

# 방지시설의 설치 및 적정 운영관리 기술

| 연재 |

## II. 방지시설의 설계

### 4. 방지시설의 운영관리

#### 4-2. 방지시설의 운영관리

##### 4-2-1. 물리/화학적 처리시설

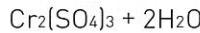
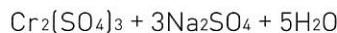
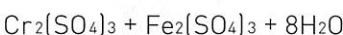
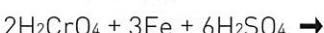
###### 가. Cr<sup>+6</sup>의 처리

폐수 중에 함유되어 있는 구리, 철, 납, 카드뮴, 니켈, 아연 등은 알カリ성으로 함으로써 수산화물로 침전하나 6가 크롬은 크롬산으로서 녹아 있기 때문에 알カリ성으로 해도 침전되지 않으며 또한 3가의 크롬보다 독성이 강하다.

6가의 크롬은 3가의 크롬으로 환원하여 수산화 크롬으로 침전시키는 것이 가장 좋은 방법이다.

환원제로서는 널리 사용되는 것이 황산 제1철과 아황산 가스이다. 산성폐수가 발생하는 배출시설에서는 이것을 사용할 수도 있다. 또 pH 2이하의 강산성으로 하여 철 SCRAP를 이용할 수도 있다. 철염을 사용하는 것은 경제적이기는 하나 침전물의 양이 많아져서 슬러지처리가 문제이며 시설물을 변색 및 부식시키므로 이러한 단점들이 문제이다. 아황산가스나 중아황산을 싸게 구입 할 수 있는 곳에서는 이것을 사용하는 것이 가장 좋다.

아황산가스에 의한 환원처리의 장점은 슬러지 발생량이 적다는 점이다. 환원반응은 산성측에서 잘 진행된다. 각종 환원제에 의한 크롬산의 환원반응식은 다음과 같다.



다음은 상기 반응에 요구되는 이론적인 약품의 소요량을 나타내었다.

〈 표 6. 크롬산 100kg을 환원하는데 필요한 환원제의 양·단위 kg 〉

환원제	소비량
황산 제1철	843kg FeSO <sub>4</sub> + 294kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
철	56kg Fe + 294kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
아황산소다	189kg Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 147kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
중아황산소다	156kg NaHSO <sub>3</sub> + 147kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
메타중아황산소다	143kg Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 74kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
아황산가스	96kg SO <sub>2</sub>

일반적으로 산업폐수는 유량 변동이 심하며 크롬농도도 일정하지 않다.

그러므로 환원제와 pH조정을 자동적으로 연동하여 약품의 낭비를 방지하는 것이 바람직하다.

크롬산의 농도에 따라 자동적으로 환원제를 첨가하는 데에는 ORP전위가 이용된다. 산화/환원 반응을 규정하는 인자는 산화계(6가 크롬), 환원계(3가 크롬)의 농도비이며 농도의 절대값에는 무관하다. 따라서 항상 설치해 놓은 반응종점까지 자동적으로 환원제의 주입이 이뤄 지도록 해야 한다.

이때 적정한 ORP의 설정 범위는 +200 ~ +250mV 정도이다.

#### 나. CN의 처리

##### (가) 산성으로 포기하는 방법

pH 3이하의 산성으로 하여 공기를 격렬하게 주입시켜 HCN가스를 대기중에 발산시키는 방법이다.



이 방법으로 처리수는 1mg/l까지 처리될 수 있다. 포기시간은 통상 6~16시간이 안전하며 유독한 시안 가스가 배출되므로 반응조는 완전 밀폐하고 흡기량이 높은 배기 Duct를 설치하여야 한다.

##### (나) 시안착화합물로 변화시키는 방법

황산제1철의 과량을 시안페수에 넣고 Ferrocyanide로 하고 다시 공중하는 제2철 이온과 반응시켜 폐로 시안 블루우를 생성시켜 침전시키는 방법으로써 특히 크롬페수와 혼합되어 있을 때의 처리에 적합하다.

이 방법에서는 황산제1철의 상당한 과잉량을 가해도 시안을 5~10mg/l 이하로 한다는 것은 매우 곤란해 진다. 이 경우 황산아연과 황산동을 첨가하면 Ferrocyanide의 제거는 양호해진다. 이 방법의 결점은 생성되는 슬러지의 양이 많고 시안의 제거가 완전하지 못하는 데 있다.

##### (다) 알카리성으로 하여 염소화하는 방법

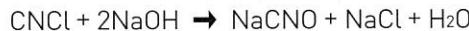
시안페수의 처리에 가장 많이 이용되는 방법으로써 알카리염소주입법이라고도 한다.

이 방법은 산화에 의해서 분해되어 비독성의 화합물로 전환되는 것인데 반응속도가 빠르고 반응조건의 조정도 쉽다. 공정 규모의 대소에도 불구하고 시안페수의 처리에는 가장 안전하고 확실하다. 화학반응의 정확한 과정은 아직 완전하게 판명되어 있지 않으나 시안의 분해 반응은 다음과 같이 3단계로 진행되는 것으로 추정된다.

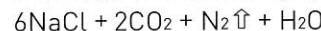
##### \* 1단계



##### \* 2단계



##### \* 3단계



1단계 반응은 CNCl까지의 반응이며 이것은 모든 pH의 범위에서 즉시 반응한다.

2단계 반응은 CNCl에서 CNO까지의 반응이며 이 반응속도는 pH값에 의해 좌우된다. pH가 9 이상에서는 수분 내에 끝나며 pH값이 8.5 이하에서는 CNCl의 독성이 남기 때문에 피해야 한다.

3단계 반응은 CNO의 산화로 무해한 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>로 변하므로 pH값이 7.5~8.0에 있어서는 10~15분이 필요하다. CNO까지의 염소화의 경우 CNO는 CN의 독성이 1/1,000로 감소한다.

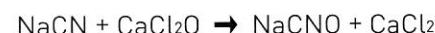
또한 폐수의 온도가 50°C 이상이 되면 염소가 염소산이 되어 시안분해가 충분하지 않게 된다. 소규모의 사업장에서는 염소대신 차이염소산이 광범위하게 사용되어지고 있다.

차이염소산을 이용해 CN을 분해할 경우 반응식은 아래와 같다.

##### \* 1단계(NaClO 사용시)



##### \* 1단계(CaCl<sub>2</sub>O 사용시)



##### \* 2단계



〈 표 7. CN100kg을 분해하는데 필요한 약품의 양 · 단위 kg 〉

구 분	CNO까지 산화		완전산화	
	NaClO	CaCl <sub>2</sub> O	NaClO	CaCl <sub>2</sub> O
NaCN	150	260	380	650
KCN	113	193	250	430
CN	285	485	715	1,220

##### \* CN을 알카리염소 주입법으로 처리할 경우의 주의 사항

- 최적의 처리공정 범위

〈 표 8. CN처리시 표준 운전지표 〉

구 분	PH	ORP	HRT
1차 산화	10.0~10.5	300~350mV	15~30min
2차 산화	7.5~8.0	600~650mV	30~50min

- 유입수 CN농도가 고농도(500mg/l 이상)일 경우 2차 산화조의 ORP SETTING치를 800~900mV로 하고 체류시간을 되도록 길게 해야 한다.
- CN 분해가 용이하지 않을 경우는 1차 PH조정조에서부터 NaClO을 첨가할 수 있도록 배관을 조정하고 이 경우 PH조절 약품의 투입지점과 NaClO의 투입지점을 충분한 거리가 유지되도록하여 급격한 반응이 일어나지 않도록 유의해야 한다.  
만약 황산으로 PH를 조절 할 경우 황산과 차아염소산이 직접 반응하면 폭발이나 유독가스인 HCN이 급격하게 발생되어 인명피해를 가져올 수도 있다.
- CN반응조는 항상 배기Duct가 완벽하여야 한다.

#### \* CN의 칙염 형태에 따른 적정 운전방법

- CN은 유리CN으로 존재하는 것이 아니라 대부분 중금속과 칙염을 형성하고 있으며 이러한 칙염의 종류에 따라 CN이 분해되는 특성이 다르다.  
따라서 CN의 처리에 어려움을 겪을 경우 차아염소산의 투입량을 1.5~2배 정도 늘려 잡고 체류시간을 최대로 늘려서 반응시켜야 한다.
- Ferite법은 대체적으로 알카리염소법 처리 후 잔존하는 CN을 Fe<sup>2+</sup>를 가하여 불용성 칙염을 형성시켜 제거하는 방법으로 이용되며 이 경우 주의해야 할 점은 산화제 성분이 없는 상태에서 사용하여야 효과가 있다.
- CN처리시 차아염소산에 의해 Cr<sup>+3</sup> 수산화물이 Cr<sup>+6</sup> 가로 산화되어 재용출될 수 있고 CN과 칙염을 형성하는 중금속류가 CN의 제거로 나타나게 되므로 후단 반응조를 설치하여 환원제를 투입하고 수산화물이나 황화물 응집을 실시할 수 있도록 설비를 배치하여야 한다.

#### 다. 용존 중금속류의 처리

##### ( 가 ) 일반적인 방법

대부분의 중금속류는 수산화물침전법으로 제거할 수 있다. PH를 8.5~9 정도로 유지시키고 응집시키면 대부분의 금속이온은 금속수산화물로 침전 제거된다.

##### ( 나 ) 수산화물 침전법으로 제거가 불확실 한 경우

이 경우는 대부분 폐수내에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 EDTA 등 유기물질이 과량 존재하여 금속이온은 금속수산화물을 형성하기 보다는 퀄레이트물질을 형성하여 안정화하므로 제거되지 않는 경우이다.

이때는 Na<sub>2</sub>S를 투입하여 금속 황화물로 제거하는 것이 효과적이며 이를 황화물 응집침전법이라 한다.

또 하나의 방법으로써 Fe<sup>2+</sup>를 이용한 공침법으로 제거가 가능하다.

금속이온은 수산화물 침전을 형성하는 pH가 각각 다르지만 이들 이온이 폐수내에 혼합하여 존재할 경우 일정 pH에서 공동으로 침전되는 특성이 있다.

대부분의 폐수는 공침을 형성하여 처리되지만 특정폐수의 경우 Fe<sup>2+</sup>를 이용하여 공침효율을 더욱 높여 주므로써 처리효율을 증가시킬 수 있다.

#### 라. SS의 제거

##### ( 가 ) 여과시설

일반적으로 여과시설은 활성탄흡착탑이나 모래여과탑을 사용하고 특수한 경우 퀄레이트수지 여과탑을 사용하는 경우도 있다.

모든 여과시설은 유입되는 유량과 SS에 따라 처리효율의 급격한 변화를 보이게 되는데 일반적으로 유입SS가 100mg/l을 초과할 경우 급격한 처리효율 저하를 보이게 되므로 유입SS를 조절하여야 한다.

유입수량의 경우는 15m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·day내외에서 조절하여야 한다. 또한 퀄레이트수지의 경우 유기물의 과량유입이나 유리염소의 유입에 주의해야 한다.

유기물이 과량유입될 경우 수지부착 현상으로 처리효율의 저하가 있을 수 있으며 유리염소는 수지를 산화시킴으로 반드시 전 처리해서 유입시켜야 한다.

### (나) 가압부상시설

가압부상조의 유입SS는 1,000 ~ 2,000mg/l 을 넘지 않도록 하며 이 범위를 초과 할 경우 특별한 추가 대책이 강구되어야 한다(Air 용해 방법의 변경 등).

처리수의 SS가 높을 경우 다음과 같이 조작한다.

- 전단의 응집 상황을 개선시킨다.
- 처리수를 재순환시켜 SS를 저감시키고 응집Floc의 크기를 증대시킨다.
- Air 유입 압력을 높인다(순환가압펌프의 압력보다 1Kgf/cm<sup>2</sup> 정도).
- 가압펌프의 순환량을 증대시킨다(가입탱크의 압력을 강하시킴).
- 부상조 하부의 침전물 존재 여부를 확인하고 청소 한다.

따라서 최초로 방지시설을 설치할 때에는 탈수시설을 예상용량의 2배 이상으로 설계하고 기존시설의 경우 탈수시설의 용량이 부족하거나 성능이 저하된다면 예산을 책정하여 차기년도에서라도 교체가 되도록 하여야 한다.

자료제공 : 환경보전협회 환경연수처

다음호에 계속 ...

### 4-2-2. 생물학적 처리

생물학적 처리시설의 유지관리 핵심은 포기조의 관리에 있고 포기조의 관리상황은 침전조의 상황 관찰로서 확인 가능하다. 침전조는 가장 최근의 포기조 관리상황을 대변하고 있으므로 생물학적 처리는 포기조와 침전조의 관리로 요약될 수 있다.

#### 가. 포기조의 관리

포기조 관리의 핵심은 BOD부하관리, SRT관리, DO 관리, 영양염 관리 및 독성물질 유입 관리이다.

이중 DO관리와 영양염 관리는 간단한 분석을 통하여 상황조절이 용이하지만 SRT관리와 BOD부하관리는 미생물 보유량과 관련이 있으므로 쉽게 조절이 어려워 문제가 발생할 경우 단시간 내에 해결하기 어려운 것이 특징이다.

이 경우 미생물이 부족할 경우라면 외부에서 반입시켜 해결 할 수 있지만 많을 경우라면 탈수시설의 성능과 용량에 절대적으로 의지해야 한다.

결국 생물학적 처리에서 가장 중요한 것은 원하는 때에 원하는 만큼의 미생물을 탈수하여 계 내에서 인발하는 것인데 이는 보유하고 있는 탈수시설의 성능과 효과로 요약될 수 있다고 해도 과언이 아니다.

