

BMP test를 통한 음폐수와 하수슬러지의 병합소화 특성 평가

이수영, 윤영삼[†], 강준구, 김기현, 신선경

국립환경과학원 폐자원에너지연구과

Anaerobic Co-Digestion Characteristics of Food Waste Leachate and Sewage Sludge

Suyoung Lee, Young-Sam Yoon[†], Jun-Gu Kang, Ki-Heon Kim, Sun Kyoung Shin

Waste-to-Energy Research Division, National Institute of Environmental Research

(Received: Aug. 28, 2015 / Revised: Jan. 29, 2016 / Accepted: Feb. 1, 2016)

ABSTRACT: We mix food waste leachate and sewage sludge by the proportion of 1:9, 3:7 and 5:5. It turns out that they produced 233, 298 and 344 $\text{CH}_4 \cdot \text{mL/g} \cdot \text{VS}$ of methane gas. The result suggests that as the mixing rate of food waste leachate rises, the methane gas productions increases as well. And more methane gas is made when co-digesting sewage sludge and food waste leachate based on the mixing ratio, rather than digesting only sewage sludge alone. Modified Gompertz and Exponential Model describe the BMP test results that show how methane gas are produced from organic waste. According to the test, higher the mixing rate of food waste leachate is, higher the methane gas productions is. The mixing ratio of food waste leachate that produces the largest volume of methane gas is 3:7. Modified Gompertz model and Exponential model describe the test results very well. The correlation values(R^2) that show how the results of model prediction and experiment are close is 0.92 to 0.98.

Keywords: Food waste leachate, Methane gas production, Sewage sludge, Model prediction

초 록: 혐기성 소화의 주요 조건 중 하나인 C/N비의 경우 하수슬러지는 5.40으로 낮게 나타난 반면 음폐수(Food waste leachate)는 21.84로 높게 나타났다. C/N비가 낮을 경우 혐기성소화의 저해 요인으로 작용될 수 있기 때문에 음폐수의 높은 유기물 농도 및 C/N 비를 활용하여 메탄가스 발생량 증가시킬 수 있었다. Tchobanoglous이 제안한 이론적 메탄가스 발생량 예측수식을 적용하여 메탄 및 바이오가스 발생량을 산정한 결과 하수슬러지 단일 혐기소화의 경우 $305.6 \text{ mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$, $689.4 \text{ mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$ 의 메탄, 바이오가스가 발생하였고 음폐수 : 하수슬러지를 1:9로 혼합한 시료는 약 $322 \text{ mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$, 3:7시료에서는 약 $354 \text{ mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$, 5:5시료에서는 약 $386 \text{ mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$ 의 메탄가스가 발생하는 것으로 분석되었다. BMP 실험 결과 1:9, 3:7, 5:5 비율로 병합 처리한 경우 각각 약 233, 298, 344 $\text{mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$ 의 메탄가스가 발생하였다. 따라서 음폐수의 혼합비율이 높아질수록 메탄가스 발생량은 증가하였고 하수슬러지와 음폐수의 혼합 비율에 따른 병합처리 시 하수슬러지 단독처리에 비해 다량의 메탄가스가 발생되었다. BMP 실험을 통해 생산된 메탄가스의 누적생산 곡선을 Modified Gompertz model과 first order kinetic model에 적용하여 추정된 결과, 메탄생성량은 Modified Gompertz model에서는 238.5, 302.3, 353.6 $\text{mL/g} \cdot \text{VS}$ 발생하였고 first order kinetic model에서는 242.8, 312.5, 365.5 $\text{mL/g} \cdot \text{VS}$ 로 음폐수와의 혼합비율이 증가할수록 높게 나타

[†] Corresponding Author (e-mail: ysyoon3sf@korea.kr)

났으며, 최대 메탄생성속도의 경우 3:7비율에서 48.2 mL/gVS · day로 최대 메탄생성 속도를 보였다. first order kinetic model의 1차 반응속도상수 k 값은 1:9, 3:7, 5:5 비율에 따라 0.32, 0.22, 0.08day⁻¹ 나타났다. 1차 반응속도 상수의 경우 음폐수의 혼합비율이 낮을수록 높게 나타났다. Modified Gompertz와 first order kinetic model 모두 실험결과를 잘 묘사하였으며, 실험결과와 모의결과의 적합도를 나타내는 상관계수(R^2)의 경우 0.92~0.98으로 높은 상관성을 나타내었다.

주제어: 음폐수, 메탄가스 발생, 하수슬러지, 모델예측

1. 서론

2005년부터 육상 매립 시 발생하는 침출수 및 악취 등의 환경적 영향 때문에 유기성폐기물의 육상 직매립이 금지되었고 2012년 하수슬러지, 가축분뇨, 2013년 음폐수, 분뇨 등 2006년 발효된 런던협약에 따라 유기성폐기물의 해양투기(13.1)가 전면 금지되고 있다^{1,4)}. 음폐수는 음식물류폐기물을 처리하는 과정에서 나오는 폐수로 일반적으로 음식물류 폐기물을 사료 · 퇴비화 방법 등으로 재활용하는 과정에서 많이 발생한다. 따라서 유기성폐기물의 해양투기 금지 및 에너지화 정책에 따라 육상처리 및 재활용처리 등의 방안마련이 시급한 시점이며 사료화와 퇴비화의 경우 음식물의 높은 함수율로 인해 실효성이 낮은 것으로 평가받고 있어 정부는 바이오가스화 방식을 확대하려 하고 있다²⁾.

유기성폐기물의 혐기소화를 이용한 바이오가스화는 폐기물의 처리 및 에너지원인 메탄가스를 생산하는 효과적인 처리 방법이다. 2011년 발생량 기준으로 음식물쓰레기의 4.5 %, 음폐수의 19.5 %, 가축분뇨의 0.5 %, 가용 하수슬러지의 17.6 %가 55개 유기성 에너지화 시설에 투입된 것으로 추정되지만 에너지로 전환된 비율은 음식물과 음폐수를 제외하고는 저조한 실정이다²⁾. 현재 국내의 경우 유기성폐기물을 발생원에 따라 각각 다른 부처에서 관리하고 처리중심으로 운영되고 있지만 유기성폐기물의 에너지화가 적정처리와 에너지 발생이라는 두 가지 목적을 달성하기 위해서는 효율적인 통합관리체계 구축이 필요함을 알 수 있다. 유럽연합은 매립지침(Landfill Directive, '99)을 통해 생분해성 폐기물의 감축 및 에너지화 가능한 폐기물에 대한 직매립 금지를 제시하고 에너지 효율 향상을 위

한 다각적인 국가차원의 노력을 전개하고 있다. 특히 스웨덴, 네덜란드, 독일, 스위스, 오스트리아와 같은 국가들은 바이오 메탄가스를 생산하여 대체에너지원을 확보하고 화석연료의 일부분을 재생에너지로 대체하는 것을 목표로 설정하는 등 혐기소화 시설을 증진시키고 있다.

혐기소화 공정은 유기성폐기물의 적정처리 방안으로서 최적화 및 효율개선 등에 관한 연구는 꾸준히 진행되고 있다. 유기성폐기물을 통합소화 공정으로 처리함에 있어 폐기물 처리비용 경감, 바이오가스 에너지의 이용 효율 증대 등 단일 폐기물 소화 공정 처리와 비교하였을 때 환경성 및 경제적 측면에서 처리 효율이 높은 것으로 보고되어 진다¹³⁾. 따라서 본 연구에서는 하수슬러지에 있는 다양한 미량원소와 미생물 군집을 활용하고 높은 C/N비와 고형물 함량이 큰 음폐수와의 상호보완적인 역할을^{1,3)} 통해 음폐수와 하수슬러지 병합처리 가능성을 평가할 수 있고 유기성폐기물의 바이오가스화 사업에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

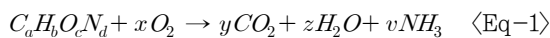
2.1 물리·화학적 특성 분석

유기성폐기원에서 바이오가스를 생산 · 이용하는 시설은 2013년 기준 61개소이다. 그중 하수슬러지만을 처리하는 시설은 20개소, 하수슬러지와 음폐수를 병합처리하는 시설은 10개소이다¹²⁾. 본 연구에서는 BMP test를 통한 음폐수와 하수슬러지의 병합처리 특성 및 가능성을 평가하기 위해 P지역의 하수슬러지(Sewage sludge, SSL)와 S매립지의 음폐수(Food waste leachate, FWL)를 대상으로 연

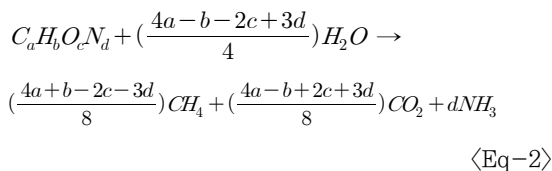
구를 진행하였다. 하수슬러지, 음폐수에 대한 물리 화학적 특성을 파악하기 위해 COD_{Cr}, 중금속함량, 강열감량, 원소분석을 실시하였다. COD_{Cr}, 중금속함량(Cu, Pb, As, Cr⁶⁺, Cd, Hg)은 수질오염공정시험방법에 준하여 실시하였고, 강열감량은 폐기물공정시험방법에 따라 대상시료의 수분, 가연분, 회분 함량을 각각 무게 %로 나타냈다. 원소분석은 조사대상 시료를 105 °C에서 건조시켜 수분을 제거하고 0.5 mm 이하의 미세분말 상태로 분쇄한 후 원소분석기(Leco Co. 628 series, 2012)를 이용하여 시료의 C, H, O, N, S에 대한 % 함량으로 분석하였다.

2.2 이론적 메탄 가스발생량 산정

유기물질은 C, H, O로 구성되어 있고 이론적으로 완전히 산화 되었을 경우, CO₂, H₂O가 생성 된다. 단백질 성분을 포함한 유기물질의 경우 질소를 함유하며 유기물질의 분해 반응식은 시료의 구성 성분에 따라 다를 수 있지만 일반적으로 C_aH_bO_cN_d가 O₂와 결합하여 아래 식 Eq-1과 같은 반응생성물을 만든다.



혐기성소화조 조건에서는 유기물질은 혐기성 조건하에서 분해되면 아래 식 Eq-2 같은 반응식으로 표현할 수 있으며, 만일 모든 유기 물질이 바이오가스로 전환되었다고 가정할 때 아래 식 Eq-3과 같이 이론적 메탄가스 발생량을 계산할 수 있다. 본 연구에서는 원소 함량을 분석한 후, 함량 값을 이용하여 아래 Eq-3, 4을 활용하여 이론적 메탄가스 발생량을 계산하였다^{5,6)}.



STP 조건에서,

$$\text{이론적 메탄가스 발생량 (STPLCH}_4\text{/gVS)} = \frac{22.4 \left(\frac{4a+b-2c-3d}{8}\right)}{12a+b+16c+14d} \quad \langle \text{Eq-3} \rangle$$

2.3 메탄생성잠재량 (BMP 실험, Biochemical Methane Potential)

BMP test는 혐기성 회분식 실험방법으로 Serum bottle에 혐기성 분해과정에서 필요로 하는 미생물 및 영양물질을 주입하고 외부온도, pH 등 최적조건을 유지하면서 가스발생량과 조성변화를 파악하는 실험이다⁷⁾.

본 연구에서는 125 mL의 serum bottle에 미생물 배지 25 mL와 비율별 혼합한 식중슬러지 25 mL를 주입하였다. serum bottle을 밀폐 전 내부 산소를 제거하고 완전 혐기화 시키고자 내부에 질소가스를 충분히 주입하였다. 최종적으로 질소가스를 주입한 후 고온소화를 위해 55 °C의 BOD 인큐베이터에서 혐기성 분해를 유도하였다. 고온소화는 중온소화에 비교하여 2~3배 정도의 처리효율이 높으며 반응이 빠르고 짧은 시간에 다량의 가스를 생산하기 때문에 55 °C의 고온소화를 선정하였다. 실험 시작 후 serum bottle 내부의 온도가 55 °C가 되는 시간을 측정하여 그 시점을 실험 시작시간으로 하여 실험을 실시하였으며 가스측정은 manometer로 serum bottle내의 압력과 대기압의 압력 차를 측정하였다.

가스 내 메탄가스 농도는 gas syringe로 채취 후 GC-TCD(GC 6890N, Agilent)를 사용하여 분석하였다. 메탄가스 발생량은 일반적으로 투입된 폐기물의 휘발성 고형물(VS)당 발생하는 메탄가스의 양을 산출하여 L·CH₄/g·VS로 나타낸다. 계산된 메탄 발생량은 아래 식 Eq-4을 이용하여 0 °C, 1 기압의 표준상태로 전환시킨 후 단위 gVS당 발생하는 메탄량을 계산하였으며, 기질을 첨가하지 않고 슬러지와 혐기성 배지만을 주입한 공시체를 시료와 동일조건에서 배양하여 식중슬러지에서 발생하는 메탄 발생량을 산정하여 실험결과를 보정하였다. 여기서 118.04는 55 °C에서의 수증기압(mmHg)이다.

$$V_{CH_4}(\text{STP}) = V_{CH_4}(55^\circ\text{C}) \times \frac{273}{273+55} \times \frac{760-118.04}{760} \quad \langle \text{Eq-4} \rangle$$

2.4 최종메탄수율과 모델식

BMP 실험을 통해 생산된 메탄가스의 누적생산 곡선을 Modified Gompertz model(Eq-5)과 First-

order kinetic model(Eq-6)에 적용하여, 이들 모델식에 포함된 각종 파라메타를 시행 오차법에 의한 최적적합법을 활용하여 추정하였다.

$$M = P \times \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \times e}{P}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad \langle \text{Eq-5} \rangle$$

여기서, M : 누적메탄생산량($\text{mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$), P : 메탄생산퍼텐셜($\text{mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$), R_m : 최대 메탄생산속도($\text{mL} \cdot \text{CH}_4/(\text{g} \cdot \text{VS} \cdot \text{day})$), λ : 지체 성장시간(lag growth phase time; day), t : 혐기 배양기간(day) 이다.

$$B = B_0(1 - e^{-kt}) \quad \langle \text{Eq-6} \rangle$$

여기서, B : 누적메탄생산량($\text{mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$), B_0 : 메탄생산퍼텐셜($\text{mL} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{VS}$), k : 1차 반응속도 상수(day^{-1}), t : 혐기배양기간(day) 이다.

누적 메탄 생산곡선 자료를 modified gompertz model과 first-order kinetic model을 이용하여 최종 메탄 수율과 각각의 모델이 가지고 있는 혐기성 소화 관련 반응 파라미터를 구하여 수록하였다.

2.5 생분해도 평가

발생원에 따른 유기성폐기물로부터 에너지를 생산할 수 있고 짧은 시간 내에 메탄수율 및 메탄 생성속도를 측정하고자 발효 속도의 가속화 및 생분해도 연구가 수행되어졌다^{8,9)}. 생분해도란 유기성 폐기물의 생물학적 분해가능 정도를 나타내며 생물학적 폐기물 처리시스템을 설계하는데 가장 중요한 인자로 고려되고 있다. Owen et al.^{6,7)}에 의해서 개발된 이 방법은 유기성 폐수 혹은 폐기물의 생분해도(Biodegradability)를 평가하기 위한 방법으로 반응조에 주입된 시료의 바이오가스 조성 분석에 의한 누적 메탄 발생량을 추적하여 투입 기질에 대한 메탄수율($\text{L} \cdot \text{CH}_4/\text{g} \cdot \text{TVS added}$)과 생분해도를 평가할 수 있다.

본 연구에서는 대상시료의 TVS(Total Volatile Solids)로부터 평가된 이론적 메탄수율(Theoretical Methane Yield, TMY)에 대한 BMP 실험에서 측정

된 누적 메탄수율(Cumulative Methane Yield, CMY)의 백분율로 나타냈다. 처리대상 시료 내 포함하는 각각의 유기성분이 혐기성소화반응에 의해 완전하게 CH_4 와 CO_2 로 분해된다고 가정할 경우, 이론적 메탄수율은 유기성분의 원소조성에 근거한 Tchobanoglous et al.(1993)⁵⁾의 예측식을 이용하여 계산된 이론메탄발생량과 본 연구의 실험을 통해 구한 누적메탄발생량을 이용하여 생분해도를 평가하였다.

Biodegradability (%) =

$$\frac{\text{Cumulative Methane Yield}}{\text{Theoretical Methane Yield}} \times 100 \quad \langle \text{Eq-7} \rangle$$

3. 결과 및 고찰

3.1 물리·화학적 특성 분석 결과

하수슬러지(SSL)와 음폐수(FWL)에 대한 삼성분, COD_{Cr} , 강열감량, 원소분석, C/N비에 대한 분석을 실시하였고 그 결과는 [Table 1]에 나타내었다. 삼성분 분석결과, SSL의 수분함량이 98.49 %로 FWL의 함수율 89.34 % 보다 높게 나타났다.

대상물질의 COD_{Cr} 측정결과 SSL은 14,423 mg/L, FWL은 129,610 mg/L로 약 9배 정도의 높은 농도를 나타냈다. 원소분석 결과, 혐기성 소화의 주요 조건 중 하나인 C/N비의 경우 SSL은 5.40으로 낮게 나타났다. C/N비가 낮을 경우 혐기성소화 과정에서 암모니아 농도를 높여 미생물 활성을 방해하여 혐기성소화의 저해 요인으로 작용될 수 있다. 따라서 SSL 단독 소화의 경우 낮은 VS 농도 및 C/N 값 등에 기인 효율적인 혐기성소화가 어려울 수 있다. 암모니아 축적 등 불완전 혐기소화를 막기 위한 적정 C/N비의 경우 10~30, 최적의 C/N비는 12~16이 적절한 범위인 것으로 문헌은 보고하고 있다¹⁰⁾. 따라서 SSL과 FWL의 병합 소화는 음폐수의 높은 유기물 농도 및 C/N 비에 기인하여 단독 소화에 비해 메탄가스 발생량 증가 등 혐기성소화에 다양한 긍정적인 영향을 발생시킬 것으로 판단된다.

Table 1. Physicochemical characteristics of SSL and FWL

| Parameters | | SSL | FWL |
|--------------------------|---|--------|---------|
| Moisture (%) | | 98.49 | 89.34 |
| Volatile Solid (%) | | 1.16 | 8.64 |
| Fixed Solid (%) | | 0.35 | 2.02 |
| VS/TS (%) | | 0.77 | 0.81 |
| COD _{Cr} (mg/L) | | 14,423 | 129,610 |
| T-N (mg/L) | | 1,752 | 5,400 |
| Element contents (%) | C | 36.41 | 47.40 |
| | H | 6.22 | 6.91 |
| | O | 49.23 | 43.04 |
| | N | 6.74 | 2.17 |
| | S | 1.40 | 0.48 |
| C/N ratio | | 5.40 | 21.84 |
| Organic content (%) | | 76.82 | 81.05 |

3.2 중금속

중금속 농도는 재활용, 해역배출 등의 처리 후 지적되는 문제점 중 하나로 병합소화 가능성 검토 시 고려해야 할 규제 유해물질이다. 환경성 검토를 위한 중금속 분석 결과 As, Cr⁶⁺은 모두 불검출되었으며, Cd, Cu, Pb, Hg은 EU standard의 혐기소화 조건을 만족하였다. FWL+SSL(SSL-mix)은 1:9, 3:7, 5:5의 병합비율로 BMP test 후 잔재물에 대한 중금속 함량을 나타낸 것으로 1:9, 3:7, 5:5 비율로 병합실험 후 발생한 혐기소화 잔재물을 혼합하여 중금속 함량을 측정하였다.

3.3 비율별 원소분석

BMP 실험을 통한 음폐수(FWL)와 하수슬러지(SSL)의 병합처리 가능성 분석을 위한 병합 비율은 1:9, 3:7, 5:5 로 선정하였다. 또한 병합처리와 비교하기 위해 FWL, SSL 자체의 단독 혐기소화를 실시하였다. 일반적으로 혐기소화의 적정 C/N비는 10~30 범위를 적정조건으로 제시하고 있다. 병합비율에 따른 원소분석결과 FWL의 병합비율이 1:9, 3:7, 5:5 증가할수록 C/N 비는 각각 5.97, 7.39, 9.40으로 증가 추세를 보였고 혐기소화 적정 C/N 비에 접근함을 확인할 수 있었다.

Table 2. Results of the heavy metal contents

(mg/L)

| Samples | | Cd | Cu | As | Pb | Cr ⁶⁺ | Hg |
|--|------------------|-------|-------|-----|------|------------------|--------|
| SSL | SSL | N/D | 6,540 | N/D | 0.70 | N/D | 0.0080 |
| | FWL+SSL(SSL-mix) | N/D | 2,120 | N/D | 1.08 | N/D | 0.0059 |
| FWL | FWL | 0.100 | 14.50 | N/D | 0.62 | N/D | 0.0014 |
| Anaerobic digestion condition(EU standard) | | 1.5 | 100 | - | 150 | 100 | 1.0 |

* N/D=Not detected,

* LOQ(Limit of quantification) : Cd=0.004, Cu=0.006, As=0.05, Pb=0.04, Cr=0.04, Hg=0.0005)

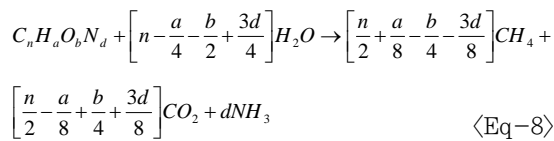
Table 3. Experimental value results of the different mixture elements content(V/V%)

| Samples | ratio | C (%) | H (%) | O (%) | N (%) | S (%) | C/N ratio |
|---------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| | FWL : SSL | | | | | | |
| SSL | 1 : 9 | 37.51 | 6.29 | 48.61 | 6.28 | 1.31 | 5.97 |
| | 3 : 7 | 39.71 | 6.43 | 47.37 | 5.37 | 1.12 | 7.39 |
| | 5 : 5 | 41.91 | 6.57 | 46.14 | 4.46 | 0.94 | 9.40 |

3.4 이론적 메탄가스 발생량 산정

유기물로부터 발생될 수 있는 이론적 가스량 산정에 가장 많이 사용되는 예측식은 Buswell의 식⁶⁾이다. Buswell의 식은 다양한 연구자들에 의해 응용되어 여러 가지 화학량론적 예측식들로 사용되는데, 본 연구에서는 Tchobanoglous et al.(1993)이 제안한 식(Eq-8)으로⁵⁾ 이론적 메탄가스 발생량을 산정하였다. Tchobanoglous에 의한 식은 C, H, O, N으로 구성된 유기성폐자원이 생분해되어 메탄과 이산화탄소, 암모니아 가스로 생 변환 된다는 가정 하에 가스 발생량을 이론적으로 산정할 수 있는 식이다. 이는 혐기소화 후 발생하는 암모니아성 질소를 고려하였고 또한 그 발생량이 예측가능하다는 것이다.

Tchobanoglous et al.(1993)



SSL 단일 혐기소화에 대한 이론적 메탄가스 발생량을 예측수식을 활용하여 산정한 결과 305.6 mL · CH₄/g · VS, 689.4 mL · Biogas/g · VS의 메탄가스 및 바이오가스가 생성 가능한 것으로 예측되었다.

Tchobanoglous et al., (1993)의 예측식을 적용하여 FWL과 SSL의 병합비율별 메탄가스 발생량을 산정한 결과 병합물질인 FWL의 병합비율이 증가할수록 메탄 및 바이오가스 발생량이 증가하였다. FWL과 SSL을 1:9로 혼합한 시료의 경우 약 322 mL · CH₄/g · VS의 메탄가스가 발생하였으며 3:7 시료에서 약 354 mL · CH₄/g · VS, 5:5 시료에서는 약 386 mL · CH₄/g · VS의 메탄가스가 발생하는 것으로 분석되었다. FWL의 혼합비율이 높아질수록 메탄가스 발생량은 증가하였으며 SSL과 FWL의 혼합 비율에 따른 병합처리 시 SSL 단독 처리에 비해 다량의 메탄가스가 발생 가능할 것으로 판단된다.

3.5 BMP 실험을 통한 메탄가스 발생량 산정

SSL과 FWL의 병합소화 가능성 평가를 위한 BMP 실험 결과 FWL과 SSL을 1:9, 3:7, 5:5 비율

로 병합 처리한 경우 각각 약 233, 298, 344 mL · CH₄/g · VS의 메탄가스가 발생하는 것으로 분석되었다. FWL의 혼합비율이 높아질수록 메탄가스 발생량은 증가하였고 SSL과 FWL의 혼합 비율에 따른 병합처리 시 SSL 단독 혐기소화 보다 다량의 메탄가스가 발생되었다. 이는 SSL 단독 혐기소화 보다 병합 혐기소화를 통하여 SSL의 혐기소화를 최적화할 수 있고 바이오가스화 가능성이 높은 것으로 나타났다.

3.6 메탄생성퍼텐셜 분석

BMP test를 통해 생산된 메탄가스의 누적생산 곡선을 Modified Gompertz model과 first order kinetic model에 적용하여, 이들 모델식에 포함된 각종 파라미터를 시행오차법에 의한 최적적합법을 활용하여 추정하였다. Modified Gompertz와 first order kinetic model 모두 유기성폐기물에 대한 메탄생성과 관련된 BMP 실험결과를 잘 묘사하였으며, 메탄생성량은 Modified Gompertz model에서는 238.5, 302.3, 353.6 mL/g · VS 발생하였고 first order kinetic model에서는 242.8, 312.5, 365.5 mL/g · VS로 FWL와의 병합비율이 증가할수록 높게 나타났으며, 최대 메탄생성속도의 경우 FWL : SSL 병합비율 3:7에서 48.2 mL/g VS · day로 최대 메탄생성 속도를 보였다. 변형된 Gompertz model의 지체성장시간은 0.15, 1.25, 1.98 day로 FWL의 병합비율이 증가함에 따라 유기물의 농도가 증가하여 지체성장시간은 증가하였다. first order kinetic model의 1차 반응속도상수 k값은 1:9, 3:7, 5:5 비율에 따라 0.32, 0.22, 0.08 day⁻¹ 나타났다. 1차 반응속도 상수는 대상 기질에 대한 생분해도와 분해속도 평가에 사용될 수 있는 인자로 보고되고 있으며 반응속도 상수가 크다는 것은 분해가 빠르다는 것을 나타낸다¹¹⁾. 1차 반응속도 상수의 경우 FWL의 병합비율이 낮을수록 높게 나타났다.

Modified Gompertz와 first order kinetic model 분석결과 first order kinetic model의 1차 반응속도상수의 경우 병합비율이 증가함에 따라 변형된 Gompertz model의 지체성장시간과 유사한 결과를 보였다.

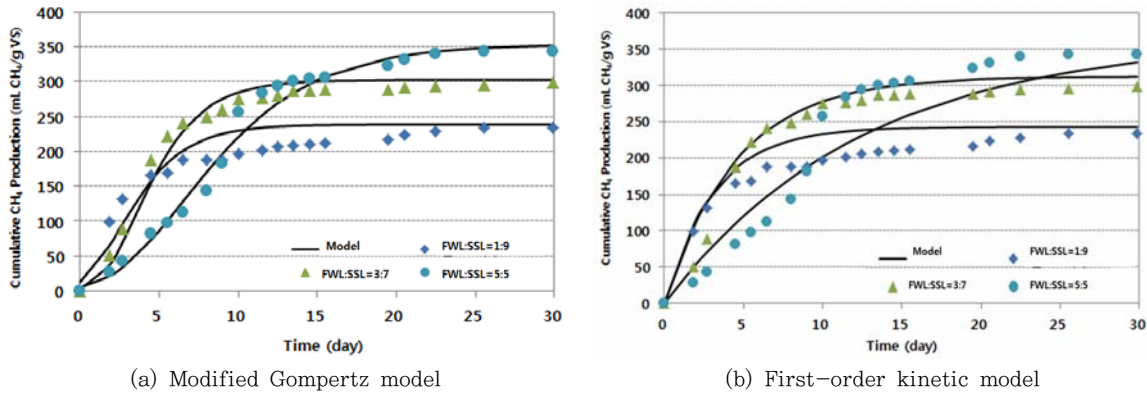


Fig. 1. Biochemical methane potential by Modified Gompertz and First-order kinetic model.

Table 4. Parameter estimation of Modified Gompertz and first-order kinetic model

| Samples | Mixing ratio | Modified Gompertz model | | | first order kinetic model | |
|-----------|--------------|------------------------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------|
| | | Max, methane yield (mL/g VS) | R_m (mL/g VS · day) | λ (day) | Max, methane yield (mL/g VS) | k (day ⁻¹) |
| FWL : SSL | 1 : 9 | 238.5 | 38.2 | 0.15 | 242.8 | 0.32 |
| | 3 : 7 | 302.3 | 48.2 | 1.25 | 312.5 | 0.22 |
| | 5 : 5 | 353.6 | 28.4 | 1.98 | 365.5 | 0.08 |

FWL과 SSL의 비율별 BMP 실험을 통해 생성된 누적메탄생산량을 Modified Gompertz model과 first order kinetic model에 적용하여 상관계수 (R^2)를 확인한 결과, Modified Gompertz model에서는 0.92, 0.98, 0.98의 상관계수를 나타냈고, first order kinetic model에서는 0.99, 0.97, 0.95의 상관계수를 보였다. 두 모델식의 3:7 비율에서 0.98, 0.97으로 높은 상관성을 나타내었다.

Tchobanoglous et al., (1993)의 예측식을 적용하여 도출한 이론적 메탄발생량과 BMP 실험을 통해 산정한 본 연구의 누적메탄발생량을 이용하여 최종 메탄수율을 통해 생분해도를 산출하였고 그 결과는 [Table 6]과 같다. Hamwawi et al.(1998)은¹⁴⁾ 하수슬러지의 낮은 C/N비 및 생분해도는 음폐수와의 혼합으로 인해메탄가스 발생량 및 생분해도가 개선됨을 보고하였다. 이와 같이 SSL 단독소화

Table 5. Correlation values of cumulative CH₄ Production and models prediction

| Samples | Mixing ratio | Modified Gompertz model | first order kinetic model |
|-----------|--------------|-------------------------|---------------------------|
| FWL : SSL | 1 : 9 | 0.92 | 0.97 |
| | 3 : 7 | 0.98 | 0.97 |
| | 5 : 5 | 0.98 | 0.95 |

Table 6. Biodegradability of co-digestion FWL and SSL

| Samples | Mixing ratio | Methane production (mL · CH ₄ /g · VS) | | Biodegradability (%) |
|------------------------|--------------|---|------------|----------------------|
| | | Theoretical | Experiment | |
| FWL : SSL (SSL-mix) | 1 : 9 | 321.6 | 233.15 | 72.50 |
| | 3 : 7 | 353.7 | 298.26 | 84.33 |
| | 5 : 5 | 385.9 | 343.52 | 89.02 |
| | Individual | 305.6 | 200.39 | 65.57 |

의 경우 65.57 %의 생분해도를 나타냈으며, 1:9, 3:7, 5:5 로 FWL의 병합 비율을 높일수록 생분해도는 72.50 %, 84.33 %, 89.02 %로 증가하였다.

4. 결론

본 연구에서는 하수슬러지와 음폐수의 병합 혐기소화 가능성 평가를 위해 이론적 메탄발생량과 BMP 실험을 통해 실제 메탄 발생량을 산정하여 비교하였다. 음폐수와 하수슬러지의 병합소화 특성 평가를 통해 얻은 주요 연구결과는 다음과 같다.

1. 혐기성 소화의 주요 조건 중 하나인 C/N비의 경우 하수슬러지는 5.40으로 낮게 나타난 반면 음폐수는 21.84로 높게 나타났다. C/N비가 낮을 경우 혐기성소화의 저해 요인으로 작용될 수 있기 때문에 음폐수의 높은 유기물 농도 및 C/N 비를 활용하여 메탄가스 발생량 증가시킬 수 있었다.
2. 병합소화 가능성 검토 시 고려해야 할 규제 유해물질 중 하나로 환경성 검토를 위한 중금속 분석 결과, As, Cr⁶⁺은 모두 불검출되었으며, Cd, Cu, Pb, Hg은 EU standard의 혐기소화조건을 만족하였다.
3. 이론적 메탄가스 발생량 예측수식을 적용하여 메탄 및 바이오가스 발생량을 산정한 결과 하수슬러지 단일 혐기소화의 경우 305.6 mL · CH₄/g · VS, 689.4 mL · Biogas/g · VS의 메탄, 바이오가스가 발생하였다. 병합비율별 메탄가스 발생량을 산정한 결과 음폐수 : 하수슬러지를 1:9로 혼합한 시료는 약 322 mL · CH₄/g · VS의 메탄가스가 발생하였으며 3:7 시료에서는 약 354 mL · CH₄/g · VS, 5:5 시료에서는 약 386 mL · CH₄/g · VS의 메탄가스가 발생하는 것으로 분석되었다. 따라서 음폐수의 혼합비율이 높아질수록 메탄가스 발생량은 증가하였고 하수슬러지와 음폐수의 혼합비율에 따른 병합처리 시 하수슬러지 단독처리에 비해 다량의 메탄가스가 발생되었다.
4. BMP 실험 결과 1:9, 3:7, 5:5 비율로 병합 처리한 경우 각각 약 233, 298, 344 mL ·

CH₄/g · VS의 메탄가스가 발생하는 것으로 분석되었다. 음폐수 혼합비율이 높아질수록 메탄가스 발생량은 증가하였고 병합처리가 단독 혐기소화 처리에 비해 바이오가스화 가능성이 높은 것으로 분석되었다.

5. BMP 실험을 통해 생산된 메탄가스의 누적생산 곡선을 Modified Gompertz model과 first order kinetic model에 적용하여 추정된 결과, 메탄생성량은 Modified Gompertz model에서는 238.5, 302.3, 353.6 mL/g · VS 발생하였고 first order kinetic model에서는 242.8, 312.5, 365.5 mL/g · VS로 음폐수와 병합비율이 증가할수록 높게 나타났으며, 최대 메탄생성속도의 경우 3:7 비율에서 48.2 mL/g VS · day로 최대 메탄생성 속도를 보였다. first order kinetic model의 1차 반응속도상수 k값은 1:9, 3:7, 5:5 비율에 따라 0.32, 0.22, 0.08 day⁻¹ 나타났다. 1차 반응속도 상수의 경우 음폐수의 병합비율이 낮을수록 높게 나타났다.

Modified Gompertz와 first order kinetic model 모두 실험결과를 잘 묘사하였으며, 실험결과와 모의결과의 적합도를 나타내는 상관계수(R²)의 경우 0.92~0.98으로 높은 상관성을 나타내었다.

References

1. Lee, B. S., Nam, S. C. and Namkong, W., "An evaluation of biogas production efficiencies from mechanically pretreated food waste and primary sewage sludge mixture by food waste mixing ratio through single stage anaerobic co-biogasification", *Journal of Korean Society of Waste Management*, 28(6), pp. 648~660. (2011).
2. Han, S. W., "A study on establishing management system for efficient organic waste-to-energy", *Korea Environment Institute* (2013).
3. Kang, H. and Jun, M. H., "study on the digestion efficiency of food waste and sewage sludge", In

- Spring conference, Korean Society of Waste Management, pp. 20~24. (2006).
4. Kim, D H, Shin, H. S. and Oh, S. E., "Treatment of food waste leachate and biogas production by two-stage anaerobic digestion system", *Journal of Korean Society of Waste Management*, 25(8), pp. 716~722. (2008).
 5. Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S., "Integrated Solid Waste Management Engineering Principles and Management Issues", McGraw-Hill Publishing Company, New York, U.S.A. (1993).
 6. Buswell, A. M. and Mueller, H. F., "Mechanism of methane fermentation", *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(3), pp. 550~552. (1952).
 7. Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y., and McCarty, P. L., "Bioassay for Monitoring biochemical methane potential & anaerobic toxicity", *Water Resources*, 13, pp. 485~492 (1979).
 8. Gossett, J. M., "Heat treatment of refuse for increasing anaerobic biodegradability", Civil Engineering Technical Report, 198, Stanford University, Stanford. (1975)
 9. Chynoweth, D. P., Turick, C.E., Owen, J. M., Jerger, D. E. and Peck, M. W., "Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks", *Biomass and Bioenergy*, 5(1), pp. 95~111 (1993).
 10. Weiland, P., "Bio production : Current state and perspectives", *Applied microbiology and biotechnology*, 85(4), pp. 849~860. (2010).
 11. Cecchi, F., Mata-Alvarez, J., Marcomini, A. and Pavan, P., "First order and step diffusional kinetic models in simulating the mesophilic anaerobic digestion of complex substrate", *Bioresource Technology*, 36(3), pp. 261~269. (1991).
 12. Korean Ministry of Environment, "The status of organic waste generation and treatment in Korea". (2013).
 13. Progress Report on the Economy of Centralized Biogas Plants, The Biomass Section of the Danish Energy Agency, Danish Energy Agency. (1995).
 14. Hamzawi, N., Kennedy, K. J. and Mclean, D. D., "Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge", *Water Science & Technology*, 38(2), pp. 127~132. (1998).