

도금폐수처리의 개선방법에 관한 연구

이내우, 최재욱, 안병환, 임이택*, 우창호**.
 부경대학교 안전공학과. * (주)영성. ** 한성환경산업(주)

1. 서론

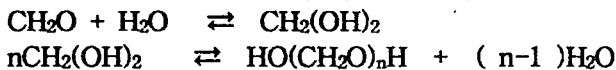
가장 넓게 쓰이고 있는 알칼리염소법에 의한 도금폐수 처리법은 약 50년전에 Dodge와 Zabban¹⁾에 의해 발표된 이론에 기초하고, 이것은 pH 및 ORP에 의존하는 반응으로 차아염소산이 시안화물을 시안산염으로 산화시키는 것이며, 알칼리조건하에서 염소화를 하는 동안에 시안화물이 파괴되고 중금속염은 침전을 생성한다. 이 반응은 1단계에서 시안산기가 바로 시안산나트륨으로 되는 것이 아니고 반응의 중간생성물인 염화시아노겐(CNCl)이라고 하는 독성물질이 생성되기 때문에 안전상의 문제가 있다. 또 알칼리 염소법은 고농도인 경우에는 처리가 대단히 어렵고, 저농도일지라도 철, 니켈 및 구리와 같이 중금속성분이 다량 혼입되면 배출허용기준치이하로 처리하기는 사실상 불가능하다²⁾.

일반적으로 포름알데이드(Formaldehyde)는 증기상태로 피부에 접촉하면 자극성이고 발암성이 있는 것으로 알려져 있으나³⁾, 수용액중에서의 포름알데이드는 수화물을 형성하여 수화단량체인 Methylene glycol 과 Polyoxymethylene glycol로 공존하므로 독성물질이 아닐뿐만 아니라, 양성적인 성질이 있으므로 반응성이 아주 우수하다고 하는 점⁴⁾과, 강력한 산화력을 가지는 과산화수소(H₂O₂)와 중금속이 공존하면 처리의 상승효과를 유발시켜, 시안성분과 중금속을 제거시킬 수 있으므로 가장 효율적인 폐수처리공정으로 개선시키고자 함이 본 연구의 목적이다.

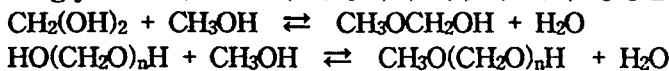
2. 배경 이론⁴⁾

2.1 포름알데이드 수용액의 상태

수용액중에서의 포름알데이드는 수화물을 형성하여 수화단량체인 CH₂(OH)₂ (Methylene glycol) 과 (CH₂O)_nH₂O (Polyoxymethylene glycol)로 표시되는 수화중합물과 평형상태로 존재하는 것이 아래와 같이 밝혀졌다.

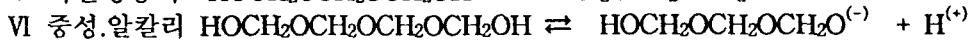
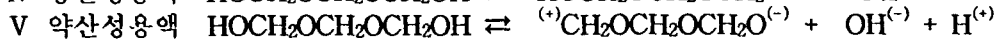
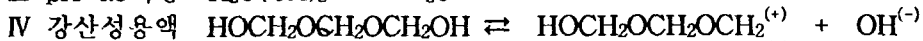
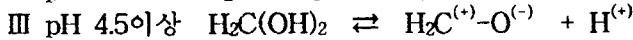
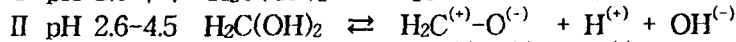
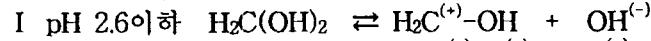


포름알데이드 수용액에 메틸알콜을 첨가하면 Methylene glycol 및 Polyoxymethylene glycol은 메틸알콜과 반응하여 다음과 같이 평형을 유지한다.



메틸알콜의 첨가에 의한 침전석출에 대한 억제작용은 위식과 같이 초기의 포름알데이드 수용액의 평형조성에 영향을 주고 물에 대한 용해성이 낮은 Polyoxymethylene glycol의 농도를 감소시키기 위한 것으로 설명된다. 포름알데이드는 양성적인 성질이 있고 반응은 주로 전리한 분자에 의해서 행하여지는 고로, 반응속도는 전리분자의 농도 즉, 수소 및 수산이온농도에 의해 영향을 받는다.

다. 산성측에서는 음이온은 소멸되고 양이온이 존재하며, 알칼리성측에서는 역으로 음이온이 존재하는데 비해 중앙부는 양성이온이 존재한다. 따라서 희석된 포름알데히드 수용액에서는 (I) - (III)의 평형이고, 진한 용액중에서는 이외에 (IV) - (VI)의 존재가 제시되고 있다.

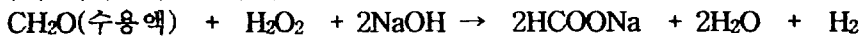


2.2. 포름알데이드와 시안화합물과의 반응

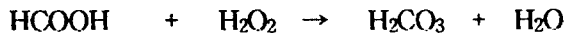
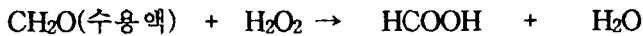
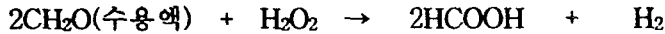
포름알데히드와 알칼리시안화합물과의 초기생성물은 Cyanhydrin이 생기고, 반응은 묽은 용액에서도 정량적으로 진행된다. 반응혼합물을 실온에 보관하면 가수분해를 하여 암모니아를 생성하고, 생성된 암모니아는 Cyanhydrin과 반응하여 여러가지 반응을 일으킨다.

2.3. 포름알데이드와 과산화수소의 반응

알칼리조건하에서의 포름알데히드는 과산화수소에 의해 정량적으로 급속히 산화되어 개미산나트륨과 수소가 발생한다.



이 반응은 산성조건하에서도 같은 결과를 나타낸다. 알칼리성이 아닌 상태에 있어서도 과산화수소와 포름알데히드와의 반응은 본질적으로 알칼리가 존재하는 경우와 동일하며 반응은 다음과 같다.



3. 실험

실험에 사용된 인공폐수의 전도도가 34,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 약성폐수이고, 20ml를 취하여 200ml로 희석시켜 Jar tester(영지과학. Model: D3-S1416)에 의해 150 RPM으로 교반하여 실험하였다.

실험한 상등액의 시안농도측정을 위하여는 이온메타(TOA Model: IM-20E 및 DMS Model: DP-880M)을 이용하였고, 필요시에는 중류법도 함께 활용하여 분석하였다. 이온메타의 사용시에는 2점교정법을 측정시마다 시행하였다. 급속성분의 농도측정은 원자흡광광도계(Jarrel-ash Model: AA855)를 사용하였고, 합성 폐액과 처리후의 수질에 대한 전도도를 측정하기 위해서는 전도도계(TOA: Model CM-30V)를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

5.1. 비염소계 처리제를 이용한 도금폐수처리

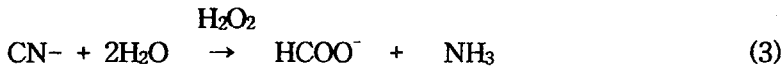
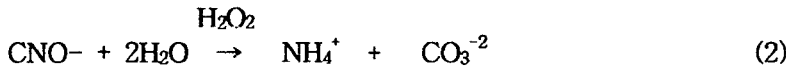
폐수중 시안성분의 처리가능성을 과산화수소, 포름알데히드 및 두가지 성분의 혼합물에 대하여 검토하였다. 그 효과를 비교하기 위하여 시안농도 500 ppm

과 다른 중금속 성분을 함유한 인공폐수에 과산화수소, 포름알데이드 및 두가지 성분의 혼합첨가상태로 처리한 결과에서 시안성분의 제거상태를 나타내었다. 이

때 첨가하는 과산화수소와 포름알데이드의 양은 $\frac{H_2O_2}{CN} = 2.0$, $\frac{HCHO}{CN} = 1.0$

및 두가지 성분을 동시에 첨가하는 경우의 세가지를 비교하였다. 과산화수소 및 포름알데이드 단독처리결과에서는 과산화수소의 반응성이 포름알데이드의 반응성보다 다소 좋은 편이지만 두가지 모두 미흡하고, 두가지의 혼합성분에 의한 처리결과는 단독처리의 경우보다 매우 큰 상승효과(Synergy effect)가 있음을 보여준다. 그러나 시안성분이 중금속물질과 착염상태로 존재할 경우에는 제거에 어려움이 있으므로 이를 제거하기 위하여는 불용성착화합물의 형태나 pH를 조절하여 침전시켜 제거하여야 한다. 그리고 과산화수소의 존재시에 동이나 철이온이 공존할때에는 이들 금속이 촉매로 작용하여 반응을 촉진할 뿐만 아니라 잔류하는 과산화수소는 산소와 물로 분해되기 때문에 최종방류수의 부하를 감소시키는 장점이 있다.

과산화물과 포름알데이드로 파괴시키는 시안은 유리시안을 의미하며, 도금폐수중의 시안은 주로 유리시안 CN^- 이나 CN^- 과 불안정한 평형을 이루고 있는 $Zn(CN)_4$ 혹은 불용성Ferricyanide : $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 나 Ferrocyanide : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 니켈 등의 착화합물이다. 유리시안을 파괴하는 과정은 간단한 화학반응으로 표시하기는 어렵다. 그 이유는 파괴과정이 여러가지의 연계반응을 나타내고 있기 때문이고, 아래의 방정식(1) 내지 (3)은 과산화수소만으로 처리되는 분해 반응식으로서 Mass¹⁾에 의해서 제시된 것이다.



5.2 과산화수소의 영향

시안농도 500 ppm의 인공폐수에 첨가하는 포름알데이드의 양을 일정하게 하고 과산화수소의 변화량에 대한 영향과 제거효과 등을 검토하기 위하여,

$\frac{HCHO}{CN}$ 의 몰비율을 0.8로 일정하게 유지시키고 $\frac{H_2O_2}{CN}$ 의 몰비율을 변화시키

면서 실험한 결과를 나타내었다. 실제적으로 과산화수소만으로도 약간의 시안성분이 제거되기는 하지만 처리효과는 미흡하고, 일정량의 포름알데이드 존재하에서 과산화수소의 증감에 의한 시안성분의 제거효과에 아주 큰 영향을 미친다는 것을 알수 있다.

5.3 포름알데이드의 영향

포름알데이드의 첨가량변화에 대한 영향과 최적조건을 검토하기 위하여

$\frac{H_2O_2}{CN}$ 의 몰비율을 0.9로 일정하게 유지시키고, 포름알데이드의 첨가량 즉,

$\frac{HCHO}{CN}$ 의 몰비율을 변화시키면서 실험한 결과를 나타내었다. 역시 포름알데이

드만으로는 효과가 아주 미흡하고, 적절한 포름알데이드의 첨가로 시안제거효과를 상승시킬 수는 있으나, 포름알데이드의 양을 과량으로 첨가하였을 때에는 시안의 제거효과가 다소 감소하였다. 이것은 일정한 과산화수소의 존재하에서 포름알데이드의 증가는 pH를 상승시켜 적정 pH 범위를 벗어났기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 포름알데이드의 양을 일정하게 유지하여, 과량의 과산화수소를 첨가할 경우에는 이와 유사한 결과가 나타나지 않는다. 이것은 충분한 포름알데이드의 존재하에서 과산화수소를 증가시키므로써 시안성분의 제거효과는 가속시킬 수 있다는 것을 의미한다.

5.4 pH 의 영향

pH 변화에 대한 최적의 처리조건을 검토하기 위하여, 시안농도에 대한 포름알데히드첨가농도($\frac{HCHO}{CN}=0.9$)와 과산화수소의 첨가농도($\frac{H_2O_2}{CN}=1.1$)를 일정하게 유지하고 pH를 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 사용된 폐수의 시안농도는 500 ppm이었고 완전처리가 가능한 pH범위는 9.5-11.0 이었다. 그리고 시안성분의 제거속도를 몇가지 pH조건에서 실험한 결과를 나타내었다. 이때 시안성분의 제거효과는 pH 10-11에서 가장 좋고 아주 빠르게 일어났다. pH 10-11범위의 반응이 매우 빠르게 진행됨을 나타내고 있으나 이러한 pH 범위만이 완전한 시안성분의 제거영역이라는 의미는 아니다. 다시 말하면 pH 8-9의 범위에서 반응시간을 연장시킴으로써 완전한 제거가 가능하고 pH가 12 이상인 경우도 정상적인 반응물농도로서 역시 반응시간을 조절하면 제거가 가능하다.

5.5 온도의 영향

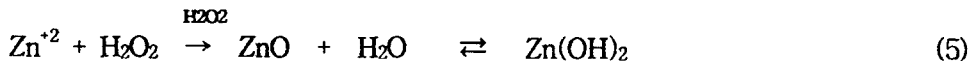
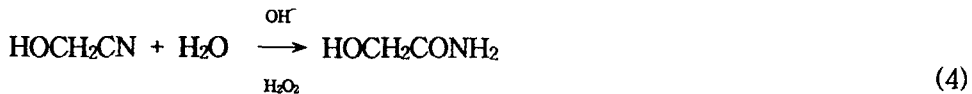
반응온도는 처리공정의 효율에 매우 큰 영향을 미치기 때문에 온도변화에 대한 최적의 처리조건을 검토하기 위하여 10℃, 20℃, 30℃에 대한 실험결과를 나타내었다. 이때의 처리조건은 포름알데히드첨가농도($\frac{HCHO}{CN}=0.9$)와 과산화수소의 첨가농도($\frac{H_2O_2}{CN}=1.1$)를 일정하게 하였을때 처리경향을 나타내고 있다. 특히 이러한 시안제거방법은 고농도처리에 효과적일 뿐만 아니라 상당히 높은 온도의 반응조건이 요구됨을 나타내고 있기 때문에 가능하면 폐수의 농도를 희석시키지 않고 고농도로 처리하는 것이 효과적이라는 것을 암시하고 있다.

5.6 중금속의 제거

도금폐수중에는 몇종류의 중금속이 포함되는 것이 일반적이다. 그 중에서 가장 흔한 철분은 알칼리영역에서 주로 3가의 수산화물형태로 잘 제거되므로 별다른 문제가 없는 것으로 보인다. 그러나 중금속 성분중에서 6가 크롬은 산성에서도 알칼리성에서도 침전을 생성하지 않으므로 알칼리성에서 침전하는 3가 크

롬으로 환원하는 방법에 의해 처리한다. 따라서 6가 크롬은 산성하에서 과산화수소에 의해 3가로 환원되고 이것이 알칼리로 되면 3가의 수산화물 Cr(OH)₃ 로 침전된다. 따라서 크롬함유폐수의 처리는 산성영역에서 시작하는 것이 바람직하다. 크롬을 제거시키기 위하여 pH를 변화시켜 크롬의 잔류량을 측정된 결과를 나타내고 있다. pH 범위가 9.0-12.0 에서는 중금속 용존량이 1 ppm 이하로 처리가 가능하나, 과량의 환원제를 사용하는 것은 바람직하지 않기 때문에 적정량의 환원제로 침전시켜 제거하기 위하여는 약간의 응집제가 필요하다. 여기에서 사용되는 응집제로서는 황산알루미늄과 같은 알루미늄화합물이 효과적이고, 일반적으로 사용하는 제2철은 효과가 없다. 이것은 환원제에 의해 제1철로 되어 침강이 불량하게 되기 때문이다.

항(3.3)에서 나타낸 원리에 의해 시안성분은 모두 glycolonitrile의 형태로 변형되고 여기에서 만들어진 glycolonitrile 과 Zn⁺²의 제거는 식(4)과 (5)에서 나타낸 반응에 의해 설명되어질 수 있다. 알칼리 조건하에서 가수분해가 더 진행되면 아마이드가 glycolic산의 나트륨 염으로 변환되는것으로 예측된다.



과잉의 알칼리가 존재하면 고체상의 Zn(OH)₂ 가 Zn(OH)₃⁻이나 Zn(OH)₄⁻² 로 용해될 가능성이 있으므로 pH조절이 대단히 중요하다. 아연함유폐수의 pH 변화에 따른 잔류아연의 농도를 나타내었다. 초기농도를 250 ppm 으로 하였을때 잔류하는 아연의 농도를 1 ppm 이하로 하기 위한 pH 범위는 대단히 좁다. 그러나 응집제로서 알루미늄을 첨가하면 처리범위가 상당히 넓어진다. 시안화물을 함유한 폐액은 농도와 존재형태가 다양하지만 어느 경우에도 시안을 분해제거시킨후 중금속물질을 제거하는 것이 일반적이다.

니켈은 다른 금속에 비하여 심하게 통제를 하는 성분은 아니지만 니켈시안의 착화합물은 쉽게 산화되지 않고 수산화물의 생성 pH범위가 타금속에 비하여 높기 때문에 처리가 어렵다. 니켈의 초기농도를 50 ppm으로 하고 최적의 조건으로 30분동안 단독처리하였을때 유출수중의 농도를 나타내었다. 역시 무기응집제로 알루미늄을 가하면 상당한 효과가 있기 때문에 용존니켈의 농도를 1ppm 이하로 하는데 필요한 pH가 상당히 낮아지는 것을 알 수 있다.

니켈 단독의 경우 pH 9.0 이하에서는 침전을 생성하지는 않으나, 크롬이 공존하면 pH 8.0에서 니켈, 크롬이 1 ppm 이하로 얻어진다. 이 경우에 알루미늄은 필요하지 않다. 알루미늄은 니켈 단독의 경우에는 최적 pH를 산성측으로 넓혀 상당히 양호하나, 크롬이 공존하는 경우는 역효과를 가져오기 때문에 첨가하지 않아야 한다. 동함유 폐수의 pH 변화에 따라 잔류하는 동성분의 농도를 나타낸 것이다. 시안폐수와 공존하고 있는 구리성분은 착염을 형성하고 있거나, 공존하는 다른 물질 등에 의해 착화합물의 결합력이 강화되어 있는 경우도 있으므로 시안화물의 처리는 상당히 복잡하여 조건설정이 대단히 어렵지만 대체로 알칼리성에서 수산화물로 하여 응집침전시켜 제거하며 비교적 높은 pH일수록 제거효율이 높고 알루미늄을 첨가하면 1 ppm이하로 처리가능하다.

그러나 유산동, 니켈 및 크롬성분이 혼합된 인공폐수를 처리했을때 잔류하는

중금속분이 1ppm 이하로 되기위한 pH 범위를 나타내었다. 이 때 첨가제로 알루미늄을 첨가했을때와 중금속 혼합성분 그대로 처리했을때를 비교하면, 잔류하는 pH범위에는 큰 차이가 없으나 알루미늄을 첨가했을때는 침전하는 플록크의 형태가 대단히 양호한 것으로 나타났다.

5.7 실제폐수의 처리 및 공정개선

본 처리공정은 온도에 민감한 처리방법이므로 가열원을 필요로 하는 것이 특징이다. 이 때에 공존하는 중금속성분의 수산화물이나 불용성착화합물 등의 상호공침현상때문에 단독처리시에 응집침전제로 첨가되는 알미늄화합물을 첨가하지 않아도 상호응집 침전하여 제거되는 경우가 많으며 이상과 같이 도금폐수에서 중금속성분을 포함한 실제 공정의 시안폐수처리를 실시한 결과 아주 좋은 효과를 나타내었으며 이를 위한 전체적인 공정의 개선도면을 나타내었다.

6 결 론

독극물을 사용하는 도금사업장의 폐수처리방법에 대한 문제점을 개선하고 보다 효율적인 처리공정으로 개선하기 위하여 포름알데히드와 과산화수소를 이용한 폐수중의 시안과 중금속성분에 대한 연구성과를 요약하면 다음과 같다.

1) 시안성분의 제거시에 포름알데히드나 과산화수소 단독성분으로는 제거효과가 미흡하나, 혼용 처리시에는 상승효과가 있기 때문에 $\frac{HCHO}{CN} = 0.9 \quad \frac{H_2O_2}{CN}$

=1.1의 몰비율로서 완전한 처리가 가능하고, 최적처리온도는 30℃이상인 것이 판명되어 가온장치가 필요하다.

2) 도금폐수에 포함되는 오염성분에는 많은 차이를 나타내고 모든 오염물질은 동시처리를 하는 것은 대단히 어렵기 때문에 중금속성분의 단독처리를 위하여는 응집제가 필요하였으나, 구리, 니켈, 크롬과 같은 혼합성분의 처리시에는 응집제 없이도 공침효과에 의해 처리가 가능하다.

3) 충분한 과산화수소의 첨가는 제거효과를 가속시키고 잔류분은 물과 산소로 분해되어 배출수의 약품부하를 줄이기 때문에 용수재활용이라고 하는 측면에서 대단히 바람직하고, 포름알데히드의 과량첨가는 적정 pH영역을 변화시켜 처리효과를 감소시키는 성질때문에 적정량을 사용하여야 한다.

참고 문헌

- 1) B. C. Lawes, L. B. Fournier and O. B. Mathe, A Peroxygen System for Destoring Cyanide in Zinc and Cadmium Electroplating Rinse Waters, The 58th Annual Technical Conference, American Electroplaters Society, New York, June 15, 1971.
- 2) 今井雄一, 金屬表面工業全書 ムツキ排水處理技術, 振書店, pp. 44-208, 1976.
- 3) Michael D. Lebowitz, James J. Quackenboss, Formaldehyde: Exposure Effects on Human Health, Handbook of Hazardous Materials, Academic Press, pp. 285-291, 1993.