

전기분해를 이용한 동과 니켈함유 폐수처리

김재용 · 이상희
충북대학교 환경공학과

Treatment of Wastewater containing Cu and Ni by Electrolysis

Jae Yong Kim · Sang Hee Lee
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract

We investigated to find the optimum operation condition of electrolysis which have an influence on removal efficiency of heavy metals.

When we experimented the testing wastewaters containing each 250mg/L of Cu and Ni ions, we got the variables like as pH, amount of electrolyte(NaCl), different species of electrode, electrode gap, electric current strength, the number of electrodes, after fastening positive electrode plate with Al, Fe, Ti and negative electrode plate with Stainless Steel plate.

I. 서 론

산업의 발달과 더불어 유해물질에 의한 오염은 날로 증가되고 있으며, 특히 중금속에 의한 오염은 중금속이 가진 체내 농축 특성 및 잔류독성으로 인하여 피해가 매우크므로 적절한 관리가 요구된다. 이러한 중금속에 의한 오염 중 수질오염원은 합금, 도금, 피혁, 조립금속, 페인트 제조등 광범위한 영역에 이르며, 대부분 소규모 사업장에서 적절히 처리되지 못하여 야기되는 것으로 조사된바 정부차원에서 집단화하여 공동 폐수처리시설을 도모하고 있으나 전면적으로 실시되지는 못하고 있다.

여타 폐수에 비하여 중금속을 가장 많이 함유한 폐수는 도금폐수로, 중금속의 종류 및 함량은 피도금물질, 도금방법, 도금물질에 따라 다르게 나타난

다. 주로 중금속 함유 폐수를 유발하는 도금은 전기도금, 화학도금이며 이의 해결을 위한 연구가 국내외 적으로 매우 활발하다.^{1~12)} Cu 도금은 부식방지를 위해 실시하는 도금으로서 Ni, Cr 도금 전 단계에서 실시하며 Ni 이나 Cr이 피도금물에 균일하고 강하게 부착되도록 할 목적으로 실시한다. Zn도금은 산화성이 강한 금속의 부식을 방지하기 위하여 실시하며 대부분 용융 도금방법을 사용한다. Ni은 부식 방지와 광택을 내기 위해서 실시하고, Cr은 마찰과 마멸에 잘 견디도록 하기 위해 사용되고 있다. 이러한 도금공정에서 발생하는 폐수는 대부분 화학적으로 환원시킨 후 알칼리 조건에서 침전시키는 방법으로 처리하고 있으나 이는 슬러지의 발생량이 많으며 유지 관리가 불편하다. 또 여타의 방법으로 이온교환법, 역삼투압법, 증발회수법 등이 있으나 시설비가 많이 들고 유지관리비

또한 높다는 문제점을 갖고 있다. 이런 문제점을 갖고 있는 중금속 함유 슬러지는 매립하거나 소각시킨 후 살포 처리하고 있으나, 대부분 도금 과정에서 발생하는 중금속은 비등점이 높기 때문에 소각시켜 처리하고자 할 경우 타고난 재의 발생과 소각 과정에서 대기 중으로 방출되기 때문에 2차적인 대기 오염 문제를 유발한다. 또한 소각시 필요한 비용도 많이 소요되므로 특별히 부피 축소를 요하지 않는 경우라면 중금속을 함유한 슬러지는 고형화하여 매립시키는 방법을 사용하고 있다. 하지만 고형화의 경우에도 사전에 1차 처리 과정을 거치지 않으면 매립 후 토양 오염 유발 또는 기타 환경 조건의 변화에 의하여 2차 오염을 유발할 수 있다.

따라서 본 연구는 기존의 방법이 갖고있는 문제점을 보완하고자 전기화학 반응을 이용한 방법을 적용하였으며, 중금속처리 효율에 영향을 미치는 폐수의 pH, 전해질 농도, 전극종류 및 간격, 전극매수, 인가전압 변화 등을 변수로 설정하여 이에 따르는 중금속 제거 효율에 대한 실험을 실시하였다.

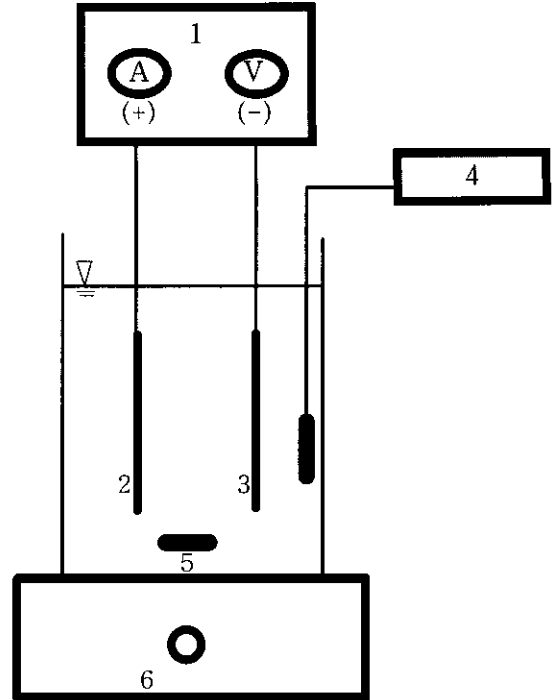
II. 실험

1. 시료 및 장치

전기분해에 의한 중금속 함유 폐수의 처리 효율을 알아보기 위해 시료로 사용한 도금 폐수는 Cu, Ni 도금을 실시하는 공장에서 발생하는 것으로, Cu, Ni 도금시 발생되는 Cu, Ni를 각각 250mg/L로 조제한 시험 폐수를 양극판 Al, Fe, Ti극판과 음극판은 Stainless Steel극판으로 고정시킨 주문·제작 반응조에서 전기 분해법에 따라 실험하였다.

D.C power supply 는 0~15V , 0~50A로 조절이 가능한 형태로 주문 제작하였으며 전기산화 반응조의 용량은 회분식의 경우 반응 시간동안 교반해주기 위하여 3.375L로 하였고, 장치의 구성은 Fig. 1과 같다.

이때 반응에 사용되는 폐수의 양은 2.5L로 하였고, 반응 전극 면적은 100cm²(10×10cm), 두께는 3mm로 하였다.



- 1. D. C Power Supply 2. Electrode (Al, Fe, Ti)
- 3. Stainless Steel Electrode 4. pH Meter
- 5. Magnetic Bar 6. Magnetic Stirrer

Fig. 1. Schematic diagram of the electrolysis at batch System

2. 실험방법

D.C power supply를 이용하여 교류를 0~15V, 0~50A로 직접 조절이 가능한 직류전류로 바꿔 출력단의 +, - 단자에서 φ2mm의 전선으로 극판에 전류를 공급할 수 있도록 함으로써 전기분해를 실시하였다. 아크릴판으로 제작한 반응조 내에는 마그네틱 교반기를 사용하여 일정한 회전을 줌으로써, 반응조 내 균일한 농도와 pH meter sensor 주위에 전기분해 시 발생하는 gas에 의해 야기될 수 있는 pH 측정 오차를 줄일수 있도록 하였다. 본 연구에서 사용한 극판은 Al, Fe, 백금 도금 처리한 Ti극판, Stainless Steel 로 써 Al, Fe 및 백금 도금 처리한 Ti극판(이하 Ti극판으로 칭함)을 양극으로 사용하였고 음극판으로는 Stainless Steel 을 사용하였다. 반응 시간은 40분으로 하였으며

5~10분 간격으로 sample 채취하여 여과기로 여과 후 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 측정하여 중금속 처리 효율을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. pH변화에 따른 중금속 처리효율

전기산화 반응시 pH 변화에 따른 중금속 처리 효율을 파악하기 위하여 양극을 Al, Ti판을 사용하여 pH 2, pH 5, pH 7, pH 10으로 변화를 주며 실험을 실시하였다.

실험에 사용한 폐수는 예비실험 결과로 구한 전해질 농도 2,000mg/L로 하였으며, 전극간격을 10mm로 고정시킨 후 실험을 실시하였다. 반응시간은 40분으로 하여 각각 10분 간격으로 sample채취를 실시하였다. Al, Ti극판을 사용 했을 때의 pH 변화에 따른 Cu, Ni의 처리효율을 Fig. 2, 3에 나타내

었다. Al극판을 양극으로 사용한 경우 Cu처리 효율은 pH 5일 때 가장 좋았다. pH 5~10 범위에서는 10분 이내에 82% 이상의 처리 효율이 나왔고, pH 5에서 91.61%를 나타냈으며, Ti극판일 경우 pH 7일 때의 처리 효율이 가장 높았으며 40분 동안 반응시킨 경우 최고처리효율은 98.18%를 나타냈다. Ni의 경우 Al을 양극판으로 사용한 경우는 pH 7일 때, 40분 경과 후 87.44%의 처리 효율을 나타내며 pH 2, pH 5, pH 10의 경우보다 높은 처리 효율을 나타내었다. 그러나 Ti판을 양극판으로 사용한 경우 pH 2일 때 Ni은 34.75%, pH 5일 때 44.25%, pH 7일 때 65.36%, pH 10일 때 71.21%의 처리율을 나타냈다.

이상의 실험을 통하여 Cu, Ni의 경우 pH 7일 때 처리 효율은 각각 98.18%, 87.44%로 높게 나타났다. 따라서 본 논문에서는 이 후 중금속 처리 과정에서 비교적 높은 처리 효율을 나타낸 pH 7을

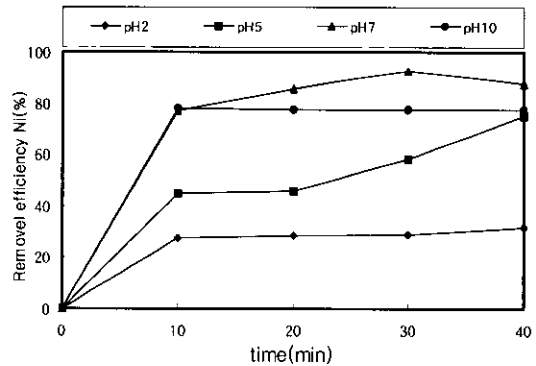
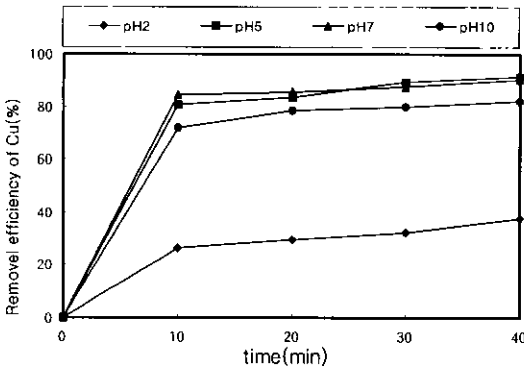


Fig. 2. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Al anode, NaCl 2,000mg/L, electrode gap 10mm)

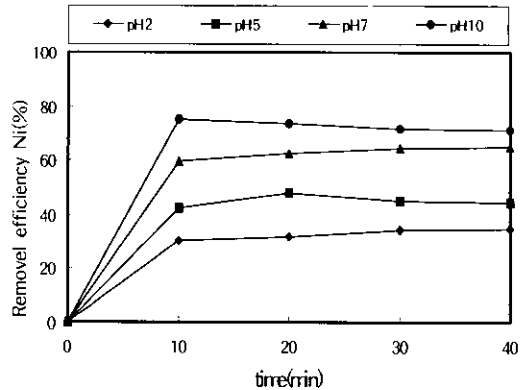
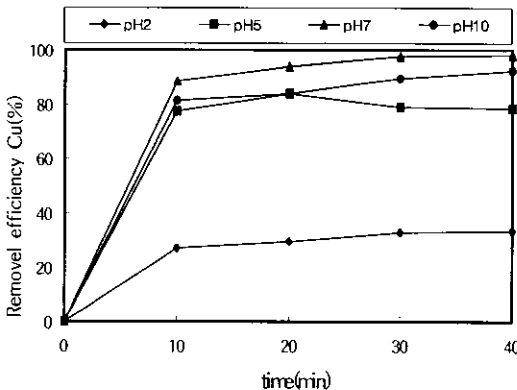


Fig. 3. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Ti anode, NaCl 2,000mg/L, electrode gap 10mm)

기준으로 하여 실험을 진행하기로 하였다.

2. 전해질 농도변화에 따른 중금속 처리효율

시험 폐수의 전기 전도도를 조절하기 위하여 인위적으로 지지염으로 NaCl을 넣었으며, 각각 NaCl 농도는 1,000mg/L, 2,000mg/L, 3,000mg/L가 되도록 하였다. 이때 pH 7, 전극 간격 10mm로하여 각각의 전력량이 30watt가 되도록 voltage를 조절하였다. 양극판은 Al극판과 Ti극판을 사용하고, 음극판은 Stainless Steel극판을 사용하였으며, 반응 시간은 40분, sample채취는 각각 10분 간격으로 실시하였다. 이 경우 Cu, Ni의 처리효율은 Fig. 4, 5에 나타난 바와 같이 NaCl 2,000mg/L일 때 처리효율이

가장 높게 나타났다. 양극판을 Al극판으로 사용하였을 경우 Cu 처리 효율은 NaCl 2,000mg/L일 경우 20분 경과 후 처리 효율은 99% 이상으로 처리 효율에 큰 차이가 없었다. 그러나 Ni 처리 효율은 Al극판을 사용하였을 경우 NaCl 2,000mg/L일 때 82.53%, 1,000mg/L일 때 81.27%, 3,000mg/L일 때 78.19%로 1% 이상씩 효율의 차이가 발생했으나, Ti극판을 사용할 경우 40분 반응 후 NaCl 2,000mg/L일 때 79.97%, 1,000mg/L일 때 79.27%, 3,000mg/L일 경우 78.19%로 처리 효율에 차이가 없었다.

전해질 농도는 적당한 양이 좋을 것이며 오히려 전해질을 과하게 주입할 경우 전극의 종류 및 함유 금속의 종류에 관계없이 처리 효율이 저하됨을 알 수 있다.

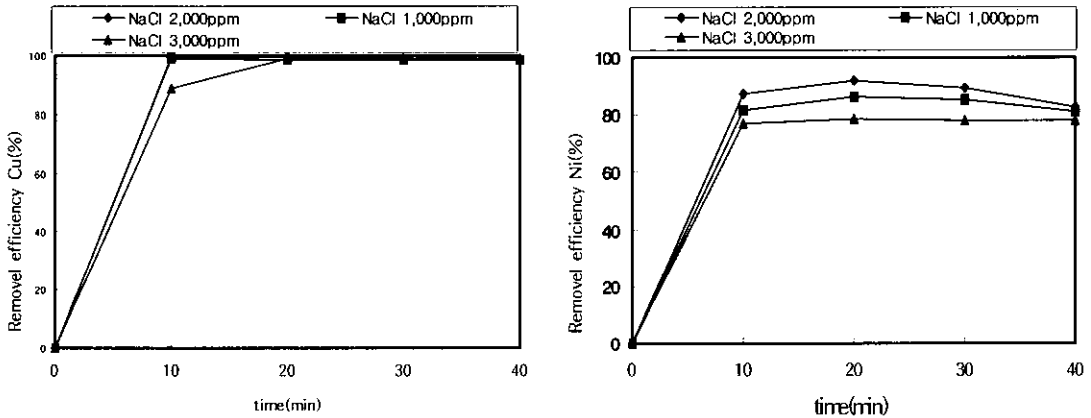


Fig. 4. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Al anode, pH 7, electrode gap 10mm, electric power 30watt)

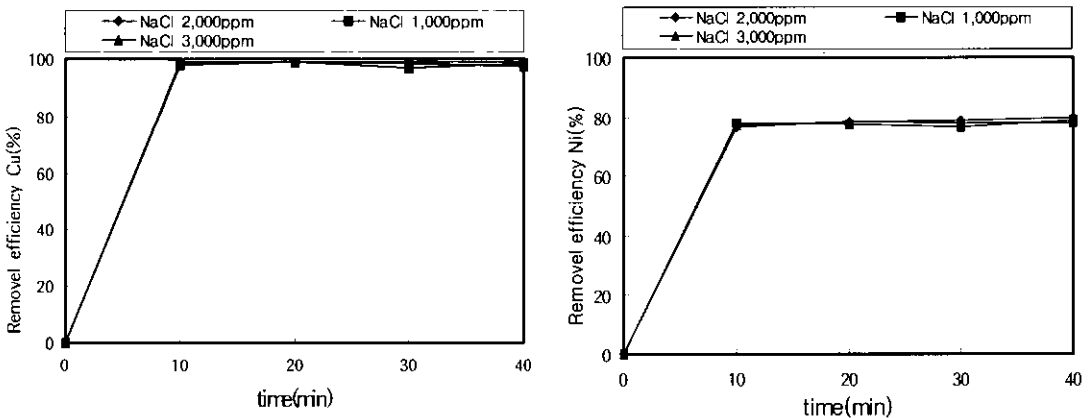


Fig. 5. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Ti anode, pH 7, electrode gap 10mm, electric power 30watt)

3. 전극간격 변화에 따른 중금속 처리효율

전기분해시 중금속 처리율에 영향을 미치는 인자 중 하나인 극판 간 거리에 따른 제거효율 변화를 파악하기 위하여 극간 거리를 10, 20, 30mm로 조정하였으며 다른 조건은 전 항의 실험을 토대로 하여 pH 7, NaCl농도는 2,000mg/L, 전력량을 30watt로 고정시킨 후 실험을 실시하였다. 전극간의 거리를 5mm로 할 경우 제작상의 어려움과 전도성을 띤 부유물질과 음극판 부착에 의한 금속 산화물 등에 의한 이상 전도 현상 및 과전류가 흐를 우려가 있으므로 실시하지 않았다. 전극간격 변화에 따른 Cu, Ni의 처리효율은 Fig. 6, 7에서 보는 바와 같이 10mm일 때 가장 높게 나타났다.

Cu의 처리 효율은 양극판으로 Al판을 사용하였을 경우 극간 거리에 관계 없이 99% 이상 처리 효율이 나타났으나, Ni의 처리 효율은 Al극판일 경우 전극 간격이 10mm일 때 92.92%, 20mm일 때 85.33%, 30mm일 때 82.09%였고, 양극판으로 Ti판을 사용하였을 경우 10mm일 때 43.73%, 20mm일 때 40.59%, 30mm일 때 37.84%의 처리 효율을 나타냈다.

결과적으로 Cu, Ni 등의 중금속 처리과정에서 전극 간격이 가장 좁은 10mm일 때 효율이 높게 나타났다. 이는 전극 간격을 작게 할수록 전극 사이의 전기 저항이 낮아져 전기분해에 의한 직·간접 산화에 의한 중금속 처리 효율이 높아짐을 알 수 있다.⁵⁾

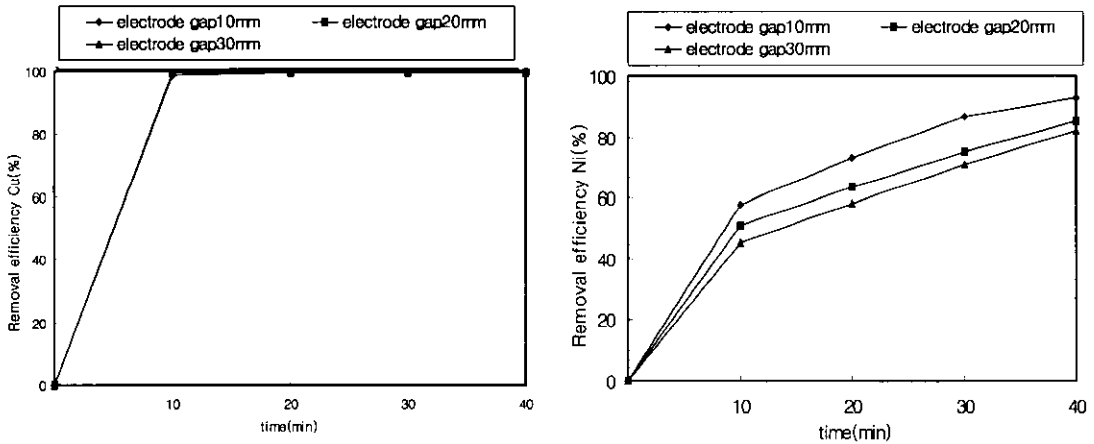


Fig. 6. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Al anode, pH 7, NaCl 2,000mg/L, electric power 30watt)

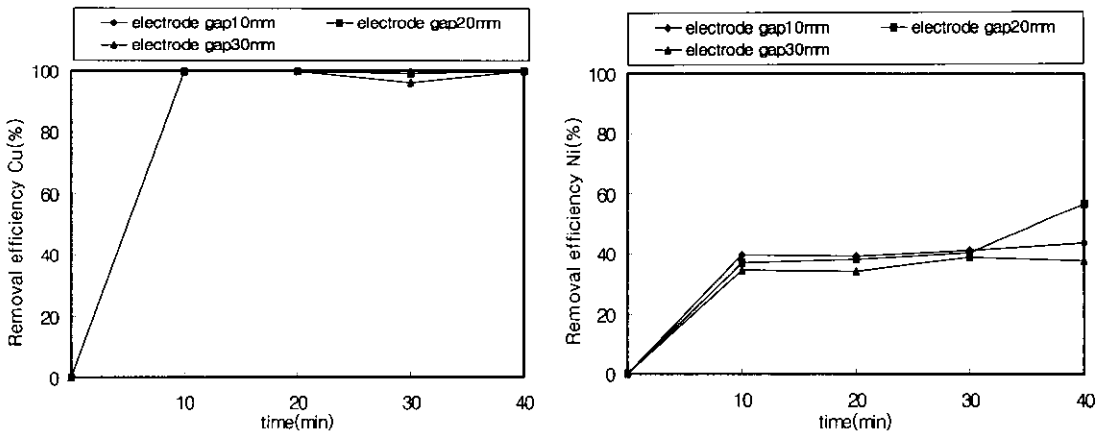


Fig. 7. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Ti anode, pH 7 NaCl 2,000mg/L, electric power 30watt)

4. 전력 변화에 따른 중금속 처리효율

중금속을 함유하고 있는 시험 폐수에 대해 최적의 조건을 파악하기 위하여 전력을 변화시켜 실험을 실시하였다.

pH 7, 전해질 농도 2,000mg/L, 전극 간격은 10mm로 일정하게 유지한 후 전력을 10watt, 30watt, 50watt로 변화시켜 중금속 제거 효과의 정도를 알아보았다. 전력의 소비와 가장 밀접한 관계가 있는 반응인자로는, 전해질 농도와 전압 변동에 따른 전류 소비량 증가가 있다. 염소이온 농도가 높을 경우 전류값을 고정하였을 때 해당하는 전압이 낮아 전력 소비량이 감소하여 전력비는 감소하나 일정한계 이상의 경우 공급되는 지지염의 가격이 상승하게 되므로 적절한 수준의 관리가 필요하다. 전력

변화에 따른 Cu, Ni 처리 효율은 Fig. 8, Fig 9와 같이 양극판으로 Al극판을 사용한 경우 Cu는 전력 값에 관계 없이 98% 이상의 처리 효율이 나왔으며, Ti극판 사용 시에도 전력값에 관계없이 95% 이상의 처리 효율을 나타냈다. Ni 처리 효율은 Al극판일 경우 10watt일 때 69.47%, 30watt일 때 96.05%, 50watt일 때 99.23%였고, Ti극판일 경우 전력이 10watt일 때 45.72%, 30watt일 때 45.88%, 50watt일 때 48.44%의 처리 효율을 나타냈다.

5. 극판재질 및 극판 갯수 변화에 따른 중금속 처리효율

중금속 함유 폐수의 처리에 있어서 극판 수 증가와 극판 재질에 따른 처리 효율을 알아보기 위

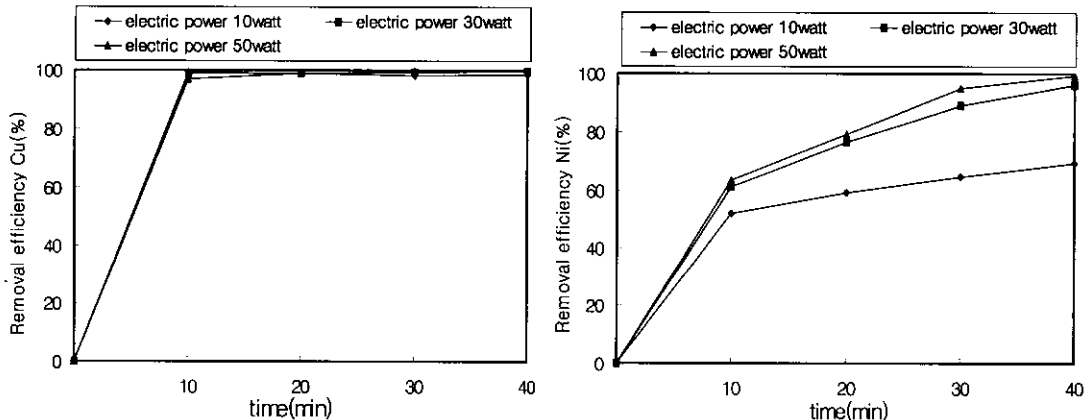


Fig. 8. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Al anode, pH 7 NaCl 2,000mg/L, electrode gap 10mm)

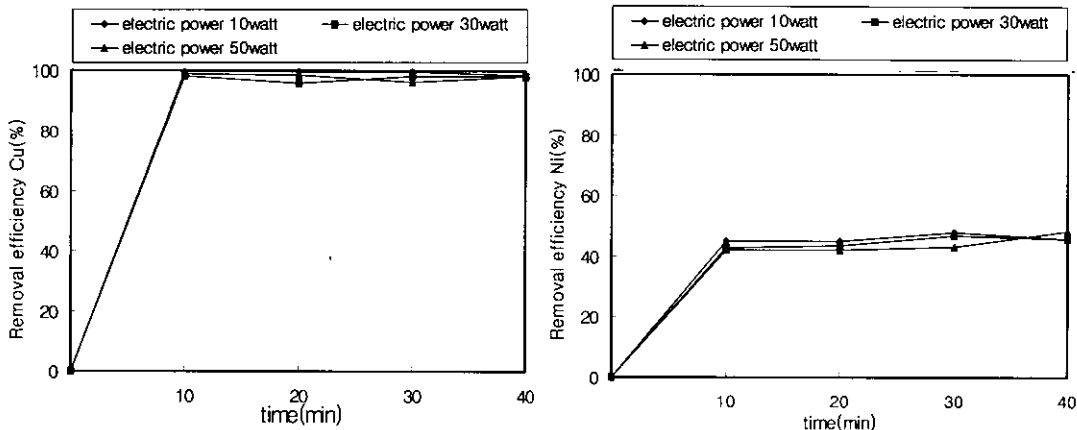


Fig. 9. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Ti anode, pH 7 NaCl 2,000mg/L, electrode gap 10mm)

하여 양극판을 Al, Fe, Ti극판을 사용하고, 음극판으로는 Stainless Steel을 사용하였다. 또한 양극판의 숫자를 1, 2, 3개로 점차 증가시키고 대응하는 음극판은 양극판의 숫자에 맞추어 증가시켜 실험을 실시하였다. 이때 pH 7, 전해질 농도 2,000mg/L, 전극 간격은 10mm, 전력 30watt로 일정하게 유지하고, 반응시간은 40분, sample채취는 각각 5분마다 채취하여 중금속 처리 효율을 알아보았다.

5.1. Al극판 - Stainless Steel극판

극판 수 증가에 따른 전기 분해 시 최적의 반응 조건은 앞에서 실험하여 얻은 결과를 기초로 하여 설정하였다. pH 7, NaCl 농도 2,000mg/L, 전극 간격 10mm, 전력 30watt로 일정하게 하고, Al극판을

1, 2, 3개로 각각 증가시켜 실험을 실시하였다. 반응 40분 후 Cu 처리 효율은 Fig.10(left)에 나타난 바와 같이 극판수를 증가시켜도 처리효율은 99.5% 이상에서 0.1% 정도의 변화만 있었으며, Ni의 경우 Fig 10(right)와 같이 양극판이 1개일 때 96.59%, 2개 일 때 99.76%, 3개일 때 99.85%를 나타냈다.

5.2. Fe극판 - Stainless steel극판

Al판과 동일한 방법으로 양극판을 Fe판을 사용한 실험에서도 Cu의 처리효율은 Fig. 11(left)에 나타난 바와 같이 극판 수를 증가시켜도 처리효율은 크게 변하지 않았으나, Ni의 처리 효율은 Fig. 11(right)와 같이 초기 효율은 양극판의 수에 따라

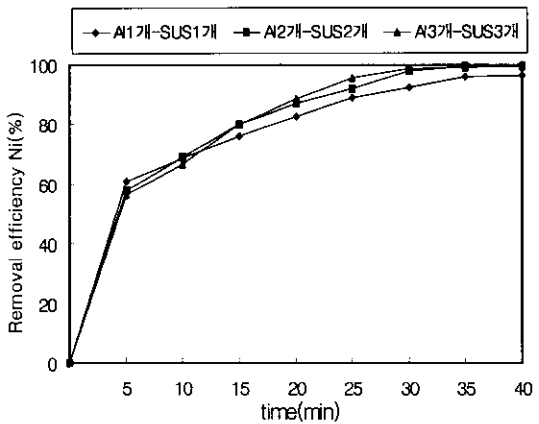
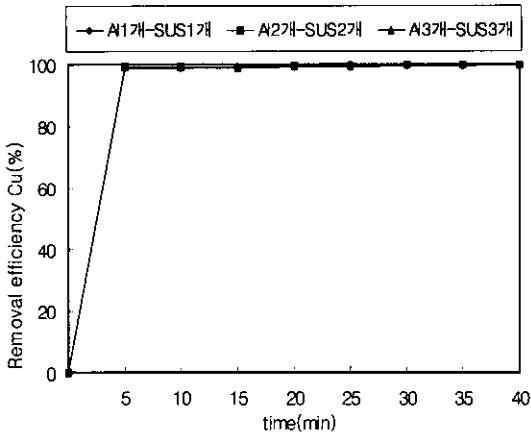


Fig. 10. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Al anode, pH 7 NaCl 2,000mg/L, electrode gap 10mm, electric power 30watt)

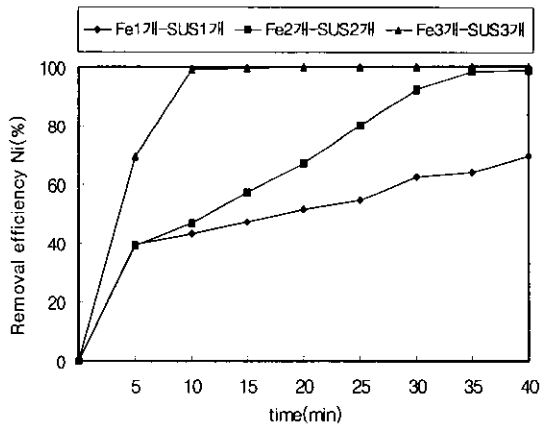
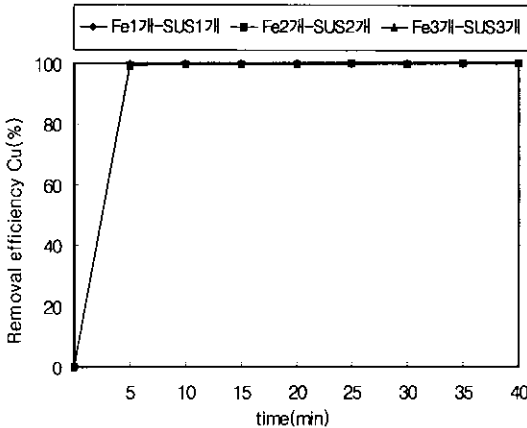


Fig. 11. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Fe anode, pH 7 NaCl 2,000mg/L, electrode gap 10mm, electric power 30watt)

30~50%까지 차이가 발생 하였으며 40분 경과 후 30%의 차이가 나타났다.

5.3. Ti극판 - Stainless Steel극판

양극판으로 Ti판을 적용한 경우 Cu 처리 효율은 Fig. 12(left)와 같이 양극판이 1개일 경우 반응 후 5분이 경과되자 98.2%의 처리 효율을 보였고 반응 40분이 지났을 때의 처리 효율 98.1%로, 반응 후 5분일 때의 처리 효율과 큰 차가 없었다. 또한 극 판을 2개 3개로 증가 시켜도 Ti판 1개 사용 시와 비슷한 결과를 나타냈다. Ni의 경우 극판 수가 1개 일 때 45.88%, 2개일 때 60.5%, 3개일 때 54.28% 를 나타내었다.(Fig. 12(right))

IV. 결 론

전기분해에 의한 중금속 함유 폐수의 처리 효율 을 알아보기 위해 시료로 사용한 도금 폐수는 Cu, Ni 도금을 실시하는 공장에서 발생하는 것으로, Cu, Ni 도금시 발생되는 Cu, Ni을 각각 250mg/L로 조제한 시험 폐수를 양극판 Al, Fe, Ti극판과 음극판은 Stainless Steel극판으로 고정시킨 제작 반응조에서 전기 분해법에 따라 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. pH 2에서 pH 10까지의 변화에 따른 실험 결과 다른 pH조건 보다 pH 7의 조건에서 Cu와 Ni의

처리효율이 비교적 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

2. 전해질 농도 변화에 따른 실험을 통해 전해질 농도가 2,000mg/L에서 Cu와, Ni의 처리효율이 가장 높게 나타났다.
3. 전극 간격을 변화 시켜 실험한 결과 전극간격이 가장 좁은 10mm에서 Cu와 Ni의 처리효율이 높 게 나타나는 것을 알 수 있었다.
4. 전력을 10, 30, 50watt로 변화시켜 실험한 결과, 전력 증가에 따라 Cu와 Ni의 처리효율 도 증가 하였다. 지지염의 농도를 일정하게 유지하며 전 력값을 변화시킨 실험에서 50watt일 경우 처리 효율이 가장 높게 나타났으나, 전력을 30watt로 하여 실험한 결과 50watt와 3%내외로 근소한 차이를 보였다. 따라서 전력변화에 따른 중금속 처리효율 에서 30watt가 보다 경제적임을 알 수 있었다.
5. 극판 재질과 극판 수 변화에 따른 실험 결과 양 극판의 재질로 Fe판을 사용할 경우 Cu, Ni의 처리효율이 가장 높게 나타났으며, Ni의 경우 극판수를 증가시키에 따라 중금속 처리효율의 증가가 높게 나타났으며 Ti극판, Al극판 등은 극판 갯수의 증가에 따른 더 나은 효율은 기대 하기 어렵다.

감사의 글

본 연구는 두산그룹 재단법인 연강재단의 2000

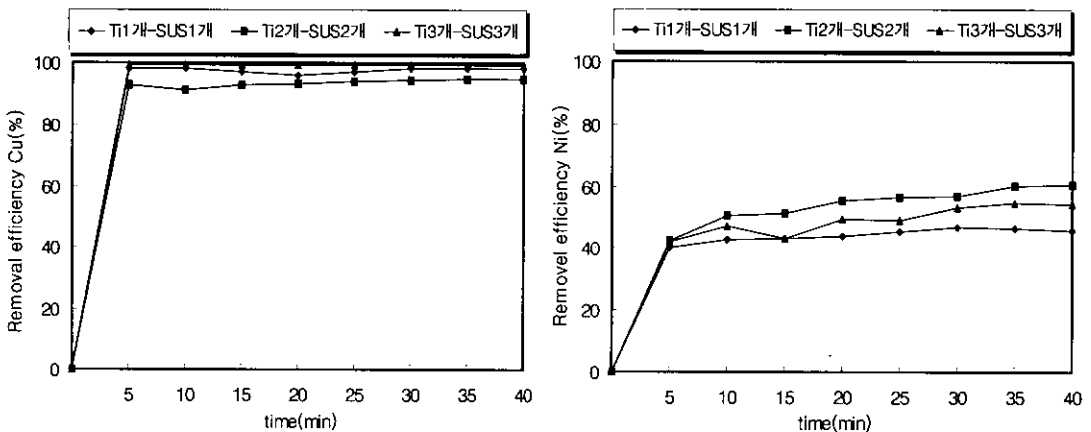


Fig. 12. Removal efficiency of Cu and Ni by electrical treatment with cond'n. (Ti anode, pH 7 NaCl 2,000mg/L, electrode gap 10mm, electric power 30watt)

년도 환경관련 학술연구 지원사업에 의해 수행된 과제로서, 연구비 지원에 대하여 감사의 뜻을 표합니다.

Reference

1. 이종민: 응집을 이용한 도금 공장폐수의 중금속 제거의 최적 조건에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문, 1993.
2. 김복현 : 생물학적 공정에서 철의 전기분해를 이용한 오폐수 중 질소와 인의 제거에 관한 연구, 경희대학교 박사학위논문, 1995.
3. 김민지 : 전기응집반응을 이용한 중금속 폐수의 효율적 처리 방안에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문, 1999.
4. 김세진 : 전기분해에 의한 염색폐수 탈색공정의 처리효율과 속도론 특성, 단국대학교 박사학위논문, 1996.
5. 길대수, 이병현, 이제근 : 전기분해법에 의한 고농도 유기물질 제거 특성, 대한환경공학회지, pp251-264, 2000.
6. Ralph TR, Hitchman ML, Millington JP, Walsh FC : Evaluation of a reactor model and cathode materials for batch electrolysis of L-cystine hydrochloride, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.462 No.1, 97-110, Feb. 1999
7. Olsen E, Thonstad J. : Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis : Part I-Material fabrication and preliminary testing, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.29, No.3, 293-299, Mar. 1999
8. Hara M, Sato Y, Nakagawa T. : Tantalum deposit on nickel by molten salt electrolysis and its corrosion resistance, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol.60 No.10, Oct. 1996
9. Chigane M, Ishikawa M. : Electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by electrolysis followed by chemical deposition, Electrochimica Acta, Vol.42, No.10, Feb. 1997
10. Cenkin. V. E. and Belevtsev. A. N. : Electrochemical treatment of industrial waste water, Effluent and Water Treatment Journal, 25, pp243-247, 1985.
11. Andrzej. B., : Electrocoagulation of biologically treated sewage." 35th Industrial Waste Conference Proceeding. pp. 541-549, 1980.
12. Stucki. S., Kotz. R. and Carcer. B. : Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. part II : Anode performance and applications., Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 21, 14-20, 1998.