

음식물쓰레기와 폐활성 슬러지를 이용한 생물학적 수소생산

상병인*, 이윤지**, 김동임*, 김동건**, 김지성*, 유명진**, 박대원***

*한국과학기술연구원 수질환경및복원연구센터, **서울시립대학교 환경공학과,

***서울산업대학교 에너지환경대학원

ABSTRACT

Anaerobic fermentation of food waste (FW) and waste activated sludge (WAS) for hydrogen production was performed in CSTR (Continuous Stirred tank reactor) under various HRTs and volumetric mixing ratio (V/V) of two substrates, FW and WAS. The specific hydrogen production potential of FW was higher than that of WAS. However, pH drop in the CSTR for hydrogen production from FW was higher than that from WAS. The maintenance of desired pH during fermentative hydrogen production is regarded as the most important operation parameter for the stable hydrogen production. Therefore, when the potential of hydrogen production from FW and better buffer capacity of WAS, the proper mixture of FW and WAS for fermentative hydrogen production were considered as a useful complementary substrate. The maximum yield of specific hydrogen production, 140 mL/g VSS, was found at HRT of 2 day and the volumetric mixing ratio of 20:80 (WAS : FW). The spatial distribution of hydrogen producing bacteria was observed in anaerobic fermentative reactor using fluorescent in situ hybridization (FISH) method.

Keyword : food waste, waste activated sludge, bio-hydrogen production, anaerobic fermentation, fluorescent in situ hybridization(FISH), specific hydrogen production yield

1. 서 론

바이오매스(biomass)란 어느 시점에 임의의 공간내에 존재하는 특정한 생물군의 양을 중량이나 에너지량으로 나타낸 것으로서, 원래 생태학의 학술용어로 생물량

또는 생물현존량을 의미하고 있다. 지구상에 태양에너지를 이용하여 광합성으로 생산되는 모든 유기물 및 이 유기물을 가공, 섭취, 소비하는 과정에서 생산되는 생물 유기체를 바이오매스라고 하고 이를 원료로 얻어지는 에너지를 바이오 에너지라고 한다. 이러한 재생자원인 바이오매스로부터 에너지를 생산하는 여러 기술 중 생물학적 수소생산기술은 연료전지의 발전에 힘입어 차세대 청정에너지 생산기술로써 많은 주목을 받는 분야이다¹⁾. 특히 혐기성 암발효에 의한 수소생산 기술은 이러한 재생자원인 바이오 매스를 처리함과 동시에 단위 질량당 에너지 밀도가 높고, 연료전지기술의 발전에 따라 에너지효율이 높으며, 규모에 따라 에너지 효율이 비교적 일정한 수소를 효과적으로 생산한다는 특징이 있다^{2,3)}. 또한 폐활성 슬러지와 음식물 쓰레기와 같은 유기성 폐기물의 육상 직매립 금지 규제에 의한 이들의 처리 방안이 시급한 실정에서 유기물 함량이 높은 이러한 바이오 매스를 처리함과 동시에, 청정하며, 재생 가능하고, 높은 에너지 효율(122 kJ/g)을 보이면서 연료전지를 통해 쉽게 전기로 전환할 수 있어서 향후 2100년에는 기존의 주요 에너지원인 화석 연료에 대체 가능한 에너지로 인식되는 수소를 생성한다는 면에서 매우 매력적인 분야이다⁴⁾.

2. 실험방법 및 재료

가. 실험재료

1) 음식물 쓰레기와 폐활성 슬러지의 전처리

알카리(pH12) 용액을 이용한 가용화 방법으로 전처리된 폐활성 슬러지와 가정용 믹서기로 파쇄된 음식물 쓰레기를 일정한 비율(FW:WAS (V/V))로 혼합한 후, 회분식 실험을 통하여 얻어진 최적 수소생산 초기 pH인 8로 반응기의 pH를 조정하였다. 이때 사용된 폐활성 슬러지와 음식물 쓰레기의 특성은 다음 <표 1>과 같다.

폐활성 슬러지의 경우, 알카리 용액을 이용한 가용화 전처리 이후에도 유기물의 함량이 생물학적 수소생산을 위한 적정 유기물 농도에 비해 매우 낮기 때문에, 이를 단독으로 생물학적 수소생산의 기질로 이용하기에는 문제가 있다. 하지만 음식물 쓰레기와 폐활성 슬러지를 수소생산을 위한 유기원으로 동시에 사용할 경우, 폐활성 슬러지가 음식물 쓰레기에는 없는 알카리도를 함유하고 있으며, 특히 알카리 처리되어 있으므로 낮은 pH 값을 보이는 음식물 쓰레기를 최적 pH인 8로 맞추기 위해 필요한 알카리 약품을 절약할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 연속 반응기에 유입되는 기질인 음식물쓰레기와 폐활성 슬러지의 비율을 초기에 90:10에서 시작하여 점차적으로 슬러지의 비율을 증가시켜 조제하였다. 이렇게 조제된

혼합 유기성 폐기물 670 mL에 pH 8로 조절된 1M phosphate 완충용액을 330 mL를 혼합하여 1 L가 되도록 조제한 후 정량 펌프를 이용하여 유입수로 주입하였다. 이때 완충용액의 첨가는 초기 pH가 변화하지 않도록 회분식 실험을 통해 얻어진 결과를 통하여 농도 및 양을 결정하였다.

<표 1 : Composition of pre-treated WAS and FW>

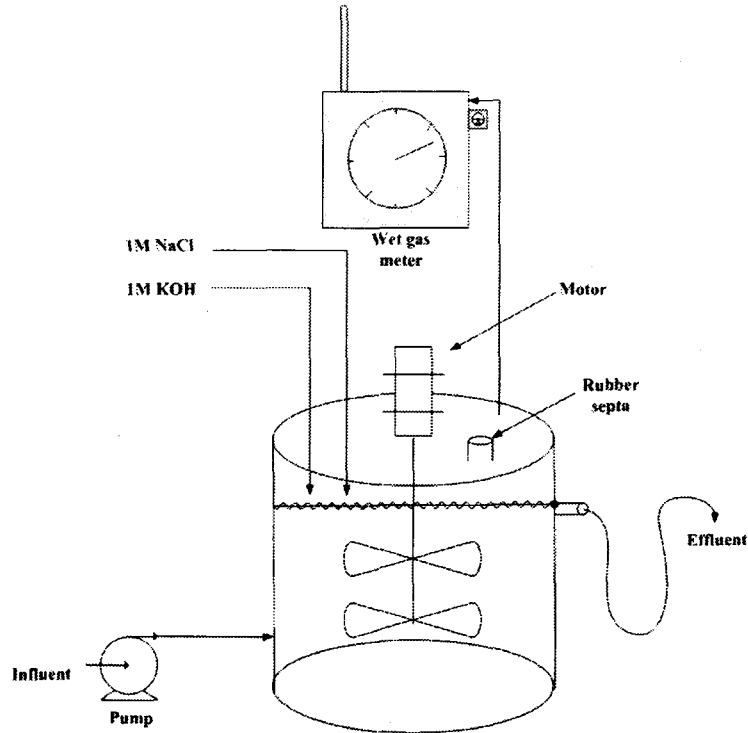
	pH	VSS /TSS (mg/L)	SCODcr (mg/L)	Alkainity (mg/L)	Component(%)				
					C	H	O	N	S
WAS	12	4,020 /5,060	3,750	4,500	41	7	23	8	1
FW	4.5	154,000 /165,000	75,440	N.D	47	7	26	3	N.D

2) 열처리된 혐기성 미생물의 식종

식종 미생물로는 J 하수처리장의 혐기성 소화조에서 인출한 슬러지를 Hawkes(2002)⁵와 Lay(2000)⁶ 등이 제시한 방법을 이용하여 열에 약한 메탄 생산균을 사멸시키고, 포자를 생성하는 수소 생산균만 남도록 100℃에서 20분간 가열한 후 주입하였다.

3) CSTR 반응조의 연속운전

반응기는 [그림 1]과 같이 아크릴 재질로 내경 170 mm, 높이가 175 mm인 원형 반응조 형태로, 총 용적이 4 L가 되도록 하였으며 유효용적은 3 L이었다. 반응기 내부는 속도를 조절할 수 있는 임펠러가 내장되어 유기성 폐기물과 같은 고형물이 잘 섞이도록 하였으며, pH 전극이 설치되어 pH를 모니터링 할 수 있으며 1M KOH, HCl을 이용하여 자동으로 pH가 조절되도록 하였다. 반응기 외부는 항온기와 연결하여 일정한 온도(35℃)가 되도록 하였다. 발생된 가스는 반응기 내부에 형성된 수소의 분압으로 수소생산 효율이 저하되지 않도록 wet gas-meter를 이용하여 대기압 이상의 가스가 발생할 때 바로 배출과 동시에 측정이 가능하도록 하였다⁷. 유입수는 정량 펌프를 이용하여 원하고자 하는 체류시간(HRT)가 유지되도록 조절하였으며, 유출수 라인을 U자 형태로 설치하여 외부의 기체가 유입되지 않으면서 유입된 양 만큼 유출관을 통해 배출되도록 하였다.



[그림 1 : Schematic apparatuses for continuous bio-hydrogen production]

나. 분석방법

사용된 폐활성 슬러지와 음식물 쓰레기의 분석은 Standard Method⁸⁾에 준하여 실험하였다. 가스 분석은 GC(HP 5880A, USA)를 이용하였으며 칼럼은 Porapak Q(Supelco, Inc, 6ft*1/8in, SS, 80/100 mes)를 이용하였고, 운전조건은 오븐 50℃, 인젝터 80℃ 그리고 검출기의 온도를 110℃로 하였다.

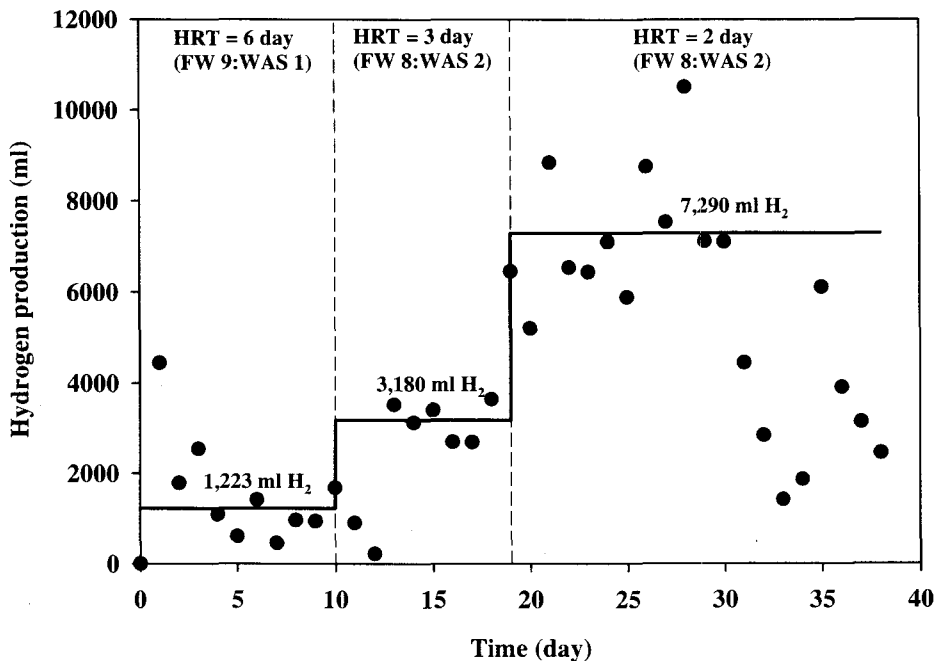
3. 결과 및 고찰

가. 연속 운전 결과

최근 유기성 폐기물의 주요 처리방안 이었던 육상 매립과 해양투기가 금지됨에 따라 음식물 쓰레기와 폐활성 슬러지와 같은 다량의 발생량을 보이는 유기성 폐기물의 처리와 동시에 청정 에너지인 수소의 생산이 가능한 혐기성 미생물을 이용한 수소생산에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 두 폐기물을 적절한 비율로 혼합하여 생물학적 수소생산을 할 경우, 서로 다른 성상들로 인하여 길항작용을 할 수 있으며, 특정 물질들로 인하여 방해 작용을 일으킬 수도 있다⁹⁾. (의미가 통하게 다시 작성할 것)

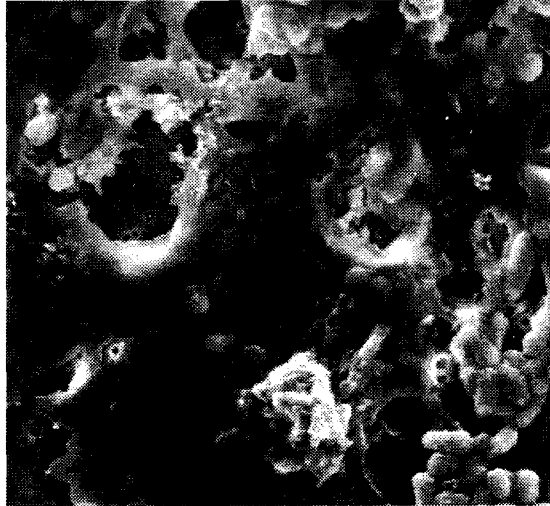
따라서 본 연구에서는 음식물 쓰레기와 폐활성 슬러지의 혼합비율 및 HRT를 변화시켜 실험한 결과 다음 [그림 2]와 같은 결과를 얻었다. [그림 2]에서와 같이 HRT를 줄여 유기물의 부하를 증가시킬수록 수소생산량이 급격하게 증가하였으며, 폐활성 슬러지의 비율을 FW: WAS=80:20(V/V)로 증가시킨 경우에도 안정적인 수소생산을 나타내었다.

특히 HRT가 2일인 경우, FW: WAS=80:20(V/V)의 비율에서 140 mL H₂/g VSS의 높은 수소생산율을 얻을 수 있었다. 또한 이때의 수소 생산율도 7.9g H₂/kg VSS/h로 매우 높았다. 이와 같이 2일의 짧은 HRT 에서도 미생물의 wash out 없이 안정적인 수소 생산율을 확인하였는데, 이러한 이유로는 [그림 3]과 [그림 4]에서와 같이 미생물들이 음식물 쓰레기나 폐활성 슬러지를 담체로써 이용했기 때문으로 추측된다. 다만 약 30일 이후에 가스 발생량이 너무 많아 유출 라인에 가스가 생성됨으로써 운전상의 문제로 반응기내로 공기가 유입되어 수소생산량이 급격히 떨어졌다.



[그림 2 : Time course of hydrogen production under various HRTs and mixing ratios of FW and WAS]

다음 [그림 3]은 반응조 내부의 미생물을 SEM으로 분석한 결과로써, 수소생산 미생물들이 기질(음식물 쓰레기 또는 폐활성 슬러지)의 내부에서 다량 존재하는 것을 확인하였다. 또한 이러한 미생물의 크기는 대부분이 약 2~3 μ m이며, rod 형태로 군집형태로 존재하였다.

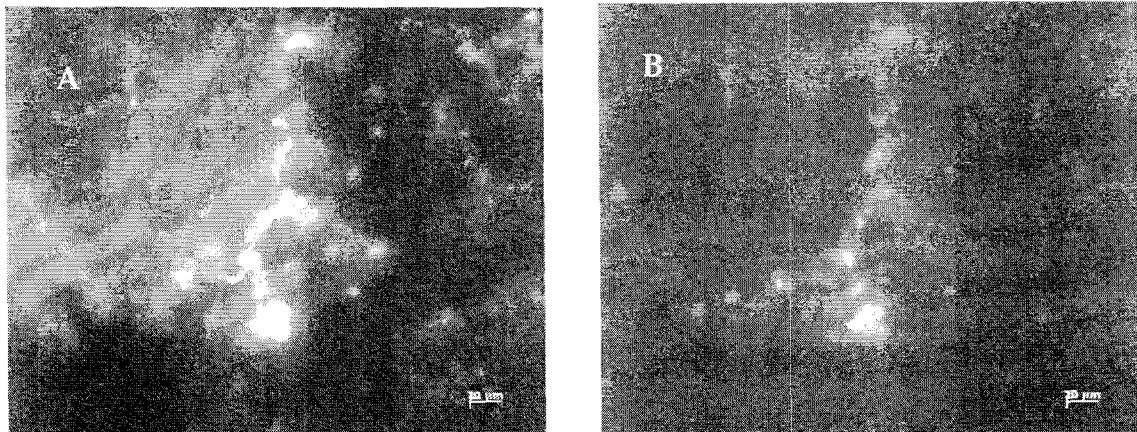


[그림 3 :Observation of Hydrogen-producing bacteria in CSTR using SEM]

연속운전 반응기내에 존재하는 수소생산미생물들의 존재여부와 성장형태를 관찰하기 위해 본 실험에서는 16s rRNA-targeted probe인 ARC915, LGC354A, LGC354B, LGC354C를 사용하여 FISH 분석을 실시하였다.(Probe를 인용한 논문을 참고문헌으로 할 것) 사용된 probe의 염기배열과 조성은 다음 <표 2>에 나타내었다. DAPI염색(blue)을 통하여 모든 미생물을 관찰하도록 하였으며, ARC915(green)는 archaea를 분석하고자 하였다. 또한, LGC354A-C(red)는 수소 생산균으로 알려진 *Clostridium. sp.* 및 *Bacilli*를 분석하기 위함이다. 사용된 형광염료로는 ARC915는 fluorescein으로 LGC354A-C는 Cy-5로 각각 라벨 되었다. [그림 4]는 FISH 분석결과이며, (a)는 DAPI염색(blue), ARC915(green), 그리고 LGC354A-C(red)가 겹쳐진 모습이며, (b)는 LGC354A-C(red)만의 모습이다. 사용된 기질이 음식물과 슬러지를 이용하므로 DAPI 염색시 이러한 물질들의 영향이 있었으며, [그림 4]에서와 같이 음식물((a)의 둥근 형태)로 추정되는 주변에 수소 생산 미생물이 달라붙어 있는 모습이 관찰되었다. 하지만 음식물이나 슬러지를 기질로 이용하는 본 실험의 경우, 두 물질이 자체의 발광현상에 의하여 발광되어 나타남으로써, 이러한 물질을 이용 시 이러한 부작용을 제어하는 미생물 샘플의 전처리 방법에 대한 고려가 더욱 필요하다고 판단되어 진다.

<표 2 : 16s rRNA targeted oligonucleotide probes used in this study>

Probe	Sequence(5'-3')	Target site	Specificity	FA conc.(%)
ARC915	GTGCTCCCCCGCCA ATTCCT	915-934	Archaea	0-50
LGC354A	TGGAAGATTCCCTA CTGC	354-371	part of <i>firmicutes</i>	35
LGC354B	CGGAAGATTCCCTA CTGC	354-371	part of <i>firmicutes</i>	35
LGC354C	CCGAAGATTCCCTA CTGC	354-371	part of <i>firmicutes</i>	35



[그림 4 : Fluorescent in situ hybridization(FISH)]

4. 결 론

- 1) HRT를 줄여 유기물의 부하를 증가시킬 경우 수소생산량이 급격히 증가하였으며, HRT 2일까지는 미물의 wash out 없이 안정적 수소생산을 보였다.
- 2) 음식물과 폐활성 슬러지를 이용한 연속 운전을 HRT와 두 기질의 비율을 달리 하여 운전한 결과 2일의 HRT와 FW:WAS=80:20의 비율에서 140 mL H₂/g VSS의 높은 수소생산율을 얻을 수 있었다.
- 3) 음식물 쓰레기와 폐활성 슬러지의 비율을 적절히 혼합할 경우, 수소생산의 상승작용을 할 수 있는 가능성을 확인하였다.
- 4) SEM과 FISH 분석을 통하여 반응조 내의 수소 미생물의 공간적 분포 및 형태를 관측하였으며, 음식물이나 슬러지 주변에 많은 수소생산 미생물이 관측되었다.

후 기

이 연구(논문)은 에너지관리공단의 지원으로 수행하는 에너지 자원화 사업의 선행연구의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Scott, D. S., 2004, "Hydrogen-the case for inevitability" *Int. J. Hydrogen energy*, Vol. 29, pp. 225-227
2. Lay, J. J., Lee, Y. J. and Noike, T., 1999, "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solids waste", *Wat. Res.*, Vol. 33, No. 11, pp. 2579-22586.
3. Das, D., Veziroglu T. N., 2001, "Hydrogen production by biological processes: a survey of literature", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 13-28.
4. Dunn, S., 2002, "Perspectives towards a hydrogen future", *Cogeneration and on site power production.*, Vol. 3, No. 1, pp. 55-60.
5. Hawkes, F., Dinsdale, R., Hawkes, D. and Hussy, I., 2002, "Sustainable fermentative hydrogen production :challenges for process optimization", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 11-12, pp. 1339-1347.
6. Lay, J. J., 2000, "Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen", *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 68, No. 3, pp. 269-278.
7. Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L. and Noike, T., 2000b, "Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging", *Bioresource. Technol.*, Vol. 73, pp. 59-65
8. APHA, AWWA and WPCF, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th. ed., APHA, Washington, D. C.
9. Kim, S. H., Han, S. K. and Shin, H. S., 2004, "Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp. 1607-1616.