

혐기소화조에서 메탄 발생에 영향을 미치는 인자 분석

최광근, 문순식, 이상훈, 김상용*, 이진원**

한국생산기술연구원*

광운대학교 화학공학과 생명공학 연구실**

전화 (02) 940-5712, FAX (02) 909-0701

Abstract

The purpose of this study is to looking for the optimal condition of methane production enhancement. The conditions tested for increasing methane production were temperature, pH, and various carbon sources including methanol, formic acid, sodium acetate, succinic acid, and glucose. As a result, optimal temperature was 55 °C and optimal pH was around neutral condition. And methanol seemed to be best carbon source which can drastically increase methane production.

서론

에너지 자원의 부족과 환경공해 문제 및 석유 파동 등을 거치면서 재생 에너지원에 대해 관심을 가지게 되었는데, 특히 혐기소화 방법에 의해 바이오매스(biomass)로부터 바이오가스(biogas)를 생성하여 연료로 회수하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 바이오매스를 처리하는 방법에는 열화학적, 생물화학적, 광생물학적 방법이 있는데, 생물화학적 방법에서 혐기성 메탄박테리아를 이용하여 바이오매스를 혐기성 처리하면 바이오가스인 CH₄와 CO₂가 발생된다. 혐기성 처리법은 호기성 폐수처리 공정에 비해 폭기 동력이 불필요하고, 고농도 유기물의 안정화, 적은 슬러지 생산량, 병원성 미생물 제거율 양호 등과 더불어 부산물로서 발생하는 메탄가스가 에너지로서 이용가능하다.²⁾ 메탄균에 대한 연구는 1960년대 R. E. Hungate에 의해 확립된 방법에 의하여 메탄균을 비교적 쉽고 정확하게 취급할 수 있게 되어 1970년대부터 메탄균에 대한 연구가 활발히 이루어지게 되었다.^{3,4,5)} 그러나 메탄균은 절대 혐기성 세균으로 산소와 접촉하는 순간 실활하고, 대부분 다른 미생물과 공존하고 있어 통상의 방법에 순수 분리하는 것이 매우 어렵고, 증식속도 및 기질에 대한 수율 또한 매우 낮아 생화학, 미생물학적인 연구에 의한 연구 규명이 어렵다. 또한 온도는 37°C, pH는 중성 부근에서 증식이 적합하여, 현재까지도 취급하기 어려운 미생물 중에 하나이다. 메탄은 발효 삼단계를 거치며 생성되는데, 메탄균은 H₂+CO₂, 개미산, 초산, 메칠알콜 및 메칠 아민 등을 메탄으로 전환시킨다.⁶⁾ 현재 바이오매스에서 메탄을 발생시키는 메탄균의 부족과 메탄을 발생시키기 위한 최적 조건, 바이오가스에서 메탄만을 선택적으로 분리시키는 등의 기본적 자료의 부족으로 인하여 바이오가스의 이용을 쉽게 할 수 없는 실정이다. 이에 본 연구에서는 메탄발생을 획기적으로 증가시키는 메탄균을 분리하고자 하며, 이에 앞서, 메탄 발생에 최적인 조건을 탐색하기 위해, 온도, pH 및 다양한 탄소원들을 대상으로 메탄 생성에 최적 조건을 결정하여 메탄균 분리시 적용하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

서울시 종말 처리장 메탄 발효조에서 반송 슬러지를 채취하여 메탄균 분리 및 슬러지를 이용한 가스 및 메탄 발생 실험 시 원시료로 사용하였다. 채취한 시료의 pH, COD, MLSS는 각각 7.0, 3,000, 750이었다. 실험 시 기준으로 정한 항목은 바이오가스 양과 메탄함량으로 정했으며, 바이오가스 양은 syringe를 사용하여 1일에 한번씩 측정하였으며, 메탄은 gas chromatograph (이하 G.C.)를 사용하여 1일에 한번씩 측정하였다.

메탄 발효조에서 채취한 시료를 본 반응기에서 완전 혐기 상태 하로 순용시키며 실험을 진행하였다. 본 반응기의 슬러지 중 자연침강에 의해 상등액을 제거하고 슬러지만을 이용하였다. 완전 혐기 상태의 본 반응기 두 대에서 생성된 가스를 포집한 후 G.C.를 사용하여 메탄 함량을 측정하였다.

메탄 측정

메탄 측정에는 G.C.를 사용하여 1일에 한번씩 측정하였으며, 기준으로 정한 메탄은 99.999% 순도를 가진 메탄을 사용하였다.

온도, pH 및 탄소원 영향 탐색

가스 및 메탄 생성에 최적인 환경을 탐색하기 위해 먼저 온도와 pH에 대한 실험을 진행하였는데, 온도는 25℃, 30℃, 55℃, pH는 pH 2, 4, 6, 8, 10에서 실험을 진행하였고, 탄소원은 methanol, formic acid, sodium acetate, succinic acid, glucose 등 5가지 종류를 사용하였다. 상기물질을 탄소원으로 결정한 이유는 메탄 발효 과정 중 유기산 생성 단계에서 생성되는 물질들(C₁~C₆) 중에서 보이는 5가지이다.

결과 및 고찰

메탄 측정

순수메탄을 G.C.를 사용하여 측정하여 메탄이 측정되는 시간을 정한 후 혐기 반응기에서 생성된 가스의 chromatogram 변화를 그림 1에 보였다. 그림 1에서 볼 수 있듯이, 초기에는 메탄 발생량이 10% 내외였으나, 시간이 경과함에 따라 30% 내외까지 메탄 발생량 및 가스 발생량이 증가하였다. 이 또한 상기에서 밝힌 내용과 일치한다고 사료된다.

온도, pH의 영향

온도의 영향을 살펴보기 위해 25℃, 30℃, 55℃ 조건 하에서 실험을 진행하였다. 그림 2에서 볼 수 있듯이, 온도가 높을수록 가스의 생성량이 많아짐을 알 수 있었으며, 같은 온도 조건에서는 실험 시간이 길수록 가스 생성량이 많아지는데, 이는 가스 및 메탄 생성량은 실험 시작 개시일로부터 체류시간에 비례한다고 볼 수 있으며, 고형물 체류시간(SRT ; solids retention time)을 길게 함으로써 biogas를 더 많이 얻을 수 있다는 연구⁷⁾와 일치한다.

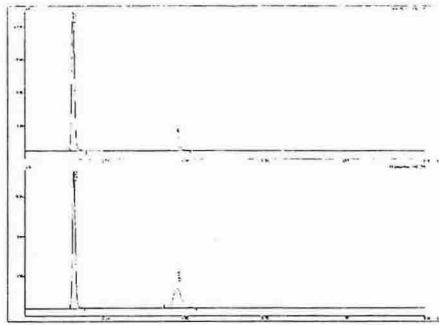


그림 1. 슬러지에서 발생한 메탄의 chromatogram

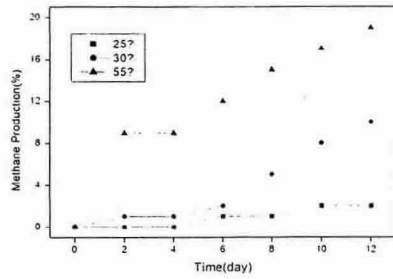


그림 2. 온도의 영향

pH의 영향은 pH 2, 4, 6, 8, 10 조건 하에서 실험을 진행하여 그림 3과 같은 결과를 얻었다. 이를 바탕으로 methane 발생은 중성 조건 하에서 최적임을 알 수 있었다. 그러나 실제 실험에서 나타난 결과로는 배지가 혐기 상태일 때 메탄 발생이 우세하였다. 이는 메탄발효 3단계 중 2단계인 산 생성 단계를 거치며 산이 생성되는데, 초기 배지를 혐기로 해주어 배지가 중성으로 변해 메탄 발생에 유리하게 되는 것으로 사료된다. 또한 이는 배지에서 산 축적이 일어나 배지가 산성으로 되면 메탄 발생률이 작아지며, 중성으로 되었을 때 메탄발생량이 증가한다는 보고⁸⁾와도 일치하는 것이다.

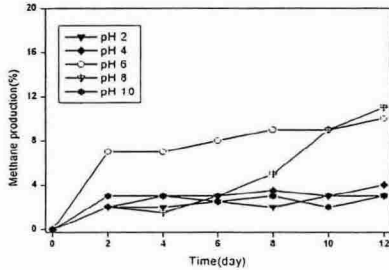


그림 3. pH의 영향

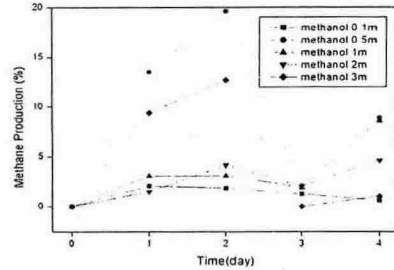


그림 4. Methanol의 영향

탄소원의 영향

탄소원 5가지를 이용하여 메탄 발생을 측정된 결과 중 메탄 발생에 가장 많은 영향을 준 탄소원과 가장 영향을 주지 않은 탄소원을 그림 4에서 그림 6에 보였다. 이들 중에서 메탄올에 의해 발생된 메탄의 양이 가장 많은데, 이는 이용된 슬러지에 메탄올을 이용하여 메탄을 발생시키는 미생물, 즉 메탄올을 이용하여 증식되는 메탄균이 많다고 사료된다. 그러나, sodium acetate를 탄소원으로 사용하였을 때의 메탄 함유율은 시간이 경과함에 따라 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, formic acid를 탄소원으로 사용했을 때는 메탄 함유율이 거의 없음을 볼 수 있다. 이를 바탕으로 실험에 사용한 슬러지에 있는 미생물들은 메탄올과 sodium acetate를 이용하여 메탄을 발생시키는 것으로 사료되며, 탄소원으로 사용 가능한 물질은 C₁~C₂인 것으로 사료된다.

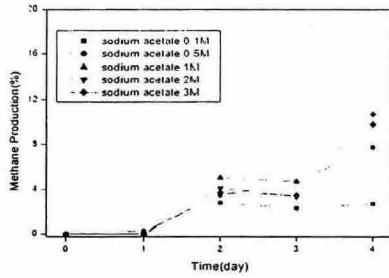


그림 5. Sodium acetate의 영향

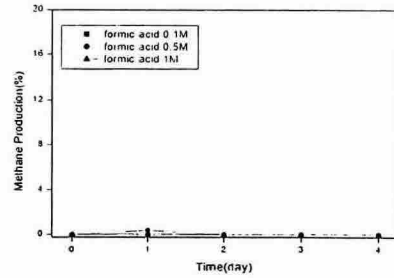


그림 6. Formic acid의 영향

요약

본 연구는 메탄을 최대 발생시킬 수 있는 최적조건을 탐색하는데 있다. 메탄을 많이 발생시킬 수 있는 최적 온도와 pH를 결정한 다음, 여러 가지 탄소원에 대해 조사하였다. 온도는 25℃, 30℃, 55℃에서, pH는 pH 2, 4, 6, 8, 10에서, 그리고 탄소원은 methanol, formic acid, sodium acetate, succinic acid, glucose에서 조사하였다. 결과적으로 볼 때, 온도는 55℃, pH는 중성부근, 탄소원은 methanol인 조건에서 가장 많은 메탄을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. 김봉진, "두 개의 동일한 소화조로 이루어진 메탄가스 생산체제의 경제적 운영에 관한 연구"(1990), 한국경영과학회지, 15(1), 37-46
2. 안재동 외, "혐기성 고정상반응기와 슬러지 Bed반응기에서 혼합-식품폐수처리에 관한 연구" (1993), 한국환경위생학회지, 19(4), 38-43
3. D. A. Shapton, R. G. Board, "Isolation of anaerobes"(1971), academic press
4. B. M. Gibbs, F. A. Skinner "Identification methods for microbiologists"(1966, part A), academic press
5. B. M. Gibbs, F. A. Skinner "Identification methods for microbiologists"(1966, part B), academic press
6. 황경엽 외, "혐기성 발효에 의한 고효율 메탄 제조 공정 개발"(1991), 한국생물공학회지, 6(2), 129-133
7. 손부순 외, "화학적 전처리를 통한 혐기성 슬러지 처리효율의 향상"(1998), 대한위생학회지, 13(1), 16-25
8. 김진상 외, "바이오가스와 균체단백질 생산을 위한 유기질 폐기물의 미생물 전환 연구"(1993), 한국생물공학회지, 8(5), 438-445