

두부제조폐기물과 하수슬러지의 화학/초음파 전처리에 의한 가용화 및 혐기발효 수소생산

김미선*[†], 이동렬**[†], 김동훈*, 김옥선*, 임소영*

*한국에너지기술연구원 바이오에너지 연구센터, **GS 건설 환경기술팀

Fermentative Hydrogen Production from the Pretreated Food-Processing Waste and Sewage Sludge using Chemical/Ultra-Sonication

MISUN KIM*[†], DONGYEOL LEE**[†], DONGHUN KIM*, OKSUN KIM*, SOYUNG LIM*

*Bioenergy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

**GS Engineering and construction Environmental Technology Team

ABSTRACT

Acid and alkali pretreatments were applied to tofu processing waste (TPW) to increase the solubility of ingredients in TPW. Pretreatment at 1.0% of HCl and 2.5% of NaOH condition resulted in the increase of SCOD concentration from 3.2 g COD/L to 27 g COD/L and 33 g COD/L, respectively. The acid and alkali-pretreated TPW was studied for its fermentative H₂ production capacity in batch mode using a thermophilic mixed culture. Alkali pretreatment on presence of 2.5% NaOH exhibited more soluble portion released compared to acid pretreatment using HCl, however the H₂ production from acid pretreated TPW was better than alkali-pretreated TPW probably due to the sodium inhibition on microbial activity. In addition, sewage sludge was externally added to the acid-pretreated (1.0% HCl) TPW by 20% (on volume basis). Average H₂ production rate was increased from 31 to 78 ml/L-broth/hr, and it was attributed to the high buffer capacity and abundant nutrients especially divalent cation in sewage sludge.

KEY WORDS : Hydrogen(수소), Anaerobic fermentation(혐기발효), Tofu-processing waste(비지), Pre-treatment(전처리), Sewage sludge(하수슬러지)

1. 서 론

유기성 폐기물을 자원화하기 위한 연구는 환경오

염 방지와 에너지 생산을 동시에 할 수 있어서 국내외에서 많은 관심을 갖고 있다. 일상생활에서 발생하는 폐기물 중에서도 대표적인 유기성폐기물은 음식 쓰레기, 하수슬러지, 식품제조공정폐기물, 축산 폐기물 등이 있다¹⁻¹¹⁾. 이들은 유기물 함량이 높기

[†]Corresponding author : bmmkim@kier.re.kr

[접수일 : 2010.9.30 수정일 : 2010.11.26 게재확정일 : 2010.12.17]

때문에 에너지 잠재력이 높은 반면 부패가 쉽고, 저장에 어렵기 때문에 악취 뿐만 아니라 토양이나 하천오염의 문제가 된다.

콩 가공 식품인 두부는 아시아 지역에서 많이 소비되는데 연간 소비량이 약 8×10^5 ton 이상이며, 제조과정 중에 동량의 폐기물(두부제조 폐기물, 비지)이 발생한다. 이 폐기물의 일부는 가축사료나 농가비료로 재활용 되지만 현재는 산업폐기물로 지정되어 연소처분 및 매립이 금지된 유기성 폐기물로 대부분은 높은 처리비용을 내고 버려진다. 비지는 두부제조과정 중 콩을 갈아서 끓인 후 단백질을 응고 시킨 후 발생하기 때문에 콩 단백질의 30% 가량이 열 변성된 상태로 존재한다. 그 외에도 헤미셀룰로즈, 셀룰로즈와 같은 불용화 성분도 존재한다^{1,2)}. 또한 최근 연구보고에 의하면 낮은 생분해도와 미생물 성장에 적합하지 않은 탄수화물과 질소원 비율이 고농도 유기성 폐기물 처리에 장애가 된다고 보고되었다^{3,4)}.

하수슬러지는 국내에서 연간 6.8×10^6 ton이 발생하는데 런던협약(1996년) 및 해양오염 방지법(2006년 개정)에 근거하여 적극적인 처리기술이 필요하다. 두부 제조 폐기물과 하수슬러지는 유기물이 다량 존재하여 생물학적 기술을 적용함으로써 에너지로 전환할 수 있지만 자체 내의 불용성 유기물을 가용화하는 전처리 과정이 필요하다. 일반적으로 식품계 폐기물은 전처리 과정이 목질계폐기물에 비해 온화한 조건을 적용하는 희석, 분쇄, 산, 알카리 등을 사용한다. 또한 미생물 성장에 적합하지 않은 조성을 갖는 폐기물은 서로 다른 폐기물을 혼합하기도 한다^{5,6)}.

본 연구에서는 두부제조 폐기물과 하수슬러지로부터 가용화 성분을 최대화하기 위한 전처리 과정으로 산, 알카리, 초음파를 적용하였고, 최종적으로는 가용화된 시료를 이용하여 혐기발효에 의해 수소생산을 증가시켰다.

2. 재료 및 방법

2.1 유기성 폐기물 전처리

대전시 E 두부제조공장에서 발생하는 폐기물을 200g씩 나눠 냉동 보관해 두었고 실험 전에 실온에

녹여 사용하였다. 두부제조폐기물과 10시간 이상 방치한 수돗물을 1:4(w/v) 비율로 섞어 희석한 후, HCl 또는 NaOH를 두부제조 폐기물의 0.5, 1, 2, 2.5% (w/w) 첨가하고 mixer(waring hearydury blender model)로 5분간 섞어 주었다. 하수슬러지는 대전광역시 시설관리공단의 혐기소화슬러지를 10L 채취한 후 알곤 치환하여 4°C 냉장 보관해 두고 사용하였다. HCl 또는 NaOH를 하수슬러지의 0.5, 1, 2, 2.5% (w/w) 첨가하여 마그네티스터리로 5분간 교반하였다. HCl 또는 NaOH 처리한 두부폐기물과 하수슬러지를 10 watt power(20kHz)에서 5~20분간 sonic dismembrator model 500(fisher scientific)로 초음파 처리하였다. 두부제조폐기물과 하수슬러지를 혼합하여 실험하는 경우 실험전날 전처리 하고 pH를 6.8로 맞춘 후 4°C 냉장 보관해 두었다가 사용하였다.

2.2 혐기발효 수소생산

희석 후 1% HCl 전처리 된 두부제조폐기물과 하수슬러지를 8:2(w/w)로 섞은 후 1L 혐기 발효기에 500ml 첨가하여 60°C에서 pH 5.5로 조절하면서 혐기발효 하였다⁶⁾. 사용한 종균은 초기 균체량 1.7g/L로 첨가하여 혐기수소 배양 하였으며, 이는 하수슬러지에서 분리한 수소생산복합균주로서 DGGE (denaturing gradient gel electrophoresis) 분석결과 *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum*, *clostridium thermosaccharolyticum*, *Clostridium thermoamyolyticum*, *Sulfobacillus sp.*, *Bacillus sp.*로 구성되어 있었다¹⁴⁾.

2.3 분석

배양기내의 시료를 일정량 채취하고 12,600rpm에서 1시간 원심분리 후, 상등액은 유기산 분석, 탄수화물 및 암모니아성 질소분석을 위해 0.45µm 멤브레인 필터로 여과하였다. 탄수화물 분석은 페놀-황산법을 이용하여 100배 희석한 샘플 1mL에 5% 페놀 1mL, 95% 황산 5mL을 넣고 잘 흔들어 준 다음 30분 방치해 두었다가 portable datalogging spectrophotometer(DR/2010; Hach Co., USA) 을 사용

Table 1 Characteristics of the diluted tofu processing waste used in this study

Unit (mg/L)

pH	5.5		
Solid		Carbohydrate	
Total	43,012	Total	39,672
Volatile	41,265	Soluble	1,197
COD		Nitrogen	
Total	65,310	Total	2,063
Soluble	3,175	Soluble	185.3

하여 파장 490nm에 대해 흡광도를 측정하였으며 표준물질은 포도당을 이용하였다. 암모니아성 질소 및 COD는 분석키트(Humas. Co., Ltd., Korea)를 사용하였다. 유기산 분석을 위해 상등액을 0.2μm 멤브레인으로 여과 후 Aminex HPX-87H(BioRad, USA) 컬럼이 장착된 HPLC (Model VP, Shimadzu Co., Japan)로 분석하였다. 측정은 UV detector를 이용하여 파장 216nm에 대해 시행되었고, 이동상은 10mM 황산이 사용되었다. Flow rate는 0.6ml/min, 컬럼은 30°C에서 유지되었다.

수소함량은 serum bottle내의 head space 가스를 gas-tight microsyringe로 100μl 채취하여 gas chromatography(Shimadzu 14-B)로 분석하였다. Molecular sieve 5A(Supelco Inc.)를 충전물질로 사용하였고, thermal conductivity detector(TCD)로 분석하였다. 수소가스 정량을 위한 GC 조건은 column 온도 80°C, injector 온도 100°C, detector 온도 120°C이다. carrier 가스는 아르곤으로 flow rate 60ml/min을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 두부제조폐기물

3.1.1 전처리

3.1.1.1 NaOH 및 HCl 처리

본 연구에서 사용한 두부제조 폐기물은 수분 이 약 75~77%고, 탄수화물, 단백질, 지방이 각각 약 14%, 6%과 3% 존재한다. 총 고형물(total solid, TS)은 물로 희석 후 약 4.3~4.5%로 조절된 것을 사용하였다. 두부폐기물의 총 COD는 약 6.5%이지만 이중 0.3%가 가용화 성분이며, 총 탄수화물은 4%인 반면, 0.1%만이 가용화 된다(Table 1). 희석된 두부폐기물에 산과 알칼리를 첨가하여 가용화 성분을 증가시키기 위한 예비실험 결과 mixing 시간을 1분~20분으로 달리한 결과 5분으로 최적화하였다. 용존성 화학적 산소 요구량(soluble chemical oxygen demand, SCOD) 측정 결과에 따라 판단 할 때, 두부제조 폐기물에 NaOH를 0.5~5% 첨가하였을 때 전처리하지 않은 시료에 비해 가용화율(SCOD/TCOD)이 40~58% 증가하여 SCOD가 최대 38g/L 까지 증가하였다.(Table 2) soluble carbohydrate도 전처리 전에 1.2g/L에서 5% NaOH 처리 후 3.2g/L까지 증가하였다.

그러나 총 탄수화물 농도가 약 40g/L인 두부폐기물 자체에 비하면 가용화 효율이 매우 낮기 때문에 복합적인 처리가 요구된다. 반면, 두부제조폐기물에 HCl을 0.5~5% 첨가하여 전처리 했을 경우, 가용화율은 13~41%로 증가하였으며 SCOD가 최대 27g/L이었다. NaOH를 처리 했을 경우는 처리농도에 비례하여

Table 2 Effect of NaOH/HCl pretreatment of tofu-processing waste on soluble chemical oxygen demand

Parameters	Unit	NaOH (%)				HCl (%)			
		0.5	1.0	2.5	5.0	0.5	1.0	2.5	5.0
pH		9.66	10.9	12.62	13	2.94	1.92	1.18	0.85
Soluble COD	mg/l	25,839	27,180	33,455	38,024	8,650	26,995	23,789	20,871
Soluble carbohydrate	mg/l	2,447	2,309	2,589	3,214	2,682	3,164	4,636	7,191
Soluble nitrogen	mg/l	1,314	1,465	1,521	1,764	308	1,250	1,225	775
Solubility (SCOD/TCOD)	%	40	42	51	58	13	41	36	32

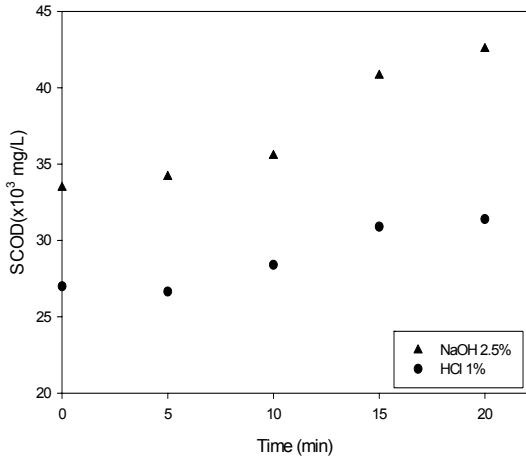


Fig. 1 Effect of ultra-sonication to the 2.5% NaOH(a)/1% HCl (b)-pretreated tofu-processing waste on soluble chemical oxygen demand (SCOD).

SCOD값이 증가하였으나, HCl 처리는 1%에서 최대 가용화율을 나타내었고, 그 후 감소하였다. 반면 용존성 탄수화물 농도는 HCl처리 농도가 높아질수록 증가하여서 처리하지 않은 것 보다 최대 약 6배 증가하여 5% HCl 처리했을 경우 SCOD는 7.2g/L이었다. 알칼리 전처리의 경우 산처리에 비하여 높은 가용화율, 특히 질소 성분의 가용화율을 높인데 효과적이었는데 이는 기존의 연구 결과와 일치한다^{15,16)}.

3.1.1.2 초음파처리

두부제조폐기물을 NaOH와 HCl로 각각 0.5~5% 처리한 결과, Table 2에서와 같이 화학적(NaOH와 HCl) 전처리하기 전 유기물은 총 COD가 6.5%로 높지만 COD로 측정된 가용화율이 13~58%이었고, 특히 탄수화물의 가용화가 낮았다. 본 실험에서는 가용화율을 증가시키기 위하여 NaOH 2.5% 처리와 HCl 1% 처리 경우를 선택하여 2차점으로 초음파 처리를 적용하였다. 적용된 초음파 세기와 시간은 10 watt(20kHz), 5~20분간 사용하였다. Fig. 1과 Fig. 2에서 나타난 것과 같이 초음파 처리는 산과 알칼리로 전처리된 두부제조 폐기물의 가용화율을 높인데 효과가 없었다. 초음파 적용시간을 늘릴수록 SCOD는 약간 증가하지만 사용에너지 대비 효

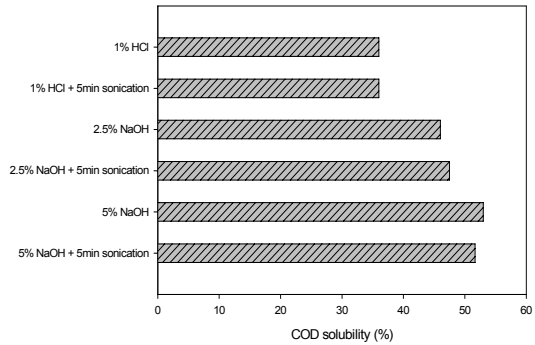


Fig. 2 Effect of HCl or NaOH pre-treatment combined with ultra-sonication on Chemical oxygen demand (COD) solubility (sonication was performed for 5min at the power 10watts to the 40 g tofu-processing waste).

율은 낮았다. 일반적으로 초음파처리는 미생물 슬러지 이용 전처리에 사용되는데 초음파가 미생물 세포벽을 유연한 구조로 변화시켜 유기물의 이용도를 높이는 것으로 알려져있다⁵⁾.

3.2 하수슬러지

3.2.1 전처리

3.2.1.1 NaOH 및 HCl 처리

대전시 시설관리공단에서 수집한 하수슬러지는 pH 7~8이고, 수분 함량이 98%이었다. 총 COD가 18 g/L이다. 이 중 탄수화물과 질소원이 각각 9%와 5%이고, 총 COD 중에서 약 2%만이 가용화 성분이었다(Table 3). 하수슬러지를 NaOH 1~5% 첨가하여 가용화 처리 후 SCOD는 약 8~10배 증가하여 3.2~4.1g/L이었으며 용존성 탄수화물은 7~8배 증가하여 0.33~0.37g/L이었다. 반면, HCl 처리는 용존성 탄수화물의 1.6배 향상시켜서 하수슬러지의 전처리는 HCl보다 NaOH가 더욱 효과적이었다.

그러나 하수슬러지 자체가 갖는 유기물의 양은 식품계 폐기물 보다 낮고, 탄수화물과 질소원의 비율(총 탄수화물/총 질소원)이 낮아서 함유한 질소원의 활용에 더욱 적합한 것으로 판단하였다. 본 실험에서는 앞 절에서 언급한 두부제조폐기물이 혐기 수소발효 중 pH가 저하하기 때문에 하수슬러지와

Table 3 Changes of sewage sludge composition after chemical treatments

Chemical reagent added (%)	Control	NaOH			HCl
	0	1.0	2.5	5.0	1.0
pH	7.93	12.94	13.32	13.44	0.84
COD					
Total (mg/L)	17,933				
Soluble (mg/L)	384.18	3646.35	4130.5	3241.05	
Carbohydrate					
Total (mg/L)	1632				
Soluble (mg/L)	48.83	356	372.67	333.5	77.58
Nitrogen					
Total (mg/L)	887.8				
Soluble (mg/L)	390.5	406.7	401.7	399.5	357
Solid					
Total (g/L)	21.43	37.78	75.5	119.08	29.81
Volatile (g/L)	10.38	13.37	24.65	38.17	17.13
Solubilization (%)	$\frac{SCOD-SCOD_0}{TCOD-SCOD_0}$	0	18.59	21.35	16.28
	SCOD/TCOD	2.14	20.33	23.03	18.07

혼합하여 혐기발효에 적용하였다.

3.2.1.2 초음파 처리

하수슬러지 자체와 NaOH를 2.5% 처리한 하수슬러지에 초음파를 가하므로써 SCOD 및 탄수화물 증가를 측정한 결과 Fig. 3과 같이 용존성 탄수화물 증가는 10 watt(20kHz), 5min 처리 했을 때 하수슬러지 자체는 49mg/L로부터 175mg/L로 약 3.6배 높아졌고, SCOD도 약 3배 증가하였다.

2.5% 처리한 하수슬러지는 용존성 탄수화물은 373 mg/L로부터 453mg/L로 증가하고, SCOD는 약 1.2 배 증가한 것으로 미루어 하수슬러지 자체를 초음파처리 할 때는 가용화에 효과가 큰 반면, 전처리된 하수슬러지에는 효과가 낮았다. 또한 5분 이상 초음파 처리는 증가율에 큰 영향을 주지 않았다.

3.3 혐기발효

3.3.1 수소생산

두부제조 폐기물에 HCl을 1% 첨가하여 전처리

한 시료에 하수슬러지를 20%(v/v)를 넣고 60°C에서 pH 5.5를 유지하여 혐기발효 수소생산을 시도하였다. 사용한 종균은 수소생산으로 적용된 혐기박

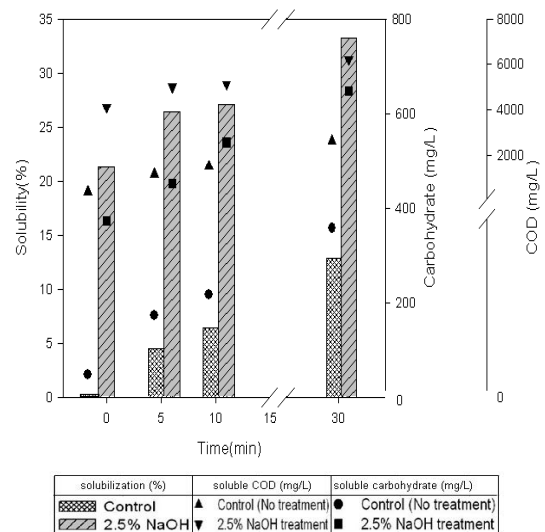


Fig. 3 Effect of ultra-sonication pre-treatment to sewage sludge pre-treated with or without 2.5% NaOH.

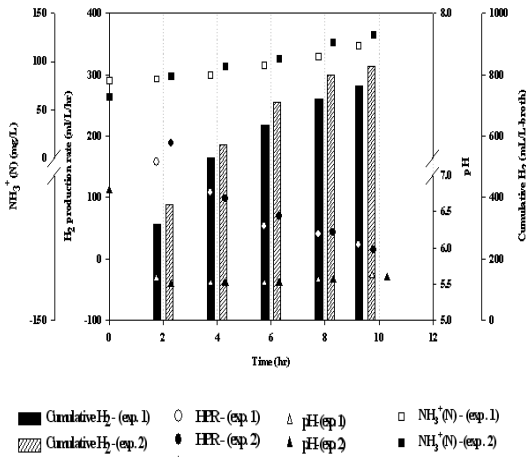


Fig. 4 Change of pH, NH₃⁺-N, hydrogen production rate (HPR), partial pressure of reactor head space and the amount of hydrogen produced during anaerobic fermentation using pretreated tofu-processing waste and sewage sludge mixed at the ratio of 8:2 (working vol./bioreactor vol.=0.5/1 L).

합 미생물이며, 초기 균체량은 1.7g/L이었다. 배양 10시간 동안 축적된 수소는 약 950ml/L-broth, 평균 수소생산속도는 78ml/L-broth/hr 이고, 최대 수소생산속도는 배양초기에 150~180ml/L-broth/hr 이었다. 하수슬러지를 두부제조폐기물 발효에 적용한 것은 본 연구팀에서 이미 전처리가 다른 경우 적용하여 발표하였다⁶⁾. 평균 수소생산 속도는 하수슬러지를 첨가하지 않을 경우 약 31ml H₂/L-broth/hr 이었다. 하수슬러지 첨가에 의한 수소생산속도의 증가는 하수슬러지 자체에 함유된 2가 금속 이온과 암모니아성 질소가 각각 수소생산 효소 및 pH 유지에 도움을 주기 때문인 것으로 사료 된다(Fig. 4)¹²⁾.

3.3.2 NaOH 영향

두부제조폐기물은 유기물 함량이 높아서 수소생산을 위한 혐기발효에 적합하다. 그러나 가용화 할 수 있는 적절한 전처리가 필요한데 앞절에서와 같이 NaOH를 1~5% 처리할 때 가용화율을 높힐 수 있었다. Na 이온은 높은 농도로 존재할 경우 혐기 발효 수소생산에 방해작용이 있는 것으로 보고되어 있다¹³⁾. Fig. 5는 두부제조폐기물에 NaOH 전처리후 수소생산을 한 결과이다. 1% NaOH 적용할 때 수소생산 속

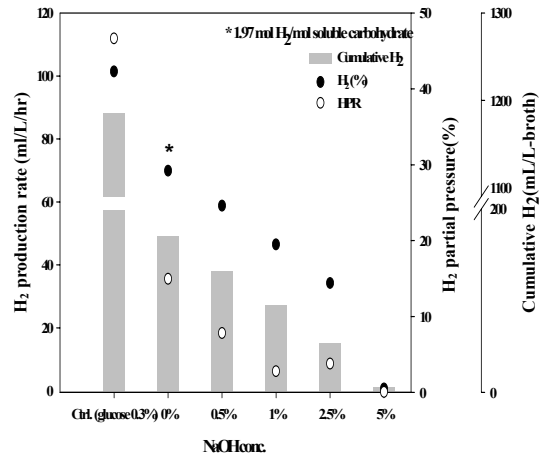


Fig. 5 Hydrogen production rate (HPR), partial pressure in head space of reactor and amount of hydrogen.

도는 적용안 한 경우 38에서 5ml/L/hr로 감소하였고 5% NaOH 적용할 경우 수소생산이 일어나지 않았다.

4. 결 론

- 1) 두부제조 폐기물은 TCOD 65g/L, 및 SCOD 3.2 g/L이며, 물로 5배 희석 후 2.5% NaOH와 1% HCl로 전처리 한 결과 SCOD가 각각 33 및 27g/L로 증가하였다.
- 2) 하수슬러지 자체는 초음파 처리(10 watt, 5min)로 용존성 탄수화물 농도를 약 3.6배 증가시킬 수 있었으나, 화학(NaOH, 또는 HCl) 전처리 한 두부폐기물이나 하수슬러지의 가용화 효율은 낮았다.
- 3) 1% HCl로 전처리 한 두부제조폐기물과 20% 하수슬러지를 혼합한 시료를 60°C, pH 5.5 조절하여 혐기 발효 한 결과 평균 수소생산속도는 하수슬러지를 첨가하지 않은 경우 31ml/L-broth/hr 인 반면, 78ml/L-broth/hr로 증가하였고, 최대 150~180ml/L-broth/hr이었다.
- 4) NaOH는 두부제조폐기물의 유기물 가용화에 HCl 보다 효율적이거나 혐기 발효 수소생산은 낮았다. 5% NaOH 이용할 때 혐기 수소생산은 일어나지 않았고, 1% NaOH 경우 수소생산속도가 약 7배 감소하였다.

후 기

이 연구(논문)는 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Chai, X., Mi, Y., Yue, P.L., Chen, G., "Bean curd wastewater treatment by membrane separation", *Sep. Puri. Technol.*, Vol. 15, 1999, pp. 175-180.
- 2) 김선영, 전만기, 이신영, "비지분해 균주의 분리 및 비지 가용화 배지의 최적화", *Food Engineering Progress*, Vol. 8, No. 3, 2004, pp. 189-195.
- 3) E. Salminen, J. Rintala, "Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste - a review", *Bioresurce Technology*, Vol. 83, 2002, pp. 13-26.
- 4) Peter Weiland, "Biogas production : current state and perspectivrd", *Microbiol Biotechnol*, Vol. 85, 2010, pp. 849-860.
- 5) 광기섭, 최인규, 안세희, 오세창, 이수민, 최준원, 윤영호, 양인, "두부비지를 이용한 바이오에탄올 생산의 가능성 평가", *한국폐기물학회지*, 26권, 1호, 2010, pp. 11-20.
- 6) Kim, M.S, Lee, D.Y., "Fermentative hydrogen production from tofu-processing waste and anaerobic digester sludge using microbial consortium", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 48-52.
- 7) Kim, S.H., Han, S.K., Shin, H.S., "Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, 2004, pp. 1607-1616.
- 8) Gallert, C., Bauer, S., Winter, J., "Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population", *Appl. Microbiol. Biotechnol*, Vol. 50, 1998, pp. 495-501.
- 9) Fan, Y.T., Zhang, G.S., Guo, X.Y., Xing, Y., Fan, M.H., "Biohydrogen-production from beer lees biomass by cow dung compost", *Biomass Bioenergy*, Vol. 30, 2006, pp. 493-496.
- 10) Lay, J.J., Lee, Y.J., Noike, T., "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste", *Water Res.*, Vol. 33, 1999, pp. 2579-2586.
- 11) Mizuno, O., Ohara, T., Shinya, M., Noike, T., "Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora", *Wat. Sci. Technol.* Vol. 42, 2000, pp. 345-350.
- 12) Zhu, H., Parker, W., Basnar, R., Proracki, A., Falletta, P., Beland, M., Seto, P., "Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludges", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 3651-3659.
- 13) Dong-Hoon Kim, Sang-Hyoun Kim, Hang-Sik Shin, "Sodium inhibition of fermentative hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 3295-3304.
- 14) 오유관, 김미선, "Shdenr 하수오니 유래 열처리 혐기세균 복합체를 이용한 두부제조 폐수로부터 수소생산", *한국수소 및 신에너지학회*, 19권, 5호, 2008, pp. 410-416.
- 15) Jin-Gaw Lin, Ying-Shih Ma, Chun-Chih Huang, "Alkaline hydrolysis of the sludge generated from a high-strength, nitrogenous-wastewater biological-treatment process", *Bioresource Technology*, Vol. 65, 1998, pp. 35-42.
- 16) Xiaoling Liu, He Liu, Jinhuan Chen, Guocheng Du, Jian Chen, "Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment", *Waste Management*, Vol. 28, 2008, pp. 2614-2622.