

오존에 의한 廢水處理에 관한 研究

—鍍金廢液의 CN 이온 分解와 사진 廢水의 COD 處理—

Studies on the Decomposition of CN ion in the electroplating waste Water and COD Variation of photodeveloping Waste-water.

檀國大學校文理大化學科

金 德 默*
李 致 鍾

ABSTRACT

This study concerns the decomposition of cyanide ion in electroplating plant wastewater and COD variation of photodeveloping wastewater under various conditions.

Determinations of CN^- concentration were carried out by $AgNO_3$ titration method. The sample solutions were pretreated by passing ozone and decompositions were checked as a function of time for ozone treatment.

Analysis of film developing wastewater was carried out by $KMnO_4$ method.

Electroplating plant wastewater was also examined at various pH; decomposition rate of cyanide ion was found to increase at higher pH. Time required for the decomposition could be shortened by removing the heavy metal ions under alkaline condition.

The effect of temperature on decomposition was studied at 40° and $60^\circ C$. The result was better at $40^\circ C$ although time for decomposition was almost same at both temperatures.

Analysis of film developing wastewater revealed that COD decrease was faster during the first 1 to 2 hours. However, further decrease could not be effected. The existence of unknown special organics resistant to the decomposition was believed to be the reason.

* 化工技術士(無機藥品)

** 理學博士

I. 序 論

오늘날 世界 各國에서는 人口의 增加, 工業의 發達, 其他 여러가지 原因으로 漸次 환경 오염 問題가 重要視 되고 있으며 各種 廢水中 有害物 質을 간편하고 신속하게 處理하는 方法의 開發 이 시급히 要求되고 있는 現實이다.

1906年 불란서에서 上水 處理에 최초로 利用 된 이레 오존은 鹽素 處理에 比하여 廢水의 溫度 또는 암모니아의 有無에 좌우되지 않는 利點 이 있다. 天然物 質로서 플르오르 다음가는 강한 酸化力을 가지고 있으므로 廢水 中の 살균, 제 색, 제미, 제철, 제망간, 시안 化合物과 페놀류 등의 분해 제거, 하수의 3차 處理에 使用될 뿐 단아니라 Polymer 工場의 廢水 處理 等에도 널리 利用되고 있다.¹⁾ 또한 오존은 有害 有機物 質의 分解하는 效果가 다른 酸化劑보다 크며 空 氣 또는 酸素로 어떤 場所에서도 容易하게 生成 할 수 있고 수송 저장의 必要性이 없이 水中에서 단시간에 自己分解되어 酸素를 放出하므로써 과량의 오존으로 인하여 2차로 오염될 우려가 없다. 또한 오존 發生量은 전력 조절에 의하여 自由로 조절되므로 관리의 自動化가 容易한 長 點이 있다. 參考로 오존과 其他 酸化劑의 酸化 電位 값을 比較하면 Table 1과 같다. 現在까지 報告된 도금 廢水中 Cyanide 處理 方法을 보면 Sato²⁾는 Cyanide 錯物을 分解시키고 남은 착물 을 침전시키는 方法을 利用하여 古典的인 鍍金 廢液의 處理方法 보다 더 有用한 方法을 개발하여 PH9에서 110mg/l 로부터 0.35mg/l 까지 分解하 였다고 보고하였으며 Prober 와 Kidon³⁾은 廢液 에서 高濃度의 Cyanide 를 활성탄 Column鍍金 에 1분에 35ml 를 통과시키는 方法으로 Cyanide 를 제거시켰으며 吸收速度는 PH6.5~8에서 40~70 micro-molecules/g.h 였으며 이 과정에서 Cu가 일부 방출한다는 사실도 보고하였다.

Fabjan⁴⁾은 鍍金 廢液中的 Cyanide 착물을 오 존으로 분해시켰으며 밀폐된 容器에서 역류계를 응용한 오존과 CN 이온 농도 사이에 제거 關係 를 연구하였다.

Yamada⁵⁾ 등은 고압 加熱器로 廢水中의 Cya-

Table. 1 Oxidation Potentials of Chemical Disinfectants.

Sample	Reaction	Oxidation Potentials (E°: Volts)
Ozone	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
Permanganate	$MnO_4 + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.67
Hypobromous acid	$HOBr + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Br_2 + H_2O$	1.59
Chlorine dioxide	$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	1.50
Hypo Chlorous acid	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
Chlorine gas	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
Bromine	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.09
Iodine	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54

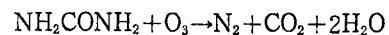
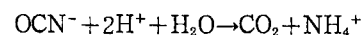
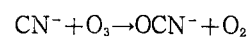
nide 와 암모니아 분해 處理를 하였는데 Cyanide 함량을 300mg/l 에서 1mg/l 로 거의 完全分解시켰다.

Chundnov⁶⁾ 등은 오존에 의해 Cyanide 를 分解시키는 동안 PH 와 온도에 關한 影響을 보고 하였다.

Mauk 와 Prongle⁷⁾은 도금 廢液을 오존과 자외 선을 使用하는 가능성을 실험하였는데 자외선은 오존의 效果를 증가시키는 역할을 한다는 사실 을 보고하였다.

대체로 Cyanide 이온은 M^{2+} 또는 M^{3+} 의 중 금속 이온과 $[M(CN)_4]^{2-}$, $[M(CN)_6]^{3-}$ 등의 형 태로 존재하고 있으며 염소로 시안 化合物 廢液 을 처리할 때에는 PH85 이상에서 산화하여 CO_2 와 N_2 로 분해시키는데 오존에 있어서는 PH가 높을수록 분해속도는 빠르며 특히 PH 12 이상 에서 증대한다.

본 실험에서는 Cyanide 廢液에 오존 통과시간 에 따라 분해되는 분해율을 비교 검토하고 또 PH의 변화에 따라 CN 분해율을 측정하고 온도 의 변화에 따라 CN 분해율을 측정하였다. CN 이온의 오존에 의한 분해는 대체로 다음 반응식 과 같다.



한편 본 실험에 사용한 사진 廢液 속에는 여러가지 복잡한 혼합물이 함유하고 있으며, 일반적으로 $C_6H_5-CH_2OH$, KBr , KI , $HCHO$, Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_2S_2O_3$, $KHSO_3$, $C_6H_4(OH)_2$, H_3BO_3 등 많은 화합물이 복잡하게 혼합되어 있으며, 폐수 처리중 분해시켜 처리하고 있다.

위와같은 화합물들에 의한 사진 廢液중의 COD를 처리하기 위하여 오존 통과 시간에 따른 COD 감소율과 PH 변화의 영향등을 실험하였다.

II. 實 驗

A. 實驗 裝置 및 器具

1. 오존 發生 裝置

本 實驗에 使用한 오존 發生 裝置는 國內 組立品으로 그림 1과 같이 酸素를 注入하여 高압 무성 방전시키는 方法으로서 發生되는 오존은 3.2g/h임을 확인하고 사용하였다.

2. 오존 吸收 裝置

그림 2와 같이 500ml 4구 플라스크를 고정장치 하였다. 그림과 같이 오존 주입관을 통하여 오존을 注入하고 반응후 환류장치를 통하여 외부로 유출시켰다.

3. CN 이온 증류 장치

그림 3과 같이 클라이센 플라스크에 환류장치를 연결하고 플라스크에서 生成된 HCN을 기체 세척기에 흡수시키도록 하였다.

B. 試料 및 試藥

Cyanide 分解用 試料는 鍍金 廢液을 市中 몇 개 鍍金 工場에서 채취하였으며, 시약으로 使用한 $NaOH$, $HgCl_2$, $MgCl_2$, H_2SO_4 , $AgNO_3$, NH_4OH , KI , $NiSO_4$, $EDTA$, $Na_2S_2O_3$, 등은 모두 1級 試藥이다.

COD 測定에 使用한 試料는 市中 사진 현상소에서 채취하였으며 試藥으로 使用한 H_2SO_4 , $KMnO_4$, Ag_2SO_4 , $Na_2C_2O_4$ 등은 모두 1級 試藥이다.

C. 實驗方法

1. 오존에 의한 CN 이온 分解方法

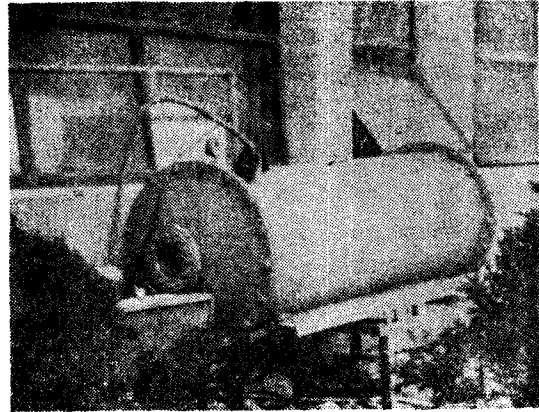


Fig. 1. Apparatus of the Ozone generator. (Discharge tube)

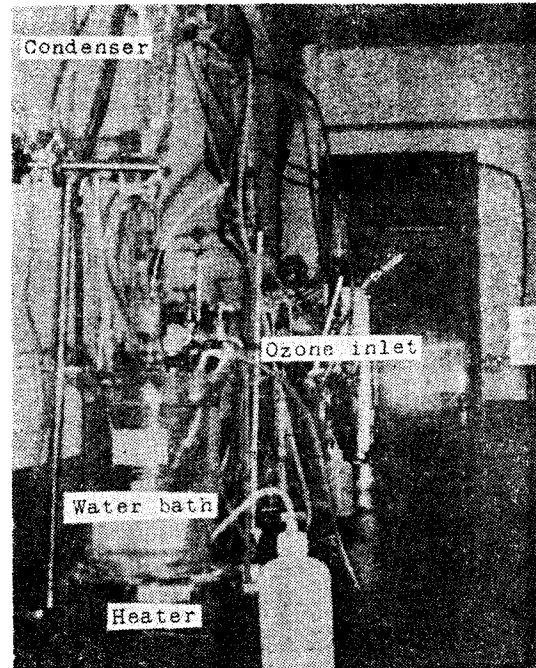


Fig. 2. Apparatus of the Ozone treatment.

그림 2의 장치와 같이 4구 플라스크를 환류장치와 오존 발생관을 연결하고 4구 플라스크에 試料 200ml를 넣고 오존을 5분, 10분, 20분 간격으로 통과시켜 CN 이온을 分解시켰다.

2. 鍍金 廢液中の CN 이온 分離 實驗方法¹⁰⁾¹⁷⁾

그림 3과 같은 장치에서 클라이센 플라스크에 試料 200ml를 넣고 정확하게 1N $NaOH$ 용액 50 ml를 넣은 기체 세척기와 그림 3과 같이 연결한 다음 증류수로 약간 희석한다. 0.25M $HgCl_2$

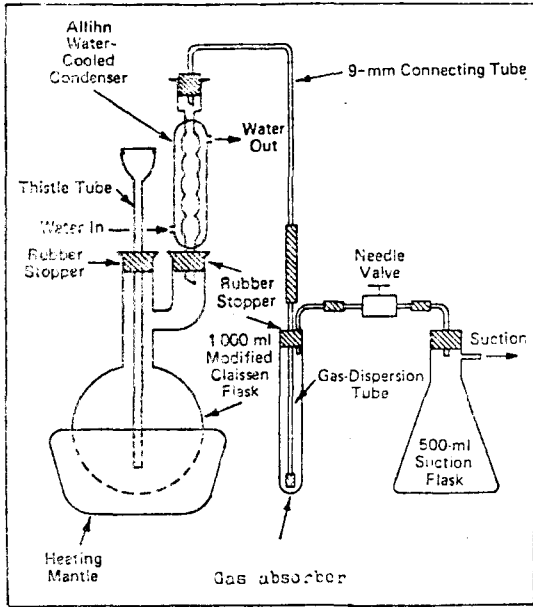


Fig. 3. Apparatus of the CN-distillation.

20ml 와 2.5M MgCl₂ 용액 20ml 를 깔대기를 통해 가하고 H₂SO₄(1:1) 50ml 를 천천히 注入하고 깔대기를 1회 이상 증류수로 씻고 깔대기를 통해서 1초에 약 한방울의 공기가 클라이센플라스크에 들어가도록 흡입을 조절하였다. 1시간동안 가열하면서 환류장치로 환류시키며 CN 이온의 분리가 거의 완결되면 가열을 멈추고 약 15분간 Suction 을 계속한 다음 가스 세척기에 있는 용액을 코니칼 비커에 옮기고 냉각기로부터 기체 세척기까지의 연결관을 증류수로 씻고 씻은 액을 위의 비커에 합하여 분석시료로 하였다.

3. 오존 분석 방법

오존 분석 방법으로 Schönbein 法을 사용하여 정량하였는데 KI 포화 용액 60ml 에 증류수를 가하여 500ml 로 한 중성 용액에 오존을 일정시간 흡수시키고 H₂SO₄ 로 산성화하여 유리되는 요드를 0.1N Na₂S₂O₃ 표준 용액으로 적정하여 다음과 같이 계산하였다.

$$0.1N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 소비 } m/l \text{ 수} \times f \times 0.0024g = O_3 \text{ 의 } g \text{ 수} / \text{측정시간}$$

4. 사진 폐액의 處理方法¹¹⁾¹²⁾

그림 2와 같은 장치로 사진 폐액을 4구 플라스크에 넣고 환류장치 및 오존 발생관과 연결하고 사진 폐액에 오존을 1시간 간격으로 통과시

켜 분해시켰다.

5. 사진 폐액의 COD 정량 方法¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾

그림 2의 장치에서 오존 처리한 시료를 일정량 취하여 300ml 플라스크에 넣고 증류수를 가하여 전량이 100ml 로 한 후 H₂SO₄(1:2) 10ml 를 가하였으며, 폐액의 Cl⁻ 이온을 침전시키기 위하여 여기에 Ag₂SO₄ 분말 약 0.5g 을 가하여 진탕한 후 수분간 방치하였으며, 0.025N KMnO₄ 용액 100ml 를 정확하게 취하여 가하고 수욕상에서 30분간 60°C~100°C 를 유지하였다. 반응이 끝난뒤 온도를 그대로 유지하면서 0.025N Na₂C₂O₄ 용액 10ml 를 정확하게 가하고 0.025N KMnO₄ 용액으로 역 적정하고 용액의 색이 옅은 홍색을 나타내는 점을 종말점으로 하여 분석하였으며 같은 조건에서 공시험을 하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{COD(ppm)} = (\text{적정한 } 0.025N \text{ KMnO}_4 \text{ 의 } m/l \text{ 수} - \text{공 시험에 적정한 KMnO}_4 \text{ } m/l \text{ 수}) \times 1,000 / \text{폐액의 } m/l \text{ 수} \times 0.2$$

6. Cyanide 정량 方法

(1) AgNO₃ 적정 實驗

위 C-2에서 처리한 시료를 250ml 코니칼 비커에 옮기고 암모니아성 KI 용액을 지시약으로 가하고 0.02N AgNO₃ 표준 용액으로 적정하여 미색으로 될 때를 종말점으로 하여 다음과 같이 계산하였다.

$$0.02N \text{ AgNO}_3 \text{ 소비 } m/l \text{ 수} \times f \times 0.002604 = \text{CNg 수} / 200ml$$

(2) EDTA 적정 實驗

위 C-2에서 처리한 試料를 250ml 코니칼 비커에 옮기고 0.01M NiSO₄ 10ml 와 Buffer Solution (PH₁₀) 5ml 를 가하고 Murexide 를 지시약으로 가하고 0.01M EDTA 로 적정하여 갈색에서 연한 핑크색으로 변하는 것을 종말점으로 하였으며 이때 다음과 같이 계산하였다.

$$(0.01M \text{ NiSO}_4 \text{ } 10ml \times f) - (\text{소비된 } 0.01M \text{ EDTA } m/l \text{ 수} \times f) = X$$

$$X \text{ 는 CN 때문에 소비된 EDTA } m/l \text{ 수, } X \times 0.002604g = \text{CNg} / 200ml$$

III. 結果 및 考察

A. 鍍金 廢液 處理

鍍金 廢液의 種類를 試料 1, 2로 分類하여 廢液 自體를 分析한 結果는 다음 Table-2와 같다.

Table-2. Composition of Original CN- Waste Water

Sample No	PH	CN-Contents (mg/l)	Color (before O ₃ Treatment)	Color (after O ₃ Treatment)
1	2.1	46.06	Yellow-	Pale Yellow
2	4.1	67.80	Yellowish Orange	Pale Yellow

이미 농도를 알고 있는 KCN 용액을 試料로 하여 實驗한 結果 그림 4와 같이 오존 통과전에 Cyanide가 110mg 이었던 것이 20분만에 54mg, 60분에 10mg, 120분 후에는 거의 분해가 완결되었음을 판리할 수 있었다.

본 실험에서 Cyanide를 정량하는데 AgNO₃로 적정하는 방법과 Complex의 영향을 고려하여 EDTA 적정법을 같이 적용한 결과 큰 차이가 없으므로 AgNO₃ 적정방법을 이용하였다.

CN 廢液 試料 1의 오존 처리한 결과는 그림 5에서 보는 바와 같이 Cyanide 함량이 46.06mg/l

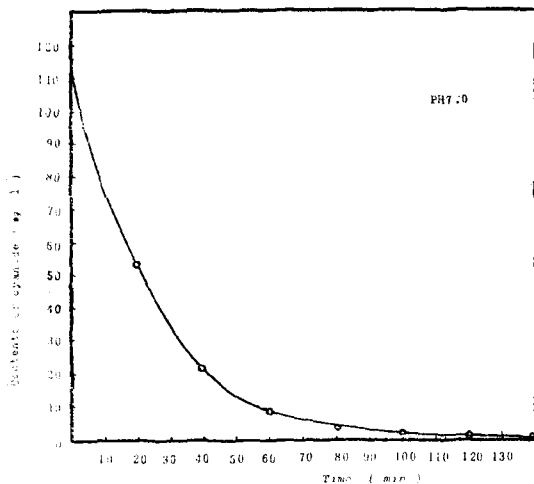


Fig. 4. Decomposition ratio of the CN-standard solution as a function of the time.

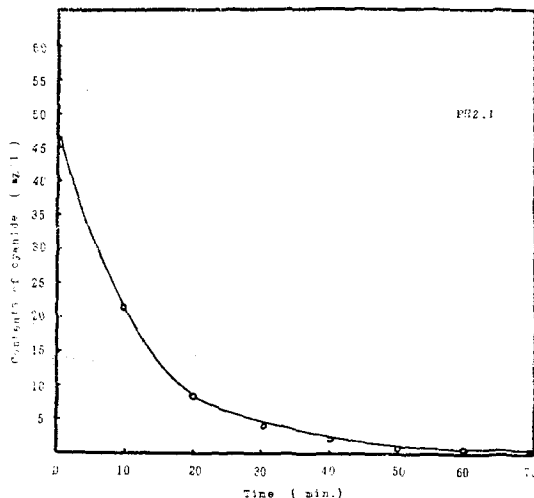


Fig. 5. Decomposition ratio of the CN-sample -1 as a function of the time.

함유하고 있었으나 10분만에 50%정도, 20분 만에는 80% 정도가 분해되었고, 60분동안 오존을 통과시킨 후에는 거의 99% 이상 분해되었음을 볼 수 있었다.

시료 2에서는 그림 6과 같이 원 시료의 Cyanide 함량이 67.8mg 이었으나 20분만에 약 60%, 60분만에 90%, 120분 후에는 거의 분해가 완료되었다.

시료 1과 2에 NH₄OH를 加하여 중금속 이온을 수산화물로 분리 제거시킨후 PH를 각각 7, 10, 12로 조정하여 Cyanide를 분해시킨 결과는 그림 7, 그림 8과 같다. 그림에서 시료 1은 PH7일 때는 Cyanide 함량이 원 시료의 Cyanide 양과 거의 같았고, 분해속도는 원 시료보다 빨라 10분 동안에 87%분해되었고, 20분만에 99% 이상이 분해되었다. 그러나 PH10과 PH12일 때는 원 시료의 Cyanide 함량보다 각각 10mg/l, 15 mg/l 정도 적다. 이것은 중금속 이온들이 수산화물로 제거될 때 Cyanide의 일부가 수산화물에 흡착되어 제거되었기 때문인 것 같다. 이때의 온도는 상온이었다.

분해속도는 PH7일 때보다 빨라 PH10인 것은 5분 동안에 85%, 10분만에 99%, 이상이 분해되었고, PH가 12인 것은 5분동안에 90%가 10분만에 99% 이상이 분해되었음을 확인할 수 있었다.

그림 8에서 보는 바와 같이 시료 2에서도 원래의 Cyanide 함량은 많으나 PH에 따른 폐액의 Cyanide 분해는 그림 7에 나타난 것과 같이 비슷하게 변화하였다. 즉 Cyanide 양은 PH7 일 때 함량이 원 시료와 거의 같고, PH10, 12 일 때는 각각 47~45mg/l로서 원 시료보다 약간 줄어들었다. 분해 속도는 PH7에서는 20분만에 99% 이상 분해되었고 PH10, 12 일 때 15분만에 99% 이상이 분해됨을 확인할 수 있었다. PH가 10~12범위에서 PH가 낮은 시료보다 Cyanide 분해가 더 빨리 되었음을 알 수 있었다.

시료의 온도를 40C, 50C로 변화시켜서 오존을 처리한 결과는 각각 그림 9, 10과 같다. 그림에서 보는 바와같이 두 시료 모두가 40°C에서는 분해율이 빠르나 60°C에서는 상온에서 보다 더 느림을 볼 수 있다.

B. 사진 廢液 處理

시료에 오존을 통해 주었을 때 붉은색으로부터 흑갈색으로 변색되었다가 40분 후에 연붉은색으로 변하였으며, 거품이 많이 일어난 것으로 보아 계면 활성제가 들어있음을 알 수 있었다.

사진 폐수의 COD 측정 결과는 廢液을 3.2g/hr의 오존으로 6시간이상 처리하였으나 그림 11, 12에서 보는바와 같이 원래의 COD 510 및 1000

ppm 인 것이 1~2시간 후에는 각각 320 및 860 ppm 정도로 분해되었으나 그 이상에서는 거의 분해되지 않음을 볼 수 있다. PH의 변화를 시키면서 COD 측정을 하였으나 별로 영향을 받지 않았으며, 온도의 변화에 따라 COD의 변화도 영향을 받지 않았다.

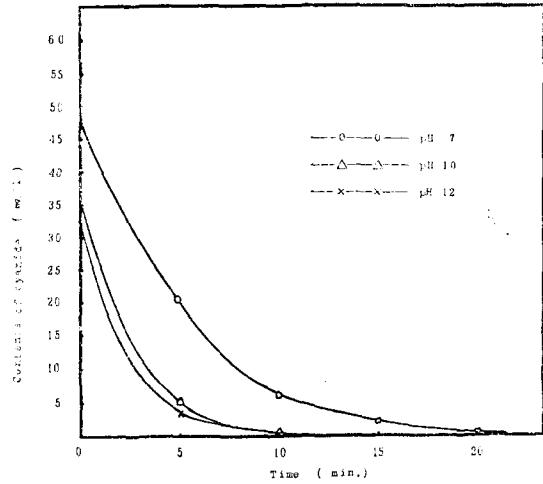


Fig. 7. Decomposition ratio of the CN-sample-1 as a function of the time at various pH range.

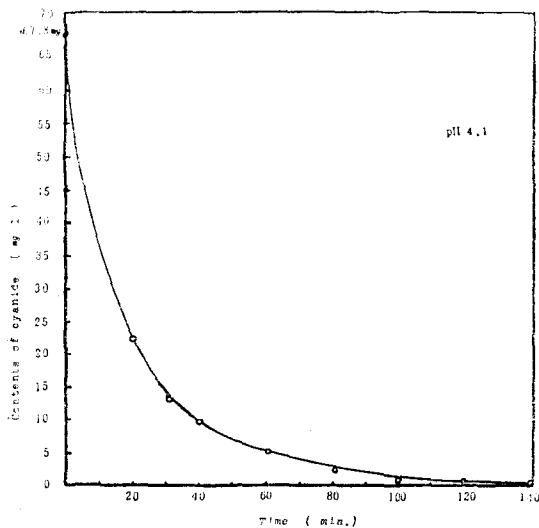


Fig. 6. Decomposition ratio of the CN-sample-2 as a function of the time.

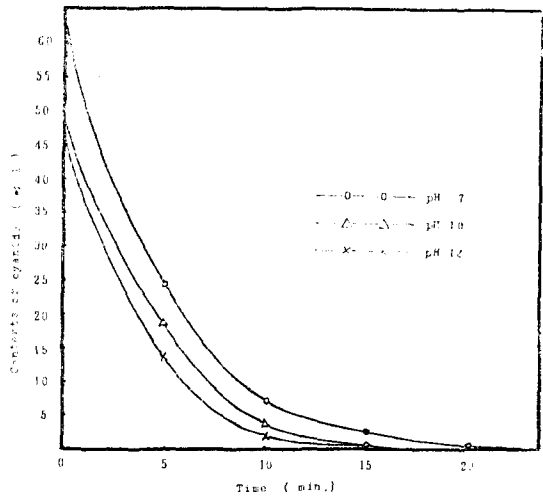


Fig. 8. Decomposition ratio of the CN-sample-2 as a function of the time at various PH range.

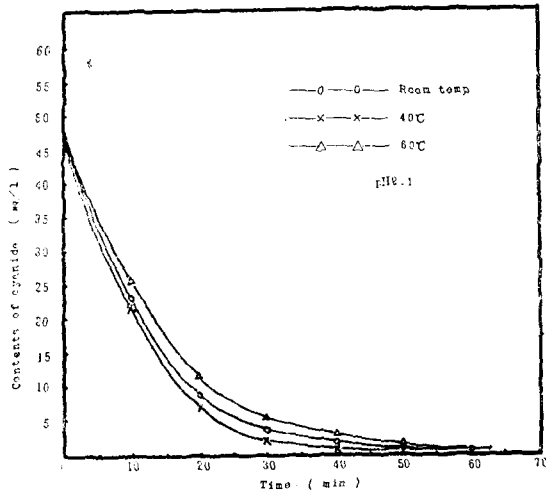


Fig. 9. Decomposition ratio of the CN-sample-1 as a function of the time at various temp.

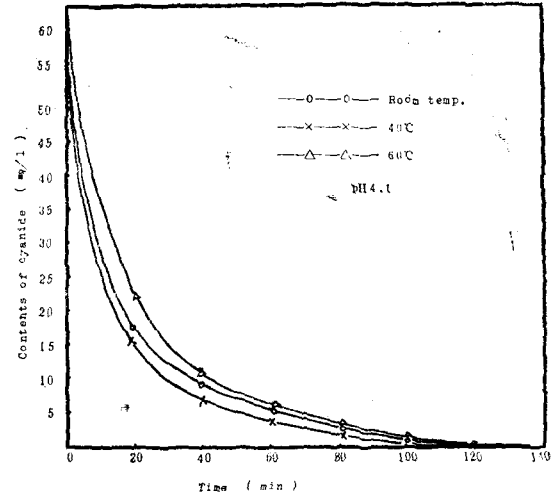


Fig. 10. Decomposition ratio of the CN-sample-2 as a function of the time at various temp.

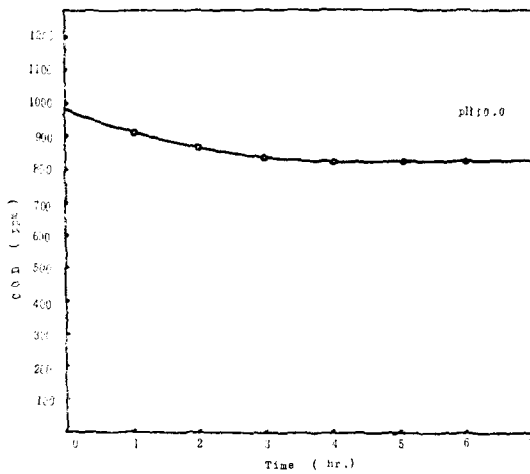


Fig. 11. Decomposition ratio of the film developing waste water sample-1 as a function of the time.

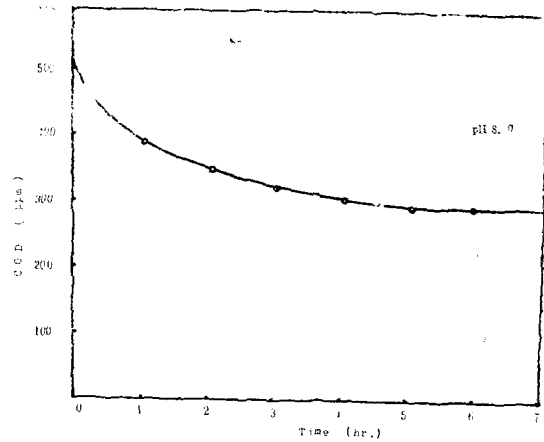


Fig. 12. Decomposition ratio of the film developing waste water sample-2 as a function of the time.

IV. 結 論

본 研究에서 鍍金 廢液中 Cyanide 이온과 사 진 廢水의 오존처리 결과는 다음과 같다.

鍍金 廢液을 分解하기 위한 效果的인 反應 조건은 廢液에 NH_4OH 를 가하여 중금속 이온을 수산화물로 하여 침전시켜 제거하고 오존 처리를 하면 分解 時間이 매우 단축된다. 온도에 영향은 별로 받지 않으며 PH가 증가할수록 분해

가 잘되어 PH10 이상으로 하였을 때 분해속도는 매우 급격히 빨라지는데, 그것은 OCN^- 이온의 분해 메카니즘이 PH10 이상에서 $\text{O}=\text{C}=\text{N}^-$ 가 $\text{O}=\text{C}=\text{N}^-$ 로 변화되는 좋은 조건으로 생각되며 $\text{O}=\text{C}=\text{N}^-$ 가 결합 에너지 값이 작기 때문에 분해 속도는 더욱 빨라졌다고 생각 된다.

본 실험에서는 Cyanide 이온 100mg에 대하여 오존 약 6.4g 정도면 완전 분해할 수 있었고 공업적으로 이용할 때는 단계별 통과 장치를 시설하여 廢液 200l 당 오존 약 300g이면 가능하

다고 볼 수 있다.

사진 폐수의 COD 측정 결과는 3.2g/hr의 오존으로 6시간 이상 처리하였으나 거의 분해되지 않았음을 알 수 있고 온도, PH 등의 변화에도 영향이 거의 없었다.

특히 여러가지 방해 물질이 많이 들어있기 때문에 COD 감소에 큰 지장을 주었으며 앞으로 이 방해 물질을 유효적절하게 제거시키는 연구가 계속되어 간다면 COD처리가 보다 쉽게 되리라 기대한다.

參 考 文 獻

1. 일본용수폐수편람위원회 “용수 폐수편람”. 환선 Co., (1973)
2. Sato K., Jap. Pat., 7667672(1976)
3. Prober R. and Kidon W.E., Ind. and Eng. Chem. Proc. Design and Develop., 15, 223(1976)
4. Fabjan C., Chem. Abs., 82, 174919(1975)
5. Yamada S., et al., Jap. Pat., 7684144(1976)

6. Chundnov A., et al., Chem. Abs., 85, 1660844 (1976)
7. Mauk C.Z, et al. Pollution Eng 8.42(1976)
8. Harms H., U.S. Pat., 3, 3933606
9. Allen R.K., et al., Water and Works Sewage, 125, 48(1978)
10. Stopka K., ibid, 125, 54(1978)
11. Edward D.S., “Water and Waste-Water Treatment,” 225—227, McGraw Hill Book Co., (1977)
12. 임공래, “공장폐수처리 기술강습회교재” 국립공업시험원, 124(1972)
13. 산업공해연구소 편집부, “공해공정시험법”, 산업공해연구소(1979)
14. KSE 3901(1973)
15. Kato A., and Yamamura K., U.S. Pat., 3940332 (1976)
16. Rand M.C., et al., “Standard Method for the Waste- Water analysis” 14th. ed., Public Health Association., p. 361—370(1976)
17. Torpy M.F., Water Pollution Control Fed., 48, 1295(1976)

科學技術者倫理要綱

現代的 國家發展에 미치는 科學技術의 役割의 重要性에 비추어 우리들 科學技術者는 우리들의 行動의 指針이 된 倫理要綱을 아래와 같이 制定하고 힘써 이를 지킴으로써 祖國의 近代化에 이바지 할 것을 깊이 銘心한다.

1. 우리들 科學技術者는 모든 일을 最大限으로 誠實하고 公正하게 處理하여야 한다.
2. 우리들 科學技術者는 恒常 專門家로서의 權威를 維持하도록 努力하며, 自己가 所屬하는 職場 또는 團體의 名譽를 昂揚하여야 한다.
3. 우리들 科學技術者는 法律과 公共福利에 反하는 어떠한 職分에도 從事하여서는 안되며, 의 아스러운 企業體에 自己의 名稱을 빌려주는 것을 拒絶하여야 한다.
4. 우리들 科學技術者는 依賴人이나 雇傭主로부터 取得 또는 그로 因해 얻어진 科學資料나 情報에 對하여서는 秘密을 지켜야 한다. 또는 他人의 資料情報를 引用할 때는 그 出處를 밝혀야 된다.
5. 우리들 科學技術者는 誇張 및 無限한 發言과 非權威的 또 眩惑的 宣傳을 삼가야하며 이를 制止하여야 한다.
특히 他人의 利害에 關係되는 評價報告 및 發言에는 慎重을 期하여야 한다.
6. 우리들 科學技術者는 어떠한 研究가 그 依賴人에게 利益이 되지 않음을 아는 경우에는 이를 미리 알리지 아니하고는 어떠한 報酬를 위한 研究도 擔當하지 않는다.
7. 우리들 科學技術者는 祖國의 科學技術의 發展을 위하여 最大限으로 奉仕精神을 發揮하여야 하며, 또한 이를 위한 應分의 物資的 協助를 아껴서는 안된다.