



혐기성 처리에 의한 유기성 폐기물 에너지화 (I) : 음식폐기물의 수소화

한선기[†]

한국방송통신대학교 환경보건학과

(2011년 3월 10일 접수, 2011년 3월 23일 수정, 2011년 3월 24일 채택)

Energy production from organic waste by anaerobic treatment (I) : Hydrogen production from food waste

Sun-Kee Han[†]

Department of Environmental and Health, Korea National Open University

ABSTRACT

Characteristics of hydrogen production from various food wastes in anaerobic batch reactors were evaluated to assess the energy potential of organic wastes. Organic wastes which were used in this study were scallion as vegetable, apple as fruit, rice as grain and pork as meat. Ultimate hydrogen yield of scallion, apple, rice and pork were 0.46, 0.47, 0.62 and 0.05 mol H₂/mol hexose, respectively. On the other hand, hydrogen production rates of scallion, apple, rice and pork were 0.013, 0.021, 0.014 and 0.005 mol H₂/mol hexose/h, respectively. These results indicated that anaerobic hydrogen fermentation from food waste except for meat was effective in removing organic material as well as producing renewable energy. Volatile fatty acids increased as hydraulic retention time was increased. In the hydrogen fermentation, acidification degree of rice was measured as the highest rate of 75.8% whereas pork was found as the lowest rate of 35.2%.

Keywords : Acidification degree, Energy potential, Hydrogen, Organic waste, Ultimate hydrogen yield

초 록

혐기성 회분식 반응조를 이용하여 다양한 유기성 폐기물의 에너지화 가능성을 평가하기 위하여 수소 발생 특성을 평가하였다. 본 연구에서 채소류는 파, 과일류는 사과, 곡류는 쌀밥 그리고 육류로는 돼지

[†]Corresponding author : skhan003@knou.ac.kr

고기를 사용하였다. 파, 사과, 쌀밥 및 돼지고기의 최종 수소 수율은 각각 0.46, 0.47, 0.62 및 0.05 mol H₂/mol hexose로 나타났다. 수소 발생율은 파, 사과, 쌀밥 및 돼지고기에서 각각 0.013, 0.021, 0.014 및 0.005 mol H₂/mol hexose/h로 평가되었다. 따라서 돼지고기를 제외한 음식폐기물의 혐기성 수소 발효는 재생에너지 생산뿐만 아니라, 유기물의 제거에 효과적인 것으로 나타났다. 휘발성 지방산은 수리학적 체류시간이 증가함에 따라 높게 발생하는 것으로 나타났다. 수소 발효시 산발효 효율은 쌀밥이 75.8%로 가장 높게 나타났으며, 돼지고기는 35.2%로 가장 낮게 나타났다.

핵심용어 : 산발효 효율, 에너지 포텐셜, 수소, 유기성 폐기물, 최종 수소 수율

1. 서론

생활폐기물은 나무류, 채소류, 음식폐기물로 분류되며, 이 중 음식폐기물은 보통 가정 및 식당, 급식소 등에서 발생된다¹⁾. 2009년도에는 생활폐기물이 약 50,906톤/일 발생되었으며, 생활폐기물 중 음식폐기물은 2003년을 기점으로 점차 증가하여 일일 13,701톤이 발생되고 있다²⁾. 가정에서 배출되는 음식폐기물은 곡류, 채소류, 과일류, 어육류 등으로 구분 할 수 있으며, 기존 자료에 따르면 곡류 12.7%, 채소류 49.3%, 과일류 25.2%, 어육류 6.8%, 기타 2.4%로 구성되어 있다³⁾. 음식폐기물은 부패성이 크며, 악취 및 미관 저해 등의 요인으로 주거 주변 환경에 악영향을 미친다⁴⁾. 따라서 최근에는 음식폐기물의 효율적인 처리와 함께 에너지원으로 전환하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 혐기성 발효는 이러한 음식폐기물을 기질로 이용이 가능하며, 혐기성 발효를 통해 수소 또는 메탄 생산이 가능하다⁵⁾.

특히, 수소는 공기 중에서 연소시 극소량의 질소산화물의 발생을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않는 장점을 지니고 있다. 또한, 수소의 열량은 143 kJ/g으로 메탄의 약 2.6배 높다⁶⁾. 수소 에너지 사업은 2004년 기준으로 국내 시장은 약 800억원 규모에서 2020년에는 2,600억원 규모로 성장하고, 국외 시장도 1,400억 달러의 거대 시장으로 성장 할 것으로 예측하고 있다⁷⁾.

음식폐기물로부터 혐기성 수소 발효에 대한 연구는 국내외적으로 진행되고 있다. 한선기 등 (2002)의 연구에서는 음식폐기물의 구성 성분에

따른 산발효조의 거동 특성을 평가하였다⁸⁾. 이 연구에서는 곡류, 야채류 및 육류를 기질로 이용하여 각 구성성분이 산발효에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 Noike 등(2000)의 경우 탄수화물의 대표 기질로 배추, 당근 및 쌀밥을 이용하였고, 단백질이 가장 많은 살코기 그리고 지방을 이용하여 수소 발효시 분해 특성을 평가하였다⁹⁾. 이 연구에서는 수소 발효시 배추, 당근, 쌀밥을 기질로 이용하여 탄수화물의 분해 특성을 평가하였고, 지방을 기질로 이용하여 지질의 분해 특성을 평가 하였으며, 살코기를 기질로 이용하여 단백질의 분해 특성을 평가하였다.

본 연구에서는 일반적으로 가정에서 배출되는 음식폐기물 특성을 고려하여 곡류는 쌀밥, 채소류는 파, 과일류는 사과, 어육류는 돼지고기로 구분하여 기질로 이용하였으며, 각 기질로부터 수소 발효시 수소 발생 특성과 휘발성 지방산의 농도 변화 및 산발효 효율을 평가하여 혐기성 처리에 의한 유기성 폐기물의 에너지화 가능성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 식종슬러지

본 연구에서 사용된 식종 슬러지는 S시에 위치한 하수처리장의 소화조에서 채수하였다. 식종 슬러지는 수소 생성 미생물을 우점화하기 위해 90°C에서 15분간 열처리 후 실험을 수행하였다¹⁰⁾.

식종슬러지의 pH, 알칼리도, VSS(Volatile Suspended Solids)는 각각 7.04, 2,304 mg/L

CaCO₃ 및 21,171 mg/L로 나타났다.

2.2 기질

본 실험에 사용된 기질은 파, 사과, 쌀밥, 돼지고기로 구분하였으며, 이것을 분쇄 후 균질한 입도로 선별하기 위해 2.0 mm체로 걸러서 사용하였다. 각각의 기질 성상은 [Table 1]에 나타내었다.

2.3 실험장치 및 운전조건

유기성 폐기물에 대한 수소 발효 특성을 평가하기 위하여 [Fig. 1]에서 보는 바와 같이 회분식 반응조는 전체용량과 유효용량이 각각 514 mL 와 250 mL이다. 회분식 반응조의 온도를 중온(35℃)으로 유지하기 위해 열순환 펌프가 장착된 water bath를 이용하였고¹¹⁾, 주사기를 이용하여 2N HCl과 5N KOH 용액으로 pH 5.3을 유지하였다.

수소 생성 미생물과 기질의 효율적인 반응을 위하여 120 rpm으로 교반하였다. 기질의 주입 농도는 VS 기준으로 20,000 mg/L로 하였으며, F/M (Food/Microorganism) 비는 6.0으로 식중하였고¹²⁾, 나머지는 MSM(Mineral Salts Medium) 용액과 0.315 g NaHCO₃로 유효용량(250 mL) 만큼 채운 뒤 기상 부분은 5분간 질소가스로 탈기시켰다.

2.4 분석방법



[Fig. 1] Photograph of anaerobic batch reactors.

수소 가스 조성은 회분식 반응조 내 기상부분의 가스를 gas-tight syringe로 0.2 mL를 채취하여 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatography, Gow Mac series 580, USA)를 이용하여 분석하였다. Column은 molecular sieve 5A(80/100 mesh)를 충전제로 사용한 1.8 m×3.2 mm stainless steel column을 사용하였다. Column과 injector, detector의 온도는 각각 50, 80 및 90℃로 고정시켰으며, 운반기체는 고순도 질소(99.999%)를 이용하였다. 가스 발생량은 50mL의 유리 주사기를 이용하여 측정하였으며 발생된 가스의 온도와 증기압을 보정하여 표준상태로 하였다. 회분식 실험에서 구한 실험값은 식(1)에 제시된 수정 Gompertz 식을 이

[Table 1] Characteristics of Food Wastes

Parameters	Unit	Scallion	Apple	Rice	Pork
TS(Total Solids)	mg/L	47,390	75,010	44,360	60,720
VS(Volatile Solids)	mg/L	44,850	65,740	44,150	55,420
TCOD(Total Chemical Oxygen Demand)	mg/L	47,703	66,908	48,942	49,231
T-carbohydrate(Total Carbohydrate)	mg/L	39,572	65,048	41,151	11,167
SCOD(Soluble Chemical Oxygen Demand)	mg/L	31,967	64,182	16,851	8,289
S-carbohydrate(Soluble Carbohydrate)	mg/L	27,667	61,195	13,632	4,230
C(Carbon)	%	40.2	38.2	42.7	64.2
H(Hydrogen)	%	6.8	7.6	6.7	9.9
O(Oxygen)	%	50.0	53.6	49.5	18.7
N(Nitrogen)	%	2.8	0.5	1.0	7.1
S(Sulfur)	%	0.2	0.1	0.1	0.1
C/N ratio		14.5	81.3	43.6	9.0
T-carbohydrate/VS	%	88.2	98.9	93	20.1

용하여 정량적으로 나타냈으며 표준상태에서의 지체시간, 수소 발생율 및 최종 수소 수율을 평가하였다¹³⁾.

$$H = P \cdot \exp \left[- \exp \left(\frac{R \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right) \right] \quad (1)$$

여기서, H = 누적 수소 발생량
(mol H₂/mol hexose)
 P = 최종 수소 수율
(mol H₂/mol hexose)
 λ = 지체시간 (h)
 R = 수소 발생율
(mol H₂/mol hexose/h)
 e = 지수

VFAs(Volatile Fatty Acids, 휘발성 지방산)는 자외선 검출기(210 nm)와 fast acid column (BIO-RAD, 100×7.8 mm)이 장착된 HPLC(영린기기 YL9100) 장치를 이용하여 측정하였다. 운반 용매는 0.005 M 황산용액을 이용하였다.

산발효 효율은 식(2)를 이용하여 산정하였다¹⁴⁾.

$$\text{산발효 효율(\%)} = \frac{\text{TVFAs}}{\text{TCOD}} \times 100 \quad (2)$$

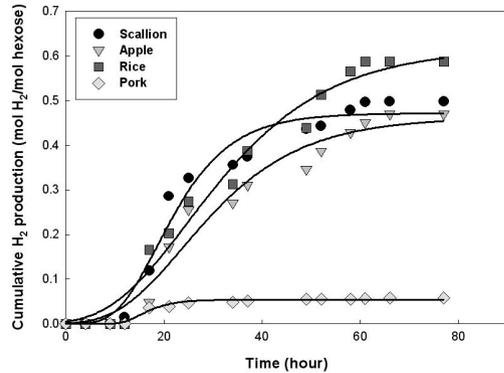
여기서, TCOD = 기질의 초기 TCOD, g COD
 TVFAs = 임의의 산발효 시간에 발생한 총 휘발성 지방산, g COD

TS, VS, VSS 및 COD는 Standard Methods 에 준해 실험을 수행하였으며¹⁵⁾, 탄수화물은 Dubois 등의 방법을 이용하여 spectrophotometer (Beckman Coulter DU730, USA)로 분석하였다¹⁶⁾. 원소분석은 TCD가 장착된 Elemental Analyzer (EA1110, EA1112, CE Instrument, Italy)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 회분식 수소 발생 특성

유기성 폐기물의 성상에 따른 회분식 수소 발생 특성은 [Fig. 2]에 나타내었다.



[Fig. 2] Cumulative hydrogen production from scallion, apple, rice and pork.

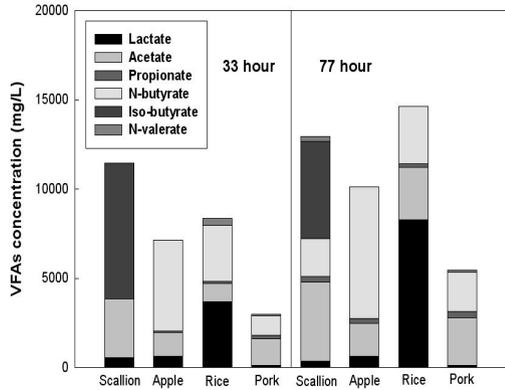
파, 사과, 쌀밥 및 돼지고기를 기질로 이용하여 혐기성 회분식 수소 발효 실험 결과에서 최종 수소 수율은 각각 0.46, 0.47, 0.62 및 0.05 mol H₂/mol hexose로 나타났다. 파, 사과, 쌀밥, 돼지고기의 지체시간은 각각 10.5, 10.4, 9.0 및 11.5 h로 나타났으며, 수소 발생율은 각각 0.013, 0.021, 0.014 및 0.005 mol H₂/mol hexose/h로 나타났다.

3.2 유기성 폐기물별 VFAs 농도 변화

파, 사과, 쌀밥 및 돼지고기를 기질로 이용한 혐기성 수소 발효시 휘발성 지방산 농도 변화를 [Fig. 3]에 각각 나타내었다.

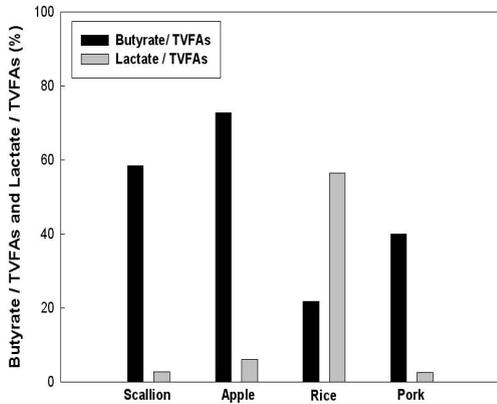
초기에 기질의 분석 결과에서는 총 휘발성 지방산이 측정 되지 않았다. 그러나, 수소 발효 초기부터 33시간 동안에는 총 휘발성 지방산은 급격하게 증가되었고, 33시부터 수소 발효가 끝나는 시점인 77시까지 총 휘발성 지방산의 농도가 점차 증가되는 것으로 나타났다. 각각의 기질에서 공통적으로 프로피온산이 점차 증가하는 것으로 나타났으며, 파와 돼지고기에서는 발레르산도 발생되었다. 일반적으로 초산과 뷰틸산의 생성물은 수소를 발생시키는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 수소 발효 과정에서 초산은 1 mol의 포도당으로부터 4 mol의 수소를 발생시키며, 뷰틸산은 2 mol의 수소를 발생시킨다. 반면에 젖산은 수소

발생에 상관 관계가 없으며, 프로피온산 및 발레르산은 수소 발생을 감소시킨다¹⁸⁾.



[Fig. 3] Variation of VFAs concentration.

[Fig. 4]에는 유기성 폐기물별 뷰틸산/총 휘발성 지방산 비와 젖산/총 휘발성 지방산 비를 제시하고 있으며, 이를 통해 수소 발효에 대한 영향을 평가하였다.



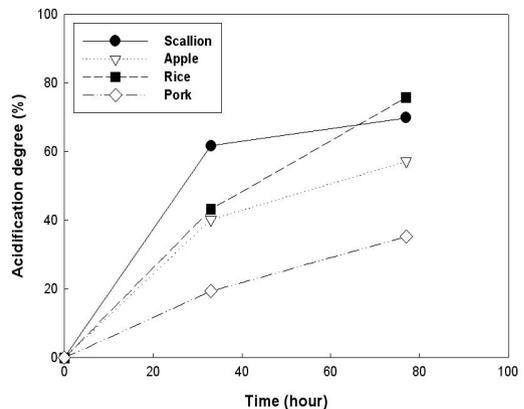
[Fig. 4] Butyrate/TVFAs and lactate/TVFAs ratios of scallion, apple, rice and pork.

과의 경우에 뷰틸산/총 휘발성 지방산비와 젖산/총 휘발성 지방산의 비는 각각 58.6% 및 2.9%로 나타났다. 사과와 경우에 뷰틸산/총 휘발

성 지방산의 비는 젖산/총 휘발성 지방산 비에 비해 상대적으로 높게 발생하였으나, C/N 비가 20이상으로 높기 때문에 수소 발효시에 수소 발생율이 낮게 나타난 것으로 판단된다¹⁹⁾. 쌀밥의 경우는 뷰틸산/총 휘발성 지방산의 비보다는 젖산/총 휘발성 지방산의 비가 상대적으로 높게 나타나는 것으로 보아, 수소 생성균이 아닌 다른 산 생성균이 우세한 조건으로 전환되고 있다고 판단된다. 그러나, 쌀밥의 회분식 수소 발효 결과 최종 수소 수율은 본 연구에서 사용된 다른 유기성 폐기물에 비해 높게 나타났다. 이것은 VS에 대한 탄수화물의 농도가 높기 때문인 것으로 판단된다²⁰⁾.

3.3 유기성 폐기물별 산발효 효율

[Fig. 5]에서는 수소 발효시 파, 사과, 쌀밥 및 돼지고기의 산발효 효율을 나타내었다. 산발효 효율은 기질의 초기 TCOD에 대한 임의의 산발효 시간에 발생한 총 휘발성 지방산의 농도비로 나타내었다. 쌀밥의 산발효 효율은 약 75.8%로 가장 높게 나타났으며, 돼지고기의 산발효 효율은 약 35.2%로 가장 낮게 나타났다. 한 등 (2002)의 연구 결과에서도 곡류, 야채류 및 육류의 산발효 효율에서 곡류가 가장 높고, 육류가 가장 낮은 것으로 나타났다⁸⁾.



[Fig. 5] Acidification degree of scallion, apple, rice and pork.

4. 결론

본 연구는 유기성 폐기물의 종류에 따른 혐기성 수소 발효에 대한 특성을 평가하여 수소 에너지 회수 가능성 및 효율을 평가하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 파, 사과, 쌀밥 및 돼지고기를 기질로 이용하여 회분식 수소 발효 실험 결과 돼지고기는 지체 시간이 11.47 h로 가장 길게 나타났고, 최종 수소 수율과 수소 발생율은 각각 0.05 mol H₂/mol hexose와 0.005 mol H₂/mol hexose/h로 가장 적게 발생하였다.
2. 파를 기질로 이용한 수소 발효에서는 뷰틸산/총 휘발성 지방산의 비와 젖산/총 휘발성 지방산의 비는 각각 58.6% 및 2.9%로 나타났다. 쌀밥을 기질로 이용한 경우는 뷰틸산/총 휘발성 지방산의 비보다는 젖산/총 휘발성 지방산의 비가 상대적으로 높게 나타났다.
3. 쌀밥의 산발효 효율은 75.8%로 가장 높게 나타났으며, 돼지고기의 산발효 효율은 35.2%로 가장 낮게 나타났다.

사사

이 논문은 2010년 한국방송통신대학교의 학술연구비 지원을 받아 작성된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 배재호, 유만식, 류돈식, 이종규, 김창균, 폐기물 자원화, 1판, 동화기술, pp. 69~70 (2010).
2. 환경부, 2009년 전국 폐기물 발생 및 처리현황, pp. 8~12 (2010).
3. 유기영, 주방용오물분쇄기 도입여건과 시범사업 방안, 서울시정개발원, pp. 6 (2007).
4. 신항식, “음식물쓰레기의 혐기성소화 처리”, 유기성자원학회지, 8(2), pp. 7~13 (2000).
5. Kim, S. H., and Shin, H. S., “Effects of

- base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste”, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 33, pp. 5266~5277 (2008).
6. Samir, K. K., *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production*, Wiley-Blackwell, pp. 2~3 (2008).
7. 지식경제부, 신재생에너지 백서, pp. 317~318 (2008).
8. 한선기, 신항식, 김상현, 김현우, “음식물쓰레기의 구성성분에 따른 산발효조의 거동특성”, 유기성자원학회지, 10(2), pp. 65~70 (2002).
9. Okamoto, M., Miyahara, T., Mizuno O., and Noike T., “Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes”, *Water Science and Technol.*, 41(3), pp. 25~32 (2000).
10. Lay, J. J., “Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen”, *Biotechnology Bioengineering*, 68, pp. 280~287 (2000).
11. Shin, H. S., Youn J. H., and Kim, S. H., “Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis”, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 29, pp. 1355~1363 (2004).
12. 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”, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 33, pp. 6968~6975 (2008).
13. Van, G. S., Sung, S., and Lay, J. J., “Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration”, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 4726~4730 (2001).
14. Alkaya, E., and Demirer, G. D., “Anaerobic acidification of sugar-beet processing wastes: Effect of operational parameters”, *Biomass and Bioenergy*, 35, pp. 32~39

- (2011).
15. APHA-AWWA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition, Am. Public Health Assoc., Washington, D. C., USA (1992).
 16. Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F., "Colormetric method for determination of sugars and related substances", *Anal. Chem.*, 28(3), pp. 350~356 (1956).
 17. Chen, W. H., Sung, S., and Chen, S. Y., "Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 34, pp. 227~234 (2009).
 18. Shin, H. S., Youn, J. H., and Kim, S. H., "Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 29, pp. 1355~1363 (2004)
 19. Shin, H. S., Kim D. H., Kim, S. H., and Kim K. Y., "Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35, pp. 1590~1594 (2010).
 20. Lay, J. J., Fan, K. S., Chang, J. L., and K, C. H., "Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 28, pp. 1361~1367 (2003). 