

## BPBE Cell에 의한 重金屬含有廢水處理

장철현 · 박재주 · 박승조\* · 김수생\*

환경관리공단 · 동아대학교\*

### Electrolytic Treatment of Heavy Metallic ion Wastewater by BPBE Cell

Jang Cheol Hyeon, Park Jae Joo, Park Seung Jo and Kim Su Saeng

*Department of Environmental Engineering, Dong-A University\**

#### ABSTRACT

For the purpose of electrolytic treatment of wastewater containing various heavy metals, the BPBE Cell of batch and continuous type was considered and experimented.

Some results from this study were summarized as follows:

1. When the artificial wastewater containing 500 mg/l of the concentration of various heavy metallic ion was electrolyzed in BPBE Cell of batch type, the removal efficiency was over 95% in cadmium (II), lead (II), chromium (VI) and over 85% in copper (II), chromium (III).
2. As granular activated carbon packed in BPBE Cell, coconut shell was superior to lignite and the removal efficiency was the highest when the activated carbon was 4/6 mesh, the voltage was 20 V.
3. When the heavy metallic ion in wastewater was electrolyzed in BPBE Cell of continuous type, about 1,000 mg of heavy metal per 1 kg of coconut shell could be removed.
4. The treatment method of heavy metallic ion in wastewater by BPBE Cell cost less than in the former chemical treatment method and the coconut shell packed in BPBE Cell could be regenerated by chemical method.

## 緒 論

化學工業의 急速한 發達은 人間生活에 有用한 많은 物質을 創出하여 産業發展에 크게 寄與하였으나 附隨的으로 化學工場에서 排出되는 重金屬 含有 廢水는 生活環境은 물론 生態界 全般을 威脅하고 있는 實情이다<sup>1,2,3)</sup>.

그러나 現在 工場에서 排出되고 있는 環境毒性物質인 重金屬 含有 廢水의 處理方法으로는 沈澱法<sup>4)</sup>, 中和法<sup>5)</sup>, 이온交換法<sup>6)</sup>, 浮上分離法<sup>7)</sup>, 化學吸着法<sup>8)</sup> 및 膜分離法<sup>9)</sup> 등이 있으나 이와 같은 方法으로 處理할 境遇 二次 汚染을 誘發할 뿐만아니라 處理費用도 相當히 所要되어 어려움이 많다.

따라서 化學藥品을 添加하지 않고 重金屬 含有 廢水를 處理할 수 있는 方法의 하나로서 電解處理法을 들수있다<sup>10,11,12,13)</sup>.

그러나 從來의 電解處理方法에 의한 廢水處理는 電極의 腐蝕, 稀薄한 濃度를 가진 廢水의 處理時의 處理效率의 不良 등의 原因<sup>14,15,16,17)</sup>으로 實用化되지 못하였으나 Fleischmann<sup>18)</sup>등도 充填複極性固定層 電解槽를 利用하여 시안 廢水를 處理하는데 成功하였다. 또한 朴<sup>19,20,21)</sup>등도 廢水中의 암모니아 및 비소 등을 電氣化學인 方法으로 處理하여 그 結果를 報告한바 있다.

따라서 本研究에서는 處理에 어려움이 있는 重金屬 含有 廢水를 處理하는데 알맞은 充填複極性固定層 電解槽를 考案하였다. 이와같은 電解槽를 利用한 電解方法으로 環境毒性物質인 重金屬 含有 廢水를 處理할 境遇 가장 알맞은 電解條件을 究明할 目的으로 研究를 하였다.

廢水에 含有된 重金屬種은 구리(II), 납(II), 카드뮴(III), 크롬(III) 및 크롬(VI)等 環境毒性物質이며 亞자탄과 갈탄을 充填物로 使用하였다. 電解處理는 回分式과 連續式 裝置로 實驗하였으며 回分式 電解實驗에서는 各種 金屬의 除去效率, 電流效率, 適定電壓 및 充填 活性炭의 粒度 등을 서로 關聯시켜 檢討하여서 電解反應의 메카니즘을 考察하여 記述하였다.

連續式 電解實驗에서는 廢水의 注入速度, 處理效率 및 活性炭의 重金屬 吸着能 등을 檢討하였으며 電解處後의 活性炭 再生處理도 아울러 檢討한 바를 考察하여 記述하였다.

이와같은 結果에 의하면 環境毒性物質인 重金屬 含有 廢水는 複極性固定層 電解槽(Bipolar packed bed electrode cell, 以下 BPBE Cell이라 稱함)를 使用하여 電解處理하는 것이 바람직하는 것을 提案하였다.

## 實 驗

### 1. 裝 置

#### 가. 裝置構成

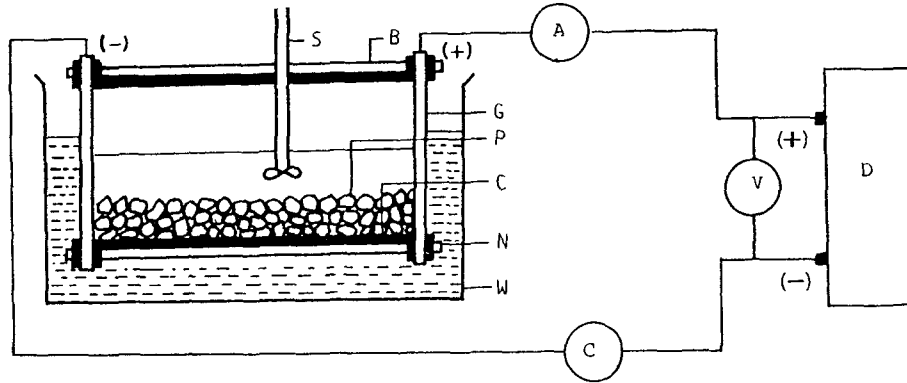
本研究에서는 回分式과 連續式 裝置를 使用하였으며 Fig. 1에 回分式裝置의 概要를 圖示하였다. 回分式裝置는 主電極間에 傳導性粒子인 活性炭을 充填한 BPBE Cell이며 耐藥品性이 강한 아크릴樹脂板(두께 5 mm)을 使用하여 L=60, D=80, W=90 mm의 크기로 電解槽를 製作하였다.

電源의 供給은 D.C. power supply로 하였고 電流와 電壓을 測定하기 위한 機器로서 ammeter와 voltmeter를 使用하였다. 通電量은 自作한 copper-coulometer를 使用하여 測定하였다<sup>22,23)</sup>.

電解溶液의 攪拌을 容易하게 하기 위하여 主電極인 graphite 電極間에 攪拌器<sup>24)</sup>를 設置하였으며 充填物인 活性炭粒子가 流動하지 않는 速度로 攪拌하였고 使用한 電極의 크기는 6×8 cm<sup>2</sup>이며 陽極과 陰極의 電極材料는 炭素板을 使用하였다.

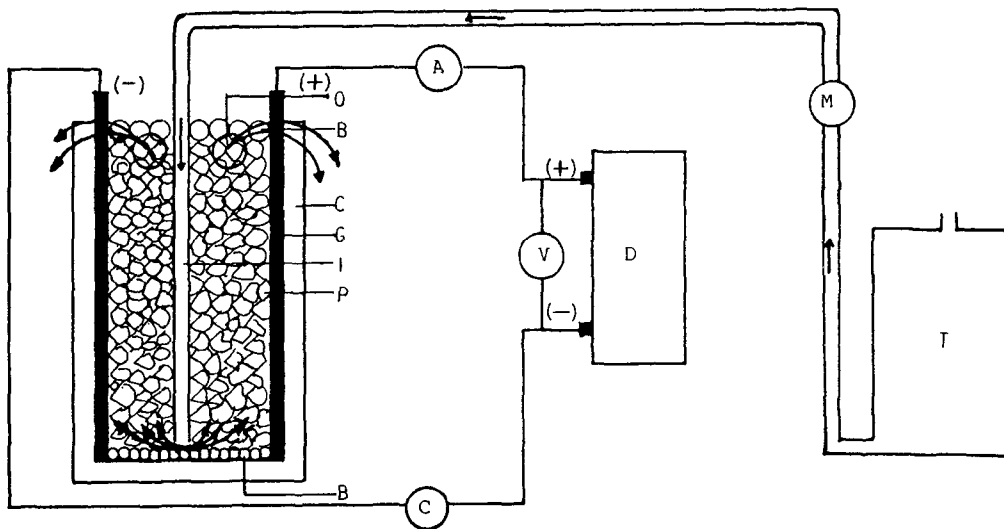
連續式 電解裝置는 前述한 바와같이 主電極間에 活性炭을 充填한 BPBE Cell을 使用하였다. Fig. 2에 圖示한 BPBE Cell에 處理對象溶液을 上向式으로 注入하였으며 注入이 이루어지는 部分에는 직경 3 mm의 유리구슬을 充填하여 溶液의 分散이 圓滑하게 이루어지도록 하였다.

連續式 BPBE Cell은 L=80, D=20, W=70 mm의 크기로 製作하였다. 이 連續式 電解裝置에 處理對象溶液을 定量的으로 注入하기 위하여 펠리스타틱펌프를 附着하였고 電流와 電壓을 測定할 目



- |                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| A : Ammeter            | V : Voltmeter         |
| C : Copper-coulometer  | D : D.C. power supply |
| S : Stirrer            | B : Plastic bolt      |
| G : Graphite electrode | P : Packed particles  |
| C : Plastic case       | N : Plastic nut       |
| W : Water bath         |                       |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus (batch type).



- |                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| A : Ammeter            | C : Copper-coulometer |
| V : Voltmeter          | D : D.C. power supply |
| M : Micro pump         | T : Feed tank         |
| B : Glass bead         | C : Plastic case      |
| G : Graphite electrode | I : Glass tube        |
| P : Packed particles   | O : Outlet            |

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus (continuous type).

므로 ammeter와 voltmeter를 裝着하였다. 그리고 附着한 機器의 製作會社와 規格을 각각 Table-1에 整理하였다.

#### 나. 充塡物

主電極사이에 充塡한 電導性物質인 活性炭은 釜山市 北區에 所在한 新起化學(株) 製品인 야자탄과 갈탄을 使用하였으며 이들의 密度, 요오드價, 硬度 및 表面積<sup>25,26)</sup>을 測定하여 각각 Table-2에 要約 整理하였다.

**Table 1. Model and manufacturing company of apparatus.**

Instrument	Maker	Specification
D.C. power supply	Korea Electronics Co., LTD	0~30A, 0~50V
Voltmeter	Keithley Instruments, Inc.	0~50V
Ammeter	Yokogawa Electric Works., LTD	0~10A
Stirrer	—	3~100RPM
Copper-coulometer	—	
Micro pump	Tokyo Rikakikai Co., LTD	Mp~3

**Table 2. Properties of activated carbon.**

Item	Particale Type size	Coconut shell				Lignite
		4/6 mesh	6/8 mesh	8/12 mesh	12/16 mesh	4/6 mesh
Apparent density (ABD)		0.45	0.45	0.47	0.47	0.45
Iodine number (mg/g)		1089	1089	1014	1014	920
Hardness (%)		94	95	95	93	90
Surface area (m <sup>2</sup> /g)		1094	1094	1014	1040	1010

炭을 4/6, 6/8, 8/12, 12/16 mesh의 粒度別로 充塡하였으며 充塡活性炭은 야자탄과 갈탄을 使用하였다.

活性炭에 含有된 不純物을 除去하기 위하여 活性炭을 蒸溜水로 3回 洗滌한 後 乾燥器에서 105°C로 6時間 乾燥한 다음 放冷하여 蒸溜水에 20時間程度 沈漬하였다가 必要時 乾燥하여 充塡物로서 使用하였다<sup>29)</sup>. 電解處理對象物質인 구리(II), 카드뮴(II), 납(II), 크롬(III) 및 크롬(VI)等 溶液의 濃도가

#### 다. 電流와 通電量

BPBE Cell에 흐르는 電流와 通電量을 測定하기 위하여 ammeter와 copper-coulometer<sup>27,28)</sup>를 使用하였다. 電流는 ammeter에 나타난 測定值를 읽었다.

BPBE Cell에 흐르는 電氣量을 測定하기 위하여 copper-coulometer에 設置한 陰極板을 電解開始前에 重量을 달고 一定時間 電解한후 陰極板을 copper-coulometer로 부터 꺼내어 蒸溜水로 잘 洗滌한 다음 다시 알코올로 洗滌하여 데시게이타속에서 乾燥한 後 平量하여 陰極板무게에 變化量을 구하여 式(1)을 利用하여 算出하였다.

$$X = \frac{m}{31.785} \times \frac{96,500}{3,600} \quad \dots\dots (1)$$

여기서 X : 電氣量(A.hr)

m : 銅析出量(g)

#### 2. 電解實驗

##### 가. 回分式 電解

Fig. 1에 圖示한 바와같은 BPBE Cell을 利用하여 回分式 電解實驗을 하였다. 充塡物은 粒狀活性炭

500 mg/l가 되도록 調製하였다.

이렇게 調製한 人工廢水를 回分式 BPBE Cell에 200 ml를 注入하고 充塡物인 活性炭을 粒度別로 60 g을 充塡한 다음 20°C에서 電解實驗을 하였다.

電解實驗時 人工廢水의 濃度는 500 mg/l로 하였고 印加電壓은 5, 10, 15, 20, 25, 30 V로 變化시키면서 通電하여 電流의 經時變化 各處理對象物質의 濃度經時變化 및 通電量을 測定하였다. 이와같은 實驗을 통하여 電解時間의 變化에 따른 電流, 處

理된 廢水의 濃度 및 通電量을 測定하였다.

通電量을 測定하기 위한 copper-coulometer는 H=170, W=70, D=130 mm의 크기의 四角유리槽에서 陰極의 두께가 2 mm인 구리板을 使用하였으며 電解液은 黃酸구리 125 g, 黃酸 50 g 및 알코올 50 g에 蒸溜水를 添加하여 1 l를 만들어 使用하였다<sup>30,31)</sup>.

이와같은 BPBE Cell을 利用한 回分式 電解實驗은 重金屬 含有 廢水가 BPBE Cell內部에서 活性炭과의 相互作用 및 吸着메카니즘, 電壓에 따른 電流와 變化, 重金屬의 除去率等을 究明할 目的으로 試圖하였다.

#### 나. 連續式 電解

重金屬含有 濃度가 100 mg/l인 廢水를 BPBE Cell에 上向式으로 連續的인 注入을 하면서 電解實驗을 하였다.

이 境遇 電解槽 電壓은 BPBE Cell에 의한 回分式 電解實驗에 얻은 電位인 20 V를 適用하였다. 人工廢水中에 存在하는 重金屬鹽이 窒酸鹽일때와 黃酸鹽일때 각각 充填한 야자탄의 粒度는 12/16 mesh와 4/6 mesh이었다.

人工廢水와 現場廢水를 BPBE Cell의 連續電解裝置에 注入하기 위하여 펠리스타틱 펌프(Tokyo, Rikakikai製, MP-3型)를 使用하였으며 注入速度는 5, 10, 15, 20, 25, 30 ml/min이었다.

現場廢水는 釜山市 北區 所在 J金屬工場의 廢水를 前處理없이 그대로 使用하였다.

### 3. 分析方法과 活性炭表面 觀察

BPBE Cell을 利用하여 重金屬含有廢水를 電解處理한 후 電解槽를 통하여 排出되는 排出水中의 各種 重金屬 濃度는 原子 吸收分光光度計(Shimadzu, AA-670, Japan)로 定量分析하였다. 이들 重金屬中 Cr(VI)는 環境汚染物 公定試驗法인 디페닐카바지드法으로 定量分析하였다<sup>32,33)</sup>. 그리고 一定期間 實驗한 다음 BPBE Cell에 充填한 야자탄이 重金屬을 吸着하고 있는 狀態를 確認하고자 走査電子顯微鏡(JEOL, JSM-35F, Japan)으로 야자탄을 4,000 倍 擴大 攝影하였다.

## 結果 및 考察

### 1. 回分式 電解處理

가. 黃酸구리, 窒酸카드뮴 및 窒酸납을 含有한 人工廢水의 電解處理

黃酸구리, 窒酸카드뮴 및 窒酸납의 이온濃度가 500 mg/l가 되도록 調製한 人工廢水를 粒狀活性炭을 充填한 BPBE Cell을 利用하여 電解하였다.

電解實驗結果 充填物 活性炭 粒子表面에 重金屬이 析出되며 析出物이 充填物 全表面의 약 반을 占有하고 있는 것을 肉眼으로 觀察할 수 있었다.

이와같은 現象은 充填物인 活性炭粒子 하나하나가 複極性을 나타내어 電極으로서 役割을 하기 때문인 것으로 推定된다. 또한 活性炭을 充填한 電解槽와 活性炭을 充填하지 않은 電解槽에 各種 重金屬이온 濃度가 500 mg/l인 人工廢水를 注入하고 3時間 電解한 結果를 時間의 變化에 따른 각 重金屬이온의 濃度變化를 Fig. 3, 4 및 5에 각각 나타내었다. 또한 電解槽의 電流變化를 時間에 따라 測定하여 그 結果를 Fig. 6, 7 및 각각 圖示하였다.

Fig. 3, 4 및 5에서 볼 수 있는 바와 같이 活性炭을 充填하지 않았을 境遇 구리(II), 및 카드뮴(II) 및 납(II)의 初期濃度가 500 mg/l이었던 것이 電解開始 1時間後 각각 370, 220 및 200 mg/l로 減少하였으나 粒狀活性炭을 充填한 BPBE Cell을 利用하여 電解處理한 結果 重金屬이온의 濃度는 約95% 減少하였다.

이와같이 活性炭粒子를 充填한 BPBE Cell을 利用하여 重金屬含有廢水를 處理할 境遇 重金屬 除去率이 좋은 것은 電解槽에 充填한 活性炭粒子가 複極性 電極이 되어 電極有效面積이 增加하여 電解物質인 重金屬이온 溶液이 電極과의 接觸面에 析出하는 速度가 增加하기 때문이라고 推定된다.

이와같은 現象은 R.G. Adams<sup>34)</sup>에 의해 白金, 金屬氧化物 및 그 混合物로 構成한 複合複極性電極(Composite bipolar electrode)特性에 대한 研究와도 一致한다.

그리고 Fig. 6, 7 및 8에 의하면 電解槽에 活性炭

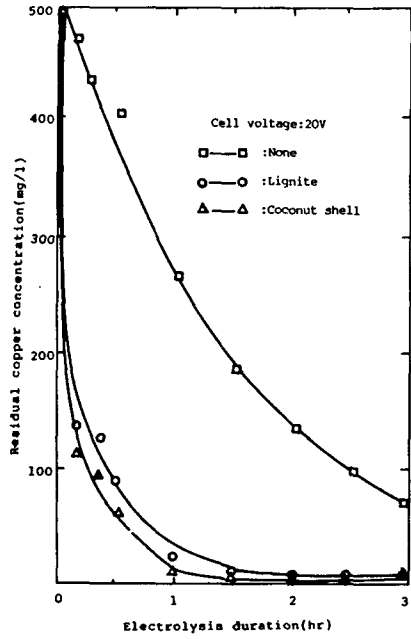


Fig. 3. Effects of packing materials on residual copper concentration and electrolysis duration.

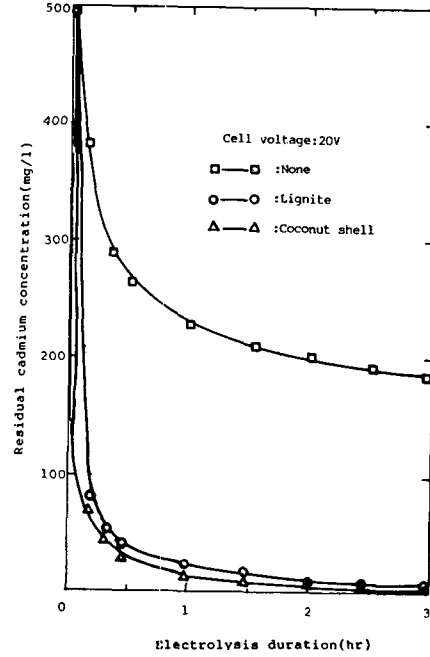


Fig. 4. Effects of packing materials on residual cadmium concentration and electrolysis duration.

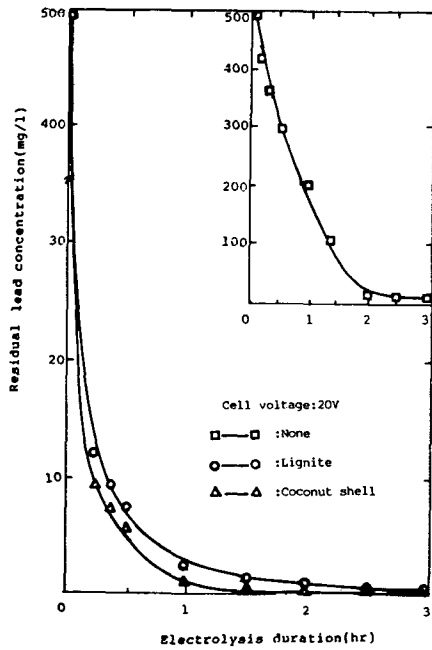


Fig. 5. Effects of packing materials on residual lead concentration and electrolysis duration.

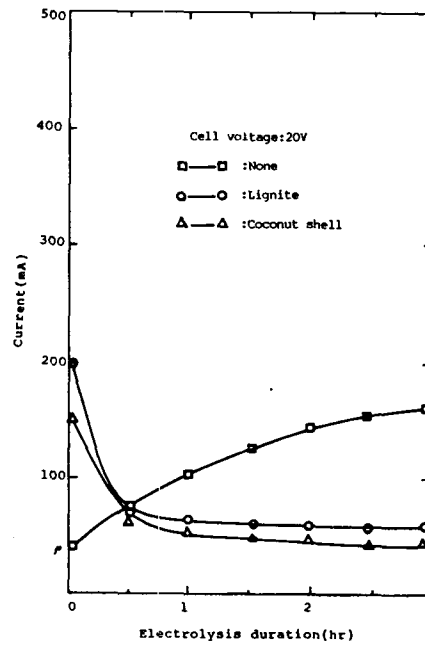


Fig. 6. Effects of packing materials on current and electrolysis duration for copper.

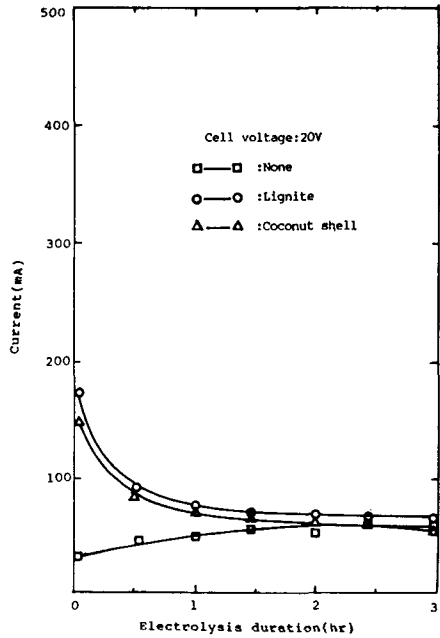


Fig. 7. Effects of packing materials on current and electrolysis duration for cadmium.

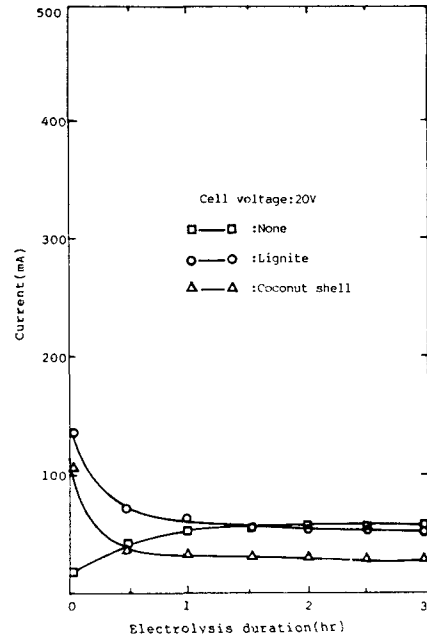
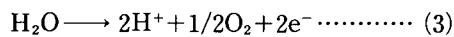
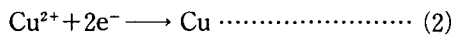


Fig. 8. Effects of packing materials on current and electrolysis duration for lead.

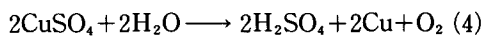
을 충전한 BPBE Cell의境遇의電流가電解開始約1時間까지는減少하였으나1時間後에는 거의減少하지 않았다.

이와같은現象은活性炭을 충전한 BPBE Cell에서는電解開始約1時間後에는處理對象物質인重金屬이온이電解處理되어生成된黃酸과窒酸이活性炭에吸着되기 때문에더이상의電流變化는 없으나活性炭을 충전하지 않은境遇에는各種重金屬이온이陰極인炭素板에析出하여水素過電壓이적어지기 때문에水素發生이增加하여電流가 많이흐른다<sup>35)</sup>.

BPBE Cell에 의한重金屬含有廢水를電解處理한結果를電氣化學的인立場에서重金屬이活性炭表面에析出하는메카니즘을Kato<sup>36)</sup>는 다음과 같이說明하였다.



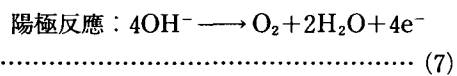
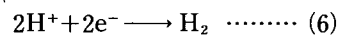
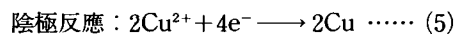
또한吉澤<sup>37)</sup>은黃酸銅水溶液의電解反應을式(4)와 같이進行한다고主張하였다.



따라서本研究에서BPBE Cell로구리(II),카드뮴(II)및납(II)을각각個別的으로電解하였을境遇活性炭粒子的表面에重金屬에部分的으로析出하였으며主電極附近의 충전粒子에서가스發生도觀察할 수 있었다.

또한活性炭粒자는接觸抵抗이작기때문에粒子間의電子傳導가일어나기쉽고 충전床에서發熱하는것은電子電導性電流에 의한Joule熱때문이라고 생각된다<sup>38)</sup>.

以上の實驗의結果에 의하면活性炭粒자를 충전하지 않았을境遇에는時間에 따라槽電流가增加하였으나活性炭粒자를 충전하였을境遇에는時間에 따라電解槽電流가初期에는減少하다가約1時間後에는 거의一定하게維持되었다. 그러므로BPBE Cell로各種重金屬을含有한廢水를電解處理할 경우電極反應은 다음과 같이表現할 수 있다.



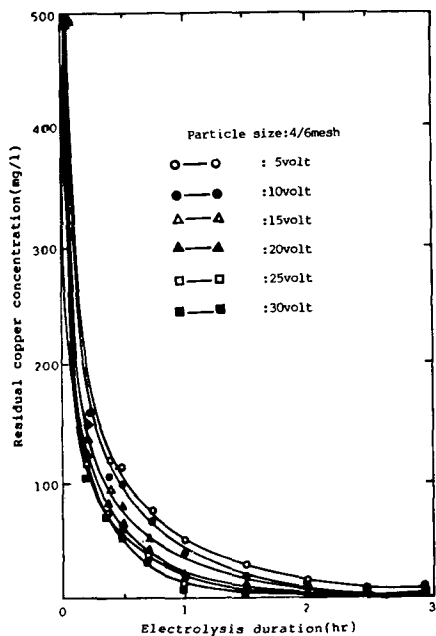


Fig. 9. Effects of applied voltages on residual copper concentration and electrolysis duration.

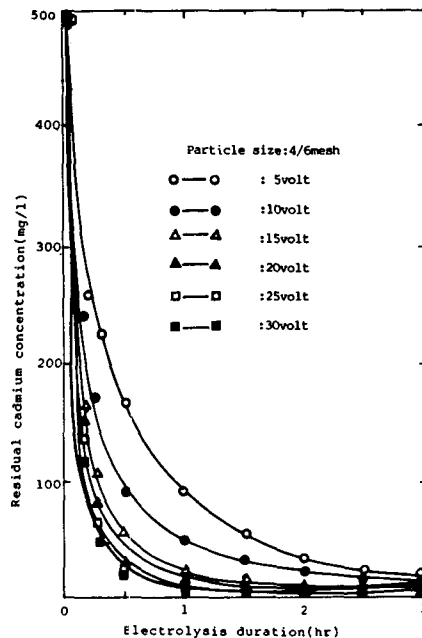


Fig. 10. Effects of applied voltages on residual cadmium concentration and electrolysis duration.

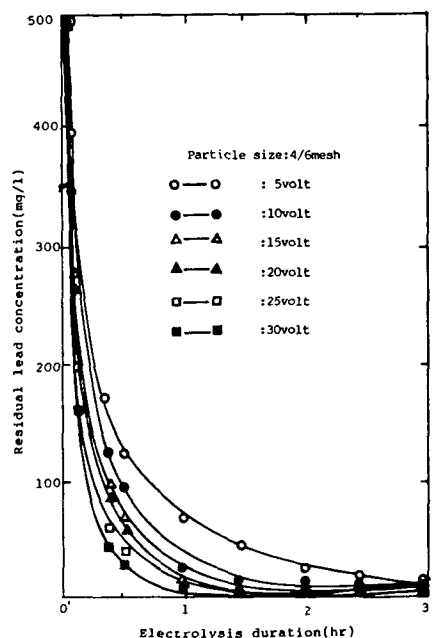


Fig. 11. Effects of applied voltages on residual lead concentration and electroiysis duration.

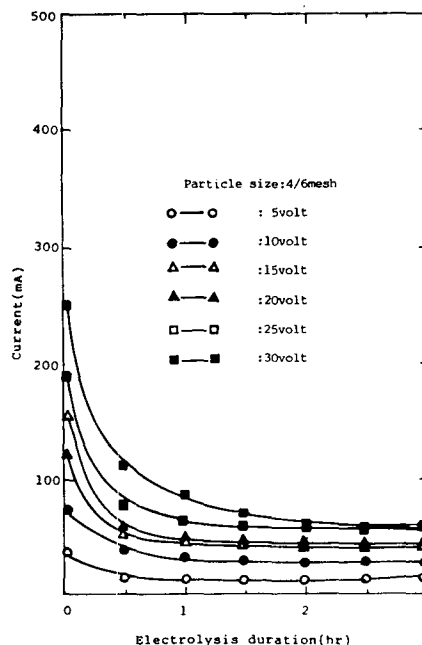


Fig. 12. Effects of applied voltages on current and electrolysis duration for copper.



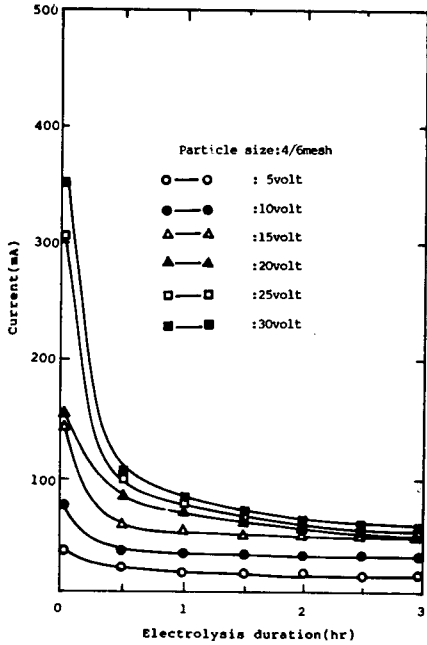


Fig. 13. Effects of applied voltages on current and electrolysis duration for cadmium.

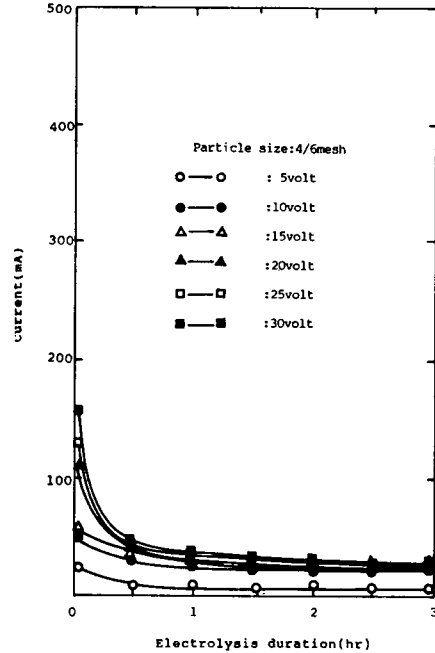


Fig. 14. Effects of particle size on current and electrolysis duration for lead.

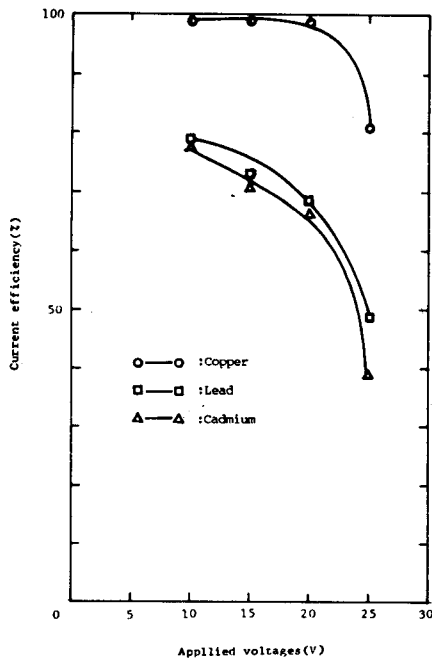
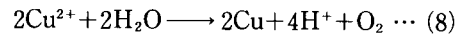
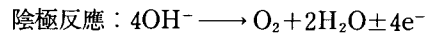
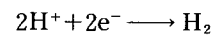
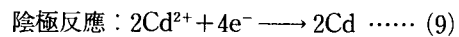


Fig. 15. Effects of metal ion on current efficiency and applied voltages.

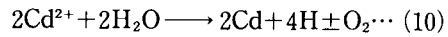
따라서 전체의 電解反應은 式(8)과 같이 된다.



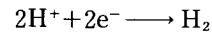
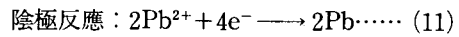
카드뮴(II)와 납(II)의 電解處理時 電極反應메카니즘은 다음과 같다.



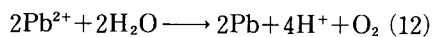
全體的인 電極反應은 式(10)과 같다.



따라서 납(II)의 경우도 前記한 理論을 適用하면



全體的인 電解反應은



로 表現할 수 있다.

一般的으로 BPBE Cell에서 水素이온의 移動度가 重金屬이온의 移動速度보다 크기 때문에 活性炭을 充填하지 않은 境遇에는 電氣傳導度가 時間에 따

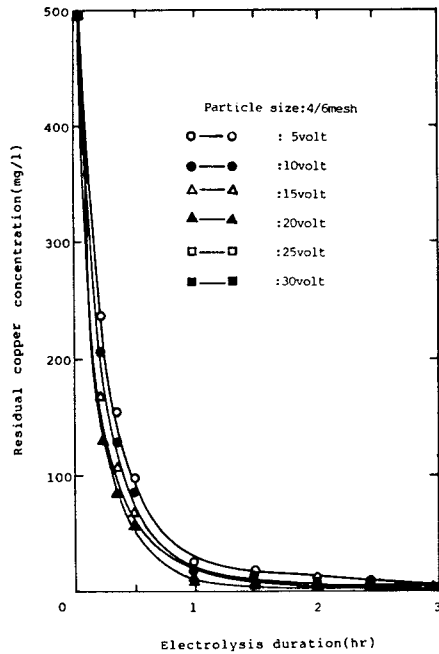


Fig. 16. Effects of particle size on residual copper concentration and electrolysis duration.

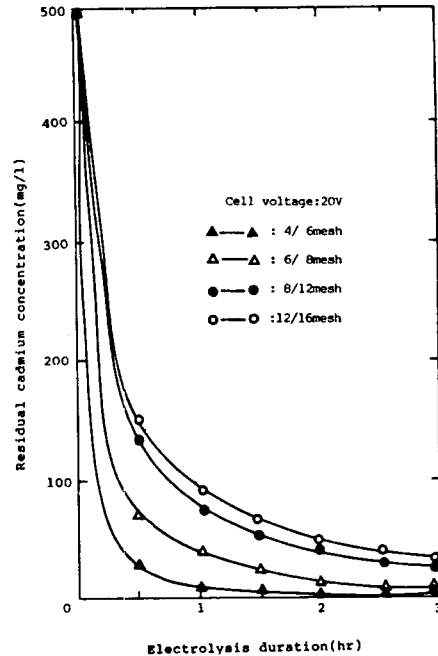


Fig. 17. Effects of particle size on residual cadmium concentration and electrolysis duration.

라 증가하게 되나 활성탄을 충전한 BPBE Cell 내에서 생성된 酸이 複極성을 띤 활성탄에 吸着되기 때문에 電流이 減少하며 充填物質로 야자탄을 사용하였을 境遇가 갈탄을 사용하였을 境遇보다 重金屬이온의 除去速度가 크며 電流이 적게 흘렀다.

야자탄과 갈탄을 충전하여 重金屬의 析出特性을 檢討하여 본 結果 Fig. 3, 4 및 5에서 볼 수 있는바와 같이 야자탄의 境遇가 갈탄의 境遇보다 電流의 消耗量이나 吸着率이 높게 나타났다.

이와같은 現象을 밝히기 위하여 야자탄과 갈탄의 空隙分布(Pore size distribution)<sup>39)</sup>를 測定하여 본 結果를 圖解化하여 附錄에 圖示하였다. 附錄에 의하면 야자탄이 갈탄보다 空隙分布가 큰것으로 나타났다.

이와같은 活性炭의 空隙分布測定結果를 토대로하여 活性炭의 吸着性を 考察하여 보면 다음과 같다.

야자탄이 갈탄보다 空隙分布에 있어서 細胞空이 많기 때문에 갈탄보다 야자탄이 充填物로서 適合하다고 推定된다. BPBE Cell로서 電解處理할 경우

가장 適合한 電解電壓의 範圍를 決定하기 위하여 5 V에서 30 V까지 5 V씩 印加電壓을 變化시켜 가면서 각종 重金屬이온의 初期濃度를 500 mg/l로 하여 3時間 電解處理하였다. 이때 각 印加電壓에서 重金屬의 殘留濃度가 時間經過에 따라 變化하는 것을 각각 Fig. 9, 10 및 11에 圖示하였다.

이들 그림을 보면 電解開始後 約 1時間前後에 구리(II), 카드뮴(II) 및 납(II)의 除去效率이 88, 97 및 99%로 나타났다. 電解時間에 따른 電流의 變化를 나타낸 Fig. 12, 13 및 14를 보면 電解後 約 1時間戰後에서 電流의 變化가 一定해지기 시작한다. 이와같은 實驗結果를 Fig. 15에 나타내었으며 電流效率과 關聯시켜서 綜合하여보면 BPBE Cell에 가장 適合한 電解電壓은 20 V임을 알 수 있었다.

充填物의 粒度와 人工廢水중의 重金屬 除去效率間의 關係를 檢討하기 위하여 充填物인 活性炭의 粒度를 4/6, 6/8, 8/12, 12/16 mesh로 變化시키고 前記한 實驗條件과 同一하게 調製한 電解液에 印加電壓을 20V로 固定하여 電解處理하였을때 重金屬이

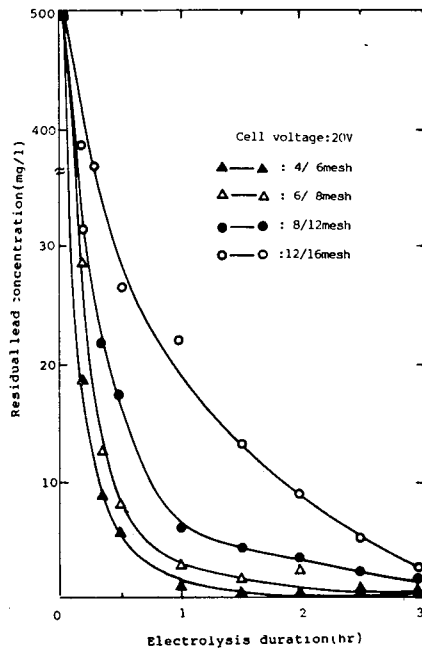


Fig. 18. Effects of particle size on residual lead concentration and electrolysis duration.

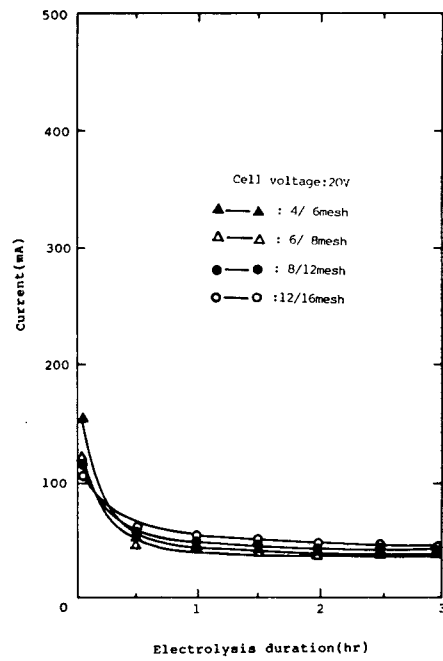


Fig. 19. Effects of particle size on current and electrolysis duration for copper.

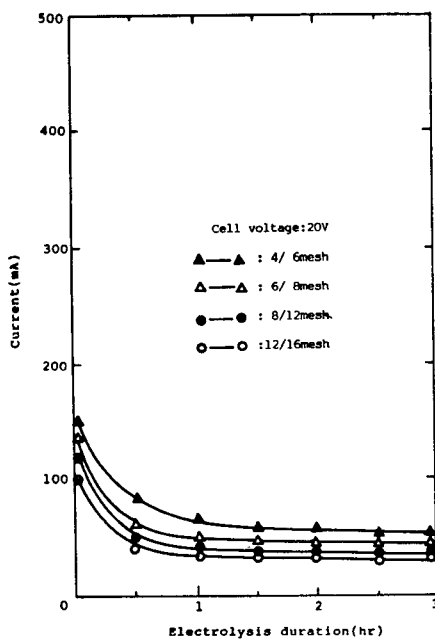


Fig. 20. Effects of particle size on current and electrolysis duration for cadmium.

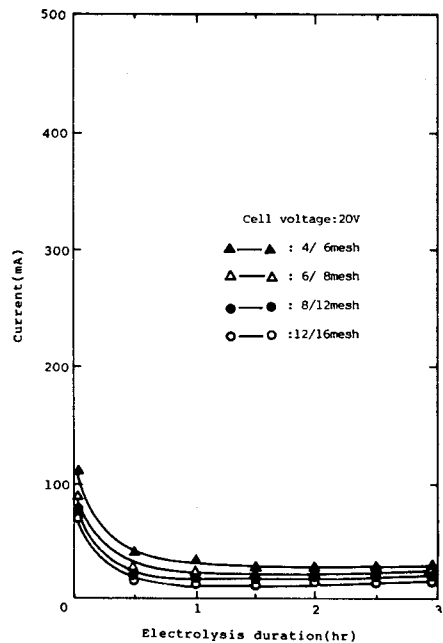


Fig. 21. Effects of particle size on current and electrolysis duration for lead.

은 농도와 BPBE Cell 電流가 時間에 따라 變化하는 것을 각각 Fig. 16, 17, 18, 19 및 20에 圖示하였다.

Fig. 16, 17 및 18에 의하면 구리(II), 카드뮴(II) 및 납(II)을 含有한 廢水는 活性炭粒度가 4/6 mesh일때 時間의 變化에 따른 重金屬의 殘留濃度가 가장 적게 나타났다. 이것은 充填物質인 活性炭粒子的 크기가 클때 複極性이 좋아지기 때문이다.

이와같은 見解는 加藤<sup>40)</sup>의 研究結果와도 一致한다. 또한 Fig. 19, 20 및 21에 나타낸 電流와 時間의 關係는 試料로 使用한 重金屬의 種類에 따라 다소 다르기는 하지만 比較的 비슷한 傾向을 보였다.

나. 窒酸크롬, 크롬酸칼륨 및 混合人工廢水와 電解處理

Cr(III), Cr(VI) 및 Cr(III)와 Cr(VI)의 重金屬이온種이 含有된 混合人工廢水의 濃度가 500 mg/l가 되도록 調製하여 電解處理하였다.

電解時 人工廢水의 色이 黃色에서 無色으로 變化

하며 充填粒子的 陰極側에 灰白色의 金屬 크롬이 析出되는 것을 觀察할 수 있었다. 이와같이 廢水가 脫色이 되는 것은 크로(VI)가 크롬으로 還元되는 것이며 充填物인 粒狀活性炭에 灰白色의 物質이 析出하는 것은 活性炭粒子 하나하나가 複極性을 가지게 되어 金屬크롬이 析出되기 때문인 것으로 推定된다.

BPBE Cell에 活性炭을 充填하였을 때와 充填하지 않았을때의 充填與否에 따라 濃度와 電流의 變化를 알아보기 위하여 3時間 電解한 結果를 Fig. 22, 23, 24, 25, 26 및 27에 圖示하였다.

Fig. 22, 23 및 24에 의하면 活性炭을 充填하지 않은 境遇에는 처음 1時間程度까지는 크롬의 變化가 減少하지만 그以後는 電解時間에 따라 크롬이온의 濃度가 變化하지 않았다. 이와같은 現象은 크롬(III), 크롬(VI) 및 크롬(III)와 크롬(VI)가 混在하였을 境遇 人工廢水의 色이 노란色에서 朱黃色으로 變化하는 것으로 보아 크롬이 重合되는 것으로 推定된다<sup>4)</sup>.

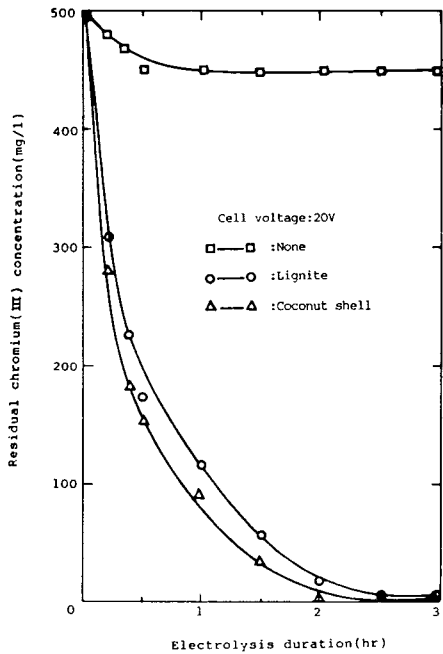


Fig. 22. Effects of packing materials on residual chromium (III) concentration and electrolysis duration.

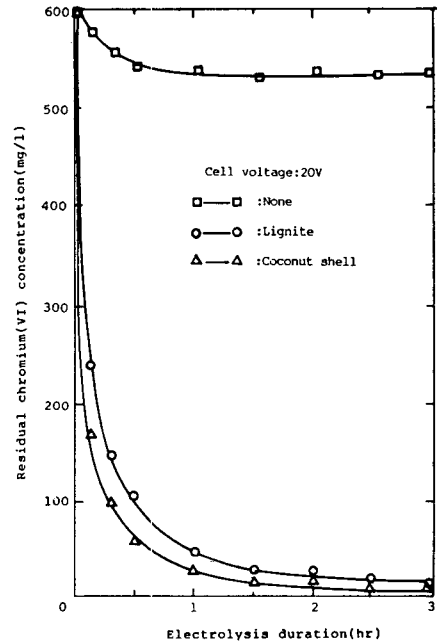


Fig. 23. Effects of packing materials on residual chromium (VI) concentration and electrolysis duration.

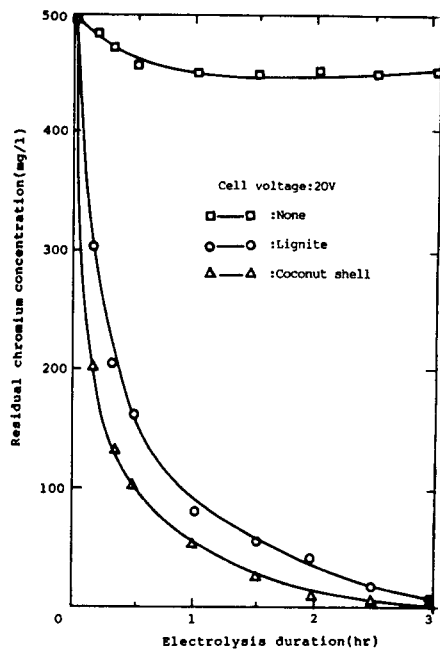


Fig. 24. Effects of packing materials on residual chromium concentration and electrolysis duration.

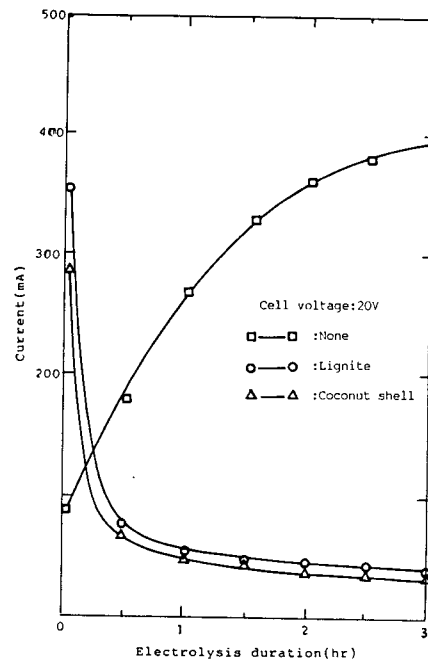


Fig. 25. Effect of packing materials on current and electrolysis duration for chromium (III).

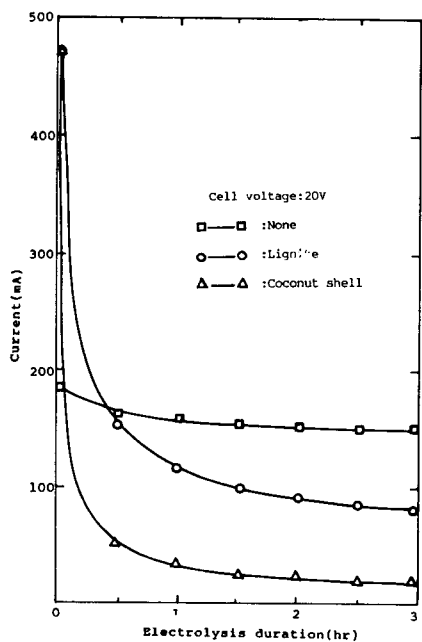


Fig. 26. Effects of packing materials on current and electrolysis duration for chromium (VI).

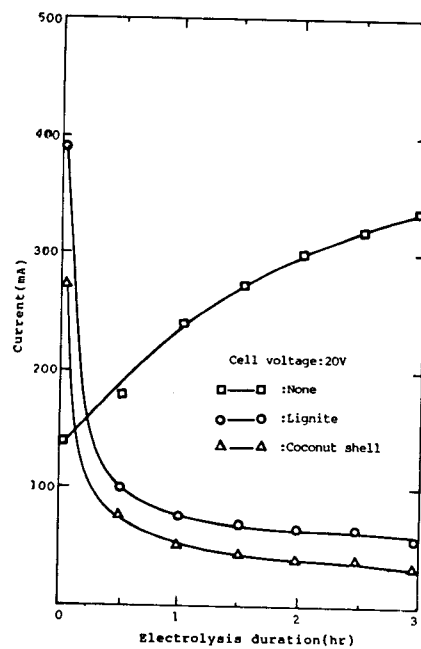


Fig. 27. Effects of packing materials on current and electrolysis duration for chromium.

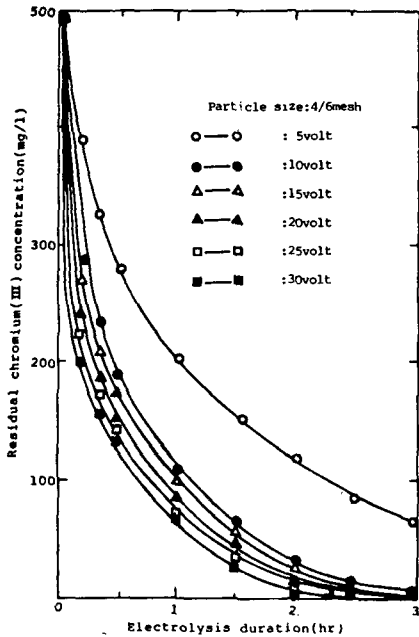


Fig. 28. Effects of applied voltages on residual chromium (III) concentration and electrolysis duration.

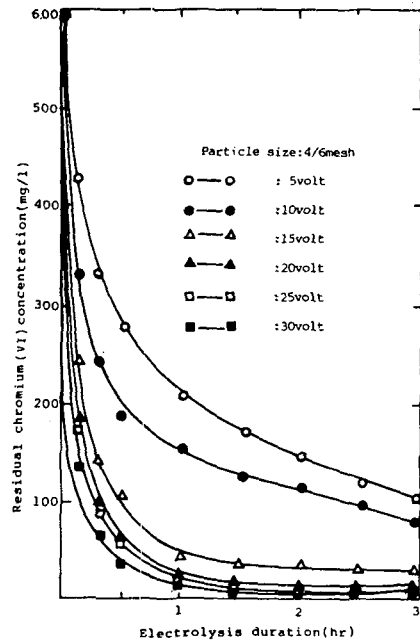
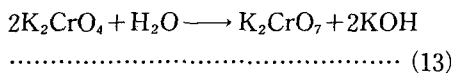


Fig. 29. Effects of applied voltages on residual chromium (VI) concentration and electrolysis duration.

田中<sup>29)</sup>은 이와같은 現象을  $K_2CrO_4$ 가  $K_2CrO_7$ 으로 變化한다고 主張한바 있으며 그 反應은 式(3)으로 表現할 수 있다.

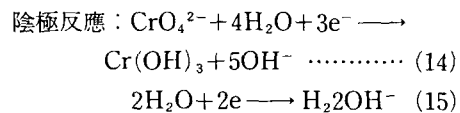


또한 Fig. 25, 26 및 27에 의하면 活性炭을 充填하지 않았을 境遇의 크롬(III) 溶液의 電解時 電流가 增加하였으나 크롬(VI) 溶液의 電解時에는 電流의 變化가 없었다. 또한 活性炭을 充填하지 않는 BPBE Cell에서는 많은 電流가 흘렀다. 이는 電流의 大部分이 크롬酸에서 重크롬酸으로 重合되는데 消耗된 것으로 생각된다.

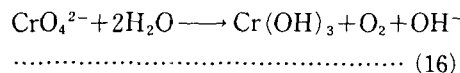
活性炭을 充填한 BPBE Cell에서 1時間 電解한 후의 크롬(III)의 殘留濃度는 110 mg/l, 크롬(VI), 殘留濃度는 70 mg/l, 混合廢水의 크롬濃度는 80 mg/l 以下가 되었다.

上記한 各種 重金屬을 含有한 電解液의 電極反應을 實驗結果와 關聯시켜 檢討하여 보면 아래와 같이 表現할 수 있다. 크롬(VI) 溶液의 電極反應은 式

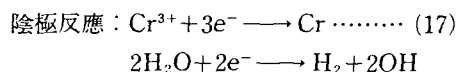
(14)와 式(15)로 나타낼 수 있다.



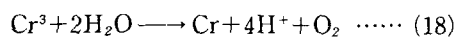
그러므로 全體적인 電極反應은 式(16)과 같이 나타낼 수 있다.



한편 크롬(III) 溶液의 電極反應은 式(17)과 같이 나타낼 수 있다.



그러므로 全體적인 電極反應은 式(18)로 表現할 수 있다.



BPBE Cell에 印加한 電壓이 人工廢水中的 重金屬이온의 除去에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 5V로부터 5V間隔으로 30V까지 電壓을 높여가면서 電解實驗을 하여 電壓에 따른 殘留크롬 濃度를 각각

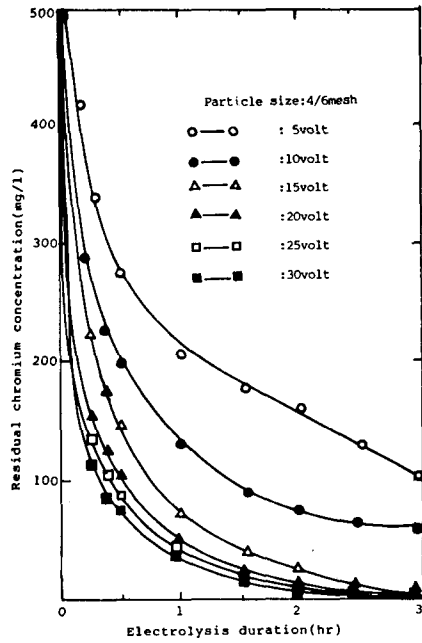


Fig. 30. Effects of applied voltages on residual chromium concentration and electrolysis duration.

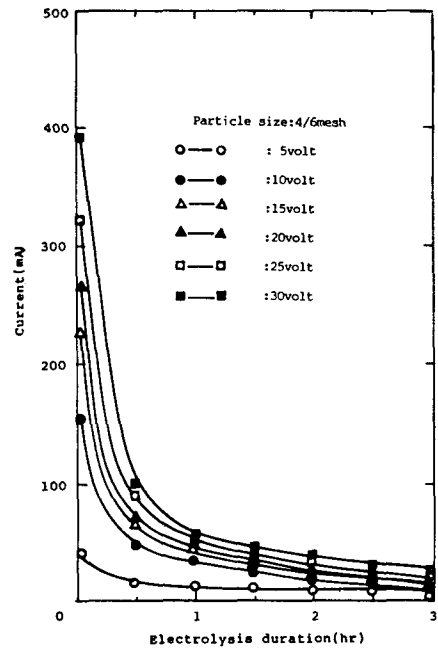


Fig. 31. Effects of applied voltages on current and electrolysis duration for chromium (III).

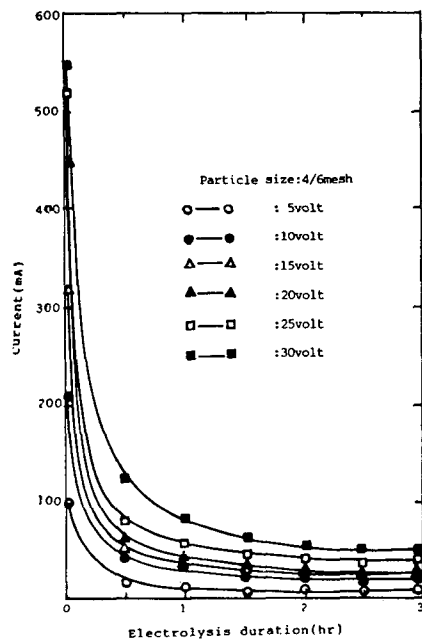


Fig. 32. Effects of applied voltages on current and electrolysis duration for chromium (VI).

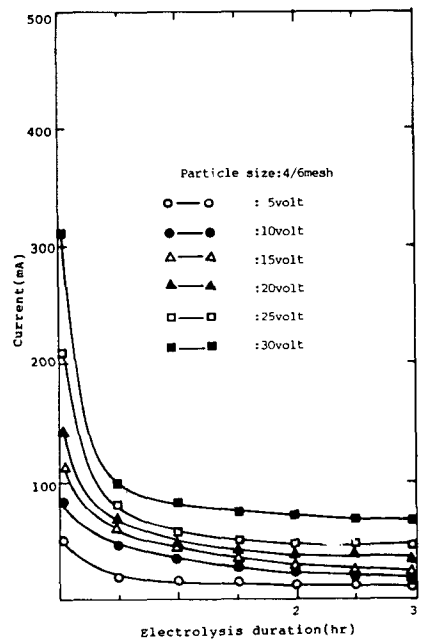


Fig. 33. Effects of applied voltages on current and electrolysis duration for chromium.

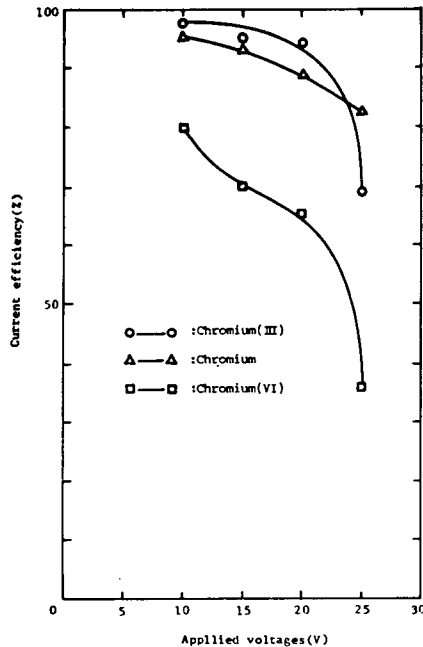


Fig. 34. Effects of metallic ion on current efficiency and applied voltages.

Fig. 28, 29 및 30에 나타내었다.

그리고 전압의 변화에 따른 전류와 변화는 Fig. 31, 32 및 33에圖示하였다. 이들 그림에 의하면 전압이 높을수록 크롬이온의 除去率은 양호하였다. 그러나 전류値가 增加함에 따라 BPBE Cell에서 가스 發生量이 增加하였다.

이 實驗結果에 따라 印加電壓과 電流效率의 關係를 Fig. 34에 圖示하였다.

Fig. 34와 電流效率은 關係시켜 檢討하여 본 結果 BPBE Cell의 適正電壓은 20V임을 알 수 있었다.

活性炭의 粒度와 重金屬이온의 除去率을 檢討하기 위하여 4/6, 6/8, 8/12, 12/16 mesh로 變化시켜 가면서 크롬을 含有한 人工廢水를 20V에서 3時間 電解하였다.

電解處理한 廢水와 殘留濃度와 電解時間과의 關係를 Fig. 35, 36 및 37에 圖示하였고 電流와 電解時間과의 關係를 Fig. 38, 39 및 40에 나타내었다.

크롬(III)溶液의 境遇는 充填物의 粒度差에 따라 크롬(III)이온 除去率에 크게 影響을 미치지 않으나

크롬(VI)溶液은 粒度差가 크롬(VI)이온 除去率에 미치는 影響이 크다. 4/6 mesh의 야자탄을 充填하고 20V로 크롬(VI)溶液을 1時間 電解하였을 때의 크롬(VI)의 除去效率이 12/16 mesh의 야자탄을 使用하였을 때보다 約 10倍 以上 增加하였다. 크롬(III)와 크롬(VI)의 混合水溶液을 電解하였을 境遇는 크롬(VI)은 크롬(III)로 還元되기 때문에 크롬(VI)의 除去速度는 增加한 것으로 推定된다.

그리고 Fig. 36, 37 및 38에 의하면 크롬(III)이온溶液의 電解時에는 充電粒子의 粒度의 크기에 따라 電流의 흐름에 큰 影響을 받지 않으나 크롬(VI)이온용액은 充填粒子의 粒度가 增加할수록 電流는 減少하였다. 크롬(III)와 크롬(VI)의 混合廢水도 같은 傾向을 나타내었다.

이것은 充填한 야자탄의 粒度가 增加할수록 BPBE Cell內部的 야자탄은 흡수콘덴사와 같은 原理로 複極性을 띠게 되므로 電流는 減少하는 것으로 생각된다.

## 2. 連續式 電解處理

### 가. 黃酸구리, 窒酸카드뮴 및 窒酸납을 含有한 人工廢水의 電解處理

連續式 BPBE Cell에 使用한 充填粒子의 크기와 印加電壓은 回分式 BPBE Cell의 實驗結果를 土臺로 하여 窒酸鹽으로 된 重金屬 含有 廢水에서는 12/16 mesh, 黃酸鹽으로 된 重金屬 含有 廢水에서는 4/6 mesh의 粒狀 야자탄을 각각 使用하였다.

구리(II), 카드뮴(II) 및 납(II)이 각각 100 mg/l가 되도록 調製한 人工廢水를 電解處理하였다. 電解處理時 流量變化에 따른 重金屬이온 濃度의 變化를 檢討하기 위하여 流入 流量을 5, 10, 15, 10, 25 및 30 ml/min으로 調節하면서 電解處理하여 얻은 實驗結果를 Fig. 41, 42 및 43에 圖示하였고, 時間의 經過에 따른 電流變化를 Fig. 44, 45 및 46에 나타내었다.

Fig. 41, 42 및 43를 檢討하여 보면 BPBE Cell에 流入하여 流量이 적을수록 重金屬이온의 除去率이 增加하였다.

이는 BPBE Cell중에 廢水에 滯留時間이 길기 때



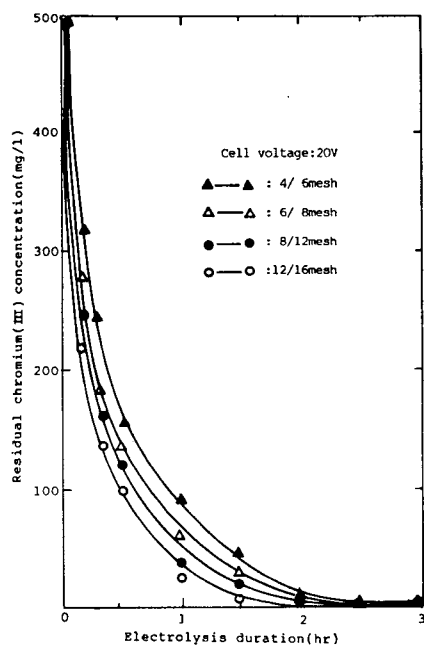


Fig. 35. Effects of particle size on residual chromium (III) concentration and electrolysis duration.

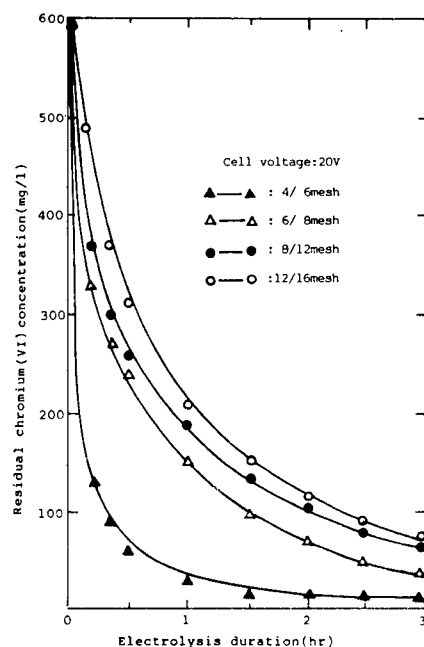


Fig. 36. Effects of particle size on residual chromium (IV) concentration and electrolysis duration.

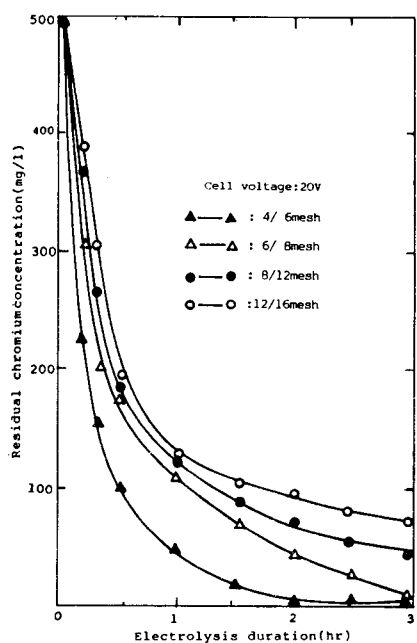


Fig. 37. Effects of particle size on residual chromium concentration and electrolysis duration.

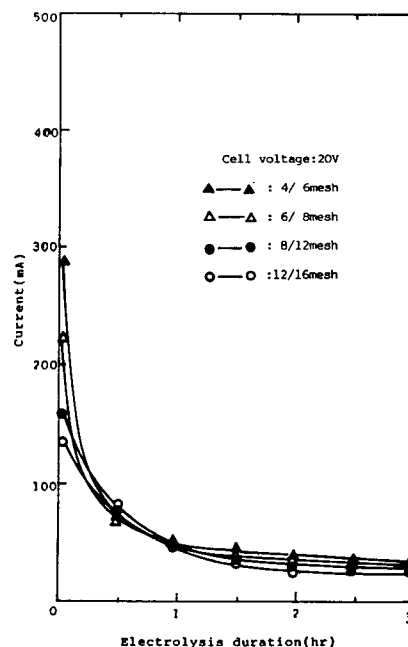


Fig. 38. Effects of particle size on current and electrolysis duration for chromium (III).

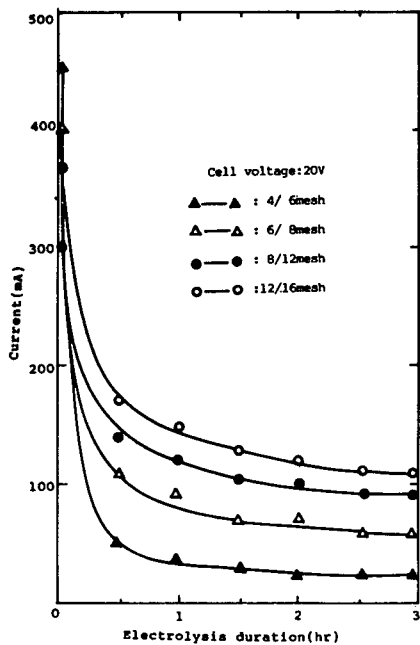


Fig. 39. Effects of particle size on current and electrolysis duration for chromium (VI).

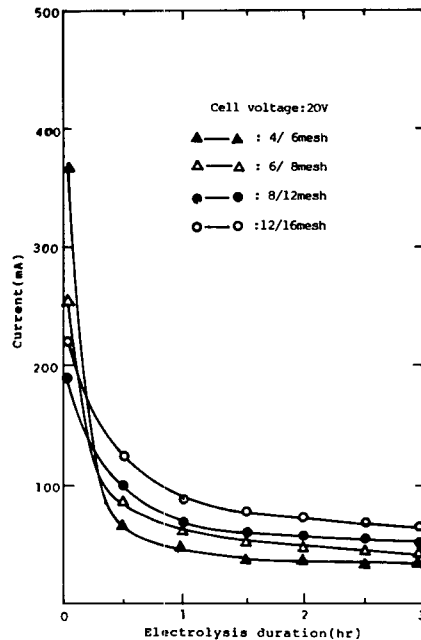


Fig. 40. Effects of particle size on current and electrolysis duration for chromium.

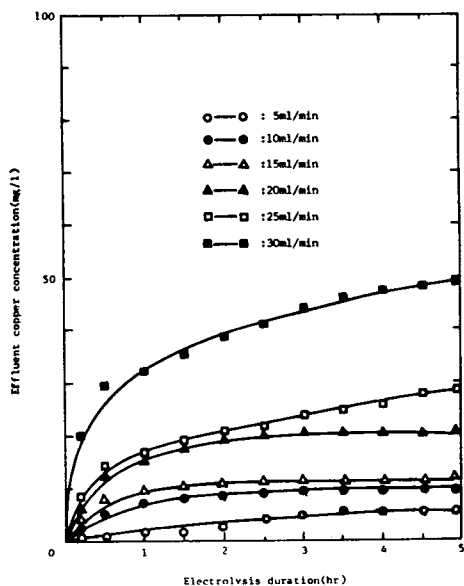


Fig. 41. Effects of flow rate on effluent copper concentration and electrolysis duration.

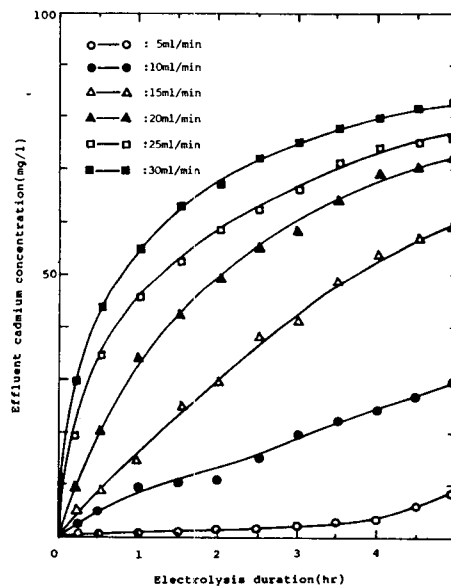


Fig. 42. Effects of flow rate on effluent cadmium concentration and electrolysis duration.

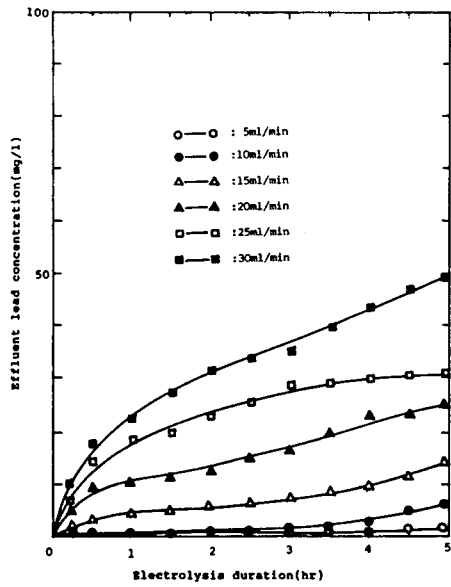


Fig. 43. Effects of flow rate on effluent lead concentration and electrolysis duration.

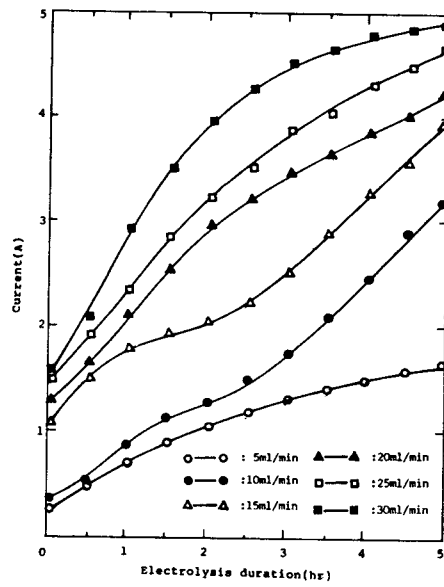


Fig. 44. Effects of flow rate on current and electrolysis duration for copper.

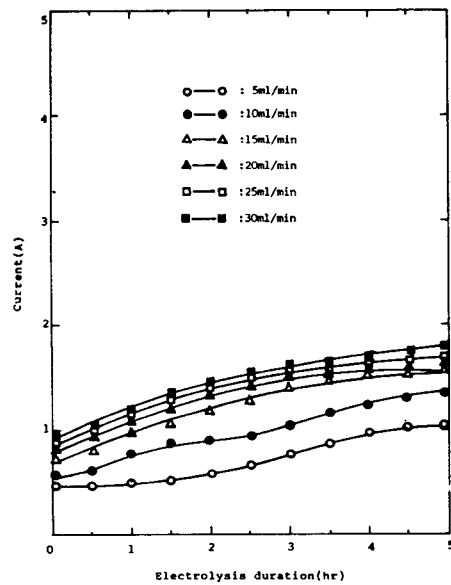


Fig. 45. Effects of flow rate on current and electrolysis duration for cadmium.

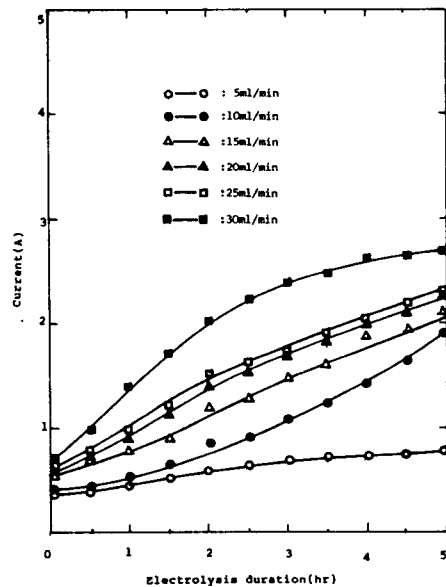


Fig. 46. Effects of flow rate on current and electrolysis duration for lead.

문이라고 생각된다.

또한 Fig. 44, 45 및 46에서는 BPBE Cell에流入하는流量이減少할수록電流는 적게 흘렸으며 구리(II) < 납(II) < 카드뮴(II)의 順이었다<sup>48,49</sup>. 그러나 시간이 지남에 따라電流는 다소增加하였다<sup>42,43</sup>.

이는電流物質인 야자탄粒子가 複極性이 되어 그表面에 重金屬이 吸着 및 析出하기 때문에 電氣導傳性은 增加하고 抵抗은 減少하므로 電流가 增加하는 것으로 생각된다.

BPBE Cell에 流入되는 流量의 變化에 따라 充塡된 야자탄 表面에 吸着 및 析出하는 重金屬의 量을 測定하여 Fig. 47에 圖示하였다.

#### 나. 窒酸크롬, 크롬산칼륨 및 混合人工廢水의 電解處理

크롬(III), 크롬(VI) 및 크롬(III)와 크롬(VI)의 混合物等의 人工廢水를 4/6 mesh의 粒狀야자탄을 充塡한 BPBE Cell에 5, 10, 15, 20, 25 및 30 ml/min의 流量으로 注入하면서 20 v의 電解電壓으로 各各 電解處理하였다.

BPBE Cell로 廢水處理等에 대하여 流出液中의 重金屬이온 濃度를 時間變化에 대하여 測定한 結果

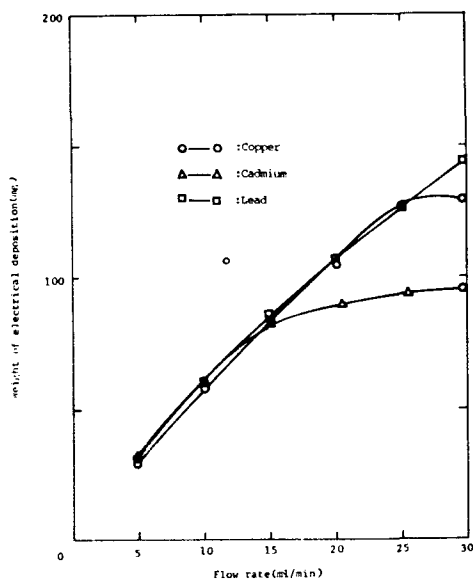


Fig. 47. Relationships between flow rate and weight of electrical deposition.

를 각각 Fig. 48, 49 및 50에 圖示하였고 時間에 따른 電流도 각각 Fig. 51, 52, 및 53에 나타내었다.

이 結果를 綜合하여 보면 BPBE Cell에 注入流量이 15 ml/min以上일 境遇는 約 2時間 電解하면 60% 以上の 重金屬이온이 除去된다.

또한 크롬(III)의 溶液에서는 流量의 增加에 따라 電流는 減少하였으나 크롬(VI) 및 크롬(VI)와 크롬(III)의 混合人工廢水의 境遇에는 流量이 增加함에 따라 電流도 增加하였다.

時間이 經過함에 따라 電流가 減少하는 것은 充塡粒子에 析出한 크롬의 電氣抵抗이 다른 金屬보다 크기 때문에 時間이 經過함에 따라 析出量이 增加하므로 電流가 減少하는 것으로 推定된다.

그리고 流量의 變化에 따른 金屬析出量과의 關係를 Fig. 54에 圖示하였다.

크롬(VI)이온의 經過에는 BPBE Cell에 人工廢水를 注入하는 注入量이 10 ml/min 以上일 때에는 析出量에는 別로 變化가 없었다.

#### 다. 混合人工廢水의 電解處理

混合人工廢水도 前項에서 實驗한 方法으로 電解處理하였다. 混合人工廢水는 구리(II), 카드뮴(II), 납(II), 크롬(III) 및 크롬(VI)의 이온 濃度가 100 mg/l가 되도록 調製한 후 같은 比例로 混合하여 各各 重金屬이온의 濃度가 20 mg/l가 되도록 하였다.

BPBE Cell에 처리 되어 流出되는 廢水의 時間에 대한 濃度變化를 各各 測定하여 Fig. 55, 56 및 58等에 圖示하였다.

이들 그림을 綜合하여 檢討하여 보면 다른 이론보다는 특히 납(II)이온의 際去率이 가장 낮았다. 이와같은 現象은 前章에서 언급한 바와같이 金屬이 가지고 있는 固有한 性質에 의하여 影響을 받는 것으로 推定된다.

5 ml/min 流量으로 人工廢水를 注入하면서 電解하였을 때 카드뮴(II)이온을 除外한 다른 金屬이온은 2.5時間이내에서 1 mg/l 以下로 除去되었다. 또한 流量이 30 ml/min인 境遇 30程度 電解處理한 후 카드뮴(II), 구리(II), 크롬(III) 및 크롬(VI)이온의 濃度는 約 70%, 납(II)이온은 約 95% 除去되었

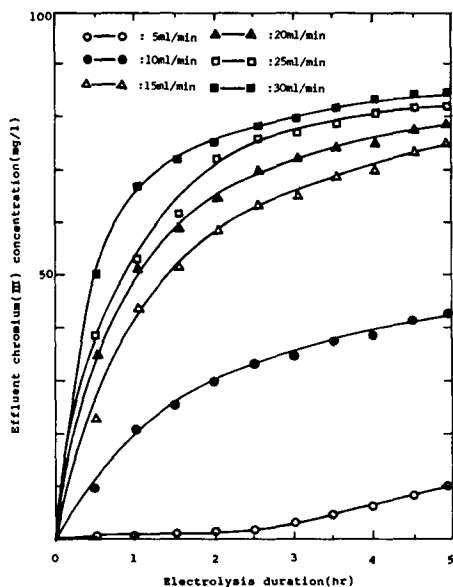


Fig. 48. Effects of flow rate on effluent chromium (III) concentration and electrolysis duration.

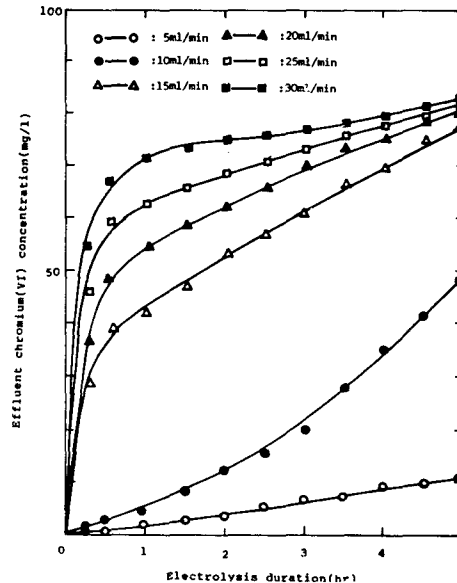


Fig. 49. Effects of flow rate on effluent chromium (VI) concentration and electrolysis duration.

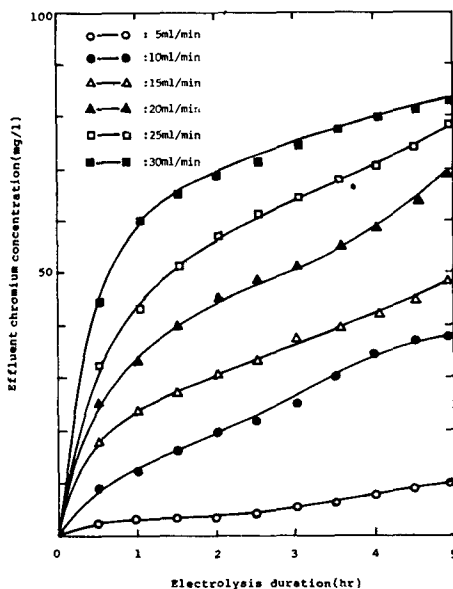


Fig. 50. Effects of flow rate on effluent chromium concentration and electrolysis duration.

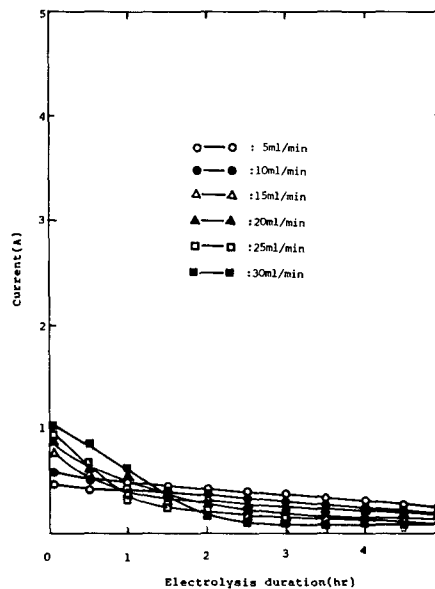


Fig. 51. Effects of flow rate on current and electrolysis duration for chromium (III).

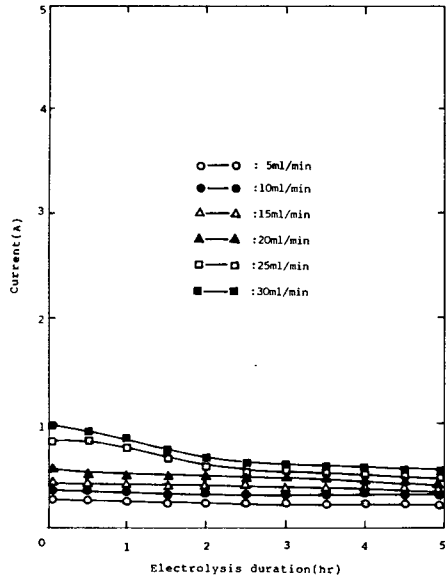


Fig. 52. Effects of flow rate on current and electrolysis duration for chromium (VI).

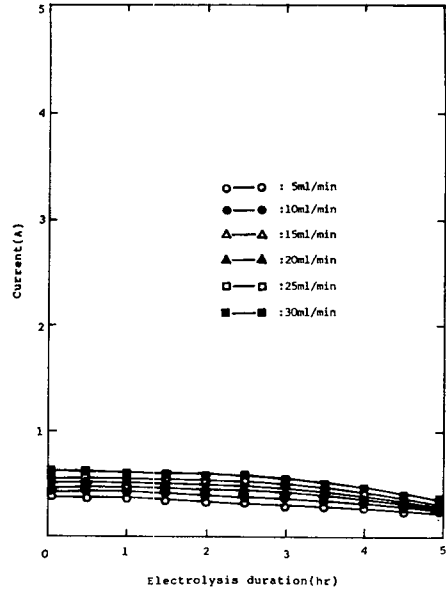


Fig. 53. Effects of flow rate on current and electrolysis duration for chromium.

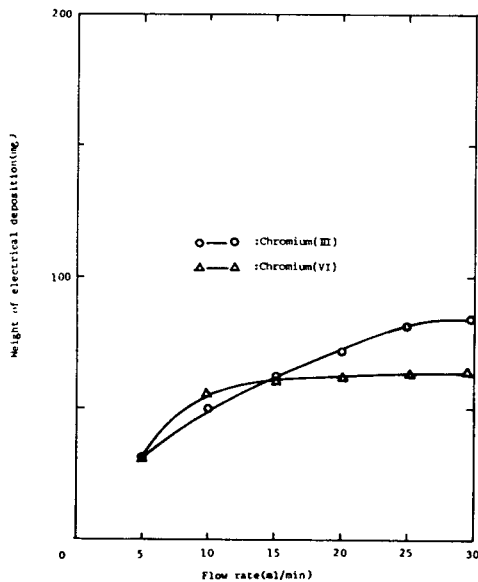


Fig. 54. Relationships between flow rate and weight of electrical deposition.

다.

이때 BPBE Cell內的 充填物인 야자탄粒子的 表面에 黄色의 물질이 吸着과 析出에 의해서 生成되는 것을 觀察할 수 있었다. 또한 BPBE Cell에 流入되는 流量의 變化에 따른 電流의 經過變化를 Fig. 59에 圖示하였으며 電解時間에 關係없이 一般的으로 流量에 따라 약간의 變化는 있으나 3時間後에는 約 1A 以上の 電流가 흘렀다. 특히 5 ml/min의 流量인 境遇에는 時間에 따른 電流의 變化는 거의 觀察할 수 없었다. 이와 같은 現象은 重金屬의 抽出速度보다 流入速度가 많기 때문이라고 생각된다.

連續式 電解處理 裝置로서 容量이 60×240×140 mm<sup>3</sup>이 되도록 製作하여 이 BPBE Cell 3단을 直列로 配列하였고 각각의 BPBE Cell에 電線을 D.C. power supply에 連結하였다.

이와같은 裝置에 重金屬을 含有한 混合人工廢水를 20 ml/min의 流速의로 注入하면서 각 槽마다 20 V의 電解電壓에서 電解實驗을 하였다.

BPBE Cell의 각 槽에서 流出되는 人工廢水中의 重金屬이온의 殘留濃度와 流出量과의 關係를 Fig.

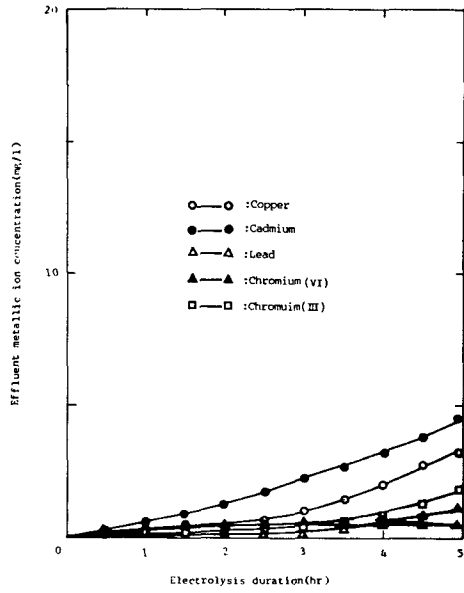


Fig. 55. Relationships between metallic ion concentration and electrolysis duration with 5 ml/min flow rate.

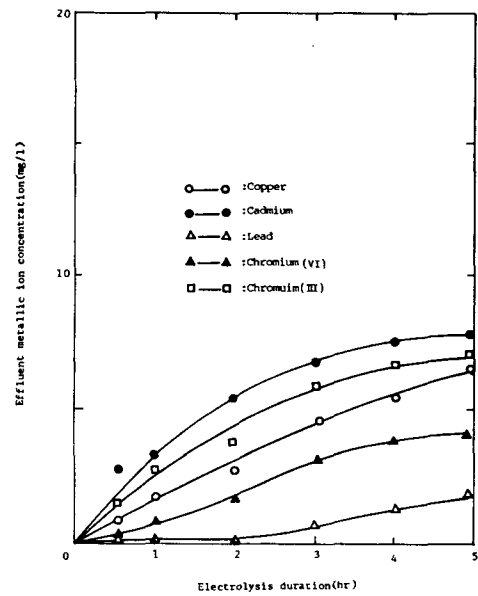


Fig. 56. Relationships between metallic ion concentration and electrolysis duration with 10 ml/min flow rate.

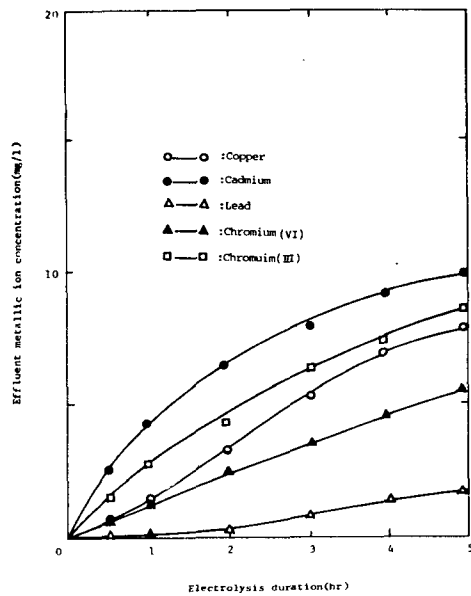


Fig. 57. Relationships between metallic ion concentration and electrolysis duration with 20 ml/min flow rate.

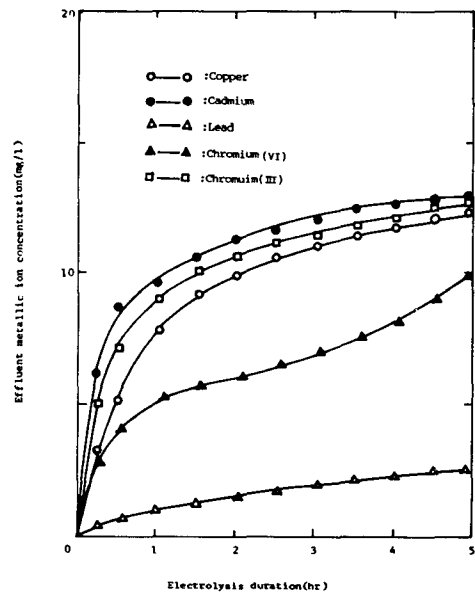


Fig. 58. Relationships between metallic ion concentration and electrolysis duration with 30 ml/min flow rate.

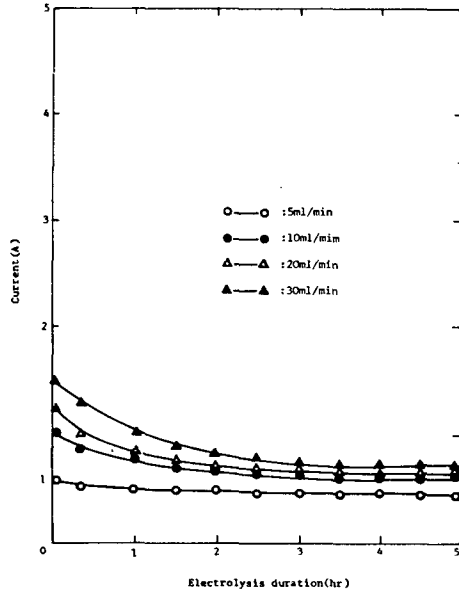


Fig. 59. Effects of flow rate on current and electrolysis duration.

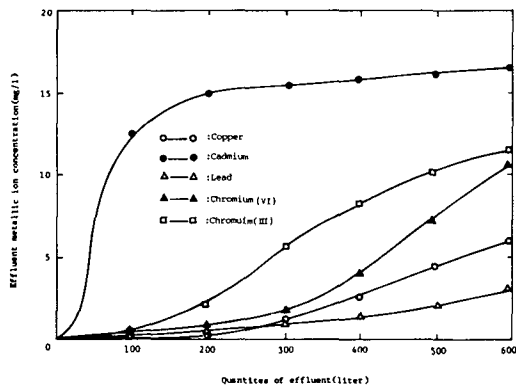


Fig. 60. Relationships between metallic ion concentration and quantities of effluent at first BPBE Cell.

60과 61에 圖示하였다.

Fig. 60과 61을 檢討하여 보면 우선 Fig. 60에 나타낸 것은 3개의 BPBE Cell중 첫번째 電解槽에서 얻은 結果値를 나타낸 것이다. Fig. 60을 보면 카드뮴(II)을 除外한 납(II), 구리(II), 크롬(III) 및 크롬(VI) 등의 重金屬을 電解處理하였을 때 BPBE Cell을 通過한 流出水量이 300 l가 될때까지는 重金

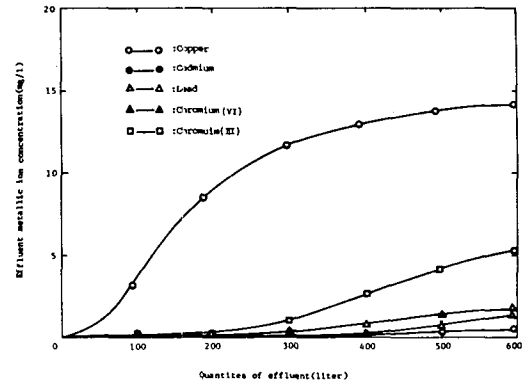


Fig. 61. Relationships between metallic ion concentration and quantities of effluent at second BPBE Cell.

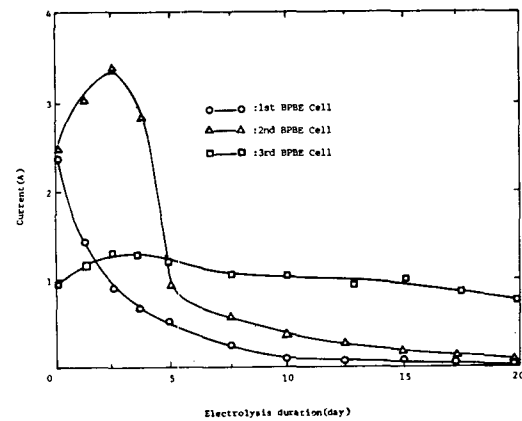


Fig. 62. Relationships between current and electrolysis duration at each BPBE Cell.

屬이온의 除去效率은 75% 以上이었다.

그러나 카드뮴(II)은 流出水量이 75 l가 되었을 때 BPBE Cell에 電解處理效率이 約 50%가 되어 處理效率이 다소 不良하였다.

특히 3번째 BPBE Cell의 流出水量이 約 60 l가 되었을 때에도 流出水중의 구리(II), 납(II), 크롬(III) 및 크롬(VI)의 濃度는 極微量 檢出되었으며 카드뮴(II)의 경우는 約 50% 除去되었다.

그리고 Fig. 62에는 BPBE Cell에 흐르는 電流와 時間과의 關係를 測定하여 나타내었다. 이 그림에 첫번째와 두번째 BPBE Cell에 흐르는 電流는 1A 以下이며 時間에 따라 조금씩 減少하였다. 세번째



BPBE Cell에서도 電解初期에는 1A의 電流가 測定 되었으나 電解開始 約 5日後부터는 1A 以下の 電流가 흐르며 漸進的으로 減少하였다.

이것은 活性炭에 重金屬이 吸着되므로 각 BPBE Cell의 電氣的인 抵抗이 增加하기 때문인 것으로 생각된다.

直列로 連結한 BPBE Cell로 電解處理하였을 때의 充填物인 야자탄의 重金屬 吸着能力을 檢討할 目的으로 Bohart-Adams 方程式<sup>44,45)</sup>을 使用하였다.

Bohart-Adams式은 아래와 같다.

$$t = (N_0/C_0 \cdot V - \ln[C_0/C_E] - 1) / KC_0 \dots\dots\dots (19)$$

- 여기서  $N_0$  : 吸着劑의 初期溶質 吸着能
- $C_0$  : 初期濃度
- $V$  : 流速
- $D$  : 吸着濟層의 두께
- $C_E$  : 排出濃度
- $K$  : 速度常數
- $t$  : 使用時間

實驗結果를 利用하여  $N_0$ ,  $K$  및  $D_0$ 를 算出하여 그 平均値를 구하여 Table 3에 整理하였으며 式(19)을 利用하여  $t$ 값을 구하여 Table 4에 나타내었다.

**Table 3. Calculation of  $N_0$ ,  $K$  and  $D_0$  from experiment data.**

Division Heavy metallic ion	$N_0$ (g/m <sup>3</sup> )	$K$ (l/g·hr)	$D_0$ (cm)
Cu (II)	1.888	18.3	9.50
Cd (II)	1.423	43.5	9.55
Pb (II)	1.757	25.7	9.55
Cr (III)	1.183	28.0	10.07
Cr (VI)	0.951	48.6	9.81

**Table 4. Service time of coconut shell.**

Heavy metallic ion	Service time (hr/cycle)	Tolerance limit of effluent (mg/l)
Cu (II)	15.7	3.0
Cd (II)	11.8	0.1
Pb (II)	14.6	1.0
Cr (III)	9.8	2.0
Cr (VI)	7.9	0.5

Table 4에 의하면 본 實驗에 使用한 야자탄 使用時間은 環境保全法上 排出許容 基準을 考慮할 때 구리(II)이온인 境遇는 15.7 hr/cycle이나 크롬(VI)이온의 境遇는 7.9 hr/cycle고 나타났다.

그리고 한 cycle당 除去되는 重金屬은 式(20)에 의하여 算出하였다<sup>46,47)</sup>.

$$Q = C_0 V t - V t \cdot \frac{1}{t} \int_{t=0}^{t=1} C dt \dots\dots\dots (20)$$

- 여기서,  $Q$  : 重金屬 除去量
- $C_0$  : 初期濃度
- $V$  : 流速
- $t$  : 使用時間
- $C$  : 排出濃度

式(20)에  $C_0=100$  mg/l,  $V=20$  ml/min을 代入하고 重金屬種에 따라  $t$ 와  $C$ 의 값을 달리하여 計算한 結果를 Table 5에 나타내었다.

또한 BPBE Cell로 重金屬을 含有한 人工廢水를 處理할 때 充填한 야자탄을 電解處理 完了後 그 表面을 觀察하였다.

야자탄의 表面을 走査電子顯微鏡(SEM JEOL JSM-35F, Japan)으로 4,000배 擴大하여 撮影한 結果를 photo. 1, 2, 3, 4, 5 및 6等に 나타내었다. 사진에 나타난 야자탄 表面은 본 實驗에서 處理한 重金屬들이 析出되어 있으며 이들의 確認은 日本電子顯微鏡學會에서 發刊한 사진<sup>48)</sup>과 比較하여 볼 때 該當 全屬析出物임을 알 수 있었다.

**Table 5. Heavy metallic ion removed per cycle.**

Heavy metallic ion	Removability (mg/cycle)
Cu (II)	1822
Cd (II)	1412
Pb (II)	1703
Cr (III)	1151
Cr (VI)	940

**3. 現場廢水의 電解處理**

釜山市 北歐 소재 J金屬會社의 도금廢水를 直列로 連結한 2段 BPBE Cell에서 電解處理하였다. 이 現場廢水의 組成은 Table 6과 같다.

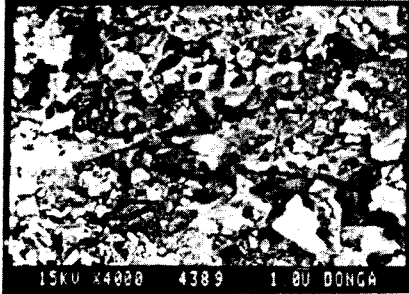


Photo1. Micrograph of activated carbon from coconut Shell.



Photo2. Micrograph of activated carbon after the electrolysis of  $\text{CuSO}_4$  solution.

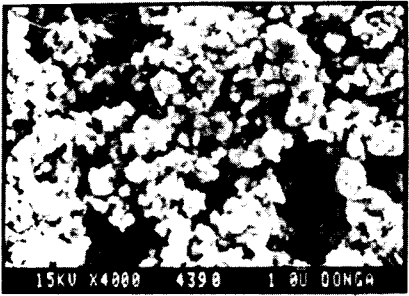


Photo3. Micrograph of activated carbon after the electrolysis of  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  solution.

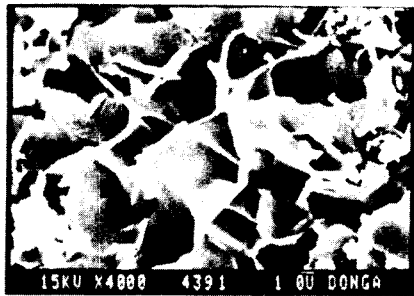


Photo4. Micrograph of activated carbon after the electrolysis of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  solution.

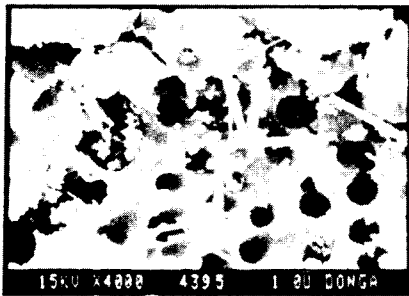


Photo5. Micrograph of activated carbon after the electrolysis of  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  solution.

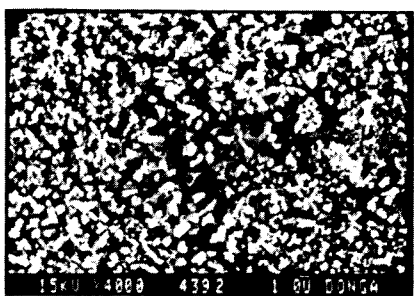


Photo6. Micrograph of activated carbon after the electrolysis of  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  solution.

Table 6. Components of the metal plating wastewater.

Component	Cr (VI)	Cr (III)	Fe (III)	Ni (II)	Cd (II)
Content (mg/l)	66.9	32.2	12.5	37.3	3.9

Table 6과 같이 重金屬이 含有되어 있는 도금 廢水를 2段 BPBE Cell에서 電解處理하여 流出되는 重金屬이온 濃度와 電解處理 時間과의 關係를 Fig. 63과 64에 圖示하였고 電解時間에 따른 電流의 變化를 Fig. 65에 나타내었다.

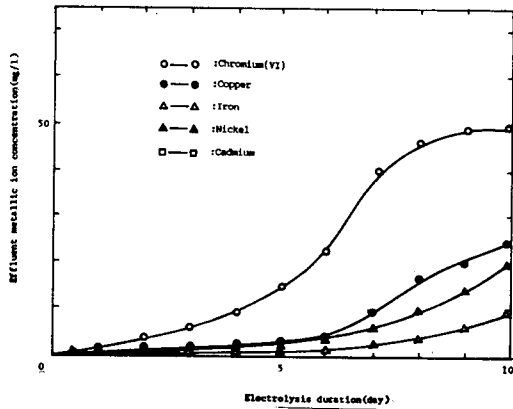


Fig. 63. Relationships between metallic ion concentration and electrolysis duration at first BPBE Cell.

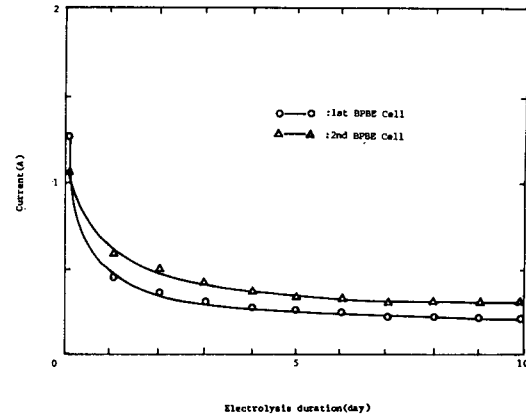


Fig. 65. Relationships between current and electrolysis duration at each BPBE Cell.

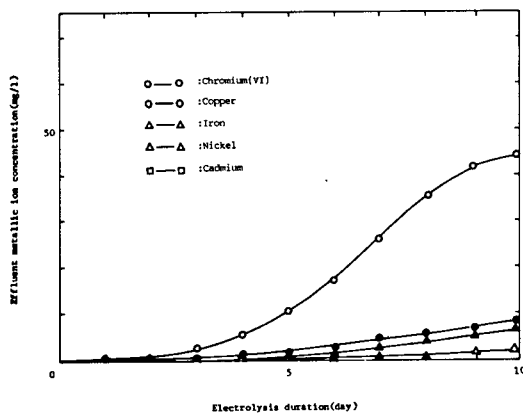


Fig. 64. Relationships between metallic ion concentration and electrolysis duration at second BPBE Cell.

이 현장廢水를 處理하였을 때의 2段 BPBE Cell의 電解處理能을 檢討하기 위하여 이미 適用한 바 있는 Bohat-Adams式에 實驗에서 얻은 結果値를 代入하여 充填物質의 使用時間을 計算하였다.

計算한 結果 야자탄 使用時間은 5 hr/cycle이었으며 cycle 當 除去된 重金屬의 量은 3단 BPBE Cell에서 檢討한바와 大同小異하였으므로 現場廢水인 境遇에도 本 BPBE Cell이 有用함을 알 수 있었다.

#### 4. 活性炭의 再生

BPBE Cell에 充填하여 使用한 粒狀야자탄에 吸着한 重金屬을 除去하여 야자탄을 再利用할 目的으로 重金屬을 含有하고 있는 야자탄을 電解方法과 化學的方法으로 再生處理 實驗을 하였다.

##### 가. 電解處理

납(II), 구리(II), 카드뮴(II), 크롬(III) 및 크롬(VI) 등의 重金屬이온이 含有된 人工廢水의 初期濃度가 100 mg/l인 廢水 10 l를 BPBE Cell에 注入하면서 連續적으로 8時間 電解處理한 結果 重金屬의 最終濃度가 13 mg/l가 되었다.

이때 電解槽에서 重金屬을 吸着한 充填物을 再生用 對象物質로 하였다. 이 物質에 含有된 電解方法으로 再生하기 위하여 本來의 電解處理時의 障極과 障極을 서로 바꾸어서 吸着된 重金屬의 溶出을 試圖한 實驗을 하였다. 實驗時 溶出을 원활히 하기 위하여 0.1N 窒酸溶液을 10 ml/min의 速度로 注入하면서 20V의 電壓을 供給하였다.

이러한 實驗結果는 電解開始 30分後의 重金屬 溶出濃度는 20~30 mg/l이었으며 槽電流는 1.5A이었다.

이 實驗結果 카드뮴(II)와 납(II)이온 濃度의 變化와 電流의 變化를 Fig. 66과 67에 圖示하였다. Fig. 66과 67을 보면 電解開時 2時間後에는 BPBE

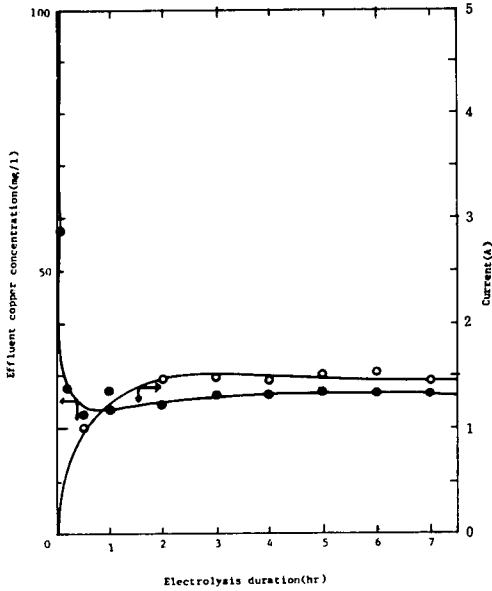


Fig. 66. Relationships between electrolysis duration and effluent lead concentration vs. current.

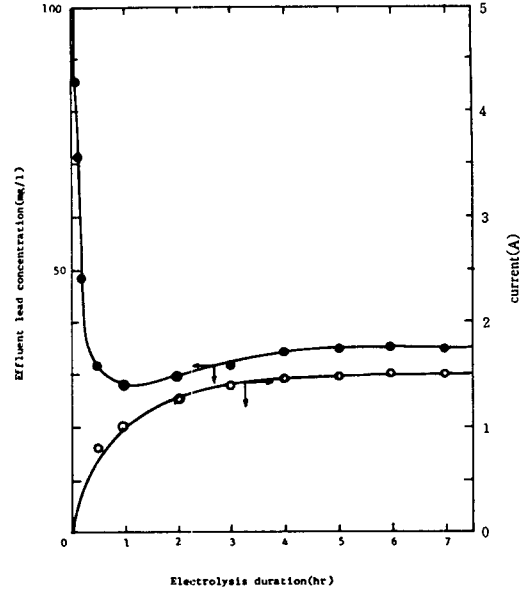


Fig. 67. Relationships between electrolysis duration and effluent lead concentration vs. current.

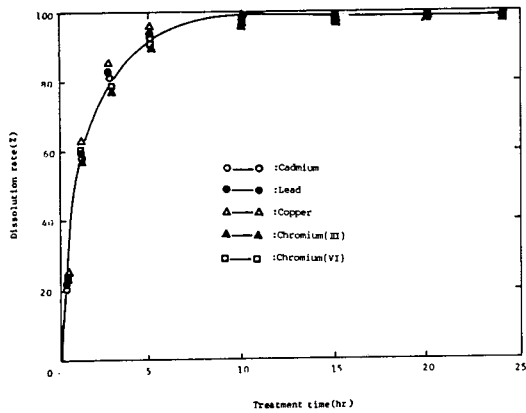


Fig. 68. Relationships between dissolution rate and treatment time in 0.1 N-HNO<sub>3</sub> solution.

溶出濃度와의 關係를 Fig. 68에 圖示하였다.

Fig. 68에 의하면 重金屬種에 關係없이 5時間 浸漬한 後의 重金屬 溶出濃度는 初期濃度の 約 95% 以上이었다.

한편 電解再生과 處理時에는 5時間 處理하였을 때 處理效率이 約 11%이므로 化學的 再生處理와 比較하여 볼 때 處理效率面에서 많은 問題點이 있다.

充填物인 粒狀야자탄을 再生處理時 重金屬의 溶出濃度만 檢討하였으나 좀더 粒狀야자탄의 活性을 確認할 目的으로 요오드價를 測定하여 本結果 요오드價는 975 mg/g이었다. 이 값은 使用하지 않은 야자탄의 요오드價가 約 1014~1089 mg/g인 것을 감안할 때 優秀한 再生處理 方法임을 알 수 있다.

Cell에 1.5A의 電流가 흐므로 熱이 發生하는 等의 問題가 있었으며 重金屬의 流出量도 約 11% 程度이었다.

나. 化學處理

電解處理時에 使用하였던것과 同一한 充填物을 化學的인 方法으로 再生處理하기 위하여 粒狀야자탄을 0.1N 窒酸溶液에 24時間 沈漬하여 重金屬의

5. 處理費 比較

도금廢水を 化學 處理할 境遇 使用하는 藥品種類와 使用量을 現在 道金 廢水を 化學處理하고 있는 工場을 中心으로 調查하여 Table 7에 나타내었다.

Table 7에 의하면 道金廢水 1 ton을 處理하는데 所要되는 費用은 約 2,000원으로 推算된다. 그러나

**Table 7. The cost of metal plating wastewater by chemical treatment.**

Chemicals	Quantity consumed (kg)	Cost (₩)
NaHSO <sub>3</sub>	1.7~1.9	765~800
NaOH	1.7~1.9	765~800
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.4~0.5	64~70
Polymer	0.04~0.05	160~180
Power rates	2.1~2.5kw	105~125
Total cost		1,855~1,975

BPBE Cell을 사용하여 도금廢水를 電解處理하는데 所要되는 費用은 電力量 및 藥品費를 포함하여 計算하여 볼 때 重金屬含有 廢水 1ton當 電力費 500원과 活性炭 再生用 藥品費 500원을 包含하여 1,000원으로 推算된다.

그러므로 化學處理費보다 電解處理費가 約 2倍程度 節約되므로 도금廢水는 電解處理法으로 處理하는 것이 化學處理하는 것보다 處理費用面에서 有利하다.

**結 論**

各種 環境毒性物質中 重金屬을 含有한 廢水를 電解處理할 目的으로 回分式과 連續式 BPBE Cell을 考案하여서 實驗한 結果를 要約하여 다음과 같이 整理하였다.

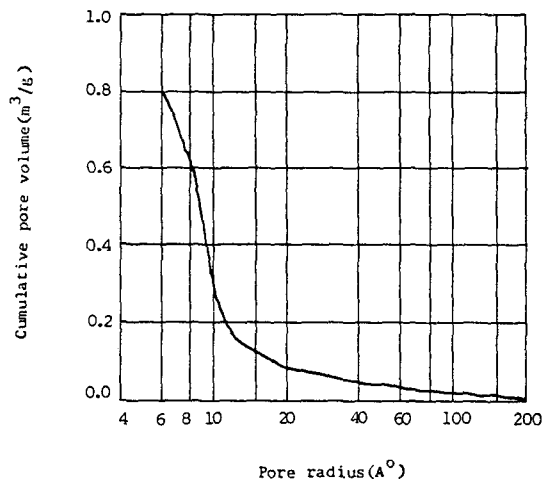
1. 回分式 BPBE Cell로 環境毒性物質인 各種重金屬이온의 濃도가 500 mg/l인 人工廢水를 電解處理한 結果 處理效率이 카드뮴(II), 납(II) 및 크롬(VI)等은 95% 以上이었으며 구리(II), 크롬(III)는 85% 以上이었다.
2. BPBE Cell에 充填物로는 갈탄보다 야자탄이 優秀하였으며 粒度는 4/6 mesh, 電壓은 20V일때가 가장 좋은 處理效率을 얻을 수 있었다.
3. 連續式 BPBE Cell를 利用하여 重金屬含有 廢水를 電解處理하였을 때 야자탄 1kg당 約 1000mg의 重金屬을 除去할 수 있었다.
4. BPBE Cell에 의한 重金屬含有 廢水處理가 기

존 化學處理費用보다 廉價이며 電解槽에 充填한 야자탄은 化學的方法으로 再生할 수 있었다.

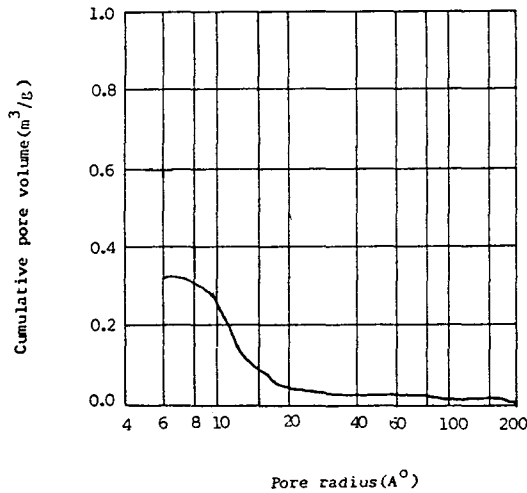
**Nomenclature**

- X : Charge
- m : Defferential weight of copper plate
- e : Electron
- Q : Solute removed per cycle
- C<sub>E</sub>: Effluent concentration
- N : Residual adsorbing capacity
- C : Solute concentration
- t : Time
- K : Rate constant
- D : Depth of adsorbent
- V : Flow velocty of solution past the adsorbent
- N : Initial solute capaity of adsorbent
- Co: Inlet concentraion

**附 錄**



**Appendix 1. Pore size distribution of activated carbon from coconut shell.**



Appendix 2. Pore size distribution of activated carbon from lignite.

### 参 考 文 献

- Peavy H.S. Rowe D.R. and Tchobanoglous G.; "Environmental Engineering", McGraw-Hill, 1983, p. 3.
- 金秀生, 金東玟, 金啓煥, "環境科学概論", 韓瑞出版, 1984, p. 92.
- 左合正雄, "環境工学ハンドブック", 好學社, 1968, p. 3.
- Maruyama, T., Hannah, S.A., and Cohen, J.M., "J. WPCF", **47**, 5, 963 (1975)
- Larsen, H.P., Shou, J.K.P., and Ross, L.W., "J. WPCF", **45**, 8, 1682 (1973)
- Kemmer, F.N., "The Nalco Water Handbook", McGraw-Hill, 1979, p 12-1.
- Metcalf, Eddy, "Wastewater Engineering: Treatment disposal reuse", McGraw-Hill, 1979, p. 199.
- Chin, P.H., Min, H.W., "J. WPCF", **47**, 10, 2437 (1975)
- 高錫汶, 朴清吉, 金五植, "膜分離技術", 東和技術, 1985, p. 41.
- 日本工業用水協會, "水處理實驗法", コロナ社, 1977, p. 163.
- 塚原一伸郎, "水質汚濁と高度処理技術", 化學工業社, 1976, p. 194.
- Pletcher, D., "Industrial Electrochemistry" Chapman and Hall, 1982, p. 52.
- 岡本剛, 後藤克己, 諸住高, "工業用水と廢水處理", 日刊工業新聞社, 1978, p. 193.
- 電氣化學研究會, "電氣化學理論と應用", 1979, p. 148.
- 玉蟲伶太, 伊豆津公佑, "電極反應の基礎", 共立, 1977, p. 136.
- Maruyama, T., Hannah, S.A., and Cohen, J.M., "J. WPCF", **47**, 5, 963 (1975)
- Shambaugh, R.L., and Melnyk, P.B., "J. WPCF", **50**, 1, 113 (1978)
- Fleischmann, M., Oldfield, J.W., and Tennakoon, C.L.K., "The Electrochemical Bipolar Particulate Cell", *Proceeding of the Symposium on Electrochemical Engineering, Newcastle upon Tyne* (1971)
- 朴勝祚, 鄭洪基, "大韓環境工學會誌", **7**, 1, 28 (1985)
- 朴勝祚, 裴成根, "大韓環境工學會誌", **6**, 1, 36 (1984)
- 朴勝祚, 張哲鉉, "大韓環境工學會誌", **9**, 1, 49 (1987)
- 田中正三郎, "電氣化學實驗法", 內田考鶴園新社, 1975, p. 10.
- 申炳湜, 南宗祐, "電氣化學", 새한文化社, 1978, p. 92.
- MacInnes, D.A., "The principles of electrochemistry", McGraw-Hill, 1980, p. 300.
- 北川活, 鈴木謙郎, "吸着の基礎と設計", 槇書店, 1977, p. 9.
- 慶伊富長, "吸着" 共立, 1981, p. 9.
- Bockris, J.O.M., and Reddy, A.K.N., "Modern electrochemistry", 1977, p. 33.
- Bard A.J., and Faulkner, L.R., "Electrochemical methods", 1980, p. 22.
- 炭素材料學會, "活性炭(基礎と應用)", 1975, p. 66.
- 李柱性, "電氣化學", 晉成文化社, 1982, p. 11.

31. Plambeck, "*Electroanalytical chemistry*", 1982, p. 40.
32. 岡田和男, "下水實驗方法", 日本下水道協會, 1984, p. 242.
33. APHA · AWWA · WPCF, "*Standard Methods*", 1985, p. 143.
34. Adams, R.G., et al, Patent, U.S., 4, 188, 464 (1980)
35. Shreve, R.N., and Brink, J.A., "*Chemical process industries*", 1977, p. 224.
36. 吉澤四郎, 官崎義憲, 片桐昊, "日本化學會誌" 1144 (1978)
37. 吉澤三郎, "第7回電解工學研究懇談會講演要旨, 1, (1980)
38. 吉澤四郎, 官崎義憲, 片桐昊, "日本化學會誌", 1, 19 (1977)
39. Benefield, L.D., Judkins, J.F. and Weand, B.L., "*Process chemistry for water and wastewater treatment*", 1982, p. 365.
40. 草壁克己, 諸岡性治, 加藤康夫, "工業用水", 298, 25 (1983)
41. 沖猛雄, "金屬電氣化學", 共立, 1981, p. 156.
42. 菊池眞一, 鈴木伸, "イオン溶液論", 産業圖書, 1977, p 62.
43. Joo, CH.J., "*Analytical Chemistry*", Hyung Seul", 1984, p. 103.
44. 北川活, 鈴木謙一郎, "吸着の基礎と設計", 槇書店, 1977, p. 72.
45. Hassler, J.W., "*Activated carbon*", Chemical publish company, INC, 1963, P. 183.
46. 慶伊部長, "吸着", 共立, 1981, p. 132.
47. Sundstrom, D.W., KLei, H.E., "*Wastewater treatment*", Prentice-Hell. 1979, p. 241.
48. 日本電子顯微鏡學會關東支部, "走査電子顯微鏡", 共立, 1977, p. 137.