

이상 혐기성 공정을 이용한 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수의 혼합액으로부터 수소 및 메탄 생산

Hydrogen and Methane Production from Mixture of Food Wastewater and Swine Wastewater using Two-Phase Anaerobic Process

김충곤* · 강선홍

Choong-Gon Kim* · Seon-Hong Kang

광운대학교 환경공학과

(2008년 1월 8일 접수 ; 2008년 5월 15일 채택)

Abstract

This study has been conducted to derive the bio-energy, hydrogen and methane production, from mixture of food wastewater and swine wastewater, the high strength organic wastewater and to increase effluent quality.

To overcome this limitation in one-phase anaerobic process, two-phase anaerobic process combining hydrogen fermenter and methane fermenter was applied. In this system 2,323 ml H₂/L was produced daily from Run II where 500 ml of heat-treated sludge in methane fermenter was injected, and methane produced from methane fermenter did not show big difference regardless of the amount of returning sludge at each Run. It was concluded that the two-phase anaerobic process was the appropriate process to produce hydrogen and methane simultaneously and stably.

Influent TCOD_{Cr} to two-phase anaerobic process showed the range of 132~145 g/L(average 140 g/L), and effluent TCOD_{Cr} range was 25~40 g/L(average 32 g/L), and organic removal efficiency showed 71~82%(average 76.3%).

Key words : Food wastewater, Swine wastewater, Hydrogen, Methane, Two-Phase Anaerobic Process

주 제 어 : 음식물류폐기물폐수, 양돈폐수, 수소, 메탄, 이상 혐기성 공정

1. 서론

세계 에너지 수요의 약 80%를 차지하고 있는 화석연료는 그 매장량이 한정적이며 연소시 발생하는 이산화탄소로 인한 지구온난화로 환경적 관점에서 화석연료의 사용량을 감축하기 위한 논의가 국제적으로 이루어지고 있다. 이에 따라 화석연료를 대체할 수 있는 연료의 개발이 시급한 상황이며

이러한 문제를 해결할 수 있는 에너지로 유기성 폐자원으로 부터 미생물을 이용하여 생산할 수 있는 수소 및 메탄에 대한 관심이 고조되고 있다.

미생물을 이용하여 수소생산을 위한 방법으로는 크게 합성과 혐기성 암발효 방법으로 나눌 수 있으나 현재까지는 다소간의 기술개발 활동이 지속되고 있다. 현재까지 수소생산 연구는 회분식 반응공정 그리고 단상 연속 공정을 통한

수소 생산을 시도하였으나 낮은 수소생산 수율로 인해 상업화에 어려움이 있으며, 이에 따라 다양한 영향 인자들에 대한 최적 조건 연구와 실제 산업폐수 및 유기성폐기물 처리에 대한 가능성 평가 연구 및 고농도 수소 생산 공정의 개발이 시급한 실정이다. 또한 미생물을 이용한 메탄생산은 메탄발효, 유기성 폐기물의 메탄발효 등이 있으며 현재 상업적인 적용이 가능한 기술을 확보하고 있다.

우리나라의 경우 친환경적인 측면에서 볼 때 고농도 유기성 폐수의 처리는 매우 중요한 문제로 제기 되고 있으며 시급히 해결해야 할 과제이다. 우리나라에서 발생하는 고농도 유기성 폐수 중 가장 높은 비율을 차지하고 있는 음식물 쓰레기와 축산분뇨는 각각 연간 1100만톤과 5100만톤에 이른다(환경부, 2006). 음식물쓰레기는 수거되어 음식물 중간처리장을 통해 대부분 퇴비 및 사료 등으로 자원화 되고 있으나 수거 및 자원화 과정에서 발생하는 많은 양의 고농도 음식물류폐기물폐수는 전량 해양투기를 하는 실정이며, 축산분뇨는 공공처리장에서 처리하거나 해양투기를 통해 처리하는 등 에너지 자원으로 활용하는 비중은 매우 낮다(박 등, 2006). 또한 향후 해양투기에 의한 음식물류폐기물폐수, 축산분뇨 등의 처리는 금지될 예정에 있으며, 이에 따라 음식물류폐기물폐수와 축산분뇨를 에너지 자원으로 적극 활용하는 연구가 요구되고 있다.

따라서 본 연구는 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수의 혼합액으로부터 이상 혐기성 공정(수소발효조-메탄발효조)을 이용하여 수소 및 메탄을 지속적이며 안정적으로 생산하고 유기물까지도 제거가 가능한 최적 조건 도출을 위한 실험을 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 식종균 및 시료

본 실험의 수소발효조 혼합식종균은 경기도 의정부 소재 ○하수·분뇨처리장의 혐기성소화조에서 채취한 미생물을

중력침강에 의해 농축시킨 후 100℃에서 15분간 가열하여 식종균으로 사용하였다. 메탄발효조에 사용된 식종균은 실험실에서 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수로 장기간 순응시킨 미생물을 사용하였다. 본 연구에 사용된 혼합폐수는 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수이며 음식물류폐기물폐수는 서울시 D구 소재 음식물중간처리장에서 발생하는 음식물류폐기물폐수를 2 mm 체로 거른 후 사용하였고, 양돈폐수는 경기도 남양주 소재 년 3000두의 A농장 양돈폐수 저류조에서 상등액을 채취하여 사용하였다. 각각의 실험에 사용된 시료는 아래 Table 1에 나타난 것과 같다.

2.2. 실험 장치

본 실험에 사용된 반응기는 두 개의 CSTR(Continuous Stirred Tank Reactor) 반응조를 연결한 형태이다(Fig.1 참조). 수소발효조와 메탄발효조는 유효용량이 2.0 L, 6.0 L 이고 교반을 위해 각각 150 rpm, 40 rpm으로 회전시켰으며 아크릴 재질로 제작되었다. 그리고 메탄생성균처리조는 1L의 유리재질로 하부에 맨틀이 있어서 100℃까지 온도를 조절할 수 있게 되어있으며 정량펌프를 통해 수소발효조로 열처리한 수소생성균을 이송하게 하였다. 반응기가 설치된 항온조는 공기 가열식 히터로 실험 기간 동안 35±1℃로 일정하게 온도가 유지되도록 하였다. 발생된 가스는 counter weight가 부착된 부상식 원형통에 포집하여 가스량을 측정하였고, 가스 포집 시 가스의 용해를 막기 위하여 황산을 가한 포화식염수(pH 2)를 채웠다(김 등, 2003). 또한 반응기 상부에 rubber septa를 설치하여 생성 가스의 성분분석을 할 수 있도록 하였다(Mizuno et al., 2000).

2.3. 실험방법

지속적인 수소 생산을 위해서는 수소 생산미생물의 지속적인 공급이 필수적으로 이상 혐기성 공정을 개발·적용하여 활성화된 수소 생산 미생물의 공급과 아울러 메탄생산

Table 1. Characteristics of food wastewater and swine wastewater in continuous experiment

Item	Average	
	Food wastewater	Swinewastewater
TCOD _{Cr} (g/L)	140.6	79.8
TS(g/L)	87.5	15.0
VS(g/L)	72.3	13.6
TSS(g/L)	45.5	4.9
VSS(g/L)	41.1	4.4
pH	3.9	7.2
Alkalinity(mg/L)	0	7,700
NH ₄ -N(mg/L)	500	780
Cl-(%)	1	0
Carbohydrate(g/L)	2.2	1.2

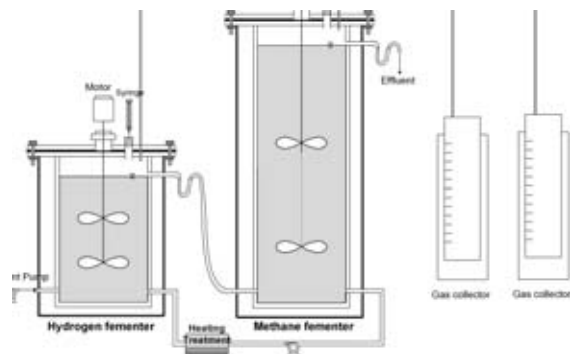


Fig. 1. Schematic diagram of continuous two-phase anaerobic digestion apparatus. (H₂ Reactor-CH₄ Reactor)

Table 2. Operating conditions for two-phase anaerobic process.

Process	HRT(day)		Mixture ratio (fww:sww)*	Repeated heat treatment
	H ₂ Reactor	CH ₄ Reactor		
Run I	2	6	5:5	×
Run II	2	6	5:5	○ (Return sludge : 500 mL)
Run III	2	6	5:5	○ (Return sludge : 400 mL)
Run IV	2	6	5:5	○ (Return sludge : 300 mL)

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

도 얻을 수 있는 이상 혐기성 공정을 본 연구에 사용하였다. 실험에 사용된 이상 혐기성 공정의 수소발효조는 열처리한 혼합식종균 500 ml, 혼합폐수 1,500 ml를 주입하여 실험하였으며, 혐기성 조건을 유지하기 위하여 Ar gas로 15분 동안 탈기시키고 밀봉한 후 실험을 실시하였다. 메탄발효조는 혐기성 식종균 1,500 ml, 혼합폐수 4,500 ml를 주입한 후 Ar gas로 30분간 탈기시켜 완전 혐기성 상태를 유지하여 실험하였다. 그리고 메탄발효조에서 활성화된 미생물은 간헐적(10일 간격)으로 100℃에서 15분 동안 열처리하여 수소발효조에 유입시켜 운전하였다. 이상 혐기성 공정의 운전 조건은 Table 2와 같다.

2. 4 분석방법

TCOD_{Cr}, NH₄-N는 독일 Merck사 Spectrophotometer (NOVA 30 model)를 사용하여 측정하였으며, pH는 pH meter(Orion Model 720A)로, TS, VS, TSS, VSS, 알칼리도 등은 Standard methods(APHA et al., 1998)에 따라 분석을 실시하였다. 또한 Cl⁻는 염도계(SK-10S, SATO, Japan)를 사용하여 측정하였고, 배양액에 잔존하는 탄수화물은 페놀-황산법(Dubois et al., 1956)으로 발색시킨 후 흡광도 파장 490 nm에서 측정하였다. 수소 및 메탄의 생산량은 counter weight가 부착된 부상식 원형통에 포집하여 가스량을 측정하였고 가스성분의 분석을 위해 반응기 상단의 rubber septa를 설치하여 head space내의 가스를 gas tight syringe로 100 μ l를 취하여 thermal conductivity detector를 장착한 gas chromatography (Agilent 6850 A)를 이용하여 측정하였다. 실험에서 동일하게 사용된 column은 수소와 메탄, 이산화탄소의 농도 분석을 위해 6ft \times 1/8inch stainless steel column with Porapak Q(80/100)를 이용하였으며 carrier gas로는 Ar를 사용하였다. 분석 조건은 column 온도 60℃, injector 온도 120℃, detector 온도 200℃이었으며, flow rate는 20 ml/min으로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 수소 및 메탄 생산

이상 혐기성 공정을 이용하여 메탄발효조의 슬러지를 간헐적인 열처리를 하여 수소발효조에 공급하고 이를 통해 수소발효조에 수소 생산 미생물이 공급됨으로 인한 연속적인 최적 수소 생산 운전 인자를 제시하기 위해 본 시험을 실시하였다. 본 실험동안 간헐적인 열처리에 의한 수소 생산 변화 및 가스 조성 분포는 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다.

수소발효조에 메탄발효조의 슬러지를 열처리하여 500 ml(Run II), 400 ml(Run III), 300 ml(Run IV)로 변화를 주어 반응 시킨 실험 결과 수소발효조에서 발생한 수소 생산량은 500 ml를 열처리하여 반응한 Run II에서 최대값인 일평균 2,323 ml H₂/L을 나타내었다.

반송슬러지의 양을 통해 볼 때 반송슬러지의 양이 가장 많은 Run II가 가장 높은 수소발생량을 나타냈으며 그다음으로 400 ml(Run III), 300 ml(Run IV)에서 각각 일평균 1,909 ml H₂/L, 1,535 ml H₂/L의 수소 생산량을 나타내었다.

각각의 Run별 수소발생 변화를 살펴보면 반응시작 3~4일을 전후로 수소발생이 가장 높은 값을 나타내었고, 5일 이후에는 수소 생산이 급격하게 감소하는 값을 나타내었다. 특히 Run I을 제외하고 슬러지를 열처리하여 주입한 경우 슬러지의 열처리 주입 직 후 수소 생산량은 급격한 증가를 나타냈으며 그 후 동일하게 수소 생산은 감소하였고 10일에서는 최저의 수소 생산을 나타내었다. 따라서 이상 혐기성 공정의 운전을 통한 수소 생산 시 10일 전후로 열처리한 반송슬러지를 주입하는 것이 적절할 것으로 사료된다.

반응조 내 전체를 반복 열처리하여 별도의 식종균의 재주입 없이 수소 생산 실험을 한 경우에 초기 열처리하여 식종균 경우에 비해 반복적으로 열처리를 함에 따라 수소 생산 효율 및 생산 기간이 향상되지 못한다는 연구(김 등, 2007) 결과와 비교해 볼 때 본 연구는 메탄발효조로부터 일정한 양의 슬러지를 열처리하여 주입하므로 연속적인 수소 생산이 가능하며, 또한 초기 열처리하여 식종균 것과 같은 효과를 줄 수 있는 공정으로 사료된다. 실제로 본 실험결과 초기 열처리하여 주입한 Run I 보다도 반송슬러지를 열처리하여 주입한 Run II (500 ml)의 경우에 다소 높은 수소 생산량을 나타내었다.

본 실험동안 수소발효조 생성가스 중 수소의 비율은 70~86%를 나타내었고 메탄의 발생은 나타나지 않았다(Fig. 3 참조). 이처럼 메탄이 발생되지 않은 이유는 메탄발효조에서 열처리하여 활성화된 고온의 혐기성 수소 생산 미생물의 수소발효조 유입으로 수소발효조 내 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수의 혼합액에 존재할 수 있는 열에 약한 메탄생산균 등과 같은 혼합미생물들이 그 열에 의해 활성이 저하되거나 사

멸한 것으로 사료되며, 또한 낮은 pH와 HRT로 인해 미량 잔류할 수 있는 메탄 생성균이 성장하기에 알맞은 조건이 제공되지 못했기 때문으로 사료된다.

본 실험을 통해 각각의 Run 중 메탄발효조로부터 슬러지 500 ml를 열처리하여 주입한 Run II가 연속적인 수소 생산에 최적 조건인 것으로 나타났으며, 이와 같이 운전할 경우 메탄발효조로부터 슬러지를 열처리하여 활성화된 수소 생산 미생물의 공급을 통해 수소발효조에서 연속적으로 최적의 수소를 생산할 수 있는 우수한 공정으로 판단된다. 또한 미생물 유입에 따른 수소발효조의 MLSS는 평균 2,600 mg VSS/L을 나타냈으며 이는 수소가 생성되는 공정내의 미생물 농도의 범위가 1,500~2,500 mg VSS/L라는 보고 보다 약간 높게 나타난 것이나 수소 생산 실험 결과를 통해 볼 때 그다지 영향을 주지 않는 것으로 판단된다(Hawkes et al., 2002). 본 실험동안의 MLSS농도의 변화는 Fig. 6에서와 같다.

본 실험에 사용된 이상 혐기성 공정의 메탄발효조는 전단의 수소발효조의 수소 생산율을 증가시키기 위해 메탄발효조의 슬러지를 열처리하여 수소발효조로 유입시킴으로 활성화된 수소 생산미생물 공급을 통한 높은 수소 생산을 가능하게 하며 또한 메탄발효조를 통해서 메탄을 얻고 유기물까지

제거가 가능하다는 장점이 있다. 메탄발효조에서 생산되는 에너지인 메탄의 변화 및 가스 조성 분포는 Fig. 4, Fig. 5에서와 같다.

각 Run 별 메탄생산 변화를 살펴보면 각 Run에서 반응을 하는 동안 별 다른 생산량의 차이를 나타내지 않았고 안정된 메탄생산을 나타내었다. 일평균 메탄생산량을 보면 메탄발효조에서 슬러지를 인출하지 않고 초기 실험을 실시한 Run I 이 2,845 ml CH₄/L로 가장 높은 생산량을 나타냈다. 또한 메탄발효조에서 400 ml의 슬러지를 반송한 Run III에서 2,697 ml CH₄/L로 슬러지를 반송한 Run II, Run IV에 비해 높은 메탄생산량을 나타냈고, Run II, Run IV에서는 2,536 ml CH₄/L, 2,582 ml CH₄/L로 다소 낮은 메탄생산량을 나타냈으나 각 Run별 슬러지 유출량에 따른 메탄생산량은 큰 차이 없이 안정되게 나타내었다. 이와 같은 안정된 메탄생산 결과는 메탄발효조에서 유출되는 슬러지의 양에 의한 영향을 통해 확인할 수 있으며 따라서 메탄발효조의 미생물 농도를 확인하기 위해 MLSS농도를 측정하였고 본 실험동안의 MLSS농도의 변화는 Fig. 6에 나타내었다.

본 실험 기간 동안 측정된 메탄발효조의 미생물농도를 평가할 수 있는 MLSS농도는 평균적으로 약 5,600 mg VSS/L로 높게 유지되었다. 이는 일반적으로 반응조 내의 적정 MLSS농도로 알려진 약 3,000~5,000 mg VSS/L 보다 다소 높은 값으로 본 실험에 사용되는 유기성 폐수가 고농도임으로 미생물의 빠른 성장에 영향을 준 것으로 사료되며(WEF, 1998; Crites et al., 1998), 또한 메탄발효조에서 수소발효조로의 슬러지 반송을 연속적으로 하지 않고 10일에 한번 정도로 유출시킴으로 MLSS의 농도를 다소 높게 유지시킬 수 있었을 것으로 판단된다. 이에 따라 메탄발효조에서 반송슬러지를 유출하여도 미생물의 농도가 낮아지는 등의 메탄생산에 부정적인 영향을 주는 결과는 나타나지 않고 안정적으로 운전된 것으로 사료된다.

특히 초기 10일 동안 운전을 한 후 Run II에서 초기 메탄발효조에 식중환 슬러지의 1/3인 500 ml를 반송하여 수소발효조에 공급하므로 메탄발효조의 운전에 영향을 미칠 것으로 생각하였으나 메탄생산량과 반응조내의 미생물 농도를 평가하는 MLSS의 농도를 측정한 결과 메탄생산량은 반송시킨 후 2일까지는 메탄생산이 감소하였으나 3일째부터 상승하여 다른 조건과 비슷한 메탄생산량을 나타내었고 미생물 농도 또한 평균 미생물 농도보다 약간 적은 약 4,500 mg VSS/L을 반응초기에 나타낸 이후 다시 상승하여 높은 미생물 농도를 유지하는 것으로 볼 때 별다른 영향은 없는 것으로 사료된다.

한편, 실험기간 동안 생성가스 중 메탄의 비율은 각 Run 별 75~85%를 나타내었고, CO₂는 15~25%를 나타내었다 (Fig. 5 참조).

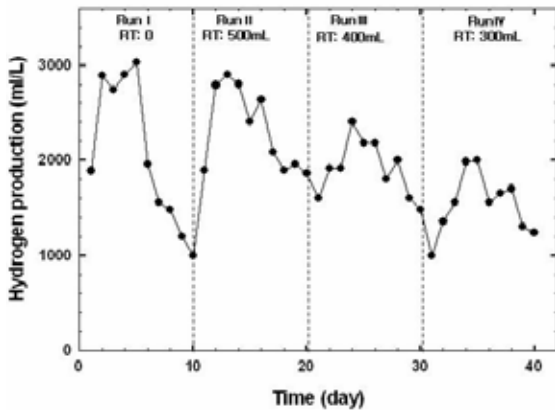


Fig. 2. Hydrogen production in hydrogen fermenter.

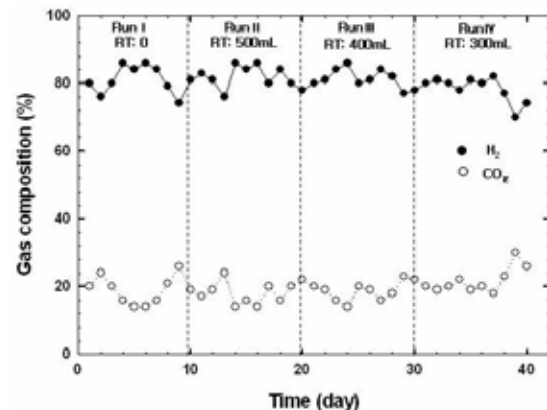


Fig. 3. Gas composition in hydrogen fermenter.

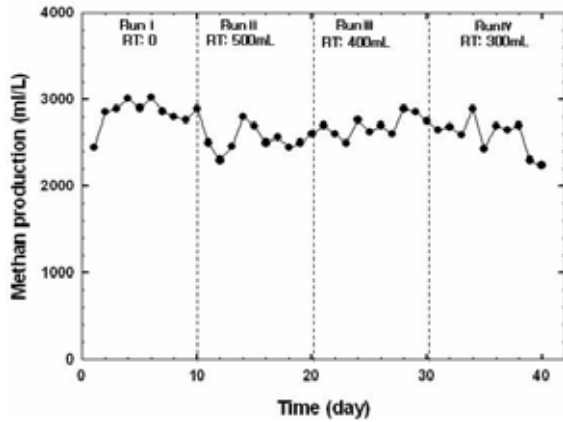


Fig. 4. Methane production in methane fermenter.

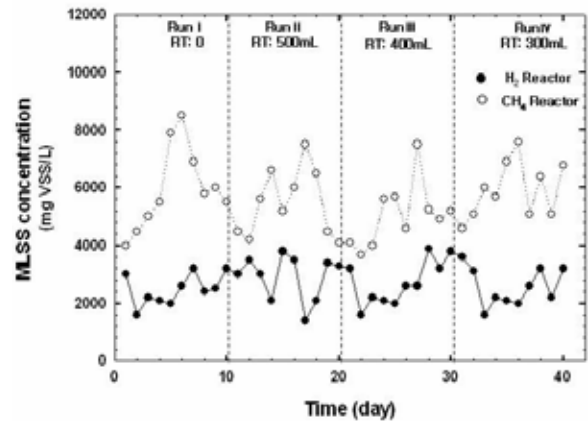


Fig. 6. MLSS concentrations in the two-phase anaerobic process.

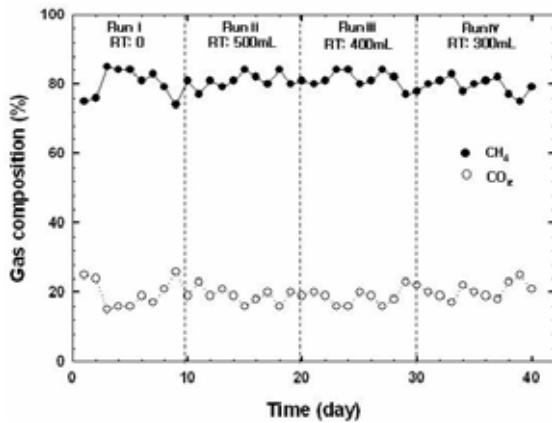


Fig. 5. Gas composition in methane fermenter.

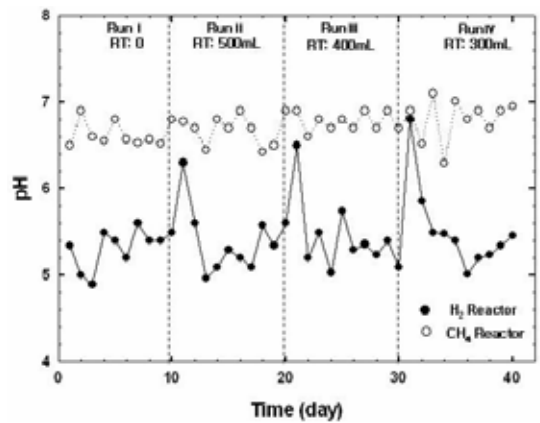


Fig. 7. pH in the two-phase anaerobic process.

3.2 화학인자의 변화

실험기간 동안 각 Run별 수소발효조와 메탄발효조의 수소이온농도의 변화는 Fig.7과 같다.

수소발효조에 유입된 혼합폐수의 pH는 5.7~5.8을 나타냈으며, 열처리한 반송슬러지를 유입한 경우에 각각의 Run에서 pH는 6.3~6.8로 상승하였다. 이는 메탄발효조에서 유입된 열처리한 반송슬러지의 pH로 인한 것으로 사료되며 반송슬러지를 열처리한 후 pH를 측정된 결과 각 Run별로 6.7~7.0 범위를 나타내었다. 그러나 열처리하여 유입된 반송슬러지의 pH 상승은 수소발효조에 유입 된지 1일 후에는 수소 생산에 적합한 pH 범위인 5.0~5.5 범위를 대부분 유지하는 것으로 나타났다. 이처럼 열처리한 반송슬러지의 유입은 pH 상승으로 인해 수소발효조에서의 수소 생산에 부정적인 영향을 주지 않은 것으로 사료된다. 또한 Fig.2에서와 같이 수소 생산에 있어서 반송슬러지를 주입한 지점에서의 수소 생산이 낮아지는 것으로 나타나지만 이는 본 반응 동안 측정된 pH의 상승에 의한 수소 생산 저감이라고 보기 기보다는 수소 생산미생물의 활성이 감소된 것이 더 큰 원인으로 사료되며, 이것은 수소이온농도의 상승이 매우 일시적

인 현상으로 나타났고 메탄의 생성 또한 없었던 것을 통해 판단할 수 있다. 본 실험 결과 수소이온농도는 수소 생산에 적합하다고 이전의 연구자들이 보고한 범위와 일치하는 것으로 5.0~5.5 범위를 나타냈으며 이로 인해 수소 생산을 위한 안정적인 반응이 이루어진 것으로 판단된다.

또한 메탄발효조의 pH는 평균적으로 6.7을 나타냈으며 이는 메탄생산에 적합한 범위로 보고된 6.6~7.4(정, 1990)에는 만족하는 범위이지만 본 실험 기간 동안 이 범위를 다소 벗어나는 6.4~6.5의 범위를 나타내는 경우도 발견되었다. 하지만 이 범위는 메탄생산미생물에 치명적인 영향을 줄 수 있다고 보고된 6.0 이하(정, 1990)는 아니며 그리고 메탄발효조에 사용된 식종균은 본 실험 이전에 pH가 매우 낮은 음식물류폐기물폐수에 순응시킨 상태에서 본 실험에 사용하였고 이로 인해 메탄발효조에서의 pH로 인한 메탄 생산에는 그다지 영향을 주지 않은 것으로 사료된다.

본 실험에 기질로 사용된 음식물류폐기물폐수는 전혀 알칼리도가 나타나지 않았고 양돈폐수의 알칼리도는 평균 약 7,700 mg/L as CaCO₃, 그리고 열처리한 식종균의 알칼리도는 평균 8,200 mg/L as CaCO₃을 나타내었다. 본 실험결

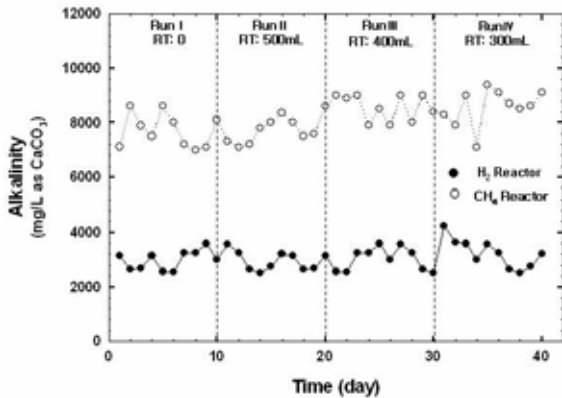


Fig. 8. Alkalinity in the two-phase anaerobic process.

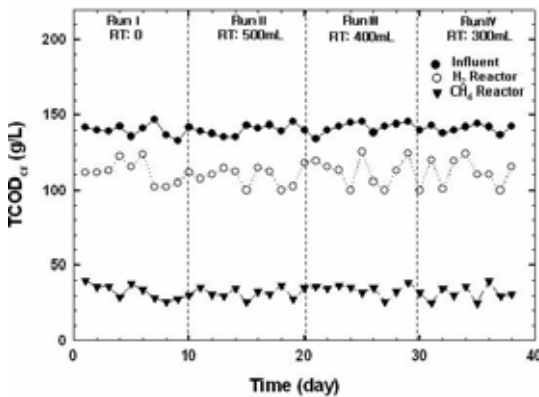


Fig. 9. TCOD_{Cr} concentrations in the two-phase anaerobic process.

과 초기 혼합폐수의 알칼리도는 5,500~6,000 mg/L as CaCO₃을 나타냈으며, 수소발효조에는 산생성 반응으로 인한 pH 감소로 알칼리도 또한 매우 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 메탄발효조에서는 pH가 높게 나타났으며 이는 양돈폐수에 있는 암모니아의 영향과 혐기성 분해 산물인 CO₂ 분압의 증가에 의한 것으로 알칼리도가 높게 나타난 것으로 사료된다(Grady et al., 1999). 본 실험 동안 수소발효조와 메탄발효조에서의 알칼리도 변화를 Fig.8에 나타내었다.

본 실험에서 알칼리도는 매우 중요하다. 이는 본 실험에서 수소 생산에 적합한 pH 조절을 전혀 하지 않고 수소발효조에서 유기산의 축적으로 인한 산발효시 pH의 감소를 양돈폐수에 있는 높은 알칼리도가 완충작용을 일으켜 음식물류폐기물폐수에 전혀 없는 알칼리도를 보충하며 급격한 pH의 감소를 방지할 수 있기 때문이다.

본 실험결과 특별한 pH의 조절이 없음에도 수소 생산과 메탄생산에 적합한 pH가 유지되는 것으로 나타났으며 (Fig.7 참조), 수소 발효조에서의 알칼리도는 혼합폐수를 이용한 회분식 실험에서 최적 조건으로 도출된 알칼리도 범위 3,000~3,200 mg/L as CaCO₃을 만족하는 평균 3,050 mg/L as CaCO₃을 유지하였고 메탄발효조에서는 평균

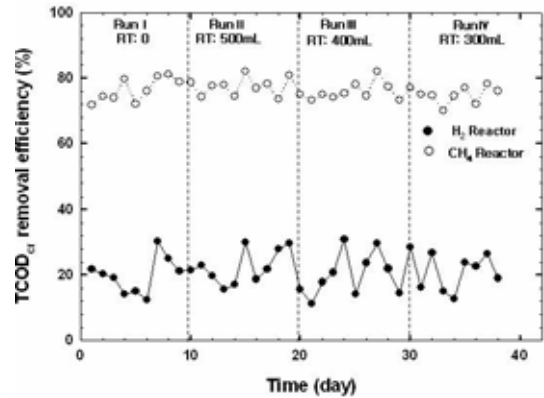


Fig. 10. TCOD_{Cr} removal efficiency in the two-phase anaerobic process.

8,100 mg/L as CaCO₃을 나타내었다.

따라서 본 실험에 사용된 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수는 두 유기성자원을 혼합함으로써 수소발효조에 적절한 pH를 유지시켜주는 완충작용이 가능했으며 이를 통해 두 유기성 폐기물의 혼합은 수소 생산에 있어서 상승 및 보완작용이 일어난 것으로 판단된다.

3.3 유기물 제거 특성

음식물류폐기물폐수와 양돈폐수를 혼합하여 이상 혐기성 공정을 통한 유기물 제거 특성을 평가하여 연속적인 수소 및 메탄 생산과 더불어 안정적인 유기물 제거를 도모하고자 하였다. 이를 위해 TCOD_{Cr} 농도 변화 및 제거율을 살펴보았으며 그에 따른 결과는 Fig.9, Fig.10과 같다.

이상 혐기성 공정에 유입된 유입수의 TCOD_{Cr}는 132~145 g/L의 범위를 나타내었고 평균 약 140 g/L을 나타내었다. 이상 혐기성 공정을 통해 처리된 처리수의 TCOD_{Cr} 농도는 25~40 g/L(평균 32 g/L)로서 71~82%(평균 76.3%)의 유기물 제거율을 나타냈다. 이는 이상 혐기성 공정을 이용하여 유기물을 제거한 경우 보고된 평균 71%보다 더 높은 제거율이며(정 등, 2004), 이를 통해 본 이상 혐기성 공정은 유기물 제거에 안정적인 공정으로 사료된다.

또한 이상 혐기성 공정의 수소발효조에서의 유기물 제거율을 살펴보면 현재 연속적인 수소 생산 공정에서 유기물 제거에 관한 연구는 거의 전무한 상태이다. 회분식 실험을 통한 수소 생산 및 유기물 제거에 관한 연구도 미미한 상태이며, 현재 보고된 회분식 공정에서 수소 생산 시 TCOD_{Cr} 제거율은 평균 25% 이하로 알려져 있다(김, 2006; 김 등, 2007). 본 연구결과 수소발효조의 TCOD_{Cr} 제거율은 평균 20.9%를 나타냈으며 최고 제거율은 30.9%를 나타내었다. 이는 회분식 실험결과 나타난 유기물 제거율과 비교했을 때 거의 비슷한 결과로 연속식 공정의 경우 변동이 심한 유입수 농도 및 까다로운 운전에도 불구하고 비교적 높은 처리효율을 나타낸 것으로 사료된다. 각각의 반응량에 따른 Run별

제거율을 살펴보면 평균 20.9%의 거의 비슷한 제거율을 나타냈으며, Run II에서 21.9%로 가장 높은 제거율을 나타냈고, 나머지 Run I, Run III, Run IV에서 각각 20.0%, 21.3%, 20.3%의 제거율을 나타냈다. 이와 같은 결과를 통해 볼 때 반응량에 따른 유기물 제거율에는 큰 영향이 없는 것으로 사료된다.

메탄발효조에서의 유기물 제거율을 살펴보면 평균 유기물 제거율은 76.3%를 나타냈으며, 각 Run 별 제거율을 살펴보면 Run I, Run II, Run III, Run IV에서 76.7%, 77.0%, 75.9%, 75.3%를 나타내었다. 이는 거의 비슷한 제거율이며 각각의 반응량에 따른 제거율은 반응량이 가장 많았던 Run II에서의 유기물 제거율이 다소 높게 나타낸 것으로 볼 때 수소 생산을 위해 메탄발효조에서 슬러지를 가장 많이 반응시켰음에도 유기물 제거에는 큰 영향은 없는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 음식물쓰레기물폐수와 양돈폐수의 혼합액으로부터 이상 혐기성 공정(수소발효조-메탄발효조)을 이용하여 활성화된 수소 생산 미생물의 지속적인 공급으로 수소 및 메탄을 지속적이며 안정적으로 생산하고 유기물까지도 제거가 가능한 최적 조건 도출을 위한 실험을 수행하였으며 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 이상 혐기성 공정에서 수소발효조에 메탄발효조의 슬러지를 열처리하여 500 ml(Run II), 400 ml(Run III), 300 ml(Run IV)로 변화를 주어 주입 시킨 실험 결과 각 Run 중 열처리한 슬러지 500 ml을 주입하여 실험한 Run II가 일평균 2,323 ml H₂/L로 연속적인 수소 생산에 최적 조건인 것으로 나타났으며, 이를 통해 운전할 경우 메탄발효조에서 열처리하여 활성화된 수소 생산미생물의 공급을 통해 연속적으로 최적의 수소를 생산할 수 있는 공정으로 판단된다.
- 2) 각 Run 별 메탄생산 변화를 살펴보면 각 Run에서 반응을 하는 동안 별 다른 생산량의 차이를 나타내지 않고 안정된 메탄생산을 나타냈다. 일평균 메탄생산량을 보면 반응하지 않고 초기 실험을 실시한 Run I이 2,845 ml CH₄/L로 가장 높은 생산량을 나타냈고, 메탄발효조에서 400 ml의 슬러지를 반응한 Run III에서 2,697 ml CH₄/L로 슬러지를 반응한 Run II, Run IV에 비해 높은 메탄생산량을 나타냈다. Run II, Run IV에서는 2,536 ml CH₄/L, 2,582 ml CH₄/L로 낮은 메탄생산량을 나타내었다.
- 3) 이상 혐기성 공정에 유입된 유입수의 TCOD_{Cr}는 132~145 g/L(평균 약 140 g/L)의 범위를 나타내었고 이상 혐기성 공정을 통해 처리된 처리수의 COD 농도는 25

~40 g/L(평균 32 g/L)로서 71~82%(평균 76.3%)의 유기물 제거율을 나타냈다. 이는 이상 혐기성 공정을 이용하여 유기물을 제거한 경우 보고된 평균 71%보다 더 높은 제거율이며, 이를 통해 본 이상 혐기성 공정은 유기물 제거에 안정적인 공정으로 사료된다.

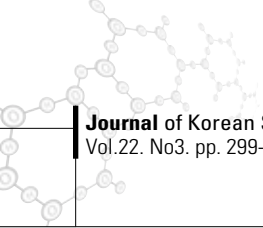


감사의 글

이 논문은 2008년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. 김동건 (2006) *음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 이용한 수소생산에서의 최적 발효조건*, pp.96-97, 서울시립대 박사학위 논문.
2. 김충곤, 강선홍(2003) Package형 반응기에 미치는 온도의 영향에 관한 연구, *한국물환경학회지*, 19(5), pp. 485-492.
3. 김충곤, 강선홍(2007) 회분식 혐기성 소화 반응기에서 음식물 탈리액과 양돈폐수의 혼합비에 따른 수소 생산 및 유기물 제거, *상하수도학회지*, 21(5), pp. 641-647.
4. 박상철, 김진철, 이정갑, 이남훈, 김혜진(2006) 하수슬러지 고화처리 및 음식물탈리액 처리에 관한 기술, *유기성자원학회 춘계학술발표논문 발표집*, pp. 139-143.
5. 정운철(1990) *혐기성 소화 공정의 평가와 제어*, 한국산업미생물학회, pp. 31-52.
6. 정진영, 정운철, 강신현, 김동업, 정형숙(2004) 실규모 이상 혐기성 공정을 이용한 양돈폐수로부터 메탄회수, *대한상하수도학회 추계 학술발표회 논문집*, pp. 95-103.
7. 환경부(2006) 환경백서, pp.547.
8. APHA, AWWA, and WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA.
9. Crites, R. Tchobanoglous G.,(1998) *Small and Decentralized Wastewater Management Systems*, McGraw-Hill, New York.
10. Dubios, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P.A., and Smith, F(1965) Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*, 28(3), pp. 350-356.
11. Grady, C. P. L. Jr., Daigger, G. T. and Lim, H. C.(1999)



- Biological wastewater treatment*, Marcel Dkker Inc. New York.
12. Hawkes, F.R., R. Dinsdale, D.L. Hawkes, I. Hussy(2002) Sustainable fermentative hydrogen production from glucose by a mixed culture, *Bioresouce Technol.* **82**, pp. 87-93.
13. Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L. and Noike, T.(2000) Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging, *Bioresouce Technol.*, **73**, pp.57-65.
14. WEF(1998) *Design of Wastewater Treatment Plants*, 4th ed., Manual of Practice no. 8, Water Environment Federation, Alexandria, VA.