

# 도금폐수중의 유가성분 재활용 기술개발

이창환, 이철호, 이항수  
공주대학교 화학공학부

## A development of the recycling technology of valuable components in the electroplating waste water

Chang-Hwan, Lee Choul-Ho, Lee and Hang-Soo, Lee  
Department of Chemical Engineering, Kongju National University  
182, Shinkwan-dong, Kongju, Korea, 301-712

### 1. 서론

도금공업은 소재산업에 있어서 최종 마무리 공정으로 주 용도는 장식품 외에 내구성, 내식성 등의 기능성 증가에 사용되고 그 쓰임이 다양하다. 그러나 공정특성상 유해한 유기 및 중금속 이온을 포함한 폐수를 배출하게 되어, 인체 및 생태계에 매우 심각한 영향을 주고 있다. 하지만 배출된 폐수를 처리하여 용수로 재사용 하거나 도금 수세수에 포함된 유가금속을 회수하여 재사용할 경우, 경제적인 이점을 얻을 수 있어 현재 도금 수세수의 처리와 재활용에 대한 관심이 모아지고 있다. 국내의 경우, 일반적인 도금폐수의 처리방법은 침전법(precipitation), 증발법(evaporation), 전기투석법(electrodialysis), 역삼투압법(reverse osmosis), 이온교환법(ion-exchange), 나노여과법(nanofiltration) 등의 방법을 사용하고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 처리방법 중, 침전법은 사용되는 약품의 양이 많고, 다량의 슬러지가 발생하여 이를 처리하기 위한 부대비용이 필요하게 된다. 또한 발생한 슬러지는 제2의 오염원이 될 수 있는 단점이 있다. 증발법은 증발과정에서 광택제를 포함한 용해된 모든 물질이 함께 회수되어 재활용이 어려운 점과 증발농축을 위한 에너지의 소모가 많기 때문에 운전비용이 매우 높다는 단점이 있다. 전기투석법은 이온교환막을 이용하여 선택적으로 분리하는 방법으로 상대적으로 많은 양의 처리가 가능하나 이온교환막이 고가여서 초기 장치비용이 매우 높다는 단점이 있다. 역삼투압법은 수세수를 반투과막에 통과시켜 용해된 모든 물질을 제거하는 방법으로 많은 양을 처리할 수 있으나, 운전시 높은 압력하에서의 운전으로 인한 막의 수명이 감소하며 운전비용이 매우 높다는 단점이 있다. 이에 반해, 이온교환법은 대부분의 도금 공정에서 발생하는 저농도의 도금 폐수에서는 높은 회수율을 보이나, 무전해도금과 같은 일부의 도금 공정의 경우, 사용하는 도금원액의 농도가 매우 높기 때문에 발생하는 폐수의 농도가 고농도이기 때문에, 이러한 고농도의 폐수의 처리에서는 다량의 염이 발생하여 제2의 부산물이 발생하는 단점이 있기도한다.<sup>2), 3), 4), 5)</sup>

일반적인 전해도금공정에서의 이온교환법에 의해 농축된 도금회수액의 재사용은 가능하나, 이러한 공정으로 인해 발생하는 폐수의 처리를 위한 추가공정이 요구되어진다. 이러한 폐수의 처리를 통하여 산을 회수하여 공정에 재사용하며, 산을 제거한 물은 다시 공정수로서 재활용하게 되어 배출되는 폐수의 양을 최소화하는 공정의 개발이 요구되어졌다. 따라서 본 연구에서는 전해니켈 도금공정에서 발생하는 수세액으로부터 니켈염을 회수하여 도금공정에 재활용하고 이때 발생한 폐산 및 폐수의 재활용 및 처리를 위한 방법으로서 막을 이용한 처리방법의 적용을 시험하였다. 일반적인 방법들 보다 단점이 적고, 경제적인 막을 통한 이온

교환시스템에서 발생하는 폐산 및 폐수의 처리와 니켈도금 수세수를 직접 처리하여 이온교환시스템의 보완시스템으로의 적용에 대한 타당성 및 회수된 니켈염의 재이용함에 있어 최적의 조건을 찾는 데 본 연구 목적을 두고 있다.

## 2. 실험방법 및 장치

### 2.1. 이온교환시스템(Ion exchange system)

니켈도금수세수로부터 니켈이온을 회수하기 위해 강산성양이온교환수지로 채워진 NRU (Nickel Recovery Unit)와 흡착된 니켈을 재생하기 위하여 사용하는 황산으로 인한 산성의 재생액을 도금조에 사용할 수 있는 pH 3.0이상으로 회복시키기 위한 ARU (Acid Retardation Unit)로 구성되어 있다. 본 실험은 총 9개의 스텝으로 구성되어 1~3스텝은 수세수의 공급이 이루어져 니켈이온의 흡착이 일어나고, 4~7스텝은 흡착된 니켈이온을 2N 황산을 이용하여 재생하고 Acid retardation을 이용한 재생액의 pH를 회복시키는 공정이기도 하다. 나머지 8~9스텝은 제산작용에 사용된 ARU의 초순수에 의한 세척과정으로 구분된다. 이온교환시스템의 최적화와 자동화를 위해 수세액의 농도, 스텝별 운전시간, 황산의 농도 그리고 컬럼의 세척 시간등의 변수를 실험하였다. 최적화된 변수를 이용하여 scale up하여 상용화 장치를 개발하였다.

### 2.2. 나노여과법(Nanofiltration)

본 연구의 나노여과막을 위한 실험에 사용된 분리막모듈은 나선형(Spiral wound type)이며 분리막은 Osmonics Inc.(USA)의 DK4040C 모델을 이용하였다. 사용된 분리막의 유효막면적은 9.07m<sup>2</sup>, 길이는 1,016mm, 지름은 101.1mm이고, 막을 구성한 재질은 Polysulfone으로 100 psig에서의 MgSO<sub>4</sub>에 대한 배제율은 약 98%이다.

도금공정에서 발생한 수세수의 나노여과막 직접 처리에 대한 적용실험을 위해, 이온교환시스템에서 이용된 광택니켈도금액의 조성과 농도를 유사하게 제조하여 실험에 이용하였다. 모델 수세액은 니켈이온농도를 3,000ppm정도로 제조하였으며, 이온교환시스템에서 배출되는 니켈이온을 함유한 폐산 및 처리수의 처리의 대한 성능을 평가하기 위하여 황산을 소량 첨가하여, pH를 약 2.2정도의 산성의 상태로 제조하였다.

나노여과막에 의한 이온회수 최적 운전조건을 찾기 위하여, 운전압력을 18 ~ 23kgf/cm<sup>2</sup>로 조절하여 압력에 따른 배제율, 회수율을 측정하였다. 또한 시간에 따른 농도 변화가 일어나지 않도록 하기 위해 투과수와 농축수를 모두 유입수조에 되돌리는 closed-loop 방식으로 운전하였다.

### 2.3. 역삼투압법(Reverse Osmosis)

역삼투압막을 위한 실험에 분리막은 GEWATER Co.(USA)의 AG4040F모델을 사용하였으며, 유효막 면적은 8.36m<sup>2</sup>이다. 막의 재질은 Polyamide로서 200psig의 운전압력 하에서 1,000ppm의 NaCl을 99.5%의 배제효율을 가지고 있다.

폐산처리의 역삼투압막의 적용에 대한 실험을 위해 이온교환시스템으로부터 발생하는 폐산의 pH인 1.5를 기준으로 하여 실험실에서 황산수용액을 제조하여 실험에 이용하였다. 역삼투압막에서의 운전압력에 대한 회수율과 배제율을 평가하기 위하여, 일정한 농도의 희석된 황산수용액을 22~25 kgf/cm<sup>2</sup>사이의 압력으로 공급하고 이에 대한 특성을 파악하기 위해 정

상상태에 이를 때까지 일정한 압력으로 운전하여 시료를 채취하여 분석에 이용하였다.

수집된 시료의 니켈과 황산염의 농도는 ICP-AES(OPTIMA2000DV, PerkinElmer) 장비를 이용하여 분석하고 환산하여 평가하였다. 황산의 농도측정을 자료의 보조자료로서 EC Meter(Model 420A, Orion)와 pH meter(Model 120A, Orion)를 이용하여 전기전도도와 수소이온농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이온교환시스템(Ion exchange system)

이온교환에 의한 도금 수세수내의 유가금속을 회수실험에서는 이온교환시스템을 최적인 운전조건으로 자동화 하여 광택니켈수세수의 처리를 처리하여 pH 3.0이상, 30 g-Ni/L이상의 니켈이온이 농축액을 회수하였다. 이러한 이온교환시스템을 통해 도금수세수 중의 니켈염을 90%이상 회수하고 폐수의 발생량을 80%이상 저감할 수 있었다. 또한 이온교환시스템을 scale up하고 자동화하여 도금수세수로부터 10ton/yr의 니켈염을 회수할 수 있는 상용화시스템을 개발하였다. 하지만 NRU 및 ARU 각각의 재생과정으로 인해 발생하는 폐산 및 니켈이온함유 폐수가 발생하는 단점이 있다.

#### 3.2. 나노여과법(Nanofiltration)

압력증가에 따른 Flux의 증가는 음이온과 막과의 정전기적 반발력을 감소시키므로 음이온의 배제를 감소시키게 된다. 따라서 압력이 증가하면 투과수의 농도가 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 운전압력의 변화에 따른 배제효율은 거의 변화 없이 99%이상의 높은 배제효율을 나타낸다. 본 실험의 목적은 이온교환시스템에서 배출되는 폐산과 니켈이온을 함유한 폐수를 재처리하여 재사용하는데 있으므로, 투과량을 기준으로 하여 실험의 결과를 평가하였다(Fig. 1).

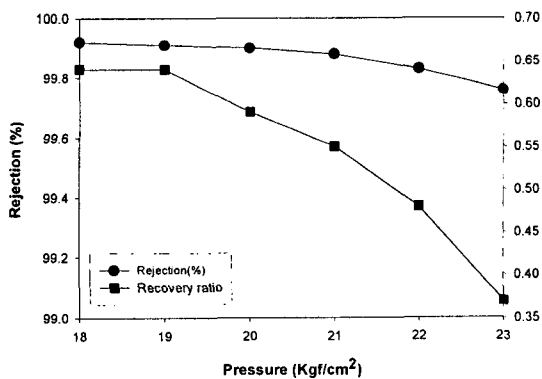


Fig. 1 Rejection and recovery at different pressure(Nanofiltration).

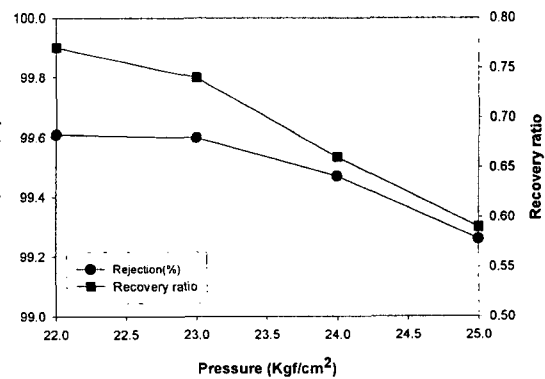


Fig. 2 Rejection and recovery at different pressure(Reverse osmosis).

회수율은 용질의 공급유속에 대한 농축액내의 용질유속의 비로서 정의될 수 있으며, 운전

압력이 증가함에 따라 투과량이 증가하여 농축수의 양이 상대적으로 감소하기 때문에 회수율은 감소하는 양상을 나타내고 있다(Fig. 1). 따라서 이온교환시스템에서 배출되는 니켈이온 함유 폐수의 처리에 적합할 것으로 판단되어지며, 배제율은 거의 99%이상으로 좋은 효율을 나타내고 있어, 투과수의 처리량 및 운전압력에 의하여 판단이 가능하므로 18.7m<sup>3</sup>/day 정도의 처리량을 나타내고 99.9%의 배제율을 나타내는 20kgf/cm<sup>2</sup>의 운전압력이 적당할 것으로 판단된다. 처리된 투과수는 니켈이온을 거의 함유하고 있지 않기 때문에, 다시 이온교환시스템에 이용하기 위한 초순수제조장치로의 투입이 가능하다. 단 수소이온에 대한 배제 효과가 낮아 강한 산성영역의 폐수에 대한 직접처리에 대한 적용은 어려울 것으로 판단된다.

### 3.2. 역삼투압법(Reverse Osmosis)

역삼투압막을 이용한 실험에서는 Fig. 2에서와 같이 운전압력이 변화에 따른 배제율은 약간 감소하는 경향을 보이나 각 압력에 따른 배제율의 변이는 미미하여 거의 일정한 것으로 볼 수 있다. 따라서 운전압력조건에 따른 배제율이 99%이상으로 대부분의 이온이 배제되어, 투과수의 pH가 증가되어 이온교환시스템에서의 재활용을 위한 후공정에 직접 투입이 가능할 것으로 판단된다.

운전압력에 따른 농축수의 회수율의 변화는 Fig.2와 같이 운전 압력을 22kgf/cm<sup>2</sup>에서 25kgf/cm<sup>2</sup>까지 증가함에 따라 약 10%정도 감소하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 나권형 실험에서 배제유량이 고정되어 있으므로 압력이 증가되면 공급액의 유량이 커지게 되어 상대적으로 회수율은 감소하게 되는 것이다.

역삼투압막의 처리를 통해 후공정에 투입될 수 투과수에 대한 적정운전압력조건은 이온에 대한 배제율은 거의 일정하기 때문에, 농축수의 회수율 및 투과수의 하루 처리량으로 종합하여 판단이 가능하다. 결과적으로 23kgf/cm<sup>2</sup>의 운전압력조건에서 운전되는 경우, 약 99.6%의 배제율로서 농축수 74%의 양을 회수할 수 있으며, 투과수는 약 10.7m<sup>3</sup>/day로서 생산이 가능한 것으로 판단되었다. 따라서 본 실험을 통하여 역삼투압법에 의한 이온교환시스템으로부터 발생한 폐산처리에 대한 적용이 가능할 것으로 보이며, 처리된 농축수는 이온교환시스템의 니켈염회수공정에 이용되는 황산용액의 제조에 이용가능하며, 대부분의 이온이 배제된 투과수는 초순수제조장치로 공급되어 이온교환시스템 및 도금공정수로서 재활용이 가능하다. 단, 니켈이온을 함유한 폐수에 대한 역삼투압법의 적용실험이 추가되어야 할 것이다.

## 4. 결론

이온교환에 의한 도금 수세수내의 니켈금속을 회수실험에서는 약 500~3000ppm의 농도를 가진 도금수세수의 처리를 처리하여 pH 3.0이상, 30 g-Ni/L이상의 니켈이온이 농축액을 생성하였다. 이러한 이온교환시스템을 통해 도금수세수 중의 니켈염을 90%이상 회수하고 폐수의 발생량을 80%이상 저감할 수 있었다. 또한 이온교환시스템을 scale up하여 도금수세수로부터 10ton/yr의 니켈염을 회수할 수 있는 상용화시스템을 개발하였다.

나노여과막을 이용한 여과법을 이용한 이온교환시스템에서 배출되는 니켈이온 함유 폐수의 처리에 이용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 운전조건은 99.9%의 배제효율을 보이고, 18.7m<sup>3</sup>/day 정도의 처리가 가능한 20 kgf/cm<sup>2</sup>의 운전압력이 적당한 것으로 판단된다. 나노여과막의 투과수는 초순수제조장치를 거쳐 공정에 재사용될 수 있으며, 농축수는 이온교환시스템의 수세수 공급조로 첨가되어 다시 니켈염이 회수될 수 있을 것이다. 단 나노여과법의 적용은

수소이온에 대한 배제율이 낮기 때문에 강한 산성용액에 대한 처리는 추가실험을 통해 고려되어야 할 것으로 판단된다.

역삼투압법에 의한 이온교환시스템에서 배출된 폐산의 처리는 23kgf/cm<sup>2</sup>의 운전압력으로 처리하여 99.6%의 배제율을 보이고, 투과수는 약 10.7m<sup>3</sup>/day정도를 생산할 수 있는 것으로 판단되었다. 따라서 역삼투압법에 의한 이온교환시스템으로부터 발생한 폐산처리에서 농축수는 이온교환시스템중의 니켈염회수공정에 이용되는 황산용액의 회수에 이용가능하며, 대부분의 이온이 배제된 투과수는 초순수제조장치로 공급되어 이온교환시스템 및 도금공정수로서 재활용이 가능하다. 단, 니켈이온을 함유한 폐수에 대한 역삼투압법의 적용실험이 추가되어야 할 것이다.

도금공정에서 배출되는 수세수의 유가금속에 대한 처리방법 중, 본 연구의 실험결과, 비용 및 처리 후의 재활용의 가능성에 대한 종합적인 판단을 고려할 때, 이온교환에 의한 처리방법이 적합할 것으로 판단되며, 나노여과막을 이용한 막분리법도 유가금속 및 폐수의 처리에 유용할 것으로 판단되어진다. 하지만 분리막에 의한 처리방법은 그 자체로서는 유가금속의 재활용면에서만 고려할 때는 농축수의 농도가 직접 재활용에 이용하기에는 다소 낮은 농축도를 보이고 있어, 여러 단계의 분리막을 거쳐야하는 단점이 있으며, 그에 따른 운전비용의 증가 또한 고려할 사항으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 실시한 이온교환시스템으로부터 배출되는 폐산 및 유가금속을 함유한 폐수에 대한 보조처리의 방법으로서의 나노여과막 및 역삼투압막의 적용이 적절할 것으로 판단된다.

## 감사

본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터의 자원에 의한 것입니다.

## 참고 문헌

1. 이정현, *이온교환법을 이용한 도금폐수의 처리*, 석사학위논문, 아주대학교, 1989
2. 엄태형, *이온교환에 의한 니켈 이온의 회수 및 제산 성능에 관한 연구*, 석사학위논문, 공주대학교, 2003
3. Bhattacharyya, D., Williams, M. E., Ray. R. J. and McCray, S. B., *Reverse Osmosis. Membrane handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
4. Ratanatamskul, C., Yamamoto, K., Urase, T. and Ohgaki, S., "Effect of Operation on Rejection of Anionic Pollutants in Water Environment by Nanofiltration Especially in Very Low Pressure Range." Proceedings of LAWQ 18th Biennial International Conference, Singapore, 323~330, 1996
5. 송경근, 안규홍, 차호영, 박은수, 염익태, *저압 나노여과에 의한 니켈도금 세척수 중의 이온 제거 특성*, 대한환경공학회지, 20, 4, 593~605, 1998.