BMP test를 통한 테레프탈산 공정폐수의 메탄생성과 저해작용

박수호 · 김종오* · 김성욱** · 이우범†

전남대학교 환경시스템공학과
*목포대학교 환경교육과
**코오롱워터앤에너지㈜

The Methane Production and Inhibitory Action of Terephthalic Acid Process Wastewater using BMP Test

Soo-Ho Park · Jongo Kim* · Sung-Ug Kim** · Woo-Bum Lee†

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University
**Department of Environmental Education, Mokpo National University*
***Kolon Water and Energy Co., Ltd.*

Abstract

In this study, wastewater sludge in the Petrochemical Complex digester design for anaerobic treatment prior BMP (Biochemical Methane Potential) test conducted by the end of methane and carbon dioxide emissions, the rate constant of methane through generation review and analysis of inhibitors in order to establish an optimal anaerobic conditions was studied. Characteristics analysis for petrochemical wastewater, catalysts other than wastewater effluent wastewater Characteristics represents a common, wastewater by catalytic Cu and Co were higher, the results showed higher Na^+ ions. In particular, in the case of waste catalyst 16,883 mg/L of different wastewater by almost eight times appear, above the anaerobic treatment through inhibition of methane production is expected to decrease the efficiency. The results from BMP test showed that wastewater mixed with methane gas occurred most, the least amount of waste catalyst occurred. This is shown in the catalyst effluent and is considered to be due to inhibitors, inhibitor of Na^+, Co and Cu-containing ingredients if properly show increased activity, but above constant concentration toxicity was seen.

Keywords : Petrochemical wastewater, Anaerobic treatment, BMP test, Inhibition

1. 서 론

21세기는 “자원순환사회”로 한정된 자원을 가지고 인류의 산업과 생활을 영위하기 위해서는 자원의 순환이 필수적이다. 이러한 관점에서 유기성폐기물을 단순한 환경오염물

†Corresponding author E-mail: woolee@jnu.ac.kr

질이 아닌 재생 가능한 바이오매스의 자원으로서의 정립이 필요하며 이미 선진국에서는 유기성폐기물을 처리와 폐기의 개념에서 탈피하여 에너지와 제품의 원료로 재활용함으로서 유기성폐기물의 자원화 시스템을 구축하고 있다. 우리나라 역시 에너지부족과 환경파괴의 위기상황을 극복하고 세계적으로 추진되고 있는 기후변화협약 및 런던협약 등에 대처하기 위한 주요 방안으로써 폐기물을 이용한 재생에너지의 개발 및 실용화에 박차를 가하고 있다.

현재 유기성 슬러지는 경제적 논리로 인해 유해폐기물로 분류된 일부 슬러지를 제외한 대부분이 해양투기 되고 있는 실정이지만, 런던협약 '96의정서 발효와 함께 2012년에는 하수오니와 가축분뇨, 2013년에는 음폐수, 2014년에는 산업폐수, 폐수오니의 해양 배출이 금지될 예정으로 모든 종류의 폐기물의 해양투기가 금지 되게 되어 진다[1]. 하수처리 슬러지 등의 유기성 슬러지는 정부 및 지자체 등에 의한 대책이 준비 중이지만 산업단지 내에서 배출되는 유기성 슬러지에 대한 대비책은 정부 차원에서 매우 미흡하여 개별기업이 부담해야 하는 실정이다. 특히 석유화학 폐수처리슬러지는 개별기업의 생산제품, 공정특성, 슬러지 처리 특성에 따라 슬러지의 특성이 다르므로 이로 인한 기업 생산 비용에 미치는 영향이 커져 가고 있다. 이에 친환경적이고 경제적 지속가능한 처리 기술 개발이 시급한 실정이다. 이에 국내·외적으로 슬러지를 효과적으로 저감시키기 위한 연구들이 진행 중이며, 이러한 방법의 일환으로 슬러지 저감기술과 슬러지 재이용 기술이 소개되어 지고 있다[2].

이에 적합한 처리 방법으로 혐기성 처리는 공정은 도시하수 슬러지, 분뇨처리에 오랫동안 사용되어 왔으며, 고농도 유기성 산업폐수, 농산 폐기물, 도시 고형폐기물 처리에도 적용되고 있다. 특히 최근에는 에너지 가격 상승 및 화석연료 사용으로 인한 지구온난화 및 해양투기 금지로 인한 처리 문제로 인하여 유기성 폐기물로부터 메탄을 회수하여 에너지원으로 사용하는 방안에 대한 관심이 고조되고 있다. 혐기성 처리가 지닌 여러 장점에도 불구하고 호기성 처리에 비하여 적용예가 많지 않은 이유는 운영상 발생하는 이상상태를 통제하거나, 다양한 형태의 폐수처리에 적용하는 필요한 공정에 대한 근본적인 이해가 부족하기 때문이다. 그러나 1980년대 이후 혐기성 미생물 관한 지식과 반응조의 설계 및 운영 기술이 획기적으로 발전하였다[3]. 그 결과 Anaerobic Fluidized Bed Reactor (AFBR), Anaerobic Filter(AF), Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor(UASB), Expanded Granular Sludge Bed(EGSB) 및 Internal Circulation(IC) 등 새로운 공정이 널리 사용되고 있다. 혐기성 소화공정은 슬러지의 안정화를 위한 공정 중의 하나로써, 용존산소가 존재하지 않는 상태에서 혐기성 미생물의 구성에 의해 크게 가수 분해단계, 산생성 단계, 메탄생성 단계 등 3단계로 구분하여 슬러지 중의 유기물질을 CH_4와 CO_2로 분해한다.

그러나 지금까지 대부분의 혐기성소화조의 경우 반응조 소화시간이 길며, 유기성슬러지 감량화율이 30~40% 정도이며 기존 CMAS (Complete Mixed Activated Sludge)방식으로 혐기성 미생물 배양조건이 복잡하고 소화조 운영상 어려움이 많았다. 이에 소화조 설계 이전에 BMP (Biochemical Methane Potential) test 를 실시하여 최종메탄 및 이산화탄소발생량, 반응속도상수를 통해 메탄생성능을 검토하고 최적 혐기조건을 수립한다[4].

본 연구는 기존 재래식공정의 저효율성, 에너지 과다 소비형, 투기형태의 무분별한 처리방식에서 탈피하여, 최근 국내에서 큰 문제로 대두된 석유화학 슬러지의 혐기성 소화공정을 통한 공정의 안정적이고 자원화가 가능하도록 BMP test를 이론적 메탄가스 발생량을 산정하고 동력학적 해석 및 저해작용을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시료

본 연구에서 사용한 폐수는 TPA 생산공정에서 발생하는 폐수를 3종류 채취하였으며, 성상분석을 수행하였다[5].

2.2. 실험방법

BMP Test에서 가스 발생량을 측정하는 방법으로 유리주사기, 압력계 및 물기둥의 높이차를 이용한 방법 등이 있다. 유리 주사기를 이용한 방법은 사용이 간편하여 많은 연구자들에 의해 사용되고 있지만 주사기 자체의 마찰에 의하여 가스 발생량이 실제보다 적게 측정되는 단점이 있다. 그리고 물기둥의 높이차를 이용한 방법은 가스 발생량을 정확히 측정할 수 있으나 설치가 복잡하고 많은 공간이 요구된다. 한편 압력계를 이용한 방법은 상대적으로 정확한 측정 방법이지만 시험 용기 내부에 높은 압력이 차 있는 경우 측정 시 발생 가스가 샐 우려가 있다. 또한 발생 가스를 방출 시 가스가 완전히 방출되자 않을 경우 오차를 유발할 수 있다.

본 연구에서는 BMP test시 발생한 가스 부피를 정확하게 측정하기 위하여 호흡률 측정기기인 Respirometer (Challenge, USA)를 이용하여 실험하였다(Fig. 1).

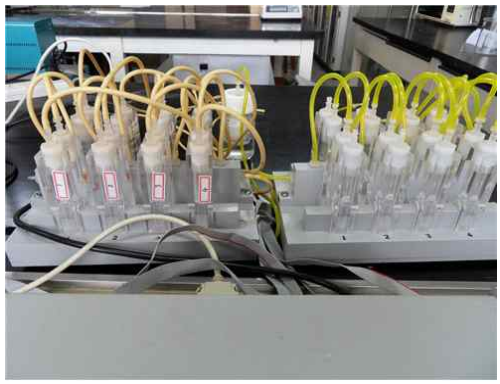

Fig. 1. Experimental device.

BMP test시 가스 발생량 측정의 오차를 줄이기 위하여 실험 용기에 일정량의 공기를 주입하고 이에 대하여 유출된 가스 부피를 측정함으로써 실험 장치의 성능을 평가하였다.

영양 배지는 유기물의 혐기성 소화 반응을 야기하는 미생물 대사활동에 필수적인 영양물질, 미량 금속 원소, 완충 능력이 충분히 공급되어야 한다. 영양 배지 조성은 현재 다양하나 대표적으로 ASTM (2001), ISO (1995), Shelton and Tiedge (1984)가 많이 사용되고 있다. BMP test를 수행하는 연구자들 사이에 일반적으로 따르는 실험 방법은 ASTM (1992)와 Shelton and Tiedge (1984)가 제안한 방법이다(Table 1)[6-7].

혐기성 조건을 유지하기 위하여 제조된 영양 배지의 가압멸균기를 이용하여 10분 정도 멸균하여 미생물 배지에 포함된 산소를 배출시킨 후, 상온으로 냉각시키는 과정에서 산소의 유입을 막기 위해 질소 가스를 주입하였다.

또한 혐기성 미생물을 공급하기 위한 식종액은 슬러지를 채취하여 200번(0.075 mm) 체로 여과 전처리한 여액을 이용하였다.

Table 1. Characteristics of anaerobic media for Biochemical Methane Potential test

Compound		Conc.(g/L)
Phosphate buffer	KH_2PO_4	0.27
	K_2HPO_4	0.35
Mineral salts	NH_4Cl	0.53
	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.075
	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.1
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	0.02
Trace metals	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.0005
	H_3BO_3	0.00005
	$ZnCl_2$	0.00005
	$CuCl_2$	0.00003
	$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	0.00001
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.0005
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.00005
	$NaSeO_3$	0.00005

2.3. 발생가스 분석

메탄가스 발생량은 투입된 폐기물의 휘발성 고형물(VS) 당 발생하는 메탄가스의 양을 산출하여 mL CH_4/g VS로 표시하는 것이 일반적이다. 반응조 상부 공간에 남아 있는 소화가스는 수증기로 포화되어 있다고 가정할 수 있으므로 먼저 수분의 양을 제외하여야 한다. 측정기간 동안의 메탄 발생량 V_{CH4}은 밑의 식에서와 같은 물질수지식을 이용하여 가스시료의 대상채취시간 전에 반응조 상단부에 존재하였던 메탄의 양을 보정하였다.

$$V_{CH_4}(35℃) = M_1(V_1 + V_0) - M_0 V_0$$

여기서, V_{CH_4} : produced methane volume(mL)
M_1 : methane content(%) at sampling time
M_0 : methane content(%) at previous sampling time
V_1 : biogas volume measured by syringe(mL)
V_0 : gas phase volume of the reactor(mL)

메탄발생량은 위의 식을 이용하여 0℃, 1기압의 표준상태로 전환시킨 뒤 누적메탄 발생량을 계산한다. 이는 건조 상태의 가스발생량을 구하기 위하여 35℃에서의 포화수증기압 42.2 mmHg를 빼주었으며, 시료수 만의 순수 누적가스 발생량을 측정하기 위해 식종액을 포함한 경우 바탕시험용 시료의 누적가스 발생량 값을 측정, 식종액으로 인한 누적가스 발생량 부분을 보정하였다.

$$V_{CH_4}(STP) = V_{CH_4}(35℃) \times \frac{273}{273+35} \times \frac{760-42.2}{760}$$

2.4. 동력학적 분석

1990년대 초 Lactobacillus plantarum과 Lactobacillus acidopjilus와 같은 단일 균주의 성장을 모사하기 위하여 Gormpretz 식이 처음 사용되었고 이후 회분식 실험에서 누적메탄 발생의 단계를 모사하기 위하여 modified Gompertz 식이 사용되었다. 이 모델은 또한 수소 발생의 단계를 모사하기 위해 사용되기도 하였다[8-9].

미생물의 성장과 그 물질대사에 기반을 둔 modified Gompertz 식은 미생물이 기질에 적응하고 메탄 발생이 시작되기 까지 걸리는 시간인 지체기를 고려하는 식으로 아래와 같이 표현된다.

$$M = P \times \exp\left\{-\exp\left[\frac{(R \times e)}{P}(\lambda - t) - 1\right]\right\}$$

여기서, M은 누적 메탄 발생량(mL CH_4/g VS), P는 잠재 메탄 발생량(mL CH_4/g VS), R은 메탄 발생속도(mL CH_4/g VS day) λ는 지체기(day)를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성상분석

대상 시료에 대해 성상분석을 수행하였다. 분석결과 pH 분석결과 K1/K2 및 B 폐수의 pH는 각각 8.4~8.6으로 약알칼리성을 나타내었으며, K3 폐수는 6.9~7.0으로 거의 중성을 나타내었다. 유기물의 지표인 CODcr은 K1/K2, B, K3 폐수가 각각 8,600 mg/L, 71,000 mg/L, 4,000 mg/L, 를 나타내었으며, TOC는 K1/K2, B, K3 폐수가 각각 2,967 mg/L, 26,619 mg/L, 1,185 mg/L로 나타났다. VFA는 성분분석 결과 Oxalic acid, Malic acid, Lactic acid, Citric acid, Succinic acid는 검출되지 않았으며, 모두 Acetic acid로 나타났다. Acetic acid 농도는 K1/K2, B, K3 폐수가 각각 2,186 mg/L, 10,259 mg/L, 1,773 mg/L로 나타났다.

문헌조사를 통해 유해성 또는 대상 시료에 포함될 가능성이 있는 항목을 선정하여 중금속을 분석하였으며, B 폐수를 제외한 다른 폐수는 일반적인 폐수 성상을 나타내었으나, B 폐수 중에 Cu 및 Co가 높게 나타났다.

대상 시료에 대해 양이온 및 음이온을 분

석하였다. 분석결과 일반적인 폐수 성상을 나타내었으나, Na^+가 높게 나타났다. 특히 B 폐수의 경우 16,883 mg/L로 다른 폐수의 거의 8배로 나타났다.

3.2. 메탄가스 발생량

K1/K2, B, K3, 혼합폐수에 대하여 메탄가스 발생량을 구하였다. 혼합폐수는 K1/K2, B, K3 폐수를 4:1:5로 혼합하여 제조하였으며, 실험은 시료 당 3개의 serum bottle을 이용하여 수행하였다. 실험 결과 혼합폐수에서 가장 많은 메탄가스가 발생하였으며, K3, K1/K2 폐수 순으로 발생하였으며, B 폐수가 가장 적게 발생하였다(Fig. 2).

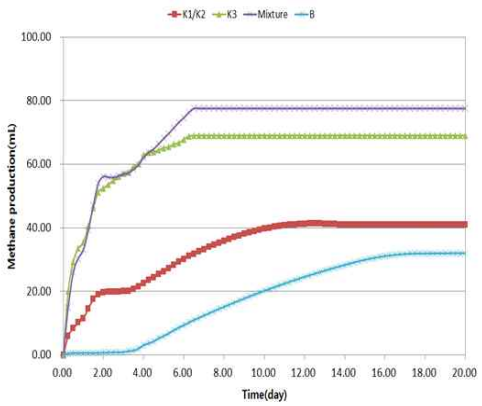

Fig. 2. Methane gas emissions by wastewater.

3.3. 동력학적 해석

일반적으로 시간에 따른 누적 메탄발생은 지체시간과 최대 메탄발생률, 최종 메탄수율 등 3개의 변수에 의해 표현될 수 있다. 본 연구에서 누적메탄발생에 대한 modified Gompertz 식을 사용하여 분석하였다(Fig. 3~Fig. 6).

3.4. ATA 결과

폐수에 대하여 성상분석을 한 결과 Na^+, Co 및 Cu 성분이 높게 나타났으며, 다른 성

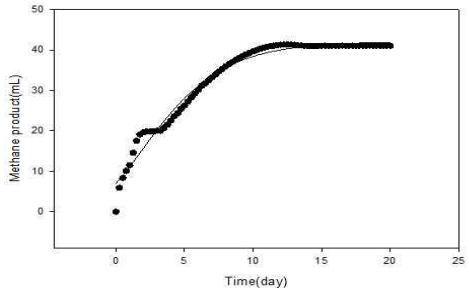

Fig. 3. Cumulative methane production curve of K1/K2 wastewater.

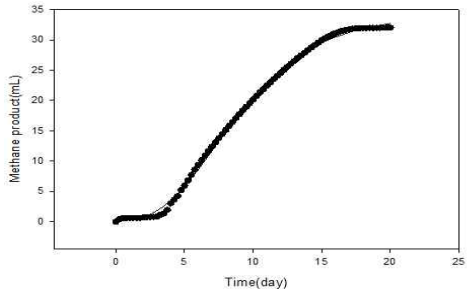

Fig. 4. Cumulative methane production curve of B wastewater.

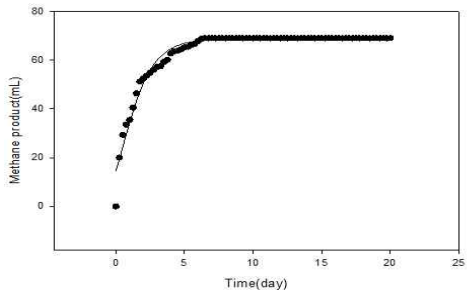

Fig. 5. Cumulative methane production curve of K3 wastewater.

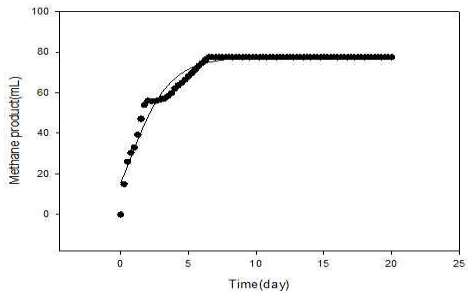

Fig. 6. Cumulative methane production curve of mixed wastewater.

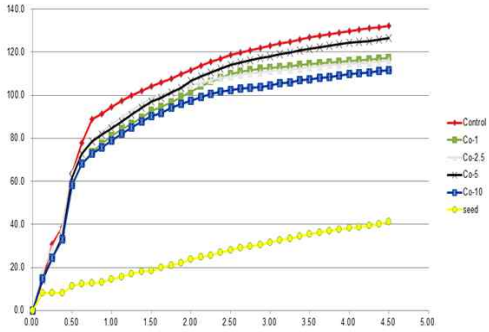

Fig. 7. Accumulated gas emissions by Co concentration.

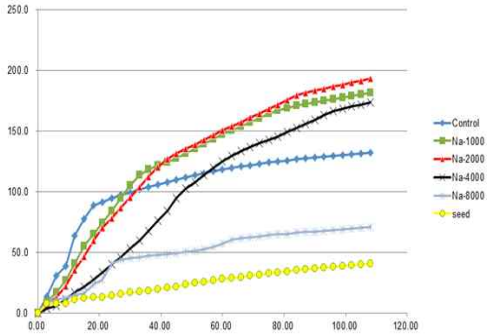

Fig. 8. Accumulated gas emissions by Na^+ concentration.

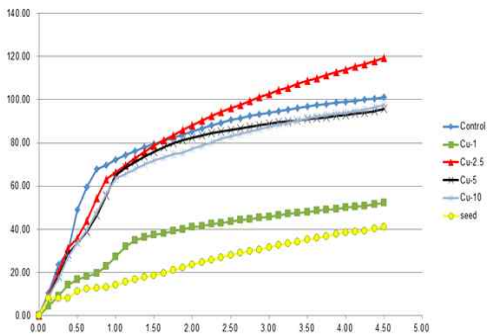

Fig. 9. Accumulated gas emissions by Cu concentration.

분은 낮은 농도를 보였으며, 이와 더불어 기존 문헌에서 기술한 저해농도 이하로 나타났다. 따라서, 세 가지 성분에 대하여 농도별로 3개의 serum bottle씩 저해인자 실험을 수행하였다. 표준물질로는 에탄올을 이용하였다.

저해인자 실험결과 Co는 거의 저해작용이 없는 것으로 사료되며, Na^+의 경우 일정 농도 이상에서 독성을 보이는 것으로 사료된다. 또한, 적정하게 함유될 경우 활성 증가를 보이는 것으로 사료된다[10-11].

4. 결 론

유입되는 폐수의 유량은 K3, K1/K2, B 폐수의 순으로 유입되고 있으며, CODcr 부하량은 B 폐수의 농도가 매우 높아 B, K1/K2, K3 폐수의 순으로 유입되고 있다. HAC(Acetic acid)는 K1/K2, K3 및 B 폐수의 순으로 유입되고 있다.

유기물의 지표인 CODcr은 K1/K2, B, K3 폐수가 각각 8,600 mg/L, 71,000 mg/L, 4,000 mg/L을 나타내었으며, 기존의 공정자료와 비교할 때 거의 평균값과 유사하게 나타났다. TOC는 K1/K2, B, K3 폐수가 각각 2,967 mg/L, 26,619 mg/L, 1,185 mg/L로 나타났다.

VFA는 성분분석 결과 Oxalic acid, Malic acid, Lactic acid, Citric acid, Succinic acid는 검출되지 않았으며, 모두 Acetic acid로 나타났다. 분석결과 K1/K2, B, K3 폐수가 각각 2,186 mg/L, 10,259 mg/L, 1,773 mg/L로 나타났다.

중금속 분석결과 B 폐수를 제외한 다른 폐수는 일반적인 폐수 성상을 나타내었으나, B 폐수 중에 Cu 및 Co가 높게 나타났다. 이온분석결과 일반적인 폐수 성상을 나타내었으나, Na^+가 높게 나타났다. 특히 B 폐수의 경우 16,883 mg/L로 다른 폐수의 거의 8배로 나타났다.

BMP 실험 결과 혼합폐수가 가장 많은 메탄가스가 발생하였으며, K3폐수, K1/K2폐수 순으로 발생하였으며, B 폐수가 가장 적게 발생하였다.

폐수에 대하여 성상분석을 한 결과 Na^+, Co 및 Cu 성분이 높게 나타났으며, 다른 성분은 낮은 농도를 보여 세 가지 성분에 대하

여 농도별로 저해인자 실험을 수행하였다. 실험결과 Co는 거의 저해작용이 없는 것으로 사료되며, Na^+의 경우 일정 농도 이상에서 독성을 보이는 것으로 사료된다. 또한, 적정하게 함유될 경우 활성 증가를 보이는 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 환경부 지정 전남녹색환경지원센터의 연구비 지원에 의해 수행된 연구과제입니다.

References

1. 환경부(2009), 해양폐기물 발생 및 처리 현황.
2. 김형우(2010), 석유화학 폐수처리슬러지의 메탄회수를 위한 매립처리 및 전과정 평가, 울산대학교 대학원 석사학위논문.
3. 이준기(2010), 부산시 도심하천 퇴적물의 오염도 평가 및 BMP test에 의한 최종메탄 및 이산화탄소발생량 산정, 부경대학교 대학원 석사학위논문.
4. 남재작, 신중도, 홍승길, 함현식, 박우균, 소규호(2006), 혐기소화에 의한 Biogas 생산과 Biomethanol 전환에 관한 고찰, 유기물자원화, 14(4), pp. 93-103.
5. APAH, AWWA and WPCF(1995), Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., APHA, Washington, D.C.
6. ASTM(1992), Biochemical methane potential determination.
7. ASTM D0883-92(1992), Standard definition of terms-degradable plastic, biodegradable plastic, photodegradable plastic, hydrolytically degradable plastic", Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
8. Ponsa, S., Gea, T. and Sanchez, A.(2011), Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrate, Biosystems Engineering, 108(4), pp. 352-360.
9. Park J. K.(2011), Developments of greenhouse gas generation model and determination method of its parameter for solid waste landfill, Ph. D. Dissertation, Anyang University, Korea.
10. Mueller & Steiner(1992), Inhibition of anaerobic digestion caused by heavy metals, Water Science and Technology, 26, pp. 835-846.
11. Yang & Speece, R, E.(1995), Effects of engineering controls on methane fermentation toxicity response. Journal WPCF., 57, pp. 1134-1141.