

폐기물 처리화학

-폐산·폐알카리 편<5>-

김우식

환경이권연구회 회장

3.5. 인산

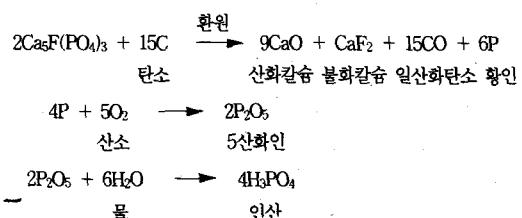
인산으로부터 만들어지는 다종다양한 화합물은 생물의 생명유지에 필수적인 것들이다. 유전자를 구성하고 있는 DNA, 에너지 변환을 담당하는 ATP, 인지질, 뼈 등등은 모두 인산이 없으면 안되는 화합물이다. 인산계의 화합물은 동물과 식물의 필수적인 구성요소이다. 그러므로 동식물이 분해하게 되면 인산염이 생성하게 되는 것이다.

식물은 수용성의 인산염을 직접영양소(비료)로서 이용하고 있다. 그러므로 인산염이 함유된 동식물의 분해생성물(예로써 분뇨처리수나 하수처리수에 함유되어 있음)을 폐쇄성의 바다나 호수에 방류시키게 되면 식물프랑크톤이 대량으로 발생되어 수질오염문제가 일어나게 되는 것이다.

인산은 바다새나 박쥐의 똥이 화석화된 구아노나 인회석을 황산으로 분해하여 제조하고 있다. 이 외에도 인



인광석에 황산을 가하여 인산을 유리시켜 불용성의 석고를 제거하는 방법이 습식법이고, 얻어지는 인산의 순도는 낮다. 생성된 인산을 부탄을 등의 용매으로서 추출하여 정제하는 용매추출법도 있다.



인왕석을 코크스(C)로서 전기로 속에서 환원하여 증발시키면 인이 냉각되어 황린이 얻어진다. 이러한 황린을 테워서 만드는 5산화인은 물에 녹이면 인산이 생성된다. 이러한 건식법이 오히려 고순도의 인을 만드는

그림 3-47 이산제조 프로세스

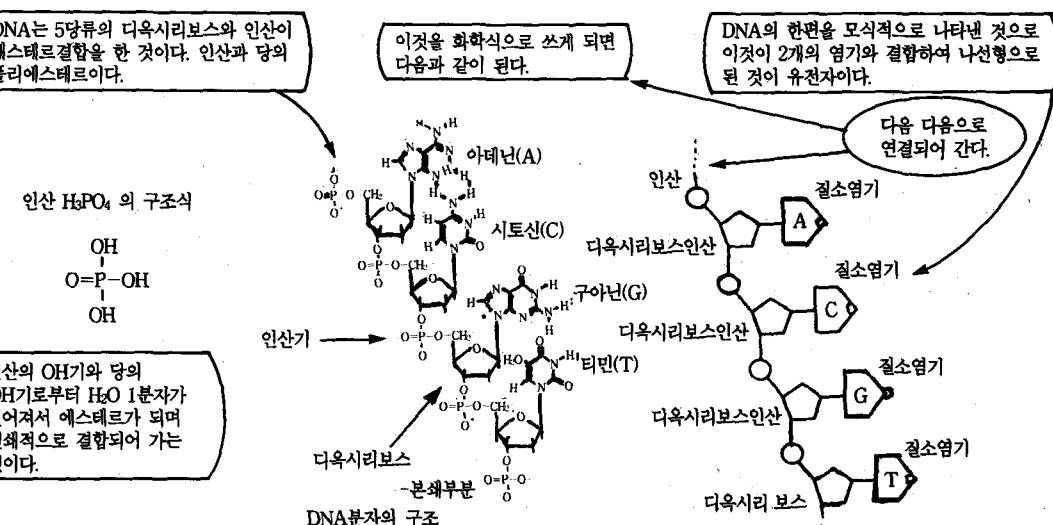


그림 3.46. 체내에서의 인산계 화합물

광석을 전기로에서 탄소로 써 환원시켜 황린을 제조하고, 이러한 황린을 연소시켜 인산을 제조하는 건식법도 있고 이외의 용매추출법도 존재하고 있다. 인산의 염은 비료로서 대량으로 소비되고 있으나, 인산 자체의 용도는 그렇게 넓지 않다. 인산은 그 특유의 성질에 의하여 금속표면처리에 이용되고 있다.

인산망간, 인산아연 등의 용액에 철을 담그거나 스프레이시키면 철바탕의 표면에 인산의 피막이 만들어지므로 녹방지를 겸할 수도 있어 폐수수처리에서 이용되고 있다. 또한 인산을 사용하는 알루미늄, 철, 스텐레스, 구리합금 등의 회학연마나 전해연마도 상당히 보급되어져 있다. 이러한 공정으로부터는 인산이나 중금속이 함유된 폐산이 발생하게 되는 것이다. 인산도 부탄을 등의 용매를 사용하는 용매추출법으로 회수할 수가 있다.

인산을 함유하는 폐산은 금속을 화학연마하거나 전해연마하는 스텐레스가공, 도금가공, 알루미나이트가공의 공장에서 발생한다. 인산은 식물의 영양(비료)으로 되기 때문에 물이 체류되는 호소나 내만(폐쇄성의 깊숙한 바다)으로 인산이 흘러들게 되면 식물포랑크톤이 이상적으로 증식하게 된다. 이러한 현상을 폐쇄성 수역의 부영양화라고 한다. 환경수역의 부영양화를 방지하기 위해서는 인산염이나 질소화합물과 같은 영양염류의 유

입을 근절시키지 않으면 안되는 것이다.

폐쇄성의 수역이 존재하는 우리나라의 남녘바다 마산만에서는 특히 그 오염이 극심하며 부영양화단계를 넘어 죽은 바다가 되어 있다. 그러므로 인산을 중화처리하는 것만으로 폐수를 수역으로 방류해서는 안된다. 인산을 불용성의 화합물로 변화시켜 제거하지 않으면 안되는 것이다. 인산을 소석회로서 중화하게 되면 인산칼슘으로 되어 침전하게 된다. 이와같은 인산의 중화침전 시에는 pH를 10.5 정도로 높여야 한다.

저농도의 인산이온은 제이철이온이나 알루미늄이온과 반응시켜 제거한다. 제이철이온을 사용하는 경우에는 pH를 5.5로 조정하여야 하고 알루미늄이온을 사용하는 경우에는 pH를 6.5로 조정하여야 한다.

인산과 인산비료의 원료인 인광석은 우리나라에서 주로 수입하고 있다. 일본의 경우에도 마찬가지지만 그 수입량은 연간 300만톤에 달하고 있다. 또한 한국과 일본은 식량과 사료의 70%를 수입하고 있다. 식량과 사료의 수출은 두나라 모두 거의 없는 편이다. 이러한 수입식량과 수입사료중에 함유되어 있는 인산화합물이 그 농도로서는 미미하다고 할지라도 그 양에 있어서는 막대하다고 할 수 있다. 이와같이 외국으로부터 들어오는 인산화합물에 대한 처리와 제거는 전혀 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

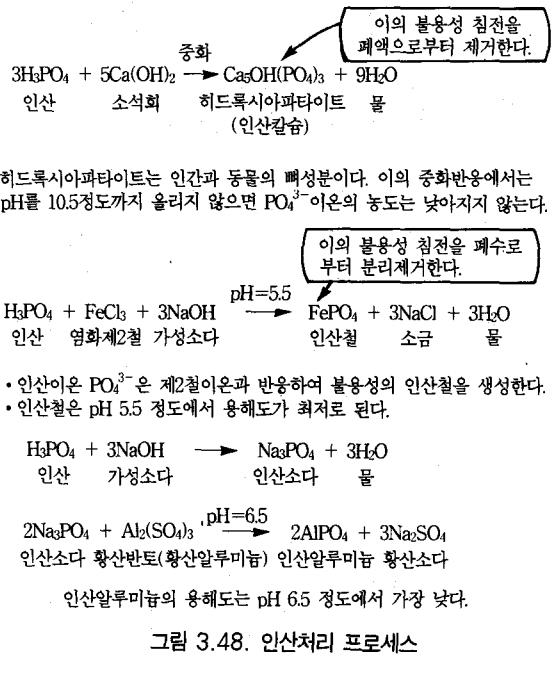
이처럼 다량의 인산염이 직접적 또는 간접적으로 환경수역에 들어가 축적되므로 부영양화 현상이 안 일어날 수 없는 것이다. 인의 폐수규제를 아무리 강화하더라도 인이 함유된 자원의 수입을 계속하는 한 환경수역은 언젠가 부영화되기 마련이다.

4. 산과 폐산

4. 1. 산의 정의

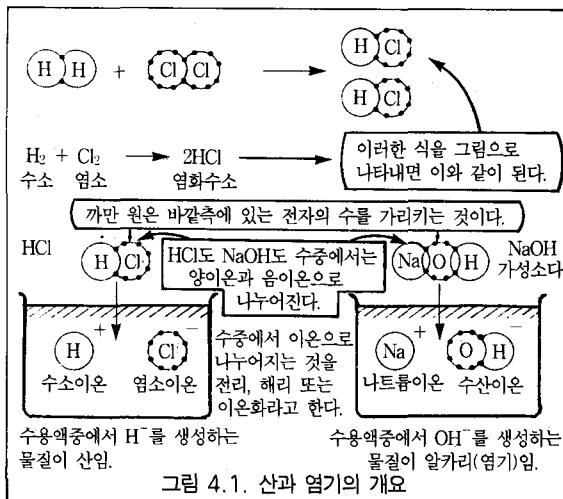
스웨덴의 천재적인 물리학자 아레니우스는 1887년에 28세의 젊은 나이로 전리설을 발표하였다. 이러한 전리설에서 “산은 물에 녹아서 수소이온 (H^+)을 내어놓는 물질이고 알카리 즉 염기는 수산이온 (OH^-)을 내어놓는 물질이다”라고 정의하였다.

수소가스를 염소가스 속에서 연소시키면 염화수소가스가 발생하게 된다. 염화수소가스는 아주 물에 잘 녹는 가스이므로 물에 녹아서 염산을 만들게 된다. 염산중에서 수소원자는 마이너스 전하의 전자를 염소원자에게



전해주고 자신은 플러스 전하의 입자 즉 수소이온(H^+)으로 된다.

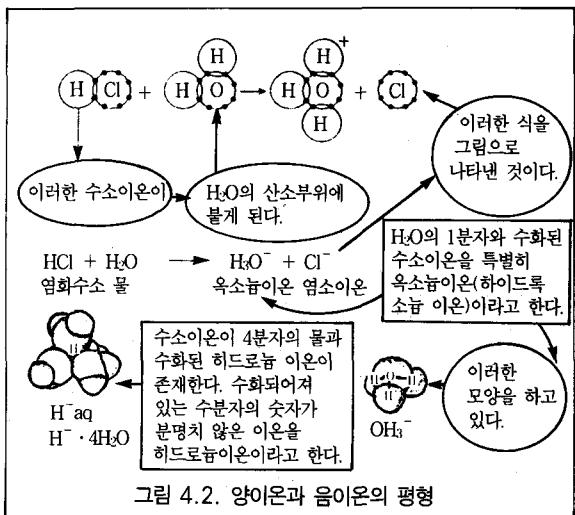
염소원자는 수소원자로 부터 전자 1개를 받아 마이너스 전하의 입자 즉 염소이온(Cl^-)이 된다. 원자나 분자가 여타의 원자나 분자에게 전자를 주기도 하고 전자를 받기도 하여 플러스나 마이너스 전하를 띠게 되는 입자를 이온(Ion)이라고 한다. 염화수소가스를 물에 녹이면 발열하게 된다. 이는 수소이온이 물분자와 반응하여 히드로늄이온(H_3O^+)이 되고, 염소이온에도 물이 결합하게 되므로 발열을 하게 되는 것이다. 물과 이온이 결합하는 것을 수화(Hydration)라고 한다.



수소로 부터 전자 1개가 떨어져서 발가승이의 원자핵 즉 양자로 된 것을 수소이온이라고 하지만, 발가승이의 양자는 불안정하여 수용액중에서는 물분자와 결합하여 안정한 히드로늄이온(Hydrioniumion)을 만들고 있다. 일반적으로 물분자와 결합하는 것을 수화라고 하고, 수소이온은 몇개의 물분자와 결합하게 되지만 정확히 몇개의 물분자와 결합하는지는 아직 규명되어 있지 않다. 보통의 중화반응에서는 수화를 고려할 필요가 없으므로 간단하게 그냥 수소이온이라고 부른다. 이를 히드로늄이온(또는 히드록소늄이온)이나 옥소늄이온이라고는 통상적으로 부르지 않는다.

수소이온은 수소원자의 전자 1개가 상실된 이온이지만 일반적으로 전자 1개를 상실하여 만들어지는 이온은 전기적으로 플러스이므로 이러한 이온을 플러스1가의 이온(+1가 이온)이라고 한다. 마찬가지로 염소이온은

럼 전자 1개를 받아서 전기적으로 마이너스인 이온을 마이너스 1가의 이온(-1가 이온)이라고 한다. 플러스 이온을 양이온이라 하고 마이너스 이온을 음이온이라 한다. 결정이나 수용액중에서는 항상 플러스의 전하와 마이너스의 전하가 균형을 이루고 있어 어느 한쪽이 많거나 적은 일은 없다. 우주 전체적으로 보아도 마찬가지로 평형을 이루고 있다.

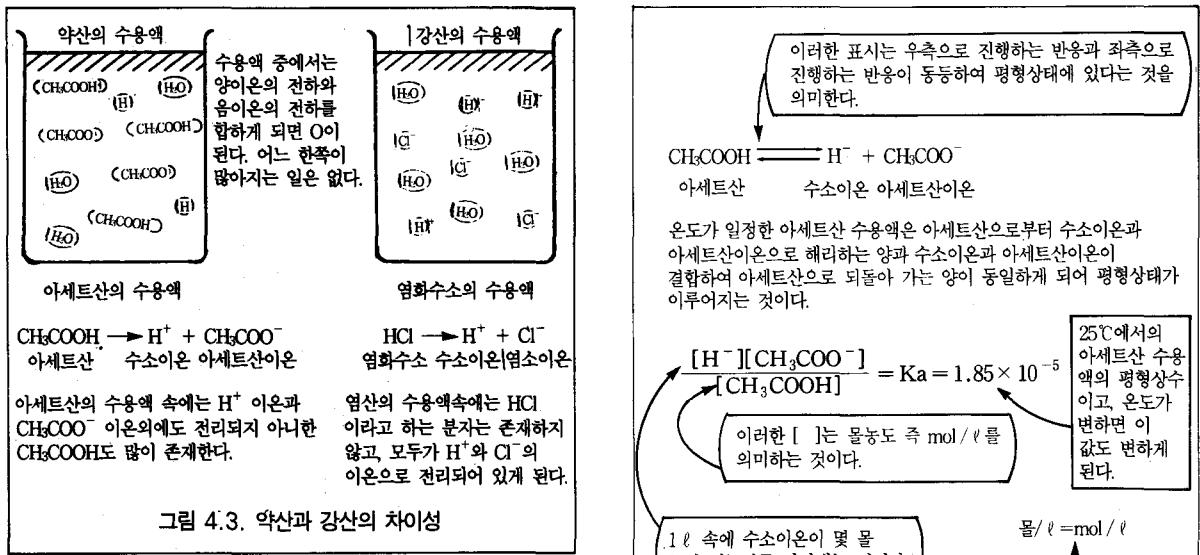


4.2. 강산과 약산

산에는 염산과 질산 및 황산과 같이 강한 산도 있고, 인산이나 불산, 탄산 및 아세트산과 같이 약한 산도 있다. 염산은 수용액중에서 수소이온과 염소이온으로 100% 해리하게 되어 염화수소라는 분자의 상태로서는 녹아있지 않는다. 이로 인하여 염산의 농도를 높여가면 수소이온의 농도도 그에 따라 높아지므로 염산은 강산이 되는 것이다.

아세트산은 물에 잘 녹지만, 아세트산의 분자는 물에 녹아서도 극히 일부분만이 수소이온과 아세트산으로 되므로, 대부분의 아세트산은 이온으로 되지 않고 분자상태로 녹아있는 것이다. 아세트산의 분자는 양이온인 수소이온과 음이온인 아세트산으로 해리되지만 수소이온의 농도가 어느 정도에 도달하게 되면 아세트산 분자로부터 수소이온과 아세트산이온이 결합하여 아세트산분자로 되는 속도와 같아지게 된다. 그러므로 수소이온의 농도도 계속하여 증가하지 않고 일정하게 유지되는 것이다.

이러한 상태를 평형상태(즉 해리속도=결합속도)라



고 한다. 평형상태는 온도에 따라 변화하게 된다. 염산과 같이 100% 해리하여 염화수소분자가 존재하지 않는 경우에는 이러한 평형상태가 존재하지 않는 것이다. 평형상태에 도달했을 때의 분자와 이온의 관계를 몰농도로 나타내어 보면 산의 종류에 따라 일정한 값이 주어지게 된다. 이러한 수치값을 산의 평형상수(또는 평형정수) 혹은 해리상수(또는 해리정수)라고 한다. 약산일수록 수소이온의 농도가 적어지므로 해리식(즉 평형식)의 분모가 크게 되어 평형상수가 작아지게 된다. 평형상수 K_a 의 값을 알게 되면 그 산이 강산인가 약산인가를 알 수 있다.

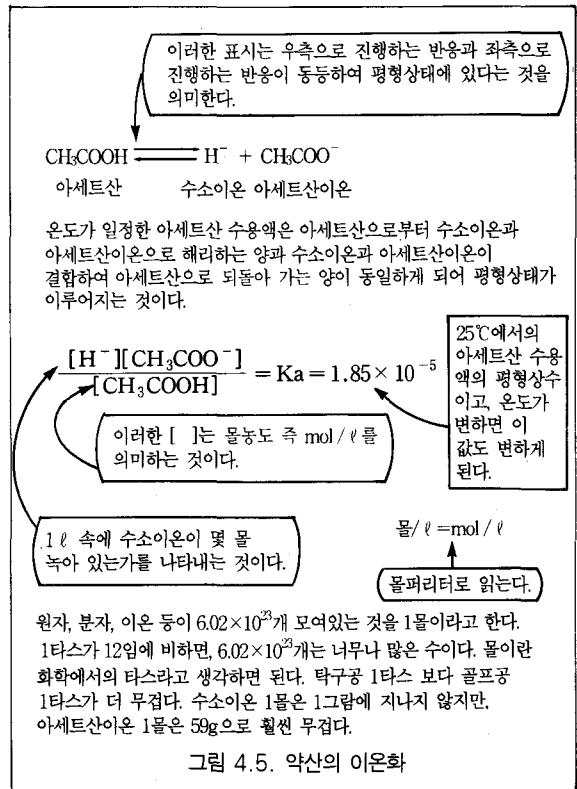
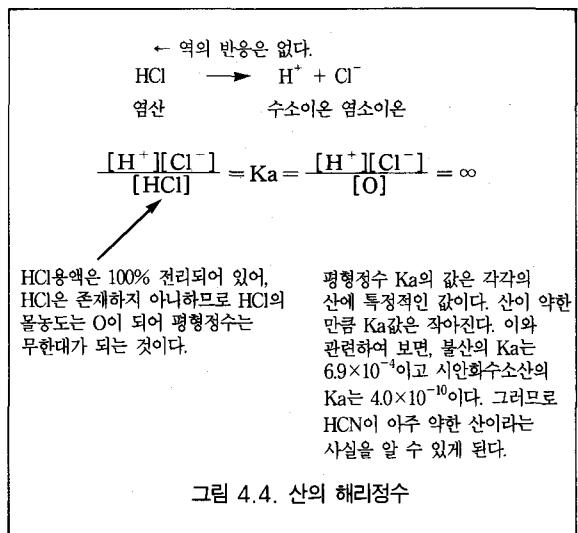


그림 4.5. 약산의 이온화

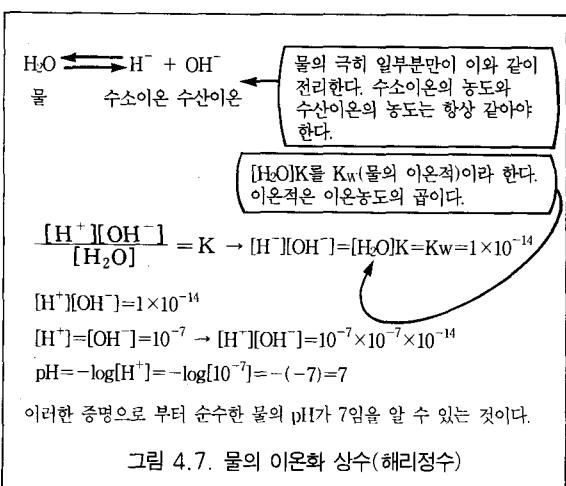
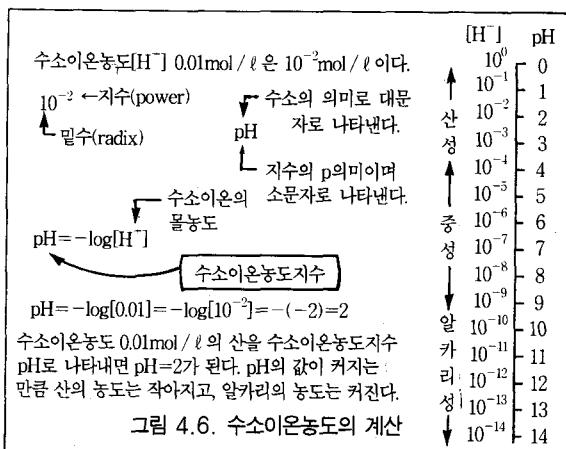
4.3. 수소이온농도(pH)

산의 강도는 수소이온의 농도에 의하여 결정할 수 있으나, 수소이온의 농도는 14자리 이상으로 변화하기 때문에 보통의 표시법으로서는 사용하기가 아주 불편하다. 이를 감안하여 덴마크의 생화학자 쇠렌센(Sorensen: 1868~1939)은 수소이온의 농도(몰농도)를 편리하게 나타내는 기법을 개발하였다. 그는 수소이온농도 지수의 마이너스 부호를 없애어 pH값으로 제시하였고, 이는 세계적으로 통용되고 있다.

수소이온농도 0.01mol/l 의 산용액은 10^{-2}mol/l 이고, 이의 지수는 -2이다. 이러한 지수에 마이너스를 부가하여 양수로 만든 것을 수소이온농도 즉 pH라고 한다. 이러한 경우에는 pH값이 2가 된다. 피에이치는 영어로 부르는 말이고 폐하는 독일어로 부르는 말이다. 어느 것을 쓰든지 상관없다. pH에서 P는 소문자로 쓰고 H는 대문자로 쓰는 것이 수소이온농도를 나타내는 관습이다. pH 1과 pH 2는 수소이온농도의 차이가 10배로 된다. 이러한 원리에서 보면 수소이온농도가 1,000배나 차이나도 pH값은 3밖에 차이나지 않는 것이다.

LSI 등의 반도체공장에서는 초순수가 사용되고 있

다. 순수한 물이란 전기가 전혀 통하지 않는 것이라고 할 수 있으나 거기에서도 극히 미량의 물분자는 수소이온과 수산이온으로 해리되어 있다. 이러한 상태로 평형을 이루고 있으므로 온도가 정해지면 그에 따른 평형상수도 결정된다. 25°C에서의 순수의 평형상수는 10^{-14} 의 값을 갖고 있다. 특히 물에 대한 평형상수를 “물의 이온화적”이라고 하고 K_w 로 나타낸다.



순수한 물에는 수소이온(H^+)과 수산이온(OH^-)이 동일하게 함유되어 있으므로, 각각의 농도는 10^{-7} mol/l이다. 그러므로 순수의 pH는 7이 되는 것이다. 순수는 pH 7로서 중성이다. pH가 7보다 낮은 경우는 산성을 떤다고 하고, pH가 7보다 높은 경우는 알카리성을 떤다고 한다. 실제로 pH가 6으로 7보다 약간 낮은 경우에는 쓴맛이 느껴지지 않는다.

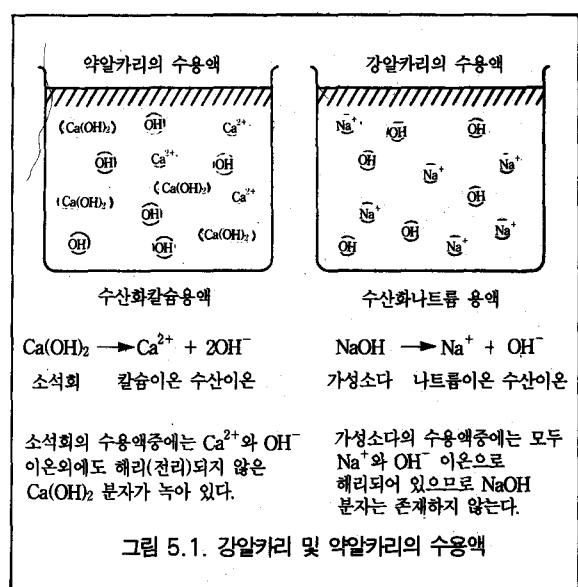
5. 알카리와 페알카리

5.1. 알카리의 정의

화학적으로 보면 알카리 금속이온, 알카리 토류금속이온 등이 있으나 알카리 이온이라고 하는 말은 정작 존재하지 않는다. 방송미디어를 통하여 사용되는 알카리 이온음료나 알카리성 음식품이란 것은 체내에 흡수되었을 때에 알카리성을 미약하나마 띠게하는 음식품이라고 여기면 된다. 알카리성 음식품 자체가 알카리성의 수산이온으로 되어 있다고 생각할 필요는 없다.

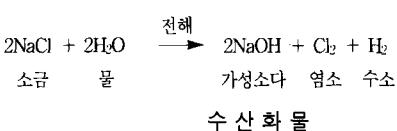
식염수(즉 소금물)를 전기분해시키게 되면 음극에 가성소다가 발생하게 된다. 가성소다($NaOH$)는 나트륨이라고 하는 금속의 수산화물(즉 수산이온 OH^- 와 화학적으로 결합되어 있는 물질)이며 강알카리이다. 알카리에도 산과 같이 강알카리가 있고 약알카리가 있다. 강알카리란 물에 녹았을 때 수산이온의 농도가 높아지는 화학물질이고, 약알카리는 물에 녹았을 때 수산이온의 농도가 낮아지는 화학물질이다. 알카리와 알카로이드는 분명히 다르므로 혼동해서는 안된다. Alkali는 물에 녹았을 때 수산이온을 내어놓는 물질이고, Alkaloid는 질소를 함유하는 약 500여종의 식물염기로서 모르핀, 키니네 등이다.

탄소와 유황 등의 비금속원소를 태운 산화물의 수용액은 산(Acid)이다. 마찬가지로 나트륨·칼륨·칼슘 등의 금속원소를 태운 산화물의 수용액은 알카리이다. 역



으로 말하자면, 산화물이 알카리로서의 성질을 가지는 것은 금속원소이다. 알카리를 한자어로는 염기(Base)라고 한다.

강알카리에 속하는 물질은 그 종류가 아주 적다. 가성소다(수산화나트륨)·가성카리(수산화칼륨)·수산화리튬·수산화비름이 강알카리이고, 이외의 수산화물은 약알카리에 속한다. 공업적으로 다량 사용되고 있는 알카리로는 가성소다와 소석회이다. 탄산소다(Na_2CO_3)나 탄산칼슘(CaCO_3)도 알카리로서 사용되기도 하지만, 탄산칼슘이나 탄산나트륨 그 자체는 화학적으로 알카리로 분류되지 않는다. 다만 물에 녹았을 때 알카리성을 띠게 되므로 그렇게 부를 뿐이다.



알 칼 리 금 속	리 툼	Li	LiOH	수산화리튬	강
	나트륨	Na	NaOH	수산화나트륨 (가성소다)	알
	칼 툼	K	KOH	수산화칼륨	カリ
알 카 리 토 류 금 속	칼 슘	Ca	Ca(OH) ₂	수산화칼슘 (소석회)	약
	스트론튬	Sr	Sr(OH) ₂	수산화스트론튬	알 카 리
	바 툼	Ba	Ba(OH) ₂	수산화바륨 (바리타)	강 알 카 리

그림 5.2. 각종의 수산화물

5.2. 알카리의 종류

화학적으로 말하자면 금속의 수산화물은 모두 알カリ가 된다고 할 수 있다. 비금속중에서도 암모니아나 그의 유도체인 유기아민화합물(유기염기 또는 유기알カリ)은 알カリ로서 작용한다.

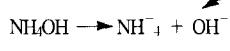
카바이드(CaC_2 : 칼슘카바이드)에 물을 가하면 아세티렌 가스가 발생하고, 수산화칼슘이 남게 된다. 아세티렌은 규조토에 아세톤을 스며들게 한 것이 들어 있는 다향색의 봄베에 가압하여 충전한 상태로 하고, 이러한 용해 아세티렌으로 시판되고 있다. 각종의 공사장에서 철의 용단에 사용되고 있는 땅딸막한 다향색의 봄베가 아

세틸렌통이고, 그 옆의 녹색 봄베는 산소통이다.

이러한 용해 아세티렌을 제조하는 공장에서는 백색 진흙 모양의 수산화칼슘(소석회)이 다량으로 발생된다. 이러한 소석회는 알카리토류 금속의 수산화물이므로 당연히 알카리이다. 그러므로 용해 아세티렌 공장으로부터 발생되는 카바이드 잔재(소석회)는 본래대로라면 폐알카리로 분류되어야 하지만, 수소이온농도(pH)를 높게 하지 않는 약알카리성이므로 폐오니로 분류하는 것이 일반적이다.



암모니아(NH_3)를 물에 녹이면 수산화암모늄이 된다.



NH_3OH 은 액체 형태가 된다.

암모늄이온은 비금속의 양이온이지만 성질은 알카리금속이온(특히 칼륨이온)과 비슷하고, 비슷한 결정형태도 만든다. 수산화암모늄은 수용액중에서만 존재하고, 고체로서 취할 수는 없지만 암모늄염은 결정으로 되는 경우가 많다.

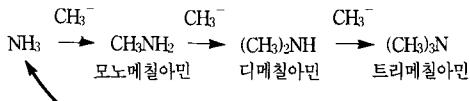
그림 5.3. 암모니아 및 수산화암모늄

폐기물 관리법상의 유해산업폐기물(즉 특정폐기물)의 폐알카리는 화학적인 알카리를 지칭하는 것이 아니고, pH가 7 이상인 액상의 폐기물 중에서 pH가 12.5 이상인 것이다. 그러므로 폐기물 관리법상의 특정폐기물(유해산업폐기물)의 폐산이란 pH가 2.0 이하인 산성폐액을 의미하고 폐알카리란 pH가 12.5 이상인 알카리성 폐액을 의미한다. 그러나 일반 산업폐기물의 폐알카리는 pH가 7.0 이상인 알카리성 폐액을 의미하고, 일반적 폐산이란 pH가 7.0 이하인 산성폐액을 의미한다.

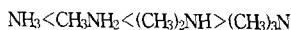
중금속을 함유한 도금폐수의 처리에서는 알카리가 자주 사용되고 있다. 이러한 처리법은 중금속이온 함유의 용액에 알카리를 가하여 물에 난용성인 중금속 수산화물을 침전시키는 원리의 처리법이다. 이와같은 반응에 의하여 생성되는 중금속 수산화물도 화학적으로 보면 약알카리이다. 이러한 반응은 약알카리의 염에 그것

보다도 강한 알카리를 가하여 약알카리를 유리시키는 원리(산염기 분석화학 이론 참조)의 반응이다. 이 반응은 악산의 염에 강산을 작용시키어 악산을 유리시키는 반응과 그 원리가 대칭되는 것이다.

구리, 수은, 은과 같은 금속들은 그의 수산화물이 불안정하므로 그 수산화물로 부터 물분자가 떨어지기 쉽다. 그래서 이러한 금속의 수산화물은 곧 금속의 산화물로 변화되어 버리게 된다. 금속의 산화물이라고 하는 것은 금속의 수산화물로 부터 물분자가 떨어져서 생성된 것으로 여겨지므로 금속산화물도 알카리의 일종이라고 할 수 있다.



이러한 수소원자를 메칠기로서 치환시킨다.



메칠기의 수가 증가함에 따라 알카리성은 강해지지만 2개 까지이고, 3개로 되면 입체장해를 받아 알카리성이 오히려 저하하게 된다.

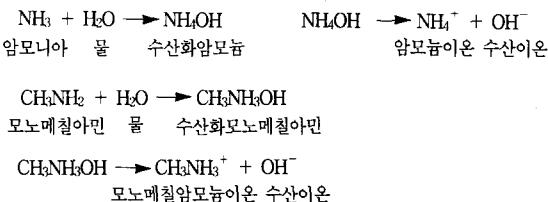


그림 5.4. 유기알카리

제2철이온이나 알루미늄이온을 함유한 용액에 알카리를 가하여 수산화물을 생성시키고, 그대로 수증에 오랫동안 방치시켜 두게 되면, 수산기로 부터 물분자가 떨어져서 축합되어 거대한 분자로 된다. 이러한 방법으로 제조한 수산화물을 건조시키면 화학식대로의 수산화물이 되지 않고 물분자가 떨어져 나간 산화물에 가까운 상태의 화합물이 얻어지게 된다.

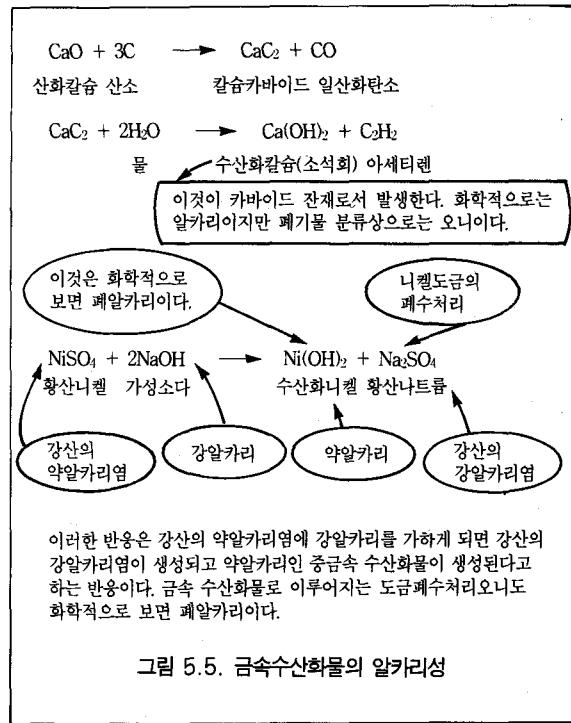


그림 5.5. 금속수산화물의 알카리성

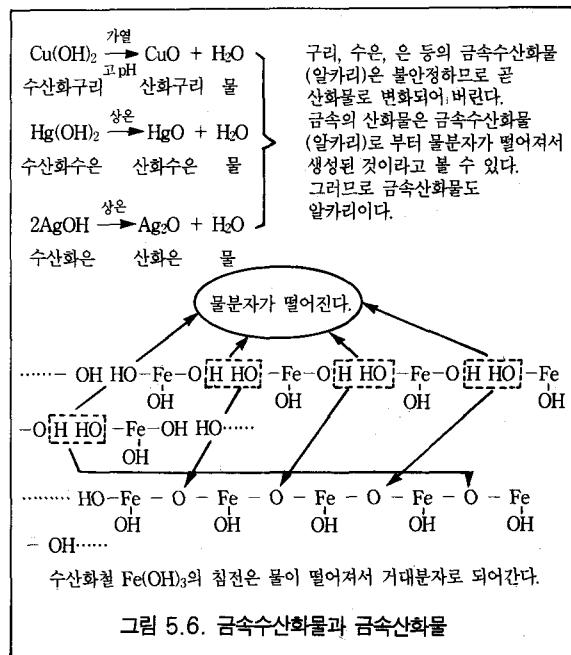


그림 5.6. 금속수산화물과 금속산화물

환경오염 내일없고 오염방지 계절없다