



## 열처리 시간과 pH 하한값이 음식물쓰레기 연속 중온 수소 발효에 미치는 영향

### Effects of Pretreatment Time and pH low set value on Continuous Mesophilic Hydrogen Fermentation of Food Waste

김상현<sup>1\*</sup> · 이채영<sup>2</sup>

Sang-Hyoun Kim<sup>1\*</sup> · Chae-Young Lee<sup>2</sup>

1 대구대학교 환경공학과, 2 수원대학교 토목공학과

(2011년 4월 28일 접수 ; 2011년 6월 9일 수정 , 2011년 6월 13일 채택)

#### Abstract

Since 2005, food waste has been separately collected and recycled to animal feed or aerobic compost in South Korea. However, the conventional recycling methods discharge process wastewater, which contain pollutant equivalent to more than 50% of food waste. Therefore, anaerobic digestion is considered as an alternative recycling method of food waste to reduce pollutant and recover renewable energy. Recent studies showed that hydrogen can be produced at acidogenic stage in two-stage anaerobic digestion. In this study, the authors investigated the effects of pretreatment time and pH low set value on continuous mesophilic hydrogen fermentation of food waste. Food waste was successfully converted to H<sub>2</sub> when heat-treated at 70°C for 60 min, which was milder than previous studies using pH 12 for 1 day or 90°C. Organic acid production dropped operational pH below 5.0 and caused a metabolic shift from H<sub>2</sub>/butyrate fermentation to lactate fermentation. Therefore, alkaline addition for operational pH at or over 5.0 was necessary. At pH 5.3, the result showed that the maximum hydrogen productivity and yield of 1.32 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.d and 0.71 mol/mol carbohydrate<sub>added</sub>. Hydrogen production from food waste would be an effective technology for resource recovery as well as waste treatment.

**Key words** food waste, heat treatment, hydrogen fermentation, pH

**주제어** : 수소 발효, 열처리, 음식물쓰레기, pH

#### 1. 서론

음식물쓰레기는 2006년 기준, 일일 13,547톤(일인당 0.27 kg/day)이 발생하며 유기물 농도가 습윤 중량 기준으로 15-20%에 이르는 국내 대표적인 유기성 폐기물이다. 2005년 직매립이 금지된 이후, 주로 퇴비화, 사료화로 90% 이상 재활용되고 있다. 그러나 실상은 재활용 과정에

서 음식물쓰레기 내 오염물질의 절반 이상이 음폐수(음식물쓰레기 폐수, 탈리액)로 유출되고 있다(환경부, 2007). 발생하는 음폐수는 2007년 기준 60% 이상이 해양 투기되고 있으며 나머지는 공공 하수처리시설 또는 침출수 처리장으로 유입된다. 더욱이 2013년부터 음폐수의 해양투기가 전면 금지될 예정이므로 현재의 음식물쓰레기 자원화 방식은 혐기성 처리에 의한 에너지를 회수하고 유기물 부하를

\* Corresponding author Tel:+82-53-850-6691, Fax:+82-53-850-6699, E-mail: sanghkim1@daegu.ac.kr(Kim, S.)

저감한 후 공공 하수처리시설로 유입하는 형태로 전환될 예정이다(환경부, 2007). 이러한 추세와 음식물쓰레기의 발생량과 높은 유기물 농도를 고려했을 때, 음식물쓰레기의 혐기성 처리가 하수도 분야에 미치는 영향이 막대함을 알 수 있다.

음식물쓰레기 내 유기물은 산 발효 단계에서 수소로 전환될 수 있다. 수소는 연소 과정에서 오염물질을 전혀 배출하지 않으며 에너지효율(122 kJ/g)이 높다. 또한 연료전지를 통해 전기로 직접 전환될 수 있어 가장 유력한 대체에너지원의 하나로 거론되고 있다. 그러나 기존의 주요 수소 생성 방법인 물 전기분해나 탄화수소 열분해 등은 막대한 생산비용을 요구할 뿐 아니라 생성되는 수소보다 많은 에너지의 화석연료를 소모한다는 단점이 있어, 재생 불가능한 에너지의 외부 공급을 요구하지 않는 생물학적 수소 생성 기술이 최근 주목 받고 있다. 바이오매스의 혐기 발효에 의한 수소 생산(혐기성 수소 생산)은 생물학적 수소 생산 중 생산성이 가장 높고, 기술적으로도 가장 상용화 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다. 특히 음식물쓰레기를 포함한 유기성 폐기물이나 고농도 폐수로부터의 혐기성 수소 생산을 상용화할 경우, 경제적이고 풍부한 수소 공급원을 확보할 수 있을 뿐 아니라 대표적인 환경 현안인 유기성 폐기물을 환경 친화적으로 처리하는 일석이조의 효과를 얻을 수 있다 (Kim S.-H. et al., 2008).

일반적으로 음식물쓰레기와 같은 유기성 폐기물은 미생물을 다량 함유하고 있는데, 이러한 미생물이 수소 발효조로 다량 유입될 경우 수소 생성균과 경쟁하거나 생성된 수소를 소모할 수 있으므로 적정 수준으로 통제하기 위하여 전처리를 필요로 한다 (Kim and Shin, 2008). 또한 수소 발효 시 유기산이 함께 생성되어 pH를 제어하지 않으면 수소 발효가 일어나기 어려운 수준으로 pH가 떨어지므로 일정 pH 이상으로 유지할 필요가 있다 (Hawkes et al., 2002). 본

연구에서는 음식물쓰레기를 열처리한 후 중온 조건에서 연속 수소 발효를 수행할 때 열처리 시간과 pH 하한값이 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 음식물쓰레기 및 식종균

음식물쓰레기는 대구대학교 교내 식당에서 발생하는 음식물쓰레기를 수집하여 분쇄 후, 70°C에서 열처리하였다 (이채영 외, 2010). 열처리는 분쇄된 음식물쓰레기를 비커에 담은 후 항온 수조(HB-205WM, Hanbaek Science)를 이용하여 가열하였으며 본 논문에서의 열처리 시간은 70°C에 도달한 후 유지된 시간을 의미한다. 열처리된 음식물쓰레기는 30 g carbohydrate COD/L로 희석된 후 수소 반응조에 주입되었다. 음식물쓰레기의 성분 분석 결과는 Table 1과 같다.

수소 반응조 식종 슬러지는 경상북도 G시에 위치한 하수처리장 소화슬러지를 이용하였으며, 식종하기 전에 90°C에서 20분간 열처리하였다. 식종슬러지의 휘발성 고형물 농도(VS)는 16.8 g/L였다.

### 2.2 연속 중온 수소 발효

음식물쓰레기 연속 중온 수소 발효는 35±1°C로 유지되는 항온실 안에 위치한 ASBR(Anaerobic Sequencing Batch Reactor)를 이용하여 수행하였다. 반응조의 내경, 높이, 유효 부피는 각각 140 mm, 300 mm, 3.6 L였다. pH는 반응조 내에 위치한 probe와 2 N KOH에 의해 하한값 이상을 유지하였다.

수소 반응조 식종 및 초기 운전 방법은 다음과 같다. i) 1.8 L 기준으로 탄수화물 농도에 해당하는 양의 열처리된 음식물쓰레기를 주입한다. ii) 열처리한 식종 슬러지 0.7 L

Table 1 Characteristics of food waste

Item	Mean (Standard deviation)
TS (g/L)	158 (39)
VS (g/L)	151 (37)
COD (g/L)	157 (61)
SCOD (g/L)	47 (17)
Carbohydrate (g/L as glucose)	99 (28)
Soluble carbohydrate (g/L as glucose)	54 (19)
SS (g/L)	68 (48)
VSS (g/L)	67 (50)
pH	4.5 (1.0)
g Carbohydrate/g VS	0.656
g Carbohydrate/g COD	0.631
g VS/g TS	0.956

를 주입한다. 3) 물로 1.8 L를 맞춘다. 4) N<sub>2</sub>로 상부공간을 충전한다. 식중 및 초기 운전 시 적용된 음식물 쓰레기 70°C 열처리 시간과 pH 하한값은 각각 20분, 60분과 5.3, 5.0이었다.

연속 운전은 주입-교반-침전-배출로 구성된 연속 회분식으로 수행되었다. 운전 주기는 24 시간이었다. 주입은 2분 안에 완료되었다. 침전은 3 시간 동안 진행되었다. 배출은 하단 두 번째 포트 (1.1 L 위치에 해당)에서 실시하였으며, 2분 안에 완료되었다. 연속 운전은 초기 회분식 수소 생산량이 0.2-0.5 mol H<sub>2</sub>/mol carbohydrate<sub>added</sub>에 도달했을 때부터 시작되었으며(Kim et al., 2008), 각 조건은 20일 이상 유지되었다. pH 하한값은 5.3, 5.0, 4.7에서 평가되었다.

### 2.3 분석 방법

기체의 조성은 열전도도 검출기 가스크로마토그래피 (SRI 310, SRI Instrument)를 사용하여 측정하였다. 칼럼은 H<sub>2</sub> 분석에는 1.8 m 3.2 mm stainless steel column with molecular sieve 5A를, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 분석에는 0.9 m 3.2 mm stainless steel column with porapak Q(80/100 mesh)를 사용하였으며 운반기체로는 각각 질소와 헬륨을 이용하였다. 유기산의 농도는 시료를 0.45 μm 막 여과로 거른 후 자외선 검출기 (210 nm) 고성능 액체 크로마토그래피 (Spectrasystem P2000, Spectraphysics)로 측정하였으며 칼럼은 1007.8 mm Fast acid column (Aminex), 운반 용매는 0.005 M 황산용액을 이용하였다. 탄수화물 농도는 포도당을 기준물질로 하여 480, 484, 490 nm에서의 흡광도를 통해 계산되었다 (Kim and Shin, 2008). 그외의 모든 분석에는 Standard Methods (1998)을 준용하였다.

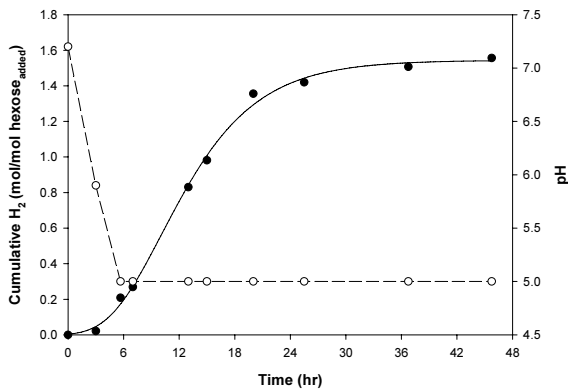


Fig. 1. H<sub>2</sub> production and pH during initial operation at 30 g carbohydrate/L of 20-min heat-treated food waste with pH low set value of 5.0.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열처리 시간이 수소 생산에 미치는 영향

열처리 시간과 pH를 달리한 네 가지 조건에서 식중 및 초기 회분식 운전을 수행한 결과 모두 식중 후 36 h 이내에 1.5 mol H<sub>2</sub>/mol carbohydrate<sub>added</sub>에 도달하였으며, 이는 수소 생산 속도로는 3.7 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.d 이상에 해당하는 양이다. 열처리 20분, pH 하한값 5.0에서의 초기 회분식 수소 생산 거동을 Fig. 1에 도시하였다.

그러나 연속 운전으로 전환된 후의 효율은 Fig. 2와 Table 2에 도시한 바와 같이 열처리 시간에 따라 차이가 났다. 열처리 20분(Condition II, IV)은 60분(Condition I, III)에 비해 수소 발생량이 69-72% 수준으로 감소하였고, 유기산 조성에서도 노말부티르산이 줄어들고 젖산이 증가함을 알 수 있다. 이는 음식물쓰레기 70°C, 20분 열처리 시 젖산균이 소량 생존함을 보고한 Kim et al. (2009)의 보고와 유사한 결과이다. 따라서 연속 증온 수소 발효를 위해 음식물쓰레기를 70°C에서 열처리하는 경우 열처리 시간은 20

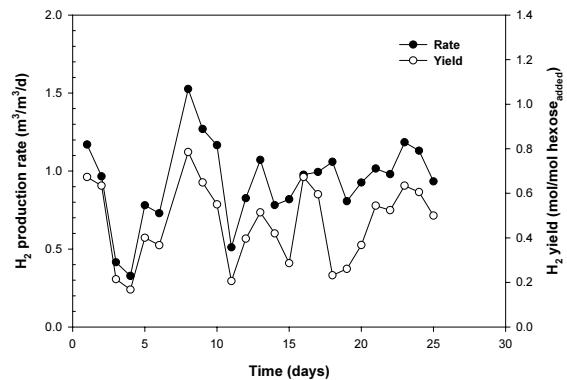
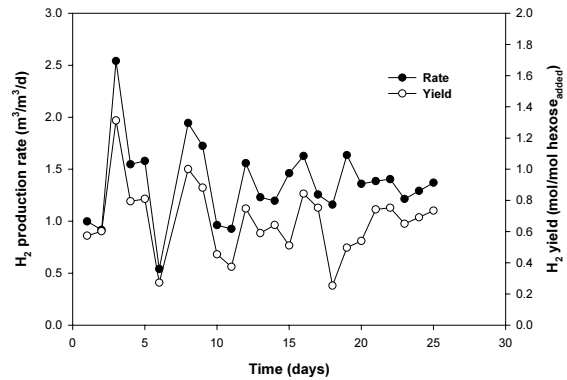


Fig. 2 H<sub>2</sub> production from food waste heat-treated at 70°C for 60 min (upper) and 20 min (lower) with pH low set value of 5.0.

Table 2 Operational condition and performance of H<sub>2</sub> production from food waste

		I	II	III	IV	V
Condition	Heat treatment (min)	60	20	60	20	60
	Operational pH	5.3	5.3	5.0	5.0	4.7
	Food waste (g carbohydrate/L)	30				
	OLR (kg car/m <sup>3</sup> .d)	15.0				
	HRT (d)	2.0				
	SRT (d)	3.6	4.2	3.4	3.9	3.5
	Settle/Cycle (hr/hr)	3/24				
Performance	H <sub>2</sub> production rate (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> .d)	1.32	0.95	1.19	0.81	0.16
	H <sub>2</sub> yield (mol/mol carbohydrate <sub>added</sub> )	0.71	0.511	0.64	0.44	0.09
	Alkali demand (mol/m <sup>3</sup> .d)	136	117	111	121	67
	Carbohydrate removal (%)	88	88	89	86	37
	VS removal (%)	53	63	64	62	43
	Acidogenic efficiency (%)	48	49	42	45	30
	<i>n</i> -Butyrate/total organic acid (%), COD basis	69	55	64	53	13
	Lactate/total organic acid (%), COD basis	13	24	23	31	85
<i>n</i> -Butyrate/Lactate, COD basis	5.4	2.3	2.8	1.7	0.15	

분으로는 부족하며 60분에 근접한 값을 요구하는 것으로 사료된다.

### 3.2 pH 하한값이 수소 생산에 미치는 영향

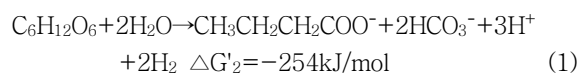
열처리 시간을 60분으로 고정하고, pH 하한값 (5.3, 5.0, 4.7) 영향을 고찰한 결과를 Fig. 3와 Table 2에 도시하였다. pH 하한값 5.3 (Condition I)에서 다른 조건보다 우월한 수소 생산 결과를 얻었다. 이 때의 수소 생산성, 수율, 탄수화물 분해율은 각각 1.32 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.d, 0.71 mol H<sub>2</sub>/mol carbohydrate<sub>added</sub>, 88%였다.

pH 4.7 (Condition V)에서는 수소 수율이 0.1 mol/mol carbohydrate<sub>added</sub> 이하로 극히 낮았으며, 탄수화물 분해율 역시 37%로 불량하여 미생물의 반응이 원활하게 진행되지 못함을 알 수 있다. 유기산 조성의 경우 젖산 비율이 크게 높아졌다. 반면 pH 5.0 (Condition III)은 pH 5.3에 비해 수소 생산은 90% 수준으로 줄어дна, 탄수화물 분해율 및 유기산 조성은 유사하여 pH와 유사한 반응 조건이 제공되었음을 유추할 수 있다. 낮은 pH로 인해 알칼리 요구량이 pH 5.3에 비해 82% 수준으로 감소하므로 현장 적용 시 고려될 수 있는 조건으로 사료된다. 따라서 연속 증온 수소 발효 시 pH 하한값을 5.0 이상으로 유지하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

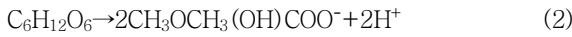
### 3.3 산 발효 특성

유기성 폐기물의 수소 발효는 수소를 생성한다는 측면 뿐 아니라, 유기성 폐기물 처리의 일부인 산 발효를 대체한다는 의미가 있다. 산발효 효율(fermentation efficiency)을 COD 기준으로 유입된 유기성 폐기물이 유기산으로 전환된 양으로 정의할 때, 본 연구에서 얻은 값은 41-49%였다 (pH 4.7 제외). 이는 음식물쓰레기를 수소를 생성하지 않는 공정에서 산 발효한 결과(37-53%)와 유사하여, 수소 발효가 산 발효를 충분히 대체할 수 있음을 확인할 수 있었다 (Han and Shin, 2002).

발효 산물의 분석은 공정 내의 수소 생성을 포함한 기질의 분해 기작에 대한 정보를 제공한다. Table 2에 나타난 바와 같이 본 연구에서 주로 생성된 유기산은 노말부티르산과 젖산이었다. 발효 산물 중 노말부티르산은 수소 생성의 원활하게 진행됨을 알려 주는 가장 일반적인 부산물이다 (Kim and Shin, 2008). 식 (1)에 나타난 바와 같이 1몰의 육탄당으로부터 1몰의 노말부티르산과 2몰의 수소가 생성될 수 있다. 본 연구에서도 pH 4.7을 제외한 모든 조건에서 노말부티르산이 가장 양이 많은 발효 산물이었으며, 수소 생성이 증가함에 따라 생성량이 증가함을 확인할 수 있다.



젖산은 식(2)에 나타낸 바와 같이 탄수화물을 소모하면서 수소를 생산하지 않는다 (Kim et al., 2006).



수소 발효 시 젖산 생산은 *Lactobacillus paracasei*, *Bacillus racemilacticus* 등의 젖산균에 의해 발생하거나 (population shift) 수소 생성균 내부에서도 발효 조건이 적절하지 못한 경우 Embden-Meyerhof-Parnas (EMP) pathway를 통해 생성된 피루브산과 NADH가 결합하여 생성되며 (metabolic shift) (Hawkes et al., 2002), 두 경우 모두 연속 수소 발효의 성공에 치명적인 위협 요인으로 보고되었다 (Noike et al., 2001; Kim and Shin, 2008). 본 연구에서도 열처리 시간 및 pH 하한값이 적정치보다 낮을 경우 수소 생산의 저하와 함께 젖산 분율이 증가가 관찰되었다.

#### 4. 결론

실험실 규모에서 음식폐기물의 중온 수소 발효 연속 운전 을 통해 얻는 결론은 다음과 같다.

- 1) 음식물쓰레기를 70°C에서 열처리할 경우 중온 혐기성 소화를 통해 수소를 연속 생산할 수 있다.
- 2) 음식물쓰레기 연속 중온 수소 발효는 70°C 열처리 시간 60분 이상, pH 5.0 이상인 조건에서 진행하는 것이 바람직하다.
- 3) 실험 조건 중 열처리 60분, pH 하한값 5.3에서 수소 생산 효율이 가장 높았으며, 생산 속도와 수율은 각각 1.32 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.d, 0.71 mol/mol hexose<sub>added</sub> 였다.
- 4) 수소 발효의 산 발효 효율은 41-49%로 수소를 생산하지 않는 산 발효 공정의 효율과 유사하였으며, 수소 수율이 높아질수록 노말부티르산의 분율이 증가하였다..

#### 사 사

본 연구는 국토해양부가 주관하고 한국건설교통기술평가원이 시행하는 2007년도 첨단도시개발사업(과제번호:06건설핵심 A01) 지원사업으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

이채영, 박인근 (2010) 음식폐기물의 생물학적수소 발효시 열처리 효과, *유기물자원화*, 18(1), pp. 81-88.

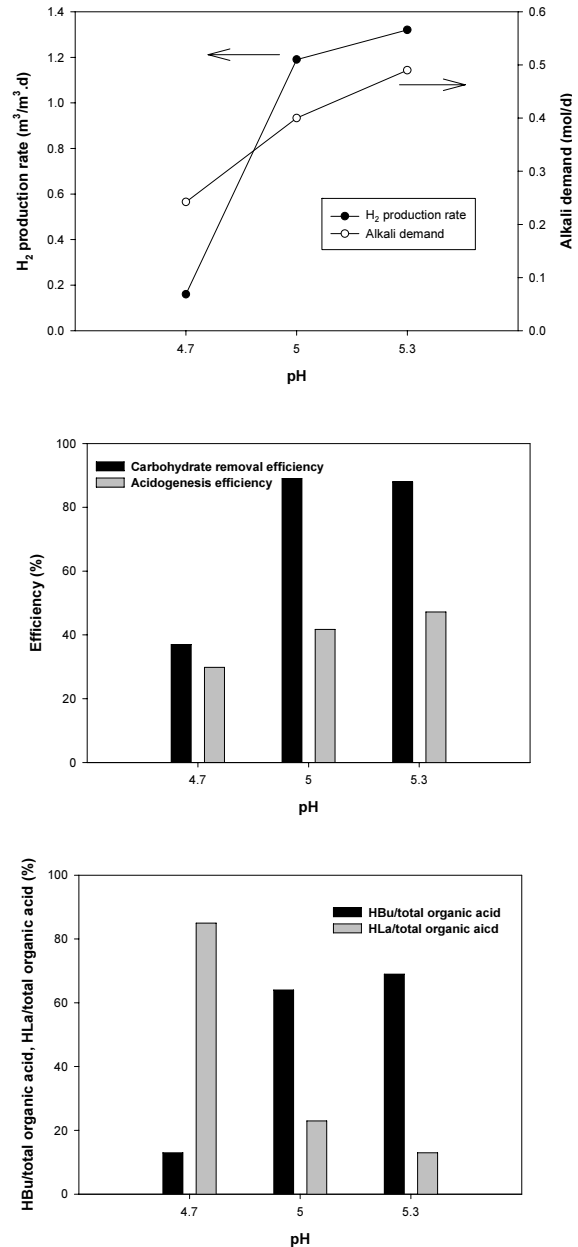
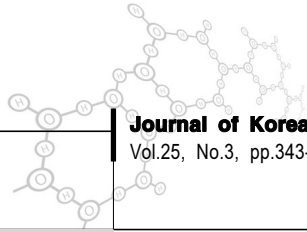


Fig. 3 Effect of operational pH on H<sub>2</sub> production, alkali demand, carbohydrate removal efficiency, acidogenic efficiency, and organic acid composition.

환경부 (2007) 음식물류 폐기물 처리시설 발생폐수유상처리 및 에너지화 종합대책(2008~2012).

APHA/AWWA/WEF (1998) Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington, D.C., USA.



- Han, S.-K. and Shin, H.-S. (2002) Enhanced acidogenic fermentation of food waste in a continuous-flow reactor, *Waste Manage. Res.*, **20**, pp. 110-118.
- Hawkes, F. R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L. and Hussy, I. (2002) Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization, *Int. J. hydrogen energy*, **27**, pp. 1339-1347.
- Kim, S.-H. and Shin, H.-S. (2008) Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, pp. 5266-5274.
- Kim, D.-H., Kim, S.-H., Koh, I.-B. and Shin, H.-S. (2008) Start-up strategy for continuous fermentative hydrogen production: Early switchover from batch to continuous operation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, pp. 1532-1541.
- Kim, D.-H., Kim, S.-H., and Shin, H.-S. (2009) Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition. *Enzyme Microb. Tech.*, **45**(3), pp. 181-187.
- Noite, T., Takabatake, H., Mizuno, O. and Ohba, M. (2002) Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, pp. 367-1371.