한국수소 및 신에너지학회 논문집(2004.9), 제15권 제3호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society (2004.9), Vol. 15, No. 3, pp. 187~193

생물학적 수소생산 공정 개발을 위한 오니 슬러지 전처리에 대한 연구

박대원†, 김동건, 김지성, 박호일
한국과학기술연구원/수질환경 및 복원 연구센타

A Study on the Pretreatment of Activated Sludge for Bio-hydrogen Production Process

Dea-Won Pak†, Dong-Kun Kim, Ji-Seong Kim, Ho-Il Park

Water Environmental & Remediation Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 136-791, South Korea

ABSTRACT

In this study, Anaerobic sewage sludge in a batch reactor operation at 35℃ was used as the seed to investigate the effect of pretreatments of waste activated sludge and to evaluate its hydrogen production potential by anaerobic fermentation. Various pretreatments including physical, chemical and biological means were conducted to utilize for substrate. As a result, SCODcr of alkali and mechanical treatment was 15 and 12 times enhanced, compared with a supernatant of activated sludge. And SCODcr was 2 time increase after re-treatment with biological hydrolysis. Those were shown that sequential hybridized treatment of sludge by chemical & biological methods to conform hydrogen production potential in bath experiments. When buffer solution was added to the activated sludge, hydrogen production potential increased as compare with no addition. Combination of alkali and mechanical treatment was higher in hydrogen production potential than other treatments.

주요기술용어 : Bio-hydrogen production(생물학적 수소생산), Waste activated sludge(폐활성 슬러지), Anaerobic Fermentation(혐기성 산발효), pretreatment(전처리), Buffer solution(완충용액)

1. 서론

2002년말 기준 우리나라의 하수 슬러지 발생량은 약 5,680톤/일이며 2005년에는 약 8,482톤/일으로 하수처리시설의 증설과 함께 지속적인 증가추세에 있다[1]. 또한 2003년 7월부터 휘발성유기물을 40%이상 함유한 유기성 오염물의 직매립이 전면 금지되고 해양투기는 1993년 런던협약에 의해 1996년부터 전 세계적으로 폐기물의 해양투기를 금지하고 있다. 이 때문에 이러한 휘발성 유기물

† Corresponding author : daewon@kist.re.kr

에 속하는 하수 슬러지의 새로운 처리방안 수립이 시급한 실정이다. 이러한 유기성 하수 슬러지의 처리대안으로 건조-소각 또는 퇴비화 재활용 등이 제시되고 있으나, 슬러지 내 함수율에 의해 이들 공정의 경제성이 좌우된다. 또한, 시설 및 처리비용이 고가이고 부가적인 대기오염 방지시설이 필요하므로 합리적이며 저비용의 슬러지 처리 대안이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

수소에너지는 청정하고, 재생가능하며, 높은 에너지 효율로 인하여 기존의 주요 에너지원인 화석 연료에 대체 가능한 에너지로써 그 중요성이 인식되기 시작하여 지구온난화와 여러 가지 환경문제를 근본적으로 해결할 수 있는 청정에너지로 각광받고 있다. 최근 수소 생산은 화석연료, 바이오메스, 그리고 화학적 또는 생물학적 공정을 통해 생산할 수 있는데, 그중에서 생물학적 수소생산 공정은 폐기물의 감량화와 함께 에너지의 생산이라는 점에서 매우 경제적이면서 이상적인 방법이라 할 수 있다[2~4]. 이러한 생물학적 수소생산 공정은 고농도의 폐수, 고형 폐기물, 또는 당밀, 글루코스, 결정화된 셀루로스[4~6] 등과 같은 수중에 존재하는 유기물을 이용하여 수소를 생산하는 연구가 수행중에 있다. 특히 오니 슬러지와 같은 폐기물을 유기원으로 이용하여 수소를 생산하는 혐기성 기술은 유기성 폐기물 처리/감량화 및 바이오 에너지의 회수율 향상은 물론, 미래의 에너지로 각광받는 수소의 생산기술을 확보할 수 있다는 측면에서 핵심적으로 개발되어야 할 기술이다[7].

본 연구에서는 현재 폐기 처리되고 있는 하수 슬러지를 생물학적 수소생산을 위한 미생물의 유기물로 전환함으로써 갈수록 어려워지는 유기성 폐활성 슬러지의 처리문제를 해결하고 매립 및 소각에 따르는 막대한 처리비용의 절감이 가능하며, 새로운 에너지로 각광받는 수소생산의 가능성을 확인하고자 다양한 조건에서의 오니 슬러지 전처리 방법을 모색하고 생물학적 수소생산의 잠재성을 평가하고자 하였다.

2. 실험내용 및 방법

2.1 오니 슬러지 가용화를 위한 전처리 기술개발

슬러지를 이용한 생물학적 수소생산은 슬러지 자체의 특성으로 인하여 유기원으로 사용하기에는 많은 어려움이 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 물리 · 화학 · 생물학적으로 다양한 조건에서 미생물을 전처리하여 미생물에 의한 수소 발생량을 극대화하기 위한 조건을 모색하였다. 전처리 조건으로는 알칼리처리, 산처리, 기계적처리, 열처리, 오존산화, Ultrasonic, 전기분해, 병합처리(알칼리처리+기계적처리, 열처리+기계적처리, 오존+과산화수소) 등을 통해 최적의 조건을 모색하고자 하였다. 전처리 강도는 초기 상등수의 SCODcr값을 분석한 후, 각각의 전처리 조건후의 상등수의 SCODcr을 측정하여 결정하였다.

2.2 전처리된 오니슬러지를 이용한 수소생산 잠재성 평가

최적의 수소생산을 위하여 최적의 조건을 도출하고자 다양한 조건에서 전처리 된 하수 슬러지를 대상으로 수소생산 잠재성을 평가하기 위한 회분식 반응을 통해 비교하였다. 실험은 160ml의 serum bottle을 이용하여 실시하였다. 접종된 미생물은 혐기성 소화조에서 채취하여 15분간 90℃로 가열한 후 20ml를 주입하였으며, 각각의 조건에서 전처리된 폐활성 하수 슬러지는 각 조건별로 100ml씩 주입하였다. 또한 각 조건에 동일량의 미량의 영양염류를 각각 첨가하였으며, 수소 생산 미생물의 최적 pH로 보고된 pH 5.5로 NaOH와 HCl을 이용하여 조절한 후 혐기성 조건을 유지하기 위하여 질소로 충분히 탈기시킨 후 밀봉하여 실험을 실시하였다. 또한 합성 유기물과의 비교실험을 위하여 glucose를 20g/L로 제조하여 100ml 주입하여 슬러지를 유기물로 이용한 경우와 간접적인 비교를 실시하였다. 최적의 조건을 도출하기 위하여 슬러지를 농축한 경우와 농축하

Table 1 Compoition of waste activated sludge (G sewage treatment)

	pH	VSS/TSS (mg/L)	SCODcr (mg/L)
Activated Sludge	7.3	6700/8400	250

지 않은 경우로 나누어 실험하였다. 그리고 최적의 pH 조건을 확인하기 위하여 완충용액(MES)을 넣은 조건과 넣지 않은 조건에 따른 영향을 살펴보았다.

수소발생량은 gas syringe를 이용하여 생산 가스의 양을 각각 측정하였으며, 수소와 이산화탄소, 메탄 가스의 농도는 GC(Hewlett Packard 5880A)를 이용하였으며 칼럼은 Porapak Q를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오니 슬러지 가용화를 위한 전처리 기술개발

오니 슬러지는 높은 농도의 유기물질을 함유하고 있으며 년간 약 210만톤의 유기성 슬러지를 안정적으로 공급받을 수 있다는 점에서 매우 유용한 자원이라 할 수 있다. 하지만 슬러지는 매우 다양한 종류의 미생물로 이루어져 있으며 세포벽과 캡슐로 고정화되어 있어 바로 혐기성 미생물의 유기물로는 이용이 어렵고, 적절한 전처리를 통해 세포벽을 파괴함으로서 내부의 유기물질이 용출되어야만 수소생성을 위한 유기원으로의 활용이 가능하다. 본 연구에서는 알칼리처리(pH 12), 산처리(pH 2), 기계적처리(Grind), 열처리(10분간 가열), 오존산화, Ultrasonic, 전기분해, 병합처리(알칼리처리+기계적처리, 열처리+기계적처리, 오존+과산화수소) 등과 같은 여러 가지 전처리 조건을 실시한 후 각 조건에 대한 전처리 정도에 대한 평가는 전처리하기 전과 각각의 전처리된 슬러지의 상등수를 CODcr로 분석하였다. 실험에 사용된 슬러지는 Table 1과 같다.

실험결과 전처리 하지 않은 슬러지의 상등수(standard)의 SCODcr 농도는 약 250mg/L였으며, 전처리 한 후 각각에 대한 상등수의 증가율에 대하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 1에서와 같이 알칼리처리(pH 12)한 경우 전처리하지 않은 상등수의 CODcr 농도 대비 약 14.6배의 증가율로 가장 이상적인 효과를 얻을 수 있었으며, 기계적처리(grind)한 경우에도 약 11.7배의 증가율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 다양한 전처리를 통하여 미생물의 세포벽이 분해되어 용출된 유기물로 인하여 상등수의 CODcr 농도가 증가되었기 때문으로 판단되며, 증가율이 높을수록 전처리가 효과적으로 이루어 졌다고 판단할 수 있다.

3.2 전처리된 오니슬러지를 이용한 수소생산 잠재성 평가

오니 슬러지 가용화를 위한 전처리 기술개발을

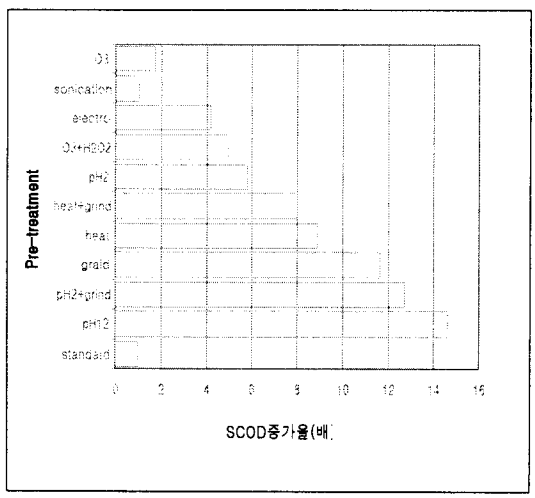


Fig. 1. Effects of pretreatment conditions on SCODcr

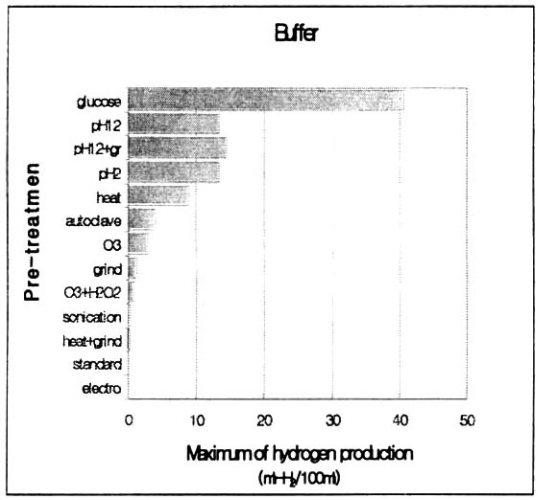


Fig. 2. Effects of pretreatment conditions on hydrogen production(addition of buffer solution)

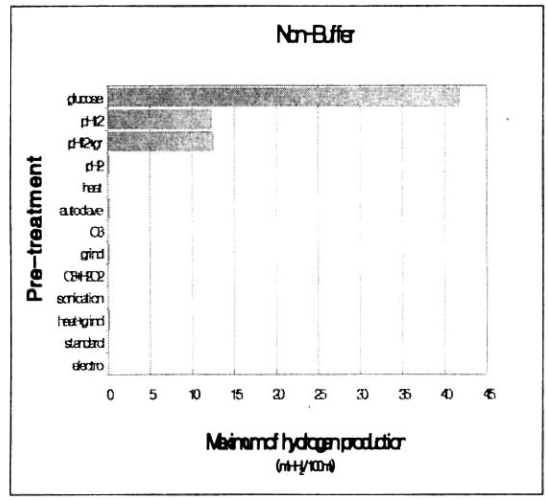


Fig. 3. Effects of pretreatment conditions on hydrogen production(no addition of buffer solution)

통해 처리된 슬러지를 대상으로 혐기성 소화조 미생물을 이용한 수소생산 잠재성을 평가하기 위한 실험을 수행하였다.

실험결과 Fig. 3과 같이 완충용액을 첨가하지 않은 경우에는 유기물 분해가 높게 이루어진 화학적 처리 방법중 하나인 알칼리 전처리 조건과 알칼리와 기계적 병합처리 조건에서만 수소가 생성된 반면, 완충용액을 첨가한 경우에는 Fig. 2와 같이 생분해가 일어나지 않은 전기분해를 제외하고 거의 대부분의 전처리 조건에서 수소생산을 이루었으며, 전처리를 하지 않은 경우(standard)에 비하여 높은 수소 발생량이 나타났다. 또한 알칼리 전처리 조건과 알칼리와 기계적 병합처리 조건에서 완충용액을 첨가하지 않은 경우에 비하여 높은 수소 발생량을 나타냄으로서 효율이 증가함을 확인하였다. 따라서 완충용액에 의한 pH조절이 매우 중요한 인자임을 확인하였으며, Fig. 2에서의 결과를 통하여 전처리가 효과적으로 잘 이루어져 높은 SCODcr의 증가율을 나타낸 경우에 높은 수소 발생율을 나타내어 적절한 전처리를 통해 이용 가능한 유기물로의 전환이 수소발생을 위한 중요한 인자임을 확인하였다.

가장 수소 발생량이 높은 알칼리 조건과 기계적 병합처리 조건에서의 시간에 따른 가스의 발생량과 성상을 GC를 통해 분석한 결과, Fig. 4에서와 같이 완충용액을 첨가한 경우 초기 약 40시간이 경과한 시점에서 H_2와 CO_2의 성상이 각각 약 50%로 높은 수소 발생율을 보이다가 70시간

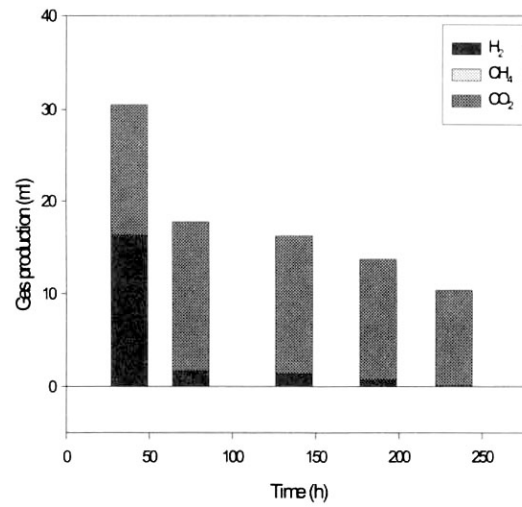


Fig 4. Variation of gas composition during the batch experiment at alkali and mechanical treatment condition(addition of buffer solution)

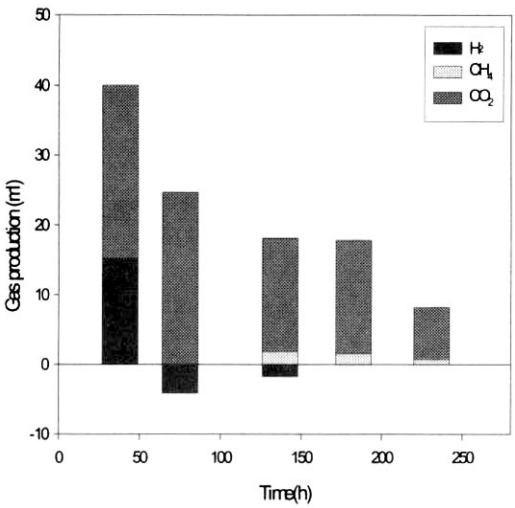


Fig. 5. Fig 4. Variation of gas composition during the batch experiment at alkali and mechanical treatment condition(no addition of buffer solution)

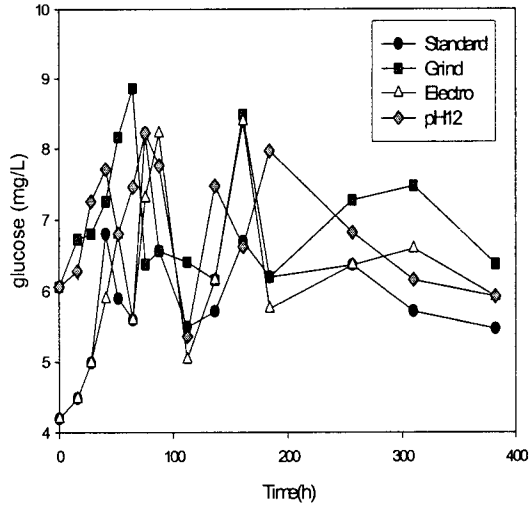


Fig. 6. Variation of glucose concentration during anaerobic hydrolysis at mesophilic condition(35℃)

이후로는 수소 발생량이 급감하면서 거의 대부분이 CO_2임을 확인하였다. 또한 180시간 이후로는 수소가 발생하지 않고 모두 CO_2였다. 이와는 달리 Fig. 5에서와 같이 완충용액을 첨가하지 않은 알칼리 조건과 기계적 병합처리 조건에서는 초기 약 40시간이 경과한 시점에서 H_2와 CO_2의 성상이 각각 약 37%, 63%로 완충용액을 첨가하지 않은 경우에 비하여 상대적으로 낮은 수소 발생율을 나타내었다. 그리고 약 70시간 이후로는 오히려 수소를 소비하는 반응이 발생하여 수소 발생량이 감소하였다. 또한 약 130시간이 경과한 시점부터는 CH_4가 발생함으로서 수소 생산을 위한 조건이 파괴되었다. 이는 완충용액을 첨가하지 않은 경우 내부의 pH가 상승하여 메탄 발생균의 활성도가 증가하여 수소생산을 위한 조건이 파괴되어 수소생산의 총 발생량이 감소하였다고 판단되어 진다.

3.3 혐기성 미생물을 이용한 오니슬러지의 가수분해

물리·화학적 전처리와 병행하여 수소생산을 극대화하기 위한 방법으로 생물학적 방법 중 하나인 혐기성 미생물을 이용한 가수분해를 실시하였다. 생물학적 방법은 경제적이며 화학적 방법보다는 친환경적인 방법이므로 물리·화학적 전처리 된 슬러지를 대상으로 혐기성 미생물에 의해 가수분해 시킨 후 그 분해 정도를 파악하고자 하였다. 실험조건으로는 고온(55℃)와 중온(35℃) 조건에서 혐기성 미생물을 배양시킨 후 물리·화학적으로 전처리 된 슬러지를 주입하여 시간에 따른 glucose와 SCODcr의 농도를 측정하여 초기 상등수에 비하여 수소생산 미생물의 유기원으로 전환되는 정도를 파악하였다.

실험결과 고온과 중온 조건에서의 혐기성 미생물에 의한 유기원으로의 전환은 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 반응을 위한 외부의 가열장치가 필요하지 않은 중온조건이 보다 유리함을 확인하였으며, 중온조건에서의 시간에 따른 glucose의 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서와 같이 전처리를 하지 않은 경우와 전기분해로 전처리 한 경우의 상등액의 초기 glucose의 농도는 약 4.2 mg/L였다. 알칼리와 기

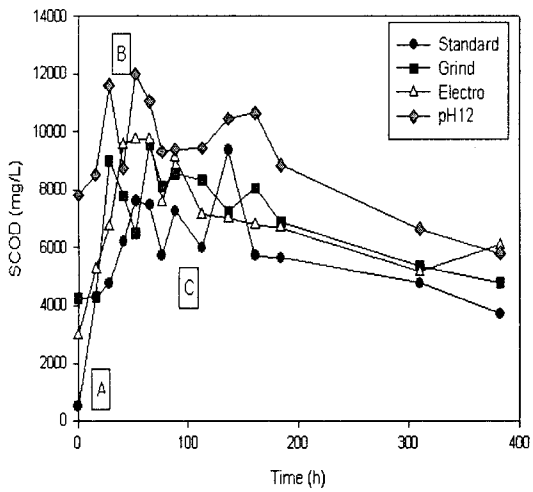
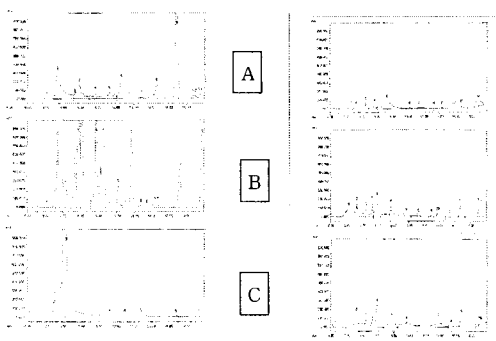


Fig. 7. Variation of SCODcr concentration during anaerobic hydrolysis at mesophilic condition(35℃)

계적으로 전처리 한 경우 초기 glucose의 농도는 약 6.1 mg/L였다. 이는 앞의 전처리 결과와 같이 전처리 조작을 통하여 수소생산 미생물이 이용 가능한 유기원이 생성됨을 간접적으로 확인 할 수 있었다. 혐기성 미생물을 통하여 기계적전처리를 한 경우 약 65시간 이후에 최고 값인 약 8.9mg/L로 증가시킬 수 있음을 확인하였다.



(a) In case of pretreatment

(b) In case of no pretreatment

Fig. 8 Variation of volatile matter during anaerobic hydrolysis at mesophilic condition(35℃)

또한 Fig. 7에서는 이와 유사한 결과를 얻을 수 있었는데, 전처리를 하지 않은 슬러지의 초기 SCODcr의 농도는 약 500 mg/L인데 반하여 알칼리 전처리를 실시한 경우 초기 SCODcr의 농도는 약 7,800 mg/L였으며 52시간 이후에 최고 값인 약 12,000 mg/L로 증가함을 확인하였다. 또한 LC를 이용하여 전처리를 하지 않은 조건과 전처리가 효과적으로 이루어진 알칼리 조건에서 초기(A), 가장 높은 분해시점(B), 감소한 시점(C) 각각에 대해 유기산의 전환을 확인한 결과, Fig. 8에서와 같이 전처리를 하지 않은 경우에는 유기산으로의 전환이 거의 없는 반면 알칼리 조건에서는 다양한 유기산으로 전환이 이루어 짐을 확인하였다. 따라서 본 실험을 통하여 최적의 전처리 공정을 실시한 이후에 혐기성 미생물을 이용한 가수분해 과정을 통하여 수소생산 미생물이 가용할 유기원을 최대로 확보할 수 있음을 간접적으로 확인 할 수 있었다.

4. 결론

1) 물리화학적 생물학적 오니 슬러지 가용화를 위한 전처리기술 개발을 위한 다양한 전처리 실험결과 전처리하지 않은 슬러지의 상등수의 SCODcr 농도에 비하여 알칼리조건의 경우 약 14.6배, 알칼리와 기계적 병합 전처리의 경우 12.7배, 기계적 전처리의 경우 약 11.7배 등으로 증가함으로써 수소 생산 미생물의 가용한 유기원으로의 전환이 가능함을 확인하였다.
2) 각각의 전처리된 오니 슬러지를 유기원으로 하여 수소생산 잠재성 평가를 위한 회분식 실험결과 완충용액을 첨가한 경우 완충용액을 첨가하지 않은 경우에 비하여 다양한 전처리 조건에서 그리고 높은 수소 생산량을 나타냄으로써 pH조절에 따른 수소 생산이 중요한 변수임을 확인하였다.
3) 완충용액을 첨가한 경우 전처리된 슬러지 상등액의 SCODcr 농도 증가율이 높은 조

건에서 수소생산량이 높게 발생함으로써 전처리 조건과 수소 생산 능력이 중요한 관계임을 확인하였다.

4) 혐기성 미생물을 이용하여 전처리된 슬러지의 가수분해 정도를 glucose와 SCODcr 농도 및 LC를 통해 측정한 결과 전처리조건과 함께 혐기성 미생물을 통해 보다 높은 잠재적 유기물을 생성할 수 있음을 확인하였다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1). 환경부. 하수도통계. 2003.

2) Das D, Veziroglu T.N. : "Hydrogen production by biological processes", a survey of literature. Int J Hydrogn Energy, Vol. 26, 2001, pp. 13-28

3) Chen C.C., Lin C.Y., Chang J.S. : " Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate", Appl Microbiol Biotech, Vol. 57, 2001, pp. 56-64

4) Lay J.J., Lee Y.J., Noike T. : "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste", Water Res, Vol. 33(11), 1999, pp. 2579-2586

5) Liu S.J., Yang WF, Zhou P.Q. : "The research on hydrogen production from the treatment of bean products wastewater by immobilized photosynthetic bacteria", Environ Sci, Vol. 16, 1995, pp. 42-4

6) Tanisho S, Ishiwata Y. : "Continuous hydrogen production from molasses by the bacterium Enterobacter aerogenes", Int J Hydrogen Energy, Vol. 19, 1994, pp. 807-812

7) Hoffmann P. Tomorrow's energy : "Hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet", London: The MIT Press. 2001.