

## 유기성 폐기물의 산발효 최적화를 위한 통계학적 분석 방안의 적용

정엠마 · 김현우\* · 남주연 · 오세은\*\* · 홍승모\*\*\* · 신항식†

KAIST 건설 및 환경공학과 · \*아리조나주립대학교 바이오디자인연구소, 환경생물공학센터

\*\*한밭대학교 환경공학과 · \*\*\*(주)대우건설 기술연구원 환경연구팀

(2008년 5월 26일 접수, 2008년 7월 14일 채택)

## Application of Statistical Analysis for Optimization of Organic Wastes Acidogenesis

Emma Jeong · Hyun-Woo Kim\* · Joo-Youn Nam ·  
Sae-Eun Oh\*\* · Seung-Mo Hong\*\*\* · Hang-Sik Shin†

Department of Civil and Environmental Engineering, KAIST

\*Center for Environmental Biotechnology, Biodesign Institute at Arizona State University, USA

\*\*Department of Environmental Engineering, Hanbat National University

\*\*\*Department of Environmental Research Team, Daewoo Institute of Construction Technology

**ABSTRACT** : This study shows how to find out optimum co-substrate conditions and continuous operating parameters for maximum acidification of three different organic wastes - livestock wastewater, sewage sludge and food waste. Design of experiments and statistical analysis were revealed as appropriate optimization schemes in this study. Analyses of data obtained from batch tests demonstrated the optimum substrate mixing ratio, which was determined by maximum total volatile fatty acids(TVFA) increase and soluble chemical oxygen demand(SCOD) increase simultaneously. Suggested optimum mixing ratio of livestock wastewater, sewage sludge and food waste was 0.4 : 1.0 : 1.1 based on COD, respectively. Response surface methodology(RSM) contributed to find out optimum operating parameter - hydraulic retention time(HRT) and substrate concentration - for the semi-continuous acidogenic fermentation of mixed organic wastes. The optimum condition for maximum TVFA increase was 2 days of HRT and 29,237 mg COD/L. Empirical equations obtained through regression analysis could predict that TVFA increase would be 73%. To confirm the validity of the statistical experimental strategies, a confirmation experiment was conducted under the obtained optimum conditions, and relative error between theoretical and experimental results was within 4%. This result reflects that using statistical and RSM technique can be effectively used for the optimization of real waste treatment processes.

**Key Words** : Organic Wastes, Co-digestion, Anaerobic Acidogenesis, Optimization of Operating Condition

**요약** : 본 연구는 실험계획법과 통계학적 분석을 이용하여 세가지 유기성 폐기물(축산폐수, 하수슬러지, 음식물쓰레기)의 혼합 산발효를 위한 최적 운전 조건을 구하였다. 먼저, 세가지 기질의 최적 혼합비 도출을 위해 15회의 회분식 실험을 진행하였고, 획득한 실험 값의 통계학적 분석 결과 도출된 최적 혼합비는 chemical oxygen demand(COD) 기준으로 축산폐수, 하수슬러지, 음식물쓰레기 순으로 0.4 : 1.0 : 1.1로 나타났다. 도출된 최적 혼합비율로 준비된 기질을 대상으로 산발효 연속 운전 최적화를 수행하였다. 주요 운전 인자로서 hydraulic retention time(HRT)과 기질 농도를 설정하고, 실험계획법의 일종인 반응표면법(Response surface methodology, RSM)을 적용하였다. 3단계의 실험 계획에 의거한 연속 운전 결과, total volatile fatty acids(TVFA) 생성을 극대화 할 수 있는 최적 운전 조건은 HRT 2일, 기질 농도 29,237 mg COD/L로 밝혀졌고, 제시된 2차 경험적 모델식을 통해 최적 운전 조건에서 73%의 TVFA 증가율을 예상할 수 있었다. 도출된 모델식의 정확도 검증을 위한 실험 결과, 약 4%의 상대오차를 나타내 반응표면법을 비롯한 실험계획법과 통계학적 분석 방안이 정상 변화가 큰 실 폐기물의 최적화에도 효과적으로 적용될 수 있는 것으로 나타났다.

**주제어** : 유기성 폐기물, 혼합소화, 혐기성 산발효, 운전조건 최적화

### 1. 서론

음식물쓰레기, 하수슬러지, 축산폐수와 같은 유기성 폐기물의 혐기성 소화 기술은 유기물의 안정화뿐만 아니라 공정 부산물로 메탄가스와 같은 바이오 에너지를 얻을 수 있

는 장점이 있다. 하지만, 다양한 유기성 폐기물은 제각각의 특이한 성상을 보여 친환경적이고 경제적인 생물공학처리에도 한계를 지닌다. 음식물쓰레기의 경우 소화조 내에서 생분해가 빨라 pH가 급격히 저하되는 문제를 가지고 있으며,<sup>1)</sup> 하수슬러지의 경우 반대로 낮은 생분해도로 인해 안정화 시간이 오래 걸리는 문제점을 가지고 있고,<sup>2)</sup> 축산폐수는 고농도의 암모니아를 함유하여 메탄 생성균의 활동에 심각한 저해를 일으킬 수 있다.<sup>2)</sup> 이들 대표적인 유기성

† Corresponding author

E-mail: hangshin@kaist.ac.kr

Tel: 042-350-3653

Fax: 042-350-3610

폐기물들을 각각 독립적으로 처리하는 것보다 적절한 비율로 혼합하여 동시 처리되는 경우 유리한 생물학적 혐기성소화 환경을 제공할 수 있다. 그 원인은 서로 다른 기질로부터 부족한 영양물질을 보충할 수 있고, 암모니아, 염분 등의 저해 요인을 사전에 제거하는 등, 상호 보완적인 효과를 바탕으로 전체 혐기성 소화공정을 고효율화 하기 때문이다.<sup>3~5)</sup>

혐기성 이상소화는 가수분해/산발효와 메탄발효 반응을 분리시켜 서로 다른 특성을 갖는 미생물의 거동을 극대화시키는 것을 특징으로 한다. 연쇄적으로 일어나는 복잡한 공정의 효율적인 운전을 위해서는 각 단계의 균형이 무엇보다 중요하기 때문에 미생물에게 최적의 성장 환경을 제공하여 전체적인 공정의 효율 증대를 추구하는 이상소화공정에 관한 응용연구가 이루어지고 있다. 유기물의 혐기성 분해 반응에서 기질의 물리화학적 특성은 가수분해 및 산생성 반응의 속도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 유기성 폐기물은 셀룰로즈, 리그닌 등의 불용성 난분해성 물질을 다량 함유하고 있기 때문에 가수분해 반응이 전체 혐기성 반응의 율속단계인 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 따라서, 유기성 폐수 및 폐기물을 처리하는 혐기성 이상 소화 공정의 산생성 단계는 율속단계인 가수분해를 포함하고 후속 단계인 메탄 발효조의 주요 기질로 사용되는 volatile fatty acids(VFA)을 생성하는 중요한 단계로 인식되어 기질의 혼합비와 hydraulic retention time(HRT), pH, 온도, 유기물 부하 등의 운전조건을 최적화하기 위한 연구가 많이 이루어져 왔다.<sup>1,3,4)</sup> 임 등<sup>1)</sup>은 음식물쓰레기와 일차 하수슬러지의 산발효에서 음식물쓰레기가 100%로 주입된 경우 가장 안정적인 결과를 나타내는 것으로 보고하였고, 박 등<sup>4)</sup>은 음식물찌꺼기의 중온 산발효 운전에서 유기물 부하가 10 g volatile solids(VS)/L · d를 넘어서자 산생성 효율이 급격하게 감소한다고 보고하였다. 하지만, 아직까지 음식물쓰레기, 하수슬러지, 축산폐수 등 세 가지 이상의 유기물의 혼합 산발효에 대한 연구는 미진한 실정으로 운전 조건 확립에 어려움이 많다.

Kim 등<sup>7)</sup>에 따르면 기존 연구에서 사용되어온 생물학적 처리공정의 일반적인 운전조건 최적화 방안(single factor optimization)은 변수들 간의 상관 관계를 고려하지 않기 때문에 잘못된 최적 결론이 도출될 가능성이 높고 연구기간이 상대적으로 오래 소요된다는 단점이 있다. 실험계획법<sup>8)</sup>(Design of Experiments, DOE)은 해결하고자 하는 문제에 대한 중요 영향 인자(factor)들을 선정하고 이 인자들을 동시에 반영하면서 최소 실험횟수로 최대 정보획득을 위한 실험방법, 실험순서, 실험 후 얻어지는 데이터에 대한 종합적 최적분석 방안을 제공하여 기존 single factor optimization 방법의 한계를 극복할 수 있다. 또한, 실험계획법의 일종인 반응표면법(Response Surface Methodology, RSM)은 공정의 최적 설계를 위하여 독립변수들의 영향을 효과적으로 분석하는 유용한 일련의 수학적 · 통계학적 과정으로 설계변수의 수가 적을 경우 계산량이 적고 쉽게

최적점에 접근하는 특성으로 인해 화학적, 생물학적 공정을 포함하는 다양한 분야에서 최적화 기법으로 널리 사용되고 있으며 특히 혐기성 산발효,<sup>9~11)</sup> 혐기성 수소발효,<sup>12,13)</sup> 생물학적 처리<sup>14,15)</sup>와 같은 환경공학 분야에도 다양하게 응용되고 있다. 반응표면법의 초기 단계에서는 반응값과 독립변수들 간의 함수를 저차 다항식으로 근사하고 반응이 선형 함수에 적합할 경우 일차 다항식으로 근사하며, 최적 영역 안에서 곡률이 발생할 경우 정확한 근사를 위하여 고차 다항식을 적용하는 과정을 거친다.<sup>15)</sup> 이러한 일련의 과정은 근사과정에서 오차가 발생한다는 한계를 지니지만,<sup>7)</sup> 독립변수간의 상호관계를 고려할 수 있고 실험기간이 단축된다는 장점을 가지고 있어 생물학적 처리공정 최적화에 유용할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 대표적인 유기성 폐기물인 음식물쓰레기, 하수슬러지, 축산폐수의 혼합 산발효 공정에서 안정적으로 최대의 total volatile fatty acid(TVFA) 생성효율을 얻기 위한 최적화된 기질 혼합 조건과 연속운전 조건을 실험계획법과 통계학적 분석방법을 적용하여 도출하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에서는 축산폐수, 하수슬러지, 음식물쓰레기를 세 가지 기질로 사용하였다. 축산폐수는 지역 축산폐수처리장에서 원심분리를 거친 후의 상정액을 사용하였고, 하수슬러지는 지역 하수종말 처리장의 농축조에서 채취한 뒤 중력 침전으로 농축하였으며, 음식물쓰레기는 교내 식당에서 채취 후 체로 걸러 고형물 함량을 최소화하였다. 각 기질의 물리 · 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 식종균은 대전시 하수처리장 혐기성 소화조 내에서 채취하였으며, volatile suspended solids(VSS) 농도는 약 19,600 mg/L였다.

### 2.2. 회분식 실험

세가지 기질의 최적 혼합비를 구하기 위한 혐기성 산발효 회분식 실험은 Owen 등<sup>16)</sup>에 의해 제안된 방법을 응용하였다. 통계적 실험계획법의 하나인 Box-Behnken design을 이용하여 Table 2와 같은 다양한 조건에서 총 15회의 실험을 수행하였다. Mineral solution은 리터당 NH<sub>4</sub>Cl 0.53 g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.27 g, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.35 g, NaHCO<sub>3</sub> 1.20 g, CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 0.075 g, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.10 g, FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 0.02 g, MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 0.05 g, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.05 g, ZnCl<sub>2</sub> 0.05 g, CuCl<sub>2</sub> 0.03 g, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 0.01 g, CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.50 g, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.05 g, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 0.05 g이 250 mL serum bottle에서 발현되도록 농축액을 제조하여 활용하였다. Mineral solution과 Table 2의 혼합비에 따라 정해진 기질을 주입 후 혐기성 소화조에서 채취한 식종균 20 mL를 첨가하였다. 또한, 최종 부산물로서 TVFA만을 얻어 산발효 효율을 평가하기 위하여 메탄생성균의 활성을 효과적으로 제어하는

**Table 1.** Physical and chemical characteristics of substrates

Item	Unit	Substrates		
		Livestock Wastewater	Sewage Sludge	Food Waste
pH	-	8.0~8.3	5.5~6.2	4.2~5.2
Alkalinity	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	8,837.0~10,024.0	490.0~780.0	0~190.0
Total COD(TCOD)	mg/L	13,331.3~17,372.5	18,009.9~33,411.8	26,707.7~28,509.8
Soluble COD(SCOD)	mg/L	11,741.2~15,732.1	2,787.8~6,386.8	17,339.7~24,810.3
Total solids(TS)	mg/L	10,457.4~12,770.9	18,838.7~31,901.5	26,432.2~28,319.9
Volatile solids(VS)	mg/L	5,064.1~6,602.4	13,091.7~24,757.3	23,226.4~24,810.3
Total suspended solids(TSS)	mg/L	2,007.0~2,666.7	18,166.7~28,000.0	5,573.0~11,650.0
Volatile suspended solids(VSS)	mg/L	1,575.0~2,075.5	12,916.7~24,000.0	5,347.0~11,425.0
Total Kjeldahl nitrogen(TKN)	mg/L as NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	2,508.1~3,075.5	763.7~1,172.3	197.9~599.8
Ammonia nitrogen(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	mg/L as NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	2,240.1~2,394.0	131.0~440.2	59.9~114.8
TCOD/TKN	-	5.3~5.8	17.2~28.5	44.5~144.1
Total Carbohydrates	mg/L as Glucose	286.1~438.0	1,845.4~2,791.1	3,151.1~12,034.5
Soluble Carbohydrates	mg/L as Glucose	125.2~397.7	87.0~738.5	2,725.5~11,167.5
Total volatile fatty acids(TVFA)	mg COD/L	7,534.2~15,772.2	156.8~3,713.4	2,407.7~7,640.2
Acetate(HAc)	mg COD/L	2,106.4~5,870.6	64.2~1,166.5	64.7~496.0
Propionate(HPr)	mg COD/L	2,332.9~4,346.6	92.6~948.4	2,175.5~2,426.5
Butyrate(HBu)	mg COD/L	1,387.3~2,524.1	0~587.8	167.5~1,321.9
Valerate(HVa)	mg COD/L	1,707.6~3,031.4	0~1,010.7	0~3,395.8
Carbon content	%	27.6~31.4	38.0~42.0	39.9~40.9
Hydrogen content	%	3.9~4.3	5.1~7.9	6.0~6.8
Nitrogen content	%	2.3~2.6	4.6~5.5	2.0~2.4
Sulfur content	%	1.5~2.2	1.1~1.3	0.5~0.6
C/N ratio	-	10.8~13.6	7.6~8.3	16.9~20.1

것으로 알려진 2-Bromoethanesulfonic acid(BESA) 50 mM 을 모든 반응조에 투입하였다.<sup>17)</sup> 마지막으로 질소가스로 purging하여 산소와의 접촉을 최소화한 뒤 고무마개와 알 루미늄 뚜껑으로 밀봉하여 35°C, 150 rpm의 shaking incu- bator에서 배양하였다. TVFA 생성량은 하루 두번, 한번에

1 mL씩 샘플을 채취하여 0.45 µm polyvinylidene fluoride (PVDF) filter(Whatman, UK)로 거른 후 high performance liquid chromatography(HPLC)로 측정하였고, 매 샘플링 때 마다 gas chromatography(GC)를 이용하여 메탄분율을 측 정 후 이미 메탄으로 변환된 TVFA양을 보정해주었다.

**Table 2.** Design matrix of the Box-Behnken design for the batch tests

Batch Experiment	LW <sup>a</sup>	SS <sup>b</sup>	FW <sup>c</sup>	LW(mg COD/L)	SS(mg COD/L)	FW(mg COD/L)	Total(mg COD/L)
1	-1	-1	0	667	675	1,343	2,685
2	1	-1	0	2,000	675	1,343	4,018
3	-1	1	0	667	2,026	1,343	4,036
4	1	1	0	2,000	2,026	1,343	5,369
5	-1	0	-1	667	1,351	672	2,689
6	1	0	-1	2,000	1,351	672	4,022
7	-1	0	1	667	1,351	2,015	4,032
8	1	0	1	2,000	1,351	2,015	5,365
9	0	-1	-1	1,333	675	672	2,680
10	0	1	-1	1,333	2,026	672	4,031
11	0	-1	1	1,333	675	2,015	4,023
12	0	1	1	1,333	2,026	2,015	5,374
13	0	0	0	1,333	1,351	1,343	4,027
14	0	0	0	1,333	1,351	1,343	4,027
15	0	0	0	1,333	1,351	1,343	4,027

<sup>a</sup> LW: livestock wastewater, <sup>b</sup> SS: sewage sludge, <sup>c</sup> FW: food waste

2.3. 연속실험

회분식 실험 결과를 바탕으로 통계적 분석방법을 이용하여 최적 혼합비를 구한 뒤 이 혼합비를 유지한 채 연속 산발효조 운전을 위한 최적 HRT와 기질농도 도출을 위해 연속 운전을 진행하였다. 모든 연속 운전은 semi-continuous 방식으로 하루 두 번 유입/유출이 이루어지고, 500 mL serum bottle(Wheaton, USA)에 식중균을 200 mL 주입 후 최적 혼합기질을 HRT에 따른 하루 유입량만큼 주입하여 미생물을 순응시킨 후 유효부피에 도달 직후 운전을 시작하는 것으로 하였다. HRT의 5배 이상의 시간이 경과하면 정상상태에 도달한 것으로 간주하여 하루 두 번 유출 때마다 100 mL의 샘플을 채취하여 5회 이상의 샘플링에 대한 분석 결과로 반응조의 평균 응답값을 구하였다. 3단계 반응표면법 중 1단계 연속 운전은 초기 실험 조건을 기존 문헌,<sup>9,18)</sup>을 참고하여 HRT 1, 2일과 기질농도 13,000 mg COD/L와 26,000 mg COD/L의 조합으로 4개의 조건에서 운전을 하였다(Table 3). 통계적 분석 결과 TVFA가 가장 크게 증가하는 방향을 찾고 그 방향으로 2단계 연속운전을 진행하였는데 HRT는 1.5일, 2.0일, 2.5일, 3.0일, 기질농도는 19,000 mg COD/L, 29,000 mg COD/L, 39,000 mg COD/L, 49,000 mg COD/L의 범위에서 4회의 실험을 진행하였다(Table 4). 2단계 연속운전 결과분석을 바탕으로 TVFA가 가장 많이 생성된 조건에서 정확하고 자세한 최적 운전조건을 구하기 위하여 central composite design을 적용하여 3단계 연속 운전을 수행하였다(Fig. 4).

2.4. 분석방법

TVFA 농도는 시료를 0.45 µm membrane filter로 거른 후 자외선 검출기(210 nm) HPLC(Spectrasystem P2000, Spectra Physics)로 측정하였으며, column은 300 × 7.8 mm HPX-97H (Aminex), 운반 용매는 0.005M 황산용액을 이용하였다. 메탄 발생량은 hypodermic 유리 주사기를 이용하여 측정하였고, 메탄 분율은 GC(Gow Mac series 580)을 이용하여 분석하였는데 thermal conductivity detector와 Porapak Q(80/100 mesh)로 채워진 2-m × 2-mm stainless steel column이 사용되었다. 그 외 분석 항목들은 Standard Methods<sup>19)</sup>에 준하여 분석하였다.

2.5. 반응표면의 근사회귀모델 추정

도출된 실험결과를 바탕으로 반응표면을 추정하기 위하여 식 (1)과 같이 표현되는 1차 혹은 2차 다항식 회귀모델을 이용하였는데,<sup>10-13)</sup> 다항식 회귀모델을 활용하는 이유는 Taylor series expansion의 부분합 표현형이 실제 반응표면의 근사에 매우 유리하여 다양한 반응표면을 정확하게 묘사할 수 있고 최소자승법을 사용하여 근사회귀모델 계수를 쉽게 도출 가능하기 때문이다.<sup>20)</sup>

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \text{ or}$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

- 여기서 Y : predicted response
- β<sub>i</sub> : linear regression coefficients
- β<sub>ii</sub> : quadratic regression coefficients
- β<sub>ij</sub> : interaction coefficients
- x : independent parameters
- k : number of independent variable parameters

3. 결과 및 고찰

3.1. 기질 특성

각 기질의 물리 화학적 특성을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 축산폐수의 경우 알칼리도가 약 9,000~10,000 mg/L로 높게 나타났으며, Soluble COD/Total COD(SCOD/TCOD) 비율이 0.8 이상으로 대부분의 유기물이 가수분해된 상태로 존재하였다. 이 또한 TVFA/SCOD 비율이 약 0.81~0.87 정도로 대부분 TVFA로 존재하였다. 또한, 암모니아 농도가 2,500~3,000 mg/L로 높아 축산폐수를 단독으로 처리하였을 경우 Speece<sup>2)</sup>가 보고한 대로 미생물에 저해를 줄 것으로 예상할 수 있었다. 농축조 슬러지의 분석 결과, 알칼리도가 500~800 mg/L로 낮았으며, SCOD/TCOD가 0.15~0.18로 생분해도가 낮아서 가수분해에 오래 시간이 걸려 전체 반응속도가 느려질 것을 예상할 수 있었다. 또한, 음식물쓰레기의 경우 pH가 4.2~5.2로 낮아 단독으로 혐기성 소화시 pH 저하를 방지할 추가적인 중화제 주입을 고려해야 할 것임을 알 수 있었다. 따라서, 각각의 기질을 적절히 혼합할 경우 축산폐수의 높은 알칼리도로 인해 pH 저하 방지 효과가 예상되며 하수 슬러지와 음식물쓰레기를 혼합 소화 함으로써 음식물쓰레기가 함유하는 풍부한 가수분해 효소가 하수슬러지의 생분해를 촉진할 것으로 예상되었다.

3.2. 최적 혼합비

세 기질의 농도를 각기 다르게 한 15회의 회분식 실험 후 산발효가 가장 잘 일어나는 혼합비를 도출하기 위한 통계학적 분석을 행하였고, 종속변수로서 TVFA 증가와 함께 가수 분해 정도를 평가할 수 있는 SCOD 증가량도 함께 분석하였다.

3원 2차 근사회귀모델을 사용하여 식 (2)와 (3)과 같은 경험적 모델식을 추정할 수 있었고, 모델식을 이용하여 Fig. 1과 2에 3차원 평면 그림으로 나타내었다. 반응 표면 그림에서 생략된 변수의 값은 중간값을 유지하였다. 경험적 모델식에서 음식물쓰레기의 경우 탄수화물과 같이 빨리 분해되기 쉬운 성분의 함량이 높아 TVFA와 SCOD 증가에 긍정적인 영향을 미치며, 하수슬러지의 경우 낮은 생분해도(SCOD/TCOD = 0.15-0.18)는 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다. 축산폐수의 경우, 약 7,000~15,000 mg/L

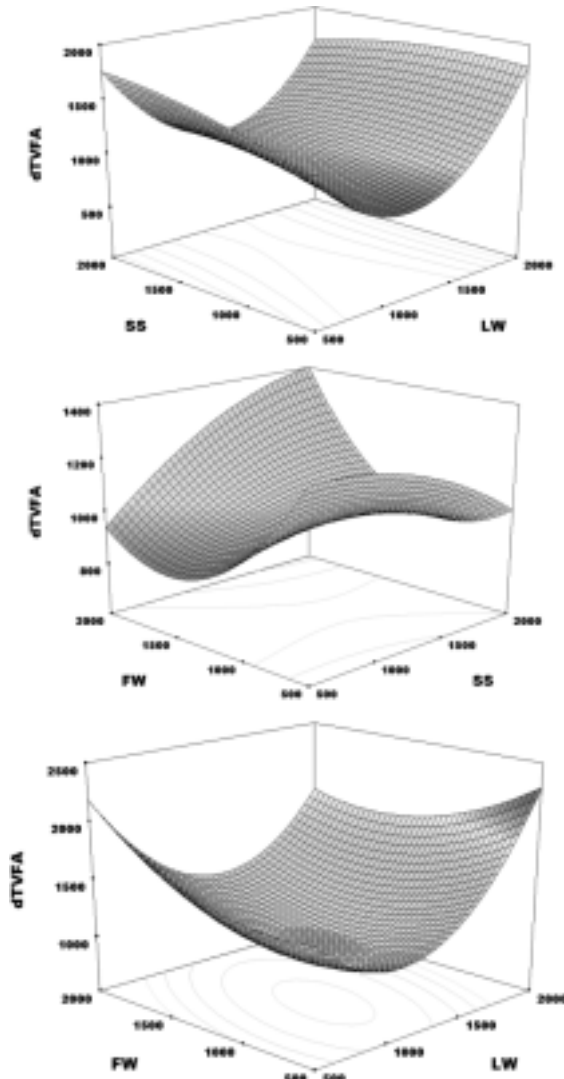


Fig. 1. The response surface of TVFA increase depending on the variation of substrate mixing ratio. dTVFA(mg COD/L) indicates the increased concentration of TVFA.

의 고농도로 존재하는 TVFA로 인하여 전체 혼합 기질의 TVFA 증가에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

$$TVFA\ Increase = 997.8 + 224.3LW + 41.7SS + 89.8FW - 120.2LW \cdot SS - 21.8.9LW \cdot FW + 149.7SS \cdot FW + 587.4LW^2 - 66.0SS^2 + 205.7FW^2 \quad (2)$$

$$SCOD\ Increase = 997.7 - 275.9LW - 173.3SS + 148.9FW - 9.5LW \cdot SS + 9.3LW \cdot FW - 21.0SS \cdot FW + 31.0LW^2 - 36.7SS^2 + 102.5FW^2 \quad (3)$$

여기서 LW : livestock wastewater(mg COD/L)  
 SS : sewage sludge(mg COD/L)  
 FW : food waste(mg COD/L)  
 TVFA Increase : increased concentration of TVFA (mg COD/L)

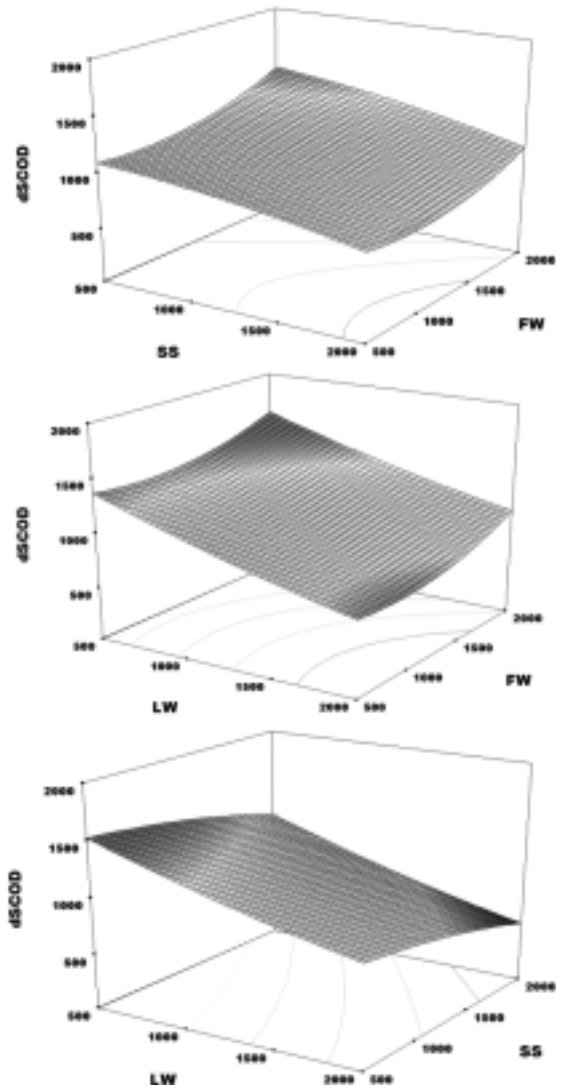


Fig. 2. The response surface of SCOD increase depending on the variation of substrate mixing ratio. dSCOD(mg COD/L) indicates the increased concentration of SCOD.

SCOD Increase: increased concentration of SCOD (mg COD/L)

TVFA와 SCOD 증가량을 동시에 최대로 하는 최적 혼합비를 Minitab 14.1(Minitab Inc., USA) 통계분석 프로그램을 이용하여 분석한 결과, 최적 기질 혼합비는 COD기준 축산폐수, 하수슬러지, 음식물쓰레기 순으로 0.4 : 1.0 : 1.1로 나타났다. 축산폐수의 비가 상대적으로 낮은 이유는 높은 암모니아 농도 때문으로 판단되며, pH 7.4 이상에서, 암모니아성 질소 1,500~3,000 mg/L일 때 혐기성 소화에 저해를 미친다고 보고 된 바 있다.<sup>21)</sup> 또한, Calli<sup>22)</sup> 등은 자유 암모니아가 직접적으로 메탄 합성 효소에 저해를 끼치거나 수소성인 자유 암모니아 분자가 세포로 확산되어 암모늄으로 바뀐 뒤 저해를 미친다고 보고하고 있다. 하지만, 알칼리도가 높은 축산폐수를 주입함으로써 음식물쓰레기 단

독 처리시 중화제를 주입하였던 기존 연구<sup>1)</sup>와 달리 중화제 주입 없이 pH를 5.7~6.3으로 유지할 수 있어 혼합 기질에 의한 산발효 최적화 효과를 확인할 수 있었다. 또한 낮은 생분해도로 가수분해에 오랜 시간이 필요한 하수슬러지는 음식물쓰레기로부터 가수 분해 효소를 제공 받아 생분해를 촉진시켜 전체 반응 속도를 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다.

3.3. 최적 HRT와 기질 농도

효율적인 산발효조 연속 운전조건 도출을 위해, 독립변수로서 HRT와 기질농도를 선택하였으며 반응표면법을 이용하여 최적화를 수행하였다. 1단계 연속운전은 4가지 초기 실험조건 범위 안에서 메탄생성반응의 전구체인 TVFA 생성이 최대화 되는 HRT와 기질농도 증감의 방향성을 찾는 것을 목표로 하였다. Table 3과 같은 결과를 바탕으로 TVFA가 증가하는 방향을 그래프로 나타내면 Fig. 3과 같다. 그림에서 보듯이 화살표와 같은 방향으로 HRT와 기질 농도를 증가시킨다면 TVFA의 최대화가 가능함을 예상할 수 있었고, 식 (4)과 같은 2원 1차 다항식 모델식을 얻을 수 있었다.

$$TVFA\ Increase = -1686.86 + 520.06X_1 + 1.98 \times 10^5 X_2 \quad (4)$$

- 여기서  $X_1$  : HRT(day)
- $X_2$  : substrate concentration(mg COD/L)
- TVFA Increase : increased concentration of TVFA (mg COD/L)

Table 3. TVFA increase in the first continuous experiment

Reactor number	HRT (day)	Substrate Concentration (mg COD/L)	TVFA increase <sup>a</sup> (mg COD/L)	TVFA increase <sup>b</sup> (%)
R1	2.0	13,000	3,270	121.1
R2	2.0	26,000	5,519	102.2
R3	1.0	13,000	1,469	54.4
R4	1.0	26,000	6,102	113.0

<sup>a</sup>: the amount of TVFA increase(mg COD/L),

<sup>b</sup>: the increase rate of TVFA(%)

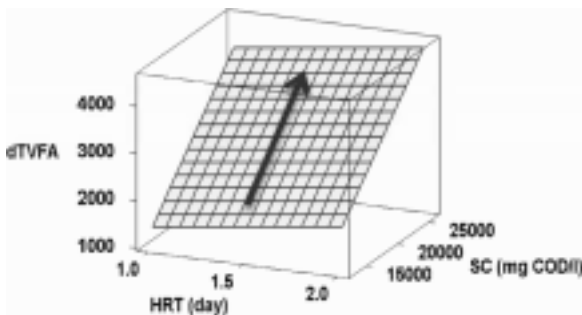


Fig. 3. The response surface plot of TVFA increase depending on the HRT and substrate concentration(SC).

Table 4. TVFA increase in the second continuous experiment

Reactor number	HRT (day)	Substrate Concentration (mg COD/L)	TVFA increase <sup>a</sup> (mg COD/L)	TVFA increase <sup>b</sup> (%)
R5	1.5	19,500	3,270	114.4
R6	2.0	29,153	5,519	203.5
R7	2.5	38,805	1,469	140.9
R8	3.0	48,458	6,102	139.3

<sup>a</sup>: The amount of TVFA increase(mg COD/L),

<sup>b</sup>: The increase rate of TVFA(%)

2단계 연속운전에서는 앞선 단계에서 찾은 TVFA가 증가하는 방향성을 따라 독립변수인 HRT와 기질 농도를 일정 간격으로 증가시키면서 TVFA가 가장 크게 증가하는 점을 찾는 것을 목표로 하였다. 그 결과, Table 4에 나타낸 바와 같이 HRT 2일, 29,153 mg COD/L 조건이 초기 TVFA 농도 대비 203.5% 증가로 가장 높은 TVFA 생성 효율을 나타내었다. 기질 농도가 적정농도 이상 높아지게 되면 TVFA 생성 효율 효율이 감소하였는데 이는 박 등<sup>4)</sup>이 보고한 중온에서 유기물 부하가 10 g VS/l/d 이상 증가할수록 산발효 효율이 급격히 저하된다는 보고와 유사하다. 더불어 기질농도 증가에 따른 급격한 pH 감소뿐 만 아니라 암모니아와 같은 활성저해물질의 축적 등이 산생성균 물질대사 효율에 저해를 초래하였을 것으로 판단된다.

마지막 3단계 연속운전은 1, 2단계에 걸쳐 도출한 HRT 2일과 기질농도 29,000 mg COD/L 부근에 존재할 것으로 예상되는 최적조건 도출을 위해 central composite design을 적용하여 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 HRT와 기질농도를 변화시키면서 총 10회의 실험이 수행되었다. TVFA 생성을 최대화 할 수 있는 HRT와 기질농도 조건은 Table 5와 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 HRT 2일, 29,000 mg COD/L으로 TVFA 증가량이 약 5,500~6,000 mg COD/L, 초기값 대비 약 70~76% 증가하였다. 최종적으로 반응표면 분석 결과에 따라, HRT와 기질농도에 의해 TVFA의 증가율(%)을 예측할 수 있는 0.5%  $\alpha$ -level에서 유의한 quadratic model (5)이 도출되었으며 이때 R<sup>2</sup>값과 p-value는 각각 0.931과 0.019였다.

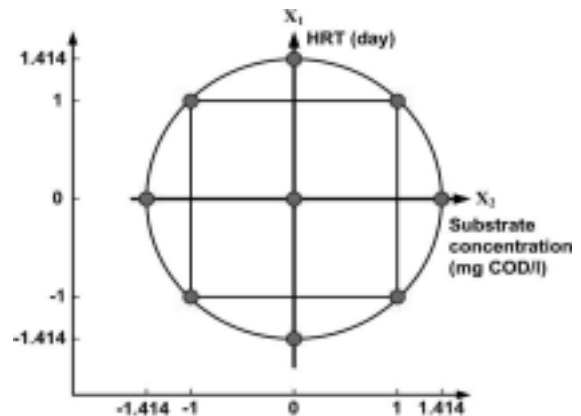


Fig. 4. Experimental points in third continuous experiment.

**Table 5.** Experimental results in the third continuous experiment

Reactor number	HRT (day)	Substrate Concentration (mg COD/L)	TVFA increase <sup>c</sup> (mg COD/L)	TVFA increase <sup>d</sup> (%)
R9	2.0	15,000	-105	-2.6
R10	2.5	19,000	1,589	31.0
R11	2.7	29,000	2,286	29.2
R12	2.5	39,000	2,736	26.0
R13	2.0	42,000	1,413	12.5
R14	1.5	39,000	2,692	25.6
R15	1.3	29,000	2,033	26.0
R16	1.5	19,000	1,353	26.4
R17 <sup>a</sup>	2.0	29,000	5,465	69.9
R18 <sup>a</sup>	2.0	29,000	5,936	76.0
R19 <sup>b</sup>	2.0	29,000	5,232	76.2

<sup>a</sup> A duplicate center point experiment,

<sup>b</sup> Confirmation experiment,

<sup>c</sup> The amount of TVFA increase(mg COD/L),

<sup>d</sup> The increase rate of TVFA(%)

$$TVFA\ Increase = 72.95 + 1.19X_1 + 1.94X_2 - 1.05X_1X_2 - 19.93X_1^2 - 31.26X_2^2 \quad (5)$$

여기서  $X_1$  : HRT(day)

$X_2$  : substrate concentration(mg COD/L)

TVFA Increase : increased concentration of TVFA (mg COD/L)

도출된 모델식으로 예측한 결과, HRT 2일, 기질농도 29,237 mg COD/L에서, 최대 73%의 TVFA 증가를 추정하였다. 모델식의 타당성을 검증하기 위하여 도출된 최적 조건에서 수행된 연속실험결과는 TVFA 증가율이 76%로 이론값 대비 4%의 상대오차를 나타내는 정확도를 보였다. 발생된 오차는 물리화학적 변동이 심한 실험폐기물의 특성에 기인

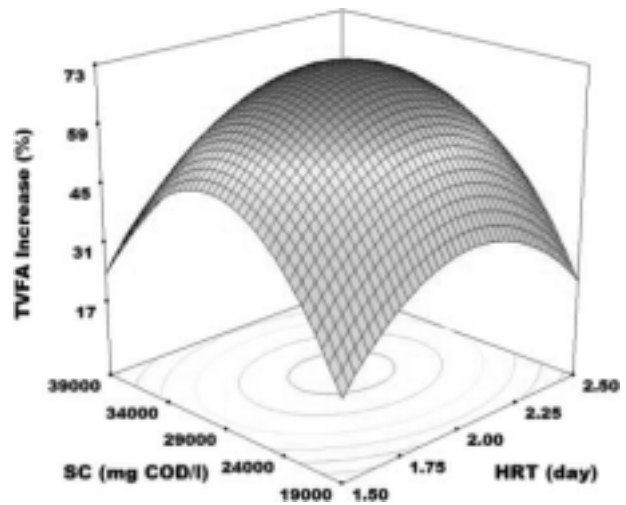
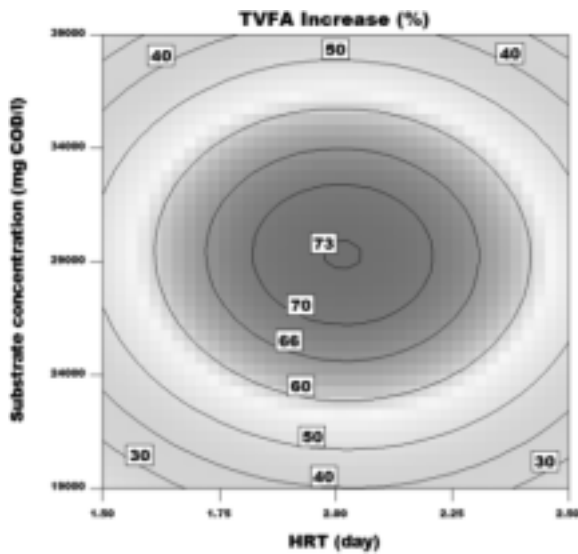
한 것으로 판단된다.

유기성 폐기물 세가지를 동시에 혼합하는 본 혐기성 산발효 연구 결과를 가장 유사한 조건에서 수행된 기존 연구 결과와 비교하였다. 임 등<sup>1)</sup>은 음식물쓰레기만을 이용하여 연속 산발효조 운전에서 최적 HRT는 4일, 기질 농도는 20,000~25,000 mg COD/L인 조건에서 TVFA 생성량이 9,000 mg 로 보고하고 있다. 이는 본 연구에서 도출된 최적 HRT 2 일보다 두 배나 길 뿐만 아니라, 쉽게 가수분해되는 음식물쓰레기의 빠른 산발효 거동으로 인하여 pH 조절이 불가 피하여 탄산수소나트륨의 추가적인 주입이 필요하였다. 본 연구에서는 혼합기질의 최적화에 의해 중화제 없이 운전기간 중 pH 6을 지속적으로 유지하면서도 보다 짧은 HRT 운전으로 12,000 mg/L의 TVFA 획득이 가능하여 비용효과적 산발효조 운전이 가능한 것으로 나타났다.

### 4. 결론

본 연구는 유기성 폐기물의 이상 혐기성 소화시 산생성조의 효율 극대화를 위한 세가지 유기성 폐기물의 혼합비와 산발효시의 연속 운전 인자 도출을 위하여 실험계획법과 통계학적 분석 기법을 이용하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 축산폐수, 하수슬러지, 음식물쓰레기를 혼합 소화하는 경우, 각 폐기물을 개별 혐기성 소화시 발생할 수 있는 pH 저하, 추가적인 중화제 주입, 느린 가수분해 속도로 인한 HRT 증가 등의 문제없이 안정적인 산발효가 가능하였다.
- 2) 회분식 실험결과와 통계학적 분석은 유기성 폐기물의 최적 혼합비를 COD 기준으로 축산폐수, 하수슬러지, 음식물쓰레기 순으로 0.4 : 1.0 : 1.1로 도출하였다. 상대적으로 축산폐수의 비율이 낮은 이유는 혐기성 소화 저해 인자인 2,500~3,000 mg/L의 고농도 암모니아 때문으로 사료된다.
- 3) 산발효조 연속 운전을 위한 최적 HRT와 기질농도를



**Fig. 5.** Surface plot depending on optimized HRT and substrate concentration for maximum TVFA increase.

반응표면법을 적용해 도출한 결과, HRT 2일과 기질농도 29,237 mg COD/L가 최적 운전조건으로 판단되며 그 때의 TVFA 증가율은 73%로 예측 가능하였다.

4) 도출된 모델의 타당성 확보를 위한 검증 실험 결과, 실험폐기물 적용 실험에서 예측 및 실험결과간 상대오차 4%로 정확한 추정이 가능하여, 반응표면법을 이용한 최적화 방안이 물리화학적 성상의 변화가 큰 유기성 폐기물 산발효에 효과적으로 적용이 가능하였다.

## 사 사

이 연구는 지식경제부의 신재생에너지기술개발사업(과제번호 2006-N-BI02-P-01)의 기술개발비 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. 임성일, 강성재, 김정래, 이병현, “음식물 쓰레기와 일차 하수슬러지의 혼합비에 따른 산발효 특성에 관한 연구(I),” 대한환경공학회지, **24**(6), 957~965(2002).
2. Speece, R. E., Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters, Archae Press, Tennessee, p. 120(1996).
3. 이기형, 권성환, 이재효, 한순금, 권정안, 이동훈, “음식물 류폐기물 산발효산물과 정화조오니의 혼합비율이 혐기성 병합 소화효율에 미치는 영향,” 한국폐기물학회지, **23**(2), 143~156(2006).
4. 박진식, 안철우, 장성호, “유기물부하에 따른 음식물찌꺼기의 산발효 특성,” 한국환경과학회지, **15**(10), 975~982(2006).
5. Braun, R., Potential of Co-digestion-Limits and merits, I.E.A.(International Energy Agency), Bioenergy, Task 37: Energy from biogas and Landfill gas: Switzerland, p. 2 (2002).
6. 신항식, 한선기, 송영채, 이채영, “음식물쓰레기를 처리하는 산발효조의 효율 향상 연구(I): 식중균의 효과,” 유기성자원학회지, **8**(3), 112~117(2000).
7. Kim, H. W., Shin, H. S., Han, S. K., OH, S. E., “Response surface optimization of substrate for thermophilic anaerobic codigestion of sewage sludge and food waste,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **57**, 309~318(2007).
8. Montgomery D.C., Design and Analysis of Experiment, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 427~442(2001).
9. Hwang, S., Hansen, C. L., “Modeling and optimization in anaerobic bioconversion of complex substrates to acetic and butyric acids,” *Biotechnol. Bioeng.*, **54**, 451~460 (1997).
10. Yue, Z., Yu, H., Harada, H., and Li, Y., “Opimization of anaerobic acidogenesis of an aquatic plant, *Canna indica* L., by remen cultures,” *Water Res.*, **41**, 2361~2370(2007).
11. Imandi, S. B., Bandaru, V. V. R., Somalanka, S. R., Bandaru, S. R., and Garapati, H. R., “Application of statistical experimental designs for the optimization of medium constituents for the production of citric acid from pineapple waste,” *Bioresour. Technol.*, **99**, 4445~4450(2008).
12. Wang, X., Niu, D., Yang, X., and Zhao, Y., “Optimization of methane fermentation from effluent of biohydrogen fermentation process using response surface methodology,” *Bioresour. Technol.*, **99**, 4292~4299(2008).
13. Mu, Y., Yu, H., and Wang, G., “A kinetic to anaerobic hydrogen-producing process,” *Water Res.*, **41**, 1152~1160 (2007).
14. Waul, C., Arvin, E., and Schmidt, J. E., “Model description and kinetic parameter analysis of MTBE biodegradation in a packed bed reactor,” *Water Res.*, **42**, 3122~3134(2008).
15. Zinatizadeh, A. A. L., Mohamed, A. R., Abdullah, A. Z., Mashitah, M. D., Hasnain Isa, M., and Najafpour, G. D., “Process modeling and analysis of plam oil mill effluent treatment in an up-flow anaerobic sludge fixed film bioreactor using response surface methodology(RSM),” *Water Res.*, **40**, 3193~3208(2006).
16. Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y., and McCarty, P. L., “Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity,” *Water Res.*, **13**, 485~492(1979).
17. Bouwer, E. J., McCarty, P. L., “Effects of 2-Bromoethanesulfonic Acid and 2-Chloroethanesulfonic Acid on acetate utilization in a continuous-flow methanogenic fixed-film column,” *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**(4), 1408~1410(1983).
18. Yang, K., Yu, Y., and Hwang, S., “Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation,” *Water Res.*, **37**, 2467~2477(2003).
19. APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater ISBN: 0875532357; Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S.; Eaton, A. D., Ed.; American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation: Washington DC(2005).
20. 염기선, 허재성, 광병만, “반응표면법을 이용한 구조물 최적설계 프로그램의 개발,” 대한기계학회 춘추학술대회, **1**(3), 580~585(2001).
21. McCarty, P.L. Anaerobic waste treatment fundamentals, Public Works, September to December(1964).
22. Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., Yenigun, O., “Effects of high free ammonia concentration on the performances of anaerobic bioreactors,” *Process Biochemistry*, **40**, 1285~1292(2005).