

## 혐기성 유동층 반응기에서 지지체의 물리·화학적 특성과 메탄 발효 성능 사이의 관계

조 무 환·남 영 섭·정 재 학·김 정 목  
영남대학교 화학공학과 생물화공실험실

### Relationship among Physical & Chemical Properties of Supports and Performance of Methane Fermentation in Anaerobic Fluidized-Bed Reactor

Moo Hwan Cho, Yeung Sub Nam, Jae Hag Jeung and Jeong Mog Kim

Laboratory of Biochemical Engineering, Department of Chemical Engineering,  
Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

#### ABSTRACT

Active carbon which has the smallest bulk and wet density was found as the best support media among 4 different kinds of materials(celite, natural zeolite, Pusuk stone, active carbon) to make a proper fluidized-bed with small energy consumption. Its minimum and optimum fluidization velocity were found as 0.03 cm/sec and 0.25 cm/sec, respectively.

As organic loading rate for methane fermentation was increased, COD<sub>C</sub> removal efficiencies of all the media were decreased. But, COD<sub>C</sub> removal efficiencies of active carbon was maintained more than 90% in this experimental range of the organic loading rate.

Larger amount of microorganism was adsorbed on the active carbon which has very high specific surface area. At the organic loading rate of 16g COD<sub>C</sub>/ℓ·day, its adsorbed cell mass was 157mg/g.

Comparing natural zeolite with roast celite, adsorbed cell mass did not increase in proportion to specific surface area of the media. Even though roast celite has the same specific surface area as the Pusuk stone, its organic removal ability was superior to that of the Pusuk stone, which explains that the relatively great surface roughness and the positive surface charge are important for cell adsorption. It was concluded that the support media for anaerobic fluidized reactor should have small wet density and small fluidization velocity, if possible, in order to increase cell adsorption by reducing the fluid shear stress.

#### 서 론

환경과 에너지 문제의 동시 해결을 위하여 혐기성 처리와 그 반응기 설계에 대한 관심이 고조되었다(1-3). 혐기성 처리는 에너지 요구량이 비교적 적으며, 생성된 슬러지는 호기성 처리보다 훨씬 적어 유

입 BOD의 약 5%에 지나지 않는다(4). 따라서, 혐기성 혼합반응기와 상향류식 반응기가 폭 넓게 연구되어 왔으며(2, 5, 6), 지지체 위에 미생물을 고정시키면 고농도 유기물 부하의 폐수처리에도 적합하다.

유동층 반응기는 고정상/고정막 반응기에 비하여 다음과 같은 장점이 있다. 유동층 반응기에서는 지

지체의 입자 크기를 줄일 수 있기 때문에 반응기 부피당 표면적이 훨씬 커져서 반응기 내의 미생물 농도가 증가한다( $30\sim 40\text{kg}/\text{m}^3$ ). 각 반응기의 비표면적을 살펴 보면, 살수여상법  $206\text{m}^2/\text{m}^3$ , 회전 원판법  $160\text{m}^2/\text{m}^3$  및 혐기성 여상법이  $206\text{m}^2/\text{m}^3$ 인 반면, 유동층법은  $3000\text{m}^2/\text{m}^3$ 으로 보고되었다(7). 이것은 주어진 부피에서 동일한 처리 정도에 대하여 수리학적 체류시간이 짧아지는 것을 의미한다. 따라서, 주어진 처리 정도를 얻기 위하여 공장부지 및 건설비가 상당히 줄어들며, 반응기의 크기는 5~10배까지 줄일 수 있다.

이와 같이 유동층법의 모든 장점은 유동층 반응기 내의 지지체에 미생물을 고농도로 유지할 수 있다는 것에서 직·간접적으로 기인된 것이다. 따라서 혐기성 유동층법에서 가장 중요한 변수는 미생물의 부착을 위한 지지체의 선택에 있다. 지지체는 pH의 변화를 방지하고 미생물의 막 형성을 촉진해야 되며, 또 입자들이 적절히 유동화할 수 있어야 한다.

따라서, 혐기성 유동층법에 있어서 반응기의 효율을 증가시키기 위하여 여러 지지체의 물리·화학적 특성, 표면 거칠기 및 표면 전하가 중요한 변수로 작용하며, 지지체의 비표면적을 높이기 위하여 기공이 있는 지지체를 사용한다면 기공의 크기 및 유효인자를 결정해야 한다(9-11).

본 연구의 목적은 혐기성 유동층법에서 반응기의 효율을 최대화하기 위하여 각 지지체에 대한 반응기의 성능을 평가하고, 지지체의 성능에 가장 중요한 인자가 무엇인가를 규명하여 반응기의 효율을 향상시키는 지지체의 선정에 있다.

## 재료 및 방법

### 분석방법

유기물 농도의 측정을 위해 중크롬산 칼륨에 의한 화학적 산소요구량( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )을 standard method (12)에 준하여 행하였으며, 생산된 가스는 부상식 원통 포집기에 모아 하루에 한 번 Gas Chromatograph(GC-14A, Shimadzu Corporation, Japan)를 사용하여 조성을 분석하였다.

지지체의 표면 및 미생물 부착상태를 확인하기 위하여 Scanning Electron Microscope(SEM: ISI-SS130, 明右會社, Japan)로 관찰하였다.

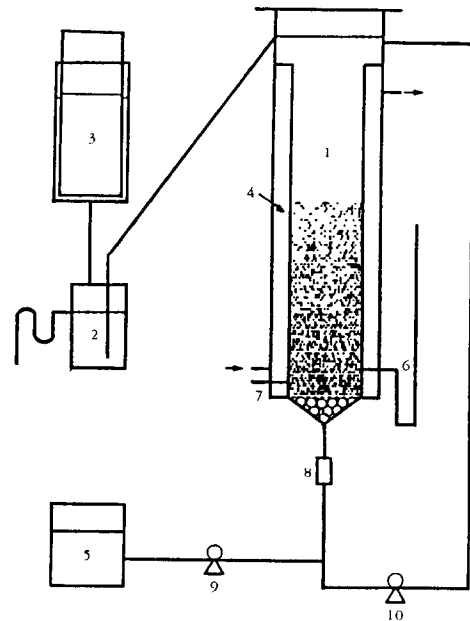
### Seeding sludge 및 합성폐수

혐기성 소화 슬러지는 대구시 하수 종말처리장에

Table 1. Composition of synthetic wastewater.

Glucose	35g
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	3g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2g
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5g
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	3g
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1g
Distilled water	1L
pH	7.0

\*  $\text{COD}_{\text{Cr}}: 48,000\text{mg}/\ell$



1. AFBR
2. Gas-liquid separator
3. Gas collection system
4. Water jacket
5. Feed tank
6. Manometer
7. Sampling tab
8. Rotameter
9. Mini pump
10. Millistatic pump

Fig. 1. Schematic diagram of an anaerobic fluidized-bed reactor system.

서 채취한 것을 사용하였으며, Table 1에 나타난 합성 폐수(9)를 이용하여 수개월간 숙성하여 본 연구에 seeding sludge로 사용하였다.

### 실험장치

본 실험실에서 사용한 장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 내경 44cm, 높이 50cm인 원통형 아크릴 수지로 제작하였으며, 전체 부피는 1ℓ로 700ml의 유동

화 부분과 300ml의 침강부분으로 되어 있다. 반응기의 온도는 water jacket을 사용하여 항상 35℃를 유지하였으며, 지지체를 유동시키기 위하여 반응기 내의 유체는 roller pump를 사용하여 순환시켰다.

합성폐수 저장조는 약 20ℓ의 용량으로서 아크릴판을 사용하여 만들었으며, 4℃의 냉장고로부터 미량정량 펌프를 사용하여 순환류와 함께 반응기 내로 주입하였다.

반응기의 아래부분은 5~10mm의 자갈 70ml를 채워 분산재로 사용하여 순환류와 합성폐수의 혼합을 좋게 하였다.

미생물 부착 정도를 알아보기 위하여 sampling tap을 설치하였으며, 발생 가스량의 측정을 위하여 아크릴제 원통 부상식 포집기를 제작 사용하였고, 포집기의 weight balance를 유지하기 위하여 추와 도르레를 사용하였으며, 압력을 측정하기 하여 반응기 하부에 manometer를 설치하였다.

### 유동화 지지체

지지체로 널리 이용되고 있는 Active Carbon, Roast Celite, Glass Bead, Sand, Natural Zeolite, Pusuk Stone, Polyurethane 등을 대상으로 표면 거칠기, 비표면적, 낮은 밀도, 경제적인 측면 등을 고려하여 본 실험에 선정된 지지체는 다음과 같다.

- Active Carbon(활성탄 : Shinyo Pure Chemicals Co. Japan)
- Natural Zeolite(천연 제올라이트 : 경북 구룡포산)
- Pusuk Stone(부석 : 제주도산)
- Roast Celite(구운 규조토 : 한국 규조토공업)

각 지지체는 roller를 사용하여 분쇄한 후, 체분리를 통하여 0.1~0.4mm로 일정한 입도를 가지도록 하였다.

유동화 실험을 위해 지지체는 반응기에 100gr을 투입하였다. 유동화 실험은 지지체를 투입한 후 1ℓ의 증류수를 넣고 유량을 변화시켜 압력과 팽창률을 관찰하면서 실험하였다.

지지체의 bulk 및 wet 밀도는 건조 및 젖은 지지체를 비중병(Pycnometer)에 충전시킨 후 무게로 측정하였다.

비표면적의 측정은 B. E. T. 방법으로 측정하였다(15).

각 지지체의 표면전하는 분말(<math>< 74\mu\text{m}</math>)로 만든 지지체를 pH 7인 증류수 20ml에 단계적으로 가하면서 현탁액의 pH변화를 조사하였다. 이때 pH가 7

이상으로 증가하면 표면전하는 음극으로 판정되고, 7 이하이면 양극으로 판정된다(9). 전하의 크기는 pH 변화 정도로 정성적으로 판단할 수 있다.

### 실험방법

협기성 소화 슬러지의 속성은 shaking water bath에서 행하여졌다.

포집기에는 과포화 소금물을 채워 가스의 용해를 방지하였다.

제작한 반응기의 안전성을 실험하기 위하여 반응기에 지지체를 넣고, 증류수를 가하여 유동화시키고, 포집기에는 질소를 일정량 가한 후 모든 장치를 연결, 밀봉하였다. 포집기 부상조 위에 추를 매달아서 포집기 내의 가스에 압력을 가하였다.

매일 비눗물로 연결부분과 접촉부분에 가스의 누출을 검사하여 포집기 내 가스량의 변화가 있는지를 관찰하였다. 7일 동안 관찰 결과 가스량의 변화가 없음을 확인하여 반응기의 안전성을 검증하였다.

반응기에 산소와의 접촉을 억제하기 위하여 질소 가스를 불어 넣으며 속성 슬러지 300ml를 접종하고, 증류수로 반응기를 채우고, 여러 번 질소 가스를 불어 넣으며 모든 장치 안의 산소를 모두 제거한다.

슬러지를 접종 후 유동화시키고 배지 공급은 포집기에 가스의 생산이 확인된 후 시작하였다.

최고 유기물 부하는 단계적으로 증가시켜 최고 16gCOD<sub>Cr</sub>/ℓ까지 증가시키며 관찰하였다. 정상 상태에서의 가스량과 유기물 제거율은 3일 동안 측정값의 평균을 취하였다.

부착된 미생물의 농도는 560℃에서 회화 후 무게 손실로 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 지지체의 물리적 특성

선정된 각 지지체의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다.

활성탄과 Roast Celite는 다른 지지체에 비하여 낮은 bulk 및 wet 밀도를 가진다.

활성탄은 매우 큰 비표면적을 가지며, 부석, 천연 제올라이트 및 Roast Celite는 매우 작게 측정되었다.

Fig. 2의 SEM 사진을 이용하여 표면구조를 관찰하였다.

표면 거칠기는 상대적 비교로 측정하였으며, 부석과 Roast Celite가 삼각형 돌기를 가지는 매우 거친

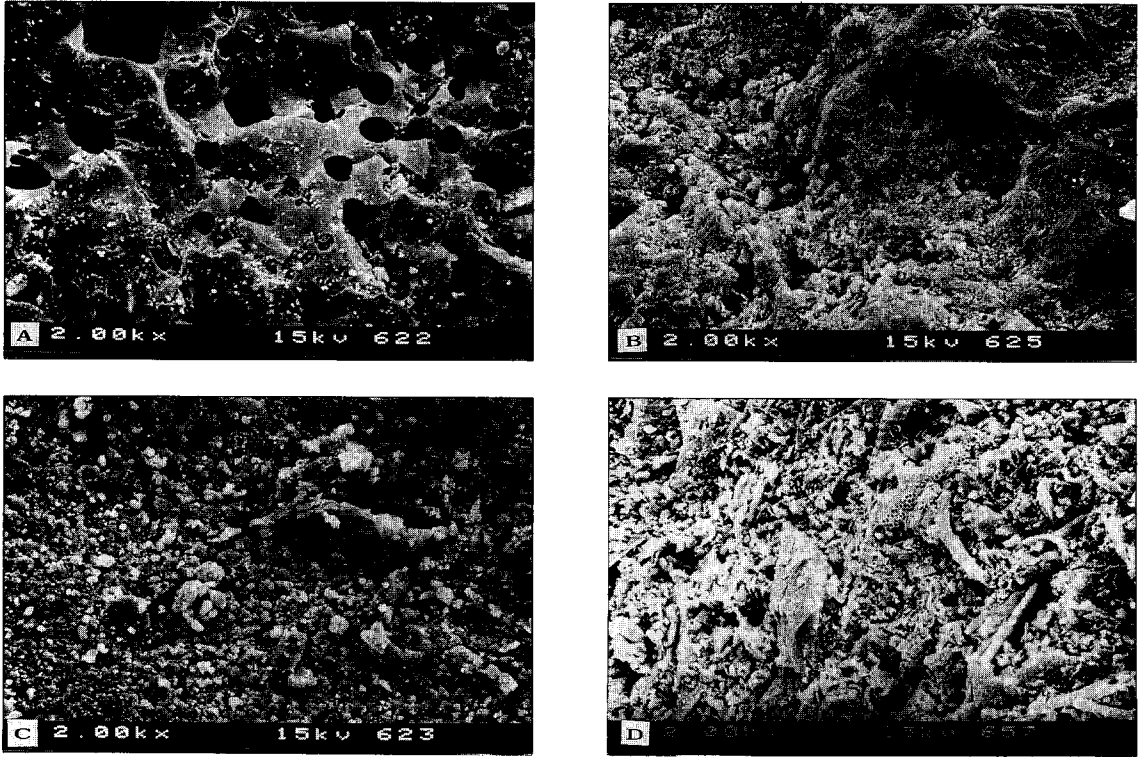


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the surface of four media tested before microbial adhesion(Bar represents 10 $\mu$ m).

A: Active Carbon B: Natural Zeolite C: Pusuk Stone D: Roast Celite

Table 2. Physical properties for each medium.

	Particle size [mm]	Bulk density [gr/cm <sup>3</sup> ]	Wet density [gr/cm <sup>3</sup> ]	Roughness [relativity]	Surface area [m <sup>2</sup> /gr]	Pore size [ $\mu$ m]
Active Carbon	0.1-0.4	0.466	1.166	++	920	<7
Natural Zeolite	0.1-0.4	1.010	1.932	+++	38	<1
Pusuk Stone	0.1-0.4	1.157	2.495	++++	8	<1
Roast Celite	0.1-0.4	0.495	1.685	+++++	8	<1

표면을 가지고 있다. 활성탄은 탄소 결상을 따라 분쇄되어서, 편편하고 돌기가 없는 표면구조를 가지고 있음을 확인하였다.

SEM 사진을 이용하여 기공 크기를 살펴 본 결과, 활성탄은 큰 기공을 많이 가지며, 나머지는 거의 미

세한 기공을 가지고 있어 활성탄을 제외하고는 기공 안으로 미생물이 침투하지 못하는 것으로 나타났다.

**유동층 반응기의 동 특성**

정체 높이(static height;  $L_0$ )에 대한 팽창 높이(expanded height;  $L_1$ )의 비로 정의된 팽창 부피(expanded volume)와 압력차( $\Delta P$ )는 tap water 유량의 점진적인 증가에 따라 각각의 선속도로 측정된다. 최소 유동화 속도를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었으며, 팽창부피가 2배 되는 점에서의 선속도를 측정하여 최적 유동화 속도를 결정하였다.

Table 3에서 보듯이 유동화가 가장 잘되는 지지체는 활성탄이며, 그 다음에 Roast Celite임을 알 수 있다. bulk 밀도는 부석과 제올라이트가 비슷하며 wet 밀도는 제올라이트와 Roast Celite가 비슷하다. 이들의 최적 유동화 속도를 비교할 때 wet 밀도가 최적 유동화에 직접적인 인자임을 알 수 있다. 유동화를 위한 지지체는 보다 작은 wet 밀도를 가지는 것이

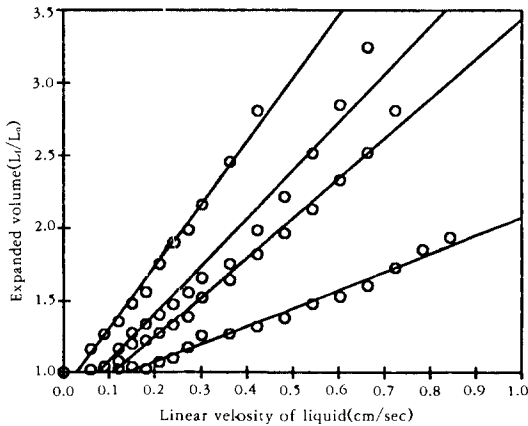


Fig. 3. Characteristics of fluidized-bed for each medium(I). linear velocity vs. expanded volume.

○: Active Carbon    ◇: Roast Celite  
 □: Pusuk Stone    △: Natural Zeolite

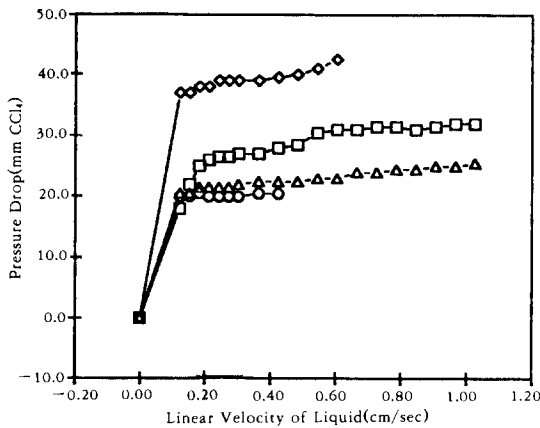


Fig. 4. Characteristics of fluidized-bed for each medium(II). linear velocity vs. pressure drop.

○: Active Carbon    ◇: Roast Celite  
 □: Pusuk Stone    △: Natural Zeolite

중요하다.

선형속도에 따른 압력차를 CCl<sub>4</sub> Manometer를 사용하여 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Roast Celite가 비교적 크게 나타났으며, 그외의 지지체는 비슷하여 단지 최소 유동화 속도 측정시에 도움이 되었다.

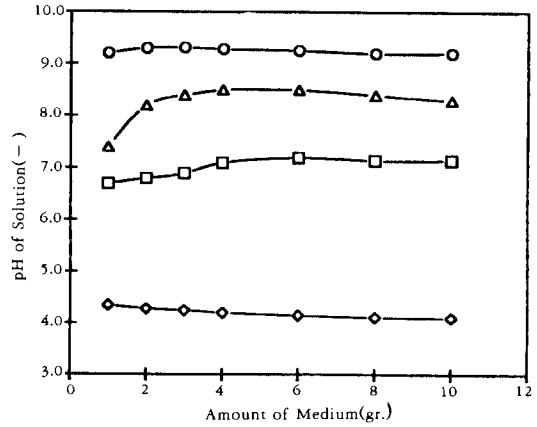


Fig. 5. Point of zero charge for each medium.

○: Active Carbon    ◇: Roast Celite  
 □: Pusuk Stone    △: Natural Zeolite

Table 3. Characteristics of fluidiz-bed for each medium(cm/sec).

Medium	Minimum fluidization velocity( $V_{Min}$ )	Optimum fluidization velocity( $V_{Opt}$ )
Active Carbon	0.03	0.25
Natural Zeolite	0.12	0.50
Pusuk Stone	0.15	0.92
Roast Celite	0.07	0.35

지지체의 표면전하 및 pH 변화

각 지지체의 표면전하 및 pH 변화는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 Roast Celite만이 pH 7에서 양전하를 띠었고, 부석은 거의 중성이며, 나머지는 음전하를 띠었다.

유기물 부하 변화에 따른 COD<sub>Cr</sub> 제거율

Fig. 6은 유기물 부하의 변화에 따른 COD<sub>Cr</sub> 제거율을 나타내었다. 유기물 부하가 증가함에 따라 COD<sub>Cr</sub> 제거율이 감소하였으나, 활성탄은 본 실험의 영역에서 90% 이상으로 거의 일정하였다. 이와 같은 결과는 활성탄의 비표면적이 매우 크므로 유기물 부하의 증가에 따라 부착하는 미생물이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나, 비표면적이 작은 Celite가 비표면적이 큰 천연 제올라이트보다 유기물 제거율이 큰 것을 보아서 비표면적과 유기물 제거율이 비례 관계를 나타내고 있지 않음을 알 수 있다.

비표면적이 차이가 나는 천연 제올라이트와 Celite

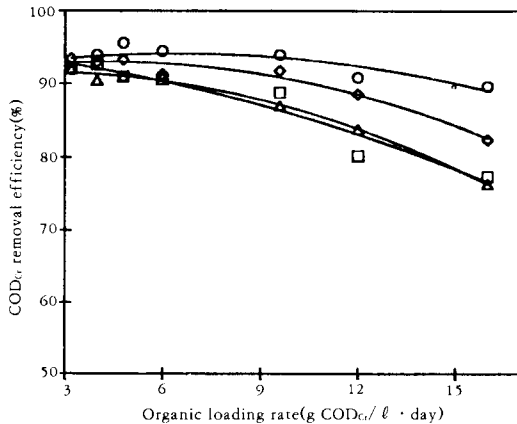


Fig. 6. Effect of organic loading rate on COD<sub>Cr</sub> removal efficiency.

○: Active Carbon    ◇: Roast Celite  
 □: Pusuk Stone    △: Natural Zeolite

를 비교하면 비표면적이 작은 Celite가 유기물 제거 능력이 우수하게 나타났다. 또한 천연 제올라이트를 Celite와 동일한 비표면적을 가지는 부석과 비교하면 유기물 제거능이 비슷하다. 이 비교로부터 지지체에 미생물의 흡착능을 비표면적과, 표면 거칠기만으로 설명하기 어렵다.

비표면적이 같은 부석과 Celite를 비교하면, Celite의 COD<sub>Cr</sub> 제거율이 높게 나타났다. 이는 Celite가 부석에 비하여 표면 거칠기가 크고, 표면 전하가 양전하를 띠기 때문이다. 미생물이 pH 7에서 일반적으로 음전하를 띠므로(13) 양전하인 지지체가 Coulomb force에 의해 미생물 흡착이 우수하다고 Kida 등은 보고하였다(9). Celite의 유동화시 압력강하가 크지만 미생물의 부착능이 우수한 것은 표면전하가 양전하를 띠어 Coulomb force의 영향으로 사료된다.

각 지지체의 최적 유동화 속도와 유기물 제거율을 살펴 보면 최적 유동화 속도가 증가함에 따라 유기물 제거율이 감소함을 알 수 있다.

이상의 관찰로부터 유동층 반응기의 경우 지지체를 유동화시키는 유체에 의한 shear stress가 미생물 부착능에 중요한 인자임을 알 수 있다.

유기물 부하 16gCOD<sub>Cr</sub>/l · day에서 각 지지체의 미생물 흡착량은 활성탄 157mg/g, 천연 제올라이트 135mg/g, 부석 119mg/g, Celite 124mg/g로 나타났다.

초기 유기물 부하 3.2gCOD<sub>Cr</sub>/l · day에서 각 지지체의 정상상태에 도달하는 기간이 20여 일인데 비하여 활성탄은 16일로 빠르게 도달하였다. 이는 활

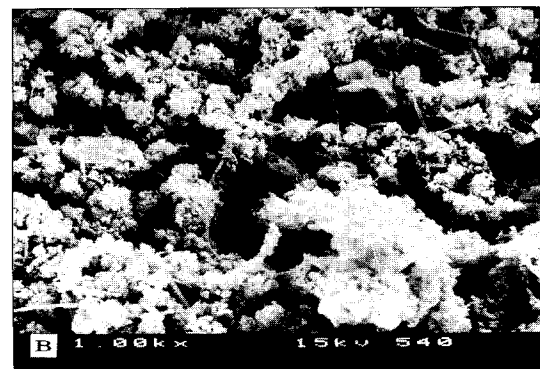
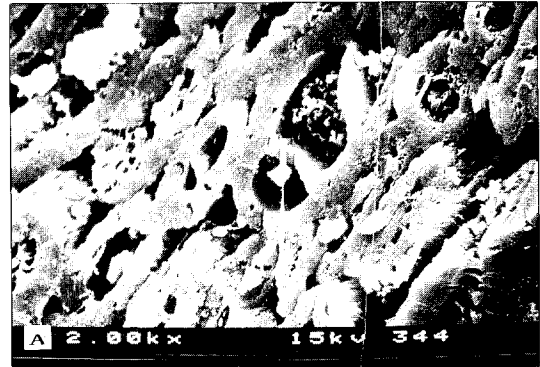


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the surface of Active Carbon used in the anaerobic fluidized-bed reactor.

(Bar represents 10 $\mu$ m)

A: During Fermentation

B: After fermentation

성탄의 pore size가 미생물 크기(1-4 $\mu$ m)보다 큰 것이 많이 존재하기 때문인 것으로 사료된다(14). 즉, pore 안으로 들어간 미생물은 유체의 shear stress 영향을 거의 받지 않고, 활성탄의 표면에 부착할 시간적 여유를 가지게 된다. 여기서, 부착된 미생물들을 중심으로 지지체의 전표면으로 증식하는 것으로 사료된다(Fig. 7).

활성탄과 Celite의 정상 상태 도달시간을 비교하면 지지체에 미생물의 부착능은 미생물과 지지체 사이에 작용하는 Coulomb force보다는 지지체의 유동화를 위한 유체의 shear stress에 더욱 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

유기물 부하 변화에 따른 가스 생산성 조사

Fig. 8은 유기물 부하 변화에 따른 가스 생산량을 나타내고 있으며, 가스 생산량은 COD<sub>Cr</sub> 제거율이 클

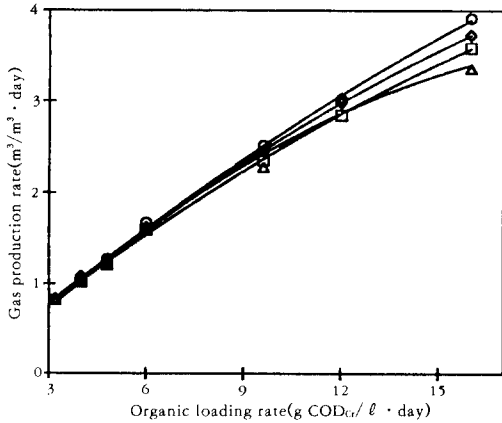


Fig. 8. Effect of organic loading rate on gas production rate

○: Active Carbon    ◇: Roast Celite  
 □: Pusuk Stone    △: Natural Zeolite

수록 증가함을 알 수 있고, COD<sub>cr</sub> 제거율이 가장 큰 활성탄이 가장 많은 양의 가스를 생산하고 있다.

생산된 가스의 조성은 지지체의 종류에 관계없이 유기물 부하가 낮은 경우 CH<sub>4</sub> 63%, CO<sub>2</sub> 33%, H<sub>2</sub>S 등의 미량가스 4%로 나타났으며, 유기물 부하가 12gCOD<sub>cr</sub>/ℓ · day 이상의 경우 생산된 가스의 조성은 CH<sub>4</sub> 58%로 생산 가스 중 CH<sub>4</sub>의 비율이 감소하였다.

이상의 결과로 가스 조성은 지지체의 종류에 무관하며, COD<sub>cr</sub> 부하에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

요 약

적은 에너지로 적절한 유동층을 유지하기 위한 가장 좋은 지지체는 bulk 및 wet밀도가 가장 작은 활성탄이며 최소 및 최적 유동화 속도가 각각 0.03cm/sec, 0.25cm/sec로 나타났다. 메탄 발효에 대한 유기물 부하의 증가에 따라 모든 지지체의 COD<sub>cr</sub> 제거율은 감소하였으나, 활성탄은 본 실험범위의 유기물 부하에서 90% 이상의 제거율을 보였다. 이는 매우 큰 비표면적을 가지는 활성탄에 많은 미생물이 흡착된 때문으로 사료된다. 유기물 부하 16gCOD<sub>cr</sub>/ℓ · day에서 흡착된 미생물의 양은 157mg/g이다.

천연 제올라이트와 Roast Celite를 비교하면 비표면적만에 비례하여 미생물의 양이 증가하지는 않음을 알 수 있으며, 동일한 비표면적을 가지는 Roast Celite와 부석을 비교하면, 유기물 제거능이 Roast Celite가 우수한데 이로부터 표면의 거칠기가 상대적

으로 크고 표면전하가 양전하를 띠는 것이 미생물 흡착에 중요한 것으로 사료된다. 혐기성 유동층 반응기에 이용할 지지체는 유체의 shear stress를 감소시켜서 미생물 흡착을 증대시키기 위하여 될 수 있으면 작은 wet밀도와 작은 유동화 속도를 가져야 한다고 사료된다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 지방대 육성 연구비(90년도) 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. G. Lettings, A. F. M. van Velsen and S. W. Hobma, W. de Zeeum and A. Klapwijk (1980), *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 699-734.
2. G. Lettinga, R. Roersma and P. Grin(1983), *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 1701-1723.
3. R. P. G. Bowker(1983), *Environl. Progr.*, **2**, 235-242.
4. W. M. Wiegant and G. Lettinga(1983), *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1603-1607.
5. J. S. Jeris(1983), *Wat. Sci. Technol.*, **15**, 169-176.
6. D. Barnes, P. J. Bliss, R. B. Grauer, C. H. Kuo and K. Robins(1984), *Stud. Environ. Sci.*, **23**, 559-568.
7. K. Kida and T. Nakata(1987), *Bioscience and Industry*, **45**, 107-116.
8. K. Song and J. C. Young(1986), *J. WPCF*, **58**, 115-121.
9. K. Kida, S. Morimura, M. Obe and T. Kondo (1990), *J. of Fermentation and Bioeng.*, **69**, 354-359.
10. J. C. Young and M. F. Dahab(1987), *Wat. Sci, Technol.*, **15**, 369-383.
11. 양병주(1985), 동아대학교 대학원 환경공학과, 박사학위 논문.
12. AWWA(1971), Standard method for the examination of water and wastewater, 15th ed.
13. M. Kawase, Y. Matsubara and T. Majima (1989), *Zairyu Gizyutu*, **7**, 19-23.
14. G. A. Messing(1989), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 1115-1123.
15. 강석호(1991), 분체공학, 희중당.