

# 下向흐름 多段式 嫌氣性 固定層 反應器에서 양이온과 유기산의 反應 經路에 關한 研究

崔錫圭 · 金容大\* · 張仁鏞\*\*

경주 전문대 환경 공업과  
\*서강전문대 환경위생과  
\*\*건국대학교 공과대학 화학공학과

## A Study on the Reaction Pathway of Cation and Volatile Acids in a Downflow Multistage Anaerobic Packed Bed Bioreactor

Choi Seog Gyu · Kim Youg Dae\* · Chang In Yong\*\*

*Dept. of Environmental Industrial Kyoung Jounior College*  
*\*Dept. of Environmental Hygiene Seo Kang Jounior College*  
*\*\*Dept. of Chemical Engineering Kon Kuk University*

### ABSTRACT

It has known that the intermediates formed in acid reactions occurring during anaerobic reactions for instance, acetic acid, propionic acid and butyric acid have significant effects or the formations of biogases(e. g. mainly CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>). A study on the effects of these intermediates for the formations of biogases, however, is still on initial stage due to the type and structural problems of reactor.

The primary objective of this reserch program is to provide a funadmantal mechanism of involved reactions using a modified downflow multistage pecked bed bioreactor.

As a first stage of this reaserch program, the following theoretical principles was applied

1. Principle of electroneutrality where the molar concentrations of cation and anion in solution are the same.

2. Relationship between the concentration of bicarbonate anion and pH as follows  $[HCO_3^-] = K_H P_T Y_{CO_2} 10^{pH - K_1}$

Based upon the above two principles, a series of experimental works was conducted to elucidated the relationship between the concentration of CO<sub>2</sub> and the pH related to the concentrations of cations and anions.

### I. 서 론

대체 에너지원으로 사용이 가능한 가연성 가스

인 biogas(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)를 회수할 수 있는 혐기성 소화조에 관한 연구는 1960년대부터 현재까지 매우 광범위하게 수행되어 왔으나, 아직도 혐기성 소화공정에 대한 주요 영향인자에 관한 연구자료

는 미비한 실정이다.<sup>1,2)</sup>

혐기성 반응은 여러 종류의 생물학적 반응이 관련되어 있어 매우 복잡하고, 기본 영향인자에 대한 기초자료가 부족하므로 반응경로에 대한 합리적 해석방법이 정립되지 못했다.<sup>3)</sup>

특히 biogas 생성에 영향을 미치는 유기산, 양이온, pH, CO<sub>2</sub> 등은 서로 밀접한 관계를 가지고 있지만, 구체적인 관계 규명은 연속적으로 일어나는 반응을 확인할 수 없는 기존 반응기의 구조상의 문제 때문에 실질적인 연구가 되지 못했다.

본 연구에서는 이와 같은 문제점을 어느 정도 해결할 수 있는 다단식 반응기를 고안하여, 산생성 반응에서 생성된 acetic acid, propionic acid, butyric acid와 양이온 관계를 규명하고 정리하여 반응경로를 구체화하고, CO<sub>2</sub>와 pH의 관계도 제시하고자 한다.

## II. 실험장치

본 실험에 사용한 downflow multistage anaerobic packed bed bioreactor의 장치는 Fig. 1과 같다.

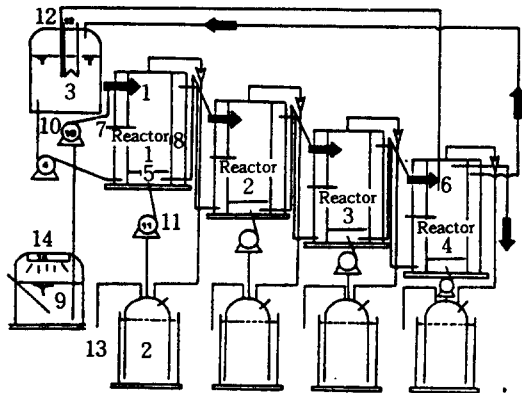


Fig. 1. Schematic diagram of multistage anaerobic packed bed bioreactor.

- |                                    |                            |
|------------------------------------|----------------------------|
| 1. Anaerobic packed bed bioreactor | 7. Sample port             |
| 2. Gas collector                   | 8. Water jacket            |
| 3. Water bath                      | 9. Feed tank               |
| 4. Water pump                      | 10. Feed pump              |
| 5. Brogas aerator                  | 11. Gas pump               |
| 6. Thermocouple                    | 12. Temperature controller |
|                                    | 13. Counter weight         |

반응기의 구조는 내경이 11cm 높이가 50cm인 아크릴 수지 원통 4개를 연속적으로 연결하였으며, 반응기의 온도는 외경 20cm, 높이 50cm인 아크릴 수지 원통형의 water jacket을 반응기 외부에 설치하여 온도를 36±1℃로 일정하게 유지하였으며, 또 햇빛 차단과 단열 목적으로 외부에 단열재를 설치하였다. 반응기의 내부에는 미생물 부착이 양호한 ceramics rashig ring형의 담체를 자연 충전법으로 충전하였다.

합성폐수조는 기질(substrate)이 외부의 다른 균으로부터 성분변화를 일으키는 것을 방지하기 위한 멸균 목적으로 자외선등을 사용하였으며, 각각의 반응기에서 발생한 가스량을 측정하기 위해서 가스 포집기를 각각 설치하였다.

기질의 주입 방향은 ceramics rashig ring형의 담체가 충전된 반응기의 상단에서 하단으로 주입하였다.

## III. 실험방법

실험에 사용한 종균은 서울시 종말처리장의 매탄 발효조에서 채취하여 실험 목적에 적합하도록 수 주일 동안 혐기성 미생물을 활성화시켰다.

가스발생이 시작될 때 교반을 중지하고 종균을 200mesh체를 사용하여 과일씨와 비닐 등의 부유물질을 제거하였다.

Table 1. Composition of the synthetic substrate

Composition	Concentration(mg/l)
Glucose	6,000
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	1,500
NaHCO <sub>3</sub>	3,800
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	280
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	250
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	100
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	57.5
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	57.5

체를 통과한 종균을 반응기의 시료 채취구를 통해 폭기가 일어나지 않게 조심스럽게 식중한 후 Table 1의 합성폐수를 주기적으로 소량 주입하여 약 40일 동안 본 실험 목적에 맞도록 순용(accli

matization)시켰다.

시료분석 항목 중 biogas 조성은 GC와 Osrat 분석기를 이용하여 측정하였으며, COD(Chemical Oxygen Demand), 유기산(volatile acid), 알칼리도(alkalinity), pH는 미국 공중보건협회의 표준시험법에 따라 행하였다.

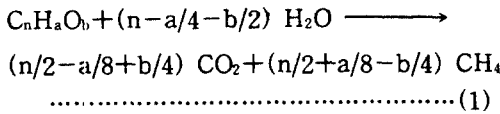
또 양이온은 ICP(Inductively Coupled Plasma-atomic)로 음이온은 Ionchromatography로, acetic acid, propionic acid, butyric acid는 GC에 의해 분석하였다.

#### IV. 결과 및 고찰

혐기성 반응에 의한 유기물의 분해는 일반적으로 산생성 반응과 메탄생성 반응으로 2단계 구별하였으나<sup>2)</sup>, 본 실험에서는 가수분해반응, 산생성반응과 메탄생성반응 등 3단계로 대별하고자 한다.

1단계는 가수분해균에 의해 단당류, 방향족 화합물, 아미노산, 지방산 등의 물질이 저분자화되고, 2단계는 산생성균에 의해 휘발성 지방산(Volatile fatty acid)으로 분해되고 또 이 휘발성 지방산은 다시 유기산 중 acetic acid로 분해된다.<sup>1)</sup> acetic acid는 메탄생성균(Methanogenic bacteria)의해 메탄과 탄산가스로 분해된다.

이때 생성된 메탄가스와 탄산가스의 이론적 발생량은 다음 식에 의해 나타낼 수 있다.<sup>11,12)</sup>



1kg C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>O<sub>b</sub>로부터 생성된 탄산가스의 양은 다음과 같다.

$$CO_2 (N m^3/kg) = \frac{\{(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}) \times 22.4\}}{12n + a + 16b} \dots\dots\dots(2)$$

1kg이론적 TOD에서 0.35N m<sup>3</sup>의 탄산가스와 메탄가스가 생성된다.

CO<sub>2</sub>는 메탄생성에 직접 관여할 뿐 아니라 또 완충역할을 하는 대단히 중요한 탄산염 시스템을 구성한다.

탄산염 시스템을 구성하는 화학성분은 CO<sub>2</sub>(g), CO<sub>2</sub>(aq), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 등이며, 이들은 강한 pH완충역할을 하므로 산-염기를 중화할 수 있는 능력이 있으며, 또 알칼리도 및 산도에 깊은 관계를 한다.<sup>10)</sup>

만약 평형상수와 용액 속의 전기적 중성 원리(principle of electroneutrality)을 이용하며 용해된 carbonate(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 즉 여러 형태의 알칼리도 분포를 계산할 수 있다.

즉 용액이 전기적 중성을 유지하기 위해서는 양이온들의 당량 농도를 합한 것과 음이온들의 당량 농도를 합한 것과 같아야 한다.

$$[I^+] = [I^-] \dots\dots\dots(3)$$

여기서, [I<sup>+</sup>]: 양이온의 농도(mole)

[I<sup>-</sup>]: 음이온의 농도(mole)

##### 1. 음이온

반응기의 각 단계에서 생성된 acetic acid, propionic acid, butyric acid 등의 전환율을 다음 Fig. 2에 나타내었다.

초기단계인 1, 2단계에서 유기산의 생성율이 급격하게 증가하고 4단계 이후부터 유기산이 점차적으로 소비됨을 알 수 있다.

즉 1, 2, 3, 4단계는 유기물이 분해되는 가수분해 반응과 유기산이 생성되는 산생성 반응이라고 할 수 있으며, 유기산을 이용하는 5, 6, 7, 8단계는 메탄생성 반응이라고 사료되지만, 각 단계에서 산생성 반응과 메탄 생성반응 중 일방적인 한 반응만 일어나는 것은 아니라고 생각된다.

생성되는 유기산 중 acetic acid의 생성율은 큰 반면에 propionic acid, butyric acid의 생성율은 매우 낮았다. Stadman Barker는 butyric acid는 소화 상태가 불안정할 때 짧은 사슬 모양의 지방산의 합성에 의해 생성되는 것이라 하였다.<sup>4,5)</sup> 본 실험은 완전 소화 상태였으므로 propionic acid, butyric acid의 생성량이 매우 적은 양으로 사료된다. 유기산 이용율은 4, 5단계가 가장 높음을 알 수 있다.

이와 같은 유기산들은 용액속에서 해리되어 음이온 상태로 존재하므로 다음과 같은 이온 수지를 세울 수 있을 것이다.

$$[I^-] = [Ac^-] + [PA^-] + [BA^-] + [HPO_4^-] + [HCO_3^-] + [Cl^-] \dots \dots \dots (4)$$

그리고 용액 속에 존재하는 이외의 음이온들은 pH 8.5이하일때 그 값을 무시할 수 있다.<sup>10)</sup>

또 이들 음이온들은 pH의 값과 밀접한 관계를 가지므로 pH와 연관시켜 표현할 수 있을 것이다.

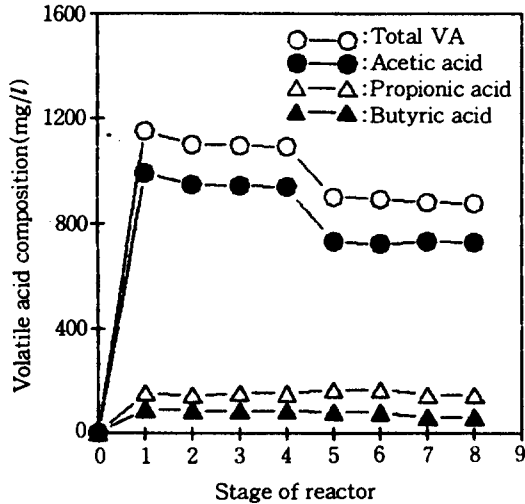
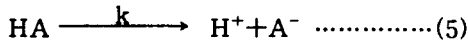


Fig. 2. Volatile acids concentration on the multistage bioreactor.

유기산들은 해리된 상태로 존재하므로 다음과 같은 평형상태 반응식으로 나타낼 수 있다.

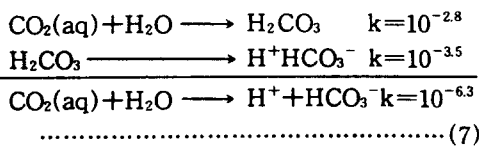


여기서, k: 해리상수

이온 형태의 농도를 pH와 연관시켜, 질량 작용 법칙을 적용 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>13)</sup>

$$[A^-] = \frac{[HA]_{Total}}{1 + 10^{PK - pH}} \dots \dots \dots (6)$$

또 bicarbonate와 비용해된 CO<sub>2</sub>의 평형상태를 유지하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.



또 용해된 CO<sub>2</sub>의 평형 농도는 Henry's law를 적용하면 기상에서의 CO<sub>2</sub>의 부분압으로 나타낼 수 있다.

$$[CO_2]_D = K_H P_{CO_2} \dots \dots \dots (8)$$

여기서, [CO<sub>2</sub>]<sub>D</sub>: Total dissolved carbon dioxide (M)

K<sub>H</sub>: Henry's law constant

P<sub>CO<sub>2</sub></sub>: Partial pressure of CO<sub>2</sub>

bicarbonate농도는 pH에 의존하므로 식(6)에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[HCO_3^-] = K_H P_T Y_{CO_2} 10^{PH - PK_1} \dots \dots \dots (9)$$

여기서, P<sub>T</sub>: Total pressure

Y<sub>CO<sub>2</sub></sub>: CO<sub>2</sub> mole fraction

K<sub>1</sub>: Bicarbonate constant

즉 식(4)는 식(6)과 (9)에 의해 다음과 같은 최종식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} [I^-] &= [AC]_T \frac{1}{1 + 10^{PK_a - PH}} + \\ &[PA]_T \frac{1}{1 + 10^{PK_p - PH}} + [BA]_T \frac{1}{1 + 10^{PK_b - PH}} \\ &+ [PO_4]_T \frac{1}{1 + 10^{PH - PK_2}} + [Cl^-] + \\ &K_H P_T Y_{CO_2} 10^{PH - PK_1} \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

## 2. 양이온

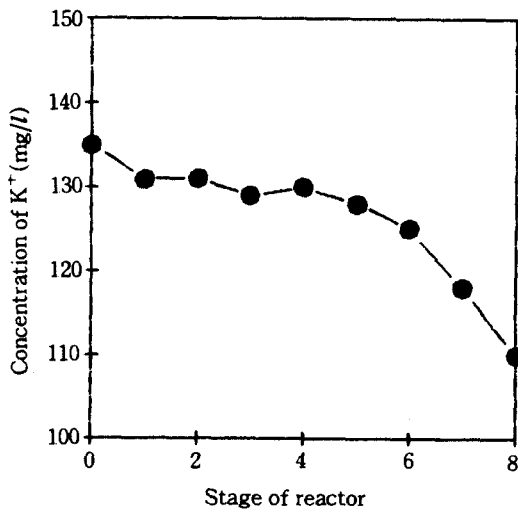
본 실험의 기질 제조를 위해 사용한 물에 포함된 양이온(Table 3)과 기질에 의해 주입된 양이온은 혐기성 미생물에 의해 이용되고 나머지는 각 단계에 존재하여 음이온과 전기적 평형상태를 유지할 것이다. 각 단계에 존재하는 양이온들의 농도는 다음 Fig. 3, Fig. 4와 같다.

Table 2. Cations of water constituent concentration (mg/l)

Constituent	Concentration(mg/l)
Calcium(as Ca <sup>2+</sup> )	59.8
Magnesium(as Mg <sup>2+</sup> )	11.5
Sodium(as Na <sup>+</sup> )	11.96
Potassium(as K <sup>+</sup> )	14.9

Swanwick 등<sup>6)</sup>은 소화조에서 금속이온들에 의한 저해현상이 나타나는 한계를 밝혀으며, Mosey와 Hughes<sup>7)</sup>는 이 금속이온들의 유리상태로 존재시의 악영향에 대해서 연구하였으며, Kugelman과 McCarty<sup>8)</sup>는 금속이온들간의 상호관계를 설명하므로써 소화조에 미치는 양이온들의 관한 연구는 대단히 중요한 분야로 대두되고 있지만 양이온들의 반응경로는 아직 밝혀지지 않은 상태에 있다. 따라서 본 연구에서는 양이온들의 반응경로는 아직 밝혀지지 않은 상태에 있다. 따라서 본 연구에서는 양이온들의 반응경로를 연구하고자 한다. Fig. 3은 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>의 농도변화를 나타낸 것이다. K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>이온은 반응 중간단계(2, 3, 4, 5단계)에서 이용율에 의한 변화가 거의 없는 것으로 보아, 이들 이온들은 산 생성미생물에 의한 이용율은 매우 희박한 것으로 사료된다. 본 실험의 결과에 의하면, 양이온중 1가 이온은 산 생성반응에서 이용율이 매우 낮은 것으로 사료되며, 5, 6, 7, 8단계에서는 이용율이 증가하는 것으로 보아 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 등의 1가 양이온은 메탄생성반응 더 많은 기여를 하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>들의 단계별 농도 변화를 나타낸 것이다. 이들 이온들은 반응 초기단계(1단계)에서 농도 변화가 매우 큰 것으로 보아 가수분해 반응에서 이용되는 것으로 생각된다.



(a)

다.

즉 Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등의 2가 이온들은 가수분해시키는 산생성 미생물 형성에 기여하는 것으로 사료된다. 또 이 이온들이 연속적으로 감소하고 있는 것으로 보아 산 생성반응과 메탄 생성반응에 모두 필요한 양이온으로 생각된다.

Fig. 3, 4는 양이온들에 의한 단계구분을 나타낸 것이다. 양이온들이 1단계와 5, 6단계에서 큰 변화가 일어나고 있는 것으로 보아, 1단계는 가수분해 반응 2, 3, 4가 산 생성반응 5, 6, 7, 8단계는 메탄 생성반응으로 사료된다.

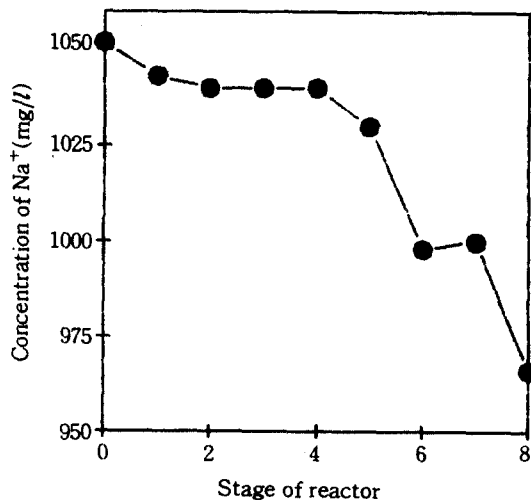
단계별에 따른 양이온 비 이용율에 대한 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 중간단계(2단계)에서 이용율이 매우 높은 것으로 보아 가수분해 반응과 산 생성반응에서 완벽한 분해가 일어나는 것으로 사료된다.

이들 양이온들은 다음과 같은 이온수지로 표현할 수 있다.

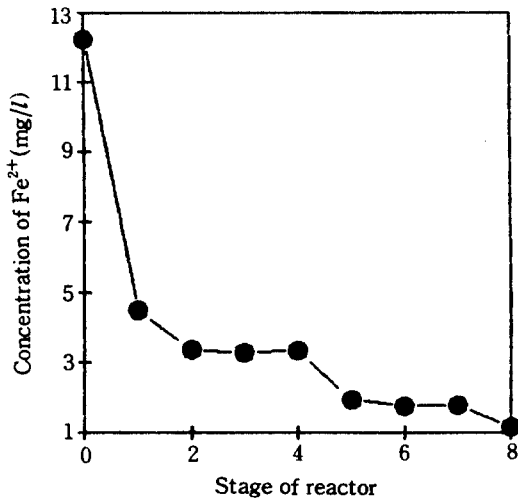
$$[I^+] = K^+ Na^+ + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + 2[Fe^{2+}] + 2[Co^{2+}] + NH_4^+ \dots \dots \dots (11)$$

위의 식(10)와 식(11)을 식(3)에 대입하여 유도하면 기체 상태로 있는 CO<sub>2</sub>의 이론값을 계산할 수 있다. Fig. 7은 이론값과 계산값을 비교한 것이다.

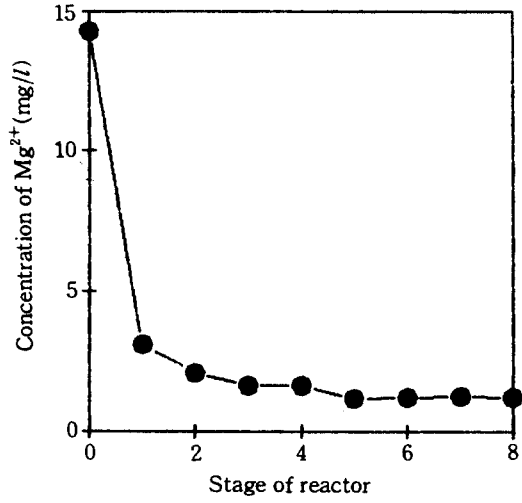


(b)

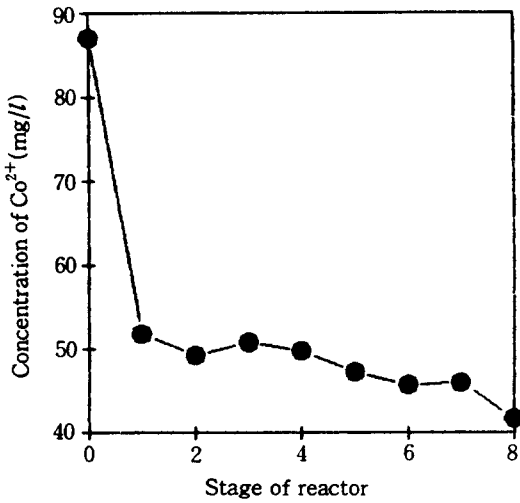
Fig. 3. Concentration of K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> on the multistage bioreactor.



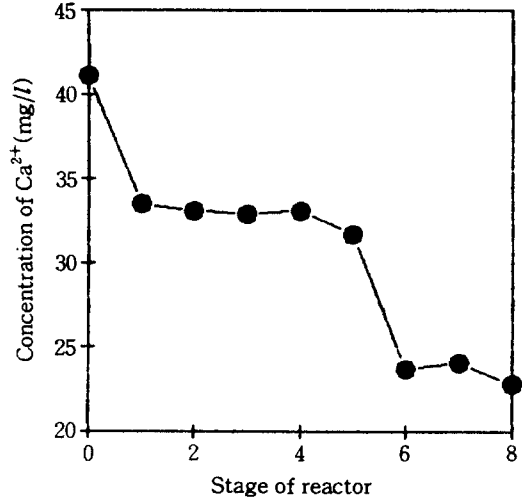
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. Concentration of Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> on the multistage bioreactor.

## V. 결 론

Ceramics rashig ring type 담체를 충전한 downflow multistage anaerobic packed bed bioreactor에서 산 생성반응과 메탄 생성반응에 이용된 양이온과 유기산의 반응 경로 및 CO<sub>2</sub>와 pH에 대한 실험 결과는 다음과 같았다.

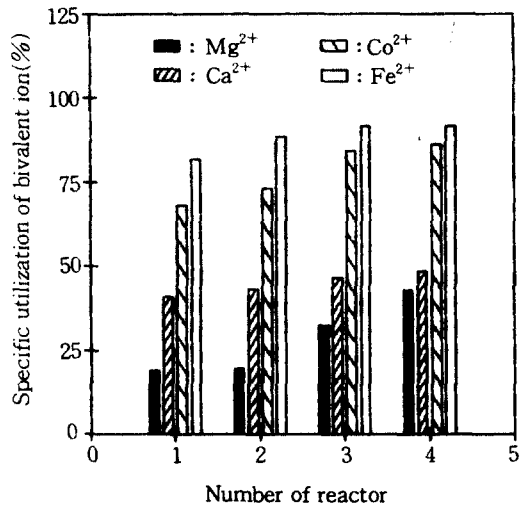
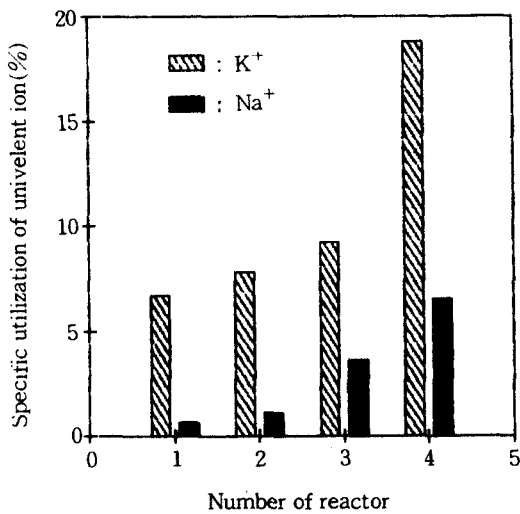
1. K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 등의 1가 양이온은 중간단계(2, 3,

4단계)에서의 이용율이 낮고, 말기단계(5, 6, 7, 8 단계)에서의 이용율이 높은 것으로 사료된다.

2. Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 등의 2가 양이온은 초기단계(1단계)에서의 이용율이 매우 큰 것으로 사료된다.

3. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 중간단계(2단계)에서 이용율이 매우 높은 것으로 보아 가수분해 반응과 산생성 반응에서 거의 완벽한 분해가 일어나는 것으로 생각된다.

4. CO<sub>2</sub>와 pH관계를 전기적인 중성원리를 이용



(a)

(b)

Fig. 5. Specific utilization of univalent ion and bivalent ion on the multistage bioreactor.

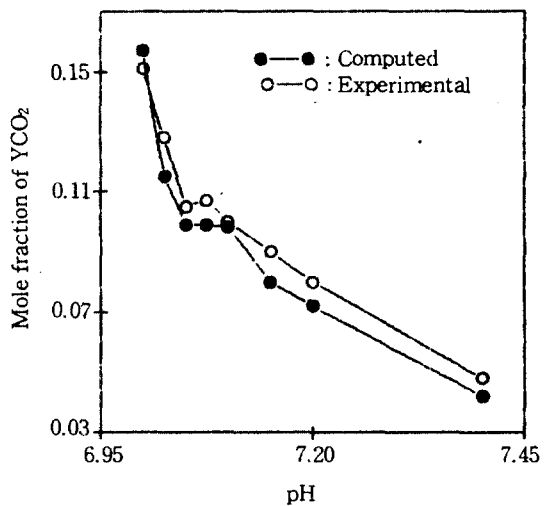
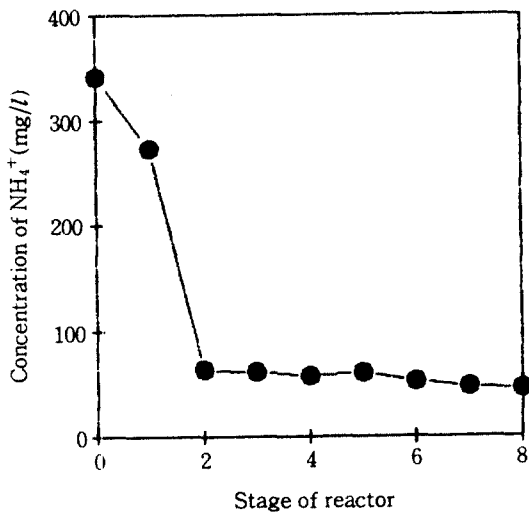


Fig. 6. Concentration of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> on the multistage bioreactor.

Fig. 7. Comparison of experimental and computed values of carbon dioxide content in gas phase.

하여 계산한 계산값과 이론값이 잘 일치하였다.

5. 단계별 실험에서 1단계는 가수분해 반응, 2, 3, 4단계는 산생성반응, 5, 6, 7, 8단계는 메탄생성 반응으로 사료된다.

### 참고문헌

- 1) 寶月 章彦: 嫌氣性處理による産業廢水からのエネルギー回收, 用水 廢水 **33**(4), 316, 1991.
- 2) John F. Andrews, Erman A. Pearson: Kinetics and characteristics of volatile acid production in anaerobic fermentation

- processes, *int. J. air wat. pol pergamon*, **9**, 439~461, 1965.
- 3) David E. Howerton et al : Two-stage cyclic operation of anaerobic filters, *WPCF*, **59**(3), 788, 1987.
  - 4) Amit G, jeno M. Scharer et al. : Methanogenesis from volatile fatty acids in downflow stationary fixed-film reactor, *Biotech and Bioeng*, **30**, 314~319, 1987.
  - 5) Stadtmen, T. C., and Barker, H. A. : Studies on the methane fermentation, *Jour. Bacteriol.*, **73**, 736, 1957.
  - 6) Swanwick, J. D., et al. : A survey of the performance of sewage digesters in great britain, *WPCF*, **68**, 639~653, 1961.
  - 7) Mosey, F. E. and Hughes, D. A. : The toxicity of heavymetal ions to anaerobic digestion, *WPCF*, **74**, 18~25, 1975.
  - 8) Kugelman, I. T., and McCarty, P, L. : Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment, *WPCF*, **37**, 97~116, 1965.
  - 9) D. F. Toerien et al. : The bacterial nature of the acid-forming phase of anaerobic digestion, *Water Resarch*, **1**, 497~507, 1967.
  - 10) Vernon L. Snoeyink and david Jenkins : *Water chemistry*, Wiley & Sons, Inc, 1985.
  - 11) 紫田和雄 外 : バイオス 生産と 変換(上下), 學會出版センタ, 1981.
  - 12) 地域盾環 産業研究會 : 廢棄物のメタン 醱酵, 1981.
  - 13) 李吉相 : 分析化學, 東明社, 1989.