

젖소분뇨로부터 최대 바이오가스 생산과 유기물 제거효율을 달성하기 위한 반건식 간헐주입 연속혼합 혐기성반응조의 최적 수리학적 체류시간 도출을 위한 연구

Assessment of Optimum Hydraulic Retention Time (HRT) for Maximum Biogas Production and Total Volatile Solid (TVS) Removal Efficiency of Semi-Continuously Fed and Mixed Reactor (SCFMR) Fed with Dairy Cow Manure

강 호[†] · 김선우 · 정지현 · 안희권* · 정광화**

Ho Kang[†] · Sun-Woo Kim · Ji-Hyun Jeong · Hee-Kwon Ahn* · Kwang-Hwa Jung**

충남대학교 환경공학과

*충남대학교 동물자원과학부 · **국립축산과학원

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

*Department of Animal Biosystems Science, Chungnam National University

**National Institute of Animal Science, R. D. A.

(Received December 8, 2015; Revised December 28, 2015; Accepted December 29, 2015)

Abstract : This study was carried out to evaluate the optimum operational condition of Semi-continuously Fed and Mixed Reactor (SCFMR) to treat the dairy cow manure and saw dust mixture. Step-wise increase in organic loading rates (OLRs) or decrease in hydraulic retention times (HRTs) were utilized until the biogas volume became significantly decreased at mesophilic temperature (35°C). The optimum operating condition of the SCFMR fed with TS 13% dairy cow manure and saw dust mixture was found to be an HRTs of 25 days and its corresponding OLRs of 4.45 kg VS/m³-day. At this condition the biogas and methane production rates were 1.44 v/v-d and 1.12 v/v-d (volume of biogas per volume of reactor per day), respectively and the TVS removal efficiency of 37% was achieved. The successful operation with such a high OLR was due to the high reactor alkalinity concentration of 14,500~15,600 mg/L as CaCO₃ as a result of the characteristic of the original substrate, dairy cow manure and saw dust mixture whose alkalinity was more than 8,000 mg/L as CaCO₃. The parameters for the reactor stability, the ratios of volatile acids and alkalinity concentrations (V/A) and the ratio of propionic acid and acetic acid concentrations (P/A) appeared to be 0.11 and 0.43, respectively, that were greatly stable in operation. Free ammonia toxicity was not experienced due to the long term acclimation by the reactor TS content ranged 7.2~10.4% during the entire operational period.

Key Words : Dairy Cow Manure, Biogas, Methane, TVS Removal Efficiency, HRT (Hydraulic Retention Times)

요약 : 본 논문은 톱밥 깔개 젖소분뇨 TS 13%를 반건식 간헐주입 연속혼합 반응조(Semi-Continuously Fed and Mixed Reactor, SCFMR)에 주입하여 신재생에너지인 바이오가스의 생산성과 TVS 제거효율을 비교·평가하여 최적 운전조건을 도출하고자 하였으며, 그 연구결과를 요약하면 다음과 같다. 톱밥 깔개 젖소분뇨 주입 TS 13%의 반건식 SCFMR의 운전결과 HRT 25일 (OLR 4.40~4.50 kg VS/m³-day)에서 최대 바이오가스 발생량 1.44 v/v-d와 CH₄ 발생량 1.12 v/v-d를 달성하였으며, 이 때 TVS 제거효율은 바이오가스 발생량 기준 37%이었다. 이는 톱밥 깔개 젖소분뇨 1일 100 kg 주입 시 3.60 m³의 바이오가스를 생산하는 결과이다. 높은 유기물 부하율인 OLR 4.45 kg VS/m³-day (HRT 25일)에서 SCFMR의 운전이 안정적인 이유는 주입시료인 톱밥 깔개 젖소분뇨가 갖고 있는 높은 Alkalinity 농도 때문이다. 그 결과 반응조의 Alkalinity는 14,500~15,600 mg/L as CaCO₃ 범위이었으며, 반응조의 안정성을 평가하는 V/A 비는 평균 0.11, P/A 비는 평균 0.43을 유지하였다.

주제어 : 젖소분뇨, 바이오가스, 메탄, TVS 제거효율, 수리학적 체류시간

1. 서론

최근 화석연료의 고갈이 도래되면서 전 세계가 신재생에너지(Renewable Energy) 확보에 총력을 기울이고 있으며 풍력, 태양광, 바이오가스(Biogas) 등의 분야에서 기술개발이 활발히 이루어져 신재생에너지의 공급 비중이 증대되고 있다. 또한 신재생에너지는 화석에너지를 대체함과 동시에 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 감소시키는 장점으로 인해 각광받고 있으며 선진 국가에서는 신재생에너지를 이용한 각종 에너지화 시설이 보급되고 있는 추세이다.¹⁾

이러한 신재생에너지 중 유기물의 혐기성소화에 의해 생산되는 바이오가스는 바이오매스(Biomass)로부터 얻어지는 바이오에너지 중의 하나로써 음식물류폐기물, 하수슬러지, 가축분뇨와 같은 유기성폐기물을 처리하는데 주안점을 두었지만 이제는 다량의 신재생에너지인 바이오가스를 회수하기 위하여 각종 에너지작물과의 통합소화공정을 통해 대규모 바이오가스화 시설이 설치 및 운영되고 있다.

또한 바이오가스화 시설의 유출/처리수(혐기성소화액, Digestate)에는 식물 성장을 돕는 각종 영양소와 미량원소 및 무기물이 충분히 들어있어 액비로 사용하기에 전혀 손색이

[†] Corresponding author E-mail: hokang@cnu.ac.kr Tel: 042-821-6675 Fax: 042-822-5610

없다. 따라서 우리나라는 신재생에너지의 공급비율을 높이기 위하여 국가 정책적으로 신재생에너지 기술개발에 투자를 꾸준히 확대해 나가야 할 것이다.

최근 식생활의 서구화에 의한 육류소비의 증가로 가축사육두수와 그에 따른 국내 가축분뇨 발생량이 해마다 증가하고 있다. 2014년말 젖소는 42만마리로서 1일 19,000톤의 젖소분뇨(Dairy Cow Manure)가 발생하고 있으며 이는 대부분 퇴비로 처리되어 왔으나 최근 신재생에너지 확보정책으로 젖소분뇨를 혐기성소화공정을 거쳐 먼저 신재생에너지인 바이오가스를 회수한 후 퇴비화하는 방안이 대두되고 있다.²⁾

현재 우리나라의 유우사(Cow Shed)에서는 젖소의 발톱을 보호하기 위해서 톱밥이나 왕겨를 깔짚으로 사용하기 때문에 발생한 젖소분뇨의 총 고형물(Total Solids, TS) 함량은 20% 이상이므로 시료의 형태로는 고상(Solids State)에 속한다. 그러나 향후 유럽과 미국에서와 같이 세척시스템(Flushing System)을 도입할 경우, 다양한 TS 농도(TS 10~20%)를 함유한 반건식 Slurry 형태의 분뇨가 발생할 것이다. 그러나 국내의 경우 젖소분뇨의 다양한 물리·화학·생물학적 특성에 맞는 혐기성소화조의 형태를 선정하여 처리하는 것이 쉽지 않다.³⁾

따라서 본 연구에서는 반건식(TS 13%) 상태의 시료를 정하고 현재 바이오가스 산업이 활발한 유럽에서 가장 많이 사용하고 있는 간헐주입 연속혼합 혐기성 소화조(Semi-Continuously Fed and Mixed Reactor, SCFMR)를 선정하여 운전기간 동안 유기물 부하율(Organic Loading Rate, OLR)을 점진적으로 증가시켜 혹은 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)을 짧게 운전하였을 때 바이오가스 발생량과 TVS 제거효율 등의 제반 운전인자간의 상관관계를 평가하여 이를 통해 반건식 젖소분뇨의 혐기성소화공정 운전 시 최적운전조건을 도출하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 시료는 충청북도 청원군 J 젖소농장의 축사 내에서 2~3개월 가량 체류한 톱밥 깔개 젖소분뇨를 대표시료로 채취하였다. 주입시료의 TS는 반건식 범주인 13%가 되도록 하였으며 운전기간 동안 HRT를 점진적으로 짧게 유지하면서 혹은 OLR을 점진적으로 증가시키면서 제반 영향인자를 평가하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. SCFMR 설계 및 운전

Fig. 1에 SCFMR 모식도를 나타내었다. 지름 20 cm, 높이 35 cm로 실제 혐기성소화조와 비슷한 형태로 원통형 SCFMR 반응조를 제작하였으며 반응조의 용적은 11 L, 유효용적은 10 L이었다. 반응조 내부에 8 cm × 5 cm의 Paddle 3개를 부착한 기계식 교반기를 설치하여 약 50 rpm의 속도로 교반하여 혐기성소화균(Anaerobic Bacteria)과 대상시료인 젖소분뇨와의 원활한 접촉을 유지하였다. 또한 반응조는 항온실에 설치하여 전체 운전기간 동안 안정적인 중온 35℃ 조건에서 운전하였다.

반응조는 간헐주입 및 완전혼합형태(Semi-Continuously Fed and Mixed Reactor, SCFMR)로서 하부의 Port를 통해 HRT에 따라 1일 1회 일정량을 인출 후 대상시료를 투입하는 Draw and Fill 방식으로 운전하였으며 정상상태에 돌입하였을 때 유입시료와 유출수의 성분분석을 실시하였다. 이 때 발생한 바이오가스를 포집하기 위하여 반응조 상부에는 50 L 용량의 Gas Collecting Bag을 부착하였으며, 발생된 바이오가스가 반응조의 교반장치 축 사이로 누출되는 것을 방지하기

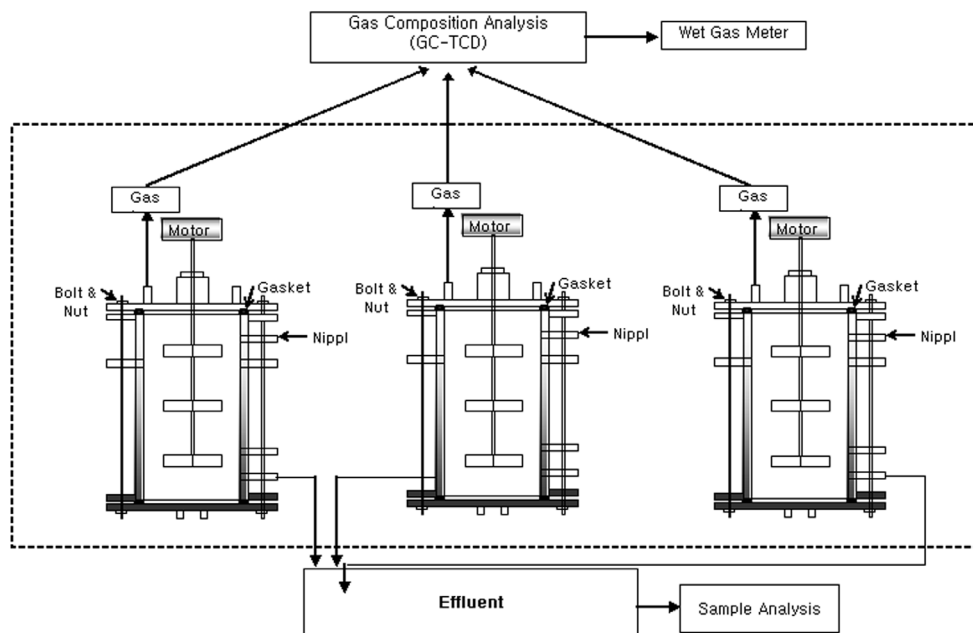


Fig. 1. Schematic diagram of SCFMR.

Table 1. Analytical methods for operational parameters

Parameter	Method of analysis
pH	pH Meter (Model 60, YSI, U.S.A)
Alkalinity	Standard Method 2320 B
TS	Standard Method 2540 B
VS	Standard Method 2540 E
TCOD	Standard Method 5220 B
SCOD	Standard Method 5220 B after filtration with 0.45 μm filter paper
TKN	Standard Method 4500-N B
NH ₄ -N	Standard Method 4500-NH3 C
TP	Standard Method 4500-P F
PO ₄ -P	Standard Method 4500-P F
VFA	Gas Chromatograph (Agilent HP G1530A, U.S.A)
C, H, N, S	Element Analyzer (FLASH 2000 series, Thermo Scientific, U.S.A)
O	Element Analyzer (FlashEA 1112, Thermo Finnigan, Italia)

위하여 Mechanical Sealing을 설치하였다.

젖소분뇨 SCFMR의 운전은 HRT 40일(OLR 2.81 kg VS/m³-day)에서 시작하여 점진적으로 OLR을 0.5 kg VS/m³-day 정도씩 증가시키면서 운전하였으며 바이오가스 생산량이 현저히 감소한 HRT 20일(OLR 5.52 kg VS/m³-day)일 때 중단하였다. 이는 높은 유기물부하율로 인하여 VFA가 축적되고 그 결과 반응조 내 pH가 저하되는 것을 방지하여 혐기성소화균을 순응·적응시키기 위해 단계적인 OLR 증가를 시도하였다. 또한 SCFMR의 운전성능 및 안정성 평가를 실시하여 최적 운전조건을 제시하고자 하였다. 이러한 운전성능을 평가하기 위해 바이오가스 발생량(m³ Biogas/kg TVS_{fed}, m³ Biogas/m³ reactor-day, m³ Biogas/m³ feed-d)과 메탄함량(CH₄ %) 그리고 TVS 제거효율과 같은 인자를 중심으로 평가하였으며 반응조의 안정성은 pH, Alkalinity, 암모니아 농도, TVFA 농도, V/A 및 P/A Ratio를 평가하였다. 또한 소화반응조의 거동특성 평가를 위해 TS, VS, TCOD, SCOD, TKN, NH₄-N, TP, PO₄-P를 Standard Method⁴⁾에 준하여 분석하였으며 Table 1에 요약하여 나타내었다.

2.2.2. TVS 제거효율

혐기성소화조 운전 시 혐기성소화 효율을 평가하는 방법은 대상시료의 유입수와 유출수의 COD 차이를 비교하는 방법과 일정기간 내 생산된 Biogas를 VS 무게(g)로 환산하여 주입시료의 TVS 무게(g)와 비교·평가하는 방법을 들 수 있다. 유입시료의 고형물 농도가 낮은 액상시료의 경우 COD 방법이 적합하나 고상(Solid State)시료의 경우는 혐기성소화기간 중 분해되지 않는 유기물, 가령 리그닌 등이 분석 시 COD로 포함되기 때문에 COD 기준의 혐기성소화 효율평가는 오차를 유발할 수 있다.⁵⁾ 반면 혐기성소화반응에서 TVS 중 생분해가 가능한 Biodegradable Volatile Solids (BVS)만이 CH₄와 CO₂로 분해되기 때문에 제거된 유기물의 무게(BVS Mass)는 생성된 건조 바이오가스의 부피와 동일

한 것이다. 즉 대부분의 바이오가스 중에 들어있는 1% 미만의 Trace Gas를 제외시키면 바이오가스가 CH₄와 CO₂의 무게와 동일하다고 가정할 수 있으며 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.⁶⁻⁷⁾

$$\text{제거된 유기물의 무게(BMR)} = \text{CH}_4 \text{ 무게} + \text{CO}_2 \text{ 무게} \quad (1)$$

따라서 제거된 TVS의 무게는 CH₄ 무게와 CO₂ 무게의 합이 되며 표준상태(0°C, 1 atm)에서 건조 바이오가스 부피(V₀)는 이상기체와 같이 행동하므로 제거된 생분해성 VS 무게는 식 (2)와 같다.⁶⁻⁷⁾

$$BMR = V_0 \times \frac{(16 \times \frac{CH_4}{100}) + (44 \times \frac{CO_2}{100})}{22.413} \quad (2)$$

여기서, BMR = 제거된 생분해성 VS 무게(g)

V₀ = 건조 바이오가스 부피(L)

CH₄과 CO₂ = 표준상태의 CH₄과 CO₂ 함량(%)

CO₂(%) = 100 - CH₄(%)를 식 (2)에 대입해서 풀면 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$BMR = V_0(1.963 - (0.0124 \times CH_4)) \quad (3)$$

그러므로 혐기성 소화조로부터 발생된 바이오가스의 양과 조성으로부터 제거된 VS의 무게를 계산할 수 있으며 이를 토대로 SCFMR 혐기성소화조의 운전성능을 평가하여 제시하였다.

2.2.3. 바이오가스 발생량

혐기성소화공정에서 생분해 가능한 유기물은 오직 혐기성소화균에 의해서 최종산화물로 반드시 CH₄와 CO₂로 분해되기 때문에 주입 OLR에 따른 바이오가스 생산량과 조성만 정확히 알면 혐기성소화공정의 운전성능을 쉽게 평가할 수 있다.

바이오가스와 메탄 발생량을 표현하는데 v/v-d (volume of biogas produced/volume of reactor volume-day)단위와 m³ Biogas/kg TVS_{fed}, m³ Biogas/m³ feed-d 그리고 m³ Biogas/m³ kg VS_{rem}을 이용하여 평가하였다. v/v-d 단위는 유효한 소화조 부피 당 하루에 발생한 바이오가스 및 메탄 발생량의 부피를 의미하므로 소화조의 부피를 알면 즉시 바이오가스 및 Methane 발생량을 알 수 있는 아주 간단한 단위를 사용하였다. m³ Biogas/kg TVS_{fed}와 m³ Biogas/m³ kg VS_{rem} 단위를 통해 주입되는 젖소분뇨의 양을 통해 바이오가스 발생량을 나타내었다.

2.2.4. 이론적 HRT 도출

혐기성소화공정에서 최대의 바이오가스 생성과 높은 TVS

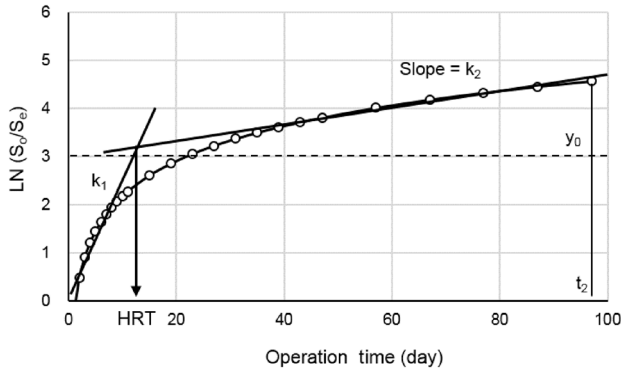


Fig. 2. Theoretical HRT estimated by graphical technique isolating multiple reaction rate coefficients k_1 and k_2 .

제거효율을 동시에 달성하는 것은 매우 어려워 두 인자의 최적효율의 도출을 통한 안정적인 운전이 필수적이다. 이에 따라 다중분해속도(Multi k Analysis) 방법을 통해 이론적인 HRT를 도출하였다.⁸⁾

이 방법은 회분식 혐기성소화 반응조에서 생분해 가능한 기질의 1차 분해에 관한 식인 $dS_0/dt = -kS_0$ 로 표현되는 식을 이용한 것이며, 여기서 k 는 1차분해 속도상수(1/time)이고, S_0 와 S_e 는 초기와 분해시간 t 에서의 생분해 가능한 기질의 농도이다. 위 식을 적분하여 시간에 관한 1차식으로 표현하면 $S_e = S_0e^{-kt}$ 와 같다. 이 때 S_0 는 최종생분해도를 고려한 생분해 가능한 기질농도를 의미하며, S_e 는 회분식 혐기성소화 반응 시 분해시간 t 에서 발생한 바이오가스의 양과 조성을 이용해 계산하였다.

그러나 실제적으로 많은 경우 $\ln(S_0/S_e)$ 와 시간 t 는 지속적으로 선형관계를 나타내지 않고 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 초기 일정기간 동안 직선관계를 나타내다가 비선형 전이 구간(Non-linear Transition)을 지난 후 다시 매우 낮은 기울기를 갖는 2차 선형구간을 나타낸다.

따라서 Fig. 2와 같은 접근방식은 어떤 기질의 회분식 분해속도를 2개로 구분하고 전체 기질 중 각각의 분해속도에 따라 기질의 분해분율을 산정하며, 빠르게 분해속도 k_1 과 느린 분해속도 k_2 를 통해 이론적인 최소 HRT를 도출할 수 있다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 톱밥 깔개 젖소분뇨의 물리·화학적 특성

본 연구에서 사용한 젖소분뇨는 깔개로 톱밥을 사용하는 축사에서 채취하였으며 그 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었다.

높은 TS 함량으로 교반이 어려운 건식소화(Dry Fermentation)의 단점을 해결한 SCFMR의 운전을 위하여 반응조 주입 TS 농도는 반건식의 범주인 13%로 조절하였으며, 이 때 VS/TS 비는 84-91%이었다. 톱밥 깔개 젖소분뇨의 VS는 톱밥의 리그닌, 헤미셀룰로스 등과 같이 생분해가 느린 유

Table 2. Physicochemical characteristics of dairy cow manure and saw dust mixture

Parameters	Dairy cow manure / saw dust mixture	Parameters	Dairy cow manure / saw dust mixture
pH	7.9~8.0	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	8,020~9,250
TS (%)	13.0	VS (%)	10.9~11.8
VS/TS (%)	83.8~90.8	TCOD (mg/L)	140,750~159,470
BOD (mg/L)	26,100~28,650	TVFA (mg/L as C ₂)	138~170
TKN (mg/L)	1,395~1,640	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	1,250~1,410
Org-N (mg/L)	190~205	NO ₃ -N (mg/L)	5~7
TP (mg/L)	777~818	PO ₄ -P (mg/L)	620~645

기물이 포함되어 있어 실제 CH₄와 CO₂로 분해 가능한 유기물의 양은 상대적으로 더 적을 것으로 판단된다.^{10,11)} Lee¹²⁾ 등은 목질계 바이오매스의 리그닌 함량을 측정된 결과 톱밥 30.52 wt%, 볏짚 28.0 wt% 결과를 나타내 다른 목질계 원료에 비해 낮은 생분해 특성을 제시한 바 있다.

톱밥 깔개 젖소분뇨의 VFA는 138-170 mg/L as C₂의 범위로 비교적 낮은 농도를 보였다. 이는 VS(%) 함량과 같이 톱밥 깔개 젖소분뇨가 축사 내에서 장기간 동안 노출되면서 산화된 것으로 판단된다. Siddique 등¹³⁾은 젖소분뇨(TS 14.5%)의 VFA를 324 mg/L로 보고한 바 있다.

톱밥 깔개 젖소분뇨의 TKN 함량은 1,395~1,640 mg/L의 범위이었으며, NH₄-N은 1,250~1,410 mg/L이었으며 NH₄-N/TKN (%)는 86~90%로 젖소 생분뇨의 NH₄-N/TKN (%)인 59~67% 비해 월등히 높았다. 이는 젖소분뇨가 축사 내에서 장기간 체류하면서 유기질소가 암모니아로 분해되었고, 젖소의 뇨에 함유된 암모니아가 수분증발과 함께 톱밥 깔개에 축적된 것으로 판단된다. 따라서 톱밥 깔개 젖소분뇨의 혐기성소화 시 pH 상승에 따른 Free Ammonia 독성을 충분히 고려하여 운전하여야 한다.

톱밥 깔개 젖소분뇨의 TP 농도는 777~818 mg/L로서 T-N 성분함량과 상대적으로 비교 시 상당히 높음을 알 수 있다. 또한 PO₄-P/TP의 비가 76~80%로 대부분이 PO₄-P 형태로 구성되어 있음을 알 수 있다.

톱밥 깔개 젖소분뇨의 물리·화학적 특성 중 가장 큰 특징은 Alkalinity가 8,020~9,250 mg/L as CaCO₃로 아주 높다는 점이다. 이는 높은 NH₄-N농도와 높은 PO₄-P 그리고 낮은 VFA 농도에 기인된 결과로서 톱밥 깔개 젖소분뇨의 혐기성소화조 운전 시 큰 완충능력(Buffering Capacity)을 갖고 있기 때문에 안정적인 운전이 가능하리라 예상된다.

Table 3에 톱밥 깔개 젖소분뇨의 원소분석 결과를 나타내었다. 톱밥 깔개 젖소분뇨의 탄소(C) 함량은 48.4~48.7%, 질소(N)는 1.8%이었으며 C/N 비는 26.7이었다. Siddique¹³⁾는 젖소분뇨(TS 14.5%)의 C/N 비를 22.5로 보고한 바 있다.

Table 3. Elemental analysis of dairy cow manure and saw dust mixture

Parameters	Dairy cow manure / saw dust mixture
C (%)	48.4~48.7
H (%)	5.9~6.1
O (%)	35.0~36.4
N (%)	1.80~1.83
S (%)	0.09~0.13
C/N	26.6~26.8

톱밥 깔개 젖소분뇨의 K(칼륨)의 농도는 혐기성 소화 운전 시 일반적으로 알려진 독성수준인 2,500 ppm 보다 낮은 1,801~2,212 ppm으로 독성에 의한 영향은 예상되지 않으며, 젖소 생분뇨의 1,475~1,553 ppm에 비해 높은 농도를 나타내었다. Lukehurst¹⁴⁾ 등은 영국의 젖소분뇨(Slurry Type) 내 칼륨의 농도를 2.9 kg/t fresh weight로 보고하였으며, Lee¹⁵⁾ 등은 젖소분뇨 중 분에서의 K 함량을 0.20%를 나타내 본 연구결과와 아주 유사한 결과를 보였다.^{14,15)}

Mg(마그네슘)도 혐기성소화 권장농도보다 높아 독성이 우려되나 K⁺와의 길항작용도 예상된다. 그 외 혐기성 소화에서 독성으로 작용하는 양이온인 Ca(칼슘), Na(나트륨) 모두 권장농도 이하이었다.^{10,16)}

톱밥 깔개 젖소분뇨의 Fe 농도는 161~192 ppm 범위로 필수농도인 10 ppm를 만족하여 SCFMR 운전 시 Fe 이온의 추가적인 첨가는 불필요할 것으로 판단된다.¹⁷⁾ 또한 메탄생성에 Co-Factor인 Ni(니켈), Co(코발트), Mo(몰리브덴)의 경우에 바이오가스의 생성을 활발히 하기 위한 농도는 Ni 5~500 ppb, Co 3~60 ppb, Mo 5~50 ppb로 알려져 있으며, 이는 본 연구의 대상시료의 원소 농도가 위 기준을 모두 만족하는 결과를 보였다.^{10,16)}

3.2. 반건식 톱밥 깔개 젖소분뇨(TS 13%)의 혐기성소화 시 최적운전조건 도출

3.2.1. 반건식 톱밥 깔개 젖소분뇨 SCFMR의 운전조건에 따른 바이오가스 발생량 변화

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 TS 13% 반건식 SCFMR 운전 시 HRT 25일, OLR 4.45 kg VS/m³-day 운전 조건에서 최대 바이오가스 1.44 v/v-d가 발생하였다. 이는 혐기성소화조가 1,000 m³라 가정하면 1일 1,440 m³의 바이오가스가 생산되는 것과 같다. Rico 등¹⁸⁾은 유입 TS 6%의 낮은 액상농도의 젖소분뇨를 사용하여 Pilot 운전한 결과 본 연구보다 훨씬 짧은 HRT 10일, OLR 4.5 kg VS/m³-day 조건에서 바이오가스 1.44 v/v-d를 보여 본 연구결과와 유사하였다.

HRT 20일로 짧게 운전하여 OLR을 5.52 kg VS/m³-day로 운전한 결과 바이오가스 발생량은 1.15 v/v-d로 현저히 감소하였다. HRT 25일의 운전기간 동안 메탄 조성은 77%이었으며 최대 CH₄ 생산량은 1.12 v/v-d 이었다. 이 때 1 kg VS 주입 시 평균 370 L의 바이오가스가 생산되며 톱밥 깔개 젖소분뇨 1톤을 주입할 때 혐기성소화조로부터 바이오가스와 메탄이 각각 48.1 m³ 및 32.5 m³이 생산된다.

비교 실험으로 실시한 TS 15% 반건식 SCFMR 운전결과는 TS 13% SCFMR과 유사하였으나 13% 반건식 SCFMR보다 긴 HRT 30일, OLR 4.27 kg VS/m³-day 운전 조건에서 최대 바이오가스 및 메탄 발생량, 1.47 v/v-d 및 1.14 v/v-d를 얻어 주입 TS 농도가 다르더라도 비슷한 OLR 조건에서 바이오가스 발생량이 아주 유사한 결과를 보여 반응조 운전이 정상상태임을 알 수 있다.

3.2.2. 반건식 톱밥 깔개 젖소분뇨 SCFMR의 운전조건에 따른 TVS 제거효율 변화

고형물 함량이 높은 시료의 TVS 제거효율 평가는 유입·유출수의 COD나 VS농도를 기준으로 하는 것 보다는 발생한 바이오가스의 양과 조성을 근거로 제거된 유기물의 양을 VS 무게로 환산하여 주입한 TVS 무게와 바이오가스에 의해서 제거된 VS 무게를 기준으로 한 TVS제거효율을 나타내는 것이 보다 정확한 비교방법이다.^{8,19)} 이는 혐기성소

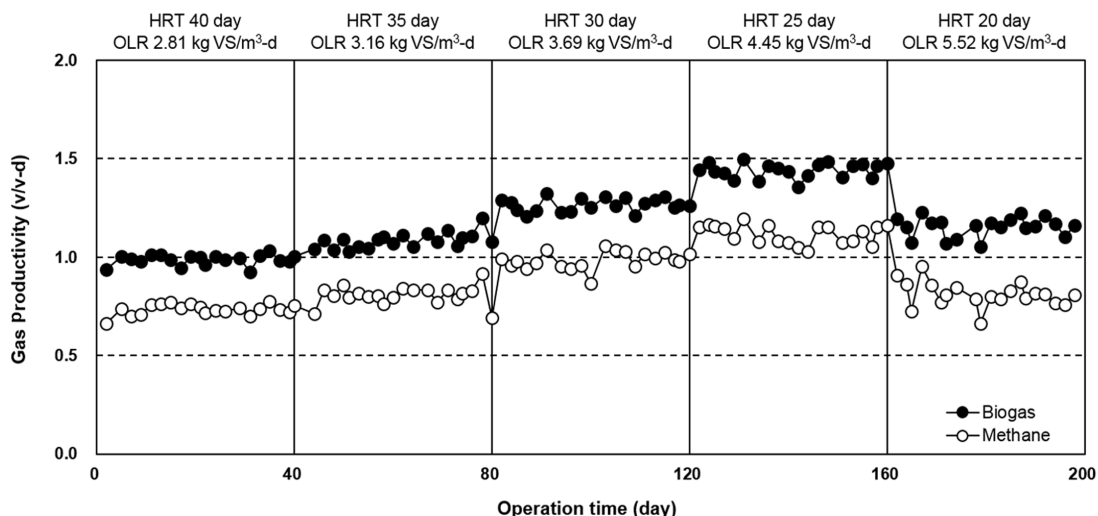


Fig. 3. Temporal variations of biogas and methane production rates during SCFMR operation.

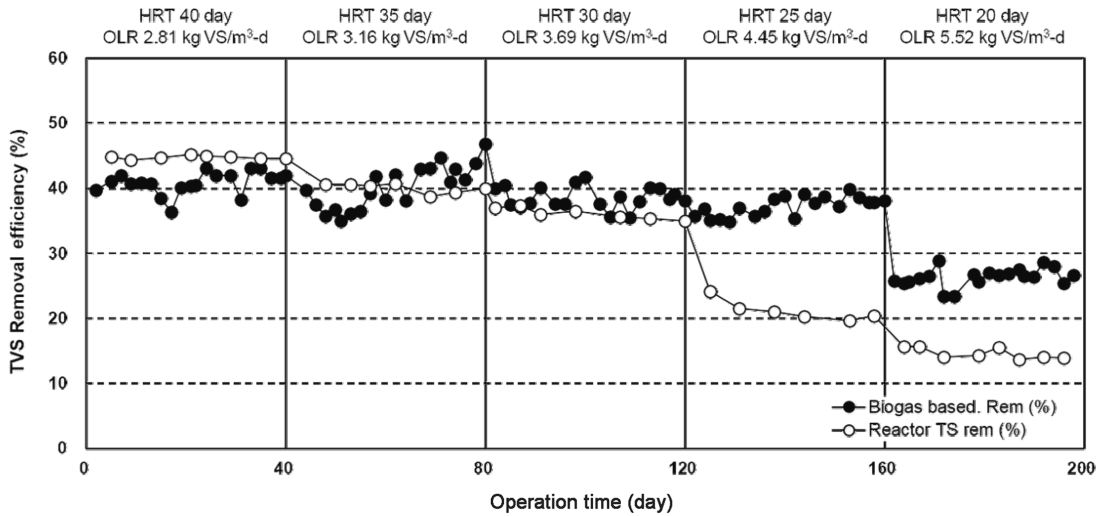


Fig. 4. Temporal variations of TVS removal efficiency and reactor TS removal efficiency during SCFMR operation.

화과정에서 생분해성 유기탄소화합물은 반드시 바이오가스 인 CO₂와 CH₄로 최종분해되기 때문이다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 TS 13% 반건식 SCFMR의 TVS 제거효율은 HRT 40일(OLR 2.81 kg VS/m³-d)에서 HRT 25일(OLR 4.45 kg VS/m³-d)로 짧게 운전함에 따라 TVS 제거효율은 41%에서 37%로 아주 미미하게 감소함을 알 수 있다. 이는 젖소분뇨가 갖고 있는 높은 Alkalinity로 인해 OLR이 증가함에 따라 반응조 내에 증가된 Alkalinity가 생성된 유기휘발산을 어느 정도 상쇄할 결과에서 기인된 것으로 사료된다. 그러나 HRT를 20일(OLR 5.52 kg VS/m³-d)로 운전하였을 때 TVS는 26%로 급격히 감소함을 알 수 있다. TS 13% 반건식 SCFMR 운전 시 HRT 40일, OLR 2.81 kg VS/m³-day 운전 조건에서 최대 TVS 제거효율 40.8%를 달성하였다. 반면 TS 15% 반건식 SCFMR은 OLR이 3.23 kg VS/m³-day (HRT 40일)에서 4.27 kg VS/m³-day (HRT 30일)로 증가하였지만 TVS 제거효율은 39~44%를 유지하였다. Rico¹⁸⁾ 등은 CSTR Pilot 운전 결과 HRT 20일(OLR 2 kg VS/m³-day)에서 TVS 제거효율 30~34%를 보고하였으나 본 연구결과는 OLR이 2배가 훨씬 더 높음에도 TVS 제거효율은 26%를 보여 더 우수한 결과를 나타내었다.

3.2.3. 반건식 톱밥 깔개 젖소분뇨 SCFMR의 운전조건에 따른 반응조 내 TS(%) 변화

반건식 혐기성소화조의 형태는 슬러지 재순환이 없는 CSTR (Completely Stirred Tank Reactor) 혹은 SCFMR을 선정하여 운전하고 있다. 그러므로 반응조 내 TS 농도가 바이오가스의 생산량과 TVS 제거효율에 큰 영향을 미친다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 TS 13% 반건식 SCFMR의 TS 제거효율은 HRT 40일에서 45%, HRT 35일에서 40%, HRT 30일에서 35%이었으며 HRT가 25일로 더 짧아질 경우 TS 제거효율은 20%로 현저히 낮아져 OLR을 증가시킴에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 주입시료의 TS 농도는 13%이었지만 반응조의 TS 농도는 HRT 30일 운전기간까지 7.2~

8.5% 범위를 보여 많은 고형물이 감량되었음을 알 수 있다. HRT 30일 운전조건에서 TS 제거효율은 35%로써 Rico¹⁸⁾ 등의 연구결과에서 30~36%의 감량율을 보여 본 연구결과와 유사하였다. 전체 운전기간 동안 SCFMR의 교반은 문제없이 안정적인 연속운전이 가능하였다.

3.2.4. 반건식 톱밥 깔개 젖소분뇨 SCFMR의 운전조건에 따른 유출수 성상변화

Table 4에 나타낸 바와 같이 TS 13% 반건식 SCFMR 전체 운전기간 동안 pH는 7.74~8.06 범위로 안정적이었으며 Alkalinity는 12,970~15,050 mg/L as CaCO₃로 아주 높은 농도를 유지하였다. 이는 HRT가 짧아짐에 따라 OLR이 증가하여 주입시료의 양이 증가하므로 원 시료 자체의 높은 Alkalinity 농도로 인해 기인한 것이며 이로 인해 반응조 내의 완충능력이 아주 커서 HRT가 짧은 운전조건에서도 안정적인 운전 결과를 나타내는 것으로 판단된다.

TS 13% 톱밥 깔개 젖소분뇨의 SCFMR 운전 시 최적 HRT인 25~30일 범위에서 유출수의 TCOD 및 SCOD는 84,590~106,230 mg/L와 27,630~31,120 mg/L이었고 SCOD/TCOD (%)는 29~33% 범위이었다.

대부분의 운전기간 동안 NH₄/TKN 비는 80%가 넘었으며 HRT 25일에서 NH₄의 농도는 1,722 mg/L이었다. 독성을 나타내는 Free 암모니아 농도는 중온 조건 pH 7.9에서 암모니아 농도의 10%가 Free Ammonia로 전환하여 Free Ammonia 농도는 172 mg/L가 된다. 이 농도는 McCarty가 지적한 독성농도 150 mg/L를 상회하나 운전기간동안 암모니아 독성으로 인한 문제는 유발되지 않았다.²⁰⁾ 이는 반응조 내의 높은 TS(9~12%)가 오랜 운전기간동안 독성 NH₄ 농도에 순응·적응하여 반응조가 안정적으로 운전이 가능하였던 것으로 판단된다. Yamashiro²¹⁾ 등은 젖소분뇨를 대상으로 CSTR 형태의 중온 혐기성소화조를 운전한 결과 OLR 3 kg VS/m³-day 조건에서 반응조 내 NH₄의 농도는 1,653 mg/L로 보고하여 본 연구 결과와 아주 유사하였다.

Table 4. A summary of SCFMR operation at each HRT (TS 13%)

Parameter		Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4	Reactor 5
OLR (kg VS/m ³ -day)		2.75~2.86 (2.81)	3.05~3.26 (3.16)	3.65~3.75 (3.69)	4.40~4.50 (4.45)	5.42~5.62 (5.52)
HRT (day)		40	35	30	25	20
Biogas productivity	v/v-d	0.92~1.03 (0.99)	1.03~1.20 (1.08)	1.21~1.32 (1.27)	1.36~1.50 (1.44)	1.06~1.23 (1.15)
	m ³ Biogas/kg VS _{added}	0.33~0.37 (0.35)	0.32~0.39 (0.34)	0.32~0.36 (0.34)	0.35~0.39 (0.37)	0.19~0.23 (0.21)
	m ³ Biogas/kg VS _{rem}	0.82~0.91 (0.86)	0.76~0.91 (0.86)	0.80~0.94 (0.89)	0.82~0.91 (0.87)	0.73~0.87 (0.79)
Methane content	%	70.8~78.6 (74.4)	64.2~79.2 (74.4)	69.21~82.2 (77.8)	72.7~80.6 (77.5)	62.9~77.6 (70.3)
Methane productivity	v/v-d	0.66~0.78 (0.74)	0.69~0.91 (0.81)	0.87~1.06 (0.98)	1.03~1.19 (1.12)	0.66~0.95 (0.81)
	m ³ Methane/kg VS _{added}	0.23~0.28 (0.26)	0.22~0.30 (0.26)	0.23~0.28 (0.27)	0.23~0.27 (0.25)	0.12~0.18 (0.15)
	m ³ Methane/kg VS _{rem}	0.58~0.74 (0.64)	0.49~0.72 (0.64)	0.55~0.78 (0.69)	0.60~0.73 (0.68)	0.46~0.67 (0.56)
TVS Removal efficiency	Biogas based TVS Rem (%)	36.3~43.0 (40.8)	35.0~46.8 (40.2)	35.5~41.7 (38.6)	34.8~39.9(37.2)	23.3~28.9 (26.4)
	Effluent based TS Rem (%)	44.3~46.0 (44.9)	38.7~40.7 (40.0)	31.5~37.4 (34.6)	17.3~24.2 (20.1)	13.7~15.7 (14.6)
	Effluent based VS Rem (%)	48.0~52.1 (50.3)	41.8~47.6 (44.8)	32.7~39.3 (37.0)	24.6~29.3 (26.6)	11.0~21.3 (14.9)
Effluent TS (%)		7.02~7.24 (7.17)	7.71~7.97 (7.80)	8.24~8.91 (8.54)	9.86~10.75 (10.39)	10.96~11.22 (11.11)
Effluent VS (%)		5.48~5.95 (5.59)	5.98~6.21 (6.06)	6.68~7.37 (6.97)	7.95~8.30 (8.17)	8.53~9.73 (9.40)
pH		7.97~8.13 (8.06)	7.39~8.10 (7.74)	7.66~8.22 (7.87)	7.85~8.08 (7.97)	7.78~8.12 (7.96)
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)		11,270~14,000 (12,970)	12,465~14,450 (13,150)	13,900~15,050 (14,550)	14,500~15,600 (15,050)	14,915~16,535 (15,810)
TCOD (mg/L)		68,000~68,400 (68,210)	71,300~73,300 (72,100)	83,333~85,333 (84,590)	101,500~108,300 (106,230)	116,000~120,000 (117,580)
SCOD (mg/L)		21,000~21,600 (21,360)	22,100~23,333 (22,770)	27,100~28,333 (27,630)	30,100~32,300 (31,120)	41,500~43,500 (42,620)
TKN (mg/L)		1,306~1,432 (1,384)	1,587~1,716 (1,650)	1,798~1,950 (1,861)	2,125~2,200 (2,170)	2,202~2,315 (2,266)
NH ₄ -N (mg/L)		1,145~1,273 (1,223)	1,403~1,498 (1,463)	1,455~1,555 (1,509)	1,700~1,755 (1,722)	1,907~1,999 (1,939)
TP (mg/L)		635~681 (655)	705~766 (730)	815~888 (853)	900~985 (948)	1,078~1,183 (1,114)
PO ₄ -P (mg/L)		442~470 (457)	513~543 (524)	605~690 (642)	703~800 (739)	898~928 (911)
TVFA (mg/L as C ₂)		832~872 (858)	1,008~1,120 (1,058)	1,322~1,420 (1,383)	1,630~1,763 (1,679)	1,846~2,001 (1,944)
V/A		0.06~0.08 (0.07)	0.07~0.09 (0.08)	0.09~0.10 (0.10)	0.10~0.12 (0.11)	0.12~0.13 (0.12)
P/A		0.40~0.46 (0.43)	0.28~0.40 (0.35)	0.33~0.39 (0.37)	0.34~0.57 (0.43)	0.58~0.67 (0.64)

3.2.5. 반건식 톱밥 깔개 젖소분뇨 SCFMR의 운전조건에 따른 이론적인 최소 HRT 산정

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 Graphical Statistics Analysis (GSA) 방법을 통해 빠른 분해속도인 k_1 과 느린 분해속도 k_2 의 직선식의 교차점 부근을 대상시료의 이론적인 최소 HRT로 산정하였다. BVS(S_0) 중 k_1 (0.072 day^{-1})의 빠른 속도로 분해되는 기질분율(S_1)과 k_2 (0.001 day^{-1})의 속도로 느리게 분해되는 기질분율(S_2)을 고려하여 톱밥 깔개 젖소분뇨의 이론적 HRT는 35~41일의 범위를 보였다.

그러나 반건식 SCFMR 운전결과 톱밥 깔개 젖소분뇨 TS 13%의 경우 GSA 방법의 결과보다 더 짧은 최적운전 HRT인 25~30일 범위를 나타내었다. 이는 대상시료 자체의 Alkalinity와 미량원소가 풍부하여 혐기성소화 반응조의 안정적인 운전이 가능하였고, 오랜 운전을 통해 SCFMR의 혐기성소화균이 순응·적응하여 높은 OLR 조건에서도 휘발성 유기산(Volatile Fatty Acids, VFA)의 축적으로 인한 영

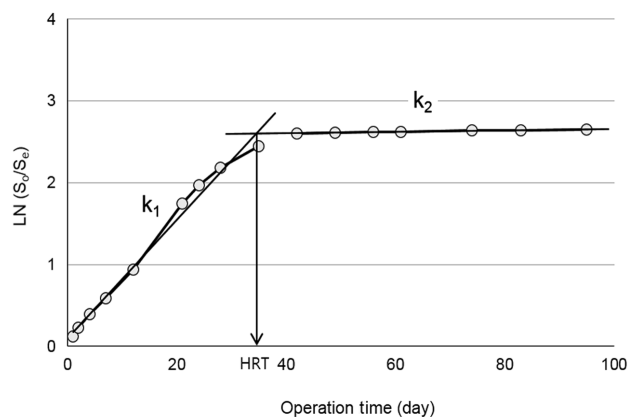


Fig. 5. Determination of HRT for degradation of dairy cow manure and saw dust mixture.

향이 없었음을 시사해주고 있다.

최초의 에너지 자립마을인 독일 “Juhnde Village”는 중온

소화로 HRT 51~58일로 가축분뇨 30톤/일과 Grass Silage 35톤/일을 주입하고 있으며 200 m³/hr의 바이오가스를 생산하고 있다. “Bioenergie Neustadt AD Plant”는 40℃, HRT 35일로 운전하고 있으며 Maize Silage, Grass Silage를 50톤/일로 주입하여 바이오가스 10,800 m³/day를 생산하고 있다. 이와 같은 가축분뇨 통합소화 실증 플랜트에서는 HRT를 35~60일 내외로 운전하고 있다.²²⁾

따라서 본 연구결과에서 도출된 톱밥 깔개 젖소분뇨의 최소 HRT와 비교하였을 때 유사한 조건이며, HRT 설계 시 본 연구에서 도출된 HRT에 안전율(Safety Factor, SF)과 경제성 등을 고려하여 톱밥 깔개 젖소분뇨의 충분한 감량과 혐기성소화 반응조의 안정성을 확보해야 할 것이다.

3.2.6. 최대 바이오가스 생성을 위한 반건식 SCFMR의 최적운전조건 도출

바이오가스를 신재생에너지화하기 위해서는 최대의 Methane을 생산하여야 한다. 이를 달성하기 위해서는 OLR을 증가시켜야 하는데 그 결과 중간생성물인 유기휘발산(VFA)이 축적되고 이로 인해 pH가 낮아져 결국 메탄생성 박테리아의 성장이 둔화되므로 메탄생성 반응이 중지된다. 그러므로 젖소분뇨의 혐기성소화 시 최대의 신재생에너지 바이오가스 생산과 최고의 TVS 제거효율을 동시에 달성할 수 없으며 두 인자를 만족시킬 수 있는 최적조건을 도출하여야 한다.

본 연구결과 톱밥 깔개 젖소분뇨의 반건식 SCFMR 혐기성소화공정의 주입 OLR 별 바이오가스 발생량과 TVS 제거효율을 Fig. 6과 7에 나타내었다. 반건식 SCFMR 혐기성소화공정 운전 결과 바이오가스는 OLR이 4.40~4.50 kg VS/m³-day (HRT 25일)일 때 1.44 v/v-d의 최대 발생량을 보였으며, 이 때 바이오가스 기준 TVS 제거효율은 37%를 나타내었다. 한편 OLR이 2.75~3.26 kg VS/m³-day (HRT 35~40일)일 때 최대의 TVS 제거효율인 40%를 보였으며, 이 때 바이오가스 생산량은 0.99~1.08 v/v-d이었다. 그러나 HRT 25일의 바이오가스 발생량은 HRT 40일에 비해 약 145% 가량 큰 증가를 보인 반면 TVS 제거효율은 3% 가량의 미미한 차이를 보였다.

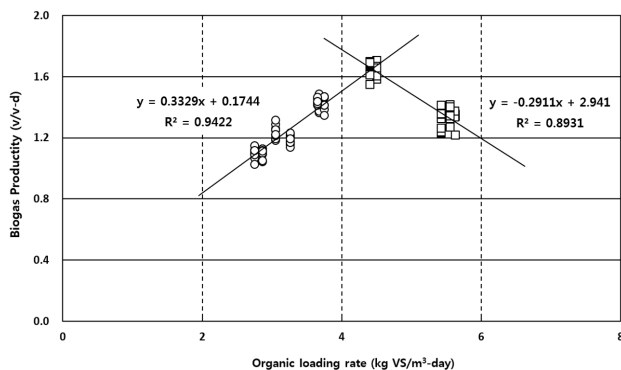


Fig. 6. Biogas productivity as a function of organic loading rates of SCFMR.

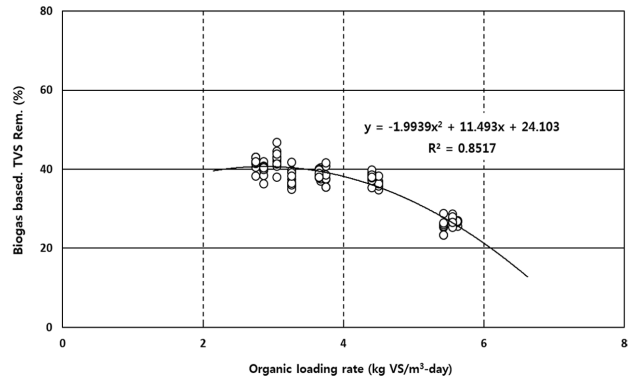


Fig. 7. TVS removal efficiency as a function of organic loading rates of SCFMR.

따라서 톱밥 깔개 젖소분뇨의 혐기성소화조 운전 시 바이오가스 발생량과 TVS 제거효율을 고려할 때 이론적인 HRT는 25일이며, 실제 설계 시 안전율(Safety Factor, SF)을 고려하여 최적 HRT를 결정하여야 함을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문은 톱밥 깔개 젖소분뇨 TS 13%를 반건식 SCFMR 혐기성소화 반응조에 주입하여 신재생에너지인 바이오가스의 생산성과 TVS 제거효율을 비교·평가하여 최적 운전조건을 도출하고자 하였으며, 그 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 톱밥 깔개 젖소분뇨 주입 TS 13%의 반건식 SCFMR의 운전결과 최적 운전조건은 HRT 25일(OLR 4.40~4.50 kg VS/m³-day)이었으며, 최대 바이오가스 발생량 1.44 v/v-d와 CH₄ 발생량 1.12 v/v-d를 달성하였다. 이 때 TVS 제거효율은 바이오가스 발생량 기준 37%이었다. 이는 톱밥 깔개 젖소분뇨 1일 100 kg 주입 시 3.60 m³의 바이오가스를 생산하는 결과이다.

2) 높은 유기물 부하율인 OLR 4.45 kg VS/m³-day (HRT 25일)에서 SCFMR의 운전이 안정적인 이유는 주입시료인 톱밥 깔개 젖소분뇨가 갖고 있는 높은 Alkalinity 농도때문이다. 그 결과 반응조의 Alkalinity는 14,500~15,600 mg/L as CaCO₃ 범위이었으며, 반응조의 안정성을 평가하는 V/A 비는 평균 0.11, P/A 비는 평균 0.43을 유지하였다.

향후 진행되어야 할 연구분야는 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo) 등의 미량원소를 주입하여 바이오가스의 생산성을 증대시키는 연구와 젖소농가에서 발생하는 분뇨의 효율적인 처리와 동시에 신재생에너지인 바이오가스를 생산하여 자원화할 수 있는 소규모 농가형 바이오가스 플랜트 개발이 추진되어야 할 것이다.

Acknowledgement

본 논문은 농촌진흥청 연구사업(세부과제번호 : PJ00986403)의 지원에 의해 이루어진 것임.

KSEE

References

1. International Energy Agency (IEA), "Task 37 Country Reports Summary," IEA Bioenergy(2014).
2. Korea Statistical Information Service (KOSIS), "Livestock Survey Report," KOSIS, Korea(2014).
3. Wilkie, A. C., "Anaerobic Digestion of dairy manure: design and process considerations," Dairy Manure Management Conference (NRAES-176), March 13-15 (2005).
4. APHA, AWWA and WEF, "Standard methods for the examination of water and wastewaterTM, 22nd ed.," Eugene, W. R., Rodger, B. B., Andrew, D. E. and Lenore, S. C. (Eds.), Clearway Logistics, Hanover, pp. 4~1496(2012).
5. Angelidaki, I. and Sanders, W., "Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants," *Reviews in Environ. Sci. and Bio/Technol.*, **3**, 117~129(2004).
6. Kang, H. and Weiland, P., "Ultimate anaerobic biodegradability of some agro-industrial residues," *Bioresour. Technol.*, **43**, 107~111(1993).
7. Kang, H. and Shin, K. S., "Effect of electron beam irradiation on anaerobic batch degradation rate of sewage sludge," *J. Korean Solid Waste Eng. Soc.*, **17**(2), 217~224(2000).
8. Kang, H., Shin, K. S. and Richards, B., "Determination of ultimate biodegradability and multiple decay rate coefficients in anaerobic batch degradation of organic wastes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(5), 555~601(2005).
9. Kim, S. W., Kang, H. and Jeong, J. H., "Ultimate biodegradability and multiple decay rate coefficients of organic wastes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(7), 387~395(2015).
10. Speece, R. E., "Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters," *Environ. Sci. Technol.*, **17**(9), 416A~427A(1983).
11. Bae, J. H., Yoo, M. S., Ryu, D. S. and Kim, C. K., "Waste to energy," Donghwa Technol. Pub. Corp., Korea(2010).
12. Lee, Y. N., Lee S. B. and Lee. J. D., "Characteristics of lignin removal in cellulosic ethanol production process," *J. Appl. Chem. Eng.*, **22**(1), 77~80(2011).
13. Siddique, Md. N. I., Munaim, M. S. A. and Zularisam, A. W., "Mesophilic and thermophilic biomethane production by co-digestion pretreated petrochemical wastewater with beef and dairy cattle manure," *J. Ind. and Eng. Chem.*, **20**, 331~337(2014).
14. Lukehurst, C. T., Frost, P. and Al Seadi, T., "Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser," IEA Bioenergy Task 37(2010).
15. Lee, H. J., Lee, W. S., Kim, H. S., Cho, W. M., Yang, S. H., Ki, K. S., Kim, S. B. and Park, J. K., "Effects of the growth and production phase on manure production and compositions in holstein dairy cattle," *J. Lives. Hous. and Environ.*, **17**(1), pp. 11~22(2011).
16. Montgomery, L. F. R. and Bochmann, G., "Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production," IEA Bioenergy (2014).
17. Banks, C. and Heaven, S., "Optimization of biogas yields from anaerobic digestion by feedstock types," The biogas handbook: Science and production and applications, 1st ed., Wellinger, A., Murphy, J. and Baxter, D.(Eds.), Woodhead Publishing, Sawston, pp. 131~165(2013).
18. Rico, C., Rico, L. J., Tejero, I., Munoz, N. and Gomez, B., "Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate," *Waste Manage.*, **31**, 2167~2173(2011).
19. Murphy, J. D. and Thamsiriroj, T., "Fundamental science and engineering of the anaerobic digestion process for biogas production," The biogas handbook: Science and production and applications, 1st ed., Wellinger, A., Murphy, J. and Baxter, D.(Eds.), Woodhead Publishing, Sawston, pp. 104~130(2013).
20. McCarty, P. L., "Anaerobic waste treatment fundamentals Part 3: Toxic materials and their control," *Public Works*, 91~94(1964).
21. Yamashiro, T., Lateef, S. A., Ying, C., Beneragama, N., Masahiro, I., Nishida, T. and Umetsu, K., "Anaerobic co-digestion of dairy cow manure and high concentrated food processing waste," *J. Mater. Cycle Waste Manage.*, **15**, 539~547(2013).
22. Weiland, P., "Personal communication and plant visit," Unpublished data(2012).