

嫌氣性 固定床 生物反應器에서 담체의 種類에 따른 Biogas 生成 및 미생물 附着 特性에 關한 研究

安載東 · 姜東秀 · 張仁鏞
建國大學校 化學工學科

The Characteristics of Attached Biomass and Biogas Production in an Anaerobic Packed Bed Bioreactor with Several Carriers

Jae Dong Ahn, Dong Soo Kang and In Yong Chang
Department of Chemical Engineering, Kon Kuk University

ABSTRACT

An experimental investigation has been carried out to evaluate the characteristics in wastewater treatment using an anaerobic packed bed bioreactor with ceramics, rubber sponge, soft stone A, and soft stone B as carrier. The results of the work have shown that soft stone A as a carrier was superior to other carriers in methane production, then the content of methane for soft stone A was about 70%. First of all, soft stone A had higher efficiency of the COD removal than the others in response of passing the operation, as well as it had a low volatile acid in reactor. In addition, the slope of methane production with respect to the removal of COD ($m^3\text{CH}_4/\text{kgCOD}$) was 0.58 for soft stone A. In biomass hold-up equation for each carriers, the equation of soft stone A was $m_p = 714 (C_o/0.41 + C_o)$ and it was the largest in this experimented carriers. Based upon the results obtained, it is suggested that the major effective carrier in wastewater treatments within the packed bed bioreactor used in this experimental work by soft stone A.

Keywords : Anaerobic, biomass, biogas, methane, COD methane

I. 서 론

에너지 자원의 부족과 환경공해 문제는 생활수준의 향상과 공업생산의 증가로부터 더욱 현저하게 심화되는 경향이 있으며, 이는 우선적으로 해결하여야 할 과제로 대두되고 있다. 현재 사용하고 있는 화석자원과는 달리 생물자원(biomass)은 재생이 용이 가능한 무공해 자원으로 에너지 및 화학공업의 원료 등으로 복합 이용이 가능한 자원으로 주목되어지고 있다. 이러한 생물자원의 합리적 이용의 한 방법으로서 유기성 폐기물을 출발점으로 하여 메탄 발효에 의해 biogas를 생성하여 연료로 회수하고자 하는 연구가 행해지고 있다.

그러나 종래의 폐수처리에 있어서는 폐수중의 오 탁물질을 분해, 제거하기 위하여 동력 및 에너지를

많이 소비하는 단점이 있었다. 이것은 환경보전, 공해방지라는 점에서는 큰 역할을 했지만, 자원, 에너지의 면에서는 에너지를 낭비해 비경제적이라 하지 않을 수 없다. 특히, 유기성 폐수의 처리 있어서 활성오니법으로 대표되는 호기성 처리가 널리 행해졌지만, 산소 공급을 위한 동력과 대량의 잉여오수를 발생하는 등 에너지 및 비용절감의 면에서 개량해야 할 점이 많이 있다.¹⁾

그러나, 산소를 필요로 하지 않는 혐기성 미생물을 이용한 혐기성 처리법은 호기성 폐수처리 공정에 비해 폭기동력이 불필요하고, 고농도 유기물의 안정화, 적은 슬러지 생산량, 병원성 미생물 제거율 양호 등과 더불어 부산물로서 발생하는 메탄가스가 에너지로서 이용가능하기 때문에 오래 전부터 주목되어져 왔다. 또한 유기물 부하율 $2 \text{ kg}/\text{m}^3\text{day}$ 으로

할 때 유입 COD 농도가 약 4,000 mg/l 이상의 고농도인 경우에는 혐기성 처리가 호기성 처리보다 경제적인 것으로 나타나고 있다.²⁾

한편, 혐기성 미생물은 증식속도가 매우 느리고 생육활동의 조건이 매우 민감하기 때문에 처리의 효율화와 안정화가 문제가 되어 그 실용화가 늦어졌다.

혐기성 처리의 큰 결점인 반응속도가 느린 것을 해결하는 하나의 방법으로 발효 공업이나 의약품 공업의 분야에서 계속 개발되고 있는 미생물 고정화 기술을 응용한 연구가 최근 활발해지고 있다. 특히, 최근에 연구되어 지고 있는 process는 혐기성 균의 floc의 분리, 농축을 기본으로 한 형태와 반응조내의 담체에 부착 고정화된 혐기성균 생물막(biofilm)의 거동을 기본으로 하는 2가지의 형태로 대별된다.

혐기성 활성오니법 혹은 sludge blanket법 등은 전자에 분류되고, 혐기성 고정상법과 혐기성 유동상법 등은 후자에 분류된다. 이중 혐기성 고정상법은 호기성, 혐기성의 차이는 있지만 원리적으로는 살수여상법과 같고, 반응조내에 충전된 담체에 부착된 혐기성균의 거동으로부터 폐수를 정화하려는 것이다. 이것은 메탄균(메탄 발효에 관여하는 세균의 총칭)을 플라스틱이나 모래 등의 담체에 부착시켜 고농도화를 피하여 처리의 효율을 증대시킨 것이다.³⁾

이 때 사용된 담체에 대한 연구결과를 살펴보면, 馬鳥 등⁴⁾은 염화비닐, 특수 다공성 ceramics을 담체로 사용하여 염화비닐보다 특수 다공성 ceramics가 더 우수하다는 것을 보고하였다. Messing 등⁵⁾은 미생물 부착에 적합한 cordierite($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), 용융 glass, Zirconia 등을 담체로 하여 pore size의 영향에 대해 검토하여 5 μ m 정도가 합리적이라 보고했다. 松山 등⁶⁾은 플라스틱 및 조개껍질을 담체로 해서 실험을 행하여 조개껍질(합박조개)이 플라스틱보다 우수하다는 것을 보고했다. 이는 합박조개의 외측 표면에 직경 0.6 μ m, 길이 10~30 μ m의 棒狀 돌기물이 있어 메탄균이 부착하기 쉬웠던 것으로 추정된다. 栢分 등⁷⁾은 zeolite, glass bead, acetate섬유, 용융 slag, 활성탄 섬유 및 스폰지에 대해 평가하여 zeolite 및 용융 slag가 우수하다는 것을 보고하였다.

그러나 미생물의 고농도화를 피하기 위해 혐기성균을 대량으로 保持할 수 있는 고정상 담체에 주목해서 실용화 하기 위한 연구개발이 진행되어 왔지만, 이러한 연구 성과에도 불구하고 anaerobic packed bed bioreactor에 사용할 담체에 대한 전반적인 연구가 미비한 실정에 있다.

따라서 본 연구에 사용한 담체로는 ring 내부에 미생물을 많이 포획(entrapped) 할 수 있는 공간을 확보하고 있다고 생각되어지는 ceramic rasching ring, 많은 미생물이 부착(attached) 할 수 있는 다공성 재료 중에서 유기재료인 rubber sponge, 무기재료인 발포 연석을 세 방향으로 기공을 만든 soft stone A, 기공을 내지 않은 soft stone B를 사용하였으며, 이를 anaerobic packed bed bioreactor내에 충전하여 증온 메탄발효로 연속실험을 행하였다. 위의 담체를 사용한 혐기성 고정상 반응기에서의 결과를 토대로 하여 biogas 생성 및 일반적인 폐수 처리 특성을 상호 비교하고, 미생물 농도 증대에 의한 biogas 전환율을 비교하고, 담체에 대한 미생물의 부착 특성식을 제안하고자 한다.

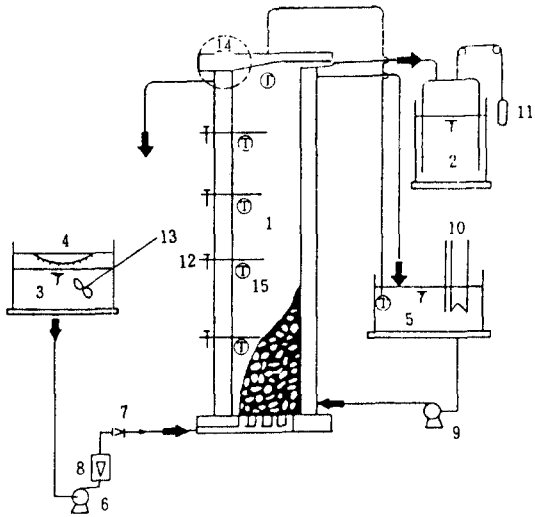
II. 실험

1. 실험장치

본 실험에 사용한 반응기는 anaerobic packed-bed bioreactor이며, 그 장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 내경 11 cm, 높이 150 cm인 아크릴 수지 원통이며, 온도 유지를 위해 외부에 water jacket을 설치하였다. 반응기 내부에는 미생물의 농도 증대를 위해 담체로서 ceramic rasching ring과 rubber sponge, 2가지 형태의 발포연석(soft stone A, soft stone B)을 불규칙 충전(random packing)에 의해 충전하였다. 그리고 높이에 따른 시료채취를 위해 25 cm 간격으로 sample port를 설치하였다. 합성폐수조(feed tank)에는 합성폐수가 호기성 및 혐기성균으로부터 성분 변화를 일으키는 것을 방지하기 위해 멸균 목적으로 자외선 램프를 설치하였으며, 연속적인 교반을 행하였다. 합성폐수는 담체로 충전된 반응기의 하단에서 상단으로 정량 펌프를 사용하여 유기물 부하 6 kgCOD/m³·day로 일정하게 도입하였다. Gas는 포화식염수로 채워진 아크릴 포집기에 포집하여 양을 측정하였다.

2. 실험방법

서울시 종말처리수의 메탄 발효조에서 채취한 종균(T.S : 5.2%, pH : 7.9)을 batch culture에 옮긴 후 2일에 한번씩 소량의 glucose를 공급하면서 교반하여 혐기성 미생물을 활성화 시켰다. Batch culture에서 gas 발생이 시작될 때 교반을 중지하고 종균을 정지시킨 후 200 mesh sieve를 사용하여 통과한 종균을 약 50%의 함수율을 유지시켜 반응기의 각 sample port를 이용하여 폭기가 일어나지 않도록



- 1. Ceramics type anaerobic fixed bed
- 2. Gas collector
- 3. Feed tank
- 4. Ultraviolet lamp
- 5. Water bath
- 6. Micro pump
- 7. Check valve
- 8. Flow meter
- 9. Water pump
- 10. Temperature controller
- 11. Counter weight
- 12. Sample tap
- 13. Stirrer
- 14. Gas-liquid separator
- 15. Thermocouple

Fig. 1. Schematic diagram of anaerobic packed bed bioreactor.

서서히 식중시켰다. 이 때부터 각각의 sample port를 이용하여 일정량(100 ml/day)의 glucose를 주입하면서 40일 동안 순응(acclimatization) 시켰다. 이후 온도조건 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 연속적으로 합성폐수를 주입하여 정상 상태에 도달할 때까지 실험을 행하였다.

합성폐수의 조성은 Table 1과 같으며, 탄소원으로 glucose를 주로 사용하였고, 다른 무기 영양물의 공급은 McCarthy의 독성 농도 한계⁸⁾를 기준으로 하였다. 그리고 실험조건은 Table 2와 같다.

분석방법으로는 생성된 biogas 조성은 GC를 이용하여 1일에 한번씩 측정하였으며, COD, VA는 standard method⁹⁾에 의거하여 3일에 한번씩 측정하였다. pH는 pH meter를 사용하여 측정하였다. SS와 VSS는 glass fiber filter로 진공 여과하여 건조한 후 가열로로 작열시켜 무게를 3일에 한번씩 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Biogas 생성 및 폐수처리 특성

Fig. 2는 네 종류의 담체에 의한 소화 일수의 증

Table 1. Component of synthetic wastewater

Component	Concentration (mg/l)
Glucose	4,000
Milk protein	2,000
NH_4HCO_3	1,500
NaHCO_3	3,800
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57.5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	57.5

Table 2. Experimental conditions

Influent COD (mg/l)	Theoretical detention time (hr)	Organic loading (gCOD/day/l)
6000	24	6

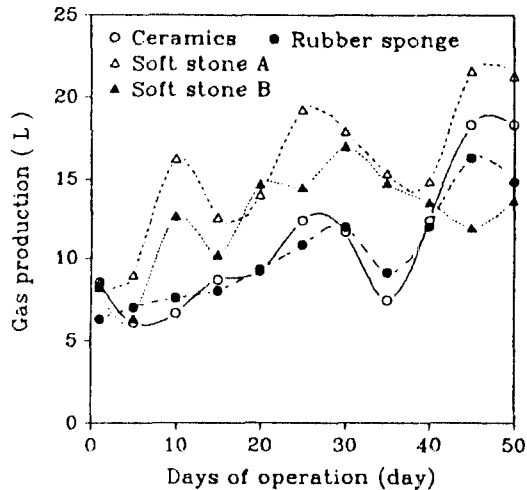


Fig. 2. Gas production for four kinds of carriers.

가에 따른 가스 발생량의 관계를 나타낸 것이다. 각각의 담체에 대한 정상 상태에서의 biogas 평균 발생량은 ceramics쪽이 약 18l, rubber sponge 담체쪽이 약 15l, soft stone A 담체쪽은 21l, soft stone B 담체쪽은 13l로서 soft stone A를 충전한 bioreactor의 biogas 발생량이 많음을 알 수 있었다.

Soft stone A를 충전한 반응기는 초기부터 많은 biogas를 발생함을 알 수 있으며, soft stone B 담체의 고정상 반응기에서는 가스 발생이 초기에는 증가하다가 정상 상태에서는 가스 생산량이 ceramics나 rubber sponge를 충전한 반응기에서의 가스 생산량보다 적음을 알 수 있다.

Fig. 3은 소화일수의 증가에 대한 CH_4 의 함량을

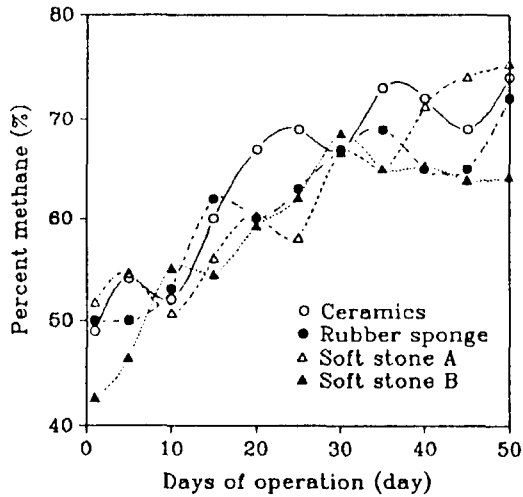


Fig. 3. The contents of methane for four kinds of carriers.

나타낸 것이다. 정상 상태에서 ceramics 담체를 충전한 반응기의 메탄함량은 약 70% 정도, rubber sponge 담체에서는 약 68%, soft stone A 담체는 74%, soft stone B는 67%로서 각 담체마다 다소의 차이는 있었으나, 모두 대체에너지로 사용 가능한 메탄함량인 45%를 초과하므로 에너지원으로서의 이용이 가능하다.

CH₄의 함량이 70% 정도로 높게 나타난 것은 합성폐수 중 milk protein의 단백질 성분의 영향이 크다고 생각된다. 본 연구에서 중점을 둔 대체에너지 측면에서 볼 때 soft stone A 및 ceramics 담체에서의 메탄함량은 약간의 차이는 있었으나, 발생량은 soft stone A 담체쪽이 높은 것으로 보아 soft stone A 담체를 충전한 anaerobic packed bed bioreactor쪽이 에너지 회수에 있어 유리함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 소화일수의 증가에 따른 COD 제거율의 변화를 나타낸 것이다. 정상 상태에서의 COD 제거율은 ceramics 담체쪽이 91%, rubber sponge 담체쪽이 88%, soft stone A 담체는 95%, soft stone B 담체는 83%로서 soft stone A를 충전한 bioreactor의 COD 제거율이 가장 높음을 알 수 있었다. 이는 반응기 내의 담체에 부착된 미생물 양의 차이에 의해 COD 제거율의 차이가 일어난 것으로 생각된다. 또한 rubber sponge 담체는 반응초기의 담체에 대한 미생물 부착 능력이 좋으므로 인하여 소화일수 약 25일부터 COD 제거율이 안정되었다. 그러나 ceramics 담체는 반응초기의 미생물 부착 능력이 떨어짐으로 인하여 약 30일 이후부터 COD 제거율이

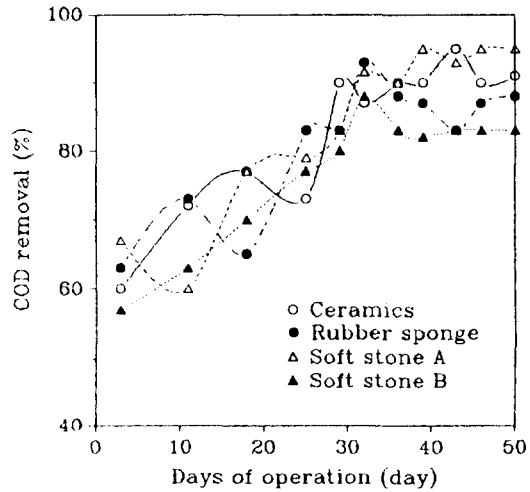


Fig. 4. COD removal efficiency for four kinds of carriers.

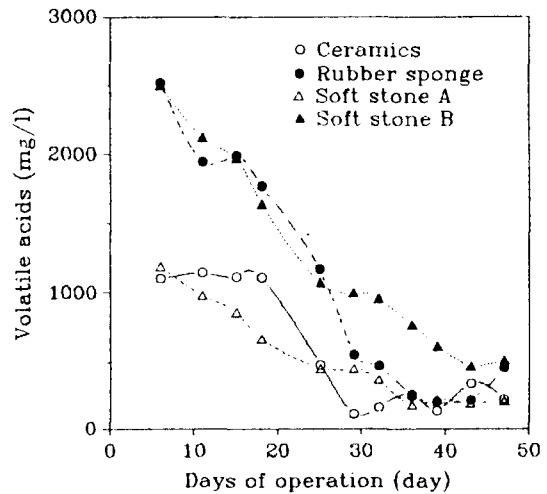


Fig. 5. Volatile acids concentration for four kinds of carriers.

안정화 되었다. Soft stone A를 충전한 반응기는 초기부터 상당히 높은 제거율을 보였으며, soft stone B 담체쪽은 소화시작부터 완전한 COD 제거율을 보임을 알 수 있다.

Fig. 5는 소화일수의 증가에 따른 volatile acids의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 soft stone A 담체쪽이 다른 담체쪽보다 소화일수가 증가함에 따라 더욱 더 안정화됨을 알 수 있었으며, 따라서 더 많은 VA가 biogas로 전환되므로 soft stone A 담체쪽이 biogas 발생량도 증가하고 메탄함량도 많은 것과 잘 일치함을 알 수 있었다.

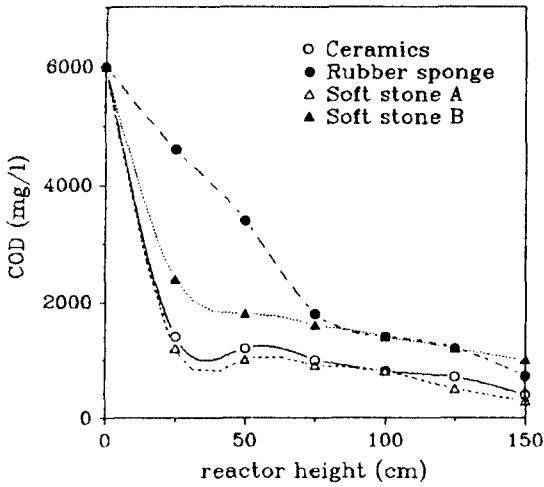


Fig. 6. Comparison of COD profiles at steady state.

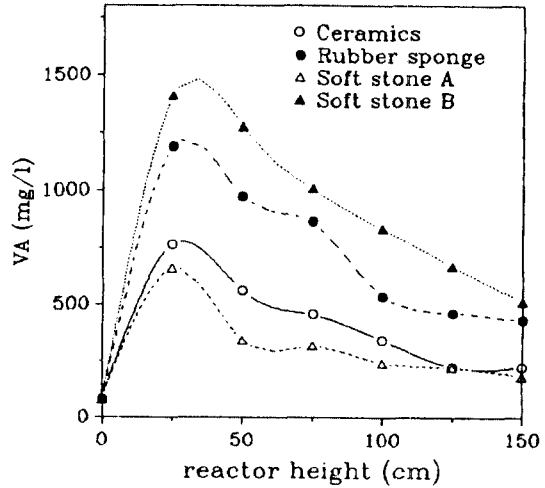


Fig. 7. Comparison of VA profiles at steady state.

Fig. 6 합성폐수의 처리시 정상 상태에서의 반응기 높이에 따른 COD 값의 변화를 나타낸 것이다. Rubber sponge 담체를 제외한 모든 반응기에서는 반응기 하단에서 약 25 cm 높이 사이에서 COD 제거가 급격히 일어남을 알 수 있었고, rubber sponge에서는 반응기 하단에서 약 75 cm 높이 사이에서 COD 제거가 완만히 진행됨을 알 수 있었다. 이는 ceramics 담체와 soft stone A에 부착된 미생물과 체류된 미생물이 반응기 하단에서 높이 25 cm까지의 사이에 많이 있고, 그 이상의 높이에서는 미생물 양이 급격히 줄어드는 반면, rubber sponge는 반응기 하단에서 높이 75 cm에 이르기까지 부착된 미생물의 양이 적으면서 또한 높이의 증가에 따라 미생물 양이 완만히 감소하여 분포가 고르기 때문이라 생각된다.

Fig. 7은 정상 상태에서 반응기 높이에 따른 VA 값의 응답을 나타낸 것이다. 반응기의 하단에서 약 25 cm 높이 사이에서 VA의 생성이 많았으며, 반응기 상단에서는 VA의 생성이 적었다. 유기물은 반응기 하단에서 도입됨과 동시에 산생성균의 작용에 의하여 복합 유기물이 유기산으로 분해되기 때문에 VA의 양이 많았고, 유기산은 메탄균의 기질로 이용되므로 반응기 상단에서는 메탄균의 작용에 의해 유기산이 메탄가스로 전환되기 때문에 VA의 양이 적었다. 그러나 soft stone A 담체쪽이 다른 담체쪽보다 VA의 값이 전체적으로 적게 나타났다. 이는 유기물이 유기산으로 전환됨과 동시에 축적됨이 없이 메탄균에 의해 이용되기 때문이며 soft stone A 담체를 충전한 반응기내의 미생물의 분포가 좋음을 알 수 있으며 CH₄으로의 전환율도 높음을 알 수

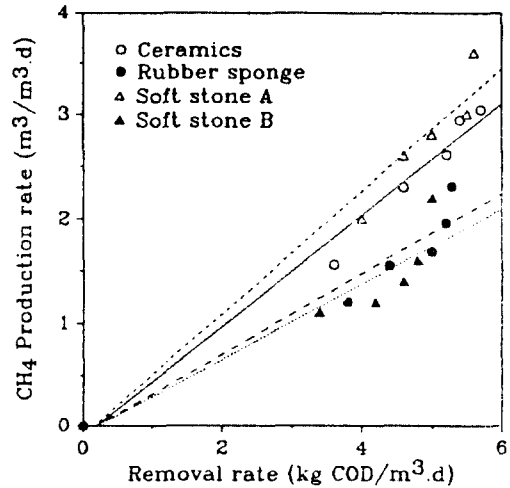


Fig. 8. Volumetric methane production rate vs. organic removal rate.

있다.

Fig. 8은 COD 제거율에 대한 메탄 생성율의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 ceramics 담체에서의 제거된 COD kg당 생성된 메탄의 양은 0.52 m³CH₄/kgCOD, rubber sponge 담체에서는 0.36 m³CH₄/kgCOD, soft stone A에서는 0.58 m³CH₄/kgCOD, soft stone B는 0.35 m³CH₄/kgCOD이다. 여기서 soft stone A를 충전한 반응기에서의 메탄 생성율이 가장 높음을 알 수 있었으며, 이는 soft stone A 담체쪽이 더 많은 biogas가 발생한다는 사실과 잘 일치됨을 알 수 있었다. 반면, soft stone B 담체는 gas 생산이 초기에는 ceramics 담체와 rubber sponge 담체보다

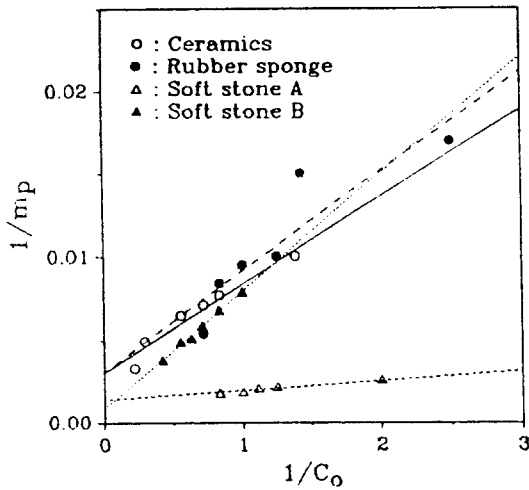


Fig. 9. Dependence of particle biomass hold-up on reactor substrate concentration for four carriers.

많았지만 전체적으로 COD 제거율이 적기 때문에 COD 제거속도에 대한 메탄 생성율이 작다는 것파 잘 일치하였다.

2. 미생물 부착 특성식¹⁰⁾

여재에 부착된 미생물의 양은 미생물의 성장파 탈리율(attrition, wash out)에 영향을 받는다. 따라서 미생물의 성장율이 탈리율을 초과할 때 여재에 부착된 미생물의 양은 다음식에 따라 증가한다.

$$\frac{dm_p}{dt} = (G - T)m_p \quad (1)$$

m_p : 여재에 부착된 미생물의 양, M

G : 총괄 비성장속도(overall specific growth rate), T^{-1}

T : 비소멸속도(specific rate of attrition), T^{-1}
여기서 다음의 관계가 성립한다.

$$G \longrightarrow T, m_p \longrightarrow \text{constant} \quad (2)$$

$$T \propto m_p, T \longrightarrow \text{constant} \quad (3)$$

정상 상태에서 (2)식과 (3)식의 관계로부터 다음이 성립한다.

$$m_p \propto G, m_p \longrightarrow \text{constant} \quad (4)$$

또한, Atkinson 등에 의해 제안된 미생물의 성장파 기질의 농도 사이의 경험식은 다음과 같다.

$$G \propto \frac{C_o}{\beta + C_o} \quad (5)$$

β : 경험계수(empirical coefficient), ML^{-3}

C_o : 반응기내의 기질농도, ML^{-3}

(4)식과 (5)식으로부터,

$$m_p \propto \frac{C_o}{\beta + C_o}, m_p \longrightarrow \text{constant} \quad (6)$$

C_o 와 m_p 사이의 관계에 있어서 C_o 가 증가함에 따라 최대의 부착된 미생물양(m_{pmax})이 존재한다는 단순한 의존성을 가정하면 다음식이 성립한다.

$$m_p = m_{pmax} \frac{C_o}{\beta + C_o} \quad (7)$$

(7)식의 linear regression을 이용하여 기질농도에 따른 여재에 부착된 미생물의 양을 예측할 수 있는 특성식을 구하기 위하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{m_p} = \frac{\beta}{m_{pmax}} \cdot \frac{1}{C_o} + \frac{1}{m_{pmax}} \quad (8)$$

(8)식에서 $1/m_p$ 과 $1/C_o$ 에 대해 plot하면 m_{pmax} 와 β 값을 구할 수 있고, 이로부터 미생물 부착 특성식을 구할 수 있다.

Fig. 9에서는 ceramics 담체, rubber sponge 담체, soft stone A 담체, soft stone B 담체를 충전한 반응기에서 기질농도 변화에 따른 미생물 부착량의 관계를 나타낸 것이다.

Ceramics 담체에 대해서는 $m_p = 333(C_o/2.02 + C_o)$ 이며, rubber sponge 담체는 $m_p = 333(C_o/1.78 + C_o)$ 이며, soft stone A 담체는 $m_p = 714(C_o/0.41 + C_o)$ 이며, soft stone B 담체는 $m_p = 11,250(C_o/8.92 + C_o)$ 와 같은 식으로 기질농도에 따른 미생물 부착량을 나타낼 수 있다.

IV. 결 론

4종류의 담체를 충전한 anaerobic packed bed bioreactor에서 유기성 폐수의 처리특성에 관하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ceramics 및 soft stone A 담체를 충전한 결과 milk protein의 영향으로 인하여 CH_4 함량은 약 70% 정도로 거의 비슷하였으나, CH_4 생성량은 soft stone

A 담체쪽이 우수함을 알 수 있었다.

2. Soft stone A 담체가 다른 3종류의 담체에 비해 소화일수의 증가에 따른 COD 제거효율이 우수하였고, VA의 값도 더 안정함을 알 수 있었다.

3. COD 제거율에 대한 메탄생성율의 slope는 soft stone A 담체가 $0.58 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgCOD}$ 로 다른 3종류의 담체보다 높음을 알 수 있었다.

4. 각 담체에 대한 미생물의 부착 특성식은 soft stone A 담체가 $m_p = 714(C_o/0.41 + C_o)$ 로 기질농도에 따른 미생물 부착량이 가장 컸으며, 그 크기는 soft stone A > ceramics > rubber sponge > soft stone B 이다.

참고문헌

- 1) 崔義昭著, “廢棄物處理와 資源化”, 清文閣 (1985).
- 2) 松重一夫外, “嫌氣性 條件を組み込んだ有機性排水處理の最近の動向と課題”, 用水と廢水, **32**(3) (1990).
- 3) 川瀬三雄, “多空性セラミックス充填嫌氣性固定相に

よる高濃度排水處理, 環境技術, **16**(7) (1987).

- 4) 馬鳥剛外, “固定化微生物による嫌氣性處理”, 用水と廢水, **27**, 1030 (1985).
- 5) Messing, R. A., “Pore Dimensions for Accumulating Biomass, Immobilized Microbial Cell”, *American Chemical Society*, **9**, 13 (1979).
- 6) 松山英俊外, “メタン醱酵法における接觸材の検討”, 水質汚染研究, **18**(2), 117 (1985).
- 7) 栢分英助外, “固定化メタン菌による高速度メタン化への試み”, 日本醱酵工學研究會講演要旨集, **9**, 269 (1982).
- 8) McCarthy, P. L., Part 1-4, Public works (1964).
- 9) “Standard method for the examination of water and wastewater”, 16th (1981).
- 10) Atkinson, B., “Biomass hold-ups and overall rates of substrate (glucose) uptake of support particles containing a mixed microbial culture”, *Chem. Eng. Res.* **62**, 155 (1984).

(Received September 5, 1992)