

大韓衛生學會誌
KOREAN. J. SANITATION
Vol. 4, No. 2, 91~99(1989)

嫌氣性 酸生成相에 있어서 溫度 및 pH 조건에 따른
生成物質의 分布狀態

安 鎬 嫻·金 東 玟

서울市立大學校 環境工學科

**An Experimental Study on Anaerobic Acidogenesis
Product Distributions**

Ho Hyeoug Ahn, Dong Min Kim

Department of Environmental Engineering, Seoul City University

Abstract

An anaerobic acidogenic fermentation experiment was carried out in order to investigate the distribution of volatile acid products and gas generations with varying temperatures and pH values. The experiment was carried out using 1% glucose as substrate and a pair of 3.5 liter vessel as bench scale batch reactors. The reactors were operated for 7 days at 25, 30 and 35°C and at pH values of 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 and 6.0 at each temperature conditions.

Major products at all experiment pH's at 35°C were acetic acids and butyric acids which together composed around 90% of total product acids. At higher pH values at 35°C, propionic acid reached around 10%. At all experiment conditions, 52 to 55% of generated gases comprised of hydrogen gas and 45 to 48% of carbon dioxide. With temperature increase from 25 to 35°C, the production rate of acetic acid increased 2.9 fold, butyric acid 2.2 fold, hydrogen gas 2.0 fold and carbon dioxide gas 2.3 fold. Optimum reaction conditions for highest production of acetic acid and hydrogen gas was determined to be pH 5.5 at 35°C.

I. 序 論

廢有機物質의 嫌氣性消化 또는 分解과정은 (1)복잡한 有機質固形物 및 高分子物質들의 연쇄적인 加水分解, (2)揮發性有機酸과 水素 및 二酸化炭素 등의 生成, (3)메탄生成 등으로 구분되는데, 첫째 및 둘째의 代謝反應이 酸生成相이고, 셋째의 것이 메탄生成相이다. 현재까지의 嫌氣性消化방법에서처럼 酸生成과 메탄生成의 두 反應이 하나의 槽에서 이루어질 때 그것을 單相이라고 하며, 각각 별도의 槽에서 이루어질 때 二相分離라고 한다. 研究者들이 二相分離에 거는 期待는 (1)反應의 最適化, (2)安定度の 向上, (3)슬러지의 분리處分 등이다.¹⁾

이 研究에서는 二相分離를 하는 경우, 酸生成相에서의 物質分布상태가 溫度 및 pH의 변화에 따라서 어떻게 달라지는지를 조사하는 것이 주된 목적이다. 그런 조사결과, 酸生成相을 메탄生成相으로 反應을 이을 경우, 또는 酸生成相으로 反應을 끝내고, 그것으로부터 有價物質을 추출하는 경우, 酸生成反應을 바람직하게 유도하기 위한 기초지식이 될 것이다.

II. 實驗方法

1. 實驗裝置

본 實驗을 하기 위하여 제작한 實驗裝置는, 그림 1a에서 보듯이, 크게 나누어서 두 개의 反應槽과 2개의 가스捕集槽로 구성되어 있다. 그 중에서 각 反應槽는 두께 5 mm, 직경 210 mm, 높이 326 mm의 아크릴製 원통으로서, 全容積이 4.5 이고, 實容積이 3.5 l이다. 각 反應槽에서는, 그림 1b에서 보듯

이 50 mm 및 120 mm의 간격으로 3組의 날개를 붙인 垂直攪拌機를 설치하였으며, 그것을 可變速모터 및 체인에 연결하였다. 反應槽는 외부로부터의 빛을 차단하기 위하여 겉에 銀箔紙를 입혔으며, 그것을 溫度感知針에 의하여 일정水溫이 유지되도록 고안된 恒溫水槽내에 설치하였다.

각 가스捕集槽는 역시 아크릴製 원통으로서 全容積이 4.5 l이며, 가스漏出을 방지하기 위하여 NaCl로 포화된 그리고 pH 값이 2가 되도록 黃酸으로 처리된 溶液槽내에 설치하였다. 反應槽와 가스捕集槽는 5 mm 호스로 연결하였다.

2. 基質, 實驗裝置운전 및 分析

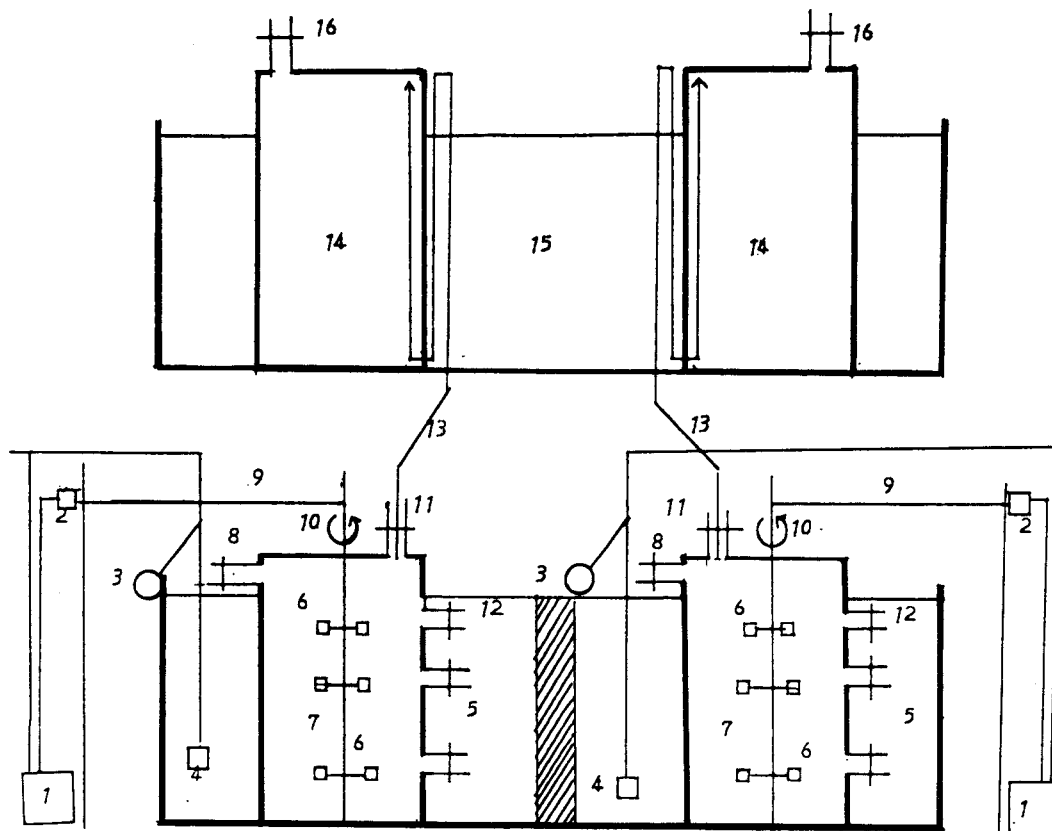
實驗용으로 사용한 基質은 1% 葡萄糖용액에 表 1과 같은 營養物質을 첨가한 것이다. 이 試料에, 仁川市保健研究所로부터 분양받은 嫌氣性微生物을 馴應시키고 배양한 후 適量을 植種하였다.

두 反應槽를 같은 조건으로 7일간 回分식으로 運轉하였는데, 운전조건은 溫度 25, 30, 35°C에서 각각 pH 값 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0을 유지하는 것으로 하였다.

각 조건에서 7일간의 運轉을 끝낸 후, 試料를 채취하고, 가스크로마토그래피로 分析²⁾을 하였다.

III. 結 果

實驗裝置를 운전한 結果는 表 2 및 表 3과 같다. 表 1의 a부터 e까지는 두 反應槽에서 7日後에 生成된 揮發酸의 濃度를 酸의



- | | | |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------|
| 1. Variable Voltage Generator | 2. Stirring Motor | 3. Temperature Controller |
| 4. Thermal Sensor | 5. Water Bath | 6. Impeller |
| 7. Acid Reactor | 8. Inlet | 9. Chain |
| 10. Stirrer Shaft | 11. Gas Outlet | 12. Effluent |
| 13. Gas Hose | 14. Gas Collector | 15. Gas Collection Chamber |
| 16. Gas Effluent | | |

Fig. 1 a. Schematic diagram of the experimental apparatus used for anaerobic acidification

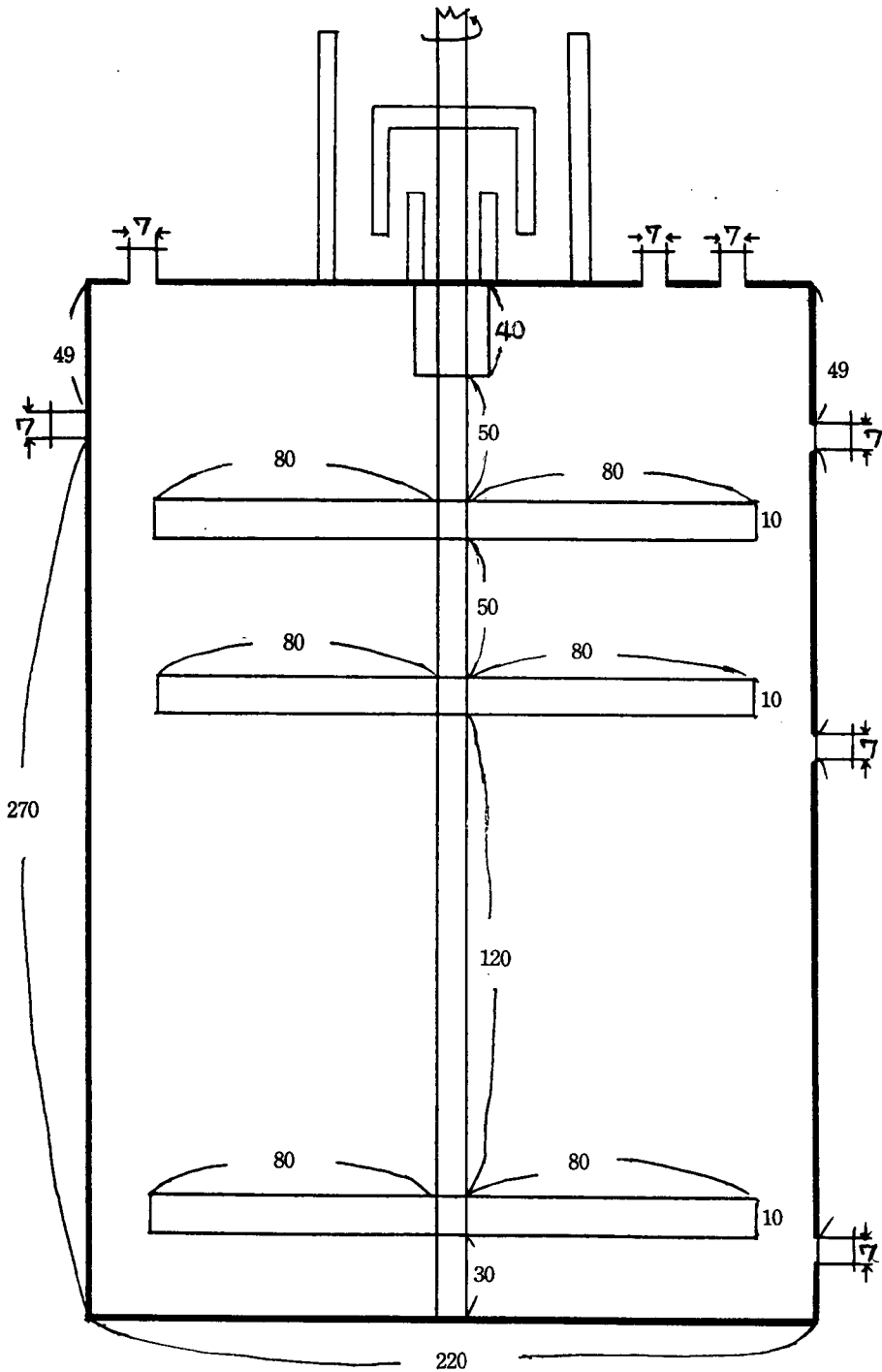


Fig. 1 b. Schematic diagram of anaerobic acidification reactor(sizes in mm)

Table 1. Nutrients added to 1% glucose solution

	Concentration(mg/l)
Sodium phosphate mono Basic ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	780
Ammonium Chloride(NH_4Cl)	2.680
Potassium Chloride(KCl)	370
Ferric Chloride($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	14
Hydrochloric Acid(HCl)	11
Sodium Sulfate ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.05$)	260
Citric Acid H_2O	210
Magnesium Chloride(MgCl_2)	60
Phosphoric Acid($\text{H}_3\text{PO}_4 = 98$)	0.17
Cobalt Chloride($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1.7
ZNO	1.0
CaCl_2	1.1
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.075
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.2

Table 2 a. Butyric acid(HBu) production(mg/l)

pH \ °C	°C		
	25	30	35
4.0	237	302	384
4.5	232	405	526
5.0	193	345	517
5.5	204	295	482
6.0	215	384	527

Table 2 b. Acetic acid(HAc) production(mg/l)

pH \ °C	°C		
	25	30	35
4.0	182	212	253
4.5	208	322	406
5.0	176	827	894
5.5	302	829	956
6.0	302	737	914

Table 2 c. Formic acid(HFo) production(mg/l)

pH \ °C	°C		
	25	30	35
4.0	3	8	4
4.5	8	21	24
5.0	13	26	42
5.5	12	27	48
6.0	27	29	46

Table 2 d. Propionic acid(HPr) production(mg/l)

pH \ °C	°C		
	25	30	35
4.0	21	28	25
4.5	32	30	48
5.0	28	56	58
5.5	78	126	188
6.0	76	128	176

Table 2 e. Lactic acid(HLa) production(mg/l)

pH \ °C	°C		
	25	30	35
4.0	0	0	0
4.5	0	0	4
5.0	7	7	9
5.5	0	11	18
6.0	9	16	26

종류별로 그리고 온도별로 나타낸 것이다.

부티르산(Butyric Acid, HBu)은 25°C에서 pH 값과 관계없이 생성률이 거의 같지만, 30°C와 35°C에서는 4.5 이상의 pH 값에서 생성률이 높다. 다소 혼조를 보이고 있지만, 특히 pH 6.0에서 온도증가에 따른 생성률이 두드러지게 높아지고 있다.

아세트산(Acetic Acid, HAc)의 생성률은 대체로 높은 pH에서 더 높아지고 있는데, 온도가 높아질수록 그러한 경향이 두드러지게 나타나고 있다. 그리고, 35°C에서는 pH 5.5에서 가장 높은 생성률을 보이고 있다.

포름산(Formic Acid, HFO)의 생성률은 각 온도와 pH에서 저조한데, 그런 속에서도 온도와 pH 값의 증가에 따라서 높아지는 경향을 보이고 있다.

프로피온산(Propionic Acid, HPr)의 생성률은 역시 부티르산과 아세트산에 비하여 저조하지만, 그런 속에서도 대체로 온도와 pH 값의 증가에 따라서 높아지는 경향을 보이고 있다. 그리고 pH 5.5에서 가장 높다.

끝으로 락트산(Lactic Acid, HLa)의 경우는, 온도 및 pH 증가에 따라서 생성률이 높아지고 있기는 하지만, 생성된 농도가 무시

Table 3 a. H₂ gas production(mg/l)

pH \ °C	°C		
	25	30	35
4.0	0	172	286
4.5	75	196	302
5.0	397	536	697
5.5	763	1308	1497
6.0	856	1415	1487

Table 3 b. CO₂ gas production(mg/l)

pH \ °C	°C		
	25	30	35
4.0	0	131	254
4.5	0	125	278
5.0	280	478	612
5.5	557	937	1238
6.0	688	1054	1196

할 만큼 낮다.

表 3의 a와 b는, 역시 두 반응槽에서 7일 사이에 발생될 수소가스와 이산화탄소가스의 발생량을, 온도와 pH별로 그리고 평균값으로 나타낸 것이다. 두 가스의 경우 공통히, 온도와 pH 값의 증가에 따라서 가스 발생량이 많아지고 있는데, 35°C의 온도와 5.5의 pH 값에서 발생량이 가장 높다.

IV. 考 察

反應溫度상승에 따른 揮發酸生成率 증가 상태를 살펴보면, 그림 2에 나타낸 바와 같이, 아세트산은 온도가 30°C 및 35°C로 상승

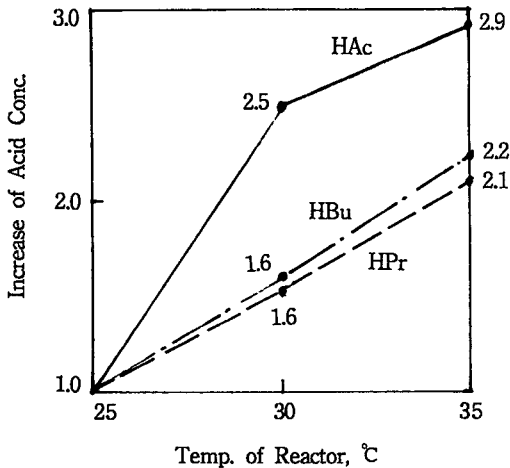


Fig. 2. Mean Increase of Acid Concentrations by Reactor Temperature

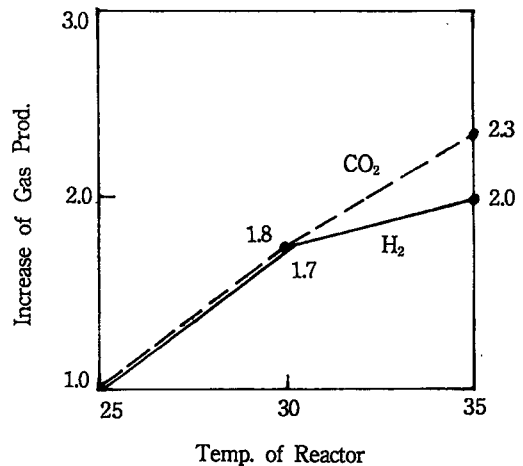


Fig. 3. Mean Increase of Gas Production by Reactor Temperature

함에 따라 평균생성률이 2.5 및 2.9 배로 증가됨을 알 수 있다. 부티르산과 프로피온산도 共히 1.6 배 그리고 2.2 및 2.1 배로 평균생성률이 증가되고 있다. 이와 같이 揮發酸의 생성률은 10°C의 상승범위내에서 대단한 증가율을 보이고 있다.

가스發生量도 그림 3에서 보듯이, 二酸化炭素의 경우는 反應溫度가 25°C로부터 30°C 및 35°C로 상승함에 따라 평균發生量이 1.8 및 2.3 배로 증가됨을 알 수 있다. 그리고 水素의 경우도 1.7 및 2.0 배로 증가되고 있다.

일반적으로 알려져 있는 嫌氣性消化의 最適溫度인 35°C³⁾에서의, 揮發酸生成量과 가스發生量의 分布상태를 pH 별로 살펴보면, 그림 4 및 그림 5와 같다. 그림 4를 보면, 각 pH에서 전체發生量의 90% 전후를 아세트산과 부티르산이 차지하고 있으며, pH 5.5와 6.0에서 프로피온산의 점유율이 10% 정

도됨을 알 수 있다. 그리고 pH 4.5까지의 낮은 pH에서는 부티르산이 아세트산보다 더 많이 생성되고 있지만, 그것보다 높은 pH에서는 아세트산이 부티르산보다 15~28% 정도 더 생성되고 있음을 알 수 있다. 특히 pH 5.5에서는, 아세트산이 부티르산의 2 배인 56%이고, 부티르산이 28%, 그리고 프로피온산이 11% 생성되고 있다. 그외의 揮發酸生成量은 무시할 만하다.

한편 그림 5의 가스發生量 분포상태를 보면, 각 pH에서 일관되게, 水素는 52~55% 그리고 二酸化炭素는 45~48% 정도로 안정된 發生率을 유지하고 있음을 알 수 있다.

廢有機物質의 嫌氣性消化反應에서 메탄生成細菌이 代謝할 수 있는 基質이 주로 아세트산, 水素, 二酸化炭素, 포름산, 메탄 등이고,^{4,5)} 아세트산을 제외한 기타의 揮發酸은 아세트산生成細菌에 의하여 다시 아세트

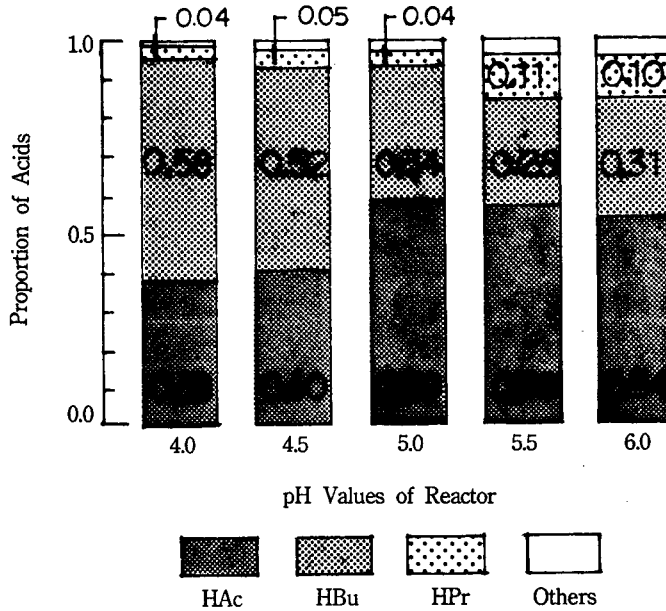


Fig. 4. Proportion of Acids by pH Values of Reactor at 35°C

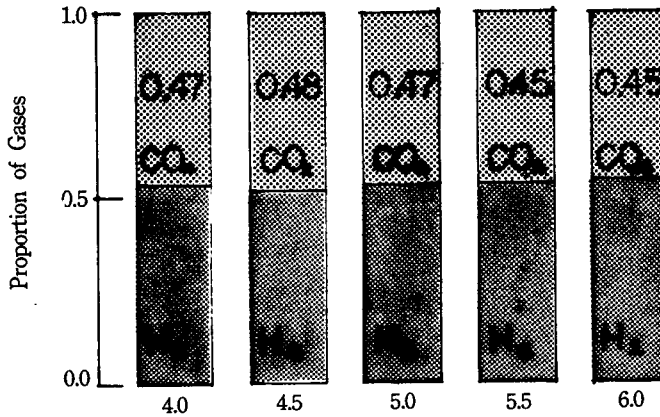


Fig. 5. Proportion of Gases by pH Values of Reactor at 35°C

酸으로 전환된 후 메탄生成細菌에 의하여代謝되며,⁶⁾ 그 중에서도 프로피온酸보다는 부티르酸이 아세트酸으로 더 잘 전환된다는 점 등을 고려할 때, 아세트酸이 가장 많이

生成되는 35°C 및 pH 5.5에서의 基質反應이 二相分離反應의 경우, 그 후의 메탄가스로의 醱酵을 위하여 바람직할 것 같다.

또한 嫌氣性消化反應을 그 前段階인 아세

트산生成만으로 끝낼 경우에도, 역시 같은 조건으로 基質을 反應시키는 것이, 工業用으로 유용할 수 있는 水素가스와 아세트산 등을 추출하는데에 보다 더 有利할 것 같다.

그러나, 슬러지, 糞尿, 生活廢棄物 등 廢有機物質의 嫌氣性消化反應은, 炭素系의 成分物質이 細胞外酵素에 의한 긴 加水分解과정을 거쳐서 葡萄糖으로 轉換되어, 그러한 加水分解의 最適條件이 成分物質 및 그 구성 비율에 따라서 달라질 수 있다는 점을 감안할 때, 葡萄糖실험에서 얻은 위의 결과를 그러한 실제의 廢有機物質에게까지 단순적 용할 수는 없을 것이다.

V. 結 論

二相分離嫌氣性反應의 前段階인 酸生成相에서의 物質分布상태가 溫度 및 pH 별로 어떠한지를 조사하기 위하여, 1% 葡萄糖液을 基質로 하고 反應期間을 7일로 하는 實驗臺규모의 回分式 代謝反應을 실시하였다. 實驗溫度는 25°C, 30°C, 35°C였으며, pH는 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0이었다. 얻은 結果는 아래와 같다.

- (1) 전체 실험조건에서 주로 生成된 揮發酸은 아세트산과 부티르산이었는데, 그 두 종류가 전체 酸의 90% 전후를 차지하였으며, 프로피온산의 生成率은 10% 정도 또는 그 미만이었고, 기타 酸의 生成率은 무시할만 하였다.
- (2) 전체 실험조건에서 發生된 가스는, 水素가 52~55%였고, 二酸化炭소가 45~48%였다.

(3) 溫度가 25°C로부터 35°C로 상승할 때, 아세트산 生成率은 평균적으로 2.9 배, 부티르산 生成率은 2.2 배, 水素가스 發生率은 2.0 배, 그리고 二酸化炭소가스 發生率은 2.3 배 증가하였다.

(4) 反應을 메탄生成相으로 이을 경우, 또는 水素가스와 아세트산을 추출하는 목적이 있는 경우에는, 35°C에서 그리고 pH 5.5에서 反應시키는 것이 적당하다.

參 考 文 獻

1. 金東玟: 「嫌氣性消化-二相分離에 관하여」, 韓國廢棄物學會誌 第2卷 第1号, pp. 45~57(1985)
2. APHA, AWWA, WPCF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed., p. 503(1985)
3. 金東玟: 廢水處理, 淸文閣발행, p. 348(1988)
4. Wolfe, R.S.: "Microbial Formation of Methane," Adv. Microbiol., 114, pp. 1231~1240(1971)
5. Zeikus, J.G.: "Biology of Methanogenic Bacteria," Bact. Rev., 41, pp. 514~541(1977)
6. Jeris, J.C. and McCarty, P.L.: "The Biochemistry of Methane Fermentation using C¹⁴ Tracers," J. Water Pollu. Control Fed., 37, pp. 178~192(1965)