

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C02F 1/52	(45) 공고일자 1999년06월 15일
(21) 출원번호 10-1996-0025342	(11) 등록번호 10-0200021
(22) 출원일자 1996년06월 28일	(24) 등록일자 1999년03월 08일
(30) 우선권 주장 96-97248 1996년04월 19일 일본(JP)	(65) 공개번호 특1997-0069890
	(43) 공개일자 1997년11월 07일

(73) 특허권자                    닛뵁덴끼 가부시끼가이샤    가네꼬 히사시  
일본 도오쿄도 미나또구 시바 5초메 7방 1고

(72) 발명자                    이께다 게니찌  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나까하라구 시모누마베 1933반찌 10 닛뵁덴  
끼 간꼬 엔지니어링구 가부시끼가이샤 나이  
아사이 유지  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나까하라구 시모누마베 1933반찌 10 닛뵁덴  
끼 간꼬 엔지니어링구 가부시끼가이샤 나이  
아라이 유지  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나까하라구 시모누마베 1933반찌 10 닛뵁덴  
끼 간꼬 엔지니어링구 가부시끼가이샤 나이

(74) 대리인                    박해선, 윤여범

심사관 : 임창수

(54) 중금속을 함유하는 배수의 처리방법

요약

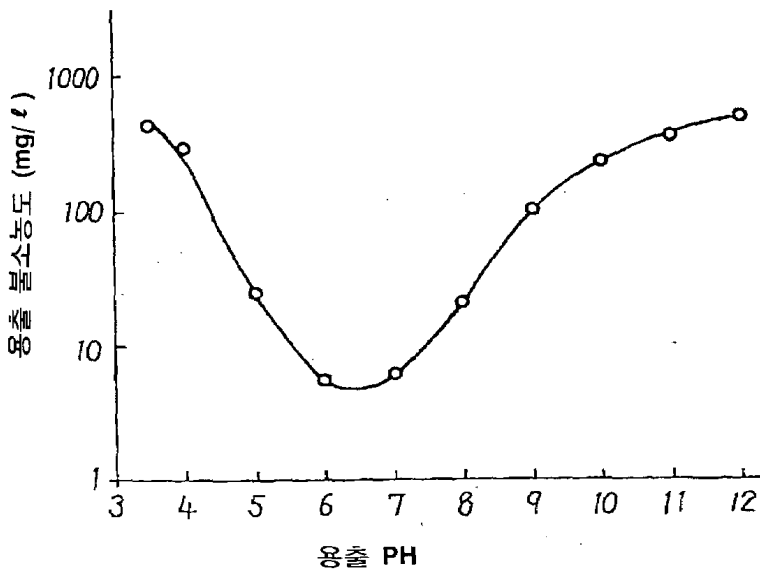
[과제]

발생되는 슬러지의 양이 많고, 또 사용하는 약제의 양도 많다.

[해결수단]

불소를 함유하는 물에 응집제로서 황산 알루미늄을 가하고, PH를 6.5로 하여 침전을 생성시킨다. 이어서 슬러리상 침전물을 분리시킨후, 이 침전물에 물과 황산을 첨가하여 PH를 4.0으로하고 공침된 불소를 용출시켜 용액을 분리시킨후 남겨진 침전물을 재차 응집제로서 사용한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

중금속을 함유하는 배수의 처리방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 슬러리(slurry)상 침전물(AI)에 흡착된 용출 불소농도와 PH와의 관계를 도시하는 도면.

제2도는 슬러리상 침전물(AI)을 반복 조작하여 사용하였을 때의 처리수 중의 불소농도의 변화를 도시하는 도면.

제3도는 슬러리상 침전물(AI)에 흡착된 용출불소 농도와 PH와의 관계를 도시하는 도면.

제4도는 슬러리상 침전물(AI)을 반복 조작하여 사용하였을 때의 처리수 중의 불소농도 변화를 도시하는 도면.

제5도는 슬러리상 침전물(Fe)에 흡착된 용출 납농도와 PH와의 관계를 도시하는 도면.

제6도는 슬러리상 침전물(Fe)을 반복 조작하여 사용하였을 때의 처리수중의 납농도의 변화를 도시하는 도면.

제7도는 본 발명에 의한 배수의 연속처리 시스템을 도시하는 흐름도.

제8도는 연속처리 시간과 처리수중의 불소농도와의 관계를 도시하는 도면.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- |               |               |
|---------------|---------------|
| 1 : 반응조       | 2 : 제1응집조     |
| 3 : 제1침강조     | 4 : 제1저장조     |
| 5 : 용출조       | 6 : 제2응집조     |
| 7 : 제2침강조     | 8 : 제2저장조     |
| 9 : 불소함유수     | 12 : 재생침전 슬러지 |
| 13 : 고분자 응집제  | 14 : 처리수      |
| 15 : 슬러리상 침전물 | 17 : 농축수      |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 배수의 처리에 관한 것이며, 특히 무기응집제를 사용한 응집침전법을 사용하는 배수의 처리방법에 관한 것이다.

배수중의 중금속이나 불소 등의 유해물을 처리하는 방법으로서 적절한 PH조건하에 철 화합물, 알루미늄 화합물, 또는 마그네슘 화합물 등을 배수에 가하여 수산화물이라고 총칭되는 침전물을 생성시켜, 그것들에 유해물을 흡착, 공침 또는 반응시킨 후 고액(固液)분리하는 응집침전법이 종래부터 실시되고 있다. 또 불소처리에서는 칼슘 화합물을 첨가하여 불소를 불화칼슘(CaF<sub>2</sub>)으로서 동일하게 응집 침전처리하는 것도 실시되고 있다. 그러나 응집 침전법에서는 대량의 수분을 함유한 수산화철이나 수산화알루미늄 등의 침전물의 오니(이하 슬러지(sludge)라 칭함)가 폐기물로서 발생한다는 문제가 있다.

이 슬러지를 감소시키는 방법으로서, 생성된 슬러지의 일부를 원배수의 처리에 재이용하는 방법이 예컨대 일본국 특개소 제 60-241988 호 공보에 기재되어 있다. 이 방법은 불소함유 배수에 칼슘 화합물 및 무기 응집제를 첨가하여 생성된 침전물의 적어도 일부(20~50%)를 원배수의 처리에 재이용하는 것이며, 이 방법에 의해 불소이온에 대해 칼슘 화합물의 첨가량이 10~15배 당량 필요하였던 것을 5배 당량까지 저감할 수 있는 것이다.

또 유해물로서의 불소의 대부분은 CaF<sub>2</sub>로서 제1의 공정에서 분리하고, 나머지의 소량의 불소를 Mg(OH)<sub>2</sub>와 공침시켜서 분리한 후, 이 Mg(OH)<sub>2</sub>를 용해하여 순환시켜서 재이용하는 방법(특공소 제 58-13230 호 공보)이나, 불소를 함유하는 불소용액에 알루미늄 이온과 칼슘 화합물을 첨가하여 슬러지를 형성하고, 이 슬러지를 분리시킨후 슬러지 중의 알루미늄을 용출시켜 이 알루미늄 용액을 순환시켜서 불소제거에 재이용하는 방법(특개평 제 1-107890 호 공보)이 제안되어 있다. 이들의 방법에서는 응집제의 일부로서 사용하는 Mg나 Si 을 재이용하고 있기 때문에, 슬러지를 어느 정도 저감시키는 것이 가능하다.

상술한 종래의 배수처리 중, 생성된 슬러지의 일부를 원배수의 처리에 사용하는 방법에서는 중금속이나 불소 등의 유해물이 흡착된 재료의 상태의 응집제가 재이용되기 때문에 슬러지와 혼합되는 응집제의 응집 능력이 저하되어 처리성 및 슬러지의 발생량의 저감이 불충분해진다.

또 마그네슘이나 알루미늄을 슬러지로부터 용해하여 재이용하는 방법에서는 마그네슘염이나 알루미늄염으로 생성되는 2차적 슬러지양이 적기 때문에 슬러지의 저감율이 낮게 되는 동시에 슬러지로부터 Mg(OH)<sub>2</sub> 나 Al(OH)<sub>3</sub>을 용해시키기 위하여 당량적으로 다량의 산 또는 알칼리를 필요로 한다는 문제점이 있다.

본 발명의 목적은 무기응집제에 의한 응집침전법을 사용하더라도 발생하는 슬러지의 양 및 사용하는 약제의 양을 대폭적으로 저감시킬 수가 있는 배수의 처리방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 배수처리 방법은 유해물로서 중금속 또는 불소를 함유하는 배수의 PH를 조정하고 무기 응집제를 첨가하여 침전물을 생성시키고, 추가로 고분자 응집제를 첨가한 후 상기 침전물을 분리하는 공정과, 분리된 상기 침전물에 산 또는 알칼리 및 필요에 따라 희석수를 가하여 PH를 조정하여 적어도 공침된 상기 유해물을 용출시키는 공정과, 용출된 상기 유해물을 함유한 수용액에 고분자 응집제를 첨가한 후 그 수용액을 분리하는 공정과, 상기 수용액의 분리후에 잔존하는 침전물을 그대로 응집제로서 재사용하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 것이며, 유해물로서 중금속을 제거하는 경우는 응집제로서

철화합물을, 불소를 제거하는 경우는 칼슘화합물 또는 칼슘화합물과 알루미늄화합물을 사용한다.

여기에서 기재한 무기응집제란 3 개의 철화합물, 3 개의 알루미늄 화합물, 2 가 마그네슘 화합물 등으로 수용액 중에서 PH를 조절함으로써 수산화물이라고 총칭되는 불용성의 침전을 생성하는 것이다. 물론 처음부터 유해물 흡착성을 갖는 불용성의 침전상태의 것이라도 좋다. 또 이들의 공정은 동일 또는 소수의 조(槽)에서 시계열적으로 실시되어도 좋다.

중금속이나 불소 등의 유해물을 함유하는 배수를 적당한 PH로 조정하고, 철, 알루미늄, 마그네슘 등의 화합물을 가하여 수산화물의 침전을 생성시키거나 또는 미리 생성시킨 이것들의 수산화물 침전을 배수에 가하면 유해물은 이것들의 침전물에 의해 배수중으로부터 제거된다. 철, 알루미늄 또는 마그네슘 등의 수산화물을 이용한 응집침전법에 의한 유해물의 수중으로부터의 제거에는 흡착, 공침 또는 응집제와의 화학반응 등 여러 가지의 효과가 작용하고 있다. 예컨대 납이나 카드뮴 등의 중금속 이온에서는 PH의 조절에 의해 그것들의 불용성 수산화물의 미립자가 석출되고 이것이 응집제 유래의 수산화물에 취입되어 제거되기 때문에 제거효과가 크다. 또 칼슘 이온을 첨가하여 실시하는 불소의 응집침전 처리에서는 대부분의 불소는  $\text{CaF}_2$ 의 미결정으로서 응집제거된다. 그러나, 여하간에 응집제와 유해물의 조합에 의해서 결정되는 양도 제거성이 양호한 최적 PH가 있고, 수산화물의 침전이 생기는 범위 내에서 통상 경제성을 가미하여 PH가 4~11의 범위 내에서 실험적으로 결정된다. 예로서 3개의 철염을 사용한 납함유 배수의 처리에서는 PH 8~10, 바람직하게는 8.5~9.5 또는 알루미늄 염을 사용한 불소의 처리에서는 PH 5.5~8, 바람직하게는 6.5~7.5가 각각 적합하다.

다음에 고액 분리공정에 의해 유해물이 제거된 처리수와 유해물을 함유한 수산화물의 침전물로 분리한다. 고액분리의 방법으로는 침강분리, 여과, 원심분리 등이 사용된다. 또 고액분리를 용이하게 하기 위하여 미리 폴리아크릴 아미드계 중합제 등의 고분자 응집제를 첨가하여 침전물의 응집성을 증가시켜 놓아도 좋다.

고액 분리한 침전물에 용출조에서 황산이나 수산화나트륨 등의 산알칼리 및 필요에 따라 희석수를 첨가시킴으로서 가장 용출 효율이 좋은 PH 및 농도로 설정하면, 침전물에 취입되어 있는 유해물 또는 함유하는 화합물이 용출한다. 용출되는 최적 PH는 응집제와 유해물과의 조합에 의해 수산화물의 침전의 생성조건을 가미하여 실험적으로 정해진다. 예로서, 3개의 철염을 사용한 납함유 배수의 처리에서는 PH 3~6, 바람직하게는 PH 3.5~5, 또는 PH 11 이상이고, 알루미늄염을 사용한 불소의 처리에서는 PH 3.5~5.5, 바람직하게는 4~5, 또는 PH 9~11.5, 바람직하게는 9.5~11.0이 각각 바람직하다.

유해물의 용출에 의한 침전물의 재생은 100%의 효율로 실시될 필요는 없고, 부분적인 흡착, 응집능력의 회복이라도 좋다. 단, 유해물의 용출효율을 높이기 위하여 침전물로부터 수산화철이나 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘이 가용성의 화합물로 되어서 부분적으로 용출하는 PH 조건을 설정하는 것도 가능하다.

다음에 재차 고액분리에 의해 침전물과 유해물의 농축 용출액을 분리한다. 고액분리의 방법으로는 침강분리, 여과, 원심분리 등이 사용된다. 또 고액분리를 용이하게 하기 위하여 미리 고분자 응집제를 첨가하여 침전물의 응집성을 증가시켜 놓아도 좋다. 분리한 침전물은 응집제로서 반복 조작하여 재이용하지만 필요에 따라 새로운 응집제를 별도 첨가하는 것도 가능하다.

용출공정과 그 후의 고액 분리는 상이한 용출 PH를 갖는 복수의 유해물을 동시에 처리하는 경우 등에서는 필요에 따라 상이한 용출 PH를 설정하여 다단계로 실시하여도 좋다. 또 상이한 PH 조건에 의하지 않고 유해물의 용출농도를 높이기 위한 목적으로 침전물이 부분적으로 용해되는 PH 조건을 설정하는 것도 가능하다.

본 발명에 의한 처리 시스템의 전단에 별도 배수의 처리장치를 설치하고 유해물을 농축 함유하는 원배수 및 본 시스템에서의 용출액을 처리하고 그 처리수를 본 시스템을 사용하는 소규모의 처리조에서 처리하고, 다시 고도처리하는 것도 가능하다. 또 농축 용출액을 증발법이나 이온교환법 등에 의해 처리할 수도 있다.

다음에 본 발명의 실시의 형태를 실시예 및 비교예를 사용하여 설명한다.

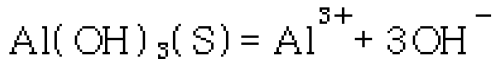
[실시예 1]

Al 을 5g 함유하는 황산 알루미늄을 물 10 ℓ에 용해하고 교반하면서 수산화나트륨(NaOH)용액을 첨가하여 PH를 6.5로 조정하였다. 다음에 불소농도가 200 mg/ℓ로 되도록 불화나트륨을 가하여 재차 NaOH 용액을 가하여 PH를 6.5로 조정하여 30분간 교반한 후 폴리아크릴아미드계의 고분자 응집제를 10mg가하여 다시 5분간 교반하였다. 이어서 4시간 정치하여 고형분을 침전시킨후 상정액을 제거하고 불소를 함유하는 알루미늄 응집제의 슬러리상 침전물을 분리하였다.

다음에 불소의 용출 PH를 조사하기 위하여 이 슬러리상 침전물의 각각 100 mL에 전량 150 mL로 되도록 물을 가하면서 황산 또는 수산화나트륨 용액을 첨가하여 여러 가지의 PH로 조정하였다. 30분간 교반한 후 4시간 정치하여 상정액을 5A 여과지로 여과하여 여과액 중의 용출불소 농도를 JISK0102 34.2에서 정하는 이온전극법으로 측정하였다. 결과를 제1도에 표시한다. 제1도에서 슬러리상 침전물로부터의 불소의 용출은 PH 6~7이외의 산성 또는 알칼리성이 좋은 것을 알 수 있다.

그러나 산성 측에서의 용출을 고려한 경우 알루미늄 침전물은 수산화알루미늄의 용해도적  $K_{sp}$  는

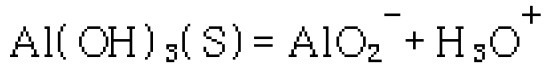
## 반응식 1



로부터  $K_{sp}=1.92 \times 10^{-32}$ 로 되기 때문에 PH 4이하에서는  $\text{Al}^{3+}$ 로서 용해하는 농도가 높아지고 실용적으로는 바람직하지 않다.

또 알칼리성 측의 용출을 고려한 경우 알루미늄 침전물은 수산화알루미늄의 산해리 정수  $K_a$ 는

## 반응식 2



로부터  $K_a=4 \times 10^{-13}$ 로 되기 때문에 PH11 이상에서는  $\text{AlO}_2^{-}$ (알루미늄산이온)으로서 용해하는 농도가 높아져서 실용적으로 바람직하지 않다. 또 약액의 사용 등을 고려하면 슬러리상 침전물로부터의 불소의 용출의 바람직한 PH는 4.0~5.0 및 9.5~10.0이다.

다음에 상기 슬러리상 침전물 100 mL에 황산용액과 물을 가하여 PH 4, 전용적을 150 mL로 조정하고, 30분간 교반하였다. 다음에 고분자 응집제를 1 mg/L로 되도록 가하여 5분간 교반한 후 4시간 정치하여 불소의 용출된 상징액을 제거한 침전물을 얻었다. 이 침전물에 25 mg/L의 불소를 함유하는 불화나트륨 용액 400 mL를 가하여 NaOH 용액으로 PH 6.5로 조정하고 30분간 교반한 후 고분자 응집제를 1 mg/L로 되도록 가하고 다시 5분간 교반하였다. 다음에 침전물을 4시간 정치하여 침강분리한 후 상징액을 5A 여과지로 여과하여 여과액중의 불소농도를 측정하였다. 그리하여 이와 같이 해서 분리한 침전물을 사용하여 동일한 처리공정을 7회 반복 조작한 결과를 제2도의 곡선 a로 표시하였다. 제2도에서 명백한 바와 같이 불소를 용출한 침전물은 응집제로서 충분한 능력을 가지고 있으며 25 mg/L의 불소 함유수를 6 mg/L 이하의 농도로 처리할 수 있는 것을 알 수 있다.

또한 용출공정에서의 PH를 5.5로 한 경우, 분리한 침전물의 응집성은 그다지 좋지 않고 불소 함유수의 처리를 충분히 할 수가 없었다.

## [실시에 2]

실시에 1에서 생성된 슬러리상 침전물로부터의 불소의 용출을 수산화나트륨을 사용하여 PH 10으로 실시하고 처리 PH 6.5의 재조정은 황산을 사용하여 실시하였다. 결과를 제2도의 곡선 b로 표시하였다. 침전물의 재사용 1회로부터 7회까지 25 mg/L의 불소함유수를 7 mg/L 이하의 농도로 처리할 수 있었다.

또한 용출 공정을 PH 9에서 실시할 경우는 충분한 처리를 할 수 없었다.

## [비교예 1]

실시에 1과 동일한 공정에 있어서, 불소의 용출공정과 그의 분리공정을 실시하지 않고 침전물을 반복 조작하여 사용하였다. 결과를 제2도의 곡선 c로 표시하였다. 침전물을 PH조정에 의한 용출공정과 그 용출액의 분리공정 조작을 실시하지 않고 반복 조작하여 사용한 바, 처리수의 수질은 서서히 악화되고 3회째 이후의 처리수 중의 불소농도는 15 mg/L 이상으로 되었다.

## [실시에 3]

400 mg/L의 불소를 함유하는 불화나트륨 수용액에 칼슘농도가 420 mg/L로 되도록 염화칼슘 용액을 가하여 수산화나트륨 용액으로 PH 7로 조정한 후 30분간 교반하였다. 다음에 알루미늄 농도가 500 mg/L로 되도록 황산알루미늄을 가하여 수산화나트륨 용액으로 재차 PH 7로 조정하여 30분간 교반하였다. 고분자 응집제를 1 mg/L로 되도록 가하고 다시 5분간 교반한 후 4시간 정치하여 불소를 함유하는 슬러리상 침전물을 분리하였다.

다음에 불소의 용출하는 PH를 조사하기 위하여 이 분리한 슬러리상 침전물 각각 100 mL에 전량 150 mL로 되도록 물을 가하면서 황산 또는 수산화나트륨 용액을 첨가하여 여러 가지의 PH로 조정하였다. 30분간 교반한 후 4시간 정치하여 고형분을 침전시키고 상징액을 5A 여과지로 여과하고 여과액 중의 용출 불소농

도를 측정하였다. 결과를 제3도에 표시하였다. 불소를 처리한 알루미늄 응집제에 의한 슬러리상 침전물은 처리 PH 6~7보다도 산성 또는 알칼리성으로 하면 불소를 고농도로 용액중에 용출하는 것을 알 수 있다. 바람직한 PH는 실시예 1의 경우와 동일하다.

다음에 생성된 슬러리상 침전물 100 mL에 황산용액과 물을 가하여 PH 4.5, 전용적 150 mL로 조정하여 30분간 교반하였다. 다음에 고분자 응집제를 1 mg/L로 되도록 가하여 5분간 교반한 후 4시간 정치하여 불소의 용출된 상징액을 분리하여 침전물을 얻었다. 이 침전물에 25 mg/L의 불소를 함유하는 불화나트륨 용액 400 mL 및 칼슘농도가 25 mg/L로 되도록 염화칼슘을 가하고 수산화나트륨 용액으로 PH 7로 조정하여 30분간 교반한 후 고분자 응집제를 1 mg/L로 되도록 첨가하고 다시 5분간 교반하였다. 다음에 침전물을 4시간 정치하여 침강분리 시킨후 상징액을 5A 여과지로 여과시키고 여과액 중의 불소농도를 측정하였다. 분리한 침전물을 사용하여 동일한 처리공정을 7회 반복 조작한 결과를 제4도의 곡선 d로 표시하였다. 침전물의 재사용 회수 1회부터 7회까지 25 mg/L의 불소함유수를 10 mg/L 이하의 농도로 처리할 수 있는 것을 알 수 있다.

#### [비교예 2]

실시예 3과 동일한 공정에 있어서, 불소의 용출공정과 그 분리공정을 실시하지 않고 슬러리상 침전물을 반복 조작하여 응집제로서 사용하였다. 처리결과를 제4도의 곡선 e로 표시하였다. 슬러리상 침전물을 PH 조정에 의한 용출공정과 그 용출액의 분리공정 조작을 하지 않고 반복 조작하여 사용한다. 처리수의 수질은 서서히 악화하여 3회째 이후의 처리수 중의 불소농도는 15 mg/L 이상으로 되었다.

#### [실시예 4]

Pb로서 5g의 초산납을 물 10 L에 용해시키고, 그에 염화제 2철을 철농도가 400 mg/L로 되도록 가하여 5분간 교반하였다. 다음에 수산화 나트륨을 가하여 PH 9로 조정하고 30분간 교반한 후 다시 고분자 응집제를 1 mg/L로 되도록 가하여 5분간 교반하였다. 4시간 정치후 상징액을 제거하고 납을 함유하는 철응집제의 슬러리상 침전물을 분리하였다.

다음에 납이 용출하는 PH를 조사하기 위하여, 이 분리하는 슬러리상 침전물의 각각 100 mL에 전량 150 mL로 되도록 물을 가하면서 황산 또는 수산화나트륨 용액을 첨가하여 여러 가지의 PH로 조정하였다. 30분간 교반 후 4시간 정치하고 상징액을 5A 여과지로 여과시켜 여과액 중의 용출납의 농도를 JISK0102 54.2로 정하는 원자흡광법으로 측정하였다. 결과를 제5도에 표시하였다.

철을 응집제로 하는 침전물에서는 공침처리의 PH 9~10보다도 산성 또는 알칼리성으로 한 바 납을 고농도로 용액중에 용출하는 것을 알 수 있다. 침전물의 용해나 약제의 사용량을 고려하면 흡착된 납의 용출의 바람직한 PH는 3.5~6.0 및 11.0~12.0이다.

다음에 납을 함유하는 슬러리상 침전물 100 mL에 황산과 물을 가하여 PH를 4, 전용적 150 mL로 조정하여 30분간 교반하였다. 다음에 고분자 응집제를 1 mg/L로 되도록 가하여 5분간 교반한 후 4시간 정치하여 납이 용출된 상징액을 제거하고 침전물을 얻었다. 이 침전물에 100 mg/L의 납을 함유하는 질산염 용액을 800 mL를 가하고 수산화나트륨으로 PH 9로 조정하고, 30분간 교반한 후 고분자 응집제를 첨가하고 다시 5분간 교반하였다. 4시간 정치하여 침강분리한 후 상징액을 5A 여과지로 여과시켜 여과액 중의 납의 농도를 측정하였다. 분리된 침전물을 사용하여 동일한 처리동작을 7회 반복 조작하여 납을 측정된 결과를 제6도의 곡선 f로 표시하였다. 침전물의 재사용 회수 1회부터 7회까지 100 mg/L의 납함유수를 0.1 mg/L 이하의 농도로 처리할 수 있었다.

#### [비교예 3]

실시예 4와 동일한 공정에 있어서, 납의 용출공정 및 그의 분리공정을 실시하지 않고 슬러리상 침전물을 반복 조작하여 응집제로서 사용하였다. 처리결과를 제6도의 곡선 g로 표시하였다. 슬러리상 침전물을 PH 조정에 의한 용출공정과 그 용출액의 분리공정 조작을 하지 않고 반복 조작하여 사용한다. 처리수의 수질은 악화되고 납의 농도를 0.1 mg/L 이하로 처리하는 것이 어려운 것을 알 수 있다.

#### [실시예 5]

다음에 제7도에 표시하는 시스템 흐름에 의해 알루미늄염을 응집제에 사용한 불소의 연속 처리예를 공정순으로 설명한다. 먼저 불소 함유수(9) 및 제2저장조(8)로부터의 알루미늄의 침전 슬러지(12)를 각각 1 L/h 및 0.1 L/h의 유량으로 반응조(1)에 유입시켜 20%NaOH(11)의 첨가에 의해 PH를 7로 유지하면서 교반하고 체류시간 30분의 비율로 반응시켰다.

다음에 제1응집조(2)에서 고분자 응집제를  $5 \text{ mg/L}$ 로 되도록 첨가하여 10분간 교반하여 침전물의 응집 불록을 형성시키고 이어서 제1침강조(3)에서 처리수(14)와 슬러리상 침전물(15)로 침강분리하였다. 그리하여 분리된 처리수(14)중의 불소농도를 정기적으로 측정하였다.

침강조(3)로부터 슬러리상 침전물 (15)을 뽑아내고 일단 제1저장조(4)에서 수분조정하여 함유율을 내리고 나서 용출조(5)에 유입시키고 이 용출조(5)에서 20%황산(16)의 첨가에 의해 PH를 4.2로 하여 교반하면서 1시간 반응시켰다. 단 용출 반응을 시키지 않는 경우는 황산은 첨가하지 않고 이 때의 조내의 PH는 7이었던

다. 다음에 이 반응용액을 제2응집조(16)에 유입시켜서 고분자 응집제(13)를  $5 \text{ mg/L}$ 의 농도로 되도록 첨가하여 10분간 교반하여 침전물의 응집불록을 형성시키고 이어서 제2침강조(7)로 불소를 고농도로 함유하는 농축수(17)와 침전 슬러지(12)를 침강분리 하였다. 이때의 농축수(17)의 생성량은  $0.07 \text{ L/h}$ 였다. 이 사이의 농축수중의 불소농도를 측정하였다. 제2침강조(7)로부터 뽑아낸 슬러리 상의 침전 슬러지(12)는 제2저장조(8)에서 수분을 조정한 후 반응조(1)에 되돌려서 순환 재사용하였다.

반응조(1)에 있어서,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (황산밴드)(10)의 첨가는 시스템을 상승시키기 때문에 알루미늄 침전물을 시스템 내에 일정량을 저장할 때만 첨가시켰다.

제8도에 본 시스템에 의한 처리결과를 나타냈다. 제8도에 있어서 운전시간 0~80h에서는 불소함유수로서  $25 \text{ mg/L}$ 의 불소를 함유하는 불화나트륨 수용액을 사용하여 용출조(5)의 PH는 반응조(1)와 같은 PH=7로 하여 운전하였다. 이 기간은 용출반응은 실시되지 않고 침전물은 단지 순환되고 있을 뿐이다. 따라서 처리수의 불소농도는 곡선 i로 표시하는 바와 같이 서서히 상승하여  $5 \text{ mg/L}$  정도로 되었다.

운전시간 80~180h 에서는 동일한 불소함유수를 사용하여 용출조(5)의 PH를 4.2로 하고 용출반응이 진행되는 상태에서 운전하였다. 따라서 처리수의 불소농도는 서서히 저항하여 3~4  $\text{mg/L}$ 로 되었다. 이때 곡선 h로 표시하는 바와 같이 불소농도 330~400  $\text{mg/L}$ 의 농도액(17)이 얻어졌다.

운전시간 180~215h 에서는 반도체 제조공정에서의 불소배수를 칼슘처리하여 고농도의 불소를 불칼슘으로서 침전시켜 침강분리한 상징수로 칼슘 460  $\text{mg/L}$ , 불소 23  $\text{mg/L}$  함유하는 물을 불소 함유수로서 사용하여 운전하였다. 처리수 중의 불소농도는 2~3  $\text{mg/L}$ , 농축수(17)중의 불소농도는 310~330  $\text{mg/L}$ 이었다.

또 운전 200 시간시의 농축수(불소를 320  $\text{mg/L}$  함유함)에 염화칼슘을 Ca로서 600  $\text{mg/L}$  가하여 수산화나트륨 수용액으로 PH7로 조정된 후 30분간 교반하고 고분자 응집제를  $1 \text{ mg/L}$ 로 되도록 가하고 다시 5분간 교반하여 4시간 정치한 바 상징수 중의 불소 농도는 15  $\text{mg/L}$ 로 처리할 수 있었다.

또한 제8도에 표시한 운전기간 중 시스템에 유입한 불소 함유수의 총불소량 F 와 당초 시스템에 축적(순환) 되고 있었던 총 알루미늄량 A의 비는  $F/A=0.43$ (질량비)였다. 또 이 운전기간 중 알루미늄의 추가는 하지않았다. 농축수 중의 불소의 용존 상태는 잘 알 수 없었다. 대부분  $\text{AlF}_0^{3-n}$ ( $n=1\sim6$ )로 표시되는 불화알루미늄의 형태라고 추측된다. 본 제5의 실시예에 있어서의 슬러지의 발생은 단순히 알루미늄을 사용하는 종래예와 비교하여 1/3이하로 저감할 수 있었다.

본 실시예 1~5와 비교예 1~3이 표시하듯이 응집제의 침전물을 적정 PH로 처리함으로써 취입되어 있는 유해물 또는 그 화합물을 용출시킬 수가 있고 그 침전물을 응집제로서 반복 조작하여 사용함으로써 슬러지를 대량으로 발생시키는 일이 없고 또 소량의 약제에 의해 유해물을 수중으로부터 제거가능하다. 한편 용출공정을 실시하지 않고 침전물을 반복 조작하여 사용한바 충분한 제거를 할 수 없었다.

상기 실시예에서는 중금속으로서 납의 경우에 관하여 설명하였으나 카드뮴(Cd)함유수에 관해서도 납과 동일한 조작에 의해 처리할 수 있었다. 즉, Cd배수를 염화 제2철염을 사용하여 PH 10으로 처리한 후 생성된 철침전물에 함유되는 Cd를 PH 4로 용출하여 고액 분리하고 침전물을 재사용하는 공정을 반복 조작함으로써 처리할 수가 있었다.

또한 구리, 비소, 안티몬, 셀렌, 수은 등의 유해 중금속 함유 배수도 마찬가지로 제2철염을 사용한 본 발명에 의한 방법, 즉 적당한 처리 PH 와 용출 PH를 선택함으로써 제2철염의 침전물을 반복 조작하여 사용하면서 처리하는 것이 가능하다.

#### [발명의 효과]

제1의 효과는 대량의 슬러지를 발생시키는 일이 없이 중금속이나 불소등의 배수를 처리할 수 있는 것이다. 그 이유는 발생하는 응집제 침전물의 슬러지로부터 유해물 또는 그의 화합물을 용출시켜서 반복 조작하여 사용하기 때문이다.

제2의 효과는 사용 약제량을 저감할 수 있는 것이다. 그 이유는 응집제 침전물의 슬러지는 반복 조작하여 사용하므로, 새로이 가하는 응집제량이 감소되는 동시에 유해물만을 용출시키기 때문에 용출에 사용하는 약제가 적어도 되기 때문이다.

#### (57) 청구의 범위

**청구항 1**

유해물로서 중금속을 함유하는 배수의 pH를 조정하고 무기 응집제를 첨가하여 침전물을 생성시키고, 추가로 고분자 응집제로서 폴리 아크릴아미드계 중합체를 첨가한 후 상기 침전물을 분리하는 공정과, 분리된 상기 침전물에 산 또는 알칼리 및 필요에 따라 희석수를 가하여 pH를 조정하여 적어도 공침된 상기 유해물을 용출시키는 공정과, 용출된 상기 유해물을 함유한 수용액에 고분자 응집제를 첨가한 후 그 수용액을 분리하는 공정과, 상기 수용액의 분리후에 잔존하는 침전물을 그대로 응집제로서 재사용하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 중금속을 함유하는 배수의 처리방법.

**청구항 2**

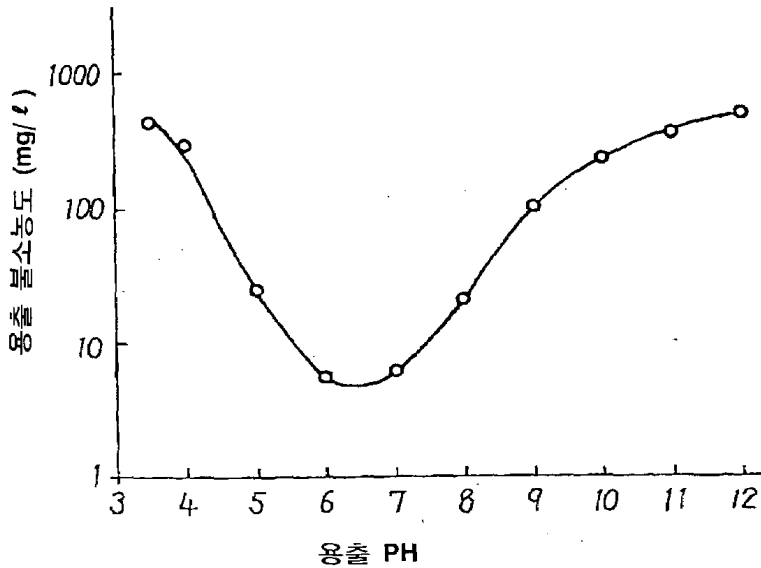
제1항에 있어서, 유해물로서 중금속을 함유하는 배수중에 무기 응집제로서 철화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 중금속을 함유하는 배수의 처리방법.

**청구항 3**

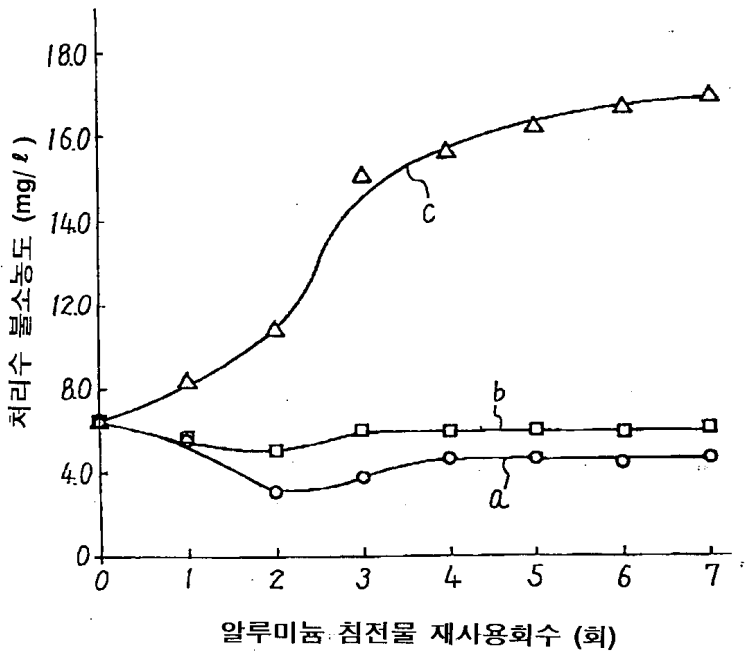
제2항에 있어서, 상기 중금속은 납이고 상기 철화합물은 3가의 철염이며 공침된 유해물을 용출시킬 때의 pH는 3.5~6.0또는 11.0이상인 것을 특징으로 하는 중금속을 함유하는 배수의 처리방법.

**청구항 4**

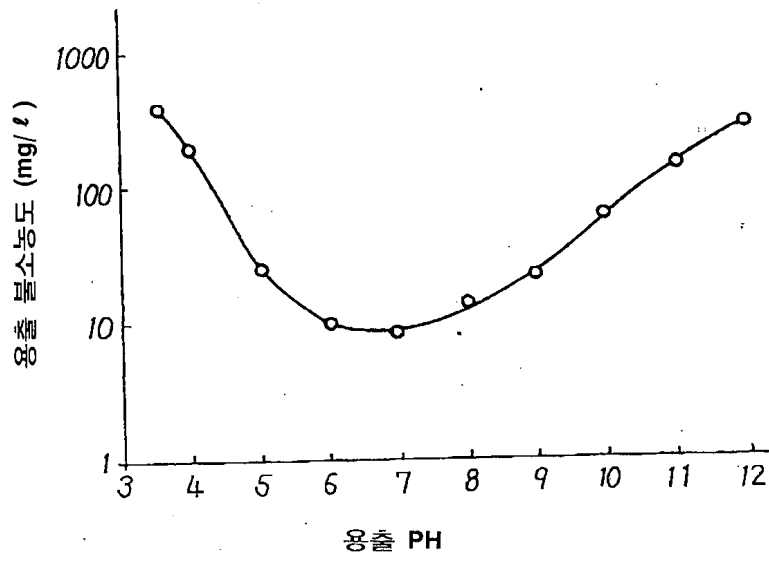
제1항에 있어서, 유해물인 중금속이 납, 카드뮴, 구리, 비소, 안티몬, 셀렌 및 수은중의 한 종류 이상인 것을 특징으로 하는 중금속을 함유하는 배수의 처리방법.

**도면****도면1**

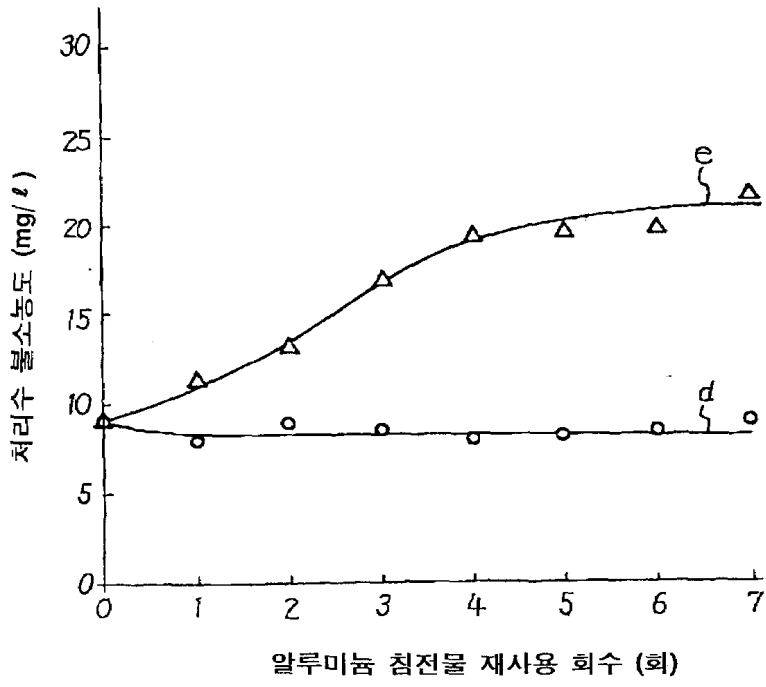
도면2



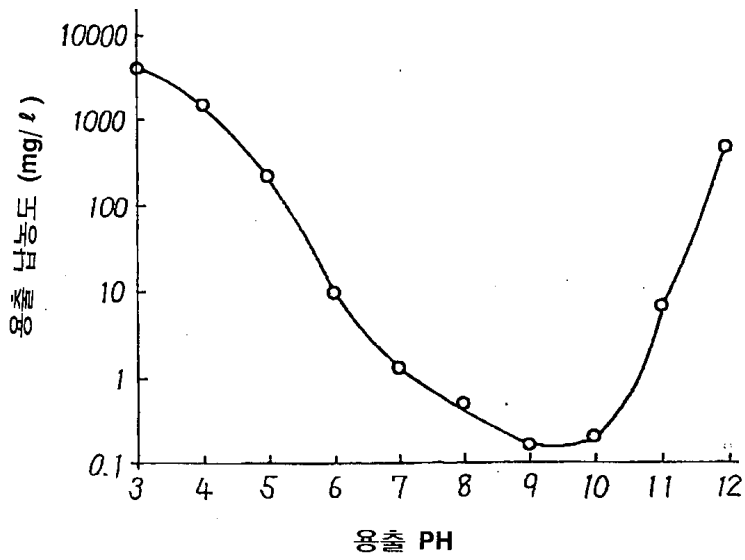
도면3



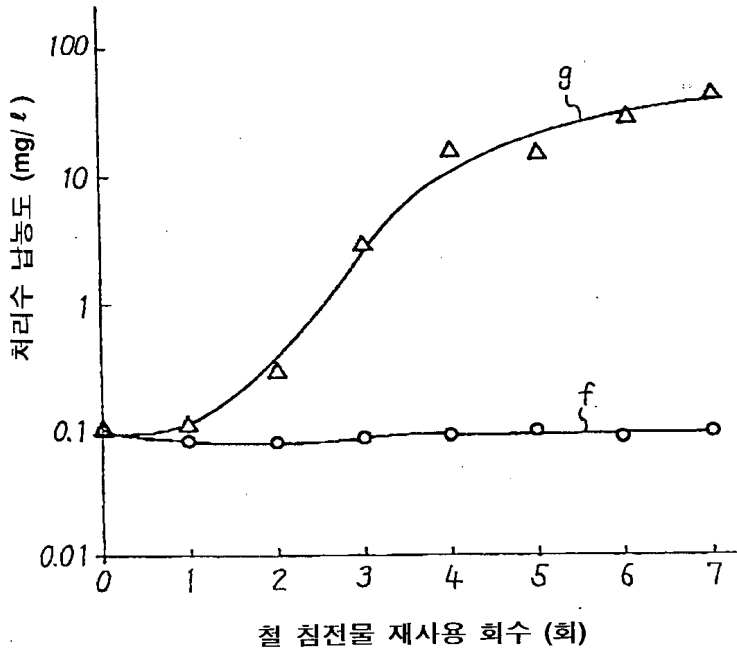
도면4



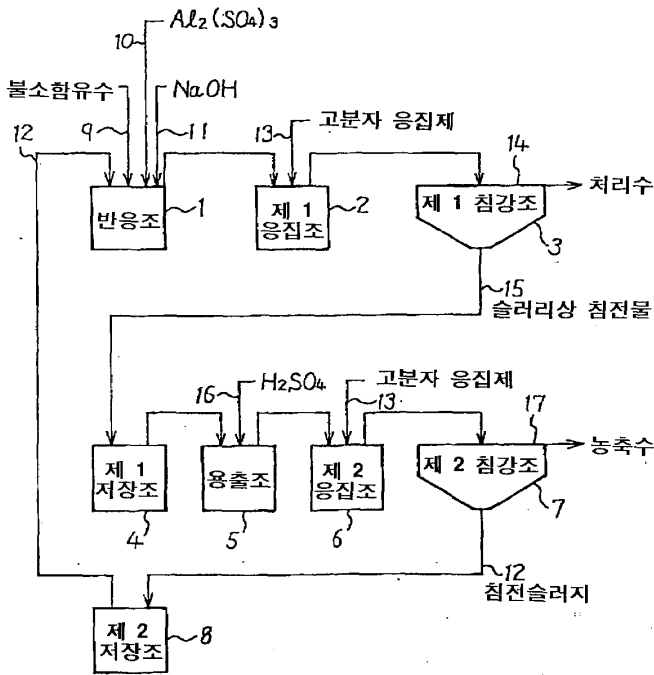
도면5



도면6



도면7



도면8

