

## 〈技術解説〉

## 重金屬 및 毒性含有 廢水の 處理

## Removal of Heavy Metals and Toxic Elements from Wastewater

崔 義 昭\*

## 1. 序

廢水에 含有되어 있는 重金屬과 같은 毒性物質은 公害防止法 [1]에 依하여 規制를 받고 있다. 公害防止法이 처음 制定되었을 當時는 크롬이나 시안 정도에 對하여 規制되었던 것이 現在에는 아연, 동, 카드뮴, 수은, 유기인 등에 對하여 規制를 하고 있다. 또한 重金屬은 아니더라도 生物에 毒性을 유발시키는 物質도 規制對象이 되고 있다. 本文은 公害防止法에 規制되고 있는 重金屬과 毒性物質의 一般的인 處理方法과 현안 問題點을 檢討하는 것을 目的으로 한다.

## 2. 廢水處理方法

廢水는 여러 種의 汚染物質의 複合體이다. 따라서 除去가 가장 쉬운 汚染物質부터 除去시키는 方法이 一般的인 方法이다. 大部分의 廢水는 浮遊物質을 含有하며 이를 沈澱시키는 경우에 있어서 浮遊物質이 除去 可能하다. 浮遊物質의 所要除去時間의 短縮이 必要한 境遇에는 凝集沈澱을 施行하는 것이 흔한 方法이다. 이 때에 重金屬과 毒性物質도 使用하는 藥品에 따라 除去가 可能하다.

만약, 浮遊物質이 無機와 有機物質로 構成되어 있는 경우에는 그 構成比와 浮遊物質의 濃도에 따라서 生物學的 處理 方法이 適用된다. 浮遊物質內의 有構成分은 COD(Chemical Oxygen Demand; 化學的 酸素要求量)와 BOD(Biochemical Oxygen Demand; 生化學的 酸素要求量)로 測定되며 生物學的 處理方法으로 BOD를 除去시킨다. 特別 廢水內에 浮遊物質이 매우 적고, 有機物質이 비교적 많은 境遇에는 生物學的 處理가 適用 可能하다. 生物學的 處理方法은 廢水內의 有機物質을 微生物이 섭취하여 細胞를 合成시키도록 한 後에 流出水로 부터 合成된 細胞를 除去시키는 方法이다. 이러한 微生物의 合成過程을 通하여 微量의 重金屬과 毒性物

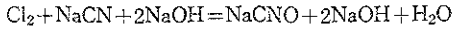
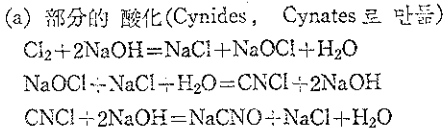
質은 영양소로써 細胞內로 吸收되며 除去된다. 例를 들어 보면,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Mn^{++}$ 과 같은 重金屬은 微生物에 필수불가결한 營養소이며, 微生物 合成時에 廢水內로 부터 吸收된다. 또한 微生物은 窒素와 磷을 營養素로써 必要로 하고 있는데 有機磷이나 CN으로 부터 이를 供給 받을 수 있다고 알려지고 있다. 하지만 重金屬이나 毒性物質의 濃도가 어느 濃度 以上이 되면, 微生物의 成長에 影響을 주거나 微生物을 사멸시키므로 有機性 廢水이더라도 生物學的 處理方法을 直接 使用할 수 없게 된다. 이러한 어려운 點 때문에 또한 廢水內의 有機物質의 濃도가 비교적 적은 境遇에는 重金屬이나 毒性物質의 除去를 爲하여 化學的인 凝集이나 沈澱方法이 흔히 使用되는 方法이다. 凝集方法으로서는 Colloid 狀態의 毒性物質을 쉽게 除去시킬 수 있으며, 또한 化學沈澱인 境遇에는 水酸化物로 沈澱시키고 濾過시키는 것이 一般的인 方法이다. 公害防止法에 規制된 重金屬과 毒性物質의 一般的인 除去方法을 項目別로 檢討해 보면 다음과 같다.

## (1) 시안(CN)

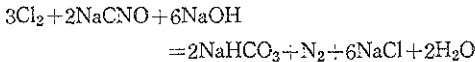
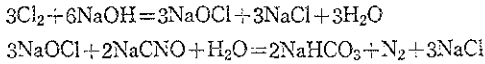
시안이 排出되는 主要 工場은 鍍金, 選鐵, 鐵鋼熱處理, 都市가스製造工場이다. 시안은 C와 N으로 構成되며 따라서 微生物에 毒性을 끼치지 않는 範圍內에서 生物學的 處理도 可能하다. Murphy와 Neshitt [2]에 依하면 完全混合生活性슬러지(Complectic Mixing Activated Sludge)로 時間當 MLVSS(Mixed Liquor Volatile Suspended Solids) 1g에 對해서 約 5mg의 CN<sup>-</sup>을 完全히 除去시켰다고 한다. MLVSS는 微生物의 量으로써 生物學的 處理時에 約 2.5mg/l의 시안이 除去 可能함을 말하여 준다. 一般下水와 같이 有機物質이 많고 CN<sup>-</sup>의 濃도가 적은 경우에 있어서 좋은 方法이 될 수 있을 것이다. 反面에 有機物質이 매우 적고 CN이 많은 境遇에는 化學的인 酸化方法 [3, 4, 5, 6]이 흔히 使用된다. 酸化劑로서는 흔히 鹽素가스가 使用되며 pH 10~11.5에서 酸化시키는 部分的 酸化方法 [3, 4, 5]과

\*高麗大學校 理工大 教授

pH 8.5~9.5에서 酸化시키는 完全酸化의 化學方程式은 다음과 같다.



(b) 完全酸化(CN→N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)



上記酸化式에서 pH가 낮게 되면, 生成가스는 NCl<sub>3</sub>로 된다. 1kg의 CN鹽을 除去하는데 6.73kg의 Cl<sub>2</sub>가 소요되며, pH調節용으로 1kg Cl<sub>2</sub> 사용량에 對해 1.13kg NaOH가 소요되나 實際에 있어서는 Cl<sub>2</sub>을 所要量보다 約 50%가량 더 注入시킨다. Cl<sub>2</sub>以外에도 Sodium이나 Calcium Hypochlorite도 使用되며 NaOH代身 CaO나 NaCO<sub>3</sub>도 使用된다. 上記 反應에서는 熱이 發散되는데 100mg/l CN에 對해 約 7-8°F 정도로 水温이 增加된다(4).

CN의 酸化는 急速混合狀態에서 進行시키는데 大體로 3個의 混合槽를 直列로 連結시키고 그 流出水는 中和後에 濾過시킨다. ORP(Oxidation Reduction Potential)계타로 運轉을 管理하며 市안 酸化槽의 크기는 流量에 따라 다르나 約 100分씩의 滯留時間이 되도록 한다(Fig 1 參考)

부연해서 小規模 工場에서는 市안 廢水에 黃酸을 注入시켜서 HCN 가스를 大氣로 放出시키는 方法도 간혹 使用한다.

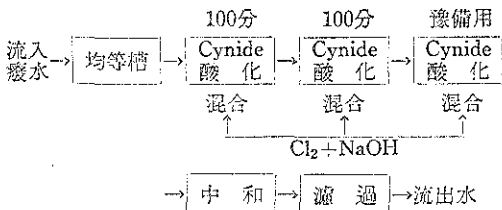


Fig 1 市안廢水處理例

이 方法의 缺點은 大氣汚染問題와 流出水內에 約 1mg/l의 CN이 殘留되는 點이다.

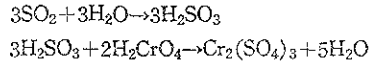
大體로 市안은 完全酸化를 爲하여 處理를 하나 比較的 毒性이 弱한 NaCNO로 放流시켜도 되는 곳에서는 部分酸化方法을 使用한다.

(2) 크롬(Chrome)

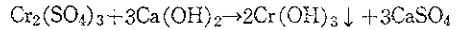
크롬은 鍍金工場, 顔料工場, 皮革工場 등에서 排出된다. Chrome은 6價가 毒性이 있으므로 3價로 還元시킨 後에 水酸化物로 沈澱시키는 方法을 흔히 使用한다.

크롬에 對한 化學方程式을 보면 還元過程과 水酸化物로 만드는 過程이다.

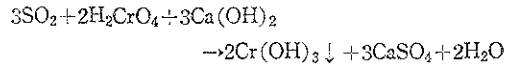
(a) 還元過程



(b) 水酸化物



(a)(b) 두 過程을 結合시킨 化學方程式은 다음과 같다.



크롬 6價를 3價로 還元시키는데 所要되는 時間(4)은 pH와 關係가 깊은데 pH 2-3에서는 約 10~30分이 所要되며 pH 4에서는 60分이 所要된다. 따라서 還元은 낮은 pH에서 進行시킨다. (Fig. 2 參照)

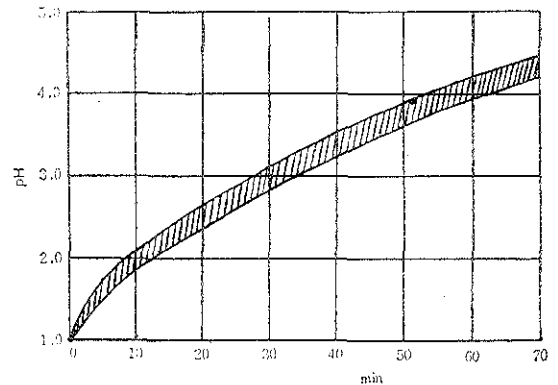
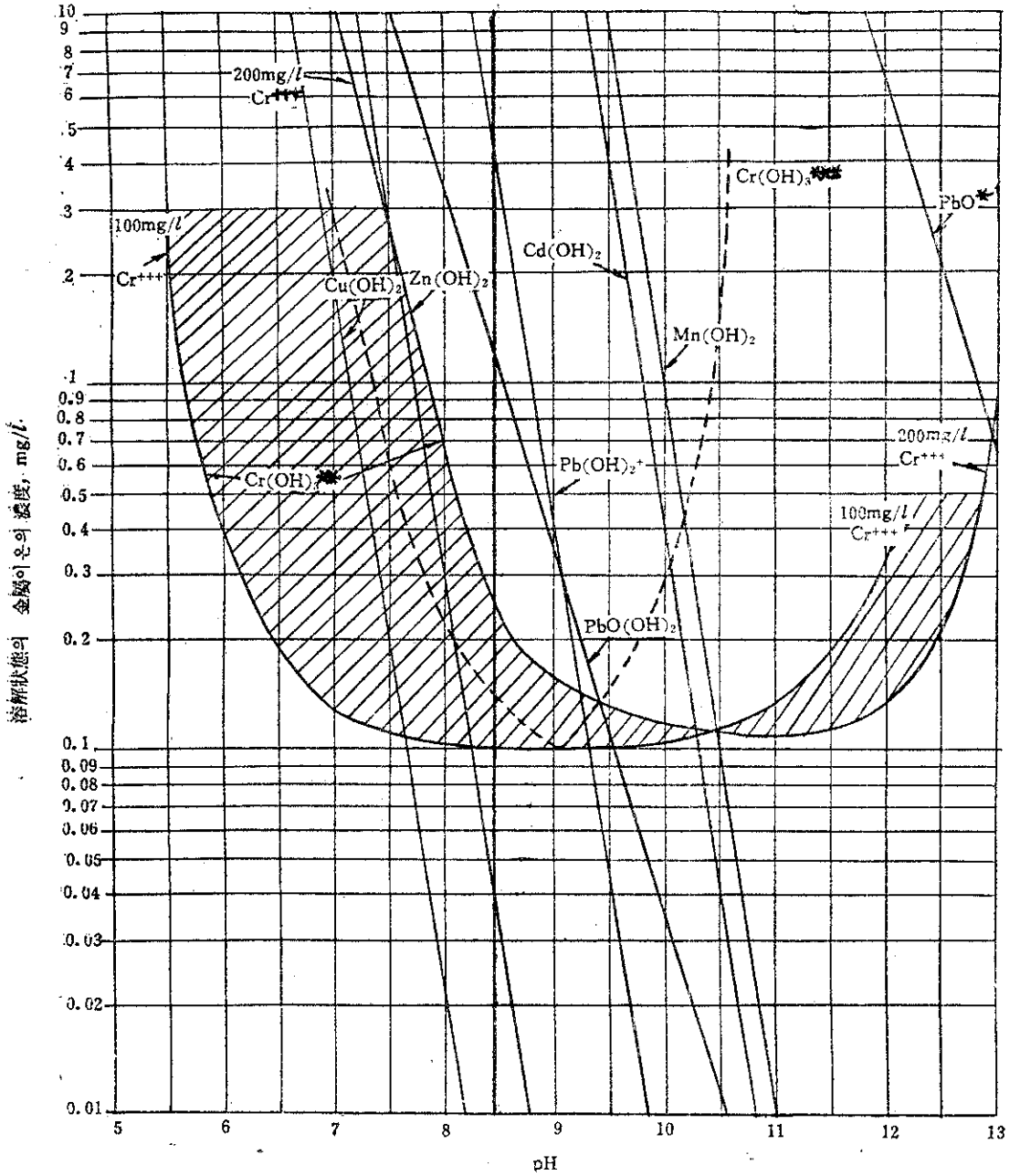


Fig. 2 Cr<sup>+6</sup>의 還元과 所要時間

크롬 3價의 沈澱은 pH 8~11에서 이루어지며 (Amphoteric)가장 좋은 pH는 約 9이다(4,5) (Fig. 3 參照)

크롬의 환원제로서는 SO<sub>2</sub> gas, FeSO<sub>4</sub> Sodium Bisulfate, Sodium Metabisulfate가 使用되며 理論적으로 볼 때 1kg Cr<sup>+6</sup>에 對해서 1.85kg의 SO<sub>2</sub>가 所要되는데 實際로는 10~20% 가량 더 加해 준다. 만약 너무 많은 量의 還元劑를 注入시키면 廢水內의 溶存酸素를 高갈시킨다.

크롬이 含有되어 있는 廢水는 急速混合에 依한 還元槽 2個를 直列로 連結시켜 處理시키며 各 混合槽의 滯留時間은 約 45分 그 流出水의 pH는 必要한 程度까지 增大시켜 준다(4). 現公害防止法의 排出許容 pH가 8.6~9이므로 pH 8.5程度로 調整시킨 後 濾過한다.



(註 \*참고문헌[3], \*\*참고문헌[4], 기타는 계산치)

Fig. 3 pH와 金屬이온의 濃度

(3) 亞鉛, 구리, 카드미움, 鐵, 망간

亞鉛, 구리, 카드미움, 鉛, 망간의 一般的인 處理方法은 水酸化物로써 沈澱시키는 方法이다.

Table 1 陽이온 重金屬의 溶解度積(Ksp)

重金屬	Ksp(mol/l)
Ag <sub>2</sub> O	2×10 <sup>-8</sup>
Au(OH) <sub>3</sub>	8.5×10 <sup>-45</sup>
BaCO <sub>3</sub>	1.6×10 <sup>-9</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1×10 <sup>-10</sup>
Cd(OH) <sub>2</sub>	2×10 <sup>-14</sup> , 4×10 <sup>-14</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	1×10 <sup>-30</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>	3×10 <sup>-19</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	1.8×10 <sup>-15</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	6×10 <sup>-38</sup>
HgO	3×10 <sup>-26</sup>
Mn(OH) <sub>2</sub>	2×10 <sup>-13</sup>
Pb <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub>	1.6×10 <sup>-15</sup>
Zn(OH) <sub>2</sub>	4.5×10 <sup>-17</sup>

Table 1은 上記 重金屬과 其他 重金屬의 溶解度積(Ksp)을 나타내고 있다(5, 7). 流出水內의 許容濃度를 알면 Fig. 3으로 부터 쉽게 必要한 pH를 決定할 수 있다. 지금까지 金屬物質의 水酸化沈澱法에 對해서 言及하였는데 이 方法 以外에도 이온交換法, 吸着法으로 除去시킬 수 있다.

(3) AlKyl 水銀 및 水銀

AlKyl 수은은 水銀中에도 가장 毒性이 있으며, Aryl과 Phenyl 및 有機水銀은 毒性이 弱하여 患部치료에 使用된다.

水銀이 水中에서 存在하는 形態를 보면 다음과 같다.

- (a) Inorganic Hg<sup>2+</sup>
- (b) Metallic Hg<sup>0</sup>
- (c) Phenyl Mercury C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Hg<sup>+</sup>
- (d) Methyl Mercury CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>
- (e) AlkoxyalKyl CH<sub>3</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hg<sup>+</sup>

水銀은 自然水內에서 硫黃과 結合되어 不溶解性으로 存在하며 이것은 好氣性條件에서 酸化되어 水銀으로 유리된다.

또한 不溶性의 沈澱物은 微生物에 依하여 Methylation 되어 毒性을 減少시킨다. 水銀의 Methylation은 長期間이 所要되며 水銀의 BOD(Biological Oxygen Demand)가 存在하면 methylation 反應速度가 增加되나 그 濃도가 8~300mg/l內에서는 그 速度에 큰 差異가 없다. pH는 中性, 염소이온 濃도가 200mg/l內外에서

Methylation 反應은 最適이다(8). 水銀을 處理하는 一般的인 方法은 유화물 응집침전인데 이 方法은 水銀을 유화과 結合시킨 後 FeSO<sub>4</sub>와 같은 응집제로 Floc을 形成시켜 沈澱이나 濾過시키는 方法이다. 이 境遇에 있어서의 pH는 10以下가 좋은데 그 理由는 pH 10以上에서는 微細한 Colloid가 發生되어 濾過시키기가 힘들기 때문이다. 이 方法에 있어서 處理水의 濃도는 約 0.05mg/l이라고 한다(5). 現在 이러한 응집 方法은 "Ventron Process"로 商品化되어 있으며 Ion Exchange 方法으로 "Osaka Soda Process"가 있다(7).

(4) 有機磷(Organic P)

有機磷은 重金屬과는 關聯이 없지만 公害防止法에 規制된 毒性物質이다. 有機磷은 農藥製造工場에서 發生되며 大體로 不溶性이며, Colloid 狀態로 有在한다. 따라서 有機磷을 除去시키는 方法으로는 凝集沈澱이 使用될 수 있고 Activated Carbon과 같은 吸着方法을 使用할 수도 있다. 또한 藻類(Algae)에 依한 營養素로 섭취시키는 方法도 使用될 수 있다(5).

(5) 납(Pb)

全鉛(Total Lead)을 Pb(T)라고 할 때 이것이 溶解될 때의 一般式은 다음과 같다(5).

$$Pb(T) = [Pb^{2+}] + [HPbO_2^-] \\ = 4.5 \times 10^{12} [H^+]^2 + \frac{4.6 \times 10^{-16}}{[H^+]}$$

卽 pH를 增大시키면 HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>는 增加하고 Pb<sup>2+</sup>는 減少된다. 하지만 實際에 있어서는 鉛이 廢水內의 其他 金屬水酸化物과 共沈을 하여 水溶性鉛의 濃도는 Fig. 3에서와 같이 매우 작게 된다. 특히 鉛이온은 물에 存在하는 陰이온과 結合하여 難溶性 鉛鹽을 形成하므로 廢水處理에 있어서의 鉛은 큰 問題가 안된다(5).

鉛을 含有하는 廢水處理를 爲해서 다음과 같은 5가지 方法이 있다.

- (a) 難溶性 鹽으로 鉛을 分離 除去하는 方法
- (b) 共沈吸着을 利用하는 方法
- (c) 電氣分解方法
- (d) 이온교환 樹脂를 使用하는 方法
- (e) 抽出分離方法

上記 方法中에서 難溶性鹽으로 鉛을 除去하는 方法과 共沈을 利用하는 方法이 흔히 使用되며 水酸化物로 凝集沈澱시킨다. 凝集劑로는 消石灰, 3價 鐵, Alum이 使用된다.

濃도가 25~500mg/l, pH 6.5~9.0, Pb<sub>1</sub>.C~500mg/l인 廢水에서의 處理過程을 살펴보면 다음과 같다.

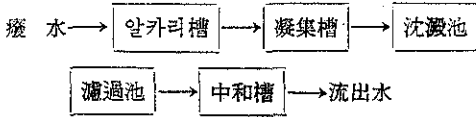


Fig. 4 납(Pb)의 제거과정

Fig. 3 은鉛이水酸化物  $PbO(OH)_2$ 로沈澱될 때의溶解度積(Ksp)을  $1.6 \times 10^{-15} \text{mol/l}$ 로하여 계산된 값이며  $PbO$ 와  $Pb(OH)_2$ 는 燹斗等(9)에 의한 값이다.

(6) 砒素(As)

砒素는 大部分의 境遇에 있어서  $As_2S_3$ ,  $As_2S_2$  등과 같은 礦物의 硫黃과 結合되어 있거나 혹은  $FeAsS$ ,  $CoAs$ ,  $FeAs_2$ ,  $Fe_4As_3$ ,  $NiAs$ 와 같은 金屬의 化合物로 產出된다.

砒素의 除去方法[5]은 별로 研究되어 있지않는데 大體로  $K$ ,  $Mg$ ,  $Ba$ , 鐵  $Al$  등의 金屬과 水酸化物로 共沈시키는 方法이 使用된다. 또한  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 와  $CaO$ 를 併用하는 方法, 活性炭素 및 酸性粘土에 吸差시키는 方法, 이온交換樹脂方法이 使用된다.

Fig. 5는  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 에 의한 砒素의 除去를  $Fe/As$ 의 比로 表示하고 있는데 아울러 最適의 pH 값을 나타내고 있다.  $FeSO_4$ ,  $Ca(OH)_2$ 의 比較는 Fig. 6에서 볼 수 있는데 pH 7.4에서  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 가 良好한 것을 알

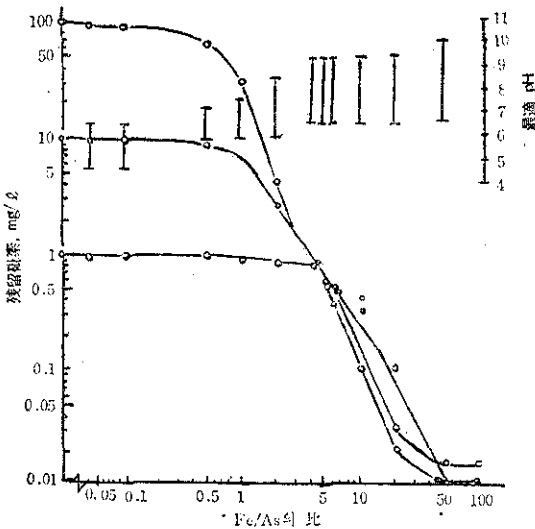


Fig. 5  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 에 의한 砒素의 除去

수 있다. pH는 매우 重要한 要素로서 Alum을 凝集劑로 使用하는 境遇에 있어서 Fig. 7과 같이 pH를 調整한 境遇가 매우 良好하다.

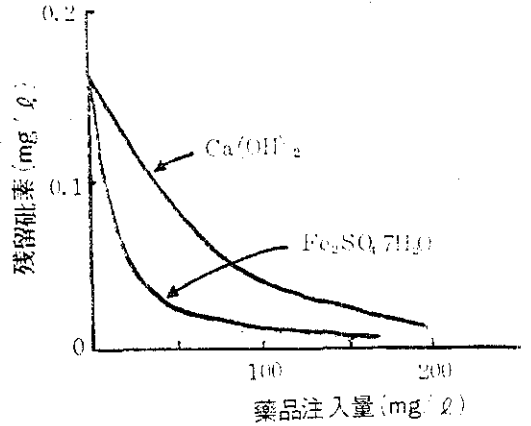


Fig. 6  $Ca(OH)_2$  혹은  $FeSO_4$ 를 使用한 砒素除去率의 比較

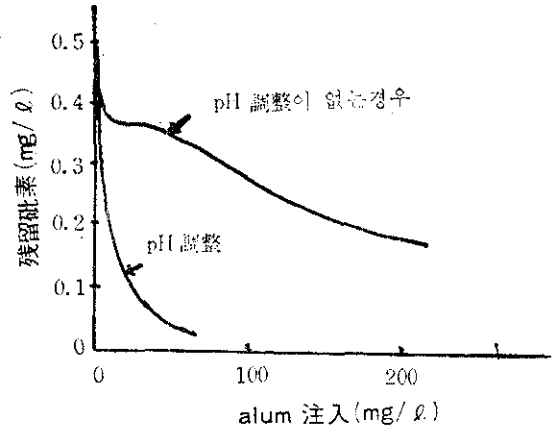


Fig. 7 砒素의 除去에 대한 pH의 影響

砒素를 含有하는 廢水는 浮遊物質도 많고 其他 重金屬을 含有하므로 一般的인 處理方法은 다음과 같다.

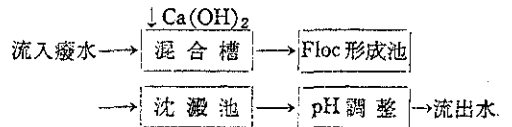


Fig. 8 砒素의 除去過程

(7) 弗素(F)

弗素의 除去方法은 一般化되어 있는 것 같지 않다. 沈澱物로서 除去시키기 爲해서,  $CaF_2$ 로 만들어야 하는데 이 때의 溶解度積(Ksp)은  $3.9 \times 10^{-11} \text{mol/l}$ 로 弗素의 濃度を  $15 \text{mg/l}$ 로 維持하려는 境遇에는  $Ca^{2+}$ 의 所必要量은 무려  $250,000 \text{mg/l}$ 이나 된다.

### 3. 問題點

지금까지 各種 汚染物質의 除去法의 基礎的인 除去 方法을 論하였다. 하지만 廢水의 性質이 複雜하여지면 絶수로 廢水處理의 工程을 어떻게 決定하느냐 하는것이 問題일 것이다. 특히 鍍山과 같이 流出廢水의 出處가 複雜하고 廣範圍한 경우에는 더욱 問題가 된다. 反

面에 매우 적은量의 廢水를 放出하는 小規模 工場에서 의 問題點도 적은 것은 아닐 것이다.

또한 重金屬이나 毒性的物質을 廢水로 부터 除去시키면 完全히 汚染問題로 부터 解放되었다고는 할 수 없을 것이다. 왜냐하면 이러한 毒性的物質을 除去시킨 後에는 반드시 찌꺼기(Sludge)가 生産되기 때문이다. 廢水問題로 부터 찌꺼기 問題로 汚染問題가 變化된 것에 불과하기

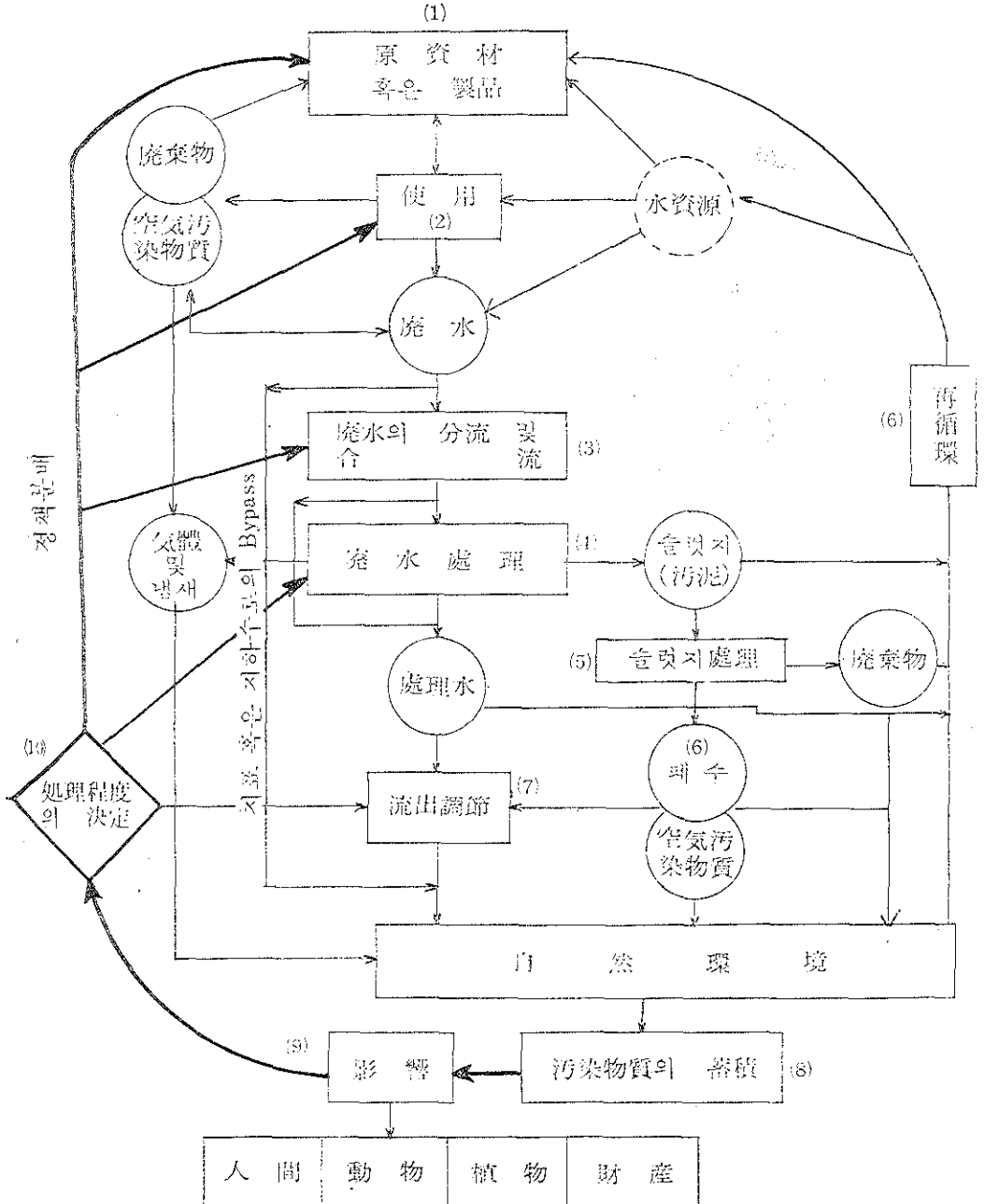


Fig. 9 廢水處理의 一元化된 系統圖

때문이다. 생산된 찌꺼기를 放置시키는 境遇에는 찌꺼기에 含有된 水分이 地上 및 地下로 流出되어 結果的으로 除去시킨 效果가 없게 되기 때문이다. 따라서 찌꺼기 處理는 廢水處理의 延長이며 生産된 찌꺼기는 適切히 處分되어야 할 것이다. 이러한 찌꺼기 處分에 關한 代表的인 法規는 現行 汚物清掃法이다.

實際的으로 現行 汚物清掃法에는 상세히 찌꺼기 處分이 言及되어 있지 못하나 不足한것은 앞으로 補充되리라는 展望이다. 公害防止法에서도 最初 制定當時 보다 重金屬에 對해 엄격해진 事實로 부터도 알 수 있다.

이러한 法的 規制의 變化는 廢水處理 義務者의 立場에서 보면 一面 無計劃하다고 判斷될 수도 있으며 不安感마저도 가지게 될 우려가 있다. 그러면 앞으로 이러한 法規가 어떻게 發展될 것인가를 檢討하는 것은 매우 興味로운 일이다. 또한 管掌機關의 立場으로는 어느 정도까지 處理를 要求하여야 할 것인가가 問題가 될 것이다. 또한 濃度로 規制할 것인가 혹은 총량으로 規制할 것인가도 問題가 될 것이다.

이러한 疑問點은 Fig. 9에서 圖解된 것 같이 水質汚染 統制系統을 보면 比較的 쉽게 理解가 될 것이다. 즉 規制濃度 혹은 그 量은 주어진 環境條件과 密接한 關係가 있다. Box 8, 9의 人間, 動物, 財産등에 對한 被害情報가 經濟 및 技術의인 妥當性 分析을 통하여 處理程度가 決定되는 系統을 나타내고 있다. 問題는 우리의 環境(水界 혹은 土地內)이 어느 程度까지 우리가 버리는 것을 감당할 수 있겠느냐이다. 이러한 情報는 되도록 被害가 發生되기 前에 入手되는 것이 理想的인 것이다. 우리는 이 分野에 對해서 매우 經驗이 적다. 特別히 低濃度의 毒性物質에 依한 蓄積, Synergistic하거나 Antagonistic Effect와 같은 問題點에 대해서는 더욱 그러하다.

Fig. 9의 水質汚染管理의 模型에서 가장 이상적인 方法을 廢水의 再使用과 그리고 찌꺼기의 再使用이다. 이러한 再使用의 可用如否는 經濟性에 달려 있다. 이러한 經濟性은 廢水處理의 規制가 強化되면 될수록 經濟的이 되며, 따라서 資源保全問題에 있어서도 效果의 일 수가 있으리라. 생각되나 100%의 再使用은 또한 우리에게 技術의인 어려움을 가져다 준다. 따라서 Fig. 9에 있어서 Box 7에 있는 바와 같이 處理를 自然系內에 分散 放出시켜서 汚染程度를 分散시키게 된다. 이러한 點을 考慮할 때 廢水處理의 計劃 當時에 되도록 앞으로의 汚染統制의 規制가 까다로워질 것을 미리 豫測하여 廢水處理의 計劃을 作成하고 단계적으로 法에 맞게 增設 내지 擴張시키는 것이 賢明한 方法이라고 생각된다.

## 參 考 文 獻

- [1] 公害防止法, 法律1436號, 保健社會部(1974)
- [2] Murphy, R. S. and Nesbitt, J. B., "Biological Treatment of Cynaide Waste," Engineering Research Bull B-88, The Penn State Univ. (1964)
- [3] Nemerow, N. L., *Theories and Practices of Industrial Waste Treatment*, Addison-Wesley Pub. Co. Inc. (1963)
- [4] Parsons, W. A., *Chemical Treatment of Sewage and Industrial Wastes*, National Lime Association (1965)
- [5] 公害防止의 技術と法規, 水質編, 219-277, 通商産業省立地公害局, 日本(1974)
- [6] 大北忠男, 環境工學概論, 80, 朝倉書店, 日本(1974)
- [7] Argo, D. G. and Culp, G. L., "Heavy Metals Removal in Waste Water Treatment Processes: Part 1, *Water and Sewage Works*, Vol. 119, No. 8, 62(1972)
- [8] Shin, E. and Krenkel, P. A., "Methylmercury Uptake by Fish and Reaction Mechanisms of Mercury Bioraethylation, *47th Annual Conference Water Pollution Control Federation*, Denver, Colorado (1974)
- [9] 斐斗等, 第22回 全國水道研究會 講演集, 236, 日本(1971)
- [10] Choi, E. "The State of the Art: Water Pollution Control Technology, presented at the *Environment Management Program*, United States of America Cultural Center, Seoul (1974)

## 저 자 소 개



저자는 현재 高麗大學校 理工大學 教授로서 環境工學을 專攻했으며 美 켄사스 대학교에서 석사 및 박사과정을 수료하였다.

현 국토개발 공해 관리 技術士이다.