

음식물쓰레기 수소발효 시 pH 영향 및 축산폐수와의 혼합 발효

장해남 †

경남과학기술대학교 에너지공학과

Effect of pH on Hydrogen Fermentation of Food Waste with Livestock Wastewater

Hae-Nam Jang †

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology

(Received: Feb. 12, 2016 / Revised: Feb. 28, 2016 / Accepted: Feb. 29, 2016)

ABSTRACT: In the modern industrial society, huge amount of organic wastes have exceeded the society's self-cleaning capability, caused pollution of the whole environment, including water quality, soil, and the air, and become a big burden of waste treatment. Moreover, the emission of green house gases brought by the continual combustion of fossil fuels has facilitated the global warming. The simultaneous effect of initial and operational pH on H₂ yield was expressed using mathematical equation and optimized. The optimal initial and cultivation pH was 7.50 and 6.01, respectively. Addition of livestock wastewater to food waste substantially decreased the amount of alkali requirement and also improved the H₂ fermentation performance.

Keywords: Hydrogen fermentation, Food waste, Livestock wastewater, Operational pH, Initial pH

초 록: 현대의 집적된 산업 사회에서 자정능력을 초과하여 발생하는 막대한 양의 유기성폐자원은 수질, 토양, 대기 등 총체적인 환경오염을 유발하는 처리·곤란 물질로 전락하였고, 화석연료의 지속적인 사용에 따른 온실가스의 방출은 지구온난화를 촉진시켰다. 개발된 회분식 공정을 적용하는 음식물쓰레기 수소발효에서, 세계 최초로 수소 전환율과 초기 및 운전 pH와의 관계를 수학적으로 표현하였고, 동시에 최적화하였다. 최적 초기 및 운전 pH는 각각 7.50, 6.01이었다. 축산폐수를 음식물쓰레기의 수소발효에 보조기질로 첨가 시 pH 제어를 위해 요구되는 알칼리량을 감소시킴과 동시에 수소발생률도 크게 증대시킬 수 있음을 관찰할 수 있었다.

주제어: 수소발효, 음식물쓰레기, 축산폐수, 운전 pH, 초기 pH

† Corresponding Author (e-mail: jhn@gntech.ac.kr)

1. 서론

유기성폐자원은 인간의 활동으로 인해 폐기·발생되는 모든 유기체를 의미하며, 전통 사회에서는 생태계의 순환과정에서 인간이 사용한 에너지를 자연으로 되돌리는 중요한 역할을 수행하였다. 그러나 현대의 집적된 산업 사회에서 자정능력을 초과하여 발생하는 막대한 양의 유기성폐자원은 수질, 토양, 대기 등 총체적인 환경오염을 유발하는 처리·곤란 물질로 전락하고 말았다. 국내의 경우 대표적인 유기성폐자원으로 음식물쓰레기와 축산분뇨를 들 수 있다. 2013년 음식물쓰레기의 일일 발생량은 약 14,000톤으로 전체 생활 폐기물의 35%를 차지하며, 높은 수분 함량과 부패성으로 인해 수집, 운반, 처분 과정에서 다양한 문제를 유발하고 있다. 특히 매립 시 악취와 침출수 발생이 문제가 되어 2005년부터 직매립이 금지되었고, 재활용에 대한 비중이 급격히 증가(90% 이상)되었지만, 뚜렷한 대안이 아직까지도 마련되지 못한 상황이다¹⁾.

축산분뇨의 연간 발생량은 150,483 톤/일로서 전체 오·폐수 발생량의 0.6%에 불과하나, 전체 유기성폐기물의 82.3%, 오염물질 발생 부하는 25.8%를 차지하는 고농도의 유기물질이다 (2012년 기준). 그 외에도 난분해성물질이 다량으로 존재하고 질소(TN: 6,120 mg/L) 및 인(TP: 1,828 mg/L)의 농도가 매우 높아서 생물학적 처리만으로는 공공처리장의 방류수 수질기준 이하로 처리하기는 매우 어려운 실정이다. 또한 축산분뇨는 풍부한 영양원을 갖고 있는 부패성 물질이기 때문에 악취나 병원균의 전파와 같은 위생문제도 일으키고, 부패 시 NH₃, H₂S, VFA(Volatile Fatty Acids, 유기산), Mercaptans, Cabonyls 등 악취를 유발한다. 축산분뇨의 대부분은 현재 퇴·액비로 자원화하고 있으나, 분뇨 및 퇴비 노천야적, 액비 무단방류, 액비살포 시 악취발생 등으로 환경피해가 막심하고, 저품질 비료는 경종(耕種) 농민들이 사용을 꺼려 축산농가가 적은 토지에 많은 퇴·액비를 살포하여, 토양 및 수질 오염을 더욱 심각하게 만들고 있다²⁾.

혐기성 소화는 이러한 유기성폐자원의 위해성을 제거하고 부피를 감량화하는 동시에 수소와 메탄과

같은 바이오가스를 생산하는 기술로 각광받고 있으며, 유기성폐자원을 직접 소각하거나 RDF(refuse derived fuel)로 전환하는 것보다 혐기성 소화를 이용하여 바이오가스로 전환하는 경우 약 두 배의 에너지 효율을 얻을 수 있는 것으로 밝혀져 선진국을 중심으로 가장 효율적인 유기성폐자원의 처리 방법인 동시에 경제적인 방안으로 인식되고 있다. 선진국의 경우 혐기성 소화에 의해 발생하는 바이오가스는 청정·재생에너지로 인식되어 활발한 연구가 진행되고 있는 실정인 반면, 우리나라는 에너지 빈국임에도 불구하고 유기성폐자원을 이용한 바이오가스의 생산 및 이용 기술개발은 아직 기초단계를 벗어나지 못하고 있는 실정이다³⁾.

따라서 유기성폐자원을 안정화하고 바이오에너지로 자원화하는 효율적인 혐기성 소화 공정의 연구개발은 사회적/환경적으로 큰 가치가 있다고 사료되며 이는 최근 화석에너지 고갈위기, 국제유가 급변 등의 요인과 더불어 기후변화협약에 따른 온실가스 저감을 위한 청정대체에너지 개발의 측면에서 반드시 연구되어야 할 기술이라 하겠다. 특히 청정에너지로 각광받고 있는 수소가스의 생산이 가능한 암발효(dark fermentation) 공정은 2000년 후반부터 많은 연구가 진행되고 있다. 수소는 연소 시 물만 생산하고, 전기로의 전환율이 높고, 단위질량당 가장 높은 열량을 가진 에너지원이지만, 현재 대부분의 수소는 화석연료를 기반하여 생산되고 있다⁴⁾.

수소발효는 산발효의 일종으로서 진행 중 다량의 산이 생성되어 pH가 급속히 떨어지게 된다. pH는 수소생산 시 가장 중요한 효소로 작용하는 'hydrogenase'의 활성과 미생물 군집의 변화 등에 영향을 끼치므로 이에 대한 제어가 필요하다. 수소발효 시 적정 pH는 일반적으로 5.0-6.5 사이로 알려져 있지만, 그 범위는 4-9까지 매우 범위가 넓고, 초기 및 운전 pH를 동시에 최적화한 연구는 진행되지 않았다⁵⁾.

이를 바탕으로 본 연구에서는 음식물쓰레기를 수소발효 시 초기 및 운전 pH를 동시에 최적화하는 연구를 진행하였다. 추가적인 식종균은 주입하지 않았으며, 50°C의 온도 조건에서 수소발효균의 자동 선별 능력을 활용하였다⁶⁾. 이어서, pH 조절시 다량의 알칼리도의 공급이 요구되는데 이를 해결하

기 위하여 상대적인 알칼리도가 풍부한 축산폐수와의 혼합발효 실험을 진행하였다⁷⁾.

2. 실험방법

2.1 기질 성상 및 준비

실험에 사용된 음식물쓰레기의 TS(Total Solids), VS(Volatile Solids), COD(Chemical Oxygen Demand) 농도 및 pH는 각각 170 g/L, 152 g/L, 195 g/L, 4.4이었다. 한 편 축산폐수의 주요 성상은 COD, VSS(Volatile Suspended Solids), 알칼리도 농도 및 pH는 각각 35 g/L, 11 g/L, 9,800 g CaCO₃/L, 8.0이었다. COD 기준 탄수화물 함량은 음식물쓰레기, 축산폐수 각각 50%, 5%였다. 발효 전 음식물쓰레기는 탄수화물을 기준으로 30 g COD/L가 되게 희석 후 이용하였고, 축산폐수는 그대로 이용하였다.

2.2 발효 실험 및 분석 방법

실험에 이용된 회분식 반응기의 유효 부피 200 mL (전체 부피 635 mL)의 pH 조절이 가능하도록 제작된 원통형 반응기를 이용하였다. 교반속도는 150 rpm이었고, 초기 및 운전 pH를 각각 6.0, 7.0, 8.0, 9.0±0.1, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0±0.2로 조절하여 실험을 진행하였다. 발효 시작 전에 5분 간의 질소 가스 퍼징을 통해 혐기 조건으로 만들었으며, 온도는 water bath를 통해 50°C로 유지하였다. 가스 발생 및 조성은 0.5-5 h 마다, 액상은 2-10 h 마다 샘플링 후 분석하였다. 분석 방법은 기존 문헌에 상세히 표기되어있다⁶⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 영향

다양한 조건에서의 수소 전환율을 Table 1에 제시한바와 같이 초기 pH 보다는 운전 pH가 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 운전 pH가 4의 경우엔 초기 pH값과 무관하게 수소 전환율이 0.3 mol H₂/mol hexose_{added} 이하로 낮았다. 한편, 운전 pH가 5-7인 경우, 초기 pH와 무관하게 1 mol H₂/mol hexose_{added} 이상의 값을 기록하였다. 이를 좀 더 자세히 알아보기 위하여 3차원 Mesh Plot (Fig. 1)을 적용하여 수소 전환율과 초기 및 운전 pH와의 관계식을 표현하였다 (SigmaPlot 9.0 이용). 본 식을 이용하여 구한 최적 초기 및 운전 pH는 각각 7.50, 6.01이었다.

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ yield} &= 3.3626x + 1.6587y - 0.2813x^2 \\ &- 0.1114y^2 + 0.0020xy - 14.7690 \\ (x &= \text{초기 pH}, y = \text{운전 pH}, R^2 = 0.95, F = 35.93) \end{aligned}$$

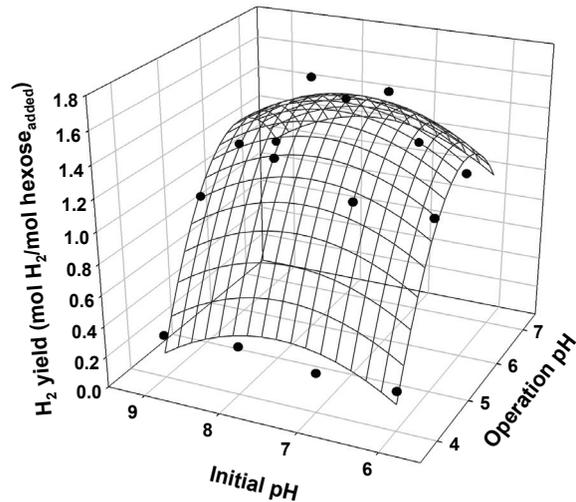


Fig. 1. 3-D mesh plot describing the effect of various initial and operating pHs on H₂ yield

Table 1. H₂ yields (mol H₂/mol hexose_{added}) at various initial and operating pH conditions

pH	Initial pH				
	6±0.1	7±0.1	8±0.1	9±0.1	
Operational pH	4±0.2	0.2579	0.2564	0.3153	0.2804
	5±0.2	1.1079	1.1200	1.3041	0.9831
	6±0.2	1.1981	1.6241	1.6450	1.1494
	7±0.2	-	1.1472	1.3600	1.0000

Fig. 2는 다양한 초기 및 운전 pH 조건에서의 알칼리 요구량이다. 그래프에 잘 명시되어 있듯이 운전 pH 4를 제외하고는 6 mol OH⁻/g VS 이상의 많은 양의 알칼리가 요구됨을 관찰할 수 있었고, 이는 경제적으로 큰 부담이 될 수 있다. 이를 극복하기 위하여 알칼리도가 풍부한 축산폐수와와의 혼합발효 실험을 진행하였다.

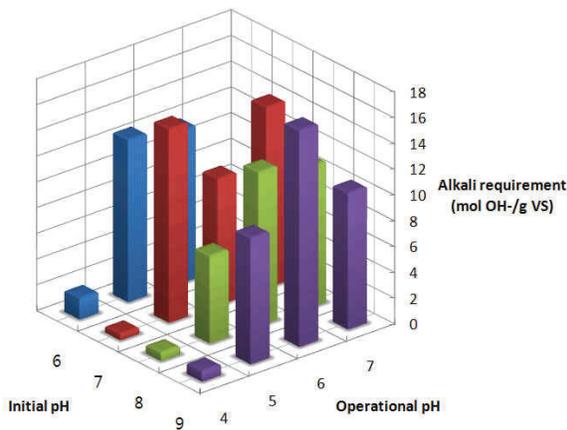


Fig. 2. The amount of alkali requirement at various initial and operating pH conditions

3.2 축산폐수와와의 혼합발효

본 실험에서는 요구되는 알칼리량을 줄이기 위하여 유효부피 (200 mL)의 5, 10, 20, 30, 40%에 해당하는 축산폐수를 음식물쓰레기의 희석수 개념으로 첨가하였다. Fig. 3에 나와 있듯이, 축산폐수를 추가로 넣을 경우, 예상치 않게 수소 발생량이 증가하였다. 탄수화물 농도는 1 g/L 이하로 축산폐수로부터 수소를 회수할 수 있는 양은 미비하므로, 축산폐수 내의 다른 물질이 음식물쓰레기로부터의 수소발효 효율을 상승시켰을 것으로 판단되고, 이에 대해서는 향후 자세히 고찰할 계획이다. 하지만, 축산폐수를 첨가할 경우, 요구되어지는 알칼리 첨가량이 줄어들어는 극명하였다 (Fig. 4). 이 연구 결과는 고농도의 유기물을 함유한 음식물쓰레기의 수소발효 시 희석수 요구량과 알칼리 요구량을 절감하여 경제성을 증대시키고, 나아가 혼합발효를 통해 상승작용 (Synergism)을 가능하게 하는 주춧돌이 되는 결과로 판단된다⁸⁾.

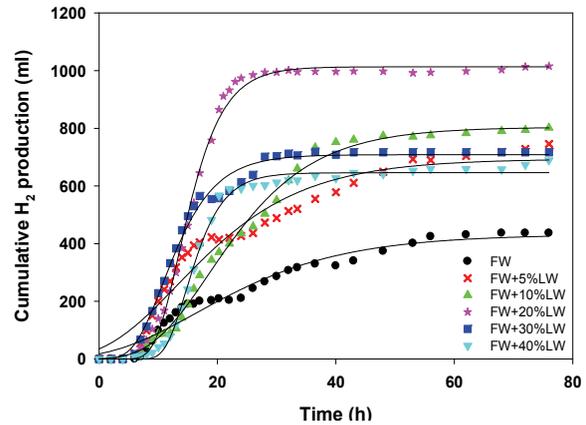


Fig. 3. Cumulative H₂ production at various added ratios of livestock wastewater

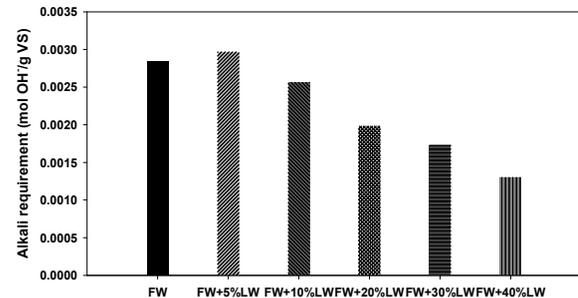


Fig. 4. The amount of alkali requirement at various added ratios of livestock wastewater to food waste

4. 결론

음식물쓰레기를 50°C로 배양할 경우, 수소발효 효율을 증대시키기 위하여 초기 및 운전 pH를 동시에 최적화하였다. 최적 초기 및 운전 pH는 각각 7.50, 6.01이었고, 수소전환율과의 관계는 $H_2 \text{ yield} = 3.3626x + 1.6587y - 0.2813x^2 - 0.1114y^2 + 0.0020xy - 14.7690$ (x =초기 pH, y =운전 pH) 과 같이 표현할 수 있었다. 축산폐수를 음식물쓰레기에 보조기질로 첨가 시 축산폐수내의 풍부한 알칼리도가 공급되어 수소 발효 시 pH 조절을 위해 필요한 알칼리량을 효과적으로 줄일 수 있었다. 또한 축산폐수를 혼합할 경우, 수소 생산량도 크게 증가되었는데, 이는 축산폐수내에 풍부하지만, 음식물쓰레기에는 부족한 영양물질 때문으로 판단되며 이에 대해서는 향후 심도있게 관찰할 예정이다.

사 사

이 논문은 2016년도 경남과학기술대학교 대학회
계 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. Status of Waste Treatment, Department of Environment, (2014).
2. Status of livestock wastewater treatment, Department of Environment, (2014).
3. Assesment of biogasification of organic wastes business, National Assembly Budget Office, (2012).
4. Gioannis, G. D., Muntoni, A., Poletini, A., Pomi, R., "A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions", *Waste Manage.* 33, pp. 1345–1361. (2013).
5. Xiao, B., Han, Y., Liu, J., "Evaluation of biohydrogen production from glucose and protein at neutral initial pH", *Int. J. Hydrogen Energ.* 35, pp. 6152–6160. (2010).
6. Kim, D. H., Wu, J., Jeong, K W., Kim, M. S., Shin, H. S., "Natural inducement of hydrogen from food waste by temperature control", *Int. J. Hydrogen Energ.* 36, pp. 10666–10673. (2011).
7. Kim, D. H. and Oh, S. E., "Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions", *Waste Manage.* 31, pp. 1943–1948. (2011).
8. Kim, D. H., Kim, S. H., Kim, H. W., Kim, M. S., Shin, H. S., "Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance", *Bioresource Technol.* 102, pp. 8501–8506. (2011).