

인회석을 이용한 도금폐수 내 중금속 제거효율 실내실험

최정찬, 라원진, 강두현*

부경대학교 환경지질과학과, *(주)바투환경기술 (jcchoi@pknu.ac.kr)

<요약문>

본 논문은 광산산성배수(AMD)에서 철 및 알루미늄 제거 효과가 입증되고 ARD(Acid Rock Drainage)에서의 비소제거 효과가 확인된 인회석을 침전제로 사용하여 철, 알루미늄 및 비소가 아닌 다른 중금속의 제거효율을 알아보기 위해 도금폐수를 이용하여 실내실험을 실시하였다. 실험결과, 도금폐수의 수질분석결과에 의하면 “수질환경보존법 오염물질 배출허용기준” <가>지역 방출수 기준을 초과하는 것은 pH, Zn, Fe, Cu, Cr 및 P였다. 실험 결과 인회석 40번체 통과분-100번체 잔류분을 사용하는 것이 가장 적절할 것으로 생각되며 유속은 1kg의 인회석에 1l의 도금폐수를 3시간 동안 반응시키면 경제적, 시간적 측면에서 가장 적절한 것으로 사료된다. 이 경우 pH는 1.98에서 5.30으로 증가하고 Cr, Fe, Cu 및 Zn은 각각 77.10%, 99.58%, 99.39% 및 40.77% 제거되는 것으로 나타났다. 용해율은 0.3619 g/min/kg으로 계산 되었다. 그러나 3시간의 반응시간으로는 크롬 및 아연을 기준치 이하로 제거하지 못하므로 인회석 반응조를 다단계로 하는 실험을 수행해 그 결과를 평가해야 할 것이다.

Key word : AMD, ARD, 인회석, 침전제, 도금폐수, 중금속

1. 서론

인회석은 화학반응에 의하여 비용해성 인산염침전물을 생성하고 철수산화물과는 달리 점착성이 없어 인회석 표면을 피복하지 않고, 화학반응 후 pH가 최소한 그대로 유지되거나 높아졌다(Choi and West, 1995/ Choi et al., 1997). 인회석은 분자식이 $Ca_{10}(PO_4)_6X_2(s)$ 로 X는 일반적으로 OH- 혹은 F-를 대표하며 Ca/P율은 일반적으로 일정치 않고 결정형태도 불량하다. 천해(shallow sea)와 같은 인광물이 풍부한 퇴적환경에서는 탄산염 인산 광물이 생성되게 된다(Stumm and Morgan, 1981). 미국 플로리다 인광석 광상의 인회석은 프란코라이트(francolite)로 화학분석에 의한 경험적인 화학식은 다음과 같다.



중국산 인회석의 경우는 Fluorapatite($Ca_5(PO_4)_3F$) 및 석영(SiO_2)으로 나타나 광물조성에서 중국산은 탄산염(CO_3)이 결핍되어 있는 것으로 나타났다(최정찬과 이민희, 2004a). 그러나, 이런 성분 차이에도 불구하고 두 종류의 인회석 모두 국내 ARD 내의 주 오염 중금속인 비소 제거 및 AMD 내의 비소, 아연, 카드뮴, 망간, 철, 알루미늄 및 구리 제거효율이 높은 것으로 나타났다(Choi and West, 1995/ 최정찬과 이민희, 2004a/최정찬과 이민희, 2004b). 따라서 AMD 및 ARD와 중금속의 종류와 농도가 다른 도금폐수에 대해 인회석의 중금속 제거 효율을 알아보기 위해 실내실험을 실시하게 되었다.

2. 실내실험 방법

입자별 제거효율을 비교하기 위하여 중국산 인회석을 20번체 잔류분, 40번체 잔류분, 100번체 잔류분 및 200번체 잔류분으로 각각 1kg 씩 준비하여 부산광역시 모업체에서 채수한 도금폐수와 반응시켰다. 반응시간은 1kg의 인회석에 1l의 도금폐수가 각각 평균 시간 165분, 320분, 469분, 그리고 1093분 (60.43, 31.20, 21.33 및 9.15×10^{-4} l/min/kg) 호기성 반응하게 하여 유입수 및 유출수의 중금속 농도를 비교/검토하였다. 반응시간을 24시간 이내로 실험한 이유는 도금공장 수처리시설 반응조의 처리속도를 고려하기 위해서였다. 유입수의 중금속 농도는 Table 1에 나타나 있다. 분석결과에 의하면 “수질 환경보존법 오염물질 배출허용기준” <가>지역 방출수 기준을 초과하는 것은 pH, Zn, Fe, Cu, Cr 및 P였다.

Table 1. Comparison of inlet water for the waste water vs. the limits

	pH	As (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)
limit	5.8~8.6	0.500	5.000	0.100	10.000	10.000	3.000
inlet water	1.98	0.000	1125.000	0.000	0.160	25.390	12.450
	Cr (mg/l)	P (mg/l)	Pb (mg/l)				
limit	2.000	1.000	1.000				
inlet water	4045.000	3.560	0.106				

겉보기단위중량(Bulk unit weight)는 20, 40, 100 및 200 번체 잔류분이 각각 1.673, 1.581, 1.520 및 1.439 g/cm³로 측정되어 입자가 작아질수록 겉보기 단위중량이 적어지는 것으로 나타났다.

3. 실내실험 결과

pH의 경우 유입수는 1.98로 강산성을 보이나 유출수는 최소 3.05에서 최대 5.33.으로 증가하는 것을 알 수 있다. 200번체 잔류분(DY4)의 pH 변화를 제외하면 pH는 입자가 작아질수록 pH의 증가량이 많았다.

도금폐수의 주요 중금속 오염원인 크롬은 20번체 잔류분(DY1)의 경우 반응시간이 1093분 미만일 때 5.59-7.84%의 제거율을 보여 입자가 커 반응이 제대로 이루어지지 않은 것으로 나타났다. 1093분인 경우는 73.42%의 제거율을 보여 충분한 반응시간을 유지하면 70% 이상의 제거율을 나타낼 것으로 생각된다. 20번체 통과분은 거의 70%이상의 제거율을 보여 입자크기 및 유속과는 관련이 없이 크롬을 제거하는 것으로 나타났다. 철의 경우에는 입자크기와 유속에 관계없이 최저 91.31%에서 최고 99.58%의 제거율을 보여 거의 대부분이 제거되는 것으로 나타났다. 구리의 경우에는 40번체 잔류분 까지는 반응시간이 부족해 4.66-72.33%의 제거율을 보이나 40번체 통과분은 91.31-99.58%의 제거율을 보여주며 유속에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

아연의 경우에는 제거율이 낮아 최소 10.93%에서 최대 43.77%로 나타났는데 20번체 잔류분에서 유속이 느릴수록 제거율이 높아졌고 20번체 통과분에서는 유속이 느릴수록 제거율이 낮아지는 경향을 보

인다. 인의 경우에는 40번체 잔류분까지는 증가하는 경향을 보이나 40번체 통과분에서는 오히려 감소하는 추세를 보인다. 그 이유는 큰 입자의 경우 인회석의 용해시간이 오래 걸려 폐수와 반응하지 못하고 용존되어 유출수로 나오고 작은 입자의 경우 인회석 용해가 빨라 폐수와 거의 반응한 것으로 생각된다. 큰 입자의 경우 충분한 반응시간을 주면 폐수 속의 용존 인이 중금속과 반응하여 침전할 것으로 사료된다. 인회석의 용해율은 유속에 비례하며 입자가 작아질수록 용해율이 증가하는 것으로 나타났다.

3. 결론

광산배수 내 중금속과 종류 및 농도가 상이할 때의 인회석의 중금속 제거효율을 비교하기 위하여 부산시내 모 도금업체의 폐수를 수거하여 실내실험을 실시하였다. 입자별 제거효율을 비교하기 위하여 20번체 잔류분, 40번체 잔류분, 100번체 잔류분 및 200번체 잔류분 각각 1kg 씩 준비하여 도금폐수와 반응시켰다. 반응시간은 1kg의 인회석에 11의 도금폐수가 각각 평균 시간 165분, 320분, 469분, 그리고 1093분(60.43, 31.20, 21.33 및 9.15×10^{-4} l/min/kg) 반응하게 하여 유입수 및 유출수의 중금속 농도를 비교/검토하였다. 폐수의 수질분석결과에 의하면 “수질환경보존법 오염물질 배출허용기준” <가>지역 방출수 기준을 초과하는 것은 pH, Zn, Fe, Cu, Cr 및 P였다. 실험 결과 인회석 40번체 통과분-100번체 잔류분을 사용하는 것이 가장 적절할 것으로 생각되며 유속은 1kg의 인회석에 11의 도금폐수를 3시간 동안 반응시키면 경제적, 시간적 측면에서 가장 적절한 것으로 사료된다. 이 경우 pH는 1.98에서 5.30으로 증가하고 Cr, Fe, Cu 및 Zn은 각각 77.10%, 99.58%, 99.39% 및 40.77% 제거되는 것으로 나타났다. 용해율은 0.3619 g/min/kg으로 계산되었다. 그러나 3시간의 반응시간으로는 크롬 및 아연을 기준치 이하로 제거하지 못하므로 인회석 반응조를 다단계로 하는 실험을 수행해 그 결과를 평가해야 할 것이다.

5. 참고문헌

- Choi, J.C, and T.R. West, 1995, Evaluation of phosphate pebbles as a precipitant for acid mine drainage treatment, Environmental and Engineering Geosciences, Volume 1, No. 2, GSA and AEG, p. 163-171.
- Choi, J.C, and T.R. West, Y. Seoul, 1997, Application of MINTQA2 to the Evaluation of Apatite as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment, Environmental and Engineering Geosciences, Volume 3, No. 2, GSA and AEG, p. 217-223.
- Stumm, W. and J.J. Morgan, 1981, Aquatic Chemistry : An introduction emphasizing equilibria in natural waters, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 780 p.
- 최정찬, 이민희, 2004a, 천연물질을 이용한 AMD 및 ARD 내의 중금속 저감효율 실내실험 결과 비교 연구, 자원환경지질, 제37권 제1호, pp. 133~142.
- 최정찬, 이민희, 2004b, 고로폐광산 침출수 처리대책 설계, 지하수토양환경학회지, 제9권 제2호, pp. 1~10.
- 군위군, 1998, 고로폐광산 오염방지시설 설치공사 실시설계보고서, p. 37.
- 안주성, 2000, 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법, 박사학위논문, 서울대학교 지구환경시스템공학부, p. 171.