

맥주양조의 공정측정과 분석기술 [2]

The Procesee Measurements and Analysis Technology



장 일 선

(주)노바·바이오그린텍 대표이사

<지난호에 이어>

3-1-2. 산생성(Acidogenesis)

산생성은 미생물분해공정을 구성하며 여기서 유기물은 전자공여체(electron doner)와 동시에 전자수용체(acceptor)로 작용한다. 혐기적 산발효공정에서 용존 유기물 복합체는 주로 휘발성 지방산으로 전환되며 이 단계를 산생성(Acidogenesis)이라고 부른다. 아주 다양한 발효성 bacteria집단에 의해 산생성이 수행된다. 혐기슬러지에서 절대혐기성균과 통성혐기성균(strict and facultative anaerobic bacteria)의 혼합배양을 형성한다.

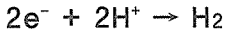
산성기(acidic phase)의 최종산물은 소화조건, 원물질, 활성미생물에 따라 광범위 하게 변한다.

범주	균체량/ml	Organisms(미생물)
총량	$10^8 \sim 10^9$	대부분 동정이 안된 그람 음성 간균
단백질분해	10^7	<i>Eubacterium</i> <i>Clostridium</i> <i>Bacteroides</i>
셀룰로스분해	10^5	<i>Clostridium</i> <i>Acetovibrio</i> <i>Bacteroides</i>
아세트산생성	$10^5 \sim 10^6$	<i>Clostridium</i> <i>Acetobacterium</i> <i>Butyribacterium</i>
메탄생성	$10^6 \sim 10^8$	<i>Methanobacterium</i> <i>Methanosarcina</i> <i>Methanosaeta</i>
황화물생성	10^4	<i>Desulphovibrio</i> <i>Desulphotomaculum</i>

표 1-4. 혐기슬러지에 있는 여러 종류의 bacteria(균)의 대표적 함량

당(sugar)은 산과 양성자(proton)로 발효된다. 발효에서 방출된 양성자를 2가지 방법으로 발효성균이 제거한다.

양성자 수용체로서(ethanol) 자신의 반응산물을 사용하거나 수소효소(hydrogenase)의 역할로 양성자를 수소 분자로 변환시킬 수 있다.



후자의 경우 전자소모처(electron sink)로서 에탄올, 프로피온산, 젖산 또는 낙산(butyrate)의 저장소(pool)가 아니고 최종산물로 주로 아세트산이 생성된다. 메탄생성균 또한 탈질화와 황환원균에 의한 H₂ 제거로 발효성균이 산화상태가 더 큰 최종산물을 산출하게 한다.

따라서 당은 낙산, 아세트산, 프로피온산, 에탄올, CO₂, H₂의 혼합물로 산성화반응조에서 전환되는 반면에 안정된 1단 소화공정(산성화와 메탄생성이 한 반응조에서)에서는 아세트산, H₂, CO₂가 산생성균의 주산물이다. 실제로 1단 반응조 혼합소화에서 아세트산만이 중간산물로 존재한다. 왜냐하면 메탄생성균에 의해 H₂가 효과적으로 제거되기 때문이다. 표 1-5.는 공정조건이 발효산물에 미치는 영향을 상세하게 보여준다.

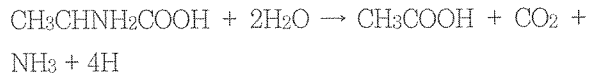
산물	공정 조건
젖산과 에탄올	포도당 또는 자당의 농도가 높다(> g/l), 낮은 pH (< 4.5), 호기성균
낙산	기질농도가 보통, pH 4.5~5.0, 혐기균
프로피온산	젖산, 숙신산(succinate) 또는 H ₂ 농도가 높을 때 세포체류시간 이긴 경우(> 15일), 약산-중성조건, 혐기균

표 1-5. 혐기공정에서 탄수화물 발효를 위한 지도선

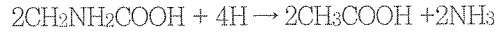
아미노산은 일반적으로 소위 “Stickland Reaction”을 경유하여 분해된다. 이 반응중에 1개의 아미노산이 1개의 C원자와 1개의 NH₂기를 잃어 포화지방산(saturated fatty acid)로 산화된다. 방출된수소가 다른 2분자의 아미노산을 환원시킨다. 연속적으로 다음 아미노산에 붙은 NH₂기가 분리가된다. 예를 들면 다음 의식과 같이 알라닌(alanine)과 글리신(glycine)의 복합분해로 아세트산이

된다.

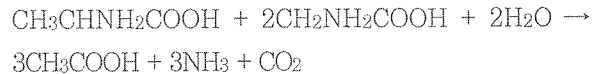
(alanine)



(glycine)



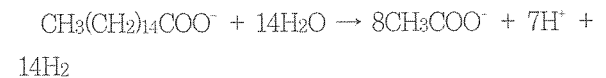
전체적으로 :



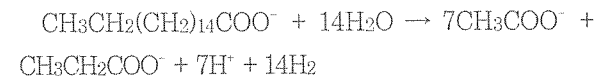
일부 아미노산은 단지 H 공여체로만 작용할 수 있는데 반하여 다른 아미노산은 단지 H 수용체로만 작용할 수 있다. 그러나 두 가지 역할을 다하는 것은 극히 적다. 아미노산의 복합분해 외에 일부 아미노산은 어떤 종의 bacteria(보통 clostridium)에 의해 직접적으로 분해될 수 있다. 아미노산 분해의 중요한 특징은 NH₃ 생성인데 이것이 매질의 pH완충능력에 영향을 주며 또한 필수영양소이기도하다. 한편 NH₃는 농도가 높으면 유독하다.

긴사슬지방산(Higher fatty acids)은 β-산화 분해경로를 경유하여 혐기적으로 분해된다. 여기서 2개의 탄소원자가 긴사슬지방산 탄소골격에서 acetyl-CoA로 반복하여 분리되고 이것이 아세트산으로 전환된다. 따라서 짝수의 탄소원자를 갖고 있는 지방산은 결국 아세트산이 되고 홀수의 탄소원자를 갖고 있는 나머지 지방산은 프로피온산이다.

예를 들면 팔미트산(palmitic acid, C₁₆)은 다음과 같이 전환된다.



그리고(C₁₇)은



불포화지방산은 먼저 수소첨가반응이 있어야 더 분해될 수 있다. 수소-소비균의 활성이 충분해야대단히 낮은 수소압(hydrogen pressure/rH)을 유지할 수 있다.

또한 이 반응에서 pH-완충능력의 심한 pH강하 현상을 보인다(완충력이없다). 많은 발효성균은 pH값이 낮아도 작용을 한다. 4 pH까지 pH값이 떨어질 때까지 산생성

은 지속된다. pH강하가 수소소비를 감소시킨다. 산생성균의 발효산물에 변화를 초래한다. 일부 산물(즉 프로피온산)이 대량 생산된다. 슬러지의 아세트산생성균의 개체수가 생성된 산의 양을 따라가지 못하는 경우에는 공정이 악화되고 지방산축적으로 pH가 더 떨어져 최종적으로 메탄생성이 중단된다. 그렇게 되면 우리는 산성화된 소화조를 다루게된다. 따라서 완충능력이 충분히 크지 않으면 안된다.

3-1-3. 아세트산생성(Acetogenesis)

아세트산생성균이 발효성균의 산물을 아세트산, 수소, CO₂로 전환시킨다. 표 1-6.은 아세트산생성반응을 나타낸다. 표 1-6.의 마지막 종축은 표준상태 즉 pH 7, 25°C, 1기압(101 kPa)에서 이 반응에서 발생 되는 자유에너지(ΔG' o)를 표시한다. 물은 순수용액이고 용액의 모든 화합물의 활성은 1 mol/kg이다.

반응	ΔG' o(KJ/mol)
CH ₃ CHOHCOO ⁻ + 2H ₂ O → acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	-4.2
CH ₃ CH ₂ OH + H ₂ O → acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂ (에탄올)	+9.6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COO ⁻ + 2H ₂ O → 2acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂ (낙산)	+48.1
CH ₃ CH ₂ COO ⁻ + 3H ₂ O → acetate ⁻ + H ⁺ + 3H ₂ (프로피온산)	+76.1

표 1-6. 아세트산 생성반응의 화학양론(stoichiometry)

표 1-6.에서 박테리아에 대한 에너지수득률(생산량)이 음성(-)이기 때문에 표준상태에서 에탄올, 낙산, 프로피온산의 반응은 발생되지 않는다. 자유에너지의 양성(+)-변화는 에너지가 필요한 반응이라는 것을 명심하라. 그러나 정상적인 소화조건에서 조건이 표준값에서 크게 편차가 난다. 특히 반응산물의 농도는 정상에서 크게 편차가 있다. 혐기균이 이용할 수 있는 소량의 에너지가 유기체(혐기균)에 높은 선택적 압력을 가한다. 더욱이 혐기반응조의 평균수소압력은 계산이 가능하다. - “평균”수소분자는 생성된 후 0.5초 이내에 소비된다. 이 기간에 H₂분자는 0.1mm거리를 이동할 수있다.

따라서 수소생성 아세트산생성균과 수소소비 메탄생성

균은 서로 근접하지 않으면 안된다. 한 박테리아에서 다른 박테리아로 H₂ 수송을 중간 수소이동(interspecies hydrogen transfer/이종 수소이동)이라고 한다.

입상슬러지와 같은 고정화 혐기균공동체(immobilized anaerobic consortia)는 자주 미생물-생태계(micro-ecosystem)를 포함하고 있어 아세트산생성균이 수소소비 메탄생성균과 근접해 있다. 따라서 생산된 H₂를 적절히 사용할 수 있어 아세트산생성이 부드럽게 진행된다. H₂ 외에 포름산(formate)도 중간 포름산 이동에 중요한 역할을 수행한다.

포름산(formic acid/개미산)의 확산계수가 H₂ 보다 커 물에서 더 빨리 확산된다. 따라서 포름산 단위시간당 수소보다 긴거리를 이동한다. 종간이동 환원등가량에 대한 포름산의 역할은 아직 분명하지 않다. 혐기슬러지는 보통 수소-소비 메탄생성균의 개체군, 황환원균, 탈질화균까지도 포함하고있다.

Homoacetogen(동종아세트산생성균)은 또 다른 집단의 H₂-소비 아세트산생성균인데 이것은 CO₂와 메탄올을 아세트산으로 환원시킨다. 이것은 혐기소화조에서 비교적 상대적으로 작은 개체군(population)인데 clostridium aceticum과 Acetobacterium woodii가 여기에 속한다.

3-1-4. 메탄생성(Metanogenesis)

메탄생성균(Metanogenic bacteria/MB)은 다른 종의 bacteria가 메탄을 생산하는데 반하여 메탄생산에서 에너지를 얻으나 이 에너지를 대사에너지 발생과 결합하지는 못한다. 메탄생성균은archaebacteria(원시균)에 속하는데 진핵생물(eukaryote/세포내에 한 개의 핵을 갖고 있는 유기체 예를 들면 식물, 동물, 진균)과 원핵생물(prokaryote/세포에 핵이 없는 유기체 즉 bacteria)과는 다른 계통 발생집단(phylogenetic)이다. archaebacteria는 DNA성분과 세포벽 성분이 원핵생물과 다르다. 메탄생성균은 세포벽에 뮤람산(muramic acid)를 갖고 있어 원핵생물 세포벽에 영향을 주는항생제에 내성이 있다.

즉 Penicillin, D-Cycloserin, Vancomycin, Cephalosporin 등에 내성이 강하다.

반응	$\Delta G' o(\text{kJ/mol})$
* $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31.0
$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-312
$4\text{HCOO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{HCO}_3^-$	-32.9

표 1-7. 메탄생성반응의 화학양론과 자유에너지($\Delta G' o$)의 변화

메탄반응조에서 생산된 모든 메탄의 약 70%는 아세트산분열(분해) 메탄생성균의 산물이다. 이 경로에서 아세트산의 메틸기는 메탄분자에 결합되고 카르복시기(carboxyl group)는 분리되어 궁극적으로 CO_2 (또는 HCO_3^-)로 전환된다.

이 반응은 전환된 아세트산 1 mol당 31.0 kJ의 에너지를 발생시킨다. 31.8 kJ/mol이 필요한 ATP 직접생성에는 에너지가 부족하다. 따라서 오랫동안 단지 아세트산만을 사용하는 메탄생성균은 존재하지 않는다고 가정하였다. 유일한 기질은 아세트산에서 살 수 있는 여러개의 메탄생성균 순수배양분리와 대립된다(반대).

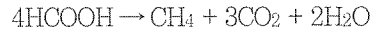
아세트산분해(acetoclastic) MB(메탄생성균)에서 최초의 아세트산분해에서 방출된 에너지를 세포막이 stress field(응력장)의 형태로 임시적으로 저장하여 에너지가 보존되는 것 같다(소위 "proton motive force"/양성자동력 형태). 이 에너지는 2단계 아세트산분해에서 방출된 에너지와 합쳐져 ATP생성을 가능하게 한다. Methanosaeta spp.(구명은Methanothrix spp.)와 Methanosarcina spp.는 둘 다 아세트산에서 성장한다. Methanosaeta spp.는 유초간균(sheathed rods/겉질이 있는 막대균)인데 때로는 긴filament(사상균같이)로 성장한다. 이들은 35°C에서최소배가시간(min. doubling time)이4일로서 서히성장(증식)한다. 이들은 아세트산에 친화력이 강한 대단 히탁월한 아세트산 소거자(scavenger)이기 때문에 살아남는다($K_m=30 \text{ mg/l}$ at pH 7.0).

Methanosarcina spp.는 구균(cocoid bacteria)인데 분리된 덩어리 형태로 함께 성장한다. 35°C에서 최소 배가시간이 약 1.5일로서 신속히 성장한다. 그러나 아세트산 소거효율은 떨어진다($K_m= 400 \text{ mg/lat}$ pH 7.0).

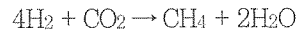
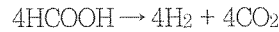
다음으로 중요한 메탄생성균(MB)은 H_2 와 CO_2 에서 메탄을 생성시킨다. 일반적인 혐기성 폐수처리 plant에서

발생되는 methane의 약 30%는 이 집단에 의한 것이다. H_2 소비메탄생성균 종(species)의 약 1/2은 개미산(formic acid/formate)에서도 성장한다.

현재로서는 다음과 같이 직접 생성시키는지 분명치는 않으나



또는 간접적으로



메탄올에서 메탄생성은 아마도 높지와 같은 자연생태계에서 대단히 중요한 것으로, 메탄올을 함유한 폐수의 혐기성 처리에서 가장 중요한 역할은 한다. 메탄올은 Methanosarcina spp.에 의해 직접 메탄으로 전환될 수 있으나 메탄올이 아세트산으로 전환된 후에 간접적으로 분해될 수도 있다. 직접 또는 간접 경로의 발생은 HCO_3^- (CO_2), 미량원소(특히 코발트), 메탄올 농도에 따라 좌우된다.

■ 무산소 조건에서 박테리아에 의한 전환

(Bacterial conversions under anoxic conditions)

혐기소화조는 미생물 군집의 혼합물이다. 메탄생성균 외에 MB와 경쟁하는 다른 bacteria도 존재한다. 이러한 박테리아는 상이한 미생물 호흡 system을 갖고 있어 상이한 전자수용체를 이용할 수 있다. 즉 통성호기성균(facultative aerobic bacteria)에 의한 산소(O_2), 탈질균에 의한 질산(NO_3^-), 황환원균에 의한 SO_4^{2-} 또는 SO_3^{2-} , 철환원균에 의한 철(Fe^{3+}) 등을 이용한다.

무산소(Anoxic)라는 말은 전자수용체(electron acceptor)로서 사용할 산소개스(O_2)형태의 산소가 없다는 것을 의미한다.

3-1-5. 황산염환원(Sulphate Reduction)

유기물이 황산염환원을 거쳐 산화된다면 황산분자당 8개의 전자가 수용될 수 있다. 산소분자 1개는 4개의 전자만 수용이 가능하기 때문에 O_2 2mole의 전자수용능력은 SO_4^{2-} 1 mole과 같다. 즉 SO_4^{2-} 1 g당 O_2 는 0.67 g이다. COD/sulphate비가 0.67인 폐수는 황산환원으로 유기물(COD)를 완벽히 제거할 수 있는 충분한 황산(sulphate)

이 있다는 것을 의미한다. COD/sulphate비가 0.67이하이면 포함된 sulphate를 완벽하게 환원시킬 수 있는 유기물이 부족하여 처리목적이 sulphate제거이면 기질(substrate)를 더 투입해야 된다. 반대로 COD/sulphate비가 0.67 이상이면 황산화원 외에 메탄생성이 되어야 유기물이 완벽하게 제거된다.

반응	ΔG' o(KJ/mol)
Sulphate 환원균	
$H_2 + \frac{1}{4}SO_4^{2-} + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}HS^- + H_2O$	-9.5
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$	-48
메탄생성균	
$H_2 + \frac{1}{4}HCO_3^- + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}H_2O$	-8.5
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31

표 1-8. 다른 조건에서 수소와 아세트산 전환의 자유에너지 화학양론과 변화

황산이온(또는 염)이 있을 때 유기물분해가 반드시 어려운 것은 아니다. 그러나 메탄에 비해 HS⁻는 메탄보다 물에 잘 녹기 때문에 약점이 크다.

즉 같은 정도의 유기물 분해를 위해서는 sulphate를 함유하는 폐수에서는 COD량이 적게 감소한다.

sulphide(S²⁻)생성은 혐기소화에서 다음과 같은 기술적 문제를 발생시킨다.

- 이것은(황이온) 메탄생성균(MB), 아세트산생성균(AB), 황산염환원균(SRB)에 독성을 준다.
- 폐수의 메탄생성균처리법에서 유기물의 일부는 MB균이 아니고 SRB에 의해 사용된다. 따라서이들은 메탄으로 전환되지 않는다. 분해유기물 단위당 메탄 발생량이 작아 공정 전체의 에너지수지(balance)에 부정적 영향을 준다. 생성된 S²⁻(sulphide)는 결국 biogas의 H₂S가 되기 때문에 biogas품질이 나빠진다. 따라서 biogas에서 H₂S를 제거해야 된다.
- 생성된 sulphide는 악취가 나고 배관, 엔진, bioler에 부식을 일으킨다. 따라서 투자비용이 늘어나고 유지관리비도 증가된다.
- 혐기반응조의 방류조에는 sulphide가 일부 존재한다. 따라서 sulphide가 폐수의 COD를 증가시켜 처리효율을 낮춘다(1 mole sulphide처리에 2 mole O₂가 있어야 모두 sulphate로 산화된다). 더욱이

sulphide는 후단의 호기반응조의 처리효율도 떨어지게 한다. lagoon에 조류가 발생하거나 활성슬러지의 팽화(bulking)가 발생된다. 따라서 폐수의 sulphide를 제거하기 위한 추가 후처리설비가 필요하다. 기질 소비에 따라 SRB는 다음과 같이 3집단으로 분류할 수 있다.

- 1) 수소-산화SRB(HSRB)
- 2) acetic acid산화SRB(ASRB)
- 3) 고분자지방산(higher fatty acid)을산화시키는 SRB(FASRB)

일부 SRB는 VFA를 완전히 산화시켜 최종산물로 CO₂와 sulphide를 만든다. 기타 SRB는tricarboxylicacid cycle(TCA순환)이 부족하고 VFA산화가 불충분하여 최종산물로 아세트산과sulphide를 남긴다.

후자의 경우 아세트산이 매질에 분비된다.

3-1-6. 생물전환공정의 물리화학적 고찰

다양한 환경적 인자가 혐기성 발효공정 진행에 영향을 준다. 실제 어려움을 방지하려면 이 인자들을 잘 제어하지 않으면 안된다. 예를 들면 산성화, scaling, 입상악화, 활성감소 등이다. 이들 인자를 이해하면 공정실패의 문제 해결을 할 수 있으나 처음에 생각했던 인자가 아니고 다른 인자가 실제로 문제를 일으킨다. 즉 pH 강하와 알칼리도 부족이다.

3-1-6-1. pH와 완충능력

▣ pH

혐기반응조의 pH가 혐기공정과 발효에 크게 영향을 준다. 즉 직, 간접적으로 영향을 준다.

- 직접영향 : 효소활성이 영향을 받는다(pH 변화는 효소의 단백질 구조를 크게 변경시킨다).
- 간접영향 :
 - 특정 화합물의 독성 즉 VFA, 암모니아, H₂S, 중금속
 - 영양소의 가용성(유무) 즉 미량원소
 - 단백질과 같은 기질성분의 가용성(단백질은 pH가 낮으면 서로 붙어 침전된다.)

-CO₂의 가용성(유무/pH 8.3 이하에서는 CO₂가 대단히 낮다.)

메탄생산은 pH 6.5~7.5에서 최적이다. 최적 pH는 기질과 미생물에 따라 다르다. methanol 분해는 확실한 pH범위가 분명하지 않다. 실험에서 미량원소에 의해 VFA가 생성되고 중탄산알칼리도 때문에 pH를 6 이상으로 유지하기 어려웠으나 메탄은 생산되었다.

기 질	최적pH
포름산(개미산)	6.8~7.3
아세트산	6.5~7.1
프로피온산	7.2~7.5
methanol	미확인

표 1-9. 메탄생성 기질의 분해를 위한 최적pH

실제 경험에서는 혐기공정에서 pH 6 이하와 8.3 이상은 피하는 것이 좋다. pH 6.5 이하 또는 8.0이상에서 pH를 일정하게 유지시키면 소화공정이 교란되는 경우도 있었다. 낮은 pH값에 적응도 가능하다. 특히 아세트산의 경우에는 그렇다. 이 경우는 지방산 농도가 낮은 경우에만 해당된다.

pH가 8.3 이상이면 methane생산은 완전히 중단된다. 최대 pH값이 pH 10.6 이하이면 pH를 최적범위로 조정하면 공정은 즉시 회복이 된다. 이것은 사탕무폐수의 경험이다.

pH가 급변할 경우 공정회복은 여러 인자와 관계가 있다. 세포가 영구적 손상을 입으면(사멸) 공정회복은 세포가 다시 증식되어야 된다.

pH-shock로부터 공정회복은 다음과 같은 조건에서 신속하다.

1. pH 감소가 아주 크지 않을 때
2. pH-shock가 단기간일 때
3. 지방산 농도가 낮을 때

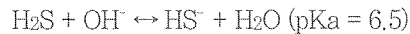
알칼리 pH-shock에서 공정회복 속도는 pH-shock 기간과 pH값에 따른다.

공정의 안정도 측면에서 산생성균이 pH에 덜 민감하고 메탄생성균이 더 민감하다. 산생성균은 pH 4.5까지도 활

성이 아주 좋았다. 실제로 산생산은 지속되는데 메탄생산은 낮은 pH 때문에 완전히 중단된다. 특히 산성화가 쉬운(탄수화물)경우와 완충이 약한 폐수에서 중요하다. 생물활성도 뿐만 아니고 소화공정에서 낮은 pH는 안정도에 부정적 영향을 준다. 예를 들면 크림제거 분유용액 실험에서 pH 6.1 이하일 경우 우유성분의 일부(주로단백질) 덩어리로 침전되었다. 이런 침전물의 가수분해는 느리고 침전물이 반응조에 남아 있어 sludge발생이 증가한다. 따라서 sludge age(일령)가 감소된다. 적기에 발견하지 못하면(COD감축은 장시간 만족하게 지속되지만) sludge bed(오니상)의 악화로 공정이 심하게 중단될 수 있다.

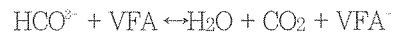
▣ 완충작용과 알칼리도(Buffering and alkalinity)

완충능력 또는 알칼리도는 강산을 중화시킬 수 있는 능력을 말하며(혐기소화의 VFA), 이것은 탄산염, H₂S, 인산과 같은 약산염에서 비롯된다.



이와 같은 완충물질은 상대적으로 농도가 낮다. 따라서 소화액의 총완충능력(용량)에 미량밖에 기여하지 못한다. 유용한 주완충물질은 중탄산알칼리도로서 양도 충분하여 중화작용을 하고 산성화단계에서 생산된 VFA농도를 증가시키고 메탄생성으로 신속하고 충분하게 분해된다.

혐기발효 중에 pH는 주로 CO₂와 VFA에 영향을 받는다. pH범위 6.0~7.5 내에서 완충능력은 거의 CO₂ 해리 또는 중탄산알칼리도에 의존한다. 산성화중에(VFA생산) 중탄산알칼리도는 지방산알칼리도로 전환된다. 왜냐하면 지방산(pK_a >> 4.8)이 중탄산(pK_a >> 6.3)보다 강산이기 때문이다.

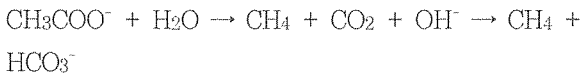


또한 biogas 중의 산출된 CO₂(10~60%)는 물에 용해되어 pH를 낮춘다. 그러나 pH강하값은 산출된 유리 VFA에 의한 pH강하보다 작다. 더욱이 지방산 알칼리도의 완충범위(pH 3.75~5.75 즉 아세트산 : pK_a = 3.86 at 25℃/낙산 : pK_a = 4.82 at 25℃)는 발효공정과 관계가 없다.

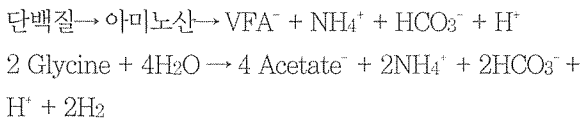
따라서 중탄산알칼리도가 축적되는 지방산을 중화시키기 충분하지 않으면 안된다.

만일 완충능력이 부족하면 pH(VFA생성에 의한)가 지방산생분에 따라 3.75~5.75로 강해진다. 이런 경우에는 중탄산(HCO₃⁻)을 더 투입하지 않으면 안된다. 정상적인 운전이 되고 있는 혐기공정에서 중탄산알칼리도는 다음과 같이 발생된다.

· 폐수중의 중화된 지방산의 전환 즉 아세트산 :



· 아미노산과 단백질의 전환으로 NH₄⁺ 생성(전체반응) :



이 경우 Acetate(아세트산)-NH₄HCO₃ 완충액이 생성된다.

Glycine발효는 최종 pH 6.5를 갖어온다.

- sulphate와 sulphide의 분해로 약산 H₂S가 산출된다.
- 탈질화과정에서 nitrate(NO₃) 또는 nitrite(NO₂)가 분해된다.

중탄산 알칼리도는 2가지 약품을 투입하여 증가시킬 수도 있다.

a) 직접 중탄산 알칼리도를 늘리는 약품(NaHCO₃, NH₄HCO₃)

b) CO₂와 반응하여 중탄산알칼리도를 만드는 약품(NH₃, NaOH, Ca(OH)₂)

가격, 독성, 불필요한 침전(CaCO₃), 과잉 투입의 위험성(Na₂CO₃, NaOH) 등에 따라 선택을 한다.

중탄산소다/탄산수소나트륨(NaHCO₃)을 권장할 수 있는데 이것 은취급이 안전하고, 물에 신속히 용해 되고, 투입오류(특히과잉투입)가 있어도 소화조 운전엔 큰 지장이 없다.

NaHCO₃의 큰 약점 은가격이 비싼 것이다. 일부 국가에서는 화학양론과 가격 때문에 NaOH 대신에 Mg(OH)₂를 사용한다. NaOH는 폐수의 농도가 아주 높은 때만 권한다. 왜냐하면, 투입된 알칼리 유입량보다 CO₂ 발생량(질량유입량)이 아주 클 때만 가능하기 때문이다. 그렇지 않으면 소화조의 pH가 너무 상승한다. 더욱이 NaOH를 과잉투입하면 개스압력이 급격히 떨어져 개스층(dome)

에 진공이 축적되어 폭발성 혼합체가 형성될 수 있다. 더욱이 가성소다는 부식성 약품이어서 특별한 주의가 필요하다. 그러나 가성소다는 중탄산소다보다 저렴하다.

lime(Ca(OH)₂) 투입은 폐수에 칼슘화합물이 포함된 경우는 조심해야 된다. 탄산칼슘(CaCO₃)의 평형을 검사하여 소화조(분해조) 내의 scale형성 문제가 발생하지 않도록 해야 된다. lime은 다른약품에 비해 가격이 저렴하지만 물에는 잘 용해되지 않는다. 따라서 화학양론적 투입이 쉽지않다(정량투입이 어렵다). 과잉투입을 하면 가성소다와 같은 문제를 일으킨다. 그러나 Ca이온은 2가이온이라 농도 150~300 mg/l에서 입상화/과립화공정(granulation process)를 증진시키기 때문에 입상슬러지 형성이 필요한 경우는 lime에 의한 중화반응을 권한다.

Na₂CO₃/소다회(1mole = 2당량)는 소다와 NaHCO₃(각각1 mole = 1당량)의 혼합물로서 소화조(분해조)의 알칼리도에 영향을 준다. 따라서 Na₂CO₃ 투입도 CO₂분압의 변동을 초래하지만 가성소다와 lime보다는 작다. 소다회는 가성소다보다 취급이 쉽고 물에 잘 녹는다.

3-1-6-2. 수온(temperature)

모든 생물공정에서 다음과 같이 3가지 온도범위로 구별한다.

- 저온세균 범위(psychrophilic range) : 0 ~ 30℃
- 중온세균 범위(mesophilic range) : 20 이하 ~ 42 - 45℃
- 고온세균 범위(thermophilic range) : 45 이하 ~ 70℃ 이상(유기체에 따라)

혐기발효에서 중온세균 범위가 가장 잘 알려져 있으나 폐수의 정화와 폐기물에서 에너지를 생산하는 분야에서는 고온 및 저온발효공정이 가까운 장래에 중요성이 있을 것이다.

온도(수온)는 생물공정에서 세균세포 내외에서 모두 큰 영향을 준다. 세균세포 내의 효소반응도 온도의 영향을 받는다. 고온에 적응된 세균(bacteria)의 경우에서 polypeptide의 변질 때문에 단백질은 보호할 필요가 있다. DNA가 정상보다 더 견고한 구조를 갖어야 된다. DNA는 GC염기쌍의 백분율이 대단히 높고 이 염기쌍은

3개의 H가교를 갖고 있어 그것이 가능하다. 외부환경에 대한 온도의 영향도 중요하다. 모든 약산과 약염기와 같은 관련 화합물의 해리가 온도에 영향을 받는다.

온도는 또한 많은반응의 열역학에 영향을 준다. 예를 들면 발효가 발생할 필요가 있는 혐기반응조에서 수소압이 온도에 크게 영향을 받는다. 수소압이 아세트산생성 전환에 영향을주고 이 발효공정의 적절한 진행도 온도의 영향을 받는다.

■ 저온혐기균 발효

(Psychrophilic anaerobic fermentation)

특정한 양의 슬러지가 포함된 혐기반응조의 최대부하는 공정온도에 영향을 받는다. 고부하에서 공정을 운전하려면 가능한 한 고온에서 운전하는 것이 합리적이다. 그러나 많은 경우 고온운전이 가장 경제성이 있는 것은 아니다. 더 큰 반응조를 사용하고 저온에서 운전하면 확실히 공간부하가 낮아 경제성이 좋을 때가 많다. 대표적인 예는 가정하수처리plant이지만 저온으로 배출되는 산업폐수도 해당된다. 결론적으로 중온세균을 사용하는 저온세균 반응조가 저온 적응성이 좋아 순수한저온세균 system보다 매력적이다.

■ 중온혐기균 발효

(Mesophilic anaerobic fermentation)

지난 세기말부터 적용을 해 왔기 때문에 저온세균 system이 가장 잘 알려져 있다. 중온유기체는특정온도 즉 42℃ 이상에서는 죽지만 저온환경에서도 즉 10℃ 이하에서도 중온세균의 활성은 상대적으로 높다. 장기간 저온에서 적응되면 활성이 좋아 중온유기체의 저온한계를 20℃로 정하는 것은 현명하지 않다.

■ 고온혐기균 발효

(Thermophilic anaerobic fermentation)

고온유기체는 온도 45~70℃에서 폐수나 폐기물의 혐기성처리가 가능하다. 43~45℃가 중온세균공정의 상한선이고 고온세균의 하한선이지만 중온유기체의 저온 한계는 분명치 않다. 활성은 떨어지지만 대부분의 중온유기체는 저온에 적응하여 살아남는다. 현재까지는 고온세균

system을45~70℃로 운전하는 경우는 적다. 실험실 연구에 의하면 고온 system을 중온조건에서 운전하는 것도 매력이 있다.

3-1-6-3. 영양소의존재와가용성(The presence and availability of nutrients)

박테리아가 섭취할 수 있는 충분한 영양소가 미생물 개체군의 활성과 증식에 필요한 논리적 조건이다. 표 1-10. 은 메탄생성균의 화학원소 성분이다. 유기체에 들어 있는 원소의 평균 농도를 기초하여 대영양소와 소영양소(macro and micronutrients)를 구별하였다. 철(iron)이 경계선이다.

대영양소		소영양소	
원소	농도(g/kg ds)	원소	농도(mg/kg ds)
N	65	Fe	1800
P	15	Ni	100
K	10	Co	75
S	10	Mo	60
Ca	4	Zn	60
Mg	3	Mn	20
		Cu	10

표 1-10. 메탄생성균의 원소 성분

증식율과 평균 세포성분에서 N과 P의 최소 필요량을 계산할 수 있다.

계산에 필요한 공식은 다음과 같다.

$$COD_{infl} \times Y \times NUTR_{bact} \times 1.14 = NUTR_{necessary}$$

$$COD_{infl} = \text{유입수COD(g/l)}$$

$$Y = \text{생체량 수득량 계수(g/g)}$$

$$NUTR_{bact} = \text{세균세포 내의 영양소 농도(g/g)}$$

$$NUTR_{necessary} = \text{유입수의 필요한 최소농도(g/l)}$$

$$1.14 = \text{세균의 TSS/VSS비에 대한 가정된 상수}$$

(다음호에 계속)