

음식물쓰레기 탈수액의 혐기성 생분해 특성

김우성·서정윤·이영형¹⁾

창원대학교 공과대학 환경공학과 · ¹⁾동아대학교 공과대학 환경공학과

Characteristics of Anaerobic Degradation on Dewatered Liquid of Household Food Waste.

Woo-Sung Kim, Jeung-Yoon Seo, Young-Hyeong Lee¹⁾ (Dept. of Environmental Engineering, College of Engineering, Changwon National University Changwon 641-773, Korea, ¹⁾Dept. of Environmental Engineering, College of Engineering, Dong-A University Pusan 604-714, Korea)

Abstract : Anaerobic degradation characteristics of dewatered liquid of household food waste including methane conversion efficiency and degradation kinetics were studied in an anaerobic batch reactor of 5 L volume. The ultimate methane production for dewatered liquid of household food waste tested was over 0.31L CH₄/L · dewatered liquid of household food waste. The kinetic constant of dewatered liquid of household food waste tested was 0.223d⁻¹.

The kinetic behavior of anaerobic degradation was described as a first order series reaction. The determinant of rate-limiting step(DR) that is balanced out from the rates of reaction steps was defined by the logarithmic difference of the maximum acidification rate and the maximum methanation rate.

Anaerobic degradation characteristics of organic materials were evaluated by the value of DR. The DR of dewatered liquid of household food waste tested was 1.17.

서론

매년 우리나라에서는 많은 양의 유기성 폐기물이 발생되고 있으며 그 유기성 폐기물 중에서도 음식물쓰레기가 커다란 문제가 되고 있다. 1994년도 우리 나라의 생활폐기물 중 음식물쓰레기가 차지하는 비율은 무게로 환산하여 31.1%를 차지하고있다¹⁾. 그리고 앞으로도 생활폐기물 중 음식물쓰레기가 차지하는 비율은 더욱 높아질 것으로 예상된다. 음식물쓰레기는 높은 수분함량과 유기성 물질의 특성으로 인해 수거·운반 시의 어려움과 매립시 침출수에 의한 토양 및 지하수 오염을 유발하게 된다. 또한 높은 수분함량은 폐기물 소각 시 열효율을 저하시켜 소각 비용을 높이고 소각 온도 저하에 따른 다이옥신 등 대기오염물의 발생을 유발할 가능성이 높을 뿐만 아니라 혼입에 의해 일반 폐기물로 부터 재활용물의 분리를 어렵게 한다. 음식물 쓰레기는 양질의 유기성 물질이므로 자원화가 가능한 폐기물로서, 폐기되는 양을 식품의 원료 단가 가격으로 환산하면 연간 약 8조원을 넘고 있어 자원 회수 측면에서도 재활용에 대한 필요성이 매우 크다²⁾. 일반적으로 재활용 방법으로 퇴비화가 많이 채택되고 있으나 음식물 쓰레기의 조성 성분들은 대부분 퇴비화과정 중에 분해되어 유실되기 때문

에 생산되는 퇴비의 양이 적을 뿐만 아니라 자원의 재활용 측면에서 보면 막대한 자원의 낭비라고 생각할 수 있다. 따라서 음식물 쓰레기는 퇴비화하기 보다는 건조 분쇄하여 사료의 원료로 재활용하는 것이 타당하리라 생각된다.

그러나 음식물쓰레기의 대표적인 성분을 보면 수분함량이 약 80%, 가연분함량이 17%, 회분함량이 3%로 수분을 제외한 대부분이 생분해성이 높은 유기성 폐기물로 구성되어 있다. 이와 같이 수분함량이 높기 때문에 건조에 막대한 에너지가 소모된다. 이러한 건조에 소모되는 에너지를 줄이기 위하여 먼저 탈수과정을 거쳐 쉽게 분리되는 자유수분을 제거할 수 있고 이때 발생하는 침출수는 고농도의 유기성 성분을 함유한 폐수가 될 것이다. 이와 같이 고농도의 유기성 음식물쓰레기 탈수액은 메탄발효를 시켜 여기에서 발생하는 메탄가스를 건조과정에 소요되는 에너지의 일부로 사용하고 폐수도 처리하는 효과를 동시에 얻을 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 식당에서 발생하는 음식물쓰레기를 탈수기로 탈수하여 이 탈수액의 혐기성 생분해특성을 정량적으로 평가하고자 한다. 이를 위하여 메탄전환율, 중추비, 율속단계결정변수 등을 통하여 혐기성 회분식 생분해도를 동역학적으로 해석함으로써 음식물쓰레기 탈수액의

혐기성 분해를 정량적으로 평가하고자 한다.

실험방법

시료

본 연구에서 사용한 시료는 창원대학교 교내식당에서 배출되는 음식물쓰레기를 수집하여 시간에 따라 탈수기로 탈수하여 이 탈수액중 탈수량이 가장 많은 5분 탈수 시료를 이용하여 혐기성분해 특성에 대한 연구를 수행하였다. Table 1에 시간에 따른 탈수액에 대한 각각의 특성을 나타내었다.

Table 1. Characteristics of dewatered liquid of household food waste components

Items Time(min)	Water content (%)	pH	CODcr (mg/L)	NaCl (%)
0	96.5	4.57	12000	3.97
2.5	46.2	4.75	14000	3.81
5	39.8	4.3	14000	3.66
10	40.8	4.6	16000	3.85
15	40.1	4.8	17000	4.23

Items Time(min)	TS (mg/L)	VS (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
0	5792	3846	628	264
2.5	3746	2976	594	253
5	3657	2849	603	248
10	3297	2736	614	250
15	3358	2840	584	255

TS : Total Solid, VS : Volatile Solid, T-N : Total Nitrogen, T-P : Total Phosphorus

실험장치 및 방법

본 연구에서는 음식물쓰레기의 생분해도 실험을 위해 Fig. 1과 같이 5 L 용량의 회분식 반응조(유효용량 3.5 L)를 사용하였다. 반응조 상단은 실리콘으로 밀봉하여 혐기성 상태를 유지시켰으며, 반응조 상부에는 가스발생량 및 가스성분을 측정하기 위하여 유연성이 있는 고무관을 부착하였다. 실험방법에 있어서는 미생물 제한요소와 반응환경 제한요소를 고정 또는 극복시킴으로서 기질의 물리·화학적 특성이 혐기성 반응의 주된 제한인자로 작용하도록 유도하였다. 준비된 회분식 반응조는 먼저 질소가스로 약 10분간 공기를 세척시킨 뒤 시료와 혐기성 배지 및 식종슬러지를 투입함으로써 혐기성 조건을 제공하였다.

혐기성 반응이 진행되는 동안 생성되는 유기산에 의한 저해효과를 최대한 방지하기 위하여 CODcr을 기준으로 2,000 mg/L가 되도록 주입하였다. 혐기성 배지는 Table 2

와 같이 Shelton³⁾ 등이 혐기성 생분해도 측정법에 사용하였던 방법과 유사하게 제조하였다. 식종슬러지는 경남 김해시 분뇨처리장 혐기성 소화조의 유출수를 사용하였으며 그 특성은 T-S 4.5 %, V-S/T-S 0.28, pH 6.9 였으며, 식종량은 회분식 반응조 유효용량의 약 25 %를 사용하였다.

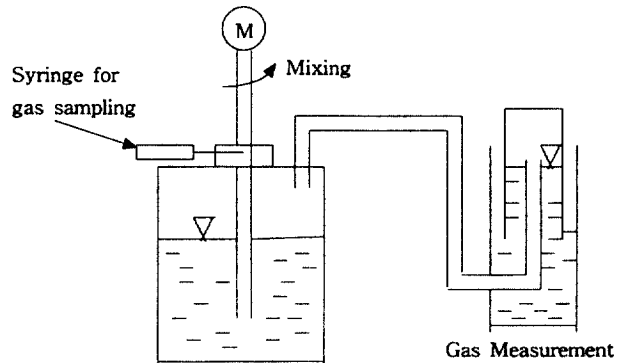


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up

Table 2. Characteristics of the Anaerobic Media for Anaerobic Biodegradability Test

Compound		Concentration(g/L)
Phosphate buffer (adjusted to pH 7.0)	KH ₂ PO ₄	0.27
	K ₂ HPO ₄	0.35
Mineral salts	NH ₄ Cl	0.53
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.075
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.100
	FeCl ₂ · 4H ₂ O	0.020
Trace metals(modified from Zehnder and Wuhmann)	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.005
	H ₃ BO ₃	0.00005
	ZnCl ₂	0.00005
	CuCl ₂	0.00003
	NaMo ₄ · 2H ₂ O	0.00001
	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.0005
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.00005
	Na ₂ SeO ₃	0.00005

모든 준비가 끝난 반응조는 배지 1 L에 4.2 g의 중탄산나트륨을 주입하여 알칼리도를 제공하였으며 10 N의 HCl을 이용하여 초기 pH를 약 알칼리인 7.2정도로 조정 한 뒤 밀봉하여 차광된 35℃의 수조 속에서 120 rpm으로 교반 배양하였다. 식종슬러지로부터 발생하는 메탄량을 보정하기 위해서 혐기성 배지와 식종슬러지만을 주입한 공시체를 시료와 동일한 조건에서 배양하였다.

결과 및 고찰

시료의 생분해도 실험

시료의 총 가스 발생량은 Fig. 1 에서 보는 것과 같이

반응조 측면의 물기등 수두의 높이차이로 측정하였으며, 가스의 성분은 TCD검출기가 장착된 GC(HEWLETT PACKARD, 5890 SERIES I, 100/120 carbosieve S-I 10' x 1/8" stainless steel column, col. Temp: hold 7min at 35°C, then to 225°C at 32°C/min, inj. 35°C, det. 35°C)를 이용하여 분석하였다. 메탄가스 발생량은 식(1)에서와 같은 물질 수지식을 이용하여 구하였다.

$$V_{CH_4} = M_1 (V_1 + V_0) \tag{1}$$

V_{CH_4} : produced methane volume(ml)
 M_1 : methane content(%) at sampling time
 V_1 : biogas volume measured by syringe(ml)
 V_0 : gas phase volume of the reactor(ml)

식(1)에 의해서 계산된 메탄발생량은 식(2)를 이용하여 0 °C, 1기압의 표준상태로 전환시킨 뒤 누적메탄발생량을 구하였으며, 식종슬러지만 주입한 공시체에서 발생된 메탄가스의 양을 같은 방법으로 구하여 보정하였다.

음식물쓰레기 탈수액의 혐기성분해 특성을 평가하기 위하여 5L의 회분식 반응조에서 40일간 실험한 결과 식(1)과 식(2)에 의해서 음식물쓰레기 탈수액의 누적메탄발생량 및 가스발생량은 Fig. 3과 Fig. 4에서와 같이 배양 약 25일 이내에 최종메탄발생량의 약 97 % 이상이 발생하였으며, 초기지체기를 가지는 지수함수 곡선의 형태로 표현되었다.

$$V_{CH_4} [STP \text{ l / ml}] = V_{CH_4} (at 35^\circ C) \times \frac{273}{(273+35)} \times \frac{(760-42.2)}{760} \tag{2}$$

Fig. 3에서와 같이 메탄가스의 발생은 초기 3일 정도의 지체기를 가진 후 4일째부터 측정이 가능하였다. 혐기성 생분해에서 초기지체기는 유기성 물질속에 포함되어있는 염

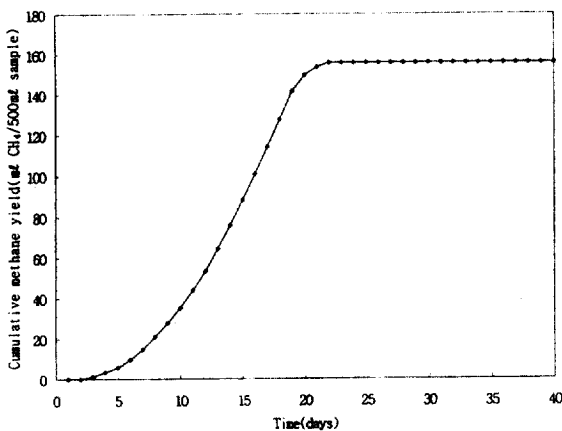


Fig. 2. Cumulative methane yield for the dewatered liquid of household food waste

소이온의 영향때문인 것으로 사료된다. 신⁶⁾ 등의 혐기성 생분해실험에 의하면 2.5%~3%정도의 염소이온을 함유한 유기성 물질은 염소이온을 함유하지 않은 유기성 물질에 비해서 약 50%정도의 메탄가스 발생량의 감소를 가져온다고 보고하였다. 그러나 본 실험과 신등의 실험에서 누적메탄가스의 발생량을 비교해 보면 비슷한 경향을 보인다는 것을 알 수 있었다.

Liabres-Luengo⁴⁾ 등은 혐기성회분식 반응조에서 초기지체기는 메탄발생율이 최대가 되는 반응점까지 계속되며, 이 반응기간은 미생물의 성장, 새로운 환경 등으로 인해서 미생물의 활성이 반응의 제한인자로 작용하는 초기순응기 (lag phase)로 설명하였다.

본 연구에서 사용한 식종균의 양은 반응조 유효부피의 25 % (회분식 반응조의 초기 식종균 농도 : 4,750 mg VS/L)로서 초산(초기농도 : 2,000 mg COD/L)을 이용한 메탄균의 활성 평가실험에서 최소 800 mg VSS/L 이상의 식종슬러지가 필요하다고 보고한 Soto등의 연구결과와 비교할 때 미생물 제한요소를 극복하기에 충분한 양으로 생각된다. 반응환경은 35 °C의 반응온도와 120 rpm의 교반으로서 일정하게 유지시킬 수 있었으며, 초기기질 농도가 2,000 mg COD/L내외로서 비교적 낮고 알카리도(4,200 mg NaCHCO₃/L)가 충분하였으며 반응이 진행되는 동안 생성된 유기산 등으로 인한 반응의 저해효과나 pH의 변화에 의한 영향은 크지 않았을 것으로 생각된다. 따라서, 초기순응기 이후를 기질의 물리화학적 특성이 반응의 제한인자로 작용하는 지수적메탄발생기로 가정하고 이 반응영역에서의 음식물쓰레기 탈수액의 혐기성 반응기작용 식(3)과 같이 1

$$-\frac{ds}{dt} = kS \tag{3}$$

여기서, k = kinetic constant(d⁻¹)

S = substrate concentration (mgCOD/l)

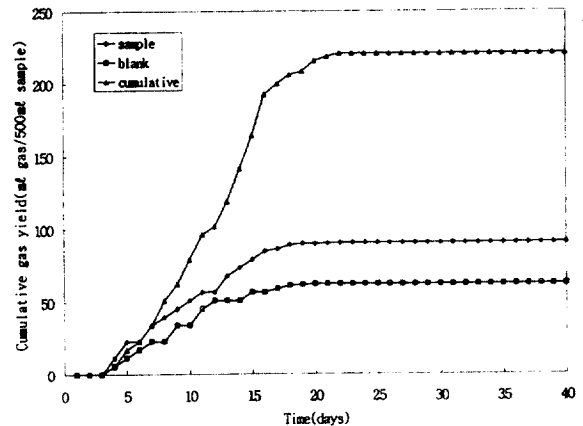


Fig. 3. Cumulative gas yield for the dewatered liquid of household food waste.

차 반응으로 나타내었다. 아울러 제거되는 기질은 모두 메탄으로 전환된다고 가정하여 기질의 농도와 메탄수율과의 관계를 식(4)와 같이 비례식으로 표현하였다.

$$\frac{B_t B}{B_0} = \frac{S}{S_0} \quad (4)$$

여기서, $B = \text{accumulated methane yield}(\text{ml CH}_4/\text{ml})$

식(3)과 식(4)를 조합하고 정리함으로써 식(5)와 같이 시간의 함수 형태로 표현되는 메탄발생량의 식을 얻을 수 있었다.

$$B = B_0 (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

따라서 초기제거를 제외한 지수적메탄발생기에서의 누적메탄발생량에 대한 실측결과를 식(5)에 최적화함으로써 반응속도상수(k) 및 1 ml의 탈수액에서 발생할 수 있는 최대의 메탄양인 최종메탄수율(B_0)를 평가하였다.

혐기성 분해속도

고형물의 함량이 높은 유기성쓰레기의 혐기성분해 반응에 있어서 1차 반응모델은 단순하고 설계목적에의 응용이 용이하기 때문에 가장 일반적으로 사용되고 있는 동력학적 해석법이다. 본 실험에서 이용한 음식물쓰레기 탈수액의 반응속도상수는 Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 0.223 d⁻¹로 평가되었다. 이 값과 비교할 수 있는 문헌의 값은 없으나 이와 유사한 것으로 Noile⁵⁾ 등은 포도당, 녹말, 그리고 셀룰로오스에 대하여 완전혼합 연속반응조를 이용하여 평가한 최대비기질이용속도 값이 각각 66.2 d⁻¹, 37.5 d⁻¹, 1.25 d⁻¹였다고 보고하였다.

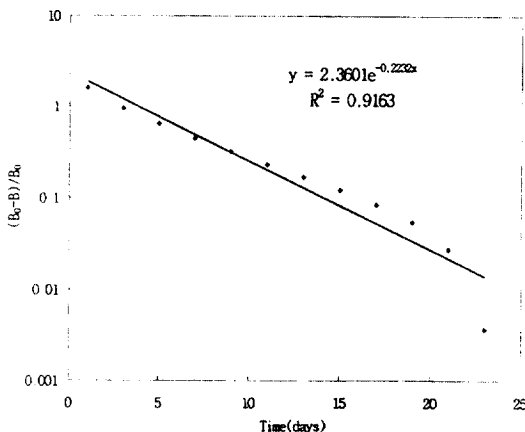


Fig. 4. Kinetic Constant of the dewatered liquid of household food wastes.

울속단계 평가모델

일반적으로 혐기성 분해반응의 동력학적 특성은 일련의 혐기성 반응중에서 가장 느리게 진행되는 반응에 의해서 결정되며, 이 반응단계는 일반적으로 울속단계(rate limiting step)로 정의된다.

그러므로 본 실험에서는 신⁶⁾ 등이 정의한 울속단계 평가 모델을 이용하여 본 실험에서 사용한 음식물쓰레기 탈수액의 울속단계결정변수와 울속단계를 알아보고자 하였다. 신⁶⁾ 등은 가수분해 및 산생성반응의 최종생성물인 메탄전구물질의 최대생성율과 이들의 최대제거율의 잠재값에 대한 대수차를 식(6)과 같이 무차원 울속단계결정변수(DR, determinant of rate limiting step)로 정의하였다⁶⁾.

$$DR = \ln [\text{max. (acidification rate)}] - \ln [\text{max. (methanation rate)}] \\ = \ln \left[\frac{\text{max. (acidification rate)}}{\text{max. (methanation rate)}} \right] \quad (6)$$

회분식 혐기성 반응조에서 메탄생성반응이 전혀 일어나지 않았을 경우 측정될 수 있는 산발효 최종생성물의 이론적 최대농도는 초기 대상유기물의 농도의 등가치에 해당하는 값이므로 울속단계결정변수(DR)는 정의에 의하여 식(7)과 같이 산생성반응과 메탄생성반응에 대한 반응속도상수 비(k_1/k_2)의 대수값으로 나타낼 수 있다.

그러므로 신⁶⁾ 등은 특정 유기물의 혐기성 생분해도 실험으로부터 얻어지는 누적메탄발생량의 곡선을 동력학적으로

$$DR = \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (7)$$

해석하여 구한 울속단계결정변수(DR)가 음의 값을 가지면 이 유기물은 혐기성 소화조에서 메탄생성반응보다 가수분해 및 산생성반응이 느리게 진행될 가능성이 높은 것으로 평가되며, 전체 혐기성반응의 속도는 가수분해 및 산생성반응에 의해서 결정되기 때문에 초산, 수소 등 산생성반응의 최종생성물은 반응조내에 축적되지 않고 생성 즉시 메탄으로 전환되어 낮은 농도로 일정하게 유지된다고 하였다. 따라서 유기물의 혐기성 분해반응의 울속단계는 울속단계변수값이 양 또는 음의 값을 가지느냐에 의해 추정 가능하며, 이 값의 크고 작음에 따라 혐기성반응의 동력학적 특성을 평가 가능한 것으로 생각된다.

음식물쓰레기 탈수액의 혐기성 생분해도 실험의 결과를 송⁶⁾이 정의한 울속단계결정변수(DR)를 이용하여 해석하여 생분해특성을 정량적으로 평가해보면 울속단계결정변수(DR) 값은 1.17로서 양의 값을 보였으며 이것은 산생성반응의 potential이 메탄생성반응에 비해 상대적으로 크다는 것을 나타내는 것으로 메탄생성반응이 전체 혐기성 분해반응의 울속단계로 작용할 가능성이 높다는 것을 의미한다.

또한, 율속단계결정변수(DR)로부터 탈수액에 대해서 얻어진 메탄생성반응에 대한 산생성반응의 반응속도상수비는 2.01이었다.

신⁶⁾ 등의 보고에 의하면 일반적으로 단위기질인 글루코오스, 카제인, 용성전분과 복합기질인 식물, 채소, 육류등에 대한 율속단계결정변수(DR) 값은 거의 대부분이 양의 값을 나타내어 메탄생성반응이 전체 혐기성분해반응의 율속단계로 작용하였으며, Owens & Chynoweth⁷⁾ 등은 농촌지역(DR : -0.665)과 식당(DR : 0.375)의 주방폐기물, 정원폐기물(Glass DR : -0.875, Leaves DR : -0.875), 종이류(Newspaper DR : -1.176, Office paper DR : -0.040) 등의 율속단계결정변수(DR) 값이 대부분 음의 값을 나타내어 가수분해 및 산생성반응이 전체 혐기성분해반응의 율속단계로 작용한다고 하였다.

결 론

회분식 반응조를 이용하여 음식물쓰레기 탈수액의 메탄 전환율, kinetic 특성 등의 혐기성생분해도 실험과 그 결과를 동력학적으로 해석하는 방법을 이용하여 탈수액의 분해 특성을 정량적으로 평가한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 회분식 반응조를 이용하여 음식물쓰레기 탈수액의 혐기성 생분해도 실험에서 반응이 시작된 후 2일이 경과한 후부터 가스가 발생되기 시작했으며 시료의 최대가스발생량은 180.86 ml/L·d이었으며 누적가스발생량은 440.86ml/L이었다.
2. 탈수액의 메탄가스 발생은 반응이 경과한 후 약 25일이 경과했을 때 전체 메탄 가스발생량의 약 95 % 이상이 발생하였다.
3. 탈수액의 최대메탄가스발생량은 136.88ml CH₄/L·d이었으며 누적 메탄가스발생량은 306.91ml CH₄/L이었다.

4. 음식물쓰레기 탈수액의 반응속도상수는 1차속도반응으로 구하였을 때 0.223 d⁻¹으로 결정할 수 있었다.
5. 생분해도 실험의 결과를 동력학적으로 해석하는 방법을 이용하여 산생성반응과 메탄생성반응의 잠재값의 대수차로서 정의되는 율속단계결정변수(DR)에 의해서 정량적으로 평가하면 DR값이 1.17로서 양의 값을 나타내므로 메탄생성반응이 전체 혐기성분해반응의 율속단계로 작용할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 환경부, (1995), 환경백서
2. 신명균, 김홍균, (1994), 음식물 쓰레기 감량화 규제에 관한 연구, 한국환경개발연구원
3. Shelton, D. R., and Tiedje, J. M., (1984), General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential, Appl. Environ. Microb., 47, pp. 850~867
4. Liabres-Luengo, P., and Mata-Alvarez, J., (1987), Kinetic Study of the Anaerobic Digestion of Straw-Pig Manure Mixtures, Biomass, 14, pp.129~142
5. Noike, T., Endo, G., Chang, J. E., Yaguchi, J. I., and Matsumoto, J. I., (1985), Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate-Limiting Step in Anaerobic Digestion, Biotech. Bioeng., 27, pp. 1482~1489
6. 신항식, 송영채, 배병욱, (1995), 유기성폐기물의 혐기성 분해특성(I. II), 대한환경공학회지, 17(3, 6)
7. Owens, J. M., and Chynoweth, D. P., (1993), Biochemical methane potential of municipal solid waste(MSW) components, Wat.Sci.Tech., 27(2), pp.1-14