



등록특허 10-2229628



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월18일

(11) 등록번호 10-2229628

(24) 등록일자 2021년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C12M 1/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C12M 21/12 (2013.01)

B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0027811

(22) 출원일자 2019년03월11일

심사청구일자 2019년03월11일

(65) 공개번호 10-2020-0108745

(43) 공개일자 2020년09월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR101181834 B1*

KR101888166 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김상현

서울특별시 마포구 구룡길 19 상암한화오벨리스크 C403

박중훈

울산광역시 북구 명촌로 91 평창리비에르2차아파트 201동 1604호

정주형

서울특별시 서초구 효령로 237 서초한신리빙타워 101동 801호

(74) 대리인

이선택

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 공성철

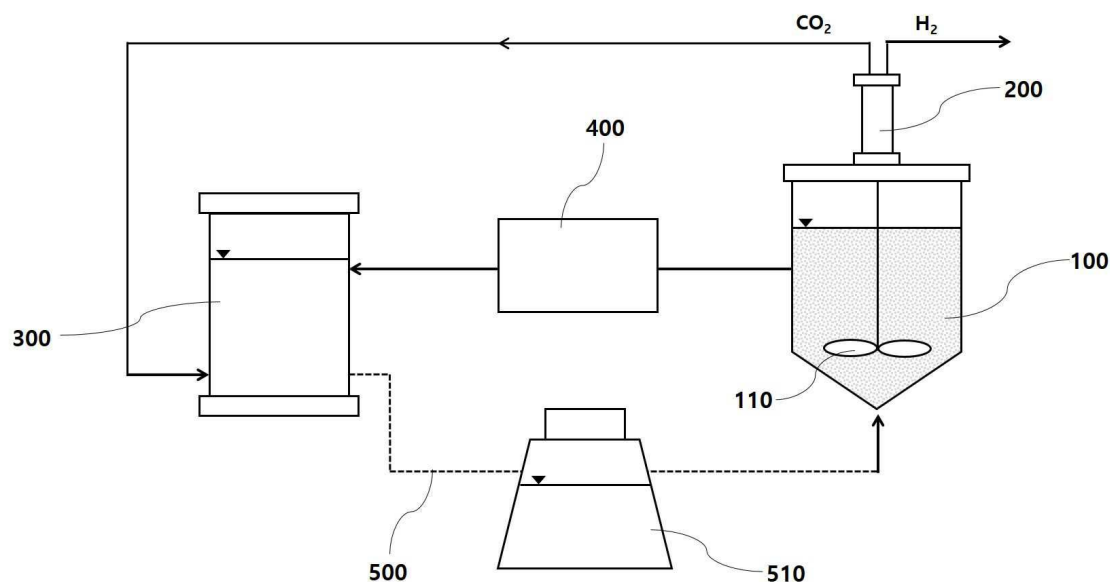
(54) 발명의 명칭 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법

(57) 요약

본 발명은 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 반응조에서 혐기발효되어 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하고, 혐기발효액 및 분리된 이산화탄소는 조류의 배양에 사용되며, 생성된 조류 바이오매스를 다시 반응조로 이송하여 수소 생산을 위한 기질로

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



활용하고, 동시에 부산물인 유기산을 수득하는 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템은 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시키는 반응조(100);와 상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 분리하는 가스 분리막(200);과 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조로부터 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하는 조류 배양부(300);와 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리하기 위한 유기산 분리조(400);와 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하기 위한 조류 바이오매스 이송부(500);를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C12M 23/22 (2013.01)

C12M 29/26 (2013.01)

C12M 31/02 (2013.01)

C12M 45/06 (2013.01)

C12M 47/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711077112
과제번호	2017K1A3A1A67015923
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	한-V4 공동연구사업
연구과제명	가스 분리막 결합 바이오공정과 미세조류를 활용한 지속가능한 바이오연료 생산
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.10.01 ~ 2019.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107851
과제번호	2019M3E6A1103839
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	수소 에너지 혁신 기술개발사업
연구과제명	국내 미활용 바이오매스를 이용한 수익창출형 그린수소 생산 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시키는 반응조(100);와

상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 분리하는 가스 분리막(200);과

상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조로부터 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하는 조류 배양부(300);와

상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리하기 위한 유기산 분리조(400);와

상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하기 위한 조류 바이오매스 이송부(500);를 포함하며,

상기 조류 바이오매스 이송부(500)는

조류 바이오매스와 황산을 반응시키기 위한 조류 바이오매스 전처리 반응조(510);를 포함하는 것을 특징으로 하는

바이오연료 생산시스템.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 조류 바이오매스 전처리 반응조(510)은

조류 바이오매스와 1 내지 15%(v/v) 농도의 황산을 1: 3 내지 10의 중량비로 혼합하여 1 내지 10시간 반응시키는 것을 특징으로 하는

바이오연료 생산시스템.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 조류 배양부(300)는

상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소의 주입량 및 주입속도를 제어하기 위한 이산화탄소 주입부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는

바이오연료 생산시스템.

청구항 5

반응조에서 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시키는 반응단계(S10

0);와

상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하는 가스분리단계(S200);와

조류 배양부에서 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조로부터 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하는 조류 배양단계(S300);와

유기산 분리조에서 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리하는 유기산 분리단계(S400);와

조류 바이오매스 이송부에서 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하는 조류 바이오매스 이송단계(S500);를 포함하며,

상기 조류 바이오매스 이송단계(S500)는

조류 바이오매스 전처리 반응조에서 조류 바이오매스와 황산을 반응시키는 조류 바이오매스 전처리단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는

바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 조류 바이오매스 전처리단계는

조류 바이오매스와 1 내지 15%(v/v) 농도의 황산을 1: 3 내지 10의 중량비로 혼합하여 1 내지 10시간 반응시키는 것을 특징으로 하는

바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 조류 배양단계(S300)에서는

이산화탄소 주입부를 통해 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소의 주입량 및 주입속도를 제어하면서 이산화탄소를 주입하는 것을 특징으로 하는

바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 반응조에서 혐기발효되어 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하고, 혐기발효액 및 분리된 이산화탄소는 조류의 배양에 사용되며, 생성된 조류 바이오매스를 다시 반응조로 이송하여 수소 생산을 위한 기질로 활용하고, 동시에 부산물인 유기산을 수득하는 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

기후변화가 전 세계적인 이슈가 되면서, 이산화탄소 기반의 모든 온실가스 배출 및 흡수량을 종합한 순 탄소발자국(net carbon footprint)이 0 이 되게하는 탄소중립을 추구하는 기술의 개발이 주목받고 있다.

- [0004] 주로 이산화탄소 저감을 위해 바이오 매스를 이용하여 바이오연료를 생산하는 기술이 대부분을 차지하고 있으며 현재 전 세계적으로 생산 가능한 바이오연료로는 바이오 디젤, 바이오 에탄올, 바이오가스 등이 상용 플랜트로 가동되고 있다.
- [0005] 수소는 화석연료를 대체할 수 있는 에너지 함량이 높은 차세대 청정에너지원으로서 연료전지 기술의 발달과 함께 수소생산 기술에 대한 관심이 국내외적으로 계속 있어왔다.
- [0006] 수소를 제조하는 방법으로 환경친화적인 태양광, 수력, 풍력, 미생물 등의 청정기술을 이용하여 수소를 제조하는 방법이 연구되고 있으며, 여러 가지 수소생산 기술 중에서 유기성 폐수 또는 유기성 폐기물에 포함된 미생물을 이용한 생물학적 방법이 최근 많은 주목을 받고 있다.
- [0007] 생물학적인 방법은 크게 광합성 미생물을 이용하는 광 생물학적 수소생산 방법과 빛이 없는 조건에서 혐기성 발효로 수소를 생산하는 방법으로 나누어진다. 광 생물학적인 방법은 햇빛과 미생물을 이용하여 물을 광분해하여 수소를 얻는 방법으로 혐기 발효에 비해 더 많은 연구가 진행되었지만 높은 활성화 에너지가 필요하며, 수소생산 속도가 상당히 느린 편으로 에너지 효율이 상당히 낮다고 보고되고 있다.
- [0008] 이에 비해 혐기성 발효를 이용한 수소 생산 방법은 유기성 폐자원에서 쉽게 얻을 수 있는 자일로스, 녹말 등의 탄수화물을 분해하여 수소를 얻는다. 또한, 수소 생산 속도가 광 생물학적 방법에 비하여 상당히 빠르며, 광원을 필요로 하지 않아 밤과 낮 구별 없이 운전이 가능하다.
- [0010] 한편, 해수나 담수에 널리 분포하는 광합성 생물인 조류(Algae)로부터 생산되는 바이오연료는 소위 곡물 자원을 사용한 1세대 바이오연료, 작물의 줄기나 폐목재 등을 사용하는 2세대 바이오연료에 이어 미래의 3세대 바이오연료(3rd generation biofuel)로 인식되고 있다.
- [0011] 조류는 대기나 수중의 이산화탄소와 물을 원료로 광 에너지를 이용하여 유기물질을 합성하고 산소를 생산하는 광합성 생물로써 지구상에서 육상식물과 대등한 수준의 이산화탄소를 흡수하여 전환하는 역할을 하는 것으로 알려져있다. 특히, 미세조류는 거대조류에 비하여 에너지 전환 효율이 좋아 바이오매스로 각광받고 있다.
- [0012] 미세조류를 이용한 바이오매스의 생산과 관련하여, 한국등록특허 제10-1372298호는 미세조류로부터 바이오오일을 추출함에 있어, 미세조류내 포함된 기름방울(oil drop)을 바이오디젤을 포함하는 용매를 사용하여 팽윤(swelling)시키는 단계를 포함하는 바이오디젤의 제조 방법을 제시하고 있다.
- [0013] 또한, 한국등록특허 제10-1194942호는 유기성폐기물을 발효하여 유기성폐수와 바이오가스를 생산한 후, 생산된 유기성폐수를 이용하여 미세조류를 배양함으로써, 유기성폐수를 정화하는 것은 물론, 배양된 미세조류로부터 세포비파괴 방법으로 지용성물질을 생산하고 살아있는 미세조류를 고밀도 재배양하여 미세조류 바이오매스를 대량으로 생산하는 방법 및 장치에 제시하고 있다.
- [0015] 바이오수소 생산 기술은 생물학적으로 유기물을 수소와 유기산으로 전환하는 기술로, 생산물의 부가가치는 높지만 특정 기질과 순수 균주를 필요로 하여 공정 비용이 높은 기존 바이오연료 생산과, 생분해 가능한 모든 유기물을 활용할 수 있고 비멸균 조건에서 혼합 균주를 이용하며 공정 비용이 낮으나, 생산물의 부가가치가 낮은 기존 바이오가스 기술의 장점을 극대화하고 단점을 최소화할 수 있는 바이오연료 생산 기술이라 할 수 있다.
- [0017] 본 발명자는 효율적이고, 지속 가능한 바이오연료의 생산 및 폐수의 처리에 관한 연구의 일환으로, 반응조에서 혐기발효되어 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하고, 혐기발효액 및 분리된 이산화탄소는 조류의 배양에 사용되며, 생성된 조류 바이오매스를 다시 반응조로 이송하여 수소 생산을 위한 기질로 활용하고, 동시에 부산물인 유기산을 수득하는 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법을 개발하여 본 발명에 이르게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1372298호
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1194942호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 반응조에서 혐기발효되어 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하고, 혐기발효액 및 분리된 이산화탄소는 조류의 배양에 사용되며, 생성된 조류 바이오매스를 다시 반응조로 이송하여 수소 생산을 위한 기질로 활용하고, 동시에 부산물인 유기산을 수득하는 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바이오연료 생산시스템은 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시키는 반응조(100);와 상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 분리하는 가스 분리막(200);과 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조로부터 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하는 조류 배양부(300);와 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리하기 위한 유기산 분리조(400);와 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하기 위한 조류 바이오매스 이송부(500);를 포함한다.

[0024] 상기 조류 바이오매스 이송부(500)는 조류 바이오매스와 황산을 반응시키기 위한 조류 바이오매스 전처리 반응조(510);를 더 포함한다.

[0026] 상기 조류 바이오매스 전처리 반응조(510)은 조류 바이오매스와 1 내지 15%(v/v) 농도의 황산을 1: 3 내지 10의 중량비로 혼합하여 1 내지 10시간 반응시키는 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 조류 배양부(300)는 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소의 주입량 및 주입속도를 제어하기 위한 이산화탄소 주입부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법은 반응조에서 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시키는 반응단계(S100);와 상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하는 가스분리단계(S200);와 조류 배양부에서 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조로부터 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하는 조류 배양단계(S300);와 유기산 분리조에서 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리하는 유기산 분리단계(S400);와 조류 바이오매스 이송부에서 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하는 조류 바이오매스 이송단계(S500);를 포함한다.

[0032] 상기 조류 바이오매스 이송단계(S500)는 조류 바이오매스 전처리 반응조에서 조류 바이오매스와 황산을 반응시키는 조류 바이오매스 전처리단계;를 더 포함한다.

[0034] 상기 조류 바이오매스 전처리단계는 조류 바이오매스와 1 내지 15%(v/v) 농도의 황산을 1: 3 내지 10의 중량비로 혼합하여 1 내지 10시간 반응시키는 것을 특징으로 한다.

[0036] 상기 조류 배양단계(S300)에서는 이산화탄소 주입부를 통해 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소의 주입량 및 주입속도를 제어하면서 이산화탄소를 주입하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0038] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법에 의하면, 반응조에서 혐기발효되어 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하고, 혐기발효액 및 분리된 이산화탄소는 조류의 배양에 사용되며, 생성된 조류 바이오매스를 다시 반응조로 이송하여 수소 생산을 위한 기질로 활용하고, 동시에 부산물인 유기산을 수득할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템의 구성을 보여주는 구성도.

도 2는 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법을 보여주는 순서도.

도 3의 (a)는 Bold Basal's medium와 혼합한 샘플의 배양초기(왼쪽)와, 배양 15일 후(오른쪽) 모습을 보여주며,

- (b)는 Bold Basal's medium와 혼합한 샘플의 배양초기 현미경 사진(왼쪽)과 배양 15일 후 현미경 사진(오른쪽).
- 도 4는 미세조류의 계대 배양 후 관찰된 현미경 사진.
- 도 5는 성장률을 우수한 단일균주를 선별하기 위한 광생물반응기의 설치 모습.
- 도 6은 0.2 vvm로 주입된 5% CO₂ 에서 (a) Chlorella sp. (KCTC AG10133) 와 (b) Anabaena variabilis 의 OD값과 pH값을 보여주는 그래프.
- 도 7은 균주 종류(Chlorella sp. (KCTC AG10133), Anabaena variabilis)에 따른 바이오매스 생산성과 이산화탄소 고정화 속도를 보여주는 그래프.
- 도 8은 혐기발효액과 함께 배양된 혼합미세조류의 680 과 750 nm에서 OD 값을 보여주는 그래프.
- 도 9는 이산화탄소 주입속도(0.05, 0.1 및 0.2 vvm)에 따른 미세조류의 배양특성을 확인하기 위한 광생물반응기의 설치모습.
- 도 10은 이산화탄소 주입속도(0.05, 0.1 및 0.2 vvm) 및 배양일수에 따른 OD 값의 변화.
- 도 11은 이산화탄소 주입속도에 따른 바이오매스 생산성과 이산화탄소 고정화 속도를 보여주는 그래프.
- 도 12는 황산처리조건(시간, 농도)에 따른 당과 단백질 수득률을 보여주는 것으로서, (a)는 당의 수득률, (b)는 단백질 수득률을 보여주는 그래프.
- 도 13은 조류 내 탄수화물을 활용한 수소 생산 기질의 농도에 따른 수소 생산 특성을 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명의 구체적 특징 및 이점들은 이하에서 첨부도면을 참조하여 상세히 설명한다. 이에 앞서 본 발명에 관련된 기능 및 그 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 구체적인 설명을 생략하기로 한다.
- [0043] 본 발명은 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 반응조에서 혐기발효되어 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하고, 혐기발효액 및 분리된 이산화탄소는 조류의 배양에 사용되며, 생성된 조류 바이오매스를 다시 반응조로 이송하여 수소 생산을 위한 기질로 활용하고, 동시에 부산물인 유기산을 수득하는 바이오연료 생산시스템 및 이를 이용한 바이오연료 생산방법에 관한 것이다.
- [0045] 도 1은 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템의 구성을 보여주는 구성도이다.
- [0046] 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템은 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시키는 반응조(100)와 상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 분리하는 가스 분리막(200)과 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조로부터 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하는 조류 배양부(300)와 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리하기 위한 유기산 분리조(400)와 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하기 위한 조류 바이오매스 이송부(500)를 포함한다.
- [0048] 반응조(100)에서는 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시킨다.
- [0050] 기질은 가축분뇨, 인분뇨, 도축장폐기물, 음식물쓰레기, 염색폐수, 소화슬러지, 주정공장, 맥주공장, 유가공장, 농축수산물가공폐수, 제당공장, 매립장침출수 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 유기폐수, 조류의 배양에 의해 생성된 조류 바이오매스 등을 포함할 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 수소 생성효율을 위해 수소 생성균을 포함하는 유기폐수를 사용하거나, 상술된 기질에 수소 생성균을 별도 주입한 것을 사용할 수 있다.
- [0053] 수소 생성균의 예로는, 클로스트리디아 속(Genus clostridia)의 클로스트리디움 부티리쿰(Clostridium butylicum), 클로스트리디움 티로부티리쿰(Clostridium tyrobutyricum), 클로스트리디움 아세토부티리쿰(Clostridium acetobutylicum), 클로스트리디움 프리디카니스(Clostridium fridicarnis), 클로스트리디움 빈센

티(*Clostridium vincentii*) 등이 있다.

- [0055] 한편, 상기 기질에는 가수 분해균, 수소 생성균, 메탄 생성균, 산(acid) 생성균 등과 같은 다양한 종류의 미생물을 포함하고 있는데, 다른 미생물과 달리 수소 생성균은 내열성이 우수하며, 유기폐수의 열처리를 통해 수소 생성균 이외에 나머지 미생물의 활성을 억제하여 유기폐수의 수소 생성균이 우점종을 이루어 다량의 수소가스가 생성되도록 할 수 있다. 열처리 조건은 80 내지 120℃에서 10 내지 60분간 처리될 수 있다. 유기폐수의 열처리는 별도의 열처리 수조에서 수행되어 반응조로 투입되거나 반응조 자체에서 수행하는 것도 가능하다.
- [0057] 이때, 상기 반응조(100)는 완전혼합형 반응조(CFSTR; Continuous flow stirred tank reactor)로 형성될 수 있으며, 기질과 미생물 군집체 형성물을 균일하게 혼합하기 위한 교반부(110), 미생물 군집체 형성물을 주입하기 위한 미생물 군집체 형성물 주입부(미도시), 상기 반응조 내의 pH를 제어하기 위한 pH 제어부(미도시) 및 온도를 조절하기 위한 온도 제어부(미도시)를 포함한다. 또한, 상기 반응조 내부의 혐기 분위기 조성을 위한 불활성 기체 주입부(미도시)를 포함할 수 있다.
- [0058] 이때, 상기 pH제어부는 pH 값을 측정하기 위한 pH 센서와 기설정된 pH 값을 벗어나지 않도록 pH 조절제 및 알칼리 약제를 저장 및 주입하는 약제 주입부를 포함한다.
- [0059] 또한, 상기 온도 제어부는 온도를 측정하기 위한 온도센서와 기설정된 온도를 유지할 수 있도록 하는 온도조절기(가열냉각기)를 포함한다.
- [0061] 상기 반응조(100)에서는 기질과 미생물 군집체 형성물을 pH 5 내지 7, 온도 30 내지 50℃, 혐기 분위기하에서 교반하여 혐기발효액을 형성하게 된다.
- [0063] 상기 미생물 군집체 형성물은 미생물의 군집(floc)을 형성하여 미생물의 안정적인 배양 및 증식이 가능하게 하고, 이를 통해 유기 폐수의 분해 및 가스화를 촉진시켜 수소 가스 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 상기 미생물 군집체 형성물은 미생물의 성장 및 배양을 위한 지지 구조체를 형성하기 위한 물질로서, 활성탄, 실리카, 키토산, 캡슐 형성제, 영양염류 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹 중 어느 하나를 포함한다.
- [0067] 상기 미생물 군집체 형성물은 기질 대비 각각 0.5 내지 3 w/v% 첨가될 수 있다.
- [0068] 상기 미생물 군집체 형성물은 반응조에 바로 투입되어 기질과 혼합되거나, 상기 미생물 군집체의 안정적인 형성을 위해 상기 미생물 군집체 형성물을 이용하여 1차적으로 미생물 군집 지지체를 형성한 후 투입하는 것도 가능하다.
- [0069] 상기 미생물 군집체 형성물이 반응조에 바로 투입될 경우에는, 활성탄, 실리카, 키토산 등의 미생물 군집체 형성물을 저장하기 위한 다수 개의 저장조를 두고, 상기 저장조에서 미생물 군집체 형성물 주입부를 통하여 반응조로 상기 미생물 군집체 형성물을 투입하게 된다.
- [0070] 미생물 군집 지지체를 형성한 후 투입하는 경우, 상기 미생물 군집체 형성물을 별도의 반응조에서 1차적으로 반응시켜 미생물 군집 지지체를 형성한 후 이를 반응조에 투입할 수 있다.
- [0072] 가스 분리막(200)은 반응조 외부 또는 반응조 내부에 형성될 수 있으며, 상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 분리한다.
- [0073] 이때, 분리된 수소는 수소저장부(미도시)로 이송되며, 분리된 이산화탄소는 후술될 조류 배양부로 이송되어 조류의 배양에 사용된다.
- [0075] 가스 분리막을 이용한 수소와 이산화탄소 분리 기술은 수소와 이산화탄소의 가스 분리막 투과속도 및 투과압력의 차이를 이용하여 수소와 이산화탄소를 분리하는 것으로서, 사용되는 가스 분리막의 종류는 수소와 이산화탄소를 분리할 수 있는 것이라면 한정하지 않는다.
- [0077] 상기 가스 분리막(200)은 수소와 이산화탄소의 분리를 촉진하기 위하여, 가스를 가압 또는 감압수단을 더 구비함으로써, 가스 분리막 투과에 필요한 압력차를 만드는 것도 가능하다.
- [0079] 상기 가스 분리막은 무기막, 금속막, 고분자막 및 이들의 조합 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 고분자막을 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 고분자막으로는 초산셀룰로오스, 폴리술폰, 폴리이미드 및 이들의 조합을 소재로 한 유리상 고분자막, 폴리에틸렌글리콜을 가교시킨 가교형 폴리에틸렌글리콜막, 이산화탄소 촉진 수송막, 폴리아미드아민(PAMAM)덴드리

머막 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택될 수 있다.

- [0083] 상기 이산화탄소 촉진 수송막은 다공성 PTFE 지지체 위에 가교 폴리비닐알코올 겔의 분리 기능막을 형성시키고, 가운데에 이산화탄소 이동 캐리어와 고정 캐리어를 봉입한 막으로서, 높은 이산화탄소 선택성을 가지는 막이다. 이때, 이동 캐리어로는 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 아민이소부틸산칼륨염을 사용하고, 고정 캐리어로는 폴리아릴아민을 사용한다.
- [0085] 상기 폴리아미드아민(PAMAM)덴드리머막은 폴리불소화 비닐리덴 다공막에 폴리아미드아민(PAMAM)덴드리머를 함침시킨 것으로서, 우수한 $\alpha\text{CO}_2/\text{N}_2$ 를 갖는 특징을 갖는다.
- [0087] 조류 배양부(300)는 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조(100) 및 유기산 분리조(400)로부터 혐기발효액 및 유기산이 분리된 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하게 된다. 이때, 조류와 혐기발효액은 1:8~10의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0089] 상기 조류는 클로렐라 속(*Chlorella sp.*), 아나베나 속(*Anabaena sp.*), 세네테스무스 속(*Scenedesmus sp.*) 스피루리나(*Spirulina*) 및 이들의 조합 중 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 보다 바람직하게는, 성장을 및 배양속도가 빠른 클로렐라 속(*Chlorella sp.*) 및 아나베나 속(*Anabaena sp.*)을 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 조류 배양부(300)는 유가배양, 회분식배양, 연속식 배양 중 어느 하나의 배양방법을 이용할 수 있으며, 바람직하게는, 유가배양, 회분식배양 중 어느 하나의 배양방법을 이용할 수 있다.
- [0093] 상기 조류 배양부(300)는 내부 또는 외부에 광원이 구비되며, 조류와 이송된 혐기발효액을 광반응시켜 조류를 배양하는 조류 배양 반응조와 상기 광원과 연결되어 광도와 광주기를 제어하기 위한 광조사제어부와 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소의 주입량 및 주입속도를 제어하면서 조류 배양 반응조 내부에 이산화탄소를 공급하기 위한 이산화탄소 주입부(미도시)를 포함한다.
- [0095] 상기 이산화탄소 주입부의 형성위치는 이산화탄소를 원활하게 공급할 수 있는 위치라면 한정하지 않으나, 바람직하게는 조류 배양 반응조의 하부에 형성될 수 있다.
- [0097] 또한, 상기 이산화탄소 주입부는 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소를 주입하나, 가스 분리막으로부터 분리된 이산화탄소의 함량이 적은 경우, 별도로 구비된 이산화탄소 저장탱크로부터 이산화탄소를 추가적으로 공급받아 조류 배양 반응조 내에 공급하는 것도 가능하다.
- [0099] 이때, 상기 이산화탄소주입부는 조류 배양 반응조로 유입되는 이산화탄소의 농도 및 주입속도를 제어할 수 있다. 보다 바람직하게는, 이산화탄소는 혼합가스의 형태로 조류 배양 반응조로 유입되며, 이산화탄소의 농도는 1 내지 15%(v/v), 주입속도는 0.01 내지 1vvm으로 제어될 수 있다.
- [0101] 상기 광원은 상기 광생물 반응기 구조의 내부 또는 외부에 형성될 수 있으며, 바람직하게는, 광생물 반응기 구조는 투명한 재질로 형성되며, 광생물 반응기 구조의 외부에 광원을 구비하고, 광원이 구비된 광생물 반응기에 격벽을 형성하여 광도 및 광조사 주기를 제어할 수 있도록 한다.
- [0103] 상기 광원으로는, 발광다이오드(LED), 유기발광다이오드(OLED) 및 능동형유기발광다이오드(AMOLED), 백열등, 형광등, 수은등, 나트륨등, 할로겐등 및 이들의 조합으로 구성된 광원을 사용할 수 있으나, 바람직하게는, 광원으로서 LED를 사용한다.
- [0105] 상기 광원은 광조사제어부에 의해 작동이 제어되며, 상기 광조사제어부는 광측정기 및 타이머 등을 구비하여, 조류 배양 반응조에 공급되는 광도 및 광주기 등을 제어하게 된다. 바람직하게는, 조류 배양 반응조 내부의 광도는 150 내지 250 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 제어되며, 1일당 10 내지 14시간 광조사되도록 제어된다.
- [0107] 또한, 상기 조류 배양 반응조(300)는 조류가 유입되는 조류 유입부(미도시)와 혐기발효액이 유입되는 혐기발효액 유입부(미도시)와 조류와 혐기발효액을 혼합 및 광반응시켜 생성된 조류 바이오매스를 배출하기 위한 배출부(미도시)와 조류와 혐기발효를 혼합하기 위한 조류 배양 반응조 교반부(미도시)를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0109] 유기산 분리조(400)에서는 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 이온성 액체를 이용하여 분리한다.
- [0110] 상기 이온성 액체는 유기산을 분리할 수 있는 것이라면 한정하지 않으나, 구체적인 예로는, BMIM-TFSI 이미드(1-butyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide), BMIM-PF6(1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate) 및 이들의 조합 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

- [0112] 조류 바이오매스 이송부(500)는 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하여, 반응조에서 수소를 생성하기 위한 기질로 활용할 수 있다.
- [0114] 상기 조류 바이오매스 이송부(500)는 조류 바이오매스와 황산을 반응시키기 위한 조류 바이오매스 전처리 반응조(510)를 더 포함할 수 있다.
- [0116] 상기 조류 바이오매스 전처리 반응조(510)에서 조류 바이오매스와 황산을 반응시킴으로써 조류 바이오매스의 가용화율 및 당 회수율을 늘릴 수 있으며, 회수된 당은 반응조에 이송되어 알코올, 디올, 지질, 유기산 등의 중간 분해산물의 제조 및 혐기발효공정에서 탄소원으로 유리하게 사용될 수 있다.
- [0118] 상기 조류 바이오매스 전처리 반응조(510)에서는 조류 바이오매스와 1 내지 15%(v/v) 농도의 황산을 1: 3 내지 10의 중량비로 혼합하여 50 내지 90℃에서 1 내지 10시간 반응시키게 된다.
- [0120] 이하, 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법을 설명하도록 한다.
- [0122] 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법은 상술된 바이오연료 생산시스템을 이용하여 바이오연료는 생산하는 방법에 관한 것이다.
- [0124] 도 2는 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법을 보여주는 순서도이다.
- [0125] 본 발명에 따른 바이오연료 생산시스템을 이용한 바이오연료 생산방법은
- [0126] 반응조에서 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시키는 반응단계(S100)와 상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막을 이용하여 분리하는 가스분리단계(S200)와 조류 배양부에서 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조로부터 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성하는 조류 배양단계(S300)와
- [0127] 유기산 분리조에서 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리하는 유기산 분리단계(S400)와 조류 바이오매스 이송부에서 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하는 조류 바이오매스 이송단계(S500)를 포함한다.
- [0129] 반응단계(S100)에서는 반응조(100)에서 수소 생성균을 포함하는 유기폐수, 조류 바이오매스 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 기질과 미생물 군집체 형성물을 혼합하여 혐기발효액을 형성하고, 수소와 이산화탄소를 발생시킨다.
- [0131] 기질은 가축분뇨, 인분뇨, 도축장폐기물, 음식물쓰레기, 염색폐수, 소화슬러지, 주정공장, 맥주공장, 유가공장, 농축수산물가공폐수, 제당공장, 매립장침출수 및 이들의 조합 중 어느 하나로 선택되는 유기폐수, 조류의 배양에 의해 생성된 조류 바이오매스 등을 포함할 수 있다.
- [0132] 바람직하게는, 수소 생성효율을 위해 수소 생성균을 포함하는 유기폐수를 사용하거나, 상술된 기질에 수소 생성균을 별도 주입한 것을 사용할 수 있다.
- [0134] 수소 생성균의 예로는, 클로스트리디아 속(Genus clostridia)의 클로스트리디움 부티리쿰(*Clostridium butylicum*), 클로스트리디움 티로부티리쿰(*Clostridium tyrobutyricum*), 클로스트리디움 아세토부티리쿰(*Clostridium acetobutylicum*), 클로스트리디움 프리디카니스(*Clostridium fridicarnis*), 클로스트리디움 빈센티(*Clostridium vincentii*) 등이 있다.
- [0136] 한편, 상기 기질에는 가수 분해균, 수소 생성균, 메탄 생성균, 산(acid) 생성균 등과 같은 다양한 종류의 미생물을 포함하고 있는데, 다른 미생물과 달리 수소 생성균은 내열성이 우수하며, 유기폐수의 열처리를 통해 수소 생성균 이외에 나머지 미생물의 활성을 억제하여 유기폐수의 수소 생성균이 우점종을 이루어 다량의 수소가스가 생성되도록 할 수 있다. 열처리 조건은 80 내지 120℃에서 10 내지 60분간 처리될 수 있다. 유기폐수의 열처리는 별도의 열처리 수조에서 수행되어 반응조로 투입되거나 반응조 자체에서 수행하는 것도 가능하다.
- [0138] 이때, 상기 반응조(100)는 완전혼합형 반응조(CFSTR ; Continuous flow stirred tank reactor)로 형성될 수 있으며, 기질과 미생물 군집체 형성물을 균일하게 혼합하기 위한 교반부(110), 미생물 군집체 형성물을 주입하기 위한 미생물 군집체 형성물 주입부(미도시), 상기 반응조 내의 pH를 제어하기 위한 pH 제어부(미도시) 및 온도를 조절하기 위한 온도 제어부(미도시)를 포함한다. 또한, 상기 반응조 내부의 혐기 분위기 조성을 위한 불활성 기체 주입부(미도시)를 포함할 수 있다.

- [0139] 이때, 상기 pH제어부는 pH 값을 측정하기 위한 pH 센서와 기설정된 pH 값을 벗어나지 않도록 pH 조절제 및 알칼리 약제를 저장 및 주입하는 약제 주입부를 포함한다.
- [0140] 또한, 상기 온도 제어부는 온도를 측정하기 위한 온도센서와 기설정된 온도를 유지할 수 있도록 하는 온도조절기(가열냉각기)를 포함한다.
- [0142] 상기 반응단계(S100)에서는 기질과 미생물 군집체 형성물을 pH 5 내지 7, 온도 30 내지 50℃, 혐기 분위기하에서 교반하여 혐기발효액을 형성하게 된다.
- [0144] 상기 미생물 군집체 형성물은 미생물의 군집(floc)을 형성하여 미생물의 안정적인 배양 및 증식이 가능하게 하고, 이를 통해 유기 폐수의 분해 및 가스화를 촉진시켜 수소 가스 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0146] 상기 미생물 군집체 형성물은 미생물의 성장 및 배양을 위한 지지 구조체를 형성하기 위한 물질로서, 활성탄, 실리카, 키토산, 캡슐 형성제, 영양염류 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹 중 어느 하나를 포함한다.
- [0148] 상기 미생물 군집체 형성물은 기질 대비 각각 0.5 내지 3 w/v% 첨가될 수 있다.
- [0149] 상기 미생물 군집체 형성물은 반응조에 바로 투입되어 기질과 혼합되거나, 상기 미생물 군집체의 안정적인 형성을 위해 상기 미생물 군집체 형성물을 이용하여 1차적으로 미생물 군집 지지체를 형성한 후 투입하는 것도 가능하다.
- [0150] 상기 미생물 군집체 형성물이 반응조에 바로 투입될 경우에는, 활성탄, 실리카, 키토산 등의 미생물 군집체 형성물을 저장하기 위한 다수 개의 저장조를 두고, 상기 저장조에서 미생물 군집체 형성물 주입부를 통하여 반응조로 상기 미생물 군집체 형성물을 투입하게 된다.
- [0151] 미생물 군집 지지체를 형성한 후 투입하는 경우, 상기 미생물 군집체 형성물을 별도의 반응조에서 1차적으로 반응시켜 미생물 군집 지지체를 형성한 후 이를 반응조에 투입할 수 있다.
- [0153] 가스분리단계(S200)에서는 상기 반응조(100) 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 가스 분리막(200)을 이용하여 분리한다.
- [0154] 상기 가스 분리막은 반응조 외부 또는 반응조 내부에 형성될 수 있으며, 상기 반응조 내부에서 발생된 수소와 이산화탄소를 분리한다.
- [0155] 이때, 분리된 수소는 수소저장부(미도시)로 이송되며, 분리된 이산화탄소는 후술될 조류 배양단계에서 조류 배양부로 이송되어 조류의 배양에 사용된다.
- [0157] 조류 배양단계(S300)에서는 조류 배양부(300)에서 가스 분리막(200)에서 분리된 이산화탄소와 상기 반응조(100) 및 유기산 분리조(400)로부터 혐기발효액 및 유기산이 분리된 혐기발효액을 유입받아 조류를 배양하여 조류 바이오매스를 생성한다. 이때, 조류와 혐기발효액은 1:8~10의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0159] 상기 조류는 클로렐라 속(*Chlorella sp.*), 아나베나 속(*Anabaena sp.*), 세네데스무스 속(*Scenedesmus sp.*) 스피루리나(*Spirulina*) 및 이들의 조합 중 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 보다 바람직하게는, 생장을 및 배양속도가 빠른 클로렐라 속(*Chlorella sp.*) 및 아나베나 속(*Anabaena sp.*)을 사용할 수 있다.
- [0161] 상기 조류 배양단계(S300)에서는 유가배양, 회분식배양, 연속식 배양 중 어느 하나의 배양방법을 이용할 수 있으며, 바람직하게는, 유가배양, 회분식배양 중 어느 하나의 배양방법을 이용할 수 있다.
- [0163] 상기 조류 배양부(300)는 내부 또는 외부에 광원이 구비되며, 조류와 이송된 혐기발효액을 광반응시켜 조류를 배양하는 조류 배양 반응조와 상기 광원과 연결되어 광도와 광주기를 제어하기 위한 광조사제어부(미도시)와 상기 가스 분리막에서 분리된 이산화탄소의 주입량 및 주입속도를 제어하면서 조류 배양 반응조 내부에 이산화탄소를 공급하기 위한 이산화탄소 주입부(미도시)를 포함한다.
- [0164] 상기 이산화탄소주입부의 형성위치는 이산화탄소를 원활하게 공급할 수 있는 위치라면 한정하지 않으나, 바람직하게는 조류 배양 반응조의 하부에 형성될 수 있다.
- [0165] 이때, 상기 이산화탄소주입부는 조류 배양 반응조로 유입되는 이산화탄소의 농도 및 주입속도를 제어할 수 있다. 보다 바람직하게는, 이산화탄소는 혼합가스의 형태로 조류 배양 반응조로 유입되며, 이산화탄소의 농도는 1 내지 15%(v/v), 주입속도는 0.01 내지 1vvm으로 제어될 수 있다.

- [0167] 이때, 상기 조류 배양 반응조(300)는 조류가 유입되는 조류 유입부(미도시)와 혐기발효액이 유입되는 혐기발효액 유입부(미도시)와 조류와 혐기발효액을 혼합 및 광반응시켜 생성된 조류 바이오매스를 배출하기 위한 배출부(미도시)와 조류와 혐기발효액을 혼합하기 위한 조류 배양 반응조 교반부(미도시)를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0169] 상기 조류 배양단계(S300)에서는 광원이 구비된 조류 배양 반응조에서 조류와 이송된 혐기발효액을 광반응시켜 조류를 배양하며, 이때, 광원은 광조사제어부에 의해 광도 및 광주기가 제어되며, 이산화탄소 주입부를 통해 조류의 광합성에 필요한 이산화탄소를 공급하게 된다. 이때, 이산화탄소 주입부를 통해 공급되는 이산화탄소는 가스 분리단계에서 분리된 것이며, 주입량 및 주입속도를 제어하면서 조류 배양 반응조로 투입된다.
- [0170] 이때, 가스 분리막으로부터 분리된 이산화탄소의 함량이 적은 경우, 상기 이산화탄소주입부에서 별도로 구비된 이산화탄소 저장탱크로부터 이산화탄소를 추가적으로 공급받아 조류 배양 반응조 내에 공급하는 것도 가능하다.
- [0172] 상기 광원은 상기 광생물 반응기 수조의 내부 또는 외부에 형성될 수 있으며, 바람직하게는, 광생물 반응기 수조는 투명한 재질로 형성되며, 광생물 반응기 수조의 외부에 광원을 구비하고, 광원이 구비된 광생물 반응기에 격벽을 형성하여 광도 및 광조사 주기를 제어할 수 있도록 한다.
- [0174] 상기 광원으로는, 발광다이오드(LED), 유기발광다이오드(OLED) 및 능동형유기발광다이오드(AMOLED), 백열등, 형광등, 수은등, 나트륨등, 할로겐등 및 이들의 조합으로 구성된 광원을 사용할 수 있으나, 바람직하게는, 광원으로서 LED를 사용한다.
- [0176] 상기 광원은 광조사제어부(320)에 의해 작동이 제어되며, 상기 광조사제어부는 광측정기 및 타이머 등을 구비하여, 조류 배양 반응조에 공급되는 광도 및 광주기 등을 제어하게 된다. 바람직하게는, 조류 배양 반응조 내부의 광도는 150 내지 250 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 제어되며, 1일당 10 내지 14시간 광조사되도록 제어된다.
- [0178] 유기산 분리단계(S400)는 유기산 분리조에서 상기 혐기발효액에 포함된 유기산을 분리한다.
- [0179] 상기 이온성 액체는 유기산을 분리할 수 있는 것이라면 한정하지 않으나, 구체적인 예로는, BMIM-TFSI 이미드(1-butyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide), BMIM-PF6(1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate) 및 이들의 조합 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0181] 조류 바이오매스 이송단계(S500)에서는 조류 바이오매스 이송부에서 상기 조류 배양부에서 생성된 조류 바이오매스를 상기 반응조로 이송하여, 반응조에서 수소를 생성하기 위한 기질로 활용할 수 있다.
- [0183] 상기 조류 바이오매스 이송단계(S500)는 조류 바이오매스 전처리 반응조에서 조류 바이오매스와 황산을 반응시키는 조류 바이오매스 전처리단계를 더 포함할 수 있다.
- [0185] 상기 조류 바이오매스 전처리단계에서 조류 바이오매스와 황산을 반응시킴으로써 조류 바이오매스의 가용화를 및 당 회수율을 늘릴 수 있으며, 회수된 당은 반응조에 이송되어 알코올, 디올, 지질, 유기산 등의 중간분해산물의 제조 및 혐기발효공정에서 탄소원으로 유리하게 사용될 수 있다.
- [0187] 상기 조류 바이오매스 전처리단계에서는 조류 바이오매스와 1 내지 15%(v/v) 농도의 황산을 1: 3 내지 10의 중량비로 혼합하여 50 내지 90℃에서 1 내지 10시간 반응시킨다.
- [0189] 이하, 본 발명을 바람직한 일 실시예를 참조하여 다음에서 구체적으로 상세하게 설명한다. 단, 다음의 실시예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것이며, 이것만으로 한정하는 것은 아니다.
- [0191] **1. 수환경에서 채취한 혼합 미세조류 배양 및 조성 파악**
- [0192] 미세조류샘플로서 대구대학교 내의 A 호수에서 물을 채취하여 배양시까지 4℃에서 보관하여 미세조류를 안정화시켰다. 250ml 삼각플라스크에 Bold Basal's medium를 배지로 하여 미세조류샘플을 넣고 30℃의 생장 챔버에서 광주기 12h: 12h(light: dark)로 15일간 배양하였다. 미세조류 광합성에 필요한 이산화탄소를 공급하기 위하여 폭기 장치(AMAZONPET, model SH-A2, china)가 세라믹 스파저와 함께 설치되었다. pH는 미생물의 생장을 향상시키고, 미생물의 오염을 방지하기 위하여 pH 8.0~9.0 로 유지되었다. 하기의 표 1은 Bold Basal's medium를 배지 조성을 보여준다.

표 1

Description	Unit	Concentration
NaNO ₃	mg/L	250
MgSO ₄ ·7H ₂ O	mg/L	75
NaCl	mg/L	25
K ₂ HPO ₄	mg/L	75
KH ₂ PO ₄	mg/L	175
CaCl ₂ ·2H ₂ O	mg/L	25
Trace elements		
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	mg/L	8.82
MnCl ₂ ·4H ₂ O	mg/L	1.44
MoO ₃	mg/L	0.71
CuSO ₄ ·5H ₂ O	mg/L	1.57
CoSO ₄ ·6H ₂ O	mg/L	0.49
H ₃ BO ₃	mg/L	11.42
EDTA	mg/L	50
KOH	mg/L	31
FeSO ₄ ·7H ₂ O	mg/L	4.98
H ₂ SO ₄	μL/L	1

[0193]

[0195]

도 3의 (a)는 Bold Basal's medium와 혼합한 샘플의 배양초기(왼쪽)와, 배양 15일 후(오른쪽) 모습을 보여주며, (b)는 Bold Basal's medium와 혼합한 샘플의 배양초기 현미경 사진(왼쪽)과 배양 15일 후 현미경 사진(오른쪽)을 보여준다.

[0197]

광조사를 하는 것 외에 상술된 바와 동일한 조건 하에서 4차의 계대배양을 수행하였다. LED(SS light 50W, model KFL 50 white color)광을 $212.77 \pm 22.22 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 세기로 가하고, 광생물반응기를 판지로 둘러쌌다. 최종 계대배양 이후 미생물 분석을 통해 *Chlorella sp.*과 *Scenedesmus sp.*를 확인하였다. 도 4는 미세조류의 계대 배양 후 관찰된 현미경 사진을 보여준다.

[0199]

2. 성장률이 우수한 단일균주 2종의 선정 및 배양 특성

[0200]

예비배양과 종래 문헌을 통해 이산화탄소 소비 속도가 높은 6개의 균주(*Chlorella sp.* (KCTC AG10133), *Scenedesmus obliquus*, *Anabaena variabilis*, *Chlorella vulgaris*, *Clamydomonas iyengarii*, *Chlorella sorokiniana*) 중 성장률이 우수한 단일균주를 확인하였다.

[0201]

도 5와 같이 6개의 광생물반응기를 준비하여 균주의 성장속도를 확인하였다

[0202]

초기 pH는 10으로 설정하고, CO₂ ≥ 5%, 0.2vvm로 주입 및 배양하였다.

[0203]

그 결과, *Chlorella sp.* (KCTC AG10133)와 *Anabaena variabilis*가 다른 균주들에 비하여 높은 성장 속도를 보여주었다.

[0204]

도 6은 0.2 vvm로 주입된 5% CO₂에서 (a) *Chlorella sp.* (KCTC AG10133)와 (b) *Anabaena variabilis*의 OD값과 pH값을 보여준다.

[0205]

CO₂ 고정화 속도(fixation rate)는 미세조류 군집의 CO₂ 생물학적 고정화는 아래의 수학적 식 1에 의해 도출되었다.

수학적 식 1

$$R_{CO_2} = P \cdot C_{CO_2} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_C}$$

[0206]

[0207]

여기서, R은 이산화탄소의 고정화 속도이고, P는 바이오매스의 생산성, M_{CO2}는 이산화탄소의 분자량, M_C는 탄

소의 분자량, C_{CO_2} 는 미세조류 바이오매스의 탄소함량이다.

[0208] 도 7은 군주 종류(*Chlorella* sp. (KCTC AG10133), *Anabaena variabilis*)에 따른 바이오매스 생산성과 이산화탄소 고정화 속도를 보여준다.

[0209] 그 결과, *Chlorella* sp. (KCTC AG10133) 보다 *Anabaena variabilis* 의 바이오매스 생산성 및 이산화탄소 고정화 속도가 다소 높은 것으로 확인되었다.

[0211] 3. 혐기 발효액을 활용한 미세조류 배양

[0212] 혼합미세조류와 영양원으로 혐기발효액을 함께 투입하여 배양하였다.

[0213] 하기의 표 2는 혐기발효액의 물리/화학적 특성을 보여준다.

표 2

Growth medium used	pH	TS g/L	VS g/L	tCOD g/L	sCOD g/L	TN mg/L	TP mg/L
Digestate	8.84	14.68±0.64	13.04±0.16	26	16.85±0.15	746.5	55

[0214]

[0215] 도 8은 혐기발효액과 함께 배양된 혼합미세조류의 680 과 750 nm에서 OD 값을 보여준다. 혐기발효액을 사용할 때 OD 값은 각각 0.26과 0.20을 나타냈다. 그 결과, 배양 초기 0.16 day^{-1} 높은 성장 속도를 보여주었으나, 배양 2일 후에 바이오매스의 성장 속도는 0.003 day^{-1} 로 떨어졌다. 평균 성장 속도는 0.10 day^{-1} 로 확인되었으며, 미세조류는 배양 초기에 증식기를 가지며, 점점 성장 속도가 줄어들음을 확인할 수 있었다. 혐기발효액에는 많은 불순물을 포함하고 있으며, 이는 미세조류의 성장에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

[0217] 4. CO₂ 혼합가스 (5, 10%) 주입 속도에 따른 배양 특성 고찰

[0218] *Chlorella* sp.(KCTC AG10133) 와 *Anabaena variabilis*의 혼합균주와 Bold' Basal medium 을 광배양하였다. 도 9는 이산화탄소 주입속도(0.05, 0.1 및 0.2 vvm)에 따른 미세조류의 배양특성을 확인하기 위한 광생물반응기의 설치모습을 보여준다. 도 10은 이산화탄소 주입속도(0.05, 0.1 및 0.2 vvm) 및 배양일수에 따른 OD 값의 변화를 보여준다.

[0219] *Chlorella* sp. 의 순수배양 초기에 pH 11.2의 높은 pH 값을 보여주었으며, 이에, 2일 후에 증식기가 나타난 것으로 판단하였다. 이산화탄소 주입속도 0.2, 0.1 및 0.05 vvm에서 각각 0.82, 0.71 0.63 d^{-1} 의 성장속도를 보여주었다. 도 11은 이산화탄소 주입속도에 따른 바이오매스 생산성과 이산화탄소 고정화 속도를 보여준다. 그 결과, 이산화탄소 주입속도 0.2 vvm에서 421 mg/L/D 의 우수한 이산화탄소 고정화 속도를 보여주었다.

[0221] 5. 조류 바이오매스 조성 확인

[0222] 수득된 미세조류 바이오매스를 2일간 40°C 의 컨백션 오븐에서 건조하였다. 건조된 바이오매스는 분쇄하여 1.68mm (Tyler mesh #10)의 체에 통과시켜 분말상의 바이오매스를 수득하였다. 조류 바이오매스의 조성은 NREL Laboratory Analytical Procedure (NREL/TP-5100-60943)에 따라 측정되었으며, 당, 단백질, 지방, ash의 분포를 확인하였다. 하기의 표 3은 조류 바이오매스의 조성을 보여준다.

표 3

	[%]
Glucose	9.1 ± 0.4
Galactose	5.2 ± 0.4
Protein	44.9 ± 1.0
Lipids	19
Ash	9.4 ± 0.3

[0223]

[0225] 6. 조류 바이오매스의 H₂SO₄를 이용한 전처리 시 당 회수율 및 가용화율 평가

[0226] 조류 바이오매스를 황산을 이용하여 처리하였을 때, 가용화율 및 당 회수율을 확인하였다. 조류 바이오매스와 황산은 1: 5의 중량비로 혼합하였다. 황산의 농도는 5%~10%로 설정하고, 1~6시간 반응시켰다. 각 처리반응 후에 샘플은 상온에서 냉각시키고, 4 °C, 3,000 rpm에서 2분간 원심분리한 후, 조성 변화를 확인하기 위하여 고형분과 액상의 비율을 측정하였다.

[0228] 표 4는 황산처리조건(시간, 농도)에 따른 바이오매스의 조성 변화를 보여준다.

표 4

H ₂ SO ₄ conc. [%]	Time [h]	Solubilization [%]	Solid		Liquid Hydrolysate			Yield	
			Protein [%]	Sugar [%]	Protein [%]	Sugar [%]	Acetic Acid [%]	Sugar Recovery [%]	Protein Recovery [%]
Untreated	-		44.9	14.3	-	-	-	-	-
5%	1	29.8	43.9	10.8	0.9	0.8	2.2	5.9	1.6
	3	37.6	43.4	8.2	1.3	3.7	2.3	25.7	2.5
	6	51.1	42.9	4.6	1.8	6.8	2.9	47.6	3.6
10%	1	39.8	44.0	5.6	1.3	4.4	1.9	30.6	2.5
	3	46.4	43.1	3.8	1.8	8.4	2.1	58.5	3.5
	6	73.6	40.8	0.2	4.1	13.2	2.1	92.1	8.6

[0229]

[0230] 가용화 정도는 처리시간과 산농도에 비례하여 증가하였으며, 황산 처리 후 부산물로 아세트산이 1.9~2.9% 확인되었다. 부산물로 5-HMF과 Furfural은 확인되지 않았으며, 당과 단백질 함량은 처리 시간 및 산 농도의 증가에 따라 증가함을 확인할 수 있었다. 10% 황산으로 6시간 처리하였을 때 단백질 수득률이 가장 높게 나타났고, 특히, 당의 수득률이 92.1%로 높게 나타났다. 도 12는 황산처리조건(시간, 농도)에 따른 당과 단백질 수득률을 보여주는 것으로서, (a)는 당의 수득률, (b)는 단백질 수득률을 보여주는 그래프이다.

[0232] 7. 조류 내 탄수화물을 활용한 수소 생산 기질 제조 및 회분식 바이오수소 생산 실험 수행 및 중간 분해 산물 정량 측정

[0233] 미세조류 바이오매스의 수소 생산 속도(mL H₂/L-d)를 확인하기 위하여, 하기의 표 5와 같이 실험을 설계하고, BHP(Biochemical Hydrogen Potential) 테스트를 실시하였다.

표 5

조건	5 g/L 과 10 g/L 탄수화물(미세조류 바이오매스)
접종원	입상 혐기 슬러지
배지	변형된 endo medium
작업량	50 ml
온도	35℃
교반속도	150 rpm

[0236] 바이오수소 생산은 변형된 Gompertz 식(수학식 2)을 사용하여 측정되었다.

수학식 2

$$H(t) = H_{\max} * \exp \left[- \exp \left[\frac{R_H * 2.71828}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right]$$

[0237]

[0238] H(t)는 배양시간 t(h)에서 측정된 수소 생산(mL)이며, H_{max}는 최대 수소 생산(ml)이고, R_H는 최대 수소 생산 속도(mL/h)이며, λ는 lag phase 시간(h)이고, t는 배양시간이다. Sigma Plot 10을 이용하여 그래프를 생성하였다.

[0240] 바이오가스 조성은 열전도측정장치(TCD)를 사용한 가스 크로마토그래피(SRI Instruments Model 310C, USA)를 통해 분석되었다. 수소는 molecular sieve 5A (SRI Instruments) 구비된 1.8-m ×3.2-mm 스테인레스 스틸 column을 이용하여 측정하였으며, 캐리어 가스로 질소를 사용하였다. 이산화탄소, 메탄 및 질소 함량은 Porapak Q (80/100 mesh, SRI Instrument)이 구비된 0.9 mm ×3.2 mm 스테인레스 스틸 column을 이용하여 측정하였으며, 캐리어 가스로 헬륨을 사용하였다. 인젝터, 칼럼과 측정기의 온도는 H₂에 대해서는 80°C로 설정하고, CO₂ 와 N₂에 대해서는 90°C로 설정되었다.

[0242] 유기산의 함량은 Aminex HPX-87H (Bio-Rad Laboratories, USA) 가 구비된 HPLC 시스템에 의해 측정되었으며, 자외선 측정은 5 mM H₂SO₄ 이동상을 이용한 자외선 측정기(Waters 2487, MA, USA)를 이용하여 측정되었다. 5-HMF, galactose 및 glucose는 Aminex HPX-87P column (BioRad Laboratories, CA, USA)을 이용한 고성능의 액체 크로마토그래피(Waters 717plus, MA, USA)와 탈염수 이동상을 이용한 굴절도 측정기(Waters 410, MA, USA)를 이용하여 측정하였다.

[0244] 도 13은 조류 내 탄수화물을 활용한 수소 생산 기질의 농도에 따른 수소 생산 특성을 보여주며, 표 6은 조류 내 탄수화물을 활용한 수소 생산 기질의 농도에 따른 수소생산특성 및 유기산의 분포를 보여준다.

표 6

Parameters	5 g/L	10 g/L
HPR (mL H ₂ /L-d)	431±112	625±143
HY (mol H ₂ /mol hexose)	0.61±0.16	0.45±0.10
H _{max}	7.64	23.55
R _H	18.34	1.31
λ	6.43	8.21
Acetic acid (g/L)	0.3	0.5
n-butyric acid	0.4	0.98
Lactic acid	0.2	0.33
Propionic acid	0.7	0.45
Formic acid	0.33	0.21

[0245]

[0246] 조류 내 탄수화물을 활용한 수소 생산 기질의 농도 5g/L과 10g/L 에서 각각 431±112, 625±143 mLH₂/L^{-d} 의 수소생산을 보여주었고, 아세트산이 각 조건(5g/L과 10g/L)에서 각각 0.3 g/L 과 0.5 g/L를 보여주었으며, n-뷰틸산이 각 조건(5g/L과 10g/L)에서 각각 0.4 g/L 과 0.98 g/L의 값을 보여주었다.

[0248] 이상과 같이 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 중심으로 설명하였지만 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 또는 변형하여 실시할 수 있다. 따라서 본 발명의 범주는 이러한 많은 변형의 예들을 포함하도록 기술된 청구범위에 의해서 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0250]

100 : 반응조

110 : 교반부

200 : 가스분리막

300 : 조류 배양부

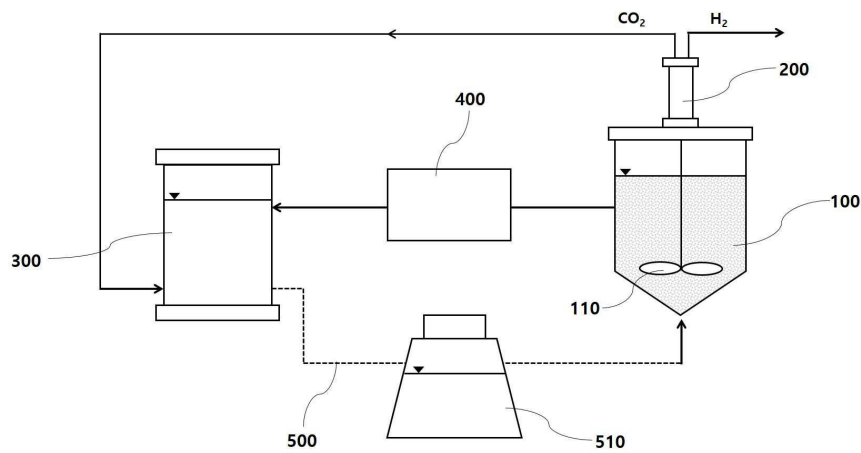
400 : 유기산 분리조

500 : 조류 바이오매스 이송부

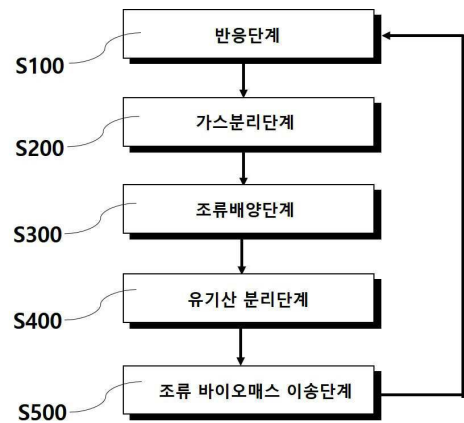
510 : 조류 바이오매스 전처리 반응조

도면

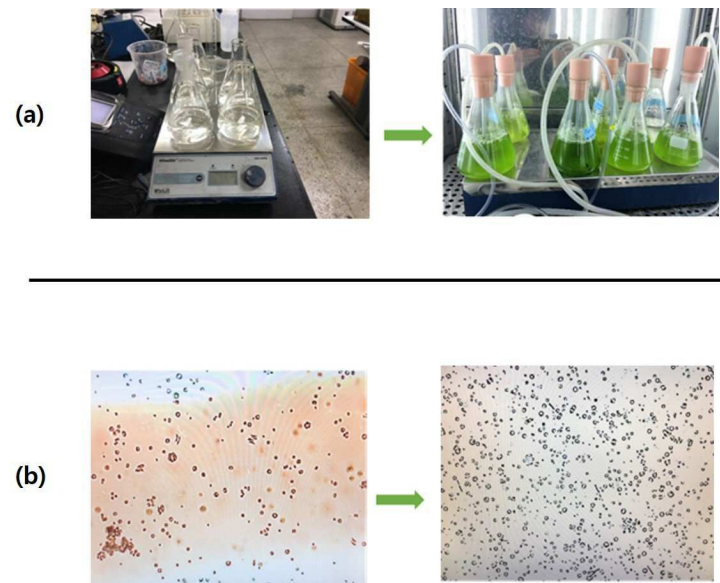
도면1



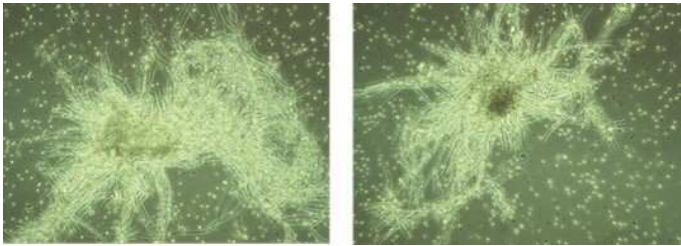
도면2



도면3



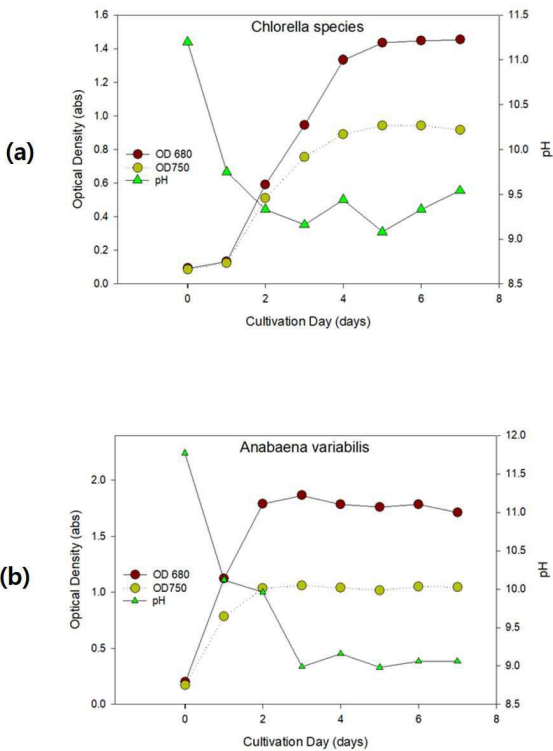
도면4



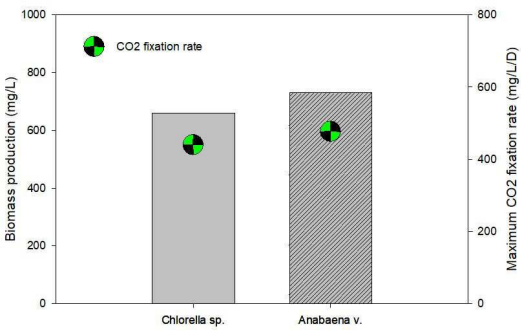
도면5



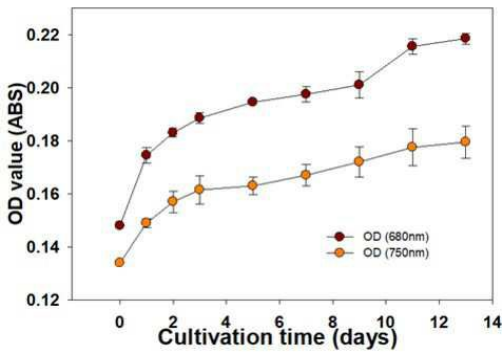
도면6



도면7



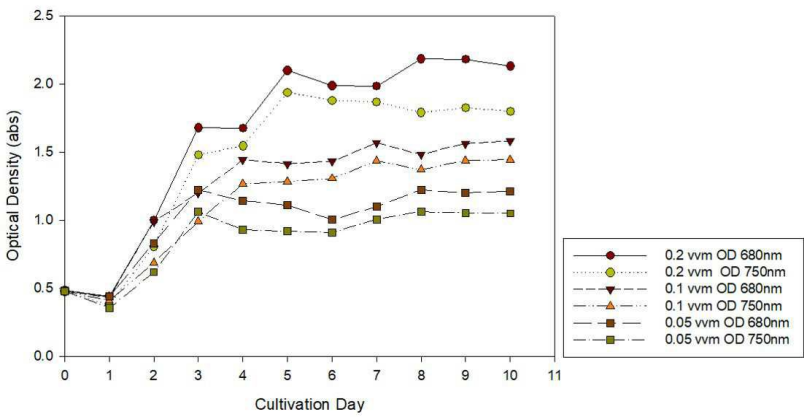
도면8



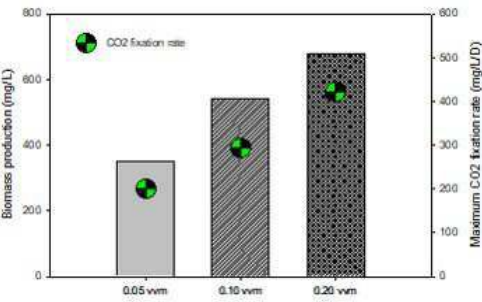
도면9



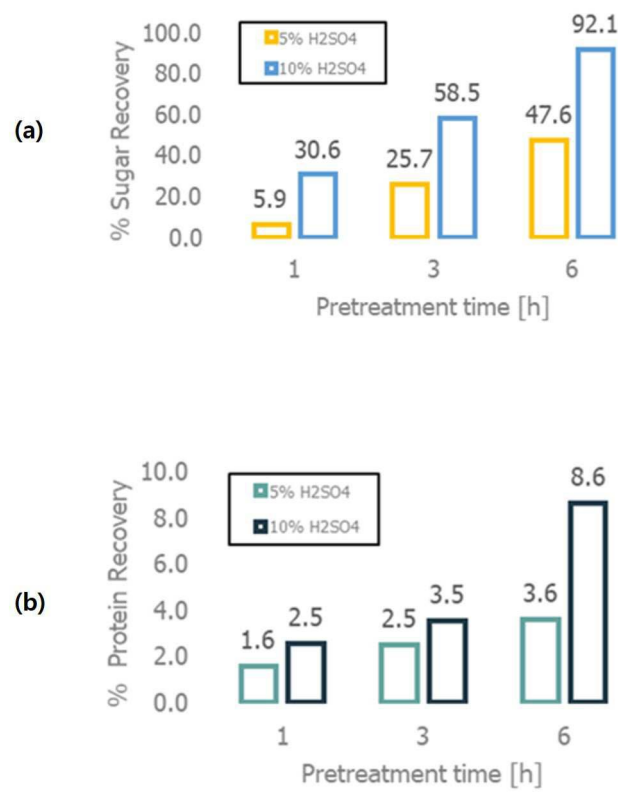
도면10



도면11



도면12



도면13

