

음식물 쓰레기 퇴비화를 위한 탈리액의 적정 처리 기준 설정 연구

A Study on the Optimum Treatment Criteria of the Leachate for Food Waste Composting

권우석¹ · 신진호² · 남덕현¹ · 박철휘^{1,*}

Kwon, Woo-Seok¹ · Sin, Jin-Ho² · Nam, Duk-Hyon¹ · Park, Chul-Hwi^{1,*}

1 서울시립대학교 환경공학부

2 서울특별시 보건환경연구원

(2006년 4월 5일 논문 접수; 2006년 6월 10일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The treatment characteristics of leachate produced from pretreatment facilities like composting and feeding were investigated in a mesophilic anaerobic treatment. Experiments were performed in two phase which were acidification and methane fermentation. The acidification step was optimized for OLR from 1 to 4.5kg COD/kg VS · day without adding NaOH. As experiment dates became longer, the solubilization ratio of particles increased up to 30% over 70 days. TVA was generated up to maximum 9,970mg HAC/L at OLR of 2kg COD/kg VS · day. But TVA was generated to minimum 6,519mg HAC/L at OLR of 4.5kg COD/kg VS · day. The acidification ratio was analyzed from 10.9% to 3.8% at OLR of 2kg COD/kg VS · day and 4.5 kg COD/kg VS · day respectively. After 55 days, salt contents in the acid fermenter were accumulated and stabilized at the concentration of 3,150mg/L. Sodium ion(Na⁺) concentration was stabilized at 1,300mg/L. At methane fermentation step, biogas was generated up to 750ml and 937.5ml at the feeding volume of 20ml and 25ml respectively for acid fermented liquid during 25 days. About 80% of total biogas was generated during early 15 days and 95% were generated during 18 days respectively. After 25 days of the BMP test, acetic acid was removed approximately 97% and 98%, in case of those two experimental conditions.

Key words: food waste leachate, solubilization, acidification, biogas

주제어: 음식폐기물 탈리액, 가수분해, 산발효, 바이오가스

*Corresponding author Tel: +82-2-2210-2176, FAX: +82-2-2244-2245, E-mail: chpark@uos.ac.kr (Park, C.H.)

1. 서 론

음식폐기물에 대한 매립이 금지됨에 따라 새로운 처리 방법들이 대두 되고 있다. 2004년 4/4분기 기준으로 전체 음식폐기물의 발생량 중 90%가 퇴비화 및 사료화를 통하여 처리되고 있다. 85개소의 공공 처리 시설 즉 퇴비화 및 사료화시설에서 발생하는 폐수는 1,927.5ton/day로 발생되고 있다. 자원화 및 전처리 시설에서 발생하는 폐수의 일반적인 처리 방법은 전처리로서 가압부상법과 증발 농축 등의 방법으로 고형물의 함량을 줄이며, 최종처리로서 하수종말처리장으로 이송되어 하수병합처리를 실시하기도 하지만 주로 해양배출에 의해 처리되고 있다. 해양배출에 의한 처리는 음식폐기물을 처리하는 과정에서 발생한 폐수 및 침출수를 가장 용이하게 처리할 수 있는 방법으로 국내에서 적용되고 있다(해양오염 방지법 시행령 별표 4의 2). 음식폐기물 탈리액은 유기물질, 부유물질 및 질소, 인 등의 농도가 매우 높으며 염분의 농도가 높아 일반적인 폐수처리 방법으로 처리하기 매우 어려운 특성을 갖고 있다. 이러한 특성을 가진 탈리액이 해양에 계속적으로 배출되면 적조발생 현상등이 발생하여 해양생태계의 균형을 깨뜨리게 될 가능성이 매우 크며, 하수병합처리는 하수처리장의 슬러지 발

생량을 크게 증가시키고, 염분에 의한 미생물의 저해로 인하여 전체적인 처리 효율을 감소시키는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 호기성 공정보다 고농도의 유기성 폐수 처리에 적용 가능성이 높은 중온혐기성 공정을 이용하여 음식폐기물 퇴비화 공정에서 발생하는 탈리액의 처리 가능성 및 적정 처리수준을 설정하고자 산발효와 BMP(biochemical methane potential) 테스트를 통한 biogas 발생량 및 휘발성 지방산의 저감율을 연구하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 음식폐기물 탈리액은 경기도 N시 음식폐기물 퇴비화 시설에서 분쇄 후 탈수 과정에서 발생한 탈리액을 채취하여 사용하였다. 음식폐기물 탈리액의 성상은 Table 1에서 보는 바와 같다. 탈리액의 TCOD는 151,898~360,000mg/L로서 시료의 농도 편차가 매우 크게 발생 하였으며 SCOD도 큰 편차를 보이는 33,000~102,193mg/L이었다. 탈리액 중 acetic acid로서 TVA(total volatile acid)는 1,267~4,666mg/L이었다. 그 중 81~90%가 HAc이며, 그 외 HPr, HBU, HVa가 각각 1.7~7.3%,

Table 1. Characteristics of influent food waste leachate

Parameter	Unit	I	II	III	IV
pH	-	4.3	4.8	3.6	4.19
TS	%	5.5	8.7	-	12.9
VS	%	4.0	7.4	-	10.7
TCOD _{Cr}	mg/L	151,898	167,225	266,000	360,000
SCOD _{Cr}	mg/L	-	102,193	48,750	33,000
T-N	mg/L	2,021	2,356	-	-
TKN	mg/L	-	-	4,050	5,500
NH3-N	mg/L	382	585	770	500
T-P	mg/L	352	423	-	623
TVA	mg/L as HAc	-	-	4,666	1,267
HAc	mg/L	-	-	3,189	1,000
HPr	mg/L	-	-	60	90
HBU	mg/L	-	-	201	90
HVa	mg/L	-	-	2.8	50.5
Carbohydrate	mg/L	-	-	144,974	-
Lipid	mg/L	-	-	62,300	34,000
Protein	mg/L	-	-	1,750	3,250
NaCl	%	-	0.6	0.8	-

Table 2. Characteristics of seed sludge

Parameter	Unit	Value
pH	mg/L	6.7
TS	%	0.7
VS	%	0.44
TCOD _{Cr}	mg/L	9,205
SCOD _{Cr}	mg/L	322
Alkalinity	mg/L(as CaCO ₃)	2,492

5.3~7.3%, 0.1~4.1%, 그리고 pH는 3.6~4.2의 범위를 나타내었다. 탈리액은 4에서 냉장 보관하여 사용하였다.

2.2. 식종슬러지

식종을 위한 슬러지는 일반 도시하수를 처리하는 서울시 J하수처리장의 소화슬러지를 채취하여 이용하였으며, 식종 전 불순물을 걸러내기 위하여 850µm의 체를 이용하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 소화슬러지의 성상은 pH가 약 6.7이며, 알칼리도는 CaCO₃로서 약 2,492mg/L였다.

2.3. 산발효 실험 장치

본 연구에 사용된 산발효 장치 Fig. 1은 반연속회분식(semi-continuous batch reactor) 반응조를 사용하였다. 반응조는 원통 모양의 유리 재질, 유효 용량 14.5 (높이 35cm, 내부 직경 23cm)로 제작되었으며, 교반 속도는 60rpm으로 고정하였다. 온도는 중온혐기성공정으로 반응조 하단의 heater를 사용하여 35 ± 1°C로 조절하였다.

2.4. 산발효 부하율의 증가

초기 부하율은 1kg COD/kg VS · day였다. 부하율의 증가는 pH를 고려하여 단계적으로 이루어 졌으며, 산발효 미생물에 저해를 일으킬 수 있는 최소 pH에 대한 기준은 4까지 고려되었다.

2.5. 메탄발효

산발효 과정을 거친 음식폐기물 탈리액을 이용한 메탄발효는 BMP 테스트를 통하여 연구되었다. 메탄 발효 실험에서 혐기성 미생물이 이용할 영양물질을 공급하기 위하여 Shelton & Tiedje(1984)의 방법에 따라 영양배지를 제조하였다.

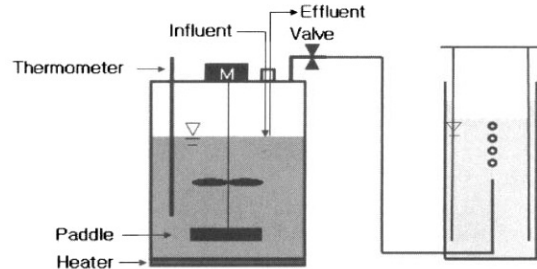


Fig. 1. Schematic diagram of the acid fermenter.

2.6. 메탄발효 반응조

반응조로 사용된 250mL 용량의 bottle(Duran Gem, 실용량 316mL)을 사용하였다. 가스투과율이 적은 두께 1cm 이상의 부틸고무와 screw type hole cap을 이용하여 밀봉한 후 항온조를 이용하여 35°C, 100rpm 조건을 유지하였다.

2.7. 분석방법

VFAs(volatile fatty acids)의 조성은 Gas Chromatography를 이용하여 분석하였으며, 가스 발생량은 20cc, 100cc 용량의 gage needle이 장착된 유리제 실린지를 사용하여 측정하였다. TVA 및 그 외 분석항목들의 실험 방법은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Analytical methods

Parameter	Analytical method
Temp.	Thermometer
pH	pH meter(Metrohm 744)
TS(VS)	Volatile Solids Ignited at 550°C(SM 2540E)
COD _{Cr}	Closed Reflux Method(SM 5220E)
T-N	Absorption Analysis
T-P	Ascorbic acid method
TKN	Total Kjeldahl Method
NH ₃ -N	HACH 2010
TVA	Distillation Method(SM 5560)
VFAS	Gas Chromatograph(FID)
Carbohydrate	Phenol-H ₂ SO ₄ Method
Lipid	Bligh-Dyer Method
Protein	Kjeldahl Nitrogen Analysis
NaCl	Mercuric Nitrate Method(SM 4500C)

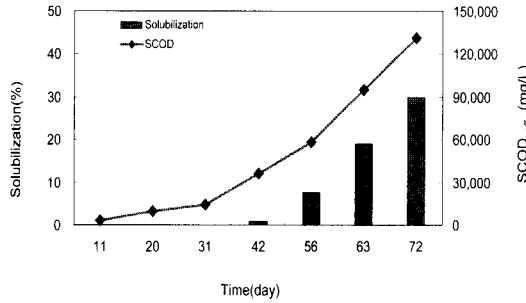


Fig. 2. The variation curve of solubilization.

$$\text{Solubilization} = (\text{SCOD}_{\text{eff}} - \text{SCOD}_{\text{inf}}) / (\text{TCOD}_{\text{inf}} - \text{SCOD}_{\text{inf}})$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 가수분해율의 분석

Fig. 2는 음식폐기물 탈리액의 산발효 운전 시간에 따른 가수분해율의 변화를 나타낸 그림이다. 고품물은 산발효 단계 이전에 가수분해 단계를 거치게 되고 SCOD로 분석된다. 곡류 및 육류의 가수분해는 비교적 빠른 반면 야채류의 가수분해는 곡류 및 육류에 비하여 느리게 진행되는 것으로 알려져 있다.

반응조 운전에 따라 탈리액의 고품물이 분해되는데, 국내 음식폐기물의 고품물 중 일반적으로 야채류가 가장 큰 구성비를 차지하고 있다(유 등 1997). 야채류의 구성 성분인 셀룰로오스는 초기 분해율이 매우 낮다. 그리하여 유입되는 고품물에 대한 생성되는 SCOD의 값이 매우 낮게 분석되었고 운전 42일 경과 후 가수분해율이 0.9%로서 분석되었다. 셀룰로오스 성분은 체류시간이 증가할수록 분해율이 증가하므로 반응조 운전시간 경과에 따라 가수분해율이 증가하였고, 운전 72일 경과 후 29.9%로 증가한 결과를 얻었다. 반응조에서 생성되는 SCOD는 운전 40일 및 72일 이후 각각 36,000mg/L에서 131,000mg/L로 3.6배 증가한 것을 볼 수 있었다. 반응조 운전과정에서 부하율의 증가에 따라 pH가 4.1까지 감소하였지만 가수분해율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있으며, 미생물의 가수분해 효소뿐만 아니라 교반 및 hydroxide ion(OH⁻)에 의한 물리, 화학적 영향 또한 가수분해에 큰 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

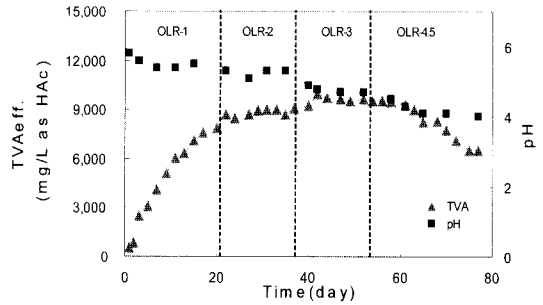


Fig. 3. The variation curves of TVA and pH on OLR.

3.2. 유기물 부하율에 따른 휘발성 유기산 및 pH의 변화

가수분해 과정을 거친 유기물은 고급 지방산 및 글루코오스 등의 용해성 물질로 분해되고, 산발효 미생물에 의한 발효과정을 거쳐 저급의 휘발성 유기산으로 분해된다. 일반적으로 산생성 미생물은 pH 4 이하에서 큰 저해 현상을 받는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 1, 2, 3, 4.5kg COD/kg VS · day로 부하율을 단계적으로 조절한 결과 반응조의 pH는 5.3, 4.8, 4.5, 4.1로 감소되는 현상을 볼 수 있었다. 유기물 부하율을 2kg COD/kg VS · day로 적용하였을 경우 TVA는 9,970mg/L(as CH₃COOH)로 분석되었고, 그 때의 pH는 4.8인 것으로 나타났으며, 탈리액을 이용한 본 산발효 연구에서 최적의 조건인 것으로 알 수 있었다. 그러나 부하율을 4.5kg COD/kg VS · day로 증가시킨 결과 pH는 4.1로 감소되고 TVA는 6,519mg/L(as CH₃COOH)로 34.6% 감소되어, pH에 의한 산발효 저해가 발생된 것으로 볼 수 있었다.

3.3. 유기물 부하율에 따른 산발효율의 변화

유기물 부하율에 따른 산발효율을 분석한 결과 부하율 2kg COD/kg VS · day일 때 10.9%인 것을 알 수 있었다. 부하율을 4.5kg COD/kg VS · day로 조절한 결과 3.8%로 급격하게 감소되었다. 부하율 1, 3kg COD/kg VS · day는 각각 8.3%, 7.8%로서 큰 차이를 볼 수 없었다. 부하율 3kg COD/kg VS · day에서 유기산의 발생 농도가 1kg COD/kg VS · day보다 높았지만, 산발효율이 오히려 낮은 이유는 더 높은 부하율에서 반응조에 유입되는 유기물의 양이 더욱 많았기 때문이다. 유사한 실험으로 Guerreo 등 (Guerreo, et al., 1999)에 따르면 어류 가공 폐수를 이

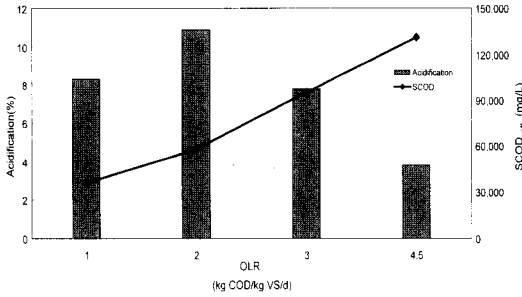


Fig. 4. The variations of acidification and SCODeff. on OLR

용한 산발효 결과 최저 6.6%, 최고 23.1%로 나타났다. 본 실험과의 산 발효율 차이는 대상 시료의 성상 및 산발효 조건의 차이 때문인 것으로 판단된다.

$$Acidification = \frac{TVA_{eff} - TVA_{mf}}{SCOD_{mf}} \times 100$$

여기서, TVA_{eff} : 유출수의 TVA(mg/L as COD)

TVA_{mf} : 유입수의 TVA(mg/L as COD)

3.4. 염분 및 이온의 농도 변화

Fig. 5와 같이 운전 초기 기간 중 반응조내 NaCl 및 Na^+ 농도는 증가하는 경향을 나타내었다. 부하율이 4.5kg COD/kg VS · day까지 조절되고, 운전 60일 경과 후 반응조내 NaCl 및 Na^+ 농도는 더 이상 누적되지 않고 유지된 것을 알 수 있었다. 이는 운전 초기 반응조의 NaCl 농도가 낮아 유입에 따른 반응조내에 누적이 발생되었으며 일정 시간 이후 유입에 따른 누적 및 유출량이 평형상태에 도달한 것으로 분석되었다. 염분의 특성 중 용해성에 의한 안정화 이후 NaCl 및 Na^+ 각각의 농도는 약 3,150mg/L와 1,300mg/L인 것을 알 수 있었으며 신 등(1994)의 연구 결과에 의하면 2,000mg Na^+ /L의 상대적 메탄발효율 0.97이며, 제어와 비교하여 메탄화율의 50%가 되는 IC_{50} (inhibitory concentration)은 약 10,600mg/L인 것으로 보고되었다. 본 연구에서 누적된 Na^+ 의 농도는 메탄발효율에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

3.5. 유기물 부하량에 따른 biogas 발생량

Fig. 6에 음식물 탈리액의 산발효액을 이용한 biogas 누적 발생량을 도시하였다. 본 실험에서는

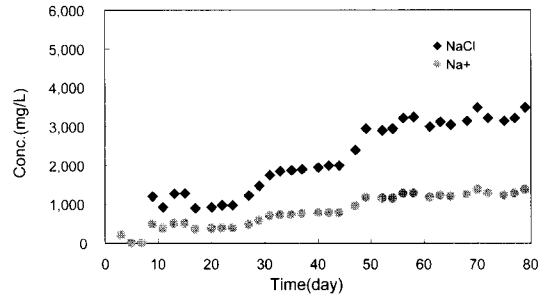


Fig. 5. The variation curves of NaCl and Na^+ .

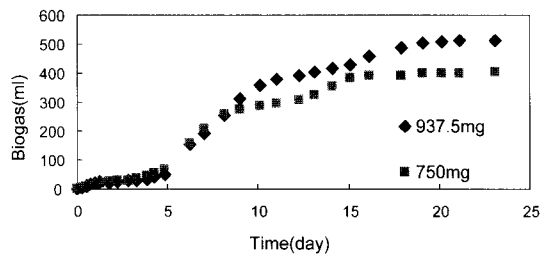


Fig. 6. Cumulative biogas generation.

발생 가능한 메탄의 최대량을 구하고자 1N NaOH를 주입하여 pH를 7.0으로 조절하였으며, Shelton과 Tiedje(1984)의 방법에 따라 영양배지 형태로 미량물질을 주입하여 최대의 메탄발생량을 얻고자 하였다.

산발효액 20mL(750mg COD), 25mL(937.5mg COD)을 적용하여 실험한 결과, 5일 후 가스가 급격하게 발생하기 시작하여 15일 후 전체 가스의 80% 이상이 발생되었고, 95% 이상이 18일 안에 발생된 것을 알 수 있었다. 초기 5일의 지체 시간은 하수처리장 슬러지가 음식폐기물 탈리액 산발효액에 대한 적응시간으로 이는 미생물이 산발효액에 적응된 세포의 효소(extra cellular enzyme)를 생성하는데 필요한 적응기간(adaptation period)으로 볼 수 있다.

3.6. 휘발성 유기산의 저감

Fig. 7은 BMP 테스트 전 및 25일 경과 후 각각의 메탄발효 반응조의 조성별 휘발성 유기산의 농도를 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 산발효액 20mL, 25mL 실험의 경우 아세트산의 경우 각각 97%, 98%의 높은 제거율을 볼 수 있었다. 메탄발효 후 프로피온산 및 부틸산은 검출되지 않았다.

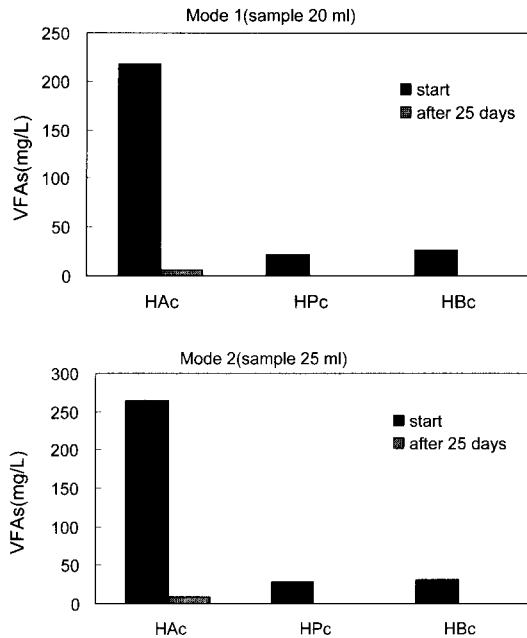


Fig. 7. Decrease of VFAs at each mode.

4. 결 론

음식폐기물 퇴비화 공정에서 발생하는 탈리액의 적정 처리수준을 이상혐기성 처리 공정을 이용하여 연구하고 다음과 같은 음식폐기물 탈리액의 처리 가능성과 최적 처리수준을 확인할 수 있었다.

1. 입자성 고형물의 가수분해율은 운전 40일 이후 증가하는 경향을 나타내었고 운전 70일 경과 후 최대 30%까지 입자성 고형물이 분해되어 용해성 물질로 변환 되었다.

2. 유기물 부하율에 따른 실험 결과 2kg COD/kg VS · day에서 최대 9,970mg/L의 휘발성 유기산이 발생되었고, pH는 4.8을 나타내었다. 그 때의 산발효 효율은 10.9%를 나타내었다. 부하율 4.5kg COD/kg VS · day에서 부하율 2kg COD/kg VS · day와 비교하여 36% 감소된 6,519mg/L의 휘발성 유기산이 발생되었고, pH는 4.1, 산발효 효율은 3.8%였다.

3. 운전 55일 경과 후 NaCl은 비교적 안정되었으며 약 3,150mg/L의 농도를 유지하였다. Na⁺ 역시 운전 55일 경과 후 1,300mg/L의 농도로 안정화 되었다.

4. pH 조정 및 필수 미량원소를 주입한 후 biogas 발생 실험 결과 5일의 메탄발효 적응기간(adaptation period)을 거친 후 전체 발생량의 80%는 15일 경과 후, 95%는 약 18일 경과 후 발생하였다.

5. 메탄 발효 반응 25일 후 각각의 휘발성 유기산을 분석한 결과 각각의 조건에서 약 97%, 98%의 아세트산이 제거되었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- 권우석 (2006) 음식폐기물 탈리액의 중온혐기성 처리 특성 연구, 서울시립대학교 석사학위 논문.
- 신항식, 송영채, 백병천 (1994) 주방폐기물의 혐기성분해에 대한 나트륨이온의 영향: 저해 특성평가, 저해모델, *유기성폐기물자원화*, 2(2) pp. 3-17.
- 유기영, 함건식, 이현미, 이진숙 (1997) 음식물 쓰레기 감량 및 자원화 방안, 서울시정개발연구원.
- Guerreo, L., Omil, M., M ndze, R. and Lema, J.M. (1999) Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Wat. Res.*, 33(15), pp.3281-3290.
- McCarty, P.L. and Smith, D.P. (1986) Anaerobic Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Tech.*, 20.
- Rittmann, B.E., McCarty, P.L. (2001) Environmental Biotechnology: principle and applications, McGraw-Hill.
- Shelton, D.R., Tiedje, J.M. (1984) Isolation and partial characterization of bacteria in an anaerobic consortium that mineralizes 3-chlorobenzoic acid, *Appl Environ Microbiol.*, 48, pp.840-848.
- Speece, R.E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for industrial wastewaters*, Nashville: Archae Press.