바닷물중의 Mg^{++} ion을 이용한 알카리성 산업폐수의 응집처리

이 상 일
<충북대학교 환경공학과 부교수>

■目 次■

1. 서론
2. 실험
 2.1 실험장치
 2.2 실험방법
3. 결과 및 고찰
 3.1 폐수의 성상과 초기 PH 및 바닷물 첨가농도의 영향
 3.2 복합폐수의 바닷물을 이용한 응집처리
4. 결론

1. 서론

알칼리 상태에서의 응집은 오염물질의 제거에 상당히 효과적이다. 제거되는 물질은 입자성물질(즉, biological floc), 콜로이드성 물질(즉, virus), 그리고 용존물질(즉, heavy metals) 등이며, 이러한 물질들은 pH가 높을때 형성된 불용성인 $CaCO_3$나 $Mg(OH)_2$와 공침하게 된다. 이러한 처리방법은 폐수중에 Mg^{++} 이온이 많을때 처리효과가 향상된다.[1, 2] 폐수중에 들어있은 혹은 외부로부터 공급된, Mg^{++} 이온은 pH가 높을때 수산화물인 $Mg(OH)_2$로 침전한다. 반응식은 다음과 같다.

$$Mg^{++} + 2OH^- = Mg(OH)_2$$

많은 연구자들에 의해 Mg^{++} 이온이 응집제로서 탁월한 효과가 있음이 밝혀졌다.[2, 3, 4] 특히 $Mg(OH)_2$의 침전물은 표면이 양전하를 $CaCO_3$의 침전물은 음전하를 띄고 있다.[5, 6] 따라서 $Mg(OH)_2$는 음이온성 현탁물질의 응집제로는 $CaCO_3$보다 효능이 월등하다.

바닷물은 석회응집(lime-seawater flocculation)에 의한 인제거[7-8] 및 미세조류(micro algae) 제거시 몇몇 연구자들에 의해 보조응집제로 사용되었다. 석회응집에 의한 인제거시, 2-3%(v/v)의 바닷물 혼합과 200-300mg/L의 lime으로 바닷물의 혼합이 없는 상태의 500mg/L의 lime을 사용한 것과 동일한 결과를 보였다.[7] 이때 인제거는 바닷물에 용존한 Mg^{++} 이온이 응집제 역할을 보조함으로서 증진되었고 처리수의 유출수는 바닷물을 첨가하지 않은 경우보다 훨씬 투명하였다고 보고되었다.

본 연구의 목적은 식품 제조공장이나 섬유 염색공장으로부터 배출되는 알칼리성 산업폐수가 Mg^{++} ion의 첨가에 의해 응집될 수 있는지를 검토하는 것이다. 본 연구에서는 Mg^{++} ion의 공급원으로 값싸고 풍부한 바닷물을 이용하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에서는 6개의 paddle을 가진 표준 jar test 실험장치를 이용하였다. Paddle의 크기는 2.54×7.6cm이었다. paddle과 shaft는 스테인레스강으로 만들어졌다. 교반장치에는 tachometer가 부착되어 0−320rev/min로 회전수를 조절할 수 있다. 평균속도구배값(mean velocity gardient, G)은 Cornwell과 Bishop[3]이 구한 paddle의 회전수와 G값의 상호관계를 이용하여 구하였으며, 본 실험에 사용한 jar는 아크릴로 제작되었으며, 크기는 11.5×11.5×25cm이다.

2.2 실험방법

본 실험에서는 초기(유입수)pH, 바닷물첨가농도 그리고 산업폐수의 성상이 실험변수로 사용되었으며, 본 실험에서 사용한 폐수는 청주공단내의 섬유염색폐수(C 타월), 식품제조산업폐수(C 식품), 레미콘폐수(H 레미콘) 그리고 청주시 도시하수 등이다. 강알칼리성 산업폐수는 식품제조공장에서 유리병을 세척하는 단계에서 얻어졌다. 가장 높은 pH는 12.8이었다. 세척을 하지 않은 경우에 pH는 9.8이었다. 각 폐수의 특성은 <표 1>에 나타내었다. 바닷물은 부산 해운대에서 채수하여 사용하였으며 이 바닷물의 염분도는 35‰이었다. 이때 바닷물중에 Mg^{2+} ion과 Ca^{2+} ion의 양은 각각 1,298mg/L, 378mg/L이었다. 본 실험은 크게 두개로 나누어 실험을 행하였다.

<표 1> 폐수의 특성 (단위 : mg/L)

폐수의 종류	COD	Filterable** COD	TSS	TKN	알칼리도	pH	color
염색폐수	610	360	350	140	1333	10.6	blue
식품가공폐수*	850	480	290	65	1333	12.6	yellow
가정하수	330	230	155	−	−	7.3	gray
레미콘폐수	−	−	87	−	360	12.3	clear

* pore size of 1.2 μm

** 병세척 폐수

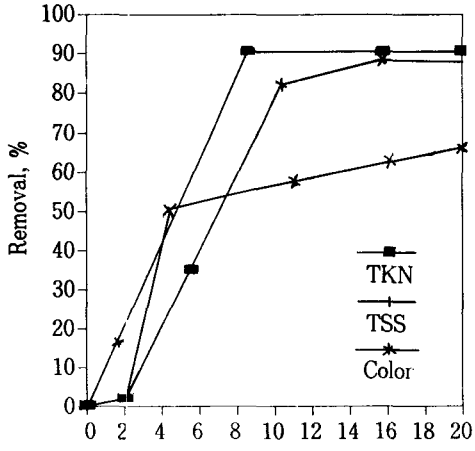
첫번째로는, 섬유염색공장 폐수와 식품제조산업 그리고 레미콘 산업으로부터 채수한 강알칼리성 산업폐수들에 대해 단지 바닷물 투입만으로 응집처리가 가능한지를 검토하였다. 응집실험시, 레미콘회사의 폐수에는 바닷물이 0−0.5% 그리고 다른 폐수는 0−20%(v/v)의 비율로 고속혼합 조건에서 시료용량이 2L인 각각의 jar에 첨가되었다. 혼합강도 220 sec^{-1}의 G에서 1분간의 고속혼합 후에 혼합강도를 21sec^{-1}로 감소시켜 20분동안 완속혼합을 행한 후 30분간 침전시켰다. 30분간의 침전시간 후에 약 250mL의 상징수를 jar의 상부로부터 1/3의 지점에서 채수하여 TSS, 색도, TKN, pH, alkalinity, turbidity등을 분석하였다. 바닷물을 이용한 응집에서 초기(유입수) pH의 영향은 식품제조 산업 폐수 만을 이용하여 관찰하였다. pH9.8인 식품제조산업폐수에 pH가 12.6인 같은 공장에서 배출되는 강알칼리성 폐수를 혼합하여 pH를 9.8−12.6으로 조정하여 실험하였다. 이때 바닷물의 첨가량은 용량비로 각조마다 5%, 10% 그리고 15%를 첨가하여 바닷물 첨가농도의 영향을 관찰하였다.

두번째 실험에서, 청주시 가정하수(pH 7.3)와 강알칼리성인 식품제조산업폐수를 혼합한 복합폐수를 사용하였다. 혼합비율을 조정하여 초기 pH가 7.3−12.0이 되게 조정한 후 바닷물 첨가량을 5%로 하여 응집실험을 행하였다. 응집조건은 첫번째 실험에서와 동일하게 행하였다. 모든 실험은 실온(25±2℃)에서 행하였다. 본 실험에서 분석한 TSS, TKN, Turbidity 등은 Standard Methods[10]에 의거하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

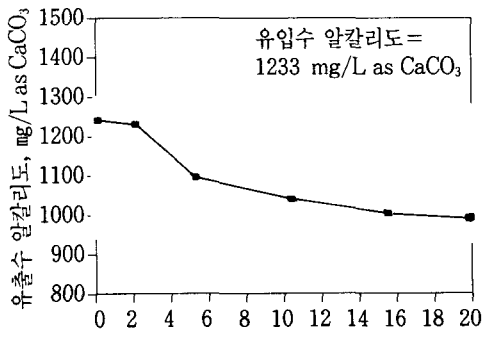
3.1 폐수의 성상과 초기 pH및 바닷물 첨가 농도의 영향

알칼리성인 염색공장 폐수에 적당량의 바닷물을 첨가함으로써 부유고형물과 질소성분의 제거효율이 높았으며, 상당량의 색도도 제거되었다. 바닷물을 주입하지 않았을 때는 응집현상이 발견되지 않았다. 10%의 바닷물을 주입시 염색폐수의 부유고형물질이 85%, 질소가 93%, 색도가 62% 제거되었다[그림 1]. 바닷물의 주입량을 조금만 증가시켜도 제거효율이 증가함을 알수 있었다. 응집반응이 진행됨에 따라 pH와 alkalinity가 감소하였다.[그림 2, 3]. 바닷물 농도의 증가에 따른 pH의 감소는 여러 연구자들에 의해 관찰되었다.[5, 6, 7, 8] 부유고형물질의 제거효율과 pH의 감소율간의 관계는 역비례관계로 관찰되었다. 이러한 사실은 pH의 감소율이 $Mg(OH)_2$ 형성량의 증가때문이라는 사실을 나타낸다. $Mg(OH)_2$ 형성반응은 OH^- ion을 감소시키고, 이는 또한 Mg^{++} ion의 농도가 높을수록 향상됨을 알수 있다. 유입수의 pH가 10.6－12.6의 범위에서는 바닷물의 농도가 증가하였을 때 total alkalinity가 급격하게 변화하였다. 이것 또한 Mg^+



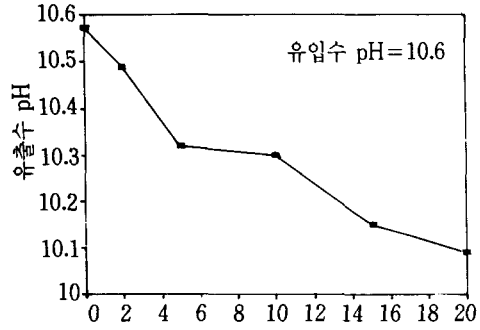
Seawater concentration, %(v/v)

[그림 1] 염색폐수의 바닷물 응집처리시 TSS, 색도 및 TKN 제거효율의 변화



Seawater concentration, %(v/v)

[그림 2] 염색폐수의 바닷물 응집처리시 유출수 알칼리도의 변화



Seawater concentration, %(v/v)

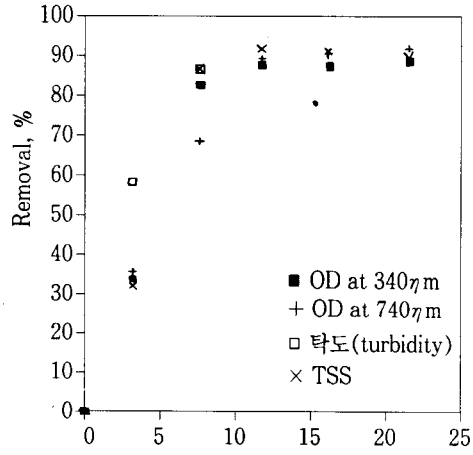
[그림 3] 염색폐수의 바닷물 응집처리시 유출수 pH의 변화

$^+$ ion이 증가함에 따라 $Mg(OH)_2$에 의해 OH^- ion이 감소되었기 때문인 것으로 사료된다.

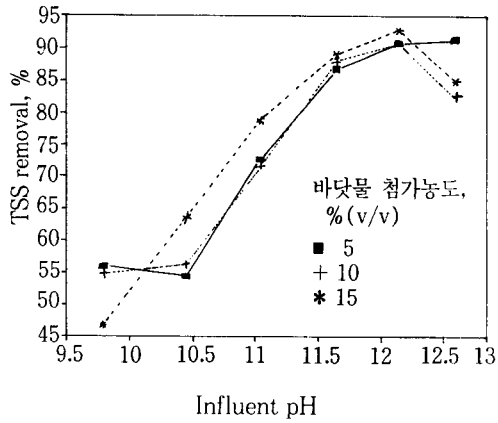
식품가공공장 폐수에 5%의 바닷물을 주입하여 효과적으로 TSS를 제거하였다[그림 4]. 전술한 바와 같이 응집반응이 진행됨에 따라 pH와 alkalinity가 감소하였다. 응집에 있어서 초기 pH가 12.6인 식품가공 공장폐수는 초기 pH가 10.6인 염색폐수와 비교하여 소량의 바닷물이 필요하였는데, 이는 pH가 매우 중요한 제어인자라고 생각이 된다[그림 5]. 바닷물 응집에 있어서 최대 제거효율은 pH 12.2에서 나타났으며, 최적 pH에서 바

닷물의 주입농도를 5% 혹은 그이상으로 주입하여도 제거효율의 증가는 없었다.

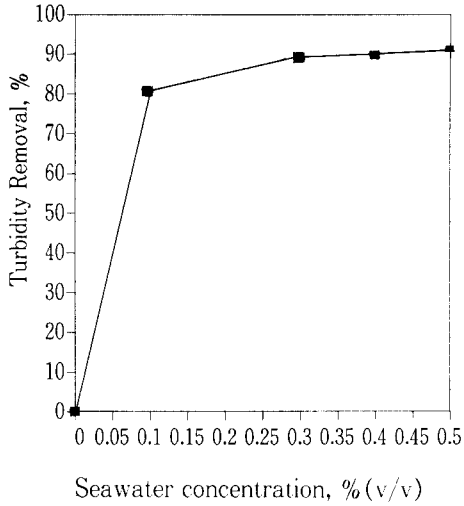
레미콘 산업폐수의 응집처리시, 섬유염색공장폐수나 식품가공공장폐수 보다 매우 작은 양의 바닷물이 필요하였다. 0.2%의 바닷물첨가로 상당한 탁도를 제거하였다[그림 6]. 이는 고형물질의 부유상태와 크게 관련이 있는 것으로 사료되고 있다.



[그림 4] 식품가공폐수의 바닷물 응집처리시 색도, 탁도 및 TSS 제거효율의 변화



[그림 5] 식품가공폐수의 TSS 제거시 유입수 pH의 영향



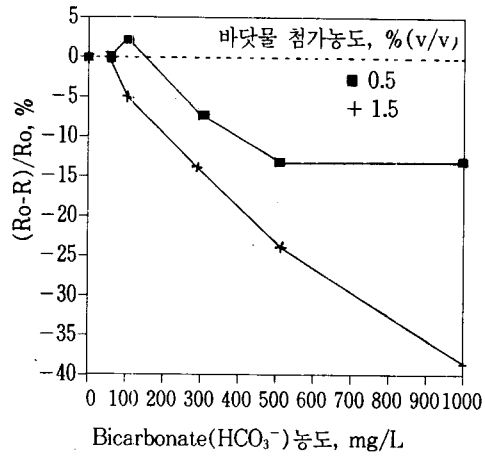
[그림 6] 레미콘폐수의 바닷물 응집처리시 탁도 제거효율의 변화

$Mg(OH)_2$의 형성은 pH10.7 이상에서 효과적인 것으로 알려졌다.[5, 7] 본 연구에 있어서 응집반응을 성공적으로 수행하기 위한 염색폐수의 초기 pH가 10.6인데 반해, 식품가공공장 폐수에서는 11.5 이상이었다. 이러한 차이는 CO_2의 농도가 평형에 도달여부의 차이라고 생각이 든다. 염색폐수는 채수후 하루간 실험실에서 방치한 후 응집실험을 수행한데 반해, 식품가공공장 폐수는 관로의 방류지점에서 채수하여 밀봉 후 바로 응집실험을 행하였다. 채수된 직후의 알칼리성폐수는 대기중의 CO_2와 평형에 이르지 못한것으로 생각이 든다. 응집반응 실험중, CO_2 gas는 용해되어 $Mg(OH)_2$의 형성을 방해하고 심지어는 이미 형성된 floc을 용해하는 요인이 된 것 같다. 공기중으로부터 용해된 CO_2의 대부분을 bicarbonate에서 carbonate로 전환시키며, 또한 $Mg(OH)_2$로 침전시키기 위해서는 충분한 양의 OH^- ion이 필요하다.[6, 10, 14] 몇몇 연구자들은 $Mg(OH)_2$의 형태로 응집된 슬러지에 CO_2 gas를 불어 넣어 줌으로써 마그네슘의 회수가 이루어진다고 하였다.[10, 11] 바닷물 응집에 대한

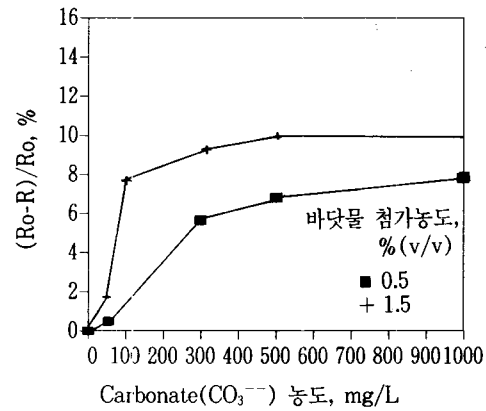
bicarbonate와 carbonate의 영향을 측정하기 위해 본 실험에서는 $NaHCO_3$와 Na_2CO_3를 응집시 주입하여 제거효율을 구한 것이 [그림 7, 8]과 같다. bicarbonate와 carbonate의 주입은 바닷물 응집에 영향을 주는 것으로 관찰되었다.

3.2 복합폐수의 바닷물을 이용한 응집처리

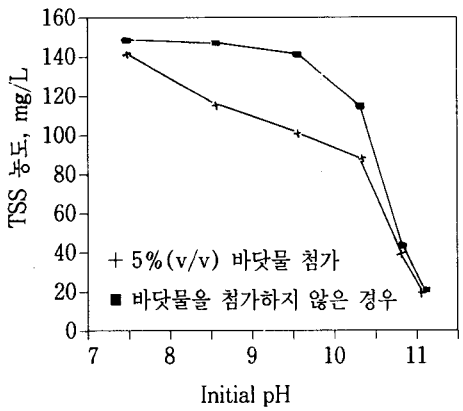
청주시 가정하수와 강알칼리성 산업폐수인 식품산업폐수를 혼합하여 pH를 10.7로 증가시킨 후 바닷물을 주입 후 응집침전한 결과 [그림 9]와 같다. 바닷물을 첨가하지 않고 pH를 11.0으로 하였을 때, 유출수의 TSS는 제거효율로 94%에 해당하는 10mg/L로 감소하였다. 이러한 제거에 대해, 도시하수 1L당 277mL의 식품제조산업폐수가 필요하였다. 유입수의 pH가 8.5에서 10.2의 범위에서 바닷물의 첨가가 응집효율을 조금 증가시켰다. 그러나 pH가 11.0에서 바닷물을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것과의 제거효율의 차이는 크게 나타나지 않았다. 이것은 가정하수내에 용존된 Mg^{++} ion이 $Mg(OH)_2$를 형성하기에 충분한 양이 용존되어 있었던 것으로 사료된다. 5%의 바닷물 첨가에서 바닷물중의 Ca^{++} ion이 pH 8.5에서 바닷물을 주입하지 않은 것보다 응집효율을 증가시켰다. 이러한 사실은 몇몇 연구자들에 의해서도 관찰되었다.[7] 또한 pH의 감소율은 전술한 결과와 비슷하였다. 이러한 결과로부터, 중성 혹은 약알칼리성 산업폐수에 이와 인접한 강알칼리성 산업폐수가 공급된다면 두가지 폐수에 있는 부유고형물질과 용존물질을 바닷물을 이용한 처리로 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.



[그림 7] 바닷물 응집처리시 Bicarbonate (HCO_3^-)의 영향



[그림 8] 바닷물 응집처리시 Carbonate(CO_3^{--})의 영향



[그림 9] 식품가공폐수와 가정하수의 복합폐수 처리시 유입수 pH의 영향

4. 결론

바닷물을 이용한 알칼리성 산업폐수처리 연구에서 얻을 수 있는 결론은 다음과 같다.

1. 바닷물을 이용한 산업폐수의 응집처리는 기술적으로 실용성있는 공정이다. 즉 원폐수의 pH가 11.5 이상이라면 소량의 바다물 첨가만으로도 TSS뿐만아니라, 색도나 용존성 COD와 같은 용존물질도 상당량 제거할 수 있다.
2. 바닷물을 이용한 알칼리성 산업폐수의 처리시 부유고형물질 제거의 주 반응 기작은 $Mg(OH)_2$의 형성 및 침전이다.
3. 바닷물을 이용한 응집 처리시 부유고형물질의 제거효율은 초기(유입수) pH, 바닷물의 첨가농도에 달려있다. 또한 최적의 pH와 바닷물의 첨가농도는 폐수의 성상에 따라 크게 좌우된다.
4. $Mg(OH)_2$의 형성은 폐수중의 HCO_3^-에 의해 방해되고, 반면에 CO_3^{2-}에 의해 증진된다.
5. 바닷물을 이용한 처리방법은 해안의 도시나 산업으로부터 유출되는 알칼리성 폐수를 처리하는데 효과적이다.

참고문헌

1. Folkman, Y. and Wachs, A.M. (1973) Removal of Algae from Stabilization Pond Effluents by Lime Treatment, Wat. Res, 7. 419－435.
2. Friedman, A.A. and Peaks, D.A. and Nichols, R.L. (1977) Alage Separation from Oxidation Pond Effluents. J. Wat. Pollut. Control. Fed. 49, 111－119.
3. Cornwell, D.A. and Bishop, M.M. (1983) Determining Velocity Gradients in Laboratory and Full Scale Systems. J. AWWA 53,
4. APHA (1985) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 16th eddition. American Public Health Association, Washington, D.C.
5. Benefield, L.D., Judkins, J.F.Jr. and Weand, B.L.(1982) Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall, New Jersey.
6. Vrale, L. (1978) Chemical Precipitation of Wastewater with Lime and Seawater. Prog. Wat. Technol. 10, 645.
7. Ayoub, G.M. and Koopman, B. (1986) Algal Separation by the Lime-seawater Process. J. WPCF. 58, 924－931.
8. Ayoub, G.M. Lee, S.I. and Koopman, B. (1986) Seawater Induced Algal Flocculation. Wat. Res. 20, 1265－1271.
9. Leentvaar, J. and Rebhun, M. (1982) Effect of Magnesium and Calcium Precipitation on Coagulation-Flocculation with Lime. Wat. Res. 16, 655－662.
10. Thompson, C.G., Singley, J.E. and Black, A. P.(1972a) Magnesium Carbonate-a Recycled Coagulant. J. AWWA. 64, 11－19.
11. Thompson, C.G., Singley, J.E. and Black, A. P.(1972b) Magnesium Carbonate : a Recycled Coagulant-Ⅱ. J. AWWA. 64, 93－99.
12. 이상일, 서인석, 조항문, 임족국(1989). 농어촌 소규모 공단 및 공단의 오·폐수 처리 기술－해수에 의한 알칼리성 산업폐수 처리기술 개발－. 한국 환경과학 연구 협의회
13. 서인석(1990). 바닷물을 이용한 산업폐수의 처리. 충북대학교 석사학위논문