

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

이종철 · 이영만* · 강익중^{†, **}

(주)케이엘코퍼레이션 · *코오롱건설(주) · **경원대학교 화학생명공학과

(2008년 1월 18일 접수, 2008년 4월 9일 채택)

The Treatment of Heavy Metal-cyanide Complexes Wastewater by Zn⁺²/Fe⁺² Ion and Coprecipitation in Practical Plant (II)

Jong Cheul Lee · Young Man Lee* · Ik-Joong Kang^{†, **}

KL Corporation · *Kolon Engineering & Construction Co., Ltd · **Department of Chemical & Bio Engineering, Kyungwon University

ABSTRACT : Industrial wastewater generated in the electroplating and metal finishing industries typically contain toxic free and complex metal cyanide with various heavy metals. Alkaline chlorination, the normal treatment method destroys only free cyanide, not complex metal cyanide. A novel treatment method has been developed which destroys both free and complex metal cyanide as compared with Practical Plant(I). Prior to the removal of complex metal cyanide by Fe/Zn coprecipitation and removal of others(Cu, Ni), Chromium is reduced from the hexavalent to the trivalent form by Sodium bisulfite(NaHSO₃), followed by alkaline-chlorination for the cyanide destruction. The maximum removal efficiency of chromium by reduction was found to be 99.92% under pH 2.0, ORP 250 mV for 0.5 hours. The removal efficiency of complex metal cyanide was max. 98.24%(residual CN: 4.50 mg/L) in pH 9.5, 240 rpm with 3.0 × 10⁻⁴ mol of FeSO₄/ZnCl₂ for 0.5 hours. The removal efficiency of Cu, Ni using both hydroxide and sulfide precipitation was found to be max. 99.9% as Cu in 3.0 mol of Na₂S and 93.86% as Ni in 4.0 mol of Na₂S under pH 9.0~10.0, 240 rpm for 0.5 hours. The concentration of residual CN by alkaline-chlorination was 0.21 mg/L(removal efficiencies: 95.33%) under the following conditions; 1st Oxidation : pH 10.0, ORP 350 mV, reaction time 0.5 hours, 2nd Oxidation : pH 8.0, ORP 650 mV, reaction time 0.5 hours. It is important to note that the removal of free and complex metal cyanide from the electroplating wastewater should be employed by chromium reduction, Fe/Zn coprecipitation and, sulfide precipitation, followed by alkaline-chlorination for the Korean permissible limit of wastewater discharge, where the better results could be found as compared to the preceding paper as indicated in practical treatment(I).

Key Words : Alkaline-Chlorination, Complex Metal Cyanide, Coprecipitation, Electroplating Wastewater, Zn⁺²/Fe⁺² Ion

요약 : 도금산업에서 배출되는 폐수는 독성이 강한 시안이온과 시안착화합물, 그리고 다양한 중금속이 함유되어 있다. 이러한 독성이 강한 시안이온 및 시안 착화합물의 처리는 알칼리염소법에 의한 시안 산화처리방법이 가장 일반적으로 잘 알려진 방법이다. 이는 시안이온은 분해 가능하나 시안 착화합물의 처리는 어려운 것으로 알려져 있고, 실제로 산업현장에서 수질환경보전법상 수질배출허용기준(나 지역) 1 mg/L을 초과하는 경우가 빈번하다. 본 연구에서는 앞서 밝힌 아연백법 및 공침공정을 이용한 복합 중금속-시안착염 폐수의 현장처리(I)(아래에서 “현장처리(I)”으로 표시 함)과 비교하여 크롬환원처리 후 Fe/Zn 공침공정을 적용하여 시안착염을 제거하고, 알칼리염소법에 의한 잔류시안 산화처리방법으로 검토하였다. 크롬처리는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시 환원제로서 NaHSO₃를 사용하여 pH 2.0, ORP 250 mV, 반응시간 30 min.에서 99.9% 이상의 최대제거율을 얻을 수 있었다. Fe/Zn 공침에 의한 시안착염 제거실험은 pH 9.5, FeSO₄/ZnCl₂ 3.0 × 10⁻⁴ mol, mixing rpm 240에서 시안이온의 제거효율은 98.24%(잔류시안농도: 4.50 mg/L)로 최대의 결과를 얻었다. 황화물 침전법에 의한 기타중금속(Cu, Ni)처리반응의 조건은 pH 9.0~10.0, 반응시간 30 min. mixing rpm 240에서 Cu의 경우 Na₂S 주입량 3.0 mol에서 99.9%, Ni의 경우 Na₂S 4.0 mol에서 93.86%의 최대결과를 얻었다. Fe/Zn공침처리 후 잔류시안농도 4.50 mg/L의 제거를 위하여 알칼리염소법을 실시한 결과 1차 산화반응은 pH 10.0 이상, ORP 350 mV, reaction time 30 min, 2차 산화반응은 pH 8.0 이하, ORP 650 mV, 반응시간 30 min.에서 제거효율 95.33%, 잔류시안농도 0.21 mg/L의 결과를 얻었다. 즉 (1) 크롬환원처리, (2) Fe/Zn 공침공정에 의한 시안착화합물 제거 및 기타 중금속(Cu, Ni) 처리, (3) 알칼리염소법에 의한 잔류시안 산화처리를 실시한 결과(아래에서 “현장처리(II)”로 표시 함) 시안의 잔류농도는 0.21 mg/L로서 수질 및 수생태계보전에 관한 법률의 수질배출허용기준(나 지역) 1 mg/L의 규제치 이하로 처리가 가능하다는 것을 현장 확인할 수 있었고 “현장처리(I)”보다 처리효율적인 측면이나 경제적인 측면에서 모두 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

주제어 : 알칼리염소법, 중금속시안 착화합물, 공침공정, 도금폐수, Zn⁺²/Fe⁺² 이온

1. 서론

도금폐수는 맹독성인 고농도의 시안착화합물을 비롯하여 CN, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Fe 등의 중금속 물질을 다양하게 함유하고 있어 배출될 경우 환경에 막대한 피해를 줄 수

[†] Corresponding author

E-mail: ijkang@kyungwon.ac.kr

Tel: 031-750-5357

Fax: 031-750-5363

있다. 이러한 중금속들은 생물체의 여러 흡입경로를 통해 체내에 흡수, 축적되어 만성독성 및 급성독성을 야기시킬 뿐만 아니라 생물체의 형태 및 생리적 변화를 유발하여 치명적으로 작용하는 것으로 알려지고 있다.¹⁾ 시안 등의 중금속함유폐수를 배출하는 주요 사업장은 도금공장, 선광 제련소, 철강열처리공장, 코우크스 제조공장 등으로써 제거방법은 물리적, 화학적, 생물학적 등 다양한 처리방법들이 있다. 즉 알칼리염소법, 전기분해법, 오존법, 금속과 착화합물법, 이온교환법, 역삼투압법, dialysis법, irradiation법, permanganate 산화법, peroxide 산화법, polysulfide와 착화합물법, Kastone 공법, 미생물법 등 다양하다.

지금까지의 시안함유 중금속복합 폐수처리는 알칼리성에서 차아염소산소다(NaOCl)에 의해 시안을 산화 분해하는 방법이 가장 안전하고 확실한 방법으로 널리 적용되어지고 있다.^{1~7)} 그러나 시안함유 중금속복합 폐수처리의 불완전한 사례의 원인을 찾아보면 철시안 착화합물에 의한 검출의 예가 가장 많은데 그것은 금속표면처리의 경우 소재가 철이거나, 철 합금소재의 철이 용출하여 철시안 착화합물이 도금폐수 중에 유입된 것이 원인으로 추정되고 있다. 철시안 착화합물은 일반적으로 주된 시안 발생원으로서 잔존하는 것만은 아니고, 시안계 폐수 중 미량의 철시안 착화합물로 존재하기 때문에 알칼리염소법 시안처리로서는 분해되지 않고 처리수에 남아 수질 배출허용기준을 초과하는 경우가 많다.³⁾

특히 시안은 전이원소 중 철과 결합하여 Ferrocyanide $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 나 Ferricyanide $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 의 형태로 존재하는데

이러한 시안착화합물은 매우 안정하여 화학적 산화분해는 불가능하다.⁴⁾

본 연구는 앞에서 밝힌 “현장처리(I)”과 연관시켜 난용성 착화합물의 효율적인 처리를 도모하고자 공침공정(Fe/Zn)을 이용한 크롬이온 환원처리 후 시안 산화처리에 따른 시안 이온 및 중금속들의 제거효율을 검토하는데 그 목적이 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험은 경기도 반월공단에 위치하고 있는 전자부품 도금업체를 대상으로 시행하였다. 원수가 폐수처리장에 유입되면 집수조에서 일정시간 체류 후 크롬환원과 시안산화, 응집, 침전 후 방류하게 된다.

Fig. 1은 산업현장 전체 폐수처리장의 공정도를 나타내며 그 설계사양은 집수조 36 m³(T101), 환원조(T102), pH 조절조(T103), 1차 산화조(T104), 2차 산화조(T105), pH 조절조(T106), 응집조(T107)는 각각 1 m³이다. 그리고 침전조 14 m³, 농축조 1.6 m³, 탈수기 15,000 L/cycle, 방류조 1 m³이다. 환원 반응조에 투입되는 약품은 H₂SO₄, NaHSO₃이 투입되며, 1차 산화조와 2차 산화조에는 NaOH, H₂SO₄, NaOCl이 투입된다. pH 조절조에는 NaOH와 H₂SO₄, Na₂S가 투입되고 응집조에는 음이온 고분자 응집제가 투입된다. 본 실험은 산업현장 폐수처리장을 이용한 시안착염폐수 처리의 최적화공정을 모색하기 위하여 pH 조절조(T103)에 FeSO₄와 ZnCl₂를 투입, 공침공정의 적용가능성을 타진하였다.

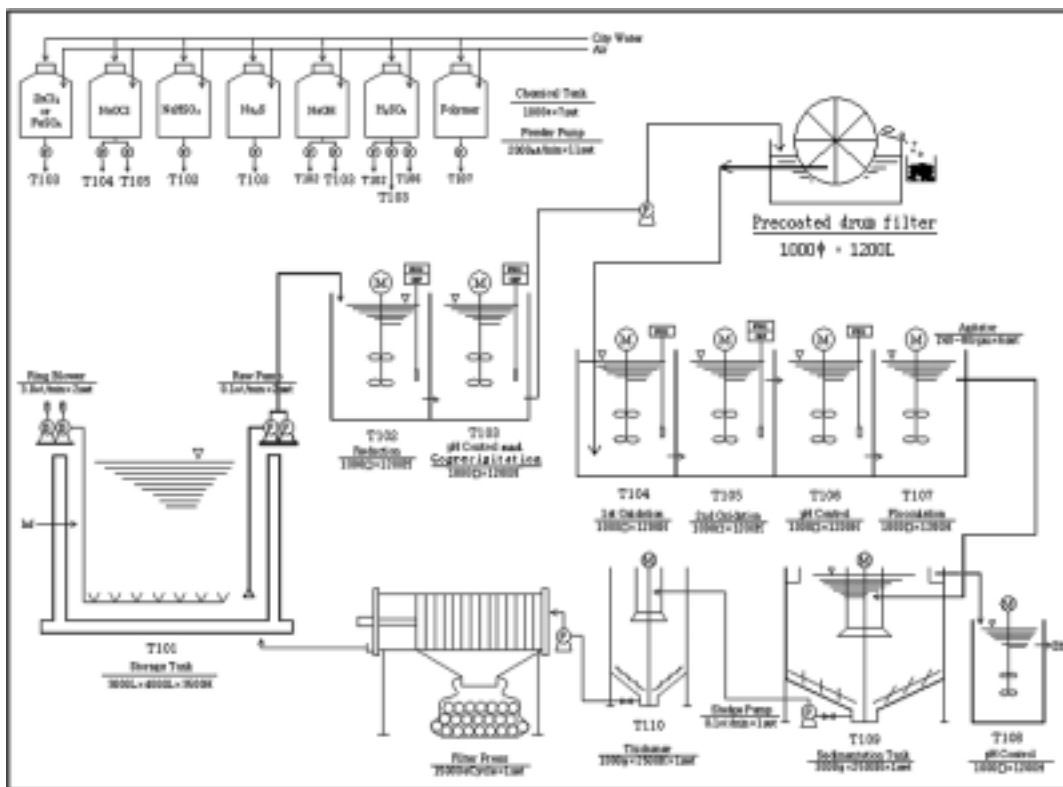


Fig. 1. Schematic diagram of treatment plant.

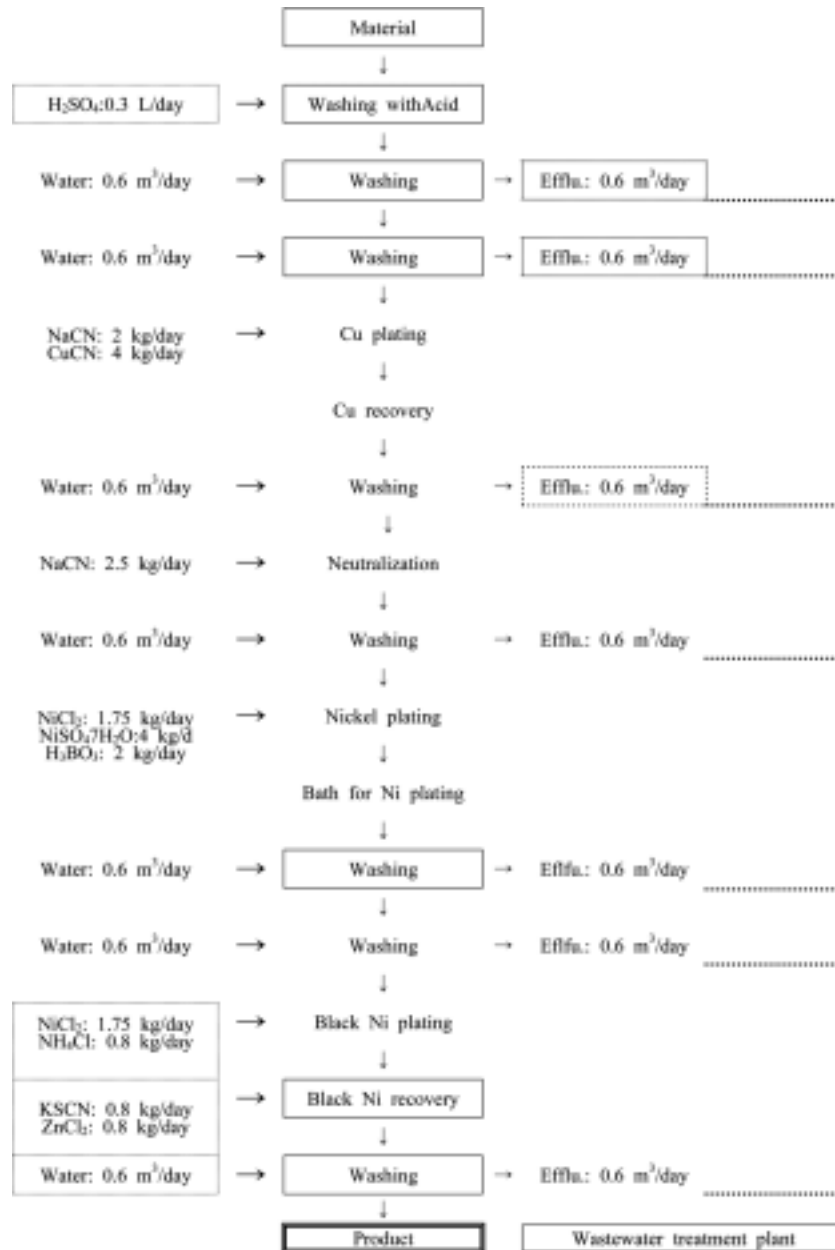


Fig. 2. Flow chart of Electroplating process.

2.2. 실험방법

전자부품의 도금공정을 Fig. 2에 나타내었다. 전자부품의 소재는 동, 황동, 스텐레스(STS 308)로써 원자재가 공정에 투입되면 탈지와 세척공정을 거친 후 용도에 따라 동, 크롬, 니켈, 금도금을 행한다.

오염물질은 대부분이 세척공정에서 배출되며, 오염물질의 특성은 Table 1과 같다. 유량 17~22 m³/day, pH 2.0~8.0, COD_{Mn} 480~1,100 mg/L, CN 83~720 mg/L, Cu 110~322 mg/L, Cr⁺⁶ 71~216 mg/L, Ni 68~192 mg/L, N-h 5~33 mg/L이다.

앞에서 밝힌 “아연백법 및 공침공정을 이용한 복합 중금속-시안착염 폐수의 현장처리(I)”⁶⁾에서 시안 산화처리 후 크롬환원처리공정에 의해 시안착화합물의 제거를 검토한

바, 본 연구에서는 크롬환원처리 후 시안이온 산화처리공정을 이용하여 중금속-시안착염의 제거를 검토하였고 그 실험방법을 Fig. 3에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of raw wastewater

Pollutans	Concentration
Q(m ³ /day)	17~22
pH	2.0~8.0
COD _{Mn} (mg/L)	480~1100
CN(mg/L)	83~720
Cu(mg/L)	110~322
Cr ⁺⁶ (mg/L)	71~216
Ni(mg/L)	68~192
N-h(mg/L)	5.0~33

Process		pH	time	ORP	Additive
Wastewater		4.0			
Reduction tank (Reduction. of Cr)	Reduction	2	60 min	250 mV	NaHSO ₃
	pH adjust	9.5	30 min		NaOH
pH Control Tank (Coprecipitation, Removal of Cu,Ni)	Coprecipitation (Fe/Zn)	9.0~10	30 min		FeSO ₄ , ZnCl ₂
	pH adjust with Na ₂ S	9.5	20 min		Na ₂ S
	Filtration				
Oxidation Tank (Oxidation of CN)	1 st Oxidation	10	60 min	350 mV	NaOCl
	2 nd Oxidation	8.0	30 min	650 mV	NaOCl
	Coagulation	7.0	20 min		polymer
	Filtration				
	Effluent				

Fig. 3. Flow sheet of reduction and Fe/Zn coprecipitation, followed by alkaline chlorination for removing metal complexes.

Fig. 1의 집수조에서 일정시간 균등화시켜 환원조(T102)에서 H₂SO₄와 NaHSO₃를 자동주입하여 pH 2.0 이하, ORP 250 mV로 유지하며 Cr⁺⁶을 Cr⁺³로 환원시켰다. 환원이 종료되면 pH 조절조에서 난분해성 시안착염의 공침을 유도하기 위하여 FeSO₄와 ZnCl₂를 각각 주입하고, 중금속의 용해도적용을 감안하여 NaOH와 H₂SO₄로 pH 9.5를 유지하며 Na₂S의 주입에 따른 중금속을 수산화물 또는 황화물로 유도하여 여과 후 1차 산화조로 이송한다. 1차 산화조에는 NaOH와 10%NaOCl을 주입하여 pH 10.0, ORP 350 mV, 반응시간 60분, 2차 산화조에는 NaOH와 H₂SO₄, 10%NaOCl을 주입하여 pH 8.0 이하, ORP 650 mV, 반응시간 30분으로 하였다. 1차, 2차 산화처리가 종료되면 pH 조절조에서 NaOH와 H₂SO₄를 자동주입하여 pH 7.0로 중화시켜 응집조로 이송된다. 응집조에서는 음이온 고분자 응집제를 투입하여 미소 플록(floc)을 거대 플록으로 응집시켜, 침전조에서 슬러지와 상등수로 분리된다. 분리된 상등수는 방류하게 되며 슬러지는 탈수기에서 여과 후 케이크는 위탁처리를 하고 여액은 집수조로 반송한다.

본 실험의 모든 수질분석은 산업현장 폐수처리장인 점과 수질환경보전법의 규제항목, 규제기준을 감안하여 수질오염공정시험법에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 크롬의 환원처리

세척공정에서 배출되고 있는 중금속 복합폐수중 크롬산이나 중크롬산과 같은 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위하여 Fig. 1의 환원조에서 H₂SO₄와 NaHSO₃를 자동

주입하여 pH 2.0 이하, ORP 250 mV로 유지하며 환원반응을 종료 후 pH 조절조으로 이송시켰다. Fig. 4는 환원제로써 NaHSO₃를 사용하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킴에 있어 시간 변화에 따른 크롬이온의 제거효율을 나타내었다. 반응시간 2.5분 경과시 6가 크롬의 제거효율은 75.93%였으며 5분, 7.5분, 10분에서 91.01%, 97.23%, 99.05%로 급격하게 증가하였으며 반응시간 15분에서 그 제거효율은 100%로 거의 완벽하게 처리가 되는 결과를 얻었다. Fig. 5는 1차 환원반응에서 시간변화에 따른 6가 크롬의 잔류농도를 나타냈다. 초기 크롬이온농도 122 mg/L, 반응시간 2.5분에서 크롬의 잔류농도는 29.37 mg/L였으며, 5분, 7.5분, 10분에서 잔류농도는 각각 10.98 mg/L, 3.38 mg/L, 1.16 mg/L였다. 반응시간 15분 이후는 잔류크롬이온 농도가 거의 검출되지 않았다. 결론적으로 환원조에서 H₂SO₄를 주입하여 pH 2로 조절하고 환원제로 NaHSO₃를 주입하여

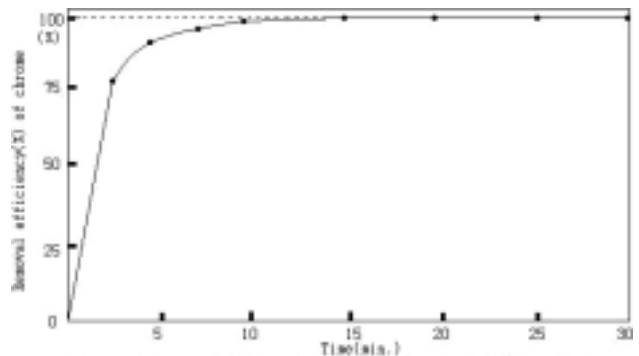


Fig. 4. Removal efficiency of chrome at various time in 1st reduction(Reduction: pH 2.0, ORP 250 mV; 2nd reaction pH 9.5).

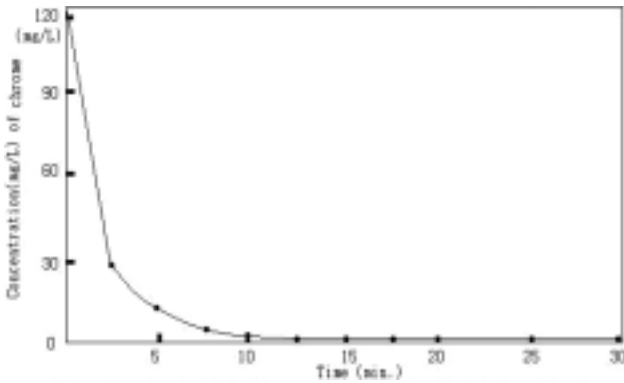


Fig. 5. Concentration of residual chrome at various time in 1st reduction(Reduction: pH 2.0, ORP 250 mV; 2nd reaction: pH 9.5).

ORP 250 mV로 자동조절하면 용이하게 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되는 결론을 얻었다. 이는 “현장처리(I)”⁶⁾의 시안착염의 알칼리염소법에 의한 시안 산화처리 후 크롬 환원처리방법에서의 크롬제거 반응조건(pH 2.0, ORP 250 mV, 반응시간 30분)과 동일한 결과를 다시 한번 확인할 수 있었다.

3.2. Fe/Zn 공침공정 처리

본 연구에서는 알칼리염소법에 의한 난분해성 시안착화합물의 산화처리 전에 이러한 시안착화합물의 처리효율을 증대시키기 위해서 오히려 시안착화합물의 반응을 촉진시켜 난용성 시안착화합물로의 공침현상을 유도하여 제거시키고자 FeSO₄와 ZnCl₂를 각각 주입하여 시안의 제거효율을 검토하였다.

Fig. 6은 6가 크롬이 3가로 환원된 크롬계수를 pH조절조로 이송시켜, 시안착염을 제거를 위하여 FeSO₄와 ZnCl₂를 각각 투입하였을 때와 FeSO₄와 ZnCl₂를 동시에 투입하였을 때 농도변화에 따른 잔류시안농도를 나타냈다. FeSO₄ 2.0 × 10⁻⁴ mol, 2.5 × 10⁻⁴ mol, 3.0 × 10⁻⁴ mol 주입하였을 때 초기 시안농도 246 mg/L에서 잔류시안농도는 각각 103.05 mg/L, 41.03 mg/L, 33.33 mg/L로 감소하였고 3.5 × 10⁻⁴ mol 주입하였을 때 41.11 mg/L로 다시 증가하는 것으로 나타났다. ZnCl₂ 2.0 × 10⁻⁴ mol, 2.5 × 10⁻⁴ mol, 3.0 × 10⁻⁴ mol 주입하였을 때 잔류시안농도는 각각 85.16 mg/L, 22.07 mg/L, 16.92 mg/L로 감소하였고 ZnCl₂ 3.5 × 10⁻⁴ mol 주입하였을 때 잔류시안농도는 28.54 mg/L로 FeSO₄주입 때와 마찬가지로 다소 증가하는 것으로 나타났다. FeSO₄/ZnCl₂를 동시에 주입하였을 경우 2.0 × 10⁻⁴ mol, 2.5 × 10⁻⁴ mol, 3.0 × 10⁻⁴ mol에서 잔류시안농도는 각각 28.43 mg/L, 4.46 mg/L, 4.34 mg/L로 감소하였고 3.5 × 10⁻⁴ mole주입하였을 때 잔류시안 농도는 5.30 mg/L로 시안의 잔류농도는 다시 증가하는 결과를 얻었다. 즉 FeSO₄, ZnCl₂, FeSO₄/ZnCl₂를 각각 주입하였을 때 주입량이 3.0 × 10⁻⁴ mol에서 최대의 시안 제거효율로 나타났으며 3.5 × 10⁻⁴ mol에서는 모두 시안의 잔류농도가 다소 증가하는 결과를 얻었다.

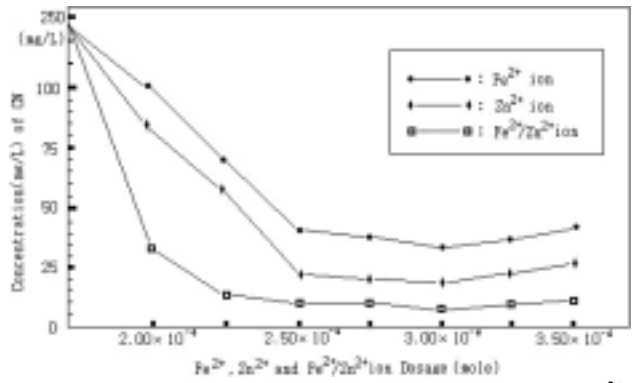


Fig. 6. Residual Concentration(mg/L) of CN at various Fe²⁺, Zn²⁺ and Fe²⁺/Zn²⁺ ion(Reaction time 30 min., pH 8.0, Mixing 240 rpm).

FeSO₄, ZnCl₂, FeSO₄/ZnCl₂의 농도변화에 따른 시안이온의 제거효율을 Fig. 7에 나타냈다. FeSO₄ 2.0 × 10⁻⁴ mol, 2.5 × 10⁻⁴ mol, 3.0 × 10⁻⁴ mol 주입하였을 때 시안의 제거효율은 각각 58.11%, 83.32%, 86.45%로서 점진적으로 증가하다가 FeSO₄를 3.5 × 10⁻⁴ mol주입하였을 때 83.29%로 다소 감소하는 결과로 나타났다. ZnCl₂ 2.0 × 10⁻⁴ mol, 2.5 × 10⁻⁴ mol, 3.0 × 10⁻⁴ mol 주입하였을 때 시안이온의 제거효율은 각각 65.38%, 91.03%, 93.12%로서 점차 증가하였으며 ZnCl₂를 3.5 × 10⁻⁴ mol주입하였을 때 제거효율은 88.40%로 감소하였다. FeSO₄/ZnCl₂를 동시에 주입하였을 하였을 때 주입농도 2.0 × 10⁻⁴ mol, 2.5 × 10⁻⁴ mol, 3.0 × 10⁻⁴ mol에서 제거효율은 각각 88.44%, 98.10%, 98.24%로 증가하였고, 3.5 × 10⁻⁴ mol에서는 97.85%로 감소하였다.

Fig. 6과 7을 종합하여 볼 때 Fe²⁺을 주입하였을 때보다 Zn²⁺을 주입하였을 때 시안이온의 제거효율이 약 6.75%의 다소 높은 결과로 나타났다. Fe²⁺, Zn²⁺을 각각 주입하였을 때보다 Fe²⁺/Zn²⁺을 동시에 주입하였을 때 Fe²⁺을 단독으로 주입하였을 때보다 시안이온의 제거효율은 약 12% 정도 높은 것으로 나타났다.

보고된 자료^{7,24~26,31~33)}에 의하면 철시안착화합물에는 Ferrocyanide[Fe(CN)₆⁴⁻]와 Ferricyanide[Fe(CN)₆³⁻]이 있다.

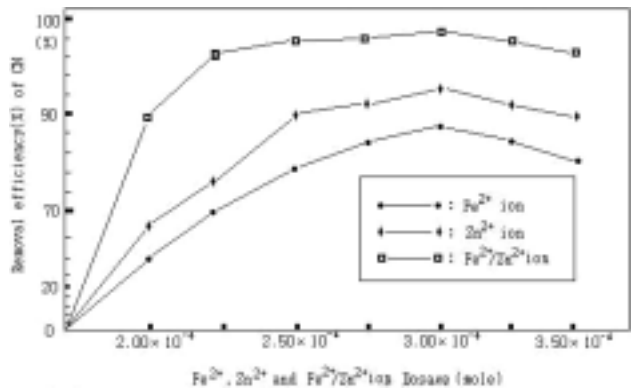
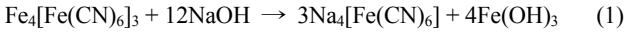
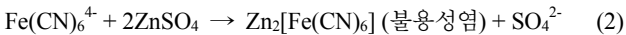


Fig. 7. Removal efficiency(%) of CN at various Fe²⁺, Zn²⁺ and Fe²⁺/Zn²⁺ ion(Reaction time 30 min., pH 8.0, Mixing 240 rpm).

Ferrocyanide나 Ferricyanide는 과잉의 제1철(Fe²⁺)을 첨가하는 한 불용성염을 생성하나 Ferricyanide에 제2철(Fe³⁺)을 가하면 용해되므로 제1철염을 사용하는 것이 좋다. pH 5.5 이상에서 cyanide농도가 pH상승과 함께 증가하는데 이러한 현상은 불용성 철시안착화합물이 알칼리에 매우 예민하여 식 (1)과 같이 해리한다.¹⁴⁾



그러나 중금속 폐수에 존재하는 Ferrocyanide와 Ferricyanide에 아연이온(Zn²⁺)을 첨가할 경우 Ferricyanide의 경우는 모두 불용성염을 생성하지 않으나 Ferrocyanide의 경우는 식 (2)와 같이 흰색의 불용성염을 생성한다.



식 (2)에서 생성된 Zn₂[Fe(CN)₆](황로시안화아연)은 약알칼리성에서도 불용성염으로서 존재하므로 철이온을 가했을 때에 비해서 처리 pH를 넓게 취하는 이점이 있다. 단 Ferricyanide는 모두 불용성염을 만들지 않으므로 Ferrocyanide으로 환원할 필요가 있다.

결론적으로 Fe²⁺ 또는 Zn²⁺를 각각 주입하였을 때보다 Fe²⁺/Zn²⁺을 동시 주입하였을 때 시안이온의 제거효율이 약 12% 정도 높는데 이는 폐수 중에 Ferrocyanide와 Ferricyanide 존재하는데, FeSO₄에 의해 Ferricyanide가 Ferrocyanide로 환원되고, 환원된 Ferrocyanide는 ZnCl₂와 반응하여 식 (2)와 같이 불용성 Zn₂[Fe(CN)₆](황로시안화아연)이 형성되어 침전 제거되기 때문으로 사료된다.

결과적으로 크롬 환원이 종료된 폐수를 pH조절조로 이송하여 난용성 시안착화합물로의 공침현상(Fe²⁺/Zn²⁺)을 유도하기 위한 조건은 pH 9.5, FeSO₄/ZnCl₂ 주입량 3.0 × 10⁻⁴ mol, Mixing 240 rpm에서 시안이온의 제거효율은 98.24% (잔류시안 농도 4.34 mg/L)로써 최대의 결과를 얻을 수 있었다.

3.3. 기타 중금속(Cu, Ni)의 처리

크롬환원 처리 및 공침 처리된 폐수 속에는 크롬이온, 철시안착화합물 이외에도 동, 니켈 등의 다양한 중금속들이 함유되어 있는바 이러한 기타중금속을 pH 9.5에서 Na₂S를 주입하여 수산화물 또는 황화물 침전으로 제거하였다.

Fig. 8에 Na₂S의 주입량 변화에 따른 잔류 Cu 및 Ni의 제거효율을 나타냈다. Cu의 경우 반응시간 30분, 반응 pH 9.5, 교반속도 240 rpm에서 Na₂S를 각각 0.5 mol, 1.0 mol, 2.0 mol 주입하였을 때 Cu의 제거효율은 각각 98.52%, 99.36%, 99.89%으로서 주입량을 증가할수록 그 제거효율이 증가하였고, Na₂S를 각각 3.0 mol, 4.0 mol 주입하였을 때 제거효율은 99.92%로 큰 변화 없이 최대의 결과를 얻었다. 반면 Ni는 상대적으로 반응이 느려 Na₂S 주입농도 0.5 mol, 1.0 mol, 2.0 mol에서 각각 75.23%, 79.33%, 85.24%

의 제거효율을 나타내었다. Na₂S 주입농도 3.0 mol, 4.0 mol 주입시 제거효율은 각각 90.03%, 93.86%로 Cu에 비해서 제거효율이 낮은 결과를 얻었다. 또한 잔류농도 측면에서는 Cu의 경우 Na₂S를 0.5 mol, 1.0 mol, 2.0 mol 주입하였을 때 초기 Cu농도 235.4 mg/L에서 잔류 Cu농도는 각각 3.75 mg/L, 1.62 mg/L, 0.27 mg/L로 감소하였고 3 mol 이상 주입시 Cu의 잔류농도는 0.20 mg/L로 최대의 결과를 얻었다. 그러나 Ni의 경우 초기농도 125.8 mg/L이 Na₂S 주입농도 0.5 mol, 1.0 mol, 2.0 mol에서 31.16 mg/L, 26.00 mg/L, 18.57 mg/L였고 Na₂S 주입농도 3.0 mol, 4.0 mol에서 Ni 잔류농도는 각각 12.54 mg/L, 7.72 mg/L 잔류하여 Cu에 비해서 상대적으로 제거효율이 떨어지는 결과를 얻었다.

Fig. 9의 pH변화에 따른 기타 중금속의 제거효율을 살펴보면 pH를 7.0부터 11.0까지 변화시켰을 때 Cu의 경우 pH 7.0, 8.0, 9.0에서 제거효율은 각각 44.58%, 82.11%, 99.76%로 급격히 증가하였고, pH 9.5, 10.0에서 99.92%, 99.91%로 최대의 제거효율로 나타났다. 이후 pH를 계속 증가시켜 pH 11.0에서 제거효율이 79.45%로 다시 감소하는 현상이 나타났다. Ni의 경우 pH 7.0, 9.0에서 77.4%, 94.32%의 제거효율을 나타냈고 pH 9.5, 10.0, 11.0에서 제거효율은 각각 94.99%, 95.06%, 74.24%로 나타났다.

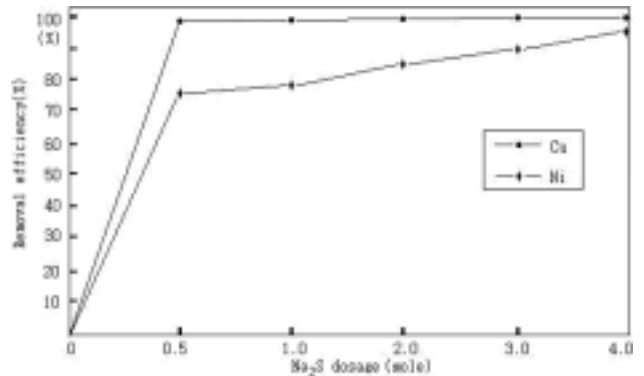


Fig. 8. Removal efficiencies of pollutants at various Na₂S dosages(Reaction pH 9.5, reaction time 30 min., Mixing 240 rpm).

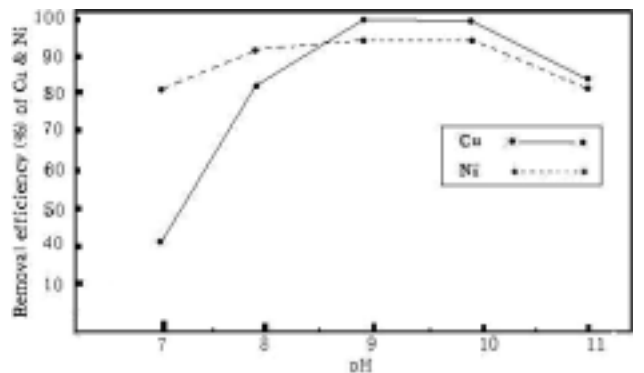


Fig. 9. Removal efficiencies of pollutants at various pH(Reaction time 30 min., Na₂S 3.0 mol, Mixing 240 rpm).

이는 pH가 증가할수록 수산화물 또는 황화물 형태의 불용성 침전물이 증가하여 제거효율은 증가하나 지나치게 pH가 높으면 오히려 불용성 침전물은 용해성 상태로 전환된다는 것을 알 수 있었다.

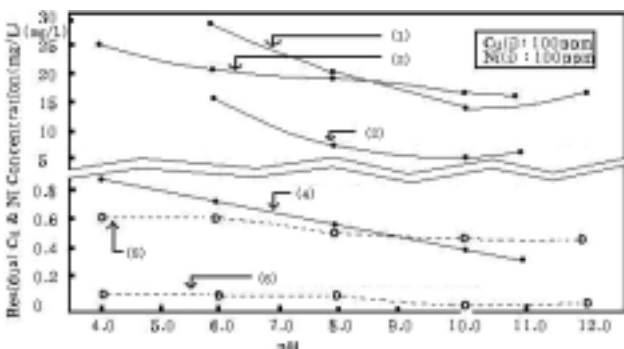
연구자료^{8,27~29)}의에 의하면 Fig. 10에서와 같이 강력한 Complexing agent의 존재는 CuS와 같은 불용성 Metal의 경우 침전에 영향을 덜 받으나 NiS와 같은 경우에는 이러한 강력한 착화합물뿐만 아니라 약한 착화합물의 존재에 의해서도 침전효과에 매우 큰 방해 받는다. 즉 CuS의 침전의 경우, 착화합물이 존재하지 않는 경우에는 pH 9와 10사이에서 0.1 mg/L 미만으로 거의 완벽하게 잡히지만 착화합물이 공존할 때에는 0.5 mg/L 이하로 약간 Cu의 제거율이 떨어지는 것을 알 수 있으나, NiS 침전의 경우 착화합물이 존재하지 않을 때에는 pH 10과 11사이에서 0.3~0.4 mg/L 정도의 Ni 잔류농도가 제거되지 않았고, 착화합물이 존재할 때에는 그 보다 훨씬 큰 pH 10과 11에서 15 mg/L에서 20 mg/L 정도의 Ni 농도가 잔류하는 것을 볼 수 있다. 또한 Ni(OH)₂의 경우에는 착화합물이 존재하지 않을 경우 pH 9와 10에서 5~6 mg/L 정도의 Ni 농도가 존재하고, 착화합물이 존재하는 경우는 그 보다 훨씬 더 높은 10 mg/L이 검출되었다.

결과적으로 Cu 및 Ni의 경우 착화합물이 존재하는 경우, 착화합물이 존재하지 않는 경우보다 침전효과에 매우 큰 방해를 받는 결과를 볼 수 있으며, 금속 황화물의 용해도는 pH로 인하여 영향을 받게 되는데 pH가 9 이하로 낮으면 용해도는 커지게 되고 pH가 10이상으로 높으면 불용성 침전물이 다시 용해성상태로 전환되는 것으로 현장 확인되었다.

결론적으로 동 및 니켈 등의 기타중금속의 처리는 반응 pH 9~10, 반응시간 30분, 교반속도 240 rpm, Na₂S주입량 3.0 mol 반응조건에서 최대의 제거효율을 얻을 수 있었다.

3.4. 알칼리염소법에 의한 시안의 산화처리

크롬환원 처리 후 Fe/Zn공침공정 처리된 처리수를 대상



(1) Ni(OH)₂ with complexing agent (2) NiS with complexing agent
 (3) Ni(OH)₂ without complexing agent (4) NiS without complexing agent
 (5) CuS with complexing agent (6) CuS without complexing agent
Fig. 10. Effect of pH on CuS, NiS and Ni(OH)₂ Precipitation conducted in the presence of various complexing agents.

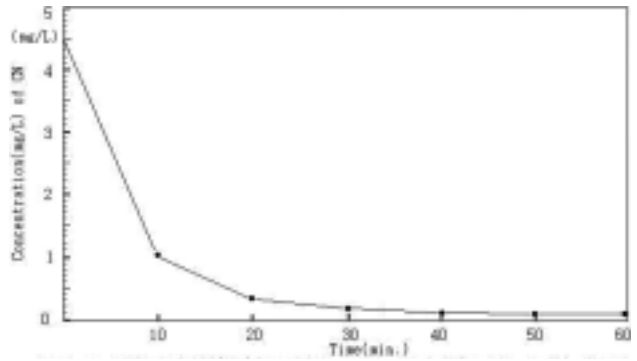


Fig. 11. Concentration(mg/L) of residual CN at various time in 2nd Oxidation(1st Oxidation: time 30 min., pH 10.0, ORP 350 mV, 2nd Oxidation: pH 8.0, ORP 650 mV).

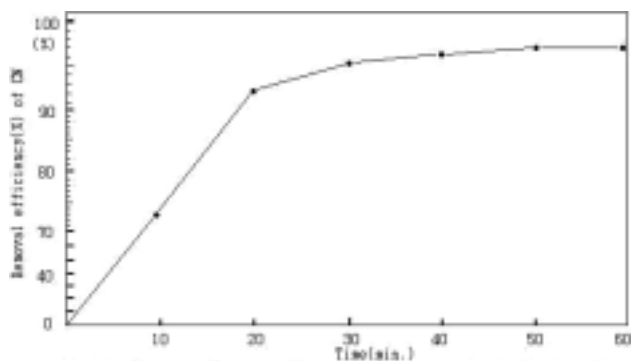


Fig. 12. Removal efficiency of cyanide at various time in 2nd Oxidation(1st Oxidation: reaction time 30 min., pH 10.0, ORP 350 mV, 2nd Oxidation: pH 8.0, ORP 650 mV).

으로 알칼리염소법에 의한 시안이온 1차, 2차 산화처리를 실시하여 시안이온의 제거효율을 검토하였다.

Fig. 11은 2차 산화반응에서 시간변화에 따른 시안이온의 제거효율을 검토하였다. 초기 시안이온농도 4.5 mg/L, 반응시간 10, 20, 30분에서 시안이온의 잔류농도는 각각 1.05 mg/L, 0.34 mg/L, 0.21 mg/L으로 점진적으로 감소하였고, 반응시간 40, 50, 60분에서 시안잔류농도는 각각 0.15 mg/L, 0.14 mg/L, 0.14 mg/L로 큰 변화가 없었다. Fig. 12는 2차 산화반응에서 시간변화에 따른 시안이온의 제거효율을 검토하였는데, 반응시간 10, 20, 30분에서 시안 잔류농도는 각각 73.75%, 92.44%, 95.33%로 증가하였고 이후 40분부터는 그 제거효율이 큰 변화 없이 96.6% 이상을 꾸준히 유지하였다. Fig. 13은 2차 산화반응에서 pH변화에 따른 시안의 제거효율을 나타내었다. pH 7.0과 pH 8.0에서는 97.78%, 96.67%로 최대의 제거효율을 나타냈으며 pH 9.0, 10.0, 11.0에서는 제거효율은 각각 73.78%, 65.78%, 62.44%로 급격히 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

결과적으로 1차 산화반응은 pH를 10 이상, 반응시간 30 분이면 용이하게 NaCN이 NaCNO로 진행되는 것으로 나타났는데 이는 Sodium cyanide(NaCN)가 Sodium hypochlorite(NaOCl)와 반응하여 바로 Sodium cyanate(NaCNO)로

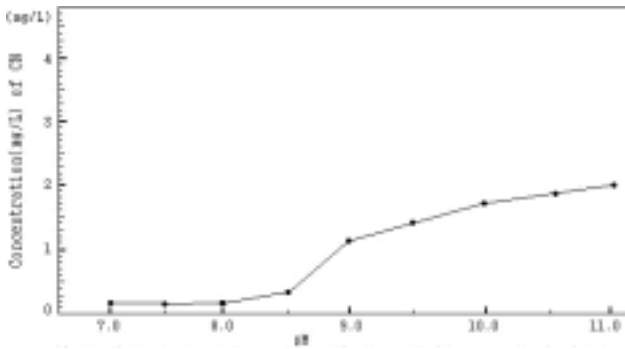
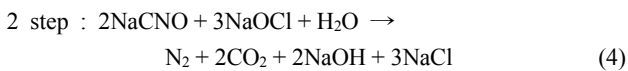
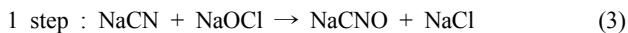


Fig. 13. Concentration(mg/L) of residual CN at various pH in 2nd Oxidation(1st Oxidation: time 30 min., ORP 350 mV, pH 10.0 2nd Oxidation: time 60 min.).

되는 것이 아니고, 먼저 Cyanogen chloride(CICN)가 형성되고, 이는 수용액속에서 HOCN(시아노산)과 HCl이 형성된다. 결국 HOCN과 HCl은 중성부근에서는 반응이 쉽게 진행하지 않으나 알칼리를 가하는 것에 의해 그 양이 많을수록 NaOCN 과 NaCl로 빨리 진행되므로 높은 pH(pH 10 이상)에서 반응이 쉽게 진행되는 것으로 사료된다.

연구자료^{9,16~19,30}에 의하면 알칼리 염소법은 염소계 산화제인 차아염소산소다(NaOCl)을 사용하여 시안이온(CN⁻)을 시안산(CNO⁻)으로 분해하는 1차 반응과 시안산을 아주 무해한 질소가스(N₂)와 탄산가스(CO₂)로 분해하는 2차 반응의 2단계 반응조작으로 분해 처리하는 방법이며 다음의 식과 같다.



2차 산화반응(step2)은 step1 반응 생성물인 시안산 나트륨을 차아염소산 나트륨에 의해 질소와 이산화탄소로 분해시키는 반응으로서 pH 7~8에서 Sodium hypochlorite (NaOCl)을 사용할 경우 용이하게 반응이 진행되었는데 이는 Sodium cyanate(NaOCN)가 낮은 pH(7~8)에서 HOCN로 존재하여 Sodium Hypochlorite와 반응, 이산화탄소(CO₂)와 Chloroamine(H₂NCl)이 형성된다. 따라서 불안정한 Chloroamine이 과잉으로 가해진 차아염소산나트륨에 의해서 산화 분해되어 질소가스(N₂)로 분해되므로 pH가 높을수록 분해속도가 느리고 pH 8부근에서 비교적 단시간에 반응이 진행되는 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 크롬환원 처리 후 Fe/Zn공침공정이 적용된 처리수를 대상으로 1차 산화반응의 최적조건은 pH 10이상, ORP 350 mV, 반응시간 30분, 2차 산화반응조건은 pH 7.0~8.0, ORP 650 mV, 반응시간 30분이면 시안이온의 잔류농도가 0.10~0.15 mg/L로 최대제거효율 결과를 얻을 수 있었고 이는 수질환경보전법상 수질매출허용기준(나 지역) 1 mg/L를 충분히 만족하는 결과를 얻었다.

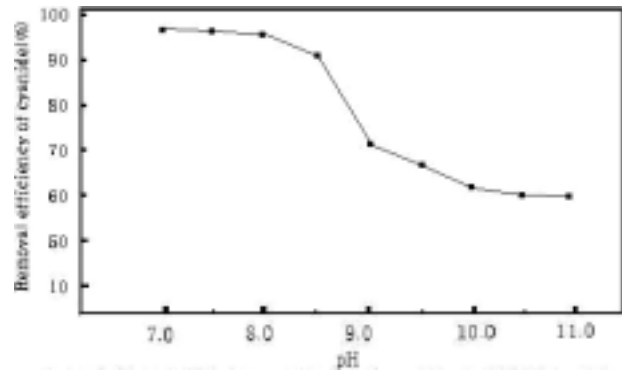


Fig. 14. Removal Efficiency of CN at various pH in 2nd Oxidation(1st Oxidation: time 30 min., ORP 350 mV, pH 10.0 2nd Oxidation: time 60 min.).

3.5. 현장처리(I)과 비교검토

3.5.1. 처리공정의 제거효율 비교

Table 2에 “현장처리(I)”과 “현장처리(II)”의 처리공정의 제거효율을 나타냈다. COD의 경우 “현장처리(I)”이 167 mg/L, “현장처리(II)”가 66 mg/L으로 “현장처리(I)”의 COD 농도가 “현장처리(II)”보다 약 2.5배 정도 높았고 잔류시안 농도 역시 각각 0.41 mg/L, 0.14 mg/L로 “현장처리(I)”이 “현장처리(II)”보다 2.9배 정도 높은 결과를 얻었다. Cu와 Cr의 잔류농도는 각각 0.10 mg/L, 0.01 mg/L로 “현장처리(I)”과 “현장처리(II)” 모두 동일한 결과를 얻었다.

이처럼 COD농도가 “현장처리(I)”의 경우 “현장처리(II)”보다 약 2.5배 높은 결과를 얻었는데 이는 “현장처리(I)”에서는 1차 시안 산화처리된 폐수의 COD농도 91 mg/L이 2차 크롬환원처리시 사용된 환원제에 의해 167 mg/L로 다시 증가된 것으로 판단되며 “현장처리(II)”의 경우 1차 크롬 환원처리후 COD농도 154 mg/L이 2차 시안 산화처리시 상당량 제거되어 최종 66 mg/L의 양호한 결과를 얻을 수 있는 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 처리공정의 효율적인 측면에서는 “현장처리(II)”가 “현장처리(I)”보다 상당히 효율적이었다.

3.5.2. 처리공정의 경제성 비교

Table 3에 약품소요량을 기본으로 한 처리공정의 경제

Table 2. Comparison with treatment efficiency between the practical processes of (I) and (II)

	Practical treatment (I)		Practical treatment (II)	
	Residual concentration (mg/L)	Removal Efficiency (%)	Residual concentration (mg/L)	Removal Efficiency (%)
COD	167	79.2	66	91.5
CN	0.41	99.8	0.14	99.9
Cu	0.10	99.9	0.10	99.9
Ni	-	-	-	-
Cr	0.01	99.9	0.01	99.9

* Residual Concentration of the effluent

Table 3. Comparison with economic efficiency between the practical processes of (I) and (II) (₩/m³, kg/m³)

	Unit price (₩/kg)	Practical treatment (I)		Practica treatment (II)	
		Amount used (kg)	Amount (₩)	Amount used(kg)	Amount (₩)
NaHSO ₃ (tech)	650	0.8	520	0.5	325
FeSO ₄ (tech)	250	0.6	150	0.6	150
NaOCl(12%)	200	17.5	3,500	1.3	260
ZnCl ₂ (90%)	150	0.4	60	0.4	60
NaOH(tech)	800	2.1	1680	1.1	880
H ₂ SO ₄ (98%)	250	1.1	275	0.4	100
Na ₂ S(tech)	800	0.5	400	0.5	400
Total		23.0	6,585	4.8	2,175

* Unit price of chemicals as based on the customer price,
 * The used Amount as determined according to the amount by ORP and PH meter.

성을 나타냈다. 처리약품비용은 “현장처리(I)”과 “현장처리(II)”에서 각각 ₩6,585/m³, ₩2,175/m³으로 “현장처리(I)”에 비해 현장처리(II)에서 67% 정도의 약품비용을 절감할 수 있었다. 대부분의 경우 시안 산화처리시 약품비용은 NaOCl의 소요량에 의해 결정이 되나,^{10,11,20~23)} “현장처리(II)”의 방법으로 처리할 경우 1차 환원 후 공침공정시 1단계로 FeSO₄에 의해 시안이온이 Ferrocyanide complex로 침전 제거되므로 2단계 시안산화시 NaOCl의 소비량이 급격히 감소한 것으로 사료된다. 또한 “현장처리(I)”에서 NaHSO₃의 소비량은 “현장처리(I)”과 “현장처리(II)”에서 각각 0.8 kg/m³, 0.5 kg/m³으로 “현장처리(II)”에 비해 “현장처리(I)”에서 1.6 배 정도 증가 하였는데 이는 “현장처리(I)”에서 1차 시안 산화시 산화제에 의해 2차 크롬 환원처리시 환원제(NaHSO₃)의 사용량이 증가한 것으로 사료되며 기타 중금속을 제거를 위한 Na₂S, NaOH, H₂SO₄ 등은 두 공정 모두 거의 동등한 양이 소모되었다.

이상의 결과에서 “현장처리(I)”보다는 “현장처리(II)”의 방법이 처리효율적인 측면이나 경제성측면에서 양호한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 “현장처리(I)”과 비교하여 크롬이온의 환원처리 후 Fe/Zn 공침공정을 적용한 처리수를 알칼리염소법처리에 의한 시안이온의 산화처리를 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 다양한 중금속이 함유된 도금폐수중 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원 처리한 결과 1차 환원반응은 환원제로써 NaHSO₃를 사용하여 pH 2.0, ORP 250 mV, 반응시간 30분에서 크롬의 제거효율은 99.0% 이상으로 거의 검출되지 않을 정도로 완벽한 처리 결과를 얻을 수 있었다.

2) 크롬환원 처리된 처리수를 대상으로 시안착염 폐수처리를 위하여 Fe/Zn에 의한 공침공정을 적용한 결과 Fe⁺² 이온 단독으로 반응시켰을 때 최대 제거효율은 Fe⁺² 이온 3.0 × 10⁻⁴ mol에서 86.45%(잔류시안농도 33.33 mg/L)였고, Zn²⁺ 이온의 경우 최대 제거효율은 Zn²⁺ 이온 3.0 × 10⁻⁴ mol에서 93.12%(잔류시안농도 16.92 mg/L)로 나타났으나 Fe²⁺/Zn²⁺ 이온을 동시 반응시켰을 때에는 Fe²⁺/Zn²⁺ 이온 3.0 × 10⁻⁴ mol에서 98.24%(잔류시안농도 4.34 mg/L)의 최대 제거효율을 나타내었다.

Fe²⁺ 또는 Zn²⁺를 각각 주입하였을 때보다 Fe²⁺/Zn²⁺을 동시 주입하였을 때 시안이온의 제거효율이 약 12% 정도 높은데 이는 폐수 중에 Ferrocyanide와 Ferricyanide 존재하는데, FeSO₄에 의해 Ferricyanide가 Ferrocyanide로 환원되고, 환원된 Ferrocyanide는 ZnCl₂와 반응하여 불용성 Zn₂[Fe(CN)₆] (웨로시안화아연)이 형성되어 공침처리된 결과로 사료된다.

3) 크롬환원처리 및 공침공정 처리된 폐수에 존재하는 기타 중금속(동, 니켈)을 제거하기 위해 Na₂S에 의한 황화물 및 수산화물 침전으로 제거를 유도한 결과 pH 9.5에서 Cu의 경우 Na₂S 3.0 mol에서 99.9%, Ni의 경우 Na₂S 4.0 mol에서 93.86%의 최대 제거효율을 얻었다.

4) 잔류시안착염의 산화처리를 위한 알칼리염소법의 최적조건은 1차 산화반응은 pH 10.0 이상, 반응시간 30분, ORP 350 mV, 2차 산화반응은 pH 8.0 이하, 반응시간 30분, ORP 650 mV으로 이때 시안 제거효율은 95.33%(잔류시안농도 0.21 mg/L)로 최대 제거효율을 얻을 수 있었다.

5) “현장처리(I)”과 비교하여 처리효율 및 경제성을 비교한 결과 처리효율의 경우 Cu, Cr는 두 공정 모두 비슷한 결과를 얻었으나 잔류 COD 및 시안농도의 경우 “현장처리(I)”에서 각각 167 mg/L, 0.41 mg/L, “현장처리(II)”에서 각각 66 mg/L, 0.14 mg/L로 “현장처리(II)”에서 훨씬 효과적이었고 경제적인 측면에서도 “현장처리(I)”보다 “현장처리(II)”에서 67%의 약품비용을 절감 할 수 있었다.

결론적으로 중금속 복합폐수 중 시안착염은 알칼리염소법으로 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률의 수질배출허용기준(“나”지역) 1.0 mg/L 이하로 처리가 불가능 하였다. 그러나 공침공정을 이용한 “현장처리(I)”과 “현장처리(II)” 모두 수질배출허용기준 이하로 처리가 가능하였으나 “현장처리(I)”보다는 “현장처리(II)”공정이 처리효율 및 경제성 측면에서 모두 양호하다는 것을 현장 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. 한국과학기술원, “중금속 함유 폐수의 처리 및 회수기술 개발,” 환경부, pp. 23~24(1999).
2. Dobson, J. G., “The treatment of cyanide wastes by chlorination,” *Sewage Works J.*, **19**, 1007(1947).
3. 김광진, “산화환원제에 의한 도금폐수의 처리효과에 관한 연구,” 한양대학교 환경과학대학원 석사학위논문, pp. 5~8(1984).

4. 환경부, 수질관리교재, 환경보건협회, pp. 102~112(1997).
5. Grieves, R. B. and Bhattacharyya. D., "Precipitate Flotation of Complexed Cyanide," *Sep. Sci. Technol.*, **301**, Aug.(1969).
6. 이종철, 강익중 "아연백법 및 공침공정을 이용한 복합 중금속-시안착염 폐수의 현장처리(I)," *대한환경공학회지*, **29**(12), 1381~1389(2007).
7. 장순걸, 도금폐수의 공동처리방법 개선에 관한 연구, 부경대학교 석사학위논문(1996).
8. Young Ku and Robert W. Peters, "The effect of complexing agents on the precipitation and removal of Copper and Nickel from Solution," *Particular Science and Technology*, **6**, 441~466(1988).
9. Purnendu Bose, M Aparna Bose et. al., "Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide," *Advances in Environmental Research*, **7**, 179~195(2002).
10. Janson, C. E., "Treatment of Heavy Metals in Wastewater," *Environmetal Progress*, **1**(3), 212~216(1982).
11. Patterson, J. W., "Wastewater Treatment Technology," Ann Arbor Science(1978).
12. 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).
13. Nemerow, N. L., *Industrial Water Pollution Addison-Wesley*(1978).
14. 홍종순, 이규성, 차웅현, 김성수, "수질오염 방지기술," *동화기술*, 서울, p. 148(1989).
15. Vandeventer, J. S. J., and Vandermerwe, P. F., "Kinetic-Model for the Decomposition of Cyanide During the Elution of Gold from Activated Carbon," *Separation Science and Technology*, **30**(6), 883~898(1995).
16. Coulter, K. R., "Pollution Control and the Plating Industry," *Plating*, **57**, 1197~1202(1970).
17. Palla, L. T. and Spicher, R. G., "Cyanide Treatment in Profit and Cure," Presented at 26th Ind. Waste Conf. Purdue Univ.,(1971).
18. Green, J. and Smith, D.H., "Processes for the Detoxification of Waste Cyanides," *Meta Finishing J.*, **18**, 229~232(1972).
19. Araya H., "Subsidiary Formation of Trihalomethanes by Oxidation Decomposition Using Sodium-Hypochlorite of Liquid Waste Containing Cyanide," *Nippon Kagaku Kai-shi*, **5**, 402~406(1995).
20. 김영환, 김복수, 폐수처리장치 계획과 설계, 국제이연사, 서울, pp. 185~187(1979).
21. 조순행, 유희찬, "공침현상을 이용한 중금속 폐수의 처리," *대한환경학회지*, **10**(1), 59~68(1988).
22. Patterson, J. W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*, 2nd Ed., Butter-Worth Publishers, Boston, pp. 115~123(1985).
23. 김동, "공해폐수처리," 공해대책연구소, 17, p. 316(1985).
24. Guroland, M. D. and Bremen, W. M., "A Review of Metal Precipitation Chemicals for Metal-finishing Application," *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 804(1985).
25. Merrill, D. T., "Field Evaluation of Arsenic and Selenium Removal by Iron Coprecipitation," *J. WPCF*, **58**(1), 18~26(1986).
26. Benjamin, M. M., "Adsorption and Surface Precipitation of Metals on Amorphous Inon Oxyhydroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **17**(11), 686~692(1983).
27. Swallow, K.C., "Sorption of Copper and Lead by Hydrous Ferric Oxide," *Environ. Sci. Technol.*, **14**(8), 744~749(1975).
28. LeGendre, G. R. and Runnells, D. D., "Removal of Dissolved Molybdenum from Wastewater by Precipitates of Ferric Iron," *Environ. Sci. Technol.*, **9**(8), 744~749(1975).
29. Sridharan, N. and Lee, G. F., "Coprecipitation of Organic Compounds from Lake Water by Inon Salts," *Environ. Sci. Technol.*, **6**(12), 1031~1034(1972).
30. Daj, W. and Richard, J. F., "Cyanide Destruction in Plating by Hot Alkaline Chlorination," Triad Eng. Inc., Milwaukee(1991).
31. 조용덕, 전이원소에 의한 시안착화합물의 폐수처리 공정, 한양대학교 석사학위논문(2003).
32. 令井雄一, 鍍金技術便濫, 電氣書院, p. 487(1971).
33. 환경부, 수질관리, pp. 93~101(1997).