



전 병준

(주)프라임텍인터내쇼날
기술영업부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<21>

목차

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. 이수·위생처리장의 폐수처리

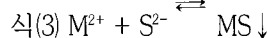
8. 특정 오염물질의 처리기술

9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

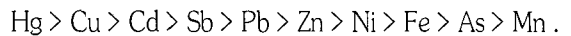
10. 폐수 재활용기술과 인성관리

2) 황화물 침전법

황화합물중 황화수소(H₂S), 나 황화소다(Na₂S) 등은 금속이온과 반응하여 난용성의 염을 형성하는데 금속 수산화물의 용해도적 보다 매우 작다.



특히 금속이온들은 황이온(S²⁻)과 친화력이 크며 용해도가 낮은 순서로는 다음과 같다.



황화물 침전법은 금속황화물의 용해도적이 낮은 장점이 있으나 실제 반응시 콜로이드상의 FLOC이 형성되어 고액 분리가 어려운 단점이 있다.

<표6-3. 금속 황화물의 용해도적>

금속종류	해리반응	용해도적
Cu ²⁺	CuS ⇌ Cu ²⁺ + S ²⁻	80 x 10 ⁻¹⁷
Zn ²⁺	ZnS ⇌ Zn ²⁺ + S ²⁻	7.0 x 10 ⁻¹⁶
Pb ²⁺	PbS ⇌ Pb ²⁺ + S ²⁻	7.0 x 10 ⁻²⁹
Cd ²⁺	CdS ⇌ Cd ²⁺ + S ²⁻	1.0 x 10 ⁻²⁶
Ni ²⁺	NiS ⇌ Ni ²⁺ + S ²⁻	3.0 x 10 ⁻²¹
Hg ²⁺	Hg ₂ S ⇌ Hg ⁺ + S ²⁻	1.0 x 10 ⁻⁴⁵
Hg ²⁺	HgS ⇌ Hg ²⁺ + S ²⁻	1.6 x 10 ⁻¹⁴

(3) 이온 교환수지법

양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 병용하여 폐수중 미량의중금속 제거에 주로 이용되고 있다. 예를 들어 Pb를 처리하는 경우 유기납인 (C₂H₅)₄Pb 은 강



산성 양이온 교환수지를 통과시켜 처리하고 이온인 $HPbO_2^-$ 는 약염기성 음이온 교환수지를 통과시켜 제거한다.

(4) CHELATE 수지법

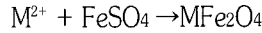
응집 침전법으로 제거할 수 없는 미량의 중금속 이온을 선택적으로 흡착할 수 있는 방법으로 이온교환수지 모체에 중금속이온을 Chelate 할 수 있는 관능기를 부여한 것으로 아미노페놀형, 아미노디초산형, 폴리아민형, 디티존형 등이 있으며, 석탄을 질소로 처리해서 얻게되는 니트로후민산계 화합물에 CMC (Carboxymethylcellulose) 처럼 수용성 다당류를 첨가한 후 건조시켜 입자의 강도를 크게하여 미량의 중금속 이온을 처리하는 데 이용되고 있다.

(5) 페라이트법(Ferrite)

Ferrite 는 $MXFe_{3-x}O_4$ 의 복합 산화물의 총칭으로 그 결정 구조는 Spinel형, Camet형, 정육방계형 등이 있으며 주로 중금속 폐수 처리에 사용되는 것은 Spinel형 Ferrite 로 금속의 원자가는 2가로 Cu, Zn, Ni, Fe, Co, Mg, Mn 등이 포함된다. 따라서 음이온의 면심 입방 충전 격자를 하고 있으며, 틈새형 위치에 양이온 금속이 채워져 제거된다. Ferrite 생성의 기본 반응은 수용액 중의 2가 금속이온과 2가 철이온을 혼합하여 상당량의 알칼리성 이온을 첨가하면 혼합 수산화물 또는 이들의 고형물인 슬러지가 형성되고, 이 수산화물 현탁액을 60 - 70℃로 가열해 공기를 통하면 제1철이 산화, 즉 Ferrite 화 하여 침전, 제거된다. 따라서 중금속 이온의 처리 원리는 격자치환, 철 산화물과의 공침에 의한 물리 화학적 흡착등에 의해 중금속 이온이 처리된다. Ferrite 법에 의해 제거될 수 있는 금속은 Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Ag, Cd, In, Sn, Ba, Pb 등이며, 제거 불가능한 금속으로는 Na, Cs, Ca, Mo, Hg, B, Fe 등이고 Ferrite 형성을 방해하

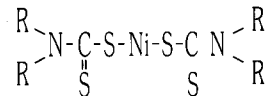
는 금속은 Al, P, Si 등이다.

식(4) Ferrite 반응 기구



3) 고분자 중금속 포집제 이용법

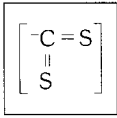
폐수중의 금속이온을 제거하기 위해 개발된 다양한 방법들중 가장 효율적이고 진보적인 방법으로 제시된 방법은 금속이온과 선택적으로 흡착하여 침전물을 형성시키는 중금속처리제를 이용하는 처리방법으로서 가장 보편적인 형태는 금속과 흡착결합능력이 있는 Carbamate 구조를 갖는다.



니켈의 경우 Diethyldithiocarbamate와 결합하여 여과나 침전처리가 가능한 전형적인 처리법이 가능하게 되며, Carbamate 관능기를 갖는 Polymer까지 최근에는 개발되고 있는 추세로서 중금속제거의 효율성은 계속적으로 개선되고 있다.

현재 가장 일반적인 중금속제거제로는 Diethyldithiocarbamate의 나트륨이나 칼륨염이 적용되고 있으며, 이들의 저분자중합물이 산업체에 적용되고 있다.

이들의 요구량은 엄밀히 말하면 금속이온과 착체를 형성하는 말단기인 Group의 양과 반비례하므로 중금속제거제를 제조할 때 말단 Group을 얼마나 안정적으로 결합시키는가가 중요한 변수로 작용될 수 있다.



최근에는 이들 저분자 형태의 단점인 Colloid와 같은 미세 잔존물의 생성부분을 극복하고 처리효과를 상승



시킴을 위해 고분자물질로 전환하는 추세로 발전되고 있다.

하기에 중금속 제거제를 pH = 4.5조건에서 적용시 제거효율의 예를 언급하였다.

ion	Retained ppm	Recovered ppm	Recovery. %
Zn	49	46.5	95
Cd	50.4	48	95.4
Ni	88.0	79.4	90.2
Cu	95.3	93.5	98.2

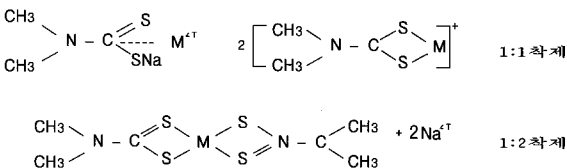
중금속 처리제는 최근 선진국을 시발로하여 제철, 정련 등 금속공업의 폐수처리에 주요한 처리수단으로 적용되고 있으며 중금속 포집제의 사용여부를 떠나, 일반적인 응집침전처리 처리공정에서는 효율적인 제거효과를 얻기 위해서는 반드시 고분자 응집제를 병용하는 것이 바람직하다.

4) 중금속 처리제의 작용기구

4-1) 중금속 처리제의 작용기구

강력한 킬레이트화제로 알려져 있는 DDTC와 금속 이온(M²⁺)의 착염반응을 나타내면 하기식과 같다. DDTC는 수중의 금속이온과 반응하여 물에 불용성인 1:1의 착염을 만든후 1:2 착염으로 진행된다. DDTC와 같은 저분자 킬레이트화제의 경우 1:2 착염 형성이 지배적이다. 디치오카바메이트(Dithiocarbamate)기를 지닌 고분자 킬레이트화제는 고분자 Matrix의 입체 장해에 있어 1:1 착염 형성이 지배적이다.

식) DDTC의 중금속 포집 기구



일반적으로 킬레이트화제를 중금속 포집제로 적용할 경우 고분자이든 저분자이든 다음과 같은 조건을 만족해야 한다.

■ 중금속 포집제의 조건

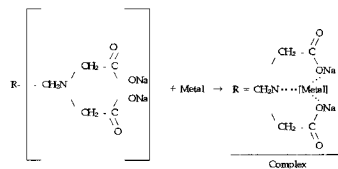
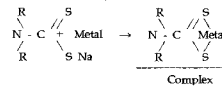
- (1) 생성된 Floc(금속착제)의 크기가 크고 침강속도가 빨라야 한다.
- (2) 중금속 포집제 및 생성된 Floc은 산, 알칼리 등 약품에 대해 안정해야 한다.
- (3) 독성이 적고 저장 안정성이 좋아야 한다.
- (4) 내열성 및 수용액의 저온 안정성이 있어야 한다.
- (5) 첨가량이 적고 경제적이어야 한다.

4-2) 중금속 처리제의 원리와 종류별 특징

저분자 및 고분자 킬레이트화제를 적용할 경우를 하기 표에 비교하였으며, 중금속처리제의 작용원리를 그림에 나타내었다.

[표 저분자 및 고분자 킬레이트제 비교]

구분	고분자형 중금속 포집제	저분자형 중금속 포집제
평균 분자량	1만 - 20만	수백
첨가량	1:1착체를 형성하므로 매우 적다	1:2 착체를 형성하므로 많다.
플록 형성	생성 플록이 크고 침강성이 좋다	생성 플록의 크기가 작고 침강성이 불량하다.
안정성	안정성 양호	고온이나 저온 불안정
제거효과/경제성	효과우수/다소고가	효과 양호/중가





4-3) 중금속 처리제의 효과와 영향인자

가) pH의 조정

Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ 및 Pb²⁺ 농도가 각각 100ppm인 단일 금속이온 수용액의 pH를 변화시켜 원액을 제조한 후 시료 1ℓ에 대해 중금속처리제를 1당량 첨가하여 고분자 응집제와 함께 응집처리후의 잔존 금속이온 농도를 측정하여 제거율을 산출하고 산출값과 pH 관계를 확인한 결과 폐수의 pH가 3~10 범위내에서 양호한 효과를 얻을 수 있었다.

수은, 납, 구리 등은 비교적 쉽게 제거되는 것으로 확인되었으나 니켈이나 크롬의 경우에는 중금속 제거제에 의해 제거되는 효율이 상대적으로 낮은 것으로 확인되었고, pH를 7이상으로 상승시켰을 경우에만 그 래도 양호한 효과를 얻을 수 있었다.

복합 금속이온 함유폐수에 있어 잔존이온과 pH와의 관계를 실험한 결과는 중금속 포집제의 첨가량이 1당량이상인 경우 Cu²⁺ > Pd²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺의 순서로 선택성이 높고 금속이온의 전 pH 영역에서 양호한 제거효과를 나타내는 것으로 조사되었으나 Ni²⁺, Cr³⁺ 등의 경우 선택성이 상대적으로 낮으며 pH를 7~8이상을 유지하여야 효과가 있는 것으로 조사되었다.

나) 반응시간

반응시간과 잔류금속이온 농도와의 관계를 조사한 결과, 양호한 효과를 얻기위해 요구되는 반응시간은 최소 10분이상이 필요하다.

다) 공유물질의 영향

중금속 폐수처리에는 수중의 금속이온과 착염을 형성하는데 유기물의 존재가 특히 문제가 된다. EDTA, LAS, 암모니아, 로셸염(Rochell) 등의 염을 선택하여 제거효율에 미치는 영향을 검토한 결과는 EDTA와

LAS 공존시 영향을 나타내는 것으로 조사되었고, 각각 0.01%이하 함유인 경우 영향을 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나, 실제 산업폐수에서 중금속 함유폐수중 공유물질이 0.01%이상 유지되는 경우는 매우 드물다.

산화제나 환원제의 영향성 검토 결과로는(산화제로는 차아염소산소다(NaOCl), 환원제로 아황산소다(NaHSO₃)를 선택하여 이에 대한 영향을 확인), 산화제의 영향은 매우 크게 나타났는데 이는 중금속처리제들의 킬레이트 작용기가 Sulfur성분을 포함하고 있어 산화 분해되는 것에 기인하는 것으로 조사되었다. 따라서 폐수중 산화제가 다량 존재할 경우 환원제에 의한 환원처리가 필요하다.

4-4) 경제성과 효과상승을 위한 적용방법

가) 염화제 1철의 첨가효과

실제 폐수처리에 있어서는 폐수의 성질 및 금속이온 농도가 변화되므로 중금속처리제의 첨가량도 변하게 된다.

이때 잉여분은 FeCl₃를 첨가하면 불용화하는 것에 좋다. 검토결과, FeCl₃의 첨가에 따라 공침효과는 물론 슬러지가 탈수효과까지 기대할 수 있었다. 그러나 투입량에 따라 발생하는 슬러지량이 증가하므로 이에 대한 주의가 필요하다. FeCl₃의 첨가량은 첨가되는 중금속처리제의 3~6배가 적당하며 황산성분이 많지 않은 일반폐수의 경우에는 유산반토, PAC 등의 일반적인 무기응결제를 사용해도 유사한 효과를 얻는 것으로 나타났다.

나) 고분자 응집제의 첨가효과

고분자 응집제(비이온 또는 음이온)를 첨가할 경우 생성 슬러지 폴리머의 감소, 슬러지 침강효과개선 등



의 장점이 있으며 1ppm 이상의 첨가가 필요하다.

아울러, 처리방법 측면에서는 중금속처리제를 먼저 반응시키고 이후 무기응결제를 투입하여 현탁입자를 형성시킨후 고분자 응집제를 투입하여 입자를 조대화 시켜 침전조에서 처리하는 방법이 가장 이상적인 것으로 판단된다.

최근에는 가압부상조를 이용하는 방법이 소개되고 있으나, 현장적용시에는 사전에 충분한 검토를 실시하는 것이 바람직하다.

다) 붕소의 처리방법

붕소처리는 일반적으로 잘 알려지지 않는 사항이므로 본 란에서는 간단히 특별히 문제가 되는 산업체를 위하여 기술한다.

① 붕소이온의 처리방법 개요

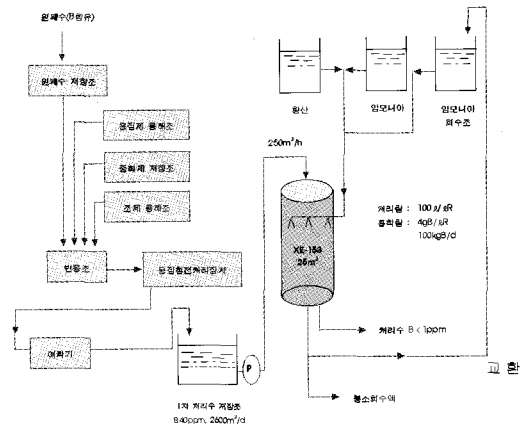
붕소이온은 규산이온에 가까운 약산성 이온이기 때문에, 강염기성 음이온교환수지에 의해 제거되지만, 붕소를 특히 선택적으로 흡착하는 이온교환 수지는 Amberlite XE-153 및 XE-243등이 사용하고 있다.

참고로 Amberlite XE-153의 붕소흡착능력은 0.4mol/L으로 알려지고 있는데, 고농도의 전해질이 공존하더라도, 붕소를 선택적으로 흡착하는 능력이 있다. 예를 들면, MgCl₂ 12% 조건하에서도 H₃BO₃의 처리한계는 0.1ppm정도이다. 붕소함유 폐액 처리법의 일례는 하기 그림에 나타내었다.

공정의 개요는 응집침전처리를 거쳐 SS(Suspended Solid)를 제거한 폐수를 이온수지를 이용하여 처리하는 방법에 해당되며 이온교환 수지의 재생에는 황산을 이용하는 방법이다.

응집침전처리 및 여과로 SS가 제거된 붕소함유폐수(B 40ppm함유) 2,600m³/d를 처리시키는데 Amberlite XE-153 25m³가량 필요하다. 그래서, 250m³/h 유

속으로 붕소폐수를 통과시키면, 처리수는 B 1ppm이하가 된다. 그 수지를 재생하는 것은 5~10%의 황산을 이용하고, 그 후 용기에 암모니아수를 통과시키면 된다. 그후 이수지를 이용하여 붕소 함유 폐수를 처리하는 하면 된다.



Amberlite XE-153의 붕소흡착용량은 4gB/LR이다. 붕소선택흡착성 수지에는 다른 Amberlite Xe-243가 있다. 이것은 입경 20~50mesh이며, 붕소의 최고흡착용량은 5.7g/LR이지만, 통수시의 유속(SV)에 따라 하기와 같이 변동한다.

유속(SV)	4	8	16	32
--------	---	---	----	----

B흡착용량 g/LR	4	3	2	1
------------	---	---	---	---

(참고문헌) 용수와 폐수, 9, 426(1967)
화학장치, 3, (11)65(1961)

② 처리상의 주의 사항

시스템의 가동시 SS를 제거한 후, 이온교환수지에 통



수하여야 하며, 재생을 실시한 이후 중화가 된 상태에서 이온교환수지에 통수하여야 한다. 이는 산성 또는 알칼리성에서는 붕소이온의 제거율이 나빠지기 때문이다.

또한 통수유속을 너무 빠르게 하면 충분한 접촉시간을 갖지 못하므로 흡착효율이 감소하게 된다.

한편, 처리후의 붕소액은 수지 재생시에 용출하는 붕소는 매우 농도가 높기 때문에 용매 추출 또는 증발 건조 등에 의해 회수 이용이 가능하므로 이를 재활용할 수 있는 검토가 요구된다.

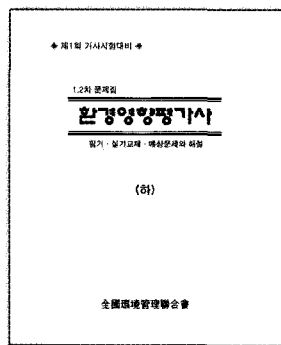
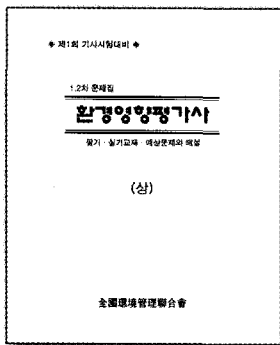
다음호에 계속...

회 · 고 · 회 · 고 · 회 · 고 · 회 · 고 · 회 · 고 · 회 · 고 · 회 · 고 · 회 · 고

도영한

환경영향평가가사 문제집 발간 1·2차 문제집(上·下)

한상욱 · 김오식 · 송은현
이상호 · 이용운 · 정지현 공저



- 제1회 기사시험대비
- 필기 · 실기 교재 예상문제와 해설
- 정가 : 상 - 700페이지
30,000원
- 하 - 400페이지
20,000원
- 퍼낸곳 : 전국환경관리인연합회
- 전화 : (02) 852-2291