

## 아연백법 및 공침공정을 이용한 복합 중금속-시안착염 폐수의 현장처리(Ⅰ)

이종철<sup>†</sup> · 강의중\*

(주)케이엘코퍼레이션 · \*경원대학교 화학생명공학과

(2007년 7월 16일 접수, 2007년 12월 13일 채택)

### The Treatment of Heavy Metal-cyanide Complexes Wastewater by Zn<sup>+2</sup>/Fe<sup>+2</sup> Ion and Coprecipitation in Practical Plant(Ⅰ)

Jong Cheul Lee<sup>†</sup> · Ilk-Joong Kang\*

KL Corporation · \*Department of Chemical & Bio Engineering, Kyungwon University

**ABSTRACT :** Wastewater discharged by industrial activities of metal finishing and electroplating units is often contaminated by a variety of toxic or otherwise harmful substances which have a negative effects on the water environment. The treatment method of heavy metal-cyanide complexes wastewater by alkaline chlorination have already well-known(1<sup>st</sup> Oxidation: pH 10, reaction time 30 min, ORP 350 mV, 2<sup>nd</sup> Oxidation: ORP 650 mV). In this case, the efficiency for the removal of ferro/ferri cyanide by this general alkaline chlorination is very high as 99%. But the permissible limit of Korean waste-water discharge couldn't be satisfied. The initial concentration of cyanide was 374 mg/L(the Korean permissible limit of cyanide is 1.0 mg/L max.). So a particular focus was given to the treatment of heavy metal-cyanide complexes wastewater by Zn<sup>+2</sup>/Fe<sup>+2</sup> ion and coprecipitation after alkaline chlorination. And we could meet the Korean permissible limit of cyanide(the final concentration of cyanide: 0.30 mg/L) by Zn<sup>+2</sup>/Fe<sup>+2</sup> ion and coprecipitation(reaction time: 30 min, pH: 8.0, rpm: 240). The removal of Chromium ion by reduction(pH: 2.0 max, ORP: 250 mV) and the precipitation of metal hydroxide(pH: 9.5) is treated as 99% of removal efficiency. The removal of Copper and Nickel ion has been treated by Na<sub>2</sub>S coagulation-flocculation as 99% min of the efficiency(pH: 9.09~10.0, dosage of Na<sub>2</sub>S: 0.5~3.0 mol). It is important to note that the removal of ferro/ferri cyanide of heavy metal-cyanide complexes wastewater should be employed by Zn<sup>+2</sup>/Fe<sup>+2</sup> ion and coprecipitation as well as the alkaline chlorination for the Korean permissible limit of waste-water discharge.

**Key Words :** Coagulation-Flocculation, Coprecipitation, Electroplating Industry, Heavy Metal-cyanide Complexes, Zn<sup>+2</sup>/Fe<sup>+2</sup> Ion

**요약 :** 중금속 폐수는 다양한 유독성 화합물과 함께 배출되므로 상수원, 토양, 지하수 등의 환경에 악영향을 야기 시킬 수 있다. 이러한 고농도의 복합중금속과 시안착염을 포함한 도금폐수 처리 시 일반적으로 잘 알려진 알카리염소법에 의한(1<sup>st</sup> Oxidation: pH 10, reaction time 30 min, ORP 350 mV, 2<sup>nd</sup> Oxidation: ORP 650 mV) 시안의 잔류농도에 대한 제거효율은 유입수의 시안농도 374 mg/L에 비해 처리 후 잔류시안농도는 3.74 mg/L로써 그 제거효율이 99%로써 상당히 높았으나 수질환경보전법상 수질배출허용기준(나 지역) 1 mg/L 이하에 만족하기 위해서는 2차, 3차 등의 고도처리가 요구됨을 알 수 있었고, 이에 아연백법 및 공침처리공정(reaction time: 30 min, pH: 8.0, rpm: 240)을 적용하여 용해되어 잔류하는 시안착염을 불용성염으로 침전시켜 처리한 결과 잔류시안농도가 1.0 mg/L 이하의 만족할 만한 결과를 있었다. 크롬의 처리는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원(pH: 2.0 max, ORP: 250 mV)시킨 후, 수산화물로 처리(pH: 9.5)시 무난히 99%의 최대 제거효율을 얻을 수 있었다. 폐수 중 나머지 동(Cu)과 니켈(Ni)처리는 황화물 응집침전법을 적용한 결과 최적 pH는 9.0~10.0에서 Na<sub>2</sub>S의 최적주입량이 Cu의 경우 0.5 mol에서 99.1%, Ni의 경우 3.0 mol에서 99.0% 이상 제거할 수 있었다. 즉 중금속 복합폐수 중 시안착염은 알카리 염소산화처리법만으로는 수질환경보전법의 규제치 이하로 처리가 불가능 하였고 아연백법 및 공침공정을 같이 적용한 결과 규제치 이하로 처리가 가능하다는 것을 현장 확인할 수 있었다.

**주제어 :** 응집침전법, 공침공정, 도금산업, 중금속시안착화합물, 아연백법, Zn<sup>+2</sup>/Fe<sup>+2</sup> 이온

## 1. 서 론

중금속 폐수는 폐수 그 자체도 문제이지만 시안, 크롬과 같은 유독성 화합물과 함께 배출되므로 상수원, 토양, 지하수, 생태계 등 먹이사슬에 의해 축적되어 인간의 건강에 심각한 악 영향을 야기시킬 수 있다.<sup>1~3)</sup>

시안함유폐수를 배출하는 주요 사업장은 도금공장, 선광제련소, 철강열처리 공장, 코우크스 제조공장 등이 있다.<sup>4)</sup> 시안화합물은 NaCN, Ca(CN)<sub>2</sub>, KCN과 같은 이온결합에 의한 시안화염과 Cu(CN)<sub>2</sub>, AgCN, Cd(CN)<sub>2</sub>과 같은 공유결합에 의한 화합물 및 NaAg(CN)<sub>2</sub>, Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>과 같은 착화합물 등이 있다.<sup>5,6)</sup> 특히 시안화합물은 크게 차이는 있으나 수용액일 때는 유리시안화합물 이온을 생성하는 물질들이 유독하며 시안화수소염인 염화시안(CNCI)이나 니트릴시안(RCN)은 CN<sup>-</sup>(시안이온)으로 해리하면 맹독성이고 공유결합화합물인 바 난

\* Corresponding author

E-mail: kklee0315@yahoo.co.kr

Tel: 031-673-4310

Fax: 031-673-4311

용성이나 무기산으로 분해되어 유독하다.<sup>11)</sup>

화학적 성질은 산화되거나 쉬운 경향을 갖고 알카리 용액 중에서  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $Cl_2$ ,  $O_3$  등에 비교적 잘 산화된다. 이처럼 유리시안은 잘 산화되나 시안착화합물은 가용성이지만 수중에 안정한 물질이 많고 특히 전이원소일 경우에 강력한 결합상태로  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  및  $[Co(CN)_6]^{3-}$  등은 아주 안정해 강산을 작용시켜도 유리시안을 생성하지 않는다.

중금속 복합폐수 중 시안의 처리방법으로는 대부분 알칼리 염소법을 사용하고 있는데 이 방법은 시안산화공정에서 pH를 10 이상, 후속공정인 크롬의 환원공정은 pH 2~3에서 이루어지기 때문에 이 과정에서 과량의 pH조정 화학약품을 소비하는 문제점이 있다. 또한 염소와의 초기 반응 단계에서  $CNCl$ (염화 시아노겐)가스가 발생된 후  $CNO$ 로 변환되는데 이 때 발생되는  $CNCl$ 가스는 매우 독성이 강하므로 이 반응을 빠르게 진행시키기 위해 과량의 염소를 투여하여야 하는 문제점이 있다. 알칼리 염소법의 또 다른 문제점으로는 니켈, 철 및 구리 등과 같은 중금속 이온들은 알칼리 pH에서 시안과 강한 결합을 형성하여 알칼리염소법으로 완전히 처리되지 않고 잔류하게 되어 배출허용기준을 초과하는 경우가 빈번하다.<sup>15~18)</sup>

본 연구에서는 시안화합물 및 중금속이 혼합된 도금폐수를 대상으로 Zinc ion를 이용한 아연백법과 중금속 간의 공침공

정<sup>19~23)</sup>을 산업현장 폐수처리장에 적용하여 협장수행에 따른 최적화 기초자료를 도출하는데 있다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

실험에 사용한 장치는 경기도 반월공단에 위치하고 있는 전자부품 도금업체를 대상으로 하였다. 원수가 폐수처리장에 유입되면 집수조에서 일정시간 체류시간을 거친 후 산화와 환원, 응집, 침전 후 방류하게 된다.

Fig. 1은 산업현장 폐수처리장의 구성도를 나타내며 처리장의 설계사양은 집수조 36 m<sup>3</sup>(T101), 1차 산화조(T102), 2차 산화조(T103), pH 조절조(T104), 환원조(T105), pH조절조(T106), 응집조(T107)가 각각 1 m<sup>3</sup>, 침전조 14 m<sup>3</sup>, 농축조 1.6 m<sup>3</sup>, 털수기 15,000 L/cycle, 방류조 1 m<sup>3</sup>이다.

반응조에 투입되는 약품은 1차, 2차 산화조에는  $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOCl$ 이 투입되며 환원조에는  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaHSO_3$ 이 투입된다. pH조절조에는  $NaOH$ 와  $H_2SO_4$ ,  $Na_2S$ 가 투입되고 응집조에는 음이온고분자 응집제가 투입된다. 본 실험은 산업현장 폐수처리장을 이용한 시안착염폐수의 처리에 대한 최적화 공정을 모색하기 위하여  $FeSO_4$ 와  $ZnCl_2$ 를 pH조절조(T104)에 투입하여 공침공정의 적용 가능성을 타진하였다.

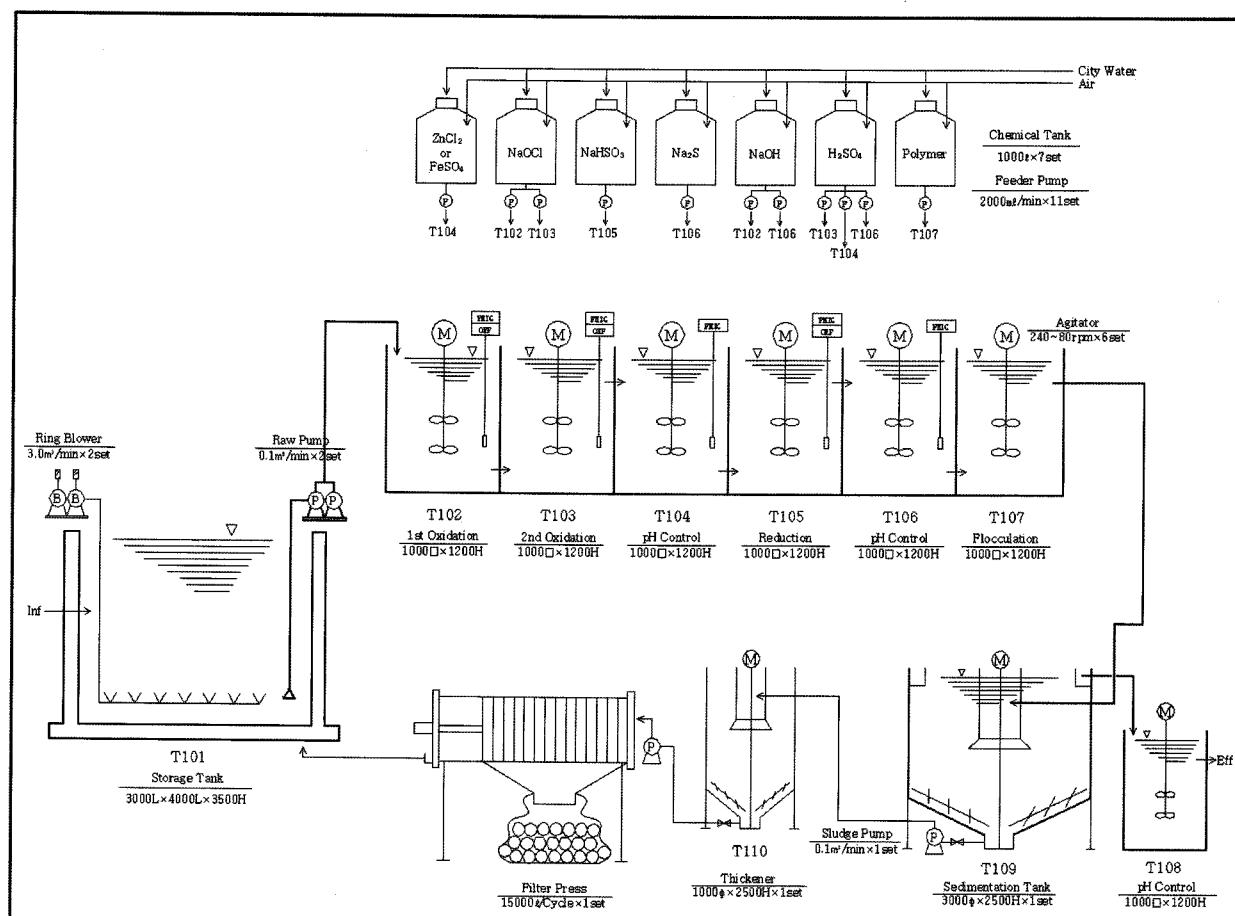


Fig. 1. Schematic diagram of treatment plant.

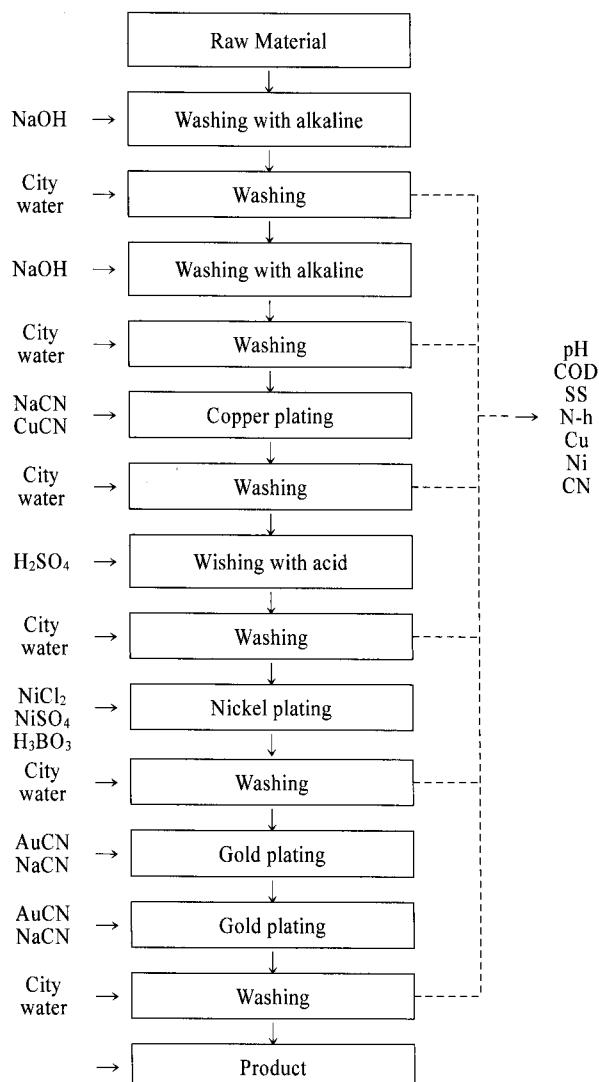


Fig. 2. Electroplating process flow chart.

## 2.2. 실험 방법

Fig. 2는 전자부품의 도금공정을 나타내었다. 전자소재는 동, 황동, 스텐레스(STS 308)로써 원자재가 공정에 투입되면 탈지와 세척 후 용도에 따라 동, 크롬, 니켈, 금도금을 행한다.

오염물질은 대부분이 세척공정에서 배출되며, 오염물질의 특성은 Table 1과 같다. 유량 17~22 m<sup>3</sup>/day, pH 2.0~8.0, COD<sub>Mn</sub> 480~1,100 mg/L, CN 83~720 mg/L, Cu 110~322 mg/L, Cr<sup>+6</sup> 71~216 mg/L, Ni 68~192 mg/L, N-h 5~33 mg/L이다. Fig. 3은 도금업체의 세척공정에서 배출된 폐수의 공침공정에 의한 중금속-시안착염의 제거를 위한 실험방법을 나타내었다. 지금까지 밝혀진 현장경험에 비추어 Fig. 1의 집수조에서 일정시간 균등화 된 후 1차 산화조에서 NaOH와 NaOCl을 자동주입하여 pH 10.0, ORP 350 mV, 반응시간 60분으로 시안이온을 1차 산화처리하고 2차 산화조로 이송시켰다. 2차 산화조에서는 NaOH와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOCl을 자동주입하여 pH 8.0 이하, ORP 650 mV로 유지하며 30분간 2차 산화처리를 하였다. 1차 및 2차 산화가 종료되면 pH조절조에서 난분해성 시안착염의 공침현상을 유도하기 위하여 pH 9.5로 유지하고 FeSO<sub>4</sub>와 ZnCl<sub>2</sub>를 각각 주입한 후 일정시간 반응시킨 후, 응집 침전하여 여과 후 환원조로 이송하였다. 환원조에서는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NaHSO<sub>3</sub>를 자동주입하여 pH 2.0 이하, ORP 250 mV로 유지시키며 Cr<sup>+6</sup>을 Cr<sup>+3</sup>로 환원시켰다. 환원공정이 종료되면 pH 조절조에서 중금속의 용해도적을 감안하여 NaOH와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 자동주입하여 pH 9.5로 유지하고 Na<sub>2</sub>S의 주입으로 중금속을 수산화물, 황화물으로 유도하였다. 응집된 미세 floc을 응집조에서 거대 플록(floc)으로 응집시키고, 침전조에서 슬러지(Sludge)와 상등수로 분리된다. 분리된 상등수는 방류하게 되며 슬러지는 탈수기에서 여과 후 캐이크는 위탁처리를 하고 여액은 집수조로 반송하였다.

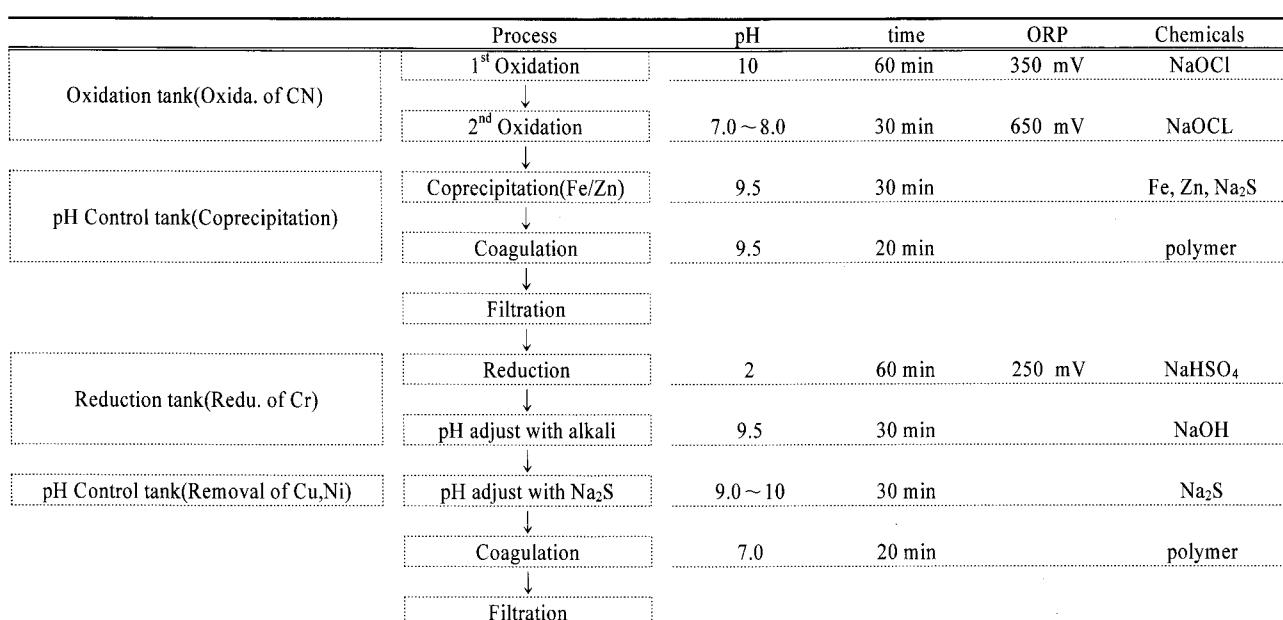


Fig. 3. Flow sheet of alkaline chlorination, followed by Fe/Zn co-precipitation for removal of metal complexes.

**Table 1.** Characteristics of raw wastewater

Pollutants	Concentration
Q( $m^3/day$ )	17~22
pH	2.0~8.0
COD <sub>Mn</sub> (mg/L)	480~1100
CN(mg/L)	83~720
Cu(mg/L)	110~322
Cr <sup>+6</sup> (mg/L)	71~216
Ni(mg/L)	68~192
N-h(mg/L)	5.0~33

본 실험의 모든 수질분석은 산업현장 폐수처리장인 접과 수질환경보전법의 규제항목, 규제기준을 감안하여 수질오염 공정시험법에 따라 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 알칼리성 염소산화처리

도금공장의 세척공정에서 배출되는 주 오염물질은 COD, 시안(CN), 동(Cu), 크롬(Cr<sup>+6</sup>), 니켈(Ni), 노르말 핵산(N-h) 등이 다량 함유되어 폐수처리장의 접수조로 유입된다. 유입된 폐수는 Fig. 1의 1차 산화조(T102)에서 pH 10을 유지하기 위하여 NaOH와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 PHIC에 의해 자동 주입되며 산화환원 전위는 NaOCl의 주입으로 ORP 350 mV가 유지된다. 1차 산화조에서 반응시간 30분 후 2차 산화조(T103)로 이송시킨다. 2차 산화조에서 NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOCl를 자동주입하여 pH 8.0 이하, ORP 650 mV로 유지하며 시안을 산화한다. Fig. 4의 2차 산화조내 반응시간에 따른 시안의 제거효율은 반응 pH 8.0, ORP 350 mV에서 반응시간이 길수록 시안의 제거효율은 증가하였다. 반응시간 2.5분, 5.0분, 7.5분, 10분에서 시안의 제거효율은 각각 32.5%, 66.2%, 85.6% 95%으로 급격하게 증가하였고 반응시간 20분, 40분, 60분에서 시안의 제거효율은 96.0%, 98.0%, 99.0%로서 다소의 차이가 나타났다. 이러한 차이는 생산공정에서 배출된 Cu, Ni 등이 시안과 결합하여 CuCN, Ni(CN)<sub>4</sub> 등과 같은 시안착염을 생성한 결과로 사료된다. 다시 말해서 Cu(CN)<sub>2</sub>과 같은 이온결합에 의한 시안착염은 NaOCl에 의해 쉽게 산화되지만, Ni(CN)<sub>4</sub>과 같은 시안착염은 Ni<sup>2+</sup>를 Ni<sup>3+</sup>로 산화시키는데 많은 시간과 과정의 산화제가 요구 된다는 것을 간접적으로 알 수 있었다.

Fig. 5는 2차 산화조내 반응시간에 따른 잔류시안의 농도를 나타냈다. Fig. 4에서와 같이 반응시간이 길수록 시안의 잔류농도는 감소하였다. 반응시간 2.5분, 5.0분, 7.5분, 10분에서 시안의 잔류농도는 각각 252.5 mg/L, 126.4 mg/L, 53.9 mg/L, 18.6 mg/L로 급격히 감소하였고 이후 반응시간 20분, 40분, 60분에서 시안의 잔류농도는 각각 15.0 mg/L, 7.40 mg/L, 3.74 mg/L로 지속적으로 미미하게 감소하였다. 유입수의 시안농도 374 mg/L를 감안하면 제거효율은 99.0%로서 상당히 높았으나 수질환경보전법상 수질배출허용기준(나 지역) 1 mg/L 이하에 만족하기 위해서는 2차, 3차 고도처리

또는 특별한 처리공법이 강구 되어야 함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 2차 산화조내 pH 변화에 따른 시안의 제거효율 관계를 나타냈다. 반응 pH 7.0, pH 8.0에서 시안의 제거효율은 각각 98%로 나타났으나 반응 pH 9.0 이상에서의 제거효율은 급격히 감소하여 67%이하로 나타났다. 반응pH가 높을 수록 시안의 제거효율이 급격히 감소하는 것을 볼 때 시안이온이 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>로 분해 시 반응 pH가 7~8에서 최적임을 알 수 있었다.

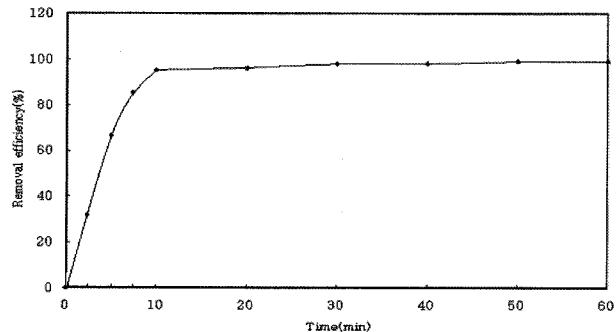


Fig. 4. Removal efficiency of cyanide at various time in 2<sup>nd</sup> Oxidation tank(1<sup>st</sup> Oxidation-pH 10, ORP 350 mV, Reaction time 30 min; 2<sup>nd</sup> Oxidation-pH 8.0, ORP 650 mV).

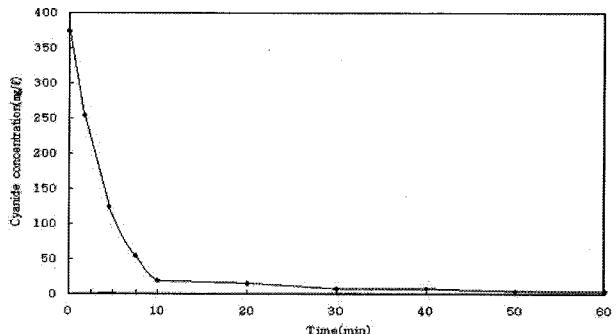


Fig. 5. Removal efficiency of cyanide concentration at various time in 2<sup>nd</sup> Oxidation tank(1<sup>st</sup> oxidation-pH 10, ORP 350 mV, Reaction time 30 min; 2<sup>nd</sup> oxidation-pH 8.0, ORP 650 mV).

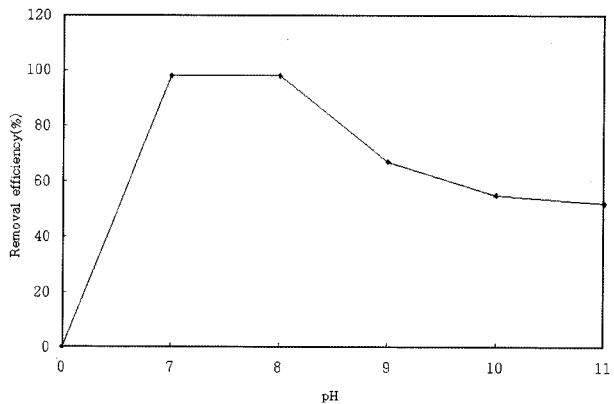


Fig. 6. Removal efficiency of cyanide at various pH in 2<sup>nd</sup> oxidation tank(1<sup>st</sup> oxidation-time 30 min, ORP 350 mV, pH 10; 2<sup>nd</sup> oxidation-time 30 min, ORP 650 mV).

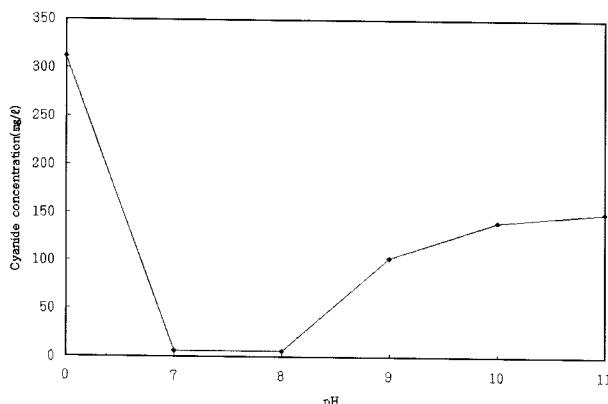


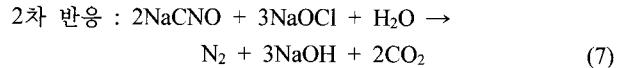
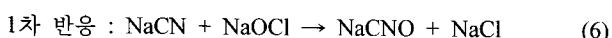
Fig. 7. Removal efficiency of cyanide concentration at various pH in 2<sup>nd</sup> oxidation tank(1st oxidation-time 30 min, ORP 350 mV, pH 10; 2<sup>nd</sup> oxidation-time 30 min, ORP 650 mV).

Fig. 7은 반응 pH에 변화에 따른 잔류시안의 농도를 나타냈다. 반응 pH가 7.0과 8.0 사이에서는 잔류시안의 농도는 6.2 mg/L 이하로써 그 처리효율이 98% 이상 이었으나 점차 반응 pH가 9.0, 10.0으로 높아지면서 잔류시안의 농도는 109.2 mg/L, 140.2 mg/L으로 급격히 증가하여 처리효율이 각각 67.0%, 87.3%으로 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 이는 Fig. 6에서 밝힌 바와 같이 2차 산화조에서는 반응 pH가 낮을수록 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>로 쉽게 분해된다는 것을 재확인 할 수 있었다.

연구자료에 의하면 시안화착물의 대부분은 음이온이며 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Co(CN)<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>이 전형적인 예이다. 금속과 시안화물의 관계를 식 (1)~(5)에 나타내었으며, 이것 외에도 무수한 시안착물이 존재하나 가장 많이 알려진 것이 Cu와 Ni의 착염으로 도금폐수의 처리 시 가장 문제가 되고 있다.<sup>24,25)</sup>



지금까지의 시안폐수처리는 알칼리성에서 차아염소산소다(NaOCl)에 의해 시안을 산화 분해하는 알칼리염소볍이 일반적으로 안전하고 확실한 방법으로 알려져 있다.<sup>26)</sup> 차아염소산소다에 의한 분해는 다음과 같이 시안이온(CN<sup>-</sup>)을 시안산(CNO<sup>-</sup>)으로 분해하는 1차 반응과 시안산을 아주 무해한 질소가스(N<sub>2</sub>)와 탄산가스(CO<sub>2</sub>)로 분해하는 2차 반응의 2단계 반응조작으로 행한다.



니켈 등의 시안착염은 차아염소산소다에 의해 분해되지만 그 반응속도는 아주 느리다. 그 때문에 연속처리장치에 혼입하면 시안분해가 불완전하므로 시안폐수 중에 니켈 등이 혼입하지 않도록 유입관리에 주의하여야 한다.

결과적으로 상기 알칼리성 염소산화에 의한 시안착염폐수의 최적화 운전조건은 1차 산화반응은 pH 10 이상, ORP 350 mV, 반응시간 30분으로 나타났으며 2차 산화반응은 pH 7~8, ORP 650 mV, 반응시간 30분에서 시안착염의 제거효율이 최대인 것으로 현장검증 되었다.

### 3.2. Fe/Zn 공침처리

시안화합물을 크게 차이는 있으나 수용액일 때는 유리시안화합물을 생성하는 물질이 있고 Fe<sup>2+</sup> 또는 Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 등과 반응하여 생성되는 시안착화합물이 있다.

시안착화합물은 일반적으로 분해에 많은 시간이 소요되고 산화 분해 시 과잉의 산화제를 요구하는 것으로 알려져 있다. 앞에서 밝힌 바와 같이 알칼리성 염소산화에 의한 시안착염폐수의 처리 시 시안의 제거효율은 99%로 매우 높게 나타났다. 그러나 수질환경보전법상 수질배출허용기준("나"지역) 1.0 mg/L 보다 300% 이상 높은 3.0 mg/L 이상으로 현장검증 되었다.

본 연구에서는 1차, 2차 산화처리 후 잔류하는 시안착염을 제거하기 위하여 Fig. 1의 pH 조절조(T104)에 FeSO<sub>4</sub>와 ZnCl<sub>2</sub>를 각각 주입하여 층금속간의 공침공정을 적용하였다. FeSO<sub>4</sub>와 ZnCl<sub>2</sub>의 주입농도에 따른 시안의 제거효율을 Fig. 8과 9에 나타내었다.

Fig. 8은 Fe<sup>2+</sup> ion  $2.0 \times 10^{-4}$  mole,  $2.5 \times 10^{-4}$  mole,  $3.0 \times 10^{-4}$  mole 주입하였을 때 시안의 제거효율은 각각 62.9%, 85.2%, 87.3%로 증가하는 결과를 얻었으며, Fe<sup>2+</sup> ion  $3.5 \times 10^{-4}$  mole 주입하였을 때 제거효율이 84.3%로 다소 감소하는 결과를 얻었다. Fig. 9에서 Fe<sup>2+</sup> ion과 Zn<sup>2+</sup> ion을 동시에 주입하였을 때  $2.0 \times 10^{-4}$  mole,  $2.5 \times 10^{-4}$  mole,  $3.0 \times 10^{-4}$  mole

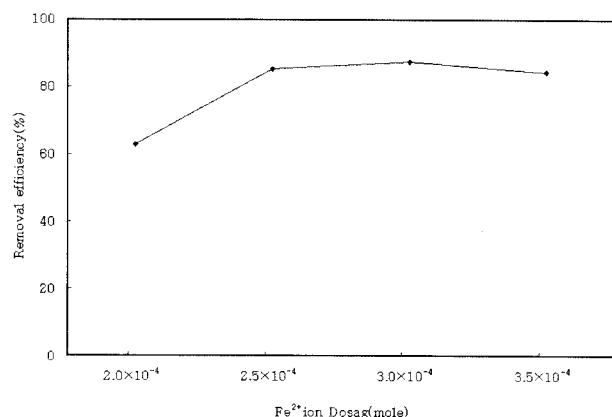


Fig. 8. Removal efficiency of cyanide at Fe<sup>2+</sup>ion concentration(reaction time 30 min, pH 8.0, mixing 240 rpm).

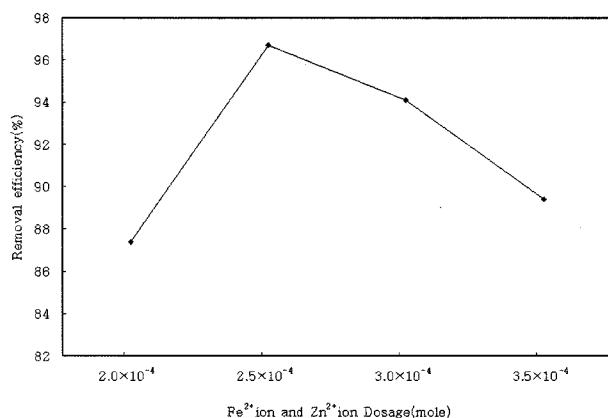


Fig. 9. Removal efficiency of cyanide at  $\text{Fe}^{2+}$  ion and  $\text{Zn}^{2+}$  ion concentration(reaction time 30 min, pH 8.0, mixing 240 rpm).

에서 각각 시안의 제거효율은 87.4%, 96.7%, 94.1%의 결과를 얻었고  $3.5 \times 10^{-4}$  mole에서는 89.4%로 제거효율이 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8과 9를 종합해 볼 때  $\text{Fe}^{2+}$  이온에 의한 시안의 제거효율보다  $\text{Fe}^{2+}$ 과  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 동시 주입에 의한 시안의 제거효율이 높게 나타났다. 이러한 제거효율의 차이는 과잉의 제1철염( $\text{FeSO}_4$ )을 첨가하면  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (불용성 Prussian blue)과  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (불용성 Turnbull's blue)이 생성되나, 제1철염을 당량이하로 적게 주입되었을 경우  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$  및  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 의 가용성 Prussian blue와 Turnbull's blue가 형성되므로  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  ion을 동시에 주입하였을 때보다  $\text{Fe}^{2+}$  ion 단독으로 주입하였을 때 제거효율이 다소 떨어지는 것으로 판단된다.

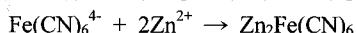
그러나  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  ion을 동시에 주입하였을 경우에는  $\text{Fe}^{2+}$  이온만 주입하였을 때 보다 시안의 제거효율이 높게 나타났는데 이것은  $\text{Fe}^{2+}$  이온으로 주입한  $\text{FeSO}_4$ 에 의해 반응 중 Ferricyanide[ $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 가 Ferrocyanide[ $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 로 환원되고, 환원된  $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 은  $\text{Zn}^{2+}$  이온과 반응하여  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 의 불용성 염이 생성, 공침에 의해 제거되므로  $\text{Fe}^{2+}$  ion을 단독으로 주입하였을 때 보다  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  ion을 동시에 주입하였을 때 그 제거효율이 높은 것으로 사료된다.

연구자료에 의하면 철이온은 2가( $\text{Fe}^{2+}$ )와 3가( $\text{Fe}^{3+}$ )가 있고 어느 것이나 시안기와 철시안착염을 만든다.<sup>26)</sup>

3가철 휘로시안착화합물 :  $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

2가철 휘리시안착화합물 :  $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

이러한 철시안착화합물 중 휘로시안착화합물은 알칼리염소법으로는 거의 분해되지 않으며, 휘로시안( $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )에 아연이온을 가하면 다음 반응에 의해 휘로시안화아연이 생성된다.<sup>26)</sup> 이것은 약산성부터 약알칼리성이므로 불용성이다.



그러나 휘리시안( $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ )은 불용성의 염을 만들지 않는다. 그 때문에 휘리시안이온은 불용성 염의 공침공정 처리 시 휘로시안이온으로 환원시킬 필요가 있고, 환원제로서는 황산제일철, 황화수소 등이 사용된다.

결과적으로 중금속 복합폐수에서 가장 고심되고 있는 악성 물질이 시안착화합물 함유 폐수이다. 특히 시안은 전이원소 중 철과 강력한 결합상태로 휘로시안  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 과 휘리시안  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 를 형성한다.

휘로시안은  $\text{Zn}^{2+}$  이온과 결합하여 불용성 화합물을 생성하지만 휘리시안은 전이원소와 결합하여 불용성 화합물을 생성하지 못한다. 따라서 알칼리염소법에 의해 시안착화합물을 분해하고자 할 때에는 불용성의 휘로시안을 가용성의 휘리시안으로의 전환이 요구되며,  $\text{Fe}/\text{Zn}$  공침처리에 의해 시안착화합물을 제거하고자 할 때에는 가용성 휘리시안을 불용성 휘로시안으로의 전환이 요구되는 것으로 사료되었다.

### 3.3. 크롬 환원처리

산업현장에서 배출되고 있는 크롬산이나 중크롬산과 같은 6가크롬을 3가크롬으로 환원시키기 위하여 Fig. 1의 환원조(T105)에  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 주입하여 pH 2.0로 조절하고 환원제로  $\text{NaHSO}_3$ 를 주입하여 ORP 250 mV로 자동조절 하였다.

환원이 종료된 3가크롬 폐수는 pH조정조(T106)로 유입되어  $\text{NaOH}$ 와  $\text{Na}_2\text{S}$ 에 의해 pH 9.5로 자동조절하여 3가크롬과 중금속을 수산화물 및 황화물의 불용성 염으로 침전시켰다. Fig. 10은 환원조에서 반응시간의 변화에 따른 크롬의 제거효율을 나타내었다. 6가크롬은 반응pH 2.0, 반응시간 10분에서 3가크롬으로 환원 되었으며 외관적으로 황색의 폐수가 청록색으로 변화하였다. 환원된 3가크롬은 pH조절조에서  $\text{NaOH}$ 와 반응하여 수산화물을 형성하고 침전하게 되는데 침전 후 상등수로 총크롬을 분석한 결과 반응시간 5분에서 99%의 제거효율을 나타내었으며 반응시간 10분 이상에서는 100%에 가까운 제거효율을 나타났다. Fig. 11 환원조에서 반응pH 2.0, ORP 250 mV로 6가크롬을 3가크롬으로 환원시킨 후 3가크롬을 수산화물로 침전시키기 위하여 반응 pH의 변화에 따른 총크롬의 제거효율을 검토하였다. 반응 pH 8.0에서 총크롬의 제거효율은 65%였으나 반응 pH 9.0과 pH 10.0에서는 총크롬의 제거효율이 각각 99%, 100%로 나타났다. 그러나 반응 pH 11.0에서는 총크롬의 제거효율이 81%로 감소하였다. 이는 반응 pH 11.0 이상에서는 총크롬이 재용해하여 제거효율이 감소하는 것으로 사료된다.

자료에 의하면 크롬은 2가, 3가, 6가 등의 화합물이 있으며 환원반응 및 수산화물의 형성은 다음과 같다.<sup>27)</sup> 2가크롬은 불안정하고 3가크롬은 물속에서  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 의 자색을 띠고  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  형태로 있다. 6가크롬은  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  등의 양성의 성질이 있으며 일반적인 중금속과 달라서  $\text{Cr}(\text{OH})_6$ 와 같은 염기성으로 물에 불용성인 수산화물을 만들지 않고 그것에 상당하는 산화물  $\text{CrO}_3$ 가 형성된다.

따라서 6가크롬을 3가크롬으로 환원시키기 위한 환원반응의 적정 ORP는 250 mV이며 pH는 2~3이 적절하고 pH가 낮을수록 반응속도가 빠르나 비경제적이 된다. 또한 pH 4 이상이 되면 반응속도가 급격히 떨어진다. 환원제로는  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  등이 있으며 환원된  $\text{Cr}^{3+}$ 를 수산화물로 침전시키기 위하여 알카리를 주입하여 pH 9.0~

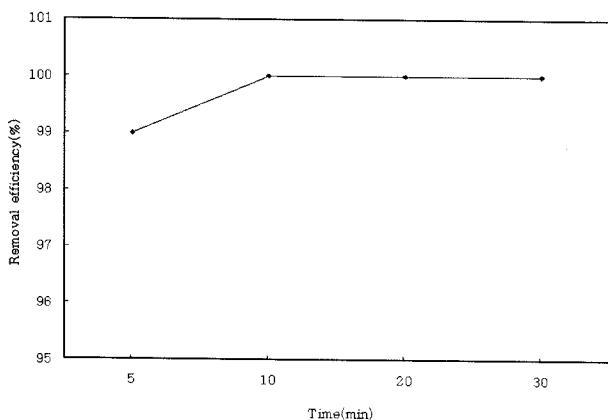


Fig. 10. Removal efficiency of chrome at various time(1<sup>st</sup> reduction-pH 2.0, ORP 250 mV; 2<sup>nd</sup> reaction pH 9.5).

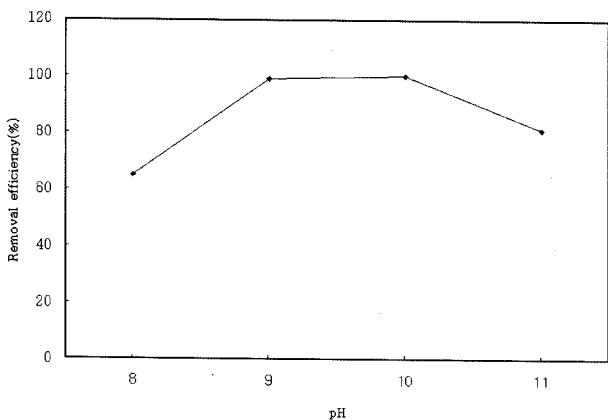


Fig. 11. Removal efficiency of chrome at various pH(1<sup>st</sup> reduction-pH 2.0, ORP 250 mV; 2<sup>nd</sup> reaction time 30 min).

10.0로 조정하는데, 이때 알칼리제로는 NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> 등이 사용된다.

결과적으로 Fig. 10과 11을 종합해 볼 때 6가크롬은 반응 pH 2.0 이하, ORP 250 mV, 반응시간 10분에서 쉽게 3가크롬으로 환원되었다. 환원된 3가크롬을 수산화물로 침전 반응시키기 위해서는 pH 9.0~10.0, 반응시간 10분이 최적반응조건인 것으로 현장검증 되었다.

### 3.4. 기타 중금속(Cu, Ni 등)의 처리

원수로부터 유입되는 오염물질은 시안, 크롬, 동, 니켈 등 다양한 중금속이 함유되어 있다. 이러한 중금속은 불용성 또는 용해성상태로 동시에 존재하기 때문에 Na<sub>2</sub>S를 주입하여 불용성상태로 전환시켜 제거하기 위한 실험을 하였다. Fig. 12에서는 Na<sub>2</sub>S 주입농도의 변화에 따른 동과 니켈의 제거효율을 나타냈다. 동(Cu)의 경우 반응시간 30분, 반응 pH 9.5, 교반속도 240 rpm에서 Na<sub>2</sub>S를 0.5 mol, 1.0 mol, 2.0 mol 주입하였을 때 동의 제거효율은 99.1, 99.2, 99.9%이었고 3.0 mol, 4.0 mol에서는 각각 99.9%로써 큰 변화가 없었다. 주입량이 증가할수록 동의 제거효율은 증가하여 최대 99.9%까지 제거되었다.

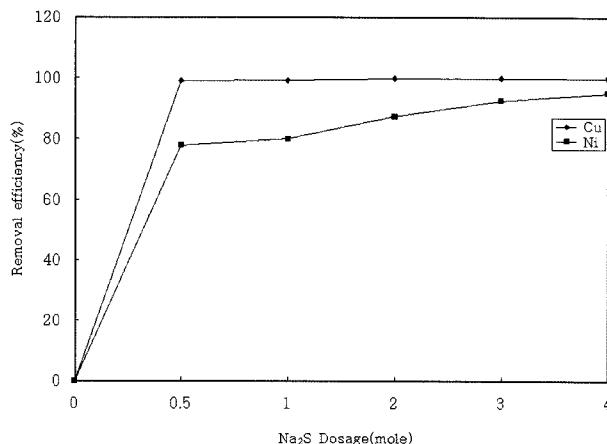


Fig. 12. Removal efficiencies of pollutants at various Na<sub>2</sub>S dosages(reaction pH 9.5, reaction time 30 min, mixing 240 rpm).

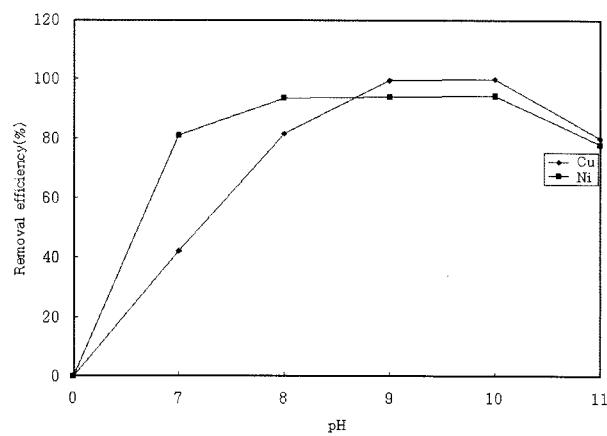


Fig. 13. Removal efficiencies of pollutants at various pH(reaction time 30 min, Na<sub>2</sub>S 3.0 mole, mixing 240 rpm).

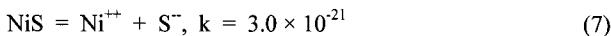
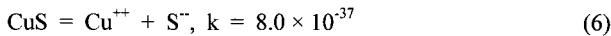
그러나 니켈은 Na<sub>2</sub>S 주입량 0.5 mol, 1.0 mol, 2.0 mol에서 제거효율이 77.9, 80.0, 87.3%이었고 3.0 mol, 4.0 mol에서는 각각 92.6%, 95.1%의 결과로 둘에 비하여 상대적으로 반응이 느린 경향을 나타냈었다. Na<sub>2</sub>S 0.5 mol 주입시 니켈의 제거효율은 77.9%였으나 동일한 조건에서 동의 제거효율은 99.1%였다.

Fig. 13에서 pH 변화에 따른 중금속의 제거효율을 보면, 반응 pH가 높을수록 동 및 니켈의 제거효율은 증가하였다. 반응 pH 7.0에서 동과 니켈의 제거효율은 각각 42.1%, 81.0%였으나 반응 pH 9.0에서 동과 니켈의 제거효율은 각각 99.5%, 94.0%로 매우 높게 나타났다.

그러나 반응 pH 11.0에서는 동과 니켈의 제거효율이 각각 80%, 78%로 감소하였다. 이것은 pH가 증가할수록 수산화물 또는 황화물 형태의 불용성 침전물이 증가하여 제거효율은 증가하나 지나치게 pH가 높으면 오히려 불용성 침전물이 다시 용해성 상태로 전환된다는 것을 알 수 있었다.

자료에 의하면 황화물 용접침전법에서 금속이온은 S<sup>2-</sup>와 강한 친화성을 나타내고 있어 수산화물에 비하여 용해도적이 매우 적은 황화물을 생성한다.<sup>28)</sup>

불용성 황화물의 반응식 및 용해도는 식 (15), (16)과 같다.



결과적으로 금속 황화물의 용해도는 pH로 인하여 영향을 받게 되며 pH가 9.0 이하로 낮을수록 용해도가 커지게 되어 제거율이 감소되었고 pH가 9.0~10.0에서 황화동 또는 황화니켈 같은 황화물의 생성으로 최대의 제거효율을 얻을 수 있었다. 또한, pH가 11.0 이상에서는 불용성 침전물이 용해성상태로 다시 전환되어 침전 제거율이 감소하는 것으로 현장 확인되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 고농도의 중금속과 시안을 함유하는 원수를 대상으로 공침공정에 의한 시안착염 폐수처리의 산업현장 적용 결과는 다음과 같다.

1) 알칼리염소법에 의한 시안착염 폐수의 처리를 위한 1차 산화조의 반응조건은 pH 10.0 이상, 반응시간 30 min, ORP 650 mV로 현장검증 되었다. 이때 시안의 제거효율은 98% 이상으로 높았으나 유출수에 잔류하는 시안의 농도는 3.74 mg/L으로 수질환경보전법상 수질배출허용기준(나지역) 1 mg/L를 초과하고 있어 특별한 처리공법이 강구 되어야 함을 알 수 있었다.

2) 아연백법 및 공침공정에 의한 시안착염 폐수처리를 위하여  $\text{Fe}^{2+}$ 이온과 반응 시켰을 때 최대 제거효율은  $\text{Fe}^{2+}$  ion  $3.0 \times 10^{-4}$  mol에서 87.3%이었으나  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 이온을 동시에 반응시켰을 때 최대 제거효율은  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  ion  $2.5 \times 10^{-4}$  mol에서 96%로 나타났다. 이러한 결과는 폐수 중  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 이온은 시안과 반응하여  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 를 형성하고, 형성된 중금속폐수는 일정량의  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 이온을 동시에 주입시킴으로써  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Prussian blue),  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Turnbul's blue),  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  등의 불용성염이 형성되어 공침처리된 결과로 사료된다.

3) 중금속 복합폐수중 크롬을 제거하기 위하여 6가크롬을 3가크롬으로 환원시켜 수산화물로 처리한 결과 1차 환원조의 반응조건은 pH 2.0 이하, ORP 250 mV, 반응시간 10분이었으며 2차 수산화물의 형성에 의한 침전반응조건은 pH 9.5, 반응시간 30분으로 99% 이상의 최대 제거효율을 얻을 수 있었다.

4) 중금속 복합폐수중 동과 니켈을 제거하기 위하여 황화물 응집침전법을 적용한 결과  $\text{Na}_2\text{S}$ 의 최적 주입량은 동의 경우 0.5 mol에서 제거효율 99.1% 이상이었으며 니켈의 경우 3.0 mol에서 제거효율 92.6%이었다. 또한 황화물 응집침전의 최적 pH는 9.0~10.0으로 나타났다.

따라서 상기 공정을 종합해 볼 때 중금속 복합폐수 중 시

안착염은 알칼리염소법으로 수질환경보전법상 수질배출허용기준("나"지역)의 1.0 mg/L 이하로 처리가 불가능 하였다. 그러나 공침공정 적용 시 수질배출허용기준 이하로 처리가 가능하다는 것을 현장 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- Janson, C. E., "Treatment of Heavy Metals in Wastewater," *Environ. Prog.*, 1(3), 212~216(1982).
- Patterson, J. W., "Wastewater Treatment Technology," Ann Arbor Science(1978).
- Koo, J. K., "Economical Treatment and Reutilization of Electroplating Waste for the Cross-Media and Integrated Management," Proceeding of International Symposium in Seoul'89, Waste on Reutilization and Resource Recovery, Korea Solid Wastes Engineering Society, pp. 41~48 (1989).
- Nemerow, N. L., Industrial Water Pollution Addison-Wesley(1978).
- 홍종순, 이규성, 차옹현, 김성수, "수질오염 방지기술," 동화기술, 서울, p. 148(1989).
- Vandeventer, J. S. J. and Vandermerwe, P. F., "Kinetic-Model for the Decomposition of Cyanide During the Elution of Gold from Activated Carbon," *Sep. Sci. Technol.*, 30(6), 883~898(1995).
- 환경부, 수질관리교재, 환경보전협회, pp. 102~112(1997).
- 김광진, "산화환원제에 의한 도금폐수의 처리효과에 관한 연구," 한양대학교 환경과학대학원 석사학위논문, pp. 5~8(1984).
- 한국과학기술원, "중금속 함유 폐수의 처리 및 회수기술 개발," 환경부, pp. 23~24(1999).
- Coulter, K. R., "Pollution Control Control and the Plating Industry," *Plating*, 57, 1197~1202(1970).
- Palla, L. T. and Spicher, R. G., "Cyanide Treatment in Profit and Cure," Presented at 26th Ind. Waste Conf. Purdue Univ.(1971).
- Green, J. and Smith, D.H., "Processes for the Detoxification of Waste Cyanides," *Meta Finishing J.*, 18, 229~232(1972).
- Araya, H., "Subsidiary Formation of Trihalomethanes by Oxidation Decomposition Using Sodium-Hypochlorite of Liquid Waste Containing Cyanide," *Nippon Kagaku Kaishi*, 5, 402~406(1995).
- 김영환, 김복수, 폐수처리장치 계획과 설계, 국제이연사, 서울, pp. 185~187(1979).
- 조순행, 유희찬, "공침현상을 이용한 중금속 폐수의 처리," 대한환경공학회지, 10(1), 59~68(1988).
- Patterson, J. W., Industrial Wastewater Treatment Technology, 2nd Ed., Butter-Worth Publishers, Boston, pp.

- 115~123(1985).
17. 김동, “공해폐수처리,” 공해대책연구소, 17. p. 316(1985).
  18. Guroland, M. D. and Bremen, W. M., “A Review of Metal Precipitation Chemicals for Metal-finishing Application,” *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 804(1985).
  19. Merrill, D. T., “Field Evaluation of Arsenic and Selenium Removal by Iron Coprecipitation,” *J. WPCF*, **58**(1), 18~26(1986).
  20. Benjamin, M. M., “Adsorption and Surface Precipitation of Metals on Amorphous Iron Oxyhydroxide,” *Environ. Sci. Technol.*, **17**(11), 686~692(1983).
  21. Swallow, K.C., “Sorption of Copper and Lead by Hydrous Ferric Oxide,” *Environ. Sci. Technol.*, **14**(8), 744~749(1975).
  22. LeGendre, G. R. and Runnels, D. D., “Removal of Dissolved Molybdenum from Wastewater by Precipitates of Ferric Iron,” *Environ. Sci. Technol.*, **9**(8), 744~749(1975).
  23. Sridharan, N. and Lee, G. F., “Coprecipitation of Organic Compounds from Lake Water by Iron Salts,” *Environ. Sci. Technol.*, **6**(12), 1031~1034(1972).
  24. Daj, W. and Richard, J. F., “Cyanide Destruction in Plating by Hot Alkaline Chlorination,” Triad Eng. Inc., Milwaukee(1991).
  25. 장순걸, 도금폐수의 공동처리방법 개선에 관한 연구, 부경대학교 석사학위논문(1996).
  26. 조용덕, 전이원소에 의한 시안착화합물의 폐수처리 공정, 한양대학교 석사학위논문(2003).
  27. 今井雄一, 鍍金技術便鑑, 電氣書院, p. 487(1971).
  28. 환경부, 수질관리 교재, 환경보전협회, pp. 93~101(1997).