

산/가스 분리 혐기소화공정을 이용한 음식물 탈리액의 처리효율 평가 The Process Efficiency Evaluation of the Food Supernatant Using A / G (Acid/Gas) Phased Anaerobic Digestion

배중훈 · 박노백* · 전동걸 · 전항배[†] · 양석준**

Jong-Hun Bae · Noh-Back Park* · Dong-Jin Tian · Hang-Bae Jun[†] · Seok-Jun Yang**

충북대학교 환경공학과 · *국립농업과학원 · **(주)케이에스인더스트리
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

*National Academy of Agricultural Science · **KS Industry

(2011년 8월 31일 접수, 2012년 3월 28일 채택)

Abstract : 본 연구는 음식물쓰레기를 혐기성 소화를 이용하여 중온 및 고온에서의 OLR에 따른 처리효율을 평가하였다. 실험은 중온(35°C) 및 고온(55°C)의 온도조건에서 산발효 회분식 실험, BMP test 그리고 연속식 실험을 실시하였다. 산발효 회분식 실험의 경우 VS 제거효율은 각각의 온도에서 27.3, 30.6%이었으며, 35°C에 비해 55°C에서 제거효율이 더 높았다. VS와는 반대로 SCOD는 시간이 지남에 따라 농도가 증가하였고, 각 온도의 가용화율은 27.4, 33.4%로 VS가 제거되는 농도와 SCOD가 증가하는 농도가 비슷하였다. BMP test에서 최종 메탄수율 결과 중온 461, 고온 413 mL·CH₄/gVS가 발생하였다. 산발효조에서 SCOD 가용화율은 고온이 중온에 비해 8~7% 정도 높게 나타났다. 중온메탄발효조의 경우 낮은 유기물 부하에서 고온메탄발효조에 비해 유기물제거 효율이 높게 나타났지만 높은 유기물 부하에서는 고온메탄발효조가 유리하였다. 고온메탄발효조의 VS제거 효율이 중온에 비해 낮은 경향이었으나, 6 kgCOD/m³·day 고형물 농도에서는 중온소화의 VS제거 효율은 감소하였다. 중온메탄생성조의 유기물 부하에 따른 가스발생량은 12.6, 21.6, 27.4 L/day이었고, 고온의 경우 14.3, 20.6, 25.2 L/day로 중온소화에 비해 각각의 모드별로 약 5~10% 낮은 메탄발생량을 나타내었다.

Key Words : Solubilization, Temperature, VFAs, OLR, Methane

요약 : Several acidogenesis batch tests, and BMP (Biochemical Methane Potential) with food waste leachate was tested at various organic loading rates (OLRs) on the mesophilic (35°C) and thermophilic (55°C) conditions. In acidogenesis batch test, VS removal efficiencies were 27.3% and 30.6% at 35°C and 55°C, respectively. Removal efficiency of VS at 55°C was higher than that at 35°C. With decrease in VS, SCOD increased as reaction time increased. Solubilization efficiency of VS were 27.4% and 33.4% at each reaction temperature within 4 days acid fermentation. Methane yield were 461 and 413 mLCH₄/gVS at mesophilic and thermophilic BMP test, respectively. SCOD solubilizations in the thermophilic acid fermenter showed 8~17% higher than those in the mesophilic fermenter. COD removal efficiency showed higher in the mesophilic acid fermenter at low organic loading rate. While at high organic loading rate, it was higher in the thermophilic acid fermenter. VS removal efficiency was higher at the mesophilic temperature, however, it decreased at OLR higher than 6 kg COD/m³·day. On the contrary, VS removal efficiency did not decrease but maintain at thermophilic temperature. The amount of methane gas generated from mesophilic methanogenesis digester was 12.6, 21.6, 27.4 L/day at OLR of 4, 5, 6 COD/m³·day, respectively. The amount of methane gas generated from thermophilic methanogenesis digester was 14.3, 20.6, 25.2 L/day at each OLR, respectively, which is about 15~20 L/day lower than those generated at mesophilic digester.

주제어 : 가용화율, 온도, VFAs, OLR, Methane

1. 서론

고농도 유기성 폐기물 중 음식물쓰레기는 생활폐기물 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 것으로, 쉽게 부패되는 특성에 따라 육상 매립 시 침출수 및 악취 등의 환경적 부하를 발생시킨다.²⁾ 이를 해결하고자 2005년에는 직접매립을 전면 금지하였으며, 현재 90% 이상이 퇴비화 및 사료화 등 재활용되고 있으나 생산된 제품의 품질이 낮을 뿐만 아니라, 자원화 공정 시 고농도의 음폐수가 지속적으로 발생하는 문제점이 있다.³⁾ 현재 음식물 쓰레기 발생량 중 일부가 하수처리시설이나 침출수 처리장에서 병합처리 되고 있으

며, 대부분 해양투기가 되었지만 2012년부터는 해양투기가 전면 금지된다.^{1,4)} 따라서 음식물 쓰레기의 적절한 처리 및 재활용은 폐기물 관리의 중요한 부분이며, 다른 한편으로는 타 생물의 영양원이나 대체에너지원으로 이용될 수 있는 잠재력을 가지고 있어 적절한 기술을 이용한 음식물쓰레기의 자원화는 천연자원의 소비를 감소시켜 환경보전에 큰 기여를 할 수 있다.⁵⁾ 음식물쓰레기와 같은 유기성폐기물은 혐기성 처리를 통하여 바이오에너지인 메탄을 회수할 수 있어, 화석연료를 대체할 훌륭한 에너지원으로 평가되고 있다.⁶⁾

일반적으로 혐기소화는 산생성 박테리아와 메탄생성 아키

아가 함께 존재하는 단상 소화방식으로 운전된다. 이러한 경우, 메탄생성 아키아의 메탄 발생 속도가 산생성 박테리아의 휘발성유기산 발생 속도보다 상대적으로 느려, 반응조에는 결국 VFA의 축적이 초래될 수 있고, 이로 인해 pH 저하를 유발하며, 메탄생성 아키아의 활성이 저하된다. 더욱이 산생성 박테리아와 메탄생성 아키아는 생리적인 특성, 영양물질, 성장 동역학, 주변 환경에 대한 민감도에 따라 많은 차이를 보이기 때문에 시스템의 안정적인 운전이 어렵다. 이러한 문제점을 극복하고자, 산 형성 박테리아와 메탄 형성 박테리아의 서로 다른 환경 조건에서 증식시키는 이 상 소화방식을 제안하였다.⁷⁻⁹⁾

음식물쓰레기는 생물학적으로 쉽게 분해 가능한 것으로 알려져 있으나 음식물쓰레기의 산발효에서 가수분해반응은 여전히 율속단계(limiting rate)로 작용하기 때문에 적절한 전처리를 통해 가수분해 속도를 증가시키면 분해속도를 향상시킬 수 있다. 혐기성소화에서 산발효에 영향을 미치는 인자로는 수리학적체류시간(HRT, Hydraulic Retention Time), pH 및 온도 등이 있다. Ghosh 등은 산발효조의 최대 산생성 효율을 얻기 위해서는 메탄생성 미생물이 유실(wash-out)될 정도의 짧은 체류시간이 요구된다고 하였고,¹⁰⁾ Lettinga 등과 Alexiou 등은 폐수의 종류와 성상에 따라 다르지만 산생성 정도는 보통 산발효조의 HRT가 6~24 hr일 때 20~50%의 산생성을 달성하였다고 하였다.^{11,12)} 산생성 반응에서 온도의 영향을 살펴보면, Guerrero 등은 고온 산발효조의 산생성 속도 및 VSS 제거속도가 중온산발효조보다 약 1.5배 빠르다고 하였고,¹³⁾ Yu 등은 고온 산발효조의 탄수화물, 단백질, 지질에 대한 기질분해 속도가 중온산발효조보다 20~30% 높았다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ 또한 2상 혐기소화 시스템에서 온도에 대한 연구도 활발하게 진행되었는데, 고온산발효-고온메탄생성과 고온산발효-중온탄메탄생성의 성능비교(Dinsdale et al.)결과 메탄발생량이나 함량은 비슷하다고 하였고,¹⁵⁾ Kim 등은 고온 2상 소화조와 중온 2상소화조의 온도에 따른 전체적인 효율차이는 크지 않다고 하였다.¹⁶⁾ 허 등은 고온산발효-고온메탄발효, 고온산발효-중온메탄발효의 성능평가 결과 고온산발효-고온메탄발효가 COD 제거와 메탄 발생면에서 우수하다고 하였는데,¹⁷⁾ 상기의 결과를 바탕으로 고온이 중온보다 유리하다는 의견이 우세하지만, 대부분 중온과 고온에서의 메탄생성 효율에 대한 평가에 한정되어 있어 온도에 따른 산생성 효율에 대한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 혐기성 소화의 잠재적 효율을 결정하는 산발효 단계에서의 적정 온도 조건을 도출하기 위해 중온과 고온에서 산생성 및 메탄생성 효율을 평가하고자 하였다. 음식물 쓰레기를 이용하여 lab scale의 혐기소화를 중온과 고온으로 나누어 수행하였으며, 소화조의 OLR (Organic Loading Rate)을 단계적으로 증가시켰을 때 중온과 고온소화시스템에서의 효율을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 산발효 회분식 실험

온도에 따른 산발효 효율을 평가하기 위해 회분식 실험을 수행하였다. 반응조 실용량은 500 mL(총용량 635 mL)의 serum bottle을 사용하였으며, 음식물 폐수와 산발효 슬러지를 6 : 4의 비율로 혼합하여 사용하였다. 반응기에는 가스발생량을 측정하기 위해 실리콘 마개를 설치하였고, 내경 3 mm, 길이 7 cm 정도의 실리콘 튜브를 삽입하여 발생하는 가스를 채집할 수 있도록 하였다. 반응기내 혼합을 위하여 자석식 교반기(IKA WORKS, INC.)를 설치하였고, 소화온도를 유지하기 위해 수욕조(water bath) 내에 가온기와 온도센서를 이용하여 35, 55℃로 설정하였으며, 반응조 내 교반속도는 100 rpm, 시료채취는 실험초기 2시간 단위에서 20시간 이후 1일 단위로 하였다. 실험에 사용된 슬러지는 연속식 공정의 35℃와 55℃ 산생성조에서 분취하여 사용하였다. 산소에 의한 저해와 외부 미생물에 의한 영향을 최소화하기 위하여 사용된 실험 장치는 가온 가압상태(120℃)에서 20분간 멸균한 다음 상온에서 식힌 후 사용하였다. 실험 시작 전 질소가스를 주입하여 혐기상태를 유지하였으며, 생성된 바이오가스는 가스포집백을 이용하였고, 음식물폐수의 낮은 pH로 인하여 미생물의 활성도가 떨어지는 것을 방지하기위해 2 N NaOH를 이용하여 초기 pH를 6.5~7로 조절하였다.

2.2. BMP (Biochemical Methane Potential) test

음식물폐수를 대상으로 각 온도별 생분해도 및 메탄발생량을 관찰하기 위해 중온(35℃) 및 고온(55℃)에서 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 반응조는 실용량 500 mL(총용량 635 mL)의 serum bottle를 이용하였고, 식종슬러지와 음식물폐수를 6 : 4의 비율로 조제하였는데, 유기산의 축적으로 인해 메탄생성이 저해되지 않는 범위에서 비율을 결정하였다. 식종슬러지는 U시의 슬러지를 실험실내 항온실에서 배양된 것을 사용하였다. BMP test는 Kim의 실험을 바탕으로¹⁶⁾ 하여 유입 기질의 농도를 2 g·VS/L의 음식물폐수를 주입하였으며, 반응조의 pH를 중성(7.0)으로 맞추기 위해 1

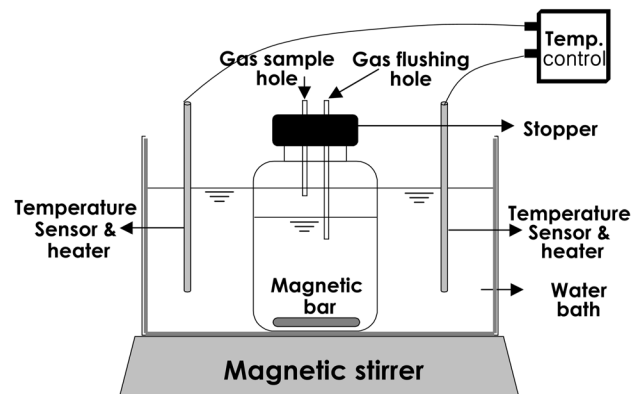


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus¹⁹⁾.

Table 1. Characteristic food waste water in used this study

Characteristics	Range	Average
pH	3.82~4.21	4.02
TS, g/L	142~156	149
VS, g/L	120~132	126
TSS, g/L	72~79	75
VSS, g/L	63~69	66
TCOD _{Cr} , g/L	169~182	175
SCOD _{Cr} , g/L	81~86	83
BOD ₅ , g/L	101~112	106
TN, mg/L	3,200~3,624	3,412
TP, mg/L	719~774	745

N NaOH와 1N HCl을 넣어 조절하였다. 또한 산형성에 의한 pH 저하를 막기 위해 중탄산염(NaHCO₃)을 1.2 g L⁻¹ 주입하였다.

2.3. 음식물폐수

본 실험에서 사용된 음식물폐수는 C시의 음식물폐기물류 자원화시설에서 탈리액을 채취하여 사용하였다. 음식물쓰레기의 사용은 mixer를 이용하여 분쇄시킨 후 2 mm 체(sieve)로 여과하여 균일하게 조절하였으며, 성상은 Table 1과 같다. 유입원수의 TCOD는 평균 175 g/L이었고, BOD₅ 106 g/L, TN 3,412 mg/L, pH는 평균 4.02 수준이었다.

2.4. 연속실험장치 및 운전조건

본 실험에 사용된 2상(acid/gas) 혐기성 소화조의 실험 장치는 Fig. 2와 같이 중온, 고온 모두 산생성 반응조, 메탄생성 반응조와 가스포집기로 구성하였다. 중온 및 고온 산생성 반응조는 완전혼합 반응조(CSTR)로 유효용적은 32 L, 메탄생성조는 UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 형태로 유효용적은 132 L이었다. 중온소화에 사용된 소화조는 원통형으로 투명 아크릴 재질로 제작되었고, 고온소화에 사

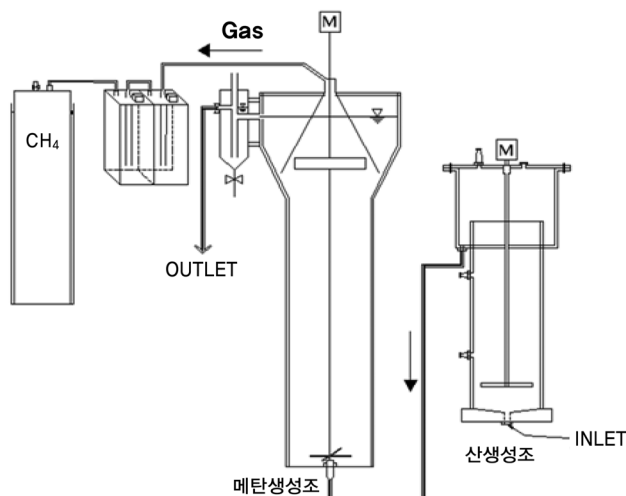


Fig. 2. Schematic diagram of acid/gas (A/G) phased anaerobic digestion.

Table 2. Operating conditions of lab-scale acid/gas (A/G) phased anaerobic digestion

	acidogenesis			methanogenesis		
	I	II	III	I	II	III
HRT (day)	4	4	4	16	16	16
OLR (kg COD/m ³ ·day)	17	20	25	4	5	6
	meso	thermo		meso	thermo	
Temperature (°C)	35	55		35	55	
Type	CSTR	CSTR		UASB	UASB	

용된 소화조는 원통형으로 스테인리스 스틸재질로 제작하였다. 메탄생성조의 식중균은 U시의 식중슬러지를 채취 후 배양하였다. 항온실내 내부온도를 35~37°C로 유지하여 중온소화조 내 온도를 35°C로 유지하였고, 고온소화조 역시 항온실내에서 heating jacket을 덧입혀 52~55°C를 유지하였다. 가스포집장치는 pH 1.0으로 조절한 포화 식염수용액을 사용하여 가스가 수중에 용해되지 않도록 하였다. 산발효조의 수리학적 체류시간은 4일, 메탄발효조의 수리학적 체류시간은 16일로 전체 HRT는 20일로 하였다. 산발효조의 유기물부하(OLR, Organic Loading Rate)는 단계별로 각각 17, 20, 25 kg·TCOD/m³/day이며, 메탄발효조의 유기물 부하는 단계별로 각각 4, 5, 6 kg TCOD/m³/day로 운전하였다 (Table 2). 유기물부하의 변화를 위해서 유입원수의 유기물 농도를 희석하여 각각에 맞는 유기물농도를 조절하였다.

2.5. 분석방법

가스 발생량은 수위 변위식 포집기를 이용하여 측정하였으며, 발생가스의 성분분석은 Porapak Q (80/100 mesh)가 충전된 6 ft × 2 mm의 스테인리스 스틸 컬럼의 TCD가 장착된 gas chromatography (Gow Mac series 580)를 이용하였다. 분석을 위한 carrier gas는 초순수 헬륨을 이용하였고, 유속은 15 mL/min으로 고정하였으며 column, injector 및 detector의 온도는 각각 50, 80, 90°C로 고정하였다. 유기산(Volatile Fatty Acids, VFAs: lactic, acetic, propionic, butyric acid)은 Zorbax SB-Aq (4.6 mm ID × 150 mm) column을 이용하였다. 분석에 이용된 Mobile phase는 1% ACN/99% 20 mM NaHPO₄이며 Detector의 UV는 210 nm이다. 질산염 등의 음이온 농도는 conductivity detector가 설치된 Ion chromatography (Methrom modular)를 이용하여 측정하였으며, 분석에 이용된 이동상은 각각 1.7, 1.8 mM 농도의 NaHCO₃와 NaCO₃ 용액을 사용하였다. 기타 유기물, 총질소(TN), 총인(TP), 암모니아성 질소 등은 Standard Methods (APHA, 1995)¹⁸⁾에 준하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 조건에서 온도에 따른 음식물폐수의 산발효 특성

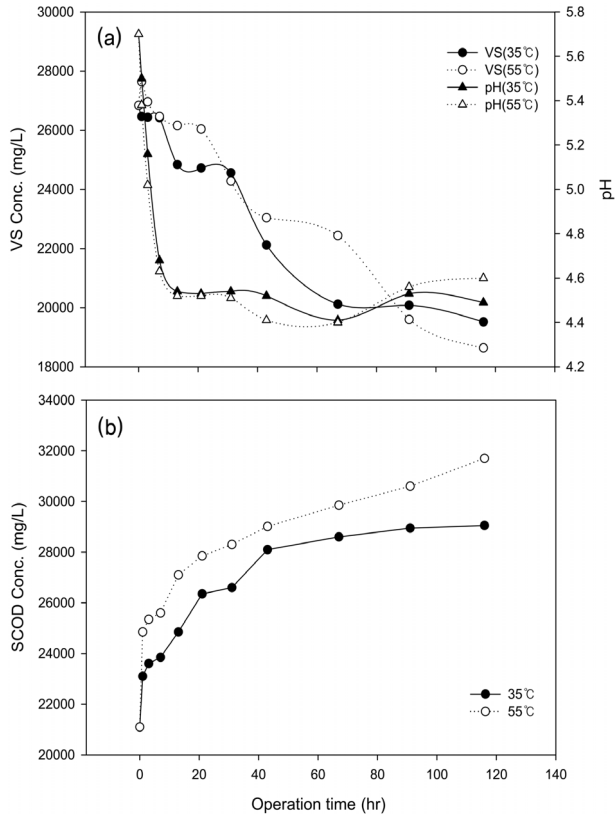


Fig. 3. Concentration of (a) VS and (b) COD according to the temperature.

회분식 실험을 통해 음식물 폐수의 온도에 따른 가용화율을 관찰하였고, 유기물의 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 실험 기간동안 35, 55°C의 각각의 VS 제거효율은 27.3, 30.6%이었으며, 35°C에 비해 55°C에서 제거효율이 높았다. VS와는 반대로 SCOD는 시간이 지남에 따라 농도가 높아지는 것을 볼 수 있는데, 각 온도의 가용화율은 27.4, 33.4%로 VS가 제거되는 농도와 SCOD가 증가하는 농도가 비슷하였다. VS의 제거와 SCOD의 증가는 밀접한 관계를 가지고 있는데, 이는 고체 유기화합물류와 분해 유기화합물의 가용화율을 보여주고 있다. 55°C의 SCOD는 실험 초기 35°C에 비해 가용화율이 빠르게 증가하였고, 이는 높은 온도 조건에서 물리화학적으로 분해가 잘되는 것을 알 수 있다. 빠른 SCOD의 증가와 높은 가용화율은 연속적 산생성과 메탄생성 단계에서 높은 온도 조건이 가용화 및 산발효의 HRT를 감소시키며 전체 반응조의 부피를 감소시킬 수 있다. 35°C의 온도 조건에서 SS의 감소와 SCOD농도의 55°C에 비해 낮게 나타났는데, 이 결과는 저온에서의 생물학적 및 물리화학적 분해는 높은 온도에 비해 효율이 낮음을 알 수 있다. 실험이 종료되는 시점인 120 시간에서 35°C는 SCOD의 증가가 거의 일어나지 않았고, 55°C에서는 계속 증가하는 현상을 나타내고 있는데, 이는 고온에 비해 중온에서의 반응은 유기탄소원의 소비가 비교적 낮았으며, 이는 용해성 유기물질 등의 분해를 위해 고온에서 가수분해 및 산발효는 메탄생성에 유리함을 알 수 있다.

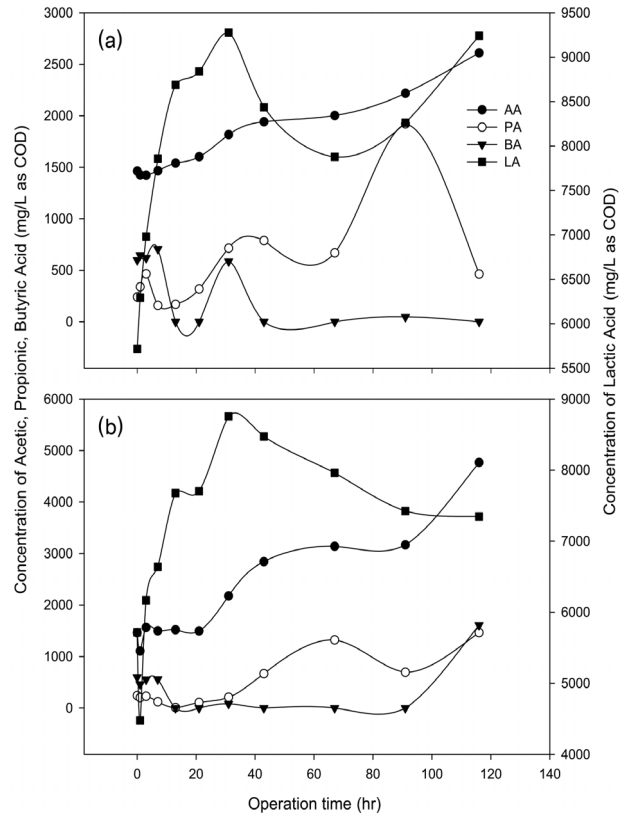


Fig. 4. Concentration of VFAs at (a) 35°C and (b) 55°C.

회분식 산발효 조건에서 VFAs의 거동을 관찰하였다(Fig. 4). 두 온도조건에서 생성된 VFAs 중 lactic acid의 농도가 가장 높은 농도로 존재하였는데, 55°C에서 농도가 증가하고 있지만 30시간 이후부터 감소하였고, 이 후 35°C의 경우 55°C와 비슷한 경향을 나타내었으며, Acetic acid는 각각의 온도에서 계속 생성되는 것으로 관찰되었다. 대조적으로, Butyric acid는 35°C의 경우 실험초기 생성되었지만 40시간 이후부터 생성되지 않았고, 55°C의 경우 초기 생성되지 않다가 70시간 이후부터 생성되기 시작하였다. Propionic acid는 100시간 이후부터 급격히 감소하기 시작하였다. 실험초기 다른 VFAs와 비교하여 높은 lactic acid의 생성은 Kim 등의 실험과 유사하였는데, lactate bacteria가 폭넓은 범위의 온도에 적응할 수 있다고 보고된 바와 같이²⁰⁾ 모든 온도 조건 아래서 lactic acid는 전체 VFAs 중 평균적으로 60%의 비중을 차지하고 있다. 실험종료 시점인 120시간, 온도 55°C에서 lactic acid의 농도는 6,000~7,000 mg/L로 높은 농도를 유지하였고, Acetic acid의 농도는 중온보다 고온에서 많이 증가하였는데, 각각의 온도에 대한 증가율은 43.9, 69.3%로 55°C에서의 증가율이 35°C에 비해 높게 나타났다. 이는 *Syntrobacter wolinii*와 *Syntrophomonas wolfei* 등과 같은 acetic acid 생산에 관여하는 미생물의 활성이 고온에서 더 유리함을 나타내고 있다. SCOD의 증가율에서는 55°C 조건에서 33.4%를 보이지만 메탄생성 전구물질인 acetic acid의 생성률은 69.3%로 높은 효율을 나타내었다.

Table 3. BMP test result according to the temperature

	mesophilic	thermophilic
이론메탄발생량(mL CH ₄ /g VS)	528	497
최종메탄수율(mL CH ₄ /g VS)	461	413
생분해도(%)	87.3	83.1
ln ((Bu-B)/Bu)	0.122	0.198

3.2. 온도에 따른 음식물폐수의 BMP test

온도에 따른 음식물폐수의 혐기성소화의 생분해도를 평가하기 위한 BMP test를 실시하여 휘발성고형물 g당 발생한 메탄을 나타낸 것이다. 최종 메탄수율 결과는 중온 461, 고온 413 mL·CH₄/gVS가 발생하였다. BMP test 10일 경에서 고온에서의 메탄 발생량은 362 mL·CH₄/gVS, 중온에서의 메탄 발생량은 251 mL·CH₄/gVS 으로 고온에서의 메탄 발생량이 중온보다 약 1.4배 높았지만, 최종 메탄수율에 도달 하였을 때 중온이 고온보다 약 1.14배 높게 나타났다. 이는 박 등의 연구결과와 같이 초기 메탄발생속도는 고온이 더 빠르지만 최대메탄수율은 중온이 더 높음을 알 수 있다.²¹⁾

Buswell's equation을 이용하여 계산된 이론적 메탄발생량과 본 연구에서 실험한 누적메탄발생량을 이용하여 계산한 최종메탄수율을 통해 생분해도를 산출하였는데(Table 3), 중온 및 고온에서 모두 80% 이상의 높은 생분해도를 나타내고 있지만, 중온이 고온보다 4.2% 더 높은 생분해율을 나타내고 있다. 이는 가스 발생량의 결과와 같이 중온에서의 효율이 고온보다 더 높게 나타내고 있다.

3.3. 연속식 산발효조에서 온도의 영향

음식물폐수를 이용한 2상 혐기성소화 공정의 산발효조 운전조건 및 유기물 부하량을 Table 2와 같이 운전하였고, SCOD의 가용화율과 산생성 효율을 분석하였는데, 가용화율과 산생성효율은 다음의 식을 이용하였다.

$$\text{Solubilization efficiency}(\%) = \frac{SCOD_{eff.} - SCOD_{Inf.}}{TCOD_{Inf.} - SCOD_{Inf.}} \times 100(\%)$$

유기물 부하를 각각 17, 20, 25 kg·TCOD/m³·day으로 단계별로 변화시켰는데, 중온(AT)에서 단계별 가용화율을 살펴보면, mode II, III에서 각각 16~33, 10~13%로 mode II에서의 가용화율이 III에서보다 6~20% 높게 나타났다. 고온(AM)에서의 가용화율은 mode II에서 가용화율은 21~44%, mode III에서는 mode II보다 다소 낮은 20~39%를 나타내고 있다. 각각의 온도에서 mode I의 가용화율이 나타나지 않은 이유는 초기 운전 미숙과 정상상태(steady state)에 도달하지 않은 것으로 판단된다(Fig. 5). 온도에 따른 가용화율을 비교해 보면 중온에서는 유기물 부하량이 20 kg·TCOD/m³·day에서 25 kgTCOD/m³·day로 바뀌면서 효율이 약 15% 정도가 낮아졌다. 고온역시 중온과 같은 mode II에서 mode III으로 바뀌면서 효율이 떨어 졌지만 중온산생성조와 비교

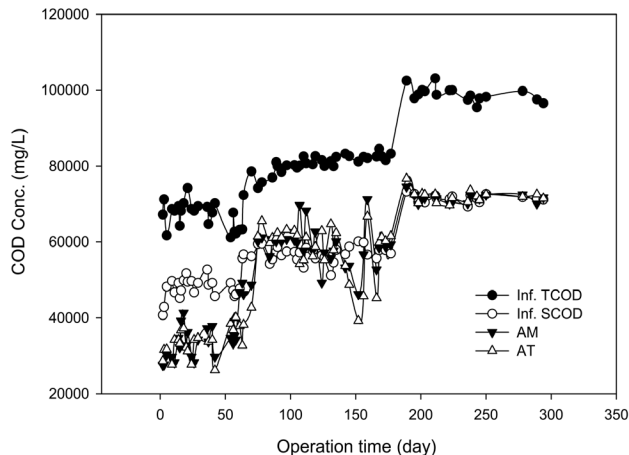


Fig. 5. SCOD concentration of the acid fermentation according to the temperature.

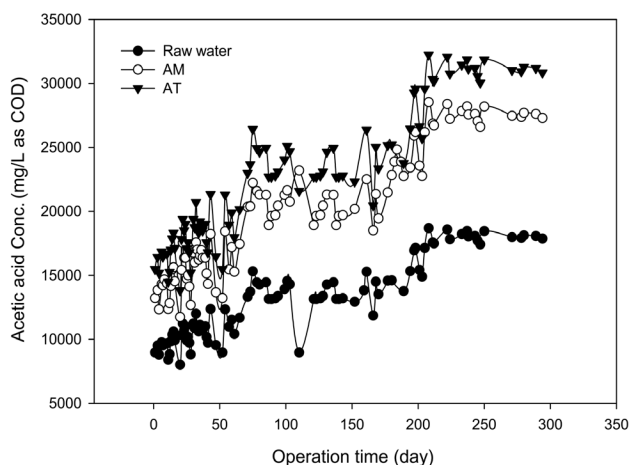


Fig. 6. Acetate concentration of the acid fermentation according to the temperature.

해보면 낮은 수준이었고, 고온산발효가 중온산발효에 비해 8~17% 정도 높은 가용화율을 보이고 있다.

Fig. 6은 중온과 고온산발효 유출수의 acetic acid 농도를 나타낸 것이다. 중온의 경우 각각의 mode별 acetic acid의 농도변화는 28, 30, 34% 증가를 보였는데 유기물부하율이 증가함에 따라 산발효 최종산물인 acetic acid의 생성도 증가하고 있는 것을 보이고 있다. 고온의 경우 각각의 mode별 acetic acid의 농도 변화는 41, 42, 42%로 중온에 비해 2.7배 정도 높은 농도를 나타내고 있고, 유기물부하율이 증가함에 따른 acetic acid의 생성은 증가하지 않았지만 산발효 최종산물인 acetic acid의 전환율은 중온에서 높게 나타났다. 산발효의 이화작용은 크게 두 가지로 나뉘는데,²²⁾ 첫 번째가 기질이 CO₂, H₂, acetic acid로 변화이고, 두 번째가 propionic acid, butyric acid 등으로의 변화이며, 또한 산생성조내의 수소분압에 따라서 acetic acid 생성에 영향을 준다. 즉, 수소분압이 높을 경우 이화작용의 두 번째 반응이 우세하고 수소분압이 낮을 경우 첫 번째 반응이 우세하다. Table 4에서와 같이 중온의 경우 고온에 비해 acetic acid의 농도는 낮지만, propionic, butyric acid의 농도는 높게 나타났는데, 가스 농

Table 4. VFAs and gas concentration of the acid fermentation according to the temperature

	influent	mesophilic			thermophilic		
		I	II	III	I	II	III
Lactate(%)	58	19	18	19	35	34	36
Acetate(%)	26	44	45	44	51	53	49
Propionate(%)	13	22	21	21	6	6	7
Butyrate(%)	3	15	16	16	8	7	8
H ₂ (%)		18.79			15.06		
CO ₂ (%)		14.06			16.13		

도를 비교해보면 중온이 고온에 비해 수소가 차지하는 비율이 더 높게 나타났다.

상기의 결과를 살펴보면 고온산발효조가 중온산발효조에 비해서 유기물부하량의 변화에 대해 더 안정적이며, Kometo 등의 실험에서와 같이 산발효조에서의 SCOD의 증가율은 낮지만 온도별 효율은 고온이 중온보다 높고, 초기 가용화속도 또한 고온에서 우세하다는 것을 알 수 있다.²²⁾ 이는 음식물폐수의 산발효가 저온보다는 고온에서 물리화학적 분해가 더 잘되는 것으로 사료되며, 고온산발효가 중온에 비해 산발효 최종산물이면서 메탄생성의 전구물질인 acetic acid의 생성이 더 높게 나타나기 때문에 메탄생성조에서의 바이오가스 회수가 더 유리함을 알 수 있다.

3.4. 연속식 메탄발효조에서 온도에 따른 유기물 제거 및 메탄생성 특성

메탄발효조의 유기물부하에 따른 COD제거효율을 중온(MM)과 고온(MT)을 이용하여 비교하였다(Fig. 7). 유기물부하는 3단계로 나누어졌는데, 초기 0~68일까지는 4.0 kgTCOD/m³·day, 69~180일까지는 5 kgTCOD/m³·day, 180일 이후부터는 6 kgTCOD/m³·day로 운전하였다. Fig. 7은 중온과 고온에서의 유출수 COD농도를 나타낸 것으로 중온에서 각각의 mode별 평균 농도는 4,200, 2,760, 4,780 mgCOD/L을 나타내고 있는데, 유기물부하율이 4 kgTCOD/m³·day일 때의 COD제거 효율은 94%였으며, 이후 부하량을 5 kgTCOD/

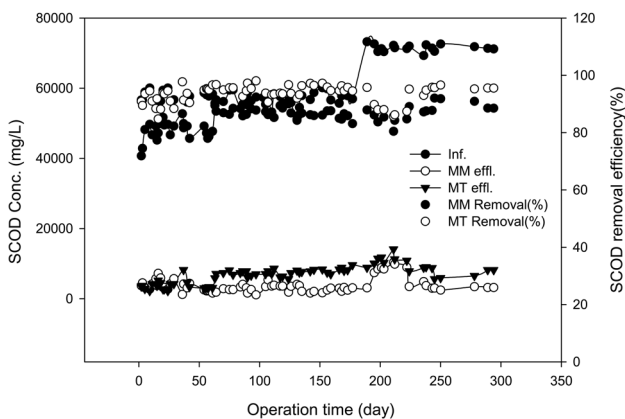


Fig. 7. Concentration of COD and Variation of COD Removal efficiency on methanogenesis reactor according to temperature.

Table 5. Variation of COD and VS Removal efficiency on methanogenesis reactor according to OLR

Organic loading rate (kgCOD/m ³ ·day)	COD removal effici.(%)		VS removal effici.(%)	
	MM	MT	MM	MT
4	94	92	68	52
5	96	87	91	84
6	95	87	95	92

m³·day으로 증가시켰을 때 효율은 96%로 mode I보다 높게 나타났다. 유기물부하 6 kgTCOD/m³·day일 때 운전초기 유출수의 COD농도가 약간 증가하였으나, 이후 서서히 안정적이었고 95%의 제거효율을 나타내었다. 고온의 경우 각의 mode별 평균 유출수 COD농도는 5,300, 3,860, 6,730 mg COD/L로 유기물부하 4 kgTCOD/m³·day일 때의 유기물 제거효율은 92%로 중온과 비슷하게 90% 이상의 효율을 보이고 있지만 유기물부하를 5, 6 kgTCOD/m³·day으로 높였을 때 중온과 비슷하게 유출수의 COD가 높아졌다가 다시 안정화되었으나, 제거효율은 충격부하로 인해 87%까지 낮아졌으며 이후 다시 증가하지 않았다(Table 5).

중온과 고온의 유기물부하율에 따른 COD제거효율을 비교해보면 중온의 경우 유기물부하 6 kgTCOD/m³·day까지 94% 이상의 높은 효율로 고온소화에 비해 약 7% 정도 높은 효율을 보이고 있다. 일반적으로 고온소화의 경우 높은 소화효율, 짧은 HRT로 인한 초기 바이오가스에 유리하며 높은 유기물 부하에서도 중온소화보다 효율이 좋은 것으로 알려져 있다. Ahn³⁰⁾의 연구결과에 의하면 유기물부하 12.4 kg COD/m³·day 이상인 경우 고온소화의 COD제거율이 중온소화보다 더 높게 나왔지만 OLR 1.2~8.3 kgCOD/m³·day의 범위에서는 중온소화와 고온소화의 성능은 큰 차이를 보이지 않았다.³⁰⁾ 또한 중온과 비교하여 고온 미생물들은 상대적으로 높은 기질 이용성과 성장률 그리고 더 높은 분해율을 가진다는 것은 이미 다수의 연구결과에서 보고되고 있으며,²³⁻²⁶⁾ 몇몇 연구자들은 고온 시스템이 중온 공정들과 비교할 때, 더 높은 유기물 부하율로 처리 가능하며, 더 높은 비성장률을 가진다는 것을 보여주었다.²⁷⁻²⁹⁾ 즉, 본 연구와 Ahn³⁰⁾의 연구결과를 토대로 살펴보면 중온소화의 경우 낮은 유기물부하에서 고온소화에 비해 유기물제거효율이 높게 나타나지만 높은 유기물부하에서는 고온소화가 유리함을 알 수 있다.

Fig. 8은 메탄생성조 유출수의 VS농도를 나타낸 것이다. 중온소화의 경우 초기 유기물부하 4 kgTCOD/m³·day일 때 VS 제거효율이 68%로 낮게 나타났지만 미생물이 안정화되면서 유기물부하가 5 kgTCOD/m³·day일 때 91%로 높은 효율을 나타내고 점차 효율이 높아지면서 유기물부하량 6 kgTCOD/m³·day일 때 최대 95%까지의 VS제거 효율이 증가하였으나, 반응조 내 미생물의 축적으로 인하여 효율이 90%까지 감소하였다. 고온소화의 경우 각 모드별 VS제거효율은 52, 84, 92%로 중온소화와 같이 유기물부하가 높아지면서 효율도 증가되었으나, 중온소화에 비해 효율은 낮은

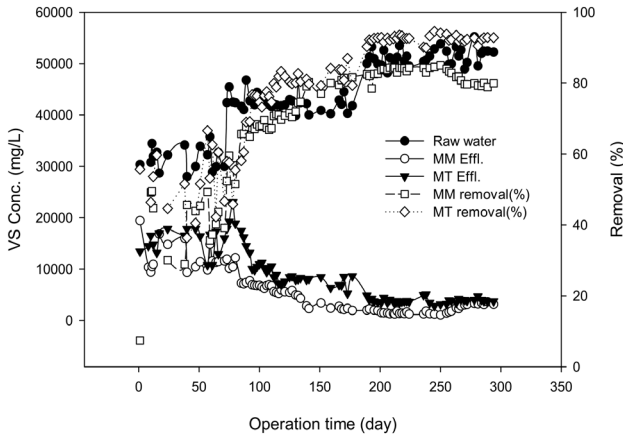


Fig. 8. Concentration of VS and Variation of VS Removal efficiency on methanogenesis reactor according to temperature.

수준이었다. 중온과 고온소화에서 유기물 부하에 따른 유기물 제거효율을 보면(Table 5), 유입유기물 부하가 6 kg TCOD/m³·day 까지 90% 이상의 높은 효율을 보이고 있지만, 중온소화의 경우 유입 VS농도가 6% 이상일 경우는 효율이 다소 낮아지는 경향을 보이고 있는데, 이는 UASB 반응조의 특성상 유입되는 고형물 농도가 높아짐에 따라 반응조내 고형물의 축적으로 인해 효율이 떨어지는 것으로 사료된다. 결과적으로 고온소화의 VS 제거효율이 중온소화보다 상대적으로 낮지만, 고온소화의 경우 고형물 농도 6% 이상에서도 안정적인 제거효율을 나타내었다.

Fig. 9는 각각의 온도에서의 발생된 메탄가스를 나타낸 것이다. 중온메탄생성조의 경우 각각의 부하에 따른 가스발생량은 12.6, 21.6, 27.4 L/day로 SMP (Specific Methane Production)는 평균적으로 0.27 LCH₄/gTCOD을 나타내고 있지만, 유기물 부하가 높아짐에 따라 다소 낮아지는 경을, 보이고 있다. 고온소화의 경우 각각의 부하에 따른 가스발생량은 14.3, 20.6, 25.2 L/day 중온소화에 비해 각각의 모드 별로 약 1~2 L/day 정도 낮은 메탄발생량을 보이고 있으며, SMP의 경우 0.25 LCH₄/gTCOD로 중온소화에 비해 약 0.02 L CH₄/gTCOD 정도 낮은 결과를 보이고 있다. 중온소화와 고온소화의 메탄발생량을 비교해보면 중온소화는 고온소화에 비해 높은 가스발생량을 보이고 있지만, 부하 변동에 따라 초기 발생량은 중온소화에 비해 고온소화의 발생량이 높게 나타나고 있다가 정상상태 도달 후 중온소화에서의 메탄가스 발생량이 높아지는 것으로 나타났다. 이는 회분식 BMP test 결과와 같이 고온소화에 비해 중온소화의 초기 메탄가스 발생속도는 느리지만 최대메탄발생량이 더 높은 결과와 일치한다. 결과적으로 초기 가스발생량은 고온소화가 중온소화에 비해 높게 나타나고 있지만, 중온소화미생물이 유기물 부하율에 안정화되면서 중온소화의 메탄가스 발생량이 높게 나타나고 있다. 이는 고온소화의 미생물이 중온소화의 미생물과 비교하여 높은 기질이용율을 갖지만, 반대로 낮은 growth yield를 가진 것으로 판단된다.³¹⁾

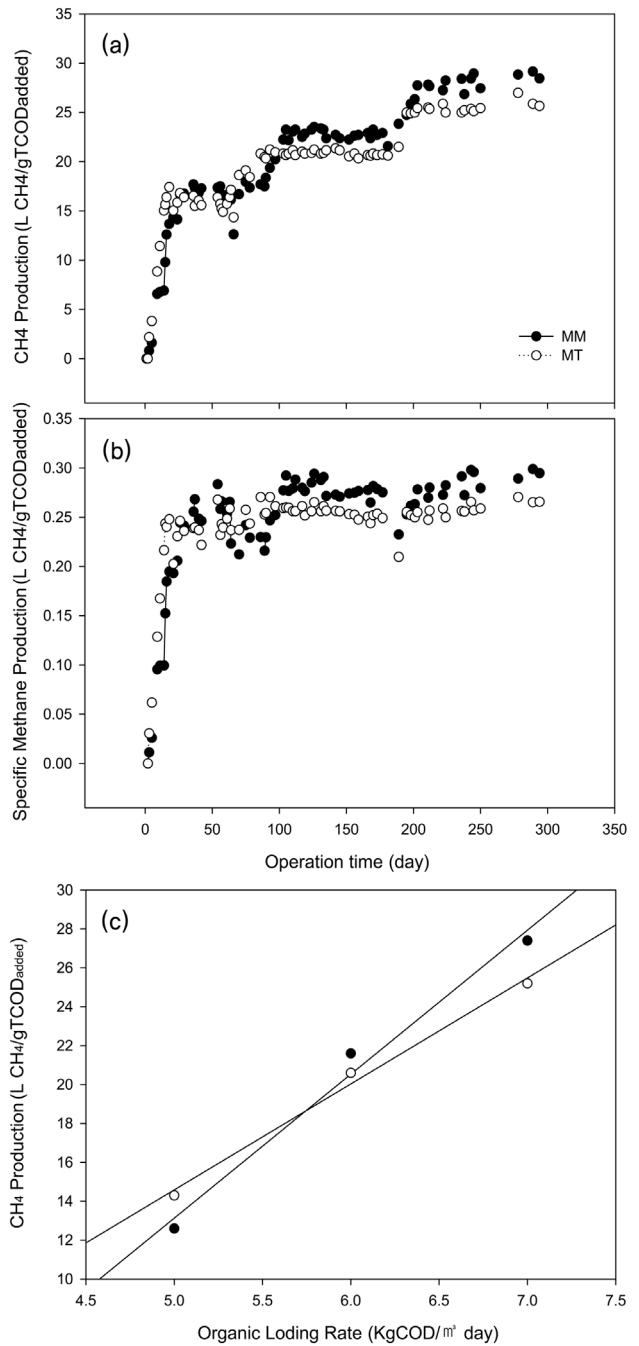


Fig. 9. Variation of methane production and SMP on methanogenesis reactor according to temperature and OLR.

4. 결론

1) 회분식 산발효 실험의 결과 35, 55°C 각각의 온도에 대한 VS의 제거율은 27.3, 30.6%로 고온에서 제거효율이 높았고, SCOD가용화율의 경우 27.4, 33.4%로 VS와 유사하였다. 각각의 온도에서의 acetic acid의 농도는 중온보다 고온에서 많이 증가하였으며, 온도에 따른 증가율은 43.9, 69.3%로 55°C에서의 증가율이 35°C에 비해 높게 나타났다.

2) BMP test 결과 최종 메탄수율은 중온 461, 고온 413

mLCH₄/gVS로, 실험초기 고온에서의 메탄 발생량이 중온보다 약 1.4배 높았으나 최종적으로는 중온이 고온보다 약 1.14배 높게 발생되었다.

3) 산발효조 중온에서 단계별 가용화율은 mode II, III에서 각각 16~33%, 10~13%로 II에서의 가용화율이 III에서보다 6~20%높게 나타났다. 고온에서의 가용화율도 II에서의 가용화율은 21~44%, III에서는 mode II보다 다소 낮은 20~39%를 나타내었다.

4) 메탄발효조 중온에서 단계별 유기물 제거효율은 각각 94, 96, 95%로 유기물부하 5 kg TCOD/m³·day일 때 가장 높았고, VS의 경우 각각 68, 91, 90%의 제거효율을 나타내고 있다. 고온에서의 유기물 부하에 따른 유기물 제거효율은 부하량이 증가하면서 제거효율이 감소되는 경향을 나타내었다.

5) 중온메탄생성조의 각각의 부하에 따른 가스발생량은 12.6, 21.6, 27.4 L/day이었고, 고온의 경우 14.3, 20.6, 25.2 L/day로 중온소화에 비해 약 5~10% 정도 낮은 메탄발생량을 보이고 있다.

6) 중온과 고온에서의 산발효 효율은 고온이 중온에 비해 가용화율이 높게 나타났지만 메탄생성조의 경우는 중온이 고온에 비해 유기물, VS제거효율 그리고 메탄발생량이 높게 나타났다. OLR에 따른 산발효 효율은 고온에서 유기물 부하 20 kg TCOD/m³·day 조건하에서 효율이 가장 높게 나타났고, 메탄발효에서의 효율은 중온에서 유기물부하 5 kg TCOD/m³·day 조건일 때 효율이 가장 높게 나타났다.

KSEE

참고문헌

1. 환경부(2007b), 음식물류 폐기물 처리시설 발생폐수 육상처리 및 에너지화 종합대책(2008~2012).
2. 윤애화, 박노백, 배종훈, 전항배, 권영배, “순산소 Jet 폭기 시스템을 이용한 음폐수 처리 특성,” 상하수도학회지, **24**(6), 763~773(2010).
3. 환경부(2004~2007c), 전국 음식물류폐기물 발생 및 처리현황
4. 환경부(2009), 전국 음식물류폐기물 발생 및 처리현황
5. 한선기, 신항식, 김상현, 김현우, “음식물쓰레기의 구성 성분별에 따른 산발효조의 거동 특성,” 유기성자원학회지, **10**(2), 65~70(2002).
6. Tafdrup, S., “Viable energy production and waste recycling from anaerobic digestion of manure and other biomass materials,” *Biomass Bioenergy*, **9**(5), 0~14(1995).
7. Ghosh, S., Chynoweth, D. P. and Tarman, P. B., “Two phase anaerobic digestion,” U.S. Patent, **4**, 696~746(1987).
8. Owen, J. M. and Chynoweth, D. P., “Biochemical methane potential of MSW components,” *Proc. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, 29~42(1992).
9. Yu, H, Fang, and H. H. P., “Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels,” *Water Sci. Technol.*, **45**(10), 201~206(2002).
10. Ghosh, S. and Pohland, G. G., “Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion,” *J. Water Pollut. Control Fed.*, **45**, 748~759(1974).
11. Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. W., Koster, I. W., Wiegant, W. M., de Zeeuw, W. J., Rinzema, A., Grin, P. C., Roersma, 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)
12. 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).
13. 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).
14. Yu, H., Fang, H. H. P. and Gu, G., “Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors,” *Proc. Biochem.*, **38**, 447~454(2002).
15. Dinsdale, R. M., Hawkes, F. R. and Hawkes, D. L., “Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with thermophilic preacidification of instant-coffee-production wastewater,” *Water Res.*, **31**(8), 1931~1938(1997).
16. 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).
17. 허안희, 이은영, 김희준, 배재호, “실험실 규모 2상 혐기성 소화를 이용한 음식물 쓰레기 탈리액의 처리, 대한환경공학회지, **30**(12), 1231~1238(2008).
18. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., New York(1998).
19. 박우균, 전항배, 권순익, 채규정, 박노백, “돈분 슬러리 성상에 따른 최적 바이오가스 회수” 한국환경농학회지, **29**(2), 197~205(2010).
20. Kim, M., Gomec, C. Y., Ahn, Y. and Speece, R. E., “Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion” *Environ. Technol.*, **24**, 1183~1190(2003).
21. 박종부, 최성수, 박승국, 허형우, 한승호, “음식물 쓰레기의 이상 고온 혐기성 소화 공정 연구,” 대한환경공학회지, **10**(1), 39~45(2002).
22. Komemoto, K., Lim, Y. G., Nagao, N., Niwa, C. and Toda, T., “Effect of temperature on VFA’s and biogas production in anaerobic solubilization of food waste,” *Water Sci. Technol.*, **29**, 2950~2955(2009).
23. Gomec, C. Y., Kim, M., Ahn, Y. and Speece, R. E., “The role of pH in mesophilic anaerobic sludge solubilization,” *J. Environ. Sci. and Health A*, **37**, 1871~1878(2002).
24. Komemoto, K., Lim, Y. G., Nagao, N., Niwa, C. and Toda, T., “Effect of temperature n VFA’s and biogas production in anaerobic solubilization of food waste” *Water Sci. Technol.*, **29**, 2950~2955(2009).
25. Kim, M. I., Ahn, Y. H. and Speece, R. E., “Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs thermophilic,” *Water Res.*, **83**, 4369~4385(2002).

26. Song, Y. C., Kwon, S. J. and Woo, J. H., "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).
27. Harris, W. L. and Dague, R. R., "Comparative performance of anaerobic filters at mesophilic and thermophilic temperatures," *Water Environ. Res.*, **65**(6) 764~771(1993).
28. Wiegant, W. M., Hennink, M. and Lettinga, G., "Separation of the propionate degradation to improve the efficiency of thermophilic anaerobic treatment of acidified wastewater," *Water Res.*, **20**(4), 517~524(1986).
29. Zinder, S. H., Anguish, T. and Cardwell, S. C., "Effect of temperature on methanogenesis in a thermophilic anaerobic digester," *Appl. Environ. Microbiol.*, **47**(4), 808~813(1984).
30. Ahn, J. H. and Forster, C. F., "A comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic upflow filters," *Bioresour. Technol.*, **73**, 201~205(2000).
31. Speece, R. E., "Anaerobic biotechnology for industrial waste waters," Nashville, TN: Archae Press(1996).
32. Pohland, F. G. and Ghosh, S., "Developments in anaerobic treatment process," *Biotechnology Bioengineering*, **2**, 85~106 (1971)