

도금폐수의 전해처리

Electrolysis of Plating Waste Water

신 석 재* · 김 동 화**
Seock-Jae Shin · Dong-Hwa Kim

ABSTRACT

Recently, there has been considerable concern about waste water discharges of chromium. The Chromium(IV) is of particular concern because this form has been demonstrated to be public health hazard.

Chromium(IV) could be removed by the method of electrolysis from plating waste water.

It was found that almost all of chromium(IV) present could be treated by electrolysis at current, 3A and pH 8.

1. 서 론

공장폐수는 업종에 따라, 또는 같은 업종이라도 생산공정 및 재료에 따라서 달라지고 처리방법도 그에 따라 서로 다른 공정을 도입한다. 그 중 도금공업에서 방출되는 폐수는 비교적 수량은 적지만 중금속등 유해성 물질을 함유하므로 그 처리가 대단히 위험한 폐수이다. 유해물질로는 주로 시안화합물, 크롬, 아연, 구리, 니켈, 주석과 알칼리성 세척제, 그리이스, 기름 등이다. 폐수량은 공장의 규모, 조업량과 도금의 종류에 따라 다르나 주발생원은 도금체의 세정폐수이며 기타 도금탱크에서의 누

출, 도금욕의 교체 등에 의한 부정기적인 것도 있다¹⁾. 세정폐수의 경우 도금액과 성분은 같으나 농도가 낮은 경우가 대부분으로, 귀금속 도금의 경우는 회수하여 재사용하지만 일반적인 금속은 경제성 때문에 폐기하는 경우가 대부분이다. 또 발생하는 폐수의 양을 줄이기 위해 묽은 폐수가 다량으로 나오는 병렬세정보다 농도가 비교적 높고 양이 적은 직렬항류세정이나 일정한 농도 이상에서 배수하는 회분식 세정공정이 이용된다²⁾.

도금폐수의 처리는 처리대상이 되는 유해성분의 종류가 많고, 유해성분에 따라 처리 방법이 전혀 다르다. 특히 시안과 6가 크롬의 처리에 있어서, 시안은 산화분해처리이고 6가 크롬은 환원처리하

* 영지대학교 화학공학과

** 국립공업기술원 공업우수시험과

는 방식이어서 서로 반대의 화학반응으로 처리한다. 따라서 폐수처리를 확실하게 행하려면 폐수계열의 분리 및 폐수 농도의 균일화를 도모하기 위한 유입관리를 확실하게 하는 것이 필요하다.

도금폐수의 종류를 보면 시안폐수, 시안세정폐수, 산처리폐수, 크롬산폐액, 알칼리폐액으로 구분되며 그외에 불화붕산계 폐액이나 인, 질소계 폐액, 킬레이트계 폐액 등 각각의 성분에 맞는 처리를 행하는 것이 효과적이므로 각각 개별적으로 분별하여 처리한다. 처리 계통도를 보면

- 크롬계 : 스크린→유량조정조→1차pH조정조→환원조→
- 시안계 : 스크린→유량조정조→1차산화조→2차산화조→
- 산/알칼리계 : 스크린→유수분리조→유량조정조→2차 pH조정조→반응조→응집조→침전조→처리수조→여과시설→흡착시설→방류조

와 같이 된다³⁾.

크롬계 폐수의 배출원은 주로 크롬도금, 크로메이트욕의 세정액, 크롬산액으로부터 발생한다. 크롬계 폐수는 환원제를 사용하여 6가 크롬으로 환원시킨 후 수산화크롬으로 침전분리하여 상등수는 처리수로 방류하고 슬러지는 탈수 후 폐기한다. 또한 도금공정 이외에도 대부분의 공정에서 사용되는 냉각수는 냉각수계의 부식을 방지하기 위하여 냉각수에 부식방지용으로 크롬산염을 넣는 경우가 있는데 냉각수의 특성상 고온에서 재순환하여 사용하므로 고농도의 크롬폐수가 되기도 한다⁴⁾.

크롬은 다양한 산화상태를 가지고 있으나 크롬(Ⅲ)과 크롬(Ⅳ)가 중요하며 용해성 크롬(Ⅳ)는 크롬(Ⅲ)보다 독성이 훨씬 크기 때문에 크롬(Ⅳ)는 크롬(Ⅲ)보다 인체 및 생태계에 중요한 영향을 미치고 있다. 크롬도 다른 금속과 같이 소화기, 호흡기, 피부부를 통하여 체내에 흡수되어 간, 위, 골수 등에 축적되며 오랜 시간이 지나면 기침, 두통, 호흡곤란, 구역질 및 통증과 같은 증상을 나타낸다.

다른 종류의 폐수와 달리 도금폐수는 대부분이 세정공정에서 나오므로 그 성분이 도금액과 비슷하다. 따라서 가장 이상적인 방법은 회수하여 재활용하는 것이지만 현재 실용화되어 있는 공정이 처리 대상에 따라 기체의 경우에는 대기중발농축법, 액

체의 경우에는 감압증발농축법, 역삼투압법 등이 있으나 경제성과 조작에 어려움이 많다⁵⁾. 고농도 폐수의 경우 약품처리를 하려면 폐수의 농도에 맞추어 약품을 넣어야 하지만, 전해공정은 전해액을 전해하여 회수하는 방법으로서 일반적으로 상온형 도금욕의 회수액이나 이온교환 재생액 중의 금속회수 등에 이용되지만, 시안 함유액 중의 시안 산화분해나 무전해 도금폐액의 COD감소처리에도 효과 있다^{4)~6)}.

본 연구에서는 도금폐수 중 크롬계 폐수를 전해법으로 처리하여 크롬을 비롯한 중금속을 전극사이에서 일어나는 전기화학적인 반응을 이용하여 제거한 후 용수로 재사용하는 방법에 관하여 연구하였으며 이로써 기존의 처리방법인 약품처리와 비교하여 처리비용을 감소시킬 수 있는 소규모 장치로서 사용하고자 하였다.

2. 실험

실험에 사용한 폐수는 Table 1과 같은 조성의 M 공단의 도금폐수를 시료로 사용하였으며, 이 시료를 전해처리조에 넣어 전류를 변화시키면서 전해하였고, pH의 영향을 알아보기 위하여 전해처리하기 전에 pH를 5, 6, 7, 8로 변화시킨 시료에 대하여서도 실험해 보았다.

Table 1 The composition of plating waste water

pH	1.8(20℃)	Fe	168mg/L
Conductivity	18000 μs/cm	Ni	152mg/L
Cr	593mg/L	Cd	98mg/L
Cu	54mg/L	CN ⁻	220mg/L
Zn	107mg/L		

전해처리조는 Fig. 1과 같은 형태로서 아크릴로 제작하였고 용량은 1.5l이며 전극은 양극과 음극 모두 탄소강판을 사용하여 전원공급장치에 연결하여 사용하였다.

실험에 사용한 전극은 SS#41을 100×65×1mm로 만들어 사용하였으며 무게는 25g이며 전극 중실체로 용액과 반응하는 면적은 93.6cm²이다⁷⁾. 전극은 절단 후 표면적을 균일하게 하기 위해 사포를 #200, #600, #800, #1000을 사용하여 연마한 후 물과 아세톤으로 전극표면의 불순물을 제거한 후 100℃에서 건조시켜 사용하였다.

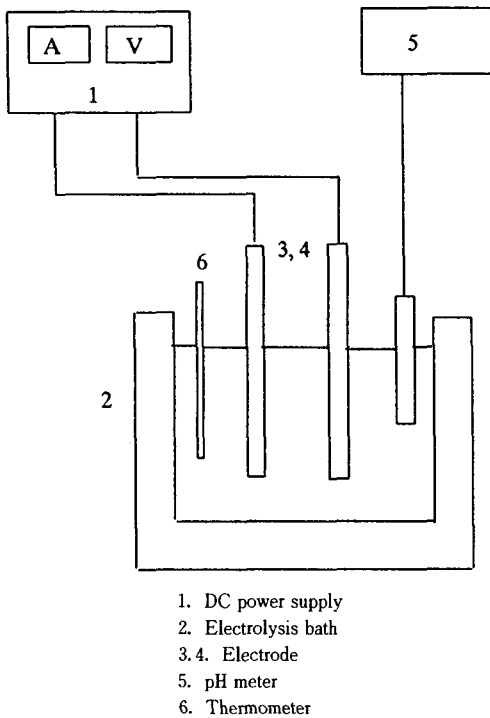


Fig. 1 Apparatus for electrolytic treatment of waste water

전원공급장치는 직류로 1A에서 3A까지 변화시켰다.

전해처리된 시료는 일정시간 마다 분취하여 그 시간까지의 시료로 하여 분석하였다. 분석은 3가 크롬과 6가 크롬을 더한 총크롬으로 분석하였으며 원자흡광법과 흡광광도법, 부피분석법을 시료의 농도에 따라 혼용하여 사용하였다.

원자흡광광도법은 시료를 일정량 취하여 여과지(5A)로 여과를 한 후 질산과 과염소산으로 불순물을 제거한 다음, 질산을 가하여 0.1~1N의 용액으로 만들어 357.9nm에서 흡광도를 표준 용액과 비교하여 측정하였다.

흡광광도법은 시료를 일정량 취한 후 질산과 과염소산을 가해 증발 건조하여 유기물을 분해하고 증류수와 1:1황산을 가하여 디페닐카르바지드(1, 5-diphenylcarbazine)가 발색하는 범위인 0.2N을 만든다. 발색시약은 아세톤에 디페닐카르바지드를 용해시킨 후 같은 양의 물을 가해 1% 디페닐카르

바지드 용액을 제조한다. 이 때 제조한 1% 디페닐카르바지드 용액을 시료에 가한 다음 발색이 잘 되도록 15°C에서 빛이 들어가지 않는 상태로 15~30분간 방치한 다음 디페닐카르바지드로 생긴 붉은 보라색을 540nm에서 흡광도를 표준용액과 비교하여 측정하였다.

부피분석법은 시료에 1:3 황산 20ml를 가해 약 200ml의 산성용액으로 만든 후 과량의 질산은을 가하여 시료 중의 염소이온을 침전시키고 과량의 은 촉매로 작용한다. 20% 과산화이중황산암모늄을 가하고, 가열하여 크롬을 산화시켜 주황색이 나올 때 까지 가열한다. 과산화이중황산암모늄이 완전히 분해되지 않으면 분석에 방해가 되므로 색이 변할 때까지 충분히 가열하여 크롬이 중크롬산으로 되도록 한다. 이 용액을 상온까지 냉각시키고 과량의 제일철암모늄을 0.1N 과망간산칼륨 표준용액으로 역적정하여 총크롬을 정량하였다.

이상과 같은 방법으로 크롬함량이 0.002~0.05mg일 때는 흡광광도법을 0.3~20ppm일 때는 원자흡광광도법을 사용하였고 크롬이 2mg이상으로 많을 경우에는 부피분석법을 사용하였다⁸⁾.

3. 실험 결과 및 고찰

실험에 사용한 폐수는 M공단의 도금단지 내의 14개 업체에서 배출되는 폐수를 처리하는 공동폐수처리장의 전처리 폐수로서 pH 1.8(at 20°C), 전기전도도 18000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 크롬 593mg/L, 철 168mg/L, COD 150mg/L이었다.

철과 같은 가용성 금속을 양극으로 사용하여 전해하면 크롬, 알루미늄, 철과 같은 3가 금속이온이 히드록시 이온과 결합하여 금속수산화물의 형태로 침전하여 금속이온이 제거된다^{6,7)}.

전해처리는 도금폐수 1.5L를 전해처리조에 넣은 후 전극을 연결하고 전원공급장치로 1A, 2A, 3A로 변화시키면서 30분 간격으로 시료를 적당량 취하여 분석방법에 따라 총크롬을 분석하였다.

Fig. 2는 1A, 2A, 3A의 전원을 공급하였을 때 전해처리 시간에 따른 크롬의 제거율을 나타낸 것으로 전해시간이 길어지면서 전해율이 커지는 것을 알 수 있다. 1A를 가했을 때는 급격한 변화없이 51.1%까지 제거되지만 2A의 경우에는 90분까지는 제거율이 서서히 증가하다가 90분 이후에는 급

격히 제거율이 커지고 있다. 이것은 Fig. 3의 시간에 따른 pH변화를 보면 pH는 시간에 따라 선형으로 증가하는데 Fig. 2에서 급격히 제거가 되는 90분의 pH는 4정도까지 높아진다. 이것은 금속이 용액의 액성이 산성일 경우 보다 알칼리성에서 침전이 잘 일어나는 것과 일치한다.

Fig. 2에서 pH는 시간이 지나면서 선형으로 증가하고 1A보다 2A, 3A로 가면서 기울기가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 전기에너지가 많이 공급될수록 물의 전해에 의해 히드록시 이온이 많이 생겨 용액의 pH가 커지며, 금속이온과 수산화물을 형성하여 금속의 침전이 더욱 촉진된다.

Fig. 4는 폐수를 pH 5, 6, 7, 8로 조절 한 후 전해처리한 결과이다. Fig. 2와 Fig. 3에서 전해시간이 90분 일때 pH가 4이상 이 되면서 크롬의 제거율이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 pH가 금속의 제거에 영향을 미치는 것이므로 폐수의 pH를 5, 6, 7, 8로 변화시켜 전해한 결과, pH가 5, 6일 때와 비교하여 pH가 7, 8일때 제거율이 더 커지는 것을 알 수 있고 전해시간 30분 부터 95% 이상의 제거율을 보인다. 이것으로 부터 크롬의 제거에는 pH를 일정 수준이상 높여 주어야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 보조전해질로서 NaCl을 가하였을 때의 결과이다. 보조전해질로 식염을 가하는 방법은 주로 염색폐수의 전해처리에서 많이 사용되는 방법으로서 탈색효과와 함께 전도도를 크게 해주는 역할을 한다^{6)~9)}. 1%의 전해질 첨가는 제거율에 큰 영향을 미치지 않는다. 그러나 Fig. 6과 같이 보조전해질을 5% 가한 경우에는 가하지 않은 경우와 1%를 가한 경우와 비교하여 짧은 시간에서 높은 제거

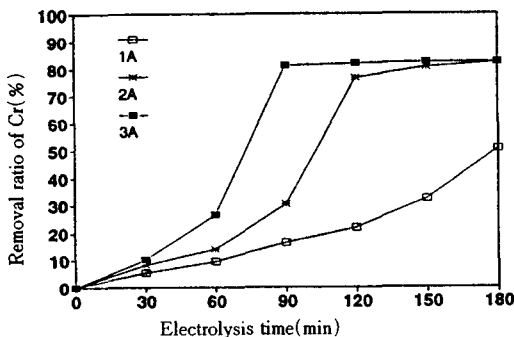


Fig. 2 The removal ratio of Cr by time

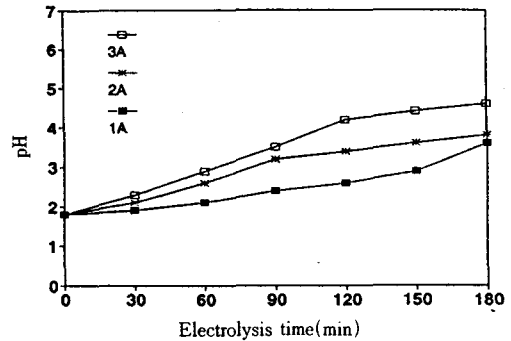


Fig. 3 The change of pH by electrolysis time

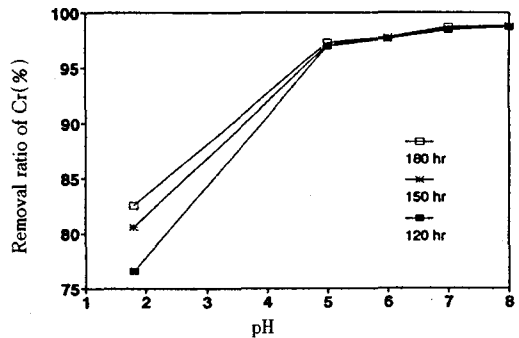


Fig. 4 Cr removal ratio by pH

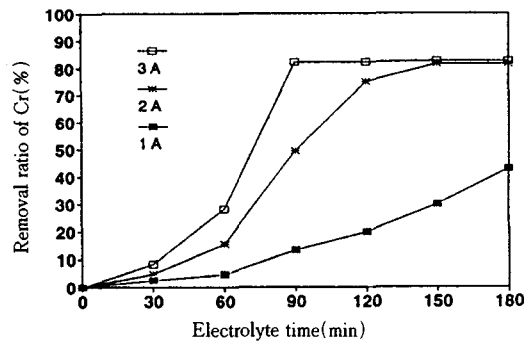


Fig. 5 Cr removal ratio at added electrolyte(1% NaCl)

율을 나타낸다.

3시간동안 전해처리하여 크롬의 제거율은 51%에서 98.8%까지 제거되었지만 총량으로 볼 때 51%가 제거되었을 경우 제거되지 않고 남아있는 크롬의 양이 290mg/L, 82%의 경우 100mg/L,

98.8%의 경우 7mg/L로서 51%가 처리 될 경우 남아있는 290mg/L는 방류 기준을 크게 상회하므로 전해시간을 길게하는 방법과 pH를 높게 유지시키는 등의 보완대책이 필요하다.

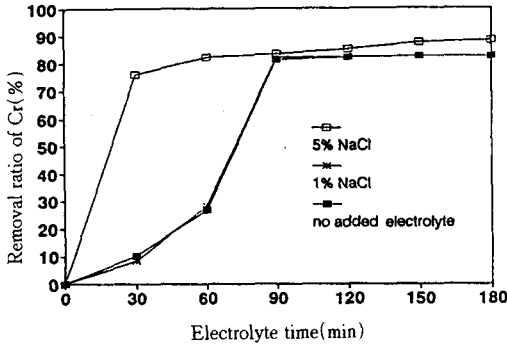


Fig. 6 Cr removal ratio by added electrolyte(NaCl)

4. 결 론

도금폐수를 금속 전극을 이용하여 전해처리하여 폐수 중의 금속을 제거하는 이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) pH를 조절하지 않고 전해하였을 때 크롬의 제거율은 1A일 때 51.1%(잔류량 293mg/L), 2A일 때 82.5%(104mg/L), 3A일 때 82.5%(104mg/L)의 제거율을 보였다.
- 2) 이 때 pH의 변화는 시간에 따라 선형으로 변화였으며 1A일 때 pH 3.7, 2A일 때 pH 3.8, 3A일 때 pH 4.6까지 증가하였다.
- 3) pH를 조절하였을 경우의 크롬의 제거율은 초기

의 pH가 5일 때 97.1%(잔류량 17mg/L), pH 6일 때 97.8%(13mg/L), pH 7일 때 98.5%(9mg/L), pH 8일 때 98.8%(7mg/L)까지 제거되었다.

- 4) 크롬의 제거율은 pH가 높고 전류가 많이 흐를수록 많이 제거되었으며 초기의 pH가 8이고 전류가 3A일 때 가장 많이 제거되었다.

참 고 문 헌

- 1) 김동문, 김수성, 폐수처리, 산업공해연구소, p. 316, 1984.
- 2) 국립공업시험원, 도금액 관리 및 시험분석방법, pp.22, 1987.
- 3) 환경처, 환경기술표준화, pp.86~105, 1992.
- 4) T. Taylor, The electrolytic process for chromate removal in cooling towers, CEP, June, pp. 70~72, 1982.
- 5) Y. Sato, 電解處理による工場廢液の再利用, P-PM, Vol. 37, No. 7, pp. 38~43, 1972.
- 6) H. Wada, T. Kitamura, S. Katoh, S. Ooyashiki, 高鹽分有機廢水の電解處理 用水と廢水, Vol. 30, No. 11, pp. 1064~1069, 1988.
- 7) N. Nojiri, N. Tanaka, K. Sato, Y. Sakai, Electrolytic ferrite formation system for heavy metal removal, J. WPCF, Vol. 52, No. 7, pp. 1898~1906, 1980.
- 8) KS M 0111, 1987.
- 9) T. Kashiwara, T. Kato, S. Arima, N. Mohri, 染色廢水の電解處理, 工業用水, No. 182, pp. 42~48, 1980.