

껍질 형태의 과일폐기물과 하수슬러지를 이용한 회분식 혐기 소화공정에서 메탄 생산

정태영 · 이종학 · 정형근 · 차형준* · 최석순**†

연세대학교 환경공학부, *포항공과대학교 화학공학과, **세명대학교 바이오환경공학과
(2009년 8월 3일 접수, 2009년 8월 18일 채택)

Methane Production Using Peel-type Fruit Wastes and Sewage Sludge in Batch Anaerobic Digestion Process

Tae-Young Jeong, Jong Hak Lee, Hyung-Keun Chung, Hyung Joon Cha*, and Suk Soon Choi**†

Division of Environmental Engineering, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

**Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received August 3, 2009; accepted August 18, 2009)

본 연구는 사과나 귤의 껍질류 과일 폐기물과 하수슬러지가 혼합된 유기성 폐기물을 이용한 회분식 혐기 분해공정에서 메탄 생산이 고찰되었다. 사과껍질 또는 귤껍질이 하수슬러지와 혼합된 기질로 사용되어졌을 때, 3:7의 혼합비로 운전한 것이 가장 높은 메탄 생산을 나타내었다. 그러나, 이 비율 이상에서는 사과와 귤 껍질이 함유된 유기산으로 인하여 혼합물의 pH가 8.0에서 4.5~4.7으로 감소하였으며, 결과적으로 메탄 생산이 낮아졌다. 이러한 실험 결과들은 사과, 귤 껍질과 하수슬러지의 혼합된 회분식 혐기 소화 공정에서 바이오에너지로서 메탄가스의 생산 시스템에 효과적으로 활용될 수 있을 것이다.

Methane production using the mixed organic wastes of peel-type fruit wastes from apple or orange and sewage sludge was investigated in the batch anaerobic degradation process. When apple or orange peels with sewage sludge were used as mixed substrates, higher methane production was achieved under the condition of 3:7 (fruit peel : sewage sludge) mixing ratio. However, above the 3:7 mixing ratio, the pH of mixture was decreased from 8.0 to 4.5~4.7 due to organic acid production from the fruit wastes. Subsequently, methane production was low. The results in this study could be effectively applied to the methane gas production system as a bioenergy in the mixed batch anaerobic digestion process using the peel-type fruit wastes and sewage sludge.

Keywords: methane production, peel-type fruit wastes, sewage sludge, mixing ratio, anaerobic digestion process

1. 서 론

식생활의 변화 및 인구증가로 인한 도시집중 현상으로 인하여 음식물, 하수 슬러지와 같은 유기성 폐기물이 매우 빠른 속도로 증가하고 있다. 이러한 유기성 폐기물에 대한 처리는 2011년 매립과 해양투기가 전면 금지됨에 따라서 이에 대한 효과적인 대책이 매우 시급한 실정이다. 최근 들어 유기성 폐기물을 이용하여 바이오 에너지를 얻기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며[1-3], 특히, 지구 온난화에 의한 화석연료의 대체 물질로서 수소와 메탄 가스 등과 같은 바이오 가스에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.

유기성 폐기물 중에서 음식물쓰레기는 고농도 유기물을 함유하고 있으며, 탄수화물의 농도 비율이 풍부하게 차지하고 있으며[4], 쉽게 가수분해단계를 거쳐 휘발성 지방산으로 전환될 수 있는 장점을 가지고 있다[5]. 그러나 쉽게 가수분해가 이루어지는 조리된 형태의 음식

물에서 발생하는 쓰레기와는 달리, 사과, 귤과 같이 표면이 껍질로 구성되어 있는 과실종류는 대부분 껍질을 벗겨서 별도로 폐기처분하고 있다. 이렇게 폐기 처분된 껍질에는 고농도 유기물이 함유되어 있으나 껍질 함유의 음식물 폐기물을 바이오에너지로 전환하기 위하여, 직접적으로 혐기소화 하기가 매우 어렵기 때문에 껍질을 곱게 갈아야 하는 전처리 공정이 요구된다[6,7]. 또한, 음식물쓰레기를 직접적으로 혐기 소화할 경우, 이 공정에서 발생하는 국부적인 산발효로 인하여 급격한 pH 저하, 산발효 속도 차이로 인하여 셀룰로오스 성분의 스킴 전환, 음식물쓰레기의 높은 염분함량으로 인한 영향 등의 저해요인을 사전에 제거해야 한다고 보고되었다[8-10].

하수슬러지를 통해 바이오에너지를 얻기 위한 효율적인 처리는 열, 초음파 등 전처리를 통한 소화효율을 높이는 다양한 방법들이[11-13] 사용되어지고 있다. 이러한 하수슬러지의 혐기성 소화 공정은 유기물 감량으로 무해한 슬러지를 얻을 수 있으며 부산물로서 메탄가스를 얻을 수 있는 장점이 있다[14]. 그러나 하수슬러지는 혐기성 균주들에게 있어서 양호한 기질이라고 할 수 없다. 그 이유는 하수슬러지는 대부

† 교신저자 (e-mail: sschoi@semyung.ac.kr)

Table 1. Characteristics of Influent Sewage Sludge

Items	Concentration (mg/L)	
COD	Total	17,000~21,000
	Soluble	200~1,500
Protein	Total	5,000~7,000
	Soluble	130~600
Carbohydrate	Total	600~1,200
	Soluble	50~100
NH ₃ -N	30~70	
TS	10,100~14,000	
VS	9,900~10,600	
pH	6.5~7.0	

Table 2. Component of Influent Fruit Peels

Items	Apple (mg/g)	Orange (mg/g)
COD	253.14	479.13
Carbohydrate	158.14	177.96
Protein	4.22	146.42
T-P	0.075	0.150
NH ₃ -N	0.000	0.001
pH	4.3	4.2

실험에 사용된 껍질형 폐기물은 귤과 사과로부터 구한 것으로서 각각 재료의 껍질을 벗기고, 가정용 믹서로 입자 크기가 고르게 될 때까지 파쇄한 후 2 mm mesh (Microplate Sieves BS410, Hucomsystems, Korea)를 이용하여 균일한 입자 크기로 분리된 것을 사용하였다. 껍질을 믹서기로 처리한 기질의 농도의 특징을 Table 2에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 분석방법

본 회분식 실험은 125 mL serum bottle에 중 오니 20 mL와 각각의 기질 60 mL를 혼합한 뒤 Head-space를 질소로 치환한 후, 재질이 butyl-rubber인 마개를 이용하여 밀봉하였다. 일정한 온도를 유지하고자, water bath에서 35 ± 1 °C로 고정시킨 후 미생물을 배양하였다. 발생된 가스의 성상을 분석하기 위하여, 2 µm 주사기를 사용하여 샘플을 채취하였다.

반응조의 유출수를 채취한 후, 시료의 pH, Chemical Oxygen Demand (COD), Mixed Liquor Volatile Suspended Solid (MLVSS)와 같은 수질 분석 항목들은 Standard methods[17]에 의하여 분석하였다. 그리고, carbohydrate는 Anthrone-sulfuric acid methods[18], protein은 Lowry methods[18]을 이용하여 분석하였다. 혐기성 소화시 발생하는 가스 분석은 TCD-gas chromatograph (GC-14A, Shimadzu, Japan)를 이용하였으며, carrier gas는 Ar이며, column과 detector의 온도 각각 50 °C, 150 °C의 조건에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 과일 껍질에서 발생하는 음식물 폐기물을 효과적으로 처리하고자 혐기성 소화공정에 의한 메탄 생산 가능성에 대하여 고찰하였으며, 또한, 메탄의 생산성을 향상시키기 위하여 사과 또는 귤 껍질에 하수슬러지 첨가에 따른 최적의 혼합비를 구하고자 하였다.

사과껍질과 귤껍질의 특성을 Table 2에 나타낸 것과 같이, 오렌지 껍질의 COD와 protein은 사과 껍질과 비교하였을 때, 각각 약 2배, 35배가 높은 479.13 mg/g, 146.42 mg/g를 나타냄으로써 고농도의 유기물질이 함유됨을 알 수 있었다. 그러나, 사과와 귤껍질 반응액 pH는 각각 4.3, 4.2의 산성 영역 값을 나타냄으로써 혐기성 소화시 발생하는 총가스와 메탄가스의 생산에 영향을 줄 수 있는 인자로 작용될 수 있을 것으로 판단되었다. 또한, 총인과 암모아성 질소는 사과와 귤껍질에서 매우 낮은 값을 보임으로써, 하수슬러지와 혼합에서도 크게 영향을 주지 않은 인자로 작용됨을 알 수 있었다.

기질로서 하수슬러지를 사용하지 않고, 사과와 귤 껍질을 각각의 단기질로 사용하여 26일 동안의 실험 결과를 Figure 2에 나타내었다. 초기 6일 경과시 사과, 귤 껍질을 사용한 경우 총가스는 각각 641 mL, 446 mL를 생산하였고, 메탄가스는 각각 21.5 mL, 12.1 mL의 낮은 값을 나타냈었으며, 그 이후 발생량이 거의 증가하지 않음을 알 수 있었

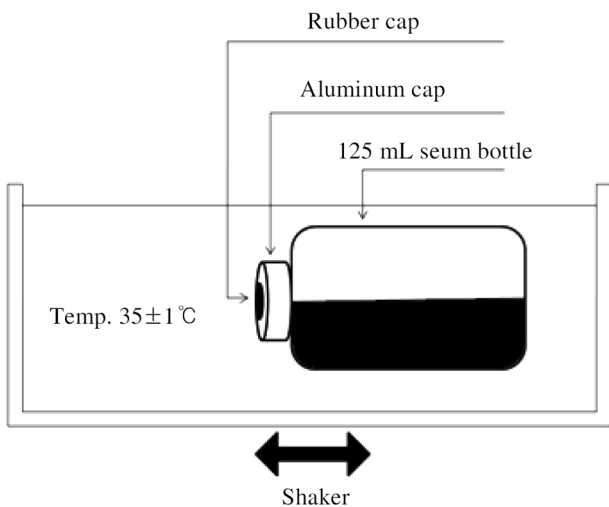


Figure 1. A schematic diagram of batch experimental apparatus.

분 호기성 미생물 세포로 구성되어 있는데 이 슬러지 중에 혐기성 미생물이 이용할 수 있는 기질이 미생물 세포 내에 존재하며, 침전 및 농축과정을 통하여 슬러지 자체 내의 모관결합수, 부착수, 내부수가 비교적 안정된 상태를 유지하므로 혐기성 미생물의 직접적인 이용이 어렵기 때문이다[15,16].

따라서, 사과, 귤과 같은 껍질형태의 음식물 폐기물과 하수슬러지를 효과적으로 활용하는 방안이 요구되고 있다. 본 연구에서는 두 가지 폐기물(과일껍질 폐기물과 하수슬러지)의 혐기 소화 공정에서 각각의 문제점을 해결하는 방안으로써 이들 폐기물의 병합소화를 방안을 제시하고자 한다. 즉, 메탄 생산을 위하여 사과, 귤에서 발생하는 껍질 형태의 음식물 폐기물과 하수슬러지의 최적의 혼합에 관한 실험 결과의 도출이 필요하고, 이를 통하여 메탄 생산 시스템에 활용하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 W시 하수처리장의 잉여슬러지와 소화조액을 채취하여 실험재료로 사용하였다. 소화조액을 혼합균주로 사용하였으며, 혐기성 배양조에서 2개월 이상 배양 후, 중 오니(Seed sludge)로 사용하였다. 기질은 잉여 슬러지를 농축한 하수 슬러지를 사용하였으며, 이 슬러지의 특징을 Table 1에 나타내었다.

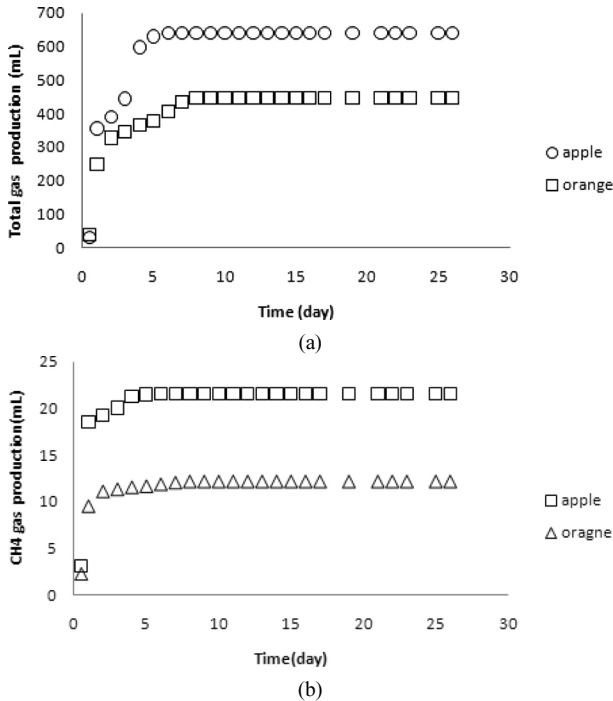


Figure 2. Effect of peel-type fruit wastes on (a) total gas and (b) methane gas.

다. 또한, 귤껍질을 사용한 경우가 사과 껍질과 비교하여 전체적인 반응 기간 동안 낮은 총가스와 메탄가스를 생산하였다. 그리고, 실험 완료 후 반응액 pH는 4.0~4.3을 나타내었다. 이러한 현상은 기질 가수분해 반응의 억제로 인하여, 결과적으로 메탄 생산이 효과적으로 이루어지지 않은 것으로 판단되어진다. 이와 같은 메탄 생산의 단점을 극복하고자, 껍질형태의 음식물 폐기물(사과껍질, 귤껍질)과 하수슬러지를 혼합한 조건에서 메탄생산 특성을 고찰하였다. Figure 3에 나타난 것과 같이, 사과 껍질 또는 귤 껍질이 하수슬러지와 혼합된 기질로 사용하였을 경우, 두 경우 모두 3:7의 혼합비로 운전한 것이 가장 높은 총가스를 생산하였다. 그러나, 5:5의 혼합비로 운전하였을 경우, 다른 혼합비와 비교하여 매우 낮은 총가스 발생량을 보였다. Figure 4는 사과 껍질 또는 귤 껍질이 하수슬러지와 혼합된 기질로 사용하였을 때의 메탄 생산량을 나타낸 것이다. 두 경우 모두, 3:7의 혼합비로 운전한 것이 가장 높은 메탄가스를 생산을 나타내었다. 또한, 3:7과 1:9의 혼합비 조건에서 메탄발생량은 총가스 발생량의 40% 이상을 차지하고 있으나, 5:5 혼합비에서는 총 가스 발생량의 10% 이하로 메탄발생량을 나타내었다. 위의 실험 결과로부터 5:5의 혼합비 즉, 사과와 귤의 껍질량이 높았을 경우 메탄 가스량 발생량이 낮게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 현상은 사과와 귤 껍질에 함유된 유기성분이 유기산으로 전환되면서 반응액의 pH가 8.0에서 4.5~4.7로 감소하여, 메탄 균주의 활성을 떨어뜨린 것으로 판단되었다. 그리고, 일반적으로 유기물의 혐기 소화공정은 가수분해, 산생성, 및 메탄생성 과정의 순서로 반응이 진행된다. 이러한 과정 중 수소 분압과 유기산이 높은 산생성 단계에서는 오히려 메탄 생성을 저해한다고 보고되었다 [19]. 이러한 보고들은 본 실험에서 나타는 현상들을 잘 설명해주는 것으로 추론되었다. 전체적으로 볼 때, 사과 껍질과 하수슬러지를 혼합하여 운전한 것이 귤 껍질과 하수슬러지를 혼합한 것과 비교하여 총가스와 메탄가스 생산성이 높음을 알 수 있었다.

Table 3은 혼합된 기질 변화비율에 의한 COD 제거율, 메탄 생산성

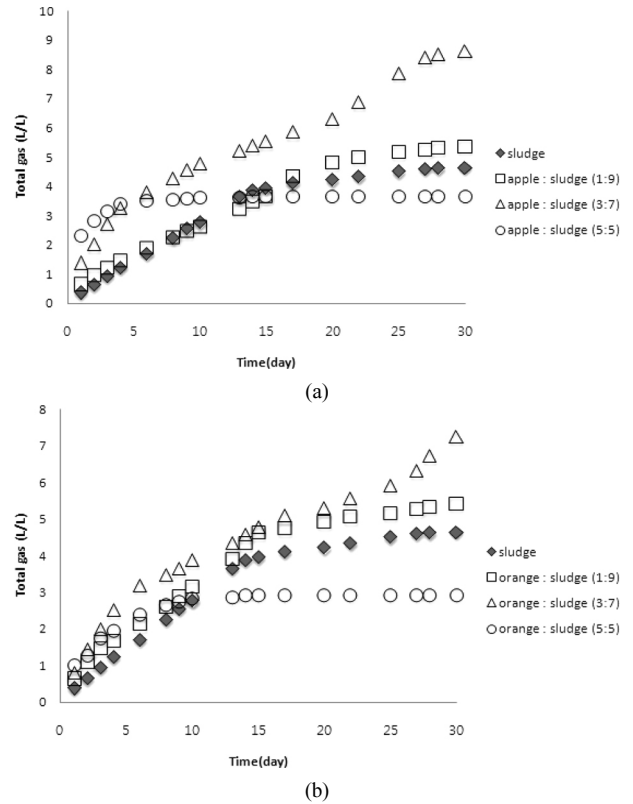


Figure 3. Effect of mixed substrate ratio on total gas production. (a); apple peels : sludge, (b); orange peels : sludge.

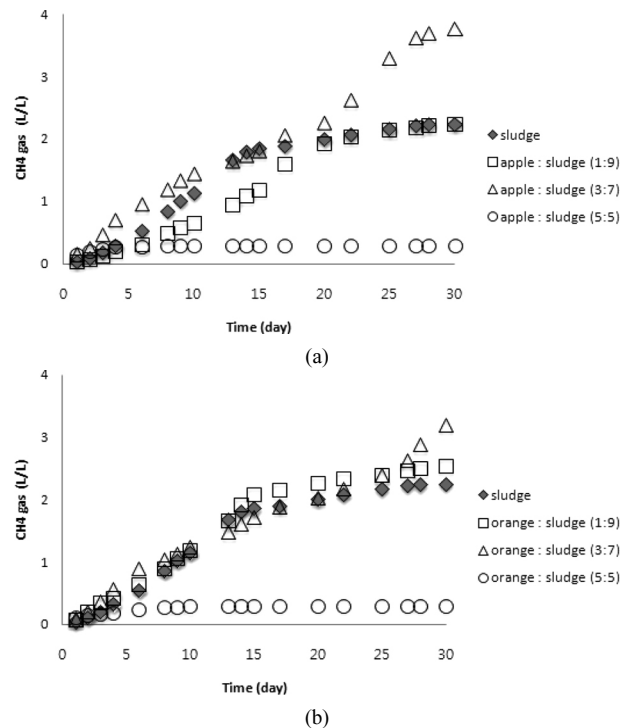


Figure 4. Effect of mixed substrate mix ratio on methane gas production. (a); apple peels : sludge, (b); orange peels : sludge.

과 반응 전후 pH 변화를 나타내었다. 5:5 혼합비를 제외하고, COD 제거효율은 45.4~58.7%를 구할 수 있었다. 따라서 향후, 혼합액의 유

Table 3. Effect of Mixed Substrate Ratio on COD Removal and Methane Production

Mixing ratio	Influent COD (g/L)	Effluent COD (g/L)	Removal efficiency (%)	Total gas (L/L)	CH ₄ gas (L/L)	Yield (CH ₄ L/g CODcr)	pH	
							before	after
Sludge	15.5	6.4	58.7	4.66	2.24	0.245	7.8	7.7
Appel : Sludge (1 : 9)	17.6	8.7	50.6	5.39	2.25	0.253	8.0	7.6
Appel : Sludge (3 : 7)	21.7	10.2	53.0	8.63	3.78	0.329	8.0	7.6
Appel : Sludge (5 : 5)	36.6	34.1	6.9	3.69	0.29	0.114	8.0	4.7
Orange : Sludge (1 : 9)	18.6	8.8	52.7	5.44	2.54	0.259	8.0	7.6
Orange : Sludge (3 : 7)	24.7	13.5	45.4	7.27	3.20	0.285	8.0	7.5
Orange : Sludge (5 : 5)	41.7	37.1	11.0	2.93	0.30	0.065	8.0	4.5

Table 4. Best Values for the Parameters Using Modified Gompertz Equation

Mixing ratio	P (mL)	R _m (mL/day)	λ (hr)
Sludge	124.11	12	3
Appel : Sludge (1 : 9)	120.48	6.3	3
Appel : Sludge (3 : 7)	233.65	12	3
Appel : Sludge (5 : 5)	18.47	8	0.5
Orange : Sludge (1 : 9)	148.07	12	3
Orange : Sludge (3 : 7)	187.51	10	3
Orange : Sludge (5 : 5)	15.41	4.5	0.5

기물질을 제거 효율을 향상시키는 연구가 이루어져야 할 것으로 판단되었다. 또한, 메탄 수율은 사과 껍질과 하수슬러지를 이용한 3 : 7 혼합비로 운전한 경우에서 0.329 CH₄ L/g COD를 구할 수 있었으며, 그 값은 COD 1 g당 0.35 L CH₄를 발생시키는 이론치에 근접하였고, control인 하수슬러지의 비교하여 약 1.34배의 메탄 수율이 향상된 결과를 나타내었다. 그리고, 사과 껍질 또는 귤껍질에 하수슬러지를 사용한 두 경우 모두에서 5 : 5 혼합비로 운전하였을 때 반응 종료 후 pH가 4.5~4.7로 떨어짐이 관찰되었고, 결과적으로 매우 낮은 6.9~11.0%의 COD 제거효율과 0.065~0.114 CH₄ L/gCOD의 낮은 메탄 수율을 나타내었다. 기존의 다른 연구자에 의하면[20,21], 가수분해와 산생성 세균의 최적 pH는 5~6 사이라고 보고되었으며, 본 실험에서도 반응액의 pH가 메탄 생산에 중요한 인자임을 알 수 있었다.

위의 실험 결과로부터 Gompertz equation[22,23]을 이용하여 Table 4에서는 메탄생산가능량(P), 최대 메탄생산속도(R_m) 및 지체시간(λ)을 산출하였다. 사과 껍질을 이용한 경우, 3 : 7 혼합비로 운전하였을 때 233.65 mL의 메탄생산 가능량을 나타내었으며, 이 값은 하수 슬러지를 사용한 것과 비교하여 약 1.8배가 향상된 것이다. 또한 귤 껍질을 이용한 경우 역시 3 : 7의 혼합비 조건에서 높은 메탄생산 가능량을 보였으며, 이 메탄생산 가능량은 하수슬러지와 비교시 약 1.5배가 증가됨을 알 수 있었다. 이상의 연구 결과를 토대로 사과 껍질에 하수슬러지를 3 : 7로 혼합하여 회분식 혐기 소화공정을 진행시키면서 반응액의 pH를 조절할 때, 메탄가스의 생산성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 음식물쓰레기 중 과일껍질을 함유하고 있는 사과와 귤 껍질을 효과적으로 활용하고자, 하수슬러지와와의 혼합에 의한 회분

식 혐기 소화공정이 수행되었다. 사과 또는 귤 껍질과 하수슬러지와 혼합비가 3 : 7일 경우, 총가스와 메탄 생산량이 가장 높음을 나타내었으며, 수정된 Gompertz equation을 이용하여 계산된 메탄생산 가능량은 하수슬러지와 비교하여 약 1.8배가 증가된 233.65 mL를 나타내었다. 또한, 5 : 5의 혼합비 조건에서는 과일 껍질(사과 껍)의 부피가 크게 증가되어서 반응액의 pH가 8.0에서 4.5~4.7로 낮아져서, 결과적으로 메탄 균주의 활성이 저하되어 메탄생산성이 떨어진 것으로 판단되었다. 이상의 연구 결과를 통하여, 음식물쓰레기 중 분해하기 어려운 과일 껍질을 잘 활용한다면 혐기소화에 의한 바이오가스를 획득이 가능하며, 혐기소화의 단점을 극복하고자 하수슬러지와와의 최적의 혼합비로 공정에 적용한다면, 고효율의 메탄가스 에너지를 생산할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. J. Mataalvarez, S. Mace, and P. Llabres, *Bioresource Technol.*, **74**, 3 (2000).
2. W. Parawira, M. Murto, R. Zvauya, and B. Mattiasson, *Renewable Energy*, **29**, 1811 (2004).
3. C. E. Wyman and B. J. Goodman, *Appl. Biochem. and Biotechnol.*, **39**, 41 (1993).
4. W. J. Jewell, R. J. Cummings, and B. K. Richards, *Biomass & Bioenergy*, **5**, 261 (1993).
5. J. Mataalvarez, S. Mace, and P. Llabres, *Bioresource Technol.*, **74**, 3 (2000).
6. H. Bouallagui, Y. Touhami, R. Ben Cheikh, and M. Hamdi, *Process Biochem.*, **40**, 989 (2005).
7. H. Bouallagui, M. Torrijos, J. J. Godon, R. Moletta, R. Ben Cheikh, Y. Touhami, J. P. Delgenes, and M. Hamdi, *Biochemical Eng. J.*, **21**, 193 (2004).
8. K. D. McMahon, P. G. Stroot, R. I. Mackie, and L. Raskin, *Wat. Res.*, **35**, 1817 (2001).
9. F. J. Callaghan, D. A. J. Wase, K. Thayanithy, and C. F. Forster, *Bioresource Technol.*, **67**, 117 (1999).
10. T. Y. Jeong, G. C. Cha, S. S. Choi, and C. Jeon., *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 856 (2007).
11. S. Sawayama, S. Iroue, T. Yagishita, T. Ogi, and S. Y. Yokoyama, *J. Ferment. Bioeng.*, **79**, 300 (1995).
12. R. T. Haug, T. J. Lebrun, and L. D. Totorici, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **55**, 23 (1983).
13. Y. Y. Li and T. Nokie, *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 857 (1992).
14. H. B. Choi, K. Y. Hwang, and Y. S. Kim, *Kor. J. Env. Health*

- Soc.*, **23**, 28 (1997).
15. J. M. Heo, J. A. Park, and B. S. Son, *Kor. J. Sanitation*, **13**, 16 (1998)
 16. M. Dubois, K. A. Giles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith, *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956).
 17. O. H. Lowry, N. J. Rosbrough, A. L. Farr, and R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, **123**, 265 (1951).
 18. APHA, American Public Health Association, 19th. New York, USA, (1995).
 19. L. De Baere, *Wat. Sci. Technol.*, **41**, 283 (2000).
 20. A. Converti, A. Delborghi, M. Zilli, S. Arni, and M. Delborghi, *Bioproc. Eng.*, **21**, 371 (1999).
 21. K. V. Rajeshwari, D. C. Panth, K. Lata, and V. N. Kishore, *Wates. Manag. Res.*, **1**, 292 (2001).
 22. J. J. Lay, Y. Y. Li, and T. Noike, *J. Environ. Eng.* **124**, 730 (1989).
 23. M. H. Zwietering, I. Jongenburger, F. M. Rombouts, and K. V. Riet, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 1875 (1990).