

도시 하수 및 공장 폐수 슬러지의 바이오가스화에 관한 연구

A Study on the Biogasification of Municipal and Industrial Wastewater Sludge

김 자 현¹⁾ · 김 석 구²⁾ · 황 인 주²⁾ · 안 재 환²⁾ · 강 성 원²⁾ · 이 원 태³⁾ · 임 준 혁⁴⁾ · 이 제 근¹⁾ · 이 태 윤[†]
Jahyun Kim · Seogku Kim · Injoo Hwang · Jaehwan Ahn · Sungwon Kang · Wontae Lee
Junhyuk Lim · Jeakun Lee · Taeyoon Lee

Received: March 4th, 2014; Revised: March 27th, 2014; Accepted: July 18th, 2014

ABSTRACT : Anaerobic digestion was investigated for the stabilization of sludge, decrease of volatile solids, production of biogas for wastewater sludge. In this study, total solids and volatile solids, elemental analysis were conducted to determine characteristics of various types of sludges and investigate the feasibility of biogas production of Municipal Wastewater Sludge (MWS), Industrial Wastewater Sludge (IWS), mixed sludge (Mix), and Municipal Wastewater Sludge Cake (MWSC). Total solids, volatile solids, and C/N ratio were determined in the range of 11.2~20.6 %, 62.1~83.1 % of TS and 4.96~8.33 %. Using the biochemical methane potential (BMP test), mixed sludge and wastewater sludge finished the methane production within approximately 20 day and 16~17 day. Sludge cake finished within 10 day. Mixed sludge produced 395.5 mL CH₄ per g of Volatile Solid (VS) and resulted in the highest methane production. For carbon dioxide production, five sludges had similar value of accumulated carbon dioxide production except for sludge cake.

Keywords : Municipal wastewater sludge, Industrial wastewater sludge, Sludge cake, BMP test

요 지 : 슬러지의 안정화, 휘발성 고형물 감소, 바이오가스 생산을 위해 혐기성 소화공정이 슬러지의 처리 방안으로 연구됐다. 본 연구에서는 하·폐수 슬러지(MWS, IWS), 혼합슬러지(Mix), 탈수슬러지(MWSC)를 대상으로 바이오가스 생산 가능성을 살펴보기 위해 Total solids, Volatile solids, 원소분석, BMP 실험을 하였다. Total solids 함량은 11.2~20.6 %의 값을 가지며 Volatile solids의 함량은 TS의 62.1~83.1 %의 값을 가지고 있다. C/N비는 4.96~8.33의 값을 나타냈다. BMP test를 한 결과 혼합슬러지의 경우 약 20일, 하·폐수 슬러지의 경우 약 16~17일에 메탄발생이 종료되었다. 탈수슬러지는 약 10일까지 메탄이 발생하였으며 가장 빨리 메탄발생이 종료되었다. 누적 메탄발생량의 경우 혼합슬러지가 395.50 mL CH₄/g VS으로 가장 높은 누적 메탄 발생량을 가진다. 누적 이산화탄소 발생량은 탈수슬러지를 제외하고 비슷한 값을 보이고 있다.

주요어 : 하수슬러지, 폐수슬러지, 탈수슬러지, BMP test

1. 서 론

폐수로부터 제거된 고형물 및 침전성 잔류물을 슬러지라 하며, 폐수처리가 강화될수록 슬러지의 부피는 증가하고 하수처리과정에서 발생하는 하수슬러지의 경우 가장 처리가 어려우며 많은 비용과 시간이 소요된다(Chio et al., 1997). 2011년을 기준으로 국내의 전체 지정폐기물 발생량은 총 3,657,767 tonf로 전년도(3,463,240 tonf)보다 5.6 % 증가하였다. 그 중 한 해 동안 발생한 오니류는 260,643 tonf로 국내에서는 오니류 발생량 중 유기성 슬러지가 47.2 %를 차지하며, 그중 하수처리슬러지가 46.7 %를 차지하고 있다(Ministry

of environment, 2012).

국내 하·폐수 슬러지의 처리는 해양투기가 금지됨에 따라 슬러지 처리비용이 상승하여 고형연료화, 열분해, 액화, 소각, 매립, 혐기성 소화 등의 처리 대안이 제시되고 있으며 이 중 에너지 회수가 가능한 혐기성 소화가 가장 중요한 처리방안으로 제시되고 있다. 하·폐수 슬러지의 혐기성 소화 처리를 통해 생화학적 안정화가 이루어지고 바이오가스로 전환하게 된다. 이에 슬러지의 부피가 감소되고 유기물의 BOD와 COD는 감소되고 병원균이 사멸되며 악취문제를 저감하는 장점을 가지고 있다(Namkung & Jeon, 2010).

슬러지의 혐기소화 특성은 메탄 생산 퍼턴셜(BMP, Bio-

1) Deptment of Environmental Engineering, Pukyong National University

2) Construction Environment Research Team, Korea Institute of Construction Technology

3) Civil and Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology School

4) Deptment of Chemical Engineering, Pukyong National University

† Deptment of Environmental Engineering, Pukyong National University (Corresponding Author : badger74w@pknu.ac.kr)

chemical Methane Potential) 분석으로 나타낼 수 있다. BMP test는 혐기성 회분식 실험방법으로 혈청병에 혐기성 분해 과정에서 필요로 하는 미생물 및 영양물질을 주입하고 외부 온도, pH 등 최적조건을 유지하면서 원료의 종류 및 특성별로 바이오가스 및 메탄 생산 효율을 평가하고 혐기소화 과정에서 나타날 수 있는 다양한 독성 및 저해 효과를 검토하는 중요한 정보를 제공한다(Song et al., 2010). 일반적으로 혐기성 소화 공정은 거대 유기물(탄수화물, 지방, 단백질)로부터 메탄가스가 생성되기까지 가수분해 단계, 산 생성 단계, 초산생성 단계를 거치며 각각의 혐기소화 단계마다 서로 다른 역할을 하는 미생물이 관여하고 있기 때문에 미생물의 성장, 군집, 상호 반응의 안전성 등에 의해서 영양을 받는다(Shin et al., 2011; Liu et al., 2014). 또한 단백질의 함량이 높은 원료의 경우 혐기성 소화 공정 중 단백질이 분해되면서 암모니아성 질소가 발생하여 메탄 생성균을 저해할 수 있으며 지질을 다량으로 함유하는 원료의 경우 지질이 분해되어 고급 지방산과 휘발성 지방산의 발생으로 혐기성 소화 공정의 효율을 낮추게 된다(Kim et al., 2012; Lee et al., 2012).

국내에서 유기성 바이오매스 자원의 활용사례는 양돈분뇨와 음식물쓰레기를 제외하고 미미한 상황이며 외국의 경우 바나나, 당근, 식물줄기 등 다양한 폐자원에 대한 메탄퍼텐셜 연구가 보고되어 있으며 최근 폐기물 처리와 함께 대체에너지에 대한 관심이 높아지면서 다양한 폐기물 바이오매스에 대한 혐기소화 연구가 요구되고 있다(Kim et al., 2010).

본 연구는 도시하수처리장에서 최종적으로 생산된 탈수케이크와 하수슬러지, 산업폐수종말처리장의 폐수슬러지와 슬러지 혼합물의 추가 감량화를 통한 처리효율성을 높이기 위하여 혐기성 소화공정이 진행되었으며, 이를 통한 바이오가스 회수 가능성을 알아보았고 각 슬러지별 최대 메탄 및 이산화탄소 생산량을 first-order kinetic model과 Modified Gompertz model을 이용하여 모델 적용성에 대해 비교·검토하였다. 추가 감량화를 통해 유기물의 제거가 원활히 이루어진다면 하·폐수 슬러지의 매립 및 재활용에 많은 제한이 없어져서 추후 활용범위의 확대를 기대할 수 있다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에 사용된 탈수케이크는 부산광역시 환경시설공

단 남부사업소에서 채취하였다. 남부사업소는 주로 생활하수를 처리하며 처리규모는 334,126 m³/day이고 발생하는 탈수슬러지의 양은 85 m³/day이다. 하수슬러지는 전라북도 김제 하수종말처리장 슬러지 저장소와 격포 하수처리장에서 채취하였다. 폐수슬러지는 전라북도에 위치한 식음료 산업의 폐수처리시설과 육류식품공장의 폐수처리장에서 채취하였다. 혐기성 미생물을 접종하기 위한 식중액을 준비하기 위해 부산광역시 환경시설공단 남부사업소에서 2차 소화 슬러지를 채취하였다. 남부사업소는 표준 활성슬러지법을 이용하여 하수를 처리하며 중온혐기성 소화법으로 슬러지를 처리한다. 채취된 2차 소화 슬러지는 실험을 위해 중력 침전한 후 상등액을 모아 미생물 식중액에 사용하였다. 이때 채취된 각각의 슬러지는 실험실로 운반하여 4 °C에서 냉장보관 후 성분분석 및 잠재메탄발생량 실험을 실시하였다. 시료의 기본적인 특성을 파악하기 위해 실험에 사용된 혼합폐기물, 하·폐수슬러지, 탈수케이크와 2차 소화슬러지에 대하여 Total Solids(TS), Volatile Solids(VS), 원소분석을 실시하였다. TS는 폐기물공정시험법에 따라 105~110 °C의 건조기 안에서 4시간 건조시켜 측정하였으며, VS는 600 ± 25 °C에서 30분간 강열하고 황산데시케이터 안에서 방냉한 사기제도가니에 시료 20 g 이상을 취하여 25 % 질산암모늄용액을 넣어 시료를 적시고 천천히 가열하여 탄화시킨 다음 600 ± 25 °C의 전기로 안에서 3시간 강열한 후 측정하였다. 또한 원소분석은 건조, 분쇄와 같은 전처리를 한 후 Vario Macro and Micro Elemental Analyzer(Elementar, Germany)을 사용하여 C, H, O, N, S의 함량(%)을 분석하였다. 분석에 사용된 시료는 Table 1에 나타내었다.

2.2 이론가스 발생량 예측 및 BMP test

이론적 가스발생량(B_{th})은 유입원료 중의 유기물 전량이 혐기적 미생물 화학 반응을 통해 메탄으로 전환되는 것으로 가정하여 구한 잠재적인 가스 생산 능력이다. 이는 혐기소화조로 유입되는 폐기물의 원소분석 결과를 토대로 확장된 유기물의 분해 반응식 Eq. (1)과 휘발성 고형물을 기초로 하

Table 1. Various types of sludges used in this study

Feedstock	Sample No.
Municipal wastewater sludge cake	MWSC
Municipal wastewater sludge (Kyokpo)	MWS1
Municipal wastewater sludge (Gimje)	MWS2
Industrial wastewater sludge (Food and beverage)	IWS1
Industrial wastewater sludge (Meat processed food)	IWS2
Mixed wastewater sludge	Mix
Second digested sludge	SD

는 경우 Eq. (2)를 이용하여 이론적인 가스 발생량을 계산하였다(Tchbanoglous et al., 1993; Owen et al., 1979; Shin et al., 2011). 이 식은 유기물질의 성분 중 질소와 황이 포함되어 있을 경우 이용되며 메탄과 이산화탄소, 더불어 암모니아와 황화수소 부분까지 추정이 가능하다. 탄소와 수소의 몰 함량이 높은 유기물에서는 메탄 수율이 상대적으로 크게 평가 되지만, 유기물의 화학 조성 중에서 산소와 질소 성분은 이산화탄소의 생성 분율과 관계가 깊은 것으로 알려져 있다(Song et al., 2010).

$$C_n H_a O_b N_c S_d + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} + \frac{3c}{4} + \frac{d}{2}\right) H_2O \rightarrow \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} + \frac{3c}{8} + \frac{d}{4}\right) CO_2 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} - \frac{d}{4}\right) CH_4 + cNH_4 + dH_2S \quad (1)$$

여기서 n, a, b, c, d는 각각 유기물을 조성하고 있는 C, H, O, N, S의 상대적 숫자로 n = C의 함량(%)/12, a = H의 함량(%)/1, b = O의 함량(%)/16, c = N의 함량(%)/14, d = S의 함량(%)/32를 의미한다.

$$B_{th} \left(\frac{mL CH_4}{g VS}\right) = \frac{22.4 \times 1000 \times \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} - \frac{d}{4}\right)}{12n + a + 16b + 14c + 32d} \quad (2)$$

본 연구에서는 BMP test를 위해 600 mL의 serum bottle에 질소가스를 주입한 후 영양 배지 300 mL와 식종액으로 2차 소화 슬러지를 30 mL를 주입하였다. 이때 혐기성 미생물을 위한 영양물질 공급을 위하여 Shelton & Tiedje(1984)의 방법에 따라 영양배지를 조제하였다. 시료를 과다 주입할 경우 가수분해 및 산 형성 미생물에 의한 급격한 초기 유기산의 축적으로 인해 메탄생성이 저해되므로 본 실험에서는 Owen et al.(1979)에 의해 사용된 2 g Volatile Solid(VS)/L를 기준으로 각각의 도시하수 슬러지와 공장 폐수 슬러지 시료 5개를 주입하였다. 또한 반응조안의 pH를 7로 만들기 위해 1N NaOH와 1N HCl을 사용하였으며 pH의 저하를 막기 위해 알칼리도 물질인 중탄산염(NaHCO₃)을 1.2 g/L 주입하였다. 대상시료, 영양배지, 식종액 등을 주입한 Serum bottle은 Butyl rubber septum과 Aluminum cap을 이용하여 밀봉한 후 35 °C로 유지되는 항온조(Incubator)에서 폐기물의 혐기성 분해를 유도하도록 하였다.

총 가스 발생량은 실리콘 마개(silicon cap)에 유리제 syringe와 마노미터를 이용하여 측정하는데 마노미터 내에 압력차

로 인해 발생한 액면차를 주사기를 이용해 최초 일정한 액면 상태까지 생성된 가스를 제거시키는 방법을 이용하였다.

가스 내 메탄 및 이산화탄소 농도는 GC용 syringe로 0.1 mL의 시료를 채취 후 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatograph, HP 5890 series II, USA)를 이용하여 메탄과 이산화탄소의 농도를 측정하였으며 이때, 칼럼은 8 ft × 1/8 inch stainless steel column with porapak Q(80/10 mesh)였고 운반기체로 헬륨가스를 사용하였고 운반속도는 50 mL/min이다.

메탄 및 이산화탄소 발생량은 투입된 폐기물의 휘발성 고형물(VS) 당 발생하는 가스의 양(mL CH₄/g VS)을 산출하였으며 측정기간 동안의 발생량은 Eq. (3)과 같이 물질수지식을 이용하여 해당 가스시료의 채취시간 전에 반응조 상단부 공간에 존재했던 메탄 및 이산화탄소의 양을 보정하였다.

$$V_{CH_4}(35^\circ C) = C_1(V_1 + V_0) - C_0 V_0 \quad (3)$$

여기서 V_{CH₄}(35 °C) = 35 °C에서의 발생한 메탄 부피(mL), C₁ = 측정 시간에서의 메탄 농도(%), C₀ = 이전 측정 시간에서의 메탄 농도(%), V₁ = syringe에 의해 측정된 바이오가스 부피(mL), V₀ = 반응기 상부 빈공간의 부피(mL)이다.

위의 식에서 계산한 메탄발생량은 Eq. (4)를 이용하여 표준온도와 압력(STP, 0 °C, 1 atm)으로 전환하였으며, 이는 건조 상태의 가스발생량을 구하기 위하여 35 °C에서의 포화수증기압 42.2 mmHg를 빼주었으며 영양배지와 식종슬러지만을 주입한 공시료(blank)의 가스 발생량으로 보정하였다(Song et al., 2010).

$$V_{CH_4}(STP) = V_{CH_4}(35^\circ C) \times \frac{273}{273 + 35} \times \frac{760 - 42.2}{760} \quad (4)$$

여기서 V_{CH₄}(STP) = 0 °C, 1기압에서의 메탄 부피(mL)이다.

슬러지 별 단위 유기물 당 메탄 및 이산화탄소 퍼텐셜을 분석하기 위해 먼저 누적메탄 및 이산화탄소 발생량곡선을 구하였다. 입자상 유기 물질의 분해를 일차반응으로 가정하여 누적메탄 및 이산화탄소 발생량곡선을 Eq. (5)와 같은 first-order kinetic model을 이용하여 분석하였다(Kang et al., 2013; Kim et al., 2010).

$$B = B_u(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

여기서 B_u = 메탄생산퍼텐셜(mL CH₄/g VS), B = 누적메

탄발생량(mL CH₄/g VS), k = 1차 반응 속도상수(day⁻¹), t = 시간(days)이다.

누적메탄수율에서 혐기성 소화의 효율을 결정하기 위해 지체성장시간(λ)은 중요한 요소이다. 지체성장시간은 Eq. (6)과 같은 Modified Gompertz model을 이용하여 계산하였다 (Lee & Park, 2008; Kafle et al., 2013).

$$B = B_u \cdot \exp\left[-\exp\left(\frac{R_{max} \cdot e}{B_u}(\lambda - t) + 1\right)\right] \quad (6)$$

여기서 R_{max} = 최대메탄생산속도(mL/d), λ = 지체성장시간(day), t = 시간(day), e = 2.71828이다. first-order kinetic model에서의 B_u, k와 Modified Gompertz model에서의 B_u, R_{max}, λ는 MS Excel 2007에서 해찾기 프로그램을 통해 실험값과 모델값의 차이를 제공오차 하여 그 합을 최소화함으로써 곡선을 그려 추정하였으며, 실험값과 모델값의 상관계수(R²)도 함수를 이용하여 계산하였다.

3. 실험 결과 및 토론

3.1 대상 시료의 물질 특성

대상 슬러지에 대하여 TS, VS/TS 분석한 결과를 Table 2에 정리하였다. TS의 함량은 11.2~20.6 %의 값을 가지며 VS/TS의 함량은 MWS1의 경우 57.5 %로 가장 낮으며 IWS2의 경우 83.1 %로 가장 높았다. Kang et al.(2013)에서는 혐기성 소화 공정에서 바이오가스로 전환되는 유기물 지표인 휘발성 고형물(Volatile Solids, VS)이 높을수록 바이오가스화 가능성이 높다고 하였다. 이번 실험에서는 IWS1과 MWS1의 경우 VS/TS는 각각 62.1 %와 57.2 %의 값을 보이고 있으므로 바이오가스화의 가능성이 높을 것으로 판단하고 있다. 대상 슬러지에 대한 C, H, O, N, S 원소 함량 분석한 결과를 Table 2에 정리하였다. MWSC는 다른 슬러지에 비해서 C, N, S의 함량이 다소 낮지만 O의 함량은 23.82 %로

약 2배 이상 높은 것으로 나타났다. C의 함량을 비교한 결과 MWS의 값은 34.01~40.30 %, IWS는 46.14~50.67 %의 값을 가지는데 IWS가 MWS보다 약간 탄소함량이 높은 것을 알 수 있다. 원소 함량 분석 결과를 바탕으로 C/N 비를 분석하면 4.96~8.33의 값을 가진다. Kang et al.(2013)은 암모니아 축적 등으로 인한 혐기소화 미생물의 저해 현상을 최소화하기 위한 최적의 C/N 비를 20~25로 보고하였으며, Karthikeyan & Visvanathan(2012)와 Kim et al.(2013)은 혐기성 소화공정을 위한 최적의 C/N 비가 20~30이라고 보고하였다. 본 연구에서는 Mix의 C/N 비가 8.33으로 가장 높았다.

3.2 메탄 및 이산화탄소 발생량

Fig. 1은 슬러지 종류별 대상 시료에 대해 BMP test에 따른 누적 메탄 및 이산화탄소 발생량을 보여주고 있다. Mix의 경우 약 20일까지 메탄이 발생하였으며 MWS와 IWS의 경우 약 16~17일 까지 메탄이 발생하였다. MWSC의 경우 약 10일까지 메탄이 발생하였으며 가장 빨리 메탄발생이 종료되었다. MWSC를 제외한 모든 시료들은 약 6일 정도의 지체기를 가져 미생물이 기질에 순응하는데 시간이 소요된 것으로 판단된다. Table 4는 이론적인 가스 발생량과 BMP test를 통한 누적 메탄 발생량과 이산화탄소 발생량을 나타내었다. 슬러지 종류별 이론적 메탄 발생량은 IWS1(854.7 mL CH₄/g VS), IWS2(696.9 mL CH₄/g VS), Mix(687.5 mL CH₄/g VS), MWS1(666.1 mL CH₄/g VS), MWS2(638.6 mL CH₄/g VS), MWSC(446.9 mL CH₄/g VS) 순으로 나타났다. 하지만 BMP test를 통한 누적 메탄발생량은 Mix(395.5 mL CH₄/g VS), IWS1(291.8mL CH₄/g VS), IWS2(260.9 mL CH₄/g VS), MWS1(232.0 mL CH₄/g VS), MWS2(180.5 mL CH₄/g VS), MWSC(24.7 mL CH₄/g VS) 순으로 나타났다. 이론적 메탄발생량에 대한 실제 발생량을 %로 표시하여 Fig. 2에 나타내었다. MWSC의 경우 이론적 메탄발생량의 5.5% 만이 분해가 되었으나, Mix의 경우 이론적 메탄발생량의 57.5%가 실제 메탄으로 발생되는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Characteristics of sludge samples

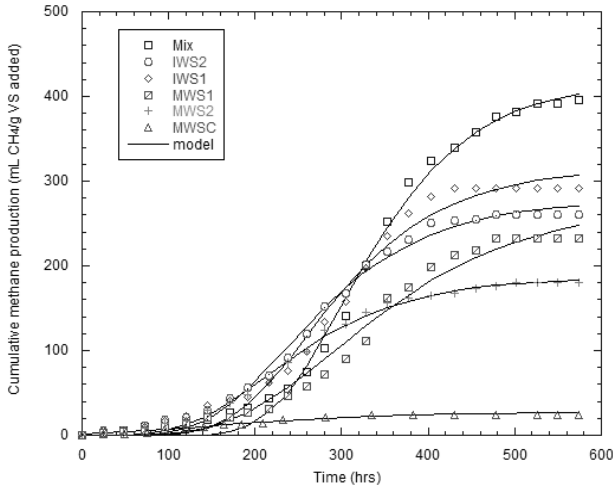
Sample	Total Solids (%)	Volatile Solids (%) of TS
MWSC	21.4	62.3
MWS1	20.1	57.5
MWS2	11.2	68.9
IWS1	20.6	62.1
IWS2	12.0	83.1
Mix	11.8	74.5
SD	3.6	63.9

Table 3. Elemental composition and C/N ratios of sludge samples

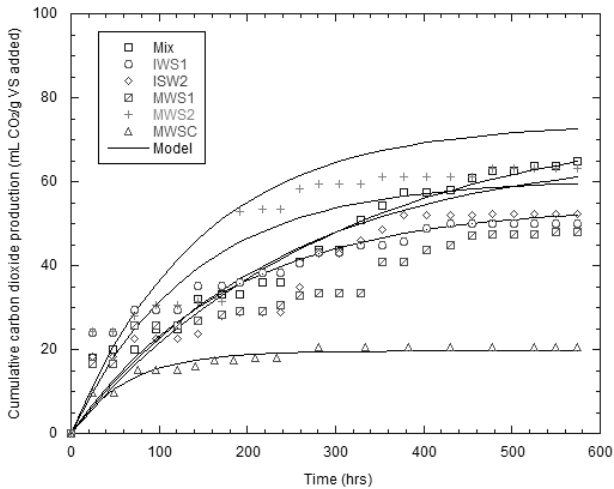
Sample	Ultimate element analysis (dry wt. %)					C/N
	C	H	O	N	S	
MWSC	28.40	4.52	23.82	4.84	0.65	5.87
MWS1	34.01	5.01	11.91	5.06	1.49	6.72
MWS2	40.30	5.79	13.48	8.12	1.25	4.96
IWS1	46.14	5.52	0.00	8.31	2.22	5.55
IWS2	50.67	7.54	15.47	7.99	1.48	6.34
Mix	44.88	6.57	15.94	5.39	1.68	8.33

MWSC는 이론적 메탄 발생량보다 실제 발생량이 큰 차이를 보이는데 소화조를 거쳐 탈수시킨 슬러지로 약품주입과 함께 혐기성 소화조에 의해 안정화되었기 때문에 메탄 발생량이 적다고 판단할 수 있다.

원소함량 분석 결과에 따른 슬러지별 이론적 이산화탄소 발생량은 404.93~530.27 mL CO₂/g VS의 범위를 가진다.



(a)



(b)

Fig. 1. Results of cumulative methane (a) and carbon dioxide (b) production from biochemical methane production test

하지만 누적 이산화탄소 발생량은 Mix(64.8 mL CH₄/g VS), MWS2(64.2 mL CH₄/g VS), IWS2(52.4 mL CH₄/g VS), IWS1 (50.2 mL CH₄/g VS), MWS1(47.9 mL CH₄/g VS), MWSC (20.5 mL CH₄/g VS) 순으로 나타났다.

Kang et al.(2013)에 따르면 혐기성 미생물적 분해가 어려운 난분해성 유기물의 함량에 따라 실제 잠재 메탄발생량이 이론적 메탄 발생량보다 낮게 나타날 수 있다고 보고하였으며 본 연구에서 공장 폐수 슬러지 시료를 비교하면 IWS1과 IWS2는 각각 TS 중 VS함량이 62.1, 83.1 %로 누적메탄 발생량은 IWS1이 더 높으며, 도시 하수 슬러지의 경우 MWS1과 MWS2는 각각 TS 중 VS함량이 57.5, 68.9 %로 누적메탄 발생량은 MWS1이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 도시 하수 슬러지와 공장 폐수 슬러지의 각각의 경우에 TS 중 VS 함량이 높은 경우 누적메탄 발생량이 낮다. 또한 Namkung & Jeon(2010)에 따르면 탄소(C)와 질소(N) 비의 비율이 10:1 이하일 경우 암모니아의 방출로 pH가 증가하여 메탄 형성 미생물을 저해하는 것으로 알려져 있다고 하였다. 본 연구

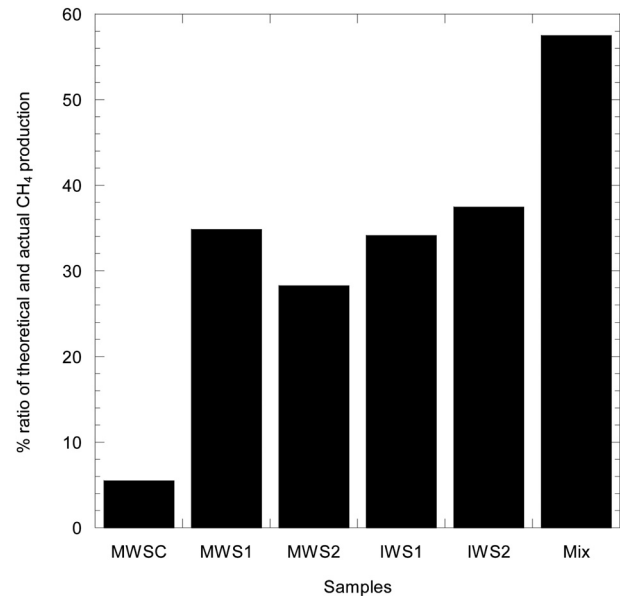


Fig. 2. Efficiency of theoretical and actual CH₄ production of sludge samples

Table 4. Theoretical gas production and cumulative methane and carbon dioxide production of sludge samples

Sample	Theoretical gas production (mL/g VS)				Methane production by BMP test (mL CH ₄ /g VS)	Carbon dioxide production by BMP test (mL CO ₂ /g VS)
	CH ₄	CO ₂	NH ₄	H ₂ S		
MWSC	446.97	404.93	124.44	7.35	24.70	20.53
MWS1	666.14	530.27	140.85	18.16	232.04	47.93
MWS2	638.60	440.64	188.45	12.65	180.54	63.18
IWS1	854.70	438.33	213.80	24.94	291.82	50.17
IWS2	696.87	452.59	153.75	12.42	260.92	52.35
Mix	687.47	437.65	115.82	15.76	395.50	64.76

에서 최대 C/N비가 8.33인 것을 보아 pH 증가로 인해 메탄형성에 방해가 되었다고 볼 수 있다. Li et al.(2013)에 따르면 낙농업 거름의 경우 누적 메탄발생량이 50 mL CH₄/g VS, 과일 및 야채 폐기물의 경우 356 mL CH₄/g VS로 보고되었으며 Donoso-Bravo & Fdz-Polanco(2013)은 60 % 1차 슬러지와 40 % 2차 슬러지의 혼합물의 경우 289.2~373.2 mL CH₄/g VS으로 Astals et al.(2013)은 7가지 혼합 하수슬러지의 누적 메탄발생량이 324.5~379.7 mL CH₄/g VS으로 보고되었다. 본 연구에서 Mix의 누적 메탄 발생량이 395.5 mL CH₄/g VS으로 과일 및 야채 폐기물과 7가지 혼합 하수슬러지의 누적 메탄 발생량과 비슷한 값을 가지고 있다.

Table 5와 Table 6은 누적 메탄 및 이산화탄소 생산 곡선 자료를 first-order kinetic model과 Modified gompertz model을 이용하여 최종 메탄 및 이산화탄소 수율과 모델의 파라미터를 나타내었다. 메탄의 경우 Modified gompertz model에서 Mix, IWS1, IWS2, MWS1, MWS2는 각각 9.1, 7.2, 6.0, 8.2, 5.0 day의 지체기를 가지며 상대적으로 긴 지체성장시간과 느린 반응속도를 보이기 때문에 first-order kinetic model을 이용하여 최종메탄수율을 추정하는 것은 불가능하였으며 Modified gompertz model에서 R²값이 0.994~0.995로 모델 적용에 있어서 적합하다고 판단할 수 있다. 또한 MWSC의 경우에서도 first-order kinetic model(R²=0.985)보다 Modified gompertz model(R²=0.995)이 더 적합하다고 할 수 있다. 최종 메탄수율은 MWSC가 26.9 mL CH₄/g VS으

로 가장 낮으며 Mix는 417.8 mL CH₄/g VS으로 가장 높은 값을 나타내고 있다. Kim et al.(2010)에서 하수, 가축분뇨 슬러지 및 반추위 잔재물의 경우 first-order kinetic model을 이용하여 단위 메탄생산량을 추정한 결과가 Modified gompertz model을 이용하여 추정한 결과보다 26.7~67.3 % 정도 높게 추산되었으며 다소 낮은 최적화도를 보인다고 보고하였다. 또한 음식물의 경우 지체성장시간이 9.11 day로 first-order kinetic model을 이용하여 단위메탄생산량을 추산이 불가하다고 밝혔으며 최종 메탄수율은 146 mL CH₄/g VS_{added} 이라고 하였다. 하수의 경우 최종 메탄수율이 86 mL CH₄/g VS_{added}, 가축분뇨의 경우 147 mL CH₄/g VS_{added}라고 보고하였다.

이산화탄소의 경우 Modified gompertz model에서 지체성장시간을 가지지 않으며 Modified gompertz model(R²=0.921~0.982)보다 first-order kinetic model(R²=0.945~0.981)이 상대적으로 더 적합하다고 판단할 수 있다. First-order kinetic model에서의 최종이산화탄소 수율은 Modified gompertz model에서 보다 3.4~13.6 % 정도 높게 나타났다. 그 값은 MWSC이 19.7 mL CO₂/g VS으로 가장 낮으며 MWSC를 제외하고는 48.0~76.3 mL CO₂/g VS으로 큰 차이를 보이지 않는다. Lee et al.(2001)에 의하면 하수 슬러지만 주입한 반응조에서 40 mL CH₄/g VS가 생성되었으며 음식물쓰레기를 혼합한 반응조에서 72~85 mL CH₄/g VS의 메탄이 생성되었다고 보고하였다. 본 연구의 결과와 같이 단일성상의

Table 5. Ultimate methane yield and model parameters

Feedstock	First-order kinetic model			Modified Gompertz model			
	B _u (mL CH ₄ /g VS)	k (1/day)	R ²	B _u (mL CH ₄ /g VS)	R _{max} (mL/d)	λ (day)	R ²
MWSC	46.67	0.04	0.985	26.9	2.3	1.6	0.995
MWS1	-	-	-	257.3	23.8	8.2	0.995
MWS2	-	-	-	187.0	17.9	5.0	0.998
IWS1	-	-	-	314.7	32.3	7.2	0.994
IWS2	-	-	-	277.2	26.9	6.0	0.997
Mix	-	-	-	417.8	44.5	9.1	0.998

Table 6. Ultimate carbon dioxide yield and model parameters

Feedstock	First-order kinetic model			Modified Gompertz model			
	B _u (mL CO ₂ /g VS)	k (1/day)	R ²	B _u (mL CO ₂ /g VS)	R _{max} (mL/d)	λ (day)	R ²
MWSC	19.7	0.38	0.970	19.0	5.02	0	0.954
MWS1	48.0	0.13	0.945	45.5	4.05	0	0.925
MWS2	65.7	0.16	0.960	63.3	6.65	0	0.962
IWS1	48.4	0.22	0.950	46.8	6.89	0	0.921
IWS2	60.7	0.10	0.961	55.7	3.89	0	0.966
Mix	76.3	0.07	0.981	67.2	4.25	0	0.982

슬러지를 주입하는 것보다는 여러 성상의 혼합슬러지를 주입하는 것이 혐기성 소화에 효율적일 수도 있다는 것을 알려주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 하·폐수 슬러지, 혼합슬러지, 탈수케이크를 대상으로 한 바이오가스 생산 가능성을 살펴보기 위해 Total solids, Volatile solids, 원소분석, BMP test를 수행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) Total solids 함량은 11.2~20.6 %의 값을 가지며 건식소화 조건에 적합하며 Volatile solids의 함량은 TS의 62.1~83.1 %의 값을 가지고 있다. C/N비는 4.96~8.33의 값을 나타나는 것으로 보아 C/N비의 범위를 조절해야 한다고 판단된다. 이는 추가 탄소원의 공급을 통해 소화 효율을 향상시킬 수도 있다는 것을 의미한다.
- (2) BMP test를 한 결과 누적 메탄발생량의 경우 혼합슬러지, 폐수슬러지, 하수슬러지, 탈수케이크 순으로 나타났으며 혼합슬러지(Mix)가 395.50 mL CH₄/g VS로 가장 높은 누적 메탄 발생량을 가진다. 누적 이산화탄소 발생량은 탈수슬러지를 제외하고 비슷한 값을 보이고 있다.
- (3) 최종메탄수율은 Modified gompertz model($R^2=0.994\sim 0.995$)이 적합하며 혼합슬러지(Mix)가 417.8 mL CH₄/g VS로 가장 높았으며 최종이산화탄소 수율은 first-order kinetic model($R^2=0.945\sim 0.981$)이 상대적으로 더 적합하며 first-order kinetic model이 Modified gompertz model보다 3.4~13.6 % 정도 높게 나타났다.
- (4) 이론적 메탄 및 이산화탄소 발생량과 실제 실험값과의 차이가 보이며, 또한 혼합슬러지의 메탄발생량이 가장 높은 것으로 보아 슬러지 혼합비의 최적조건을 도출하여 바이오가스의 발생량을 증가시키기 위한 추가 연구가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

이 연구는 국토해양부(과제번호: C-D-2012-0938)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Astals, S., Esteban-Gutierrez, M., Fernandez-Arevalo, T., Aymerich,

E., Garcia-Heras, J. L. and Mata-Alvarez, J. L. (2013), Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A biodegradability and modelling study, *Water Research*, Vol. 47, No. 16, pp. 6033~6043.

2. Chio, H. B., Hwang, K. Y. and Kim, Y. S. (1997), A study on factors affection anaerobic digestion of waste activated sludge, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, Vol. 23, No. 1, pp. 28~33 (in Korean).

3. Donoso-Bravo, A. and Fdz-Polanco, M. (2013), Anaerobic co-digestion of sewage sludge and grease trap: Assessment of enzymeaddition, *Process Biochemistry*, Vol. 48, No. 5~6, pp. 936~940.

4. Kafle, G. K., Kim, S. H. and Sung, K. I. (2013), Ensiling of fish industry waste for biogas production: A lab scale evaluation of biochemical methane potential (BMP) and kinetics, *Bioresource Technology*, Vol. 127, pp. 326~336.

5. Kang, J. G., Lee, D. J., Kim, K. H., Oh, G. J. and Rhee, S. S. (2013), Feasibility study on biogasification of agriculture byproduct silage by biochemical methane potentia test, *J. of Korea Society of Waste Management*, Vol. 30, No. 7, pp. 678~687 (in Korean).

6. Karthikeyan, O. P. and Visvanathan, C. (2012), Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester, *Bioresource Technology*, Vol. 113, pp. 294~302.

7. Kim, M. J., Liu, C., Noh, J. W., Yang, Y., Oh, S. C., Shimizu, K., Lee, D. Y. and Zhang, Z. (2013), Hydrogen and methane production from untreated rice straw and raw sewage sludge under thermophilic anaerobic conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 21, pp. 8648~8656.

8. Kim, S. H., Kim, H. C., Kim, C. H. and Yoon, Y. M. (2010), The measurement of biochemical methane potential in the several organic waste resources, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, Vol. 43, No. 3, pp. 356~362 (in Korean).

9. Kim, S. H., Kim, H. C., Oh, S. Y., Kim, C. H. and Yoon, Y. M. (2012), Effect of substrate to inoculum ratio on biochemical methane potential in the thermal pretreatment of piggery sludge, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, Vol. 45, No. 4, pp. 532~539 (in Korean).

10. Lee, C. Y. and Park, S. Y. (2008), Improvement of solubilization and anaerobic biodegradability for sewage sludge using ultrasonic pre-treatment, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, Vol. 16, No. 3, pp. 83~90 (in Korean).

11. Lee, S. Y., Ryu, H. W. and Cho, K. S. (2012), Effect of ammonia on the oxidation of methane by methanotrophs, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, Vol. 11, No. 1, pp. 41~46 (in Korean).

12. Lee, Y. H., Park, S. H. and Sung, N. C. (2001), Study on production characteristic of methane gas in anaerobic digestion reactor according to input type of food waste, *J. of KOWREC*, Vol. 9, No. 4, pp. 55~60 (in Korean).

13. Li, Y., Zhang, Y., Liu, G., Chen, C., He, Y. and Liu, X. (2013) Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates, *Bioresource Technology*, Vol. 169, pp. 565~569.

14. Liu, C., Shi, W., Li, H., Lei, Z., He, L. and Zhang, Z. (2014), Improvement of methane production from waste activated sludge by on-site photocatalytic pretreatment in a photocatalytic anaerobic fermenter, *Bioresource Technology*, Vol. 155, pp. 198~203

15. Ministry of environment (2012), Statics of sewerage 2012, p. 16 (in Korean).
16. Namkung, K. C. and Jeon, C. O. (2010), Pretreatment of waste-activated sludge for enhancement of methane production, *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 38, No. 4, pp. 362~372 (in Korean).
17. Owen, W. P., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y. and McCarty, P. L. (1979), Bioassay for monitoring biochemical methane potential & anaerobic toxicity, *Water Res.*, Vol. 13, No. 6, pp. 485~492.
18. Shelton, D. R. and Tiedje, J. M. (1984), General method for determining anaerobic biodegradation potential, *Appl. Environ. Microbid*, Vol. 47, No. 4, pp. 850~857.
19. Shin, K. S., Kim, C. H., Lee, S. E. and Yoon, Y. M. (2011), Biochemical methane potential of agricultural waste biomass, *Korean J. Soil Sci. Fret.*, Vol. 44, No. 5, pp. 903~915 (in Korean).
20. Song, J. H., Kim, S. K., Lee, J. K., Koh, T. H. and Lee, T. Y. (2010), Estimation of ultimate methane yields and biodegradability from urban stream sediments using BMP test, *Korean Geo-environmental Society*, Vol. 11, No. 2, pp. 33~42 (in Korean).
21. Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S. A. (1993), *Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues*, Mc-Graw Hill, Singapore, pp. 381~417.