

생물학적 수소생산을 위한 Trickling Bed Biofilter에서의 친수성과 소수성 담체의 영향

전 병승¹⁾, 이 선미¹⁾, 김 용환²⁾, 채 희정³⁾, 상 병인¹⁾

Effect of Hydrophilic- and Hydrophobic-Media on the Fermentative Hydrogen Production in Trickling Bed Biofilter

Byungseung Jeon¹⁾, Sunmi Lee¹⁾, Yonghwan Kim²⁾, Heejeong Chae³⁾, Byoung-In Sang¹⁾

Key words : Hydrophilic(친수성), hydrophobic(소수성), H₂ partial pressure(수소분압), Biogas

Abstract : Two mesophilic trickling bed bioreactors filled with two different types of media, hydrophilic- and hydrophobic-cubes, were designed and tested for hydrogen production via anaerobic fermentation of sucrose. Each reactor consisted of a column packed with polymeric cubes and inoculated with heat-treated sludge obtained from anaerobic digestion tank. A defined medium containing sucrose was fed with changing flow rate into the capped reactor, hydraulic retention time, and recycle rate. Hydrogen concentrations in gas-phase were constant, averaging 40% for all conditions tested. Hydrogen production rates increased up to 10.5 L·h⁻¹·L⁻¹ of reactor when influent sucrose concentrations and recycle rates were varied. Hydrophobic media provided higher value of hydrogen production rate than hydrophilic media at the same operation conditions. No methane was detected when the reactor was under a normal operation. The major fermentation by-products in the liquid effluent of the both trickling biofilters were acetate and butyrate. The reactor filled with hydrophilic media became clogged with biomass and bio gas, requiring manual cleaning of the system, while no clogging occurred in the reactor with hydrophobic media. In order to make long-term operation of the reactor filled with hydrophilic media feasible, biofilm accumulation inside the media in the reactor with hydrophilic media and biogas produced from the reactor will need to be controlled through some process such as periodical backwashing or gas-purging. These tests using trickling bed biofilter with hydrophobic media demonstrate the feasibility of the process to produce hydrogen gas in a trickle-bed type of reactor. A likely application of this reactor technology could be hydrogen gas recovery from pre-treatment of high carbohydrate-containing wastewaters.

1. 서론

오늘날 전 세계적으로 에너지 고갈과 환경오염 문제는 심각한 문제가 되고 있다. 그에 따라 대체에너지와 친환경적인 재생에너지의 개발이 시급한 실정이다. 각 선진국에서의 이러한 노력은 정책과제로 활발히 진행되고 있으며, 이 가운데 환경적인 측면과 효율적인 측면을 고려하여 생물학적 수소생산에 관한 연구가 집중되고 있다.

수소는 가장 가벼운 분자이며 높은 에너지 효율(3,042 cal/m³)을 가지고 있다. 또한 지구상에 물 또는 유기물 중에 풍부하게 하게 분포되어 있

다. 그리고 사용 후에는 물로 돌아가기 때문에 친환경적이라 할 수 있다. 그러나 오늘날 대체적으로 수소를 생산하는데 있어서 천연가스의 스팀처리, 석탄의 가스화 물의 전기 분해등과 같은 공정이 이용되고 있다. 이러한 생산 방법은 친환경적이지 않을 뿐 아니라 많은 비용을 소모시킨다.⁴⁾ 그렇기 때문에 바이오 매스를 이용한 친환경적이고 효율이 뛰어난 바이오 수소 생산에 관한 연구가 진행되고는 있지만 실제적으로 대규모 생산 시설을 구체화 하기 위한 해결책이 절실히 필요한 실정이다.

수소생성 수율을 높이기 위한 연구에서 생물 반응기 및 발효조건의 최적화에 대한 많은 연구

가 진행되어져 오고 있다. 연속반응 및 혼합균주를 사용한 반응기에서 기체 sparging을 이용한 연구는 수소 분압을 낮추어 수소생성률을 올릴 수 있는 방법으로 알려져 있다.^{1,13)} 수소생성을 위해서는 수소가 최종산물에 의한 저해 작용을 받기 전 수소를 제거하고 메탄 생성과정으로 넘어가지 않게 하여야 한다. 이번 연구에 사용된 trickling fillter 를 이용한 경우 기질과 가스 상이 매우 근접하여 연속적인 흐름을 가능하게 하기 때문에 biogas의 연속적 배출이 다른 반응기 보다 용이 하다.⁴⁾ (낮은 수소 분압이 수소생산에 영향을 끼치는 인자로 많은 연구가 진행되었으며 일반적으로 분압이 낮을 경우 수소 생산에 좋은 효과를 일으킨다고 하였다.)⁶⁾ 이번 연구를 통해 trickling biofilter에 packing 된 담체의 소수적, 친수적 성질이 수소생산에 미치는 영향 그리고 기질 농도 및 HRT에 따라 담체의 성질에 의해 수소생산량에 미치는 영향을 고찰하였다.¹⁾

2. 재료 및 방법

2.1 식종균 및 유입수

식종균은 하수처리장 내의 혐기성 소화조에서 채취하였으며 수소생산이외의 다른 기체를 생성하는 균을 불활성화 시키기 위해서 열처리(100°C 30min)를 하였다.¹⁰⁾

수소생성을 위한 기질은 sucrose 를 이용하였으며 유입수에는 기질외에 충분한 양의 무기물을 포함시켰다. Sucrose의 양은 5, 25, 40 g/L 이며 무기물¹²⁾ (g/L) $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$ 5.24 ; NaHCO_3 6.72; $\text{K}_2 \text{HPO}_4$ 0.125; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.100 ; $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.015 ; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.025; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.005; $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1.25×10^{-4} 을 포함하였다.

2.2 담체의 특성

반응기의 부피는 800ml이며 반응기 내에 두가지 형태의 담체를 반응기 유효부피 까지 packing 하였다. 두 담체의 특징은 hydrophilic, hydrophobic 한 것으로 반응기 안에 packing 된 carrier의 용적은 친수성은 400ml 소수성은 200ml이었다. carrier 의 모양은 한변의 길이가 6-7mm 정도의 정육면체이며 친수성담체보다 소수성 담체가 공극의 크기가 크며 질감이 더 굳었다. 함수량은 친수성 담체는 약 91%의 함수량 소수성담체는 82%의 함수량을 보였다.

2.3 반응기 운전

실험은 40°C의 온도 조건에서 수행되었다. medium을 담체가 채워진 상태에서 하루전날 흘러 주어 전처리를 하였다. 반응기 안에 들어 있는 담체의 용적과 같은 100 °C에서 30분간 열처리한 슬러지 400 ml을 담체가 흡수 할 수 있도록 6시간동안 주입하였다. 배지의 sucrose의 양을 25g/L¹⁾으로 하고 초기 hydrophilic 담체에서는 29시간의 HRT를, hydrophobic 에서는 19.5시간의 HRT 를 갖게하여 미생물이 담체에 부착하여 충분히 증식할수 있도록 하였다.⁷⁾ 초기 미생물이 잘 증식할 수 있도록 sucrose의 양을 25 g/L으로 하였으며 초기에는 반응하지 않았다.

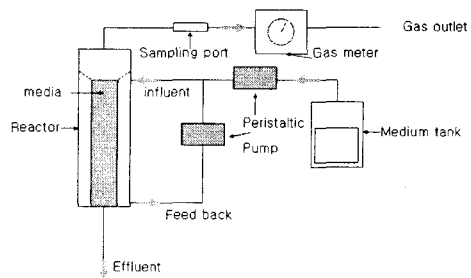


Fig. 1 Schematic diagram of trickling bed biofilter

2.4 분석방법

기체 분석은 열 전도도 검출기(TCD)를 장착한 가스크로마토 그래피(HP agilent 6890 series)를 사용하여 분석하였으며 칼럼은 6ft \times 1/8in \times 2.1mm ss porapak Q 를 사용하였다. 운반기체로는 헬륨을 이용하였다. Sucrose 분석에는 0.2 μm membrane fillter 로 거른 후 Phenol-Sulfuric acid Method³⁾ 및 sucrose test kit 와 Reflectoquant (MERCK)를 사용하여 분석하였다. pH는 휴대형 pH meter 를 사용하여 측정하였다 (THERMO, USA). 미생물 형태와 미생물이 담체에 붙어 있는 형상을 관찰하기 위해서 전자 현미경을 이용하여 하였다 (FEI, ENVIRONMENTAL FE-SEM, USA).

3. 결과 및 고찰

3.1 친수성 담체의 수소생성 특성

Fig. 2 은 친수성 담체에서의 수소 생성량과 HRT, 반송량 sucrose 농도와와의 관계를 나타낸 것이다. 초기 17일간 수소의 생산량이 미미한 것을 볼수 있는데, 이 기간 동안 균이 담체에 부착하여 반응기 환경에 적응하는 시기이며 이 기간에 약 0.1 H_2 L/L/hr 로 수소를 생산 하였다. Sucrose의 농도를 초기 25g으로 운전하였다가 37일부터 3일간 5 g 으로 유지 하였고 그 후 40g 의 sucrose 농도로 바꾸어 운전하였다. 초기 25g 으로 sucrose의 농도를 주입한 것은 유기물의 농도가 수소생산균이 증식하여 수소를 생산하는 데에 수소 생성 효율이 유입기질 농도에 따라 달라지기

때문에 적절한 유입기질 농도를 정하였다. 보고된 바에 의하면 sucrose 30 g COD/L에서 수소생산량이 최대 값을 가졌고 20 g/L 이하에서는 효율은 높지만 수소가 소모되는 반응으로 인해 수율이 저하되었다고 알려졌다¹⁾.

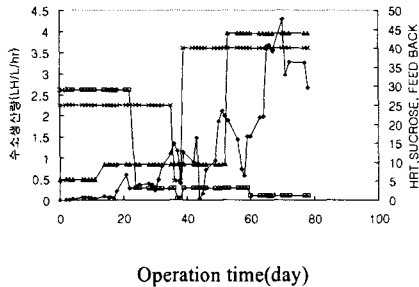


Fig. 2 Hydrogen production on various sucrose concentration, HRT and feed back amount ; hydrogen production rate LH₂ /L/hr (◆), feed back rate, ml(▲), HRT, hr(□), sucrose, g/L (×)

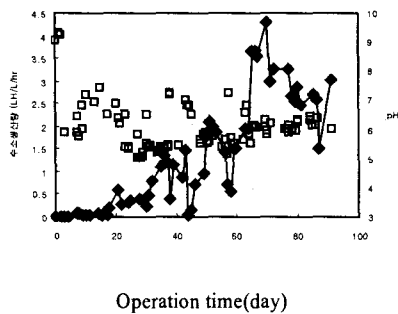


Fig. 3 Biogas production rate and pH throughtout operation time in the trickling bed biofilter by hydrophilic carrier; hydrogen production rate LH₂ /L/hr(◆), pH(□),

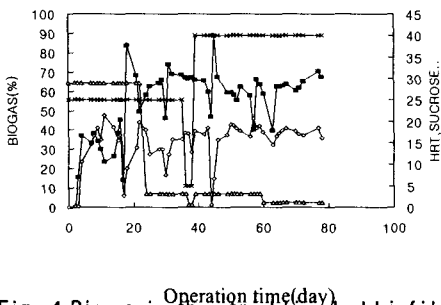
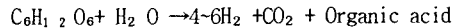


Fig. 4 Biogas in the trickling bed biofilter by hydrophilic carrier; H₂, %(◇), CO₂, %(■), HRT, hr (△), sucrose, g/L(×)

Sucrose의 농도와 함께 fig 2에서 보는 바와 같이 HRT를 초기 29시간에서 3.2시간 1.23 시간으로 차례로 줄였다. HRT를 줄일수록 수소 생산량이 점차 증가하는 것을 관찰하였으며 이것은 미생물 담체를 가지고 있는 반응기의 특징으로 짧은 HRT

에도 wash out 현상은 일어나지 않았다.^{7,2,11)} 반송량은 5.4, 9.5, 44 ml/min 로 차례로 증가 시켰는데 반송량의 증가가 수소 가스의 배출을 용이하게 하는 것으로 사료 되며 sucrose와 무기물의 혼합을 잘 이루어지게 하여 담체에 부착된 미생물에 원활한 feed의 공급이 이루어지는 것으로 사료된다.

Fig 3는 수소생산량과 배출된 pH 관계를 나타내고 있는데 초기 배지 pH 9정도로 유지 시켜 주입하였고 외부에서 pH를 조절하지 않았다. 4일째 되는 날부터 20일 까지 pH 가 점차 감소하여 pH 5.5 정도로 변화였다. pH 5.5는 수소 생산에 최적화된 pH로 보고된 적이 있으며⁹⁾ 이때의 Sucrose 전환율을 측정한 결과 85%이상의 전환율을 보였다. 이때의 HRT는 29시간으로 pH 가 점차 감소하는 것으로 보아 수소생성 미생물이 증가하여 부산물인 유기산을 생성하였으며 그래서 pH의 감소를 보였다고 사료된다.



50일 이후 pH가 약 6.0-6.5 정도를 유지 하였는데 50일 이후 HRT 의 감소와 함께 pH 가 증가하는 것을 관찰 하였다. 이때의 상대적으로 빠른 HRT가 과도한 부하를 발생시켜 미생물이 많은 양의 유기물을 분해하지 못하고 배출되게 한 것으로 사료된다.

Fig. 4 는 biogas량을 나타내고 있다. Sucrose가 분해 되어 acetic acid 와 butyric acid 로 전환되면서 H₂ 와 CO₂ 의 발생 함량이 비례적으로 나타났다. 초기에 20일 동안 CO₂ 와 H₂ 의 함량이 비슷하게 증가하는데 이것은 반응기 내부에 가스가 많이 생성 되지만 biogas의 외부로의 배출이 쉬웠으며 수소를 소비하는 다른 유기물로의 전환이 잘 이루어지지 않았을 것으로 사료된다. 혐기성 포자형성균인 *clostridium* sp. 균은 수소 생산에 효과적이고 *bacillus* sp. 균은 CO₂ 형성에 영향을 미친다는 연구결과가 있다. fig 5에서 보는바와 같이 초기 *clostridium* sp.¹⁾ 균에 의해 H₂ 와 CO₂ 의 양이 비슷한 분율로 증가하다가 *bacillus* sp. 균과 같은 CO₂ 를 생산하는 균에 의해 CO₂ 의 분율이 증가한 것으로 사료된다. 이러한 인자를 밝히기 위해서는 향후 미생물 동정에 관한 연구가 필요하다고 사료된다.

3.2 소수성 담체의 수소생성 특성

fig 5는 소수성 담체를 이용한 수소생산에서 HRT 와 반송량, sucrose의 농도와 관계 보여 주고 있다. 17일 정도 까지 0.2 H₂ L/L/hr 의 생산량을 보이다가 HRT의 증가와 함께 2 LH₂ /L/hr 의 수소 생성을 관찰할 수 있었다. 이때의 HRT는 19.5시간 18일에 2.2 시간으로 줄였으며 fig 6과에서 pH 가 HRT 의 감소와 함께 pH 7에서 pH 6으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것으로 17일 이후 충분히 균이 증식되었으며 확인할 수 있었다.

Sucrose 농도를 37일에서 38일 사이에 5 g/L을 유지하였는데 fig 6에서 sucrose 농도가 5 g/L 일 때 biogas 함량은 높게 유지 되었지만 HRT를 중

가 시켰음에도 수소 생성량이 감소되는 것을 볼 수 있었다. 이는 알려진 바에 의하면 낮은 농도에서 생성된 수소가 다른 물질로 전환 될 수 있거나 수소의 생성이 아닌 다른 부산물이 생성될 가능성이 있다고 하였다.

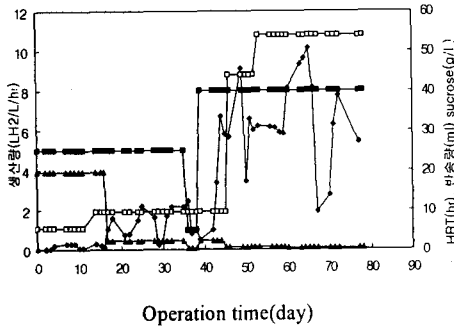


Fig. 5 Hydrogen production on various sucrose concentration, HRT and feed back amount ; H₂ LH₂ /L/hr (◆), Feed back rate ml(□), HRT hr (▲), sucrose g/L (■)

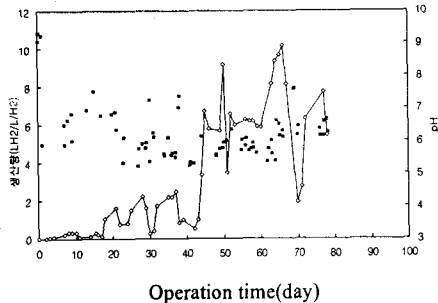


Fig. 6 Biogas production rate and pH during operation time in the trickling bed biofilter by hydrophobic carrier; H₂ LH₂ /L/hr (◇), pH (■)

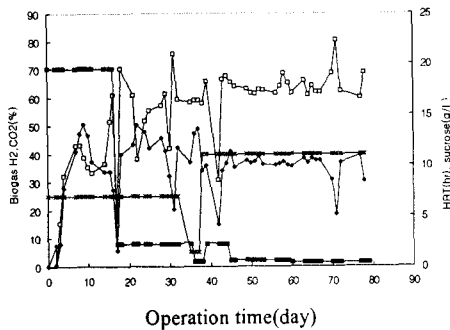


Fig. 7 Biogas in the trickling bed biofilter by hydrophobic carrier; H₂ % (◆), CO₂ (□), HRT hr (■), sucrose g/L (×)

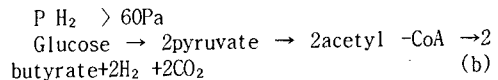
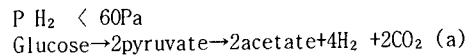
또한 수소를 생산하는 균이 유기물의 농도가 낮을 때 수소를 생성하지 않는 균이 우점할 수 있다고 알려져 있다.¹⁾ 39일 이후에 sucrose 농도를 40 g/L 로 전환하였으며 HRT 0.6시간으로 바꾸었다. 수소생산량이 급격하게 증가하여 6 LH₂ /L/hr 의 생산량을 보였다. HRT를 0.37 hr로 변경시켜 운전한 결과 8 LH₂ /L/hr 이상의 수소생산 양을 보였다. 이것을 통해 trickling bed filter에서 수소생산이 sucrose 농도와 HRT에 의존적임을 알 수 있었다.

친수성 담체의 수소생산량이 최대인 때는 4.2 LH₂ /L/hr 로서 40 g의 sucrose 농도에 1.23 hr 의 HRT 의 조건에서 최대가 되었다. 또한 소수성 담체에서의 최대 수소 생성량은 40 g/L 의 sucrose 농도에서 0.37 hr 의 HRT 를 가질 때 10.2 LH₂ /H/hr 보였다. 그 이상의 HRT 조건에서는 유입량에 대한 부하가 크기 때문에 수소생산이 급격히 감소할 뿐만 아니라 많은 양의 기질이 분해되지 못하고 배출되었다.

3.3 Effect of hydrogen partial pressure

수소 농도가 증가하면 수소생성은 감소하고 대사경로가 lactate, 메탄올, 아세트, 부탄올 알라닌과 같은 환원된 대사물을 합성하는 경로로 변경된다.⁴⁾ 계속적인 수소생산이 일어나기 위해서는 수소분압이 < 40 Pa 로 조절되어야 한다고 알려져 있다. 이번 연구에 사용된 trickling filter는 다른 연속식 반응기와는 달리 biogas를 잘 배출할 수 있도록 고안되었으며 반응기 내부의 담체가 가지고 있는 수소 가스의 배출 특성이 수소 가스생산에 유리할 수 있음을 시사한다.

이번 연구에서 식중균으로 열처리한 혼합 균주를 사용하였고 80일 동안 메탄으로의 전환은 일어나지 않았다. 또한 바이오 가스 분율에서 H₂ 의 가스 분율이 CO₂ 보다 낮은 것을 관찰하였다. 초기 H₂ 가스 분율이 높았으나 37일 이후 시점에서 가스 분율이 낮아진 것으로 보아 수소를 생성하지 않는 균이나 수소를 소모하는 균의 증식을 의심할 수 있으며 가스 량이 많아지면서 반응기 내 압력이 높아졌기 때문에 acetic acid (a)로의 전환보다는 butyric acid(b)로 의 전환이 일어나 수소 생산에 차이를 보일 수 있을 것이라 사료된다.



실제로 다량의 기포가 생성되어 담체 사이에 trap 되는 현상을 관찰 할 수 있었다.

친수성과 소수성의 담체에서 fig 4, 7에서 40 일까지 소수성의 수소 분율이 친수성보다 높게 나타나는 이유는 소수성의 담체가 수소 기체를 더욱 잘 배출하기 때문이라고 생각되며 친수성의

담체는 수소를 잘 배출을 시키지 못해 수소가 다른 물질로 전환 또는 수소를 소모하는 균에 의해 이용되었을 가능성이 크다는 것을 시사한다. 두 담체는 반응기 안의 같은 부피 안에 들어 있지만 각기 다른 용적을 가지고 있다는 것이 두 담체의 가장 큰 특징으로 작용할 수 있으며 함수율로 특징을 구분지을 수 있다. 한 가지 소수성 담체와 두 가지의 친수성 담체의 함수량을 측정하였다.

친수성 담체는 90%와 91% 소수성 담체는 82%의 함수율을 보였다.

4. 결론

Trickling bed biofilter를 이용하여 친수성 및 소수성 담체의 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 친수성, 소수성 담체를 이용한 수소 생산에서 HRT와 기질 농도에 의존한다는 것을 알수 있었다.

2) 친수성 담체에서 40 g/L의 sucrose 농도에서 HRT가 1.23hr 일 때 최대 생산량인 4.2 LH₂/L/hr 이었으며 소수성 담체에서는 40 g/L의 sucrose 농도에서 HRT가 0.37 hr 일 때 10.2 LH₂/L/hr 증가 하였다.

3) 친수성의 함수량(WHC)이 소수성 담체보다 높기 때문에 액체와 기체의 배출이 쉽지 않아 수소의 다른 물질로의 전환이 있을 수 있으며 이것은 수소분율에서 차이를 보였다.

4) 친수성의 담체에서 수소가 다른 부산물로 이용되거나 높은 수소 분압에 의해 glucose가 acetic acid로 변하는 기작이 butyric acid로 전환 되어 수소의 생산이 더 용이 하지 않을 수 있다. 친수성 담체보다 biogas와 액체의 빠른 배출 특성이 있는 소수성의 담체가 수소생산에 더 효율적이다.

Reference

- [1] Sang-hyoun Kim, Sun-kee Han, Hang-shik shin April, 2004 "Fermentative hydrogen and organic acid production using a continuous-flow stirrer-tank reactor at various substrate concentration" journal of KSEE Vol 26, No. 4, pp 404-409
- [2] Shu-Yii Wu, Chun-Hsiung hung, Chi neng Lin Hshin Wei chen, An-Sheng LEEM, 2005 "Fementative Hydrogen producing and bacterial community structure in high-rate anerobic bioreactors containing silicon-immobilized and self-floculated sludge" biotech.bioeng.,
- [3] Dubois M Gilles, K. A., Hamilton J.K., Reber P.A. and Smith, F., (1956) "Colormetric method for determination of sugars and related substances", anal chem., 28(3) pp.350-356
- [4] 이영남 (2005) "미생물을 이용한 산업용수소 생산기술 분석사업" 한국미생물학회 최종보고서
- [5] Steven van Ginkel and Bruce E Logan "Inhibition of biohydrogen production by undissociated acetic and butyric acids" Environ. sci & Technol
- [6] Dong-Hoon Kim, Sun-kee Han, Sang-Hyoun Kim Byung-Uk Bae and Hang-shik shin 2004 "Enhancement of fermentative hydrogen production by gas sparging" J of KORRA VOL. 12, NO. 1,
- [7] Sang-Hyoun Kim and Hang-shik Shin "Effect of hydraulic retention time on hydrogen fermentation of food waste"
- [8] 산업자원부, 2000, 바이오 매스로부터 생물학적 및 SCW 기술에 의한 수소생산.
- [9] 김미선, 문광용, 이인구, 이태진, 성창근, "Clostridium butylicum NCIB 9676에 의한 당으로부터 혐기적 수소생산" 1999, KOR J. Appl. Microbiol. biotechnol Vol 27, No.1, 62-69
- [10] Tortora, G J., Funke, B.R. and Case, C. L., 1998, Microbiology 6th ed., New York, USA : Benjamin/cummings.
- [11] Jo-Shu Chang, Kuo-Shing Lee Pin Jie Lin (2002) "Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors" International Journal of Hydrogen Energy 27 1167-1174
- [12] Endo G, Noike T, Matsumoto J. (1982) Characteristics of cellulose and glucose decomposition in acidogenic phase of anaerobic digestion. Proc Soc Civ Eng 325. 61-8
- [13] Osamu Mizuno Richard Dinsdale Freda R Hawkes Dennis L. Hawkes. Tatsuya Noike 2000 "Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging" Bioresource Technology 73, 59-65
- [14] Jeong Ok Kim Young Hwan Kim Jeoung Yong Ryu, Bong KEUN Song In Ho Kim Sung Ho Yeom (2005) "Immobilized method for continuous hydrogen gas production biofilm formation versus granulation" process biochemistry 40, 1331-1337