

열처리된 혐기성 슬러지를 이용한 생물학적 수소 생산을 위한 최적 조건에 대한 연구

A Study on the Optimum Conditions for Bio-Hydrogen Production using heated anaerobic Sludge

김동건, 김동임, 김지성, 이윤지, Jaruwan Wongtanet, 상병인
한국과학기술연구원/수질환경 및 복원 연구센터

1. 서론

수소는 청정하고, 재생가능하며, 122 kJ/g의 높은 에너지 효율로 인하여 기존의 주요 에너지원인 화석 연료에 대체 가능한 에너지로써 그 중요성이 인식되고 있다. 또한 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 있다¹⁻³⁾. 이러한 생물학적 수소생산 공정은 고농도의 폐수, 고품 폐기물, 또는 당밀, 글루코스, 결정화된 셀룰로스⁴⁻⁷⁾ 등과 같이 수중에 존재하는 유기물을 이용하여 수소를 생산하는 연구가 수행 중에 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 기술이다⁸⁾.

유기성 폐기물 중 오니 슬러지의 경우 국내에서는 오니 슬러지의 최종처분은 대부분 육상매립과 해양배출 방법에 의존하였으나 현재 육상 매립이 전면적으로 금지되어 있는 상황이며, 아울러 런던협약 이후 국제적으로 금지되기 시작한 해양배출에 대한 규제가 점차적으로 강화되는 것으로 예상된다⁹⁾. 또한 음식물 쓰레기의 경우에는 퇴비화 및 사료화, 소각 등으로 처리하고 있으나, 2차 오염발생, 낮은 감량효율, 부산물 판로 개척문제 등의 어려움이 많다¹⁰⁾.

본 연구에서는 유기성 폐기물의 처리문제를 해결하고 매립 및 소각에 따르는 막대한 처리비용의 절감이 가능하며, 새로운 에너지로 각광받는 수소생산의 가능성을 확인하고자 다양한 전처리 조건과 함께 생물학적 수소생산을 위한 운전 시 최적의 조건을 모색하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 오니 슬러지는 서울 소재의 J하수처리장의 2차 침전지에서 반송되는 슬러지를 이용하였으며, 슬러지의 성상은 다음 Table 1과 같다. 오니 슬러

지를 기질로 이용하여 최적의 수소생산 조건을 모색하기 위한 실험으로는 유효 부피가 120 ml(총 부피 160 ml)인 serum bottle을 이용한 회분식 실험을 실시하였다. 기질로는 전처리된 오니 슬러지를 100 ml씩 주입하였으며, 미생물로는 100℃에서 20분간 열처리된 혐기성 슬러지를 20ml를 각각 주입하였다. 또한 수소 생산 미생물의 최적 pH로 보고된 pH 5.5로 NaOH와 HCl을 이용하여 조절한 후 혐기성 조건을 유지하기 위하여 알콘으로 충분히 탈기시킨 후 밀봉하여 실험을 실시하였다. 또한 glucose를 20 g/L로 제조하여 100ml 주입한 후 Cl^- 과 Na^+ 의 농도를 각각 1000, 3000, 5000, 10,000, 20,000, 30,000 mg/L가 되도록 첨가하여 생물학적 수소 생산시 염소 및 나트륨 이온의 농도에 대한 영향을 파악하였다. 또한 최적 pH를 위해 초기 pH를 4, 5, 5.5, 6, 7로 조절한 후 실험을 실시하였다. 수소가스의 발생량은 Owen¹¹⁾의 방법을 이용하여 gas syringe를 통하여 생산 가스의 양을 각각 측정하였으며, 수소와 이산화탄소, 메탄 가스의 농도는 GC(Hewlett Packard 5880A)를 이용하였으며 칼럼은 Porapak Q를 이용하였다. 또한 COD, TSS, VSS 등은 Standard methods에 따라 분석을 실시하였다¹¹⁾.

Table 1 Composition of waste activated sludge

	pH	VSS/TSS	SCODcr	Component(%)				
				C	H	O	N	S
Activated sludge	7.3	6,700/8,400	250	41	7	23	8	1

3. 결과 및 고찰

3.1 오니 슬러지를 이용한 생물학적 수소생산성 평가

본 연구에서는 산(pH 2) 및 알카리 처리(pH 12), 분쇄(Grinding), 열처리(Heating), 오존처리, 전기분해, 초음파처리 등과 같은 여러 가지 전처리 조건을 실시한 후 각 조건에 대한 전처리 정도에 대한 평가를 전처리하기 전과 각각의 전처리된 슬러지의 상등수를 SCODcr을 통하여 실시하였다. 실험결과 전처리 하지 않은 슬러지의 상등수(standard)의 SCODcr 농도는 약 250mg/L였으나, 전처리를 한 경우, Fig. 1에서와 같이 알카리처리(pH 12)한 경우 전처리 하지 않은 상등수의 SCODcr 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.

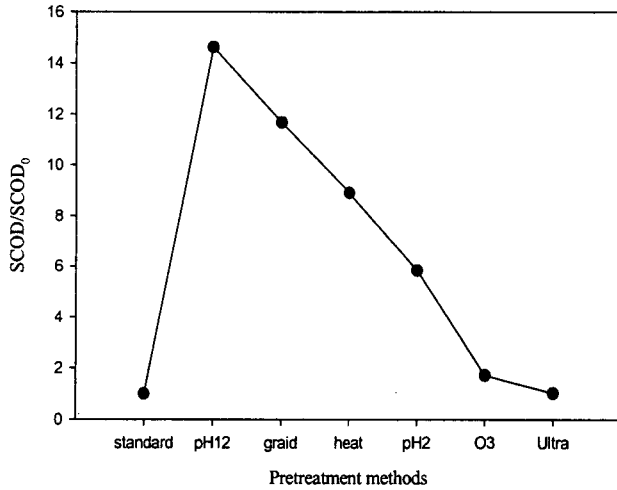
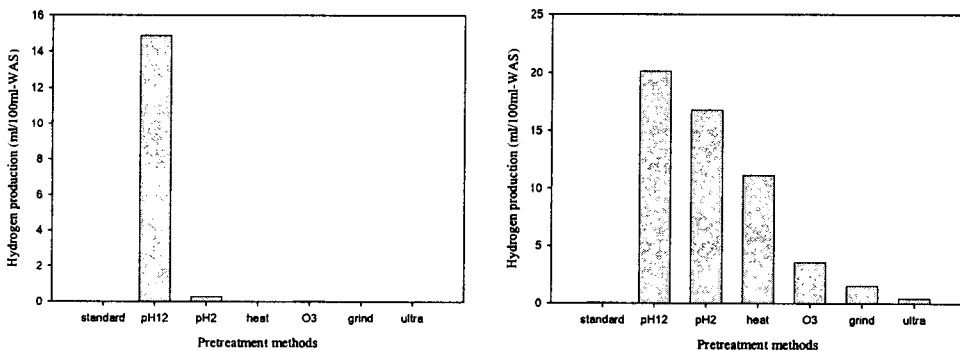


Fig. 1. Degree of pretreatment conditions on SCOD/SCOD₀

슬러지의 농도를 30,000 ~ 40,000mg/L로 농축한 후 각각의 전처리 조건으로 전처리 한 슬러지를 대상으로 초기 pH를 5.5로 조절한 후 완충용액을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우로 나누어 실험을 실시하였다. 실험결과 Fig. 2와 같이 완충용액을 첨가하지 않은 경우에는 유기물 분해가 높게 이루어진 화학적 처리 방법중 하나인 알카리 전처리 조건과 산처리 조건에서만 수소가 생성된 반면, 완충용액을 첨가한 경우에는 거의 대부분의 전처리 조건에서 수소생산을 이루었으며, 전처리를 하지 않은 경우(standard)에 비하여 전처리를 한 경우에 매우 높은 수소 발생량이 나타났다. 따라서 완충용액에 의한 pH조절이 매우 중요한 인자임을 확인하였으며, Fig. 1에서의 결과를 통하여 전처리가 효과적으로 잘 이루어져 높은 CODcr의 증가율을 나타낸 경우에 높은 수소 발생을 나타내어 적절한 전처리를 통해 이용 가능한 유기물로의 전환이 수소발생을 위한 중요한 인자임을 확인하였다.



(a) Addition of buffer solution

(b) Non-buffer solution

Fig. 2 Effects of buffer solution on hydrogen production

3.2 최적의 생물학적 수소생산을 위한 실험

인공폐수인 글루코스를 이용하여 도시 유기성폐기물중 음식물 쓰레기에 다량 존재하고 있는 염소 및 나트륨 이온에 대한 영향을 파악하고 최적 pH를 위한 실험을 실시하였다. 실험결과 염소이온에 따른 수소생산효율이 매우 민감함을 확인하였다. Fig. 3(a)에서와 같이 염소이온의 농도가 1,000 ppm인 경우에는 수소생산효율에 대한 영향이 거의 없는 반면 농도가 증가됨에 따라 수소생산 효율이 점차적으로 감소함을 확인하였다. 또한 염소이온의 농도가 10,000 ppm에서는 수소생산을 위한 지체시간이 더 많이 소요됨을 확인하였으며, 염소이온의 농도가 20,000과 30,000 ppm에서는 수소생산이 전혀 이루어지지 않아 강한 inhibitor로 작용함을 확인하였다. 나트륨 이온의 경우 Fig. 3(b)에서와 같이 나트륨 이온의 농도가 1,000 ppm인 경우에는 첨가하지 않은 경우에 비해 발생속도와 발생량이 증가하였으며, 3,000~10,000 ppm에서는 발생속도 및 수소생산 효율이 감소하였고, 20,000과 30,000 ppm에서는 수소생산이 전혀 이루어지지 않아 강한 inhibitor로 작용함을 확인하였다. 이러한 결과는 소금이 많이 존재하는 우리나라의 음식물 쓰레기를 이용한 수소생산에서 매우 중요한 인자로 작용하리라 판단되어 진다.

초기 pH에 따른 수소생산효율에 대한 실험결과, Fig. 4에서와 같이 pH 6에서 가장 최적의 조건으로 나타났는데 이러한 결과는 초기 pH를 5.5보다 다소 높게 시작한 경우가수분해와 산생성 단계시 생성되는 휘발성 유기산(VFAs)에 의해 pH가 감소하기 때문이며, 초기 pH를 6으로 할 경우 수소생산효율이 매우 증가하며 비교적 긴 시간동안 수소생산이 이루어짐을 나타내었다. 하지만 이러한 결과는 사용되는 기질에 따라, 완충용액의 유무, 그리고 기질 농도에 따라 달라지므로 초기 pH에 대한 추가적인 실험이 필요하다고 판단되어 진다.

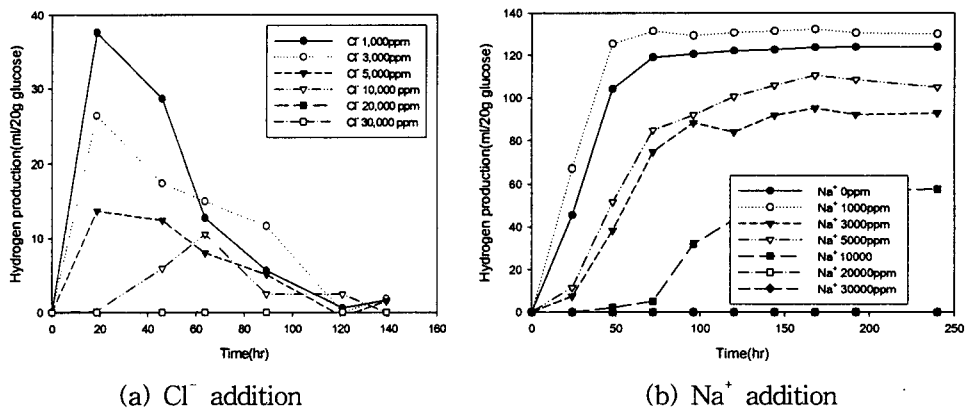


Fig. 3 Effects of Cl⁻, Na⁺ concentration on hydrogen production

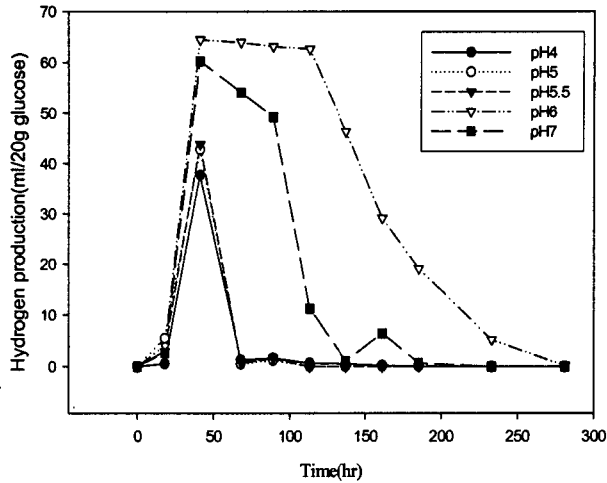


Fig. 4 Effects of initial pH on hydrogen production

4. 결론

- 1) 오니 슬러지를 지질로 이용한 생물학적 수소생산에서 전처리의 기술은 수소생산력의 증대와 반응속도를 단축시킬 수 있으므로 매우 중요하다. 물리, 화학, 생물학적인 전처리 실험결과, 전처리하지 않은 슬러지의 상등수의 SCODcr 농도에 비하여 알칼리조건의 경우 약 14.6배, 기계적 전처리의 경우 약 11.7배 등으로 증가함으로써 수소 생산 미생물이 이용할 수 있는 효과적 전처리 방법을 확인하였다.
- 2) 전처리된 오니 슬러지를 유기원으로 하여 수소생산 효율을 평가한 결과 완충용액을 첨가한 경우 완충용액을 첨가하지 않은 경우에 비하여 다양한 전처리 조건에서 그리고 높은 수소 생산량을 나타냄으로써 pH조절에 따른 수소 생산이 중요한 변수임을 확인하였다.
- 3) 또한 초기 pH를 변화하여 실험을 실시한 결과, pH가 기존에 알려진 5.5보다는 다소 높은 6과 7에서 높은 수소생산율을 나타내었는데, 이는 혐기성 발효과정에서 생긴 휘발성 지방산과 대사물질의 생성으로 pH가 감소하기 때문이고, 운전시 적정 pH는 약 산성 조건이 최적 조건임을 확인하였다.
- 4) Cl^- 및 Na^+ 이온에 대한 영향을 살펴본 결과, 두 경우 모두 농도가 높게 존재할수록 수소생산효율이 감소함을 확인하였으며, 특히 20,000 ppm 이상 존재할 경우에 바이오 가스가 전혀 발생하지 않았으며, 수소생산도 이루어지지 않았다. 따라서 우리나라 음식물과 같이 소금이 다량 존재하는 경우 염소와 나트륨 이온에 대한 영향을 고려해야 되리라 판단된다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) Das D, Veziroglu TN. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int J Hydrogn Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 13-28
- 2) Chen CC, Lin CY, Chang JS. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Appl Microbiol Biotech*, Vol. 57, 2001, pp. 56-64
- 3) Lay JJ, Lee YJ, Noike T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Res*, Vol. 33(11), 1999, pp. 2579-2586
- 4) Ueno, Y., Otauka, S., Morimoto, M., Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture. *J. Fermentation and Bioengineering*. 82, 1996, pp. 194-207.
- 5) Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, D.R., Noike, T., Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. *Bioresearch Technology*. 73, 2000, pp. 59-65
- 6) Liu SJ, Yang WF, Zhou PQ. The research on hydrogen production from the treatment of bean products wastewater by immobilized photosynthetic bacteria. *Environ Sci*, Vol. 16, 1995, pp. 42-4
- 7) Tanisho S, Ishiwata Y. Continuous hydrogen production from molasses by the bacterium *Enterobacter aerogenes*. *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 19, 1994, pp. 807-812
- 8) Hoffmann P. *Tomorrow's energy: Hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. London: The MIT Press. 2001.
- 9) 환경부. *하수도통계*. 2003.
- 10) 신항식, 김현우, 김상현, 한선기, "하수슬러지와 음식물쓰레기의 병합 소화처리 시 최적혼합비에 관한 연구", *유기성자원학회, 추계학술대회초록집*, 2001, pp. 103-107
- 11) Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Maccarty, P.L., Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*. 13, 1979, pp. 485-492
- 12) APHA, AWWA and WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC. 1998.