

이산화염소를 이용한 처리방법

(폐수처리편)

(주) 제아린 아세아

〈기술부 제공〉

1. 개요

현재 국내의 폐수처리에 적용되고 있는 처리방법은 크게 두부류로 구별될 수 있는데 무기폐수의 경우 응집제를 투여하는 응집침전 제거법이 적용되고 유기폐수의 경우 오니를 이용한 생물학적 처리가 그것이다. 이러한 두부류의 폐수처리에 순수 이산화염소는 공히 적용될 수 있는데 무기폐수의 경우 맹독성 시안화합물(CN⁻)을 산화하여 시안산(CNO⁻)을 거쳐 탄산가스와 질소로 분해하며 수중에 용존되어 있는 페놀(C₆H₅OH)을 산화분해하여 무해한 말레인산으로 만들고 철(Fe⁺⁺), 망간(Mn⁺⁺)등을 산화시켜 산화물 및 수산화물로 침전 제거되게 한다. 유기폐수의 경우 아질산염을 무해한 질산염으로 산화시키며 아황산염을 황산염으로 변화시키는 등 유기성 무기물질을 제거하는 능력이 있을 뿐 아니라 물에 용해된 유기물을 산화분해하여 생물학적 산소요구량(BOD)을 감소

시켜 폐수처리장내 유기물 부하를 감소시키고 아울러 용존산소(DO)를 증가시킴으로써 호기성 오니의 활성을 증가시킨다. 또한 폐수내의 주된 악취성분인 유화수소등의 황화합물을 산화제거하여 폐수처리장에서 발생하는 악취로 인한 불쾌감을 없애는 등 폐수처리과정 전반에 걸쳐 폭넓게 적용되고 있다.

다음에는 이들 유해물질 각각의 폐수처리에 순수 이산화염소가 어떻게 적용되는지에 대해서 알아보기로 한다.

2. 폐수처리에서의 순수이산화염소의 적용

1) 시안(CN⁻)처리

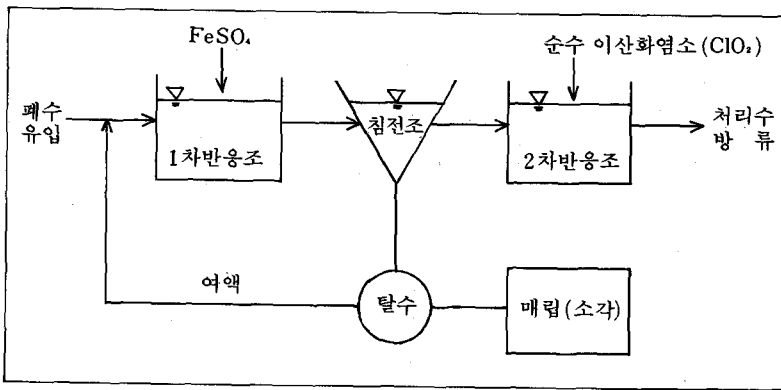
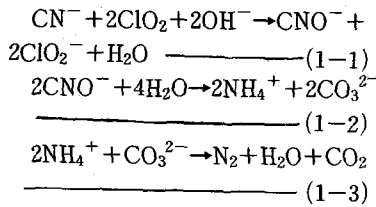
시안은 석유화학공장, 코우크스 가공공장, 전기도금, 야금, 금속제품의 가공공장에서 발생하는데 비록 소량이라도 나트륨염(Na⁺), 칼륨염(K⁺)으로서 섭취시 사망하며, 혈액중 0.2μg/ml에서 독성을 유발하며 치사량은 HCN으로서 0.

05g, KCN으로서 0.15~0.3g이다. 또한 KCN, NaCN의 형태 이외에 K₄Fe(CN)₆, K₃Fe(CN)₆와 다수의 금속이온 착염으로도 존재한다. 다량으로 배출되는 CN⁻폐수의 처리 방법에는 차아염소산나트륨(NaClO)등을 이용한 산화분해법, 황산철(FeSO₄)등을 이용한 침전법, 미생물을 이용한 생물처리법 및 자외선을 이용하여 CN⁻을 분해하는 자외선법등이 있으나 대개 산화분해법, 침전법등이 적용된다. 현재 적용되고 있는 방법중 FeSO₄를 사용한 침전법의 경우 처리효율이 떨어질 뿐 아니라 슬러지의 처리가 곤란하여 점차 적용례가 적어지고 대개는 NaClO를 이용한 산화 분해법이 적용되는데 배출허용기준인 1mg/l 까지 낮추는데는 과량이 소모되어 작업성의 면에서 고려되어야 한다. 이러한 CN⁻처리상의 두 가지 공정에 순수 이산화염소는 공히 적용될 수 있는데, 특히 폐수가 Fe, Ni등과 착염형성이 될 경우 단일처리로서 경제성에 문제가 발생

될시 강력한 산화력으로 이들 착염을 쉽게 분해하여 경제적으로 적용될 수 있다.

첫째, FeSO₄를 이용한 침전처리법의 경우 1차 반응조에서 FeSO₄로 응집침전 분리시켜 CN⁻농도를 낮춘 후 NaClO에 비해 월등한 산화력을 가진 순수 이산화염소를 투입했을 때 목표로 하는 시안배출허용농도 이하로 손쉽게 낮춰 배출시킬 수 있다. 또 이 방법은 NaClO를 이용하는 경우처럼 pH범위에 구애를 받지 않으므로 취급이 용이한 장점이 있다. 이에 대한 개략적인 공정은 그림(1)과 같다.

에서 NaClO로 분해 가능한 물질을 산화시킨 후 분해 불가능한 물질은 pH가 중성으로 조절된 2차 처리조에서 순수 이산화염소를 투입하는 병행처리로써 양호한 배출수를 얻을 수 있다. 순수 이산화염소와 CN⁻과의 반응은 다음의 식(1-1, 2, 3)과 같다.



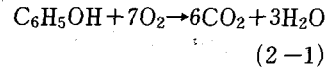
(그림 1) FeSO₄ 및 이산화염소를 사용한 2 단계 CN⁻ 처리공정

둘째, NaClO를 이용하여 CN⁻ 폐수를 처리하는 경우 산화환원전위(ORP) 700mV에서 운전하면 NaCN 및 KCN 등과 같이 간단한 구성을 가진 화합물은 CN⁻ 분해가 가능하나 대부분의 CN⁻ 폐수는 Fe, Ni의 몇가지 성분이 함유된 시안착염화합물로서 이들 난분해성 시안 폐수는 NaClO로는 불완전한 분해(약 20~30% 잔류)를 이루어 잔류 CN⁻을 제거하는데 상당 과량의 NaClO가 투입되어 경제성의 문제가 대두된다. 이러한 경우 순수 이산화염소를 적용하면 NaClO로써는 분해 불가능한 난분해성 물질이 순수 이산화염소의 강력한 산화력에 의해 분해 제거되므로 1차 처리조

2) 페놀(C₆H₅OH)처리

페놀을 함유하는 배수발생 관련 공업은 코르크, 가스공업, 석유 정제공업, 목재증류공업, 약품합성공업, 염료공업, 페놀수지제조공업, 섬유공업, 고무회수공업등에서 발생되는데 수중에 함유된 페놀(C₆H₅OH)은 극미량이 함유되어도 제거가 곤란하며, 페놀 특유의 냄새를 띠고 있으며 독성을 갖고 있다. 인체에 대한 영향은 구토, 경련, 허탈, 간장·신장장애를 나타내며 페놀을 함유하는 물이 염소와 결합하면 클로르페놀을 형성하여 더욱 제거하기 곤란하다. 페놀 단독일때는 0.01ppm까지 냄새를 느낄 수 있으나 염소와 결합하면 0.

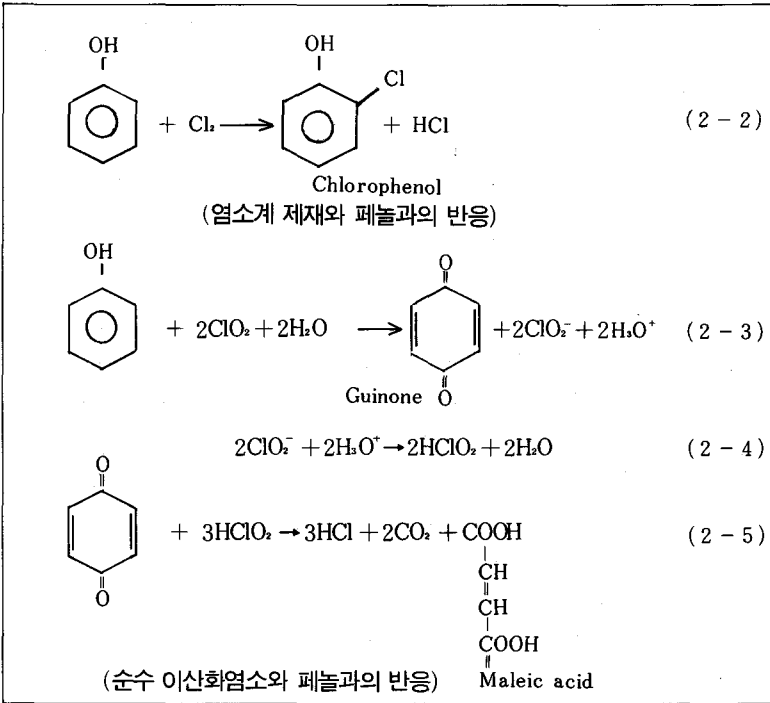
001ppm까지 불쾌한 냄새를 발생한다. 이러한 페놀 폐수는 생물학적 처리(호기성 활성슬러지법)에 의해 다음의 식(2-1)과 같이 제거될 수 있다.



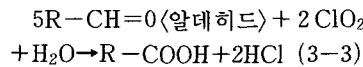
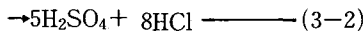
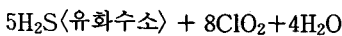
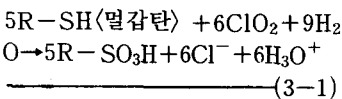
그러나 대부분의 폐수성상이 무기물인 경우, 또는 현장 적용상 호기성 활성 슬러지법이 곤란한 경우 화학적 처리방법이 적용되는데, 화학적 처리방법은 대략 3단계로 나누어 진행된다. 1단계는 처리를 위한 예비단계로서 폐수처리에 투입되는 응집제의 응집효율을 높이기 위한 pH의 조절로서 집수조에서 행해진다. 2단계는 응집제의 투입으로 반응조에서 행해지며 황산반토, 가성소다 및 고분자 응집제등이 현상에 알맞게 투입된 후 형성된 Floc은 침전조를 거쳐 슬러지처리되고 상등액은 재차 응집의 과정을 거쳐 처리된다. 2차에 걸친 응집침전 제거로서 제거되지 않은 페놀폐액은 최종단계인 산화조에서 산화제를 가함으로써 페놀을 분해하게 되나 위에서 언급한 바와같이 염소제제를 산화제로서 사용할 경우 클로르페놀을 형성시켜 더욱 분해가 어렵고 유독하며 강한 악취물질을 생성하게 된다. 반면에 순수 이산화염소의 적용은 염소계 제제의 염소화반응(chlorination)과 달리 산소화 반응(oxidation)을 하므로 클로르페놀을 형성치 않을뿐 아니라 페놀을 산화시켜 무취·무독물질인 oxalic acid, 또는 Maleic acid화한다. 염소계 제제 및 순수 이산화염소와 페놀과의 반응은 각각 식(2-2) 및 (2-3, 4, 5)와 같다.

3) 폐수처리장의 악취제거

폐수처리장 내에서 유발될 수 있는 냄새의 성분은 매우 다양하다. 무기폐수의 경우 폐수내의 주성분이 되는 무기물을 제거함으로써 폐



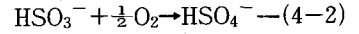
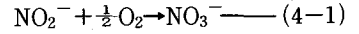
수악취를 막을 수 있다. 특정 산업 폐수가 아닌 일반 하수종말처리장이나 식품·제약등의 산업폐수처리장에서는 악취구성 성분이 주로 유기물이므로 유기물의 제거가 폐수 악취제거와 직결된다 하겠다. 유기산화물의 탈수소 반응에 의해 생성된 유기환원물에 의한 악취물질로 대표적인 것은 알데히드, 아민, 설파이드, 메틸탄 등이 있다. 또, 폐수중의 유황화합물(SO₂)이 *Vibrio desulfuricans*, *Spirium Microspira Aestauri*등의 미생물에 의해 환원되어 발생하는 유화수소(H₂S)는 폐수의 악취를 유발하는 가장 주된 성분이라 하겠다. 폐수내의 악취주성분에 대한 순수 이산화염소의 반응은 다음의 식(3-1, 2, 3)에 보여진다.



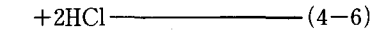
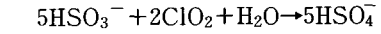
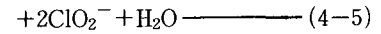
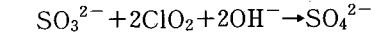
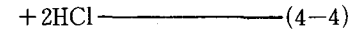
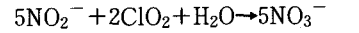
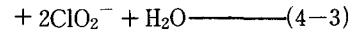
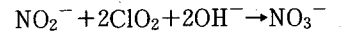
폐수처리장 내에서 주로 악취가 발생하는 곳은 유입부와 유량조정조 및 1차 침전지등인데 주악취성분인 유화수소(H₂S)등은 가벼운 기체성분으로 수중으로부터 탈기되어 악취를 유발하므로 순수 이산화염소를 적절한 농도로 희석하여 수표면에 분사하여 악취성분을 제거시키는 것이 가장 경제적인 탈취방법이라 하겠다. 순수 이산화염소를 이용한 폐수처리장 및 방류수에서의 탈취 system은 아래의 (그림 2), (그림 3)과 같다.

4) 아질산(NO₂⁻) 및 아황산(SO₃²⁻)의 처리
 폐수내에 아질산염, 또는 아황산염이 용존되어 있는 경우 어류에

독성물질로 작용할 뿐만아니라 수중의 용존산소를 소모하여 혐기성 상태를 조장하므로써 수중 생물에 위해를 미치게 된다. 이에 대한 반응은 다음의 식(4-1, 2)과 같다.



위의 아질산염과 아황산염은 순수 이산화염소와 신속히 반응하여 무해물질인 질산염과 황산염으로 산화된다. 단, 알칼리성에서는 반응이 서서히 진행되는 특징이 있으며 이들 반응은 다음의 식(4-3, 4, 5, 6)과 같다.

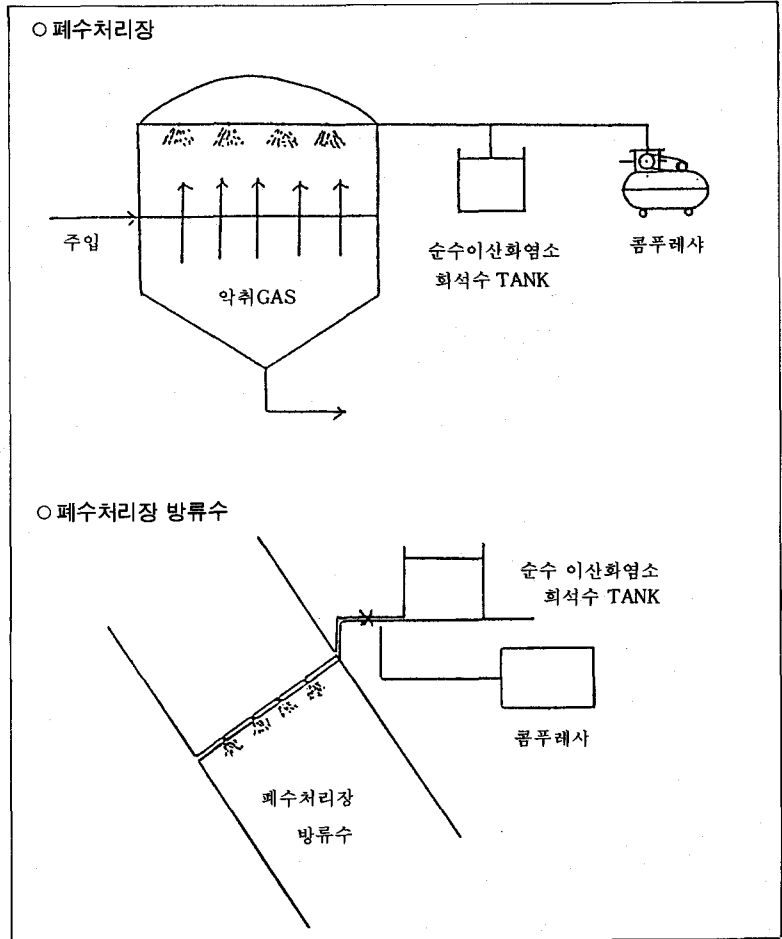


무기폐수 및 유기폐수등에서 현처리공정만으로 처리가 불완전한 난폐수, 특히 시안(CN⁻), 페놀(C₆H₅OH), 아질산염(NO₂⁻), 아황산염(SO₃²⁻), 철, 망간은 순수 이산화염소를 병행사용하여 이산화염소의 강한 산화력으로 오염물질을 산화분해하고 무해물질로 변화시키므로써 난폐수 문제는 해결할 수 있다. 또한, 정상적으로 가동되는 폐수처리장의 인입수에서 비정상적인 과부하로 인해 미처리된 폐수가 방류될시 응급조치로써 방류수에 적당량을 투여하는 용도로 사용될 수 있다. 아울러 폐수처리장의 악취물질을 산화제거하므로써 폐수처리장은 물론 악취로 인한 주변 생활환경의 오염을 사전에 예방할 수 있다.

이산화염소가 국내에 도입되어

현장에 적용된지 수년만에 각종분야에서 활발히 쓰여지고 있다. 악취제거의 경우 악취를 운폐하는 Masking이 아닌 기타의 탈취방법이 경제성 및 현장적용상의 곤란등으로 적용이 어려운 산화법이 경제성있게, 광범위하게 적용되어 왔다.

그러나 염소계 재제를 사용할 경우 염소 고유의 자극적인 냄새 및 2차 오염물질의 생성으로 눈, 피부, 구강내의 점막 자극 등 더욱 극심한 악취가 발생하는 바, 그 적용이 점차 지양되고 있으나 순수 이산화염소는 염소대비 2.5배의 강력한 산화력으로 악취를 신속히 제거하며, 특히 2차 오염물질이 생성되지 않고 악취물질을 근원적으로 산화제거하며 효능의 지속시간이 길어 그 적용이 점차 확대되고 있다. 또, 생활환경에서 가장 중요한 요소중의 하나인 음용수의 경우 수인성 전염병의 예방을 위하여 지난 1세기동안 전세계적으로 사용되어온 염소가 물속의 부패물질과 반응하여 발암물질인 트리할로메탄(THM)을 발생시킬 뿐만 아니라 클로로페놀, 클로라민 등의 유해 악취물질의 생성 등 2차 오염물질의 발생이 문제로 대두되어 이의 대체제로서 이산화염소가 연구되어 왔다. 이산화염소는 염소의 염소화반응과 달리 산소화반응을 하므로써 유해한 2차 오염물질의 생성이 없으며 강한 산화력으로 기존의 오염물질을 산화분해제거하고 물맛에 영향을 주는 유화수(H_2S), 철, 망간 등을 산화제거하고 해조류, 물때 등을 성장억제, 또는 사멸시켜 물맛을 개선시킨다. 클로라민을 생성치 않아 살균력에 유동이 없으며 pH에 관계없이 균등한 살균력을 갖는다. 또한, 염소소독으로는 불가능한 바이



(그림 3) 순수 이산화염소를 이용한 폐수처리장 방류수의 탈취 System

러스까지도 살균할 수 있으며 잔류가 오래 지속되어 위생적인 측면의 안전급수를 효율적으로 관리할 수 있다. 순수 이산화염소는 pH가 중성(6.5~7.5)인 액체이므로 사용이 간편하고 저장용기 및 정량주입펌프 외에 별다른 시설없이 사용이 가능한 장점도 있다. 이외에도 순수 이산화염소를 이용한 수산물의 선도 유지, 식품의 살균소독, 섬유표백 등에 널리 적용되고 있다.

이산화염소가 처음 발명된 것은 1811년이나 그 본격적인 연구가 이

루어지고 실용화된 것은 최근의 일이다. 현재에는 이산화염소에 대한 사용이 그 효용성을 인정받아 광범위하게 적용되고 있으며, 생활환경의 위해 요소가 가중되는 현재의 상황을 예방하고 좀 더 개선된 생활환경 조성을 위한 이산화염소의 활용은 더욱 활발해질 전망이다.

상담 및 문의전화 : 587-3144