

# 용성 및 불용성전극을 이용한 무전해 니켈 도금 산세 폐액 처리 Treatment of Pickling Wastewater from Electroless Nickel Plating by Soluble Electrode and Insoluble Electrode

김영신<sup>†</sup> · 전병한 · 구태완 · 김영훈\* · 조순행  
Young-Shin Kim<sup>†</sup> · Byeong-Han Jeon · Tai-Wan Koo · Young-Hun Kim\* · Soon-Haing Cho

아주대학교 환경공학과 · \*아주대학교 환경안전공학과  
Department of Environmental Engineering, Ajou University  
\*Department of Environmental and Safety Engineering, Ajou University

(Received December 8, 2015; Revised December 28, 2015; Accepted January 9, 2016)

**Abstract :** In order to treat electrolysis nickel plating pickling wastewater to meet the effluent limit less than 3.0 mg/L, the electrolysis process by using soluble and insoluble electrode were studied. Electrolysis using soluble electrodes has a characteristic of easy elution from the electrode which the insoluble electrodes close not release metal from the electrode. For these reasons, there exist different characteristics in nickel removal efficiency, purity of nickel sludge. With this connection, the feasibility test were concluded to develop optimal conditions for the treatment of pickling wastewater electrolysis by using soluble electrodes, insoluble electrodes. Optimal condition of current density, pH were derived from the pickling wastewater using insoluble electrodes. It was concluded the highest removal efficiency of nickel at the operation condition of at pH 9, current density of 15 mA/cm<sup>2</sup>. At these conditions, 95.3% purity of nickel sludge was achieved, iron content was 2.9%. Optimal condition when using soluble electrodes was derived current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, pH 9. Purity of nickel sludge was 77.3%, iron content was 21.0%. 50.7% and 24.2% of operating cost can be saved by the use of soluble electrodes and the use of insoluble electrodes, respectively.

**Key Words :** Insoluble Electrode, Soluble Electrode, Electrolysis, Nickel, Electroless Plating Wastewater

**요약 :** 무전해 니켈 도금 산세 폐액을 강화된 니켈의 배출허용기준 3.0 mg/L 이하로 처리하기 위해서는 기존 처리방법의 단점을 보완한 처리방법의 개발이 필요하다. 용성전극 및 불용성전극을 이용한 전기분해 처리방법은 공통적으로 무전해 니켈 도금 산세 폐액을 효과적으로 처리할 수 있다. 그러나 용성전극은 전극으로부터 금속이 잘 용출되는 특징을 갖는 반면 불용성전극은 금속이 용출되지 않는 차이점을 갖고 있어 니켈 제거 효율 및 니켈 슬러지 순도에서 서로 다른 장단점이 존재한다. 이에 본 연구에서는 용성전극 및 불용성전극을 이용한 전기분해 방법으로 무전해 니켈 도금 산세 폐액을 처리하기 위한 최적조건을 도출하고, 두 전극을 이용한 방법의 장단점을 조사하였다. 실험결과 불용성전극을 사용하였을 때 처리수의 효율적인 니켈 제거를 위한 최적조건은 전류밀도 15 mA/cm<sup>2</sup> 이상, pH 9 이상으로 도출되었고 이 조건에서 니켈 슬러지의 순도는 95.3%로 나타났으며, 슬러지 내 철 함량은 2.9%로 조사되었다. 용성전극을 사용하였을 때의 최적 조건은 전류밀도 10 mA/cm<sup>2</sup> 이상, pH 9 이상으로 도출되었으며 최적조건에서 니켈 슬러지 순도는 77.3%, 슬러지 내 철 함량은 21.0%로 조사되었다. 처리비용을 기존의 처리비용과 비교하여 용성전극 사용시 50.7%, 불용성전극 사용시 24.2% 저감시킬 수 있는 것으로 조사되었다.

**주제어 :** 불용성전극, 용성전극, 전기분해, 니켈, 무전해 도금 폐수

## 1. 서론

도금은 부식을 방지하여 제품을 보호하며 미관 향상에 목적이 있다. 산업의 발전에 따라 금속의 도금과 아울러 플라스틱과 같은 전기를 통하지 않는 소재에도 도금할 수 있는 방법이 필요하게 되었고, 이에 따라 화학적 환원성을 이용한 무전해 도금 방법이 발전하였다. 오늘날 가장 광범위하게 사용되고 있는 무전해 니켈 도금은 경도가 높고 내마모성이 뛰어나며 두께 분포가 균일한 장점을 갖고 있다. 이는 전기도금에서 볼 수 없는 특징으로써 이러한 특징을 살려서 광범위한 용도에 응용되고 있으며 적용분야는 카메라 부품, 자동차 부품, 전자부품, 복사기부품, 화학 장치, 의료

기 부품, 금형, 선박, 항공기 등 다양하다.<sup>1,2)</sup> 무전해 니켈 도금은 외부의 전원이 요구되지 않는다는 점에서 일반 전해 니켈 도금과 차이가 있으며 금속코팅은 용액 속에 존재하는 환원제에 의해 제공되는 전자들의 화학적 환원에 의해 생성된다.<sup>2)</sup>

무전해 니켈 도금폐액은 도금액의 산성, 알칼리성 조건에 따라서 폐액의 성상이 다르다. 산성도금액의 주성분은 니켈의 공급원인 염화니켈 또는 황산니켈과 환원제로 사용되는 차아인산나트륨이 대부분이다. 알칼리성 도금액은 사용되는 pH 조절제에 따라 구성성분이 달라진다. 암모니아수를 사용한 경우 암모늄이 니켈이온과 착화제를 형성하며 이 경우 폐액에는 암모늄 이온이 다량 존재한다. 그러나 pH

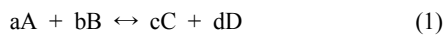
<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: pyred2005@naver.com Tel: 031-219-2410 Fax: 031-219-1613

조정제로 가성알칼리를 사용한 경우에는 다량의 착화제를 함유하는 특성이 있다. 착화제를 넣지 않으면 수산화니켈의 백색침전이 생겨 도금액으로서 사용할 수 없기 때문이다.<sup>2)</sup>

도금이 광범위하게 이용되는 만큼 공정에서 발생하는 폐액의 양도 불가피하게 증가할 수 밖에 없다. 그러나 국내에서는 이들 폐액의 효율적인 처리가 이루어지지 않아 유효 금속 자원이 그대로 폐기되는 실정이다. 무전해 니켈 도금 공정에서 발생한 폐액이 그대로 배출될 경우 니켈 자원 낭비를 초래하고, COD 함량과 인(P) 함량이 매우 높은 고농도 폐수의 배출로 인하여 심각한 환경오염문제를 야기할 수 있다.<sup>3)</sup>

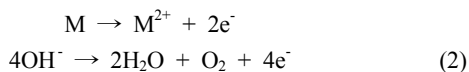
수질 및 수생태계 보전에 관한 법률에 따르면 니켈은 2012년부터 수질오염물질로 지정하였으며 청정 지역 0.1 mg/L 이하, 가 지역 5.0 mg/L 이하, 나 지역 5.0 mg/L 이하, 특례 지역 5.0 mg/L 이하의 기준으로 규제하였다. 그리고 2014년부터는 니켈 배출허용기준을 청정 지역 0.1 mg/L 이하, 가 지역 3.0 mg/L 이하, 나 지역 3.0 mg/L 이하, 특례 지역 3.0 mg/L 이하로 강화하였으나 기존 적용하고 있는 침전방법은 효과적이지 못하며 다른 도금액수와와의 혼합 처리하는 방법은 니켈의 회수가 불가능하고 근본적인 해결방법이 아니므로 효과적이고 실질적인 니켈 처리 방법이 적용되어야 한다.<sup>4)</sup>

효율적인 니켈폐수의 처리를 위한 기초실험으로 희생전극을 이용한 기존 연구를 통해 무전해 니켈 도금 폐액 처리에 전기분해방법 적용 가능성을 확인하였다.<sup>5)</sup> 이 방법은 전극에 전류를 흘려주어 용액 속의 대상물질을 산화·응집시켜 오염물질을 제거하는 방법으로 전기화학반응은 두 전극 사이에서 일어난다. 일반적으로 한 전극에서의 반응이  $aA + e^- \leftrightarrow cC$ 이면 다른 전극에서의 반응은  $bB - e^- \leftrightarrow dD$ 로 나타낼 수 있고 전체 반응식은 식 (1)과 같다.<sup>6,7)</sup>

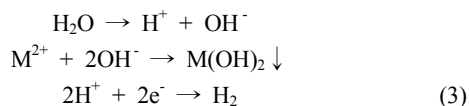


양극 주변에서는 전극으로부터 금속이 용출되어 이온상태가 되며 산소기체가 발생한다. 음극 주변에서는 물의 전기분해반응과 이온상태의 금속이 수산화물을 생성하여 침전되고 수소기체가 발생한다.

[Anode]



[Cathode]



전기분해방법은 사용되는 전극의 재질에 따라서 처리효율이 달라지며, 특히 철 전극은 사용하였을 때 생성되는 수

산화철의 흡착능이 우수하여 중금속 처리에 효과적이다.<sup>8,9)</sup> 이 방법은 pH, 전류밀도, 반응시간에 영향을 받으며 중금속뿐만 아니라 COD도 감소되는 것으로 알려져 있다.<sup>10,11)</sup> 무전해 니켈 도금공정에서 발생하는 수세 폐액은 니켈의 함유량이 낮기 때문에 발생하는 슬러지 내 니켈의 순도를 높인다면 니켈을 보다 효율적으로 회수할 수 있다. 기존의 다양한 종류의 도금액수를 혼합처리하는 경우 2가, 3가 금속 이온을 비선택적으로 제거하므로 슬러지 내 다양한 중금속이 존재하게 되며 이러한 슬러지는 순도가 낮기 때문에 슬러지에서 특정 금속을 회수할 경우 회수값이 낮고, 회수하는 금속의 순도를 높이기 위해 전처리 공정이 필요하다.

이에 따라 본 연구에서는 무전해 니켈도금공정에서 발생하는 산세폐액을 일반 전해도금공정이나 1차 시안처리 공정, 킬레이트계 폐액 처리 공정 등에서 발생된 폐액과 혼합하지 않고 용성전극 및 불용성전극을 이용한 전기분해처리를 통해 방류수 배출허용기준에 만족하는 조건을 도출하는데 그 목적을 두었다. 그리고 처리과정에서 발생된 슬러지 내 회수 금속의 순도조사 및 경제성평가 통하여 효율적으로 니켈을 회수할 수 있는 전기분해 공정을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험장치

Fig. 1은 실험에 사용된 전원공급기 및 전기분해 장치이다. 실험에 사용된 전원공급기는 UNICORN TMI사 UP-3005T Laboratory DC Power Supply이며, 직류 전압 최대 30 V, 전류는 최대 5 A까지 조정 가능한 150 W 용량이다. 1회 실험에 사용된 시료는 무전해 니켈 도금 산세폐액 200 mL를 사용하였다. 용성전극은 가로 40 mm × 세로 120 mm × 두께 3 mm의 Fe 재질을 사용하였으며, 불용성전극은 가로 40 mm × 세로 120 mm × 두께 1 mm의 Ti 재질에 Ir을 코팅한 것을 양극과 음극에 모두 사용하였다.

전극은 PE 재질의 구조물에 의해 고정되며 두 전극 사이로 교반 장치가 들어갈 수 있도록 설계하였다. 교반기는 최



Fig. 1. Electrolysis system.

**Table 1.** Metal concentrations of pickling wastewater from electroless nickel plating system

	Ni	Pb	Cu	Cd	Cr	Zn	Mn	Fe	pH
Conc. (mg/L)	84.12	-	0.02	-	0.03	0.54	0.04	2.15	5.47

대 1,000 rpm까지 조정 가능한 Poong Lim. Co.의 PL-SS20 소형교반기를 사용하였다. 교반 날개의 크기는 가로 60 mm × 세로 18 mm이며 테플론 재질로 양 전극의 아래쪽에 위치하여 회전함으로써 전극으로의 전착을 방지하고 효과적으로 반응하도록 하였다. 실험에 사용한 폐수는 무전해 니켈 도금공정을 하는 A 공장에서 발생된 산세폐액을 사용하였으며 폐액의 성상은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 전극에 따른 처리 조사와 전류밀도 도출 실험

전류밀도가 높아지면 무전해 니켈 도금 폐액의 니켈 제거 효율도 높아진다. 전류밀도 5, 10, 15, 20 mA/cm<sup>2</sup>에서 산세 폐액을 처리, 효율을 조사하였다. 운전조건은 선행연구인 「희생전극을 이용한 무전해 니켈 도금 폐수의 전기분해처리 최적화」에서 도출된 최적처리조건인 pH 9, 반응시간은 5분을 적용하였다.<sup>5)</sup> 그리고 Fe 소재의 용성전극과 Ti 소재에 Ir을 코팅한 불용성전극을 사용하여 전극 소재에 따른 니켈 제거 처리 효율을 조사하였다. 전기분해 반응이 끝난 처리수는 pore size 0.45 μm filter를 사용하여 고액분리한 후 유도 결합 플라즈마 분광 분석기(ICP)로 중금속 농도를 측정하였다.

### 2.3. pH 변화에 따른 처리

일반적으로 금속수산화물은 산성 조건에서보다 알칼리 조건에서 비교적 쉽게 생성되며 금속이온의 용해도에 따라서 각각의 금속이 수산화물로 침전되는 optimum pH가 다르다. 니켈의 경우 이론적 용해도에 따른 침전형식의 optimum pH는 약 9~11 범위이다. 실험에 사용된 무전해 니켈 도금 산세 폐액은 초기 pH가 5.47이었으며 선행연구에서 도금욕 조액을 희석 제조하여 무전해 니켈 도금 폐액 처리에 대한 전기분해 방법의 적용가능성을 확인하고 도출된 최적조건이 pH 9인 점을 고려하여 가정소다로 pH를 7부터 11까지 0.5단위 간격으로 높여 각 조건에서 용성전극 및 불용성전극으로 전기분해 하였을 때 니켈 제거효율을 조사하였다. 전류밀도는 ‘전극에 따른 처리 조사와 전류밀도 도출 실험’에서 도출한 최적조건을 적용하였으며 반응시간은 5분으로 하였다.

### 2.4. 슬러지 내 중금속 함량 조사

ADVANTEC Co.의 pore size 0.45 μm membrane filter를 정제수 20 mL로 세척 후 105°C dry-oven에서 2시간 동안 건조한 후 중량을 측정하였다. 전기분해 반응 후의 처리수 및 발생한 슬러지를 전처리한 filter를 사용하여 고액분리시켰으며, 여과 후 걸러진 슬러지를 filter와 함께 105°C

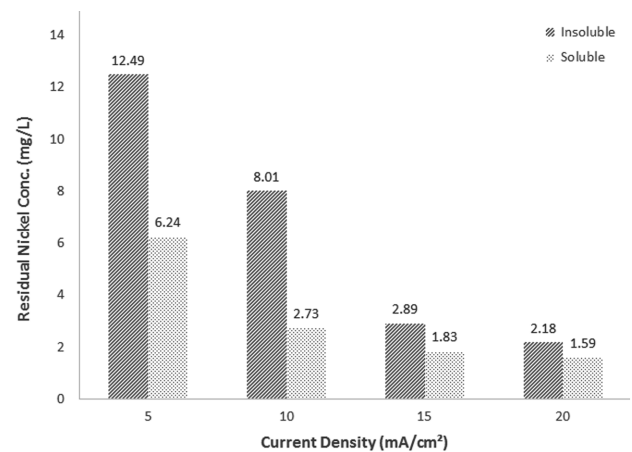
dry-oven에서 수분을 증발시키고 다시 중량을 측정하였다. 건조된 슬러지는 산으로 전처리하여 다시 용해시킨 후 유도 결합 플라즈마 분광 분석기(ICP) 분석을 통해 중금속 농도를 측정하였다. 발생한 슬러지의 건조 중량과 슬러지 내 각각의 중금속 중량을 바탕으로 슬러지에 함유된 중금속 함량을 조사하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1. 전극에 따른 처리 조사와 최적 전류밀도 도출

무전해 니켈 도금 산세 폐액의 전기분해 처리에는 재질 및 특성이 다른 두 전극인 용성전극과 불용성전극을 사용하였다. 용성전극은 전류를 흘려주었을 때 금속의 이온화 경향에 따라서 폐액에 이온상태로 쉽게 용해되는 전극으로 실험에서는 일반적으로 쉽게 구할 수 있는 Fe 재질의 전극을 사용하였다. 불용성전극은 전기 분해시 발생하는 산소나 염소 등에 녹지 않는 내식성 및 전기전도성이 우수한 소재로 만들어진 전극으로 전기분해시 전극으로부터의 금속 용출이 적고 우수한 전기전도성 특성으로 인해 산화·환원 반응이 활발하게 일어난다. 실험에서는 Ti 재질에 Ir을 코팅한 전극을 불용성 전극으로 사용하였다.

전류밀도 5, 10, 15, 20 mA/cm<sup>2</sup>에서 무전해 니켈 도금 산세 폐액을 전기분해하여 처리수의 잔류 니켈농도와 최적 전류밀도를 도출하기 위한 실험하였다. Fig. 2는 용성전극과 불용성전극을 사용한 전기분해에서 전류밀도를 변화시켰을 때 처리수의 니켈 농도 변화를 나타낸 결과이다. Table 2는



**Fig. 2.** The residual concentration of nickel in pickling wastewater at various current density (pH 9, t = 5 min).

**Table 2.** The residual concentration of nickel in pickling wastewater from 11 mA/cm<sup>2</sup> to 14 mA/cm<sup>2</sup> (Insoluble electrodes, pH 9, t = 5 min)

Current density	11 mA/cm <sup>2</sup>	12 mA/cm <sup>2</sup>	13 mA/cm <sup>2</sup>	14 mA/cm <sup>2</sup>
Ni (mg/L)	7.24	6.12	5.00	3.52

**Table 3.** The residual concentration of nickel in pickling wastewater from 6 mA/cm<sup>2</sup> to 9 mA/cm<sup>2</sup> (Soluble electrodes, pH 9, t = 5 min)

Current density	6 mA/cm <sup>2</sup>	7 mA/cm <sup>2</sup>	8 mA/cm <sup>2</sup>	9 mA/cm <sup>2</sup>
Ni (mg/L)	5.64	4.51	3.68	3.04

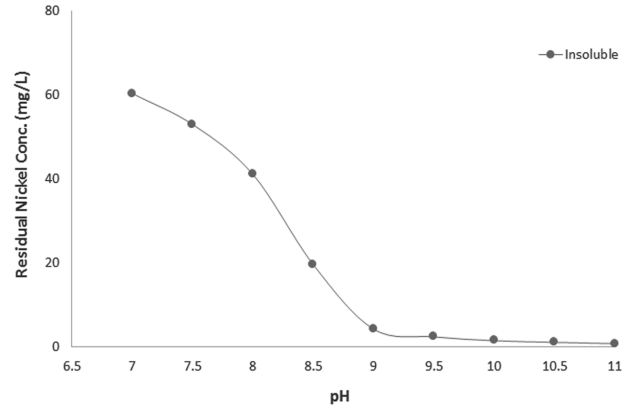
불용성 전극 사용시 전류밀도 11~14 mA/cm<sup>2</sup>일 때 잔류 니켈 농도이며, Table 3은 용성전극 사용시 전류밀도 6~9 mA/cm<sup>2</sup>일 때 잔류 니켈 농도이다. 불용성전극을 사용하였을 때 처리수에 잔류하는 니켈의 농도는 5~20 mA/cm<sup>2</sup>에서 12.49~2.18 mg/L로 조사되었다. 전류밀도가 증가할수록 처리수의 니켈농도는 감소하는 경향을 나타냈다. 그리고 니켈의 배출허용 기준치 3.0 mg/L 이하로 처리 되는 정확한 조건을 찾고자 전류밀도 11~14 mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 추가실험을 한 결과 14 mA/cm<sup>2</sup>에서 처리수의 니켈농도는 3.52 mA/cm<sup>2</sup>로 조사되어 환경기준에 만족하지 못함을 알 수 있었으며 전류밀도를 최소한 15 mA/cm<sup>2</sup> 이상으로 적용하여야 니켈의 배출허용기준치를 만족시킬 수 있는 것으로 나타났다. 불용성전극을 사용하였을 때 니켈의 제거율은 최소 85.16%에서 최대 97.41%로 조사되었다.

용성전극을 사용하였을 때 처리수 내 니켈농도는 5~20 mA/cm<sup>2</sup>에서 6.24~1.59 mg/L였다. 용성전극을 사용하였을 때 높은 전류밀도에서는 처리수의 잔류 니켈농도가 감소하는 불용성전극과 유사한 양상을 나타냈다. 전류밀도 6~9 mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 추가 실험을 한 결과 9 mA/cm<sup>2</sup>일 때 처리수의 니켈농도는 3.04 mg/L로 나타나 배출허용기준치 이하로 처리되지 않는 것으로 조사되었다. 따라서 용성전극을 사용하였을 때는 전류밀도를 10 mA/cm<sup>2</sup> 이상 적용하여야 무전해 니켈 도금 산세폐액을 처리할 수 있는 것으로 판단된다. 용성전극을 사용하였을 때 니켈제거율은 최소 92.58%~최대 98.11%로 불용성전극과 비교하여 보다 높은 수치를 나타냈다.

이상의 결과로 불용성전극과 용성전극을 이용한 무전해 니켈 도금 산세폐액 처리는 도출된 최적조건에서 니켈을 배출허용기준 이하로 처리 가능한 공통점이 있고 용성전극 사용시 비교적 낮은 전류밀도에서 효과적으로 니켈을 제거할 수 있어 불용성전극을 이용한 방법보다 경제적인 것으로 조사되었다.

### 3.2. pH 변화에 따른 처리

도출된 최적 전류밀도에서 불용성전극과 용성전극으로 전기분해 하였을 때 니켈이 가장 효율적으로 처리가 되는 pH를 조사하였다. pH는 7에서 11까지 0.5단위로 조절하여 실험하였다. Fig. 3은 pH의 조건을 다르게 하여 불용성 전극으로 전기분해 하였을 때 최종 처리수에서의 니켈 농도의 변화를 나타낸 그래프이며 Table 4는 잔류 니켈 농도 수치를 나타낸 것이다.



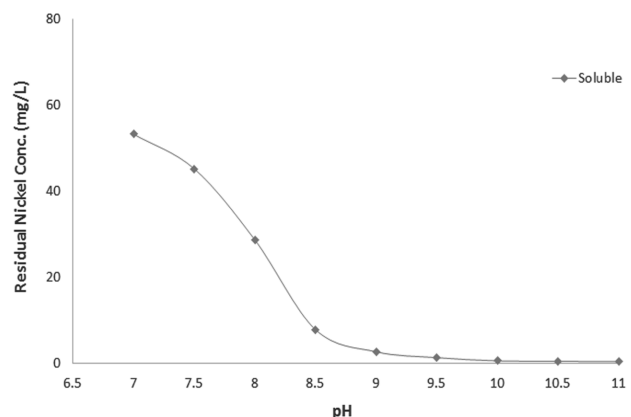
**Fig. 3.** The residual concentration of nickel in pickling wastewater at various pH (15 mA/cm<sup>2</sup>, t = 5 min).

**Table 4.** The residual nickel concentration at various pH (Insoluble electrodes, 15 mA/cm<sup>2</sup>, t = 5 min)

	pH 7	pH 7.5	pH 8	pH 8.5	pH 9	pH 9.5	pH 10	pH 10.5	pH 11
Ni (mg/L)	60.32	52.95	41.02	19.53	2.85	2.41	1.44	1.05	0.73

불용성전극을 이용한 처리했을 경우 pH 7에서 무전해 니켈 도금 산세폐액의 초기 니켈농도 84.12 mg/L의 약 28.30%만이 제거되었고 pH를 8로 높였을 때는 51.24%의 니켈이 제거되어 제거율 수치가 크게 상승하였다. 그러나 pH 7과 8에서의 결과는 배출허용기준인 3.0 mg/L를 크게 상회하고 있고 초기 니켈 농도의 절반밖에 제거되지 않기 때문에 전기분해 공정 운전에 적절한 pH 조건이 아닌 것으로 나타났으며 최소 pH 9 이상이 되어야 처리수의 니켈 농도를 배출허용기준 이하로 처리할 수 있는 것으로 조사되었다. pH 9, 10, 11에서는 니켈 제거율이 각각 96.62%, 98.29%, 99.13%로 조사되는 경향을 보여 pH가 높아질수록 처리수의 니켈 농도는 낮아지는 것으로 조사되었다.

Fig. 4는 pH의 변화에 따른 용성 전극에 의한 최종 처리수에서의 니켈 농도의 변화를 나타낸 그래프이며 Table 5



**Fig. 4.** The residual concentration of nickel in pickling wastewater at various pH (10 mA/cm<sup>2</sup>, t = 5 min).

**Table 5.** The residual nickel concentration at various pH (Soluble electrodes, 10 mA/cm<sup>2</sup>, t = 5 min)

	pH 7	pH 7.5	pH 8	pH 8.5	pH 9	pH 9.5	pH 10	pH 10.5	pH 11
Ni (mg/L)	53.32	45.28	28.76	7.88	2.73	1.37	0.62	0.53	0.43

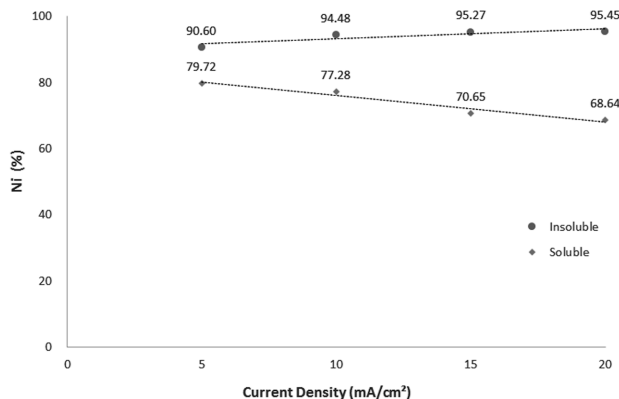
는 잔류 니켈 농도 수치를 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 용성전극으로는 pH 7~8.5에서 처리수의 니켈 농도를 배출허용기준 이하로 처리하기가 불가능했으며 니켈 제거율은 36.61~90.63%의 범위였다. pH 9~11에서는 배출허용기준 이하로 니켈을 처리할 수 있으나 니켈 제거율은 96.75~99.49%의 범위로 조사되어 pH가 높아진다고 하여 처리 효율이 큰 폭으로 변하지는 않는 것으로 나타났다.

불용성전극과 용성전극을 이용한 처리는 pH 11일 때 처리수의 니켈농도가 가장 낮았으나 실질적으로 현장에서의 pH 조절 용이성과 약품사용에 의한 경제성을 고려하여 공정에 적용하기 적합한 pH는 9로 결정하였다.

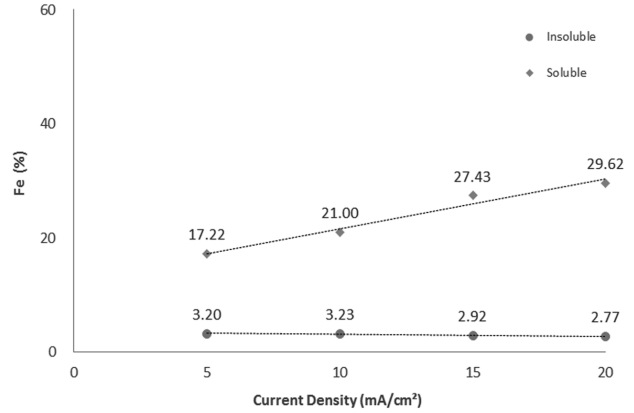
### 3.3. 슬러지 내 중금속 함량

전기분해 과정에서 불용성전극과 용성전극의 차이에 따른 슬러지 내 금속의 함량을 조사하였다. Fig. 5는 전류밀도에 따라 발생된 슬러지의 니켈 순도를 분석한 결과이다.

불용성전극을 이용하여 처리하였을 때 슬러지의 니켈 순도는 90.60~95.45%의 범위로 전류밀도가 증가할수록 발생된 슬러지의 니켈 순도도 조금씩 증가하였다. 용성전극을 이용한 처리에서 슬러지의 니켈 순도는 79.72~68.64%의 범위로 조사되었고 불용성전극일 때 보인 경향과는 상반되게 전류밀도가 증가할수록 슬러지의 니켈 순도는 감소하는 경향을 나타내었다. 불용성전극을 사용할 때는 전극으로부터의 금속 용출이 적고 전극주변에서 산화·환원 반응이 활발하게 일어나 수세폐액에 녹아있는 니켈이 금속수산화물로 침전제거 된다. 반면 용성전극은 전기분해시 전극으로부터 철 이온이 용출되고, 직접적인 산화·환원에 의한 금속수산화물 형성 및 용출된 철 이온이 형성한 금속수산화물의 공침 과정을 통해 니켈이 제거된다. 이러한 이유로 전



**Fig. 5.** The nickel content of generated sludge at various current density (pH 9, t = 5 min).



**Fig. 6.** The iron content of generated sludge at various current density (pH 9, t = 5 min).

극으로부터의 금속 용출량이 적은 불용성전극을 사용하였을 때 발생한 슬러지는 니켈의 순도가 높은 반면에 용성전극을 사용하였을 때 발생한 슬러지는 다량의 철이 용출되므로 슬러지의 니켈의 순도가 낮아지는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 전류밀도에 따라 발생된 슬러지의 철 함량을 조사한 결과이다. 불용성전극으로 실험하였을 때 슬러지 내 철이 차지하는 함량은 5~20 mA/cm<sup>2</sup>에서 3.20~2.77%의 범위로 조사되었다. 용성전극으로 실험하였을 때 슬러지 내 철 함량은 각각 5~20 mA/cm<sup>2</sup>에서 17.22~29.62%의 범위로 조사되었다. 각각의 전극을 사용한 실험에서 발생한 슬러지 내 철 함량은 니켈의 함량과 상반되는 결과를 나타냈다. 불용성전극의 경우 전류밀도가 높아질수록 슬러지 내 철의 함량이 소폭 낮아졌다. 전류밀도가 높아짐에 따라 대상폐액의 니켈 제거량은 증가하지만 전극으로부터의 용출되는 철이 없으므로 전체 슬러지 내 철 함량은 감소하게 된다. 이와는 반대로 용성전극의 경우 전류밀도의 증가와 전극으로부터 용출되는 철은 양의 상관관계이므로 발생슬러지 내 철 함량이 증가하는 경향을 나타내었다.

니켈 순도는 슬러지에서 효율적으로 니켈을 회수하기 위한 목적을 갖는 경우 고려되어야 하는 부분이다. 용성전극은 전기분해 처리시 철이 용출되므로 니켈의 순도를 낮추어 회수효율과 경제성이 낮기 때문에 니켈회수에는 불용성전극을 이용한 처리방법이 더 효율적이다.

### 3.4. 경제성 평가

전기분해 공정 운용시 소요되는 에너지 비용 및 전극 교체 비용을 산정하여 두 전극을 이용한 방법의 경제성을 비교하였다. 실험에 사용된 폐액을 배출하는 A공장의 경우 현재 10만원/ton의 비용으로 무전해 니켈 도금 폐액을 처리하고 있다. 본 연구에서 도출된 결과를 근거로 실제공정에서 무전해 니켈 도금 폐액 100 ton을 처리하기 위한 비용을 산정하였다.

연간 8.3시간의 운전시간을 고려하면 전기사용량은 용성전극일 때 795 kWh이고, 불용성전극일 때 1,790 kWh이다.

산정된 전기사용량과 전기요금(146.7원/kWh)에 의하면 전기요금은 용성전극일 때 약 55만원이고, 불용성전극일 때 약 69만원으로 산출되었다. pH 9인 처리수 중화에 염산은 염소가스 발생 문제가 있으므로 황산을 사용하고 이 때 발생하는 약품비용(130원/kg)과 용성전극의 교체 주기는 2주, 불용성전극의 교체주기는 1년일 때 발생하는 전극교체비용은 용성전극이 약 400만원, 불용성전극이 약 600만원으로 산출되었다. 폐전극의 경우 고철로 판매가 가능하므로 용성전극은 약 12만원, 불용성전극은 약 1만원의 수익이 있을 것으로 예상된다. 설비비는 기존의 침전조를 사용하므로 약 50만원의 초기 장치 설비비용만 필요로 한다. 따라서 무전해 니켈 도금 산세 폐액 100 ton을 전기분해 방법으로 처리하면 용성전극 사용시 약 493만원, 불용성전극 사용시 약 758만원의 비용이 필요하며 기존에 처리로 인해 발생하는 약 1,000만원의 처리비용이 각각 50.7%, 24.2% 절감되는 것으로 산출되었다.

#### 4. 결론

1) 산성 무전해 니켈 도금 공정으로부터 발생한 수세폐액을 불용성전극과 용성전극을 이용하여 전기분해 처리한 결과 전류밀도가 단계적으로 증가할수록 처리수의 니켈 농도는 낮아지는 경향을 나타내었으며 불용성전극은 최소 15 mA/cm<sup>2</sup> 이상, 용성전극은 최소 10 mA/cm<sup>2</sup> 이상일 때 처리수의 잔류하는 니켈농도를 배출허용기준 이하로 처리되는 것으로 조사되었다.

2) 용성전극 및 불용성전극을 이용한 전기분해 공정으로 처리수의 잔류 니켈 농도를 배출허용기준 이하로 처리할 수 있으며, pH 조정의 용이성 및 약품 사용에 의한 경제성과 니켈이 금속수산화물로 형성되어 제거될 수 있는 optimum pH가 약 9~11 범위인 점을 고려하여 pH 9에서의 전기분해가 가장 효율적인 것으로 조사되었다. 그리고 상황에 따라서 무전해 도금 공정에서 사용된 착화제의 양이 많을 경우 효율적인 니켈제거를 위해 보다 높은 pH 9.5 또는 pH 10 조건을 적용할 수 있다.

3) 금속 자원의 회수 가치를 비교하기 위해 전기분해 공정에서 발생된 슬러지 내의 중금속 함량을 조사하였으며 불용성전극을 사용하였을 때는 전류밀도가 높아질수록 슬러지의 니켈 순도가 증가하는 반면 철 함량은 소폭 감소하는 경향을 나타냈다. 이와는 상반되게 용성전극을 사용하였을 때는 전류밀도가 높아짐에 따라 니켈 순도는 감소하고 철 함량은 증가하는 경향을 나타냈다. 불용성전극 사용시 최적 조건으로 도출된 전류밀도 15 mA/cm<sup>2</sup>에서 슬러지 내 니켈함량은 95.27%로 용성전극 사용 시 니켈함량 70.65%보다 높아 비교적 순도 높은 니켈 슬러지를 얻을 수 있으며 금속회수의 목적을 둔 공정인 경우에는 불용성전극이 이점을 갖는 것으로 조사되었다.

4) 전기분해 공정은 100 ton의 무전해 니켈 도금 산세 폐액을 처리할 때 기존 발생하던 약 1,000만원의 처리비용을 용성전극 사용시 50.7%, 불용성전극을 사용시 24.2% 절감할 수 있어 경제성을 갖으며 적용가능성이 높은 것으로 결론지을 수 있다.

용성전극을 사용하면 효율적으로 니켈을 제거할 수 있고 운용비용이 경제적인 장점이 있으나 전극의 수명이 짧아 교체주기가 짧고 슬러지의 니켈 순도가 낮다는 단점이 있다. 불용성전극은 니켈 제거 효율이 용성전극보다 낮고 가격 면에서 비싸지만 전극의 내식성이 용성전극보다 크게 뛰어나 번거롭게 전극을 자주 교체해야 하는 것을 방지할 수 있고, 슬러지의 니켈 순도가 높다는 장점이 있다.

무전해 니켈 도금 폐수의 배출허용기준을 만족하는 효과적인 처리와 더불어 슬러지 내 금속의 함량 조사는 금속의 회수 가치 면에서 볼 때 중요한 자료로 간주할 수 있다. 슬러지 내 회수 대상 금속의 함량이 높으면 회수시 부가적인 공정 처리 과정을 줄일 수 있으며 경제적인 효과도 기대할 수 있다. 그러나 현재 상황에서는 도금 폐수로부터 회수되는 금속의 양이 적어 경제적 효과가 미미하고 공정운용비용을 비교하였을 때 용성전극을 이용한 처리방법이 효과적인 것으로 조사되었다. 용성전극을 이용한 무전해 니켈 도금 폐수의 전기분해 처리방법은 니켈 처리효율이 높고 기존 처리방법보다 경제적이므로 현장 적용을 고려해야 하며 더불어 불용성전극을 이용한 처리방법의 경제성 및 적용에 대한 연구도 지속적으로 이루어져야 한다.

KSEE

#### References

- Kim, C.-Y., "A study on pollutants removal for wastewater from electroless plating process," University of Seoul(2013).
- Nam, W.-K., "A Study on the plating rate and the deposit characteristics of the electroless nickel plating according to the plating conditions," Inha University(2010).
- Lee, H.-Y., "Recovery of nickel from electroless plating wastewater by electrolysis method," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **21**(2), 41~46(2012).
- Ministry of Environment, "Water quality and aquatic ecosystem conservation act,"(2015).
- Kim, Y.-S., Jeon, B.-H. and Cho, S.-H., "Optimization of electrolysis using sacrificial electrode for the treatment of electroless nickel plating wastewater," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(4), 204~209(2015).
- Chung, H.-J., "A study on the removal of cyanide and heavy metals in plating wastewater," *KSWST J. Water Treatment*, **21**(2), 47~57(2013).
- Lee, S.-B., "Recovery of nickel from electroless nickel plating waste liquid," Chungbuk National University(2015).

8. Akbal, F. and Camci, S., "Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation," *Desalination*, **269**, 214~222(2011).
9. Song, Y.-J., Lee, G.-S., Kang, H.-S., Kim, Y.-C., Seo, B.-W. and Yoon, S.-N., "Adsorption of heavy metals on sludge from the treatment process of acid mine drainage," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **21**(4), 35~43(2012).
10. Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. and Belgaied, J. E., "Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr(VI) by electro-coagulation," *J. Hazard. Mater.*, **B112**, 207~213(2004).
11. Shin, S.-J. and Kim, D.-H., "Electrolysis of plating waste water," *J. Korean Saf.*, **9**(1), 95~99(1994).