

농·축·수산 폐기물의 메탄전환에 관한 기초연구

홍 순 석, 박 상 전,* 홍 중 준**

충북 대학교 환경공학과

*대전 산업대학교 환경공학과

**한국에너지 기술연구소 바이오매스연구팀

A Fundamental Study on the Methane Conversion of Agriculture, Forestry and Fisheries Wastes

Soon-Seok Hong, Sang-Jeon Park,* Chong-Joon Hong**

Dept. of Environmental Engineering, Chung Buk National University

*Dept. of Environmental Engineering, Taejon National University of Technology

**Dept. of Biomass, Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT

A fundamental study on methane conversion for the collection organic wastes of agriculture, forestry and fishers was performed in a laboratory scale. As a result, selected Run B sample were obtained 18.41 C/N Ratio and 168.96 mg/L TCOD; Under the biochemical methane potential test, theoretical and actual methane generation was 313.6 mg/L VS added and 234.2 mg/L VS added, respectively; However, methane conversion from Run B were occurred 74% by anaerobic digestion. By the first order reaction kinetics, kinetic constant were 0.2476 d^{-1} for Run B. Three steps fill-up filter reactor was evaluated methane content 16% up to promote than blank reactor; TCOD and SCOD have reduced 44.7% and 44.2%, respectively.

Key words : methane conversion, C/N ratio, biochemical methane potential, three steps fill-up filter reactor, anaerobic digestion

초 록

농·축·수산물 유통집하장에서 발생하는 유기질 폐기물의 메탄 전환 기초 연구로서 실험실 규모로 수행하였다. 선발된 Run B 시료는 분석 결과 C/N Ratio는 18.41, TCOD는 168,960 mg/L의 것이 얻어졌다. 생화학적 메탄 생산성 실험에서 이론 생산량은 313.6 mg/L VS added이었고 실질적인 생산량은 234.2 mg/L VS added로 혐기성소화에 의한 74%의 메탄 전환이 일어났으며, 반응속도론적 고찰에서 속도 상수는 0.2476 d⁻¹이었다. 그리고 3단 여과막 충전형 반응기는 공시험 반응기보다 메탄 함량은 16% 높고, TCOD 및 SCOD는 각각 44.7% 및 44.2%가 감소되었다.

핵심용어 : 메탄전환, C/N비, 생화학적 메탄생산성, 3단 여과막 반응기, 혐기성소화

1. 서 론

농·축·수산물 유통집하장에서 매일 발생하는 유기성 쓰레기의 처리 문제는 국내의 공영 도매시장 및 일반 법정 도매시장할 것 없이 모두 해결 방안 도출에 고심하고 있다. 발생하고 있는 쓰레기 처리를 현재까지는 전량 매립에 의존하고 있어 매립지의 부족과 침출수의 오염 또한 심각한 사회문제로 제기되고 있다. 이에 대한 국내의 공영 도매 시장 현황을 보게 되면 기존 개장 운영되고 있는 15개소와 1998년도까지 건설될 공영 도매시장 18개소를 합하여 전국 33개소가 설치 운영될 계획이다. 그리고 건설 사업비로는 현재까지 청주의 51억원의 최소 규모에서 가락 시장의 933억원의 최대 규모인 것이 건설되었으며 앞으로 건설 예정인 1998년도 건설 규모는 정읍의 112억원의 최소 규모에서 서울 서남의 1,500억원 규모로 기존에 비교하여 60% 이상 투자 규모가 확대되면서 대단위화가 되고 있다. 그러므로 기존 및 증설 유통집하장에서 발생하는 유통 폐기물의 처리 문제는 환경 공해를 고려할 때 시급히 해결하여야 할 과제로 되어있다.

그리고 농·수·축산물 유통집하장에서 거래되

는 물량은 1994년도 공영 도매 시장에서 3,938,121톤/년, 일반 법정 도매 시장에서 1,069,097톤/년으로 총 5,007,325톤/년이 거래되었으며 1995년도 실적은 공영 도매시장에서 4,461,097톤/년, 일반 법정 도매 시장에서 965,656톤/년으로 총 5,426,753톤/년이 거래되었다. 따라서 전체적인 물량으로 약 7.7% 증가를 보였으나 공영 도매시장과 일반 법정 도매시장과의 증가 비교에서는 공영 도매시장에서 13% 증가한 반면에 일반 법정 도매시장에서는 9.7% 감소한 것으로 나타났다. 이러한 현상은 공영 도매시장이 소비자의 수요에 맞추어 대규모 유통시장으로 변화하지 않을 수 없음을 나타내고 있다. 이것은 1998년도까지의 공영 도매시장 18개소 확장 계획과 같은 맥락을 하고 있다.

유통집하장에서 1995년도 가장 많이 거래된 채소류로 배추 379,987톤/년, 무우 234,618톤/년, 양파 193,349톤/년의 순으로 되어있고 과일류는 감귤 60,967톤/년, 사과 59,518톤, 포도 26,245톤/년의 순으로 거래가 되었다. 그리고 폐기물량이 소량 발생하는 선어 및 폐류로는 물오징어 22,976톤/년, 고등어 19,727톤/년, 고막 10,938톤/년의 순이다(전국공영도매시장 현황, 1996; 농수산물 도매시장 통계년보, 1996).

본 연구에서는 유기성 폐기물을 가장 많이 발생시키는 채소류, 청과류, 어패류, 음식 폐기물을 분류하여 비교적 통계자료가 있는 가락동 농수산 도매시장에서 발생하는 쓰레기 구성량을 표본으로 산출, 적용기로 하였다.

국내에서 각종 식품 산업 폐기물, 축산 폐기물, 음식 폐기물, 일반 유기성 산업폐기물 등에 대한 혐기성 소화 및 퇴비화 연구는 활발히 추진되고 있으나(홍종준 등, 1991; 1994). 유통집하장에서 집합 발생하는 폐기물에 대한 연구는 추진되고 있지않아 이의 연구를 위하여 시료의 구성별로 고·액분리하여 용액은 혐기성 소화에 의해 메탄가스로 전환하여 에너지를 회수하고 고형분은 사료 및 퇴비화로 총체적인 재자원화를 하고자 한다(Carucci *et al.*, 1996; Baca *et al.*, 1992; Hong, 1984).

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 시료의 조성

농·축·수산 도매시장에서 거래되는 물동량은 지역 특성에 따라 배출되는 구성비가 다르므로 일률적으로 적용할 수 없다. 그러므로 비교적 생산지와 거리가 멀고 수급 균형을 이루고 있는 가락동 농·수산시장을 대상으로 하여 물동량이 많은 종류를 대상으로 월별 물동량에 대한 유기성 폐기물 발생량을 산출한 결과 Table 1과 같이 되었다.

시료의 선정에 있어서는 채소의 발생 비중이 큰 6월 시료와 청과 및 야채 비중이 큰 3월 시료, 어패류 비중이 큰 1월 시료를 선발하여 비율별로 정량 사용하였으며 이에 대한 혼합 시료의 비율 표는 다음 Table 2와 같다. 추가로 단독 시료로서 Run D를 배추, Run E를 무우, Run F를 사과 50%와 굴 50%를 혼합한 것을 시료로 하였다.

여기에 사용된 단독 시료는 유통집하장에서 발생할 경우가 거의 없으나 계절적으로 발생량이 폭증할 때를 대비한 실험으로 Run D, Run E, Run F의 시료에 대한 실험이 필요하였다.

Table 1. Amount of organic wastes occurring in each month at GARAG-DONG wholesale market (Unit : ton)

Month Compositions	January (%)	February (%)	March (%)	April (%)	May (%)	June (%)	July (%)
	Vegetables	2,973(68.8)	2,836(67.2)	4,061(74.9)	4,368(76)	9,691(87.2)	11,121(88.3)
Fruits	1,105(25.6)	1,110(26.3)	1,110(20.6)	1,125(20.5)	1,156(10.4)	1,211(9.6)	1,352(10.8)
Fishes	235(5.4)	265(6.3)	238(4.4)	240(4.2)	253(2.3)	246(2)	255(2)
Food wastes	9(0.2)	9(0.2)	10(0.2)	10(0.2)	10(0.1)	10(0.1)	9(0.1)
Organic Wastes (total)	4,322	4,220	5,420	5,743	11,110	12,588	12,505

Month Compositions	August (%)	September (%)	October (%)	November (%)	December (%)	Total
	Vegetables	7,673(81.6)	10,131(84.8)	8,660(84.2)	11,050(88.3)	6,699(82.6)
Fruits	1,460(15.5)	1,516(12.7)	1,324(12.9)	1,186(9.5)	1,154(14.2)	
Fishes	260(2.8)	288(2.4)	291(2.8)	265(2.1)	253(3.1)	
Food Wastes	9(0.1)	10(0.1)	9(0.1)	9(0.1)	9(0.1)	
Organic Wastes (total)	9,402	11,945	10,284	12,510	8,115	108,164

Table 2. Rate of samples formation

Samples	Run A	Run B	Run C
Compositions (%)	Vegetables (68.7%) Fruits (25.7%) Fishes (5.4%) Food wastes (0.2%)	Vegetables (75.2%) Fruits (20.5%) Fishes (5.4%) Food wastes (0.2%)	Vegetables (89.1%) Fruits (10.6%) Fishes (0.2%) Food wastes (0.1%)
Samples	Run D	Run E	Run F
Compositions (%)	Chinese cabbage (100%)	Radish (100%)	Apple (50%) Tangerine (50%)

※ Vegetables : (White Cabbage 85%, Radish 15%)
Fruits : (Apple 50%, Tangerine 50%)

2.2 실험 방법

일반적으로 메탄발생가능량을 도출하는데 적용되는 실험은 BMP (Biochemical methane potential) Test를 통하여 유기물의 생분해성을 알 수 있게 된다. 따라서 실험에 사용된 Run A, Run B, Run C, Run D, Run E, Run F에 대한 메탄 발생량 실험에는 250 mL의 삼각 플라스크를 사용하여 시료 및 무기질 배지를 넣고 35°C의 항온실에서 배양 온도가 균일하게 되도록 유지시킨 다음 식종 슬러지로는 대전시 수질 환경 사업소의 1차 소화조 반송오니를 사용하였으며 식종 슬러지 양은 전체 배지 부피의 10%를 사용하였다.

또한 시료의 순수 메탄 발생량을 측정하기 위하여 기질을 첨가하지 않은 공시체 (Blank)에도 동일한 양을 첨가하여 계산시 식종슬러지에 의한 메탄 발생량을 보정해 주었다. 이에 대한 플라스크내 주입하는 방법은 Owen 등(1979)이 제안한 방법에 따라 배지, 시료, 식종 슬러지에 대해 다음과 같은 순서로 하였으며 혐기성 실험 장치는 다음 Fig. 1과 같다.

- 2 L 플라스크에 탈이온수(deionized water) 1 L 첨가
- 산소 오염 감지위해 resazurin 0.0072 g 첨가

- $(NH_4)_2HPO_4$ 0.1442 g 첨가
- Table 3의 용액 27 mL 첨가
- 탈이온수를 1,800 mL까지 첨가
- 1 L/min의 유속의 질소 가스로 치환하면서 15분 동안 끓임
- 질소 가스로 계속 치환하면서 상온으로 식힌다.
- Table 4의 용액 1.8 mL 첨가
- $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 0.666 g 첨가
- 환원 분위기를 제공하기 위해 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 를 0.9 g 첨가
- 30% 탄산가스와 70% 질소 혼합 가스를 이용 유속 1 L/min으로 치환한다.
- 8.4 g의 $NaHCO_3$ 를 분말로 첨가
- 배지의 pH가 7.1로 될 때까지 다공성 유리 막대를 통해 30% 탄산가스와 70% 질소 혼합 가스로 폭기시킨다.
- 이상과 같이 조제된 배지에 식종슬러지 200 mL 첨가
- 각 시료(2gVS/L)가 담겨진 250 mL 용량의 삼각 플라스크에 위와 같이 조제된 액을 200 mL씩 혐기 조건하에서 첨가 배양한다.

2.3 시료의 분석

실험에 사용되는 시료는 대전광역시 농·수산

Table 3. Nutrient solution for BMP test (Nutrients in a 100 mL deionized water)

CaCl ₂ · 2H ₂ O	1.67 g	H ₃ BO ₃	0.038 g
NH ₄ Cl	2.66 g	CuCl ₂ · 2H ₂ O	0.018 g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	12 g	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.017 g
MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.133 g	ZnCl ₂	0.014 g
KCl	8.67 g	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.2 g

Table 4. Vitamin solution for BMP test (Vitamins in a 1,000 mL deionized water)

Biotin	0.02 g
Pyridoxine hydrochloride	0.10 g
Riboflavin	0.05 g
Nicotinic acid	0.05 g
p-Aminobenzoic acid	0.05 g

스를 뽑을 때마다 병 내부로 직접 분석용 주사기(Hamilton 81320)로 채취하여 조성 분석을 하였으며 그때 분석 채취량은 발생 총량에 더하여 주었다. GC 분석시 Detector는 TCD를 사용하였으며, 분석 조건은 Injection; 60°C, Column; 50°C, Detector; 80°C로 하였다. 배지의 pH는 pH meter (Perkin-Elmer)로 그리고 각 시료의 원소 분석은 화학 연구소 분석실에 의뢰(EA-1108 Elemental analyzer FISIONS Co.)하였으며 총 고형분 및 휘발성 고형 분량의 측정은 Standard method (APHA, AWWA, WPCF, 1985)에 의해서 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시료의 성분 조성 and 특성

유기성 물질의 생분해 반응에 있어 시료의 원소 조성을 파악하는 것은 미생물 대사 작용에 필요한 원소 구성을 하고 있는지를 알기 위해서이다. 시료의 분석 결과 시료 Run A에서 Run F에 대한 시료의 성분과 C/N Ratio는 다음 Table 5와 같으며 BMP 실험을 하고자 고·액 분리한 시료의 성분 특성 분석 결과는 다음 Table 6 및 Table 7과 같다.

다음 Table 5에서 C/N Ratio는 Run F시료를 제외하고는 14.92에서 19.68범위 내에 있어 혐기 발효에 가장 적합한 범위인 12~30이내에 속하므로 이는 메탄 발효가 원만하게 일어날 수 있는 조건이 된다(조 등, 1993). 그리고 Run F는 시료 구성이 사과(50%)와 굴(50%)로 되어있어 농·수·축산 집하장에서 Run F시료가 단독 처리될 경우는 없을 것으로 사료되어 문제 시되지 않는다. 따라서 계절별 발생량에 대한 대표 시료로 C/N Ratio가 18.41인 Run B를 선정하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

또한 Table 6 및 Table 7의 성분 특성에서

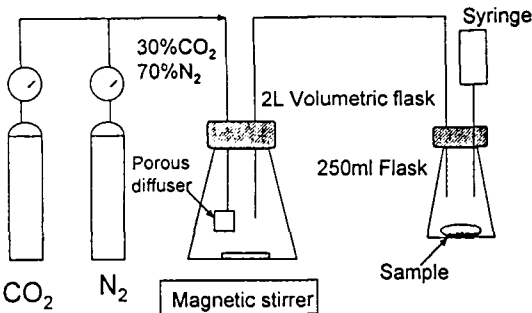


Fig. 1. Anaerobic transfer equipment.

물 도매시장에서 발생하는 폐기물을 Run A에서 Run F까지의 구성 비율로 정량하여 이를 녹즙기를 이용하여 고·액분리한 시료를 유기질 성분의 손실을 막기 위해 냉동 건조기(LABCO-NCO)를 사용 냉동 건조 처리하였으며 삼각 플라스크내에 발생된 가스량의 측정은 실리콘 고무마개 위로 주사기 침을 내부까지 넣고 주사기 피스톤을 상하로 움직여서 플라스크안의 대기압과 평형이 된 상태에서 측정한다 다음 표준상태로 환산하였다. 이때 발생된 메탄가스 함량은 열 전도도 검출기가 부착된 Gaschromatography (HP-5890A)를 사용하여 플라스크안의 가

Table 5. Elemental compositions and C/N Ratio

Composition		C	H	O	N	S	C/N
Samples							
	Run A	37.58	5.92	54.44	1.91	0.15	19.68
	Run B	37.92	5.84	53.97	2.06	0.21	18.41
	Run C	38.61	5.47	53.37	2.34	0.21	16.50
	Run D	34.17	5.62	57.62	2.29	0.30	14.92
	Run E	35.46	5.96	56.43	2.02	0.13	17.55
	Run F	42.29	6.16	50.89	0.63	0.03	67.13

Table 6. Characteristics of Separated Samples (Mix)

Sample		Run A	Run B	Run C
Compositions				
Solution	TS (%)	4.06	4.33	3.64
	VS (%)	89.36	85.96	78.09
	SS (%)	25.10	29.40	24.50
	TCOD (mg/L)	167,680	168,960	117,760
	SCOD (mg/L)	99,840	104,960	82,560
	BOD (mg/L)	62,000	64,000	46,000

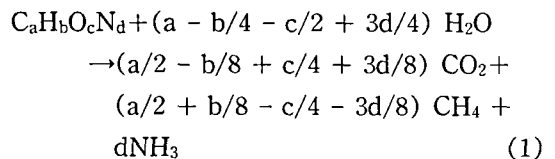
Table 7. Characteristics of Separated Samples (Non-mix)

Sample		Run D	Run E	Run F
Compositions				
Solution	TS (%)	2.79	2.24	7.14
	VS (%)	68.40	85.18	94.13
	SS (%)	18.80	10.70	26.80
	TCOD (mg/L)	71,680	74,240	262,400
	SCOD (mg/L)	46,720	62,720	139,520
	BOD (mg/L)	28,800	32,800	38,000

분리 용액 시료 Run A, Run B 및 Run C는 각각 TCOD가 167,680 mg/L, 168,960 mg/L, 117,760 mg/L로 고농도인 반면에 Run D와 Run E는 각각 71,680 mg/L, 74,240 mg/L로 낮은 농도임을 알 수 있었고 TCOD가 가장 높은 Run F시료는 262,400 mg/L로 단독 시료로서 처리될 경우는 없다고 볼 수 있으나 과일이 많이 함유될때는 일반적으로 TCOD가 상승하므로 처리시 주의가 필요하다.

3. 2 시료의 이론 메탄 생산량

시료의 생분해에 있어 산 생성 과정과 메탄 생성과정중 혐기성 상태에서 충분히 숙성된 sludge중의 유기산 및 수소를 소비하는 bacteria는 공급되는 기질의 종류와 조건에 따라 다른 형태의 bacteria 균군으로 형성된다. 이때 수소의 분해 속도는 유기산의 분해 속도와 비교할 때 매우 빠르게 분해되므로 생성된 가스중에서 수소는 거의 검출되지 않으며 또한 수화액중 수소 소비 bacteria가 많을 것으로 추정되어지나 수소에 의한 고급 유기산의 분해 저해는 없을 것으로 보고 있다. 따라서 혐기성 소화 과정에서는 유기물의 분해, 고급 유기산 및 초산의 분해 과정의 반응속도가 중요시되고 있다. 따라서 유기물의 분해 과정은 유기물의 가용화 및 저분자화에 의해 고급 지방산으로 된 다음 메탄과 이산화탄소로 전환되어진다. 그리고 메탄 생산 이론량은 다음식 (1)에 의해 산출하였으며 실험에서 얻어진 실제 메탄수율은 Table 8과 같이 분석되었다.



위의 Table 8에서 이론 메탄가스 발생량은 혼합 시료인 Run A, Run B, Run C인 경우

Table 8. Comparison of the theoretical and actual methane yields of Run A to Run F samples

Sample	VS (%TS)	Theoretical CH ₄ yield (mL/g VS Added)	Actual CH ₄ yield (mL/g VS Added)
Run A	89.36	314.50	223.1
Run B	85.96	316.29	234.2
Run C	78.09	312.70	203.8
Run D	68.40	260.96	124.6
Run E	85.18	288.29	214.4
Run F	94.13	385.28	264.5

각각 314.5, 316.3, 312.7 mg/L VS added 로 그 중 Run B가 약간 높고 실제적인 메탄가스 발생량은 Run B 시료인 경우 고상에서 199.5 mg/L VS added, 액상에서 234.2 mg/L VS added로 분석되었다. 따라서 이론적인 수율에 비교하여 고상은 63%, 액상은 74%의 전환이 되었다.

3.3 실험용 Seed의 특성

본 실험에 사용한 식종 슬러지는 대전시 수질 환경 사업소의 1차 소화조 반응오니를 채취하여 사용하였으며 식종액의 초기 특성은 다음 Fig. 2와 같이 나타났다.

다음 Fig. 2에서 반응시간이 2일이 경과되면서 CH₄함량은 71.34% 이상 유지됨을 알 수 있었고 반면에 메탄가스 생산량은 21 mL로 급격히 감소하는 경향을 보이면서 15일이 경과할 때 까지 서서히 감소하다가 16일이 되어 급격히 떨어졌다. 이러한 현상은 Seed의 상태가 2일이 경과하면 정상 상태의 혐기성 반응을 할 수 있다는 것을 나타내고 있어 사용된 Seed는 집중 2일을 경과하여 반응기내에 유기물을 부하 하여도 좋다고 본다. 그리고 메탄가스 생산량 감소는 배양 일수가 경과함에 따라 Seed내의 유기물 이 점차 고갈되고 있음을 알 수 있으므로 유기물 공급이 필요하다고 판단된다.

3.4 시료의 생분해 실험

시료는 액상으로 분리하여 Run A, Run B, Run C, Run D, Run E, Run F로 만든 다음 각 시료에 대한 생분해 실험을 하였으며 그 결과는 Fig. 3에서 Fig. 6과 같이 나타났다.

다음 Fig. 3에서 혼합 시료 용액의 생분해는

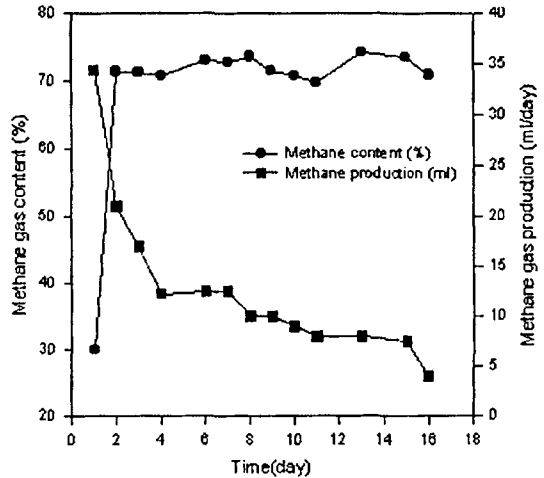


Fig. 2. Time course of the start-up periods on seed.

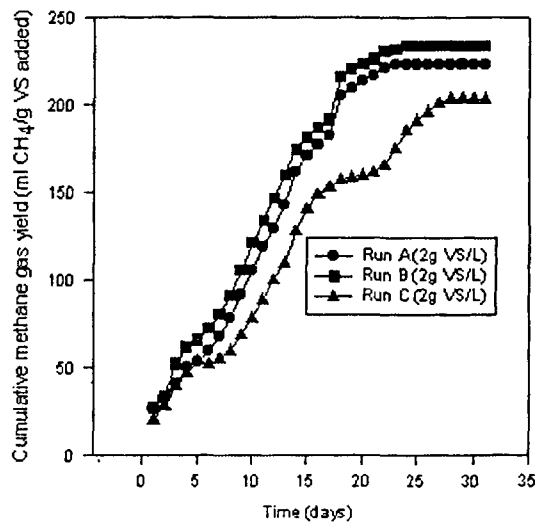


Fig. 3. Time course of the cumulative methane gas yields of the mixed solution samples.

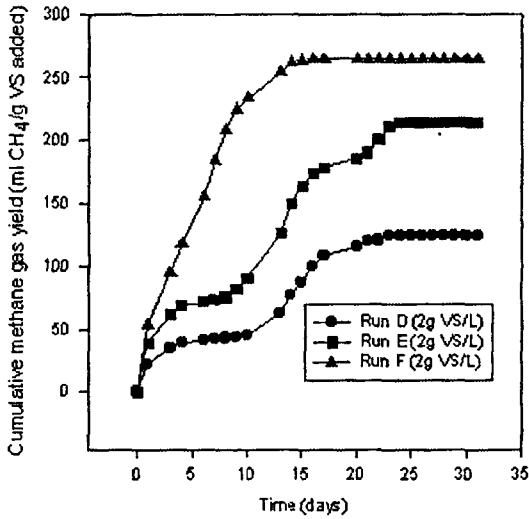


Fig. 4. Time course of the cumulative methane gas yields of the non-mixed solution samples.

착즙액에 함유된 고농도 유기질물의 존재로 14일 경과시에 127~175 mL의 메탄가스 누적량이었으나 계속 증가하여 203~234.2 mL로 증가한 것은 분해 가능한 유기물이 많다는 것을 의미한다. 또한 Run C에서는 메탄가스 누적량이 127 mL로 저조한 것으로 나타났는데 이는 Cellulose성분이 많은 채소류 시료의 비율이 높기 때문으로 분석된다.

위의 Fig. 4의 단독 시료 용액에서도 Fig. 3과 같은 생분해 경향을 보이면서 메탄가스 누적량은 배추 단독인 Run D 경우 124.6 mL로 더욱 저조한 것으로 분석되었다. 그리고 용액 시료인 Fig. 5 및 Fig. 6에서는 메탄 발효 10일 경과시 메탄 함량이 38.9~58.06%로 불안정하였으나 13일이 경과하여 59.97~72.81%로 안정이 되었다. 따라서 Fig. 3에서 Fig. 6의 결과를 검토하여 보게되면 생분해 반응을 하는데는 어려움이 없으나 Cellulose함량이 많은 배추가 많이 함유되는 경우에는 분해반응 속도가 늦어지므로 유기물 부하를 조절할 필요가 있다.

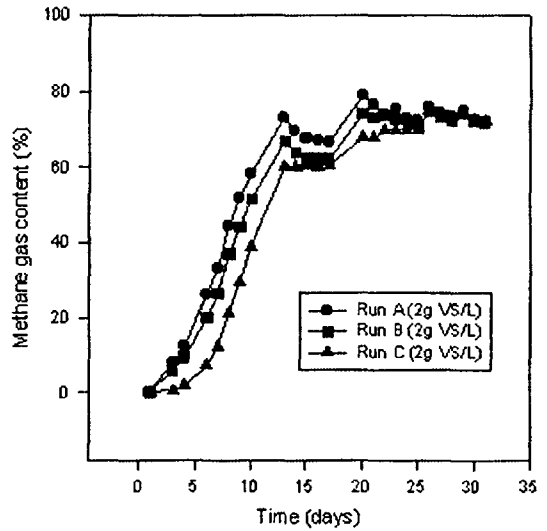


Fig. 5. Time course of the methane contents of the mixed solution samples.

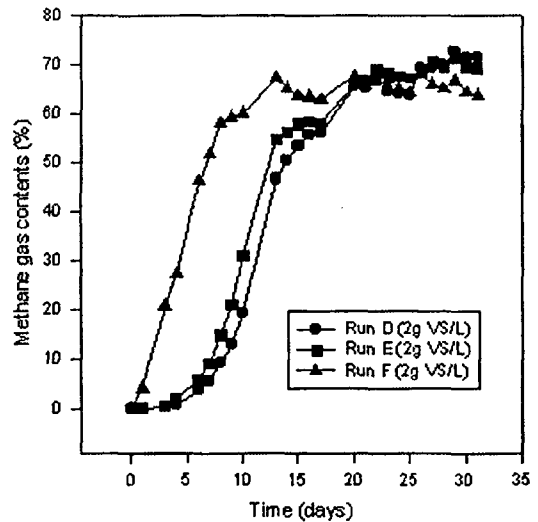


Fig. 6. Time course of the methane contents of the non-mixed solution samples.

3.5 3단 여과막 충전형 메탄발효

본 실험에 사용된 메탄 발효 장치는 기존의 UASB 및 UBF 반응기를 개량한 장치로서 반응기내 미생물 granule이 외부 유출을 최소화하

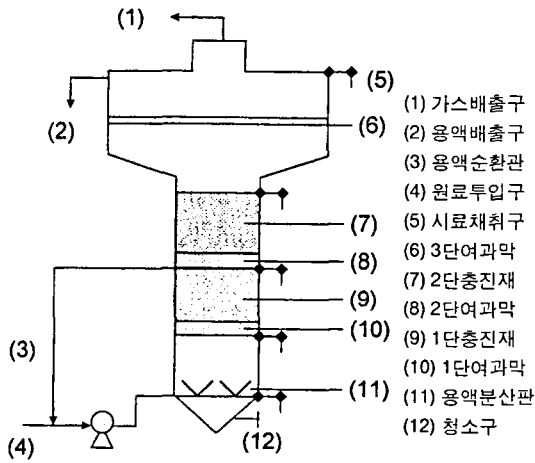


Fig. 7. Three steps fill-up filter reactor.

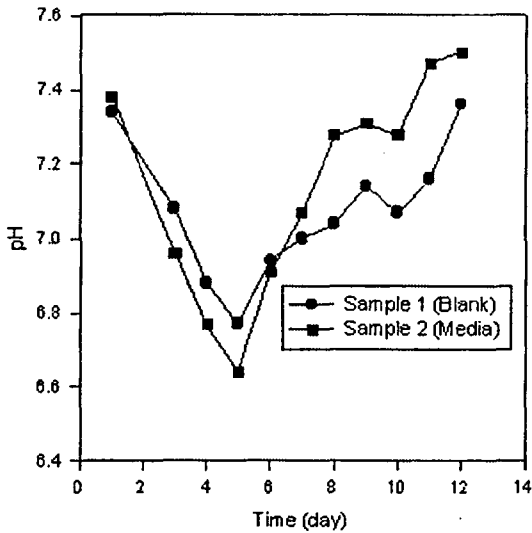


Fig. 8. Variations of pH during anaerobic digestion from Run B at 8 g COD/L loading rate.

여 미생물 농도를 높임으로서 유기물과의 접촉 효율을 향상시키는 것이 특징이라 할 수 있다.

실험에 사용된 장치는 1300 mL 용량으로 Fig. 7과 같으며 내부에 충전된 3단 여과막은 섬유사 부직포로 되어있어 제 1단, 제 2단에서는

유체의 편류를 방지하고 제 3단에서는 제 2 유동층에서 유속이 절반으로 떨어지므로 작은 입자의 granule이 정제할 수 있게 하는 역할을 한다. 이의 3단 여과막 충전형 반응기를 이용 메탄 발효를 35°C에서 유기물 부하 8g COD/L로 운전한 결과 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10과 같은 결과를 얻었다.

위의 Fig. 8에서 pH 변화는 3단 여과막 반응기의 경우 4일이 경과하여 pH 6.64로 공시험 반응기보다 일시적으로 더 낮아진 것은 초기 산분해가 빠르게 일어났기 때문이며 7일이 경과하여서는 7.31로 안정화되어 계속 7.47 범위를 유지하면서 공시험 반응기 7.16 보다 안정된 반응을 하였으며 Fig. 9의 메탄 함량 변화는 4일이 경과하여 공시험 반응기는 60.06% 3단 여과막 반응기는 71.12%로 16%가 더 높았다. 그리고 Fig. 10에서는 TCOD 및 SCOD의 변화로 12일이 경과하여 공시험 반응기는 TCOD

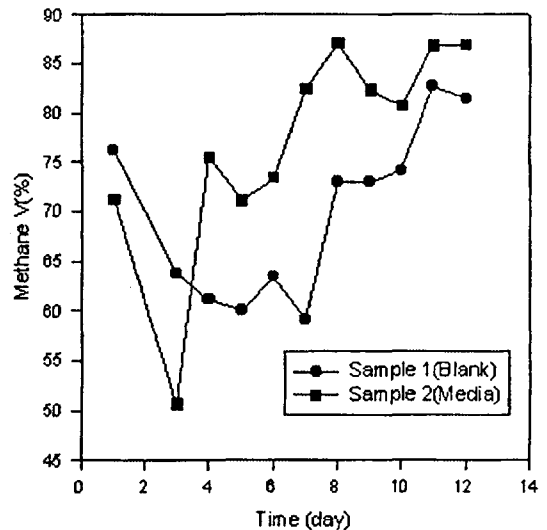


Fig. 9. Variations of Methane V(%) during anaerobic digestion from Run B at 8g COD/L loading rate.

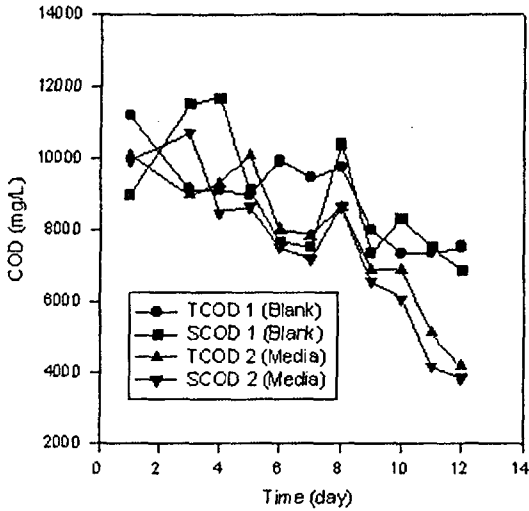


Fig. 10. Variations of COD during anaerobic digestion from Run B at 8 g COD/L loading rate.

7,520 mg/L, SCOD 6,880 mg/L이 되었으나 3단 여과막 반응기는 TCOD 4,160 mg/L, SCOD 3,840 mg/L로 TCOD 및 SCOD는 각각 44.7%와 44.2%를 더 증가하여 제거되었다.

3.6 반응 속도론적 고찰

산업 폐수, 도시 폐수, 축산 폐수, 분뇨 등과 같은 복잡한 기질들에 대해 메탄 발효 속도식을 구하는 데는 두 가지 접근 방법이 일반적으로 사용된다. 하나는 속도식을 산출하는데 rate-limiting substrate를 찾는 것이고 다른 하나는 COD나 VS 등을 기질 농도의 지시자로 사용하는 것이다. 후자의 방법이 Overall process performance를 평가하는 방식이며 또한 사용하기에도 편리하나 COD 혹은 VS의 일부는 기질로서 미생물에 이용되지 않는 단점이 있다(Ekama *et al.*, 1986).

COD분해는 메탄 생성과 직접적인 관련이 있으며 이때 산화제는 첨가되지 않기 때문에 COD가 분해할 수 있는 유일한 경로는 유기물질의

분해에 의해 메탄이나 CO₂의 생성을 통하여 이루어진다. 그리고 H₂S나 H₂의 발생량은 거의 무시될 수 있을 정도의 소량이므로 그에 따른 COD분해는 배재될 수 있다. 그러므로 투입되는 기질이 미생물에 제한 인자가 없이 이용된다 고 하면 시간에 따른 기질 분해 속도는 다음과 같이 일차식으로 표현될 수 있다.

$$-\frac{dS}{dt} = kS \tag{2}$$

k : kinetic constant (d⁻¹)

S : Substrate concentration (g COD/L)

t : time (d)

그리고 P.L. Mc carthy에 따르면 1g의 COD 분해는 0.35 liter의 CH₄생성을 하게 되므로 발효조에 들어가는 COD 값과 발생되는 메탄의 양을 알게되면 소화조에 남아있는 COD 값을 이론적으로 계산이 가능하다. 즉 기질 소비를 가스 발생과 관련지어보면 다음과 같이 된다(Mc-Carty *et al.*, 1969; Hashimoto *et al.*, 1978).

$$\frac{B_0 - B}{B_0} = \frac{S}{S_0} \tag{3}$$

B₀ : Ultimate methane yield (mL CH₄/g COD added)

B : methane yield after a given period of fermentation (mL CH₄/g COD added)

(2) 및 (3)식에서 시간에 따른 메탄 속도식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{B_0 - B}{B_0} = \exp(-kt) \tag{4}$$

$$\ln \frac{B_0 - B}{B_0} = -kt \tag{5}$$

위의 식(5)에서 상관 계수 r 및 속도 상수 k

Table 9. First order rate K and r for separated solution samples

Sample		$1 - \frac{B}{B_0}$	K(d ⁻¹)	Y=Ax+B		r
				A	B	
mixed Solution	Run A	0.00897	0.2143	7.9	10.1	0.9930
	Run B	0.00431	0.2476	18.7	10.1	0.9937
	Run C	0.05254	0.1339	11.1	7.6	0.9800
non-mixed Solution	Run D	0.03210	0.1563	9.7	5.1	0.9691
	Run E	0.04742	0.1386	26.9	8.1	0.9730
	Run F	0.03719	0.3719	61.7	15.3	0.9649

를 산출하게 되면 다음 Table 9와 같이 계산된다.

위의 Table 9에서 Constant(K) 값은 Run C, 0.1339 d⁻¹, Run D, 0.1563 d⁻¹, Run E, 0.1386 d⁻¹로 메탄 생성 속도가 느린 것으로 나타났다. 이는 BMP실험에서 메탄 발효 13일이 경과하여 메탄 함량 59.97~72.81%로 안정된 결과와 같이 생분해성이 낮은 물질이 다량 함유된 때문이라고 할 수 있다. 따라서 본 실험 결과를 토대로 하여 국내 농·수·축산 집하장 폐기물에 대한 구성을 분석하게 되면 용이하게 Methane Potential 값을 도출할 수 있어 설계 기초 자료로 유용하게 적용될 것으로 사료된다.

4. 결 론

농·축·수산 유통 집하장에서 발생하는 유기성 폐기물에 대하여 발생 구성비와 특성을 분석하고 BMP실험을 통하여 폐기물의 효율적 처리 시스템을 도출하는데 필요한 기초 자료를 다음과 같이 얻을 수 있었다.

1. 농·축·수산 집하장의 월별 구성비를 조사한 결과 Run A에서 Run F의 시료를 선발 분석하여 Run B를 대표 시료로 하였으며 C/N Ratio는 혐기성 발효가 적합한 18.41이었다.

2. 시료의 특성 분석에서 Run A, Run B, Run C는 고농도의 TCOD를 나타내었으며, 그 중 TCOD가 가장 높은 것은 168.960 mg/L인 Run B이었다.
3. 시료 Run B의 이론 메탄 생성량은 313.6 mL/g VS added이었으며 실제 생산량은 234.2 mL/g VS added로 74%의 전환이 일어났다.
4. BMP 실험에서 혼합 시료중 배추 구성 비율이 높은 Run C시료는 메탄가스 누적량이 127 mL로 저조하였고, 배추 단독 시료인 Run D 역시 124.6 mL로 저조하였다. 그리고 메탄 함량은 메탄 발효 13일이 경과하여 59.97~72.81%로 안정되었다.
5. 3단 여과막 메탄 발효 장치는 공시험 장치에 비교하여 pH는 0.31 더 안정되고, 메탄 함량은 16% 향상되었으며 TCOD 및 SCOD는 각각 44.7% 및 44.2%의 제거 효율이 향상되는 결과를 얻었다.
6. 반응속도론적 고찰에서 속도 상수 K는 혼합 액상 시료인 Run A, Run B, Run C는 각각 0.2143 d⁻¹, 0.2476 d⁻¹, 0.1339 d⁻¹로 약간 저조하였다.

감사의 글

연구는 1997년도 농림 수산 기술 개발 사업에 의하여 수행 중인 “농·축·수산 유통 집하장 폐기물의 효율적 처리 시스템 개발” 연구 과제의 연구 결과의 일부를 밝히며, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

농림부 (31000-51160-26-37) (1996. 9),

- “1995년 농수산물 도매시장 통계년보”.
- 서울 특별시 농수산물 도매시장 관리 공사 (1996), “전국 공영 도매 시장 현황”.
- 조재경 외(1993), “주방 폐기물의 Biochemical Methane Potential 측정” 한국 폐기물 학회지, 10권, 2호.
- 홍종준 외(1991), “바이오 매스 자원조사 및 에너지 평가 분석”, 한국에너지 기술연구소 보고서, KE-91031 G.
- 홍종준 외(1991), “주정 폐기물의 최적 에너지 전환 방안 연구” 한국에너지 기술연구소 보고서 90-C302-103AG.
- 홍종준 외(1994), “주방 폐기물 고속 2단 발효 퇴비화 연구” 한국에너지 기술연구소 보고서, KIER-94-6209-7.
- APHA (1992), “Standards Methods for the Examination of Water and Waste Water”, 18th edition.
- Carucci, A., Ramadori, R., Rossetti S. and Tomei, M.C. (1996), “Kinetics of Denitrification Reactions in Single Sludge systems”, Wat. Res. Vol.30, No.1, pp. 51-56.
- Ekama, G.A., Dold P.L. and Marais, G.R. (1986), “Procedures for Determining influent COD Fractions and the Maximum Specific Growth rate of Heterotrophs in Activated Sludge Systems, Wat. Sci. Tech. Vol.18, Copenhagen, pp.91-114.
- Hashimoto, A.G. and chen, Y.R. (1978), Kinetics of Methane Fermentation, Biotech. Bioeng. Symp., No.8, pp.269.
- Hong, C.J. (1984), “Compost-Heated Small Scale Farm Digester Appropriate for Koea conditions” State of the Art on Biogas Technology Transfer and Diffusion Cairo-Egypt Nov. 17-24.
- Krzycki, J.A., Wolking, R. and Zeikus, J.G. (1982), J. Bacteriol., 149, 247.
- Maria Teresa Baca, Flavio Fornasier, Maria Nobili (1992), “Mineralization and Humidification Pathways in Two-Composting Processes Applied to Cotton Wastes” Journal of Fementation and Bioengineering Vol.74, No.3, pp.179-184.
- McCarty, P.L. and Young, J.C. (1969), J. Water Poll. Control fed., 41(5) 160.
- Owen, W.P., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, L.Y. and McCarty, P.L. (1979), “Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity”, Water Research, 13, pp.485-492.
- Shelton, D.R. and Tiedje, J.M. (1984), “General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential”, Applied and Environmental Microbiology, 47, pp 850-857.