

실험실 규모 2상 혐기성 소화를 이용한 음식물 쓰레기 탈리액의 처리

허안희 · 이은영 · 김희준[†] · 배재호

인하대학교 환경공학과

(2008년 6월 27일 접수, 2008년 12월 18일 채택)

Treatment of Food Waste Leachate using Lab-scale Two-phase Anaerobic Digestion Systems

Ahn-Hee Heo · Eun-Young Lee · Hee-Jun Kim[†] · Jae-Ho Bae

Department of Environmental Engineering, Inha University

ABSTRACT : This study was performed to evaluate the treatability of food waste leachate using lab-scale two-phase anaerobic digestion system. Effects of influent pH, hydraulic retention time (HRT), and recycle of methanogenic reactor effluent to the thermophilic acidogenic reactors were investigated. For methanogenic reactors, effects of internal solids recycle and temperature were studied. Performance of the acidogenic reactors was stable under the conditions of influent pH of 6.0 and HRT of 2 d with the recycle of methanogenic reactor effluent, and acidification and VS removal efficiency were about 30% and 40%, respectively. Up to the organic loading rate (OLR) of 7 g COD/L/d, effluent SCOD values of mesophilic and thermophilic methanogenic reactors either lower or kept the same with the internal solids recycle. Also, decreasing tendency in specific methane production (SMP) due to the organic loading increase became diminished with the internal solids recycle. Mesophilic methanogenic reactors showed higher TCOD removal efficiency and SMP than thermophilic condition under the same OLR as VSS was always higher under mesophilic condition. In sum, thermophilic acidogenesis-mesophilic methanogenesis system was found to be better than thermophilic-thermophilic system in terms of both organic removal and methane production.

Key Words : Food Waste Leachate, Two-phase Anaerobic Digestion, Thermophilic, Mesophilic

요약 : 본 연구에서는 실험실 규모 2상 혐기성 소화를 이용하여 음식물 쓰레기 탈리액의 처리성을 평가하였다. 이를 위해 산발효조의 적정 유입 pH 및 HRT를 도출하고, 산발효조로의 메탄조 유출수 반송 효과, 메탄발효조에서 고형물 내부반송 및 온도의 영향을 파악하였다. 산발효조에서는 유입 pH 6.0, HRT 2일인 조건에서 메탄조 유출수 반송 후 산생성 및 VS 제거효율은 30% 및 40%에서 안정적으로 유지되었다. 유기물 부하 7 g COD/L/d 이하의 조건에서 고형물 내부반송에 의해 중온 및 고온메탄발효조의 유출수 SCOD는 반송 이전보다 낮거나 같은 수준으로 유지되었고 유기물 부하 증가에 따른 비메탄생성량(specific methane production, SMP)의 감소폭이 줄어들었다. 고형물 내부반송 이후 동일한 유기물 부하에서 COD 제거효율과 SMP는 중온메탄발효조가 고온보다 우수하였으며 이는 중온메탄발효조의 MLVSS 농도가 고온보다 높기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 고온산발효-중온메탄발효로 구성된 시스템이 고온산발효-고온메탄발효보다 COD 제거와 메탄발생면에서 우수한 것으로 나타났다.

주제어 : 음식물 쓰레기 탈리액, 2상 혐기성 소화, 중온, 고온

1. 서론

음식물 쓰레기 탈리액은 음식물 쓰레기의 사료화·퇴비화과정에서 염분제거를 위한 세척수와 음식물 함유 수분 등이 혼합된 폐수로 재활용 과정에서 지속적으로 발생하며 2007년 현재 발생량은 8,818 톤/일에 이른다. 음식물 쓰레기 탈리액의 50% 이상이 해양투기 되고 있고 일부는 하수처리장에서 병합처리 되고 있으나 해양오염방지법 강화에 따라 2012년 이후 해양투기의 전면 금지가 예상되므로 육상에서의 처리방안이 시급한 실정이다.¹⁾ 음식물 쓰레기 탈리액은 고농도의 유기물과 질소를 함유하고 있어서 호기성 처리보다는 혐기성 처리를 통해 처리비용을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 메탄 발생을 통하여 부수적으로 에너지 회수를 도모할 수 있다. 2상 혐기성 소화는 산발효조 및 메탄발효조를 분리 운전하는 공정으로 각 단계에서 작용하는 미생물의 생리적인 특징 및 영양적 요구 조건을 고려하여 적합한 환경조건을 유지시킬 수 있다. 이로 인해 미생물의 활성이 극대화 되어 전체 공정의 반응 속도 및 안정성을 향상시켜 유기물 제거 효율 및 메탄회수율이 향상되기 때문에 음식물 쓰레기 탈리액과 같은 유기성 폐수의 처리에 적용되고 있다.

2상 혐기성 소화에서 산발효조의 성능에 영향을 미치는 인자에는 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT),

[†] Corresponding author
E-mail: muzeo@hanmail.net
Tel: 032-867-9919

Fax: 032-867-9919

pH 및 온도 등이 있다. HRT는 산발효조의 고형물 가용화 효율과 산생성정도를 결정하는 가장 중요한 인자로²⁾ 산발효조에서 최대 산생성 효율을 얻으려면 메탄생성 미생물이 유실될 만큼 짧은 HRT에서 운영해야 한다.³⁾ 반면 Cohen 등⁴⁾과 Elefsiniotis 등⁵⁾은 부분적 산생성(partial acidification)에 대해서 언급하였는데 산발효조에서 산생성 효율이 25% 정도일 때 메탄 생성 미생물에 의한 VFA 분해가 촉진된다고 하였다. Lettinga 등⁶⁾과 Alexiou 등⁷⁾에 의하면 산생성 정도는 폐수의 종류에 따라 다르지만 보통 산발효조의 HRT가 6~24 hr일 때 산생성 효율은 20~50%로 부분적 산생성을 달성할 수 있다고 보고하였다.

산발효조의 pH는 환경조건에 의해 변하지만 주로 폐수 자체의 특징에 의해서도 결정된다.⁷⁾ 또한 산발효조에서 산생성 반응이 일어나는 경우 반응조의 pH는 큰 폭으로 변하며 반응조의 pH를 인위적으로 조절하지 않더라도 스스로 완충작용을 통해 pH를 5~7로 유지하려는 경향이 있다고 한다.⁸⁾ Dinsdale 등²⁾은 HRT가 24 hr일 때 산발효조 pH를 조절하지 않으면 pH 5.2를 유지하였고 반응조 pH를 6.0으로 조절한 경우보다 산생성 효율이 10% 가량 높았다고 보고하였다. Suzuki 등⁹⁾은 맥주폐수를 이용한 회분식 산발효 실험에서 반응조 pH를 5.0 이상으로 유지하면 탄수화물 제거효율을 80% 이상 얻을 수 있다고 하였다.

산생성 반응은 온도에 의해서도 큰 영향을 받는다. Guerrero 등¹⁰⁾은 고온산발효조의 산생성 속도 및 VSS 제거속도가 중온메탄발효조보다 약 1.5배 빠르다고 하였고 Yu 등¹¹⁾은 고온산발효조의 탄수화물, 단백질 및 지질에 대한 기질분해 속도가 중온산발효조보다 20~30% 가량 높았다고 보고하였다.

2상 소화 시스템의 온도 영향에 대한 연구도 진행되었다. Dinsdale 등²⁾은 고온산발효-고온메탄발효조와 고온산발효-중온메탄발효조의 성능을 비교하여 메탄발생량이나 메탄함량은 두 경우가 비슷하였으나 고온메탄발효조 유출수의 VFA 농도가 높아 COD 제거효율은 중온에서 68~77%, 고온에서 63~38%로 중온에서 조금 높았다고 보고하고 있다. Kim 등¹²⁾도 고온 2상 소화조와 중온 2상 소화조의 온도에 따른 전체적인 효율차이는 크지 않았으나 고온 2상 소화가 반응조 시작단계나 장기간 운전 시 조금 나은 성능을 보인다고 하였다. Dugba와 Zhang¹³⁾의 연구 결과에 의하면 중온메탄발효조와 고온산발효조를 결합한 경우 중온산발효조를 결합했을 때 보다 가스발생속도 및 VS 제거효율이 각각 40~50%와 10~15% 정도 높았다. 현재까지 연구결과에 의하면 산발효조의 운전은 고온이 중온보다 유리하다는 연구결과가 많았지만 고온 산발효조에 고온 또는 중온 메탄발효조를 결합했을 때 어떤 시스템이 2상 소화에 유리할 것인지에 대한 연구결과는 명확하지 않다.

본 연구의 목적은 2상 혐기성 소화의 적정 운전조건을 도출하고 음식물 쓰레기 탈리액의 처리성을 평가하는데 있다. 이를 위해 산발효조의 적정 pH 및 HRT를 도출하고, 산발효조로의 메탄조 유출수 반송 및 메탄발효조 고형물

내부반송의 영향에 대하여 알아보았으며 고온산발효-고온메탄발효, 고온산발효-중온메탄발효 두 시스템의 성능을 비교하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에는 인천광역시 남동구 음식물폐기물 자원화 시설에서 발생한 탈리액과 처리과정에서 발생하는 공정수가 혼합되어 있는 저류조 폐수를 이용하였으며, 그 성상은 Table 1과 같다. 음식물 탈리액은 자원화 시설에서 2~3주에 한 번씩 채취하였으며, 탈리액 중의 크기가 큰 고형물로 인한 반응조 시료채취구 및 펌프의 손상 방지를 위해 가정용 믹서로 2~3분 동안 분쇄한 후 10 mesh 체로 거른 여액을 4℃ 냉장고에 보관하여 사용하였다. 시료를 채취할 때마다 성상이 크게 변하였으나 인위적으로 농도를 조절하지 않고 원액 그대로 사용하였다.

2.2. 실험실 규모 2상 혐기성 소화조

2.2.1. 실험장치 및 시스템 구성

실험실 규모 2상 혐기성 소화 시스템은 아크릴 재질의 원통형 완전 혼합식 반응조(CSTR)와 습식 가스포집장치로 구성되어 있다. 산발효조와 메탄발효조의 유효용량은 각각 2.4 L 및 6 L이고 가스포집장치는 pH를 1.0으로 조절한 포화 염화나트륨(NaCl) 용액을 사용하여 가스가 수중에 용해되지 않도록 하였다. 반응조는 35℃ 항온실에 설치하였고 고온 반응조의 경우 heating jacket을 씌워 55℃로 반응 온도를 유지하였다. 산발효조와 메탄발효조의 식종슬러지는 하수슬러지를 기질로 사용하는 실험실 규모 중온 혐기성 소화조의 유출수를 사용하였다. 고온산발효조를 운전

Table 1. Characteristics of food waste leachate

Items	Range	Average
pH	3.7~4.42	3.95
TCOD (g/L)	83~169	130
SCOD (g/L)	48~100	82
TS (g/L)	61~138	89
VS (g/L)	48~122	72
TSS (g/L)	31~74	44
VSS (g/L)	31~73	42
TKN (mg N/L)	2,520~4,900	3,735
TP (mg P/L)	255~1,837	912
VFAs (mg COD/L)	2,909~11,032	5,983

Table 2. Description of four experimental systems

System	Temperature condition	Reactor
System 1	Thermo. acidogenic-Thermo. methanogenic	AT1-MT1
System 2	Thermo. acidogenic-Thermo. methanogenic	AT2-MT2
System 3	Thermo. acidogenic-Meso. methanogenic	AT2-MM1
System 4	Thermo. acidogenic-Meso. methanogenic	AT1-MM2

조건에 따라 각각 AT1, AT2로 구분하였고 고온메탄발효조는 MT1과 MT2로, 중온메탄발효조는 MM1과 MM2로 구분하였다. 전체 시스템은 고온산발효-고온메탄발효, 고온산발효-중온메탄발효로 구성하여 4개의 시스템으로 운영하였다(Table 2).

2.2.2. 산발효조의 운전

음식물 탈리액은 산발효조로 하루에 2회 주입하였고 회당 주입시간은 약 2분 내외였으며 유입량을 조절함으로써 HRT를 변화시켰다. 음식물 탈리액은 반응조에 주입하기 직전 운전조건에 따라 12.5 N 수산화나트륨 용액으로 pH를 조정하여 유입하였으며 반응조 내부 pH는 조절하지 않았다. 선행연구결과^{2,6,7,9)}를 토대로 하여 HRT가 1일 이내, 유입 pH 5.5 근처가 산발효를 위한 최적 운전 조건이라고 예상하고 실험을 시작하였으나, 실제 실험 결과 이러한 조건에서는 산생성 반응이 거의 일어나지 않았다. 따라서 HRT 1일, 유입 pH 5.5 이상인 경우에 적절한 운전 조건이 있을 것이라는 판단 하에 HRT 및 pH를 각각 변화시키며 각 조건별로 2주 이상 운전하였다. 주어진 조건에서 산생성 반응이 지속되지 않으면 HRT를 증가시키거나 유입 pH를 상향 조절하여 주입하였고 산생성 반응이 일정기간 이상 지속되면 유입 pH를 감소하는 방향으로 운전하였다.

산발효조의 운전시간 경과에 따라 반응조 pH가 5 이하로 감소하면서 발효반응이 중단되는 현상이 지속적으로 발생하였고 이를 해결하기 위해 운전 183일부터 메탄발효조 유출수를 10~20% 가량 산발효조로 반송하였다. 또한 산발효조 내부 스크럼 생성에 의한 교반상의 문제 해결과 동시에 향후 병합 처리 가능성을 염두에 두고 운전 183일부터 수도권매립지에서 발생한 침출수(TCOD 1.8 g/L, TKN 2.1 g/L)를 유입량의 25% 가량 첨가하였다.

2.2.3. 메탄발효조의 운전

메탄발효조에는 산발효조의 유출수를 하루에 1회씩 주입하였고 HRT는 15일로 운영하였다. 산발효조 유출수를 pH 조절이나 희석 없이 메탄발효조로 주입하는 것을 원칙으로 하고 메탄발효조의 유기물 부하(organic loading rate, OLR) 조절이 필요한 경우 산발효조 유출수를 희석한 후 주입하였다. 산발효조와 마찬가지로 운전 기간 전체에 걸쳐 인위적인 반응조 내부 pH 조정은 없었다.

운전 초기에는 산발효조 유출수를 고온 및 중온 메탄발효조에 희석 없이 직접 유입시켰으나 유기물부하가 높아 처리효율이 매우 낮았다. 메탄 생성 미생물을 다시 활성화하기 위하여 고온메탄발효조는 운전시작 후 50일, 중온은 40일부터 산발효조 유출수 유입을 중단시키고 수돗물을 유입하여 반응조에 축적된 VFA의 농도를 낮추었다.

산발효조 유출수 유입 중단 후 고온메탄발효조는 약 50일, 중온은 약 20일이 경과하자 VFA 농도가 약 10 g/L 이하로 감소하였으며, 특히 고온 미생물의 순응이 충분하다고 판단되었으므로 유입을 다시 시작하였다. 유입을 재시작할 때에는 희석을 통해 유입농도를 조절하여 천천히 유기물 부하를 증가시켰다. 이후 메탄발효조 성능이 저하되는 현상이 발생하면 유입을 중단시켰고 산발효조 유출수를 희석하여 부하 조절 후 유입하였다. 지속적인 메탄발효조 효율의 저하 원인을 낮은 VSS 농도 때문이라 판단하여 운전 233일부터 메탄발효조 고형물 내부반송을 시작하였다. 고형물 내부반송을 위하여 각각의 메탄발효조 유출수를 원심 분리하여 상등액은 폐기하고 분리된 고형물은 다시 메탄발효조에 주입하였다.

2.2.4. 2상 혐기성 소화조의 운전조건

Table 3에 전체 시스템의 운전조건을 나타내었다. 산발효조에서의 메탄조 유출수 반송과 메탄발효조의 고형물

Table 3. Operating conditions of lab-scale two-phase anaerobic digestion systems

Day	AT1					AT2					Methanogenic reactors	Overall
	Phase	pH	HRT	Methanogenic reactor effluent recycle(%)	Leachate mixing (%)	Phase	pH	HRT	Methanogenic reactor effluent recycle(%)	Leachate mixing (%)		
0~34	-	5.5	1	-	-	-	5.5	1	-	-		
35~47	-	6.0	1	-	-	-	6.0	1	-	-		
48~117 (48~96)*	-	6.5	1	-	-	-	6.5	1	-	-	feeding with dilution	Mode I
118~134 (97~134)*	-	6.5	2	-	-	-	6.5	2	-	-		
135~182	-	7.0	3	-	-	-	7.0	2	-	-		
183~232	A	7.0	3	20	25	a	7.0	2	10	25	MT1, MT2: feeding with dilution MM1, MM2 : feeding without dilution	Mode II
233~241												
242~257	B	6.5	3	20	25	b	6.5	2	10	25	without dilution,	
258~275	C	6.0	3	20	25						internal solids recycle of	
276~303	D	6.0	3	10	25	c	6.0	2	10	25	methanogenic reactors	Mode III
304~400	E	6.0	3	10	-	d	6.0	2	10	-		

(*: AT2)

내부반송 여부에 따라 운전모드를 Mode I, II, III로 구분하였다. Mode I에서는 산발효조의 유입 pH와 HRT를 변화시키며 운영하였고 산발효조 유출수를 수돗물로 희석하여 메탄발효조로 주입하였다. Mode II에서는 메탄조 유출수를 산발효조로 반송하였으며 고온메탄발효조는 산발효조 유출수를 희석하여 주입하였고 중온메탄발효조는 산발효조 유출수를 희석없이 주입하였다. Mode III에서는 산발효조의 메탄조 유출수 반송과 동시에 메탄발효조의 고형물 내부반송을 실시하였고 산발효조 유출수를 희석없이 중온 및 고온 메탄발효조로 주입하였다.

음식물 쓰레기 탈리액의 성상변화와 HRT 변화에 의해 산발효조의 유기물 부하 범위는 20~160 g COD/L/d였다. 메탄발효조의 경우 Mode I에서는 산발효조 유출수를 희석하여 유기물 부하를 약 2 g COD/L/d로 시작하였다. 이후 희석배율을 줄임에 따라 유기물 부하도 증가하였고 산발효조 유출수 원액을 희석 없이 주입한 Mode III에서는 유기물 부하가 약 10 g COD/L/d 까지 증가하였다.

2.3. 분석항목

산발효조와 메탄발효조의 유입수와 유출수를 1주일에 2~3회 채취하여 pH, alkalinity, NH₄⁺, TCOD, SCOD, TS, VS, TSS, VSS, VFAs, CH₄와 CO₂ 함량에 대해서 분석하였고 가스발생량은 매일 측정하여 표준상태로 환산하여 사용하였다. VFAs의 분석은 가스크로마토그래피(GC) 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector, FID)를 이용하였고 CH₄와 CO₂는 GC 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)로 분석하였다. 이외의 항목은 수질오염공정시험법¹⁴⁾과 Standard Methods¹⁵⁾에 준하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산발효조

산발효조의 산생성 효율(acidification efficiency)과 VS 제거효율을 Fig. 1에 나타내었다. 산생성 효율과 VS 제거효율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Acidification efficiency (\%)} = \left(\frac{(\text{Effluent VFAs} - \text{Influent VFAs}) \text{ gCOD} + \text{CH}_4 \text{ gCOD}}{\text{Influent TCOD g}} \right) \times 100(\%)$$

$$\text{VS removal efficiency (\%)} = \left(\frac{\text{Influent VS g/L} - \text{Effluent VS g/L}}{\text{Influent VS g/L}} \right) \times 100(\%)$$

메탄조 유출수 반송 이전인 Mode I에서 산발효조의 유입 pH는 5.5, 6.0, 6.5 및 7.0으로 변화시켰고 HRT는 1, 2 및 3일로 변화시켰다. 유입 pH가 6.0 이하이고 HRT가 1일 일 때 산생성 효율 및 VS 제거효율은 10% 내외였고 반응조의 pH는 5.5 이하였다. 유입 pH가 6.5 및 7.0이고

HRT가 1~3일 조건인 운전 48일 후부터는 산생성 효율과 VS 제거효율이 30~40%로 크게 증가하였고, 가스발생량은 0.05~0.1 L/g VS_{added}(CO₂ 약 80%, 나머지는 CH₄), 반응조의 pH는 6.0 이상이였으나 운전시간 경과에 따라 반응조 pH가 4.5로 감소하면서 발효반응이 중단되었다.

산발효조의 pH는 발효반응에 의해 생성된 유기산과 암모니아에 의해 결정된다. 유기물의 분해에 의해 생성된 암모니아는 NH₄HCO₃ 형태로 알칼리도를 공급하여 유기산 생성에 의한 pH 저하를 방지하지만 발효반응이 중단되면 이러한 균형이 깨지게 된다. 따라서 유입 pH가 6.0 이하일 때에는 상대적으로 분해하기 쉬운 물질은 유기산으로 전환되지만 생성된 유기산을 중화할 수 있을 만큼 암모니아가 발생하지 않아 반응조의 pH가 감소하여 산생성 미생물의 활성이 떨어졌다고 판단되었다. 유입 pH가 6.5 이상이었으나 시간이 경과하면서 발효 반응이 중단되는 이유는 산발효조의 1일 유입량을 하루에 2회로 나눠 주입하였기 때문에 총 산발효조 용량의 1/2~1/6이 한 번에 교체되어 산생성 미생물이 유실되었기 때문으로 판단된다.

Mode II와 III에서는 산발효조로 메탄조 유출수를 유입량의 10~20% 가량 반송하였고 AT1의 HRT는 3일, AT2는 2일로 하고 유입 pH를 7.0, 6.5, 6.0으로 변화시켰다. 이러한 조건에서 산생성 효율과 VS 제거효율은 각각 30% 및 40% 정도였고, 반응조의 pH는 6.0 이상으로 유지되었으며, 가스발생량은 0.1~0.2 L/g VS_{added}로 CO₂ 함량이 70~80%였고 나머지는 CH₄였다. 이는 메탄조 유출수 반송 후 미생물이 공급되어 안정적으로 발효반응이 일어났고 메탄 발생으로 인하여 산발효조의 VFA가 감소함과 동시에 알칼리도가 공급되어 유기산으로 인한 pH 저하를 방지하였기 때문이다. Mode II와 III에서 VFA의 평균 조성은 AT1의 경우 COD 기준으로 아세트산이 33%, 부티르산이 51%였고 AT2는 아세트산이 28%, 부티르산이 57%로 야채폐수의 산발효에서 생성되는 VFA의 40% 이상이 부티르산이라고 보고한 Bouallagui 등¹⁶⁾의 결과와 일치하였다.

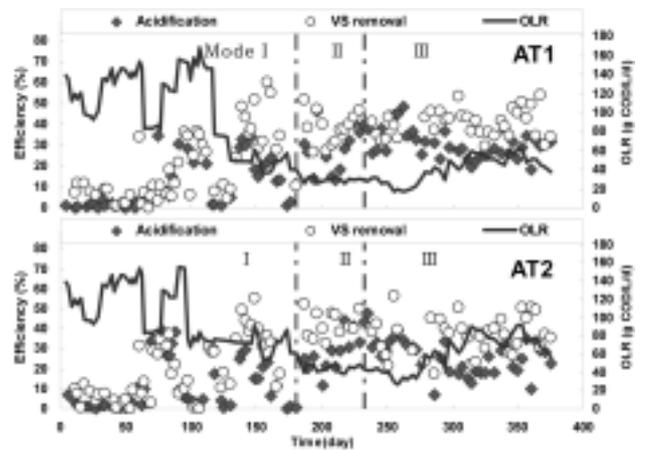


Fig. 1. Acidification and VS removal efficiencies of acidogenic reactors.

메탄조 유출수 반송 이후(Mode II, III) 조건 별 평균 산생성 및 VS 제거효율과 유기물 부하를 Fig. 2에 나타내었다. 유입 pH 변화와 HRT에 따른 효율 차이는 10% 이내로 크지 않았다. 유기물 부하가 클수록 산생성 효율은 다소 감소하였고 VS 제거효율은 다소 증가하였으나 유기물 부하가 2배 가량 증가하여도 산생성 및 VS 제거효율의 차이는 10% 이내로 유기물 부하는 산발효조 성능에 큰 영향을 미치지 않았다. 메탄조 유출수 반송량 감소에 의한 영향(Phase C와 D)은 두 경우의 유입 TCOD 농도가 상이하여 정확히 추정할 수 없었으나 이때도 효율 차이는 10% 이내였다. 침출수 혼합 여부는 스크 생성을 줄이는데 효과가 있었으며 발효 효율에 미치는 영향은 크지 않았다. 운전조건 변화에 의한 산생성 및 VS 제거효율의 변화가 크지 않았던 이유는 메탄조 유출수 반송 여부가 큰 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 메탄조 유출수 반송 이후에는 운전조건에 따른 효율 변화가 크지 않으므로 산발효조의 설비 및 유지비용을 고려하면 유입 pH 6.0, HRT 2일인 조건이 적절하며 이 조건에서 산생성 효율과 VS 제거효율을 30% 및 40% 가량 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

3.2. 메탄발효조

3.2.1. 고형물 내부반송의 영향

유기물 부하에 따른 유출수의 SCOD를 고형물 내부반송 여부에 따라 Fig. 3에 나타내었다. 유기물 부하가 약 4~7 g COD/L/d(영역 ②)일 때 중온메탄발효조의 고형물 내부반송 전(Mode I, II)과 후(Mode III)의 유출수 SCOD는 각각 약 15 g/L 및 5 g/L로 반송 이후 유출수 SCOD는 반

송 이전 유기물 부하가 1.5~4 g COD/L/d(영역 ①) 일 때의 유출수 SCOD와 비슷한 수준으로 감소하였다. 고온메탄발효조는 고형물 내부반송 이후 유출수 SCOD(Mode III)가 반송 이전(Mode I, II)보다 감소하지는 않았으나 유기물 부하가 7 g COD/L/d(영역 (2))까지 증가한 경우에도 유출수 SCOD는 약 15 g/L로 일정하였다. 따라서 유기물 부하 7 g COD/L/d 이하의 조건에서는 고형물 내부반송이 중온 및 고온 메탄발효조의 유출수 SCOD가 감소하거나 일정하게 유지되는 효과를 나타내었다. 유기물 부하가 10 g COD/L/d(영역 ③ 및 (3))로 증가한 후 고온 및 중온메탄발효조에 VFA가 축적되어 유출수 SCOD도 증가하였다. 이후 유기물 부하가 8 g COD/L/d로 감소하여도 축적된 VFA가 제거되지 않아 유출수 SCOD는 약 35 g/L까지 증가하였고 COD 제거효율과 메탄발생량이 감소하였다.

메탄발효조로 고형물 내부반송 여부가 메탄발효조의 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 고형물 반송 전 후의 유기물 부하에 따른 SMP를 Fig. 4에 나타내었다. SMP의 계산식은 다음과 같다.

Specific methane production (SMP, L CH₄/g COD_{added})

$$= \left(\frac{CH_4 \text{ production } L/d}{Influent \text{ TCOD } g/d} \right) \times 100(\%)$$

고온과 중온 메탄발효조 모두 고형물 내부반송 이후 같은 유기물 부하에서 SMP가 증가하였다. 유기물 부하 증가에 따라 SMP는 감소하였는데 반송 이전과 이후의 추세선의 기울기는 고온의 경우 -0.027, -0.021이었고 중온은 -0.017, -0.012로 고형물 내부반송 이후 기울기가 작아 SMP의 감

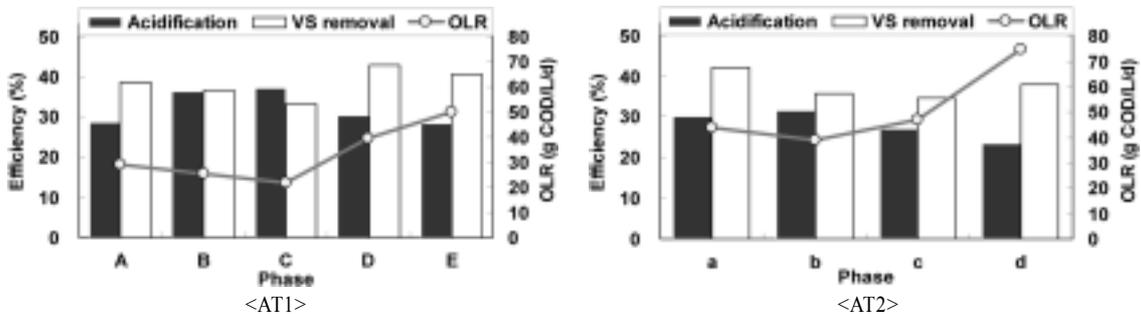
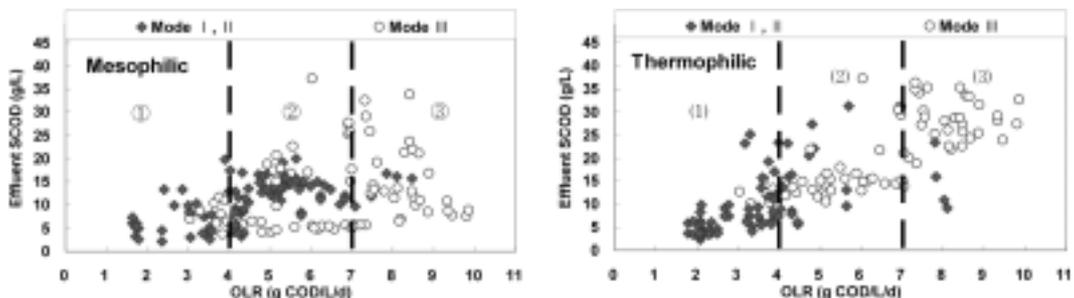


Fig. 2. Average OLR, acidification, and VS removal efficiencies with methanogenic reactor effluent recycle.



①, (1) : OLR 0~4 g COD/L/d, ②, (2) : OLR 4~7 g COD/L/d, ③, (3) : OLR 7~10 g COD/L/d

Fig. 3. Effluent SCOD of methanogenic reactors with (Mode III) or without (Mode I, II) internal solids recycle.

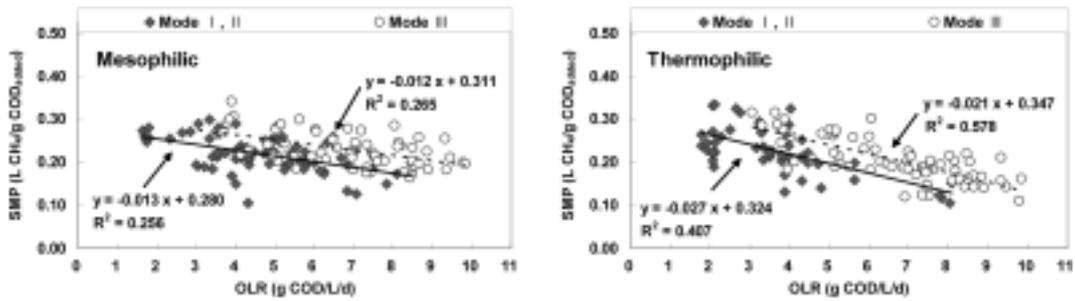


Fig. 4. Variations in SMP of methanogenic reactors with (Mode III) or without (Mode I, II) internal solids recycle.

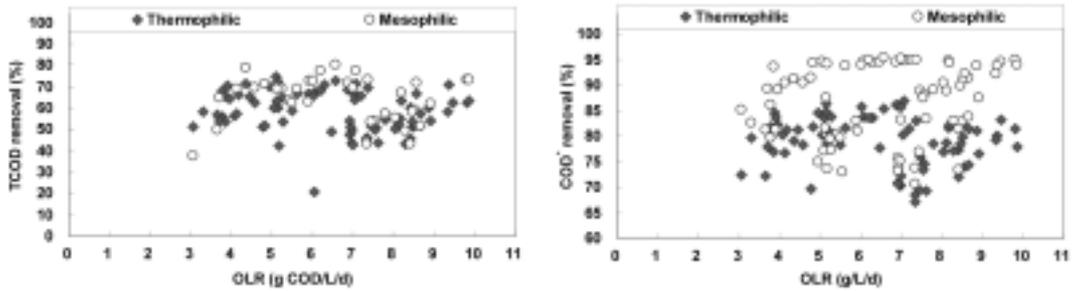


Fig. 5. COD removal of thermophilic and mesophilic methanogenic reactors with internal solids recycle (Mode III).

소폭이 줄어들었다. 따라서 고행물 반송은 메탄발생량 증가에 기여했다는 것을 알 수 있었다.

3.2.2. 중온 및 고온 메탄발효조 비교

중온 및 고온메탄발효조의 유기물 부하가 비교적 동일하였던 고행물 내부반송 이후(Mode III) 유기물 부하에 따른 COD 제거효율을 온도 별로 구분하여 Fig. 5에 나타내었다. 고행물 내부반송 이후에는 반응조 VSS 농도와 함께 반응조 COD도 증가하기 때문에 실제 유기물 제거량과 TCOD 제거효율이 다소 다를 수 있으므로 이를 보완하기 위해 TCOD 제거효율과 함께 COD* 제거효율을 나타내었다. COD* 제거효율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{COD* removal efficiency (\%)} = \left(\frac{\text{Influent TCOD g/L} - \text{Effluent SCOD g/L}}{\text{Influent TCOD g/L}} \right) \times 100(\%)$$

평균 TCOD 제거효율은 고온에서 59.9%, 중온에서 62.4%로 중온메탄발효조가 더 높았다. 또한 평균 COD* 제거효율도 고온에서 78.4%, 중온에서 86.3%로 중온메탄발효조가 더 높았다. 이는 중온메탄발효조의 유출수 SCOD가 고온보다 항상 낮았기 때문이다. 유출수의 VFA 농도도 SCOD 농도와 비례하여 중온메탄발효조가 고온보다 낮았다. Mode III에서 고행물 내부반송에 의해 중온메탄발효조의 VFA는 감소하여 유기물 부하 7 g COD/L/d에서도 1 g COD/L로 거의 검출되지 않았다. 반면 고온메탄발효조의 VFA는 반송 이후에도 8~10 g COD/L 정도를 유지하였고 VFA의 50% 가량이 프로피온산이었다. 이는 고온-고온 및 고온-중온 2상 UASB에서 고온 메탄발효조의 유출수 VFA가 중온보다 높았으며 VFA의 50% 이상이 프로피온산이었다고 보

고한 Dinsdale 등의 결과나,²⁾ 중온 및 고온 슬러지 소화조에서 고온 소화조 유출수의 프로피온산 농도가 높다고 보고한 Song 등¹⁷⁾의 결과와 유사하였다.

고행물 내부반송 이후 유기물 부하가 약 6 g COD/L/d까지는 고온 및 중온에서 평균 SMP는 모두 0.25 L CH₄/g COD_{added}로 온도에 따른 차이는 거의 없었다. 유기물 부하가 약 7 g COD/L/d 이상인 경우 고온과 중온의 평균 SMP는 각각 0.18 및 0.22 L CH₄/g COD_{added}로 중온에서 메탄발생량이 더 많았다. 따라서 높은 부하에서는 중온이 고온보다 메탄발생에 유리하였다.

전체 운영기간을 통틀어 중온메탄발효조의 VSS 농도는 고온보다 20~30% 가량 높았고 고행물 내부반송에 의한 VSS 증가속도도 중온에서 더 높았다. 문헌에 의하면 고온에서 메탄생성 미생물의 최대 비성장률은 중온보다 2~3배 정도 높지만 고온의 경우 미생물 세포유지에 많은 에너지가 필요하고 효소반응의 특성 때문에 세포용출이 빨리 일어나는 경향이 있어 사멸률은 중온의 약 2배가 되므로 미생물 성장 수율(growth yield)은 고온에서 더 작다고 하였다.^{18~20)} 이러한 이유로 고온메탄발효조의 VSS는 항상 중온보다 낮았으며 이로 인해 유기물 부하가 똑같이 증가하여도 중온메탄발효조의 단위 VSS당 유기물 부하가 항상 고온보다 작았다(Fig. 6). 따라서 중온에서 반응조의 VSS가 높기 때문에 중온메탄발효조가 고온메탄발효조보다 유기물 제거효율이 높고 메탄발생량이 많았으며 반응조의 VSS를 높게 유지하는 것이 메탄발효조의 성능을 향상시키는 데 중요하다는 것을 알 수 있었다.

3.3. Overall performance

산발효조로 메탄조 유출수를 반송하고 메탄발효조의 고

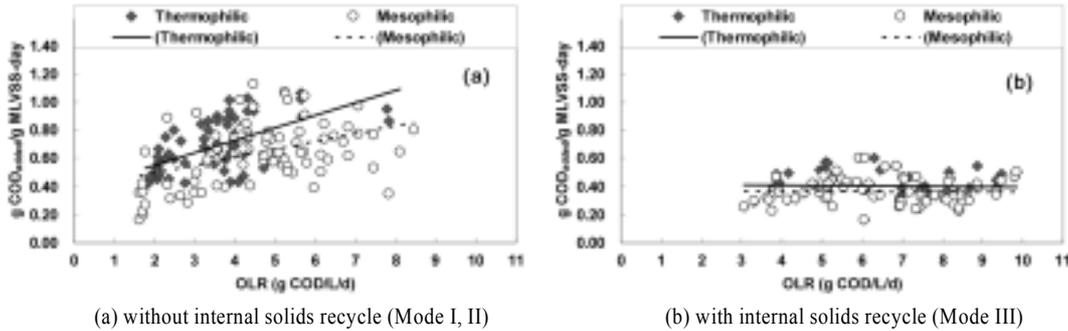


Fig. 6. Organic loading rate per biomass in the methanogenic reactors.

형물 내부반송을 시작한 이후인 Mode III에서 전체 2상 소화 시스템의 COD 제거효율 및 SMP를 안정화하였다. Mode III에서 음식물 쓰레기 탈리액의 TCOD 농도는 최대 180 g/L로 유기물 부하는 10 g COD/L/d까지 증가하였다. 이에 따라 메탄발효조에 VFA가 축적되어 전체 2상 소화 시스템의 TCOD 제거효율은 약 50%, SMP는 약 0.12 L CH₄/g COD_{added}로 감소하였다. 운전 가능한 최대 유기물 부하는 System 1(AT1-MT1)과 4(AT1-MM2)의 경우 6.6 g COD/L/d였고 System 2와 3은 7.0 g COD/L/d였다. 이 때 TCOD 제거효율은 System 1~4에서 각각 68.5, 73.6, 77.7 및 78.5%로 고온산발효-중온메탄발효로 구성된 System 3과 4의 효율이 고온산발효-고온메탄발효로 구성된 System 1과 2보다 TCOD 제거효율이 높았다. System 1~4의 SMP는 각각 0.208, 0.194, 0.224 및 0.215 L CH₄/g COD_{added}로 고온산발효-중온메탄발효인 시스템에서 다소 높았다. 따라서 고온-중온 시스템이 COD 제거와 메탄발생 면에서 고온-고온 시스템보다 우수하였다.

4. 결론

실험실 규모 2상 혐기성 소화조를 이용하여 음식물 쓰레기 탈리액의 처리성을 평가하고 적정 운전조건을 도출하기 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 산발효조로 메탄조 유출수를 반송하는 경우 산생성 및 VS 제거효율은 30% 및 40%로 안정적인 발효반응이 일어나 유입 pH와 HRT의 영향보다는 메탄조 유출수 반송이 발효반응에 미치는 효과가 컸다. 따라서 산발효조의 설비 및 유지비용을 고려하면 메탄조 유출수를 반송하고 유입 pH 6.0, HRT 2일인 조건이 적절한 것으로 판단된다.
- 2) 유기물 부하 7 g COD/L/d 이하의 조건에서 고형물 내부반송은 반송 전과 비교하여 중온 및 고온메탄발효조의 유출수 SCOD가 감소하거나 일정하게 유지되는 효과를 나타내었다. 또한 고형물 내부반송에 의해 중온 및 고온메탄발효조의 유기물 부하 증가에 따른 SMP의 감소폭이 줄어들었다.
- 3) 중온 및 고온메탄발효조의 유기물 부하가 비교적 동일하였던 고형물 내부반송 이후 COD 제거효율과 SMP는

고형물 내부반송 이후 중온메탄발효조가 고온 보다 우수하였으며 이는 고온의 미생물 사멸률이 중온보다 높아 중온메탄발효조의 MLVSS 농도가 고온보다 높기 때문인 것으로 판단되었다.

4) 고온산발효-중온메탄발효 및 고온산발효-고온메탄발효 2상 소화 공정에서 운전 가능한 최대 유기물 부하는 약 7 g COD/L/d였고, 고온산발효-중온메탄발효로 구성된 시스템이 COD 제거효율이나 메탄발생면에서 모두 우수한 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 에너지관리공단 신재생에너지개발사업의 연구비 지원에 의해 수행 되었습니다(과제번호: 2005-N-BI02-P-03-0-000).

참 고 문 헌

1. 환경부, 음식물류 폐기물 처리시설 발생폐수 육상처리 및 에너지화 종합대책(2008~2012), pp. 1~6(2007).
2. Dinsdale, R. M., Hawkes, F. R., and Hawkes, D. L., "Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with thermophilic pre-acidification of instant-coffee-production wastewater," *Water Res.*, **31**(8), 1931~1938(1997).
3. Ghosh, S. and Pohland, F. G., "Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion," *J. Water Poll. Control Fed.*, **46**, 748~759(1974).
4. Cohen, A., Breure, A. M., Schmedding, D. J. M., Zoetmeyer, R. J., and van Andel, J. G., "Significance of partial pre-acidification of glucose for methanogenesis in an anaerobic digestion process," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **21**, 404~408(1985).
5. Elefsiniotis, P. and Oldham, W. K., "Substrate degradation patterns in acid-phase anaerobic digestion of municipal primary sludge," *Environ. Technol.*, **15**, 741~751(1994).
6. Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. W., Koster, I. W., Wiegant, W. M., de Zeeuw, W. J., Rinzema, A., Grin, P. C., Roversma, R. E., and Hobma, S. W., "High rate anaerobic wastewater treatment using the UASB reactor under a

- wide range of temperature conditions," *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.*, **2**, 253~284(1984).
7. Alexiou, I. E., Anderson, G. K., and Evison, L. M., "Design of preacidification reactors for the anaerobic treatment of industrial wastewaters," *Water Sci. Technol.*, **29**, 199~204(1994).
 8. Dinopoulou, G., Rudd, T., and Lester, J. N., "Anaerobic acidogenesis of a complex waste-water, I. The influence of operation parameters on reactor performance," *Biotechnol. Bioeng.*, **31**(9), 958~968(1988).
 9. Suzuki, H., Yoneyama, Y., and Tanaka, T., "Acidification during anaerobic treatment of brewery wastewater," *Water Sci. Technol.*, **35**(8), 265~274(1997).
 10. Guerrero, L., Omil, F., Méndez, R., and Lema, J. M., "Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein," *Water Res.*, **33**(15), 3281~3290(1999).
 11. Yu, H., Fang, H. H. P., and Gu, G., "Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors," *Proc. Biochem.*, **38**, 447~454(2002).
 12. Kim, M., Ahn, Y., and Speece, R. E., "Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic," *Water Res.*, **36**, 4369~4385(2002).
 13. Dugba, P. N. and Zhang, R., "Treatment of dairy waste-water with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems-thermophilic versus mesophilic operations," *Bioresour. Technol.*, **68**, 225~233(1999).
 14. 환경부 고시 제 2004-188호, "수질오염공정시험방법," (2006).
 15. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., New York(1998).
 16. Bouallagui, H., Torrijos, M., Godon, J. J., Moletta, R., Cheikh, R. B., Touhami, Y., Delgenes, J. P., and Hamdi, M., "Two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance," *Biochem. Eng. J.*, **21**, 193~197(2004).
 17. Song, Y., Kwon, S., and Woo, J., "Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge," *Water Res.*, **38**, 1653~1662(2004).
 18. Mladenovska, Z. and Ahring, K., "Growth kinetics of thermophilic *Methanosarcina* spp. isolated from full-scale biogas plants treating animal manures," *FEMS Microbiology Ecology*, **31**(3), 225~229(2000).
 19. Speece, R. E., Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters, Archae Press, Nashville, TN(1996).
 20. Zeikus, G., "Thermophilic bacteria: ecology, physiology, and technology," *Enzyme Microb. Technol.*, **1**, 243~251(1979).