

실험 및 연구실 중금속 폐수처리 방법

국제종합엔지니어링주식회사

환경사업부 이사

민 성 기*

<목 차>

1. 서 론
2. 실험 및 연구실 폐기물의 개요
 - 가. 특 성
 - 나. 종 류
 - 다. 공해발생 현황
 - 라. 실험실 및 연구소 폐액이 환경오염에 미치는 영향
3. 중금속 폐수처리 방법의 비교
4. Ferrite 공법을 이용한 폐수처리의 이론
 - 가. 원 리
 - 나. Ferrite 법의 적용범위
 - 다. 본법의 특징
 - 라. 반응과정
 - 마. 반응조건
 - 바. 처리과정
 - 사. Ferrite 공법으로 처리가능한 물질
 - 아. Ferrite 공법으로 처리불가능한 물질
 - 자. 처리결과
5. 처리기술에 관한 설명
 - 가. 분별회수법
 - 나. 일괄처리법
 - 다. 결 론

1. 서 론

오늘날 우리 주변에서 환경보전에 대한 사회적 요청은 날마다 높아지고 있는데, 이와같은 현상은 날로 악화되고 병들어 가는 우리의 생활환경을 보전해야할 필요성을 인식하고 있기 때문

입니다.

그러므로 환경오염문제를 해결하기 위하여서는 고도의 기술인과 시설 및 지식인이 총망라한 각종 연구소와 대학이 그 일익을 담당하여 출선 수범해서 앞장서지 않으면 안될 것입니다.

그러한 현실의 요구와 같이 환경보전문제의 선구자 역할을 담당해야 할 대학 실험실이나 각종 연구소에서 중금속 오염물질이 배출되고 있다고 한다면 이는 깊이 반성해 볼 여지가 있다고 생각합니다.

대학 실험실이나 각종 연구소에서 배출되는 폐액은 일반 산업 폐액에 비해 양적으로 적지만 산업폐액에 비해 독성이 강하고 오염물질의 종류도 많으며 처리 기술이 어려워 이제까지 실험실 및 연구소에서는 중금속 오염물질을 마구 배출하여 토양과 수질을 오염시켜 우리의 생활환경에 본의 아닌 피해를 발생시키게 된 것입니다.

그래서 폐사에서는 이러한 실험실 및 연구소에서 배출되는 복합중금속을 분리하지 않고 각종 중금속이 혼합된 상태에서 완벽한 처리는 물론 부산물로 생산된 스랏지를 Ferrite로서 재자원화가 가능한 새로운 처리방법에 관한 기술을 일본 NEC와 제휴하고 각 대학의 실험실과 연구소에 본 기술을 보급코저 하오니 많은 지도연달을 바라오며, 특히 Ferrite의 재이용에 관한 연구는 각 대학 또는 연구소의 차원에서 많은 관심을 가지시고 연구를 하여 부족한 자원에 보탬

* 국토개발기술사(수질관리)

이 되기를 바랍니다.

2. 실험 및 연구실 폐기물의 개요

가. 특 성

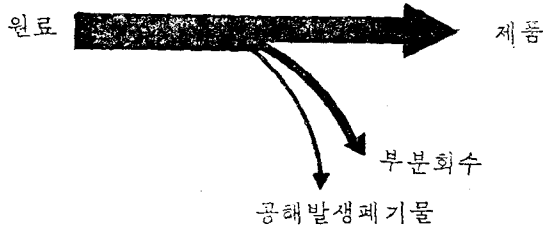
- (1) 소량으로 다양 다종하다.
- (2) 시간적 계절적 변화가 크다.
- (3) 신규 화합물의 합성
- (4) 광역배출
- (5) 사용되어진 약품은 전량 배출
- (6) 중금속에 의한 토양오염과 각종오염 유발

나. 종 류

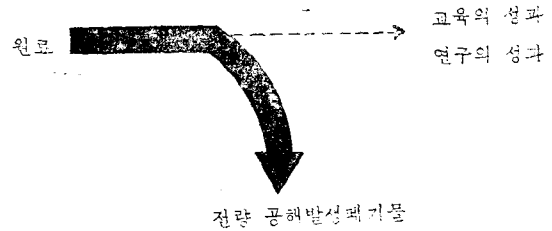
대 구분	소 구분	폐 액 내 용
무기폐액계	수 은 폐 수	무기수은, 유기수은, 함유폐수
	시 안 폐 수	유리시안, 가분해시안 착제함유폐수
	불소계폐수	불소화합물
	중금속폐수	일반중금속 비소함유 폐수 폐산알카리, 수은시안불소진 처리액, 배가스 세정액
유기폐액계	가연성폐용매	알콜, 아세톤, 벤젠, 페유
	난연성폐용매	사염화탄소, 톨리크렌, 적혈염 황혈염함유폐수, 킬레이트중금속 함유폐수, 사진폐액
고형폐기물	동물사체	흰쥐, 토끼등의 동물사체,
고형폐기물	고형폐기물	여지 실험사용 지포류

다. 공해발생현황

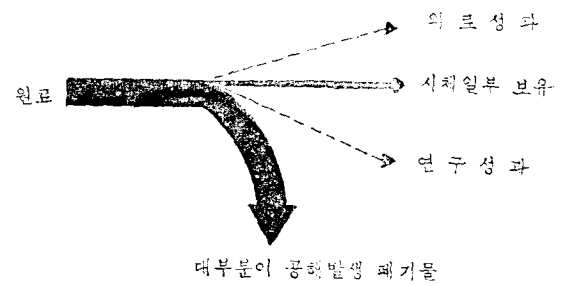
산 업 장



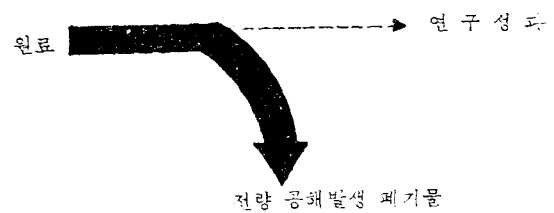
학교학생실험실



병 원



연 구 실



라. 실험실 및 연구소 폐액이 환경오염에 미치는 영향

모든 대학이나 연구소에서 배출되는 중금속 배출물은 생활오수 및 기타 용수에 희석이 되어 순간 농도는 낮으나 중금속은 유기물질과 달리 자정 능력이 없으므로 특수처리를 하지 않는한 중금속 상태 그대로 존재하므로 일정한 장소에 계속 방류하면 낮은 농도의 중금속이라도 축적이 되어 토양과 수질을 오염시켜 동식물 및 어패류를 매개체로 인체에 전달되어 체내에서 농축되어 신체장애 및 피부병 등 각종원인모를 병이 유발되며, 또한 이와같이 토양이 오염되면 경작이 불가능한 폐허가 되어 우리는 결국 경작지를 잃게 되는 것입니다.

3. 중금속 폐수처리 방법의 비교

처리방법	기 본 반 응	장 점	단 점
중화침전법	용해도를 떨어뜨려 각각의 수산화물 또는 산화물의 형태로 침전시킨다.	조작이 간단하며 cost가 싸고 연속처리와 단순계 회수가 가능하다.	수은처리에 난점, 복수금속처리가 난이, 고액분리가 곤란, 폐기물처리 비용
이온교환법	수지의 OH ⁻ H ⁺ 기와 음이온을 치환하여 제거한다.	100ppm 이하의 경제적 고순도 재생수를 얻는다. 조작이 간단하다.	비이온성물질 제거 곤란, 재생조작이 까다롭다. 가격이 비싸다. 재생수의 처리가 문제
킬레이트흡착법	킬레이트 수지와 금속이온의 반응에 의하여 킬레이트 화합물을 만든다.	선택성이 강함	가격이 비싸다. 선택성이 있다. 재생조작이 까다롭다. 흡착물의 처리가 문제.
역삼투법	삼투막에 용매만을 통과시켜 용질을 농축한다.	100-1000ppm에서 경제적이다. 약품사용을 안한다.	제거율 98%이하이므로 완전한 처리는 불가능, 전처리를 해야 한다. SS가 있으면 문제되는 경우가 많다. 농축된 용질이 포함된 농축수처리가 문제이다.
응집침전법	금속이온들을 응집제의 효능으로 응집시켜 침전시킨다.	간단하다.	함수율이 99%로 높다. 금속이온에 따라서는 적용되지 않는다. 응집제의 선택이 까다롭다. 폐슬러지에서 금속이온이 재용출됨.
전해부상법	물의 전기분해에 의해 발생하는 산소, 수소가스 및 전극인 Al의 용출물의 활성을 이용하여 미세침전 응집부상 시킴	산화에 의하여 BOD, COD가 감소하고 슬러지가 작다. 처리결과가 매우 좋다. 중화침전후의 고도처리형으로 사용되고 있다.	함수율 99%이다. 부상물의 처리문제가 있다. 전극의 소모가 많다. 완전히 부상하지 않는 것도 있다.
Ferrite 법	수산화 제일철과 다른 금속의 수산화물을 만들고 산화반응에 의하여 강자성의 Ferrite로 만든다.	자기분리 가능하다. SS 등에 흡착력이 크다. 중금속의 일괄처리가 가능. 슬러지가 안정하고 재이용이 가능하다.	킬레이트 Complex는 전처리를 요한다. 염 농도가 증가한다.

4. Ferrite 공법의 이론

가. 원 리

Ferrite를 생성시키는데는 제 1철염과 제 2철염과의 혼합용액에 알칼리를 첨가하면 $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe_3O_4$ 의 반응식과 같이 Fe_3O_4 가 생성되는 것은 옛부터 잘 알려져 있고 또 스핀넬형 Ferrite를 구성하는 2가 금속이온 M^{2+} 와 제

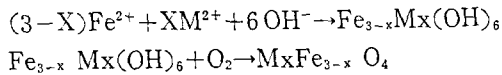
2철 이온 Fe^{3+} 의 혼합수용액에 알칼리를 첨가하면 $M^{2+} + 2Fe^{3+} + OH^- \rightarrow MOFe_2O_3$ 와 같이 되어 스핀넬형 Ferrite가 생성되는 것도 이미 보고되어 있는 사실이다.

그러나 이들 침전입자는 수십 A° 정도의 매우 미세한 입자로 여과시 누설되거나 고액분리가 곤란할 뿐 아니라 재용해의 위험성이 있으므로, 생성된 침전물의 입자는 분말 X선 회절법으로 스핀넬 패턴을 관찰할 수 있을 정도 이상(0.05μ

이상)의 침전입자로 크게 할 필요가 있다.

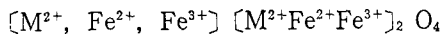
고로 당사와 기술제휴한 NEC에서는 중금속이 함유된 폐액중에 입도가 크며 견고하고 재용해되지 않는 스피넬형 Ferrite를 생성하는데 성공하였다.

그 원리를 설명하면



상기 반응식과 같이 수용액중에 제 1 철 이온 (Fe^{2+}) 및 기타 2가 금속이온(M^{2+})이 공존할 경우 당량의 알칼리를 가한 후 적절한 산화조건으로 산화하면 일차 산화물 침전이 생기고 다시 이것이 재용해, 산화, 결정화를 거쳐 최종적으로 흑색에 가까운 스피넬형 Ferrite가 생성된다.

결국 중금속이온 M^{2+} 은 과잉의 제 1 철이온 Fe^{2+} 의 산화반응에 의해 일부 제 2 철 이온 Fe^{3+} 로 되어 알칼리 용액중에



의 일반식으로 표현되는 스피넬형 Ferrite 침전이 생성되게 되는데 이것은 M^{2+} 가 Fe_3O_4 중의 Fe^{2+} 을 치환하여 결정의 격자점(Fig. -1)에 들어가는 것을 말한다.

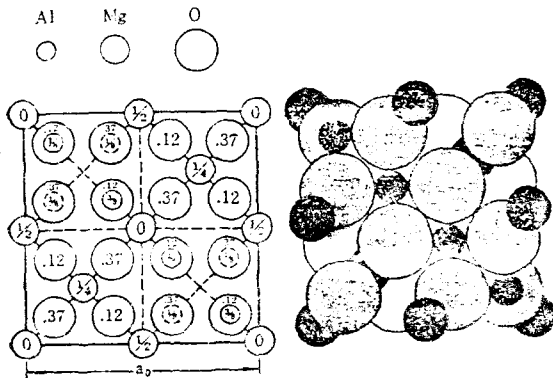


Fig. 1 Spinel structure.

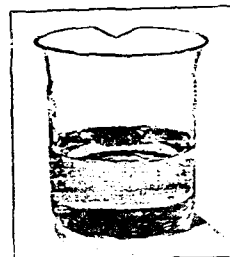
나. Ferrite 법의 적용

- (1) 대학, 연구기관의 실험실 폐수처리
- (2) 병원, 실험실 폐수처리
- (3) 중금속 sludge 처리
- (4) Pickling 경신액 처리

다. 본법의 특징

- (1) 다종의 유해중금속을 동시에 제거 가능하다.
- (2) 여과가 용이하고 자기분리가 가능하다.
- (3) 재용해하지 않기 때문에 자연에 투기가 가능
- (4) 처리제인 유산 제일철은 산업폐기물임
- (5) Cr^{6+} 과 Mn^{7+} 도 특별한 전처리없이 처리가능
- (6) Ferrite 침전물은 흡착작용을 가지고 있음.
- (7) Ferrite 스타트지는 용도가 다양하다.

카. 반응과정



1. 수은, 불소, 시안을 전처리로 제거한 것과 각종 중금속이온이 복합상태로 혼합되어 있는 상태의 폐수



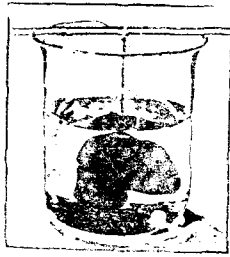
2. 중금속이온 (M^{2+})을 포함한 실험폐수에 Fe^{2+} 이온 즉 유산제 2 철을 주입함.



3. Fe^{2+} 이온을 가한 후 알칼리용액을 가하여 $Fe_{3-x}Mx(OH)_6$ 를 만듦



4. $Fe_{3-x}Mx(OH)_6$ 에 $Air(O_2)$ 를 반응시키면서 가열을 한 후 $Mx-Fe_{3-x}O_4$ 를 만듦.



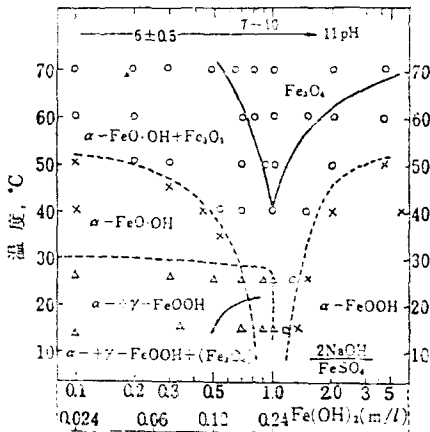
5. 생성된 $MxFe_3-xO_4$ 스파트지(Ferrite)가 자석에 의해 분리 제거 되는 작업.

다. 반응조건

용해조정 : PH 3.5

반 응 : PH 9-10

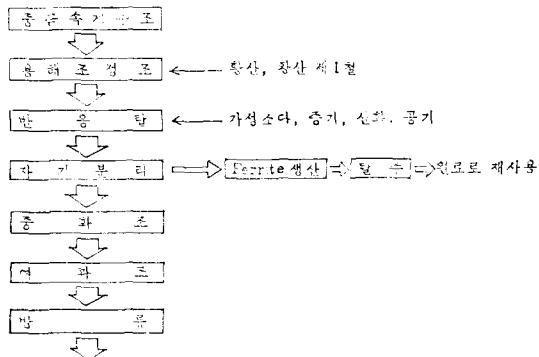
온도 60-70°C



PH와 반응온도의 생성물의 종류에 미치는 영향

윗 그림은 $FeSO_4$ 수용액에 $NaOH$ 를 첨가하여 생긴 $Fe(OH)_2$ 를 포함한 현탁액중에 공기를 불어넣어 산화반응을 진행시킨 경우의 반응조건과 생성물의 종류와의 관계를 도시하는 것이다.

바. 처리과정



이 때 출발수용액중의 Total Fe 이온양은 0.24 M, 현탁액의 용적은 3l 이다.

도표에서 보이는 바와같이 특정의 범위에서 Fe_3O_4 가 생기는 것이다.

사. Ferrite 공법으로 처리 가능한 무기물

- Mg Al Ti V Cr Mn Co Ni Cu Zn As
- Mo Cd Sb Pb Ag Se Zr Sr Ba Sn
- Bi Y

아. Ferrite 공법으로 처리 불가능한 무기물

- Be Hg Tl Os
- 음이온
- 방사성 동위원소
- 유기금속

자. 처리결과

(1) 수 질

중금속	일반제거농도 (ppm)	실적하한 (ppm)	비고
Hg	0.001	0.0005	단, 염도가 증가함(약 3% 정도)
Cd	0.01	0.005	
Cr ⁶⁺	0.05	0.01	
T-Cr	0.1	0.03	
Pb	0.1	0.02	
As	0.05	0.02	
Zn	0.1	0.01	
Cu	0.2	0.01	
Mn	0.1	0.01	
Ni	0.2	0.05	
Co	0.2	0.01	
Fe	0.2	0.01	
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.05	0.01	
KMnO ₄	0.1	0.01	

(2) Ferrite 슬러지의 용도

- (가) 전파 흡수제
- (나) 자기표지
- (다) 부유물 흡착제
- (라) 방음재료
- (마) 방사선 방지재료

5. 처리기술에 관한 설명

Ferrite 공법에 의한 중금속 처리방법에는 Ferrite 공법으로 처리 불가능한 물질(Hg CN F 등)을 분리하여 2회 세척수만 수거하여 각기 특성에 맞게 처리하는 분별회수법과, 처리불가능한 물질과 3회이상 세척한 폐액등을 종합하여 처리하는 일괄처리 방법으로 대별된다.

가. 분별 회수법

(1) 수집요령(상세한 것은 별첨자료 참조)

분별하는 종류	처 리 대 상 액	비 처 리 액
수 은 폐 수	실험원액과 실험기구의 3회 세척수	3회 세척이후의 모든 용수
시 안 폐 수	실험원액과 실험기구의 2회 세척수	2회 세척이후의 모든 용수
불 소 폐 수	"	"
중 금 속	"	"

(2) 처리대상 폐액의 농도 추정법

시 험 원 액 : 10,000ppm 이상

1차 세척액 : $10,000/100=100\text{ppm}$

2차 세척액 : $100/100=1\text{ppm}$

3차 세척액 : $1/100=0.01\text{ppm}$ 중금속 배수농도

4차 세척액 : $0.01/100=0.0001\text{ppm}$ 수은액 배수농도

(3) 처리 기술

(가) 수은 폐수처리

- 방법 : 고온에서 황산산성의 과망간산칼륨에 의해 산화 분해하여 유기수은을 무기화 한후 킬레이트 수지에 수은 이온을 흡착 제거한다.

○ 분해조건 : 온도 : $60-70^{\circ}\text{C}$

PH : 1

ORP : 1200mV 이상

시간 : 30-60분

- 흡착 킬레이트 수지 : 수은 선택성 킬레이트 수지

통수 PH : 1-6

통수속도 : $\text{SV}=3-5$

포화흡착량 : $100\text{g}/1-\text{R}$

○ 처리액 : 중금속 폐액저조

○ 킬레이트수지 : 수은회수

(나) 시안 폐수처리

- 방법 : 유리시안 및 동, 아연, 카드뮴, 니켈등의 가분해성 시안착염을 함유한 폐수를 차아염소산소다법에 의한 2단 분해처리

○ 분해조건 : 1단—PH : 10.5

ORP : 350mV

반응시간 : 30분 이상

2단—PH : 8.5

ORP : 650mV

반응시간 : 30분

처 리 액 : 중금속 원액저조

(다) 불소 폐수처리

- 방법 : 염화칼슘중화법에 의한 불화칼슘의 침전처리

○ 처리조건 : PH : 6

반응시간 : 1시간

약품투입량 : 불소량의 3배

○ 처리액 : 중금속 원액저조

○ 스텝지 : 탈수처리 소각

(라) 중금속 폐수처리

- 방법 : 일반 중금속과 전처리 폐액 그리고 가스 세정액을 혼합하여 제 1 철염을 투입 용해하고 알칼리를 첨가 가열하여 산화시켜 Ferrite로 만든다.

○ 용해조건 : PH : 3.5

시간 : 1시간

○ 반응조건 : 온도 : $60-70^{\circ}\text{C}$

PH : 9-10

ORP : 200mV

시간 : 1시간

○ 처리수 : 중화 방류

○ 스텝지 : 자기분리에 의해 자원화

(마) 유기폐액처리

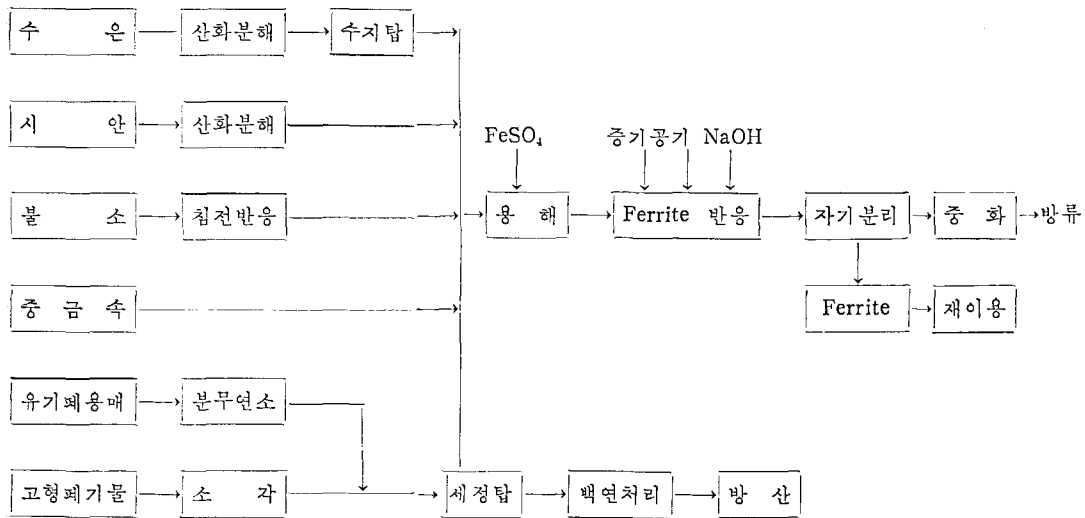
- 방법 : 소각로에 조연료로 노내를 승온 후 가연성 폐용매를 분무 착화시키고 난연성 폐용매를 연소

- 화염 중에 분무시켜 열분해 처리
- 소각조건 : 온도 : 950°C
고온역체제시간 : 1초
 - 배가스 세척 : 냉각후 세정탑에서 염화수소, 중금속증기를 제거하

여세정액은 Ferrite 법에 의해 처리함.

- 백연처리 : 냉각기에 의해 제습후 소각로 벽의 열풍을 사용하여 건조시켜 제거함.

(4) 처리시스템



(5) 장·단점

- 장점 : 시설비가 저렴
유지관리비가 절감
운전이 정확
- 단점 : 분별 회수작업이 번거롭다.

레이트수지에 의해 무기물을 흡착시킨후 재생액을 Ferrite 공법에 의해 처리하거나 아니던 잉여오니를 포함하여 수지를 소각 처리하는 2가지 처리방법이 있다.

나. 일괄처리법

- (1) 수집요령 : 실험실 및 연구실에서 배출되는 유기 폐용매와 무기폐수 및 기타 세척수를 일정한 장소에 모아서 혼합 처리한다.
- (2) 처리대상 폐수의 농도 : 몇개 항목을 제외하고는 환경보전법에 저촉은 안되나 10년후에는 제반 중금속이 축적되어 그 지역 주변일대가 오염되어 문제발생
- (3) 처리기술 :
 - 유기및 무기 : 유기 폐용매, 무기폐수, 기타 세척수를 혼합하여 활성오니법에 의해 전처리후 각기 무기물의 특성에 맞는 선택성 쉘

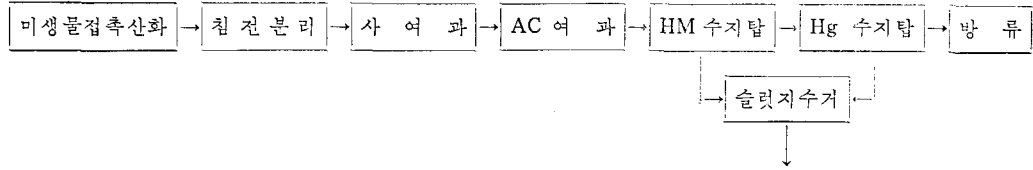
- 처리조건 : 활성오니 처리 : 접촉산화 8gr BOD/m²·D
사 여 과 : LV 5-7m/HR
활성탄 여과 : SV 5
킬레이트 수지 : BOD 2-1이하 50gr HM/R-1 SV 5
- 고형물처리 : 분별회수법과 동일

(4) 장·단점

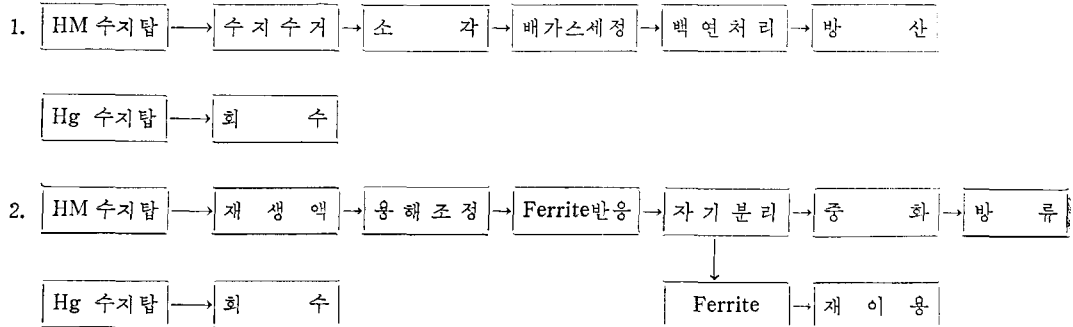
- 장점 : 분별하는 번거로움이 없다.
- 단점 : 처리량이 많아지고 처리가 복잡하여 시설투자비가 증가(분별회수의 5-6배) 운전관리가 어려워 수질안정이 불안 고도의 처리기술이 요구됨. 유지관리비가 많이 든다.

(5) 처리시스템

폐수처리



슬릿지처리



다. 결 론

시설투자 및 운영관리의 측면에서 볼때 Ferrite의 공법을 사용시에는 분별회수법을 채택하는 것이 바람직하다.

참 고 문 헌

1. Fundamental Process for Wastewater Treatment by Ferrite-Formation, and Magnetic Separation of Precipitated Ferrites.
 - U.S.A. 3,931,007
 - Canada 1,017,083
 - U.K. 1,457,528
 - France 73/45305
 - (1) Japan Publ. 51-22307, 53-18828 & 53-36712
 - W. Germany (2,363,291)
 - Netherlands (74/04782)
 - Sweden (7404826-5)
2. Ferrite Particles and Fundamental Process for Making the Same
 - U.S.A. 3,822,210
 - W. Germany 1,592,470
 - U.K. 1,142,214 & 1,141,215

France	1,467,641
(2) Japan	571,467

3. Apparatus and Process for Forming Ferrites
 - U.S.A. 3,743,707
 - W. Germany 1,767,106
 - U.K. 1,226,875
 - (3) Japan Publ. 52-3800

4. Process of Disposing of Ferrous-Ion-containing Acidic Wastewater by Forming Polycrystalline Iron Compound Particles
 - U.S.A. 4,119,536
 - W. Germany 2,443,942
 - U.K. 1,463,099
 - Canada 1,028,071
 - Sweden 7411432-3
 - (4) Japan Publ. 49-34918
 - Netherlands (74/11995)

5. Process of Treating Waste Gas from Combustion Furnace
 - Canada 1,035,117
 - U.K. 1,490,367
 - Australia 483,979
 - W. Germany (2,449,057)
 - France (74/34667)