

## 혐기성소화의 물질분해 특성에 미치는 CO<sub>2</sub> 분압의 영향

### Effects of CO<sub>2</sub> partial pressure on the characteristics of organic matter degradation in anaerobic digestion

김영철\* · 엄태규\*\* · 이무강\*\* · 차기철\*\*\* · 野池達也\*

Kim, Young Chur\* · Eom, Tae Kyu\*\* · Lee, Mu Kang\*\*  
· Cha, Gi Cheol\*\*\* · Noike, Tatsuya\*

#### Abstract

Effects of CO<sub>2</sub> partial pressure(pCO<sub>2</sub>) on the characteristics of methane production rate and organic matter degradation in anaerobic digestion were investigated by using anaerobic chemostat type reactors at 35 ± 1°C, at the HRT of 7days.

The pCO<sub>2</sub> of the reactors was controlled in the range from 0.1 to 0.8 atm. Since the pCO<sub>2</sub> in an uncontrolled condition was about 0.4atm, N<sub>2</sub> was added for the reactors controlled of pCO<sub>2</sub> of between 0.1 and 0.4atm. At pCO<sub>2</sub> of 0.5 atm, the methane production rate was approximately 20% more that in an uncontrolled condition of pCO<sub>2</sub>. Based on the carbon mass balance, it was concluded that methane production was related to the increment of removal organic carbon and consumption of CO<sub>2</sub>.

At pCO<sub>2</sub> of 0.5atm, the methane production by the increment of removal substrates increased 13.6%, on the orther hand, the methane production by the conversion of CO<sub>2</sub> to methane increased 6.4%.

#### 1. 서 론

지구환경시대라고 말하는 오늘, 자원, 에너지형 오수 및 슬러지처리법 개발의 중요성이 인식되어져, 메탄가스의 기능을 가지는 혐기성 소화법은 유일의 에너지회수형 생물처리법으로

서, 그 중요성은 국내외에 주목되어져 오고 있다. 기존의 혐기성소화법은 하수 슬러지 및 고농도 유기성 폐수의 처리방법으로서 널리 이용되어져 오고 있으나, 장시간의 체류시간을 필요로 하고, 그 때문에 대용량의 소화조를 필요로 해 부지와 건설비 등에 단점을 가지고 있다.

따라서 이와 같은 단점을 극복하고, 수리학적 체류시간(HRT)에 대해 고품질체류시간(SRT)을 길게 유지함으로서, 처리효율의 향상을 꾀한 상향류혐기성슬러지상법(UASB), 유동상법, 혐기성여상법 및 혐기성집적법 등의 신

\* 日本 東北大學 토목공학과

\*\* 경성대학교 환경공학과

\*\*\*연세대학교 환경과학과



세대형 고속메탄발효법이 개발되어 보급하기에 이르고 있다. 또, 메탄생성세균의 기질이 되는 CO<sub>2</sub> 가스를 보다 많이 공급하고, CO<sub>2</sub> 환원에 의한 메탄생성량을 증가시키는 새로운 방법이 최근 제안(2, 3, 4, 5)되어 오고 있으나, CO<sub>2</sub>분압의 영향에 관한 종래의 연구는, 반응조내의 CO<sub>2</sub>분압을 조절하는 방법 및 최적 CO<sub>2</sub>분압에 대해서 아직 명확하게 파악되어 있지 않다.

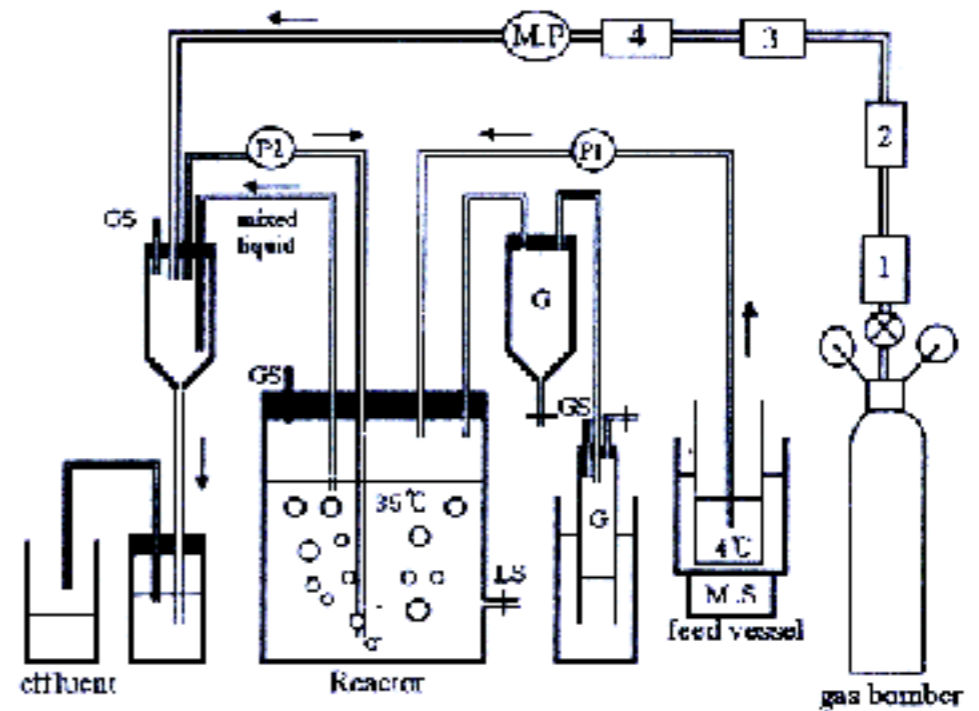
따라서, 본 연구는 혐기성소화의 최종생성물인 CO<sub>2</sub> 가스를 보다 많이 공급하는 것에 의해 반응조내의 CO<sub>2</sub>분압을 높이고, CO<sub>2</sub> 환원형 메탄발효법의 개발 및 처리효율의 향상을 도모한 것으로, 본 논문에서는 기존연구의 문제점으로 인식되어져 온 CO<sub>2</sub>분압의 조절을 연속적으로 가스를 공급하는 실험방법의 개발에 의해, CO<sub>2</sub> 분압의 조절방법 및 최적 CO<sub>2</sub>분압에 대해 명확히 하였다. 또한 각각의 CO<sub>2</sub>분압에 따른 기질 분해특성의 해명, 메탄생성속도, CO<sub>2</sub>로부터 메탄을 생성할 가능성에 대해 지견을 정리하고, 이와 같은 역할과 의미에 대한 기초적인 검토를 행하였다.

## II. 실험장치, 재료 및 방법

### 1. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 3L의 유리제 용기로서, 유효용적이 2L인 혐기성 chemostat형 반응조이다. 그 개략도를 그림 1에 나타내었다. 기질은 비량장량펌프를 사용하여 연속적으로 투입하고, 생성가스 및 공급되어지는 가스를 순환시키는 것에 의해 기상부와 액상부간의 접촉이 원만히 되도록 하는 동시에 반응조내를 교반하고 흡인력에 의해 소화 공급액의 방출을 연속적으로 행하는 혐기성 chemostat형 반응조이다.

반응조내의 CO<sub>2</sub>분압은 반응조내의 기상부를 기준으로 해서 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>가스 봄베로부터 micro pump를 이용하여 가스를 연속적으로 공급하였고, 반응조내의 CO<sub>2</sub>는 가스크로마토그래피의 측정농도에 의해 조절했다. 공급되는 가스로부터 불순물질을 제거하기 위해 가스 clean



GS: gas sampling port LS: mixed liquid sampling port  
MS: magnetic stirrer P2: gas recirculation pump P1: substrate micro pump  
G: gas collection system M.P.: micro pump  
1: gas clean filter 2: oxygen trap 3: indicating oxygen trap  
4: silicagel trap & feed gas sampling port

그림 1. 연속실험장치의 개략도

filter를 설치하였고, 산소제거column과 산소검지 column을 설치해 가스 중의 산소의 유무를 확인했다. 발생한 가스는 수층에 녹아들어 가지 않도록 산성의 포화식염수(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2%)에 의한 수상치환법을 이용하고, 반응조내의 기압은 1기압이 되도록 유지하였다. 기질인 용해성 전분은 실온의 조건하에서 변질되기 쉬우므로 냉장장치를 이용하여 기질 tank내의 온도를 4 ± 1°C로 계속 유지하였다.

### 2. 종슬러지 및 투입기질

본 실험에 있어서 기질로서 사용한 종슬러지는 일본 샌다이시 S하수처리장 슬러지소화조로부터 채취한 소화슬러지에 용해성 전분을 반 연속적으로 투입하고 35°C의 온도 및 HRT 20일 조건에서 1년 이상 배양한 것이다.

본 실험에 사용한 기질은 표 1에 나타낸 것과 같이 용해성 전분에 무기영양염을 첨가한 인공 기질로, 탄수화물농도는 10,500mg/l, CODcr 농도로서는 11,000mg/l이다.

### 3. 실험조건

실험기간을 통해 반응조내의 온도는 35°C, HRT는 7일로 설정하고 가스 공급량은 단계적



표 1. 기질조성

Composition	Conc.(mg/l)
Starch	10500
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	400
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	400
NH <sub>4</sub> Cl	3000
MgSO <sub>4</sub>	400
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	50
NaHCO <sub>3</sub>	6000
Mineral sol. <sup>a)</sup>	10ml

1) Contains, in milligrams per liter of distilled water: CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 120; Alk(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 10; NaCl 1000; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 10; FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 400; MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 100; ZnCl<sub>2</sub> 100; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 10; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 10; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 20

으로 변화시켜 반응조 기상부의 CO<sub>2</sub>분압이 0.1기압에서 0.8기압이 되도록 CO<sub>2</sub>분압을 변화시켰다. CO<sub>2</sub>분압을 조절하지 않은 상태인 0.4기압보다 낮은 경우는 N<sub>2</sub>가스를, 0.4기압보다 높을 경우는 CO<sub>2</sub>가스를 공급하는 것에 의해 각각의 CO<sub>2</sub>분압을 조절하였다. 또 각 조건의 실험에 대해서 정상상태에 달한 것을 확인하기 위해 가스생성량 및 가스조성은 1일 1회, VFA, COD, VSS 등은 1주간에 2~3회 의 측정을 하여 측정치가 안정되었을 때를 정상상태로 판정하고, 정상상태에 있어서 6~7회의 data를 평균하여 각각의 조건에서 대표치로서 채용하였다.

### 5. 분석방법

pH추정에는 유리전극 pH meter를 사용하였다. 가스 생성량은 가스 수집sylinder의 눈금의 변화를 측정해 그 체적을 표준상태(0°C, 1기압)에서 가스량으로 환산한 것이다. 가스조성(CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)의 분석은 TCD gas chromatography(Shimadzu GC-8A, column충진제: 활성탄(60/80), 칼럼온도: 120°C, 검출기 온도: 140°C, carrier gas: He)로 행하였다. 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acid: VFA) 농도는 상등액에 1N의 염산용액을 첨가하고 pH를 2.0 이하가 되도록 조절하고 나서 FID gas

chromatography(Shimadzu GC-8A, 가스충진제: 담채Greensorb-T(60/80), 액상 KOCLFM 10%, 칼럼온도: 160°C, 검출기온도: 180°C, carrier gas: He)로 분석을 행했다.

균체의 탄소농도측정은 시료의 변질을 막기 위해 얼음을 충전한 용기에 넣어 초음파치리(Branson Sonifier, 20W, 3분)를 행한 후, TOC분석기(TOC-5000, Shimadzu)에 의해 분석을 하였다. 각 수질항목은 혼합액을 14,000rpm에서 40분간 원심분리하여 분석에 사용하였다. MLVSS, COD<sub>cr</sub>는 Standard Method<sup>6)</sup>, 탄수화물농도는 Phenol-황산법<sup>7)</sup>에 의해, 단백질농도는 Lowery법<sup>8)</sup>, DOC 및 IC는 TOC-5000에 의해 각각 분석을 하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. CO<sub>2</sub>분압변화에 의한 메탄생성속도와 유출수의 성상

반응조내의 CO<sub>2</sub>분압의 제어에 의한 pH, 가스조성, 메탄생성속도 및 유출수의 COD, 단백질, 탄수화물농도의 경일변화를 Fig. 2에 나타내었다. CO<sub>2</sub>분압을 변화시키는 것에 의해 메탄생성속도 및 유출수의 성상에 미치는 영향을 검토했다. 각 조건에 대해서 1개월 이상의 운전을 계속하고, 메탄생성속도 및 유출수의 농도로부터 정상상태에 달한 것을 확인하고 나서, CO<sub>2</sub>분압을 변화시켰다. CO<sub>2</sub>분압을 0.1기압부터 0.8기압까지 변화시키는 것에 의해 pH는 7.5에서 6.8까지 각각 변화하였다. CO<sub>2</sub>분압이 0.4기압이하가 될 경우에 pH가 상승하고 있지만, 이것은 외부로부터 질소가스의 주입에 의해 수중에 용해하고 있는 탄산가스가 방출되어졌기 때문에, 반응조내의 탄산평형이 붕괴되어져 pH의 상승을 초래한 것이 원인이라고 생각되어진다.

張등<sup>9)</sup>은 혐기성소화조에 미치는 pH영향에 대해 검토하고, 반응조내의 pH는 6.0~7.2에서 양호한 결과를 얻은 것을 보고하고 있으며, 또한 메탄생성에 있어서 적당한 pH범위는 6.4~7.6의 치<sup>10)</sup>가 알려져 있다.



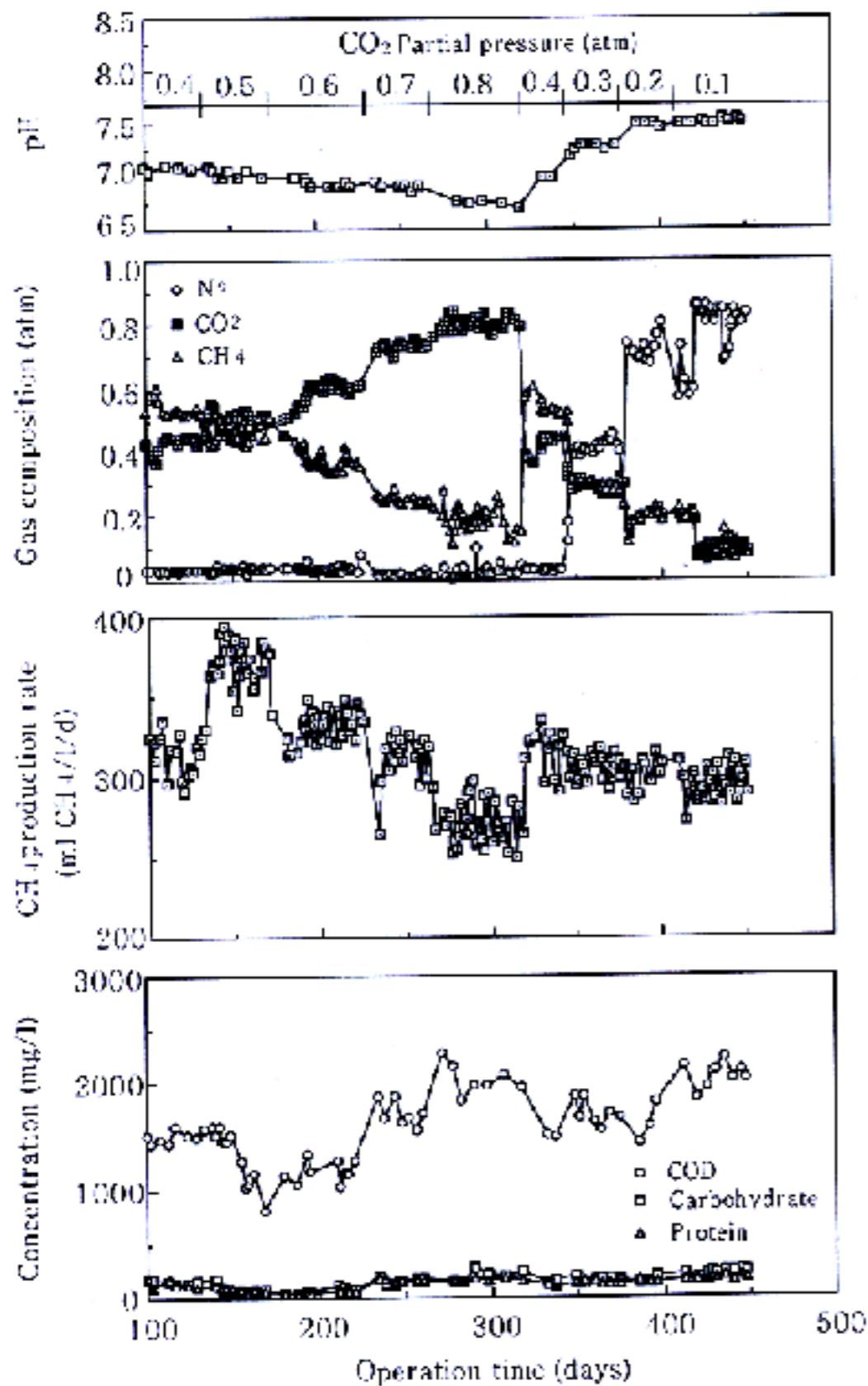


그림 2. 각 CO<sub>2</sub>분압에 따른 pH, 메탄생성속도 및 유출수농도의 변화

반응조단위용적당 메탄생성속도는 CO<sub>2</sub>분압을 조정하지 않은 반응조의 0.4기압을 기준으로, CO<sub>2</sub>분압을 감소시킨 조건에서는 CO<sub>2</sub>분압의 감소에도 메탄가스생성속도는 거의 변화하지 않았다. 그러나, CO<sub>2</sub> 0.5기압에서 메탄생성속도는 약 20%까지 증가하고, 0.7기압 이상이 되면 감소하고 있는 것을 나타내고 있다. Hansson<sup>1, 2)</sup>의 글루코스를 이용한 실험결과에 의하면, N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 혼합가스에 의한 반응조내의 CO<sub>2</sub>분압을 0.1기압으로부터 1.0기압까지 조절하여 행한 실험결과, 메탄생성량이 CO<sub>2</sub> 0.2기압 이상에서 감소하는 것으로 보고하고 있지만, 이것은 과잉의 N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 혼합가스 (2l/min)의 공급으로부터 반응조내의 교반강도와 수중의 수소의 방출 등에 의해 메탄생성량

의 감소를 초래하였기 때문으로 생각되어진다. 또 佐藤등<sup>4, 5)</sup>은 하수슬러지를 이용한 연구에서 소화조내의 CO<sub>2</sub>분압은 0.6기압 부근에서 메탄생성량이 최대치에 달하고, 메탄생성량은 CO<sub>2</sub>분압을 조정하지 않은 조건과 비교해서 약 27%증가했다고 보고하고 있다. 그러나, 이는, 일정한 CO<sub>2</sub>분압을 조절하기 위해 CO<sub>2</sub> 가스공급을 1일 1회 비율로 조정하여 실험결과를 도출하였으므로, 이와 같은 실험방법을 통한 CO<sub>2</sub>분압의 조절은 분제점을 갖고 있다고 생각된다. 佐藤등의 결과와 본 연구 결과에서 최적 CO<sub>2</sub>분압 및 메탄생성속도의 증가비율이 서로 다른 것은 각각의 실험에 사용한 기질 및 CO<sub>2</sub>분압의 조절방법에 기인하는 것으로 사료된다.

### 1.1. 유출수의 성상에 미치는 CO<sub>2</sub>분압의 영향

그림 2로부터 평균값을 구해, 각각의 CO<sub>2</sub>분압의 조절에 의한 MLVSS농도, COD농도 및 COD제거율을 그림 3~그림 4에 나타냈다. 각 CO<sub>2</sub>분압의 변화에 대한 MLVSS농도는 CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압에서 최저농도를 나타내고, 이 이하 및 이상의 조건에서는 증가를 나타내고 있다.

Fig. 4에 유출수의 COD농도 및 COD제거율에 미치는 CO<sub>2</sub>분압의 영향을 나타내었다. CO<sub>2</sub> 0.4기압 이하의 조건에서 CO<sub>2</sub>분압의 감소에

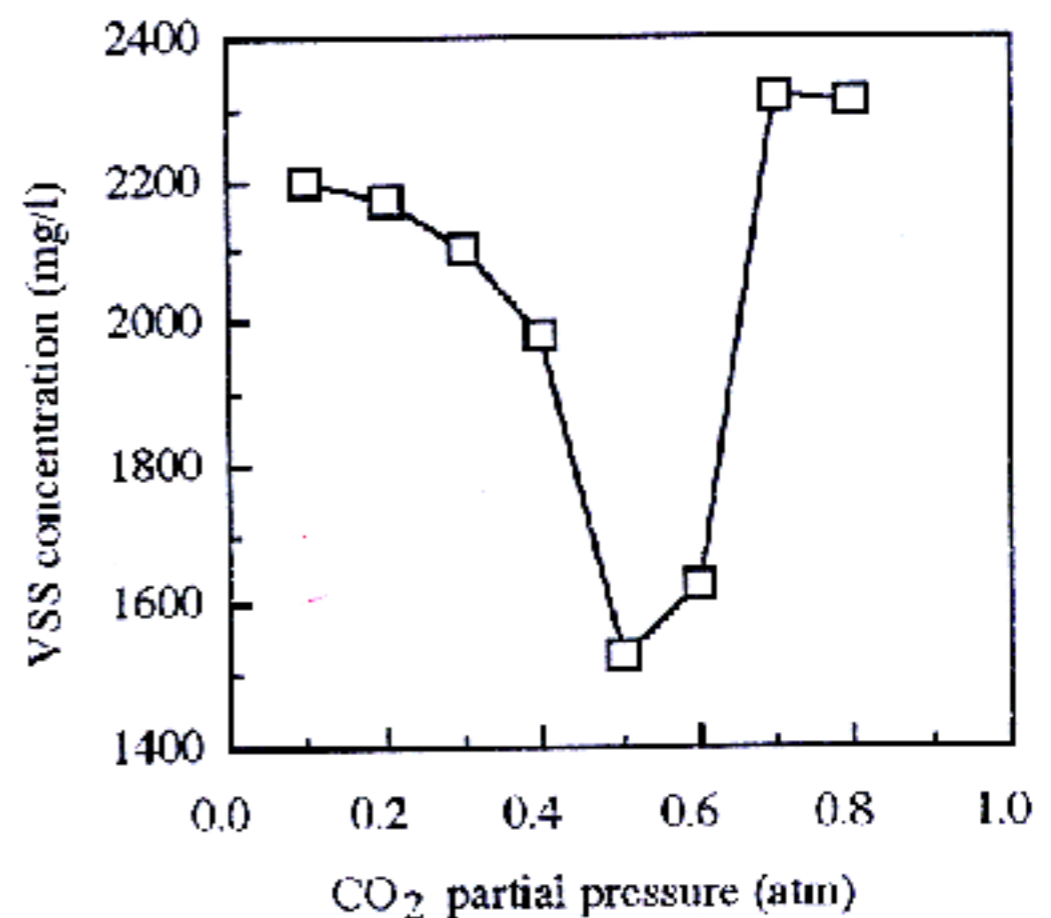


그림 3. VSS농도에 미치는 CO<sub>2</sub>분압의 영향



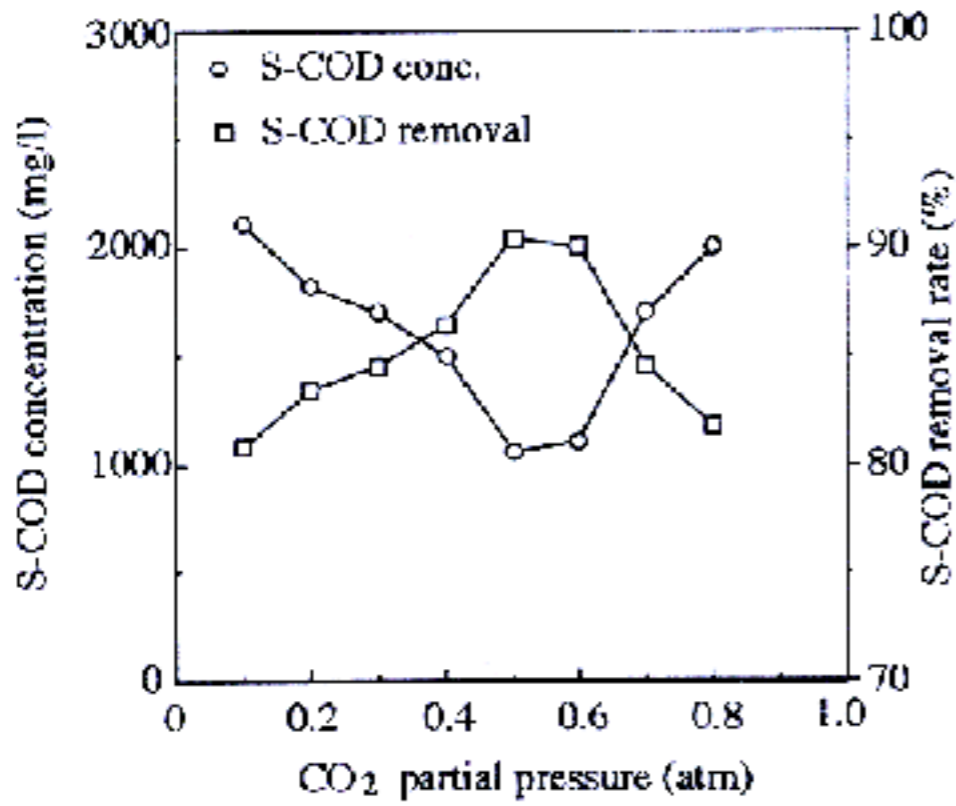


그림 4. 유출의 COD농도 및 COD제거율에 미치는 CO<sub>2</sub>분압의 영향

따른 COD농도는, 1,500~2,100mg/l로 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있다. CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압에서 COD농도는 1,100mg/l부터 1,060mg/l이고, COD제거율은 CO<sub>2</sub>분압을 조정하지 않은 반응조와 비교해 약 5%정도 증가하고 있다. 그러나, 0.7기압 이상이 되면 CO<sub>2</sub>에 의한 피해를 받아서 COD제거율은 감소하였다. 그림 5 및 그림 6에 각 CO<sub>2</sub>분압에 있어서 비기질제거속도 및 비메탄생성속도의 변화를 나타냈다. 비기질제거속도 및 비메탄생성속도는 CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압에서 최대치에 달하고, CO<sub>2</sub> 0.7기압이상에서 감소하고 있다.

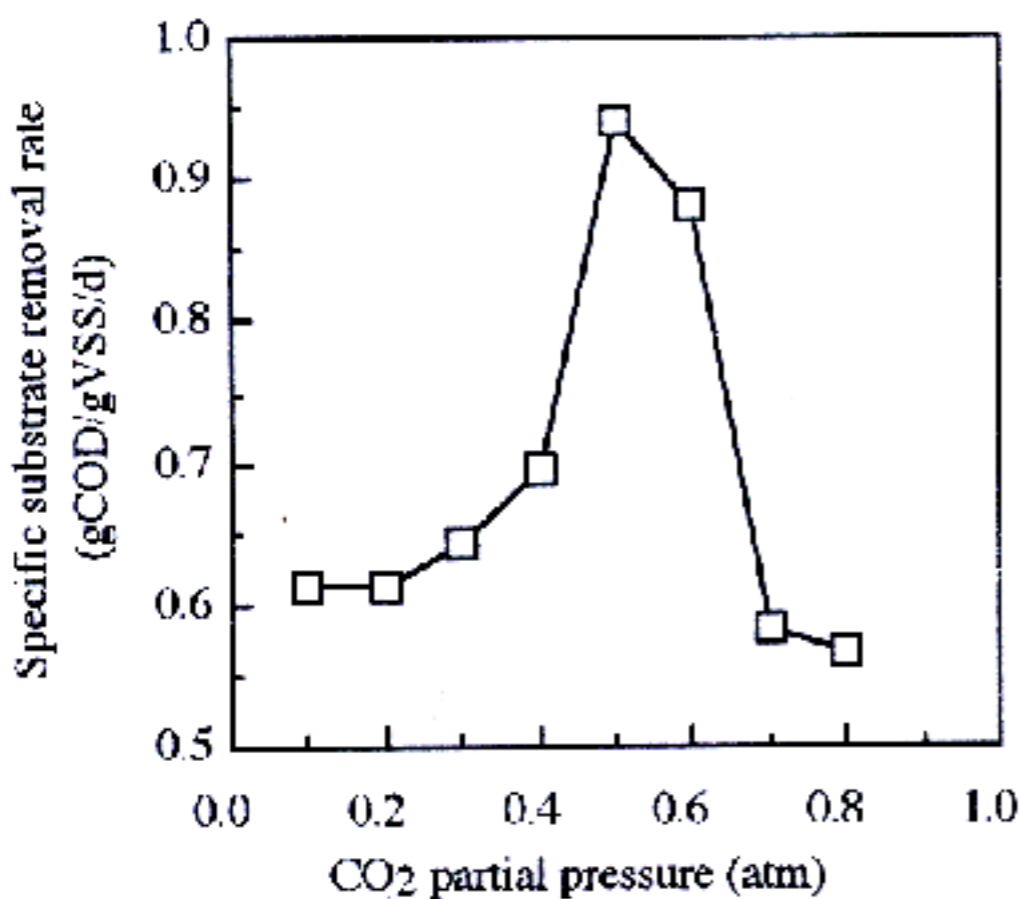


그림 5. 비기질제거속도에 미치는 CO<sub>2</sub>분압의 영향

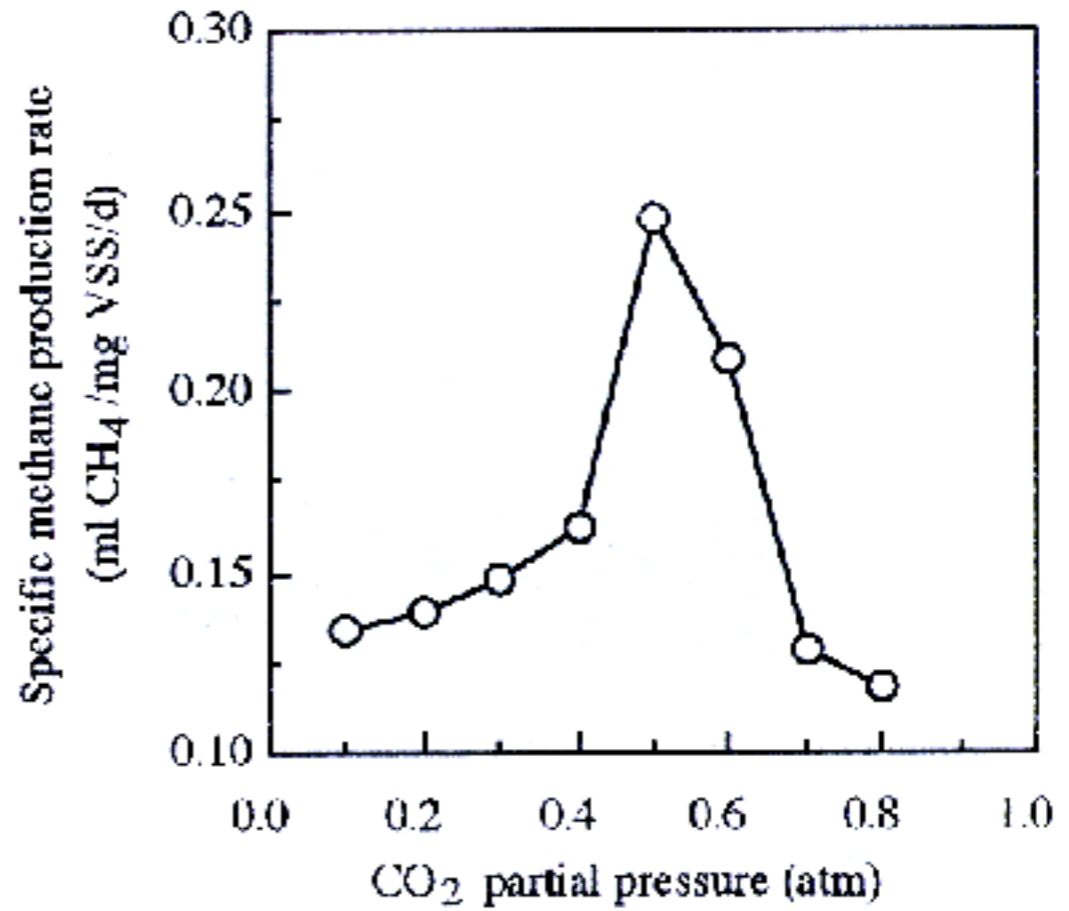


그림 6. 비메탄생성속도에 미치는 CO<sub>2</sub>분압의 영향

그림 3, 그림 5 및 그림 6의 결과로부터 CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압 보다 이하 및 이상의 조건에서, MLVSS농도는 높은 수치를 나타내고 있으나, 비기질제거속도 및 비메탄생성속도가 감소하고 있는 것으로부터, CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압 이외의 조건에서는 불활성균체의 존재를 생각할 수 있다. 불활성균체에 관해서 Pirt<sup>11)</sup>는 낮은 증식속도를 가지는 연속배양에 있어서 휴면 또는 휴지세포가 생성하며 이러한 세포들은 불활성인 균체를 구성한다고 보고하고 있다. 이상의 결과로부터 CO<sub>2</sub>분압을 조정하지 않은 반응조에 비해 CO<sub>2</sub> 0.5기압일 경우, COD제거율은 약 5%까지 향상되고, 메탄생성속도는 약 20%의 증가를 나타내고 있는 것으로부터 최적 CO<sub>2</sub>분압은 CO<sub>2</sub> 0.5기압인 것을 알 수 있었다.

## 2. 정상상태에 있어서 COD물질수지와 탄소수지

혐기성소화에 있어서 유기물의 분해과정은 가수분해, 산생성 및 메탄생성의 3단계로 나누지만, 본 연구는 각 조건의 물질전환상태를 파악하기 위해서 유기물을 그 존재 형태에 의해 고형물, 액체 및 가스의 3부분으로 분류하고, 용해성물질은 용해성 탄수화물, VFA, 단백질 및 기타의 4종류로 나누어 COD 물질수지를 산출했다. 탄소수지는 액상부에서는 용해성유기



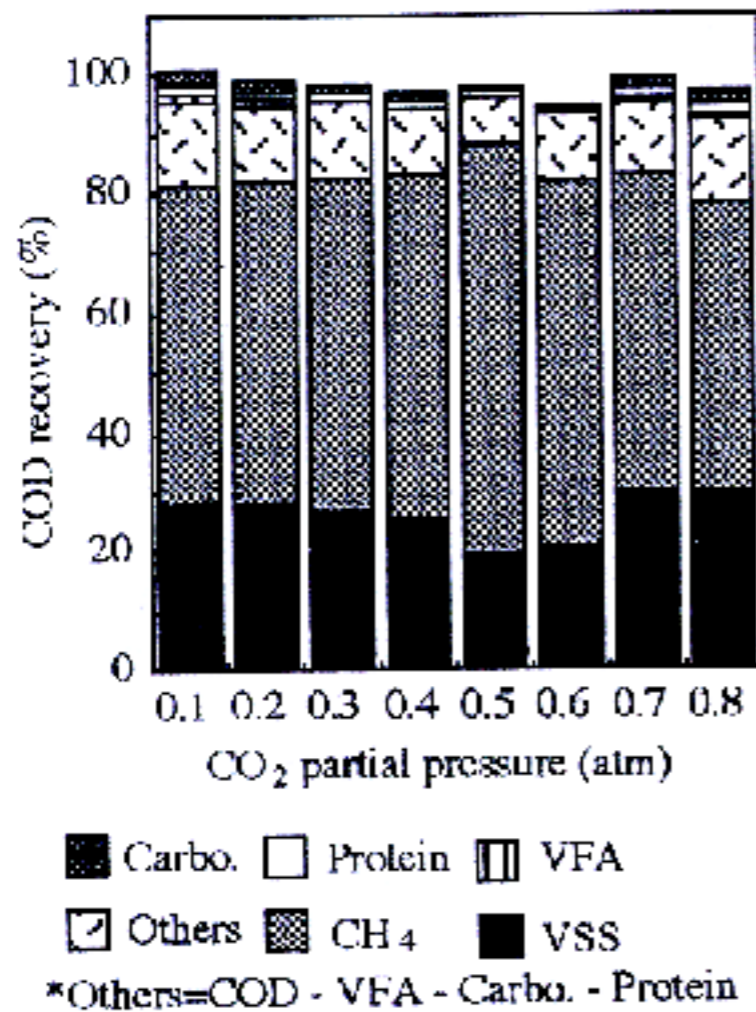


그림 7. 각 CO<sub>2</sub>분압에 대한 COD물질수지

탄소(DOC), 용해성무기탄소(IC) 및 균체의 유기탄소(Biomass)로 나누고, 기상부는 메탄 및 CO<sub>2</sub> 가스로 나누어 산출하였으며, 그 결과를 그림 7 및 표 2에 나타내었다.

그림 7로부터 유출수의 잔존용해성탄수화물의 비율은 모든 CO<sub>2</sub>분압의 조건에 있어서 2% 이하였다. 이것은 유입 탄수화물이 98% 이상이 분해되는 것을 의미하고 있다. 중간생성물

인 VFA의 비율은 2%이하였고, COD물질수지에 있어서 미생물(VSS)이 차지하는 비율은 20%~30%정도로 CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압 보다 이하 및 이상의 조건에서는, VSS비율이 증가하는 것을 알았다. 메탄의 비율은 CO<sub>2</sub> 0.1~0.4기압 사이에서는 53%~57%였고, CO<sub>2</sub> 0.5기압일 경우는 69%로서 최대치에 달하였으나, 0.7기압 이상이 되면 감소하는 것을 알 수 있다. 전체 유입COD에 대한 COD제거율은 80%~90%였다.

표 2에 각 CO<sub>2</sub>분압을 변화시킨 경우, 제거된 유기탄소에 의해 생성된 메탄 및 CO<sub>2</sub>로의 전환 비율 및 탄소회수율에 대해 나타냈다. 유출수의 유기탄소농도(DOC + Biomass)는, CO<sub>2</sub> 0.6기압까지는 CO<sub>2</sub>분압의 증가에 따라 저하하고, 0.7기압부터 서서히 증가하고 있다. 제거된 유기탄소(유입DOC - (유출DOC + Biomass))에 의해 유출무기탄소(CO<sub>2</sub> + IC)로의 전환비율 및 메탄으로 전환비율의 산출식을 표 2에 상세하게 나타냈다. 유출무기탄소로 전환된 비율은 CO<sub>2</sub> 0.1~0.4기압에서는 큰 변화가 없이 46%~50%였지만, CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압에서는 34~36%로서 비율이 감소하고 있다. 그러나, CO<sub>2</sub> 0.7기압 이상이 되면 46

표 2. 제거된 유기탄소로부터 메탄 및 CO<sub>2</sub>로의 전환

pCO <sub>2</sub> (atm)	Input Ic conc.(1) (mg/l) <sup>1)</sup>	Output OR <sub>a</sub> conc. (mg/l)(2) Biomass DOC	methane conc.(3) (mg/l)	Output TIC conc. (mg/l) (4) DIC CO <sub>2</sub> gas	Conversion IC ratio(%) <sup>b)</sup>	Conversion CH <sub>4</sub> ratio(%) <sup>c)</sup>	Carbon recovery (%)
0.1	880	1700 670	1090	660 1290	44.0(49.5)	41.9(50.5)	95
0.2	880	1650 580	1110	815 1145	42.0(49.5)	42.8(50.5)	93
0.3	880	1600 540	1140	700 1220	39.1(47.7)	42.9(52.3)	92
0.4	880	1510 490	1180	690 1180	35.4(45.7)	42.1(54.3)	85
0.5	1400	1320 390	1410	760 1430	25.6(35.9)	45.6(64.1)	84
0.6	2100	1300 400	1250	825 1905	20.3(33.5)	40.3(66.5)	86
0.7	3400	1780 560	1100	995 3355	38.6(46.3)	44.7(53.7)	95
0.8	9200	1760 680	1000	1410 9060	53.8(56.0)	42.4(44.0)	99

\*유입 DOC = 4800mg/l \*TIC = 총부기탄농도(액상부의 무기탄소 + 기상부의 무기탄소)

\*OR<sub>a</sub> = 유출수의 유기탄소농도(용존유기탄소 + 균체의 유기탄소)

\*<sup>b</sup>제거된 유기탄소로부터 무기탄소로의 전환 = {(4) (1) / 유입DOC-유출수의 유기탄소농도}

\*<sup>c</sup>제거된 유기탄소로부터 메탄으로의 전환 = {(3) / (유입DOC-유출수의 유기탄소농도)}

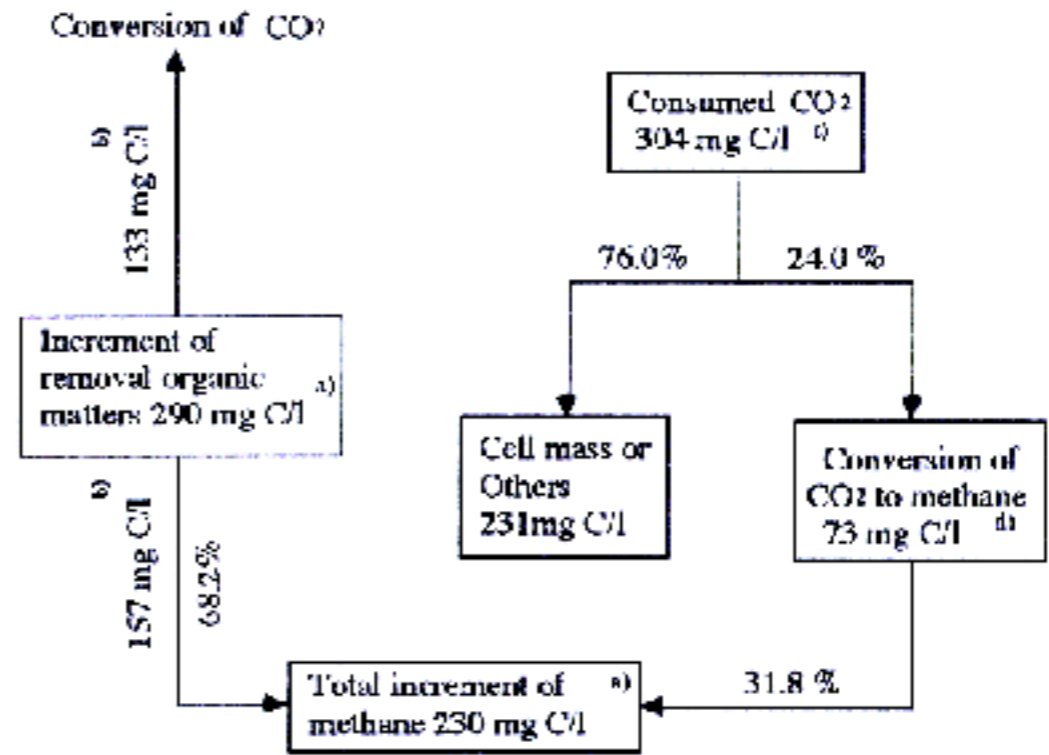


~56%로서 서서히 증가를 나타내고 있다. 또 표 2에 나타낸 팔호내의 수치는, 각 CO<sub>2</sub>분압의 제거된 유기탄소에 의해 생성된 메탄 및 CO<sub>2</sub>로의 전환비율의 산출치를 전체 100%가 되도록 수정한 값이다. 메탄으로 전환되어진 비율은 CO<sub>2</sub> 0.1~0.4기압 사이에서 약 46%~50%로서, 이론치와 거의 동일한 수치를 나타내고, CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압에서는 64~67%로 시 증가하다가, CO<sub>2</sub> 0.7기압이상에서는 비율이 감소하고 있다. 이상의 결과로부터, 제거된 유기탄소에 의해 메탄 및 CO<sub>2</sub>로의 전환비율은, CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압에서 가장 높은 메탄비율 및 가장 낮은 CO<sub>2</sub> 전환비율을 나타내고, 이 이상의 CO<sub>2</sub>분압에서는 메탄보다 CO<sub>2</sub>로 전환하는 비율이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

### 3. 최적 CO<sub>2</sub>분압하에서 메탄생성증가의 해석

메탄생성속도는 CO<sub>2</sub>분압을 조정하지 않은 반응조에 비해, CO<sub>2</sub> 0.5기압에서 약 20%의 증가를 나타냈다. 그 20%메탄증가분을 표 2의 결과를 근거로 해 탄소농도로서 그림 8에 나타냈다. 그림 8에 유기탄소 제거효율의 증가분에 의해 생성된 메탄 및 CO<sub>2</sub> 농도는 CO<sub>2</sub> 0.4기압의 메탄 및 CO<sub>2</sub> 농도비율을 기준으로 구했다. 소비된 CO<sub>2</sub> 농도를 구하기 위한 계산의 한 예로서, CO<sub>2</sub> 0.5기압에서 제거된 유기탄소에 의해 무기탄소로 전환된 농도의 [(유입DOC (유출 DOC + Biomass) × 0.354 - 1.094mgC/l) 산출을 위해, CO<sub>2</sub> 0.4기압에서 제거된 유기탄소당 무기탄소로 전환된 비율 (0.354)과 동일하다고 가정하였다. 따라서, 공급 CO<sub>2</sub> 가스로부터 소비된 CO<sub>2</sub> 농도의 산출은, CO<sub>2</sub> 0.5기압의 유입무기탄소농도 (1.4000mgC/l)와 제거된 유기탄소에 의해 생성된 무기탄소농도(1.094mgC/l)를 더한 값에, CO<sub>2</sub> 0.5기압의 유출무기탄소농도 (2.190mgC/l)를 뺀 값이다.

유기탄소의 제거효율이 증가하는 것에 의해 생성된 메탄은 157mgC/l이며, 이것은 증가한 메탄의 탄소농도중 68.2%를 차지하고, CO<sub>2</sub>분



- \*a 표 2에 근거하여 CO<sub>2</sub> 0.4기압과 0.5기압의 값의 차로부터 구하였다.
- \*b 각각의 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 농도는 CO<sub>2</sub> 0.4기압을 기준으로 하였다.
- \*c CO<sub>2</sub> 0.5기압에서 소비된 CO<sub>2</sub>농도 = [(제거유기탄소의 증가에 의한 CO<sub>2</sub>증가농도 + 유입무기탄소농도) - 유출수의 무기탄소농도]
- \*d CO<sub>2</sub>환원에 의한 CH<sub>4</sub>농도 = (증가한 총 CH<sub>4</sub>농도 - 제거유기탄소에 의한 CH<sub>4</sub>농도)

그림 8. CO<sub>2</sub> 0.5기압에서 CO<sub>2</sub>환원에 의한 메탄생성

압을 조정하지 않은 반응조와 비교해 증가한 메탄생성속도 20%(230mgC/l)중 13.6%를 차지하고 있다. 또, 전체소비된 CO<sub>2</sub> 농도 (304mgC/l)로부터 메탄으로 전환된 비율은 31.8%, 탄소농도로서 73mgC/l, 메탄생성속도의 증가분으로서는 6.4%를 나타내고 있다.

혼합미생물군으로 구성되어 있는 혐기성소화조에 있어서, CO<sub>2</sub> 환원에 의한 메탄생성은 여러 가지 경로를 통해 최후에 메탄을 생성한다. Barker<sup>12)</sup>는 CO<sub>2</sub>는 미지물질(RH)과 결합해 카르복실기유도체를 생성하고, 이것이 최후에 methyl유도체(RCH<sub>3</sub>)가 되어 메탄을 생성한다고 보고하고 있다. 또한, CO<sub>2</sub> 환원에 의한 메탄생성은, CO<sub>2</sub>로부터 메탄으로 직접 전환되지 않고, CO<sub>2</sub>로부터 탄수화물 및 유기산을 경유해 메탄으로, 또는 수소를 생성하는 무연가의 반응을 자극하고 있을 가능성과 CO<sub>2</sub>로부터 각 세균군의 세포막의 구성물로 전환<sup>3)</sup>되어진 탄소량에 해당하는 만큼, 유기물로부터 메탄이 생성되었다고 생각된다.



따라서, 본 연구에 있어서 메탄생성속도 및 비기질제거속도는, 앞에서 고찰한 바와 같이 CO<sub>2</sub> 0.5기압에서 최대치를 나타낸 것으로부터, 혐기성소화조내에 CO<sub>2</sub>를 보다 많이 공급하는 것에 의해 메탄생성속도 및 처리효율의 향상을 도모할 수 있을 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

혐기성소화에서 CO<sub>2</sub>분압의 영향에 대해서 연속실험을 통해서 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 메탄생성속도 및 COD제거율은 CO<sub>2</sub> 0.5기압에서 최대치에 달하고, 메탄가스생성속도는 CO<sub>2</sub>분압을 조정하지 않은 반응조에 비교해 약 20% 증가했다.

2. 제거된 유기탄소로부터 메탄으로 전환된 비율은 CO<sub>2</sub> 0.5~0.6기압의 사이에서 최대치를 나타내었고, 0.7기압 이상에서는 메탄보다 CO<sub>2</sub>로의 전환율이 증가하는 것을 알았다.

3. CO<sub>2</sub>분압을 조정하지 않은 반응조와 비교해 최적 CO<sub>2</sub>분압 0.5기압에서 메탄생성속도 20% 증가분중, 기질제거효율의 증가에 의해 13.6%, CO<sub>2</sub> 환원에 의해 6.4%를 나타냈다.

#### 참고문헌

1. Hansson, G., "Effect of carbon dioxide and methane on methanogenesis", *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 16, pp.351-359, 1979.
2. Hansson, G. and Nils Molin, "End product inhibition in methane fermentation: Effect of carbon dioxide and methane on methanogenic bacteria

- utilizing acetate," *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 13, pp.236-241, 1981.
3. Wise, D. L., Cooney, C. L. and Augenstein, D. C., "Biomentation: Anaerobic fermentation of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and CO to methane," *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 20, pp.1153-1172, 1978.
4. 落 修一, 佐藤 和明 "下水汚泥の嫌氣性消化に及ぼす消化槽内氣相中の炭酸가스濃度の影響," *衛生工學研究論文集*, Vol. 20, pp.21-28, 1992.
5. Kazuki Sato and Shuichi Ochi, "Control of CO<sub>2</sub> gas concentration to increase methane gas production in anaerobic digestion," *Seventh international symposium on anaerobic digestion, Cape town-South Africa*, 1994.
6. APHA, AWWA and WPCF, "Standard methods for the examination of water and wastewater," 16th ed..
7. Herbert, D., Phipps, P. J. and Strange, R. E., "Chemical analysis of microbial cells," *Academic press London and New York*, pp.210-344, 1971.
8. 菅原潔, 副島正美, "蛋白質の定量法," *學會出版センター*, 東京, pp.95-131, 1982.
9. 張祖恩, 野池達也, 松本順一郎, "嫌氣性消化のメタン生成相に及ぼすpHの影響," *上木學會論文報告集*, 第333, pp.101-108, 1983.
10. 微生物にいる環境制御・管理技術マニュアル編集委員會, "微生物による環境制御・管理技術マニュアル—環境微生物と下・廢水・廢棄物處理有效利用技術の基礎と應用—," *環境技術研究會*, pp.288, 1983.
11. Pirt, S. J., "The energetics of microbes at slow growth rates: maintenance energies and dormant organisms," *Journal of Fermentation Technology*, Vol. 65, pp.173-177, 1987.
12. 山田浩一監修, 高原善昌 編著, "應用微生物シリーズ, 廢水の生物處理", *精興社*, pp.170-171, 1980.