Inhibition of methane formation and improvement of H_2 production by adding nitrate to anaerobic reactor

Jeong Ok Kim[1,2], Yong Hwan Kim[1], Jeong Yong Ryu[1], Bong Keun Song[1], In Ho Kim[2]

[1]Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT)

[2]Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

Abstract

Anaerobic hydrogen production was executed using mixed anaerobic sludge. pH control (pH 5.5~6.2) and heat treatment of anaerobic sluge at 95℃ was not effective for repressing the methane formation. The addition of nitrate(500~2,000 mg/L KNO_3) made it possible to repress the methane formation, which resulted in the improvement of hydrogen production. By using SEM(Scanning Electron Microscope), less methane forming microbial with spagetti shape was observed when nitrate was supplied to anaerobic reactor.

서 론

수소의 장점은 우선 우주에서 가장 흔한 원소이자 물의 구성원소인 만큼 거의 무궁무진한 자원이라는 점, 그리고 연료전지 등을 통해 전기를 발생시킬수 있고 기체연료로 쓸 수 있으며, 풍부하게 공급되고 있는 태양에너지의 중요한 저장 수단 즉 에너지 매체라는 점이다. 하지만 석탄, 석유등과 같이 캐낼 수 있는 에너지(1차 에너지)가 아닌 변환과정을 거쳐 얻어야 하는 2차 에너지이다.

석탄, 석유, 가스 등의 화석연료는 오랜 세월에 걸쳐 형성된 태양에너지의 축적물이며, 현재와 같은 추세로 계속 사용한다면 언젠가는 고갈될 유한한 자원이다. 이러한 화석연료로부터 수소를 만든다는 것은 화석연료의 고갈을 대비한다면 중단기적으로만 이용가능한 방법이 될 것이다. 따라서 대체에너지로서의 수소 제조라는 측면에서, 궁극적인 방법은 무한한 물을 이용하여 수소를 만들고 이용후에 다시 물로 재순환하는 방법이거나 매년 재생산되는 바이오매스(식물자원)을 원료로 수소를 생산하는 방법이 있다[1].

바이오 매스를 이용한 혐기성 공정 단계를 보면 유기물질은 최종생산물인 메탄

가스로 전환된다. 이러한 혐기성 발효공정은 산생성 단계와 메탄생성 단계로 다시 구별되는데 각단계는 여러 미생물들간의 상호작용과 최적의 pH 조건에서 이루어진다[2,3]. 산생성단계의 생성물인 수소 가스를 얻기위해서 pH제어에 관한 연구가 행해졌었고[4,5], 포자를 형성하지 못하는 hydrogenotrophic bacteria의 활성을 저해하기 위해 슬러지를 15분정도 끓이기도 행하였다[4].

또한 메탄가스의 생성없이 안정적으로 수소 생산을 하기 위해서는 수소 생산 미생물을 반응기내에 고농도로 유지하는 것이 필수적이다. 본 연구자들은 슬러지의 초기 주입 농도를 유지하고 슬러지의 유실을 감소시키는 방안으로 친수성재질의 담체를 이용하여 생물막을 형성시키는 방법과, 유무기 복합 고분자를 이용하여 혐기성 미생물을 granule로 형성시켜 수소 생산 미생물을 고농도로 유지한 상태에서 두 방법의 수소생산능을 비교한 바 있다[6].

그러나 이러한 방법만으로는 효과적으로 메탄균의 생장을 억제하면서 수소를 연속적으로 생산하는데 어려움이 있어왔다.

하지만 본 실험 내용과 같은 질산염을 이용하여 메탄생성을 억제하면서 동시에 수소생산을 향상 시키려는 시도는 거의 없었다.

본 논문에서는 유입수에 질산염을 첨가시키는 방법으로 메탄생성 미생물의 활성을 저하시켜 고농도의 수소 가스를 연속적으로 생산하고자 하였다.

재료 및 방법

2.1. 혼합균

본 연구에 필요한 혼합균주는 D시 하수 처리장의 하수 소화 슬러지를 이용하였으며, 소화 슬러지의 고형물 농도는 약 43,000 mg/L이고 회분함량은 20%에 달하였다. 20g/L 농도의 글루코오스를 주탄소원으로 하여 COD: N: P= 100: 2.5: 0.5로 조제한 유기합성폐수에 NaCl 1.8g/L, $MgSO_4 7H_2O$ 0.09g/L, $CaCl_2$ 0.09g/L, CysteinHCl 0.5g/L, $NaHCO_3$ 4g/L를 첨가하였다.

하수 소화슬러지는 95℃에서 15분간 열처리를 하였으며 열처리된 슬러지는 상온에서 식힌 후 외부에서 수용성 고분자를 투입하는 방법으로 입상화 슬러지를 제작하여 반응기 운전용량의 25%가 되도록 투입하여 주었다.

2.2. 입상화 슬러지 제작과정

슬러지 자체는 약 -26mV의 전하를 가지며 슬러지에 전기적인 중화과정을 유도하고자 분자량이 매우 큰 양이온성 선형 및 비선형 고분자를 하수소화 슬러지 건

조중량대비 0.5~1.0%가 되도록 교반과 동시에 투입한다. 제작의 대략적인 과정은 Fig. 1.에 나타나있다. Fig. 1.의 (a)과정은 필라멘트형 미생물과 플럭 형성 미생물 등 여러 미생물들이 혼합되어 있는 슬러지 상태를 나타내며, (b)과정은 혼합된 슬러지에 양이온성 고분자를 투입하고 교반과정을 거친 슬러지에 나노크기의 음이온성 고분자를 투입한 다음 (c)과정을 거쳐 입자상의 슬러지를 제작하였다. Fig.1. 과 같은 방법으로 형성된 입상화 슬러지를 투입한 혐기성 반응조는 2L 용량의 Pyrex재질로 제작되었으며 37±1℃로 항온유지한 상태에서 운전되었다. 입상화된 슬러지내에 존재하는 메탄박테리아의 활성을 저하시키기 위해서 반응조 내부를 산생성 pH조건인 5.8~6.2조건으로 1N NaOH를 외부에서 간헐적으로 투입하는 방법으로 반응조를 일정 pH조건으로 유지하였다.

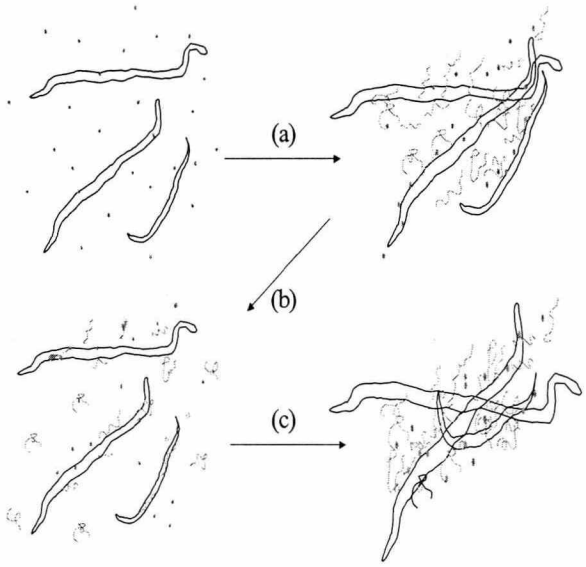

Fig. 1. Granulation procedure; a: Initial floc is formed by the addition of cationic polymer to mixed microorganisms, b: Formed floc is disintegrated by shear force, which is imposed by mixer. At this step, large portion of adsorbed cationic polymer remains still on the surface of microorganisms, c: The addition of colloidal silica induces reflocculation of disintegrated flocs. Colloidal silica penetrates into floc and neutralize excess positive charge of cationic polymer, which results in the formation of compact floc.

결과 및 고찰

3.1. pH 제어

입상화 슬러지 제작 과정을 통해 형성된 슬러지는 혐기 상태로 35kg COD/m^3day의 부하에서 일정기간(약 40일)을 유지시켜 주었다. 이때 유기물 부하를 일정하게 유지하기 위하여 HRT감소에 따라 유입 포도당의 농도를 감소시켰다. 혼합균을 이용하여 pH 4.0~7.0에서 수소 발생을 실험한 논문에서는 최적의 pH인 5.5에서 2.1±0.1 mol H_2/mol glucose의 수율을 나타냈다고 보고하지만, 각각의 pH에 해당되는 glucose conversion, gas content, hydrogen yield 등만 기록하였을 뿐 연속식 운전기간에 대한 데이터는 언급되지 않고 있다. 최적치를 기록한 pH 5.5에서 안정된 수소 생산 및 메탄균의 억제가 일정기간 가능하였지만 연속식으로 장시간 운전 하였을 경우에는 다시 메탄생성균이 성장하여 생성 가스 중의 메탄가스의 함량이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 2.은 일정 pH 조건하에서 체류시간에 따른 수소 가스 발생량 변화, 수율변화(a)와 운전중의 가스 조성 변화(b)를 나타낸 그래프이다. 산생성에 적합한 pH조건으로 유지하였음에도 메탄가스의 조성은 약 40~60%의 고농도로 약 37일까지 유지됨을 알 수 있다. 운전시작 37일 이후에는 4시간의 짧은 체류시간 유지로 메탄생성균의 외부유출에 의해 메탄생성은 감소하고 수소 가스의 조성은 40%까지 증가하는 그래프를 볼 수 있다.(b) 하지만 수소 가스의 조성은 증가 하였을지라도 전체적인 미생물의 외부유출에 의해 수소 가스 발생량은 감소하는 그래프를 관찰할 수 있었다.(a) 이는 산생성 pH 유지와 HRT조절만으로는 메탄생성균의 활성을 완전히 억제하는 데는 무리가 있다고 판단된다.

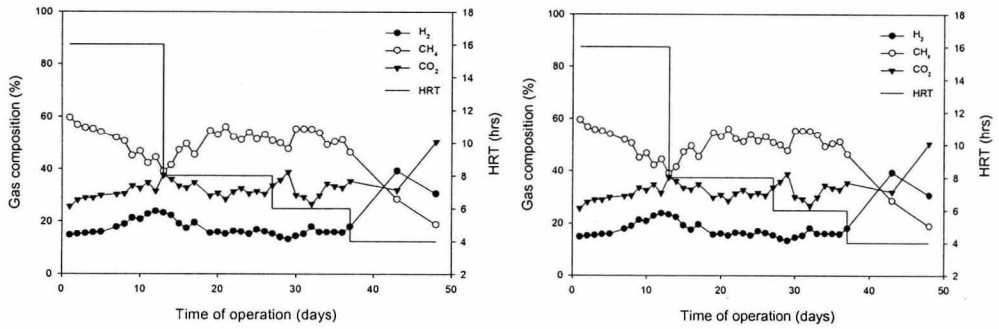

Fig. 2. The biogas production profile;
(a) H_2 gas production rate, yield vs. operation time,
(b) Gas composition vs. operation time.

3.2. 질산염 첨가에 따른 메탄생성균 억제

위의 조건으로 운전된 반응조에 질산염을 투입하여 메탄발생을 억제함과 동시에 고농도의 수소 가스를 얻고자 하였다. 메탄생성균은 산소 존재하 이거나 준혐기 상태에서 활성이 억제된다고 알려져 있다. Table 1.은 질산염의 농도변화에 따른 수소 가스 발생량, 수율(mol H_2/mol glucose), MLSS, ORP수치의 평균값을 나타내고 있다. 수소가스 수율은 KNO_3 1,000ppm에서 최대 1.3mol H_2/mol glucose로 측정되었다. Table 1.에서와 같이 KNO_3의 농도변화에 따른 수소 가스 발생량 변화 차이는 약 30ml/L/hr를 나타내며 KNO_3 투입 후에 메탄가스는 검출되지 않았다. ORP수치는 혐기상태로 알려진 -340mV보다 약간 높은 값인 약 -206mV정도를 나타내고 질산염의 농도 증가에 따라 ORP수치가 약간 증가하고 있음을 보여준다. 이는 질산염을 첨가함으로써 첨가하지 않은 경우보다 ORP값이 약간 변화되었다고 판단된다. 최근의 연구에서는 +420mV의 높은 ORP에서도 methanogenesis의 성장을 막을수 없을 뿐만 아니라 methanosarcina barkeri의 무균배양된 준혐기 상태에서도 메탄생성을 막을수 없었다는 보고가 있다. 또한 혐기성 소화조에서 질산염을 첨가하였을 경우에 -290mV로 ORP수치가 유지됨을 보고 하였다. 따라서 질산염 투여에 의한 메탄생성 억제는 ORP만의 변화로 설명하기는 어렵다고 판단된다.

Table 1. The H_2 gas rate and yield change for various added nitrate concentration

KNO3(mg/L)	H_2 gas rate(ml/L/hr)	Yield(mol H_2/mol glucose)	MLSS(mg/L)	ORP(mV)
0	49.7	0.4	4,098	-221.3
500	101.6	0.6	2,200	-199.4
1,000	132.2	1.0	2,376	-198.0
2,000	123.4	0.8	3,730	-168.0

Fig. 3. 는 질산염 첨가전과 질산염 첨가 후에 각 농도별로 가스 조성 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 3.에서는 질산염 첨가 후에 메탄가스의 조성이 서서히 감소하기 시작하여 첨가후 6일만에 메탄가스의 조성은 0%를 나타내었고 이후에 메탄가스가 검출되지 않음을 보여주고 있다. 또한 질산염의 첨가 후에는 동일 HRT(16hr)에서 혐기성 반응조가 유지되고 있음을 보여주고 있다.

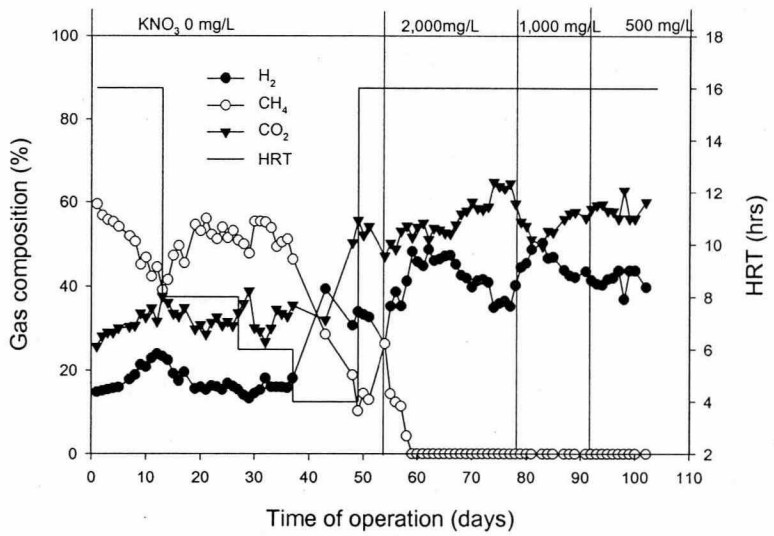

Fig. 3. Change of the gas composition for various added nitrate concentration.

References

1. Ueno, Y. et al. (1995), Biological production of hydrogen from cellulose by natural anaerobic microflora, *J. Ferm. Bioeng.* **79**(4), 395~397.
2. Fang, H., H., P. and Liu, H. (2002), Effect of pH and hydrogen production from glucose by a mixed culture, *Bioresource Technology* **82**, 87~93.
3. Inanc, B. et al. (1996), Proprionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: effect of H2 and pH, *Wat. Sci. Tech.* **34**(5~6), 317~325.
4. Lay, J. J. (2000), Modelling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen, *Biotech Bioeng.* **68**(3), 269~278.
5. Andel, J. et al. (1985), Glucose fermentation by clostridium butyricum grown under a self generated gas atmosphere in chemostat culture, *Microbiol. Biotechnol.* **23**, 21~26.
6. Kim Y. H. et al. (2003), Continuous hydrogen gas production by immobilized anaerobic microorganisms, *Kor. J. Biotech. Bioeng.* **18**(2), 111-116.