

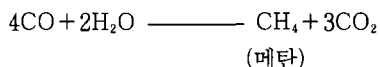
嫌氣性細菌에 의한 産業廢棄 가스의 利用

金 炳 弘

〈韓國科學技術研究院環境福祉研究團 · 理博〉

일산화탄소는 일반적으로 연탄가스의 주성분으로 대단히 유독한 기체로 알려져 있다. 이 일산화탄소는 연탄의 연소 등 불완전 연소에서 많이 발생할 뿐 아니라 자연계에서 식물의 광합성 작용의 부산물 등 여러가지 요인으로 많은 양이 발생한다. 지구상에서 연간 약 10억톤의 일산화탄소가 발생하고 거의 같은 양이 분해되기 때문에 대기 중에는 0.1ppm 정도의 농도를 유지한다. 그러나 산업활동이 활발한 대도시, 공단 등의 주변대기 중에서 일산화탄소의 농도가 100ppm 이상까지 이르는 예도 있다. 자연계에서 일산화탄소는 광화학 반응을 통해서 분해되기도 하며 세균의 에너지원으로 이용되기도 한다.

일산화탄소를 에너지원으로 이용하는 세균에는 산소를 이용하여 이산화탄소로 산화시키는 산화세균과, 산소가 없을 때 일산화탄소를 이용하여 생장할 수 있는 혐기성세균이 있다. 일산화탄소를 이용하는 혐기성세균 중에는 4분자의 일산화탄소를 대사하여 한 분자의 메탄과 3분자의 이산화탄소로 전환시키는 메탄생성균(methanogen) :

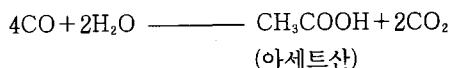


황산염을 전자수용체(산화제)로 이용하여 일산화탄소를 산화시키는 황산염환원세균(sulfate reducing bacteria) :



그리고 아세트산으로 합성하는 아세트산 생산세균

(homoacetogen) :



등이 있다.

일산화탄소

석탄의 기화로 생산할 수 있는 syn gas의 주성분은 일산화탄소로 이를 화학합성의 원료로 사용하고자 많은 연구가 진행되고 있다. 화학적인 방법으로 탄소-탄소결합을 합성하는 것이 어려운 공정이기 때문에 일탄소 화합물로부터 다탄소 화합물로 합성하는 경로를 특히 C₁ 화학이라 부른다. syn gas 뿐 아니라 여러 종류의 산업폐기가스의 형태로 발생하는 일산화탄소의 양도 대단히 많다. 특히 철광석 중의 산화철을 환원시키는 제철공정에서 엄청난 양의 일산화탄소가 발생한다. 단일 제철공장인 포항 제철에서 발생하는 일산화탄소의 양이 연간 420만톤에 달한다(〈表-1〉). 제철공업에서 발생하는 일산화탄소는 이차 연소를 통해 에너지원으로 이용되고 있으나 경제성이 낮아 이를 화학합성 원료로 이용하

포항제철 포항공장의 일산화탄소 생산량(1984년)

〈表-1〉

부생가스 종류	발생량 (억Nm ³ /연)	CO 함량 (%)	CO 총량 (만톤/연)
BGF	132.3	22.0	364
LDG	7.8	64.2	63

고자 연구가 진행되고 있다. 석탄기화로 생산되는 syn gas와 같이 제철공업의 폐기가스도 원료에 함유되어 있는 유험성분이 황화수소 등 기체상태로 혼합되어 있기 때문에 C₁ 화학에서 사용하는 촉매를 불활성화시킨다.

아세트산 생산세균

산소가 없는 혐기성 상태에서 일산화탄소를 발효하여 아세트산, 에탄올, 부티르산, 부탄올을 생산하는 세균이 많이 알려져 있다(〈表-2〉). 이들은 포도당, 과당 등 한 분자의 6탄당을 발효하여 3분자의 아세트산을 생산하는 특수한 세균의 일종이다. 미생물에 의한 아세트산 생산은 식초를 생산할 때 이용되는 아세트산세균(acetic acid bacteria)에 의한 에탄올의 산화가 가장 잘 알려진 공정이다. 효모에 의한 에탄올 생산과 아세트산세균에 의한 아세트산 생산의 두 단계 공정을 거치면 한 분자의 6탄당으로부터 2분자의 아세트산이 생산될 수 있다. 이처럼 아세트산의 생산성이 서로 다른 것은 아세트산 생산세균은 다른 미생물이 보유하고 있지 않은 이산화탄소를 이용하여 아세트산을 생산하는 능력을 갖고 있기 때문이다. 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는 일산화탄소 탈수소효소가 이산화탄소를 아세트산으로 합성하는 반응에서 중요한 역할을 담당하며 일산화탄소를 에너지원으로 이용하는 반응에서도 필수적이다. 따라서 아세트산 생

산세균은 대부분 일산화탄소를 이용할 수 있으며 당을 이용하는 일부는 일산화탄소를 이용하지 못한다. 일산화탄소를 이용하지만 당을 이용하지 못하는 세균도 알려지고 있다. 이처럼 성질이 서로 다른 세균을 하나의 세균군인 아세트산 생산세균(homoacetogen)으로 분류하는 이유는 이들이 다 같이 일산화탄소 탈수소효소를 보유하기 때문이다.

아세트산 생산세균의 발효 특성

〈表-2〉에 나열한 모든 아세트산 생산세균은 산소가 있을 때는 자라지 못하는 절대혐기성이다. 따라서 이들을 이용하는 공정에서는 항생물질의 생산 등 다른 발효공정에서 필수적인 공기공급의 필요성이 없으며 실제 공기를 차단하여 혐기성 상태를 유지하여야 한다. syn gas나 제철공업의 폐기가스에는 앞에서 밝힌 바와 같이 황화수소 등 유험화합물이 소량 함유되어 있기 때문에 공정 중에 들어오는 산소를 제거하는 역할을 담당할 수 있을 것이다. 이들 가스 중의 유험화합물의 농도는 2 vol% 미만으로 화학 촉매를 불활성화시키는데는 충분한 농도이지만 아세트산 생산세균은 유험화합물이 20 vol%까지는 아무런 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

일산화탄소는 고등동물에 치명적으로 유독하며 미생물도 종류에 따라서는 일산화탄소에 의해 생장이 저해된다. 뿐만 아니라 일산화탄소를 이용하는 세균도 높은 농도의 일산화탄소에서는 자라지 못하

혐기성 아세트산 생산세균의 종류와 특성

〈表-2〉

세 균	당 이용성	CO 이용성	발 효 산 물
Clostridium aceticum	+	+	아세트산
Clostridium formiacticum	+	-	아세트산
Acetobacterium woodii	+	+	아세트산
Acetogenium kivui	+	+	아세트산
Sporomusa spheroides	-	+	아세트산
Peptostreptococcus productus	+	+	아세트산
Eubacterium limosum	+	+	아세트산, 부티르산
Butyribacterium methylophilum	+	+	아세트산, 부티르산, 부탄올
분리균 612*	+	+	아세트산, 부티르산, 부탄올

* 본 연구실에서 분리한 세균

는 경우가 있다. <表-2>에 나열한 모든 세균은 50 vol%의 일산화탄소에서는 잘 자랄 수 있으며 Peptostreptococcus productus와 본 연구실에서 분리한 분리균 612 등은 100%의 일산화탄소에서도 자랄 수 있다.

미생물을 이용하는 발효공정에서 미생물이 자라는 속도가 빠를수록 유리하며 특히 생장과 연계되어 생산되는 일차 대사산물의 생산에서는 산물의 생산성이 자라는 속도와 비례하기 때문에 더욱 중요하다. 일산화탄소를 기질로 이용할 때 대부분의 아세트산 생산세균은 균체가 두배로 되는 시간이 8시간 이상으로 길다. 그러나 Peptostreptococcus productus는 2~4시간에 균체가 두배로 되며 분리균 612는 두배로 될 때 약 4시간을 필요로 한다. 성장 속도가 비교적 빠른 이 두 세균 중에서 Peptostreptococcus productus는 일산화탄소를 원료로 아세트산을 생산하지만 분리균 612는 아세트산 외에 탄수소가 4인 부티르산과 부탄올을 생산한다. 이처럼 복수의 산물을 생산하는 혐기성세균의 발효에서 발효산물의 생산성과 비율은 배양조건에 따라 결정된다. 분리균 612의 경우 pH가 높고 일산화탄소의 농도가 낮을 때는 주로 아세트산을 생산하고 부탄올은 전혀 생산하지 않으며, 낮은 pH에서 일산화탄소를 과량 공급하면 거의 대부분의 소비되는 일산화탄소가 부탄올로 합성된다.

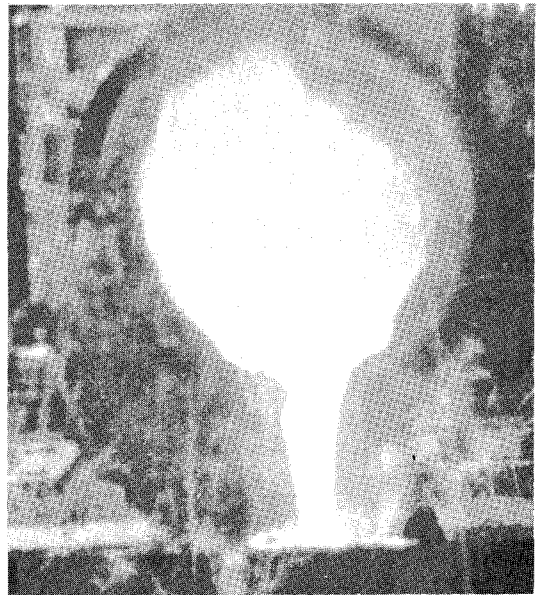
공정 개발

일산화탄소를 이용하는 아세트산 생산균에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나 이들을 이용하여 syn gas 혹은 제철공업 폐기가스를 유기산 혹은 알콜로 전환시키는 공정은 개발되지 않았다. 여러가지 이유가 있으나 현재까지 석탄을 기화하여 syn gas를 생산하는 공정의 경제성이 없기 때문으로 판단된다. 여기서는 지금까지 밝혀진 아세트산 생산세균의 특성과 최근 생물공학 분야에서 개발되고 있는 주변 기술을 바탕으로 산업폐기가스의 활용 기술의 개발 방향을 제시하기로 한다.

부탄올과 같이 친유성이 강한 화합물은 일정 농도 이상에서는 세균의 원형질막을 용해시키기 때문에 세균을 죽이는 성질이 있다. 따라서 발효법으로

유기용매를 생산할 때 일정농도 이상의 산물이 생산되면 세균의 생장과 산물의 생산이 정지되며, 발효법으로 생산되는 유기용매의 최종 농도가 낮아 이를 회수할 때 많은 에너지를 소비하게 된다. 최근 분리 막 기술의 개발로 친유성이 강한 물질을 선택적으로 통과시키는 막이 개발되고 있다. 이 막을 이용하면 아세트산 생산세균을 이용하여 일산화탄소가 주성분인 산업폐기가스에서 유기용매를 생산하는 높은 효율의 공정을 개발할 수 있을 것이다.

일반적으로 발효공업에서 이용되는 원료는 포도당, 설탕, 전분 등 물에 녹여서 발효배지를 만들고 배양이 끝나면 균체를 회수하고 산물을 분리한다. 연속공정에서도 비슷한 처리를 거치게 된다. 연속공정의 경우 균체농도를 높여 반응속도를 높이기 위해 배양이 끝난 배양액에서 균체를 분리하여 재사용하거나 균체를 반응조 안에 남기고 액만을 제거하는



제철공업에서 이용하는 철광석 원료는 산화철이 주성분이다. 이 산화철을 산화시켜서 석물로 녹여내기 위해 용광로 안을 환원에 필요한 환경으로 유지하여야 한다. 이를 위해 사용하는 연료의 완전한 연소에 필요한 양보다 적은 공기를 공급한다. 따라서 제철공업의 부생가스는 많은 양의 일산화탄소를 함유하고 있다. 이 부생가스는 재이용되고 있으나 경제성이 낮다. 혐기성세균의 일종을 이용하면 일산화탄소로부터 부가가치가 높은 물질을 생산할 수 있다.

일산화탄소를 주성분으로 하는
산업폐기가스를 활용하는 기술

〈表-3〉

	화학공정	생물공정
축 매	고가	자체발생
반응조건	고온, 고압	상온, 상압
반응속도	빠름	느림
제품농도	높음	낮음
제품종류	다양	한정
시설투자	높음	낮음
운전비용	높음	낮음

공정도 개발되어 활용되고 있다. 기체인 일산화탄소를 원료로 이용하는 경우 발효산물을 막을 이용하여 연속적으로 제거할 수 있으면 새로운 배지의 공급이 필요 없기 때문에 쉽게 높은 균체농도를 이룩할 수 있게 된다. 이때 산물과 함께 제거되는 액을 보충하기 위해 세균이 필요로 하는 질소, 인산 등 무기염의 용액을 보충하면 된다.

화학공정 대 생물공정

Syn gas 혹은 일산화탄소를 주성분으로 하는 기체를 원료로 다탄소 화합물을 생산하는 공정이 산업화된 예가 없기 때문에 화학공정과 생물공정을 비교하기가 쉽지 않지만 지금까지 알려진 이들의 특징을 바탕으로 하여 장점과 단점을 비교해 보기로 한다 (〈表-3〉).

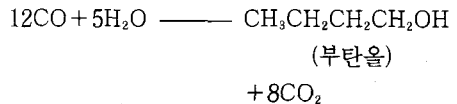
화학공정에서는 다양한 촉매를 사용하여 일산화탄소로부터 많은 종류의 석유화학제품을 생산할 수 있으나 생물공정에서는 사용하는 세균에 따라 아세트산, 부티르산 혹은 부탄올을 생산할 수 있다. 화학공정에 사용하는 촉매는 고가의 제품으로 유험화합물 등 불순물에 의해 불활성화되기 때문에 공정의 운영비가 많은 반면 생물공정에서는 원료를 제품으로 전환시킬 때 발생하는 에너지를 이용하여 세균이 성장하기 때문에 촉매를 계속해서 공급할 필요가 없다. 또한 생물공정에서는 생물촉매의 반응조건이 상온·상압이기 때문에 고온·고압이 필요한 화학공정보다 시설비와 운전비용이 적은 장점이 있다.

화학공정에서 반응속도는 대단히 빠르나 생물공

정의 반응속도는 이에 따르지 못한다. 생물공정에서 이용되는 미생물은 앞에서 언급한 것과 같이 발효산물인 유기산이나 알콜에 의해 저해되기 때문에 산물의 최종 농도가 비교적 낮으며 물을 용매로 사용하여 이루어지기 때문에 반응이 끝난 후 많은 양의 물을 제거해야 한다. 반면 화학공정은 물을 용매로 사용할 필요가 없다. 따라서 화학공정은 생물공정보다 회수 등 부수공정이 간단한 이점이 있다.

경제성과 전망

제철공업 등 많은 양의 일산화탄소를 생산하는 산업에서는 폐기가스를 연소시켜 에너지원으로 이용하고 있으나 경제성이 낮다. 뿐만 아니라 지구 온실화의 주범이 되는 이산화탄소의 생산량을 규제할 국제의정서가 발효되면 열량이 낮은 폐기가스를 연료로 이용하는 것이 더욱 경제성이 낮아질 수밖에 없다. 아래 반응식에서



보는 바와 같이 12분자의 일산화탄소에서 4분자의 탄소를 부탄올 형태로 회수하고 8분자의 탄소를 이산화탄소로 산화시킬 수 있다. 부탄올은 석유화학 공정에서 생산되는 유기용제로 그 수요가 많으며, 휘발유 혹은 경유와 혼합하여 수송용 연료로도 사용할 수 있기 때문에 석유의 소비도 줄일 수 있다. 또한 원유값이 상승하여 석탄 기화공정이 산업화되면 석탄으로부터 석유화학제품과 수송용 액체연료를 생산할 수 있는 공정이 될 수 있다.

이상의 고찰에서 일산화탄소를 이용하여 다탄소 화합물을 생산하는 공정이 장래 원유값이 상승하면 산업화될 것임을 알 수 있다. 이를 대비하여 촉매를 이용하는 화학공정 개발에 관한 연구가 많이 이루어지고 있으며 국내에서도 활발히 진행되고 있다. 여러가지 면에서 극히 최근에 알려지기 시작한 혐기성세균인 아세트산 생산세균을 이용하는 생물공정이 화학공정보다 유리한 일산화탄소의 활용 방법이기 때문에 이의 개발연구도 대단히 활발하게 진행되고 있다.