



표면처리 공정에서 발생하는 혼합 폐수의 전기화학적 처리에 의한 중금속의 재활용 및 유기물의 제거에 관한 연구

김영석^a, 이증배^{b*}

^a한국생산기술연구원, ^b강릉대학교

^aA Study on the Recycling of Metals and Removal of Organics ^bBy Electrochemical Treatment of Mixed Waste Water of Surface Finishing Industry

Y.S. Kim^a, J.B. Lee^{b*}

^aKorea Institute of Industrial Technology, Incheon, 404-254, South Korea

^bKangnung National University, Kangnung, 210-702, South Korea

(Received 21 February 2003 ; accepted 18 March 2003)

Abstract

Cyclic sweep voltametry was performed to investigate the electrochemical behavior of heavy metal ions and the organic additives in surface finishing process. And electrolysis using parallel plate electrode electrolyzer was carried out to simulate the treatment of real waste water. Results showed that more than 99 percent of Cu was recovered and selective recovery of Cu in mixed waste water was possible, but the possibility of economical recovery of Ni and Cr were very low due to the evolution of hydrogen gas. Electrochemical oxidation of cyanide and organic additives on anode showed very excellent removal rate. The complete removal of several hundred ppm of cyanide was possible within several tens minutes and organics within 2 or 3 hours. Even in case of concentrate waste water, the complete removal of COD by using NaCl and air stirring seemed to be possible.

Keywords : Frictional coefficient, Weldability, Degreasability, Phosphating

1. 서 론

도금 공장의 폐수는 대부분 피도금물의 수세 등에 의해 발생하게 되므로 전처리, 도금, 후처리의 여러 단계를 거치는 동안 사용하는 액의 성분에 따라 각종 중금속, 유기물 및 기타 무기물들을 포함하게 된다. 한편 동일한 피도금물에 대하여 다종 다층의 도금을 하거나 여러 도금업체의 폐수를 모아 공동으로 처리하는 경우에는 폐수의 화학적 조성이 더욱 복잡하게 된다. 따라서 대부분의 도금 공장에서는 원칙적으로 폐수의 조성에 따라 시안계 폐수, 크롬계 폐수, 일반 산 알칼리 및 중금

속 폐수의 3가지로 분리하여 저장한 후에 각각 약품을 첨가하여 처리한다. 즉 산화 및 환원을 거쳐 시안과 크롬을 우선적으로 처리한 후에 모든 중금속을 수산화물로 침전시켜 최종적으로는 슬러지의 형태로 처리하게 된다. 그러나 국내의 경우에는 폐수의 분리 저장이 제대로 이루어지지 않아 대부분 혼합 폐수가 발생하고 이에 따른 추가적인 비용 부담이 심각한 실정이다. 도금 공장 폐수의 주 성분은 중금속으로서 약품을 사용하여 처리하는 경우에는 필연적으로 수산화물 슬러지를 발생시킨다. 슬러지의 발생량은 폐수의 성분 및 농도에 따라 다르며 그 처리방법으로 현재로서는 매립이 가

* Corresponding author. E-mail : kimtree@kitech.re.kr

장 일반적이다. 슬러지는 고가의 처리 비용뿐만 아니라 폐기물로부터 또 다른 형태의 폐기물을 발생시킨다는 점에서 근본적인 문제를 안고 있다. 따라서 궁극적으로 가장 이상적인 폐수처리 형태는 폐수에서 재사용이 가능한 성분은 회수하고 나머지는 완전히 분해시켜 더 이상의 폐기물을 발생시키지 않는 방법이다. 도금공장 폐수의 주성분인 중금속을 슬러지가 아닌 금속의 형태로 환원 회수하기 위해서는 전기화학적 방법이 적합하다. 전기화학적 방법은 음극에서 비교적 순수한 금속이 얻어지며 동시에 반대편 전극에서는 시안 또는 유기물의 산화 제거도 가능하다.

본 연구에서는 가장 일반적인 도금액 성분인 동, 니켈, 크롬, 시안, 유기산 등을 포함하는 도금 폐수를 대상으로 중금속의 선택적 환원 거동 및 양극에서의 유기물 및 시안의 산화 거동을 규명하기 위해 Cyclic Sweep Voltametry와 같은 전기화학적 기초 실험을 수행하였고, 평행 판상형 전극 전해조를 이용해 실험 조건의 변화에 따른 양극 및 음극에서의 실제 폐수 성분 제거 반응의 속도 및 효율을 조사하였으며, 실제 현장 적용 시 고려하여야 할 최적 조건에 대해 고찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

Programmable Potentiostat/Galvanostat과 반응 Cell로 구성된 장치를 사용하여 여러 조건에서 Cyclic (Linear) Sweep Voltammetry 실험을 실시하였다. Working Electrode, Reference Electrode, Counter Electrode의 3전극 System을 사용하였고, Working Electrode는 실험 조건을 정량적으로 분석할 수 있는 회전 원판 전극(RDE)을 사용하였다. 경우에 따라서는 회전 원판 전극 대신에 일반 평판 전극을 사용하여 그 결과를 비교하기도 하였다. Working Electrode의 재료로 양극인 경우에는 백금, 음극인 경우에는 SUS를 사용하였다. Counter Electrode로는 백금 Foil을 사용하였고 Reference Electrode로는 Saturated Calomel Electrode (SCE)를 사용하였다.

평행 판상형 전극을 가진 반응조를 제작하여 실험 조건의 변화에 따른 양극 및 음극에서 실제 폐수 성분 제거 반응의 속도 및 효율을 조사하였다.

전극의 배치는 양극과 음극이 마주 보는 2전극형 또는 실험하고자 하는 전극을 중간에 위치시킨 3전극형을 사용하였다. 이때 시안 및 유기물의 산화를 위한 양극에는 백금 Foil, 백금 및 백금족 합금을 도금한 Titanium 판재와 Mesh (DSA), SUS 등을 사용하였고 중금속의 환원 전착을 위한 음극에는 SUS를 사용하였다. 실험 방법으로는 반응조의 총 전류를 일정하게 유지하는 Galvanostatic 방법을 선택하였다. 이때 전극의 표면적과 용액의 부피비는 유기물 산화를 위한 양극 실험의 경우에 50 cm² (3전극형인 경우에는 100 cm²) : 800 ml, 중금속 전착으로 위한 음극 실험의 경우에 40 cm² : 900 ml로 하였다. 불필요한 전극 면은 도금용 Masking Tape를 사용하여 전해액과의 접촉을 차단하였다.

3. 실험 결과 및 토론

3.1 중금속의 환원 전착 실험

표 1에는 본 실험에서 대상으로 선택한 동, 니켈, 크롬, 시안, 유기산 등을 포함하는 5가지 도금액의 주성분을 나타내었다. 그림 1은 회석하지 않은 5가지 도금액 원액에 대하여 회전 Disk 전극 대신에 일반 평판 전극을 사용한 Cyclic Sweep Voltammetry 실험 결과로서 전기화학적 반응이 일어나는 전위의 범위와 전류의 세기를 나타내었다. 산성 황산동 도금액을 사용한 그림 1(a)에서는 음극 방향 초반부터 동 이온의 환원에 의한 전류가 발생한다. 반면에 알칼리성 시안동 도금액을 사용한 그림 1(b)에서는 훨씬 음극 방향에서 치우쳐 발생하는데 이는 동 이온이 시안 이온과 결합하여 안정된 착이온을 형성하므로써 그 환원 전위를 낮추기 때문으로 사료된다. 한편 니켈 전기 도금액을 사용한 그림 1(c)와 착화제가 포함되어 있는 니켈 무전해도금액을 사용한 그림 1(d)에서

Table 1. 도금액의 화학적 조성 기준

| 주금속 | 주요 조성 |
|------------|--|
| 동 (황산용) | CuSO ₄ 5H ₂ O 200 g/l, H ₂ SO ₄ 50 g/l |
| 동 (시안용) | CuCN 30 g/l, pH 12 |
| 니켈 (전기도금) | NiSO ₄ 6H ₂ O 250 g/l, pH 4.5 |
| 니켈 (무전해도금) | NiSO ₄ 6H ₂ O 25 g/l, Lactic Acid 30 g/l, pH 4.5 |
| 크롬 | CrO ₃ 250 g/l, H ₂ SO ₄ 2.5 g/l |

는 비슷한 전위에서 니켈 이온의 환원에 의한 전류가 발생하는데 이는 젖산 착화제에 의해 형성된 니켈 착이온이 그 환원 전위에 큰 변화를 미치지 못하기 때문으로 보인다.

산성 황산동 도금액을 사용한 그림 1(a)와 니켈 전기도금액을 사용한 그림 1(c)에서는 음극 방향으로 진행함에 따라 금속 이온 환원에 의해 전류가 발생하며 한계 전류에 도달하는 경향을 보인다. 이는 본 실험에 적용한 낮은 Scan 속도에 의한 느린 전위 변화와도 관계가 있을 것으로 생각되지만은 무엇보다 중요한 것은 물질이동에 의한 영향이기 때문에 효과적인 전극 반응을 위해서는 보다 강한 교반이 필요함을 보여주는 결과이다. 본 실험에 사용한 원액에 비해 농도가 훨씬 낮은 실제 폐수 처리에 있어서는 이점이 충분히 고려되어야 한다. 결론적으로 도금액의 종류와 주성분 금속에 따라 각 반응에 의한 과전압을 고려하더라도 전차

반응이 일어나는 전위에 차이가 있으며 이를 이용하면 혼합 금속 용액에서 특정 금속의 분리가 가능할 것으로 예상된다. 그러나 농도가 매우 낮은 폐수의 경우에는 일정 전류 이상에서 상대적으로 높은 농도 과전압에 의해 전위차이가 줄어들어 효과적인 분리는 어려워질 것으로 예상된다.

한편 Cyclic Sweep Voltammetry에서 Cycle을 계속 반복할수록 전극 표면에서 제1층의 형성 이후 표면의 활성화 및 표면에서의 결정 성장에 따른 미시 표면적의 증가 등으로 인하여 환원 전류가 증가하는 경향을 보인다. 그러나 그림 1(c)에서 나타나듯이 니켈 전기도금액의 경우에는 반대로 오히려 감소하는 경향을 보이는데 이는 수소 발생으로 인하여 국부적으로 전극 표면의 pH가 상승하고 따라서 니켈 수산화물을 생성하기 때문으로 사료된다. 실제 도금액의 희석 폐수의 경우에는 니켈 농도의 저하, 부수적인 성분인 pH 완충제 및

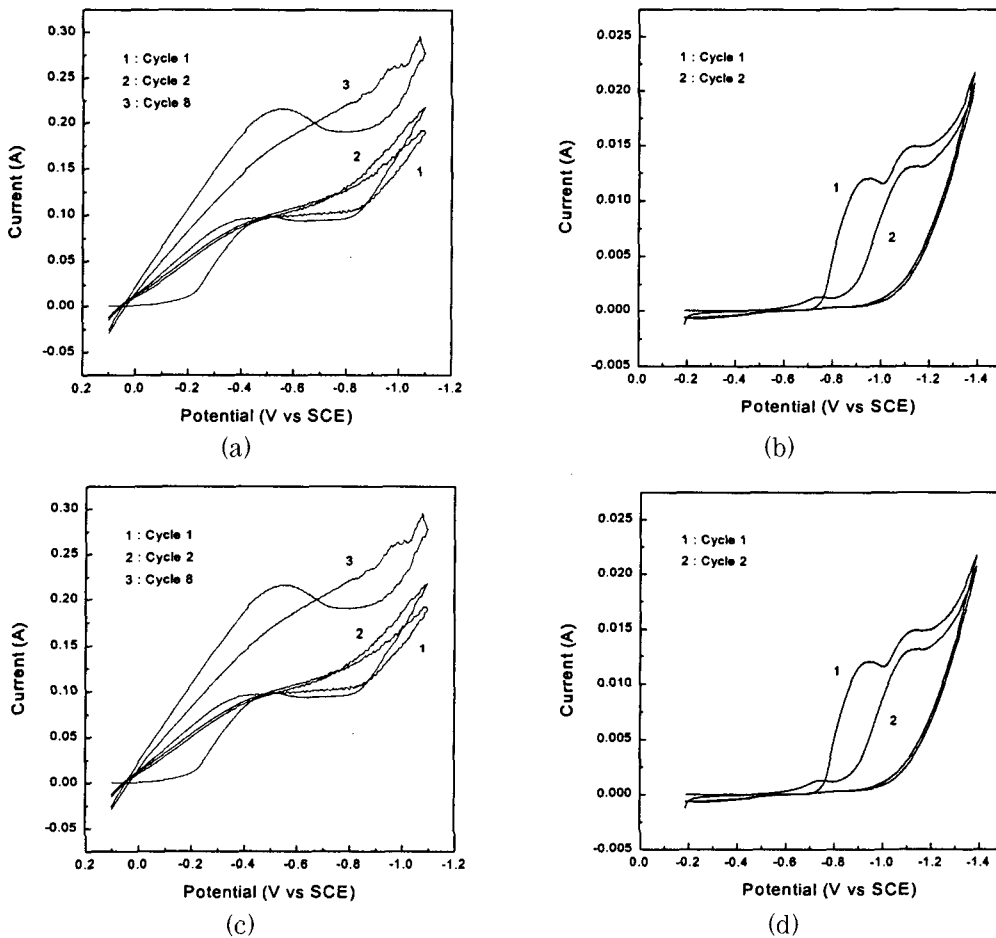


Fig. 1. Polarization curve for cyclic sweep voltammetry, (a) Cu (sulfate) plating solution, (b) Ni plating solution, (c) Ni electroless plating solution and (d) Cu (Cyanide) plating solution.

착화제의 존재 등에 의해서 이러한 현상이 다소 완화할 것으로 보이나 폐수 자체의 pH가 높아지므로 현재로서는 정확히 예측하기는 어렵다.

그림 2는 회전 Disk 전극을 사용한 각 도금액의 희석도에 따른 전류의 변화를 나타내었다. 예상대로 희석도가 낮을수록 금속 이온, 수소 이온, 유기물 이온 등 반응 물질의 농도가 높아 반응 전류가 높아짐을 알 수 있다. 따라서 실제 폐수의 pH가 일정한 경우에 반응 물질의 농도가 높을수록 원하는 전기화학적 반응 속도가 높아지게 된다. 그러나 수소 이온 농도도 다른 반응 물질의 농도와 비례해서 변화하는 경우에는 전체 반응 전류가 높아지더라도 부가적인 수소의 발생 속도의 증가로 인해 다른 반응 물질의 환원속도는 비례적으로 크게 증가되지 않는다.

그림 3에서는 니켈 무전해 도금액의 희석액에서

평면 백금 전극을 사용한 Cyclic Sweep Voltammetry 결과를 나타내었다. 음극 방향 초반에 나타나는 피크는 SUS 전극을 사용한 경우에서는 보이지 않는 결과로서 일종의 전기화학적 흡착 등에 의한 것으로 판단된다. 양극 방향에서는 초반의 산화 피크 이후와 산소 발생 이전에 어떠한 피크도 나타나지 않는다. 따라서 이 도금액의 다른 주성분인 유기산 성분의 산화는 산소 발생 시작 이후의 전위에서 가능한 것으로 판단된다.

그림 4에서 그림 6은 평행 판상형 전극 반응조를 사용한 폐수중의 중금속 성분 제거 실험 결과를 나타내었다. 산성 황산동 도금액 희석수의 경우에 최고 99% 이상의 제거율을 산성 니켈 전기도금액 희석수의 경우에는 최고 35% 정도의 제거율을 나타내었다. 예상대로 전류밀도가 높아질수록 높은 제거율을 보이거나 전류효율은 낮아지는

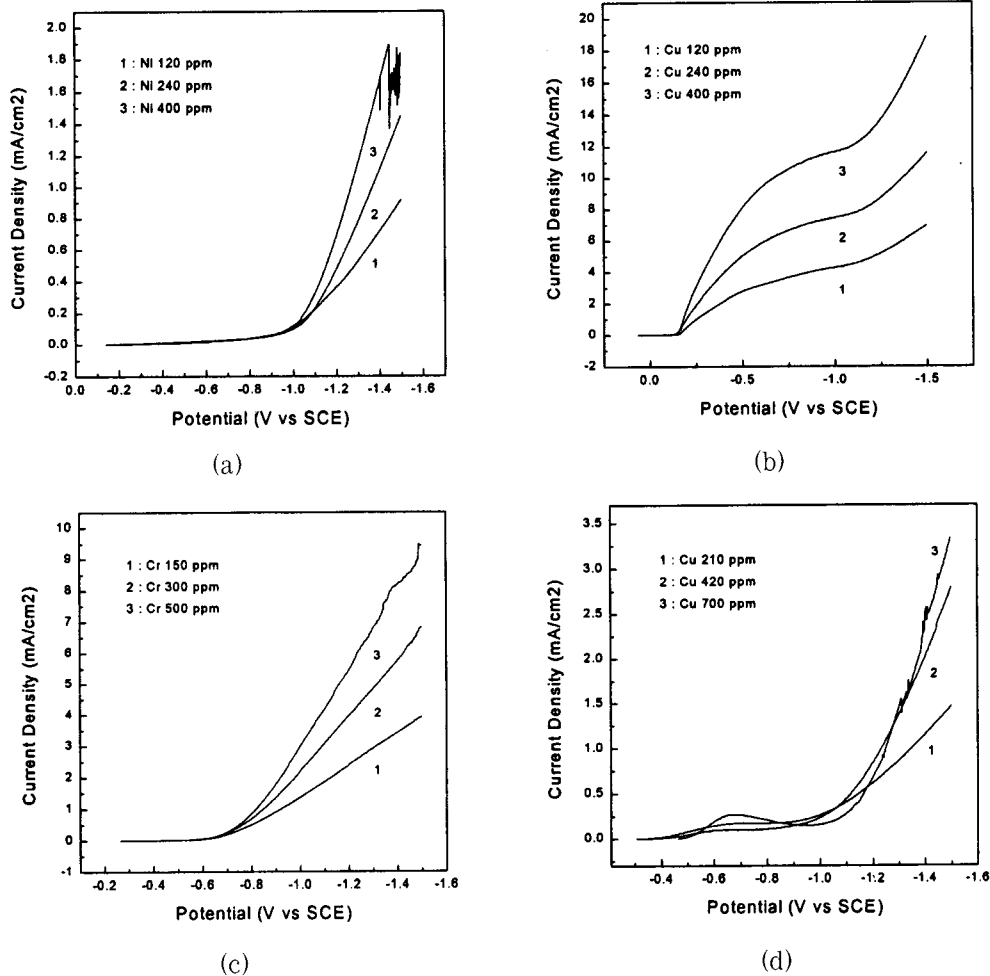


Fig. 2. Polarization curve for linear sweep voltammetry in dilute, (a) Cu (sulfate) plating solution (b) Ni plating solution (c) Cr plating solution (d) Cu (Cyanide) plating solution.

경향을 보이며 금속의 농도가 높아질수록 높은 전류 효율을 보인다. 이러한 경향은 수소 발생이 강하게 병행되는 니켈의 경우에 더욱 두드러지게 나타난다.

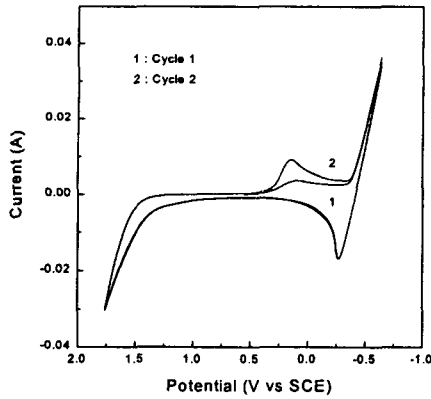


Fig. 3. Polarization curve for anodic cyclic sweep voltammetry in Ni electroless plating solution.

3가지 도금액 희석수를 혼합한 용액을 사용한 경우인 그림 6에서는 동과 니켈의 분리 전착 가능성을 보여준다. 즉 각 금속의 농도가 1000 ppm인 경우에 10 mA/cm²의 전류 밀도에서 동과 니켈의 제거율은 4배 이상 차이가 난다. 이러한 차이는 금속의 농도가 높아지고 전류 밀도가 낮아지면 더욱 커지는 경향을 보인다. 따라서 실제 폐수를 사용하는 경우에 제거 속도와 효율에 있어서 경제성을 고려하여야 하므로 폐수의 농축 필요성이 제기된다.

3. 2 유기물의 산화 제거 실험

그림 7에서는 회전 원판 전극 장치를 사용한 알칼리 시안 용액에서의 Cyclic Sweep Voltammetry의 결과를 나타내었다. 시안의 존재에 따른 뚜렷한 피크는 관찰되지 않으나 시안이 없는 용액의 경우에 비해 상대적으로 높은 전류 값을 보이며

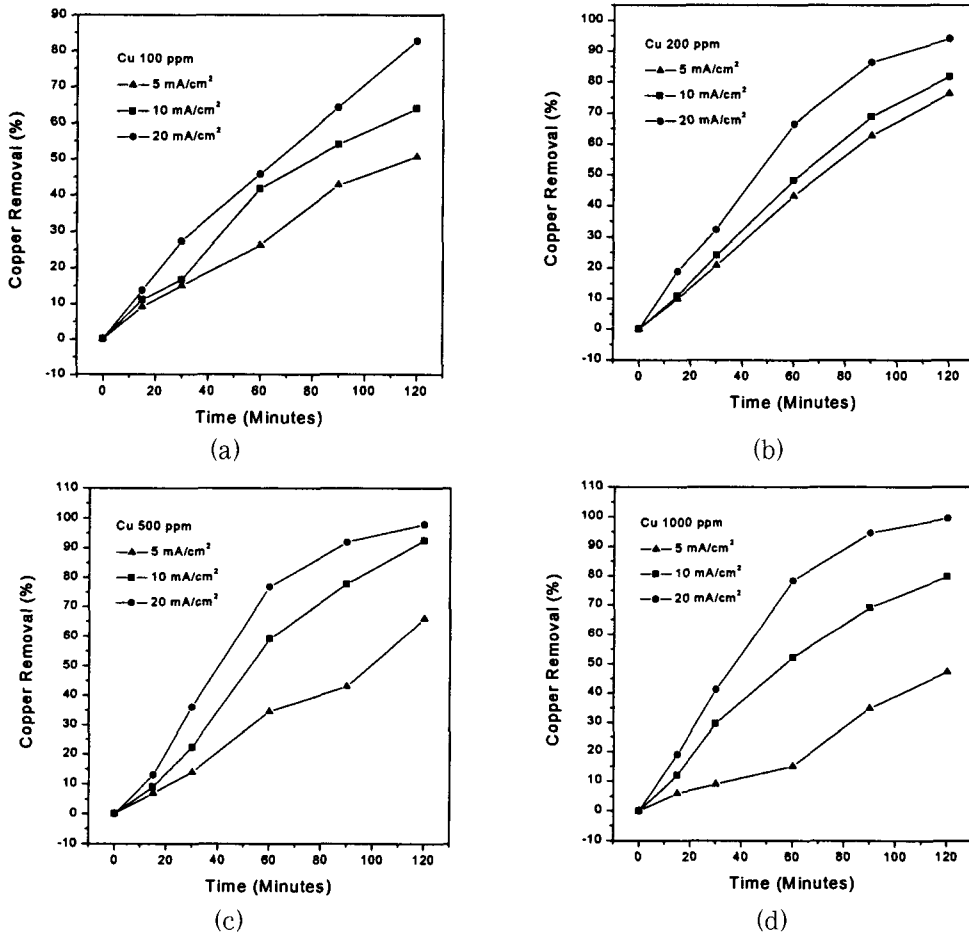
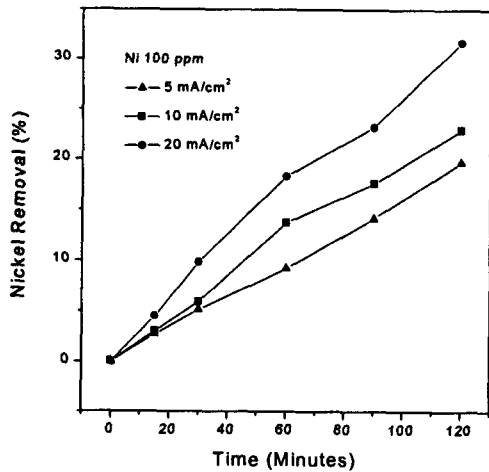
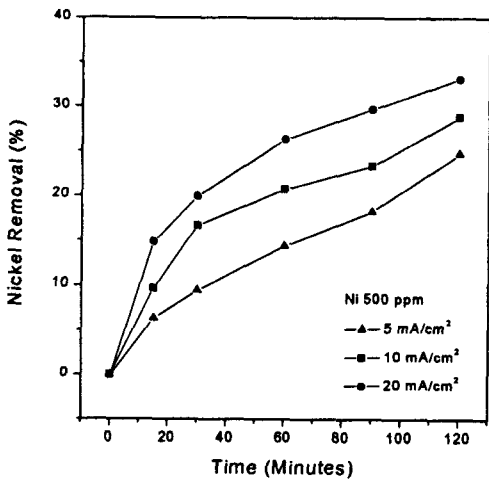


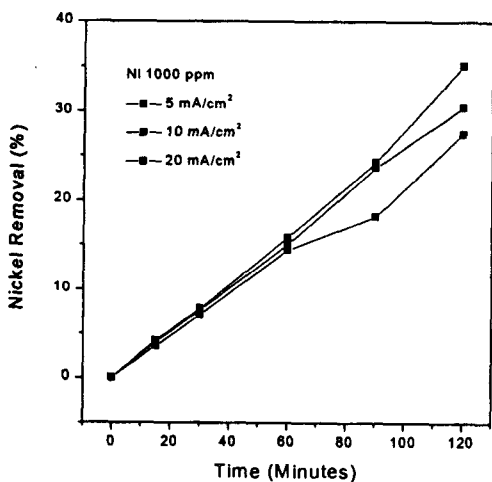
Fig. 4. Rate of Cu removal in dilute plating solution, (a) Cu 100ppm, (b) Cu 200ppm, (c) Cu 500ppm and (d) Cu 1000ppm.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Rate of Ni removal in dilute plating solution, (a) Ni 100ppm, (b) Ni 500ppm and (c) Ni 1000ppm.

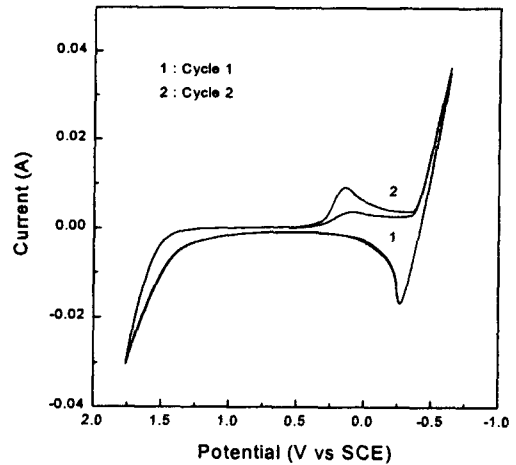
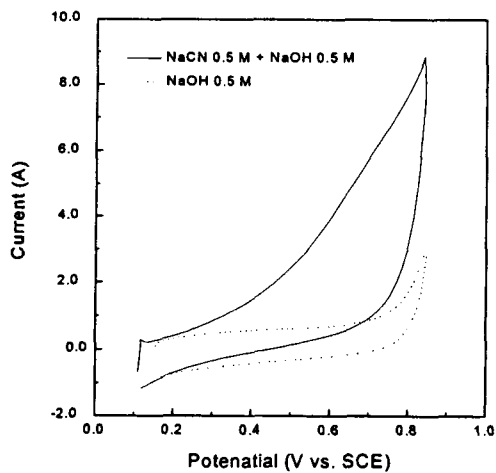


Fig. 6. Rate of Cu, Ni removal in mixed dilute plating solution.

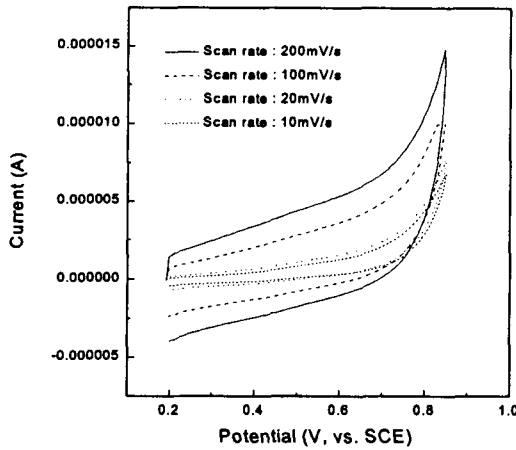
0.7 V (vs. SCE) 부근에서는 일종의 Shoulder 형태도 관찰된다.

한편 평행 판상형 전극 반응조를 사용한 유기물의 제거 실험은 양극 표면에서의 직접적인 산화를 이용한 방법과 양극 표면에서 염소 발생에 의한 간접적인 산화를 이용한 방법 모두를 실시하였다. 그 중에서 그림 8은 전자에 의한 결과를 그림 9는 후자에 의한 결과를 나타내었다. 직접적인 산화의 경우에 간접적인 산화의 경우에 비해 속도가 느려서 대체로 수 시간의 시간이 요구된다. 이 경우에 산화 속도는 전류와 용액 중 가성소다의 농도에 크게 영향을 받는데 2A 이상의 전류에서 경제적인 산화 속도를 가지며 가성소다의 농도가 증가함에 따라서 높은 반응 속도를 나타낸다. 따라서 가성소다가 시안의 산화 반응에 직접적으로 참여하는 것으로 보인다.

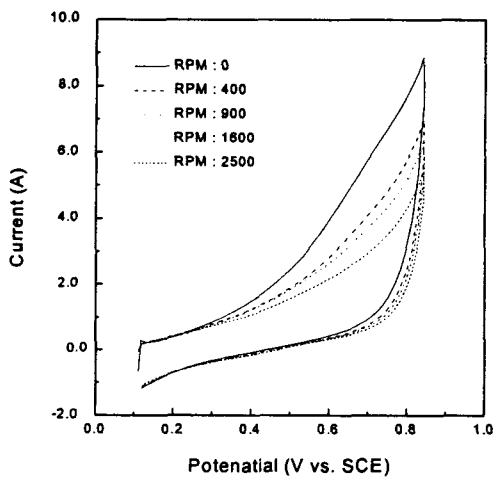
간접적인 산화의 경우에 동일한 시안 농도에서 직접적인 산화에 비해 매우 빠른 속도를 가지며 정상적인 시안 도금 폐수 농도인 수백 ppm까지는 1시간 내에 경제적으로 완전 분해가 가능한 것으로 나타났다. 이 경우에 있어서도 전류 밀도와 특히 첨가한 NaCl의 농도가 증가할수록 산화 속도는 더욱 급격히 증가한다. 그러나 그림 10에 나타나듯이 직접적인 산화의 경우와 달리 가성소다의 존재는 산화 속도를 오히려 감소시키는 결과를 가져오는데 이는 가성소다가 염소 발생 반응과 경쟁 반응인 산소 발생 반응을 유발시키기 때문으로 보인다. 한편 반응이 끝난 후 폐수 중의 염소 이



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Polarization curve for cyclic sweep voltammetry in alkaline cyanide solution, (a) addition of NaOH, (b) at different scan rate and (c) at different rpm.

온 농도가 문제가 되는 경우를 가정하면 시안이 완전히 분해된 후 어느 정도의 추가 반응으로 잔류 염소 이온을 제거할 수 있는 조건을 만드는 것도 바람직할 것으로 사료된다.

그림 11은 자유 시안이 아닌 실제 알칼리성 시안동 도금액을 250배 희석한 용액에 대한 실험 (3전극 : 1Pt Mesh+2SUS Plate) 결과이다. 이 경우에 동일한 농도의 자유 시안 용액에 비해 오히려 빠른 산화 속도가 관찰되는데 이는 동종의 존재와 관련지어 생각하는 것이 당연하다. 산화가 진행됨에 따라 염소에 의해 무색이었던 동 착이온이 분해되어 파란색을 거쳐 흑적갈색 산화물에 의한 혼탁액을 만드는데 이 과정에서 동 이온이 시안의 분해에 특정한 역할을 하는 것으로 사료된다.

그림 12는 도금 폐수 특히 무전해도금 폐수에서 COD의 주요 원인이 되는 유기산의 간접적인 산화 (3전극, 전자는 1Pt Plate+2 SUS Plate 후자는 1Pt Mesh+2 SUS Plate) 결과를 보여준다. 속도가 느린 양극에서의 직접적인 산화와 달리 희석액의 경우에 2-3시간 반응으로 COD의 완전 제거가 가능하며 실제 무전해도금액 농도와 유사한 진한 용액의 경우에도 5시간 만에 반 이상의 제거가 가능한 것으로 나타났다. 또한 공기 교반의 경우에 자석봉에 의한 교반보다 높은 제거율을 보인다.

4. 결 론

음극에서 중금속의 전기화학적 제거 실험 결과 수소 발생이 심각하지 않은 산성 동종의 경우에 매우 높은 제거율을 보여준다. 실험 결과에서 기술한 바와 같이 별로 높지 않은 전류 밀도에서 99% 이상의 제거율을 얻었다. 그러나 수소의 발생이 수반되는 니켈의 경우에 제거율이 떨어지며 특히 크롬의 경우에는 희석액에서 경제적으로 제거하는 것은 불가능한 것으로 보인다. Cyclic Sweep Voltammetry 및 평행 판상 실험 결과에서 모두 나타나 있듯이 혼합 폐수에서 동종의 선택적인 제거는 가능할 것으로 보인다. 니켈과 크롬의 분리도 어느 정도 가능한 하나 효율이 떨어지며 최종적으로 폐수중에 크롬이 남게 되므로 전해투석 장치와 같은 농축 공정에서 처리하는 것이 경제적인 것으로 판단된다.

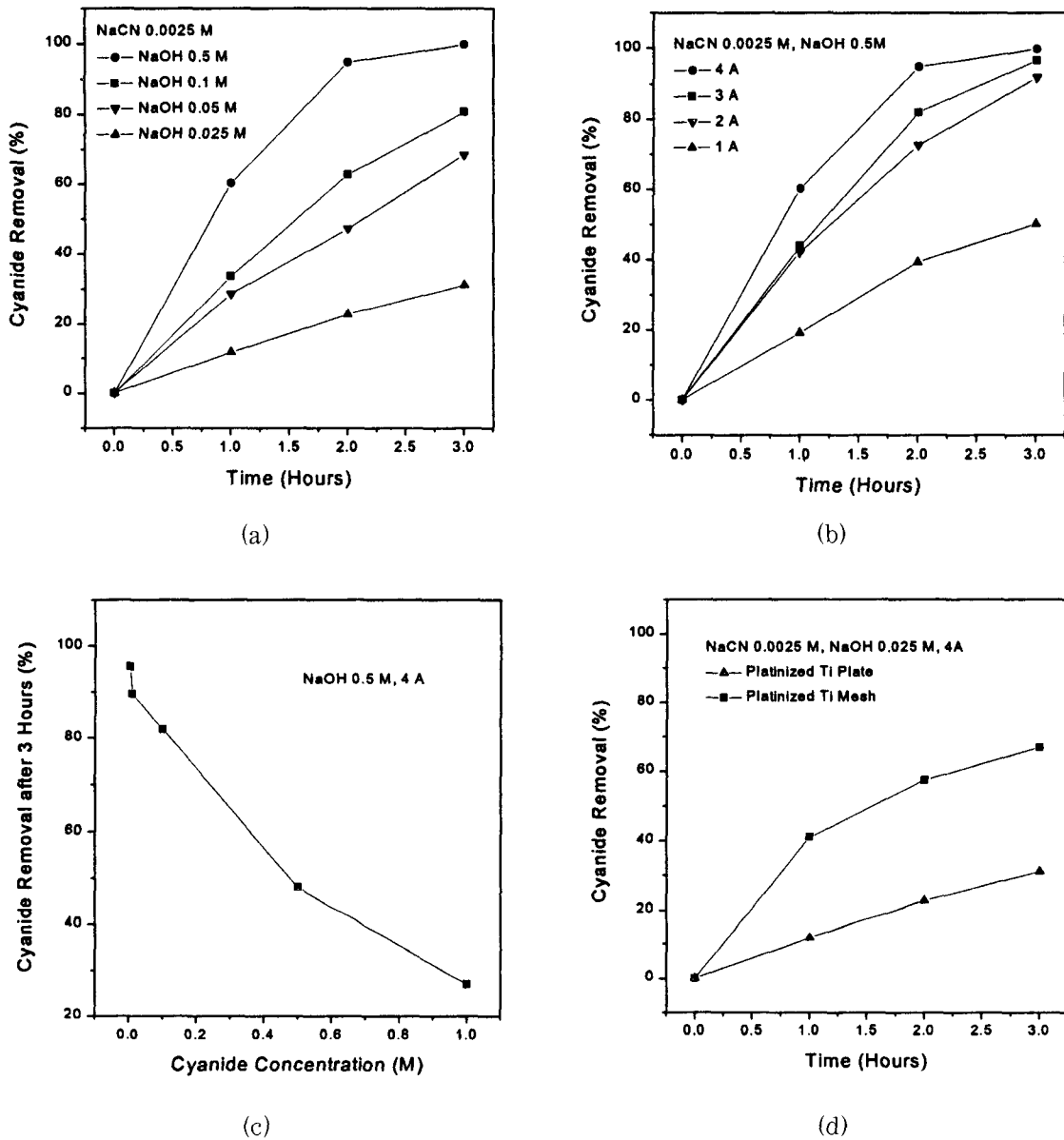
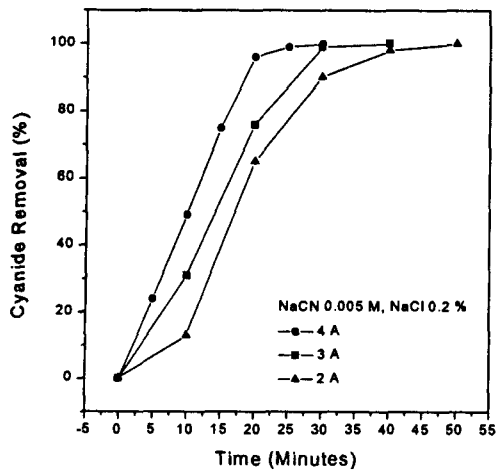


Fig. 8. Rate of cyanide removal by direct oxidation, (a) at different alkalinities, (b) at different current densities, (c) at different concentrations and (d) at different current densities.

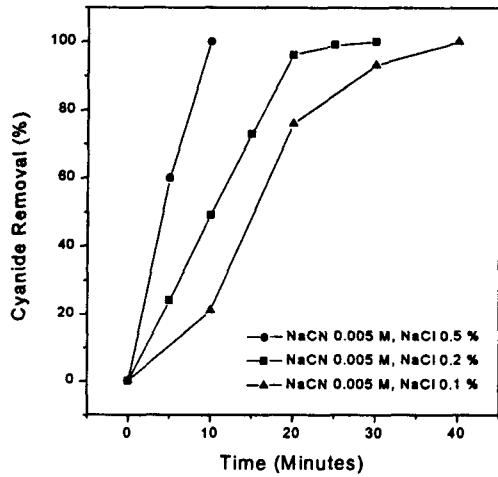
양극에서 시안의 전기화학적 산화 실험 결과는 매우 우수한 제거율을 보여준다. 특히 간접적인 산화의 경우에는 정상적인 시안 폐수 농도인 수백 ppm에서 수십분 내에 완전 산화가 가능하였다. 유기산의 경우에도 회석액의 경우에는 2-3시간 내에 완전 산화가 가능하였고 무전해도금액 정도 농폐액의 경우에도 5시간 내에 COD가 반 이상 감소하였다. 이 경우 지속적인 소금의 보충 및 공기 교반 사용 등으로 COD의 완전 제거도 가능할 것으로 예측된다.

전력 소모량 측면에서 볼 때 150 ppm 시안 폐

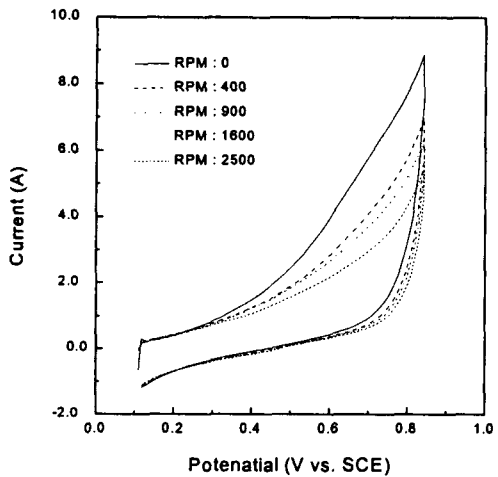
수 1톤을 간접적인 산화에 의해 완전 처리하는데 소모되는 전력은 5-10 kwh 정도로서 경제성 측면에서도 우수한 것으로 판단된다. 특히 예를 들어 시안동 폐수인 경우에 동이온 역시 음극의 전착물 또는 고형 산화물로 완전히 제거되므로 2중 제거 효과가 있다고 볼 수도 있다. 물론 이 경우에 고형물의 처리를 고려하여야 하나 대부분의 도금 폐수는 고형물이 혼합되어 있는 혼탁액이므로 이의 처리와 같은 맥락에서 이루어지면 될 것으로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Rate of cyanide removal by indirect oxidation, (a) at different current densities, (b) at different salinities with NaCN 0.005M and (c) at different salinities with NaCN 0.05M.

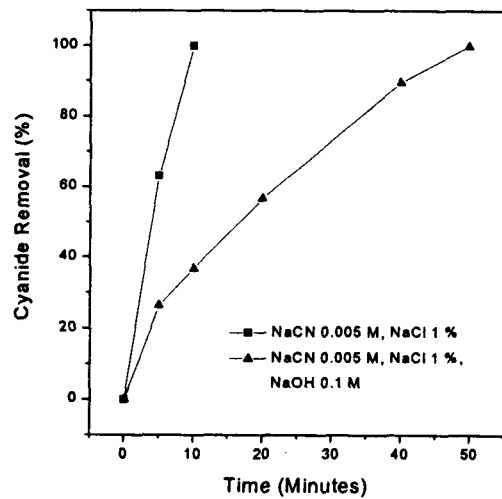


Fig. 10. Comparison of the rate of cyanide removal between the case of NaOH 0.1M addition and NaOH free.

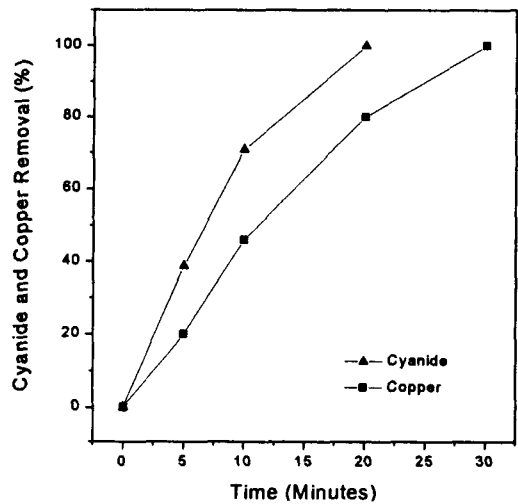


Fig. 11. Rate of cyanide and copper removal in the diluted real cyanide copper plating solution, (3 electrodes : 1Pt Mesh + 2SUS Plate).

REFERENCES

1. Gong-ye Yim, Pollution control for electroplating industry in Korea, 表面金屬工學會, (1985).
2. Hiroshi ogawa, PPM. 15 (5) (1984) 16.
3. Byung Ho NOW, 鍍金, 3 (1986) 31.
4. Kyoo Ok Cho, 廢水處理 實務技術, (1989)
5. 林 三郎, 化學經濟, 22 (1975) 77.
6. Y. tamamura et. als., J. Chem. Soc., dalton Trans, (1983)

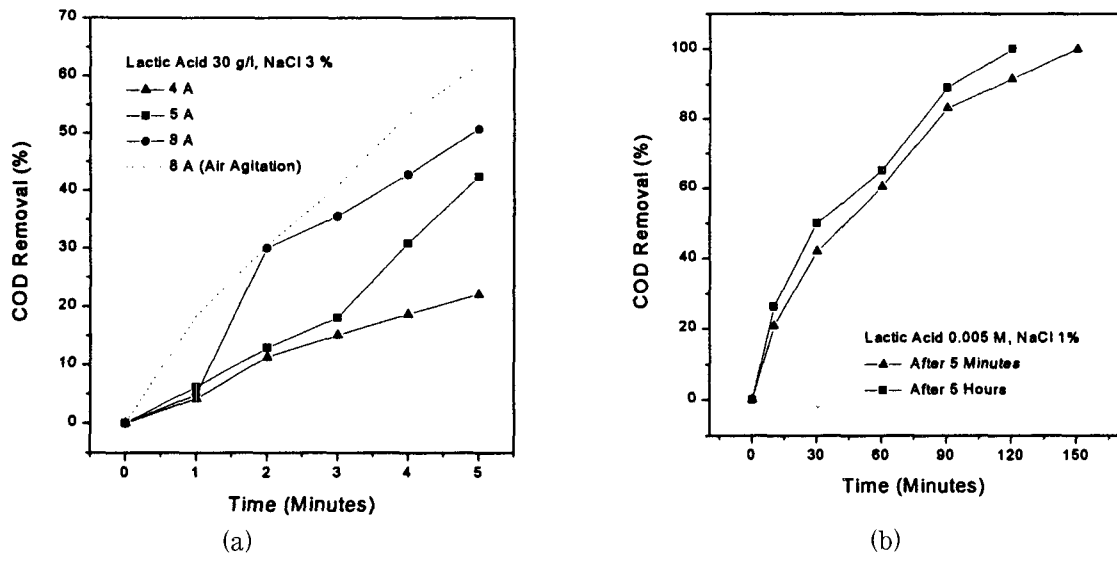


Fig. 12. Rate of COD removal at different current densities.