

메탄생성에 따른 수소 생성 억제 현상

김정옥^{1,2)}, 김용환¹⁾, 류정용¹⁾, 송봉근¹⁾, 김인호²⁾

¹⁾한국화학연구원 응용화학연구부, ²⁾충남대학교 화학공학과
전화 (042)860-7644, FAX (042)860-7649

Abstract

In this study, hydrogen gas produced by anaerobic microbial at anaerobic condition. To maintain the high MLSS concentration, anaerobic sludge was transformed to granular sludge by adding both high molecular cationic polymer(M.W>5,000,000) and silica sol. Hydrogen production was easily distributed, which seemed caused by methane producing microbial. Even low pH control(pH<5.5) was not the effective mean to block methane producing microbial. To decrease of H₂ production was closely related with the increase of CH₄ production. Other mean expect for pH control must be devised for the efficient H₂ production.

서론

수소에너지는 연료로서의 우수한 특성과 함께, 1970년대 '에너지 위기'를 겪으면서 화석에너지를 대체할 에너지로서의 관심과 석유에 비해 중량당 발열가능한 에너지가 3배 정도로 높고 이산화탄소, NOx를 배출하지 않는다는 점 때문에 그 중요성이 부각되기 시작하였다. 수소 가스를 발생시키는 방법은 호기성 공정과 혐기성 공정으로 분류되는데 호기성 공정은 빛에너지를 필요로 하고 단위면적당의 에너지 효율이 낮을 뿐 아니라 장치도 복잡한 단점이 있다. 반면 혐기성 공정은 폐유기물질들을 원료로 재사용 가능하고 빛에너지를 필요로 하지 않는 장점이 있다.¹⁾

혐기성 공정 단계에서 유기물질은 최종 생산물인 메탄가스로 전환된다. 이러한 혐기성 발효공정은 산생성단계와 메탄생성 단계로 다시 구별되는데 각 단계는 여러 미생물들간의 상호작용과 최적의 pH조건에서 이루어지며, 산생성단계의 생성물이 VFA(Volatile Fatty Acids)와 수소가스를 들 수 있다.

수소발생에 영향을 미치는 인자로는 환경적인 요인²⁾, pH^{3, 4)}, 체류시간⁵⁾이 있는 것으로 알려져 있다. 수소 생성균은 낮은 pH에서 활성이 저해되므로 pH 4이하의 낮은 pH는 미생물의 성장을 저해하여 수소 발생을 저해하는 원인이 될 수 있고⁴⁾, CSTR(Continuous Stirred Tank Reactor)에서 박테리아의 성장속도는 HRT(Hydraulic Retention Time)에 반비례하는 것으로 연구된바 있기 때문에 HRT 또한 수소 생산에서

pH와 같이 중요한 인자이다.⁵⁾

최근에 와서 *Enterbacter aerogenes*³⁾, *Clostridium butyricum*, *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08⁴⁾와 같은 미생물에 유기물질을 에너지원으로 이용, 광합성 박테리아와 혐기성 박테리아와 같은 순양종을 이용하여 탄수화물로부터 수소가스로의 전환이 보고되었다. 그러나 순양종 미생물의 배양 없이도 혼합균주에 pH제어^{3,4)}, HRT 조절⁵⁾을 한 다거나 실험초기에 메탄 박테리아를 사멸시키는 방법¹⁾으로 바이오 가스 중에 수소가스와 이산화탄소가스만을 발생시킨 연구도 소개된바 있다.

안정적으로 수소생산을 하기 위해서는 수소생산 미생물을 반응기내에 고농도로 유지하는 것이 필수적이다. 본 실험에서는 외부에서 체외고분자를 투입하는 방법으로 슬러지의 입상화를 촉진시켜 입상화된 슬러지를 반응기내에 투입하는 방법으로 슬러지의 침강능을 향상시켜 고농도로 유지된 미생물을 가지고 수소발생량을 측정하였다.

재료 및 방법

혼합균

본 실험에서 사용된 혼합균주는 D시 하수 처리장의 2차 침전조 슬러지를 이용하였으며, 소화 슬러지의 고형물 농도는 약 36,000mg/L 정도이고 ash 함량은 20%에 달하였다.

입상화 슬러지 과정

실험에 사용된 슬러지 약 -26mV의 전하를 가졌으며 먼저 슬러지에 전기적인 중화 과정을 유도하고자 분자량이 매우 큰 양이온성 선형 및 비선형 고분자를 하수소화 슬러지의 건조중량대비 0.5~1.0%가 되도록 교반과 동시에 투입한다. 하지만 투입된 잉여 잔류양이온 말단기는 세포의 활성화에 악영향을 줄 수 있으므로 여기에 음이온을 가진 무기물을 슬러지 건조중량당 0.01~1.0%가 되도록 교반과 동시에 투입하는 방법으로 입상화 슬러지를 5분만에 자체 제작하였다.

분석방법

HRT 조절은 유출수의 글루코오스의 분해효율이 90%이상으로 일정하게 유지되는지를 관찰한 후 단계적으로 감소하였다. 연속식 반응기의 운전은 가스 발생이 나타나고 pH가 서서히 떨어져서 set-point인 5.5가 되었을 때 유입수를 반응조에 투입하기 시작하였으며 유출수는 24시간 간격으로 채취하여 pH, VFAs, CODcr, MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids), 잔존 glucose를 측정하였다. pH 측정은 portable pH meter (pH/ISE/DO/ORP/Conductivity/temp. meter, Orion, model 520A)를 사용하였으며 VFAs는 0.2 μ m filter를 통과한 샘플을 organic acid analysis column이 장착된 HPLC(High Pressure Liquid Chromatography, Futex, Korea)를 사용하여 분석하였다. CODcr은 Hach공정법과 MLSS분석은 표준공정법에 준하여 분석하였으며 잔존 glucose의 분석은 효소를 이용

한 비색법(Glucose assay kit, Sigma, USA)으로 측정하였다. 바이오 가스 발생량은 일정 시간동안 가스 홀더 내의 축적된 가스량으로 측정하였으며 가스의 조성은 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 HayesepQ 컬럼(80/100 mesh)이 장착된 GC(Gas Chromatography, DS 6200, Korea)을 이용하여 분석하였다. 운전조건으로 온도는 oven 25°C, detector 120°C, injector 90°C로 유지하였으며 carrier gas로 사용된 Ar gas 의 유속은 30ml/min이었다.

입상화 슬러지 내의 미생물은 anaerobic cacodylate buffer에 5% glutaraldehyde를 첨가한 용액으로 4°C에서 24시간동안 입상화 슬러지의 fixation을 행한 후 액체질소에서 동결후 절단하였다. 절단된 입상화 슬러지는 water과 ethanol의 비율을 달리해가며 각 15분간 탈수과정을 거쳐 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 분석하였다.

결과 및 고찰

발효조는 2L용량의 Pyrex재질로 운전되었으며 110rpm으로 유지하여 발생가스의 빠른 분산을 유도하고자 하였다. 발효조는 110일 정도 운전되었으며 연속식 운전은 pH가 약 8.0에서 제어 pH인 5.5로 서서히 떨어지고 가스 발생이 나타나기 시작할 때부터 시작하였다. 유입수는 5°C의 냉장상태에서 보관된 상태로 발효조 내로 유입되었으며 Ar가스로 30분 동안 미리 스파싱을 시켜주었다. HRT의 변화는 유출수의 글루코오스 분해효율이 90%로 일정하게 유지되었을 때 단계적으로 감소시켜 주었으며 부하 26kgCOD/m³·day 최고 230ml/L/hr의 최대 가스 발생량을 나타내었다. 글루코오스의 소모속도는 가스 발생량에 영향을 미칠 것이라고 가정하였으나 둘 사이의 밀접한 관계를 관찰하지는 못하였고 메탄가스의 조성과 반응조 상부의 생성물인 수소 조성이 발생된 가스량에 저해가 있다고 판단하여 이에 대한 영향을 알아보았다. Fig.1은 SEM을 통해본 granule의 미생물을 나타낸 것이다. 미생물 군집이 변화되었다는 것을 알 수 있다.

Fig.2.는 동일한 HRT에서 메탄가스의 조성과 수소 가스 발생량과의 관계를 나타낸 그래프인데 메탄가스의 조성이 높을수록 수소 가스 발생량은 직선적으로 비례하여 감소하는 것을 알 수 있다.

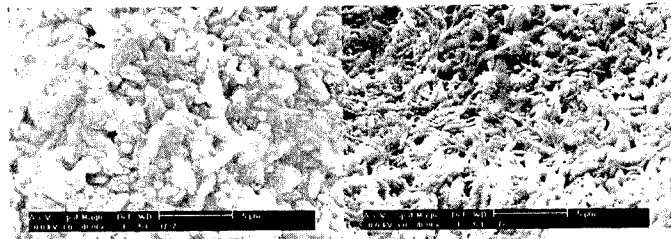


Fig. 1. Microorganism by SEM.

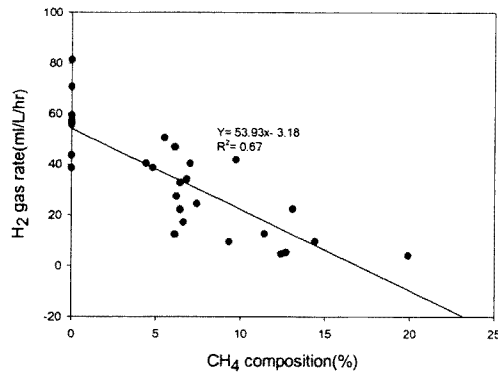


Fig. 2. Relation with methane gas composition and the hydrogen gas productin rate.

요 약

본 논문은 혐기성 공정에서 혐기성 미생물을 이용한 수소 생산에 관한 연구이다. MLSS를 고농도로 유지하기 위해서 양이온성 고분자와 실리카졸을 투입하여 혐기성 슬러지를 그래놀로 형성 시켰다. 수소가스 생산은 메탄생성 박테리아가 저해로 발생량이 많지 않았다. 낮은 pH(<5.5)에도 불구하고 메탄생성 미생물의 활성은 막지 못했는데 수소 가스의 발생은 메탄가스의 증가와 연관이 되어 있다고 판단된다. pH 제어를 제외한 다른 방법이 도입된다면 효과적인 수소 발생을 할 수 있으리라 기대된다.

참고문헌

1. Ueno, Y., Kawai, T., Sato, S., Otsuka, S. and Moritimo, M., " Biological production of hydrogen from cellulose by natural anaerobic microflora"(1995), *J. Ferm. Bioeng.*, **79**(4), 395~397.
2. Fang, H. H. P. and Liu, H., "Effect of pH and hydrogen production from glucose by a mixed culture"(2002), *Bioresource Technology*, **82**, 87~93.
3. Lay J. J., "Modelling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen"(2000), *J. Biotechnology and Bioengineering*, **68**(3), 269~275.
4. Ueno, Y., Otsuka, S., Moritimo, M., "Hydrogen prduction from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture"(1996), *J. fermentation and Bioengineering*, **82**(2), 194~197.
5. Groenestijn, J. W., V., Hazewinkel, J., H., D., Nienoord, N., Bussmann, P., J., T., "Energy aspects of biological hydrogen production in high rate bioreactors operated in the thermophilic temperature range"(2002), *Int. J. hydrogen energy*, **27**, 1141~1147.