# 알루미늄 식각폐액의 응집 특성에 관한 연구

김준호 · 이장환 · 이철호\*

공주대학교 RRC, 공주대학교 화학공학부\*

(접수일자: 2004. 1. 24 / 채택일자: 2004. 2. 2)

# A Study on The Coagulation Characteristics of The Aluminium Etching Waste

Jun-Ho Kim, Chang-Hwan Lee\*, and Choul-Ho Lee\*

RRC for New Materials by Recycling, Kong-ju National University, Kong-ju. 314-701, Korea

\*Dept. of Chemical Engineering, Kong-ju National University, Kong-ju. 314-701, Korea

#### <u>o</u>

본 연구는 알루미늄 식각액(PWF100)이 응집제로서의 성능을 가지고 있는가를 평가하고 시중에서 판매되고 있는 응집제(PAC17)와의 물성을 비교하였다. PWF100을 이용하여 제조된 BKN-100, BKR-110, 그리고 BKR-120의 농도에 따른 참전층의 높이를 측정하였는데 농도가 낮은 범위에서는 첨가제의 농도가 증가할수록 참전층의 높이가 감소하지만 일정농도 이상에서는 참전층의 높이가 일정해졌다. BKN-100의 농도에 따른 참전 층의 밀도를 조사하였는데 BKN-100의 농도가 증가에 따라 참전층의 밀도가 감소하는 경향이 있었다. BKN-100, BKR-110, 그리고 BKR-120 응집제의 첨가량에 따른 침강속도의 변화를 조사하였는데, 첨가량이 증가함에 따라서 참강속도가 빨라지지만 일정한 농도 이상에서는 참강속도가 둔화되었다. BKN-100, BKR-110, 그리고 BKR-120의 농도에 따른 참전층 형성시간의 변화를 측정하였는데, 저농도 영역에서는 농도가 증가함에 따라 참전층 형성시간이 감소하지만 일정농도 이상에서는 참전층 형성시간이 증가하였다. 위의 실험결과로부터 PWF100은 응집제로서의 효과가 있는 것으로 판정되었다.

ABSTRACT: In this study, the performance of Aluminium foil etching waste(PWF100) as a cohesive agent was estimated and the methods to commercialize it were investigated through comparison of physical properties between Aluminium foil etching waste(PWF100) and commercial cohesive agent(PAC17). The height of sediment bed was measured according to the change of the concentration of BKN-100, BKR-110, and BKR-120 prepared by using PWF100. When the concentrations of BKN-100, BKR-110, and BKR-120 were increased, the heights of sediment bed were constant after decreased. Also, the density of sediment bed was investigated according to the change of the concentration of BKN-100. When the concentrations of BKN-100 were increased, the densities of sediment bed were decreased. In addition, based on the concentration of BKN-100, BKR-110, and BKR-120, the sediment rate was experimented. When the

concentrations of BKN-100, BKR-110, and BKR-120 were increased, sediment rates were rapid and then slow. Moreover, the volumes of sediment bed were measured according to the change of the concentration of BKN-100. According to increasing the concentrations of BKN-100, the required time for getting to the minimum volume of sedment bed were reduced and then increased. Lastly, the required time for sedimentation based on the concentration of BKN-100, BKR-110, and BKR-120 was investigated. When the concentrations of BKN-100, BKR-110, and BKR-120 were increased, the required times for sedimentation were increased after decreased. From these results, it can be concluded that the PWF100 acts as a cohesive agent.

#### 1. 从是

산업폐수의 처리과정에서 발생되는 슬러지에 함 유된 고형분은 활성오니 혹은 중금속 수산화물로서 주로 비정질 미립자로 이루어져 있으므로 침강분리 속도가 느려서 산업폐수를 처리하는데 걸리는 시간 의 60% 이상이 슬러지의 응집 및 침전에 소요된다. 슬러지의 침전분리시간을 단축시키는 방법의 하나로 서 응집침강성의 향상을 들 수 있으며 이를 위하여 Poly Aluminium Chloride(PAC), Alum 등 알루미늄 화합물이 널리 사용되고 있다.[1-5] 이는 알루미늄 이 온의 이온반경이 0.57Å으로 극히 작으며, 수용액 상 에서 3가의 양이온으로 해리하여 용액 중의 음이온 혹은 수산기와 강한 배위결합을 하여 착화합물을 형 성하며 수용액 중에서 수산기를 매개로 하여 알루미 늄이온이 가교결합하여 올리고머의 형태로 존재하므 로 소량의 첨가에 의해서도 부유물의 표면전하를 중 화시키는 능력이 탁월하기 때문이다. [6-7]

한 편, 전자부품 제조공정에서 발생하는 알루미늄 식각액은 그동안 사업장 폐기물 중 지정폐기물로 분류되어 적법한 과정을 거쳐 처리하기에는 상당한 비용이 드는 물질이었다. 하지만 이 식각액은 산성용액으로서 상당한 농도의 알루미늄이온이 용해되어 있으며 최근에는 알루미늄 식각공정의 안정성 및 연속성이 향상되어 조성이 균일하고 여타 폐액의 혼입이배제된 식각액의 회수가 용이하게 되었으므로 이를 폐수처리용 응집제로 활용할 수 있는 가능성이 높다.

본 연구에서는 제지공정폐수를 대상으로 하여 알 루미늄 식각액을 응집제로 활용하는 연구를 수행하 였다. 이를 위하여 시중에서 판매되고 있는 응집제 (PAC17)와 알루미늄 식각액의 물성을 비교하고 고분 자 응집제의 병용에 따르는 응집침전효과도 분석하 였다. 이러한 재활용기술을 개발하는 것은 기업의 환 경부담을 저감시킴은 물론 전량 수입에 의존하는 알 루미늄 자원의 활용성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있을 것이다.

#### 2. 실험

#### 2-1. 제显

실험에 사용된 알루미늄 식각액은 H사에서 입수한 PWF100 으로서 이를 증류수로 희석하여 1%수용액으로 만든 BKN-100을 사용하였다. BKN-100을 기본으로 하여 N사에서 시판하는 고분자응집제를 5% 혼합한 시료를 BKR-110, 고분자응집제를 10% 혼합한 시료를 BKR-120으로 정하여 고분자응집제의 첨가 효과를 확인하기 위한 실험에 사용하였다.

한편, 알루미늄 식각액과 시판 응집제의 성분을 비교하기 위하여 경기화학에서 시판하는 폴리염화알 미늄(PAC17)을 사용하였다. PAC17은 산화알루미늄 11% 이내, 황산 농도 3.5% 이내, 1%수용액의 pH 3.5 이상인 옅은 황갈색의 투명한 액체이다. 응집실 험에는 Figure 1. 과 같은 제지폐수 처리공정 중의 초지폐수 응집조 용액을 사용하였으며 초지폐수 응 집조 용액은 P제지에서 채취하여 사용하였다.

## 2-2. 응집침강실험

수처리용 응집제의 응집성능을 평가하기 위한 실험은 삼우과학기기(주)에서 제작한 Jar tester(SW-JT 162 of Samwoo Scientific,.co.ltd)를 사용하여 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 먼저, 1000mL 짜리 비이

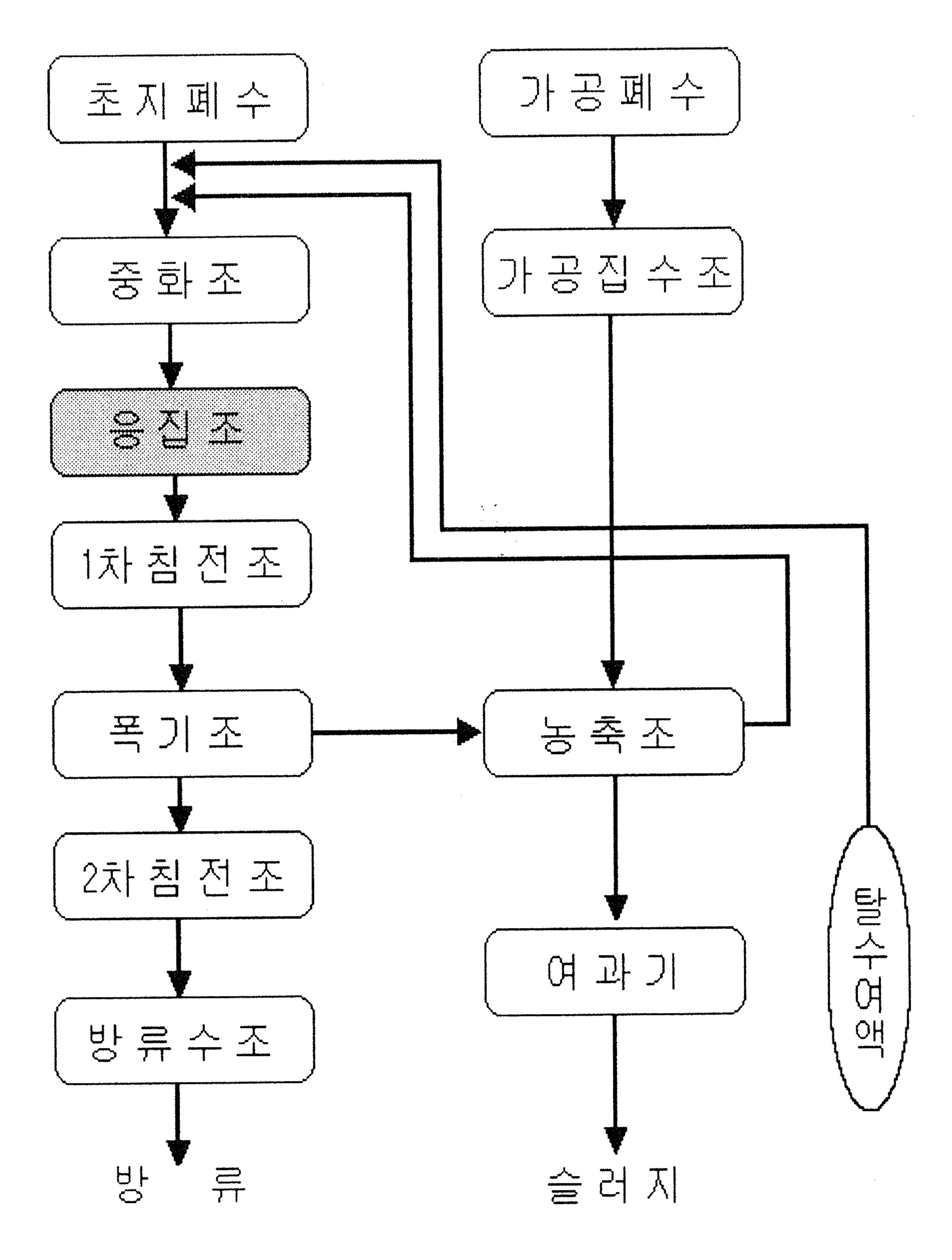


Figure 1. A schematic diagram of waste water treatment process of paper industry.

커 6개를 준비하여 각각에 증류수 540ml와 초지폐수 응집조액 60ml를 넣은 후 Jar tester에 설치한다. 5개 의 비이커에 미리 준비한 실험용 응집제 용액을 2~50mL 씩 투입하고 한개는 비교시료로 활용한다. 3분이 경과된 후, 교반을 중지하고 침강현상을 관찰한다. Jar tester의 회전날개가 정지된 지 3분이 지나면 침전층의 높이를 기록하고, 침전물을 여과한 후건조하여 고형분의 질량을 측정한다.

#### 2-3. 이온교환 실험

이온교환실험은 200mL 용량의 뷰렛형 컬럼에 강염기성 음이온교환수지(PA312 of Mitsubishi Kasei Co. Japan)를 충전하여 사용하였으며 시료 중의 이온 성분의 정량분석에는 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer (ICP-OES : Optima 2000DV of PerkinElmer)와 Ion Chromatography(IC: Methromh made in switzland)를 사용하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 알루미늄 식각액의 성상

Table 1. 은 실험에 사용된 알루미늄 식각액 (PWF100)의 일반적 성상과 성분분석 예를 표시한다. Table 1로부터 알 수 있듯이 PWF100은 강산성의 투 명한 연갈색 액체로서 알루미늄이 5% 용해되어 있 다. 아연, 철분 및 구리성분은 식각공정 및 전처리 공정에서 혼입된 것으로 추정되며 칼슘과 마그네슘 은 공정수에 함유된 성분이다. 납, 카드뮴, 비소, 수 은, 시안 등 공정폐수 중에 주로 함유되는 주요한 환 경 유해물질은 함유되지 않았으므로 폐수처리제로 재활용할 수 있다. 비교를 위하여 시판중인 경기화학 (주)의 폴리염화알루미늄 제품인 PAC17의 성상을 병 기한다. 표로부터 PWF100은 PAC에 비하여 알루미 늄 함량이 적으며 pH가 낮은 것을 알 수 있다. 알루 미늄의 합량이 낮은 점은 시판품인 PAC17에 비하여 효율이 낮을 가능성이 있지만 수처리용으로 사용되 는 폴리염화알루미늄의 사용량이 100ppm 내외의 극 히 소량인 점과 PWF100은 공정폐기물로 발생하여 처리에 비용이 드는 점을 감안하면 이를 재활용하여 수처리용 폴리염화알루미늄으로 용도를 개발하는 일 은 공업적인 의미가 있을 것으로 사료된다.

Table 1. Analysis result of PWF100 and PAC17

(Korea Testing and Research Institute for Chemical Industry)[8]

Item	PWF100	PAC17	Remark
Appearance	Clear	Clear	
	liquid	liquid	
pH	1.5	3.5	
SpGr@15°C	1.2	1.19	
Melting	-18	-20	
point(°C)			
A1(%)	5	9	PWF 100
			(Al2O3 9.4%)
Zn(ppm)	1,410	9.9	
Ca(ppm)	1,220	693	
Mg(ppm)	202	53	
Fe(ppm)	141	164	
Cu(ppm)	26	2.8	
Pb, Cd, As,			
Hg, CN			

#### 3-2. 응집제 농도에 따른 침전층 높이

초지폐수 응집조액에 대한 응집성능을 시험하기 위하여 PWF100의 1% 회석액인 BKN-100을 사용하여 농도에 따른 침전층 높이를 측정한 결과를 Figure 2.에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 BKN-100의 첨가량 2% 이내에서 침전층의 높이가 1/3 이하로 줄어들고 있으며 BKN-100의 첨가량이 6.7%까지 세배이상 증가하여도 침전층의 높이에 변 화가 없음을 알 수 있다.

Figure 3. 은 BKN-100에 고분자 첨가제를 5% 혼입한 BKR-110 응집제에 대한 실험결과로서 침전층의 높이가 40%가량 줄어드는 응집제 첨가량이 0.016%

로서 고분자 응집제의 병용에 의해 응집제 효율이 130배 가량 향상되는 것을 알 수 있다. Figure 4. 는 BKN-100에 고분자 첨가제를 10% 혼입한 BKR-120 응집제에 대한 실험결과로서 침전층의 높이가 40%가 량 줄어드는 응집제 첨가량이 0.008%로서 고분자 응집제의 병용에 의해 응집제 효율이 250배 가량 향상되는 것을 알 수 있다. Figure 3. 과 Figure 4.의 결과를 비교하면 이 실험범위에서는 고분자 응집제의 효과가 투입량에 비례하는 것으로 보인다.

침전층을 구성하는 초지폐수 슬러지 중의 고형분의 겉보기 밀도를 파악하기 위하여 침전층을 여과 건조하여 고형분 질량을 측정한 후 이를 기준으로

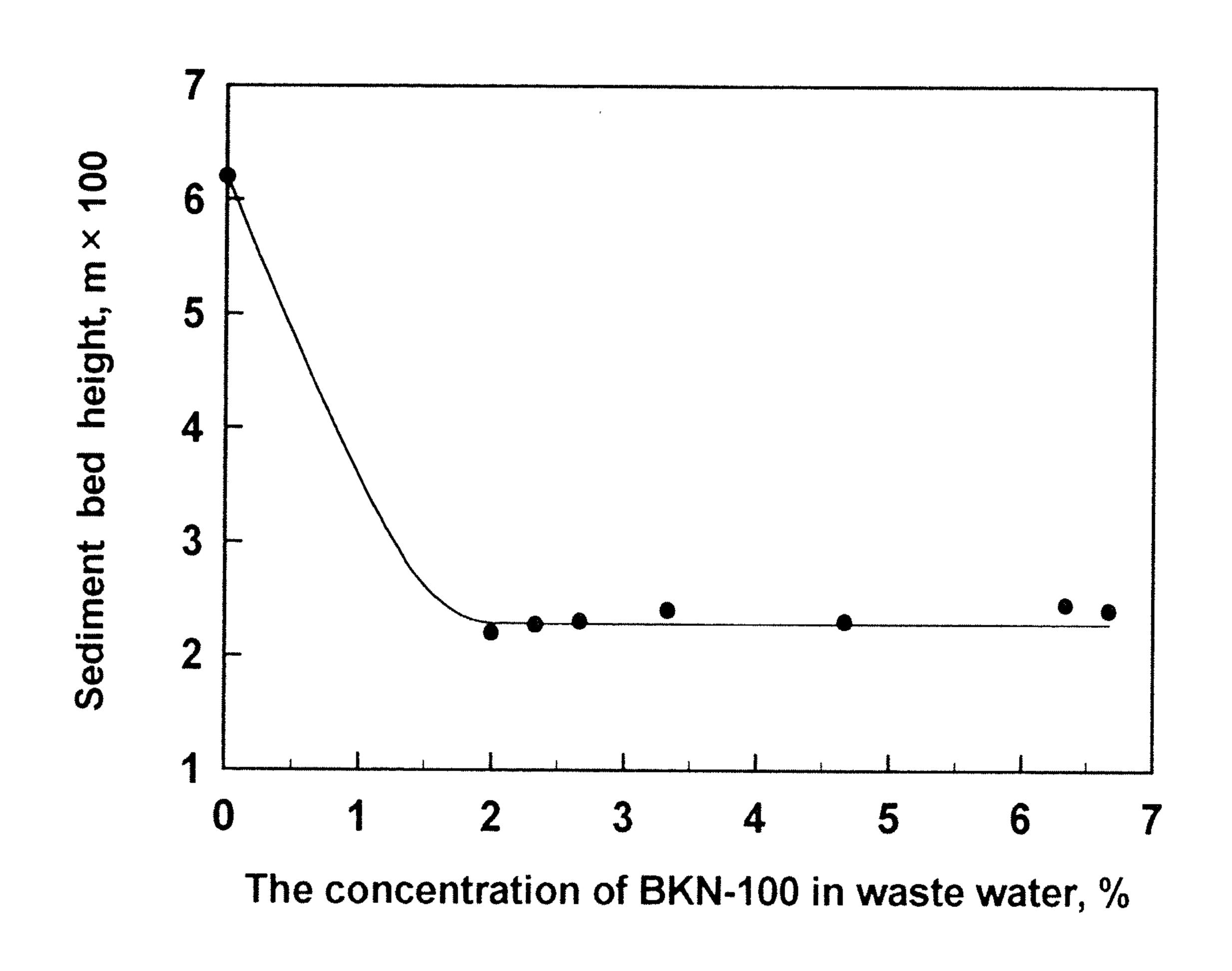


Figure 2. The effect of BKN-100 dosage on the sediment-bed heigh

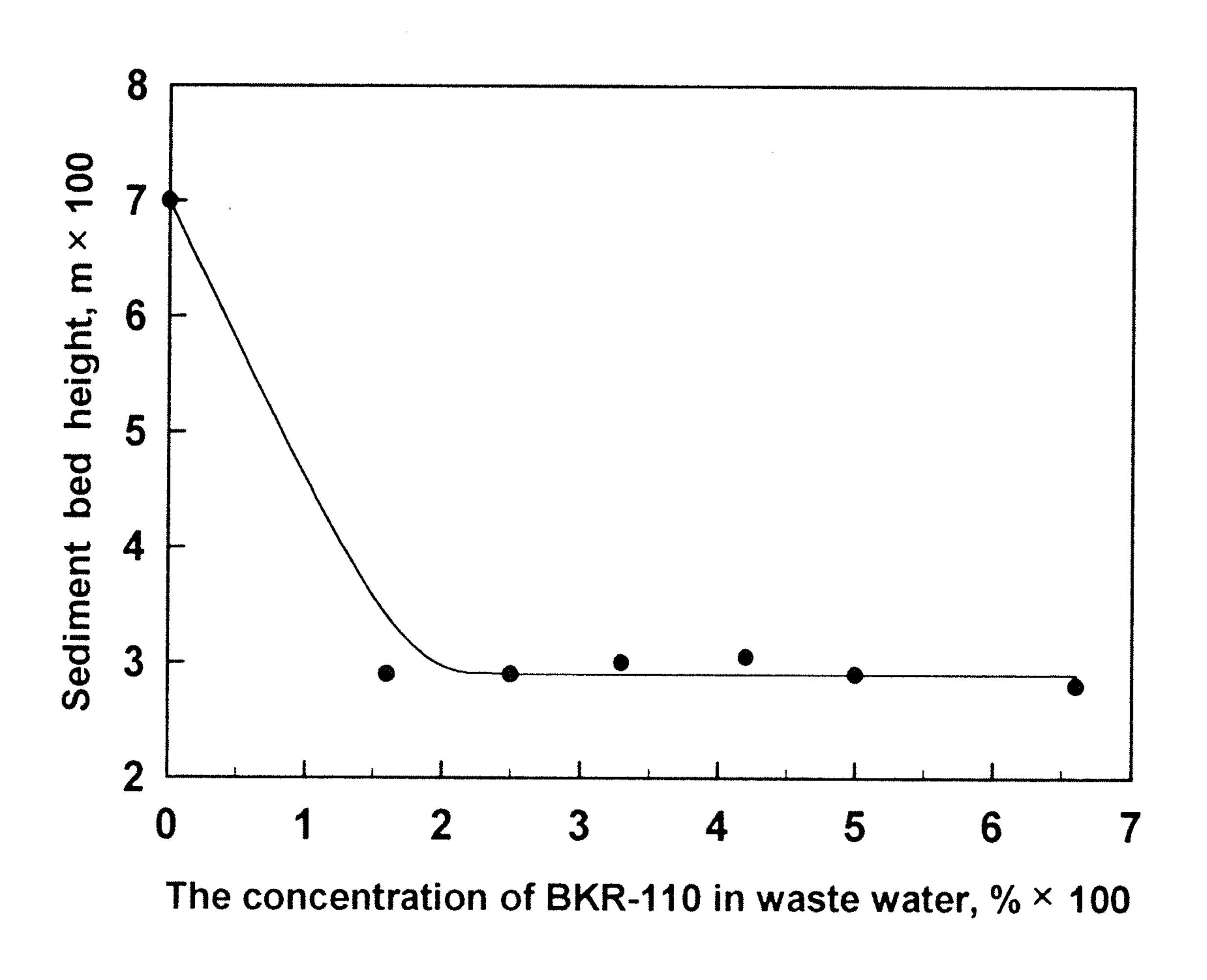


Figure 3. The effect of BKR-110 dosage on the sediment-bed height.

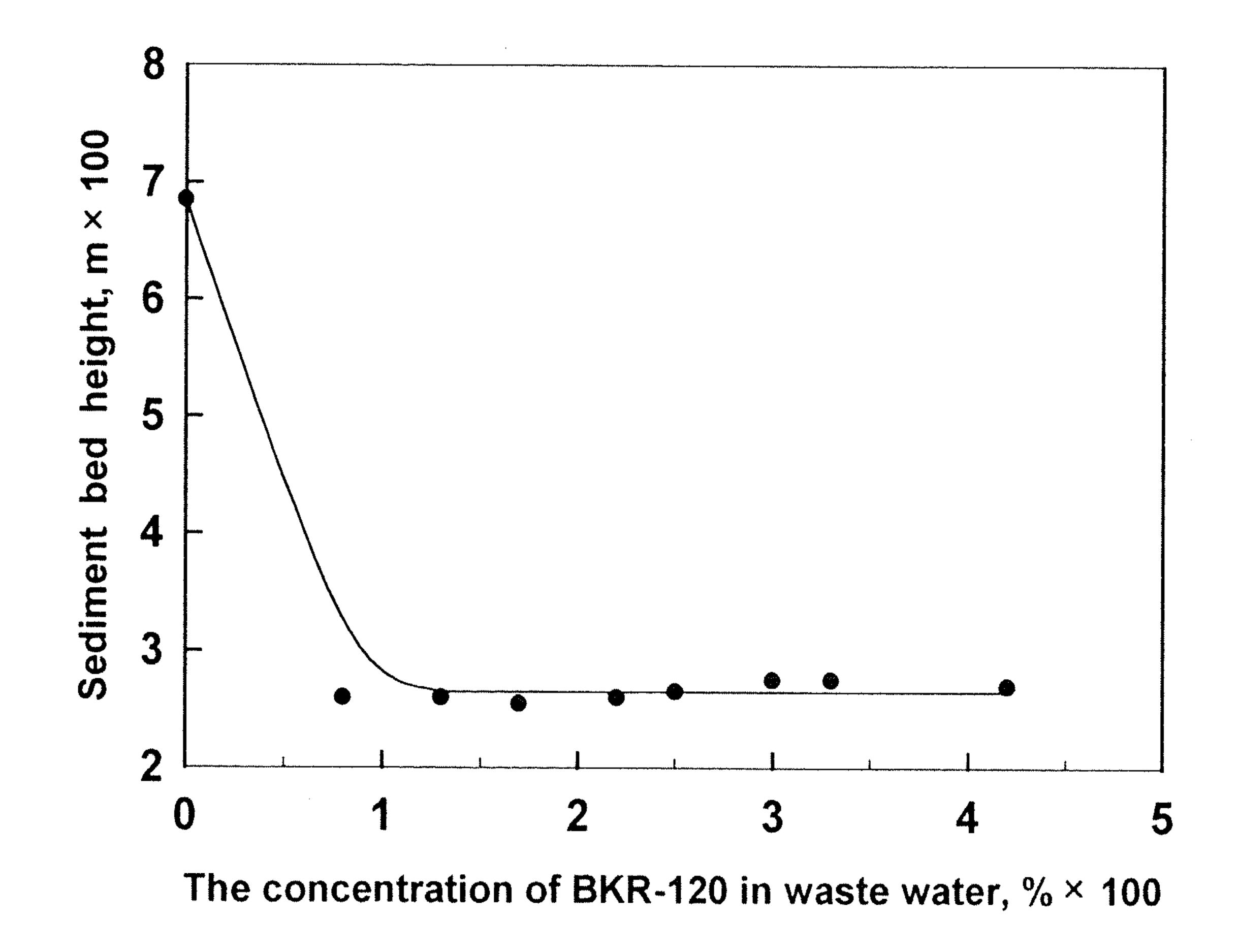


Figure 4. The effect of BKR-120 dosage on the sediment-bed hei

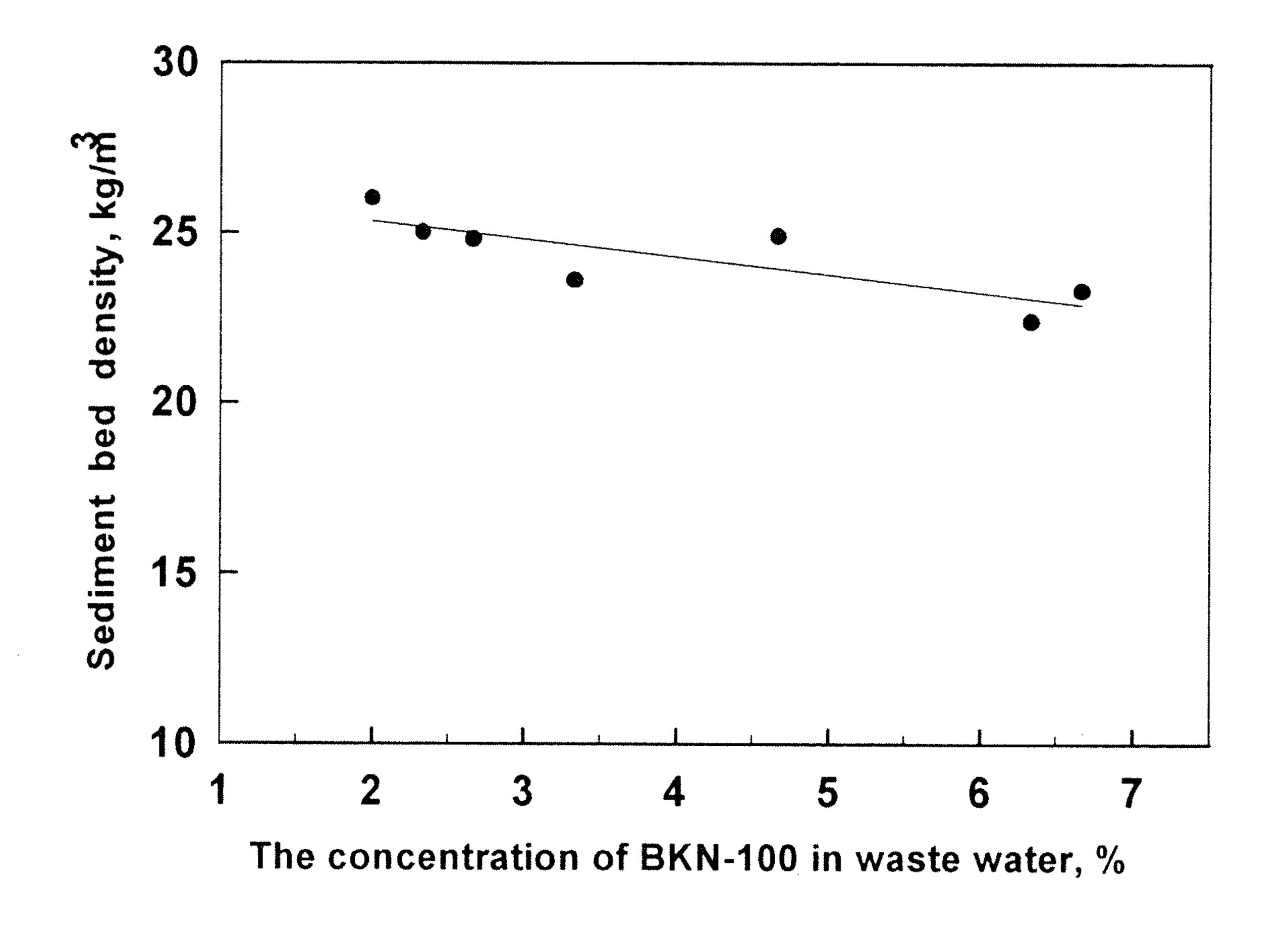


Figure 5. The effect of BKN-100 dosage on the sediment-bed density.

침전층의 겉보기 밀도를 계산한 결과를 Figure 5.에 표시하였다. 침전층의 겉보기 밀도는 실험조건에 따라 영향을 받으나 안정적인 침전층이 형성된 후의밀도는 23kg/m³ ~ 26kg/m³ 으로서 상당히 적은 값을 나타내며 응집제 첨가량의 증가에 따라 밀도가 감소하는 경향이 있으므로 응집제를 적정량 이상으로 투입하는 것은 응집제의 영향으로 오히려 침전층의 부피를 증가시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

### 3-3. 응집체의 침강속도

Figure 6.은 BKN-100 응집제의 첨가량에 따른 침 강속도의 변화를 상대적 빠르기로 표시한 예이다. 그림에서 보듯이 응집제 첨가량이 증가함에 따라 침강속도가 빨라지지만 일정한 농도 이상에서는 침강속도가 둔화되어 적정 첨가량이 존재함을 알 수 있다. Figure 7. 과 Figure 8.에는 각각 BKR-110 및

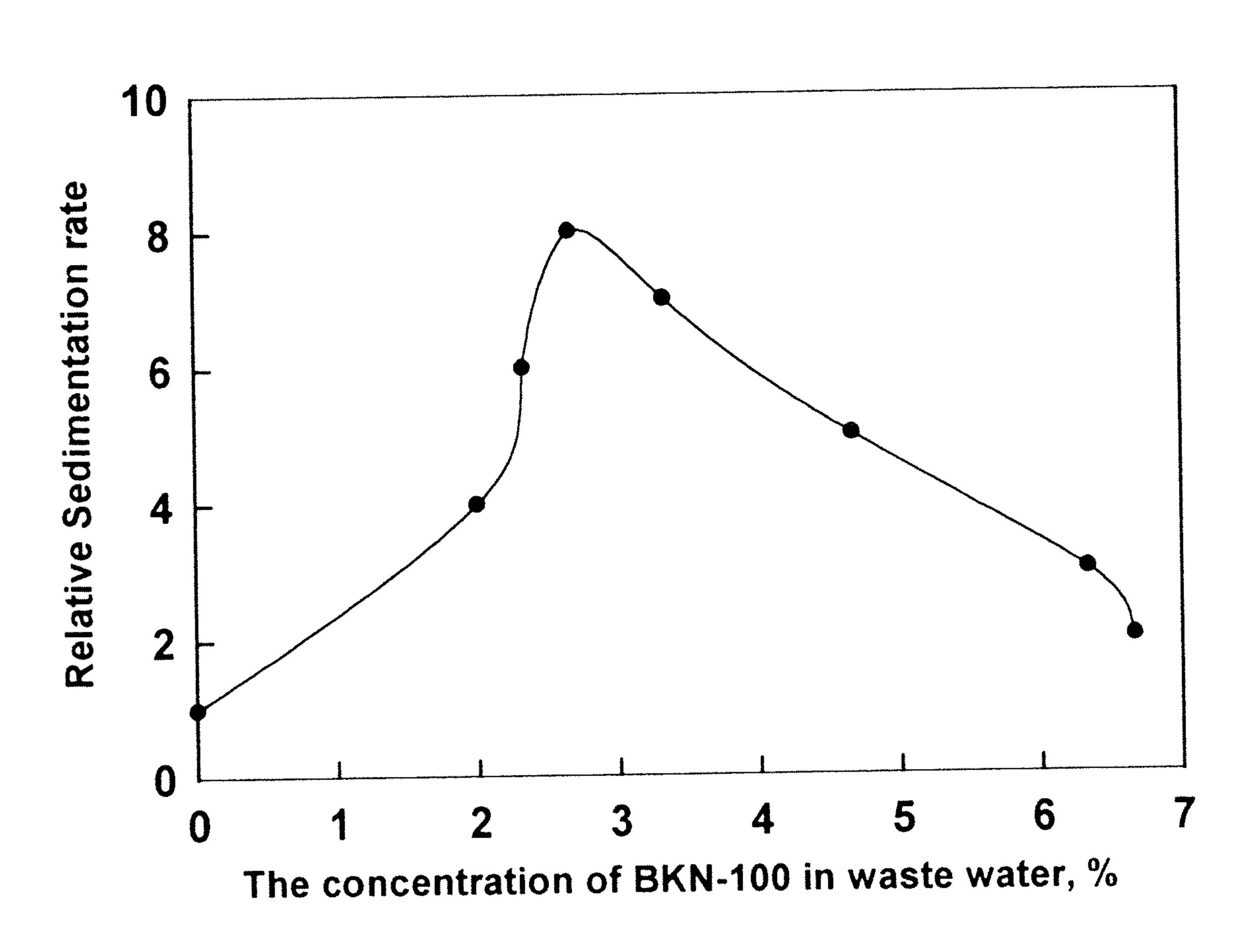


Figure 6. The effect of BKN-100 on the relative sedimentation rate.

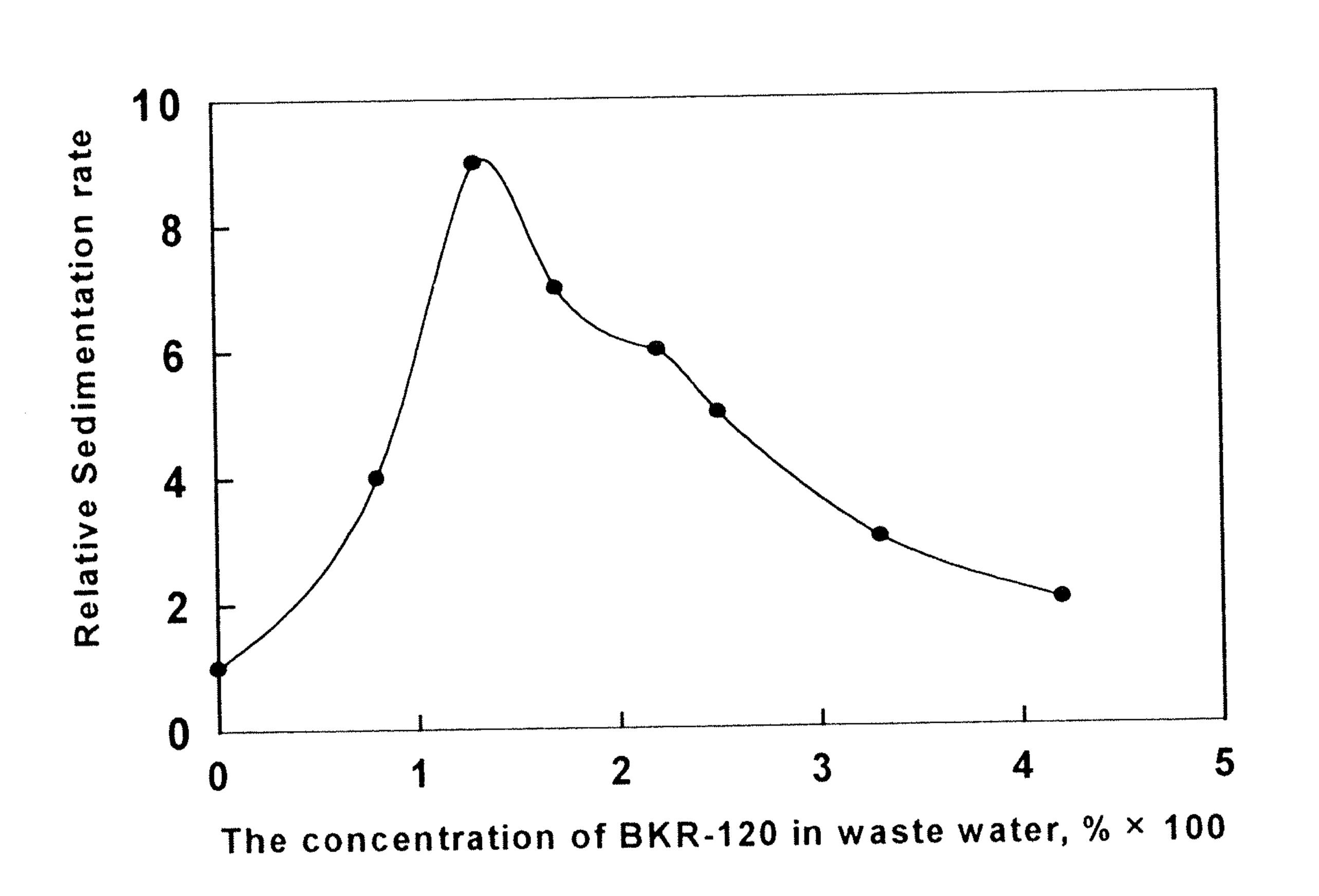


Figure 8. The effect of BKR-120 on the relative sedimentation rate.

BKR-120 응집제의 첨가량에 따른 침강속도의 상대적 빠르기를 나타내었다. 일정한 구간에서 적정 첨가량 이 존재하는 양상은 BKN-100의 경우와 같으나 적정 첨가량의 범위가 0.045% 및 0.015% 정도로 BKN-100 의 경우인 2.7%에 비해 현저히 적은 값임을 알 수 있다. 이는 전술한 침전층 높이 실험결과에서와 같이 고분자첨가제의 혼입에 의한 응집제 효율의 향상에 기인하는 것으로 보인다. 한 편, Figures 6.~8.의 결 과와 전술한 Figures 2.~4.의 결과를 비교하면 세가 지 응집제의 실험결과에서 동일하게 침전층 높이가 안정화되는 농도에 비하여 1.5배 내지 3배가 되는 농 도에서 침강속도가 최대가 되는 적정 첨가량이 얻어 지는 것을 알 수 있으며 이는 침강속도와 안정화된 침전층 높이가 적정 침강조건을 판단할 수 있는 기 준으로 사용할 수 있음을 보여주는 결과라고 할 수 있다.

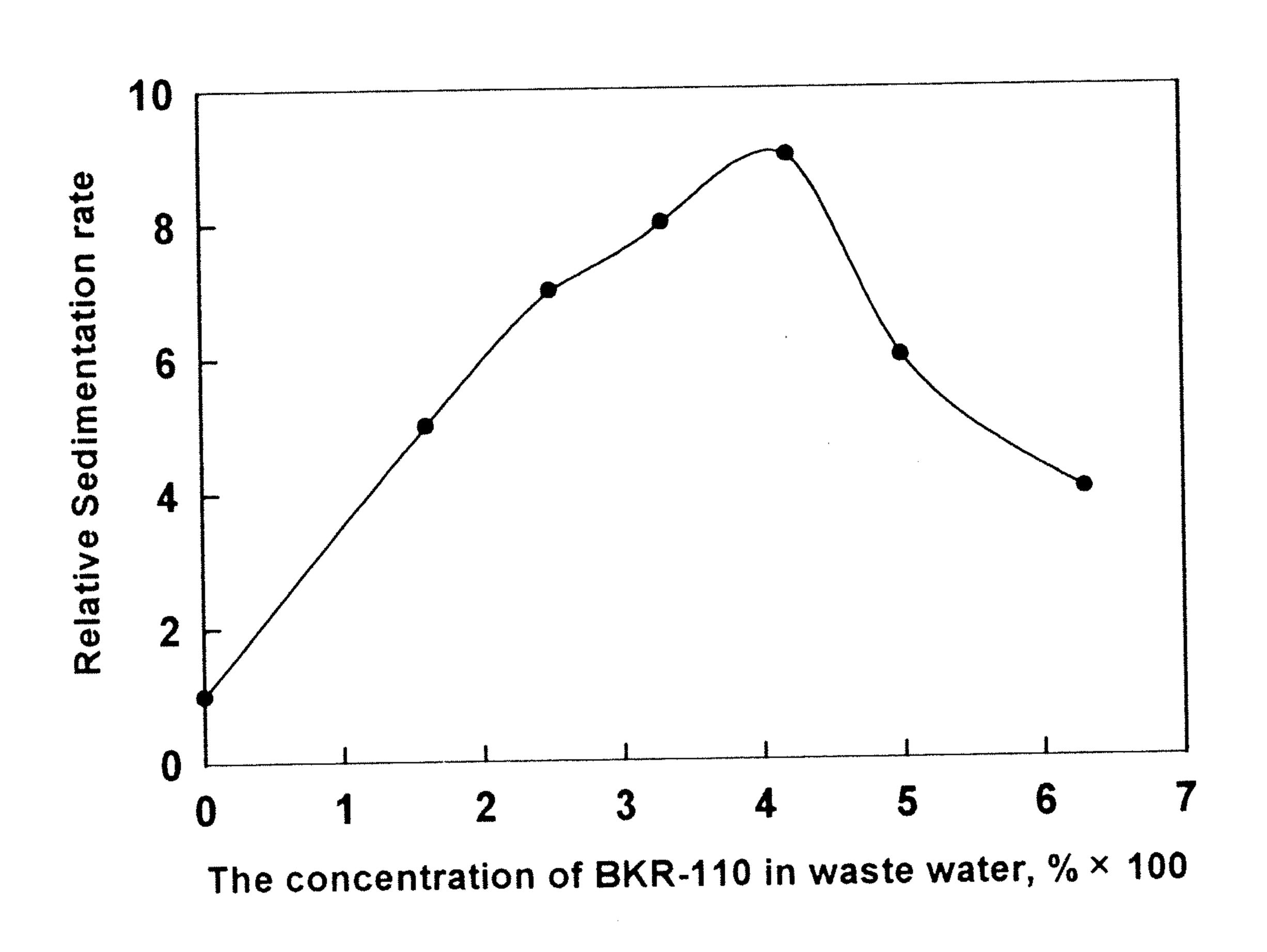


Figure 7. The effect of BKR-110 on the relative sedimentation rate.

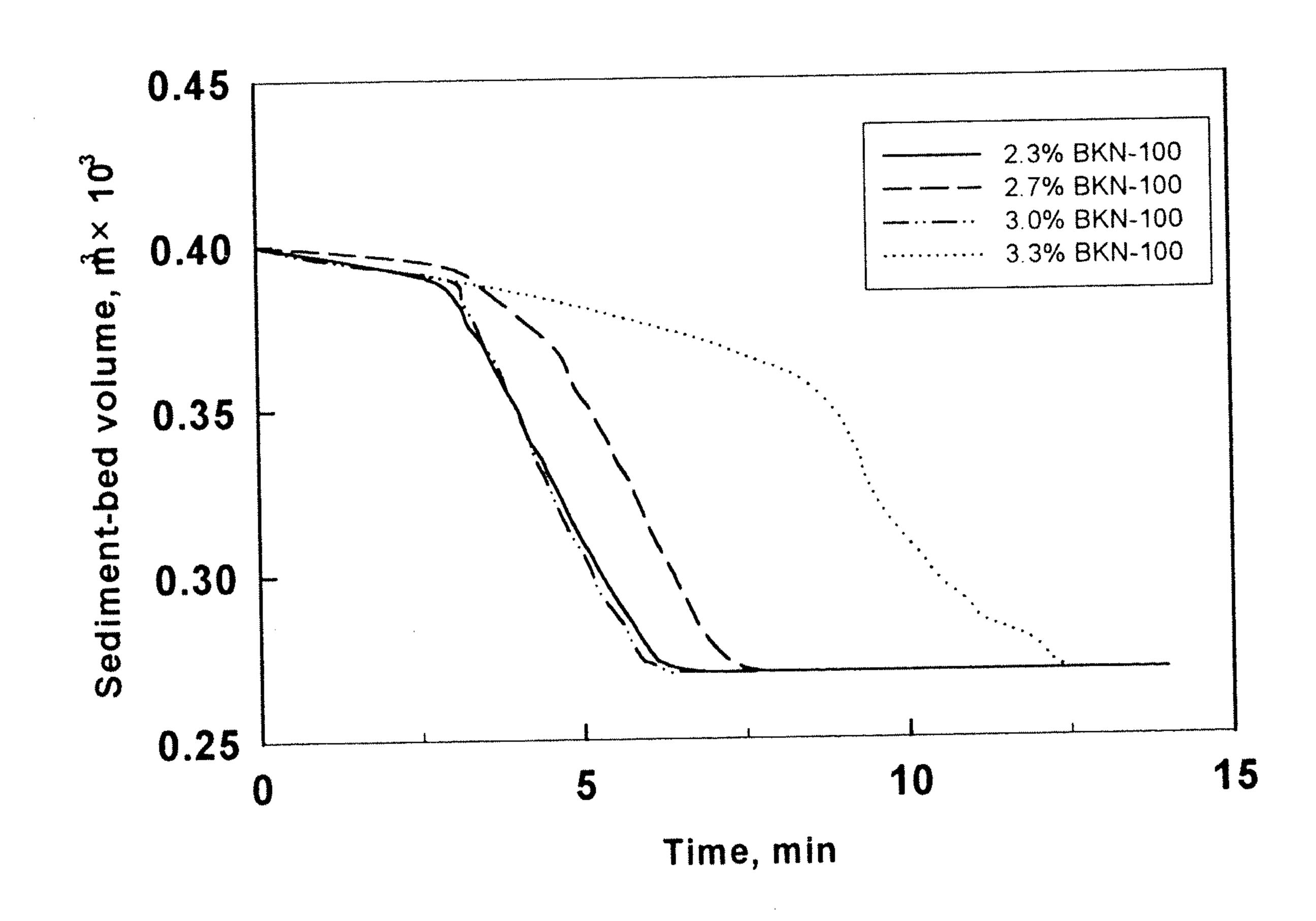


Figure 9. Time dependence of sediment-bed volume in accordance with the concentration of BKN-100.

청정기술 제10권 제1호

한편, Figure 9. 는 응집제 첨가량의 변화에 따른 침전층 부피의 경시변화를 나타낸 것으로서 침전개시 후 3분 이내에는 응집제의 첨가량에 상관없이 유사한 침전특성을 보이지만 그 이후에는 응집제 첨가량에 따라 침전특성이 변하고 있음을 알 수 있다. 상기의 실험결과에 따라 안정적인 침전층이 형성되기까지 소요되는 시간을 나타낸 것이 Figure 10.이다. 그림에서 보듯이 침전층 형성시간은 BKN-100 응집제 첨가량에 의존하여 3% 이하의 경우에는 약 6분이였고, 응집제의 첨가량이 3.3%에서는 안정된 침전층이 형성되는 시간이 액 12분 정도로 급격히 증가됨을 알 수 있었다. 이는 응집제의 양이 증가하면서 형성되는 침전물의 크기가 감소에 기인되는 것으로 사료된다.

Figure 11.과 Figure 12.는 각각 BKR-110과 BKR-120 응집제 첨가량에 따른 침전층 형성시간을 측정한 결과로서. BKN-100의 경우와 마찬가지로 최적 첨가량이 존재하는 것을 알 수 있다. 이상의 세가지 응집제에 대한 실험결과를 비교하면 고분자 응집제의 첨가량이 많아질수록 최적 첨가량이 적어지며 참전층 형성시간 역시 짧아진다. 또한 BKR-110과 BKR-120의 실험결과를 비교하여 보면 최적 첨가량이 각각 0.05%와 0.023%로서 이 실험범위에서는 최적 참전층 형성시간을 나타내는 고분자응집제의 첨가량이 대략 일정한 값을 가짐을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 알루미늄 식각액(PWF100)이 응집제로서 성능을 가지고 있는지를 평가하고 시중에서 판매되고 있는 응집제(PAC17)와의 물성을 비교하였다. PWF100을 이용하여 제조된 BKN-100, BKR-110, 그리고 BKR-120의 농도에 따른 Sediment bed의 높이를 측정하였는데 농도가 증가할수록 침전층의 높이가 각각 2%, 0.02%, 그리고 0.01% 이하의 농도에서는 급격하게 감소하다가 그 이상의 농도에서는 일정해졌다. BKN-100의 농도에 따른 침전층의 밀도를 조사한 결과, BKN-100의 농도가 증가에 따라 침전층의 밀도가 감소하는 경향이 있는데 이로부터 응집제를

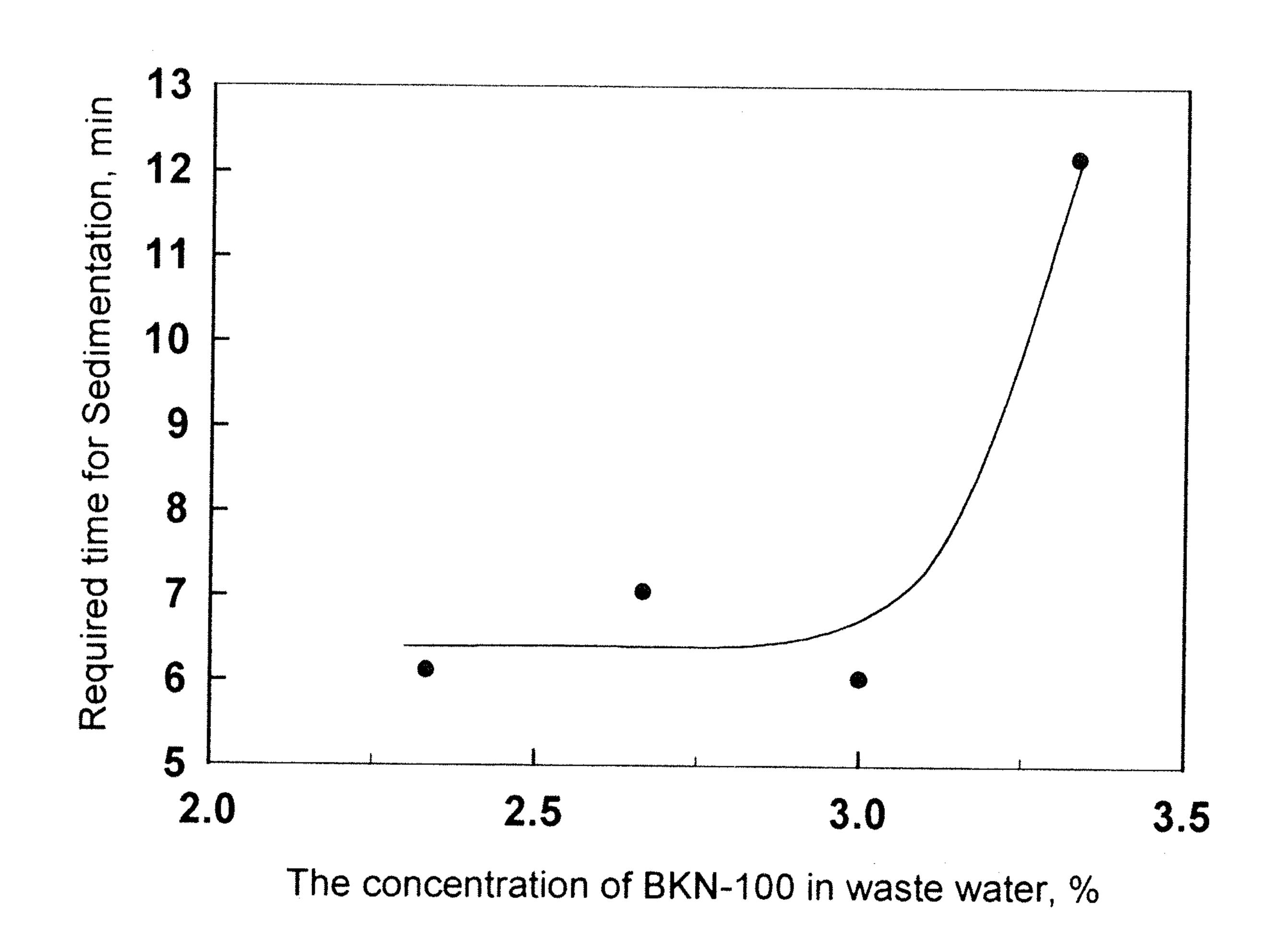


Figure 10. The effect of BKN-100 dosage on the sedimentation time

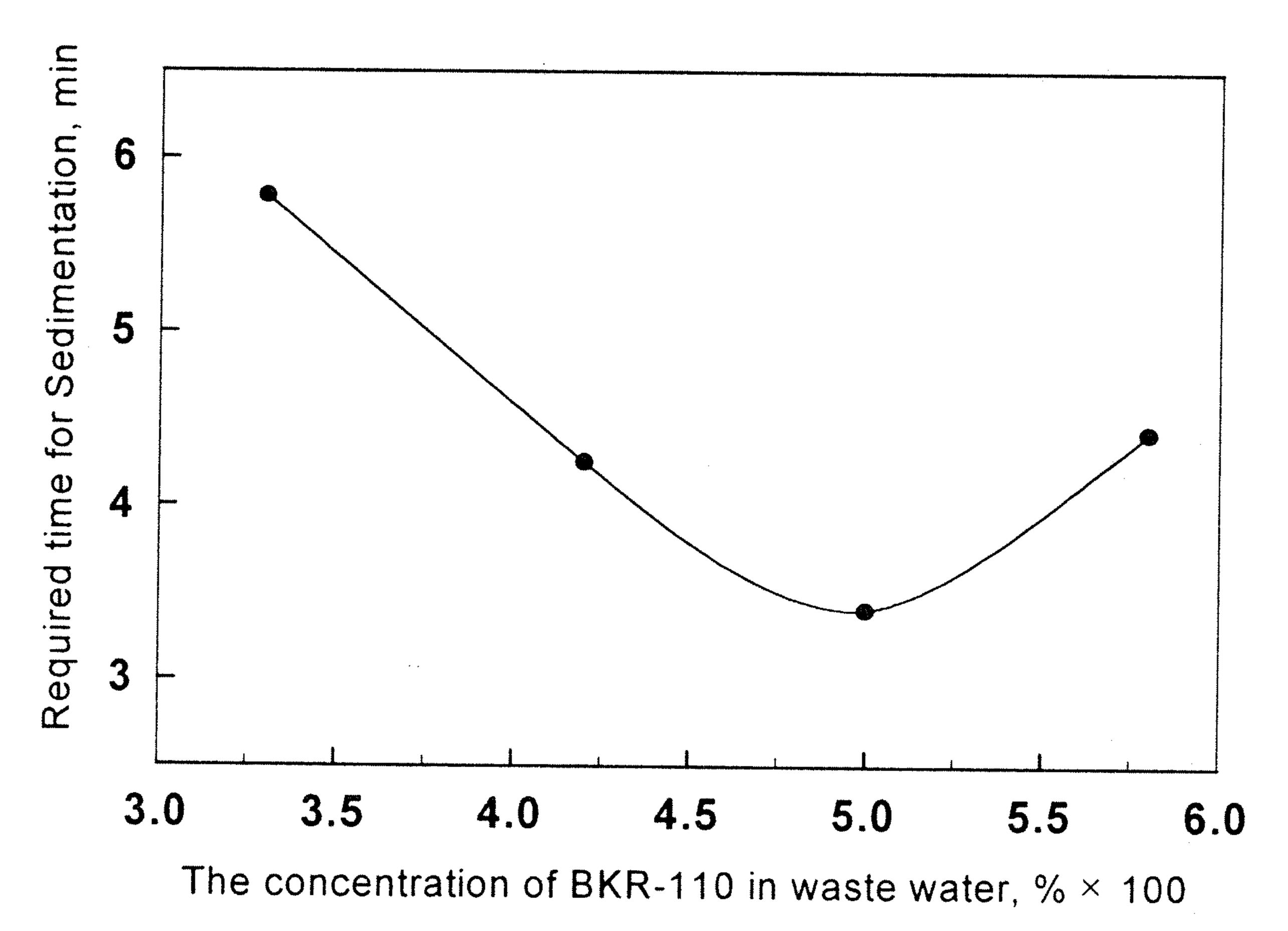


Figure 11. The effect of BKR-110 dosage on the sedimentation time

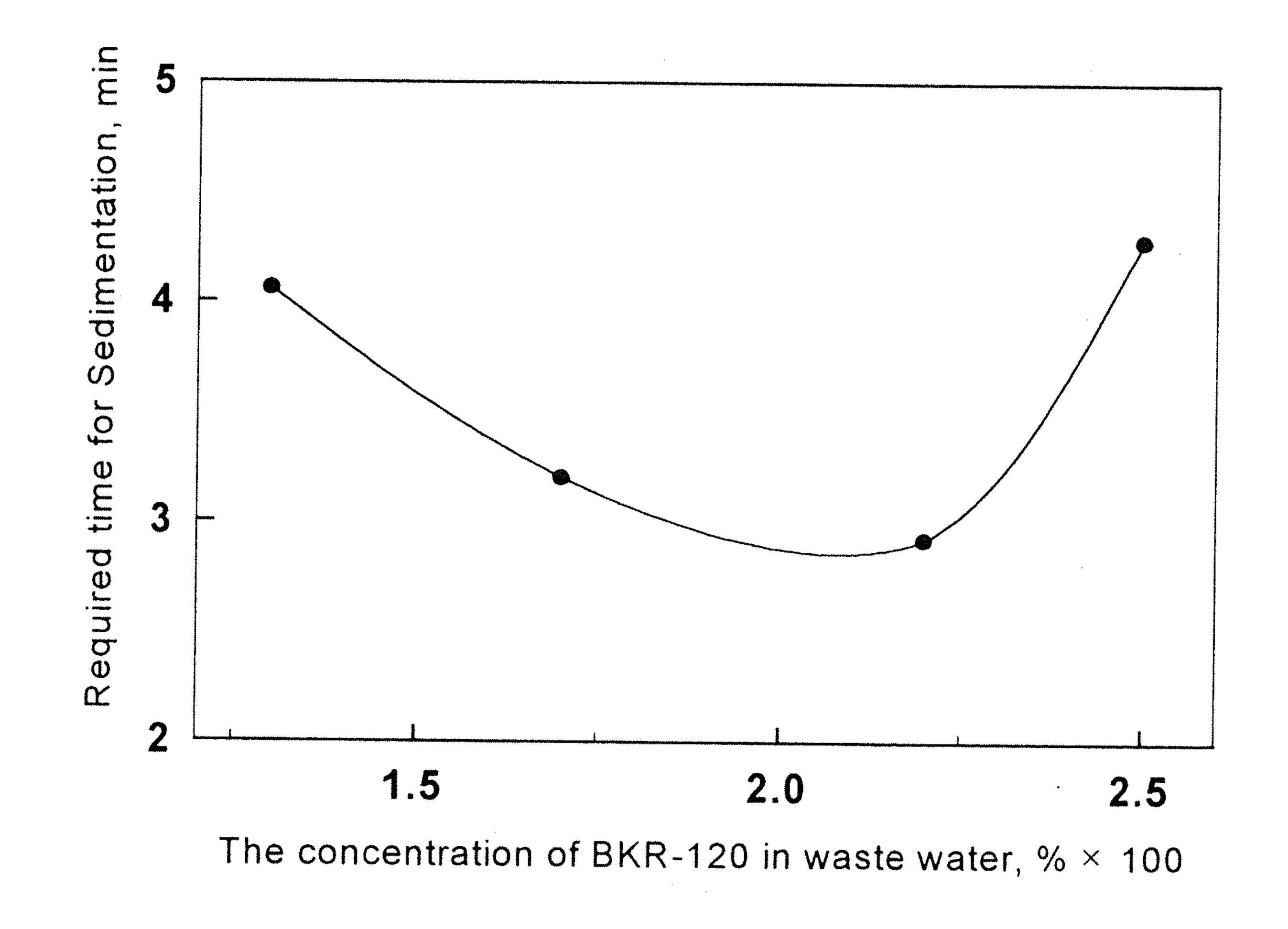


Figure 12. The effect of BKR-120 dosage on the sedimentation time

적정량 이상으로 투입하는 것은 오히려 침전층의 부 피를 증가시키는 효과가 있음을 알 수 있었다. BKN-100, BKR-110, 그리고 BKR-120 응집제의 첨가 량에 따른 침강속도의 변화를 조사하였는데, 농도가 증가함에 따라서 침강속도가 빨라지지만 일정한 농도 이상에서는 침강속도가 둔화되어 적정 첨가량이 존재함을 알 수 있다. BKN-100, BKR-110, 그리고 BKR-120의 농도가 증가함에 따른 침전층 형성시간은 농도가 낮은 영역에서는 감소하지만 일정농도 이상에서는 침전물의 크기가 감소하여 침전층 형성시간 이 증가하였다. 이상의 연구결과로부터 PWF100은 응집제로서의 효과가 있는 것으로 판정되었다.

## Acknowledgement

본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터의 지원에 의한 것입니다.

## 

[1] Halverson, F. and Panzer, H.P.: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Grayson, F., ed., Vol. 10 (1978).

- [2] Cherry, K.F.: Plating Waste Treatment. Ann Arbor Science Publisher. Ann Arbor. Michigan (1982).
- [3] Stephen, McAanally. Larry, Benefield. Russel, Reed, B.: Nickel Removal from a Synthetic Nickel-Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Co-precipitation. Separation Science and Technology. 19. 2 and 3, 191-217 (1984).
- [4] Daniels, S. L.: Removal of heavy metals by Iron

  Salts and Polyelectrolyte Flocculants. The

  Symposium of the American Institute of

  Chemistry (1975).
- [5] Dwan, J. G., et al..: Removing heavy metals from wasterwater. Environmental Science & Technology. 6. 518 (1972).
- [6] Janson, C. E.. et al..: Treatment of heavy metal in wastewater. Environmental Progress. 1. 3 (1982).
- [7] Hostomsky, J. and Jones, A. G.: Modeling and analysis of agglomeration during precipitation from solution. 12th symposium on industrial crystallization. 2. 1.: 37-42 (1993).
- [8] 한국공업규격 KS M 1510, 1983.