

막결합형 2상 혐기성 소화 공정을 이용한 음식물 탈리액 처리

Treatment of Garbage Leachate with Two-phase Anaerobic Digestion Coupled with Ultra Filtration

이은영† · 김형국 · 티 투이 장 · 배재호 · 배영신* · 원종철* · 이재훈** · 박성균** · 조용원**
 Eunyoung Lee † · Hyungkuk Kim · Luu Thi Thuy Giang · Jaeho Bae · Youngshin Bae*
 Jongchoul Won* · Jaehoon Lee** · Seungkyun Park** · Yongwan Cho**

인하대학교 환경공학과 · *수도권매립지관리공사 · **현대엔지니어링(주)
 Department of Environmental Engineering, Inha University
 *Sudokwon Landfill Site Management Corp, **Hyundai Engineering CO., Ltd.

(2009년 7월 24일 접수, 2009년 9월 28일 채택)

ABSTRACT : Organic removal efficiency and methane production rate, a feasibility of power generation from biogas, and the optimum conditions for membrane operation were evaluated for the pilot scale (5 tons/day) two-phase anaerobic digestion coupled with ultra filtration (TPADUF) system fed with garbage leachate. The TPADUF system is consisted of a thermophilic acidogenic reactor, a mesophilic methanogenic reactor, and an UF membrane. When garbage leachate with 150 g/L of TCOD was fed to the TPADUF up to organic loading rate (OLR) of 11.1 g COD/L/d, the effluent TCOD was lower than 6 g/L and the average removal efficiencies of TCOD and SCOD were higher than 95%. The methane composition of the gas was 65%, and the methane yield was 39 m³/m³ garbage leachate_{fed}, 260 m³/tons COD_{added}, or 270 m³/tons COD_{removed}, even there was some gas leak. The power production per consumed gas was 0.96 kWh/m³ gas or 1.49 kWh/m³ methane. This lower power production efficiency mainly due to the small capacity of gas engine (15 kW class). The membrane was operated at the average flux of 10 L/m²/hr. When the flux decreased, washing with water and chemical (NaOCl) was conducted to restore the flux. In the TPADUF system, optimum pH could be maintained without alkali addition by recycling the membrane concentrate or mixed liquor of the methanogenic digester to the acidogenic reactor. Also, partial production of methane in the acidogenic reactor had a positive effect on lowering the OLR of the methanogenic reactor.

Key words : Garbage leachate, Two-phase anaerobic digestion with ultra filtration, Biogas, Power generation

요약 : 본 연구에서는 음폐수를 대상으로 5 톤/일 처리규모의 막결합형 2상 혐기성 소화(TPADUF) 플랜트를 운영하며 유기물 제거효율 및 메탄 발생량을 파악하고, 소화가스를 이용한 발전 가능성 및 분리막 적정 운영방안을 검토하였다. 고온 산발효조, 중온 메탄조 및 UF 막으로 구성된 처리 시스템에서 평균 TCOD가 150 g/L인 음폐수를 유기물 부하 11.1 g COD/L/d까지 증가시키며 처리한 결과 최종 유출수의 TCOD는 6 g/L 이하이었으며, TCOD 및 SCOD 제거효율은 모두 95% 이상이었다. 소화 가스의 메탄 구성비는 65%이었으며, 회수된 메탄량은 시스템에서 일부 가스가 누출되었음에도 39 m³/m³ 음폐수주입량, 260 m³/톤 COD유입량, 또는 270 m³/톤 COD제거량이었다. 소모된 가스량 당 발전량은 0.96 kWh/m³ 가스, 또는 1.49 kWh/m³ 메탄으로 다소 낮았으나 이는 소용량 발전기(15 kW급)의 저효율에 기인한 것이다. 분리막은 평균 flux 10 L/m²/hr에서 운전하였으며, 운전 중 flux가 감소하였을 때는 물 또는 화학적(NaOCl)세정을 실시하여 회복시킬 수 있었다. TPADUF 플랜트에서는 메탄조 내액 또는 분리막 농축액을 산발효조로 반송함으로써 산발효조의 pH를 별도의 약품 주입 없이 적정 수준을 유지할 수 있었으며, 산발효조에서 부분적인 메탄생성을 통해 메탄조의 유기물 부하를 낮추는 효과도 있었다.

주제어 : 음폐수, 막결합형 2상 혐기성 소화, 바이오가스, 발전

1. 서론

음식물 탈리액(이하 음폐수)은 퇴비화를 포함한 음식물 쓰레기 자원화 공정에서 발생하는 고농도 유기성 폐수이다.

2007년 현재 발생량(9,077 톤/일)의 54%가 해양투기되고 있지만, 해양오염방지법 강화에 따라 2012년부터는 음폐수 전량이 육상에서 자원화 될 예정이다.¹⁾ 혐기성 소화는 음폐수로부터 메탄을 회수하고 후속 처리공정의 부하를 감소시키는 환

† Corresponding author : E-mail : eylee@inha.edu Tel : 032-867-9919 Fax : 032-867-9919

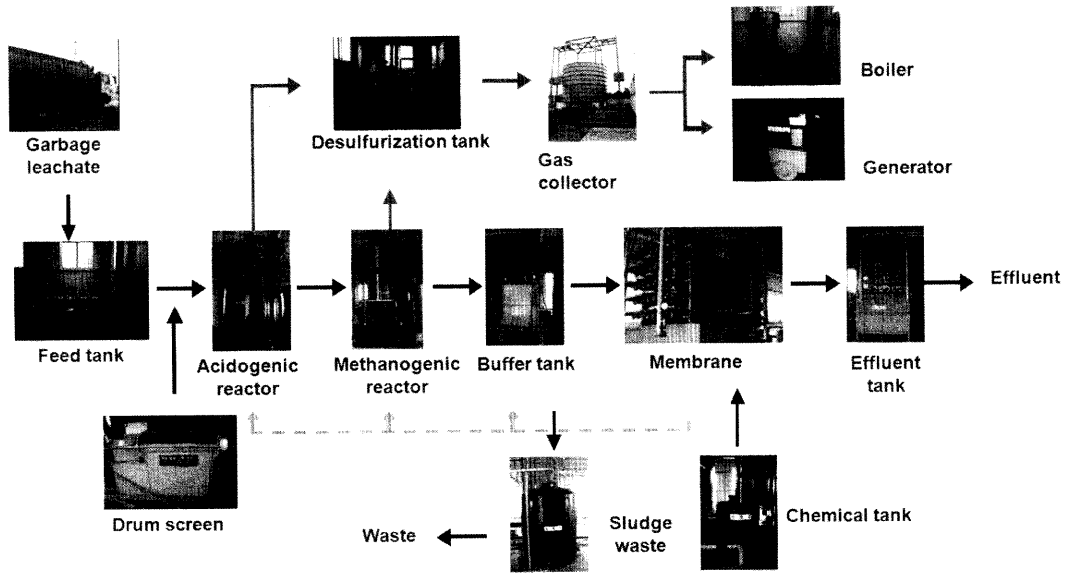


Fig. 1. Schematic diagram of TPADUF.

경친화적이고 경제적인 공법이다. 더욱이 메탄을 발전에 이용함으로써 청정개발체제(Clean Development Mechanism, CDM) 사업에도 참여할 수 있으며, 신·재생에너지 확대보급 계획을 달성하는데 기여할 수 있다. 이러한 혐기성 소화의 장점에도 불구하고 우리나라의 음폐수의 혐기성 처리 기술은 아직 초보적인 단계로 현장 적용 사례가 많지 않으며, 이미 설치된 시설의 상당수는 운영상의 어려움을 겪고 있다. 이는 우리나라 음폐수의 특성에 알맞은 공법이 개발되지 않았고, 운영상의 문제점들을 해결하지 못하였기 때문이다.

2상 혐기성 소화공정은 산발효 및 메탄발효를 분리한 공정으로 각 단계에 관여하는 미생물의 활성을 최적화함으로써 메탄 회수 효율을 향상시킬 수 있는 공정이다. 막결합형 혐기성 소화는 막을 이용하여 슬러지를 메탄발효조(이하 메탄조)로 순환함으로써 기존 완전혼합형 소화공정보다 고부하에서 높

은 처리효율, 운전의 안정성, 개선된 처리수질 등 장점을 기대할 수 있는 공정이다.

본 연구는 음폐수로부터 메탄회수 및 회수된 가스의 발전 잠재력을 평가하기 위하여 기존 CSTR 공정의 긴 체류시간, UASB 공정의 과도한 전처리 필요성 등의 단점을 보완할 수 있는 파일렛 규모의 막결합형 2상 혐기성 소화(Two-Phase Anaerobic Digestion with Ultra Filtration, TPADUF) 플랜트를 설치 운영하며 유기물 제거효율 및 메탄 발생량을 파악하고, 소화가스를 이용한 발전가능량을 검토하고, 분리막을 포함한 공정의 적정 운영방안을 제시하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 유입수 성상

본 연구에서 사용한 음폐수는 인천광역시 남동구 음식물폐기물 자원화 시설의 퇴비화 공정에서 발생하는 저류조 혼합폐수로, 그 성상은 Table 1과 같다. 음폐수는 평균 pH 4.2, TCOD 172.5 g/L, TKN 4,515 mg/L로 고농도의 유기물과 질소를 함유하고 있으며 시간에 따른 성상 변화도 크게 나타났다.

2.2. 실험장치

TPADUF 플랜트는 인천 서구 수도권 매립지 침출수 처리장 옆 가건물 내에 설치하였으며, 공정의 구성은 Fig. 1에 나타내었다. TPADUF 공정의 주요 구성요소는 가수분해 및 산

Table 1. Characteristics of garbage leachate

characteristics	garbage leachate	
	range	average
pH	3.6 ~ 6.2	4.1
TCOD (g/L)	76.2 ~ 259.2	172.5
SCOD (g/L)	44.0 ~ 138.6	96.1
BOD ₅ (g/L)	51.2 ~ 121.7	79.1
TS (g/L)	48.1 ~ 155.5	96.3
VS (g/L)	37.1 ~ 116.0	79.5
TSS (g/L)	24.2 ~ 88.2	46.3
VSS (g/L)	23.5 ~ 82.9	43.0
NH ₄ ⁺ (mg N/L)	182 ~ 2,100	734
TKN (mg N/L)	4,270 ~ 4,760	4,515
TP (mg P/L)	803 ~ 1,410	1,107
VFAs (g COD/L)	0.5 ~ 21.4	8.9

발효를 위한 완전혼합형 산발효조, 메탄생성을 위한 완전혼합형 메탄조, 고액분리 및 미생물 반응이 목적인 분리막, 그리고 발전기이다. 그 밖에도 원수저류조, 전처리 장치, buffer tank, 방류조, 세정조, 농축조, 탈황설비, 가스 저장조, 보일러 등이 설치되었다.

원수저류조에 저장한 음폐수는 섬유질 등 고형물로 인한 분리막 운영상의 문제로 인하여 전처리를 하여 0.3 mm 이상의 고형물을 제거한 후 매일 10~20회에 나누어 산발효조로 유입시켰다. 산발효조와 메탄조는 용적이 각각 15 및 60 m³으로 음폐수 5 m³/일 처리기준 HRT는 각각 3일 및 12일이었다. 산발효조와 메탄조는 원활한 흐름을 위해 2개의 관으로 연결하였으며, 실험실 규모 실험결과²⁾에 따라 산발효조는 55℃의 고온조건에서, 메탄조는 35℃의 중온조건에서 운전하였다. 사용된 분리막은 tubular 형식의 한외여과(Ultrafiltration, UF) 막으로 분획분자량은 30,000 dalton 이었다. 분리막은 막 모듈 8개를 직렬로 연결한 것을 1단으로 하여 총 5단을 병렬로 연결, 40개의 모듈을 설치하였다. 운전 방식은 유체가 압력에 의해 막 내부에서 외부로 투과하며 고액분리가 이루어지는 가압식이었으며, 막간차압(Transmembrane pressure, TMP)은 2.0~2.5 kgf/cm²로 운전하였다. 세정조는 분리막의 세정에 필요한 약품을 저장하는 용도로 사용하였으며, 세정약품으로는 차아염소산나트륨(NaOCl)이 사용되었으나 세정은 세정약품 또는 필요한 경우에 따라 수돗물로 하였다. 소화 공정에서 발생한 가스는 탈황설비를 거쳐 습식형 가스저장조에 저장하였다. 가스는 산발효조 및 메탄조의 가온을 위한 보일러 및 발전을 위한 발전기에 사용되었으며, 잉여 가스는 소각하여 폐기하였다. 사용한 발전기는 메탄가스 엔진을 이용한 15 kW급 발전기로서 소형 LPG 발전기를 개조하여 제작하였다.

2.3. 운전조건

혐기성 반응조의 식중슬러지는 음폐수를 처리하고 있는 UASB 공정의 슬러지를 이용하였으며, 산발효조 및 메탄조에 첨가된 양은 각각 14.4 m³ 및 48.4 m³이었다. TPADUF의

총 운전기간은 약 500여일로 그 중 약 340일까지는 반응조 안정화 및 운영상 문제점 등을 파악하였으며 그 이후 339일부터 488일까지는 TPADUF의 유기물 제거효율 및 가스발생량, 분리막 운전특성 등을 파악하였다. 여기서는 최적조건 및 처리효율을 파악한 339일 이후의 결과들에 대해 논의하였다.

음폐수를 처리하기 위한 공정의 운전 조건은 Table 2에 나타냈으며, 운전 339일 이후를 Mode I, II로 나누어 운전하였다. Mode I에서는 유기물 부하증가에 따른 처리효율 변화를 검토하기 위하여 음폐수와 수돗물을 50:50 비율로 희석하여 유량을 2에서 5 m³/일까지 증가시키며 운전하였다. 이후에는 음폐수와 수돗물을 80:20의 비율로 희석하여 4 m³/일 유량으로 주입하며 유기물 부하를 증가시켰다. 분리막은 처리량의 증가에 따라 3~4단을 설치하여 운전하였다. Mode II에서는 희석하지 않은 음폐수를 4~5 m³/일 유량으로 처리하였으며, 분리막은 연속운전을 위하여 총 5단 중 3단을 운전하였다

2.4. 분석항목 및 방법

유입수, 유출수 및 각 반응조에 대해서 pH, alkalinity, NH₄⁺-N, TCOD, SCOD, BOD₅, TS 및 VS, TSS 및 VSS, TKN, TP, VFAs, 가스성분(CH₄, CO₂ 등) 등의 항목을 분석하였다. VFAs는 HP-INNOWax 칼럼(30 m × 0.25 mm × 0.15 μm)이 장착된 GC-FID (Agilent 6890 N)을 이용하였으며, 가스성분은 Alltech-CTR I column (6ft × 1/4" outer, 6ft × 1/8" inner)이 장착된 GC-TCD (HP 6890 series)를 이용하여 조성 및 농도를 분석하였다. 이외의 분석 항목은 Standard Methods³⁾ 및 수질오염공정시험법⁴⁾에 준하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 제거

유입수, 유출수 및 각 반응조 내 TCOD 및 SCOD의 농도는

Table 2. Operating conditions of TPADUF

Mode	Time (day)	OLR (g COD/L/d)	Inflow (m ³)		raw material (%)	membrane operation	pre-treatment
			plan	actual			
I	339~348	1.9 ± 0.9	2	1.9 ± 0.5	50	○	○
	352~393	4.2 ± 1.2	4	3.4 ± 1.2	50		
	394~401	5.1 ± 0.3	5	4.3 ± 0.6	50		
	402~444	6.5 ± 1.5	4	3.7 ± 0.9	80		
II	445~480	6.9 ± 1.5	4	3.5 ± 0.7	100	○	○
	481~488	11.1 ± 1.1	5	5.0 ± 0.4	100		

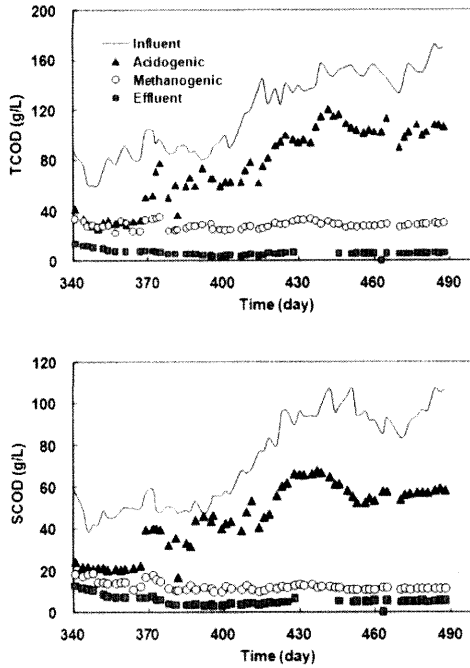


Fig. 2. Variations of TCOD and SCOD concentrations.

Fig. 2에 나타내었다. Mode I에서는 유입수의 유량 및 희석 비율을 조절하여 유기물 부하를 점진적으로 증가시키며 운전하였다. 산발효조의 TCOD 및 SCOD는 유입수의 농도에 대체적으로 비례하며 증가하였으며 유입수의 약 70% 정도이었다. 반면 메탄조의 TCOD 및 SCOD는 유입수 및 산발효조의 값들과는 큰 상관없이 큰 변화 없이 각각 30 및 10 g/L 정도로 유지되었다. 최종유출수의 TCOD 및 SCOD는 각각 5.4 및 4.6 g/L 정도이었다. Mode II에서 음폐수 원수를 3.5~5.4 m³/일 주입하여 유기물 부하는 6.9~11.1 g COD/L/d이었다. 산발효조의 TCOD 및 SCOD는 각각 105 및 55 g/L로 큰 변화가 없었으며, 메탄조의 TCOD 및 SCOD도 각각 28 및 11 g/L로 큰 변화가 없었다. 유입 유량 4 m³/일(평균 유기물 부하 6.9 g COD/L/d)에서 정상상태의 메탄조 SCOD는 11.3 g/L이었으며, 최종 유출수의 TCOD 및 SCOD는 평균 5.6 및 5.2 g/L이었다. 유량을 5 m³/일로 증가시킨 직후에는 메탄조 상부에 다량의 거품이 발생하였으나 메탄조 SCOD가 11.5 g/L로 4 m³/일 주입했을 때와 같이 큰 변화는 없었다.

TPADUF의 TCOD 및 SCOD 제거효율은 분리막 및 메탄조 유출수에 대하여 산정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전자는 TPADUF의 최종 유출수, 후자는 분리막을 통과하기 전 메탄조 유출수에 대한 값이다. Mode I에서 50% 희석된 음폐수(평균 TCOD 90 g/L)를 유량 5 m³/일(유기물 부하 5.1 g COD/L/d)로 처리한 경우 최종 유출수에 대한 TCOD 및 SCOD 제거효율은 95% 이상이었다. 또한

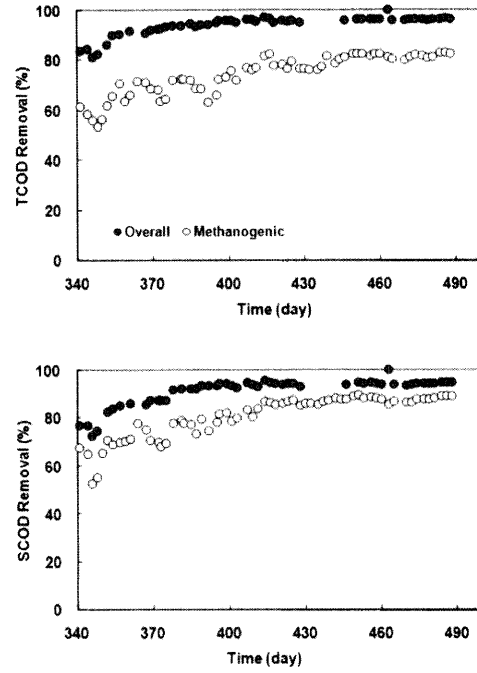


Fig. 3. Variations of TCOD and SCOD removal efficiencies.

Mode I에서 희석배율을 감소시켜 8.0 g COD/L/d 부하에서 처리한 경우 분리막 유출수에 대한 TCOD 및 SCOD 제거효율은 각각 96% 및 94%이었다. 음폐수 원수(평균 TCOD가 150 g/L)를 4 m³/일 유량(유기물 부하 8 g COD/L/d)으로 처리한 Mode II에서도 최종 유출수에 대한 평균 TCOD 및 SCOD 제거효율은 각각 96% 및 94%이었다.

최종 유출수에서 TCOD와 SCOD 제거효율이 큰 차이를 보이지 않은 것은 분리막을 거치면서 고액분리가 이루어졌기 때문이다. 분리막 유출수에 대한 TCOD 제거효율은 유기물 부하에 영향을 받지 않았으며 대부분 95% 이상으로 높았는바, 이는 입자성 유기물이 농축되어 메탄조로 반송되었기 때문이다. 분리막 유출수의 SCOD 제거효율은 메탄조 유출수의 SCOD 제거효율보다 5~10% 정도 높았다. 이는 분리막을 통해 SCOD 중 30,000 dalton 이상의 분자량을 가지는 성분, 즉 용해성 콜로이드 물질의 일부도 제거되었기 때문이다. 따라서 분리막을 운영하여 처리수의 부유물질을 제거함으로써 후속 처리공정의 고형물 부하를 낮출 수 있었다.

메탄조 유출수에 대한 COD 제거효율은 운전초기부터 꾸준히 증가하였으며, 특히 SCOD 제거효율은 운전초기부터 80% 이상이었다. 희석된 음폐수를 유입시킨 Mode I에서는 COD 제거효율이 증가하기 시작하여 정상상태에서는 8.0 g COD/L/d 부하에서 메탄조 유출수에 대한 TCOD 및 SCOD 제거효율이 각각 80% 및 85% 이상으로 나타났다. 또한 음폐수 원수를 주입한 Mode II에서도 메탄조 유출수에 대한 TCOD

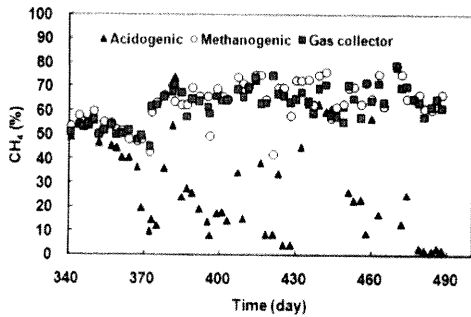


Fig. 4. Variations of methane compositions.

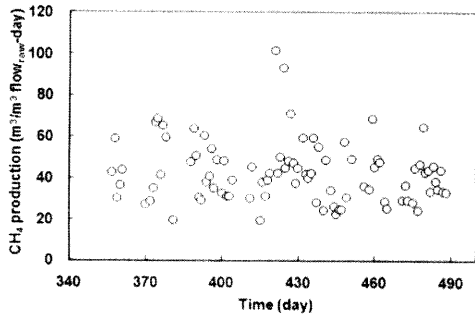


Fig. 5. CH₄ production per inflow garbage leachate.

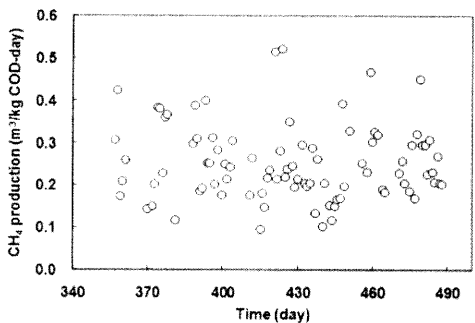


Fig. 6. CH₄ production per COD loading rate.

및 SCOD 제거효율은 각각 82% 및 88%이었다. 이 같은 COD 제거효율의 증가는 유출수 COD는 일정하게 유지된 반면, 유입 COD는 운전기간동안 꾸준히 증가하였기 때문이다.

본 연구의 TPADUF 최종 유출수에 대한 TCOD 제거효율이 95% 이상으로 음폐수와 침출수를 혼합 처리하는 수도권매립지 침출수처리시설(중온 단상 소화조; 약 89% 처리효율)이나, 음폐수를 단독 처리하는 인천 송도 음식물자원화 시설(중온 2상 소화조; 약 90% 처리효율)보다 높았다.⁵⁾ 광주광역시 음식물자원화 시설에서 소화조 유출수를 후속 가압부상 및 응집처리를 추가하여 처리한 경우 중온 및 고온에서 BOD₅ 제거효율이 각각 84~87% 및 95~98%이었던 것⁶⁾과 비교하여도 막 이외의 추가공정이 없는 TPADUF의 유기물 제거효율은 우수한 편이다.

3.2. 가스 구성비, 발생량 및 활용

발생가스의 CH₄ 구성비는 산발효조, 메탄조 그리고 산발효조 가스와 메탄조 가스가 혼합된 가스저장조에 대해 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 메탄조 발생가스의 메탄 함량은 유기물 부하에 따른 처리효율 변화로 다소 변화가 있었으나 Mode I 및 II에서는 음폐수의 희석여부 및 부하량 변화와 관계없이 평균 67%이었다. 산발효조에서는 앞서 언급한 바와 같이 분리막 운전애 따른 메탄조 내액 역류현상에 의해 유입된 메탄균에 의해 일부 유기물이 메탄으로 전환되었다. 산발효조 발생 가스의 메탄 구성비는 운전조건별로 큰 변화를 보였으나 Mode I 및 II의 경우 평균 35%이었다. 가스 저장조의 메탄 구성비는 대체적으로 메탄조의 그 값보다 다소 낮았는데, 이는 메탄구성비가 낮은 산발효조 발생가스가 혼합되었기 때문이다. 가스 저장조의 메탄 구성비는 각 모드별로 다소 차이를 나타내었지만 평균값은 60%이었으며, 범위는 45~80%이었다.

메탄 발생량 자료는 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 운전기간동안 유입 유량 및 원수의 COD 농도 변화가 크기 때문에 그림에는 유입 원수(희석수를 제외한 음폐수 원수의 양) 당 메탄 발생량과 COD 부하 당 메탄 발생율을 나타내었다. 이를 통해 희석된 음폐수가 주입된 경우에도 음폐수 원수당 메탄 발생량을 명확히 추정할 수 있다. Mode I에서는 평균 TCOD가 150 g/L인 음폐수를 최대 50% 희석하여 5 m³/일 유량으로 처리하였으며, Mode II에서 음폐수 원수를 희석하지 않고 4~5 m³/일 유량으로 처리하였다. Mode I 및 II의 가스의 메탄 구성비는 평균 65%이었으며, 메탄 발생량은 39 m³/m³ 음폐수주입량이었다. 이때 COD당 메탄 발생량은 평균 260 m³/톤 COD_{유입량}, 또는 270 m³/톤 COD_{제거량}으로 이는 이론적인 메탄 발생량 350 m³/톤 COD_{제거량}의 77%에 불과하였다. 이 같은 이론값과 실측값의 차이는 분리막 운전 시 저류조에서 가스의 일부가 시스템 외부로 누출되었기 때문이다. 따라서 향후 실증플랜트를 설치할 경우에는 분리막으로부터 가스 누출을 방지하기 위한 설계가 필요하다.

TPADUF 플랜트에서 발생한 가스는 산발효조 및 메탄조의 가온용 보일러 운영 및 가스 발전에 이용하였다. 산발효조 및 메탄조를 각각 55℃ 및 35℃로 유지하기 위하여 필요한 가스의 양은 계절별로 큰 차이를 나타내었으나 여름 및 겨울에 각각 50 및 72 m³ 정도이었다.

바이오가스의 발전 가능성은 Mode I(실험 474일부터)에서 총 8회에 걸쳐 수행하였으며, 이를 통해 발전기를 운전하며 발전량 대 가스사용량을 산정하였다. 실험에 사용된 발전기는 15 kW급으로 발생된 전기는 1 kW급 전구 8개를 점등

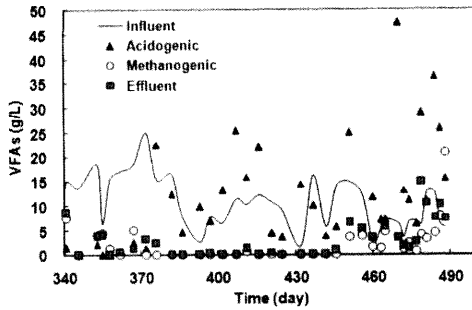


Fig. 7. Variations of VFA concentrations.

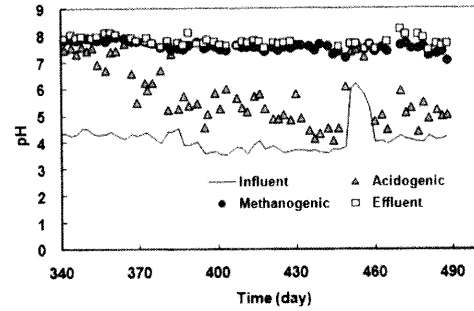


Fig. 8. Variations of pH.

하는데 사용하였다. 발전기 운전 결과 소모된 가스량 당 발전량은 평균 0.96 ± 0.09 kWh/m³ 가스 또는 1.49 ± 0.12 kWh/m³ 메탄(평균 메탄 구성비 65%)이었다. 이는 국내외 바이오가스 시설의 평균값인 2.07 kWh/m³ 메탄과 이론값인 3.09 kWh/m³ 메탄(발전기 효율 30% 가정)보다 낮았다. 이는 발전기가 소용량이어서 발전효율이 낮고 또한 메탄가스 구성비 80% 이상에서 최대 효율을 나타내기 때문이다. 향후 상용화 플랜트에서 고효율 발전기를 사용하면 가스 당 발전량을 높일 수 있을 것이다.

3.3. VFAs 농도

Fig. 7에는 음폐수 원수, 분리막 유출수 및 각 반응조에 대해 측정된 휘발성 유기산 농도를 COD 값으로 환산하여 나타내었다. 음폐수의 평균 VFA는 10 g COD/L이었으며, 각 반응조의 VFA 농도 변화는 대체적으로 SCOD와 비슷한 경향을 보였다. 일반적인 산발효조에서는 고형물의 가수분해 및 발효가 일어나 VFA 농도가 증가한다. 그러나 본 연구의 TPADUF에서는 분리막 운전에 의해 메탄조로부터 산발효조로 메탄균이 지속적으로 공급되어 산발효조에서 VFA의 일부가 메탄으로 전환되었다. Mode I의 경우 운전시작 초기에는 VFA 농도가 10 g/L까지 증가하였으나, 중반 이후 대부분 기간에서 메탄조에는 VFA는 거의 존재하지 않았다. 음폐수 원수를 4 m³/일 유량으로 주입한 Mode II 운전 초기에도

VFA 농도가 4.7 g/L까지 증가하였으나, 10일 경과 후에는 1,000 mg/L 이하로 감소하였다. Mode II에서 음폐수 원수의 유량을 4에서 5 m³/일로 증가시킨 직후 SCOD 농도는 큰 변화가 없었음에도 불구하고 VFA가 약 10 g/L까지 증가하였으나, 이내 감소하는 경향을 나타내었다.

각 Mode 별 음폐수, 산발효조, 메탄조, 최종 유출수의 VFA 성분 분포는 Table 3에 나타내었다. 성분분포는 각 유기산의 COD를 기준으로 나타낸 것이다. 유입수의 평균 VFA는 약 10,000 mg/L이었으며, 이중 아세트산(acetic acid)이 68~84%, 프로피온산(propionic acid)이 6~12%, 부티릭산(butyric acid)이 3~17%이었으며 일부 경우를 제외하면 발레릭산(valeric acid) 및 카프로익산(caproic acid)은 매우 낮았다. 산발효조에서는 메탄생성의 영향으로 VFA가 크게 증가하지 않았으며, 아세트산과 부티릭산이 주 구성성분이었다. 반면 프로피온산의 구성비는 큰 차이가 없었다. 산발효조에서 생성된 부티릭산은 대부분이 메탄조에서 아세트산 및 메탄으로 전환되었다. 메탄조 유출수의 VFA 농도는 6,000 mg/L 이하이었으며, 아세트산의 구성비가 약 69%로 대부분을 차지하였다. 프로피온산은 작은 환경조건의 변화에도 가장 쉽게 축적하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 이는 열역학적으로 프로피온산으로부터 아세트산을 생성하는 반응이 H₂의 농도가 높아지게 되면 가장 일어나기 힘든 반응이기 때문이다. 또한 프로피온산은 일단 축적되면 열역학적으로 예측한 것보다

Table 3. VFA concentration and composition in TPADUF operating conditions

		VFAs (mg/L)	HAc (%)	HPr (%)	HBu (%)	HVa (%)	HCa (%)
I	Influent	11,850 ± 5,682	84.2 ± 9.4	11.6 ± 5.4	2.8 ± 5.0	1.3 ± 6.5	0.0
	Acidogenic	7,896 ± 7,857	54.1 ± 26.3	17.3 ± 25.4	28.6 ± 24.9	0.0	0.0
	Methanogenic	1,956 ± 2,967	46.9 ± 32.7	45.8 ± 38.4	7.3 ± 19.3	0.0	0.0
	Effluent	1,346 ± 2,409	71.8 ± 35.5	28.2 ± 35.5	0.0	0.0	0.0
II	Influent	8,255 ± 3,944	68.1 ± 10.9	5.7 ± 6.6	16.7 ± 10.7	8.7 ± 17.3	0.8 ± 2.2
	Acidogenic	17,238 ± 12,728	48.7 ± 15.9	10.2 ± 5.4	30.3 ± 14.2	3.9 ± 9.1	6.9 ± 7.6
	Methanogenic	5,858 ± 4,028	65.6 ± 12.5	29.2 ± 10.2	4.8 ± 5.3	0.5 ± 1.2	0.0
	Effluent	4,023 ± 5,135	72.4 ± 11.8	23.0 ± 9.1	3.9 ± 4.0	0.6 ± 1.1	0.0

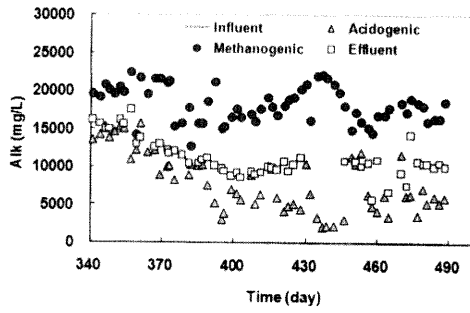


Fig. 9. Variations of alkalinity concentrations.

훨씬 오랜 기간 동안을 반응조 내에서 지체하다가 분해되기 시작한다고 알려져 있다.^{8,9)} 따라서 프로피온산의 축적은 혐기성 소화에서는 바람직하지는 않지만, 본 연구에서 축적된 프로피온산의 농도는 수백 mg/L 이하로 염려할 수준은 아닌 것으로 판단된다.

3.4. pH · Alkalinity · Ammonia

음폐수 원수, 산발효조, 그리고 메탄조의 pH는 Fig. 8에 나타내었다. 음폐수의 pH는 실험 초기를 제외하고는 평균 4.2 이었다. 산발효조에서 가수분해 및 산생성 효율을 증대시키기 위해서는 pH를 5.0~6.0 이상이 권장되고 있으며,¹⁰⁾ 실험실규모 실험 결과²⁾를 토대로 TPADUF 산발효조의 pH 하한선을 5.0으로 설정하였다. 일반적으로 산발효조에서는 발효의 생성물로 산이 생성되므로 적정 pH를 유지하기 위해서는 산발효조로 알칼리도를 공급하여야 한다. 알칼리도는 NaOH 또는 석회 계통의 물질을 주입하여 공급하지만, 약품 주입에 따라 처리비용이 증가할 뿐만 아니라 첨가된 알칼리도에 의해 후속 메탄 공정의 pH가 높아져 NH₃ 독성에 의한 처리효율 저하의 가능성이 있고, 처리수의 용존 고형물 농도도 증가한다. 본 연구에서는 산발효조의 pH 조절을 위하여 메탄조 내액을 산발효조로 유입시켰다. 이는 분리막 운전 시 농축수가 다시 메탄조로 반송되면서 일시적으로 반응조 내 수위가 상승하여 산발효조와 메탄조 사이에 수두차가 형성되고, 그 결과 두 반응조 연결관으로 메탄조 내액이 산발효조로 유입되면서 자연적으로도 발생하였다. 그 결과 분리막 운전기간동안 산발효조 pH는 6.0 이상으로 유지되었다. 분리막의 운전으로 인해 산발효조는 pH 및 미생물 유지 문제는 도움이 되었으나 pH가 5.0 이하로 낮아지는 경우가 간혹 발생하는 경우는 간헐적으로 3 m³씩 메탄조 내액을 산발효조로 반송하였다. 그 결과 약품을 주입하지 않고도 하한 설정 값인 5.0보다 pH를 높게 유지할 수 있었으며, 부수적으로 산발효조에서의 메탄생성을 통해 유기물을 제거함으로써 메탄조의 유기물 부하도

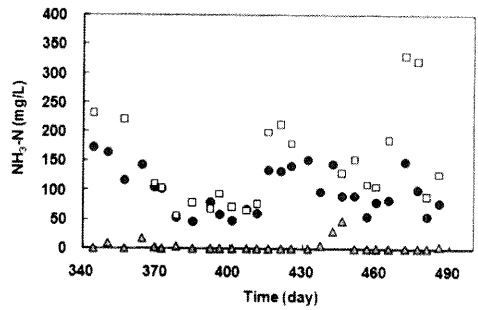
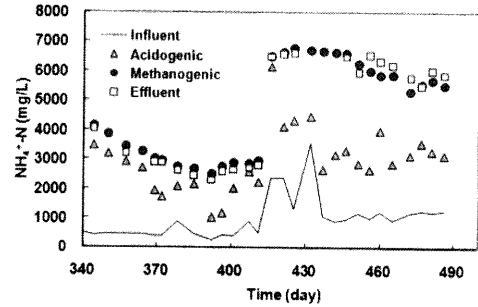


Fig. 10. Variations of NH₄⁺-N and NH₃-N concentrations.

낮출 수 있었다. 메탄조의 pH는 7.3~8.2로 범위로 유지되었다. 대체적으로 메탄화의 적정범위인 6.5~7.6¹¹⁾보다는 다소 높았으나, pH 8.2 정도에서는 암모니아성 질소에 의한 독성 영향도 크게 고려하지 않아도 될 것이다.

Fig. 9에는 각 반응조에서 알칼리도의 변화를 나타내었다. 유입수는 pH가 4.2로 알칼리도 측정이 불가능하였다. 알칼리도는 산발효조 또는 메탄조에서 발효 시 암모니아와 더불어 생성되었다. 산발효조의 알칼리도는 암모니아 생성에 기인한 것과, 분리막 운전 시 메탄조 내액의 역류에 의한 알칼리도 유입의 복합 결과이다. 시간이 지남에 따라 산발효조의 알칼리도가 5,000 mg/L 이하로 낮아지며, pH 역시 다소 낮아졌으나 전반적인 유기물 제거효율에는 큰 영향을 미치지 않았다. 메탄조의 알칼리도는 15,000~20,000 mg/L(평균 19,000 mg/L)로 높게 유지되어 메탄조에서 일시적인 유기산 축적이 있었던 기간에도 pH가 일정하게 유지되었다.

Fig. 10에는 각각 NH₄⁺-N과 NH₃-N 농도를 나타내었다. 음폐수에 포함된 질소는 대부분 유기물 형태로 존재하여 유입 NH₄⁺-N 평균 농도는 610 mg/L이었다. 산발효조와 메탄조의 NH₄⁺-N 농도는 음폐수의 희석에 따라 변화하였으며, 운전 415일쯤까지는 두 반응조 사이에 큰 차이를 나타내지 않았으나, 이는 단백질의 분해가 대부분 산발효조에 일어났으며, 분리막 운전 및 메탄조 유출수의 산발효조 반송으로 인한 두 반응조 내액의 혼합효과 때문인 것으로 판단된다. 메탄조의 NH₄⁺-N 농도는 음폐수 원액이 주입되면서 유입수 농도가

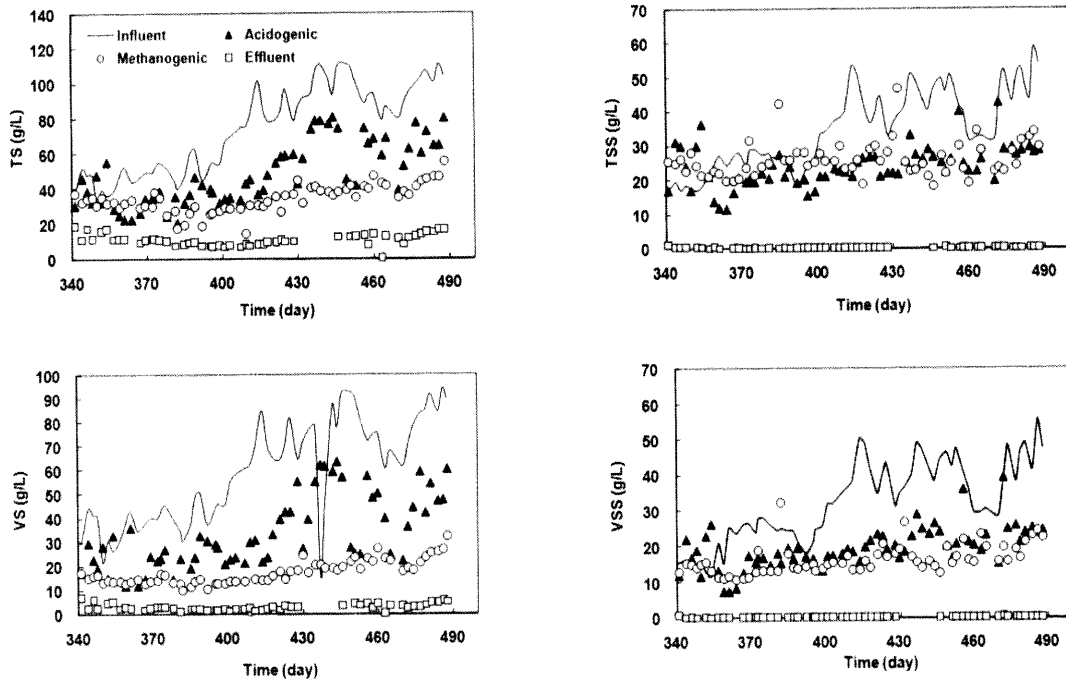


Fig. 11. Variations of TS, VS, TSS and VSS concentrations.

증가한 415일쯤 이후부터는 최대 6,500 mg/L까지 증가함에도 불구하고 유기물 제거효율에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단되었다. 혐기성 소화에서 NH_4^+-N 은 3,000 mg/L 이상으로 독성영향이 있다고 보고되었지만,¹²⁾ NH_4^+-N 에 의한 독성 영향이 나타나지 않은 이유는 미생물의 순응에 의한 것으로 보인다. 이는 Parkin과 Miller¹³⁾가 8,000~9,000 mg/L NH_4^+-N 농도에서도 순응할 경우 독성 영향이 감소하였다는 보고와 일치한다. NH_3-N 은 약 100 mg/L 이상일 경우에는 심한 독성을 일으킨다고 보고되어 있다.¹⁴⁾ 산발효조는 pH가 7.0 이하로 낮아 pH 평형식에 따라 추정된 NH_3-N 농도가 30 mg/L 이하이었으나 메탄조에서는 pH가 7.5 이상으로 추정농도가 50~150 mg/L 이상이였다. 그러나 이 기간 동안 유기물 제거효율이 높게 유지된 것으로부터 NH_4^+-N 의 경우와 같이 미생물의 순응에 의해 독성 영향이 크지 않았던 것으로 판단된다.

3.5. 고형물 농도

Fig. 11은 유입수, 유출수 및 각 반응조의 총 고형물(TS), 휘발성 고형물(VS) 및 총 부유물(TSS), 휘발성 부유물(VSS) 농도를 나타내었다. 음폐수의 TS, VS, TSS, VSS 농도는 평균 94.3, 77.9, 49.4, 46.6 g/L이었다. 산발효조 및 메탄조에서 TS 및 VS의 변화 경향은 대체적으로 유사하게 나타났다. TS는 산발효조 및 메탄조에서 유기물이 분해됨에 따라 감소하였다. VS의 경향은 TS와 유사하였으나 산발효조와 메탄조

의 값 차이가 TS보다는 다소 크게 나타났으며, 이는 메탄조에서 유기물이 추가로 제거되었기 때문이다. 분리막을 통과한 최종 유출수는 부유성 고형물이 대부분 제거되었으나 용존 고형물로 인하여 TS 및 VS 농도는 비교적 높았다. 최종 유출수의 TSS 및 VSS는 평균 0.3 및 0.1 g/L, TS 및 VS는 12.2 및 3.0 g/L이었으며, 이로부터 용존성 무기성 물질이 약 9.2 g/L임을 알 수 있다. 이 같이 높은 무기물 함량은 플랜트 배관의 막힘 현상을 유발시킬 가능성이 높으므로 설계 시 이 같은 점을 충분히 고려하여야 한다.

본 연구 공정에서는 분리막을 설치하여 메탄조 유출수를 고액분리 한 다음 투과수는 유출시키며 농축수는 메탄조로 반송시키므로, 분리막 운전 기간 동안에는 별도의 고형물 폐기는 없었다. 단, 메탄조에 미생물 잔재물과 같은 난분해성 부유성 고형물의 축적을 막기 위하여 필요에 따라 메탄조 유출수의 일부를 분리막을 통과시키지 않고 배출시켰다. 그 결과 분리막 운전 기간 동안에는 메탄조의 TSS 및 VSS 농도가 증가하였다. 동일한 발생원의 음폐수를 이용한 실험실 규모 2상 혐기성 소화공정에서는 미생물 반응이 없는 메탄조의 VSS 농도가 고온 및 중온 메탄조에서 각각 5 g/L 및 10 g/L 정도로 낮았다.²⁾ 파일럿 규모 TPADUF에서 비교적 안정적으로 운전되었던 Mode II의 후기에는 메탄조 내 VSS 농도가 23 g/L까지 증가하였다. 이는 실험실 규모 반응조에서 미생물 반응이 없는 2상 혐기성 소화 시스템의 메탄조의 값인 10 g/L 보다는 약 2배 이상 높은 값이다. 이상의 결과로부터 분

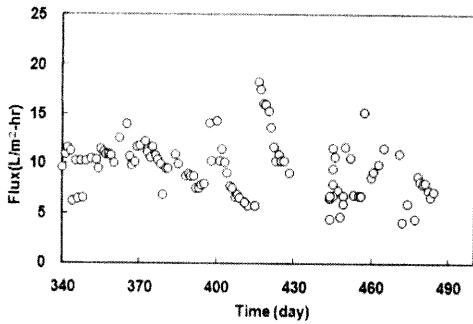


Fig. 12. Variations of membrane flux.

리막 운전이 메탄조에 미생물 유지에 긍정적인 역할을 하였으며, 그에 따라 높은 유기물 부하에서도 안정적인 처리효율을 얻을 수 있음을 확인하였다.

3.6. 분리막의 운전

분리막 운전 플럭스는 Fig. 12에 나타내었다. 분리막 유입구에 음폐수 내 고형물에 의한 막힘 현상을 방지하기 위하여 음폐수 전처리 장치를 설치하였다. 전처리 장치는 0.3 mm의 눈 크기를 가진 원통형 체가 돌아가면서 원심력에 의해 고형물만 따로 cake 상태로 폐기한다. 전처리 장치를 이용하여 0.3 mm 이상의 고형물을 제거한 후 반응조로 유입시킨 결과 분리막 유입구의 막힘 현상은 현저히 감소하였다. Mode I 및 II에서는 전처리 장치 설치 후 flux가 약 10~12 L/m²/hr로 일정하게 유지되었는데, 이 값은 막결합 혐기성 소화조에서 수용할 수 있는 값이다. Mode I 및 II에서 운전 flux가 60% 이하로 감소할 경우에는 물 또는 화학적 세정을 통해 투과 능력을 회복시켰다. 세정주기 및 세정조건은 다음 Table 4에 제시하였다.

그러나 화학적 세정 후에도 짧은 기간 안에 다시 flux가 감소하였다. 이는 지속적인 운전 중 flux 감소 원인이 막 공극의 fouling 때문이 아닌 메탄조에서 발생한 기름 알갱이가 막 내부를 막는 현상이 발생하였기 때문이다. 본 연구에서는 위와 같은 문제 발생으로 인한 투과수 감소 시에는 일시적인 방법으로 약 일주일 간격으로 물 세정을 하였다. 물 세정을 5분 간격으로 약 2~3회 정도 실시한 결과, flux는 적정 범위의 약 80~100%까지 회복되었다. 물 세정만으로도 flux가 적정 범위로 회복되지 않을 경우에는 막 fouling에 의한 투과수 감

Table 4. Chemical cleaning condition for membrane

No.	Cleaning solution	Concentration (M)	Time (min)
1	clean water	-	20
2	NaOCl	0.5	60
3	clean water	-	15

소로 판단하여 화학적 세정을 실시하였으며 그 주기는 약 2~3개월에 1회 정도이었다.

본 연구에서는 혐기성 막에 적합한 세정 조건을 도출하기 위하여 몇 가지의 실험을 실시하였으나 실험 결과가 큰 차이를 보이지 않았다. 향후에는 보다 정확하게 fouling을 일으키는 물질을 판단하여 그에 맞는 세정액을 선정할 필요가 있다. 분리막 투과수에는 scale을 형성하는 물질이 많이 함유되어 있으므로 분리막 공극 또는 외부에서도 형성될 수 있는 scale 제거에 알맞은 세정액을 선정하여야 한다. 또한, 메탄조에서 발생한 기름 알갱이에 의한 막 폐색 시에는 일시적인 물 세정으로 제거하였으나 이는 단순히 시스템 외부로 배출한 것으로 제거를 하였다고 볼 수 없다. 기름 알갱이의 제어 및 계면활성제와 같은 기름 성분을 분해할 수 있는 용액의 사용 등을 검토하여야 한다.

4. 결론

본 연구는 고온산발효조와 중온메탄조, 그리고 tubular 형식 UF 막으로 구성된 막결합형 2상 혐기성 소화 공정 (TPADUF)을 이용하여 음폐수로부터 바이오가스 생산 최적화 기술을 도출하고, 플랜트의 안정적인 운전방안을 모색하기 위하여 수행되었으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 평균 TCOD가 150 g/L인 음폐수 원수를 최대 5 m³/일 유량으로 처리할 때(평균 유기물 부하 8.0 g COD/L/d) 음폐수의 희석여부와는 상관없이 정상상태의 TCOD는 6 g/L 이하로 TCOD 제거효율은 95% 이상이었으며, SCOD 효율도 95% 정도이었다.
2. 평균 TCOD가 150 g/L인 음폐수 원수를 처리할 때 정상상태의 가스의 메탄 구성비는 65%이었으며, 메탄 발생량은 39 m³/m³ 음폐수주입량, 260 m³/톤 COD유입량, 또는 270 m³/톤 COD제거량이었다. 회수된 메탄량이 제거된 COD 톤당 이론적인 메탄 발생량 350 m³보다 낮은 것은 분리막 운전 시 저류조에서 가스의 일부가 시스템 외부로 누출되었기 때문이다.
3. 발생한 메탄가스를 발전에 이용한 결과, 소모된 가스량당 발전량은 0.96 kWh/m³ 가스, 또는 1.49 kWh/m³ 메탄이었다.
4. 전처리 장치 설치 후 UF 분리막은 평균 flux 10 L/m²/hr에서 운전하였다. 운전 flux가 60% 이하로 감소할 경우에는 물 또는 화학적(NaOCl)세정을 실시하여

flux를 회복할 수 있었다. 분리막 운전은 메탄조의 미생물 농도를 높게 유지하여 처리효율 향상에 긍정적인 영향을 주었으며, 부유물질 및 콜로이드성 물질 제거를 통하여 유출수의 수질을 개선하는 효과도 있었다.

5. 산발효조에 메탄조 내액을 반송함으로써 별도의 약품 사용 없이 pH를 5.0 이상으로 조절할 수 있었으며, 산발효조에서 부분적인 메탄생성을 통해 메탄조의 유기물 부하를 낮추는 효과도 있었다. 메탄조 내액의 반송은 분리막 운전 시 두 반응조건 수두차로 인해 자연적으로 발생하였으며, pH 조절을 위한 반송량 증가가 필요한 경우에는 펌프를 이용한 외부 순환을 실시하였다.
6. TPADUF는 음폐수의 고형물 유분은 관의 막힘 및 분리막의 clogging 현상을 유발하므로 고형물 제거를 위한 전처리 도입 및 유분의 분해를 위한 효율적인 교반이 필요하다. 또한 분리막 유입관에서 분리막 모듈 사이의 연결부분에 대한 설계 개선이 필요하며, 플랜트 모든 배관 부분에서 고농도 무기물로 인한 scale 형성 제어 및 주기적 관리가 필요하다.

KSEE

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 신재생에너지개발사업(과제번호: 2005-N-BI02-P-03-0-000, 과제명: 유기성 폐기물과 음식물 탈리액 혼합처리를 위한 고효율 고온혐기성소화공정 개발)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, 음식물류 폐기물 처리시설 발생폐수 육상처리 및 에너지화 종합대책, 2008~2012(2007).
2. 허안희, 이은영, 김희준, 배재호, "실험실 규모 2상 혐기성 소화를 이용한 음식물 쓰레기 탈리액의 처리," 대한환경공학회지, **30**(12), 1231~1238(2008).

3. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Eds., New York(1998).
4. 환경부 고시 제2004-188호, "수질오염공정시험방법"(2006).
5. 환경관리공단, 음식물류폐기물 및 발생폐수의 에너지화를 위한 방법별 최적모델 및 설치·운영 지침 최종보고(2008).
6. 남광건설, "Food Waste Recycling System," 2007 음식물류폐기물 자원화 연찬회발표자료(2007).
7. Asinari Di San Marzano, C. M., Binot, R., Bol, T., Fripiat, J. L., Hutschemakers, J., Melchior, J. L., Perez, I., Naveau, H., and Nyns, E. J., "Volatile fatty acids, an important state parameter for the control of reliability and the productivities of methane anaerobic digestions," *Biomass*, **1**, 47~59(1981).
8. Smith, D. P., and McCarty, P. L., "Factors governing methane fluctuations following shock loading of digesters," *WPCF*, **62**, 58~64(1990).
9. Mosey, S. E., and Fernandes, X. A., "Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic digestion of milk-sugars," *Water. Sci. Technol.*, **21**, 187~196(1989).
10. Suzuki, H., Yoneyama, Y., and Tanaka, T., "Acidification during anaerobic treatment of brewery wastewater," *Water. Sci. Technol.*, **35**(8), 265~274(1997).
11. McCarty, P. L., "Anaerobic waste treatment fundamentals, Part 3: toxic materials and their control," *Public Works*, 91~94 (1964a).
12. McCarty, P. L., "Anaerobic waste treatment fundamentals, Part 2: environmental requirement and control," *Public Works*, 123~126(1964b).
13. Parkin, G. F., and Miller, S. W., "Response of methane fermentation to continuous addition of selected industrial toxicants," *Proceedings of the 37th Purdue Industrial Waste Conference*, Lafayette, Ind.(1982).
14. Kugelman, I. J., and Chen, K. K., "Toxicity, synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes," *Anaerobic Biological Treatment Processes*, Advances in Chemistry, Series 105, American Chemical Society(1971).