

당보

은 함유 폐수의 연속 순환 전해처리 시 유량변화가 회수 공정에 미치는 영향

정원주 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경학과

Effect of Flow Rate on the Continuous Cycling Electrolytic Treatment Process for Silver Ion Containing Wastewater

Won-Ju Chung · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 2 January 2007, Accepted 16 August 2007)

Abstract

The influence of flow rate has been investigated on the treatment efficiency of continuous cycling electrolytic process employing artificial and actual photographic wastewater which containing silver ion. For artificial wastewater, the treatment efficiency of process was found to rise ca. three times when the flow rate of wastewater was increased from 3 mL/min to 15 mL/min. The process efficiency was doubled under the same condition regarding actual wastewater. The effect of flow rate on the treatment efficiency was observed to be altered according to the metal ionic form and solution composition. The coefficient of mass transfer was estimated using model equation, which verified that the raised treatment efficiency at higher flow rate was due to the increased mobility of ionic species.

keywords : Coefficient of mass transfer, Cycling electrolytic treatment, Flow rate, Process efficiency

1. 서 론

산업 활동으로 인한 산업의 발달, 생활수준의 향상, 인구의 증가 및 인구의 도시 집중으로 산업폐수의 발생량은 지속적으로 증가하고 있으며 발생하는 폐수의 종류도 더욱 다양해지고 있다.

이에 따라 여러 공정으로부터 발생하는 각종 폐수의 처리뿐만 아니라 이에 함유된 폐기물의 양은 급격히 증가하고 있는 추세이다(Saeed et al., 2005). 이와 함께 이러한 폐기물에 각종 유용 성분이 포함되어 있는 경우도 많아 이를 적절한 방법으로 처리하고 회수하는 것은 폐수 처리 및 폐기물 감량에 의한 환경적 효과 뿐 아니라 자원을 재활용하는 면에 있어 경제적 이익 또한 발생시킬 수 있다(Andrade et al., 2005; Hischier et al., 2005).

일반적으로 산업공정에서 발생하는 폐수 중 중금속은 슬러지 침전, 매립, 흡착, 이온교환, 역삼투압법, 전기화학적 방법 등에 의해 처리되고 있다(Chern et al., 2005; Eom et al., 2005; Meena et al., 2005). 이 중 전기화학적 처리법인 전기분해는 다양한 종류의 용수 및 폐수의 외부에서 전기 에너지를 가하여 정화시키는 방법으로 그 이론은 오래전에 성립되었다. 전기화학 반응처리법은 전극과 용액의 계면에서 직접 전자수수반응인 전극반응이 일어남으로써 용수 및

폐수 중의 각종 불순물을 직접 처리하는 방법이다. 이와 같이 전기화학적 환원 반응을 이용한 폐수처리 방법은 화학적 처리법과는 달리 거의 화학약품을 사용하지 않기 때문에 배출수의 2차오염의 위험을 상당히 감소시키며 후처리가 간단하다(Hunsom et al., 2005). 그리고 전기화학적 환원법은 장치의 크기에 비하여 처리효율이 높으며 반응의 제어가 용이하고 기존의 처리법에 비해 처리비용을 감소시키는 이점이 있다(Jeffrey et al., 2000).

이에 본 연구에서는 은을 함유한 인공폐수와 실제 사진 폐수를 대상으로 폐수 처리의 한 과정인 연속 순환식 전기 화학적 환원법을 적용하여, 반응조에서의 유량 변화가 전해 반응 공정에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 그리고 고 농도 유기 및 무기약제를 포함하고 있는 실제 사진폐수에서 회수하고자 하는 은의 물질 전달 반응을 살펴보고, 유량변화에 따른 반응조에서의 은의 회수 특성을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 은 함유 인공폐수로서 silver nitrate (AgNO₃, 99.9% pure, KOJIMA CHEMICALS CO.)를 증류수에 용해하여 1000 ppm의 농도로 조제하여 준비하였다. 또한 폐수 처리업체로부터 입수한 실제 사진폐수는 간단한 여과과정을 거친 후, AAS(AlytikjenaAG Co., AAS vario 6)를 사용하여 은의 농도를 분석하였다. 실제 사진폐수는 현상 및

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

정착단계별 혹은 발생업소별로 때에 따라 조성과 성분이 차이가 나게 되며, 본 연구에서 사용된 사진폐수에는 약 5.5 g/L의 다량의 은을 비롯하여 나트륨, 칼륨, 알루미늄 및 여러 금속 성분들이 함유되어 있는 것으로 조사되었다. 준비된 두 폐수에서의 은 회수를 위한 처리는 연속적인 전기화학적 환원방법으로 적용하였다. 적용된 연속 순환식 전해 장치는 Fig. 1과 같으며, 실험 장치는 폐수가 담긴 수조, 연동펌프, 전해환원 반응조, 전원 공급장치 등 크게 4개의 서브그룹으로 구성되었다. 적용한 전극은 1 × 5 cm, 두께 0.5 mm의 stainless steel 전극을 양극과 음극으로 사용하였다. 이 전극은 4 cm 깊이로 반응조에 투입되었고, 전체 처리 대상 폐수의 양은 500 mL이며, 전해환원 반응조의 용량은 260 mL이었다. 전력공급은 최대전압 20 V, 전류 20 A의 직류전원을 사용하여 전압기를 조절하여 필요한 전류 밀도에 따른 전류를 공급하였다. 또한 본 연구에 적용된 전해 반응조의 용량이 작음을 감안하여 저속펌프를 사용하였으며, 이 펌프를 통해서 유량을 조절하여 폐수를 연속적으로 순환시키면서 전해시간에 따른 폐수 중의 은 이온의 제거 정도를 확인하였다. 연속 공정에서 폐수의 유량에 따른 제거 특성을 평가하기 위하여 3, 6, 9, 12, 그리고 15 mL/min으로 달리하여 제거효율을 검토하였다.

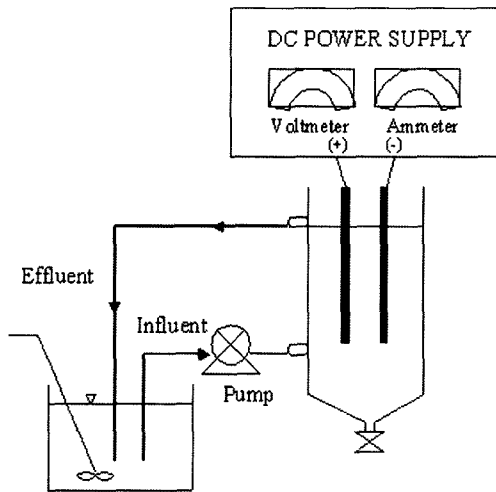


Fig. 1. Schematic diagram of continuous system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유량 변화에 따른 인공폐수에서의 은 제거 특성

유량에 따른 제거 특성을 살펴보기 위하여 초기 농도 1000 ppm인 은 함유 인공폐수에 앞서 연구된 순환식 전해 공정에서 농도별로 검토 결과, 전반적으로 높은 효율을 보였던 6 V를 적용하여 제거 양상을 고찰해 보았다. Fig. 2를 살펴보면 유량이 증가함에 따라 제거효율이 점점 증가하여 전해시간 120분에서 유량이 3 mL/min일 때의 제거효율과 15 mL/min일 때의 제거효율을 비교 시 약 3배 정도 높은 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 유량이 증가함에 따라 환원에 의한 금속이온의 제거가 더 효과적이라는 것은 처리 시스템이 mass transport control에 영향을 받는 것

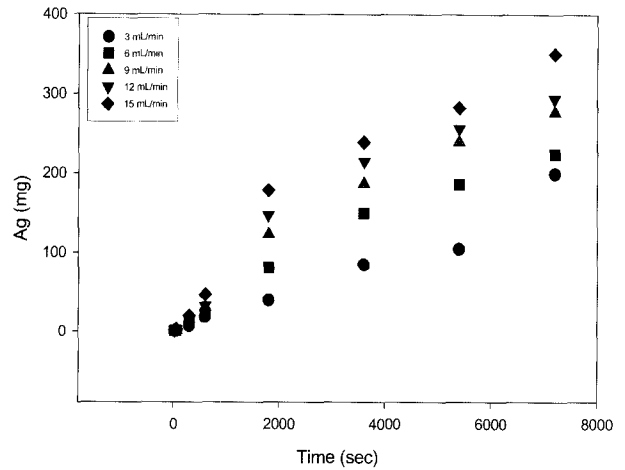


Fig. 2. Changes of the electrolyzed amount of silver from artificial wastewater according to the electrolysis time for different flow rates (initial conc. : 1000 ppm Ag⁺, applied potential : 6 V).

을 입증하는 것이다(Marco et al., 1999).

연속 순환식 공정과 같은 전기화학적 시스템의 mass transport control에 대한 모델링은 먼저 식 (1)을 이용하여 시간과 농도변화에 따른 함수인 식 (2)를 계산할 수 있다. 그리고 식 (2)를 이용해서 전해 시간과 그 시간에서의 인공폐수의 농도 감소에 의한 물질전달계수를 산출할 수 있다(Bard et al., 1980).

$$C_t = C_o \exp\left[\frac{-V_e k_m A_e t}{V_T}\right] \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = \left[\frac{-V_e k_m A_e}{V_T}\right]t \quad (2)$$

여기서 C_t 와 C_o 는 전해 시간에서의 은의 농도와 초기 은의 농도이며, V_T 는 반응조와 저장조의 총 부피, V_e 는 음극의 부피, A_e 는 전극의 반응 표면적이고, k_m 은 물질전달 계수이다. 본 전해 반응에서 V_T 는 500 mL, V_e 는 0.25 cm³, 그리고 A_e 는 8.45 cm²이며, 이와 함께 식 (2)에서와 같이 전해 시간과 초기농도에 대한 시간에서의 농도와의 관계에 의해 구한 물질전달계수인 k_m 의 값은 유량이 3, 6, 9, 12, 그리고 15 mL/min으로 증가할 때 그 값이 0.0102, 0.0202, 0.0274, 0.0303, 0.0412 (cm² · sec)⁻¹로 산출되었다 (Fig. 3). 이는 물질전달계수의 값을 나타낸 것으로 유량이 증가함에 따라 물질의 이동 속도가 점차 증가하여 전해 제거율을 높이는 것을 알 수 있었다.

3.2. 실제 사진폐수에서의 전해 특성

고농도의 유기 및 무기약제를 포함하고 있는 사진폐수에서 순환식 전해공정을 적용하여 은을 회수함에 있어, 유량 변화가 회수 공정에 미치는 영향을 살펴보았다. 먼저 실제 사진폐수 중 은의 농도를 분석하여 5543 ppm임을 파악하였으며, 고농도 및 고전압에서의 전해 반응 시에는 stain-

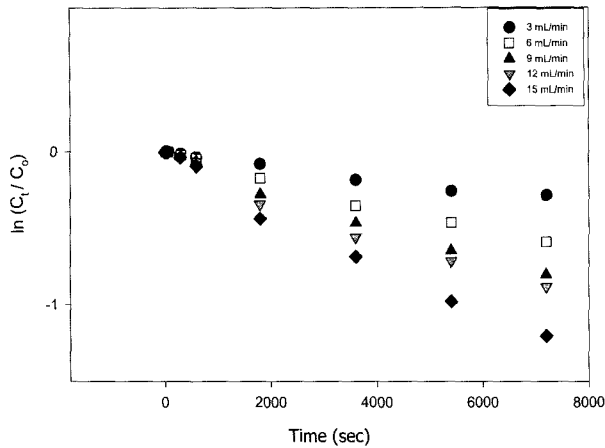


Fig. 3. Logarithm of normalized silver concentrations against electrolysis time (initial conc. : 1000 ppm Ag^+ , applied potential : 6 V).

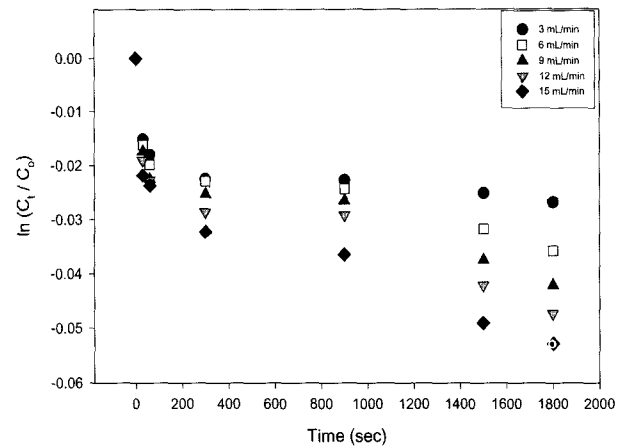


Fig. 5. Logarithm of normalized silver concentrations against electrolysis time (initial conc. : 5543 ppm Ag, applied potential : 4 V).

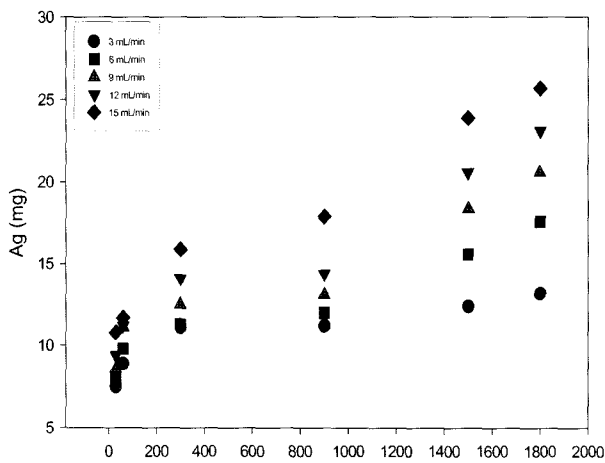


Fig. 4. Changes of the electrolyzed amount of silver from actual photographic wastewater according to the electrolysis time for different flow rates (initial conc. : 5543 ppm Ag, applied potential : 4 V).

less steel 전극의 dissolution을 확인하였다. 이는 전해반응에서 적용된 전압이 증가할수록 폐수 중의 물 분해가 진행되어 이에 전력이 소모되면서 전해채취의 효율이 감소하기 때문으로 판단한 바(정 등, 2006), 사진폐수의 전해반응에서의 적용 전압범위에 적합한 4 V를 적용하여 유량 변화에 따른 제거 양상을 고찰해 보았다. Fig. 4와 같이 유량이 증가함에 따라 제거효율이 점점 증가하여 전해시간 120분에서 유량이 15 mL/min일 때의 제거효율이 3 mL/min일 때의 제거효율과 비교 시 약 2배 정도 높은 것을 관찰할 수 있었다. 인공폐수에서와 마찬가지로 유량이 증가함에 따라 환원에 의한 금속 이온의 제거양상이 더 효과적이라는 것을 입증하였다.

위의 식 (2)에서와 같이 전해 시간과 초기 농도에 대한 시간에서의 농도와의 관계에 의해 구한 물질전달계수 k_m 의 값을 계산해 본 결과, 유량이 3, 6, 9, 12, 그리고 15 mL/min로 증가할 때 그 값은 0.0017, 0.0031, 0.0037, 0.0043, 0.0050 ($cm^2 \cdot sec$)⁻¹로 산출되었다(Fig. 5). 이렇게 물질전달계수의 값을 파악하여, 반응조에서 유량의 증가가

물질의 이동 속도를 증가시키고 또한 이로 인하여 점차적으로 전해반응의 효율을 높임을 확인하였다.

전기화학적 환원법에 의한 은 함유 폐수의 처리 시 수증은 이온의 전기분해 과정은 물질전달반응이 일어나며 이는 대류, 전위차에 의한 이동, 확산을 통해 이루어진다. 인공폐수 및 실제 사진폐수 속의 은 이온이 전극에 석출되는 과정은 Fig. 6과 같다. 인공폐수 속의 은 이온은 대류에 의한 물질전달을 거쳐 확산으로의 전달이 이루어진다. 전극반응 내에서 물질 전달을 일으키는 가장 중요한 요소이며, 전체 반응의 속도를 결정하는 확산단계를 거쳐 전극표면에 회수된다. 그러나 실제 사진폐수의 경우에는 은의 존재형태가 대부분 순수 은 이온이 아닌 황화합물 형태, 즉 $Ag_2(S_2O_3)_2$ 와 같은 착화합물로 존재하기 때문에 통상적인 금속의 전기분해와는 다른 특성을 보였다. 또한 고농도의 유기 및 무기 약제를 포함하고 있는 사진폐수의 경우에는 전압이 증가할수록 황화반응으로 인한 Ag_2S 의 전착이 증가하여 은 회수율이 낮아지는 것으로 예상되었다.

인공폐수에서보다 실제 사진폐수의 경우 동일한 조건에서 전해채취 속도가 감소함을 확인하였는데, 이는 사진폐수의 경우 그 속에 존재하는 이온이 화합물 형태로 존재하여 그 크기가 더 크며 또한, 전착을 방해하는 다른 성분들의 존재가 전해효율을 감소시키는 것으로 판단된다. 게다가, 유량이 증가할수록 전극에 채취되는 속도가 증가하는 것을 확인하였는데, 이는 유량이 증가할수록 mass transfer가 증가하여 전극에 흡착되는 양이 증가하기 때문이며, 또한 교반 정도가 증가하면서 diffusion film의 두께가 감소하여 채취 속도가 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결론

은을 함유한 인공폐수와 실제 사진폐수를 대상으로 폐수 처리의 한 과정인 연속 순환식 전기화학적 환원법을 적용하여, 반응조에서의 유량 변화가 전해 반응 공정에 미치는 영향을 조사해 본 결과, 인공폐수와 실제 사진폐수에서 모

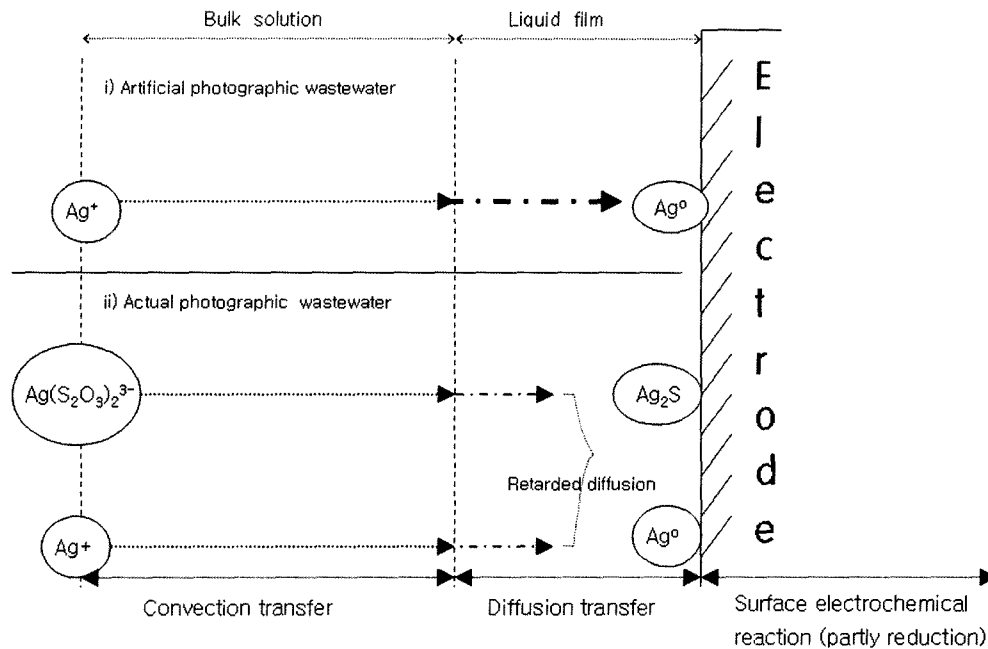


Fig. 6. Scheme of the electrowinning of Ag for artificial and actual photographic wastewater.

두 유량을 3, 6, 9, 12, 그리고 15 mL/min으로 증가함에 따라 반응조에서의 전해 효율이 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 유량이 증가함에 따라 환원에 의한 금속이온의 제거가 더 효과적이라는 것으로, 처리 시스템인 mass transfer control에 영향을 받는다는 것을 입증하였다. 또한, 물질전달계수의 값을 산출하여, 반응조에서 유량의 증가가 물질의 이동 속도를 증가시키고 또한 이로 인하여 점차적으로 전해반응의 효율을 높임을 확인하였다.

사 사

본 연구는 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 정원주, 김동수, 이화영, 은의 전해채취 및 전해정련을 통한 사진폐액의 처리에 관한 연구, *한국물환경학회지*, **22**(4), pp. 658-665 (2006).
- Andrade, L. H., Vitta, P. B. D., Utsunomiya, R. S., Schoenlein-Crusius, I. H., Porto, A. L. M. and Comasseto, J. V., Bio-recycling of Hexanes from Laboratory Waste Mixtures of Hexanes and Ethyl Acetate by Ester Bio-transformation: A Green Alternative Process, *Appl. Catalysis*, **59**, pp. 197-203 (2005).
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, pp. 398-404 (1980).
- Chern, J. M., Lee, I. H. and Wang, Y. J., Extraction Kinetics

of Heavy Metal-Containing Sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **123**, pp. 112-119 (2005).

- Eom, T. H., Lee, C. H., Kim, J. H. and Lee, C. H., Development of an Ion Exchange System for Plating Wastewater Treatment, *Desalination*, **180**, pp. 163-172 (2005).
- Hischier, R., Wager, P. and Gaughhofer, J., Does WEEE Recycling Make Sense from an Environmental Perspective? The Environmental Impacts of the Swiss Take-back and Recycling Systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), *Environ. Impact Assessment Review*, **25**, pp. 525-539 (2005).
- Hunsom, H., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Vergnes, H. and Duverneuil, P., Electrochemical Treatment of Heavy Metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from Industrial Effluent and Modeling of Copper Reduction, *Water Research*, **39**, pp. 610-616 (2005).
- Jeffrey, M. I., Choo, W. L. and Breuer, P. L., The Effect of Additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process, *Minerals Engineering*, **13**, pp. 1231-1241 (2000).
- Marco, P., Carlo, S. and Giacomo, C., Electrochemical Remediation of Copper(II) from an Industrial Effluent Part II: Three-dimensional from Electrodes, *Resource. Conservation and Recycling*, **27**, pp. 299-307 (1999).
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. and Nagar, P. N., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions using Carbons Aerogel as an Adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **122**, pp. 161-170 (2005).
- Saeed, A., Akhter, M. W. and Iqbal, M., Removal and Recovery of Heavy Metals from Aqueous Solution using Papaya Wood as a New Biosorbent, *Separation and Purification Technology*, **45**, pp. 25-31 (2005).