

음식물쓰레기 이용 혐기 산발효에 의한 수소 및 유기산 생산: 축산폐수 첨가 효과

장수진^{1,2} · 김동훈³ · 이모권² · 나정걸² · 김미선^{1,2†}

¹과학기술연합대학원대학교 재생에너지공학, ²한국에너지기술연구원 바이오자원순환연구실, ³인하대학교 사회인프라공학과

Effect of Livestock Wastewater Addition on Hydrogen and Organic Acids Production Using Food Waste

SUJIN JANG^{1,2}, DONGHOON KIM³, MOKWON LEE², JEONGGEOL NA², MISUN KIM^{1,2†}

¹Division of Renewable Energy Engineering, University of Science and Technology

²Biomass and Waste Energy Laboratory, Korea Institute of Energy Research

³Department of Civil Engineering, Inha University

Abstract >> Organic wastes such as food waste (FW), livestock wastewater (LW), and sewage sludge (SWS) can produce hydrogen (H₂) by anaerobic acid fermentation. Especially, FW which has high carbohydrate content produces H₂ and short chain fatty acids by indigenous H₂ producing microorganisms without adding inoculum, however H₂ production rate (HPR) and yield have to be improved to use a commercially available technology. In this study, LW was mixed to FW in different ratios (on chemical oxygen demand (COD) basis) as an auxiliary substrate. The mixture of FW and LW was pretreated at pH 2 using 6 N HCl for 12 h and then fermented at 37°C for 28 h. HPR of FW, 254 mL H₂/L/h, was increased with the addition of LW, however, mixing ratio of LW to FW was reversely related to HPR, exhibiting HPR of 737, 733, 599, and 389 mL H₂/L/h at the ratio of FW:LW=10:1, 10:2, 10:3, and 10:4 on COD basis, respectively. Maximum HPR and H₂ production yield of 737 H₂/L/h and 1.74 mol H₂/mol hexose added were obtained respectively at the ratio of FW:LW=10:1. Butyrate was the main organic acid produced and propionate was not detected throughout the experiment.

Key words : Food waste(음식물쓰레기), Livestock wastewater(축산폐수), anaerobic acid fermentation(혐기 산발효), Acid pretreatment(산 전처리)

1. 서 론

국내 음식물쓰레기와 축산분뇨의 발생량은 각각 4,821천톤/년, 46,355천톤/년이며^{1,2)} 2005년 국내 직매립이 금지됨에 따라 대부분의 유기성폐자원은 퇴/

액비 및 사료로 재활용 또는 해양투기되었으나, 퇴/액비 및 사료는 낮은 품질로 인해 수요가 많지 않으며 처리 중 2차적인 폐수가 발생하는 문제점을 가진다³⁾. 뿐만 아니라 2012년부터 국내에서는 런던협약에 의해 유기성폐자원의 해양투기가 금지되면서 새로운 육상처리 대책 마련이 시급해졌다⁴⁾.

유기성폐자원 중 수분함량이 높은 음식물쓰레기, 축산폐수, 하수슬러지 등은 혐기발효에 의해 바이오

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

Received : 2015.5.28 in revised form : 2015.6.29 Accepted : 2015.6.30

Copyright © 2015 KHNES

가스를 생산함으로써 폐기물 감량과 동시에 에너지 생산이 가능하다⁵⁾. 바이오가스의 생산 과정은 크게 가수분해, 산생산, 메탄생산 단계의 3단계로 나뉘는데 산생산 단계에서는 혐기 미생물에 의해 (1)에서 보는 바와 같이 당으로부터 수소를 발생한다.



수소는 연소시 이산화탄소와 같은 온실가스를 생산하지 않기 때문에 청정 에너지인 동시에 에너지 밀도(122 kJ/g)가 가솔린보다 3.7배 높아 유망한 미래에너지로 각광받고 있다⁶⁾. 초기에는 글루코스나 수크로오스와 같은 순수한 물질이 수소생산을 위한 기질로서 사용되었으나 최근에는 경제적, 환경적인 면을 고려하여 유기성폐자원을 기질로 사용한 연구가 활발히 진행 중이다.

특히, 탄수화물 함량이 풍부한 음식물쓰레기는 다른 유기성폐자원에 비해 산발효를 통한 수소생산에 용이하다^{3,7)}. 하지만 내부의 유산균과 같은 비 수소생산균에 의해 수소생산이 저해되므로, 비수소생산균의 사멸과 동시에 수소생산균의 활성을 높일 수 있는 적절한 방법의 전처리가 필요하다⁸⁾. 또한, 수소생산속도 및 전환율 증가 등 발효 성능의 향상을 위한 추가적인 연구가 계속해서 진행되어야 할 것이다. 축산폐수의 경우 탄수화물 함량이 적어 단독 산발효 시 높은 수소 수율을 기대하기는 어렵지만 질소원으로 사용할 수 있는 암모니아나 Ca^{2+} , Fe^{2+} 와 같은 2가 양이온을 다량 함유하고 있어 음식물쓰레기에 첨가하여 보조기질로서의 사용이 가능하다.

본 연구에서는 음식물쓰레기에 축산폐수를 chemical oxygen demand (COD)를 기준으로 다양한 비율(음식물쓰레기:축산폐수=각각 10:1, 10:2, 10:3, 10:4)로 첨가 후 산 전처리를 통해 비 수소생산균의 활성을 저해시킨 뒤 기질로 사용하여 음식물쓰레기와 축산폐수의 첨가 비율에 따른 혐기 산발효의 성능 변화

를 수소 발생과 유기산 생산으로 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

음식물쓰레기는 매 실험 직전 한국에너지기술연구원 식당에서 수집하여 2 mm이하로 파쇄(Blender CB15, Waring Commercial, USA) 후 사용하였으며, 축산폐수는 공주시 축산폐수 공공처리시설에서 다량 채취하여 4°C에서 냉장 보관 후 약 1개월간 사용하였다. 실험에 사용된 음식물쓰레기 및 축산폐수 성상은 Table 1과 같다. 일반적으로 국내 음식물쓰레기의 수분 함량은 80% 가량이며, 유기물 함량은 200 g COD/L, 그 중 탄수화물이 40~60%를 차지하며, 본 실험에 사용된 음식물쓰레기는 이와 유사한 성상을 가진다.

2.2 실험방법

음식물쓰레기에 축산폐수를 첨가하여 회분식 혐기 산발효시 수소생산에 미치는 영향을 조사하기 위해, 음식물쓰레기에 포함된 COD의 10, 20, 30, 40%에 해당하는 양의 축산폐수를 각각 첨가하여 기질로

Table 1 Characteristics of food waste and livestock wastewater

Parameter	Unit	Food waste*	Livestock wastewater
Total COD	g COD/L	163±11	21
Total solids (TS)	g TS/L	145±6	12
Volatile solids (VS)	g VS/L	124±0	6
Carbohydrate	g COD/L	97±4	1
Total nitrogen (TN)	mg N/L	2,827±99	1,919
Ammonia	mg NH ₄ -N/L	135±84	1,568
pH	-	4.8±0.2	8.34

* Food waste was diluted 1.2 times using water for grinding

사용하였으며, 축산폐수를 첨가하지 않고 음식물쓰레기를 단독으로 사용하는 경우를 대조군으로 하였다(음식물쓰레기:하수슬러지=각각 10:0(대조군), 10:1, 10:2, 10:3, 10:4, COD 기준). 발효 시작 전 음식물쓰레기와 축산폐수는 6 N HCl을 사용하여 pH 2 조건에서 12시간 동안 60 rpm으로 교반하며 전처리되었으며, 이는 내부에 존재하는 유산균과 같은 비 수소생산균의 활성을 저해시키기 위함이다.

기질의 초기농도는 증류수를 사용하여 30 g carbohydrate COD/L (이하 carbo. COD/L)로 희석하였고, 발효에 사용된 반응조의 용량은 500 mL이며, 유효 용량은 300 mL이다. 초기 pH는 6 N KOH을 사용하여 8.0±0.1로 조정하였으며, 발효 중 pH는 자동 제어장치에 의해 pH 저하시 3 N KOH이 주입되어 6.0±0.1로 유지되었다. 음식물쓰레기와 축산폐수 이외의 추가적인 식중균이나 배지는 첨가되지 않았고, 발효조 내부를 혐기 상태로 만들기 위해 질소로 10 분간 치환 후 발효를 시작하였다. 발효는 37°C에서 150 rpm으로 총 28시간 동안 진행되었다.

가스 생산량 측정 및 시료 내 유기산 농도 분석은 1~5시간 간격으로 이루어졌으며, 모든 실험은 3번 반복하였고, 실험결과는 평균과 표준편차를 표시하였다.

2.3 분석방법

total solids (TS), volatile solids (VS), COD, total nitrogen (TN), 암모니아 농도는 표준시험법에 따라 분석되었으며⁹⁾, 탄수화물 농도는 크롬 이온 분석법에 의해 측정되었다¹⁰⁾. 발생한 수소와 메탄의 분압은 thermal conductivity detector (TCD)가 장착된 gas chromatography (GC, Gow Mac series 580, Gow Mac Instrument Co.)로 측정하였고 수소가스 분석용 column은 molecular sieve 5A였으며, 메탄가스 분석용 column은 1.8 m×3.2 mm Porapak Q (80/100 mesh)였다.

injector, detector, column의 온도는 각각 80, 90, 50°C를 유지하였고 이동상으로는 99.999%의 질소가스를 사용하였다.

유기산 농도는 UV detector (UV 1000, Thermo Electron)와 Fast Acid Analysis column (Bio-Rad Lab.)가 장착되어 있는 high performance liquid chromatography (HPLC, Finnigan Spectra SYSTEM LC, Thermo Electron Co.)를 사용하여 분석하였으며, 이동상은 0.005 M H₂SO₄였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소 생산

Fig. 1은 음식물쓰레기와 축산폐수의 다양한 첨가 조건에서의 시간에 따른 누적 수소 생산량을 나타낸다. 수소는 모든 조건에서 실험 시작 후 약 5시간 뒤 발생하기 시작했으며 발효 기간 동안 메탄은 검출되지 않았다. 이는 수소생산에 관여하는 주요 미생물인 *Clostridium* sp.과 *Enterobacter* sp.가 새로운 환경에 적응하는데 소요되는 시간으로 균체의 수적 증가는 없으나 초기에 각종 당을 이용하여 성장하며 균체를 형성하는 유도기(lag period)이다. 이후로 수소 생산

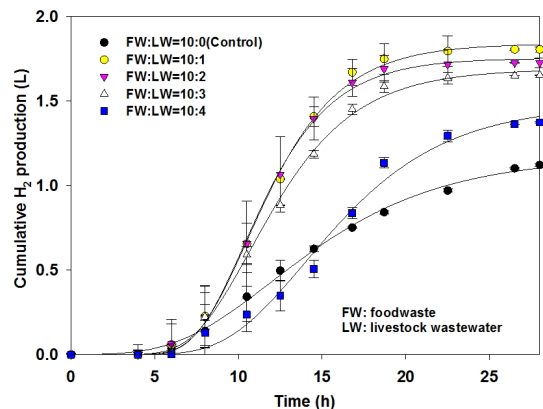


Fig. 1 Cumulative hydrogen production at various mixing ratio of food waste and livestock wastewater during batch anaerobic acid fermentation

속도가 급격히 증가하였으며, 음식물쓰레기와 축산폐수의 비가 10:1~10:3일 때는 발효 시작 후 18시간까지 전체 수소 생산량의 95% 이상이 생산되었다. 반면, 축산폐수를 첨가하지 않거나 음식물쓰레기와 축산폐수의 비를 10:4로 첨가한 경우에는 26시간까지 수소생산이 지속되었다.

수소생산량은 음식물쓰레기에 축산폐수를 첨가하여 회분식 혐기 산발효시 축산폐수를 첨가하지 않은 경우보다 많았다. 하지만, 축산폐수의 첨가 비율에 따라 결과가 상이했으며, 축산폐수를 10:1-10:3으로 첨가한 경우에는 수소생산이 활발했으나 10:4조건에서는 생산량이 크게 감소되었다.

수소 수율 및 생산속도를 modified gom-pertz equation에 의해 계산한 결과, 음식물쓰레기에 축산폐수를 첨가하였을 때 축산폐수를 첨가하지 않은 경우보다 수소 수율과 생산속도 모두 증가되었으며, 그 중 음식물쓰레기에 축산폐수를 10:1 또는 10:2의 비로 첨가하였을 때 가장 높은 성능을 나타냈고 이 때 수소 수율은 각각 1.74, 1.65 mol H₂/mol hexose_{added}였다. 또한, 수소 생산속도는 각각 737, 733 mL H₂/L/h를 나타내었다(Table 2). 하지만, 축산폐수의 첨가비가 증가할수록 수소 수율 및 생산속도가 감소하는

경향을 나타냈으며, 특히 음식물쓰레기에 축산폐수를 10:4의 비로 첨가한 경우에 성능이 급격히 감소하였고 10:1조건에서와 비교시 수소 수율(mol H₂/mol hexose)은 79%, 수소 생산속도는 52% 감소되었다. 한편, 축산폐수를 첨가하지 않고 음식물쓰레기를 단독으로 혐기 산발효한 경우 수소 수율은 1.11 mol H₂/mol hexose_{added}였으며 수소 생산속도는 254 mL H₂/L/h였다(Table 2). 이는 음식물쓰레기로부터 혐기 산발효에 의해 수소를 생산한 Kim et al. (2013)과 음식물쓰레기와 하수 슬러지를 혼합하여 혐기 산발효를 통해 수소를 생산한 Kim et al. (2004)의 결과와 유사하였다(수소 수율 0.9~1.8 mol H₂/mol hexose_{added}, 수소 생산속도 110~370 mL H₂/L/h)¹¹⁾.

기질 분해율은 10:1~10:3의 첨가비에서는 탄수화물 분해율과 VS 감량 모두 큰 차이가 없었으나(각각 88~91%, 42~44%), 10:4의 첨가비에서는 탄수화물 분해율은 84%로 감소되었으며, VS 감량도 38%로 급격히 감소한 것으로 보아 미생물 활성이 저해되었던 것으로 여겨진다.

하지만, 음식물쓰레기와 축산폐수의 모든 첨가 조건에서 축산폐수를 첨가하지 않은 경우보다는 높은 수소 수율 및 생산속도를 기록하였고, 이는 축산폐수 내 다량 존재하는 Mg²⁺, Fe²⁺와 같은 양이온이 수소 생산효소인 NiFe-hydrogenase에 작용하여 발효 중 수소의 발생을 촉진하는 역할을 한 것으로 예상된다. 국내 축산폐수 내에는 K 512-6,891 mg/L, Ca 26.1~2,309 mg/L, Mg 34.7~1,334 mg/L 등의 양이온이 포함되어 있다¹²⁾. 각각 하지만, 음식물쓰레기에 많은 양(10:4)의 축산폐수를 첨가한 경우에는 오히려 수소 수율 및 생산속도가 감소하였을 뿐만 아니라 탄수화물 분해율과 VS 감량이 타 첨가 조건에 비해 감소한 것으로 보아 양이온이나 축사 청소에 사용되는 소독약 등의 화학물질이 과량 공급되어 오히려 미생물 활성에 저해물질로 작용했을 것으로 사료된다. 또한, 축산폐수 속의 항생제와 같은 유해 성분 역시 수소

Table 2 Average performance of batch anaerobic acid fermentation at various mixing ratio of food waste and livestock wastewater

Mixing ratio*	H ₂ production yield			Carbohy drate removal (%)	VS reduction (%)	H ₂ production rate (mL H ₂ /L/h)	R ²
	A	B	C				
10:0	1.11	102	78	81±1	33±2	254	0.998
10:1	1.74	154	111	90±2	42±3	737	0.998
10:2	1.65	142	97	91±1	44±4	733	0.999
10:3	1.58	132	86	88±0	44±0	599	0.998
10:4	1.38	112	70	84±1	38±3	389	0.990

*Mixing ratio of food waste and livestock wastewater on COD basis (food waste:livestock wastewater)

A: mol H₂/mol hexose_{added}

B: mL H₂/g VS_{added}

C: mL H₂/g COD_{added}

생산에 부정적인 영향을 미치므로¹³⁾ 10:4미만으로 소량의 축산폐수를 첨가하는 것이 수소생산 효율 향상에 도움이 되는 것으로 판단된다.

3.2 유기산 생산

축산폐수의 첨가 비율별 시간에 따른 유기산 생산 변화는 Fig. 2에 나타냈으며, 배양액 내 축적된 유기

산은 주로 뷰틸산, 아세트산, 유산이었고, 모든 조건에서 프로피온산은 검출되지 않았다.

전체 유기산 생산량은 음식물쓰레기에 축산폐수를 첨가한 경우에 축산폐수를 첨가하지 않은 경우보다 높았다. 음식물쓰레기에 축산폐수를 10:1~10:3으로 첨가한 경우에는 20~21 g COD/L의 범위로 큰 차이가 없었으나, 10:4 조건에서는 17 g COD/L로 감소하였고, 축산폐수를 첨가하지 않고 음식물쓰레기만

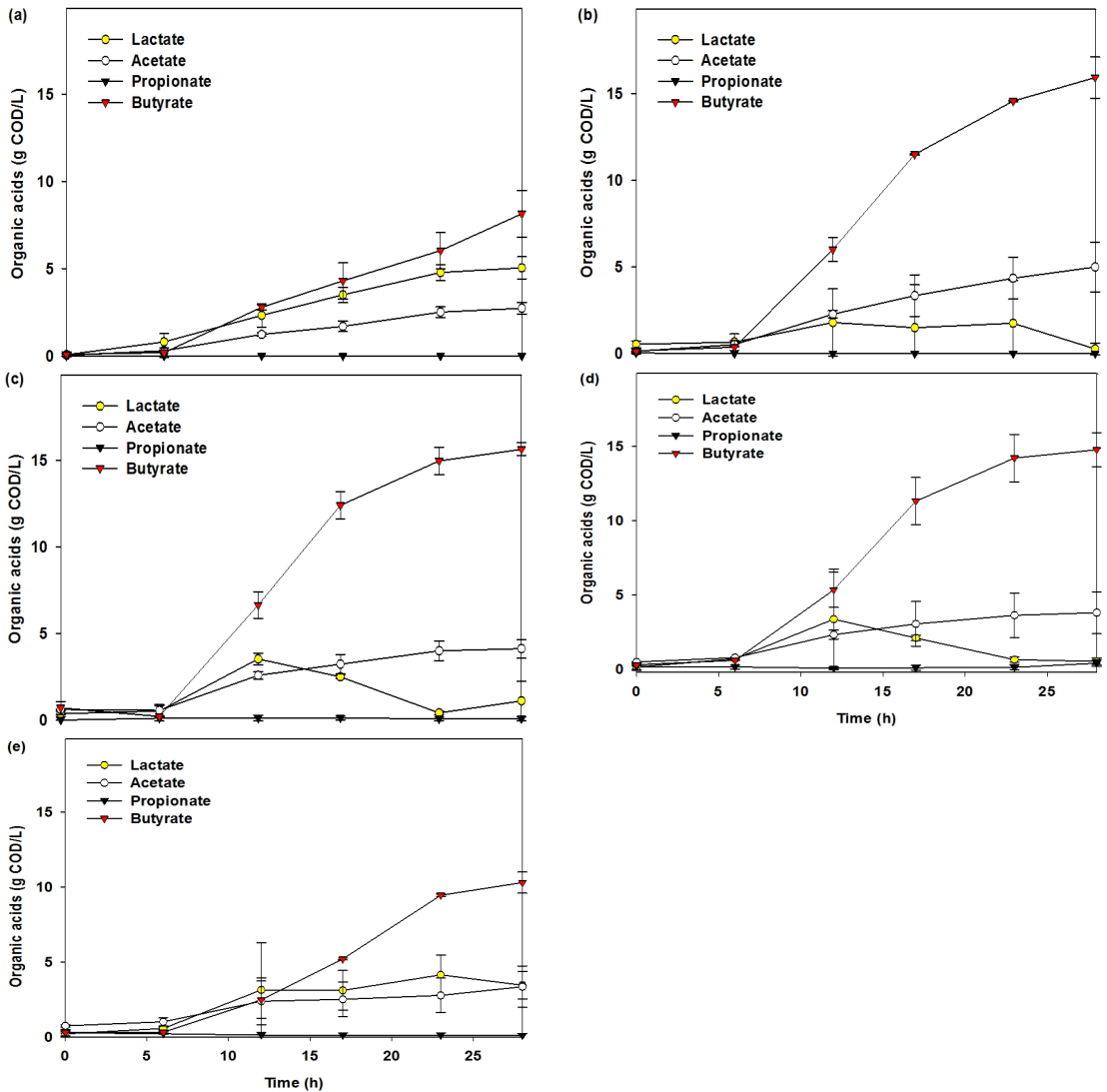


Fig. 2 Organic acids production profile at various mixing ratio of food waste and livestock; (a)control(10:0), (b)10:1, (c)10:2, (d)10:3, (e)10:4 on chemical oxygen demand basis during batch anaerobic acid fermentation

혐기 산발효한 경우에는 16 g COD/L로 가장 적은 양이 생산되었으며 각 조건에서 유기산의 우점도도 변화하였다. (2)~(3)의 반응은 미생물에 의해 일어나며 보통 음식물쓰레기를 혐기 산발효시 내부에 존재하는 수소생산균에 의해 배양액 내 아세트산 또는 뷰틸산이 축적되면서 수소가 발생된다. 반면, 유산이 생산되는 경우에는 수소가 발생하지 않는다((4)³⁾.



수소생산이 활발했던 10:1~10:3의 첨가비에서는 배양액 중의 뷰틸산과 아세트산은 전체 유기산 생산량의 각각 75~76, 19~24%를 차지했으며, 유산은 전체 유기산 중 5%이하에 불과했다. 특히, 수소 수율 및 생산속도가 가장 높았던 10:1 또는 10:2조건에서 뷰틸산이 각 16 g COD/L로 가장 높은 농도를 나타냈다. 축산폐수의 첨가 비율이 10:3, 10:4로 증가됨에 따라 배양액 중 뷰틸산 농도는 점차적으로 감소하였으며, 10:4조건에서 배양액 내 전체 유기산 생산량 중 뷰틸산이 차지하는 비율은 60%(10.3 g COD/L)로 10:1~10:3조건에 비해 낮았고 아세트산은 19%로 다른 첨가 조건에서와 유사하였으나, 유산이 전체 유기산 생산량 중 20%로 증가하였다. 한편, 음식물쓰레기를 단독으로 혐기 산발효한 경우에는 뷰틸산과 아세트산이 각각 50%(8.2 g COD/L), 17%에 불과하였으며, 유산이 32%로 높은 비율을 차지했다.

음식물쓰레기에 축산폐수를 첨가하여 혐기 산발효한 경우에 축산폐수를 첨가하지 않고 음식물쓰레기를 단독으로 혐기 산발효한 경우보다 뷰틸산의 생산량이 증가된 것으로 미루어 축산폐수의 첨가 비율

에 관계없이 수소생산균의 활성이 더 높았던 것으로 예상되나 정도의 차이는 있다. 특히, 10:4의 축산폐수를 첨가한 경우보다 10:1~10:3으로 소량의 축산폐수를 첨가하는 경우 수소생산균이 더 활성화되고 축산폐수 내 존재하는 저해물질의 첨가를 최소화할 수 있어 수소생산에 긍정적으로 작용하는 것으로 밝혀졌다^{13,14)}.

4. 결 론

본 연구에서는 음식물쓰레기에 축산폐수를 첨가하여 회분식 혐기 산발효시 수소생산에 미치는 영향을 살펴보았으며, 축산폐수의 다양한 첨가 비율에 따른 수소생산 결과는 다음과 같다.

- 1) 음식물쓰레기에 축산폐수를 10:1의 비로 첨가한 경우, 각각 1.74 mol H₂/mol hexose_{added}와 737 mL H₂/L/h의 수소 수율 및 생산속도를 기록하였으며, 이 때 뷰틸산은 배양액 내 전체 유기산(21.2 g COD/L) 중 75%를 차지했다.
- 2) 음식물쓰레기에 축산폐수를 첨가한 비율이 10:1에서 10:4로 점점 증가됨에 따라 수소 수율 및 생산속도가 감소하는 경향을 보였으나, 모든 첨가 조건에서 축산폐수를 첨가하지 않고 음식물쓰레기 단독 산발효한 경우(1.11mol H₂/mol hexose_{added}, 254 mL H₂/L/h)보다 수소생산에 유리한 결과를 나타냈다.

후 기

본 연구는 한국지역난방공사 “유기성폐자원 이용 바이오하이탄(수소+메탄) 생산 및 적용기술 개발 연구” 사업의 일환으로 지원되어 수행되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

References

1. Ministry of Environment, 2014. The state of food waste generation in 2012. Seoul, Korea.
2. Ministry of Environment, 2014. The state of manure in 2012. Seoul, Korea.
3. D. H. Kim, M. K. Lee, K. W. Jung, and M. S. Kim, "Alkali-treated sewage sludge as a seeding source for hydrogen fermentation of food waste leachate", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 38, 2013, pp. 15751-15756.
4. D. H. Kim, S. H. Kim, K. Y. Kim, and H. S. Shin, "Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 35, 2010, pp. 1590-1594.
5. M. Frac, and K. Zieminski, "Methane fermentation process for utilization of organic waste", *Int. Agrophys.*, Vol. 26, 2012, pp. 317-330.
6. C. Nathao, U. Sirisukpoka, and N. Pisutpaisal, "Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 38, 2013, pp. 15764-15769.
7. S. H. Kim, S. K. Han, and H. S. Shin, "Optimization of continuous hydrogen fermentation of food waste as a function of solids retention time independent of hydraulic retention time", *Process Biochem.*, Vol. 43, 2008, pp. 213-218.
8. D. H. Kim, S. H. Kim, and H. S. Shin, "Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition", *Enzyme. Microb. Tech.*, Vol. 45, 2009, pp. 181-187.
9. L. S. Clescerl, A. E. Greenberg, and A. D. Eaton, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 20th ed. American Public Health Association, Washington, D.C., 1998, pp. 2-57-9.
10. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith, "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Anal. Chem.*, Vol. 28, 1956, pp. 350-356.
11. E. U. Kiran, A. P. Trzcinski, W. J. Ng, and Y. Liu, "Bioconversion of food waste to energy: A review", *Fuel.*, Vol. 134, 2014, pp. 389-399.
12. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, 2012, "Development of Resource Cycling System for Treating the Livestock Wastewater by Natural Purification Method", p. 10. Seoul, Korea.
13. R. Hilpert, J. Winter, and O. Kandler, "Agricultural Feed Additives and Disinfectants as Inhibitory Factors in Anaerobic Digestion", *Agric. Wastes*, Vol. 10, 1984, pp. 103-116.
14. J. Poels, P. Van Assche, and W. Verstraete, "Effects of Disinfectants and Antibiotics on the Anaerobic Digestion of Piggery Waste", *Agric. Wastes*, Vol. 9, 1984, pp. 239-247.