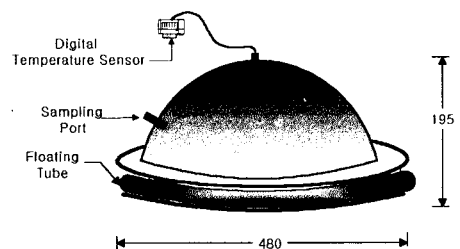


Figure 1. Schematic of floating chamber.

chamber가 고정될 수 있도록 금속재질의 고정대를 chamber 하단부에 설치하여 일정한 위치에서 온실 가스가 채워지도록 제작하였다. 온실가스 시료채취는 floating chamber를 수면에 띄우고 고정시킨 후 시료채취용 주사기를 이용하여 chamber 설치 직후와 30분 후의 온실가스 시료를 50ml 채취하였다. 메탄의 측정에는 GC(FID)를 이용하여 분석하였다.

Half-spherical floating chamber를 이용한 CH₄의 배출을 계산은 다음과 같다.

$$FCH_4 = r \times \left(\frac{V}{A}\right) \times \left(\frac{dC}{dt}\right) \times \left(\frac{273}{273+T}\right) \times 60$$

where, r : gas density, V : volume of chamber, A : bottom area of chamber, dC/dt : average rate of change of concentration with time, T : temperature in the chamber (°C), FCH₄ : methane emission flux

3. 결과 및 고찰

3.1 생활하수에서의 메탄 발생량

본 연구에서 계산된 BOD 발생율은 0.035292 kg/인·일로 계산되었고, IPCC의 default값과 비교하여 메탄 발생량을 조사하였다. 1997년 인구수를 기준으로 한 시도별 메탄 발생량은 Figure 2와 같다.

이때의 메탄 발생량은 BOD 발생율을 IPCC의 default값으로 적용하였을 경우 107.7473 Gg/yr이었고, 본 연구에서 구한 값으로 적용하였을 경우 95.0651 Gg/yr로 조사되어 메탄 발생량의 차이가 있음을 보여준다. 또한 지역별 메탄 발생량을 살펴보면 서울의 경우가 23.8818(21.0708) Gg/yr로 가장 많이 발생되었으며, 경기, 부산, 경남의 순으로 나타났고 제주도는 1.2137 (1.0709) Gg/yr로 적게 발생하는 것으로 조사되었다. 우리나라 대도시의 하수슬러지 처리는 혐기성처리로서, 회수하여 재이용을 하는 단헨 공정을 이용하고 있기 때문에 대기 중으로 배출되는 메탄은 거의 없는 것으로 조사되었으나, 농축조에서 배출되는 메탄가스량은 포함되지 않은 값이며, 실제 처리용량이 작은 하수처리장의 경우 메탄가스회수시설이 없다. 따라서 실제로 메탄이 발생하는 것으로 판단되며, 농축조에서의 CH₄ 배출량 등을 포함한 배출량 조사가 이루어진다면 보다 더 정확한 CH₄ 배출량이 산정되어질 것이다.

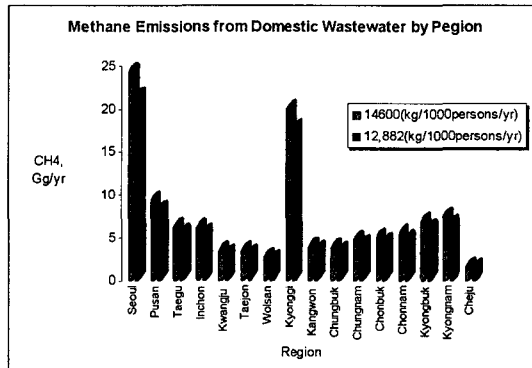


Figure 2. 시도별 메탄 배출량(1997년)

3.2 폐수처리에서의 메탄 발생량 산정

유기성 폐수를 배출하는 산업시설은 매우 다양하다. 따라서 산업폐수로부터 발생하는 메탄가스량을 측정하기 위하여 각 업종별로 구분하여 측정하였으며, 현재 측정 분석된 업종은 제지업종과 섬유업종, 수도업종 3개 지점이다. 측정 장소는 각 업종의 대표적인 곳으로, 군산 세풍제지, 군산 베트로텍스, 광주 정수시설을 선정하였다. 세풍제지에서 CH₄ 발생율은 1차 303.6629 mgCH₄/m³/hr, 2차 404.1204 mgCH₄/m³/hr를 나타내었다. 베트로텍스의 CH₄ 발생율은 549.4250 mgCH₄/m³/hr로 조사되었다. 광주시 정수사업소의 경우는 단순히 물리적인 방법을 이용하여 폐수를 처리하고 있었으며, 농축조의 가장자리와 가운데에서 CH₄의 배출을 측정하였다. 농축조의 바닥은 호프형식으로 가운데 지점이 가장자리 지점보다 깊은

형태이다. 이에 가장자리의 경우는 10.3179 mgCH₄/m³/hr, 가운데 지점은 782.4069 mgCH₄/m³/hr를 나타내므로서 농축조의 깊이에 따라 메탄의 발생량도 다르게 나타난 것을 알수 있다. 이상의 결과는 현재까지 조사된 일부 결과로서 우리 나라의 전체의 폐수처리에 적용하기는 어려운 점이 있다. 이에 산업시설의 업종 선정을 좀더 폭넓게 한다면 신뢰성있는 자료가 될 것으로 판단된다.

Table 1. Floating Chamber를 이용한 폐수처리에서의 FCH₄

Site	FCH ₄ (mgCH ₄ /m ³ /hr)
SePung Paper (1차)	303.6629
세풍제지(2차)	404.1204
베트로텍스	549.4250
정수사업2차	10.3179
	782.4069

참고문헌

1. IPCC(1997), Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories : Volume 2, Workbook, ; Volume 3, Draft Reference Manual, Intergovernmental Panel of Climate Change
2. 통산산업부(1995), 기후변화협약 관련 국가 보고서 작성 및 대응방안 연구
3. 환경부(1998), 환경통계연감
4. EIIP(1998), Methods for Estimation Greenhouse Gas Emissions from Municipal Waste Disposal
5. EPA 236-R-98-006(1998), U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1996
6. 환경부(1998), 공장폐수의 발생과 처리
7. 환경부(1997), 오수, 분뇨 및 축산폐수처리 통계

2.2 시료의 전처리 : Quartz filter는 methylene chloride를 가한 후 30분간 초음파 추출 및 진탕을 2회 반복하여 PAHs를 추출하고, 추출액을 여과(PVDF 0.45 μ m) 후 증발기(Zymark, Turvo Vap 500)를 사용하여 20~23 $^{\circ}$ C에서 용매를 휘발시킨 후 최종적으로 1mL로 농축시켰다. PUF filter는 Autoclave Engineering사(Model 08U-06-60-FS)의 초임계유체추출장치(supercritical fluid extraction, SFE)를 사용하여 PAHs를 추출하였다. 초임계유체 추출은 자체적으로 제작한 용기(vessel)에 PUF 필터를 넣고 methylene chloride 50mL를 가한 후 초임계유체 CO₂를 330atm으로 주입시켜 static extraction 방법으로 30분간 추출하였다. 추출액은 드라이아이스 냉각 시스템을 부착한 vial에 수집 후 Zymark 증발기를 사용하여 1mL로 농축시켰다.

2.3 시료의 분석 : 농축 시료는 시료자동주입기가 부착된 GC/MS(HP 5890 Series II Plus/HP 5972 MSD)를 사용하여 SIM(selected ion monitoring)법으로 미국 EPA에서 규정한 16종의 PAHs 성분들을 동시에 분석(박송자 등, 1992)하였다. 정량분석은 Supelco사의 EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix를 적절한 농도로 희석한 표준용액과 phenanthrene-D₁₀ 내부표준물질을 사용하여 수행하였으며, GC/MS의 분석 조건은 다음과 같다. 분리관 : Ultra-2 (Cross-linked 5% phenyl Methyl Silicone, 25m \times 0.2mm ID \times 0.33 μ m), 시료 주입량 : 1~2 μ L, 운반기체(He)유속 : 0.9ml/min, 시료주입구 온도 : 250 $^{\circ}$ C, 오븐 온도 프로그램 : ¹initial (50 $^{\circ}$ C), rate(17 $^{\circ}$ C/min), final (240 $^{\circ}$ C), ²rate(6 $^{\circ}$ C/min), final (260 $^{\circ}$ C), ³rate(10 $^{\circ}$ C/min), final (310 $^{\circ}$ C)

2.4 회수율 측정 : Quartz 필터의 회수율은 분진이 채워진 high volume air sampler와 PM_{2.5} sampler 용 quartz filter를 사용하여 측정하였다. 분진이 채워진 필터에 methylene chloride를 가하여 초음파 추출하고 이 필터에 methylene chloride 300mL를 가하여 약 20시간 정도 불중탕에서 가열 환류시킨 다음 재차 1시간 동안 초음파 추출하여 흡착된 PAHs를 제거한 후 이 분진 필터를 회수율 측정용 필터로 사용하였다. 여기에 표준용액 일정량을 spike하고 시료와 동일한 방법으로 추출과정을 거친 후 GC/MS로 분석하여 회수율을 측정하였다. 또한 PUF 필터의 회수율은 SFE 추출을 거친 PUF filter에 acetone, n-hexane, methylene chloride를 가하여 각각 1회씩 모두 3회에 걸쳐 1시간씩 초음파 세척 후 진공 건조시킨 필터에 표준용액 일정량을 spike하고 시료와 동일한 방법으로 추출과정을 거친 후 GC/MS로 분석하여 회수율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

서울과 청주 지역에서 high volume air sampler와 quartz 필터 및 PUF 필터를 사용하여 채취한 16종 PAHs 성분(Harrison *et al.*, 1996)들의 분석 결과를 표 2에 수록하였다. 두 지역의 PAHs 농도를 비교한 결과 phenanthrene, pyrene, naphthalene, fluoreanthene 등이 서울과 청주에서 각각 14.71, 13.94, 8.11, 7.42ng/m³, 10.73, 8.22, 4.71, 4.36ng/m³으로 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 서울에서는 fluorene이 높은 반면 청주에서는 acenaphthylene이 상대적으로 더 높은 농도를 나타내었다. 또 모든 성분들이 청주보다는 서울 지역에서 더 높은 농도를 나타냈으며 계절별로 농도를 비교한 결과 겨울(2/20/1999-3/1/1999)에 모든 성분들이 가장 높은 농도를 보였고 다음으로 가을(10/29/1998-11/07/1998)에 높은 반면 여름철(5/31/1999-6/9/1999)에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 농도비는 겨울이 여름에 비해 약 1.01~9.31배, 가을이 여름에 비해 1.42~6.31배 정도 높은 농도를 나타내었다. Quartz 필터와 PUF 필터를 동시에 사용하여 PAHs를 채취했을 때 두 필터에 채취된 성분들은 일반적으로 휘발성이 크고 분자량이 작은 기체상 성분들은 주로 PUF 필터에 분포되고 상대적으로 분자량이 큰 고체상 성분들은 분진에 흡착된 상태로 quartz 필터에 분포한다. 분석 결과로부터 대기 중 PAHs의 기체상과 고체상 상분포(PAH_{vapor}/PAH_{solid})를 구해 본 결과 0.37~48.46으로 분자량이 202 이하인 pyrene까지는 2.46 이상의 값을 보여 주로 기체상으로 존재하지만 분자량이 228 이상인 benzo(a)anthracene부터는 0.81 이하의 값을 보여 주로 고체 상태로 존재하고 있는 것으로 조사되었다.

참고 문헌

박송자, 표희수, 김연제, 박경수, 김미숙 (1992) 「발암성 대기오염물질에 관한 연구」, 한국과학기술연구

원보고서.

- Harrison R. M., D. J. T. Smith, and L. Luhana (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K., Environ. Sci. Technol., 30(3), 825-832.
- Letwas J. (1993) Complex mixtures of air pollutants: characterizing the cancer risk of polycyclic organic matter, Environ. Health Perspect., 100, 211-214.
- McDow, S. R., Q. R. Sun, M. Valentiainen, Y. S. Hong, Y. L. Yao, T. Fister. R. Q. Yao and R. M. Kamens(1994) Effect of composition and state of organic components on PAH decay in atmospheric aerosols, Environ. Sci. Technol., 28(12), 2147-2153.
- Westholm R., J. Almen, H. Li, U. Rannug, K. E. Egeback, and K. Gragg (1991) Chemical and biological characterization of particulate-, semivolatile- and gas-phase associated compound in diluted heavy-duty diesel exhaust: a comparison of three different semivolatile-phase samplers, Environ. Sci. Technol., 25, 332-338.

Table 2. PAHs concentrations(ng/m^3) in Seoul and Cheongju.

PAHs	Seoul									Cheongju								
	Quartz				PUF				Total	Quartz				PUF				Total
	Mean	Max	Min	S.D.	Mean	Max	Min	S.D.		Mean	Max	Min	S.D.	Mean	Max	Min	S.D.	
Naphthalene	0.16	0.31	0.04	0.06	7.95	32.55	0.50	7.44	8.11	0.14	0.24	0.07	0.05	4.57	12.68	0.64	3.47	4.71
Acenaphthylene	0.10	0.28	0.04	0.05	4.90	18.70	0.42	5.02	5.00	0.08	0.12	0.05	0.02	3.42	15.99	0.46	3.89	3.50
Acenaphthene	0.31	0.57	0.06	0.16	3.17	7.85	0.12	2.60	3.48	0.19	0.37	0.05	0.10	1.91	5.34	0.13	1.53	2.10
Fluorene	0.32	0.63	0.11	0.15	5.85	20.76	1.13	4.19	6.17	0.22	0.42	0.04	0.11	3.07	9.87	0.36	2.39	3.29
Phenanthrene	1.27	3.53	0.39	0.78	13.44	28.91	0.07	6.67	14.71	0.98	4.28	0.06	1.07	9.75	19.62	1.26	5.92	10.73
Anthracene	0.14	0.27	0.06	0.07	2.39	14.05	0.14	2.89	2.53	0.11	0.65	0.00	0.13	1.34	3.14	0.22	0.97	1.45
Fluoranthene	1.62	4.10	0.20	1.23	5.80	16.02	2.14	3.71	7.42	1.26	5.07	0.14	1.27	3.10	5.80	0.67	1.70	4.36
Pyrene	1.52	3.21	0.31	1.00	12.42	45.15	1.61	11.31	13.94	1.39	6.36	0.23	1.42	6.83	12.89	0.95	4.60	8.22
Benzo(a)-anthracene	1.14	4.01	0.09	0.97	0.92	2.78	0.11	0.71	2.06	1.04	4.54	0.08	1.10	0.71	1.51	0.16	0.42	1.75
Chrysene	2.13	5.54	0.43	1.43	0.83	3.23	0.08	0.61	2.96	1.95	7.45	0.21	1.89	0.71	2.94	0.27	0.50	2.66
Benzo(b)-fluoranthene	1.94	6.49	0.25	1.57	NA*	NA	NA	NA	1.94	2.01	7.31	0.04	2.23	NA	NA	NA	NA	2.01
Benzo(k)-fluoranthene	1.53	3.43	0.20	0.87	NA	NA	NA	NA	1.53	1.31	3.34	0.11	1.03	NA	NA	NA	NA	1.31
Benzo(a)-pyrene	1.51	4.71	0.12	1.11	NA	NA	NA	NA	1.51	1.25	3.65	0.10	1.13	NA	NA	NA	NA	1.25
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	2.00	5.90	0.24	1.51	NA	NA	NA	NA	2.00	1.49	4.29	0.13	1.36	NA	NA	NA	NA	1.49
Dibenzo(a,h)-anthracene	0.30	0.72	0.03	0.18	NA	NA	NA	NA	0.30	0.24	0.50	0.06	0.17	NA	NA	NA	NA	0.24
Benzo(ghi)-perylene	1.74	4.94	0.30	1.12	NA	NA	NA	NA	1.74	1.34	4.14	0.15	1.19	NA	NA	NA	NA	1.34

* NA : Not Analyzed