

도금폐수중의 유해물질 (중금속 및 시안) 처리를 위한 제철폐기물의 효율적 이용 방법 (Ⅱ)

An Effective Method to Remove Toxic Materials in Metal Plating Wastewater by Steel Mill Wastes (Ⅱ)

현재혁 · 김민길 · 백정선 · 조미영

충남대학교 환경공학과

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the efficiency of steel mill slag and sludge in removing heavy metals and cyanide in metal plating wastewater. Laboratory experiments were performed with jar tester. The tests were performed at ambient temperature.

The results of tests showed that overall rates metals removed were greater than 90 %. Metals were removed from solution as the combined effects of adsorption and precipitation in alkaline condition. The removal efficiency of cyanide by steel mill wastes was above 90 % at optimum conditions.

In view of the test results and other engineering characteristics of steel mill slag and sludge, these industrial by-products from steel industry have a high potential to be used in metal plating wastewater treatment and were particularly beneficial.

1. 서론

도금폐수에 일반적으로 다량 함유되어 있는 오염물질은 시안과 크롬을 비롯한 아연, 구리, 카드뮴 등의 중금속과 암모니아 등이다. 현재 이들 물질을 처리하기 위해서는 각 물질별로 다른 처리공정이 필요하게 되며 이에 따른 많은 장치비와 약품비가 소요된다. 또한 복잡한 처리공정으로 인하여 각 오염물질별로 적절한 처리를 적용하지 못할 경우 처리 효율성 저하 및 미처리 방류가 발생하게 되며 이에 따른 환경피해는 심각한 단계에 이를 수 있다.

따라서 본 연구에서는 산업체에서 폐기물로 발생되는 제철폐기물을 도금폐수내의 여러 유해물질들을 제거하기 위한 수단으로 활용함으로써 방치되고 있는 산업폐기물을 재활용하고 영세성을 면치 못하는 도금공장에서 폐수처리를 위한 약품비 등의 경제적 부담을 경감시키는 것을 그 목표로 하였다.

II. 실험장치 및 방법

본 실험은 제강 슬래그와 제강 슬러지를 각 오염물질이 함유된 인공폐수 및 현장에서 발생한 실제 도금폐수와 일정시간 반응 시킨 후 상등액에 남아있는 오염물질 농도를 측정하는 회분식 실험방법을 이용하였으며 그림 1은 본 실험에 대한 개략적인 모식도를 나타낸 것이다. 본 회분식 실험방법은 먼저 시간에 따른 처리효율을 알아보는 평형실험과 여기서 얻어진 평형시간을 바탕으로 하여 도금공장의 현장폐액에 대한 적용 타당성을 알아보기 위한 실험으로 나누어 실시하였다. 반응은 Jar tester를 사용하였으며 온도는 상온을 유지하였다.

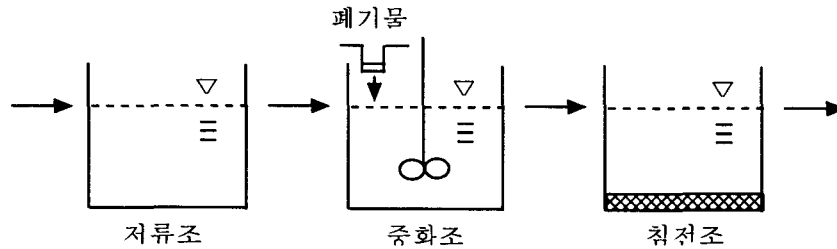


Fig 1. Schematic Diagram of Experiment Apparatus

III. 결과 및 고찰

1. 평형 실험 (Equilibrium Test)

가. 중금속 (아연, 구리, 카드뮴)

중금속에 대한 평형실험 결과 제철 폐기물로 인한 pH가 상승하면서 수분(數分)내에 침전 현상을 확인할 수 있는데 이는 중금속이 흡착제에 의한 흡착작용으로 인해서 제거될 뿐 아니라 폐기물 자체의 CaO 성분의 수화·분해작용으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되고 재용해 됨으로서 용액이 강한 염기성을 띠게 되어 금속이온의 수산화물 형태로의 침전에 의한 제거임을 시사한다. 각 중금속에 대해 수분내에 침전물 형성이 관찰되므로 충분한 침전제거가 되도록 2시간동안 7단계로 나누어 시료를 채취·분석한 결과 각 중금속에 대해 비교적 빠른 시간인 90분 이내에 약 90% 이상의 탁월한 제거를 보여주고 있다. 이는 pH 10 ~ 11 사이에서 각 중금속의 Hydroxide 및 Carbonate의 형성에 기인한 것으로 추측할 수 있으며 또한 철산화물에 의한 표면흡착, Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 양이온교환 등 여러기작이 복합적으로 작용한 것으로 사료된다.

나. 시안 (Cyanide)

시안 제거 평가를 위한 예비실험으로 평형도달시간의 결정은 초기 농도 100 mg/L에 대해 평형실험을 행하였다. 시안의 경우 초기 24시간 이내에 급격히 반응하여 그 농도가 현저히 감소하며 48시간을 전후로 하여 시안 제거의 최적을 나타내었다. 시안 제거시 다른 유해물질과 비교해서 제강 슬래그보다는 제강 슬러지의 처리효율이 비교적 높게 나타났는데 이는 폐기물과 반응시 용액의 pH가 pKa 값 이하로서 HCN 가스로의 유출가능성을 시사한다.

2. 회분식 실험 (Batch Test)

표 1은 H 사(社)에서 발생하는 도금폐수의 대표적인 오염물질 농도를 정리한 것으로 아연, 크롬, 암모니아 등을 다량 함유하고 있다.

Table 1. Constituents of a metal plating wastewater

(단위 : mg/L)

Wastewater	Heavy Metals					Cyanide	Ammonia
	Zn	Cr	Cd	Cu	Fe		
H Plating	480.0	180.0	40.0	26.0	2.5	48.0	200.0

가. 중금속 (아연, 구리, 카드뮴)

표 2는 아연, 구리, 카드뮴의 제거효율을 나타낸 것으로 세 가지 중금속은 용액의 pH가 상승함에 따라 용액내의 OH⁻ 이온 농도가 증가하며 다음식에 나타난 바와 같이 수산화물로 침전하는데 기인하는 것이다.

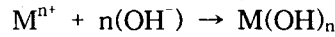


Table 2. Treatment efficiencies on plating wastewater by steel mill wastes

(단위 : mg/L)

	Zn			Cu			Cd		
	Initial	Final	R.E	Initial	Final	R.E	Initial	Final	R.E
Steel Slag	480.0	0.48	99.9	26.0	0.23	99.1	40.0	0.36	99.1
Steel Sludge	480.0	138.2	71.2	26.0	3.72	85.7	40.0	4.00	90.0

R.E : Removal Efficiency

제강 슬래그는 최고 99 % 이상의 아연, 구리, 카드뮴의 제거율을 보임으로서 약 20 ~ 30 % 정도 못 미치게 처리효율을 보이는 제강 슬러지보다 우수한 제거능을 보여주고 있다. 중금속 이온은 pH가 6 이하에서는 이온 상태로 존재하지만 pH 6 이상에서는 Cu(OH)₂, Cu(OH)⁺, Cd(OH)₂, Cd(OH)⁺, Zn(OH)₂, Zn(OH)⁺ 등 여러 형태의 화합물이 형성되어 결국 제강 슬래그나 제강 슬러지에 의한 중금속 제거에 영향을 주게 되는 것이다. Misra 등은 Ca²⁺, Fe²⁺ 이온들이 산성토양에서 Cu 흡착을 방해하여 흡착능을 감소하지만 pH 7.4 이상에서는 무시된다 하였다. 또한 Johnson은 거타이트 (Goethite, FeOOH)의 카드뮴 흡착능은 주로 pH에 따라 변화하여 pH 6 ~ 8 사이에서의 제거율이 최고 80 ~ 90 %를 나타낸다고 보고 하였다. 본 실험에서도 칼슘과 철이 다량 함유된 폐기물과 혼합시 pH가 10 ~ 11 사이로서 수산화물 침전과 제강 슬래그의 양이온 교환능이 모래의 CEC 3.0 meq/100 g의 최대 5배인 15.39 meq/100 g으로 중금속 흡착능에 영향을 미치는 요소로 작용하여 구리, 카드뮴의 제거능이 85 % 이상으로 이와 일치한다.

나. 시안 (Cyanide)

표 3은 시안처리제의 주입량에 따른 시안의 처리효율을 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 제강 슬래그 및 슬러지 주입량에 관계없이 반응 시작 후 약 72시간에 시안 제거에 90 % 이상의 최적을 나타내었다.

Table 3. Treatment efficiencies of cyanide by steel mill wastes

종 류	주입량 (g)	Initial (mg/L)	Final (mg/L)	R.E (%)
Steel Slag	1	48.0	2.93	93.9
	3	48.0	2.98	93.8
	5	48.0	3.60	92.5
	10	48.0	4.27	91.1
Steel Sludge	1	48.0	1.20	97.5
	3	48.0	1.10	97.7
	5	48.0	1.15	97.6
	10	48.0	1.10	97.7

R.E : Removal Efficiency

시안 이온은 일반적으로 용존 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으나 중금속 화합물에 대한 문헌을 조사한 바에 의하면 시안 이온과 금속이 결합된 중금속염들 중 여러 가지가 고형물의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 즉, 구리, 아연, 카드뮴, 니켈 등의 금속과 시안 이온이 결합한 물질들의 일부가 불용성인 것으로 보고되어 있으며 이의 형태는 구리와 은의 경우 시안 이온 1개와 결합한 형태이고 나머지 금속들은 시안 이온 2개와 결합한 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 시안은 낮은 pH에서 HCN 가스로 존재하여 대기중으로 방출하게 된다. HCN의 pKa값은 9.2로 이것은 pH가 9.2 이하의 경우 존재하는 시안의 종(Species)이 HCN 가스가 우세하다는 것을 의미하므로 HCN 가스로의 손실량을 알아보기 위해 실험에서 사용한 동일한 폐수를 폐기물 주입없이 48시간 동안 같은 조건으로 교반한 후 시안의 잔류량을 측정하여 표 4에 나타내었다. 인공폐액과는 달리 실제 폐수 적용시 폐기물 주입후 시안처리와 폐기물 주입을 생략한 후 시안처리시의 차 즉, 약 30 ~ 50 % 정도는 중금속 이온과의 착물형성과 폐기물내의 흡착현상으로 시안 이온이 수중에서 제거됨을 나타낸다.

Table 4. A Loss of HCN gas Conversion (W/O Steel Mill Wastes)

종 류	횟수 (회)	Initial (mg/L)	Final (mg/L)	R.E (%)
Steel Slag	1	48.0	27.7	42.3
	2	48.0	26.8	44.2
	3	48.0	28.6	40.4
	4	48.0	27.5	42.7
Steel Sludge	1	48.0	18.7	61.1
	2	48.0	17.5	63.6
	3	48.0	19.1	60.2
	4	48.0	19.7	58.9

R.E : Removal Efficiency

IV. 결론

1. 각 오염물질에 대해 중금속의 평형도달시간은 24시간 이내, 시안의 경우는 24시간 이내에 급격한 감소를 하여 48 ~ 72시간 이내에 안정화 된다. 각각의 오염물질들은 비교적 빠른 시간에 평형에 도달하는 것으로 나타났다.
2. 중금속 처리공정에서 pH 조절없이 pH 상승물질 (CaO, MgO)과 침전유발물질 (MnO,

SiO₂, FeO) 및 흡착성 물질 (Al₂O₃, Fe₂O₃, FeOOH)이 공존하고 있는 적은 양의 제철 폐기물을 주입하여 중금속을 처리한다. 특히 제강 슬래그인 경우는 아연, 구리, 카드뮴 등 세 중금속에 대해 99 % 이상의 제거율을 보여주고 있다.

3. 현재 일부 도금폐수 처리장에서는 발생폐수의 pH가 낮은 점을 이용하여 3가 크롬으로의 환원 후에 크롬처리를 선행하고 있다. 이는 CN 이온을 HCN 가스상태로 휘발시켜 작업자 에게도 치명적인 영향을 미칠 수가 있다. 본 실험에서 제철 폐기물을 이용, 실험한 결과 전체 95 % 이상의 시안제거에서 약 40 ~ 50 % 정도가 HCN 가스로의 전환이 이루어져 방출되며 약 40 ~ 50 % 정도는 제철 폐기물내로의 흡착제거가 이루어진다.

이상의 연구결과로 제철 폐기물이 현장에서 각종 유해물질을 제거하는데 효과적으로 이용될 수 있다는 결론을 얻게 되었다. 따라서 폐기물의 재활용 측면에서 뿐만 아니라 현장에서 폐수 처리시 단순화시킨 공정과 경제적/기술적 문제점이 적어 활용가치가 향상될 것으로 기대된다.