

혐기소화 시 미량 산소가 H₂S 제거에 미치는 영향

Effect of trace oxygen on H₂S removal in anaerobic digestion

조은영^a, 박광수^b, 안종화^{b*}

Eun-Young Jo^a, Kwang-Su Park^b, Johng-Hwa Ahn^{b*}

^a Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory(KTL) (08389) 87, Digital-ro 26-gil, Guro-gu, Seoul, Republic of Korea

^b Division of Architectural, Civil, and Environmental Engineering, College of Engineering, Kangwon National University Chuncheon, Gangwon, 24341, Republic of Korea

Received 19 September 2019; Revised 16 October 2019; Accepted 18 October 2019

Abstract

This work experimentally determined the effect of microaerobic condition on anaerobic digestion of thickened waste activated sludge in semi-continuous mesophilic digesters at hydraulic retention time of 20 days. The concentration of hydrogen sulfide was 7±2 ppm at the microaerobic condition and 14±2 ppm at the anaerobic condition. Removal efficiency of volatile solid was not significantly different between microaerobic (40±8%) and anaerobic (38±8%) conditions. There was no important difference between microaerobic (1,352±98 ml/d) and anaerobic (1,362±104 ml/d) conditions in the biogas production, either. Therefore, it could be concluded that the application of the microaerobic condition was an efficient method of the hydrogen sulfide removal from the biogas.

Keywords: Micro-aerobic, Anaerobic digestion, Sewage sludge, H₂S

1. 서론

산업의 발달과 인구증가로 인하여 전국 하·폐수 처리장에서 발생하는 하수슬러지는 지속적으로 증가하고 있다. 2017년 기준 전국 4,072개의 하수처리시설로부터 연간 약 417만 톤의 슬러지가 발생하고 있으며, 이 중 56.8%를 연료화, 비료화, 시멘트 원료 등으로 재활용하고 있다^[1]. 그러나 이러한 재활용하는 방안은 비용이 높을 뿐만 아니라 생산 제품의 활용성이 낮아 시장으로부터 외면되고 있으며, 현재로서는 혐기성 소화 공정을 이용하여 폐자원을 처리하는 방법이 실용화 가능성 및 파급효과가 가장 클 것으로 사료된다. 혐기성 소화공정은 용해된 상태와 입자상태의 유기물질을 이산화탄소와 메탄가스로 전환함으로써 유기물 제거 목적을 달성할 수 있으

며, 낮은 에너지 생성율에 기인한 낮은 세포생장률로 인하여 소화 후의슬러지 생산량이 적고, 장기간의 체류시간으로 처리하기 때문에 슬러지나 폐수내의 병원균을 저감할 수 있는 장점과 공정으로부터 발생된 메탄가스를 에너지자원으로 이용할 수 있는 장점이 있다. 혐기성 소화법은 공정으로부터 에너지 회수가 가능하고 공정이 비교적 간단하며, 산소 공급이 불필요하여 유기성 폐·하수 처리 시 호기성 공정에 비하여 월등히 경제적인 것으로 알려져 있다. 그러나 이 공정은 초기 투자비용이 크고, 메탄 생성균의 느린 증식 속도에 따른 반응조의 용량증대와 더불어 처리 효율이 높지 않은 것 등의 단점이 있어 제한적으로 사용되어 왔다. 또한 혐기성 소화 시 발생하는 악취발생 및 유독성을 가진 가스의 처리방안의 모색이 시급한 실정이다^[2].

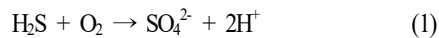
* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6357

fax: +82-33-259-5542

E-mail address: johngghwa@kangwon.ac.kr (Johng-Hwa Ahn).

대부분 하수처리장의 혐기성 소화조에서는 황산염 환원 박테리아에 의해서 H₂S가 30 ppm 이상 발생하고 있다. H₂S는 악취와 부식성을 가지는 유독가스로 인체 및 동물에 유해하여 직접 접하는 경우 점막, 호흡기 등에 심각한 영향을 일으키며, 대기 중에 배출할 경우 수증기와 반응하여 SO_x등을 발생시켜 산성비 등의 부가적 환경문제를 일으킬 수 있다. 또한 혐기성 소화공정의 안정화에 저해요인이 될 뿐만 아니라 가스의 재이용을 위하여 연소 시 아황산가스 발생의 원인이 될 수 있어 소화가스의 재이용 측면에서도 H₂S의 제거 방안이 요구되고 있다. 이러한 특성으로 인하여 바이오가스의 재이용 시 H₂S를 제거하기 위한 정제과정에 따르는 경제적인 손실 또한 무시할 수 없는 상황이다. 특히 펄프/종이, 발효, 당밀, 화학공정 등에서 배출되는 폐수는 고농도의 황산염 및 황화물을 포함하고 있어 이에 대한 혐기성 소화 연구가 꾸준히 이루어지고 있는 실정이다^[3].

최근 하수처리장의 혐기소화 공정에 미량의 산소를 주입하였을 때 H₂S 가스 생성 최소화 등의 긍정적 효과가 보고되고 있으며 혐기소화 시 황화 수소 제거를 위한 미세포기 연구가 진행되고 있다(식 1)^[46]. 따라서 본 연구에서는 혐기소화 공정에 미량의 산소를 주입한 미세 호기성 조건의 도입을 통하여 그 소화효율과 H₂S 제거 특성을 살펴보았다.



2. 실험장치 및 방법

2.1 대상시료

본 실험에 사용한 슬러지는 강원도 춘천시 근화동에 소재하고 있는 춘천하수처리장에서 농축조에서 소화조로 이동되는 2차 슬러지를 채취하였고, 시료는 0.85 mm 체에 걸러 불순물을 제거한 후 사용하였다. 그리고 혐기성소화에 필요한 식종슬러지는 처리장의 소화슬러지를 채취하여 이용하였다. 운전기간동안 필요한 시료는 미생물반응의 영향을 배제하기 위해 4℃에서 냉장 보관하였다.

2.2 실험장치 및 분석방법

운전에 사용된 반응기는 5 L의 시료병(유효부피 4 L)을 이용하였다. 시료와 공기의 주입을 위해 상부에 3개의 유리관을 설치하였으며 가스 포집 및 측정을 위해 3 way 밸브를 연결하여 가스백을 설치하였다. 운전은 중온조건(35℃)에서 semi-continuous 방식으로 수리학적 체류시간(HRT) 20일로 운전되었다. 미세호기성 조건의 적용을 위한 공기주입은 Jenicke의 연구를 바탕으로 steady-state에서 바이오

가스 발생량의 10%로 하여 120 ml/d로 시료 주입관을 통해 주입한 후 반응조를 직접 흔들어서 혼합하였다. 적절한 온도의 유지를 위하여 두 개의 반응기는 모두 수욕조 상에서 운전되었다. 미세호기성 반응조와 동일조건, 동일용량의 혐기성 반응조를 대조군으로 하여 운전하였다(Fig. 1).

대상 슬러지의 특성을 분석하고 미세호기성 반응조의 소화효율을 평가하기 위해 total chemical oxygen demand(TCOD_{Cr}), soluble chemical oxygen demand (SCOD_{Cr}), total solid(TS), volatile solid(VS)를 분석하였다. 분석방법은 standard method^[7]에 준하여 각 항목별 정량범위에 맞추어 희석 후 시료 당 2회 측정하였다.

여기서, SCOD는 3,000 rpm으로 10분간 원심분리 후 상등액을 GF/C로 여과하여 분석하였다. H₂S 측정은 국내 대기오염공정시험법의 메틸렌블루법을 이용하여 측정하였다^[8]. 그리고 가스크로마토그래피를 이용하여 소화기간 동안에 발생한 가스(메탄, 이산화탄소) 및 volatile fatty acid(VFA)를 분석하였다. 각각의 분석항목과 그 측정방법을 Table 1에 나타내었다.



Fig. 1 Control(a) and micro-aerobic(b) digester

Table 1 Analytical methods

Parameter	Method
pH	ORION 920A, pH meter
TS	Gravimetric Method, Electric Dry Oven(105℃)
VS	Gravimetric Method, Electric Muffle Furnance(550℃)
TCOD _{Cr} , SCOD _{Cr}	K2Cr2O7 Closed Reflux, Titrimetric Method
VFA	GC (Agilent 7890, FID)
CH ₄ , CO ₂	GC (Agilent 7890, TCD)
H ₂ S	Methylene Blue Method

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 총 169일간 반응기를 운전하였으며 3일 간격으로 시료를 채취하였다. 평균 가스발생량의 표준편차가 10% 이내에 들었을 때를 steady-state로 판단하여 공기주입을 시작하였다. 채취한 시료를 실험을 통해 비교하여 운전기간동안의 정상변화를 관찰하였으며 가스발생량과 메탄발생량은 주입한 공기 중의 질소를 고려하여 보정하였다. 유입수와 미세 호기성 반응조와 control 반응조에서 얻은 유출수의 정상분석결과를 Table 2에 나타내었다.

3.1 유기물 제거

미세 호기성 반응조 유출수의 TS, VS는 각각 15,371±781, 10,520±659 mg/l로 나타났으며 동일조건의 control의 경우 15,792±904와 10,645±777 mg/l의 값을 보였다. 또한 VS제거효율에서 미세 호기성 반응조는 40±8%로 control의 38±8%과 비슷한 효율을 나타내었다. 이러한 결과로 미세 호기성 공정의 유기물제거율은 혐기소화와 큰 차이가 없는 것을 나타낸다.

TCOD 제거율에서 미세 호기성 반응조는 41±6%, control에서는 38±6%를 나타내어 큰 차이없는 TCOD 제거 효율을 보였다. 두 반응조 유출수의 평균 TCOD는 미세 호기성에서 13,404±1723 mg/l, control 14,653±1056 mg/l로 미세 호기성 반응조에서 낮은 경향을 보였다. 마찬가지로 SCOD에서도 627±65 mg/l로 control의 644±77 mg/l 보다 다소 낮은 값을 보였다. 유출수의 낮은 COD값으로 볼 때 미세 호기성 조건은 생분해가 느린 물질의 감량을 촉진시킨다고 볼 수 있다⁹⁾.

3.2 바이오가스

운전 기간 동안의 바이오가스 발생량의 변화는 Fig. 2와 같다. 두 반응조의 평균 바이오가스 발생량은 미세 호기성 반응조에서 1,352±98 ml/d를 나타내었고 control에서 1,362±104 ml/d의 비슷한 값을 나타낸 것을 알 수 있다. 또한 바이오가스중의 메탄함량 또한 미세 호기성 반응조에서 59±4%, control에서 60±3%로 큰 차이를 나타내지 않았다. 공기주입이후의 바이오가스 발생량과 메탄함량에서 control과 비교하여 큰 차이가 없는 것으로 보아 반응기 내에 주입된 제한된 양의 산소는 소화 공정을 저해하지 않았다고 볼 수 있다⁵⁾. 평균 메탄발생량은 803±65 ml/d 로 control의 821±76 ml/d 보다 다소 낮은 값을 보였는데 이는 주입한 공기가 VS성분을 산화시켜 메탄함량이 상대적으로 낮게 나타났기 때문에 메탄 발생량에 차이가 생긴 것으로 보인다⁵⁾.

Table 2 Characteristics of raw and digested sludges

Parameter	Influent	Effluent		
		Micro-aerobic	Control	
TS (mg/l)	24,325±177	15,371±781	15,792±904	
VS (mg/l)	17,950±212	10,520±659	10,645±777	
VS removal efficiency (%)	-	40±8	38±8	
TCOD (mg/l)	24,840±1,188	13,404±1,723	14,653±1056	
SCOD (mg/l)	503±17	627±65	644±77	
TCOD removal efficiency (%)	-	41±6	38±6	
H ₂ S (ppm)	-	7±2	14±2	
H ₂ S removal efficiency (%)	-	50	-	
Gas production (ml/d)	-	1,352±98	1,362±104	
Methane content (%)	-	59±4	60±4	
Methane yield (ml CH ₄ /g VS _{removed})	-	547±74	573±84	
VFA (mg/l)	Acetic acid	199.9	3±5	2±4
	Propionic acid	128.3	*ND	ND
	iso-Butyric acid	17.7	ND	ND
	Butyric acid	27.7	ND	ND
	iso-Valeric acid	35.2	ND	ND
	Valeric acid	16.0	ND	ND

*ND=Not detected

3.3 메탄수율

미세 호기성 반응조의 VS제거당 메탄발생량의 경우 control의 573±84 ml CH₄/g VS_{removed}보다 낮은 547±74 ml CH₄/g VS_{removed}의 값을 나타내었으며 이는 앞서 언급한 것과 같이 미세 호기성 조건에서 control과 비슷한 유기물감량을 보였고 미세 호기성 반응조의 메탄발생량이 다소 낮게 나타났기 때문인 것으로 판단된다. COD 제거당 메탄 발생량의 경우는 375±44 ml CH₄/g COD_{removed}로 control 반응조의 379±52 ml CH₄/g COD_{removed}와 비교해 볼 때 큰 차이를 나타내지 않았다. 혐기소화조 내 공기주입에 대한 연구⁵⁾에서는 미세 호기성 조건에서 메탄수율이 240 ml CH₄/g COD_{removed}으로 보고하였는데 본 연구에서는 두 반응조 모두 이보다 높은 메탄수율을 나타냈다.

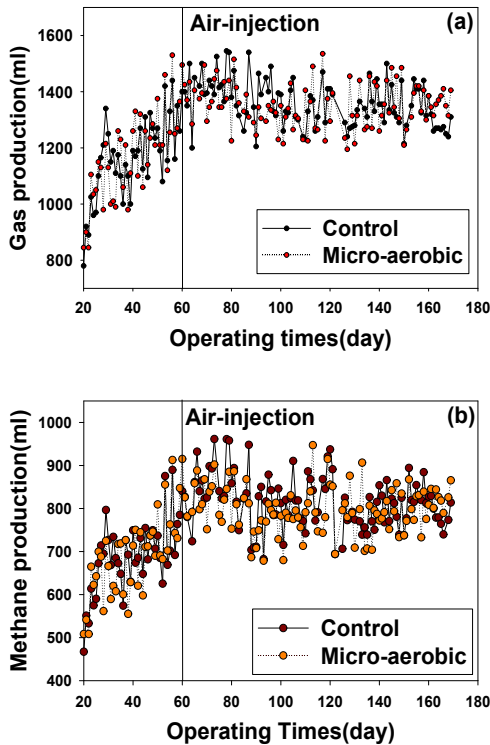


Fig. 2 Gas (a) and methane (b) production of control and micro-aerobic digester

3.4 H₂S 제거

두 반응조의 H₂S 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 공기 주입 이후 점차적으로 미세 호기성 반응조의 H₂S 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 미세 호기성 반응조의 H₂S 농도는 7±2 ppm으로 control 반응조의 14±2 ppm에 비해 약 50% 정도의 값을 나타내었다. 이는 약 50%의 제거효율을 보인 것이라고 할 수 있다. 또한 공기 주입 전과 후를 비교하였을 때에도 평균 11±2 ppm에서 7±2 ppm으로 눈에 띄게 감소한 것을 확인할 수 있다. 주입된 산소는 비생물학적으로 황화물을 산화시켜 발생되는 H₂S를 제거시킨 것으로 보인다^[10]. 또한 산소 주입의 결과로 황화물은 원자 황이나 황산염 등으로 전환된 것으로 판단된다^[4]. 이러한 결과로 보아 혐기소화조에 미량 산소의 주입은 바이오가스 내 H₂S와 그 독성의 제거에 효과적이라고 할 수 있다^[4,6].

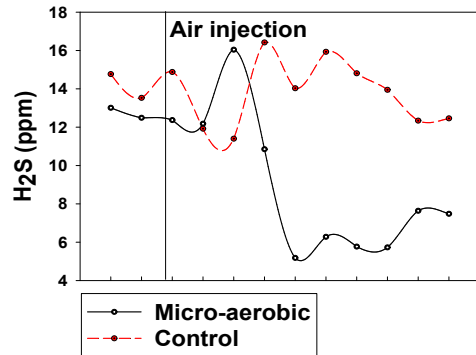


Fig. 3 Variation of H₂S concentration

4. 결론

미세 호기성 소화조는 VS 제거효율, 바이오가스 발생량, 메탄함량 등에서 control과 비슷한 결과를 보였으나, 미세 호기성 반응조의 H₂S 농도는 7±2 ppm, control 반응조에서는 14±2 ppm로 약 50%의 제거효율을 나타내었다. 따라서 혐기소화조 내 미량 산소의 주입은 바이오가스 내 H₂S의 제거에 효과적이라 할 수 있다.

후기

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2018R1D1A1B07041451).

References

- [1] 환경부, 2017, 하수도통계, <<http://me.go.kr/home/web/main.do>>.
- [2] 정태영, 2003, 슬러지의 혐기성 소화에 있어서 황산염 농도에 따른 메탄생성균과 황산염환원균의 역할, Doctorate Thesis, 연세대학교, 대한민국.
- [3] Brahmacharimayum, B., Mohanty, M. P., Ghosh, P. K., 2019, Theoretical and practical aspects of biological sulfate reduction: a review, Global NEST Journal, 21:2 222-244.
- [4] Van der Zee, F. P., Villaverde, S., García, P. A., Fdz-Polanco, F., 2007, Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments, Bioresource technology, 98:3 518-524.
- [5] Jenicek, P., Keclik, F., Maca, J., Bindzar, J., 2008, Use of microaerobic conditions for the improvement of anaerobic digestion

- of solid wastes, *Water science and technology*, 58:7, 1491-1496.
- [6] Diaz, I., Lopes, A. C., Perez, S. I., Fdz-Polanco, M., 2010, Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion, *Bioresource Technology*, 101:20 7724-7730.
- [7] APHA, AWWA, WEF, 2005, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th edition, Washington DC.
- [8] 환경부, 2018, 대기오염공정시험기준 - 배출가스 중 황화수소 - 자외선가시선분광법 - 메틸렌블루법, ES 01310. 1a, 대한민국.
- [9] Johansen, J.-E., Bakke, R., 2006, Use of microaerobic conditions for the improvement of anaerobic digestion of solid wastes, *Water science and technology*, 53:8 43-50.
- [10] Khanal, S. K., Huang, J. C., 2003, ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater, *Water research*. 37:9 2053-2062.