J. Korean Soc. Environ. Eng., 38(8), 452~458, 2016
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2016.38.8.452
ISSN 1225-5025, e-ISSN 2383-7810

2상 혐기성 소화에서 음식물쓰레기의 고온 가용화 전처리 pH 영향

pH Effect at Thermophilic Solubilization Pretreatment of Food Waste in Two Phase Anaerobic Digestion

이원수 · 강영준* · 서규태†
Won-Soo Lee · Young-Jun Kang* · Gyu-Tae Seo†

창원대학교 환경공학과 · *창원대학교 해양플랜트 FEED 공학과
Department of Environment Engineering, Changwon University
**Department of Eco-friendly Offshore FEED Engineering, Changwon University*

(Received June 17, 2016; Revised July 7, 2016; Accepted July 29, 2016)

Abstract : The study on pH control at the themophilic solubilization (pretreatment process) was investigated in order to improve the methane gas production of two phase anaerobic digestion of food waste. From a batch experiment, it was observed that the solubilization efficiency was increased from 26.2% to 47.1% and 55.6% by the pH increament from 4.20 ± 0.40 (without pH control) to 7.00 ± 0.50, and 12.00 ± 0.50, respectively. However there was immaterial increase (8.5%) in solubilization efficiency when the pH was increased from 7.00 ± 0.50 to 12.00 ± 0.50. The two phase anaerobic digestion system was operated for laboratory scale experiment under the solubilization condition of pH 4.20 ± 0.40 (Run1) and 7.00 ± 0.50 (Run2). Higher soluble chemical oxygen demand (SCOD) and total volatile fatty acid (TVFA) concentration were observed in Run2 throughout the system resulted by the solubilization effect at the pH 7.00 ± 0.50. The TVFA concentration in acidogenic reactor was 18.4 g/L which was 1.8 times higher than the result of Run1. Consequently the methane gas production was enhanced to 0.333 L/g VS in the methanogenic reactor, which is 18% higher than the result (0.282 L/g VS) of Run1.
Key Words : *Thermophilic Solubilization, Methane Gas, Food Waste, Two Phase Anaerobic Digestion, pH Adjustment, Volatile Fatty Acid*

요약 : 본 연구는 음식물쓰레기의 2상 혐기성 소화에서 메탄가스 발생량을 높이기 위해 고온 가용화 전처리시 pH를 7.00 ± 0.50으로 조정하여 대조군과 비교하였다. pH에 따른 가용화 효율 회분식(Batch) 실험에서 pH가 4.20 ± 0.40 (pH를 조절하지 않은 것)에서부터 7.00 ± 0.50, 12.00 ± 0.50으로 증가시킴에 따라 가용화 효율도 각각 26.2, 47.1, 55.6%로 높게 나타났다. 그러나 pH를 7.00 ± 0.50에서 12.00 ± 0.50으로 증가시켰을 때 가용화 효율은 8.5%증가로 큰 차이가 없었다. 실험실규모 2상 혐기성 소화시스템은 가용화 조건에서 pH를 조절하지 않은 Run1 (pH 4.20 ± 0.40)과 pH를 7.00 ± 0.50으로 조절한 Run2로 나누어 운전되었다. pH 7.00 ± 0.50의 가용화에 의해 Run2시스템에서 전반적으로 높은 SCOD 및 TVFA농도가 측정되었다. 산생성조에서 TVFA농도는 18.4 g/L로 Run1보다 1.8배 높은 결과를 나타내었다. 그 결과 메탄생성조에서 메탄가스 발생량은 0.333 L/gVS로 Run1의 0.282 L/gVS과 비교하여 18% 향상되었다.
주제어 : 고온 가용화, 메탄가스, 음식물쓰레기, 2상 혐기성소화, pH 조정 전처리, 휘발성 지방산

1. 서 론

혐기성 소화 시설은 음식물쓰레기를 처리함과 동시에 바이오가스 생산으로부터 에너지를 얻을 수 있어 국내에서는 혐기성 소화 시설의 처리용량을 2012년 298 ton/일에서 2014년 889 ton/일로 41.3% 늘이고 있다.[1] 고농도 유기성폐기물의 혐기소화는 2상혐기소화를 적용해 산생성 및 메탄생성 단계로 분리할 수 있다. 이를 통해 각 미생물이 성장하기 위한 환경조건을 단계적으로 조절하여 미생물의 활성을 높일 수가 있으며, 유기산 생성시 pH저하에 의한 메탄생성미생물의 비활성화를 최소화 하여 유기물 제거 및 바이오가스 생성 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.[2] 또한 음식물쓰레기와 같은 입자성 고형폐기물의 전처리 및 가수분해 단계는 혐기성 소화 전체 공정에 영향을 미칠 수 있으므로 음식물쓰레기의 저분자화, 균질화, pH 및 온도 조절의 전처리 공정을 별도로 적용하여 혐기성 소화가 효율적으로 이루어 질 수 있도록 할 수 있다.[3,4] 이중 음식물쓰레기의 전처리 효율을 높이기 위한 알칼리 주입은 식물체의 셀룰로오스 구조를 파괴해 미생물에 의한 분해를 쉽게 만들어 주며,[5] 분자량이 크고 물에 잘 녹지 않는 단백질의 분해를 촉진시킨다.[6,7] 따라서 전처리 및 가수분해 단계의 개선은 산생성 단계에서 VFAs 생성을 촉진시킬 수 있다. 현재 음식물 쓰레기 전처리 조건으로 단일 반응조에 pH 조정에 의한 가수분해 및 산발효 영향을 함께 평가한 연구가 주로 이루어졌으며, Song 등[4]과 Jiang 등[8]의 연구에서 초기 유입 음식물 쓰레기의 pH를 5~7로 조정함에 따라 가수분해율은 증가하였으나 산발효에 의한 pH 저하로 VFAs생성은 증가하지 않았다. Kim 등[9]의 연구에서 초기 음식물쓰레기에 알칼리 주입을 0.01 g NaOH/

† Corresponding author E-mail: gts@changwon.ac.kr Tel: 055-213-3746 Fax: 055-281-3011

gTS부터 1 g NaOH/gTS까지 조절(pH 범위 4~14)하여 가수분해율을 측정한 결과 0.05 g NaOH/gTS와 1 g NaOH/gTS이 큰 차이가 나지 않는 것으로 나타났으며, 1 g NaOH/gTS의 알칼리주입은 고형물 제거효율은 우수하지만 산발효에서는 악영향을 미칠 만큼 과도한 양으로 나타났다. 혐기성 소화에서 온도와 pH에 관한 전처리 방법으로 대부분 pH 12, 온도 100℃ 이상의 조건을 적용한 연구가 진행되었으나, 주로 활성슬러지에 대한 전처리 연구로 이루어 졌다.[10,11] 알칼리 전처리시 주로 사용되는 알칼리제로 NaOH, KOH 등의 1가 염기와 $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ 등의 2가 염기 알칼리제가 사용되고 있으나 1가 염기가 가용화 능력이 우수하며 그중에서도 NaOH가 조금 더 우수한 효율을 보인다.[9] 음식물쓰레기의 초기 pH는 4.6 ± 0.2 정도[8]인데 반해 pH 12~13의 높은 알칼리 전처리는 그만큼의 알칼리제 주입으로 인해 약품비용이 많이 들며, 2상혐기성 소화공정에서 이렇게 전처리된 음식물쓰레기는 산생성 단계에 영향을 줄 수 있으므로 높았던 pH를 다시 낮춰야 하는 비경제적인 상황이 발생하게 된다. 따라서 본 연구에서는 Lab scale의 이상 중온 혐기소화 반응조를 이용해 음식물쓰레기의 고온 가용화조 전처리시 pH가 혐기성 소화효율에 미치는 영향을 실험적으로 검토하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험 재료

실험에서 사용된 음식물쓰레기는 대학교 구내식당에서 발생하는 음식물쓰레기를 이용하였으며, 뼈, 갑각류, 달걀 껍데기 및 불순물을 제거한 후 음식물쓰레기와 수돗물을 1 : 1 (500 g : 500 g) 비율로 섞어 분쇄 후 체거름(2 mm 이하)하여 사용하였다. Table 1, 2에는 실험에 사용된 음식물 쓰레기의 구성 및 특성을 나타내었다.

Table 1. Composition of food waste used in this study

Component	Percentage (%wet weight)
Rice	10 ± 3.27
Vegetables	70 ± 8.16
Fish	6 ± 2.16
Meat	4 ± 1.63
Noodle	4 ± 1.63
Born, agg & sea shell	6 ± 3.68

Table 2. Characteristics of substrate used in this study

Items	Average value
Particle size (mm)	≤2.0
pH	4.20 ± 0.40
TCOD (g/L)	165 ± 14.23
SCOD (g/L)	38 ± 1.71
TS (g/L)	93.6 ± 3.81
VS (g/L)	89.7 ± 3.59
TN (mg/L)	2,800 ± 81.65
TP (mg/L)	580 ± 32.66
NaCl (%)	0.3 ± 0.24
VFAs (g/L)	4.2 ± 2.10

2.2. 가용화 회분식(Batch) 실험

고온 가용화에서 pH 변화에 따른 음식물쓰레기의 가용화 효율을 분석하기 위해 3 L 회분식 반응조에 기질 약 1 L(음식물쓰레기 : 수돗물, 500 g : 500 g)를 넣고 회분식 실험을 하였다. 55 ± 1℃에서 2 M NaOH를 이용하여 pH를 각각 7.00 ± 0.50과 12.00 ± 0.50으로 연속조절한 것과 대조군으로 pH조절을 하지 않은 것(pH 4.20 ± 0.40) 총 3개의 회분식 반응조를 100 rpm에서 24시간 운전을 통하여 SCOD측정 및 식 (1)을 통해 가용화 효율을 계산하였다. 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같다.

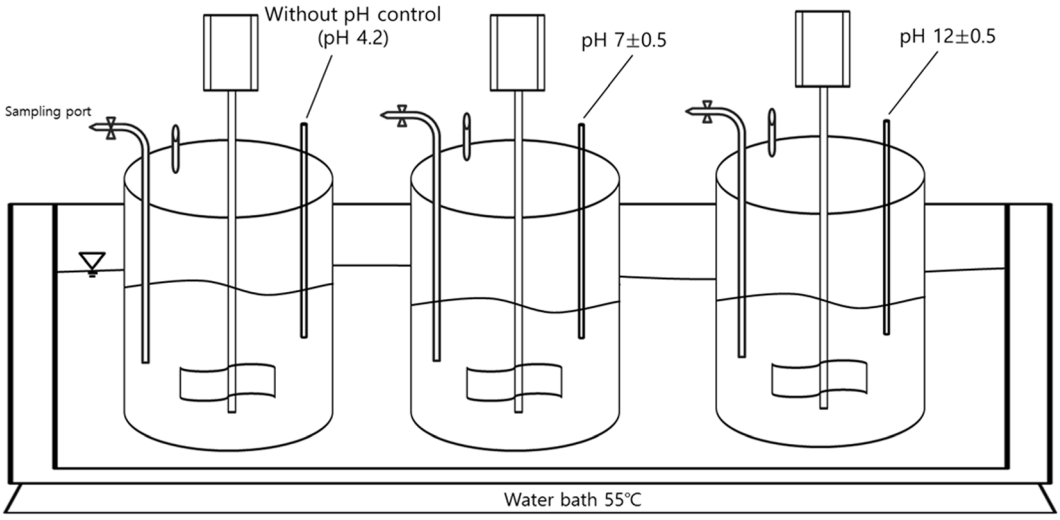

Fig. 1. Batch experimental apparatus for food waste solubilization.

Solubilization efficiency (%)

$$= \left(\frac{SCOD_{after}\ (g/L)\ -\ SCOD_{initial}\ (g/L)}{TCOD_{initial}\ (g/L)\ -\ SCOD_{initial}\ (g/L)} \right) \times 100\ (\%) \quad (1)$$

2.3. Lab scale 2상 중온 혐기성 소화 반응조

Fig. 2는 실험실규모의 2상 중온 혐기성 소화 시스템의 흐름도이다. 반응조는 가용화조, 산생성조 및 메탄생성조로 구성하였고, 각각의 운전용량은 20 L, 60 L, 300 L로 설계하였다. 기질은 음식물쓰레기 10 kg과 수돗물 10 kg을 혼합하여 20 L/d로 유입하였고 가용화조의 pH조건에 따라 Run1과 Run2로 나누어 80일 이상 운전하였다. 고온 가용화조의 기본적인 운전조건은 온도 55℃, 교반속도 100 rpm, HRT 1일로 설정하였고, pH 4.20 ± 0.40 (Run1)을 대조군으로 하여 pH 7.00 ± 0.50 (Run2)에서의 가용화 효율과 후단공정(산생성 및 메탄생성)의 효율에 대한 영향을 비교하였다. 산생성 반응조 운전 조건은 온도 35℃, pH 5.5 ± 0.5, 교반속도 35 rpm, HRT 3일이었으며, 메탄생성 반응조는 온도 35℃, pH 7.5 ± 0.5, 교반속도 25 rpm, HRT 15일로 운전하였다. 각 반응조의 온도는 water jacket 시스템을 통하여 조절하였으며, 가용화조의 pH 조정은 2 M NaOH를 사용하였다. 가스 포집은 산 및 메탄생성조에서 발생하는 가스를 함께 포집하였으며, 습식 가스 포집 장치로 발생량을 측정하였다.

2.4. 실험 분석 방법

가용화조, 산생성조 및 메탄생성조의 유입 및 유출수는 2일에 한번씩 채취하여 TCOD, SCOD, TS, VS, Na^+ 및 VFAs를 분석하였다. COD 및 VFAs 측정을 위한 전처리로 시료를 5,000 rpm에서 원심분리 후 상등액을 0.45 μm 시린지 필터로 여과하여 사용하였다. VFA는 전처리된 시료 20 μL를 고성능 액체크로마토그래피 LC-20A, Shimadzu 장비(High performance Liquid Chromatography, HPLC)로 분석하였으며, 사용된 칼럼은 300 × 7.8 mm Aminex HPX-87H이다. Detector 파장은 210 nm에서 측정하였으며 0.005 M 황산 용액을 이동상으로 하여 유속은 0.6 mL/min으로 설정하였다. 메탄함량은 가스크로마토그래피 GC-2010, Shimadzu (Gas chromatography, GC)로 가스 시료 200 μL를 주입 분석하였으며, 사용된 컬럼은 Molecular Sieve 5A porous layer open tubular capillary이며, Thermal conductivity detector (TCD)를 사용하였다. 주입, 칼럼 및 검출기 온도는 각각 100, 40, 100℃로 설정하였으며, 운반가스로 헬륨을 사용하였다. 그 외 항목은 수질오염공정시험기준[10]에 따라 분석하였다. 실험 측정 결과 값은 음식물쓰레기를 연속운전하고 있던 반응기에 본 실험에 사용된 실험기질을 주입하여 고온 가용화조에서 pH를 조절한 후 안정화기간(16일) 이후의 평균값으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 조절에 따른 COD 및 고형물 농도 변화

고온 가용화조내 pH조절에 의한 가용화 효율 변화를 알아보기 위한 회분식 실험결과를 Table 3에 정리하였다.

Table 3. 24 hour Solubilization efficiency at different pH values

pH	4.20 ± 0.40*	7.00 ± 0.50	12.00 ± 0.50
Solubilization efficiency (%)	26.2	47.1	55.6

* Without pH control in the reactor

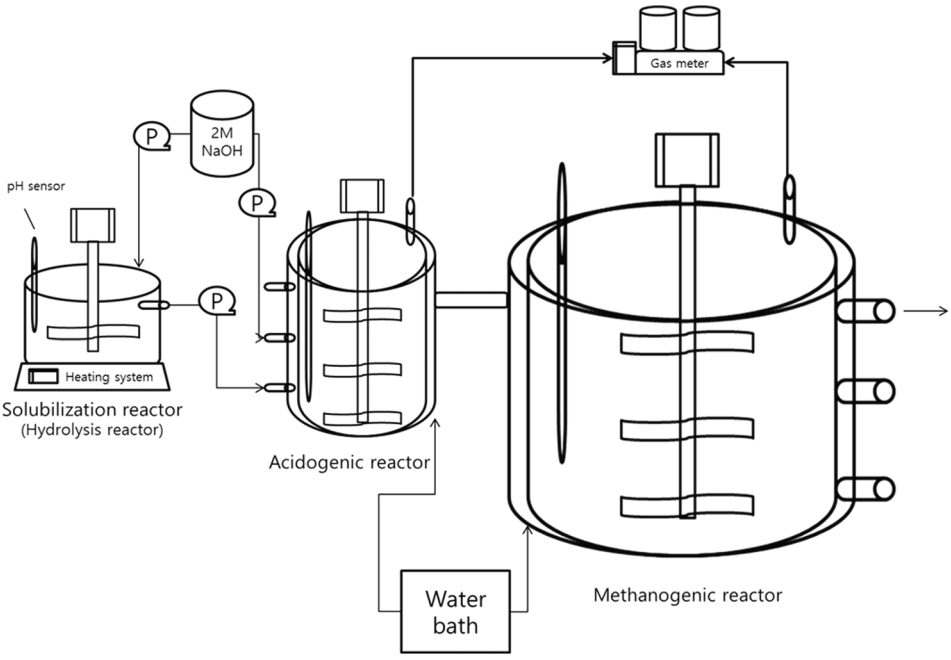

Fig. 2. Schematic of lab scale two phase anaerobic digestion system with themophilic solubilization reactor.

pH가 높을수록 가용화 효율도 증가하였으나 pH 7.00 ± 0.50과 pH 12.00 ± 0.50은 증가율이 8.5%로 큰 차이를 나타내지 않았으며, 알칼리 과다 주입에 따른 산발효조의 영향을 고려하여 2상 혐기성 소화 시스템의 고온 가용화조 운전은 pH를 4.20 ± 0.40 (Run1)과 7.00 ± 0.50 (Run2)으로 나누어 2상 중온 혐기 소화 반응조를 연속운전하여 가용화 전처리 pH 영향을 분석하였다.

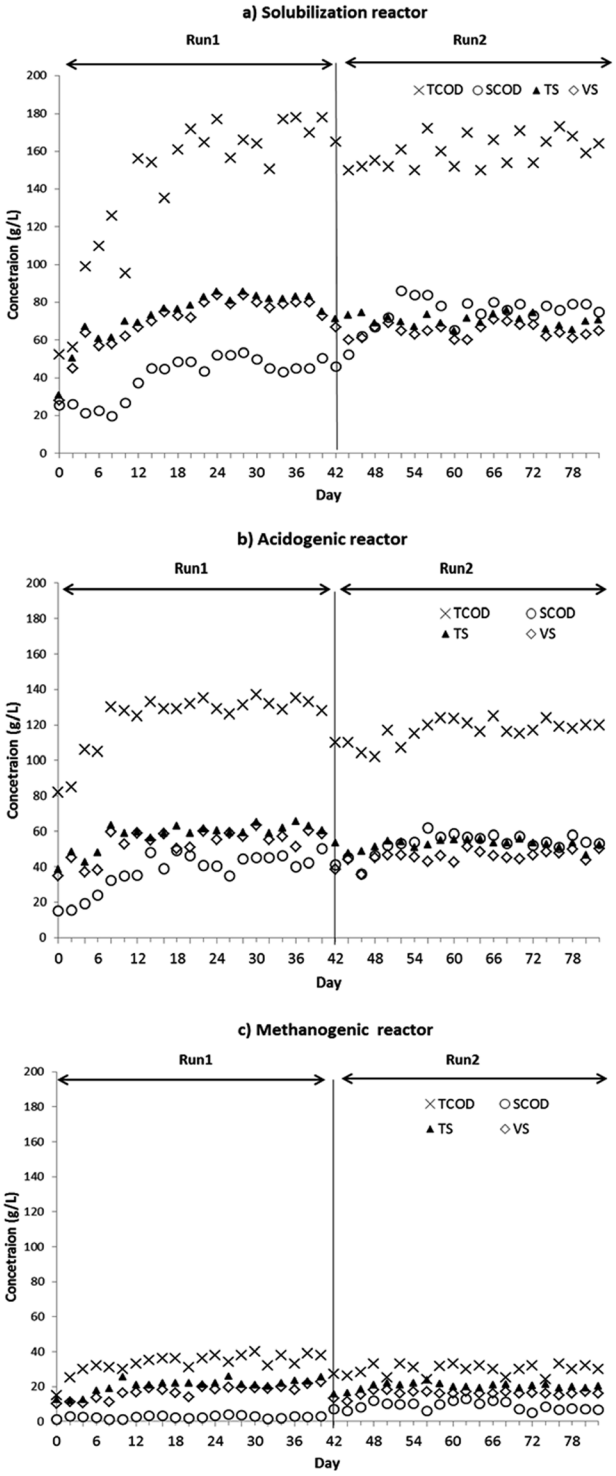

Fig. 3. Daily observation of COD and Solid concentration at each phase of the anaerobic digestion system.

Fig. 3은 혐기성 소화조 운전조건을 Run1(가용화조 pH 4.20 ± 0.40)과 Run2(가용화조 pH 7.00 ± 0.50)로 나누어 각각 40일 이상씩 가동하여 가용화조, 산생성조 및 메탄생성조에서의 COD 및 고형물농도 변화를 나타낸 그래프이다. 먼저 가용화조의 TCOD 평균농도는 Run1이 164 g/L, Run2가 162 g/L로 큰 차이는 없었다. 그러나 SCOD 평균농도는 Run1이 47 g/L, Run2가 77 g/L였으며, TS 및 VS의 평균농도는 Run1에서 80 g/L, 77 g/L, Run2에서 70 g/L, 65 g/L로 pH조절에 의한 유기물의 가용화 효과를 확인하였다. Kim 등[9] 연구에서도 본 연구와 마찬가지로 알칼리 전처리로부터 음식물 쓰레기의 COD농도 및 고형물의 감소효율이 증가한 것으로 나타났다. 산생성조에서 TCOD평균 농도는 Run1과 Run2가 각각 131 g/L, 120 g/L였으며, TCOD 감소는 33 g/L와 42 g/L로 나타났다. SCOD 평균 농도는 Run1과 Run2가 각각 43 g/L, 56 g/L였으며, SCOD 감소량은 Run2가 22 g/L로 Run1보다 5.5배 높았으나, 가용화조에서부터 SCOD농도가 높게 유입되어 산생성조의 SCOD 농도 또한 Run1에 비해 높게 나타났다. 산생성조의 TS 및 VS 평균농도는 Run2가 53 g/L, 47 g/L로 Run1의 61 g/L, 57 g/L보다 낮았다. 메탄 생성조의 TCOD 평균농도는 Run1과 Run2가 각각 36 g/L, 30 g/L로 총 TCOD 감소량은 129.20 g/L와 135.17 g/L였다. SCOD/TCOD는 Run1과 Run2가 각각 0.3, 0.5로 Run2가 용존 상태의 유기물 농도가 높았으며, 대부분 TVFA 형태로 잔류 했다(Fig. 4(b)). 메탄생성조내 TS 및 VS 평균농도는 Run2가 20 g/L, 16 g/L로 Run1보다 2 g/L, 3 g/L 더 고형물 농도가 낮았다. 총 TS 감소량은 Run2가 73.16 g/L, Run1이 71.44 g/L였으며, VS감소량은 Run2가 73.40 g/L로 Run1의 70.98 g/L에 비하여 다소 높게 나타났다. 이는 고온 가용화조의 pH조절이 음식물쓰레기내 고분자 형태를 이루고 있던 식물체의 셀룰로오스와 단백질 상태의 유기물질을 저분자 형태로 전환을 촉진시킨 것에 기인한 것으로 산생성조와 메탄생성조에서 유기물과 잔류 고형물의 분해가 Run1에 비해 Run2가 더 이루어진 것을 알 수 있다.

3.2. pH 조절에 따른 VFAs 농도 및 TVFA/SCOD비 변화

가용화조 운전 pH에 따른 2상 혐기성 소화 반응조 실험에

Table 4. Result of COD and solid concentration at each phase of the anaerobic digestion system

	Solubilization		Acidogenic		Methanogenic	
	Run1	Run2	Run1	Run2	Run1	Run2
TCOD	164 ± 11.71	162 ± 8.00	131 ± 3.33	120 ± 3.29	36 ± 2.64	30 ± 2.94
SCOD	47 ± 4.14	77 ± 4.41	43 ± 4.44	56 ± 2.85	3 ± 0.65	9 ± 2.36
TS	80 ± 4.67	70 ± 3.35	61 ± 2.50	53 ± 2.32	22 ± 1.57	20 ± 1.25
VS	77 ± 4.84	65 ± 3.38	57 ± 3.63	47 ± 2.57	19 ± 1.93	16 ± 0.57

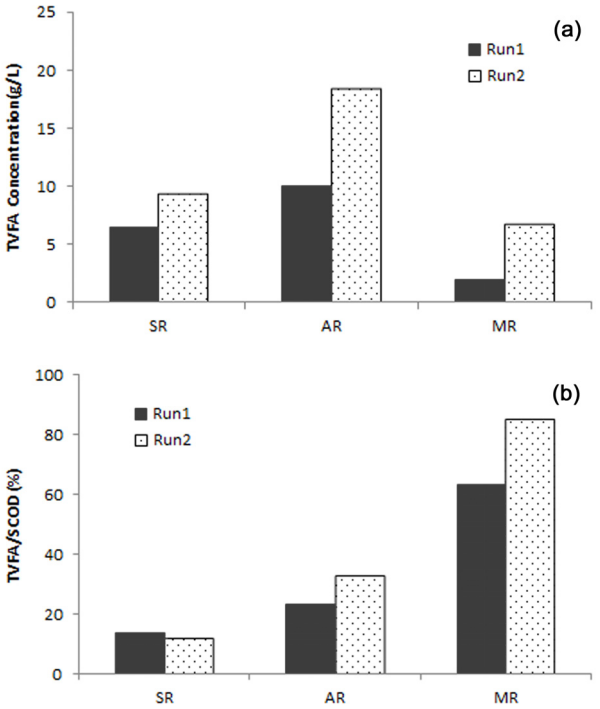

Fig. 4. Variation of TVFA and TVFA/SCOD ratio along the two phase anaerobic digestion system (SR: Solubilization Reactor, AR: Acidogenic reactor, MR: Methanogenic Reactor).

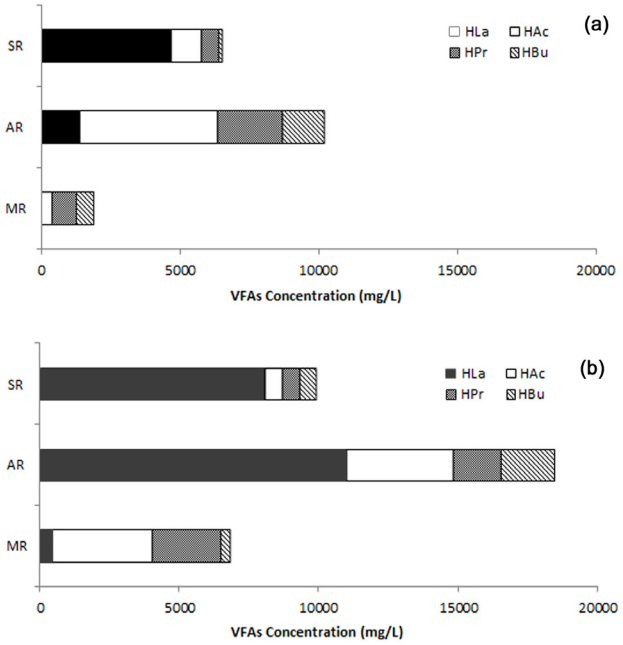

Fig. 5. Comparison of VFAs variation along the two phase anaerobic digestion system at different operation condition, (a) Run1, (b) Run2, (HLa: Lactic acid, HAc: Acetic acid, HPr: Propionic acid, HBu: Butyric aicd).

서 Run1과 Run2에 대한 각 반응조내 TVFA 농도와 TVFA/SCOD비를 Fig. 4에 나타냈다. 가용화조에서 TVFA 농도는 Run1이 6.6 g/L, Run2가 9.4 g/L로 Run2가 1.4배 높았는데 (Fig. 4(a)), 이로부터 가용화조 pH를 7.00±0.50으로 조정함으로써 유기물 분해가 촉진되었으며, SCOD 농도 증가와 VFAs전환이 Run1보다 많이 일어난 것을 알 수 있다. 이는 음식물 쓰레기의 가수분해 및 산생성을 위한 pH조절에 관한 연구를 진행한 Zhang 등[13]의 연구에서 가수분해시 pH를 7로 조절한 경우 TVFA 농도가 가장 높게 나타난 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 산생성조에서 TVFA농도는 Run1 및 Run2에서 각각 10 g/L와 18.4 g/L로 Run2에서 1.8배 높았다. 이는 높은 농도의 SCOD가 산생성 미생물에 의해 VFAs로 쉽게 전환된 것에 기인하였다. 한편, 메탄생성조의 TVFA농도는 Run2에서 6.8 g/L로 Run1에서의 1.8 g/L보다 3.6배 높게 유지되어 산생성조에서 높은 농도의 TVFA가 메탄반응조로 유입되어 메탄가스로 전환되고 일부는 잔류해 여전히 메탄 생성이 잠재하고 있음을 보여준다.

TVFA/SCOD비는 분해된 유기물이 얼마만큼의 TVFA로 전환 되었는지를 확인할 수 있는 중요한 지표가 된다.[5] 또한 산생성조에서 TVFA/SCOD비가 높을수록 후단 공정인 메탄생성조내 메탄발생 효율을 높일 수 있는 중요한 인자가 될 수 있다. 가용화조에서 Run1과 Run2의 TVFA/SCOD비는 각각 14.1%와 12.2%로 나타났는데 이는 가용화조에서 생물학적 반응에 의한 VFAs 생성보다 물리적 처리에 의한 SCOD 증가에 더 큰 영향을 준 것으로 pH를 7.00±0.50 조정한 Run2의 경우 상대적으로 SCOD 농도가 높아졌기 때문이다. 그러나 산생성조에서 Run1과 Run2의 TVFA/SCOD비는 각각 22.7%와 31.2%로 Run2의 경우 Run1 보다 높은 SCOD농도로 인해 산생성 미생물에 의한 VFAs 전환이 많이 이루어져 TVFA/SCOD비가 1.4배 높게 나타났다. 메탄생성조에서 TVFA/SCOD비는 Run1이 63.3%, Run2가 85%로 Run2가 1.3배 높게 나타나 Run1에 비해 대부분의 SCOD가 VFAs형태로 전환된 것을 알 수 있다.

혐기성 소화에서 고분자 형태의 유기물은 유기산 생성과 같이 저분자로 분해되어 최종적으로 메탄으로 전환되는데, 탄수화물, 지질 및 단백질을 혐기성으로 발효시킬 때 가장 많이 생성되는 중간물질이 HAc이며, 최종발효 산물인 메탄의 약 70%[14]가 이것으로부터 형성된다. 때문에 각각 반응조내 VFAs구성에 대한 농도 측정이 필요하다. Fig. 5는 Run1과 Run2부터 각 반응조내 VFAs구성성분을 나타낸 것이다. 초기 음식물 쓰레기내 VFAs구성은 주로 HLa로 이루어져 있으며, 대부분 TVFAs의 70%를 차지하고 있는 것으로 알려져 있다.[15] 가용화조내 Run1과 Run2의 운전조건에서 HLa는 각각 72% 및 81%를 차지하였다. HLa의 농도는 가용화조에서 pH를 7.00±0.50으로 조절한 Run2가 8.1 g/L로 Run1보다 1.7배 높게 나타났다. Sakai 등[16]과 Lee 등[17]의 연구에서도 음식물쓰레기의 pH를 7로 조정하였을 때 HLa의 농도가 높게 나타났다. HLa는 메탄가스의 생성이 가능한 전구물질인 HAc를 포함하여 HBu, HPr로 전환된다.[18]

산생성조에서 Run1의 경우 가용화 반응조내 주를 이루던 HLa가 산생성 반응조에서 3.29 g/L 감소하였으며, HAc 농도는 3.86 g/L 증가하였다. 반면, Run2의 HAc 농도 증가는

3.20 g/L로 Run1과 큰 차이는 나지 않았으나 HLa의 농도가 2.93 g/L 더 증가하여 가용화조에 높은 농도로 존재하던 SCOD 대부분이 HLa로 전환된 것으로 나타나 후단 메탄생성조에서 HAc로 전환되어 바이오가스 발생량에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다.

메탄생성 반응조내 잔류 VFAs 구성 및 농도는 Run1에서 HPr > HBu > HAc순서로 각각 농도가 0.8 g/L > 0.6 g/L > 0.4 g/L로 잔류하고 있는 것으로 나타났고, 산생성조의 VFAs 농도와 비교하여 HAc가 가장 많이 감소하였으며, 그 다음은 HBu, HPr순으로 감소하였다. Wang 등[19]과 Chu 등[20]의 연구결과에서도 메탄생성조내 VFAs중 농도가 많이 감소한 것이 HAc이었으며, HBu, HPr 순서로 감소하여, 본 연구에서 나타난 결과와 유사한 경향을 보였다. 그러나 Run2의 경우 산생성조에서 높은 농도를 차지했던 HLa가 메탄생성조에서 92% 가까이 감소하였으며, HAc의 농도는 3.6 g/L로 상당히 높게 유지되었다. 이는 산생성조내 고농도의 HLa가 메탄생성조로 유입 되면서 대부분 HAc로 전환됨과 동시에 HAc로부터 메탄가스가 생성되었음을 알 수 있다. 메탄생성조에서 Run2의 잔류 TVFA 농도는 6.8 g/L로 Run1에서의 1.9 g/L보다 3.6배 높았고 VFAs의 대부분이 메탄생성이 가능한 전구물질인 HAc로 잔류한 것으로 나타났다.

3.3. 메탄 가스 발생량 비교

고온 가용화조에 pH를 조절하지 않은 이상 혐기성 소화

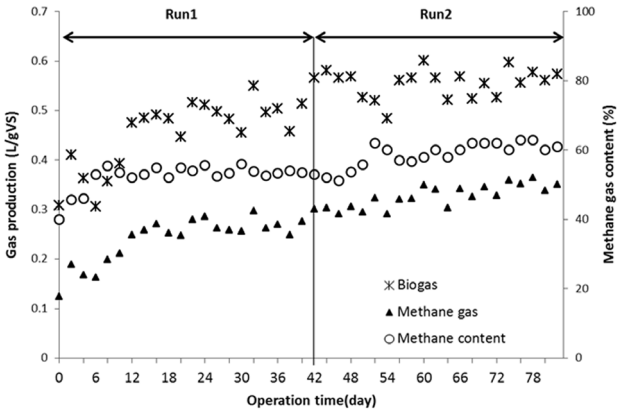

Fig. 6. Daily observation of biogas production in methanogenic reactor.

시스템 운전 Run1의 메탄생성조에서 메탄 발생량은 0.282 L/gVS로 나타났으며 메탄함량은 54%로 측정되었다. 반면 pH를 7.00 ± 0.50으로 조절하여 운전한 Run2의 경우 메탄가스 발생량은 0.333 L/gVS였으며, 메탄함량은 60%로 Run1보다 메탄발생량이 18% 상승한 값을 나타냈다.

본 연구에서 가용화조의 pH를 7.00 ± 0.50으로 조정한 결과 메탄생성조의 메탄가스 발생량을 타 연구결과와 Table 5에서 비교하였다. 표에서 보는 바와 같이 메탄가스의 발생량은 메탄생성조의 HRT, OLR, 유입 기질의 농도 및 온도에 따라 다소 차이를 보였다. 본 연구의 Run2와 유사한 조건의 연구결과와[21] 비교할 때 메탄가스 발생량이 다소 낮은 것을 알 수 있는데 이는 초기 고농도 유기물 주입에 따라 메탄생성조로 유입되는 유기물의 부하가 높아 메탄 발생량에 영향을 준 것으로 Jang 등[22]의 연구에서도 유입 유기물 농도가 높아질수록 메탄발생량이 적게 나타났다. 그러나 메탄생성조의 높은 SCOD (7.9 g/L) 및 TVFA (6.8 g/L) 농도는 여전히 메탄가스 생성의 가능성이 높은 것을 알 수 있다. Wang 등[23]의 연구로부터 동일 운전 조건에서 메탄생성조의 HRT를 증가시킨 경우 메탄발생량이 증가한 것으로 보아 결과적으로 pH 7.00 ± 0.50으로 조정한 고온 가용화 전처리 경우 메탄생성조의 잔류 고농도 TVFA를 메탄가스로 전환하기 위해 반응조의 설계 및 운전 조건의 개선이 필요한 것으로 나타났다.

4. 결 론

음식물쓰레기의 고온 가수분해 단계에서 pH 전처리를 위한 회분식 실험결과 및 이를 적용하여 2상 혐기성소화 반응조를 운전한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 음식물쓰레기의 pH 조정에 따른 고온 가용화 효율은 pH 4.20 ± 0.40에서 26.2%, pH 7.00 ± 0.50에서 47.1%, pH 12.00 ± 0.50에서 55.6%로 pH가 높을수록 가용화 효율이 증가 하였으나 pH를 7.00 ± 0.50에서 pH 12.00 ± 0.50으로 증가시킴에 따른 가용화 효율 증가는 8.5%로 큰 차이를 보이지 않았다.

2) pH 7.00 ± 0.50으로 고온 가용화조를 운전한 결과 대조군보다 각 반응조내 높은 SCOD농도와 낮은 고형물 농도

Table 5. Comparison of methane gas production with other studies

Operating condition (Methane reactor type)	Inoculum substrate (TS g/L)	Methane reactor							Ref.
		Temp. (℃)	HRT (d)	SCOD (mg/L)	TVFA (mg/L)	OLR (kgVS/m^3·d)	VS removal (%)	CH_4 yield (L/g VS)	
Two phase (CSTR)	FW (55)	35	15	<2,000	<1,000	3.2	78.5	0.38	21)
Two phase (CSTR)	FW (57)	40	16	-	3,256	8.2	-	0.48	23)
Two phase (CSTR)	FW (57)	40	20	-	2,717	6.3	-	0.525	23)
Two phase (CSTR)	FW (80)	35	12	15,553	-	-	-	0.246	22)
Two phase (CSTR)	FW (110)	35	12	15,553	-	-	-	0.157	22)
Two phase (CSTR)	FW (93.6)	35	15	7,944	6,812	3.2	78.3	0.333	This study

로부터 음식물쓰레기의 가용화 영향을 확인할 수 있었으며, 메탄생성조에서 용존성 유기물은 3배 더 많이 존재하였다.

3) 고온 가용화조의 pH를 7.00±0.50으로 조절한 경우 산생성조내 TVFA/SCOD비는 pH를 조절하지 않은 것보다 1.4배 높았다. 가용화조에서 증가한 SCOD의 대부분이 산생성조에서 HLa로 전환되어 메탄생성조내 HAc 전환을 증대시킴에 따라 메탄생성조의 메탄가스 발생량이 0.333 L/gVS로 대조군보다 18% 향상 되었다.

Acknowledgement

본 연구는 국토교통부 도시건축연구사업의 연구비 지원(16AUDP-B083704-03)에 의해 수행되었음.

KSEE

References

1. Korea Ministry of Environment, organic waste into energy utilization facilities(2014).
2. Heo, A. H., Lee, E. Y., Kim, H. J. and Bae, J. H., "Treatment of Food Waste Leachate using Lab-scale Two-phase Anaerobic Digestion Systems," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(12), 1231~1238(2008).
3. Kim, J. O., Cho, K. H. and Lee, C. H., "A study on Food-waste Pretreatment for Anaerobic Digestion," *J. Org. Reso. Recy. Assoc.*, **11**(3), 60~66(2003).
4. Song, Y. C., Woo, J. H. and Paik, B. C., "Influence of pH on the hydrolysis and Acidogenesis of Food Waste," *J. Korean Soc. Civ. Eng. B.*, **22**(6B), 851~857(2002).
5. Hong, S. G., Shin, J. D., Heo, J. W., Park, W. K. and Shin, H. S., "Characteristics of Volatile Fatty Acids Release During the Hydrolysis of Rice Straw," *J. Org. Reso. Recy. Assoc.*, **20**(2), 36~43(2012).
6. Choi, J. M. and Lee, C. Y., "Disintegration of Flotation scum in Food Wastewater Using Thermo-Alkaline Pretreatment," *Korean Hydrol. And New Ene. Soc.*, **26**(1), 71~78(2015).
7. Breure, A. M., Mooijman, K. A. and Van Andel, J. G., "Protein degradation in anaerobic digestion: influence of volatile fatty acids and carbohydrates on hydrolysis and acidogenic fermentation of gelatin," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **24**(5), 426~431(1986).
8. Jiang, J., Zhang, Y., Li, K., Wang, Q., Gong, C. and Li, M., "Volatile fatty acids production from food waste: effects of pH, temperature, and organic loading rate," *Bioresour. Technol.*, **143**, 525~530(2013).
9. Kim, H. J., Park, J. S., Kim, Y. J., Kim, D. Y. and Chung, T. H., "Effect of Alkaline Pretreatment on Solubilization and Acid Fermentation of the Food Waste," *J. Korean Soc. Civ. Eng. B.*, **23**(1B), 23~29(2003).
10. Penaud, V., Delgenes, J. P. and Moletta, R., "Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass : influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability," *Enzyme Micro. Technol.*, **25**(3), 258~263(1999).
11. Kim, J., Park, C., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W. and Lee, J,. "Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge," *J. Biosci. Bioeng.*, **95**(3), 271~275(2003).
12. Korea Ministry of Environment, Water pollution standard process test(2014).
13. Zhang, B., Zhang, L. L., Zhang, S. C., Shi, H. Z. and Cai, W. M., "The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion," *Environ. Technol.*, **26**(3), 329~340(2005).
14. Seong, C. Y. and Seo, G. T., "Effect of food waste on anaerobic hydrogen fermentation of urine diversion toilet waste," Thesis of master degree(2014).
15. Kim, D. H., Lee, M. K., Moon, C., Yun, Y. M., Lee, W., Oh, S. E. and Kim, M. S., "Effect of hydraulic retention time on lactic acid production and granulation in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor," *Bioresour. Technol.*, **165**, 158~161(2014).
16. Sakai, K., Murata, Y., Yamazumi, H., Tau, Y., Mori, M., Moriguchi, M. and Shirai, Y., "Selective Proliferation of Lactic Acid Bacteria and Accumulation of Lactic Acid during Open Fermentation of Kitchen Refuse with Intermittent pH Adjustment," *Food Sci. Technol. Res.*, **6**(2), 140~145(2000).
17. Lee, B. S. Yoon, H. H. and Kim, E. K., "Optimization of Lactic Acid Production from Kitchen Refuses," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **16**(2), 207~211(2001).
18. Kim, D. H., Kim, S. H. and Shin, H. S., "Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition," *Enzyme Micro. Technol.*, **45**(3), 181~187(2009).
19. Wang, Y., Zhang, Y., Meng, L., Wang, J. and Zhang, W., "Hydrogen-methane production from swine manure: Effect of pretreatment and VFAs accumulation on gas yield," *Biomass and Bioenergy*, **33**(9), 1131~1138(2009).
20. Chu, C. F., Li, Y. Y., Xu, K. Q., Ebie, Y., Inamori, Y. and Kong, H. N. A., "pH-and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(18), 4739~4746(2008).
21. Ventura, J. R. S., Lee, J. and Jahng, D., "A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste," *J. Environ. Sci.*, **26**(6), 1274~1283(2014).
22. Jang, E. S., Ruy, S. H. and Phae, C. G., "Effect of TS Concentration on Anaerobic Digestion using Supernatant of Food Waste," *J. Org. Reso. Recy. Assoc.*, **15**(2), 118~127(2007).
23. Wang, X. and Zhao, Y. C., "A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(1), 245~254(2009).