

**물리·화학적 처리방법을 이용한  
Au, Ag, Ni 도금세척수의 탈질 공정에 관한 연구**

박민경·김옥기<sup>1</sup>·고중숙<sup>1</sup>·문일식\*  
순천대학교 공과대학 화학공학과, 순천대학교 자연과학대학 화학과<sup>1</sup>  
(ismoon@sunchon.ac.kr\*)

**Denitrification process of Au, Ag, Ni plating rinsewater using  
physical and chemical treatment**

Min-Kyung Park, Ok-Ki Kim<sup>1</sup>, Jung-Sug Go<sup>1</sup>, Il-Shik Moon\*  
Department of Chemical Engineering, College of Eng, Sunchon National University  
Department of Chemistry, College of Natural Science, Sunchon National University<sup>1</sup>  
(ismoon@sunchon.ac.kr\*)

### 서론

질소는 생물체의 필수 영양소이며, 수중에 과량으로 방출될 경우, 조류의 과다증식 현상에 의한 부영양화가 진행되어 용존산소를 고갈시켜 수질 오염을 유발하며, 수중생태계 파괴로 이어져 자연환경에 악영향을 미치게 된다. 이에 따라 질소를 효과적으로 제거할 수 있는 고도하수처리 공정의 개발 및 보급이 절실히 요구되고 있다. 기존에 개발된 질소 제거방법으로는 Breakpoint Chlorination, Ammonia Stripping, 선택적 이온교환법 등의 물리·화학적 처리방법과 유기질소 성분이 미생물에 의해 암모니아로 분해되고, 분해된 암모니아가 미생물의 증식에 필요한 영양소로 흡수되거나 질산화 반응과 탈질 반응을 이용하여 제거되는 생물학적 제거방법이 있다.[1]

한편, 본 연구에서 사용된 폐수는 전라남도 순천시 서면지역의 공업단지에서 Glass나 Ceramic의 Feed-through를 이용한 Hermetic구조의 Package기술에 의해 광통신용 Package 제품을 생산하는 연마공정에서 발생하는 도금 세척수이다. 위의 도금 세척수는 낮은 pH와 BOD를 가지고 있으며, 전체 질소성분 중 80% 이상이 암모니아성 질소로 이루어져 있어 일반적인 생물학적 처리방법에 의해서는 효과적인 질소 제거가 어렵다. 따라서, 비교적 빠르고 간단한 물리·화학적 방법에 의해 전체 질소성분 중 80% 이상을 차지하고 있는 암모니아성 질소를 제거하는 것이 효과적일 것으로 판단된다. 이에 도금 세척수의 질소성분을 효과적으로 제거하고자 응집·침전공정, 암모니아 Stripping공정을 조합한 물리·화학적 처리방법에 의한 도금 세척수의 탈질공정 실험을 수행하였다.

### 실험 및 방법

#### 1. 폐수 분석

도금폐수의 질소성분은 HACH사의 DR2500 Spectrometer를 이용하여 분석하였다. 폐수 중 함유된 중금속 이온성분은 Perkin Elmer사의 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer) Model D-TIME 3000DC를 이용하여 분석하였으며, 폐수 중 용존 이온성분은 Shimadzu사의 IC(Ion Chromatography) Model Class VP Series, LC-10ADvp를 이용하여 분석하였다. 그 외 수질분석은 수질공정 시험법에 의하여 분석하였다.[2]

#### 2. 응집·침전 공정

Ammonia Stripping을 하기 위한 전처리과정으로 pH 4.2의 산성을 띠는 도금폐수를 pH 8이상으로 높여주기 위해 NaOH나 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가하였다. pH 조절 중에 침전물이 생성되었으며, 침전물은 Bruker AXS사의 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer)

Model S4 Explorer로 분석하였다.

3. 암모니아 Stripping 공정

pH 조절 후 도금폐수의 침전물은 여과한 후 Stripping공정에 사용하였다. Air blow량은 2.0 L/min로 유지시키고, Stripping 온도는 25~35°C로 변화시켜가며 암모니아성 질소 농도를 측정하였다.[3][4]

**결과 및 토론**

본 연구에서 사용된 도금 세척수의 IC분석결과 Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>과 같은 이온성분이 함유되어 있었다. 또한, Ag, Au, Ni 와 같은 중금속이 함유되어 있을 것으로 추정되며 표준시료가 준비되지 않아 Ag는 측정하지 못하였으나, ICP분석 결과 Ni가 다량 함유되어 있는 것으로 나타났다. 폐수 분석결과는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of plating rinsewater

component	Average concentration (ppm)	component	Average concentration (ppm)
Na <sup>+</sup>	62.6	Ni	412
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	853	BOD	10.0
K <sup>+</sup>	16.4	COD	760
Ca <sup>+2</sup>	79.2	T-N	1200
F <sup>-</sup>	14.51	NH <sub>3</sub> -N	960
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	5.351	NO <sub>3</sub> -N	230
Au	1.418		

Ammonia Stripping공정에 들어가기 앞서 도금폐수의 pH를 9~12로 조절하였다.



pH가 8이상 이 되면, (1)식의 평형이 오른쪽으로 이동하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 NH<sub>3</sub>로 전환되어 암모니아성 질소 농도가 감소하기 때문이다. pH 조절을 위해 NaOH나 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가 시, 금속이온과 반응하여 침전물이 생성되었으며, 침전물의 높이가 감소하면서 암모니아 기체가 탈기되는 침전 현상이 육안으로 확인되었다. 침전 현상은 시간이 경과함에 따라 계속 진행되었고, 48시간이 지난 후에는 더 이상 침전물의 높이 변화가 없었다. 이에 따라 2일 동안 침전하여 실험을 수행하였다. pH 9~12에 따른 침전효과를 알아보기 위해 침전속도와 침전량을 조사하여 Fig. 1와 2에 나타내었다.

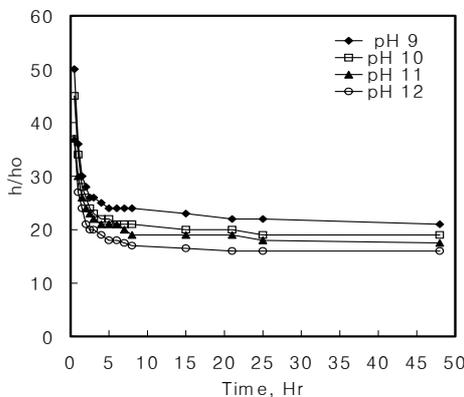


Fig. 1. Effect of pH on precipitation rate. (ho : initial height, h : final height)

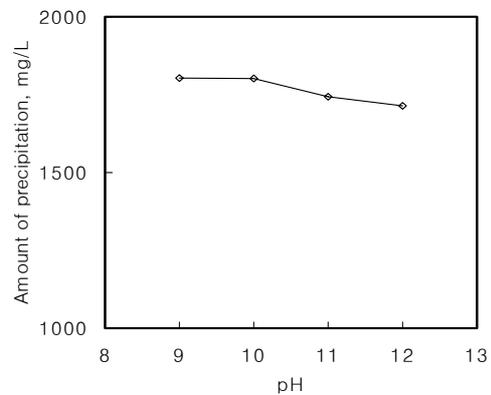


Fig. 2. Effect of pH on precipitation amount.

pH가 9~12로 증가함에 따라 침전속도는 증가하였으나, 침전량은 별다른 차이를 보이지 않았다. 이와 같은 결과로 pH 12에서 가장 우수한 침전 효과를 보임을 알 수 있었다. 또한 NaOH를 첨가한 침전물이  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 침전물보다 진한 갈색을 띠는 것으로 보아, 침전물의 구성 성분이 차이가 있을 것으로 판단되어 침전물을 여과하여 80°C에서 건조시켜 XRF로 분석하였다. 침전물의 분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. XRF analysis of precipitates

Precipitation using NaOH		precipitation using $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
component	content rate(%)	component	content rate(%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	46.62	CaO	64.87
NiO	30.2	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	13.44
CoO	13.65	NiO	8.87
$\text{Na}_2\text{O}$	6.06	CoO	3.85

NaOH나  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 응집·침전현상은 위 (1)식에 의해 pH와 암모니아성 질소 농도를 감소하게 한다. 또한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 보다 NaOH로 침전시킨 것이 암모니아성 질소를 효과적으로 제거했으며, 결과는 Table 3과 4에 나타내었다.

	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
Initial pH	9.02	10.01	11.01	11.98
Final pH	7.94	8.79	9.19	10.03

Table 3. pH change after precipitation

Table 4.  $\text{NH}_3\text{-N}$  Concentration after precipitation  
(Initial  $\text{NH}_3\text{-N}$  Concentration : 960ppm)

	$\text{NH}_3\text{-N}$ Concentration using NaOH (ppm)		$\text{NH}_3\text{-N}$ Concentration using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ppm)	
	25°C	35°C	25°C	35°C
pH 9	524	304	540	280
pH 10	228	88	232	120
pH 11	84	48	88	96
pH 12	60	48	80	84

Ammonia Stripping 공정은 NaOH나  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 pH와 온도를 달리하여 실험하였다. 암모니아성 질소 농도는 pH와 온도가 증가함에 따라 감소하였다. Stripping 시간이 길어질수록 암모니아성 질소 농도가 감소하지만 10시간 이후부터는 농도 차이가 미비하다. 따라서 효과적인 공정시간은 8~10시간이 적당할 것으로 사료된다.

Ammonia Stripping의 효과에 관한 결과는 Fig. 3, 4, 5, 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 10시간 이후부터는 암모니아성 질소 농도가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 Stripping을 수행하면 pH가 낮아져 (1)식의 평행상태가 왼쪽으로 이동하여  $\text{NH}_3$ 가  $\text{NH}_4^+$ 으로 변하기 때문이다. 그러므로 공정에 적용할 때는 pH의 조절과 공정시간이 중요하다.[5]

## 결론

고농도의 질소를 함유한 Au, Ag, Ni 도금 세척수 중 질소 성분의 효과적인 제거를 위해 응집·침전공정과 Ammonia Stripping 공정을 수행하였다. pH 조절을 위해 NaOH와

Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가 시 암모늄이온이 암모니아로 탈기되기 되어 암모니아성 질소 농도 95% 정도 감소하는 효과를 보았다. 암모니아성 질소 농도를 최대한 제거하기 위해 Ammonia Stripping을 수행한 결과 최적 조건인 35°C에서 NaOH를 사용하여 침전시킨 도금세척수 중 pH 12에서 암모니아성 질소 농도가 99%의 제거율을 보였다.

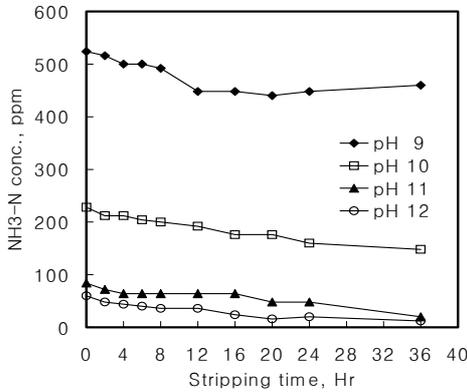


Fig. 3. Effect of pH on ammonia stripping using NaOH at 25°C.

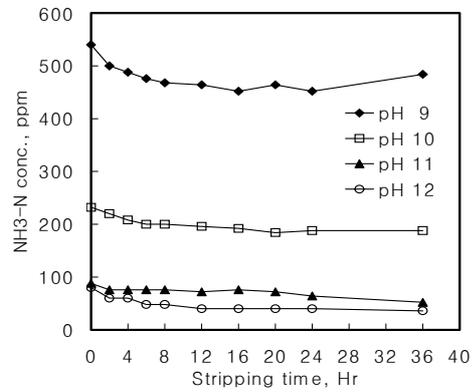


Fig. 4. Effect of pH on ammonia stripping using Ca(OH)<sub>2</sub> at 25°C.

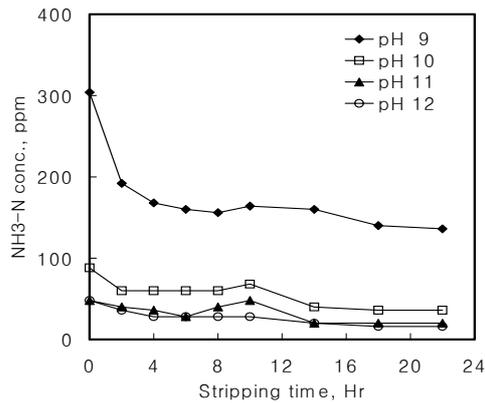


Fig. 5. Effect of pH on ammonia stripping using NaOH at 35°C.

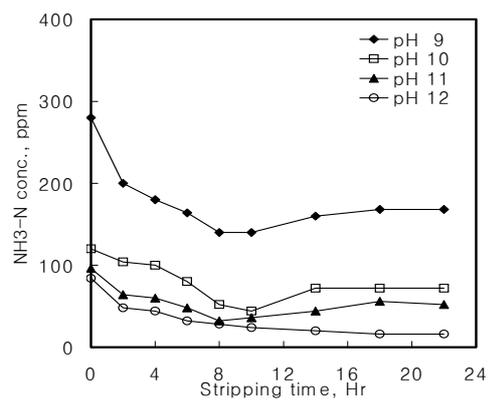


Fig. 6. Effect of pH on ammonia stripping using Ca(OH)<sub>2</sub> at 35°C.

**감사**

위 논문은 제 11차(2003)년도 산학연 공동기술개발 컨소시엄 사업으로 중소기업청과 전라남도에서 지원한 것이며, 이에 감사드립니다.

**참고문헌**

1. 범봉수 외 2명, 매립지를 이용한 침출수 중의 질소 제거, 대한환경공학회지, 25(3), 370~378, 2003.
2. 김형석, 수질분석 및 수처리 실험, 동화기술, 1996.
3. 이병진, 조순행, 암모니아 탈기공정을 이용한 침출수의 암모니아성 질소제거(I), 대한환경공학회지, 115~116, 1999.
4. 김상식외 2명, 공기탈기법에 의한 석탄가스 폐수중 고농도 암모니아성 질소 제거, 대한환경공학회지, 20(2), 161~170, 1997.
5. 김명중 · Harry L. Motto, Studies on Heavy Metal Ion Adsorption by Soils, 한국농화학회지, 20(3), 300~309, 1997.