

특정유해물질중

크롬처리 기술

④

李圭星

(환경처 기술감리위원)

1. 산성 및 염기성 물질

(1) 중화

폐수 중에 함유된 산성 및 염기성 물질에 중화제를 투입시켜서 액성을 pH7.0으로 유지하도록 하는 공정을 중화라고 말하는데 폐수처리는 pH5.8-8.6만 유지하도록 방류수 농도를 유지하면 된다.

pH는 수소이온농도라고 말하지만 실제로는 수소이온농도([H⁺];단위 mol/l)를 산출한 다음 이 값의 역수에 상용대수(log)를 취해서 구한 측정치이다. 우리가 알고있는 pH의 p는 대수의 power를 나타내고 H는 수소이온(H⁺)으로서 명명법은 독일어로 폐하, 영어로는 피에치라 말한다.

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \text{ 또는 } pH = -\log [H^+]$$

단, [H⁺];수소이온농도 (mol/l)

현장에서 폐수의 액성에 따른 중화제를 투입할 경우 필요량을 구하기 위해 중화곡선을 그리기 위해 Table을 만들어야 하는데 한 예로서 산성폐수를 중화시 알카리성 화공약품을 투입할려면 우선, pH meter에 의한 정확한 측정값을 얻어야 한다. 따라서 pH측정법과 측정시 사고의 원인과 그 대책 및 유의사항을 알아보도록 한다.

(2) 측정방법

pH측정에는 지시약을 사용하는 법, 수소전극을 사용하는 법, 안티몬전극을 사용하는 법, 유리전극을 사용하는 법 등으로 구분되는데 일반적으로 현장용은 pH지시약법과 유리전극법, 안티몬전극법이

많이 사용되며, 실험실용으로는 수소전극법, 안티몬전극법과 퀴히드론전극법이 이용되고 있다.

① pH지시약법

리트머스 만능시험지나 지시약으로는 페놀프탈레인, 메틸오렌지 등이 주로 많이 사용되고 있지만 폐수에 pH시험지를 침적시키거나 지시약을 적하시켜서 그 색조의 변색에 따른 비색표에 의해 판정하게 된다.

그러나 폐수가 착색된 염료폐수, 염색폐수 등은 측정이 곤란하고 자동측정과 연속기록이 불가능하며, 폐수 중에 단백질, 알콜, 염 등이 함유할 때는 오차를 크게 야기시킨다.

② 수소전극법

수소전극은 수소(H₂)를 충분히 흡착시킨 백금(Pt)전극을 말하며, 이 전극을 폐수에 침적시켜서 액의 수소이온농도로 인한 전위를 발생시켜서 폐수 중에 침적된 백금액을 입힌 백금전극의 아랫쪽부터 수소가스를 극소량씩 발생하게 되면 전극면에 수소가스가 흡착되어서 수중의 수소이온농도와와의 차에 의하여 폐수와 전극사이에 전위가 발생하는 전극을 가진 적정한 비교전극을 수중에 침적시켜서 양전극사이의 전위차에 의해 구하게 된다.

그러나 수소의 폭발위험성이 있고 조작이 번거로우며, 단백질·염에 따른 오차에 일반성이 없고 정기적으로 수소가스를 보급해야 하는 등 불편도가 있다.

③ 안티몬전극법

샌드paper나 옷감조각에 연마된 안티몬(Sb)의 표면에 그 산화물이 10mm생성되는데 이것을 폐수

중에 침적시켜서 이때 산화물이 용해되어 수산화물이 됨으로서 폐수의 pH로 인하여 안티몬수산화물이 되어서 전리평형변환을 이용한 측정법이다.

일반적으로 구조가 완벽하고 취급이 아주 용이하나 전극의 순도와 안티몬연마방법에 따라서 안티몬봉과 비교전극 사이의 전위차가 크게 달라져 재현성이 없다.

특히 안티몬보다 이온화경향이 적은 금속이온이 소량이라도 폐수 중에 함유되면 큰 오차를 일으키나 반드시 전자폐수, 인쇄회로기판(PCB)폐수 등의 불수폐수는 불소(F)가 유리전극을 부식시키는 바 사용할 수 없어 실험실에서나 현장에서 안티몬전극을 사용해야만 한다.

④ 유리전극법

0.1-0.5mm의얇은 유리막 양측에 서로 다른 물질인 두가지 용액을 넣어 두면 양쪽 폐수의 pH차에 의하여 기전력이 얇은 유리막의 양쪽에서 발생한 것을 이용하여 측정한다.

특히 측정에 소요되는 시간이 짧고 조작이 간단하며 연속측정이 가능하다. 또한 재현성이 좋고 측정자의 개인차가 적어 현장에 가장 많이 사용되어지고 있다. 그러나 유리가 너무 얇아서 깨지기쉬우며 전극의 내부저항이 높은 단점이 있고 온도에 의한 영향이 있어 보정이 필요하게 된다.

⑤ 퀴히드론전극법

시료에 흑갈색의 분말인 퀴히드론($(6H_4(OH)_2$)을 소량 주입해 넣고 혼합해서 백금전극과 비교전극을 침전시켜서 양쪽전극사이의 전위차를 측정한다.

특히 pH8이하인 폐수에만 사용이 가능하여 측정범위가 아주 좁고 알칼리성 폐수에는 부적당하며, 폐수중에 산화성 및 환원성의 물질이 함유될 시는 측정할 수가 없다.

2. 산업용 pH meter인 유리전극

구조는 유리전극지지관과 받침판(직경 12mm, 두께 1mm)은 유리관(두께 0.05-0.03mm)의 앞끝부분에 반구상형인 pH를 감지할 수 있는 특수유리에 얇은 전극막이 용융부착 되었다. 반대측에 전극 cap이 있으며, 그 내부에 유리전극의 내부액과 내부전극이 있다. 또한 내부전극에서 리드선이 뉘어지고 그 앞끝에는 측정계기와 접촉하기 위한 단 환경관리인. 1991. 2

자가 있다. 최근에 개발된 염화은($Hg-Hg_2Cl_2-HCl$)전지는 유리전극과 비교 전극의 밑바닥 부분에 염화은($AgCl$)의 입자를 넣고 단순히 그 내부에 은(Ag)선을 끼워넣은 것으로서 그 형태와 구조가 간단하고 고온에서도 측정할 수 있고 단단하며 성능이 우수하다. 또한 유리전극을 측정계기에 접촉하기 위한 리이드선은 정전유도를 방지하기 위한 Shield선을 사용하는 것이 많으며, 이때 주로 절연성이 높은 폴리에틸렌봉을 사용하는데 실험용은 0.5m정도, 현장용은 2-5m정도이다.

일반적으로 유리전극의 수명은 장시간 사용할 때는 외관상 전극에 막의 오염에 따른 전위차의 증가, 전위구배의 감소, 전기저항의 증가로 서서히 떨어지게 된다. 현장에서 측정한 다음 깨끗한 가제나 휴지로 닦으면 정상으로 회복되나 불가능할 때는 불량 및 노화된 것으로 판단해 수리하거나 신제품으로 교체시켜야만 한다.

또한 성능저하의 원인은 전극막부식, 내부액변질, 내부전극열화 및 노화 등으로 보고 유리표면의 성질이 변하고 전위구배저하 등으로 볼 수 있다.

부식정도는 폐수의 종류와 농도에 크게 차이가 있고, 온도가 높게 되면 부식이 더욱 현저하게 촉진된다. 특히 80°C이상인 폐수에서는 유리의 부식과 내부액의 변질, 내부전극의 노화 및 저항의 증대 등에 의해서 크게 영향을 받는 바 현장에서는 반드시 고온용 유리 전극을 사용하도록 해야 한다.

현장의 여건에 따라 여러가지 상황에 따른 조치가 요구되나 일반적으로 측정이 끝난 다음에는 시료수에 닿았던 전극이나 전극홀더는 반드시 깨끗한 증류수로 충분히 씻은 다음에 전극을 홀더에 부착시킨 그대로 증류수에 침적시켜서 보존해야만 한다.

특히 유지, 유분 등이 함유된 폐수나 고농도의 염류가 함유된 폐수에 전극을 침적시키면 유리전극의 스케일(Scale) 및 비교전극의 맥락부분에 유기물 및 무기물이 부착되어서 측정오차를 일으키거나 지시치의 신속성이 없어 측정상 장애를 일으킨다. 이때 각종 오염에 따른 세척방법은 다음과 같다.

(1) 유 분

타르(Tar) 등 석유정제폐수나 기계유폐수는 계면활성제의 약액으로 씻는다. 또한 경유나 식물유

함유페수는 초음파 세척장치로나 계면활성제 함유 약액으로 씻어야 한다.

(2) 스케일(Scale)

탈황시, 탈질시, 보일러세관시, 산세나 광산폐수일 경우 $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$, $FeCl_2$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Cr(OH)_3$, ZnS 등에 따른 스케일제거는 산성, 알칼리성 등 약제에 의해 씻어야 한다.

(3) 슬라임(Slime)

식품, 제지의 유기물, 수산가공의 해조류나 활성오니중 박테리아, 섬유질이나 물때에 의한 영향은 $CuSO_4$, H_2O_2 , 산, 알칼리의 약액이나 물, 공기의 Jet장치 등으로 씻어내야 한다.

(4) 현탁물

시멘트(Cement)의 토사, 화장품의 미분말은 초음파세정장치, 물, 공기의 Jet로 씻어내야 한다.

3. 운전시 문제점에 대한 원인과 그대책

(1) 표준액을 측정하여도 지침 (needle)이 움직이지 않을 경우

① 원인

- 유리전극의 파손(crack, pinhole)
- 전원회로 및 스위치의 고장
- 계기의 회로접촉불량 및 단선
- 온도보상저항 및 리이드선의 단선

② 대책

- 정상적인 유리전극과 비교해서 측정한 다음 이상시는 즉시 교환해야 한다.
- 테스터기로 저항을 측정한 결과 이상이 발견되면 즉시 교환, 수리해야 한다.
- 불량시는 교체, 수리해야 한다.

(2) 지침이 흔들릴 경우

① 원인

- 연결box나 계기단자판의 결선불량 및 절연의 불량
- 온도보상저항의 short 및 crack
- 전극이 폐수에 침적이 안됨
- 비교전극의 불량으로 crack, 내부액유출 전극내

기포발생, 전극의 리이드선 단선

② 대책

- 연결상태를 점검해 결선한다
- 전극을 폐수에 충분히 침적시킨다
- 점검한 다음 내부액의 보충, 기포의제거, 전극교환의 여부와 전극을 알콜로 세정한 다음 건조시킨다.

(3) 지침이 불안전할 경우

① 원인

- 접속단자의 절반정도로 접촉
- 전극액락부의 오염
- 고절연회로의 절연저하
- 전극의 crack으로 액이 유출
- 폐수에 기포가 많을 경우
- 전극리이드선 및 전용케이블이 진동하거나 움직일 경우
- 계기의 가변저항이 불량할 경우
- 전선에서 아주 큰 잡음이 들어올 경우

② 대책

- 선의 접속을 완전하게 하거나 세정시켜야 한다.
- 알콜 등으로 세정한 다음 건조하거나 이상발견시 신제품으로 교체토록 한다.
- 기포제거나 그 발생원인을 제거해야 한다.
- Brown관일 경우는 filter 및 방진토록 해야 한다.

4. ORP meter

산화환원의 전위측정은 폐수 중에 함유된 물질인 산화형과 환원형과의 양쪽이 함유된 용액에 백금과 같은 침해를 받지않는 금속전극을 끼워서 전극 표면에서 전자(electron)의 주고 받음이 행해지면 전극은 폐수에 대한 어떤 전위를 띄면서 평형해진다. 이때의 전위를 산화환원전위(ORP)라고 말한다.

ORP측정은 전자의 주고 받음은 있으나 화학반응을 하지않는 금속이 적당해서 금(Au), 백금(Pt)등 귀금속전극을 비교전극과 조립해 폐수에 침적시켜서 양극간의 전위차를 mv로 나타냄을 읽게 된다. 이때 귀금속의 ORP 와 비교전극의 단일극 전위차를 측정하게 된다.

현재 사용되고 있는 귀금속전극은 백금 및 금의 합금으로 그 표면상태가 전위에 민감하게 영향을 받는 바 유리전극에 비해서 그 발생전위가 아주 불안정하다. 특히 전극표면은 항상 깨끗해야 하며, 오염이 없도록 잘 보관해야 한다.

따라서 백금전극을 사용한 다음에는 전극을 항상 증류수로 세정해 두어야 하며, 전위가 불안정할 때는 전극을 가스버너로 태우거나 5-10%의 질산 및 염산용액에 수십시간 침적시킨 다음 수세하거나 증류수로 세정하여서 빨리 재생토록 해야 한다.

또한 금합금전극을 사용한 다음에는 세정시 전극을 반드시 5-10%의 질산용액에 침적시켜서 충분히 수세하거나 중성세제로 씻은 다음 충분히 수세해야만 한다.

환경관리인 여러분이 현장에서 제일 문제가 되는 시안폐수처리일 경우에는 백금전극은 표면이 염소(Cl_2)로 인해 산화되어서 전극전위가 크게 변화되어 응답시간이 아주 늦어지는 경우가 있는 바 반드시 금전극을 사용하면 아주 좋다. 한편 금합금전극은 염소에 대한 영향이 백금전극보다 아주 적어서 장기간 안전하게 운용할 수 있는 바 선정시 유념해 주길 바란다.

5. pH 측정

(1) 측정원리

유리전극으로 된 pH meter를 주로 사용하며, 시료중 수소이온(H^+)과 유리전극과 비교전극사이의 기전력에 의해 다음과 같은 식으로 구한다.

$$pH = pH_s + \frac{E - E_s}{d}$$

여기서, pH_s : pH표준액의 pH값

E : 시료중에서 유리전극과 비교전극사이의 기전력

E_s : pH표준액에서 유리전극과 비교전극사이의 기전력

$$d = \frac{2.303RT}{F}$$

R : 기체상수 T : 절대온도

F : Faraday 정수

pH표준액은 pH의 기준으로 사용되며, pH표준액의 조제에 사용되는 물은 정제수를 증류한 액을

환경관리인, 1991. 2

15분이상 끓여서 CO_2 를 날려 보내고 CO_2 흡수관, 즉 생성희를 | 충전한 관을 달아서 식히도록 해야 한다. pH표준액은 견질 유리병이나 폴리에틸렌병에 잘 보관해 두어야 하며, 장기간 보관할 때는 pH가 변할 수도 있으므로 보통 산성표준액은 3개월미만 사용하고 염기성 표준액은 CO_2 흡수관을 달아 약 1개월미만에 사용해야만 한다. 일반적으로 산성 표준액은 수산염 · 프탈산염 · 인산염이 있으며, 염기성표준액은 붕산염 · 탄산염 · 수산화칼슘이 있고 이들의 조제법은 환경 오염공정시험법(수질편)에 잘 기록되어 있으니 참조하길 바란다.

(2) 조작법

- 유리전극은 미리 물에 수시간이상 담그어 둔다

- pH meter는 전원을 넣고 5분이상 경과한 다음에 측정해야 하며, 감온부는 세정한 다음 부착된 물을 휴지, 가제 등으로 가볍게 잘 닦아 둔다

- 온도보상용 다이알이 있을 경우는 pH표준액에 담근 후 2분이상된 후에 pH meter의 지시가 온도에 있어서 pH표준액의 pH값이 될수 있도록 Zero point 조정용 다이알을 조정한다.

- 두가지 조정을 한 다음 보통 인산염 pH표준액과 시료의 pH값에 가까운 표준액을 사용해서 앞과 똑같은 조작을 반복한다.

- 검출부를 수세한 다음 부착수를 휴지, 가제 등으로 가볍게 닦은 다음 시료에 담아서 측정값을 읽으면 된다.

(3) 측정후 유의사항

- 측정이 종료한 다음은 유리전극을 증류수에 담아서 보존하고 비교전극은 염화칼슘($CaCl_2$)용액에 담은 다음 고무캡을 씌워 둔다.

- Zero조정과 Span조정을 한 다음 전극을 증류수로 잘 세정해 둔다.

- 측정시 표준액과 시료의 온도차는 $\pm 1^\circ C$ 이내로 해야 한다.

- 유리전극은 pH 2-12에서 pH와 전위가 직선관계이지만 그 범위 외에서는 보정이 필요하다.

- 유리전극으로 pH를 측정할 때는 검액이 잘 완충되어야만 오차가 적다.

- 탄산가스(CO_2)를 많이 함유한 시료는 CO_2 평형이동에 따라서 pH는 크게 변화되는 바 유의하고 특히 CO_2 가 과포화 및 확산되면 pH치는 낮아지게 된다.

(다음호에 계속)