

도금폐수내 유리시안과 착염시안 및 중금속의 처리특성 (II) - aldehyde와 polysulfide첨가에 따른 영향 -

정연훈^{*,**,*†} · 이수구^{***}

^{*}서울산업대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과

^{**}경기도보건환경연구원

^{***}서울산업대학교 환경공학과

Treatment Characteristics of Plating Wastewater Containing Freecyanide, Cyanide Complexes and Heavy Metals (II) - Effect of Aldehyde Compounds and Polysulfide -

Yeon-Hoon Jung^{*,**,*†} · Soo-Koo Lee^{***}

^{*}Department of Energy and Environmental Eng., Graduate School of Energy and Environment Seoul National University of Technology

^{**}Gyeonggi-do institute of Health & Environment

^{***}Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

(Received 23 April 2010, Revised 28 May 2010, Accepted 1 July 2010)

Abstract

The objective of this study is to investigate the effect of aldehyde compounds and polysulfide as accelerating agents on removal of heavy metals and CN in plating wastewater. As a results of the experiments, the removal efficiency of cyanide using the formaldehyde type of aldehydes was the highest at pH 9. Next types were sodium formaldehyde bisulfite adduct > paraldehyde > paraformaldehyde. Also, optimum pH and dosage for treating the residual heavy metals by using polysulfide were pH 9 and 30 mg/L, respectively. The removal efficiencies of cyanide, chromium, zinc and copper were above 96.7% at optimum condition.

keywords : Aldehydes, Cyanides, Heavy metal, Plating wastewater, Polysulfide

1. 서론

도금공정에서 배출되는 시안 및 시안화합물은 활발한 반응성을 가지고 있어서 쉽게 안정적이고 독성이 강한 중금속-시안 착화합물을 형성하기도 한다. 이러한 시안착화합물이 미처리된 상태에서 환경수계에 방출될 경우 생물체에 매우 유독한 것으로 알려져 있다(김효진 등, 2005; 엄경숙 등, 1987; 이현준 등, 2007). 최근 도금, 염색, 합성염료제조 시설 등 일부 독성이 높은 업종에 대해서는 생태독성 배출허용기준을 TU4 및 TU8로 정하였으며 2016년부터는 TU2로 강화토록 하였다. 따라서 도금폐수에 독성을 나타내는 주요 원인 물질의 원천적 배출 저감 및 폐수 처리공정의 효과적인 개선방안이 요구되고 있다.

시안 및 중금속을 함유하고 있는 도금폐수는 산업체별 또는 도금 종류에 따라 폐수의 성상이 다르기 때문에 다양한 방법을 적용하고 있으나 최적화되지 않아 현장처리에서 많은 어려움을 겪고 있다. 현재까지 알려진 시안화합물 처리방법으로는 염소나 차아염소산소다(NaOCl)에 의한 산화

처리법(Patterson, 1985), 과산화수소에 의한 산화처리법(Sarla et al., 2004), 황화물 침전법(Torphy and Runke, 1978), 오존처리법(Barriga-Ordóñez et al., 2006), polysulfide와 착화합물법(정원중과 조순행, 1999), 생물학적 처리법(Sirianuntapilboon and Chuamkaew, 2007) 등 다양한 방법을 이용하고 있다. 그러나 대부분의 방법이 유독가스 발생 및 약품이 과다로 소요되거나 처리 후 미량의 시안이온과 안정된 시안착화합물의 미분해, 그리고 중금속이 처리되지 않고 잔류하는 등의 문제점이 대두되고 있다(김광진, 1985). 이를 해결하기 위한 방법으로 시안 및 중금속을 동시에 처리할 수 있는 polysulfide나 aldehyde를 사용하는 방법에 대하여 연구가 수행되어 시안과 중금속을 동시에 제거할 수 있는 가능성이 있음을 보고한 바 있다(정원중과 조순행, 1999; Shen and Nordquist, 1974). 맹독성의 CN⁻을 polysulfide 형태의 황을 첨가함으로써 무독성의 SCN⁻를 생성하도록 유도할 수 있을 뿐 아니라 폐수 중에 함유된 중금속이 sulfide ion과 결합하여 불용성염인 metal-sulfide를 형성시켜 제거할 수 있다. 또한 물에 난용성인 aldehyde류는 아황산나트륨을 동시에 첨가할 경우 용해도가 증가되어 수용성인 슬픈산염으로 변화시켜 유리시안과 시안착염을

[†] To whom correspondence should be addressed.

muheun@gg.go.kr

제거할 수 있는 것으로 조사되었다.

따라서 본 연구에서는 ferrocyanide 침전법을 이용하여 도금폐수 1차 처리 후 잔류되어 있는 시안과 중금속을 보다 효율적으로 제거하기 위해 반응촉진제로서 aldehyde류 중 6종류를 선정하여 최적의 pH와 종류를 선정하고 최적 주입량에 대하여 검토하였다. 또한 2차 처리 후 잔류한 중금속의 최적처리를 위하여 polysulfide 첨가에 따른 영향을 검토하였다.

2. 연구방법

2.1. 대상폐수

본 연구의 대상폐수는 증류수 1 L에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.6 g, CuCN 0.03 g, ZnCl_2 0.28 g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.3 g, NaCN 0.6 g, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.06 g을 주입하여 인공폐수를 제조하여 사용하였다. 인공폐수의 특성은 Table 1과 같다. 인공도금폐수내 총 시안농도는 327 mg/L가 되도록 제조하였으며, 이 중에서 일부는 폐수 중에 있는 중금속과 결합하여 시안화 중금속 착염이 197 mg/L가 되고 나머지 130 mg/L 만이 유리시안으로 남아 있게 된다. 그러나 폐수 중에 있는 시안은 pH가 9 이하이면 HCN의 형태로 대기중으로 방출되는 경우가 있어서 본 연구에서는 폐수를 제조함과 동시에 pH를 12로 조절한 후 냉장보관하면서 실험하였다.

Table 1. Characteristics of synthetic plating wastewater

Items	Concentrations (mg/L)
pH (-)	2.0
Cu	164.9
Zn	134.3
Ni	57.1
Total Cr	21.2
COD	150
Free CN	130
Complex CN	197
Total CN	327

2.2. 실험방법

도금폐수내 시안처리에 있어서 1차 처리방법으로 ferrocyanide 침전법을 이용하여 처리한 다음, 잔류되어 있는 착염화된 시안은 아황산소다, 중아황산소다 또는 아황산소다와 중아황산소다의 혼합물을 폐수에 주입하고 공기를 5~6 L/min으로 공급하여 산화분해시킴으로써 잔류시안을 제거하였다. 또한 시안을 산화 제거하는 데 있어서 착염화된 시안을 산성조건에서 aldehyde류를 첨가하면 시안착염이 쉽게 시안과 금속으로 분리하여 시안분해가 잘 되는 것으로 보고되어 있어(Shen and Nordquist, 1974), 본 연구에서는 인공도금폐수의 1차 처리수를 대상으로 aldehyde : CN의 물비가 1이 되도록 aldehyde를 주입하고 공기의 양은 산기관을 이용하여 6 L/min으로 공급하며 60분간 반응시킨 후, 상등액을 여과하여 여액 중에 있는 잔류시안을 CN자동분

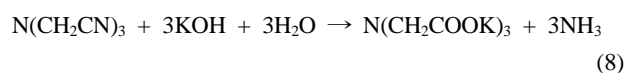
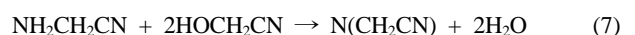
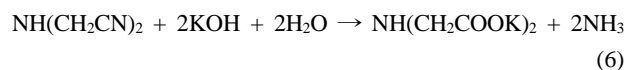
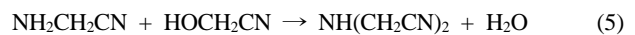
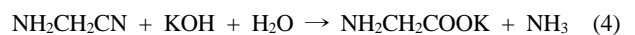
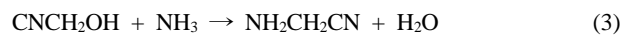
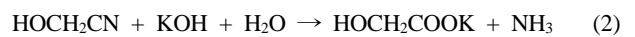
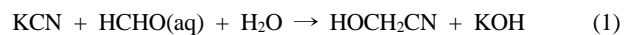
석기(AA3, BRAN+LUBBE, 독일)를 이용하여 측정하였다. aldehyde 종류별 주입량을 150 mg/L로 일정하게 하고, 이때 Na_2SO_3 의 주입량은 1.0~2.0 g/L 범위로 주입하였으며, 최적 pH를 선정하기 위하여 pH를 9.0~11.0로 변화시켜 시안제거효율을 검토하였다. 또한, 최적의 pH와 시안제거효율이 가장 좋은 aldehyde를 선정한 다음 주입량 변화에 따른 시안 및 중금속 제거효율을 검토하여 최적주입량을 선정하였다. 본 연구에서 사용한 aldehyde 종류로는 formaldehyde, paraformaldehyde, paraldehyde, benzaldehyde, propionaldehyde, sodium formaldehyde-bisulfite adduct 등을 이용하여 검토하였다. 본 연구에서는 sodium formaldehyde-bisulfite adduct는 25%용액을 직접 연구실에서 조제하여 사용하였으며, 또한 2차 처리 후에도 잔류되어 있는 중금속은 2가철 이온과 polysulfide를 이용하여 최종처리를 하였다. polysulfide는 연구실에서 직접 제조한 약 10%의 Na_2S_4 를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Aldehyde첨가에 따른 중금속 및 총 시안의 제거 효과

폐수중의 시안 및 중금속을 제거하기 위하여 1차 연구(정연훈과 이수구, 2009)에서는 3가철, Na_2SO_3 과 formaldehyde를 주입함에 따라 시안제거효율이 95%이상으로 양호한 것으로 나타났으며, Ni과 6가 크롬의 경우는 검출한계 이하로 제거효율이 우수한 것으로 보고되었다.

이때 폐수중의 시안을 산화제거시 첨가한 aldehyde가 다음과정을 통하여 반응을 촉진하는 것으로 알려져 있다(Shen and Nordquist, 1974).



따라서 본 연구에서는 반응촉진제로서 사용되는 aldehyde 종류도 여러 가지가 있지만 formaldehyde, paraformaldehyde, paraldehyde, benzaldehyde, propionaldehyde, sodium

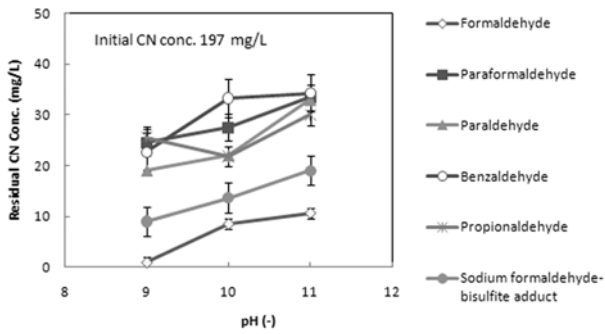


Fig. 1. Change of residual cyanide concentration according to pH and aldehydes.

formaldehyde-bisulfite adduct 등을 선정하였으며, pH를 9.0 ~ 11.0로 변화시켜서 최적 pH를 검토하여 Fig. 1에 나타내었다. 1차 처리방법인 ferrocyanide 침전법을 이용하여 처리한 후 수질 특성을 조사한 결과, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 총 시안농도가 약 197 mg/L로 검출된 것으로 보아 유리시안은 대부분 제거되고 중금속과 결합하여 시안착화합물을 형성하여 잔류한 것으로 판단된다. 이를 대상으로 aldehyde류를 첨가하여 시안제거효율을 검토한 결과, 대부분의 aldehyde류가 pH 9.0에서 시안제거효율이 우수한 것으로 나타났다. 시안제거효율이 가장 높았던 것은 pH 9에서 formaldehyde인 것으로 나타났으며, sodium formaldehyde bisulfite adduct > paraldehyde > paraformaldehyde순으로 제거효율이 양호한 것으로 나타났다.

가장 효율이 좋았던 formaldehyde를 첨가하여 시안을 제거할 경우 최적 pH를 선정하기 위하여 pH를 10 ~ 11까지 변화시켜 실험한 결과를 Table 2와 같이 나타냈다. 시안 및 중금속의 제거효율은 pH 9.0에서 가장 우수하게 나타났으며 pH가 증가할수록 시안 및 중금속의 제거효율 또한 저조한 것으로 나타났다. 그러나 크롬의 경우는 모든 pH조건에서 0.1 mg/L이하로 거의 제거됨을 알 수 있었다. 또한 첨가한 formaldehyde가 어느 정도 소요되는지 여부를 검토하여 위하여 COD농도를 측정한 결과 첨가한 formaldehyde가 90%이상 감소하는 것으로 보아 시안제거에 기여하였음을 확인할 수 있었다.

상기의 결과를 바탕으로 pH 9에서 가장 시안제거 효율이 우수한 formaldehyde를 이용하여 주입농도를 0 ~ 250 mg/L까지 변화시켜 실험을 수행한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다. 주입량이 증가할수록 잔류시안의 농도도 감소하였으나

Table 2. Change of cyanide and heavy metal concentrations by adding formaldehyde according to pH

pH(-)	Effluent concentration (mg/L)				
	CN _T	Zn	Ni	Cr ⁶⁺	COD
Primary treated plating wastewater	197	134.3	4.0	21.2	150
9.0	1.0	0.32	N.D.	<0.1	13
9.5	3.0	36	N.D.	<0.1	13
10	8.2	67	N.D.	<0.1	13
11	10.6	80	3.0	<0.1	13

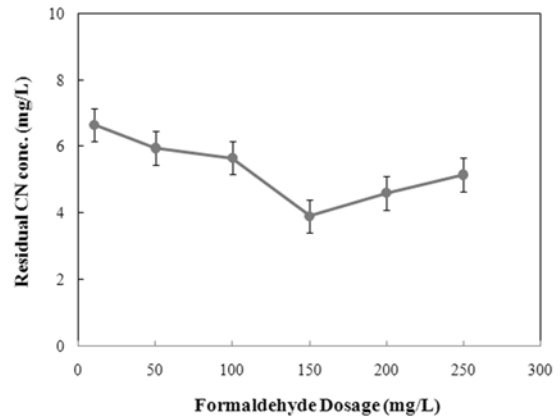


Fig. 2. Change of residual cyanide concentration according to formaldehyde dosage.

200 mg/L이상 주입시 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 1차 처리 후 잔류시안농도 197 mg/L를 98%이상 제거하는데 최적주입량은 약 150 mg/L인 것으로 나타났다.

3.2. Polysulfide에 의한 중금속 제거효과

폐수 중에 함유된 중금속 중 양이온 2가 중금속에 sulfide ion과 결합하여 metal-sulfide의 불용성염을 형성하여 제거할 수 있는 것으로 보고되어 있다(김준래 등, 1996). 따라서 본 연구에서는 aldehyde, FeCl₃, Na₂SO₃를 주입하여 2차 처리 후 잔류하는 중금속에 대하여 Na₂S와 FeSO₄·7H₂O를 이용하여 3차 처리를 수행하여 중금속 제거효과를 검토하였다. 중금속을 제거하는데 Na₂S는 한 분자에 1개의 황 이온(S²⁻)이 생성되지만 다황화소다(sodium polysulfide, Na₂S_x)는 황 이온이 많이 생성된다. 즉 Na₂S_x에서 X는 1 ~ 6이 될 수 있고 이중에서 X가 4일 때가 가장 안정성이 높고 반응성도 좋은 것으로 나타나, 본 연구에서는 Na₂S₄를 직접 제조하여 주입량은 이론량의 10배인 50 mg/L를 주입하고 첨가되는 FeSO₄·7H₂O의 주입량은 0.2 g/L로 하여 적정 pH를 선정하였다. Table 3은 pH변화에 따른 중금속 제거효과를 나타낸 것이다. 크롬 6가의 경우 2차 처리 후 거의 제거되었으나, polysulfide첨가에 따라 완전히 제거되어 검출되지 않았으며, Ni은 pH 7이상에서 잔류농도가 1.0 mg/L이하로 검출되었으며, Cu는 pH 8이상, Zn농도는 pH 9이상에서 반응시킬 때 대부분 거의 제거되었다. 이상과 같이 polysulfide를 이용하여 Cu, Zn, Ni, 그리고 Cr⁶⁺와 같

Table 3. Residual concentration of heavy metal according to pH

pH	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Cr ⁶⁺ (mg/L)
Secondary treated plating wastewater	13.5	1.5	2.5	< 0.01
6	0.62	0.55	2.14	N.D.
7	0.50	0.3	< 1.0	N.D.
8	0.16	< 0.1	< 1.0	N.D.
9	< 0.1	< 0.1	< 1.0	N.D.
10	< 0.1	0.12	< 1.0	N.D.

*N. D.: Not Detected

은 중금속 제거에 가장 적절한 pH는 9이었음을 알 수 있었다.

최적 pH 선정 후 황화물의 최적 주입량을 선정하기 위해 pH는 9로 하고 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 주입량은 0.2 g으로 일정하게 유지하였으며 황화물(Na_2S_4)의 양을 변화시켜 실험하였다. 그 결과 Table 4에 나타낸 바와 같이 2단계 처리 수중에 잔존해있던 Zn과 Ni 농도는 각각 13.5와 2.5 mg/L이었으나 Na_2S_4 를 10 mg/L이상 주입할 경우 각각 0.1 mg/L이하와 1.0 mg/L이하로 거의 제거되었으며, Cu는 Na_2S_4 를 30 mg/L이상 주입하였을 때 초기 1.5 mg/L에서 0.05 mg/L로 감소하였다. 따라서 잔류 중금속제거에 있어서 가장 효율이 좋은 Na_2S_4 의 최적 주입량은 약 30 mg/L로 판단된다.

Table 4. Residual concentration of heavy metal according to Na_2S_4 dosage

Na_2S_4 Dosage (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Cr (mg/L)
Secondary treated water	13.5	1.5	2.5	< 0.01
10	< 0.1	0.15	< 1.0	N.D.
20	< 0.1	0.12	< 1.0	N.D.
30	< 0.1	0.05	< 1.0	N.D.
40	< 0.1	< 0.05	< 1.0	N.D.
50	< 0.1	< 0.05	< 1.0	N.D.

* N. D. : Not Detected

4. 결론

본 연구에서는 고농도의 시안과 중금속을 함유한 도금폐수를 대상으로 1차 처리방법으로 ferrocyanide 침전법을 이용하여 처리한 결과 시안 및 중금속이 잔류하여, 이 잔류한 시안 및 중금속 제거효율을 향상시키기 위하여 2차 처리방법으로 반응촉진제로서 aldehyde의 첨가에 따른 영향과 최적 pH를 검토하였다. 또한 2차 처리 후에도 잔류되는 중금속의 제거효율을 향상시키기 위하여 polysulfide를 직접 제조하여 최적 주입량 및 pH를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1차 처리후 잔류되어 있는 시안 및 중금속 제거효율을 향상시키기 위하여 반응촉진제로써 aldehyde 종류별 검토한 결과 시안제거효율이 가장 높았던 것은 formaldehyde인 것으로 나타났으며, sodium formaldehyde bisulfite adduct > paraldehyde > paraformaldehyde순으로 제거효율이 양호한 것으로 나타났으며, 적정 pH는 9로 산출할 수 있었다.
- 2) 시안제거효율이 가장 우수한 formaldehyde를 선정하여

최적 주입량을 검토한 결과 주입량을 150 mg/L 첨가할 경우 98%이상의 시안 제거효율을 얻을 수 있었다.

- 3) 2차 처리 후에도 잔류하는 중금속을 자연계로 유출할 경우 장기적으로 심각한 문제를 야기시킬 수 있어 최종처리 방법으로 polysulfide를 주입하여 영향을 검토한 결과 Cu, Zn, Ni과 Cr^{6+} 은 기준치 이하로 거의 제거되었으며, 최적 pH는 9이었고, 최적 주입량은 약 30 mg/L로 나타났다.

참고문헌

- 김광진(1985). 산화환원제에 의한 도금폐수의 처리효과에 관한 연구. 환경과학대학원 석사학위논문, 한양대학교.
- 김준래, 조순행, 이진모(1996). 액상 polysulfide를 이용한 도금폐수 처리. *대한환경공학회지*, **18**(1), pp. 55-65.
- 김효진, 조훈제, 박은주, 정진호(2005). 도금폐수의 독성원인 물질 확인. *공동추계학술발표회논문집*, 대한상하수도학회·한국물환경학회, pp. 312-315.
- 엄경숙, 송민영, 정재춘, 정용(1987). 수은, 납, 카드뮴, 크롬이온이 송사리(*Apiochilus latipes*)에 미치는 독성에 관한 연구. *J.KS WPRC*, **3**(2), pp. 53-62.
- 이현준, 김효진, 오현주, 조기종, 김정규, 정진호(2007). 폐광산 배수와 퇴적물의 중금속 오염과 생물독성 평가. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(2), pp. 287-293.
- 정연훈, 이수구(2009). 도금폐수내 유리시안과 착염시안 및 중금속의 처리특성(I). *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(6), pp. 979-983.
- 정원중, 조순행(1999) 중금속-시안 착염을 함유한 도금폐수의 처리. *대한환경공학회지*, **21**(6), pp. 1095-1107.
- Barriga-Ordóñez, F., Nava-Alonso, F., and Uribe-Salas, A. (2006). Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. *Minerals Engineering*, **19**, pp. 117-122.
- Patterson, J. W. (1985). *Industrial Wastewater Treatment Technology*, 2nd Ed., Butterworth Publishers, Boston.
- Sarla, M., Pandit, M., Tyagi, D. K., and Kapoor, J. C. (2004). Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process. *J. of Hazardous Materials*, **B116**, pp. 49-56.
- Shen, C. Y. and Nordquist, P. E. R. (1974). Cyanide removal from aqueous waste by polymerization. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**(1), pp. 70-75.
- Sirianuntapiboon, S. and Chuamkaew, C. (2007). Packed cage rotating biological contactor system for treatment of cyanide wastewater. *Bioresour. Technol.*, **98**, pp. 266-272.
- Torphy, M. F. and Runke, H. M. (1978). Electroplating and cyanide wastes. *J. of WPCF, Literature Review*, **50**(6), pp. 1270-1277.