

광합성 박테리아를 이용한 고성능 수소 생산 고정화 생물반응기의 개발(I): 고정화 연속 교반탱크 반응기에서의 수소 생산성 및 효율인자 평가

*선 용 호 · 한 정 우 · 이 충 곤 · *백 남 준 · **박 돈 희 · 조 영 일

*한국과학기술연구원 환경연구센터, 연세대학교 공과대학 화학공학과

**전남대학교 공과대학 생물화학공학과

Development of Bioreactors for Hydrogen-Producing Immobilized Photosynthetic Bacteria (I): Evaluation of Immobilized CSTR for Hydrogen Productivity and Effectiveness Factor

Yong-Ho Seon,* Jeong-Woo Han, Choong-Gon Lee, Nam-Jun Baik,*
Don-Hee Park** and Yung-Il Joe

*Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

**Department of Biochemical Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

In this study, it was observed that hydrogen productivity varied with stirrer speed, bead radius, input glucose concentration and dilution rate in a continuous stirred tank reactor in which immobilized *R. rubrum* KS-301 was used as a hydrogen-producing bacterium. The mass transfer resistance due to cell immobilization was also studied. In order to estimate an effectiveness factor, D_{0s} of glucose was first obtained, which was subsequently represented by the correlation equation between D_{0s} and X_b . As a result, external mass transfer resistance could be neglected for stirrer speeds greater than 400rpm. With bead radius increasing, the hydrogen productivity and internal effectiveness factor decreased. With input glucose concentration increasing, the hydrogen productivity and internal and external effectiveness factor increased. Although an internal effectiveness factor was not affected, hydrogen productivity increased with dilution rate increasing. An overall effectiveness factor remained nearly constant for the dilution rates investigated, but increased with input glucose concentration increasing.

서 론

오늘날 화석연료의 고갈에 대비하여 대체 에너지 개발에 관한 연구가 다방면에서 수행되고 있다. 대체 에너지 물질중에서 생물학적 방법으로 생산할 수

있는 기상 물질로서는 메탄과 수소를 들 수 있다. 이 중에서 수소는 광합성 미생물의 대사능력을 이용하여 생성시킬 수 있는데, 최근에는 수소 생성 효율을 향상시키기 위한 방편의 하나로써 고정화 균체의 이용이 연구의 대상이 되고 있다(1-3). 유리 균체 대

신에 고정화 균체를 이용하면 장기간의 연속조업이 가능하고, 높은 유속에서도 균체를 고농도로 유지할 수 있으며, 독성물질 등의 일시적 영향을 완화할 수 있다는 등의 장점이 있다(1, 4). 그러나 미생물을 고정화하면 담체 내부에 있는 균체의 생리적 상태 조절이 어렵고, 물질전달 저항이 커진다는 등의 문제가 발생한다. 고정화 미생물에서 물질전달 영향의 해석은, 고정화 효소의 경우와는 달리, 고정화 미생물의 거동, 고정화 담체의 특성 등과 연관되어 있어서, 그 해석이 용이하지 않다.

본 연구는 수소 생산 광합성 미생물의 일종인 *R. rubrum* KS-301의 알긴산칼슘 고정화 균체를 사용한 연속반응기인 교반탱크 반응기에서의 수소 생성 실험을 수행하여 교반속도, 고정화 입자의 크기, 도입 포도당 농도, 희석속도에 따라 기질 제거 속도와 수소 생산성을 밝힌 후 내부, 외부, 총괄 효율인자를 평가하였다.

재료 및 방법

균주 배양 및 배지

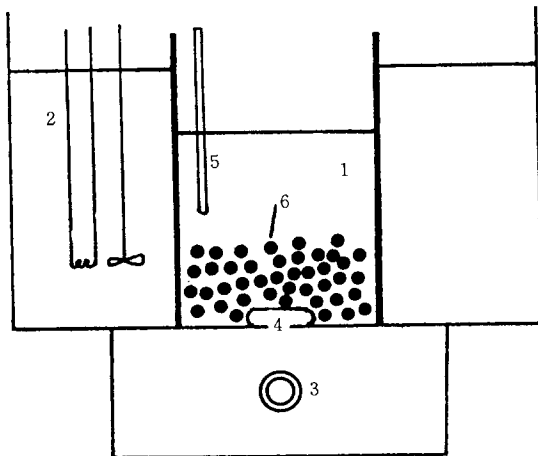
실험에 사용한 박테리아는 *Rhodospirillum rubrum* KS-301이다. 이 균주의 배양 조건 및 사용 배지는 전보(2)에서와 같다.

실험 장치 및 방법

1. 물질전달 실험

1) 유효 확산계수 측정 실험

고정화 입자에서의 물질전달 실험 장치로서는 Fig. 1에 보인 것과 같이 반경 2.5cm, 높이 12cm인 원통형 유리 용기를 사용하였다. 알긴산칼슘법에 의해 제조한, 균체가 고정화되지 않은 구형 입자와 *R. rubrum*을 고정화한 것을 사용하였다(5, 6). 즉 알긴산칼슘 입자는 알긴산나트륨 2% 용액을 1% 염화칼슘 용액에 주사기로 떨어뜨려 제조하였는데, 평균 반경 1.5mm의 구형이다. 이 입자를 염화칼슘 용액에 2시간 동안 담가두어 처리한 후 증류수로 세척하여 사용하였다. 또한 균체의 영향을 보기 위해 농도를 알고 있는 배양액을 100°C로 살균한 후 이를 원심분리하여 이 균체를 앞에서와 같은 방법으로 고정화하여 실험하였다. 균체가 없는 입자에 대한 실험에서는 포도당의 초기 농도를 50, 100, 200, 300 g/l로 변화시켰으며, 교반에 의하여 완전 혼합 상태를 유지하였다. 균체가 고정화된 입자일 때는 포도당 농도를 50 g/l로 고정하여 실험하였다. 한



1. Reactor
2. Water Bath
3. Magnetic Stirrer
4. Spin Bar
5. Thermometer
6. Ca-alginate Bead

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for diffusivity measurement.

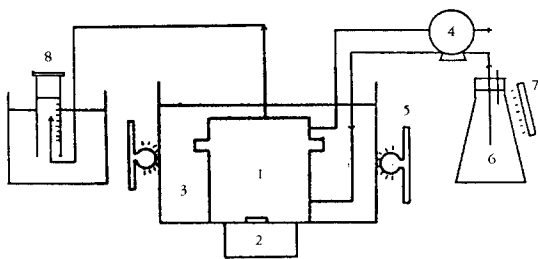
편 유효 확산계수는 온도에 따라 변하므로 반응기를 항온조 안에 설치하여 30°C로 유지하였다.

2) 건조 균체의 비용 측정

R. rubrum KS-301의 비용적(specific volume)은 다음과 같이 측정하였다. 즉 균체 배양액 100ml를 10,000rpm에서 10분간 원심분리한 후, 상층액을 제거하고 그 부피를 측정한다. 하층의 세포 케이크를 증류수로 세척한 후 케이크 내의 모든 기질을 제거하기 위해 3번 원심분리한다. sucrose용액(10g/l)의 10ml를 세포 케이크와 잘 혼합시키고 원심분리 후 상층액의 sucrose 농도를 측정한다. 세포 케이크의 공극 부피와 세포 부피는 sucrose의 물질수지로부터 계산한다. 이로부터 건조 균체의 비용을 구할 수 있다. 확인 실험으로는 세포 케이크를 압축하여 부피를 측정한 후 무게로 나누어 준 결과를 위 실험에서의 결과와 비교한다.

2. 연속 배양 실험

교반탱크 반응기는 Fig. 2와 같으며, 실험 조건 및 조작 조건은 Table 1과 2에 나타내었다. 반응기는 아크릴 수지판으로 만들었으며 고정화 입자의 유출을 방지하기 위해 배출구에 나일론 망을 설치하였다. 실험에서는 고정화 알긴산칼슘 입자를 사용하였으며 배양액에 겔 안정제로서 염화칼슘 1g/l를 첨가한 것을 공급액으로 사용하였다.



1. Stirred Tank Reactor 5. 100 Watt Incandescent Lamp
 2. Magnetic Stirrer 6. Feed Tank
 3. Water Jacket 7. U. V. Lamp
 4. Peristaltic Pump 8. Gas Collector

Fig. 2. Schematic diagram of continuous culture of immobilized *R. rubrum* KS-301 in the stirred tank reactor.

담체입자 반경은 필요에 따라 크기가 다른 주사기 바늘을 선택하여 변경하였으며 기타 발효 조건은 앞에서 언급한 바와 같다. 발효 배지는 미량 정량 펌프를 사용하여 반응기 하부로 도입하였으며 실험에서는 실험조건을 Table 1과 같이 변화시키고 정상상태에서의 균체 농도, 잔류 포도당 농도, 수소 생성속도 등을 측정하였다.

정상상태는 수소 생성속도가 일정하고 배출액중의 포도당 농도가 일정하게 유지될 때로 하였다.

Table 1. Experimental conditions of the continuous stirred tank reactor.

	Experiment 1 (Stirrer Speed)	Experiment 2 (Bead Radius)	Experiment 3 (Input Glucose Concentration)	Experiment 4 (Dilution)
Initial Cell Conc. (g/L-bead)	1.0	1.0	1.0	1.0
Stirrer Speed (rpm)	100~500	600	600	600
Bead Radius (cm)	0.118	0.10~0.20	0.15	0.15
Input Glucose Conc.(g/L)	1.0	1.0	0.5~5.0	0.5~5.0
Dilution(h ⁻¹)	0.2	0.4	0.2~0.8	0.2~0.8

Table 2. Operating conditions of the continuous stirred tank reactor.

Item	Quantity
Reactor	
Diameter(cm)	4.5
Height(cm)	7.0
Total Volume(cm ³)	111.3
Working Volume(cm ³)	96.2
Volume Fraction of Bead	0.293
Flow Rate(cm ³ /h)	19.2~77.0
Input Glucose Concentration(g/L)	0.5~5.0
Reaction Temperature(°C)	30
Illumination(Lux)	12,000
Inlet pH	7.0
Reactor Pressure(atm)	1.0

3. 유효 확산계수

1) 초기 포도당 농도의 영향

고정화 입자 내부에서의 기질의 유효 확산계수는 기질의 농도, 겔의 화학적 조성 및 균체 농도 등의 영향을 받는데(7), 이러한 유효 확산계수는 비정상상태법(8)으로 구할 수 있다. 기질 용액중에서 고정화 입자를 충분히 교반할 때 시간에 따른 기질의 농도변화는 다음과 같다.

$$\frac{S(t)}{S_i} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(1+\alpha) \exp(-D_{es} q_n^2 t/R^2)}{9+9\alpha+q_n^2} \right\} \quad (1)$$

여기에서

$$\alpha = \frac{3V_r}{4\pi R^3 n}, \tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad (2)$$

따라서 식(1)에서 $\ln\{S(t)/S_i\}$ 와 $q_n^2 t/R^2$ 의 관계로부터 유효 확산계수를 평가할 수 있다.

2) 초기 균체농도의 영향

겔 형성에 의한 포괄 고정화입자에서 포도당의 유효 확산계수는 겔농도, 경화제 농도, 고정화 균체농도 등의 함수이다. Sun 등(7)은 포도당의 유효 확산계수가 겔 농도 0~40 g/ℓ 범위에서는 겔 농도와 무관하다고 보고하였다. 그러나 균체 농도의 증가에 따라 포도당의 유효 확산계수는 감소하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 고정화 입자 내부로 포도당이 확산되는 현상을 불균일 촉매반

응에서의 해석에 근거한 다음 식을 이용하여 나타낼 수 있다(9).

$$D_{eff}/D_{os} = \epsilon^2 \text{ (Bruggeman relation)} \quad (3)$$

이것을 불규칙 세공모형(random pore model) (10)이라고도 하는데, 여기에서 균체를 고체촉매의 활성부위(active site)로 가정한다(11). 유효 확산계수 D_{eff} 와 D_{os} 의 비는 담체입자에서 균체가 없는 부분의 부피 분율에 비례한다고 가정하면, 식(3)은 다음과 같이 된다.

$$D_{eff}/D_{os} = m_2(1 - m_1 X_b)^2 \quad (4)$$

X_b 은 입자내부의 건조 균체농도, m_1 은 건조 균체의 비용이고 m_2 는 다음과 같다.

$$m_2 = \frac{\text{순수 담체입자에서의 포도당 확산계수}}{\text{물에서의 포도당 확산계수}} \quad (5)$$

4. 물질전달 모형

고정화 미생물 반응기에서 기질이 미생물에 의하여 대사되는 과정은 다음과 같은 단계로 이루어진다고 할 수 있다(Fig 3).

- ① 벌크 용액으로부터 담체입자 외부 액막을 통한 확산(외부 물질전달)
- ② 고정화 담체입자 세공을 통한 확산(내부 물질전달)
- ③ 미생물 표면에 흡착

- ④ 미생물 세포막 통과
- ⑤ 미생물 내부의 효소에 도달
- ⑥ 효소-기질의 복합체 형성
- ⑦ 효소-기질 반응에 의한 생성물의 생성
- ⑧ 담체입자 외부로의 생성물의 확산(1-4의 역순)

단계 ①의 물질전달 저항은 유체의 강한 흐름 등의 수단으로 없앨 수 있다. 이때 필요한 흐름강도는 고정화 입자 내에서의 미생물 반응속도와 입자의 크기에 따라 달라진다. 미생물 반응속도가 느리고 벌크 유체에서의 물질 전달속도가 빠르면 입자 표면에 농도 구배가 생기지 않으나, 이 반대이면 농도 구배가 생기게 된다(12). 단계 ②는 거의 분자운동에 의한 것이므로 입자 반경을 작게 하여야 이 단계에 의한 율속을 피할 수 있다. Adlercreutz는 입자반경이 약 1 mm 이상일 때는 내부 물질전달 저항이 율속 단계임을 밝혔다(13). 또한 Marsh등은 입자반경을 50 μ m 이하로 줄이면 물질전달 저항을 줄일 수 있다고 하였다(14). 단계 ③의 흡착은 순간적으로 일어나는 과정으로 율속 단계에서 제외된다. 단계 ④와 ⑤는 분자운동에 의한 것일 것이나 아직까지 이에 대해 뚜렷이 알려진 바 없다. 그러나 단계 ④~⑦은 미생물의 고유 대사단계로서, 고정화 미생물의 경우 이 과정은 일반적으로 율속단계가 아님이 확인되었다(15). 단계 ⑧에서 생성된 가스가 미생물 표면에 부착하면 물질전달이 방해된다. 물질전달은 가스가 붙지 않는 쪽으로만 이루어지므로 이 방해 현상은 미생물 막의 경우 더욱 심하게 나타날 수 있는데 미생물이 기포에 의해 완전히 차단될 수 있기 때문이다. 따라서 총괄 반응속도에 영향을 미치는 것은 단계 ①, ②, ⑧로서, 이는 교반탱크 반응기, 고정층 반응기 등 반응조작 형태에 따라 다른 특성을 나타낸다.

1) 외부 효율인자

Fig 3.에 보인 고정화 입자표면에는 유체의 유속이 거의 0이 되는 층, 즉 유체의 정체 경막이 존재하게 된다. 이 외부경막을 통한 기질 전달은 주로 분자확산에 의하여 이루어지며 이 속도는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$N_b = k_m \cdot a_m(S_b - S_R) \quad (6)$$

고정화 균체의 기질 소비속도는 Michaelis-Menten의 형에 따른다고 할 때 정상상태에서 다음

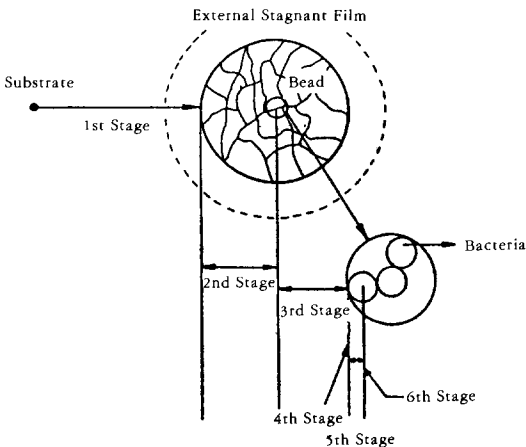


Fig. 3. Stage of mass transfer.

관계가 성립한다.

$$N_s = V_s = \frac{V_{max, a} \cdot S_R}{K_{m, a} + S_R} \quad (7)$$

여기에서 외부 효율인자를 다음과 같이 정의한다.

$$\eta_0 = \frac{\text{외부 경막 저항이 있을 때의 반응속도}}{\text{외부 경막 저항이 없을 때의 반응속도}} \quad (8)$$

따라서,

$$\eta_0 = \frac{V_{max, a} S_R / (K_{m, a} + S_R)}{V_{max, a} S_B / (K_{m, a} + S_B)} \quad (9)$$

식(6) 및 (7)의 관계로부터 속도변수와 물질전달계수를 알면 S_R 값을 구할 수 있으며, 이를 이용하여 식(9)에서 η_0 를 평가할 수 있다. 외부 효율인자가 1이면 경막 확산에 의한 영향은 없게 되며 0.6 이하에서는 경막 확산에 의한 영향이 현저하다고 볼 수 있다. 대부분의 경우 고정층 반응기에서는 경막 확산의 영향을 받게 되며 고정화입자와 기질 용액이 충분히 교환되는 교반탱크 반응기에서는 이 현상을 무시할 수 있다.

교반탱크 반응기에서의 물질전달계수는 고정층 반응기에서 보다 아주 크며 Frank-Kamenetskií 모형(15)에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$k_m \cdot a_m = 5.33 \times 10^{-4} \times \frac{6\phi_v}{d_p} \times Q^{0.657} \quad (10)$$

2) 내부 효율인자

기질이 고정화 입자표면의 경막을 통과한 후 미생물과 접촉하기 위해서는 입자 내부로 확산되어야 한다. 이러한 내부확산 영향의 정도를 나타내기 위하여 내부 효율인자를 다음과 같이 정의한다.

$$\eta_i = \frac{\text{내부 물질전달 저항이 있을 때의 반응속도}}{\text{내부 물질전달 저항이 없을 때의 반응속도}} \quad (11)$$

앞절의 단일 구형입자에서의 속도식에서 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\eta_i = \frac{-D_{es} \cdot 4\pi R^2 |dS/dr|_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 (\frac{\mu_{max}}{Y_{x/s}}) S_R X_b} \quad (12)$$

Bischoff(16)와 Akehata 등(17)은 이러한 정의로부터 출발하여 수치적 방법으로 전개하여 그 결과

를 다음과 같이 보고한 바 있다. 즉 내부 물질전달 저항이 전체 반응속도의 속속작용을 하는 경우, ($m_A \geq 3$)의 결과와 Monod 식을 이용하여 변형하면 이 내부 효율인자는 다음과 같이 나타낼 수 있다(18).

$$\eta_i = 3/m_A \quad (13)$$

여기에서

$$m_A = \frac{R \cdot \{(\mu_{max} X_b / Y_{x/s}) / 2D_{es}\}^{0.5} \cdot S_R}{(K_s + S_R)} \{S_R - K_s \ln(1 + \frac{S_R}{K_s})\}^{-0.5} \quad (14)$$

또한 Akehata 등 (17)은 $m_B \geq 3$ 의 경우에 내부 효율인자는 다음의 관계가 있다고 보고하였다.

$$\eta_i = \frac{3}{m_B} (\frac{1}{\tanh(m_B)} - \frac{1}{m_B}) \quad (15)$$

$$m_B = R \{ \frac{(\mu_{max} / Y_{x/s}) X_b}{K_s D_{es}} \}^{0.5} \frac{K_s}{K_s + S_R} \quad (16)$$

이 효율인자는 다음 식에 의하여 실험값으로부터 추정할 수 있다(19).

$$\eta_i = \frac{\frac{F}{V_r \phi_v X_b} (S_i - S_B)}{(\frac{\mu_{max}}{Y_{x/s}}) (\frac{S_R}{K_s + S_R})} = \frac{\frac{D}{\phi_v X_b} (S_i - S_B)}{(\frac{\mu_{max}}{Y_{x/s}}) (\frac{S_R}{K_s + S_R})} \quad (17)$$

$$= \frac{\frac{V_{max, a} S_R}{K_{m, a} + S_R}}{(\frac{\mu_{max}}{Y_{x/s}}) (\frac{S_R}{K_s + S_R})} \phi_v X_b \quad (18)$$

이 값은 유리균체에 의한 기질 소비속도에 대한 고정화 균체에 의한 기질 소비속도의 비가 된다. 그러나 이 식에서 다른 항들은 실험결과에 의하여 측정할 수 있으며 X_b 는 직접 측정하거나 앞의 식을 이용하여 구할 수 있다.

3) 총괄 물질전달

고정화 미생물 연속반응기에서는 고정화 입자의 외부경막 확산과 내부확산이 순차적으로 일어나게 된다. 그러나 교반탱크 반응기에서 교반속도가 커지면 일반적으로 외부확산의 영향을 무시할 수 있다. 이때의 총괄 효율 인자 η 는 다음과 같이 나타낸다.

$$\eta_i = \frac{\text{물질전달 저항이 있을 때의 반응속도}}{\text{물질전달 저항이 없을 때의 반응속도}} \quad (19)$$

내부 효율인자와 외부 효율인자로 표시하면

$$\eta_i = \eta_i \times \eta_o \quad (20)$$

결과 및 고찰

유효 확산계수

고정화에 따른 물질전달 저항을 평가하기 위해 기질의 유효 확산계수를 측정하였다.

1. 포도당 초기농도의 영향

포도당 초기농도가 50, 100, 200, 300 g/l 인 용액에 알긴산칼슘 입자를 넣고, 시간에 따른 포도당 농도변화를 측정하고 식(1)의 관계에서 유효 확산계수를 구하여 Table 3에 나타내었다. 유효 확산계수는 포도당 초기농도에 따라 다소 달라지지만, 평균값으로 나타내면 $1.94 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 이다.

Table 3. Effect of Initial Glucose Concentration on Effective Diffusivity.

Initial Glucose Conc. (g/L)	Effective Diffusivity(cm^2/s) $\times 10^6$
50	2.01
100	1.95
200	1.91
300	1.88

2. 초기 균체농도의 영향

식(4)에서 m_0 는 균체의 비용으로서, 측정하면 $3.68 \times 10^{-3} \text{g dry cell/g}$ 이다. m_0 는 Table 3에 나타난 포도당의 유효 확산계수와 식(5)로부터 구할 수 있으며 Melick(20)의 결과와 잘 일치하였다. 실험 결과를 대입하면 식(4)는 다음과 같다.

$$D_{es}/D_{os} = 0.228(1 - 3.68 \times 10^{-3} X_b)^2 \quad (21)$$

여기서 $D_{os} = 8.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$

Fig. 4.는 고정화 균체입자에서의 포도당의 유효 확산계수를 나타낸 것으로 식(21)의 계산치와 잘 일치하였다. 또한 포도당 유효 확산계수는 균체 농도의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다.

연속배양 실험 결과

1. 교반속도의 영향

반경 0.118cm인 고정화 입자를 사용하여 희석속도

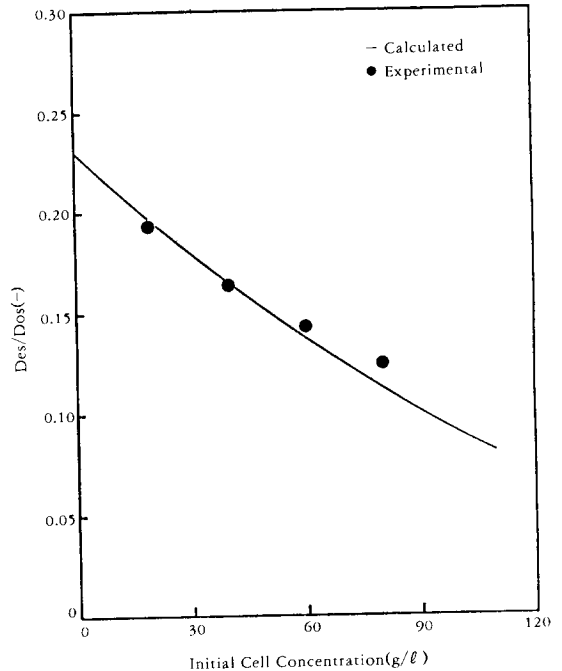


Fig. 4. Relationship between D_{es}/D_{os} and initial cell concentration.

0.2h^{-1} , 도입 포도당 농도 1.0g/l , 교반속도를 $100 \sim 500 \text{rpm}$ 으로 변화시켜서 실험하였으며, 정상 상태에서의 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 400rpm 까지는 점차로 증가하다가 교반속도 40rpm 이상에서는 수소 생성속도가 거의 교반속도에 영향을 받지 않았다. 이때의 수소 생성속도는 $5.95 \text{mg/l} \cdot \text{h}$ 이었다. 한편 교반속도의 증가에 따라 포도당 소비속도, 수소 수율도 교반속도 400rpm 이상에서는 교반속도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내며 이는 외부경막 두께의 감소로 포도당과 수소의 물질전달 속도가 증가함에 기인하는 것으로 추정된다.

이상의 실험 결과로부터 외부, 내부 효율인자는 식(9)와 식(18)에서 평가할 수 있으며 외부경막 두께는 식(10)에서 구할 수 있다. 이를 나타내면 Fig. 6, 7과 같다. 외부 효율인자는 교반속도가 증가함에 따라 증가하다가 교반속도 400rpm 이상에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 즉, 이 임계 교반속도 이하에서는 외적 물질전달 저항이 전체 반응속도에 영향을 미치나 이 이상에서는 무시할 수 있을 것이다. 외부경막 두께는 교반속도의 증가에 따라

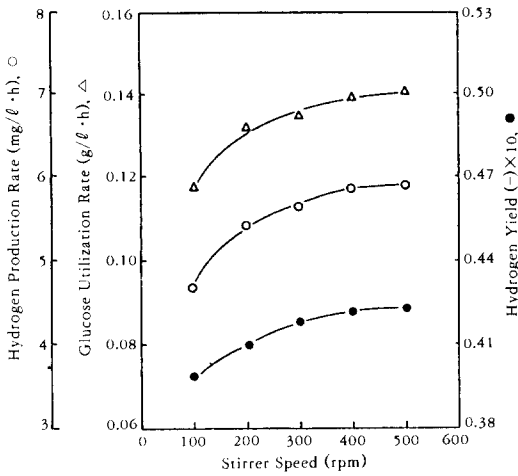


Fig. 5. Effect of stirrer speed on hydrogen production rate, glucose utilization rate, and hydrogen yield in CSTR, ($X_{b0}=1.0$ g/ℓ - bead, $I=12,000$ Lux, pH=7.0, T=30°C, R=0.118cm, A=2%)

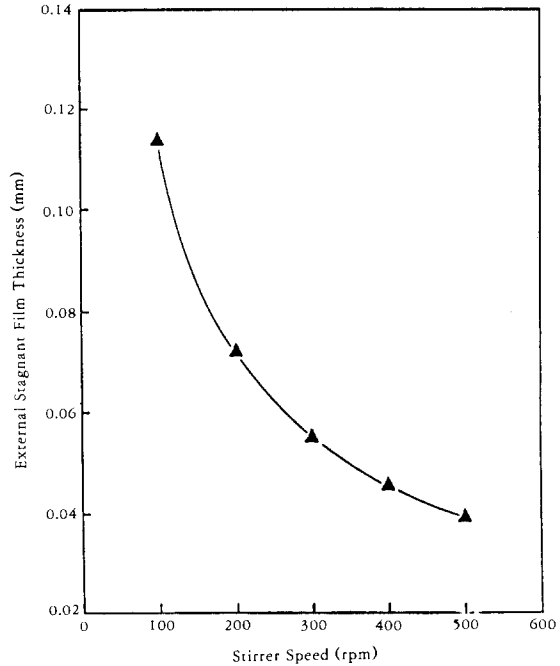


Fig. 7. Effect of stirrer speed on external stagnant film thickness in CSTR.

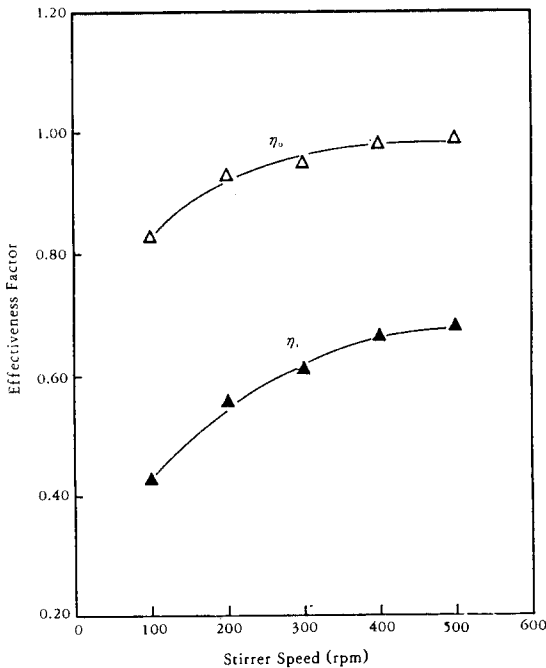


Fig. 6. Effect of stirrer speed on external and internal effectiveness factor in CSTR.

급격히 감소하다가 400rpm 이상에서는 완만한 감소를 보이는 것으로 추정되므로, 이 영역에서는 외부 경막 저항을 무시할 수 있다. 내부 효율인자는 교반 속도의 증가에 따라 증가하는데 이는 입자표면에서의 포도당 농도의 증가에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

2. 고정화 입자 크기에 대한 영향

고정화 입자 크기에 대한 영향을 고찰하기 위해 포도당 초기농도 1.0 g/ℓ, 회전속도 0.4h⁻¹, 교반속도 600rpm일때 고정화 입자반경을 0.100, 0.118, 0.150, 0.175, 0.200cm로 바꾸어 실험하였으며, 정상상태에서의 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. 입자 크기의 증가에 따라 수소 생성속도, 포도당 소비속도는 감소하였는데, 이는 입자 크기가 물질전달에서 중요한 인자로서 특히 내부 물질전달이 율속단계임을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 내부 효율인자를 앞서와 같은 방법으로 평가하여 Fig. 9에 나타내었다. 내부 효율인자는 입자반경의 증가에 따라 감소하며, 이는 입자반경이 커질수록 내부 물질 전달 저항이 증가함을 나타낸다고 볼 수 있다.

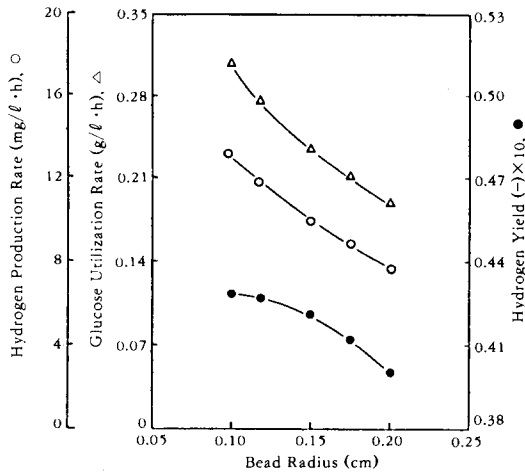


Fig. 8. Effect of bead radius on hydrogen production rate, glucose utilization rate, and hydrogen yield in CSTR ($X_b=1.0$ g/l-bead, $I=12,000$ Lux, pH=7.0, $T=30^\circ\text{C}$, 500rpm, $A=2\%$).

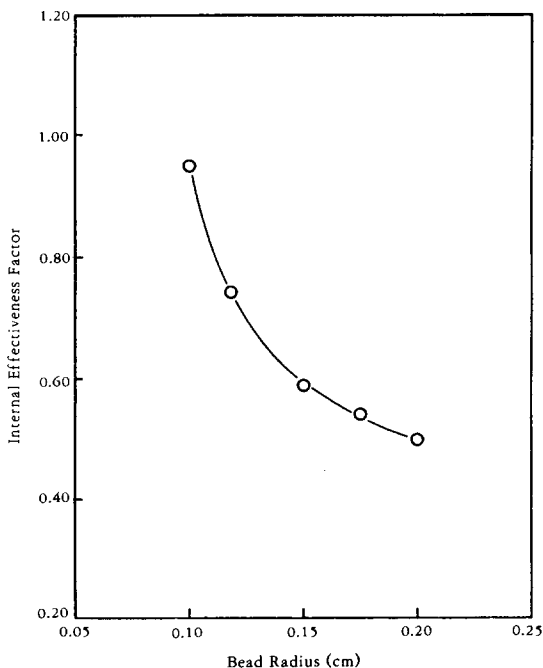


Fig. 9. Effect of bead radius on internal effectiveness factor in CSTR.

Marsh 등은 고정화 입자 반경이 $50\mu\text{m}$ 이하일 때는 효율인자가 1이 되지만 그 이상으로 커지면 내부 저항이 증가함을 보인 바 있다(14). Adlercreutz (13)도 입자 반경이 약 1mm 이상에서는 내부 물질 전달 저항이 나타남을 밝힌 바 있다. 그러나 입자 반경이 너무 작으면 반응기 내부에 입자를 유지시키거나 배출물에서 이 입자를 회수하기가 어렵다. 따라서 입자 크기는 이러한 반응기 체류, 회수 계와 반응기 운전중에 입자의 마모율을 고려하여 결정해야 한다. 한편 Toda와 Shoda (8)는 세포의 효소 반응 속도가 율속인 경우, 효율인자는 $0.8\sim 1.0$ 이 되고 내부 물질전달이 율속인 경우에는 $0\sim 0.8$ 이 됨을 보였다. 이들과 비교하면 본 실험의 결과는 입자반경이 0.1cm 인 경우를 제외하고는 후자에 해당하는 것이지만 내부 물질전달 저항이 그다지 크지 않은 경우에 해당된다. 본 실험범위에서 내부 효율인자의 범위는 $0.50\sim 0.95$ 정도이다.

3. 도입 포도당 농도의 영향

도입 포도당 농도의 영향을 고찰하기 위해 회색속도 $0.2, 0.4, 0.6, 0.8\text{h}^{-1}$, 교반속도 600rpm , 고정화 입자 반경이 0.150cm 일 때 도입 포도당 농도를 $0.5, 1.0, 3.0, 5.0$ g/l로 바꾸어 실험하였으며, 정상상태

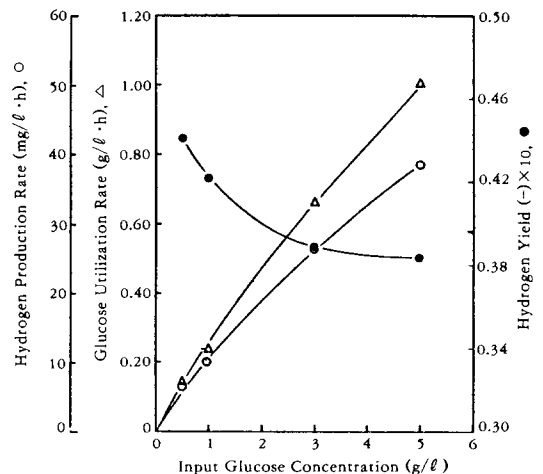


Fig. 10. Effect of input glucose concentration on hydrogen production rate, glucose utilization rate, and hydrogen yield in CSTR. ($X_b=1.0$ g/l-bead, $I=12,000$ Lux, pH=7.0, $T=30^\circ\text{C}$, $R=0.15\text{cm}$, $A=2\%$, 600rpm , $D_i=0.4\text{h}^{-1}$).

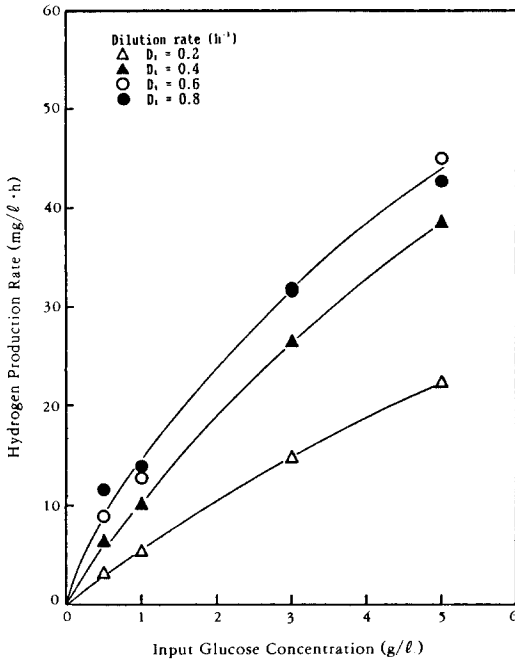


Fig. 11. Effect of input glucose concentration on hydrogen production rate in CSTR. ($X_{b0}=1.0\text{ g/l}$ -bead, $I=12,000\text{ Lux}$, $\text{pH}=7.0$, $T=30^\circ\text{C}$, $R=0.15\text{ cm}$, $A=2\%$, 600 rpm)

에서 실험결과를 Fig. 10, 11에 나타내었다. Fig. 10에서 보면 도입 포도당 농도의 증가에 따라 수소 생성속도는 증가하게 되며 회석 속도 0.4 h^{-1} , 도입 포도당 농도 $0.5, 5.0\text{ g/l}$ 일 때, 각각 $6.5, 38.7\text{ mg/l}\cdot\text{h}$ 이었다. Fig. 11에서도 마찬가지로 양상을 나타내며 회석속도 0.8 h^{-1} 를 제외하고는 회석속도가 커짐에 따라 그 증가폭도 커졌다. 회석속도를 0.8 h^{-1} 로 고정하면 도입 포도당 농도 $0.5, 5.0\text{ g/l}$ 일 때, 각각 $11.6, 42.7\text{ mg/l}\cdot\text{h}$ 이었다. 포도당 소비속도도 도입 포도당 농도의 증가에 따라 증가하였다. 이로부터 포도당의 물질전달 저항과 수소의 물질전달 저항에 따라 수소 생성속도가 결정됨을 예측할 수 있다. 포도당 전환율은 도입 포도당 농도의 증가에 따라 감소하였으며 내부 물질전달 저항에 기인하는 것으로 추정된다. 이상의 실험 결과로부터 외부 효율인자와 내부 효율인자를 식(9)와 식(18)에서 평가하여 Fig. 12, 13에 나타내었다. 외부 효율인자는 도입 포도당 농도의 증가에 따라 증가하는데, 이 실험에서는 $0.99\sim 1.00$ 범위의 값을 나타내었다. 따라서

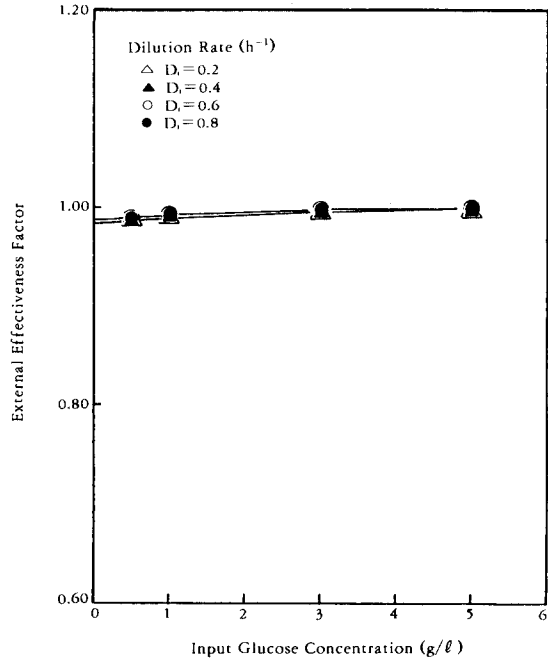


Fig. 12. Effect of input glucose concentration on external effectiveness factor in CSTR.

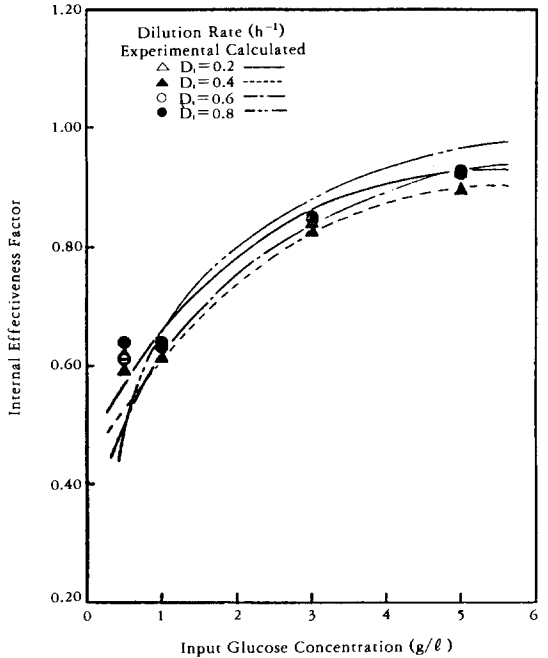


Fig. 13. Effect of input glucose concentration on internal effectiveness factor in CSTR.

교반탱크 반응기에서 외부경막 물질전달 저항은 무시할 수 있다. 내부 효율인자는 도입 포도당 농도에 따라 증가하였지만 그 증가속도는 감소하였다. 이러한 경향은 도입 포도당 농도가 증가할수록 농도구배가 커져서 내적 저항을 감소시키는 것으로 해석할 수 있다. 또한 식(13) 및 식(15)에서 계산한 값과 실험값이 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 회석속도의 영향

회석속도의 영향을 고찰하기 위해 도입 포도당 농도를 일정하게 하고 교반속도 600rpm, 고정화 입자 반경이 0.150cm일 때 회석속도를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8h⁻¹로 바꾸어 실험하였으며 정상상태에서 실험결과를 Fig. 14, 15에 나타내었다. 회석속도의 증가에 따라 회석속도 0.8h⁻¹을 제외하고는 수소 생성속도는 증가하였으며 도입 포도당 농도가 3.0g/l 이상에서는 회석속도 0.6h⁻¹에서 최대의 수소 생성속도를 나타낸다. 도입 포도당 농도를 1.0g/l의 경우, 수소생성속도는 회석속도 0.2, 0.8h⁻¹일 때 각각 5.5, 13.9mg/l · h이었으며 도입포도당 농도 5.0g/l의 경우, 수소 생성속도는 회석속도 0.2, 0.8h⁻¹일 때 각각 22.4, 42.7mg/l · h이었다. 포도당의 소비속도도 회석속도 증가에 따라 증가하였다. 이

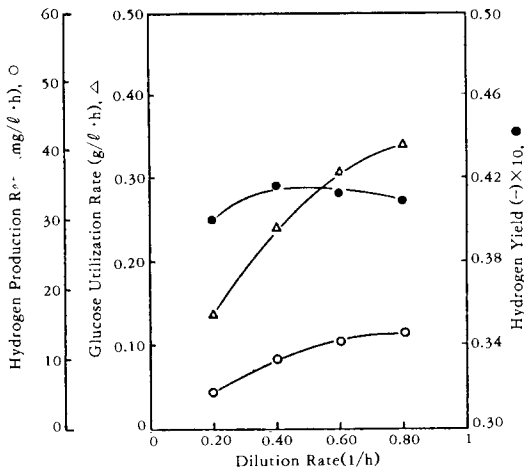


Fig. 14. Effect of dilution rate on hydrogen production rate, glucose utilization rate, and hydrogen yield in CSTR. ($X_b=1.0\text{ g/l}$ - bead, $I=12,000\text{ Lux}$, $\text{pH}=7.0$, $T=30^\circ\text{C}$, $R=0.15\text{cm}$, $A=2\%$, 6000rpm , $S_i=1.0\text{ g/l}$)

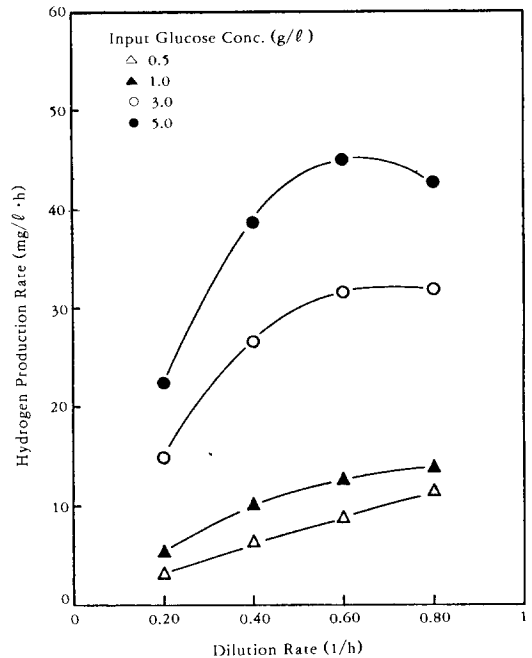


Fig. 15. Effect of dilution rate on hydrogen production rate in CSTR, ($X_b=1.0\text{ g/l}$ - bead, $I=12,000\text{ Lux}$, $\text{pH}=7.0$, $T=30^\circ\text{C}$, $R=0.15\text{cm}$, $A=2\%$, 6000rpm)

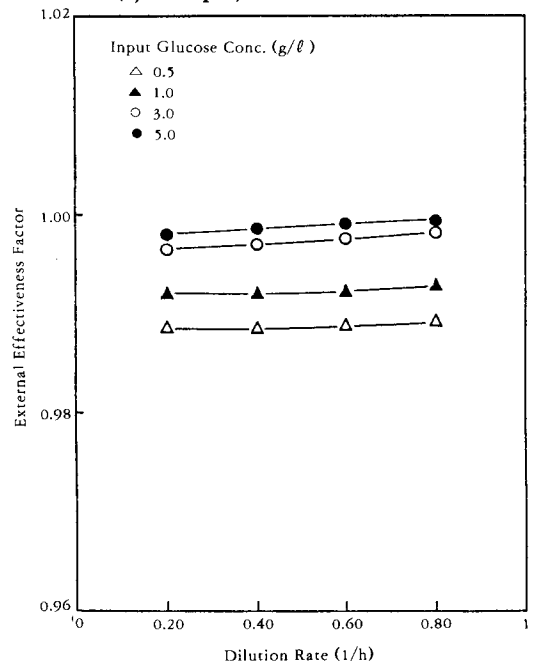


Fig. 16. Effect dilution rate on external effectiveness factor in CSTR.

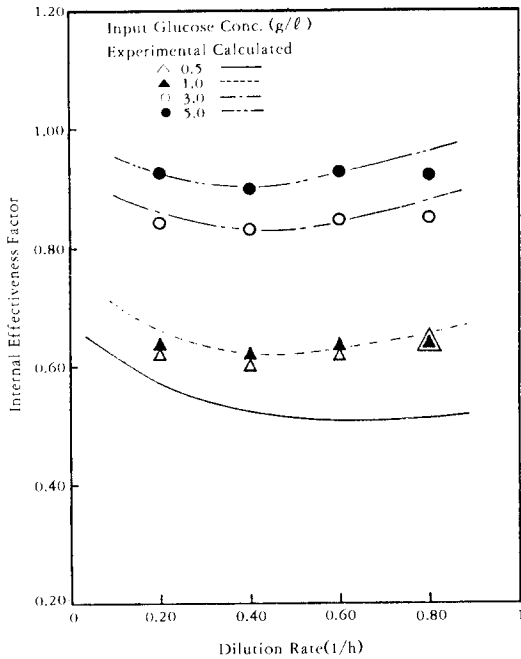


Fig.17. Effect of dilution rate on internal effectiveness factor in CSTR.

과로부터 외부 효율인자와 내부 효율인자를 평가하여 Fig. 16, 17에 나타내었다. 이때 외부 효율인자는 회석속도의 증가에 따라 거의 일정하며 0.98 이상의 수치를 나타내는데 이는 외부 경막에서의 확산 저항이 거의 없음을 나타낸다. 교반속도가 600rpm 이상이므로 충분히 잘 교반된 상태를 의미한다. 마찬가지로 회석속도의 증가에 따라 내부 효율인자도 회석속도의 증가에 관계없이 거의 일정한 값이라고 볼 수 있는 범위에서 변하고 있다. 따라서 본 실험 범위에서는 회석속도는 내부 효율인자에 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

5. 총괄 효율인자

담체입자 반경 1.5mm, 포도당 초기농도가 각각 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 g/l이었을 때 회석속도를 변화시켜서 실험한 결과로부터 구한 총괄 효율인자를 Fig. 18에 나타내었다. 교반탱크 반응기의 경우, 외부경막 물질전달 영향을 무시할 수 있었으므로, 총괄 효율인자는 회석속도에 따라 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 교반이 충분한 경우에는 입자와 기질의 접촉이 충분히 이루어짐을 의미한다. 회석속도를

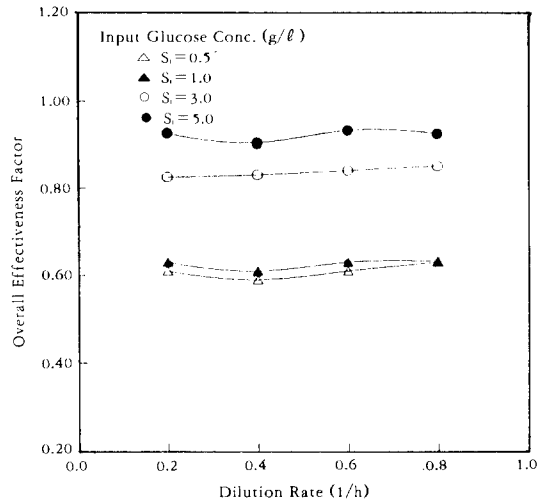


Fig.18. Effect of dilution rate on overall effectiveness factor.

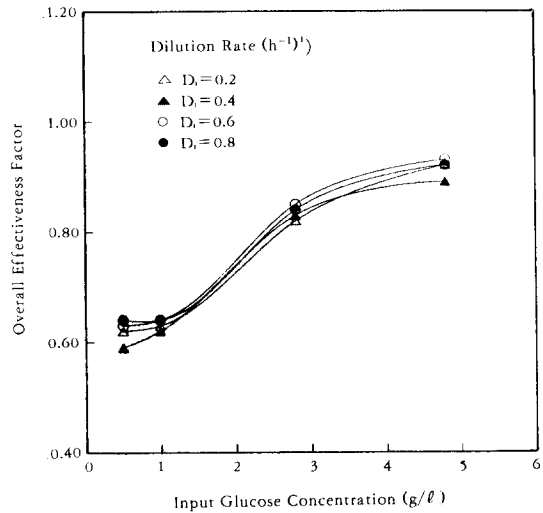


Fig.19. Effect of input glucose concentration on overall effectiveness factor.

고정하고 도입 포도당 농도를 변화시키면서 구한 총괄 효율인자를 Fig. 19에 표시하였다. 교반탱크 반응기에서 도입 포도당 농도 증가에 따라 총괄 효율인자는 증가하였으며 이는 고정화 입자 표면에서의 포도당 농도가 높아 상대적으로 물질전달이 잘되기 때문으로 추정된다.

요 약

R. rubrum KS-301 고정화 입자를 사용한 교반탱크 반응기에서의 교반속도, 입자 크기, 도입 포도당 농도, 회석속도가 수소 생성속도와 물질전달 저항에 미치는 영향을 고찰하였다. 효율인자를 계산하기 위해 먼저 알긴산칼슘 포괄 고정화 입자 내부에서 기질인 포도당의 유효 확산계수 D_{es} 를 구하였으며 이는 순수(純粹)에서의 유효 확산 계수 D_{os} 와 입자 내 균체농도 X_b 와의 관계식으로 나타낼 수 있었다. 고정화 균체를 사용한 연속 교반탱크 반응기에서 물질전달 영향에 관한 실험 결과 교반속도 400rpm 이상에서는 외부 물질전달 저항을 무시할 수 있었고, 고정화 입자의 크기가 증가함에 따라 수소 생산성과 내부 효율인자가 감소하였으며 도입 포도당 농도의 증가에 따라 수소 생산성, 내부 및 외부 효율인자가 증가하였다. 회석속도를 증가시켰을 경우, 수소 생산성은 증가하였으나 내부 효율인자는 영향을 받지 않았다. 총괄 효율인자는 회석속도에 따라 거의 일정한 값을 나타내었으나, 도입 포도당 농도 증가에 따라 증가하였다.

감 사

이 논문은 1989, 1990년도 한국과학재단 학술연구비에 의하여 작성된 것임.

기 호 설 명

A	: Na-alginate concentration(%)
a_m	: Specific external surface area of bead (cm ² /cm ³)
D	: Dilution rate(h ⁻¹)
D_{es}	: Effective diffusivity of glucose in Ca-alginate bead (cm ² /s)
D_{os}	: Glucose diffusivity in pure water (cm ² /s)
d_p	: Bead diameter (cm)
F	: Feed flow rate (cm ³ /h)
I	: Light intensity (Lux)
k_m	: Mass transfer coefficient (cm/h)
K_m	: Apparent Michaelis constant (g/l)
K_s	: Saturation constant of Monod kinetics (g/l)
m_1	: Specific volume of dry cell (cm ³ /g)
m_2	: Ratio of substrate diffusivity of bead without cell to that of water (-)

N_s	: Mass transfer rate of substrate with diffusional resistance (g/l · h)
n	: The number of beads
q_n	: Non-zero roots of eq.(2)
R	: Bead radius (cm)
r	: Distance from the center of Ca-alginate bead (cm)
S	: Substrate concentration (g/l)
S_b	: Substrate concentration in bulk solution (g/l)
S_i	: Initial or input substrate concentration (g/l)
S_R	: Substrate concentration at the immobilized bead surface (g/l)
T	: Temperature (°C)
t	: Reaction time (h)
$V_{max, a}$: Apparent maximum reaction rate (g/l · h)
V_s	: Substrate consumption rate of the immobilized cell (g/l · h)
V_r	: Volume of reactor (cm ³)
X_b	: Cell concentration (g/l)
X_{bo}	: Initial cell concentration (g/l)
$Y_{x/s}$: Cell yield on substrate (g/g)
α	: Solution volume/bead volume, $3V_r/(4\pi R^3 n)$ (-)
ϵ	: Porosity of bead (-)
η_i	: Internal effectiveness factor (-)
η_o	: External effectiveness factor (-)
η_t	: Overall effectiveness factor (-)
μ_{max}	: Maximum specific growth rate (h ⁻¹)
ϕ_v	: Volume fraction of bead in reactor (-)
Ω	: Mixing intensity (s ⁻¹)

참 고 문 헌

1. 박돈희, 조영일(1984), 화학공업과 기술, 1(2), 13.
2. 조영일, 선용호(1985), 산업미생물학회지, 13(3), 303.
3. D. Pimental, I. L. Bennett and C. Cooney (1983), *Solar Energy*, 30, 1.
4. 임동준, 최차용(1985), 화학공학, 23(1), 9.
5. I. Karube, B. Matsunaga, S. Tsuru and S. Suzuki(1976), *Biochim. Biophys. Acta*, 444,

- 338.
6. J. D. Brosseau and J. E. Zajic(1981), *Adv. in Biotechnol.*, **2**, 281.
 7. Y. Sun, S. Furusaki, A. Yamauchi and K. Ichimura(1989), *Biotechnol. Bioeng.*, **34**, 55.
 8. K. Toda and M. Shoda(1975), *Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 481.
 9. K. Sakaki, T. Nozawa and S. Furusaki (1988), *Biotechnol., Bioeng.*, **31**, 603.
 10. N. Wakao and J. M. Smith(1962), *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825.
 11. J. G. Boersma, K. Vellenga, H. G. J. De Wilt and G. E. H. Joosten(1979), *Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 1711.
 12. H. Brauer(1971), "Stoffaustausch einschliesslich Chemischer Reaktionen", Verlag Sauerland, Aarau and Frankfurt am Main.
 13. P. Adlercreutz(1986), *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 223.
 14. M. Onuma, T. Omura, T. Umita and J. Aizawa(1985), *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1533.
 15. E. J. La Motta(1976), *Biotechnol. Bioeng.*, **18**, 1359.
 16. K. B. Bischoff(1965), *AIChE J.*, **11**, 351.
 17. T. Akehata, S. Namkoog, H. Kubota and M. Shindo(1961), *Can. J. Chem. Eng.*, **38**, 127.
 18. T. Tosa, T. Sato, T. Mori, K. Yamamoto, I. Takata, Y. Nishida and I. Chibata(1979), *Biotechnol. Bioeng.*, **21**, 1697.
 19. S. Takamatsue, K. Yamamoto, T. Tosa and I. Chibata(1981), *J. Ferment. Technol.*, **59**(6), 489.
 20. M. R. Melick, et al. (1987), *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 370.