



연속반응공정을 이용한 유기성자원에서부터 수소생산을 위한 최적 인자 도출에 관한 연구

김충곤[†], 신현곤*

(주)도화엔지니어링, 신홍대학 도시환경관리과*

(2011년 5월 31일 접수, 2011년 6월 12일 수정, 2011년 6월 14일 채택)

Deduction of Optimum Factors for Hydrogen Production from Organic Resources using a Continuous Reaction Process

Choong Gon KIM[†], Hyun Gon SHIN*

DOHWA Engineering co., ltd,
Dept. of Urban Environmental Mangement, ShinHeung College*

ABSTRACT

This study was performed to find out the optimum condition for hydrogen production by changing mixture ratio from 3:7 (food waste water : swine wastewater) without pre-treatment of food wastewater and swine wastewater using a continuous reaction process. It was confirmed that hydrogen generation according to pH is the highest in a condition of pH 5.5, and that the optimum pH for hydrogen production in case of mixing food wastewater with swine wastewater is 5.5 through this. Hydrogen generation according to HRT showed high hydrogen generation rate in case of 4 days rather than 3 days, and this involves largely in vitality of hydrogen producing bacteria according to variation of the HRT value, so it is judged that HRT also acts as an important factor to hydrogen producing bacteria. The organic removal efficiency recorded a removal efficiency of maximum TS 52%, VS 71%, TSS 83% and VSS 89% at the 6th day of operation, and it was confirmed that organic removal efficiency is possible even through an hydrogen production process.

keywords : Food wastewater, Swine wastewater, pH, HRT, Organic removal efficiency, Hydrogen production

[†]Corresponding author : choonggon@gmail.com

초록

본 연구에서는 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수를 특별히 전처리 하지 않고 3:7의 비율로 혼합하여 연속반응공정을 이용한 수소생산의 최적 인자를 도출하기 위해 연구를 수행하였다. 본 연구결과 수소발생량은 pH 5.5의 조건에서 가장 많이 발생하였으며, 이를 통해 음식물류폐기물과 양돈폐수의 혼합시의 수소생산의 최적 pH는 5.5임을 확인하였다. HRT에 따른 수소발생량은 3일보다 4일의 경우에 높은 수소발생량을 보였으며, 이는 HRT값의 변화에 따라 수소발생미생물의 활성에 크게 관여하는 것으로 HRT역시 수소발생미생물에 중요한 인자로 작용한다고 판단된다. 유기물의 제거율은 운전 6일째에 최대 TS 52%, VS 71%, TSS 83%, VSS 89%의 제거율을 기록하였으며, 수소생산 공정을 통하여도 유기물의 제거가 가능함을 확인하였다.

핵심용어 : 음식물류폐기물폐수, 양돈폐수, pH, HRT, 유기물제거효율, 수소생산

1. 서론

음식물류폐기물 및 가축분뇨 등은 유기성자원으로 더 이상 처리대상이 아니며, 이들 유기성자원으로부터 에너지를 생산하는 기술은 저탄소 녹색산업의 대표키워드인 신재생에너지와 CDM 사업을 대표하는 기술이다. 또한 유기성자원 에너지화 기술은 정부의 저탄소녹색산업 정책에 부합하는 기술로써 국내·외적으로 가장 중요한 이슈 중 하나로 삼고 있는 환경 및 녹색기술 아이템이다.

우리나라는 에너지 수요의 97%를 수입에 의존하는 세계 10위 에너지 소비국가로, 전체 수입액의 25%를 에너지 수입으로 소비하고 있으며, 국제 유가의 급등 추세를 감안하면 향후 10년내 1차 에너지 부족국가로 추락할 우려가 있으며, 이의 극복을 위해 신재생에너지 확보가 시급한 실정이다¹⁾. 국내에서 신재생에너지 보급 사업이 시행되고 있으나, 전체 신재생에너지의 76%를 차지하는 유기성자원 에너지화사업에 대한 상대적으로 지원이 부족하며 에너지위기 극복을 위해 버려지는 유기성자원을 에너지로 회수하는 에너지화 정책의 활성화가 시급한 실정이다.

또한 온실가스로 인한 대기온도 상승, 기후변화에 대응하기 위한 국제적 기후변화협약 및 교토의정서 체결에 따라 온실가스 저감 등의 문제에 따른 지구온난화 가스 발생 저감에 크게 기여하며, 해양오염 방지를 위한 유기성폐기물의 해양배출 금지에 따른 육상 처리 방안 구축을 위해 유기성자원의 에너지화 기술이 최선의 대안으로 각광받고 있다.

신재생에너지 중 재생 가능한 자원인 음식물류폐기물, 양돈폐수를 이용한 수소생산은 유기성 폐기물의 처리 및 청정에너지의 대체 회수라는 장점이 있으나 아직까지 수소생산에 대한 연구는 인공폐수를 이용한 초기단계의 연구가 진행되고 있으며, 실제 유기성자원을 기질로 이용한 공정의 예는 드문 실정이다²⁾.

최근 연구 결과에 의하면, 유기성자원인 음식물류폐기물과 양돈폐수를 적절한 비율로 혼합하여 생물학적 수소생산을 위한 기질로 사용하여 동시에 처리할 경우, 서로 다른 성상을 보이는 두 폐자원의 상승 작용 및 보완작용을 기대할 수 있다³⁾. 또한, 수소생산에 영향을 미치는 인자로는 기질, 접종원, 환경 조건(온도, pH, 산화환원전위, 수리학적 체류시간, 알칼리도) 등이 있으며, 수소생산 박테리아의 대사 경로는 pH에 영향을 받기 때문에 수소생산의 주요 영향인자로 알려져 있다^{4),5)}. 기질로 사용되는 유기물의 부하량이 증가함에 따라 수소생산 속도가 증가하며, 이 밖에 기질 농도와 전처리 방법, 온도, 초기 pH, 반응기 형태, 접종원 조성 등에 따라 최적 수소생산에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다⁶⁾.

본 연구에서는 실제 유지성 자원인 음식물류폐기물 폐수와 양돈폐수를 특별한 전처리를 하지 않은 채 혼합하여 연속반응공정을 이용한 수소생산의 최적 인자를 도출하기 위한 기초연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 식종균 및 시료

본 실험에 사용된 혼합식종균은 경기도 의정부 소재 O하수·분뇨처리장의 혐기성소화조에서 채취한 미생물을 중력침강에 의해 농축시킨 후 100℃에서 15분간 가열하여 수소생산을 저해하는 메탄생성균을 사멸시켜 사용하였다. 실험에 사용된 시료인 음식물류폐기물폐수는 서울시 D구 소재 음식물중간처리장에서 발생하는 음식물류폐기물폐수를 2mm 체로 거른 후 사용하였으며, 양돈폐수는 경기도 남양주 소재 년 3,000두의 A농장의 양돈폐수 저류조에서 상등액을 채취하여 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 아래 [Table 1]과 같다. 또한 혼합식종균의 MLSS농도는 초기 VSS 농도가 30,000 mgVSS/L가 되도록 조절하여 주입하였다.

2.2 실험장치

본 실험에 사용된 연속 반응기는 유효부피가 2L(총부피 2.5L)인 반응기를 사용하였으며, 상부의 Rubber septa를 설치하여 생성가스의 성분을 분석하였고, 반응기 내부의 시료를 채취하여 분석이 가능하도록 제작되었다. 또한 반응기는 교반속도 150rpm, 35℃±1에서 실험하였다. 실험에 사용된 반응기의 형태는 아래의 [Fig. 1]과 같다.

2.3 실험방법

혐기성 조건에서 연속반응기를 이용하여 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수의 혼합 소화에 따른 수소 생산 및 처리를 알아보기 위해 중온(35±1℃)에서 실험실규모의 연속 반응기를 사용하여 수행하였고, 선행연구결과를 바탕으로 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수의 혼합비는 3:7로 하여 실험을 수행하였다⁷⁾. 또한 실험 중 HRT를 4일과 3일로 변화를 주어 실험하였다. 실험에 사용된 연속반응기에는 열처리된 혼합식종균 500ml, 기질 1500ml를 주입하여 실험하였으며, 혐기성 조건을 유지하기 위하여 Ar gas로 15분 동안 탈기시키고 밀봉한 후 실험을 실시하였다.

2.4 분석방법

수소생산량은 100ml 용량의 glass syringe를 통하여 실험기간동안 매일 생산가스의 양을 측정하였으며, 가스의 조성은 head space 내의 가스를 gas tight syringe로 100μl 취하여 thermal conductivity detector를 장착한 gas chromatograph(Agilent 6850 A)를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 column은 수소와 메탄, 이산화탄소의 농도분석을 위해 6ft×1/8inch stainless steel column with Porapak Q(80/100)를 이용하였으며 carrier gas로는 Ar를 사용하였다. 수소분석의 조건은 column 온도 60℃, injector 온도 120℃,

[Table 1] Characteristics of Food Wastewater and Swine Wastewater

Item	Average		
	Food wastewater	Swine wastewater	Mixture*
pH	3.9	7.2	5.5
TS(g/L)	87.5	14.9	64.28
VS(g/L)	72.3	91.6	68.31
TSS(g/L)	14.5	4.9	12.89
VSS(g/L)	14.1	4.4	12.77
Alkalinity(g/L)	0	7.78	4.29
COD(g/L)	21.2	10.83	16.47

* Mixture (Food watstewater : Swine wastewater, 3 : 7)

detector 온도 200℃이었으며, flow rate는 20ml/min으로 유지하였다. 또한 pH는 pH meter(Orion Model 720A)로, TS, VS, 알칼리도 등은 Standard methods³⁾에 따라 분석하였으며, COD는 Merck Spectrophotometer NOVA 30 으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이화학적 특성

혐기성 발효에 의한 수소생산에서 반응조 내 pH의 변화는 반응상태를 나타내는 중요한 영향인자로 보고되고 있으며, 이들 변화를 통해 반응조 내의 운전상태를 평가하고 조정하는 것이 필요하다⁷⁾. pH가 수소 발생에 영향을 끼치는 이유는 미생물의 여러 대사 경로를 촉진하는 효소 활성도가 pH에 의해 변하기 때문이다. 특히 수소 발생과 밀접한 연관이 있는 hydrogenase의 활성은 낮은 pH에서 억제된다고 알려져 있다. [Table 1]에서 본바와 같이 음식물류폐기물폐수는 pH 3.9이며 양돈폐수는 pH 7.2로서 이 중 어느 한 가지만을 수소발생 미생물의 기질로 하였을 때에는 pH의 영향으로 인해 수소발생미생물의 활성화를 저해할 수 있는 가능성이 큼을 알 수 있으며, 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수의 혼합시의 pH는 5.5로서 수소발생미생물의 최적 pH가 됨을 확인하였다. 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수를 혼합한 후 수소생산시의 pH와 알칼리도의 변화는 아래 [Fig. 2], [Fig. 3]과 같다. [Fig. 5]에서 pH변화에 따른 수소발생량을 비교하면 6일에서 수소가스발생량은 3,900ml로서 가장

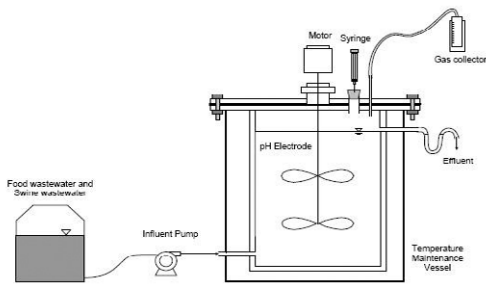
높은 수소발생량을 나타냈고, 6일부터 8일까지 평균 3,700ml의 수소가스 발생량을 나타내었다.

3.2 수소생성 특성

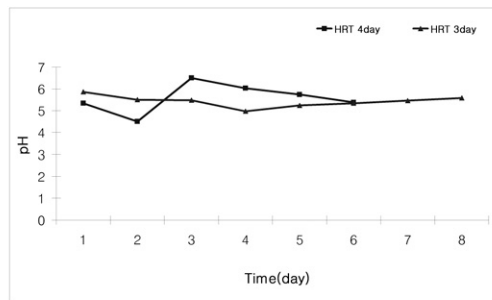
음식물류폐기물과 양돈폐수의 혼합비(3:7)에 따른 수소생산 변화와 누적수소생산량을 아래 [Fig. 4], [Fig. 5]에 나타내었다. HRT 3일과 4일에 따른 수소생성의 특성을 살펴보면, HRT 4일의 경우 실험을 시작 1일부터 7일까지 수소생산이 거의 이루어지지 않았으며, HRT 3일의 경우 3일 이후부터 수소 생산이 증가되고 8일 이후 증가 폭이 감소하고 있지만, [Fig. 5]에 보여지듯이 누적율은 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 본 실험 결과 HRT에 따른 수소생산량은 HRT가 3day일 때 수소생산에 가장 적합한 것으로 나타났다.

3.3 유기물 제거율 특성

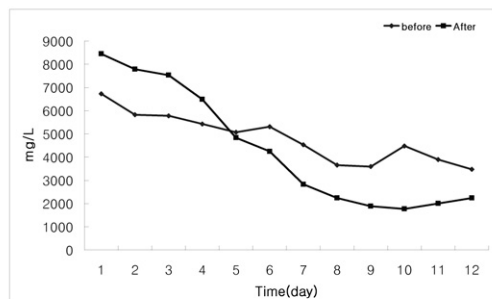
혐기성 수소발효 연속반응공정에서의 유기물 제거율 특성을 확인하기 위하여 TS, TSS, VS 및 VSS제거율을 실험하였으며 TS, VS, TSS, VSS의 제거율 그래프는 아래의 [Fig. 6]과 같다. [Fig. 6]의 각각의 그래



[Fig. 1] Schematic apparatuses of continuous stirred tank reactor for hydrogen generation.



[Fig. 2] Variation of pH during operation time.



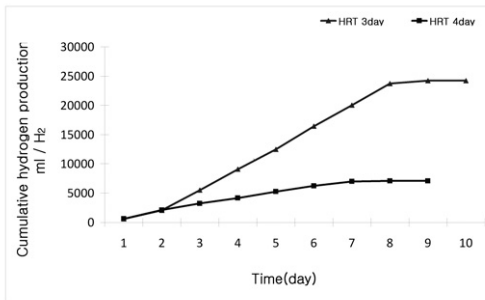
[Fig. 3] Variation of Alkalinity during operation time.

프는 서로 비슷한 경향을 나타내었으며 제거율이 일정하지는 않으나 제거율이 증가되는 것으로 볼 때 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수의 혼합액의 유기물 제거 효과는 명확히 존재하고 있는 것으로 확인하였다. 가장 높은 제거율을 기록한 6일의 경우 TS 52%, VS 71%, TSS 83%, VSS 89%의 제거율을 나타냈다. 운전 5일째 갑작스런 제거율의 감소가 발생하였는데 이것은 HRT를 3일에서 4일로 변화를 준 구간으로서 HRT 변화에 미생물이 적응하지 못하여 나타난 현상으로 사료된다.

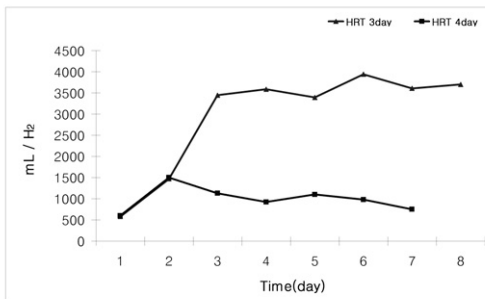
4. 결론

본 연구에서는 음식물류폐기물폐수와 양돈폐수를 특별한 전처리를 하지 않고 3:7의 비율로 혼합하여 연속반응공정을 이용한 수소생산의 최적 인자를 도출하기 위한 기초연구를 수행하였으며 본 연구결과 아래와 결론을 얻었다.

1) pH에 따른 수소발생량은 pH 5.5의 조건에서 가



[Fig. 4] Variation of cumulative hydrogen production during operation time.



[Fig. 5] Variation of hydrogen production during operation time.

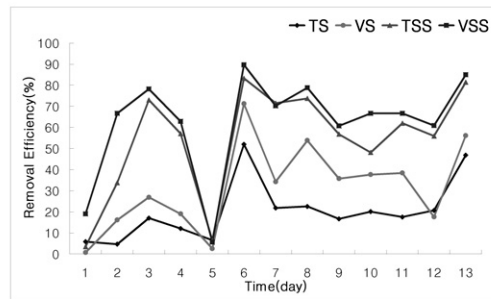
장 많이 발생함을 확인하였으며, 이를 통해 음식물류폐기물과 양돈폐수의 혼합시의 수소생산의 최적 pH는 5.5임을 확인하였다.

2) HRT에 따른 수소발생량은 3일보다 4일의 경우에 높은 수소발생량을 보였으며, 이는 HRT값의 변화에 따라 수소발생미생물의 활성에 크게 관여하는 것으로 HRT역시 수소발생미생물에 중요한 인자로 작용한다고 판단된다.

3) 유기물의 제거율은 운전 6일째에 최대 TS 52%, VS 71%, TSS 83%, VSS 89%의 제거율을 기록하였으며, 수소생산 공정을 통하여도 유기물의 제거가 가능함을 확인하였다.

참고문헌

1. 산업자원부, 신재생에너지 R&D 전략 2030, 산업자원부, pp. 15~31 (2007).
2. 신항식, 혐기성 수소발효 기술동향, KONETIC REPORT, pp. 1 (2006).
3. Kim, S. H., S. K., and Shin, H. S., "Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food and sewage sludge", Int. J. Hydrogen Energy, 29, pp. 1607~1616 (2004).
4. Hawkes, F. R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L., and Hussy, I. Sustainable fermentative hydrogen production : "challenges for process optimization", Int. J. Hydrogen Energ., 27., pp. 1339~1347 (2002).
5. Chen, C.-C., Lin, C.-Y. and Lin M.-C. "Acid - base enrichment enhances anaerobic hydrogen



[Fig. 6] Variation of TS, VS, TSS, VSS during operation removal efficiency

- production process”, Appl. Microbiol. Biotechnol., 58, pp. 224~228 (2002).
6. APHA, AWWA, and WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, Washington DC, USA (1998).
7. 김충곤, 강선홍, “회분식 혐기성 소화 반응기에서 음식물탈리액과 양돈폐수의 혼합비에 따른 수소 생산 및 유기물 제거”, 상하수도학회지, 21(5), pp. 641~647 (2007). 