

# Anaerobic co-digestion of food waste leachate with microalgae for improvement of methane production

메탄생산 향상을 위한 음폐수와 미세조류의 혐기성 통합소화

Lee Kwanyong<sup>1</sup> · Chantrasakdakul Phrompol<sup>1</sup> · Kim Daegi<sup>1</sup> · Park Jongjin<sup>2</sup> · Choi Jang-Seung<sup>3</sup> · Park Ki Young<sup>1\*</sup>

이관용<sup>1</sup> · 프롬폴<sup>1</sup> · 김대기<sup>1</sup> · 박종진<sup>2</sup> · 최장승<sup>3</sup> · 박기영<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>건국대학교 사회환경시스템공학과 · <sup>2</sup>코오롱환경서비스기술연구소 · <sup>3</sup>다이텍연구원

**Abstract :** Food waste leachate (FWL) is a serious pollutant waste coming from the food waste recycling facilities in Korea. FWL has a high organic matter content and high COD to nitrogen (COD/N) ratio, which can disturb efficient methane production in the anaerobic digestion of FWL. In the present study a microalga, *Clorella vulgaris* (C.V), was used as co-substrate for the FWL anaerobic digestion in order to supply nutrients, decrease the COD/N ratio and increase its methane yield. Different co-digestion mixtures (COD/N ratios) were studied by using biochemical methane potential test and modified Gompertz equation for kinetic study. Mixed substrate of FWL and *C. vulgaris* in the co-digestion clearly showed more the biomethane yield than the sole substrates. The maximum methane production, 827.7 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS added, was obtained for COD/N ratio of 24/1, whereas the highest improvement of methane yield was found for COD/N ratio of 15/1.

**Key words :** Food waste leachate, Microalgae, co-digestion; biomethane production, biochemical methane potential analysis.

**주제어 :** 음폐수, 미세조류, 통합소화, 바이오메탄생산, 메탄잠재량 분석

## 1. 서론

음식물류 폐기물의 자원화 시설(퇴비화, 사료화 등)에서 발생하는 음식물류 폐기물 폐수(이하 음폐수)가 발생하는데 이러한 음폐수는 발생하는 일부가 하수처리시설에 연계 처리나 침출수 처리장에서 병합처리 되고 있으나, 높은 염분, 고농도의 유기물, 낮은 pH 등 하수 연계처리 시 불리한 특성을 보이고 있어 기술적으로 부담이 되고 있다(Kim et al., 2008). 이에 환경부는 2007년 12월 음식물류 폐기물 처리시설 발생폐수 육상처리 및 에너지화 종합대책을 발표하고 음폐수를 육상

처리하기 위한 기술로 혐기성 소화공정을 이용한 바이오가스 회수에 중점을 두고 사업에 투자하고 있다(MOE, 2007).

혐기성 소화는 유기성 폐기물을 생물학적으로 쉽게 처리하는 널리 적용된 공정으로 알려져 있다(Zhang et al., 2007). 혐기성 소화 공정의 영향 및 저해인자는 암모니아 농도, 온도, 영양물질, 중금속 등이 있으며, 특히 C/N비 등이 혐기성 소화의 공정에서 중요한 인자로 알려져 있다(Chen et al., 2007; Yen et al., 2007). C/N비의 경우 아직 논란의 여지가 있기는 하지만 혐기성 소화에서 최적 C/N비는 20/1-30/1가 가장 타당하게 받아들여지고 있다(Yen et al., 2007). 낮은 C/N비는 혐기성 소화 반응 중 높은 암모니아성 질소 농도 발생을 유발하고 또한 휘발성 저

\* Received 03 January 2014, revised 06 February 2014, accepted 10 February 2014.

\* Corresponding author: Tel : +82-2-450-3736 Fax : +82-2-450-3726 E-mail : kypark@konkuk.ac.kr

급지방산 (Volatile fatty acids, VFAs)의 축적을 발생 시킨다. 이러한 높은 암모니아성 질소와 휘발성 저급지방산의 축적은 혐기성 소화 반응의 저해작용을 나타낼 수 있기 때문에 중요하다고 할 수 있다(Yen et al., 2007; Zhang et al., 2007). Syaichurrozi (2013) 등의 연구에서 양조장 찌꺼기를 기질로 한 혐기성 소화에서 COD/N의 최적의 비율은 85.7로 나타나고 있으며, Yen(2007) 등의 연구에 따르면 앞선 연구자들의 음식물류 폐기물의 C/N비는 14.7-36.4의 범위를 보이고 있어 적정 C/N비인 20/1-30/1에 근접한 수치라 할 수 있다. 하지만 음식물류 폐기물 종류별(고기류, 밥, 양배추 그리고 혼합 음식물류 폐기물) 메탄생성율에 따르면 482, 294, 277, 472 mL CH<sub>4</sub>/g VS로 혼합된 음식물류 폐기물에서 메탄생성율이 높은 결과를 보이고 있다(Zhang et al., 2007).

이러한 결과는 다양한 기질의 통합소화(Co-digestion)의 장점이라 할 수 있는데 통합소화는 C/N비의 조절 뿐만 아니라 독성물질의 희석, 단일 기질에서 결핍될 수 있는 영양물질의 첨가 등의 효과로 생분해 가능성을 높이고 메탄생성 효율을 높여준다고 알려져 있다(Zhang et al., 2010; Mata-Alvarez et al., 2000). 최근에는 에너지 문제의 대두로 미세조류를 바이오디젤, 바이오에탄올 등 바이오원료로 사용하려는 연구가 활발하다(Travieso et al., 2006; Sialve et al., 2009; Collet et al., 2011). 또한 조류처리시스템(algal treatment system)은 잘 설계된 시스템에서 조류를 배양하여 영양물질을 유용 단백질함유 바이오매스로 전환시켜 바이오매스 부산물의 가치를 증대시키는 기술로도 활용될 수 있다(Wilkie and Mulbry, 2002). 미세

조류의 조성은 혐기성 소화능력의 향상에 있어 매우 필요한 영양원이다. 미세조류의 원소 조성은 혐기성 미생물상의 영양소 요구 사항을 충족한다. 미세조류 조성에 중요한 요소인 탄소, 질소 및 인은 철, 코발트, 아연 등 소수의 영양분과 함께 발견되고 메탄생성을 자극하는 것으로 알려져 있다(Speece et al., 1996). 또한 단백질 조성도 하수슬러지와 상이하여 단일 기질에 의한 혐기성 소화의 신뢰성 부족에 대한 대안으로서의 통합소화가 일익을 담당할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 음폐수의 메탄생성 향상을 위하여 통합소화 기질(co-substrate)로 *Chlorella vulgaris*(C. vulgaris)를 이용하여 통합소화시 COD/N비를 11 ~ 25로 변화시켰을 때 메탄생성효율 특성에 대하여 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 실험 재료

본 연구에 사용된 기질은 미세조류, *C. vulgaris*와 음폐수로서 두 기질의 통합 소화 시 바이오 가스 및 메탄 생성효율에 대하여 분석하였다. *C. vulgaris*는 대상(주)에서 제공받아 실험에 사용하였으며, 음폐수는 경기도 A시 음식물 처리 시설에서 공정 중 발생되는 음폐수를 이용하였다. 혐기성 소화 미생물로 사용된 미생물은 경기도 A시 B하수처리시설의 혐기성 소화조 미생물을 사용하였다. *C. vulgaris*와 음폐수의 특성 분석항목은 TS, VS, TCOD, SCOD, TN, NH<sub>3</sub>-N 등이며, Standard method(APHA, 2005)에 준하여 실험하였다. 실험에 사용된 기질 및 혐기성 소화 미생물의 특성은 다음 Table 1 과 같다.

Table 1. Characteristics of substrates and inoculum

	TS(mg/L)	VS(mg/L)	TCOD(mg/L)	sCOD(mg/L)	TN(mg/L)	NH <sub>3</sub> -N(mg/L)
Food waste leachate (FWL)	51,470	41,310	88,500	57,500	3,600	1,825
<i>Chlorella vulgaris</i> (C.V)	10,140	8,910	15,000	3,650	1,360	195
Inoculum	27,570	13,990	33,600	-	-	-

## 2.2 분석 방법

### 2.2.1 메탄 잠재량 분석 (Biochemical Methane Potential test: BMP)

BMP 분석은 혐기성 소화에서 바이오가스 발생량을 측정하는 방법으로 *C. vulgaris* 음폐수 그리고 *C. vulgaris*와 음폐수를 통합소화 하였을 때 바이오가스 발생에 대하여 분석하였다. 소화의 조건은 기질의 배합비율에 따라 COD/N의 비율을 각각 11/1, 15/1, 17/1, 20/1, 24/1, 25/1의 6가지 조건으로 혼합하였다. 기 서술한 바와 같이 Yen(2007)에 따르면 일반적인 COD/N비의 최적 조건은 20/1에서 30/1까지로 보고하고 있어 이를 토대로 하여 실험하였다.

BMP 분석에서 기질과 미생물의 비율은 Volatile Solid (VS)의 무게비 0.5로써 유효용적 100 mL의 Serum bottle에 각각 주입하였으며, Table 2에 나타난 바와 같이 혐기성 소화 반응에 필요한 영양물질, Buffer 등의 배지를 주입하였으며, 최종 부피를 100 mL로 조절하였다. 혐기성 환경 조성을 위하여 시료 상단부 (head space)는 질소 가스를 이용하여 약 1분간 퍼지하였으며, 이후 테프론으로 표면 처리된 고무마개와 알루미늄 마개를 이용하여 Serum bottle을 기밀하였다. BMP 반응은 진탕 인큐베이터에서 35 °C, 120 rpm으로 운전되는 환경에서 약 40일간 진행되었다.

바이오가스의 분석은 BMP 반응이 진행되는 초기에는 1일 1회 이후 2 ~ 3일에 1회 유리 주사기를 이용하여 바이오가스 발생량을 측정하였으며, 메탄과 이산화탄소 함량은 열전도도 검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 Gas Chromatography (GC, Agilent, 5890, USA)를 이용하였다.

Table 2. Composition of nutrient/mineral/buffer (NMB) medium. (Young et al., 1993)

(A)	Nutrient	Concentration(mg/L)
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	500.00
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150a
	NH <sub>4</sub> Cl	530.00
	Cysteine	100b
(B)	Buffer	Concentration(mg/L)
	NaHCO <sub>3</sub>	6,000.00
(C)	Minerals	Concentration(mg/L)
	CaCO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	150.00
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	200.00
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	20.00
	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.50
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.25
	ZnCl <sub>2</sub>	0.25
	CuCl <sub>2</sub>	0.15
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.05
	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.50
	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.25
	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	0.25

### 2.2.3 데이터 분석 방법

본 연구에 사용된 데이터 분석 모델은 Modified Gompertz equation이다. Modified Gompertz equation(Zwietering et al., 1990)은 Eq. 1과 같으며, 본 연구에서는 Eq. 1을 이용하여 발생된 메탄 자료를 이용하여 가스발생량, 지체시간, 최대 메탄 발생 비율 등을 예측하였다.

$$Mp = P \cdot \exp\left[-\exp\left(\frac{R_m \cdot e}{P}(\lambda - t) + 1\right)\right] \quad \text{Eq. 1}$$

*Mp* : cumulative methane production (mL/g VS)

*P* : methane yield potential (mL/g-VS)

*Rm* : maximum methane production rate (mL/g-VS · d)

*λ* : Duration of lag phase (days)

*t* : time at which cumulative methane production MP is calculated (days)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 통합기질의 BMP test

Fig. 1은 다양한 메탄 발생량(mL-CH<sub>4</sub>/g-VS)을 나타내었다. 약 40일간의 소화기간의 BMP 실험 결과이다. 음폐수 (FWL, COD/N=25), *C. vulgaris* (C.V, COD/N=11) 그리고 음폐수에 *C. vulgaris*를 혼합하여 COD/N를 11/1 ~ 25/1로 조절한 시료를 대상으로 메탄 발생량을 측정된 결과, 음폐수와 *C. vulgaris*가 100% 일때의 메탄 발생량은 *C. vulgaris*(COD/N=11), 463.4 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS, 음폐수(COD/N=25), 762.2 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS로 나타났으며, 음폐수와 *C. vulgaris*를 혼합하여 COD/N비를 15/1, 17/1, 20/1, 24/1로 조절한 시료에서의 최종 메탄 발생량은 COD/N비 15/1에서 756.4 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS, 17/1에서 848.9 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS, 20/1은 850.8 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS 그리고 24/1은 872.7 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS으로 24/1의 COD/N비에서 가장 높은 메탄 발생량을 나타내고 있다.

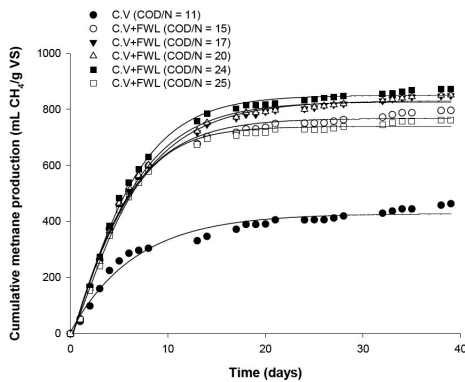


Fig. 1. Cumulative methane production from co-digestion food waste leachate with *C. vulgaris*.

#### 3.2 Modified Gompertz equation을 이용한 혐기성 소화 인자

Fig. 1에 나타난 바와 같이 가장 높은 메탄 생성은 COD/N비가 24/1인 시료 872.7 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS와 가장 낮은 메탄 생성은 *C. vul-*

*garis* 100%(COD/N = 11)인 463.4 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS 경우이다. 혐기성 소화 반응의 인자들을 예측하기 위하여 회귀선(regression)은 통계 소프트웨어인 Sigma plot (version 12)를 이용하여 fitting 하였다. fitting에 사용된 회귀식은 modified Gompertz equation이 사용되었으며, 메탄 발생량 및 각각의 인자들을 예측할 수 있었다. Eq. 1에 표현되어 있듯 혐기성 소화 반응의 모든 인자들은 Gompertz equation으로 평가 될 수 있으며, Table 3에 그 결과를 나타내었다. 결과에 의하면, 유의도(R<sup>2</sup>)가 0.95에서 0.99로 사용된 Modified gompertz equation을 이용한 인자 및 메탄 발생량 예측이 본 식으로 가능하며, 높은 유의도를 나타내는 것으로 보여진다.

Table 3. Estimated parameters from the fit of Gompertz equation.

COD/N	P	Rm	λ	R <sup>2</sup>
11/1 (C.V)	414.7	41.9	<0.01	0.95
15/1 (C.V+FWL)	756.4	93.2	0.28	0.99
17/1 (C.V+FWL)	814.0	91.6	0.29	0.99
20/1 (C.V+FWL)	814.2	87.0	0.18	0.99
24/1 (C.V+FWL)	840.2	96.8	0.33	0.99
25/1 (FWL)	734.0	91.8	0.42	0.99

#### 3.3 통합소화에 따른 메탄 발생효율 향상

Yen(2007)의 보고에 따르면 조류 바이오매스 메탄발생에서 불균형한 C/N비가 혐기성 소화의 주요한 제한 인자로 작용한다고 하였으며, 기 서술한 바와 같이 최적의 C/N비는 20/1 ~ 30/1로 최대 메탄발생량을 나타낸다고 서술하고 있다. 또한 단일 기질을 사용하지 않고 2가지 이상의 기질을 혼합하여 혐기성 소화를 하는 경우 독성 물질의 희석 작용, 영양물질의 균형, 미생물 활성의 시너지 효과 등으로 인하여 생물학적 분해 가능한 유기물의 분해율이 향상된다고 보고하고 있다(Sonowski et al., 2003). 따라서 본 연구

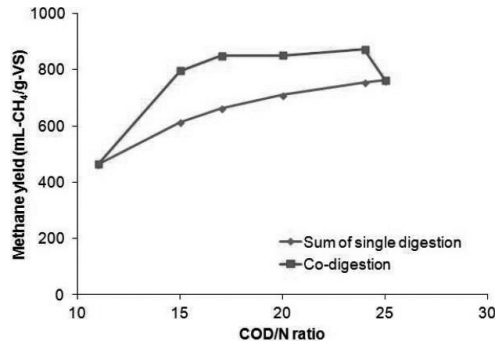


Fig. 2. Effects of co-digestion on methane production.

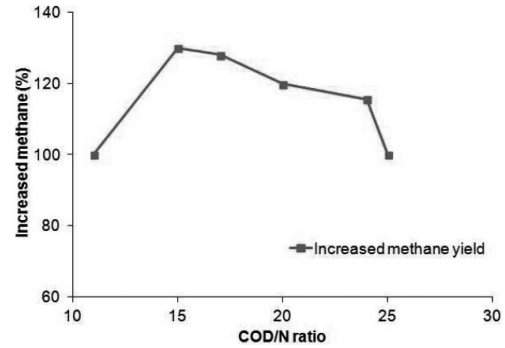


Fig. 3. Increased methane ratio with C/N ratio.

에서도 앞서 통합소화에 대한 연구자들과 유사하게 COD/N비에 따른 메탄 발생량의 차이는 있지만 원래 기질의 가스 발생량 보다 향상되는 결과를 보여 주고 있다(Fig. 2).

Fig. 3에서는 COD/N비율에 따른 메탄 발생 효율 향상을 보여 주고 있다. *C. vulgaris*(463.4 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS)와 음폐수(762.2 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS)를 단일 기질로 100 %을 주입하고 혐기성 소화 했을 때와 COD/N비를 조절한 통합소화에서 메탄 발생효율 향상을 비교하였을 때 COD/N비가 15/1인 경우 메탄발생 효율이 약 129 %가 향상되었으며, 17/1의 경우 128 %, 20/1은 120 % 및 24/1일 때는 116 %가 향상되었다.

메탄발생량의 경우 COD/N비가 24/1인 경우가 가장 높은 메탄 발생량을 보였으나, 음폐수와 *C. vulgaris*의 메탄 발생 잠재량 대비 메탄 발생 효율은 향상은 15/1의 COD/N비가 가장 높은 것으로 나타났다. COD/N비 15/1(C/N = 10)의 경우 Yen(2007) 등이 서술한 혐기성 소화의 적정 C/N비 20 ~ 30에 보다 다소 낮은 경향이 있으나 혐기성 소화 반응에 큰 영향을 받지 않은 것이라 할 수 있으며, 본 실험의 COD/N비 조건에서는 15/1이 가장 높게 소화효율이 향상되어 통합소화의 효과를 나타내고 있다. 이것은 단일 기질로서 미세조류의 낮은 메탄 발생율에 기인 한 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

음폐수의 혐기성 소화 반응을 통하여 메탄발생 효율을 향상시키고자 미세조류 *C. vulgaris*를 통합소화 기질로 이용하여 COD/N비를 조절 하였을 경우 24/1의 COD/N비가 872.7 mL-CH<sub>4</sub>/g-VS로 가장 높은 메탄 발생량을 나타내었다. 메탄 발생효율 향상 측면에서는 COD/N비가 15/1에서 129 % 비율로 가장 높은 메탄 발생 효율을 보였다. Modified gompertz equation을 이용한 혐기성 소화 반응의 인자 및 메탄 발생량 예측에서는 유의도(R<sup>2</sup>)가 0.95 ~ 0.99로 높은 유의도를 나타내어 Modified gompertz equation을 이용한 인자 및 발생량 예측이 가능할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 메탄 발생 효율 향상은 일반적으로 알려져 있는 C/N비 20/1 ~ 30/1보다 낮은 영역인 COD/N비(C/N비 = 10)로 15/1에서 나타났으나 이러한 결과는 단일 기질의 낮은 혐기성 통합소화(co-digestion)의 효과의 개선으로 보여지며, 통합기질을 이용한 영양소 공급과 C/N비 개선을 통한 안정적인 혐기성 소화 반응 메탄생산 효율 향상이 기대된다.

#### 사 사

본 연구는 2013년도 환경부 “차세대 에코이노베이션기술개발사업(환경정책기반공공기술개발사업: 2012-00071-0003)”으로 지원 되었습니다. 이에 감사합니다.

## 참고문헌

- American Public Health Association (APHA) (2005), Standard method for the examination of water and wastewater, 21<sup>st</sup> Edition American Public Health Association, Washington, DC. USA.
- Chen Y., Cheng J. J., Creamer K.S. (2008), Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource technology*, 99(10), pp. 4044-4064.
- Collet P., Helia A., Lardon L., Ras M., Romy-Allice, G. and Jean-Philipps, S. (2011), Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production, *Bioresource technology* 102, pp. 207-214.
- Syaicherrozi I., Budyono, Sumardiono S. (2013), Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio, *Bioresource technology* 149, pp. 390-397.
- Kim D.H, Shin H.S, Oh S.E.(2008), Treatment of food waste leachate and biogas production by two-stage anaerobic digestion system, *Kore society of waste management*, 25(8), pp. 716-722.
- Mata-Alvarez J., Mace S., Llabres P. (2000) Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives, *Bioresource technology* 74, pp. 3-16.
- Ministry of Environment (MOE) (2007), Comprehensive plan for disposal and waste-to-energy from generated wastewater at food wastes facility, 2008-2012, Korea.
- Sialve, A., Bernet, N. and Bernard, O. (2009) Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advance* 27(4), pp. 209-416.
- Sonowski P., Wiezorek A., Ledakowicz S.(2003), Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes, *Advances in environmental research* 7, pp. 609-616.
- Speece R.E. (1996) *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville: Archae press.
- Travieso, L., Benítez, F., Sánchez, E., Borja, R., Martín, A. and Colmenarejo, M.F. (2006) Batch mixed culture of *Chlorella vulgaris* using settled and diluted piggery waste. *Ecological Engineering* 28(2), pp. 158-165.
- Wilkie, A.C. and Mulbry, W.W. (2002) Recovery of dairy manure nutrients by benthic fresh water algae. *Bioresource Technology* 84(1), pp. 81-91.
- Yen H-wei, Brune D. E. (2007), Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane, *Bioresource technology* 98, pp. 130-134.
- Young J.C., Tabak H.H. (1993), Multi-Level protocol for assessing the fate and effect of toxic organic chemicals in anaerobic reactions, *Water environment research* 65, pp 34-45
- Zhang R., El-Mashad H.M., Hartman K., Wang F., Liu G., Choat C., Gmble P. (2007), Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion, *Bioresource technology*, 98, pp. 929-935.
- Zhang. R.(2010), Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste, *Bioresource technology* 101, pp. 4021-4028.
- Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., and Van't Riet, K. (1990), Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and environmental microbiology* 56, pp. 1875-1881.