

ORIGINAL ARTICLE

## 염소산화공정을 이용한 도금폐수의 중금속 제거 특성

정병길 · 이승원 · 윤권감 · 정진희<sup>2)</sup> · 김정웅<sup>1)</sup> · 최영익<sup>2)</sup>\*

동의대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>국제기산(주), <sup>2)</sup>동아대학교 환경공학과

## Break Point Chlorination (BPC) Characteristics for Heavy Metals Removal in Plating Wastewater Treatment

Byung-Gil Jung, Seung-Won Lee, Kwon-Gam Yun, Jin-Hee Jung<sup>2)</sup>, Jeong-Woong Kim<sup>1)</sup>, Young-Ik Choi<sup>2)</sup>\*

Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

<sup>1)</sup>KookJeGiSan Co, Ltd., Busan 49486, Korea

<sup>2)</sup>Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

### Abstract

In this research, heavy metals and T-P removal characteristics of plated wastewater are derived using BPC(Break Point Chlorination) process. AA sedimentation pond outflow(Influence) was evaluated for the removal efficiency of heavy metal(Ni) and T-P at a reaction time of 25 minutes by NaOCl input volume(9, 11, 13 and 15 mL). In the case, the higher the NaOCl input volumes, the higher the ORP values were maintained and the higher the removal efficiency tended to be. On the other hand, T-P was judged to have a low relationship between the ORP value and the removal efficiency. In addition, the efficiency of removal heavy metals and T-P in the plated wastewater by injecting 10 mL, 15 mL, 20 mL and 25 mL NaOCl, increased as the amount of NaOCl injected increased, the amount of NaOH input for pH increased. It was found that suspended solid in effluence also increased. It was also observed that the color of the plating wastewater changed from yellowish green to green to charcoal gray to black as the amount of NaOCl injected increased. Treatment characteristics of the reaction time, the longer the reaction time with the substance to be treated after the input of NaOCl, the more the heavy metal removal efficiency tended to increase. Through XRF analysis of the sludge, the constituents in the sludge such as NaCNO, CNCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>, 2Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> and 2NaNO<sub>3</sub> will be analyzed in detail, and the mechanisms of the reaction between the plated wastewater and the complex compound will be elucidated.

**Key words** : BPC (Break Point Chlorination), Jar-teat, NaOCl Input Volume, Plating wastewater

### 1. 서론

도금산업에서 필연적으로 발생하는 도금폐수는 유해한 오염물질을 다량 포함하고 있으며, 특히 특정수질오

염물질로 분류되는 시안 및 중금속의 착화합물과 난분해성 유기물질을 함유하고 있다. 도금폐수는 CN, Cu, Ni, Cd, Co, Cr, Fe, Pb 및 Zn 등과 같은 인체에 해로운 중금속을 포함하고 있으며, 특히 국내의 경우 대부분의 도금

Received 7 October, 2020; Revised 29 October, 2020;

Accepted 9 November, 2020

\*Corresponding author: Young-Ik Choi, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 49315, Korea

Phone: +82-51-200-7675

E-mail: youngik@dau.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Table 1.** Characteristics of plating wastewater components

(Unit : mg/L)

Item	pH	CN	Cr	Cu	Zn	COD	T-N	T-P	
Influent Wastewater	CN-Based	10 ~ 12	201	-	45	92	441	306	24
	Cr-Based	3 ~ 6	-	250	35	78	250	160	40
	AA-Based	2 ~ 4	-	-	88	356	272	360	96
Effluence	7±0.5	0.15	0.01	0.1	0.1	50	35	2	
Effluence Standard	5.8 ~ 8.6	1 or less	2 or less	3 or less	5 or less	130 or less	60 or less	8 or less	

**Table 2.** BPC influence Characteristics of plating wastewater components

Item	Unit	Concentration	
		Range	Average
Water temperature	°C	21.6~24.3	22.6
pH	-	9.18~9.40	9.26
ORP	mV	-82.6~34.3	-9.32
Ni	mg/L	16.17~57.19	36.33
Cu	mg/L	D.L.L. ~ 1.30	0.50
Zn	mg/L	D.L.L. ~ 2.74	1.06
Ca	mg/L	734.60 ~ 2,629.00	1,406.69
T-P	mg/L	10.37~57.83	28.74

D.L.L. : Detection Limit Less(&lt;0.000)

폐수 배출업소는 영세하며 시안 함유폐수를 적정 처리하지 못하는 경우가 많다(Ministry of Environment, 2020). 소규모 영세 도금업체들 대부분은 도금폐수 처리를 위한 충분한 자원과 전문 인력을 갖추고 있지 못하기 때문에, 관리 부주의와 관로 노후화로 인해 혼합 폐수가 발생되어 처리에 어려움을 겪는 경우가 많으며, 처리를 하더라도 대부분 전통적인 약품처리 방식에만 의존하여 처리하고 있어서 기술적으로 도금폐수의 처리수준이 매우 낮은 현실에 있다. 미국, 유럽, 일본 등 선진국(Qin et al., 2018)들을 중심으로 도금폐수 처리기술들이 개발되었으며, 도금폐수 처리의 국내기술은 대부분 선진국의 기술이 대부분 동등한 수준에서 이루어지고 있는 실정이다. 최근 국내 실정에 맞는 도금폐수 처리기술을 개발하기 위하여 많은 연구(Kim, 2013,2014; Jang, 2019) 및 실증설비기술들이 고안되고 있으나, 대부분 실험실 규모의 제한된 조건에서 이루어진 기술이기 때문에 실제 현장에 적용가능하며, 경제성이 있는(저비용으로 고효율을 얻을 수 있는) 도금폐수 처리기술의 개발이 필요한 상황

이다. 현재 도금폐수처리공정 중 처리비용 및 처리효율의 중요성이 가장 높은 단위공정은 염소산화공정(BPC : Break Point Chlorination)으로, 특히 염소산화공정 내 NaOCl 투입량 결정 시 ORP (Oxidation-Reduction Potential) 및 pH 측정값을 기준으로 약품투입량을 결정할 뿐만 아니라 원수 수질변동 폭이 커 대응하기가 쉽지 않아 약품투입방법 및 투입량 개선 등 적정 운전조건에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다. 본 연구에서는 BPC 공정을 이용하여 도금폐수 내 중금속 제거특성을 연구하였으며, 이에 따른 최적 공정 조건(반응시간, ORP 등)을 산정하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 도금폐수

본 연구에서는 B시 소재의 도금산업단지 내에서 발생되는 도금폐수 처리하고자 하며, 발생하는 폐수의 종류는

크게 CN계 폐수, 일반 Cr계 폐수, 산알칼리 폐수 및 경질 Cr계 폐수 등으로 나눌 수 있다. 2019년 도금폐수의 수질현황은 아래 Table 1에 제시하였다. 주요 처리대상 수질오염물질로는 CN, Cr, Ni, Zn, Cu, COD, T-N 및 T-P 등이다. 본 실험기간동안(33번의 실험 중) 대상원수인 AA 침전조 유출수(BPC 반응조 유입수)의 수질분석 결과를 Table 2에 나타내었듯이 수온은 평균 22.6(21.6~24.3)℃, pH는 평균 9.26(9.18~9.40), ORP는 평균 -9.32(-82.6~34.3) mV, Ni는 평균 36.33(16.17~57.19) mg/L, P는 평균 28.74(10.37~57.83) mg/L로 변화의 폭이 매우 컸다.

또한 도금폐수 처리공정은 Fig. 1에 나타내었으며, BPC 공정은 차아염소산나트륨(NaOCl)을 이용한 암모니아성 질소 및 COD, 결합형 화합물 등을 산화, 분해, 응집, 침전공정으로 오염 부하량이 저감된 처리수를 생물 반응조로 유입한다.

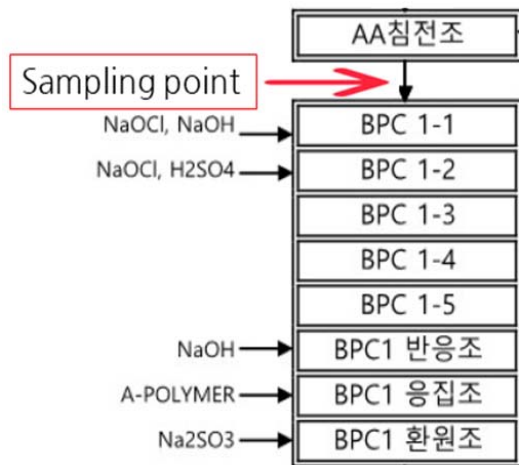


Fig. 1. Plating wastewater treatment process by BPC reactor.

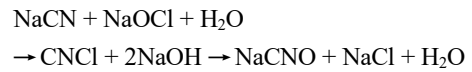
2.1.2. 사용약품

도금폐수에는 보통 유기물 및 부유물질 등을 함유하고 있어 탁하거나 색상을 띠고 있는 경우가 있을 뿐 아니라 목적성분들이 흡착되어 있거나 난분해성의 착화합물(Complex Compound) 또는 착이온 상태로 존재하는 경우가 있기 때문에 산화제(NaOCl)를 이용하여 착화합물을 형성하고 있던 중금속류를 이온 상태로 분해하여 수중에 존재하게 된다.

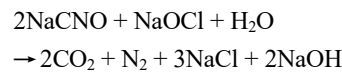
일반적으로 도금폐수 처리 시 CN을 산화시키기 위해

석회나 가성소다로 폐수의 pH를 11 정도로 높인 후 NaOCl을 주입시킨다. 만약 폐수 내 다른 금속이 존재하면 시안착화합물을 만들며 시안의 산화를 방해하므로 더 많은 염소이온을 필요로 하며, 이때 다음과 같은 2단계 반응이 일어난다.

○ 1단계(pH 10 이상, ORP 500~600 mV) :



○ 2단계(pH 8.5~9.5, ORP 650~850 mV) :



도금폐수는 금속류 뿐 아니라 세정제로 사용되는 시안나트륨(NaCN), 질산(HNO<sub>3</sub>), 염화암모늄(NH<sub>4</sub>Cl) 등으로 인하여 폐수중 시안과 질소가 고농도로 존재하며 기존의 차아염소산 나트륨을 투입하는 약품산화방법을 사용할 경우 경제성이 매우 낮아지는 문제점이 있다(Bae and Lee, 2009; Kim and Song, 2010).

본 연구에서는 NaOCl 주입량의 변화에 따른 중금속의 제거효율과 이때 ORP, pH 변화도 같이 관찰하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험장치

본 연구에서는 B시에서 운영되고 있는 도금폐수 처리 공정 중 BPC 공정에서의 중금속 제거효율을 관찰하였으며, 이때 NaOCl의 최적 주입량을 평가하였다. 이때 유입수는 AA 침전조 유출수(BPC 반응조 유입수)를 대상으로 응집실험(Jar Test : model JT-M6C, DAIHAN SCIENTIFIC Co., Ltd, Korea)을 실시하였다. 분석장비는 여과지[model TY5A-110, ADVANTEC No.5A (7μm), Japen]로 여과한 시료를 ICP-OES 분석장비(model I CAP 6300, Thermo fisher scientific, Co. Ltd., USA)를 이용하여 수질분석을 실시하였다. 약품 투입량 및 투입방법에 따른 도금폐수의 응집특성 및 최적 응집조건을 평가하기 위한 응집장치사진은 Fig. 2에 나타내었다.

2.2.2. 실험방법

약품투입량 및 투입방법에 따른 도금폐수의 응집특성 및 최적 응집조건을 평가하기 위한 실험조건을 정리하여

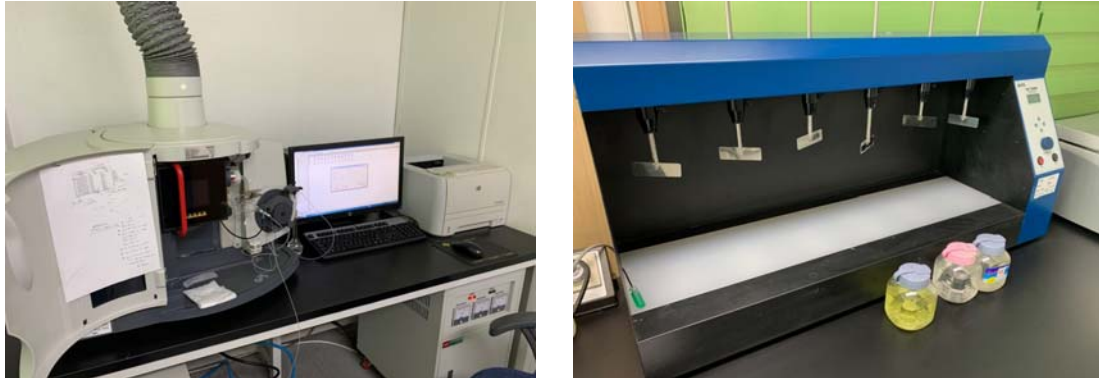


Fig. 2. Coagulation tests of plating wastewater in this research.

Table 3. Aggregation experimental conditions for BPC process

Item	Experimental Method	Measurement item
Experimental condition 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Treatment characteristics of plated wastewater by NaOCl input Volume(put in once).</li> <li>- Sample volume : 1 L</li> <li>- Stirring speed : 120 rpm</li> <li>- NaOCl input Volume : 9, 11, 13, 15 mL</li> <li>- Reaction time : 25 min.</li> <li>- Reaction for 3minutes after polymer input</li> <li>- After filtering with filter paper(5B), analyze with ICP-OES</li> </ul>	Ca, Cu, Ni, P, Zn
	<ul style="list-style-type: none"> <li>· NaOCl input Volume : 10, 15, 20, 25 mL</li> <li>- Reaction time : 25 min.</li> <li>- Reaction for 3minutes after polymer input</li> <li>- After filtering with filter paper(5B), analyze with ICP-OES</li> </ul>	Ca, Ni, P
Experimental condition 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Treatment characteristics of plated wastewater by reaction time with NaOCl input volume(put in once)</li> <li>- Sample volume : 1 L</li> <li>- NaOCl input Volume : 9, 11, 13, 15 mL</li> <li>- Stirring speed : 120 rpm</li> <li>- Reaction time : 25, 55, 85 min.</li> <li>- Reaction for 3minutes after polymer input</li> <li>- After filtering with filter paper(5B), analyze with ICP-OES</li> </ul>	Ca, Cu, Ni, P, Zn

Table 3에 나타내었다. 실험은 사용되는 약품투입량, 반응시간, pH 및 ORP를 고려하여 진행하였다. 먼저 첫 번째 실험조건에서는 Sample volume 1 L에 NaOCl을 각각 9 mL, 11 mL, 13 mL 및 15 mL를 한 번에 주입하여 25분간 반응시켜 남아있는 중금속류 및 T-P를 분석하였다. 추가 실험으로 NaOCl 투입량을 첫 번째 조건에 비해 범위를 확대하여 같은 조건에서 중금속 제거효율을 확인하였다. 또한 두 번째 실험에서는 1번과 같은 조건에서 NaOCl과의 반응시간을 각각 25분, 55분, 85분으로 변

화시켜 중금속 제거율을 확인하였으며, 이때 pH 및 ORP의 변화도 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. NaOCl 주입량(초기 일시주입)에 따른 도금폐수의 처리 특성

3.1.1 NaOCl 주입량 : 9 mL, 11 mL, 13 mL 및 15 mL AA 침전조 유출수(원수)를 대상으로 NaOCl 주입량

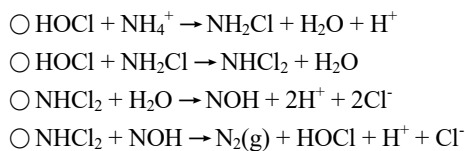
**Table 4.** Comparison of removal efficiency with heavy metal by NaOCl input volume(9 mL, 11 mL, 13 mL and 15 mL) (unit : mg/L)

NaOCl input volume		Ca	Cu	Ni	P	Zn
9 mL	Influence	2,629.00	1.05	24.09	31.45	0.88
	Effluence	2,578.00	0.89	8.35	26.69	D.L.L.
	Removal efficiency(%)	1.9	15.2	65.3	15.1	100.0
11 mL	Influence	2,336.00	0.10	16.17	42.31	1.33
	Effluence	1,817.00	0.09	4.95	20.27	D.L.L.
	Removal efficiency(%)	22.2	10.0	69.4	52.1	100.0
13 mL	Influence	2,285.00	0.17	19.12	39.52	1.33
	Effluence	291.90	0.06	7.87	8.71	D.L.L.
	Removal efficiency(%)	87.2	64.0	58.9	78.0	100.0
15 mL	Influence	2,580.00	0.22	22.49	33.98	0.8
	Effluence	130.10	0.05	5.09	21.00	D.L.L.
	Removal efficiency(%)	95.0	77.3	77.4	38.2	100.0

D.L.L. : Detection Limit Less(<0.000)

(초기 일시주입)에 따른 처리특성을 평가한 결과를 Table 4 및 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 NaOCl 주입량에 상관없이 전체적으로 수온은 약간씩 상승하는 경향을 보였으며, 수온 상승은 NaOCl 주입에 따른 산화반응으로 인한 결과로 판단된다. 또한, pH는 일시적으로 증가하였다가 점차적으로 감소한 후 일정한 수치를 나타내었다. NaOCl의 pH는 10~11정도로 물과 반응하면 NaOH가 생성( $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOCl} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$  또는  $\text{HOCl} \leftrightarrow \text{OCl}^- + \text{H}^+$ )되기 때문에 pH가 증가하거나 감소하게 되며, NaOCl이 물에 녹을 때 산화와 살균의 역할을 하는 차아염소산(HOCl)과 활성이 적은 차아염소산염이온(OCl<sup>-</sup>)의 두 가지 물질이 형성되는 것으로 알려져 있다.

이때 BPC공정에서 사용되는 NaOCl의 반응특성에서 나타나고 있다. 본 연구에서 사용된 도금폐수는 암모니아성 질소의 농도가 매우 높아, 염소주입법(White, 1986)과 같은 원리 암모니아성 질소를 질소가스로 제거시킨다.



암모니아 제거반응 시 pH는 상승하게 되며 본 연구에서 pH 상승은 암모니아 질소제거구간으로 예상되며 본 연구에서 암모니아 질소의 제거시간은 NaOCl 15 mL 주입 시 반응시간 2분인 것으로 나타났다.

NaOCl 주입량을 9 mL 및 11 mL로 제한했을 때 pH 및 ORP의 변화를 Fig. 3[(a) 및 (b)]에 나타내었다. 먼저 pH의 경우 NaOCl 주입량이 많은 11 mL에서 pH의 상승 후 하락하는 시간이 짧았으며(20초) 또한 ORP 역시 짧은 시간에 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 주입된 조건과 13 mL 및 15 mL를 주입한 조건에서 ORP의 변화 차이는 크게 나타나지 않았다. 이에 따른 중금속(Ca, Cu, Ni 및 Zn) 제거 효율 역시 9 mL(1.9%, 15.2%, 65.3% 및 100.0%)에 비해 11 mL(22.2%, 10.0%, 69.4% 및 100.0%) 주입되었을 때 높은 효율을 보였다.

Fig. 3[(c) 및 (d)]에서는 NaOCl의 주입량을 각각 13 mL와 15 mL로 주입하였을 때 비교해본 결과 15 mL 주입 시 ORP의 변화가 반응 초기에 급격하게 나타났으며, 이후 점차적으로 올라가는 경향을 나타낸 반면 13 mL에서는 2분 30초에 약 580 mV의 ORP에서 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이때 중금속(Ca, Cu, Ni 및 Zn) 제거효율은 13 mL(87.2%, 64.0%, 58.9% 및 100.0%)에 비해 15 mL (95.0%, 77.3%, 77.4% 및 100.0%) 투입 시 높은 비율을 나타내었다. 이는 복합도

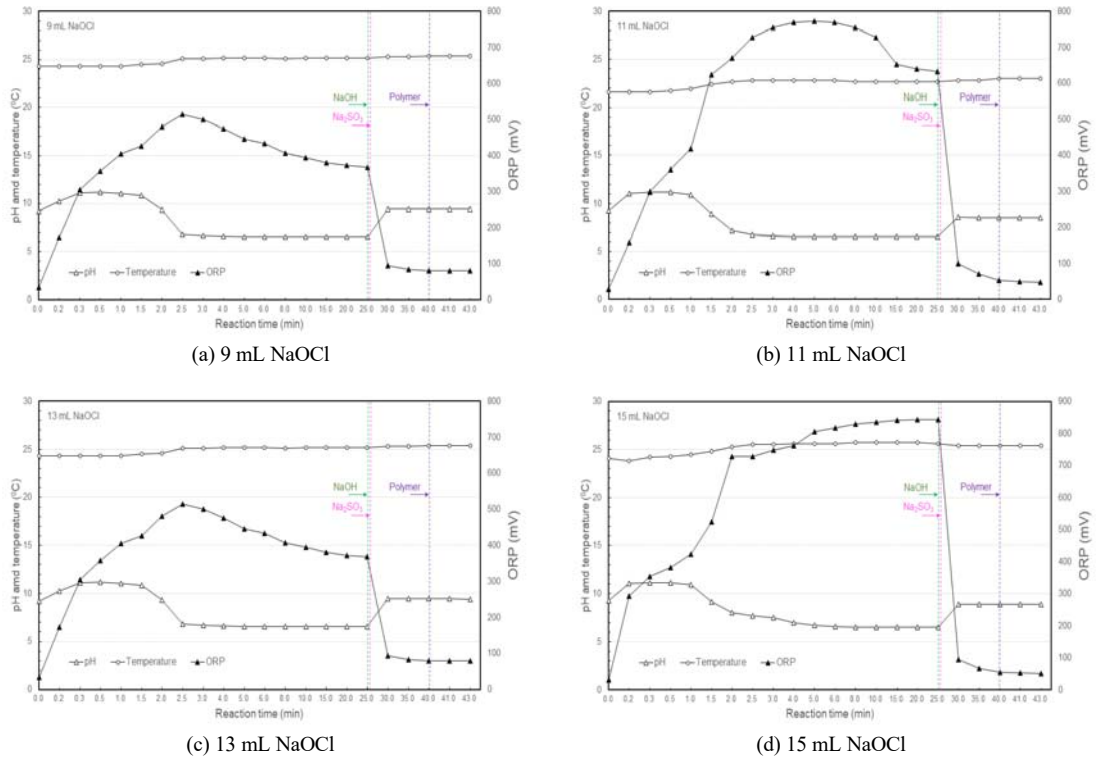


Fig. 3. Changes in pH, ORP and water temperature depending on NaOCl input volume(9 mL, 11 mL, 13 mL and 15 mL).

금폐수 처리를 위한 전기-펜톤산화 처리공정을 이용한 Kim(2014)의 연구결과에서 보논바와 같이 Ni 및 Zn의 제거효율은 59.8%(48 mg/L → 19.3 mg/L) 및 99.5% (126 mg/L → 0.6 mg/L)에 비해 본 BPC 공정에서의 연구결과인 Ni(77.4%) 및 Zn(100.0%) 제거효율이 높은 것으로 나타났다. pH 역시 NaOCl 13 mL에 비해 15 mL 주입 시 pH가 반응 20초에 11까지 상승하였고, 이후 1분 30초까지 유지하였으며 이후 반응시간 1분 만에 급속히 감소하는 패턴을 보여주고 있다.

3.1.2 NaOCl 주입량 : 10 mL, 15 mL, 20 mL 및 25 mL

AA 침전조 유출수(원수)를 대상으로 NaOCl 주입량 (10 mL, 15 mL, 20 mL 및 25 mL)에 따른 처리특성을 평가한 결과를 Table 5 및 Fig. 4에 나타내었다. 본 실험에서는 NaOCl이 과다하게 주입되었을 때 과산화반응이 나타나는 현상을 알아보기 위한 실험이다.

실험결과 NaOCl 주입량이 증가할수록 중금속 제거

효율은 높아지는 경향을 보였으며, 그중 Ni의 경우 각각 75.7%, 95.0%, 98.8% 및 100.0%의 제거효율을 나타내었다. 또한 NaOCl 주입량이 증가할수록 NaOH 투입량도 증가할 뿐 아니라 응집 시 발생하는 수중 부유물질 및 슬러지 발생량도 증가하는 것으로 나타났다. 폐수의 색깔은 NaOCl이 증가할수록 연두색 → 녹색 → 진회색 → 검정색으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 25 mL NaOCl 주입 시 과산화로 인해 실험대상 도금폐수 및 응집 침전된 슬러지가 모두 검은색으로 변화된 것으로 판단된다. 10 mL 및 15 mL NaOCl 주입 시 녹색계열의 색깔을 띄게 되는데, 이는  $Ni^{2+}$  용액에 알칼리를 가하면  $Ni(OH)_2$ 의 녹색 젤 형태(밝은 사과 색을 가진 고체화합물)로 침전되어 결정화[ $Ni^{2+}(aq) + 2OH(aq) \rightarrow Ni(OH)_2$ ] (Chemical Book; Titanium Technology Industries)된 것으로 보인다. 특히, Cu는 약 pH 5.6에서 수산화물인  $Cu(OH)_2$  형태로 침전되고, Ni은 pH 약 7.6 이상이 되면  $Ni(OH)_2$  형태로 침전되는 것으로 알려져 있다(Jeong et

**Table 5.** Comparison of removal efficiency with heavy metal and T-P by NaOCl input volume(10 mL, 15 mL, 20 mL and 25mL)

NaOCl input volume (mL)	Concentration(mg/L)			Removal efficiency(%)		
	Ca	Ni	P	Ca	Ni	P
Influence	1,816.00	45.91	10.70	-	-	-
10	1,827.00	11.14	9.40	-0.6	75.7	12.2
15	1,501.00	2.31	1.07	17.3	95.0	90.0
20	1,406.00	0.55	D.L.L.	22.6	98.8	100.0
25	1,289.00	D.L.L.	D.L.L.	29.0	100.0	100.0

al., 2004; Espiniza et al., 2012).

일반적인 도금폐수 내 CN, P, Cr 및 N의 경우 NaOCl 과 반응할 경우 화학반응식은 아래와 같다.

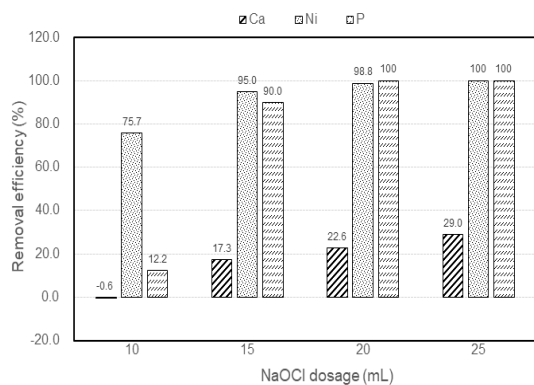
- 시안 산화물(NaOCl)과 반응  
 $NaCN + NaOCl \rightarrow NaCNO + NaCl$   
 $HCN + NaOCl \rightarrow CNCl + NaOH$
- 인 산화물(NaOCl)과 반응  
 $H_3PO_4 + 3NaOCl \rightarrow Na_3PO_4 + 3HClO$
- 크롬 산화물(NaOCl)과 반응  
 $Cr(OH)_4 + 2NaOCl \rightarrow CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$   
 $2Cr(OH)_3 + 3NaOCl + 4NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3NaCl + 5H_2O$
- 질소 산화물(NaOCl)과 반응  
 $Ca(NO_3)_2 + 2NaOCl \rightarrow Ca(ClO)_2 + 2NaNO_3$

전체적으로 Ni 및 T-P 제거효율(배출허용기준) 및 경 제성을 고려할 때 15 mL NaOCl이 최적의 주입량을 나 타내었으며, 실제 약품투입 시 원수 성상변화에 따라 NaOCl 주입량이 달라질 수 있으므로 슬러지의 색깔이 진회색 또는 검은색으로 변화하지 않는 녹색을 띄는 정 도까지 NaOCl 투입량을 결정하는 것이 바람직할 것으 로 판단된다.

**3.2. NaOCl 주입 후 반응시간에 따른 도금폐수의 처리 특성**

AA 침전조 유출수(원수)를 대상으로 NaOCl 주입량 (초기 일시주입) 및 반응시간 Table 6 및 Fig. 6에 나타 내었다. 실험은 주입량(9 mL, 11 mL, 13 mL 및 15 mL) 을 일시 주입하여 각각 25분, 55분, 85분의 반응시간을 설정하여 중금속 및 인제거 특성을 평가하였다. Fig.6(a) 에서는 9ml NaOCl을 주입하여 반응시간 25, 55, 85 min 후 Ca, Cu, Ni, P 및 Zn을 제거효율을 확인하였다. 25분 반응시간에 Zn의 제거효율이 55, 85분 보다 좋은 결과가 나타났다. Fig.6(b)에서는 반응시간에 따른 Ca, Cu, Ni, P 및 Zn의 제거효율은 별 차이가 없었다. Fig.6(c) 및 Fig.6(d)에서는 반응시간이 길면 중금속 및 인제거 조금씩 좋아지는 결과가 나타났다.

실험결과 NaOCl 주입 후 처리대상물질과의 반응시 간에 길어질수록 중금속 제거효율은 상승하는 경향을 나 타내었다. 특히 Ni의 경우 NaOCl 15 mL 주입 시 반응 시간 25분과 85분의 제거효율은 38.6% 및 48.9%로 약 10.3%의 제거효율 차이를 나타내었다. 그러나 반응시간 에 따른 제거효율 차이는 크게 발생되지 않아 지나치게 반응시간(체류시간)을 길게 유지시킬 필요는 없을 것으 로 판단된다.



**Fig. 4.** Comparison of removal efficiency with heavy metal and T-P by NaOCl input volume(10 mL, 15 mL, 20 mL and 25 mL).

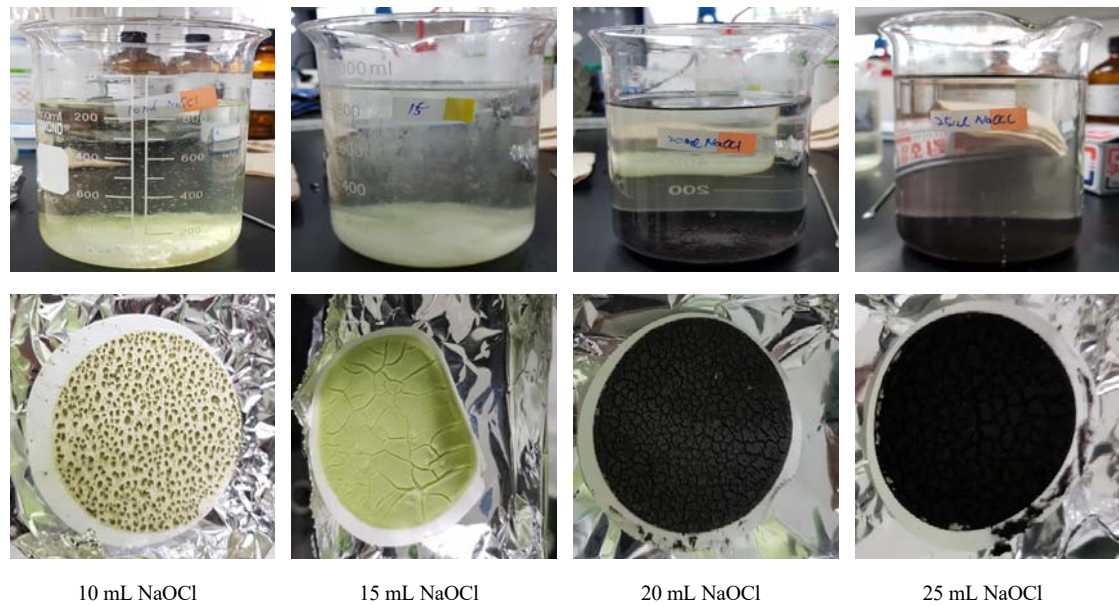


Fig. 5. Comparison of filtering after dried sludge by NaOCl input volume(10 mL, 15 mL, 20 mL and 25 mL).

Table 6. Comparison of removal efficiency with heavy metal and T-P by reaction time (25 min, 55 min, 85 min)  
(unit : mg/L)

NaOCl (mL)	Items reaction time	Concentration(mg/L)					Removal efficiency(%)				
		Ca	Cu	Ni	P	Zn	Ca	Cu	Ni	P	Zn
9	Influence	817.00	0.74	31.78	29.89	0.88	-	-	-	-	-
	25(min)	823.10	0.17	15.48	28.10	D.L.L.	-0.8	77.8	51.3	6.0	100.0
	55(min)	953.80	0.54	19.07	29.49	1.77	-16.7	27.3	40.0	1.3	-101.1
	85(min)	412.00	0.30	13.00	24.19	0.26	8.8	60.1	59.1	19.1	70.3
11	Influence	734.60	1.01	36.04	28.60	1.28	-	-	-	-	-
	25(min)	780.60	0.10	9.56	19.63	D.L.L.	-6.3	90.1	73.5	31.4	100.0
	55(min)	798.70	0.07	9.21	19.88	D.L.L.	-8.7	92.8	74.5	30.5	100.0
	85(min)	756.70	0.04	7.85	18.46	D.L.L.	-3.0	95.7	78.2	35.5	100.0
13	Influence	-	D.L.L.	32.96	20.02	D.L.L.	-	-	-	-	-
	25(min)	-	D.L.L.	16.59	19.22	D.L.L.	-	-	49.7	4.0	100.0
	55(min)	-	D.L.L.	16.40	17.65	D.L.L.	-	-	50.2	11.8	100.0
	85(min)	-	D.L.L.	15.24	17.33	D.L.L.	-	-	53.8	13.4	100.0
15	Influence	-	0.39	50.27	25.10	1.42	-	-	-	-	-
	25(min)	-	0.02	30.86	22.07	D.L.L.	-	94.6	38.6	12.1	100.0
	55(min)	-	0.03	27.30	21.91	D.L.L.	-	92.2	45.7	12.7	100.0
	85(min)	-	D.L.L.	25.70	21.06	D.L.L.	-	-	48.9	16.1	100.0

D.L.L. : Detection Limit Less(<0.000)



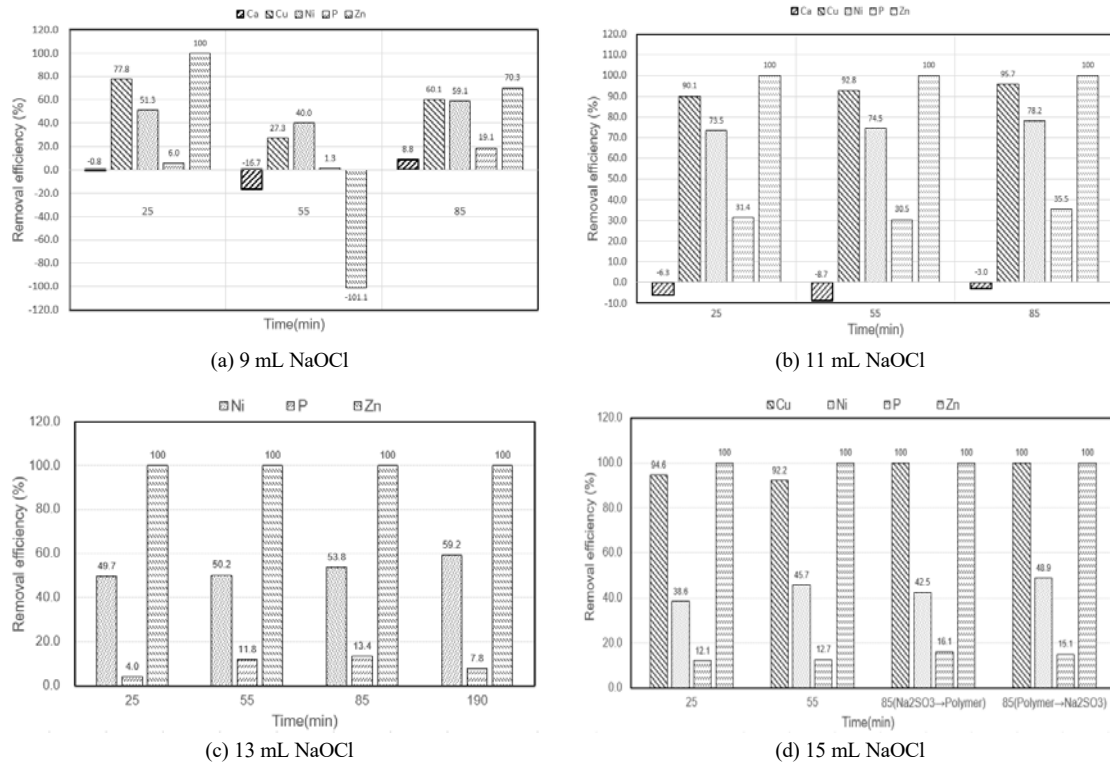


Fig. 6. Comparison of heavy metal and T-P removal efficiency of AA sedimentation pond outflow by reaction time with NaOCl input volume(9 mL, 11 mL, 13 mL and 15 mL).

아연(Zn)은 석회나 가성소다를 사용하여 수산화아연으로 침전시켜서 제거할 수 있으며, pH 11.0에서 처리수의 용해성 아연을 0.1 mg/L까지 낮출 수 있다(Lee, 2006). 그러나 9 mL NaOCl을 주입한 후 반응시간 55분일 때의 실험 과정에서 pH 10.0~11.0으로 조절하지 못해 제거효율이 -101.1%로 분석된 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 BPC 공정을 이용하여 도금폐수의 중금속 제거 특성을 도출하는 연구로서 연구결과는 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) AA 침전조 유출수(원수)를 대상으로 NaOCl 주입량(9 mL, 11 mL, 13 mL 및 15 mL)에 따른 반응시간 25분에서의 중금속(Ni) 및 인(P)의 제거효율을 평가한 결과 Ni의 경우 ORP 값이 높게 유지될수록 제거효율이

높게 나타나는 경향을 보인 반면에 P의 경우 ORP 값과 제거효율 간의 연관성은 낮은 것으로 판단된다.

(2) AA 침전조 유출수(원수)를 대상으로 NaOCl 주입량(10 mL, 15 mL, 20 mL 및 25 mL)에 따른 처리특성을 평가한 결과 NaOCl 주입량이 증가할수록 pH 조절을 위한 NaOH 투입량이 증가하였으며, 수중 부유물질 역시 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 폐수의 색깔 역시 NaOCl 주입량이 증가할수록 연두색 → 녹색 → 진회색 → 검은색으로 변화되는 것을 관찰할 수 있었다.

(3) 반응시간에 따른 처리특성을 평가한 결과 NaOCl 주입 후 처리대상물질과의 반응시간이 길어질수록 중금속 제거효율은 약간씩 상승하는 경향을 나타내었다. 특히 Ni의 경우 NaOCl 15 mL 주입 시 반응시간 25분과 85분의 제거효율은 38.6% 및 48.9%로 약 10.3%의 제거효율 차이를 나타내었다. 그러나 반응시간에 따른 제거효율 차이는 크게 발생되지 않아 지나치게 반응시간

(체류시간)을 길게 유지시킬 필요는 없을 것으로 판단된다.

향후 침전된 슬러지의 XRF 분석을 통해 NaCNO, CNCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>, 2Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 2NaNO<sub>3</sub> 등 침전물 내 구성성분을 세부적으로 분석하여 도금폐수와 착화합 물과의 반응 메커니즘을 규명할 계획이다.

### 감사의 글

이 논문은 부산녹색환경지원센터(BETEC)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- Bae, W. K., Lee, Y. M., 2009, Effects of phenolic compounds on the microbial growth in wastewater treatment and biogas production, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, 26(2), 175-182.
- Chemical Book, [https://www.chemicalbook.com/chemicalproductproperty\\_cd241181.htm](https://www.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_cd241181.htm).
- Espiniza, E., Eescidero, R., Tavera, F. H., 2012, Waste water treatment by precipitation copper, lead and nickel species, *Research Journal of Recent Sciences*, 1(10), 1-6.
- Jang, M. S., 2019, Electrochemical oxidation characteristics for cyanide(CN<sup>-</sup>) removal in plating wastewater, Master Thesis, Korea University, Korea.
- Jeong, E. H., Shim, S. j., Yun, S. T., Hong, S. W., 2004, Effects of crystallization reagent and pH on the sulfide crystallization of Cu and Ni in fluidized bed reactor, *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, 28(2), 207-215.
- Kim, C. Y., 2013, A study on pollutants removal for wastewater from electroless plating process, Master Thesis, Urban Sciences the University, Korea.
- Kim, J. S., 2014, The removal of organic and heavy metals in composite plating wastewater using advanced oxidation and coagulation processes, Master Thesis, Kyung-Nam University, Korea.
- Kim, N. C., Song, J. H., 2010, Removal of CN<sup>-</sup> and NH<sub>3</sub> from wastewater using electrochemical oxidation method (I) - Laboratory Scale Study, *Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology*, 13(4), 204-208.
- Lee, I. C., 2006, Research for the optimum removal efficiency of the machinery industry wastewater where the heavy metal contains, Master Thesis, Yeung-Nam University, Korea.
- Ministry of Environment, 2020, Industrial wastewater generation and treatment status.
- Qin, X. Y., Chai, M. R., Ju, D. Y., Hamamoto, O., 2018, Investigation of plating wastewater treatment technology for chromium nickel and copper, *The 4<sup>th</sup> International Conference on Water Resource and Environment(WRE 2018)*, IOPConf. Series: Earth and Environmental Science, 191(1), 012006-0.
- Titanium Technology Industries, [https://www.ttiti.co.kr/index/bbs/board.php?bo\\_table=s4\\_04&wr\\_id=14](https://www.ttiti.co.kr/index/bbs/board.php?bo_table=s4_04&wr_id=14).
- White, G. C., 1986, *The handbook of chlorination*, 2<sup>nd</sup> ed., Van Nostrand Reinhold, New York.

- 
- Associated Professor. Byung-Gil Jung  
Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University  
bgjung@deu.ac.kr
  - Assistant Professor. Seung-Won Lee  
Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University  
12967@deu.ac.kr
  - Assistant Professor. Kwon-Gam Yun  
Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University  
hidepretty@naver.com
  - Associated Professor. Jin-Hee Jung  
Department of Environmental Engineering, Dong-A University  
jjh8014@dau.ac.kr
  - Director. Jeong-Woong Kim  
KookjeGisan Co., Ltd.  
olive226@hanmail.com
  - Professor. Young-Ik Choi  
Department of Environmental Engineering, Dong-A University  
youngik@dau.ac.kr