

음식물쓰레기와 전처리한 폐활성슬러지의 혼합비율에 따른 생물학적 수소생산

이준철 · 김재형 · 최광근* · 박대원†

서울산업대학교 에너지환경대학원 · *(주)지엔지환경기술 중앙연구소

(2007년 4월 23일 접수, 2007년 9월 20일 채택)

Biological Hydrogen Production from Mixed Organic Waste of Food and Activated Sludge by Pre-treatment

JunCheol Lee · JaeHyung Kim · KwangKeun Choi* · DaeWon Pak†

Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Technology

*Central research center Green and Global EnviTech Co. Ltd.

ABSTRACT : In this study, Bio-hydrogen is produced from organic waste mixtures containing food waste and waste activated sludge (WAS). The effects of different operational factor on hydrogen production, including various solubilization methods for pretreatments of WAS, pH and different ratios of food waste and WAS, were investigated. The highest hydrogen production values are obtained as 4.3 mL H₂/g VS_{consumed} in the case of applying the mixed pre-treatments of alkali and ultrasonic. The pH value in bio-reactor increased from 4 to 8 after the ultrasonic treatment with alkali and the hydrogen yield touched its highest value in the pH range of 5.0 to 5.5. Similarly, the hydrogen production reached the level of 13.8 mL H₂/g VS_{consumed} using the same pre-treatment method from the mixture of food waste and WAS. The ratio of 2:1 produced a maximum amount of hydrogen of 5.0 L H₂/L/d. The amount of volatile fatty acids(VFAs) including acetate, propionate and butyrate, were also varied considerably. Propionate decreased consistently with rising of hydrogen while butyrate comparing to acetate relatively increased in the effluent.

Key Words : Hydrogen, VFAs, Solubilization, Waste Activated Sludge, Food Waste

요약 : 본 연구는 대표적인 유기성 폐기물인 음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 처리함과 동시에 수소를 생물학적인 방법으로 생성하기 위하여 운전인자인 가용화 방법, pH, VFAs 및 음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 최적 혼합비율을 도출하고자 하였다. 폐활성슬러지의 수소 생성량을 높이기 위해 다양한 가용화 방법을 적용하여 그에 따른 수소 수율을 비교한 결과 알칼리와 초음파처리 한 병합처리에 서 4.3 mL H₂/g VS_{consumed}로 가장 높았으며, 음식물쓰레기와 가용화 된 폐활성슬러지를 혼합한 경우에도 병합처리 한 가용화 방법에서 수소 수율이 13.8 mL H₂/g VS_{consumed}로 가장 높았다. 또한 pH는 5.0~5.5에서 운전시 가장 높은 수소 생성량을 보였으며, 음식물쓰레 기와 가용화 된 폐활성슬러지의 최적 혼합비율은 2:1에서 수소 생성량이 5.0 L H₂/L/d로 가장 높았다. 생물학적 수소 생성이 많을수록 VFAs는 프로피온산의 농도가 낮았고, 부티르산이 아세트산보다 높은 비율로 생산되었다.

주제어 : 수소, 유기산, 가용화, 폐활성슬러지, 음식물쓰레기

1. 서론

오늘날 우리는 에너지 부족과 환경오염이라는 두 가지 위기에 직면해 있다. 세계의 에너지 수요는 대부분 화석연료에 의존하고 있으며 이로 인한 화석연료의 편재화와 고갈로 인해 여러 가지 정치·경제·사회적 문제들을 야기하고 있다. 또한, 화석연료의 사용으로 배출되는 배기가스는 지구 온난화 및 환경오염 문제들을 야기하고 있다. 이러한 문제점에 대한 해결책의 하나로서 수소에너지에 대한 관심이 고조되고 있다.

수소는 화석연료의 대체 에너지로써 환경친화적이고 높은

에너지효율을 가지고 있으며 지속적이고 재생 가능한 자원으로 최근 연료전지의 개발로 인해 전기에너지로 직접 전환이 가능하여 편리하고 효율적인 에너지이다.¹⁾

수소를 생산하는 방법은 크게 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 나뉜다.²⁾ 물리화학적 방법은 화석연료에서 얻은 에너지를 사용하거나 생산량 보다 더 많은 에너지를 투입해 주어야 하는 등 근본적으로 친환경적인 방법이라 할 수 없다. 이에 반해 생물학적인 방법은 폐자원으로부터 미생물에 의해 수소를 생산 할 수 있기 때문에 관심이 점점 증가 되고 있다.

생물학적인 방법은 빛이 있는 조건에서 미생물에 의해 수소가 생산되는 광생물학적 수소 생산 방법^{3~5)}과 빛이 존재하지 않는 조건에서 혐기 미생물에 의한 발효에 의해 수소가 생산 되는 방법^{6~8)}이 있다.

특히 혐기발효에 의한 수소 생산은 폐기물도 동시에 처리할 수 있으며 단위 질량당 에너지 밀도가 높고 비교적 일정한 수

† Corresponding author
E-mail: daewon@snut.ac.kr
Tel: 02-970-6595

Fax: 02-970-8609

소를 효과적으로 생산한다는 특징이 있다.⁹⁾ 이런 혐기발효에서 수소를 생성하는데 주요 작용을 하는 미생물은 Clostridia 종으로서, 자연계에서 대부분을 차지하고 있는데 혼합 배양에서 농화된 배지에 주로 포함되어 있으며,¹⁰⁾ 지수성장기에는 VFAs를, 성장기 후반에는 알코올을 생산하는 균주이다.¹¹⁾ 또한 Clostridia 종은 열처리에 의해 자연계에서 쉽게 분리해 낼 수 있다. 혼합 배양에서 생물학적 수소 생산의 기질로는 풍부한 탄수화물을 포함하는 물질을 사용할 수 있는데, 여기에는 음식물쓰레기와 같은 유기성 폐기물을 적용할 수 있다. 음식물쓰레기는 탄수화물이 풍부하면서도 쉽게 가용화되는 물질이면서 매우 경제적으로 사용할 수 있어서 최적의 기질이 될 수 있다. 또한, 폐활성슬러지는 유기성 폐기물로 간주되어 지금까지는 대부분 해양투기로 처리되어 왔지만, 음식물쓰레기와 혼용 또는 단독 사용으로 생물학적 수소 생산의 기질로 사용 가능한 것으로 판단된다. 하지만 폐활성슬러지를 이용하여 생물학적으로 수소를 생성하기 위해서는 유기물을 미생물에 의해 쉽게 분해될 수 있도록 가용화를 하여야 한다. 폐활성슬러지를 이용한 가용화 방법에는 오존처리,¹²⁾ 열처리,¹³⁾ 알칼리처리,¹⁴⁾ 초음파처리¹⁵⁾ 등 다양한 방법들이 있다. 하지만 이런 선행된 가용화방법은 슬러지의 감량화가 목적이었지만 본 연구에서는 이런 가용화된 폐활성슬러지를 이용하여 수소를 생산하고자 하였으며, 슬러지의 탄수화물 부족을 채우기 위하여 음식물쓰레기와 혼합하였다.

생물학적 수소생산공정은 산 생성 경로를 통하여 수소가 생성되기 때문에 pH는 혐기발효에서 매우 중요한 인자이다. 따라서 많은 연구자들이 초기 pH, 또는 운전 시 적정 pH에 대한 연구가 이루어지고 있으며 다양한 pH에서 최적의 수소생산 효율을 얻었다고 보고되고 있으며,^{16~20)} 대부분의 연구결과는 수소를 소비하는 미생물이 존재하지 않는 조건인, 약 산성조건(pH 5.0~6.0)이 최적이라는 보고가 주종을 이루고 있다. 그러나 이런 결과는 글루코오스 또는 슈크로스과 같은 단당류를 기질로 이용한 연구 결과로써, 본 연구에서 이용하는 음식물쓰레기와 폐활성슬러지 같은 유기성폐기물을 기질로 이용한 연구결과는 미비한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 버려지는 폐활성슬러지와 음식물쓰레기를 에너지원으로 삼고자 이들을 대상으로 생물학적 수소 생산을 위하여 운전인자인 가용화 및 최적 pH, 폐활성슬러지와 음식물쓰레기의 최적 혼합비율을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

기질로 사용된 폐활성슬러지는 서울시 J 물재생센터에서 채취한 반송슬러지를 중력침강 후에 상등액을 분리하여 제거하고 남은 슬러지를 폐활성슬러지(Waste activated sludge)로 사용하였고, 음식물쓰레기(Food waste)는 학교 내 구내식당으로부터 채취하여 가정용 믹서기로 파쇄하여 사용하였다. 이때 사용된 폐활성슬러지와 음식물쓰레기의 특성은 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristic of waste activated sludge and food waste

	pH	Alkalinity (mg/L)	VS (mg/L)	TS (mg/L)	SCOD _{Cr} (mg/L)	TCOD _{Cr} (mg/L)
WAS	7.6 ~7.9	3,100 ~4,300	9,800 ~11,500	10,800 ~14,500	310 ~450	8,000 ~12,000
FW	4.5 ~4.8	0.1 ~0.3	120,000 ~138,000	175,000 ~190,000	70,000 ~98,000	150,000 ~180,000

식종균은 물재생센터에서 채취한 혐기성 소화슬러지를 15분 동안 90℃에서 열처리 후 사용하였다. 혐기성 소화슬러지에 열처리를 적용하면 메탄생성균과 같이 수소를 소모하거나 수소생성을 저해하는 미생물의 활성을 저감시킬 뿐 아니라, 포자를 형성할 수 있는 수소생성균이 살아남기 때문이다.^{10,21)}

2.1. 폐활성슬러지의 가용화에 따른 수소생산 실험

사용된 가용화 기술은 3 M KOH를 이용하여 pH 12로 조정된 알칼리처리, 3 M HCl를 이용하여 pH 2로 조정된 산처리, digital ultrasonic homogenizer(sonoplus, Germany)로 20 kHz 처리한 초음파처리, auto clave에서 120℃로 열처리 그리고 병합처리(알칼리처리와 초음파처리)를 사용하였다. 이때 가용화 시간은 30분 적용하였다. 이렇게 가용화된 폐활성슬러지와 식종균을 1:1(v/v)혼합 후, pH 8로 조절된 1 M phosphate 완충용액을 주입하여, Fig. 1의 (a)와 같은 병(유효부피 0.6 L)에 담아 48시간 동안 실험하였다.

2.2. pH 변화에 따른 수소생산 실험

pH변화에 따른 수소생산 실험은 Fig. 1의 (b)와 같은 반응기(bio reactor system, Model KF-10 L)를 사용하였다. 반응기의 총 용적은 5 L이며 기질로는 음식물쓰레기와 알칼리와 초음파로 병합처리한 폐활성슬러지를 이용하여 식종균과 1:1(v/v)로 혼합 후 유효부피가 3 L가 되도록 하였고, 혐기성 조건을 위하여 N₂로 충분히 탈기를 시킨 후 실험을 시작하였으며, 3 M KOH와 3 M HCl을 이용하여 pH를 각각 4, 5, 6, 7, 8에서 48시간, 150 rpm 그리고 37±1℃ 조건 하에서 회분형태로 실험하였다.

2.3. 음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 혼합비율에 따른 수소 생산 실험

음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 혼합비율에 따른 수소 생산 실험은 Fig. 1의 (b)와 같은 반응기를 사용하였고, 음식물쓰레기와 병합처리 한 폐활성슬러지의 혼합비율은 각각 1:1, 2:1, 3:1 그리고 1:3의 기질을 사용하였고, 식종균과 1:1(v/v)로 혼합하여 실험하였다. 반응기의 유효부피는 3 L이었으며, N₂를 이용하여 탈기 시킨 후, 온도는 37±1℃, 150 rpm 그리고 pH 5.5(±0.1)에서 48시간 동안 회분형태로 실험하였다.

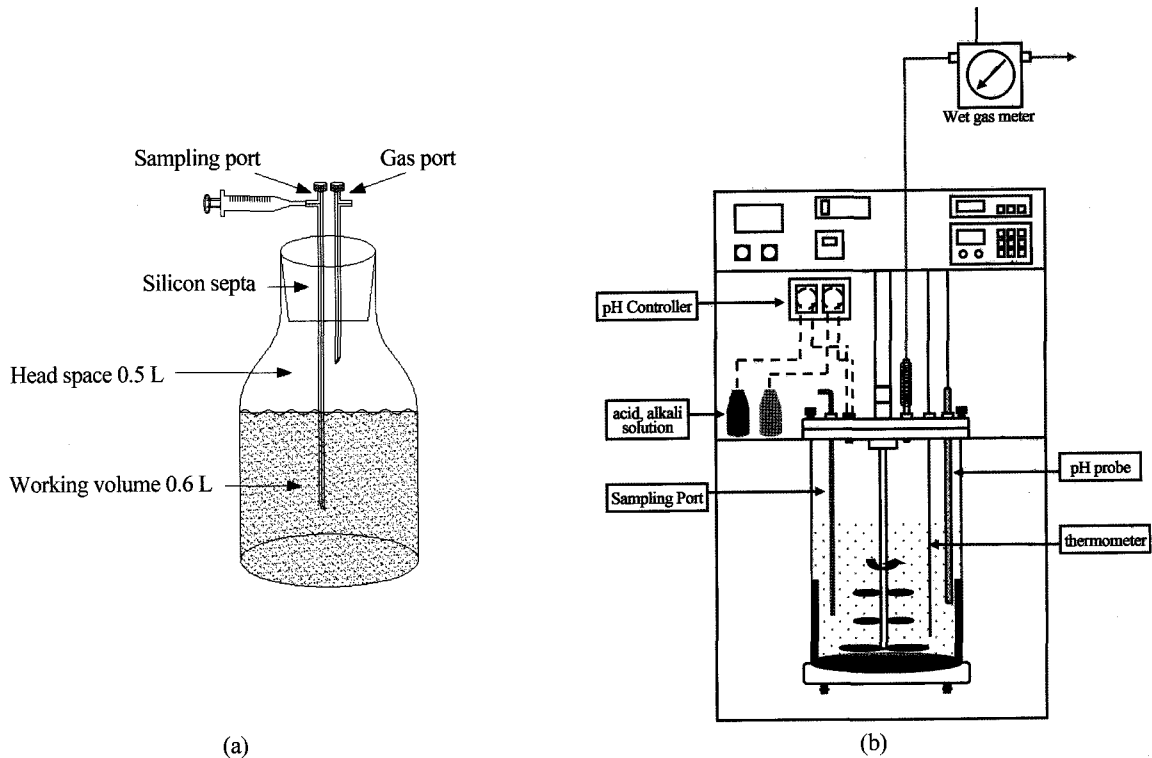


Fig. 1. Schematic diagram of batch type continuously experimental apparatus for bio-hydrogen production.

2.4. 분석방법

생성된 가스량은 반응기 내부에 형성된 수소의 분압으로 수소생성 효율에 영향을 미치지 않도록 wet gas-meter(Model W-NK-0.5, SHINAGAWA, Japan)를 이용하여 기체가 발생할 때 바로 배출과 동시에 측정이 가능하도록 하였다.^{10,22)}

일정한 간격으로 시료를 채취하여 TS, VS, TCOD_{Cr}, SCOD_{Cr} 등의 성분분석을 실시하였으며, 이 항목들은 Standard Method에 준하여 측정하였다.

가스성분과 VFAs의 분석은 TCD와 FID가 장착된 Gas Chromatograph(GC 6000series, Younglin, Korea)을 이용하여 측정하였고, 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐활성슬러지의 가용화에 따른 수소생성 실험

폐활성슬러지를 기질로 하여 고효율로 수소를 생성하고자 폐활성슬러지만을 대상으로 다양한 가용화 기술을 적용하였고, 가용화 처리 방법에 따른 수소 생성 변화를 Fig. 2에 나

타내었다. 실험결과 알칼리처리에서 1.4 mL H₂/g VS_{consumed}, 초음파처리에서 1.9 mL H₂/g VS_{consumed}로 다른 전처리 방법에 비해 수소 생성이 높았다. 이에 서로 병합하여 처리한 결과, 수소 생성이 4.3 mL H₂/g VS_{consumed}로 높은 수소 생성 효율을 보였으며, 가용화율(SCOD/TCOD)도 가장 높게 나왔다. 모든 시료의 초기 pH는 8.0에서 시작하였으나 실험 종료(48 시간) 후 pH는, 전처리하지 않은 폐활성슬러지(6.5), 알칼리처리(4.8), 초음파처리(4.9), 산처리(5.1), 열처리(5.2), 병합처리(5.2)가 팔호 안의 pH이었다. 이는 혐기 발효중 생성된 유기산의 영향으로 pH가 저하된 것으로 사료된다.

가용화하지 않은 폐활성슬러지의 수소 생성이 적은 이유는, 폐활성슬러지는 대부분 호기성 미생물로 이루어져 있어서, 혐기성 균주들이 사용해야 하는 양질의 기질이, 세포 내에 존재하고 있기 때문에 이를 이용하기가 어렵기 때문이다.^{10,23,24)} 하지만 폐활성슬러지에 알칼리처리, 산처리, 초음파처리와 같은 다양한 전처리를 할 경우, 세포벽의 파괴로 유기물질의 용해량이 증가되고 입자의 크기를 감소시키는 등 가수분해 단계를 단축시켜 수소 생산량과 수율이 증가된 것으로 사료된다.

Table 2. Gas chromatographic conditions for gas analysis

Detector	TCD(Thermal Conductivity Detector)	FID(Flame Ionization Detector)
Column	Carboxen-1000(Supelco, 15 ft × 1/8 inch, SS, 60/80 mesh)	Innowax(Agilent, 30 m × 0.25 mm, ID, 0.25 μm)
Carrier gas	Argon(30 mL/min)	Helium(1.0 mL/min)
Oven temp.	35 ~ 210 °C(20 °C/min)	100 ~ 200 °C(8 °C/min)
Detector temp.	220 °C	240 °C
Injector temp.	220 °C	220 °C
Injection volume	250 μL	1 μL

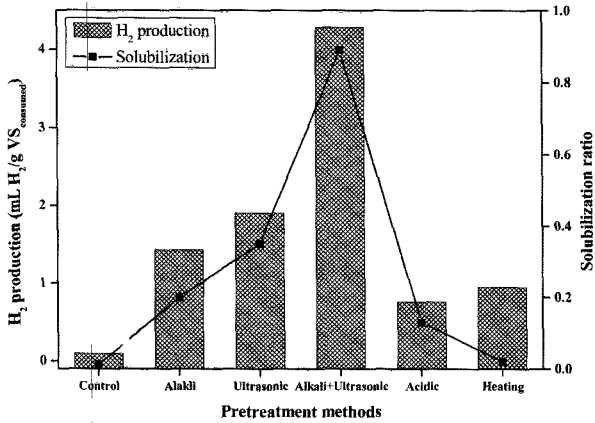


Fig. 2. Biological hydrogen production from waste activated sludge using various pre-treatment methods.

수소 생성 효율을 높이기 위해 유기물의 농도가 높은 음식물쓰레기를 폐활성슬러지와 혼합하여 기질로 사용하였다. 동일한 가용화 방법들을 폐활성슬러지에 적용하여, 음식물쓰레기와 가용화된 폐활성슬러지를 같은 비율로 혼합한 기질과 식종균을 1:1(v/v)로 하여 pH 5.5(±0.1)에서 실험한 수소 생성 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

기질로 음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 혼합하였을 때, 모든 가용화 처리 방법에서 높은 수소 수율을 보이고 있으며, 가장 높은 수소 수율 가용화 기술은 알칼리처리와 초음파처리를 병합한 기술이 13.8 mL H₂/g VS_{consumed}의 수소를 생성했으며, 폐활성슬러지만을 사용한 경우보다 약 4배 정도의 수소 수율 향상을 보였다. 음식물쓰레기의 주입에 따른 수소 수율 증가 이유는 폐활성슬러지의 경우 유기물의 함량 낮아 단독으로 생물학적 수소 생성 기질로 이용하기에는 문제가 있지만, 음식물쓰레기를 같이 동시에 사용할 경우, 용존유기물의 증가뿐만 아니라, 폐활성슬러지는 높은 알칼리도를 함유하고 있고, 음식물쓰레기는 유기물의 농도는 높으나 낮은 알칼리도를 함유하고 있으므로 이런 두 유기성 폐기물의 특성상 이들을 기질로 이용할 경우 서로 길항 작용을 할 수 있어서 수소 수율이 증가한 것으로 사료된다.

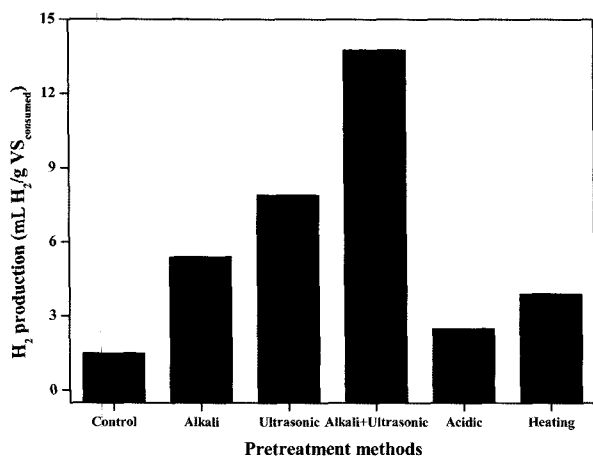
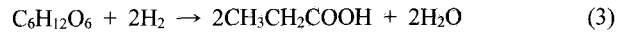
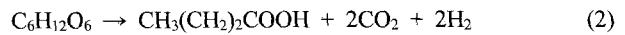
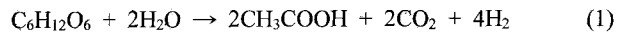


Fig. 3. Biological hydrogen production from mixed organic waste of food and activated sludge.

혐기성 소화에서 유기물로부터 수소를 생성하는 반응은 대부분 산생성 단계에서 이루어지며, 이때 유기산도 함께 생성한다. 생성된 유기산은 pH에 많은 영향을 주므로, 생물학적 수소 생성 실험에서의 VFAs 변화를 Fig. 4에 나타내었다.



수소는 위의 식 (1)과 (2)의 반응경로처럼 수소 생성균이 1몰의 글루코오스를 분해할 경우 부티르산 또는 아세트산이 생성될 때 수소가 생성되며,¹⁰⁾ 유기산내의 부티르산 농도가 높을수록 수소생성 효율이 높아진다고 보고된 바 있으며,²⁵⁾ 또한 (3)의 식의 경우처럼 프로피온산이 생성될 때는 수소가 소모되는 것으로 보고된 바 있다.²⁶⁾ 병합처리를 한 경우가 가장 높은 B/A([butyrate / acetate]) 비를 보이는데, 이는 주 대사 경로가 수소 생성 경로로 진행되었음을 의미하며, 프로피온산의 생산량의 경우 수소 생성이 적은 열처리에서 가장 많았고 병합처리가 가장 적게 포함되어 있었다. 따라서 폐활성슬러지에 열처리를 적용하여 가용화 효율을 증가시켰다고 하더라도 프로피온산이 상대적으로 많이 생산되어 수소생성을 저해한 것으로 사료된다.

3.2. pH에 따른 수소생성

음식물쓰레기와 알칼리와 초음파로 병합처리한 폐활성슬러지를 같은 비율로 혼합한 기질과 식종균을 1:1(v/v)로 하여 수소생성에 있어서 pH의 영향을 관찰하였다. pH는 수소생성 시 미치는 환경요인 중 하나로, 생성되는 유기산의 영향으로 강해된다. 본 연구에서는 pH 4에서 8까지 각각 일정하게 유지시켜 주었으며, 이때 수소 생성량을 Fig. 5에 나타내었다. 실험결과, pH 5.0에서 1.6 L H₂/L/d, 5.5에서 1.8 L H₂/L/d로 가장 많이 생성되었으며, pH 4 이하와 pH 7 이상에서는 수소가 거의 생성되지 않았는데, 이는 다른 연구결과²⁷⁻²⁹⁾와 유

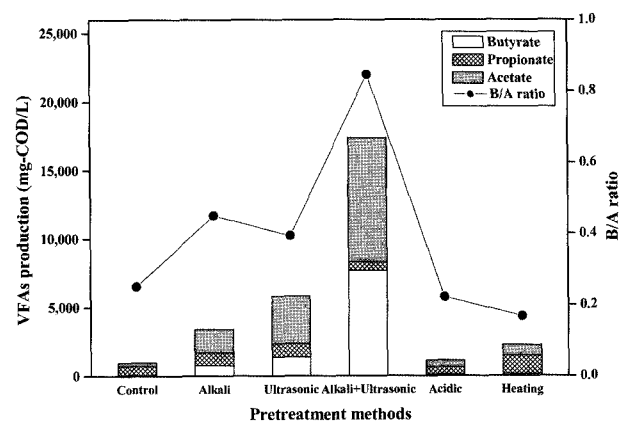


Fig. 4. VFAs produced during biological hydrogen production from organic waste of food and activated sludge.

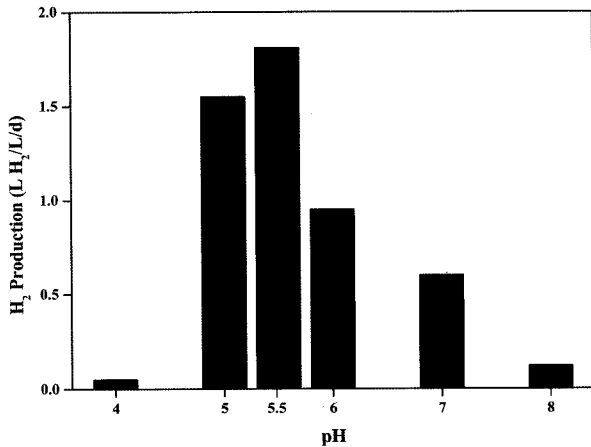


Fig. 5. Biological hydrogen production from mixed organic waste of food and activated sludge at various pH values.

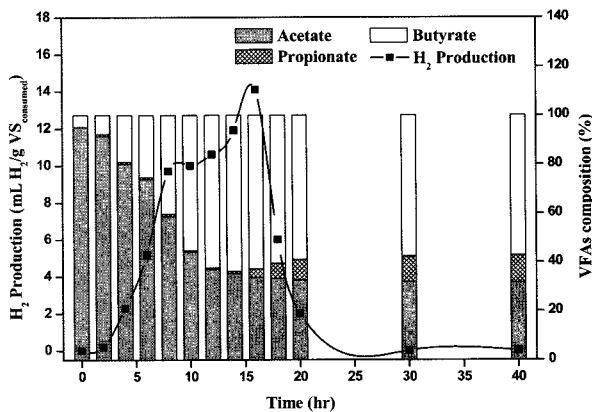


Fig. 6. Biological hydrogen production and butyrate/acetate ratio in the range of pH 5.0~5.5.

사하였다. 또한 pH 5.0~5.5에서 운전할 경우 메탄균과 같은 수소 소비균을 제어할 수 있어서 음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 혼합한 기질을 사용하여 생물학적으로 수소를 생성하고자 할 때의 최적 pH 조건은 5.0~5.5인 것으로 판단된다.

수소 생성 시 발생하는 유기산의 변화를 알아보기 위하여, pH 5.0~5.5에서 음식물쓰레기와 알칼리와 초음파로 병합 처리한 폐활성슬러지를 같은 비율로 혼합한 기질과 식종균을 1:1(v/v)로 하여 약 2일 동안 진행한 실험 결과를 Fig. 6에 보였다. 약 3시간 후 수소가 생성되기 시작하였으며 16시간 경과 시 최고치를 보였으며 18시간이 지나면서 수소생성은 현저히 줄어들었다. VFAs의 조성변화를 보면, 앞서 서술한 식 (1)과 같이 아세트산이 생성될 때 수소가 4몰, 식 (2)와 같이 부티르산이 생성될 때 수소가 2몰 생성되어, 아세트산이 수소 생성에 더 큰 영향을 미칠 것으로 예상하였으나, 본 연구에서는 VFAs의 아세트산보다 부티르산이 생산이 증가할수록 수소 생성에 더 유리하게 작용되어 부티르산이 아세트산보다 수소생성에 더 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 18시간 이후 프로피온산의 생산비율이 높아지면서 식 (3)에 의해 기질의 대사 경로가 수소 생성에서 소모쪽으로 이동된 것으로 판단된다.

3.3. 폐활성슬러지와 음식물쓰레기의 혼합비에 따른 수소 생성

앞선 실험에서 폐활성슬러지만을 사용하여 수소 생성을 할 경우 보다 음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 혼합하여 수소 생성을 하면 효율을 높일 수 있다는 가능성을 보였다. 이에 음식물쓰레기와 알칼리와 초음파로 병합처리한 폐활성슬러지를 이용하여, 서로 다른 유기성 폐기물의 비율에 따른 수소 생성 및 B/A 비의 변화를 Fig. 7에 보였다. 음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 혼합비율(폐활성슬러지 : 음식물쓰레기)은 각각 1:1, 2:1, 3:1 그리고 1:3이었으며 식종균과 1:1(v/v)로 혼합하여 실험하였고, pH 5.5(±0.1), 온도는 37 ± 1°C에서 회분형태로 실험하였다.

음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 1:1로 혼합하여 실험한 결과, 수소 생성량이 1.8 L H₂/L/d이었고, 2:1로 혼합하였을 때는 5.0 L H₂/L/d의 수소가 생성되었다. 음식물쓰레기의 비율이 높아지면서 수소 생성이 많은 이유는, 용존유기물 농도가 높을수록 더 많은 수소가 생성된 것으로 사료되어지며, 이에 음식물쓰레기의 비율을 높여 음식물쓰레기 : 폐활성슬러지 = 3:1로 실험하였으나 수소는 거의 생성되지 않았다. 그 이유는 음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 혼합하여 기질로 사용하고자 하는 이유 중 하나가 음식물쓰레기에 포함되어 있는 염분의 농도를 희석시키기 위함인데, 염분 농도가 1:1(0.6%), 2:1(1.1%), 3:1(2.1%) 그리고 1:3(0.3%)에서 팔호안과 같았다. 이는 음식물쓰레기의 비율이 높아질수록 용존유기물의 농도가 증가하더라도 염분 농도도 같이 증가하여 수소 생성균주에 악영향을 준 것으로 사료되며, 또 다른 이유로 기질의 농도가 높으면 유기산과 수소가 과도하게 발생하여 이들이 수소 생성에 저해를 준다고 보고하고 있는 다른 연구의 결과로 추측 할 수 있다.^{22,30,31)}

음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 다양한 혼합비율에 수소 생성시 VFAs의 변화를 Fig. 8에 보였다. 음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 혼합비율이 2:1과 3:1에서 VFAs가 48,675 mg-COD/L, 47,901 mg-COD/L로 가장 높게 나왔지만, 음식물쓰

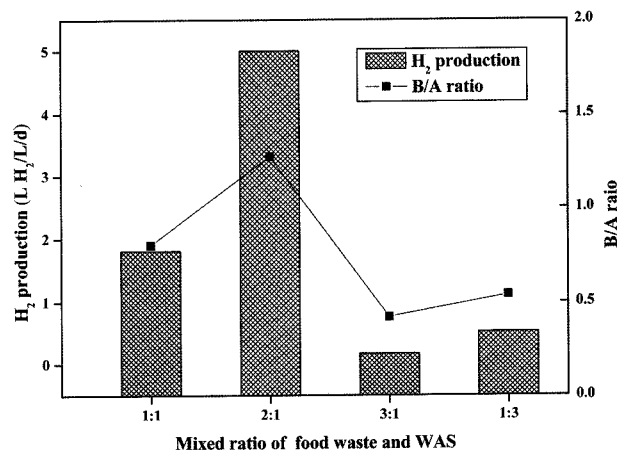


Fig. 7. Biological hydrogen production and butyrate/acetate ratio produced at various ratios of waste activated sludge and food.

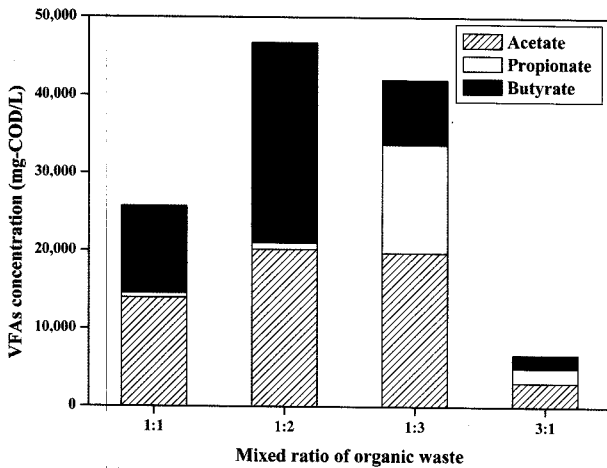


Fig. 8. VFAs distribution at various ratios of waste activated sludge and food.

폐기와 폐활성슬러지를 3:1로 혼합한 경우, 수소 생성량은 가장 낮은 것으로 나타났다. 그 이유는 음식물쓰레기의 비율이 높은 경우 유기물의 함량도 높게 되므로 이러한 유기물을 이용하여 저급 지방산 등을 포함한 VFAs 생산 효율이 다른 경우보다 월등히 높기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 음식물쓰레기와 폐활성슬러지의 혼합비율이 3:1인 경우, 앞서 서술한 바와 같이 생물학적 수소 생성에서 프로피온산 생산량과 B/A 비를 보면, 다른 경우보다 프로피온산의 함량이 매우 높으며, B/A 비가 낮은 것으로 나타났다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 3:1로 혼합하여 기질로 사용하게 되면 VFAs는 많이 생산될 수 있으나 수소의 발생이 적어 수소 생성용 기질로 부적합한 것으로 판단된다.

4. 결론

음식물쓰레기와 폐활성슬러지를 혼합하여 생물학적 수소를 생성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 폐활성슬러지의 가용화 방법으로 알칼리처리, 산처리, 초음파처리, 열처리, 병합처리(알칼리처리와 초음파처리)를 사용한 결과, 병합처리한 가용화 방법에서 수소 수율이 4.3 mL H₂/g VS_{consumed}로 가장 높았다.
- 2) 음식물쓰레기와 병합처리한 폐활성슬러지를 같은 비율로 혼합한 기질과 식중균을 1:1(v/v)로 하여 실험한 결과, 13.8 mL H₂/g VS_{consumed}의 수소를 생성할 수 있었고, 폐활성슬러지만을 사용한 경우보다 약 4배 정도의 수소 생성 효율을 보였다.
- 3) 음식물쓰레기와 병합처리한 폐활성슬러지를 같은 비율로 혼합한 기질과 식중균을 1:1(v/v)로 하여 각각 pH 4에서 8까지 실험한 결과, 수소 생성량이 pH 5.0에서 1.6 L H₂/L/d, 5.5에서 1.8 L H₂/L/d로, 다른 pH조건보다 수소생성이 우수하여, 수소가 생성되는 최적의 pH조건은 5.0~5.5 사이로 사료된다.

4) 음식물쓰레기와 병합처리한 폐활성슬러지의 비율을 1:1, 2:1, 3:1 그리고 1:3으로 혼합한 기질과 식중균을 1:1(v/v)로 하여 실험한 경우 1:1에서 1.8 L H₂/L/d이었고, 2:1에서는 5.0 L H₂/L/d로 가장 높은 수소가 생성되었다.

5) 높은 효율의 생물학적 수소 생성 시 VFAs의 조성분포는 부티르산이 아세트산보다 더 높은 비율을 차지하였고, 프로피온산은 적은 양을 차지하였다.

이를 통하여 향후 유기성 폐기물의 자원화와 처리 시스템으로의 활용이 가능할 뿐만 아니라, 청정에너지인 수소를 경제적인 방법으로 생성할 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2005년도 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업(폐기물활용 CO₂의 고효율 메탄전환을 위한 혐기반응시스템개발)의 지원을 받아 시행하였으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Momirlan, M. and Veziroğlu, T., "Recent directions of world hydrogen production," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **3**, 219~231(1999).
2. Momirlan, M. and Veziroğlu, T., "Current status of hydrogen energy," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **6**, 141~179(2002).
3. Kumar, A., Jain, S. R., Sharma, C. B., Joshi, A. P., and Kalia, V. C., "Increased H₂ production by immobilized microorganisms," *World J Microbiol. Biotechnol.*, **11**, 156~159(1995).
4. KatoKa, N., Miya, A., and Kiriyama, K., "Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen producing anaerobic bacteria," *Water Sci. Technol.*, **36**, 41~47(1997).
5. Yakoi, H., Menda, Y., Hirose, J., Hayashi, S., and TaKassaki, Y., "H₂ production by immobilized cells of clostridium butyrium on porous glass beads," *Biotechnol.*, **11**, 431~433(1997).
6. Fascetti, E. and Todini, O., "Rhodobacter sphaeroides RV cultivation and hydrogen production in a one-and two-stage chemostat," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **44**, 300~305(1995).
7. Markov, T., Miura, Y., Fukatsu, K., Miyasaka, H., Ikuta, Y., Matsumoto, H., Hamasaki, A., Shioji, N., Mizoguchi, T., Yagi, K., and Meada, I., "Hydrogen production by photosynthetic microorganisms," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **63**, 577~584(1997).
8. Fedorov, A. S., Tsygankov, A. A., Rao, K. K., and Hall, D. O., "Hydrogen photoproduction by Rhodobacter sphaeroides immobilized on polyurethane foam," *Biotechnol. Lett.*, **20**, 1009~1009(1998).

9. Das, D. and T. N. Veziroglu., "Hydrogen production by biological process : a survey of literature," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **26**, 13~28(2001).
10. Hawkes, F. R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L., and Hussy, I., "Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **27**, 1339~1347(2002).
11. Payot, R., Guedon, E., Cailliez, C., Gelhage, E., and Petitdemange, H., "Metabolism of cellobiose by *Clostridium cellulolyticum* growing in continuous culture evidence for decreased NADH reoxidation as a factor limiting growth," *Microbiology*, **144**, 375~384(1998).
12. Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., and Verstraete, W., "Anaerobic digestion of ozonized biosolids," *Water Res.*, **34**, 2330~2336(2000).
13. Li, Y. Y. and Nokie, T., "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment," *Water Sci. Technol.*, **26**, 857~866(1992).
14. Lin, J. G., Ma, Y. S., and Hung, G. G., "Alkaline hydrolysis of the sludge generated from high-strength, nitrogenous wastewater biological-treatment process," *Bioresource Technol.*, **65**, 35~42(1998).
15. Tiehm, A., Nikel, K., Zelhom, M., and Meis, U., "Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization," *Water Res.*, **35**, 2003~2009(2001).
16. Zoetemeyer, F. J., Arnoldy, P., Cohen, A., and Boelhouwer, C., "Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process," *Water Res.*, **16**, 312~321(1982).
17. Yan, R. T., Zhu, C. X., Golemboski, C., and Chen, J. S., "Expression of solvent-forming enzyme and onset of solvent production in batch cultures of *Clostridium beijerinckii*," *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 642~648(1998).
18. Ren, R., Wang, B., and Ma, F., "Hydrogen bio-production of carbohydrate fermentation by anaerobic sludge process," In proceeding of 68th annual Water Environmental Federal Conference, Miami, USA, 145~152(1995).
19. Lee, Y. J., Mihahara, T., and Noike, T., "Effect of pH on the microbial hydrogen fermentation," In proceeding of the 6th IAWQ Asian-Pacific conference, Taipei, 215~220(1999).
20. Cai, M., Liu, J., and Wei, Y., "Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3195~3202(2004).
21. Stainier, F. Y., Ingrahan, J. L., Wheelis, M. L., and Painter, P. R., "The microbial world," 5th ed., Tokyo, Japan prentice-Hall,(1986).
22. Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., and Noike, T., "Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging," *Bioresource Technol.*, **73**, 59~65(2000).
23. Levin, D. B., Pitt, L., and Love, M., "Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **29**, 173~185(2004).
24. Lay, J. J., Lee, Y. J., and Noike, T., "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste," *Water Res.*, **33**, 2579~2586(1999).
25. Lin, C. Y. and Chang, R. C., "Hydrogen production during the anaerobic acidogenic convention of glucose," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 498~500(1999).
26. Vavilin, V. A., Rytow, S. V., and Lokshina, L. Y., "Modeling hydrogen partial pressure change as a result of competition between the butyrate and propionate groups of acidogenic bacteria," *Bioresource Technol.*, **54**, 171~177(1995).
27. Fang, H. H. P. and Liu, H., "Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture," *Bioresource Technol.*, **82**, 87~93(2002).
28. Lay, J. J., "Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen," *Biotechnol Bioeng.*, **68**, 269~278(2000).
29. Fan, Y., Li, C., Lay, J. J., Hou, H., and Zhang, G., "Optimizing of initial substrate and pH levels for germination of sporing hydrogen production anaerobes in cow dung compost," *Bioresource Technol.*, **91**, 189~193(2004).
30. Kim, S. H., "Continuous biohydrogen production by mesophilic anaerobic fermentation of organic solid waste," A doctoral thesis, Department of Civil and Environment Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 45~57(2005).
31. Van Ginkel, S., Sung, S. and Lay, J. J., "Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4726~4730(2001).