

반연속식 음식물쓰레기 산발효조에서 COD 분율

이재우·박기영^{*†}·김희준^{**}·정태학^{**}

고려대학교 환경시스템공학과
^{*}건국대학교 사회환경시스템공학과
^{**}서울대학교 건설환경공학부

COD Fraction in Semi-Continuous Food Waste Acid Fermenter

Jae Woo Lee · Ki Young Park^{*†} · Hee Jun Kim^{**} · Tai Hak Chung^{**}

Department of Environmental Engineering, Korea University

**Department of Civil and Environmental System Engineering, Konkuk University*

***Department of Civil, Urban and Geosystem Engineering, Seoul National University*

(Received 1 November 2007, Accepted 13 November 2007)

Abstract

In this study, degradation of carbohydrates and composition of fermentative products were investigated in semi-continuous acid fermenter varying hydraulic retention time (HRT). Rice soup was used as a sole substrate for the acid fermentation. Solubilization efficiency of the substrate was higher than 70% for all HRT, however the gas conversion was ignorable implying that most of organic contents in the influent remained in the form of volatile fatty acids (VFAs) and ethanol after acid fermentation. The VFAs were the predominant product and the VFAs conversion increased as the HRT decreased. The VFAs conversion reached the maximum value at 12 hr HRT accounting for 70% of the influent COD. Similar to VFAs, ethanol conversion was increased with the decrease of HRT and the maximum ethanol conversion efficiency was 8% at the HRT of 12 hr. Composition of VFAs was markedly dependent on HRT. As HRT increased, the composition of acetic acid was increased as a product of acetogenesis from butyrate, valerate and ethanol. This study demonstrated that HRT affected acid fermentation of a carbohydrate containing organic wastes producing VFAs and ethanol which could be effectively used to compensate the lack of carbon in wastewater for biological nutrient removal.

keywords : Acid fermentation, Ethanol, Food waste, Hydraulic retention time (HRT), Semi-continuous fermenter, Volatile fatty acids (VFAs)

1. 서론

질소나 인 제거와 같은 생물학적 하수 고도처리기술에 있어 유기물/질소, 유기물/인 비율은 처리효율에 가장 큰 영향을 미친다. 우리나라의 경우, 하수관거 정비가 아직 완비되지 않은 이유로 여전히 낮은 BOD/TN(약 2~4)의 하수가 유입되고 있으며 이는 하수고도처리 성능향상에 있어 큰 제한요소로 작용하고 있다. 따라서, 메탄올이나 아세트산과 같은 외부탄소원의 필요성이 높아지고 있으며, 최근 보다 경제적인 탄소원 개발과 적용을 위한 많은 연구가 이루어져 왔다. 이중 음식물쓰레기와 같은 유기성폐기물은 높은 유기물함량과 더불어 높은 BOD/TN을 특징으로 하고 있어 하수 중 영양염류 제거를 위한 외부탄소원으로 활용 가능성이 높게 평가되고 있다(신 등, 2002; Lee et al., 1999; Lim et al., 2000).

음식물쓰레기는 2005년 현재 약 12,977톤/일의 발생량으

로 전체 폐기물 발생량의 1/3 이상을 차지하고 있으나 직매입이 금지되어 처리처분이 곤란한 상황이다(환경부, 2006). 따라서, 음식물쓰레기를 외부탄소원으로 활용하는 방안은 음식물쓰레기가 탈질이나 인제거를 위한 효과적인 형태의 유기물로 전환되어 공급된다면 매우 매력적인 대안이 될 수 있다. 특히, 국내의 음식물쓰레기는 약 20~30% 정도가 생물학적 분해가 비교적 용이한 탄수화물로 구성되어 있기 때문에 적절한 산발효 과정을 거칠 경우 휘발산이나 에탄올과 같은 매우 유용한 외부탄소원으로 대량 전환할 수 있다. 특히, 휘발산 중 아세트산은 산발효과정의 주산물이며, 인제거뿐만 아니라 탈질에도 매우 효과적인 탄소원으로 알려져 있다(Henze, 1991). 일반적으로 산발효 성능은 혐기성 소화율을 향상시키기 위한 2상 혐기성소화(Two phase anaerobic digestion, TPAD) 공정의 산발효 공정에서 중점적으로 연구되어져 왔다(Han et al., 2005). 주요한 운전인자에는 수리학적 체류시간(HRT), 유기물부하(OLR), 유입유기물 농도, 온도, pH 등이 포함된다. 특히, HRT나 OLR 등은 휘발산과 같은 산발효 산물의 생성효율과 조성에 많은 영향

[†] To whom correspondence should be addressed.

kyipark@konkuk.ac.kr

을 미친다. 산발효에 있어 체류시간 효과는 기질에 따라 매우 상이한 결과를 나타낸다. 가령, 포도당과 같이 분해속도가 빠른 기질의 경우 2~6 시간의 HRT에서 산생성 효율이 최대가 되지만, 복합기질이 사용되는 경우 보다 긴 HRT가 요구된다(Argelier et al., 1998; Danesh et al., 1997; Hanaki et al., 1987). 하수 1차 슬러지의 경우 체류시간 12 시간이나 30 시간(온도의 조건에 따라) 사이에서 최대 휘발산 수율이 얻어지며 체류시간을 더 증가시킬 경우 메탄생성이 시작되면서 휘발산 수율이 감소하였다고 보고하였다(Dinopoulou et al., 1988; Elefsiniotis et al., 1994; Maharaj et al., 2001). Maharaj 등(2001)은 1차슬러지와 전분을 포함한 산업폐수를 혼합한 기질로 사용하는 경우가 1차슬러지 기질인 경우보다 휘발산 생성율이 같은 온도조건에서 약 50% 이상 증가하였다고 보고하였다.

본 연구는 음식물쓰레기의 산발효를 통해 질소, 인 고도처리에 필요한 외부탄소원을 효과적인 형태로 회수함을 궁극적인 목표로 한다. 이를 위하여 국내 음식물쓰레기의 주요성상 중 하나인 탄수화물류를 기질로 사용하여 혐기성 연속회분식 반응조에서 체류시간의 변화에 따른 산발효 효율 및 휘발산 및 에탄올 등의 산발효 산물의 생성특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 기질

산발효 실험에 사용된 기질은 분쇄 후 30×120 체 거름을 통해 얻어진 쌀가루를 물과 함께 끓여 죽형태로 준비하였다. 유기물부하율 변화 실험에서는 농축 기질을 증류수로 희석한 뒤 사용하였다. 저류조에서의 반응을 최소화하기 위해 모든 기질은 4°C 냉장보관된 상태에서 직접 반응조로 유입되었다. 준비된 기질은 1,090 mgCOD/g TSS, 8 mgN/g TSS, 0.13 mgP/g TSS의 조성을 나타내었다. 기질의 SCOD는 TCOD의 약 9% 정도의 값을 나타내었다.

2.2. 반연속식 반응조

실험에 사용된 반응조는 총용적 5 L의 아크릴재질의 원통형 반응조이며, 운전용적은 4 L로 하였다. 산발효 반응조는 1 L씩 유입과 유출이 반복되는 반연속식으로 운전되었다. 혼합은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 반응조 상층부의 가스를 진공펌프로 재순환하는 방식을 사용하였다. 반응조는 온도조절장치가 설치된 항온실에 보관하였으며 온도는 37±1°C로 유지하였다. 반응조에서 생성된 가스의 별도 포집을 위하여 가스포집기를 설치하였다. 가스포집기는 가스의 용해를 최소화하기 위해 진한 황산을 첨가한 염화나트륨(NaCl) 포화용액으로 채워 넣었다.

2.3. 식종슬러지

과천 하수 처리장의 혐기성 소화슬러지를 식종슬러지로 준비하여 실험에 앞서 공기에 3일간 노출시켜 메탄생성균에 저해될 준 상태에서 식종하였다. 식종 슬러지의 TS농도는 18,600 mg/L, VS농도는 12,400 mg/L, VS비율은 66.4%이었다.

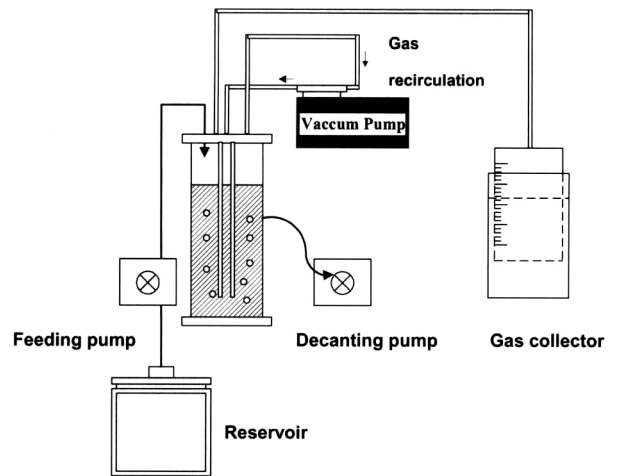


Fig. 1. Experimental setup for semi-continuous acid fermenter.

2.4. 산발효실험

반연속식 산발효조는 체류시간에 따라 3, 6, 12시간의 주기로 반복운전을 하였으며 운전주기마다 반응시간은 각각 2, 4, 9시간이었다. 이 때 각각의 체류시간은 12, 24, 48시간에 해당하였다. 유기물 부하율은 10,000 mg COD/L/day로 고정되었으며 이 때 산발효조에 유입되는 기질의 COD 농도는 5,000, 10,000, 20,000 mg COD/L이었다. 산발효조의 pH는 NaOH를 주입함으로써 5.0~5.3의 범위로 조절되었으며, 고행물체류시간(SRT)는 모든 운전조건에서 20일로 맞추어 유지되었다.

2.5. 분석

가스는 수상치환법으로 발생량을 측정하고, 가스 조성은 열전도 검출기(TCD)로, 휘발성 지방산(VFA)과 에탄올은 수소 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890 series II)를 사용하여 분석하였다. 가스조성 분석을 위해서 Porapak Q, 휘발산 분석을 위해서 HP 20M, 에탄올 분석을 위해서 HP5 컬럼을 사용하였다. 분석온도는 가스 분석 80, 휘발산 145, 에탄올 60°C의 등온조건이었으며 운반가스로 모두 헬륨가스가 사용되었다. 그 밖의 수질학적 분석항목은 Standard Methods를 따라 분석하였다(APHA, 1996).

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스발생

산발효과정을 통해서 발생하는 가스 중 본 연구에서는 N₂, CO₂, CH₄을 분석하였다. 수소가스(H₂)의 경우 산발효 과정을 통해 상당량이 발생하며 측정되지만 본 연구에 포함되지는 않았다. 체류시간에 따른 일일 가스발생량과 가스 조성을 Table 1에 제시하였다. 가스발생량 및 조성은 체류시간의 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 미미한 차이이지만 가스발생량과 메탄조성비가 체류시간이 가장 긴 48시간의 발효조에서 최저값을 나타내었다. 이는 아마도 체류시간의 영향보다 유입유기물농도와 관련된 영

Table 1. Gas production and gas composition

	HRT (hr) ^a		
	12	24	48
GPR (L/d)	3.0	3.0	1.8
% N ₂	21.0	20.6	23.7
% CO ₂	64.4	65.8	63.8
% CH ₄	2.4	0.8	0
% Unidentified	12.2	12.8	12.5
GCOD (mg COD/d)	203.7	68.8	0
TCODin (mg COD/d)	42,120	42,760	42,960
Gas conversion (%)	0.5	0.2	0

향인 것으로 판단된다. 즉, 48시간 체류시간을 가지는 발효조의 경우 유입유기물 농도가 20,000 mg/L로 다른 두 체류시간의 발효조에 비해 2배와 4배 높은 농도로 주입되어 메탄생성균에 직접적인 영향이 있었던 것으로 생각된다. 가스 조성의 85% 이상을 N₂와 CO₂가 차지하였다. 메탄발생량과 메탄조성을 통해 가스로 전환된 COD 양은 식 (1)을 통해 계산할 수 있으며, 그 결과 및 유입 COD 중 메탄가스 전환비율을 Table 1에 나타내었다.

$$GCOD(mg\ COD/d) = \quad (1)$$

$$GPR(L/d) \times \frac{\%CH_4}{100} \times \frac{64g\ COD}{22.4L} \times \frac{1000mg}{g}$$

여기서, GCOD는 가스전환 COD량(mgCOD/d) 및 GPR는 가스생성량(L/d)이다.

전체 유입 COD(TCODin) 중 메탄가스 전환비율은 체류시간과 무관하게 0.5%이하로 무시할만한 수준의 가스전환율을 나타내었다. 이는 산발효 과정 중에서 유기물 손실(가스)은 극히 제한적임을 의미하는 결과이었다.

3.2. 가수분해

가수분해는 혐기성소화뿐만 아니라 휘발산이나 에탄올과 같은 외부탄소원 생산을 목적으로 하는 산발효에서도 매우 중요한 단계이다. 실험에 사용된 찌꺼기의 경우 고형물의 농도가 비교적 높다고 하더라도 가수분해가 쉽게 일어날 것으로 예상하였다. 그러나 산발효조에서와 같이 생물학적 가수분해가 주인 경우 그 효율을 평가하기가 쉽지는 않다. 왜냐하면, 발효조 운전 중 침전단계에서 잔류하는 고형물과 미생물을 분리하여 정량화하는 것이 어렵기 때문이다. 본 연구에서는 고형물 COD를 유입 고형 COD(PCODin), 유출 고형 COD(PCODout), 잔류 고형 COD(PCODre)로 구분하였으며, 잔류고형 COD는 유입 TCOD에서 유출 TCOD와 가스로 전환한 GCOD를 뺀 값으로 정의하였다. 이때 가수분해 효율은 다음 식으로 계산하여 Table 2에 제시하였다.

$$Hydrolysis\ Efficiency(\%) = \quad (2)$$

$$\frac{PCODin - PCODout - PCODre}{PCODin} \times 100$$

Table 2. Particulate COD distribution and hydrolysis efficiency

	HRT (hr)		
	12	24	48
PCODin (mg COD/d)	37,070	37,630	37,810
PCODout (mg COD/d)	5,390	3,750	6,020
PCODre (mg COD/d)	4,400	5,300	3,460
Hydrolysis Efficiency (%)	76.1	76.0	72.4

Table 2에서 보듯이 체류시간 변화에 따라 발효조에 잔류하거나 유출되는 PCOD는 차이가 없는 것으로 나타났다. 특히 가수분해효율은 체류시간과 무관하게 거의 비슷하게 높은 수준일 보이는데, 이는 실험에 사용된 기질이 생물학적으로 비교적 쉽게 분해되는 특성을 가지고 있음을 반증하는 결과이다.

3.3. 휘발산(VFA), 에탄올 생성

Table 3에 총 휘발산 COD 양을 제시하였다. 총 휘발산량은 각 휘발산(acetic acid, propionic acid, n-butyric acid, iso-butyric acid, valeric acid, iso-valeric acid)량에 실험을 통해 얻은 각각의 COD 환산계수를 곱하여 구하였다.

비슷한 가수분해효율을 가정으로써 유출되는 용존COD(SCOD) 농도 또한 체류시간에 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 유출 SCOD의 조성은 체류시간의 변화에 밀접한 관련을 가지고 있었다. 특히 휘발산농도와 에탄올 농도는 체류시간에 따른 분명한 차이를 나타내었다. 체류시간 12, 24시간의 경우 유출 SCOD 중 휘발산이 차지하는 비율이 약 88% 이상이었으나 체류시간이 긴 48시간의 경우 65% 정도로 약 20% 차이를 나타내었다. 에탄올 또한 체류시간이 증가함에 따라 생성율은 비례적으로 감소하였다. 이는 아마도 체류시간이 증가함에 따라 에탄올로부터 아세트산으로의 발효과정(acetogenesis)이 더욱 활발히 이루어졌기 때문으로 생각된다.

에탄올과 마찬가지로 체류시간의 증가는 부티르산염(낙산염, butyrate)이나 발레르산염(길초산염, valerate) 등의 아세트산염(acetate)으로 전환(acetogenesis)에 많은 영향을 미치는 것으로 보였다(Fig. 2). Argelier 등(1998)은 VFAs에 가장 큰 구성성분은 아세트산 및 n-부티르산이었음을 보고하였다. 체류시간이 12시간인 경우 김 등(2005)의 결과와 마

Table 3. Outflow soluble COD, VFAs, ethanol and production rate

	HRT (hr)		
	12	24	48
SCODout (mg COD/d)	33,070	33,650	32,540
TVFAout (mg COD/d)	29,360	29,360	21,369
Ethanol (mg COD/d)	3,450	1,930	890
TVFAout/SCODout (%)	88.8	88.1	65.7
Ethanol/SCODout (%)	10.4	5.7	2.7
Acid production rate (%) [*]	69.7	69.3	49.7
Ethanol production rate (%) [*]	8.2	4.5	2.1

^{*}Acid and ethanol production rates represent the ratio of VFAs to inflow COD and the ratio of ethanol to inflow COD, respectively

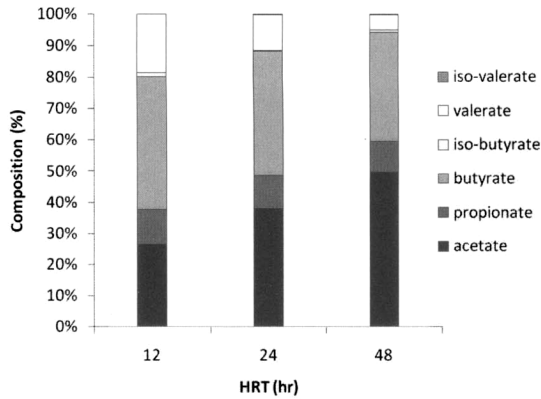


Fig. 2. Fraction of VFAs at different HRTs.

찬가지로 부티르산염이 휘발산 중 가장 큰 비율을 차지하고 있었으나 체류시간이 증가함에 따라 점차 부티르산의 비율은 줄고 아세트산의 비율이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 에탄올과 마찬가지로 부티르산으로부터 아세트산으로의 대사에 필요한 시간이 증가한 결과라고 판단된다.

3.4. COD 분율

Fig. 3에서 체류시간에 따른 유입 유기물의 산발효과정 중 물질수지를 COD 분율 형태로 표현하였다. 유입 TCOD로부터 생성된 SCOD는 체류시간에 따라 큰 차이가 없었으나, 체류시간이 길어짐에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다. 그러나 휘발산이나 에탄올과 같이 생물학적 질소, 인 고도처리를 위해 직접적인 효과가 있는 외부탄소원의 경우 체류시간이 짧을수록 보다 많이 생성되었다. 가령, 체류시간이 12, 24, 48시간으로 증가함에 따라 휘발산과 에탄올 함율은 각각 78, 74, 52%로 줄어들었다. 다만, 48시간의 체류시간에서는 이외에 다른 용존성 유기물질을 많이 포함하는 것으로 확인되었다. 물론 휘발산, 에탄올 이외의 용존유기물질도 외부탄소원으로 효과를 충분히 가질 수 있으나 본 연구에서는 탄소원으로써의 평가를 배제하였다.

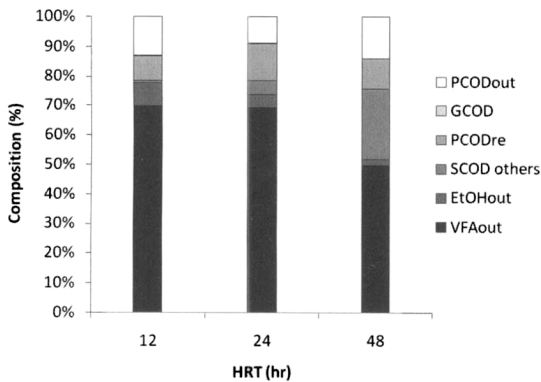


Fig. 3. COD profiles in acid fermenter at different HRTs.

4. 결론

탄수화물을 주로 포함하고 있는 쌀죽을 기질로 하여 체

류시간에 따른 산발효 및 에탄올 발효 특성을 조사한 결론은 다음과 같다.

- 1) 대상이 된 기질의 가수분해율은 짧은 체류시간에도 70% 이상의 높은 값을 나타내었으며 체류시간에 따른 큰 차이는 발생하지 않았다.
- 2) 총 휘발산과 에탄올 농도는 체류시간이 감소할수록 증가하였으며, 체류시간 12시간에서 최대의 총 휘발산 생성율을 나타내었다.
- 3) 생성된 휘발산 분포는 체류시간에 따라 차이가 나타났으며, 체류시간이 증가함에 따라 부티르산이나 발레르산은 감소하면서 아세트산 비율은 증가하였다.
- 4) 외부탄소원으로 직접 이용가능한 휘발산이나 에탄올 생성율은 가수분해가 비교적 쉬운 고농도 유기물부하에서 체류시간이 짧을수록 높았다.

참고문헌

김희준, 김성홍, 최영균, 효소전처리가 음식물쓰레기의 산발효에 미치는 영향, *한국보전환경학회지*, **31**(4), pp. 294-300 (2005).

신항식, 채소룡, 남세용, 강석태, 백병천, 하수처리에서 음식물 산발효액이 영양염류제거에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, **24**, pp. 1023-1031 (2002).

환경부, *2005 전국폐기물 발생 및 처리현황* (2006).

APHA, AWWA and WEF, *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 19th edn., Washington D. C. (1996).

Argelier, S., Delgenes, J.-Ph. and Moletta, R., Design of acidogenic reactors for the anaerobic treatment of the organic fraction of solid food waste, *Bioprocess Engineering*, **18**, pp. 309-315 (1998).

Danesh, S. and Oleszkiewicz, J. A., Volatile fatty acid production and uptake in biological nutrient removal systems with process separation, *Water Environ. Res.*, **69**(6), pp. 1106-1111 (1997).

Dinopoulou, G., Rudd, T. and Lester, J. N., Anaerobic Acidogenesis of a Complex Wastewater: 1, The Influence of Operational Parameters on Reactor Performance, *Biotechnol. Bioeng.*, **31**, pp. 958-968 (1988).

Elefsiniotis, P. and Oldham, W. K., Effect of HRT on acidogenic digestion of primary sludge, *J. Environmental Engineering*, **120**(3), pp. 645-660 (1994).

Han, S. K., Kim, S. H. and Shin, H. S., UASB treatment of wastewater with VFA and alcohol generated during hydrogen fermentation of food waste, *Process Biochemistry*, **40**, pp. 2897-2905 (2005).

Hanaki, K., Matsuo, T., Nagase, M. and Tabata, Y., Evaluation of effectiveness of two-phase anaerobic digestion process degrading complex substrate, *Water Sci. Technol.*, **19**, pp. 311-322 (1987).

Henze, M., Capability of biological nitrogen removal processes from wastewater, *Water Sci. Technol.*, **23**, pp. 669-679 (1991).

Lee, J. W., Yoo, U. J. and Chung, T. H., Evaluation of organic wastes as a carbon source for improvement of BNR efficiency, *Proceeding 99 Asian WaterQual*, Taipei, Taiwan,

- pp. 487-492 (1999).
- Lim, S. J., Choi, D. W., Lee, W. G., Kwon, S. and Chang, H. N., Volatile fatty acids production from food wastes and its application to biological nutrient removal, *Bioprocess and Biosystem Engineering*, **22**, pp. 543-545 (2000).
- Maharaj, I. and Elefsiniotis, P., The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewater, *Bioresource Technology*, **76**, pp. 191-197 (2001).