CLEAN TECHNOLOGY, JUNE, 1999. 5(1) pp.20 - 29

Cu - CN 함유 폐수의 화학적 산화

*유 근 우 · 서 형 준**

장안대학 환경공업과
** 인하대학교 공과대학 환경공학과*
(1999년 4월 18일 접수, 1999년 5월 10일 채택)

Chemical Oxidation of Cu- and CN- contained Wastewater

*Kun-Woo Yoo · Hyung-Joon Seo**

Dept. of Environmental Eng., Jang-An College
** Dept. of Environmental Eng., Inha University*

요 약

Cu-CN을 함유한 폐수를 펜톤산화 - 응집 - 침전의 공정으로 처리할 때, 펜톤 산화시 pH, 반응시간, 시안과 과산화수소의 몰비, 철염과 과산화수소 농도의 질량비 변화 그리고 수산화물 침전시 pH 변화에 따른 시안화물 및 구리의 최적의 제거율 조건을 조사하였다.

실험에 사용된 모든 폐수에 대해 펜톤 산화 반응의 최적 pH는 3~5 그리고 반응시간은 30분에서 시안의 제거율이 81.2%~99%로 가장 높게 나타났으며, H_2O_2와 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$의 최적 주입량은 Cu^{2+}:CN(molar ratio)=2:1, 1:1, 1:2, 1:10인 폐수에서는 각각 214, 428mg/ℓ, 107, 161mg/ℓ, 214, 214mg/ℓ, 520, 500mg/ℓ으로, Cu^{+}:CN=1:10인 폐수에서는 900, 1050mg/ℓ으로 나타났다. 산화 반응 후 구리를 수산화물로 침전 시킨 결과 모든 폐수에 대해 pH 7에서 그 제거율이 각각 98.92, 98.52, 92.46, 90.6% 그리고 95%로 가장 높게 나타났다.

ABSTRACT : In the treatment of Cu- and CN- contained wastewater by using Fenton oxidation-flocculation-precipitation, the optimal removal efficiencies of the cyanide and copper were investigated according to pH, reaction time, the molar ratio of cyanide and hydrogen peroxide and the mass ratio of ferrous sulfate and hydrogen peroxide for Fenton oxidation, and pH for hydroxide precipitation , respectively.

As a result, the CN^- removal efficiency in our experimental wastewater by the Fenton oxidation was 81.2%~99% at its optimal conditions of pH ranging from 3 to 5 and reaction time of 30 minutes. And the optimal dosage of hydrogen peroxide and ferrous sulfate was 214, 428mg/ℓ, 107, 161mg/ℓ, 214, 214mg/ℓ and 520, 500mg/ℓ, respectively when the molar ratio of Cu^{2+}:CN is 2:1, 1:1, 1:2, 1:10, and was 900, 1050mg/ℓ when the molar ratio of Cu^{+}:CN is 1:10.

When the copper was precipitated by sodium hydroxide after Fenton oxidation, the copper removal efficiency in the wastewater at pH 7 was 98.92%, 98.52%, 92.46%, 90.6% and 95%, respectively.

1. 서 론

산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위해 많은 처리 공정[1-8]이 개발되어 왔는데, 흔히 침전 공정이라 불리우는 수산화물 침전, 황화물 침전이 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나 금속 시안화물은 안정한 착물을 형성하고 있기 때문에 단순히 수산화물 침전만으로는 잘 처리되지 않는다.

저농도의 시안화물을 처리하는 방법으로는 알칼리염소처리, 철염에 의한 처리, 과망간산칼륨에 의한 처리, 오존에 의한 처리, 과산화수소에 의한 처리, 펜톤시약에 의한 처리 등이 알려져 있다.[9,10] 이 중 알칼리염소처리가 가장 널리 사용되고 있으나 처리율이 그다지 높지 않으며, 독성물질인 시안화염소가 중간 생성물로서 발생되고 또한 많은 양의 염소사용으로 염화(salinization) 현상이 초래될 수 있다. 그리고 과잉의 하이포아염소산은 산화가 완전히 된 후 파괴시켜야 한다는 점과 하이포아염소산염 용액은 저장될 수 없다는 점등의 단점이 있다.[9] 철염에 의한 처리는 가장 오래된 방법중의 하나이다. 그러나 처리과정에서 생성된 무독성인 페로시안화(ferrocyanide)이온은 금속 수산화물 슬러지와의 접촉으로 인해 광화학적으로 시안화물로 쪼개져 유리 시안으로 방출되는 문제점이 있다.[9] 과망간산칼륨에 의한 처리는 과망간산칼륨이 비교적 비싼 시약이고, Kieszkowki와 Krajewski[11]에 의하면 하이포아염소산염보다 더 좋은 장점을 나타내고 있지 않다고 보고하고 있다. 오존에 의한 처리는 만약 pH가 최적으로 유지된다면 시안의 산화는 물론 중금속이온도 산화물 또는 수산화물로서 침전시킬 수 있으나, 부분적으로 금속들은 그들의 가장 좋은 산화상태로 되기 위해 오존의 소비가 커져 경제적인 문제가 생긴다고 한다.[9] 과산화수소에 의한 처리는 넓은 pH범위에서 높은 반응성을 보여주며 또한 독성 반응 생성물을 생성하지 않는다는 장점은 가지고 있으나 과산화수소 단독으로는 pH가 높을 경우에 약간의 효과가 있을 뿐, 상온에서는 충분한 효과가 없다고 하고 있다.[12] 펜톤시약에 의한 처리는 과산화수소 단독보다는 산화력도 강하고 또한 시안산염 생성 속도도 빨라 난분해성 유기물(페놀)이나 시안 단독의 펜톤산화의 경우 좋은 효과를 얻을 수 있다. 따라서 시안 단독의 경우 펜톤산화가 잘 된다는 점과 펜톤시약이 기존의 처리방법보다 산화력이 강하다는 점을 고려하여 시안 착물의 경우에 대해서 시안의 펜톤산화 처리 가능성과 제거율을 높일 수 있을 것으로 판단하여 펜톤산화 - 응집 - 침전이라는 공정을 본 연구에 이용하기로 하였다.

본 논문의 연구 목적은 구리 - 시안착물을 펜톤시약으로 처리시 폐수의 농도변화에 따라 시안과 과산화수소의 몰비 변화, 과산화수소와 철염의 질량비 변화, pH의 변화등의 여러가지 변수에 따른 제거율를 조사하여 최적의 처리 조건을 얻는 데에 있다.

2. 이론적 고찰

1. 구리 - 시안착물형성 반응[13,14]

Cu^{+}와 Cu^{2+}는 용액에서 금속이온에 한쌍의 자유전자를 주는 배위자로서 작용하는 음이온인 CN^{-}과 안정한 착물을 형성하는데 이들은 불안정하고 매우 독성적이다. 기본적인 착물반응은 다음과 같다.

$$Cu^{+} + 2CN^{-} \rightleftarrows Cu(CN)_2^{-} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Cu^{+} + 3CN^{-} \rightleftarrows Cu(CN)_3^{2-} \text{ 또는}$$

$$Cu(CN)_2^{-} + CN^{-} \rightleftarrows Cu(CN)_3^{2-} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$Cu^{+} + 4CN^{-} \rightleftarrows Cu(CN)_4^{3} \text{ 또는}$$

$$Cu(CN)_3^{2-} + CN^{-} \rightleftarrows Cu(CN)_4^{3-} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$Cu^{2+} + 4CN^{-} \rightleftarrows Cu(CN)_4^{2-} \text{ 또는}$$

$$Cu(CN)_3^{-} + CN^{-} \rightleftarrows Cu(CN)_4^{2-} \quad \cdots\cdots (4)$$

2. 펜톤 산화 반응 메카니즘

펜톤시약은 1894년 Fenton[15]에 의해 처음 이용되었는데 산성조건에서 철(Ⅱ)이온과 과산화수소를 혼합하면 강한 산화력을 가지는 OH 라디칼이 생성된다는 것을 알게 되었다. 그 후 Haber와 Weiss[16]는 이 반응의 이론적인 반응 메카니즘을 제안하게 되었는데 이것이 'Haber-Weiss cycle'이며, 그 반응관계는 다음과 같다.

$$HOOH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + \cdot OH \quad \cdots\cdots (5)$$

$$HOOH + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + \cdot OOH \quad \cdots\cdots (6)$$

$$\cdot OOH \rightarrow O_2 + \cdot H \quad \cdots\cdots (7)$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}/Fe^{3+}} O_2 + 2H_2O \quad \cdots\cdots (8)$$

Barb등[17]은 위 견해에 대해 지정된 계수를 사용하여 다음과 같은 반응 단계를 가정하였다.

$$Fe^{2+} + HOOH \xrightarrow{k_1} Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH \text{ -------- (9)}$$

$$Fe^{2+} + \cdot OH \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + OH^- \text{ ---------- (10)}$$

$$HOOH + \cdot OH \xrightarrow{k_3} H_2O + \cdot OOH \text{ ---------- (11)}$$

$$Fe^{2+} + \cdot OOH \xrightarrow{k_4} Fe^{3+} + HOO^- \text{ ---------- (12)}$$

$$Fe^{3+} + \cdot OOH \xrightarrow{k_5} Fe^{2+} + H^+ + O_2 \text{ ---------- (13)}$$

Cu^{2+}가 존재하였을때는 다음 두 단계가 포함된다.

$$Cu^{2+} + \cdot OOH \xrightarrow{k_6} Cu^+ + H^+ + O_2 \text{ ---------- (14)}$$

$$Cu^+ + Fe^{3+} \xrightarrow{k_7} Cu^{2+} + Fe^{2+} \text{ ---------- (15)}$$

일반적으로 라디칼이 관여되는 반응은 몇 단계의 복잡한 연쇄 반응을 통하여 진행된다.

Kremer[18]는 연쇄 반응이 보통 다음과 같은 세 가지 단계로 구성된다고 보았다.

(1) 개시(Initiation) : 라디칼이 생성되는 단계
(2) 전파(Propagation) : 개시 단계에서 생성된 라디칼로부터 새로운 라디칼이 생성되는 단계
(3) 종결(Termination) : 라디칼이 소멸되는 단계

Haber와 Weiss[16]가 제안한 펜톤 산화 반응의 메카니즘을 연쇄 반응으로 나타내면 반응의 진행단계는 다음과 같다.

(1) 개시

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^- \text{ -------- (16)}$$

(2) 전파

$$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O \text{ ---------- (17)}$$

$$HO_2\cdot \rightleftharpoons H^+ + O_2^-\cdot \text{ ---------- (18)}$$

$$O_2^-\cdot + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \text{ ---------- (19)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^- \text{ ------ (20)}$$

(3) 종결

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \text{ ---------- (21)}$$

여기서 가변적인 양론 관계는 반응 (21)과 반응 (17)~(20) 사이의 경쟁적인 결과로서 나타난다. 즉 Fe^{2+}가 과량이면 반응 (21)에 의해 연쇄 반응 단계 중 종결 단계가 촉진되고 과산화수소가 과량이면 반응 (17)~(20)에 의해 전파 단계가 촉진된다.

3. 시안화물 산화[9]

단독 과산화수소에 의한 시안화물의 산화는 발열 반응으로서 다음 반응식과 같다.

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O \text{ ---------- (22)}$$

그러나 위 시안산염 생성속도가 매우 느리기 때문에 실제의 경우에서는 중금속 촉매인 구리(200mg $CuSO_4$/ℓ 용액)를 첨가하여 생성속도를 높여준다. 이 경우 구리의 존재로 인해 최종 유리 시안이 반응하기 전에 불용성의 구리 시안착물로 침전될 위험이 따른다. 따라서 충분한 산화가 일어나지 않을 수 있다. 위 반응은 pH 3~12의 범위에서 일어나나, 최적조건은 pH 4~5이다.

또한 유리 시안은 ·OH라디칼에 의해서도 다음과 같은 반응에 의해서 시안산염으로 생성된다고 Mirat과 Bremen[19]은 추정하고 있다.

$$CN^- + \cdot OH \xrightarrow{O_2} CNO^- + \cdot OOH \text{ --------- (23)}$$

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3 + OH^- \text{ -------- (24)}$$

3. 실 험

본 연구에서의 모든 실험은 Jar-Tester에 의해서 실행되었으며, 실험조건 및 방법은 다음과 같다.

1. 실험조건

(1) 시약

본 실험에서 사용된 시약은 Table 1.과 같다.

Table 1. Characteristics of reagents

Fenton's reagent	H_2O_2; 3%, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 10000mg/ℓ, 20000mg/ℓ
Neutralization indicator	H_2SO_4; 0.5M, NaOH; 0.5M, 1M
Inorganic coagulant	Polyaluminiumchloride(PAC, Al_2O_3 8%); 1%수용액

(2) 인공합성폐수

본 실험에 사용한 인공합성폐수는 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 또는 CuCN과 NaCN을 사용하여 조제하였고, 시료는 Cu^{2+}:CN의 몰비로서 2:1, 1:1, 1:2, 1:10의 네 종류와 Cu^{+}:CN의 몰비로서 1:10의 한 종류로 해서 사용하였다.

2. 측정

시안의 정량은 피리딘 · 피라졸론법[20] 및 시안 분석기(Pocket-photometer; DR LANGE, LASA Aqua, Germany)에 의해 분석되었으며, 구리농도의 분석은 ICP(BAIRD ICP 2070, U.S.A)를 이용하여 수행하였다. 또한 잔존과산화수소 농도 측정은 Iodimetric 방법[21]을 사용하였다.

3. 실험방법

(1) 펜톤 산화 반응

펜톤 산화 반응 조건은 Table 2.와 같다.

Table 2. Experimental conditions

1) Range of pH adjustment ; 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
2) Mixing rpm ; 150rpm
3) Dosage rate of Fenton's reagent ; $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$: H_2O_2 = 1:1, 1.5:1, 2:1
4) Oxidation time ; 10, 20, 30, 40, 50, 60min.
5) Reaction temperature ; 25±0.5℃

(2) 응집 - 침전

펜톤 산화 반응이 완결된 후 구리(Cu^{2+})와 철 이온(Fe^{3+})을 금속수산화물 침전물로서 제거하기 위해서 pH를 NaOH로 높여 주었다. 응집을 위해서 무기고분자 응집제인 PAC을 사용하여, pH 범위가 6.5~7.5[22]가 되는 시점에서 주입시켰다. 5분 정도 반응시킨 후 pH별로 처리 효율를 조사하기 위해 pH 범위를 7.0~7.5, 8.0~8.5, 9.0~9.5, 10.0~10.5로 변화시키며 실험을 실행하였으며, 각각의 pH 범위에서 30분 동안 반응시킨 후 응집, 침전시켰다. 30분간 정치 후 상등액의 일부를 취하여 잔존과산화수소의 양을 측정하였으며, 또한 일부는 시안과 구리의 농도를 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

1. 펜톤 산화에 있어서 pH의 영향

펜톤 산화시 적정 pH 범위는 산성 영역인 3~5에서 매우 효과적인 것으로 보고되어 있다.[17,23] 본 실험에서 사용된 폐수의 pH를 이에 맞도록 조정할 필요가 있으나, 시료내에는 시안만 단독으로 존재하는 것이 아니고 구리와 함께 착물로서 존재하는 시료이기 때문에 정확한 최적 pH범위를 조사하기 위해 pH를 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8로 나누어서 펜톤 산화 반응시켰다. 그 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 대체로 pH 3~5에서 가장 좋은 결과를 얻었다. 따라서 Cu^{2+}:CN의 비가 1:1, 1:2인 경우에서는 pH 3~3.5로, Cu^{2+}:CN의 비가 2:1인 경우에서는 pH 4~4.5로 그리고 Cu^{2+} : CN과 Cu^{+} : CN의 비가 1:10인 경우에서는 pH 5로 맞추어서 모든 실험을 실행하였다.

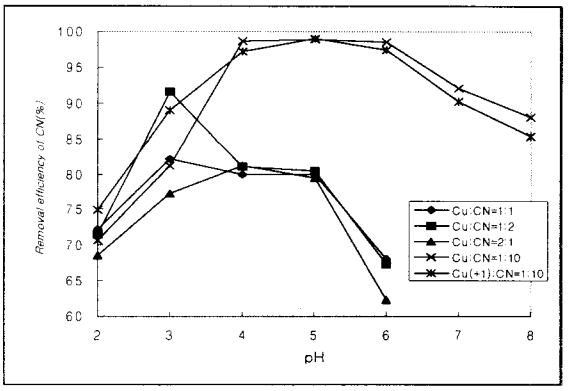

Fig. 1. Effect of pH on Fenton oxidation.

2. 펜톤 산화에 있어서 과산화수소농도 및 칠염 농도 변화에 따른 제거율의 변화

(1) Cu^{+}:CN=1:10인 폐수에 대해서

오래전 부터 구리도금은 주로 CuCN 과 NaCN을 사용되어 왔는데, 이로 인해 시안화물이 과다하게 배출되었고 요즈음은 시안화물의 규제가 강화되어 시안화구리 대신에 황산동, 피로인산구리 그리고 붕불화구리로 바꾸어 도금하는 경우가 많다. 그래서 본 실험에서는 시안화구리를 사용한 경우의 펜톤 산화 반응실험을 실시하였다. 시안화구리에서는 구리가 1가로서 존재한다. 이때 구리는 시안과 안정한 착물을 형성하기 위해서는 CuCN:NaCN의 몰비가 1:3이상으로 작용시켜야 한다.[24] 그러나 실제에는 이보다 더 높은 비율로 첨가되고 있다. 그래서 본 실험에서는 Cu^{+}:CN의 몰비를 1:10으로 하여서 실행하였다. 그 실험의 결과는 Fig. 2, 3, 4, 5와 같다.

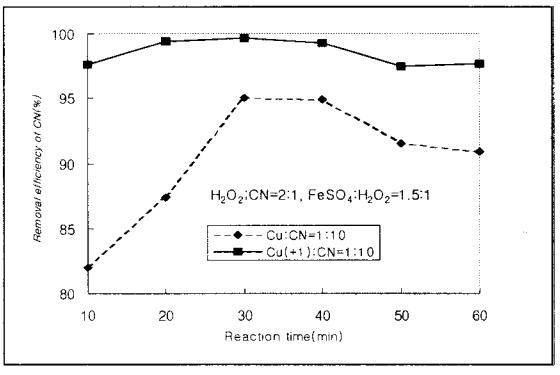

Fig. 2. Removal efficiency of CN^{-} according to reaction time in Fenton oxidation.

Fig. 2에서는 펜톤 산화 반응실험에 있어서 반응시간별로 시안화물의 제거율의 변화를 조사하기 위해 H_2O_2:CN=2:1, $FeSO_4$:H_2O_2=1.5:1[12]로 고정시켜 놓고 반응시간을 10, 20, 30, 40, 50, 60분으로 나누어서 실시한 결과이다. 이 그림에서 보면 펜톤 산화 반응시간은 30~40분 사이에서 가장 좋은 결과를 얻었다. 이 결과는 다른 연구자의 발표자료와 일치하며[10] 이후의 펜톤 산화 실험은 30분으로 고정한 후 수행하였다.

Fig. 3은 $FeSO_4$ 주입량을 900mg/ℓ, pH 5 그리고 반응시간을 30분으로 고정한 후 H_2O_2의 주입량을 변화시켜 가면서 CN^{-}의 제거율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 H_2O_2의 주입량이 900mg/ℓ이상부터는 제거율의 변화가 없었으며, CN^{-}의 제거율은 약 94%이었다.

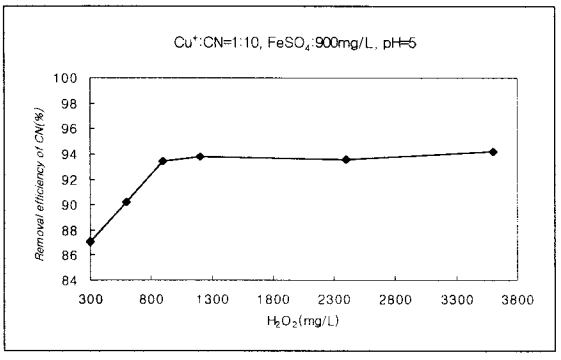

Fig. 3. CN^{-} removal efficiency at various dosage of hydrogen peroxide.

Fig. 4는 H_2O_2의 주입량을 900mg/ℓ, pH 5 그리고 반응시간을 30분으로 고정한 후 $FeSO_4$의 주입량을 변화

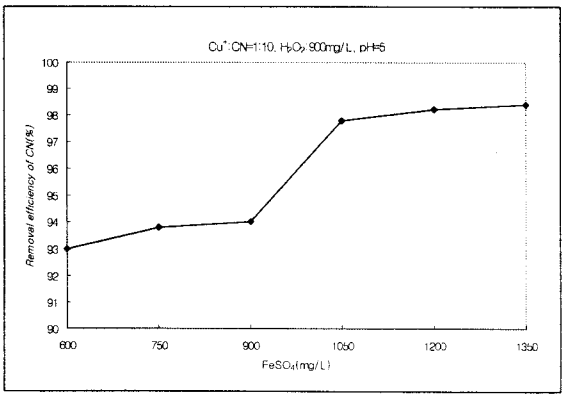

Fig. 4. CN^{-} removal efficiency at various dosage of ferrous sulfate.

시켜 가면서 CN^-의 제거율의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우는 1050mg/ℓ 이상부터 제거율의 변화가 없었으며, 이때의 시안 제거율은 약 98%로 나타났다. 위 두 그림으로부터 H_2O_2와 $FeSO_4$의 최적의 주입량을 각각 900mg/ℓ, 1050mg/ℓ로 결정하였다.

Fig. 5는 위에서 결정한 펜톤시약 주입량으로 폐수를 산화 반응시킨 후 PAC을 첨가하고 NaOH로 pH를 7, 8, 9, 10으로 하여 각 pH값에서 구리를 수산화물로 응집 · 침전시킨 후 3.5시간 방치하고 나서 이 후 상등액의 일부를 취하여 구리와 철의 농도를 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 구리는 pH 7에서 95%로 가장 좋은 제거율을 보였으며, 철은 모든 pH 값에서 99.3%이상의 높은 제거율를 나타냈다. 사용된 철염 중의 대부분의 철이온들은 · OH라디칼이 형성된 후 Fe^{2+}이나 Fe^{3+}로 용액중에 존재한다. 또한 남아 있는 철 이온들은 용액의 pH가 높아가면서 제거되지 못한 시안이온과 착물을 형성할 수 있어 수산화물로서 잘 제거되어야 한다. 위 결과로 보아 사용된 철염중의 Fe^{3+}은 시안화물과 반응하기 전에 수산화물로서 거의 대부분 침전되었음을 알 수가 있다.

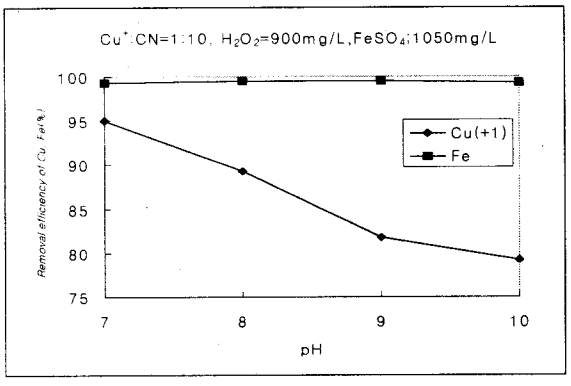

Fig. 5. Removal efficiency of copper and iron according to pH.

(2) Cu^{2+}:CN=1:10인 폐수에 대해서

실제적으로 도금관련공장에서 사용되는 세정액이나 배출되는 폐수에서는 구리와 시안의 몰비가 1:5~1:25인 경우가 대부분이다.[24] 따라서 본 실험에서도 이러한 경우를 고려하여 시안의 농도를 높여서 펜톤 산화 반응 실험을 실행하였는데 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 30분에서 제거율이 가장 좋게 나타났다.

다음으로 반응시간을 30분으로 고정한 후 H_2O_2 주입량에 따른 시안의 제거율과 $FeSO_4$ 주입량에 따른 시안의 제거율의 관계를 조사하였는데 그 결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다.

Fig. 6에서는 $FeSO_4$ 주입량을 800mg/ℓ, pH는 5, 반응시간을 30분으로 고정한 후 H_2O_2 주입량에 따른 CN^- 이온의 제거율를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 H_2O_2의 주입량이 520mg/ℓ 이상부터는 제거율이 거의 변화 없이 일정하였다. 이때의 시안 이온의 제거율은 96.6% 이상이었다.

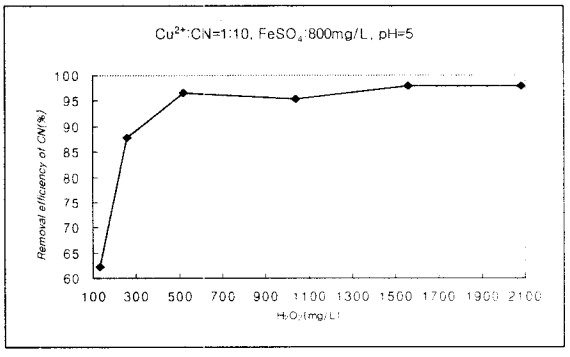

Fig. 6. CN^- removal efficiency at various dosage of hydrogen peroxide

Fig. 7에서는 H_2O_2 주입량을 520mg/ℓ, pH는 5, 반응시간을 30분으로 고정한 후 $FeSO_4$ 주입량에 따른 CN^- 이온의 제거율를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 $FeSO_4$ 주입량이 500mg/ℓ 이상부터는 제거율이 거

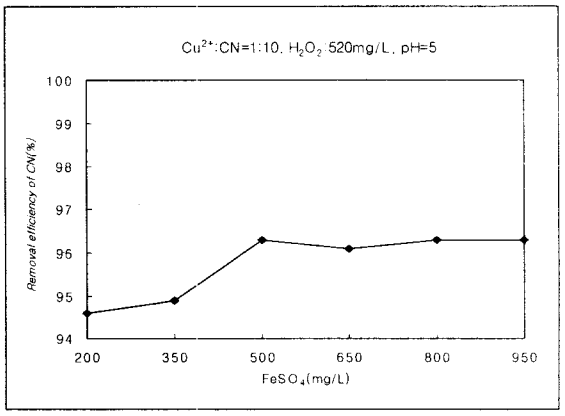

Fig. 7. CN^- removal efficiency at various dosage of ferrous sulfate.

의 일정하였다. 이것을 종합해보면 H_2O_2의 주입량은 520mg/ℓ, $FeSO_4$의 주입량은 500mg/ℓ에서 산화 반응이 최적상태임을 알 수가 있었다. 이를 근거로 해서 산화 반응 후 pH 변화에 따른 구리 및 철의 제거율의 관계를 조사하였는데 그 결과는 Fig. 8과 같다.

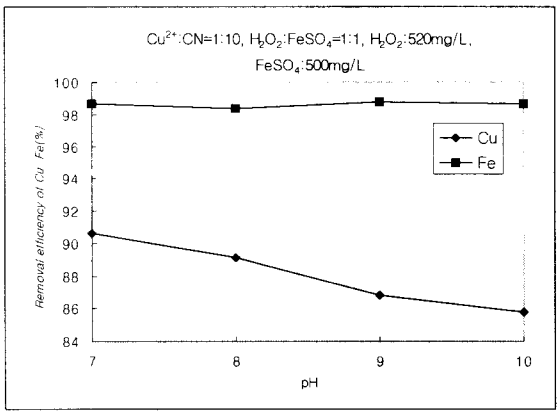

Fig. 8. Removal efficiency of copper and iron according to pH.

그림에서 보는 바와 같이 pH 7에서 구리의 제거율이 90.6%로서 가장 좋게 나타났으며, 철의 제거율은 모든 pH에서 98%이상의 높은 제거율을 나타났다. 여기에서도 철은 시안과 반응 하기전에 수산화물로서 침전되었음을 알 수가 있다.

(3) Cu^{2+}:CN=2:1인 폐수에 대해서

구리에 대해 시안의 양을 증가시키고 펜톤시약으로 산화시켰을 경우 구리 제거율에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 먼저 폐수의 성분을 몰비로서 Cu^{2+}:CN=2:1로 만들어서 펜톤 산화 반응 실험을 실행하였다. 그리고 과산화수소의 양은 시안화물의 함유량에 따라 몰비로서 1:1, 2:1, 4:1, 6:1로 변화시켰고, 또한 철염의 양은 과산화수소의 양에 따라 질량비로서 1:1, 1.5:1, 2:1로 하여 실험을 실시하였다. 산화 반응 후 PAC을 첨가하고 NaOH로 pH를 7, 8, 9, 10으로 조정해서 응집·침전시켰다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 몰비로서 H_2O_2:CN=4:1 (질량비로는 214mg:40.9mg), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:H_2O_2=2:1(질량비로는 428.1mg:214mg)에서 pH 7인 경우가 구리의 제거율이 98.92%로서 가장 높게 나타났다. 한편 H_2O_2:CN의 비를 6:1로 증가시켜 본 결과 오히려 4:1보다 제거율이 다소 낮게 나타났는데 이 경우의 가장 높은 구리의 제거율은 철염대 과산화수소의 비가 1:1에서 이루워졌다.

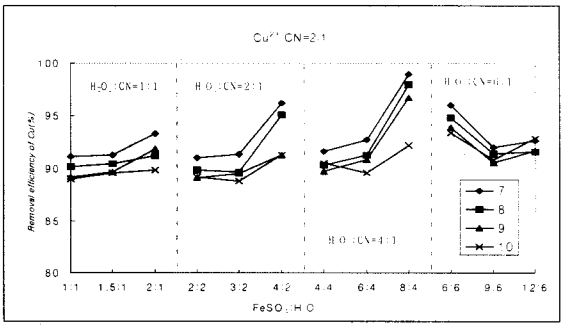

Fig. 9. Removal efficiency of copper at various dosage of hydrogen peroxide and ferrous sulfate according to pH.

(4) Cu^{2+}:CN=1:1인 폐수에 대해서

펜톤 산화 반응의 결과는 Fig. 10과 같다. 이 경우에서는 pH 7에서 몰비로서 H_2O_2 : CN = 2 : 1(질량비로서107mg : 40.9mg), $FeSO_4$: H_2O_2 = 1.5 : 1(질량비로는160.5mg : 107mg)로 반응시킨 것이 제거율이 가장 좋았고, 이 때 구리의 제거율은 98.52%이었다.

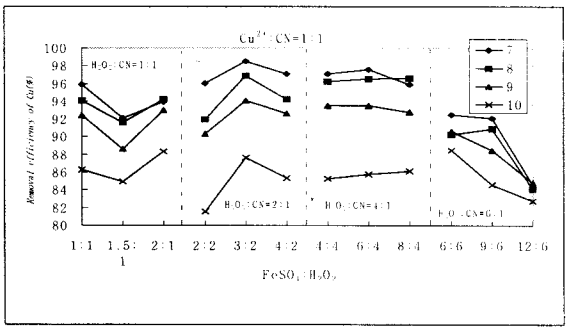

Fig. 10. Removal efficiency of copper at various dosage of hydrogen peroxide and ferrous sulfate according to pH.

(5) Cu^{2+}:CN=1:2인 폐수에 대해서

펜톤 산화 반응의 결과는 Fig. 11과 같다. 이 경우에서는 모든 산화 반응 시간에 있어서 pH 7에서 몰비로서 H_2O_2 : CN = 4 : 1(질량비로는 214mg : 40.9mg), $FeSO_4$: H_2O_2 = 1 : 1(질량비로는 214mg : 214mg)로 해서 반응시킨 것이 제거율이 가장 좋았고, 이 때의 구리의 제거율은 82.46%로 나타났다. 그리고 (3)과 (4)의 경

우와 비교해서 Cu^{2+}에 대한 시안의 농도가 높아질수록 제거율은 다소 감소되었다.

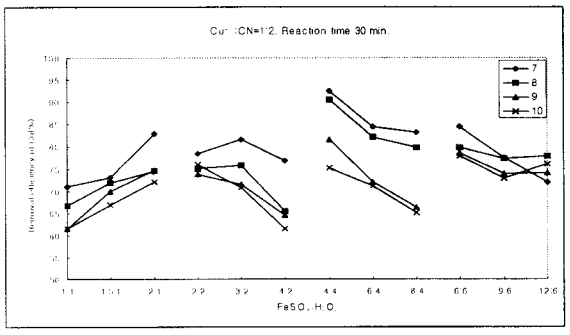

Fig. 11. Removal efficiency of copper at various dosage of hydrogen peroxide and ferrous sulfate according to pH (reaction time 30min.).

Sims[25]는 페놀을 펜톤산화로 처리시 H_2O_2 주입량이 많을수록 반응속도와 처리 효율이 증가한다고 주장하였으며, Barb등[17]은 H_2O_2/Fe^{2+}의 비가 작으면 H_2O_2가 Fe^{2+}를 Fe^{3+}로 산화시키는데 소모되기 쉬우며, 이 값이 커지면 ·OH 라디칼의 전파반응이 촉진되어 반응이 효율적이라고 하였다. 본 실험의 위 세가지의 경우에서도 시안의 함유량이 높은 폐수일수록 과산화수소대 철염의 비가 증가한 경우의 시안의 제거율이 높음을 알 수가 있는데 이것은 Sim과 Barb의 주장과 일치하는 것이다. 또한 시안에 대해서 구리가 증가할수록 시안과 착물을 형성하지 못한 과잉의 구리이온이 촉매역할을 해줌으로서 시안의 산화속도가 증가하게되어 구리의 제거율이 높아지게 된 것도 하나의 원인이 될 수가 있다. 그리고 과산화수소 대 시안의 비가 4:1이상인 경우에서는 오히려 시안의 제거율이 모두 감소하고 있음을 보여주고 있는데 이것은 과다한 과산화수소의 투입은 별 의미가 없음을 나타내는 것이다.

한편 폐수에 펜톤시약이 첨가되면 ·OH 또는 ·OOH라디칼이 형성되고 철이온은 이들 라디칼에 의해서 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+}으로 그리고 Fe^{3+}에서 Fe^{2+}으로 변화되면서 이온상태로 존재하게 된다. 이후 pH를 높이게 되면 철이온들은 구리와 함께 수산화물로서 침전하게 되는데, 이론상 Fig. 12(구리이온과 철이온이 OH^-의 변화에 따른 농도의 관계)에서 보는 바와 같이 Fe^{3+}이 먼저 pH 4.5이상부터 침전이 일어나고 구리는 그 이후인 pH 8이상부터 일어나야만 된다. 그러나 모든 경우에서 pH 7에서 구리의 제거율이 가장 높게 나타났는데 이것은 구리와 철이온의 공존으로 인한 공침현상이 작용한 것으로 판단된다. 실제로 각종 금속의 침전에 따르는 적정 pH는 각각 다르나 일괄 침전시킬 경우에는 한번의 pH조정으로서 함유하고 있는 중금속 이온을 동시에 제거할 수 있는데, 한 예로서 보통 pH를 10이상 높이지 않으면 침전하지 않는 카드뮴(Cd^{2+})도 공존하고 있는 철(Fe^{3+})의 침전으로 인해 pH 7~8에서 완전히 침전하는 것으로 알려져 있다.

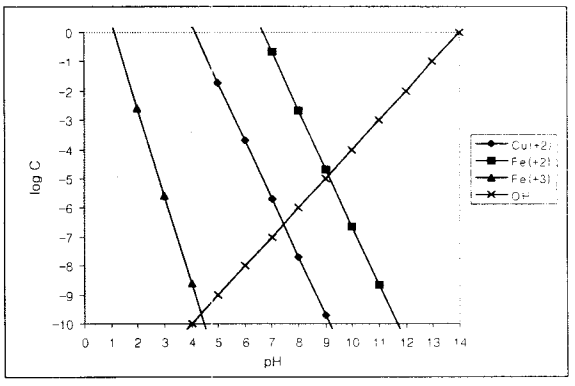

Fig. 12. Master variable diagram for several metal hydroxides.

이상의 모든 실험의 결과를 보았을 때, 구리의 제거율은 모든 경우에서 예상(99%이상)보다 다소 낮게 나타났다. 그 원인을 두 가지로 나누어서 생각해볼 수 있는데, 그 첫째로는 시안제거가 충분치 못한 것으로 생각된다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 시안의 함유량이 높을수록 구리의 제거율은 감소되었다. 이것은 구리를 제거하는 데에 있어서 시안농도와 아주 밀접한 관계가 있슴을 보여주는 것이다. 시안을 제거하기 위해 폐수를 pH 3~5로 낮추는 과정에서 불용성의 구리시안착물인 미세한 응결물들이 생겨났는데 이 응결물들은 시안 함유량이 높을수록 현저하게 나타났다. 펜톤시약은 액상 상태에 있는 물질만 산화시키고 고형물상태에 있는 물질은 거의 산화시키지 못한다고 하였기 때문에[18] 이 응결물들은 펜톤시약에 의해서 완전히 산화가 이루워지지 않았을 것이다. 이 상태에서 다시 pH를 높여주면 이 응결물들은 재용해하여 용존상태로 남아있게 됨으로서 결국은 구리의 제거율에 부(-)의 영향을 주는 것으로 판단된다.

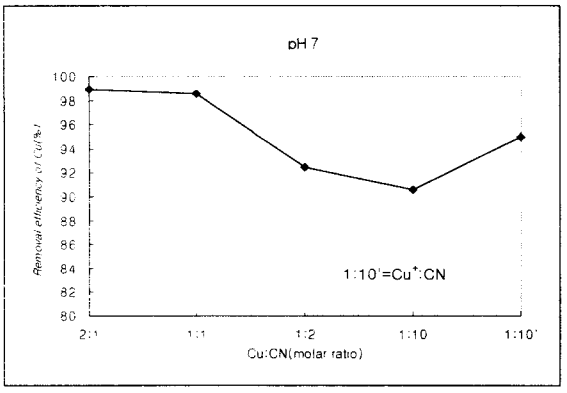

Fig. 13. Removal efficiency of copper according to $Cu:CN^-$ molar ratio.

둘째로는 펜톤 산화 pH 범위에서 Cu^{2+}의 Cu^+로의 전환이다. 식(14)와 (15)에서 보는바와 같이 Cu^{2+}가 · OOH 라디칼에 의해서 Cu^+로 환원되고, 또한 Cu^+는 Fe^{3+}에 의해서 다시 Cu^{2+}로 산화된다. 이러한 산화, 환원과정에서 시안농도가 높을수록 과량의 과산화수소와 철염의 주입으로 구리가 1가에서 2가로 산화되지 못한 채 남아 있을 경우 pH를 높여도 1가 구리는 수산화물로 침전되지 않기 때문에 용액 중에 잔존하고 있을 가능성이 높을 것으로 생각된다. 이로 인해 구리의 제거율이 다소 낮게 나타난 것으로 사료된다. 한편, 최종 처리 단계에서 H_2O_2의 잔존량을 조사하기 위해 침전 30분 후 상등액 중의 잔존 과산화수소 양을 측정하였는데 모든 경우에 대해서 약 1.06~3.19mg/ℓ로 나타났다. 따라서 최종 처리 후 계속되는 어떠한 공정에 대해서도 과산화수소에 의한 영향은 없을 것이다.

5. 결 론

Cu-CN을 함유한 폐수에 대해서 여러 가지 폐수의 성상별로 펜톤 산화한 후 응집 · 수산화물 침전시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. 실험에 사용된 모든 폐수에 대해서 펜톤 산화 반응의 최적 pH와 반응시간은 각각 3~5, 30분이고 이 조건에서 시안의 제거율(Cu^{2+}:CN=2:1에서는 81.2%, 1:1에서는 82.2%, 1:2에서는 91.6%, 1:10에서는 98.9%, Cu^+:CN=1:10에서는 99%)이 가장 높게 나타났다.

2. 펜톤시약으로 사용된 H_2O_2와 $FeSO_4$의 최적의 주입량은 Cu^{2+}:CN=2:1의 경우에서는 각각 214mg/ℓ, 428mg/ℓ, Cu^{2+}:CN=1:1의 경우에서는 각각 107mg/ℓ, 161mg/ℓ, Cu^{2+}:CN=1:2의 경우에서는 각각214mg/ℓ, 214mg/ℓ, Cu^{2+}:CN=1:10의 경우에서는 각각 520mg/ℓ, 500mg/ℓ 그리고 Cu^+:CN=1:10의 경우에서는 각각 900mg/ℓ, 1050mg/ℓ로 나타났다.

3. 펜톤 산화 반응 후 응집 · 침전 실험한 결과 사용된 모든 폐수에 대해 pH 7에서 구리의 제거율이 가장 높았으며, 그 제거율 값은 Cu^{2+}:CN=2:1, 1:1, 1:2, 1:10 그리고 Cu^+:CN=1:10에 대해 각각 98.92%, 98.52%, 92.46%, 90.6%, 95%로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Dean, J.G., Bosqui, F.F. and Lanoutte, K.H. : "Removing Heavy Metals from Waste Water", Environ. Sci. Tech., 6(6), pp.518~522(1972)
2. Lanouette, K.H. : "Heavy Metal Removal", Chem. Eng., 84(21), pp.73~80(1977)
3. Benefield, Larry D., Judkins, Joseph F. and Weand, Barron L. : "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc., Englawood Cliffs, N.Y.(1982)
4. Tunay, O. and Kabdasli, N.I. : "Hydroxide Precipitation of Complexed Metals", Water. Res. Vol. 28, No. 1, pp.2117~2124(1994)
5. Peters, R.W., Bhattacharyya, D. and Ku, Y. : "Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater", paper presented at the Summer National AIChE Meeting, Philadelphia, PA, August, pp.19~22(1984)
6. Peters, R.W., Ku, Y. and Chang, T.K. : "Heavy Metal Crystallization Kinetics in an MSMPR Crystallizer Employing Sulfide Precipitation", American Institute of Chemical Engineers Sympos. Series, Advances in Crystallization from Solutions, 80(240), pp.55~75(1984)
7. Perters, R.W., Ku, Y. and Eriksen, E. : "Current Technology for Removal of Heavy Metals from

Plating Operation", paper presented at the Michigan Industrial Hazardous Waste Conference, Hillcrest Center, Mt. Clemens, MI, 5, pp.13~15(1985)

8. Maruyama, T., Hannah, S.A and Cohen, J.M. : "Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes", J. Water Pollut. Control Fed., 47(5), pp.962~975(1975)
9. Muller, K.R. : Chemical Waste(Handling and Treatment, Springer-Verlag Berlin Hidelberg(1986)
10. Eilbeck, W.J. and Mattock, G. : Chemical Processing in Waste Water Treatment, John Wiley & Sons, N.Y.(1987)
11. Kieszkowski, M., and Krajewski, S. : Trait. Surface, No.9, pp.823(1968)
12. 오동규 : "펜톤시약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리", 인하대학교 대학원 박사학위 논문 (1993)
13. Lanouette, K.H. : "Heavy Metal Removal", Chem. Eng., 84(21), pp.73~80(1977)
14. Bard, Allen J. : Chemical Equilibrium, HARPER & ROW, N.Y.(1966)
15. Fenton, H.J.H. : "Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron", J. Chem. Soc.(Brit), Vol. 65, pp.899(1894)
16. Haber, F. and Weiss, J. : "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts", Proc. Roy. Soc.(London), A 147, pp.332~351(1934)
17. Barb, W.G., et al, : "Reactions of Ferrous and Ferric ions with Hydrogen Peroxide, part 1. The Ferrous Ion Reaction.", Jour. Chem. Soc., Vol.47, pp.462~500(1951)
18. Kremer, M.L. : "Oxidation Reduction Step in Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Ferric Ions", Trans. Faraday Soc., Vol.59, pp.2535~2542(1963)
19. Gurol, Mirat D. and Bremen, William M. : "Kinetics and Mechanism of Ozonation of Free Cyanide Species in Water", Environ. Sci. Technol., Vol.19, No.9, pp.804-809(1995)
20. 김남천 : 환경공학실험(수질편), 동화기술(1989)
21. Schumb, W.C., Satterfield, C.N. and Wentworth, R.L. : Hydrogen Peroxide, American Chemical Society, Chapman and Hall Co., pp.557~559(1955)
22. 大明化學工業(株) : "無機高分子凝集劑・ポリ鹽化アルミニウム(PAC)の 開發", 工業用水, 187, pp.9~21(1974)
23. Sedalk, D.L. and Andren, A.W. : "Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent", Environ. Sci. Technol., Vol.25, No.4, pp.777~782(1991)
24. 도금기술편람편집위원회: 도금기술편람, 기전연구사, pp.205~240(1993)
25. Sims, A.F.E. : "Phenol Oxidation with Hydrogen Peroxide", Effluent and Water Treatment Journal, Vol.21, No.3, pp.109~112(1981)