



HADS Pilot Plant를 이용한 음폐수의 혐기성 소화 및 미생물 군집 변화 분석

주동훈, 이정민, 박성범, 성현제[†], 배재상*, 상병인*
한솔이앤이 환경연구소, 한국과학기술연구원 청정에너지센터*
(2010년 6월 14일 접수, 2010년 6월 23일 수정, 2010년 6월 24일 채택)

Anaerobic digestion for food wastewater using HADS Pilot Plant and analysis of microbial community in the digester

Dong-Hun Ju, Jung-Min Lee, Seong-Bum Park, Hyun-Je Sung[†], Jae-Sang Bae*, Byoung-In Sang*
Environmental R&D Center, Hansol EME, Clean Energy Center, KIST*

ABSTRACT

We(Hansol EME Co. Ltd.) proceeded anaerobic digestion test for domestic food wastewater applying to two operating method for increasing of OLR. The methods are as follows. One was the rapidity operating method which was increasing the OLR continuously and rapidly and the other was the terraced operating method which was increasing the OLR having adaptation period for each step. As a result of this tests, the ratio of VFA/Alkalinity of the process was very unstable under the rapidity operating method then the volume of produced biogas was dramatically decreased. However the process was shown stable performance under the terraced operating method maintaining the ratio of VFA/Alkalinity less than 0.4. Also, the process was performing the biogas recovery of $0.8\text{Nm}^3/\text{kgVS}_{rem}/\text{d}$ and the VS removal ratio of 85%. T-RFLP analysis about the community of bacteria and methanogen is also conducted to check the change of the microbial community according to the methods of OLR increasing operation. The microbial community was changed by the methods of OLR increasing operation according to the result of T-RFLP analysis. Although the anaerobic digestion test was executed by same pilot plant, the reactivity and the tolerance of microbial community for surrounding environment could be considerably changed by the operating method for the process.

Keywords : HADS Pilot Plant, Food wastewater, Anaerobic digestion, T-RFLP

[†]Corresponding author : hjsung@hansol.com

초 록

당사는 증온/습식/이상 혐기성 소화공정인 HADS Pilot Plant를 이용하여 국내 음폐수에 대해 유기물 부하(OLR, Organic Loading Rate) 증량 방식을 달리하여 혐기성 소화 테스트를 진행하였다. 그 방식은 연속적이면서 빠르게 OLR을 증량시키는 급속 OLR 증량 운전과 단계적이면서 각 단계별로 적응기를 갖는 계단식 OLR 증량 운전 방식이었다. 그 결과 급속 OLR 증량 운전시에는 불안정한 VFA(Volatile Fatty Acid)/Alkalinity 비율을 보이다가 바이오가스 발생량이 급감하는 결과를 보여주었다. 반면, 계단식 OLR 증량 운전시에는 VFA/Alkalinity의 비율을 0.4이하로 유지하면서 혐기성 소화 운전을 실시한 결과 안정적인 혐기성소화 성능을 보였을 뿐만 아니라, $0.8\text{Nm}^3/\text{kgVS}_{\text{rem}}/\text{d}$ 의 바이오가스 회수 및 85%의 VS(Volatile Solid) 감량이 가능함을 확인하였다. 그리고 OLR 증량 운전 방식에 따라 완전히 다른 결과가 도출되어 각각의 혐기성 소화 운전시의 박테리아 및 메탄생성균 군집의 변화를 T-RFLP(Terminal-Restriction Fragment Length Polymorphism)를 통하여 분석하였다. 그 결과, 급속 OLR 증량 운전시와 계단식 OLR 증량 운전시의 미생물 군집이 달라져 있음을 확인하였고, 이에 따라 동일한 혐기성 소화 공정을 적용하여 음폐수에 대한 혐기성 소화 운전을 진행하였음에도 OLR 증량 운전 방식에 따라 미생물의 반응성 및 주변 환경에 대한 내성이 달라질 수 있음을 알 수 있었다.

핵심용어 : 한울 혐기성소화시스템 Pilot Plant, 음폐수, 혐기성소화, T-RFLP

1. 서론

최근 전세계적으로 온실가스에 의한 지구온난화가 점점 심각해짐에 따라 화석연료를 대체하기 위한 신·재생에너지 기술개발의 필요성이 대두되고 있으며, 이에 따라 폐자원 에너지화에 대한 관심이 날로 높아져가고 있다. 우리나라 생활폐기물 중 음식물쓰레기는 가장 많은 부분(39.7%)을 차지하고 있고, 음식물쓰레기에서 발생하는 음폐수의 발생량은 8,926톤/일에 달하고 있지만, 이중 극히 일부만이 하수처리장 등에서 병합 처리되고 있고 대부분은 해양 투기되고 있는 실정이다. 하지만 '런던협약' 등에 의해 해양 투기가 곧 금지될 전망이기 때문에 이에 대한 새로운 대안이 시급한 실정이다. 이에 본 연구에서는 독일 GBU사로부터 증온/습식/이상 혐기성 소화공정인 HADS Pilot Plant를 도입하여 국내 음폐수에 적합한 최적의 운전기술을 확보하기 위한 Pilot Test를 실시하였다. 또한, 혐기성 소화공정의 운전상태에 따른 혐기성 미생물 군집의 변화를 모니터링함으로써 이 결과를 향후 혐기성소화공정의 공정진단도구로서 활용 가능한지 여부를 확인코자 하였다.

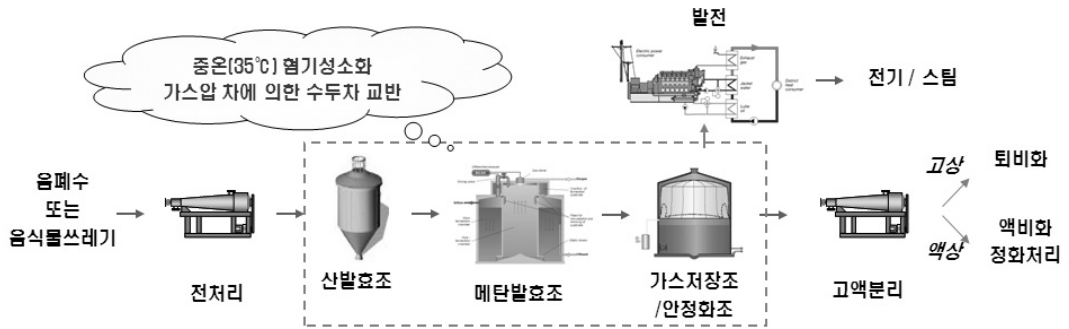
2. 실험 재료 및 방법

2.1 공정 구성

본 실험에 사용된 HADS Pilot Plant는 경기도 Y군에 소재한 음식물 사료화 시설 부지 내에 위치하고 있으며, 그 구성은 [Fig. 1]에 나타난 것처럼 음식물 사료화 시설에서 발생한 음폐수를 1차적으로 분해하여 유기산을 생성하는 산발효조와 생성된 유기산으로부터 메탄과 이산화탄소가 주성분인 바이오가스를 생산하는 메탄발효조 그리고 처리된 메탄발효액을 저장 및 안정화시키고 생성된 바이오가스를 저장하는 안정화조/가스저장조이다. 추가적으로 본 실험에 사용된 HADS Pilot Plant에는 생산된 바이오가스를 소각하기 위한 가스 소각기가 추가로 설치되어 있으며, 각 반응조의 용량은 산발효조가 6m^3 , 메탄발효조가 50m^3 그리고 안정화조/가스저장조가 40m^3 로 하루 음폐수 처리량은 $1.5\sim 2.0\text{m}^3$ 이다.

2.2 음폐수의 성상 및 운전방법

본 혐기성소화 Pilot Test에 사용된 음폐수는 인접 음식물 사료화시설에서 발생한 것으로 평균적으로 산발효조에서의 TS가 13.5%, VS는 80%, pH는 $3.7\pm$



[Fig. 1] HADS(Hansol Anaerobic Digestion System) Process.

0.2인 음폐수를 HADS Pilot Plant의 메탄발효조에 주기적으로 투입하여 중온 상태에서 혐기성 소화를 실시하였다.

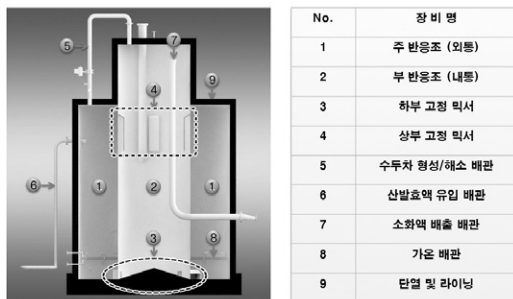
각 반응조는 내부에 온수배관이 설치되어 있어 이를 통한 온수 순환 및 교반을 통해 중온(36~38°C)을 유지하였고, 산발효조와 안정화조는 임펠러를 통해 연속 교반하였다. 반면 메탄발효조는 외통과 내통으로 나뉘어진 구조로 혐기성소화가 진행되는 과정에서 발생하는 바이오가스에 의해 외통과 내통 사이에 수두차를 형성하고, 이것이 해소될 때의 수두차 위치에너지를 이용하여 내통의 소화액을 내통 하부의 고정믹서와 상부의 교반통로를 통해 외통으로 이동시키므로써 주기적인 전체 교반을 무동력으로 진행하였다. ([Fig. 2]와 [Fig. 3])

메탄발효조에는 식종균으로 동두천 하수처리장의 소화슬러지를 사용하였고, 혐기성 환경 조성을 위해 초기에 인분을 첨가하여 운전을 실시하였다. HRT는

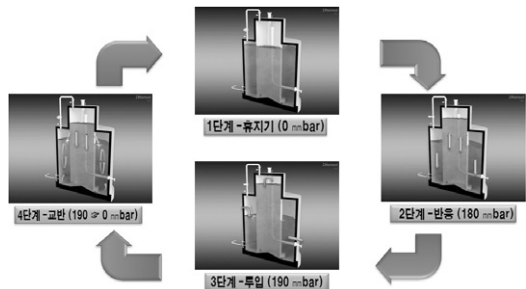
산발효조의 경우 약 3일로 운전하였고, 메탄발효조는 정상상태에서 약 27일로 운전하였으며, 이때의 OLR은 4.0 kgVS/m³/d였다. 메탄발효조에 대한 적용 유기물 부하는 급속 증량 방식과 계단식 증량 방식으로 운전하며 그에 따른 혐기성 소화 성능 확인 및 최적 운전 방법을 도출하고자 하였다.

2.3 모니터링 항목 및 미생물 분석 방법

pH는 각 반응조의 sampling port에서 시료를 채취해 pH meter를 이용하여 측정하였고, 채취한 시료로 수질오염공정시험법에 준하여 TS, VS, 알카리도를 측정하였다. 유기산의 농도는 시료를 원심분리한 후 상등액을 0.2μl syringe filter로 여과해서 증류수로 희석한 다음 Agilent 7890A GC-FID를 이용하여 분석하였다. 컬럼은 HP-INOWAX capillary column(30m×0.25mm)을 사용하였고, 운반기체는 질소를 사용하였다. 그리고 바이오가스의 성분분석은



[Fig. 2] Internal structure for digester of HADS.



[Fig. 3] Mixing steps and mechanism for digester of HADS.

[Table 1] Methanogen's and Bacterial Primer Sets for T-RFLP Analysis

Methanogen Primer	Sequence (5' - 3')	Bacteria Primer	Sequence (5' - 3')
112F-FAM	GCT CAG TAA CAC GTG G	27F-FAM	CAG GCC TAA CAC ATG CAA GTC
516R	GGT DTT ACC GCG GCK GCT G	1492R	GGT TAC CTT TGT TAC GAC TT

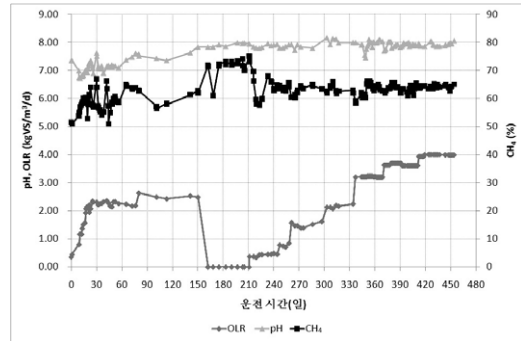
독일 ADOS사의 Biogas 905 가스분석기를 이용해 생산된 바이오가스 내 메탄 농도를 주기적으로 측정하였다. 미생물 분석은 적용 OLR 시기별로 시료를 채취하여 DNA를 추출해서 박테리아와 메탄생성균에 특이적인 16S rDNA primer(B:27F-FAM/1492R, M:112F-FAM/516R)로 PCR을 통해 DNA를 증폭하고, 이를 제한효소(Alu1, Hha1)로 처리한 후 T-RFLP 패턴 분석을 통해 혐기성 소화조 내 해당 미생물 군집의 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HADS Pilot Plant를 이용한 음폐수의 혐기성 소화

[Fig. 4]에서 보는 바와 같이 음폐수를 투입하기 시작한 초기 운전시에 pH가 7.3에서 6.5까지 감소했다가 바로 이전 수준으로 회복되었다. 이는 운전 초기에 아직 버퍼 시스템이 충분히 형성되지 않은 상황에서 pH 3.7의 음폐수가 투입됨에 따라 일시적인 pH 저하가 발생하였다가 사용된 기질로부터 암모니아 성분이 분해되어져 나오면서 이산화탄소와 반응하여 버퍼 시스템을 형성했기 때문으로 판단된다. 이후 급속 OLR 증량 운전 동안에는 pH가 7.3~7.8 사이로 일정하게 유지가 되었고, 계단식 OLR 증량 운전동안에는 이보다 좀 더 높은 pH 7.6~8.1 수준으로 지속적으로 유지가 되는 모습을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통해 낮은 pH(3~4)의 산발효 유기물을 메탄발효조에 투입할 때, 초기에는 낮은 OLR 적용을 통해 메탄발효조에 암모니아와 이산화탄소에 의한 버퍼 시스템 형성시키게 되면 별도의 pH 조절없이도 낮은 pH의 유기물 유입에 따른 영향없이 지속적으로 안정적인 pH 범위(7~8)를 유지하며 혐기성 소화 처리가 가능할 것으로 판단된다.

메탄 농도 변화를 살펴보면, OLR 증량 방식을 급속



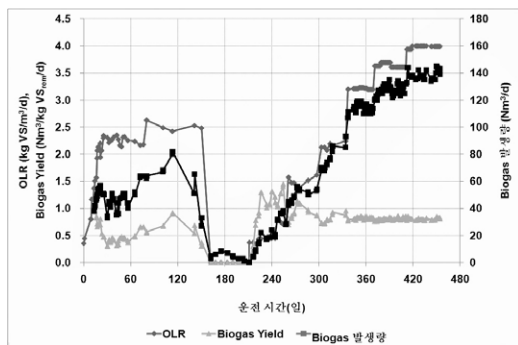
[Fig. 4] Variation of pH, organic loading rate(OLR) for digester of HADS.

증량에서 계단식 증량으로 변경하기 위해 잠시 유기물 투입을 중단했을 때, 메탄 농도가 50~65% 범위에서 70% 이상으로 증가되는 모습을 보여주었다. 그리고 이후에 계단식 OLR 증량 운전에서는 OLR 증량시마다 바이오가스 내 메탄 농도가 일시적으로 감소하였다가 이전 수준으로 회복되는 모습도 관찰할 수 있었다. 전자의 경우는 유기물 유입량 감소에 따라 유기산 생성 등의 유기물 분해과정에서 발생하는 이산화탄소의 배출이 줄어드는 반면 이미 생성된 유기산의 메탄발효 과정을 통한 메탄의 생성은 지속적으로 일어났기 때문에 사료된다. 후자의 경우는 유기물 유입량 증가에 따라 산생성이 활발해지면서 일시적으로 이산화탄소의 배출이 많아졌다가 생성된 유기산들이 메탄으로 전환되면서 나타나는 현상으로 생각된다. 따라서 이러한 바이오가스 내 이산화탄소 및 메탄의 함량 변화에 대한 모니터링을 통해 혐기성 소화 공정에서 우세 반응에 대한 판단 및 적용 OLR에 대한 적용 정도도 가늠할 수 있을 것으로 판단된다.

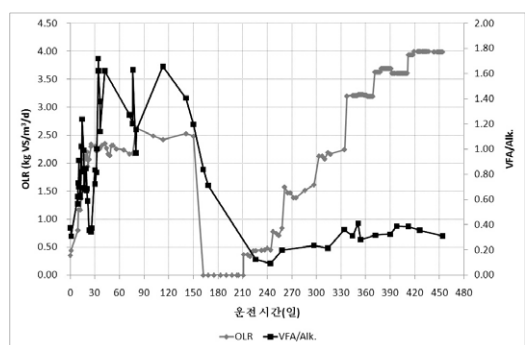
[Fig. 5]에서 보는 바와 같이 급속 OLR 증량을 통해 혐기성 소화 공정 운전하는 단계에서 운전 25일만에 급격히 OLR을 2.2 kgVS/m³/d 까지 증가시켜 운전

한 결과, 초기 OLR 증량 과정에서 40~60Nm³/d 수준으로 바이오가스가 발생하다가 OLR 2.5 kgVS/m³/d 적용 후인 운전 113일에 80Nm³/d 수준까지 증가하였다. 하지만 운전 132일에 갑작스런 가스발생량 저하가 발생함에 따라 OLR 급속 증량 운전 에 대한 실험을 종료하였는데 이에 대한 원인은 [Fig. 6]에서 나타난 총VFA/총알카리도 비율의 변화에서 확인할 수 있었다. [Fig. 6]의 결과에서처럼 총VFA/총알카리도 비율이 급속 OLR 증량 운전 동안에 0.3에서 1.7 수준까지 증가된 모습을 나타내었고, 운전 36일과 80일에 일시적으로 총VFA/총알카리도 비율이 0.3 그리고 1.0 수준까지 감소되었었지만 급속 증량한 OLR의 지속적인 적용 및 추가적인 OLR 증량으로 인해 안정되지 못하고 다시 1.7 수준까지 증가된 결과를 보여주고 있다. 이는 총VFA/알카리도의 비율을 0.3 이하로 유지할 때 안정적으로 혐기성 소화조를 운전할 수 있다는 연구보고에 비추어 볼 때⁹⁾, 갑작스러운 바이오가스 발생량 감소의 원인은 알카리도 대비 과도한 VFA의 축적에 기인한 것으로 판단된다. 이후 본 연구에서는 OLR의 급속 증량 운전 종료 후 지속적으로 pH, 총VFA/총알카리도, 가스발생량, 메탄농도 등을 모니터링하면서 계단식 OLR 증가를 통하여 4 kgVS/m³/d까지 운전을 실시하였다. [Fig. 5]과 [Fig. 6]에서 보는 바와 같이 계단식 OLR 증량 운전 동안에는 급속 OLR 증량 운전에서처럼 급격한 총VFA/총알카리도 비율의 변화 및 증가는 관찰되지 않았고, 계단식 OLR 증량 단계에서도 약 0.5kgVS/m³/d

수준을 전후하여 증량 운전한 결과 총VFA/총알카리도 비율이 0.4이하로 유지되면서 안정적으로 운전되는 것을 확인하였다. 상기한 두 가지 운전 방식에 대한 실험 결과 당사의 혐기성 소화 공정의 운전 에 있어서는 계단식 OLR 증량 운전 방식이 적합하며, 그 증량 폭은 약 0.5kgVS/m³/d로 하되 총VFA/총알카리도 비율이 0.4이하로 유지되도록 운전하면 4 kgVS/m³/d까지 OLR 적용이 가능하여 기존의 CSTR 타입의 반응기보다 높은 처리능력을 보여줄 수 있음을 알 수 있었다. 또한 [Fig. 5]의 계단식 OLR 증량 운전동안에 나타난 것처럼 음폐수에 대한 바이오 가스 단위발생량은 약 0.8Nm³/kgVS_{rem}/d임을 확인할 수 있고, 또한 안정화조의 평균 TS는 3.2%, VS는 50%로 당사의 혐기성 소화 공정을 통한 음폐수 처리 시 VS 감량률은 약 85%에 달하였음을 알 수 있었다. 상기한 바와같은 OLR 적용 및 VS 감량이 가능했던 것은 당사의 혐기성 소화 공정의 가장 큰 특징인 내통과 외통으로 구분되어 plug flow + CSTR의 흐름을 만들어주는 메탄발효조 때문으로 사료된다. 부연하면, plug flow로 CSTR에서 발생할 수 있는 short circuit에 대한 문제를 해소하고, CSTR 방식의 혼합으로 plug flow에서 부족해질 수 있는 미생물과 유기물의 접촉 빈도 향상시켜 위의 결과와 같은 혐기성 소화 성능을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다. 그리고 현재(10년 6월)는 동일 공정을 이용하여 음식물쓰레기를 이용한 혐기성 소화 테스트를 진행중에 있다.



[Fig. 5] Variation of biogas production according to the organic loading rate(OLR) change for digester of HADS.

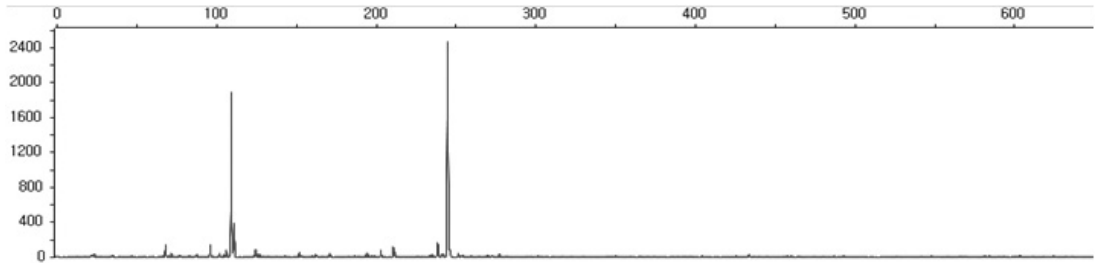


[Fig. 6] Variation of VFA/Alkalinity ratio according to the organic loading rate(OLR) change for digester of HADS.

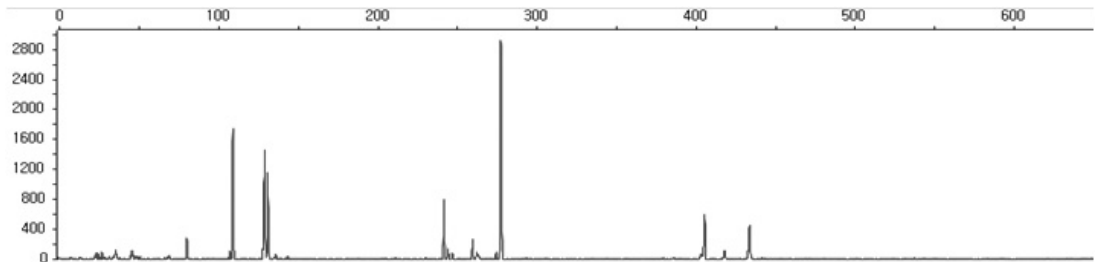
3. 2 T-RFLP를 통한 미생물 군집 변화 분석

메탄발효조에 대해 적용 OLR 시기별 박테리아와 메탄생성균 군집에 대한 T-RFLP 분석 결과, [Fig. 7]~[Fig. 10]에서 보는 것처럼 두 군집 모두 OLR 증

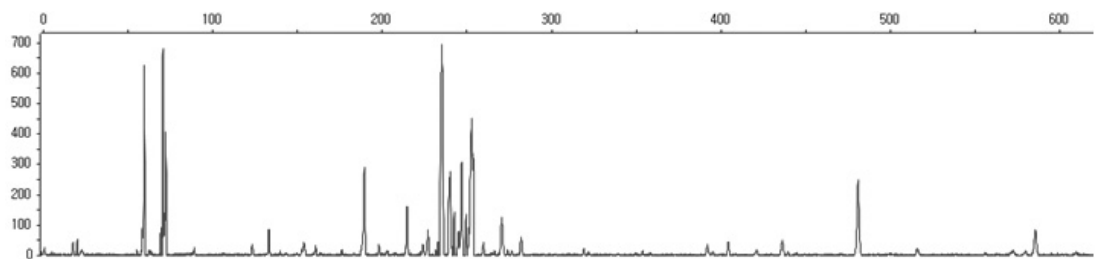
량 운전 방식에 따라 미생물 군집의 구조가 달라졌음을 확인할 수 있었다. 급속 OLR 증량 운전시에는 peak의 개수와 농도로 보았을 때 메탄생성균 군집 중에서는 두 가지 미생물군들이 우점화되어 있는 형태



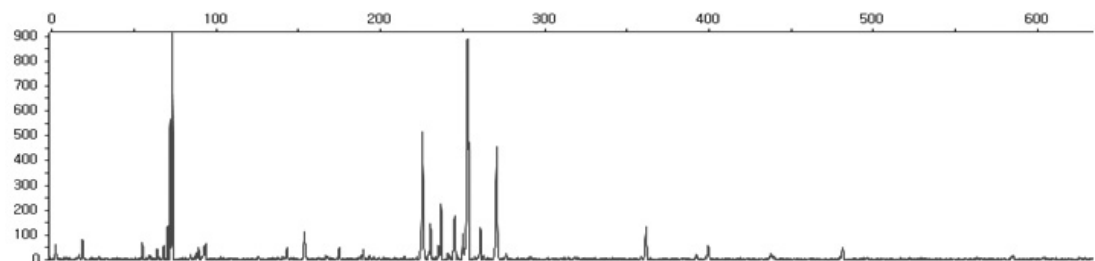
[Fig. 7] Methanogen community of digester under rapidity operating method on 101 days.



[Fig. 8] Methanogen community of digester under terraced operating method on 409 days.



[Fig. 9] Bacterial community of digester under rapidity operating method on 101 days.



[Fig. 10] Bacterial community of digester under terraced operating method on 409 days.

였음을 알 수 있고, 반면 계단식 OLR 증량 운전시에는 메탄생성균 군집이 좀 더 다양해지면서 다른 미생물군들로 변화되어졌음을 확인하였다. 또한, 박테리아 군집도 OLR 증량 운전 방식에 따라 우점화 미생물군의 종류와 개수가 달라졌음을 확인할 수 있었다. 이 결과에 비추어 볼 때 급속 OLR 증량 운전시에는 연속적이고 급한 OLR 증량운전에 따른 문제도 있었으나 단순한 메탄생성균 군집구조로 인해 충격부하에 대하여 취약한 영향도 있었을 것으로 판단된다. 계단식 OLR 증량 운전시에는 단계적이고 완만한 OLR 증량으로 충격완화 운전과 더불어 메탄생성균 군집도 다양화됨에 따라 급속 OLR 증량 운전시보다 높은 OLR 적용에도 안정적인 운전성능을 유지할 수 있었던 것으로 사료된다. 또한, GC-FID를 이용한 VFAs 분석 결과, 급속 OLR 증량 운전시보다 계단식 OLR 증량 운전시에 총VFAs의 농도나 프로피온산의 농도가 높게 운전되었음에도 불구하고 안정적인 성능을 보여주었다. 이는 프로피온산의 축적이 혐기성 소화를 저해하고 또, 특정 미생물의 성장을 저해한다는 연구결과³⁾와 글루코스를 이용한 혐기성 소화에서 높은 프로피온산 농도에서도 안정적인 혐기성 소화 성능을 보여주었다는 결과⁴⁾에 비추어 미생물 군집의 구조와 다양성에 따라 혐기성 소화 성능이 좌우될 수 있다고 사료된다. 결과적으로 계단식 OLR 증량 운전시의 미생물 군집이 유기물 충격부하 뿐만 아니라 주변환경 및 프로피온산에 대한 내성도 더 향상되어 안정적인 혐기성 소화 성능을 나타낸 것으로 판단된다. 따라서 현재 미생물 군집 변화에 따른 운전성능 및 내성 향상에 대한 좀 더 구체적인 원인 파악을 위해 추가적인 미생물 분석을 진행 중에 있다.

4. 결론

4.1 음폐수에 대한 HADS Pilot Plant 운전

혐기성 소화 공정의 운전에 있어 별도의 pH 조절이 없으면 산발효 결과 낮은 pH의 산발효 유기물이 메탄발효조에 투입되게 되는데, 당사의 혐기성 소화 공정에서는 메탄발효조 내 유기물 분해과정에서 발생한 암모니아와 이산화탄소에 의한 버퍼 시스템의 형성을 통해 별도의 pH 조절없이도 안정적인 메탄발효조 운전이 가능함을 확인하였다.

또한 본 실험에서, 적용 OLR의 증감에 따라 혐기성 소화과정에서 발생하는 바이오가스 내 메탄과 이산화탄소의 함량이 변화된다는 결과를 통해서 해당 혐기성 소화 공정의 적용 OLR에 대한 적응도 여부를 판단할 수 있는 간접적인 지표가 될 수 있음을 알 수 있었다.

음폐수를 적용한 HADS Pilot Plant 혐기성 소화 공정 운전에 있어서, 급속 OLR 증량과 계단식 OLR 증량 운전 실험을 통해 각 유기물 부하에 대한 적응과정이 필요하므로 계단식 OLR 증량 운전을 하여야 하며, 그 증량폭은 약 0.5kgVS/m³/d가 적절하고, 총 VFA/총알카리도 비율은 0.4 이하로 유지하는 것이 안정적인 혐기성 소화 공정 운전을 위해 필요하다고 판단된다. 또한, 상기와 같은 운전방식을 이용하여 HADS Pilot Plant를 운전한 결과, 음폐수에 대한 혐기성 소화시 약 0.8Nm³/kgVS_{rem}/d의 바이오가스 회수 및 약 85%의 VS 감량이 가능함을 확인하였다.

4.2 미생물(박테리아, 메탄생성균) 군집분석

T-RFLP를 이용한 미생물 군집분석을 통하여 OLR 증량 운전 방식에 따라 소화조 내 미생물 군집이 크게 변화함을 확인하였고, 그에 따라 운전조건 및 OLR 적용범위와 그에 대한 내성이 달라질 수 있음을 확인하였다. 그러므로 해당 분석법은 기타 물리/화학적 운전관리인자 외에 미생물에 대한 모니터링을 가능하게 함으로써 반응조 상태를 좀 더 실질적으로 판단할 수 있게 하는 유용한 도구로서의 활용이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Michihiko Ike, Daisuke Inoue, Tomoki Miyano, Tong Tong Liu, Kazunari Sei, Satoshi Soda, Shiro Kadoshin, "Microbial population dynamics during startup of a full-scale anaerobic digester treating industrial food waste in Kyoto eco-energy project", *Bioresource Technology*, 101, pp. 3952~3957 (2010).
2. J. Mata-Alvarez, Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes, *IWA*, pp. 159~160 (2003).

3. Peter N. Hobson, Andrew D. Wheatley, Anaerobic digestion(Modern theory and practice), Elsevier applied science, pp. 17~21, 52~53 (1993).

4. Pratap C. Pullammanappallil, David P. Chynoweth, Gerasimos Lyberatos, Spyros A. Svoronos, "Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid", Bioresource Technology, 78, pp. 165~169 (2001). 