

혐기소화조에서 메탄 발생에 영향을 미치는 인자 분석

최 광 근 · 신 종 철 · 전 현 희 · ¹김 상 용 · † 이 진 원
광운대학교 공과대학 화학공학과, ¹한국생산기술연구원
(접수 : 2003. 8. 23. 게재승인 : 2003. 12. 26.)

The Parameter Analysis of Methane Production in Anaerobic Fermenter

Kwangkeun Choi, Jongchul Shin, Hyunhee Jeon, Sangyong Kim¹, and Jinwon Lee†
Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul, 139-701, Korea
¹Korea Institute of Industrial Technology, Chonan, Chungnam, 330-825, Korea
(Received : 2003. 8. 23. Accepted : 2003. 12. 26.)

The purpose of this study is to look for the optimal conditions of methane production. The conditions tested for methane production enhancement were temperature, pH, carbon source, nitrogen source, and inhibitor which can affects methane production. As a result, optimal conditions for methane production were 30°C, neutral pH, methanol as a carbon source, NH₄Cl as a nitrogen source. 2-Bromoethanesulfonic acid was used as an inhibitor which can affects methane production. Existence in broth less than 10 mM, inhibited methane production. Organic acid measurements revealed that formic acid exists in broth as majority.

Key Words : Methane fermentation, optimization, organic acid, culture condition

서 론

1970년대 에너지 쇼크 이후, 에너지 자원의 부족과 환경공해 문제 등으로, 재생 에너지원에 대한 관심이 대두되었는데, 특히 바이오매스 (biomass)로부터 바이오가스 (biogas)와 같은 연료를 회수하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다(1). 바이오매스로부터 연료를 얻기 위한 방법으로는 열화학적, 생물학적 방법 등 여러 방법이 사용되고 있으며, 바이오가스를 얻기 위해서는 생물학적 방법을 통하여 혐기성 메탄박테리아를 이용하여 바이오매스를 혐기성 처리하면 바이오 가스인 CH₄와 CO₂가 발생된다. 유기질 폐기물의 생물학적 처리에 있어 메탄 발효법은 활성 슬러지법에 비해 통기 교반을 필요로 하지 않고, 고농도 유기물의 안정화, 적은 슬러지 생산량, 병원성 미생물 제거율 양호 등과 더불어 부산물로서 발생하는 메탄가스의 회수가 가능하며, 혐기 발효이기 때문에 설비 구조가 간단한 장점을 가지고 있으나, 활성 슬러지법에 비해 처리 속도가 매우 늦다는 단점이 있다(2, 3).

메탄균에 의한 메탄 발효는 고분자 화합물이 저분자로 되는 1단계와 acetic acid, formic acid 등 유기산이 생성되는 2 단계, 그리고 1단계와 2단계를 거치며 생성된 부산물을 이용하여 메탄이 생성되는 3단계를 거치며 최종 산물로 메탄이 생성된다. 메탄 생산에 있어서 속도 제한 인자가 어느 단계 인지는 간단히 설명할 수는 없으나 일반적으로는 제 1단계 (가수 분해 과정) 혹은 제 3단계 (메탄 생성 과정)로 추측된다. 예를 들면, 단백질은 비교적 쉽게 가수분해 되나 리그닌 등을 다량 함유한 폐기물은 가수분해의 과정이 메탄 발효의 속도 제한 단계가 되는 경우가 많다. 그러나 제 1단계가 속도 제한 단계가 되지 않는 경우의 대부분은 제 3단계에서의 메탄균에 의한 메탄 생성 단계가 속도 제한 단계로 된다(4, 5).

대부분의 메탄균은 증식속도가 낮고, 증식수율도 호기성 미생물에 비교하면 월등히 낮기 때문에 반응기 내 고농도 균체 유지가 어려우며, 제한된 환경 조건이 낮은 산화 환원 조건 하에서 가능하기 때문에 환원제로서 sulfide (H₂S), cysteine 및 titanium (III)-citrate 등을 필요로 한다. 또한 메탄 세균은 절대 혐기 상태에서만 증식이 가능하여 산소와 접촉하는 순간에 활성을 잃고, 대부분 다른 미생물과 공존하고 있어 메탄균을 통상의 방법에 의해 순수 분리하는 것이 매우 어렵다. 그러나, 1960년대 Hungate에 의해 확립된 개스분사법

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering,
Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea
Tel : +82-2-940-5172, Fax : +82-2-909-0701
E-mail : jwlee@daisy.kw.ac.kr

에 의해 많은 연구자들이 메탄가스 생성균을 비교적 쉽고 정확하게 취급할 수 있게 되었다(6). 일반적으로 메탄균은 절대 혐기 상태에서만 증식이 가능하여 반추동물의 장내 혹은 늪 등에서 서식하며, 온도는 37°C, pH는 중성 부근이 적합하다. 또한 중온성 혐기 소화는 복잡한 유기물의 형태를 CO₂나 CH₄과 같은 간단한 형태의 물질로 분해하므로 슬러지 뿐만 아니라 소화과정에서 대부분의 병원성 미생물이 사멸되므로 일반적인 오염물질의 최종 처분을 위하여 적용하기가 적합하고 부산물로 열량이 높은 다양한 가스를 생성할 수 있어 경제적인 측면에서도 부각되고 있다(7).

본 실험에서는 메탄 발효조에서 채취한 슬러지를 균체로 하여 메탄 발생 효율을 최대로 할 수 있는 최적 조건을 탐색하여 biogas로서의 메탄 생성 효율을 증가시켜 다량의 메탄을 회수하고자 하였다. 또한, 고효율의 메탄 생성을 위해 상분리 발효법의 적용 가능성 유무를 고찰하고자 하였다.

재료 및 방법

사용 시료 및 배지 조성

메탄 발효조에서 채취한 반송 슬러지를 균체로 사용하였으며, 다음의 배지 조성을 사용하여 3개월 동안 완전 혐기성 상태에서 순응시킨 후 사용하였다. 혐기성 미생물용 배지 조성(7)은 다음과 같다. ① mineral I; K₂HPO₄ 0.6% (w/v), ② mineral II; NaCl 1.2% (w/v), (NH₄)₂SO₄ 1.2% (w/v), KH₂PO₄ 0.6% (w/v), CaCl₂ 0.12% (w/v), MgSO₄ · 7H₂O 0.25% (w/v), ③ resazurin 0.1% (w/v), ④ cysteine 2.5% (w/v), ⑤ NaHCO₃ 혹은 Na₂CO₃ 8% (w/v)와 같으며, 이를 제조한 후 ① 7.5% (v/v) + ② 7.5% (v/v) + ③ 0.1% (v/v)를 제조하여 살균한 다음 ④ 2% (v/v), ⑤ 5% (v/v)를 첨가한 후 질소가스를 이용하여 10분간 치환한 후 사용하였다.

상분리 발효를 위한 배지 조성

본 연구에 적용한 상분리 발효를 위해 발효 제 2단계, 즉 유기산 생성 단계에서 사용한 배지는 glucose 5 g, yeast extract 5 g, peptone 5 g, meat extract 5 g, CaCO₃ 2 g에 증류수를 가하여 1 L가 되게 한 후 pH를 6.5로 조정하여 사용하였고, 발효 제 3단계인 메탄 생성 단계를 위해서는 K₂HPO₄ 1.7415 g, KH₂PO₄ 1.6335 g, MgSO₄ · 7H₂O 0.1 g, NH₄Cl 0.3 g, NaCl 1 g, CaCl₂ 0.05 g, Imidazole 0.605 g, L-Cysteine 0.3 g, CH₃COONa · 3H₂O 5.444 g, FeSO₄ · 7H₂O 4 g, H₃BO₃ 1.8 g, CuCl₂ · 4H₂O 0.06 g, Na₂MoO₄ · 2H₂O 0.18 g, CoCl₂ · 6H₂O 9.6 g, MnCl₂ · 4H₂O 0.25 g, ZnSO₄ · 7H₂O 0.6 g, Na₂SeO₄ 0.04 g, NiCl₂ · 6H₂O 0.06 g, resazurin 1 g에 증류수를 가하여 1 L가 되게 하였으며, 배지의 pH를 7.0으로 조정하여 사용하였다. 고체 배지는 각 단계에서의 상기 조성에 아가를 1.5% (w/v)로 첨가하여 사용하였다.

측정 항목 및 기구

본 연구에 사용한 반응기는 상분리 발효법의 적용을 위해 각 발효 단계에 해당되는 혐기 반응기 서로 분리하여 제작하였다. 생성된 바이오 가스 중에 포함된 메탄의 측정에는 Gas Chromatography (이하 GC)를 사용하였으며, 배지 중에 생성된

유기산 측정에는 High Performance Liquid Chromatography (이하 HPLC)를 사용하였으며, pH 측정에는 METROHM사의 691 pH meter를 사용하였다.

메탄 발생에 대한 온도 및 pH의 영향

바이오 가스 및 메탄 생성에 최적인 환경을 탐색하기 위해 먼저 온도와 pH에 대한 실험을 진행하였다. 온도는 25°C, 30°C, 55°C로 조정된 후 실험을 진행하였고, pH는 배지의 초기 pH를 2, 4, 6, 8, 10으로 조정된 후 진행하였다. 온도 조정은 배양기 내에 부착된 온도 조절기를 이용하였으며, pH는 0.1 N NaOH와 HCl을 사용하여 조정하였다. 측정 항목은 발생된 biogas 중 메탄 가스 함유량을 기준으로 정했으며, 각 조건하에서 6일 동안 정치 배양하여 조사하였다.

메탄 발생에 대한 탄소원 및 질소원의 영향

상기에서 정해진 온도와 pH를 기본 조건으로 한 후, methanol, formic acid, sodium acetate, succinic acid, glucose 등 5가지 종류의 탄소원을 메탄 가스 생성용 배지에 각각 적용하여 메탄 가스 생성에 대한 탄소원의 영향을 탐색하였다. 상기 탄소원을 각각 0.1, 0.5, 1, 2, 3 M 농도로 첨가하고, 30°C, pH 7에서 4일간 정치 배양하여 메탄 가스 생성량을 조사하였다.

또한, 본 실험에서 이용한 질소원은 NH₄Cl, KNO₃, NH₄NO₃, 그리고 NaNO₃로써 상기에서 결정된 온도 30°C, pH 7 조건에서 결정된 질소원을 각각 0.03% 함유하는 배지를 제조한 후 6일 동안 정치 배양하여 메탄 가스 생성에 대한 질소원의 영향을 조사하였다.

메탄 발생에 대한 저해제의 영향

2-Bromoethanesulfonic acid를 저해제로 사용하였으며, 각각 0.1, 0.3, 0.5 M로 배지에 첨가한 후 최적조건 하에서 6일 동안 상기 물질이 메탄 가스 발생에 주는 영향을 조사하였다.

결과 및 고찰

메탄 측정

혐기 반응기에 슬러지를 주입한 초기에는 메탄 생성을 보이지 않았으나, 그 함량이 점차 증가하여 3개월 이상 혐기 상태로 순응시킨 슬러지에서 포집한 바이오 가스 내에는 10% 내외의 메탄 생성량을 보였고, 6개월 이상 혐기 상태로 순응시킨 슬러지에서 포집한 가스에는 30% 내외의 메탄 생성량을 보였다(그래프 생략). 이렇듯 시간이 경과되면서 메탄 가스의 함량이 증가한 이유는 혐기 반응기에 슬러지를 주입한 초기에는 메탄을 생성하는 미생물의 활동 저조 또는 새로운 환경에 적응하는 기간인 유도기가 필요한 탓으로 메탄 생성량이 적었으나, 혐기 상태에 적응하는 기간이 길어지면서 점차 메탄 생성량이 증가하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 고품질 체류시간 (SRT; solids retention time)을 길게 함으로써 바이오 가스를 더 많이 얻을 수 있다는 연구와 일치한다(8~10).

이 같은 결과를 보면, 바이오 가스 및 메탄 생성량은 실험 시작 개시일로부터 체류시간에 비례한다고 볼 수 있으며, 순

응 시간이 길어지면 메탄을 생성하는 미생물의 수가 증가함과 동시에 활성이 좋아지면서 바이오 가스와 메탄이 증가하는 것으로 사료된다. 따라서, 더욱 많은 바이오 가스 및 메탄을 얻고자 한다면, 고형물 체류시간을 길게 하여 혐기성 미생물 중 메탄 생성균의 균체수를 증가시키면, 메탄 생성 효율이 증가할 것으로 사료된다.

메탄 발생에 대한 온도 및 pH의 영향

메탄 가스 생성에 대한 온도의 영향을 살펴보기 위해 배양기 온도를 25℃, 30℃, 55℃로 조정된 후 6일 동안 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 슬러지는 6개월 이상 30℃에서 순응된 것이기 때문에, 실험 전에 온도 변화에 대한 미생물의 충격을 방지하기 위해 일주일간 예비 배양을 진행한 후 실험을 진행하였으며, 이 결과를 Fig. 1에 보였다.

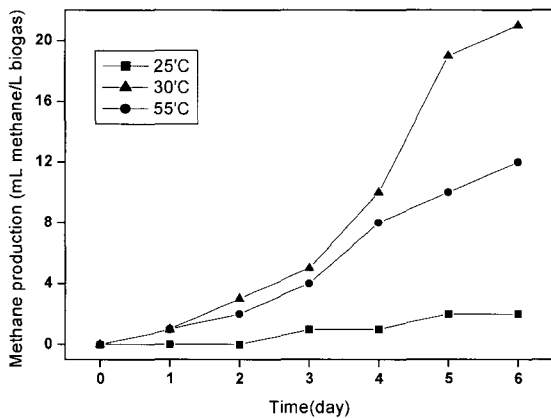


Figure 1. Effect of temperature on methane production (■ : 25℃, ▲ : 30℃, ● : 55℃).

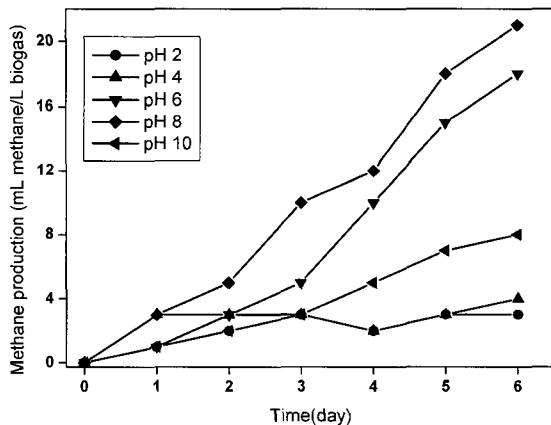


Figure 2. Effect of pH on methane production (● : pH 2, ▲ : pH 4, ▼ : pH 6, ◆ : pH 8, ◀ : pH 10).

Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 30℃로 조정된 배지에서 메탄 가스의 생성량이 많았음을 알 수 있었으며, 같은 온도 조건이라면, 고형물 체류시간이 길수록 메탄 가스 생성량이 많아질

을 볼 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로, 본 연구에 사용된 균체에는 중온 (35~40℃)에서 생장이 활발한 종인 것으로 사료되며, 이는 또한 메탄 발생에 최적 온도는 35~40℃라고 보고한 것과도 일치한다(11).

생성된 메탄 가스는 30℃ > 50℃ > 20℃의 순으로 많이 생성되었다. 중온 (30℃)에서 메탄 함량이 높았던 것은 혐기 반응기에서 혐기 상태로 순응시킬 때 혐기 반응기 내의 온도를 30℃로 유지하여 슬러지 내의 메탄 가스 생성균을 6개월 이상 순응시켰기 때문으로 사료되며, 만일 저온이나 고온에서 슬러지를 혐기 상태로 순응시킨다면 상기와 같은 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료되나, 저온이나 고온에서는 더 많은 순응시간을 필요로 할 것으로 사료된다.

배지의 초기 pH가 메탄 가스 생성에 미치는 영향을 조사하기 위해 중성 영역을 포함하여, 30℃ 조건 하에서 배지의 초기 pH를 2, 4, 6, 8, 10으로 조정된 후 실험을 진행하였으며, 이 결과를 Fig. 2에 보였다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, pH 6과 pH 8에서 가장 많은 메탄 가스 생성량을 보였고, 그 외 pH 조건에서는 약간의 메탄 가스가 생성되었다. 결과적으로 메탄 가스 생성에 영향을 주는 pH는 중성 영역이며, 이 영역에서 메탄 가스 생성이 우세한 것으로 사료된다 (원슬러지의 pH는 7임). 또한, 본 연구에서 사용한 슬러지에는 중성 영역에서의 생장이 우수한 균주가 존재하고 있는 것으로 판단된다.

메탄 생성균의 증식이 양호한 중성 영역을 제외한 pH 영역에서의 메탄 가스 생성량 차이를 보면 산성 영역 (pH 2, 4)보다는 알칼리성 영역 (pH 8, 10)에서, 더 많은 메탄 가스 생성량을 보인다. 이러한 이유는 메탄 발효 3 단계 중 2 단계인 산 생성 단계를 거치며 생성된 산에 의해, 초기 배지 상태인 혐기 상태가 중성으로 변하면서 메탄 생성균의 활성을 양호하게 하여 메탄 가스 생성에 유리한 조건으로 변한 것으로 사료된다. 이러한 예상은 배지에서 산 축적이 일어나 배지가 산성으로 되면 메탄 발생률이 작아지며, 중성으로 되었을 때 메탄 발생량이 증가한다는 보고와도 일치하는 것이다(7, 11). 결과적으로, 메탄 생성균이 최대 활성을 보이는 중성 영역에서 메탄 가스 생성량이 최대가 된다고 할 수 있다.

따라서, 더 많은 메탄 가스를 얻기 위해서는 메탄 발효 단계 중 2단계에서 생성된 유기산의 축적이 없도록 미생물 간의 조화가 잘 이루어져야 할 것으로 사료되며, 메탄 가스 생성균의 농도를 높게 하여 유기산에서 메탄으로의 전환율을 높이는 것도 더 많은 메탄 가스를 얻는 한 방법일 것으로 사료된다. 실제 공정에서 pH 측정 혹은 유기산 측정을 통해 유기산의 축적으로 인하여 배지의 pH가 낮아지지 않도록 주의해야 하며, 이러한 측정을 통해 메탄가스 생성 효율을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

이러한 결과를 바탕으로, 발효조 안에서 생성되는 유기산과 이에 따른 pH 변화를 관측하면 메탄 가스 발생 정도를 쉽게 예측하게 할 수 있으며, 이러한 예측을 통해 발효조 안의 상태를 조절해 주어 메탄 가스 생성율을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

메탄 발생에 대한 탄소원 및 질소원의 영향

메탄 가스 생성에 영향을 미칠 수 있는 탄소원의 영향을

탐색하여, 그 결과를 Fig. 3에 보였다.

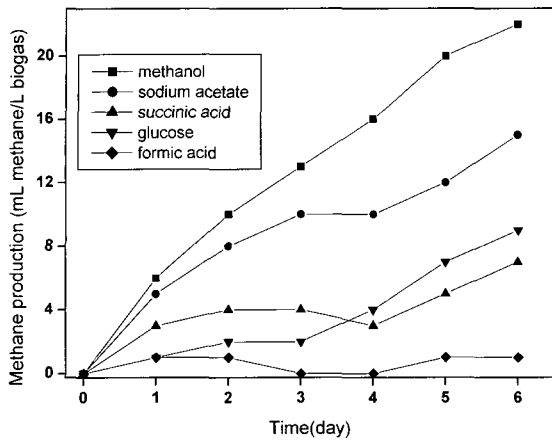


Figure 3. Effect of carbon sources on methane production (■ : methanol, ● : sodium acetate, ▲ : succinic acid, ▼ : glucose, ◆ : formic acid).

결과에서 알 수 있듯이, 5가지 탄소원 중 메탄올을 탄소원으로 사용했을 때 가장 많은 메탄 가스를 생성하였는데, 이는 실험에 사용한 슬러지에는 메탄올을 이용하여 메탄을 발생시키는 미생물이 많은 것으로 사료된다. 또한, sodium acetate를 탄소원으로 사용하였을 때의 메탄 생성율은 초기에는 적은 수치를 나타내나 시간이 경과함에 따라 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 메탄올만을 이용하여 최대로 메탄을 생성하는 농도 측정을 위해 메탄올 농도를 각각 0.1, 0.5, 1, 2, 3 M을 첨가하여 배지를 제조한 후 실험을 진행한 결과 0.5 M의 메탄올을 사용했을 때 최대의 메탄을 얻을 수 있었다(그래프 생략).

결과적으로, 메탄 생성 시에 가장 많은 영향을 주는 탄소원은 메탄올과 acetic acid인 것으로 판명되었으며, 더 많은 메탄을 얻고자 하여 탄소원을 고려할 시에는 메탄올과 acetic acid를 고려하는 것이 좋다고 사료된다.

메탄 가스 생성에 영향을 줄 수 있는 질소원 중 NH_4Cl , KNO_3 , NH_4NO_3 , 그리고 $NaNO_3$ 와 같은 네가지 질소원을 배지에 첨가한 후 30°C에서 4일간 정치 배양하여 메탄 가스 생성량을 조사하였다. 상기 질소원을 각각 0.03%로 첨가한 배지를 제조한 후 상기 조건에서 정치배양한 후 메탄 가스 발생량을 측정하여 Fig. 4에 보였다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 상기 질소원 네 가지 중 NH_4Cl 을 첨가한 배지에서 가장 많은 메탄 가스가 발생되었으나, 다른 세 가지 질소원을 첨가한 배지에서는 메탄 가스 발생량이 적음을 알 수 있다.

질소원으로 사용한 네 가지 질소원은 크게 암모니아성 질소와 질산성 질소로 나눌 수 있는데, 결과적으로 보면 암모니아성 질소원이 질산성 질소보다는 메탄 가스를 발생시키는 데 효과적이라고 사료된다.

또한 가장 많은 메탄 가스 발생량을 보인 NH_4Cl 을 0.01% (w/v)에서 0.06%까지 0.01% 간격으로 제조한 배지를 사용하여 메탄 가스 발생에 대한 NH_4Cl 의 농도별 영향을 측정한다.

결과 NH_4Cl 0.03%까지는 계속적으로 증가하고 있으나 0.03% 이상의 농도에서는 약간 감소한 후 거의 일정한 메탄 가스 발생량을 보이고 있다(그래프 생략).

따라서, 실제 공정에서 더 많은 메탄 가스를 얻고자 한다면, 암모니아성 질소를 사용하고, 만일 NH_4Cl 을 질소원으로 사용한 경우에는 0.03% (w/v)를 사용하는 것이 메탄 가스 생성 효율을 높게 할 수 있을 것으로 사료된다.

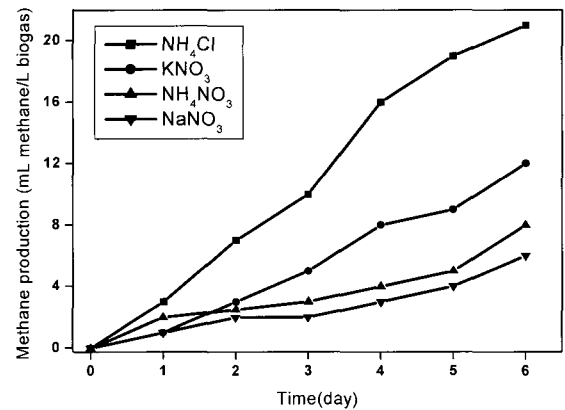


Figure 4. Effect of nitrogen sources on methane production (■ : NH_4Cl , ● : KNO_3 , ▲ : NH_4NO_3 , ▼ : $NaNO_3$).

메탄 발생에 대한 저해제의 영향

2-Bromoethanesulfonic acid를 저해제로 사용하여 메탄 가스 발생에 대한 영향을 조사하였다. 첫 번째로 진행한 실험은 상기 저해제를 각각 0.1, 0.3, 0.5 M을 첨가한 배지를 제조한 후 시간 경과에 따른 메탄 가스 발생량을 측정하였으며 이 결과를 Fig. 5에 보였다.

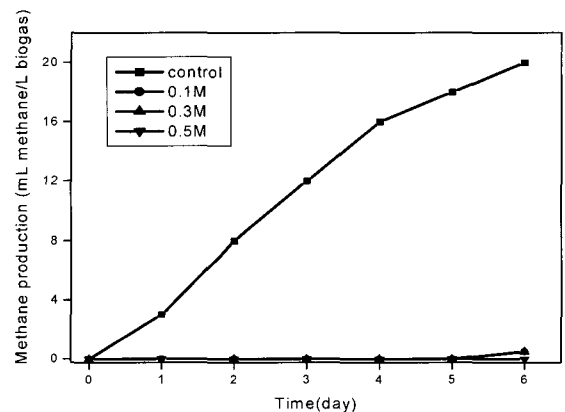


Figure 5. Effect of inhibitor on methane production-I (■ : Control, ● : 0.1 M, ▲ : 0.3 M, ▼ : 0.5 M).

Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 저해제를 첨가하지 않은 배지에서는 계속적으로 메탄 가스가 생성되고 있으나, 저해제를 조금이라도 첨가한 배지에서는 메탄 가스가 거의 생성되지 않았다. 이는 메탄 가스 생성 세균 특유의 조효소인 methylcoenzyme M reductase를 저해하여 메탄 생성을 저해한다.

다는 보고(6, 7)와도 일치하는 결과이다.

두 번째로 진행한 실험은 메탄 가스가 계속적으로 발생하는 도중에 상기 저해제를 첨가했을 때의 메탄 가스 발생량 변화를 측정하였으며, 이 결과를 Fig. 6에 보였다.

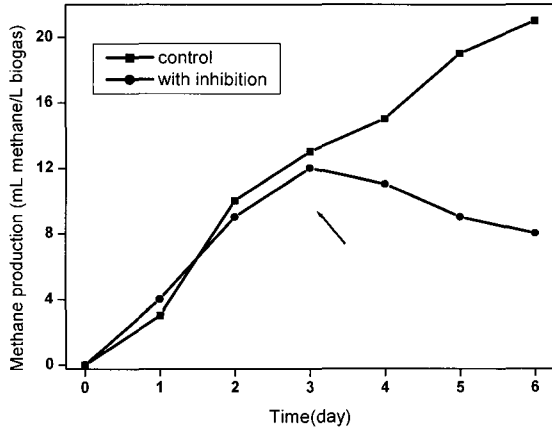


Figure 6. Effect of inhibitor on methane production-2 (■ : Control, ● : With inhibition).

두 번째 실험결과도 첫 번째 실험과 마찬가지로 저해제를 첨가하지 않은 배지에서는 메탄 가스가 계속적으로 발생하고 있는 반면, 메탄 가스가 계속적으로 발생되고 있는 도중에 저해제를 0.02 M 첨가한 (Fig. 6에서 화살표로 표시한 곳) 배지에서는 메탄 가스 발생량이 증진된 후 급격히 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 배지에 첨가한 저해제에 의한 결과로 사료된다.

따라서, 실제 공정에서 더 많은 메탄 가스를 얻고자 한다면 배지에 상기 저해제가 극미량이라도 함유되어 있는지를 확인하여 상기 저해제의 영향이 없도록 해야 할 것으로 사료된다.

유기산 분석

메탄 생성 단계 (메탄 발효 3단계)를 예측해 보기 위해 유기산과 pH를 측정하여 Fig. 7에 보였다.

Fig. 7에서 보면, pH가 낮아짐에 따라 유기산의 발생이 증가하였으며, 메탄 가스 발생량 또한 계속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 보고된 바와는 pH 5.2까지 저하되면서 유기산 발생도 증가하였으나, pH 5.2가 되면서 유기산 발생이 정지되고, 메탄 가스 발생도 저하된다는 보고가 있다(11).

배지 내에 가장 많은 유기산은 formic acid이었으며, 두 번째로 많이 생성된 물질은 succinic acid였고, 미량의 phytic acid가 그 뒤를 차지하고 있었다. 이에 유기산 분석에 있어 formic acid를 기준으로 정하여 실험을 진행하였다. HPLC를 사용한 측정에서, retention time은 17.5분, succinic acid는 16분, phytic acid는 8.5분으로 측정되었으며 이를 Fig. 8에 보였다.

실험 초기에 발생된 유기산 중 formic acid의 양은 0.01 M이었으며, succinic acid는 0.02 M, phytic acid는 0.001 M이 검출되었으며, 실험이 진행되면서 유기산 생성량이 점차로

증가되어 formic acid의 경우, 생성량이 0.1 M까지 증가되었다.

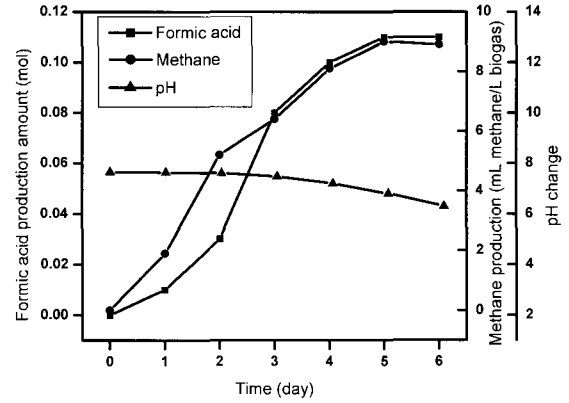


Figure 7. The change of organic acid, pH, and methane production with time (■ : Organic acid, ● : Methane, ▲ : pH).

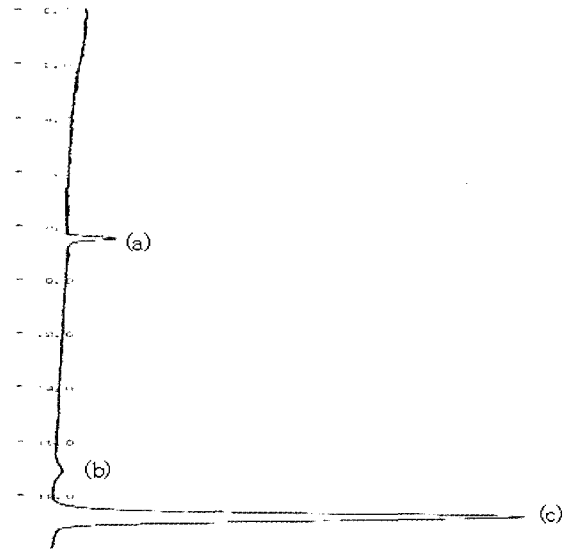


Figure 8. Chromatogram of organic acid produced in anaerobic fermenter ((a) : Phytic acid, (b) : Succinic acid, (c) : Formic acid).

Fig. 8에서 볼 수 있듯이, pH 변화는 실험 초기 7.5에서 시작되어 pH 6.3까지 내려갔다. 이는 유기산 발생량이 증가하면서 배지의 pH를 낮추는 효과가 생겨 배지의 pH가 내려간 것으로 사료되며, pH 저하와 함께 메탄 가스 발생량은 실험 중반기까지는 점차 증가하는 경향을 보이다가 pH가 6 부근이 되면서 메탄 가스 발생량은 거의 일정한 수준을 보였다. 이는 3.3절에서 보인 메탄 가스 발생에 대한 pH의 영향에서 조사된 바와 같이 pH가 중성 영역일 때, 가장 많은 메탄 가스를 생성하는 것과 같은 경향을 보이고 있으며, pH가 6 이하로 내려가면서 메탄 가스 발생이 일정하게 되는 것과 같은 결과를 얻었다. 유기산이 생성되며 낮아진 pH를 관측함에 따라 메탄 가스 생성량을 예측할 수 있는데, pH가 6 이하로 낮아진 경우에는 배지의 pH를 조정하여 중성 부근으로 유지하는 것이 메탄 가스 생성에 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

다. 또한 pH가 6이하로 계속 낮아지는 경우에는 유기산을 생성하는 균과 생성된 유기산을 이용하여 메탄 및 CO₂로 만드는 미생물간의 조화가 순조롭지 않다(3, 4)는 것을 뜻하므로, 이에 대한 대책을 강구해야 한다고 사료된다.

결과적으로, 유기산이 생성되면서 pH가 내려가는데, 이 pH의 변화가 없을 때를 생성되는 유기산과 소모되는 유기산(생성된 유기산을 이용하여 메탄 생성) 간의 비율이 일정한 시기로 보고, 상분리 발효에 의한 2단계에서 3단계로의 전환을 진행해야 할 시점으로 사료된다.

요 약

본 연구의 목적은 메탄을 최대량 발생시킬 수 있는 최적조건을 탐색하는데 있다. 탐색한 최적조건 인자로는 온도, pH, 탄소원, 그리고 질소원이며, 메탄 발생에 영향을 주는 저해제에 대해서도 조사하였다. 결과적으로, 온도는 30°C, pH는 중성영역, 탄소원은 methanol, 질소원은 NH₄Cl에서 최대의 메탄을 얻을 수 있었으며, 메탄 생성에 대한 저해제의 영향을 조사한 결과 10 mM 미만의 극소량이라도 2-bromoethanesulfonic acid가 존재할 경우 메탄 발생량이 감소하는 결과를 보였다. 메탄 발생에 대한 pH 변화를 조사해 본 결과, pH가 7.5에서 6.5로 내려가는 동안에는 메탄 발생량이 증가하였으나, 6.5에서 6.0으로 변화되면서는 메탄 발생량이 감소하였다. 따라서 pH 변화를 실시간으로 측정하여 상분리 발효를 적용하면 최적 메탄 생성 조건을 유지할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 메탄 발생 시 배지 내에 생성되는 유기산을 측정해 본 결과 생성된 유기산 중 formic acid가 0.1 M로 최대량을 보였다.

감 사

본 연구는 2002년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 진행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 본 연구는 과학기술부에서 지원한 국가지정연구실사업 (과제번호 M1-0203-0-0055)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Chynoweth, D. P. and J. M. Owens (2001), Renewable methane from anaerobic digestion of biomass, *Renewable Energy* **22**, 1-8.
2. Joonmoo, H., P. Jongan, and S. Busoon (1998), Performance enhancement of anaerobic treatment of waste sludge by chemical pretreatment, *Kor. J. Sanitation* **13**, 16-25.
3. Perez, M. and L. I. Romero (2001), Organic matter degradation kinetics in an anaerobic thermophilic fluidised bed bioreactor, *Anaerobe* **7**, 25-35.
4. Shapton, D. A. and R. G. Board (1971), *Isolation of Anaerobes*, Academic press, London, New York.
5. Hongbok, C. and K. Yoonshin (1997), A study on factors affecting anaerobic digestion of waste activated sludge, *Kor. J. Env. Hlth. Soc.* **23**, 28-33.
6. Hungate, R. E. (1963), Polysaccharide storage and growth efficiency in *Ruminococcus albus*, *J. Bact.* **86**, 848
7. Gibbs, B. M. and D. A. Shapton (1968), *Identification Methods for Microbiologists*, Academic press, London, New York.
8. Stronach, S. M. and A. T. Rudd (1986), Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment, *Anaerobe* 1-20.
9. Grabarse, W. and F. Mahlert (2001), On the mechanism of biological methane formation : structural evidence for conformational changes in methyl-coenzyme m reductase upon substrate binding, *J. Mol. Biol.* **309**, 315-330.
10. Nozhvnikova, A. N. and S. Rebak (2000), Anaerobic production and degradation of volatile fatty acids in low temperature environments, *Water Sci. Technol.* **41**, 39-46.
11. Gim, B. J. (1990), Economic scheduling of multiple feedstock biogas production systems on two identical digesters, *J. Kor. OR/MS Soc.* **15**, 37-46.