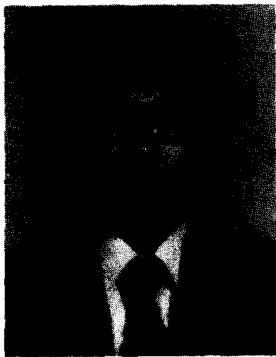


# 주정폐기물로부터의 에너지 생산



홍 종 준

(한국동력자원연구소  
바이오매스 연구실장·工博)

## ■ 목 차 ■

1. 개 요
2. 혐기성 소화기술
3. 주정폐기물의 최신 에너지 전환기술
4. 맺 는 말

## 1. 개 요

국내에서 발생하는 유기질 폐액중 가장 경제성이 있는 폐액은 주정생산 공정에서 배출되는 증류폐액이라 할 수 있다. 증류폐액을 산성발효 및 혐기성 발효시 고온 폐액이므로 에너지가 소요되지 않아 원료상의 에너지 바란스가 자체에서 조절될 수 있는 잇점이 있다. 따라서 우리나라 주정업계는 혐기성 소화에 의한 바이오가스를 생산, 연료용 에너지로 대체하고자 오래전부터 많은 노력을 기울여 왔다.

현재 주정업계에서 운영되고 있는 혐기성 소화장치는 대부분 High rate sludge digester 와 일부 Up-flow digester 시스템들이 운전되고 있다. 당 연구소에서 대체에너지 기술개발 과제로 주정폐기물로부터의 에너지 생산 연구를 하게된 목적은 국내에서 바이오매스 자원중 가장 에너지 대체 효과를 얻을 수 있는 자원이 주정 증류폐액이었기 때문이며, 또한 이에 따른 기존 시설의 효율적인 운영을 위하여는 시스템의 개선이 필요하였다. 따라서 현재의 에너지 회수율보다 수율 15% 향상 목표를 설정하고 실시하였으나 주정업계의 매탄발효 운전 전문가와의 상호 교류를 통하여 도출된 문제점들은 혐기성 소화 저해인자를 파악하여야만 정상운전이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

주정생산시 원료 수급은 정부의 양곡 배정에 따라 사입되는 원료가 변경되어지며, 이로 인한 운전결과 매탄발효 과정에서 주정원료가 타피오카, 절간고구마 및 생고구마 등의 서류인 경우에는 혐기성 발효가 순조로우나 쌀보리나 대현맥과 같은 곡류의 경우에는 많은 문제점이 야기되어 원활한 운전이 되고 있지 않았다. 각 주정업체 전문가들은 문제점 해결을 위해 문헌의 자료를 토대로 열심히 노력하고 있었으나 소기의 목적을 달성하지 못하고 원

료의 사업비 조절로 해결을 하고 있었다.

본 연구에서는 각 업체의 자료를 토대로 처리 공정상의 문제점과 운전상 필요한 분석치, 폐수의 2차처리(활성오니조) 능력과 적정부하 그리고 에너지 회수의 극대화와 2차 처리시의 안정화 등을 위한 기초 자료로서 활용할 수 있도록 자료 도출을 하였으며, 또한 에너지 회수와 폐수처리공정 Balance를 도출함에 있어서도 자체 판단자료로 참고될 수 있도록 연구하였다.

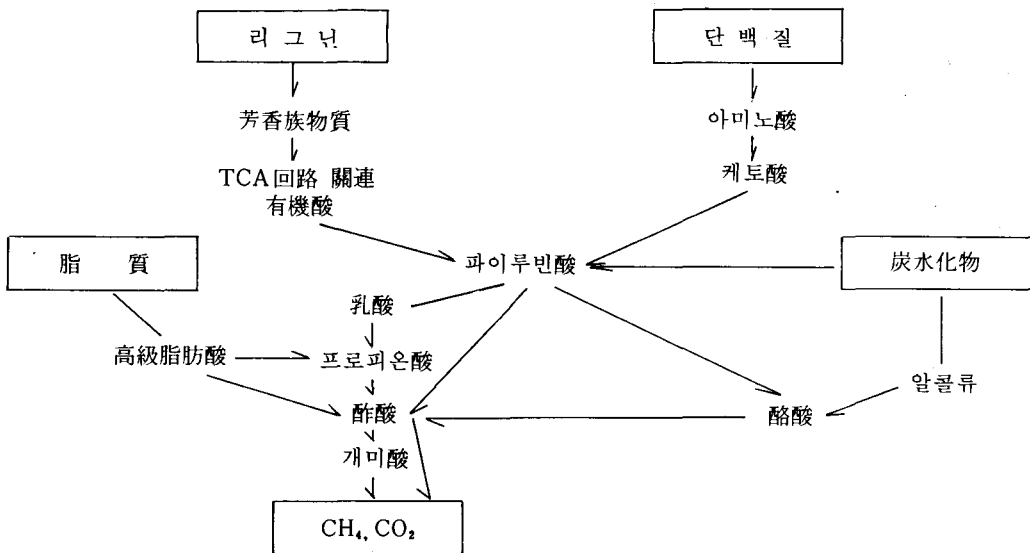
## 2. 혐기성 소화기술

분해성 유기물을 이용한 혐기성 소화는 영국의 Donald Cameron에 의해 유기물이 액화되면서 가연성 가스로 된다는 것을 알게 되어 혐기성 소화를 위한 부패조를 설치하게 되었으며 그후 폐수 처리를 위해 소화조가 설치된 것은 1911년 미국의 Baltimore에 의해 최초로 설치되었다. 그리고 혐기성 소화공정에 대한

연구는 Mctcalf와 Eddy에 의해 활발히 진행되어 침전 소화조에 열을 공급하는 시스템으로 설계하면서 미생물 농도를 고농도로 유지시키는 방안이 도출되었다. 이와 같은 기술진전이 바로 현재의 Standard-rate digestion과 High-rate digestion 기술로 발전하게 되었다.

혐기성 소화는 밀폐된 혼합조내에서 혐기성 미생물들의 체외 효소로 소화성 유기물질을 가수분해하여 액체 상태로 만든 다음 다시 저분자 휘발산을 분해하여 화학적 에너지를 얻고 최종적으로 Biogas를 생성하게 된다. 이와 같은 혐기성 소화를 원활하게 하기 위하여는

- ① 발효기질의 특성 분석
- ② 기질의 분해반응 연구
- ③ 수리학적 최적 체류시간
- ④ 소화조의 내부구조 및 혼합특성
- ⑤ 영양물질의 영향연구
- ⑥ 중간 저해물질의 억제연구
- ⑦ 소화조 내부의 미생물 활성 극대화 방안 등의 연구가 이루어져야 한다.



〈그림 1〉 혐기성 세균에 의한 생화학적 메탄화 분해 경로

### 가. 혐기성 소화과정

혐기성 소화는 자연의 이치를 이용하여 유기물을 처리하는 방법으로 다음과 같이 3단계로 대별된다.

제 1 단계에서는 지방질, 탄수화물, 단백질 관련 미생물이 생산하는 가수분해 효소에 의해 저분자화 되는 과정으로 고급지방산, 아미노산 및 당류가 생성되며, 제 2 단계는 산생성 과정으로 제 1 과정에서 저분자화된 유기물이 산생성균의 작용에 의해 주로 저급지방산으로 변환되는 과정이다. 이와 같은 제 1, 제 2 과정을 합하여 비메탄 생성과정(non-methane phase)이라 하며, 제 3 단계는 저급지방산 등이 최종적으로 메탄생성 세균류에 의해 메탄과 탄산가스로 분해되는 과정으로 메탄생성과정(methane phase)이라 불리운다. 이에 대한 분해 경로를 자세히 나타내면 <그림 1>과 같다.

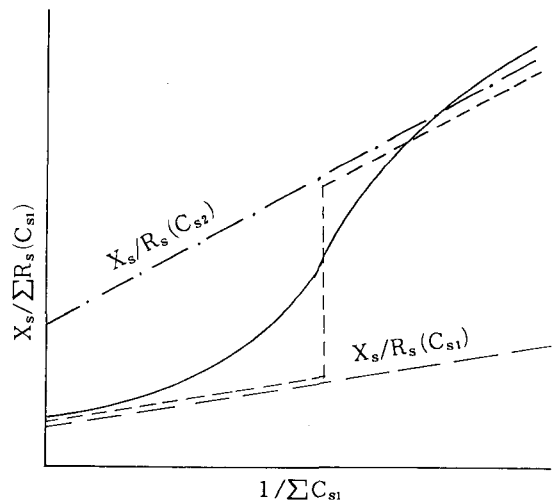
위의 <그림 1>에서 어느 단계가 율속적인가는 쉽게 대답하기 어려우나 일반적으로 2 개 과정인 가스분해 과정과 메탄화 과정으로 생각할 수 있다. 이를테면 전분질, 단백질 등은 가스분해가 비교적 용이하게 일어나나 세루로스나 리그닌 등은 유기산으로 분해되기 매우 어렵다. 그리고 메탄 세균은 증식 활성을 제한하는 환경 인자가 많기 때문에 제 2 과정에서 생성되는 propionic acid, acetic acid, formic acid 등의 저급 지방산의 과잉축적은 이 반응에 관여하는 많은 미생물에 대해 증식 저해물질로 작용하기 때문에 특히 이들 물질이 메탄화되어 소비되지 않는한 전체의 혐기성 반응을 정지시키는 결과를 가져온다. 그러므로 이와 같은 저급 지방산을 최대한으로 분해시키면서 혐기성 소화를 안전하게 할 수 있는 관리 기술이 필요하다.

### 나. 산생성 반응

혐기성 반응시 유기질 농도는 대개 BOD,

TOC, VS 로 나타내고 있으며, 일반적으로 탄수화물, 단백질, 지방 등에 대한 함량 분석은 하지 않는다. 그러므로 각 영양소에 대한 속도론적인 해석은 총괄적인 분해 속도를 식으로 나타내어 해석한다.

폐수중에 함유된 유기물을  $n$ 개의 반응속도 group으로 나누어 각 성분에 대한 분해 생성 유기산을 보게 되면 대개 2~4 개 탄소수의 acetic acid, propionic acid, butyric acid가 대부분으로 5 개 이상의 탄소수의 유기산은 거의 미량으로 무시할 수 있다. 그러나 다성분계인 경우에는 분해속도는 매우 복잡하지만 분해 특성으로 보아 쉽게 분해되는 유기물 성분과 잘 분해되지 않는 유기물 성분으로 구분된다. 즉, 이와 같은 유기물 성분중 쉽게 분해되는 유기물과 유기물의 분해속도를  $S_1$  및  $R_s(C_{s1})$ , 분해가 어려운 유기물과 유기물의 분해속도를  $S_2$  및  $R_s(C_{s2})$ 라 하게 되면  $S_1$ 과  $S_2$ 의 혼합물이 분해하게 되면  $S_1$ 과  $S_2$ 과 순수물질인 경우에는 농도 변화가 2개의 직선으로 나타나게 된다. 이의 분해속도식을 Monod형 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



<그림 2> 다성분계의 Lineweaver-Burk plot

$$R_s(C_{S1}) = \frac{\mu_{S1} X_s C_{S1}}{K_{S1} + C_{S1}} \dots\dots\dots (1)$$

$$R_s(C_{S2}) = \frac{\mu_{S2} X_s C_{S2}}{K_{S2} + C_{S2}} \dots\dots\dots (2)$$

이때 (1), (2)의 Lineweaver-Burk plot 는 <그림 2>와 같이 된다.

위의 <그림 2>에서 S<sub>1</sub>과 S<sub>2</sub>가 순수물질인 경우 S<sub>1</sub>과 S<sub>2</sub>를 혼합하여 분해하게 되면 plot 에서 파선을 나타내고 R<sub>s</sub>(C<sub>S1</sub>)과 R<sub>s</sub>(C<sub>S2</sub>)의 차가 클 경우에는 계단상으로 변하게 된다. 그리고 S<sub>1</sub>과 S<sub>2</sub>가 각기 혼합물인 경우에 plot는 직선으로 되면서 R<sub>s</sub>(C<sub>S2</sub>)와 R<sub>s</sub>(C<sub>S1</sub>) 사이에서 연속적으로 변한다.

**다. 메탄 생성반응**

유기물질이 분해하여 acetic acid, propionic acid, butyric acid와 같은 유기산으로 되면 acetogenic bacteria에 의해 초산 및 수소로 분해된 다음 Methane bacteria에 의해 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>로 분해하게 된다. 이때 분해 작용을 하는 균체(acetogenic bacteria 및 Methane bacteria)의 농도 변화와 메탄 생성속도는 다음과 같이 풀이된다.

$$\begin{aligned} \frac{dC \times_{Pro}}{dt} &= \mu \times_{Pro} C \times_{Pro} - R_D(C \times_{Pro}) \\ &= Y \times_{Pro/Pro} R_{Pro}(C_{Pro}) - R_D(C \times_{Pro}) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC \times_{Bu}}{dt} &= \mu \times_{Bu} C \times_{Bu} - R_D(C \times_{Bu}) \\ &= Y \times_{Bu/Bu} R_{Bu}(C_{Bu}) - R_D(C \times_{Bu}) \dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC \times_{Ace}}{dt} &= \mu \times_{Ace} C \times_{Ace} - R_D(C \times_{Ace}) \\ &= Y \times_{Ace/Ace} R_{Ace}(C_{Ace}) - R_D(C \times_{Ace}) \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

$$R_{CH4} = R_{Ace}(C_{Ace}) \cdot Y_{CH4/Ace} \dots\dots\dots (6)$$

위 식에서 균체 농도 변화는 초기 균체 농도에 대한 증가 비율분을 Seed로서 사용할 수 있게 된다.

**3. 주정폐기물의 최신 에너지 전환 기술**

국내에서 최근 개발한 UBF 반응기는 UASB 반응기와 AF 반응기의 장점을 혼합시킨 반응기로 반응기 내부에 다공성 phenol 발포 Media를 충전시켜 미생물이 대량 고정할 수 있도록 미생물 고정 표면적을 확대시켰다. 즉, 고농도의 주정폐기물을 속성 처리할 수 있는 동시에 타 반응기에 비교하여 유기물 부하시 충격을 적게 받는 특징을 주었다.

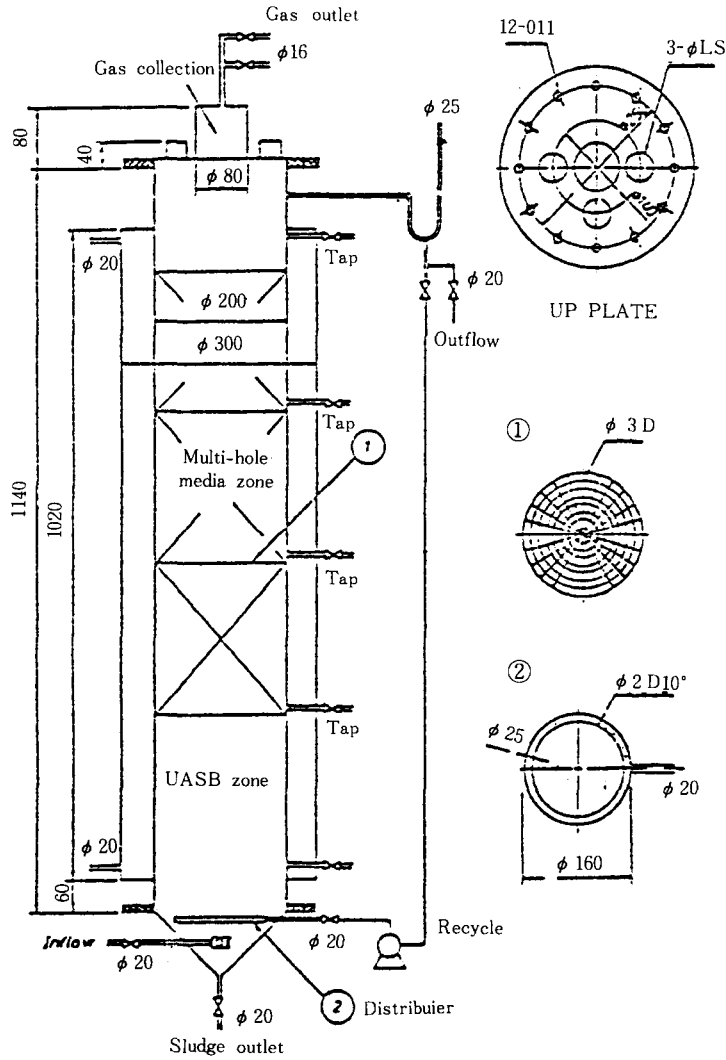
**가. 실험 방법**

고농도 주정폐기물을 처리하고자 사용된 반응기의 용량은 35ℓ 로써 <그림 3>과 같으며 원료 주입시 반응기 입구에는 injection nozzle이 부착되어 있어 미생물과 잘 혼합되면서 분산되도록 되어 있다.

현재 주정공장 폐수의 혐기성 소화처리에서 가장 큰 문제점은 소화액중에 유기산의 급격한 증가로 인한 미생물의 대사작용이 중지되는 점이라 할 수 있다. 따라서 UBF 반응기 내에서의 유기산 분포 측정은 매우 중요하다고 할 수 있다. 실험에서 유기산 분석은 시료를 원심분리(8000rpm, 10min)하여 상등액을 1 μℓ 채취, GC FID를 사용하여 분석하였으며, 조작 조건은 <표 1>과 같다.

**나. 실험결과 및 고찰**

실험에 사용된 주정 폐수는 decanter 및 belt press로 전처리한 <표 2>와 같은 조성액을 사용하였으며, 연속 발효는 CH<sub>4</sub> 함량이 60% 이상되는 시점에서 유기물 부하를 변화시키면서 유출 COD(mg/ℓ)량과 acetic acid, propionic acid, butyric acid의 반응기내 분포 상태를 분석하고, 이때 UBF 반응기에 주입되는 주정 폐수는 중화 또는 미중화 상태의 것을 투입하



<그림 3> Scheme of the 35L UASB-AF Combined Reactor

〈표 1〉 GC의 조작조건

	T C D	F I D
Column	80 / 100 mesh Silicagel	HP-FFAP Capillary Column
Carrier	Helium 30ml / min	Helium 25ml / min Hydrogen 30ml / min Air 270ml / min
Temperature	Column 60°C Detector 70°C Injector 60°C	Column 60°C → 200°C (승온) Detector 250°C Injector 220°C
Sensitivity	Attenuation - 4 Threshold - 4	Attenuation - 4 Threshold - 4

〈표 2〉 주정폐액의 성분조성

	절간원료	타피오카원료	절간과 보리혼합원료	
			80:20	50:50
pH	4.18	4.25	4.1	4.2
COD <sub>cr</sub>	27,000	32,000	37,000	33,000
COD <sub>mn</sub>	13,500	19,000	22,000	16,000
COD <sub>cr</sub> (soluble)	14,500	17,000	19,000	17,500
COD <sub>mn</sub> (soluble)	7,700	20,500	11,000	7,500
BOD	14,000	11,500	21,000	18,000
TS	29,000	28,000	31,600	28,000
VS	24,500	23,500	27,300	25,000
acetic acid	1,250	1,400	1,800	1,900
propionic acid	110	200	150	250
butyric acid	20	35	70	50

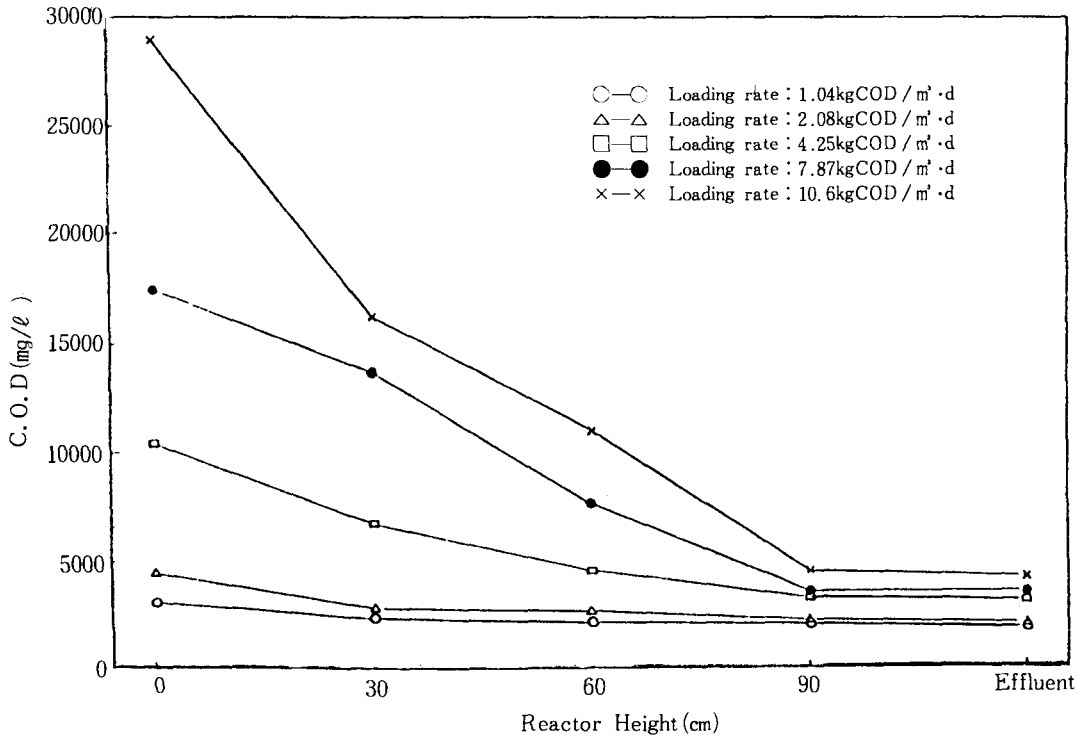
여 운전한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 〈그림 4〉에서 COD 부하율에 대한 반응기 높이별 제거율은 90cm 높이에서 거의 효율

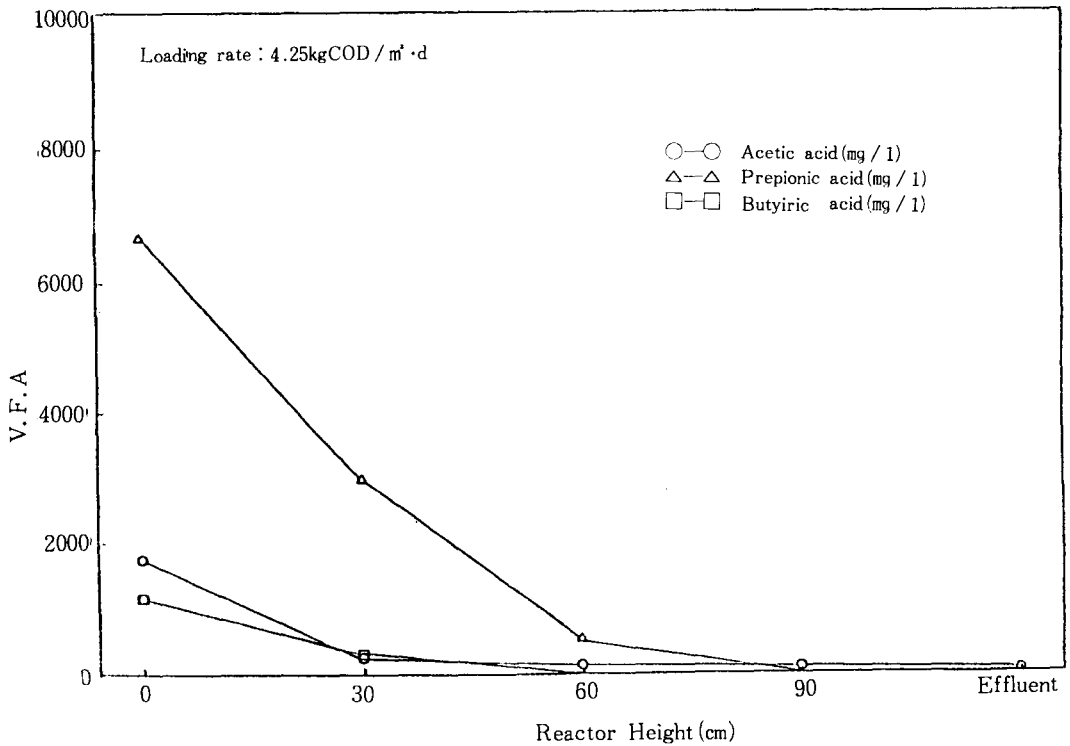
의 변화가 없는 것으로 나타나 초기 부하를 결정하는 조건에 따라 배출수의 COD가 결정됨을 알 수 있다.

② 미중화 Media 충전 recycle 운전시 〈그림 5〉의 4.25kg COD/m<sup>3</sup>d 부하율에서 반응기 내부의 유기산 분포는 60cm 높이에서 안정화되었다. 그리고 〈그림 7〉의 10.6kg COD/m<sup>3</sup>d 부하율에서는 유출수에서 acetic acid 및 butyric acid 가 대부분 Biogas로 전환되었으나, propionic acid는 1,150mg/l로 불안정한 값을 나타내었다. 또한 유기물 부하 16kg COD/m<sup>3</sup>d에서는 acetic acid 1,200mg/l, propionic acid 2,900mg/l, butyric acid 1,500mg/l로 분석되었으나, CH<sub>4</sub> 함량은 48%이면서 CH<sub>4</sub> 가스 생산량도 89ℓ/d로 메탄 발효는 순조롭게 되고 있음을 알 수 있었다.

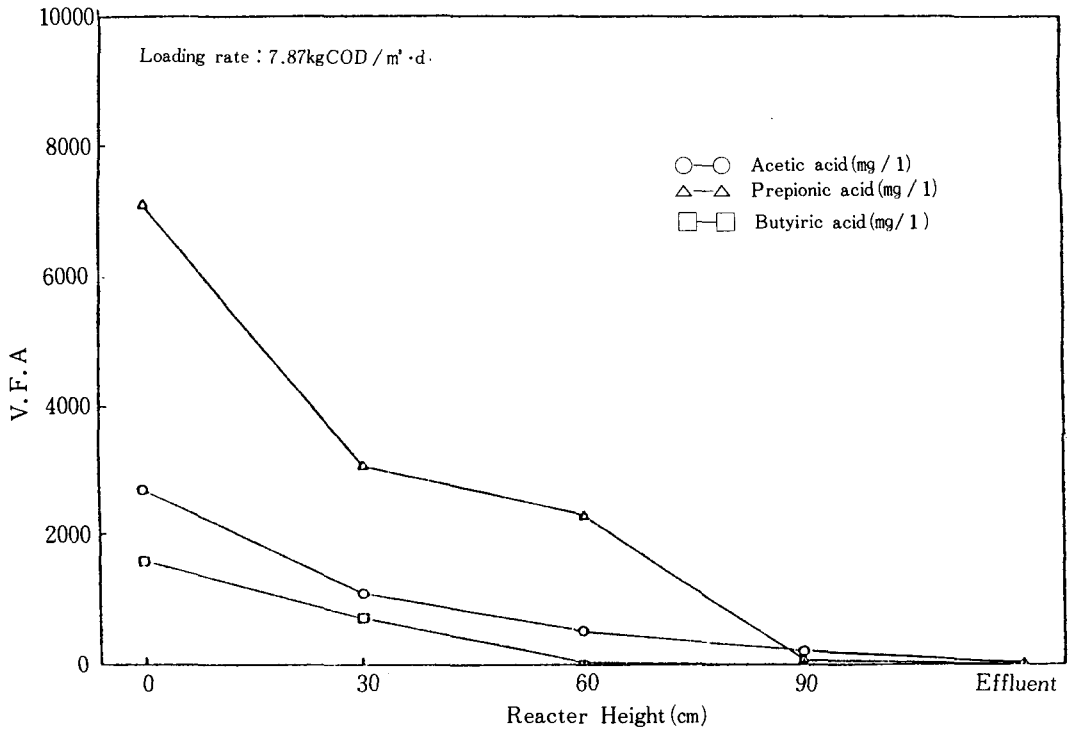
③ 〈표 6〉의 중화한 Media 충전 recycle 운전에서 유기물 부하를 7.5kg COD/m<sup>3</sup>d로 한 운전 결과는 유기산의 대부분이 Biogas로 전환되면서 메탄가스 생성율도 미중화시에 비교하여 약 18.3% 향상된 것으로 나타났다.



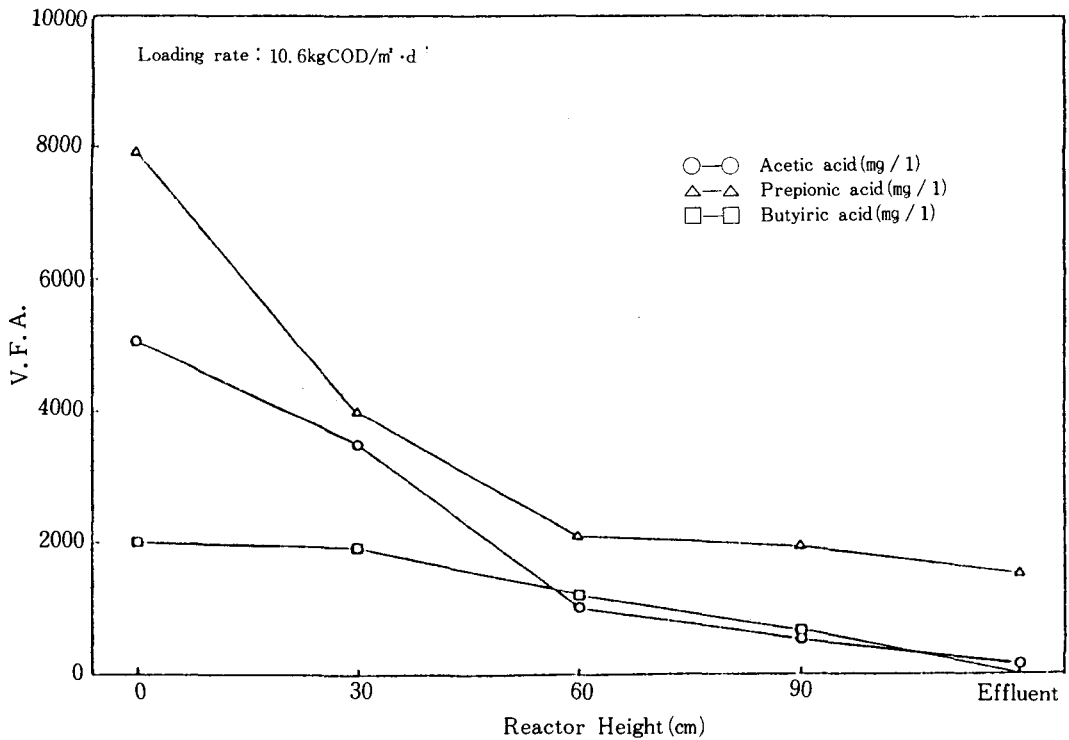
〈그림 4〉 각 부하율에서 반응기 부위별 COD



〈그림 5〉 부하율 4.25kgCOD/m<sup>3</sup>·d에서 반응기 부위별 유기산 함량



〈그림 6〉 부하율 7.87kgCOD / m<sup>3</sup>d에서 반응기 부위별 유기산 함량



〈그림 7〉 부하율 10.6kgCOD / m<sup>3</sup>d에서 반응기 부위별 유기산 함량



〈표 3〉 Media 충전 non-recycle 운전 (미중화)

醱酵日數	1-33	34-52	53-74	75-102	103-121	
醱酵期間(days)	33	18	21	27	18	
滯留日數(days)	26	13	8.7	4.7	3	
有機物負荷(kg COD / m <sup>3</sup> ·d)	1.04	2.08	4.25	7.87	10.6	
流入液 COD(mg / l)	27,000	27,000	37,000	37,000	32,000	
BOD(mg / l)	15,000	15,000	21,000	21,000	17,000	
流出液 COD(mg / l)	1,900	2,000	3,200	3,500	4,200	
BOD(mg / l)	400	500	600	650	850	
COD 除去率(%)	93	92.5	91.3	90	86	
BOD 除去率(%)	97.3	96.6	97.1	97	95	
Methane content(%)	64	62	60	58	53	
Total gas production(l / d)	20.3	31.7	55	80	56.9	
Methane production(l / d)	13	19.7	33	46.8	53	
總反應液 부피당 methane 生成率(l CH <sub>4</sub> / l ·d)	0.464	0.703	1.17	1.67	1.89	
流出液有機酸 (mg / l)	{ acetic acid propionic acid butyric acid	0	0	0	0	160
		0	0	0	0	1,500
		0	0	0	0	25

〈표 4〉 Media 충전 recycle 운전(미중화)

醱酵日數	1-21	22-41	42-69	70-82	83-93	
醱酵期間(days)	21	21	28	13	11	
滯留日數(days)	13	.87	4.7	3	2	
有機物負荷(kgCOD / m <sup>3</sup> ·d)	2.08	4.25	7.87	10.6	16	
流入液 COD(mg / l)	27,000	37,000	37,000	32,000	32,000	
BOD(mg / l)	15,000	21,000	21,000	17,000	17,000	
流出液 COD(mg / l)	2,160	4,070	4,810	6,400	11,200	
BOD(mg / l)	550	900	1,050	1,500	3,900	
COD 除去率(%)	92	89	87	80	65	
BOD 除去率(%)	96.3	95.7	95	91	77	
Methane content(%)	61	58	55	51	48	
Total gas production(l / d)	33.3	70.7	106.4	134.3	185.4	
Methane production(l / d)	20.3	41	58.5	68.5	89	
總反應液 부피당 methane 生成率(l CH <sub>4</sub> / l ·d)	0.725	1.464	2.090	2.446	3.178	
流出液有機酸	{ acetic acid propionic acid butyric acid	50	250	350	450	1,200
		250	250	400	1,150	2,900
		50	75	110	600	1,500

〈표 5〉 Media 비충진 non-recycle 운전 (중화)

醱酵日數	1 - 20	21 - 38	39 - 55	55 - 72
醱酵期間 (days)	20	18	17	17
滯留日數 (days)	28	14	8.25	4.4
有機物負荷 (kg COD/m <sup>3</sup> ·d)	1	2	4	7.5
流入液 COD (mg/ℓ)	28,000	28,000	33,000	33,000
BOD (mg/ℓ)	15,500	15,500	18,000	18,000
流出液 COD (mg/ℓ)	2,900	3,800	5,900	9,400
BOD (mg/ℓ)	1,600	1,900	2,800	3,900
COD 除去率 (%)	89.6	86.4	82.2	71.5
BOD 除去率 (%)	89.7	87.7	84.4	78.3
Methane content (%)	66	61	57	51
Total gas production (ℓ /d)	27.3	44.3	63.1	82.3
Methane production (ℓ /d)	18	27	36	42
總反應液 부피당				
methane 生成率 (ℓ CH <sub>4</sub> /ℓ ·d)	0.486	0.729	0.97	1.13
流出液有機酸 (mg/ℓ)	acetic acid	0	50	450
	propionic acid	0	50	350
	butyric acid	0	50	200

〈표 6〉 Media 충진 recycle 운전 (중화)

醱酵日數	1 - 20	21 - 52	53 - 70
醱酵期間 (days)	20	32	18
滯留日數 (days)	14	7	4.4
有機物負荷 (kg COD / m <sup>3</sup> ·d)	2	4	7.5
流入液 COD (mg / ℓ)	28,000	28,000	33,000
BOD (mg / ℓ)	15,500	15,500	18,000
流出液 COD (mg / ℓ)	1,500	2,100	3,100
BOD (mg / ℓ)	650	900	1,400
COD 除去率 (%)	94.6	92.5	90.6
BOD 除去率 (%)	95.8	94.2	92.2
Methane content (%)	64	62	60
Total gas production (ℓ /d)	31.47	64.2	19.3
Methane production (ℓ /d)	20.14	39.81	71.58
總反應液 부피당			
methane 生成率 (ℓ CH <sub>4</sub> /ℓ ·d)	0.719	1.42	2.56
流出液有機酸 (mg / ℓ)	acetic acid	0	100
	propionic acid	0	50
	butyric acid	0	0

#### 4. 맺는 말

주정 폐액은 혐기성 소화에 의해 메탄가스를 생산하는데 가장 경제성이 있으면서 적합한 원료임을 알 수 있었다. 현장에서 일어나는 일반적인 문제점으로 지적되고 있는 유기산 증가에 의한 메탄 발효계의 불균형은 분석에 의해 사전에 방지될 수 있다는 것을 본 연구를 통하여 알 수 있었으며, 기존 메탄발효 시설의 효율적인 운영을 위하여는 시설의 물질수

지 균형에 따른 보완과 운전 기술의 정착이 이루어지면 만족할만한 에너지 회수가 된다고 본다. 운전 미숙으로 인한 미소화 물질의 배출은 에너지 자원 손실과 공해를 유발하는 결과를 가져오게 되므로 경영자는 손실 자원을 전부 에너지로 전환 회수하는데 노력하여 기업 이윤을 추구하고 폐수로 인한 사회적인 문제도 해결하여 주길 바라는 바이며, 또한 이에 따른 에너지 회수 시설에 대한 정부의 적극적인 지원도 수반되었으면 한다.

신고요원 따로없다 남녀노소 간첩신고