

탈질용 탄소원 생산을 위한 음식폐기물 가수분해 전처리 연구

백병천[†] · 이창기* · 김철규

전남대학교 건설 · 환경공학부

*(주)태영건설

Hydrolysis Pretreatment of Food Wastes for Production of Denitrification Carbon Source

Byeong-Cheon Paik[†], Chang-Gee Lee*, Cheol-Kyu Kim

Department of Civil and Environmental Engineering, Chonnam National University

**Taeyoung Construction Co., Ltd.*

ABSTRACT

The hydrolysis pretreatment of food wastes for production of denitrification carbon source was investigated using a batch reactor and an anaerobic semi-CSTR reactor. The reactor operated at temperature of 35°C and mixing of 120rpm. The 1 g, 5 g, 10 g NaOH for the hydrolysis pretreatment of food wastes were added to 100 g volatile solid(VS) of food wastes, respectively. Hydrolysis efficiency to enhance the acidification of food wastes was most high at the addition of 5 g-NaOH to 100 g-VS of food wastes and HRT of 24 hour. An anaerobic semi-CSTR reactor operated at the organic loading rates of 10 g-VS/L · day and the HRT of 3, 5, 10 days. The HRT affected the acidification of food wastes and the maximum concentration of VFAs produced was 14,008 mg/L at HRT of 5 days. Concentration in effluent from the reactor was 34,650 mg/L of BOD, 19,000 mg/L of SS, 1,850 mg/L of T-N, 102 mg/L of T-P and ratios of BOD to T-N and T-P were 18.7 and 330 respectively. Acetate and n-butyrate were dominant with 85% in composition of VFAs.

Keywords : Hydrolysis, Food wastes, Anaerobic reactor, HRT, VFAs

[†]Corresponding author E-mail: bpaik@jnu.ac.kr

1. 서론

우리나라에서 발생하는 생활폐기물중 음식 폐기물 발생량은 2008년도에 14,026 톤/일로서 생활폐기물 발생량 52,072 톤/일의 26.9%를 차지하고 있다. 2008년 12월말 현재 전국 음식 폐기물의 처리량은 12,524 톤이며, 음식물 폐수 발생량은 9,142 톤/일이다. 음식폐기물로 인한 경제적 손실과 환경오염을 줄이기 위해서는 발생량을 줄이는 것이 무엇보다도 중요하며, 한편 재활용을 통해 발생하는 환경오염을 줄일 수 있다^{1),4)}. 이에 따라 정부에서는 음식 폐기물 관리정책의 기본 방향으로 발생량을 줄이는데 최우선 정책으로 하고 있는 바, 음식폐기물의 발생저감 대책의 일환으로 음식 폐기물의 감량화 의무화 사업장을 확대하는 한편 음식폐기물의 공공자원화 시설을 확충하고, 나아가 발생한 음식 폐기물은 유기성 자원으로 재활용을 적극 추진하고 있는 실정이다.

우리나라는 1993년 런던협약 및 '96 의정서 가입 추진으로 국제적 규제기준 적용에 따라 점차적으로 해양배출기준의 강화와 음식폐기물의 해양투기가 금지될 예정이다. 정부에서는 음식폐기물 처리시설에서 발생하는 음식물 폐수의 육상처리 및 에너지화 중합대책을 발표하였다. 다양한 사업을 통한 음식 폐기물의 발생량을 줄이기 위한 대책과 혐기성 소화를 통한 바이오가스의 에너지화 등 다양한 기술이 추진되고 있는 실정이다^{2),4),5)}.

본 연구에서는 음식폐기물의 재활용과 동시에 효과적인 감량화 및 활용방안을 모색하기 위해, 하수처리공정에서 생물학적 질소제거공정의 외부탄소원으로서의 이용에 목적을 두었다. 따라서 혐기성 산발효 반응조를 이용하여 음식 폐기물로부터 탈질용 유기탄소원의 생산을 목적으로

산발효를 위한 음식 폐기물의 가수분해 전처리 및 산생성 효율을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치

음식폐기물의 산발효 과정의 효율을 높이기 위한 전처리 실험을 위한 가수분해 회분식 실험 장치 및 산발효에 사용된 완전혼합 반응조 (CSTR) 장치는 로서 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 가수분해 실험을 위한 회분식 실험 장치로서 250ml 용량의 반응조로 온도를 35℃로 유지할 수 있는 항온조 내에서 소화 슬러지 100 ml 와 기질 100 ml를 혼합하여 혐기성 상태를 유지하였다. 식중 슬러지는 D맥주 공장의 산발효조에서 채취하여 식중전에 2 mm 체로 거른 후 잘 혼합하여 균일화한 후 소화조에 주입하였다. Fig. 1(b)는 산발효 실험에 사용된 완전혼합 반응조(CSTR)로서 음식폐기물 시료를 1일 1회 주입이 용이하도록 하였으며, 회전속도 (rpm)조절이 가능한 모터를 설치하여 반응조를 교반시켰다. 반응조는 원통 모양의 아크릴 수지로 제작하였으며, 5.2 L(높이 17 cm, 내부 직경 20 cm)의 유효용량을 가지도록 하였다. 희석수 탱크에 저장된 알칼리도(alkalinity)를 함유한 희석수는 정량펌프를 이용하여 혐기성 산발효조에 연속적으로 주입하였다. 반응조 유출수에는 산발효 생성물 및 발효 잔류물이 포함되어 있어 침전조로 보내어 상등액을 분리 하였으며, 생성된 바이오가스(biogas)는 산성화된 포화식염수로 채워진 수위 변위식(water displacement) 포집기를 이용하여 포집하였다. 반응조는 반응조 내용물의 온도가 35℃의 중온이 유지 될 수 있는 항온실에서 운전하였으며, 교반속도는 120 rpm으로 운전하였다.

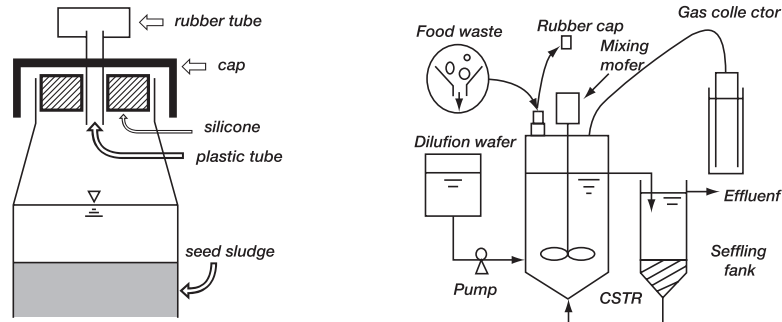


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2.2. 실험방법

2.2.1. 가수분해 전처리

고형물 및 용해성 유기물이 다량 함유된 기질의 가수분해는 혐기성 소화반응의 전체 반응속도를 제한하는 율속단계로 알려져 있다. 따라서 다양한 전처리를 통해 가수분해 반응 효율을 높임으로써 전체 혐기성 소화반응의 효율을 개선할 수 있다. 전처리로는 열처리, 열-화학적처리, 동결-용해처리, 화학적처리, 초음파 등의 방법이 이용될 수 있다. 본 실험에서는 화학적 처리 중 수산화나트륨(NaOH)을 이용한 전처리 방법을 적용하였다.

2.2.2. 회분식 반응조 실험

음식물 쓰레기의 산발효 과정의 효율을 높이기 위한 가수분해 전처리 실험의 수행은 250 ml 용량의 회분식 반응조에 소화슬러지 100 ml와 기질 100 ml를 혼합하여 혐기 상태를 유지하여 실시되었다. 적용 알칼리로는 NaOH를 이용하였으며, 기질 100 ml가 담긴 4개의 반응조에 각각 0 g-NaOH/100 g-VS, 1 g-NaOH/100 g-VS, 5 g-NaOH/100 g-VS, 10 g-

NaOH/100 g-VS의 NaOH를 투입하여 시간에 따라 변화하는 VS, pH, COD, VFA를 측정하였다.

2.2.3. CSTR 반응조 실험

5 g-NaOH/100 g-VS를 첨가하여 가수분해를 거친 음식물 쓰레기를 기질로 하여 산발효 효율을 측정하였다. 가수분해를 거친 음식물 쓰레기는 수작업으로 1일 1회 주입하였으며, 유기물의 부하는 10 g-VS/L · d로 하고, 산발효 실험을 위한 산발효조의 수리학적 체류시간(HRT)은 3일, 5일, 10일로 변화시키면서 운전하였다. 산발효 실험에 사용된 반응조는 완전 혼합 반응조(CSTR)로서 음식물 쓰레기 시료를 1일 1회 주입이 용이하도록 설계하였으며, 회전속도(rpm)조절이 가능한 모터를 설치하여 반응조를 교반시켰다. 반응조 유출수에는 산발효 생성물 및 발효 잔류물이 포함되어 있어 침전조로 보내어 상등액을 분리하여 COD, SS, VFA 등의 성상을 분석하였다.

2.3. 분석방법

시료는 1일 1회 채취하였으며, 채취된 시료는 TS, VS, pH, COD_{Cr}, 알칼리도(alkalinity),

T-N, T-P 및 VFAs 분석에 이용하였다. TS, VS의 경우는 수질오염공정시험방법³⁾에 준하여 110℃ dry oven에서 건조 후, 전·후 무게 차를 이용하여 측정하였으며, VS는 시료를 600±50 ℃에서 강열 감량하여 측정하였다. pH는 pH meter(orion model 265)로 측정하였으며, CODcr과 알칼리도(alkalinity)는 standard methods⁶⁾를 이용하여 분석하였다. T-N, T-P는 수질공정시험법³⁾에 준하여 분석하였으며, VFAs는 standard methods⁶⁾를 이용하여 총 VFAs 농도를 측정하고 VFAs의 구성성분은 HPLC를 이용하여 분석하였다. 이때 HPLC에 사용된 컬럼(column)은 BIO-RAD사의 Aminex HPX-87H column 300×7.8 mm를 사용하였으며, 용매는 0.005M 황산용액을 사용하였고, Flow rate는 0.6 ml/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음식폐기물 및 식종슬러지 성상

Table 1은 본 연구에서 사용된 음식폐기물과 식종슬러지 성상을 나타낸 것으로 음식폐기물의 총 고형물(TS) 함유량은 20.4%, 총고형물 중 휘발성 고형물(VS)은 86.5%를 차지하였고, TCOD는 180,000 mg/L, pH는 4.7이었고, 알칼도는 623 mg/L(as CaCO₃)로 비교적 낮았으며, 총질소(T-N)와 총인(T-P)는 각각

2,320 mg/L와 145 mg/L를 나타내었다. 식종슬러지의 TS는 7.2% pH는 6.6이었으며, T-N과 T-P는 각각 225 mg/L와 38 mg/L로 음식폐기물에 비하여 매우 낮았다.

3.2. 가수분해 실험결과

3.2.1 NaOH 투입량이 SCOD 농도에 미치는 영향

Fig. 2에 각 반응조의 NaOH 주입율에 따른 SCOD 변화 추이를 나타내었다. 이 실험은 100 g의 유기물 부하에 대하여 NaOH 주입량을 0, 1, 5, 10 g으로 달리하여 실험하였을 때, SCOD는 알칼리 전처리가 진행됨에 따라 SCOD가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 알칼리를 주입하지 않은 반응조와 1 g-NaOH/100 g-VS율로 주입한 반응조에서는 SCOD의 농도변화가 크게 나타나지 않았다. 반응 초기 10 g-NaOH/100 g-VS로 알칼리를 투입한 반응조에 있어서 SCOD는 매우 급격하게 증가하였으며, 4시간의 반응시간 이후에는 그 증가가 매우 둔화되거나 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 알칼리를 이용한 화학적 가수분해에 한계가 있음을 알 수 있었으며, 음식물쓰레기를 구성하는 각 고분자 유기물들이 화학적 가수분해를 통해 특정한 단계까지만 용해(solubilization)가 이루어진다⁸⁾. 또한 5 g-NaOH/100 g-VS로 알칼리를 투입한 반응조

Table 1. Characteristics of Food Waste and Seed Sludge

	TS (%)	VS/TS (%)	TCOD(SCOD) (mg/L)	alkalinity (mg/L)	pH	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
food waste	20.4	86.5	180,000 (78,000)	623	4.7	2,320	145
seed sludge	7.2	82.6	135(90)	1,310	6.6	225	38

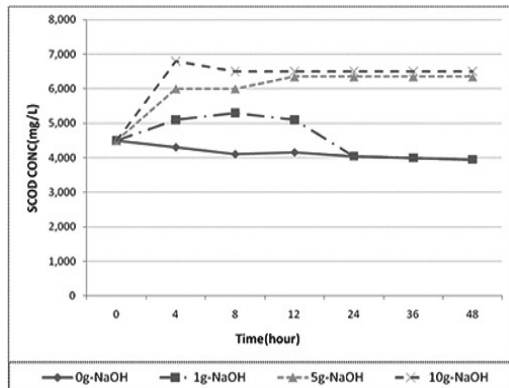


Fig. 2. Change in soluble COD concentration according to the addition of NaOH.

에서도 반응 4시간까지 급격한 SCOD의 증가를 나타내었으며, 반응 24시간 후에는 10 g-NaOH/100 g-VS로 알칼리를 투입한 반응조와 비슷한 SCOD농도를 보여, 가수분해를 위한 효율성과 경제적인 측면에서 5 g-NaOH/100 g-VS의 첨가량으로 가수분해 전처리를 실험한 경우가 10 g-NaOH/100 g-VS로 실험한 경우에 비해 더욱 효과적인 것으로 판단된다.

3.2.2 NaOH 투입량이 가수분해 반응조 pH에 미치는 영향

Fig. 3에는 NaOH 주입율에 의한 반응시간에 따른 각 반응조 내의 pH변화 추이를 나타내었다. 실험결과 100 g의 유기물 부하에 대하여 NaOH 주입량을 0, 1, 5, 10 g으로 달리하여 주입하였을 때, 반응초기 반응조에 주입한 알칼리로 인해 pH가 높게 나타났으나, NaOH 주입량을 1 g-NaOH와, 5 g-NaOH로 주입한 반응조의 경우 반응시간에 따른 가수분해가 진행됨에 따라 pH가 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 가수분해로 인해 알칼리가 소모되어 pH가 저하되는 것으로 판단되어 졌으며, NaOH를 10 g 주입한 반응조에서는 가수분해로 인해

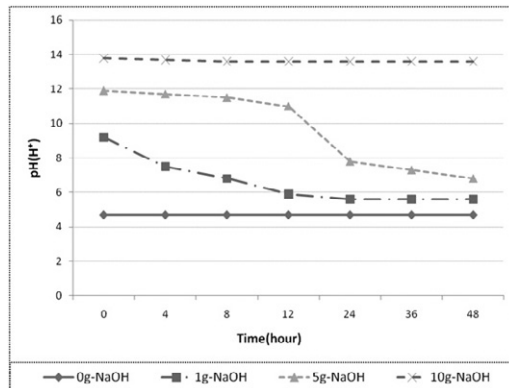


Fig. 3. Change in pH value according to the addition of NaOH.

알칼리가 소모되지만 잔존하는 알칼리에 의해 pH가 높게 나타나는 것으로 조사되어 졌다. NaOH 주입량을 5 g으로 주입한 반응조에서는 운전 후 12시간까지는 pH변화가 완만하게 나타났으나 24시간 후에는 pH 6-7의 범위로 나타나 가장 적절한 pH를 보였으며, 가수분해 효율을 고려할 때 가장 효과적인 것인 것으로 판단되어 졌다.

3.2.3 NaOH 투입량에 따른 VS 변화 및 감소율

Table 2는 반응시간에 따른 VS 변화 및 VS 감소율을 보여준다. 실험결과 NaOH를 0 g, 1 g-NaOH/100 g-VS로 주입하여 24시간 운전한 반응조의 경우 VS 감소율이 각각 8%, 15.2%로 나타났으며, NaOH를 5 g/100 g-VS로 주입한 반응조의 경우는 24시간 운전 후 VS농도가 초기 3,190에서 2,190으로 감소하여 VS 감소율이 31.3%로 나타났으며, NaOH를 10 g/100 g-VS로 주입한 반응조의 경우는 24시간 운전 후 VS 농도가 초기 3,360에서 2,080으로 감소하여 VS 감소율이 38.1%로 나타났다. 동일 조건으로 48시간 운전하였을 때 VS 감량율은 5 g-NaOH/100 g-VS로 주입한 반응기에서

Table 2. VS Reduction Rate

투입알칼리량	0 hr	24hr	VS 감량율 (%)	48 시간	VS 감량율 (%)
	VS 농도 (mg/L)	VS 농도 (mg/L)		VS 농도 (mg/L)	
0 g-NaOH / 100 g-VS	3,160	2,880	8.0	2,830	9.6
1 g-NaOH / 100 g-VS	3,360	2,850	15.2	2,770	17.6
5 g-NaOH / 100 g-VS	3,190	2,190	31.3	2,120	33.5
10 g-NaOH / 100 g-VS	3,360	2,080	38.1	1,950	42.0

33.5%, 10 g-NaOH /100 g-VS로 주입한 반응기에서 42.0%로 각각 나타나 24시간 운전하였을 때보다 높게 나타났지만 크게 차이가 나지는 않는 것으로 조사되어 VS 감량율이 24시간의 체류시간을 가지는 반응조에서 적절히 이루어짐을 알 수 있었다. 따라서 이러한 실험 결과로 미루어 볼 때 음식폐기물의 전처리 과정으로 가수분해조를 설계할 경우 경제적인 측면 및 반응조 용적 그리고 VS제거율 및 약품 주입에 따른 경제적 손익을 함께 고려해 볼 때 가수분해조의 체류시간(HRT)은 24시간으로 운전하는 것이 가장 경제적이며 효과적인 것으로 사료되어진다.

3.3. 전처리 과정을 거친 음식폐기물의 산발효 실험결과

3.3.1 HRT 변화에 따른 pH와 VFAs 농도 변화

Fig. 4와 Fig. 5에 산발효조의 HRT 변화에 따른 pH와 VFAs 농도 변화를 나타내었다. 운전초기 HRT를 각각 3일, 5일, 10일로 조절하여 반응조의 pH 변화를 분석한 결과, 각각의 반응조는 시간이 경과함에 따라 pH가 감소하는 것으로 조사되어 운전의 효율을 높이기 위해 유입 기질의 알칼리도를 조절하여 반응조 pH를

조절하였으며, 이 때 산발효조의 pH가 5.7이 유지 되도록 하였다. 운전결과 HRT 3일인 반응조의 pH는 산발효의 운전시간에 따라 5.7-5.9의 범위를 유지하였으며, HRT 5일인 반응조의 경우 산발효조의 pH는 5.7-6.2, HRT 10일인 산발효조의 pH는 5.1-5.7의 범위를 보였다. 이때 VFAs 생성량은 운전시간 이 경과함에 따라 VFAs 농도는 HRT 3일 일 때 평균 10,280 mg/L, HRT 5일 일 때 평균 14,008 mg/L, HRT 10일 일 때 평균 13,978 ppm으로 나타나 HRT가 5일 일 때 가장 높은 평균 유기산 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

3.3.2 HRT 변화에 따른 산생성 효율 변화

Fig. 6은 산발효조의 HRT 변화에 따른 산생성 효율을 나타낸 그림으로서 유기물 부하 10 g-VS/L · day에서 HRT를 3일, 5일, 10일로 운전하여 생성된 VFAs의 농도를 유입 SCOD로 나누어 계산하여 산 생성률은 %로 나타내었다. 실험결과 그림에서 볼 수 있듯이 HRT를 3일로 운전하였을 때 평균 14.5%의 산생성 효율을 얻을 수 있었으며, HRT를 5일로 운전하였을 때 평균 26.4%의 산생성 효율을 얻었다. HRT를 10일로 운전하였을 때에는 운전 7일째부터 급격하여 산생성 효율이 증가되어 15일 이후부터

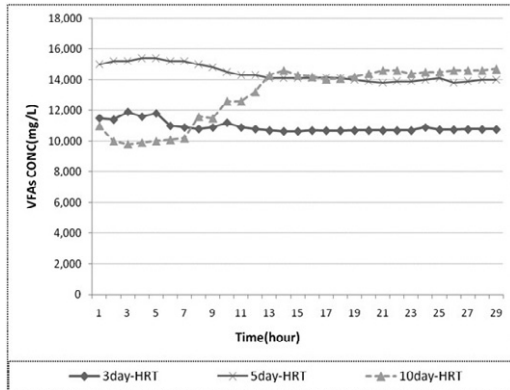


Fig. 4. The variation curve of VFAs due to HRT.

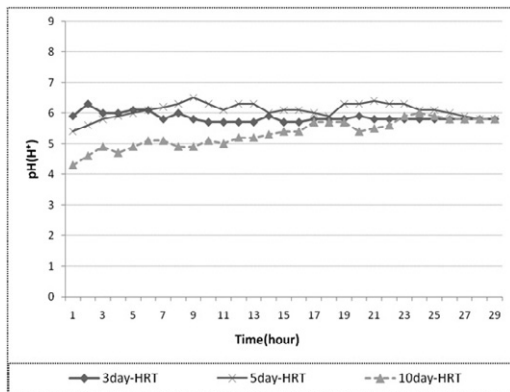


Fig. 5. The variation curve of pH due to HRT.

안정화 되면서 평균 약 28%의 산생성 효율이 얻어졌다. 따라서 산생성 효율은 HRT 10일로 운전할 경우가 HRT 5일로 운전할 경우보다 약간 높은 것으로 나타났으나 HRT 10일 경우가 HRT 5일에 비하여 반응조 크기가 2배인 것을 고려하면 유기물 부하가 10 g-VS/L · day에서 HRT 5일로 운전하는 것이 가장 바람직한 것으로 나타났다.

3.3.3 산발효액의 유기탄소원 및 VFAs의 구성

HRT 5일에서 운전에 필요한 산생성율이

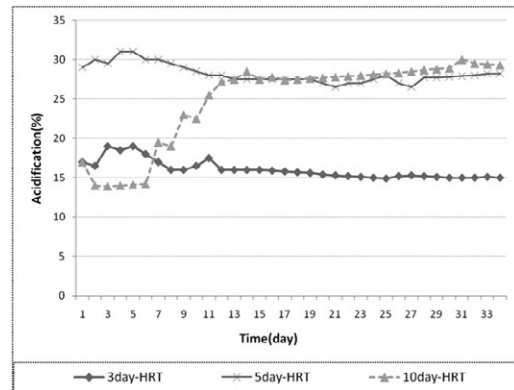


Fig. 6. Efficiency of acidification due to HRT.

서의 가치를 검토하기 위해 산발효액의 유기탄소원 구성을 조사하였다. HRT 5일을 기준으로 산발효액의 유기탄소원 구성을 살펴본 결과 BOD는 평균 34,650 mg/L, SS 19,500 mg/L, T-N 1,850 mg/L, T-P 105 mg/L의 분포도를 보였으며, BOD/T-N 비가 18.7, BOD/T-P 비가 330으로서 음식물 쓰레기의 산발효액은 BNR 공정에 필요한 외부 유기탄소원으로서의 활용 가치가 좋은 것으로 조사되었다.

Fig. 7은 HRT 5일에서의 유기산의 조성과 농도의 분포도를 나타낸 것이다. 문헌에서는 일반적으로 산발효에 의한 전분의 분해 시에는 짙수개의 탄소를 가진 유기산(acetate and n-butyrate)이 주로 생산되며, 셀룰로오스의 분해 시에는 acetate가, 단백질의 분해 시에는 propionate와 n-valerate 그리고 acetate의 생산이 두드러지는데, 이러한 결과로 acetate의 증가는 야채류 및 육류의 분해로부터 기인된다고 하였다. 유기물 부하가 10 g-VS/L · day에 대해 HRT가 5일인 경우에 acetate가 6,624 mg/L로 가장 높았고⁷⁾, propionate이 864 mg/L, n-butyrate 5,616 mg/L, n-valerate 1.152 mg/L, n-caporate 144 mg/L로 나타나 acetate와 n-butyrate가 전체 유기산 중 85%를 차지하는 것으로 나타났다.

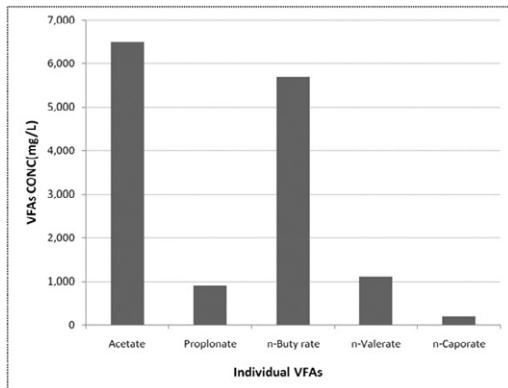


Fig. 7. The variation of individual VFAs due to HRT(5day).

4. 결론

음식폐기물로부터 탈질용 유기탄소원의 생산을 위해 가수분해 전처리 실험 및 혐기성 산발효 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 산발효 효율을 높이기 위한 가수분해 효율성과 경제적인 측면에서 5 g-NaOH/100 g-VS의 첨가량이 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 가수분해조의 체류시간(HRT)은 24시간으로 운전하는 것이 가장 경제적이고 효과적인 것으로 조사되었다.
- 2) 전처리 과정을 거친 음식폐기물의 산발효 실험에서 유기물 부하를 10 g-VS/L · day에서 산발효조의 pH는 5.7이 최적인 것으로 조사되었으며, 이 때 유기산(VFAs) 농도와 산생성율은 HRT 3일 일 때 평균 10,280 mg/L와 14.5%, HRT 5일 일 때 평균 14,008 mg/L와 26.4%, HRT 10일 일 때 평균 13,978 mg/L와 28.0%로 나타나 산생성률과

운전의 경제적 측면에서 HRT를 5일로 운전하는 것이 바람직한 것으로 조사되었다.

- 3) HRT 5일로 운전시 산발효액의 유기탄소원 구성은 BOD가 34,650 mg/L, SS 19,000 mg/L, T-N 1,850 mg/L, T-P 102 mg/L의 분포를 보였으며, BOD/T-N 비가 18.7, BOD/T-P 비가 330이었고, acetate와 n-butyrate가 전체 VFAs 85%를 차지하는 것으로 나타나 음식폐기물의 산발효액은 하수고도처리 공정에 필요한 외부 유기탄소원으로서의 활용가치가 좋은 것으로 조사되었다.

참고문헌

1. 박종웅(2009). 경북지역 음식물류 폐기물 재활용 개선방안과 탈리액의 효율적처리. 경북지역환경기술개발센터. pp.4~5.
2. 백병천, 이창기, 김준, 송영채(2001). 음식물 쓰레기의 혐기성 산발효에 의한 산생성 및 분리에 대한 연구. 한국도시환경학회지, 1(2). pp.31~39
3. 환경부(2007). 수질오염공정시험방법(환경부 고시 제2007-147호).
4. 환경부(2007). 음식물류 폐기물 처리시설 발생폐수 육상처리 및 에너지화 종합대책(2008-2012).
5. 환경부(2009). 음식물류 폐기물 처리시설 현황.
6. APHA, AWWA, and WEF(1998). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington DC.
7. Noike, T., Endo, G., Chang, J., Yaguchi, J.,

- and Matsmoto., J.(1985). Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate Limiting Step in Anaerobic Digestion. *Biotechnology and Bioengineering*. 27. pp.1482~1489.
8. Penaud, V., Delgenes, J. P. and Moletta, R.(1999). Thermo-chemical pretreatment of a microvial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability. *Enzyme and Microbial Technology*. 25. pp.258~263.

