

수처리제인 폴리염화알루미늄의 중금속 회수율 시험 및 산화알루미늄 분석

박선구 · 송기봉 · 양영모*

국립환경연구원 수질검사과, *두일테크(주)

The Recovery of Heavy Metal and Analysis of Aluminum Oxide for the Water Treatment Chemical, PAC

Sun-Ku Park, Ki-Bong Song and Young-Mo Yang*

National Institute of Environmental Research Environmental Complex

2-1, Kyungseo-dong Seo-gu, Incheon, 404-170, Korea

*Do-Il Environment Instrument Technology Company,

983-3, Sihyung 3 Dong Kyum Chun-Gu, Seoul

The study was carried out to recovery test of heavy metal, Pb, Cd, As, Cr, Hg and analysis of aluminum oxide for water treatment chemical, poly aluminum chloride which has been used at the water treatment plant. The recoveries of Pb, Cd by MIBK solvent extraction were 82~93, 71~99, 102~109, 86~105 and 76~103, 93~101, 96~102, 97~101% at pH 5, 6, 7, 8, respectively. Also, the recovery of Pb, Cd by HNO₃ concentration method showed 92~94 and 87~89%, respectively. MIBK solvent extraction showed higher recovery of Pb, Cd than HNO₃ concentration method. The recovery of As, Cr by HNO₃ concentration showed 84-91 and 70-73%, respectively. The recovery of Hg by pretreated and nonpretreated method showed 110-114% and 109-114%, respectively. Al₂O₃ content in nine PCA by ICP and EDTA titration method was 10.6-12.8 and 10.4-11.2%, respectively. The results, can be used as basic data for improvement and development of the water treatment chemical, PAC.

Key words: water treatment chemical, PAC, Al₂O₃, MIBK, HNO₃, ICP and EDTA

1. 서 론

화학공업산업 발달에 따라 다양한 종류의 유해성 수질오염물질들이 하천, 호소로 유입되어 공공수역의 상수원수 수질오염을 심화시키고 있다^{1,2)}. 수돗물의 90% 이상이 호소 및 하천수를 상수원수로 이용하고 있어 이를 인간이 이용할 수 있는 물로 처리하기 위해서는 수처리제 약품이 필요하다³⁾. 상수원수의 오염도가 클수록 그 사용량이 증가하고 있으며, 이에 따라 수처리제의 종류도 다양하다. 실제로 환경선진국에서 사용되고 있는 수처리제의 종류도 다양하게 쓰여지고 있다⁴⁾. 그러나 이처럼 다양한 형태의 수처리제가 국내에서도 쓰여지고 있으나 대부분 외국의 제품을 모방하여 제조된 것들이 많으며, 또한 국내에서 제조된 제품이라 할

지라도 단순히 배합비율 등의 변화에 의해 만들어진 것이 대부분이라 할 수 있다. 따라서 수질오염물질 종류와 특성에 맞는 국산 수처리제 개발이 시급히 요구되고 있으나 이에 대한 조사연구가 아직까지도 매우 미흡한 실정이다.

국내에서 사용되고 있는 수처리제는 동일한 제품이라 할 지라도 정수처리 및 하.폐수처리용으로 구분되어 있으며, 액상제품과 고상제품 두가지 종류가 대부분을 차지하고 있으며 이들에 대한 품질규격기준을 환경부 고시로 정하고 있다⁵⁾. 이들 제품은 각각 침전물이 생성되는 것과 용해가 잘 되지 않는 문제점들이 있는데, 이것은 국내의 수처리제 업체가 매우 영세하여 이러한 문제점을 개선하고 처리효율이 높은 수처리제 개발에 대한 능력과 인식이 부족하기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 우리나라 수질환경특성에 맞는 수처리제 개발이 시급히 요구되고 있다.

수질오염물질을 완전하게 처리하여 인간에게 안전하고 맑은 물을 공급하기 위해서는 무엇보다도 기존의 수처리제에 대한 정확한 화학적·물리적 특성 및 성분분석, 그리고 처리에 따른 오염 성분들의 반응 메카니즘 변화 등에 대한 기초 조사연구가 매우 중요하며, 그 다음으로 현장적용 시험에 의한 처리효율을 최적화 할 수 있는 제품개발 연구가 필요하다. 또한 이에 대한 연구에 지속적인 개발비 투자가 요구되고 있다. 근래에 와서는 정수장에서 수처리제인 응집제를 이용하여 유기물질의 제거효율을 증대시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다⁶⁻⁷⁾.

현행 수처리제로 사용되고 있는 응집제 중 85% 이상으로 광범위하게 사용되고 있는 PAC⁸⁻⁹⁾는 수중의 다양한 유기물 또는 무기물질을 Al 이온 혹은 Al(OH)₃와 흡착이나 착화합물 형성 또는 체거름에 의하여 응집시켜 오염물질을 제거하게 된다.

현행 사용되고 있는 응집제보다 수질오염물질을 효율적으로 처리할 수 있는 제품의 개발을 위해서는 시료중에 함량 및 불순물 조사가 정확하게 이루어야 하며, 이들에 대한 전반적인 품질관리를 위해서는 정확하고 신뢰도 있는 데이터 산출이 절대적으로 필요하다. 또한 기본적으로 응집을 위한 흡착의 효율성은 곧 수처리제 품질의 우수성과 매우 밀접함으로 응집제에 의한 오염물질 흡착으로부터 회수율에 대한 조사연구가 매우 중요하다.

본 연구에서는 수처리제 중 응집제인 폴리염화알루미늄에 대한 중금속의 회수율 시험과 산화알루미늄(Al₂O₃) 성분 함량 시험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

실험에 사용된 모든 시약은 특급시약을 사용하였고, 증류수는 1차적으로 증류된 것을 다시 탈이온화시킨 18 MΩcm 이상의 3차 초순수 증류수를 사용하였다. 모든 초자 및 기구는 3차 증류수로 씻은 후 건조하여 사용하였다. 시료는 폴리염화알루미늄 제조공장의 현지조사를 통하여 제조탱크로부터 채취하였으며, 이들 시료에 산을 넣어 pH를 조정하여 다음 메틸이소부틸케톤(Methyl Isobutyl Ketone, MIBK)으로 추출을 하였으며, 또 다른 방법으로는 질산가열농축으로 전처리하였다. pH 측

정기는 Orion 사의 EA940 제품을 사용하였다. 전처리된 시료의 중금속을 분석하기위한 장비로는 Varian 사의 Spectra AA 300 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer)와 유도결합플라즈마 발광광도계(Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometer)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

채취한 폴리염화알루미늄 시료에 일정농도로 조제한 중금속 표준액을 첨가한 것을 시험시료로 하였으며, 바탕시험은 원래 채취된 PAC로 수행하였다. 시험시료에 산 및 암모늄시액 등을 첨가하여 pH를 5.0~8.0으로 조정하여 각각의 시료는 10분의 일정시간별로 교반시킨 다음 MIBK로 추출하였다. 또한 시험시료에 질산을 넣어 10분의 일정시간별로 교반된 시료는 GF/C로 필터한 다음 필터액을 질산으로 가열농축하는 전처리를 하였다. MIBK 추출과 질산 가열농축으로 전처리된 시료는 원자흡광광도계로 중금속 As, Pb, Cd, Cr, Hg를 측정분석하여 회수율 시험을 하였다. 특히 수은과 비소는 Vaper Generation Accessary에 의한 환원기화법으로 분석하였다. 또한 산화알루미늄은 EDTA 적정법과 유도결합플라즈마 발광광도법으로 Al을 측정분석하여 산화알루미늄 농도로 환산하였다¹⁰⁻¹¹⁾. 이들에 대한 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

폴리염화알루미늄에 의한 수질오염물질 처리효율은 pH에 따라 크게 의존하고 있어 pH 적용에 따라 중금속의 처리효율 등을 알아보기 위해 10분간의 일정시간별로 교반된 것을 MIBK 추출 및 질산 가열농축에 의하여 회수율 시험을 하였으며 PAC 성분시험을 위하여 산화알루미늄함량을 분석하였다.

3.1. 중금속의 시간별 회수율 비교

pH 변화에 따른 일정시간별 교반으로 MIBK 추출에 의한 납의 회수율을 살펴보면 pH 5, 6, 7, 8에서 회수율은 각각 82~93, 71~99, 102~109, 86~105% 범위를 나타냈으며, pH 7과 8에서 회수율은 가장 크게 나타났다. pH 8에서는 교반시간에 따라 회수율의 변화 폭이 커 일관성을 보이지 않았으며 10분에서 회수율이 상당히 크게 나타났다. pH 5에서는 대체적으로 교반시간에 따라 회수율의 변화 폭이 적게 나타났으나 실제

Table 1. Analytical method and condition for heavy metals and aluminum oxide

항 목	분석방법		조 건
Al ₂ O ₃	EDTA 적정법		- EDTA 적정
	유도결합플라즈마발광광도법		- 2% HNO ₃ 을 넣은후 100배 희석
As	원자흡광광도법	환원기화법	- 0.6% NaBH ₄ , 0.5% NaOH 혼합액 - 10M HCl- 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)
		MIBK추출법	- 용출 pH(5, 6, 7, 8) - 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)
Pb	원자흡광광도법	MIBK추출법	- 용출 pH(5, 6, 7, 8) - 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)
		질산에 의한 분해	- 2% HNO ₃ 을 가한후 분해 - 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)
Cd	원자흡광광도법	MIBK추출	- 용출 pH(5, 6, 7, 8) - 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)
		질산에 의한 분해	- 2% HNO ₃ 을 가한후 분해 - 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)
Cr	원자흡광광도법	질산에 의한 분해	- 2% HNO ₃ 을 가한후 분해 - 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)
Hg	수은 분석기	Cold Vapor	- 10% SnCl ₂ , 50% H ₂ SO ₄ - 교반시간(0, 10, 20, 30, 40분)

회수율은 적게 나타났다. 질산으로 전처리 하였을 때 회수율은 92~94% 범위를 나타내 MIBK와는 달리 교반시간에 따른 회수율 변화폭은 작게 나타나는 일관성을 보여주었으나 pH 조정에 따른 회수율보다 적음을 알 수 있었다. 이상의 회수율 시험 결과로부터 정수장에서 PAC에 의한 정수처리시 pH 7-8인 약염기성에서 응집효과가 가장 크다는 것을 예상할 수 있었으며, 이것은 수질오염물질을 실제 정수장에서 보다 효율적으로 처리할 수 있는 최적화 조건을 마련하는데 커다란 기초자료 제공뿐만 아니라 이러한 연구에 보다 많은 관심과 투자를 해야한다는 필요성을 갖게한다. 여기에 대한 구체적인 결과는 Fig. 1에 나타내었다.

카드뮴의 교반 시간별 회수율은 pH 5, 6, 7, 8에 따라서 각각 76~103, 93~101, 96~102, 97~101%를 나타냈으며, pH 7과 8은 교반 시간의 변화에 따라 회수율의 변화율이 적어 상당히 일관성있는 값을 보여주었으나 pH 5와 6은 회수율 값 자체는 pH 7과 8처럼 거의 비슷하게 나타났으나 변동폭이 커 일정패턴의 회수율 경향 파악이 어려웠다. 따라서 pH 5와 6에서의 회수율 시험은 응집제 처리효율과의 어떤 상관관계 도출함이 어렵다는 것을 알 수 있었다. pH 8에서는 교반 시간 30분에서 101%의 가장 높은 회수율을 나타내었다. 질산 전처리에 의한 회수율은 87~89%를 나타내 pH 변화에 따른 것보다 적음을 알 수 있었으며, 납보다는 5% 적은 회수율을 보여 주었다. 여기에 대한 구체적인 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

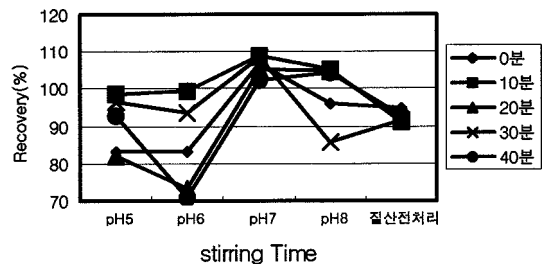


Fig. 1. The Recovery of Pb by MIBK Extraction and HNO₃ Concentration Methods.

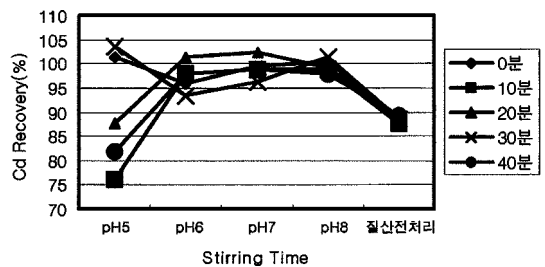


Fig. 2. The Recovery of Cd by MIBK Extraction and HNO₃ Concentration Methods.

비소의 경우 교반 시간에 따라 질산에 의한 가열농축 후 회수율의 결과를 살펴보면 84~91% 범위를 나타내었다. 교반시간 10분에서 가장 높은 회수율 91%를 나타내었으며, 교반시간이 지남에 따라 회수율이 감소되는 경향을 나타내었다. 따라서 비소의 응집제로부터 처리효율은 어떤 일정시간에서 최적화를 이룰 수 있다

는 추측을 할 수 있었으며, 이에 대한 보다 정확한 것을 알기 위해서는 체계적이고 구체적인 조사연구가 이루어져야 할 것이다. 여기에 대한 구체적인 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

크롬의 경우 시료에 일정하게 조제된 농도를 첨가한 다음 일정 시간별로 교반한 후 질산에 의한 가열농축 분해방법으로 전처리하여 회수율을 측정된 결과 70~73%의 회수율을 보여주었다. 크롬은 다른 금속과는 달리 회수율이 매우 낮게 나타나 응집제에 의한 크롬의 흡착정도 등에 의한 처리효율이 다른 금속에 비해 다르게 나타날 수 있다고 생각되어진다. 여기에 대한 구체적인 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

수은의 경우 수질오염공정시험방법처럼 전처리한 경우와 산을 이용하여 전처리하지 않고 교반만 하여 얻은 각각의 시료에 대한 회수율 시험 결과 각각 110-114와 109-114%의 범위를 나타내었다. 이처럼 전처리 여부에 관계없이 회수율은 일정한 값을 나타내어 응집제에 의한 수은의 흡착정도 등 처리효율은 몇번의 시험으로 정확히 알 수는 없으나 다소 처리가 잘 될 것으로 기대된다. 여기에 대한 구체적인 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

3.2. 산화 알루미늄(Al_2O_3)의 함량 분석

응집제 제조회사의 영세성으로 인하여 이들에 대한

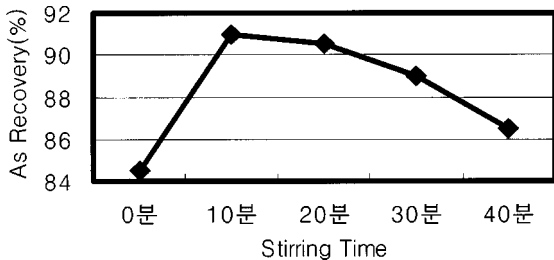


Fig. 3. The Recovery of As by HNO_3 Concentration Methods.

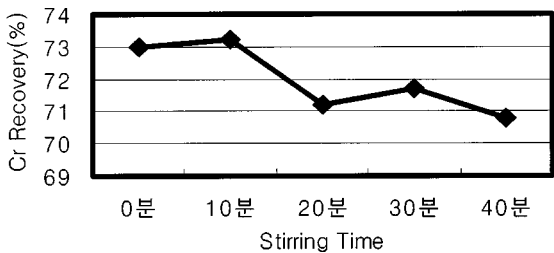


Fig. 4. The Recovery of Cr by HNO_3 Concentration Methods.

품질관리 및 개선을 위한 관심도가 소홀하여 수처리제 품질 규격기준 적합성 등을 관리할 필요성이 있다. 이에 9개 업소의 폴리염화알루미늄에 대한 산화알루미늄 함량을 조사하였으며, 또한 유도결합플라즈마발광 광도법(ICP)과 적정법을 이용하여 분석결과를 비교하였다.

그 결과를 살펴보면 9개 업소의 산화알루미늄 함량은 ICP로 분석하였을 경우 10.6~12.8%의 함량을 나타내었으며, 적정법으로 분석하였을 경우 10.4~11.2%의 결과를 나타내었다. 두 방법에 의한 9개 업체의 산화알루미늄 함량은 현행 법규 수처리제 규격기준 10~18% 이내로 적합하였다. 9개 업소의 산화알루미늄 함량이 규격기준 이내임을 미루어 보아 다른 응집제 제조 업소도 규격기준 이내임을 추측 할 수 있었다.

두 분석법에 의한 결과를 볼 때 ICP법이 적정법보다 약 2%의 높은 함량을 나타냈고 함량차이도 거의 비슷하게 나타났다. 이상의 결과로부터 산화알루미늄 분석 시 번잡하고 쉽지 않은 습식법인 적정법보다는 분석이 용이하고 간편한 ICP법으로 분석하는 것이 보다 효율적인 분석방법이라 생각된다. 여기에 대한 구체적인 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

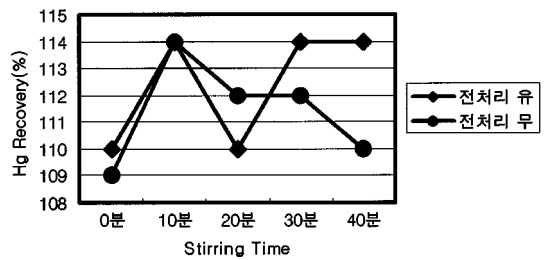


Fig. 5. Comparison of Hg Recovery by Pretreated and Nonpretreated Method.

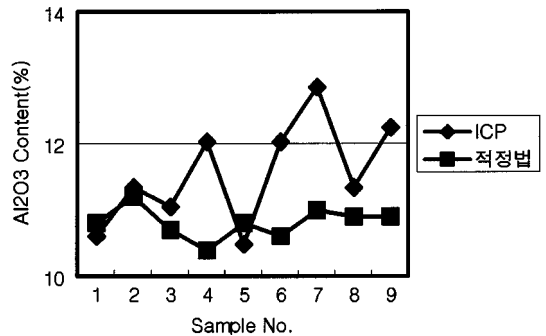


Fig. 6. Comparison of Al_2O_3 Content by ICP and EDTA Titration Methods.

4. 결 론

1. pH 5, 6, 7, 8 변화에 따른 일정시간별 교반으로 MIBK 추출에 의한 납과 카드뮴의 회수율은 각각 82~93, 71~99, 102~109, 86~105와 76-103, 93-101, 96-102, 97-101% 범위를 나타냈으며, pH 7에서 높은 회수율을 나타냈으며 교반시간별 변동폭이 적어 상당히 일관성있는 값을 보여주었으나 pH 5와 6은 변동폭이 커 일정패턴의 회수율 경향 파악이 어려웠다. 질산 가열 농축에 의한 전처리 회수율은 각각 92~94, 87~89%으로 pH 변화에 따른 것보다 적게 나타났으나 교반시간별 회수율 변동폭은 적었다. 이상의 결과는 정수장에서 PAC에 의한 정수처리시 pH 7-8인 염기성에서 응집효과가 가장 크다는 것을 예상할 수 있으며, 이것은 수질오염물질을 실제 정수장에서 보다 효율적으로 처리할 수 있는 최적화 조건을 마련하는데 커다란 기초자료 제공뿐만 아니라 이러한 연구에 보다 많은 관심과 투자를 해야하는 필요성을 갖게 하였다.

2. 질산에 의한 가열농축 후 비소의 회수율은 84~91% 범위를 나타내었으나 크롬은 70~73%으로 나타나 다른 중금속과는 달리 회수율이 매우 낮게 나타났다. 교반시간 10분에서 가장 높은 회수율을 나타내었으며, 교반시간이 지남에 따라 회수율이 감소되는 경향을 나타내었다.

3. 수은의 전처리 유무에 의한 회수율은 각각 110~114와 109~114%의 범위를 나타내어 전처리 여부에 관계 없이 회수율은 일정한 값을 나타내었다.

4. 9개 업소의 산화알루미늄 함량은 ICP로 분석하였을 경우 10.6~12.8%의 함량을 나타내었으며, 적정법으

로 분석하였을 경우 10.4~11.2%의 결과를 나타내었다. 두 방법에 의한 결과는 수처리제 규격기준 10~18% 이내로 적합하였으며 산화알루미늄 분석시 번잡하고 용이하지 않은 습식법인 적정법보다는 분석이 용이하고 간편한 ICP법으로 분석하는 것이 보다 효율적인 분석 방법이라 생각된다.

참고문헌

- 1) 박선구, 김성수, 고오석, 분석과학, **1999**, 12, 141-150.
- 2) 박선구, 현대환경리포트, , 현대환경연구소, **2000**, 68-78.
- 3) "A study on the effective control of algae for drinking water Quality improvement", Korea institute of construction technology, **1989**, 1~9.
- 4) PAX-XL 31, PAX-10, FERIX-3, PIX-111, Kemwater 95-03 Kw 31, Sweden **1996**.
- 5) 환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, **1998**, 환경부 고시 제 1998-124호.
- 6) Crozes G., White P. and Marshall M., J. AWWA., **1995**, 87(1), 78-89.
- 7) Krasner S. W. and Amy G., J. AWWA, **1995**, 87(10), 93-107.
- 8) ANS/NSF International Standard 60, Drinking Water Treatment Chemicals, The NSF Board of Trustees, USA, **1996**, 8.
- 9) 박선구, 송기봉, 김정화 등의 5명, "수처리제 품질관리 기법 개발에 관한 연구(I)", 국립환경연구원, **1999**, 13~24.
- 10) 환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, **1998**, 15~20.
- 11) 수질오염공정시험방법, 환경부 고시 제99-208호, **2000**, 50~52.