

고농도 6가 크롬 도금 폐수 처리

강창덕 · 심상준 · 황석훈*

한국과학기술연구원 청정기술연구센터
주식회사 Wentec*

Treatment of high hexavalent chromium plating wastewater

Chang Duk Kang · Sang Jun Sim · Suk Hoon Hwang*

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology
Wentec Co., Ltd.*

요 약

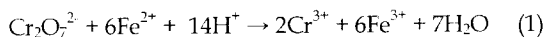
본 연구에서는 강산성 상태에 있는 고농도의 6가 크롬 도금 폐수를 환원 및 중화의 방법으로 처리하였다. 환원제로는 강산성 상태에서 급격히 빠른 속도로 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 황산제일철(FeSO_4)이 사용되었고, 원수의 크롬농도에 대해 몰비로 3배의 양이 필요한 것으로 확인되었다. 환원된 3가 크롬은 석회석이 충전되어 있는 회분식 석회석탑에서 폭기에 의해 중화되었고, pH 5.0 이상으로 중화되었을 때 효과적으로 불용성의 크롬수산화물 플러크로 형성되어 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과들을 기초로 환원조, 석회석탑, 침전/여과조로 이루어진 6가 크롬 제거 연속공정을 개발하였고, 이 공정을 통해 6가 크롬 폐수의 연속적인 처리를 실행하였다. 석회석탑 내에서의 pH 조건이 pH 5.0 부근에서 일정하게 유지되었고, 그것으로 인해 불용성의 크롬 수산화물 플러크가 효과적으로 형성되었다. 석회석탑에서 침전조로 유도된 플러크는 침전조 내부에 부착된 1450 매쉬 크기의 기공을 지닌 금속 분리막에 의해 최종 처리수와 분리되었고, 막 여과 가동 30분 후부터 배출 허용기준을 만족시키는 크롬 농도 0.25~0.90 mg/l의 최종 처리수를 얻을 수 있었다. 막의 역세척 주기는 초기에 급격히 감소하였고, 이후에는 안정적으로 유지되었다.

ABSTRACT : In this study, hexavalent chromium (Cr(VI)) plating wastewater in strong acidic condition was treated by reduction and alkalization. Ferrous sulfate (FeSO_4), known to reduce Cr(VI) to Cr(III) rapidly at acidic pH, was used as a reductant of Cr(VI) . The optimum reduction condition of Cr(VI) was observed at iron to chromium dose ratio of 3:1 by mole concentration. The precipitation of Cr(III) as Cr(OH)_3 , was achieved by the pH adjustment in the limestone aeration bed. The precipitates were removed less than the upper limit of chromium for effluent at pH over 5.0. The continuous removal of Cr(VI) was performed using the process consisting of reduction vessel, limestone aeration bed, and sedimentation tank coupled with metal screen membrane. As pH was maintained around 5.0 in the limestone aeration bed, insoluble chromic hydroxide flocs was formed continuously. Most chromic hydroxide flocs were filtered by the metal screen membrane with 1450 mesh size, and the treated water to meet the upper limits of chromium for effluent ($\text{Cr Conc. } 0.25\sim 0.90 \text{ mg/l}$) was obtained in 30 minutes. Periodic backwashing decreased the fouling on the membrane rapidly.

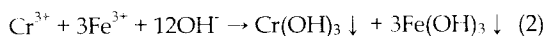
1. 서 론

도금 폐수 중에 함유되어 있는 구리, 철, 니켈, 아연 등의 처리는 일반적으로 폐수를 알칼리화하여 금속 수산화물로 침전시켜 제거하는 방법으로 수행된다. 그러나 6가 크롬은 크롬산 이온으로 녹아 있기 때문에 알칼리화 해도 금속 수산화물로 침전되지 않으며 또한 3가 크롬보다 독성이 강하다[1-4]. 6가 크롬 이온과 반응하여 불용성의 침전을 만드는 것은 바륨, 납, 은 등이 있으나 모두 고가이므로 폐수 처리 용으로는 부적당하다. 6가 크롬의 제거는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨 다음, 액성을 알칼리화 하여 수산화 크롬으로 침전시키는 것이 가장 좋은 방법으로 알려져 있다. 6가 크롬의 환원에 널리 사용되고 있는 환원제로는 황산제일철과 아황산 가스가 있다[5,6].

크롬산염은 산성의 pH 조건에서 고농도(Cr Conc. $\geq 1,000$ mg/l)의 경우에는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 형태로 존재하고, 저농도(Cr Conc. $\leq 1,000$ mg/l)의 경우에는 HCrO_4^- 형태로 존재한다[7]. 본 연구에 사용된 크롬 폐액은 고농도의 강산성 상태이므로 대부분 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 형태로 존재하는 것으로 사료된다. 크롬산염이 존재하는 폐수에 황산제일철(FeSO_4)을 첨가하면 6가의 크롬은 3가의 크롬으로 환원되고 2가의 철 이온은 3가로 산화된다.



강산성의 조건에서 철에 의한 크롬의 환원 반응은 매우 빠른 속도로 진행되어 짧은 반응 시간 내에 3가 크롬과 3가 철 이온을 형성 하지만 염기성의 조건에서는 크롬의 환원 반응이 느리게 진행된다. 이렇게 3가 크롬으로 환원된 폐수에 염기를 첨가하여 pH를 상승 시켜 주면 수산화물 형태로 크롬이 침전하게 되고, 3가로 산화된 철도 함께 수산화물 형태로 침전하게 된다[8-11].



본 연구에서 처리 목적 폐수로 사용된 크롬 오염수는 크롬 도금 공장에서 배출되는 강산성의 고농

Table 1. Period between backwash operation. (1450 mesh size of stainless steel screen membrane, Flux : $252 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$, Backwash with 10 l/min of air for 1 min)

Period between backwash (min)	
1st Operation	260
2nd Operation	140
3rd Operation	135
4th Operation	130
5th Operation	130
6th Operation	130
7th Operation	135

도 6가 크롬 폐액이다. 따라서 본 연구에서는 강산성의 상태에서 급격히 빠른 속도로 크롬을 환원시키는 것으로 알려진 황산제일철을 환원제로 사용하여 6가 크롬에서 3가 크롬으로의 환원을 시도하였다. 환원된 크롬의 침전을 위해 화학약품 투입을 배제하고 천연 광석인 석회석이 충전되어 있는 석회석탑에서 폭기를 통해 원수의 pH를 상승시키고 동시에 수산화 반응에 의한 불용성의 크롬 수산화물 플럭 형성을 시도하였다. 또, 환원조, 석회석탑, 침전/여과조로 구성된 크롬 제거 공정을 개발하여 6가 크롬 폐수의 연속적인 처리를 실행하였다. 석회석에서 폭기를 통해 크롬 수산화물 플럭 형성을 유도하였고, 침전조 내부에 설치된 1450 매쉬 크기의 기공을 지닌 금속 분리막을 이용하여 플럭과 최종처리수의 효과적인 동시 교/액 분리를 시도하였다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용된 원수는 대전에 소재한 ○○도금 공장에서 유출되는 크롬 도금 공정 폐액이다. 원수의 조성은 크롬이 $1,360 \text{ mg/l}$ (26.16 mM) 이었고, 다른 중금속은 전혀 포함되어 있지 않았다. 또 원수의 pH는 2~3으로 측정되었다.

2.1 6가 크롬의 환원 및 침전

원수 중에 포함된 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 원수에 황산 제 1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

(Junsei, 일본))을 크롬(Cr)에 대해 철(Fe)의 몰비로 3배수만큼 넣고 10분간 급속 교반을 하였다. 교반 후, 3가로 환원된 크롬과 3가로 산화된 철분을 알칼리화하여 침전시키기 위해 원수 1,300 ml를 7~10 매쉬 크기의 석회석 1,200 g이 충전된 석회석탑에 주입하고 50 l/min의 속도로 공기를 석회석탑에 상향식으로 공급하여 폭기를 실시하면서 석회석과 원수의 효과적인 혼합 및 pH 상승을 통한 알칼리화 반응을 수행하였다. 폭기를 실시하는 동안, 일정 pH 조건에서 상등액을 각각 채취하였으며 이를 MFS 25 여과지(Advantec MFS Inc., 일본)로 여과 후 분석하였다.

6가 크롬의 환원에 소모되는 2가 철의 양을 줄이기 위해 원수에 크롬에 대한 2배의 몰비로 2가 철을 투입하고 동일한 실험을 수행하였다. 모든 실험은 상온에서 (22-25°C) 실시되었다.

2.2 석회석과 stainless steel screen membrane을 이용한 공정에 의한 6가 크롬폐수의 연속처리

1,360 mg/l의 6가 크롬 폐수에 환원제인 황산제 1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Junsei, 일본))을 크롬(Cr)에 대해 철(Fe)의 몰비로 3배수만큼 투입하고 충분히 혼합한 뒤 7~10 매쉬 크기의 석회석 1,200 g이 충전된 반응 부피(working volume)가 1.3 l 인 원통형 석회석탑에 공기와 함께 상향식으로 공급하였다(Fig. 1). 석회석탑에 공급되는 폐수와 공기의 유속을 각각 21 ml/min과 50 l/min의 속도로 일정하게 유지하였다.

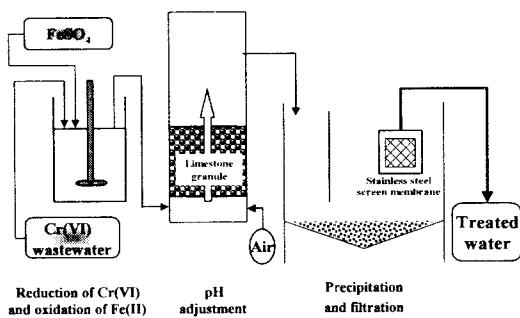


Fig. 1. Schematic diagram of continuous process for hexavalent chromium removal, which consisted of reduction vessel, limestone aeration tank, and sedimentation tank coupled with stainless steel screen membrane.

석회석탑을 통과한 처리수를 침전조에서 일정 시간 체류시켜 석회석탑에서 형성된 플록의 자연침강을 유도하였으며, 자연 침강이 이루어진 상층물을 침전조 내부에 설치되어있는 1450 매쉬 크기의 기공을 지닌 stainless steel screen membrane으로 여과하여 최종 처리수를 얻었고 일정량을 채취하여 분석하였다.

2.3 분석 방법

채취된 시료 중에 포함되어 있는 크롬의 농도는 Atomic Absorption Spectrophotometer (Hitachi Z-8200, 일본)를 이용하여 분석하였다. 또 M250 pH Meter (Corning, 미국)를 사용하여 채취된 모든 시료의 pH를 측정하였다.

석회석 폭기탑에서 형성된 플록의 크기는 LS 230 입자분석기 (Coulter Corp., 미국)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 황산제 1철을 이용한 6가 크롬의 환원

원수에 포함되어 있는 1,360 mg/l (26.16 mM)의 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 원수에 일정량의 황산제일철을 투입하였다. 투입된 황산제일철의 양은 양론식의 계산에 의해 결정되었는데, 식(1)에서 보인 것처럼, 일반적으로 크롬 1몰의 환원을 위해서는 3 몰의 철이 필요하다. 따라서 본 연구에서 사용된 폐수에 포함된 크롬을 환원시키기 위해 78.48 mM의 황산제일철을 투입하였다. 크롬의 환원 후 석회석탑에서의 폭기를 통해 원수의 pH를 상승시켜주면서 pH조건에 따른 크롬의 제거 효과를 살펴보았다(Fig. 2). 석회석탑에서의 pH 조건이 4.0일 때, 원수 중에 포함된 크롬이 85% 이상 제거되는 것으로 나타났으나 실제 크롬의 농도는 198 mg/l로 배출허용 기준치($Cr \leq 2.0$ mg/l)보다는 훨씬 높게 나타났다. pH 5.0의 조건에서 크롬의 농도가 1.57 mg/l로 배출허용기준치를 만족시켰으며, pH 5.5 이상에서는 처리수의 크롬 농도가 불검출 수준으로 분석되었다.

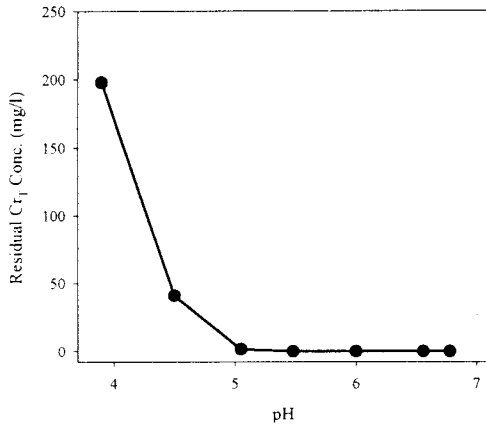


Fig. 2 Effect of pH on Cr removal in case of Cr (VI) reduction by Fe(II) of three times moles of Cr(VI) in the wastewater. (Raw water: 1,360 mg/l of Cr(VI) wastewater, pH adjustment by aeration in the limestone bed packed with 1,200 g of 7~10 mesh size limestone)

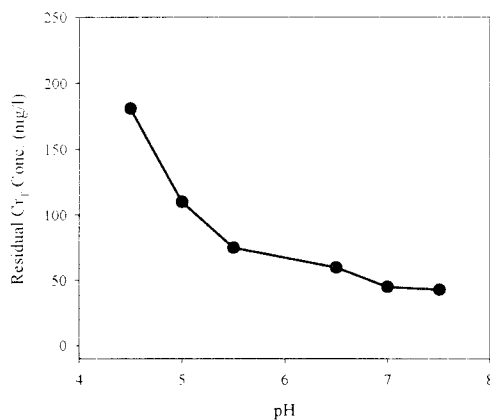


Fig. 3 Effect of pH on Cr removal in case of Cr (VI) reduction by Fe(II) of twice moles of Cr(VI) in the wastewater. (Raw water: 1,360 mg/l of Cr(VI) wastewater, pH adjustment by aeration in the limestone bed packed with 1,200 g of 7~10 mesh size limestone)

6가 크롬의 환원제로 사용되는 2가 철에 의한 슬러지 발생 양을 줄이기 위해 황산제일철의 투입량을 감소시켜서 6가 크롬폐수의 처리를 실시하였다. 원수에 크롬에 대한 2배의 몰비로 황산제일철을 투입하고 10분간 급속 교반한 다음, 전자와 동일한 조건의 석회석탑에서 폭기를 실시하였다. pH 5.0 이상의 조건에서 90% 이상의 크롬 제거율을 나타내었으

나 실제 처리수 중에 잔류하는 크롬의 농도는 배출 허용기준치를 훨씬 초과하는 것으로 나타났다 (Fig. 3). 즉, 2가 철에 의해 환원반응을 일으키지 못하고 원수 중에 잔류하고 있던 6가 크롬이 불용성 침전물을 형성하지 못하고 그대로 배출된 결과로 사료된다. 슬러지 발생량의 감소를 위한 환원제 투입량의 감량은 본 실험에서 부적절한 것으로 사료된다.

따라서, 본 연구에서 6가 크롬의 환원에 필요한 황산제일철의 투입량은 앞의 이론 부분에서 언급한 다른 연구 결과들과 마찬가지로, 원수의 크롬 함유량에 대해 몰비로 3배의 양이 적당한 것으로 판단되고, 3가로 환원된 크롬의 침전제거에 적절한 pH 조건은 pH 5.0 이상인 것으로 사료된다.

3.2 석회석탑과 침전여과조에 의한 6가 크롬 폐수의 연속 처리

석회석탑에서의 회분식 실험결과들을 기초로 해서, 침전조, 석회석탑, 내부에 금속분리막이 내장된 침전여과조로 구성된 공정 (Fig. 1)을 제작하여 크롬 도금공정 폐수의 연속처리를 시도하였다. 원수에 포함된 1,400 mg/l의 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 황산제일철을 크롬에 대한 철의 몰비로 3배수만큼 투입하고 10분간 급속 교반하여 혼합하였다. 혼합에 의한 환원반응 후, 3가로 환원된 크롬을 알칼리화 반응을 통해 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 형태로 침전시키기 위해 7~10 매쉬 크기의 석회석 1,200 g이 충전된 반응 부피(working volume)가 1.3 l 인 원통형 석회석탑에 공기와 함께 상향식으로 공급하였다. 석회석탑에 공급되는 원수와 공기의 유속을 각각 21 ml/min과 50 l/min의 속도로 일정하게 유지하였다. 석회석탑을 통과한 처리수를 침전조에서 일정 시간 체류시켜 석회석탑에서 형성된 플러의 자연침강을 유도하였으며, 자연 침강이 이루어진 상층물을 침전조 내부에 설치되어있는 1450 매쉬 크기의 기공을 지닌 금속분리막으로 여과하여 최종 처리수를 얻었다 (Fig. 1). 원수의 석회석탑과 침전조에서의 체류시간은 각각 1시간과 3시간이며 연속공정의 실험결과는 Fig. 4와 같다. 석회석탑 운전 초기에는 표면이 오염되지 않은 석회석에 의해 pH 상승이 급격히 일어났고, 운전 시

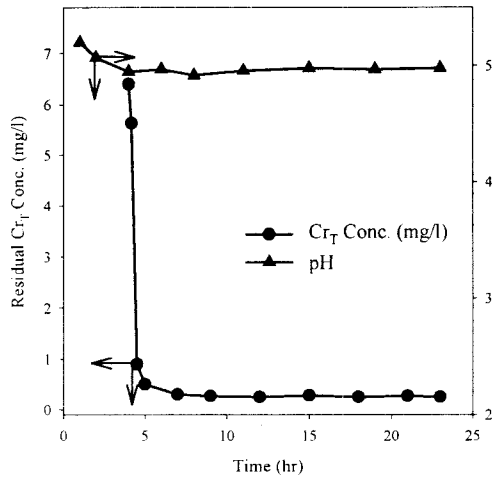


Fig. 4. Profiles of pH in effluent from the limestone aeration bed and residual Cr concentration in treated water through the 1450 mesh size of stainless screen membrane. (Raw water: 1,360 mg/l (26.16 mM) of Cr(VI) wastewater, Reductant: 78.48 mM of FeSO₄, HRT in the limestone aeration bed: 1 hour, HRT in the sedimentation tank: 3 hours, Flux of the membrane: 252 l/m² · hr)

간이 경과함에 따라 알칼리화 반응에 의해 형성된 원수의 침전 플러크가 석회석 표면에 누적되어 석회석과 원수의 접촉면적을 감소시켜 pH가 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 곧 석회석 입자 표면에 누적되는 침전물의 양과 공기의 공급에 따른 교반 효과에 의해 제거되는 침전물의 양이 평형을 유지하여 정상 상태에 도달하게 되면서 석회석탑을 통해 유출되는 처리수의 pH 값이 5 부근에서 일정하게 유지되었다. 석회석탑 내부의 pH 조건이 연속 공정 운전 동안 일정하게 유지됨에 따라 불용성의 크롬 수산화물 플러크가 효과적으로 형성되었고, 형성된 플러크의 침전 및 분리도 침전조 및 그 내부에 부착된 금속분리막(막유속: 252 l/m² · hr)에 의해 연속적으로 이루어졌다. 그러나 분리막 운전 초기에는 배출 허용 기준치보다 높은 농도의 크롬을 포함한 처리수가 유출되는데, 이것은 석회석탑에서 형성된 플러크 중에 그 크기가 분리막의 기공 크기에 비해 작은 플러크가 막 기공을 통해 유출되기 때문인 것으로 사료된다. 분리막 운전 30분 후, 석회석탑을 통해 형성된 플러크중에서 미세 플러크까지 모두 효과적으로 분리되었고, 그 결과 최종 처리수중의

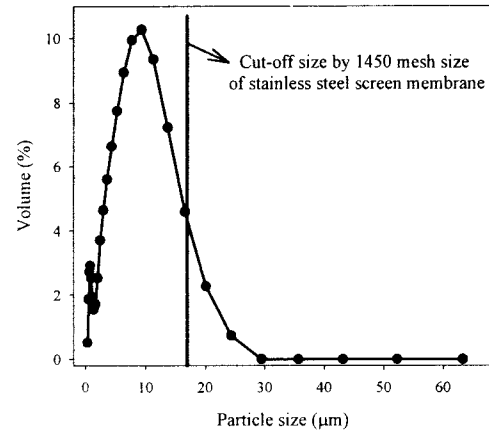


Fig. 5. Particle size distribution of flocs as measured by LS 230 PSA.

잔류 크롬 농도도 0.25 ~ 0.90 mg/l로 나타나 배출 허용기준을 모두 만족시킴을 알 수 있었다.

형성된 플러크의 크기보다 큰 기공 크기를 가진 분리막을 사용했음에도 불구하고 여과 시간이 경과함에 따라 플러크와 최종 처리수의 효과적인 분리가 가능하게 된 것은, 여과 공정이 계속 진행됨에 따라 막 표면에 침적되는 플러크에 의해 막의 기공 크기가 감소하여 막의 여과능이 증가하기 때문인 것으로 사료된다(Fig. 5).

3.3 평판형 금속 분리막의 역세척 주기 변화

여과 공정이 진행됨에 따라 발생하는 평판막 표면에서의 플러크들의 침적 현상으로 분리막에 의한 고/액 분리는 더 효과적으로 이루어졌지만 분리막 모듈 내부의 진공 압력은 점점 상승하였다. 분리막 내부의 진공압 상승은 처리수의 유속은 일정하게 유지 해주지만, 분리막 표면을 구성하고 있는 금속 그물망의 손상을 가져올 수 있으므로 본 실험에서는 여과 공정의 운전 중에 막 모듈 내부 진공압이 -10 cmHg에 도달하였을 때 10 l/min의 공기로 역세척을 수행하였다. 여과시간이 경과함에 따라 막의 역세척 주기가 일정기간 감소하다 일정하게 유지됨을 알 수 있었다(Table 1). 이것은 역세척 후 완전히 제거되지 않고 막 표면에 잔류하게된 침적물들에 의해 막 기공의 일부가 막혀 재여과시 분리막 모듈 내부의 진공압력 상승에 걸리는 시간이 감소하기 때문인 것으

로 사료된다. 따라서 장기간의 막 운전도 일정한 주기의 역세척으로 인해 안정적인 유속을 얻을 수 있다.

4. 결 론

환원조, 석회석 폭기탑, 침전여과조로 구성된 크롬 제거 공정을 개발하여 강산성 상태에 있는 고농도의 6가 크롬 도금 폐수를 환원, 중화 및 침전여과의 방법으로 처리하였다. 강산성의 상태에서 급격히 빠른 속도로 크롬을 환원시키는 것으로 알려진 황산제일철을 환원제로 사용하여 6가 크롬에서 3가 크롬으로의 환원을 시도하였다. 환원된 크롬의 침전을 위해 liming agent로 화학약품을 사용하는 대신 천연광석인 석회석이 충전되어 있는 석회석탑에서 폭기를 통해 원수의 pH를 상승시키고 동시에 알칼리화 반응에 의한 불용성의 크롬 수산화물 플럭 형성 유도하였다. 또, 침전조 내부에 설치된 평판형 금속 분리막을 이용하여 형성된 플럭과 최종 처리수의 효과적인 고/액 분리를 시도하여 배출 허용기준을 만족시키는 최종 처리수 (Cr Conc. 0.25~0.90 mg/l)를 얻었다. 본 공정은 콤팩트한 공정 설계로 좁은 공간에 설치가 가능하며, 침전을 위해 화학약품이 아닌 천연광석인 석회석을 그대로 사용하기 때문에 향후 경제적인 중금속 폐수 처리가 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문의 일부는 2000년도 과학기술부의 "신기술 창업 지원" 사업의 연구비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Singh, V. K. and Tiwari, P. N. : "Removal and recovery of chromium(VI) from industrial wastewater", J. Chem. Tech. Biotechnol., 69, pp.376-382(1997)
2. Solisio, C., Lodi, A., Converti, A., and Borghi, M. D. : "The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium(III) by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater", Wat. Res., 34(12), 3171-3178(2000)
3. Fytianos, K., Voudrias, E., and Tsechpenakis, A. : "Removal of Cr(VI) from aqueous and wastewater samples by fly ash", J. Environ. Sci. Health, A32(9), 2419-2427(1997)
4. Chirwa, E. N. and Wang, Y-T. : "Simultaneous chromium(VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria", Wat. Res., 34(8), 2376-2384(2000)
5. Kratochvil, D., Pimentel, P., and Volesky, B. : "Removal trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent", Environ. Sci. Technol., 32(18), 2693-2698(1998)
6. Coetzer, G., Giesekke, E. W., and Guest, R. N. : "Hexavalent chromium in the recovery of ferrochromium from slag", Canadian Metallurgical Quarterly, 36(4), 261-268(1997)
7. Zhao, D. : "Selective removal of Cr(VI) oxygenations with a new anion exchanger", Ind. Eng. Chem. Res., 37, 4383-4387(1998)
8. Espenson, J. H. and King, E. L. : "Kinetics and mechanisms of reactions of chromium(VI) and iron(II) species in acidic solution", Journal of the American Chemical Society, 85, 3328-3333(1963)
9. Espenson, J. H., "Rate Studies on the primary step of the reduction of chromium(VI) by iron (II)", Journal of the American Chemical Society, 92(7), 1880-1883(1970)
10. Higgins, T. E. and Sater, V. E. : "Combined removal of Cr, Cd, and Ni from wastes", Environ. Prog., 3(1), 12-25(1984)
11. Blowes, D. W., Ptacek, C. J., and Jambor, J. L. : "In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies", Environ. Sci. Technol., 31(12), 3348-3357(1997)