

유기성폐기물의 회분식 혐기성 최종생분해도와 다중분해속도 해석

강 호[†] · 신경숙 · Brian Richards*

충남대학교 환경공학과 · *Cornell University

(2004년 1월 20일 접수, 2005년 5월 25일 채택)

Determination of Ultimate Biodegradability and Multiple Decay Rate Coefficients in Anaerobic Batch Degradation of Organic Wastes

Ho Kang[†] · Kyung-Suk Shin · Brian Richards*

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

*Department of Ag and Bio Engineering, Cornell University

ABSTRACT : A new graphical method was developed to separate two distinctive decay rate coefficients(k_1 and k_2) at their respective degradable substrate fractions(S_1 and S_2). The mesophilic batch reactor showed k_1 of 0.151 day^{-1} for wasted activated sludge(WAS), 0.123 day^{-1} for thickened sludge(T-S), $0.248 \sim 0.358 \text{ day}^{-1}$ at S/I ratio of 1~3 for sorghum and $0.155 \sim 0.209 \text{ day}^{-1}$ at S/I ratio 0.2~1.0 for swine waste, whereas their long term batch decay rate coefficients(k_2) were 0.021 day^{-1} , 0.001 day^{-1} , 0.03 day^{-1} and 0.04 day^{-1} respectively. At least an order of magnitude difference between k_1 and k_2 was routinely observed in the batch tests. The portion of S_1 , which degrades with each k_1 appeared 71% for WAS, 39% for T-S, 90% for sorghum, and 84~91% at S/I ratio of 0.2~1.0 for swine waste. Ultimate biodegradabilities of 50% for WAS, 40% of T-S, 82~92% for sorghum, and 81~89% for swine waste were observed.

Key Words : Sewage Sludge, Anaerobic Digestion, Ultimate Biodegradability, Multi k Analysis, Sorghum, Swine Waste

요약 : 본 연구에서는 유기성폐기물의 최종생분해도를 평가하여 혐기소화조의 정확한 효율평가를 위한 기초자료를 확보하고 유기물의 분해경향을 보다 정확히 평가할 수 있는 다중 분해속도분석(Multiple k analysis)기법을 개발하여 다중 분해속도상수와 각각의 분해속도에 관여하고 있는 기질의 분율을 산정하려는데 목적이 있다. 연구 결과 폐활성슬러지의 최종생분해도는 50%, 농축슬러지는 40%로 평가되어 85%내외의 생분해도를 나타낸 Sorghum이나 Swine Waste에 비해 현저히 낮았다. 활성슬러지의 경우 생분해가능한 기질의 71%가 22일내에 초기분해속도상수 k_1 인, 0.151 day^{-1} 로 빠르게 분해되고 그 이후로 남아 있는 29%의 기질이 분해속도상수 k_2 인, 0.021 day^{-1} 로 아주 느리게 분해되었다.

반면 농축슬러지의 경우는 기질의 39%만이 k_1 인, 0.123 day^{-1} 로 빠르게 분해되었으며 60% 이상이 k_2 인, 0.001 day^{-1} 로 매우 느리게 분해되었다. 한편 Sorghum은 초기분해속도상수(k_1)인 $0.248 \sim 0.358 \text{ day}^{-1}$ 범위로 기질의 약 90%(S_1)가 16일 이내에 빠르게 분해되었으며 축분의 경우 k_1 인, $0.155 \sim 0.209 \text{ day}^{-1}$ 범위로 기질의 84~91%(S_1)가 14일 이내에 빠르게 분해됨을 알 수 있다. 따라서 Multi k Analysis방법을 이용하여 도출된 하수 슬러지의 분해속도상수와 기질의 분율 및 분해패턴을 토대로 혐기성소화시 효율적이고 경제적인 HRT의 산정이 가능하다.

주제어 : 하수 슬러지, 혐기성 소화, 최종생분해도, 다중분해속도분석, 사탕수수, 축분

1. 서론

혐기성소화에서 반응조의 설계 및 운영에 미치는 중요한 요소는 무엇보다도 시료가 갖고 있는 특성이다. 특히 그중에서도 “시료가 반응조내에서 일정기간 동안에 어느 정도 분해되느냐?”라는 시료의 생분해도에 관한 자료일 것이다. 시료의 최종생분해도(Ultimate Biodegradability)는 시료 중 총 휘발성유기물(Total Volatile Solids, TVS)로 표시될 수 있는 총 휘발성 유기물중 미생물에 의해서 생분해가 가능

한 휘발성 유기물(Biodegradable Volatile Solids, BVS)이 어느 비율로 차지하고 있는지를 측정함으로써 알 수 있다.

실제로 혐기성 소화 공정에서는 시료의 TVS중 BVS 부분만이 Biogas로 분해가 되기 때문에 목적 시료의 최종 생분해도(BVS/TVS 비율)에 관한 자료는 혐기성소화조에서의 반응조의 분해효율과 최대 메탄생성량을 예측하는데 필수 불가결한 요소이다. 현재까지 회분식 반응조의 최종생분해도 측정을 위해 Serum Bottle Test이나 BMP(Biochemical Methane Potential)방법,¹⁾ Cartesian Plot방법,¹⁾ In-vitro Digestibility Test²⁾ 등을 병행하여 사용해왔다. 그러나 본 연구에서는 Kang and Tritt이 변형 개발한 Graphical Statistic Analysis 방법³⁾에 의해 최종생분해도를 측정하였다.

한편 지금까지 활용해 왔던 회분식 반응조에서 생분해가

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

Fax: 042-822-5610

능한 기질의 1차분해 속도상수에 관한 분해속도식은 $dS_0/dt = -kS_0$ 로 여기서 k 는 1차분해 속도 상수(1/time)이고, S_0 와 S_t 는 초기와 분해시간 t 에서의 생분해 가능한 기질의 농도이므로 k 를 구하기 위해서는 우선 시료의 생분해도를 정확히 측정하여야 한다. 또한 분해속도식을 적분하면 $\ln(S_0/S_t) = kt$ 가 되고, $\ln(S_0/S_t)$ 와 시간 t 를 plot하여 그 기울기로부터 1차반응 속도상수인 k 를 구할 수 있다. 그러나 실제적으로 많은 경우 $\ln(S_0/S_t)$ 와 시간 t 는 지속적으로 선형관계를 나타내지 않고 초기 일정기간동안 직선관계를 나타내다가 비선형 전이구간(Non-linear Transition)을 지난 후 다시 매우 낮은 기울기를 갖는 2차 선형구간을 나타내게 된다.

따라서 본 연구에서는 대상 시료의 최종생분해도를 평가하여 혐기소화조의 정확한 효율평가를 위한 기초 자료를 확보하고 분해경향을 보다 정확히 표현할 수 있는 Multi k Analysis(다중분해속도분석)를 개발하고 분해속도상수와 각각의 분해속도에 관여하고 있는 기질의 분율을 각각 산정하는데 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상 시료 및 식종균

회분식 혐기성 최종생분해도(BVS/TVS)와 다중 분해속도(Multiple Degradation Rates) 특성을 해석하기 위해 사용된 유기성 폐기물은 하수슬러지와 농공산업 폐기물인 사탕수수(Sorghum) 및 축산분뇨(Swine Waste)이다. 하수슬러지는 D시 하수종말처리장 활성슬러지 시스템의 반송슬러지 라인에서 채취한 폐활성슬러지와 혐기소화조 유입전의 농축슬러지를 사용하였으며, 폐활성슬러지는 4시간가량 중력농축하여 고형물함량을 1% 수준으로 조절하였으며 VS는 TS의 70% 정도였다. 1차 슬러지와 폐활성슬러지가 혼합되어 저류하고 있는 농축슬러지의 TS함량은 2.9%, VS는 1.4%로 VS가 TS의 48%에 달하여 폐활성슬러지에 비해 유기성 고형물의 함량이 현저히 낮았다.

Sorghum은 C대학교 부속농장에서 일부분을 채취하여 사용하였으며 Sorghum의 물리화학적 특성은 다음과 같다. 즉, Sorghum의 TS는 91.7%였으며 TS에 대한 VS 비율은 83.9%이었다. 또한 C/N비는 40으로 적당한 수준을 유지하였고 원소분석 결과 미생물의 성장에 필요한 모든 원소를 충분히 함유하고 있었다.

한편 축분은 돈분과 뇨를 분리하여 돈분은 왕겨와 톱밥과 같은 수분조절제와 함께 퇴비화하여 농지의 비료대용으로 사용하고, 뇨는 소량의 세척수로 세척한 후 발생하는 소위 Scraped Type의 폐수를 인근 돈사에서 채취하였으며 TS함량이 24%로 매우 높아 물로 희석하여 TS함량을 4.3%로 조정하여 사용하였다. 이 때 VS는 TS의 80.7%이었으며 SCOD는 4,400 mg/L, TKN은 865 mg/L, Total Alkalinity는 5,100 mg/L, pH는 7.84였다.

시료의 특성에 맞게 VS를 기준으로 시료/식종미생물비(Substrate/Inoculum, 이하 S/I ratio)를 0.4~3.0범위에서 선정

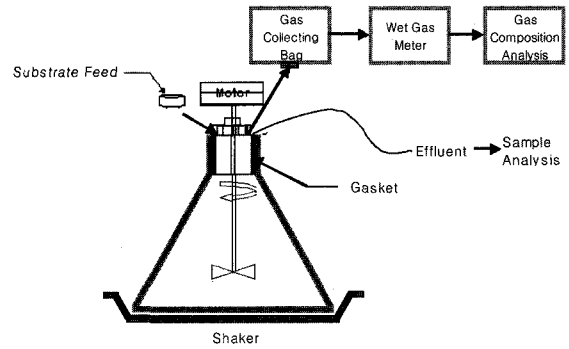


Fig. 1. Schematic diagram of anaerobic sludge digester.

Table 1. Experimental design for determination of anaerobic biodegradability

Substrate/Inoculum (VS based)	Substrate
0.5 ~ 1.0	Raw WAS and T-S
0.4 ~ 1.0	Dried Sorghum
1.0 ~ 3.0	Swine Waste
0	Inoculum only(as Blank Reactor)

하여 식종균인 D시 하수종말처리장의 증온소화균과 혼합하였다. 또한 식종균 자체의 분해에 의해 발생하는 가스의 양을 배제하기 위하여 식종균만을 주입한 반응조(S/I=0)를 두어 동일한 조건에서 운전하였다(Table 1). 반응조는 Fig. 1에 나타낸바와 같이 2 L규모의 Erlenmeyer Flask를 이용하였고, 유효용적은 1.5 L로 하였으며, 반응조내부를 질소로 정화하여 혐기성상태가 완벽히 조성되도록 하였다. 또한 반응조상부에 가스발생량과 조성을 측정하기 위하여 테프론재질의 소용량 Gas Bag을 설치하였다. 이외에도 회분식 혐기성반응에서 주된 문제점인 VFA축적에 따른 메탄생성능 저하를 방지하기 위해 NaHCO_3 를 첨가하여 반응조내 알칼리도를 충분히 공급하였고 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 이용해 C : N : P비를 유지하는 한편, Fe, Ni, Co, Mo 등의 Trace Element를 미량 주입하여 혐기성소화균의 최적조건을 만족시킨 후 실험을 실시하였다.⁴⁾

2.2. 분석방법

회분식 혐기조내에서 하수슬러지의 생분해도를 평가함에 있어서 Biogas 발생량과 조성을 토대로 제거되는 BVS무게를 계산하므로 Biogas가 회분식반응조에서 새어나가지 않도록 세심한 주의가 요구된다. 그러므로 본 연구에서는 생성된 Biogas에 의한 BVS계산방법과 더불어 반응조무게차 방법(Reactor Mass Loss)을 병행하여 생분해도를 평가하였다.⁵⁾ 회분식반응조에서 발생하는 Biogas양은 Wet Test Gas Meter를 이용하여 측정된 후 각각의 온도에 따른 부피팽창을 고려하여 표준상태(0°C, 1 atm, STP)를 기준으로 환산하여 모든 계산에 이용하였다. Biogas중의 메탄함량은 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 장착한 Shimadzu GC-14A를 이용하여 분석하였으며, 이때 사용한 Column은 SUS Column(ID 2 mm×3 m), Packing Material은 Porapak-Q

(80/100 mesh), Carrier Gas(Helium Gas, 99.99%) 20 mL/min 의 주입속도 등 분석조건은 박⁶⁾의 연구에 기재된 바대로 설정하였다. 시료는 Gas Bag에서 직접 Micro-syringe로 1.0 mL를 취하여 이중 0.2 mL를 주입하였다. 표준가스는 한국 표준과학연구원에서 제조한 CH₄ 80%, CO₂ 20%와 CH₄ 20%, CO₂ 80%를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다중분해속도상수 (Multiple Decay Rate Coefficients, k_1 and k_2)와 분해속도에 따른 기질의 분율 (S_1 and S_2) 해석

3.1.1. 회분식 분해속도상수

회분식 반응조에서 생분해 가능한 기질의 1차분해속도상수에 관한 관계식은 식 (1)과 같다.

$$\frac{dS}{dt} = -kS_e \quad (1)$$

- 여기서 S = Biodegradable Substrate Concentration (g/L or g/kg)
- S_e = Biodegradable Substrate Concentration at Time t (g/L or g/kg)
- k = First Order Decay Coefficient (day⁻¹)
- t = Operation Time (days)

위 식을 적분하여 시간에 관한 1차식으로 표현하면 다음 식 (2)과 같다.

$$S_e = S_o e^{-kt} \quad (2)$$

$$\ln \frac{S_o}{S_e} = kt \quad (3)$$

여기서 S_o = Total Initial Biodegradable Substrate Concentration (g/L or g/kg)

이때 S_o 는 최종생분해도를 고려한 생분해가능한 기질의 농도를 의미하며, S_e 는 회분식 혐기조에서 발생한 Biogas의 양과 조성을 이용해 구하게 된다. 위 식은 선형식이므로 $\ln(S_o/S_e)$ 와 시간 t를 도식하여 기울기로부터 1차반응속도상수인 k를 구할 수 있다. 이상적인 회분소화조에서 $\ln(S_o/S_e)$ 와 시간 t는 직선을 나타내며, 하나의 반응속도 상수값을 갖게 된다. 그러나 실제적으로 많은 경우 $\ln(S_o/S_e)$ 와 시간 t는 지속적으로 선형관계를 나타내지 않고 초기 일정기간동안 직선관계를 나타내다가 비선형 전이구간(Non-linear Transition)을 지난 후 다시 매우 낮은 기울기를 갖는 2차 선형구간을 나타낸다.

이러한 현상은 Multiple Reaction Rate으로 접근함으로써 설명할 수 있으며 접근방식은 Fig. 1에 제시된 바와 같이 어떤 기질의 회분식 분해속도를 두 개로 구분하고, 전체기질중 각각의 분해속도에 따라 분해되는 기질의 분율을 구

하는데 이용된다. 이러한 방법은 두가지 가정을 하고 있는데, 첫째는 현저하게 차이가 나는 두가지의 반응속도가 존재하며($k_1 > k_2$), 분해시간이 길어지는 반응 후반부에서의 $\ln(S_o/S_e)$ 와 시간 t의 그래프에서 기울기를 k_2 로 간주한다. 이를 토대로 초기 생분해 가능한 기질(S_o)도 빠른 분해속도 (k_1)로 분해되는 부분을 S_1 , 완만하게 느린 속도(k_2)로 분해되는 부분을 S_2 로 나눌 수 있게 된다. 두번째로는 느린 분해속도 k_2 는 초기 S_1 의 빠른 분해과정동안의 공동대사과정에서 일어날 수 있는 길항상승효과(Co-metabolic Enhancement)없이 일정한 값을 유지하며, 분해과정중에는 영양염류 및 기타 억제인자들이 분해패턴에 영향을 주지 않도록 배제하고 오직 기질의 특성만이 율속인자로 작용한다는 것을 가정하여 아래식을 유도하였다.

3.1.2. k_2 와 S_2 의 결정

Fig. 2의 곡선에서 분해시간이 길어짐에 따라 나타나는 후단 선형부분의 기울기로부터 k_2 를 구할 수 있으며, 이 직선을 y축으로 연장시켜 얻은 y절편을 y_o , 시간 t_2 에서의 $\ln(S_o/S_e)$ 를 y_2 라 하면, 다음과 같은 식 (4)로 변환된다.

$$\frac{S_{2r}}{S_o} = \frac{1}{e^{y_o}} - \frac{1}{e^{y_2}} \quad (4)$$

- 여기서 S_{2r} = Concentration of S_2 removed at time t
- S_{2r}/S_o = Fraction of S_o removed at k_2 kinetics by time t_2
- y_o = Value of $\ln(S_o/S_e)$ at y intercept of k_2 line regressed to the y axis ($t=0$)
- y_2 = Value of $\ln(S_o/S_e)$ at t_2
- S_1 = Initial concentration of substrat that degrades with reaction rate coefficient k_1
- S_{1r} = Concentration of S_1 removed at time t
- S_{1e} = Concentration of S_1 remaining at time t
- t_1 = Operation time at/near end of initial k_1 linear portion of $\ln(S_o/S_e)$ vs. time curve
- t_2 = Operation time at end of initial k_2 portion of $\ln(S_o/S_e)$ vs. time curve

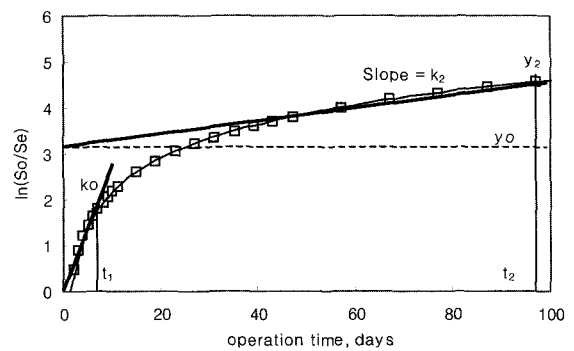


Fig. 2. Batch degradation kinetics ; plot of $\ln(S_o/S_e)$ vs. time, illustrating graphical technique for isolating multiple reaction rate coefficients.

S_{2r}/S_0 는 전체 기질(S_0)중에서 t_2 시간까지 k_2 라는 동력학적 분해상수조건하에서 분해된 기질의 분율을 나타내는 것으로, 이를 토대로 초기 S_2 mass와 초기 S_2/S_0 를 구할 수 있다. S_2 에 대한 회분식 소화의 기본식은 식 (5)와 같다.

$$S_{2e} = S_2 \times e^{-k_2 t_2} \tag{5}$$

- 여기서 S_{2e} = Concentration of S_2 remaining at time t
- S_2 = Initial concentration of substrate that degrades with reaction rate coefficient k_2
- k_0 = Apparent initial rate coefficient; slope of initial linear portion of curve
- k_1 = Reaction rate coefficient of S_1 portion of biodegradable substrate
- k_2 = Reaction rate coefficient of S_2 portion of biodegradable substrate; slope of final linear portion of curve

여기서 S_2 의 Mass Balance를 대입하고 양변을 S_0 로 나누어 정리하면, 다음 식 (7)을 얻을 수 있으며, 이를 통해 S_2 의 분율을 산정할 수 있다.

$$S_2 = S_{2e} + S_{2r} \tag{6}$$

$$\frac{S_2}{S_0} = \frac{(S_{2r}/S_0)}{(1 - e^{-k_2 t_2})} \tag{7}$$

3.1.3. k_1 의 계산

Fig. 2의 그래프에서 분해초기에 나타나는 첫 번째 선형 구간의 기울기를 k_0 라 하고, 이때 k_0 는 k_1 분해속도 하에서의 S_1 과 k_2 의 영향이 함께 표현되는 Parameter이다. 식 (8)을 통해 k_0 의 기울기를 갖는 t_1 시간에서 남아 있는 기질의 양을 결정하게 되면 다음과 같은 과정을 통해 식 (11)과 같이 Multiple First Order Decay Rate인 k_1 을 구할 수 있다.

$$S_e = S_0 e^{-k_0 t_1} \tag{8}$$

전체 S_0 는 다음 두 부분의 합이고, 각 부분에 해당하는 회분식 분해방정식의 값을 대입하면,

$$S_e = S_{1e} + S_{2e} \tag{9}$$

$$S_0 e^{-k_0 t_1} = S_1 e^{-k_1 t_1} + S_2 e^{-k_2 t_1} \tag{10}$$

양변을 S_0 로 나누고, $e^{-k_1 t_1}$ 에 대하여 정리하면 k_1 에 관한 식을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$k_1 = \frac{\ln \frac{S_1}{S_0} - \ln(e^{-k_0 t_1} - \frac{S_2}{S_0} e^{-k_2 t_1})}{t_1} \tag{11}$$

3.2. 하수슬러지 및 유기성폐수/폐기물의 최종생분해도

본 연구에서는 최종생분해도를 측정하기 위해 하수슬러지를 대상으로 한 회분반응조의 가스발생량과 가스발생에 따른 반응조의 무게 감소값을 분석하여 Graphical Statistic Anlysis를 통하여 각각의 S/I Ratio에서의 최종생분해도 값을 구하였으며, 제거된 BVS(Biodegradable Volatile Solids)의 양은 생성된 Biogas에 의한 방법과 반응조 무게차에 의한 방법을 이용하여 구하였다. Table 2와 Fig. 3에 제시된 바와 같이 40~60일 동안 진행한 실험에서 폐활성슬러지의 최종생분해도 값은 가스발생량을 기준으로 한 경우 S/I ratio에 무관하게 49%의 최종생분해도를 나타내었으며, 반응조의 무게차를 이용할 경우 50~51%로 나타났다. 한편 농축슬러지의 경우는 S/I 0.5조건에서 39~40%로 나타났으며, S/I ratio 1.0에서는 36~40%로 나타났다. 이처럼 폐활성슬러지에 비해 농축슬러지의 생분해도가 낮은 이유는 농축슬러지를 구성하는 1차 슬러지의 경우 빠른 시간내에 쉽게 분해되는 부분은 슬러지가 저류되는 과정에서 대부분 분해되고, 농축조에 유입되는 부분은 쉽게 분해되기 어려운 고형성 유기물이 대부분을 차지하기 때문에 일반적으로 이 분해성 유기물로 구성되어 있다고 평가되는 1차 슬러지가 혼합되어 있음에도 불구하고 농축슬러지의 생분해도가 낮게 평가된 것으로 사료된다. 또한 가스발생량을 기준으로 한 경우와 반응조 무게차를 기준으로 한 경우의 생분해도는 1~4%의 미미한 오차를 보여주고 있어 두 방법간 결과의 신뢰성을 상호 뒷받침하고 있다.

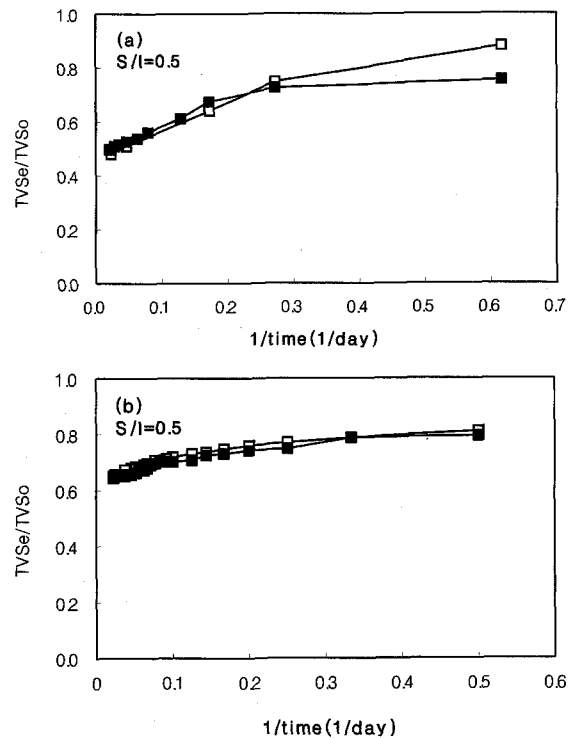


Fig. 3. Graphical illustration of ultimate biodegradability of raw WAS(a) and thickened sludge(b). (■ Gas base, □ Mass Base)

한편 Table 2와 Fig. 4에서 제시한 바와 같이 S/I ratio 1, 2, 3조건에서 실험한 Sorghum의 최종생분해도는 Biogas기준의 경우 82~87%, 반응조의 무게차를 기준으로 한 경우 84~92%의 범위로 나타나 평균적으로는 총 휘발성고형물(TVS)의 85%가 생분해성 유기물(BVS)로 구성되어 있으며, TVS의 약 15%가 생물학적으로 분해되기 어려운 유기물(NBVS)임을 알 수 있다. 고형물 함량이 약 4%가량인 Swine Waste의 최종생분해도 평가는 S/I ratio를 0.4~1.0범위로 조절하여 실험하였으며, Biogas기준의 경우 82~89%, 반응조 무게차 기준의 경우 81~87%범위의 값을 보여 평균 84~86%의 최종생분해도값을 나타내 Sorghum의 경우와 유사하게 나타났다.

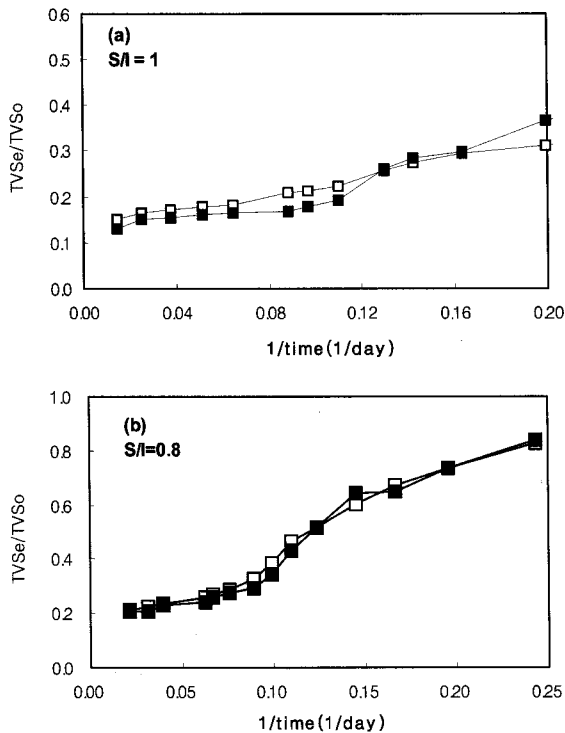


Fig. 4. Graphical illustration of ultimate biodegradability of sorghum(a) and swine waste(b). (■ Gas base, □ Mass base)

농공산업폐기물의 최종생분해도를 측정된 기존 연구결과 (Kang and Weiland, 1993),⁷⁾ Sugarbeet Pulp는 92~94%, Potato Pulp는 86~91%, Brewery Grain의 경우는 76~78%의 생분해도를 나타낸 것과 비교해 볼 때, 하수슬러지의 생분해도는 매우 낮은 수준임을 알 수 있으며, Sorghum과 양돈폐수는 감자가공과정에서 생성되는 Potato Pulp의 생분해도와 유사하였다. 한편 하수슬러지의 경우 대부분의 유기물이 세포벽에 차단되어 있으므로, 혐기성소화균이 유기물을 분해하여 최종적으로 메탄과 이산화탄소를 생성하기까지는 매우 긴 시간을 요구한다.⁸⁾ Graphical Statistic Analysis에 의한 생분해도 측정방법의 경우 일반적으로 50일 미만의 기간 동안 유기물이 분해되는 패턴을 토대로 하여 최종적으로 분해될 수 있는 유기물의 양을 산정하게 되므로,

하수슬러지와 같이 분해 속도가 매우 느린 기질의 경우 충분한 시간동안 모니터링한 값을 도식하지 않을 경우 기질의 최종생분해도는 과소 평가될 수 있으므로, 기질의 특성을 고려하여 회분식 소화조 운전기간을 정하는 것이 매우 중요할 것으로 판단된다.

3.3. 하수슬러지 및 유기성폐수/폐기물의 회분식 혐기 분해속도상수

회분식 소화조 운전결과에 앞서 도출한 최종생분해도를 반영한 기질분해결과를 토대로 회분식 혐기분해속도상수(k) 값을 구하였다. 하수슬러지를 비롯하여 본 연구에서 기질로 사용한 Sorghum과 축분의 경우 모두 초반에 비교적 빠른 속도로 분해되다가 분해속도가 떨어지기 시작하는 전이구간을 거쳐 분해속도가 초기의 1/10수준 이하로 감소하는 전형적인 양상을 나타내었다. 이는 기존의 많은 연구자들이 수행한 바와 같이 분해시간(t)와 $\ln(S_0/S_t)$ 를 도식한 기울기로부터 단일 1차분해속도상수값을 도출하는 방법으로는 유기성폐수 및 폐기물의 분해동력학을 정확히 표현할 수 없음을 나타내고 있다. 이에 본 연구에서는 앞서 제시한 바와 같이 Multi k Analysis라는 새로운 동력학적 접근을 시도하였다. 즉, Fig. 1을 토대로 초반 직선구간의 기울기값(k_0)과 소화후반기 분해속도가 현저히 떨어져 있는 구간의 기울기(k_2)를 구한 후 이 값을 이용하여 초기분해패턴과 전이구간의 분해양상을 대표하는 분해속도상수(k_1)값을 도출하였다. 또한 시료의 생분해가능한 유기물(S_0)중 k_1 의 속도로 분해되는 비교적 이분해성의 기질비율(S_1)과 k_2 의 속도로 느리게 분해되는 기질비율(S_2)를 산정하여 각 기질의 분해특성을 비교·평가하였다.

그 결과 Table 2와 같이 폐활성슬러지의 경우 S/I Ratio 0.5~1.0인 조건에서 초반부터 약 22일까지 0.149~0.153 day^{-1} 범위의 속도(k_1)로 분해되었고 이후 48일까지는 k_2 인 0.021~0.022 day^{-1} 범위의 분해속도를 나타내었다. S/I 0.5 조건에서 수행한 농축슬러지의 k_1 은 0.123 day^{-1} 로 폐활성슬러지에 비해 다소 낮은 값을 보였으며, 특히 24일~50일까지 구간에서의 분해속도 k_2 는 0.001 day^{-1} 로 초기분해속도 k_1 과 매우 큰 차이를 보이고 있으며, 폐활성슬러지의 k_2 에 비해서도 1/20수준으로 매우 낮은 값을 나타내었다. 이는 농축슬러지내 유기물중 비교적 생분해가 용이한 부분은 폐활성슬러지와 마찬가지로 20일을 전후해서 분해되고, 잔존하는 유기물은 생분해가 가능한 유기물(BVS)이기는 하지만 분해속도가 매우 느린 SBVS(Slowly Biodegradable Volatile Solid)임을 나타내고 있다. 한편 Sorghum의 경우는 S/I 비 1, 2, 3인 조건에서 초기 15.5일까지 k_1 은 각각 0.358 day^{-1} , 0.260 day^{-1} , 0.248 day^{-1} 로 하수슬러지에 비해 2배 이상 높은 분해속도를 나타내었으며, k_2 값은 0.024~0.044 day^{-1} 범위로 나타났다. 축분은 S/I Ratio가 0.4~1.0조건에서 초기 13.6일 동안 k_1 은 0.155~0.209 day^{-1} 범위의 분해속도를 보였으며, k_2 는 0.023~0.058 day^{-1} 로 Sorghum과 유사한 값을 나타내었다.

Table 2. A Summary of ultimate biodegradability and first order decay rates

Substrate	S/I ratio	TVS Removal at the End of the Test(%)	UB(%)		First Order Decay Rate			Fraction of Substrate(%)		
			Gas	Mass	Duration (day)	k_1 (day ⁻¹)	Duration (day)	k_2 (day ⁻¹)	S ₁ /S ₀	S ₂ /S ₀
WAS	0.5	45.2	49	50	0 - 21.8	0.149	21.9-47.8	0.021	74	26
	1.0	46.8	49	51	0 - 21.8	0.153		0.022	68	32
T-S	0.5	37.1	39	42	0 - 23.6	0.123	23.7-50.3	0.001	39	61
	1.0	84.8	86	87		0.358		0.024	89	11
Sorghum	2.0	80.3	82	84	0 - 15.5	0.260	15.6-40.4	0.032	90	10
	3.0	85.4	87	92		0.248		0.044	87	13
	0.2	85.9	89	87		0.170		0.058	86	14
Swine waste	0.4	78.6	82	81	0 - 13.6	0.155	13.7-46.0	0.031	84	16
	0.8	71.8	87	87		0.209		0.039	91	9
	1.0	78.5	85	83		0.201		0.023	86	14

각각의 기질에 대하여 기질내 유기물(S₀)중 k₁의 속도로 비교적 빠르게 분해가 진행되는 비율(S₁)과 k₂의 느린 속도로 분해되는 비율(S₂)을 산정한 결과 폐활성슬러지는 전체 생분해유기물(BVS)중 S₁이 평균 71%, S₂는 29%로 나타났다. 반면 농축슬러지의 경우는 전체 유기물중 39%만이 S₁으로 폐활성슬러지와 유사한 k₁의 속도로 분해되고, 나머지 61%는 S₂로써 매우 천천히 분해되는 것으로 나타나 농축슬러지내 유기물의 분해목표를 달성하기 위해서는 상당히 긴 체류시간을 유지해야함을 알 수 있다. 가장 높은 생분해도와 회분식 혐기 분해속도를 나타낸 Sorghum의 경우 전체 유기물의 88%(S₁)가 16일 이하조건에서 k₁의 빠른 분해를 보였으며, 축분의 경우도 S₁이 86%, S₂가 14%로 유사한 값을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 Graphical Statistic Analysis방법을 통해 하수슬러지와 타 유기성폐기물의 최종생분해도와 본 연구자가 개발한 Multi k Analysis를 이용한 새로운 동력학적 접근으로 분해속도상수를 산정하여 비교·평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 폐활성슬러지의 최종생분해도는 50%, 농축슬러지는 40%로 평가되어 85%내외의 생분해도를 나타낸 Sorghum이나 축분에 비해 현저히 낮았으며, Biogas생성량을 기준으로 한 방법과 반응조의 무게차를 이용한 두 방법에 의한 생분해도값은 1~4%의 미미한 오차를 보여 생분해도 평가의 신뢰성에 있어서 두 방법을 상호보완적으로 이용할 수 있다.
- 2) 실험에 사용한 슬러지 및 유기성 농공산업 폐기물의 분해패턴을 정확히 표현하기 위하여 새로운 Multi k Analysis방법을 이용해 분해속도상수와 그에 따른 기질의 분율을 산정한 결과, 활성슬러지는 생분해가능한 기질의 71%(S₁)가 22일내에 초기분해속도상수 k₁은 0.151 day⁻¹로 분해되

며, 나머지 29%(S₂)의 기질은 분해속도상수 k₂인 0.021 day⁻¹로 분해되었다. 농축슬러지의 경우는 초기분해속도상수 k₁은 0.123 day⁻¹로 기질의 39%만이 분해되고 나머지 60% 이상이 분해속도상수 k₂인 0.001 day⁻¹로 매우 느리게 분해되었다. 한편 Sorghum은 초기분해속도상수 k₁인 0.248~0.358 day⁻¹로 기질의 약 90%(S₁)가 16일 이내에 빠르게 분해되었으며 축분의 경우도 초기분해속도상수 k₁인 0.155~0.209 day⁻¹로 기질의 84~91%(S₁)가 14일 이내에 빠르게 분해됨을 알 수 있다.

3) Multi k Analysis방법을 이용하여 도출된 하수 슬러지의 분해속도상수와 기질의 분율 및 분해패턴을 토대로 혐기성소화시 효율적이고 경제적인 HRT의 산정이 가능하다.

참고문헌

1. Seong-Ku., and Ho-Myeon Song., Saburo Matsui., "Anaerobic degradation of selected lignocellulosic materials using modified BMP assays," *J. KSEE*, **20**(10), 1413~1424(1998).
2. Jewell, W. J., Cummings, R. J., Richards, B. K., and Herndon, F., "Engineering design considerations for methane fermentation of energy crops," Annual Report to Gas Research Institute, Chicago, USA(1997).
3. Kang, H. and Tritt, W. P., "Ultimate biodegradability and decay rates of cow paunch manure under anaerobic conditions," *Bioresource Technology*, **36**, 161~165(1991).
4. 문서연, Anaerobic Filter를 이용한 축산폐수의 전처리 특성 연구, 충남대학교 석사 학위 논문(2001).
5. 강호, 신경숙, "전자선조사가 하수슬러지의 회분식 혐기성소화 반응속도에 미치는 영향 검토," *한국폐기물학회지*, **17**(2), 217~224(2000).
6. 박병곤, In-Situ 고순도 매탄회수 공정개발, 충남대학교 석사 학위 논문(2002).
7. 강호, Tritt, W. P., "Ultimate biodegradability and decay

rates of cow paunch manure under anaerobic condition,”
대한환경공학회 춘계 학술연구발표회 논문초록집, 경희대
학교, pp. 32(1993).

8. Li, Y. Y. and Noike, T., “Upgrading of anaerobic di-
gestion of waste activated sludge by thermal pretreat-
ment,” *Water Sci. Technol.*, **26**, 857~866(1992).