

Membrane을 이용한 도금폐수 중 아연이온의 분리에 관한 연구

장 자 순 · 이 효 속 · 정 현 생 · 이 원 권*

한국자원연구소, * 삼성엔지니어링
(1993년 12월 7일 접수, 1994년 4월 20일 채택)

Separation of Zinc Ion from Metal Plating Wastewaters by Reverse Osmosis Membrane

Ja-Soon Jang, Hyo-Sook Lee, Hun S. Chung, and Won-Kwon Lee

Korea Institute of Geology, Mining & Materials

*Samsung Engineering Co. LTD.

(Received December 7, 1993, Accepted 1993 April 20, 1994)

요 약 : ZnSO₄ · 7H₂O에 의한 모델폐수에서 Zn 농도 및 pH를 변화하여 역삼투 실험하였고, Zn용액의 pH에 따라 아연의 제거율은 상당히 변화하였고, pH 3.0~11.5 범위에서 실험한 바 pH 8.3일 때가 아연제거율은 99.9% 이상, 투과 속도는 1.49×10^{-3} cm/sec로 가장 큰 값을 보였다. 아연모델폐수에 Cyanide를 아연농도와 동량으로 첨가하였을 때, 아연은 99%, Cyanide는 93% 정도 제거가 가능하였다. 또한 첨가제로 음이온계면활성제 등을 첨가하여 실험한 결과, Membrane에서의 투과속도가 0.76×10^{-3} cm/sec로 현저히 감소하였다.

Abstract: The ultrafiltration(UF) and reverse osmosis(RO) tests for a model metal plating wastewater prepared with zinc sulfate, showed the zinc ion rejection coefficient of over 99% and the permeate flux of 1.49×10^{-3} cm/sec at pH=8.3. The effect of cyanide on the zinc removal was investigated. When the amount of cyanide addition was same the zinc content, the zinc was removed over 99% and the cyanide was excluded about 93%. The addition of the surfactants such a LAS-Na and EDTA-Na was found to reduce the permeate flux down to 0.76×10^{-3} cm/sec at the RO membrane.

1. 서 론

도금공업은 주로 금속, 플라스틱 등을 소재로 하는 각종 제품의 표면을 전기적 또는 화학적 방법에 따라 석출된 비철금속질로 피복가공하여 제품의 내식, 장식적 효과, 내마모성, 전기특성, 광택성, 열특성 등 많은 기능을 추가하는 것을 의미한다[1]. 그러나 도금산업은 운전 중 기술의 특성에 의하여 도금 폐수를 방출하게 되는데 이 폐수 내에는 유기용매, 산·알칼리 용액과 피복에 사용되는 중금속 이온들을 함유하

고 있으며, 이와 같은 도금 폐수에 존재하는 여러 종류의 물질들은 인체 및 생태계에 매우 유해하므로 통상 법규로서 방류 한계값을 정하고 있다[2, 3]. 특히 도금공장에서는 필히 방류하기 전에 유해물질 특히 중금속 이온의 제거가 필수적으로 되어 있으며, 각종 폐수처리공정 개발에 역점을 두고 있다[4, 5]. 즉 기존의 폐수처리 방법으로 응집침전법을 가장 많이 적용하고 있으나, 이 방법은 완벽하게 처리하기 위해서 약품량이 많이 소비될 뿐만 아니라, 이들 침전물(Sludge)의 최종 처리시에도 중금속이 재용출되어

환경을 오염시킬 수도 있다[6]. 따라서 본 연구의 목적은 도금폐수로부터 Membrane을 사용하여 중금속 이온을 농축 회수하고, 투과수는 도금세정수로 재사용하는 무배출공정(Zero Discharge System)을 개발하는데 있다[7~18]. 이를 위한 기초실험으로 본 연구에서는 도금폐수로부터 아연이온을 농축 회수할 목적으로 Membrane을 이용한 역삼투법에 대하여 pH, 아연농도, 첨가제, 교반속도 등이 투과속도, 아연 제거 및 탁도 등에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시 료

도금폐수 중 아연 이온을 역삼투법으로 회수하기 위한 실험에서 사용한 아연용액은 먼저 모델 폐수를 만들어 실험하였고, 모델 폐수 제조에 쓰여진 시약은 Shinyo pure chemicals 제품인 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 和光純藥工業(株) 제품인 NaCN, 애경화학(주) 제품인 음이온계면활성제로 활성분이 28.8%인 LAS-Na(Linear-Alkyl Benzene Sulfonate-2Na) 및 EDTA-2Na를 사용하였다.

2.2. 실험장치

2.2.1. 한외여과(Ultra Filtration)장치

실험에 사용한 UF장치는 선경Industry Co.(Model BUS-2000) 제품으로, 그 구성은 Fig. 1에서 보는 바

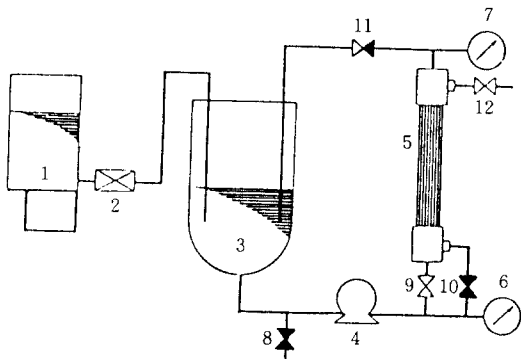


Fig. 1. Schematic flowsheet of ultrafiltration hollow fiber membrane device.

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. Buffer tank | 7. Out-let pressure gauge |
| 2. Prefilter | 8. Drain valve |
| 3. Reservoir | 9. Feed, valve |
| 4. Pump | 10. Back washing valve |
| 5. UF Module | 11. Concentration valve |
| 6. In-Let pressure gauge | 12. Permeate valve |

와 같이 구동부, Reservoir, Module Holder, Body로 되어 있다. 구동부는 Vane Pump와 유량 조절을 위한 Motor speed controller 및 Motor speed 측정용 Tacometer가 부착되어 있다. Module은 중공사막(Hollow Fiber)형으로 사용한 막의 분획분자량(Molecular Weight Cut Off)은 10,000이었다.

2.2.2. Reverse Osmosis(RO) 장치

본 실험에 사용된 평판형 RO cell 장치를 Fig. 2에 나타내었다. RO cell 재질은 SUS 316이고, 용량은 400ml이며 직경은 76mm이며, 내부에는 Magnetic Stirrer가 부착되어 있다. 고압 질소가스를 사용하여 압력을 최고 100atm까지 조절이 가능하며, 막은 Brunswick Technetics사의 복합막 (Model 4821LP)으로 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.3. 실험방법

도금폐수를 RO Membrane에 적용 실험하기 위하여 전처리 단계로 UF공정에서 분자량이 큰 유기성 물질인 계면활성제, EDTA-2Na 및 기타 부유물질을 제거하는 실험을 실시하였다. 즉 음이온 계면활성제인 LAS-Na 등의 농도를 100 및 200ppm으로 하여 UF에 의한 제거율과 투과속도를 측정하였다. UF를 통과한 용액 중 계면활성제의 잔유량을 Hach사의 Detergents Reagent Powder Pillows를 사용하여 측정하였다.

RO에 의한 중금속이온 제거 효과와 첨가제가 Membrane에 주는 영향을 알아보기 위하여 Model 용액을 만들어 실험하였다. RO실험은 모델폐수의 아연농도, pH 변화 및 도금시 사용하는 첨가제의 농도 별로 실시하여 투과속도의 변화 및 아연의 제거율을 조사하였다.

Table 1. Characteristics of the Used RO Membrane

Item	Specification
Cl ⁻ Rejection	98.5%
Type	Composite
Material	Polyamide
Max Operating Press.	600psi
Recommended Press.	400psi
Recommended SDI	5.0 or less
pH Range	2.5~11
Temp. range	1~45℃

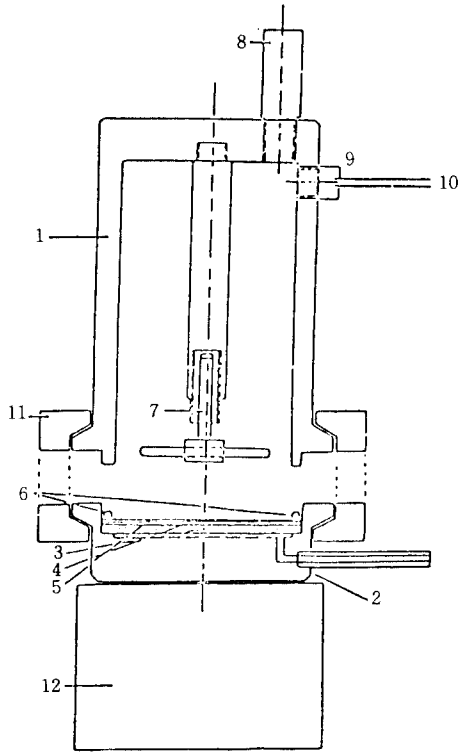


Fig. 2. The construction of test cell.

- | | |
|----------------------------------|----------------------------|
| 1. Cell | 7. Stirrer |
| 2. Outlet | 8. Screw-type Safety valve |
| 3. Porous membrane Support plate | 9. Connection part |
| 4. Down stream | 10. Press tubing |
| 5. RO membrane | 11. Clamp |
| 6. O-Ring | 12. Magnetic stirrer |

용액의 pH 조절은 Hanna사의 Model HI 8418 pH-meter를, 전도도 측정은 Towa사의 Model CM-7B Conductivity meter를 사용하였다. 투과수 중의 Zn ion, CN ion 및 계면활성제 농도를 측정하기 위하여 Milton Roy사의 Spectronic 20 비색계를 사용하여 비색 방법으로 분석하여 아연의 제거율을 계산하였고 투과속도는 일정시간의 투과수량을 측정하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초순수의 투과수량 및 투과계수

RO실험에 사용한 TFCL 복합막(지름 76mm)의 특성을 조사하기 위하여, 압력변화에 대한 총부피 투

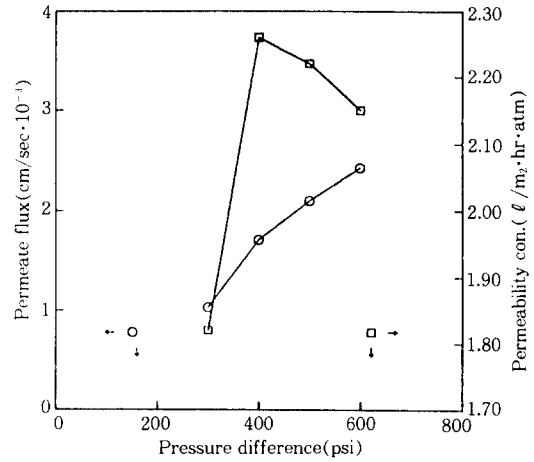


Fig. 3. Permeability constant and permeate flux variations according to pressure difference for ultra pure water (TFCL, 27°C).

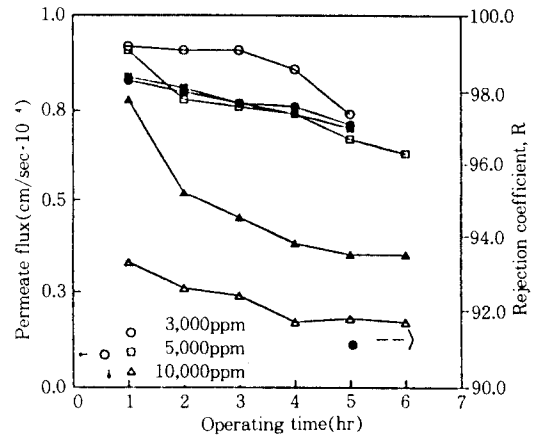


Fig. 4. Permeate flux and rejection coefficient according to operating time in different NaCl concentration (TFCL, 400psi).

과수량을 측정하여 투과속도 및 투과계수를 구한 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 복합막의 투과속도는 압력이 증가할수록 증가하였고, 투과계수는 400psi에서 가장 큰 값인 2.264 l/m²·hr·atm을 구하였다. 본 실험에 사용한 복합막의 경우, Table 1에서 보는 바와 같이 최대 작업압력은 600psi이지만 실험결과 500psi 이상에서는 투과계수가 낮아졌으며, 연속사용의 경우 막 효능에 영향을 미칠 것으로 예상되어 RO cell에 의한 실험은 400psi에서 모든 실험을 실행하였다. 한편 막의 기초실험으로

NaCl의 농도에 따른 염 제거율과 투과속도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 염의 농도가 3,000, 5,000ppm에서의 염의 제거율은 97% 정도이었으며, 농도가 10,000ppm일 경우 염의 제거율은 93.5% 정도로 감소하였다.

3. 2. 아연 모델폐수에 의한 RO 실험

3. 2. 1. Potential-pH Equilibrium Diagram

아연계 폐수를 RO실험하는 조건 중에서 pH의 영향이 지대하리라고 생각되어, 아연용액의 pH 변화에 따른 이온 또는 화합물의 형태를 조사하였다. Zinc-water system에 있어서 Potential-pH Equilibrium Diagram을 보면 Fig. 5와 같다[19]. Fig. 5에서 보는 바와 같이 pH가 5.5 이하에서 Zn는 2가 양이온 상태로 존재함을 알 수 있고, pH가 8.5에서 10.5 사이에는 Zn이 수산화물(Hydroxide)이 형성되는 영역임을 알 수 있다. pH가 10.5에서 12.5 사이에서는 음이온 상태인 HZnO_2^- 로 존재하며, pH가 12.5 이상부터는 HZnO_2^- 혹은 ZnO_2^- 의 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 아연용액의 pH 변화에 따라 아연이온의 상태가 변화하므로 pH 변화에 따른 RO 실험에서 아연의 제거율과의 연관성을 조사하였다.

3. 2. 2. pH 변화에 따른 Zn 제거율과 투과속도 변화

앞에서 고찰한 바와 같이 용액의 pH 변화에 따라 아연이온은 여러 상태로 존재하므로 아연 모델폐수의 pH변화가 RO실험에서 아연의 제거율과 투과속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 모델폐수의 pH는 3.0~11.5, 아연의 농도는 200ppm, 압력은 400psi에서 실험한 평균투과속도와 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 모델폐수의 pH를 3.0, 5.5, 8.3 및 11.5로 변화하여 제거율을 측정할 결과, 제거율은 각각 80, 60.5, 99 및 99%이었으며, 투과한 후 투과액의 pH는 각각 3.5, 5.8, 7.8 및 10.5로 변화하였다. 이 결과로부터 pH 8.3 및 11.5에서 아연의 제거는 거의 완전하게 이루어졌으며, pH 5.5의 경우 pH 3.0에서 보다 더 낮은 제거율을 보였다.

이와 같은 결과를 Fig. 5의 Eh-pH diagram과 비교하여 보면, pH 8.3에서는 수산화물로, pH 11.5에서는 HZnO_2^- 상태로 존재하고 있으나, 아연의 제거율은 매우 높게 나타났고, pH 5.5 보다 pH 3.0에서 제거율이 오히려 높았다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 pH 3.0에서 Zn은 2가 양이온을 띠고 있어 물과의

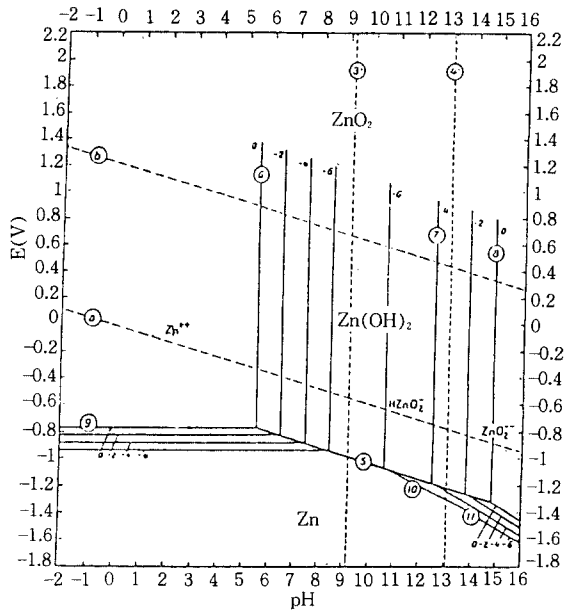


Fig. 5. Potential -pH equilibrium diagram for the system Zn-water at 25°C.

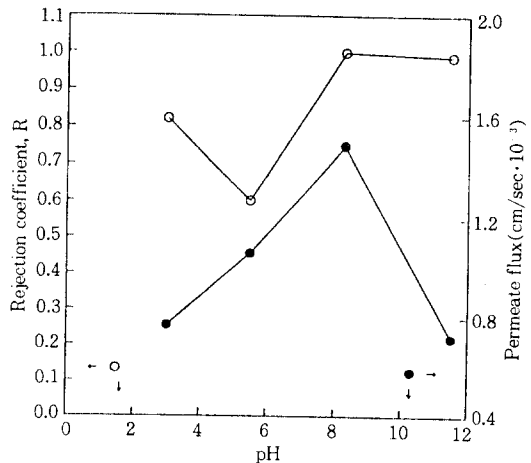


Fig. 6. Rejection coefficient of Zn and permeate flux variation according to pH (TFCL, Zn 200ppm, 400psi).

hydration에 의해 제거율이 높은 것으로 사료된다. 이와같이 아연용액의 pH 변화에 따른 아연이온의 charge상태와 막의 charge와 관련지어 아연의 제거율을 생각하기는 어려우며, 이에 관한 심도있는 연구가 진행되어야 한다고 생각된다. 투과속도는 pH 8.3에서 $1.49 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 로 가장 큰 값이었으며, pH

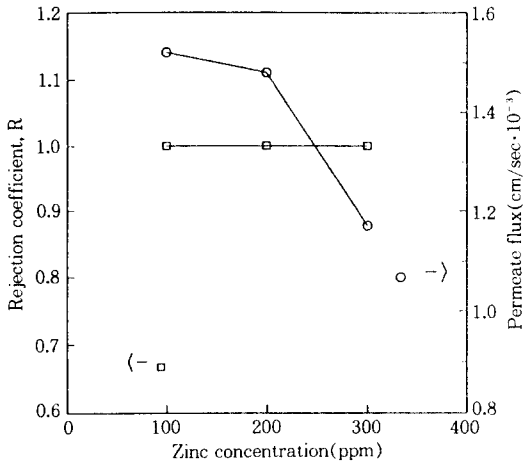


Fig. 7. Rejection coefficient and permeate flux variations according to the Zn conc. at pH 8.3 (TFCL, 400psi).

8.3을 정점으로 그 이상 또는 이하의 pH에서 감소하는 현상을 보여 pH 3.0과 11.5에서는 상당히 낮은 값인 0.72×10^{-3} cm³/sec이었다. 이와 같이 투과속도가 떨어지는 이유는 Table에서 보는 바와 같이 막의 pH에 대한 안정성 때문으로 생각된다. 그러므로 아연용액의 pH 변화에 따른 시험결과 pH 8.3에서 투과속도가 가장 컸으며, 제거율도 상당히 양호한 결과를 얻었다.

3.2.3. 아연 농도 변화에 따른 제거율과 투과속도 변화

아연 도금폐수 중에는 아연의 농도가 30~300ppm 정도 되는 것으로 조사되어, 이러한 농도 범위에서 아연폐수에 역삼투실험을 행하였다. 아연농도 변화에 따른 평균투과속도 및 제거율을 측정하기 위하여 아연의 농도를 100, 200 및 300ppm으로 변화하여 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 모델폐수의 pH는 8.3, 실험압력은 400psi의 조건에서 RO실험을 행하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 아연의 농도 변화에 관계없이 아연의 제거율은 모두 99% 이상이었다. 또한 투과속도는 아연농도가 100ppm에서 200ppm으로 증가함에 따라 약간 감소하였으나, 아연농도가 300ppm으로 증가함에 따라 투과속도는 급격히 감소하는 현상을 보였다. 이는 아연농도가 증가함에 따라 RO Cell 안에 남아 있는 Retentate의 농도가 300ppm 보다 월등히 높아져서 투과속도가 감소되는 것으로

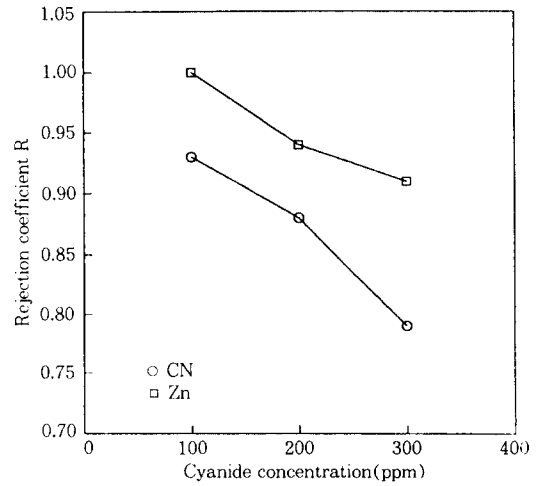


Fig. 8. Rejection coefficient of Zn and CN according to CN concentration (TFCL, 200ppm Zn, 400psi, 28°C).

생각된다. 따라서 역삼투법에 의한 도금폐수처리에는 아연의 농도가 낮은 세척수에 적용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

3.2.4. 아연 제거에 미치는 Cyanide의 영향

아연 도금시 전착성을 좋게 하기 위하여 시안화합물을 아연농도와 거의 동일한 양을 사용하고 있다. 따라서 역삼투법에 의하여 아연이온 제거에 시안농도가 주는 영향을 알아보기 위하여 시안농도를 100, 200 및 300ppm으로 변화 시험하였다. 이때 아연의 농도는 200ppm, pH는 8.3, 압력은 400psi에서 행하였으며 그 결과는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 시안 농도가 100, 200 및 300ppm일 경우 아연의 제거율을 보면 각각 99, 94 및 92%로 시안 첨가 농도가 높을수록 아연의 제거율은 감소하였다. 이때 시안의 제거율은 93, 88 및 79%로 아연의 제거율에는 미치지 못하였다. 그러나 아연을 첨가하지 않고 시안만의 용액으로 역삼투실험을 동일한 조건에서 행하였을 때, 시안농도 100ppm에서 75%, 300ppm에서 41%만이 제거되었다. 이에 비하면 시안과 아연이 공존함으로써 시안의 제거율은 시안 단독으로 존재할 때보다 증가함을 알 수 있었다. 이러한 이유는 시안이 아연이온과 공존시 아연이온과 결합하여 착화합물 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 을 형성하여 보다 큰 이온화합물이 되기 때문이라고 생각할 수도 있다.

3. 2. 5. 도금 첨가제가 아연 제거에 미치는 영향

도금 전처리 공정 중 도금표면을 알칼리·산 및 전해정공정질이 있으며, 세정효과를 높이기 위하여 계면활성제를 소량 사용하고 있어 아연 도금폐수 중에는 계면활성제가 항상 잔존하고 있다. 따라서 이 계면활성제가 역삼투법에 의하여 아연을 제거할 때 미치는 영향을 조사하기 위하여 아연농도를 200ppm, 용액의 pH는 8.3으로 하고 계면활성제(LAS-Na) 첨가량을 20, 40, 100 및 200ppm으로 변화하여 시간에 따른 투과속도를 측정된 결과는 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 계면활성제를 첨가하지 않았을 경우 투과속도는 $1.49 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 이었으나, 계면활성제를 20ppm 정도 첨가할 경우 투과속도는 $0.76 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 로 감소하였으며 40~200ppm으로 계면활성제의 양을 증가시키면 투과속도는 더욱 감소되었다. 그러나 이때 아연의 제거율은 계면활성제의 첨가량에 관계없이 99% 이상임을 알 수 있었다. 한편 EDTA 화합물을 사용하여 도금의 품질을 개선시키려는 실험이 실행되어 도금공정에 EDTA 화합물을 첨가하고 있다는 보고가 있다. 이에 따라 역삼투법에 의한 아연제거에 미치는 EDTA-2Na의 영향을 알아보기 위하여 위의 실험과 동일한 조건에서 EDTA-2Na의 농도를 20, 40, 100ppm으로 변화하여 실험한 결과 Fig. 10과 같다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 EDTA-2Na가 20ppm 정도 소량만 첨가하여도 평균

투과속도는 $0.87 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 로 급격히 감소하였고, 40~100ppm으로 증가함에 따라 투과속도는 더욱 감소하였다. 이와 같이 도금 첨가제가 역삼투법의 투과속도에 미치는 영향이 지대하므로 전처리 과정에서 반드시 처리를 행하여야 함을 알 수 있었다.

3. 2. 6. 교반속도가 투과속도에 미치는 영향

역삼투법의 실험에서 가장 큰 문제는 fouling현상으로 인하여 투과속도의 현저한 감소를 가져온다. 따

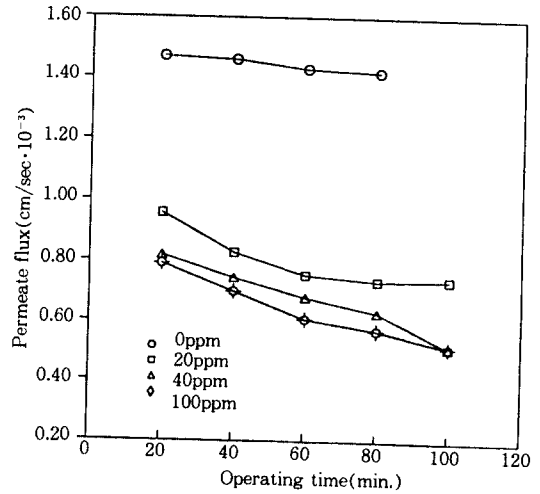


Fig. 10. Effect of EDTA-2Na concentration on the permeate flux(TFCL, Zn 200ppm, 400psi).

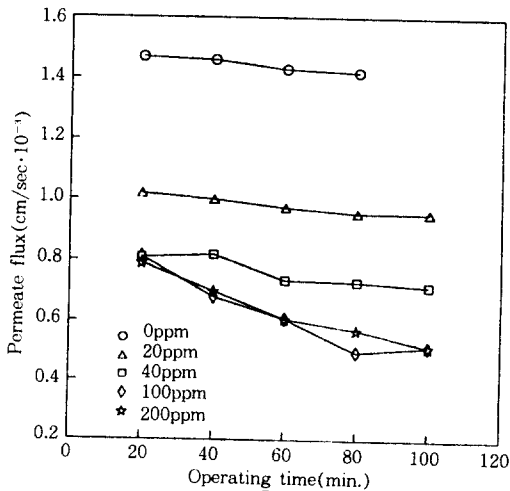


Fig. 9. Effect of surfactant(LAS-Na) conc. on the permeate flux(TFCL, Zn : 200ppm, 400psi, 28°C).

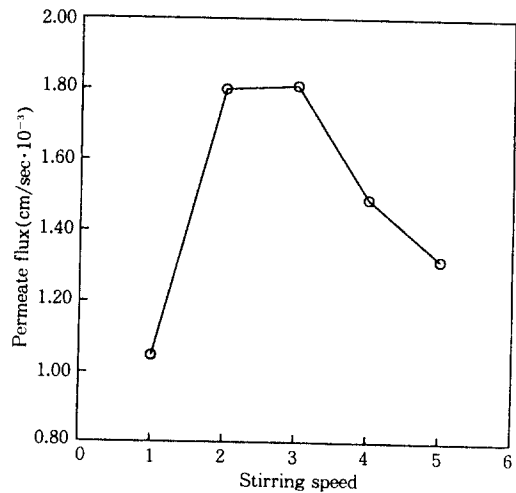


Fig. 11. Effect of stirring speed on the permeate flux (TFCL, Zn 200ppm, 400psi, pH 8.3)(1 = 0, 2 = 270, 3 = 520, 4 = 750, 5 = 1000rpm).

라서 fouling 감소효과를 가져오기 위하여 RO cell 안을 교반하였다. 이때 적당한 교반속도를 알기 위하여 아연농도를 200ppm, pH 8.3 조건에서 교반속도를 270, 520, 750 및 1000rpm으로 변화하여 실험한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. rpm이 270, 520, 750 및 1000일 때 투과속도는 각각 1.03, 1.80, 1.81, 1.49 및 1.32×10^{-3} cm/sec이었다. 그러므로 교반속도는 270~520rpm이 적당함을 알 수 있었고, 전혀 교반하지 않을 경우에는 막의 표면에 아연화합물이 침적되어 투과속도가 낮아지게 되며, 750rpm 이상일 때에도 교반이 심하여 역삼투에 대한 흐름을 방해하기 때문에 투과속도가 역시 감소함을 알 수 있었다.

4. 결 론

역삼투막을 이용하여 도금폐수 중 아연이온을 분리 회수하기 위한 실험을 행하여 다음과 결론을 얻었다.

1. 실험에 사용한 역삼투막인 TFCL 복합막의 막 투과계수는 400psi에서 가장 큰 값인 $2.264 \ell / m^2 \cdot hr \cdot atm$ 을 얻었다.
2. 아연의 모델폐수를 사용하여 폐수의 pH 변화에 따른 아연 제거율과 투과속도를 측정한 결과, 아연 제거율은 pH 3.0, 5.5, 8.3, 및 11.5에서 각각 82, 60, 99 및 99%로 pH 8.3에서 완전히 제거됨을 알 수 있었고, 투과속도도 pH 8.3에서 1.49×10^{-3} cm/sec로 제거율 및 투과속도가 가장 큼을 알 수 있었다.
3. 모델폐수의 아연농도는 200ppm, pH 8.3에서 시안의 농도를 100, 200 및 300ppm으로 변화하여 실험한 결과, 아연 제거율은 각각 99, 94 및 92% 이었고 시안 제거율은 각각 93, 88 및 79%이었다.
4. 아연의 농도 200ppm에 계면활성제(LAS-Na) 및 EDTA-2Na을 20ppm농도가 되도록 첨가하였을 때 투과속도는 현저히 감소하였으며, 계면활성제 및 EDTA-2Na가 fouling의 주요 원인으로 생각되며, 이는 UF처리로 상당히 제거됨을 알 수 있었다.
5. RO cell 안의 교반속도 변화에 대한 실험결과, 교반속도가 270~520rpm일 때 투과속도가 가장 큰

1.81×10^{-3} cm/sec로 나타났으며, 그 이상 또는 그 이하의 교반속도에서 투과속도가 크게 감소하였다.

참고문헌

1. Hiroshi Ogawa, PPM. **15**, 5, 16(1984).
2. Byung Ho NOW, "鍍金", **3**, 8~9, 31(1986).
3. Gong-ye, Yim "Pollution Control for Electroplating Industry in Korea" 表面金屬工學會 (1985).
4. 池田 豊, PPM. **12**, 4, 52(1981).
5. 實務表面技術, **33**, 9, 365~371(1986).
6. Kyoo Ok Cho, 廢水處利 實務技術(1989).
7. 민병렬, "막분리", 화학공학특론 시리즈 I, 24~44(1987).
8. 장호남, "막분리 공정", 화학공학, **19**, 6, 434~447(1981).
9. 장호남, "Chemical Industry and Technology", **3**, 3, 265(1985).
10. 김재진, 화학공업과 기술, **5**, 1, 29(1987).
11. Schweitzer, "Handbook of Separation Techniques for Chem. Eng.", McGraw-Hill(1979).
12. S. Sourirajan., "Reverse Osmosis", Academic Press, U. S. A. (1970).
13. Lynn, E. Applegate, "Membrane Separation Process", *Chem. Eng.*, June, 11.64-89(1984).
14. Mark C. Porter. "Handbook of Industrial Membrane Technology"(1986).
15. S. Sourirajan and T. Matsura, "Reverse Osmosis/Ultrafiltration Process Principles", National Research Council Canada(1985).
16. Min, B. R. : Ph. D. Dissertation, SUNY Buffalo (1983).
17. 한국과학기술원 : 고분자분리막 기술 (1989).
18. M. Soltanieh and W. N. Gill, *Chem. Eng. Comm.*, **12**, 279(1981).
19. 林 三郎, 化學經濟, **22**, 77(1975).