

## 특정유해물질중

# 크롬처리 기술



李圭星

(환경처 기술감리위원)

Chromic hydroxide는 3가 크롬용액에 알칼리를 가하면 크롬은 옅은 청색을 띤 콜로이드상 수산화크롬이 되어 침전분리된다. 그러나 6가 크롬은 침전되지 않는 바 3가 크롬으로 하여 침전이 가장 많이 되는 최적 pH범위는 7.5~8.5이나 pH9.5 이상이 되면 수산화크롬은 미량이지만 재용해되기 시작해 침전이 나빠지게 한다.

### 1. 환원반응

일반적으로 이론이 양전하를 증가시키거나 음전하를 잃는 것을 산화라 하며, 그 반대 반응을 환원이라 말한다. 산화환원전위(ORP)는 화학반응시 산화와 환원 반응이 동시에 일어나는데 이때 가역적으로 전자를 주고 받을 수 있는 두개의 전위, 즉  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$ 가 동시 함유된 폐수 중에  $P_1$ 같은 침식되지 않는 전극을 넣으면 전극과 용액 사이에 전위차가 발생하며 이를 말한다. 이때 ORP전위가  $-100 \sim -400$ mv정도로 낮으면 강한 환원성 물질을 나타내고  $+200 \sim +800$ mv일 때는 산화반응 생성물의 존재를 의미한다. 한편 산화환원전위를 구하는 식은 다음과 같다.

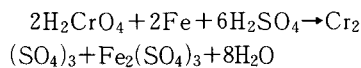
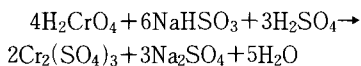
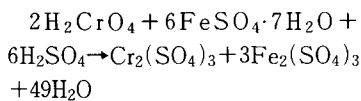
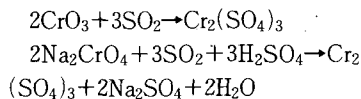
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \left( \ln \frac{C_1}{C_2} \right)$$

여기서,  $E_0$ : 표준산화환원전위

$C_1$ : 산화체  $Fe^{3+}$  농도  
( $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ )

$C_2$ : 환원체  $Fe^{2+}$  농도

크롬폐수에서 크로메이트를  $SO_2$  및 황산염( $FeSO_4$ ,  $NaHSO_3$ ), Fe에 의한 크로믹이온의 환원반응은 강산성하에서 실시해야 한다.



상기 환원반응은 pH 2.5~2.8 범위에서 ORP 250~300mv 정도에서 실시해야 한다. 일반적으로  $Cr^{6+}$  1mg/l를 처리하는데 필요한  $SO_2$ 는 0.96~2mg/l,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 는 8.34mg/l,  $Na_2SO_3$ 는 3.78mg/l와  $NaHSO_3$ 는 0.05mg/l 정도이었으며, 반응시간은 15~30분 정도이었다.

### 2. 중화반응

$Cr^{6+}$ 을 환원시켜  $Cr^{3+}$ 을  $Cr(OH)_3$ 로 침전하는데 수산화용집법은 가성소다법, 가성소다+용집제법, Lime법, 가성소다+Lime법, 가성소다+Lime+용집제법, Lime

+용집제법 등이 있다. 이때 침전 생성과 용집시 pH도 아주 중요하며 pH9 이상이 되면 일단 생산한 수산화크롬이 착화합물을 만들어 재차 용해되어 이를 처음과 같이 pH2~2.5로 한번 더 착화합물을 분해하면서 환원시켜 pH8로 유지해 다시  $Cr(OH)_3$ 로 침전시켜야 됨을 환경관리인 여러분은 알아두어야 한다. 일반적으로  $Cr^{6+}$  1kg을 환원침전시키면 슬러지는 대체로 5.9kg 정도가 생성된다. (dry type)

현장에서 가성소다공법과 가성소다법에 용집제를 사용한 공법을 Lime공법과 비교해 보면 다음과 같다.

- (가) 슬러지의 침강이 늦고 고액분리가 나쁘다.
- (나) 침전물의 걸보기 비중이 작다.
- (다) 슬러지는 가벼운 제라틴현상으로 탈수가 곤란하다.
- (라) 처리수에 현탁물이 많고 용존 크롬량이 많다.

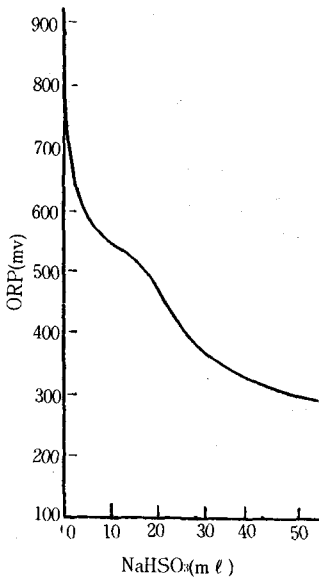
한편 가성소다 대신에 석회를 사용하면 다음과 같은 특징이 있다.

- (가) 구입하기 쉽고 가격이 싸다.
- (나) 슬러지의 침강속도가 빠르다.
- (다) 부산물로  $CaSO_4$ 의 침전이 가벼운 제라틴상의 수산화크롬 침전물과 공존하여서 고액분리를 좋게 한다.
- (라) 처리수는 ss농도가 낮아 깨끗하다.

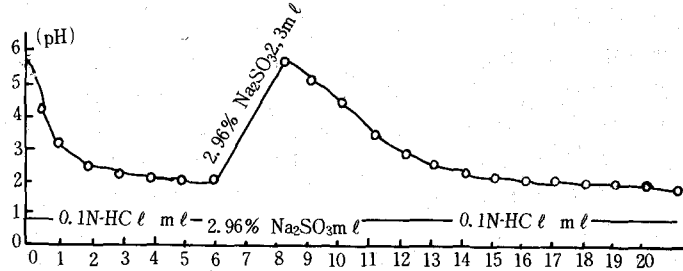


- (마) 과잉 석회(Lime)을 가해도 용존크롬양이 적다.
- 그러나 단점은 다음과 같다.
- (가) 소석회는 용해도가 낮아서 0.05N 정도이다.
- (나) 석회첨가시 milk상으로 되어 크롬폐수와 반응할 때 고체상 소석회가 용해반응되기 때문에 반응시간이 많이 소요된다.
- (다) 잔류 소석회 고체덩어리가 점차 용해하여서 처리수의 pH를 높여 방류수를 알칼리성으로 만들어 다시 중화반응 설비하여야 한다.
- (라) 정량주입펌프, 교반기, 탱크 등 장치내부에 scale을 부착시킨다.
- (마) 부산물인  $\text{CaSO}_4$ 의 용해도는 약  $5000\text{mg}/\ell$  이어서 고농도 경수를 나타내는 바 중수 등으로 재사용될 수 없다.
- (바) 슬러지 발생량이 많다. 예를

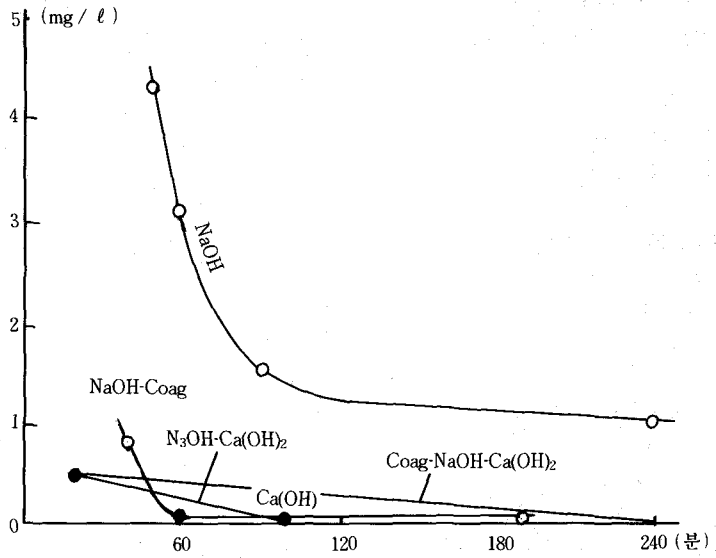
(범례 1) 크롬폐수를 pH2.5로 유지한 후  $\text{NaHSO}_3$  주입에 따른 ORP 적정곡선



(범례 2) 크롬폐수의 중화와 환원곡선 (pH5.8, Cr262mg / ℓ, 50m ℓ)



(범례 3) 크롬폐수와 중화, 응집실험에 따른 곡선



들면  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 보다 부산물  $\text{CaSO}_4$ 가 약 2배 정도로 더 발생된다.

### 3. 가장 바람직한 크롬처리 운전

6가크롬폐수를 환원진행을 알기 위해서는 색변화를 보면 알 수 있는데 환원조에서 약품주입시 pH 5.8까지는 본래 식인 황색~적색이나 pH 2~2.5에서 현저하게 환원반응되어 황적색은 없어지고 청자색으로 될때  $\text{NaHSO}_3$ (중아황산소다)용액을 가하면 용액은 파랗게 된다. 이 폐수를 혼합조로 자연유하식으로 보내  $\text{Cr}^{3+}$ 으로 환원된 폐수에

가성소다와 Alum응집제를 투입하는데 가성소다로 pH 8~9로 유지해  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 로 만들고 동시에 Alum을 투입하여 응집제로 보내져 Polymer와 폐수는 완속교반으로 floc이 되어 다시 침전조로 보내져 고액분리되어 슬러지로 인출시키면 된다. 이때 수산화크롬침전은 그 형, 크기, 겔보기비중, 침강속도, 여과난이도, 케이크함수율 등을 고려한 Jar Test 결과에 따라 많은 관찰로 연구개발되어야야만 되며, pH meter, ORP meter, 정량주입펌프에 scale 및 slime 없도록 관리를 철저히 할 것과  $\text{H}_2\text{SO}_4$  약액조내에는 교



반을 배제하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mist 발생이 없도록 해야 한다.

특히 약품을 환원조, 혼합조, 응집조에 투입시는 유입부에 각각 baffle을 만들어 주입시킬 것과 가능한 각 약품반응조는 폭=길이≤유효수심으로 설비해 사각존(dead space)없도록 할 것과 impeller는 급속교반기일 경우 propeller type을 완속교반기일 경우는 paddle type를 선정해야만 된다.

그러나 현장에서 환경관리인 여러분이 생산공정에서 원료가 바뀌진다거나 제품이 달라질 경우마다 중화곡선, ORP 적정곡선, 중화와 환원곡선을 자꾸 plot해서 운전에만전을 기하고 이에 대한 대책을 수립함이 가장 안전하고 경제적이며 효율적인 공법임을 상기시키고저 한다.

#### 4. 이온교환수지법

산업의 현저한 발전과 인구의 도시집중화는 온 지구가 공포에 떨 정도로 커다란 환경오염문제를 야기시키고 있다. 특히 용수가 급격히 증대되어 수자원의 고갈문제를 closed up되었다.

원래 이온교환수지(Ion Exchange Resin)는 연수나 순수의 제조를 목적으로 조제되었으나 개량과 장치면의 진보에 따라 당류, 호르말린, 아미노산 등의 특수한 용액의 정제로 이용되었고 최근에는 중금속함유 폐수를 전처리한 후 후처리에 광범위하게 이용되고 있다.

이온교환수지법은 폐수의 종류, 양, 농도 등에 따라서 응용범위는 한정되었으나 순수나 폐수의 고도처리와 방류수의 회수재이용기술로서 아주 유용하다.

##### 1) 특 성

보통 이온교환법은 조작이 용이하고 설비비용도 비교적 싸고 설치면적이 적어도 되는 등 이점을 갖고 있기 때문에 폐수에 널리 사용

되고 있으며, 다음과 같은 특징을 갖고 있다.

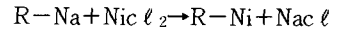
- ① 불순물농도가 낮고 특히 폐수량이 많을 경우에 유리하다.
- ② pH의 조정이 필요없고 저농도의 오염물질을 이온교환수지로 농축하는데 따라 폐액량이 적어지며 폐기가 용이하게 된다.
- ③ 유가성 중금속회수, 재이용이 가능하고, Cu, Ni, Cr, Hg, Pb, Cd, Zn 등은 적은 양으로도 독성이 강해 폐기되어서는 안되기 때문에 회수재사용할 필요가 있다.
- ④ 폐수로 부터 특정유해물질을 제거하고 폐수를 탈염수나 순수로 변화시키는데 따라 재사용이 가능하다. 폐수의 배출허용기준이 아주 엄격해짐에 따라 방류가 곤란하게 된다. 따라서 처리수를 공정에 재이용함에 따라 용수부족화에 대비함과 동시에 처리도 공정에 지장이 없을 정도로 처리하면 되며, 처리도 용이하게 된다.
- ⑤ 폐수의 시간적인 유량변화, 농도변화에 대해서도 처리가 용이하다. 약품첨가나 응집처리와도 달라서 이들 변화에 쉽게 적용될 수 있으며, 운전이 아주 용이하다.

##### 2) 폐수처리의 응용

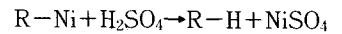
###### ① 니켈함유폐수일 경우

니켈도금세정폐수나 니켈정련공정에서의 중화침전처리한 다음 폐수 중에는 50~200mg/ℓ 니켈이 함유했다. 니켈은 크롬산만큼 독성은 없으나 청색으로 착색하고, 고가이어서 재회수처리를 하는 것이 바람직하다. 따라서 폐수 중에 니켈이온은 이온교환수지에 흡착하고 회수해서 도금공정에 재사용하는 것과 동시에 처리수도 니켈이온을 함유하고 있어서 세정수로 재사용하는 closed system이 최근에 많은 공정에 적용되고 있으며 이때 운용시 화학반응단계는 다음과 같다.

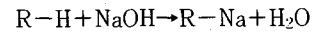
###### (1) 흡착단계



(2) 역세(용리)단계



(3) 재생단계



한편 처리수 중의 Ni<sup>2+</sup>은 물론 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등인 다가 양이온도 함유되지 않아서 연수이기 때문에 세정공정으로 재사용할 수 있다. 단, 동일계에서 순환사용하면 Na<sup>+</sup>이 축적되기에 주의할 필요가 있다.

또한 황산으로 Ni<sup>2+</sup>의 용리조작할 때 초기는 황산니켈만이 용리해지지만 후기에 황산과 혼합되어 배출된다. 따라서 황산니켈과의 황산혼합액은 회수황산조로 회수해서 다음 공정에 사용하면 pH5.2~5.7인 순도높은 황산니켈을 회수할 수가 있어 도금공정으로 재사용이 가능하다. 단, 본 장치의 재생수는 모두 연수가 사용되어야 한다.

###### ② 크롬함유폐수일 경우

일반적으로 크롬도금공장의 세정폐수 중에는 Cr<sup>6+</sup>이 10~100mg/ℓ 함유되었다. 6가크롬은 독성이 강하기 때문에 배출허용기준도 엄격하여 T-Cr은 2mg/ℓ 이하, Cr<sup>6+</sup> 0.5mg/ℓ 이하로 규제하고 있다. 따라서 폐수 중 6가 크롬은 계외로 배출하지 말고 크롬산(CrO<sub>3</sub>)으로서 회수하여 다시 도금공정으로 재사용하거나 처리수로 탈염된 크롬산도 전혀 함유되어 있지 않아 다시 세정공정으로 사용해도 closed system이 될 수 있다. 수지의 특성에 따라 교환용량은 큰 차이가 있으나 110g-CrO<sub>3</sub>/ℓ-resin 이상이며, 흔히 크롬산나트륨의 탈나트륨에 대해서 크롬농도를 될 수 있는대로 고농도로 회수하기 위해 복층상수지탑을 이용해야 하며 이때 다음 식의 반응에 의해, 1원자나트륨수지와 크롬산수소나트륨으로밖에 제거할 능력이 없다.

