

## 회분식 혼기성 소화 반응기에서 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비에 따른 수소 생산 및 유기물 제거

### Hydrogen Production and Organic Removal according to Mixture Ratio of Food Wastewater and Swine Wastewater using Anaerobic Batch Reactor

김충곤\* · 강선흥

Choong-Gon Kim\* · Seon-Hong Kang

광운대학교 환경공학과

(2007년 9월 11일 논문 접수; 2007년 10월 4일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

This study aims to find out optimum condition for hydrogen production and organic removal when treating food and swine wastewater together. For this purpose, various batch tests were conducted by changing mixture ratio from 6:4 (food wastewater:swine wastewater) to 1:9 without pretreatment process. For hydrogen production through anaerobic fermentation, the mixture ratios of R-1 (6:4), R-2 (5:5) and R-6 (1:9) were out of pH range appropriate for hydrogen production and mixture ratios of R-3 (4:6), R-4 (3:7), and R-5 (2:8) showed appropriate hydrogen production where their pH ranges were 5.1~5.5. Especially in case of R-3, it consistently maintained appropriate pH range for hydrogen production for 72hr and produced maximum hydrogen. The characteristics of hydrogen production and cumulative hydrogen production according to each mixture ratio showed that R-1, R-2 and R-6 did not produce any hydrogen, and maximum hydrogen productions of R-3, R-4 and R-5 were 593ml, 419ml and 90ml, respectively. Total cumulative hydrogen productions of R-3, R-4 and R-5 were 1690ml, 425ml and 96ml, respectively. Based on previous results, it was concluded that, the most appropriate mixture ratio of food wastewater and swine wastewater was 4:6 (R-3).

The experiment for COD removal rate to evaluate organic removal efficiency revealed that R-3, R-4 and R-5 showed high removal efficiencies during the highest hydrogen production amount and the highest efficiency was 41% with R-3.

**Key words:** Food wastewater, Swine wastewater, Mixture ratios, Hydrogen, Anaerobic Fermentation, Organic Removal

**주제어:** 음식물탈리액, 양돈폐수, 혼합비, 수소, 혼기성 발효, 유기물제거

\*Corresponding author Tel: +82-2-940-5075, FAX: +82-2-911-2033, E-mail: nnngu@kw.ac.kr (Kim, C.G)

## 1. 서 론

생물학적 수소 생산은 음식물폐기물, 양돈폐수 등의 여러 가지의 재생 가능한 자원으로부터 유용한 수소를 생산할 수 있다는 잠재성 때문에 관심이 높은 분야이다. 특히 빛이 존재하지 않는 조건에서 협기성 미생물을 이용하여 수소를 생산하는 협기 발효는 균체의 성장 속도가 빠르고 밤낮 구별 없이 연속배양이 가능하므로 현실적으로 가장 접근 가능한 기술이다 (Das et al., 2001).

우리나라의 음식물류 폐기물은 1995년 쓰레기 종량제의 실시와 더불어 수도권 매립지에서 음식물류폐기물의 반입금지와 2005년부터 시행된 “시 단위 이상 지역에서의 음식물류 폐기물 적 매립 금지조치”로 인하여 음식물폐기물의 처리 문제가 사회문제로까지 비화되기 시작하였다. 음식물류폐기물이 매립에 의해 처리가 불가능해 짐에 따라 이들의 처리 방법은 공공시설, 민간시설에서 수거 처리하고 있다. 그러나 이들 음식물류폐기물 처리시설에서 파쇄, 선별, 압축, 건조공정을 거치면서 필수적으로 발생되는 고농도 음식물탈리액은 그 발생량과 농도로 인하여 일반 폐수 처리방법 등으로는 처리가 불가능한 실정이며 거의 대부분이 해양투기에 의한 처리 방법을 선택하고 있다(박상철 등, 2006). 해양투기에 의한 처리는 육상 처리에 비해 해양투기비용이 저렴하며, 육상 직매립 금지 등의 환경정책 등으로 해양투기 의존이 심화되어 왔으나 2011년까지 유예 후 해양투기가 금지될 예정이므로 새로운 처리방법의 모색이 필요하며 앞으로 음식물탈리액의 새로운 처리방법은 자원회수 측면을 고려해야 할 것이다(환경부, 2006a).

양돈폐수의 경우 2005년 현재 전체 축산폐수 발생량 중 56%로 가장 많은 양을 차지하고 있으며 사육 규모별로도 대규모 사육농가인 허가대상이 50.1%, 중규모 사육농가인 신고대상이 38.6%로 축산농가가 대규모화하고 있다. 그러나 전체의 11.3%를 차지하고 있으며 17천톤/일을 발생하는 신고미만 축산농가가 지역적으로 분산되어 있어 축산폐수의 관리가 쉽지 않은 상황이다. 현재 양돈폐수의 처리는 자체적으로 퇴비·액비화시설을 갖추어 비료로 활용하거나 또는 자체 처리, 해양배출 및 공공처리시설 등을 이용

하여 축산폐수를 처리하고 있다(환경부, 2006b). 그러나 축산폐수처리 운영과정에서 가동률의 저하 및 오염물질 제거효율이 낮아지는 등의 개선할 문제가 지속적으로 나타나고 있으며 이에 따라 양돈폐수의 적정한 처리를 위한 공법 및 운영방안의 개선 그리고 에너지자원으로 활용하는 방안 등의 필요성이 대두되고 있다.

이와 같이 재생 가능한 자원인 음식물류폐기물, 양돈폐수를 이용한 수소생산은 유기성폐기물의 처리 및 청정 대체에너지의 회수라는 장점이 있다. 그러나 아직까지 수소생산에 대한 연구는 인공폐수를 이용한 초기단계의 연구가 진행되고 있으며, 실제 유기성 자원을 기질로 이용한 공정의 예는 드문 실정이다. 또한 실제 유기성폐자원을 기질로 이용하는 공정에 대한 명확한 운전인자가 확립되어 있지 않다. 하지만 이러한 두 폐자원을 적절한 비율로 혼합하여 생물학적 수소생산을 위한 기질로 사용하여 동시에 처리 할 경우, 서로 다른 성상들을 보이는 두 폐자원의 상승 작용 및 보완작용을 기대할 수 있다(Kim et al., 2004).

따라서 본 연구에서는 음식물탈리액과 양돈폐수를 특별한 전처리를 하지 않은 채 혼합하여 각각의 혼합비에 따른 수소생산 및 유기물의 처리를 목적으로 회분식 실험을 통해 최적 수소생산에 적합한 혼합비 도출 및 유기물 처리를 위한 기초연구를 수행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 식종균 및 시료

본 실험에 사용된 혼합식종균은 경기도 의정부 소재 U하수·분뇨처리장의 협기성소화조에서 채취한 미생물을 중력침강에 의해 농축시킨 후 100°C에서 15분간 가열하여 수소생산을 저해하는 메탄생성균을 사멸시켜 사용하였다. 실험에 사용된 시료인 음식물탈리액은 서울시 D구 소재 음식물중간처리장에서 발생하는 탈리액을 2mm 체로 거른 후 사용하였으며, 양돈폐수는 경기도 남양주 소재 년 3,000두의 A농장의 양돈폐수 저류조에서 상등액을 채취하여 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 아래 Table 1에 나타낸 것과 같은 혼합비에 따라 사용하였다. 또한 혼합식종균의 MLSS 농도는 초기 VSS 농도가 30,000mg VSS/L

**Table 1.** Characteristics of Food Wastewater and Swine Wastewater

Item	Average	
	Food Wastewater	Swine Wastewater
pH	4.33	6.77
TS(%)	12.6	3.3
VS/TS(%)	18.2	48.5
TCODcr(mg/L)	137000	74000
Alkalinity(mg/L)	172	6520
T-N(mg/L)	150	264
T-P(mg/L)	24	230
Cl <sup>-</sup> (g/L)	2	-

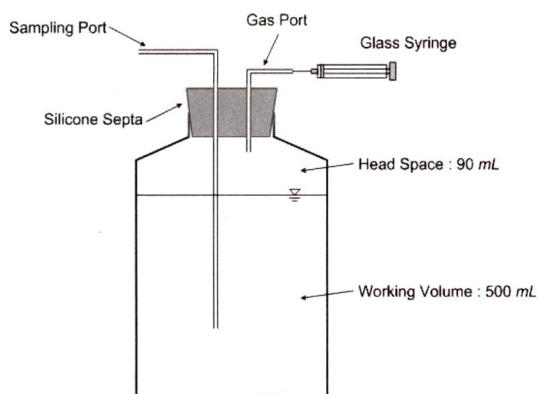
가 되도록 조절하여 주입하였다.

## 2.2. 실험 장치

본 실험에 사용된 회분식 반응기는 유효부피가 500ml(총 부피 590ml)인 dark bottle을 사용하였으며, 상부의 3way valve(BRAUN, swiss)를 통하여 가스의 양과 성상을 파악하고 아울러 반응기 내부 상등액을 채취하여 분석이 가능하도록 제작되었다. 또한 반응기는 shaking incubator에 넣어 150rpm, 35 ± 1°C에서 실험하였다. 실험에 사용된 회분식 반응기의 형태는 아래 Fig. 1과 같다.

## 2.3. 실험방법

험기성 조건에서 회분식 반응기를 이용하여 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합 소화에 따른 수소생산 및 처리를 알아보기 위해 중온(35 ± 1°C)에서 실험실 규모의 회분식 반응기를 사용하여 수행하였다. 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비는 Table 2와 같이 부피비로 하여 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9로 변화시

**Fig. 1.** Schematic diagram of batch experimental apparatus.

켜 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 회분식반응기에는 혼합식종균 100ml, 기질 400ml를 주입하여 실험하였으며, 혼기성 조건을 유지하기 위하여 Ar gas로 15분 동안 탈기시키고 밀봉한 후 실험을 실시하였다.

## 2.4. 분석방법

수소생산량은 100ml 용량의 glass syringe를 통하여 실험기간동안 매일 생산 가스의 양을 측정하였으며, 가스의 조성은 head space 내의 가스를 gas tight syringe로 100 μL를 취하여 thermal conductivity detector를 장착한 gas chromatography(Agilent 6850 A)를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 column은 수소와 메탄, 이산화탄소의 농도분석을 위해 6ft × 1/8inch stainless steel column with Porapak Q(80/100)를 이용하였으며 carrier gas로는 Ar를 사용하였다. 수소분석의 조건은 column 온도 60°C, injector 온도 120°C, detector 온도 200°C이었으며, flow rate는 20ml/min으로 유지하였다. 또한 pH는 pH meter(Orion Model 720A)로, Cl<sup>-</sup>는 염도계(SK-10S, SATO, Japan)를 이

**Table 2.** Operating conditions of thermophilic fermented food wastewater and swine wastewater mixture ratios experiment

Run number	Operating temp. (°C)	Seeding rate (%)	Mixture ratio (fww: sww)*	Initial mixture concentration		
				pH	Alkalinity (mg/L)	CODcr (mg/L)
R-1	35 ± 1	20	6:4	5.8	2,360	145,000
R-2	35 ± 1	20	5:5	5.9	2,395	141,000
R-3	35 ± 1	20	4:6	6.1	4,130	136,000
R-4	35 ± 1	20	3:7	6.3	5,310	127,000
R-5	35 ± 1	20	2:8	6.4	6,136	119,000
R-6	35 ± 1	20	1:9	6.6	8,850	96,000

\* food wastewater (fww): swine wastewater (sww)

용하여 측정하였고, TS, VS, TSS, VSS, 알카리도 등은 Standard methods(APHA et al., 1998)에 따라 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 화학적 인자의 변화

협기성 발효에 의한 수소생산 공정에서 반응조 내 pH의 변화는 반응상태를 나타내는 매우 중요한 화학적 인자이며(Heyndrix et al., 1987), 이를 변화를 통하여 반응조 내의 운전상태를 평가하고 조정하는 것이 필요하다. 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비에 따른 수소생산 시 pH와 알칼리도의 변화를 아래 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다.

혼합비에 따른 pH 변화를 살펴보면 반응초기 각각의 혼합에 따른 pH는 5.8~6.6을 나타냈고, 반응시작 6hr 이후 R-6(1:9)를 제외한 모든 혼합비에서 pH가 급격하게 저하되었으며 이러한 pH의 저하는 24hr 까지 지속되었다. 이는 협기성 발효 반응시 초기에 유기산의 축적에 의해 pH가 낮아지는 결과로 판단되며(Van Andel, 1985), R-6의 경우 양돈폐수 자체에 있는 높은 알칼리도에 의해 pH의 저하가 어느 정도 완충된 것으로 사료된다(Fig. 3 참조). 각각의 혼합비에 따른 pH 변화를 살펴보면 R-1과 R-2는 반응시작 초기 pH 5.8과 pH 5.9로부터 시작하여 pH가 급격히 저하되기 시작한 후 48hr 후 회복되기 시작하였으나 실험기간 동안 pH 5 미만을 나타냈고, R-6는 초기 pH 6.6으로 시작하여 실험종료 후 pH는 6.6으로 종료되었다. 이와 같이 R-1, R-2 및 R-6는 실험기간동안 수소생산에 적정 pH로 보고된 5.1~5.5의 범위(김동건, 2006)를 벗어나게 나타났다. R-3, R-4 및 R-5는 초기 pH가 각각 6.1, 6.3 및 6.4를 나타냈으며 실험 시작 초기 pH 저하 후 곧 회복되어 수소생산에 적합한 범위로 보고된 적정 pH 범위를 유지하였다. 특히 음식물탈리액과 양돈폐수 혼합비가 4:6인 R-3의 경우는 초기 유기산의 축적에 의한 pH 저하 후 48hr부터 120hr까지 72hr 동안 수소생산에 적합한 pH 5.1~5.5 범위를 유지하였으며, Fig. 4, Fig. 5에서도 보듯이 그 기간에 최대 수소생산을 나타내었다. 그러나 반응시간이 지남에 따라 서서히 pH가 높아져 실험 종료시에는 pH가 각각 5.9, 6.2 및 6.5를 나타

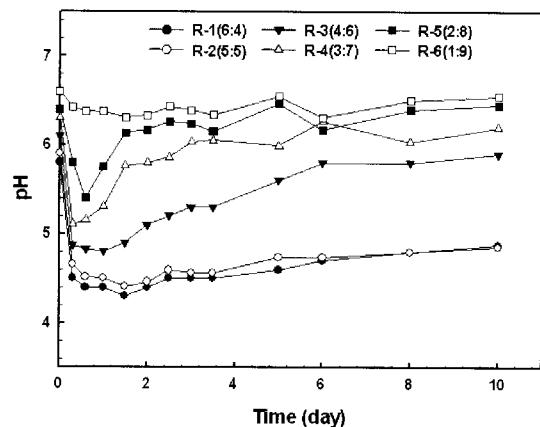


Fig. 2. Variation of pH according to food wastewater and swine wastewater mixture ratios.

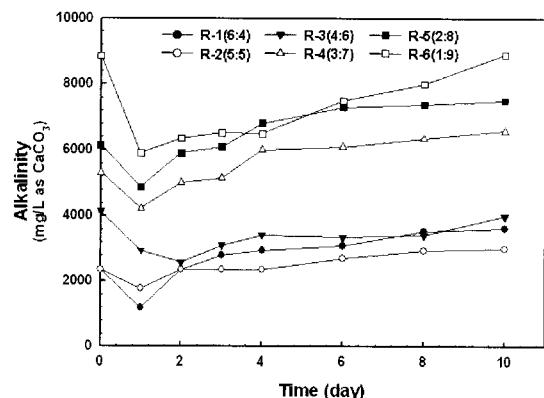


Fig. 3. Variation of Alkalinity according to food wastewater and swine wastewater mixture ratios.

냈다. 이처럼 실험이 진행 될수록 pH가 상승하여 수소생산에 적합한 범위를 벗어나는 것은 반응 초기 유기산의 축적으로 낮아진 pH가 후반기에는 양돈폐수에 있는 암모니아의 생성으로 pH가 높아지기 때문으로 사료되며 또한 HRT가 길수록 유기물 부하의 감소에 따른 생성 유기산의 농도저하와 유기산의 가스화로의 전환에 의해서 생성된 N<sub>2</sub> 가스의 완충작용에 기인한 결과로 판단된다(강창민, 2002). 한편 알칼리도는 반응조 내에 pH 강하에 대한 완충능력을 나타내는 것으로 pH와 비슷한 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있었으며, 실험기간 중 pH의 변화에 따라 pH가 낮아지면 감소하다가 시간이 경과함에 따라 pH가 상승하면서 알칼리도 또한 상승하는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 통하여 음식물탈리액과 양돈폐수를 혼합하여 혐기성 발효에 의한 수소를 생산할 경우 혼합비는 R-3, R-4, R-5가 적합할 것으로 사료되며, 특히 R-3의 경우 수소생산에 적합한 pH 범위를 지속적으로 유지하며 최대 수소를 생산함으로 수소생산에 가장 적합한 혼합비로 판단된다.

### 3.2. 수소생성 특성

음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비에 따른 수소생산변화와 누적수소생산량을 아래 Fig. 4, Fig. 5에 나타내었다. 각각의 혼합비에 따른 수소생성의 특성을 살펴보면 R-1(6:4), R-2(5:5) 및 R-6(1:9)는 수소생산이 전혀 이루어지지 않았다. 이는 앞서 실험 기간 동안 pH의 변화(Fig. 2 참조)를 통해 살펴본 것과 같이 R-1과 R-2는 초기 pH 저하 후 pH가 서서히 상승하였으나 혼합비를 통해 볼 수 있듯이 음식물탈리액에 pH 저하를 완충해주는 알칼리도가 전혀 없는 상태에서 양돈폐수의 알칼리도로 pH 저하를 막는데 한계가 있었던 것으로 판단되며 이로 인해 수소 생산에 적합한 pH 범위를 맞추지 못한 것이 수소생산이 이루어지지 않은 이유라고 사료된다. R-6는 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비를 1:9로 맞추어 실험한 것으로 양돈폐수에 높은 알칼리도가 pH 저하를 완충하여 수소생산에 적합한 pH 범위를 유지하지 못하고 높게 나타났으며 또한 유입되는 기질의 농도가 9.6 COD g/L로 수소생산에 적합하다고 보고된 15~20g sucrose COD/L의 농도에 비해 매우 낮아 수소생산이 이루어지지 않은 것으로 사료된다(Chang et al., 2004; Chen et al., 2003; 김충곤, 2007).

한편, R-3(4:6), R-4(3:7) 및 R-5(2:8)는 수소를 발생하였으나 R-4와 R-5는 실험 시작 12hr 후 수소가 발생되기 시작하여 24hr 후에 발생이 종료되어 수소 발생 지속시간이 매우 짧게 나타났고, R-3의 경우 초기 수소발생은 R-4(3:7)와 R-5(2:8)에 비해 늦은 실험 시작 48hr 후에 수소가 발생되었으나 이후 지속으로 실험 시작 후 72hr 동안 가장 많은 수소를 발생한 후 수소발생이 종료되었다. 각각의 혼합비에 따른 최고 발생 수소량은 R-3(4:6), R-4(3:7) 및 R-5(2:8)에서 각각 592ml, 419ml 및 90ml를 나타냈으며 이것을 총 누적 수소생산량으로 나타내면 R-3(4:6), R-4(3:7) 및 R-5(2:8)에서 각각 1690ml,

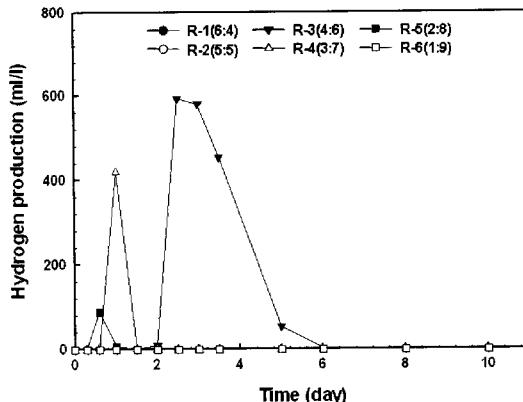


Fig. 4. Variation of hydrogen production according to food wastewater and swine wastewater mixture ratios.

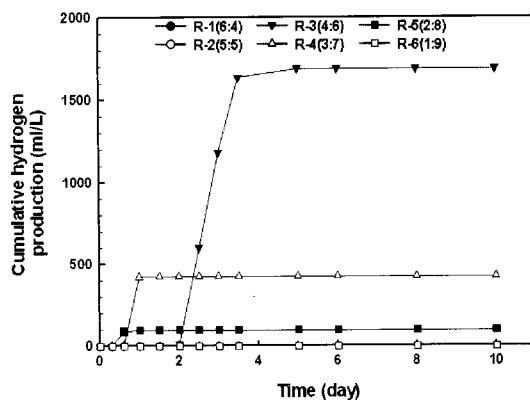


Fig. 5. Variation of cumulative hydrogen production according to food wastewater and swine wastewater mixture ratios.

425ml 및 96ml를 나타내었다.

수소발생 지속시간을 보면 R-3의 경우 72hr 동안 수소발생지속시간을 나타냈으나 나머지 R-4(3:7)와 R-5(2:8)의 혼합비에서는 18hr와 12hr의 매우 짧은 수소 발생지속시간을 나타냈다. 이와 같이 수소생성은 어느 시점에서 더 이상 이루어지지 않고 오히려 소모되는 반응이 빠르게 이루어지거나 메탄가스가 발생하기도 하였는데 이러한 이유로는 회분식 실험이므로 head space에 높은 수소분압이 형성되고, pH 변화, VFAs의 생성 및 미생물 군집분포의 변화 등으로 인하여 수소의 생성반응보다 소모반응이 빠르게 일어나기 때문으로 사료된다(Fan et al., 2004; Mizuno et al., 2000; Lin et al., 1999; Hwang, 2004; 13. Fang et al., 2002; Lee et al., 1999; Inanc et al., 1996). 이상의 결

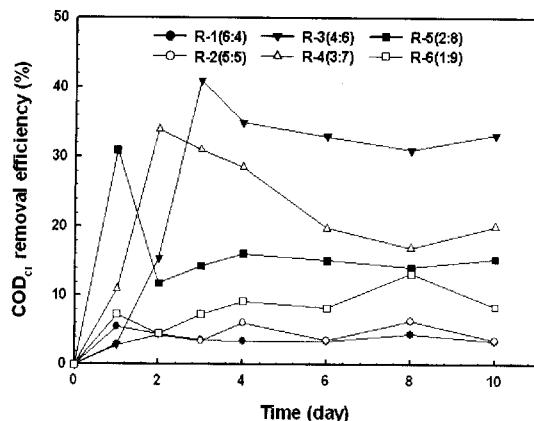


Fig. 6. Variation of COD<sub>cr</sub> removal efficiency according to food wastewater and swine wastewater mixture ratios.

과를 통해 수소지속시간과 수소발생량을 종합하여 볼 때 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비가 4:6인 R-3이 수소생산에 가장 적합한 혼합비라고 판단된다.

### 3.3. 유기물 제거 효율

음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비에 따른 수소생산 시 반응 기간에 따라 유기물의 제거 특성이 어떻게 변화하는지를 평가하여 유기물 제거 가능성을 파악하고자 실험하였으며 시간에 따른 COD<sub>cr</sub> 제거율은 아래 Fig. 6과 같다.

음식물탈리액과 양돈폐수를 혼합한 후 R-1, R-2, R-3, R-4, R-5 및 R-6의 초기 COD<sub>cr</sub> 농도는 각각 145,000mg/L, 141,000mg/L, 136,000mg/L, 127,000mg/L, 119,000mg/L 및 96,000mg/L이었다.

각각의 혼합비에 따른 COD<sub>cr</sub> 제거율을 살펴보면 R-3, R-4 및 R-5의 경우 수소생산량이 가장 높았던 실험 시작 72hr, 24hr 및 12hr에 실험기간 동안 가장 높은 제거율인 41%, 34% 및 31%를 나타냄으로써 최적의 pH 5.1~5.3(Fig. 2 참조) 조건에서 미생물의 활성도가 극대화되어 최대의 수소생산량 뿐만 아니라 유기물의 분해율도 최대임을 알 수 있었다. 반면 수소생산이 거의 일어나지 않았던 R-1, R-2 및 R-6는 실험기간 동안 전반적으로 낮은 제거율을 나타냈으며 각각의 최고 제거율은 5%, 6% 및 13%로 매우 낮게 나타났다. 본 실험 결과 음식물탈리액과 양돈폐수를 혼합하여 수소생산 시 반응기간에 따라 유기물 제거 효율은 음식물탈리액과 양돈폐수 등의 고농도 유기물

을 일반적인 협기성처리공정(단일 반응조)을 이용하여 처리 시 보고되는 60~70%의 처리효율에 비해 처리효율이 매우 낮게 나타났다(Richard, 1983). 이는 식중균으로 사용된 협기성소화슬러지의 열처리와 수소생산 미생물에 의한 수소 생산 시 유기산으로 인한 매우 낮은 pH로 인해 유기물을 분해하는 메탄생성균의 활성이 저하되거나 사멸하여 매우 낮은 처리효율을 나타낸 것으로 사료된다. 따라서 수소생산을 위한 단일반응기로 유기물의 제거는 가능하나 일반적인 협기성 공정으로 처리할 경우에 비해 처리효율은 다소 떨어짐으로 좀 더 처리효율을 높이기 위한 후속 처리가 필요할 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구는 음식물탈리액과 양돈폐수를 특별한 전처리를 하지 않은 채 R-1(6:4), R-2(5:5), R-3(4:6), R-4(3:7), R-5(2:8) 및 R-6(1:9)로 혼합하여 각각의 혼합비에 따른 수소생산 및 유기물처리를 목적으로 회분식 실험을 통해 최적 수소생산에 적합한 혼합비 도출 및 유기물 처리 가능성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음식물탈리액과 양돈폐수를 혼합하여 협기성 발효에 의한 수소 생산 시 혼합비는 화학적 인자인 pH 와 알칼리도를 통해 본 결과 R-1(6:4), R-2(5:5) 및 R-6(1:9)는 수소생산에 적합한 pH 범위를 벗어나게 나타났으며, R-3(4:6), R-4(3:7) 및 R-5(2:8)는 수소생산에 적합한 pH 5.1~5.5 범위를 나타냈다. 특히 R-3의 경우 수소생산에 적합한 pH 범위를 72hr 동안 지속적으로 유지하며 최대 수소를 생산함으로 수소생산에 가장 적합한 혼합비로 판단된다.

2. 각각의 혼합비에 따른 수소생산변화와 누적수소생산량의 특성을 살펴보면 R-1, R-2 및 R-6는 수소생산이 전혀 이루어지지 않았으며, R-3(4:6), R-4(3:7) 및 R-5(2:8)에서의 최고 수소발생량은 각각 592ml, 419ml, 90ml를 나타냈고 이것을 총 누적 수소생산량으로 나타내면 R-3(4:6), R-4(3:7) 및 R-5(2:8)에서 각각 1690ml, 425ml 및 96ml를 나타내었다. 또한 수소지속시간과 수소발생량을 종합하여 볼 때 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비가 4:6인 R-3

이 수소생산에 가장 적합한 혼합비라고 판단된다.

3. 유기물 처리 가능성 평가를 위한 COD 제거율은 R-3, R-4 및 R-5의 경우 수소생산량이 가장 많았던 기간에 제거율이 가장 높았으며 최고 처리효율은 R-3(4:6)에서 41%를 나타내었다. 또한 수소생산을 위한 공정으로도 유기물의 제거는 가능하나 일반적인 협기성 공정으로 처리할 경우에 비해 처리효율은 다소 떨어짐으로 처리효율을 좀 더 높이기 위한 후속 처리가 필요할 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. 강창민 (2002) 도시하수슬러지의 전처리에 따른 협기성 소화공정의 생분해율 향상에 관한 연구. *유기성자원학회지*, **10**(1), pp. 87-95.
2. 김동건 (2006) 음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 이용한 수소생산에서의 최적 발효조건, pp. 96-97. 서울시립대 박사학위 논문.
3. 김충곤, 강선홍 (2007) 협기성 발효에서 수소 생산 시 온도의 영향에 관한 연구. *상하수도학회지*, **21**(4), pp. 467-475.
4. 박상철, 김진철, 이정갑, 이남훈, 김혜진 (2006) 하수슬러지 고화처리 및 음식물탈리액 처리에 관한 기술. *유기성자원학회 춘계학술발표논문 발표집*, pp. 139-143.
5. 환경부 (2006a) 유기성오니 처리 종합대책, pp. 1.
6. 환경부 (2006b) 2006년 환경백서, pp. 547.
7. APHA, AWWA, and WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA.
8. Chang, F.Y. and Lin, C.Y. (2004) Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**(1), pp. 33-39.
9. Chen, C.C. and Lin, C.Y. (2003) Using sucrose as a substrate in an anaerobic hydrogen producing reactor, *Adv. Environ. Res.*, **7**, pp.695-699.
10. Das, D. and T.N. Veziroglu (2001) Hydrogen Production by Biological Processes: a Survey of Literature, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, pp.13-28.
11. Fan, Y., Li, C., Lay, J.J., Hou, H. and Zhang, G. (2004) Optimization of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen producing anaerobes in cow dung compost, *Bioresource Technol.*, **91**, pp. 189-193.
12. Fang, H.H.P., Liu, Hong. (2002) Effect of pH and hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, **82**, pp. 87-93.
13. Hwang, M.H. (2004) *Characteristic of anaerobic biological hydrogen production in two phase anaerobic process*, Ph.D. Thesis, K-JIST.
14. Inanc, B., Matsui, S. and Idle, S., (1996) Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: Effect of H<sub>2</sub> and pH, *Wat. Sci. Tech.*, **34**(5-6), pp. 317-325.
15. Kim, S.H., Han, S.K., and Shin, H.S. (2004) Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, pp. 1607-1616.
16. Lee, Y.J., Miyahara, T. and Noiks, T. (1999) Effect of pH on the microbial hydrogen fermentation, In *proceeding of the 6th LAWQ Asian-Pacific conference*, Taipei, pp. 215-220.
17. Lin, C.Y., and Chang, R.C. (1999) Hydrogen production during the anaerobic acidogenic conversion of glucose. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, pp. 498-500.
18. Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. and Noike, T.(2000) Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging, *Bioresource Technol.*, **73**, pp. 57-65.
19. Richard, E. Speece (1983) Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **17**(9), pp. 416-427.