

펜턴산화와 막분리공정을 이용한 도금폐수처리 특성

노성희, 김선일*
 조선대학교 화학공학과
 (sibkim@mail.chosun.ac.kr*)

Characteristics of Plating Wastewater Treatment Using Fenton's Oxidation and Membrane Separation Process

Sung-Hee Roh, Sun-Il Kim*
 Dept. of Chemical Engineering, Chosun University
 (sibkim@mail.chosun.ac.kr*)

서론

도금 폐수에는 각종 금속, 즉 구리, 아연, 크롬, 카드뮴 등과 같은 매우 유독한 중금속염이 함유되어 있다. 이들 중 6가 크롬과 시안은 특히 독성이 강하기 때문에 환경을 지속적으로 오염시켜 생태계에 악영향을 주고 있다[1-2]. 현재까지 알려진 시안화합물의 일반적인 처리 방법은 알칼리 염소주입법[3], 과산화수소에 의한 산화처리법[4-7], 오존산화법[8], 활성탄 흡착법[9], 생물학적 처리법[10] 등이 있으며, 폐수중의 6가 크롬 처리방법으로는 Cr^{6+} 을 Cr^{3+} 으로 환원시킨 후 알칼리를 이용하여 수산화 크롬으로 침전시키는 환원침전법[11]이 주로 이용되고 있으나, 크롬폐수가 시안(CN) 등과 혼합되어 있을 때 착염을 형성하여 처리가 되지 않는 어려움이 있다[12].

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 도금폐수를 정수 처리하여 도금공정의 세척수 등으로 재사용할 수 있는 방안으로 펜턴산화공정(Fenton's oxidation process)[13]에 의하여 도금폐수를 전처리한 후, 막분리공정에 도입함으로써 중금속이온을 보다 더 효율적으로 제거하고자 펜턴산화의 최적운전조건에 관하여 알아보고, 후처리로 나선형(spiral wound type) 역삼투막을 사용하여 투과플럭스 및 제거율에 관하여 조사하였다.

실험

펜턴산화반응은 pH를 조절한 시료 1 L에 펜턴시약(Fenton's reagent)을 첨가한 즉시 jar tester에 부착된 교반기를 이용하여 30°C에서 200rpm으로 30분간 반응시켰으며, 펜턴시약으로 과산화수소(H_2O_2 ; 35%)와 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 32%)을 사용하였다. 산화반응이 완료된 시료에 6N NaOH와 1N NaOH용액을 가하여 pH 8로 조절하여 30분간 침강시킨 후 상등액을 분석하였다. 펜턴산화반응에 의한 폐수내의 유기물 제거율은 과산화수소의 주입량에 따라 변화하여 과산화수소의 주입량이 적을 경우에는 효과적으로 유기물을 산화시킬 수 없으며, 과산화수소를 과량으로 주입하면 COD와 색도의 제거에는 효과적이나 비용이 많이 소요되고 또한 분해되지 않고 남아 있는 과산화수소로 인하여 높은 COD 값을 나타낼 수 있다. 따라서 본 실험에서는 적정 반응 pH조건을 산출하고 과산화수소와 황산철(II)의 적정 주입량을 파악하였으며, 반응온도와 반응시간에 따른 각각의 처리효율을 조사하였다.

막분리공정에 직경 4.5 cm, 길이 29.8 cm, 유효면적 223 cm^2 인 폴리아마이드 복합 소재의 나선형 역삼투막 RE-1812-70 TW를 사용하였다. 펜턴산화반응으로 전처리한 시료를 저장조로부터 나선형 역삼투막 안으로 펌핑하였고, 투과수를 집수하여 유량을 측정하였다. Reverse osmosis(RO) 전 단계에 micro filtration(MF)를 설치하여 미세한 부유물질을 제거하였고, cooling system으로 유입수의 온도를 일정하게 유지하였으며, 3분 동안의 막 운전시 1초간 pulsation을 실시하였다.

결과 및 토론

펜턴시약의 도금폐수처리에 대한 반응 pH가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료의 pH를 2~10 범위에서 변화시켜 COD, Cr^{3+} 및 CN^- 의 제거율을 조사하였다. 이때 과산화수소와 황산철(II)을 각각 800 mg/L씩 주입하였다. Figure 1, 2에 나타낸바와 같이 COD 제거율은 pH 2~4에서 각각 72.24%, 70.20% 및 76.36%의 다소 높은 제거율을 보인 반면, pH 5~10인 경우의 평균 COD 제거율은 64.77%로 더 낮게 나타났다. Cr^{3+} 의 제거율은 96.86%~99.88%였으며, CN^- 의 제거율은 94.83%~99.65%로 pH에 따른 변화는 크지 않음을 알 수 있었다. 따라서 COD 제거율이 가장 높은 pH 4를 적정 pH로 선정하였다.

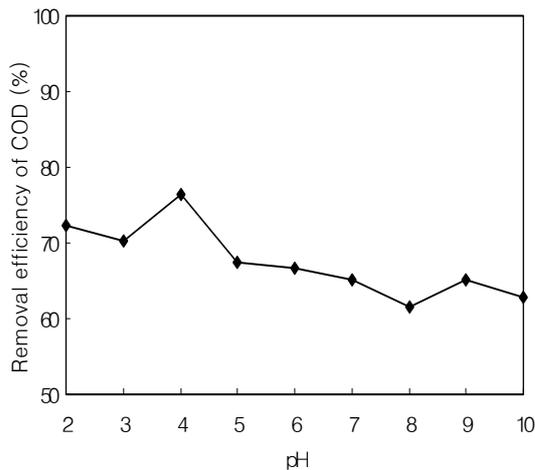


Figure 1. Effect of pH on COD removal in Fenton's reaction.

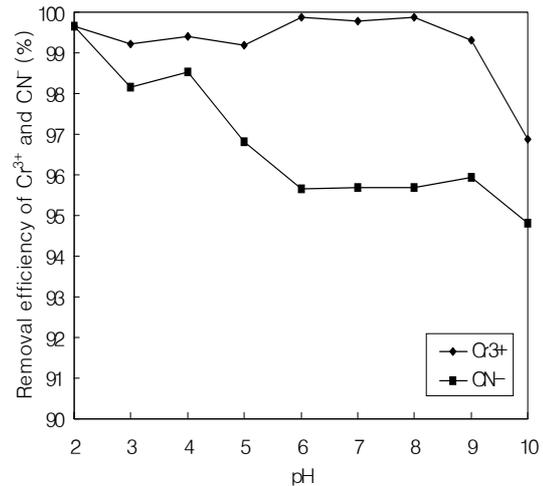


Figure 2. Effect of pH on Cr^{3+} and CN^- removal in Fenton's reaction.

펜턴산화반응 실험에 사용한 도금폐수 시료의 COD는 267 mg/L이었으며 이에 따른 과산화수소의 주입량이 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 4로 조절된 시료에 과산화수소의 주입량을 150 mg/L~1,550 mg/L 범위에서 변화시키고, 황산철(II)을 800 mg/L로 일정하게 주입하여 COD, Cr^{3+} 및 CN^- 의 제거율을 조사하였다. 실험결과 과산화수소의 주입량을 150 mg/L, 350 mg/L 및 550 mg/L로 증가시키면 따라 COD 제거율은 각각 64.23%, 66.97% 및 80.98%로 증가하였으며, CN^- 의 제거율도 각각 90.50%, 93.50% 및 98.50%로 증가하였다. 그러나 과산화수소의 주입량을 750 mg/L 이상으로 주입하였을 경우 COD 및 CN^- 의 제거율은 오히려 감소하거나 큰 변화를 보이지 않았으며, Cr^{3+} 의 제거율은 과산화수소의 주입량에 관계없이 98% 이상의 높은 제거율을 나타내었다. 따라서 과산화수소의 주입량은 유입 COD의 약 2배인 550 mg/L 정도가 적당함을 알 수 있었다. 또한 펜턴산화반응 후 시료의 pH를 8로 조정하여 철 이온을 수산화물로 침전 분리한 상등액을 분석한 결과 용해되어 있는 철 이온은 1 mg/L 이하로서 대부분 침전 제거되었음을 확인할 수 있었다.

황산철(II)의 주입량이 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 4로 조절된 시료에 과산화수소를 550 mg/L로 일정하게 주입하고, 황산철(II)의 주입량을 200 mg/L~950 mg/L 범위에서 변화시켜 COD, Cr^{3+} 및 CN^- 의 제거율을 조사하였다. 실험결과와 같이 황산철(II)의 주입량을 200 mg/L~500 mg/L로 증가시키면 따라 COD, Cr^{3+} 및 CN^- 의 제거율은 각각 77.49%~81.15%, 99.42%~99.65% 및 98.73%~99.31%로 완만하게 증가하였으나, 650 mg/L 이상으로 증가시킬 경우에는 큰 변화가 없었다. 따라서 황산철(II)의 적정 주입량이 500 mg/L 정도임을 알 수 있었다.

pH 4로 조절된 시료에 과산화수소와 황산철(II)을 각각 550 mg/L와 500 mg/L로 주입하

고 반응시간을 20분씩 늘려가며 2시간동안 산화반응을 수행하여 반응시간의 변화에 따른 처리효율을 관찰하였다. 실험결과 반응시간 20분 이내에 COD, Cr^{3+} 및 CN^- 의 제거율은 각각 81.00%, 99.42% 및 96.80%로 매우 높게 나타났으며, 시간의 경과에 따른 큰 변화 없이 반응시간 120분 동안의 제거율은 각각 82.21%, 99.07% 및 99.98%를 나타내었다. 따라서 펜턴산화반응은 20분 이내에 급속한 반응을 일으킴을 알 수 있었다.

반응온도가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 4로 조절한 시료에 과산화수소와 황산철(II)을 각각 550 mg/L와 500 mg/L로 주입하고 반응온도를 25°C로부터 65°C까지 10°C씩 상승시켜 실험하였다. 실험결과 반응온도가 25°C~65°C로 상승함에 따라 COD 및 Cr^{3+} 의 제거율은 각각 81.15%~78.94% 및 99.65%~99.07%로 다소 감소하였고, CN^- 의 제거율은 98.53%~99.98%로 완만하게 증가하였다. 따라서 펜턴산화반응의 온도는 25°C 정도면 충분하고, 온도상승에 따른 제거율의 변화는 매우 작게 나타났으므로 반응온도가 처리효율에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 사료되었다.

용액의 pH에 따라 도금폐수 중 아연 이온은 여러 상태로 존재하므로[14] RO 실험에서 용액의 pH 변화에 따른 아연의 제거율과 투과속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 시료의 pH를 3.0~11.5 범위에서 변화시켜 30°C에서 압력 4.2 kgf/cm²로 막분리를 실시하였다. Figure 3과 Figure 4에 나타낸 실험결과와 같이 pH 3.0과 pH 5.5에서는 운전시간이 경과할수록 아연 이온 농도가 농축됨에 따라 투과플럭스와 아연 이온의 제거율이 낮아짐을 알 수 있는데 이것은 농축이 진행됨에 따라 삼투압의 증가로 투과플럭스가 낮아진 결과이다. pH 8.5 영역에서는 아연이 이온 상태로 존재하지 않고, 거의 완벽하게 Zn hydroxide 상태로 존재하는 영역으로 용액이 pH 3.0이나 pH 5.5에서처럼 맑지 않고 겔 형태로 존재하여 시간이 경과함에 따라 침전됨을 관찰 할 수 있었다. 실험 결과 투과플럭스는 거의 일정하게 나타났으며, 아연 이온 제거율은 99% 이상으로 매우 높았다. pH 8.5에서 pH 10.5사이에서는 아연 이온이 완전히 Zinc hydroxide film을 형성하는 영역이므로 pH 8.5에서 제거율이 가장 큰 값을 나타낸 것으로 보인다. pH 11.5 영역에서 투과플럭스는 가장 낮았으나, 제거율은 pH 3.0이나 pH 5.5에서 보다 높게 나타났다. pH 11.5에서는 pH 8.5에서와 같이 겔 상태이나 hydration이 아닌 음이온 상태로 존재하기 때문에 제거율은 높은 반면에 투과플럭스는 낮은 것으로 생각된다.

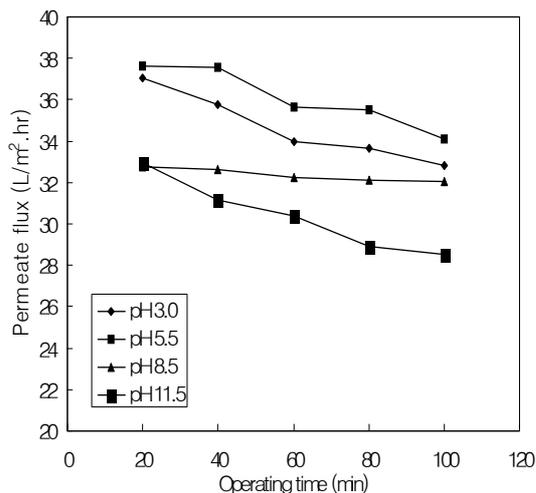


Figure 3. Permeate flux variations according to the operating time at various pH.

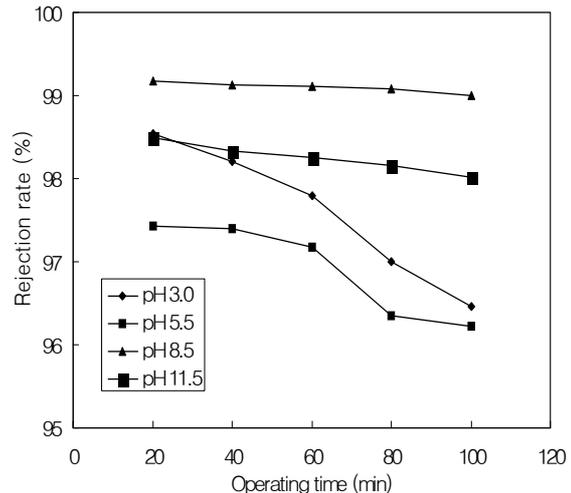


Figure 4. Effect of pH on the rejection rate of Zn according to the operating time.

결론

도금폐수 중에 함유되어 있는 중금속 이온의 제거를 위한 펜턴산화반응의 최적 운전 조건은 pH 4에서 H₂O₂와 FeSO₄·7H₂O의 주입량이 각각 550 mg/L 및 500 mg/L이었다. 반응 시간 20분 이내에 효과적으로 산화 분해되었고, 반응 온도에 의한 영향은 크지 않았다. 펜턴산화반응에 의한 Cr³⁺, Cr⁶⁺ 및 CN⁻의 제거율은 각각 99.65%, 99.80% 및 98.53%로 매우 높았으며, Zn²⁺의 제거율은 77.14%로 비교적 낮았다. 펜턴산화반응 후 상등액을 막분리 공정에 이용하였으며, 전처리 공정에서 제거율이 가장 낮았던 아연 이온의 효과적인 처리를 위하여 용액의 pH 변화에 따른 투과플럭스와 제거율을 조사한 결과, pH 8.5에서 시간의 경과에 따른 투과플럭스는 거의 일정하였으며, 99 % 이상의 매우 높은 제거율을 나타내었다. 도금폐수를 펜턴산화로 전처리한 후 막분리를 실시한 최종 처리수의 COD, Cr³⁺, Cr⁶⁺, CN⁻ 및 Zn²⁺의 농도는 각각 14.44 mg/L, 0.02 mg/L, 0.01 mg/L, 0.16 mg/L 및 0.43 mg/L이었으며, 투과수의 pH는 7.8로써 pH 조절 없이 세척수로 재사용할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. A. R. Bowers and C. P. Huang, *J. Prog. Wat. Tech.*, **12**, 629 (1980).
2. C. P. Huang and M. H. Wu, *J. WPCF*, **47**, 2437 (1975).
3. L. D. Benefield, J. F. Judkins and B. Weand, "Processes Chemistry for Water and Wastewater Treatment", 365, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1982).
4. 佐藤完二, "シアン 含有 廢水의 處理 方法", 公開特許公報 51-67672 (1976).
5. C. L. Bernard and B. M. Owen, "Process for Detoxifying Cyanide Wastewater", U.S. Patent 3,617,582 (1971).
6. G. M. Joseph, "Zinc Sludge Recycling after Kastone Treatment of Cyanide-bearing Rinse Waster", EPA-600/2-77-038 (1997).
7. 小池榮, "無機シアン化合物의 除去 方法", 公開特許公報 52-53817 (1977).
8. B. M. Owen, "Destruction of Cyanide Wastes", U.S. Patent 3,617,567 (1971).
9. J. A. Zeevalkink et al., *J. Water Res.*, **14**, 1375 (1979).
10. E. B. Frederick, *J. WPCF*, **45**, 221 (1973).
11. R. S. Murphy and J. B. Nesbitt, "Biological Treatment of Cyanide Wastes", Engineering Research Bull B-88, The Penn. State Univ. (1964).
12. H. J. Jun et al., "Encyclopedia Physico-chemical", 1100, Sinil publication co. (1985).
13. H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc. (Brit)*, **65**, 899 (1894).
14. 환경부, "도금공정으로부터 유가금속 회수기술 개발", 43 (1993).