

## 중화법과 전기투석에 의한 산회수 공정연구

이 홍주, 문 승현

박 성국\*, 전 회동\*

광주과학기술원 환경공학과

\*포항산업과학연구원 수질환경연구팀

## A Study on Acid Recovering Process by Neutralization and Water-Splitting Electrodialysis (WSED)

Hong Joo Lee, Seung-Hyeon Moon,

Sung-Kook Park\*, Hee-Dong Chun\*

Department of Environmental Science and Engineering

Kwangju Institute of Science and Technology(K-JIST)

\*Environmental and Energy Research Division

Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST)

### 요 약 문

최근 청정기술의 필요성이 증가하면서 막분리 공정에 의한 산업폐수 처리기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 연구는 중화법과 water-splitting electrodialysis (WSED)를 이용하여 금속을 포함하고 있는 폐수에서 유용한 물질을 회수하고 무방류계를 실현하기 위한 것이다. 본 연구에서는 산폐수와 혼합폐수 처리의 공정 설계를 위한 공정의 흐름을 확립하였고, 이 공정에 따른 물질수지를 계산하였다. 또한 주요 단위공정인 침전조와 산회수공정의 운전인자에 대한 실험을 수행하였다. 침전공정에서는 KOH와 NaOH를 중화제로 이용하여 pH에 따른 침전효율과 슬러지양을 비교하였으며 산회수 공정에서는 KCl과 NaCl을 합성원료로 이용하여 WSED의 막구조에 따른 회수효율을 조사하였다.

주제어: 중화법, 전기 투석, 산 회수

Abstract : Recently the treatment of industrial wastes by membrane processes has drawn much attention due to increasing demands for clean technology. In the process investigated in this study, metal species in the acidic wastes are precipitated as metal hydroxide forms in a neutralization tank, and acid and base solutions are regenerated by water-splitting electrodialysis(WSED) to be reused in the process. Material balances of the processes for treating pickle liquor and mixed wastewater were calculated to explain conceptual design of the process. Experiments for neutralization precipitation with KOH and NaOH for mixed wastewater were carried out to precipitate metal hydroxide and to recover salt solution as supernatant. Also WSED of the salt solutions producing acid and base was tested in 2 or 3 compartment stacks using KCl and NaCl to investigate the effects of stack configurations on the WSED performance.

Key Words: Neutralization, Water-Splitting Electrodialysis, Acid recovery

## 1. 서론

산업발전과 함께 증가추세에 있는 각종 산업 폐수에 대한 환경오염은 사회 전반에 있어서 큰 문제점으로 부각되고 있다. 산업 폐수에 의한 환경오염 문제를 해결하기 위하여 종래에 사용해 오던 사후처리기술(End-of-pipe technology)은 투자비와 운영비의 증대로 환경규제를 만족시킬 수가 없고, 자원과 에너지의 효율적 이용 측면에 있어서 부적절하게 되었다. 최근 에너지와 환경에 대한 인식이 높아지면서 오염물질을 단순히 처리하는 방식에서 오염물질의 발생을 극소화하는 청정기술(Clean technology)을 도입하고 있다.[1] 막분리 공정은 다른 공정에 비해 비교적 에너지의 소모가 적고, 대형화가 용이하고, 아울러 연속공정으로 혹은 다른 공정과 결합되는 복합공정이 가능한 장점을 가지고 있어서 사후처리기술과 청정기술로 유리한 공정이다.[2]

중금속을 함유하고 있는 폐수의 처리에 사용되고 있는 방법은 응집침전, 흡착, 전기분해법에 의한 중금속의 회수, 중화법을 들 수 있다. 응집침전은 설치가 용이하고 에너지 소비가 낮아 가장 보편적으로 사용되고 있는 방법이지만, 부산물인 슬러지의 처리가 곤란하고 많은 양의 침전제가 필요하다. 흡착의 경우 주로 활성탄, 실리카겔, 활성알루미늄, 이온교환수지 등이 널리 이용되는데, 처리 효율이 높은 반면 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있다. 폐수 중의 중금속을 처리하거나 산의 처리에 이용하는 전기분해법은 설비와 운영이 간편하고 부산물이 생성되지 않지만, 반응 속도가 느리고 운영비용이 과다하다. 금속함유 폐수의 pH를 조절함으로써 중금속을 수산화물 형태로 처리하는 중화법은 자동제어가 가능하고, 상온에서 운전할 수 있는 장점을 지니고 있으나, 중화제의 연속적 사용과 염에 의한 폐수 중 용존 고형물의 함량을 증가시키는 단점이 있다.[3] 이와 같은 중화법의 단점을 보완하기 위해서는 발생된 염용액을 산과 알칼리용액으로 분해하는 공정이 필요하게 된다. WSED는 bipolar membrane과 전기에너지를 이용하여 화학물질의 첨가없이 염을 분해할 수 있는 대표적인 기술이다. 양이온막과 음이온막이 결합되어 있는 bipolar membrane은 물분자를 수소이온과 수산화이온으로 전리하여 각각 산용액(acid compartment)과 알칼리 용액(base compartment)으로 이동시키게 된

다.

일반적인 도금 공정에서는 고농도 산을 이용한 산세처리가 필요하며, 이 산폐수는 도금하는 금속성분과 오염물질을 포함한다. 본 연구에서는 이러한 산폐수에 함유된 금속성분의 처리를 위해 NaOH와 KOH를 첨가하여 pH 조절을 통한 수산화물 형태로 침전시키는 중화법을 이용하였다. 또한 중화조의 상등액에 포함된 염을 분해하여 침전조에 필요한 알칼리 용액과 산세조에 필요한 산을 생성하여 재사용하기 위하여 water-splitting electro dialysis(WSED)를 적용하였다. 따라서 이 공정은 금속표면도금의 전처리에 필요한 산세공정에서 무방류제를 실현할 수 있는 청정기술로 중요한 의미를 갖는다.

본 연구의 목적은 이 기술의 개념적인 공정을 확립하고 주요 단위공정으로 중화법에 의한 침전과 WSED에 의한 산회수 공정에서 주요 운전변수의 영향을 조사하는 데 있다. 중화법에서는 중화제의 종류에 따른 침전효율, 최적 pH, 침전슬러지의 부피를 비교하였다. WSED를 이용한 산회수공정에서는 막구조와 원료 염의 종류에 따른 전류 효율, 산·알칼리 회수 효율, 분해 속도 등을 조사하였다. Fig. 1은 공정의 설계를 위한 흐름을 보여 주는 개략도이다. 기본적인 원리는 중화조에서 pH 조절에 의한 중화법과 WSED에 의하여 산세공정에 필요한 산용액과 중화에 필요한 알칼리용액을 생산하는 것이다.[4] Fig. 1에 나타난 기본적인 공정의 흐름에 따라 각 단위 공정을 계산 또는 실험에 의하여 조사하였다.

도금공정에서 발생하는 산폐수는 산세조에서 직접 유출되는 고농도의 산폐수와 여러 가지 세척과정에서 발생하는 저농도의 혼합폐수로 분류된다. 고농도 산폐수는 10% 이상의 염산과 0.5 - 5%의 금속성분을 함유한다. 고농도 산폐수의 회수기술로는 확산투석이 고려될 수 있는데, 확산투석은 회수 비용이 낮은 반면 고농도 금속 염화물의 처리가 2차적인 부담이 될 수 있다. 고농도 산폐수는 비교적 균일한 농도와 조성으로 유출되고 있어 본 연구에서는 물질수지를 이용한 공정계산을 수행하였으며, 저농도 혼합폐수에 대하여는 공정계산과 중화조에서 KOH와 NaOH를 이용한 중화적정 및 pH의 변화에 따른 금속제거 효율과 침전 슬러지의 양을 비교하는 실험을 수행하였다.

산회수를 위한 WSED공정에서는 중화조에서 발생하는 염의 종류와 막구조에 따른 효율의 차이가

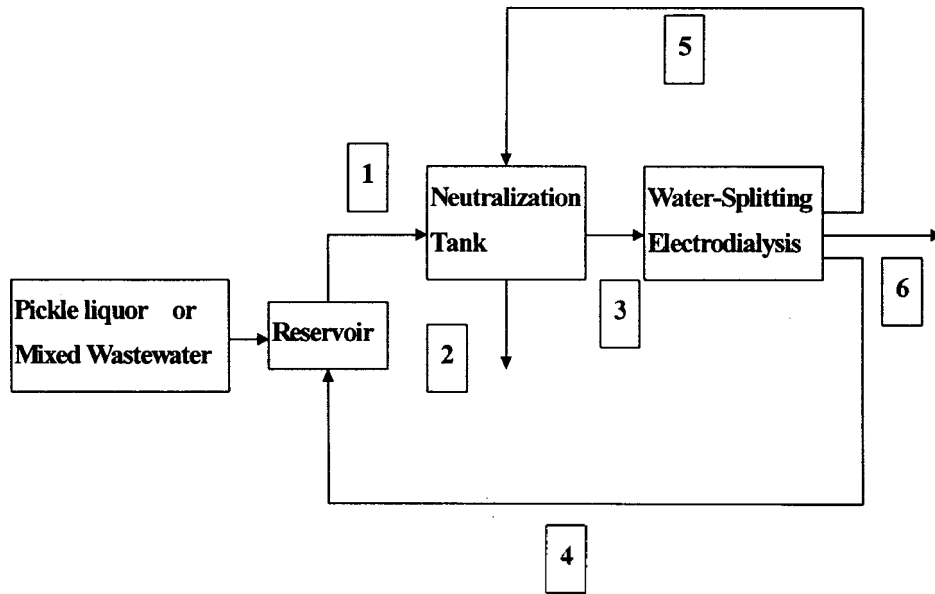


Fig. 1 Acid liquor recovery process by neutralization and WSED.

- |  |  |
|--|--|
| ① Pickle liquor from pickling bath     | ② Removed Fe and Zn as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ |
| ③ Supernatant from neutralization tank | ④ 10~15 wt% HCl  |
| ⑤ 10 wt% KOH                           | ⑥ Depleted supernatant   |

주요 운전 변수가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 KOH와 NaOH를 중화제로 이용하여 발생될 수 있는 KCl과 NaCl를 원료로 산과 염/염기, 염기와 염/산의 2 compartment와 산, 염기, 염의 3 compartment의 막구조를 이용한 실험을 수행하였다.

## 2. 산폐수 처리를 위한 공정 개략도

도금 공정 폐수 중 본 연구에서 적용대상으로 하는 산세액과 혼합폐수의 대표적인 조성은 Table 1과 같다. 산세액은 도금 전 금속표면을 강산으로 처리한 후 발생하는 금속 오염물을 포함한 용액이며, 혼합폐수는 세척수 등 도금 공정에서 발생하는 폐수가 혼합되어 폐수 처리장으로 이송되는 용액이다. 또한 광양 제철소에서 채취한 산세액과 혼합폐수의 pH와 전기전도도, 그리고 Total dissolved solids(TDS)를 측정된 결과는 Table 2에서 보여주고 있다.

먼저 산세액에 대하여 조사된 물성을 바탕으로 공정의 물질 수지를 계산하였다. 산세액의 경우 금속 폐수에 포함되어 있는 금속 양이온으로 Fe, Zn를 고려하였고, 음이온의 경우 Cl을 고려하였다. 산세액에

대한 공정의 흐름도를 작성하기 위하여 배출수의 Fe와 Zn의 농도를 각각 0.05 M (2,793 mg/L), 0.038 M (2,484 mg/L), Cl의 농도를 3.6 M (127,620 mg/L)로 하여 계산을 하였다. Table 3에서는 10 m<sup>3</sup>/hr를 기준으로 한 이 공정에 대한 물질수지표를 작성하였다.

산세조를 통과한 산세액 중 금속성분을 10 wt% 염기(KOH)를 이용하여 침전 시키기 위하여 금속 산화물의 종류와 양에 따라 pH를 9~11 사이로 조절을 한다. 중화조에서 중금속 이온을 수산화물의 형태로 침전을 시키고, 정밀여과를 이용하여 상등액을 걸러낸 다음, 여과액을 WSED의 과정을 통하여 HCl과 KOH를 생성한다. 이와 같은 단위 공정을 통하여 생성된 산은 산세조로, 염기는 중화조로 다시 순환하는 무방류 시스템을 구성한다. Fe와 Zn 이온은 수산화물 형태로 침전되어 흐름 ②를 통해 제거되는데, 제거효율은 pH 9에서 100%로 가정하였다. 그리고, 흐름 ⑤의 경우 KOH가 10 wt% 이하일 경우 10 wt%로 조절하기 위하여 KOH를 보충한다. 흐름 ④에서의 HCl 용액은 10~15 wt%로 유지한다.

혼합 폐수의 경우도 산세액과 같은 방법으로 물

Table 1. A typical composition of electroplating waste streams

	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)
Pickle Liquor	2,210	2,770	1.14	0.13	137,310
Mixed Wastewater	1,160	9.0	11.96	2,090	3,190

Table 2. Characteristics of electroplating wastes

	pH	Conductivity (mS/cm)	TDS (ppm)
Pickle Liquor	0.59	1,383	
Mixed Wastewater	1.99	9.56	7,440

질수지표를 작성하였다. 혼합폐수에 대한 공정의 흐름도를 작성하기 위하여 배출수의 Fe와 Zn이온의 농도를 각각 0.0002 M (9.0 mg/L), 0.018 M (1,160 mg/L), Cl 이온의 농도를 0.09 M (3,190 mg/L)로 하여 계산을 하였다. Table 4에서 혼합폐수 처리 공정에 대한 물질수지표를 보여 주고 있다. 산세액과 마찬가지로 처리용량 10 m<sup>3</sup>/hr를 기준으로 하였다. 혼합폐수에 포함된 물은 WSED에서 중화조 상등액이 탈염된 형태로 흐름 6)으로 유출된다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 WSED 실험 장치

산세조에서 발생하는 산세액의 처리는 주로 산과 염기의 생성에 중점을 두고 실험을 하였다. 염 용액으로는 KCl과 NaCl를 원료로 WSED 장치를 이용하여 2 compartment와 3 compartment의 구조로 산(HCl)과 염기(NaOH)의 생성 효율을 비교하였다.

이 실험에 사용된 WSED는 Tokuyama Corp.에서 제작한 TS3B-2-5로 이온교환막은 NEOSEPTA<sup>®</sup> membrane을 사용하고 있으며, 전극막은 Nafion을 사용하고 있다. 주요 구성단위는 전기투석기, 탱크(산, 염기, 염, 전극세척액), 펌프(산, 염기, 염, 전극세척액), 열교환기, 기액분리기, 정류기 등이다.[5]

Bipolar membrane은 NEOSEPTA<sup>®</sup> BP-1으로 매우 얇은 양이온 교환층과 음이온 교환층이 서로 붙어 있어서 물이 막에서 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>이온으로 전리가 된다.

Bipolar membrane 양단의 이론적인 전위차는 0.83 V이다.[6] BP-1의 물성은 Table 5에서 보여 주고 있다. 그리고, WSED TS3B-2-5 장치의 상세한 내역은 Table 6에서 보이는 바와 같다. 개략적인 WSED TS3B-2-5의 구조와 bipolar membrane (BP-1)에 대하여 Fig. 2에서 보여 주고 있다.

이 실험에 사용된 이온 교환막은 Tokuyama Corp.에서 생산하고 있는 NEOSEPTA<sup>®</sup> membrane으로 유효 면적은 200 cm<sup>2</sup>이다. 양이온 교환막으로 CM-1, 음이온 교환막으로 AM-1이 사용되었다. CM-1과 AM-1의 특성은 Table 7에 나타나 있다.

#### 3.2 중화법에 의한 혼합폐수의 중화적정

중화조에 침전을 최대화하기 위한 적정 pH를 찾기 위하여 혼합폐수에 대하여 각각 일정량의 강염기 KOH와 NaOH를 첨가함으로써 가한 염기의 양과 pH의 관계에 대하여 알아보았다. 여기에 사용된 염기용액은 Yakuri Pure Chemicals의 1.03 N KOH 표준용액, 1.02 N NaOH 표준 용액을 사용하였다. Fe, Zn의 수산화물의 침전을 통한 금속 이온의 제거율을 비교하기 위하여 pH가 변하지 않는 구간에서 20 ml의 시료를 채취하여 ICP-AES 분석을 행하였다. 본 실험에서 사용된 ICP-AES는 Jovin Yvon 38 plus (Dual Graings: 4320 g/mm, 1800 g/mm)의 기종을 사용하였다.

중화제에 따른 중화법의 침전슬러지량을 비교하기 위하여 200 ml의 혼합 폐수를 1.03 N KOH와 1.02 N NaOH를 10배 희석한 용액을 이용하여 pH를 조절하였다. 각각 pH가 변하지 않는 범위에서 형성

Table 3. Mass balance for pickle liquor recovery process

	Stream 1	Stream 2	Stream 3	Stream 4	Stream 5	Stream 6
Sol/n flow(m <sup>3</sup> /hr)	10.0	-	31.46	10.0	21.46	0
Fe(kg/hr)	27.93	-	-	-	-	-
Cl(kg/hr)	1276.20	-	1276.20	1276.20	-	-
Zn(kg/hr)	24.84	-	-	-	-	-
Fe(OH) <sub>3</sub> (kg/hr)	-	53.43	-	-	-	-
Zn(OH) <sub>2</sub> (kg/hr)	-	37.76	-	-	-	-
KOH(kg/hr)	-	-	2146	-	2146	-
H <sub>2</sub> O(kg/hr)	8723.80	-	28037.80	8723.80	19314	0
Total Mass(kg/hr)	10053	91.19	31460	10000	21460	0
Remark	pH 0	Removal efficiency 100% at pH 9	Fe << 2ppm	HCl 10wt%	KOH 10wt%	Depleted supernatant

Design basis : 10 m<sup>3</sup>/hr pickle liquor

Data for effluents : Fe 0.05 M, Zn 0.038 M, Cl 3.6 M

Table 4. Mass balance for mixed wastewater

	Stream 1	Stream 2	Stream 3	Stream 4	Stream 5	Stream 6
Sol/n flow(m <sup>3</sup> /hr)	10.0	-	31.46	0.32	21.46	9.34
Fe(kg/hr)	0.11	-	-	-	-	-
Cl(kg/hr)	31.91	-	31.96	31.91	-	-
Zn(kg/hr)	11.77	-	-	-	-	-
Fe(OH) <sub>3</sub> (kg/hr)	-	0.21	-	-	-	-
Zn(OH) <sub>2</sub> (kg/hr)	-	17.89	-	-	-	-
KOH(kg/hr)	-	-	2146	-	2146	-
H <sub>2</sub> O(kg/hr)	9956.21	-	29282.10	287.19	19314	9637.11
Total Mass(kg/hr)	10000	18.10	31460	319.10	21460	9637.11
Remark	pH 0	Removal efficiency 100% at pH 9	Fe << 2ppm	HCl 10wt%	KOH 10wt%	Depleted supernatant

Design basis : 10 m<sup>3</sup>/hr mixed wastewater

Data for effluents : Fe 0.0002 M, Zn 0.018 M, Cl 0.09 M

Table 5. Characteristics of BP-1 [6]

Water splitting voltage	1.2~2.2 V
Water splitting efficiency	above 98 %
Burst strength	4~7 kgf/cm <sup>2</sup>
Thickness	0.20~0.35 mm

Table 6. Specifications of WSED TS3B-2-5 [6]

Electrodilayzer	
Ion Exchange Membrane	NEOSEPTA®
Bipolar Membrane	BP-1
Electrode diaphragm	Nafion 2 sheets
Material of Anode	Pt plated Ti
Material of Cathode	Stainless steel
Pumps	
Type	Magnetic Type
Capacity	35 L/min x 4.0 mH
Material	PP
Gas/Liquid Separator	
Type	Cylindrical
Material	PVC
Rectifier	
DC Power	10 Amp x 35 V
Heat Exchanger	
Type	Plate
Capacity	5 L

된 침전슬러지는 24시간동안 방치한 후 각각의부피를 메스실린더로 측정하여 비교하였다.

### 3.3 WSED의 산 염기의 회수

WSED의 산·염기 회수실험에서는 중화법을 이용한 중화 침전조에서 수산화물형태로 침전을 한 후의 상등액의 염인 KCl 또는 NaCl으로 부터 KOH 혹은 NaOH로 재생할 수 있는가에 대한 타당성을 조사하였다. 위 실험은 2 compartment와 3 compartment로 나누어 실행하였다. 2 compartment 구조는 Fig. 3(a)와 (b)에서 보여주고 있는 것처럼 산과 염/염기 형태의

구조와 염기와 염/산 형태의 구조가 있다. 3 compartment 구조는 Fig. 3(c)에 나타나 있다. 이 실험에 사용된 전극 세척액은 막분리 공정인 것을 고려하여 여러 중화제 중에서 막오염(membrane fouling)현상을 일으키지 않는 1가의 염기 용액인 KOH와 NaOH를 사용하였다.

운전 조건은 8 A의 전류를 공급하여 전류 밀도가 40 mA/cm<sup>2</sup>가 되게 하였고, 4 쌍의 cell, 온도는 30~35 °C로 유지하였다. 유량은 1.6~1.7 L/min으로 고정하면서 여러 방법으로 막구조를 바꾸면서 실험을 하였다. 산 용액은 0.5 % HCl 용액, 염기 용액은 1.0 % NaOH 용액, 전극액은 2 N KOH와 2 N NaOH를 사용하여 각 용액에 대한 산과 염기의 생성정도를 비교할 수 있게 하였다. 염 용액의 경우 산세액의 Cl의 농도가 3.6 M임을 고려하여 KCl, NaCl을 각각 3 M로 하여 실험을 하였다. Table 8에서 각 실험의 조건을 요약하였다.

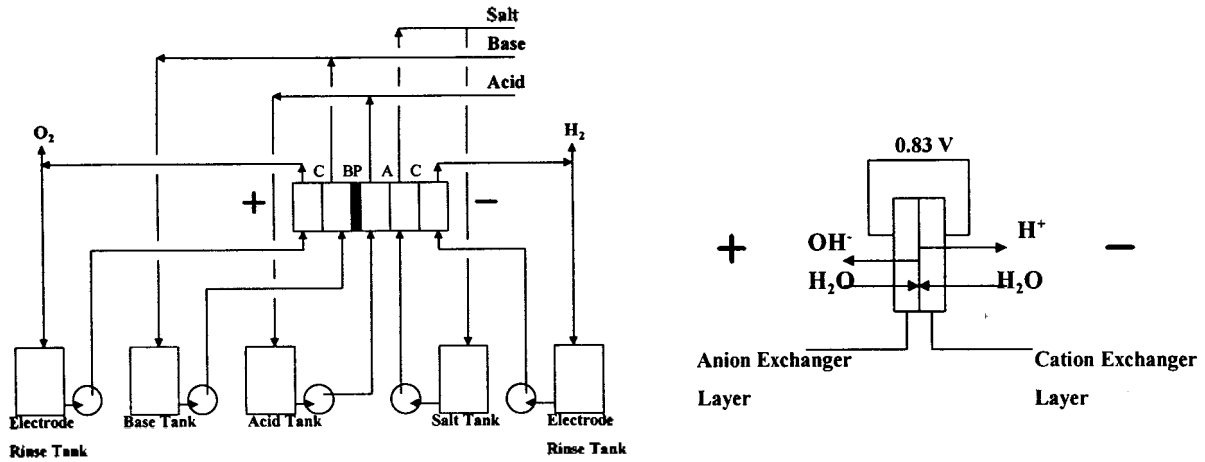
KOH와 NaOH는 Shinyo Pure Chemicals의 입자형을 사용하였고, HCl은 Merck의 36~38 % 용액을 사용하였다. 이 실험에서 생성된 수소이온과 수산화이온의 농도는 중화적정법으로 측정하였다. 즉 Yakuri Pure Chemicals의 1.03 N NaOH와 1.02 N HCl을 10배 희석한 용액으로 페놀프탈레인을 이용하여 적정을 하였다.

## 4. 실험 결과 및 해석

### 4.1 중화법에 의한 침전

중화법에 사용할 수 있는 강알칼리는 NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH가 있지만, NH<sub>4</sub>OH의 경우 전기투석에서 일반적으로 전류효율이 낮고 전극반응이 많이 일어나므로 중화제로 적절하지 않다. 따라서 중화제로 NaOH와 KOH를 이용하여 조사하였다.

혼합폐수 200 ml에 각각 KOH와 NaOH를 첨가하면서 pH의 변화를 관찰한 결과, Fig. 4에서 보듯이 pH 7.5~7.7에서 정상상태에 도달하고, 다시 pH가 증가하여 pH 12.2~12.9에서 정상상태에 도달하였다. pH 12.9 이상에서는 첨가한 염기 용액의 양을 증가하였지만, 완충효과로 이 이상의 pH는 증가시킬 수가 없었다. pH가 2인 혼합 폐수의 pH를 7.5~7.7까지, 그리고 다시 pH 12.2~12.9까지 올리는 데 필요한 NaOH는 KOH에 비하여 적은 양이 사용되었다.



(a) Schematic diagram of WSED

(b) Bipolar membrane

Fig. 2 Schematic diagrams of WSED and bipolar membrane.

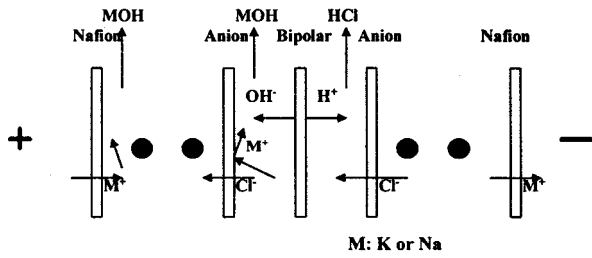
Table 7. Properties of NEOSEPTA® membranes [6]

Grade	CM-1	AM-1
Type	Strongly acidic cation permeable	Strongly basic anion permeable
Characteristics	Low electric resistance (Na-form)	Low electric resistance (Cl-form)
Electric Resistanc* (ohm cm <sup>2</sup> )	0.8-2.0	1.3-2.0
Burst Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	1.5-3.0	2.0-4.0
Thickness (mm)	0.13-0.16	0.12-0.16

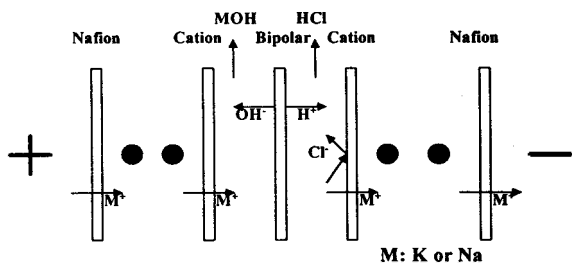
\* Measured while equilibrated with 0.5 NaCl solution at 25 °C

pH가 변화가 거의 없는 범위에서 상등액의 Fe, Zn의 농도를 측정하여, 중화법에 의한 각 이온의 제거율을 조사한 결과, NaOH는 pH 7.5에서 Zn 5.4 %, Fe 86.9%의 제거율을 보였고, KOH는 pH 7.6에서 Zn 60.7 %, Fe 98.8 %의 제거율을 보였다. pH 13.0에서 NaOH는 Zn 99.5 % Fe 100 %, pH 12.9에서 KOH는 Zn 99.8 % Fe 97.3 %의 제거율을 보였다. KOH를

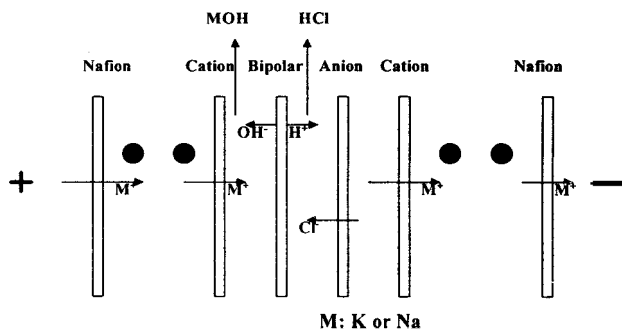
이용하여 pH를 조절한 실험에서 Fe가 약간 용해가 되지만, pH 7.6 부근에서 Zn도 비교적 높은 제거율을 보여 주었다. Fe는 중화제의 종류에 관계없이 pH 7.4~7.6 부근에서 침전이 되기 시작하고, pH 12 이상에서는 비교적 낮은 제거율을 보여주는 반면, Zn는 pH 12 이상에서 대부분이 침전이 되지만, pH 7.4 부근에서도 비교적 높은 제거율을 보여 주었다. Fig.



(a) Acid and salt/base 2 compartment configuration  
(4 cell pairs with AM-1 4 sheets and BP-1 4 sheets)



(b) Base and salt/acid 2 compartment configuration  
(4 cell pairs with CM-1 3 sheets and BP-1 4 sheets)



(c) Acid, base and salt 3 compartment configuration  
(4 cell pairs with CM-1 4 sheets, AM-1 4 sheets and BP-1 4 sheets)

Fig. 3 Cell configurations of WSED.

5에서 이와 같은 결과를 나타내었다.

Fe와 Zn의 pH에 따른 용해도를 조사하기 위해 pC-pH diagram을 작성하였다. Table 9의 평형상 수를 이용하여 각 형태의 이온의 농도를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 각 이온의 농도의 합을 비교하면, Fe는 pH 8.0 부근에서 최저 용해도를 보여 주고 있고, Zn의 경우 pH 9.5 부근에서 가장 낮은 값을 보여 주고 있다. 따라서, 각각 가장 낮은 농도를 나타내는 pH에서 침전이 쉽게 일어나며 실험 결과와 비교적 잘 일

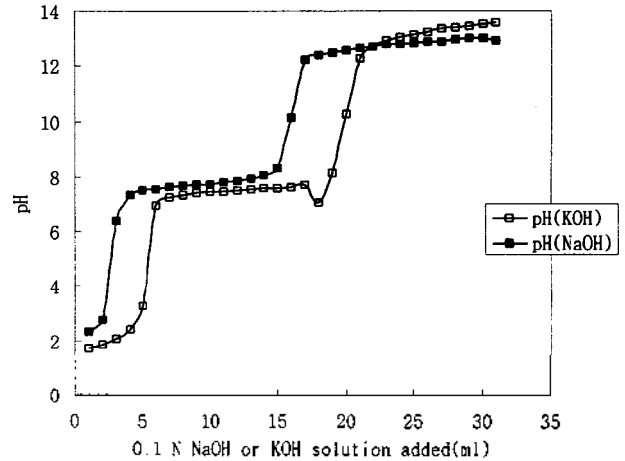
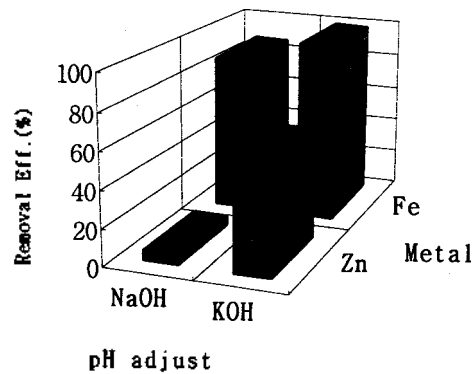
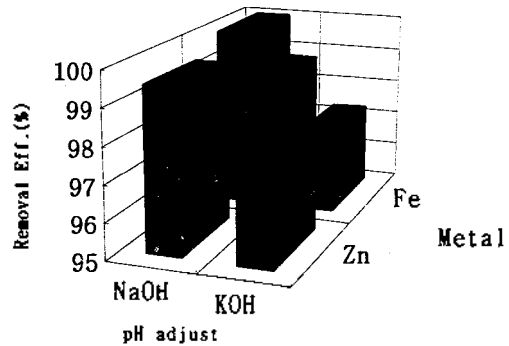


Fig. 4 Neutralization curves of mixed wastewater



(a) pH 7.5 for NaOH and 7.6 for KOH



(b) pH 13.0 for NaOH and 12.9 for KOH

Fig. 5 Metal removal efficiency of mixed wastewater.

치함을 알 수 있었다. Fe 이온은 물 속에서 보통  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 로 존재하는데, 산소와 반응하여 쉽게  $Fe^{3+}$ 로 산화되는 것으로 알려져 있다.[7] 따라서, 철의 수산화물 형태는  $Fe(OH)_3$  형태라고 볼 수 있다.

두 금속 수산화물의 용해도적(solubility product)을 비교하면, 25 °C에서  $Fe(OH)_3$ 는  $10^{-38}$ ,  $Zn(OH)_2$ 는  $10^{-17.2}$ 이다.[8]  $Fe(OH)_3$ 의 용해도적이  $Zn(OH)_2$ 에 비해 월등히 낮은 값을 갖지만, 전반적으로 Fe의 제거율이



Table 8. Operating conditions for WSED

	2 Compartment				3 Compartment	
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
Salt Solution	3 N KCl 3 L	3 N NaCl 3 L	3 N KCl 3 L	3 N NaCl 3 L	3 N KCl 3 L	3 N NaCl 3 L
Acid Solution	0.5 % HCl 3 L	0.5 % HCl 3 L	NA	NA	0.5 % HCl 3 L	0.5 % HCl 3 L
Base Solution	NA	NA	1 % KOH 3 L	1 % NaOH 3 L	1 % KOH 3 L	1 % NaOH 3 L
Electrode Rinse Solution	2 N KOH 8 L	2 N NaOH 8 L	2 N KOH 8 L	2 N NaOH 8 L	2 N KOH 8 L	2 N NaOH 8 L
Membranes	Anion AM-1 4 sheets				Anion AM-1 4 sheets	
	Cation Nafion 2 sheets		Cation CM-1 3 sheets Nafion 2 sheets		Cation CM-1 3 sheets Nafion 2 sheets	
	Bipolar BP-1 4 sheets		Bipolar BP-1 4 sheets		Bipolar BP-1 4 sheets	

Table 9. Basic data for pC-pH graph

## (a) Fe

$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{S}) = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	$\log K_{s0} = -38$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{S}) = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\log K_{s1} = -26.16$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{S}) = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^-$	$\log K_{s2} = -16.74$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{S}) + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$\log K_{s4} = -5.0$

## (b) Zn

$\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{S}) = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$\log K_{s0} = -17.2$
$\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{S}) = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^-$	$\log K_{s1} = -13.05$
$\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{S}) + \text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_3^-$	$\log K_{s3} = -3.0$

Zn보다 낮은 이유는 Fe가 최적 pH인 8.0부근에서 최소의 용해도를 보여 수산화물 형태로 침전이 형성되지만, pH가 상승함에 따라 OH<sup>-</sup>와 리간드화합물을 형성하여 Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>와 같은 용해도가 높은 성분을 발생시켜 침전이 다시 용해되기 때문이다.

슬러지 부피를 비교한 실험에서는 각각 pH 7.5과 pH 12.6에서 KOH와 NaOH를 이용하여 침전을 시킨 후 부피를 측정하였다. Table 10에서 각 실험에 대한 Fe와 Zn의 수산화물 형태의 침전슬러지의 부

Table 10. Volume of precipitated sludge for mixed wastewater

	pH 7.5		pH 12.6	
	KOH	NaOH	KOH	NaOH
Volume of Precipitated Sludge (ml)	13	20	4	6

피를 비교하였다. 각각의 pH에서 침전 슬러지는 NaOH의 경우가 KOH보다 많은 양이 침전되었다. pH를 조절하여 수산화물형태로 침전을 시킨 후 상등액의 Fe와 Zn이온의 농도를 분석하여 중화제로 사용한 KOH와 NaOH에 대하여 제거율을 조사하고, 슬러지 부피를 비교한 실험에서 KOH가 중성의 pH에서 높은 금속의 제거율을 보였으며 침전 슬러지의 부피도 적어 다소 유리함을 알 수 있었다.

침전은 핵의 형성(nucleation), 결정의 성장(crystal

growth), 그리고, 응집(agglomeration)의 단계를 거쳐 이루어지는데, 결정의 성장 속도는 입자들의 표면적, pH 등의 용액의 물리적 특성, 침전이 되는 입자의 성질에 따라 달라진다.[9] 따라서, KOH와 NaOH 등의 서로 다른 중화제를 이용하여 Fe와 Zn의 수산화물의 형태로 침전이 되는 중화 침전조에서, pH 등 용액의 조건이 다르고, 가한 중화제의 용해도 등이 다르기 때문에 서로 다른 금속의 제거율과 슬러지 부피를 보인다.

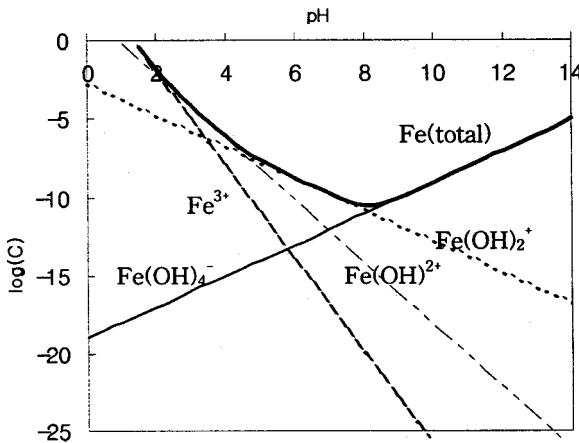


Fig. 6 pC-pH diagram for Fe.

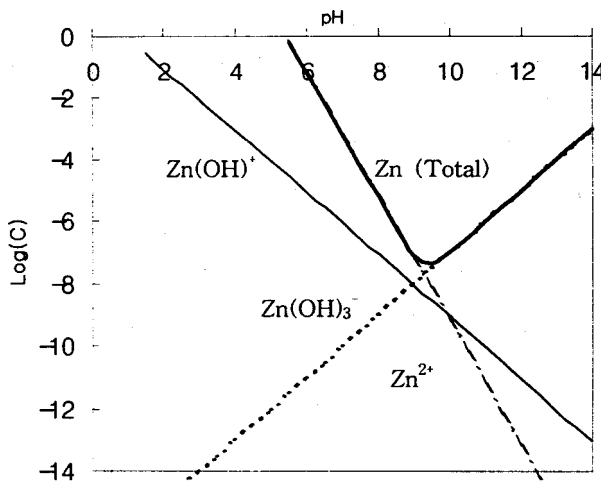


Fig. 7 pC-pH diagram for Zn.

#### 4.2 WSED (Water-Splitting Electrodialysis)

중화 후 침전조에서 상등액중의 염을 WSED에 의해 산과 염기로 재생하는 단위공정의 개념을 확인하고 여러 가지 조건의 비교를 위한 실험을 수행하였고, 회수된 수소 이온과 수산화 이온의 농도를 조

사하였다. 그리고, 각각의 경우에 대하여 다음과 같이 전류 효율을 계산하였다

$$\eta = \frac{(C_f V_f - C_i V_i)}{At/F}$$

여기서  $\eta$ 는 전류 효율, C는 수소이온 혹은 수산화 이온의 농도, V는 부피, 아래첨자 f, i는 각각 실험의 종료와 시작, A는 WSED에 가해진 전류 (8 A), t는 시간, 그리고 F는 Faraday 상수 이다. 아울러 각각의 경우에 대하여 수소 1 M과 수산화 이온 1 M을 생성하는데 필요한 전력 소모량을 계산하였다. 이 실험의 결과는 Table 11에 나타나 있다.

이 실험을 통하여 산세액에서 산, 염기, 염의 3 compartment의 구조로 산과 염기를 회수하는 공정에서는 NaCl을 염 용액으로 이용하여 NaOH와 HCl을 생성하는 경우나, KCl을 염 용액으로 이용하여 KOH와 HCl을 생성하는 경우 회수되어진 산과 염기의 농도가 비슷하였다. 2 compartment의 경우가 3 compartment의 경우보다 다소 낮은 수소 이온과 수산화 이온이 생성됨을 알 수 있었다. 2 compartment와 3 compartment의 전류 효율을 비교해 보면, 2 compartment의 경우 전류 효율이 26~34 % 인 것에 비해 3 compartment는 50 % 이상의 전류 효율을 보이고 있어 3 compartment의 경우가 높음을 알 수가 있었다. 이는 음이온 교환막에서 보편적으로 발생하는 수소이온의 유출(proton leakage)로 인하여 전류 효율이 낮고 생성된 수소 이온과 수산화 이온의 농도가 낮은 것으로 생각된다. 이온교환막을 이용하여 폐수에서 산을 회수하거나, 염 용액으로 산과 염기를 생성하는 공정에서 음이온교환막을 통하여 수소이온이 이동하는 현상은 전류 효율을 제한하는 가장 중요한 요인으로 알려져 있다.[10] 2 compartment의 경우가 3 compartment의 경우보다 수소이온의 유출에 의한 영향이 산과 염기의 회수에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

수소 이온 1 M과 수산화 이온 1 M을 생성하는데 필요한 전력 소모량을 비교한 결과, 3 compartment의 구조로 NaCl을 염 용액으로 이용하여 산/염기를 생성하는 경우가 다른 경우에 비해 가장 적은 것으로 나타났다. 염기와 산/염 형태의 2 compartment의 경우 KCl을 염 용액으로 이용하여 수 보여 주었다. 산과 염기/염 형태의 2 compartment의

Table 11. Results of WSED recovery

Methods	Target	Acid	Acid	Base	Base	Acid/Base	Acid/Base
	Compartment	2	2	2	2	3	3
	Electrode Rinse Solution	KOH	NaOH	KOH	NaOH	KOH	NaOH
Hydrogen Ion (M)		1.63	1.71	0.89	0.97	1.81	1.83
Hydroxide Ion (M)		1.29	1.21	1.31	1.83	2.16	2.34
Current Efficiency (%)		26.9	34.5	37.3	31.6	54.0	58.6
Power Consumption	KWh for 1 M H <sup>+</sup>	0.148	0.140	0.212	0.201	0.111	0.107
	KWh for 1 M OH <sup>-</sup>	0.187	0.198	0.144	0.107	0.093	0.084

경우는 KCl과 NaCl을 염 용액으로 사용한 경우 모두 비슷한 값을 나타내고 있다.

전류효율과 산과 염기 1 M을 생성하는 전력 소모량을 비교한 결과, 3 compartment의 경우가 수소 이온 1 M, 수산화 이온 1 M을 회수하는데 필요한 전력 소모량이 제일 적고, 전류효율이 높게 나타나 있다. 3 compartment가 경제적이라고 할 수 있지만, 2 compartment에 비해 다른 용액이 생기게 되고, 부피가 커지게 되어 설비비가 증가하기 때문에 상용화를 위한 설계를 할 때, 처리하고자 하는 공정폐수의 종류에 따라 이런 점들을 고려해야 한다.

Fig. 8에서 산과 염/염기의 2 compartment로 산을 생성하는 실험에서는 KOH와 NaOH를 전극액으로 사용한 경우 거의 비슷한 곡선을 나타내었고, 염기를 생성하는 실험에서도 비슷한 형태를 나타내었다. Fig. 9에서는 염기와 염/산의 2 compartment로 산을 생성하는 실험에서는 거의 비슷한 양상을 나타냈지만, 염기를 생성하는 실험에서는 NaOH를 전극액으로 사용한 경우가 KOH의 경우보다 높은 농축정도를 보였다.

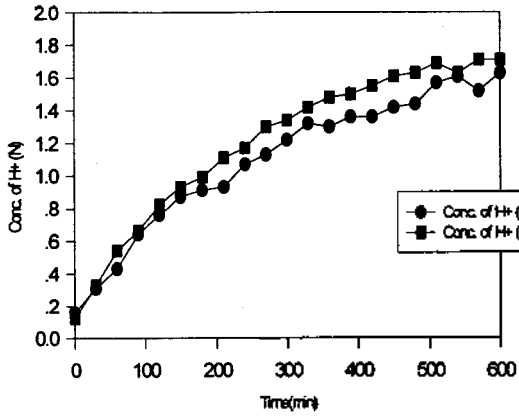
Fig. 10에서 3 compartment를 이용하여 산과 염기를 생성한 실험에서도 NaOH와 KOH 모두 비슷한 양상을 보여 주었다. 염기 용액으로 KOH나 NaOH를 저농도에서 시작하여 최고 농도는 3 compartment 실험에서 NaOH와 KOH 모두 2.2~2.4 M 정도의 높은 농축정도를 보여 주고 있으며 실제 연속운전에서는 2.5~3 M까지 농축이 가능하다. 염 용액으로 NaCl,

KCl을, 전극액으로 각각 NaOH, KOH를 사용한 산과 염기의 회수실험에서는 염용액에 따른 산화수 속도나 전력소모의 차는 거의 없었다.

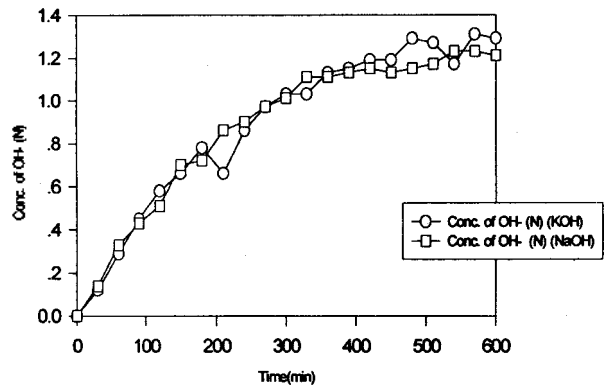
## 5. 결론

혼합폐수의 중화적정에서 NaOH를 이용하는 것이 목적하는 pH에 빨리 도달하였다. pH 2.0인 혼합폐수를 pH 7.5, 다시 pH 12.0에 이르는 데 필요한 NaOH가 KOH에 비해 적은 양이 소모되었다. 그러나 pH 7.5에서 금속의 침전 효율은 KOH가 높게 나타났으며 침전한 슬러지의 부피도 KOH에 의한 경우가 적어 NaOH보다 나은 효율을 보여 주었다. 이 두 가지 중화제에 대한 비교는 이외에도 원료 가격과 취급 용이성 등이 추가로 고려되어야 한다.

본 실험에서는 중화제에 의한 금속 이온의 침전과 상등액 또는 여과액에 포함된 염을 WSED에 의해 재생하는 공정의 개념을 확인하였다. 특히 산세액의 산화수 공정에서 10 wt% KOH와 10~15 wt%의 HCl을 생성하기 위한 WSED실험을 통하여 4 쌍의 cell로 3 compartment와 2 compartment를 이용한 실험에서는 3 compartment를 이용하는 것이 더 경제적이라는 것을 알 수 있었다. 3 compartment의 경우 산은 1.83 M HCl (6.5 wt%), 염기는 2.34 M NaOH (8.5wt%)를 생성할 수 있었다. 전극액으로 NaOH와 KOH를 이용하여 산과 염기의 회수실험 결과 비슷한

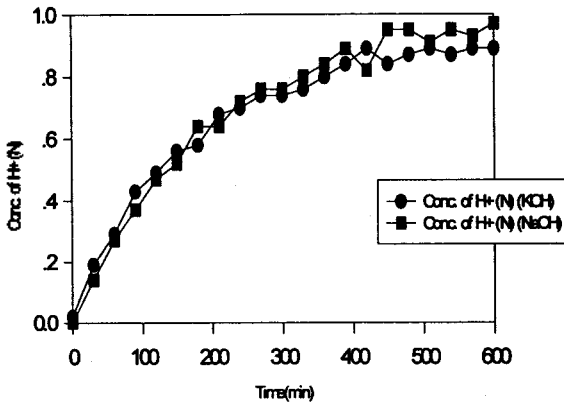


(a) Acid generation in 2 compartment stack

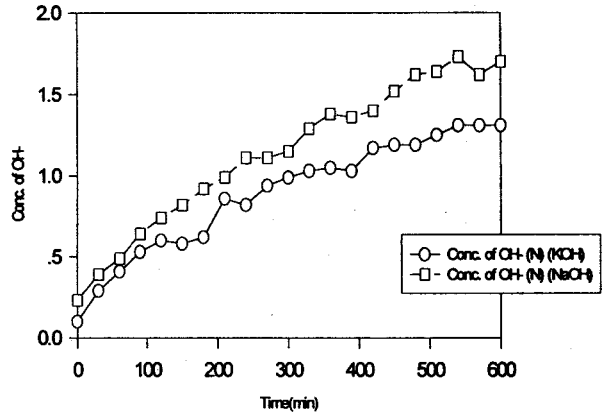


(b) Base generation in 2 compartment stack

Fig. 8 Concentration of 2 compartment operation with time.(Acid and salt/base compartment stack)

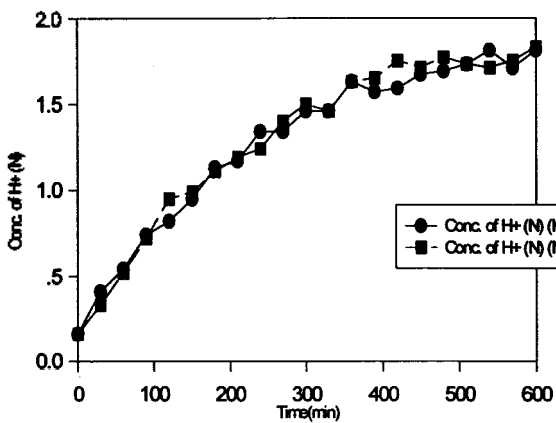


(a) Acid generation in 2 compartment stack

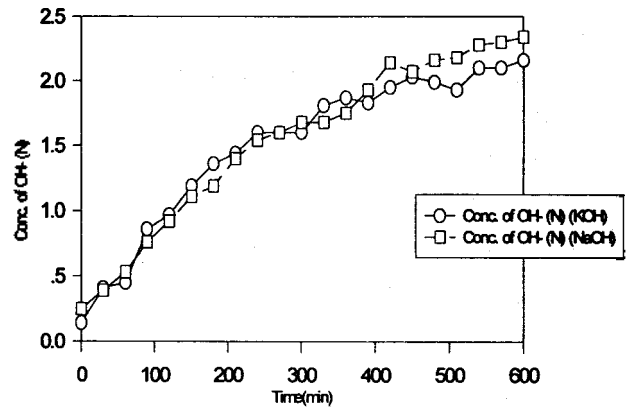


(b) Base generation in 2 compartment stack

Fig. 9 Concentration of 2 compartment operation with time.(Base and salt/acid compartment stack)



(a) Acid generation in 3 compartment stack



(b) Base generation in 3 compartment stack

Fig. 10 Concentration of 3 compartment operation with time.(Acid, base and salt compartment stack)

결과를 나타내었다.

이 공정은 산세액 중 금속의 제거나 혼합폐수중 금속이온의 침전에 이용될 수 있다. 이 공정의 가장 큰 장점은 거의 모든 금속 함유폐수에 적용가능하기 때문에 저농도로 혼합된 금속성분을 포함하여 회수 필요성이 없거나 회수할 가치가 없는 도금폐수 또는 세척폐수 처리에 높은 효율성을 가질 것으로 보인다. 향후 이 공정은 연속공정에 의한 실험을 통하여 현장 적용 가능성을 조사해야 한다.

처리를 위한 기초연구, 한국폐기물학회, 제13권, 제6호, pp 155~160(1996)

### 참고 문헌

1. 김정학 : 막분리 공정을 이용한 폐수처리 및 회수, 제 1 회 하계 분리막 Workshop, 한국막학회, pp 97-101(1993)
2. Mulder, M. : The Use of Membrane Processes in Environmental Problems in "Membrane Processes in Separation and Purification", João G. G. and Karl W. B.(Ed.), Kulwer Academic Publishers, pp 229-233(1993)
3. 국립환경연구원 : G-7 환경공학기술개발사업 제 1 단계평가 및 제 2단계 연구기획(안), pp 471-472 (1995)
4. Byszewski, C. H. and Mani K. N. : Aquatech Systems - A Technology for Metal Waste Recovery in "Metal-bearing Waste Streams Minimizing, Recycling and Treatment", Meltzer, M., Callahan, M., and Jensen, T.(Ed.), Noyes, p 270(1990)
5. Tokuyama Corp. : "Introduction Manual for Laboratory Use Electrolyzer TS3B-2-5", Tokyo (1995)
6. Tokuyama Corp. : "Product bulletin", Tokyo, Japan (1993)
7. Pankow, J. F. : "Aquatic Chemistry Concepts", Lewis Publishers, p 227(1991)
8. Snoeyink, V. L. and Jenkins, D. : "Water Chemistry", John Wiley & Sons, p 449(1980)
9. *ibid.*, p 449
10. Lorrain, Y., Pourcelly, G., and Gavach, C. : Influence of Cations on the Proton Leakage through Anion-exchange Membranes, J. of Mem. Sci., 110, pp 181-190 (1996)
11. 이홍주, 문승현, 박성국, 전희동 : 중화법과 Water-Splitting Electrodialysis에 의한 금속함유 산폐수