

중온혐기성소화조에서 외부 CO₂ Stripping을 이용한 In-situ 고순도 메탄회수 공정 개발 In-situ Methane Enrichment System Coupled with External CO₂ Stripper in Mesophilic Anaerobic Digestion

강 호[†] · 정지현 · 임선애 · 이혜미
Ho Kang[†] · Ji-Hyun Jeong · Seon-Ae Lim · Hye-mi Lee

충남대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

(2012년 2월 9일 접수, 2012년 3월 16일 채택)

Abstract : A simple in-situ methane enrichment system in mesophilic anaerobic digestion was developed to take advantage of the differing solubilities of CO₂ and methane. The methane enhancement systems consisted of low solids plug-flow maize digester coupled with a leachate recycle loop to an external CO₂ stripper. The effects of leachate recycle rate (LRR) and reactor alkalinity on the resulting offgas CH₄ contents, biogas productivity and TVS removal efficiency were quantitatively evaluated. The results showed that offgas CH₄ contents of over 94% was achieved at 3 volume of leachate recycle per volume of reactor per day (3 v/v-d) and at the reactor alkalinity of 4 g/L as CaCO₃, as the optimum operating conditions. The TVS removal efficiency of the methane enhancement system was 79% which corresponds to 94% of the control reactor and the methane productivity appeared to be 0.71 v/v-d. Offgas methane contents correlated well with LRR. However excessively high LRR led to the decrease in TVS removal efficiency.

Key Words : Methane enhancement, Anaerobic digestion, CO₂ Stripping, Maize, Leachate recycle

요약 : 본 연구에서는 고순도 메탄을 회수하기 위해서 Plug Flow Reactor와 External CO₂ Stripper를 결합한 중온 Methane Enhancement System을 개발하였다. 반응조 운전인자로서 알칼리도와 Leachate 순환율(LRR, Leachate Recycle Rate)이 바이오가스의 조성 및 TVS 제거효율에 미치는 영향을 규명하였다. 고순도 메탄회수 공정 운전결과 OLR 2 g TVS/L-d, 알칼리도 4 g/L as CaCO₃, Leachate 순환율 3 v/v-d일 때 평균 94%의 높은 메탄함량을 나타내 고순도 메탄회수를 위한 최적조건임이 밝혀졌다. 이때 1일 반응조 단위 부피당 0.71부피의 메탄이 생성되었으며, TVS 제거율은 79%로서 Control Reactor의 94% 수준을 달성하였다.

주제어 : 메탄고질화, 혐기성 소화, CO₂ 탈기, 사료용 옥수수, Leachate 순환

1. 서론

에너지 부족현상이 가속화되고 있는 요즘 신재생에너지 개발에 대한 관심이 고조되면서 생분해성 유기물의 혐기성 소화공정은 유용한 바이오가스를 부산물로 얻을 수 있기 때문에 오늘날 인기있는 Biotechnology 중의 하나이다. 또한 바이오가스 내 CH₄는 지구온난화를 일으키는 온실가스로 CO₂보다 약 21배 강한 온실효과를 나타내 Bioenergy로의 CH₄ 회수는 환경오염저감 측면에서도 매우 중요하다. 바이오가스의 이용은 열병합발전이나 LNG Pipe Line (Grid) 연결을 통한 난방연료 공급, 수송연료 CNG 공급 등 다양한 활용방안이 실용화되고 있다. 이에 생분해성 유기물 함량이 많은 Plant Biomass 및 각종 농공산업폐기물의 혐기성 소화 공정으로부터 생성되는 바이오가스를 대규모 생산하고자 하는 노력이 활발히 진행되고 있다.¹⁾

그러나 오늘날 대부분의 혐기성 소화공정을 통해서 생성된 바이오가스는 대략 55~65%의 CH₄와 35~45%의 CO₂ 그리고 1% 미만의 H₂와 H₂S, 기타 Trace Gas를 함유하고 있어 연료로 사용할 수 있는 양질의 메탄(> 95%)은 아니다. 이러

한 바이오가스를 고순도처리하기 위해서는 바이오가스 중 CO₂와 수분 및 H₂S, 실록산 등을 제거해야 하는데, 이에 많은 비용이 요구되고 있는 실정이다. 고순도 메탄회수를 위한 연구동향을 살펴보면 Pressure Swing Adsorption (PSA)과²⁾ Membrane을 이용한 바이오가스 내의 CO₂ 분리법,³⁾ Absorption 방법 중 Water Scrubbing, Organic Physical Scrubbing, Chemical Scrubbing 등이 실용화 되었으며, Cryogenic Upgrading 기술 등이 다양하게 개발되고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 중온(35°C) 혐기성 소화조에 외부 Leachate Stripper를 설치하여 소화조 Leachate에 용해되어 있는 CO₂를 탈기시키고 Leachate를 다시 소화조 내로 순환시켜 소화조와 Stripper 사이에서 CO₂ 흡수와 탈기의 반복을 통해 고순도 메탄을 회수하는 공정을 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료의 준비 및 초기운전

미국, 독일 등에서는 대단위 바이오가스 생산을 위해서 사

료용 옥수수, 수수 등의 Energy Crop을 이용하고 있으며, Energy Crop은 생육과정에서 온실가스인 CO₂를 흡수하기 때문에 혐기성 소화의 시료로 더욱 각광받고 있다. 본 연구에서는 조성이 균일하고, 생분해성 유기물 함량이 많으며, TS 함량 조절 및 취급, 보관이 용이한 사료용 옥수수(품종명: P32T83)를 주입 바이오매스로 선정하였다. 낱알 수확 후 폐 바이오매스로 남은 잎사귀와 줄기를 건조과정을 거친 후 분쇄기로 1~2 cm의 크기로 균일하게 잘라 사용하였다. 초기 운전 시에는 D시 하수종말처리장의 중온 혐기성 소화조 슬러지를 Inoculum(식중균)으로 이용하였으며, 필요시에는 미량원소(Trace Elements)를 가하여 정상적인 초기운전 소화조를 유지하였다.

2.2. 사료용 옥수수의 용해도와 최종생분해도 평가

건조된 사료용 옥수수가 혐기성 소화조에 주입될 때 물과 수화반응이 일어나 가용성 유기물이 용액 중으로 어느 정도 용출되어 나오는지 그 속도를 조사하기 위한 실험⁵⁾을 수행하여 사료용 옥수수의 용해도를 알아보았으며, 최종생분해도는 시료 중 Total Volatile Solids (TVS)로 표시될 수 있는 총 유기물 중에 생분해가 가능한 유기물(Biodegradable Volatile Solids, BVS)이 어느 비율로 차지하고 있는지를 측정하기 위한 것으로 Graphical Statistical Analysis^{6,7)}방법을 사용하여 구하였다.

2.3. 분석조건

Table 1에 바이오가스 내 CH₄ 및 CO₂ 함량 분석과 반응조 내 VFA 농도 분석 조건을 나타내었다. 메탄함량 및 CO₂ 함량은 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 장착한 GC-14A (Shimadzu社)로 분석하였고 표준가스는 한국표준과학연구원에서 제조한 CH₄ 80%/CO₂ 20%, CH₄ 20%/CO₂ 80%를 이용하였다. 유기휘발산은 Acetic Acid, Propionic Acid, Isobutyric Acid, n-Butyric Acid, Isovaleric Acid, n-Valeric Acid, 4-Methyl-n-Valeric Acid, n-Caproic Acid 등 8가지 혼합성분으로 표준 검량곡선을 작성하여 측정하였으며, 분석된 VFA 농도는 CH₃COOH로 환산하였다.

화학적 성분분석 항목은 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 산소

(O), 및 황(S)으로서, 자동원소분석기(Thermo, FLASH EA 1112 Series)를 이용하여 측정하였다. 중금속 분석항목은 Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb으로 분석기기는 유도결합플라즈마 질량 분석기(ICP-MS ELAN DRC II)를 사용하였다. 그 외 알칼리도, SCOD, TKN, NH₃-N은 Standard Method에 준하여 분석하였다.

2.4. Control Reactor 제작 및 운영

자연상태로 사료용 옥수수를 혐기성 소화했을 때와 고순도 메탄을 회수하기 위한 System을 운전했을 때와 효율 및 성능 비교를 위하여 Plug Flow Reactor를 Control Reactor로 제작하여 운전하였다.^{5,8)}

본 연구에서 사용한 Plug Flow Reactor는 Kang and Jewell⁸⁾에 의해 고안된 것으로 0.6 mm 크기의 나일론 망사집에 운전 OLR (Organic Loading Rate)에 해당되는 양의 시료를 넣어 변호표를 부착·주입함으로써 폐기 시 정확한 SRT (Solid Retention Time)를 구할 수 있다. 또한 원활한 반응조의 운전을 위하여 Leachate Recycle은 상방향으로, Solids는 하방향으로 순환하여 Leachate와 Solids가 긴밀히 접촉할 수 있는 Counter-current Flow를 유지하였다. 이로써 반응조 상층부에서 사료용 옥수수의 가수분해로 인한 유기물의 빠른 용출을 일으키고, Leachate를 내부순환시킴으로써 긴 SRT의 고형물과 접촉하여 유기물의 메탄화 효율을 극대화시킬 수 있었다. OLR은 2 g TVS/L-d로 이틀마다 주입하였고, 반응조의 SRT는 52일로 유지하였다. Methane Enhancement Reactor와의 종합적인 성능비교를 위해 Leachate의 CO₂ 탈기를 실시하지 않았다.

2.5. 고순도 메탄회수를 위한 CO₂ Stripping System

Control Reactor와 마찬가지로 유효용량 5 L의 단일소화조 시스템인 Plug Flow Reactor를 Methane Reactor로 제작하였다. Plug Flow Reactor의 시료주입 방법 및 운전조건은 Control Reactor와 동일하며, 알칼리도 유지는 사료용 옥수수 망사집 주입 시 KHCO₃으로 보충하였다. 고순도 메탄회수를 위하여 CO₂ Stripping Column을 함께 제작하여 Leachate 1L를 채워서 Stripping하였다. Sweep Gas로는 N₂를 사용하였으며,

Table 1. Analytical condition of gas chromatography for CH₄/CO₂ and VFA measurement

| Items | CH ₄ /CO ₂ | VFA |
|------------------|-------------------------------------|--|
| Packing Material | Porapark-Q, 80/100 Mesh | Polyethylene Glycol (PEG) 6000 10% Shimalite TPA, 30-60 Mesh |
| Column | SUS Column (ID 2 mm × 3 mm) | Glass Column (ID 2 mm × 3 m) |
| Detector | TCD (Thermal Conductivity Detector) | FID (Flame Ionization Detector) |
| Column Temp. | 80 °C | 150 °C |
| Injector Temp. | 80 °C | 200 °C |
| Detector Temp. | 100 °C | 200 °C |
| Current | 80 mA | - |
| Carrier Gas | Helium Gas (99.99%) 20 mL/min | Helium Gas (99.99%) 55 mL/min, Hydrogen Gas (99.99%) 30 mL/min, Air (99.99%) 30 mL/min |
| Sample Volume | 0.2 mL | 5 µL |

Table 2. Summary of experimental conditions for methane enhancement

| Conditions | OLR (gVS/L-d) | SRT (days) | T. Alkalinity (g/L as CaCO ₃) | Leachate recycle rate (v/v-d) | Sweep Gas | Stripper gas flow rate (mL/min) |
|-----------------------------------|---------------|------------|---|-------------------------------|----------------|---------------------------------|
| Methane Enrichment Reactor (35°C) | 2.0 | 52 | 2.0 | 1.0 | N ₂ | 700 |
| | | | | 2.0 | | |
| | | | | 3.0 | | |
| | | | | 4.0 | | |
| | | | 4.0 | 1.0 | | |
| | | | | 2.0 | | |
| | | | | 3.0 | | |
| | | | | 4.0 | | |
| | | | 6.0 | 1.0 | | |
| | | | | 2.0 | | |
| | | | | 3.0 | | |
| | | | | 4.0 | | |
| | | | 8.0 | 1.0 | | |
| | | | | 2.0 | | |
| | | | | 3.0 | | |
| | | | | 4.0 | | |

유량은 700 mL/min의 속도로 탈기시켰다. Fig. 1은 Methane Enhancement Reactor의 Schematic Diagram으로 고농도 CO₂를 함유하는 Leachate를 Sweep Gas로 Stripping하면 CO₂ 부분압력이 낮아져 Leachate 내 CO₂ Gas는 거의 95% 이상 탈기된다. 이렇게 CO₂가 탈기된 Leachate를 다시 Plug Flow의 혐기성 반응조로 순환하면 CO₂ 흡수능이 높아져 고순도 메탄을 얻을 수 있게 된다.

OLR과 시료주입 그리고 SRT는 Control Reactor와 동일하게 운전하였으며, 특히 Methane Reactor의 알칼리도와 Leachate 순환율이 바이오가스의 조성 및 기타 Parameters에 미치는 영향 등을 알아보기 위하여 반응조의 알칼리도를 2 g/L as CaCO₃, 4 g/L as CaCO₃, 6 g/L as CaCO₃, 8 g/L as CaCO₃로 변화시켰으며 Leachate 순환율은 각각의

반응조 알칼리도에 대하여 2 Volume Leachate Recycled/ Volume of Reactor-day (v/v-d), 3 v/v-d, 4 v/v-d로 변화시키면서 운전하였다. Table 2에 본 연구에서 수행한 실험조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사료용 옥수수 특성

본 실험에서 사용한 시료는 C대학교 농과대학 부속농장에서 재배한 사료용 옥수수로 물리·화학적 특성을 Table 3에 요약하였다. 사료용 옥수수의 TS는 91.2%이었으며, TS 중 VS는 88.1%을 차지하여 VS 비율이 매우 높았다. Table 4에 원소분석 결과를 나타내었다. 원소분석 결과 C와 O는 각각 TS의 46.7%, 35.4%로 높은 비율을 보였으며, 혐기성 소화에 필요한 미량원소 또한 충분한 것으로 나타났다.

용해도 실험 결과 SCOD의 용출속도가 12시간 내에 아주 빠르게 일어나고 24시간 내 TCOD의 12%가 SCOD로 용출되었으며, 96시간까지 SCOD의 용출이 지속되었다. 그리고 반응조 내 VFA는 8시간 내 350 mg/L as C₂까지 증가하였

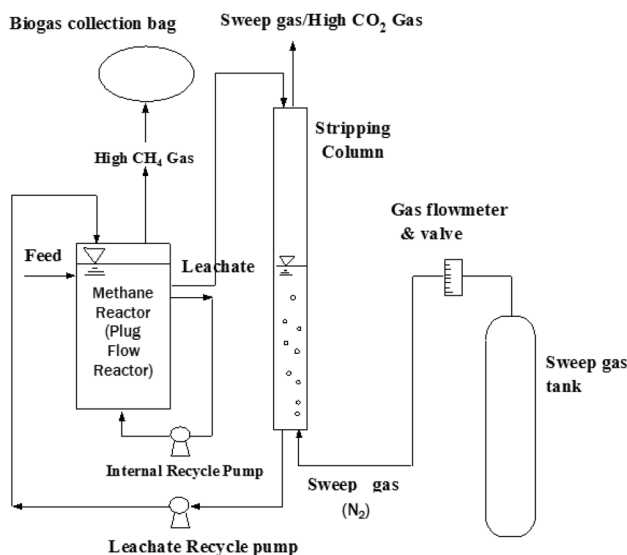


Fig. 1. A schematic diagram of methane enhancement reactor.

Table 3. Physico-chemical properties of maize used in experiment

| Items | Unit | Conc. |
|--------|---------|-------|
| TS | % | 91.2 |
| VS | % | 80.3 |
| VS (%) | % of TS | 88.1 |
| Ash | % of TS | 11.9 |
| COD* | g/g | 1.12 |
| C : N | - | 40.4 |

Table 4. Elemental analysis of maize used in the methane enhancement experiment

| Elements | Unit | Conc. | Elements | Unit | Conc. |
|----------|-----------|-------|----------|-----------|-------|
| C | % of TS | 46.7 | Cu | ppm of TS | 12.8 |
| H | % of TS | 6.20 | B | ppm of TS | 4.72 |
| O | % of TS | 35.4 | Zn | ppm of TS | 20.1 |
| N | % of TS | 1.08 | Mo | ppm of TS | 29.8 |
| S | % of TS | 0.27 | Al | ppm of TS | 131.1 |
| K | % of TS | 1.76 | Na | ppm of TS | 0.54 |
| Ca | % of TS | 0.72 | Co | ppm of TS | 0.14 |
| P | % of TS | 0.24 | Cd | ppm of TS | 0.00 |
| Mg | % of TS | 0.18 | Cr | ppm of TS | 0.63 |
| Mn | ppm of TS | 64.8 | Ni | ppm of TS | 0.52 |
| Fe | ppm of TS | 0.03 | Pb | ppm of TS | 0.00 |

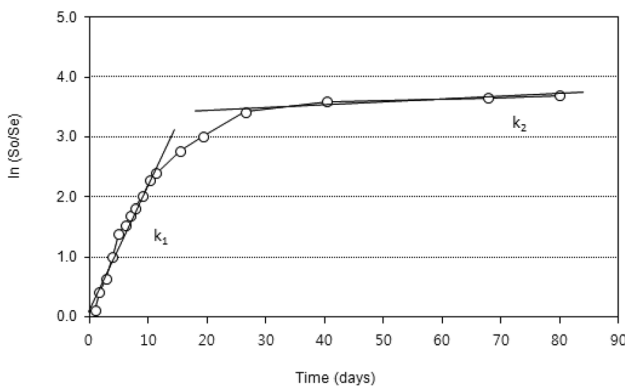


Fig. 2. Graphical illustration of first-order decay rate coefficient (k_1 and k_2) of maize.

다가 그 이후 350~385 mg/L as C_2 의 범위로 유지되었으며, pH는 VFA의 농도가 증가함에 따라 매우 급격히 낮아지다가 10시간 이후부터 pH 5.7 범위를 유지하였다.

사료용 옥수수의 최종생분해도는 발생한 바이오가스를 Volatile Solids의 무게로 환산하여 계산한 방법(Biogas Base)에 의해서 82~86%로 나타났으며, 기간 내 실험 반응조의 무게를 측정하여 결정하는 방법(Mass Base)에 의해서는 84~90%로 나타났다. 사료용 옥수수의 TVS 중 82~90%가 생분해성 유기물로 구성되어 있으며, TVS 중 10~18% 가량만이 생물학적으로 분해하기 어려운 물질임을 알 수 있다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 사료용 옥수수는 전체 유기물의 90.6%가 빠르게 분해되는 S_1 으로 15일 동안 k_1 (0.192 day^{-1})의 속도로 분해되었으며, 느리게 분해되는 유기물 분율인 S_2 는 9.2%로 65일 동안 0.004 day^{-1} 의 느린 속도로 분해하였다. 姜 등⁷⁾은 국내산 수수의 S_1/S_0 분율은 88%로 16일 동안 0.121 day^{-1} 의 속도로 분해됨을 보고하여 본 연구의 결과와 유사하였다.

3.2. 반응조 알칼리도와 Leachate 순환율이 메탄함량 변화에 미치는 영향

Fig. 3에 각각의 반응조 알칼리도 조건에서 Leachate 순환율을 변화시켰을 때 바이오가스의 메탄함량의 변화에 미치

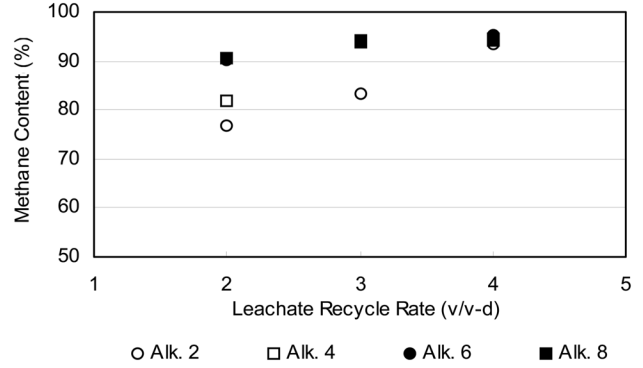


Fig. 3. Effect of leachate recycle rates on average biogas methane contents at mesophilic condition with N_2 sweep gas.

는 영향을 나타내었다. 중온소화에서 CO_2 Stripping을 통한 고순도 메탄회수 공정의 운전결과 메탄함량은 모든 운전조건에서 CO_2 를 탈기시키지 않은 Control Reactor에 비해 최저 25%에서 최고 44%까지 증가된 평균 77~95%의 높은 메탄함량을 보였다.

반응조의 알칼리도가 2 g/L as $CaCO_3$ 일 때 Leachate 순환율이 2 v/v-d에서 4 v/v-d로 증가함에 따라 메탄함량이 77%에서 93%로 증가되었으며, 반응조의 알칼리도가 4 g/L as $CaCO_3$ 일 때는 Leachate 순환율이 2 v/v-d에서 3 v/v-d로 증가함에 따라 메탄함량이 82~94%로 급격히 증가하였다. 반응조의 알칼리도가 6 g/L as $CaCO_3$ 와 8 g/L as $CaCO_3$ 에서는 Leachate 순환율이 2 v/v-d에서도 메탄함량이 90%가 넘었으며 그 이상의 Leachate 순환율 증가는 메탄함량에 크게 영향을 미치지 않았다.

실험결과로부터 빠른 Leachate 순환율은 고순도 메탄을 생성하나 어느 정도 이상이 되면 오히려 지나친 CO_2 탈기에 의해 반응조의 pH가 상승하여 혐기소화균의 활동을 저해하고 그 결과 정상적인 소화반응을 방해함을 알 수 있다. 반응조 내 Leachate와 Sweep Gas의 충분한 접촉을 통한 CO_2 탈기를 달성하고 반응조 pH의 지나친 상승을 방지하기 위해서는 Leachate 순환율 3 v/v-d 조건이 적절하였다. Leachate 순환율 뿐만 아니라 반응조 내 알칼리도가 증가함에 따라 메탄함량이 증가함을 알 수 있지만 높은 알칼리도 유지는 운영비의 상승을 초래하므로 적정 알칼리도 조건 도출이 필요하다. 반응조 내 알칼리도는 Control Reactor의 알칼리도가 별도의 알칼리제 주입 없이도 3,200~3,500 mg/L as $CaCO_3$ 범위를 유지하므로 4 g/L as $CaCO_3$ 조건이 최적조건이었으며, 이때의 메탄함량은 94%에 달하여 양질의 메탄을 회수할 수 있었다. 동일한 System의 고온소화를 수행한 결과^{9,10)}와 비교했을 때 중온소화 고순도 메탄회수 공정이 2~3% 낮은 메탄함량을 보이지만 열손실 측면과 에너지 효율 측면에서 높은 경제적 가치를 가질 것으로 사료된다. Nordberg et al.¹¹⁾은 15 m³ 규모의 중온 혐기성 소화에서 발생한 바이오가스 100 Nm³/h를 140 dm³의 Bubble Column에서 고순도 메탄회수 공정을 운전한 결과 메탄함량 87%를 달성하였으며

약 8%의 메탄가스 손실을 보고하여 본 연구의 결과가 훨씬 높은 메탄함량을 나타내었다.

3.3. 반응조 알칼리도와 Leachate 순환율이 바이오가스 및 메탄생성량에 미치는 영향

서로 다른 알칼리도 조건과 Leachate 순환율의 변화가 바이오가스 생성량에 미치는 영향을 Fig. 4에 요약하여 나타내었다. 바이오가스의 생성량은 반응조의 알칼리도에 따라 증가하며 Leachate 순환율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 Leachate 순환율이 증가함에 따라 CO₂가 탈기되어 바이오가스 생성량이 감소하였기 때문이며 바이오가스 생성량은 Control 대비 51~70% 수준으로 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 5와 6에 각각의 알칼리도 조건에서 Leachate 순환율의 변화에 따른 메탄생성량의 변화를 나타내었다. 반응조 알칼리도 4 g/L와 Leachate 순환율 3 v/v-d에서는 0.71 v/v-d의 메탄생성량을 나타내었으며, 반응조 알칼리도 8 g/L와 Leachate 순환율 2 v/v-d에서 가장 높은 0.82 v/v-d의 메탄생성량을 보였다. 반면, 반응조 알칼리도 2 g/L as CaCO₃와 Leachate 순환율 4 v/v-d에서는 가장 낮은 0.62 v/v-d의 값을 나타내었다.

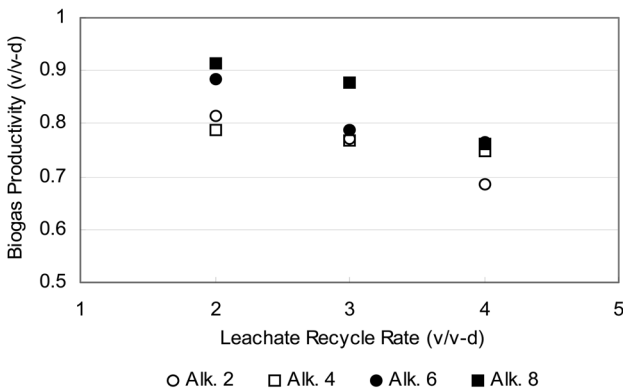


Fig. 4. Effect of leachate recycle rates on average biogas productivity at mesophilic condition with N₂ sweep gas.

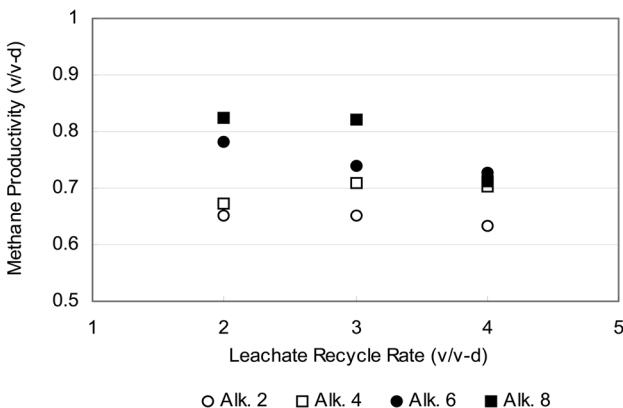


Fig. 5. Effect of leachate recycle rate on average methane productivity at mesophilic condition with N₂ sweep gas.

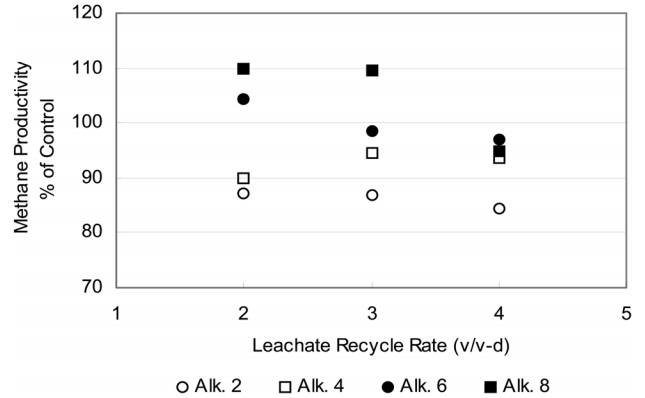


Fig. 6. Effect of leachate recycle rate on average methane productivity as % of control reactor at mesophilic condition with N₂ sweep gas.

반응조 알칼리도 6 g/L as CaCO₃와 Leachate 순환율 2 v/v-d 조건과 알칼리도 8 g/L as CaCO₃와 Leachate 순환율 2 v/v-d 조건, 3 v/v-d 조건에서는 Control Reactor 대비 104~110%의 메탄생성량을 보였는데 이는 높은 알칼리도 조건 때문이다. 하지만 그 외 조건에서는 Control Reactor 메탄생성량의 84~98%를 나타내었다. 이는 Leachate 순환율 3 v/v-d 이상의 조건에서 다량의 CO₂가 탈기되어 반응조 내 pH를 과잉으로 상승시켜 메탄생성을 저해하고 Stripping Column 내의 일부 유기물이 산화되었기 때문이다.

특히, 반응조 알칼리도 6 g/L as CaCO₃과 8 g/L as CaCO₃의 경우 Leachate 순환율을 3 v/v-d 이상으로 운전할 때 반응조의 성능이 급격히 저하되는 결과를 나타내고 있다. 이는 반응조의 알칼리도가 높고 Leachate 순환율이 증가하면서 반응조 내 pH를 pH 8.8 이상 증가시켜 상대적으로 알칼리도가 낮은 조건에 비해 pH 상승에 대한 메탄생성 저해 영향이 컸기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 반응조 알칼리도와 Leachate 순환율에 따른 TVS 제거효율

반응조 알칼리도와 Leachate 순환율의 변화가 TVS 제거율에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. TVS 제거율은 평균 70.2~91.5%의 범위로 Control Reactor와 비교할 때 84~110%이었다. 반응조 알칼리도 4 g/L as CaCO₃와 Leachate 순환율 3 v/v-d일 때 TVS 제거율이 79%로 Control Reactor 대비 94%에 해당하는 TVS 제거율을 달성하였다. 반응조 알칼리도 2 g/L as CaCO₃와 모든 Leachate 순환율 조건에서 70~74%의 범위를 보였고, 4 g/L as CaCO₃, 6 g/L as CaCO₃, 8 g/L as CaCO₃ 조건에서는 각각 74~78%, 79~82%, 79~91%의 범위로 반응조 알칼리도를 높게 유지할수록 높은 TVS 제거율과 더불어 안정적인 결과를 나타냈다. 반응조 내 알칼리도를 증가시키면 반응조의 TVS 제거율은 증가하지만 대규모 플랜트에서는 다량의 알칼리제 투입으로 운영비가 상승하므로 메탄생성량 측면에서 도출한 바와 같이 별도의 알칼리제 투입을 하지 않아도 운전이 가능한 4 g/L as CaCO₃ 조건이 적절할 것으로 판단된다.

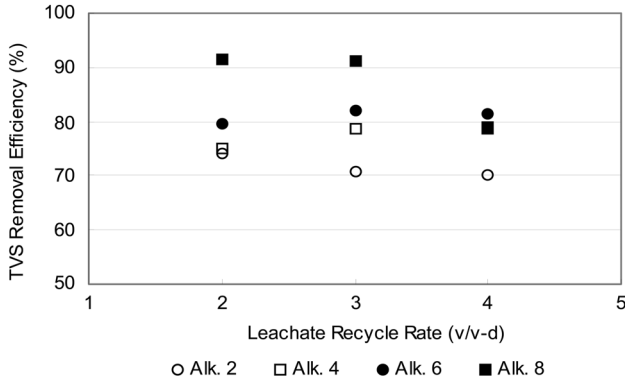


Fig. 7. Effect of leachate recycle rate on TVS removal efficiency at mesophilic condition with N₂ sweep gas.

3.5. 반응조 알칼리도와 Leachate 순환율에 따른 반응조 pH와 유기산의 변화

Fig. 8은 반응조 알칼리도와 Leachate 순환율 변화에 따른 운전기간 동안 반응조의 평균 pH변화를 나타내었다. 반응조 알칼리도 8 g/L를 제외한 모든 알칼리도 조건에서 Leachate 순환율이 증가할수록 반응조의 pH가 증가하는 경향을 보였다. 이것은 Leachate 순환율이 증가함에 따라 CO₂의 탈기효율이 증가되어 CO₂가 탈기된 Leachate가 Methane Reactor로 유입되어 Methane Reactor내의 CO₂를 흡수함에 따라 반응조 pH가 상승하였기 때문이다. Leachate 순환율 2 v/v-d에서 평균 pH 범위는 8.0~8.3이었고 3 v/v-d에서 평균 pH는 8.4~8.8 범위이었다.

특히 Leachate 순환율이 2~3 v/v-d로 증가했을 때 많은 양의 CO₂가 탈기되어 반응조의 pH가 상승하였으며 메탄함량이 급격히 증가한 반면, 3~4 v/v-d로 증가함에 따라 반응조의 pH는 계속 상승하지만 4 v/v-d에서 메탄생성량이 급격히 감소한 사실과 연관지어 볼 때 지나친 Leachate 순환은 과도한 pH 상승을 초래하여 반응조 운전에 악영향을 초래할 수 있다는 사실을 보여준다.

CO₂ 탈기의 영향으로 인하여 모든 운전조건에서 반응조의 pH가 평균 8을 초과하였으나 알칼리도 8 g/L as CaCO₃와 Leachate 순환율 2 v/v-d, 3 v/v-d 조건에서 메탄생성량과 TVS 제거율이 Control Reactor의 108~110%를 나타내었다.

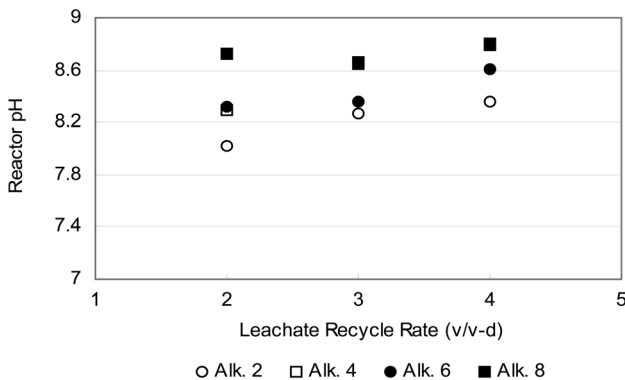


Fig. 8. Effect of leachate recycle rate on reactor pH at mesophilic condition with N₂ sweep gas.

또한 알칼리도 4 g/L as CaCO₃와 Leachate 순환율 3 v/v-d 조건에서도 TVS 제거율이 Control Reactor의 94%를 달성하였고 그 외 조건에서도 84~93%를 보여 pH에 대한 저해영향은 크지 않았다. 이는 반응조 내 TS가 10% 정도로 충분한 양의 Biomass와 완충능력이 유지되었기 때문으로 사료된다.

서로 다른 반응조 알칼리도의 조건과 Leachate 순환율 조건에 따른 반응조의 VFA의 농도는 운전전반에 걸쳐 451~1,912 mg/L as C₂의 범위를 보였다. 또한 동일한 반응조 알칼리도 조건하에서 Leachate 순환율이 2~4 v/v-d로 증가함에 따라 최저 16.3%에서 최고 28.9%의 VFA가 산화 및 탈기됨을 알 수 있으며, Leachate 순환율이 낮을수록 반응조의 VFA가 상승하는 경향을 나타내는데 이는 CO₂ 탈기의 증감 정도에 따른 영향이라 사료된다.

3.6. 반응조 알칼리도와 Leachate 순환율에 따른 SCOD, 질소 및 인의 농도변화

Methane Reactor의 운전결과 SCOD 농도변화는 동일한 Leachate 순환율 조건에서 반응조의 알칼리도를 높게 유지할수록 높은 농도를 보여주고 있으며, 운전기간 중 평균 5,328~8,055 mg/L의 범위를 나타냈다. 반응조 알칼리도와 Leachate 순환율 변화에 따른 Methane Reactor의 TKN과 NH₃-N 농도변화는 TKN의 경우 평균 210~386 mg/L, NH₃-N은 153~335 mg/L 범위를 유지하였고, 특히 암모니아의 경우 pH 8.0~8.8 범위와 35°C 조건에서 Free 암모니아의 분율이 용존암모니아의 10% 이내로 매우 낮아 Free 암모니아 독성에 대한 영향은 나타나지 않았다. 이처럼 반응조 내 질소 농도가 Control Reactor와 비교했을 때 낮게 유지되는 이유는 Stripping Column에서 Leachate내의 CO₂가 탈기될 때 NH₃-N의 일부도 동시에 탈기되었기 때문으로 사료된다. Methane Reactor 내 총인 농도변화는 운전기간 중 평균 45~73 mg/L의 범위로 Control Reactor와 유사한 결과를 나타냈다.

3.7. CO₂ 탈기 칼럼을 통과하는 Leachate의 성상 변화

Leachate내의 CO₂를 탈기시킬 때 Stripping Column을 통과하는 Leachate 변화를 알아보기 위해 Stripping Column의 유입수와 유출수에 대해 pH, 알칼리도, VFA, SCOD, 및 NH₃-N의 농도변화를 관찰하였다. 이 실험은 반응조 알칼리도 4 g/L as CaCO₃에서 Leachate 순환율 1 v/v-d와 3 v/v-d 조건에서 실시하였다. 약알칼리성이던 pH가 Leachate 순환율 1 v/v-d에서는 pH 7.89에서 pH 8.95로 증가하였고 Leachate 순환율 3 v/v-d에서는 pH 8.23에서 pH 9.51로 증가하였다. 이는 전술한 바와 같이 Stripping Column에서 Leachate 내의 CO₂가 탈기됨에 따라 pH가 상승되었기 때문이다. Stripping Column에서 알칼리도는 약간 증가하여 4,150~4,280 mg/L as CaCO₃이었다. SCOD는 Leachate 순환율 1 v/v-d에서는 1.8%가 감소되었고, Leachate 순환율 3 v/v-d에서는 3.2%가 감소하였다. VFA는 Leachate 순환율 1 v/v-d에서는 4.1%, Leachate 순환율 3 v/v-d에서는 7.2%가 산화되었으며 암모니아는 Stripping Column 내에서 약 4.5%가 탈기되는 것으로 나타났다.

4. 결론

고순도 메탄을 회수하기 위하여 Plug Flow Reactor와 External Stripper를 조합한 중온 고순도 메탄회수 공정의 운전 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 사료용 옥수수의 최종생분해도는 82~90%로 이 중 90.6%가 k_1 (0.192 day^{-1})의 속도로 15일안에 빠르게 분해되었으며, 이후 65일 동안은 k_2 (0.004 day^{-1})의 느린 속도로 분해하였다.

2) 고순도 메탄회수 공정 운전결과 OLR 2 g TVS/L-d, 알칼리도 4 g/L as CaCO₃, Leachate 순환율 3 v/v-d일 때 평균 94%의 높은 메탄함량을 나타내 해당조건이 고순도 메탄회수를 위한 최적조건이었다.

3) Leachate 순환율 3 v/v-d와 반응조 알칼리도 4 g/L as CaCO₃에서 1일 반응조 단위 부피당 0.71부피의 메탄이 생성되었으며 이때 TVS 제거율은 79%로서 Control Reactor의 94% 수준을 달성하였다. Leachate 순환율을 증가시키면 바이오가스 중 메탄함량을 높일 수 있는 반면 반응조의 TVS 제거율은 감소하므로 현장 적용시에는 이를 상쇄할 수 있는 최적조건 도출이 요구된다.

4) OLR 2 g/L-d와 알칼리도 4 g/L as CaCO₃, 그리고 Leachate 순환율 3 v/v-d 운전조건에서 고순도 메탄회수 공정의 CO₂ Stripping Column 내에서 SCOD는 3.2%, VFA는 7.2%가 감소하여 Control Reactor보다 낮은 바이오가스 생성의 요인이 되었다.

사 사

이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국연구재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2008-521-D00245).

KSEE

참고문헌

1. Jewell, W. J., Cummings, R. J., Richards, B. K. and Herdon, F., "Engineering design considerations for methane fermentation of energy crops," Annual report to Gas Research Institute, Chicago, USA(1997).
2. Olajossy, A., Gawdzik, A., Buener, Z. and Dula, J., "Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption," *Ins. of Chem. Eng.*, **81**, Part 4 (2003).
3. Kayhanian, M. and Hills, D. J., "Membrane purification of digester gas," *Biol. Wastes*, **23**, 1~15(1988).
4. Petersson, A. and Wellinger, A., "Biogas upgrading technologies developments and innovations," *IEA Bioenergy*(2009).
5. 박병근, "In-Situ 고순도 메탄회수 공정개발," 충남대학교 석사학위논문(2002).
6. Kang, H. and Weiland, P., "Ultimate biodegradability of some agro-Industrial Residue," *Bioresour. Technol.*, **43**, 107~111 (1994).
7. 강 호, 신경숙, Brian Richards, "유기성폐기물의 회분식 혐기성 최종생분해도와 다중분해속도 해석," *대한환경공학회지*, **27**(5), 555~601(2005).
8. Kang, H. and Jewell, W. J., "Anaerobic Plug Flow Reactor Performance," *J. of KSEE*, **12**(1), (1990).
9. 강 호, 이옥임, 노진경, 신경숙, "혐기성소화공정에서 CO₂ Stripping에 의한 고순도 메탄회수," *한국폐기물학회지*, **15**(5), 448~457(1998).
10. 이옥임, "Biogas의 용해도 차를 이용한 고순도 메탄 회수 공정," 충남대학교 석사학위논문(1998).
11. Nordberg, Å., Edström, M., Uusi-Pentillä, M. and Rasmussen, Å., "Processintern metananrikning," *JTI-rapport Kretslopp & Avfall*. 33(2005).