맥주양조의 공정측정과 분석기술 (4)

The Procesee Measurements and Analysis Technology

장 일 선
(주)노바 · 바이오그린텍 대표이사

〈지난호에 이어〉

4. 양조폐수의 일반적 처리법

유럽국가의 특성에 따라 다음 4가지 범주에서 폐수처리를 한다.

- 지자체설비를 이용한 폐수처리: 약25%
- 맥주제조사에 의한 폐수의 혼화(equalization) : 7%
- 맥주제조사에 의한 폐수의 전처리(pre-treatment/호기 또는 혐기법) : 33%
- 맥주제조사에 의한 폐수의 완전처리(full treatment/호기 또는 혐기/호기) : 35%

4-1. 지자체 설비에 의한 처리

배출된 양조폐수를 모두 지자체의 하수처리장에서 처리한다. 폐수의 성분에 따라 비용을 산출하며 하수처리장의 성분보다 처리비용이 높은 경우는 추가비용을 지불한다.

4-2. 맥주제조사에 의한 폐수의 혼화

혼화조에서 유량, COD, 수온, pH를 일정하게 하여 지자체 설비로 배출한다.

4-3. 맥주제조사에 의한 폐수의 전처리(pre-treatment)

추가비용을 절약하기 위해 폐수전량을 전처리한다. 처리방법은 호기 또는 혐기처리이며 처리수는 지자체 설비로 이송한다.

4-4. 맥주제조사에 의한 전량처리(full treatment)

호기 또는 혐기/호기 처리공정을 거치며 탈질, 생물학적 인제거 공정을 거쳐 완벽하게 처리한 방류수를 직접 지표수(하전)에 방류한다.

5. 유럽 맥주 제조사의 폐수처리 System

현재 대단히 다양한 처리방법이 채택되고 있다. 맥주제조 폐수는 특성상, pH, 유량, 온도, 유기물 부하

등이 급변하여 호기 완충조를거의 설치하여 사용한다. 1주일간의 폐수를 수집하여 폭기할 경우 COD제거율이 38%에 이른다. 방류폐수(유입폐수)를 완충조(buffer tank)에 수집후 이송(fill and draw)만으로 1주간 발생된 폐수의 COD제거율이 68%에 이른다.

현재 주로 사용하는 방법은 SBR(Sequenced Batch Reactor), UASB반 응 기 (Upflow Anaerobic SludgeBed/향류 혐기오니상), IC반응기(Internal circulation/내부순환 2ea UASB), EGSB(Expanded Granular Sludge Bed/ 혐기 입상슬러지상) 등이 주로 채택되는 경향이 있다.

구체적인 처리기법과 설계, 운전 등에 관해서는 국내에도 충분한 전문서적이 있어 참고하기 바란다.

6. 폐수처리 System의 측정과 감시 (Measurement and Monitoring)

6-1. 관리정보

배출수처리plant에서 얻은 정보는 양조효율, 제품 손실의 최소화, 더 효과적인 수처리를 위한 매우 값진 자료다. 이와 같은 효과를 거두려면 다음과 같은 작업이 필요하다.

- 폐수수질과 양조공정의 상관관계 규정
- 폐수수질과 다른 양조사의 수질과의 관계 정립

폐수수질 분석자료와 폐수처리 성능자료는 양조효율에 관한 정보를 제시한다. 폐수특성과 처리성능의 측정은 대단히 중요하다. 실제경험에 의하면 복합시료(composite sample/유량 또는 시간에 따라 채수한 시료)와 평균 공정자료는 필요한 정보를 충분히 반영하지 못한다. 논리적으로 in-line측정이 더 좋은 상관관계를 반영한다.

모든 양조 plant에는 pH, biogas 유량계 등 중요한 공정변수를 제어하는 장비는 있으나 실제로 공정에 필요한 장비는 제한되어 있어다음과 같은 기준으로 분별하는 것이 도움이 된다.

Level 1 : 정규적인 기술적 지원이 가능하여 적절한 성능을 확보할 수 있는 장비와 자동화 loop.

Level 2 : 수동적 data 입력을 줄일 수 있는 자동화 수준을 증진시키는 장비

Level 3 : 유입 폐수를 분별하고 특성화하여 공정 신뢰도를 증진시키고 관리정보를 창출할 수 있는 장비 - 제어기술을 사용하는 단계

Level 1은 기존 plant 수준이라 여기서 더 이상 기술을 피한다.

Level 2는 Level 1보다 필요한 장소에 더 많은 기본장비를 설치

- Level 2에서는 유입수 pH와 같은 중요 point에서는 pH계를 2 ~ 3대 설치하여 측정값을 비교하여 결정적 대응을 한다.
- 배출수 유입구 또는 reactor 입구에 추가로 ORP계를 설치하여 ORP 급등에 따른 독성증가를 배제 시킨다.
- 자동 부하관리와 효과적인 제어를 위해 2단계 gas 유량측정
- in-line H_2S 및 methane gas 분석계를 설치하여 위험한 임계농도를 감시 제어하여 배출시킨다.

Level 3에서는 유입수질을 특성화하기 위해 Level 2장비 외에 분석계를 사용한다. 최근에는 in-lineTOC계를 도입하여 carbon-balance(탄소수지)를 검출하여 폐수처리장 운전상태의 변화에 자동적 대응을 한다. pre-acidification(전-산성화), 메탄생성공정을 Model화하여 반응조의 pH를 안정화시킬 수 있는 약품투입 제어.

- 폐수처리장 성능측정(평가)
- 폐수수질 자료의 통계분석
- 산업표준과의 비교자료

기존설비에서는 역사적 누적자료와 경험에 의해 폐수처리 plant를 운영하고 있다. 다음과 같은 측정감시 장비가 필요하다.

a. 온도계
b. 압력계
c. 수위계
d. 유량계
e. TOC 또는 BOD
f. 산도와 알칼리도(pH)
g. Redox(ORP)

h. Biogas flow meter
I. Biogas 분석계(H_2S, CO_2, CH_4)
j. 잔류염소 분석계
k. MLSS/SS/탁도
l. 용존산소계(DO transmitter)

위의 계측분석기기 중 온도, 압력, 수위계측기는 모든 공업공정에 사용하는 것이면 어려움 없이 적용이 가능하다. 일반적으로 폐수처리장은 야외에 건설하므로 계측제어 system을 낙뢰로부터 보호할 수 있는 arrestor 설치를 권장한다.

flowmeter는 대부분 초음파식 유량계를 계측 flume(Parshall, Palmer-Bowlus), 3각 또는 4각 weir 등을 사용하여 유입수와 방출수의 유량을 측정한다. 폐수와 같이 고형입자(sludge), 기포 등이 많은 유체의 경우 초음파유량계가 전자유량계(Electromagnetic)보다 정확도가 높다.

TOC/BOD/COD 등 종합적인 오염지표 분석 system은 일본, 유럽을 중심으로 많은 연구와 현장 적용이 시도되고 있으나 아직까지 무인운전이 가능한 기기는 없다. 현재 유럽에서 UV type 유기물 측정기가 활발히 연구되고 보급되고 있다. 우리나라에서도 약 20여년 전에 법으로 정하여 UV type COD meter를 의무적으로 설치하도록 권장하였으나 신뢰성과 안정성이 부족한 기기를 폐수의 유기물 특성을 고려하지 않고 마구잡이로 설치하여 결국 실패하였다. UV type 유기오염 측정기를 설치하려면 먼저 산업별 유기물 특성을 조사하여 지정계측법과의 상관관계, 직선성, 회기곡선, 분산특성 등을 통계처리하여 현장에 적용해야 된다.

일본은 지정계측법으로 $KMnO_4$ 적정에 의한 COD값을 30년 이상 사용하였으나 $KMnO_4$에 의한 유기물 분해가 평균50% 이하여서 현재는 TOC를 지정계측법으로 사용한다.

우리나라는 현재 모든 측정값을 BOD값으로 환산하여 보고하도록 하였으나 BOD값의 측정도 대단히 난해하여 (간섭요인이 너무 많음) TOC값으로 전환할 것으로 전망된다. pH, ORP, 잔류염소 계측기는 무인운전이 가능한 가장 중요한 계측장비이다. 단지 폐수에 따라 전극의 선택과 자동세척 장치가 필요한 경우가 있다.

MLSS/SS(혼합액 부유고형물/총부유고형물)와 DO transmitter는 활성오니처리에서 가장 중요한 parameter이다. 현재까지는 스위스의Zullig사의 무격막 DO meter와 COSMOS-25 MLSS/SS meter가 가장 신뢰성이 있는 것으로 환경관리공단의 평가가 있었다.

6-2. 감시와측정(Monitoring and measurement)

위에서 기술한 측정기기와 자료는 맥주제조사의 오랜 경험과 누적된 자료가 충분하여 더 이상 상세한 기술은 줄인다. 다만 DO측정기는 미생물 부착에 의한 오류가 발생할 가능성이 높아 기종 선택과 적용 조건을 숙지하기 바란다. 자동화는 운전 장비의 제어와 공정수행 및 제어, 정보수집과 보고에 필요하다. 자동화의 수준은 다음 상황을 고려하여 결정한다.

● 폐수발생량 : 유량과 성분

대형 폐수처리장과 유량과 성분이 급변하는 경우는 고도로 자동화하여 폐수처리장(WWTP)을 운영해야 된다.

● 배출수규제 :

배출 허용기준이 엄격한 경우는 자동화를 확장할 필요가 있다.

● WWTP와 Control room이 거리가 먼 경우:

거리가 가까운 경우는 자동화를 최소로 하고 숙련된 운전자가 수동으로 운전할 수도 있으나 거리가 먼 경우는 자동화의 level을 높일 필요가 있다.

● 숙련 기술자와 인건비 :

숙련 기술자가 있을 경우는 계측장비를 선택적으로 설치해도 무방하다. 숙련 기술자가 없거나 인건비가 높을 경우는 자동화 수준을 높인다.

WWTP의 운전도 양조사의 중앙 PLC를 이용할 수도 있으며 별도의 PLC를 사용할 수도 있다.

SCADA에 연계된 제어 net에 연결된 PC를 사용하여 모든 자료의 제공, 상관관계 정립, 총괄적인 감시가 가능하다. 이밖에도 공정감사(Process audit)제도를 구축하여 품질관리 절차에 따라 운영비용 절약과 공정의 신뢰도를 증진시킬 필요가 있으며 경우에 따라 외부 전문가를 초청하여 1년에 1 ~ 2회 감사를 받을 필요가 있다.

WWTP설계와 운영은 모든 맥주제조사의 전문분야가 아니다. 따라서 장비와 약품의 공급자로 하여금 HAZOP(hazardous operation), 즉 정상운전에서 벗어나는 편차가 발생하는 경우는 모든 위해요소를 찾아내어 대책을 강구하도록 하라.

또한 WWTP는 유자격자에 한하여 접근이 허용되어야 하고 개보수를 할 경우도 권한이 있는 감독관의 감시하에 수행할 것.

위해지역 구분도 필요하다(zone 0, zone 1, zone 2 등) biogas는 4.4 ~ 16 Vol. %가 methane이라 폭발 가능성이 있으며 H2S gas는 독성이 있어 엄격히 관리하지 않으면 안된다.

⊙ 공정측청과 분석기술 ⊙

1. pH측정 전송기(pH transmitter)

우리는 액상 또는 고형식품의 신맛 또는 쓴맛을 감별할 수 있다. 식초나 레몬쥬스는 시고, 비누물은 쓰다. 이들 액체의 특성과 시고 쓴맛의 정도를 pH값으로 표시한다. 우리가 먹는 식품에는 많은 물이 포함되어 있고 음료는 색과 향미를 가한 물이다. 물은 가장 중요한 물질이다. 물이 없으면 지구상에 생명은 존재할 수 없다. 물은 어디에나 있다. 지구표면의 3/4은 물이다. 바다, 강, 호수, 습지, 빙하의 형태로 존재한다. 맥주, 소주, 포도주, 과일쥬스, 청량음료, 커피, 차도 물에 첨가물을 넣은 것이고 우리의 생명선인 혈액도 주성분은 물이다. 물은 냉각수, 세척수, 보일러급수, 응축수, 용제로 사용된다. 화학공업에서는 물은 "universal solvent"이다. 물은 사용되면서 중요한 변화를 하는데 그것이 수소이온농도이다.

수용액의 수소이온농도 측정값이 pH값이다. pH측정은 생물학, 의학, 식품공업, 음용수처리, 농업, 광업, 표면처리, 제지, 섬유, 화학, 석유화학, 폐수처리 등 모든 산업분야에서 중요한 의미를 갖는다. 모든 산업에서 pH의 측정과 제어는 대단히 중요하게 되었다.

1-1. pH측정원리

몇 가지 화학적원리와, 전위차측정, 전극의 기능 등에 대한 기본적 지식이 있어야 성공적인 pH측정이 가능하다. pH눈금, NERNST식, glass전극과 기준전극의 기초와 완충용액(표 준액)에 대해 기술한다.

"pH값 교정에 사용하는 완충용액의 정확도보다 더 정확한 pH값은 측정할 수 없다"

1-2. pH눈금(pH scale)

수용액의 수소이온농도를 분자량값으로 표시하면 $1(10^0) \sim 10^{-7} \sim 10^{-14}$ mole/liter이다. 위의 눈금은 실용성이 없어 대수(log)값에 minus(−)를 붙이면 간단하게 0 ~ 14pH 눈금이된다.

pH는 Pondus hydrogenii의 약자로 "weight of hydrogen"을 의미한다. pH눈금은 H^+ ion s과 OH^- ions의 활성농도(active concentration)를 표시하므로 pH는 수용액의 활성 수소이온농도의 상용대수값에 (−)를 취한 값이다.

H^+ ion농도가 10배 변하면 pH값은 한 단위(one unit) 변한다. 따라서 pH값은 1/10 또는 1/100까지도 대단히 중요하다.

활성 수소ion 농도는 단순한 수소ion 농도가 아니다.

H^+ concentration (mole / litre)	OH^- concentration (mole / litre)	pH
1	0.00000000000001	0
0.1	0.0000000000001	1
0.01	0.000000000001	2
0.001	0.00000000001	3
0.0001	0.0000000001	4
0.00001	0.000000001	5
0.000001	0.00000001	6
0.0000001	0.0000001	7
0.00000001	0.000001	8
0.000000001	0.00001	9
0.0000000001	0.0001	10
0.00000000001	0.001	11
0.000000000001	0.01	12
0.0000000000001	0.1	13
0.00000000000001	1	14

<표 1-1> pH눈금

충분히 묽은 용액에서만 양이온과 음이온의 거리가 떨어져 최대의 화학 energy가 산출되어 H^+ ion 농도와 H^+ ion의 활성도(activity/활량)가 동일하다.

0.01 mole HCl용액은 묽은 용액이라 완전히 해리(dissociation)되어 농도와 활성도가 같다.

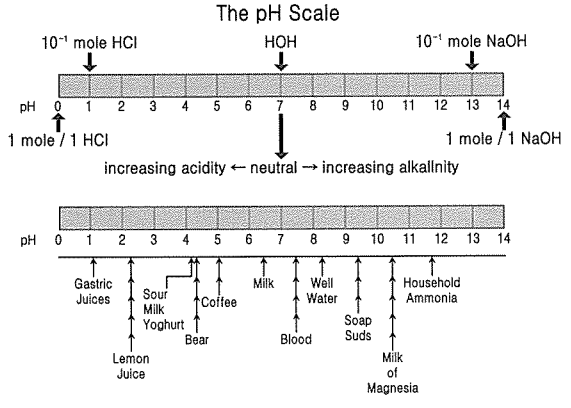
$$pH = \log \frac{1}{\text{수소이온농도(mole/l)}}$$

용액의 농도가 짙어지면 이온활성과 이온농도가 다르다. pH측정은 용액의 활성 수소이온의 농도만을 측정한다(총 수소이온의 농도가 아니고). 순수(pure water)의 pH값이 온도에 따라 변하는 것은 수소이온의 활성이 변하기 때문이다. 물의 온도가 상승하면 수소이온과 수산화이온(OH^-)의 해리가 증가한다. pH는 해리된 수소ion의 농도에만 관계되므로 물이 아직 중성(neutral)이라도 pH값은 실제로 감소한다. 따라서 해리상수(dissociation constant)와 온도와의 관계를 반드시 알 필요가 있다. 그렇지 않으면 어떤 온도에서의 pH값에서 다른 온도에서 pH값을 예측할 수가 없다.

0.01mole HCl : 농도 = 활성도

순수한 HCl 1 mol/l의 농도(pH0)와 순수한 NaOH 1 mol/l의 농도(pH14)의 용액을 같은 량을 혼합하면 중화반응이 일어난다.

1 mole HCl : 농도 > 활성도



<그림 1-1> pH 눈금과 물질의 농도

수소이온과 수산화이온이 결합하여 물을 만들기 때문에 산성 또는 알칼리성의 특성을 잃는다. 새로 생성된 NaCl은 pH값에 영향을 주지 못한다.

$$HCl + NaOH \rightarrow HOH + NaCl$$
$$\rightarrow H_2O + NaCl$$
$$pH0 + P14 \rightarrow pH7$$

1-3. pH측정(The pH measurement)

1-3-1. NERNST Equation

pH를 측정하는 방법은 다음과 같은 것이 있다.

1) 시각적 방법 : pH 감응 paper의 색과 표준 색눈금과의 비교(litmus).

2) 광측정법 : 분광광도계로 pH 감응 용액의 파장을 측정.

3) 전위차측정법 : 화학반응으로 생성된 기전력(e.m.f)를 전기화학적으로 측정. 전위차측정법만이 연속적으로 in-line pH측정과 제어가 가능하다.

pH 측정은 NERNST식에 기반을 둔 것인데 규정된 전극조(assembly)의 전지전위(galvanic potential)와 피측정용액의 이온농도의 화학적 활성도와의 관계로 가능하다.

$$E = \frac{R \times T}{n \times F} \times \frac{\log C_1}{C_2}$$

2개의 수소전극(백금판)을 수소이온농도가 서로 다른 2용액에 담그고, 전위차를 측정하기 위해 2용액을 염교(전해액)로 연결하고 2전극을 고입력저항 volt meter에 연결하면

E = 전위차(mV)

R = 보편개스상수(8.31439 × $mol^{-1} \times k^{-1}$)

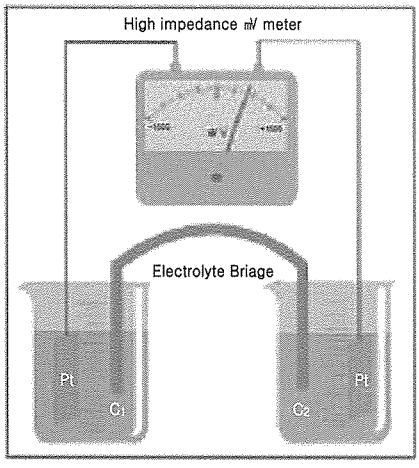
F = 파라데이상수(96495.7C × mol^{-1})

T = 절대온도(K)

n = 측정이온의전하수(n_+=1)

C_1 = 용액 C_1의 활성 수소ion농도

C_2 = 용액 C_2의 활성 수소ion농도



<그림 1-2> 전위차측정

C1과 C2의 농도비를 10 : 1이라고 하면

$$E = \frac{R \times T}{n \times F} \times \frac{\log C_1}{C_2}$$

$$= \frac{R \times T}{n \times F} \times \frac{\log 10}{1}$$

$$= \frac{R \times T}{n \times F} \times 2.303585$$

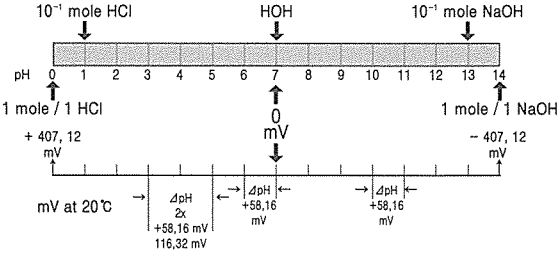
E는 NERNST 전위라고 한다. 기호는 UN으로 활성도 10배 변할 때의 전위의 변화이다.

R과 F는 상수이고 온도가 20℃라고 하면

T = 273.15 + 20 = 293.15 kelvin

이온활성도는 온도의 영향을 받기 때문에 NERNST Eq에 온도를 대입하면 다음과 같다.

NERNST 전위 **Un = 58.16 mV**



<그림 1-3> pH눈금과 NERNST전위 삽입

T ℃	UN mV	T ℃	UN mV	T ℃	UN mV
0	54,20	35	61,14	70	68,08
5	55,19	40	62,13	75	69,08
10	56,18	45	63,12	80	70,07
15	57,17	50	64,12	85	71,06
20	58,16	55	65,11	90	72,05
25	59,16	60	66,10	95	73,04
30	60,15	65	67,09	100	74,04

<표 1-2> Nernst 전위와 온도와의 관계(의존도)

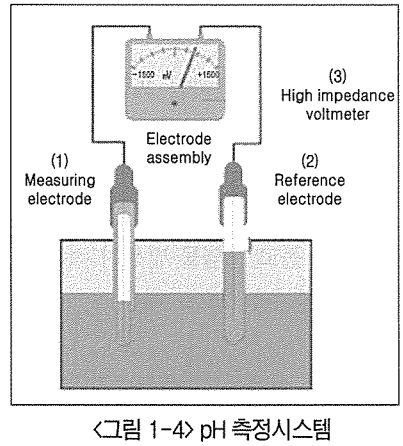
1-3-2. pH측정system

기본적인 pH측정 system은

(1) 측정전극 : pH감응전극

(2) 기준전극

(3) 고입력저항 voltmeter



<그림 1-4> pH 측정시스템

〈다음호에 계속〉

월간 '환경기술인' 광고 문의 Tel. 02-852-2291