

혐기성 발효에서 수소 생산 시 온도의 영향에 관한 연구

Effects of Temperature on Production of Hydrogen in Anaerobic Fermentation

김충곤* · 강선홍

Choong-Gon Kim* · Seon-Hong Kang

광운대학교 환경공학과

(2007년 6월 5일 논문 접수; 2007년 8월 10일 최종 수정논문 채택)

Abstract

This study was conducted to examine temperature effects on hydrogen production in anaerobic fermentation. 18 batch reactors were operated at mesophilic (35°C) and thermophilic conditions (55°C) to achieve maximum hydrogen production in anaerobic fermentation. Optimum hydrogen production conditions were also investigated at each temperature. Different trends were observed regarding pH effects on hydrogen production. This effect was not significant for mesophilic fermentation (35°C). In this case, pH may not drop to interfere hydrogen production during the test. However, hydrogen production decreased without pH control for thermophilic condition (55°C). Effects of heat treatment were observed for both fermentation process. Hydrogen production with heat treatment was higher than hydrogen production without heat treatment for both fermentation processes. The amount of produced hydrogen for each substrate concentration with temperature changes showed that more hydrogen was produced at 35°C than at 55°C.

Key words: Hydrogen, Mesophilic, Thermophilic, Anaerobic Fermentation

주제어: 수소, 중온, 고온, 혐기성 발효

1. 서 론

최근 지속되는 고유가 현상으로 인해 신재생에너지의 개발과 보급이 더욱 활성화될 전망이고, 그중 바이오에너지가 가장 널리 활용될 것으로 예측되고

있다. 수소는 연소 시 공해물질이 생성되지 않아 청정하며, 재생가능하고, 높은 에너지 효율(122kJ/g)을 가지며 연료전지를 통해 쉽게 전기로 전환할 수 있다. 또한 다양한 형태로 저장이 가능하기 때문에 기존의 주요 에너지원인 화석연료를 대체 할 수 있는 차세대 에너지원으로 주목받고 있다. 수소생산은 기

*Corresponding author Tel: +82-2-940-5075, FAX: +82-2-911-2033, E-mail: nngnu@kw.ac.kr (Kim, C.G.)

술의 경제성면이나 실용성면에서 차세대 에너지원 생산을 위한 현실적인 대안으로 제시되고 있고 선진국에서는 활발한 연구가 진행되고 있으며 향후 집중 투자하고자 하는 분야이다(Scott, 2004).

수소 생산 방법 중 하나인 미생물을 사용하는 생물학적 생산은 여러 가지의 재생 가능한 자원으로부터 유용한 수소를 생산하는 잠재성 때문에 관심이 높은 분야이다. 특히 혐기발효에 의한 수소생산은 빛이 없는 혐기적 조건에서 유기물을 분해하여 수소를 생산하는 공정이며 광합성을 이용한 공정에 비해 빠른 수소 생산속도 및 미생물 성장속도를 가지고 있어, 빛이 없이도 수소 생산이 가능하고 또한 유기성폐수를 자원으로서 이용가능하다는 점 등의 장점을 가지고 있다. 기존의 유기물 분해 공정(anaerobic treatment process)은 산성화(acidification)와 메탄생성(methane production)공정으로 나눌 수 있다. 산성화 공정의 경우 부산물로서 수소를 생성하며 이 수소는 여러 가지 산업에서 응용되고 있고(Kirk et al., 1985), 최근에는 연료전지를 위한 청정 에너지원으로 사용되고 있다(Hart, 1997). 또한 메탄생성 공정에서는 생성된 메탄이 전기 생산을 위한 연료로 사용되고 있으나(Vijayaraghavan et al., 2004) 이때 생성된 메탄보다는 수소가 더 연료전지에서 에너지로의 전환 효율이 좋기 때문에 앞의 두 공정보다는 수소 생산량을 더 많이 발생시킬 수 있는 개선된 수소생산 공정을 통해 유기물을 분해한 후 여기서 생산된 수소를 청정에너지로 사용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

혐기성 발효(anaerobic fermentation)에서 수소 발생을 위한 기본적인 개념은 메탄 생성균의 활성억제이다. 완전한 혐기성 공정에서 발생된 수소는 hydrogen utilizing bacteria에 의해 모두 메탄으로 전환되기 때문이다. 이것과 관련되어 수소생산 시 주요 인자는 loading rate, 압력, HRT 등이 사용되고 있으며 주로 식종균의 열처리나 pH 제어 등과 같은 인자를 통한 메탄생성균의 활성억제에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Hawkes et al., 2002). 그러나 수소 생산의 한 인자인 온도의 영향에 대한 연구는 미미한 상태이다. 현재까지 수소생산 시 적정온도는 고온의 경우 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 경제적인 측면을 고려하여 중온조건(30~36°C)에서 대부분 연구되어왔다. 하지만 최근 연구보고에 의하면 중온에 비해 고온에

서의 혐기발효는 수소생산 시 높고 안정된 수소생산의 가능성이 높다고 알려지고 있다(안 등, 2005). 또한 증류공장, 식품가공공장, 통조림 공장과 같은 곳에서 방출되는 고온 유기성폐수를 고온 수소 생산 공정에 바로 활용함으로써 경제적인 측면도 해결 할 수 있다는 장점 등이 보고되고 있다. 이와 같이 수소생산에 있어서 온도는 매우 중요한 인자이며 온도의 영향에 대한 연구는 수소생산의 최적조건을 도출하기 위해 매우 필요한 것으로 사료된다.

따라서, 본 연구는 혐기성 조건에서 중온과 고온에서의 수소생산을 비교 평가하여 온도가 수소생산에 미치는 영향을 알아보기 위한 것으로 고농도 유기성 폐수로부터 최대 수소 생산을 얻기 위해 각각 중온(35°C)과 고온(55°C)에서 기질 농도 변화, pH의 영향, 혼합식종균의 열처리 등을 주요 실험 인자로 실험을 하였으며, 이들 인자들의 변화가 수소 생산에 미치는 영향의 고찰 및 최적 수소 생산 조건을 도출하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 식종균 및 기질

본 실험에 사용된 혼합식종균은 경기도 오산 소재 O분뇨처리장의 2차 침전지에서 폐기 처분되는 슬러지를 이용하여 혐기화시킨 후 중력침강에 의해 농축시켜 사용하였다. 그리고 실험 조건에 따라 열처리하는 90°C에서 15분간 가열하여 수소생산을 저해하는 메탄생성균을 사멸시켜 사용하였다. 실험에 사용된 기질은 glucose로, 초기 기질도입농도가 각각 15g/L, 20g/L, 25g/L가 되도록 제조하여 사용하였으며, 또한 혼합식종균의 MLSS 농도는 초기 VSS 농도가 4,000mg VSS/L가 되도록 조절하여 주입하였다.

2.2. 실험 장치

본 실험에 사용된 회분식 반응기는 유효부피가 1,000ml(총 부피 1,200ml)인 dark bottle로써, 총 18개를 사용하였으며, 상부의 valve를 통하여 가스의 양과 성상을 파악하고 아울러 반응기 내부 상등액을 채취하여 분석이 가능하도록 제작되었다. 또한 반응기는 shaking incubator에 넣어 100rpm에서 각각 35 ± 1°C와 55 ± 1°C로 온도변화를 주어 실험하였다. 실험에

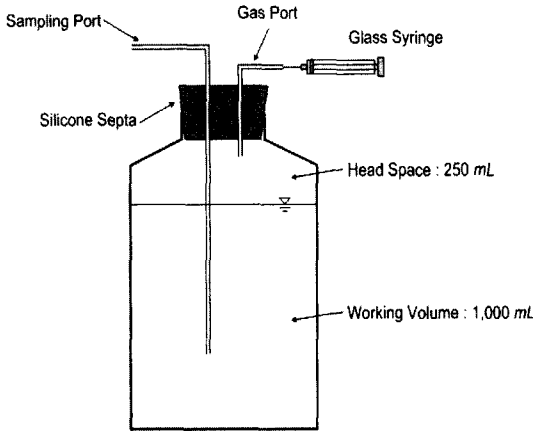


Fig. 1. Schematic diagram of batch experimental apparatus.

사용된 회분식 반응기의 형태는 아래 Fig. 1과 같다.

2.3. 실험방법

본 연구는 혐기성 조건에서 온도가 수소생산에 미치는 영향을 알아보기 위해 중온(35 ± 1°C)과 고온(55 ± 1°C)에서 실험실규모의 회분식 반응기를 사용하여 수행되었다. 실험은 총 3단계로 진행하였으며 각각에 적용된 실험 조건을 아래 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 회분식반응기에는 혼합식종균 150ml, 기질 500ml, 완충용액(KH₂PO₄와 K₂HPO₄를 이용하여 pH 8로 조절한 후 사용) 350ml를 주입하여 실험하였으며, 혐기성 조건을 유지하기 위하여 Ar gas로 10분 동안 탈기시키고 밀봉한 후 실험을 실시하였다.

2.4. 분석방법

수소생산량은 100ml 용량의 glass syringe를 통하여

실험기간동안 매일 생산 가스의 양을 측정하였으며, 가스의 조성은 head space 내의 가스를 gas tight syringe로 100 µl를 취하여 thermal conductivity detector를 장착한 gas chromatography(Agilent 6850A)를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 column은 수소와 메탄, 이산화탄소의 농도분석을 위해 6ft 1/8inch stainless steel column with Porapak Q(80/100)를 이용하였으며 carrier gas로는 Ar를 사용하였다. 수소분석의 조건은 column 온도 120°C, injector 온도 120°C, detector 온도 200°C이었으며, flow rate는 20ml/min으로 유지하였다. 또한 pH는 pH meter(Orion Model 250A)로, TSS, VSS 등은 Standard methods(APHA et al., 1998)에 따라 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도변화 시 기질의 농도별 완충용액 영향 (Phase I)

중온(35°C)과 고온(55°C)에서 기질의 농도에 따른 완충용액의 주입이 수소생산에 미치는 영향을 알아보기 위해 혼합식종균을 열처리하고 완충용액 대신 증류수를 사용한 후 각각의 온도에서 기질 농도별 수소생산영향을 평가하는 실험을 하였다. 각각의 온도에 따른 기질농도별 수소생산량은 아래의 Fig. 2와 같다.

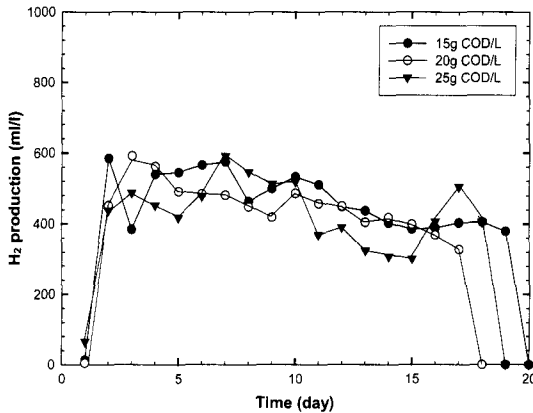
초기 수소생산은 중온(35°C)의 경우 실험시작 1일째부터 발생되기 시작했으며, 고온(55°C)의 경우 15g COD/L는 실험시작 3일째부터 매우 높은 수소 생산을 나타냈고, 그 외의 농도의 경우 실험시작 2일 후에 수소가 발생하기 시작했다.

중온(35°C)에서의 수소생산은 각각의 기질 농도에

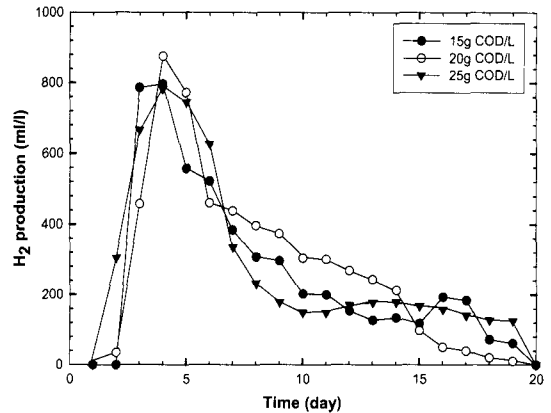
Table 1. Experimental conditions of batch reactor operation

Temperature	Initial feeding substrate concentration (g COD/L)	Phase I	Phase II	Phase III
M(35°C)	15			
	20	H(O), B(x)	H(x), B(O)	H(O), B(O)
	25			
T(55°C)	15			
	20	H(O), B(x)	H(x), B(O)	H(O), B(O)
	25			

M: Mesophilic fermentation, T: Thermophilic fermentation, H(O): 혼합식종균 열처리, B(O): 완충용액 사용, H(x): 혼합식종균 미열처리, B(x): 완충용액 미사용(증류수로 대체)



(a) Heat treatment and no pH control at 35°C



(b) Heat treatment and no pH control at 55°C

Fig. 2. Daily H₂ production changes for phase I condition.

서 모두 가스분석 초기부터 매우 높은 수소 생산을 나타냈다. 각각의 기질농도별 최고 수소 생산량은 15g COD/L의 경우 2일째에 585ml/l로 가장 높은 수소발생을 나타냈으며 가스분석 시작 때부터 19일 동안 지속적으로 수소를 발생한 후 20일째에 수소발생이 종료되었다. 20g COD/L의 경우 3일째에 591ml/l로 가장 높은 수소생산량을 나타냈으며 17일 후 급격히 감소하여 수소발생이 종료하였다. 25g COD/L의 경우 7일째에 592ml/l로 가장 높은 수소생산량을 나타냈으며 19일째에 수소 발생이 종료되었다.

고온(55°C)에서의 수소 생산은 15g COD/L인 경우 4일째에 가장 많은 796ml/l의 수소생산량을 나타낸 이후 급격히 감소하다가 20일째에 수소발생이 종료됐다. 20g COD/L에서는 4일에서 875ml/l로 최고 값을 나타낸 후 급격히 감소하다 실험시작 19일 이후 수소발생이 종료되었다. 25g COD/L에서는 실험 초기 4일까지 가장 높은 782ml/l의 수소생산량을 나타낸 후 실험이 지속될수록 매우 낮은 수소를 발생하다가 실험종료시점인 20일째에 수소발생이 종료되었다. 한편, 중온과 고온에서 실험하는 동안 모두 메탄과 이산화탄소의 발생은 나타나지 않았다. 이는 본 실험에서 pH 조절을 위한 인위적인 처리를 하지 않았음에도 혼합식중균의 열처리로 인해 메탄생성균에 저해작용이 일어나 메탄생성균에 의해 최종 발생되는 메탄과 이산화탄소가 발생되지 않은 것으로 사료되며 (Chen et al., 2001), 특히 고온의 경우 Fig. 2(b)에 나

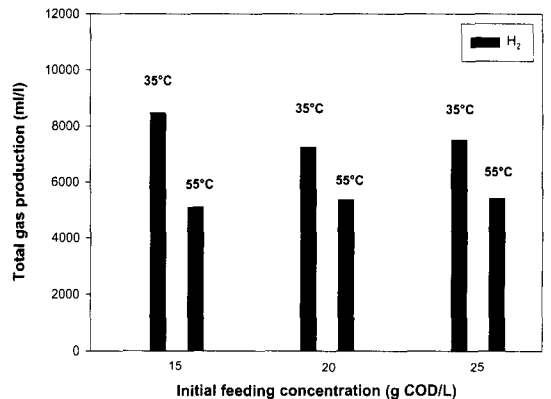


Fig. 3. Total gas production for phase I condition (Heat: O, pH: ×).

타난 것과 같이 수소가 실험종료기간까지 지속해서 발생한 것으로 볼 때 주입된 기질이 충분하여 지속적인 수소가 발생하였고 이로 인해 메탄과 이산화탄소의 발생이 없었던 것으로 사료된다.

중온과 고온에서 기질의 농도별 실험기간 동안 총 발생된 가스 생산량은 Fig. 3에 나타낸 것과 같다. 총 발생된 가스 생산량 중 총 수소 생산량의 경우 고온에서의 발생량을 기준으로 중온에서의 발생량은 15g COD/L에서는 39.9%, 20g COD/L에서는 26.1%, 25g COD/L에서는 28.1% 더 높은 수소 생산량을 나타냈다. 또한, 중온에서의 수소발생이 지속적으로 매우 높게 나타내는데 반해 고온에서는 실험 초기 매우 높은 수소를 발생한 후 급격하게 수소발생이 감소하는 것으로 나타났다.

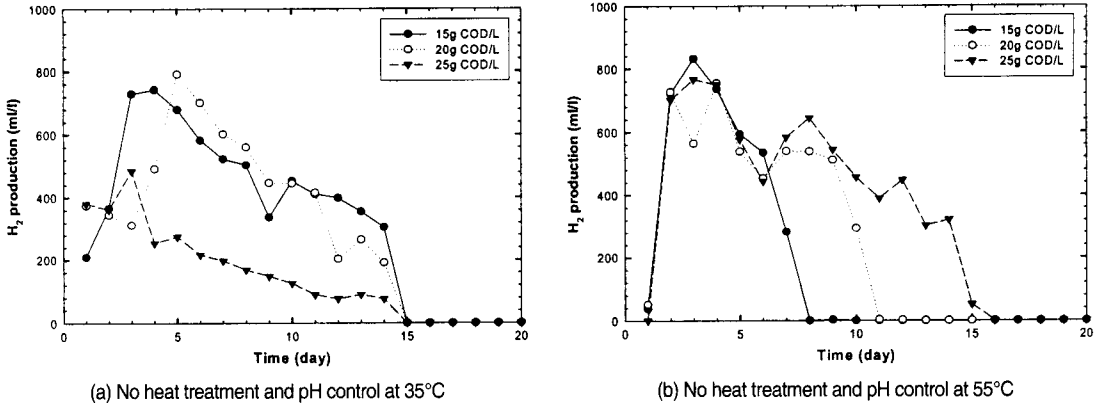


Fig. 4. Daily H₂ production changes for phase II condition.

본 실험 결과 중온조건의 경우 이전에 보고된 연구 결과(Fang et al., 2002)를 미루어 볼 때 매우 낮은 수소발생을 기대하였으나 15g COD/L의 농도에서는 같은 조건에서 완충용액을 주입한 Fig. 7과 비교할 때 완충용액을 사용 하지 않았음에도 다소 낮은 수소생산량을 나타내었고 20g COD/L과 25g COD/L의 경우는 다소 높은 수소생산량을 나타내었다. 이와 같이 중온의 경우 수소생산 시 기질의 농도에 따른 pH의 영향은 미미한 것으로 나타났다. 이는 본 실험동안 pH 조절을 위한 완충용액을 주입하지 않았음에도 수소생산 시 최적조건 조건으로 보고된 pH 5.0~6.0 범위를 벗어나지 않았으며(Lin et al., 1999) 이를 통해 중온에서 수소생산 시 pH의 영향은 받지 않은 것으로 판단된다. 고온의 경우는 같은 조건에서 완충용액을 주입한 Fig. 7과 비교할 때 15g COD/L은 0.5%, 20g COD/L은 19%, 25g COD/L은 25% 낮은 수소발생량을 나타냈으며 또한 실험기간 동안 pH 측정결과 수소생산에 적합한 최적 pH 범위를 상회하는 pH 4.2~4.5을 나타냈다. 이에 따라 고온의 경우 pH 조절을 위해 완충용액 주입이 필요할 것으로 사료된다.

3.2. 온도변화 시 기질의 농도별 식중균의 열처리 영향(Phase II)

중온(35°C)과 고온(55°C)에서 기질의 농도에 따른 혼합식중균의 열처리가 수소생산에 미치는 영향을 알아보기 위해 열처리하지 않은 혼합식중균과 완충용액을 주입한 후 각각의 온도에서 기질의 농도별 수소생산영향을 평가하는 실험을 하였다. 각각의 온도에

따른 기질농도별 수소생산량은 Fig. 4에 나타내었다.

초기 수소 발생은 중온과 고온조건 모두 실험시작 1일째부터 발생하기 시작하였으며 중온의 경우 초기부터 고온에 비해 매우 높은 생산량을 나타냈다.

중온(35°C)에서의 수소생산은 15g COD/L 경우 4일째에 742ml/l, 20g COD/L에서는 5일째에서 791ml/l, 25g COD/L에서는 3일째에서 484ml/l로 가장 높은 수소 생산량을 나타냈다. 각각의 기질변화에 따른 수소생산량은 각 기질에서 모두 실험시작 후 14일 동안 지속해서 수소를 발생했으며 앞서 실험에서 나타난 수소 발생지속시간보다 매우 적은 시간을 나타냈다. 이와 같이 짧은 수소 발생 지속시간은 혼합식중균을 식중균으로 사용할 경우 혼합식중균의 열처리가 수소 발생의 매우 중요한 인자라는 것을 나타낸 것으로 Sung(2002) 등의 연구보고와 같은 결과가 나타났다.

고온(55°C)에서의 수소생산은 15g COD/L에서 3일째에 831ml/l로 가장 높은 수소생산량을 나타냈으며 초기 매우 높은 수소생산량을 보인 후 급격히 감소하다가 7일 이후 발생이 종료되었다. 20g COD/L에서는 4일째에 753ml/l로 가장 높은 발생을 나타내다가 11일째에 급격하게 감소하였으며 13일째에 완전히 발생이 종료되었다. 25g COD/L에서는 3일째에 가장 높은 수소발생을 나타냈으며 완만하게 발생이 감소하다가 실험시작 17일째에 발생이 종료되었다. 또한 고온의 경우 대체로 수소발생이 매우 빠르게 종료되었으며 특히 저농도 일 경우 더욱더 빠른 종료를 나타냈다. 이는 혐기상태의 고온에서 유기물 분해는

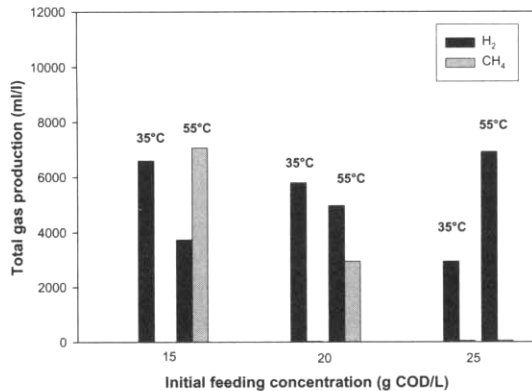


Fig. 5. Total gas production for phase II condition (Heat: ×, pH: O).

중온(30~40°C)에 비해 유기물 분해속도가 높다는 보고(Zinder, 1990)와 같이 저농도 일수록 기질의 분해가 빠르게 일어나며 고농도일 경우 분해속도가 늦어지므로 수소 발생 지속시간 또한 고농도로 갈수록 길게 나타난 것으로 판단된다. 한편, 고온에서 매우 많은 메탄이 발생하였으며 특히 수소발생이 종료한 시점부터 메탄발생이 시작되어 실험종료 시점에 가장 높은 메탄발생을 모든 기질에서 나타내었다. 이와 같이 수소 생산이 끝난 이후에 메탄의 발생은 본 실험에서 전반적으로 나타난 현상으로 이를 통해 볼 때 기질을 충분히 주입하여 지속적인 수소생산을 유도하는 것은 메탄생산 억제에 한 방법으로 고려할 만한 일이라 생각된다.

중온과 고온에서 기질의 농도별 실험기간 동안 총 발생된 가스 생산량은 Fig. 5에 나타난 것과 같다. 총 가스 생산량을 통해 살펴보면 고온에서의 발생량을 기준으로 할 때 중온에서의 발생량은 25g COD/L의 경우를 제외하고 15g COD/L과 20g COD/L에서 각각 43.3%와 14.2% 더 많은 수소생산량을 나타냈으며 이를 통해 대체로 고온의 경우 중온에 비해 수소생산 시 열처리하지 않은 혼합식종균을 사용하는 경우 수소생산은 지속되기 어려우며 수소생산량 또한 매우 낮게 나타난다는 것을 알 수 있었다. 이는 수소를 생산하는 미생물이 수소가 아닌 유기물을 전자수용체로 사용하는 방향으로 대사 경로를 바꾸거나(Lay et al., 1999) 수소를 생산하지 않은 미생물과의 경쟁에서 도태되어(Noike et al., 2002) 낮은 수소생산량을 나타낸 것으로 판단된다. 한편 같은 조건에서 혼합식종균을

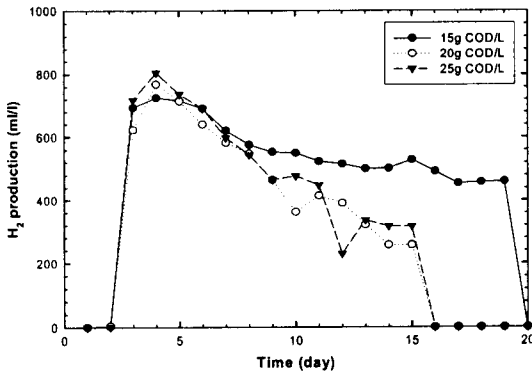
열처리하여 실험한 Fig. 7과 비교할 때 고온의 경우는 식종균을 열처리하여 주입한 경우보다 각기질 별로 30~40% 정도 낮은 수소 생산량을 나타냈다. 중온의 경우는 15g COD/L와 20g COD/L에서 각각 45%와 5% 낮은 수소 생산량을 나타냈으며 특히, 25g COD/L 경우 식종균을 열처리하여 주입한 경우와 비교하였을 때 2배 이상 낮은 수소생산량을 나타냈다. 따라서 혼합식종균의 열처리 유무의 대한 비교결과 중온과 고온의 경우 모두 혼합식종균은 열처리를 하여 주입하는 것이 혼합식종균을 열처리하지 않고 주입하는 것에 비해 수소생산에 효율적임을 알 수 있었다.

3.3. 온도변화 시 기질 농도 별 병합처리 영향 (Phase III)

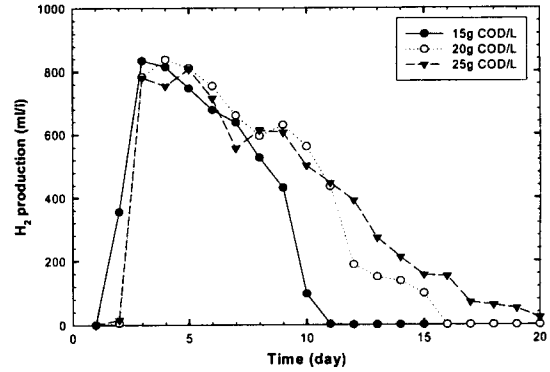
중온(35°C)과 고온(55°C)에서 기질의 농도에 따른 병합처리(열처리 + 완충용액첨가)가 수소생산에 미치는 영향을 알아보기 위해 혼합식종균을 열처리하고 완충용액을 주입하여 병합처리를 한 후 각각의 온도에서 기질 농도별 수소 생산영향을 평가하는 실험을 하였다. 각각의 온도에 따른 기질 농도별 수소생산량은 Fig. 6에 나타내었다.

초기 수소생산은 중온과 고온에서 모두 실험시작 2 일째부터 발생되기 시작하였다. 가스분석결과 수소는 중온과 고온의 각각의 기질에서 2~4ml/l와 5~16ml/l로 매우 미미한 발생을 나타내는데 반해 고온의 15g COD/L에는 매우 많은 354ml/l의 수소가 발생했다.

중온(35°C)에서의 수소 생산은 실험시작 후 4일째에 각각의 기질 농도에서 모두 수소 생산량이 최고값을 나타냈다. 각각의 기질농도별 최고 수소 생산량은 15g COD/L, 20g COD/L, 25g COD/L에서 725ml/l, 767ml/l, 804ml/l의 수소생산량을 나타냈다. 15g COD/L에서는 실험시작부터 18일 동안 지속적으로 수소를 발생하였으며, 가장 많은 수소생산량과 가장 긴 지속시간을 나타냈다. 20g COD/L과 25g COD/L의 경우는 16일 동안 수소를 발생한 후 발생이 종료되었다. 한편, 실험기간동안 메탄이나 이산화탄소의 발생은 나타나지 않았으며 이는 혼합식종균의 열처리와 완충용액으로 인해 메탄생성균의 활성을 제어시켜 생성된 수소가 메탄이나 이산화탄소로 전환되지 않고 수소 생성이 지속된 것으로 판단되어진다(Fang et al.,



(a) Heat treatment and pH control at 35°C



(b) Heat treatment and pH control at 55°C

Fig. 6. Effects of initial feeding concentration on daily hydrogen production.

2002).

고온(55°C)에서의 수소 생산은 15g COD/L의 경우 실험시작 3일째에 가장 많은 833ml/l로 급격한 수소생산량을 나타냈으며 이후 급격히 감소하다가 실험시작 11일 이후 수소발생이 종료되었다. 20g COD/L에서는 실험시작 4일째에 가장 많은 837ml/l의 수소 생산을 나타냈으며 이후로 완만한 감소를 나타낸 후 실험시작 17일 후에 완전히 발생이 종료되었다. 또한 25g COD/L에서는 5일째에 가장 높은 807ml/l의 수소를 생산하였고 이후 완만한 감소를 보이다가 실험 종료시점인 20일까지도 매우 낮은 발생량이지만 수소 생산을 나타내었다. 한편 고온에서의 가스분석결과 각 기질별로 이산화탄소의 발생은 없었으나 메탄생성이 나타났다. 15g COD/L의 경우 수소생산이 중지된 12일째부터 메탄이 발생되기 시작하여 급격하게 메탄의 발생이 증가하였으며 실험종료시점에는 748ml/l 이상의 생산량을 나타내었다. 또한 20g COD/L의 경우는 15g COD/L와 동일하게 수소생산이 중지된 이후 18일부터 메탄이 생성되기 시작하여 실험종료시점에서 424ml/l를 나타내었다. 한편 수소가 지속적으로 발생한 25g COD/L의 경우는 실험종료시점까지 메탄과 이산화탄소의 발생은 나타나지 않았다.

중온과 고온에서 기질의 농도별 실험기간동안 총 발생된 가스 생산량은 Fig. 7에 나타낸 것과 같다. 총 발생된 수소생산량을 살펴보면 15g COD/L에서의 수소 생산은 중온에서 가장 많은 수소 생산을 나타냈으며 고온에서 발생된 수소생산량과 비교할 때 46.4% 이상 많은 수소 생산량을 나타냈다. 이는 Hawkes et

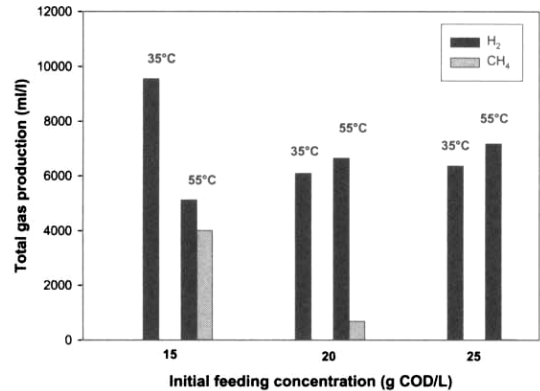


Fig. 7. Total gas production for phase III condition (Heat: O, pH: O).

al.(2002)의 중온실험에서 적정 기질농도로 보고된 10~15g COD/L의 범위와 일치하는 것으로 중온에서의 최적 기질농도는 15g COD/L로 판단된다. 또한, 20g COD/L, 25g COD/L 농도에서의 수소생산량은 고온에서 중온보다 8.4%와 11.3%의 많은 수소발생을 나타냈으며 이것은 고온(약 55°C) 조건에서 고농도의 경우 수소 생산이 중온(약 35°C) 조건보다 효율적으로 생산된다는 보고(Ueno et al., 1996)와 일치하는 것으로 나타났다. 한편, 메탄은 Fig. 7에서 보여 지듯이 고온의 경우 중온에서와 같이 메탄생성 제어를 위해 혼합식종균의 열처리 및 완충용액을 주입했음에도 중온에서 발생하지 않은 메탄이 발생했으며, 저농도(20g COD/L → 15g COD/L)일수록 더욱 많은 메탄이 발생하였다. 이때 고온에서 발생된 메탄은 수소가 발생되는 동안에는 발생되지 않았고 기질이 다 소비

되어 수소생산이 종료된 이후부터 발생되기 시작한 것으로 본 실험 결과 고온의 경우 빠른 기질의 소비가 메탄발생에 영향을 주는 것으로 사료되며, 고온에서 수소의 지속적인 생산을 위해서는 기질의 농도가 매우 중요한 영향 인자인 것으로 판단된다. 따라서 고온의 경우 메탄의 발생 없이 수소의 지속적인 생산을 위해서는 기질의 충분한 공급을 통한 수소 발생 지속시간을 길게 유지시켜주는 것이 필요할 것으로 생각되며 이를 위해서 기질의 주입을 위한 최적 HRT를 도출하는 것 또한 중요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 혐기성조건에서 온도가 수소 생산에 미치는 영향을 알아보기 위한 것으로 고농도 유기성폐수로부터 최대 수소생산을 얻기 위해 중온(35°C)과 고온(55°C)에서 회분식 실험을 하였으며 본 실험을 통해 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 완충용액이 수소생산에 미치는 영향을 보면 중온의 경우 완충용액의 주입이 수소생산에 미치는 영향은 크지 않았다. 이는 본 실험동안 pH 조정을 위한 완충용액을 주입하지 않았음에도 최적온전 조건인 pH 5.0~6.0 범위를 벗어나지 않았으며 이에 따라 수소생산에 있어서 pH의 영향은 받지 않은 것으로 사료된다. 고온의 경우는 같은 조건에서 완충용액을 주입한 결과와 비교할 때 낮은 수소발생량을 나타냈으며 이를 통해 볼 때 고온의 경우 완충용액 주입을 통한 pH 조정이 필요할 것으로 사료된다.

2. 혼합식종균을 열처리하지 않고 주입한 경우 대체로 중온에서 고온보다 높은 수소생산량을 나타냈으며, 중온과 고온에서 각각의 기질변화에 따른 수소생산량은 같은 조건에서 혼합식종균을 열처리하여 주입한 실험결과와 비교할 때 대체로 낮은 생산량을 나타냈다. 이를 통해 열처리 하지 않은 혼합식종균을 사용하여 혐기성 조건에서의 수소생산은 지속되기 어려우며 수소생산량 또한 매우 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다.

3. 병합처리(열처리 + 완충용액첨가)를 통해 나타난 각각의 기질 농도별 총 수소생산량은 중온에서 고온에 비해 다소 많은 수소생산량을 나타냈으며, 특히 중온조건 15g COD/L에서 다른 조건보다 월등히 많

은 수소생산량을 나타내었다. 이를 통해 병합처리 시 수소생산의 최적온도는 중온(35°C)이며, 최적 기질 농도는 15g COD/L이 가장 적합함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 광운대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. 안영희, 오유관, 박성훈 (2005) CSTR의 장기운전을 통한 포도당으로부터의 고온 수소생산. *한국생물공학회지*, **20**(6), pp. 425-430.
2. APHA, AWWA, and WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA.
3. Chen, C.-C., C.-Y. Lin and R.-C. Chang (2001) Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Appl. Microbiol. biotechnol.*, **57**, pp. 56-64.
4. Fang, H.H.P., Liu, Hong. (2002) Effect of pH and hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, **82**, pp. 87-93.
5. Fang, H.H.P., Member, A., Yu, H.Q. (2000) Effect of HRT on mesophilic acidogenesis of dairy wastewater. *Jour. Environ. Eng.*, **126**, pp. 1145-1148.
6. Hawkes, F.R., R. Dinsdale, D.L. Hawkes, I. Hussy (2002) Sustainable fermentative hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technol.*, **82**, pp. 87-93.
7. Hart, D. (1997) *Hydrogen Power: the Commercial Future of the Ultimate Fuel*, London, *Financial Times Energy Publishing*.
8. Kirk, R.E., Othmer, D.F., Grayson, M. and Eckroth, D. (1985) *Concise Encyclopedia of Chemical Technology* VIII, New York, Wiley-Interscience, pp. 838-893.
9. Lay, J.-J., Y.-J. Lee, T. Noike (1999) Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal sludge waste. *Water Res.*, **33**(11), pp. 2579-2586.
10. Lin, C.-Y. and R.-C. Chang (1999) Hydrogen production during the anaerobic acidogenic conversion of glucose. *J. Chem. Technol. Biochemol.*, **74**, pp. 498-500.
11. Noike, T., H. Takabatake, O. Mizuno, M. Ohba (2002) Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, pp. 1367-1371.
12. Scott, D.S. (2004) Hydrogen-the case for inevitability. *Int. J. Hydrogen energy*, **29**, pp. 225-227.

13. Sung, S., L. Raskin, T. Duangmanee, S. Padmasiri, J.J. Simmons (2002) Hydrogen production by anaerobic microbial communities exposed to repeated heat treatments. Proc. of WEFTEC 2002, Chicago. USA. Sep. 28-Oct.2.
14. Ueno, Y., Otsuka, S. and Morimoto, M. (1996) Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture. *J. of Fermentation and Bioengineering*, **82**(2), pp. 194-197.
15. Vijayaraghavan, K. and Soon, M.A.M. (2004) Trends in Biological Hydrogen Production-a Review. *Int. J. Hydrogen Energy*, in press, available online at www.sciencedirect.com.
16. Zinder, S.H. (1990) Conversion of acetic acid to methane by thermophiles. *FEMS Microbiol. Rev.*, **75**, pp. 125-138.