

음식폐기물을 이용한 혐기성 수소 발효 시 초기 운전 성능에 대한 열처리 효과

이채영*[†], 이세욱*, 황선진**

*수원대학교 토목공학과, **경희대학교 환경학 및 환경공학과

Effect of Heat Treatment on the Start-up Performance for Anaerobic Hydrogen Fermentation of Food Waste

CHAEYOUNG LEE*[†], SEWOOK LEE*, SUNJIN HWANG**

*Civil of Engineering, The University of Suwon San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup,
Hwaseong-si, Gyeonggi-do, 445-746, Republic of Korea

**Environmental Science & Environmental Engineering, Kyung Hee University 1732
Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, 446-701, Republic of Korea

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the effect of heat treatment on the start-up performance for anaerobic hydrogen fermentation of food waste. The result showed that hydrogen production was 0.61 ± 0.31 mol H₂/mol hexose with heat-treatment of food waste at 70°C for 60 min whereas it was 0.36 ± 0.31 mol H₂/mol hexose without heat-treatment of one. The heat treatment of food waste enhanced hydrogen yield due probably to the increase of hydrolysis as well as the decrease of non-hydrogen fermentation microorganisms. The removal efficiency of carbohydrate in reactors regardless of heat treatment of food waste maintained over 90%. The hydrogen conversion efficiency from food waste was 1.7-6.3% with heat-treatment whereas it was 0.7-4.5% without heat-treatment. At the time of switchover from batch to continuous operation, lactate concentration was high compared to the n-butyrate concentration in anaerobic hydrogen fermentation reactor without heat-treatment. Anaerobic hydrogen fermentation of food waste with heat treatment was stable in start-up periods because lactate concentration could be maintained at a relatively low compared to n-butyrate concentration due to the decrease of non-hydrogen fermentation microorganisms.

KEY WORDS : Food waste(음식폐기물), Hydrogen fermentation(수소 발효), Hydrogen conversion efficiency(수소 전환 효율), Start-up(초기 운전), Volatile fatty acids(휘발성 지방산)

1. 서 론

수소 에너지는 화석 연료를 대체 할 수 있는 청정에너지로 주목받고 있다¹⁾. 수소는 122kJ/g의 높

[†]Corresponding author : chaeyoung@suwon.ac.kr

[접수일 : 2011.11.25 수정일 : 2011.12.19 게재확정일 : 2011.12.27]

은 열량을 지니고 있으며, 연소 과정에서 대부분의 부산물이 물이라는 장점이 있는 친환경적인 에너지이다²⁾. 수소를 생성시키는 생물학적인 방법으로는 직접적인 광분해, 간접적인 광분해, 광발효 및 혐기성 발효로 구분된다²⁾. 빛 에너지를 필요로 하는 광발효의 경우에는 수소 전환 효율은 높으나, LCFA (long chain fatty acid, 긴사슬지방산)와 같은 유기물에 대한 수소 전환에는 한계가 있다³⁾. 혐기성 발효는 탄수화물이 풍부한 기질로부터 *Clostridium*, *Enterobacter* 및 *Bacillus* 등의 미생물에 의해 수소 생성이 가능하며⁴⁾, 최근에는 음식폐기물과 같은 유기성 폐기물은 혐기성 수소 발효의 기질로 사용될 수 있다⁵⁾. 국내의 경우에 2009년을 기준으로 1일 약 13,701톤의 음식폐기물이 발생되며, 이 음식폐기물은 유기물이 다량 함유되어 있어 혐기성 발효를 통해 처리되는 과정에서 에너지를 생산시킬 수 있다⁶⁻⁷⁾. 그러나 음식폐기물의 성분은 복잡하여 불안정한 연속 수소 발효로 진행 될 수 있어 적절한 전처리 과정이 필요하다⁸⁾. 또한, 기질이 분해되는 과정은 유기산이 생성되어 pH가 감소되므로 적정 pH의 유지가 필요하다⁴⁾. Kim et al(2011)의 연구에서는 회분식 혐기성 수소 반응조를 이용하여 운전 pH 5.0 조건에서 초기 pH에 대한 영향을 평가하였다⁹⁾. 그 결과, 초기 pH 8.0 조건은 수소 발효에 저해 요인으로 알려져 있는 프로피온산 생성 미생물의 억제로 인해 가장 최적으로 보고되고 있다. Lin et al(2008)의 연구에 의하면 운전 pH 5.0-5.5의 조건은 혐기성 수소 발효에 유리한 조건으로 보고되고 있다¹⁰⁾. 안정적인 연속 수소 발효에 도달되기 위해서는 식종 완료 후 0.20mol H₂/mol hexose의 수소 발생 시점에서 연속 운전으로 전환해야 된다고 보고되고 있다¹¹⁾. 김 과 이(2011)는 연속 수소 반응조를 이용하여 pH 4.7, 5.0 및 5.3 범위에서 열처리 시간에 따른 연속 수소 발효에 대한 영향을 평가하였으며¹²⁾, 유기물 부하율 및 HRT(hydraulic retention time, 수리학적체류시간) 조건은 각각 15kg/m³·d 및 48시간으로 연구를 수행하였다. 그 결과, pH 5.0 조건에 비해 pH 5.3 조건에서 수소 발생량이 더 높게 나타났으며, pH 5.3 조건에서 기질을 70°C에서

60분간 열처리를 수행한 경우는 20분간 열처리를 수행한 경우에 비해 수소 발생량은 약 40% 증가되어 안정적인 수소 발효가 진행되는 것으로 보고되고 있다.

따라서 수소 발효에 유리한 초기 pH 조건, 기질의 열처리 시간 및 연속 운전 전환 시점의 기존 연구 결과들을 적용하여 음식폐기물의 연속 수소 발효에 대한 영향을 평가하였다. 현장 규모에 적용 시 기질의 열처리에 투입되는 에너지 효율을 고려하여 열처리를 수행하지 않은 연속 수소 발효를 평가하였으며, 기질의 열처리 여부에 대한 초기 운전 성능을 평가하고자 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 식종 슬러지

본 연구의 식종 슬러지는 S시 하수처리장의 혐기성 소화조 유출수를 사용하였다. 비수소 미생물의 성장을 억제하며 수소 생성 미생물의 우점화를 위해 90°C에서 20분간 열처리를 수행하였다⁹⁾. 식종 슬러지의 VSS(volatil suspended solids), pH 및 알칼리도는 각각 19.0g/L, 6.9 및 2.3g/L CaCO₃로 나타났다.

2.2 음식폐기물의 구성비

본 연구에서는 음식폐기물을 기질로 이용하였으며, 국내 공동 주택에서 발생하는 음식폐기물의 비율에 따라 중량비 기준으로 곡류(쌀밥) 30%, 야채류 및 채소류(배추) 38%, 과일류(수박껍질) 27% 및 육류(닭가슴살) 5%로 구성하였다¹³⁾. 주방용 믹서기를 이용하여 분쇄 후 증류수로 희석하여 탄수화물 기준으로 30g COD/L의 농도로 고정하였다.

2.3 실험장치 및 운전조건

연속 수소 반응조는 유효 용량이 3L인 ASBR (anaerobic sequencing batch reactor)을 이용하였으며¹⁴⁾, Fig. 1에 나타내었다. 기질과 식종 슬러지의 F/M(food/microorganism) 비를 6.0(VS 기준)으로

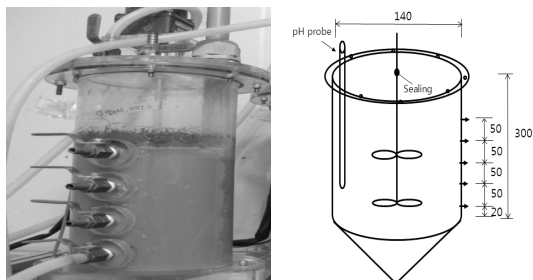


Fig. 1 Photograph of anaerobic hydrogen reactor

설정하여 식중하였다¹⁵⁾. 운전 온도는 중온(35℃)으로 유지하였으며¹²⁾, 교반 강도는 120 rpm으로 유지하였다. 식중 완료 후 각 반응조의 기상 부분을 고순도 질소를 이용하여 탈기시켜 혐기성 상태로 전환하였다. 2N KOH 용액을 이용하여 초기 pH를 8.0으로 고정하였으며⁹⁾, 운전 pH는 5.3으로 유지하였다. 식중 완료 후 회분식 반응조 형태로 운전하여 0.20mol H₂/mol hexose의 수소 발생 시점에서 연속 운전으로 전환하였다¹¹⁾. 연속 수소 반응조 R1의 기질은 70℃에서 60분간 열처리를 수행하였고 HRT는 48시간으로 설정하였다. R2의 기질은 열처리를 수행하지 않았으며 HRT는 R1조건과 동일하다.

2.4 분석방법

수소 함량 분석은 gas-tight 주사기로 습식 가스 미터에 저장되어 있는 바이오 가스를 0.20mL를 채취하여 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 Gas Chromatography(gow mac series 580, USA)를 이용하였다. 칼럼은 molecular sieve 5A (80/100mesh)를 충전제로 사용되는 1.8m × 3.2mm stainless steel column을 사용하였다. 칼럼, 주입기 및 검출기의 온도는 각각 50, 80 및 90℃로 고정하였으며, 운반 기체로는 고순도 질소(99.999%)를 이용하였다. 수소 발생량은 습식 가스 미터에 저장 후 용량을 산정하여 온도와 증기압을 표준 상태로 보정하였다. TS(total solids), VS(volatiles) 및 COD(chemical oxygen demand)의 농도는 Standard

Methods에 따라 분석하였으며¹⁶⁾. 원소(C, H, O, N, S)분석은 기질을 동결 건조 후 원소 분석 장치(EA1110, Italy)를 이용하였다. 탄수화물의 농도는 포도당으로부터 검량선을 이용하여 phenol-sulfuric acid 방법으로 분석하였다¹⁷⁾. VFAs(volatile fatty acids, 휘발성 지방산)의 농도는 fast acid column(BIO-RAD, 100 mm × 7.8 mm)이 장착된 HPLC(YL9100, 영린기기)를 이용하여 분석하였다. 운반 용매는 0.005 M의 고순도 황산 용액을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 음식폐기물 성상 및 이론적인 수소 발생량

기질의 성상을 분석하여 Table 1에 나타내었다. 기질의 원소 분석 결과에서 미량 검출된 N(질소) 및 S(황)를 제외하면 C₆H₁₂O₆의 형태로 분석되며, 이것은 포도당의 화학식과 같다. 일반적으로 혐기성 발효에서 1mol의 포도당으로부터 수소 생성에 대한 반응식은 다음 식 (1) 및 (2)로 나타낼 수 있다¹⁸⁾. 따라서 본 연구에서 사용된 기질의 이론적인 최대 수소 발생량은 1mol의 기질에 대해 4mol로 평가되었다.

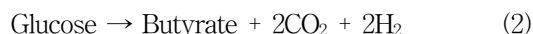


Table 1 Characteristics of food waste

Parameters	Unit	Concentration
TS	g/L	43.3±19.2
VS	g/L	40.3±19.9
TCOD ¹⁾	g/L	36.1±1.9
SCOD ²⁾	g/L	20.3±2.2
C	%	39.8±1.6
H	%	6.2±0.2
O	%	48.0±0.0
N	%	2.8±0.3
S	%	0.1±0.0

¹⁾TCOD = total chemical oxygen demand

²⁾SCOD = soluble chemical oxygen demand

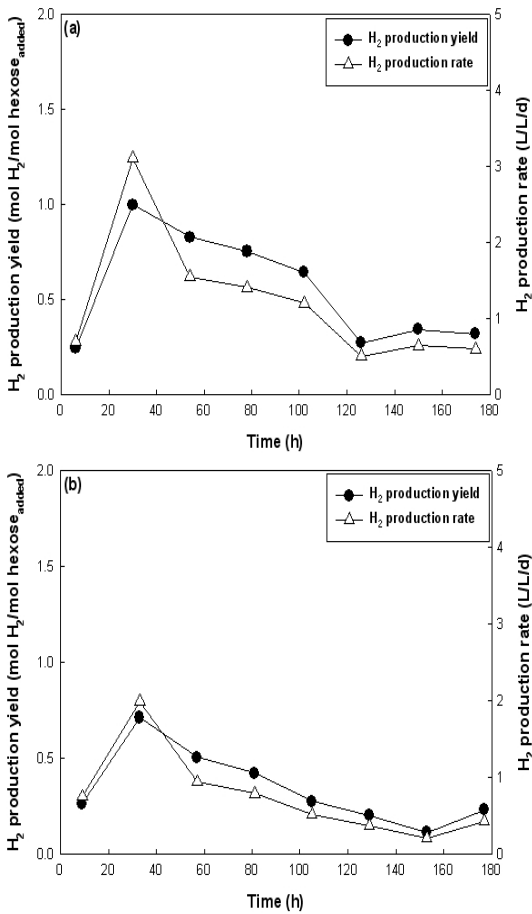


Fig. 2 Hydrogen production at (a) R1 and (b) R2

3.2 수소 발생량

R1 및 R2의 수소 발생량을 Fig. 2에 나타내었다. R1 및 R2의 연속 운전 전환 시점은 각각 약 6시간 및 9시간으로 나타났다. 연속 운전 전환 시 R2에서 수소 발효에 유리한 낙산의 농도가 비수소 생성 미생물에 의해 생성되는 젖산의 농도에 비해 낮게 나타나 연속 운전 전환 시점에 도달되는 시간은 R1에 비해 증가되는 것으로 판단된다. R1의 수소 발생량은 식중 후 감소되는 경향을 보이나, 운전 5일 경과 후부터는 유지되는 것으로 나타났다. 반면, R2의 경우는 점차 감소되는 것으로 나타났다. 수소 발생량은 R1에서 $0.61 \pm 0.31 \text{ mol H}_2/\text{mol hexose}$ 의 수소 발생

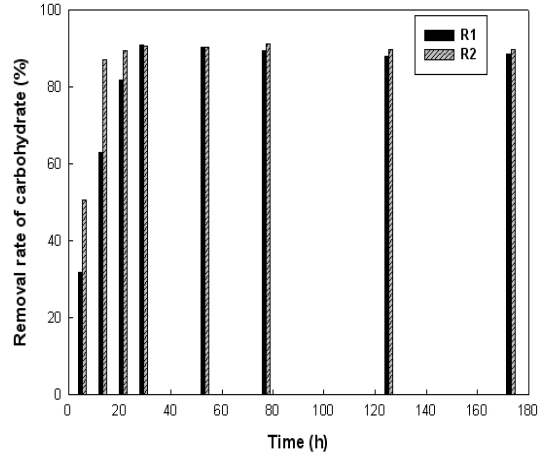


Fig. 3 Removal rate of carbohydrate at (a) R1 and (b) R2

량으로 나타나 R2의 수소 발생량 $0.36 \pm 0.23 \text{ mol H}_2/\text{mol hexose}$ 에 비해 약 70% 높게 나타났다. R2의 경우는 기질의 열처리를 수행하지 않아 젖산의 영향으로 수소 발생량이 낮게 발생하는 것으로 판단된다.

3.3 탄수화물 제거율 및 수소 전환 효율

R1 및 R2의 탄수화물 제거율은 운전 1일 경과 후부터는 각각 90%이상으로 나타났으며, Fig. 3에 나타내었다. 식 (3)과 같이 1mol의 포도당으로부터 이론적인 수소 발생량은 12mol이다⁹⁾. 본 연구에서 사용된 기질로부터 이론적인 수소 발생량에 대한 R1 및 R2의 수소 전환 효율은 각각 1.7-6.3% 및 0.7-4.5%로 평가되었다. 운전 1일째에는 R1 및 R2의 수소 전환 효율은 각각 6.3% 및 4.5%로 평가되었다.



3.4 VFAs 농도 변화

R1 및 R2의 VFAs 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. R2의 경우에는 식중 완료 후 연속 운전 전환 시점에서 수소 발효에 유리한 낙산의 농도는 비수소 생성 미생물에 의해 생성되는 젖산의 농도에 비

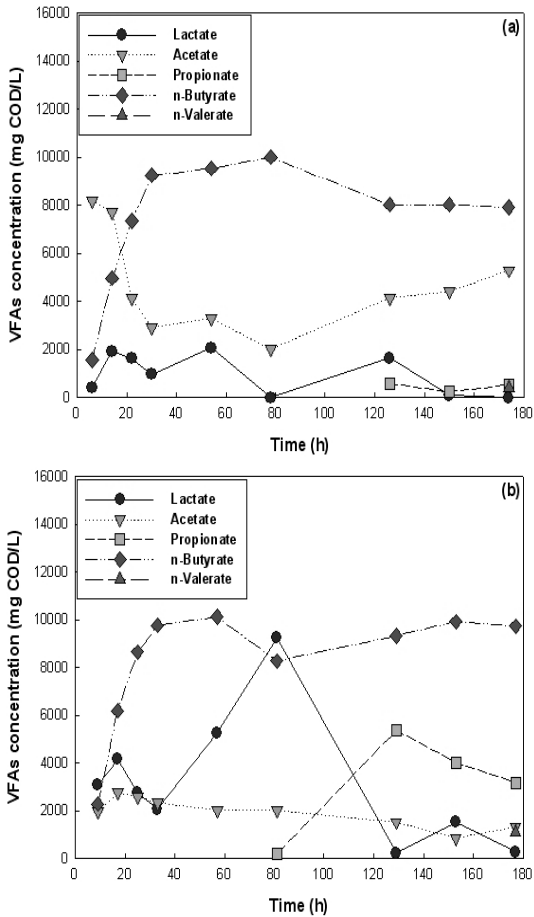


Fig. 4 VFAs concentration at (a) R1 and (b) R2

해 낮게 발생되었다. R1에서 낙산의 농도는 다른 VFAs 농도에 비해 높게 유지되어 안정적인 수소 발효가 진행되는 것으로 판단된다. 그러나 R2의 경우에는 운전 3일째까지 젖산의 농도가 증가하였으며 운전 3일 경과후부터는 프로피온산의 농도가 증가하였다. 식 (4) 및 (5)는 1mol의 포도당으로부터 수소 발효의 저해 요인으로 알려져 있는 프로피온산 및 젖산의 생성과정을 나타낸 반응식이다¹⁸⁾.



본 연구에서 기질을 70°C에서 60분간 열처리를 수행하였을 경우, 총 휘발성 지방산에 대한 낙산의 비율은 동일한 운전 조건의 김과 이(2011)의 연구 결과와 유사하게 나타났으나¹²⁾, 총 휘발성 지방산에 대한 젖산의 비율은 약 63% 낮게 나타나 기존 연구의 초기 운전 조건 적용이 효과적인 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) R1의 수소 발생량은 0.61±0.31mol H₂/mol hexose로 나타났다. 반면, R2에서는 수소 발생량이 R1에 비해 낮으나 연속 수소 운전은 가능하므로 현장 규모에 R2의 조건을 적용할 경우, 열처리에 투입되는 에너지 및 발생하는 수소 에너지의 효율을 평가하여 간헐적인 기질의 열처리 수행 등의 방법을 고려 될 수 있을 것으로 사료된다.
- 2) R1 및 R2의 탄수화물 제거율은 각각 90%이상으로 유사하게 나타났으며, R1의 수소 전환 효율은 1.7-6.3%로 R2의 수소 전환 효율에 비해 높게 평가되었다. 운전 1일째에는 R1 및 R2의 수소 전환 효율은 각각 6.3% 및 4.5%로 평가되었다.
- 3) R2의 경우에는 식종 완료 후 연속 운전 전환 시점에서 수소 발효에 유리한 낙산의 농도는 비수소 생성 미생물에 의해 생성되는 젖산의 농도에 비해 낮게 발생되어 불안정한 연속 수소 발효에 도달되는 것으로 판단된다. R1에서 낙산의 농도는 높게 유지되며 젖산 및 프로피온산의 생성이 거의 나타나지 않아 안정적인 수소 발효에 도달된다. 반면에, R2에서는 젖산 및 프로피온산의 생성으로 불안정한 수소 발효에 도달된다.

후 기

본 연구는 국토해양부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행한 2009년도 성능·환경 복원기술(07도시재생04B)에 의한 도시재생 사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Sharma, Y. and Li, B., "Optimizing hydrogen production from organic wastewater treatment in batch reactors through experimental and kinetic analysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 15, 2009, pp. 6171-6180.
- 2) 조영화, 조병훈, 차형준, "생물학적인 방법을 통한 대체 에너지로서의 수소생산", *유기물 자원화*, Vol. 19, No. 1, 2011, pp. 57-63.
- 3) 김옥선, 손한나, 김동훈, 전동진, 이영우, 김미선, "2단(유산발효+광발효) 발효공정을 통한 음식물쓰레기로부터의 수소생산", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 22, No. 3, 2011, pp. 333-339.
- 4) Hawkes, F. R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L., Hussy, I., "Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation", *International Journal of Hydrogen energy*, Vol. 27, No. 11-12, 2002, pp. 1339-1347.
- 5) Benemann, J. R., "Hydrogen biotechnology: progress and prospects", *Nature Biotechnology*, Vol. 14, 1996, pp. 1101-1103.
- 6) 환경부, "2009년 전국 폐기물 발생 및 처리현황", 2010, pp. 8-12.
- 7) Ike, M., Inoue, D., Miyano, T., Liu, T. T., "Microbial population dynamics during start-up of a full-scale anaerobic digester treating industrial food waste in Kyoto eco-energy project", *Bioresour Technology*, Vol. 101, No. 11, 2010, pp. 3952-3957.
- 8) Kim, S. H., Shin, H. S., "Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 19, 2008, pp. 5266-5274.
- 9) Kim, D. H., Kim, S. H., Jung, K. W., Kim, M. S., Shin, H. S., "Effect of initial pH independent of operational pH on hydrogen fermentation of food waste", *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 18, 2011, pp. 8646-8652.
- 10) Lin, C. Y., Chang, C. C. and Hung, C. H., "Fermentative hydrogen production from starch using natural mixed cultures", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 10, 2008, pp. 2445-2453
- 11) Kim, D. H., Kim, S. H., Ko, I. B., Lee, C. Y., Shin, H. S., "Start-up strategy for continuous fermentative hydrogen production: Early switchover from batch to continuous operation", *International Journal of Hydrogen energy*, Vol. 33, No. 5, 2008, pp. 1532-1541.
- 12) 김상현, 이채영, "열처리 시간과 pH 하한값이 음식물쓰레기 연속 증온 수소 발효에 미치는 영향", *상하수도학회지*, Vol. 25, No. 3, 2011, pp. 343-348.
- 13) 주홍수, 류재영, 배재근, "음식물쓰레기의 자원화를 위한 배출업종별 성상 및 특성의 비교 분석", *유기물자원화*, Vol. 9, No. 4, 2001, pp. 117-124.
- 14) Ndon, U. Y., Dague, R. R., "Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater", *Water Research*, Vol. 31, No. 10, 1997, pp. 2455-2466.
- 15) Pan, J., Zhang, R., El-Mashad, H. M., Sun, H. and Ying, Y., "Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 23, 2008, pp. 6968-6975.
- 16) APHA-AWWA-WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21st edition, Am. Public Health Assoc., Washington, D. C., USA, 2005.
- 17) Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F., "Colormetric method for determination of sugars and related sub-

- stances”, *Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 3, 1956, pp. 350-356.
- 18) Kim, D. H., Kim, S. H., Kim, K. Y., Shin, H. S., “Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste”, *International Journal of Hydrogen energy*, Vol. 35, No. 4, 2010, pp. 1590-1594.