

## 폐지를 이용한 혐기성 산 발효 및 메탄발효 특성

<sup>1</sup>조 건 형 · <sup>1</sup>김 중 곤 · <sup>2</sup>김 성 준 · † <sup>1,3</sup>김 시 옥  
<sup>1</sup>조선대학교 생물신소재학과, <sup>2</sup>전남대학교 환경공학과, <sup>3</sup>조선대학교 환경공학부  
(접수 : 2003. 7. 14. 게재승인 : 2003. 8. 27.)

## Anaerobic Acid and Methane Fermentation using Paper Wastes

Gun Hyung Cho<sup>1</sup>, Jung Kon Kim<sup>1</sup>, Seong Jun Kim<sup>2</sup>, and Si Wouk Kim<sup>† 1,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Biomaterials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received : 2003. 7. 14. Accepted : 2003. 8. 27.)

This study was carried out to investigate the possibility of reusing newspaper or paperbox waste by methane fermentation. When 15 g of newspaper and box wastes were digested separately for 24 days by batch fermentation, the amount of total organic acids produced were 2461 and 4978 mg/L, respectively. The tCOD removal rates were found to be 60.9 and 62.4%, respectively. In addition, the removal efficiencies of total solid were 34.8 and 33.4%, and those of volatile solid were 40.0 and 39.2%, respectively. During this period, the amounts of biogas produced were 6.95 and 6.43 L. In a semicontinuous reaction, tCOD removal efficiencies for newspaper and box wastes were 64.7 and 65.0%, respectively, after 14 days of digestion. After 25 days, which were needed to stabilize the methane fermentation, the amounts of biogas produced daily were 0.31 and 0.30 L/g · dry wt, respectively. Methane contents were 57.3 and 56.2%, respectively, and the pHs in the anaerobic acidogenic and methanogenic fermenters were 5.0 and 7.5, respectively.

**Key Words :** Acid fermentation, methane fermentation, organic acids

### 서 론

급격한 에너지 수요의 증대와 에너지 자원의 고갈, 환경오염 등의 문제들이 대두되면서, 고농도 유기성 폐기물을 대체 에너지원으로 이용하고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다(1). 고농도 유기성 폐기물의 생물학적 처리공정 중 혐기성 처리방법은 처리시간이 오래 걸린다는 단점이 있지만 소각이나 매립 시 소요되는 비용과 토지 면적의 절감을 피할 수 있다. 또한 유기산과 대체에너지원으로 이용할 수 있는 메탄으로 전환할 수 있다는 점에서 다른 물리·화학적 처리에 비해 에너지 재활용이라는 측면에서 볼 때 상당히 효율적인 처리 공정이라고 할 수 있다(2). 공업용 유기산은 화학 산업에서 각종 고분자 화합물의 주원료로 광범위하게 사용되고 있다(3-6).

유기산을 생산하는 방법 가운데 미생물을 이용하여 재이용이 가능한 생물량 (biomass)으로부터 고부가의 유용물질을 생

산하는 방법들이 최근 들어 심층적으로 연구되고 있다. 여러 미생물 가운데 *Clostridium* 속은 주로 토양, 폐수, 동물 소화계 및 오염된 유제품으로부터 발견되며, 여러 가지 유용물질을 생산하는 상업적인 목적으로 주로 사용된다. 한편 glucose 뿐 만 아니라 lactose, sucrose, starch, cellulose 또는 dextrose 등을 대상으로 혐기발효에 이용 가능한 물질인가에 대한 연구도 시도되고 있다(7-9).

음식 폐기물이나 분해가 잘 되는 유기성 폐기물의 재활용에 관한 연구는 활발히 진행되는 것에 비하여, 폐신문지나 종이박스과 같은 폐지의 재 자원화에 관한 연구는 거의 전무하다. 본 연구에서는 cellulose 성분의 분해가 용이하지 않은 폐신문지, 종이박스과 같은 폐지를 이용하여 유용물질을 생산할 수 있는지 여부를 확인하기 위해 *Clostridium* sp.를 이용한 유기산의 생산과 메탄 생산세균을 이용한 메탄 생산효율에 대하여 알아보았다.

### 재료 및 방법

#### 사용균주

본 실험실에서는 현재 자체적으로 개발한 3단계 메탄 발효

† Corresponding Author : Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea  
Tel : +82-62-230-6649, Fax : +82-62-225-6040  
E-mail : swkim@chosun.ac.kr

시스템 (three stage methane fermentation system)을 이용하여 교내 식당에서 발생하는 음식폐기물을 일일 100 kg을 처리하고 있다(10-12). 3단계 메탄 발효시스템은 1단계 반혐기성 가수분해/산발효조, 2단계 혐기성 산발효조, 그리고 3단계 혐기성 메탄발효조로 구성되어 있으며 반연속식 공정으로 운전되고 있다.

본 실험에서는 3단계 메탄 발효과정 가운데 산발효조내의 발효액과 메탄 발효조 내의 발효액을 각각 폐지의 산발효와 메탄발효의 접종액으로 사용하였다. 산발효액은 *Clostridium acetobutylicum* (KCTC 1788) 과 *C. butyricum* (KCTC 1785) 을 포함하고 있으며, 메탄 발효에는 우분 또는 메탄이 발생하는 매립지 토양에서 채취한 시료속의 메탄 생성세균을 이용하였다.

**유기산 발효**

회분식 산 생성 실험을 수행하기 위하여 신문지 또는 종이박스 등의 폐지를 건조중량으로 각각 15 g씩 재어 증류수 1 L에 혼합하였다. 사용한 접종액으로는 *C. acetobutylicum* 과 *C. butyricum*을 포함하고 있는 음식폐기물 유기산 발효액을 사용하였다. 반응조는 5 L 삼각플라스크를 사용하였고 유효용적을 2 L로 하였다(Fig. 1A). 플라스크 상부는 실리콘 마개

로 밀봉하였고 하단부에 가지를 만들어 시료를 채취하였다. 실험초기 폐지 슬러지와 산 발효액을 접종한 후 즉시 질소가스로 수차례 치환하여 반응조 내부를 혐기성 상태로 유지하였다. 발효온도는 35℃를 유지하였다.

**메탄 발효**

회분식 메탄 생성 실험은 폐신문지와 종이박스를 건조중량 15 g씩 재어 증류수 1 L에 혼합하여 사용하였다. 접종액으로는 산 발효액과 메탄생성 세균을 포함하고 있는 메탄 발효액을 혼합하여 동시에 사용하였다. 폐지, 산 발효액, 메탄 발효액을 각각 1 : 1 : 2 비율로 혼합하여 실험을 수행하였다. 반응조는 5 L 삼각플라스크를 사용하였고 유효용적은 3 L로 하였다(Fig. 1A). 발생한 가스량을 측정하기 위해 반응조 상부에 가스 포집팩을 사용하여 일일 가스 발생량을 측정하였다. 온도는 가장 많은 메탄가스를 생성할 것으로 예상되는 50℃를 유지하였다. 반 연속식 실험은 혐기성 산 발효조와 메탄 발효조로 구성된 2상 혐기성 메탄발효 시스템으로 수행하였다(Fig. 1B). 실험은 산 발효 후 생산된 발효액을 정량펌프를 이용하여 메탄 발효조로 주입하였고 체류시간은 산 발효조에서 2일, 메탄 발효조에서 12일로 운전하였다. 반응조의 온도는 항온기를 이용하여 조절하였으며, 산 발효조와 메탄

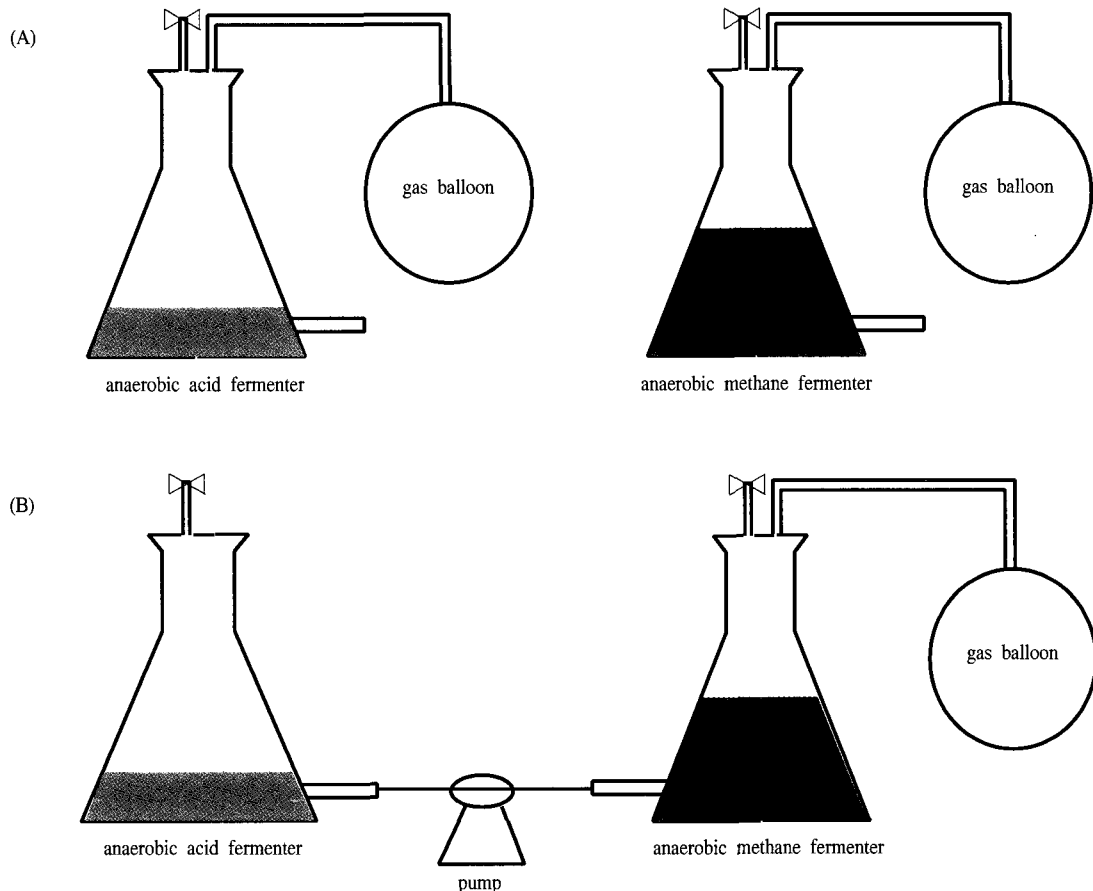


Figure 1. Schematic diagram of anaerobic fermentation system. (A) batch type acidogenic or methanogenic fermenter; (B) semicontinuous acidogenic and methanogenic (two phase) fermenter.

발효조의 운전온도는 각각 35°C와 50°C로 운전하였다.

**성분 분석**

pH는 pH meter를 이용하였고, TS (total solid) 및 VS (volatile solid)는 수질오염 공정시험법으로, tCOD는 CODcr 법으로 분석하였다. 가스 발생량은 습식가스 유량계 (Shinagawa, W-NK-5)를 이용하여 측정하였으며, 발생가스 성분은 Porapak

Q column (Alltech, 80/100)을 이용한 TCD gas chromatography (Shimadzu, GC14/BPTF)로 분석하였다. 분석은 carrier gas로 He를 이용하여 50 ml/min의 속도로 흘려보냈고, column온도 100°C, injector 온도 50°C, detector 온도 150°C로 조절하였다. 유기산 분석은 Carbowax column (Supelco, 80/120)을 이용한 FID gas chromatography (Younglin, M600D)로 수행하였으며, 분석 조건은 column 온도 200°C, injector 온도 250°C, detector 온도

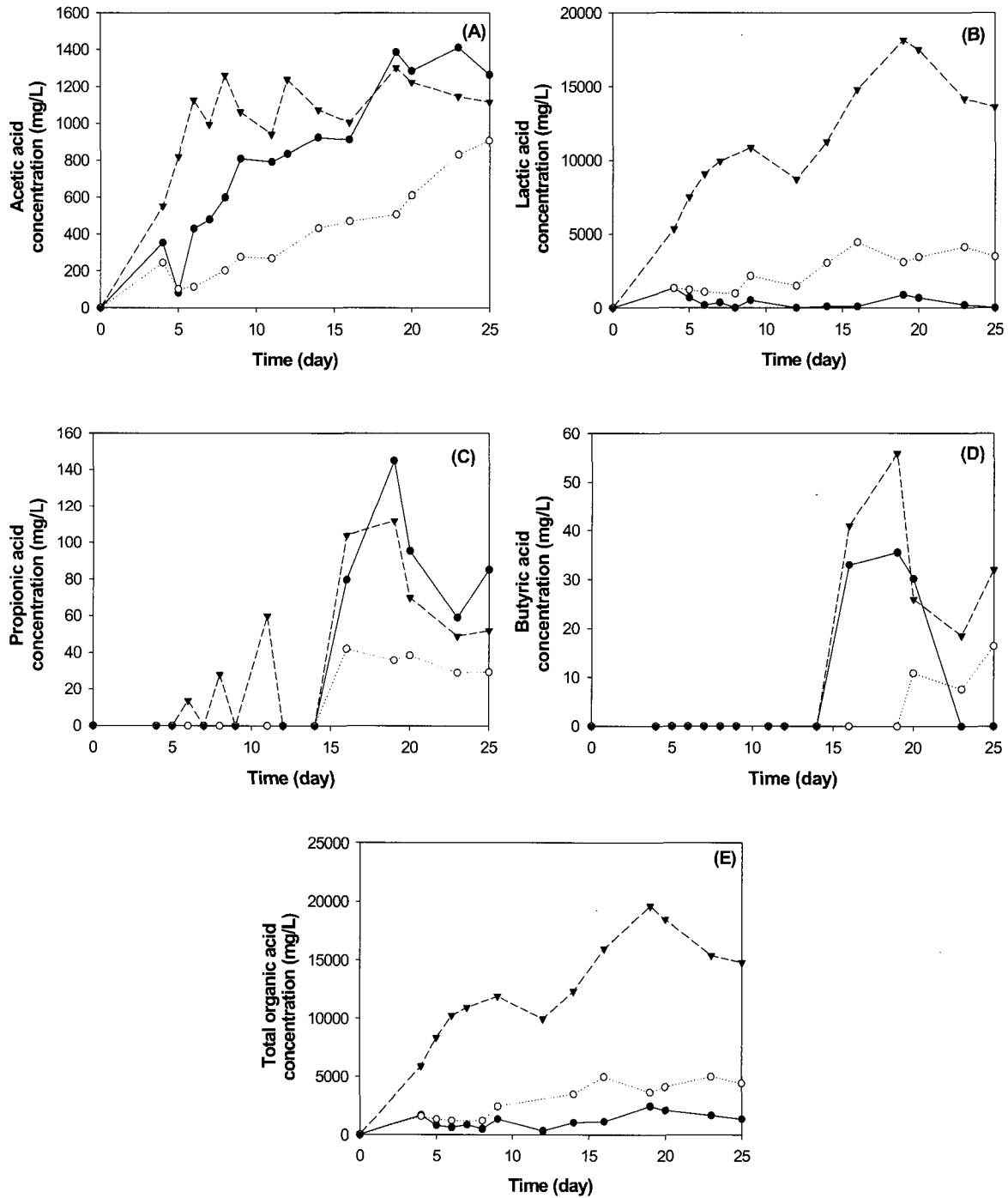


Figure 2. Production of various organic acids using several organic wastes in the anaerobic acidogenic fermenter. Symbol : food wastes (▼), newspaper wastes (●) and paperbox wastes (○).

250℃이었고 carrier gas는 N<sub>2</sub>를 사용하였으며 유속은 24 ml/min로 하였다.

**결과 및 고찰**

**회분식 산발효**

Fig. 2는 폐지의 종류에 따라 생성된 각각의 유기산 농도를 나타낸 것이다. 현재 본 연구실에서 운전 중인 3단계 메탄 발효 시스템 중 음식 폐기물을 처리하는 산 발효조의 발효액을 접종액으로 사용하면서 이를 대조군으로 설정하여 폐지의 유기산 발효 양상을 비교하였다. Acetic acid의 경우 음식 폐기물, 폐신문지, 폐 종이박스의 순서로 산 농도가 증가하였다(Fig. 2A). 25일 발효 후 생성된 acetic acid의 농도는 음식 폐기물, 폐 신문지, 폐 종이박스가 각각 1301, 1411, 906 mg/L로 나타났다. Lactic acid의 경우는 acetic acid의 경우와는 달리 음식 폐기물의 경우 lactic acid가 꾸준히 증가하였으나, 폐 신문지와 폐 종이박스의 경우 증가하는 lactic acid의 양이 미미하였다. 생성된 lactic acid의 농도는 음식 폐기물, 폐 신문지, 폐 종이박스가 각각 18140, 895 그리고 4442 mg/L로 나타났다(Fig. 2B). Propionic acid와 butyric acid의 경우는 acetic acid나 lactic acid의 양과 비교해 볼 때 유기산 농도의 변화량은 아주 미미하나 조금씩 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 2C and D). 유기산 총 생성량은 음식 폐기물이 19608 mg/L로 가장 많았고, 폐신문지가 2461 mg/L, 폐 종이박스는 4978 mg/L 이었다(Fig. 2E). 음식 폐기물과 종이박스가 들어있는 산 발효조에서 생성된 유기산 성분 가운데 lactic acid가 대부분을 차지하였다. 일반적으로 glucose나 xylose 배지에서 *C. acetobutylicum*이나 *C. butyricum*을 이용하여 유기산을 생성할 경우 주로 acetic acid와 butyric acid가 생성된다(13, 14). 본 실험에서 *C. acetobutylicum*과 *C. butyricum*을 이용하였을 때 lactic acid가 가장 많이 생성된 이유는 사용한 기질과 발효조건이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 폐신문지나 폐 종이박스의 유기산 생성량이 음식물보다 작은 것은 폐신문지와 폐 종이박스의 주성분이 셀룰로오스로 이루어져서 분해가 잘 안되고 분해되더라도 시간이 오래 걸리기 때문인 것으로 사료된다. 셀룰로오스를 효과적으로 분해할 수 있는 *C. cellulovorans*, *C. populeti*, *C. thermocellum*, *C. cellulosi* 등과 같은 균주를 이용할 경우 좀더 효과적으로 폐신문지와 폐 종이 박스를 분해하여 유기산을 생산할 수 있을 것으로 판단된다(5).

**회분식 메탄 발효**

Fig. 3은 폐지를 메탄 발효시킬 때의 pH 변화를 나타낸 것이다. 최초 약 6.8의 pH에서 실험 개시 후 5일까지는 pH가 감소하였지만, 메탄발효가 진행됨에 따라 점차 증가하여 반응 15일째부터는 pH가 약 7.7을 유지하였다. 실험초기 5일동안 pH가 감소하는 이유는 초기 접종된 산 발효액의 영향으로 사료된다. Fig. 4는 실험기간 중 혐기성 메탄 발효조 내에서 발생하는 바이오 가스량을 나타낸 것이다. 반응초기에 발생된 가스는 접종액에 포함되어 있던 음식 폐기물의 유기산 성분이 메탄발효를 거치면서 메탄으로 전환된 것으로 사료되며, 이후 약 5-10일 동안에는 메탄이 생성

되지 않았다. 이것은 신문지와 종이박스 용지의 주성분인 셀룰로오스가 당으로 분해되는데 장시간이 소요되며 안정화 단계를 지나면서 점차 바이오 가스량이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 한편 20일 이후에는 발생하는 바이오 가스량이 미미한 것으로 보아 메탄발효가 거의 종결되었음을 알 수 있다.

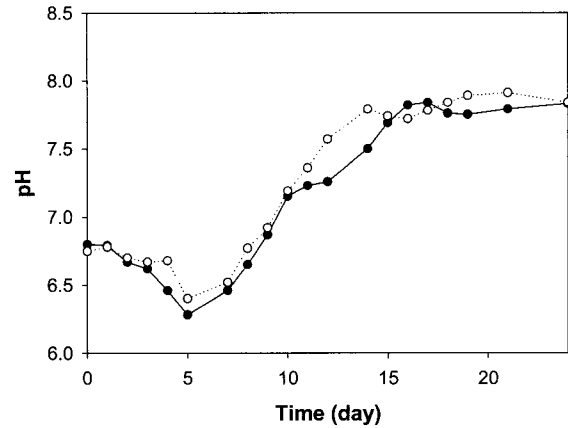


Figure 3. pH changes in the anaerobic methanogenic fermenter operated by batch reaction. Symbol: newspaper wastes (●) and paperbox wastes (○).

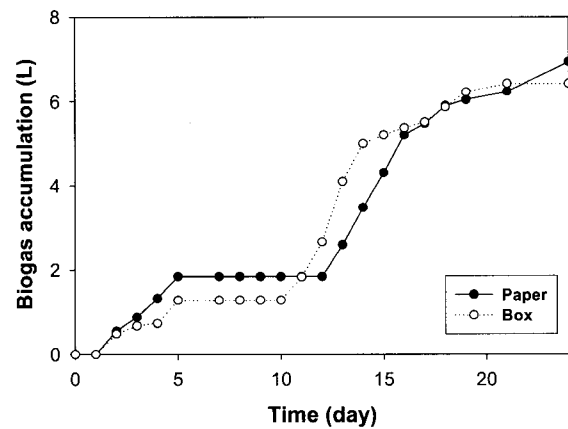


Figure 4. Accumulation of biogas in the anaerobic methanogenic fermenter operated by batch reaction. Symbol: newspaper wastes (●) and paperbox wastes (○).

Fig. 5와 6은 혐기성 메탄 발효조에서 회분식으로 유기성 폐기물을 처리할 때의 tCOD 변화와 총 고형물 및 휘발성 고형물의 변화를 나타낸 것이다. 가스 발생시기와 비슷한 시기에 tCOD의 감소가 급속히 일어났으며, 초기 35000 mg/L 정도를 유지하던 tCOD가 25일 후에는 약 14000 mg/L 까지 감소하여 약 60%의 제거율을 보였다. 총 고형물 (total solid)의 변화는 신문지와 종이박스가 각각 34.8과 33.4% 감소하였고, 휘발성 고형물 (volatile solid)의 변화는 신문지와 종이박스가 각각 40.0과 39.2%가 감소하였다. 메탄 생산에 적합하지 않은 셀룰로오스 성분의 효과적인 발효를 위하여 일반적으로 산이나 알칼리로 전처리를 한다(15). 폐신문지나 폐 종이박스와 같은 셀룰로오스성 유기성 폐기물의 처

리시간을 단축시키거나, 처리 효율을 높이기 위해서는 가수분해와 효소학적 당화 그리고 산 처리 등과 같은 전처리 단계가 필요할 것으로 사료된다.

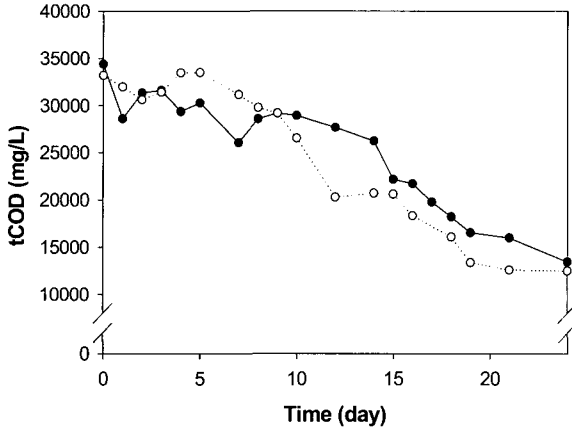


Figure 5. tCOD changes in the anaerobic methanogenic fermenter under batch reaction. Symbol : newspaper wastes (●) and paperbox wastes (○).

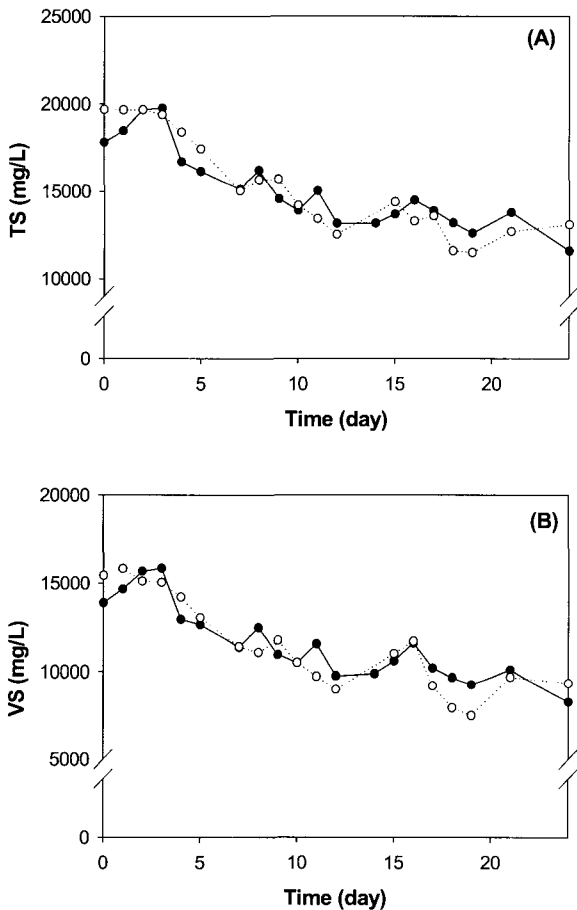


Figure 6. Reduction of total solids (A) and volatile solids (B) in the anaerobic methanogenic fermenter under batch reaction. Symbol: newspaper wastes (●) and paperbox wastes (○).

반 연속식 메탄 발효

Fig. 7은 유기성 폐기물을 반 연속식으로 처리 시 실험기간 중 혐기성 산 발효조와 혐기성 메탄 발효조 내의 pH 변

화를 나타내었다. 산 발효조에 주입되기 전의 유기성 폐기물의 평균 pH는 5.5이었으나 산 발효조 내에 주입되어 산 발효가 진행됨에 따라 유기산의 생성으로 인해 pH가 다소 떨어졌으며, 발효조건이 안정화되면서 실험 중반부에 산 발효조의 pH는 약 5.0을 일정하게 유지하였다. 한편 산 발효조의 유출액을 주입하는 혐기성 메탄 발효조의 경우 발효가 진행됨에 따라 혐기성 메탄 발효조 내에서 평균 pH가 약 7.5로 상승하였음이 관찰되어 메탄발효가 적절히 진행 중인 것이 확인되었다.

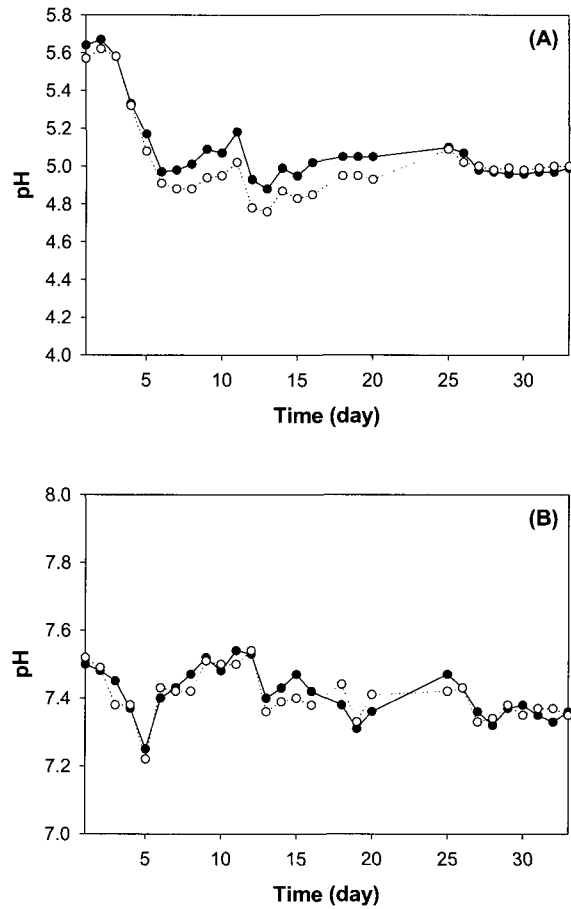


Figure 7. pH changes in the acidogenic (A) and methanogenic (B) fermenters operated by semicontinuous reaction. Symbol: newspaper wastes (●) and paperbox wastes (○).

Fig. 8은 반 연속식 메탄발효조에서 발생하는 가스 생산량을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 가스 생산량의 경우 초기 안정화 단계에서는 가스 생산이 매우 적었으나 시간이 지남에 따라 생산량이 점차적으로 증가하였고, 안정화가 이루어진 것으로 판단되는 25일째 이후에는 신문지와 종이박스에서 생산되는 바이오 가스량은 각각 2.24 L/day, 2.21 L/day로 나타났다. 이를 유기성 폐기물의 건조중량 당 가스 발생량으로 환산하면 각각 0.89 L/g paper, 0.88 L/g box로 나타낼 수 있다. 하지만 나타난 가스 발생량은 초기 주입한 음식 폐기물 산 발효액을 포함하는 가스 발생량이므로 음식 폐기물 산 발효액에 의한 가스 발생량을 보정하면 0.31 L/g paper, 0.30 L/g box로 나타낼 수

있다. 발생된 바이오 가스 중 메탄 함량은 신문지와 종이박스가 각각 57.3, 56.2%로 나타났다. 평균 31000~32000 mg/L의 tCOD 농도를 가진 신문지와 종이박스액을 산발효조에서 2일간의 체류시간으로 반 연속식으로 공급한 후 산발효액을 다시 메탄발효조에 주입하여 12일간의 체류시간을 거치는 동안 발효조 내에서 유지되는 평균 tCOD는 신문지와 종이박스가 각각 9622 mg/L와 9700 mg/L을 나타냄으로써 64.7, 65.1%의 tCOD 제거율을 보여주었다. 이상의 결과에서 나타나 있는 바와 같이 신문지 및 종이박스 등 셀룰로오스가 주성분을 이루는 유기성 폐기물을 본 연구실에서 운전 중인 메탄발효 시스템을 통하여 처리한 결과 tCOD가 감소하고 바이오 가스가 생산되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 음식 폐기물의 처리와 비교하였을 때 음식 폐기물보다는 낮은 tCOD 제거율과 바이오 가스 생산량을 보이기 때문에 현 운전조건보다 더 긴 체류시간이 요구된다는 것을 확인할 수 있다. 또한 발생된 메탄가스를 이용하는 측면에서는 신문지 및 종이박스 만을 처리 할 경우 메탄가스 발생량이 적기 때문에 음식 폐기물과 같은 분해가 빠른 유기성 폐기물과 혼합하여 처리하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

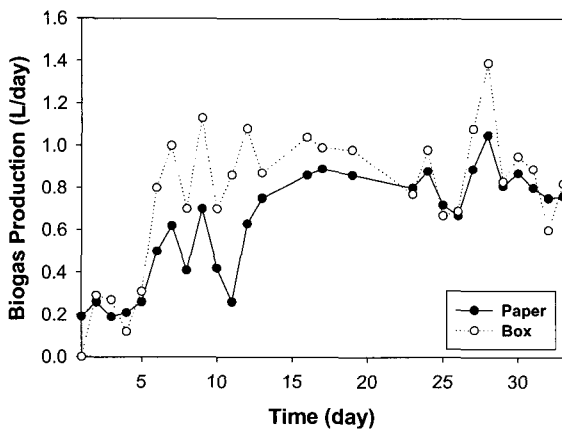


Figure 8. Time-dependent biogas production in the methanogenic fermenter by semicontinuous reaction. Symbol: newspaper wastes (●) and paperbox wastes (○).

요 약

본 연구는 셀룰로오스 성분의 분해가 용이하지 않은 폐지를 이용하여 유기산 및 메탄으로 전환시킬 수 있는지의 여부에 대하여 연구하였다. 유기산 생성 회분식 실험에서 초기 건조중량 15 g의 폐신문지와 종이박스를 음식폐기물 산 발효액과 1 : 1로 혼합하여 주입하였을 때 생성된 유기산의 총량은 신문지와 종이박스가 각각 2461과 4978 mg/L로 나타났다. 메탄발효 회분식 반응에서 초기 건조중량 15 g의 신문지와 종이박스 폐지를 주입하였을 때 24일 후 tCOD 제거율은 각각 60.9와 62.4%를 나타내었고 생산된 바이오 가스량은 각각 6.95와 6.43 L이었다. 총 고형물 (TS)의 변화는 신문지와 종이박스가 각각 34.8 과 33.4% 정도 감소함을 알 수 있었고, 휘발성 고형물 (VS)의 변화는 신문지와 종이박스가 각각 40.0 과 39.2% 정도 감소함을 알 수 있다. pH는 20일

이후부터 7.5로 일정하게 유지되어 메탄발효가 적절히 진행되는 것으로 확인되었다. 반 연속식 실험의 경우 산 발효조에서 2일, 메탄 발효조에서 12일간 체류하면서 신문지와 종이박스의 tCOD 제거 효율은 각각 64.7과 65.0%를 나타냈다. 각각의 일일 바이오 가스 생산량은 g당 0.31과 0.30 L로 나타났으며 바이오 가스 중 메탄함량은 57.3과 56.2%로 나타났다. 공정의 안정화가 이루어졌다고 판단되는 25일 이후의 pH는 혐기성 산 발효조와 메탄 발효조에서 각각 5.0과 7.5로 일정하게 나타났다.

REFERENCES

- Noike, T., H. Takabatake, O. Mizuno, and M. Ohba (2002), Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1367-1371.
- Shin, H. S., S. K. Han, Y. C. Song, and C. Y. Lee (2001), Performance of UASB reactor treating leachate from acidogenic fermenter in the two-phase anaerobic digestion of food waste, *Wat. Res.* **35**, 3441-3447.
- Woo, C. H., C. H. Park, and H. H. Yoon (2000), Production of acetic acid from cellulosic biomass, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* **15**, 458-463.
- Milcent, S. and H. Carrere (2001), Clarification of lactic acid fermentation broths, *Separ. Purifi. Technol.* **22-23**, 393-401.
- Ravinder, T., M. V. Swamy, G. Seenayya, and G. Reddy (2001), *Clostridium lentocellum* SG6-a potential organism for fermentation of cellulose to acetic acid, *Biores. Technol.* **80**, 171-177.
- Kim, J. S., H. J. Kim, K. K. Oh, and Y. S. Kim (2002), Acetic acid production using xylose and corn steep liquor by *thermoacetivum* strain, *J. Ind. Eng. Chem.* **8**, 519-523.
- Sreenath, H. K., A. B. Moldes, R. G. Koegeel, and R. J. Straub (2001), Lactic acid production by simultaneous saccharification and fermentation of alfalfa fiber, *J. Biosci. Bioeng.* **92**, 518-523.
- Talabardon, M., J. P. Schwitzguebel, and P. Peringer (2000), Anaerobic thermophilic fermentation for acetic acid production from milk permeate, *J. Biotechnol.* **76**, 83-92.
- Gardner, N. J., T. Savard, P. Obermeier, G. Caldwell, and C. P. Champagne (2001), Selection and characterization of mixed starter cultures for lactic acid fermentation of carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures, *Int. J. Food Microbiol.* **64**, 261-275.
- Kim, S. W., J. Y. Park, J. K. Kim, J. H. Cho, Y. N. Chun, I. H. Lee, J. S. Lee, J. S. Park, and D. H. Park (2000), Development of a modified three-stage methane production process using food wastes, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **84-86**, 731-741.
- Kim, J. K., J. H. Cho, J. S. Lee, K. S. Hahm, D. H. Park, and S. W. Kim (2002), Mass production of methane from food wastes with concomitant wastewater treatment, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **98-100**, 753-763.
- Kim, S. W., I. H. Lee, and Y. N. Chun, Korea patent, 0352811 (2002).
- Zigova, J., E. Sturdik, D. Vandak, and S. Schlosser (1999), Butyric acid production by *Clostridium butyricum* with integrated extraction and pertraction, *Process Biochem.* **34**, 835-843.
- Zhu, Y., Z. Wu, and S. T. Yang (2002), Butyric acid production from acid hydrolysate of corn fiber by *Clostridium tyrobutyricum* in a fibrous-bed bioreactor, *Process Biochem.* **38**, 657-666.
- Kalia, V. C., V. Sonakya, and N. Raizada (2000), Anaerobic digestion of banana stem waste, *Biores. Technol.* **73**, 191-193.