

최적 가용화 기술로 처리된 하수슬러지의 생물학적 수소 생산 특성

† 최 광 근 · 김 선 집 · 이 태 준 · ¹박 대 원 · 이 원 권
(주)지앤지환경기술, ¹서울산업대학교 에너지환경대학원
(접수 : 2006. 6. 5., 게재승인 : 2006. 10. 20.)

Characteristics of Biological Hydrogen Production from Sewage Sludge treated by Optimal Solubilization Technology

† Kwangkeun Choi, Sunjip Kim, Taejoon Lee, ¹Daewon Park, and Wonkwon Lee
Green and Global EnviTech Co., Ltd., Yongin 449-795, Korea

¹The Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received : 2006. 6. 5., Accepted : 2006. 10. 20.)

The purpose of this study is to search the optimal solubilization technology which could be applied to sewage sludge, and is to find the characteristics of biological hydrogen production when the sludge treated by optimal method was used as a sole substrate. As a result of the test, treatment technology mixed with alkali and ultrasonic treatment was very powerful tool for treating sewage sludge with high solubilization, and its ratio and elution rate of organic material was 0.9 and 0.076 min⁻¹, respectively. When the sludge treated by above optimal technology was used, 4.4 ml H₂/g VSS of hydrogen was produced. Finally, When the sludge treated by above optimal technology was used, 13.4 ml H₂/g VSS of hydrogen was produced under optimum pH.

Key Words : Biological hydrogen production, B/A ratio, sewage sludge, solubilization, volatile fatty acids

서 론

우리나라에서 발생하는 유기성폐기물 중 하수슬러지는 2002년도에 5.2×10^3 톤/일이 발생되고 있으며, 하수도 보급률의 증가 경향에 따라 향후 더욱 증가할 것으로 보인다(1). 하수슬러지는 함유율이 높고 유기물질을 다량 함유하고 있어 부적절하게 처리하게 되면 2차 오염으로 인한 환경피해가 우려되기 때문에 유기물의 효율적 재이용과 매립지에의 매립량을 줄이기 위한 노력이 요구되고 있다. 국내의 하수슬러지 처리는 해양투기나 매립, 소각 등에 의존하고 있으며, 이 중 비교적 처리비가 저렴한 해양투기에 의해 대부분 처리되고 있다. 하지만 각종 국제 협약 등이 발효되면 하수슬러지의 해양투기가 금지될 것이 확실시되기 때문에, 하수슬러지의 재활용 등 육상에서 처리할 수 있는 근본적인 대책을 강구해야 할 필요가 있다(2). 지금까지 시도된 여러 가지 대책 중 하나로 부각되는 방법은 폐기물로 버려지는 슬러지로부터 새로운 유용 에너지를

얻고자 하는 시도, 즉 혐기소화를 통한 유용 에너지원인 바이오가스를 획득하는 것이다. 혐기소화를 거쳐 바이오가스를 생산하기 위해서는 절대 혐기성 균주들의 활성을 이용해야만 하는데, 하수슬러지는 절대 혐기성 균주들에게 양호한 기질이 되지 못한다. 그 이유는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫 번째는 슬러지는 대부분 호기성 미생물 세포로 구성되어 있는데 이 슬러지 중에 혐기성 미생물이 이용할 수 있는 기질이 미생물 세포 내에 있기 때문이며, 두 번째는 침전 및 농축과정을 통하여 슬러지 자체 내의 모관결합수, 부착수, 내부수가 비교적 안정된 상태를 유지하므로 혐기성 미생물의 접근이 어렵기 때문이다(3). 이 단점을 해결하기 위해서는 미생물 세포의 구조적 형태를 파괴하는 과정, 즉 가용화 (전처리)가 필요하다. 이 가용화를 통해 미생물 세포 파괴, 슬러지 입자 크기 감소, 비표면적 증가, SCOD 증가 등의 효과를 얻을 수 있고, 이를 통해 절대 혐기성 균주의 양호한 기질화를 기대할 수 있으며, 부가적으로 슬러지의 감량화를 꾀할 수 있다.

혐기소화를 통해 바이오가스를 생산하는 과정은 크게 네 단계로 구분된다. 즉, 가수분해단계, 산생성단계, 초산생성단계, 그리고 메탄생성단계로 나눌 수 있는데, 이 중 가수분해단계가 혐기소화 전체의 속도를 결정짓는 율속단계로 알려져 있다(4). 이 이유는 상기에 언급한 것처럼 슬

† Corresponding Author : GnG Central Research Center,
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
Tel : +82-31-299-6695, Fax : +82-31-299-6696
E-mail : kkchoi5@naver.com

러지는 가수분해가 매우 어려운 유기물질이기 때문이며, 이 가수분해단계의 속도를 빠르게 진행하는 것이 혐기소화 공정을 안정화시키는 데 필수조건이다. 이 가수분해를 위해 다양한 가용화 기술을 적용할 수 있는데, 기본적으로 물리적, 화학적, 생물학적, 그리고 이들의 병합적인 방법 등을 이용할 수 있다. 물리적 방법에는 heating(5), mechanical(6), 초음파(7) 등을 이용하는 방법을 들 수 있고, 화학적 방법으로는 알칼리 처리와 산 처리(8), 그리고 오존 처리(9)를, 그리고 생물학적 방법으로는 대상 물질의 조성에 적합한 효소를 이용하여 슬러지를 가용화하는 방법을 들 수 있다(10, 11). 이 중 생물학적 방법은 환경에 대한 2차 오염 등의 문제점은 없으나 가용화 시간이 오래 걸린다는 단점이 있으며, 화학적 방법은 비교적 가용화 시간이 빠르긴 하나 화학물질에 의한 오염이 문제점으로 지적되고 있다. 또한 물리적 방법은 다른 방법에 비해 슬러지 가용화가 비교적 쉽지만 초기 투자비용이 많다는 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 대표적인 유기성 폐기물의 하나인 하수슬러지를 혐기소화에 의한 바이오가스 생산의 유용한 기질로 사용하고자 다양한 가용화 기술 중에서 하수슬러지에 적용 가능한 최적의 가용화 기술을 탐색하고자 하며, 생물학적 수소 생산 시에 가용화된 하수슬러지만을 대상 원료로 사용할 수 있을 지에 대해 탐색해보고자 한다.

재료 및 방법

사용 시료

S 대학교의 하수처리장에서 채취한 슬러지를 대상으로 다양한 가용화 기술을 적용하였으며, 가용화된 슬러지만을 생물학적 수소 생산시 대상원료로 사용하였다. 이때 생물학적 수소 생산의 균체로 사용하고자 하수처리장의 혐기발효조에서 슬러지를 채취한 후 90℃에서 15분 동안 열처리를 적용하여 spore를 형성하는 수소 생산 미생물을 제외한 다른 모든 균주의 활성을 제거한 다음 이를 수소 생산용 균체로 사용하였다. 이와 같이 열처리를 진행함으로써 생산된 수소를 소비하는 균주의 활성을 억제하고 수소 생산 균주를 자연계로부터 쉽게 얻을 수 있다(12).

모든 실험 시에는 혐기적 조건 하에서 실시하였으며, 이를 위해 아르곤 가스를 혐기분위기용 가스로 사용하였다.

분석항목

TCOD의 측정에는 standard method(13)의 closed reflux, colorimetric method에 의거한 HACH 사의 DR 2500 spectrophotometer 및 COD reactor를 사용하여 측정하였다. 이 중 SCOD는 0.45 μm의 필터로 걸러 폐수 내의 고형물을 제거한 후 측정하였다. 또한 MLSS (mixed liquor suspended solid) 및 VSS (volatile suspended solid)는 standard method를 기준으로 분석하였다.

또한, 생성된 바이오가스는 wet gas meter를 사용하여 총

부피를 측정하였고, H₂와 VFAs는 gas chromatography (이하 GC)로 측정하였다. GC는 Acme6000을 사용하였으며, 그 외 분석조건을 Table 1에 보였다.

Table 1. Analysis conditions for biogas and VFAs

	Conditions	
	Biogas	VFAs
Detector	TCD	FID
Column	Carboxen 1000	Innowax 19091N-133
Carrier gas	Ar	He
Injection	1 mL	1 μL
Oven	35℃ to 210℃ at 20℃/min	100℃, 2min to 200℃, 2min at 8℃/min
Temp. Injector	220℃	220℃
Temp. Detector	220℃	240℃

*TCD: Thermal Conductivity Detector

FID: Flame Ionization Detector

가용화 시험

본 연구에서 생물학적 수소 생산의 기질로 사용하기 위해 우리나라의 대표적 유기성 폐기물 중 하나인 하수슬러지를 대상으로 다양한 전처리 기술을 적용한 후 가용화 효율을 측정하였다. 이때 사용한 전처리 기술로는 물리적, 화학적, 그리고 물리·화학적 방법이었는데, 더욱 세밀하게는 열처리, 초음파 처리, 알칼리와 산처리, 그리고 알칼리와 초음파를 혼합한 처리를 하수슬러지에 적용하였다.

열처리를 위해서는 고온·고압 습식 멸균기를 사용하여, 120℃에서 30분간 가열을 한 후 실온으로 냉각한 다음 가용화 효율을 측정하였으며, 알칼리 처리를 위해서는 monobasic과 dibasic의 가용화 효과를 비교해 보기 위해 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂와 같은 서로 다른 네 종의 시약을 임의로 선정한 후 pH 12 조건 하에서 가용화 처리를 진행하였고, 이 중 최고의 가용화 효율을 보인 시약을 기준으로 각 시약을 주입한 양별로 실험을 진행하였다. 산 처리를 위해서는 HCl을 이용하여 pH 2 조건 하에서 가용화를 실시하였다. 실험 전 예측으로는 미생물이 모여 floc을 형성하고 있는 하수슬러지의 특성상 산 처리보다는 알칼리 처리에 의한 가용화 효과가 더 클 것이라고 예측하였다. 초음파를 사용한 가용화에서는 digital ultrasonic homogenizer (20 kHz, Bandelin, Germany)를 사용하였으며, 다양한 조건 하에서 120분 동안 가용화 처리를 진행하였으며, 30분 간격으로 한 번씩 시료를 채취하여 가용화 효율을 측정하였다. 또한, 알칼리 처리와 초음파 처리를 혼합한 가용화 처리를 적용하였는데, 이 때 알칼리 처리를 먼저 적용한 경우와 초음파 처리를 먼저 적용한 경우의 가용화 효율을 비교하였다. 이상과 같은 실험방법을 요약하여 Table 2에 보였다.

상기와 같이 다양한 가용화 기술을 적용하여 얻은 데이터를 식(1)에 대입하여 유기물의 용출속도를 구하였다.

$$\text{Solubilization} = \frac{\text{SCOD}_t}{\text{TCOD}_t} \quad (1)$$

여기서, SCOD_t: 전처리 후의 SCOD 수치 (mg/L), TCOD_t: 전처리 후의 total COD 수치 (mg/L)

Table 2. Various conditions for pretreatment tests to sewage sludge

Operation	Tests					
	U	Ak	Ac	H	U Ak	AkU
pH control	-	12	2	-	12	12
	C	A			C	A
Ultrasonic condition **	0				0	140
	5	100			0	140
	7	140			0	140
Temp. control (°C)	-	-	-	120	-	-
Treatment Time (min)	120 (sampling time: each 30min intervals)					
Concentrations of sludge	6,460-20,940					
Analysis items	TCOD, SCOD, MLSS, VSS, H ₂ , VFAs					

*U: ultrasonic, Ak: alkali, Ac: acid, H: heating,
 U Ak: ultrasonic+alkali, AkU: alkali+ultrasonic treatment
 **C: cycle, A: amplitude

따라서 가용화 효율이 증가할수록 하수슬러지의 가용화가 많이 진행된 것을 의미하며 가용화가 많이 진행된 하수슬러지를 사용하면 앞서 언급했던 혐기소화의 가수분해 단계의 속도가 빨라짐을 의미하게 된다.

또한, 가용화에 따른 유기물의 용출속도를 비교해보기 위해 식 (2)와 (3)의 식을 사용하였는데 그 기본 개념은 슬러지에 가용화 기술을 적용하여 최종물질이 생산되는 과정을 1차반응으로 나타낸 것을 사용하였다.

$$\frac{dSCOD_t}{dt} = kSCOD_t \quad (2)$$

위 식을 적분하면

$$\ln \frac{SCOD_t}{SCOD_0} = kt \quad (3)$$

가 된다. 여기서 k는 용출속도, SCOD_t는 가용화 처리 t 시간 후의 SCOD 수치이며, SCOD₀은 초기의 SCOD 값이다. 상기 식을 반응시간에 대하여 ln (SCOD_t/SCOD₀)을 도시화 하면 용출속도를 구할 수 있다. 용출속도 측정 시, 먼저 각 조건에서의 용출율을 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$ER = \ln \left(\frac{SCOD_t}{SCOD_0} \right) \quad (4)$$

여기서, ER: elution rate (용출율), SCOD_t: 가용화 처리 t 시간 후의 SCOD 값 (mg/L), SCOD₀: 가용화 처리 전의 SCOD 값 (mg/L).

즉, 초기 SCOD에 대해 가용화가 진행되면서 얼마만큼의 SCOD가 용출되었나를 수치화한 것이며, 이를 시간 경과에 따라 도시한 다음 각 조건에 대해 least square method를 적용한 후 각 직선에서의 기울기 값을 용출속도로 결정하였다.

생물학적 수소 생산

상기에서 다양한 가용화 처리 기술을 하수슬러지에 적용한 후 가용화 효율을 통해 최적 가용화 처리 기술을 탐색하였다. 본 단계에서는 상기에 사용된 각종 가용화 기술을 사용하여 하수슬러지를 가용화한 다음 가용화된 하수슬러지만을 기질로 사용할 때의 생물학적 수소 생산성을 조사하였다. 이때, 실험 전 예측으로는 가용화 효과가 우수한 기질일수록 수소 생산성이 높을 것으로 기대하였다. 그 이유는 하수슬러지의 특성 상 수소 생산 균주의 양호한 기질이 되지 못한다. 따라서 하수슬러지의 구조를 붕괴시켜 유기물을 많이 용출시킬수록 SCOD 수치가 증가하며, 이에 따라 수소 생산 균주에 의해 이용가능한 기질이 증가하면서 수소의 생산성이 증가하기 때문이다. 즉, 가용화 효과가 증가할수록 SCOD 수치가 증가하고 이에 따라 생물학적 수소 생산량이 증가한다.

pH 최적화에 따른 생물학적 수소 생산 특성을 규명하기 위해 가용화된 슬러지의 초기 pH를 pH 5~12까지 pH 1 간격으로 조정한 후 37 ± 1°C 하에서 3일 동안 수소 생산 시험을 진행하였다.

각 가용화 조건에 따른 생물학적 수소 생산 특성을 분석하기 위해 수소와 VFAs를 동시에 측정하였으며, 측정된 VFAs를 농도별로 분석하여 가용화된 하수슬러지만을 대상으로 진행된 생물학적 수소 생산 특성을 조사하였다.

결과 및 고찰

가용화율 측정

하수슬러지를 생물학적 수소 생산용 기질로 사용하고자 하수슬러지에 다양한 가용화 기술을 단독으로 혹은 각각을 혼합하여 처리한 결과를 Fig. 1에 보였다.

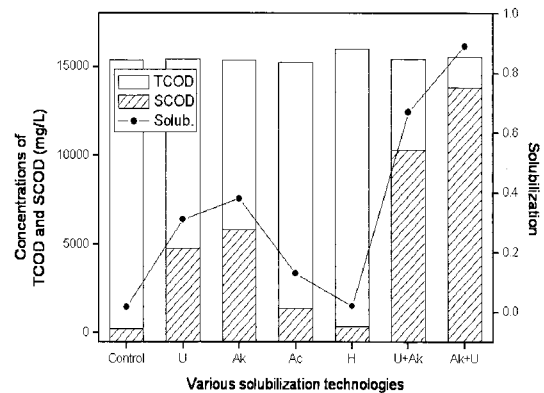


Figure 1. Effect of various solubilization technologies on solubilization of sewage sludge.

Fig. 1에서 보면 가용화 기술을 적용한 경우는 모두 SCOD 값이 상승하였으며, 각 가용화 기술을 단독으로 적용하기보다는 각 단일 기술들을 혼합하여 적용하는 것이

보다 효율적인 것으로 나타났다. 초음파와 알칼리를 각각 단독으로 적용하는 경우에는 각각 약 0.2와 0.3의 가용화 효율을 보였다. 이 결과는 초음파는 20 kHz로 30분을 처리한 것이며, 알칼리는 NaOH로써 pH 12로 조정된 후 30분을 처리한 결과이다. 초음파를 단독으로 사용하는 경우에는 처리 시간을 증가시킨다고 하더라도 가용화 효과의 증가는 크지 않아 30분의 처리시간이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 또한, 알칼리 처리 시 NaOH를 2 g/L sludge로 주입했을 때 가장 높은 가용화 효율을 보였으나, 그 후 계속적으로 알칼리의 양을 증가시킨다고 하더라도 가용화 효과는 증가하지 않았는데 그 이유는 알칼리의 양이 증가되면 하수슬러지의 점성이 매우 높아지게 되고 교반이 되지 않아 주입한 알칼리의 효과가 하수슬러지의 모든 floc과 미생물에게 영향을 주지 않은 것으로 판단된다(데이터는 보이지 않았음). 따라서 알칼리 (NaOH 기준)를 2 g/L sludge의 비율로 주입하는 것이 가장 경제적이며 보다 높은 가용화 효과를 기대할 수 있다. 또한 하수슬러지의 가용화 연구에 사용되는 알칼리의 양과 비교했을 때 약 30~70%의 NaOH 사용량 절감효과를 얻을 수 있었다(4, 8, 14-16).

Fig. 1의 가용화 결과 중에서 알칼리와 초음파를 하수슬러지에 혼합 적용한 경우에서 높은 가용화 효과를 보였다. 특히, 알칼리를 먼저 하수슬러지에 적용한 후 곧이어 초음파를 적용하는 경우에서 가장 높은 가용화 효과를 보였다. 이 이유는 초음파를 먼저 적용하는 경우보다 알칼리를 먼저 적용하는 경우에 있어서 하수슬러지의 floc이 붕괴되는 효과가 컸음을 알 수 있다. 또한, 하수슬러지의 floc이 붕괴된 후 각 미생물에게 주는 효과는 초음파에 의한 cavitation 효과가 큰 것으로 판단된다. 즉, 가용화 초기에 하수슬러지의 floc을 붕괴시키는 데에는 알칼리에 의한 효과가 크며, 그 후 각각의 미생물 세포벽을 붕괴하는 효과는 초음파의 cavitation 효과인 것으로 판단된다. 따라서 동일 기술을 혼합 적용한다고 하더라도 알칼리를 먼저 하수슬러지에 적용한 다음 곧이어 초음파를 적용하는 경우의 처리가 더욱 효과적이라고 할 수 있다.

이러한 두 가지 기술을 혼합 적용하는 경우에 대한 결과를 비교하여 Fig. 2에 보였다.

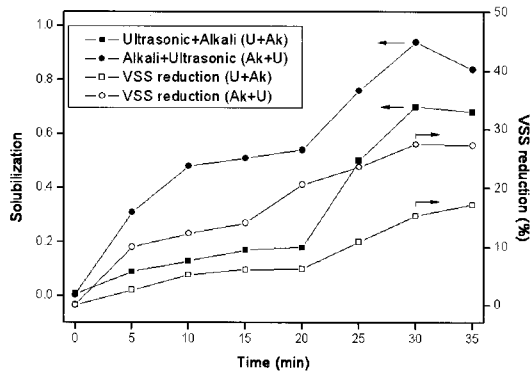


Figure 2. Effect of mixed treatment with alkali and ultrasonic on

solubilization and VSS reduction of sewage sludge.

Fig. 2의 결과는 실험 초기에는 NaOH를 1 g/L sludge와 초음파 (20 kHz)를 적용하여 가용화 처리를 진행하였으며, 가용화 효과가 증가하지 않을 때 NaOH의 양을 2 g/L sludge로 늘려 진행한 결과이다. 그림에서 보면 초음파를 먼저 적용한 후 곧이어 알칼리를 혼합 적용하는 처리기술의 경우 실험 20분경과 후 약 0.18의 가용화 효과를 보이는 반면, 알칼리와 초음파를 혼합 적용하는 처리기술의 경우 가용화 효과는 약 0.5를 보이고 있다. 초음파와 알칼리를 혼합 적용하는 처리기술의 경우에는 두 가용화 기술을 혼합하여 사용했음에도 불구하고 단독으로 적용한 경우의 가용화 효과와는 큰 차이가 없었다. 이는 초음파 처리와 알칼리 처리 모두 슬러지의 floc을 붕괴시키는 데에는 효과적이거나 floc의 붕괴 후 슬러지에 포함되어 있는 미생물의 세포벽을 붕괴시키는 데에는 더 많은 에너지가 필요한 것으로 판단된다. 이에 따라 가용화 효과가 더 이상 증가하지 않을 때 NaOH를 2 g으로 증가시킨 경우에는 가용화 효과가 약 0.6까지 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 초음파에 의해 일차로 슬러지의 floc이 붕괴된 후 NaOH에 의해 슬러지의 미생물이 붕괴되는 것으로 판단된다. 또한, Fig. 2에서 각 처리 조건에 따른 VSS 감소율을 보면 초음파와 알칼리를 혼합 적용하는 처리기술의 경우 가용화 초기에는 약간의 VSS 감소율을 보이다가 가용화 효과가 증가되지 않는 구간에서는 VSS 감소율 또한 정지되는 것을 알 수 있다. 하지만 알칼리와 초음파를 혼합 적용하는 처리기술의 경우에는 VSS 감소율이 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 하수슬러지에 알칼리 처리를 먼저 적용한 후 곧이어 초음파 처리를 적용하는 가용화 기술이 하수슬러지를 가용화하는 데 가장 최적의 기술인 것으로 판단된다.

본 연구에서 하수슬러지의 가용화에 적용한 기술들의 결과를 유기물의 용출속도로 계산한 후 각 데이터에 최소 제곱법을 적용하여 Fig. 3에 도시하였다.

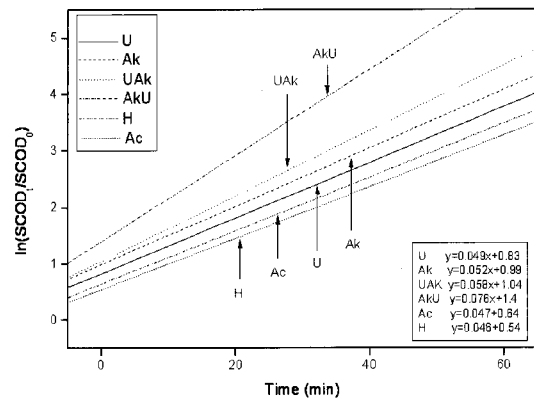


Figure 3. Elution rate under various solubilization technologies applied to sewage sludge.

Fig. 3에서 보면, 알칼리와 초음파 처리를 혼합 적용하는 경우의 용출속도가 0.076 min⁻¹로 가장 빨랐으며, 그 후 초

음파+알칼리 처리, 알칼리 처리, 초음파 처리, 산처리, 열처리 순으로 유기물의 용출속도가 빠른 것을 알 수 있다. 또한 알칼리와 초음파를 혼합 적용하는 처리 기술을 제외한 다른 기술들의 용출속도는 매우 유사하였으며, 알칼리와 초음파를 혼합 적용하는 처리 기술과는 많은 차이를 보이고 있다. 따라서 하수슬러지의 가용화를 위해서는 알칼리와 초음파를 적용한 처리 기술이 가장 최적이라고 판단된다.

각 대상 시료에 따른 수소 생산 특성

상기에 하수슬러지의 가용화에 사용될 수 있는 각종 처리 기술들에 조사한 결과 알칼리와 초음파를 혼합 적용하는 처리 기술이 가장 최적임을 알 수 있었다. 이에 상기 각종 처리 기술들을 하수슬러지에 적용한 후 가용화된 하수슬러지만을 기질로 하여 생물학적 수소 생산 시험을 진행한 후 그 결과를 Fig. 4에 보였다.

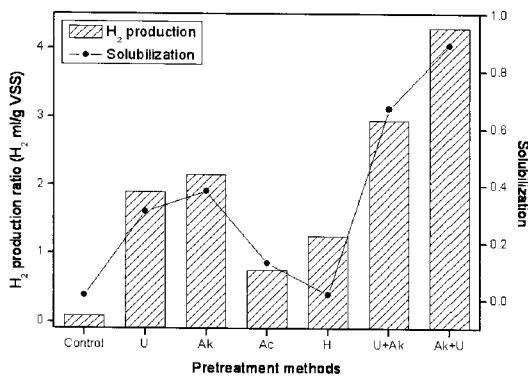


Figure 4. Biological hydrogen production with sewage sludge treated by various solubilization technologies.

Fig. 4에서 보면, 가용화 효과가 높을수록 수소 생산 효율도 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 열처리와 무처리를 비교해보면, 두 경우의 가용화 효과는 거의 비슷하지만 열처리를 적용한 경우가 무처리보다 높은 수소 생산효율을 보였다. 그 이유는 무처리의 경우 수소와 동시에 생산되는 VFAs의 양이 매우 적었기 때문에 열처리보다 매우 낮은 수소 생산효율을 보이는 것으로 판단된다.

결과적으로 알칼리와 초음파를 혼합 적용하여 가용화된 하수슬러지를 기질로 사용했을 때 가장 높은 수소 생산성을 보였으며 다음으로는 초음파와 알칼리를 혼합 적용한 경우이다. 따라서 각종 가용화 기술을 단독으로 사용하기 보다는 혼합적으로 사용하게 되면 보다 높은 수소 생산성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 4와 같은 결과를 얻은 이유를 파악해보고자 측정된 VFAs 중에서 acetic acid와 butyric acid 그리고 propionic acid의 농도를 Fig. 5에 보였다.

Fig. 5에서 보면 무처리를 제외한 모든 경우에서 많은 양의 VFAs가 생산되었음을 알 수 있다. 이에 따라 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 무처리를 제외한 모든 경우에서 높은 수소 생산성을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다. 생물학적

수소 생산에서는 butyric acid와 acetic acid의 비율인 B/A ratio와 propionic acid의 농도를 수소 생산의 지표로 사용할 수 있다. 즉, B/A ratio는 높을수록 그리고 propionic acid의 농도는 낮을수록 생물학적 수소 생산 효율이 높아진다고 알려져 있다(17-19). 그 이유는 본 연구와 같이 식중시료로 사용하고자 혐기슬러지를 열처리한 슬러지를 식중시료로 사용하는 경우 열처리한 슬러지에는 spore를 형성하는 미생물만이 활성을 보이는데 그 중 대부분이 *Clostridia* 종으로 구성되어 있으며, 이 *Clostridia* 종은 butyric acid를 생산하는 과정에서 수소를 생산하기 때문에 생산된 VFAs에서 butyric acid의 농도가 높게 되기 때문이다(20). 또한, 생산된 모든 수소를 포집하기 위해서는 수소발효조 (산발효조) 내에 메탄균이나 propionic acid를 생산하는 균주가 존재하면 안 된다. 그 이유는 *Clostridia* 종에 의해 생산된 수소가 메탄균이나 propionic acid를 생산하는 데 소비되기 때문이다(21). 따라서 생산된 VFAs 농도 중 propionic acid의 농도가 낮으면서 B/A ratio가 높을수록 생물학적 수소 생산 효율이 높게 될 것으로 예측하였다. 결과적으로 Fig. 5에서 보면 하수슬러지에 알칼리와 초음파를 혼합 적용한 경우에서 가장 높은 B/A ratio를 얻을 수 있었으며, propionic acid의 농도도 낮게 측정되었다. 이에 따라 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 가장 높은 수소 생산효율을 보이는 것으로 판단된다. 또한, Fig. 5에서 보면, 무처리의 경우 열처리보다 B/A ratio가 높게 측정되었지만 열처리를 적용한 경우에서 수소 생산 효율이 높은 이유는 무처리에서보다 열처리에서 VFAs 농도가 높으며 butyric acid가 보다 많이 생산되었기 때문으로 판단된다. 또한, 산처리와 열처리의 결과를 비교해보면, 열처리의 경우 가용화 효과가 산처리보다 낮아 예측으로는 산처리보다 수소 생산효율이 낮게 나올 것으로 예상하였으나 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 열처리의 경우 보다 많은 수소를 생산하였다. 그 이유는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 열처리의 경우 산처리보다 VFAs 생산성이 높았고 B/A ratio도 높아 *Clostridia* 종에 의해 보다 쉽게 이용되어 수소를 생산할 수 있었던 것으로 판단된다.

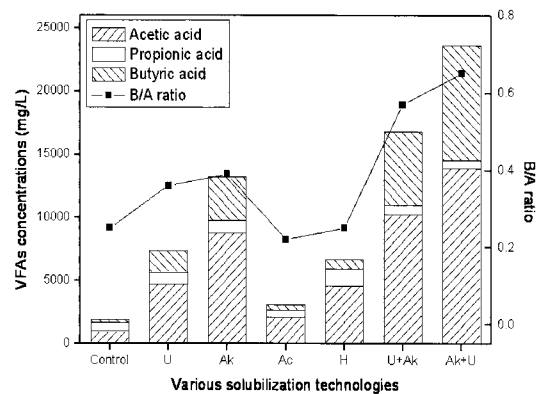


Figure 5. Characteristics of VFAs production with various solubilization technologies for biological hydrogen production.

마지막으로 하수슬러지의 가용화에 가장 큰 효과를 보

인 알칼리와 초음파를 혼합 적용하는 가용화 기술만을 사용하여 pH에 의한 수소 생산 효율 변화를 조사한 후 그 결과를 Fig. 6에 보였다.

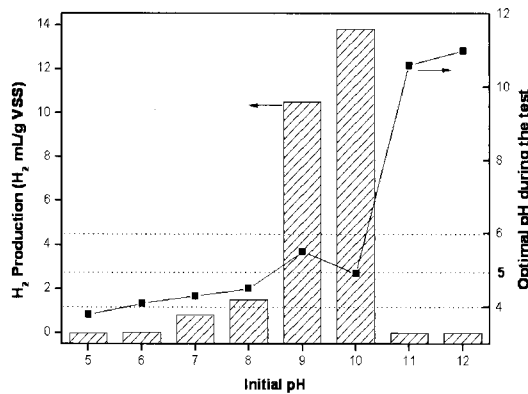


Figure 6. Optimal pH for biological hydrogen production.

Fig. 6에는 실험 개시와 함께 초기 pH를 5~12까지 pH 1 간격으로 조정(Fig. 6의 x 축)한 후 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 5일 동안 수소 생산 시험을 진행한 다음 가장 높은 수소 생산 효율을 보일 때의 최적 pH(Fig. 6의 우측 y 축)와 수소 생산 효율(좌측 y 축)을 보인 것이다. 그림에서 보면 가용화된 하수슬러지의 초기 pH를 9와 10으로 조정하면 다음 수소 생산 시험을 진행할 때 가장 높은 수소 생산 효율을 보였는데 이때의 pH는 5~5.5이었다. 이에 pH 5~5.5를 제외한 모든 실험 조건이 동일한 상태에서 수소 생산 시험을 진행한 결과 Fig. 6에서 얻은 pH 5~5.5가 생물학적 수소 생산에 있어서 최적 pH 조건인 것으로 판단된다.

요 약

본 연구에서는 폐기물로서 버려지고 있는 하수슬러지를 자원화할 수 있는 방안의 일환으로써 하수슬러지를 생물학적으로 수소를 생산하는 데 유일 기질로 사용하고자 하였다. 하수슬러지를 혐기성 소화용 기질로 사용할 때 그 자체로는 양호한 기질이 되지 못하여 다양한 가용화 기술을 적용하여 하수슬러지에 포함되어 있는 유기물을 용출시킨 후 사용하여야 한다. 이에 본 연구에서 다양한 가용화 기술을 적용하여 가용화 효과를 알아본 결과 최적 가용화 기술로 선정된 알칼리와 초음파를 혼합하여 적용하는 경우에 있어서 약 0.9의 가장 높은 가용화 효과와 0.076 min^{-1} 의 유기물 용출속도를 얻을 수 있었다. 또한, 최적 가용화 기술을 적용한 하수슬러지만을 기질로 사용하였을 때 $4.4 \text{ H}_2 \text{ ml/g VSS}$ 의 수소를 생산할 수 있었으며, pH 조건을 최적화한 결과 약 3배 증가한 $13.4 \text{ H}_2 \text{ ml/g VSS}$ 의 수소를 생산할 수 있었다.

본 연구 결과 최적 가용화 기술로 선정된 알칼리와 초음파를 혼합 적용하는 기술은 본 연구와 같은 혐기성 소화 과정에도 이용될 수 있지만 하수슬러지의 감량화에도 적용될 수 있을 것으로 판단되어 향후 적용범위가 매우

넓은 기술이라 하겠다.

감 사

본 연구는 2005년도 에너지관리공단 에너지·자원기술개발사업 (폐기물 활용 CO₂의 고효율 메탄 전환을 위한 혐기반응시스템 개발)의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ministry of Environment (2004), 2002 state of waste generation and treatment, 11-1480083-000918-01, Gwacheon, Korea, Ministry of Environment.
2. Kim, D. S. (2003), Regulation plan for ocean dumping in Korea, *J. KOWREC*, 11, 18-21.
3. Choi, H. B., K. Y. Hwang, and Y. S. Kim (1997), A study on factors affecting anaerobic digestion of waste activated sludge, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.* 23, 28-33.
4. Heo, J. M., J. A. Park, and B. S. Son (1998), Performance enhancement of anaerobic treatment of waste sludge by chemical pretreatment, *Kor. J. Sanitation* 13, 16-25.
5. Li, Y. Y. and T. Noike (1992), Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, *Wat. Sci. Tech.* 26, 857-866.
6. Nah, I. W., Y. W. Kang, K. Y. Hwang, and W. K. Song (2000), Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process, *Wat. Res.* 34, 2362-2368.
7. Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhorn, and U. Neis (2001), Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Wat. Res.* 35, 2003-2009.
8. Ray, B. T., J. G. Lin, and R. V. Rajan (1990), Low-level alkaline solubilization for enhanced anaerobic digestion, *Research J. WPCF*, 62, 81-87.
9. Yoon, Y. S. (2002), Treatment of municipal sewage sludge by ozonization, *Korean J. Sanitation* 17, 83-88.
10. Parmar, N., A. Singh, and O. P. Ward (2001), Enzyme treatment to reduce solids and improve settling of sewage sludge, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 26, 383-386.
11. Kim, H. J., C. S. Song, D. W. Kim, and K. R. Pagilla (2001), The effect of enzyme/microbial additive on anaerobic digestion of primary sludge, *Environ. Sci. Technol.* 10, 35-40.
12. Cohen, A., B. Distel, A. Van Deursen, and J. G. Van Anandel (1985), Role of anaerobic spore-forming bacteria in the acidogenesis of glucose-changes induced by discontinuous or low-rate feed supply, *J. microbiol.* 51, 179-192.
13. APHA, AWWA, WEF (1998), Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
14. Kim, J. S., C. H. Park, T. H. Kim, M. G. Lee, S. Y. Kim, S. W. Kim, and J. W. Lee (2003), Effect of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge, *J. Biosci. Bioeng.* 95, 271-275.
15. Lin, J. G., C. N. Chang, and S. C. Chang (1997), Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization, *Bioresource Technol.* 62, 85-90.
16. Rajan, R. V., J. G. Lin, and B. T. Ray (1989), Low-level chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization, *Res. J. Water Pollut. Control Fed.* 61, 1678-1683.
17. Han, S. K. and H. S. Shin (2004), Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste, *Int. J. Hydrogen Energy* 29,

- 569-577.
18. Chen, C. C., C. Y. Lin, and M. C. Lin (2002), Acid-base enrichment enhances anaerobic hydrogen production process, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **58**, 224-228.
 19. Payot, R., E. Guedon, C. Cailliez, E. Gelhage, and H. Petitdemange (1998), Metabolism of cellobiose by *Clostridium cellulolyticum* growing in continuous culture: evidence for decreased NADH reoxidation as a factor limiting growth, *Microbiology* **144**, 375-384.
 20. Lay, J. J., Y. J. Lee, and T. Noike (1999), Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste, *Wat. Res.* **33**, 2579-2586.
 21. Sparling, R., D. Risbey, and H. M. Poggi-Varakdo (1997), Hydrogen production from inhibited anaerobic composters, *Int. J. Hydrogen Energy* **22**, 563-566.