

해조류의 혐기성 발효를 이용한 메탄 생산

김정민, 이영호[†], 정성훈[†], 이진태, 조무환*

영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

[†](주)하이드로젠파워 바이오에너지사업본부 바이오가스팀
700-732 대구광역시 중구 동인동 2가 50-3번지

(2010년 2월 8일 접수; 2010년 3월 11일 수정본 접수; 2010년 3월 17일 채택)

Production of Methane from Anaerobic Fermentation of Marine Macro-algae

Jeongmin Kim, Yeungho Lee[†], Sunghoon Jung[†], Jintae Lee, and Moo Hwan Cho*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

[†]Biogas team, Bioenergy Project Division, Hydrogen power Co., Ltd
50-3 Dongin-dong 2-ga, Jung-gu, Daegu 700-732, Korea

(Received for review February 8, 2010; Revision received March 11, 2010; Accepted March, 17, 2010)

요 약

해조류를 바이오매스로 이용하는 혐기성 발효를 통해 메탄을 생성하는 연구를 수행하였다. 먼저 원소분석을 통한 다시마, 미역, 툇 등 세 종류의 바이오매스의 이론 메탄가스 전환량을 구한 결과, 분석한 세 종류의 해조류는 C 34 ~ 36%, H 5%, O 37 ~ 43%, N 2 ~ 4%, S 0.4 ~ 0.7%, ash 14 ~ 21%를 포함하고 있었으며, 이론적으로 56 ~ 60%의 메탄전환이 가능한 것으로 나타났다. 이는 g VS(고형분) 당 442 ~ 568 mL의 메탄가스를 생산할 수 있는 양이다. 생물학적메탄잠재력 (Biological Methane Potential, BMP) 시험을 통하여 실제 메탄가스를 측정된 결과, 다시마에서 최대 메탄생성수율 (52%)을 보였다. 이어서 회분식으로 메탄가스 생산에 영향을 미치는 여러 가지 인자들 (유기물 농도, pH, 염분, 입자크기, 그리고 시료전처리)에 대한 조사를 통해 최적의 메탄가스 생산조건을 구하였다. 전처리한 다시마 5 g VS/200 mL를 pH 8조건에서 염분 제거 없이 사용했을 때 이론치의 51%(197.1 mL/g VS)를 얻었고, 더욱이 습식멸균기로 해조류를 전 경우 27% 증가한 268.5 mL/g VS 메탄가스를 생산할 수 있었다. 또한 연속반응기 (7 L 운영부피/10 L 반응기)를 이용하여 65일 간 운전한 결과 하루 최대 약 1.4 L의 메탄가스 (평균 메탄함량 70%)를 생산할 수 있었다.

주제어 : 해조류, 바이오가스, 메탄, 생물학적메탄잠재력(BMP)시험, 혐기성 발효

Abstract : Methane was produced from the anaerobic digestion of marine macro-algae. Elemental analysis was first performed to estimate the theoretical methane production of three macro-algae (*Undaria pinnatifida*, *Laminaria japonica*, *Hizikia fusiformis*). Three algae were found to contain C 34 ~ 36%, H 5%, O 37 ~ 43%, N 2 ~ 4%, S 0.4 ~ 0.7%, and ash 14~21%, and the theoretical methane content was in the range of 56 ~ 60%, which can produce 442 ~ 568 mL CH₄ per g of volatile solid (VS). Using the biological methane potential (BMP) test, we found that *L. japonica* resulted in the highest yield of methane (52%). Moreover, various operational conditions, such as algae amount, pH, salinity, particle size, and pre-treatment, were investigated in order to find an optimal condition of anaerobic digestion. At pH 8.0, the autoclaved *L. japonica* (5g VS/200 mL), when used

* To whom correspondence should be addressed.
Email: mhcho@ynu.ac.kr

without washing salt, produced 268.5 mL/g VS which is 65% of the theoretical methane productions. Furthermore, using a CSTR (with the working volume of 7 L out of the total volume of 10 L), we have successfully operated the reactor for 65 days and obtained maximum methane production rate of 1.4 L/day with purity of 70%.

Keywords : Marin macro-algae, Biogas, Methane, BMP test, Anaerobic digestion

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈과 CO₂ 배출량의 증가로 인한 환경오염이 커다란 문제로 대두되면서 신재생에너지의 청정생산기술의 중요성이 급부상하고 있다. 이에 여러 신재생에너지 분야와 마찬가지로 전 세계적으로 바이오연료 생산에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기후변화에 관한 정부 간 패널(Intergovernmental Panel on Climate Change)에 따르면, 바이오연료는 CO₂를 광합성으로 소모하는 지속가능한 바이오매스를 이용하여 연료를 생산하므로 바이오연료 사용에 의한 CO₂ 배출은 국가 배출량에서 제외되며, 또한 바이오연료는 기존의 수송용 엔진에 바로 사용할 수 있는 장점이 있다[1, 2].

바이오연료 생산은 크게 세 가지로 나눌 수 있는데, 첫째, 작물과 목질계를 이용한 에탄올 또는 부탄올 생산과, 둘째, 식물성 기름을 이용한 바이오 디젤생산과, 셋째는 유기폐기물을 이용한 바이오가스 생산이다[2, 3]. 바이오매스의 원료가 되는 당질계(사탕수수, 사탕무 등), 전분질계(옥수수, 감자, 고구마 등), 목질계(나무, 볏짚, 폐지 등) 중 당질계와 전분질계는 식량자원과 연관됨으로써 장기적인 관점에서 원료수급의 불안정으로 인한 원료비 상승과 원료확보 문제가 상존한다. 또한 목질계는 식량으로서 활용가치가 없어 원료수급의 안정성이 확보될 수 있으나, 공정상 반드시 수반되어야 하는 리그닌의 제거 공정으로 인한 공정비 상승과 함께, 당화수율이 낮아 경제성이 낮은 단점이 있다[4, 5].

다른 바이오매스에 비해, 해조류는 생장성이 우수하며 가용재배면적이 넓으며, 에너지전환수율이 매우 높아 기존의 당질계보다도 경제적이다. 해조류의 생산은 대한민국 근해에서 연 3~4회 수확 가능하며, 동남아의 아열대기후를 이용할 경우 연 6회까지 수확 가능하다[6]. 또한, 목질계에서 반드시 제거해야 하는 리그닌 성분이 없으므로 제조공정이 간단하다. 다시마속 같은 거대조류는 메탄가스를 생산하기 위한 탁월한 기질로 알려져 있고[6], 생물학적 방법을 이용한 메탄가스 생산에 음식폐기물 등의 유기성 폐기물을 함께 기질로 이용할 경우에도 높은 효율 및 낮은 생산비용 등의 특징을 나타낸다[6]. 갈조류인 다시마와 마크로키스티스속의 경우 다른 바이오매스 자원과 비교하여 다소 높은 메탄생성수율을 보인다. 그러나 꼬시래기와 모자반속과 같은 해조류의 경우에는 상대적으로 낮은 메탄생성수율을 보이기 때문에 메탄생성공정에는 적합하지 않다고 사료된다[7]. 또한 해조류를 이용하여 바이오에탄올(bioethanol), 바이오디젤(biodiesel), 바이오수소(biohydrogen) 생산의 연구가 활발히 이루어지고 있다[6, 7]. 하지만 해조류를 바이오매스로

이용한 경우 최대로 생산할 수 있는 메탄의 이론수율과 실제 메탄생성량에 대한 보고가 없으며, 또한 실제 공정에서 얻을 수 있는 최대 생성량에 대한 정확한 자료가 부족한 실정이다.

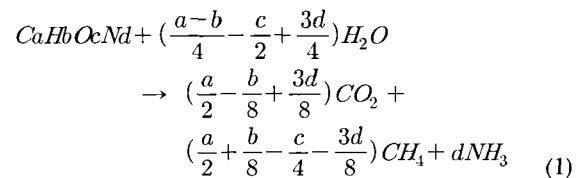
BMP test는 Owen (1979), Shelton & Tiedje (1984) 등에 의해 고안되었다[8]. 처음에는 혐기성 조건에서 유기물의 생분해도 및 분해반응에 있어서의 미생물에 대한 독성을 평가하기 위한 용도로 사용되었지만, 현재는 폐기물로부터의 잠재 메탄가스 발생량을 결정하는 데 주로 사용되고 있다[7, 8]. 따라서 BMP test는 혐기성 반응의 최적조건에서 유기물이 생물학적으로 분해될 때 발생할 수 있는 메탄가스의 발생량 및 발생속도를 평가할 수 있는 방법으로 인식되고 있다.

본 연구에서는 인근 근해에서 용이하게 구할 수 있는 해조류(미역, 다시마, 툇)를 바이오매스로 이용하기 위한 연구로써, 혐기성 발효를 통한 메탄가스 생산을 위한 기초적인 자료인 원소분석과, 회분식 BMP test는 통해 최적의 메탄생성조건을 구하고, 실제 공정과 유사한 연속실험을 수행하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 원소분석 및 이론 메탄가스 전환량

원소분석은 물질이 포함하고 있는 원소의 종류를 화학적으로 분석하는 방법으로, 본 실험에서는 원소분석을 통해 해조류가 함유하고 있는 원소들의 함량을 정량적으로 분석하고, 이를 이용하여 이론 메탄가스 전환량을 결정하는 데 사용하였다. 사용한 원소분석기기는 Thermo Fisher Scientific사의 Elemental Analyzer (Flash EA1112, TCD type, Simultaneous C, H, N, S/O)를 사용하였다. 원소분석기에 사용된 반응기온도는 900℃ (C, H, N, S)와 1060℃ (O)를 사용하였고, 분석시간은 10 분, polarity는 10³을 사용하였다. 각각의 해조류를 동결건조 한 후 원소분석 결과를 혐기성 완전분해 반응식(식 1)에 대입하여 37℃에서의 이론 메탄가스 전환량을 결정하였다.



2.2. 생물학적 메탄잠재력 시험 (BMP test)

실험방법은 먼저 2 L버커에 증류수를 1 L 넣은 후 영양액

(nutrient solution) 27 mL를 넣고, 증류수를 773 mL 더 넣은 다음, He 가스를 이용하여 O₂를 치환시키면서 15분간 가열하고, 상온에서 식혔다. Fe₂Cl₂ · 4H₂O를 0.66 g 첨가하고, He 가스로 계속 치환하면서 환원분위기를 제공하기 위하여 Na₂S · 9H₂O를 0.9 g과 NaHCO₃ 8.4 g 첨가하여 배지를 만들었다. 또한 메탄가스 생산을 하는 메탄 생성균(양돈 분뇨)을 접종하기 위하여 메탄 생성균이 들어있는 식중 슬러지 5g VS의 200 mL를 배지에 첨가하였다. 식중 슬러지균으로 사용되어진 메탄 생성균은 경기도 파주위생처리사업소에서 가축분뇨 처리에 사용되어지는 복합균주를 사용하였으며, 양돈분뇨를 기질로 사용하여 1년간 계대 배양하여 사용하였다. 식중슬러지의 성상은 다음과 같다: T-COD 21,070 mg/L, T-BOD 3,678 mg/L, VS 10,878 mg/L, TS 24,938 mg/L, 총질소 4,484 mg/L, 총인 356 mg/L, VFA 423 mg/L, 알칼리도(CaCO₃) 14,200 mg/L. 각각의 시료가 담겨진 250 mL 삼각플라스크에 배지를 200 mL씩 혐기조건하에서 첨가하고, 실리콘 마개로 공기를 차단시킨 후 테이프 처리하여 BMP test를 위한 시험병을 만들었다. 37°C 항온기에서 배양하고, 24시간마다 가스 발생량을 측정하였다. 또한 혐기성반응의 최적조건을 만들기 위하여, 영양액 (100 mL 증류수에 1.67 g CaCl₂ · 2H₂O, 2.66 g NH₄Cl, 12 gMgCl₂ · 6H₂O, 0.133 g MnCl₂ · 4H₂O, 8.67 g KCl, 0.038 g H₃BO₃, 0.018 g CuCl₂ · 2H₂O, 0.017 g Na₂MnO₄ · 2H₂O, 0.014 g ZnCl₂, 0.2 g CoCl₂ · 6H₂O을 녹인 용액)을 사용하였다.

2.3. 가스 발생량 분석

혐기성소화 및 BMP test에 의해 발생한 바이오가스를 FID Detector의 GC-14A gas chromatography를 이용하여 가스분석을 하였다. 발생한 바이오가스 중 CO₂와 CH₄를 제외한 나머지(H₂S 등) 성분들은 그 양이 무시할 수 있을 정도의 미량이므로 측정 항목에서 제외시켰다. 또한 FID Detector는 CH₄만을 검출해 낼 수 있기 때문에 전체 발생한 바이오가스량 내의 메탄가스 함량을 분석하여 전체 바이오가스 중 메탄가스의 함량을 구할 수 있다. 메탄가스 분석을 위해 He를 carrier 가스로 사용하고, inject와 detector를 150°C로, column을 100°C를 유지하고, 발효공정으로부터 가스주사기를 통해 채취된 0.2 mL의 가스를 직접 주입하여 메탄가스 함량을 측정하였다.

2.4. 시료 전처리

2.4.1. 염분제거

해조류의 경우 해수에서 기인한 많은 양의 염분을 포함하고 있으며, 이로 인한 혐기성 분해반응 저해 정도를 알아보기 위하여 전처리 방법으로써 염분을 제거하였다. 염분 제거방법으로 해조류 1 g 당 500 mL의 증류수를 이용해 충분히 세척하였다. 시료를 세척하기 전 염분농도는 다시마 3%, 미역 3%, 톳 6%이었으나, 시료를 세척한 후 염분게로 재측정하였을 때 시료별 염분농도가 모두 0%로 나타났으므로 염분이 모두 제거되었다고 가정하였다. 용해 가능한 염분을 제거한 후 시료를 다시 동결 건조시킨 다음 염분을 제거하지 않은 해조류와

BMP시험을 통하여 염분의 메탄가스 생산 저해를 분석해 보았다.

2.4.2. 시료 분쇄

입도분포에 따른 BMP test를 실시하여 입도분포에 의한 혐기성 메탄발효 효율을 평가하였다. 분쇄방법은 pulverizer를 사용하여 여러 번 분쇄를 한 후 sieve(pore size : 250, 500, 720 μm)를 사용하여 각각의 크기별로 분류하였다.

2.4.3. 시료 표면처리와 전자현미경

표면처리 방법으로 사용된 전처리 방법은 분쇄(pulverization), 시료 균질화(homogenizer), 쪄(120°C에서 30분간 autoclave 사용)의 방법을 사용하였다. 각각의 표면처리 방법을 거친 후 전자현미경 FE-SEM(일본 HITACHI사, S-4200)을 이용하여 5.0 kV 10.0 μm 비율로 시료표면을 분석하였다.

2.5. 연속식 단상 혐기성 실험

해조류를 이용한 메탄가스를 연속적으로 생산하기 위해, 기존의 유기성 폐기물 혐기성 메탄발효실험을 기반으로 7 L/10 L (운영 부피/반응기 부피) 부피의 연속식 실험장치를 제작하였다. 연속식 실험장치는 자체 교반이 가능하며, 시료의 주입, 배출, 혐기 조건의 확인이 가능하다. 반응기 아래쪽에 교반기를 설치하여 CSTR공법과 같이 자체 교반을 하고, 온도센서 및 히터를 장착하여 온도가 항상 37°C로 유지되도록 하였다. 또한 상부에 시료주입구 및 발생하는 바이오가스를 포집하기 위한 tedra beg 등에 의하여 공기가 유입되지 않도록 gas tight 밸브 및 실리콘 코팅을 하였다.

설계한 단상 혐기성 소화조를 아래의 실험방법에 따라 운영하였다. 실험 중 항온 캐비닛의 온도 및 시료유입, 배출, 발생 바이오가스의 포집 등을 매일 점검하고, 발생한 바이오 가스를 분석하여, 전반적인 실험 data base를 확보하였다. 실험방법은 BMP test에서 가장 최적의 조건을 나타낸 시료(다시마 5 g VS/L)를 사용하여 혐기성 메탄발효를 연속적으로 운영하였다. 초기조건 설정에 사용한 우분 및 메탄발효슬러지에 의해 생성된 바이오가스가 제거되고, 반응기가 안정화되기 위해서 10일 ~ 15일이 소요되므로 이 기간 동안 안정화를 가진 후에 반응기가 안정화(발생 바이오가스량 감소)되면 HRT 30일에 해당하는 시료(237 mL/Day)를 매일 주입 및 배출하여 연속적으로 장치를 운영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 해조류의 원소 분석과 이론 메탄가스 전환량 추정

세 종류의 시료를 동결건조한 후 원소분석 한 결과는 Table 1와 같다. 세 가지 해조류의 성분은 산소와 ash를 제외한 성분은 유사한 수치를 보여준다.

혐기성 완전분해 반응식에 위의 원소분석 결과를 대입하여 37°C에서의 메탄가스 전환량을 환산한 결과, 세 가지 해조류 모두 비슷한 이론 메탄가스 전환량을 나타내었다(Table 2). 일

Table 1. The composition in weight % of macro-algae obtained by elemental analysis

Biomass	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulphur	Ash
<i>Undaria pinnatifida</i>	34.1	5.2	36.7	3.6	0.4	20.5
<i>Laminaria japonica</i>	34.1	5.4	41.2	1.9	0.4	17.0
<i>Hizikia fusiformis</i>	36.1	4.9	42.8	1.7	0.7	13.8

Table 2. Theoretical biogas production of three macro-algae at 37°C

Types of macro-algae	Biogas	Production (mL/g VS)	Content
<i>Undaria pinnatifida</i>	CO ₂	404.2	47%
	CH ₄	391.4	45%
<i>Laminaria japonica</i>	CO ₂	387.4	48%
	CH ₄	380.1	47%
<i>Hizikia fusiformis</i>	CO ₂	415.7	51%
	CH ₄	365.5	45%

레오, 미역(*Undaria pinnatifida*) 시료의 유기물 g VS당 전환 가능한 바이오가스량은 CO₂ 404.2 mL과 CH₄ 391.4 mL이었으며, 각각의 이론함량은 CH₄ 45%과 CO₂ 47% 임을 알 수 있었다. 그 외에 NH₃ 및 H₂S 등의 기체도 생성이 되나, NH₃의 경우 pH 9 이하에서는 대부분이 물에 NH₄⁺로 존재하고, H₂S는 시료별 발생하는 S의 양이 극히 미량이므로 본 실험에서는 CH₄와 CO₂만 고려하였다.

3.2. BMP test를 통한 실제 메탄가스 발생량 측정

원소분석결과 얻어진 이론 메탄가스 전환량을 BMP test를 이용해 실험적으로 평가해 보았다. 각각의 실험은 발생하는 바이오가스량이 완전히 없어지는 24 ~ 45일 동안 진행되었다. 최적인 메탄가스 생산조건을 도출하기 위해, 시료의 종류, 유기물 농도, pH, 시료 전처리 변화 등의 조건을 달리하여 BMP test를 수행하였다.

3.2.1. 시료의 종류에 따른 메탄가스 발생량

일반적으로 혐기성 메탄발효 공정에서는 가축분뇨 폐기물 및 음식물 쓰레기 등을 많이 사용하는데, 본 실험에서는 해조류를 사용하여 메탄가스를 생산하였다. 시료별 메탄가스 생산량을 원소분석 결과로 얻은 이론 메탄가스 전환량과 BMP test에서의 실제 측정량을 비교하여 그 수율을 Table 3에 나타내었다. 그 결과 다시마가 51.9%로써 가장 높은 수율을 보였다. 나머지 시료들은 혐기성 메탄발효 공정에 적용했을 때 40% 이하의 낮은 수율을 보였고, Figure 1에서와 같이 메탄가스 생산량 또한 적었다. 따라서 BMP test를 통하여 혐기성 메탄가스 생산 공정에 적합한 시료는 다시마인 것으로 판단된다.

BMP test 결과로 얻은 실제 메탄 생산량(Table 3)과 이론메탄가스 전환량(Table 2)을 비교하면 다소 차이가 나는 것을 볼

Table 3. Methane production with three macro-algae obtained by the BMP test

Types of macro-algae	CH ₄ (mL/g VS)	Content (%)	Yield (%)	BMP test Period (Day)
<i>Undaria pinnatifida</i>	162.8	42.1	41.6	34
<i>Laminaria japonica</i>	197.1	48.5	51.9	35
<i>Hizikia fusiformis</i>	57.3	17.2	15.7	24

수 있는데, 그 이유는 각각의 시료들이 혐기성 분해 반응에서 가수분해 정도가 다르기 때문이라고 보인다. 따라서 메탄 생성 수율을 높이기 위해서는 전처리과정이 반드시 필요하다고 사료된다.

3.2.2. 유기물 농도에 따른 메탄가스 발생량

시료 중 휘발성 고형물의 양을 측정하여 유기물농도(2.5, 5, 10 g VS/L)에 따른 메탄가스 생산능력을 비교해 보았다. VS는 550°C 전기로에서 온도 상승과 감소를 제외한 15분간 각각의 시료를 가열한 후 열적 감량을 통하여 계산하며, 그 결과 각각의 시료에 대한 VS는 미역 837 mg VS/g, 다시마 666 mg VS/g, 툯 745 mg VS/g이다.

Figure 2는 다시마를 이용한 BMP test에서 유기물 농도를 달리하였을 때 각각에 대한 메탄가스 발생량을 나타낸 것이다. 실험방법은 2.2절과 같으며, 37°C, pH 8의 조건에서 발생하는 바이오가스가 완전히 없어질 때까지 실험이 진행되었다. 유기물 농도에 따른 BMP test 결과 5 g VS/L 일 때 2.5 g VS/L 보다 다소 높은 메탄생성을 보였으며, 유기물 농도가 10 g

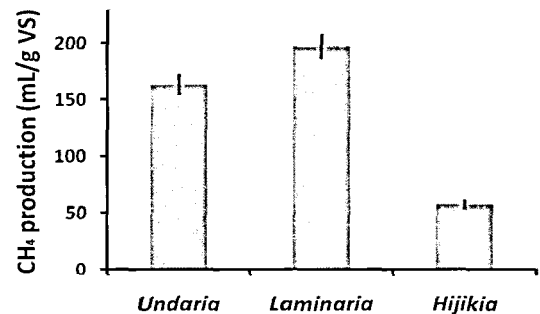


Figure 1. Comparison of methane productions with three different macro-algae. Each value was obtained by averaging the data from at least two independent cultures. The standard deviation of the data is shown on each bar.

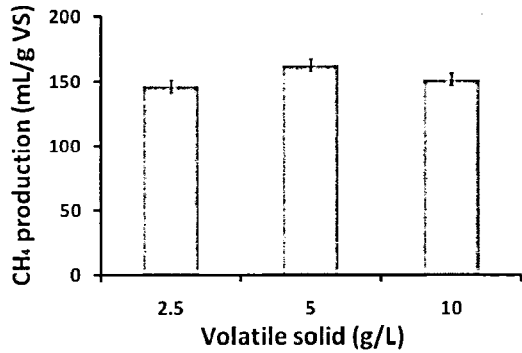


Figure 2. Effect of volatile solid on methane production with *Laminaria japonica* at 37°C and pH 8.0. Each value was obtained by averaging the data from at least two independent cultures. The standard deviation of the data is shown on each bar.

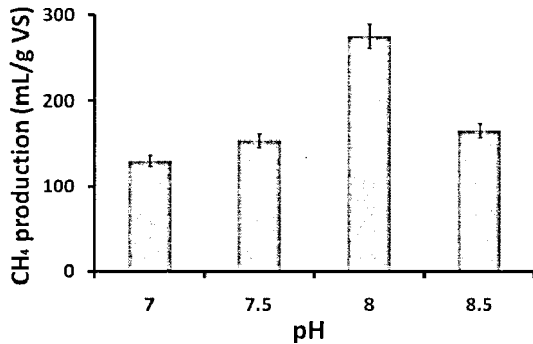


Figure 3. Effect of pH on methane production using *Laminaria japonica*. Each value was obtained by averaging the data from at least two independent cultures. The standard deviation of the data is shown on each bar.

VS/L 일 때는 오히려 바이오가스 생산 저해가 나타난다.

3.2.3. pH 변화에 따른 메탄가스 발생량

일반적으로 혐기성 소화에서 pH가 매우 큰 영향을 미치는 요인으로 알려져 있으므로[9] 본 실험에서도 다시마 시료를 이용하여 pH에 대한 영향을 평가해 보았다. 실험에서 pH는 0.1 M HCl 용액과 0.1 M NaOH 용액으로 조절하였다. 실험결과 pH 8에서 가장 높은 메탄가스 생산을 나타내었으며, pH 8에서 pH가 0.5 범위만 달라져도 큰 저해가 일어남을 알 수 있다 (Figure 3).

3.2.4. 전처리 방법에 따른 메탄가스 발생량

축산폐기물 중 양돈 분뇨의 경우 원 시료를 그대로 혐기성공정에 사용이 가능하나, 해조류의 경우 전처리방법에 따라 바이오가스 (CH₄과 CO₂) 발생이 크게 달라진다[9]. 따라서 여러 가지 전처리방법에 따른 메탄가스 생산능력을 비교해 보았다.

해조류는 생육 특성상 많은 양의 염분을 포함하고 있다. 염분계로 시료의 염분농도를 측정된 결과, 미역 3.5%, 다시마

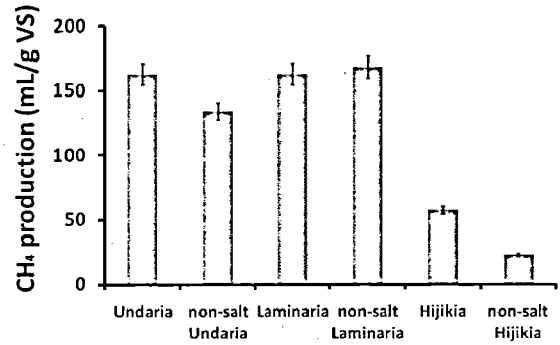


Figure 4. Effect of salinity on methane production. Each value was obtained by averaging the data from at least two independent cultures. The standard deviation of the data is shown on each bar.

3.4%, 툷 6.2%의 염분을 포함하고 있었다. 따라서 염분 농도에 의한 메탄가스 생성 저해를 평가하기 위한 실험을 하였다. 실험 결과 염분에 의한 반응 저해가 예상과는 달리 크지 않은 것으로 판단된다(Figure 4). 다시마의 경우 발생한 메탄 가스량이 소폭 증가하였으나 미역과 툷의 경우 오히려 메탄가스량이 감소되는 것으로 확인되었다. 이는 세척과정에서 메탄 생성에 필요한 성분들이 함께 제거된 것으로 보이며, 염분 세척 시 사용되는 비용 등을 감안해 볼 때 해조류는 염분을 제거하지 않고 그대로 사용하는 것이 더 경제적인 것으로 판단된다.

해조류의 경우 양돈 분뇨 등과 달리 고체상이기 때문에 분쇄 과정이 필요하다. 메탄 생성균이 흡착하는 표면적이 분쇄정도에 따라 달라지기 때문에 입도분포가 메탄가스 발생에 영향을 주는 인자로 가정하였다. 실험 결과 예상과는 달리 입도분포에 의한 혐기성 메탄발효의 특성이 크게 달라지지 않음을 확인하였다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 입도분포가 작을수록 메탄가스 생산량이 소폭 증가하나 그 영향이 크지 않으므로, 비용 면을 고려할 때 미세분쇄를 하지 않는 것이 타당하다고 사료된다.

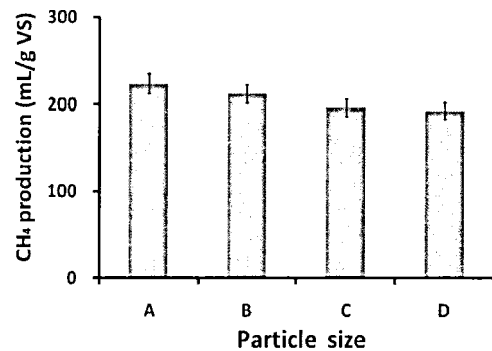


Figure 5. Effect of particle size on methane production using *Laminaria japonica*. (A: < 250 μm, B: 250 μm ~ 500 μm, C: 500 μm ~ 720 μm, D: > 720 μm). Each value was obtained by averaging the data from at least two independent cultures. The standard deviation of the data is shown on each bar.

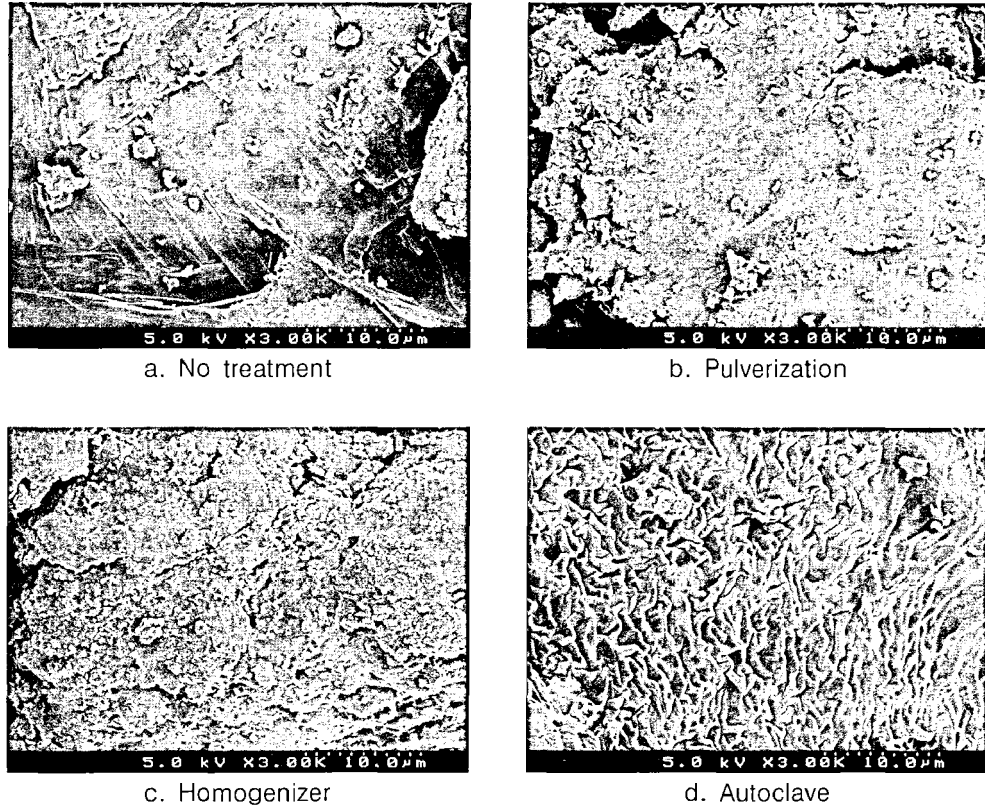


Figure 6. Surface morphology of *Laminaria japonica* after pretreatments.

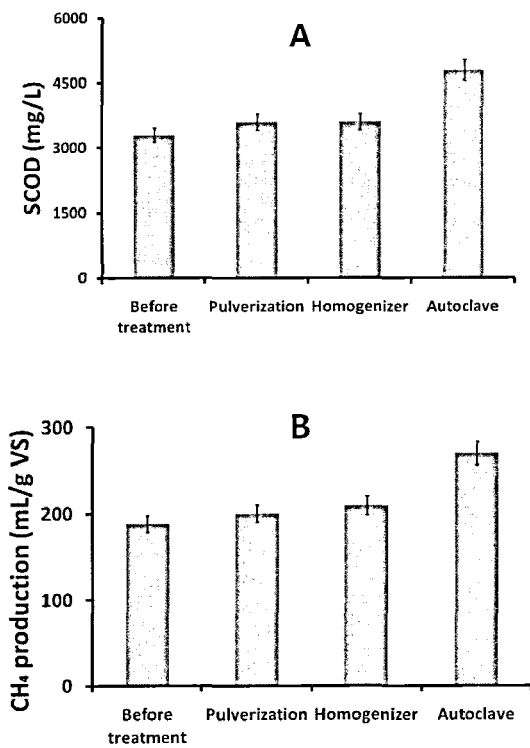


Figure 7. Effects of various pre-treatments on SCOD (A) and on methane production (B) using *Laminaria japonica*. Each value was obtained by averaging the data from at least two independent cultures. The standard deviation of the data is shown on each bar.

다. 하지만 교반이 있는 실제 공정에서는 입자의 크기에 따라 가스 발생속도가 다를 수는 있다.

시료 표면처리 방법이 혐기성 소화에 영향을 준다는 가정 하에 이를 증명하기 위하여 여러 가지 방법으로 표면 전처리를 하였다. 각각의 표면처리 방법을 거친 후 전자현미경으로 관찰한 결과, 시료 표면이 처리방법에 따라서 상당히 변화된 것을 관찰할 수 있었다 (Figure 6). 습식 찌름 (d in Figure 6)을 하였을 때 시료의 표면이 상당히 풀어진 것으로 보아, 시료의 용해도가 증가하였을 것으로 판단되었다. 이는 SCOD (soluble COD)의 변화를 통하여 설명할 수 있는데[9], 전처리 방법에 따른 SCOD를 측정된 결과 Figure 7A와 같이 일반적인 분쇄나 시료균질화에 비하여 찌름을 하였을 때에 SCOD가 1500 (mg/L) 증가한 것으로 보아 찌름을 통하여 시료의 용해도가 상당히 증가한 것으로 보인다. 이러한 전처리 과정을 거친 시료들에 대하여 BMP test를 실시한 결과 Figure 7B와 같이 찌름을 하였을 때가 그렇지 않았을 때보다 약 30%의 메탄 생성량이 증가하였고, 이는 SCOD 측정결과와 잘 일치하였다.

3.3. 연속식 단상 혐기성 운전

BMP test에서 얻어진 최적의 조건으로 실험실 규모의 pilot 을 연속식으로 운전하였다. 다시마를 이용한 연속식 단상 혐기성 실험장치에서는 반응기의 안정화를 위하여 실험 초기에는 시료의 유입 및 유출 없이 혐기성, 100 rpm 교반 조건에서 실험을 진행하였다. 그 결과 실험 시작 21일 경에 발생된 바이오

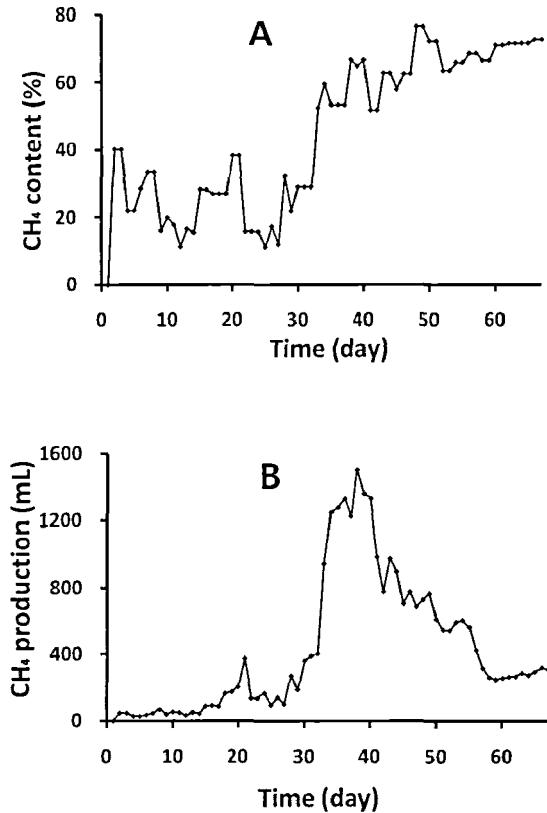


Figure 8. Methane content (A) and methane production from continuous anaerobic fermentor.

가스 및 메탄가스 함량의 변화를 볼 수 있었으며 (Figure 8), 이후에 발생하는 바이오가스량이 감소하기 시작한 21일부터 3일간 안정화 기간을 더 가진 후 실험시작 24일째 되는 시기부터 일정한 양(237 mL/day, HRT 30일 기준)의 시료를 연속식으로 유입 및 동일한 양을 유출하는 방법으로 실험하였다. 연속실험장치에서 다시마를 이용하여 생산 가능한 메탄가스의 양은 237 mL/day의 유량(7 L, HRT 30일, 5 g VS)에 대하여 최대 약 1.4 L/day의 메탄가스를 생산할 수 있는 양이다.

시료유입이 일어난 후 23일 부터 약 6일간은 발생하는 바이오가스와 메탄 함량이 소폭 감소하였으나, 실험 30일부터는 다시 증가하기 시작하여 23일부터는 메탄가스 발생이 상당히 증가하는 것을 볼 수 있었다. 실험 40일부터는 반응이 안정되어 전체 발생하는 바이오가스 중 메탄가스 함량이 평균 70%인 바이오가스를 생산할 수 있었지만, 메탄가스 발생량은 800 mL로 다소 낮게 측정되었다. 이는 다시마 시료의 용해도가 양돈분뇨에 비하여 낮기 때문이라고 판단되며, BMP test에서와 같이 시료의 전처리를 통하여 메탄가스 생산량을 증가시킬 수 있다고 사료된다.

운전 pH는 7.90 ~ 8.14로 다소 높게 측정이 되었는데, 현재 단상소화조 산발효조가 없이 단상 자체의 pH 조절만 하기 때문이다. 일반적으로 혐기성 소화에서 pH 6.5 이하로 떨어질 때 소화효율에 큰 영향을 미치지만, 실험결과 높은 pH에서는 그 영향이 적은 것으로 나타났다. 또한 BMP test에서 pH 8 일

때 혐기성 메탄발효가 최적임을 확인하였기 때문에 연속실험에서 pH변화에 의한 영향은 거의 없었다.

4. 결 론

해조류의 혐기성 발효를 통한 메탄가스를 생산하는 실험을 하였다. 이를 위하여 원소분석을 통한 이론 메탄가스 전환량을 구하였으며, 회분식으로 BMP test와 다양한 전처리 방법을 이용하여 최적의 메탄가스 생산조건을 도출하고 연속실험을 통하여 안정적으로 메탄을 생산할 수 있음을 보였다. 실험에 사용한 해조류(미역, 다시마, 툇) 중 다시마가 최대의 메탄생성을 나타내었고, 유기물 농도, pH, 시료 전처리가 메탄 생성에 중요한 인자임을 확인하였다. 특히 해조류의 전처리는 시료의 용해도를 높이기 위한 중요한 인자로 판단되었다. 최적의 조건에서 다시마를 이용한 경우 최대 268.5 mL/g VS 메탄가스를 생산할 수 있었는데 이는 이론 메탄생성치의 약 66%에 해당된다. 다른 연구결과[10, 11]와 비교하여 보니 메탄생성수율(60 ~ 70%)과 최대 메탄생성량(200 ~ 300 mL/g VS)이 유사하였다. 특별히 본 실험에선 실험실 규모의 단상 혐기성 실험장치를 이용하여 65일간 운전하였는데, 이론적으로 하루 최대 메탄가스(메탄가스 함량은 70%)를 약 1.4 L/day의 속도로 생산할 수 있었다. 하지만 메탄생성이 다양한 미생물과 다양한 기질이 이용되는 복합적인 공정이므로 메탄생성량 차이의 정확한 이유와 기작을 밝히기 위한 연구가 수행되어야 할 것이다.

감 사

이 연구는 2009년 (주)하이드로젠파워의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Demirbas, A., "Progress and Recent Trends in Biofuels," *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **33**(1), 1-8 (2007).
2. Wackett, L. P., "Biomass to Fuels via Microbial Transformations," *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **12**(2), 187-193 (2008).
3. United Nations. "Sustainable Bioenergy: a Framework for Decision Makers," UN Biofuels Report, 2000.
4. Berlin A., Maximenko V., Neil Gilkes N., and Saddler J., "Optimization of Enzyme Complexes for Lignocellulose Hydrolysis," *Biotechnol. Bioeng.*, **97**(2), 287-296 (2007).
5. Chen F., and Dixon R. A., "Lignin Modification Improves Fermentable Sugar Yields for Biofuel Production," *Nat. Biotechnol.*, **25**(7), 759-761 (2007).
6. Park J-I., Woo H-C., and Lee J-H, "Production of Bio-energy from Marine Algae : Status and Perspectives," *Korean Chem. Eng. Res.* **46**(5), 833-844 (2008).
7. Chynoweth, D. P., Turick, C. E., Owens, J. M., Jerger, D. E.,

- and Peck, M. W., "Biochemical Methane Potential of Biomass and Waste Feedstocks," *Biomass Bioenerg.*, **5**(1), 95-111 (1993).
8. Shanmugam P., and Horan N. J., "Simple and Rapid Methods to Evaluate Methane Potential and Biomass Yield for a Range of Mixed Solid Wastes," *Bioresource Technol.*, **100**(1) (2009).
9. Park J-I., Woo H-C., and Lee J-H, "Production of Hydrogen from Marine Macro-algae Biomass Using Anaerobic Sewage Sludge Microflora," *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **14**, 307-315 (2009).
10. Hansson G. "Methane Production from Marine, Green Macro-algae," *Resour. Conserv.* **8**, 185-194 (1983).
11. Habig C. and Ryther J.H., "Methane Production from the Anaerobic of Some Marine Macrophytes," *Resour. Conserv.* **8**, 271-279 (1983).