

# 주정폐수의 이용 및 처리



신 항 식

(한국과학기술원·토목공학과 교수)

## 1. 서론

주정산업은 곡물을 원료로 하여 음료용과 공업용의 알콜(alcohol)을 생산하는 발효산업의 한 분야로 다른 산업에 비해 역사가 길며, 기술도 발달되어 있는 편이다. 일반적인 산업에서 처럼 주정산업에서도 여러 공정에서 폐수가 발생되지만, 특히 증류단계에서 발생하는 증류폐액은 발생량도 많을 뿐만 아니라, 고농도이므로 적절히 처리되지 않고 하천으로 방류될 경우에 심각한 오염문제를 초래하게 된다. 예를 들어 전형적인 에타놀(ethanol) 공장에서 매 1L 에타놀 생산에 대해 약 10-15L의 증류액이 생기는데, 이러한 증류폐액이 갖는 오염부하를 인구 증가치로 환산하면 연간 1억 L의 에타놀 생산 공장은 140만 인구의 도시와 동등한 오염부하를 배출하게 된다.

이와 같은 주정폐수의 환경오염적 위험 때문에 이미 서구에서는 50여년 전부터 부산물 회수와 주정폐수의 처리를 위한 연구가 활발히 진행되었지만, 국내에서의 연구는 미흡한 실정이었다. 다행히 최근에 와서 국내에서도 환경오염방지에 대한 인식의 증가와 함께 산업폐수의 방류수질 기준이 엄격해짐에 따라 주정폐수의 효과적인 처리를 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

이러한 맥락에서 본 논고에서는 국내 주정산업과 주정폐수의 특성을 알아보고, 현재까지 외국에서 개발된 부산물 회수법과 주정폐수의 이용 및 처리방법을 알아보고자 한다.

## 2. 주정산업 및 주정폐수의 특성

### 2-1. 주정산업

주정산업은 효소를 이용하여 고분자 유기물을 간단한 물질로 발효, 분해시켜 알콜을 제조하는 산업이다. 일반적으로 발효법은 음료용 알콜제조에 사용되며, 공업용은 주로 에틸렌(ethylene)산화법에 의한다. 그러나 당밀과 같은 저가의 원료가 풍부한 경우에는 공업용 알콜을 발효에 의해 생산하는 것도 고려할 수 있다.

주정산업에서 사용하는 원재료는 크게 두가지로 나눌 수 있는데, 첫째는 보리, 고구마, 귀리, 호밀, 옥수수, 쌀 등의 전분물질이며, 둘째는 당밀, 과일, 사탕무, 사탕수수 등의 당분물질이다. 전분물질을 원재료로 사용하는 경우에는 전분이나 섬유소 같은 다당류를 산이나 효소에 의해 가수분해시키는 당화과정이 발효과정 전에 필요하지만, 당분물질의 경우에는 당화과정이 필요 없으므로 시설설비와 공정이 간단해진다.

국내의 사정을 보면, 6.25 이후 원재료로 값싼 당밀을 수입하여 알콜을 만들도록 제한함으로써 식량절약과 밀주의 양조를 방지하려는 것이 정부의 시책이었지만, 외화의 절약을 위하여 최근에는 고구마를 증산하여 원재료의 많은 부분을 대체하게 되었다.

주정공정은 원재료의 종류와 요구되는 알콜의 순도에 따라 공정이 다를 수도 있으나, 일반적인 계통도는 그림1과 같다. 먼저 주정원료는 분쇄, 혼합된 다음에 증자, 발효, 증류, 그리고 경제과정을 차례로 거치면서 제품화된다.

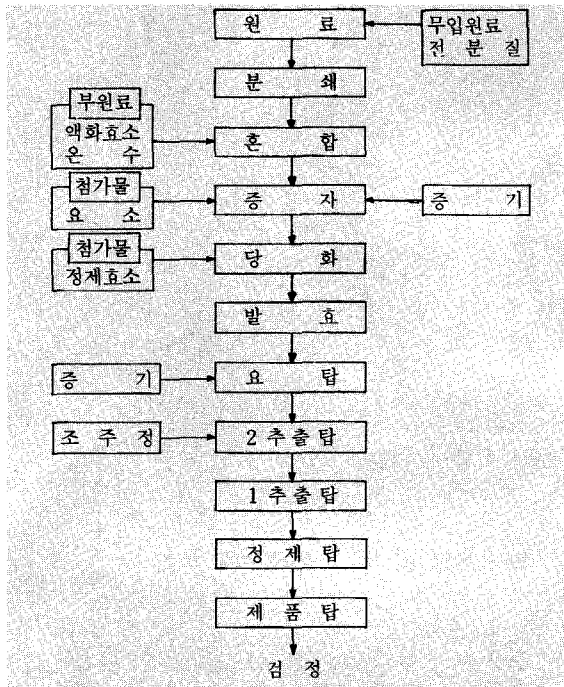


그림1 주정 생산 공정도

여기서 증자는 세포막에 쌓인 자연상태의 전분에 열을 가해서 세포막을 파괴시키는 과정이고, 당화는 전분이나 섬유소 같은 다당류를 효소나 산의 작용에 의하여 단당류 또는 이당류로 가수분해 시키는 과정이다.

한편, 제3의 탄수화물 자원인 섬유소에서 알코올을 추출하는 방법이 19세기부터 개발되었고, 또한 펄프공장에서 방류되는 아황산폐액을 원료로 사용하여 알코올을 제조하는 방법이 개발되어 하천오염도 방지하는 일석이조의 안으로 발전되고 있다. 그리고 70년대 후반의 에너지위기 이후에는 에타놀을 대체에너지로 사용하기 위한 연구가 본격화 되었고, 발효에 의한 에타놀 생산이 브라질, 태국, 필리핀, 그리고 미국 등의 여러 나라에서 재평가 되면서, 그로 인한 폐기물 처리가 큰 관심을 갖게 되었다.

## 2-2. 주정폐수의 특성

주정공장의 폐수는 원재료의 전처리 과정에서 발생하는 폐수, 발효된 주정을 증류하고 남은 증류폐액, 증류폐액의 약5%에 해당하는 발효조 세척폐수 및 생활하수로 구성된다. 그러나 증류폐액을 제외한 다른 폐수는

오염물 농도가 낮을 뿐 아니라, 그 성상도 일반 가정하수와 비슷하기 때문에 따로 분리하여 호기성 미생물에 의해 처리하거나, 혹은 종말 하수처리장으로 직접 방류된다. 따라서 증류폐액이 주정공장에서의 주된 폐수이며, 양이 많고 오염부하가 높기 때문에 그 처리가 큰 문제로 되어 왔다.

증류폐액의 특성은 사용하는 원재료에 따라 차이가 있지만, 공통적으로 pH가 낮고, 온도가 높으며, 유기물함량이 높다. 그리고 동일한 원재료의 경우에도 산지와 계절에 따라서 폐액의 특성이 변하고, 또한 알코올 얻기까지의 공정에 따라서도 폐액의 특성이 달라진다. 이러한 증류폐액의 다양성은 일관성 있는 처리효율을 얻을 수 있는 처리공정의 선택을 어렵게 하는 요소가 된다.

표1과 2는 문헌에 보고된 증류폐액의 특성인데, 총 고형물중 휘발성 물질의 함량이 80-90%로 높으며, 특히 원료가 곡류와 당밀인 경우가 다른 재료를 사용했을 때 보다 COD, 휘발성 고형물 함량, 그리고 황산염, 칼륨, 염소 등의 무기물 함량이 높은 것을 알 수 있다.

한편, 처리되지 않은 증류폐액이 자연하천으로 방류되는 경우에 수중 생태계에 미치는 영향을 평가하기 위한, 두 종류의 물고기를 이용한 독성실험 결과가 표3와 같다. 상기 표의 실험 조건에서 96 시간만에 50%의 *Puntius sophore*를 죽이는 증류폐액의 농도는 온도가 20-24°C와 30-34°C일때 각각 8.1%, 6.3%로 희석된 경우라는 것을 의미한다. 이 실험결과로 볼때 생태계의 파괴를 방지하기 위해서 증류폐액은 적절히 처리되어야 한다고 제삼 사료된다.

## 3. 증류폐액의 이용과 처리

### 3-1. 증류폐액의 이용

근본적으로 증류폐액은 용존 유기물과 무기물의 농도가 높아 직접 처리가 어렵기 때문에 전처리로 부산물을 회수할 수 있고, 동시에 오염부하도 감소시킬 수 있는 여러 이용방법이 개발되었다. 이러한 방법에는 재사용(recycle), 토양살포(direct land disposal), 증발 및 소각(evaporation and combustion), 사료생산(fodder production), 그리고 호기성 효모생산(secondary yeast production)등의 방법이 있다.

1) 재사용: 증류폐액을 제외한 다른 주정공장 폐수는 재사용으로 폐수발생량을 줄일 수 있어 실용화되고

〈표 1〉 주정폐액의 특성 (I)

| 특 성  | 당 밀         |       | 곡 류         |       | 포 도 주     |       |
|--|-------------|-------|-------------|-------|-----------|-------|
|  | 범 위         | 평 균   | 범 위         | 평 균   | 범 위       | 평 균   |
| pH   | 3.5-5.7     | 4.2   | 3.8-7.5     | 5.4   | 3.9-4.5   | 4.1   |
| Temperature (°C)                           | 80-105      | 94    | 42-95       | 73    | -         | -     |
| Total solids                               | 21-140      | 78.5  | 20.5-47.3   | 33.8  | 24-125    | 62    |
| Volatile solids                            | 40-100      | 58.9  | 24-36       | 29.5  | -         | 29.5  |
| Suspended solids                           | 1-13        | 5.1   | -           | 11.4  | 0.2-0.9   | 0.55  |
| Dissolved solids                           | 25-110      | 56.9  | -           | -     | -         | 22    |
| Crude Fibre                                | -           | -     | -           | 10    | -         | -     |
| Ash  | 16-40       | 28.9  | -           | 3.6   | -         | -     |
| Volatile fatty acids (as acetic)           | 0.7-5.5     | 2.18  | 1.8-2.4     | 2.10  | -         | 0.75  |
| Reducing sugars                            | 14-45.0     | 26.50 | 10.9-30.5   | 24.0  | -         | -     |
| Fats and oils                              | -           | -     | -           | 2.9   | -         | -     |
| Total nitrogen                             | 0.6-8.9     | 1.78  | 0.2-1.9     | 0.98  | 0.4-1.0   | 0.69  |
| Organic nitrogen                           | 0.6-8.7     | 1.94  | 1.4-2.1     | 1.73  | -         | -     |
| Ammoniacal nitrogen                        | 0.04-0.89   | 0.26  | 0.01-0.09   | 0.05  | 0.01-0.05 | 0.03  |
| Sodium (Na <sub>2</sub> O)                 | 0.13-2.51   | 1.04  | -           | -     | -         | 1.34  |
| Potassium (K <sub>2</sub> O)               | 4.80-22.59  | 10.73 | -           | -     | -         | 16.46 |
| Calcium (CaO)                              | 1.26-6.70   | 3.52  | -           | -     | -         | 1.34  |
| Magnesium (MgO)                            | 0.66-2.35   | 1.63  | -           | -     | -         | 2.35  |
| Phosphorus (P <sup>+</sup> )               | 0.026-0.326 | 0.168 | 0.039-0.087 | 0.063 | -         | 1.17  |
| Silicate (SiO <sub>2</sub> )               | -           | 1.51  | -           | -     | -         | 0.51  |
| Chloride (Cl <sup>-</sup> )                | 0.68-7.39   | 3.79  | -           | -     | -         | 1.34  |
| Sulphates (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) | 1.56-6.60   | 4.36  | -           | -     | -         | 3.64  |
| Total Iron (Fe <sup>2+</sup> )             | 0.001-0.120 | 0.690 | -           | -     | -         | -     |
| Copper (Cu <sup>2+</sup> )                 | 0.004-0.030 | 0.014 | -           | -     | -         | -     |
| Zinc (Zn <sup>2+</sup> )                   | 0.027-0.225 | 0.115 | -           | -     | -         | -     |
| COD  | 15-176.0    | 77.7  | -           | -     | -         | -     |
| BOD <sub>5</sub>                           | 7-95.0      | 35.7  | 15-340      | 22.2  | -         | 12.3  |

Note : All figures are in g/ℓ xcluding pH and temperature.

있지만, 증류폐액을 당밀 회석수로 재사용하여 약 10-20%의 폐수발생량과 증기소비량을 줄일 수도 있다.

2) 토양 살포법 : 증류폐액을 관개용수나 비료로 이용하는 방법인데, 일반적으로 호기성 효모를 생산한 후에 경지나 임야 등에 직접 살포한다. 증류폐액을 토양에 직접 살포했을때 얻을 수 있는 장점은 폐액을 자연 처리 할 수 있고, 토양에 광물질을 보충해 주며, 토양의 물리·화학적 성질 특히 물과 염의 보유력이 향상되고, 토양 미생물이 증가하는 등이다. 반면에, 강우량, 기온 등의 기후적인 조건에 많은 제약을 받을 뿐만 아니라, 악취와 해충번식의 원인이 될 수도 있다. 또한, 반복된 토양살포는 황산염의 축적을 초래하여 토양의 특성을 악화시키므로 실제 적용시 신중한 검토가 요구된다.

3) 증발 및 소각 : 증발은 증류폐액으로 부터 사료를 만들때나, 혹은 비료를 만들기 위해 소각할때 전처리로 사용한다. 소각은 증류폐액을 약 40-60% 정도의 고형물로 증발시킨 후 실시되는데, 주목적은 재 속의 인 성분을 회수하여 유용한 인산염 비료를 만드는 것이다. 소각이 주정폐액의 광물질을 회수하는 동시에 유기물을 완전히 제거할 수 있다는 장점이 있지만, 증류폐액의 연소열이 낮은 경우에는 비용이 많이 든다. 소각에 적합한 증류폐액은 연소열이 높은 당밀이나 사탕수수가 유리하다.

4) 사료생산 : 발효단계에서 발효되지 않고 남아있는 원료는 회수하여 가축사료로 만들 수 있으며, 곡물을 원료로 사용한 경우 많이 적용된다. 건조된 증류폐액은

〈표 2〉 주정폐액의 특성 (II)

| 특 성                                   | 사탕수수    | 옥수수     | 감 자     |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|
| pH                                    | 4.8-5.2 | 4.7-5.3 | 4.7-5.3 |
| TS(%w/v)                              | 4.8-6.3 | 6.35    | 5       |
| VS(%w/v)                              | 4-4.9   | 6       | 4.1     |
| Total N(gNH <sub>3</sub> / ℓ)         | 3.3-4   | 4.27    | 3.57    |
| NH <sub>3</sub> (mg / ℓ)              | 110-130 | 350     | 576     |
| Ethanol (%v/v)                        | 0       | 0.22    | 0.05    |
| C : N ratio                           | 6 : 1   | 9.1 : 1 | 6.1 : 1 |
| COD(gO <sub>2</sub> / ℓ)              | 45-50   | 102     | 57.3    |
| Soluble TS(% of TS)                   | 100     | 38      | 66      |
| Soluble COD(% of total COD)           | 100     | 35      | 61      |
| P(g / ℓ)                              | 0.12    | 0.6     | 0.5     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g / ℓ) | 0.3     | n. m.   | n. m.   |
| n. m. - not measured                  |         |         |         |

〈표 3〉 주정폐액이 수중 생태계에 미치는 생물학적 영향

| 물고기 종류           | 실 험 조 건   | 결 과   |
|------------------|---|---|
| Puntius sophonre | Alkalinity 160mg / ℓ<br>dissolved oxygen 7.2/ℓ<br>mg l <sup>-1</sup> pH 6.2-6.5 | 96h LC50 8.1°<br>waste at 20 24°C<br>96h LC50 6.3°<br>waste at 30-34°C    |
| Mystus rittatus  | as above<br>pH 6.1-6.4  | 96h LC 5011.15°<br>waste at 20 24°C<br>96h LC50 10.0°<br>waste at 30-34°C |

그 자체만으로도 가축사료로 사용이 가능하지만, 부족한 영양분의 보충과 중화등을 위하여 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>) 같은 화학약품이 첨가되기도 한다.

5) 호기성 효모의 생산 : 발효공정에서 발효되지 않은 당분을 이용하여 유용한 부산물인 효모를 생산하고 동시에 증류폐액의 오염부하를 감소시키는 방법이다. 그러나, 이 방법은 완전한 처리방법이 아니고, 부산물 회수 후에도 여전히 높은 오염부하를 갖는 잔류물이 남게되며 성상도 원래의 증류폐액과 다르게 된다. 최근에는 증류폐액을 기질로 사용한 아밀라아제나 페니실린 등의 제조 연구가 진행되고 있다.

### 3-2. 증류폐액의 물리·화학적 처리

증류폐액은 용존 유기물의 농도가 높아 물리·화학적 처리로 효과적인 처리가 어려우며, 여러 가지 응집제를

사용한 침전실험에서도 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. 또한 역삼투(reverse osmosis), 전기응집(electroflocculation), 전기투석(electrodialysis), 그리고 전기삼투(electroosmosis) 등의 방법들이 증류폐액의 처리를 위해 연구되었으나, 경제성과 처리효율에서 불리하며 여전히 개선되어야 할 부분이 많다.

### 3-3. 증류폐액의 생물학적 처리

생물학적 처리는 증류폐액 자체나 부산물회수 후에 남는 잔류물을 직접 제거할 수 있는 효과적이고 실질적인 방법으로, 호기성 미생물을 이용하는 호기성 공법과 혐기성 미생물을 이용하는 혐기성 공법으로 대별된다. 호기성 공법은 증류폐액의 높은 유기물 농도를 낮추기 위해 희석이 요구되어 비용 및 처리장 운영면에서 불리하다. 대체로 호기성 공법은 혐기성 처리를 거친 처리수의 후속 처리에 사용되고 있다.

현재까지 개발된 증류폐액 처리방법 중에서 가장 역사가 길며, 널리 연구된 방법은 메탄가소를 회수할 수 있고, 폐슬러지를 비료로 사용할 수 있는 혐기성 소화공법이다. 표4에서 보는 바와 같이 1970년대 초반까지는 재래식/고율 혐기성소화(conventional/high rate anaerobic digestion), 혐기성 접촉 소화(anaerobic contact digestion), 그리고 혐기성 라군(anaerobic lagoon) 등이 대표적인 혐기성 소화공법으로 증류폐액의 처리에 사용되어 왔다. 그러나 두번째 걸친 에너지 위기 이후에는 혐기성 공정의 효율과 메탄 회수율을 향상시킬 수 있는 AF(Anaerobic Filter), UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 등의 새로운 반응조가 개발됨에 따라, 이들 반응조를 이용한 증류폐액의 처리가 많이 연구되고 있으며, 또한 상분리를 이용한 이상소화(two-phase anaerobic digestion) 공법에 의한 증류폐액의 처리도 활발히 연구되고 있다 (그림 2)

## 4. 결론

앞에서 고찰한 바와 같이 원료에 따라 증류폐액의 특성이 다르기 때문에 처리방법을 평가할때는 발효기질, 즉 원료의 특성에 대한 충분한 연구가 우선되어야 한다.

토양살포는 증류폐액을 경제적으로 처분할 수 있는 매력적인 방법이 될 수도 있지만, 기후적인 조건과 토지이용 효율등 국내의 여건에는 적합하지 않다. 한편, 소각이 간편하고 궁극적인 처리를 하여주지만, 국내에

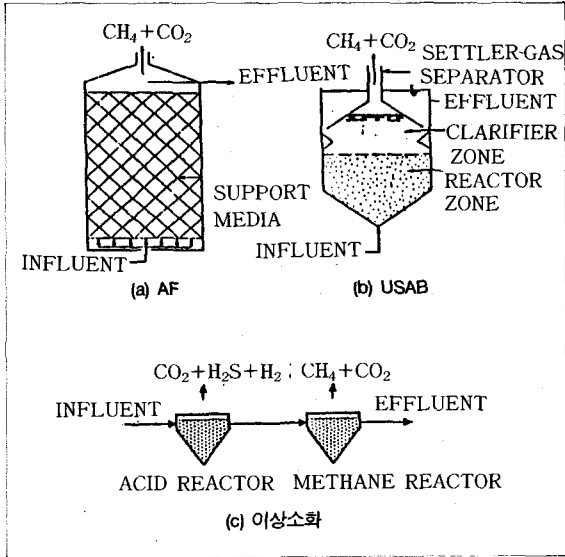


그림2 최근에 개발된 혐기성 신공법과 이상소화

서 많이 사용하는 원료가 대부분 곡류로 연소열이 낮기 때문에 경제성에서 불리하다.

증류폐액에서 가축사료를 회수하는 방법은 부산물 회수와 오염부하 감소라는 측면에서 매우 고무적이다. 특히, 주정원료의 대부분이 곡물이고 사료의 대부분을 수입에 의존하는 실정을 고려하면, 증류폐액의 사료화에 많은 연구가 필요하리라 생각된다.

기존의 국내 주정산업은 대부분 재래식 혐기성 공법

에 의해 증류폐액을 처리하여 왔지만, 체류시간이 길고 주정원료 및 환경변화에 따른 소화조 운전이 어려우며, 메탄가스 회수율이 낮아 경제성이 좋지 않고, 처리효율도 만족스럽지 못하다.

그러므로 이러한 문제점을 극복할 수 있으며, 국내 실정에 적합한 고율 혐기성 공법의 개발이 시급하고, 아울러 부산물 회수법을 위한 연구도 이루어져야겠다.

### 5. 참고문헌

1. 동력자원부. "주정폐액의 메탄발효 최적화 연구 및 신공정 개발." (1989)
2. Nelson L. "Industrial water pollution."
3. Sheehan G.J. and Greenfield P.F. "Utilization and disposal of distillery wastewater." *Water Research*, 14, 257-277. (1979)
4. Maiorella B.L. et al. "Distillery effluent treatment and by-product recovery." *Process Biochemistry*, August, 5-13. (1983)
5. R. Braun and S.Huss. "Anaerobic Digestion of Distillery Effluents." *Process Biochemistry*, July / August. (1982)
6. Burgess, B. and Morris, G.G. "Two-phase anaerobic digestion of distillery effluents." *Process Biochemistry*, iv-v. (1984)
7. Pipin, P. and Verstrate, W. "A pilot scale anaerobic up-flow reactor treating distillery wastewater." *Biotech., Let.*, 1, 495-500. (1979)

## 환경관리인의 적극적인 참여를 바랍니다!

환경인회관건립은 일선에 근무하는 모든 관리인과 관·산·학에 종사하는 진정, 우리의 환경을 아끼고 사랑하는 환경인을 위한 대역사입니다.

환경관계 모든 자료와 실상을 한눈에 살펴볼 수 있는 환경인회관건립에 현장에서 환경보전을 몸소 실천하는 환경관리인들의 작은 정성이 하나, 둘 모여질 때, 우리 모두의 지대한 소원은 반드시 이루어질 것입니다.

환경인회관 기금모금에 환경관리인의 많은 동참이 있으시길 바랍니다.