

생물수소생산에서 CSTR의 운영방법과 효과성분석

리봉철, 박경철

수소는 화석연료를 대신할수 있는 에네르기로서 재생성과 발열량이 높고 연소과정에 2차오염을 일으키지 않는다. 그중 혐기성발효생물수소생산은 에네르기를 생산하는 동시에 유기폐수를 정화하는 방법으로 많은 관심을 모으고있다.

빛합성생물수소생산에 비하여 혐기성발효생물수소생산은 빛에네르기를 요구하지 않으며 반응장치가 간단하고 원천으로 리용할수 있는 유기폐수 혹은 고체폐기물 등의 종류가 많은 우점을 가지고있다.[1]

최근시기 혐기성발효생물수소생산에서 널리 리용되고있는 반응설비는 연속흐름교반 반응기(CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor)이다.[2]

혐기성생물수소생산에서 반응기의 운영방법은 반응기안에서 수소생산균의 량과 종류 및 미생물과 기질사이의 물질전달과정에 큰 영향을 주며 특히 수소생산계통의 안정성, 수소생산의 효과성과 폐수처리능력에 현저한 영향을 준다.[5, 6]

폐수처리에서 CSTR는 미생물의 생장형식에 따라 부착생장형과 현탁생장형으로 나누어볼수 있으며 여기서 현탁생장형은 기계적교반작용에 의한 물질전달효과가 매우 좋으므로 기질과 미생물의 접촉과 반응에 아주 좋은 조건을 지어준다.

론문에서는 생물수소생산에서 홍당을 기질로 한 CSTR의 운영방법과 실험실적규모에서 생물수소생산의 효과성에 대하여 서술하였다.

1. 운영 방법

CSTR의 단면도는 그림 1과 같다.

CSTR는 유기유리로 만들었으며 내부에 기체-액체-고체의 3상분리장치가 설치되어있고 반응구역과 침전구역이 일체화된 구조로 되어있다. CSTR는 교반장치와 속도조절전동기로 구성되어있으며 혐기성을 보장하기 위하여 밀폐되어있다. 자동온도조종장치에 의해 내부용액의 온도를 35℃로 보장하였다.

CSTR의 총체적은 32L, 반응용적은 14L이며 교반속도는 120r/min으로 설정하였다.[3]

실험은 오니의 순화단계, CSTR의 시동 및 운영단계로 나누어 진행하였으며 실험에 리용한 폐수는 홍당으로 제조한 유기폐수이다.

《PHS-25》형 산도계를 리용하여 폐수의 pH와 산화환원전위 ORP를 측정하였으며 《LML-1》형 습식기체류량계를 리용하여 기체흐름량을 계량하였다. COD, VSS, SS는 표준분석방법으로 측정하였다.[3]

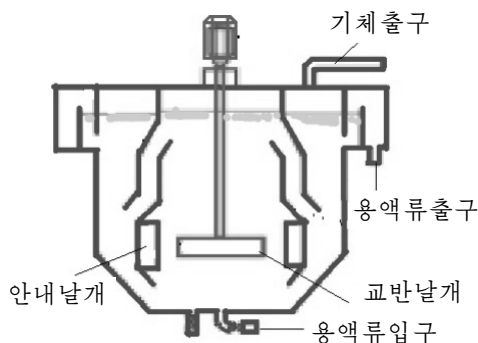


그림 1. CSTR의 단면도

기체생성물과 그 조성은 《SC-II》형 기체크로마토그래프로, 액체발효생성물과 그 조성은 《GC-122》형 기체크로마토그래프로 측정하였다.

류입되는 폐수의 pH는 7~8로 조종하였으며 연속흐름운영방식으로 CSTR를 시동시켰다.

저농도유기부하상태에서 시동하고 에타놀형발효가 이루어진 다음 운영실험을 진행하였다. CSTR안에서 물의 체류시간(HRT)은 6h으로 하고 시동초기 유기농도부하는 12kgCOD/(m³·d)정도로 보장하였다. 시동초기 발효반응체계의 pH는 급격히 저하되어 4.0이하에 도달하였다. 과도한 산성화를 막기 위하여 류입수의 COD를 낮추어 유기농도부하를 8kgCOD/(m³·d)로 조절하여 반응체계의 pH값을 4.2~4.5로 안정화시켜 에타놀형발효체계를 확립하였다.

생물수소생산반응체계의 시동과 운영 조건은 표와 같다.

표. 생물수소생산반응체계의 시동과 운영조건

시간/d	체적부하 OLR(kgCOD·(m ³ ·d) ⁻¹)	HRT/h
1~3	12	6
4~13	8	6
14~24	8	6
25~35	16	6
36~46	24	6
47~57	32	6

2. 효과성분석

1) CSTR의 수소생산능력

수소생산능력은 발효생물수소생산반응체계의 운영효과를 보여주는 중요한 지표이다. 각이한 운영단계에서 기체생성량과 수소합량은 그림 2와 같다.

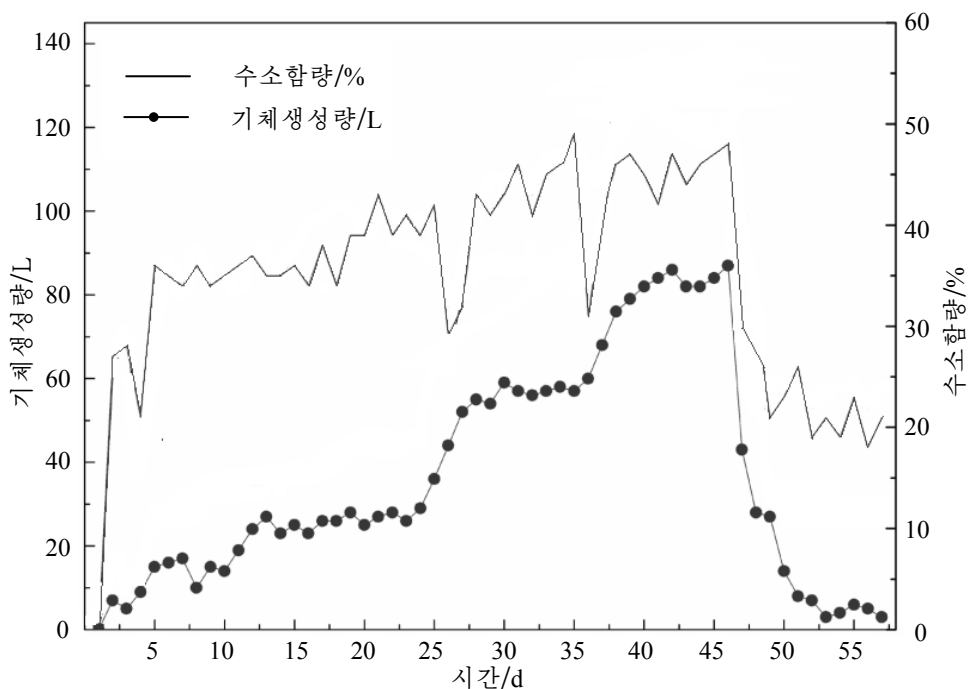


그림 2. 각이한 운영단계에서 기체생성량과 수소합량

그림 2에서 볼수 있는바와 같이 일정한 유기농도부하(8~24kgCOD/(m³·d))에서 수소생산

속도는 증가하였다. 그러나 유기농도부하가 $32\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 로 높아질 때에는 수소이온이 부단히 증가하면서 계통안에 축적되어 pH가 4이하로 낮아졌으며 따라서 미생물의 활성이 낮아지는 결과를 초래하였다.

최적운영파라미터는 OLR가 $24\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 로서 이때 기체생성량과 수소함량은 86.1L/d 와 47.30% 이다.

2) CSTR의 액체발효생성물의 변화

혼합균발효계통에는 서로 다른 많은 종류의 균종들이 존재한다. 이것은 발효계통에 여러가지 특성을 가진 액체발효생성물을 형성한다. 혐기성생물수소생산에서는 액체발효생성물에 따라 발효유형을 세가지 즉 에타놀형발효, 버터산형발효, 프로피온산형발효로 분류한다.[4, 7] 이 세가지 발효유형에서 에타놀형발효유형은 안정성이 좋고 기체생산량과 수소함량이 높은것으로 하여 혐기성생물수소생산에서 기본으로 되고있다. 에타놀형발효는 안정기에 에타놀과 초산함량이 액체발효생성물의 80%이상을 차지한다.

운영과정에 액체발효생성물과 pH측정결과를 통하여 안정한 에타놀형발효가 이루어 졌다는것을 알수 있다.(그림 3)

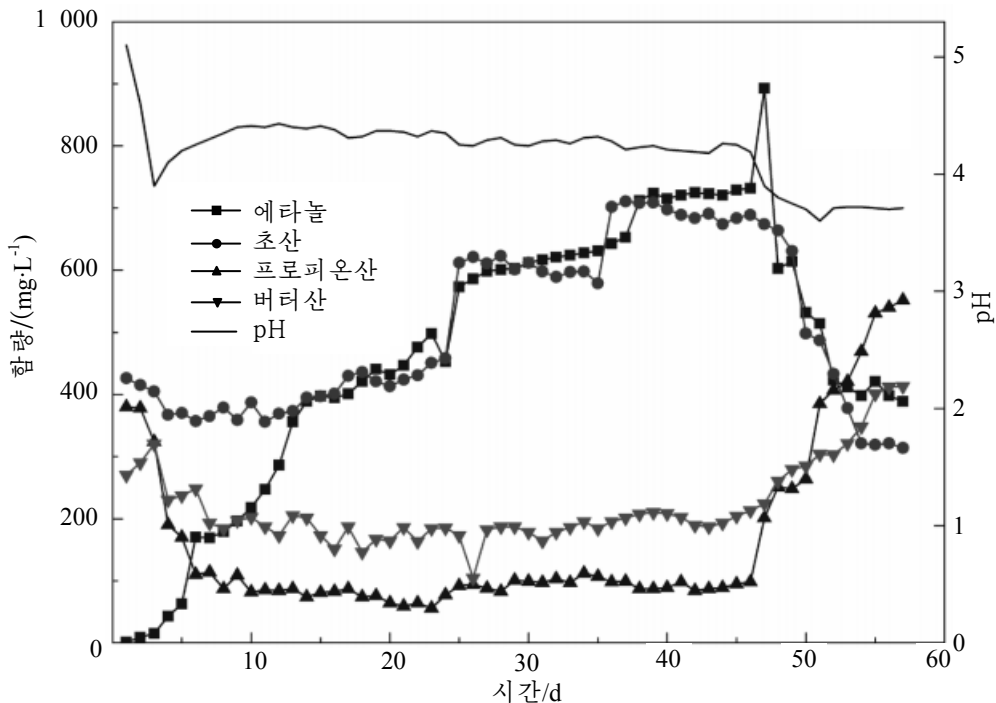


그림 3. CSTR에서 액체발효생성물과 pH의 변화

시동초기 버터산과 프로피온산의 함량이 높아지고 pH가 낮아졌다. 다음 점차 버터산과 프로피온산의 함량이 낮아지고 에타놀함량이 증가되었으며 OLR가 $24\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 일 때 에타놀과 초산의 함량은 1732mg/L (82.04%), pH는 4.21로서 안정한 에타놀형발효를 형성하였다.

3) CSTR의 생물량변화와 COD제거를

에타놀형발효수소생산에서 CSTR안에 있는 생물량은 생물수소생산속도에 직접적인 영향을 준다.

접종오니의 생물량은 8.17gVSS/L였다. 시동초기에 순화적응작용에 의해 일부 미생물이 도태되고 생물량은 저하하는 경향성을 보여주었다. 에타놀형발효균군락이 우세균군락으로 형성된 후 생물량이 점차적으로 안정화된다. CSTR에서 OLR가 8, 16, 24, 32kgCOD/(m³·d)일 때의 생물량과 COD제거률사이의 관계는 그림 4와 같다.

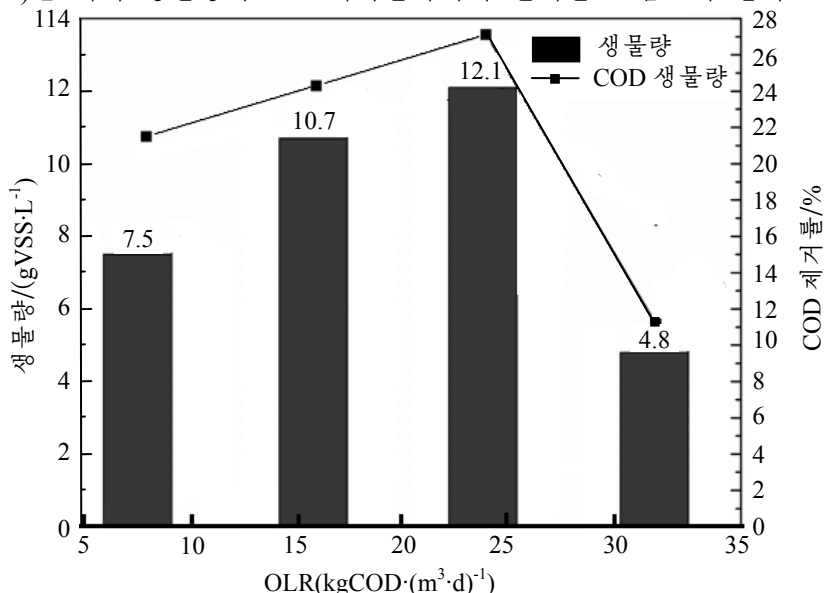


그림 4. CSTR의 생물량과 COD의 제거률사이관계

OLR가 24kgCOD/(m³·d)일 때 생물량과 COD제거률은 각각 12.7gVSS/L, 24.3%에 달하였다.

맺는 말

홍당을 기질로 리용하는 경우 CSTR의 최적유기농도부하가 24kgCOD/(m³·d)일 때 안정한 에타놀형발효를 형성하며 이때 기체생성량과 수소합량은 최대에 도달한다는것을 밝힘으로써 공업적으로 생물수소를 생산할수 있는 기초를 마련하였다.

참고 문헌

- [1] Y. M. Wong et al.; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 34, 471, 2014.
- [2] H. Younesi et al.; Bioresource Technology, 99, 2612. 2008.
- [3] J. Ding et al.; Bioresource Technology, 101, 7005. 2010.
- [4] N. Q. Ren, et al.; Biotechnology and Bioengineering, 54, 428, 1997.
- [5] 王磊 等; 中国农业科技导报, 14, 2, 134, 2012.
- [6] 才金玲 等; 环境科学与技术, 36, 6, 78, 2013.
- [7] 李建政 等; 哈尔滨工业大学学报, 34, 5, 591, 2002.

Operation Mode of a CSTR and its Efficiency Analysis in Biogenic Hydrogen Production

Ri Pong Chol, Pak Kyong Chol

This paper described an operation mode of a CSTR(Continuous Stirred Tank Reactor) using a red basin as a substrate and its efficiency of biogenic hydrogen production in experimental scale.

Keywords: anaerobic fermentation bio-hydrogen production, ethanol-type fermentation, CSTR(Continuous Stirred Tank Reactor)