한국생물공학회지 제22권 제2호
Korean J. Biotechnol. Bioeng.
Vol. 22, No. 2, 97-101(2007)

음식 폐기물을 이용한 박테리아 셀룰로오스 생산 공정 잔류물의 혐기성 소화효율

김 성 덕 · †김 성 준
전남대학교 건설지구환경공학부
(접수 : 2007. 3. 14., 게재승인 : 2007. 4. 20.)

Anaerobic Digestion Efficiency of Remainder from Bacterial Cellulose Production Process using Food Wastes

Shengde Jin and Seong-Jun Kim†
Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
(Received : 2007. 3. 14., Accepted : 2007. 4. 20.)

This study was performed to examine the availability of anaerobic digestion of the remainders caused by bacterial cellulose production process using food wastes. They maybe to be considered as others second pollution sources. Thus, this study was targeted to minimize content of organic material and to obtain more energy in those remnants using two-phase UASB reactor. The working volume of first hydrolysis fermentor was 35 L (total 55 L) and the second methane fermentor was 40 L (total 50 L). The organic loading rate of hydrolysis fermentor was 3 g-VS/L · day and 25,000 ppm of COD_{cr} for methane fermentor. The hydraulic retention time was 18 days for hydrolysis reactor and 33 days for methane reactor. The hydrolysis reactor and methane reactor were performed at 35, 40℃ respectively. For the efficient stable performance, the composition of organic wastes at each stage was as follow; Food waste with bacterial culture remnants (1 : 1), bacterial cellulose remnants, bacterial cellulose culture remnants with food wastes saccharified solids (1 : 1). When the anaerobic digestion was performed stably at each stage, the COD removal efficiency was 88, 90, 91% respectively. At this time, methane production rate was 0.26, 0.34, 0.32 m^3 CH_4/kg-COD_{remove}. As well as the values of anaerobic digestion at third stage were more higher than values of anaerobic digestion using food wastes. It is clearly to say that the food wastes zero-emission system constructed in our lab is more efficient way to treat and reclaim food wastes.

Key Words : Food wastes, anaerobic digestion, methane, zero-emission, UASB

서 론

가정이나 식당에서 배출되는 음식물 쓰레기는 부패, 악취 및 벌레 생성을 초래하는 주요한 인자로서 대한민국 일일 생활 폐기물 발생량의 약 26.8%를 차지하고 있다(1). 따라서 음식물 쓰레기와 같은 유기성 폐기물의 효과적인 처리는 환경오염원의 감소를 줄임에 있어서 아주 중요한 과제로 여겨지고 있다. 한편 음식물 쓰레기는 풍부한 유기물을 함유하고 있기 때문에 지난 십여년 동안 혐기성 소화에 의한 연구에 널리 사용되었다(2-7). 이러한 음식물 쓰레기의 생물학적 처리는 부패나 악취 발생을 방지하고 음식물 쓰레기 처리비용을 줄일 수 있지만 고부가 가치를 창출할 수는 없다.

음식물 쓰레기로부터 고부가 가치를 창출하고 환경에 미치는 영향을 최소화하고자 당 연구실에서는 음식물 쓰레기 고부가 자원화 zero-emission 시스템을 구축하고 있다. 음식물 쓰레기에는 풍부한 섬유소가 함유되어 있기 때문에 생물학적 전환을 위하여 이런 섬유소들이 분해효소에 의하여 분해되어야 한다. 경제적인 섬유소 분해효소의 생산을 위하여 선행 연구자들은 볏짚과 폐지를 1 : 1% (w/v)으로 혼합한 것을 탄소 원으로 하여 효소를 생산하였다(8). 이렇게 생산된 섬유소분해효소는 음식물 쓰레기 당화에 사용되며 생산된 당화액을(9) 배지원으로 하여 Acetobacter. xylinum KJ1에 의하여 공기순환 배양기에서 BC (bacterial

† Corresponding Author : Department Environmental Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
Tel : +82-62-530-1864, Fax : +82-62-530-0864
E-mail : seongjun@jnu.ac.kr

cellulose)를 생산하게 된다(10). BC는 기능성 신소재로서 높은 보습성, 결정성, 영률성, 신축성 및 생분해성 등의 뛰어난 물리적 특성을 가지고 있기 때문에 다이어트 소재(11), 인공피부(12), 스피커 진동판 (SONY Corporation) 및 종이(13) 등으로 광범위하게 사용되고 있는 고부가 가치 산물이다. 식물 셀룰로오스와는 다른 많은 물리·화학적 장점 때문에 응용가치가 높아 대량생산방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 박테리아 셀룰로오스 생산균은 전단력에 민감하고 산소 섭취량이 많기 때문에 당 연구실에서는 전단력을 최소화하고 산소전달능력을 높일 수 있는 50 L 공기순환 배양기를 사용하여 BC를 대량 생산하고 있다(14). 한편 음식물 쓰레기 당화 시에 생성된 고형분과 BC 배양 후의 여액에도 많은 유기물이 잔존하고 있기 때문에 2차 오염원으로 작용할 수 있다. 그리하여 당 연구실에서는 이 두 물질을 기질로 하여 혐기성 처리를 거침으로써 유기물 함량을 최대로 낮추고 에너지 회수를 최대화하는 공정을 거치게 되었다. 그리고 이 과정에서 생성되는 유기산의 과량 축적이 메탄 생성균의 활성을 억제함으로써 유기물 처리효율을 감소시키는 것을 방지하기 위하여 2상 UASB 반응기를 사용하였다.

본 실험의 목적은 음식물 쓰레기 (F.W) 당화공정에서 생성되는 당화 고형분 (S.S)과 박테리아 셀룰로오스가 배양 후의 여액 (B.C.R)을 기질 원으로 하는 혐기성 소화를 통하여 대체 에너지인 메탄가스를 회수하고 유기물 함량을 최대로 낮추는 것이며, 안정적인 최적운전 조건을 검토하기 위해 주입 기질 조건을 F.W + B.C.R (1 w/w), B.C.R, B.C.R + S.S (1 w/w)로 하여 단계적으로 변화시켜 실험하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서 사용된 음식물 쓰레기는 전남대학교 제1학생회관 식당에서 수집하여 사용하였고, 분쇄기로 0.2~0.3 cm의 크기로 분쇄하였다. 분쇄된 음식물 쓰레기를 균일하게 교반한 다음 클린 백에 300 g씩 넣고, 유기물의 산화를 최소화하기 위하여 -20℃의 냉동고에 넣어 보관하였다. 음식물 쓰레기 당화공정에서 생성된 당화잔류 고형분과 박테리아 셀룰로오스 배양 후의 여액은 인위적인 처리를 거치지 않고 각각 수집하여 혼합기질의 성분으로 사용하였으며 사용 전에 4℃에서 보관하였다. 본 실험에서 사용된 기질들의 특성은 다음과 같다.

Table 1. Characteristics of the substrate used in this research

	F.W + B.C.R	B.C.R	B.C.R + S.S
pH	3.98	3.80	3.88
TS (%)	13.70	3.00	13.40
VS (% of TS)	13.40	2.70	13.00
Total organic carbon (%)	40.30	32.92	51.67
C/N ratio	21.07	11.70	11.20
Total nitrogen (g/L)	0.24	0.20	0.22
Total phosphates (g/L)	0.20	0.16	0.19

슬러지

본 실험에서 사용된 슬러지 (접종전)는 조선대학교 환경공학부 환경생태 및 미생물 실험실에서 연구 진행하고 있는 3상 UASB 반응기에 의한 음식물쓰레기 처리 시스템으로부터 받은 것이다. 가수분해 발효조와 산발효조 내의 슬러지를 1 : 1 (w/w)의 비율로 맞추어 본 실험에서의 산 발효조 (R1) 접종원으로 사용하였고, 메탄 발효조의 슬러지를 본 실험의 메탄 발효조 (R2)의 접종원으로 사용하였다.

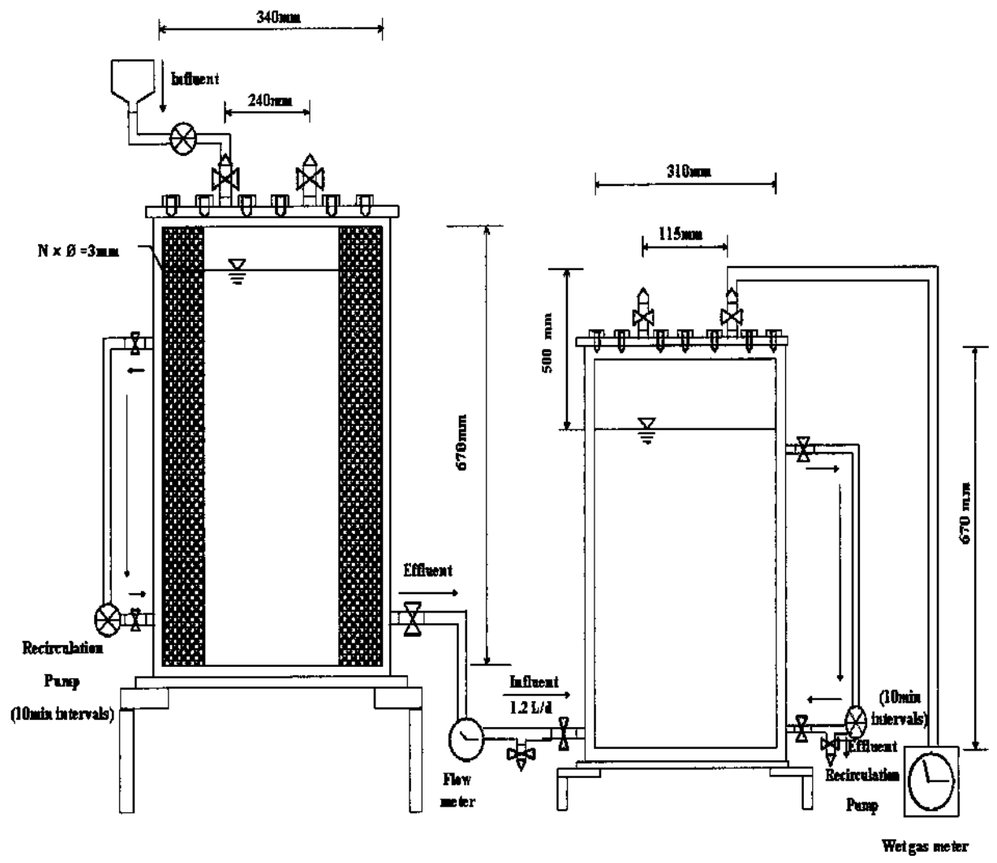

Figure 1. Schematic diagram of two-phase UASB reactor used in this study.

2단 UASB 구축

Fig. 1은 본 실험에서 유기산의 과량 축적으로 인한 메탄 생성균의 활성 저하를 방지하기 위하여 자체 설계하여 사용한 2단계 혐기성 반응기의 개략도이다. 첫 번째 반응기는 산 발효조로서 유기성 폐기물의 가수분해와 산 발효가 동시에 일어나고 그 유효 용적은 35 L (총 55 L)이며, 두 번째 반응기는 메탄 발효조로서 그 유효 용적은 40 L (총 50 L)이었다. 두 반응기는 모두 stainless로 제작 되어 관을 통하여 서로 연결되었고, 반응기 내의 액면차이를 50 cm로 유지하여 연결된 관의 밸브를 열면 정수압에 의해 자동적으로 기질이 산 반응조로부터 메탄 반응조에 주입되게 하였다. 기질은 8시간 단위로 하루에 세 번씩 일정양 (OLR에 따른 각 기질 주입량을 검량선에 의하여 구함)을 수돗물로 1 L 되게 희석한 다음, 이송펌프를 사용하여 산 반응조에 주입하였으며 반응이 안정적으로 진행되는 것으로 사료 되었을 때 기질의 종류를 교체하여 사용하였다. 산 발효조는 35℃에서, 메탄 발효조는 40℃에서 운전하였고 두 반응기의 온도는 온풍기로 유지하였다. 슬러지와 주입된 기질을 충분히 교반시키기 위하여 각 반응기에 순환펌프를 연결하여 40 L/min의 유속으로 위에서 아래로의 방향에 따라 10분 간격으로 작동시켰다. 산 반응조의 초기 유기물 부하율은 Kim(15) 등의 연구를 참고로 하여 3 g-VS/L·day로 하였고, 메탄 발효조의 유기물 부하율은 CODcr 농도로 25,000 mg/L로 하였다.

분석방법

VFAs (volatile fatty acids) 농도는 FID (flame ionization detector)가 장착된 gas chromatography인 HP 5890 series II로 분석하였다. 컬럼은 (50 m × 0.32 mm × 0.5 ㎛) FFAP 19091 F-115를 사용하였고 캐리어 가스로 질소를 사용하였으며, 그 유속은 40 mL/min이었다. 주입구, 오븐, 감지기의 운전 온도는 각각 120, 200, 200℃이었다. 실험에서 생성된 바이오가스양은 습식 가스 메타 (SHINAGAWA, W-NK-1A, min. 2~max. 600 L/h, maximum working pressure 9.8KPa)로 측정하였고, 가스성분은 TCD (thermal conductivity detector)가 장착된 gas chromatography (Shimadzu C-R18)로 분석하였다. 컬럼은 Porapack-Q 50-80 mesh를 사용하였고, 캐리어 가스는 헬륨을 사용하였으며, 유속은 20 mL/min이었다. 주입구, 오븐, 감지기의 운전 온도는 각각 80, 80, 60℃이었다. 두 발효조로부터 인출된 발효액의 COD, TS, VS 및 T-N은 standard methods(16)에 제시된 방법으로 측정하였다.

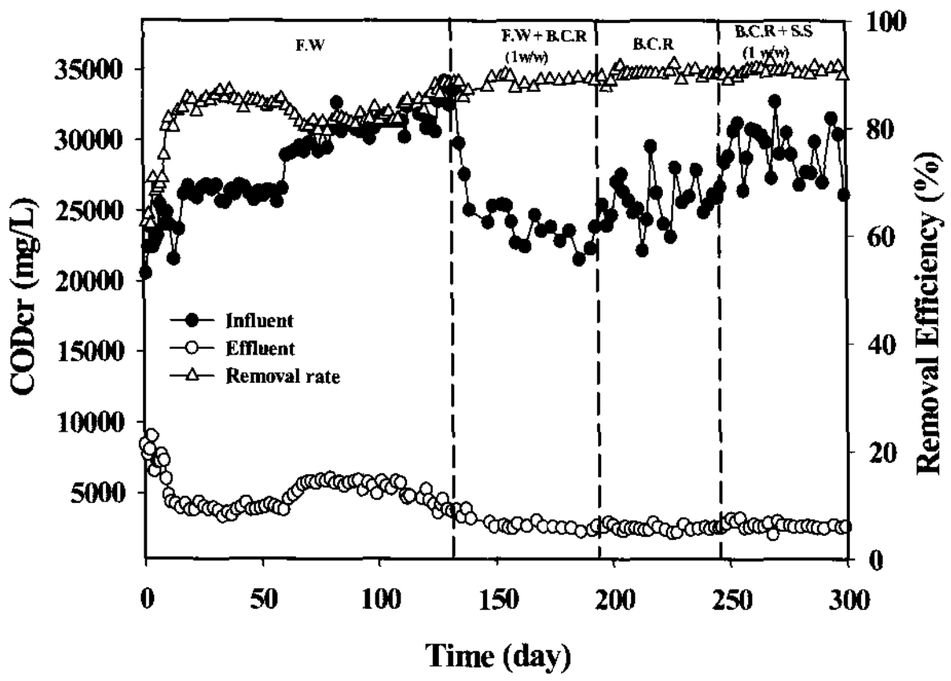

Figure 2. CODcr removal efficiency in methane fermentor in the continuous substrate change digestion.

90, 91%이었다. 반응 초기 메탄산 반응조의 유기물 부하율을 25,000 mg/L로 조절하였지만 기질이 바뀜에 따라 점차 증가하여 마지막 단계에서 30,000 mg/L까지 높아졌다. 그것은 본 실험에서, 동일한 OLR에서 단계별로 생분해성이 높아졌고 따라서 유기산의 생성 속도가 메탄 생성균에 의한 유기산 소비 속도보다 빨라서 유기산의 축적으로 인한 것으로 사료된다. 또한 B.C.R에는 주로 저분자의 유기물이 함유되어 있고 B.C.R + F.W (1 : 1) 기질을 사용하였을 때보다 B.C.R + S.S (1 : 1)를 기질로 사용하였을 때 20 g의 기질이 더 주입되게 된다. 이러한 기질의 특성이나 주입 기질의 양적 변화도 산 반응조 내의 COD 값이 증가하게 한 원인으로 사료된다. 또 단계별로 기질조성을 바꾸어 실험하였을 때 발효액의 COD 제거율이 증가된 원인은 사용한 단계별 기질에 따라 총 휘발성 지방산 농도가 점차 낮아졌기 때문인 것으로 사료된다.

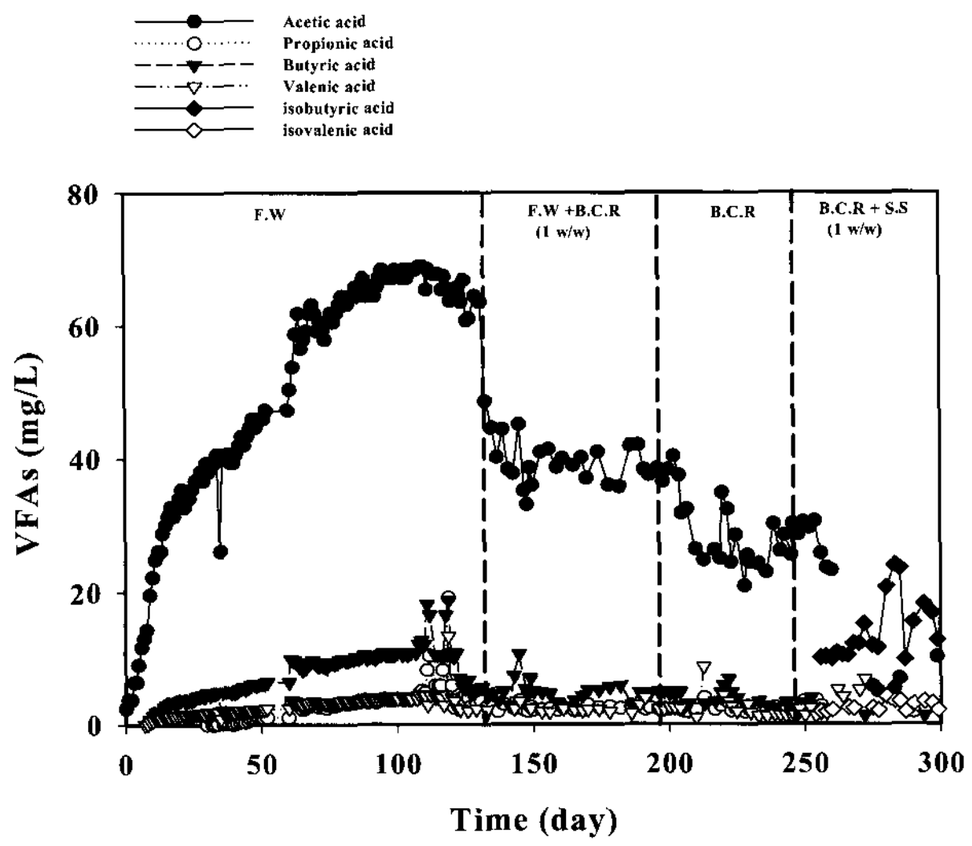

Figure 3. Change of VFAs in methane fermentor in the continuous substrate changes digestion.

결과 및 고찰

COD_{cr} 농도 변화

첫 132일은 유기물 부하율이 3 g-VS/L-day인 조건에서 접종 슬러지를 음식물 쓰레기에 적응 시키는 기간 이었다. 반응이 안정적으로 진행되는 것으로 판단되었을 때 i) F.W + B.C.R (1 : 1), ii) B.C.R, iii) B.C.R + S.S (1 : 1)을 단계별로 기질조성을 바꾸어 혐기성 소화를 수행하였다. 우선 기질의 생분해성을 검토하기 위하여 각 기질의 희석수에 대한 BOD5와 COD를 측정하였고 기질별로 각각 0.35, 0.5, 0.56으로 나타났다. 이는 Liang(17) 등의 연구결과에서 제시한, BOD5와 COD의 비율이 높을수록 생분해성이 높다는 결론에 비추어 볼 때 본 연구에서 사용한 기질은 단계별로 더 높은 생분해성을 갖고 있는 것으로 나타났다. Fig. 2에서 보이는 바와 같이, 산 반응조 내의 COD는 각각 24,800 ± 30, 25,000 ± 500, 30,000 ± 200 mg/L이었고 메탄 발효액속의 COD는 각각 2,850 ± 30, 2,500 ± 30, 2,700 ± 30 mg/L이었으며 COD 제거효율은 각각 88,

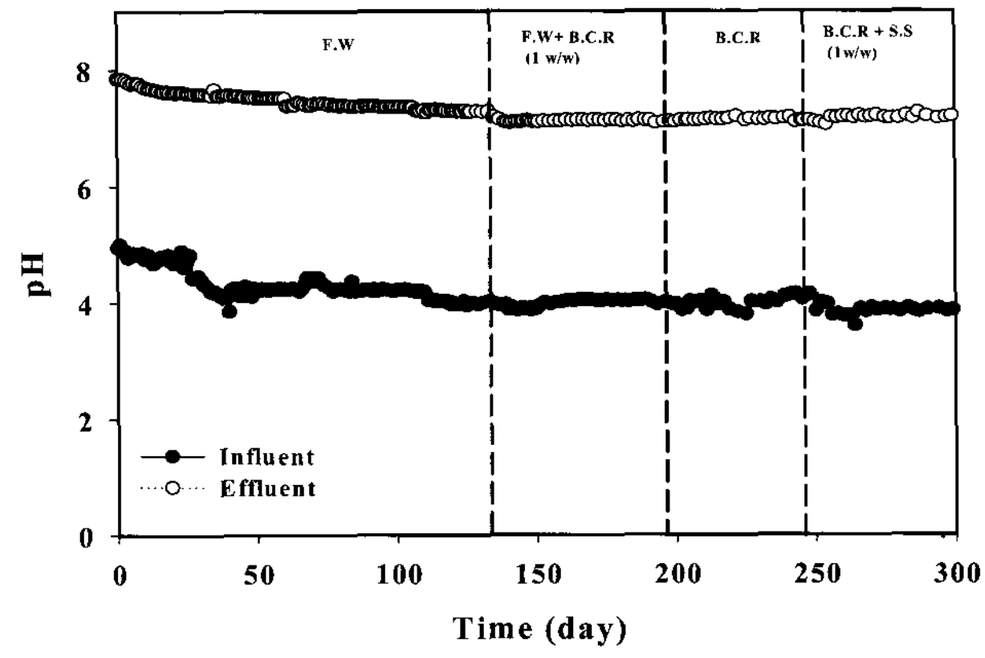

Figure 4. pH change in acid and methane fermentors in the continuous substrate change digestion.

VFAs 및 pH

Fig. 3은 혐기성 소화를 거친 메탄 발효액 속에 잔존한

휘발성 지방산의 농도변화를 보여주고 있다. 반응초기 슬러지가 음식물 쓰레기에 적응하는 기간동안 생성된 T-VFA 농도는 63.5 mg/L이었지만 본 연구에서 기질을 i) F.W + B.C.R (1 : 1), ii) B.C.R, iii) B.C.R + S.S (1 : 1)의 순서로 주입하였을 때 T-VFA 농도는 각각 49.2, 37.2, 43.8 mg/L로 감소하였다. 휘발성 지방산 조성의 변화가운데서 acetic acid와 butyric acid의 변화가 가장 뚜렷하였는데 세 번째 단계에서는 acetic acid가 메탄 생성균에 의하여 대부분 소모됨을 볼 수 있다. 또한 세 번째 단계에서 iso-butyric acid의 농도가 급격히 증가하여 혐기성 소화액속에 잔존하는 휘발성 지방산의 주된 성분임을 알 수 있다. 그 원인을 분석하고자 산 반응조 내의 발효액 (pH 3.8~4.0) 속에 잔존한 휘발성 지방산에 대하여 분석하였는데 iso butyric acid의 농도는 acetic acid 및 propionic acid 농도보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 이는 Chen(18)등의 연구에서 pH 4.0에서 얻은 결과와 맞지 않으며 Wang(19)등의 연구에서, 휘발성 지방산 가운데서 각 성분의 농도순위는 acetic aicd > propionic aicd > iso-valenic acid > iso-butyric aicd > (n-valenic, n-butyric acid)라고 지적했던 점과도 틀린 것으로 나타났다. 이는 섬유소가 풍부한 기질을 이용하여 혐기성 소화를 거쳤을 때 생성된 휘발성 지방산 구성 성분의 함량 비에 변화가 생긴 것으로 사료된다. 한편 휘발성 지방산 조성 가운데 변화가 큰 acetic acid, butyric acid 및 iso-butyric acid의 변화가 pH에 미치는 영향도 고찰하였다. 본 연구에서 사용된 단계별 기질에 따른 혐기성 소화가 안정적으로 운전되는 것으로 사료되었을 때 메탄 발효액 속의 acetic acid의 농도는 각각 39.5, 28.7, 5 mg/L이었고 butyric acid의 농도는 각각 7, 5, 2 mg/L이었으며 세 번째 단계 (B.C.R + S.S)에서의 iso-butyric acid의 농도는 17 mg/L이었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 첫 번째 단계에서의 pH는 7.13으로서 두 번째 단계 (7.17)보다 낮다. 그것은 두 번째 단계에서의 T-VFA 농도가 첫 번째 단계보다 낮기 때문이다. 하지만 세 번째 단계에서의 T-VFA 농도는 두 번째 단계보다 높지만 pH는 7.22로서 본 연구에서 얻은 가장 높은 수치이었다. 이로부터 알 수 있듯이 iso-butyric acid 농도의 증가로 인한 T-VFA 증가는 메탄 생성균의 활성에 저해 역할을 하지 못하였으며 오히려 바이오가스 증가에 기여하였다.

Biogas

Fig. 5는 기질에 따른 바이오가스 생성량 변화를 보여주고 있다. 반응초기 음식물 쓰레기가 슬러지에 적응하는 동안 생성된 메탄가스 생성율은 0.31 m^3-CH_4/kg-$COD_{removed}$이었다. 본 실험에서 사용된 기질의 변화에 따라 바이오 가스는 각각 11.2, 15.4, 17.2 L로 생성되었고 그중 메탄의 함량은 각각 54.6, 56, 55.4%이었으며 메탄 생성율은 각각 0.26, 0.34, 0.32 m^3-CH_4/kg-$COD_{removed}$이었다. 두 번째 단계에서의 바이오가스 생성량이 첫 번째 단계에서보다 높을 수 있는 것은 동일한 유기물 부하율을 유지하기 위하여 첫 번째 단계에서 사용된 기질보다 더 많은 부피의 B.C.R 기질 주입에 의한 것으로 사료된다. 그리고 휘발성 지방산의 생성이 첫 번째 단계보다 적지만 메탄 생성균의 활성에 대한 저해작용이 약화되어 보다 쉽게 소화가 일어나게 된다. 따라서 두 번째 단계에서의 메탄 발효액속의 T-VFA 농도가 첫 번째 단계보다 낮고 pH가 높게 되었다. 세 번째 단계에서 바이오가스 생성량은 두 번째 단계보다 높지만 메탄 함량이 적게 된 것은 acetic acid 때문인 것으로 사료된다. Fig. 3.에서 볼 수 있듯이 메탄 생성균의 먹이인 acetic acid가 세 번째 단계에서 메탄 발효액 속에서 거의 검출되지 않았다. 이는 메탄 생성균의 왕성한 소화 활성에 기인한 것일 수도 있고 산 생성과정에서 두 번째 단계보다 적게 생성되었을 수도 있다. 하지만 메탄 생성균의 활성을 가늠하는 pH로부터 볼 때 두 단계에서 큰 차이는 없었다. 즉 메탄 생성균의 활성이 비슷함을 알 수 있다. 따라서 산 발효기에서 생성된 acetic acid의 양이 두 번째 단계에서보다 적고 먹이의 결핍으로 인한 메탄 생성균수의 감소로 인하여 바이오 가스속의 메탄 함량이 적게 된 것으로 사료된다.

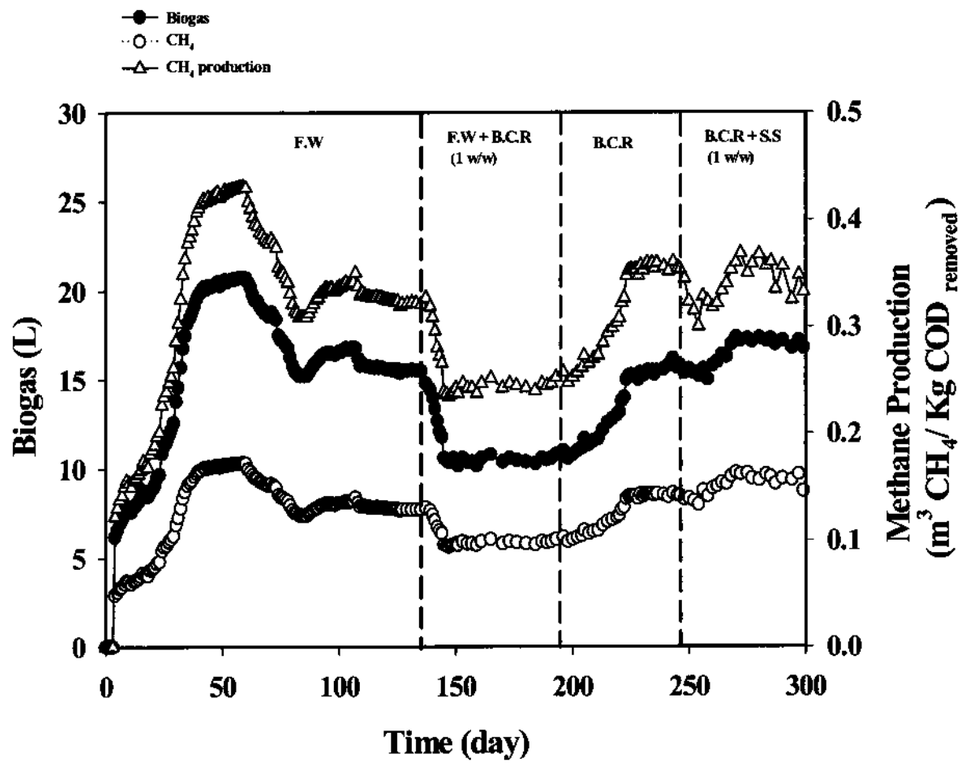

Figure 5. Biogas production in methane fermentor in the continuous substrate change digestion.

요 약

본 연구는 당 연구실에서 구축하고 있는 음식물쓰레기 고부가 자원화zero-emission 시스템의 마지막 단계에 해당하는 부분으로써 본 공정의 부산물인 음식물 쓰레기 당화고형분과 박테리아 셀룰로오스배양 후의 여액을 기질 원으로 하여 2상 UASB 반응기를 이용하여 혐기성 소화를 수행하였다. 산 반응조와 메탄 반응조는 각각 35, 40℃에서 운전하였고 두 반응조의 유기물 부하율은 각각 3 g-VS/L · day, 25,000 mg/L로 유지하였다. 공정부산물의 최적 소화조건을 찾기 위하여 F.W + B.C.R, B.C.R, B.C.R + S.S 순으로 단계적으로 주입, 운전한 결과, 최종 메탄 발효액의 pH는 각각 7.13, 7.17, 7.22이었고 COD 제거율은 각각 88, 90, 91%이었으며 메탄 생성율은 각각 0.26, 0.34, 0.32 m^3-CH_4/kg-$COD_{removed}$이었다. 세 번째 단계인 B.C.R + S.S를 기질로 사용한 경우가 음식물 쓰레기만 사용한 경우보다 전환효율이 높았다. 이는 음식물 쓰레기를 바로 혐기성 소화하는 것보다 음식물 쓰레기

로부터 고부가가치를 창출하고 그 잔액으로 혐기성 소화를 거치는 방법이 보다 경제적이고 유익함을 알 수 있다. 따라서 당 실험실에서 구축하고 있는 음식물 쓰레기 고부가 자원화 zero-emission 시스템은 음식물 쓰레기에 포함된 에너지를 최대한 회수하고 고부가가치를 창출함에 있어서 가장 이상적인 방법이라고 사료된다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. https://www.nier.go.kr/library/search/ (2006).
2. Cho, J. K., S. C. Park, and H. N. Chang (1995), Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes, *Bioresour. Technol.* **52**(3), 245-253.
3. Ghanem, I. I. I., G. Gu, and J. F. Zhu (2001), Leachate production and disposal of kitchen food solid waste by dry fermentation for biogas generation, *Renew. Energy* **23**(3-4), 673-684.
4. Heo, N. H., S. C. Park, and H. Kang (2004), Effects of mixture ration and hydraulic retention time on single-stage anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge, *J. Environ. Sci. Health* **A39**(7), 1739-1756.
5. Kim, S. H., S. K. Han, and H. S. Shin (2004), Feasibility of bio hydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge, *Int. J. Hydrogen Energy* **29**(15), 1607-1616.
6. Kim, J. K., B. R. Oh, Y. N. Chun, and S. W. Kim (2006), Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste, *J. Biosci. Bioeng.* **102**(4), 328-332.
7. Zhang, R. H., H. M. El-Mashad, K. Hartman, F. Y. Wang, G. Q. Liu, C. Choate, and P. Gamble (2007), Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.* **98**(4), 929-935.
8. Yoo, S. S., K. C. Kim, Y. A. Oh, S. Y. Chung, and S. J. Kim (2002), The high production of cellulolytic enzymes using cellulosic wastes by a fungus, strain FJ1, *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.* **30**(2), 172-176.
9. Kim, K. C., S. W. Kim, M. J. Kim, and S. J. Kim (2005), Saccharification of foodwastes using cellulolytic and amylolytic enzymes from *Trichoderma harzianum* FJ1 and its kinetics, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **10**, 52-59.
10. Son, C. J., S. Y. Chung, J. E. Lee, and S. J. Kim (2002), Isolation and cultivation characteristics of *Acetobacter xylinum* KJ1 producing bacterial cellulose in shaking cultures, *J. Microbiol. Biotechnol.* **12**, 722-728.
11. Lee, O. S. and Y. J. Jeong (2001), Industrial application and biosynthesis of bacterial cellulose, *Food industry and Nutrition.* **6**(1), 10-14.
12. Klemm, D., D. Schumann, U. Udhard, and S. Marsch (2001), Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels formicrosurgery, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1561-1603.
13. Weyerhaeuser, WO (1989), patent 23, 089071074
14. Song, H. J., J. H. Seo, G. S. Cha, and S. J. Kim (2006), Production of bacterial cellulose using saccharified food wastes in 50-L air circulation bioreactor, *J. Korean Soc. Urban Environ.* **6**(2), 21-27.
15. Kim, S. D., G. S. Cha, and S. J. Kim (2006), Effect of OLR on the Methane Fermentation using food wastes in two-phase UASB Reactor, *J. Korean Soc. Urban Environ.* **6**(2), 53-60.
16. Andrew, D. E., L. S. Clesceri, and A. E. Greenberg (1995), Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed., p10-157, APHA, Washington DC.
17. Liang, W. D., P. Zheng, and Z. A. Chen (2006), Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater, *Process Biochem.* **41**, 965-969.
18. Chen, Y. G., J. Su, H. Y. Yuan, G. Zhou, and G. W. Gu (2007), Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs, *Water Res.* **41**, 683-689.
19. Wang, Q. H., M. Kuniobu, H. I. Ogawa, and Y. Kate (1999), Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion, *Biomass Bio energy.* **16**, 407-416.