

중금속 산폐수 처리 후의 상등액을 이용한 염색폐수처리 연구

신진명 · 박장진 · 김미자 · 주소영
한국원자력연구소 DUPIC 핵연료 시설기술개발팀

A Study on the Treatment of Dyeing Wastewater Using the Supernatant after Treatment of Acidic Metal Wastewater

Jin-Myeong Shin · Jang -Jin Park · Mi-Ja Kim · So-Yeong Joo
Dept. of DUPIC Fuel Facility Technology Development, KAERI, Taejon, Korea

Abstract

Traditionally the supernatant after chemical treatment of metal acid wastewater is discharged in environment. The supernatant can be used as a coagulant as it contains effective metals. The aim of this study is to investigate the feasibility of treatment of dyeing wastewater using the supernatant after treatment by magnesium hydroxide and dolomite($\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$) of acidic metal wastewater. In dyeing wastewater treatment with the supernatant, optimum pH and dosage were determined. COD, turbidity and color were analyzed to evaluate the performance of treatment. In the case of magnesium hydroxide, the optimum dosage was 10%(v/v) for supernatant A and 3%(v/v) for supernatant B. Color, turbidity and COD removal was 99~100%, 85~97% and 43~53%, respectively. In the case of dolomite, the optimum dosage was 10%(v/v) for supernatant A and 3% for supernatant B. Color, turbidity and COD removal was 96~99%, 62~91% and 52~53%, respectively.

Key Words : Magnesium hydroxide, Dolomite, Acidic metal wastewater, Dyeing wastewater, Supernatant, Reuse

I. 서 론

산업폐수를 처리하는데 있어서 화학적 응집처리 공정은 폐수 중의 부유고형물질, 유기물질, 색도, 인 화합물, 질소 화합물 등을 제거하기 위해서 반드시 거쳐야 하는 중요한 공정이다. 기존의 화학적 응집처리 공정은 주로 철염이나 황산반토를 사용하여 왔지만 색도, 유기물질, 부유고형물질, 인 화합물, 질소 화합물 등의 제거효과가 다소 미흡하였

고, 처리제의 비용은 폐수 처리 업체의 큰 부담이 되어 왔다.

도금폐수, 전자공업 폐수, 배터리 제조폐수 및 철강업종의 산세척 폐수, 산제조 산업의 산폐액, 금속공장의 연 폐산, 아연 폐산 등의 산도는 대략 1,000ppm에서 20,000ppm 정도이며, 철강업종에서 발생하는 산폐수는 적게는 하루 20m^3 에서 500m^3 까지의 배출규모에 산의 농도가 0.1~12%에 도달한다. 이러한 폐수를 처리하는 기존의 방법은 산폐

수를 종합처리장에서 혼합한 뒤 중화제를 사용하여 중화, 응집 및 침전하는 방법이다. 이러한 방법을 사용할 경우 중화에 소요되는 약품 비용이 과다할 뿐 아니라 중화후에 발생하는 슬러지의 양도 과도하게 발생하여 폐기물 처리비용도 증가하는 문제점이 있다. 산 폐수를 중화하는 과정에서는 일반적으로 석회와 가성소다 등의 알칼리제를 주로 사용하여 왔으나 이것은 폐석고를 발생시키고 상등액 방류에 따른 화학물질 및 수자원이 낭비되는 등 큰 문제점을 갖고 있다.

중금속 산성폐수를 처리하는 일반적인 방법은 침전법이며 여기에 사용되는 알칼리 약품들은 NaOH, CaO, Ca(OH)₂, dolomite 등이다. NaOH는 중화제로 가장 적합하나 가격이 비싸며, lime(Ca(OH)₂)은 슬러지 발생량이 많은데다 부유물질 제거율이 낮고 pH 조정비용이 높아 여타 약품보다 운전비용이 더 많이 소요된다^{1,2)}. 이러한 Ca(OH)₂와 NaOH는 관리가 어렵고 환경 위해적인 여러 문제점을 유발하여 최근에는 사용에 안전하고 비용면에서 효과적인 대체 알칼리로 Mg(OH)₂가 부각되고 있다. Terlingo³⁾에 의하면 기존의 알칼리약품을 Mg(OH)₂로 대체하면 슬러지 발생량 감소와 그에 따르는 슬러지 처리비용 절감효과가 약품비용을 상쇄한다고 보고하였다. Martin⁴⁾은 암모니아 제거를 위한 질산화공정에서 낮아진 pH를 중화시키기 위해 Mg(OH)₂를 이용하였으며, 이것이 lime이나 magnesia(MgO)보다 효과적이었다고 보고하였다.

Table 1은 대표적 알칼리인 Ca(OH)₂와 NaOH의

물리·화학적 특성을 Mg(OH)₂와 비교한 것이다.

염기성 약품에서 실제로 산을 중화하고 금속과 수산화물 침전을 만드는 것은 OH⁻이다. Mg(OH)₂의 OH⁻ 가용량은 NaOH나 Ca(OH)₂ 보다 각각 37%, 27% 높으므로 중화나 금속침전에서 상대적으로 적은 양이 소요된다. 다른 알칼리보다 분자량이 작은 데다 소요량이 적으므로 용해성 염 생성량 또한 상대적으로 작다. Ca(OH)₂의 경우에는 불용성인 CaSO₄ 침전물을 만든다는 단점도 있다. Mg(OH)₂는 pH 급상승 위험이 없다. NaOH나 Ca(OH)₂는 과량 첨가될 경우 pH가 각각 14, 12.5까지 급상승할 수 있으나 Mg(OH)₂는 과량 첨가된다 하여도 최대 9.5정도까지만 상승한다. 이것은 공통이온효과(common ion effect) 때문인데 완충력이 크다는 장점을 갖는다. 따라서 중성 pH를 유지해야 하는 경우에 유리하게 작용하며 금속수산화물의 재용해 현상을 방지할 수 있다. Cr, Cu, Zn, Pb 등 일부 양쪽성 금속들은 최저 용해도를 갖는 pH 이상에서 추가로 OH⁻가 공급되면 금속착화물이 생성되면서 재용해되는 성질이 있다. Mg(OH)₂를 이용하여 중화시키는 경우에는 이러한 금속수산화물의 재용해 현상을 최소화할 수 있다.

한편 본 연구에서는 알칼리 대체물질로서 dolomite(dolostone ; Ca·Mg(CO₃)₂)를 이용하는 방안도 고찰하였다. Dolomite는 주요 Mg원으로서 탁도 및 색도 제거에 효과적이라고 보고된 바 있다⁵⁾. Dolomite는 값이 저렴하여 의료계와 산업계 등에서 널리 이용되고 있다. 분자량은 184g으로 수성암(sedimentary rocks)에 풍부히 함유되어 있고,

Table 1. Comparison of physical and chemical properties

특성		NaOH	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂
분자량,	g/mole	40	74.1	58.3
OH ⁻ 구성비,	%	42.5	45.9	58.3
용해열,	kcal/mol	9.94	2.79	0.0
용해도,	g/100ml H ₂ O	42 ^a	0.185 ^a	0.0009 ^b
최대 pH		14	12.5	9.0
질량비		1.37	1.27	1
어는점,	°C	16.1 ^c	0 ^d	0 ^e

a: 0°C, b: 18°C, c: 50% solution, d: 30% solution, e: 58% solution

화학식에서 볼 수 있듯이 주성분은 Ca과 Mg이다. 일반적인 성분구성은 CaO, MgO, CO₂가 각각 30.5, 21.9, 47.6 wt%로 함유되어 있고, 이론적으로는 CaCO₃ : MgCO₃가 6 : 4이나 이러한 경우는 드물고 보통은 MgCO₃ 함량이 낮다.

산성인 중금속을 함유한 폐수처리 시설과 염색 폐수 등의 일반폐수처리 시설은 보통 한 공단 내에 위치하고 있는 경우가 많다. 그러므로 이 두 시설을 연계한다면 배출되는 중금속폐수 처리수내 마그네슘, 칼슘등의 이온을 폐수처리 유효성분으로 재활용함으로써 경제적 효과를 거둘 수 있으며, 전체 폐수의 양도 감소시킬 수 있어 환경보호 차원으로도 매우 유용하다고 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 Mg(OH)₂ 및 dolomite 슬러리를 이용하여 중금속 산 폐수를 처리한 후 Mg 및 Ca이 다량 함유된 상등액에 존재하는 칼슘과 마그네슘화합물을 다시 염색폐수 처리의 응집제로서 재활용하고자 하였다. Fig. 1에 이러한 개념의 처리공정도를 나타내었다. 이를 위하여 먼저 중금속폐수 중화약품을 선정하고 중화약품의 제조조건 및 약품 주입량을 결정하였으며, 중화물질의 특성을 분석하였다. 또한, 중금속폐수 중화 후의 상등액을 염색폐수의 응집제로 이용하고자 적정 pH와 상등액 주입량을 결정하였다. 염색폐수 처리효과는 COD, 탁도 및 색도 제거율로 평가하였다.

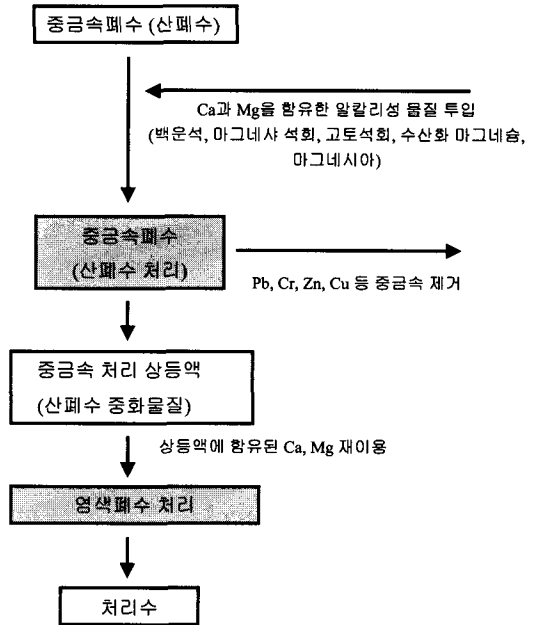


Fig. 1. Treatment process flowsheet of industrial wastewater related to heavy metal wastewater.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

대전시 대화공단에 소재한 업체에서 중금속 산 폐수(A폐수, B폐수)와 염색폐수(C폐수, D폐수)를 이용하여 연구를 수행하였으며, 시료의 물리·화학

Table 2. Initial properties of wastewater

	Metal wastewater		Dyeing wastewater	
	A	B	C	D
pH	2.7	0.8	10.2	10.6
metals, mg/L	Cr 770 Zn 438 Fe 1.6	Pb 5.9		
Mg, mg/L	19	2		
Acidity, mg CaCO ₃ /L	4,440	13,970		
Color, abs			0.394 ^a	0.695 ^b
Turbidity, NTU			36.1	65
COD, mg/L			264	558

a: 423 nm b: 562 nm

적 특성을 Table 2에 나타내었다. 본 연구는 산성 폐수 중화 뿐 아니라 중화 후 상등액에 잔류하는 칼슘과 마그네슘 물질까지 재이용하고자 하는 것이 목적이므로 중금속폐수는 가능한 한 산도가 높은 폐수를 채취하였다. A폐수는 볼트/너트류를 제조하는 업체에서 배출되는 것이었고, B폐수는 건전지를 만드는 업체에서 배출되는 폐수였다. 또한 염색폐수 C는 S 염색, D는 D 염색 사에서 공정과정상 발생하는 염색폐수를 채취한 후 냉장고에서 4°C로 보관하여 실험에 이용하였다.

2. 중화제 제조

중금속폐수 중화제로는 시판되고 있는 $Mg(OH)_2$ 용액을 이용하였고 dolomite 슬러리를 제조하였다. $Mg(OH)_2$ 슬러리는 소각잔재 중의 Mg를 회수하여 수화시킨 것으로 Mg 함량은 약 12.5% 였다. Dolomite 슬러리는 Dzuibek and Kowal⁵⁾이 이용한 방법을 참고하여 Fig. 2와 같이 자연산 dolomite를 1000°C에서 12시간 배소한 후 dolomite : 증류수를 1 : 3으로 하여 수화시켰다. Dzuibek and Kowal⁵⁾은 1000°C에서 2시간 정도 열처리하면 배소가 충분히 완료되며 dolomite 수화시 dolomite : 물의 비가 1 : 2일 때 수화율이 가장 높다고 하였으나 본 연구에서는 배소시간을 늘려 12시간으로 하였으며 1:2의 비율로는 슬러리 제조가 불완전하였기 때문에 1:3으로 물의 비율을 높여 제조하였다. 배소한 후의 dolomite($CaO \cdot MgO$) 중 Mg와 Ca 함량은 각각 23.9 wt%와 42 wt%를 나타냈다.

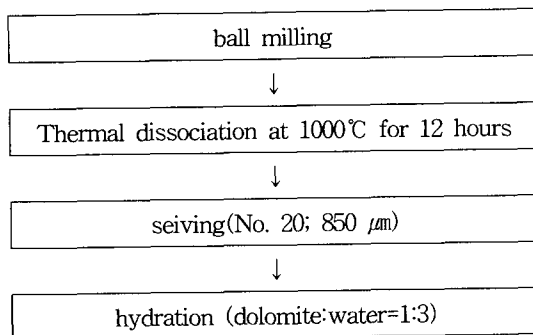


Fig. 2. Procedure of preparing dolomite slurry

3. 처리실험

응집처리 공정은 매우 다양한 상호변수를 갖는 복잡한 공정이다. 따라서 응집제가 최적의 분위기에서 작용하도록 조건을 맞추는 것이 필요하다. 본 실험에서는 6개의 paddle과 3-300 rev/min으로 회전수를 조절할 수 있는 tachometer가 부착된 Jar-tester를 이용하였으며 paddle의 크기는 1.75 x 7 cm 이었다. 모든 실험은 500 ml 시료를 대상으로, 150 rpm에서 5분간 급속 교반 그리고 30 rpm에서 15분간 완속 교반 시킨 후 일정 시간의 침강 과정을 거친 후 수면으로부터 일정 깊이에서 약 200 ml의 상등액을 채취하여 분석을 실시하였다. 처리실험은 먼저 500 ml의 중금속 산폐수 A 및 B에 $Mg(OH)_2$ 및 dolomite 농도 변화에 따른 pH 및 중금속 농도의 변화를 관찰하여 중금속 농도가 최저치를 나타내는 점에서 최적 $Mg(OH)_2$ 및 dolomite 주입 농도를 결정하였다. 이후 $Mg(OH)_2$ 및 dolomite 최적 주입량에서 중금속 처리 후 발생하는 상등액을 이용하여 1N, 0.1N의 NaOH를 이용하여 pH 변화에 따른 탁도, COD 및 색도 변화를 관찰하여 최적 pH를 결정하였다. 마지막으로, 500 ml의 염색폐수 C 와 D에 상등액 주입량을 변화시킨 후 NaOH를 사용하여 최적 pH로 조정된 후 상등액 주입량 변화에 따른 탁도, COD 및 색도 변화를 관찰하여 최적 주입량을 결정하였다.

4. 분석방법

중금속폐수는 중화제 적정 소요량을 파악하기 위하여 산도와 중금속 농도를 분석하였으며, 염색 폐수에서는 상등액 중 잔류 Mg와 Ca 농도에 따른 처리효과를 알아보기 위하여 색도, 탁도, COD를 분석하여 상등액의 폐수 처리 응집제로의 이용 가능성을 평가하였다. 산도, 색도 및 COD는 수질오염공정시험법을 따랐다⁷⁾. 탁도는 Standard Methods 214A에 따라 HF Scientific Inc.의 DRT 100B를 이용하여 분석하였고, 중금속은 Thermo Jarell Ash Co.의 Smith-Hieftje 4000으로 분석하였다. 또한, 회석 배수의 영향을 고려하여 부피 보정을 한 후 분석 결과를 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Mg(OH)₂를 이용한 폐수처리

(1) 중금속폐수 처리

Fig. 3은 Mg(OH)₂ 농도 변화에 따른 산도 4,440mg CaCO₃/L인 중금속폐수 A를 중화시켰을 때 pH와 중금속 농도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 pH 상승 곡선의 경우 pH 3, 6, 9 부근에서 3번의 지체기가 나타났다. 이것은 각 중금속의 침전영역으로 판단되며 Fe은 pH 3, Cr은 6, 그리고 Zn은 9 영역 부근에서 각 중금속이 금속수산화물로 침전되고 있음을 의미한다. 이는 문헌에 나타나 있는 Fe, Cr, Zn의 침전 pH 영역과 일치하였다⁸⁾. 약 4g/L의 Mg(OH)₂ 농도까지는 pH 상승이 이루어졌고 6 g/L의 Mg(OH)₂ 농도에서는 Fe, Cr, Zn 농도가 0.1 mg/L 이하로 감소하였다. 따라서 Mg(OH)₂는 금속수산화물 침전을 만들기 위한 OH⁻ 공급원으로서 뿐 아니라 표면 흡착에 의해 중금속제거 효율이 우수함을 알 수 있었다. 따라서 A폐수의 중화와 중금속 제거 실험을 위하여 6 g/L의 Mg(OH)₂를 첨가하여 중금속 폐수를 처리하였고 그 상등액을 취하여 염색 폐수를 처리하였다.

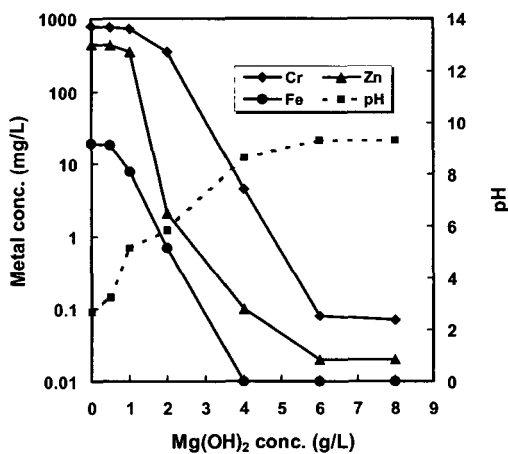


Fig. 3. pH rising and metal abatement in acidic metal wastewater A according to the concentration of Mg(OH)₂.

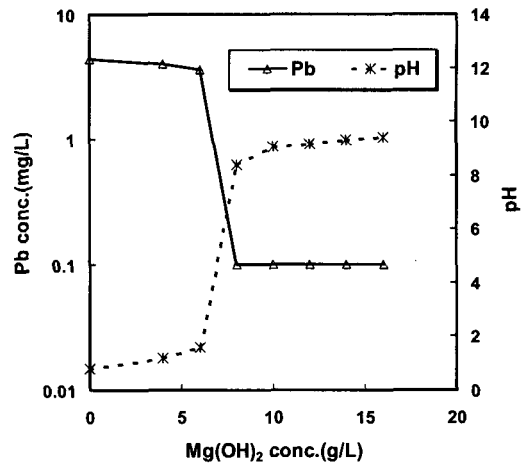


Fig. 4. pH rising and Pb abatement in acidic metal wastewater B according to the concentration of Mg(OH)₂.

Fig. 4는 Mg(OH)₂ 농도 변화에 따른 산도 13,970 mg CaCO₃/L인 중금속폐수 B를 중화시켰을 때의 pH 및 중금속 농도변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에 제시된 바와 같이 Mg(OH)₂ 농도가 증가하여도 Pb가 수산화물로 침전되고 있는 동안에는 pH는 증가하지 않았으며 이후 Pb 농도가 급격히 낮아지는 주입점에서 pH 역시 급상승하였다. pH가 9 이상으로 상승하기 위한 Mg(OH)₂ 농도는 약 10 g/L였으며, A폐수의 약 6 g/L와 비교할 때 약 1.6 배 높았다. 이것은 B폐수의 산도가 A폐수 보다 상대적으로 높기 때문에 Mg(OH)₂의 소요량이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 5은 A폐수와 B폐수를 Mg(OH)₂로 중화시킨 후 상등액 중 잔류 Mg의 농도를 비교한 것이다. A폐수의 잔류 Mg 농도는 최고 약 800 mg/L이었으며, B폐수는 최고 약 2,870 mg/L로서 상대적으로 산도가 높은 B폐수의 잔류 Mg 농도가 약 3.6배 높았다. 잔류 Mg을 최대한 확보하면서 중금속을 0.1 mg/L 이하까지 제거하기 위한 Mg(OH)₂의 적정 주입량은 A폐수는 약 6 g/L, B폐수는 약 10 g/L 이었다.

(2) 상등액을 이용한 염색폐수 처리

Fig. 6은 Mg(OH)₂를 이용하여 중금속폐수 A를

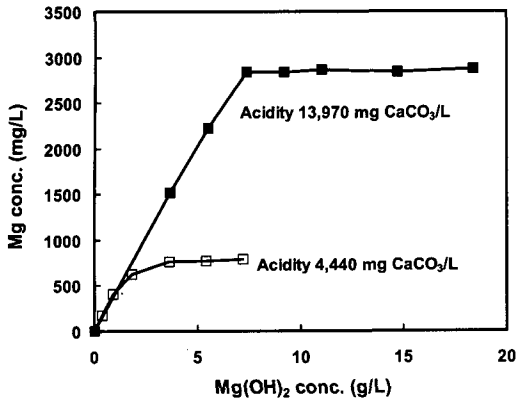


Fig. 5. Mg concentration in the supernatant after neutralizing acidic metal wastewater A and B by using Mg(OH)₂.

처리한 후의 상등액(이하 상등액 MH-A라 칭함)으로 염색폐수 C를 처리할 경우 pH가 처리효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 상등액 MH-A를 10%(v/v) 주입하고 pH를 10.0~12.0 범위에서 변화시키면서 COD, 색도 및 탁도의 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 것처럼 COD, 색도 및 탁도의 제거율은 pH가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었고 pH 11.5 이상에서는 증가율이 완만하였다. 따라서 중금속폐수 A를 처리한 후의 상등액 MH-A로 염색폐수 C를 응집처리 하였을 때의 적정 pH는 11.5 이었다. 이것은 Mg(OH)₂의 용해도 상수로 인하여 pH 10.5 이상에서 예상할 수 있는 Mg(OH)₂의 형성에 기인한 것으로 보인다. 따라서, 염색폐수에 Mg⁺² 이온이 함유된 NaOH를 첨가함에 따라 알칼리도가 증가하면서 Mg(OH)₂ 침전물이 형성되는 것으로 판단된다. Leentvaar와 Rebhun 은 Mg(OH)₂의 침전물이 흡착 응집 메카니즘으로 작용하며, Mg(OH)₂의 구조는 흡착 표면적이 크며 이의 정전기적 표면전하가 양전하를 띠기 때문에 강력하고 효과적인 응집제로서의 역할을 제공한다고 보고한 바 있다¹⁾. 따라서, 염색폐수의 응집 메카니즘은 Mg⁺² 이온이 폐수 중 OH⁻ 이온과 결합하여 Mg(OH)₂를 형성하여 고형물을 침전시키고 또한, 불용성 침전물을 형성시키는 Mg⁺² 이온과 색도 유발 물질과의 화학적 상호작용으로 인하여 색도가 제거되는 것으로 판단된다.

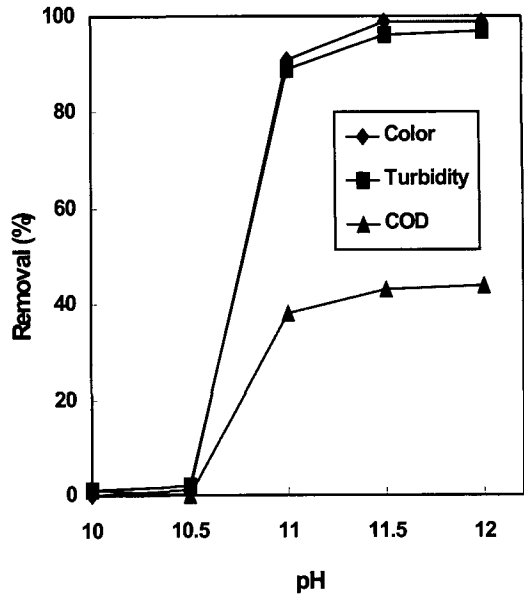


Fig. 6. The effect of pH on the removal of color, turbidity and COD of dyeing wastewater C by supernatant MH-A of 10%(v/v).

Fig. 7은 pH 11.5에서 상등액 MH-A의 주입량 증가에 따른 염색폐수 C의 제거효율을 분석한 것이다. COD, 색도 및 탁도 제거율은 상등액 MH-A 주입량이 증가할수록 증가하였으나, COD 제거율

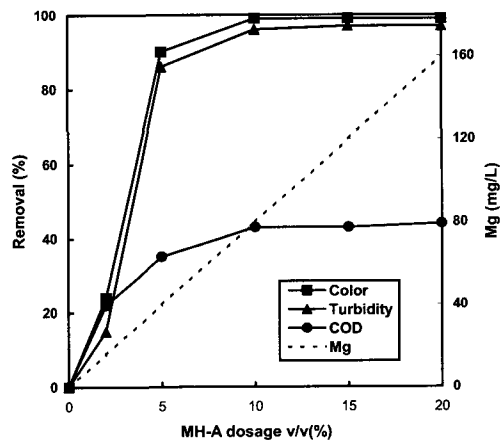


Fig. 7. Removal of color, turbidity and COD of dyeing wastewater C by the dosage of supernatant MH-A at pH 11.5.

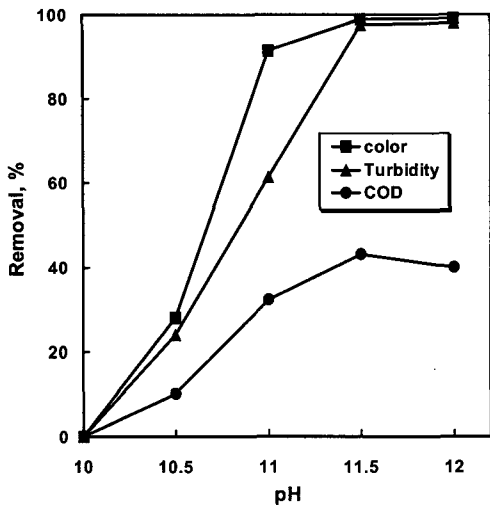


Fig. 8. The effect of pH on the removal of color, turbidity and COD of dyeing wastewater D by supernatant MH-B of 10%(v/v).

은 상등액 주입량 10%(v/v) 이상에서는 약간 감소하는 경향을 보였다. 이에 따라 상등액 MH-A 적정 첨가량은 10%(v/v)로 결정하였다. 첨가량 10%(v/v)는 Mg⁺² 농도 약 80 mg/L에 해당하며, 색도 제거율은 99%, 탁도 제거율은 96%, COD 제거율은 43% 였다.

Fig. 8은 중금속폐수 B를 처리한 후의 상등액 MH-B(이하 상등액 MH-B라 칭함)를 이용하여 염색폐수 D를 처리할 경우 pH가 처리효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 상등액 MH-A 주입량 10%(v/v) 주입하고 시료의 pH를 10.0~12.0 범위에서 변화시키면서 COD, 색도 및 탁도 제거 실험을 한 결과로서 pH 11.5이상에서 높은 COD, 색도 및 탁도 제거율을 나타내었다. 따라서 적정 pH는 11.5로 정하였다.

Fig. 9는 상등액 MH-B의 주입량을 증가시킴으로써 Mg 농도를 증가시켰을 때 pH 11.5에서 염색폐수 D의 COD, 색도 및 탁도의 제거율을 나타낸 것이다. 상등액을 3%(v/v) 첨가하였을 때 색도와 탁도 제거율은 이미 각각 99% 와 98%에 도달하였으며 COD 제거율은 57%였다. 따라서 상등액 첨가량 3%(v/v) 이상에서는 제거율의 증가 추세가

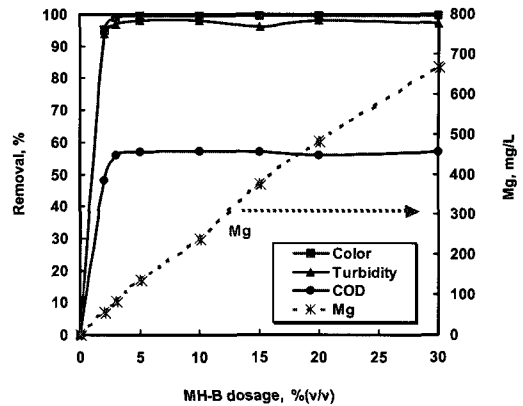


Fig. 9. Removal of color, turbidity and COD of dyeing wastewater D by the dosage of supernatant MH-B at pH 11.5.

완만하여 첨가량이 20%(v/v) 까지 증가하여도 COD 제거율에는 큰 변화가 없었다. 즉, 상등액 MH-B를 이용하여 염색폐수 D를 처리하는 경우에는 상등액 3%(v/v)(Mg 85 mg/L) 만으로도 만족스러운 처리효과를 얻을 수 있었다.

2. Dolomite를 이용한 폐수처리

(1) 중금속폐수 처리

Fig. 10은 dolomite 슬러리를 이용하여 산도 4,440 mg CaCO₃/L인 중금속폐수 A를 중화시킨 결과이다. 3.5 g/L의 dolomite 슬러리 농도까지는 Cr, Zn, Fe 등의 중금속 농도가 계속 감소하였으나 그 이상 첨가하면 Cr과 Zn이 재용해 되면서 농도가 다시 증가하였다. Cr과 Zn의 재용해 현상은 dolomite 슬러리의 조성이 Mg(OH)₂ : Ca(OH)₂가 40 : 60으로 함유되어 있으므로 Mg(OH)₂ 가용량이 Mg(OH)₂ 슬러리 보다 상대적으로 적을 뿐 아니라 Ca(OH)₂에 의한 지속적인 pH 상승으로 금속 침전물의 재용해가 일어나는 것으로 판단된다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 dolomite 슬러리를 이용하였을 때의 중금속최저농도는 Cr, Zn, Fe이 각각 5.4, 1.7, 0.1 mg/L로서 다소 미흡한 수준이었으며, 첨가량을 늘리면 중금속들이 재용해 되는 경향을 보였다. 반면, Fig. 3에 제시된 바와 같이 Mg(OH)₂ 슬러리의 경우에는 모두 0.1mg/L 이하

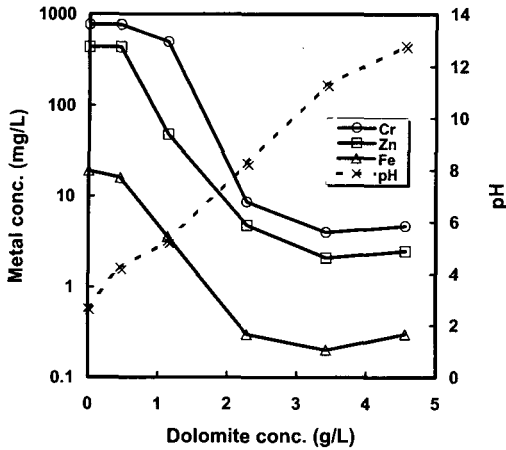


Fig. 10. pH rising and metal abatement in acidic metal wastewater A according to the concentration of dolomite slurry.

까지 제거 가능하였다. $Mg(OH)_2$ 는 금속수산화물 침전을 만들기 위한 OH^- 공급원으로서 뿐 아니라 표면흡착에 의해서도 중금속을 제거하므로 중성 영역의 동일 pH라 하여도 NaOH나 $Ca(OH)_2$ 에 비하여 중금속제거 효과가 크다고 알려져 있다⁴⁾. 따라서 A 폐수의 중화와 중금속 제거 실험을 위하여 3.5 g/L 의 dolomite 슬러리를 첨가하여 중금속 폐수를 처리하였고 그 상등액을 취하여 염색폐수를 처리하였다.

Fig. 11은 dolomite 농도변화에 따른 산도 13,970mg $CaCO_3/L$ 인 중금속폐수 B를 중화시켰을 때의 pH 및 중금속 농도변화를 나타낸 것이다. Fig. 11에 제시된 바와 같이, Pb는 pH 10 부근에서 침전되므로 중성 pH 영역에서는 Pb를 0.1mg/L 이하로 제거하기 어렵다. Pb이 0.1mg/L 이하로 제거되기까지는 dolomite 슬러리가 약 13g/L 소요되었으며 이 때의 pH는 10.3이었다. Fig. 10 및 Fig. 11에서 보는 것처럼, 중금속 폐수 B는 중금속폐수 A보다 dolomite 슬러리가 많이 소요되었는데 이것은 중금속폐수 B의 산도가 훨씬 높기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 12는 중금속폐수 A와 B를 dolomite 슬러리로 중화시켰을 때 상등액 중의 잔류 Mg과 Ca의 농도를 비교한 것이다. 중금속폐수 A는 dolomite 슬러리 주입률이 3.5g/L 일 때 Mg 농도가 약 280

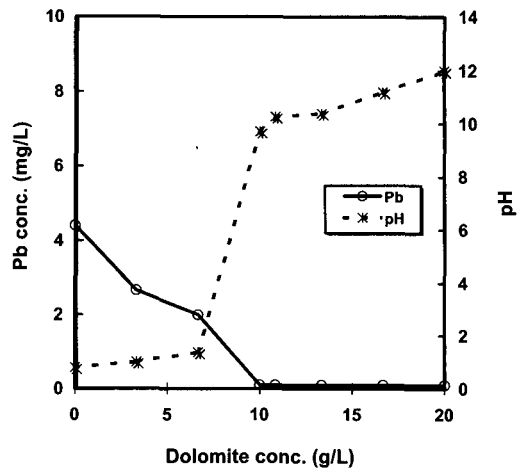


Fig. 11. pH rising and Pb abatement in acidic metal wastewater B according to the concentration of dolomite slurry.

mg/L로 최고였으며, 중금속폐수 B의 경우에는 슬러리 주입률이 13g/L 일 때 약 2000 mg/L 으로서 약 7배나 높은 잔류량을 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 dolomite slurry로 산폐수를 중화시킨 경우는Magnesium hydroxide 슬러리와는 다

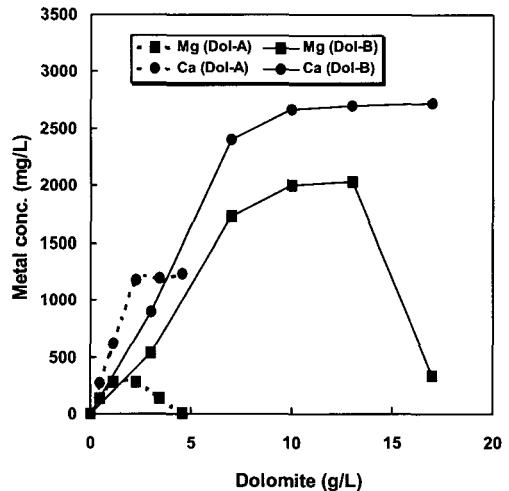


Fig. 12. Concentration of Mg and Ca in the supernatant after neutralizing acidic metal wastewater A and B by using dolomite.

르게 잔류 Mg 농도는 증가하다가 감소하였는데 이것은 dolomite slurry에 함유되어 있는 Ca(OH)₂의 영향으로 pH가 지속적으로 상승하자 pH 10.5 이상에서 Mg이 Mg(OH)₂로 침전되었기 때문인 것으로 판단된다.

(2) 상등액을 이용한 염색폐수 처리

Dolomite 슬러리를 이용하여 중금속폐수 A를 처리한 후의 상등액(이하 상등액 Dol-A라 칭함)을 염색폐수 C에 응집제로 첨가하면서 pH 11.5에서 상등액 첨가량 증가에 따른 COD, 색도 및 탁도의 제거율을 분석한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 색도, 탁도와 COD 제거율은 상등액 첨가량이 20% 일 때 각각 99%, 62%, 52%로 가장 높았으며, 이후에는 상등액량이 증가할수록 감소하였다. 상등액 첨가량 20%에서 Mg 농도는 약 70 mg/L에 해당한다. Dol-A를 이용한 경우의 상등액 소요량은 Fig. 7의 Mg(OH)₂를 이용한 경우보다 2배나 많았다. 이것은 잔류 Mg 농도의 차이 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 14는 중금속폐수 B를 처리한 후의 상등액(이하 상등액 Dol-B라 칭함)을 염색폐수 D에 응집제로 첨가하였을 때의 결과이다. 상등액 첨가량 3%에서 COD는 52%가 제거되었으며 색도와 탁도는 각각 96%, 91% 제거되었다. 이 때 Mg 농도는

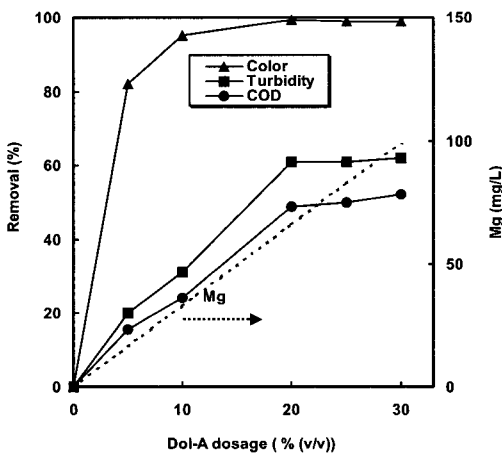


Fig. 13. Removal of color, turbidity and COD of dyeing wastewater C according to the dosage of DOL-A at pH 11.5.

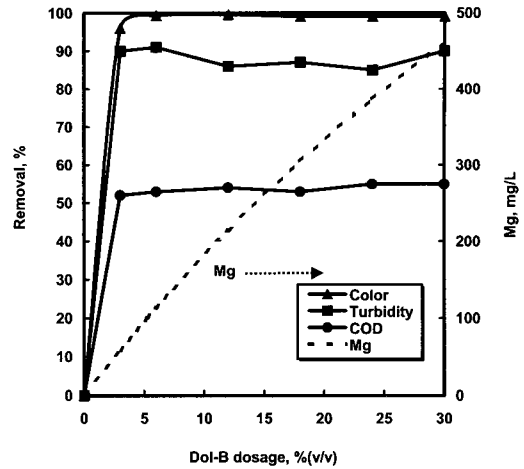


Fig. 14. Removal of color, turbidity and COD of dyeing wastewater D according to the dosage of DOL-B at pH 11.5.

약 60 mg/L 이었고, 상등액 첨가량 3% 이상에서는 제거율의 증가는 나타나지 않았다.

한편, Fig. 15는 Ca(OH)₂, Mg과 Ca이 용존되어 있는 상등액 Dol-B와 Mg이 용존되어 있는 MH-B를 이용하여 염색폐수 D를 pH 11.5에서 처리하였을 때 색도, 탁도 및 COD 제거율을 비교한 것이다. Ca(OH)₂ 만으로 염색폐수 D를 처리한 후의 색도, 탁도, COD 제거율은 각각 30.8%, 28.2%, 5.2%로서 Dol-B와 MH-B를 첨가한 경우와 비교하면 매우 차이가 크다. 즉, lime 첨가에 의한

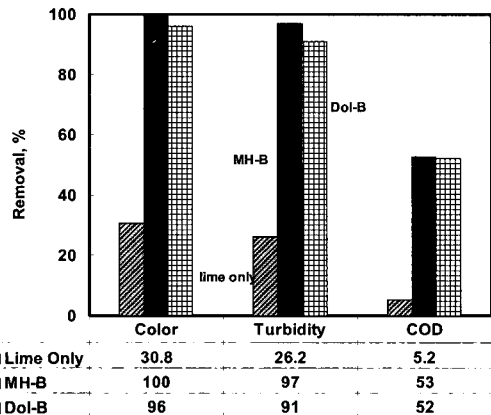


Fig. 15. Effect of supernatant addition for dyeing wastewater D at pH 11.5.

CaCO₃ 침전만으로는 만족스러운 처리효과를 얻기 어려우며 MgCO₃나 Mg(OH)₂ 침전 생성에 의한 응집 및 흡착이 동시에 이루어져야만 폐수처리 효과가 높아짐을 알 수 있다.

IV. 결 론

1. 중금속폐수 A와 B를 중화처리한 뒤 취한 각각의 상등액으로 두 종류의 염색폐수를 응집처리하였을 때, 적정 응집효과를 얻는 데 소요된 상등액량은 중금속폐수 A의 경우엔 10%(v/v), 중금속폐수 B의 경우는 3%(v/v)이었다.
2. 중금속폐수 중화처리 후 상등액으로 염색폐수를 처리하였을 때 잔류 Mg 농도가 높은 상등액 MH-B는 색도 및 탁도 제거율이 98% 이상, COD 제거율 57%였으나, 잔류 Mg 농도가 상대적으로 낮은 상등액 MH-A는 색도 제거율 99%, 탁도 제거율 96%, COD 제거율 43%로서, 잔류Mg 농도가 높을수록 제거율이 우수하였다.
3. 중금속폐수 A를 중화한 후의 상등액 Dol-A로 염색폐수를 처리하였을 때 상등액 적정주입량은 20%(v/v)로 상당히 많은 양이 요구되었으며, 이때 색도, 탁도, COD 제거율은 각각 99%, 62%, 52%였다.
4. 중금속폐수 B를 중화한 후 Pb의 최저농도는 0.13ppm으로 99% 이상 제거되었다. 상등액 중의 잔류 Mg과 Ca은 각각 2000mg/L, 720mg/L이었다. 이 상등액 Dol-B로 염색폐수 D를 처리하였을 때 색도, 탁도, COD의 최고 제거율은 각각 96%, 91%, 53%였으며 상등액은 3%(v/v) 소요되었다. 잔류 Mg 농도가 상대적으로 낮았던 Dol-A에 비하여 상등액 소요량이 약 7배나 적었다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. Leentvaar, J. and Rebhun, M. : Effect of Magnesium and Calcium Precipitation on Coagulation-Flocculation with Lime, Water research, 16, 655-662, 1982.
2. Maree, J. P., Plessis, P. du., Walt, C. J. van der : Treatment of Acidic Effluents with Limestone Instead of Lime, Wat. Sci. Tec., 26, 1-2, 345-355, 1992.
3. 기문봉, 김낙주, 이시진 : 산업폐수처리, 동화기술, 1998.
4. Terlngo III, J. : Magnesium Hydroxide reduces Sludge/improves Filtering, Pollution Engineering, 78-83, 1987.
5. Martin, M. C. : Magnesium Hydroxide for Acid Neutralization, Public Works, 69-70, 1991.
6. Dzuibek, A. M. and Kowal, A. L. : High-pH Coagulation - Adsorption: A New Technology for Water Treatment and Reuse, Water Science and Technology, 21, 511-517, 1989.
7. Kul' skii, L., Shkavro, Z. N., M. I. Medvedev and FigarovZul' ., O. S. : Use of Magnesium Salts in the Technology of Removal of Basic dyeing from Water, Khimiya I Tekhnologiya Vody, 6, 1, 53-56, 1984.
8. 환경부 : 수질오염공정시험방법, 동화기술, 1992.
9. 환경관리공단 : 산업폐수 및 폐기물관리, 1987.