

수은 폐수 처리기술 개발

Development of a Treatment Technology for Wastewater
Containing Mercury

KAERI

제 출 문

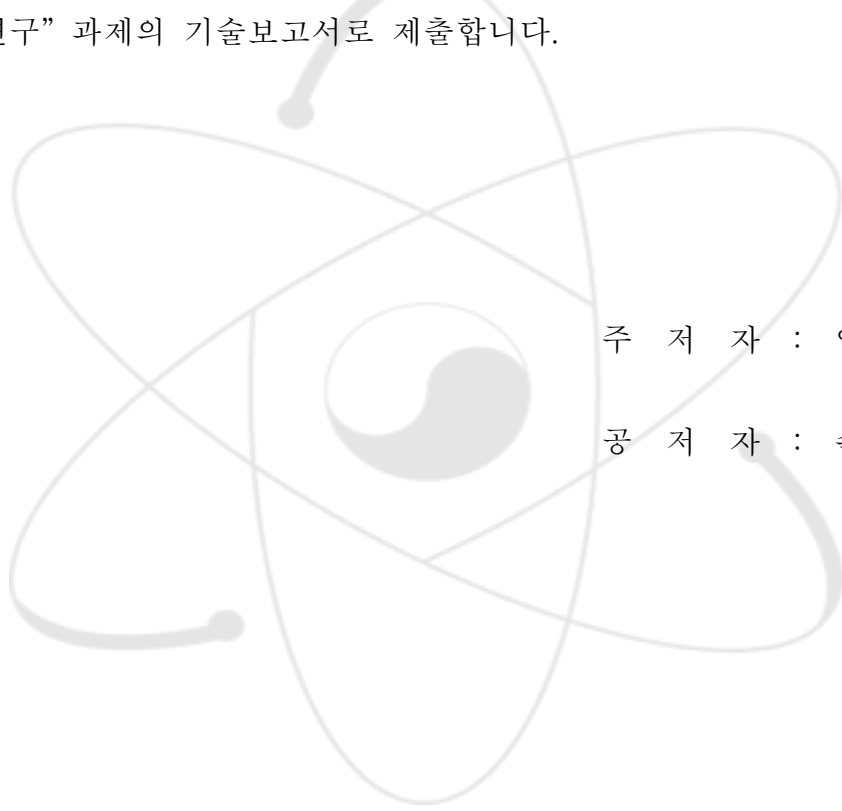
한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 2005년도 자체연구개발사업 “하나로 방사성폐기물 처리 및 저감 연구” 과제의 기술보고서로 제출합니다.

2005. .

주 저 자 : 임 성 팔

공 저 자 : 손 종 식



요 약 문

I. 제 목

수은 폐수 처리기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

수은은 상온에서도 액체로 존재하는 유일한 금속으로 온도계, 전지 등의 일상 용품에서부터 농약, 촉매, 가성소다의 제조와 같은 산업 분야에 이르기까지 널리 사용되는 물질중의 하나이다. 그러나 세계 각국에서는 수은 및 수은화합물은 대표적인 유해 물질로 분류되어 관리되고 있으며, 각종 규제값이 점점 더 강화되고 있는 추세이다. 이 때문에 근래까지도 전지에 널리 사용되던 수은화합물은 최근 들어서는 사용이 크게 제한되고 있다. 그런데 일부 특수 전지에서는 수은을 사용하지 않고는 요구되는 성능을 만족시킬 수 없기 때문에 어쩔 수 없이 수은을 사용하여 전지를 제조하는 경우도 있다. 이 경우, 폐전지의 회수, 처리는 물론, 제조 과정에서 발생하는 각종 폐수의 처리에도 세심한 관리가 요구된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 수은을 사용하는 특수 전지를 제조하는 과정에서 발생하는 다음과 같은 4 종류의 수은 폐수를 대상으로 실험을 통하여 가장 적합한 처리 방법과 그 공정을 제시하고자 하였다.

- 아말감 폐수
- 아말감 세척 폐수
- 수은 함유 알칼리 폐수

- 알칼리 세척 폐수

IV. 연구개발결과

실험결과를 토대로 위 네 종류의 수은 폐수는 다음과 같이 각각 처리하는 것이 바람직하다고 판단하였다.

- 아말감 폐수

수은 농도가 매우 높은 아말감 폐수는 우선 동 분말을 가하여 환원시켜 대부분의 수은을 제거하고 나머지 수은은 중화와 활성탄을 사용하여 배출 허용 기준 부근까지 수은의 농도를 낮출 수 있다.

- 아말감 세척 폐수

아말감 세척 폐수는 이온교환방법(IRC-718, 강산성 양이온교환수지, 강염기성 음이온교환수지)에 의하여 재사용이 가능할 정도로 정화가 가능하다.

- 수은 함유 알칼리 폐수

수은 함유 폐수는 단순히 중화 후 활성탄에 의하여 배출 허용기준 부근까지 수은의 농도를 낮출 수 있다

- 알칼리 세척 폐수

알칼리 세척 폐수는 이온교환방법(강산성 양이온교환수지, 강염기성 음이온교환수지)에 의하여 재사용이 가능할 정도로 정화가 가능하다.

V. 연구개발결과의 활용계획 및 건의사항

본 연구에서 개발한 수은 폐수 처리방법은 본 연구의 목적이었던 특수 전지 제조시 발생하는 수은 폐수 처리에 직접 활용될 수 있다. 또한 다른 각종 수은 폐수 처리에도 적용이 가능하기 때문에 앞으로 이에 대한 활용 가능성도 모색할 계획이다.

SUMMARY

(영문 요약문)

I. Project Title

Development of a Treatment Technology for Wastewater Containing Mercury

II. Objective and Importance of Project

Mercury, a unique metal existing in liquid at room temperature, is widely used in industry. However, mercury and its compounds are classified and controlled as a typical hazardous material. And the use of mercury is recently limited in the field of industry. Nevertheless, it is necessary for the use of mercury to improve the performance of products in special field. In this case, the wastewater containing mercury generated from the process must be carefully controlled and treated by proper method.

III. Scope and Contents of Project

In this study, the proper methods to treat the following four kinds of wastewater containing mercury were investigated through the experiment. These wastewater were generated from the processes to manufacture the special battery.

- Amalgamation wastewater
- Amalgamation rinsing wastewater
- Alkali wastewater containing mercury
- Alkali rinsing wastewater

IV. Result of the Project

Based on the experimental results, it is desirable that the wastewater would be treated by following methods respectively.

- Amalgamation wastewater

Amalgamation waste water contained high concentration of mercury is first reduced by copper. The most of mercury in the wastewater is precipitated as copper amalgam and, after reduction, the remaining mercury in the wastewater can be removed near the permissible concentration for discharge by the neutralization and the active carbon.

- Amalgamation rinsing wastewater

This wastewater can be purified by three kinds of ion exchange resins(IRC-718, strong acid cation exchange resin, strong basic anion exchange resins).

- Alkali wastewater containing mercury

By neutralization and active carbon adsorption, the concentration of mercury in the alkali wastewater can be lowered near the permissible concentration for discharge.

- Alkali rinsing wastewater

This wastewater can be purified by two kinds of ion exchange resins(strong acid cation exchange resin, strong basic anion exchange resins).

V. Proposal for Applications

The methods developed in this study would be applicable to the treatment of wastewater generated from processes to manufacture the special battery. And it is expected to be applied to treat the various wastewater containing mercury from the other industry.

CONTENTS

(영문목차)

1. Introduction	1
2. States of the Arts	2
3. Methods and Results	4
4. Achievements and Industrial Contribution	28
5. Proposal for Application	30
6. References	31
Appendix I	32
Appendix II	44

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황	2
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	4
제 1 절 아말감 폐수	4
1. 발생	4
2. 실험 및 방법	4
3. 결과	5
4. 제안 처리 방법 및 공정	7
제 2 절 아말감 세척 폐수	11
1. 발생	11
2. 아말감 세척 폐수의 조성	11
3. 아말감 세척 폐수 처리	13
4. 제안 처리 방법 및 공정	15
제 3 절 수은 함유 알칼리 폐수	18
1. 발생	18
2. 수은 함유 알칼리의 폐수 조성	18
3. 수은 함유 알칼리 폐수 처리	18
제 4 절 알칼리 세척 폐수	20
1. 발생	20
2. 알칼리 세척 폐수의 조성	20
3. 알칼리 세척 폐수 처리	20
4. 제안 처리 방법 및 공정	21
제 5 절 2차 폐기물의 고화	23
1. 발생	23
2. 고화 및 용출 실험	23
3. 최종 고화체 예상 발생량	23
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도	28
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	30
제 6 장 참고문헌	31

부 록 1. 각종 이온교환수지 자료 32
부 록 2. 고화체에 대한 용출 시험법 44

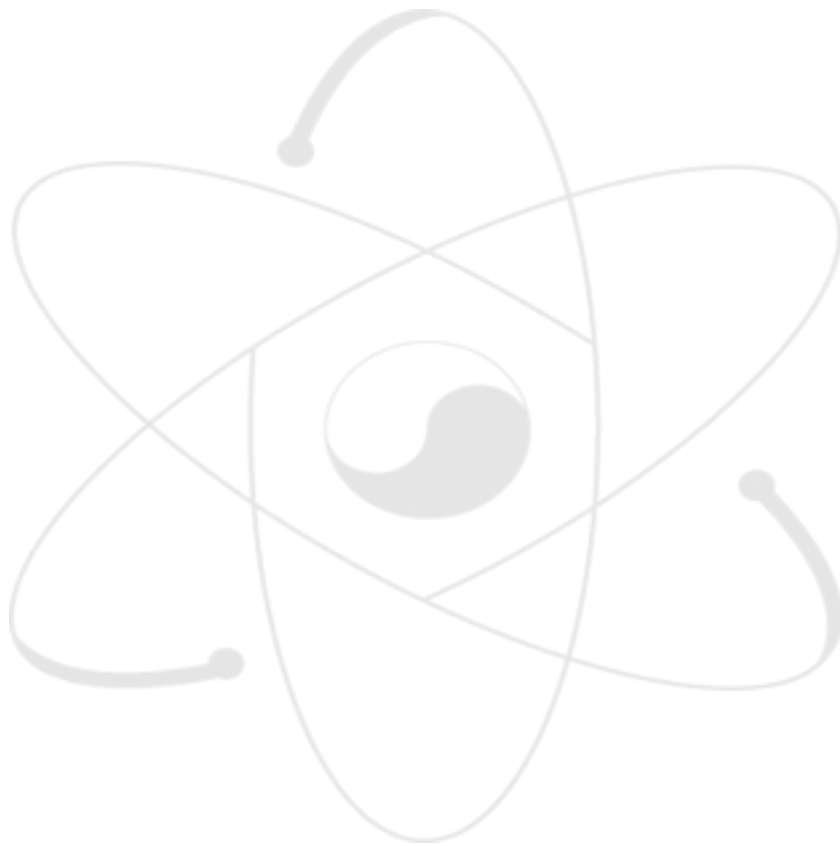
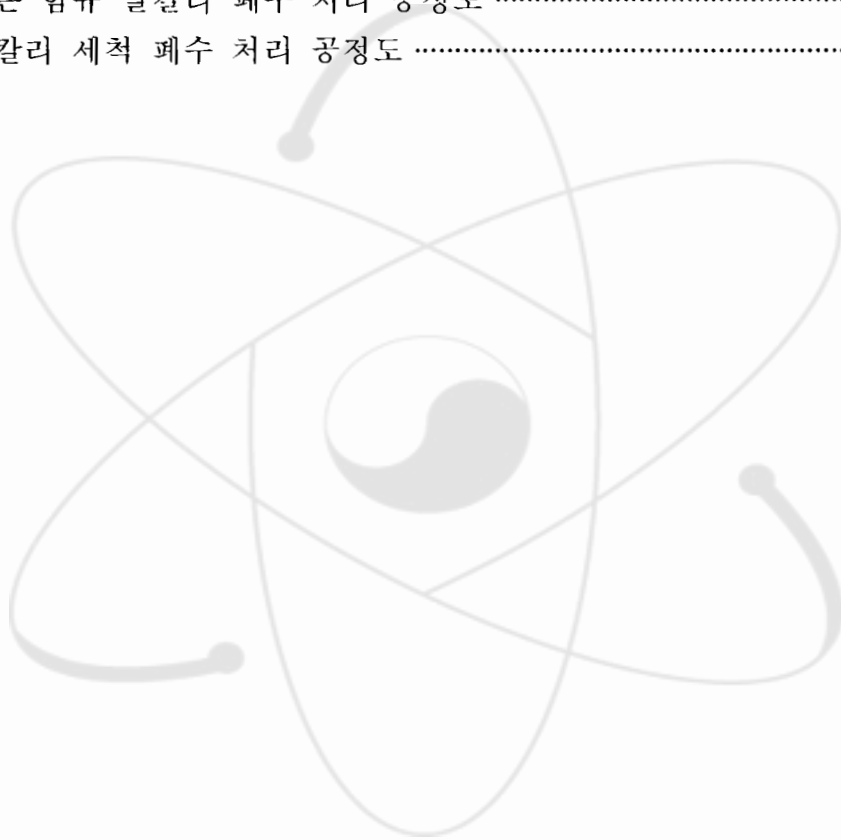


표 목 차

표 1	아말감 폐수 금속환원 용액의 수지 처리 후 수은 농도	7
표 2	아말감 수은염 용액의 조성	11
표 3	아말감 세척 폐수의 조성	11
표 4	1회 사용한 아말감화 수은염 용액의 조성	12
표 5	용기에 의한 1차 아말감 세척 폐수의 조성	12
표 6	용기 영향을 고려한 1차 아말감 세척 폐수의 조성	13
표 7	모의 아말감 세척 폐수의 조성	13
표 8	모의 아말감 세척 폐수의 수지 처리 결과	13
표 9	모의 아말감 세척 폐수 처리 결과	14
표 10	수은 함유 알칼리 폐수 조성	18
표 11	알칼리 세척 폐수 조성	20
표 12	배출수 조성	21
표 13	2차 폐기물의 주 성분 및 수은 함량	23
표 14	용출액중 수은 및 동 농도	24
표 15	아말감 폐수 처리시 각종 폐기물 및 최종 고화체의 예상 발생량	25
표 16	아말감 세척 폐수 처리시 폐 수지 및 최종 고화체의 예상 발생량	25
표 17	수은 함유 알칼리 폐수 처리시 각종 폐기물 및 최종 고화체의 예상 발생량	26
표 18	알칼리 세척 폐수 처리시 폐 수지 및 최종 고화체의 예상 발생량	26
표 19	기타 폐 활성화탄의 예상 발생량	26
표 20	2차 폐기물 총 예상 발생량	27
표 21	연간 총 예상 고화체 발생량	27

그림 목 차

그림 1	제안 아말감 폐수 처리 방법	9
그림 2	아말감 폐수 처리 공정도	10
그림 3	제안 아말감 세척 폐수 처리 방법	17
그림 4	아말감 세척 폐수 처리 공정도	18
그림 5	수은 함유 알칼리 폐수 처리 공정도	19
그림 6	알칼리 세척 폐수 처리 공정도	22



제 1 장 서론

수은은 상온에서도 액체로 존재하는 유일한 금속으로 온도계, 전지 등의 일상 용품에서부터 농약, 촉매, 가성소다의 제조와 같은 산업 분야에 이르기까지 널리 사용되는 물질중의 하나이다[1]. 그러나 1960년대 일본 “미나마타”현에서 수은에 의한 환경 오염 사고가 발생하면서 세계 각국에서 수은 및 수은화합물은 대표적인 유해 물질로 분류되어 관리되고 있으며, 각종 규제값이 점점 더 강화되고 있는 추세이다[2]. 이 때문에 근래까지도 전지에 널리 사용되던 수은화합물은 최근 들어서는 사용이 크게 제한되고 있다. 그런데 일부 특수 전지에서는 수은을 사용하지 않고는 요구되는 성능을 만족시킬 수 없기 때문에 어쩔 수 없이 수은을 사용하여 전지를 제조하는 경우도 있다[3]. 이 경우, 폐전지의 회수, 처리는 물론, 제조 과정에서 발생하는 각종 폐기물의 처리에도 세심한 관리가 요구된다.

본 연구는 수은을 사용하는 특수 전지를 제조하는 과정에서 발생하는 다음과 같은 4 종류의 수은 폐수를 대상으로 실험을 통하여 가장 적합한 처리 방법과 그 공정을 제시하고자 한다.

- 아말감 폐수
- 아말감 세척 폐수
- 수은 함유 알칼리 폐수
- 알칼리 세척 폐수

아말감 폐수는 2가 수은염의 형태로 수은이 존재하며 수은의 농도가 22~27 g/L 정도로 매우 높기 때문에 그 취급 및 처리가 매우 중요하다. 아말감 세척 폐수와 수은 함유 알칼리 폐수는 수은 농도가 상대적으로 아말감 폐수에 비하여는 낮지만, 배출 기준보다는 높기 때문에 역시 적절한 처리 방법이 강구되어야 한다. 알칼리 세척 폐수는 수은의 농도가 배출 기준 보다 낮아 직접 배출도 가능하지만 수은을 다루는 과정에서 발생하는 폐수이므로 그 처리를 소홀히 할 수 없다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

비교적 낮은 농도의 수은염을 함유한 수용액에서 수은을 제거하기 위한 대표적 방법으로는 황화물 침전법, 활성탄 흡착법, 이온교환법 등이 있다[4, 5].

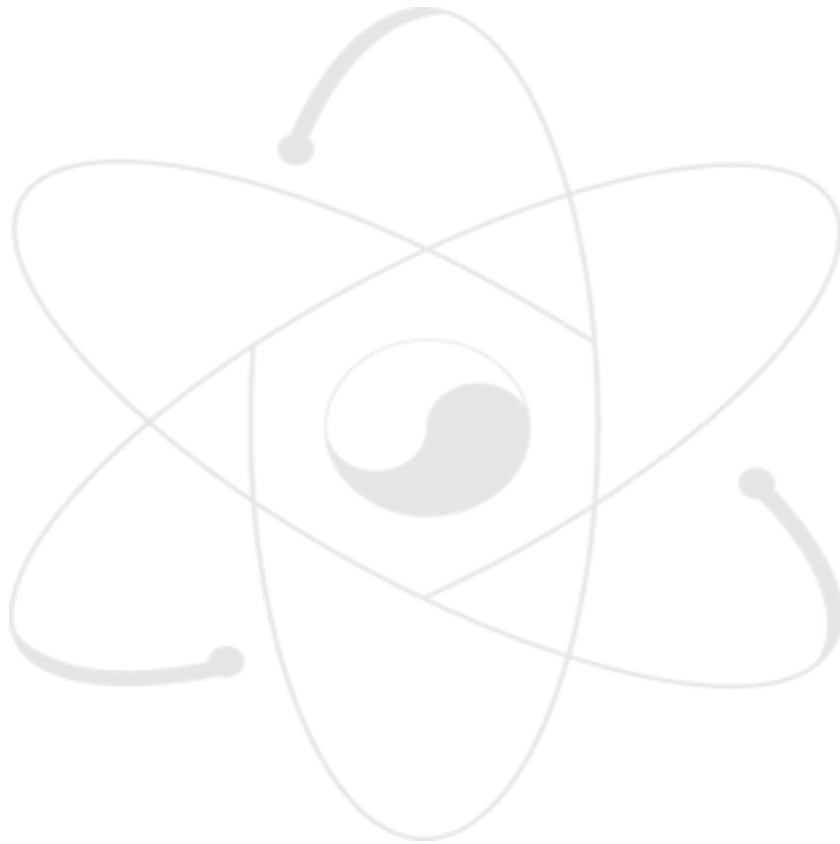
황화물 침전법은 Na_2S 와 같은 가용성 황화물을 수용액에 가하여 HgS 화합물을 만들어 침전시키는 것이다. HgS 의 용해도는 매우 낮으며 강산성에서도 용해되지 않기 때문에 수은 제거 방법으로 가장 적합한 것처럼 생각할 수도 있다. 그러나 수용액중에 과량의 S^{2-} 이온이 존재하면 비교적 용해하기 쉬운 $\text{Na}_2(\text{HgS}_2)$ 착염을 생성하므로 재용해 할 위험성이 있다. 또한 이 착염과 HgS 화합물이 미세 콜로이드를 형성하여 침전 및 여과를 방해하기 때문에, 침전물을 분리하기가 어렵게 된다. 따라서 경우에 따라 입자 크기가 큰 플록을 형성시킬 수 있는 응집제를 함께 사용하는 공침법이 이용되기도 한다.

활성탄 흡착법은 정수 또는 가스 정화에 많이 사용되는 활성탄을 사용하여 수은을 제거하기 위한 방법이다. 알려진 바로는 미량의 염화 제2수은, 황산 제2수은, 질산 페닐 수은, 염화 메틸 수은 등의 수용액에서 활성탄에 의한 수은의 흡착 제거는 상당히 효과적인 것으로 보고되고 있다. 이온교환법은 유기 이온교환수지를 사용하여 수은 이온을 제거하는 방법이다. 최근 들어서는 일반 유기 이온교환수지 대신에 수은이온에 대한 친화력이 극도로 우수한 킬레이트 수지를 이용한 제품들이 시중에 선보이고 있다[6, 7].

일반적으로 각 방법으로 최적조건에서 처리하고 난 배출수중 수은의 농도는 황화물 침전법은 10-20 ppb, 황화물-Alum 공침법은 1-10 ppb, 황화물-철 공침법 0.5-5 ppb, 활성탄 흡착법은 0.25-20 ppb, 이온교환법은 1-5 ppb 정도인 것으로 알려져 있다[5]. 또한 최근 들어 새로운 흡착제의 개발[8]과 함께 광촉매를 이용한 수은 제거 방법[9, 10, 11]이 소개되고는 있으나 아직 실용화에 이르지 못하고 있다.

비교적 높은 농도의 수은염을 함유한 수용액은 이온화 경향이 큰 금속을 사용하여 수은 이온을 금속 수은이나 아말감으로 회수하는 방법들이 몇몇 특허로 보

고되어 있다[12, 13, 14]. 이들 방법은 주로 수은 전극을 사용하여 가성소다를 제조하는 산업에서 발생하는 폐 수은용액 처리를 위한 것이다. 잘 알려진 바와 같이 수용액중에서 금속이온은 자기보다 이온화 경향이 큰 금속과 접촉하면 금속 형태로 석출하려는 현상을 나타낸다. 따라서 수은 이온보다 이온화 경향이 큰 철, 아연, 알루미늄, 주석 등을 금속 형태로 수은 이온을 함유한 수용액에 넣으면 수은 이온은 금속 수은으로 석출하며, 철, 아연, 알루미늄, 주석 등의 금속은 이온 상태로 된다. 따라서 수용액으로부터 수은을 제거하거나 회수할 수 있다.

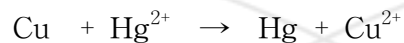


제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 아말감 폐수

1. 발생

아말감 폐수는 A 회사에서 특수 목적으로 생산하는 산화은 아연전지의 제조과정에서 발생한다. 산화은-아연 전지의 아연 음극의 집전체인 구리판을 고농도의 수은염 용액 (HCl 2.8~3.5 N, Hg 22~27 g/L)에 넣어 표면을 수은으로 아말감화하는데, 그 과정에서 다음 반응이 진행된다.



수은염 용액은 동 농도가 7 g/L에 이를 때까지 재사용하며 그 이상이 되면 폐기하게 되는데 이때 폐기되는 용액이 아말감 폐수이다.

2. 실험 및 방법

가. 아말감 폐수

다음과 같은 조성을 갖는 모의 아말감 폐수를 사용하여 실험하였다.

- HCl : 3.5 N
- Hg : 27 g/L
- Cu : 7 g/L

모의 폐수는 1 L 부피 플라스크(Volumetric Flask)에 탈염수 500 mL, 36% 염산(시약1급) 300 mL, HgCl₂(특급) 36.6 g과 CuCl₂·2H₂O 18.8 g을 차례로 넣어 용해시킨 다음 여기에 다시 탈염수를 가하여 제조하였다.

나. 실험

위 조성의 아말감 폐수에 대하여 기존에 발표되었던 여러 가지 수은 처

리 방법들을 적용하여 보았다. 대표적으로 알칼리 침전법, Na₂S 첨가법, 금속 환원법 등이 있다.

알칼리 침전법은 알칼리로 수은이온을 산화수은(HgO)의 형태로 침전시켜 제거하는 방법이다. Na₂S 첨가법은 Na₂S를 첨가하여 수은이온을 황화수은(HgS)으로 침전시켜 제거하는 방법이다. 금속 환원법은 수은보다 이온화 경향이 큰 금속을 첨가하여 수은 이온을 금속수은 또는 아말감의 형태로 제거하는 방법이다.

각 방법에 대한 예비 시험 단계로 각 시험관에 모의 폐액을 10 mL씩 넣고 여기에 NaOH, Na₂S, 금속 분말 시약을 각각 일정량씩 넣은 다음 잘 흔들어 준 후 일정 시간 경과후 여과하거나, 상징액을 취하여 수은 농도를 측정하였다.

또한 금속환원법중 구리로 환원시킨 용액에 대하여 여러 종류의 수지 및 흡착제를 사용하여 최종 농도를 더욱 낮추기 위한 실험을 하였다. 처리된 용액 50 mL에 수지 1 g을 각각 가하고 18 시간 동안 흔들어 준 후 여과하여 용액의 농도를 측정하였다.

사용한 수지의 종류는 다음과 같으며 상세한 자료는 부록 1.에 수록하였다. 흡착제로는 우리나라 제품인 동양탄소(주)의 정수용 활성탄을 사용하였다.

- GT-73 (Rohm & Haas)
- IRC-718 (Rohm & Haas)
- Z-7 (Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.)
- MX-8C (Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.)
- 정수용 활성탄(동양탄소)

3. 결과

알칼리 침전법, Na₂S 첨가법, 금속 환원법에 대한 실험 결과, 알칼리 침전법으로는 수은의 농도를 10 mg/L 이하로 낮출 수 없었다. 따라서 알칼리 침전법은 본 용액 처리에 적합하지 않다고 판단하였다. Na₂S 첨가법으로는 적량 첨가시 수은의 농도를 10 µg/L 정도까지 낮출 수 있었다. 그러나 Na₂S가 과량 첨가되면 착체 형성에 의해 수은의 농도가 1 mg/L 이상으로 상승함을 관찰할 수

있었다. 그러므로 실제 운전시 조업 조건의 허용 범위가 제약을 받는 단점을 나타내었다.

금속 환원법에 대하여 Al, Cu, Fe, Sn, Pb, Zn 등 수은보다 이온화 경향이 큰 여러 금속에 대하여 각각을 비교 분석한 결과, Zn와 Cu가 가장 바람직 한 것으로 나타났다. Zn의 경우, 타 금속에 비하여 수은 제거 효과가 우수한 면이 있었다. Cu는 Zn에 비하여 수은 제거 능력은 뒤떨어지지만 반응시 수소가 발생하지 않고 처리 속도가 빠르며, 다음 단계에서 NaOH를 가하여 용액중의 Cu를 침전시켜 제거할 때 Zn에 비하여 제거하기 쉬운 침전물이 생성된다는 장점이 있었다. 따라서 모의 폐액에 대하여 동이 가장 적합한 금속 환원제로 판단하였다.

동을 금속 환원제로 첨가하여 아말감 폐수 800 mL에 대한 수은 제거 실험 과정과 결과는 다음과 같다.

모의 폐수 800 mL을 삼각 플라스크에 넣고 Magnetic stirrer로 세계 교반하면서 동 35 g을 가한 다음 상징액을 다른 플라스크에 따른다. 상징액에 50% NaOH 용액을 가하면 CuO의 노란색 침전이 생긴다. 이때 용액의 pH는 9.5 부근이다. 침전 반응이 완료되면 NaOH가 과잉이 되고 pH는 급격히 증가한다. NaOH 용액 첨가를 멈추고 침전물을 가라앉힌 뒤 상징액을 취하여 수은 농도를 분석한 결과, 최종 처리액의 수은 농도는 15 µg/L 였다. 이 농도는 폐액의 배출 기준인 5 µg/L에는 못 미치지만 실제로는 매우 낮은 농도이다. 동의 사용량은 아말감 폐수 1m³ 당 35 kg 정도지만, 실제 아말감 폐수의 수은 농도는 모의 폐수보다 25 ~30 % 정도 낮을 것으로 예상되므로 동 사용량 역시 감소될 수 있을 것이다.

여기서 2차 폐기물로 생성된 Hg-Cu 아말감과 CuO 침전물은 함께 모아 아스팔트 고화하였다. 아스팔트 고화에 대한 실험 방법 및 결과는 “5 절”에서 다루기로 한다.

위에서 처리된 용액에 대하여 여러 종류의 수지 및 흡착제를 사용하여 최종 수은 농도를 더욱 낮추기 위한 실험을 하였다. 처리된 용액 50 mL에 수지 1 g을 각각 가하고 18 시간 동안 흔들어 준 후 여과한 다음 농도를 측정된 결과는 표 1과 같다.

표 1 아말감 폐수 금속환원 용액의 수지 처리 후 수은 농도

수지 종류	처리후 수은 농도
GT-73	11 µg/L
IRC-718	불검출
MX-8C	불검출
Z-7	8 µg/L
정수용 활성탄	불검출

*수지 처리전 용액의 수은 농도 : 15 µg/L

** 불검출 : 1µg/L 이하

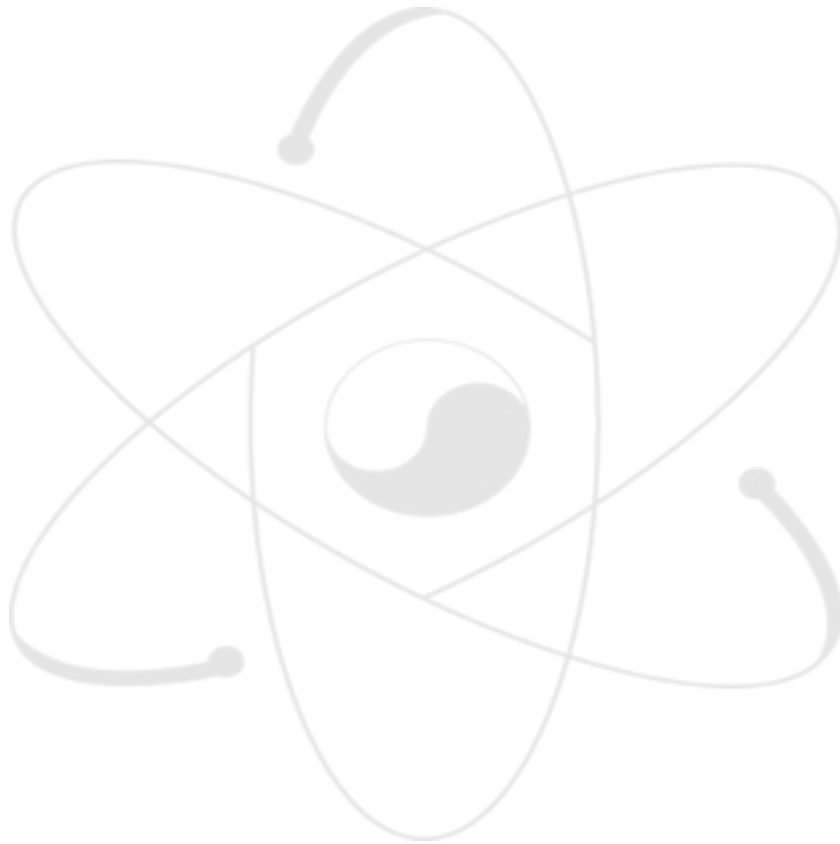
수은 전문 제거용 수지로 시판되고 있는 GT-73과 Z-7은 광고 및 기존 보고와는 달리 본 실험에서는 효과가 의문시 되었으며, IRC-718, MX-8C, 정수용 활성탄 등이 도리어 더욱 좋은 효과를 나타내었다. 그러나 시료 용액의 부족으로 수지의 수명을 예측하기 위한 실험은 실시하지 못하여 정확한 성능을 파악하지는 못하였다. 다만, 활성탄의 경우 IRC-718 또는 MX-8에 비하여 용액중의 NaCl 염에 의한 방해로 비교적 덜 받을 것으로 판단되므로 사용하는데 유리할 것으로 예상할 수 있다. 또한 비용 면에서도 정수용 활성탄은 IRC-718 이나 MX-8에 비하여 유리한 점이 있다.

4. 제안 처리 방법 및 공정

위 결과들을 토대로 아말감 폐수를 그림 1과 같은 방법으로 처리하는 것이 바람직하다고 제안하고자 한다.

아말감 폐수에 우선 동 분말을 가하여 폐수중의 수은 이온을 동아말감 (Cu-Hg) 형태로 침전시킨다. 이때 가하여진 동분말의 일부는 용액중에 구리 이온 형태로 존재하므로 여기에 NaOH 용액을 가하여 용액중의 구리 이온을 산화구리(CuO) 형태로 침전시킨다. 다음 여과에 의하여 침전된 동아말감과 산화구리 슬러지를 분리한다. 여기서 회수된 슬러지는 고화를 통하여 안정화한다. 여과액은 pH를 조절한 다음 활성탄 흡착을 통하여 용액중의 잔여 수은을 모두 제거한다. 흡착탑을 거친 용액은 수은, 동의 함량은 낮아 외부로 배출 가능하지만 아말감 폐수의 발생량이 많지 않은 경우에는 증발 처리하는 것이 더욱 바람직하다.

그림 2에는 이를 토대로 시간당 1 m³의 아말감 폐수를 처리할 수 있는 더욱 구체적인 공정도를 나타내었다.



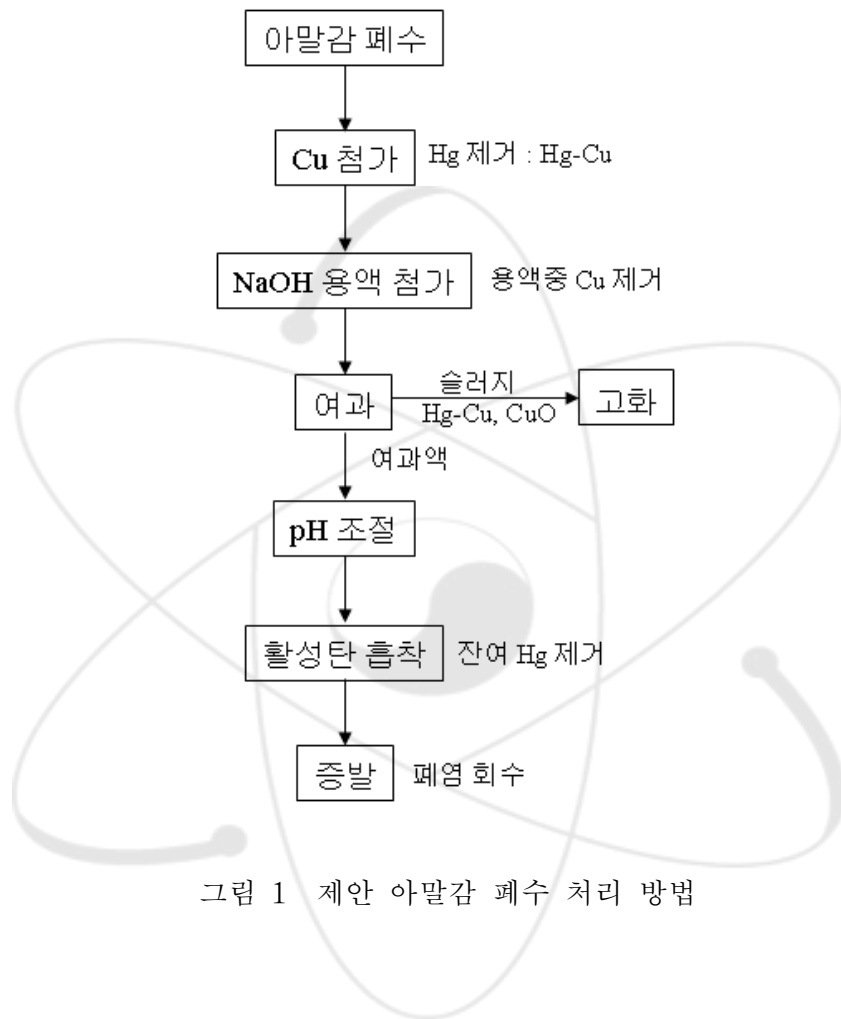


그림 1 제안 아말감 폐수 처리 방법

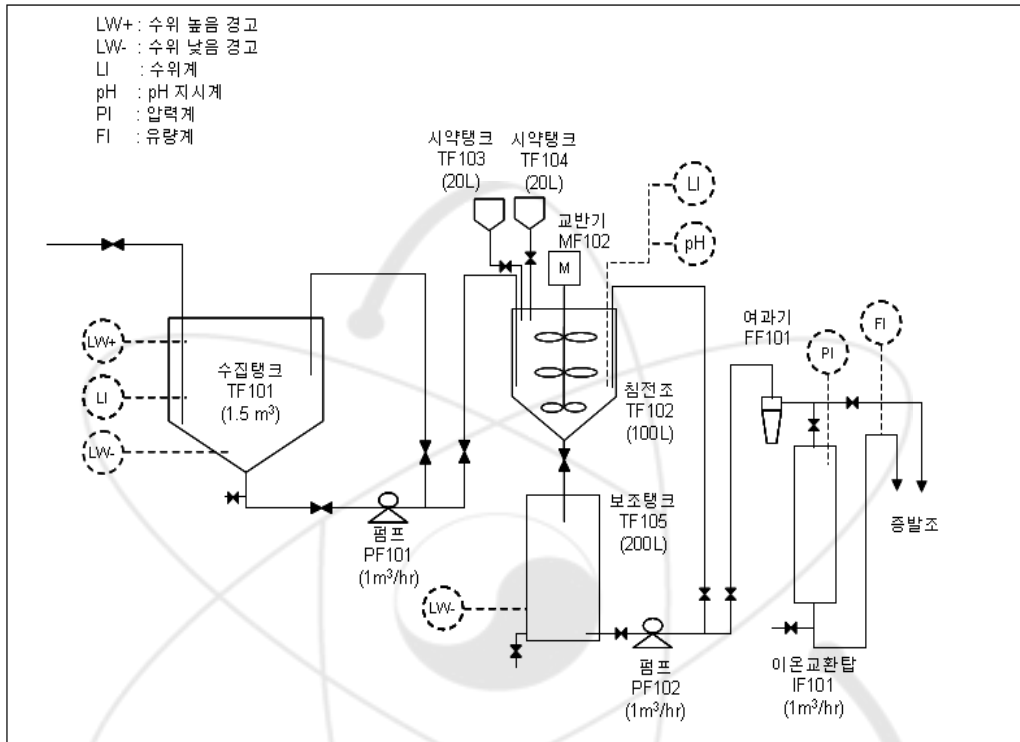


그림 2 아말감 폐수 처리 공정도

제 2 절 아말감 세척 폐수

1. 발생

아말감 세척 폐수는 앞 절의 산화은-아연 전지의 아연 음극의 집전체인 구리판을 고농도의 수은염 용액 (HCl 2.8~3.5 N, Hg 22~27 g/L)에 넣어 표면을 수은으로 아말감화 처리한 다음 동 기관을 탈염수로 두 차례 세척하는 과정에서 발생한다.

2. 아말감 세척 폐수의 조성

아말감 세척 폐수는 다음과 같이 제조한 다음 그 조성을 분석하였다.

표 2에 표시한 아말감화 수은염 용액 1 L에 전지 제조에 사용되는 동판 3 매를 15초에 걸쳐 천천히 넣은 다음 180초를 유지한 후 15초에 걸쳐 천천히 꺼내었다. 동판 3 매를 1 L의 탈염수에 같은 방법으로 넣었다 꺼내고(1차 세척) 다시 한번 다른 1 L의 탈염수로 세척하였다(2차 세척).

표 2 아말감 수은염 용액의 조성

성분	농도
Hg	27 g/L
HCl	3.7 N

여기서 얻어진 1, 2차 세척 폐수에 대하여 각각 성분을 분석하였다. 그 결과는 표 3과 같다.

표 3 아말감 세척 폐수의 조성

	1차 아말감 세척 폐수	2차 아말감 세척 폐수
Hg	1 mg/L	0.030 mg/L(30 µg/L) 이하
Cu	10.7 mg/L	0.09 mg/L
pH	3.5	6

그런데 위 실험 과정은 실제 생산 공정과는 차이가 있다. 실험은 아말감화 수은염 용액에서 동 기관을 꺼내어 탈염수로 수세한 데 반하여, 실 공정에서는 동 기관은 움직이지 않고 공정액이 수조 아래로 빠지면서 수세수가 채워진다. 따라서 실제로는 수조 벽면에 묻어 있는 공정액 방울들도 수세수 조성에 영향을 줄 수 있다. 이 때문에 1 L 용기에 위에서 사용한 아말감화 수은염 용액을 채웠다가 비운 후 탈염수를 채운 다음 이 용액의 수은, 동, pH 등을 측정하므로써 그 영향을 추정하였다.

앞에서 동 기관 3대를 아말감화한 후 아말감화 수은염 용액의 조성은 다음 표 4와 같다.

표 4 1회 사용한 아말감화 수은염 용액의 조성

성분	농도
Hg	27 g/L
Cu	5,000 mg/L
HCl	3.7 N

1 L 용기에 위 공정액을 채운 후 비우고, 탈염수를 채운 다음 분석한 용액의 조성은 다음 5와 같다. 각 실험값은 3회 실험한 후 평균한 값이다.

표 5 용기에 의한 1차 아말감 세척 폐수의 조성

	농도
Hg	5.4 mg/L
Cu	1. 1
pH	3.1

위 조성은 1 차 세척시 용기에 의한 영향이기 때문에 동 기관 수세 결과와 합하여야 한다. 따라서 1차 아말감 세척 폐수의 조성은 다음 표 6과 같이 된다.

2차 아말감 세척 폐수의 조성은 큰 변화가 없을 것으로 예상된다. 그런데 세척 폐수를 처리할 경우, 1, 2차 아말감 세척 폐수를 혼합하여 처리하게 되므로 처리

할 아말감 세척 폐수의 조성은 수은과 동의 농도는 낮아지고 pH는 다소 높아질 것이다.

표 6 용기 영향을 고려한 1차 아말감 세척 폐수의 조성

	농도
Hg	6.4 mg/L
Cu	11.8 mg/L
pH	3.1

3. 아말감 세척 폐수 처리

다음 표 7과 같은 조성의 모의 세척 폐수를 제조한 후 GT-73, IRC-718, MX-8, Z-7, IRN-77 수지를 사용하여 수은 및 동 제거 성능을 관찰하였다. 수지 0.1g 씩을 각각 50 mL 모의 세척 폐수에 넣고 흔들어주면서 18시간 방치한 후 여과하고 수은 및 동 농도를 각각 측정하였다.

표 7 모의 아말감 세척 폐수의 조성

	농도
Hg	6 mg/L
Cu	10 mg/L
pH	3

각 수지의 처리 결과는 표 8과 같다.

표 8 모의 아말감 세척 폐수의 수지 처리 결과

	GT-73	IRC-718	MX-8C	Z-7	IRN-77
Hg	30 µg/L 이하	30 µg/L 이하	1 mg/L	30 µg/L 이하	5.2 mg/L
Cu	0.01 mg/L 이하	0.01 mg/L 이하	6.1 mg/L	8.1 mg/L	0.01 mg/L 이하

GT-73, IRC-718, Z-7은 수은 제거 효과가 뚜렷하게 나타났으나, MX-8과 IRN 77은 효과가 좋지 않았다. GT-73과 IRC-718은 수은뿐만 아니라 동의 제거 효과

도 뛰어났다. 비록 두 수지의 이온교환 용량을 정량적으로 평가하지는 않았으나 위 결과와 제품 설명서를 참조하면 사용되는 수지 부피의 1,000 배 정도(1,000 B.V)의 모의 아말감 세척 폐수를 처리할 수 있을 것으로 예상된다. 그런데 GT-73과 IRC 718중 하나를 선택하여 사용할 경우, GT-73의 가격은 IRC-718 가격의 3 배 정도 되므로 굳이 GT-73을 사용할 이유가 없을 것으로 보인다. 다만, IRC-718을 사용할 경우, 수은과 동이 수지에 이온교환되면서 나트륨 이온이 발생하기 때문에 만약 세척 폐수를 세척수로 재사용하기 위하여는 다음 단계에서 나트륨을 제거하여야 한다.

다음은 지름 2.5 cm, 길이 25 cm 의 3 개 이온교환탑에 각각 IRC-718, IRN-77, IRN-78 수지를 10 cm 정도씩 충전한 후 모의 아말감 세척 폐수를 30 mL/min의 속도로 차례로 통과시킨 후 유출수 중의 수은 및 동 농도, 전기전도도를 측정하였다. 여기서 IRC-718은 수은 및 동 제거용이며, IRN-77은 IRC-718에서 나오는 나트륨 이온을 제거하기 위한 H형 강산성 양이온교환수지이다. IRN-78은 용액중의 Cl 제거하기 위한 OH형 강염기성 음이온교환수지이다. 따라서 이 세 이온교환탑을 거치게 되면, 모든 이온이 제거된 탈염수를 얻을 수 있다. 최종 배출수의 조성은 다음 표9와 같다.

표 9 모의 아말감 세척 폐수 처리 결과

	농도
Hg	불검출
Cu	불검출
전기전도도	1.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하 ($7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)
pH	7

* 수은 불검출 : 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이하

** 동 불검출 : 1 mg/L 이하

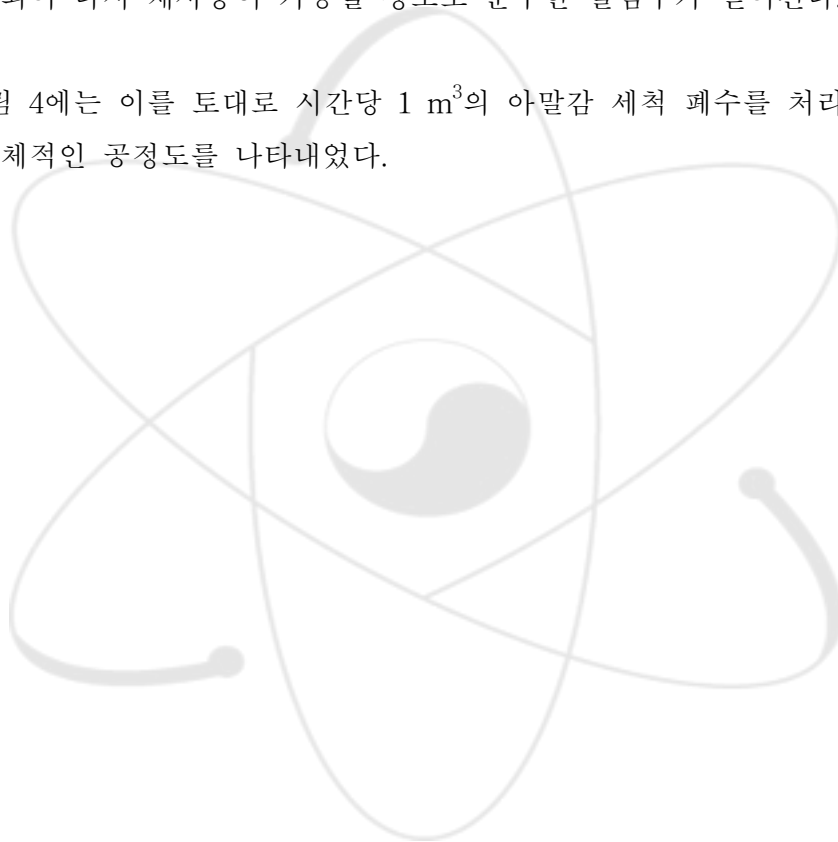
각 수지는 사용 부피의 1,000 배 정도의 아말감 세척 폐수를 처리할 수 있을 것으로 예상되나, 세척 폐수의 pH가 3보다 낮을 경우, 음이온교환수지의 소모가 커질 수 있다. 만약 세척 폐수의 pH가 2일 경우 음이온교환수지의 소모량은 pH 3 일 때 보다 10 배가 된다.

4. 제안 처리 방법 및 공정

아말감 세척 폐수는 다음 그림 3 같이 세 이온교환탑을 통과시키는 방법에 의하여 정제, 재사용할 수 있다.

아말감 세척 폐수는 우선 IRC-718 수지 이온교환탑을 통과하면서 수은과 동이 제거된 다음 H형 강산성 양이온교환수지 이온교환탑을 통과하면서 Na 이온이 제거된 후 최종적으로 OH형 강염기성 음이온교환수지 이온교환탑에서 Cl 이온이 제거되어 다시 재사용이 가능할 정도로 순수한 탈염수가 얻어진다.

그림 4에는 이를 토대로 시간당 1 m³의 아말감 세척 폐수를 처리할 수 있는 더욱 구체적인 공정도를 나타내었다.



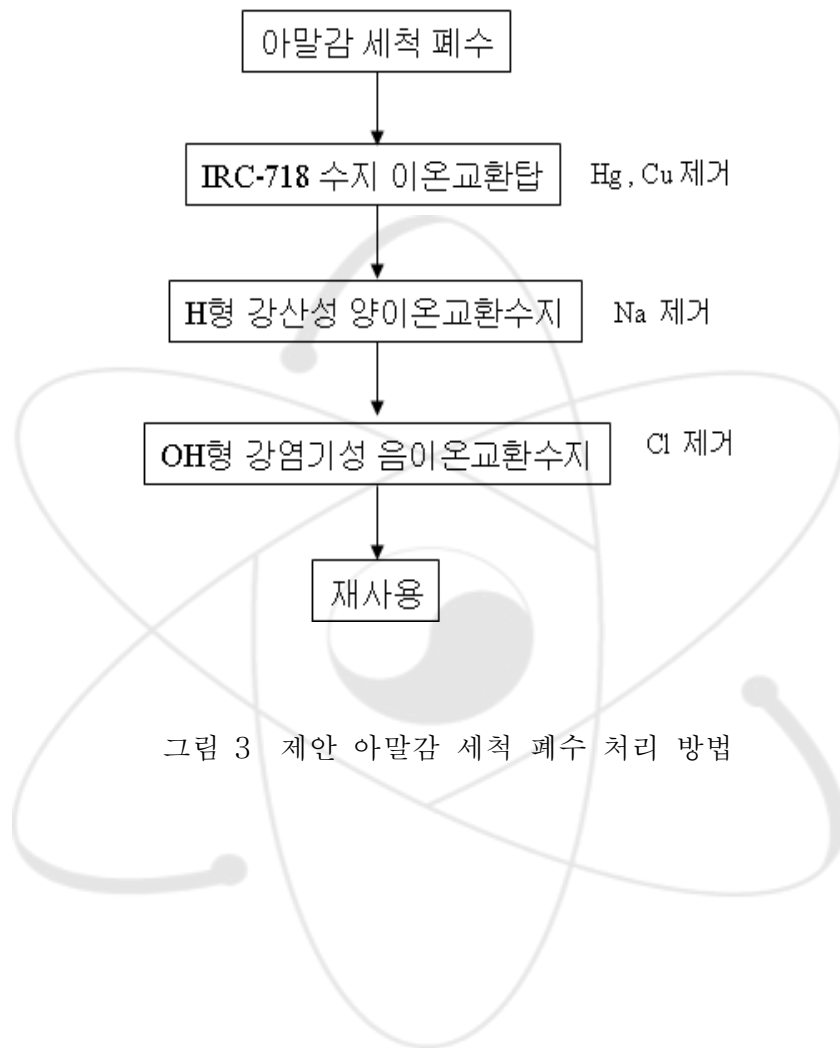


그림 3 제안 아말감 세척 폐수 처리 방법

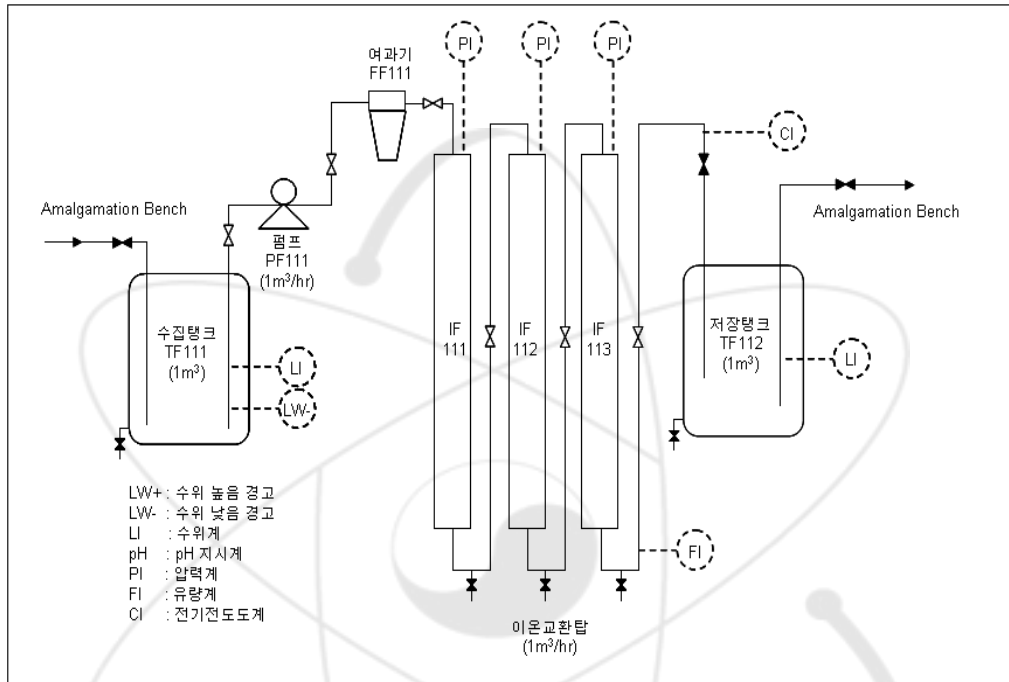


그림 4 아말감 세척 폐수 처리 공정도

제 3 절 수은 함유 알칼리 폐수

1. 발생

수은 함유 알칼리 폐수는 특수 전지 제조회사인 A 회사에서 2차 전지의 음극판을 제조하는 공정 중에 은메쉬에 소량(0.5 wt%)의 산화 수은(HgO)가 첨가된 아연(ZnO) 분말을 도포시킨 다음 이를 알칼리 수용액(12 wt% KOH)에 넣어 환원시키는 과정에서 발생한다.

2. 수은 함유 알칼리 폐수의 조성

실 공정과 같은 방법으로 2차 전지 음극판 12 매를 제조한 다음 12 wt% KOH 수용액에 넣고 0.78 ampere의 전류로 18시간 환원시킨 후, 여기서 발생한 폐 알칼리 폐수의 조성은 다음 표 10과 같다.

표 10 수은 함유 알칼리 폐수 조성

	농도
Hg	15 µg/L
Zn	515 mg/L
KOH	12 %

3. 수은 함유 알칼리 폐수 처리

표 10에서 보는 바와 같이 수은 함유 알칼리 폐수의 수은 농도는 매우 낮았다. 따라서 수은 함유 알칼리 폐수는 중화한 후 활성탄을 거쳐 증발 처리가 가능한 지 관찰하였다.

68% KNO₃을 사용하여 중화할 경우, 부피 증가는 10 % 이하이며, 활성탄 0.1 g을 pH 5로 중화한 폐액 50 mL에 넣어 18 시간 흡착한 후의 수은 농도는 불검출~5 µg/L 의 범위를 나타내었다. 따라서 비교적 쉽게 처리가 가능하다고 판단된다.

이를 토대로 그림 5에 시간당 1 m³의 아말감 세척 폐수를 처리할 수 있는 더욱 구체적인 공정도를 나타내었다.

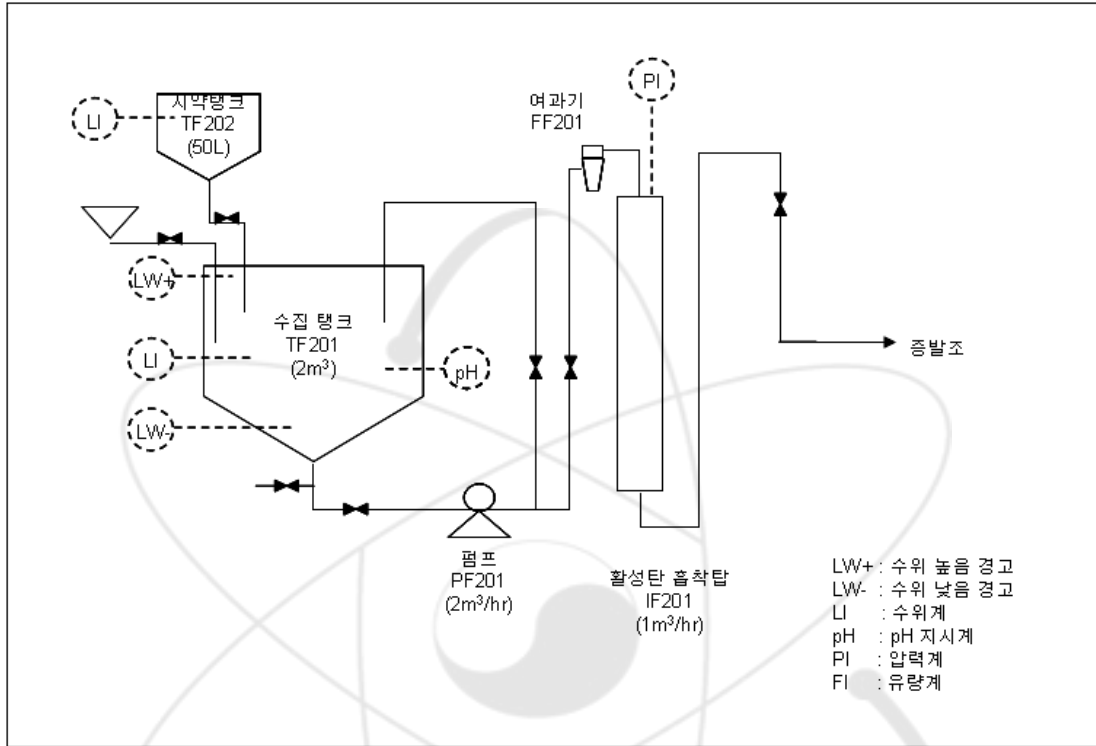


그림 5 수은 함유 알칼리 폐수 처리 공정도

제 4 절 알칼리 세척 폐수

1. 발생

알칼리 세척 폐수는 앞 절에서 언급한 특수 전지 제조회사에서 2차 전지의 음극판을 제조하는 공정 중에 은메쉬에 소량(0.5 wt%)의 산화 수은(HgO)가 첨가된 아연(ZnO) 분말을 도포시킨 다음 이를 알칼리 수용액(12 wt% KOH)에 넣고 일정 조건으로 환원시키는 다음 이 음극판을 세척하는 과정에서 발생한다.

2. 알칼리 세척 폐수의 조성

앞 절에서 언급한 바와 같이 실 공정과 같은 방법으로 2차 전지 음극판 12 매를 제조하여 알칼리 수용액에 넣어 환원 시킨 후, 이 음극판을 탈염수로 세척할 때 발생하는 세척수의 조성을 분석하였다. 그 결과는 표 11과 같다. 그런데 세척 작업은 실제 장치를 사용한 것이 아니라 음극판을 치구로부터 꺼내어 실 공정에 사용되는 탈염수량과 같은 비율의 탈염수로 10 회 반복 세척하고 이 용액을 모아 성분을 분석한 것이기 때문에 실제 공정에서 발생하는 세척 폐수 조성과는 다소 차이가 있을 수 있다. 그럼에도 불구하고 수은의 농도는 극히 낮을 것으로 예상된다.

표 11 알칼리 세척 폐수 조성

	농도
Hg	불검출
Zn	5 mg/L
pH	12.2

* 수은 불검출 : 1 µg/L 이하

3. 알칼리 세척 폐수 처리

2차 전지 음극판 제조시 환원과정에서 음극판의 수은이 알칼리 수용액으로 용해도 양은 앞 절에서 알 수 있듯이 매우 적다. 따라서 환원 후의 음극판을 탈염수로 10회 반복 세척한 후의 세척 폐수 중에서 수은이 검출되지 않은 사실은 당연하다. 따라서 아연만 어느 정도 제거하고 외부로 배출하여도 무방할 것으로 사료되나, 만약의 경우를 대비하여 재사용하는 방법을 검토, 실험하였다.

다음 표 12는 알칼리 세척 폐수를 H형 강산성 양이온 이온교환수지탑(IRN-77 수지), OH형 강염기성 음이온교환수지탑(IRN-78 수지)를 차례로 통과시킨 후의 배출수 조성이다. 배출수는 다시 세척수로 사용이 가능하다.

표 12 배출수 조성

	농도
Hg	불검출
Zn	불검출
전기전도도	1.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하 ($7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)
pH	7

* 수은 불검출 : 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이하

** 아연 불검출 : 0.01 mg/L 이하

그런데 여기서 문제가 되는 점은 원 알칼리 세척 폐수의 pH가 폐수중에 함유된 KOH에 의해 12.2로 너무 높기 때문에 양이온교환수지의 소모가 매우 심하다. 이론적인 계산으로는 수지 1 L 당 세척수 75 L 정도 밖에 처리하지 못하기 때문에 실제 생산시 발생하는 연간 60 m^3 의 세척수를 처리하기 위하여는 수지 약 800 L가 필요할 것으로 예상된다.

2차 전지 세척 폐수를 이온교환 처리하여 재사용할 수는 있으나, 양이온교환수지의 소모가 클 것으로 예상된다. 수지를 재생하여 사용할 경우, 수지의 발생량은 크게 줄일 수 있으나 재생 폐수가 다시 발생하므로, 재생 과정에 세심한 신경을 써야하는 단점이 있다.

4. 제안 처리 방법 및 공정

알칼리 세척 폐수를 H형 강산성 양이온교환수지 이온교환탑과 OH형 강염기성 음이온교환수지 이온교환탑을 차례로 통과시키면 양이온교환탑에서는 K, Zn 이온이 제거되고 음이온교환탑에서는 잔존 음이온이 제거되므로 다시 재사용이 가능한 탈염수를 얻을 수 있다.

그림 6에 이를 토대로 시간당 1 m^3 의 알칼리 세척 폐수를 처리할 수 있는 구체적인 공정도를 나타내었다.

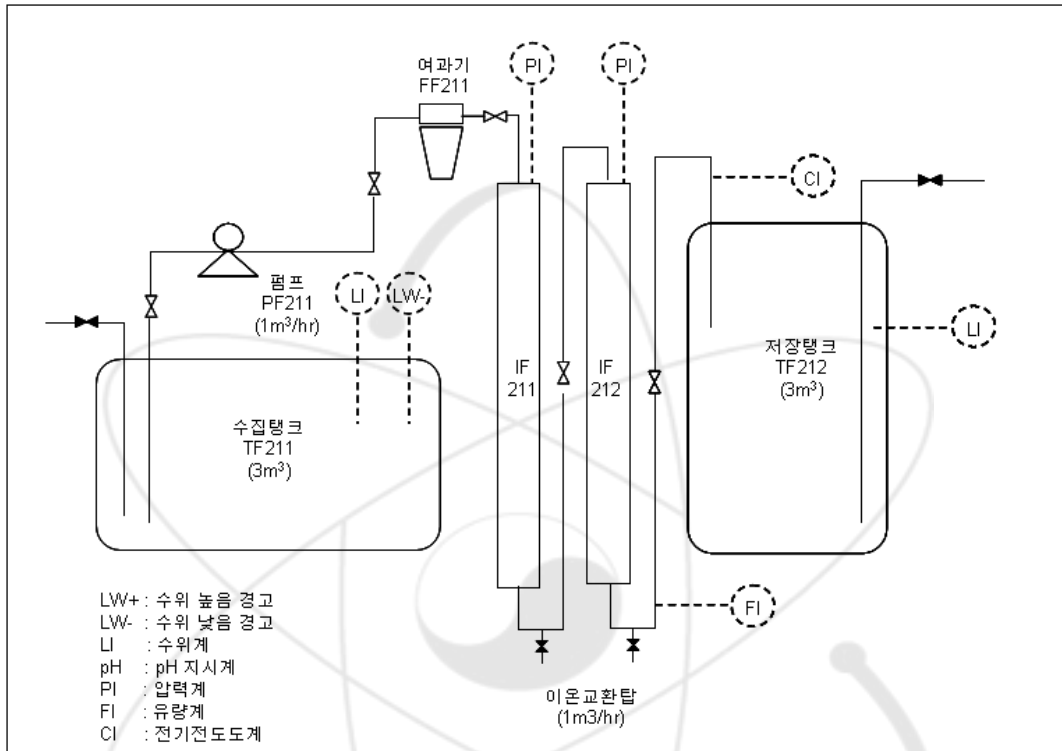


그림 6 알칼리 세척 폐수 처리 공정도

제 5 절 2차 폐기물의 고화

1. 발생

위 각 폐수의 처리 과정에서 2차 폐기물로 발생하는 폐 슬러지, 폐 수지, 폐 염을 안정화하기 위한 방법으로 고화(Solidification) 처리가 있다. 만약 고화 처리 후 고화된 물질이 환경관리법에서 명시한 시험 절차에 의해 그 용출액의 성분이 일정 기준을 초과하지 않는다면 법적으로는 일반 폐기물로도 처분이 가능하다.

2. 고화 및 용출 실험

폐 Amalgamation 공정액 처리시 발생하는 폐 슬러지, 1차 전지 수세수 처리시 발생하는 폐 수지(IRC-718), 자연 증발 후 발생하는 폐 염 등에 대하여 아스팔트 고화체를 제조하고, 용출 실험을 하였다.

폐 슬러지는 “1 절”의 아말감 폐수 처리시 발생한 Hg-Cu 아말감, CuO 혼합물을 사용하여 고화하였다. 폐 수지는 실제 조건과 같이 만들기 어렵기 때문에 수은 용액에 수지를 넣어 포화시킨 후 고화하였다. 폐 염은 실제 폐수와 유사한 염 용액에 HgCl₂를 첨가한 후 건조하여 고화하였다. 각각의 성분은 다음 표 13과 같다.

표 13 2차 폐기물의 주 성분 및 수은 함량

	폐 슬러지	모의 폐 수지	모의 폐 염
주 성분	Hg-Cu, CuO	IRC-718	NaCl
Hg	약 43 %	6.3 g/ 100 mL	100 µg/ 100g

위와 같은 2차 폐기물을 각각 40 %씩 함유하는 아스팔트 고화체를 제조하였다. 고화체는 아스팔트(60/70)와 아스팔트 무게의 10%에 해당하는 폴리에틸렌을 혼합하여 180 °C로 가열 한 후 여기에 각 2차 폐기물을 넣고 150 rpm 정도로 교반하고, 몰드에 넣어 냉각하여 제조하였다. 고화체에 대하여 용출 실험한 결과는 다음 표 14와 같다. 고화체에 대한 용출 시험 방법은 부록에 별도로 첨부하였다.

표 14 용출액중 수은 및 동 농도

	폐 슬러지	모의 폐 수지	모의 폐 염
Hg	2 mg/L	7 µg/L	5 µg/L
Cu	10 mg/L	-	-

용출 시험 결과, 우리나라 기준 이하로 검출된 시료는 모의 폐 염 하나 밖에 없었다. 모의 폐 염도 기준 상한 값이기 때문에 좋은 결과라고 할 수는 없다. 그러나, 모의 폐 염은 실제 폐 염의 수은 농도보다 5 배 정도 높은 값이고, 만약 활성탄 처리까지 한다면 20 배 이상 높은 농도에서 실험한 결과이므로 실제에 있어서는 충분히 기준값 이하로 유지할 수 있을 것으로 보인다. 모의 폐수지도 실험실적으로 제조하는 과정에서 수지 표면에 묻은 HgCl₂ 용액이 수세과정에서 완전히 제거되지 않아 일어난 결과로 추정된다. 실제로는 처리하는 폐수는 실험실적으로 폐 수지를 만들 때와 같이 높은 농도의 HgCl₂ 용액이 아니기 때문에 모의 폐 수지의 표면 수은 농도와는 많은 차이가 있을 것이다. 또한 실제 폐수 지 고화시에는 IRC-718에 비하여 수은 농도가 훨씬 낮은 양이온교환수지나 음이온교환수지를 혼합하여 처리한다면 결과적으로 고화체내 수은의 함량을 낮출 수 있어 기준값 이하로 충분히 유지할 수 있다고 판단된다.

다만, 폐 슬러지의 경우, 용출액중 수은 및 동의 농도가 매우 높기 때문에 아스팔트 고화시 안정제를 첨가하거나, 새로운 고화 매질을 사용하여야 할 것으로 사료된다.

3. 최종 고화체 예상 발생량

실제 공정에서 발생하는 최종 고화체의 발생량을 예상하기란 쉽지 않다. 그러나 가능한 범위 내에서 실제 공정에서 발생할 것으로 예상되는 폐수 발생량을 기준으로 각종 폐기물 및 최종 고화체의 발생량을 계산하여 보았다.

다음 표 15. ~ 표 19.는 각 발생원에 대한 각종 폐기물 및 최종 고화체의 예상 발생량이다.

표 15 아말감 폐수 처리시 각종 폐기물 및 최종 고화체의 예상 발생량

연간 폐 공정액 발생량	3 m ³
폐 슬러지	3 m ³ x (60 kg 폐 슬러지 / 1 m ³ 폐수) = 180 kg
폐 염	3m ³ x (100 kg / 1 m ³ 폐수) = 300 kg
폐 슬러지 고화체	180 kg ÷ (60 kg 폐 슬러지 / 드럼) = 3 드럼
폐 염 고화체	300 kg ÷ (60 kg 폐 슬러지 / 드럼) = 5 드럼
고화체 합계	8 드럼

* 1 드럼 : 200 L

표 16 아말감 세척 폐수 처리시 폐 수지 및 최종 고화체의 예상 발생량

연간 수세수 발생량	30 m ³			
폐 수지	○ 수세수 pH가 3 일때		○ 수세수 pH가 2 일때	
	IRC-718	30 L	IRC-718	30 L
	양이온교환수지	30 L	양이온교환수지	30 L
	음이온교환수지	30 L	음이온교환수지	300 L
	합계	90	합계	390 L
고화체	최소 : 0.5 드럼 90 L ÷ (160 L/드럼)		최소 : 2.5 드럼 90 L ÷ (160 L/드럼)	
	최대 : 1.5 드럼 90 L ÷ (80 L/드럼)		최대 : 5 드럼 390 L ÷ (160 L/드럼)	
고화체 합계	0.5 ~5 드럼			

* 1드럼 : 200 L

표 17 수은 함유 알칼리 폐수 처리시 각종 폐기물 및 최종 고화체의
예상 발생량

연간 폐 공정액 발생량	6 m ³
폐 염	6 m ³ x (100 kg / 1 m ³) = 600 kg
폐 염 고화체	600 kg ÷ (60 kg / 드럼) = 10 드럼
고화체 합계	10 드럼

* 1 드럼 : 200 L

표 18 알칼리 세척 폐수 처리시 폐 수지 및 최종 고화체의 예상 발생량

연간 세척수 발생량	60 m ³	
폐 수지	양이온교환수지	800 L
	음이온교환수지	60 L
	합계	860 L
고화체	최소 : 5.5 드럼 860 L ÷ (160 L 폐 수지 / 드럼)	
	최대 : 11 드럼 860 L ÷ (80 L 폐 수지 / 드럼)	
고화체 합계	5.5 ~ 11 드럼	

* 1 드럼 : 200 L

표 19 기타 폐 활성탄의 예상 발생량

연간 폐 활성탄발생량	200 L
고화체	200 L ÷ (80 L 폐 수지 / 드럼) = 2.5 드럼

* 1 드럼 : 200 L

다음 표 20.은 위 표들을 요약하여 고화하기 전 발생원에 대한 2차 폐기물의 총 예상 발생량을 나타낸 것이다.

표 20 2차 폐기물 총 예상 발생량

발생원	종류	발생량
1차 전지 폐 Amalgamation 공정액 처리	폐 슬러지	180 kg
	폐 염	300 kg
1차 전지 수세수 처리	폐 수지	90 ~ 390 L
2차 전지 폐 알칼리 공정액 처리	폐 염	600 kg
2차 전지 세척수 처리	폐 수지	860 L
기타 활성탄 처리	폐 활성탄	200 L
합 계		12 ~ 13 드럼

* 1 드럼 = 200 kg = 200 L 기준

다음 표 21은 표 15. ~ 표 19.를 요약하여 전 발생원에 대한 총 예상 고화체 발생량을 나타내었다.

표 21 연간 총 예상 고화체 발생량

발생원	발생량
1차 전지 폐 Amalgamation 공정액 처리	8 드럼
1차 전지 수세수 처리	0.5 ~ 5 드럼
2차 전지 폐 공정액 처리	10 드럼
2차 전지 세척수 처리	5.5 ~ 11 드럼
기타 활성탄 처리	2.5 드럼
합 계	27 ~ 37 드럼

* 1 드럼 : 200 L

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

수은을 사용하는 특수 전지를 제조하는 과정에서 발생하는 다음과 같은 4 종류의 수은 폐수가 발생한다.

- 아말감 폐수
- 아말감 세척 폐수
- 수은 함유 알칼리 폐수
- 알칼리 세척 폐수

아말감 폐수는 2가 수은염의 형태로 수은이 존재하며 수은의 농도가 22~27 g/L 정도로 매우 높기 때문에 그 취급 및 처리가 매우 중요하다. 아말감 세척 폐수와 수은 함유 알칼리 폐수는 수은 농도가 상대적으로 아말감 폐수에 비하여는 낮지만, 배출 기준보다는 높기 때문에 역시 적절한 처리 방법이 강구되어야 한다. 알칼리 세척 폐수는 수은의 농도가 배출 기준 보다 낮아 직접 배출도 가능하지만 수은을 다루는 과정에서 발생하는 폐수이므로 그 처리를 소홀히 할 수 없다.

본 연구는 실험을 통하여 위 네 종류의 수은 폐수에 대하여 가장 적합한 처리 방법과 그 공정을 제시하였다.

아말감 폐수는 우선 동 분말을 가하여 폐수중의 수은 이온을 동아말감 (Cu-Hg) 형태로 침전시키고, 가하여진 동분말 일부의 용해에 의한 용액중 구리 이온은 다시 NaOH 용액을 가하여 산화구리(CuO) 형태로 침전시킨다. 다음 여과에 의하여 침전된 동아말감과 산화구리 슬러지를 분리하고 여기서 회수된 슬러지는 고화를 통하여 안정화한다. 여과액은 pH를 조절한 다음 활성탄 흡착을 통하여 용액중의 잔여 수은을 모두 제거한다. 흡착탑을 거친 용액은 수은, 동의 함량이 매우 낮아 외부로 배출 가능하지만 만일의 경우를 대비하여 아말감 폐수의 발생량이 많지 않은 경우에는 증발 처리하는 것이 더욱 바람직할 것으로 사료된다.

아말감 세척 폐수는 우선 IRC-718 수지 이온교환탑을 통과시켜 수은과 동을 제거한 다음 H형 강산성 양이온교환수지 이온교환탑을 통과시켜 Na 이온을 제거한 후 최종적으로 OH형 강염기성 음이온교환수지 이온교환탑을 사용하여 Cl 이온을 제거하면 재사용이 가능할 정도로 순수한 탈염수가 얻어질 수 있다.

수은 함유 알칼리 폐수는 폐수중 수은 농도가 매우 낮기 때문에 알칼리 폐수는 중화한 후 활성탄을 거쳐 증발 처리하는 것이 바람직 하다고 판단하였다.

알칼리 세척 폐수는 H형 강산성 양이온교환수지 이온교환탑과 OH형 강염기성 음이온교환수지 이온교환탑을 차례로 통과시키면 양이온교환탑에서는 K, Zn 이온이 제거되고 음이온교환탑에서는 잔존 음이온이 제거되므로 다시 재사용이 가능한 탈염수를 얻을 수 있다.

위와 같이 본 연구에서는 특수 전지를 제조하는 과정에서 발생하는 4 종류의 수은 폐수에 대하여 구체적이고 폭넓은 실험을 통하여 각 폐수에 대한 가장 적합한 처리 방법과 그 공정을 제시하였다. 이러한 기술은 특수 전지를 제조하는 과정에서 발생하는 위 4 종류의 수은 폐수는 물론 이와 유사한 수은 폐수 처리에도 적용이 가능하기 때문에 앞으로 그 이용이 크게 기대된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발한 수는 폐수 처리방법은 본 연구가 목적으로 하였던 수는 폐수 처리에 직접적으로 활용될 수 있다. 또한 다른 각종 수는 폐수 처리에도 적용이 가능하기 때문에 앞으로 이에 대한 활용 가능성도 모색할 계획이다.



제 6 장 참고 문헌

- [1] Grayson, M., "Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology," pp 744-745, Wiley-Interscience (1985)
- [2] 김 덕찬, 유 명진 공역, "환경화학," pp 533-537, 동화기술 도서출판 (1989)
(원저: Sawyer, C. N. and McCarty, P. L. "Chemistry for Environmental Engineering,")
- [3] Gerhart, W., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," Fifth Edition, Vol. A3, pp361-362, VCH (1985)
- [4] 岩井重久, 加藤健司, 左合正雄, 野中八郎, "廢水・廢棄物處理, 廢水編," pp 295-297, 講談社 (1976)
- [5] Eckenfelder, Jr., W. W., "Industrial Water Pollution Control," 2nd Edition, pp 106-109, McGraw-Hill Book Company (1989)
- [6] "Chelating Resin for Adsorption of Heavy metal," Miyoshi Oil & Fat Co.
- [7] "Duolite GT 73 Ion Exchange Resin," Rohm and Haas
- [8] Deshikar, A. M., Bokade, S. S., Dara, S. S., "Modified Hardwickia Binata Bark for Adsorption of Mercury(II) from Water," Wat. Res., Vol. 24, No. 8, pp 1011-1016 (1990)
- [9] Horvath, O., Ford, P. C., Vogler, A., "Photocatalytic Self-Generation - Mercury(II) Reduction via Photochemical Reactions of the Dimercury(I) Cation, Hg₂²⁺," Inorg. Chem., Vol. 32, pp 2614-2615 (1993)
- [10] Wang, Z-H, Zhuang, Q-Z, "Photocatalytic Reduction of Pollutant Hg(II) on doped WO₃ Dispersion," J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol. 75, pp 105-111 (1993)
- [11] Aguado, M. A., Cervera-March, S., Gimenez, J., "Continuous Photocatalytic Treatment of Mercury(II) on Titania Powders. Kinetics and Catalyst Activity," Chem. Eng. Sci., Vol. 50, No. 10, pp 1561-1569 (1995)
- [12] Gilbert, J. F., Rallis, C. N., "Recovery of Mercury from Aqueous Solution," U. S. Patent 3,039,865 (1962)
- [13] 井下守也, "水銀法アルカリ塩電解における塩水沈澱よりの水銀の回收法," 일본 특허공고 44-28753 (1969)
- [14] 遠藤良治, "水銀回收法," 일본 특허공고 44-23754 (1969)

부 록 1. 각종 이온교환수지 자료

- Duolite GT-73
- Amberlite IRC-718
- Eporous MX-8C
- Eporous Z-7
- Amberlite IRN-77
- Amberlite IRN-78
- Amberlite IR 120 H
- Amberlite IRA 402 OH

Duolite GT-73

다음은 Duolite Gt-73 제조회사에서 제공한 정보를 요약한 것이다.

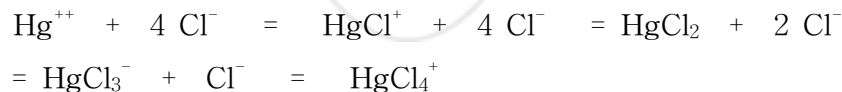
1. 특징

Duolite Gt-73은 가교구조의 Polystyrene matrix로 구성된 거시구조 (macroporous)의 이온교환수지이다. 이 수지의 기능은 주로 thiol (-SH) 기와 약간량의 sulfonic acid 기로부터 제공된다. 수은과 황의 결합은 대단히 강하며 실제로 -SH 기를 포함하는 유기화합물이 라틴어의 “수은을 잡는” 의 뜻인 *mercurium captans*에서 유래된 mercaptans라고 명명된 것은 이미 알려져 있다. Duolite Gt-73은 -SH 기능을 포함하고 있으므로, 수은에 대해 대단히 높은 선택성을 갖고 있으며, 구리, 은, 카드뮴, 납과 같은 특정 금속을 포착하는 경향이 높다. 이 선택성의 순서는 다음과 같다.



2. Duolite Gt-73을 이용한 이온교환

Duolite Gt-73 내에 있는 thiol (-SH)기는 이온형태의 수은과 아주 강한 결합을 형성하며 아래에 요약된 것과 같이 더 우선의 이온 HgCl^+ , Hg^{++} 와 평형이 존재하기 때문에 HgCl^- 와 같은 대단히 안정한 화합물까지도 제거할 수 있다.



3. 이온교환용량

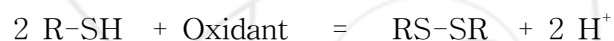
Duolite Gt-73은 최소 1.2 meq/L 이나 보통 1.4 meq/L의 총 이온교환용량을 나타낸다. Duolite Gt-73의 평형 이온교환용량은 액상에서의 수은 농도에 의존하나 pH 1 - 13 범위와 NaCl 농도 0 - 310 mg/L 범위에서는 무관하다.

4. 선택성

금속이온에 대한 Duolite Gt-73 친화성은 금속 sulfide의 용해도적과 유사성을 나타낸다. 낮은 sulfide 용해도적을 갖는 금속은 수지에 대해 높은 친화력을 나타낸다. 예를 들어 Hg, Cu, Pb, Cd 이온을 각각 10 ppm 씩 포함하는 용액이 Duolite Gt-73으로 채워진 이온교환탑를 통과할 때 수은은 다른 금속에 비하여 매우 늦게 용출된다.

5. 재생 및 수지 수명

Duolite Gt-73은 HCl과 같은 무기산으로 쉽게 재생된다. 또한 Duolite Gt-73의 수명은 -SH 기의 산화반응과 밀접한 관계가 있을 것으로 예상된다. 산화는 다음과 같은 반응에 의하여 진행된다.



6. 사양

- Chemical Structure : Macroporous Polystyrene beads with weakly acidic active sites
- Particle size distribution : 0.3 - 1.2 mm
- Density : 800 g/L
- Total ion exchange capacity : 1.4 eq/L
- pH range : 1-13
- Moisture content : 50-60 %
- Swelling :
 - H → Na : 40 %
 - H → Cu : 5 %
 - H → Hg : 5 %

- Recommended operating conditions

Flow rate : 5-20 m/h

Backwash flow rate : 10-12 m/h

Bed depth : 0.5-1.75 m

Operating capacity : 300-1,000 meq/L

Regeneration : Mineral acids (HCl, H₂SO₄)



Amberlite IRC-718

Amberlite IRC-718 제조회사에서 제공한 정보에 따르면 Amberlite IRC-718은 킬레이트계 산성 양이온교환수지로, 각종 중금속을 제거하는데 효과가 크다고 알려져 있다. 주요 사양은 다음과 같다.

1. 사양

- Chemical Structure : Macroporous styrene divinylbenzene
- Functional group : Iminoacetic
- Physical form : Opaque beads
- Ionic form : Na⁺
- Density : 630-700 g/L
- Total ion exchange capacity : more than 1.0 eq/L Na⁺ form)
- Moisture content : 64-70 %
- Particle size :
 - Effective size : more than 400 μm
 - Mean diameter : 600-800 μm
 - Uniformty coefficient : less than 1.7
- Maximum reversible swelling : 40 % (H⁺ → Na⁺)
- Recommended operating conditions
 - Maximum operating temperature : 90 °C (Na⁺ form)
 - pH range : 1.5 to 14
 - Service flow rate : 8to 32 BV/h
 - Regenerant : HCl or H₂SO₄
 - Concentration : 5 -15 %
 - Flow rate : 2 to 4 BV/h
 - Neutralization : 1 to 3 % NaOH or NH₄OH
 - Pressure drop : 17 kPa/m bed depth per 10 m/h

2. 선택성

- pH = 2 에서의 선택성

Metal ion	K_{Ca}^M
Fe ⁺⁺⁺	325,000
Cu ⁺⁺	130,000
Hg ⁺⁺	43,000
Au ⁺⁺⁺	8,100
Ag ⁺⁺	4,600
Ni ⁺⁺	3,200
Cd ⁺⁺	620
Fe ⁺⁺	190
Mn ⁺⁺	120
Zn ⁺⁺	120
Al ⁺⁺⁺	50
Mg ⁺⁺	20
Ca ⁺⁺	1

- pH = 4 에서의 선택성

Metal ion	K_{Ca}^M
Hg ⁺⁺	325,000
Cu ⁺⁺	130,000
Pb ⁺⁺	43,000
Ni ⁺⁺	3,200
Zn ⁺⁺	620
Cd ⁺⁺	190
Co ⁺⁺	120
Zn ⁺⁺	120
Fe ⁺⁺	50
Mn ⁺⁺	20
Ca ⁺⁺	1

Eporous MX-8C

제조회사(Miyoshi Oil and Fat Co., Ltd)에서 제공한 정보에 따르면 Eporous MX-8C (Ca form)은 킬레이트계 이온교환수지로, 각종 중금속을 제거하는데 효과가 크다고 알려져 있다. 주요 특징 및 사양은 다음과 같다.

1. 특징

- 작용기 : Imino 기와 Carboxyl 기
- 사용 pH 범위 : 5.8 - 8.6
- Swelling : 거의 없음
- 선택성
Hg⁺⁺ > Cu⁺⁺ > Pb⁺⁺ > Cr⁺⁺⁺ > Al⁺⁺⁺ > Co⁺⁺ > Zn⁺⁺ > Cd⁺⁺ > Ni⁺⁺ > > > > Ca⁺⁺ >> Na⁺

2. 사양

- Appearance : Translucent globul
- Color : Pale yellow
- Apparent Density : 788 g/L
- Water content : 35-55 %
- Particle size : 10-48 mesh
- Adsorption capacity : 0.6 mol Cd⁺⁺/L-R-Ca
- Optimum range of pH : 4-7
- Chemical resistance : Excellent

Eporous Z-7

Eporou Z-7 은 Eporous MX-8C 와 동일 회사에서 제조된 이온교환수지로 Eporous MX-8C 가 일반 중금속 제거요인데 반하여 Eporou Z-7 수는 제거용으로 특수 생산된 제품이다. 주요 특징 및 사양은 다음과 같다.

1. 특징

- 용도 : 수은 제거용
- 사용 pH 범위 : 1 - 8
- Hg 제거 한계 : 최대 0.1 ppb 이하
- Swelling : 거의 없음
- 조업 조건 : 5-20 SV
- 기타 : Free chlorine, NaCl 및 염에 대한 영향이 거의 없음.
황산, 질산, 인산 등 무기산에 대하여도 안정

2. 사양

- Appearance : Sphere
- Color : Dark brown
- Apparent Density : 810 g/L
- Water content : 35-55 %
- Particle size : 10-48 mesh
- Optimum range of pH : 4-7
- Chemical resistance : Excellent

Amberlite IRN-77

Amberlite IRN-77은 Nuclear grade의 강산성 양이온교환수지로 주요 특징 및 조업조건은 다음과 같다.

Physical Characteristics

- Physical form : Uniform particle size spherical beads
- Shipping weight : 800 g/L
- Harmonic mean size : $650 \pm 50 \mu\text{m}$
- Uniformity Coefficient : less than 1.2
- Particle size :
 - < 0.300 mm : 0.2 max
 - > 1.180 mm : 2.0 max
- Whole beads : 95 minimum
- Breakin weight : more than 350 g/L
- > 200 g/bead : 95 %

Chemical Characteristics

- Matrix : Polystyrene DVB gel
- Functional group : Sulphonic acid
- Ionic form as shipped : H⁺
- Total exchange capacity : more than 1.9 eq/L (H⁺ form)
- Moisture holding capacity : 49 to 55 % (H⁺ form)
- Ionic conversion : 99 % mini H⁺

Recommended operating conditions

- Minimum bed depth : 800 mm
- Maximum operating temperature : 120 °C
- Service flow rate : 8 to 50 BV/h
- Service velocity : 60 m/h maximum

Amberlite IRN-78

Amberlite IRN-78은 Nuclear grade의 강염기성 음이온교환수지로 주요 특징 및 조업조건은 다음과 같다.

Physical Characteristics

- Physical form : Uniform particle size spherical beads
- Shipping weight : 690 g/L
- Harmonic mean size : $630 \pm 50 \mu\text{m}$
- Uniformity Coefficient : less than 1.2
- Particle size : < 0.300 mm : 0.2 max
> 1.180 mm : 2.0 max
- Whole beads : 95 minimum
- Breakin weight : more than 350 g/L
- > 200 g/bead : 95 %

Chemical Characteristics

- Matrix : Polystyrene DVB gel
- Functional group : Trimethylammonium
- Ionic form as shipped : OH⁻
- Total exchange capacity : more than 1.2 eq/L (OH⁻ form)
- Strong base capacity : more than 90 %
- Moisture holding capacity : 54 to 60 % (OH⁻ form)
- Ionic conversion : 95 % min OH⁻
5 % max CO₃⁼
0.1 % max Cl⁻
0.1 % max SO₄⁼

Recommended operating conditions

- Minimum bed depth : 800 mm
- Maximum operating temperature : 60 °C
- Service flow rate : 8 to 50 BV/h
- Service velocity : 60 m/h maximum

Amberlite IR-120H

Amberlite IR-120H는 Industrial grade의 강산성 양이온교환수지로 주요 특징 및 조업조건은 다음과 같다.

Properties

- Matrix : Polystyrene DVB copolymer
- Functional group : Sulphonate
- Ionic form as shipped : H⁺
- Total exchange capacity : more than 1.8 eq/L (H⁺ form)
- Moisture holding capacity : 53 to 58 % (H⁺ form)
- Bulk density : 725 to 810 g/L (H⁺ form)
- Specific gravity : 1.185 to 1.215 (H⁺ form)
- Particle size :
 - Effective size : more than 430 μm
 - Mean diameter : 650-850 μm
 - Uniformity coefficient : less than 1.8
- Reversible swelling : 10 % (Na⁺ → H⁺)
- Chemical resistance : Insoluble in dilute solutions of acids or bases and common solvents

Suggested operating conditions

- Minimum bed depth : 700 mm
- Service flow rate : 5 to 40 BV/h
- Regenerants :

	HCl	H ₂ SO ₄
Level(g/L) :	50 to 150	60 to 240
Concentration(%)	5 to 8	0.7 to 6
Flow rate(BV/h)	2 to 5	2 to 20
Minimum contact time	30 minutes	
- Slow rinse : 2 BV at regeneration flow rate
- Fast rinse : 4 to 8 at service flow rate

Amberlite IRA-402 OH

Amberlite IRA-402 OH는 Industrial grade의 강염기성 음이온교환수지로 주요 특징 및 조업조건은 다음과 같다.

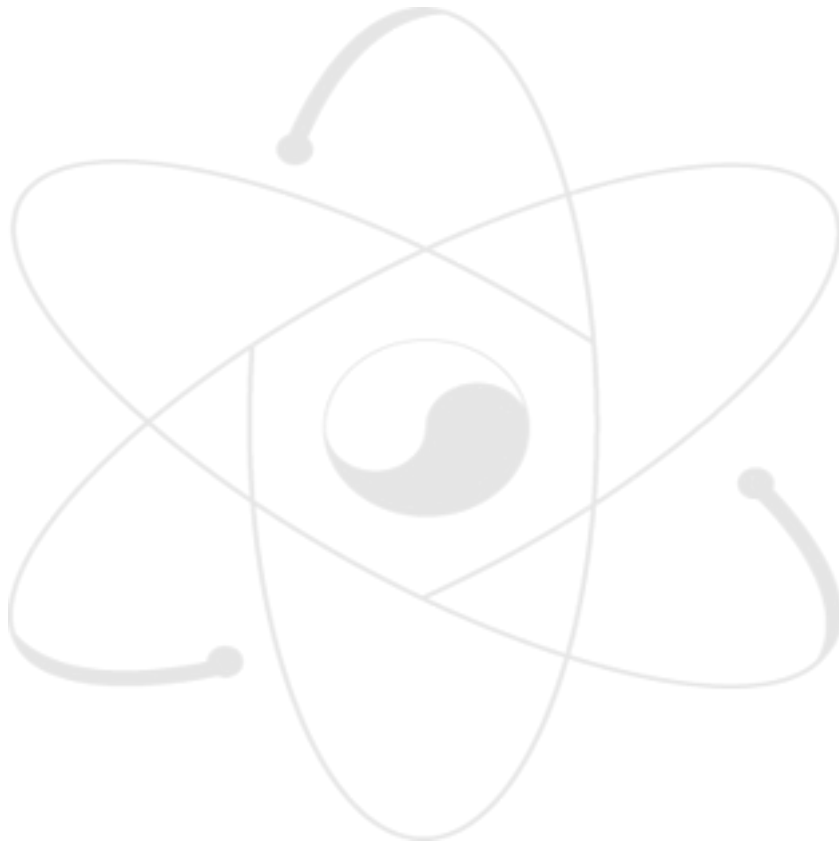
Properties

- Matrix : Polystyrene DVB copolymer
- Functional group : Quaternary Ammonium
- Physical form : Pale yellow translucent beads
- Ionic form as shipped : OH⁻
- Total exchange capacity : 0.95 eq/L (OH⁻ form)
- Shipping weight : 41 lbs/ft³
- Mean size : 0.65 mm to 0.85 mm
- Uniformity coefficient : 1.6 maximum
- Screen grading (wet) : 16 to 50 mesh (US Standard mesh)
- Screen analysis : 2 % maximum on 16 mesh (US Standard mesh)
1 % maximum thru 50 mesh
- Maximum reversible swelling : Approximately 30 % (Cl⁻ → OH⁻)

Suggested operating conditions

- Optimum pH range : 0 to 14
- Maximum operating temperature : 140 °F (OH⁻ form)
170 °F (Cl⁻ form)
- Minimum bed depth : 24 inches
- Service flow rate : 1 to 3 gpm/ft³
- Regenerants (100% basis) NaOH
 - Level(lb/ft³) : 2 to 12
 - Concentration(%) 2 to 4
 - Flow rate(gpm/ft³) 0.25 to 0.5
 - Minimum contact time 30 minutes
- Rinse flow rate : 0.75 to 0.5 gpm/ft³ initially to displace regenerant, then
1.5 gpm/ft³
- Rinse water requirement : 75 gal/ft³ (approximately)

부 록 2. 고화체에 대한 용출 시험법



용출시험법

우리나라 “폐기물 공정시험법”은 1991년 별도의 명칭으로 독립되었다. 폐기물의 시험방법은 크게 함유시험법과 용출시험법으로 구분한다. 함유시험법은 고형물함유량이 5% 미만인 액상 폐기물을 대상으로 하며, 폐기물에 함유되어 있는 측정 대상 오염물질의 전체량을 측정하는 방법이다. 반면에 용출시험법은 고형물함량이 5% 이상인 반고상 또는 고상 폐기물의 시험에 적용하는 방법이다. 아스팔트고화체의 용출시험은 “폐기물공정시험법 제2장 제5항 용출시험방법”에 따라 시험하였다.

1. 적용범위

폐기물관리법에서 규정하고 있는 특정폐기물의 판정 및 특정폐기물의 중간처리방법 또는 매립방법을 결정하기 위한 시험에 적용한다.

2. 시료액의 조제

- (1) 아스팔트고화체 시료를 입경이 5mm 미만의 pellet으로 만든다.
- (2) 시료를 100g 이상 정밀히 달고, 증류수를 묽은 염산(HCl)으로 pH 5.8~6.8로 조절한 용매를 시료(g) : 용매(ml) = 1 : 10 의 비율로 2000ml 삼각플라스크에 넣어 혼합한다.

3. 용출조작

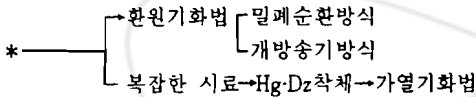
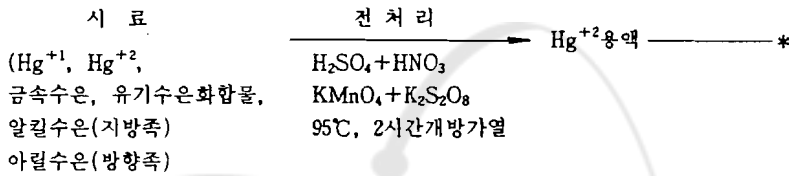
- (1) 시료액을 상온, 상압에서 회전수 약200rpm, 진폭 4~5cm의 진탕기를 사용하여 6시간 연속 진탕한다.
- (2) 진탕한 시료액을 1 μ m의 유리섬유 여과지로 여과하고, 여과액을 적당량 취하여 용출시험용 검액으로 한다.

4. 시험방법

시험방법은 크게 원자흡광광도법(환원기화법)과 흡광광도법(디티존법)이 있으며, 아스팔트고화체 시료는 “폐기물공정시험법 제4장 제12항 수은의 흡광광도법”에 따라 시험하였다.

제12항 수 은

[해설] 시료중에 함유되어 있는 모든 형태의 수은, 즉 수은(I), 수은(II)이온, 금속수은, 무기수은화합물, 또는 알킬수은(지방족), 아릴수은(방향족) 등의 유기수은 등을 측정대상으로 한다. 시료를 강산과 산화제로 처리해서 여러가지의 수은화합물을 수은(II)로 만든다. 과잉의 산화제를 환원한 후, 주석(II)을 가해서 수은(II)을 금속수은으로 환원하고 ($Hg^{+2} + Sn^{+2} \rightarrow Hg + Sn^{+4}$) 이것을 통기시켜, 발생하는 수은증기에 의한 원자흡수를 측정해서(환원기화법)수은을 정량한다.



한편, 시료의 성분이 복잡하여 공존성분에 의한 영향이 클것으로 예상될때에는 수은을 디티존착제로 추출·분리한 후, 가열해서 발생하는 수은에 의한 원자흡수를 측정한다(가열기화법).

이상과 같이 수은을 원자흡광도법으로 측정하는 방법에는 환원기화법과 가열기화법이 있는데, 현재 폐기물공정시험법에서는 환원기화법만 수록되어 있다.

1. 원자흡광도법(환원기화법)

1.1 측정원리

시료에 염화제일주석을 넣어 금속수은으로 환원시킨 다음 이 용액에 통기하여 발생하는 수은증기를 원자흡광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정 조건에 따라 다르나 253.7nm에서 0.0005~0.001mg/l이고 표준편차율은 4~20%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정 농도는 0.0005mg/l이상이다.

1.2 기구 및 기기

- (가) 원자흡광분석장치 : 석영제 흡수셀이 부착된 것
- (나) 램프 : 수은 증공음극램프
- (다) 수은 환원기화 장치(그림 1)

1.3 시료의 전처리

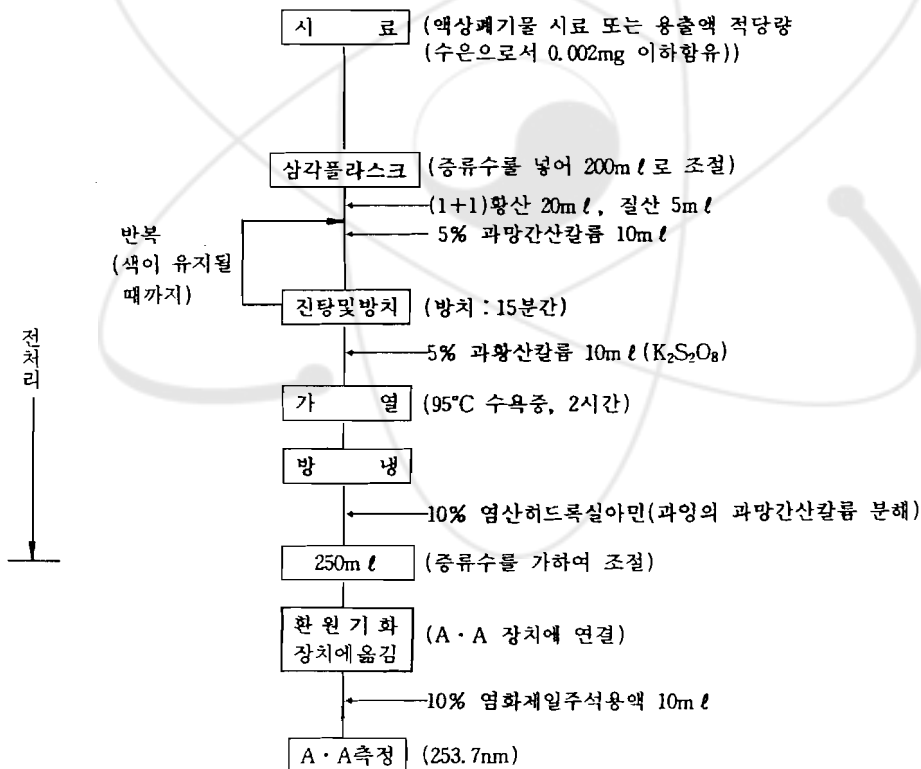
액상폐기물 시료 또는 용출액 적당량(수은으로서 0.002mg 이하 함유)을 삼각플라스크에 넣고 물을 넣어 약 200ml로 하고 황산(1+1) 20ml와 질산 5ml 및 과망간산칼륨용액

(5W/V%) 10mℓ를 넣어 흔들어 쉬고 약 15분간 방치한다. 과망간산칼륨의 색이 없어지면 2mℓ씩 추가하여 약 15분간 색이 지속될 때까지 반복한다. 다음에 과황산칼륨용액 (5W/V%) 10mℓ를 넣고 약 95°C 수욕중에서 2시간 가열한다. 실온으로 냉각하고 염산히드록실아민용액(10W/V%)을 한방울씩 넣어 과잉의 과망간산칼륨을 분해한 다음 물을 넣어 250mℓ로 한다.

1.4 시험방법

전처리한 시료(주1) 전량을 그림1의 환원용기에 옮기고 환원기화 장치와 원자흡광분석 장치를 연결한 다음 환원용기에 염화제일주석 용액(수은 시험용) 10mℓ를 넣고 송기펌프를 작동시켜 발생한 수은증기를 흡수셀로 보낸다. (주2) 253.7nm에서 흡광도가 상승하여 일정할 때의 값을 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 수은의 양을 구하여 농도(mg/l)를 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다. 시료의 측정이 끝나면 배기콕크를 열고 과망간산칼륨을 함유한 황산(1+4)이 들어있는 세척병을 통과시켜 대기중에 방출한다.

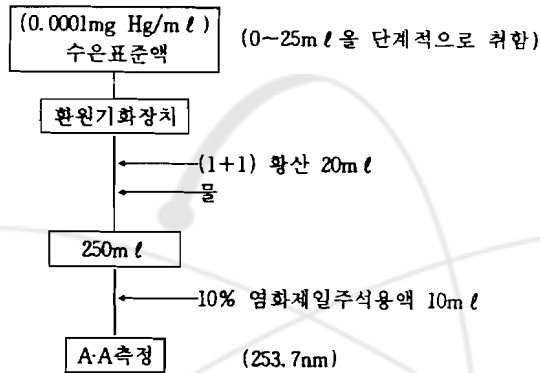
해설



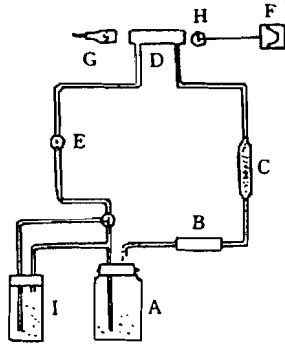
○ 검량선의 작성

수은표준액(0.0001mg Hg/ml) 0~25ml를 단계적으로 취하여 환원 용기에 넣고 황산(1+1) 20ml와 물을 넣어 약 250ml로 한다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하고 수은의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

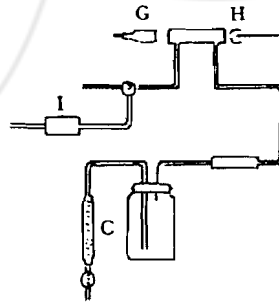
해설



- 주 1) 유기물 및 기타 방해물질을 함유하지 않는 시료는 시료의 전처리를 생략하고 시료를 직접 환원용기에 넣고 황산(1+1) 20ml와 물을 넣어 약 250ml로 한다음 시료의 시험방법에 따라 시험한다.
- 2) 환원기화 장치가 개방식인 경우에는 염화제일주석용액을 넣은 다음 밀폐하여 약 2분간 세게 흔들어 섞고 펌프의 작동과 동시에 콕크를 열어 수은증기를 흡수셀에 보낸다. 이때에는 흡광도 대신 피이크의 높이 또는 면적을 측정하여 계산한다.
- 비고 1) 시료중 염화물이온이 다량 함유된 경우에는 산화조작시 유리염소를 발생하여 253.7nm에서 흡광도를 나타낸다. 이때에는 염산히드록실아민용액을 과잉으로 넣어 유리염소를 환원시키고 용기중에 잔류하는 염소는 질소가스를 통기시켜 축출한다.
- 비고 2) 벤젠, 아세톤 등 휘발성 유기물질도 253.7nm에서 흡광도를 나타낸다. 이때에는 과망간산칼륨 분해 후 헥산으로 이들 물질을 추출분리한 다음 시험한다.



<밀폐식 환원기화 장치>



<개방식 환원기화 장치>

- A : 환원용기(300~350m ℓ 의 유리병)
- B : 건조관(입상의 과염소산 마그네슘 또는 염화칼슘으로 충전한것)
- C : 유량계(0.5~5 ℓ/min의 유량측정이 가능한것)
- D : 흡수셀(길이 10~30cm 석영제)
- E : 송기펌프(0.5~3 ℓ/min의 송기능력이 있는것)
- F : 기록계
- G : 수은증공음극램프
- H : 측정부
- I : 새척병(또는 수은제거 장치)

(그림 1) 수은 환원기화 장치의 구성

- [해설]**
- ① 수은의 농도가 낮은 시료는 보존하기가 곤란하기때문에 가능한 한 빨리 시험하는 것이 바람직하다. 보존을 요할때에는 시료에 질산을 가하여 pH 약1로 해서, 보존용기가 유리제인 경우는 1개월이내, 폴리에틸렌병인 경우는 2주이내에 시험하는 것이 바람직하다.
 - ② 검량선작성용 용액도 위와 마찬가지로 문제가 있는데, 낮은 농도의 수은용액은 급속하게 농도가 저하해서 특히 중성부근에서는 수일사이에 수습%에 달하는 농도저하가 일어나기도 한다. 따라서 수은의 원액으로는 비교적 고농도의 것을 사용하는 것이 좋으며, 표준원액으로서 1mg Hg/ℓ 의 것이 이용되는데, 이의 사용기간은 6개월이상이다.
 - ③ 통상의 시료에 대해서는 황산, 질산, 과망간산칼륨및 과황산칼륨($K_2S_2O_8$)에 의한 처리가 간편하고, 알킬수은 등의 분해도 양호하다. 단, 복잡한 시료에 대해서는 종래의 질산-과망간산칼륨에 의한 환원가열 방식을 이용해도 좋다.
 - ④ 수은과 반응해서 난용성의 염과 안정한 착체를 생성하는 화학종, 예를들면, 황화물이온, 티오황산이온, 요오드화물이온, 아질산이온, DDTC 등은 수은증기의 생성을 저해하지만 본조작에서는 전처리 단계에서 그 대부분이 무해화된다. 이 외에 은과 셀렌 등의 환원되기 쉬운 성분도 방해한다.
 - ⑤ 염화물이온을 많이 함유하고 있는 시료에서는 과망간산 처리에 의해서 염소가스를 생성하고 이 가스는 253.7nm의 파장에서 흡수를 나타내 정오차의 원인이 되기때문에 흡광도의 측정에 앞서 염산히드록실아민을 과잉으로 가해서 유리염소를 환원한다. 또 배관과 기타공간에 잔류하는 염소가스는 사전에 질소가스로 충분히 제거해 두어야 한다.
 - ⑥ 벤젠, 아세톤 등의 휘발성유기물도 정오차를 일으키는데 미리 이들을 n-Hexane으로 추출, 제거해두면 좋으며, 이 유출법은 MIBK를 제외한 많은 유기용매에 대해서 유효하다. 또한 염화주석(II)을 다시 첨가하고 통기해서, 이들 휘발성물질에 의한 파장 253.7nm의 흡수를 측정하여 이를 공시험치로 해서 보정해도 좋다.
 - ⑦ 기포가 많은 시료는 인산트리부틸 등의 소포제를 몇방울 가해 둔다.
 - ⑧ 건조제로서는 입상과염소산마그네슘이 우수하지만 흡습하면 통기성이 저하하기 때문에 빈번하게 교환해야 할 필요가 있다. 또한 흡수 cell을 주위온도보다 10℃정도 높게 유지하면, 석영에 수증기의 응결을 방지할 수 있기 때문에 건조제를 사용하지 않아도 좋다.
 - ⑨ 순환펌프로는 Diaphragm pump(격막펌프) 및 열대어사육용 air pump가 편리하다.
 - ⑩ 장치의 배관에는 수은의 투과성과 흡착성이 낮은 연질염화비닐관을 이용한다.
 - ⑪ 이 방법의 정량 하한치는 0.0005mg/l이다.
 - ⑫ 시약, 기구, 측정환경으로부터의 수은오염에 특히 주의해야 한다.

2. 흡광광도법 (디티존법)

2.1 측정원리

수은을 황산 산성에서 디티존사염화탄소로 일차 추출하고 브롬화칼륨 존재하에 황산 산성에서 역추출하여 방해성분과 분리한 다음 알칼리성에서 디티존사염화탄소로 수은을 추출하여 490nm에서 흡광도를 측정하는 방법이다. 정량범위는 0.001~0.025mg이고 표준편차율은 3~10%이다.

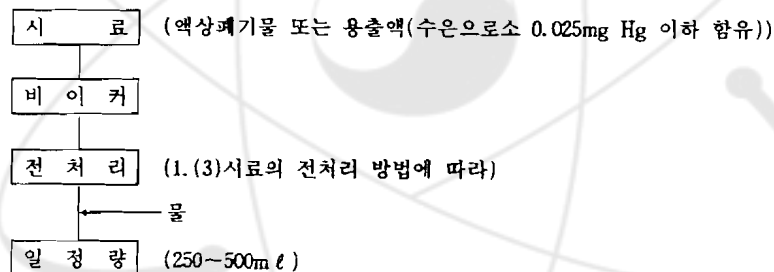
2.2 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3 시료의 전처리

액상폐기물 시료 또는 용출액 적당량(수은으로서 0.025mg Hg 이하 함유)을 비이커에 취하여 이하 1.3시료의 전처리 방법에 따라 시험하고 물을 넣어 일정량(250~500mℓ)으로 한다.

해설

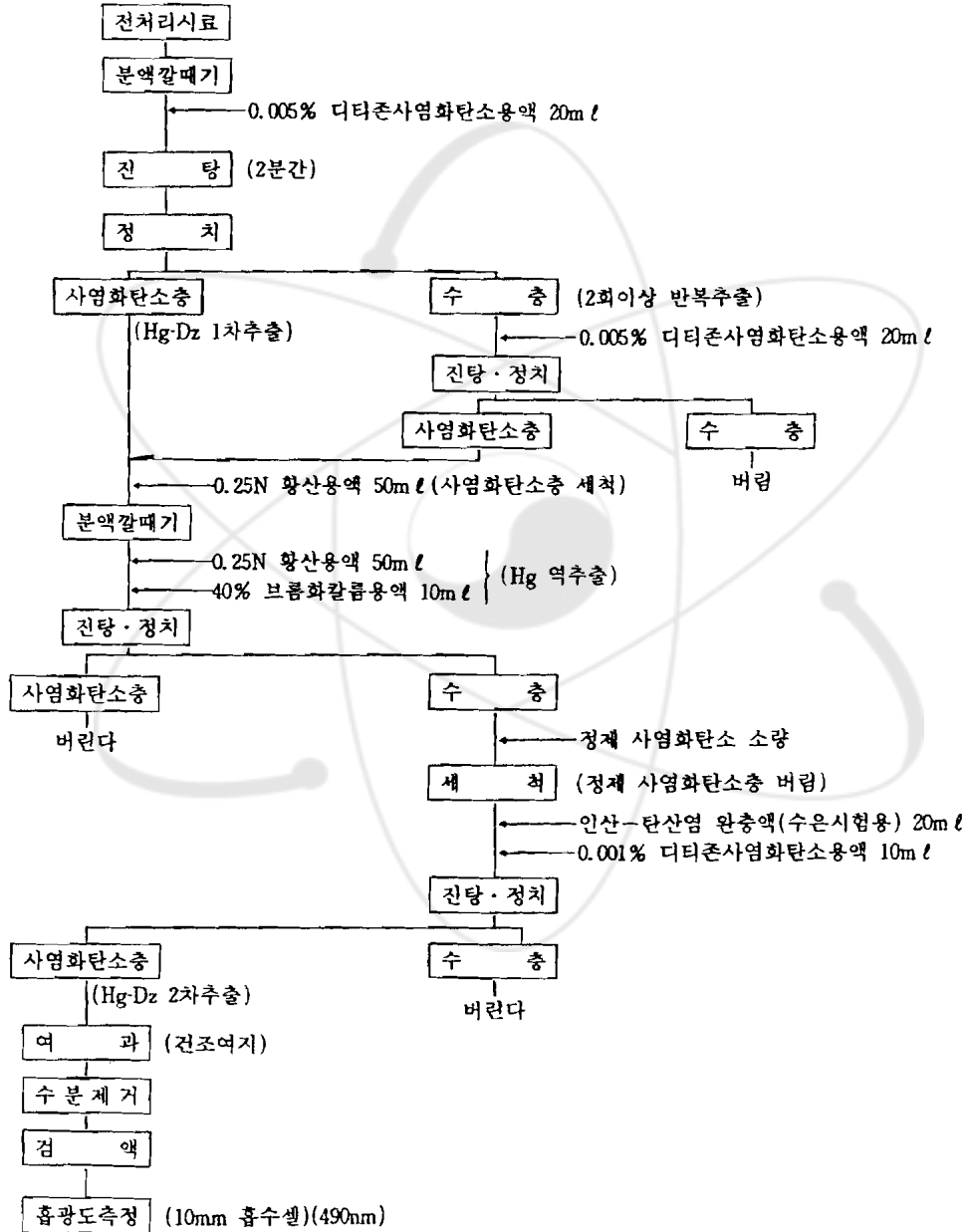


2.4 시험방법

전처리한 시료를 분액깔때기에 옮기고 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%) 20mℓ를 넣어 약 2분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 다시 수층에 디티존 사염화탄소(0.005W/V%) 20mℓ 씩을 넣고 2회이상 반복추출하여 사염화탄소층을 합한다. 사염화탄소층을 0.25N 황산용액 50mℓ로 씻어주고 사염화탄소층을 다른 분액깔때기에 옮겨 새로운 0.25N 황산용액 50mℓ와 브롬화칼륨(40W/V%) 10mℓ를 넣고 세계 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리하여 버린다. 수층을 정제 사염화탄소 소량으로 씻어주고 수층에 인산-탄산염 완충액(수은 시험용) 20mℓ와 디티존 사염화탄소용액(0.001W/V%) 10mℓ를 넣고 세계 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 사염화탄소층을 건조여지로 여과하여 수분을 제거하고 층장 10mm 흡수셀에 옮겨 검액으로

한다. 따로 시료와 같은 양의 물을 비이커에 취하여 시료의 전처리 및 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 490nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 수은의 양을 구하여 농도(mg/l)를 산출한다.

해설



서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
KAERI/TR-3096/2005					
제목 / 부제	수은 폐수 처리기술 개발				
연구책임자 및 부서명 (AR,TR 등의 경우 주저자)	임성팔 (핵화학연구부)				
연구자 및 부서명	임성팔 (핵화학연구부) 손종식 (방사성폐기물처리시설운영)				
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2005
페이지	60 p.	도표	있음(○), 없음()	크기	Cm.
참고사항					
공개여부	공개(○), 비공개()		보고서종류	기술보고서	
비밀여부	대외비(), — 급비밀				
연구위탁기관			계약번호		
초록 (15-20줄내외)	<p>본 연구는 수은을 사용하는 특수 전지를 제조하는 과정에서 발생하는 다음과 같은 4 종류의 수은 폐수를 대상으로 실험을 통하여 가장 적합한 처리 방법과 그 공정을 제시하고자 하였다.</p> <ul style="list-style-type: none"> - 아말감 폐수 - 아말감 세척 폐수 - 수은 함유 알칼리 폐수 - 알칼리 세척 폐수 				
주제명키워드 (10단어내외)	수은 폐수, 아말감 폐수, 아말감 세척 폐수, 수은 함유 알칼리 폐수, 알칼리 세척 폐수, 금속환원법,				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code		
KAERI/TR-3096/2005					
Title / Subtitle	Development of a Treatment Technology for Wastewater Containing Mercury				
Project Manager and Department (or Main Author)	Sung Paal YIM (Nuclear Chemical Engineering Division)				
Researcher and Department	Sung Paal YIM (Nuclear Chemical Engineering Division) Jong Sik Shon (Dept. of RWTF Management)				
Publication Place		Publisher	K.A.E.R.I	Publication Date	2005
Page	60 p.	Ill. & Tab.	Yes(<input type="radio"/>), No (<input type="radio"/>)	Size	Cm.
Note					
Open	Open(<input type="radio"/>), Closed(<input type="radio"/>)		Report Type	Technical Report	
Classified	Restricted(<input type="checkbox"/>), ___Class Document				
Sponsoring Org.			Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)	<p>In this study, the proper methods to treat the following four kinds of wastewater containing mercury were investigated through the experiment. These wastewater were generated from the processes to manufacture the special battery.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Amalgamation wastewater - Amalgamation rinsing wastewater - Alkali wastewater containing mercury - Alkali rinsing wastewater 				
Subject Keywords (About 10 words)	mercury wastewater, wastewater containing mercury, mercury mercury waste, amalgamation wastewater, metal reduction				