

환경규범(PPMs) 대응 수자원 활용공정 개발

Process Development for Water Resource Conservation and Utilization
to Overcome Process and Production Methods(PPMs) Convention

무기물 침전/분리 수자원 활용 공정기술 개발

Process Development by Precipitation and Separation of
Inorganic for Water Resource Conservation and Utilization

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “환경규범(PPMs) 대응 수자원 활용공정 개발”과제(세부과제 “무기물 침전/분리 수자원 활용공정기술 개발”)의 보고서로 제출합니다.

1999. 11.

주관연구기관 : 한국과학기술연구원
주관연구책임자 : 조 영 상
연 구 원 : 심 상 준
 최 광 진
 우 경 자
 김 주 희
 오 재 춘
 김 재 익
 곽 명 화
 강 창 덕
위탁연구기관명 : 서울대학교 응용화학부
위탁연구책임자 : 김 화 용
위탁연구기관명 : 고려대학교 화학공학과
위탁연구책임자 : 이 관 영

여 백

요 약 문

I. 제 목

무기물 침전/분리 수자원 활용공정기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

우리나라의 경우 청정기술의 개념이 도입된 것은 극히 최근의 일로 일부 대기업에서 에너지저감 또는 원료의 재활용에 의한 경제성 제고를 목적으로 시도되고 있으나 보다 근본적인 핵심기술이나 광범위한 시스템화 적용기술의 개발은 미미한 상태이고 기술단계로는 개념의 도입단계이다. 폐기오염원의 분리기술은 전통적인 막분리기술, 생물학적 처리기술, 새로운 에너지를 이용한 고도처리기술 등이 도입 또는 개발되고 있으나 우리나라 실정에 맞는 고유한 독자기술의 개발은 요원한 상태이고 대부분이 종합폐수처리를 위한 비선택적 처리기술이다. 따라서 청정재활용에 가장 중요한 이차오염원의 발생을 차단하는 순수분리기술 및 선택적 분리기술의 개발이 매우 시급한 실정이다. 선택적 순수 분리기술은 기존 공정의 과감한 생략과 단위공정의 집적화 및 고성능 분리막의 개발이 성공의 최대 관건이다. 고도 분리막과 중금속 산화여재의 경우 대부분을 수입에 의존하고 있고 선진국에서는 기술의 노하우 전수를 극히 꺼리고 있어 기술적인 대외의존도가 심각하며 그동안 등한시해오던 기반기술의 제고와 독자적인 요소기술의 개발 및 적용이 시급한 실정이다. 폐수처리 분야에 대한 막분리기술의 적용은 단순히 폐수를 처리한다는 개념이 아니라 폐수 중에 함유된 유효물질을 회수하여 재활용한다는 점과 폐수중의 물을 높은 수율로 회수 재이용하여 폐수 오염원의 부하를 크게 줄여준다는 측면에서 많은 잇점이 있다. 선진국들은 자국산품과 수입품을 불문하고 동일한 수준에서 적용되어야 한다는 것과 공정 및 생산방식(PPMs)에 대한 규제는 공정무역의 차원에서 주장하고 있다. PPMs 규제가 무역규제조치로 연결될 경우 우리나라의 대외경쟁력은 상당한 영향을 받을 것으로 예상되므로 각 산업부문의 환경청정

기술 개발과 확보가 시급하다.

최근들어 기업은 환경부하를 줄이는 동시에 이윤을 제고할 수 있는 방안들을 강구하기 시작했고 환경문제를 단순히 비용으로 간주하는데서 벗어나 생산 공정 혹은 제품에 의해 발생하는 환경적 피해를 줄이면서 경제성을 극대화하는 방안을 검토하고 있다. 청정생산기술의 개발은 환경문제의 개선효과 외에도 원료, 에너지절약, 용수 절감, 오염저감 등의 경제적 효과를 동시에 달성하는 것이 가능함을 인식시키는 노력이 중요하다. 막과 막모듈에 대한 세계 시장은 100억불을 상회하고 있으나 대부분의 선진국은 이의 기술이전을 거부하고 완제품만을 수출하여 국내 고도 분리막 시장은 현재 완전히 기술적 경제적으로 종속되어 있어 기술종속화 심화되고 있다. 중금속 및 염 등의 수처리 제거 기술은 선진국과 대등한 단계이나 처리의 선택도가 낮아 이를 자원으로 재이용하여 경제적 부가가치를 높일 수 있다. 1960년대부터 강력하게 실시해 온 경제개발의 결과로 국내 산업구조의 급속한 변화, 경제개발의 고도화, 국민생활수준의 향상에 따른 물사용량의 급증과 연 40만명에 이르는 자연적인 인구의 증가로 인하여 물수요량은 시간이 지남에 따라 기하급수적으로 증대되고 있으나 가용지표수의 이용량은 극히 제한적이다. 우리나라에 내리는 연평균 강수량은 1274 m/m로서 세계 평균 강우량의 1.2배에 해당하는 비교적 풍부한 지역으로서 연간 총강수량은 약 1267억 m³이다. 이중에서 27%는 대기로 증발되고 18%는 지하수대수층으로 침투하여 지하수로 변하기 때문에 국내 순수 지표수 부존량은 총강수량의 55%에 해당하는 697억m³ 정도이나 이 중 37%에 해당하는 467억m³이 여름철 홍수기에 홍수유출의 형태로 바다로 직접 유출되므로 사실상 하천에서 평상시 유출되는 양은 230억m³(약 18%) 정도이다. 또한 최근 수자원공사에서 발표한 “우리나라 수자원 전망”이라는 보고서에서 우리나라의 용수예비율이 오는 2011년 부터는 마이너스로 떨어질 전망이라고 보고하고 있어 물다소비 산업의 용수재이용 기술은 매우 중요한 사회적 경제적 당면과제임을 시사해 주고 있다. 최근 팔당호 등의 상수원 오염의 주범이 한강 상류 지역의 중소 환경오염 업체 들의 무단 폐수 방류로 유발되고 있음은 주지의 사실이나 문제는 이들 공장의 산업적 비중이 국가적으로 크다는데 있다. 산업폐수의 재이용이란 한번 이용한 물을 처리하고 다시 이용한다는 것으로 공급수 및 배출수의 발생을 감소시키고 유용한 자원을 재사용 또는 재활용할 수 있다는 면에서 매우 중요한 기술이다. 환경문제가 전반적인 사회적 관심사로 대두되면서 기존의 공정보다 처리효율이 높고 경제적이며 안정된 처리기

술이 요구되면서 막을 이용한 수처리 공정이 발전되고 있다.

환경분야 및 순수 유기화학분야에서 매우 관심이 많은 물 또는 수용액에서의 유기화학반응을 연구하고 유용성과 편리성이 뛰어난 카본-카본 결합 반응을 확립한다. 특히, 인듐은 다른 금속에 비해서 물과 대기중에서 안정하므로 이를 이용한 유기화학반응이 최근에 집중적으로 연구되며, 이 금속의 응용성 확대 및 새로운 반응 조건의 확립은 환경 친화적 유기화학반응에서 중요한 부분을 차지한다.

본 연구는 무역 관련 국제 환경규범인 PPMs 규제 및 ISO 14000 규제 대응기술 확보를 통한 국가 경쟁력 강화 또는 수출경쟁력 유지 및 확대와 국내 무공해 청정 기술산업의 본격적 시장창출, 그리고 수질오염의 근원적 처리 및 청정 수자원 확보를 목표로 무기물 또는 유기물 오염폐수를 청정화 처리하여 폐기오염물 배출감소 및 청정화된 수자원의 재활용, 중금속 및 염의 재활용으로 수입원료 절약 효과 창출하고자 하는데 그 목적을 가지고 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 미세입자 제거 공정 개발
 - 실리카가 주성분인 반도체 CMP 공정 폐수의 제거를 위해 새로운 응집 공정 개발.
 - 제지공장 무방류화의 최종 단계로서 생물학적 처리로도 제거되지 않는 콜로이드 미세입자의 응집 및 침전, 여과 공정 완성.

- 중금속 불용화 원형 기술 개발
 - 철화합물을 이용한 6가 크롬의 환원과 알칼리화에 의한 침전공정 개발.
 - 철화합물을 이용한 공침(co-precipitation)에 의한 독성 중금속 이온의 처리 기술 개발

- 핵심요소기술의 확대 발전 및 신공정기술의 도입
 - 막필터 진공압의 측정을 통한 자동 역세 기법의 개발 및 응용
 - 탈기-응집-침전 및 슬러지의 회수 등 멜라민 폐수 처리 공정을 개발 완료

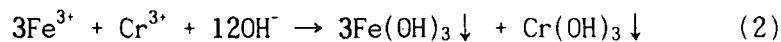
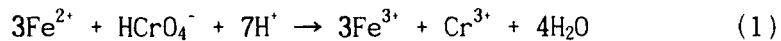
- 전기분해를 이용한 난분해성 폐수 처리 기술
- 역삼투 공정을 위한 무기 복합막 개발 및 광촉매 신기술 개발

IV. 연구개발 결과

- 중금속 불용화 원형기술의 개발

1,000 ppm의 구리를 함유한 인공수를 모델로 FeCl₃에 의한 공침과 여과를 통해 구리이온의 농도를 0.04 ppm까지 낮출수 있었으며 구리 이외에 납, 카드뮴, 크롬 등의 중금속도 선택적 제거가 가능함을 확인. FeCl₃의 투입량, 적정 pH, 체류 시간 등을 알아보기 위해 실험조건을 달리하며 Jar- Test를 실시

- 도금 실패수 처리 공정 개발
이론식



원수 중의 크롬의 농도는 1360 ppm6가 크롬의 환원과 산화를 통해 0.06 ppm까지 낮출 수 있었음. 슬러지의 처리 방법 및 재활용 방안 강구 중.

- 멜라민 공장 폐수의 처리를 위한 신공정 개발

원수 - 총질소 : 3,100 ppm, SS : 2,000 ppm, 암모니아성 질소 : 350 ppm

처리수 - 총질소 : 352 ppm (제거율 : 88.6%), SS : not detectable (제거율 : 100%), 암모니아성 질소 : 4 ppm (제거율 : 98.9%)

- 제지폐수의 미세입자 제거공정 개발

폐수의 성상 - pH : 7.5~7.6, SS(mg/l) : 76~151, 탁도(NTU) : 6.5~12.0

처리공정 : 응집제 및 응집보조제를 이용한 응집과 필터 여과

탁도 제거 : 1.5 NTU까지 처리수 수질 개선 (펠트 공정에서 재이용 가능 수준 까지 도달)

- 반도체 폐수 중의 미세입자 콜로이드의 제거

CMP 공정 폐수의 성상 : 탁도 150 - 300 NTU, SS : 150 - 400 ppm

처리수의 SS : 5 ppm 수준 유지

공정 : 응집 - 완속 교반 - 침전 및 여과

약품비용 : 기존 유지비의 10% 수준으로 감축

역삼투 공정을 위한 무기 복합막 개발 및 광촉매 신기술 개발

- Dodecylamine을 template로 하여 졸-겔 반응시켜 기존과는 다른 향상된 물성을 가지는 silica를 제조하여 분리막 공정에 적용
- 환경 기준치 이상의 농도의 중금속 구리를 함유한 폐수에 역삼투압 공정을 사용하여 재활용할 수 있는 수준으로 중금속 구리를 분리함
- TiO₂ 제조를 위한 Sol-Gel법에 있어서 동결건조법의 도입
- Plasma 반응법에 의한 TiO₂ 박막형 광촉매의 제조

여 백

Summary

I. Title

Process Development by Precipitation and Separation of Inorganic for Water Resource Conservation and Utilization

II. Research Objective and Importance

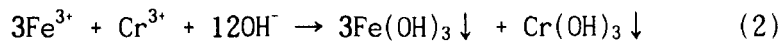
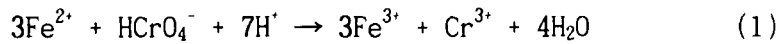
The aim of this research is to develop selective treatment process for inorganic pollutant in industrial wastewater to recycle water and raw materials.

III. Scope of Research

- The Studies on the formation of the carbon-carbon bonds in aqueous media.
- The Study on the synthesis of homoallylic alcohols from allylic chlorides with various aldehydes and ketones.
- The Study on bisallylation reaction of the 2-pyridyl esters with allyl halides.
- The application of these methods for the synthesis of the main intermedate of cephalosporin and penicillin antibiotics.

IV. Results

- A fundamental process by the co-precipitation and filtration of heavy metals (copper, cadmium, lead, etc.) dissolved in wastewater was developed to reuse water.
- Removal of cupric ion by coagulation with iron
- Reduction and removal of Cr(VI) with iron(II) in metal plating wastewater



Cr ion concentration in raw water : 1360 ppm

Cr ion concentration in raw water : 0.6 ppm

Melamine Process Development Wastewater Treatment

Raw water : TN : 3,100 ppm, SS : 2,000 ppm, NH₃-N : 350 ppm

Treated water : TN : 352 ppm, SS : Not Detectable, NH₃-N : 4 ppm

Suspended colloid removal process development in paper-mill plant wastewater

Raw water : pH: 7.5 - 7.6, SS : 76 - 151 ppm, turbidity : 6.5 - 12 ppm

Treated water : pH: 7.5 - 7.6, SS : ND, turbidity : 1.5 ppm

Suspended colloid removal process development in CMP (Chemical Mechanical Polishing) process wastewater

- coagulation - flocculation - precipitation - membrane process

SS concentration in treated water : 5 ppm

Process Development by Precipitation and Membrane of Inorganic for Water Resource Conservation and Utilization

Mesoporous silica support was produced for the removal of copper ions. To maximize the capacity of support, the pore size and surface area were controlled by varying the hydrophobic group or adding auxiliary molecules. Extraction was used for the removal of remaining surfactants. The amount of solvent and time was reduced by using microwave extraction. Aminopropyltriethoxysilane and 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane were used as selective removal agents. IR data showed that the agents were bound with silica surface by covalent bonding. Functionalized mesoporous silica removed the copper ions above six times than conventional silica in batch reactor. This is due to the increase of

surface area and uniform pore structure. The uniformity prevents the blocking phenomena. And, in order to recycle the precipitation-treated waste-water through microfiltration process as process water, it should pass the reverse osmosis process. To design the reverse osmosis process, we performed elementary experiments using the commercial RO membrane. We devised the flat-type test cell and performed experiments for copper heavy-metal, to provide data for designing waste-water recycling process.

- The development of photocatalytic and plasma reaction system for the wastewater treatment

we have tried sol-gel methods combined with freeze drying or stearic acid addition techniques to get TiO_2 particles with high degree of anatase crystal growth and specific area, both of which are attributed to the photocatalytic activity. higher degree of anatase crystal growth was achieved by using freeze drying technique as a drying procedure of sol-gel method than conventional oven drying method. The addition of stearic acid to the reactants resulted in the increase of specific area of TiO_2 but no significant effect on the anatase growth. We also have tried synthesis technique using RF plasma to get film-type TiO_2 catalyst which is highly adhesive to the substrate. Even though we have not synthesized the film during the first research period, we have convinced on the theoretical backgrounds that the adhesivity of film must be achieved only if the film is formed on the substrate using this method.

여 백

C O N T E N T S

Chapter 1	Introduction	17
Chapter 2	Status of the Precipitation and Separation of Inorganic for Water Resource Conservation and Utilization	19
Chapter 3	Results and Discussion	23
1.	Theoretical Background	23
2.	A fundamental process by the co-precipitation and filtration of heavy metals (copper, cadmium, lead, etc.) dissolved in wastewater was developed to reuse water.	30
3.	Reduction and removal of Cr(VI) with iron(II) in metal plating wastewater	38
4.	Melamine Process Development Wastewater Treatment	43
5.	Suspended colloid removal process development in paper-mill plant wastewater	48
6.	Suspended colloid removal process development in CMP (Chemical Mechanical Polishing) process wastewater	52
7.	Process Development by Precipitation and Membrane of Inorganic for Water Resource Conservation and Utilization	57
8.	The development of photocatalytic and plasma reaction system for the wastewater treatment	77
Chapter 4	Achievement and Contribution of the Research	85

Chapter 5 Application Plan of the Research Output ————— 87

Chapter 6. Bibliography ————— 89

목 차

제1장	서론	17
제2장	국내외 기술개발 현황	19
제3장	연구개발수행 내용 및 결과	23
1 절	이론적 배경	23
2 절	산화철을 이용한 응집/침전에 의한 구리 이온 제거	30
3 절	도금 폐액에서 2가 철의 산화에 의한 6가 크롬의 환원 및 제거	38
4 절	멜라민 제조 공정 폐수의 처리	43
5 절	골판지 제조 공정 폐수의 처리	48
6 절	CMP 공정 폐수의 처리	52
7 절	무기물 침전 고도막 수자원 활용 공정기술 (위탁)	57
8 절	폐수 처리를 위한 광촉매 및 플라즈마 반응 시스템 개발(위탁)	77
제4장	연구개발목표 달성도	85
제5장	연구 개발 결과	87
제6장	참고문헌	89

여 백

제 1 장 서 론

일반적인 침전기술로 칼슘과 마그네슘 분리의 경우는 생석회, 탄산나트륨, 소다회 등의 첨가를 통한 분리법이 있다. 실리콘의 경우는 마그네슘 2가 이온, 염화제이철, sodium aluminate 등이 첨가물로 이용되고 있다. 중금속의 화학적 침전은 일반적으로 알칼리성의 침전제를 사용하여 수용액 중의 중금속 이온을 불용화화합물로 변환시킨 뒤 막분리를 수행한다. 이때 사용되는 침전제로는 수산화칼슘, 나트륨실리케이트, 탄산나트륨, 나트륨설파이드, 황화철 등이 있으며 이러한 침전제는 대개 산화제이철염, 염화철염, 고분자응집제 등의 응집보조제를 첨가하여 플록(floc)을 형성시켜 침전을 용이하게 한다. 이와같은 화학적 침전법은 물리적, 생물학적 처리법에 비하여 운전비가 많이 소요되고 이차 오염원의 발생 가능성이 높다는 단점을 가지고 있어 실제 활용범위가 크면서도 그다지 주목을 받지 못했다. 그러나 최근들어 청정 재활용의 당위성이 높아지고 분리막의 수처리 이용기술이 발전하면서 이와 같은 화학적 침전법은 염 및 중금속의 재활용 기술에서 중요하게 이용되고 있다. 그 예가 피혁공정에서 마그네슘을 이용한 크롬의 회수 및 재이용 및 도금 공정에서 중금속 회수 등이다. 더구나 화학적 침전 공정은 기존의 공정을 크게 바꾸지 않아도 배출되는 잉여 반응물의 효과적 분리가 용이하고 선택성이 높다는 장점을 가지고 있어 폐기물 재이용에 가장 적합한 기술이라 할 수 있다.

본 연구는 우리나라 실정에 맞는 고유한 폐기오염원의 분리기술 독자개발을 위해 추진되었다. 이를 위해 청정재활용에 가장 중요한 이차오염원의 발생을 차단하는 순수분리기술 및 선택적 분리기술의 개발 시급한 실정이다. 또한 막과 막모듈에 대한 세계시장은 100억불을 상회하고 있으나 기술종속화가 갈수록 심각한 실정이다. 본 연구과제의 큰 주제인 중금속 및 염 등의 수처리제거 기술은 선진국과 대등한 단계이나 처리의 선택도가 낮아 이를 자원으로 재이용하여 경제적 부가가치를 높일 수 있다. 본 연구를 통해 무기물 또는 유기물 오염폐수를 청정화 처리하여 폐기오염물의 50%이상 배출감소 및 청정화된 수자원의 재활용을 목표로 하고 있다. 또한 중금속 및 염의 재활용으로 연간 50억원 이상의 수입원료 절약 효과 창출이 있을 것으로 기대된다.

여 백

제 2 장 국내외 기술개발 현황

◎ 고도 분리막 기술의 수처리 응용

국외 연구

1960년대 Loeb과 Sourirajan에 의해 비대칭성 셀룰로오스막이 개발되어 수처리를 비롯한 새로운 적용분야가 개척되고 있고 고도의 분리성능을 갖는 막의 개발도 계속되고 있다. 특히 수처리 분야에서 정밀여과 및 한외여과는 기존의 수처리 공정인 응집/침전/여과를 대체할 수 있는 새로운 기술로 인식되고 있고 나아가 N나노막의 적용도 활발하게 진행되고 있다. 최근 한외여과막(UF)을 역삼투압막(RO)의 전처리에 사용해 RO막의 철과 여러 종류의 오염을 방지하는 방식은 RO막의 오염문제를 해결하는데 훌륭한 시스템으로 취급되어져 왔으나 운전비용이 많이 들어 그다지 이용되지 않았다. 그러나 UF 전처리와 초저압 RO막을 조합하여 전체비용을 줄이는 연구가 상당히 진전되고 있어 주목을 끌고 있다. 또한 정밀막의 사용도 저렴한 가격과 재질 및 공극 크기 조절의 다양성 등의 장점을 고루 갖추고 있어 다양한 수처리 공정에 확대이용될 것으로 예상된다.

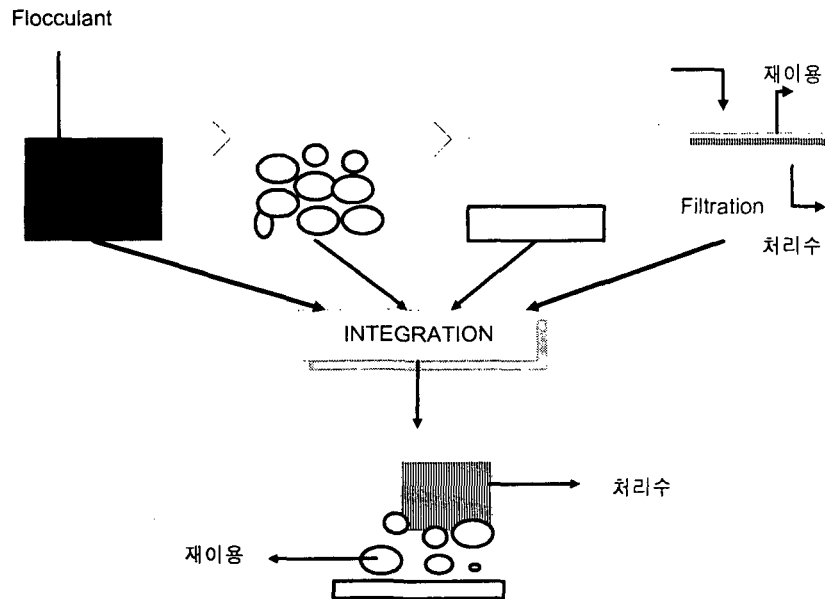
국내연구

막분리 적용기술 중에 수처리 분야는 1987년에 극동정유가 일일 만톤 규모의 담수화 공장을 설립한 이래 한외여과를 이용한 오수처리 응용, 폐수의 재이용을 위한 한외여과 및 역삼투 공정의 도입이 시도되고 있으나 독자적인 기술을 이용한 대규모의 산업화는 아직 미미하고 대부분 선진국의 기술도입에 의존하고 있는 실정이다.

당해 연구기관 수행 연구

KIST에서는 최근 중금속의 순수 분리를 목적으로 응집과정이 필요없는 침전여과조를 개발하여 일부 현장화를 추진중에 있다. 이 기술은 기존의 응집제를 이용한 화학적 응집 침전을 생략하고 미세입자의 부유상태에서 기계적 강도가 큰 금속막을 사용하여 막표면에서 강제 응집시키고 이를 침전조 내에서 역세척을 통하여 침전시켜 순수한 분리물을 얻을 수 있는 장치이며 순수한 침전이 선행되는 공정에 이의 분리를 위한 별도의 응집과정 없이 침전물을 회수하여 재이용할 수 있는 장점이 있

다. 따라서 본 기술을 특정 중금속이나 염이 다량 함유된 폐수에 접목시켜 선택적으로 목적 물질을 분리하여 목적물질의 화학적 변화 없이 재사용할 수 있을 것으로 기대된다.



오염물질의 형태에 따른 막분리 기술의 적용

오염물의 형태	막분리 기술	공정의 조합
이온성 물질: 염, 중금속, 산 등	투석, 전기투석, 액체막, 접촉막, 막증류, NF, RO	Chemical + MF/UF
용존성 기체	접촉막	
저분자 유기물		
1. 생분해 가능물질	막증류, NF, RO	Bioreactor + MF/UF
2. 휘발성 물질	액체막, 접촉막, Pervaporation	Adsorbent + MF/UF
고분자 유기물	UF	Bioreactor + MF/UF
현탁물질(무기, 유기, 유분)	MF UF	Chemical + MF/UF
입자상 물질	MF	Chemical + MF

◎ 염 및 중금속의 화학적 침전 기술

국외 연구

일반적인 침전기술로 칼슘과 마그네슘 분리의 경우는 생석회, 탄산나트륨, 소다회 등의 첨가를 통한 분리법이 있다. 실리콘의 경우는 마그네슘 2가 이온, 염화제이철, sodium aluminate 등이 첨가물로 이용되고 있다. 중금속의 화학적 침전은 일반적으로 알칼리성의 침전제를 사용하여 수용액 중의 중금속 이온을 불용화화합물로 변환시킨 뒤 막분리를 수행한다. 이때 사용되는 침전제로는 수산화칼슘, 나트륨실리케이트, 탄산나트륨, 나트륨설파이드, 황화철 등이 있으며 이러한 침전제는 대개 산화제이철염, 염화철염, 고분자응집제 등의 응집보조제를 첨가하여 플록(floc)을 형성시켜 침전을 용이하게 한다. 이와같은 화학적 침전법은 물리적, 생물학적 처리법에 비하여 운전비가 많이 소요되고 이차 오염원의 발생 가능성이 높다는 단점을 가지고 있어 실제 활용범위가 크면서도 그다지 주목을 받지 못했다. 그러나 최근들어 청정 재활용의 당위성이 높아지고 분리막의 수처리 이용기술이 발전하면서 이와 같은 화학적 침전법은 염 및 중금속의 재활용 기술에서 중요하게 이용되고 있다. 그 예가 피혁공정에서 마그네슘을 이용한 크롬의 회수 및 재이용 및 도금 공정에서 중금속 회수 등이다. 더구나 화학적 침전 공정은 기존의 공정을 크게 바꾸지 않아도 배출되는 잉여 반응물의 효과적 분리가 용이하고 선택성이 높다는 장점을 가지고 있어 폐기물 재이용에 가장 적합한 기술이라 할 수 있다.

순수한 탈염 기술로 활발히 연구되고 있는 기술 중의 하나가 인회석(Hydroxy Apatite)을 이용한 결정화법이다. 기본 조작은 수중 인을 칼슘과 반응시켜 난용성인 Hydroxy Apatite $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$ 로 정석제거하는 것으로 일본에서 개발되고 있다.

국내 연구

앞에서 설명한 화학적 침전법은 우리나라에서도 오폐수 등에 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 이상적인 침전 조건의 최적화, 독자 공정 개발 및 새로운 침전제 및 응집제의 개발은 아직 연구 단계이다.

당해 연구기관 수행 연구

KIST에서는 염이나 중금속의 침전에 많이 이용되는 칼슘이온의 첨가를 기존의 생석회 또는 소다회 첨가가 아닌 석회석의 충전탑을 이용한 새로운 공정을 개발하여

현장화에 성공하였다. 본 공정은 석회의 과다한 투여에 의한 이차오염 문제를 최소화시키고 원하는 pH 값을 공기투과량으로 조절하여 목적 물질의 분리 선택도를 향상시키고 추가로 운전비용이 거의 들지 않는 새로운 개념의 침전 반응조이다. 또한 석회석 충전탑의 세척을 따로 할 필요가 없어 거의 반영구적인 침전반응조라 할 수 있다. 이 공정은 중금속의 침전이나 불소 등 일부 음이온의 침전을 위한 칼슘이온의 공급 등에 폭넓게 이용될 수 있다. 이미 실험실적으로 장기적인 운전을 통하여 일부 중금속의 연속 침전제거에 우수한 성능이 입증되었으며 지하수내의 중금속 제거 시스템으로 하루 40톤 처리 용량의 파일럿 시설을 완공하여 실험 중에 있다.

또한 새로운 음이온 침전 공정으로 알루미나 시멘트의 수화 반응을 이용한 음이온 침전 공정을 개발하여 황산, 질산, 염소, 인산 이온 등의 오염수에 적용하여 높은 제거율을 얻었으며 이단 교반조와 침전여과조로 구성된 연속공정에 성공하여 현재 현장화를 위한 설계에 들어갔다. 반응 후 얻어지는 침전물은 비료로도 이용이 가능하며 중화과정을 통해 농축된 형태로 결정화하여 재사용이 가능하다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1 절 이론적 배경^{1, 2, 3, 4, 5)}

1. 응집의 이론

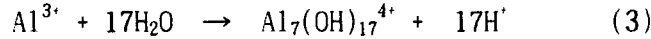
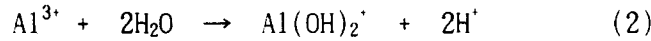
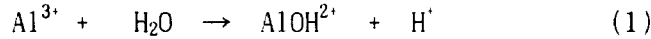
용수처리에 있어서 화학적인 응집은 보통 $Al_2(SO_4)_3$ (황산 알루미늄) 또는 $FeCl_3$ (염화 제 2철)와 같은 3 개의 금속염을 주입하여 일어나게 된다. 응집이 일어나는 정확한 공정은 밝혀지지 않았으나 4 가지 메카니즘이 일어난다고 주로 추측되고 있다. 이것들은 이온층 압축, 흡착 및 전하의 중화, 응집제에 접촉 그리고 흡착 및 입자간 가교결합 등이다.

가. 이온층 압축

콜로이드 주위에 있는 물속의 이온량은 정전기 전위를 감소시키는 효과를 가지고 있다. 물속의 높은 이온 농도는 주로 반대 이온으로 구성된 층을 콜로이드 표면 방향으로 압축하게 된다. 이 층이 충분히 압축되면 van der Waals 힘이 전체의 영역에 지배적인 영향을 미치게 되며, 순 힘은 인력이 되고 에너지 장벽은 없어진다. 이온층 압축의 예로는 탁한 하천수가 바다로 흘러 들어갈 때 자연적으로 일어나는 상황이다. 그곳에서 물의 이온농도는 크게 증가하고 응집 및 침강이 일어난다. 원래 입자가 작아서 응집 없이는 침강할 수 없었던 그러한 물질들로 퇴적하게 된다. 알루미늄과 철염과 같은 응집제가 수처리에 사용되어 이온화 된다. 하지만 보통 사용되는 농도에서는 이온층 압축에 충분히 영향을 미칠 정도의 이온 농도로 증가되지 않는다.

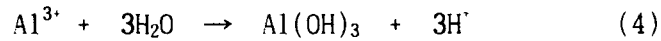
나. 흡착과 전하 중화

흡착과 이온 중화의 이론에 있어서 이온의 양보다는 성질이 가장 중요하다. 황산 알루미늄이 아래의 예와 같이 사용되지만 염화 제 2철도 비슷하게 작용한다. 황산 알루미늄이 물속에 이온화 되면, 황산염 이온은 이러한 형태로 남아 있거나 다른 양이온들과 결합 한다. Al^{3+} 양이온은 물과 즉시 반응하여 여러 가지 형태의 수중 금속이온들과 수소를 만든다.



...

...



생성된 수중 금속 이온들은 콜로이드 주위의 이온군의 일부가 되며, 그것들은 표면에 대한 친화력이 크기 때문에 콜로이드 표면에 흡착되어 표면전하가 중화된다. 일단 표면 전하가 중화되면 이온 군은 없어지고 정전기 전위가 사라져 자유스러운 접촉이 일어나게 된다. 응집제를 과잉 주입하면 현탁물이 다시 안정화되기도 한다. 충분한 수중 금속이온들이 생성되고 흡착된다면 입자의 전하는 반대로 되고 반대전하인 음이온을 띤 이온 군이 다시 생성된다.

다. Sweep 응집

식 4에 의하면, 황산 알루미늄의 가수분해에서 생긴 최종 생성물은 수산화 알루미늄, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 물보다 무거운 무정형이고 아교성인 플렉을 형성하며 중력에 의하여 침강하게 된다. 플렉이 형성되면서 콜로이드는 플렉에 접촉되고, 끈적끈적한 표면에 붙어 침강하게 된다. 콜로이드가 이러한 방법에 의하여 씻겨 제거되는 공정을 sweep 응집이라고 한다.

라. 입자간 가교결합

알루미늄이나 철염들이 물에 용해되면 큰 분자들이 형성되기도 한다. 비교적 큰 분자들도 생기겠지만, 식 3이 그 예이다. 금속염 대신 또는 금속염과 함께 합성 고분자가 이용되기도 한다. 이러한 고분자는 선형 또는 가지형으로 높은 표면 활성도를 가지고 있다. 따라서 여러 개의 콜로이드가 하나의 고분자에 붙어서 여러 개의 고분자-콜로이드군이 접촉을 이루며 (Fig.1), 침강이 이루어 진다.

흡착력 외에도 고분자의 전하가 응집과정을 돕기도 한다. 알루미늄이나 철염의 주입으로 인해 생성된 금속 고분자는 양의 전하를 띠고 있는 반면, 합성 고분자는 양의 전하 또는 음의 전하 및 중성을 띠기도 한다. 적절한 전하의 선택이 응집 효과를 크게 증진 시킨다.

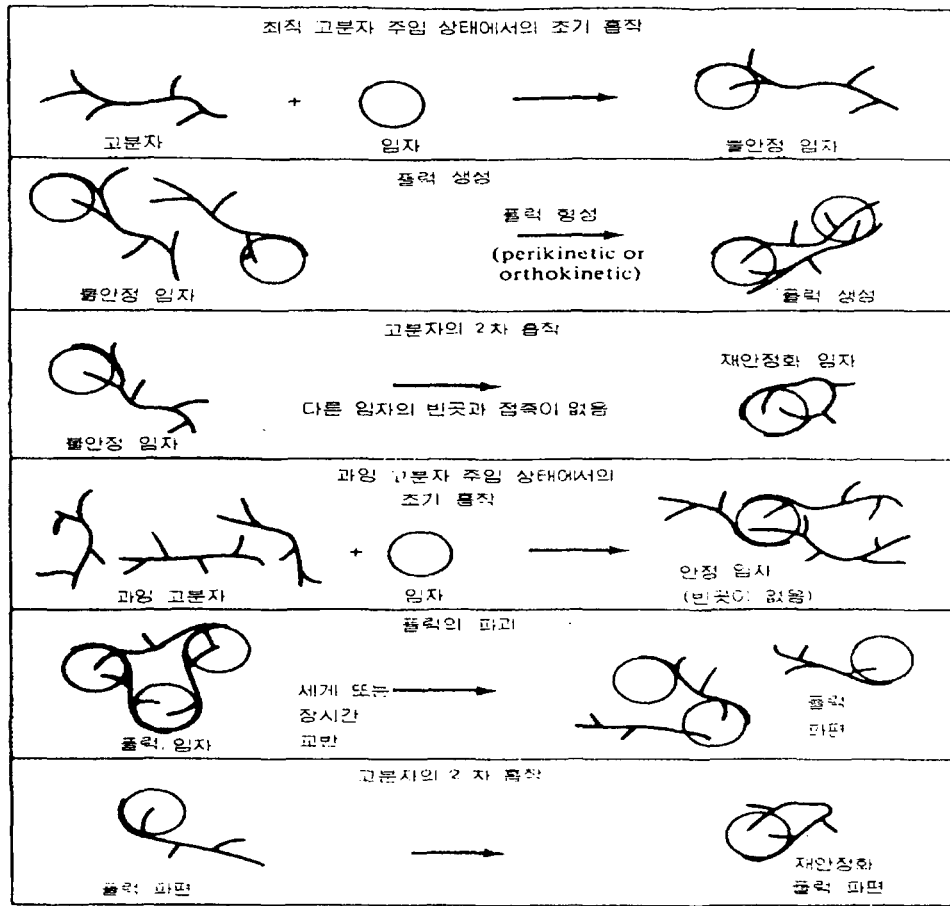


Fig. 1. Schematic of reactions between colloidal particles and polyelectrolytes.

2. Jar test

산업폐수의 현탁성 부유물 입자들이 응집제와 작용하여 응집 현상이 생기는 과정은 입자와 응집제가 지닌 여러 가지 특성 이외에도 폐수중의 용존물질의 종류, 양 및 액성 등과 같은 수질특성에 따라서도 큰 차이가 있다. 이들 특성이 모두 파악되었다고 하여도 가장 알맞는 응집제의 선택, 응집제의 투여량, 교반조건과 같은 응집조건을 예측하기는 실제로 거의 불가능 하다.

따라서 처리하려는 폐수의 특성을 조사하고 난 다음에도 일정량의 시료를 여러개의 비이커에 취하고, 교반 속도를 가변 시킬수 있는 실험장비를 사용하여 jar test를 하여서 가장 알맞는 처리조건을 선정한다.

Jar test는 같은 크기와 형태를 가진 적어도 1L 이상인 일련의 유리용기를 이용하여 시험한다. 보통 교반 장치가 부착된 6개의 용기가 이용되어 균일한 전력에 의하여 각 용기 안에 있는 물질을 동시에 혼합시키게 된다. 각각의 6개의 용기에는 이미 탁도, pH 및 알칼리도를 알고 있는 물로 1L씩 채우게 된다. 하나의 용기가 조절되면 나머지 5개는 서로 다른 응집제의 양과 서로 다른 pH로 주입 조절되어 남아 있는 탁도가 최소치가 될 때 까지 실시 한다. 화학 약품을 주입한 후, 화학 약품이 완전히 분산되도록 약 1분간 급속 교반 시킨다. 그 후 플럭이 잘 형성되도록 15~20분간 완속 교반 시킨다. 그 다음 청정화가 일어날 때까지 약 30분동안 정치시켜 침강 시킨다. 침강된 물의 일부를 취하여 남아 있는 탁도를 측정한다.

일련의 Jar test를 실시함으로써 응집처리에 알맞는 조건을 알수 있고, 다음의 사실을 파악하는데 도움을 준다.

- ① 가장 알맞는 응집제의 종류와 응집제의 투여량
- ② 응집 처리에 알맞는 폐수의 pH
- ③ 플럭의 침강 속도
- ④ 플럭 침강후의 앙금의 양과 찌꺼기의 총
- ⑤ 응집 처리후의 상층액의 수질
- ⑥ 앙금 찌꺼기의 탈수에 대한 난이성

Jar test는 응집처리조건을 사전에 조사하여 처리시설과 장비를 설치하기 위한 설계자료와 처리공정을 설정하는 자료로 쓰일 뿐 아니라 실제 응집 처리 운전 중에도 폐수 수질의 변동에 대비하여 수시로 적정 처리조건을 파악하는데도 유용한 수단이 된다.

Jar test는 또한 응집의 역학을 설명해 주기도 한다. 응집제 주입량 및 초기 탁도의 함수로서의 잔류 탁도에 대한 일반화된 곡선은 Fig.2와 같다. 콜로이드 농도 S는 리터당 표면적으로 측정되며, S₁에서 S₄로 증가한다. 낮은 콜로이드 농도에서는 (Fig.2(a)) 표면 전하가 중화되었다고 하더라도 콜로이드가 적어 침강할 정도의 물질을 만들기가 어렵다(영역 1). 그러한 경우 충분한 응집제가 주입되어 금속 수산화물로 침전되기 전까지는 응집이 일어나지 않는다. 낮은 콜로이드 농도에서 지배적인 메커니즘은 sweep 응집이다. 비교적 높은 콜로이드 농도에서는 (Fig.2(b)) 흡착에 대한 중화가 일찍 일어나지만 (영역 2) 계속적인 응집제 주입결과 전하가 바뀌고 다시 안정화된다(영역 3). 콜로이드 농도가 좀더 큰 경우(Fig.2(c)), 충돌이 더 많아져서 넓은 농도 범위에 걸쳐서 응집이 일어난다. 계속적인 응집제 주입으

로 먼저 재 안정화가 일어나고, 최종적으로는 수산화물 플러이 형성되며 sweep 응집이 일어나게 된다(영역 4). 콜로이드 농도가 아주 큰 경우(Fig.2(d)) 비록 고분자 가교결합이나 sweep 응집도 일어나지만 이론적으로는 흡착과 전하 중화에 의하여 많은 양의 콜로이드 응집이 일어나게 된다(영역 2). 아주 탁한 물의 재 안정화는 거의 문제되지 않는다.

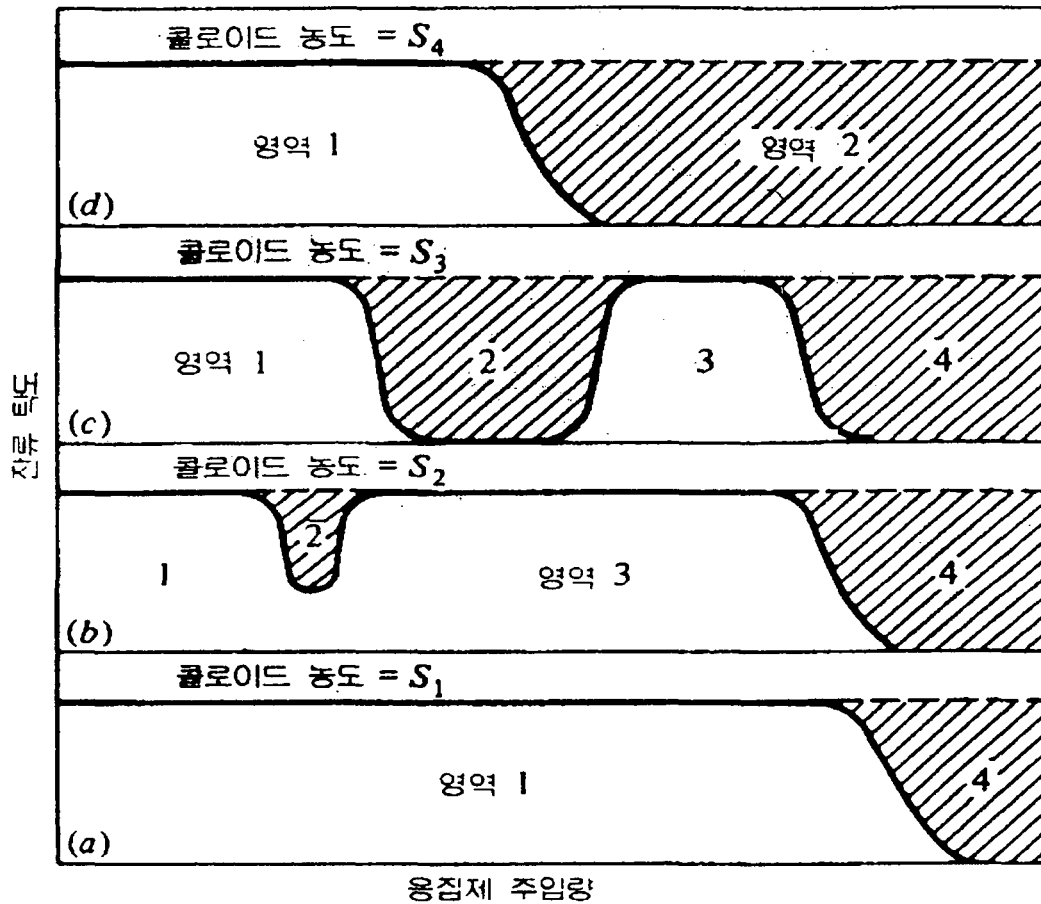


Fig. 2. Schematic coagulation curves at constant pH. (Shaded areas represent regions in which coagulation occurs.)

Fig.2와 같은 많은 곡선들로부터 얻은 자료를 요약하면 Fig.3과 같다. 이 그림으로부터 두 가지의 아주 유용한 결과를 얻을 수 있다. 첫째 흡착과 전하 중화에 의한 응집(영역2)은 응집제 주입을 매우 주의깊게 조절하지 않으면 일어나기 어렵다.

콜로이드 농도 S_2 에 대한 응집 영역에서 나타난바와 같이 아주 적은 과잉 주입이 재 안정화를 가져오게 한다. 둘째로 탁도가 높은 물은 탁도가 낮은 물에서보다 적은 양의 응집제로도 응집이 잘 일어난다고 하는 것이다. 이러한 이유 때문에 비교적 깨끗한 물에 탁도를 주입하는 것이 유용할 때도 있다. 예를 들면, 초기 탁도가 S_1 인 물을 S_3 나 그 이상으로 더 탁하게 만들면 응집제의 절감을 가져올 수 있다는 것이다.

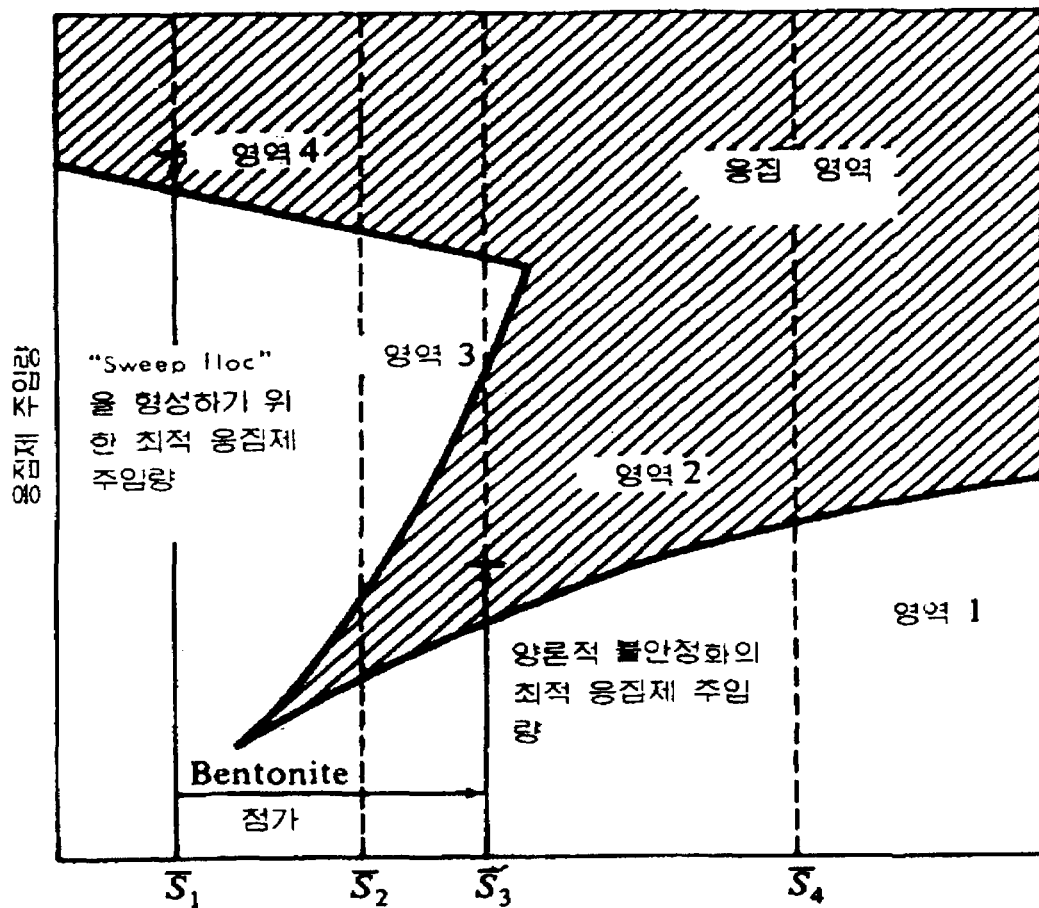


Fig. 3. Relation colloid concentration and coagulant dosage.

3. 응집제 (Coagulant)

금속염 중에서 물에 가용성이고 가수분해 되어 수산화물이 잘 되는 약품을 응집제로 사용한다. 응집제로 사용하는 이들 약품은 수용액에서 가수 분해가 일어나는 최적 pH가 서로 다르기 때문에 사전에 특성을 파악하고 폐수의 액성을 조정한 다음 활용하여야 한다.

철염, 알루미늄염과 칼슘염이 가장 많이 사용되는 대표적인 응집제이다. 몇 가지 무기 응집제를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Conventional inorganic coagulants

응 집 제	화학 조성	최적 pH
황산 제 1철 (Ferrous Sulfate)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	pH 4.3 ~ 12
황산 제 2철 (Ferric Sulfate)	$Fe_2(SO_4)_3$	"
염화 제 2철 (Ferric Chloride)	$FeCl_3$	"
황산 반토 (Aluminum Sulfate)	$Al_2(SO_4)_3$	pH 4.3 ~ 8
알루미늄산 나트륨 (Sodium aluminate)	$NaAlO_2$	
소석회 (Slaked lime)	$Ca(OH)_2$	강알칼리성
생석회 (Lime)	CaO	"

산업 폐수의 수질에 따라서는 응집제가 첨가되어도 플럭이 생기지 않고 응집 효과가 매우 나쁠때가 자주 있다. 수온이 낮은 경우도 그 한 보기이다. 이러한 경우에는 고분자물질 또는 천연 고분자 물질이나 광물질을 첨가하여 주면 좋은 효과를 나타낸다.

이런 목적으로 사용되는 약품을 응집 보조제(Coagulant aid)라고 한다. 고분자 응집제는 주로 폴리아크릴아미드를 주성분으로 하는 수용성 공중합체가 많이 이용되며 중합도에 따라서 특성과 방법이 달라지나 0.1~ 1.0 ppm을 투여하여도 매우 좋은 효과를 나타낸다. 많이 사용되는 고분자 응집제의 종류와 특징을 Table 2에 나타내었다. pH가 산성에서 중성의 범위에서는 비이온성, 중성에서 알칼리성의 범위에서는 음이온성의 고분자 응집제가 유효하다. 천연 고분자 물질중에는 알루진산 나트륨(Sodium aluginate), 가성화 녹말 등이 있으며, 활성화 규산이나 벤토나이트 등과 같은 미소 광물 분말은 침강 속도를 크게 하여 주는 목적으로 사용된다.

Table 2. Polymer as a coagulant aid

항 목	강 anion polymer	중 anion polymer	약 anion polymer	Nonion polymer
구조	$\left[\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COONa} \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COONa} \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_m$	$\left[\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_m$
		n:m = 15:85	n:m = 5:95	n:m = 0:100
수용액 점도	고점도	고점도	중점도	저점도
적정 용해농도 (%)	0.05~0.10	0.05~0.10	0.05~0.15	0.10~0.30
적정 pH 범위	6~12	7~12	6~9	4~7

2 절 산화철을 이용한 응집/침전에 의한 구리 이온 제거

1. 서론

금속은 자연상태에 흔히 존재하고 있으나 문명이 점차 발달함에 따라 산업 사회에 금속의 독성에 대한 잠재성이 점차 증가하고 있다. 몇몇 금속은 인체에 필수원소들이나 이것들도 과하면 인체에 해를 끼치게 되고, 필수 원소에 포함되지 않는 나머지 금속들은 대부분이 인체에 독성을 준다⁶⁾. 예를 들면, 구리는 전자에 속하는 금속으로서 우리 나라에서는 먹는 물 수질기준은 1.0mg/L이하, 배출 허용기준은 3.0mg/L 이하로 규제하고 있다⁷⁾.

기존의 금속성 폐수 처리 방법은 염기 상태의 pH에서 금속이온을 hydroxide 형태로 침전시키고, 이 침전물을 간단히 침강 분리 시켜 제거하거나 필요에 따라 여과하여 제거하는 식이었다. 그런데, 이런 hydroxide 형태로의 침전 제거 방법은 기술적인 관점으로 볼 때 몇 가지의 한계를 드러낸다. 침전물의 입자가 너무 작아 여과

에 문제가 있고, metal-hydroxide의 용해도가 높아서 완전한 침전이 이루어지지 않아 처리수 중에 잉여 금속이온이 존재하게 된다.

산화철은 좋은 응집제로 알려져 있는데, 산화철이 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 형태로 침전 될 때 용액 중에 있는 금속 이온이 무정형의 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 에 포함되어 함께 침전하게 된다^{8,9)}.

본 연구에서는 FeCl_3 를 응집제로 사용하여, pH 조절에 의한 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 형태의 침전을 통해 인공 폐수 중에 있는 구리이온을 공침의 방법으로 제거하였다. 폐수에 포함된 구리이온을 연속적으로 제거하기 위해, 연속 공정에서 필요한 여러 가지 data, 즉 FeCl_3 의 투입량, 적정 pH, 체류 시간 등을 알아보기 위해 실험조건을 달리하며 Jar test를 실시하였다. 또, Jar test 실험결과를 기초로 하여 석회석 포기탑과 침전/여과조를 이용한 연속공정을 개발하여 구리이온의 연속적인 제거실험도 실시하였다.

2. 실험 방법

가. 회분식 실험

구리 인공 폐수는 1000 ppm 구리 표준 용액(Kanto, Japan)을 3차 증류수로 희석하여 10 ppm 용액으로 만들어 사용하였다. 응집제는 97% FeCl_3 (Aldrich, USA) 0.8983 g을 100 ml volumetric flask에 3차 증류수로 녹여 3000 ppm 용액으로 만들어 사용하였다. 1N NaOH 용액을 사용하여 수용액의 pH를 조절하였다.

폐수에 투입되는 응집제의 양과 pH에 따른 구리이온제거 효과를 알아보기 위해 구리 10 ppm 인공폐수를 600 ml Pyrex beaker에 각각 300ml 씩 넣은 다음 각각의 원수에 Fe^{3+} 를 100ppm씩 넣고 pH를 각각 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0으로 조절 한 뒤 Jar-Tester에서 150 rpm으로 1분간 급속교반 하고 70 rpm으로 완속교반한 뒤 filter paper(Advantec Toyo #2, Japan) 로 여과하여서 샘플링 하였다. 각 sample을 10배 희석한 뒤 sample에 포함되어있는 구리의 농도를 측정하였고 저 농도의 샘플은 희석하지 않고 샘플링한 샘플 그대로 분석하였다. 투입한 산화철의 완전한 응집이 일어나 수용액상에 철 이온이 남아있지 않음을 확인하기 위해 샘플 분석시 구리이온과 함께 철이온도 분석을 실시 하였다. 또한 Fe^{3+} 50 ppm, 25 ppm을 폐수에 투입하여 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

교반 시간에 대한 구리이온제거 효과를 알아보기 위해 10 ppm 구리 폐수에 Fe^{3+} 25, 50, 100 ppm을 각각 투입한 후 pH를 7.5로 조절한 뒤 70 rpm으로 교반하였다. 교반 시작 1분, 5분, 10분, 20분, 30분후에 각각 샘플링 하여서 분석 하였다.

모든 실험은 상온에서 실시하였다.

나. 연속 공정 실험

구리 이온의 농도를 10 ppm 으로 하여 제조한 인공폐수를 원수로 사용하였고, 응집제는 97% FeCl₃(Aldrich, USA)를 3차 증류수로 녹여 3000 ppm 용액으로 만들어 사용하였다.

10 ppm 의 구리 원수에 응집제를 50 ppm 투입하고 충분히 혼합한 뒤 반응 부피 (working volume)가 1.75 l 인 원통형 폭기조에 7~10 매쉬 크기의 석회석 1,200 g 이 충전된 석회석 포기탑에 air와 함께 상향식으로 공급하였다. 석회석탑에 공급되는 폐수와 air의 유속은 각각 50 ml/min 과 50 l/min 의 속도로 일정하게 유지하였다.

석회석탑을 통과한 처리수를 침전조에서 일정 시간 체류시켜 석회석탑에서 형성된 플러의 성장 및 자연침강을 유도하였고, 자연 침강이 이루어진 상층물을 침전조 내부에 설치되어있는 stainless steel membrane에 의해 여과하여 최종 처리수를 얻었고 일정량을 채취하여 분석하였다. stainless steel membrane에 걸리는 부하를 방지하기 위해 내부 진공 압력이 -5 cmHg 에 이르렀을 때 역세척을 실시하였다.

또, 형성된 플러와 처리수의 고/액 분리에 대한 stainless steel membrane의 pore size의 효과를 알아보기 위해 membrane pore size를 1000, 1450 그리고 2000 매쉬 크기로 변화시켜 가면서 실험을 실시 하였다. stainless steel membrane cartridge는 mesh number 1000, 1450, 2000 의 pore size를 지닌 stainless steel 그물망을 사용하여 pore size 별로 각각 제조하였다.

3. 분석 방법

수용액중의 구리 이온과 철 이온은 Atomic Absorption Spectrophotometer (Hitachi Z-8200, Japan)를 이용하여 분석하였다.

또 M250 pH Meter (CORNING, 미국)를 사용하여 채취된 모든 시료의 pH를 측정하였다.

4. 결과 및 토론

가. 회분식 실험

(1) 폐수에 투입되는 응집제의 양과 pH에 따른 구리 이온 제거 효과

폐수에 투입되는 응집제의 양과 pH에 따른 구리 이온 제거 효과를 알아보기 위한 실험의 결과는 Fig. 1.에 나타내었다. 또 투입한 산화철의 잔류 여부를 알아본 실험의 결과는 Fig.2.에 나타내었다. 100 ppm Fe^{3+} 첨가시 플러키 형성되어 깨끗하게 침전되는 현상은 pH 7.0이상부터 관찰되었고, 분석결과는 pH 6.0부터 기준치(Cu 3.0 ppm)이하이고, pH 7.0이상부터는 구리이온이 거의 측정되지 않았다. pH 6.0에서는 첨가한 철이 완전히 제거되지 않은 것과 플러키의 형성이 이루어지지 않은 것, 구리의 농도가 pH 7.0에서 보다 높은 것으로 볼 때 pH 7.0이상에서 철이 완전히 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 플러키를 형성하여 구리와 공침하는 것으로 사료된다. 또 50 ppm Fe^{3+} 첨가시는 플러키 형성되어 깨끗하게 침전되는 현상은 pH 7.0이상부터 관찰되나 첨가한 철이 완전히 침전제거 되지는 않았다. 철을 100 ppm 첨가하였을 때 보다 50 ppm 첨가하였을 때가 플러키 더 높은 pH에서 형성되고 구리 제거 효과도 더 높은 pH에서 나타났다. pH 11.0과 pH 12.0에서는 형성된 플러키 침강후 상층물이 약간 붉은빛을 띄는데 철이 $Fe(OH)_3$ 에서 $Fe(OH)_6^{3-}$ 로 소량 다시 녹아난 것으로 사료된다. 25 ppm Fe^{3+} 첨가시는 플러키 형성되어 깨끗하게 침전되는 현상은 pH 8.0이상부터 관찰되었고, 분석결과는 pH 8.0 이상부터 구리가 거의 측정되지 않았다. 철을 50 ppm 첨가하였을 때 보다 25 ppm 첨가하였을 때가 플러키 더 높은 pH에서 형성되고 구리 제거 효과도 더 높은 pH에서 나타났다. 플러키의 침강성은 모두 좋았다. 50 ppm Fe^{3+} 첨가시와 마찬가지로 pH 11.0과 pH 12.0에서는 플러키 침강 후 상층물이 약간 붉은빛을 띄는데 철이 $Fe(OH)_3$ 에서 $Fe(OH)_6^{3-}$ 로 소량 다시 녹아난 것으로 사료된다. 투입되는 산화철의 농도가 낮아질수록 플러키 형성되는 pH가 증가하였다. 어느 정도 이상의 pH(pH 7.0)가 되면 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 거의 다침전하지만 구리이온 제거 효과는 pH가 더 증가해야지 좋아진다. pH가 상승함에 따라 구리 이온들이 $Cu(OH)_2$ 로 되고 이것들은 투입한 산화철이 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 침전될 때 무정형의 $Fe(OH)_3$ 의 형태의 침전물에 둘러 싸여 함께 침전되는 것으로 사료된다. 즉 투입되는 산화철의 양이 많을 때는 형성되는 플러키의 그물구조가 많아서 구리가 이온상태 이더라도 잘 둘러싸여 공침이 되지만, 투입되는 산화철의 양이 줄어들수록 형성되는 플러키의 그물구조가 적어 구리이온의 공침은 줄어들고, $Cu(OH)_2$ 가 형성된 다음 공침되는 것으로 사료된다. 또 투입되는 산화철의 농도가 낮아지면 철이 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 완전히 침전되는 것이 아니라 OH^- 기가 더 붙어 이온상태로 다시 전환되어 공침성이 떨어지는 것으로 사료된다.

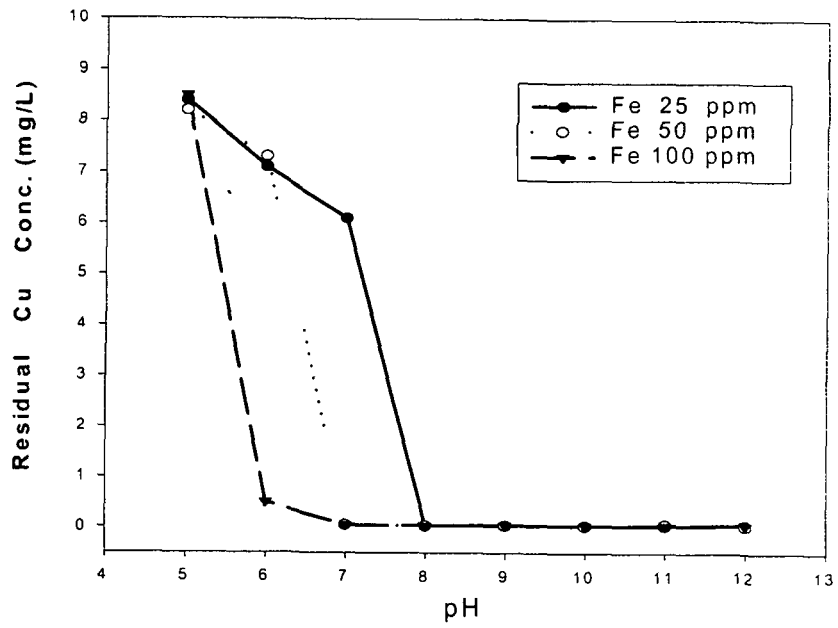


Fig. 4. The effects of pH and Fe³⁺ dose on Cu removal.

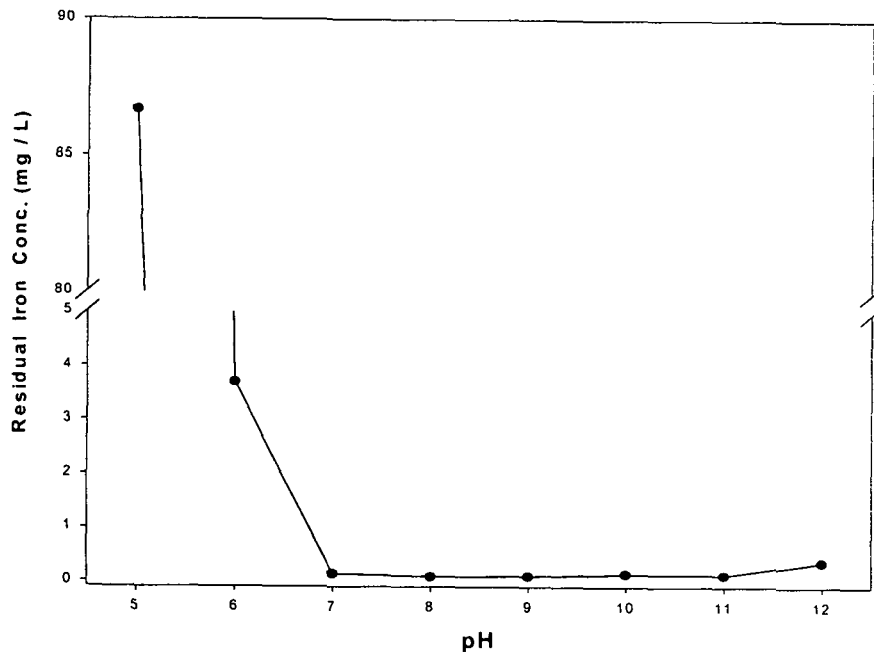


Fig. 5. Residual Iron Conc. in treated water. (Fe³⁺ 100ppm addition)

(2) 교반 시간에 대한 구리 이온 제거 효과

교반 시간에 대한 구리 이온 제거 효과를 알아보기 위한 실험의 결과는 Fig. 3. 에 나타내었다. 각각의 구리 이온 폐수에 산화철 응집제를 투입하고 pH를 조절한 후 교반을 시작하면, 응집에 필요한 적정 pH만 맞춰지면 교반 직후 산화철의 플러크이 형성되어 구리이온과 함께 공침하는 것으로 나타났다. 즉 교반 시간에 대한 구리 이온의 제거 효과는 교반 시간이 아니라 교반 전에 투입되는 산화철 응집제의 양과 pH 조절에 영향을 받는 것으로 사료된다.

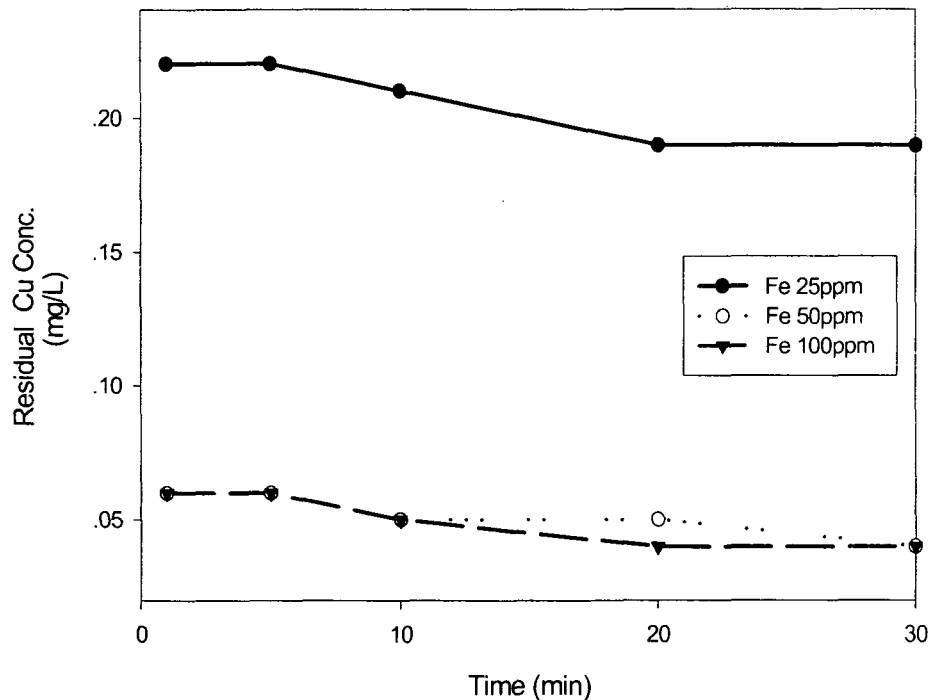


Fig. 6. The effects of time on Cu removal. (pH 7.5)

나. 연속 공정 실험

(1) 연속 공정 운전 시간에 따른 pH와 처리수의 농도 변화

Jar test 실험결과를 기초로 하여 석회석 포기탑과 침전/여과조를 이용한 연속공

정을 개발하여 구리이온의 연속적인 제거를 실시하였다. 10 ppm의 구리 원수와 50 ppm의 염화 제 2 철 응집제를 7~10 매쉬 크기의 석회석 1,200 g이 충전된 석회석 포기탑에 상향식으로 50 ml/min의 속도로 공급해주면서 동시에 석회석과 원수와의 효과적인 혼합을 위해 air를 50 l/min의 속도로 공급해 주었다. 원수의 석회석탑에서의 체류시간은 35분, 침전조에서의 체류시간은 80분으로 나타났다. 최종 처리수 분리를 위해 침전조 내부에 설치된 stainless steel membrane cartridge는 2000 매쉬 크기의 pore size를 가지는 것으로 사용하였다. 이러한 조건 하에서 실시된 연속 공정의 장기 운전 결과를 Fig. 00에 나타내었다.

석회석탑 내부에 충전된 석회석에 의한 원수의 pH 상승이 짧은 시간내에 매우 효과적으로 이루어졌고, pH 7.55정도에서 장기간 계속 유지되는 것으로 나타났다. 석회석탑 운전 초기에는 석회석탑 내부의 원수의 pH 값이 계속 상승하다가 시간이 지남에 따라 형성된 응집제와 원수의 플럭 및 침전물이 석회석 표면에 누적되면서 석회석과 원수와의 접촉면적이 줄어들어 pH 값 증가가 더 이상 일어나지 않으나, air의 공급에 따른 교반 효과에 의해 석회석 입자 표면에 누적되는 침전물의 양과 제거되는 침전물의 양이 평형을 유지하여 정상 상태에 도달하게 되면서 석회석탑 내부의 오염수 pH가 장시간 일정하게 유지되는 것으로 사료된다. 석회석탑 내부의 pH 조건이 일정하게 유지됨으로 인해, $Fe(OH)_3$ 형성 및 무정형의 $Fe(OH)_3$ 플럭 내부에 둘러싸인 구리 이온의 공침효과도 장시간 동안 지속되는 것으로 나타났다. 따라서 원수중에 포함되어 있던 구리와 응집제로 투입한 산화철이 모두 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다(Fig. 00). 또, Fig. 00에서 알 수 있듯이 철분농도와 구리농도가 같은 패턴으로 증감을 하므로 철분의 응집, 분리가 완전히 일어난다면 구리이온의 공침도 완전히 이루어진다고 볼 수 있을 것으로 사료된다.

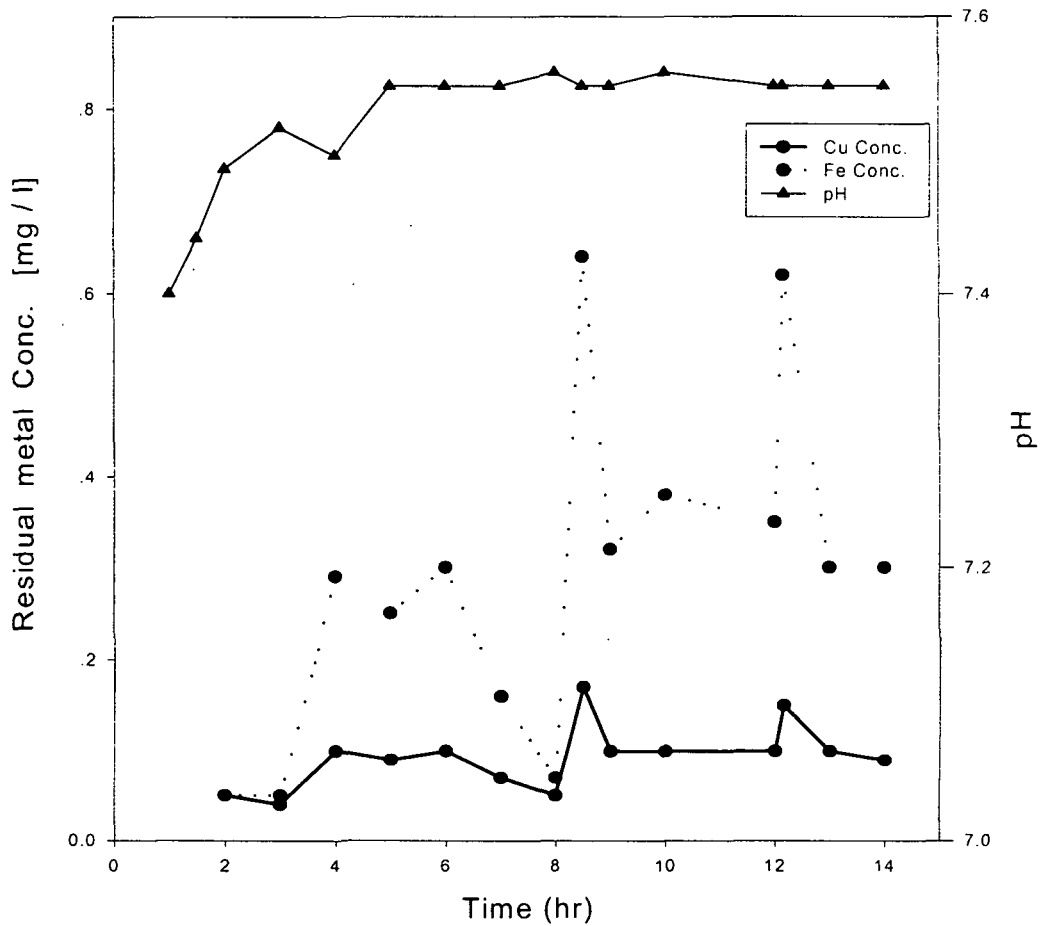


Fig. 7. Residual Cu and Fe concentration and pH profiles

(2) Stainless steel membrane pore size 변화에 따른 처리수의 농도 변화

형성된 플러크와 처리수의 효과적인 분리에 있어서 stainless steel membrane의 pore size의 효과를 알아보기 위해 침전조 내부에 설치되어있는 stainless steel membrane cartridge의 pore size를 1000, 1450, 그리고 2000 매쉬 크기로 변화시켜서 연속공정을 수행하였다. Fig.00에 그 결과를 보였다.

1000 매쉬 크기의 pore size를 가진 stainless steel membrane을 사용하였을 경우에는 처리수 중의 구리 농도가 높게 나타났는데, 이것은 형성된 플러크중에서 그 크기가 membrane의 pore size에 비해 작은 플러크들이 membrane pore를 통해 유출되어 처리수의 농도 증가로 나타나는 것으로 사료된다.

이것에 비해 1450과 2000 매쉬 크기의 pore size를 가진 stainless steel membrane을 사용하였을 경우에는 형성된 플러크중에서 미세 플러크까지 모두 효과적으로 분리되

는 것으로 나타났다. 미소한 차이지만 1450 매쉬 크기의 pore size를 가지는 membrane 보다 2000 매쉬 크기의 pore size를 가지는 membrane에 의해 더 미세한 플러까지 분리될수 있었고, 그 결과로 처리수중에 더 낮은 구리 농도로 나타났다.

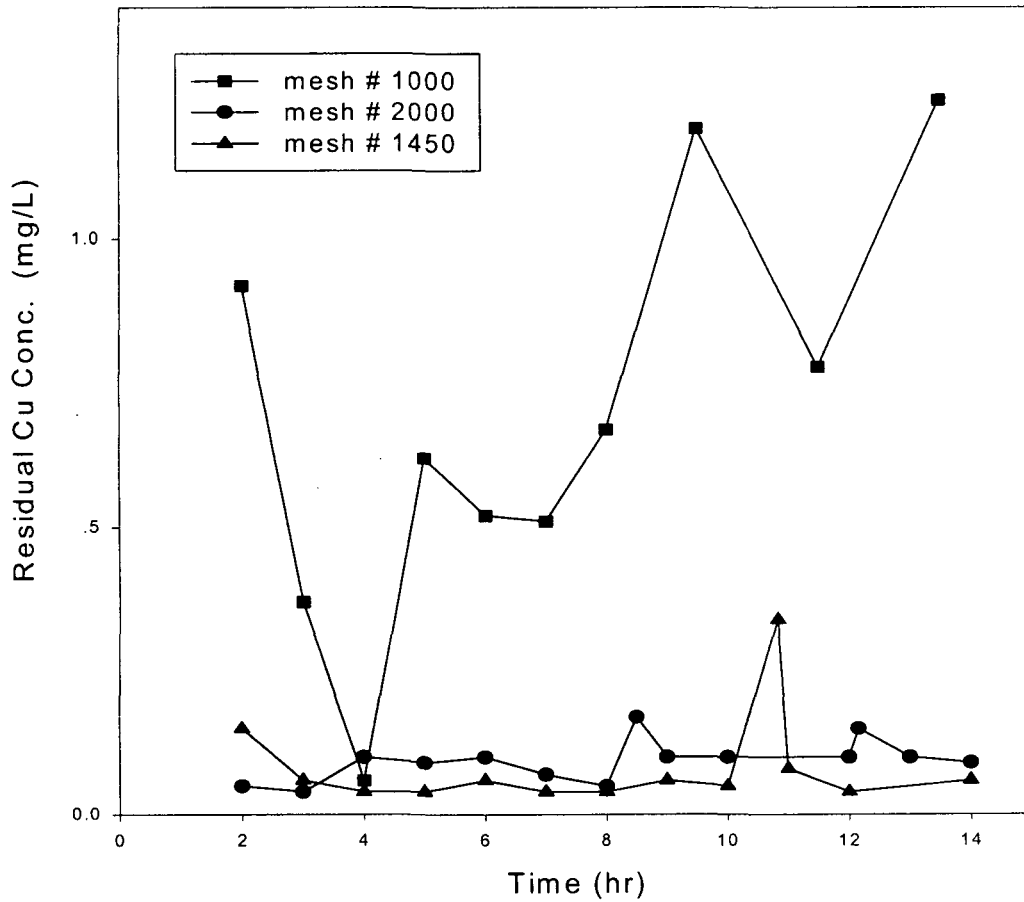


Fig. 8. Residual Cu conc. filtered with various mesh sizes of the membrane.

3 절 도금 폐액에서 2가 철의 산화에 의한 6가 크롬의 환원 및 제거

1. 서론

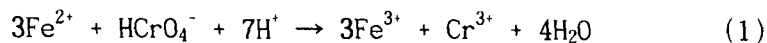
· 도금 폐수 중에 함유되어 있는 구리, 철, 니켈, 아연 등의 처리는 일반적으로 폐수를 알칼리화 하여 금속 수산화물로 침전시켜 제거하는 방법으로 수행된다. 그러나 6가 크롬은 크롬산 이온으로 녹아 있기 때문에 알칼리화 해도 금속 수산화물로 침전되지 않으며 또한 3가의 크롬보다 독성이 강하다. 크롬 이온과 반응하여 불용성의 침전을 만드는 것은 바륨, 납, 은 등이 있으나 모두 고가이므로 폐수 처리용으로는 부적당하다.

· 6가 크롬의 제거는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨 다음, 알칼리화 하여 수산화 크롬으로 침전시키는 것이 가장 좋은 방법으로 알려져 있다. 6가 크롬의 환원에 널리 사용되고 있는 환원제로는 황산 제 1철과 아황산 가스가 있다¹⁰⁾.

본 연구에서 처리 목적 폐수로 사용된 크롬 오염수는 크롬 도금 공장에서 나오는 강산성의 고농도 크롬 폐액이다. 따라서 본 연구에서는 강산성의 상태에서 급격히 빠른 속도로 크롬을 환원시키는 황산 제 1철을 환원제로 사용하여 6가 크롬에서 3가 크롬으로의 환원을 시도하였고 환원된 크롬의 침전 및 제거와 투입한 황산 제 1철의 산화 및 침전/제거도 함께 실시하였다.

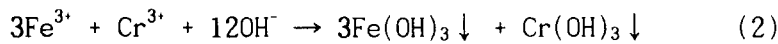
2. 이론

크롬산염은 산성의 pH에서 대부분 HCrO_4^- 로 존재한다. 크롬산염이 존재하는 폐수에 황산 제 1철(FeSO_4)을 첨가하면 6가의 크롬은 3가의 크롬으로 환원되고 2가의 철이온은 3가로 산화된다¹¹⁾.



또, Espenson의 연구에 의하면 강산성의 조건에서 철에 의한 크롬의 환원 반응은 매우 빠른 속도로 진행되어 짧은 반응 시간 내에 3가 크롬과 3가 철 이온을 형성하지만 염기성의 조건에서는 크롬의 환원 반응이 느리게 진행된다고 알려져 있다¹²⁾.

이렇게 3가 크롬으로 환원된 폐수에 염기를 첨가하여 pH를 상승 시켜 주면 hydroxide 형태로 크롬이 침전하게 되고, 3가로 산화된 철도 함께 hydroxide 형태로 침전하게 된다¹³⁾.



3. 실험 방법

실험에 사용된 원수는 대전에 소재한 ○○도금 공장에서 유출되는 크롬 도금 공정 폐액이다. 원수의 조성은 크롬이 1360 ppm 이었고, 다른 중금속은 전혀 포함되어 있지 않았다. 또 원수의 pH는 2.8로 나타났다. 우선 원수 중에 포함된 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 원수 150 ml가 담긴 300 ml Pyrex beaker에 황산 제 1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 일본))을 Cr에 대해 Fe의 양론비로 3배수만큼 넣고 10분간 급속 교반을 하였다. 3가로 환원된 크롬과 3가로 산화된 철분을 알칼리화하여 침전시키기 위해 교반 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH를 7.0, 7.5, 8.0, 8.5로 조절하고 정치하였다. 60분간 정치 후 상등액을 filter paper(Whatman Quality # 2, 영국)로 여과시켜서 시료를 채취하여 분석하였다.

또한 정치시간에 따른 크롬과 철분 침전물의 슬러지 볼륨 변화도 함께 관찰하였다. 이때 크롬의 환원은 앞의 경우와 동일한 방법으로 실시하였으며, 크롬의 환원 반응 후 1N NaOH 용액으로 환원된 크롬 폐수의 pH를 7.5로 적정 시키고 정치하였다.

모든 실험은 상온에서 실시되었다.

4. 분석 방법

채취된 시료 중에 포함되어 있는 크롬과 철분은 Atomic Absorption Spectrophotometer (Hitachi Z-8200, 일본)를 이용하여 분석하였다.

또 M250 pH Meter (CORNING, 미국)를 사용하여 채취된 모든 시료의 pH를 측정하였다.

5. 결과 및 토론

가. pH 변화에 따른 Cr 과 Fe의 제거 효과

폐수에 포함되어 있는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 폐수에 일정량의 황산 제 1철을 투입하였다. 투입된 황산 제 1철의 양은 양론식의 계산에 의해 결정되었는데, 식(1)에서 알 수 있듯이 크롬 1 mol의 환원을 위해서는 3 mol의 철

이 필요하다. 따라서 본 연구에서 사용된 폐수에 포함된 크롬을 환원시키기 위해 78.5 mM의 철을 투입하였고, 황산 제 1철을 사용하였다. 크롬의 환원 후 pH에 따른 크롬의 제거 효과를 살펴보고 투입한 철의 침전 및 제거도 살펴보았다(Fig. 9). 생성된 크롬과 철 플럭의 침전 현상은 pH 7.0 이상에서 모두 뚜렷이 나타났고 상층의 처리수도 깨끗이 맑았으나, 처리수중에 존재하는 크롬과 철의 농도는 pH 8.0 이상에서 다소 증가하였다. 그러나 이 경우에서도 크롬과 철분 모두 각각의 배출 허용 기준치(Cr : 2.0 mg/l, Fe : 10 mg/l)⁷⁾를 만족 시켰다. pH 7.5가 크롬 및 철분의 침전, 제거에 가장 적절한 pH값으로 나타났고, pH 8.0 이상에서는 크롬과 철분이 $\text{Me}(\text{OH})_3$ 에서 $\text{Me}(\text{OH})_6^{3-}$ 형태로 미량이 다시 녹아나기 때문에 처리수중에 잔여 금속 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

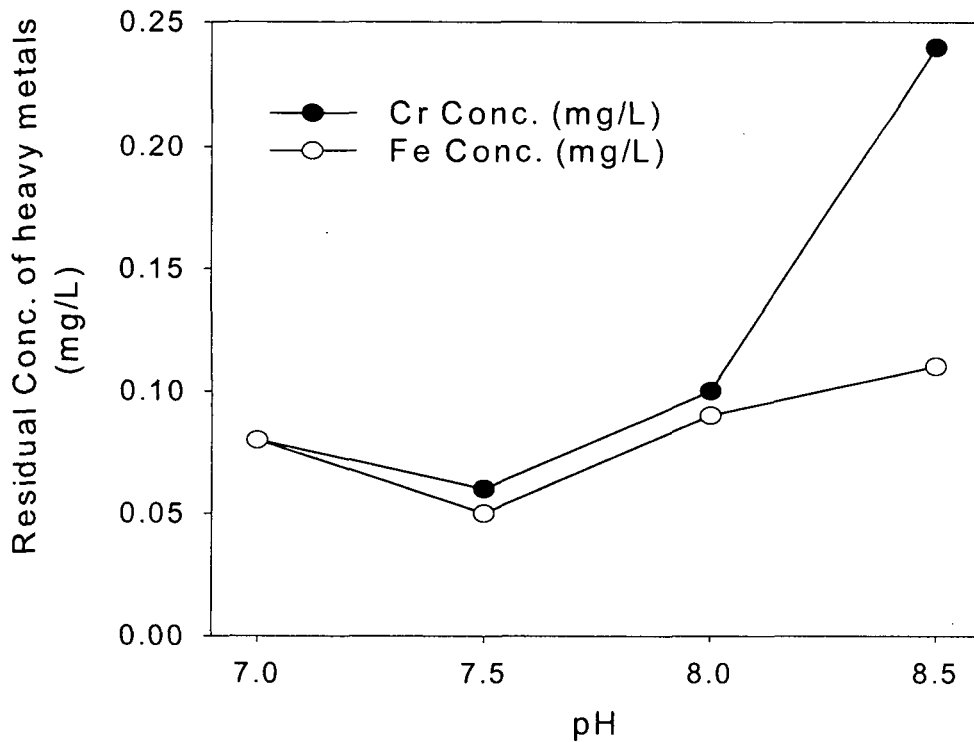


Fig. 9. Cr and Fe removal on the variation of pH.

나. 침강 시간에 따른 크롬과 철분의 슬러지 부피 변화

침전된 크롬과 철분의 슬러지 부피 변화를 침강 시간에 따라 살펴보고 그 결과를 Fig. 10.에 나타내었다. 정지 10분 후에는 슬러지 볼륨이 전체 처리 폐수에 대해 무려 60% 이상이었으나 정지 시간이 경과함에 따라 점점 감소하여 정지 60분 후에는 33%의 슬러지 볼륨을 나타냈다. 정지 3시간 후에는 슬러지 볼륨이 27%까지 줄었으나 정지 60분 후부터는 슬러지 볼륨의 감소가 현저히 나타나지는 않았다. 따라서 침전조에서 침강 시간은 1시간이 적당한 것으로 생각된다.

2가 철을 이용한 크롬의 환원 및 alkalylation에 의한 크롬의 침전 제거를 실제 공정에 적용하기 위해서는 처리수의 부피에 30%나 달하는 슬러지를 압축화 시킬 수 있는 실험이 더 수행되어야 한다. 본 실험실에서는 이를 위해 침전조를 이용한 새로운 공정 실험을 진행 중에 있다.

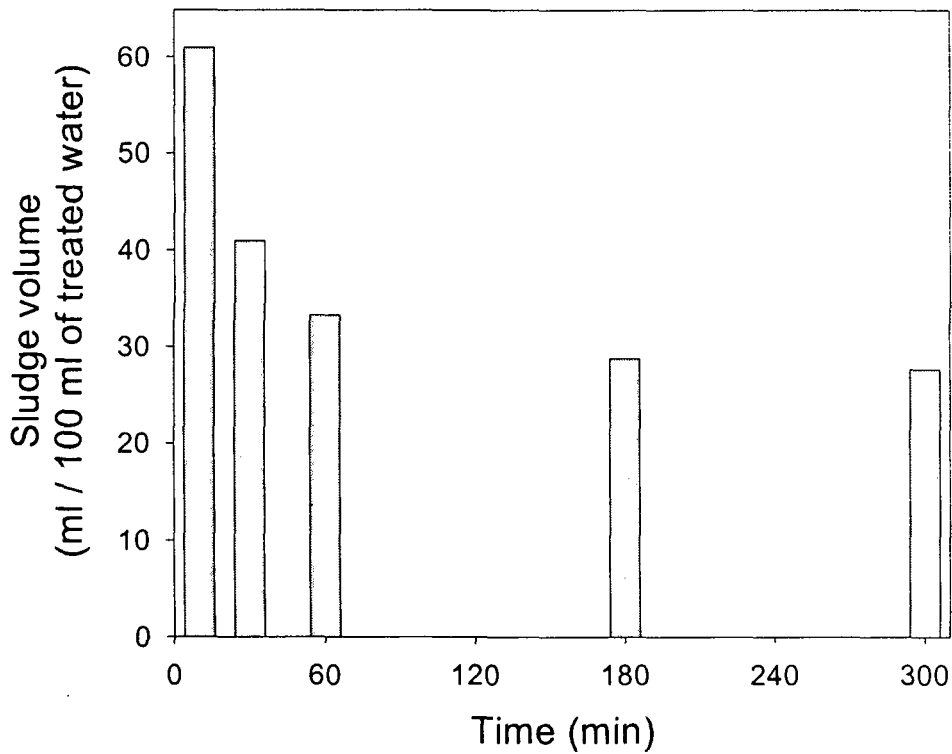


Fig. 10. Sludge volume profile on the settling time.

4절. 멜라민 제조 공정 폐수의 처리

1. 서론

질소는 지표수의 부영양화, 연안해역의 적조현상, 암모니아의 어류독성, 수중의 용존산소결핍, 염소주입효과에 영향, 유아에게 청색증 유발 등을 야기시킨다. 지표수의 부영양화현상으로 인한 조류의 급성장으로 밤에 산소요구량이 급증하고 이로 인하여 물고기와 수중생명체에 위해를 가하게 된다. 또한 연안의 적조현상으로 인한 산소요구량의 증가로 독성조류에 의해 물고기 위해를 가져온다. 암모니아 2mg NH₄⁺/L정도 이상의 경우 물고기에게 독성영향을 유발하며 조류의 광합성으로 인한 pH증가로 비이온성 암모니아가 증가한다¹⁴⁾. 특히 최근에 질소, 인 등의 영양염류로 인한 남해안 일대의 어장 및 바다에 적조 현상으로 물고기의 폐죽음이 빈번히 발생하고 있어 이에 대한 관심이 극도로 고조되고 있다. 따라서 질소성분을 다량 함유한 멜라민 제조 공정 폐수는 환경적으로 상당한 관심의 대상이 되고 있다¹⁵⁾.

본 실험은 멜라민 제조 공정 폐수중의 질소성분을 암모니아 탈기와 화학적 응집 및 막여과에 의해 제거하고 처리수의 공정수로서의 재이용 가능성을 검토하는데 그 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

가. 시료

본 실험에 사용한 시료는 여천공단 소재 N화학 멜라민 공정에서 나온 폐수로서 그 성상은 Table 3과 같다.

Table 3. The contents of wastewater from the melamine process

pH	Melamine %	OAT %	NH ₃ -N mg/l	T-N mg/l	SS mg/l
8 -9.5	0.9	0.07	350	3100	2000

시료중에 포함된 SS유발물질은 대부분이 공정중에서 회수되지 못한 멜라민으로서 탈수 중합 반응의 부반응 생성물인 OAT(Oxyaminotriazine)와 함께 폐수중에 백색 혼탁되어 있다. 또한 이 부유물들은 비중이 낮고 입도가 작아서 잘 침강하지 않는 특성을 지니고 있다¹⁶⁾.

나. 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 Lab-scale 실험장치로 암모니아 탈기장치, 응집교반조, 막분리조 등으로 구성되어 있으며 그 개략도는 Fig. 11과 같다. 실험에 사용된 막은 아크릴 재질의 가로 11cm, 세로 11cm, 폭 1cm의 육면체의 양면에 스테인레스 재질의 1450 mesh 그물망을 가로 10cm, 세로 10cm의 크기로 부착한 것을 사용하였으며 장방형의 침전조에 수직으로 설치하여 흡입펌프에 연결하였다.

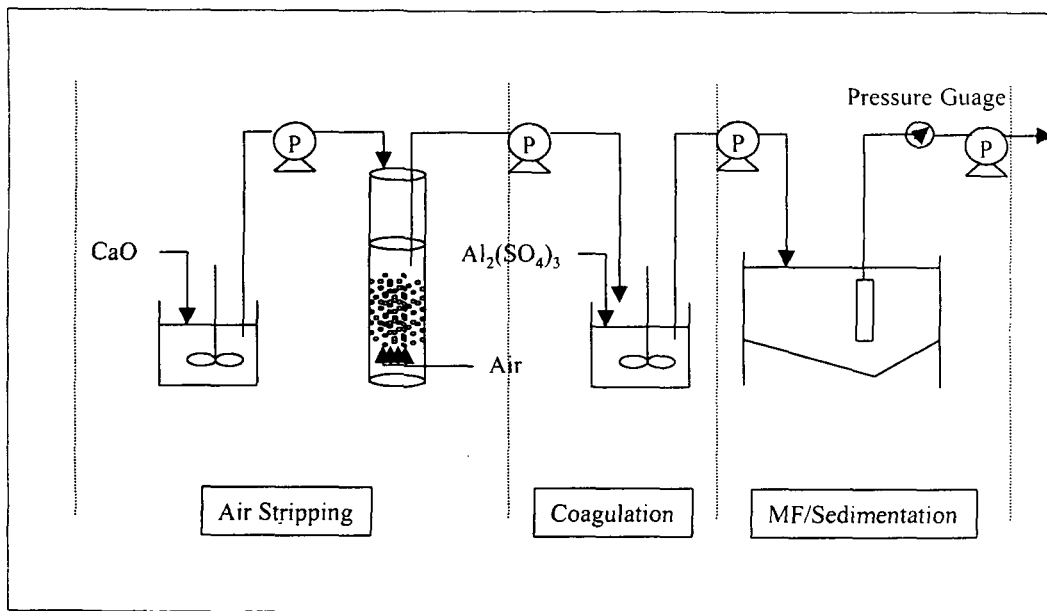


Fig. 11. Schematic diagram of experimental apparatus.

다. 실험방법

폐수중에 함유된 질소성분을 제거하기 위한 일련의 공정은 암모니아 탈기, 응집, 막여과/침전 단위공정으로 나뉜다. 암모니아 탈기 공정에서는 CaO 첨가량에 따른 pH의 변화와 암모니아성 질소의 제거효율을 조사했다. Jar Test를 통하여 응집제로 사용한 $Al_2(SO_4)_3$ 의 최적 응집조건을 찾았으며, Jar Test 결과에 따라 응집 처리한

시료는 Membrane의 여과특성 파악을 위해 사용되었다. 모든 분석항목은 Standard Methods에 따랐으며 $\text{NH}_3\text{-N}$, T-N의 분석에는 UV Spectrophotometer(U2000 Spectrophotometer, HITACHI, Japan)이 사용되었다¹⁷⁾.

3. 결과 및 고찰

가. CaO 첨가량에 따른 암모니아성 질소의 제거

암모니아 가스는 물속에서 암모늄이온으로 존재하며 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 로 평형을 이루고 있다. 이 평형은 pH가 7이상이면 왼쪽으로 반응이 진행되고 pH가 12이상에서는 반응이 완전히 끝나는 것으로 보고되어 있다^{14,18,19)}. 이를 근거로 CaO를 사용하여 시료의 pH를 12까지 올리고 10 l/min의 유속으로 90분간 Air stripping을 행한 후의 암모니아성 질소의 양과 pH를 조사하여 Fig. 12에 나타내었다.

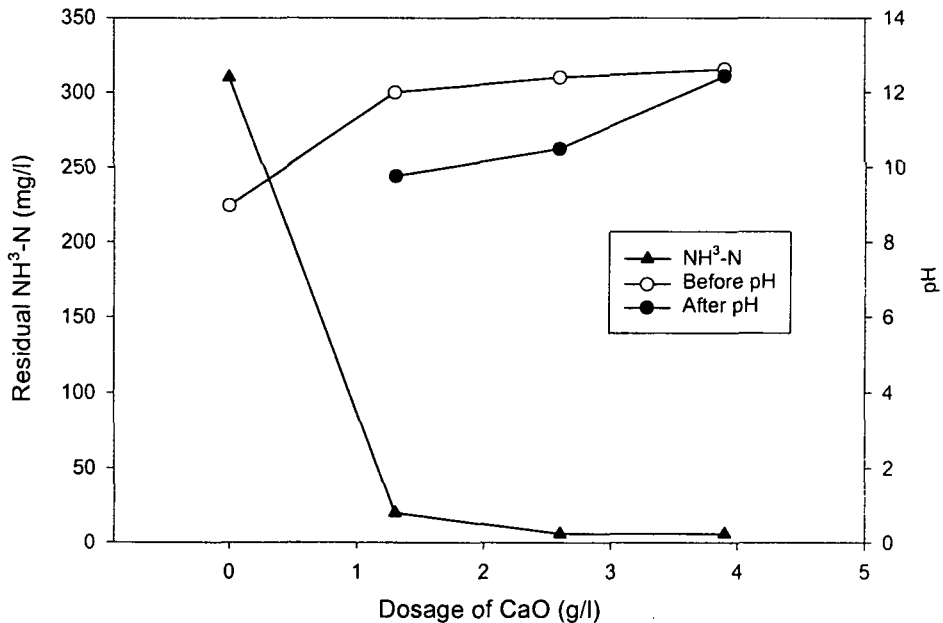


Fig. 12. Ammonia removal by air stripping after CaO dosing.

실험결과 원수의 pH를 12까지 올리는데 필요한 CaO의 양은 약 1.3 g/l로 나타났

으며 이때의 암모니아성 질소의 제거효율은 약 93%이며 반응 후 pH는 9.76으로 상당한 pH감소를 보였다. 이는 Air stripping에 의한 수중의 암모니아 제거에 따른 결과이며, Fig. 12에 나타난 바와 같이 CaO를 2배 이상 과량으로 첨가할 때 98%이상의 암모니아성 질소의 제거효율을 기대할 수 있다.

나. 최적 응집조건

시료 500ml를 1N H₂SO₄, 1N NaOH를 이용해서 pH를 2-12로 조절한 후 0.02M Al₂(SO₄)₃를 각각 10ml씩 첨가하고 Jar Test에서 150rpm으로 1분간 급속교반, 40rpm으로 30분간 완속교반한 후 30분 정치 후 슬러지의 양과 총질소량을 조사하여 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다.

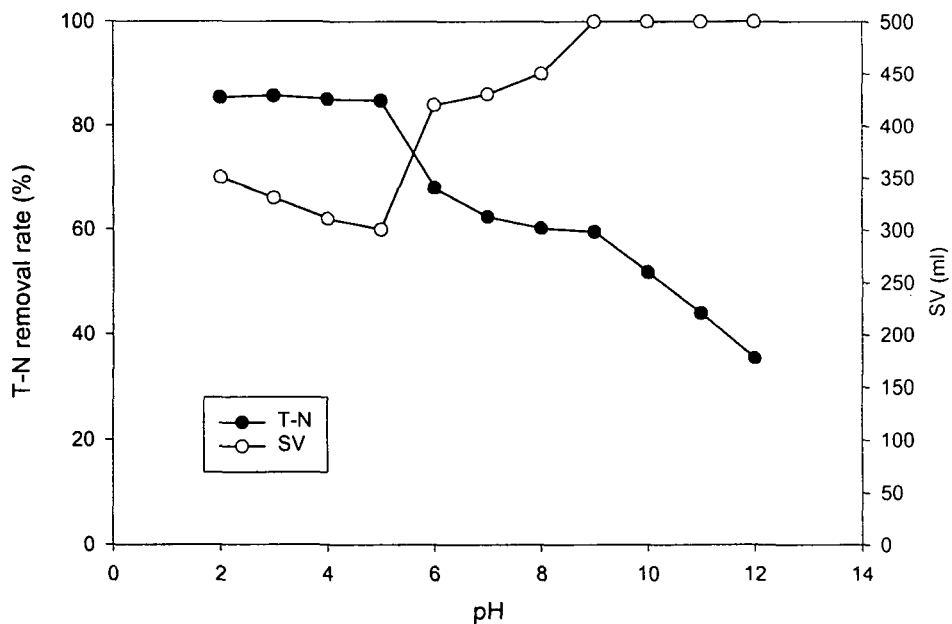


Fig. 13. T-N Removal rate by coagulation as function of pH.

Fig. 13에서 나타난 바와 같이 Al₂(SO₄)₃의 응집은 pH 5에서 가장 우수하게 발휘되었으며 그때의 T-N제거효율은 약 85%이고 슬러지 발생량도 시료부피의 약 60%로 조사되었다. Fig. 13의 결과에 따라 pH를 5로 고정하고 Al₂(SO₄)₃의 양을 5-40ml/l로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 Al₂(SO₄)₃의 주입량

이 20ml/l일 때 T-N제거효율은 약 85%로 나타났으며, 응집처리수의 T-N은 465mg/l이었다. 20ml/l이상으로 $Al_2(SO_4)_3$ 을 주입했을 때 T-N제거효율은 거의 증가되지 않았으며 응집에 의한 T-N의 제거한계는 약 460mg/l로 나타났다.

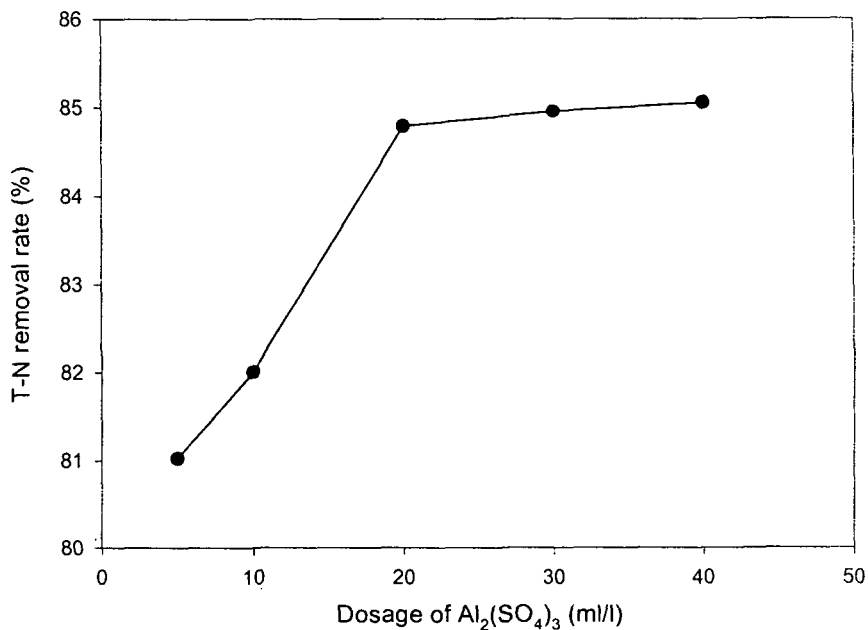


Fig. 14. T-N removal rate with $Al_2(SO_4)_3$ dosage.

다. 막여과 모듈의 효과

암모니아 탈기와 응집공정을 거친 처리수는 슬러지 발생량이 폐수량의 약 60%정도로 대단히 많고 자연침강에 의한 슬러지 제거에는 한계를 나타내었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 막여과 모듈이 고안되었다. 막여과 모듈은 침저조내에 침지한 채로 연속적인 고액분리와 탈리를 반복적으로 하게된다. 막에 의해 걸러진 고형물들이 막표면에 caking되면서 또하나의 막을 형성해 침전하지 못하는 미세한 플럭의 여과재로 작용하였다. 그 결과 처리수의 T-N제거효율은 약 88.6%로 증가되었으며 SS는 나타나지 않았다.

멜라민 제조 공정 폐수의 각 단위공정별 처리수의 분석결과를 Table 4에 나타내었다. 폐수중에 함유된 암모니아성 질소 성분은 Air stripping 공정을 거치면서 99%

이상 제거되었으며, 응집과 막여과 공정을 거치면서 고형물들은 완벽하게 제거되었

Table 4. Residual concentration and removal efficiency after unit processes

	SS		NH ⁴ -N		T-N	
	농도(mg/l)	제거율(%)	농도(mg/l)	제거율(%)	농도(mg/l)	제거율(%)
원수	2000	-	350	-	3100	-
Air stripping	-	-	7	98.0	2757	11.1
Filtration	ND	100	4	98.9	352	88.6

다. 하지만 폐수중에 용존되어 있는 질소성분은 응집/막여과 공정으로 제거가 되지 않으며 본 공정의 잔류 T-N량은 약 352mg/l로서 이를 제거하기 일련의 조작이 필요하리라 생각한다.

현재 처리수의 공정수로서의 재이용 가능성에 대한 연구가 진행하고 있으며, 다른 한편으로는 잔류 T-N의 제거방법에 대한 연구가 진행되고 있다.

5절. 골판지 제조 공정 폐수의 처리

1. 서론

제지공장에서 배출되는 폐수 발생량은 생산제품에 따라서 크게 변하겠지만 통상 생산품 1톤당 24~160m³, 평균 50m³의 폐수가 발생한다. 폐수의 특성도 펄프공장폐수와 제지공장폐수와는 큰 차이가 있으며, 공장의 규모, 원료나 제품의 종류 등 여러 가지 요소에 의하여 크게 변한다. 결론적으로 말해서 펄프 및 제지공장 폐수는 생산과정마다 특성에 큰 차이가 있는 폐수가 배출되지만 폐지나 펄프를 사용하여 종이를 생산하는 제지공장에서는 대체적으로 중성이고 BOD가 200mg/l내외 SS가 400mg/l인 폐수가 배출되고 있다. 부산물이 최대한으로 회수된 다음 꼭 처리되어야 할 폐수는 균질화, 침전, 응집, 라군처리, 생물학적 산화, 증발, 살수적조, 소각,

그리고 발효 등 여러 가지 방법을 사용하여 처리할 수 있다. 제지공장 폐수는 백수에 포함되어 있는 섬유를 최대한으로 회수한 다음 침전시켜서 슬러지를 진공여과로 수분을 제거하고, 그 다음 부상법이나 염소주입에 의해서 처리할 수 있다.

제지공장 폐수를 처리하기 위해서는 많은 비용이 요구되기 때문에 여러 가지 처리 방법을 면밀히 분석한 다음에 처리시설을 시공하도록 해야 한다. 또한 폐수를 처리하기 전에 폐수 내의 오염물 중에서 재사용할 수 있도록 회수시설에 대해서도 충분히 고려해야 한다²⁰⁾.

본 실험은 골판지 제조 공정에서 발생하는 폐수를 공정수로 재이용하기 위한 일련의 생물학적 공정을 거친 처리수 중에 함유된 부유물과 탁도를 제거함으로써 궁극적으로 폐수무방류 시스템^{21,22)}을 구현하는데 그 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 시료는 D제지 골판지 공정에서 발생하는 폐수의 일련의 생물학적 공정을 거친 처리수로서 그 성상은 Table 5과 같다.

Table 5. The contents of wastewater after biological treatment process

pH	SS (mg/l)	Turbidity (NTU)
7.5~7.6	76~151	6.5~12.0

시료중에 함유된 탁도 성분의 제거를 위해 membrane 여과, 응집, polymer 등의 방법을 적용해 그 효능을 비교했다. 실험에 사용한 Polymer는 (주)송원산업에서 제조한 상품명인 SC-050ART인 양이온계 Polymer로서 그 물성은 Table 6와 같다.

Table 6. The property of polymer

이온성	형상	겉보기비중 g/cm ³	사용농도 %	분자량 ×10 ⁴	수용액점도 25℃, 0.3%, 12rpm
중	백색분말	0.65±0.1	0.1~0.3	800	800cps

모든 실험에서 pH의 조절은 없었으며 각각의 효능 비교는 탁도를 기준으로 행해졌다. 탁도는 탁도계(MODEL 16800 PORTALAB TURBIDEMETER, HACH, USA)를 이용하여

분석하였다¹⁷⁾.

3. 결과 및 고찰

가. Membrane 여과

어떤 전처리도 하지않은 원수를 스테인레스 재질의 1450mesh 및 2000mesh 그물형 membrane막을 100ml/min의 유속으로 통과시켜 5분 간격으로 채취한 시료의 탁도 분석결과를 Fig. 15에 나타내었다.

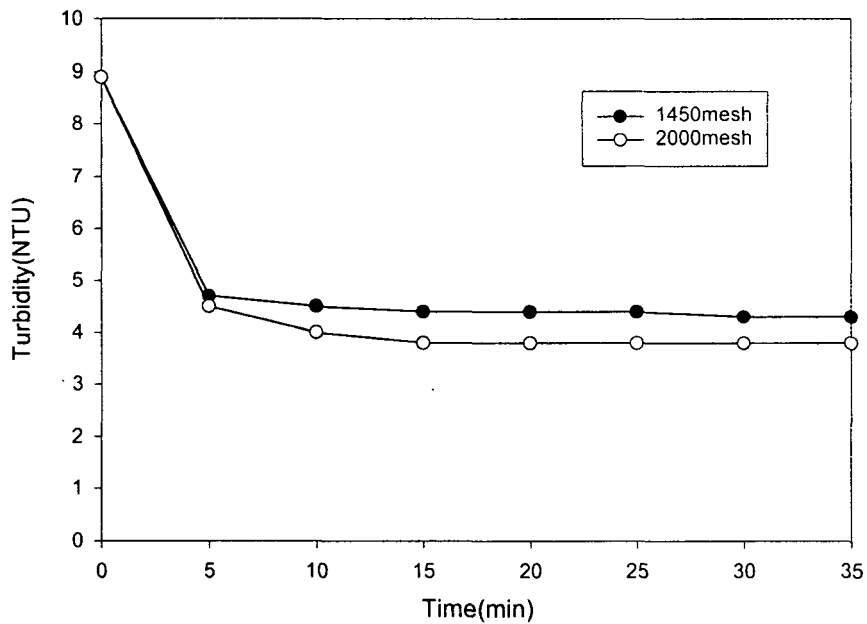


Fig. 15. Turbidity throughout membrane filter with time.

Fig. 15에서 2000mesh 막을 사용했을 때 처리수의 탁도는 여과 개시 15분 후부터는 약3.8 NTU로 안정되었으며, 1450mesh 막을 사용했을 때에 비해 약간 우수한 처리효율을 나타내고 있다. 2000mesh 막여과에서 여과 개시 약 33분 후부터 막의 압력이 서서히 높아지기 시작해서 약 40분이 경과했을 때 막의 한계압력인 10cm/Hg에 도달함에 따라 1분간 backwash가 행해졌다. backwash 후 다시 여과를 시작했지만 여과 개시와 동시에 압력이 급격하게 증가하기 시작하여 더 이상의 막여과를 수행할 수 없었다. 이는 미세 입자에 의한 막공극 막힘 현상에 따른 것으로 대상 폐

수의 직접적인 막여과는 적절하지 않은 방법임을 증명한다.

나. $Al_2(SO_4)_3$ 에 의한 응집

원수 500ml에 0.02M $Al_2(SO_4)_3$ 을 각각 1~40ml씩 주입하고 150rpm으로 5분간 급속교반하고 40rpm으로 30분간 완속교반한 다음 30분 정치 후 채취한 상등액의 탁도 분석결과를 Fig. 16에 나타내었다.

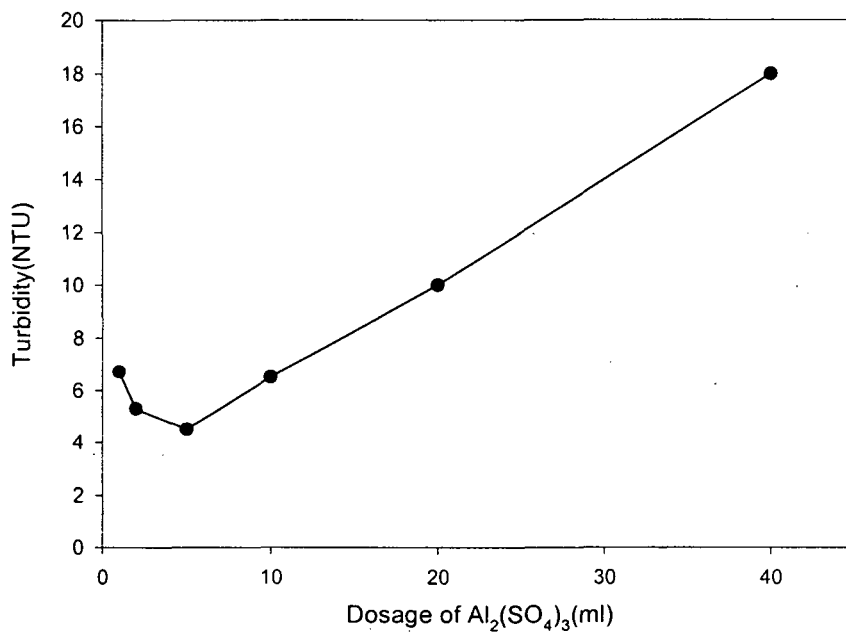


Fig. 16. Turbidity variation with $Al_2(SO_4)_3$ dosage.

Fig. 16에서 $Al_2(SO_4)_3$ 첨가량이 증가함에 따라 잔류 탁도가 점점 감소하다가 투입량 5ml 지점을 기점으로 탁도가 증가함을 볼 수 있다. 이것은 $Al_2(SO_4)_3$ 이 적정 투입량보다 과량으로 들어감으로 인한 플러의 재안정화에 기인한 것으로 사료된다. $Al_2(SO_4)_3$ 에 의한 응집침전에서 적정 주입량은 약 10ml/l이며, 처리수의 탁도 유발 물질 제거 한계는 약 4.5NTU로 조사되었다.

다. Polymer에 의한 응집

원수 500ml에 0.2% SC-050ART Polymer를 각각 0.2~20ml씩 주입하고 150rpm으로 5분간 급속교반하고 40rpm으로 30분간 완속교반한 다음 30분 정치 후 채취한 상등

액의 탁도 분석결과를 Fig. 17에 나타내었다.

대상폐수에 Polymer를 주입했을 때 응집 침전 반응은 즉시 이루어졌다. 이것은 Polymer의 역할을 잘 나타내주는 것으로서 Polymer는 미세입자의 안정화를 파괴하여 침전 가능한 큰 입자로 뭉치게 하는 역할보다는 Sweep floc을 형성하여 폐수중의 미세입자를 걸러주는 역할을 함을 알 수 있다.

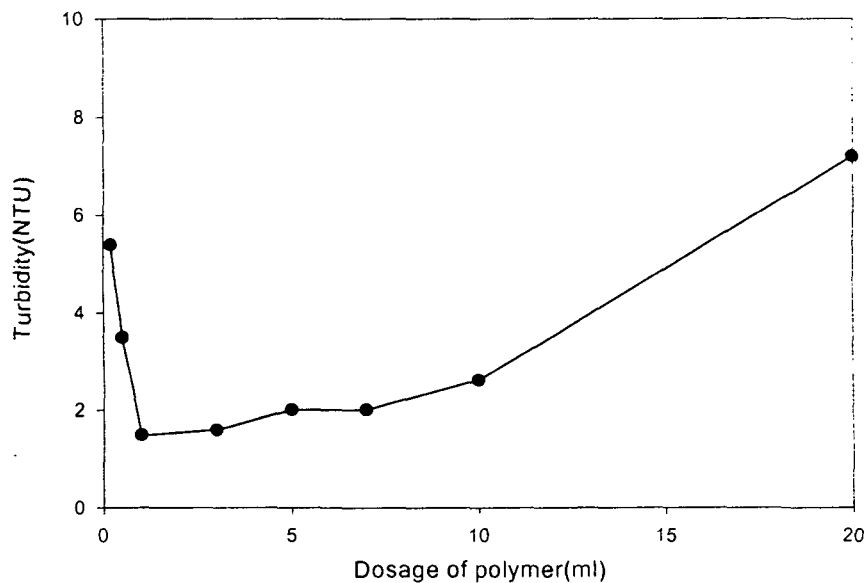


Fig. 17. Turbidity variation with polymer dosage.

Fig. 17에서 Polymer 첨가량이 1ml 일때를 기점으로 하여 탁도가 조금씩 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Sweep floc을 형성하지 못한 Polymer가 폐수중에 남아있음으로 인해 Polymer 자체가 탁도유발물질로서 나타난 결과로 사료된다.

6절. CMP 공정 폐수의 처리

1. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용한 시료는 H전자 CMP(Chemical Mechanical Polishing)공정에서 발

생하는 폐수로서 그 성상은 Table 7와 같다.

Table 7. The property of CMP process wastewater

pH	SiO ₂ (%)	SS(mg/l)	TS(mg/l)	COD _{in} (mg/l)
9.5~10.5	0.1~1(0.5)	1,000~1,500	6,000~7,000	3~10

CMP폐수중에 함유되어 있는 미세입자의 PSD(Paticle Size Analyzer)분석결과 입자크기가 0.2 μ m 이하인 입자가 약 90%정도를 차지하고 있었으며, 이들 미세입자들이 폐수중에 혼탁되어 있어서 자연침강이 일어나지 않는다.

따라서 본 실험은 CMP폐수중에 함유되어 있는 이들 미세입자들을 CaCl₂와 Polymer를 이용하여 침전시켜 제거하는 것에 목적이 있다.

실험은 Jar Test를 이용하여 진행되었으며 CaCl₂ 단독처리, CaCl₂ + Polymer처리로 이루어지며 처리수의 SS와 TS를 분석하여 검토하였다²³⁾.

2. 결과 및 고찰

가. CaCl₂ 단독처리

시료 500ml에 CaCl₂를 각각 0.1~0.5g씩 첨가하고 250rpm으로 5분간 급속교반하고 40rpm으로 30분간 완속교반한 다음 30분 정지 후 슬러지량과 pH를 조사하고, 채취한 상등액의 SS 및 TS를 분석했으며 그 결과를 Fig. 18에 나타내었다

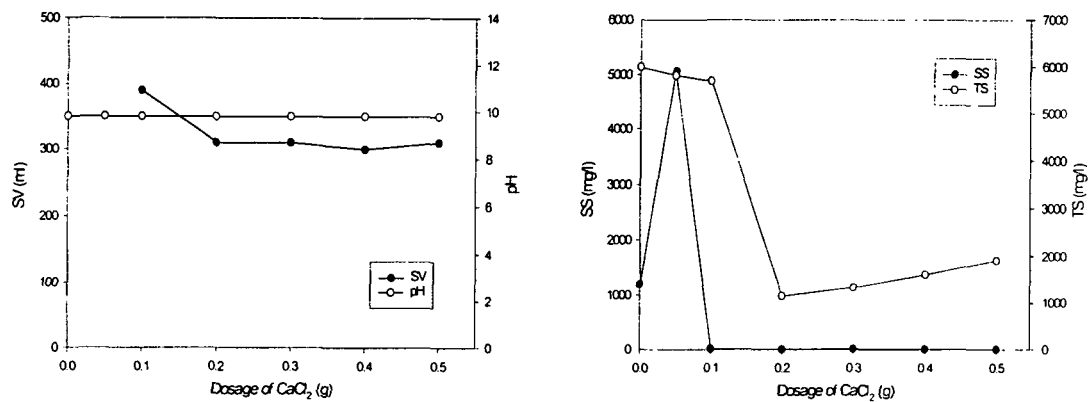


Fig. 18. The influence of CaCl₂ dosage in coagulation.

Fig. 18을 고찰해 보면 CaCl₂ 첨가량이 0.5g일 때 SS값이 원수의 값보다 현저하게 높게 나타난다. 이는 SS분석에 사용되는 GF/C 여과지의 여과한계인 0.2 μ m보다 작은 입자들이 CaCl₂에 의해 0.2 μ m보다 큰 입자로 성장했지만 침전할 수 있는 큰 입자로 뭉쳐지지 않아 상등액의 SS로 나타나게 된 결과이다. CaCl₂ 첨가량에 따른 시료의 pH는 변하지 않으며 슬러지량은 CaCl₂ 첨가량 0.2g을 기점으로 60%에서 안정됨을 알 수 있다. 이 실험의 결과 CaCl₂의 첨가량은 0.4g/l로 했을 때 슬러지 발생량, 처리수의 SS 및 TS 농도면에서 가장 우수함을 알 수 있다.

나. Polymer의 선정

실험목적에 가장 잘 부합하는 Polymer를 선정하기 위해 물성이 조금씩 다른 5종류의 Polymer를 준비하였다. 여기에 사용된 모든 Polymer는 여러 수처리장에서 사용되고 있으며 각각의 물성은 Table 8에 나타내었다.

Table 8. The property of polymers

종류	이온성	형상	겉보기비중 g/cm ³	사용농도 %	분자량 $\times 10^4$	수용액점도 25 $^{\circ}$ C, 0.3%, 12rpm
SA-307	강+	백색분말	0.65 \pm 0.1	0.05~0.2	1,200	250cps
SA-407	강+	"	"	0.05~0.2	1,300	350cps
SC-030R	중-	"	"	0.1~0.3	800	700
SC-050	중-	"	"	0.1~0.3	600	700
SC-050ART	중-	"	"	0.1~0.3	800	800

본 실험에 사용한 Polymer의 농도는 SA-307과 SA-407은 0.1%(=1g/l)로 조제하여 사용하였으며 SC-030R, SC-050, SC-050ART는 0.2%(=2g/l)로 조제하여 사용하였다.

실험은 시료 500ml에 CaCl₂ 0.5g을 각각 첨가한 후 250rpm으로 5분간 급속교반시킨 다음 준비된 Polymer를 5ml 첨가시킨다. 그런 다음 250rpm으로 5분간 급속교

반 시키고 40rpm으로 30분간 완속교반 시킨 다음 30분 정치 후 상등액의 SS를 분석한 결과를 Fig. 19에 나타내었다.

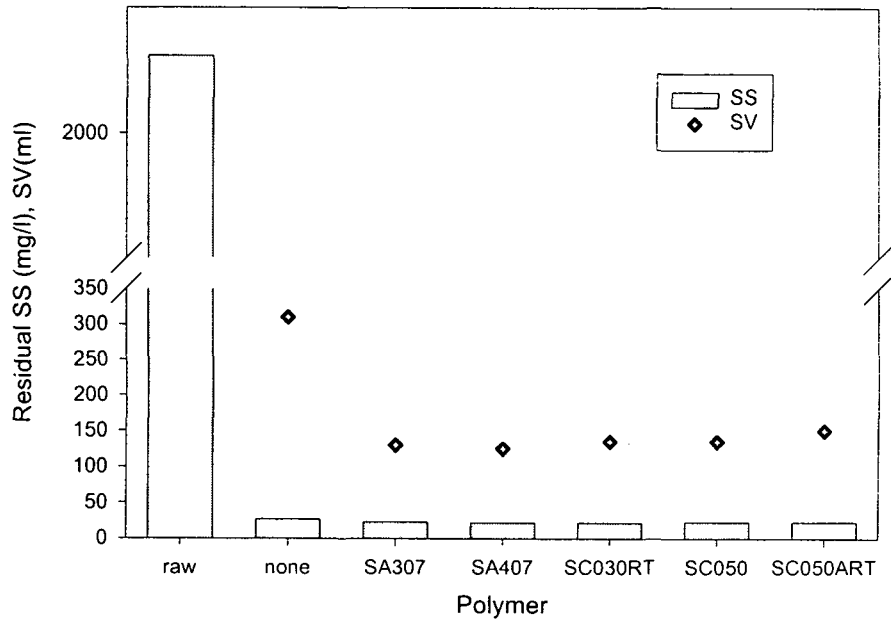


Fig. 19. The influence of polymer in coagulation.

Fig. 19에서 나타난 바와 같이 Polymer의 종류에 관계없이 CaCl_2 단독으로 처리했을 때보다 비슷한 제거율을 나타내었다. 또한 슬러지 발생량에서도 Polymer를 첨가했을 경우가 하지않았을 경우에 비해 50%이상의 감소를 보였다. 실험결과에서 나타났듯이 Polymer의 물성에 관계없이 효능면에서 비슷하므로, 사용농도가 낮아 비용면에서 유리하고 분자량이 큰 SA-407을 가장 적합한 Polymer로 선정하였다.

다. CaCl_2 + Polymer처리

시료 500ml에 CaCl_2 0.2g을 각각 첨가한 후 250rpm으로 5분간 급속교반 시킨 다음 0.1% SA-407 Polymer를 1~6ml 첨가시킨다. 그런 다음 250rpm으로 5분간 급속교반 시키고 40rpm으로 30분간 완속교반 시킨 다음 30분 정치 후 슬러지량과 pH를 조사하고, 채취한 상등액의 SS 및 TS를 분석했으며 그 결과를 Fig. 20에 나타내었다

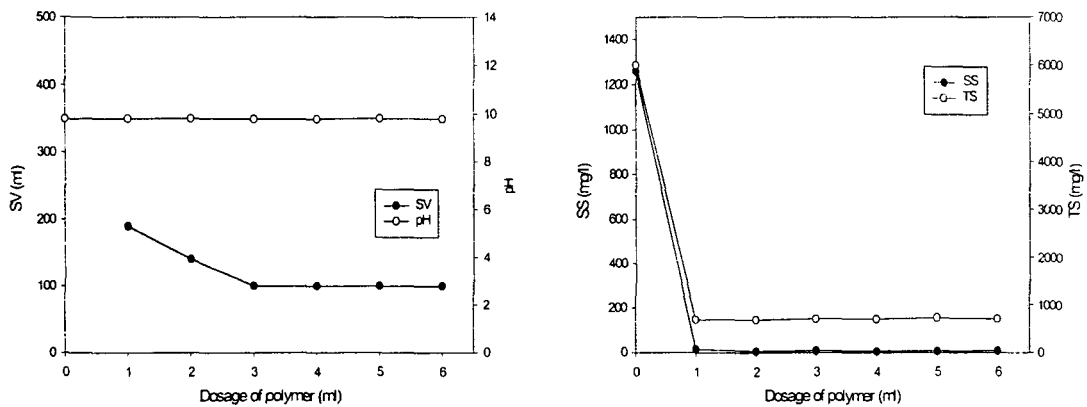


Fig. 20. The influence of polymer in coagulation.

Fig. 20에서 SS와 TS는 Polymer 투입량 1ml에서부터 안정되지만 슬러지 발생량은 3ml에서부터 100ml로 안정됨을 볼 수 있다. 이 양은 CaCl_2 단독으로 처리했을 때 발생하는 슬러지량의 1/3에 해당하는 것으로서 Polymer가 발생 슬러지량의 대폭적인 감소에 큰 기여를 함을 알 수 있다. 또한 Polymer를 첨가했을 때의 육안관찰에서 Polymer를 첨가하자마자 sweep floc이 형성됨을 확인할 수 있었으며, 이것은 플럭의 침전조 체류시간을 줄여줌으로써 침전조의 크기를 대폭 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 또한 CaCl_2 단독처리(Fig. 18)에서의 총고형물량(Total Solid)과 비교해보면 1,150mg/l에서 685mg/l로 총고형물 제거율을 약 10%정도 더 향상시킴을 알 수 있었다.

이상의 결과를 종합해 보면 CMP공정 폐수중의 고형물을 CaCl_2 와 Polymer로 처리함으로써 폐수 중 SS성분은 99%이상 제거가 가능하고 슬러지 발생량은 폐수량의 20%이하로 줄일 수 있다. 뿐만 아니라 침전조 체류시간을 줄여줌으로써 침전조의 크기를 감소시켜 부가적인 경제적 잇점까지 있을 것으로 기대된다.

현재 처리수의 공정수로서의 재이용과 슬러지의 활용방안에 대한 연구가 현장에서 진행되고 있으며, CaO , Ca(OH)_2 등과의 비교 연구가 실험실에서 계속 진행되고 있다.

7절. 무기물 침전 고도막 수자원 활용 공정기술 (위탁)

1. 무기 분리막 연구

1. 실험.

가. 메조 세공 실리카의 물성 조절

졸-겔 공정을 이용하여 메조 세공 실리카를 제조하였다. Template로 중성 계면 활성제인 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n=11-17$, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. Trimethylbenzene을 기공 크기를 조절하기 위한 부가 물질로 사용하였다.

15.8ml의 에탄올에 1g의 dodecylamine을 녹인 후 강하게 저어주면서 증류수 55.4ml를 첨가하였다. 그 후 4.5g의 tetraethylorthosilicate (Aldrich Chemical Co.)를 방울방울 주입하였다. 용매인 에탄올의 비율을 변화시켰다. Tetradecylamine, hexadecylamine, octadecylamin을 사용한 경우, dodecylamine과 같은 반응물의 몰비를 이용하였다. Trimethylbenzene을 첨가한 경우 그 양은 dedecylamine의 양과 몰단위로 같았다. 잔존하는 계면활성제를 제거하기 위하여 Soxhlet 추출과 극초단파 추출을 이용하였다. 극초단파 추출에는 CEM Co.의 MES-1000 모델을 사용하였다. 제조된 실리카의 열적 안정성을 평가하기 위하여 30°C에서 700°C까지 TGA분석을 실시하였다.

나. 실리카 표면에 대한 특정 물질의 고정화

Aminopropyltriethoxysilane과 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane가 구리 이온의 제거를 위하여 실리카 표면에 고정되는 특정물질로 선정되었다. Soxhlet 추출과 극초단파 추출을 거친 실리카 시료 각 1g을 100°C 오븐에서 12시간동안 건조시켰다. 특정 물질 1g을 20ml의 톨루엔 용액에 녹여 실리카 1g과 24시간 동안 반응시켰다. 고정화된 실리카는 톨루엔으로 3번, 아세톤으로 2번씩 세척하였다. 잔존 특정물질을 완전히 제거하기 위하여 고정된 실리카를 톨루엔을 용매로 하여 추출하였다. 추출된 시료를 실온에서 24시간동안 건조시켰다.

다. 회분식 반응기에서 구리 이온의 제거

특정물질이 고정화된 메조 세공 실리카를 이용하여 수용액에서 구리 이온을 제거하였다. 초기 농도 2mmol/L, pH 3의 구리 용액을 사용하였다. 반응 중의 pH의 변화로 인한 오차를 줄이고자 버퍼 용액을 사용하여 pH를 계속 일정한 값으로 유지하

였다. 고정화된 실리카 1g을 구리 용액 50ml에 넣고 회분식 반응기에서 48시간동안 반응시켰다. 반응 후 남아 있는 구리 용액의 농도는 Atomic Absorption Spectrometer (Perkin-Elmer, Model 3110)을 사용하여 측정하였다.

2. 결과 및 토론

가. 담체의 특성

(1) 담체의 기공구조

Fig.1은 중성 계면 활성제의 소수성기의 길이를 변화시킴에 따라 제조된 실리카의 기공 분포를 보이고 있다. 소수성기가 길수록 평균 기공 크기는 커지고 기공 부피와 표면적은 작아진다. 또한 소수성기가 길수록 기공은 더 넓은 분포를 보인다. 이는 소수성기가 길 경우 실린더형의 마이셀이 더 느슨한 형태로 만들어지기 때문이다. 만약 아민기, 즉 친수성기가 더 큰 분자로 이루어진다면 소수성기가 길어도 느슨하지 않은 기공벽을 구성할 수 있을 것이다. 마이셀의 벽면이 느슨할 경우 교반 속도나 부분적인 농도차에 의하여 쉽게 영향을 받아 마이셀 구조가 깨지게 된다. 그러므로 보다 불균일한 기공구조가 나타나게 된다[9]. Fig.2는 Fig.1의 각 경우에 대한 등온선을 나타내고 있다. 상대압 0.4 부근에서의 곡선이 가파르게 상승하는 것은 측정시료가 많은 메조세공을 가지고 있다는 것을 나타낸다. 또한 상대압 0.9-1에서 보이는 hysteresis는 측정시료가 잘 발달된 섬유형 메조세공성(textural mesoporosity)을 가짐을 나타낸다. 섬유형 메조세공은 마이셀에 의하여 형성되는 메조세공에 비하여 약 10배 정도 크며 물질전달을 수월하게 하는 것으로 알려져 있다. 계면활성제로 octadecylamine(C18)을 사용한 시료는 다른 시료에 비해 기공의 부피가 작고 상대압 0.4 부근에서도 뚜렷한 증가를 보이지 않는다. 이러한 모양은 무정형 실리카의 등온선에 보다 가까운 것으로 기공구조가 잘 발달되지 않았음을 알 수 있다.

Fig.3은 부가 물질로서 trimethylbenzene을 사용한 경우 제조된 실리카의 기공분포를 나타낸다. 부가물질 trimethylbenzene는 소수성을 띠므로 계면활성제와 함께 사용될 경우 소수성기쪽으로 모여 기공을 팽창시키는 역할을 한다. 결과를 살펴보면 기공의 크기가 약간씩 증가했음을 확인할 수 있다. 그러나 기공의 크기는 상대적으로 더 넓은 범위의 값을 가져 마이셀이 덜 균일한 구조를 이루었음을 알 수 있다. 계면활성제 dodecylamine을 이용한 시료의 등온선 결과가 Fig.4의 내부 상자에 도시되어 있다. 부가물질을 이용하지 않았을 경우와 같은 기공구조를 가짐을 알 수

있다.

Fig.4은 dodecylamine을 계면활성제로 이용하여 제조된 메조세공 실리카의 SEM 이미지이다. 그림 하단의 흰 선이 $10\mu\text{m}$ 를 나타낸다. $1\mu\text{m}$ 미만의 작은 입자들이 덩어리를 이루고 있는 모습을 볼 수 있다.

(2) 용매의 영향

계면활성제과 실리카 전구체 물질(TEOS)를 녹이기 위하여 용매가 사용된다. 용매 역시 계면활성제와 같이 작용하여 기공의 구조에 영향을 주는 것으로 알려져 있다 [10-11]. 용매의 양이 많을 경우 기공의 축소(shrinking) 현상이 많이 일어나 기공의 부피가 감소한다. 그 메커니즘이 Fig.5에 나타나 있다. Fig.6는 용매로 사용된 에탄올의 양에 따른 기공의 분포를 나타내고 있다. 사용된 용매의 양이 작을수록 표면적과 기공의 부피 모두가 증가하였다. 이는 Fig.5에서 알 수 있듯이 용매의 양이 적을 경우 잘 발달된 메조세공이 더 많이 형성되기 때문이다.

(3) 추출방법의 영향

기공을 채우고 있는 계면활성제를 제거하기 위하여 일반적으로 소성법과 추출법이 사용된다. 높은 온도에서의 소성을 통해 계면활성제를 제거할 경우 기공구조가 파괴되어 표면적과 기공부피가 줄어드는 경향이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 추출법이 사용되었다. 중성 계면활성제를 사용할 경우 계면활성제와 실리카가 비교적 약한 힘에 의하여 결합되어 있으므로 추출에 의해서도 계면활성제가 쉽게 제거된다. 일반적으로 사용되는 추출법은 Soxhlet 장치를 이용한 추출이다. 그러나 이 방법은 시간과 용매의 양이 많이 든다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 극초단파 추출법을 이용하였다. 이 방법은 시간을 수십배 줄일 수 있고 용매의 양도 수 배 줄일 수 있다.

본 연구에서는 두 가지 방법을 모두 사용하여 그 결과를 비교하였다. Fig.7과 Fig.8은 각각의 추출방법을 사용한 시료에 대한 BET, XRD 데이터를 나타내고 있다. 실험결과 극초단파 추출이나 Soxhlet 추출 등 추출방법 차이는 시료의 물성에 별다른 영향을 끼치지 않았다.

각 추출방법에 대하여 남아 있는 계면활성제의 양을 측정하기 위하여 CHN 분석을 실시하였다. 극초단파 추출법을 이용하였을 경우 0.367%, Soxhlet 추출을 이용하였을 경우 0.084%의 질소가 검출되었다. 극초단파 추출의 경우가 약 4배 정도 더 많은 계면활성제가 잔류되어 있으나 그 양은 미미한 것으로 생각된다.

나. 특정물질의 고정화

실리카 표면에 고정시키는 특정물질로서 aminopropyltriethoxysilane($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, 이하 APS)과 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 이하 AEAPS)을 사용하였다. APS와 AEAPS를 실리카 표면에 고정시킨 경우 남아 있는 질소의 양을 측정하기 위하여 CHN 분석이 이루어졌다. 극초단과 추출의 경우 남아 있는 질소의 양은 APS가 3.61%, AEAPS가 7.062%이고 Soxhlet 추출의 경우 APS가 3.4%, AEAPS가 6.801%였다. 추출방법에 따른 잔존 질소의 함량 차이는 고정화하지 않은 실리카에 잔류하고 있던 계면활성제의 영향인 것으로 생각된다.

고정화한 물질의 화학적 결합상태를 살펴보기 위하여 IR을 측정하였다. 잔존 계면활성제의 양의 최대한 줄이기 위하여 Soxhlet 추출법을 사용하였다. Fig.9 (a)는 계면활성제로 dodecylamine을 이용했을 경우 특정물질이 고정되지 않은 실리카의 IR 피크이다. $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ 범위에 존재하는 넓은 범위의 피크가 실리카 표면에 하이드록시기가 존재함을 나타내고 있다. Fig.9 (b)는 이러한 실리카에 AEAPS를 고정시켰을 때의 IR 결과이다. 3300cm^{-1} 에서 아민의 stretch 결합에 의한 피크와 1476cm^{-1} 에서 아민의 bending 결합에 의한 피크를 확인할 수 있다. 이러한 피크는 AEAPS가 고정되지 않은 Fig.9 (a)에는 존재하는 않는 피크이다. 단, 3300cm^{-1} 에서의 피크는 하이드록시기에 의한 피크와 중복되어 명확히 인식되지 않는다. 아민기의 고정에 의해 발생한 IR 피크는 AEAPS가 실리카와 공유결합에 의하여 결합하고 있음을 보여준다.

제조한 시료의 열적 안정성을 측정하기 위하여 Thermogravimetric analysis (TGA)를 실시하였다. 표면처리되지 않은 실리카의 경우 100°C 까지는 수분과 에탄올 등 실리카 표면에 물리흡착하고 있던 물질들이 제거되면서 질량이 감소하였다. 그 후 약 500°C 까지는 안정하다가 500°C - 600°C 에서 dehydroxylation이 일어나면서 질량이 약간 감소하였다. 약 600°C 이상에서는 질량감소가 더 이상 일어나지 않았다. AEAPS가 고정된 실리카의 경우에는 표면처리되지 않은 실리카와 마찬가지로 약 100°C 까지는 질량이 감소하였다. 100°C - 300°C 범위에서는 질량감소가 일어나지 않았으나 300°C 이상에서는 고정되어 있던 특정물질의 분해가 진행되면서 지속적으로 질량이 감소하였다. 이상의 결과에서 특정물질이 고정된 실리카는 약 300°C 까지는 열적 안정성을 보임을 확인하였다.

다. 회분식 반응기에서 구리 이온의 제거

본 연구에서 제조한 고정화된 메조세공 실리카를 이용하여 회분식 반응기에서 구리 이온을 제거하였다. 이 결과를 같은 특정물질을 고정시킨 상용 실리카에 대한 구리 이온 제거실험 결과와 비교하였다. 사용한 상용 실리카의 물성은 표면적 $300\text{m}^2/\text{g}$, 평균 기공크기 15nm , 기공부피 $1.15\text{cm}^3/\text{g}$ 이었다. 메조세공 실리카는 dodecylamine 을 계면활성제로 사용하여 Soxhlet 추출법에 의해 제조되었다. 표면적은 $1062\text{m}^2/\text{g}$, 평균 기공크기 2.5nm , 기공부피 $1.15\text{cm}^3/\text{g}$ 이었다. 각각의 구리 이온 제거 실험결과가 Table 1에 나타나 있다. 실험결과 메조세공 실리카는 상용 실리카보다 약 6배 이상의 구리 이온 제거능을 보여 표면적 증가분을 능가하고 있다. 이는 균일한 기공구조로 인하여 기공 막힘(blocking) 현상이 크게 줄어들었기 때문이다.

2. RO 분리막 공정

침전법으로 처리된 폐수를 정밀여과 공정을 거친뒤 공정수로 재활용하기 위해서는 역삼투막 공정을 거쳐야 한다. 이러한 역삼투막 공정을 설계하기 위해 상용의 RO막으로 기본실험을 수행하여 폐수 재활용 공정설계를 위한 설계 Data를 제공하기 위해 Fig 11과 같은 평판형 Test Cell를 꾸몄으며 구리 중금속에 대한 실험을 하였다. 이 실험에서는 상용막인 HR-95pp와 HR-98pp를 사용하였고 구리이온 농도 2000ppm을 원수로 하여 압력에 따른 변화를 측정하였다. 유속은 $250\text{ml}/\text{min}$ 으로 고정하였다. Data를 처리하기 위해 Solution-Diffusion model를 사용하였고 다음과 같다.

$$J_s = B(C_m - C_p)$$

B 는 용질의 투과상수, C_m 은 membrane에서의 용질 농도, C_p 는 permeate 에서의 용질 농도이다.

$$J_w = A(\Delta P - \Delta\pi)$$

여기서 A는 물의 투과상수, ΔP 는 작동 압력, $\Delta\pi$ 는 삼투압이다.

따라서 배제율은 다음과 같다.

$$\text{Salt Rejection}(R) = \frac{1}{1 + B/A(1/(\Delta P - \Delta\pi))}$$

결과는 Fig12, Fig13에 나타내었다.

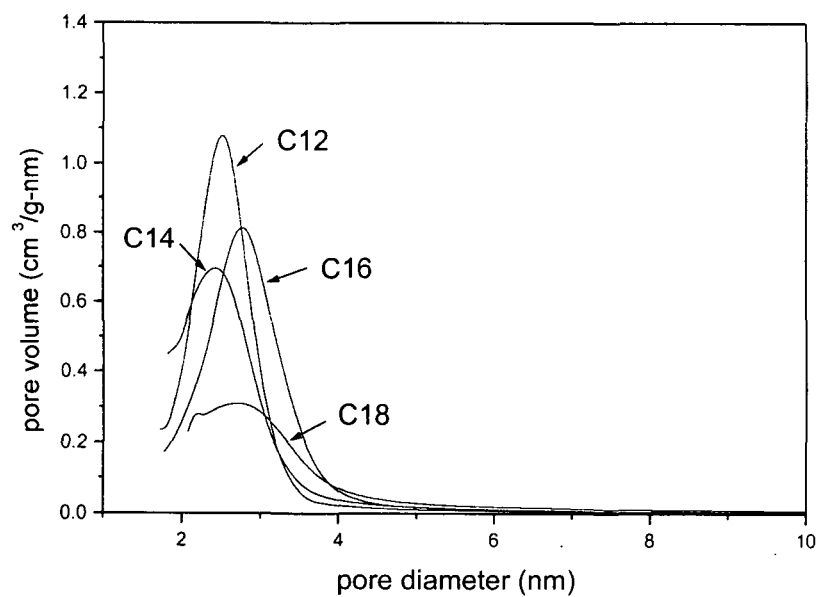


Fig.1. Pore size distribution diagrams. C12 marks dodecylamine, C14 tetradecylamine, C16 hexadecylamine and C18 octadecylamine. Surface area is $1175\text{m}^2/\text{g}$ for C12, $1133\text{m}^2/\text{g}$ for C14, $1044\text{m}^2/\text{g}$ for C16, $707\text{m}^2/\text{g}$ for C18

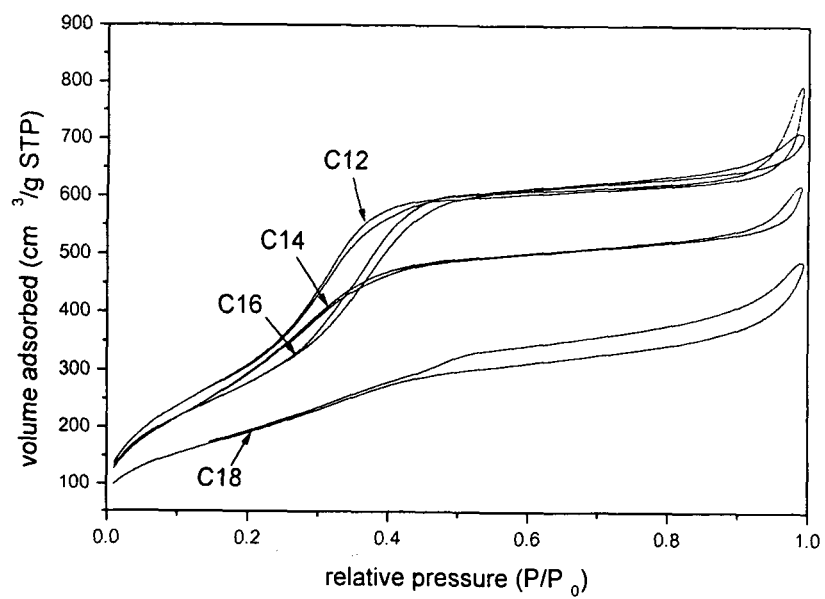


Fig.2. Isotherm for mesoporous silicas

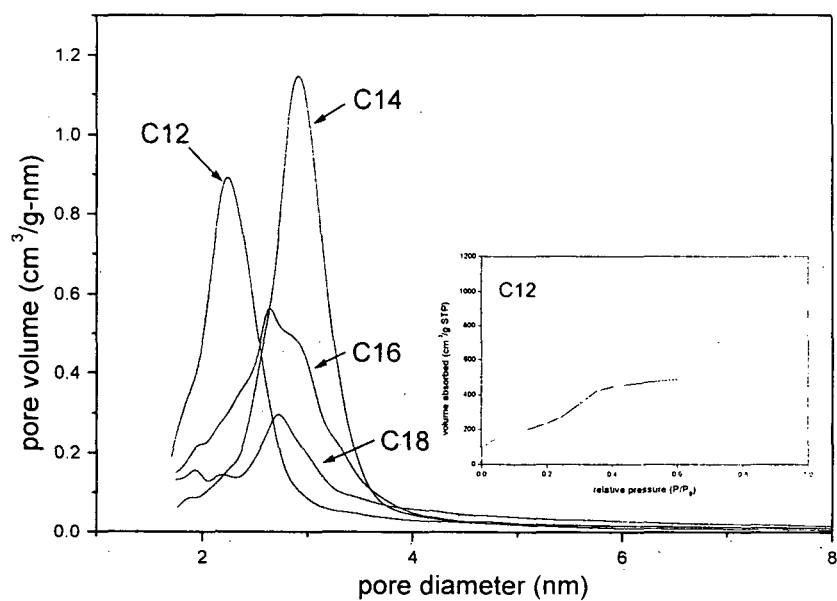


Fig.3. Pore size distribution diagrams using trimethylbenzene as auxiliary molecules. Surface area is $903\text{m}^2/\text{g}$ for C12, $852\text{m}^2/\text{g}$ for C14, $794\text{m}^2/\text{g}$ for C16 and $609\text{m}^2/\text{g}$ for C18. Inner picture is an isotherm for silica templated by dodecylamine.

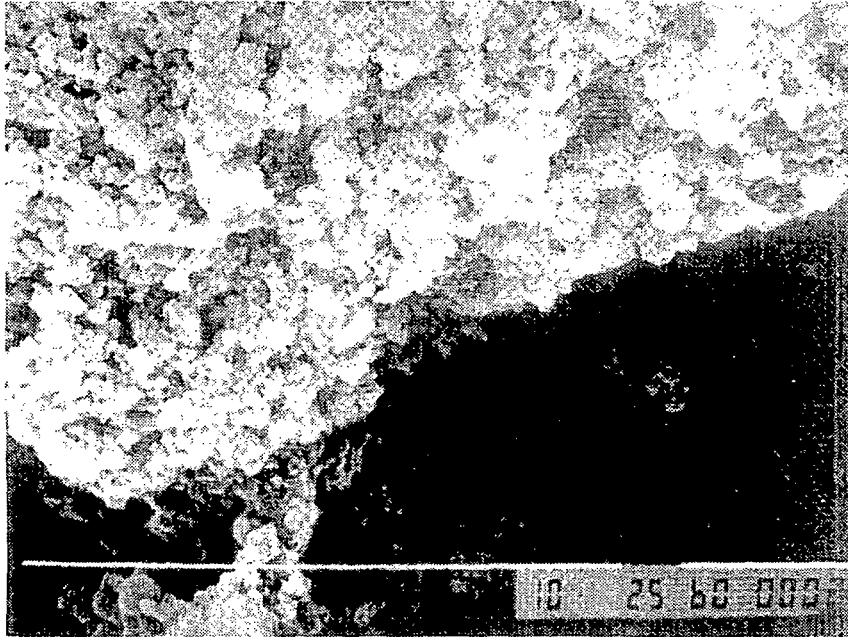
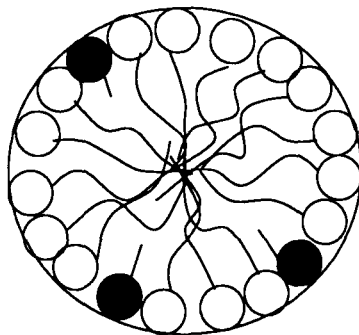
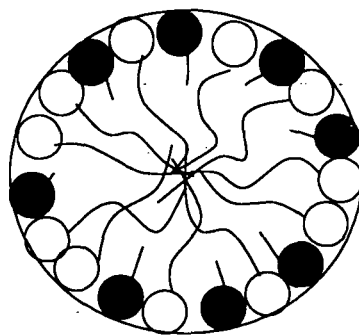


Fig.4. SEM image of prepared mesoporous silica.



(a)



(b)

Fig.5. The effect of solvent amount for formation of micells[11]

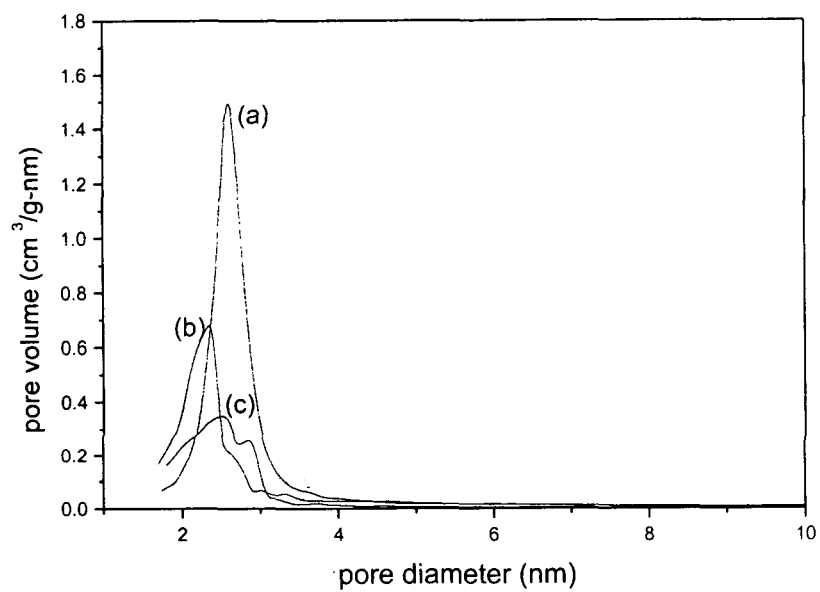


Fig.6. The effect of ethanol. The ratio of TEOS:surfactant(dodecylamine):ethanol:water is (a) 4:1:25:200, (b) 4:1:50:200 and (c) 4:1:100:200.

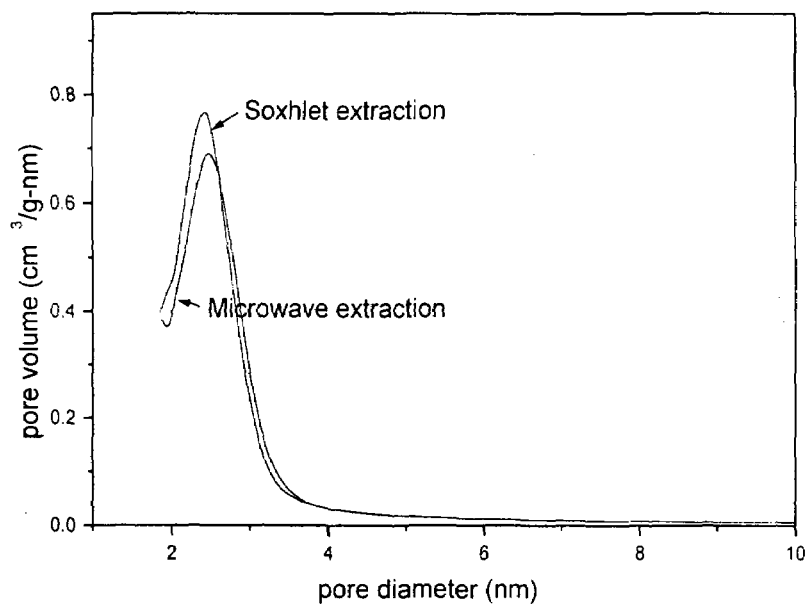


Fig.7. The effect of extraction methods. BET results.

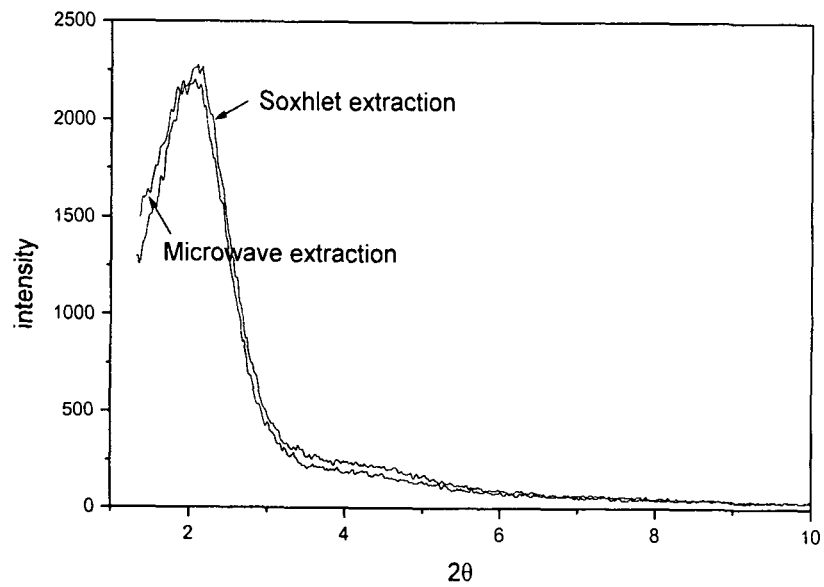


Fig.8. The effect of extraction methods. XRD results.

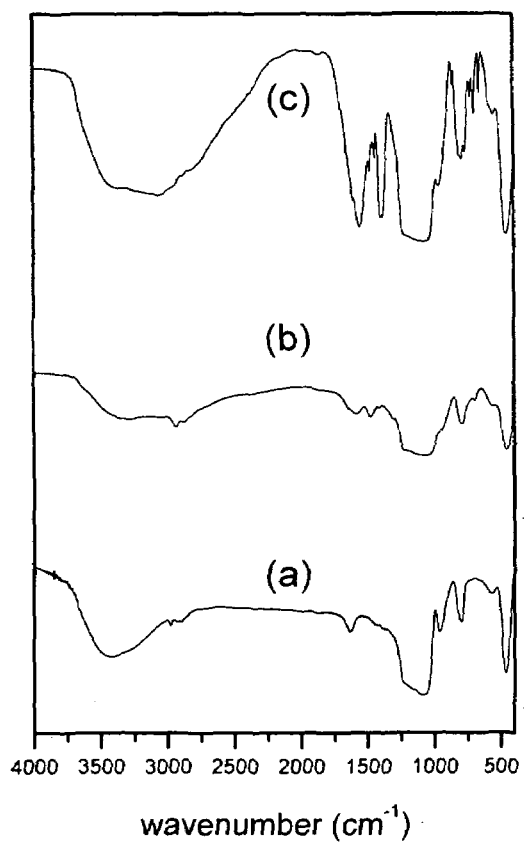


Fig.9. FT IR data. dodecylamine was used as surfactants. (a) untreated silica. (b) AEAPS was immobilized on silica. (c) copper ions were removed using silica (b)

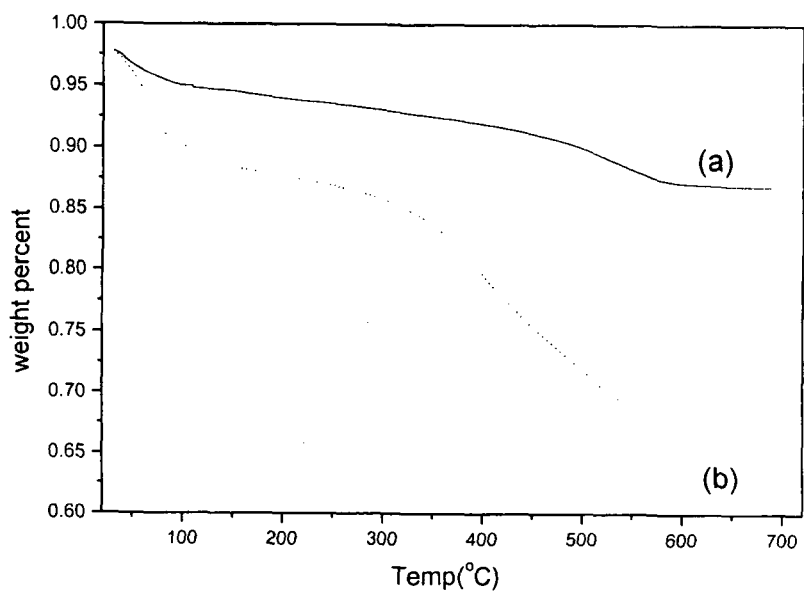


Fig.10. Thermogravimetric analysis. (a) silica using dodecylamine and trimethylbenzene
(b) functionalized silica using dodecylamine.

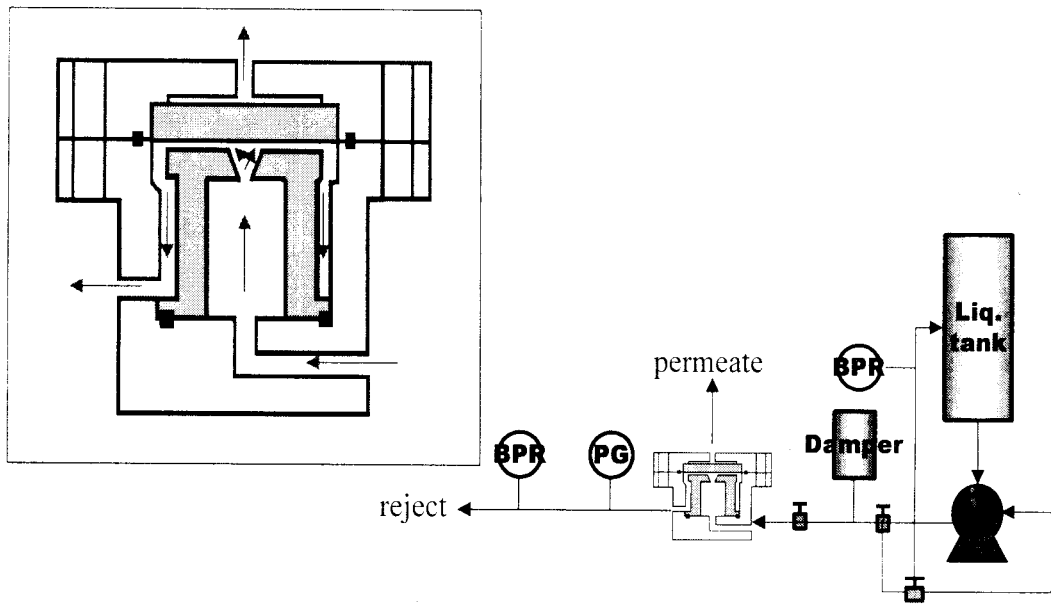


Fig 11. 장치도

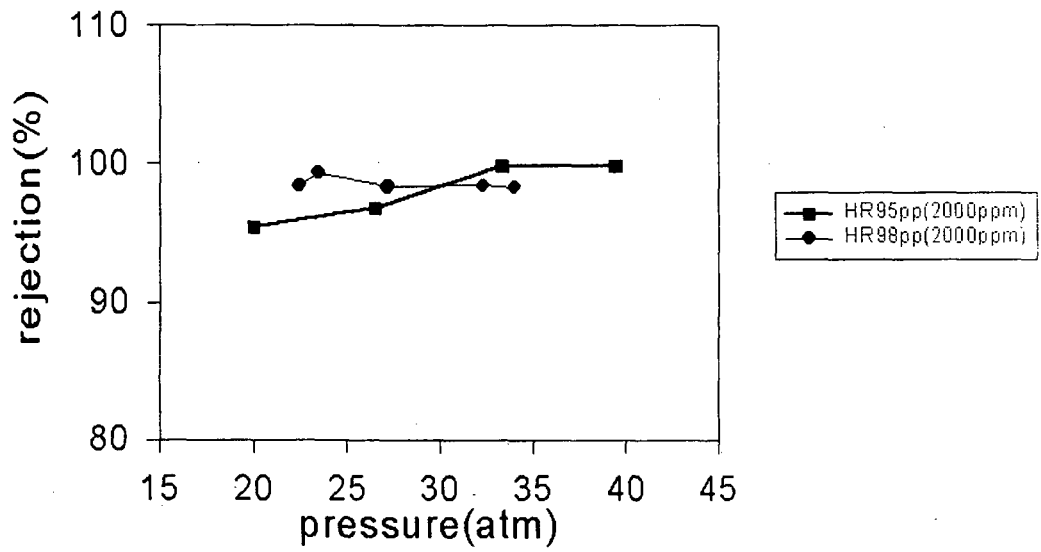


Fig 12. Cu 이온의 배제율

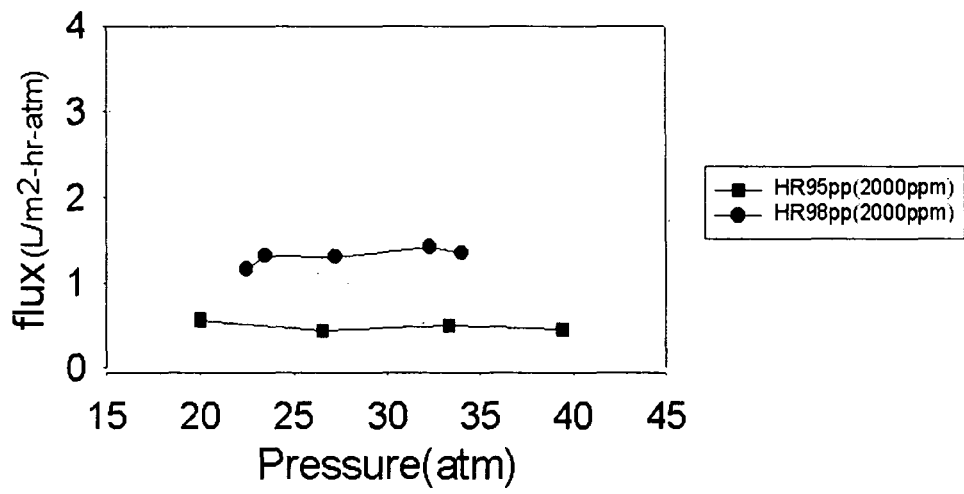


fig13. Cu 이온의 Flux

Table 1. The amount of copper ions removed using functionalized silica.

Untreated Silica			
Conventional Silica (mmol/g)		Mesoporous silica (mmol/g)	
0.001		0.004	
Functionalized Silica			
Conventional Silica (mmol/g)		Mesoporous silica (mmol/g)	
With AEAPS	With APS	With AEAPS	With APS
0.012	0.015	0.107	0.083

8 절. 폐수 처리를 위한 광촉매 및 플라즈마 반응 시스템의 개발 (위탁)

1. 이론적 접근 방법

폐수에 포함되어 있는 난분해성 유기물의 분해반응을 위한 광촉매 물질로는 ZnO, TiO₂, WO₃, TiNb₂O₇, Nb₂O₅ 등의 반도체 물질들이 있으나 활성이나 안정성 등을 고려할 때 TiO₂가 가장 적합한 촉매로 인식되어 오고 있다. TiO₂는 결정구조에 따라 anatase, rutile 및 brookite로 구분되는데 이중 anatase와 rutile이 광촉매로서의 활성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. rutile의 경우 H₂O에 의한 N₂의 NH₃로의 환원반응과 같은 특수한 경우에 대해 높은 활성을 보이고 있으나, 페놀, 염화계 탄화수소, 알데히드, 시안계 화합물 등과 같은 대부분의 유기물 분해 반응에 있어서는 anatase가 rutile보다 활성이 우수한 것으로 보고되어 있다. 그러나 이러한 anatase는 rutile에 비해 안정성이 떨어져 rutile로의 전이가 쉽게 발생한다. 이러한 전이는 비교적 낮은 온도에서 형성되는 anatase 입자들의 응집에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 따라서 폐수 처리용 TiO₂ 광촉매 제조에 있어서는 anatase가 rutile보다 높은 비율로 존재하게 하는 것이 가장 중요한 요소라 할 수 있다. Sol-Gel법은 촉매나 기타의 분말 제조에서 원하는 물성을 비교적 자유롭게 조절할 수 있는 다양한 장점을 제공함으로써 광촉매로서의 TiO₂ 제조에도 널리 이용되고 있다. 특히 이러한 Sol-Gel법을 이용하여 TiO₂ 광촉매를 제조하는데 있어서 anatase의 존재 비율을 높이기 위해서는 입자들의 응집되는 정도를 줄여야 하는데, 본 연구에서는 촉매 제조시 건조 과정으로 동결 건조법을 도입하여 촉매 입자들의 충전율 및 접촉 정도를 줄임으로써 이러한 효과를 얻어내고자 했다. 또한 stearic acid(이하 STA)와 같은 킬레이트제를 사용하여 Figure 1과 같이 Ti-STA 층상 구조를 형성하여 층간 거리를 넓힘으로써 응집 억제 효과를 얻어내려는 시도를 수행하였다.

광원의 효율적 사용, 촉매의 용이한 회수들을 위해서는 기존의 분말형이 아닌 박막형 TiO₂ 촉매가 요구되는데, 본 연구에서는 TiO₂ 박막을 기판 위에 효과적으로 점착시키기 위해 일반적인 습식법이 아닌 플라즈마 반응법에 의한 제조를 시도하고자 한다. 일반적인 유, 무기 재료분야에서는 플라즈마를 이용할 경우 평형 열역학에 의해 제한되는 반응의 한계점을 극복할 수 있어 많은 응용분야들이 발전되어 왔으나

아직 박막형 촉매 제조 공정으로의 활용은 적극적으로 시도되어 오지 못해 왔다. RF 플라즈마와 같은 비평형 플라즈마는 보통 저압에서 높은 파워의 전압을 가할 때

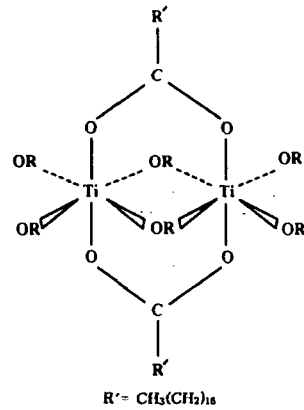


Figure 1. The Formation of Ti-STA Layer Structure

발생되는데, 가벼운 전자는 높은 온도를 유지하고 무거운 가스(이온)들은 낮은 온도하에 있어 많은 열이 필요한 공정에서도 적은 에너지만으로 효과적으로 합성반응을 일으킬 수 있다. 이렇듯 플라즈마를 이용한 박막합성 공정은 낮은 공정온도, 독특한 반응기작 (분자가 아닌 전자와 충돌하므로), 우수한 재현성 및 공정 제어력의 장점을 지니고 있다. 또한 반응물들이 이온이나 라디칼 등의 형태로 기판 표면과 반응을 진행함으로써 화학결합이 형성된 후 그 위에 막이 성장하기 때문에 막의 접착력이 매우 뛰어난 특징이 있어 기존 습식법을 이용한 박막 촉매의 단점인 박막의 약한 접착력을 해결할 수 있을 것으로 보인다. 그리고 반응에 사용되는 분위기 가스분자들이 결정 성장핵 형태의 역할을 수행함으로써 분위기 가스에 따라 별도의 가온없이 상온에서 독특한 결정 성장을 진행시킬 수 있는 것으로 알려져 있어 이와 같은 기술은 박막형 기능성 소재 개발에 획기적인 기여를 이룰 수 있을 것으로 보인다.

2. 실험적 접근 방법

가. Sol-Gel법에 의한 TiO₂ 광촉매의 제조

(1) 동결건조법의 도입

- Titanium isopropoxide를 isopropyl alcohol에 섞은 후 상온에서 stirring하면서 증류수를 첨가하여 가수분해 및 축중합 반응을 시킨다.
- 침전된 gel을 aspirator를 이용하여 여과시킨다.
- 시료를 24hr동안 동결건조기(Taitec, VD500F)를 이용하여 건조시키고 400~800℃에서 4hr동안 소성시킨다.

(2) 킬레이트제의 이용

- $Ti(OPr)_4$: STA : iso-propanol = 1 : X : 26 으로 혼합한다. (X = 0, 0.6, 1)
- 상온에서 stirring하면서 증류수를 첨가하여 가수분해 및 축중합시킨다.
- 침전된 gel을 여과시킨 후 24시간동안 오븐 건조 시킨다.
- 200℃에서 2hr동안 열처리 한 후, 400~700℃에서 소성시킨다.

이렇게 합성된 일련의 촉매들은 XRD (Rigaku, MAX2)를 이용하여 결정성을 평가하고 BET(Micrometrics, ASAP 2010)를 이용, 비표면적을 측정하였다.

나. Plasma 반응법에 의한 박막형 TiO_2 광촉매의 제조

본 연구에서는 Figure 2와 같은 RF 플라즈마 장비를 설계하고 제작하였다. TiO_2 의 전구체로는 $Ti(OPr)_4$ 수용액을 사용하였으며 산화제인 산소와 혼합되는 배경가스로 He, Ar의 비를 조절함으로써 TiO_2 의 결정 형성에의 영향을 평가하고자 했다. 또한 박막과 기판간의 접착력을 평가하여 박막 촉매로서의 가능성을 살펴보고자 했다. 기판으로는 일반적인 석영유리 기판을 사용하였다.

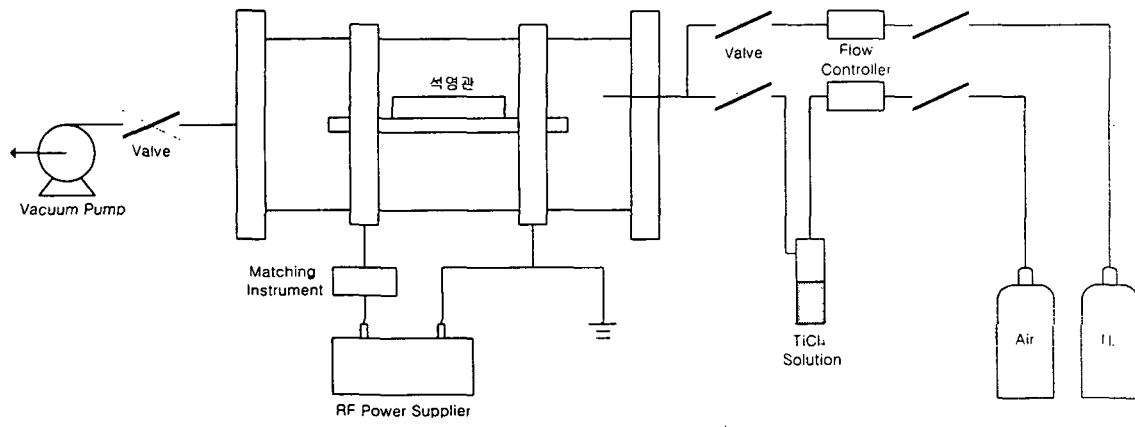


Figure 2. The Instrument for the Synthesis of Film-type TiO₂ Catalyst Using RF Plasma Techniques

4. 연구결과

가. Sol-Gel법에 의한 TiO₂ 광촉매의 제조

(1) 동결건조법의 이용

Figure 3.에 일반적인 오븐건조법과 동결건조법을 각각 이용하였을 때 합성된 TiO₂ 촉매들의 XRD 패턴을 나타내었다.

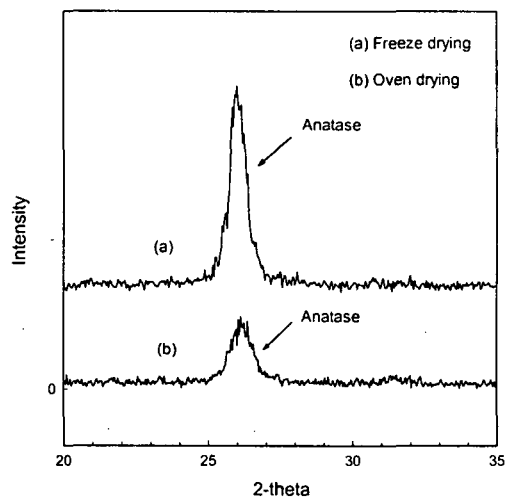


Figure 3. XRD Patterns of TiO₂ Prepared by Sol-Gel Method with (a) Freeze Drying and (b) Conventional Oven Drying Methods. (Each catalyst was calcined at 400°C.)

이 결과에서 알 수 있듯이 동결 건조법을 사용했을 때와 오븐 건조법을 사용했을 때 모두 anatase 결정만이 형성됨을 관찰할 수 있다. 하지만 결정 성장 정도의 측면에서 보았을 때 동결 건조법이 오븐 건조법에 비해 월등히 유리함을 알 수 있다.

이러한 동결 건조법의 anatase 결정 성장에 미치는 긍정적인 영향은 500~700 °C의 소성을 거친 결과들을 통해서도 알 수 있었는데, 고온 소성에 따라 일부 rutile로의 전이가 관찰되긴 했지만 anatase의 결정 함율은 동결 건조법을 도입한 것이 오븐 건조법에 비해 월등히 많음을 알 수 있었다.

따라서 anatase 결정 형성 측면에서 동결건조법이 도입된 Sol-Gel법이 오븐건조

법이 도입된 것에 비해 월등히 유리하다고 결론지을 수 있다.

(2) 킬레이트제의 이용

Figure 4. 에서는 킬레이트제로 STA를 도입했을 때의 실험 결과를 나타내었다.

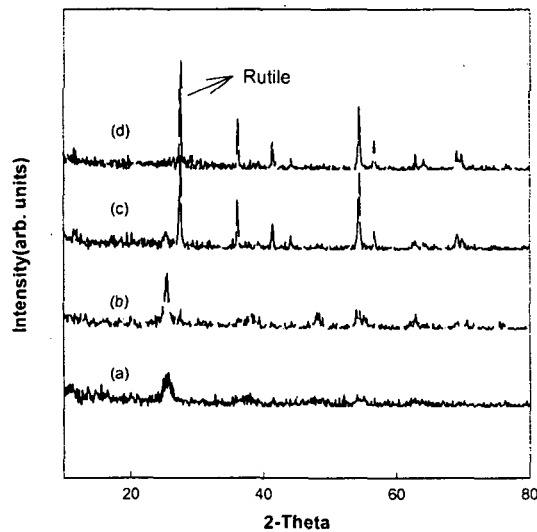


Figure 4. XRD Patterns of TiO₂ Prepared by Sol-Gel Methods with STA addition and Oven Drying. (The catalysts were calcined at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700 °C)

이 결과에서는 앞의 동결 건조법을 도입했을 경우와 비교할 때 STA 첨가에 의해 anatase 형성이 크게 촉진되지 않는다는 것을 알 수 있으며 600~700°C의 고온에서의 anatase의 안정성이 급격히 저하하는 것을 알 수 있다. 이는 고온에서도 rutile로의 전이가 어느 정도 억제되는 동결 건조법의 결과와는 대조적인 결과라 할 수 있다.

하지만 STA 첨가에 의해 촉매 표면적과 같은 촉매 물성의 향상에는 매우 훌륭한 효과를 보이고 있는데 STA 첨가 비율이 Ti(OPr)₄ 기준으로 0, 0.6, 1일 때 BET에 의해 측정된 촉매의 비표면적이 각각 92, 110, 210 m²/g으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 Sol-Gel법에 의한 금속 산화물 합성에 있어 킬레이트 첨가를 통한 기공부피의 증가에 대한 기존 연구[2]의 결과들과 일치하는 것이라 할 수 있다.

이상과 같은 결과들로부터 Sol-Gel법을 이용한 TiO_2 의 제조에 있어서 동결건조법이 도입될 경우 anatase 결정의 성장 및 안정성 확보를 이룰 수 있으며 STA와 같은 킬레이트제를 도입할 경우 촉매 비표면적 향상을 이룰수 있다고 결론지을 수 있다. 향후에는 이 두가지 방법이 동시에 도입된 Sol-Gel법을 수행함으로써 촉매의 anatase 결정 함율 및 촉매 비표면적을 동시에 향상시키고자 하는 실험을 수행할 예정에 있다.

나. Plasma 반응법에 의한 박막형 TiO_2 광촉매의 제조

유리 기판을 지지체로 사용하고 배경가스인 He과 Ar의 비율 및 산소의 조성 등을 변화시켜 가면서 TiO_2 박막 형성을 시도하고 XRD와 SEM으로 기판 표면을 분석해보았으나 TiO_2 박막이 형성되지 않았다. 따라서 박막 형성을 위해서는 기판의 종류, 온도 등의 보다 다양한 인자들이 중요한 영향을 미칠 것으로 보이며 현재 이와 관련된 실험이 진행 중에 있다.

여 백

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도

가. 연구개발 목표의 달성도

목 표	달 성 도 (%)	내 용
선행연구 보유기술 분석에 의한 구체적 확대 적용방안 마련 및 추가연구	100	선행연구 보유기술 : 철분 오염수의 알칼리화 및 침전 여과 공정 확대적용 분야 : 철분 이외의 다양한 중금속 적용, 응집 기술과의 접목을 통한 미세입자 제거 공정의 다양한 응용
자료수집을 통한 신규 요소기술의 발굴 및 연구	100	난분해성 폐수의 처리를 위한 전기 분해 공정 개발 기존의 silica보다 향상된 물성을 가지는 silica 분리막 제조 광촉매 제조를 위한 동결건조법을 도입함으로써 일반적인 건조법을 사용한 것보다 Anatase 결정 성장이 향상된 것이 관찰됨.
현장 적용 예비 대상 선정	100	다양한 실패수계에 적용 (제지, 반도체, 농약, 화학, 도금 폐수계에 적용)

나. 대외기여도

1. 기술적 측면

(당해기술의 향상, 다른 기술향상에의 파급효과 등을 상세히 기술함)

- ◎ 폐수 중의 염 분리 침전 공정, 고도막 분리, 중금속 산화 및 침전 기술 등 국제경쟁력이 있는 독자적 청정 원천 핵심기술의 확보 및 축적
- ◎ 기존 공정의 수정 없이 간단히 적용할 수 있는 자원 재이용 기술의 보급 확대
- ◎ 단위 핵심기술의 시스템화 기술 능력 제고 및 시스템화 설계 기술 축적

◎ 공정의 생략 및 압축 기술의 응용 확대 연구 기반 조성

2. 경제·산업적 측면

(당해기술의 개발에 따른 경제적 효과로서 예상수익, 생산성 향상에 따른 비용절감, 수입대체, 수출기대, 당해기술의 시장성 등을 기술하고, 산업적 효과로서 산업발전에 영향을 줄 수 있는 사항을 서술함)

- ◎ PPMs 규제가 무역규제화 되는 경우 우리나라 상품의 수출경쟁력 제고
- ◎ ISO 14000 인증 획득 기술지원에 의한 간접 무역규제에의 대응
- ◎ 급성장하고 있는 국내 청정기술 산업 설비 및 설계기술 시장에서의 선진국 기술 예측 탈퇴 및 청정기술 산업의 수출 산업화
- ◎ 자원 재이용에 따른 수입원자재 대체 또는 절약 효과
- ◎ 폐수 발생의 원천적 저감 및 수자원 보호
- ◎ 공업용수 재이용을 통한 수자원 절약
- ◎ 무기물 분리 또는 처리 기술의 자립화 및 기술 수출

[예상수익]

(단위 : 백만원)

제품·기술명	개발후 1년	개발후 3년	개발후 5년	개발후 10년	비 고
염의 불용화 및 고도막 분리 공정	년간 5,000	년간 20,000	년간 50,000	년간 100,000	
중금속 제거 신기술	년간 10,000	년간 20,000	년간 40,000	년간 70,000	

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

연구내용	연구결과
<p>중금속 불용화 원형기술의 개발 (공침에 의한 독성 중금속의 불용화 침전 및 여과를 통한 폐수의 재활용 기술 개발) - FeCl₃를 이용한 철의 수화를 유도하여 용존된 중금속을 포위하여 철의 수화침전과 동시에 중금속을 불용화시킴. 반응수를 침전여과조에서 처리하여 재활용.</p>	<p>1,000 ppm의 구리를 함유한 인공수를 모델로 FeCl₃에 의한 공침과 여과를 통해 구리이온의 농도를 0.04 ppm까지 낮출수 있었으며 구리 이외에 납, 카드뮴, 크롬 등의 중금속도 선택적 제거가 가능함을 확인. FeCl₃의 투입량, 적정 pH, 체류 시간 등을 알아보기 위해 실험조건을 달리하며 Jar- Test를 실시</p>
<p>도금 실패수 처리 공정 개발 크롬 도금 공장에서 나오는 강산성의 고농도 크롬 폐액의 처리를 위해 빠른 속도로 크롬을 환원시키는 황산 제 1철을 환원제로 사용하여 6가 크롬에서 3가 크롬으로 환원을 시도하였고 환원된 크롬의 침전 및 제거</p>	<p>이론식 $3\text{Fe}^{2+} + \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (1) $3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 12\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ (2) 원수 중의 크롬의 농도는 1360 ppm 6가 크롬의 환원과 산화를 통해 0.06 ppm까지 낮출수 있었음. 슬러지의 처리 방법 및 재활용 방안 강구 중.</p>
<p>멜라민 공장 폐수의 처리를 위한 신공정 개발 멜라민 제조 공정 중에 포함된 총질소의 함량을 낮추기 위해 탈기, 응집, 침전/여과 및 슬러지 탈수 공정을 개발</p>	<p>원수 : 총질소 : 3,100 ppm, SS : 2,000 ppm, 암모니아성 질소 : 350 ppm 처리수 : 총질소 : 352 ppm (제거율 : 88.6%), SS : not detectable (제거율 : 100%), 암모니아성 질소 : 4 ppm (제거율 : 98.9%).</p>
<p>제지폐수의 미세입자 제거공정 개발 골판지 제조 공장 폐수의 생물학적 처리 후 잔여 콜로이드의 제거를 위한 응집 및 여과 시스템 개발</p>	<p>폐수의 정상 · pH : 7.5~7.6 · SS(mg/l) : 76~151 · 탁도(NTU) : 6.5~12.0 처리공정 : 응집제 및 응집보조제를 이용한 응집과 필터 여과 탁도 제거 : 1.5 NTU까지 처리수 수질 개선 (펠트 공정에서 재이용 가능 수준까지 도달)</p>

<p>반도체 폐수 중의 미세입자 콜로이드의 제거 콜로이드의 제거를 위한 응집 조건의 최적화와 여과 시스템 구축 소량의 CaCl₂와 polymer를 이용하여 고형물을 응집침전시켜 제거하였다. 모든 실험은 SS값을 기준으로 진행</p>	<p>CMP 공정 폐수의 성상 : 탁도 150 - 300 NTU, SS : 150 - 400 ppm 처리수의 SS : 5 ppm 수준 유지 공정 : 응집 - 완속 교반 - 침전 및 여과 약품비용 : 기존 유지비의 10% 수준으로 감축</p>
<p>역삼투 공정을 위한 무기 복합막 개발 및 광촉매 신기술 개발 (위탁) 분리막 제조 RO 분리막 공정을 수행 TiO₂ 제조를 위한 Sol-Gel법에 있어서 Stearic Acid의 첨가 효과 모델 폐수를 이용한 촉매의 반응성 테스트</p>	<p>Dodecylamine을 template로 하여 졸-젤 반응시켜 기존과는 다른 향상된 물성을 가지는 silica를 제조하여 분리막 공정에 적용 환경 기준치 이상의 농도의 중금속 구리를 함유한 폐수에 역삼투압 공정을 사용하여 재활용할 수 있는 수준으로 중금속 구리를 분리함 TiO₂ 제조를 위한 Sol-Gel법에 있어서 동결건조법의 도입 Plasma 반응법에 의한 TiO₂ 박막형 광촉매의 제조</p>

- ◎ PPMs 무역규제대상 분야 오염산업폐수 배출전 산업분야에 수자원 청정기술 관련 기술의 현장화 및 상업화
- ◎ 청정기술 은행을 통한 국내 관련 산업계에 정보 및 자료 제공
- ◎ 핵심기술 및 시스템화 설계기술, 현장적용 기술의 해외 수출
- ◎ 대 국민 홍보, 국제 환경 연계 무역규제 대응 등에 대한 향후 국가 정책 결정 및 연구방향 설정에의 기반 자료 제공
- ◎ 활용분야
 - 피혁폐수의 중금속 재이용 분야
 - 비철 및 도금폐수의 자원 재이용 및 용수 재사용
 - 전자 및 반도체 폐수의 처리 및 유용 자원 재이용
 - 식품 폐수의 염수 분리 및 재이용
 - 폐광산 침출수의 처리 및 유용 중금속 재이용
 - 지하수 정화 및 공업/농업 용수 이용
 - 일반 폐수 및 오폐수의 고도 처리 및 용수 재이용 분야

제 6 장 참고문헌

1. 조영일, 이수구, 정연규, 박영규, 박돈희, 환경 공학, 동화 기술, pp 121 ~ 129, (1996)
2. O'Melia, C.R., "A review of the coagulation process", *Public works*, (May, 1969)
3. Stumm W., and O'Melia, C.R., "Stoichiometry of coagulation", *J. Am. Water Works Assoc.*, 60, 5, pp 514, (1968)
4. 임재명, 신항식, 정재춘, 이남훈, 민병현, 이상호, 산업 폐수 처리 공학, 신광 문화사, pp 94~98, (1996)
5. 정인수, "수처리용 응집제의 기술 개발과 특허 동향", *첨단 환경기술*, 6, 5, pp 121~125, (1996)
6. Freddy Hombyrger, J. A. Hayes and E. W. Pelikan, " A Guide to general Toxicology", KARGER, pp 227, (1983)
7. 환경부 국제 협력관실, " 각국의 환경관리 기준", *첨단 환경기술*, 4, 11, pp 154,156, (1996)
8. Thomas E. Higgins and Vernon E. Sater, " Combined removal of Cr,Cd, and Ni from wastes", *Environmental progress*, 3, 1, pp 12,16, (1984)
9. J. Rubio and F. Tessele, " Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation", *Minerals Engineering*, 10, 7, pp 671, (1997)
10. 임재명, 신항식, 정재춘, 이남훈, 민병현, 이상호, 산업 폐수 처리 공학, 신광 문화사, pp 487~489, (1996)
11. James H. Espenson and Edward L. King, " Kinetics and mechanisms of reactions of chromium(VI) and iron(II) species in acidic solution ", *Journal of the american chemical society*, 85, pp 3328, (1963)
12. James H. Espenson, " Rate Studies on the primary step of the reduction of chromium(VI) by iron(II) ", *Journal of the american chemical society*, 92, 7, pp 1880, (1970)
13. Thomas E. Higgins and Vernon E. Sater, " Combined removal of Cr, Cd, and Ni from wastes ", *Environmental progress*, 3, 1, pp 12,16, (1984)
14. "Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater", *Principles*

and Practice, Second Edition, LEWIS PUBLISHERS

15. “하·폐수의 질소·인 제거 신 기술 - 제 1회 산학연 협동 기술개발 연구 워크샵”, 부산대학교 환경기술·산업개발연구센터, 1996
16. “Encyclopedia of Chemical Technology”, 7, 302-306, John Wiley & Sons, 1980
17. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 19th Edition, 1995
18. Clair N. Sawyer and Perry L. McCarry, “CHEMISTRY FOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING”, McGraw-Hill Book Company, 1978
19. Larry D. Benefield and Joseph F. Judkins and Barron L. Weand, “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, PRENTICE-HALL, 1982
20. 임재명 외, “산업폐수처리공학”, 신광문화사, 1996
21. W. W. Eckenfelder, J. F. Malina, JR., J. W. Patterson, “Wastewater Reclamation and Reuse”, TECHNOMIC PUBLISHING CO., INC., 1998
22. David Newton and George Solt, “WATER USE AND REUSE”, Institution of Chemical Engineers, UK, 1994
23. “환경오염공정시험방법”, 동화기술, 1998