

# 진주시 음폐수 바이오가스화 시설 보고서

충북대학교 환경공학과 오은영

지도 교수: 황석환 교수님

## 목차

### 1. 이론

#### 1)서론

#### 2)절차

##### ①가수분해

##### ②유기산 생성단계

##### ③메탄 생성단계

#### 3)공정 기술

#### 4)혐기공정 영향인자

##### ①온도

##### ②PH

##### ③영양소

### 2. 진주 처리장

### 3. 실험 과정 및 고찰

# 1. 이론

## 1)서론

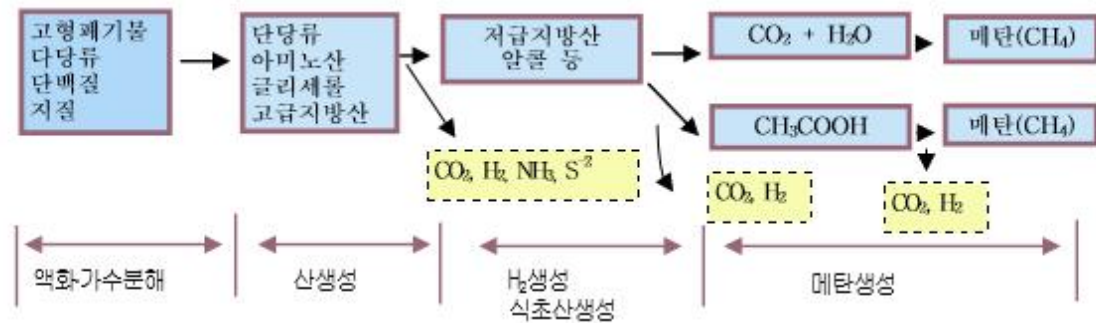
1700년도 말 산업혁명이 시작되면서 지구상 수 많은 자원은 소비되어 왔다. 결국 편의와 효율을 목적으로 달려온 인류는 화석연료가 전체 연료 수요의 88%를 차지하는 현실은 맞이하게 되었다. 더욱이 지구 온난화 현상이 환경에서 큰 비중을 차지하고 있다. 온난화 현상을 유발하는 온실가스로는  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CFC$ 등이 있으며 총 양이 가장 많은  $CO_2$ 가 온난화현상을 가속화시키는 주 원인으로 꼽히고 있다. IPCC에 따르면 지구온난화와 기후변화의 영향을 줄이기 위해서는 GHG(Green house gas)의 방출을 1990년도 대비 절반이상 줄여야 한다. 이로 인해 국제적 차원에서의 온실가스 저감 대책이 이슈화되고 있는데, 온실가스 배출거래제, 기후변화 총회 등이 대표적인 예이다. 이제 지구 온난화 현상은 국제적으로도 큰 관심을 사고 있음은 자명하다. 이에 따른 해결책으로 많은 기술들이 개발이 되고 있는데 관련된 기술 중 하나인 혐기 소화에 대해 본 글에서 서술하고자 한다.

혐기 소화는 지구 온난화 가스를 줄이고 지속가능한 개발의 일환으로서 에너지 공급의 시설화의 역할을 할 수 있기에 최근 이에대한 관심이 증가하고 있다. 특히 바이오 가스중 메탄은 석유를 대체할 수 있어서 열과 힘을 생산하고 교통수단의 연료로 사용이 가능하다. 바이오가스 생산에 있어서 다양한 공정이 있는데 크게 습식, 건식발효 공정으로 나누기도 한다. 현장에서는 주로 수직 교반 원형 탱크에서 소화가 이루어 지는 습식공정이 사용된다. (주입 원료, 부하에 따라 교반의 형태가 달라지기도 한다.) 비료는 혐기소화조에서 회수 할 수 있는 또 다른 자원이다. 이용성이 높은 질소를 포함하고 있는 비료는 농업 분야에 중요한 자원이 되어 준다. 또한 혐기 처리는 병원균의 생존을 줄여주기에 안정적인 비료의 공급이 가능해진다.

본론에서는 자원 회수 및 지구 온난화의 저감 방안이 될 수 있는 혐기성 소화조의 총괄적인 이론, 영향 인자와 공정 절차의 예에 대해 설명하고자 한다. 특히 진주시는 건식, 습식 소화조를 다 가동하고 있기에 이곳의 공정을 살펴보면 큰 의미가 있을 것이다.

## 2) 혐기소화조 절차

메탄을 생성하는 것이 최종 목표인 혐기성 소화의 과정은 크게 4가지로 분류할 수 있다. 가수분해, 산 생성, 초산과 수소 생성, 메탄생성단계는 다음 그림과 같다. 또한 산생성과  $H_2$ , 식초산생성 단계를 합친 경우 가수분해, 산생성, 메탄생성 3단계로 나누기도 한다. 이때 혐기소화 기질은 주로 탄수화물, 단백질, 지질로 크게 나뉜다.

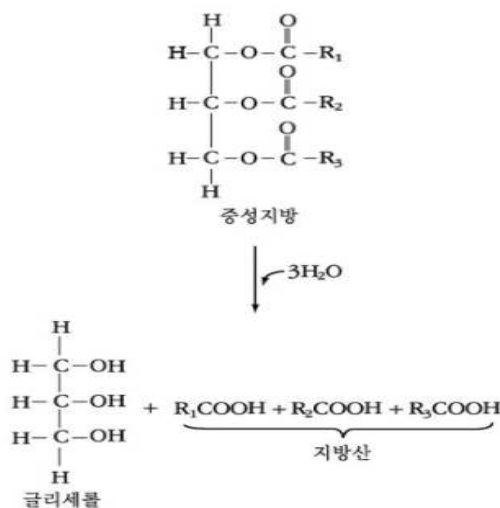


<출처: 혐기성소화공정에 의한 바이오가스화의 기술 원리 및 응용, 김남천 외6인>

### ①가수분해

가수분해 단계와 미생물은 초기 기질을 고분자에서 저분자로 분해하는 역할을 하고 주로 아세트산과 수소, 다양한 종류의 지방산을 생성한다. 이때 미생물은 가수분해 효소를 분비하는데 cellulase, cellobiase, xylanase, amylase, lipase, protease등이 그 예이다. 대부분의 미생물은 절대 혐기조로 *Bacteriosides*, *Clostridia*, and *Bifidobacteria*등이 있다. 추가적으로 몇몇의 편성 혐기성 미생물 (*Streptococci*, *Enterobacteriaceae*)도 가수분해 미생물의 일부를 차지한다.

지질의 경우 Lipase라는 세포의 효소에 의해 가수분해가 된다. 단순지질의 경우 아래와 같이 1mol의 글리세롤과 3mol의 고급지방산이 생성된다.



<출처: 네이버 생명과학대사전>

이때 글리세롤은 알코올의 분해경로에 따라 더 분해되고 고급 지방산은 syntrophic bacteria

에 의해 아세트산은 메탄 생성균에 의해 분해되어 메탄이 생성된다.

탄수화물의 경우 고분자물질로 주로 유입되고 최종 분해의 선행단계로 가수분해가 진행이 된다. 탄수화물은 연쇄적으로 세포의 효소에 의하여 가수분해가 진행이 되며 저분자 물질인 포도당으로 분해된다. 이 저분물질은 세포에 의해 흡수되어 동화 또는 이화과정을 거치게 된다. 포도당까지의 가수분해 과정은 다음 그림과 같다.

C1                      C2                      C3

천연 cellulose → 직쇄 cellulose 단편 → cellobiose → 포도당

<출처: 혐기성소화공정에 의한 바이오가스화의 기술 원리 및 응용, 김남천 외6인>

위 C1,C2,C3는 각각 다른 세포의 효소이다. 가수분해가 완료된 포도당은 해당과정을 거쳐 피루브산으로 분해된 다음 지방산, 탄소화합물, 수소 등으로 생성된다.

단백질의 경우 다음과 같은 과정을 거친다.

P1                      P2                      P3                      P4

Protein → Proteoses → Peptones → Peptides → Amino acids

가수분해 최종 물질인 아미노산은 세포에 섭취되어 암모니아, 아세트산, 이산화탄소, 고급지방산등으로 전환된다.

## ②유기산 생성단계

기질이 분해되는 경우 위 과정처럼 아세트산이 생성되는 경우도 있고 저급지방산(프로피온산, 뷰틸산 등)이 생성되는 경우도 있다. 이때 높은 수소분압은 아세트산 생성 미생물의 대사를 방해하기에 수소가 축적될 경우 아세트산보다는 저급지방산 생성이 더 많이 촉진된다. 생성되는 산의 형태가 중요한 이유는 산생성단계 이후 메탄 생성단계에서의 메탄 생성균은 아세트산, 메탄올, 수소, 이산화탄소, 포름산만을 기질로 이용할 수 있고 저급 지방산인 에탄올, 프로피온산, 뷰틸산, 젖산등은 이용할 수 없기 때문이다. 저급 지방산은 syntrophic bacteria에 의해 사용이 되며, 대사 이후 수소기체가 생성되는데 기체의 축적을 메탄생성균이 대사에 이용함으로써 막아준다. 위 두 미생물을 공생관계(syntrophic association)이라 한다.

## ③ 메탄 생성단계

아세트산과 수소, 이산화탄소로부터 메탄을 생성하는 과정이다. 이 과정에 속한 미생은 절대 혐기성이고 다른 혐기성 미생물들 보다 낮은 환원전위를 필요로 한다는 특징이 있다. 적은 종류의 종들만이 아세트산을 메탄과 이산화탄소로 전환시킬 수 있고 종류로는 *Methanosarcia Bakeri*, *Metanono-coccus*, *Mazei*, 등이 있다.

### 3) 공정 기술

혐기성 처리에는 습식과 건식발효로 나뉘고 이에 대하여 다양한 응용 타입의 공정이 있다. 습식 소화 과정은 10%이하 농도의 총 고형물을 다루며, 소화 탱크의 완전혼합이 이루어진다. 이 소화된 물질은 펌프로 이동이 가능해야하고 비료화를 위한 구역에 분사될 수 있어야 한다. 건식소화 과정은 총 고형물의 농도가 15%~35%인 총 고형물을 처리한다. 모든 습식공정은 연속식으로 이루어지는 반면 건식소화는 습식으로 가동된다.

습식발효에 적용되는 일반적 반응조 배열은 연속식 수직형 교반 발효조로 독일에서는 현대식 바이오가스의 90%를 생산할 수 있다. 때때로 single또는 double membrane roof는 발효조 위의 가스 기밀을 위해 설치되어 있다. 교반에 있어서도 기계식, 수리식, 공기식 교반으로 나뉜다. 이때 교반은 기질과 미생물의 접촉을 가져다 주는 것, 반응조 아래의 가스 기포를 위로 상승시키는 것, 일정 온도상태로 반응조를 유지시키는 것을 목적으로 한다. 전체 혐기공정의 90%정도가 기계식 공정을 사용한다. 진주 처리장의 경우 기계식과 공기식처리 방법 두가지가 다 사용되는데 기계식을 이용했을 때가 최종 비료의 질이 더 좋게 나타난다. 이 기계식 교반의 경우 늦게 가동하는 교반과 빠르게 가동하는 교반식으로 나뉜다. 빠르게 가동되는 교반의 경우 하루에 여러번 차례적으로 가동이 되는 반면 느린 기계식 교반의 경우 주로 회전식 패들이 연속식으로 가동된다.

만일 발효조가 높은 TS에서 가동이 된다면, 수평식, 수직식 또는 사선식 또는 크기가 큰 패들과 함께 낮은 속도의 패들 교반이 선호된다. 모터는 소화조 밖에 위치한다. 공기식 교반은 혼합을 위해 생산된 바이오가스를 이용하는데 이는 소화조의 아래에서부터 불어들어온다. 이 장비를 필요로하는 시스템은 소화조 밖에 위치해 있지만 잘 사용되지는 않는다. 왜냐하면 이 방식은 충류를 제거하기 어렵기 때문이다. 이 전형적인 완전혼합 소화조는  $1000\sim4000m^3$ 의 크기를 갖는다.

수평의 소화조는 전형적인 plug flow형식인데, 이 타입은 낮은 속도의 회전 수평식 패들 장비로 되어 있다. 이들은 주로 first or two stage반응조에 적용된다. 왜냐하면 이들은 높은 총 고형물의 유입물을 가동할 수 있기 때문이다.

2상 소화조 시스템은 높은 부하의 메인 발효조와 첫 번째 소화조에서 처리된 낮은 부하량의 두 번째 소화조로 이루어져 있다. 2상 발효식은 gas생산량을 높인다. 2상 발효에서는 가수분해와 메탄생산이 모두 일어난다. 고형 유기 혼합물을 생분해 가능한 탄산 형태로의 대사를 얻기 위해서는 2상 반응조를 두는 것이 유리하다. 왜냐하면 이상적인 PH범위가 가수분해는 5.5~6.5, 메탄조는 6.8~7.2로 서로 다르기 때문이다. 이 기술은 주로 산업 현장의 유기 폐수와 고형 폐수들에 많이 사용된다. 이 2상 소화조의 단점은 운영과 공정 변수를 조절하기 어렵다는 것이다. 가수분해 단계에서의 오작동은 에너지 손실과 가수분해 가수가 대기로 배출될 수 있다는 단점이 있다. 따라서 가수분해 발효에서의 가스 저장은 일반적으로 에너지 손실, 기체의 방출, 악취 물질 생산의 방지를 위해 필요하다.

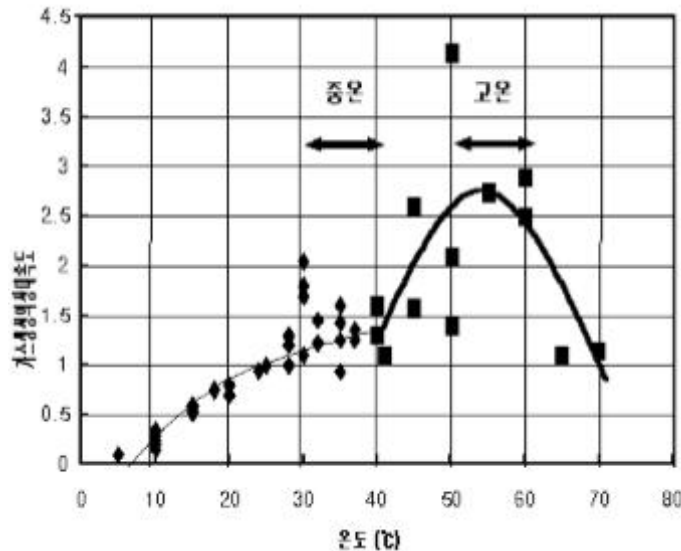
대부분의 습식 발효공정들은 중온에서 가동이 되며 섭씨 38~40도가 가장 이상적이다. 그리

고 드문 경우 50~55도인 고온에서 가동이 되기도 한다. 높은 온도에서는 빠른 속도로 분해가 되기에 HRT가 짧고 반응조 크기가 적다. 하지만 궁극적으로 메탄생산에는 영향이 없다. 낮은 온도에서는 암모니아의 독성이 감소하지만 고온성 미생물의 성장속도는 급격하게 감소한다. 실질적인 HRT보다 낮은 성장률 때문에 미생물 수의 씻겨내림의 손실이 발생할 수도 있다. 고온 유지로 인해 증가된 에너지 요구량은 요즘 중요하지 않다. 왜냐하면 CHP(combined heat and power)의 잉여량은 버려지기 때문이다. 하지만 지역 가정과 산업으로의 증가된 열 판매로 인해 고온 과정은 낮은 효율을 보이고 있다.

#### 4) 혐기 공정 영향인자

##### ① 온도

온도는 위에서 잠시 언급한 적이 있는데 thermophilic(고온)과 mesophilic(중온)에 따라 혐기 공정 운영이 많이 달라진다.



일반적으로 고온소화는 중온소화에 비하여 2~3배정도 높은 처리효율을 보인다. 하지만 고온에서의 경우 미생물의 다양성이 감소하기 때문에 온도 기능의 민감성이 증가한다. 따라서 고온에서는 중온보다 수리학적 체류시간(HRT)이 짧지만 불균형의 정도가 더 크고 암모니아의 피해 정도가 더 높다. 암모니아의 독성은 온도와 비례하고 미생물의 수를 감소시킨다. 특히 이온화되지 않은 형태가 과정을 저해하는 것으로 알려져 있다. 암모니아에 의해 과정이 저해받을 때 지방산의 농도 증가가 PH의 감소를 유도할 것이고 이 감소된 PH는 부분적으로 암모니아를 대응할 것이다.

##### ② PH

메탄 형성은 상대적으로 적은 범위의 PH에서 이루어 진다. 약 6.5~8.5정도가 그 범위이며 7~8정도가 가장 이상적인 범위이다. 만약 PH가 6보다 낮거나 8.5보다 높게되면 공정은 심각한 저해를 받는다. 암모니아에 의한 PH값의 증가하는 반면 지방산의 축적은 PH값을 감소시킨다. 하지만 모든 지방산의 축적의 경우가 PH감소를 유발하는 것은 아니다. 알칼리도가 높은 경우 완충작용으로 인해 PH의 급격한 감소를 방지할 수 있기 때문이다. 아세트산은 보통 다른 지방산에 비해 높은 농도로 존재하지만 프로피온산과 뷰틸산은 훨씬 메탄생성균의 성장을 저해한다. 이온화가 되지 않은 산의 형태가 확실한 저해 현상을 유발하므로 지방산의 저해는 PH값이 낮을 때 더 높다.

##### ③ Nutrient

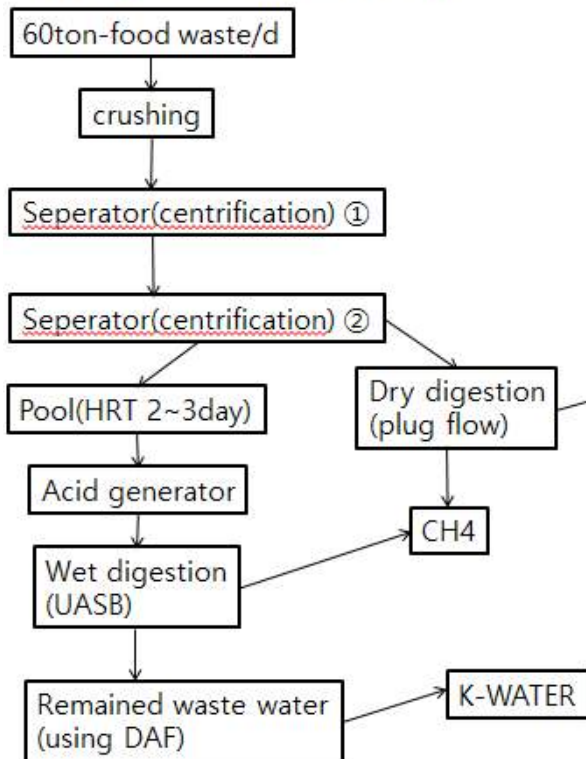
미생물의 성장과 생존을 위해서는 여러 가지의 다량, 미량 영양소가 필요하다. 다량 영양소는 탄소, 인, 황등이다. biomass의 성장이 그렇게 많지 않으므로 영양소의 필요성은 낮은 편이다. 철, 니켈, 코발트, 셀레늄, 몰리브덴 그리고 텅스텐은 미생물의 성장속도에 중요한 역할을 하고 반드시 추가되어야만 한다. 또한 미생물의 성장에 가장 중요한 것은 인과 질소인데 C/N비 비율은 20:1이나 30:1로 하는 것이 좋다. 유기물에 대해 질소가 적으면 발생하는 가스중에 탄산가스가 많게 된다. 반대로 질소가 많으면 암모니아의 축적으로 인하여 PH저하를 유



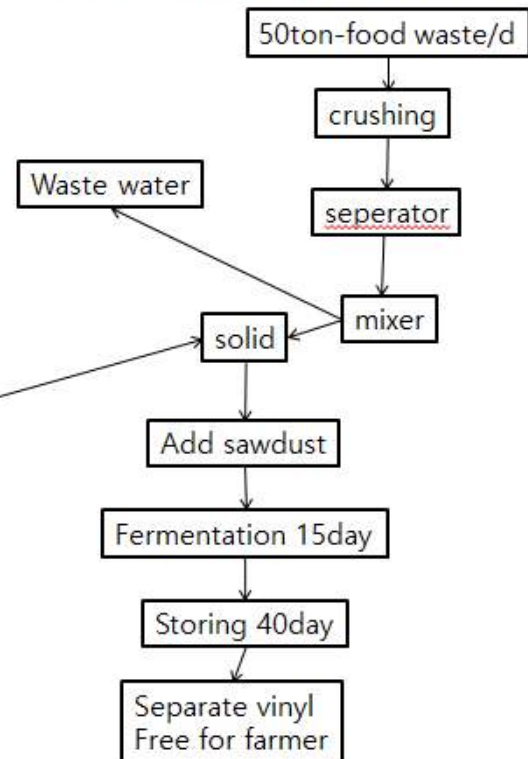
발시켜 공정에 이상이 생길 수가 있다.

## 2. 진주 처리장

New 2012 (mixing using air, efficiency low)



(mechanical mixing, quality high) Old 2002년



## Sample 정리

Sample 1. Total food wastewater

Sample 2. Inflow of acidogenic reactor

Sample3. Outflow of acidogenic reactor

Sample4. Methanogenic reactor

wet

Sample5. Inflow of dry digestion

Sample6. Outflow of dry digestion

dry

Total food wastewater  
(sample 1)



Inflow of acidogenic reactor (Out flow of pool)  
(sample 2)



Outflow of acidogenic reactor (inflow of wet digestion)  
(sample 3)



Methanogenic reactor (wet digestion)  
(sample 4)



Inflow of dry digestion (Centrifugation)  
(sample 5A, 5B)



Outflow of dry digestion  
(sample 6)





Gas samples (wet/dry digestion)



<crusher>



<후숙(aerobic)>



Final seperation for vinyl

# Experiment

Experiment 1. Pretreatment with Doc. 신

Experiment 2. PH, alkalinity with 아부

Experiment 3. TS, VS with 윤정

Experiment 4. CH<sub>4</sub>, 유기산 with Doc. 신



## Pretreatment

Step1. Because the dry sludge is condition of cake, we should add water and mix



### Dry digestion inflow A

20.02g → 86.03g (adding water)

$$\frac{20.02g}{20.02g + 86.03g} = 0.189 (\text{dilute } 5.29 \text{ times})$$

### Dry digestion inflow B

20.22g → 81.02g (adding water)

$$\frac{20.22g}{20.22g + 81.02g} = 0.1997 (\text{dilute } 5 \text{ times})$$

### Dry digestion outflow

21.66g → 85.24g (adding water)

$$\frac{21.66g}{21.66g + 85.24g} = 0.203 (\text{dilute } 4.935 \text{ times})$$

Step2. Let the samples at similar weight

중심농도가 높아질 때 무게가  
다른 시료를 넣게 되면 크기가 나  
기가 있다!!!!!!



Step3. Centrifugation



Step3. Finish the settling

[illegible]

solid의 값은 다음 표와 같다.

		1차 습식	2차 습식	1차 건식	2차 건식
TS	유입량 (kg/d)	3,089	3421.0	2,921	3,037
	유출량 (kg/d)	1745.0	1952.0	2,800	2,741
	제거량 (kg/d)	1344.0	1469.0	121	295
	제거율 (%)	43.5	42.9	4.1	9.7
VS	유입량 (kg/d)	1610.0	1648.0	2,458	2,658
	유출량 (kg/d)	333.0	318.0	2,363	2,296
	제거량 (kg/d)	1278.0	1330.0	95.0	332.0
	제거율 (%)	79.3	80.7	3.9	12.6

		1차 습식	2차 습식	1차 건식	2차 건식
FS	유입량 (kg/d)	1,479	1,774	463	408
	유출량 (kg/d)	1,413	1,635	436	445
부하율	체류일수 (d)	13	12	61	56
	VS유입부하율 (kgVS/m <sup>3</sup> /d)	1.7	1.7	2.9	3.1
메탄 생성율	VS유입당 메탄생성율 (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgVS)	1.10	1.06	0.00	0.01
	VS제거당 메탄생성율 (Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgVS)	1.39	1.31	0.05	0.09
바이오 가스	VS유입당 바이오가스 생성율 (Nm <sup>3</sup> /kgVS)	1.43	1.33	0.07	0.21
	VS제거당 바이오가스 생성율 (Nm <sup>3</sup> /kgVS)	1.80	1.65	1.80	1.65
VFA/Alk	VFA/Alk	0.04	0.05	3.82	2.95

PH 값의 경우 건식은 5배 희석한 시료와 원 시료 두가지를 다 측정하였고 6이하의 낮은 PH를 갖고 있는 sample의 경우 알칼리도를 측정하지 못하였다.

1. Raw feed to Wet				
Date	pH	DF	Raw	Cal.
160622	6.21	1	7296.67	7296.67
160713	3.91	1	0.00	0.00

2. Direct feed to Wet				
Date	pH	DF	Raw	Cal.
160622	6.92	1	13979.00	13979.00
160713	6.51	1	14113.33	14113.33

3. Wet - Acidogenesis				
Date	pH	DF	Raw	Cal.
160622	6.68	1	12947.33	12947.33
160713	6.21	1	13275.67	13275.67

4. Wet - AD				
Date	pH	DF	Raw	Cal.
160622	8.17	1	17701.33	17701.33
160713	8.25	1	20919.00	20919.00

5. Feed to Dry_A					
Date	pH(+H <sub>2</sub> O)	pH(raw)	DF	Raw	Cal.
160622	6.47	6.35	5.06	1910.67	9667.99
160713	3.94	3.92	5.30	0.00	0.00

5. Feed to Dry_B					
Date	pH(+H <sub>2</sub> O)	pH(raw)	DF	Raw	Cal.
160713	6.62	6.68	5.01	2054.33	10292.19

6. Dry - AD					
Date	pH(+H <sub>2</sub> O)	pH(raw)	DF	Raw	Cal.
160622	5.91	6.09	5.08	2640.00	13411.20
160713	6.03	5.86	4.94	3118.33	15404.55

암모니아 농도는 다음과 같다.

1. Raw feed to Wet				
Date	DF	NH3-N (raw1)	NH3-N (raw2)	NH3-N (cal.)
160622	5	189.76	154.97	861.83
160713	5	185.54		927.72

2. Direct feed to Wet				
Date	DF	NH3-N (raw1)	NH3-N (raw2)	NH3-N (cal.)
160622	5	294.13	281.48	1439.01
160713	5	303.62		1518.08

3. Wet - Acidogenesis				
Date	DF	NH3-N (raw1)	NH3-N (raw2)	NH3-N (cal.)
160622	5	342.62	350.00	1731.56
160713	5	338.41		1692.03

4. Wet - AD				
Date	DF	NH3-N (raw1)	NH3-N (raw2)	NH3-N (cal.)
160622	5	403.77	394.28	1995.12
160713	5	373.19		1865.97

5. Feed to Dry_A				
Date	DF	NH3-N (raw1)	NH3-N (raw2)	NH3-N (cal.)
160622	10.12	111.75	111.75	1130.89
160713	5.30	154.97		821.35

5. Feed to Dry_B				
Date	DF	NH3-N (raw1)	NH3-N (raw2)	NH3-N (cal.)
160713	5.01	242.47		1214.78

6. Dry - AD				
Date	DF	NH3-N (raw1)	NH3-N (raw2)	NH3-N (cal.)
160622	10.16	462.80	467.02	4723.51
160713	9.88	500.76		4947.47