

음식물쓰레기 발효 시 수리학적 체류시간에 따른 수소 및 부산물 생성 특성

김 상 현 · 신 향 식†

한국과학기술원 건설 및 환경공학과

(접수 : 2005. 11. 12., 게재승인 : 2005. 11. 30.)

Effect of Hydraulic Retention Time on Fermentative Hydrogen and Byproducts Production from Food Waste

Sang-Hyoun Kim and Hang-Sik Shin†

Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received : 2005. 11. 12., Accepted : 2005. 11. 30.)

Hydrogen fermentation from food waste was attempted at different hydraulic retention time (HRT, 18-42 h). A continuous reactor fed with ground, alkali-treated and diluted food waste (average VS 4.4%) exhibited stable hydrogen production during 126 days. Hydrogen production depended on HRT, resulting in the maximum values of 25.8 mL H₂/g VS_{added}, 0.36 mol H₂/mol hexose_{added} and 0.91 L H₂/L/d at HRT 30 h. n-Butyrate and isopropanol production increased with hydrogen production increased, while acetate production decreased. The fermentation efficiency ranged from 53.3 to 65.7%, which implied that hydrogen fermentation would substitute conventional acidogenesis of food waste.

Key Words : Acidogenesis, n-butyrate, food waste, hydraulic retention time, hydrogen production

서 론

수소는 원료가 지구 전체에 무한정으로 존재하여 고갈 및 분쟁의 위협이 없고 연소 과정에서 오염물질을 전히 배출하지 않으며 에너지효율 (122 kJ/g)이 높다. 또한 연료 전지를 통해 전기로 직접 전환될 수 있어 가장 유력한 대체에너지원의 하나로 거론되고 있다. 그러나 기존의 주요 수소 생성 방법인 물 전기분해나 탄화수소 열분해 등은 막대한 생산비용을 요구할 뿐 아니라 생성되는 수소보다 많은 에너지의 화석연료를 소모한다는 단점이 있다. 이에 따라, 재생 불가능한 에너지의 외부 공급을 요구하지 않는 생물학적 수소 생성 기술이 현재 주목받고 있다(1). 생물학적 수소 생성 방법은 크게 협기성 (발효) 생성과 광합성 생성으로 나뉘는데, 그 중 협기성 생성이 광합성 생성에 비해 생성 속도가 높고, 광원을 필요로 하지 않아 기술적

으로 보다 실현 가능한 것으로 보고되고 있다(2). 또한 협기성 공정은 다양한 유기성 폐수 및 폐기물을 기질로 사용할 수 있어, 기존의 처리 공정을 대체 또는 개선할 가능성이 존재한다(3). 따라서, 폐수 또는 폐기물로부터의 협기성 수소 생성을 실용화할 경우, 경제적이고 풍부한 수소 공급원을 확보할 수 있을 뿐 아니라 대표적인 환경 혼란인 유기성 폐수 및 폐기물을 환경 친화적으로 처리할 수 있을 것으로 예상된다. 예를 들어, 국내의 대표적인 유기성 폐기물인 음식물 쓰레기는 일일 발생량이 11,397톤으로 전체 생활 폐기물의 32.3%를 차지하며, 부패성으로 인해 수집, 운반, 처분 과정에서 다양한 문제를 유발한다(4). 반면, 높은 탄수화물 분율과 생분해도로 인해 수소 생성에 효과적으로 적용될 수 있음이 선행 연구를 통해 확인된 바 있다(5).

그러나, 상기한 장점에도 불구하고 현단계에서는 비밀균 복합 기질, 다시 말해 실제 폐수/폐기물을 주입할 경우 협기성 수소 생성의 성공적인 연속 운전을 보장하기 어려운 것이 큰 단점으로 지적되고 있다(6). 멀균된 단일 기질로 연속 운전을 하는 경우와 실제 폐수/폐기물로 1회성 회분식 실험을 하는 경우에 수소 생성이 가능함이 밝혀졌는데도, 실제 폐수/폐기물로부터의 연속 수소 생성의 성공적인 결과가 드문 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 첫째, 폐수/폐기물 내에

† Corresponding Author : Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

Tel : +82-42-869-3613, Fax : +92-42-869-3610

E-mail : hangshin@kaist.ac.kr

포함된 미생물이 연속적으로 유입됨에 따라 공정 내 미생물 군의 우점종이 수소 생성균에서 메탄 생성균, 아세트산 생성균과 같은 수소 소모 미생물, 또는 젖산 생성균과 같은 수소를 생성하지 않는 산 생성균으로 바뀔 수 있다(7). 멸균 상태에서의 연구로부터는 이러한 현상에 대해서 매우 제한된 정보를 얻을 수밖에 없다. 둘째, 수소 생성균이 폐수/폐기물 내의 유기물을 소모하며 생장 및 수소 생성 대사 작용을 하기 위해서는 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, 이하 HRT) 등 범용적인 운전 인자, 생물학, 화학 등의 과학적 근거에 기초한 효율 향상 방안, 공정 내 미생물 활성 저해 시 회복 방안 등이 제시되어야 하는데, 문헌에서 얻을 수 있는 정보는 glucose, sucrose 등 단일 기질의 투입을 통해 도출한 결과이므로 적용에 한계가 있다(6). 특히 HRT는 공정의 경제성을 좌우할 뿐 아니라, 미생물 군집의 우점종을 결정하는 기본적인 운전 인자이므로 우선적으로 연구될 필요가 있다(8).

따라서, 본 연구에서는 다양한 HRT (18~42 h)에서 실험실 규모의 연속 공정을 126일 동안 운전하여 HRT가 연속 협기성 수소 생성에 미치는 영향을 고찰하였다.

재료 및 방법

식중균 및 기질

식중균은 하수처리장 내의 협기성 소화조에서 채취하였으며 pH, 알칼리도, volatile suspended solids (VSS)는 각각 7.6, 2.83 g CaCO₃/L, 5.5 g/L이었다. 수소 이용균을 사멸하고 수소 생성균의 발아를 촉진하기 위해 90°C에서 10분간의 열처리를 적용하였다. 기질은 학교 식당에서 수거된 음식물 쓰레기를 분쇄, 알カリ 처리, 회석하여 사용하였다. 수거된 음식물 쓰레기는 Garbage disposer (Waste King Gourmet no. 1001, Anaheim MFG)로 분쇄되었다. 입자 중 96.4% (건조 기준)가 US sieve #8 (2.38 mm)을 통과하였다. 분쇄된 음식물 쓰레기의 pH를 KOH를 이용하여 12.5로 높인 후 1일간 협기성 상태에서 15 rpm으로 교반하면서 알칼리 처리를 수행하였다. 알칼리 처리된 음식물 쓰레기에 2.2~2.5배의 수도물을 더하여 탄수화물 농도를 27.0 g COD/L (average VS 4.4%)로 조절하였다(9). 유일한 첨가물로서 FeCl₂ · 4H₂O이 36 mg/L 농도로 투여되었다. 기질의 조성을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Characteristics of pretreated and diluted food waste

Parameter	Unit	Value
Total solids	%	4.6 ± 0.2
Volatile solids	%	4.4 ± 0.2
Total COD	g/L	44.2 ± 2.3
Soluble COD	g/L	21.9 ± 1.2
Total carbohydrate	g COD/L	27.0
Soluble Carbohydrate	g COD/L	10.5 ± 1.2
Total Kjeldahl nitrogen	g N/L	1.1 ± 0.1
Ammonia	g N/L	0.08 ± 0.02
pH		11.8 ± 0.3
Alkalinity	g CaCO ₃ /L	4.8 ± 0.3

반응조 운전 방법

35 ± 1°C 항온실 내의 유효 부피 4.5 L (200 mm high, 170 mm id) 반응조에서 연구를 수행하였다. 초기에 1.35 L의 열처리 슬러지를 주입하고 기질로 유효 부피를 채운 후 N₂로 1분간 sparging한 후 200 rpm에서 교반을 시작하였다. pH는 반응조에 연결된 센서와 3 N KOH를 이용하여 5.3 ± 0.1 이상으로 유지되었다. 누적 수소 생성량이 0.5 mole H₂/mole hexose_{added} (35.9 mL H₂/g VS_{added}) 이상 되었을 때부터 연속 운전을 시작하였다. 기질의 유입 및 유출은 8시간 주기로 각 5분씩 수행되었다. 초기 HRT는 18시간이었으며 이후 24, 30, 36, 42시간으로 늘여가며 운전하였다. 각 HRT에서의 운전 기간은 20일 이상이었으며, 매 주기 당 투입된 기질의 양은 HRT 별로 2.00, 1.50, 1.20, 1.00, 0.86 L였다.

분석 방법

기체의 조성은 열전도도 검출기 가스크로마트그래피 (series 580, GowMac)를 사용하여 측정하였다. 칼럼은 H₂ 분석에는 1.8 m × 3.2 mm stainless steel column with molecular sieve 5A를, N₂, CH₄, CO₂ 분석에는 1.8 m × 3.2 mm stainless steel column with porapak Q (80/100 mesh), 각각 사용하였으며 운반기체로는 헬륨을 이용하였다. 유기산의 농도는 시료를 0.45 μm membrane filter로 거른 후 자외선 검출기 (210 nm) 고성능 액체 크로마토그래피 (Spectrasystem P2000, Spectraphysics)로 측정하였으며 칼럼은 300 × 7.8 mm HPX-97H (Aminex), 운반 용매는 0.005 M 황산용액을 이용하였다. 알코올 분석에는 전기화학 검출기 (ED50A, Dionex) 고성능 액체 크로마토그래피 (DX-600, Dionex)를 이용하였으며 칼럼은 250 × 4 mm Carbobac PA10 (Dionex), 운반 용매는 0.01 M 수산화나트륨용액을 사용하였다. 탄수화물 농도는 포도당을 기준물질로 하여 480, 484, 490 nm에서의 흡광도를 통해 계산되었다(5).

결과 및 고찰

HRT에 따른 수소 생성 효율

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 126일 동안 안정적인 수소 생성이 가능하였다. 운전 전체 기간 동안 메탄은 검출되지 않았다(검출한계 0.06%). 유기성 폐기물을 기질로 사용한 본 연구에서 장기간의 연속 수소 생성이 가능했다는 것은 흔히 지적되는 수소 발효의 불안정성이 본질적인 것이 아니라 기술적으로 극복이 가능한 현상이라는 것을 의미한다. 또한, 안정적인 수소 생성 조건에서 수행된 HRT 변화 (18~42 h) 실험을 통해 HRT가 수소 생성에 큰 영향을 줄을 확인하였다. Table 2에 정리한 각 조건에서의 평균값에서 볼 수 있듯이, 수소가 최대로 발생한 조건은 HRT 30 h으로 이 때의 유기물 부하는 35 g VS/L/d였으며, 수소 생성 수율은 25.8 mL H₂/g VS_{added}, 수소 생성 속도는 0.91 L H₂/L/d였다. 본 연구에서 도출된 최대 수소 생성 수율인 25.8 mL H₂/g VS_{added}는 주입된 탄수화물 기준으로 0.36 mol H₂/mol hexose_{added}에 해당한다. 이는 동일한 기질을 이용한 회분식 실험 결과 (60.1 mL H₂/g VS)나 자당 등 순수 기질을 이용한 연속 운전 결과의 최대값 (1.1~1.2 mol H₂/mol hexose_{added})에 비해서는 다소

낮은 값이다(5, 8, 9). 그러나, Table 3에 나타낸 바와 같이 현재까지 보고된 유사한 기질을 사용한 연속 수소 생성 결과와는 유사한 결과로, 본 연구의 실험 조건이 일반적인 수소 생성 연구에 적용될 수 있는 영역 내에 있었다는 것을 보여준다(11, 12).

Table 2. Average hydrogen production at each HRT

HRT (h)	Hydrogen production		
	Yield (mL H ₂ /g VS)	Rate (L H ₂ /L/d)	Content (%)
18	5.02	0.29	13.3
21	6.46	0.32	15.0
24	17.9	0.79	23.7
30	25.8	0.91	29.8
36	25.1	0.74	29.4
42	12.9	0.32	14.1

Table 3. Maximum hydrogen production in continuous process fed with organic waste

Feedstock	Reactor	Maximum H ₂ Yield (mL/g VS _{added})	Reference
Food waste	Fed-batch	25.8	This study
Food waste juice	CSTR with recirculation	22.6	(11)
Brewery waste	CSTR	37.9	(12)

* All date was corrected to standard temperature (0°C) and pressure (760 mmHg).

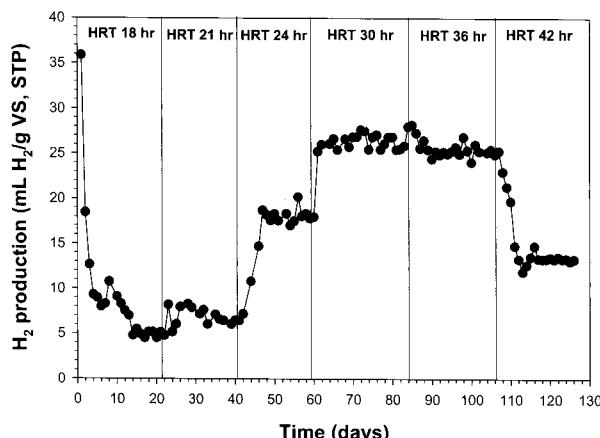


Figure 1. Daily variations in hydrogen production.

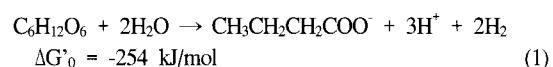
본 실험과 같이 연속적으로 교반되는 반응조에서는 HRT가 고형물 체류시간 (solid retention time, SRT)과 같으므로, HRT의 변화가 공정 내 미생물 군집의 분포 특성을 좌우한다(6). 수소 생성 미생물의 성장 및 기질 이용 속도 보다 높은 HRT에서 운전되는 연속 반응조에서는 수소 생성 미생물이 우점종이 되기 힘들다(12). 반면, 적정 수준보다 높은 HRT에서는 메탄 생성균, 수소 소모 산생성균 등이 우점종이 될 수 있으며(3), 부하가 낮아짐에 따라 기질 농도가 부족한 상태에서 수소 생성 미생물이 포자 생성을 하게 될 가능성도 있다(6). 본 논문에서 도출된 최적 HRT인 30 h는 자당 등 순수 기질을 이용한 연속 운전 결과 (HRT 8~12 h)보다 다소 길었다(6). 이는 발효의 전단계로서 미생물이 분비하는 체외효소를 통해 가수분해가 되어야 하는 음식물 쓰레기의 특징에 따른 것으로 사료된다(3).

한편, 음식물 쓰레기에 포함되어 있을 수 있는 수소 이용균의 저해를 위해 본 연구에서 실시한 알칼리 처리에 대하여 공정의 경제성을 저하할 것이라는 우려가 있을 수 있지만, 체류시간 1일의 별도의 반응조가 필요한 것 외에 약품비 면에서는 큰 문제가 없으리라 판단된다. 이는 전처리 시 주입하는 알칼리 (0.15~0.18 mole KOH/L, 7.5~9.0 g alkalinity/L as CaCO₃)로 인해 발효시 발생되는 유기산으로 인한 pH 저하를 막기 위해 주입되는 알칼리 양이 줄어들기 때문이다. 본 연구에 진행하여 진행된 전처리하지 않은 음식물 쓰레기를 이용한 발효와 비교했을 때, 전체 알칼리 주입량은 15% 이상 증가하지 않았다.

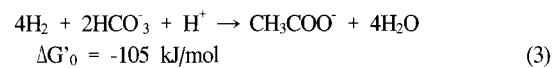
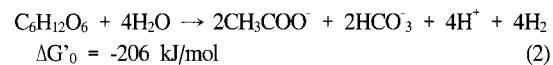
HRT에 따른 부산물 분포 특성

수소 발효 시 음식물쓰레기는 수소 뿐 아니라 용존성 부산물 (유기산, 알콜)과 미생물로 전환된다. Table 3에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 주로 생성된 용존성 부산물은 아세트산, 프로피온산, 노말부티르산, 젖산, 에탄올, 이소프로판올이었으며, 캐미산, 노말 및 이소발레릭산, 노말카프로산, 노말프로판올, 노말부탄올, 2-부탄올도 미량 검출되었다.

부산물의 분석은 공정 내의 수소 생성을 포함한 기질의 분해 기작에 대한 정보를 제공한다. 노말 부티르산 (*n*-butyric acid)은 수소 생성의 원활하게 진행됨을 알려 주는 가장 일반적인 부산물이다(3, 6, 12). 식 (1)에 나타낸 바와 같이 1 몰의 육탄당으로부터 1 몰의 노말 부티르산과 2 몰의 수소가 생성될 수 있다. 본 연구에서도 HRT 18 h를 제외한 모든 조건에서 노말 부티르산이 가장 양이 많은 발효 산물이었으며, 수소 생성이 증가함에 따라 생성량이 증가함을 확인하였다.

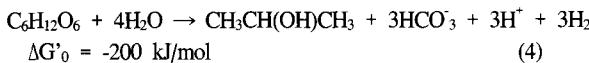


아세트산 (acetic acid)은 논란의 여지가 있는 부산물이다. 식 (2)에서와 같이 1 몰의 육탄당으로부터 2 몰의 아세트산과 4 몰의 수소가 생성될 수 있으며 이는 *Clostridium* spp.와 같은 일반적인 수소 생성균이 최대한의 수소를 생성할 수 있는 반응 경로이다. 그러나, 실제 혼합 배양 시에는 종종 아세트산의 생성이 수소 생성의 저하로 이어지는 경우가 많은데 이는 수소 소모 아세트산 생성균 (homoacetogens)이 존재할 경우, 식 (3)과 같이 4 몰의 수소로부터 1 몰의 아세트산이 생길 수 있기 때문이다(9, 13). 본 연구에서는 수소 생성이 증가함에 따라 아세트산이 감소하는 경향을 보여 식 (3)과 같은 수소 소모 경로가 주를 이루었던 것으로 판단된다.



이소프로판올 (isopropanol)은 현재까지 혼합 균주를 이용한 수소 발효에서는 보고된 바가 거의 없지만, *Clostridium* spp.의 발효 산물로는 잘 알려진 화합물이다(14). 식 (4)와 같이 1 몰의 육탄당으로부터 1 몰의 이소프로판올과 3 몰의 수소

가 생성될 수 있으며, Table 3에 나타낸 바와 같이 수소 생성이 증가함에 따라 이소프로판올의 생성이 증가함이 확인되었다.



전체적으로, 수소 생성이 증가함에 따라 노말부티르산과 이소프로판올의 농도가 높아지고, 아세트산, 프로피온산, 젖산의 농도가 낮아지는 경향이 관찰되었다. 한편, 수소 생성 수율에 있어서는 HRT 30 h가 (25.8 mL H₂/g VS)에 비해 HRT 36 h (25.1 mL H₂/g VS) 근소하게 높았지만, 위에서 설명한 부산물 분포 경향은 HRT 36 h에서 HRT 30 h에 비해 다소 개선된 듯한 분석 결과가 도출되었다. 이는 두 조건의 수소 생성 수율 차이가 크지 않기 때문에 발생한 현상으로 판단된다.

Table 4. Fermentation products at each HRT

HRT (h)	Fermentation Product (% COD basis)									
	Organic acid					Alcohol				
	H ₂	HAc ^a	HPr ^b	n-HBu ^c	HLa ^d	Tot. ^e	EtOH ^f	iPrOH ^g	Tot. ^h	Total ⁱ
18	0.4	20.0	9.5	14.4	5.4	49.6	3.9	0.2	4.6	54.7
21	0.5	16.6	10.8	14.7	9.8	52.1	1.0	0.0	1.0	53.6
24	1.4	9.8	3.7	28.4	1.7	52.8	5.9	3.7	11.5	65.7
30	2.0	8.1	5.6	22.0	1.7	48.4	4.9	4.2	11.5	61.9
36	1.9	6.6	1.9	25.4	0.5	45.7	4.6	4.0	11.7	59.4
42	1.0	9.5	3.9	25.4	1.7	46.9	3.9	1.2	5.4	53.3

^aHAc = acetate; ^bHPr = propionate; ^cn-HBu = n-butyrate; ^dHLa = lactate; ^eTot. = sum of formate, acetate, propionate, lactate, n-butyrate, isobutyrate, n-valerate, isovalerate, n-caproate; ^fEtOH = ethanol; ^giPrOH = isopropanol; ^hTot. = sum of ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, and sec-butanol; ⁱTotal = sum of H₂, organic acid and alcohol (fermentation efficiency)

유기성 폐기물의 수소 발효는 수소를 생성한다는 측면 뿐 아니라, 유기성 폐기물 처리의 일부분인 산 발효를 대체한다는 의의가 있다. 유기성 폐기물이 바이오가스 (본 연구의 경우 수소), 유기산, 알콜로 전환된 총량을 지칭하는 산발효 효율 (fermentation efficiency)은 산 발효의 효율을 평가하는 일반적인 지표로 본 연구에서 얻은 값은 53.3~65.7%였다. 이는 음식물쓰레기를 수소를 생성하지 않는 공정에서 산 발효한 결과 (37~53%)와 비교했을 때 다소 높은 값으로, 수소 발효가 산 발효를 충분히 대체할 수 있음을 확인할 수 있었다(15).

요 약

음식물 쓰레기로부터의 연속 수소 생성 실험을 다양한 수리학적 체류시간 (HRT; 18, 21, 24, 30, 36, 42 h)에서 수행하였다. 음식물쓰레기는 분쇄와 알칼리 처리를 거쳐 27.0 g COD/L (average VS 4.4%)의 농도로 fed-batch 형태로 주입되었으며, 반응조 내의 pH는 5.3 ± 0.1 이상으로 유지되었다. 126일 간의 운전을 통해 유기성 폐기물로부터의 연속 수소 생성이 안정적으로 진행될 수 있음을 확인하였다. 수소 생성 효율은 HRT에 따라 변하였으며, 30 h에서 가장 높은 수치를 (25.8 mL H₂/g VS_{added},

0.36 mol H₂/mol hexose_{added}, 0.91 L H₂/L/d) 보였다. 대부분의 조건에서 가장 양이 많은 부산물은 노말부티르산이었으며, 수소 생성이 증가함에 따라 노말부티르산의 생성이 증가하였다. 이소프로판올 역시 수소 생성과 관련이 있는 나타났다. 반면, 아세트산의 생성량은 수소생성과 반대되는 경향을 보여 수소 소모 아세트산 생성 경로로 발생되는 양이 많았다고 사료된다. 한편 산발효 효율은 53.3~65.7%인 것으로 나타나 기존 산 발효를 수소 발효가 대체할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업 (No. M1-0203-00-0063)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Levin, D. B., L. Pitt, and M. Love (2004), Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 173-185.
- Hallenbeck, P. C. and J. R. Benemann (2002), Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1185-1193.
- Lay, J.-J. (2001), Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose, *Biotechnol. Bioeng.* **74**, 280-287.
- Ministry of Environment (2004), 2002 State of waste generation and treatment, 11-1480083-000198-01, Gwacheon, Korea (in Korean).
- Kim, S.-H., S.-K. Han, and H.-S. Shin (2004), Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge, *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 1607-1616.
- Hawkes, F. R., R. Dinsdale, D. L. Hawkes and I. Hussy (2002), Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1339-1347.
- Noike, T., H. Takabatake, O. Mizuno, and M. Ohba (2002), Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1367-1371.
- Oh, Y.-K., S. H. Kim, M.-S. Kim, and S. Park (2004), Thermophilic biohydrogen production from glucose with trickling biofilter, *Biotechnol. Bioeng.* **88**, 690-698.
- Kim, S.-H., S.-K. Han, and H.-S. Shin (2006), Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter, *Process Biochem.* **41**, 199-207.
- APHA/AWWA/WEF (1998), Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington, D.C., USA.
- Samsung Engineering CO., Ltd. (2004), The study of production and utilization of hydrogen from biomass, Report for the Ministry of Commerce, Industry and Energy, Korea (in Korean).
- Fan, K.-S., N.-r Kan, and J.-j. Lay (2006), Effect of hydraulic retention time on anaerobic hydrogenesis in CSTR, *Bioresource Technol.* **97**(1), 84-89.
- Hussy, I., F. R. Hawkes, R. Dinsdale, and D. L. Hawkes (2003), Continuous fermentative hydrogen production from a wheat starch co-product by mixed microflora, *Biotechnol. Bioeng.* **84**, 619-626.
- Mitchell, W. J. (1998), Physiology of carbohydrate to solvent conversion by clostridia, *Adv. Microb. Physiol.* **39**, 31-130.
- Han, S.-K. and H.-S. Shin (2002), Enhanced acidogenic fermentation of food waste in a continuous-flow reactor, *Waste Manage. Res.* **20**, 110-118.