전병준
(주)프라임텍인터내쇼날
기술영업부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<25>

목 차

1. 산업폐수 처리를 위한 기초 개념
(1)현탁 입자의 제거방법
(2)슬러지의 침전 부상처리
(3)용해성 물질의 제거방법
(4)저농도 유기물의 제거방법
(5)무기성 오염물의 제거방법
2. 석유화학 공장의 폐수처리
(1)정유공장의 폐수처리
(2)일반 석유화학 공장의 폐수처리
3. 제지 · 펄프공장의 폐수처리
4. 합섬 · 염색공장의 폐수처리
5. 식품공장의 폐수처리
6. 제철 · 철강공장의 폐수처리
7. 하수 · 위생처리장의 폐수처리
8. 특정 오염물질의 처리기술
9. 폐수처리 신기술에 대한 이해
10. 폐수 재활용기술과 안정관리

사. 수중 미생물의 살균처리

폐수처리 이후 최종적으로 방류시에는 병원성 미생물이나 위생측면의 안전을 위하여 살균처리가 필요하나 병원성 미생물 또한 활성오니와 같은 범주에 속하는 미생물이며 자연환경하에서는 Bacteria 뿐만 아니라, Fungi(곰팡이류) 및 Algae(녹조류)가 함께 서식하는 경우가 많다.

따라서, 미생물들과 함께 이들 수중의 곰팡이 및 조류의 특성을 고찰해 봄으로서 수중 미생물의 보다 세부적인 고찰을 통해 이들의 살균처리를 살표볼 필요가 있다.

한편, 미관상의 문제 뿐 아니라 악취에 대한 부분 역시 환경문제 중의 하나로 대두되므로 이에 대한 발생의 주요 인자나 그 처리방법을 고려하여 두어 실제 현장에서 응용될 수 있기를 바란다.

1) 수중 미생물의 개요

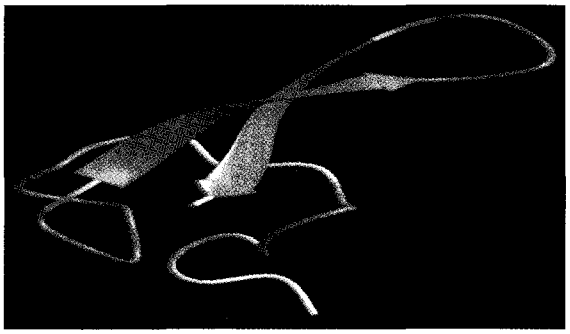
수중의 일반적인 미생물은 수중에 용존되어 있는 영양원을 이용하여 세균, 사상균, 조류 등의 미생물군이 증식하고, 이 미생물중 일부는 호기성 미생물로서 활성오니조와 같이 별도의 설비내에서 생육 증식되는 과정을 통하여 수중에 과다하게 존재하는 유기물을 분해하는 유익한 존재로 이용되기도 한다. 미생물은Virus, Bacteria와 같은 초보적인 생물에서부터 Fungi(곰팡이) Algae(녹조류)등의 생물로 이어지게 된다.

이들 녹조류를 포함한 미생물의 생육에 영향을 미치는 인자

로는 다음과 같은 것들이 있다.

· 미생물의 영양원 : C, N, P의 함유물질(유기물 등)
· 수 온 : 30 ~ 40℃ · pH : 6 ~ 9
· 용존산소 · 빛 · 유속

개방된 호기성 수계에서는 이들 다양한 미생물이 함께 존재하기도 하지만 일반적으로 우성의 미생물이 균체수가 많게되고 열성인 미생물의 균체수는 상대적으로 무시될 만큼 작게되는 것이 일반적이다.



(PHOTO. STRUCTURE OF MICROBIOLOGY BY 3D-SCANNER)

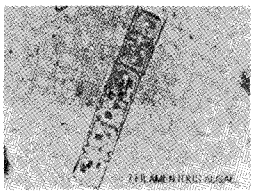
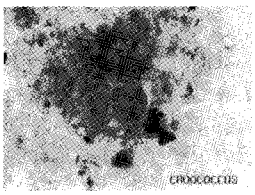
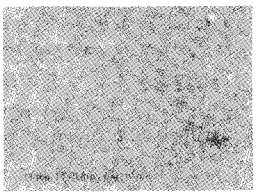
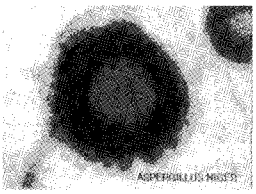
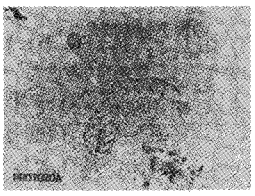
2) 수중 미생물의 종류

《 표 1. 개방수계에 있어 미생물의 종류 》

미생물의 종류		특 징
Algae (조류)	남조류 녹조류 규조류	· 호기성 미생물로서 엽록소를 가지고 있어 탄소동화작용을 한다. · 물 속에서 많이 번식하면 pH가 증가하게 된다. · 냉각탑과 온수 Pit, 냉수 Pit 등 빛이 있는 곳에서 발생한다. · 경험식은 $C_5H_8O_2N$으로 표시된다.
Bacteria (세균류)	Zoogloea SP	· 괴상의 한천질 중에서 세균이 분산되어 존재한다. · 유기물의 오염이 있는 곳에서 용해된 유기물을 섭취하며 성장한다. · 경험적 분자식중 호기성은 $C_5H_7O_2N$이고, 혐기성은 $C_5H_9O_3N$이다.
	Sphaerotilus SP (사상균 세균)	· 유기물로 오염된 수계에서 선상의 집단을 이루고 있다 (철 박테리아의 중간으로 분류되기도 한다).
	철 박테리아	· 수중의 제일철 이온을 산화하여 세포 주변에 제이철 화합물을 침적시킨다
	황화 박테리아	· 오염수 중에서 잘 관찰되며, 보통 체내에 유황립을 갖고 있다. · 수중의 황화수소, 치오 황산염, 황 등을 산화시킨다.
	질화 박테리아	· 암모니아를 아질산으로 산화시키는 세균과 아질산을 질산으로 산화시키는 세균이 있다. · 순환수계가 암모니아로 오염되었을 때 잘 자란다.
	황산염 환원 박테리아	· 황산염을 환원시켜 황화수소를 발생시키는 혐기성 세균이다.
Fungi (진균류)	Phycomycetes (조균류)	· 균사에 격벽이 없고 균사 전체가 하나의 세포로 구성되어 있다. · 탄소 동화작용을 못하는 식물로서 질소와 용존산소가 부족한 경우 및 pH가 낮은 경우에도 (pH 4.5 이하) 잘 성장한다.
	Mycomycetes (불완전균류)	· 균균사에 격벽이 있다. · 경험적 분자식은 $C_{10}H_{17}O_6N$ 이다.
Protozoa (원생 동물) 고등 동물		· 호기성 Bacteria 같은 미생물을 포식하거나 수중의 유기물을 섭취한다.

3) 수중 미생물의 실제적인 분류

《 표 2. 개방 수계에 있어 미생물의 실제》

미생물의 종류	외 상(×1000)	
Algae (조류)	 FILAMENTOUS	 CROOCOCCUS
Bacteria (세균류)	Iron deposits unidentified bacteria	 SLIME FORMING BACTERIA
Fungi (진균류)	 ASPERGILLUS NIGER-FUNGI	 PROTOZOA

4) 미생물 살균제의 작용기구

미생물의 살균을 위해 사용되는 다양한 형태의 살균제중 가장 일반적인 형태는 염소계로서, 산화제에 속하는 가장 직효적인 살균제이다. 그러나, 염소제는 즉각적이고 가장 경제적인 살균제로 보편적으로 사용되고 있으나 무차별적인 산화력과 지속력이 없는 살균의 작용기구를 갖는 단점이 있다.

가) 염소계 살균제

살균처리에 사용되고 있는 염소제로서는 염소가스, 차아염소산 칼슘, 치아염소산 나트륨, 염소화이소시아눌산 나트륨 등이 있다. 이러한 염소제는 형태의 차이는 있지만 염소제의 작용기구에는 차이가 없다. 염소제는 다음에 표시한 것과 같이 수중에서 차아염소산(HOCl)과 차아염소이온(OCl)을 생성한다.

- CHLORINE GAS : $Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow HOCl + HCl$
- CALCIUM HYPOCHLORIDE :
  $Ca(OCl)_2 + H_2O \Leftrightarrow 2HOCl + Ca(OH)_2$
- SODIUM HYPOCHLORIDE :
  $NaOCl + H2O \Leftrightarrow HOCl + NaOH$

《 표 3. 염소계 살균제의 종류와 특징 》

종 류	화 학 식	잔류염소함량 (%)	비 고
액화염소	Cl_2	100	고압가스설비 필요 가장 경제적
차아염소산나트륨	NaOCl	8 ~ 10	액체형태로 취급용이
이산화염소	ClO_2	5 ~ 8	THM형성이 없음 안정성이 다소 낮음
차아염소산칼슘	$Ca(OCl)_2$	60 ~ 70	고체(Tablet)형태로 취급이 간편

대장균을 이용한 시험에서 OCl 의 살균력이 HOCl의 약 1/80 정도로 보고될 만큼 HOCl은 OCl 보다 월등한 효과가 있다. pH가 높아지면 OCl 의 비율이 높아지기 때문에 염소제의 살균 효과가 저하된다. 따라서 냉각수의 pH가 높은 계에서는 염소처리의 빈도를 증가시키는 등의 대책이 필요하다.

염소는 수계의 금속 재질에 대하여 부식성이 있기 때문에 잔류염소를 1ppm (Cl_2) 이하로 하고, 또한 가능한 한 처리 시간을 짧게 할 필요가 있다. 따라서 염소 처리를 실시하더라도 미생물의 번식을 완전히 방지하는 것은 불가능하다.

《 표 4. pH에 따른 HOCl과 OCl^-의 관계 》

pH	HOCl(%)	OCl^-(%)
6.0	96.8	3.2
7.0	75.2	24.8
7.5	49.1	50.9
8.0	23.2	76.8
9.0	2.9	97.1

따라서, 처리수를 최종적으로 재활요하거나 별도의 용도로 사용시 미생물의 추가적인 번식을 억제할 필요가 있을 경우에는 염소 처리를 실시하는 것 이외에 지속성이 있는 미생물 살균제의 적용이 효과적이나 반드시 활성오니등과 같은 유익한 미생물에 영향을 미칠 수 있으므로 이들에 대한 잔류 영향성 등도 고려하여야 한다.

염소계의 다른 형태인 ClO_2의 경우 낮은 잔류염소함량이라는 경제적 문제가 있으나 pH가 다소 높은 경우에도 안정적이며, 트리할로메탄 (THM)의 형성이 없어 음용수 용도의 살균제로도 적용이 가능하다.

또한 염소계 살균제는 암소니아 성분과 결합하여 클로라민(Chloramine)을 형성한다.

▶$NH_3 + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O$(monochloramine)

▶$NH_2Cl + 2HOCl \rightarrow NHCl_2 + 2H_2O$(dichloramine)

▶$NHCl_2 + 3HOCl \rightarrow NCl_3 + 3H_2O$(nitrogen trichloride)

형성된 여러가지 클롤아민의 상대적인 양은 HOCl 농도와 pH에 대한 함수이다. 대략 pH 6.0이상에서는 monochloramine이 많이 존재하고, pH 5 정도에서는 dichloramine이 지배적이다.

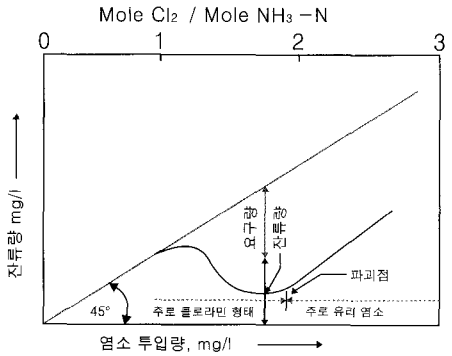
이러한 클로로아민의 경우 연속적으로 반응하며 살균력은 HOCl에 비해 상대적으로 매우 미약하다.

따라서 안정적 살균력을 유지하려면 암모니아를 분해하기 위한 잔류 염소가 요구되며 이러한 염소요구량(Break point chlorination)의 계산은 다음과 같다.

$\therefore Cl_2$요구량(ppm) = NH_4^+농도(ppm) × $\frac{(3 \times 35.5)}{(2 \times 18)}$

$2NH_4^+ + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6HCl$

$2 \times 18 : 3 \times 35.5$



【 그림1. Break point chlorination 개념도 】

나) 염소제 살균제의 실제적 적용방법

(1) 주입량의 계산

$Va = R \times Cl_2 \times 100/Ca \times 1/1000$

Va : NaOCl의 주입량 (l /hr)

R : 펌핑수량 (m^3/hr)

Ca : 염소제의 잔류염소함량(%)

Cl_2 : 잔류염소의 최대관리 범위 (Cl_2 ppm)

계산 예)

R = 9,000m^3/hr, H = 2,000m^3 펌핑수에 대해 8% NaOCl 주입량을 계산하면,

Va = 9,000m^3/hr × 1.0ppm × 100/8 × 1/1000 = 0000 l /hr

《 표 5. 염소제의 종류와 잔류염소함량 》

순환수량/보유수량	종류	R-Cl_2함량(%)
1.0 이하		
1.1 ~ 2.0	Cl_2 gas	100
2.1 ~ 3.0		
3.1 ~ 4.0	NaOCl	8 ~ 10
4.1 ~ 5.0		
5.1 ~ 10.0	$Ca(OCl)_2$	60 ~ 70
10.0 이상		

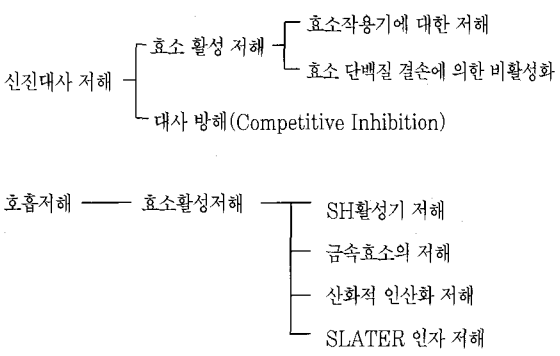
(2) 수계에서의 살균처리를 위한 잔류염소 농도 최적범위 : 0.5 ~ 1.0ppm as Cl_2

(Bacteria, Virus의 경우 잔류염소 0.2ppm에서 대부분 사멸하나, Fungi, Algae의 경우에는 고농도가 필요함)

다) 비염소계 살균제

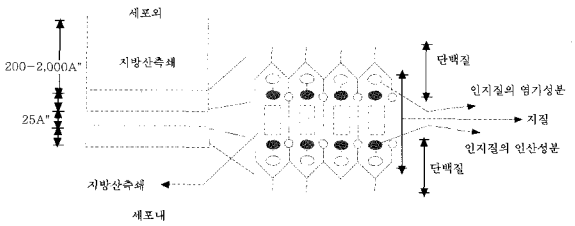
산화성 살균제와는 달리 비염소계 살균제는 미생물의 생체대사에 저해를 일으켜서 사멸에 이르게 하는 작용기구를 갖는 것이 일반적이므로 일반적으로 비산화성이며, 지속성을 갖는다. 이들 비염소계 살균제의 작용기구는 지속성, 고착성, 투과성, 독성의 종합에 의한 것으로 세포의 조직구조를 파괴하거나, 생체의 신진 대사를 방해하여 살균처리한다.

이들 비산화성 살균제를 화학구조와 독성의 모든 면에서 분류하면 다음과 같다.



(1) 세포막과 약제의 투과성

약제가 생체내에서 효과를 나타내기 위해서는 먼저 세포막을 통과하지 않으면 안된다. 세포막은 단백질 층과 지질층으로 되어 있으나, 세균의 경우에는 그 외부에 다당류의 점착층이 있으며 구조를 나타내면 다음과 같다.



【 그림 2. 세포막의 구조 】

약제가 세포막을 통과하기 위해서는 (a) 막속으로, 확산에 관계하는 물과 막과의 계면, (b) 막에서 물로, 확산에 관계하는 막과 물과의 계면 (c) 막의 내부 등 세가지 저항부분이 있다.

이러한 저항을 통과하기 위해서는 화합물의 구조가 문제가 되며, 극성기를 가지고 있는 것, 소수기를 가지고 있는 것 등으로 크게 그 성격이 분리된다. 이러한 관점에서 통과하는 분자를 네 그룹으로 분류하면 다음과 같다.

《 표 6. 미생물을 통과하는 약제의 특성 》

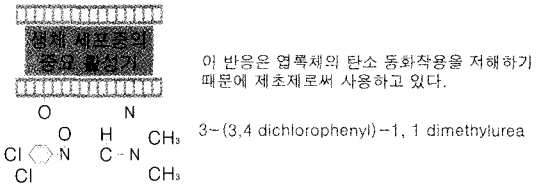
구분	특징	종류
소수의 극성기와 소수의 비극성기를 가진 분자	저항 (a)가 제일 중요하며, 이와 같은 분자는 빨리 투과한다	산소, 메칠 알콜
주로 극성적인 성질을 가진 분자	저항 (a)가 제일 중요하며 투과가 느리다	글리세롤, 글리콜
소수의 극성기와 다수의 비극성기를 가진 분자	저항 (b)가 제일 중요하며 투과가 느리다	칼로틴, 지방, 비타민 A
다수의 극성기와 다수의 비극성기를 가진 분자	저항 (a), (b)가 중요하며 투과가 느리다.	에스트린, 글리콜로니드, 단백질

(2) 아미노산(단백질)과 활성기

효소는 각종 아미노산이 결합(수소결합, 공유결합, 이온결합, Vander waals 결합)한 단백질의 고차원 구조로부터 나온다. 효소를 구성하는 아미노산은 각종 -COOH, -OH, =O, $-NH_2$, =N-, -SH, -S- 와 같은 활성기를 가지고 있으며, 이것이 약제의 작용을 받는 대상이 된다. 각종 약제는 이러한 활성기와 반응하여 각종 결합을 개열(開裂)하여 불활성화 시킴으로써 살균효과를 나타낸다.

예를 들어, 수소결합은 요소, 염산구아니신 등에 의하여 -S-S- 결합은 개미산과 같은 산환제에 의해 파괴된다. 중금속은 활성기와 반응하여 단백질을 불활성화시킨다. 금속이온의 항균성은 일반적으로 Ag 〉 Hg 〉 Cu 〉 Cd 〉 Ni 〉 Pb 〉 Co 〉 Zn 〉 Fe 〉 Ca 의 수순이다.

수소결합을 형성함으로써 저하하는 예를 그림 3.에 나타내었다.



【 그림 3. 수소결합의 예 】

《 표 7. 아미노산의 종류 및 구조 (-아미노산 : $HN-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H$) 》

아미노산명	약호	R의 화학구조
로 이 신	Leu	$-CH\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2-CH_3\end{matrix}$
셀 린	Ser	$-CH_2-OH$
시스테인	Cysh	$-CH_2-SH$
시 스 친	Cys-Scy	$-CH_3-S-CH_2$

글루타민산	Glu	- CH_2CH_2 - COOH
라 이 신	Lys	- CH - CH_2 - CH - NH_2
알 기 닌	Arg	- CH_2CH_2NH-C(=NH)-NH_3
히스티닌	His	- CH_2C(=CN-CH)-NH
티 로 신	Tyr	- CH2 ⬡-OH

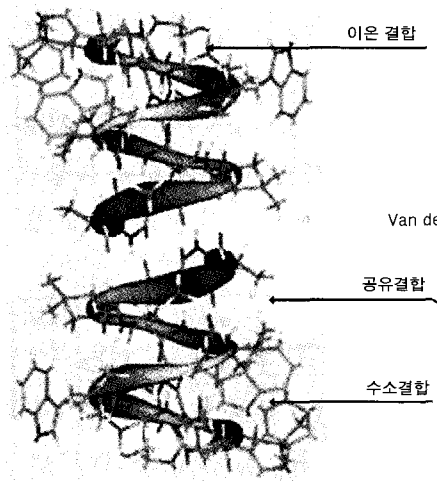
(3) 효소 저해

(3-1) 호흡 저해

살균제의 호흡저해는 다음의 4단계로 나누어진다.

가. -SH 저해 (탈수소 효소 저해)

-SH 저해의 반응 예는 다음과 같다.(표 8 참조)



▲【그림 4 . 단백질의 고차 구조】

살용 살균제	반응식
ClHg ⬡-COOH	RSH Cl -- Hg ⬡-COOH
요오드화초산	R - S-H I-CH2COOH
요오드화 안식향산	RS-H / RS-H I-O-C6H4COOH
요오드(Iodine)	2RS-H + I_2 → R--S--S--R + 2HI
불포화케톤	RS - → / H - → O=⬡=O N - C_2H_5O
3가 비소화합물	R-SH Cl / R-SH Cl 〉 ASR

살용 살균제	반응식
Tolylchloromethane	CH - CH - COOH + Cl - C - Cl (SH, NH_2 S) → CH2 -- CH - COOH (S, N) C (=S) + 2HCl
Isochiocyanate	R-N=C=S + SHR′ → R-N-C-S (H, SR′)

《표 8. 호흡 저해 작용을 지닌 살균제의 종류 및 반응식》

나. 2 - 4 단계는 다음과 같다.

NO	단계	상용 살균제	반응 기구
2	금속 효소 저해	KCN, 8-Oxyquinoline Diethyldithiocarbamate	금속 킬레이트 결합
3	산화적 인산화 저해	2, 4 dinitrophenol, P-Nitrophenol	명확하지 않다
4	Slater 인자 저해	호박산의 경우 Slater 인자는 안티마이신 A(안티피클린 이모친 병균에 대한 항생물질)에 의해 저해한다.	

(3-2) 대사 저해

효소저해를 대사면에서 보면 효소의 작용기에 대한 저해와 효소단백질의 변성에 의한 불활성이 있다. 여기에는 킬레이트제, 중금속, 아미노산, 결합파괴제 등이 있다.

(4) 길항 작용

대사물질과 물리적 성상이 유사한 물질에는 약리작용이 있는 것이 알려져 있다.

이 유사성에는 법칙성이 있어 이것을 등배(Isosterism)이라 한다(표 9 참조)

《 표 9. 수소화물의 이동법칙 》

A / B / C	IV	V	VI	VII	O	I
	6	7	8	9	10	11
0	C	N	O	F	Ne	Na^+
1	CH	NH	OH	FH		
	CH_2	NH_2	OH_2	FH_2^+		
2	P	S	CH_3	NH_3	OH_3^+	
3	PH	SH	CH_4	NH_4^+		
	PH_2	SH_2				
4	PH_3					

표 9 에 나타난 것과 같이 유사물질의 전부가 이 법칙에 일치하지는 않으나 길항 물질은 효소분자의 분자구조를 파괴하거나 기타 작용기의 구성물질에 변성을 일으켜서 살균효과를 나타낸다.

대사물질의 구조변화의 구체적인 예는 많으나 실제 플랜트의 현상을 집약하여 본 결과 구조변화의 법칙성과 같은 법칙이 나타날 수 있다.

※ 등배성에 대해

Grimm에 의해 완성된 수소화물 이동법칙 (Hydride displacement law)은 어떤 원자에 H가 결합되어 있으면 H의 수에 따라 주기율표의 오른쪽 원자와 물리적 성상이 비슷한 사실을 나타낸 법칙이 있다. 이와 같이 H원자의 결합이 오른쪽의 원자와 성상이 유사한 것. 즉 외곽 전자의 합이 같은 분자 또는 원자단이 서로 성상이 비슷한 것을 등배성이라 하며, Erlenmeyer는 물리적 성상이외에 약리작용의 면에서도 유사성을 갖고 있다는 것을 제창하였다. 예를 들어 국소마취의 작용을 갖고 있는 Procain이 분자의 O를 S나 NH로 교체하여도 국소마취 작용을 갖고 있는 것은 이 법칙에 잘 들어맞는 경우이다.

《 표 10. 미생물 변성의 종류 》

CASE	반응예
COOH기를 산성의 강기 또는 약기로 변경하는 경우	COOH → SO_3H (설폰산기) → SO_2NH_2 (설폰 아미드기) → -CO (케톤기)
환상구조의 일부를 변경	C → NorO, N → C, S → N, S → C, S → O
알킬측 체인을 할로겐으로 치환	CH_3 → Cl, H → F
아미노기를 수산화기 또는 수산화기를 아민기로 변경	NH_2 → OH, OH → NH_2, H → OH, H → NH_2

다음호에 계속…