ORIGINAL PAPER 원저

기체 sparging에 의한 수소 발효의 효율 향상

김동훈, 한선기, 김상현, 배병욱, 신항식
한국과학기술원 건설 및 환경공학과
(2003년 11월 17일 접수, 2004년 1월 5일 채택)

Enhancement of Fermentative Hydrogen Production by Gas Sparging

Dong-Hoon Kim, Sun-Kee Han, Sang-Hyoun Kim, Byung-Uk Bae* and Hang-Sik Shin**

Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
*Department of Environmental Engineering, Daejeon University ** Corresponding author

ABSTRACT

The effect of gas sparging on continuous fermentative H_2 production was investigated using external gases (N_2, CO_2) with various flow rates (100, 200, 300, 400 ml/min). Gas sparging showed a higher H_2 yield than no sparging, indicating that the decrease of H_2 partial pressure by gas sparging had a good effect on H_2 fermentation. Especially, CO_2 sparging was more effective in the reactor performance than N_2 sparging. The composition of butyrate, the main metabolic product of H_2 fermentation by Clostridium sp., was much higher in CO_2 sparging. H_2 production increased with increasing flow rate only in CO_2 sparging. The best performance was obtained by CO_2 sparging at 300 ml/min, resulting in the highest H_2 yield of 1.65 mol H_2/mol hexoseconsumed and the maximum H_2 production of 6.77 L H_2/g VSS/day. Compared to N_2 sparging, there could be another beneficial effect in CO_2 sparging apart from lowering down the H_2 partial pressure. High partial pressure of CO_2 had little effect on H_2 producing bacteria but inhibitory effect on other microorganisms like lactic acid bacteria and acetogens which were competitive with H_2 producing bacteria.

Keywords : Sparging, hydrogen, carbon dioxide, nitrogen, partial pressure

초 록

기체 sparging이 수소 발효에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기체의 종류(N_2, CO_2) 및 sparging 유량의 변화(100, 200, 300, 400 ml/min)를 달리하여 연속 실험을 수행하였다. Sparging을 한 모든 경우, 하지 않는 경우에 비하여 더 높은 수소 전환율이 관찰되었는데, 이는 sparging을 통한 수소 분압 감소가 수소

발효에 좋은 영향을 끼쳤음을 말해준다. 특히, CO_2로 sparging을 하는 경우가 N_2에 비하여 더 좋은 결과를 보였으며, Clostridium sp.의 주요 부산물인 뷰틸산의 농도 및 조성비도 CO_2 sparging의 경우 훨씬 높았다. CO_2로 sparging 하는 경우, sparging 유량의 증가에 따라 수소 전환율이 상승하였지만, N_2의 경우는 유량 변동과는 무관하였다. 최적의 조건은 CO_2, 300 ml/min로 sparging 하는 경우였고, 이 때, 1.65 mol H_2/mol hexoseconsumed의 높은 수소 전환율과 6.77 L H_2/g VSS/day 의 높은 수소 발생율을 보였다. 전체적으로 CO_2로 sparging을 하는 경우가 N_2에 비하여 더 좋은 결과를 보였는데, 이는 CO_2로 sparging을 하는 경우, 수소 분압 감소에 따른 수소 발효 효율 향상 이외에 높은 CO_2분압이 수소 발효에 우호적인 영향을 끼쳤을 것으로 사료된다. 높은 CO_2 분압의 환경이 수소 생성균과 경쟁 관계에 있는 lactic acid bacteria나 acetogen과 같은 미생물에게 저해 작용을 주어 높은 수소 생산이 가능하였다고 판단된다.

핵심 용어: sparging, 수소, 이산화탄소, 질소, 분압

1. 서론

미생물에 의한 수소 생산은 1900년대 초반부터 그 기작이 잘 알려져 있었으나, 많은 관심을 끌지 못했다. 하지만, 1970년대 석유 파동과 더불어 최근 화석 연료의 연소에 따른 지구 온난화 등의 문제 때문에 청정에너지원인 수소에 대한 관심이 매우 크게 증가하였다. 수소 에너지의 최대 장점은 친환경적이라는 점이다. 현재 쓰이고 있는 대부분의 화석 에너지원은 연소 후 공해를 일으키는 산화탄소류나 산화질소류를 발생한다. 그러나, 수소는 연소 시 오직 물만을 발생시키므로 환경에 나쁜 영향을 끼치지 않는다. 그리고 수소는 에너지 효율이 상당히 높다. 보고된 바에 의하면 일반적인 탄화수소 화합물보다 부피를 기준으로 했을 때, 평균적으로 약 2.75배의 높은 에너지를 함유하고 있으며, 자동차에서 연소 시 가솔린보다 50%이상의 효율이 더 높고, 특히 연료전지(fuel cell)로 이용 할 경우 고효율의 전류를 얻을 수 있다고 한다.[1,2]

수소를 제조하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 크게 물리화학적인 방법과 생물학적인 방법으로 나누어 진다. 물리화학적인 방법으로는 태양광분해법, 열화학사이클법, 전기분해법, 고온열분해법 등이 있는데, 생물학적인 방법에 비하여 에너지 소모가 많은 편이며, 기술적으로도 많은 한계점이 있는 실정이다.[3] 그리고, 생물학적인 방법은 크게 광합성 미생물을 이용하는 광생물학적 수소생산 방법과 빛이 없는 조건에서 혐기 발효로 수소를 생산하는 방법으로 나누어진다. 광생물학적인 방법은 햇빛과 미생물을 이용하여 물을 광분해하여 수소를 얻는 방법으로 혐기 발효에 비해 더 많은 연구가 진행되었지만, 현재까지 보고된 바에 의하면 높은 활성화 에너지가 필요하며, 수소 생산 속도가 상당히 느린 편으로, 에너지 효용이 상당히 낮다고 한다.[3] 반면에 혐기 발효에 의한 방법은 기술적으로 더 간단할 뿐만 아니라, 여러 가지 측면에서 더 많은 장점을 가지고 있다. 가장 큰 장점은 폐기물이나 쓰레기에서 쉽게 얻을 수 있는 글루코스나 녹말 등 탄수화물을 분해하여 수소를 얻는다는 친환경적인 점이다. 그리고, 수소 생산 속도가 훨씬 빠르며, 광원을 필요로 하지 않으므로 밤, 낮 동안 운전이 가능하며, 작은 공간만 필요하므로 증축이 용이하다.[3]

혐기 발효에 의한 수소 생산에도 여러 가지 문제점이 있다. 가장 큰 문제점은 글루코스가 함유하고 있는 총 에너지의 10-20%만 활용하여 수소를 생산한다는 점이다.[2,4] 그러나, 환경 조건의 변화나 미생물의 성장 속도를 늦출 경우 더 높은 수소 생산이 가능하다고 한다.[5] 그리고, 수소 발효는 비교적 잘 알려진 혐기성 소화에서 산 생성 단계 및 Clostridium sp.에 의한 알코올 생성 과정과 비슷하나, 현재까지 최적의 수소 생산을 위한 조건이 정립되지 않았다. 또, 전체적으로 연구가 미비한 편이며, 현재까지 만족할만한 안정도와 높은 수율의 수소를 얻지 못했다. 특히 실용적

인 폐수처리에 필요한 실폐수와 혼합 배양액을 이용한 연속 실험 연구는 더욱 미비한 편이다.

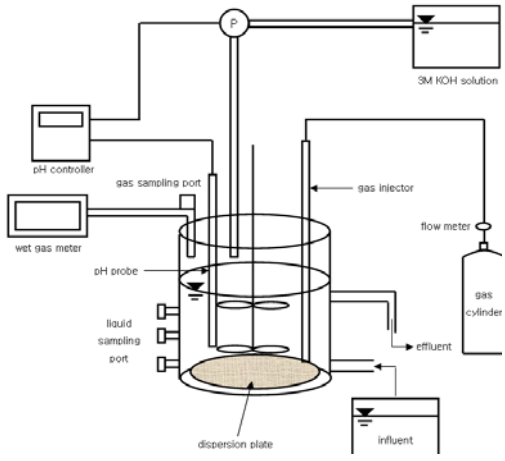
현재 실용적인 수소 생산을 위해서 폐수나 폐수 내 포함된 미생물의 저해 작용에 의한 배양된 식종균의 오염을 최소화하여 지속적인 수소 생산을 가능하게 하는 방법과 pH, hydraulic retention time, 유기물 부하, 기질의 농도 등의 조절을 통해 주위 환경의 조건을 수소 생산에 적합하도록 하여 높은 수소 전환율을 위한 방법 등이 연구되고 있다.

반응조 내의 높은 수소 분압도 수소 생산에 영향을 끼치는 인자로 많은 연구가 진행되었으며, 일반적으로 수소 분압이 낮을 경우 수소 생산에 좋은 효과를 일으킨다고 한다.[6,7,8,9] 기체 sparging은 수소 분압을 낮추기 위한 방법으로서 더 높은 수소 전환율이 가능하다고 보고되었다.[9,10] 그러나, 지금까지 sparging에 관한 연구는 대부분이 회분식 실험이었고, 연속 실험이었을 경우에는 매우 기초적인 실험에 불과하였다. 그러므로, 본 연구는 기체 sparging이 수소 생산에 미치는 영향을 자세히 고찰해 보기 위해 외부 기체의 종류 및 sparging 유량의 변화에 따른 안정적인 수소 생산의 가능성을 모색해 보고자 한다.

2. 재료 및 방법

식종 슬러지는 대전시 하수처리장 혐기성 소화조 내부 반송관에서 채취하였으며, 농도는 5,330 mg VSS/L이다. 소화조의 온도는 35℃이고 소화조 내 수리학적 체류시간은 25일이다. 메탄 생성균과 같은 수소 소비균 저해 작용을 없애기 위해 채취한 슬러지를 15분 동안 끓인 후, 식종하였다.[11,12]

반응조의 유효 용량은 5 L이며, 반응조의 모식도를 [Fig. 1]에 나타내었다. sparging을 고른 면적에 하기 위하여 산기판을 설치하였으며, pH 제어를 위해 pH controller를 부착하였는데. 유기산의 축적에 따른 pH의 저하만 우려되므로 3 M의 KOH 용액을 제조하였다. 그리고, 생성된 기체의 유량을 측정하기 위하여 wet gas meter를 부착하였으며, sparging의 유량 조절을 위해 유량 조절계



[Fig. 1] Schematic of anaerobic completely stirred-tank reactor (CSTR) with gas sparging(N_2, CO_2).

를 설치하였다.

수소 생성에 적절한 환경을 유지하기 위하여 CSTR pH 5.3, 수리학적 체류시간을 12시간, 교반 속도를 100 rpm, 온도는 35℃로 유지하며 운전하였다.[12] 유입수의 기질로는 20 g COD/L의 농도로 sucrose가 사용되었으며, $NaHCO_3$ 2.5 g/L, KH_2PO_4 0.5 g/L, K_2HPO_4 0.5 g/L, NH_4Cl 1.5 g/L, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.1 g/L, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.01 g/L, $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.015 g/L, $Na_2MoO_4 \cdot 4H_2O$ 0.01 g/L, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.02 g/L를 첨가하여 배양액을 구성하였다

운전 계획은 식종 후, 약 15일 동안 start-up기간을 주었고, 그 후, 10일 동안 sparging을 하지 않고 운전하였다. 이 후, sparging을 시작하였으며, 며칠 동안 각각의 기체 분압 조건에 대해 적응을 시킨 후. 각 기체의 sparging 유량을 100, 200, 300, 400 ml/min 네 가지로 각각의 유량에 대하여 10일 씩 운전하면서 점점 증가시켰다.

기체의 조성은 thermal conductivity detector를 장착한 gas chromatography (Gow Mac series 580, USA)를 이용하여 측정하였다. 이 때 column은 N_2, CH_4, CO_2 분석에는 6 ft×1/8 inch stainless steel column with porapak Q(80/100 mesh), H_2 분석에는 6 ft×1/8 inch stainless

[Table1] Average Liquid and Gas Phase Parameters in CO_2 and N_2 Sparging

Gas	Flow rate (ml/min)	H_2 yield (mol H_2/mol hexoseadded)	Glucose removal (%)	H_2 yield (mol H_2/mol hexoseconsumed)	Biomass (mg VSS/L)	SHPR (L H_2/g VSS/day)	Gas partial pressure	
							H_2(%)	CO_2(%)
CO_2	100	0.90	60.2	1.50	980	4.37	11.8	87.5
	200	1.15	71.1	1.62	943	5.77	9.3	90.2
	300	1.20	72.9	1.65	830	6.77	6.8	92.5
	400	1.21	79.0	1.53	768	7.56	5.6	94.1
N_2	100	0.90	97.9	0.92	963	4.37	11.9	15.1
	200	0.94	98.1	0.96	1178	3.74	7.2	8.8
	300	0.93	97.4	0.95	1097	3.99	5.6	7.1
	400	0.92	98.7	0.93	1125	3.55	4.1	5.1
No sparging	–	0.82	99.4	0.82	1200	3.18	66.0	33.7

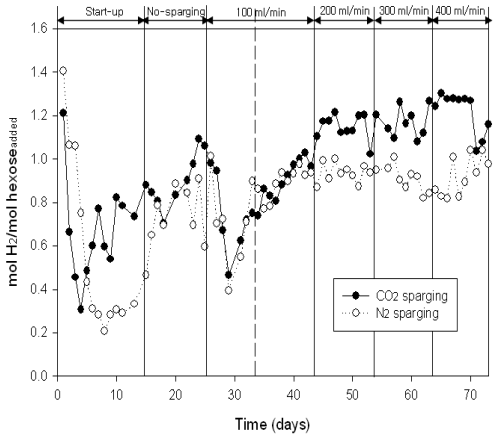
steel column with molecular sieve 5A를 각각 사용하였으며 운반기체로는 헬륨을 사용하였다. 유기산과 알코올은 시료를 0.45 μm membrane filter로 거른 후 high performance liquid chromatography를 사용하여 측정하였다. COD (chemical oxygen demand)는 dichromate reflux method를 이용하여 측정하며, SS(suspended solid) 및 VSS (volatile suspended solid)는 Standard Method (APHA, 1998)에 준하여 측정 및 분석하였다.[13] 그리고, 유입수와 유출수의 당 농도는 phenol-surfuric acid method에 의하여 구하였다.[14]

3. 결과 및 고찰

[Fig. 2]는 시간의 경과에 따른 주입된 글루코스에 대한 수소로의 전환율을 보여준다. Clostridium sp.에 의한 이론적인 수소 전환율은 뷰틸산 생성시 2 mol H_2/mol hexose로서 수소 전환율은 수소 생산성을 나타내주는 지표이다. Sparging은 26일 후부터 시작을 하였으며, 각각의 sparging 조건에 안정화되는데는 8일 정도가 경과되었다. 안정화의 기준은 수소 발생량 및 대사산물의 농도의 변화가 10% 이내로 유지될 때를 근거로 정하였다. CO_2로 sparging을 할 경우 N_2에 비하여 더 높은 수소 전환율을 보였고, sparging 유량의 증가에 따라 수소 전환율의 상승이 관찰되었다.

[Table 1]에 각 조건에서의 글루코스의 분해율, biomass의 농도 및 기체 발생량 등의 결과값들을 평균하여 정리해 놓았다. Sparging을 하지 않고 운전할 경우 수소 전환율은 0.82이었으며, sparging을 한 모든 경우 더 높은 수소 전환율을 보였다. 결과를 좀 더 자세히 살펴보면 CO_2 sparging의 경우, 유량을 300 ml/min까지 증가시는 수소 전환율이 0.9에서 1.2로 상승을 하였지만, 400 ml/min에서는 1.21로 조금 상승하였고, 분해된 글루코스당 수소 전환율을 살펴보면 유량을 300 ml/min에서 400 ml/min로 증가 시 오히려 감소하였다. N_2 sparging의 경우에는 수소 전환율이 sparging 유량의 변화와는 무관하였다.

수소 생산은 유기산이나 알코올의 생산이 수반되므로, 부산물의 농도와 조성비는 수소 생산을 모니터링하는 유용한 지표로 쓰인다. [Table 2]는 각 조건에서의 부산물의 농도 및 전체 부산물에서 각 부분이 차지한 조성비를 백분율로 괄호안에 나타내었다. 주요 부산물은 뷰틸산, 아세트산, 젖산, 프로피온산, 에탄올이었다. CO_2 sparging의 경우 뷰틸산의 농도 및 조성비율이 N_2 sparging의 경우보다 훨씬 높았으며, sparging 유량의 증가와 함께



[Fig. 2] Performance of CSTR by gas sparging at 20 g sucrose COD/L.

뷰틸산의 농도도 증가하였다. 일반적으로 높은 수소 생산 전환율은 고농도의 뷰틸산의 생산과 함께 수반되는데, 본 실험에서도 마찬가지였다. N_2 sparging의 경우는 젖산과 아세트산도 20% 정도의 많은 부분을 차지하였으며, 발레르산, 카프로산, 포름산도 어느 정도 생산되었다.

[Table 1]과 [Table 2]를 분석해보았을 때, 본 실험에서는 이산화탄소 300 ml/min로 sparging을 한 경우가 최적의 조건임이 관찰되었으며, 이 때의 결과값 중 수소 전환율, 주요 유기산(뷰틸산, 아세트산, 프로피온산)의 조성비, B/A (Butyrate/ Acetate), 비수소 생산 속도 (specific hydrogen production rate ; SHPR)을 기존에 보고된 실험결과와 [Table 3]에 비교해 놓았다.[9,15,16,17]

소비된 글루코스당 수소 전환율, SHPR는 보고된 결과보도 더 높은 결과를 나타내었다. 이는 반응조 내에 존재하는 미생물의 대부분이 수소를 생성하는 미생물로 구성되었음을 뜻한 것으로 수소 생산 효율이 높음을 뜻한다. 그리고, 뷰틸산이 차지하는 비율은 상대적으로 높은 편이었으며, 프로피온산이 차지하는 비율은 낮은 편이었다. 이는 본 실험에서 CO_2 sparging이 수소를 기질로 이용하여 프로피온산을 생성하는 미생물에 저해작용을 주었음을 뜻한다. 반면에 N_2 sparging의 경우 젖산도 많은 부분을 차지하였는데, Lactobacillus나 Lacto- coccus등의 미생물들은 혐기 상태에서 젖산을 생성하는 미생물로 알려져 있다. 특히 bacillus군은 clostridia와 마찬가지로 내생포자를 생성하는 미생물이므로, 식종할 때 열처리를 하였지만, 포자를 형성하여 살아남았을 것으로 사료된다. 그리고, 이와 같은 Lactic Acid Bacteria (LAB)는 Clostridia와 당을 분해하는데 경쟁관계에 있을 뿐만 아니라, 세포에서 배출되는 효소나

[Table2] Concentration of Volatile Metabolic Products on COD Basis and its Composition

Gas	Flow Rate (ml/min)	Butyrate		Acetate		Propionate		Theoretical H_2 production		Real H_2 production
		(mg/L)	(mol/d)	(mg/L)	(mol/d)	(mg/L)	(mol/d)	(mol/d)	(L/d)	(L/day)
CO_2	100	3,425	0.389	665	0.111	148	0.020	0.980	22.0	21
	200	4,137	0.470	800	0.133	127	0.017	1.188	26.6	26.6
	300	4,297	0.488	910	0.152	173	0.023	1.255	28.1	28
	400	4,449	0.505	1,046	0.174	141	0.019	1.339	30.0	28.2
N_2	100	3,435	0.390	3,446	0.574	126	0.017	1.910	42.8	21
	200	3,358	0.381	3,421	0.570	162	0.022	1.880	42.1	21.9
	300	4,070	0.462	3,487	0.544	223	0.030	1.982	44.4	21.7
	400	3,459	0.393	4,235	0.661	201	0.018	2.090	46.8	21.5
No sparging	–	3,488	0.396	3,623	0.603	199	0.027	1.971	44.2	19.0

[a]HBu = butyric acid; HAc = acetic acid; HLa = lactic acid; HPr = propionic acid; HVa = valeric acid; HCa = caproic acid; HFo = formic acid; EtOH = ethanol; N.D. = not detected

[Table 3] Comparison of Performance Data Obtained in this Work with those in Previous Studies

Substrate	Reactor type	H_2 yield (mol H_2/mol hexoseconsumed)	Composition				SHPR (L H_2/g VSS/d)	Reference
			Butyrate (%)	Acetate (%)	Propionate (%)	B/Aa		
Sucrose	CSTR	1.65	71.1	8.8	2.4	8.05	6.77	This study
Glucose	CSTR	1.46	76.8	18.2	2.4	4.22	4.5	Mizuno et al., 2000
Sucrose	UASBa	0.75	36.8	31.7	13.8	1.16	1.3	Chang and Lin, 2003
Sucrose	ASBRa	1.3	71.4	13.3	5	5.37	1.2	Lin and Jo, 2003
Food waste	ALBRa	–	44.1	13.3	1.5	3.18	–	Han and Shin, 2003

[a]UASB = Up-flow anaerobic sludge blanket; ASBR = Anaerobic sequencing batch reactor; ALBR = Anaerobic leaching-bed reactor; B/A = butyrate/acetate

여러 가지 물질들이 Clostridium sp. 또는 다른 미생물들에게도 저해 작용을 준다고 알려져 있다.[18,19)]

프로피온산과 포름산을 생성하는 미생물이 제한 기질로 수소를 이용하고, 뷰틸산, 아세트산, 에탄올, 젖산 등이 Clostridium sp.에 의해서만 생성된다고 가정하면 부산물의 분석을 통한 이론적인 수소 생산량은 다음의 식 (1)과 같이 표현된다.[10)]

[Table4] Comparison of Theoretical H_2 Production with Real H_2 Production

Gas	Flow rate (ml/min)	HBua (mg COD/L)	HAca (mg COD/L)	HLaa (mg COD/L)	HPra (mg COD/L)	HVaa (mg COD/L)	HCaa (mg COD/L)	HFoa (mg COD/L)	EtOHa (mg COD/L)	Total (mg COD/L)
CO_2	100	6,234 (78.3%)	709 (8.9%)	570 (7.2%)	224 (2.8%)	7 (0.1%)	N.D.a	3 (0%)	211 (2.7%)	7,948
	200	7,522 (70.9%)	853 (8.1%)	857 (8.1%)	192 (1.8%)	8 (0%)	N.D.	2 (0%)	1,172 (11.1%)	10,606
	300	7,812 (71.1%)	970 (8.8%)	774 (7.0%)	261 (2.4%)	12 (0.2%)	N.D.	4 (0%)	1,156 (10.5%)	10,989
	400	8,090 (69.5%)	1,116 (9.6%)	874 (7.5%)	214 (1.8%)	10 (0.1%)	N.D.	5 (0.1%)	1,329 (11.4%)	11,638
N_2	100	6,246 (41.7%)	3,676 (21.9%)	3,419 (22.8%)	191 (1.3%)	42 (0.3%)	63 (0.4%)	23 (0.2%)	1,728 (11.5%)	14,988
	200	6,107 (40.3%)	3,649 (24.1%)	3,482 (23.0%)	246 (1.6%)	36 (0.2%)	106 (0.7%)	20 (0.1%)	1,521 (10.0%)	15,167
	300	7,400 (47.2%)	3,487 (22.2%)	2,876 (18.3%)	338 (2.2%)	52 (0.3%)	122 (0.8%)	18 (0.1%)	1,382 (8.8%)	15,675
	400	6,289 (40.0%)	4,235 (27.0%)	3,375 (21.5%)	201 (1.3%)	60 (0.4%)	125 (0.8%)	11 (0.1%)	1,420 (9.0%)	15,716
No sparging	–	6,342 (39.9%)	3,865 (24.6%)	3,533 (22.2%)	502 (3.2%)	69 (0.4%)	112 (0.7%)	49 (0.3%)	1527 (9.0%)	15,899

heoretical H_2 production (mol)
= 2HAc (mol) + 2HBu (mol) + HPr (mol)
+ HFo (mol) (1)

본 실험에서는 포름산의 농도가 매우 작았으므로 무시하고, 이론적인 수소 생산량과 실제 수소 생산량을 [Table 4]에서 비교하였다. 이산화탄소 sparging의 경우, 부산물의 분석을 통한 이론적인 수소 생성량과 실제 발생량은 매우 유사하였지만, 질소 sparging의 경우는 많은 차이가 났다. 이러한 차이점의 원인은 질소 sparging의 경우 아세트산이 Clostridium sp.가 아닌 다른 미생물에 의해서 생성됐기 때문으로 사료된다. 보고된 바에 의하면 글로코스, 젖산, 숙실산 등을 분해함과 동시에 수소 및 이산화탄소를 소비하여 아세트산를 생성하는 미생물들이 있다고 알려져 있다. 특히 이러한 미생물들은 지수성장에서 뿐만이 아니라, 정체성장과정에서도 수소를 소비하면서 생장한다고 한다.[20,21)]

글로코스의 수소로의 전환율을 높이려면 Clostridium sp.가 주종을 이루어야 되며, LAB나 수소를 소모하는 acetogen의 활동이 최소화되어야 한다. 본 실험에선 이산화탄소로 sparging을 할 경우, 질소 sparging의 경우에 비하여 젖산과 아세트산이 차지하는 비율이 낮았으며 더불어 더 높은 수소 전환율을 보였다. 그러한 이유는 높은 이산화탄소 분압이 반응조에 내에 존재하는 미생물에게 저해 작용을 주었을 것으로 사료된다. 이는 용액내의 바이오매스 농도가 N_2 sparging의 경우보다 더 작았으며, 유량의 증가에 따라 감소한 것을 보고 추정할 수 있고, 상대적으로 Clostridium sp.가 다른 미생물들에 비하여 저해 작용을 덜 받아 수소생산에 우호적인 효과를 일으켰다고 사료된다.

이산화탄소의 분압에 대해서는 많은 연구가 진행되지는 않았지만, 높은 이산화탄소 분압이 메탄 생성 미생물과 아세트산 생성 미생물에게 저해 작용을 준다고 보고되고 있다.[22)] 보고된 바에 의하면 이산화탄소의 분압이 0.6기압까지 상승 시에는 메탄생성균이나 아세트산을 생성하는 미생물의 농도가 증가하였으나, 0.7기압하에서는 급격히 줄어듬과 함께 운전효율의 급격 저하가 관찰되었다. 이러한 높은 이산화탄소 분압의 저해 작용 원인을 세포막내로 이동한 과잉의 이산화탄소에 의해 세포막에 손상을 일으킨다는 점과 세포내로 이산화탄소의 침투에 따른 pH의 감소에 따른 체내 에너지 과다 방출 때문이라고 추정하였다. 본 실험에서 이산화탄소로 sparging을 한 경우, 이산화탄소의 분압은 모두 0.85기압 이상의 높은 상태여서 미생물들에게 위와 같은 원인으로 저해 작용을 주었을 것으로 사료된다.

4. 결론

기체 sparging을 통한 수소 발효의 효율 향상을 위해 이산화탄소와 질소를 이용하여 sparging 유량의 변동에 따른 수소 생산량을 살펴보았으며, 도출된 주요 결과는 다음과 같다.

1) 기체 sparging은 수소 발효의 효율 향상을 가져왔으며, 특히 이산화탄소 sparging은 질소의 경우보다도 더 높은 수소 생산량을 보였는데, CO_2 300 ml/min로 sparging을 할 경우 1.65 mol H_2/mol hexoseconsumed의 높은 수소 전환율과 6.77 L H_2/g VSS/day의 높은 specific hydrogen production rate가 관찰되었다.
2) CO_2 sparging의 경우는 부산물의 분석을 통한 이론적인 수소 발생량과 실제 발생량은 매우 비슷하였지만, 질소 sparging의 경우는 많은 차이가 났는데 이는 다른 미생물의 대사 작용으로 인해 아세트산이 생성됐기 때문으로 사료된다.
3) CO_2 sparging의 경우, 유량의 증가에 따라 바이오매스의 감소에도 불구하고 뷰틸산의 농도 및 수소의 생산이 증가를 하였는데 이는 높은 이산화탄소 분압이 수소 생성 미생물과 경쟁관계에 있는 수소 소비 미생물에게 더 큰 저해를 끼친 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업(No.

M1-0203-00-0063)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ramachandran, R. and Menon, R. K., "An overview of industrial uses of hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy,* 23(7), pp. 593-598 (1998).
2. Benemann, J. R., "Hydrogen Biotechnology: Progress and Prospects", *Nature Biotechnol.,* 14, pp. 1101-1103 (1996).
3. Zaborsky, O. R. Biohydrogen, Plenum Press, Newyork and London, pp. 10-17 (1998).
4. Shink, B., "Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation", *Microbiol. And Molecular Biol. Reviews,* 61, pp. 262-280(1997).
5. Heijin, S. J., "Thermodynamics of microbial growth and its implication for process design", *Trends in Biotechnol,* 12, pp. 483-492 (1995).
6. Kondratieva, E. N., "Production of molecular hydrogen in microorganisms", *Adv. Biochem. Eng.,* 28, pp. 139-191 (1983).
7. Andel, J. G., Zoutberg, G. R., Crabbendam, P. M. and Breure, A. M., "Glucose fermentaion by *Clostridium butyricum* grown under a self generated gas atmosphere in chemostat culture", *Appl. Microbiol. and Biotechnol.,* 23, pp. 21-26 (1985).
8. Chung, K. T., "Inhibitory Effects of H_2 on Growth of *Clostridium cellobioparum", Appl. and Env. Microbiol.,* 31(3), pp. 342-348(1976).
9. Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L. and Noike, T., "Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging", *Bioresource Technol.,* 73, pp. 59-65 (2000).
10. Tanisho, S., Kuromoto, S. and Kadokura, N., "Effect of CO_2 Removal on hydrogen production by fermentation", *Int. J. Hydrogen Energy,* 23(7), pp. 559-563 (1998).
11. Okamoto, M., Miyahara, T., Mizuno, O. and Noike, T., "Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes", *Wat. Sci. and Technol.,* 41(3), pp. 25-32 (2000).
12. Hawkes, F. R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L. and Hussy, I., "Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation", *Int. J. Hydrogen Energy,* 27, pp. 1339- 1347(2002).
13. APHA AWWA WEF. Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington, D.C., USA: APHA, (1998).
14. Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F., "Colormetric method for determenation of sugars and related substances", *Anal. Chem.,* 28(3), pp. 350-356 (1956).
15. Chang, F., Lin, C., "Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor", *Int. J. Hydrogen Energy*(2003) (in Press).
16. Lin, C. and Jo, C., "Hydrogen production from sucrose using an anaerobic sequencing batch reactor process", *J. of Chmical Technol. and Biotechnol.,* 78, pp. 678-684(2003).
17. Han, S. and Shin, H. "Biohydrogen production by anaerobic fermentation of

food waste", *Int. J. of Hydrogen Energy* (2003) (in Press).

18. Vandenbergh, P. A., "Lactic acid bacteria, their metabolic products and interference with microbial growth", *FEMS Microbiol. Reviews*, 12, pp. 221-238 (1993).
19. Noike, T., Takabatake, H., Mizuno, O. and Ohba, M., "Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria", *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, pp. 1367-1371 (2002).
20. Morvan, B., Rieu-Lesme, F., Fonty, G., and Gouet, P., "In vitro interactions between rumen H_2-producing celluloytic microorganisms and H_2-utilizing acetogenic and sulfate-reducing bacteria", *Anaerobe*, 2, pp. 175-180 (1996).
21. Leclerc, M., Bernalier, A., Donadille, G. And Lelait, M., "H_2/CO_2 metabolism in acetogenic bacteria isolated from the human colon", Anaerobe, 3, pp. 307-315 (1997).
22. 이국의, 김영철, 서명교, "혐기성소화의 물질분해 및 메탄생성에 대한 CO_2분압의 영향", 한국환경위생학회지, 26(2), pp. 59-66 (2000).