

酒精工場의 메탄醱酵 施設과 燃料代替效果

이 일 상

서호주정공업(주) 시험실장

■ 目 次 ■

1. 서 언
2. 증류폐액(Stillage)의 발생및 그 성상
3. 메탄발효(Methane Fermentation)의 특징
4. 메탄발효 시설운용
5. 메탄가스의 연소및 연료 대체 효과
6. 맺음말

본고는 주정공장의 제품제조시 발생하는 증류폐액을 이용하여, 메탄발효시설을 운용, 환경보전과 에너지절감의 두가지 효과를 얻을 수 있는 잇점을 살려 현재 서호주정공업(주)에서 실시하고 있는 사례를 기사화 한 것이다.

- 편집자 註 -

1. 서 언

현재 우리나라 주정제조 회사에서 사용되는 주 원료는 전분질 원료와 외국에서 수입되는 조주정으로 구분된다. 전분질 원료에는 국내산 있으며 쌀보리등이 고구마와 원료인 전분질 원료중 외국산 원료에는 태국 등지에서 수입되는 타피오카칠 등이 있다.

주정을 만들기 위해서는 전분질 원료를 분쇄하여 여러과정을 거쳐 최종적으로 일정 규격품의 주정을 얻게된다. 이 생산과정에서 증류폐액이 발생하게 된다. 메탄발효시설은 이 증류폐액을 이용하는 시설이다. 증류폐액 속에는 알콜발효가 완료된 고농도의 유기물질이 포함되어 있어 이것을 그대로 하천수로 내보내면 하천수의 오염뿐 아니라 그 오염된 하천수를 농작물에 사용할 경우 오염된 하천수로 인하여 농작물에 피해를 줄 수 있다.

초기의 증류폐액 처리시설로써는 단순한 일차 처리인 침사지 및 원심분리기인 스크류데칸타로써 증류폐액의 찌저기를 걸르는 정도이었으며 그후 일부 주정공장에서는 폭기조를 이용한 활성오니법을 채택하여 운용했으나 고농도의 증류폐액을 처리하는데는 역시 미흡하였다. 일찌기 일본에서는 1960년대 초에 메탄발효시설을 운용한 적이 있었고 이에 대한 자

료가 있어 연구 검토를 한 결과 일차처리인 메탄발효법과 이차처리인 활성오니법을 이용한 증류폐액 처리시설을 채택하게 되었다. 메탄발효시설은 환경보존과 에너지 절감이라는 두 가지 측면에서 평가될 수 있다. 첫째로 주정폐수는 BOD·COD등이 다른 산업폐수보다 월등히 높아 이것을 그대로 일반하천수에 방류할 때는 비록 방출되는 폐액량이 소량이라 할지라도 자연생태에 미치는 영향이 크다고 본다. 메탄발효시설은 이러한 환경오염을 방지하는 사업이라고 볼 수 있다.

다음으로 우리나라에서는 기름 한방울 나지 않는 나라로써 매년 석유 수입에 필요한 외화가 막대하게 쓰여지고 있다. 이에 정부에서는 범국민적으로 에너지 절감운동을 전개하고 있으며 주정공장의 메탄발효시설은 이러한 운동에 적극 참여하는 사업이라고 볼 수 있다. 한편으로는 최근에 원유가의 하락으로 B-C유 가격이 많이 내렸으나 생산비에 대한 에너지 점유 비율이 다른 업종에 비해 커 메탄가스에 의한 에너지 절감은 약 30%에 이른다.

주정공장의 폐수시설은 막대한 시설비를 투자케 되어 자체자금 만으로 건설하기가 약간 어려운 점이 있으나 다행스럽게도 메탄가스발생으로 인한 연료대체 효과가 있어 정부에서 용자해주는 에너지절약 시설자금을 83년도에 국내 산업계에서는 처음으로 호주정공업(주)에서 메탄발효시설에 따른 폐수처리시설을 설치하여 성공적으로 증류폐액을 처리한 결과 방류수를 환경 기준치 이내로 하게 되었으며 그 후 국내 주정공장들은 이방법을 거의 채택하고 있다.

주정폐수는 제품제조용 원료에 따라 다르나 대체로 3 - 5%의 고농도 유기물을 함유하고 있어 환경기준치 내의 방류수를 배출키 위해서는 1차 처리인 메탄발효시설과 2차 처리

인 활성오니폭기법 및 3차 처리인 약품처리(염화제이철)을 실시 함으로써 양호한 처리 결과를 얻을 수 있다고 본다.

2. 메탄발효시설에 이용되는 증류폐액의 발생 및 그 성상

전분질 원료를 분쇄하여 알콜발효를 할수 있도록 적절히 처리를 한것에 효모를 첨가하면 72시간동안 효모에 의한 알콜발효가 진행된다. 발효가 완료된 액은 증류탑으로 보내어지게 되며 여러개의 증류탑을 거쳐 순수한 주정(국세청 기준치)를 제품으로 하게 되며 이 제품 생산과정에서 고농도의 증류폐액이 발생하게 된다.

증류폐액은 갈색의 색상을 띄고 있으며 산도는 1/10 NaOH로 적정하여 4.0-5.0이된다. 비중은 1.016, pH 는 4.0이다.

증발잔사는 3.7%, 회분 0.4%, 유기물 4.5%이며 BOD 는 20,000-30,000 ppm, COD 는 25,000-35,000 ppm 이다.

한편 폐수 처리시설을 하기전 (1983년 이전)에 탈수기 (스크류데칸타)만 가지고 운전을 하여 증류폐액의 "고액분리"를 한 결과 분리된 슬러치의 성분분석은 아래와 같이 나왔으며 이 Cake 는 사료적 가치가 있어 실제로 소나 돼지등의 먹이로 이용된 적도 있다.

Cake 성분조성

수 분	조단백질	조섬유	조지방	조회분	가용성무질소물
83%	3.54%	4.02%	0.34%	2.82%	6.28%

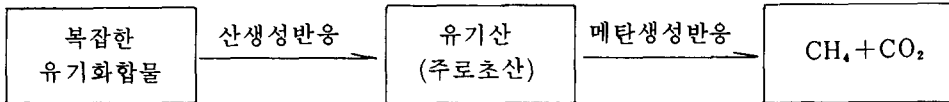
3. Methane 발효의 특징

메탄발효(anaerobic digestion)는 밀폐된 용기에서 혐기성하의 상태에서 유기물을 분해

하는 것이며 일반적으로 유기물 농도가 높은 폐수 및 유기성 슬러지 처리에 널리 사용되고 있다. 유기물의 분해과정은 2 단계로 나누어진다. 첫번째 단계는 복잡한 유기화합물이 유기산균에 의하여 산 발효과정을 거쳐 유기산(주로 초산 acetic acid)으로 분해되며, 생성된 유기산은 메탄균에 의하여 제 2 단계인 메탄발효로 들어가게 된다. 이 과정에서 유기산이 메탄(CH_4)과 이산화탄소(CO_2)로 분해된다. 과도

한 유기산의 생성은 pH 저하의 원인이 되므로 유기산생성과 메탄발효가 적절하게 되도록 평상시 메탄소화조 관리에 신경을 써야한다. 또한 메탄발효는 운전에 소요되는 동력소비가 적고 발생가스를 연료로 사용할수 있으며 처리된 슬러지는 일정량의 수분을 함유한 토양개량제로 사용할수 있다. 한편 메탄발효 설비는 처리기간이 길며 건설비가 많이 드는 단점이 있다.

메탄 발효 과정



4. Methane 발효시설 운용

가. 설치후 초기 시운전

증류폐액에는 메탄균(methane-forming bacteria)이 없으므로 메탄균을 혼양시키기 위하여 최초에는 증류폐액을 소화조 용량의 1/10량을 집어넣고 나머지는 하천수로 채운다. 이때 소화조의 온도를 53°C 정도 맞추기 위해서 증기를 넣어준다. 이때의 소화조 내부액의 정상은 pH가 4.3, BOD 2,500 ppm, COD 3,500 ppm 정도이다. Methane 발효는 pH 7 부근에서 이루어지므로 소석회나 가성소다를 소화조에 투입하여 pH의 상승을 기다린다.

계속적인 액의 상태를 파악하기 위하여 pH, 산도, COD, 액의 색깔 등을 관찰한다. pH 조정제를 투입한지 10여일 지나면서 액의 색깔은 갈색에서 흑색으로 변하며 이때의 pH는 5.5 정도로 된다. 이것은 메탄발효조 내부액이 메탄발효를 하기 시작했다는 의미로써 미량의 가스가 방출하기 시작한다.

pH 조정제를 다시 투입하여 pH의 변화를

체크함과 동시에 오르샷트 가스분석기를 이용하여 CO_2 의 함량을 체크한다. 이때의 CO_2 량은 약 75%가 정도이다.

소화조의 정상가동은 내부액의 유기산 발효와 메탄발효의 적절한 밸런스에 의해 이루어지므로 지속적으로 소화조 내부의 액을 관찰하면서 pH 조정제를 투입과 함께 증류폐수를 간헐적으로 소량 집어넣으면 최초 시작한 날짜로부터 50~60일 지나면 완전한 정상가동으로 된다. 정상 가동시의 상태는 pH 7.3, 완충가 0.02, CO_2 함량 47%, BOD 제거율이 90%에 이른다.

나. 평상시의 메탄발효시설 운전

하루 일정량의 증류폐수가 소화조에 유입되며 소화조에서 유기물이 90%제거되며 소화된 폐수는 탈기조에서 잔유가스가 제거되고 일차 침전지로 유입된다.

일차침전지에서는 오니의 침전을 양호하게 하기 위하여 소화조에서 침전지에 유입되는 량의 배 정도의 물로써 희석한다.

한편 침전된 슬러지는 농축조로 보내지고 일

부는 소화조로 다시 반송된다. 일차침전지에서 폭기조로 유입된 상등수는 다시 회석수를 가하여 활성오니 처리에 적당한 농도로 하여 폭기시킨다. 폭기조에서는 약80%의 제거율이 유지된다.

폭기조에서 처리된 폐수는 2차침전지로 유입되어 상등수는 방류되고 침전된 슬러지는 폭기조로 다시 반송되고 일부 잉여슬러지는 침사지를 거쳐 메탄소화조로 투입되어 메탄소화 처리된다.

일반 유기물폐수와 달리 메탄소화를 거친 폐수는 활성오니 효율이 떨어진다. 또한 폭기조의 적절한 부하를 맞추기 위해서는 주정 원료에 따라 응집제를 잘 선택하여 충분한량을 첨가하여 탈수기으로써 고액분리를 잘하여야 한다.

한편 발생가스 중에는 황화수소가 함유되어 있어 이것이 배관및 보일러의 부식을 초래하므로 가스 세정조에서 제거해 주어야 한다. 메탄소화조 내부의 온도변화는 겨울철에도 정상적인 연속 작업에서는 변동이 없으나 작업이 일시적으로 멈출시에는 소화조 내부의 온도가 약간 떨어지므로 이때는 증기를 넣어주어 온도를 53°C정도 유지해 주어야 한다.

다. Methane 발효조의 원활한 운용에 관계하는 제반요소들

1) 소화온도

메탄발효는 소화온도에 따라 고온발효(53°C—54°C)와 중온발효(35°C—37°C)가 있으며 고온발효가 단위용적당 처리량이 2.5배 많으며 처리기간도 중온소화조의 경우 20—30일이나 고온소화는 5—10일이기 때문에 배출되는 폐수의 온도가 높을 경우 고온발효가 효과적이다. 그러나 폐수의 온도가 낮을 경우에는 중온발효쪽이 처리비용이 적게 소요된다.

혐기성 소화에 허용되는 온도범위는 최적 온

도에 대해서 $\pm 1.5-2^{\circ}\text{C}$ 로 알려져 있으며 5°C 이상의 급격한 온도 변화가 있을 경우 메탄가스 발생량이 급격히 저하되고 처리효율이 떨어지므로 주의해야 한다.

2) 유기물 부하

메탄발효조에 적당량의 유기물및 영양원이 연속적으로 공급이 되면 메탄발효가 정상적으로 이루어 지지만 허용한도 이상이 되면 이상발효를 일으켜 pH가 저하되고 가스발생이 정지된다.

고온 소화의 경우에 유기물의 부하는 5—6 kg/m³, 日로 알려져 있고 중온소화의 경우 2—3kg/m³, 日로 알려져있다.

3) 소화오니의 농도

소화조의 오니농도가 저하되면 유기물 처리량이 적어지므로 적당량의 오니농도를 유지하여 주어야 한다.

오니에는 메탄세균의 균체(유기산 균체포함) 탄산염·수산화물·황화물·미분해의 찌꺼기가 포함되나 액중의 오니량이 많을 수록 methane 발효가 촉진된다.

소화조 내부의 오니농도를 유지해주기 위해서는 일차침전지의 슬러지를 반송해 주어야 한다.

4) 교 반

혐기성 소화도 활성오니와 같이 체내외의 효소에 의한 접촉 반응이므로 연속적인 교반으로 오니와 유기물질의 접촉을 원활하게 해줘야 한다.

교반의 방법으로는 여러가지가 있으나 국내 주정공장에서는 발생된 메탄가스를 브로워를 이용하여 다시 메탄발효조에 보내어 가스교반을 실시하고 있다.

5) pH 관리

메탄소화조가 순조롭게 진행이 되면 통상 pH 7.0—7.8의 범위에 있고 6.5이하가 되면

메탄발효는 극단적으로 저하된다. 일반적으로 과량의 유기물이 공급되면 유기산의 생성 속도와 메탄발효의 속도가 밸런스가 맞지 않아 pH가 저하된다. 이때는 유기물 폐수의 투입을 중지하고 소화오니를 과량 반송시켜야 한다.

그래도 회복이 되지 않을 경우에는 소석회 및 가성소다 등으로 중화시켜 적정 pH가 되도록 하여야 한다.

6) 폐액의 C/N 비

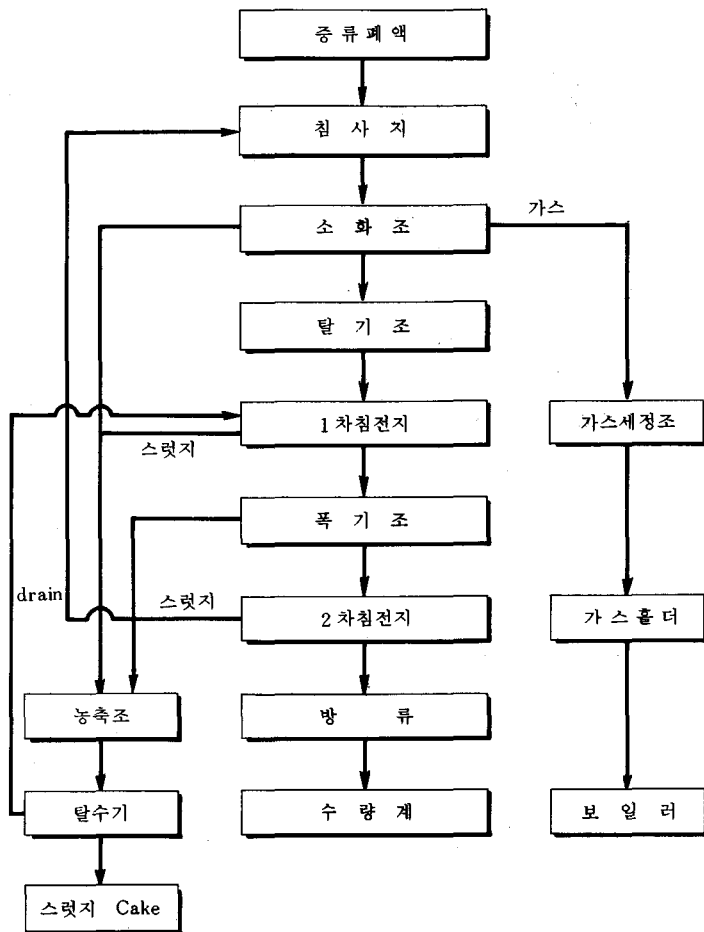
메탄소화도 활성오니와 마찬가지로 탄소원의 일부는 에너지원으로 이용되고 일부는 새

로운 세포의 합성에 이용된다. 그러므로 탄소와 질소의 절대량 및 그 양적비율이 메탄소화의 중요한 인자가 되어 가스발생량, 처리효율에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 유기물 : 질소 = 10-20 : 1의 범위에서 효율이 가장 좋은 것으로 알려져 있고 질소가 극단적으로 부족하면 소화액의 완충능력이 저하되어 pH가 떨어져 메탄발효가 억제되고 또 지나치게 과량이면 pH의 상승을 가져온다.

그외에 인, 유황 등 생물대사에 필요한 미량 원소들을 고려해야 한다.

폐수처리공정도



7) 저해물질

폐수중에 저해물질이 함유되는 경우 먼저 가스 발생량이 감소되고 산 생성균도 저해를 받는다.

일반적으로 유황화합물의 장해가 있는데 이것은 메탄발효액중에 공존하는 황산환원균에 의하여 SO_4^{2-} 이 환원되어 황화수소가 생성되기 때문이다.

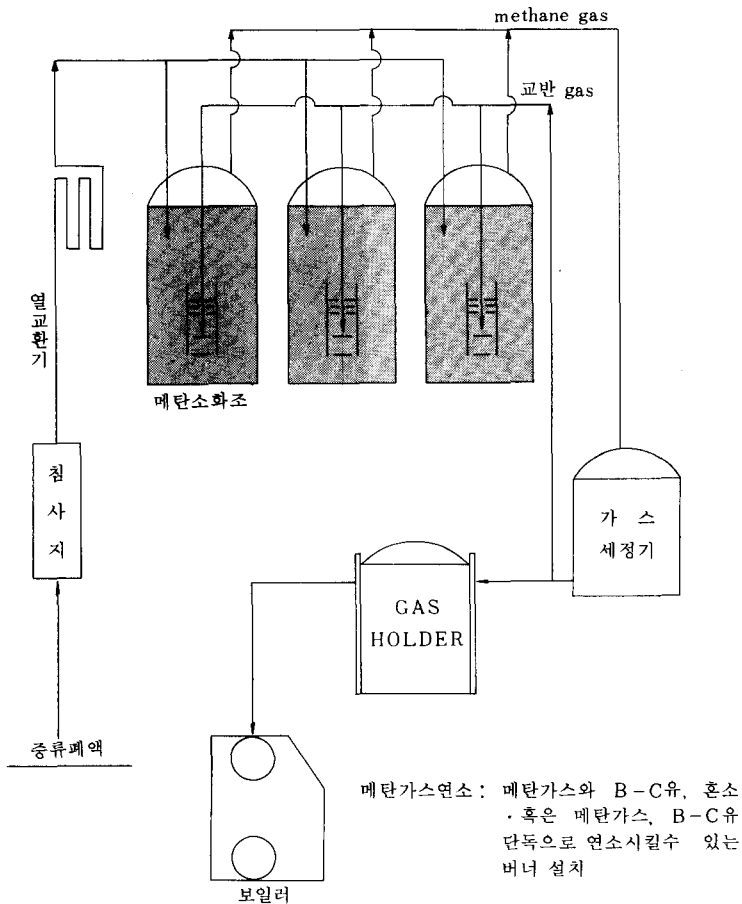
폐수중에 SO_4^{2-} 의 농도가 5,000ppm. S로서 100ppm 이상이 되면 연속 발효를 할수 없으며 질산염이 50ppm 이상이면 저해를 받고 그 외에 소금·경성세제등도 과다하게 함유하면 장해를 받는 것으로 알려졌다.

라. 발생가스량 및 그 조성

메탄소화의 상태를 정확하게 파악하는데는 소화액의 액을 분석하는 것 보다도 발생가스의 총량및 발생가스의 조성을 파악하는 것이 신뢰도가 높고 분석도 용이하다.

일반적으로 국내 주정공장의 메탄가스의 조성은 50-55%이며 CO_2 는 45-50% 유지되고 있고 암모니아, 황화수소등이 소량 포함되어 있다. 또한 가스발생량은 총 유기물량의 500-700 배의 량이 발생 된다.

METHANE GAS 발생공정도



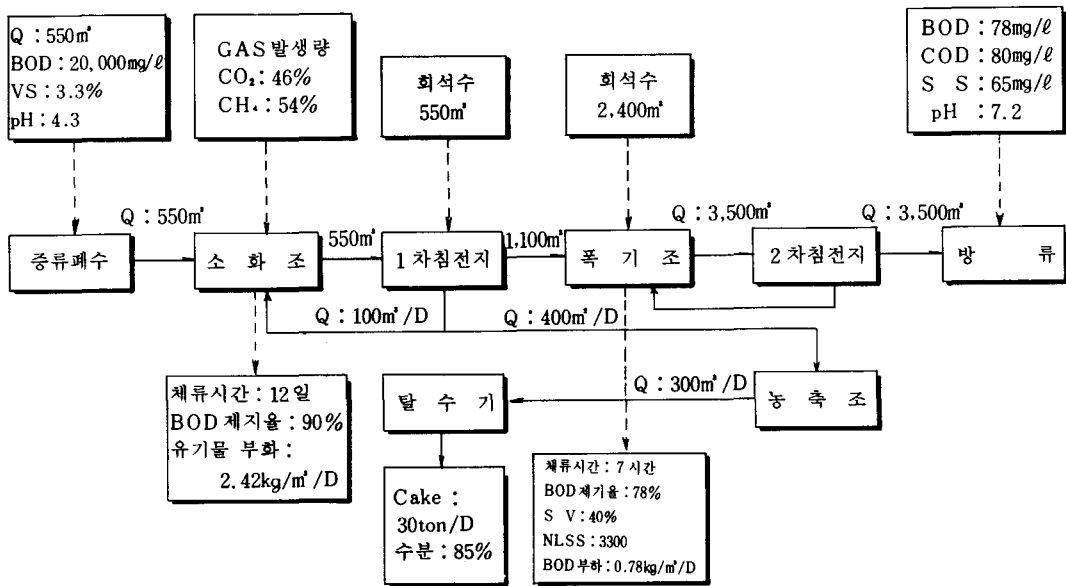
메탄가스 시설 기계장치

기계장치명	용 량	수량
메 탄 소 화 조	2,500m ³	3기
탈 기 조	80m ³	1기
일 차 침 전 조	600m ³	1기
GAS HOLDER	600m ³	1기
믹 싱 부 로 아	60HP (2단 blower)	2기
가 스 부 로 아	50HP (2단 blower)	2기

증류폐액 처리후의 환경개선 효과

구 분	원 폐 수	방류수 (처리수)	배출허용기준 (환경청)
BOD	20,000ppm	78ppm	150ppm
COD	25,000ppm	80ppm	150ppm
SS	25,000ppm	65ppm	150ppm
pH	4.0	7.4	5.8-8.6

운전관리 지표



5. 메탄가스의 연소 및 연료대체 효과

메탄발효조에서 발생된 methane gas 는 일 단 가스홀더(gas holder)에 포집, 저장되어 가스브로워(blower)에 의해 보일러실로 보내어져 연소된다. 메탄가스의 연소장치는 둥근 링 타입이다. 연소 방법은 B-C유와 메탄가스를 동시에 연소시킬 수 있는 것으로서 B-C유는 스팀젯트 버너에서 분사 연소되고 메탄가스는 링타입의 연소장치에 의해서 연소된다. 물론 발생 가스량에 따라 B-C유와 메탄가스를 단독적으로 연소시킬수도 있다.

원료에 따라 메탄가스의 발생량이 다르지만 년평균하여 기관실에 부착되어 있는 가스유량계(순간및 적산유량 표시됨)의 일일 메탄가스 발생량은 13,500m³/日이며 발생된 가스의 성분조성은 메탄가스가 53-54%, 이산화탄소(CO₂)가 46-47%가 된다.

메탄가스의 발열량을 9,018kcal/m³로 계산하고 방카C유의 발열량을 9,750kcal/ℓ로 계산할 때 일일 발생되는 메탄가스에 의한 연료 대체 효과는 다음과 같이 계산된다.

$$13,500\text{m}^3 \times 53\% \times 9,018\text{kcal} \div 9,750\text{kcal} \\ = 6,617\ell / \text{日}$$

따라서 일일 절감금액은 6,617ℓ×120원/ℓ = 794,040원이 되고 연간 340일 공장가동시 연간 절감금액은 794,040×340일 = 269,973,600/年이 되고 있다. 메탄발효조를 운영키 위해서는 동력 사용과 약품 사용 인건비 등이 계산되나 이왕 주정공장에서는 메탄발효 시설외의 어떠한 방법의 폐수처리시설을 해야하므로 운전 경비는 마땅히 들어간다고 볼 때 메탄발효

시설을 설치함으로써 초기 건설비용이 다소 많이 소요되나 발생된 메탄가스로 인한 연료 대체 효과가 있어 장기적으로 볼 때 투자비 회수가 가능하다고 본다. (참고: 서호주정의 메탄발효시설및 이에 따른 폐수처리 설치비용은 12억 4천만원 소요되었음)

6. 맺 음 말

폐수처리는 미생물에 의한 눈에 보이지 않는 활동에 의해서 좌우되므로 미생물의 상태를 항상 관찰하면서 거기에 수반되는 여러 조건들을 체크하면 정상적으로 처리할 수 있으나 주정폐수는 특히 고농도의 유기성 폐수인 관계로 처리하는데 어려움이 많이 따르고 있다. 물론 현재의 시설로도 환경기준치 이내로 처리는 되나 원료에 따른 변화가 심하여 특히 쌀보리를 주정 원료로 하여 10여일 이상 계속 사용하면 그로 인하여 메탄발효조의 pH가 갑자기 6.8이하로 하락되고 CO₂의 함량이 55% 이상으로 올라가며 가스의 발생도 평상시보다 20% 이상 떨어져 그대로 계속 쌀보리 증류 폐액을 메탄소화조에 주입할 경우 쉽사리 회복되지 않아 현장 실무자들이 많은 어려움을 겪고 있다. 앞으로 이러한 원료에 대비한 좋은 대응책이 나왔으면 한다.

다음으로 주정폐수를 이용한 메탄발효시설과 폭기조 운용이 지난 3년여 동안 꾸준한 처리 노력과 함께 발전된 것은 사실이나 좀더 발전이 있기 위해서는 현장실무자들의 정보교환이 이루어져야 할 것이며 더 나아가 새로운 기술의 도입및 이에 대한 뒷받침이 있어야 할 것으로 생각된다.