

혐기성 고정층 생물반응기의 연속운전을 통한 이산화탄소의 메탄전환

김재형 · 구혜민 · 장원석* · 박대원†

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과, *한국지역난방공사 기술연구소
(2013년 10월 5일 접수, 2013년 12월 10일 수정, 2013년 12월 10일 채택)

Biological conversion of CO₂ to CH₄ in anaerobic fixed bed reactor under continuous operation

Kim Jaehyung · Koo Hyemin · Wonseok Chang* · Pak Daewon†

Graduate School of energy and Environment, Seoul National University of Technology & Science,

*District Heating Technology Research Institute, Korea District Heating Corp

(Received 5 October 2013, Revised 10 December 2013, Accepted 10 December 2013)

요 약

생물학적방법으로 이산화탄소를 에너지원인 메탄으로 전환하고자 hydrogenotrophic methanogen이 우점화된 실험실규모의 연속운전 반응기를 이용하여 수소의 주입비율과 EBCT에 따른 실험을 진행하였다. 수소와 이산화탄소의 주입비율을 4:1과 5:1(mol/mol)로 달리한 실험결과 두 조건 모두 주입된 수소가 대부분 소모되며 99% 이상의 전환율을 보였다. 이산화탄소의 경우 4:1에서는 74.45±0.33%, 5:1에서는 95.8±10.7%의 전환율로 이산화탄소를 모두 전환시키기 위해서는 양론식에 비해 더 많은 양의 수소가 필요한 것으로 확인되었다. 이는 hydrogenotrophic methanogen의 생장유지에 필요한 에너지원인 수소가 사용된 것에 기인한 것으로 사료된다. 체류시간별로 처리효율을 확인한 결과, 임계처리용량은 EBCT 3.3시간에서 수소(99.9%)와 이산화탄소(96.23%)의 안정적인 전환율을 보이며 1.15±0.02 m³·m⁻³·day⁻¹의 메탄생산속도와 2.01±0.04 kg·m⁻³·day⁻¹의 이산화탄소 고정화속도를 나타내었다.

주요어 : 메탄생성균, 이산화탄소, 이산화탄소 재활용, 고정화, 메탄

Abstract - This study was carried out to examine different mole ratio of H₂/CO₂ and EBCT using the continuous system in the lab scale throughout biological methods with accumulated hydrogenotrophic methanogen that can convert CO₂ to CH₄. The experimental-based results with various gas mixtures of mole ratio of 4:1(H₂/CO₂) and 5:1(H₂/CO₂), H₂ was converted more than 99% conversion rate. In case of CO₂, 4:1(H₂/CO₂) and 5:1(H₂/CO₂) were 74.45±0.33%, 95.8±10.7%, respectively, in addition, the study was confirmed that the amount of H₂ was more needed than stoichiometric equations, where approach methods are empirical versus theoretical frameworks, for converting total CO₂. As such, we have noticed that H₂ was used for energy source of hydrogenotrophic methanogen for maintaining life. Regarding the results of the ratio of treatment by retention time, limitation of treatment capacity showed that H₂(99.9%) and CO₂(96.23%) at EBCT 3.3 hrs indicated stable conversion ratio, as well as appeared that methane production rate and CO₂ fixation rate were investigated 1.15±0.02m³·m⁻³·day⁻¹ and 2.01±0.04kg·m⁻³·day⁻¹, respectively.

Key words : Hydrogenotrophic methanogen, Hydrogen-oxidizing, Carbon Dioxide, Methane, Fixation

†To whom corresponding should be addressed.

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate
School of energy and Environment, Seoul National University of
Technology & Science, Seoul 139-743, Korea
Tel : 02-970-6595 E-mail : daewon@seoultech.ac.kr

1. 서 론

지구온난화에 의한 기후변화는 기상이변, 해수면 상승 등을 초래하여 생태계에 막대한 영향을 끼치고 있다. 이는 인간의 산업활동에 의해 배출되는 온실가스에 기인한 것으로 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change) 2013년 제5차 평가보고서에서는 현재 추세로 온실가스가 배출될 경우 21세기 말에는 지구의 평균기온이 2005년 대비 3.7°C 오를 것으로 전망하고 있다¹⁾. 특히, 이산화탄소는 전체 온실가스 배출량 중 약 80%를 차지하며 가장 중요하게 인식되어 세계적으로 이산화탄소를 해결하기 위한 방법들이 연구되고 있다²⁾. 대규모 실증연구로써 이산화탄소를 대기과 격리시키는 기술인 포집 및 저장기술(CCS; Carbon dioxide capture and storage)의 기술들이 개발되어 왔고³⁾, 최근에는 이산화탄소의 재이용에 중점을 둔 기술들이 다양하게 연구되고 있다^{4,5)}. 이산화탄소 재이용 기술 중 생물학적 처리 방법인 광합성 독립영양생물을 이용한 이산화탄소 고정화 기술 연구가 가장 활발하게 진행되고 있다⁶⁾. 이는 미세조류가 빛을 이용하여 이산화탄소를 소모하는 특징을 이용하는 기술로 빛을 에너지원으로 사용하여 이산화탄소를 유기탄소원으로 고정화시키는 방법이다. 생물학적 이산화탄소 고정화기술은 반응기 형태에 따라 다른 효율을 보이게 되는데 에너지원인 빛을 유지하며 원활한 대사과정과 성장을 위해 개발된 밀폐형 광반응기는 처리효율은 높으나 높은 설비비용과 운영비용이 필요하고, 광반응기를 사용하지 않는 연못형태의 반응기는 운영비는 저렴하나 외부접촉에 의해 무균을 유지하기가 힘들어 대사 및 성장에 어려움이 따른 문제점들이 있어 이를 해결하기 위한 다양한 기술개발이 이루어지고 있다⁷⁻¹⁰⁾.

이와는 다르게 독립영양생물 중 빛을 이용하지 않고 이산화탄소를 소모하는 종을 이용한 기초 연구들이 진행되고 있는데, 이는 유기탄소원 없이 이산화탄소를 전자수용체로 이용하고 수소를 전자공여체로 이용하여 이산화탄소를 메탄으로 전환시키는 hydrogenotrophic methanogen을 이용한 연구이다. 이종은 혐기성발효 공정의 methanogenesis 단계에서 메탄생산 반응을 주로 하는 것으로 알려져 왔으며 발

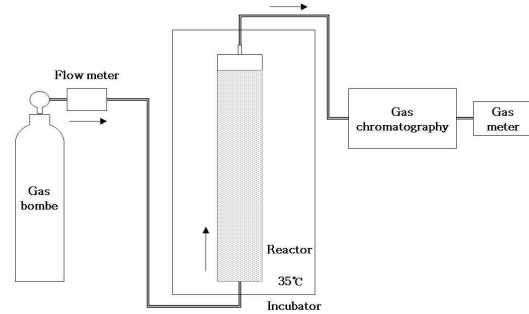


Fig. 1. Schematic of the continuous CO₂ conversion system

효단계 별 균주들의 성장과 영향인자들에 관한 연구 결과들이 보고되고 있다¹⁰⁻¹³⁾. 균주의 분리동정을 통한 종판별과 회분식형태의 실험을 통한 메탄생산 가능성에 대한 연구가 선행되어 왔으며¹⁴⁻¹⁷⁾, 최근에는 미생물연료전지의 환원전극에 hydrogenotrophic methanogen을 부착 성장시켜 수전해와 동시에 주입된 이산화탄소를 메탄으로 전환시키는 연구결과도 보고되고 있다¹⁸⁻²⁰⁾. 이러한 연구들은 회분식형태로 미생물 성장율과 이산화탄소의 전환 가능성을 확인한 결과들로²¹⁾, 이산화탄소 처리를 목적으로 하여 연속운전을 시도한 사례는 드물게 보고되고 있다.

이에 본 연구에서는 증온에서 배양된 hydrogenotrophic methanogen을 이용하여 이산화탄소의 연속주입을 통한 처리효율 극대화를 위해 반응기의 다양한 체류시간과 함께 에너지원으로 이용되는 수소의 주입비율에 따른 전환특성을 확인하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 실험장치

실험에 사용한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 아크릴재질의 원형기둥형태 (0.12×1 m)로 유효용적은 7.8 L이고 내부에 스폰지필터(10 ppi), density 28-30 kg/m³)가 충전된 상향류식 고정층 생물반응조이다. 반응조는 항온조 내에 두어 온도(35°C)를 일정하게 유지하여 메탄생성균이 외부 온도변화에 영향을 미치지 않도록 하였다. 유입가스(H₂/CO₂)는 가스유량계를 사용하여 반응조에 연속적으로 공급하

1) ppi : pore per inch

였고 반응기에서 배출되는 가스는 기체크로마토그래피(Acme 6000, younglin, Korea)와 습식가스미터(WNK-1, shinagawa, Japan)를 연결하여 가스성상과 가스배출량을 실시간으로 측정하였다. 주입가스 성상은 걸보기접촉시간(EBCT; Empty bed contact time) 기준으로 6 - 21시간은 H₂/CO₂ (4:1, mol/mol), EBCT 1.2 - 6시간은 H₂/CO₂(5:1, mol/mol)을 이용하였다.

반응기 내 식종균은 S시 물재생센터 내 소화슬러지를 혼합균주로 사용하였다. 수소를 전자공여체로 이용하여 이산화탄소를 환원하는 hydrogenotrophic methanogen의 우점화를 위해 실험 전 H₂/CO₂(4:1, mol/mol)로 35°C에서 3개월간 배양 후 본 실험에 적용하였다.

2-2. 분석방법

배출가스의 성분분석은 열전도도검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 가스크로마토그래피를 이용하였다. 분석조건은 주입구와 검출기 온도를 각각 210°C와 220°C, 오븐온도는 35°C - 210°C (20°C/min), 운반기체로는 아르곤(30 mL/min)을 이용하였다. 가스크로마토그래피 내 시료주입은 기체용 자동시료주입밸브를 두어 지속적으로 공급하였고 30분 간격으로 자동분석이 이루어지도록 하였다. 반응조에서 배출되는 가스량은 습식가스미터 전면부에 컴퓨터와 연결된 웹카메라를 설치하여 측정된 가스량을 실시간으로 분석하였다. 분석된 배출가스 성분별 농도와 가스배출량으로 수소와 이산화탄소의 주입량 및 전환율, 이산화탄소 제거율, 메탄생산속도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수소/이산화탄소 주입비율에 따른 이산화탄소의 메탄전환

H₂/CO₂(4:1, mol/mol)가스로 걸보기접촉시간(EBCT; Empty bed contact time)에 따른 이산화탄소의 메탄 전환 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. EBCT를 21시간에서 7시간으로 변경시켜 운전 시 수소는 0.932 - 2.743 m³·m³-reactor/day, 이산화탄소는 0.233 - 0.686 m³·m³-reactor/day로 반응기에 주입되

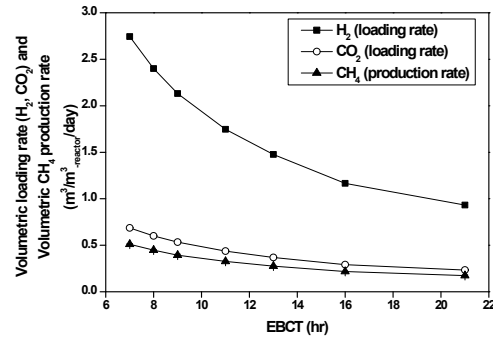


Fig. 2. CH₄ production rate and loading rate of H₂ and CO₂ by EBCT with gas mixture ratio of 4:1 (H₂/CO₂, mol/mol)

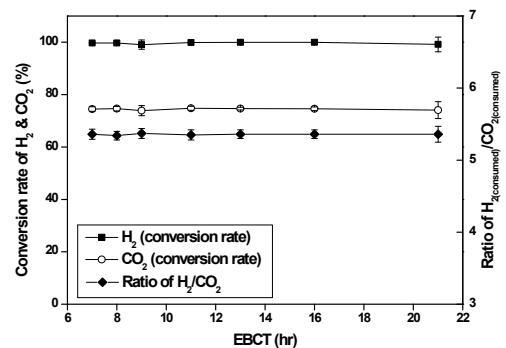


Fig. 3. Conversion rate of H₂ and CO₂ and ratio of consumed H₂/CO₂ by EBCT with gas mixture ratio of 4:1 (H₂/CO₂, mol/mol)

었고 이때 메탄생산량은 0.173 - 0.511 m³·m³-reactor/day로 이산화탄소의 주입속도와 유사한 경향을 확인할 수 있었다. 반응기내에서 소모된 이산화탄소는 전량 메탄으로 전환된 결과를 보였는데 이는 주입된 이산화탄소가 우점화 된 hydrogenotrophic methanogen에 의해 메탄으로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다.

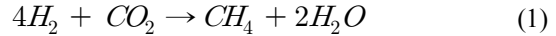
이산화탄소의 환원을 위한 독립영양균의 대사경로는 6종류로 알려져 있으며 그중 명반응(조류 및 식물에 의한 이산화탄소 고정)을 제외한 조건에서 사용되는 전자공여체는 수소, 포름산, 아세트레이트, 메탄올인 것으로 알려져 있다(10,11,22,23). 본 실험 전 반응기 내부에 혐기성 혼합균주를 식종균으로 이용하여 3개월간 H₂/CO₂만을 주입하였으므로 내부탄소원에 의한 메탄생산은 이미 종료가 된 상태였을 것으로 판단되며 주입된 이산화탄소가 유일탄소원으로 이용되었

으므로 이를 전자수용체로 이용할 수 있는 독립영양균(autotroph) 특히, 수소를 전자공여체로 이용하는 hydrogenotrophic methanogen에 의한 반응이 주를 이루었을 것으로 사료된다.

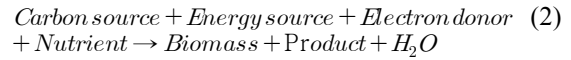
이는 혼합균주를 식종균으로 이용한 Lee의 결과와도 부합하는 결과로 H₂/CO₂를 기질로 운전되고 있는 반응기에 수소의 주입을 중단시킨 결과 메탄의 생산량도 함께 중단되고 이후 수소의 재주입과 함께 메탄 생산이 다시 이루어짐이 확인된바 있다(24). 이는 혐기성혼합균주를 식종균으로 이용하여 start-up 하였더라도 H₂/CO₂ 만을 일정기간 이상 유일한 기질로 주입한 경우에는 hydrogenotrophic methanogen이 우점화 되어 이산화탄소를 이용하는 대사과정으로써 수소를 전자공여체로 이용하는 메탄생성 반응이 유일하게 이루어짐을 의미한다. 이를 통해 본 실험에서 반응기에 주입된 이산화탄소는 수소와 함께 유일한 기질로 사용되었으므로 우점화된 hydrogenotrophic methanogen에 의해 전량 메탄으로의 전환된 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 EBCT에 따른 수소와 이산화탄소의 전환율과 소모된 수소/이산화탄소 비율을 나타내었다. EBCT 21시간에서 7시간까지 주입가스 속도를 증가시킨 결과, 수소와 이산화탄소의 전환율은 주입가스의 증가속도와 무관하게 안정적이고 일정한 효율을 보였으며 수소는 99.76±0.74%로 주입량의 대부분이 소모되었고 이산화탄소는 74.45±0.33%의 전환율을 보였다. 이론식(식1)10)과 동일한 수소/이산화탄소의 전환비율(4:1, mol/mol)로 혼합된 가스를 주입하였음에도 불구하고 이산화탄소의 전환율은 수소에 비해 상대적으로 낮은 수치를 보였고 소모된 H₂/CO₂ 비율

도 이론적인 4보다 높은 약 5.3을 나타내었다.



이는 일반적인 미생물의 에너지 대사로 설명이 가능하다. 미생물은 탄소원, 에너지원, 영양염류를 이용하여 최종산물의 생산과 더불어 균주의 증식과 성장유지를 하게 되는데(식2), 독립영양균인 hydrogenotroph도 이와 마찬가지로 탄소원(CO₂), 에너지원과 전자공여체로 수소를 이용하여 최종산물인 메탄 생산과 함께 성장유지를 하는 것으로 알려져 있다(25).



이론적인 식(1)은 최종생산물의 전환에 필요한 탄소원과 전자공여체의 반응비율을 나타낸 것으로 균주의 성장유지를 위한 에너지원이 배제된 표현으로 실질적으로 이산화탄소의 전환을 위해서는 균주의 성장에 사용되는 에너지원(전자공여체)이 4 mol의 비율에 비해 추가적으로 필요하다. 본 실험을 통해 hydrogenotrophic methanogen의 대사과정에서 전자수용체(이산화탄소)의 100% 전환을 위해서는 이론식에 비해 더 많은 비율의 전자공여체(수소)가 필요함을 확인할 수 있었다. 이를 실험적으로 확인하기 위해 같은 체류시간(EBCT 6시간)에서 수소/이산화탄소의 비율을 4:1, 5:1(mol/mol)로 각각 다르게 하여 이론식에 근거한 주입비율과 수소주입량이 추가된 주입가스를 이용한 실험을 진행하고 Fig. 4와 5에 이산

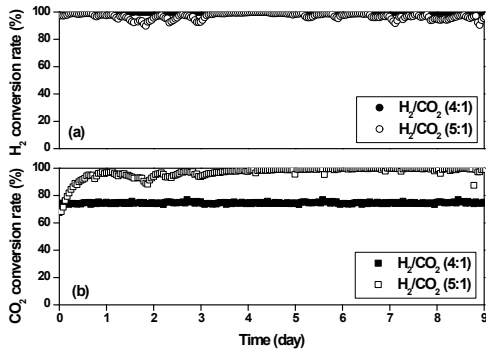


Fig. 4. Comparison between the conversion rate of H₂ and CO₂ with gas mixture ratio of 4:1 and 5:1 (H₂:CO₂, mol/mol)

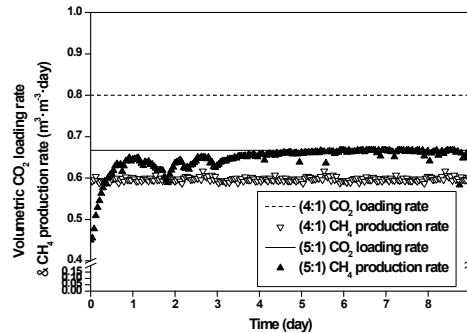


Fig. 5. Comparison between the CH₄ production rate and CO₂ loading rate with gas mixture ratio of 4:1 and 5:1 (H₂:CO₂, mol/mol)

화탄소의 전환율의 비교결과를 나타내었다.

실험결과, 수소는 양측 조건에서 모두 대부분 전환된 결과를 보였고 이산화탄소는 H₂/CO₂(4:1)조건에서 74.7±1.8%로 앞선 실험과 유사한 경향을 나타내었으나 H₂/CO₂(5:1)에서는 95.8±10.7%로 높은 전환율을 나타내었다. 이론식과 같은 4:1 비율의 가스를 주입 시 70%의 이산화탄소의 전환율을 보인 반면 이산화탄소 대비 5배에 해당하는 수소를 주입한 조건에서는 이산화탄소를 100% 전환시키는 결과를 보였다. 이는 앞서 언급한 미생물 성장·유지에 필요한 에너지 원에 기인한 것으로 hydrogenotroph는 동화작용(anabolism)에 의해 성장·유지를 위해서는 높은 에너지(타 미생물에 비해 약 10-50배 이상)가 필요한 것으로 알려져 있다(26). 본 실험을 통해 hydrogenotroph의 에너지 소모량이 간접적으로 확인되었으며 이를 통해 결과적으로는 H₂/CO₂(4:1)에 비해 5:1을 주입한 조건에서 hydrogenotroph의 성장과 이산화탄소의 전환에 필요한 수소가 충분히 주입되어 높은 이산화탄소 전환율을 보였다.

Fig. 5에는 수소/이산화탄소 주입비율 별 이산화탄소의 주입속도와 메탄생산속도를 나타내었다. 이산화탄소와 수소의 주입비율별 실험에서 이산화탄소는 0.8 m³·m⁻³·day(4:1), 0.67 m³·m⁻³·day(5:1)로 각각 주입되었으며, 메탄생산속도는 H₂/CO₂(4:1)의 경우 0.597±0.005 m³·m⁻³·day로 일정한 메탄생산속도를 보였고, H₂/CO₂(5:1)은 앞선 EBCT 7시간, H₂/CO₂(4:1, mol/mol) 실험 직후 진행되어 급격하게 증가된 수소주입량에 의해 이산화탄소 전환율이 약 4일간 상승하는 경향(71.5%→96.7%, Fig. 3) 후 안정적인 메탄생산속도(0.661±0.009 m³·m⁻³·day)를 보였다(Fig. 5).

3-2. 체류시간에 따른 이산화탄소의 메탄 전환

겉보기접촉시간(EBCT)은 충전물질의 부피를 가스 유입유량으로 나눈 값으로 반응기 부피가 일정할 경우 가스 유입가스를 증가시킬수록 가스체류시간은 감소하게 된다. 결국 반응기의 부피가 커질수록 처리효율은 증가하지만 시설규모의 증가가 수반되므로 적절한 반응기 규모를 선정하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 이산화탄소의 최대처리량을 확인하기 위해 EBCT를 5.5시간에서 1.2시간으로 줄이며 이에 따른 수소, 이산화탄소 전환율과 이산화탄소 고정화속도,

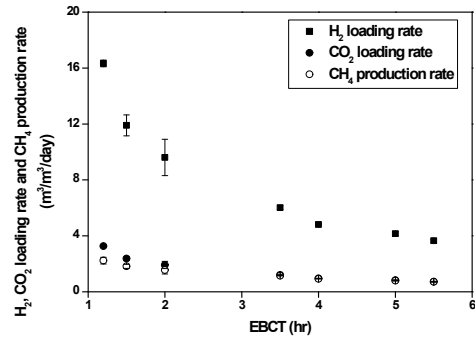


Fig. 6. CH₄ production rate and loading rate of H₂ and CO₂ by EBCT with gas mixture ratio of 5:1 (H₂/CO₂, mol/mol)

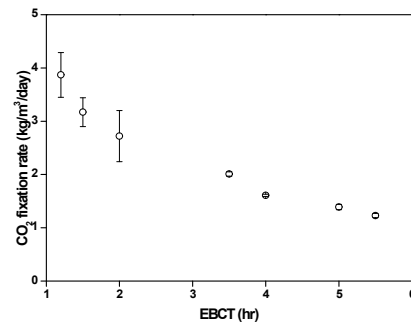


Fig. 7. CO₂ fixation rate by EBCT with gas mixture ratio of 5:1 (H₂/CO₂, mol/mol)

메탄생산속도를 살펴보았다.

Fig. 6과 Fig. 7은 H₂/CO₂(5:1)를 이용하여 EBCT 별(5.5-1.2시간) 메탄생산속도와 이산화탄소 고정화속도를 나타내었다. 체류시간이 짧아질수록 메탄생산속도와 이산화탄소 고정화속도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 가장 짧은 체류시간인 EBCT 1.2시간에서는 2.23±0.24 m³·m⁻³·day의 메탄생산속도와 3.87±0.42 kg·m⁻³·day의 이산화탄소 고정화속도를 보였다. 생물학적 공정에서 처리용량은 타당한 조건 내에서 유속을 증가시켜 체류시간을 줄일 시 기체상태의 기질의 수용액상의 전달과 균주의 기질이용성의 한계에 의해 일정 체류시간 이후에는 처리량이 더 이상 증가하지 않는 경향을 보이게 된다. 본 연구에서의 최대유속을 반응기에 주입할 당시의 체류시간(1.2시간)에서는 이러한 추세를 보이지는 않았으며 EBCT 1.2시간까지는 처리량이 증가하는 경향을 나타낸 것을 확인할 수 있었다.

생물학적 처리공정의 설계 시 고려해야 할 사항 중

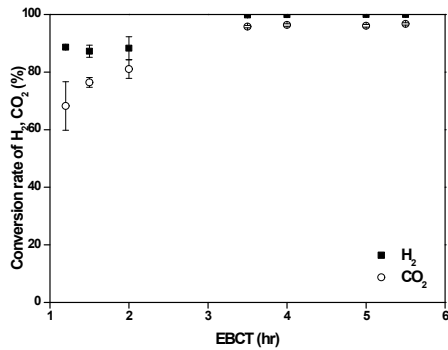


Fig. 8. Conversion rate of H₂ and CO₂ by EBCT with gas mixture ratio of 5:1 (H₂/CO₂, mol/mol)

중요한 인자로는 임계처리용량을 들 수 있다. 임계처리용량은 한 시스템에 대한 부하를 증가시킬 시 부하속도가 전체 제거용량을 능가하는 지점에 도달하며 이때 제거효율이 100% 미만인 되는 지점, 다시 말해 전환율은 100%를 유지하며 가장 높은 처리량을 보여주는 공정의 최적의 처리효율을 보일 시 처리용량을 일컫는다(27). Fig. 8에는 H₂/CO₂(5:1)를 이용하여 EBCT별(5.5-1.2시간) 수소, 이산화탄소의 전환율을 나타내었다.

EBCT 3.3시간까지는 수소와 이산화탄소의 전환율이 약 99.9%, 96.2%로 안정적인 처리효율을 보였으나 체류시간이 짧아질수록 반응기에 주입되는 혼합가스의 속도가 증가하여 수소와 이산화탄소의 전환량은 점차 낮아지는 경향을 보였으며 EBCT 1.2시간까지 체류시간을 줄인 결과 88.7%(수소), 68.2%(이산화탄소)의 전환율을 확인할 수 있었다. 본 공정과 같이 가스상태의 기질을 이용하는 생물학적공정의 메커니즘은 주입된 가스가 수용액상계로 기질 이동에 의해 생물막까지 전달된 후 균주 대사과정을 통해 기질이 이용되어 처리되므로 공정의 처리효율을 높이기 위해서는 가스상 기질과 균주와의 충분한 접촉시간이 필요하다(28). 본 결과를 통해 EBCT 3.3시간 미만에서는 처리한계를 벗어나는 가스주입속도로 균주와 기질의 접촉시간이 감소되어 효율이 저하되고 또한, 처리되지 않고 공정을 그냥 통과하는 가스가 존재하여 전환율이 저하되는 결과를 보인 것으로 사료된다. 본 공정을 이용하여 96% 이상의 이산화탄소 전환율을 유지하며 이산화탄소의 처리량과 메탄생산량을 극대

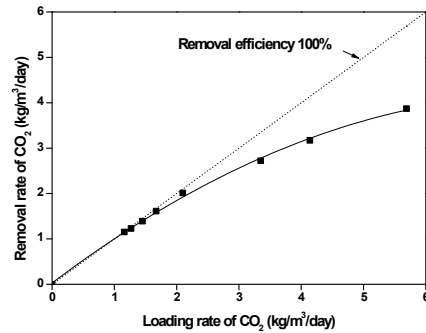


Fig. 9. Effect of CO₂ loading rate on CO₂ fixation rate in gas mixture ratio of 5:1 (H₂/CO₂, mol/mol)

화시키기 위한 임계체류시간과 처리용량은 EBCT 3.3시간에서 $1.15 \pm 0.02 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ 의 메탄생산속도와 $2.01 \pm 0.04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ 로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구는 실험실규모의 연속운전 반응기에 배양된 hydrogenotrophic methanogen을 이용하여 이산화탄소를 메탄으로 전환하였으며 인자로서 수소/이산화탄소의 주입비율과 EBCT를 다르게 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수소와 이산화탄소의 주입비율별 실험결과 4:1(mol/mol)에서는 수소(99.76±0.74%), 이산화탄소(74.45±0.33%)의 전환율을 보였고, 5:1(mol/mol)에서는 수소(96.8±2.4%), 이산화탄소(95.8±10.7%)로 주입된 이산화탄소가 대부분 소모된 것으로 확인되었다. 이산화탄소의 전환을 위해서는 양론식의 주입비율인 4:1 (H₂/CO₂)에 비해 더 많은 양의 수소가 필요한 것으로 나타났으며 이는 균주가 에너지원으로 사용하는 수소를 이산화탄소 전환과 더불어 생장 유지에 사용된 것으로 사료된다.

2) H₂/CO₂ (5:1, mol/mol)로 체류시간별 운전결과, EBCT 3시간 미만까지는 점차 낮아지는 경향을 보였고 EBCT 1.2시간에서는 수소와 이산화탄소 전환율이 각각 88.7%, 68.2%, 이때, 메탄생산속도와 이산화탄소 고정화속도는 각각 $2.23 \pm 0.24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}$, $3.87 \pm 0.42 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}$ 을 보였다.

임계처리용량은 EBCT 3.3시간에서 수소와 이산화

탄소의 전환율은 각각 $99.9 \pm 0.02\%$, $96.23 \pm 0.42\%$ 의 안정적인 처리효율로 $1.15 \pm 0.02 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ 의 메탄 생산속도와 $2.01 \pm 0.04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ 로 확인되었다.

참고문헌

- S. Solomon et al., E. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2007.
- Lashof, D. A.; Ahuja, D. R. Relative Contributions of Greenhouse Gas Emissions to Global Warming. *Nature* 1990, 344, 529-531.
- B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, Carbon Dioxide Capture and Storage. Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2005.
- Omae, I. Aspects of Carbon Dioxide Utilization. *Catal. Today* 2006, 115, 33-52.
- Riduan, S. N.; Zhang, Y. Recent Developments in Carbon Dioxide Utilization Under Mild Conditions. *Dalton Trans.* 2010, 39, 3347-57.
- Otsuki, T. A Study for the Biological CO₂ Fixation and Utilization System. *Sci. Total Environ.* 2001, 277, 21-25.
- Moroney, J.; Somanchi, A. How Do Algae Concentrate CO₂ to Increase the Efficiency of Photosynthetic Carbon Fixation? *Plant Physiol.* 1999, 119, 9-16.
- Chaumont, D. Biotechnology of Algal Biomass Production: a Review of Systems for Outdoor Mass Culture. *J. Appl. Phycol.* 1993, 5, 593-604.
- Chen, C. Y.; Yeh, K. L.; Aisyah, R.; Lee, D. J.; Chang, J. S. Cultivation, Photobioreactor Design and Harvesting of Microalgae for Biodiesel Production: A Critical Review. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 71-81.
- Ferry, J. G. Biochemistry of Methanogenesis. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 1992, 27, 473-503.
- Demirel, B.; Scherer, P. The Roles of Acetotrophic and Hydrogenotrophic Methanogens During Anaerobic Conversion of Biomass to Methane: a Review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 2008, 7, 173-190.
- Bryant, M. P.; McBride, B. C.; Wolfe, R. S. Hydrogen-Oxidizing Methane Bacteria. I. Cultivation and Methanogenesis. *J. Bacteriol.* 1968, 95, 1118-23.
- Langenberg, K. F.; Bryant, M. P.; Wolfe, R. S. Hydrogen-Oxidizing Methane Bacteria. II. Electron microscopy. *J. Bacteriol.* 1968, 95, 1124-1129.
- Qiu, Y.-L.; Hanada, S.; Ohashi, A.; Harada, H.; Kamagata, Y.; Sekiguchi, Y. *Syntrophorhabdus Aromaticivorans* Gen. Nov., Sp. Nov., the First Cultured Anaerobe Capable of Degrading Phenol to Acetate in Obligate Syntrophic Associations with a Hydrogenotrophic Methanogen. *Appl. Environ. Microbiol.* 2008, 74, 2051-2058.
- Ako, O. Y.; Kitamura, Y.; Intabon, K.; Satake, T. Steady State Characteristics of Acclimated Hydrogenotrophic Methanogens on Inorganic Substrate in Continuous Chemostat Reactors. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 6305-6310.
- Qiu, Y.-L.; Sekiguchi, Y.; Hanada, S.; Imachi, H.; Tseng, I.-C.; Cheng, S.-S.; Ohashi, A.; Harada, H.; Kamagata, Y. *Pelotomaculum Terephthalicum* Sp. Nov. and *Pelotomaculum Isophthalicum* Sp. Nov. Two Anaerobic Bacteria That Degrade Phthalate Isomers in Syntrophic Association with Hydrogenotrophic Methanogens. *Arch. Microbiol.* 2006, 185, 172-182.
- Cadillo-Quiroz, H.; Yavitt, J. B.; Zinder, S. H. *Methanosphaerula Palustris* Gen. Nov., Sp. Nov., a Hydrogenotrophic Methanogen Isolated from a Minerotrophic Fen Peatland. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2009, 59, 928-935.

18. Cheng, S.; Xing, D.; Call, D. F.; Logan, B. E. Direct Biological Conversion of Electrical Current into Methane by Electromethanogenesis. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 3953-8.
19. Sato, K.; Kawaguchi, H.; Kobayashi, H. Bio-Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Methane in Geological Storage Reservoirs. *Energy Convers. Manag.* 2013, 66, 343-350.
20. Jeon, B. Y.; Kim, S. Y.; Park, Y. K.; Park, D. H. Enrichment of Hydrogenotrophic Methanogens in Coupling with Methane Production Using an Electrochemical Bioreactor. *J. Microbiol. Biotechnol.* 2009, 19, 1665-71.
21. Ahring, B. K.; Ibrahim, A. A.; Mladenovska, Z. Effect of Temperature Increase from 55 to 65 Degrees C on Performance and Microbial Population Dynamics of an Anaerobic Reactor Treating Cattle Manure. *Water Res.* 2001, 35, 2446-2452.
22. Berg, I. a Ecological Aspects of the Distribution of Different Autotrophic CO₂ Fixation Pathways. *Appl. Environ. Microbiol.* 2011, 77, 1925-1936.
23. Hawkins, A. S.; McTernan, P. M.; Lian, H.; Kelly, R. M.; Adams, M. W. Biological Conversion of Carbon Dioxide and Hydrogen into Liquid Fuels and Industrial Chemicals. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2013, 24, 376-384.
24. Lee, J. C.; Kim, J. H.; Chang, W. S.; Pak, D. Biological Conversion of CO₂ to CH₄ Using Hydrogenotrophic Methanogen in a Fixed Bed Reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2012, 87, 844-847.
25. Schill, N.; von Stockar, U. Thermodynamic Analysis of Methanobacterium Thermoautotrophicum. *Thermochim. Acta* 1995, 251, 71-77.
26. Gerhard, E. Optimisation et etude calorimetrique de cultures de Methanobacterium thermoautotrophicum. Ph.D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, 1991.
27. Devinny, J. S.; Deshusses, M. A.; Webster, T. S. *Biofiltration for Air Pollution Control*; Lewis Publishers, U.S., 1998.
28. Groenestijn, J. W.; Hesselink, P. G. M. *Biotechniques for Air Pollution Control. Biodegradation* 1994, 4, 283-301.