



도금폐수중의 유해물질(Cr^{6+} , CN^-)제거를 위한 제철 폐기물의 재활용 기술

현재혁 · 김민철 · 김수정

I. 서론

도금폐수는 소규모 공장 또는 대규모 공장의 일부공정에서 배출되며 대체적으로 배출량은 소량인 것으로 알려져 있다. 도금폐수에 보편적으로 함유되어 있는 오염물질은 시안과 크롬을 비롯한 아연, 구리, 카드뮴 등의 중금속과 암모니아 등으로 현재 이들 물질을 처리하기 위해 서는 물질별로 각각 다른 처리공정이 필요하게 되며 이에 따른 많은 장치비와 약품비가 소요된다. 하지만, 국내의 경우 대개의 도금업체들은 영세성을 면치 못하고 있어 도금폐수를 경제적으로 처리할 수 있는 방안 개발이 시급하다고 할 수 있다. 또한 현재 발생하는 도금폐수 중 크롬 및 기타 중금속의 처리를 위하여는 폐수의 낮은 pH변화가 요구되므로 작업상 위해 요건이 발생될 수 있고 경제적 부담요소로도 작용할 수 있다. 즉, 도금폐수는 산성 pH상태로 발생하는 경우가 대부분이며 산성 pH범위에서는 크롬의 환원이 용이하므로 일부 도금폐수 처리업체에서는 크롬의 환원을 용이하므로 일부 도금폐수 처리업체에서는 크롬의 환원을 우선적으로 실시하게 되고 이에 따른 시안가스의 발생을 피할 수 없게 되어 작업자에게 치명적인 영향을 미치는 경우도 배제할 수 없다.

따라서 본 연구에서는 산업체에서 폐기물로 발생하는

제철 폐기물을 도금폐수내의 6가 크롬 및 시안 이온을 제거하기 위한 수단으로 활용함으로써 방치 되고 있는 산업폐기물을 재활용하고 영세성을 면치 못하는 도금공장에서 폐수처리를 위한 약품비 등의 경제적 부담을 경감시키는 것을 그 목표로 하였다.

II. 실험재료 및 방법

제강 슬래그와 제강 분진의 XRD 분석결과 제강 슬래그는 SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO 가 주성분으로 이루어져 있으며 제강분진은 결정질 상태가 불량하여 광물조성을 파악할 수 없다.

본 실험에 사용된 시료들의 기본적인 물리적 성질을 Table1에 나타내었고 각 시료의 환경에 대한 위해도 특성평가인 용출시험결과는 Table2에 나타내었다. 철의 경우 용출시험시 pH6부근에서는 제강 분진에서만 0.62mg/L가 검출되었으나 전량시험시 pH1이하에서는 다량의 철분이 제강 슬래그와 제강 분진에서 검출되었다. 이는 제강 슬래그나 제강 분진성분의 25%~70%가 철분인 점과 낮은 pH인 경우 산화철의 용해도가 급격히 증가되어 수중의 철이 농도를 증가시키지 때문이다.



Table 1. Physical properties of steel mill wastes

sample properties	steel mill slag	steel mill dust
mean diameter(μm)	22.18	17.53
specific gravity	3.66	4.45
pH	12.23	11.93

일반적으로 용출수에 대한 시험은 용출수의 성분, 용출되어 나오는 물질들의 양 그리고 용출수가 어떤 환경에서 용출되는가를 평가하는 것으로 주로 폐기물의 주위환경에 미치는 영향을 예상하는데 사용되어진다. Table2에 나타난 바와 같이 유해성 기준항목은 불검출 수준으로 폐기물을 사용할 때 환경적으로 무해한 것으로 판단된다.

Table 2. Heavy metal contents of leachate from steel mill slag and sludge(unit:mg/L)

	type	As	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
Digestion	steel mill slag	0.004	0.3	9.92	570	0.2	11.88	0.12	4.4	ND
	steel mill dust	0.004	0.38	12.94	686	0.24	15.34	0.16	5.6	ND
Leachability	steel mill slag	ND	ND	3.60	ND	ND	1.38	ND	ND	ND
	steel mill dust	ND	ND	2.62	0.62	ND	2.08	ND	ND	ND

2.1 실험수의 물리·화학적 특징

실험대상폐수는 H도금사의 폐수로 Table3에 대표적인 오염물질 함유량을 나타내었다. H 폐수는 아연도금 폐수로 중금속 성분중 아연, 크롬이 다량 함유되어 있으며 구리, 카드뮴, 철이 일부 포함되어 있다. 또한 자연적인 분해가 이루어지지 않고 심한 독성을 띠는 시안과 암모니아가 다량 함유되어 있다.

Table 3. Constituents of a metal plating wastewater (unit:mg/L)

wastewater	heavy metal					CN ⁻	NH ₃
	Zn	Cr ⁶⁺	Cd	Cu	Fe		
H metal plating	480.5	179.5	40.2	26.1	2.5	47.5	204.0

2.2 실험방법

2.2.1 평형실험(Equilibrium test)

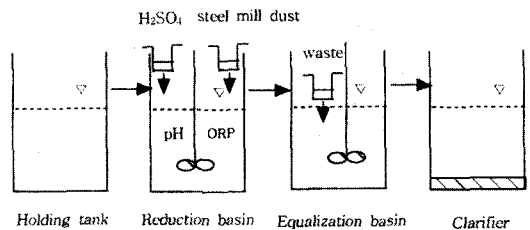
1) 6가 크롬(Cr⁶⁺)

Fig.1에 나타난 바와 같이 크롬제거의 평행도달시간을 알아보기 위한 예비실험으로서 초순수를 이용하여 제조된 6가 크롬 200mg/L의 용액을 시료와 반응시키면서 시간에 따른 제거 추이를 조사하였다.

크롬의 평형실험은 Cr⁶⁺에서 Cr³⁺로의 환원과정과 Cr³⁺의 수산화물 침전의 2단계로 나누어 실시하였다.

먼저 철 산화물을 많이 함유한 제강분진을 이용 환원의 최적조건인 시간과 양을 결정하여 이후 상등액을 취해 시료와 반응시키면서 상등액의 크롬 농도를 측정하였다.

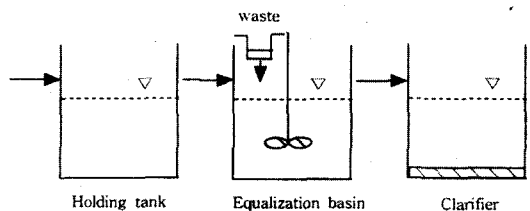
Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus(chromium).



2) 시안(CN⁻)

Fig.2에 나타난 바와 같이 시안제거의 평행 도달 시간을 알아보기 위한 예비실험으로 시안함유 인공폐액 100mg/L의 용액을 시료와 반응시키면서 시간에 따른

Fig. 2. Schematic diagram of experiment apparatus(cyanide).





제거 추이를 알아보았다. 또한 HCN 가스로의 전환손실의 양을 알아보고자 동일시료에 폐기물 주입없이 교환하여 HCN가스로의 전환율을 검토하였다.

2.2.2 회분식 실험(Batch test)

회분식 실험은 평형 실험 결과를 바탕으로 하여 H도 금사의 실제폐수를 가지고 제거율이 어떻게 변화하는지 알아보기 위한 실험으로 다른 나머지 조건들은 평형 실험과 같게 유지하였다. 첫째, 각 오염물질들의 농도를 고정시키고 폐기물의 양에 따른 영향을 알아보기 위해 각 오염물질 함유폐수 500ml에 제강 슬래그, 제강 분진, 1, 3, 5, 10g별로 주입량을 달리하여 처리효율을 비교·검토하였다. 둘째, 오염물질별 반응조 운전시 교환 정도의 영향, 폐기물 주입량 등의 인자를 도출하였다. 셋째, 크롬 함유 폐수 처리시 6가 크롬의 환원을 기존의 상품화된 환원제와 철산화물이 다량 함유된 제강 분진을 사용하여 환원 시간, 환원 능력을 비교·검토하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 평형실험(Equilibrium test)

1) 6가 크롬(Cr^{6+})폐수의 환원과정

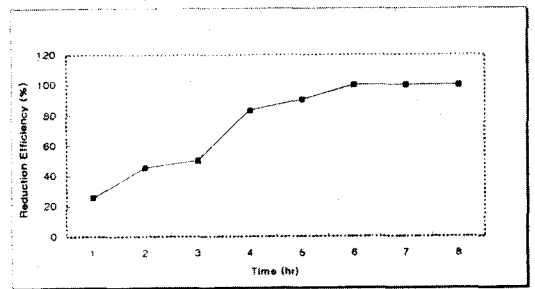
본 연구에서는 pH2에서의 환원과정을 진행하기 위해 황산을 첨가하였으며 환원제로는 철산화물을 다량 함유하고 있는 제강 분진과 시중에서 상품화 되고있는 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 이용, 환원능력을 비교·검토하였다.

Table 4에 6가 크롬 200mg/L 함유폐수에 환원제량

에 따른 환원시간과 환원능력을 비교하여 나타내었다.

황화철은 3g 주입시 환원시간 1시간만에 약 80%의 환원능력을 보이며 주입량 증가에 따라 환원능력은 더욱증가하여 거의 100%에 이르는 능력을 가졌다. 이에 반해 제강분진은 약 10g주입시 약 99%의 환원능력을 보여주었다.

Fig. 3. Reduction efficiency in accordance with time variation



환원시간면에서는 제강 분진 주입시 최소 6시간 이상의 반응시간이 필요한 것으로 관찰되었는데 소규모 도금공장에서는 크롬 폐수 발생량이 많지 않기 때문에 환원이 100%정도 이루어진다면 환원시간이 다소 길어지는 것은 현실적으로 문제가 되지않는다. 따라서 철산화물을 다량 함유한 제강 분진을 이용, 크롬 3가로의 환원 적용시 기존의 상품화된 환원제를 사용할 때와 능력면에서 별차이가 없음을 알 수 있다. Fig. 3은 10g의 제강 분진을 이용, 시간에 따른 환원능력을 나타낸것이다.

2) 제강 슬래그 및 분진 투입시 교환강도의 영향

응집처리된 폐수의 침전특성에는 여러가지 요인에 의해 좌우된다. 여러 학자들의 연구결과에 의하면 초기 교환강도와 관련된 물리적인 변수가 응집·침전에 상

Table 4. Reduction efficiency in accordance with steel mill dust quantity and time variation(unit : %)

Reduction Agent	1 g		3 g		5 g		10 g	
	reduction time	reduction rate	reduction time	reduction rate	reduction time	reduction rate	reduction time	reduction rate
steel mill dust	6	10.5	6	60.7	6	72.1	6	99.9
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1	41.7	1	80.5	1	99.9	1	99.9



당히 중요함을 알 수 있다. 그러므로 응집제의 종류에 따라 교반강도를 달리하여야 하며 알루미늄, 철, 마그네슘의 수산화물에 의한 응집물은 쉽게 부서지는 경향이 있으므로 교반강도를 낮게 유지하여야 하고 탄산칼슘(CaCO₃)에 의한 응집물은 단단해서 보다 큰 교반강도가 적합하다. 본 실험에서는 수산화물 침전 유도체를 폐기물내의 산화칼슘(CaO)성분을 이용할 경우 초기교반강도가 응집·침전시 미치는 영향을 알아보기 위하여 환원제(제강분진 10g)를 주입하여 환원시킨 후 실험하였다. 교반강도를 30rpm에서 250rpm의 7단계로 변화시키면서 반응시킨후 30분 동안 자연침강을 이용, 고액 분리 후 잔류농도 결과를 Table5에 나타내었다.

Table 5. Effects of mixing intensity on the precipitation by steel mill wastes

parameters/mixing intensity (rpm)	30	60	90	120	150	180	250
steel mill wastes(g)	steel slag	5	5	5	5	5	5
	steel dust	5	5	5	5	5	5
Total Cr in supernatant (mg/L)	steel slag	0.21	0.27	0.30	0.23	0.19	0.25
	steel dust	98.2	97.4	95.2	101.5	100.2	96.5

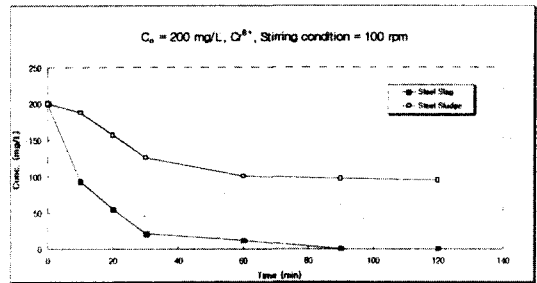
Table5에 의하면 교반 강도에는 별차이없이 제강 슬래그는 약 99%, 제강 분진은 약 50%정도의 처리효율을 보임으로서 교반강도가 크롬페수의 응집 처리시 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

3) 크롬(Cr⁶⁺)페수의 환원 후 침전과정

환원과정을 거친 상등액을 취해 2차 반응 후 시간에 따른 제거율을 살펴본 결과 제강 슬래그는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 60분 이내에 급격히 반응하여 120분 이내에 제거율이 안정화되어 약 99%이상의 제거율을 보였다. 반면 제강분진은 평형농도에 도달했을때의 pH가 약 6정도로 제거효율이 약 50%로 제강 슬래그에 비해 낮은 결과를 나타냈는데 이는 환원 과정시 황

산 주입으로 인한 용액이 강산성을 띠고 있는 것에 pH 상승효과가 저하된 결과라 사료된다.

Fig. 4. Equilibrium test for steel mill wastes



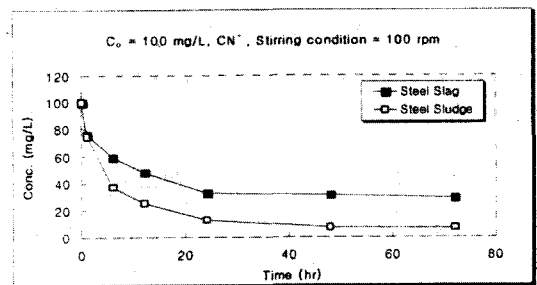
또한, 침전과정시 비교적 입경이 큰 폐기물을 사용하여 고액분리시간의 단축, 최종 발생 슬러지의 부피 감소 등 슬러지 처리면에서 많은 장점이 있다.

3.1.2 시안(CN⁻)

시안제거평가를 위한 예비실험으로 평형도달시간의 결정은 초기농도 100mg/L에 대해 평형실험을 행하여 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 시안의 경우 초기 24시간 이내에 급격히 반응하여 그 농도가 급격히 저하하여 48시간을 전후로 시안제거의 최적을 나타내었다. 시안 제거시 다른 유해물질과 비교해서 제강 슬래그보다는

Fig. 5. Equilibrium test for steel mill wastes



제강 분진의 처리 효율이 비교적 높게 나타냈는데 이는 폐기물과 반응시 용액의 pH가 PKa값 이하로서 HCN



가스로의 유출가능성을 시사한다.

3.2. 회분식 실험(Batch test) : 실제폐수

3.2.1. 6가 크롬(Cr⁶⁺)제거

H社의 크롬을 함유한 도금 폐액을 이용 사전에 실시한 보조실험 결과를 바탕으로 제강 분진 10g을 이용하여 연속 6시간동안 Cr³⁺로의 환원과정을 거쳐 다음식에 나타난 바와 같이 수산화물 침전을 유도하였다.

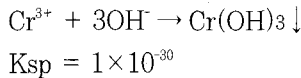
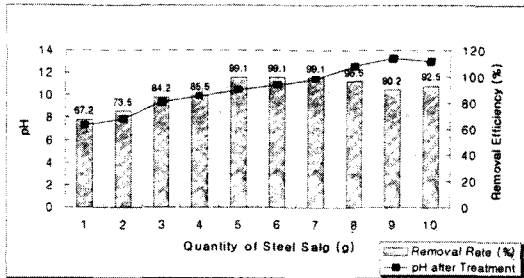


Fig. 6. Variation of pH and Cr removal efficiency in accordance with quantity of steel mill slag



문헌에 의하면 pH12이상이 되면 수산화물은 착이온을 형성 재용해된다. 따라서 폐기물의 투입량에 따라 pH를 변화시켜 크롬 제거에 최적조건을 알아보았다.

그 결과를 다음 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 적정량의 폐기물 투입은 1:100정도 (W:V=5g:500mL)로 비교적 적은 양으로 크롬 제거를 99.1%의 높은 처리 효율을 얻을수 있다. 제강 슬래그 그내의 Cr³⁺제거는 주로 pH상승물질(CaO, MgO)에 의한 수산화물 플록형성과 표면흡착 그리고 이온교환 등에 의해 제거된다고 추정된다.

지금까지 시행되고 있는 Cr³⁺대표적 처리공정은 pH를 7이상으로 조정하여 수산화물을 형성시켜 분리 제

거하는 공법을 이용하는 바 문헌에 의하면 폐수의 pH를 7이상으로 조정하고 형성된 고형물을 모래 여재에 통과시킨 Milne등의 실험결과에서 얻은 77%보다 우수한 처리효율을 나타내었으며 또한 CaO를 가하여 pH를 상승시키고 활성탄을 사용하여 크롬을 흡착시키는 David등의 실험결과에서 얻은 99.9%의 처리효율과 비슷한 결과라고 볼 수 있다. 한편, 폐기물 투입량 증가에 비례하여 pH상승으로 수산화 침전물의 재용해를 유도, 크롬의 제거에 영향을 끼친다. 그러나 폐수 배출량에 비례하여 제강 슬래그를 침전제로 사용할 경우 자체내에서 pH 상승 물질이 함유되어 있으므로 따로이 pH를 상승시키는 전 조치가 필요없는 것임이 있다. 다음 Table 6은 미리 3가 크롬으로 환원시킨 폐액을 제강 슬래그와 제강 분진을 이용 Cr³⁺의 처리효율을 비교하여 나타내었다.

Table 6. Removal efficiency of Cr(III) by steel mill wastes

Type	initial concentration (mg/L)	final concentration (mg/L)	removal efficiency (%)
steel mill slag	179.5	1.62	99.1
steel mill dust	179.5	102.3	43.0

Table 6에 나타난 바와 같이 비표면적이 비교적 큰 제강 분진의 처리효율이 약 43%, 반면에 제강 슬래그는 99%로 다소 처리효율면에서 더 우수한 것으로 나타났다. 기작을 보면 크롬은 흡착작용에 의해 제거되고, FeO가 Cr⁶⁺를 Cr³⁺로 환원시켜 생성된 Cr³⁺의 폐기물 층내의 수산화물 플록 형성 그리고 Naohiro등이 밝혀낸 Ferrite의 형성 등에 의해 제거되는 것으로 사료된다.

3.2.2. 시안(CN)제거

Table 7은 시안처리제의 투입량에 따른 시안의 처리효율을 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 제강 슬래그 및 분진 투입량에 관계없이 반응시작 후 약 72시간에 시안 제거 90%이상의 최적을 나타내었다. 이는 예비 실험과는 달리 조금 긴 평형시간을 나타내었다.



시안 이온은 일반적으로 용존 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으나 중금속 화합물에 대한 문헌을 조사한 바에 의하면 시안 이온과 금속이 결합된 중금속 염들 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. 영국을 비롯한 유럽에서는 소규모 사업장의 도금폐액을 방류시켜 하천오염이 가속되었기 때문에 이들의 적정처리를 위한 기술개발로서 시안화물 이온의 착화합물이 개발되었는데 이 방법은 시안화물 폐액에 황산 제 1철과 석회수를 넣어서 처리하는 것으로 지금까지 알려진 것은 각종 가용성 및 불용성인 페로시안화물과 페로시안화물을 생성시켜 시안폐액의 독성이 줄어든다는 것이다. Milne는 이 과정을 나타낸 반응으로서 다음 두 가지 반응식을 들었다.

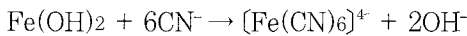
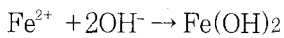


Table 7. Removal efficiency of cyanide by steel mill wastes

Type	Dosage(g)	initial concentration (mg/L)	final concentration (mg/L)	removal efficiency (%)
steel mill slag	1	47.5	2.87	93.9
	3	47.5	2.92	93.8
	5	47.5	3.57	92.5
	10	47.5	4.21	91.1
	1	47.5	1.21	97.5
steel mill dust	3	47.5	1.11	97.7
	5	47.5	1.13	97.6
	10	47.5	1.10	97.7

Milne는 이 방법의 결점으로서 제이철 이온이 부분 산화를 받아서 짙은 푸른색을 띤 prussian blue가 생기는 것을 지적하고 있다. 특히 시안화염이 염화시안

(CNCl)이나 시안이온(CN⁻)으로 해리되면 맹독성을 띠게 되고 공유결합성 화합물은 물에는 난용성이지만 무기산으로 분해되면 유독하다.

유리시안은 알카리성에서 산화제에 의해 잘 산화되지만, 시안 착화합물 중에는 수중에서 안정한 화합물이 많다.

특히 중심원소가 전이원소일 경우에는 강력한 킬레이트 화합물로 되며 이들 중[Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Co(CN)₆]³⁻ 등은 아주 안정하여 강산을 작용시켜도 유리시안을 생성하지 않는다. 따라서 시안폐액 처리는 폐수의 조성이나 시안화합물의 형태에 따라 확실하게 처리할 수 있는 방법이 선택되어야 한다. 시안의 경우 염기성을 띠므로 높은 pH에서 용해도가 감소, 즉 수소이온 H⁺에 의해 protoration되어 흡착질의 가수분해 반응이 빨리 진행되어지므로 흡착이 잘 이루어진다. 시안의 가수분해 반응에서는 시안이온이 음이온이므로 nucleophile이기 때문에 OH⁻이온에 의한 nucleophile attack은 중요한 반응 경로가 되기 어려울 것으로 예측된다. 따라서, 낮은 pH에서는 시안이온이 HCN으로 전환되기 때문에 흡착율이 감소하게 된다.

Table 8. A loss of HCN gas conversion (w/o steel mill wastes)

Type	Dose	initial concentration (mg/L)	final concentration (mg/L)	removal efficiency (%)
steel mill slag	1	47.5	27.4	42.3
	2	47.5	26.5	44.2
	3	47.5	28.3	40.4
	4	47.5	27.2	42.7
steel mill dust	1	47.5	18.5	61.1
	2	47.5	17.3	63.6
	3	47.5	18.9	60.2
	4	47.5	19.5	58.9

HCN의 PKa값은 9.2로 이것은 pH가 9.2이하의 경우 존재하는 시안의 종(species)이 HCN 가스가 우세하다는 것을 의미하므로 HCN가스로의 손실량을 알아보기 위해 실험에서 사용한 동일한 폐수를 폐기물 주입



없이 48시간 동안 같은 조건으로 교반 한 후 시안의 잔류량을 측정 한 결과를 Table 8에 나타내었다. 인공 폐액과는 달리 실제 폐수 적용시 폐기물 주입 후 시안처리와 폐기물 주입을 생략한 후 시안처리시의 차 측, 약 30~50%정도는 중금속 이온과의 착물 형성과 폐기물 내의 흡착현상으로 시안 이온이 수중에서 제거됨을 나타낸다.

VI. 결론

본 연구에서는 산업체에서 폐기물로 발생하는 제철 폐기물을 도금 폐수내의 여러 유해물질들을 제거하기 위한 수단으로 활용함으로써 방치되고 있는 산업폐기물을 재활용하고 영세성을 면치 못하는 도금공장에서 폐수처리를 위한 약품비 등의 경제적 부담을 경감시키는 것을 그 목표로 하였으며 본 연구에서 수행한 실험들의 결과를 종합하여 제강 슬래그 및 제강 분진을 이용한 도금폐수 처리공정의 최적 조건을 수립하였는데 이를 간략하게 요약하면 다음과 같다.

1. 제철 폐기물은 pH상승물질(CaO, MgO)과 침전유발물질(MnO, SiO₂, FeO) 및 흡착성물질(Al₂O₃)이 공존하고 있다.
2. 현재 일부 도금폐수 처리장에서는 발생폐수의 pH가 낮은 점을 이용하여 3가 크롬으로의 환원후에 크롬처리를 선행하고 있다. 이는 CN이온을 HCN가스 상태로 발산시켜 작업자에게도 치명적인 영향을 미칠 수가 있다. 본 실험에서 제철 폐기물을 이용, 실험한 결과 전체 95%이상의 시안제거에서 약 40~50%정도가 이상의 시안제거에서 약 40~50%정도가 HCN가스로의 전환이 이루어져 방출되며 약 40~50%정도는 제철 폐기물내로의 흡착제거가 이루어진다. 따라서 처리공정의 단순화 뿐만 아니라 작업장의 안전측면에서도 유리하다.

3. 철 산화물이 약 70%정도 함유되고 있는 제강분진을 이용하여 4~6시간만에 Cr³⁺로의 환원을 이룰 수 있다.

현재 소규모 도금공장에서는 크롬 함유 발생폐수가 많지 않기 때문에 환원이 100%정도 이루어진다면 환원이 다소 길어지는 것은 현실적으로 문제가 되지 않는다.

기존의 상품화된 FeSO₄ · 7H₂O와 비교시 환원 시간이 연장될 뿐 환원력에서는 별다른 차이를 나타내고 있지 않다. 또한 제강 슬래그를 이용 Cr³⁺의 수산화물 침전 유도시 약 95%이상의 양질의 유출수를 얻을 수 있다.

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