

## 혐기성 발효에 의한 고효율 메탄 제조 공정 개발

선 용 호 · 황 경 엽  
한국과학기술연구원 분리공정연구소

### High Efficiency Process Development for Methane Production by Anaerobic Fermentation

Yong-Ho Seon and Kyung-Yub Hwang  
Separation Process Lab. Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

#### ABSTRACT

This study is to investigate the kinetics of anaerobic process, the effect of mass transfer on process, and the characteristics of the conventional anaerobic bioreactor, and develop new high efficiency bioreactor. In the new bioreactor wastewater containing highly concentrated organic materials, was treated without diluting wastewater. In this experiment the high COD removal rate(about 88%) and gas production(about 200 l/d) was showed with short residence time(1.5 day). This performance is about 10 times as large as the conventional reactor.

#### 서 론

가속화되는 공업화와 높아지는 생활수준에 더불어 폐수의 양도 급속히 팽창하고 있으며 이로 야기되는 환경오염의 심각성은 날로 증가하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 폐수로부터 바이오가스를 생산하는 경제적인 메탄발효조의 개발이 필요하다.

그러나 혐기성 소화조와 같은 기존의 재래식 생물반응기에서는 혐기성 박테리아의 낮은 증식률에 기인하여 반응이 불안정해지기 쉬우며 반응속도가 느려서 반응기가 커야하는 관계로 투자비가 많이 드는 반대급부가 따른다. 혐기성 박테리아의 낮은 성장속도에 의한 문제 해결로 여러가지 형태의 새로운 반응기들은 기질과 박테리아의 체류시간을 분리하여 반응기내의 박테리아 농도를 높이는 방법에 초점을 모아 왔으며 대표적인 예로는 미생물을 반응기 외부 또는 내부에서 기질과 분리하여 반응 부위로 반응시키거나 담체에 미생물을 고정화하여 반응기에 잔류시키는 방법이 있다(1, 2).

지금까지 추적되어 온 결과로 보아 박테리아를 충전물

에 고정화하는 것이 반응기내에 박테리아의 농도를 높이는 데 유리한 방법이며 외부 변화에 대해 안정된 상태를 나타냈다. 그러나 박테리아를 고정화 함으로써 야기되는 반응기내 여러가지 형태의 물질전달 저항의 증가와 불균일한 혼합은 이 공정의 현실화를 위하여 타개되어야 할 요인이다(3-5).

본 연구는 혐기성 발효에 의한 고효율 메탄 제조 공정 개발을 목적으로 혐기성 공정과 Kinetics를 검토하였고 반응기내에 나타날 수 있는 여러가지 형태의 물질전달에 대한 저항요인을 고찰하였으며 아울러 주정 폐수를 사용하여 새로 고안된 한 반응장치의 성능을 실험하였다.

#### 재료 및 방법

반응장치를 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 반응기는 내경이 185mm인 아크릴 원통으로 되어 있으며 직경과 높이의 비는 약 1:7.5이다. 내부에는 미생물을 고정화하기 위해 세개의 단(한 단의 높이 = 40cm)으로 담체를 충전하였으며 한 단 내의 담체의 겉보기 충전율은 8

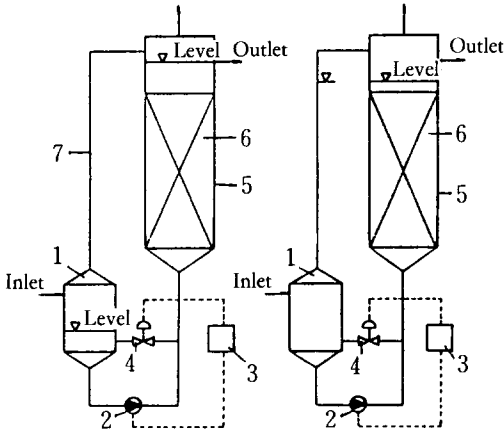


Fig. 1. Schematic diagram of anaerobic processes.

- 1. Buffer vessel
- 2. Pump material
- 3. Control box tube
- 4. Solenoid valve
- 5. Reactor
- 6. Packing
- 7. Equilibrium

0%로 하였다. 담체는 외경 2cm, 내경 0.6cm, 높이는 2cm 인 원통형 Raschig ring 형태로 공극율은 98%이고 재질은 카본-블랙이 첨가된 폴리우레탄이다.

반응기의 교반 효과는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 유체의 낙하에 의해 이루어진다. 유체의 위치에너지가 저장된 상태에서 발브(4)를 열면 유체는 낙하하게 된다. 본 실험에서는 유체의 낙하 속도를 약 7cm/sec로 하였다. 낙하한 유체는 기질저장조(1)에 채워진 후 연결관(7)으로 상승하여 반응기와 연결관 양쪽의 수면은 평형을 이룬다. 이 평형면과 유출구의 높이차는 15cm로 하였다. 낙하 후 펌프에 의해 유체가 상승하여 좌측의 그림처럼 되며 그 후 낙하하여 우측과 같이 되며 이러한 상태가 반복하게 된다. 이 때 펌프 작동 시간은 10분,

Table 1. Properties of naked barley alcoholic distillery wastewater

pH	3.8
COD(K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ), mg / l	22,000-30,000
COD(KMnO <sub>4</sub> ), mg / l	5,400-7,100
Suspended solids	10,000
Color	Brown

10분 정지 후, 5초 간 발브가 열린다.

본 연구에 사용한 폐수는 주정 폐수로서 반월공단 내의 (주)진로식품에서 배출되는 쌀보리 주정 폐수로서 Band filter로 고형물을 제거한 상태이며 성상은 Table 1과 같다. 실험 기간 중 반응기의 온도는 36℃로 유지시켰으며 유입수의 pH 값을 6.5로 조절하기 위하여 가성소다를 사용하였다.

**제거율, 체류시간, 부하속도, 가스 생성율의 정의**

제거율과 체류시간은 다음과 같이 계산되었다.

$$\text{제거율} = \frac{\text{유입수 농도} - \text{유출수 농도}}{\text{유입수 농도}} \times 100[\%]$$

$$\text{체류시간} = \frac{\text{반응기 용적}}{\text{단위시간 당 유입량}}$$

부하속도와 가스 생성율은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{부하속도} = \frac{\text{하루당 반응기에 유입된 COD량}}{\text{반응기 용적}}$$

$$\text{가스생성율} = \frac{\text{하루당 생성된 가스량}}{\text{반응기 용적}}$$

**결과 및 고찰**

**혐기성 공정의 분해과정**

혐기성 공정에서 유기 물질의 분해과정은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 4단계로 거쳐서 일어난다(5). 1 단계에서는 탄수화물, 단백질, 지방과 같은 고분자 물질이 가수분해에 의해 그 구성체인 설탕, 아미노산, 글리세린과 지방산으로 분해된다. 이 생성물들은 2단계에서 Acitogene 박테리아에 의해 수소, 탄산가스, 저급지방산, 알콜등으로 분해되나 이 중 수소, 탄산가스, 식초산만 메탄 박테리아에 의해 메탄으로 변환된다. 3단계에서는

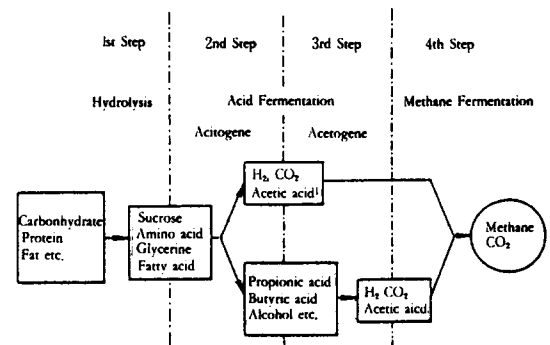


Fig. 2. Degradation step in anaerobic processes.

그 외의 생성물들이 Acetogene 박테리아에 의해 수소, 탄산가스, 식초산등으로 분해되며 이들은 4단계에서 최종적으로 메탄 박테리아에 의해 메탄으로 변환된다. 이와 같은 연쇄적으로 일어나는 반응에서 유기물이 최종 생성물까지 분해되려면 중간 생성물인 유기산의 축적이 없도록 미생물간의 활동에 조화가 이루어져야 한다.

**혐기성 공정과 호기성 공정의 Kinetic data 비교**

문헌에 나타난 혐기성 공정과 호기성 공정의 Kinetic 자료를 정리하면 Table 2와 같다. 여기서 생성수율은 호기성 공정의 경우가 혐기성의 경우보다 약10배 더 높고 최대 비성장 속도는 약 15배 높다(6). 즉 혐기성 박테리아가 호기성 박테리아에 비하여 같은 양의 기질을 분해하였을 때 더 더디게 증식함을 알 수 있다. 그러나 최대 기질 분해속도는 혐기성 공정의 경우가 호기성에 비해 크게 뒤지지 않음을 알 수 있다. 이는 생물반응기 내에 미생물의 농도를 높이면 혐기성 생물반응기도 호기성 생물반응기와 유사한 성능을 가질 수 있음을 의미한다.

**Table 2. Kinetic data of anaerobic and aerobic process**

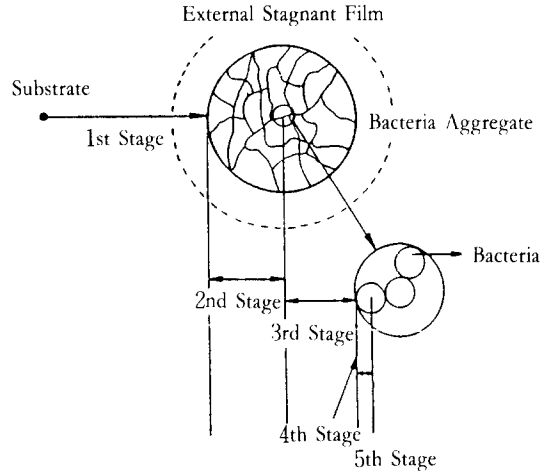
	Anaerobic	Aerobic
Production yield, g VSS / g	0.03	0.4
CODMaximum specific growth rate, l / d	0.43	7.2
Maximum substrate degradation rate, g COD / g VSS · d	14.4	18.0

**물질전달 단계와 그 영향**

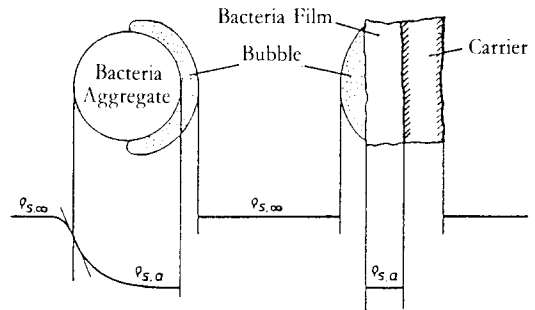
생물반응기내에서 기질이 박테리아에 의해 대사되는 과정은 다음과 같은 단계로 이루어지며 이를 Fig. 3에 나타내었다.

1. 기질내에서 미생물군 표면까지의 운반과정
2. 박테리아군 내부에서 미생물로 운반과정
3. 미생물 표면에 흡착
4. 미생물 세포막 통과
5. 미생물 내부에서의 운반과정

첫번째 단계에서의 물질전달 저항은 유체의 강한 흐름 등의 수단으로 어느정도 없앨 수 있으며 이때 필요한 흐름 강도는 미생물군의 내에서의 반응속도와 미생물군의 크기에 따라 달라진다. 미생물군 내부의 반응속도가 느리고 기질 내의 물질전달 속도가 빠르면 미생물군의



**Fig. 3. Stage of mass transfer.**



**Fig. 4. Effect of gas bubble on mass transfer.**

표면에 농도 구배가 생기지 않으나 이 반대의면 농도 구배가 생기게 된다(7).

두번째 단계는 거의 분자 운동에 의한 것이므로 미생물군의 크기를 될수록 작게 하여야 이 과정에 의한 율속을 피할 수 있다(1). 세번째 단계인 흡착은 순간적으로 일어나므로 율속 단계에서 제외된다. 네번째와 다섯번째 단계는 분자운동에 의한 것으로 추측되며 이에 대해 아직까지 뚜렷하게 밝혀진 바는 없다.

열거한 부분 단계외에 바이오 가스가 미생물의 표면에 부착되면 물질전달이 저해된다. Fig. 4에서와 같이 미생물이 담체와 기포에 의해 완전히 차단될 수 있으므로 특히 담체를 사용할 경우 미생물 표면에 붙은 기포는 될수록 신속히 제거되어야 한다.

**유해성분 농도와 제거율**

폐수를 희석하지 않고 반응기에 직접 투입하여 체류시간 1.5일 될 때까지 실험하였다. Fig. 5는 폐수의 반응기 내 체류시간에 따른 COD농도와 제거율을 나타낸 것이다.

우리나라에서 사용하고 있는 주정 원료는 타피오카, 절간고구마, 쌀보리이며 현재의 폐수처리는 혐기성 소화식의 반응기에서 고온 발효에 의해 체류시간 약 15일로 처리되고 있다. 그러므로 초기 가동시에는 체류시간을 15일로 하였고 공정의 진행에 따라 차츰 줄었다. 체류시간을 줄인 후에는 제거율이 일단 떨어졌다가 다시 상승하는데 이는 반응기 내에 많아진 기질의 양에 따라 미생물이 포함되지 않은 상태 또는 새로 높아진 부하속도에 적응하는 시간이 필요함에 따라 나타난 것으로 추정된다. 정상상태에 이르렀을때 제거율은 체류시간이 15일인때의 약 95%를 제외하고는 거의 모든 경우에 약 88-92%에 달한다. 일반적으로 주정 폐수를 이용한 기존의 메탄 발효조에서 가장 문제가 되었던 15일 이상의 긴 체류시간에도 불구하고 종종 나타나는 공정의 불안정과

함께 제거율이 80%정도에도 미치지 못하여 후속 공정인 호기성 처리에 많은 어려움을 주었던 사실을 본 반응기는 말끔히 해결하였다.

한편 체류시간을 1.5일로 하여도 제거율이 크게 낮아지지 않는 것으로 미루어 보아 체류시간을 어느정도 더 낮추어도 공정이 안정 상태를 유지할 것으로 추정된다. COD 농도를 보면 유출수와 bottom 시료가 같은 경향을 나타내며 그 차이는 약 4,000mg/l를 나타내었다.

**가스 생성량**

Fig. 6은 체류시간 변화에 따른 가스 일일 생성량을 나타낸 것으로 가스 생성량은 체류시간이 줄어들며 따라 계속 증가함을 알 수 있다. 체류시간이 11.28일 일때 약 40 l/d이었던 가스 생성량은 체류시간이 1.5일 일때 약 200 l/d로서 그 증가율은 유입수량 증가 배수에는 약 2/3 밖에 못 미치는데 이는 81일째 부터 유입된 새폐수의 농도가 낮아진 것과 또한 제거율이 약간 낮아진 때문이라 사료된다.

**pH 값 및 가스 조성**

Fig. 7은 유입수와 유출수의 pH 값과 메탄 함량을 나타낸 것으로 유입수의 pH 값이 서로 편차를 보이는 것은 사용한 폐수가 유입수 저장조에서 산발효되고 있음

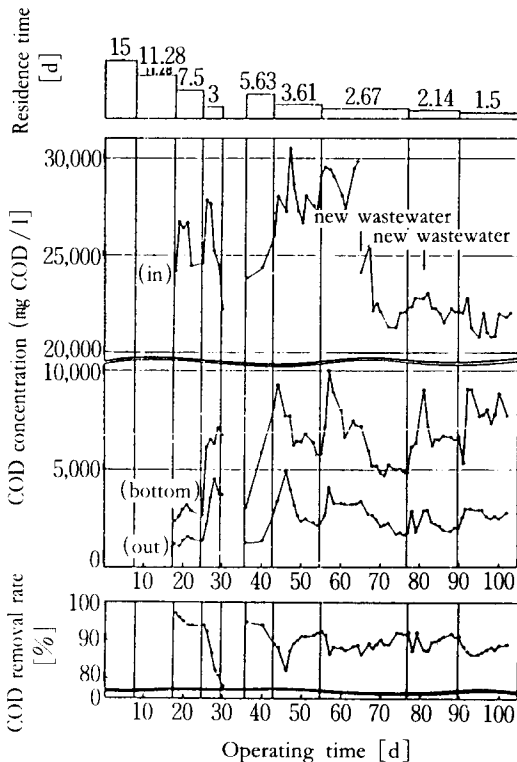


Fig. 5. COD concentration and removal rate vs. residence time.

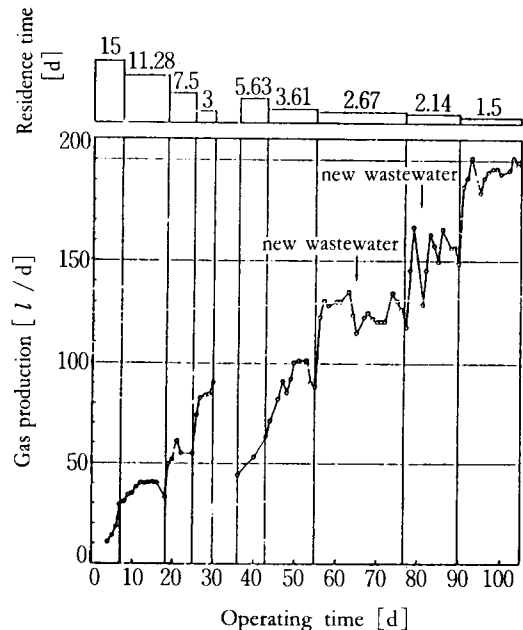


Fig. 6. Gas production vs. residence time.

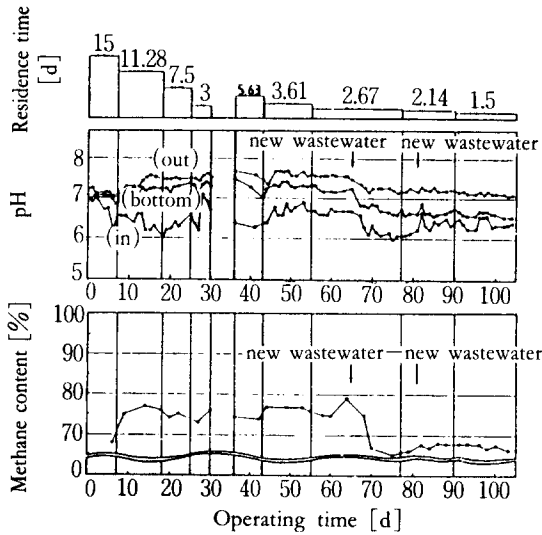


Fig. 7. Value of pH and methane content [%] vs. residence time.

에 기인한다. 유출수와 bottom 시료의 pH값의 거동은 거의 비슷한 경향을 나타내며 그 차이는 체류시간이 감소함에 따라 더 크게 나타나며 특히 새폐수일때 차이가 더 크게 나는데 이는 체류시간이 짧아질수록 반응기 bottom에서 산발효가 더 왕성하게 일어나기 때문으로 추정된다. 메탄 함량은 약 75%로 거의 일정한 값을 나타내었으나 폐수를 바꾼 후 약 65%로 낮아졌다. 이는 앞에서 언급했듯이 새폐수 유입 후 왕성해진 산발효 때문인 것으로 추정된다. 메탄을 제외한 나머지는 거의 탄산가스이며 1% 정도는 H<sub>2</sub> 등 다른 성분이다.

**부하속도에 따른 가스 생성율과 제거율**

부하속도에 대한 가스 생성율과 제거율을 Fig. 8에

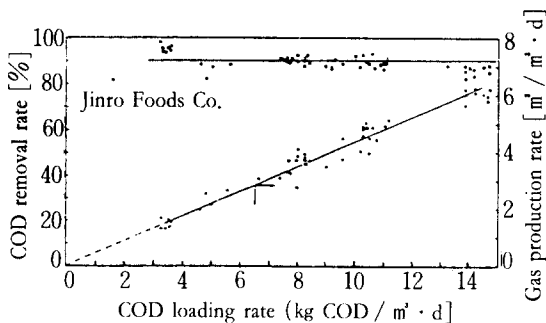


Fig. 8. Gas production rate and COD removal rate vs. COD loading rate.

나타내었다. 이 값들은 공정이 각각 정상상태에 도달하였을 때의 값을 취한 것이다.

제거율은 부하속도가 약 11kg COD / m<sup>3</sup> · d가 될때까지 약 90%선에서 거의 변하지 않다가 부하속도가 약 14.5kg COD / m<sup>3</sup> · d일때 약간 감소하여 약 88%를 나타내었다. 가스 생성율은 부하속도가 약 14.5kg COD / m<sup>3</sup> · d가 달할 때까지 거의 선형적으로 증가하였으며 이때 값은 약 6.2m<sup>3</sup> / m<sup>3</sup> · d 이었다.

**요 약**

본 연구는 생물학적 혐기성 공정에서의 Kinetics와 물질전달이 공정에 미치는 영향을 고찰하였고 기존의 혐기성 생물반응기의 특성을 조사하여 단점을 보완한 새로운 고효율 생물반응기를 고안하였다. 이 생물반응기는 고농도 폐수를 희석하지 않고 처리할 수 있으며 비교적 짧은 체류시간(1.5일)에 대해 높은 제거율(약 88%)을 나타냈으며 가스 생성량(약 200 l / d)이 다른 공정에 비해 많았다. 이 성능은 기존의 반응기에 비해 약 10 배에 이른다.

**참 고 문 헌**

1. M. Henze, and P. Harremoës(1983), *Wat. Sci. Tech.*, **15**, 1.
2. H. Sahm(1983), *Advances in Biochemical Engineering*, **29**, 83.
3. M. Onuma(1985), *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1533.
4. P. Adlercreutz(1986), *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 223.
5. H. Sahm(1981), *Chem. -Ing. -Techn.*, **53**(11), 854.
6. U. Wiesman(1986), *Chem. -Ing. -Techn.*, **58**, 464.
7. H. Brauer(1971), *Stoffaustausch einschliesslich Chemischer Reaktionen*, Verlag Sauerland, Aarau and Frankfurt am Main.
8. M. R. Smith, and R. A. Mah(1980), *Appl. Environ. Microbiol.*, **36**, 870.
9. C. Wandrey, and A. Aivasidis(1983), *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 489.
10. K. K. Chin(1981), *Water Research*, **15**, 199.
11. T. Donnelly(1978), *Pro. Biochem.*, **13**, 14.
12. D. A. Rickert, and J. V. Hunter(1981), *J. WPCF*, **43**, 134.

(Received; April 30, 1991, Accepted; July 30, 1991)