

산업공정의 폐수처리에서 발생된 폐활성슬러지 및 인공음식폐기물을 이용한 생물학적 수소생성에 관한 연구

Study on Bio-H₂ Production from Synthetic Food Waste and Activated Sludge from Industrial Waste Water Processes using Dark-fermentation

김태형¹ · 김미형¹ · 이명주¹ · 황선진¹ · 엄형춘^{2*}

Tae-Hyeong Kim¹ · Mi-Hyung Kim¹ · Myoung-Joo Lee¹ · Sun-Jin Hwang¹ · Hyoung-Choon Eom^{2*}

1 경희대학교 환경학 및 환경공학과 · 환경연구센터, 2 과학기술연합대학원대학교

(2010년 10월 6일 접수 ; 2010년 12월 8일 수정 ; 2010년 12월 10일 채택)

Abstract

This study performed to extract operation factors of major organic wastes, which were food wastes and waste activated sludge generated in industries in order to use them as a substrate for bio-H₂ production. According to the results of experimental analysis for hydrogen production capacity by various organic concentrations, the hydrogen production yield was the highest at 80 g/L, and the efficiency was improved by the pretreatment of waste activated sludge (acid treatment, alkali treatment). Hydrogen production efficiency was improved by mixing food wastes and waste activated sludge if waste activated sludge was below than 30%, however, it was decreased when it was more than 50%. The impacts of heavy metals on the hydrogen production shows that the inhibition level depends on the concentration of Cr, Zn, and Cu, Fe was able to enhance the hydrogen production.

Key words : Bio-H₂, VFAs, Food waste, Activated sludge, Heavy metal, Hydrogen production activity

주제어 : 바이오수소, 유기산, 음식폐기물, 폐활성슬러지, 중금속, 수소생성능

1. 서론

지난 10년간, 에너지 수요급증으로 인한 화석연료의 무분별한 사용은 토양, 공기, 물 등의 환경오염 및 기후변화, 해수면상승 등의 환경변화를 야기 시키고 있으며, 최근 이러한 문제에 대응하기 위해 대체에너지 개발의 필요성이 대두되고 있다.

대체에너지로는 bio-ethanol, bio-diesel, 풍력발전, 태양광에너지, 태양열에너지, 수소에너지 등이 있으며, 이중 수소에너지는 높은 에너지효율(122 kJ/g) 및 연료전지를 통해 쉽게 전기로 전환이 가능하며, 다양한 형태로 저장이

가능한 장점을 가지고 있다(Scott, 2004). 또한 질소, 황, 탄소 등을 포함하고 있지 않아 연소 후 오염물질 배출이 없는 청정에너지로 각광 받고 있다(Veziroglu and Barbir, 1992). 그러나 현재 생산되는 수소에너지의 대부분은 천연가스 및 나프타 등의 화석연료를 원료로 사용하여 얻어지고 있어, 환경오염 및 source의 제한이라는 단점을 가지고 있다. 따라서 수소에너지를 친환경적으로 생산할 수 있는 source 선정 및 새로운 수소에너지 생산기술 개발이 필요하다.

생물학적 수소생산 방법은 dark-fermentation과 photo-fermentation으로 나누어지며, 이중 dark-fermenta

* Corresponding author Tel:+82-42-868-3610, Fax:+82-42-868-3610, E-mail: khuswtlab@empal.com(Eom, H.)

-tion은 photo-fermentation에 비해 수소생성 속도가 월등히 높고(dark-fermentation : 1.6~26.9 L-H₂/L, photo-fermentation : 0.04~0.2 L-H₂/L), 광원을 필요로 하지 않기 때문에 지속적인 수소생산이 가능하다(Levin et al., 2004). 대표적인 혐기성 수소생성 미생물(Hydrogen Producing Bacteria : HPB)인 *Clostridium sp.*은 열악한 환경에서는 spore를 형성하여 생존이 가능한 것으로 알려져 있으며(Halenbeck and Benemann, 2002), Ren et al.(2008)의 연구에 의하면, 산처리, 열처리, 알카리 처리 등을 이용하여 혼합 미생물로부터 HPB의 선택적 분리가 가능하다고 보고되고 있다.

Dark-fermentation을 이용한 생물학적 수소생산 방법은 수소생산과 동시에 유기성 폐기물 처리가 가능한 장점으로 인해 최근 많은 연구가 여러 나라에서 활발히 진행되고 있으나 대부분의 연구가 glucose, sucrose 등과 같이 인공기질을 이용한 기초연구 수준에 머무르고 있는 상황이며, 음식폐기물 및 폐활성 슬러지 등의 바이오매스를 수소생산에 이용하기 위한 전처리조건 및 운전조건이 확립되지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 산업공장에서 발생하는 폐활성 슬러지 및 음식폐기물을 생물학적 수소생산의 기질로 이용하기 위한 전처리조건을 도출하고자 하며, 수소생성에 영향을 주는 유기물 농도, 폐활성 슬러지와 음식폐기물 혼합비, 중금속 종류 및 농도에 대해 회분식 조건으로 평가함으로써,

폐활성슬러지 및 음식폐기물 등의 바이오매스를 수소생성 원료로 이용하기 위한 적정 운전조건을 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 시료

본 연구에서 사용한 seeding sludge는 B시 하수처리장 혐기성 소화조에서 채취하여 약 2mm 체(sieve)를 이용하여 불순물을 제거하였으며, 혼합 미생물로부터 HPB를 선택적으로 분리하기 위해 3N HCl을 이용하여 pH 2에서 24h 동안 산처리 후 사용하였다(Lee et al., 2009). Sludge의 기본 특성을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 사용한 폐활성 슬러지는 K 공장 하수처리장 농축조에서 채취하여, 약 2mm 체를 이용하여 불순물을 제거한 후 사용하였으며, 인공 음식폐기물은 성분분석을 통해 음식물 폐기물과 유사한 성분을 가지고 있는 dog-food (produced by Barraca J.W. Erro S.A)를 이용하였다. 각각의 기본 특성은 Table 2, Table 3과 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 유기물 농도 영향

Fig. 1과 같이 유효 부피가 4 L인 반응조에 seeding sludge와 기질을 1:1(v/v)로 혼합해 주었다. 이때 유기물

Table 1. Characteristics of anaerobic digestion sludge

TS(%)	VS(%)	TSS(mg/L)	VSS(mg/L)	TCOD _{cr} (mg/L)	SCOD _{cr} (mg/L)	pH
2.3	1.2	21,000	12,500	19,500	1,000	6.7

Table 2. Characteristics of activated sludge

TS(%)	VS(%)	TSS(mg/L)	VSS(mg/L)	TCOD _{cr} (mg/L)	SCOD _{cr} (mg/L)	pH
1.73	1.1	15,000	10,700	16,800	900	6.7

Table 3. Characteristics of dog food

TS(%)	VS(%)	TCOD _{cr} (g-COD/g)	SCOD _{cr} (g-COD/g)	N(%)	Water contents(%)	Carbohydrate(%)
92.6	85.9	1.16	0.11	4.5	7.4	40-45

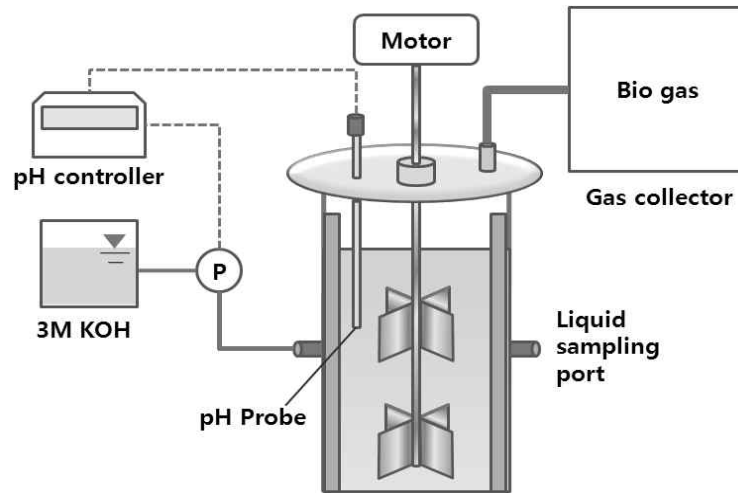


Fig. 1 Schematic diagram of batch reactor for dark fermentation

농도를 20, 30, 40, 50, 60, 80, 120, 150 g/L로 해 주었으며, 교반기를 이용하여 완전혼합 하였다. 반응조 내부를 완전한 혐기성 상태로 조성하기 위해 N_2 가스를 이용하여 head space 내에 존재하는 산소를 탈기시켜 주었으며, 반응조 내 미량산소 제거를 위해 환원제인 L-cystein을 0.25 g/L 농도로 주입하였다. pH는 pH controller를 설치하여 수소 생성에 최적이라고 알려져 있는 5.5 ± 0.1 , 온도는 항온조를 이용하여 $35 \pm 1^\circ C$ 로 유지시켜 주었으며, 실험은 batch test로 48시간 동안 진행하였다.

2.2.2 폐활성 슬러지 가용화

폐활성 슬러지를 생물학적 수소생산에 이용할 경우 수소 생산율이 낮은 것으로 보고되고 있다. 따라서 전처리 기술을 이용하여 슬러지 내 미생물의 세포벽(cell wall)을 효과적으로 파괴함으로써 체세포의 주요 구성성분인 단백질, 지방, 탄수화물, 핵산과 같은 유기성분의 가용화(solubilization)도를 높이고자 하였으며, 슬러지 내 수소소비 미생물을 사멸시킴으로서 수소생성 효율을 증대시키고자 하였다. 본 연구에서는 전처리 방법 중 화학적 처리인 산처리와 알칼리처리를 적용하였다.

산처리는 3N HCl을 사용하여 pH 2, 알칼리처리는 3N KOH를 이용하여 pH 12로 조절한 후 상온에서 3시간 동안 교반해 주었다. 가용화 처리된 폐활성 슬러지와 산처리된 seeding 슬러지를 1:1(v/v)로 혼합하여 4 L로 하였으며, pH 5.5 ± 0.1 , 온도 $35 \pm 1^\circ C$, 유기물 농도 80 g/L 조건에서 batch test를 48시간 동안 진행하였다.

2.2.3 폐활성 슬러지와 음식폐기물 혼합비가 수소생성에 미치는 영향

음식폐기물과 하수슬러지는 처리 및 처분이 어려운 대표적인 유기성 폐기물이다. 음식폐기물은 직매립이 금지됨에 따라 다른 처분대안이 필요한 실정이며, 하수슬러지 역시 해양투기가 금지될 예정이므로 그 처리 대책이 시급히 요구되고 있다.

음식폐기물은 다량의 탄수화물을 함유하고 있어 수소생성 미생물의 기질로 이용이 가능하며, 폐활성 슬러지의 경우 탄수화물 함량은 낮지만 미량 영양물질 및 단백질 등을 가지고 있어 탄수화물 함량이 높은 음식폐기물과 혼합하여 사용할 경우 기질로서 이용가능하다. 따라서 본 연구에서는 생물학적 수소생성시 음식폐기물과 폐활성 슬러지의 혼합비가 수소생성에 미치는 영향과 슬러지 감량에 미치는 영향을 알아보기 위해, 음식폐기물과 폐활성슬러지의 혼합비(v/v)를 2:8, 7:3, 5:5, 3:7, 9:1로 달리하여 실험을 진행하였다.

2.2.4 중금속 종류 및 농도가 수소생성에 미치는 영향

하수슬러지 등의 유기성 폐기물 내에는 다양한 종류의 중금속이 존재하고 있으며, 생물학적 처리에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 중금속이 methane 생성에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 진행되어 있으나, 중금속이 생물학적 수소생성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다(Fang and Hui, 1994; Lin and Chen, 1999).

따라서 본 연구에서는 중금속의 종류 및 농도가 생물학적

수소생성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 중금속 종류 및 농도를 달리하여 유기물 농도 80 g/L, pH 5.5±0.1, 온도 35±1°C 조건에서 Fig. 1의 반응을 이용하여 혐기상태에서 batch test를 48시간 동안 진행하였으며, 실험에 사용한 중금속 종류는 및 농도는 Table 4와 같으며 중금속 농도는 제시된 시약을 사용하여 Zn²⁺, Cu²⁺, Cr²⁺, Fe²⁺을 기준으로 조정하였다.

2.2.5 Hydrogen production activity

본 연구에서는 Lin and Shei(2008)에 의해 제시된 hydrogen production activity(A_h)를 이용하여 수소생성 효율을 평가하였다. 이 값은 식(1)과 같이 각각의 조건에서의 수소발생량을 대조군에서 발생한 수소발생량과의 비율로 나타낸 것이다.

$$A_h(\%) = \frac{H_m}{H_c} \times 100 \text{----- 식(1)}$$

H_m = The amount of hydrogen production in 48h

H_c = The amount of hydrogen production in 48h by the control

2.3 분석 방법

2.3.1 슬러지 및 인공기질 분석조건

COD는 TCOD와 SCOD 모두 spectrophotometer (HS-3100, Humas, Korea)를 이용하여 적정 농도범위로 희석한 후 분석을 실시하였으며, 분석값은 COD_{cr}로 표기하였다. TS, VS, TSS 그리고 VSS 측정은 standard methods에 명기된 방법으로 분석하였으며, TSS와 VSS는 10배 희석한 후 분석하였다. pH는 pH meter(pH-200L, Istek, Korea)를 이용하여 측정하였으며, 인공기질 내 탄수화물 분석은 Dubois 방법에 준하여 phenol-sulfuric acid 법으로 실시하였다(Dubois *et al.*, 1956).

2.3.2 VFAs 분석조건

반응조 내 유기산 농도 및 함량은 IC(Basic 792, Ionchromatography, Metrohm, Swiss)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 5에 나타내었다. 유기산 농도 측정시료는 측정 전 반응조에서 시료를 일정량 취하여 희석한 후 GF/C 여지로 여과하여 사용하였다.

Table 4. Kinds of heavy metals and concentration

Parameter	Unit	Value
Zn ²⁺ as ZnSO ₄ ·H ₂ O	mg/L	0 - 800
Cu ²⁺ as CuSO ₄ ·5H ₂ O	mg/L	0 - 80
Cr ²⁺ as K ₂ Cr ₂ O ₇	mg/L	0 - 160
Fe ²⁺ as FeSO ₄	mg/L	0 - 500

Table 5. Ionchromatography conditions for VFAs analysis

Parameters	Conditions
Column	Metrosep Organic Acids
Eluent	0.5 mmol/L perchloric acid
Suppressor	MSM (10 nmol/L lithium chloride)
Flow	0.6 mL/min
Injection volume	20 μl

2.3.3 가스 분석조건

수소, 이산화탄소, 메탄의 함량 분석은 GC(M600D, Young Lin, Korea)를 사용하였으며, detector(TCD), column(60/80 Carboxen-1000(I.D. 2.1mm), oven temp.(120℃), detector temp.(200℃)인 조건에서 분석하였다.

표준정량곡선을 작성하기 위하여 99.9% H₂, 52.3% CH₄, 99% CO₂ 가스를 이용하였으며, 측정시료는 가스포집 bag 을 이용하여 채취하였다. 가스가 포집된 bag에서 100 μl를 취하여 시료를 측정하였으며, 가스발생량은 가스포집 bag 의 포집량을 측정하여 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 유기물 농도에 따른 수소생성량 평가

생물학적 수소생성에 있어서 중요한 인자 중 하나는 유기물 부하의 적절한 조절이다. 따라서 주입되는 유기물 양이 수소생성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 유기물 농도를 20~150 g/L로 설정하여 48시간 동안 batch test를 실시한 결과 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 2에서와 같이 주입되는 유기물양이 증가되어 유기물 부하가 커질수록 많은 양의 수소가 발생되었으며, 총 수소 발생량은 150 g/L의 유기물 농도에서 26 L로 가장 많이 발생되었다. 수소생성 수율은 80 g/L의 유기물 농도에서 67 mL-H₂/g-substrate로 가장 높았으며, 20 g/L의 유기물 농도에서 7.2 mL-H₂/g-substrate로 가장 낮았다. 발생된 가스의 주요성분은 H₂(약 50%)와 CO₂(약 50%)였으며

메탄 발생은 없었다.

Table 6은 유기물 농도에 따른 VFAs 발생량을 나타낸 것이다. 유기물 농도가 증가함에 따라 VFAs 발생량도 증가하였으며, butyrate와 acetate가 주요 부산물로 생성되었다. 120 g/L의 유기물 농도에서 acetate 농도는 약 5.8 g-COD/L, butyrate 농도는 약 16.5 g-COD/L였으며, 150 g/L의 유기물 농도에서 acetate 농도는 약 6.7 g/L, butyrate 농도는 약 21 g-COD/L로 나타났다.

Ginkel and Loga(2005)의 연구에서는 acetate 농도가 1.6 g-COD/L, butyrate 농도가 2.8 g-COD/L일 때 수소 발생량이 13% 감소하는 것으로 나타났고, Zheng and Yu(2005)의 연구에는 16 g-COD/L의 butyrate 농도에서 수소발생량이 22% 감소하였으며, 32 g-COD/L의 butyrate 농도에서는 강한 inhibition을 주는 것으로 보고되었다. 그리고 Wang *et al.*(2008)의 연구결과에서는 acetate 농도가 5 g-COD/L일 때 수소발생량이 30% 감소하였으며, 26 g-COD/L 농도에서는 80% 이상 저해를 주는 것으로 보고되었다.

따라서 수소생성 시 생산되는 유기산이 고농도로 반응조 내에 존재하게 되면 수소생성 미생물에게 저해를 주는 것으로 사료되며, 이러한 이유로 120 g/L, 150 g/L의 유기물 농도에서 보다 80 g/L의 유기물 농도에서 수소생성수율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 생물학적 수소생산을 위한 적정 유기물 농도는 수소생성수율이 가장 높은 80 g/L가 적합한 것으로 판단된다.

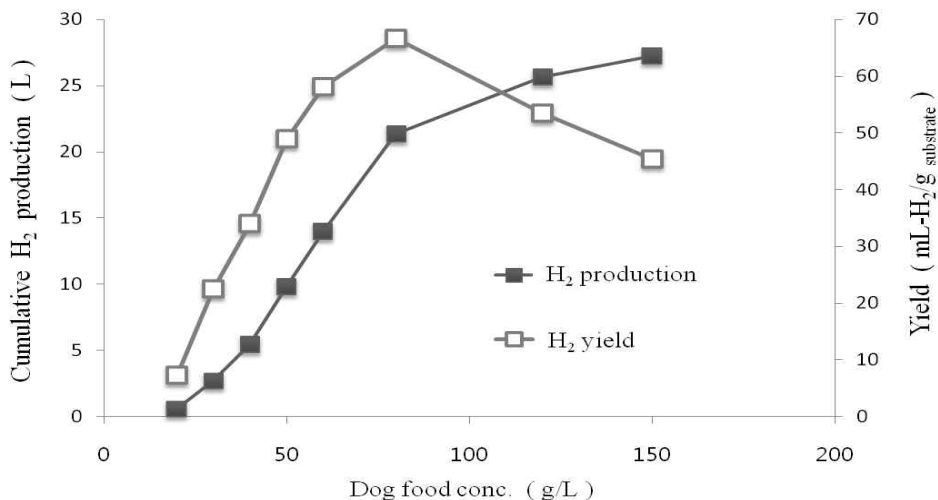


Fig. 2. The effects of substrate conc. on the cumulative hydrogen production

Table 6. The effects of dog food concentration on the VFAs production.

Dog-food Conc. (g/L)	VFAs production (g COD/L)				
	Formate	Acetate	Propionate	Butyrate	Valerate
20	0.13	1.43	2.58	0.71	N.D
30	0.02	1.86	1.37	4.60	0.22
40	0.20	0.69	0.69	4.07	N.D
50	0.27	1.35	0.38	6.33	0.25
60	0.06	3.17	2.49	9.35	0.96
80	0.25	4.30	3.50	12.33	0.46
120	0.02	5.87	4.81	16.55	1.96
150	0.02	6.75	4.02	21.07	1.40

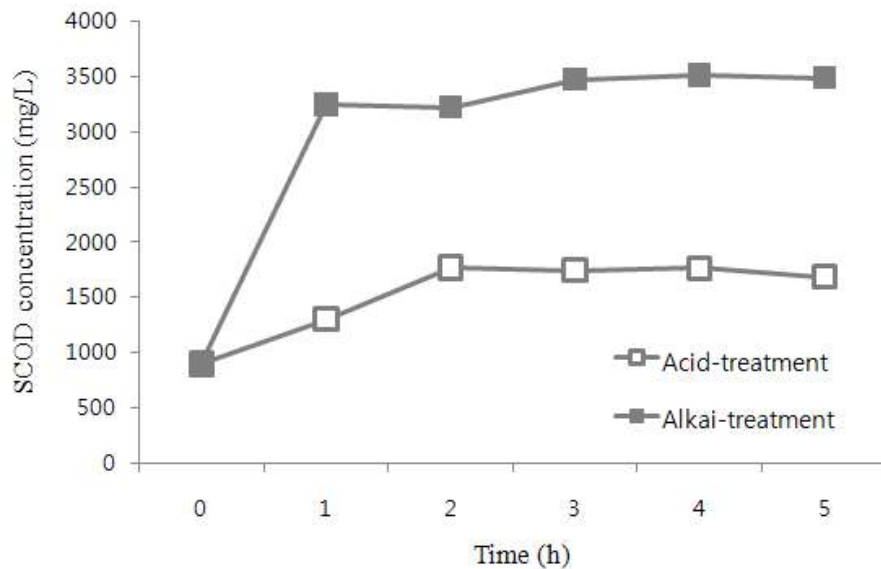


Fig. 3 SCOD variation of activated sludge according to the treated time

3.2 가용화 및 수소발생량 평가

바이오매스를 이용한 수소생성시 효율을 높이기 위해서는 고형물 형태의 고분자 물질을 가용화(solubilization)하여 저분자화시켜야 한다. 따라서 본 연구에서는 폐활성슬러지를 대상으로 화학적 처리인 산처리와 알카리처리를 적용하여 최적의 전처리 방법을 도출하고자 하였다.

폐활성슬러지를 대상으로 산처리(pH 2, HCl)와 알카리처리(pH 12, KOH)를 5시간 동안 진행하였으며, Fig. 3과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 전처리 후 SCOD 농도는 알카리처리가 900 mg/L에서 3400 mg/L로 약 3.8배, 산처리가 900 mg/L에서 1600 mg/L로 약 1.8배 증가하는 것으로

나타나, 알카리처리 조건이 산처리 조건 보다 효과적인 가용화 방법으로 도출되었으며, 이때 적정 전처리 시간은 3시간인 것으로 나타났다.

가용화처리가 수소생성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 폐활성슬러지를 대상으로 알카리처리(pH 12, KOH)와 산처리(pH 2, HCl)를 3시간 동안 실시하였으며, 가용화된 폐활성슬러지와 무처리된 폐활성슬러지를 대상으로 유기물 농도 80 g/L, pH 5.5±0.1로 조정하여 48시간 동안 batch test를 진행한 결과, 무처리 조건보다 산처리 및 알카리처리한 조건에서 10~20% 정도 높은 수소발생량을 나타내었으며, 산처리한 조건에서 약 20 L, 알카리 처리한 조건에서

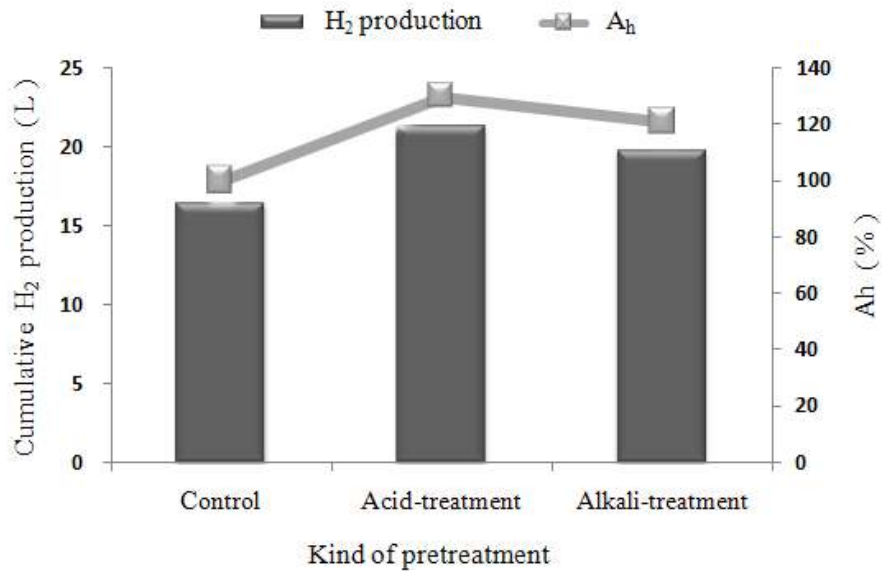


Fig. 4 The effects of pretreatment on the cumulative hydrogen production

Table 7. The effects of each pretreatment method on the VFAs production.

Pretreatment	VFAs concentration (g-COD/L)					B/A ratio
	formate	acetate	propionate	butyrate	valerate	
Non treatment	0.05	4.80	4.86	9.76	0.05	2.03
Acid treatment	0.02	3.87	0.56	11.47	0.14	2.96
Alkali treatment	0.05	4.74	0.27	12.93	0.18	2.73

약 19 L의 수소가 발생되어, 전처리 방법에 따른 수소발생량 차이는 없는 것으로 나타났다. 이는 전처리를 통해 증가한 SCOD 값이 주입된 dog food의 양보다 작았기 때문으로 판단된다.

무처리 조건과 산처리 및 알카리처리 조건에서 발생된 VFAs의 농도 및 구성성분의 결과를 Table 7에 나타내었다. 무처리 조건 보다 산처리 및 알카리처리 조건에서 많은 양의 butyrate와 acetate가 발생되었으며, propionate 농도는 낮게 나타났다. 또한 수소생성에서 간접 지표인 B/A ratio이 무처리 조건 보다 산처리 조건에서 2.9, 알카리처리 조건에서 2.7로 높게 나타났다. 그리고 무처리 조건에서 전처리한 조건 보다 많은 양의 propionate가 발생되었다.

생물학적 수소생산시 H₂, CO₂ 등의 가스가 발생되며, 부산물로 유기산이 발생하게 된다. 이때 butyrate와 acetate가 주요 유기산으로 발생하게 되며, 발생된 butyrate와 acetate의 비율이 높을수록 수소생성에 유리하다. 그러나 수소생성시 부산물로 propionate가 다량 발생하게 되면 수소생성에 저해를 주는 것으로 보고되고 있다(Vavilin *et al.*, 1995).

따라서 폐활성슬러지를 산처리 및 알카리처리할 경우 유기물의 가용화 기능 뿐 만 아니라, 폐활성슬러지 내 존재하는 수소소비 미생물 및 타미생물의 활성을 저해시키고, HPB를 우점화시킴으로서 무처리 조건 보다 수소생성 발생량이 높았던 것으로 판단된다.

3.3. 폐활성 슬러지와 음식폐기물 혼합비에 따른 수소생성 효율 및 슬러지 감량화

폐활성 슬러지와 음식폐기물 혼합비를 달리하여 실험을 진행한 결과, Fig 5와 같은 결과를 얻었다. 음식폐기물만을 기질로 이용하는 것 보다 음식폐기물과 슬러지를 9:1, 7:3으로 혼합하는 것이 수소생성에 긍정적인 것으로 나타났다. 이러한 이유로는 음식물 쓰레기에는 존재하지 않고, 폐활성 슬러지에 존재하는 알카리도, 미량 영양물질 및 단백질 등이 공급되었기 때문으로 판단된다. 그러나 슬러지 비율이 50% 이상일 때는 수소생성량이 감소하는 것으로 나타났다. 음식폐기물과 폐활성 슬러지 혼합비에 따른 TSS 제거율을 알아보기 위해 실험을 진행한 결과, 음식폐기물만을 기질로 이용하였을 때 보다 음식폐기물과 슬러지를 9 : 1로 혼합하였을 때 약 34 %로 TSS 제거율이 control에 비하여 다소 높게 나타났다. 폐활성 슬러지 비율이 30%, 50%로 증가할수록 TSS 제거율은 26%, 20%로 감소하는 것으로 나타났으며, 폐활성 슬러지 비율이 70% 이상일 때는 TSS 제거율이 7 % 이하로 낮게 나타났다.

3.4. 중금속 종류 및 농도에 따른 수소생성 효율 평가

중금속 종류 및 농도변화가 수소생성에 미치는 영향을 알아보기, Zn, Cu, Cr, Fe을 이용하여 초기 농도를 달리하여 유기물 농도 80 g/L, pH 5.5±0.1인 조건에서 batch test를 48시간 동안 진행하여, Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

Cr은 0 mg/L에서 160 mg/L로 농도가 높아짐에 따라 수소생성에 미치는 영향이 다르게 나타났다. 0~80 mg-Cr/L의 농도범위에서는 수소생성에 저해가 없었으며, 20 mg-Cr/L의 농도에서는 10% 정도 수소생성이 증진되었으나, 160 mg-Cr/L 농도에서는 수소생성량이 약 50%로 감소하여 저해를 주는 것으로 나타났다. Cu는 0~40 mg/L의 농도범위에서는 큰 저해가 없는 것으로 나타났으며, 60 mg/L의 농도에서 약 20%의 inhibition을 주는 것으로 나타났다. Zn은 0~800 mg/L 농도 범위에서는 수소생성에 inhibition이 없는 것으로 나타났다.

Fe은 모든 농도에서 inhibition이 없었으며, 100~400 mg-Fe/L 농도범위에서는 Fe 농도가 0일 때 보다 약 40%, 500 mg-Fe/L 농도에서는 약 20% 높은 수소생성 효율을 나타내었다. 이러한 이유는 유기물로부터 수소생성시 환원된 ferredoxin이 hydrogenase의 작용으로 산화되면서 수소를 발생시켰기 때문이다. 이때 환원된 Ferredoxin은 [4Fe-4S] cluster로 구성되어 있으며, ferredoxin을 생성하기 위해서는 Fe을 필요로 하게 된다. 따라서 Fe의 농도가 증가함에 따라 hydrogenase의 활성이 증대되어 수소생성이 증가한 것으로 판단된다.

따라서 중금속이 함유된 바이오매스를 생물학적 수소생성의 기질로 이용시 다른 기질과 혼합하거나 전처리 공정을 통해 Zn, Cu, Cr의 농도는 낮추고, Fe은 적정 농도를 유지시켜줌으로써 효율적인 수소생성이 가능할 것으로 판단된다.

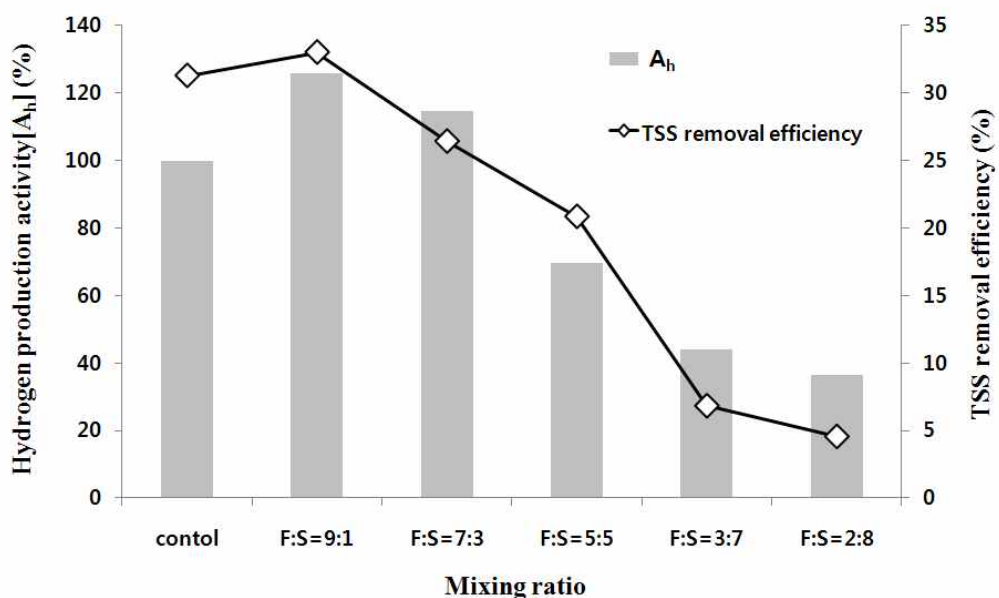


Fig. 5. The effects of food-waste(F) and activated sludge(S) mixing ratio on hydrogen production and TSS removal efficiency.

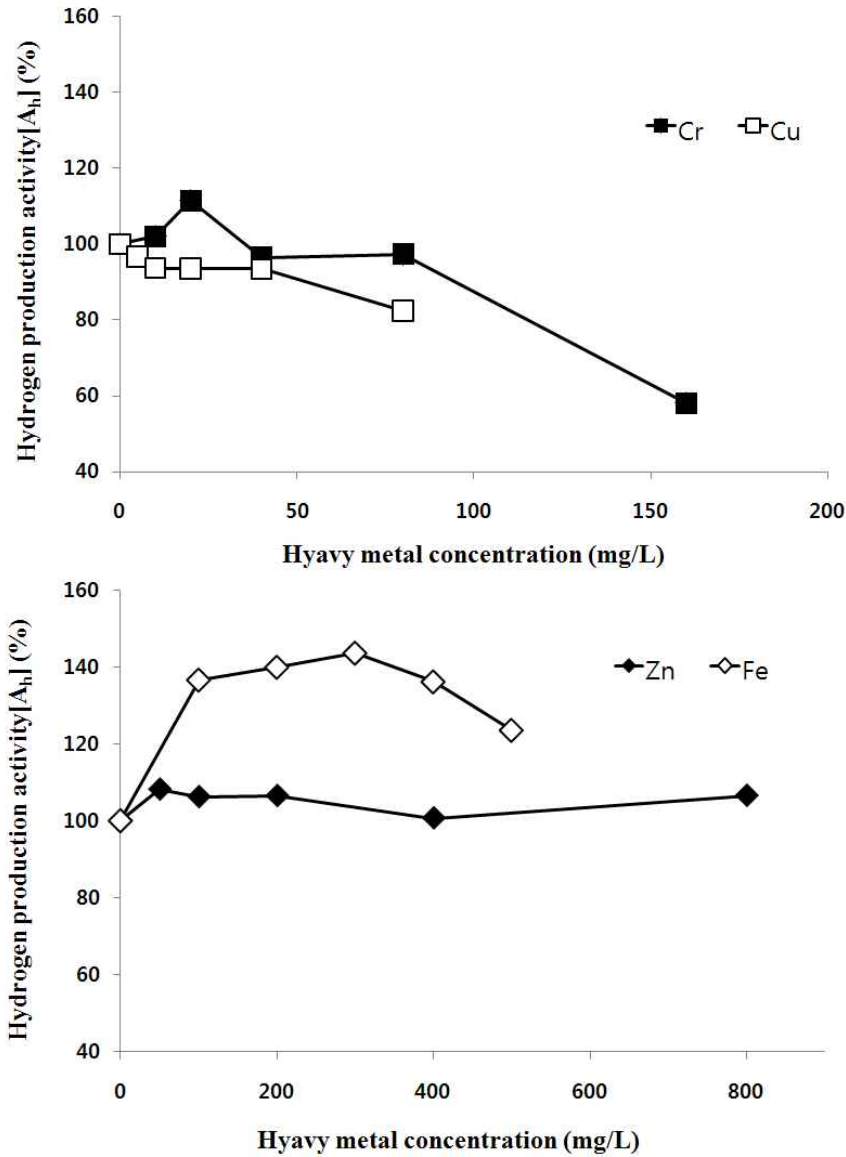


Fig. 6. The effects of heavy metal concentration on the hydrogen production activity.

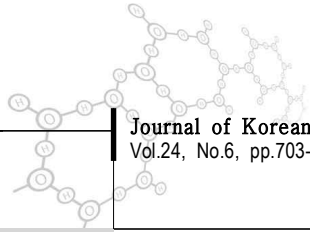
4. 결론

본 연구에서는 산업공정에서 발생하는 폐활성 슬러지 및 음식폐기물을 이용한 생물학적 수소생성시 전처리 방법, 유기물농도, 폐활성 슬러지와 음식폐기물 혼합비, 중금속 종류 및 농도가 미치는 영향을 평가한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 생물학적 수소생성시 유기물 농도가 증가함에 따라 수소

발생량은 증가하였으나, 유기물 농도가 고농도일 경우, 과도한 VFAs 발생으로 인해 수소생성 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 생물학적 수소생성시 높은 수소 수율을 얻기 위해서는 적정 유기물 농도를 사전에 파악하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

2. 산처리 및 알칼리 처리 등의 전처리를 통해 폐활성슬러지 내 고분자 물질을 저분자 물질로 전환시키고, HPB를 우점화 시킴으로서 수소생성 수율이 향상되었다.



3. 폐활성 슬러지와 음식폐기물을 이용한 생물학적 수소생성시 슬러지를 30% 이하로 혼합할 경우 수소생성 수율이 향상되는 것으로 나타나, 폐활성 슬러지와 음식폐기물을 생물학적 수소생성의 기질로 이용하기 위해서는 수소생성 수율 향상을 위한 적정 혼합비의 사전 도출이 중요한 것을 판단된다.

4. 중금속 종류 및 농도가 생물학적 수소생성에 미치는 영향을 평가한 결과, Cr은 160 mg/L, Cu는 60 mg/L의 농도에서 수소생성에 inhibition을 주었으며, Zn(0~800 mg/L)은 수소생성에 inhibition이 없었다. 반면 Fe은 100~500 mg/L의 농도에서 수소생성을 증대시키는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 환경부의 폐기물 에너지화·자원화 전문인력 양성사업으로 지원되었습니다.

참고문헌

- Dubios M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A. and Smith F. (1956) Colorimetric method for dermination of sugars and related substances, *Analytical chemistry*, **28**(3), pp. 350-356
- Fang, H.H.P., Hui, H.H. (1994) Effect of heavy metals on the methanogenic activity of starch-degrading granules, *Biotechnol. Lett*, **16**, pp. 1091-1096
- Ginkel S. V., Loga B. E. (2005) Inhibition of biohydrogen production by undissociated Acetic and butyric acids, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp. 9351-9356
- Hallenbeck, P. C. and Benemann, J. R. (2002) Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes, *Int. J. Hydrogen energy*, **27**, pp. 1185-1193
- Lee M. J., Song J. H., Hwang S. J. (2009) Effects of acid pre-treatment on bio-hydrogen production and microbial communities during dark fermentation, *Bioresource Technology*, **100**(3), pp. 1491-1493
- Levin D B, Pitt L, Love M. (2004) Biohydrogen production : prospects and limitation to practical application, *Int Hydrogen Energy*, **29**, pp. 173-185
- Lin C. Y., Shei S. H. (2008) Heavy metal effects on fermentative hydrogen production using natural mixed microflora, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, pp.587-593
- Lin, C.Y., Chen, C.C. (1999) Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule, *Water Res*, **33**, pp. 409-416.
- Ren N. Q., Guo W Q, Wang X. J., Xiang W. S., Liu B. F., Wang X. Z., Ding J., Chen Z. B. (2008) Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, pp.4318-4324
- Scott, D. S. (2004) Hydrogen-the case for inevitability, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, pp. 225-227
- Vavilin, V. A., Rytow, S. V., and Lokshina, L. Y. (1995) Modeling hydrogen partial pressure change as a result of competition between the butyrate and propionate groups of acidogenic bacteria, *Bioresource Technol.*, **54**, pp.17-177
- Veziroglu TN, Barbir F. (1992) Hydrogen : The wonder fuel, *Int J Hydrogen Energy*, **17**, pp.391-404
- Wang Y., Zhao Q. B., Mu Y., Yu H. Q.,Harrada H., Li Y. Y. (2008) Biohydrogen production with mixed anaerobic culture in the presence of high-concentration acetate, *Hydrogen energy*, **33**, pp. 1164-1171
- Zheng X. J., Yu H. Q. (2005) Inhibitory effect of butyrate on biological hydrogen production with mixed anaerobic cultures, *Environ management*, **74**, pp. 65-70