

중금속폐수에서 구리의 전기화학적 침전처리

김재우 · 이재동 · 이우식 · 지은상*
경원전문대학 환경공업과, *아주환경 주식회사

Electrochemical Precipitation Treatment of Copper from an Heavymetal Wastewater

Jea-woo Kim, Jea-dong Lee, Woo-sik Lee and Eun-Sang Zee*
Department of Environmental Engineering, Kyungwon Junior College
*Aju Environmental systems INC.

ABSTRACTS

This research was conducted in the laboratory to investigate an alternative of copper(Cu) removal from an heavymetal wastewater using the electrochemical precipitation(ECP) process. The ECP unit consisted of an electrolytic cell made of Titanium plate and Steel plate representing anode and cathode. The DC power source applied to the ECP unit had electrical potential(E) of $50 \pm 1V$, respectively. The synthetic wastewater used in the experiments contained Cu in the 10 mg/l concentration and the electrode separation were 2, 3, 4 cm and the initial pH were 3, 6, 9, 12, and electrolytic concentration were 0.005, 0.0125, 0.025, 0.0375 mole, and the real heavymetal wastewater used in the experiments. From the experiment for removal efficiency according to pH variation, the low pH area doesn't give the coagulation effect by $Ti(OH)_3$, because process interfere with the coagulation and oxidation reaction, therefore the optimum pH was 4~7. The removal rate was 97.75% after the lapse of 30 minutes when copper concentration and electrolytic concentration were respectively 10 mg/l and 0.025 mole. The removal rate was 96.41% after the lapse of 30minutes when the real heavymetal wastewater used. The optimum consumption of power showed $27KWh/m^3$ when copper concentration, electrolyte concentration and cell potential were respectively 10 mg/l, 0.025 mole and 50 ± 1 Volt.

Keywords : Electrochemical precipitation, Copper wastewater, Heavymetal wastewater

I. 서 론

산업의 급격한 발달로 인하여 발생하는 폐수의 성상은 다양화, 집중화되고, 배출량도 급증하여 국지적으로 용수원의 가치를 상실한 곳도 많이 있다.¹⁾ 또한 이런 폐수들에 의하여 생태계 역시 커다란 위협을 받고 있다. 특히 수은, 카드뮴, 납 및 구리등과 같은 중금속류에 의한 환경오염이 인체에 큰 영향을 주고 있어 이에 대한 재생 및 환경오염 방지 기술이 적극적으로 연구개발 되고 있다.

따라서 중금속을 함유한 슬러지를 처리하는 방법으로는 이를 고형화시켜 매립하거나, 소각시킨 후 토양에 살포 또는 매립하는 방법이 있다. 그러나 대

부분의 중금속은 비등점이 높기 때문에 소각처리 하여도 소각 후 발생된 재에 존재하고 있으며, 소각시 대기중으로 방출되어 2차적인 대기오염문제를 유발시키고, 소각에 소요되는 비용도 높기 때문에 특별히 부피 축소를 요하지 않는 경우라면 중금속을 함유한 슬러지는 고형화하여 매립시키는 방법을 사용하고 있다. 그러나 고형화의 경우에도 적절한 처리를 기하지 않으면 매립 후 토양오염유발 또는 기타 환경조건의 변화에 의하여 2차 오염을 유발 할 수 있다. 또한, 중금속 폐기물을 처리하는 항구적인 대책이 될 수 없으며 단지 오염물질을 인간의 활동 영역 또는 가시권 밖으로 잠시 이동하는 방법에 지나지 않다.

따라서 이런 방법들에서 탈피하여 최근에는 중금속 폐수 처리시 용해 상태로 존재하는 중금속을 불용성화합물로 전환시킨 후 침강시킨 후 물과 분리하는 방법인 중금속 전기분해방법을 들 수 있다.²⁾

즉 이 방법은 용존상태의 중금속을 금속화합물로 형성시킨 후 여과장치에 의하여 처리하는 방법이라고 할 수 있으며 적용범위가 비교적 광범위하여 중금속 폐수를 발생시키는 산업체에서 보편적으로 사용할 수 있다. 이 밖에도 중금속 폐수 처리시 보편적으로 사용하는 방법은 이온교환법, 역삼투법, 증발회수법 등을 들 수 있으나 이들 방법은 고농도의 농축된 중금속을 포함한 슬러지를 발생시킨다는 문제점을 가지고 있다.³⁾ 중금속은 대개의 경우 독성을 지니고 있으며, 이로 인하여 인체 및 동식물 뿐만 아니라 기타 환경 생태계까지도 유해성을 미친다. 따라서 이러한 중금속을 일정 농도 이상 함유한 물질은 그 용출되는 결과에 따라 특정 폐기물로 간주되고 있으며 이들 중금속 폐기물은 고농도로 농축되어 있기 때문에 폐기 처리시 또 다른 방법의 처리를 요하는 경우가 대부분이다.^{4,5)}

전기분해조에 의한 폐수의 처리는 양극에서 발생된 산소에 의한 전해산화와 양극에서 용출된 금속이온의 금속 수산화물로 침전됨에 따라 일어나는 전해응집에 의하여 진행되며 이때 생성된 금속 수산화물은 화학적으로 제조된 수산화물 보다 활성이 강하고 Zeta 전위가 낮기 때문에 응집, 흡착, 침강특성이 우수하여 폐수처리에 효과적이다. 또한 음극과 양극에서 발생되는 수소와 산소기체는 부상 분리에 활용할 수 있다.^{6,8)} 따라서 본 연구에서는 전기 분해조를 이용하여 중금속인 구리를 함유한 폐수에서 구리성분을 제거하기 위하여 크게 두단계로 나누어 실행하였다. 첫번째 단계로는 구리성분을 함유한 합성폐수를 제조하여 이를 전기분해조에서 전해질 농도, 분해전위, 전해소요시간, pH, 전극사이의 거리 등을 변화시켜줌으로 이들을 비교 검토하여 최적의 처리효율을 구하고, 두번째 단계로는 실제 산업폐수에 대한 적용 가능성을 확인하기 위하여 D 반도체공장에서 배출되는 실제 폐수를 전기 분해조에 적용시켜 그 결과를 비교 검토하였다.

II. 실험

1. 실험장치 및 조건

본 연구에 사용된 전기분해조의 대략적인 개략도

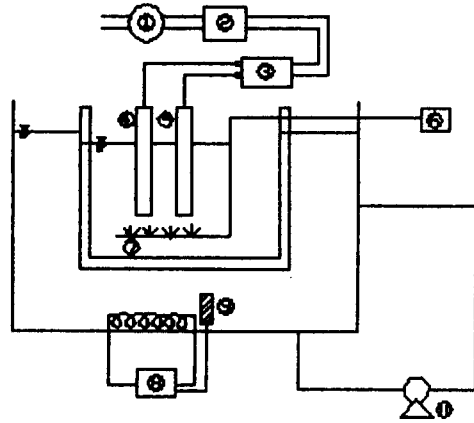


Fig. 1. Schematic diagram of ECP unit.

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| 1. Power meter | 2. Variable transform |
| 3. AC/DC adapter | 4. Ti(Titanium metal) |
| 5. Stainless steel | 6. Air pump |
| 7. Nozzle | 8. Heating |
| 9. Thermocouple | 10. Cycling pump |

는 Fig. 1과 같이 나타내었다. 전기분해조의 용량은 약 20 l 정도의 크기이며, 재질은 스테인레스로 제작하였다. 전기분해조내 온도를 일정하게 유지하기 위하여 일정한 수온을 유지할 수 있는 수욕장치를 사용하여 순환 시켜주므로써 할 수 있었고, 전기분해조내의 농도를 균일하게 유지하기 위하여 공기 펌프를 사용하여 교반하였다. 전극의 면적은 각각 100 cm²의 크기로 사용하였으며, 전원 공급은 자체 제작한 DC power supply를 사용하여 일정한 전위를 유지하였고, 전류의 변화를 계속 관찰하면서 매 5분 간격으로 기록하였다. 전극 간격은 2, 3, 4 cm로 바꾸어가며 실험을 할 수 있도록 하였으며, 양극은 티타늄 금속, 음극은 스테인레스강을 사용하였다. 온도, pH, 전압, 전류 등을 측정하기 위하여 전기분해조내의 Thermocouple과 pH meter, 전압계, 전류계를 설치하였으며, 특히 전력량을 측정하기 위하여 전력량 측정기를 설치하여 측정하였다.

2. 실험 및 분석방법

중금속 폐수에서 중금속을 제거하기 위하여 크게 두 단계로 실험을 하였다. 첫번째 단계에서는 합성폐수를 제조하여 전기분해조에 의하여 분리 실험하였다. 이는 전기 분해조의 전극과 전극간의 거리가 중금속 제거 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전극간의 거리를 2, 3, 4 cm로 조절하여 측정 후 최적의 전극간의 거리조건을 구하였다. 그리고 전해

질농도의 변화가 중금속 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전해질(NaCl)을 증류수에 용해시켜 각각 0.005, 0.0125, 0.025, 0.0375 mole농도로 제조 분류하여 단계별로 조작한 후 최적의 처리효율을 얻는 전해질농도 조건을 구하였고, 합성폐수의 pH 변화가 중금속 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH조건을 0.1N-H₂SO₄, 0.1N-NaOH용액으로 반응조건에 따라 조절한 후 정확한 pH 측정을 위하여 pH meter(Suntex, Sp-701)를 사용하여 초기 pH 반응조건을 각각 3, 6, 9, 12로 분류하여 측정 후 최적의 pH조건을 구하였다.

또한 pH측정시 전기분해조내 용액의 pH가 균일하게 하기 위하여 충분한 시간동안 혼합한 후 측정하였다. 반응전 유입폐수에 불안정한 전원 공급을 방지하기 위하여 Multi-tester를 이용하여 오차를 보정하였다. 전극과 전극 사이의 간격은 실험 결과 최적조건인 2 cm로 고정하고, 양극과 음극에 전원을 연결한 후 일정한 교반 속도를 유지하여 전기분해반응을 시작하였다. 전기분해 과정 중 전극판에서 용출되는 양이온의 물질들이 증가함에 따라 전도도는 증가하므로 매 5분 간격으로 전류량을 측정하여 시간 변화에 따른 전류 효율을 계산하였다. 반응시간은 각각 최저 5분에서 최고 30분까지 6단계로 나누어 실시하였고, 각각의 단계가 끝날 때 마다 시료를 채취하여 처리효율을 계산하였다.

채취한 시료를 여과하여 여액을 분취한 후 시료속의 중금속 함량을 측정하기 위하여 수질오염 공정시험방법에 의거 원자흡광광도기(AAS: Atomic Absorption Spectrophotometry Unicam 929)를 이용하였다.

동시에 전기분해조에 부착된 전력량 측정기(금성, GF-18, WH 13A, WL 14S)를 사용하여 각각 처리시간에 대한 소모된 전력량을 기록 하였으며, 이것으로 사용된 전력량을 알아볼 수가 있었다. 또한, 반응조의 전류량과 온도는 항상 일정하게 50±1V, 20±1°C로 유지한 후 최적의 조건을 구하였다.

두 번째 단계에서는 여천시에 소재한 D 반도체 회사에서 발생하는 실제 폐수를 채취하여 첫 번째 단계에서 얻은 최적의 조건에서 같은 방법으로 실험 및 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 전극 간격에 따른 처리효율

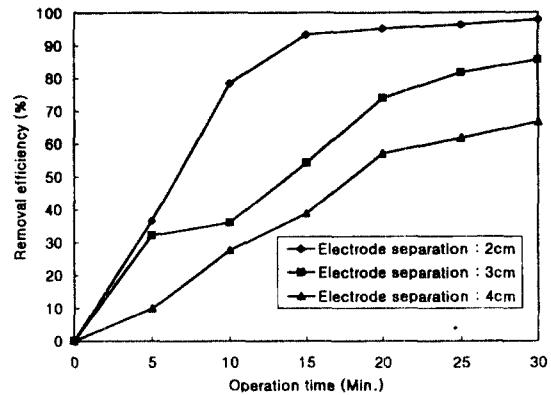


Fig. 2. Variation of removal efficiency with operation time by electrode separation.

전기분해조에서 전극 간격이 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 중금속 폐수의 농도, 전해질농도, 반응온도, 전압을 일정하게 한 후 전극 간격을 2, 3, 4 cm로 각각 변화시켜 실험한 결과, 처리시간에 대한 중금속 잔류 농도의 변화와 이에 대한 처리효율은 Fig. 2와 같이 나타났다.

Fig. 2에서 나타난 바와 같이 전극 간격이 2 cm일 경우 처리시간이 15분경과 후 이미 구리의 처리효율은 93.27%가 제거 되었으며, 처리시간이 30분 경과 후에는 구리의 처리효율은 97.75%의 높은 처리효율을 보였다. 반면에 전극 간격이 3 cm에서는 처리시간이 30분 경과 후 구리의 처리효율이 85.43%이었으며, 전극간격이 4 cm에서는 처리시간이 30분경과 후에도 구리의 처리효율이 66.50%임을 알 수 있었다. 따라서 전극 간격이 3 cm, 4 cm에서는 더 높은 처리효율을 갖기 위하여 30분 보다 많은 처리시간이 소요될 수 있다는 예상을 할 수 있었다. 따라서 전극 간격이 2 cm일 경우 가장 좋은 처리효율을 나타냈으며, 이런 결과에 의하여 전극 간격이 멀어질수록 전도도가 낮아져 Driving force가 작아지기 때문에 처리효율이 떨어진다고 사료된다.

또한, 전극 간격에 대한 전류량과 pH와의 관계를 알아 본 결과 Fig. 3과 같이 나타내었다.

Fig. 3은 전극 간격이 가까울수록 전류량이 적음을 알 수 있었고, 또한 이들 반응들이 약산성(pH: 5~7)에서 반응이 잘 일어남을 알 수 있었다.

2. 전해질의 농도에 따른 처리효율

중금속폐수 처리시 전기 분해조에 의하여 전해질

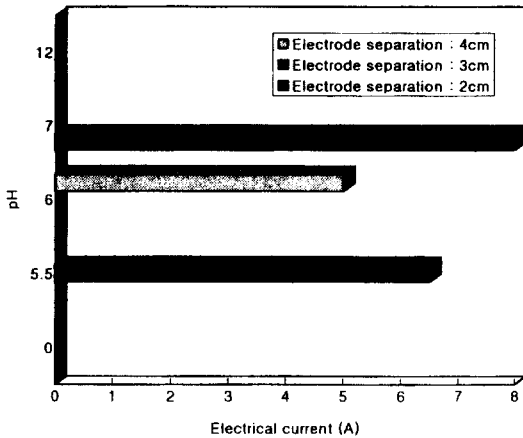


Fig. 3. Variation of pH with electrical current by electrode separation.

농도가 중금속 제거효율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 전해질(NaCl)용액의 농도를 각각 0.005, 0.0125, 0.025, 0.0375 mole농도가 되도록 단계적으로 변화시키고, 반응조의 전압과 온도는 각각 $50 \pm 1V$, $20 \pm 1^\circ C$ 로 일정하게 하고, 전극 간격은 앞에서 실험한 결과 최적의 거리인 2 cm로 고정시킨 후 구리의 유입농도를 10 mg/l로 하고, 30분 동안 각각 5분 마다 전기분해한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 전해질(NaCl)용액이 0.005 mole농도 일때 구리의 처리효율은 51.25%이였으며, 0.0125 mole 농도 일때는 구리의 처리효율은 84.11%이였다. 0.025 mole농도 일때는 구리의 처리효율은 97.74%이였다. 또한 0.0375 mole 농도 일때는 처리효율이 80.82%이였다. 따라서 전해질 용액의 농도가 0.025 mole 농도 일때가 가장 좋은

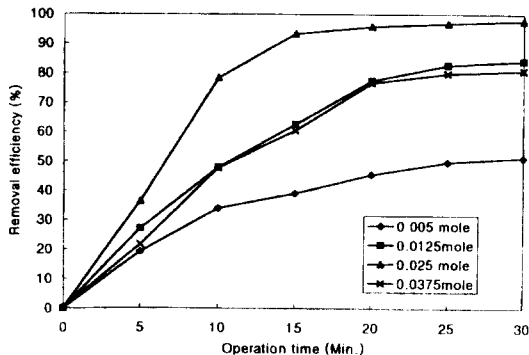


Fig. 4. Variation of removal efficiency with operation time by electrolytic concentration.

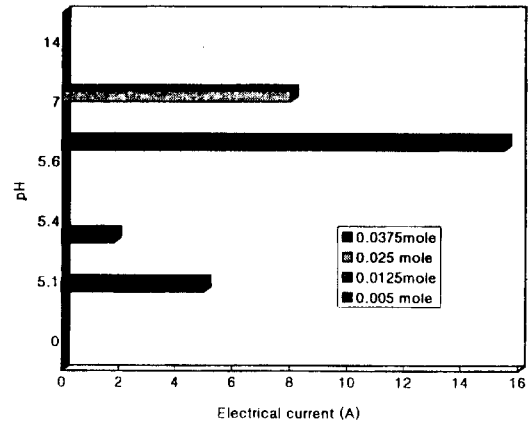


Fig. 5. Variation of pH with electrical current by electrolytic concentration.

처리효율을 나타냈으며, 전해질 용액의 농도를 이보다 더 진한 농도로 주어진다고 하여도 처리효율은 좋아지지 않았다.

또한 전해질농도가 0.005 mole에서는 처리시간을 더 길게 하여도 더 이상의 높은 처리효율을 기대하기 어렵다는 것을 알 수 있다.

또한, Fig. 5는 전해질 용액의 농도 변화에 대한 pH와 이에 소모된 전류량을 나타낸 것이다. 처리효율이 가장좋은 전해질용액의 농도가 0.025 mole일 때가 전류량이 가장 많이 소모되었다. 여기서 알 수 있듯이 전해질 용액의 농도가 높아진다고하여 전기분해가 잘되는 것이 아니고, 어느 한계에 있어서 전해질 용액의 최적량이 있음을 알 수 있었다.

3. pH 조건에 따른 처리효율

중금속인 구리를 함유한 합성폐수에서 구리성분을 제거함에 있어서 최적의 pH 조건을 구하기 위하여 앞에서 실험한 최적의 조건인 전극 간격과 전해질 용액의 농도를 각각 2 cm, 0.025 mole로 조절하였으며, 유입 합성폐수의 pH 초기조건을 조정하기 위하여 0.1N-H₂SO₄와 0.1N-NaOH 용액을 사용하였으며, 초기 pH를 각각 3, 6, 9, 12로 변화시키면서 처리시간을 30분간(5분간격으로) 전해 산화시켜 측정된 결과 pH 변화에 따른 처리시간에 대한 구리성분의 잔류농도와 이에 대한 처리효율을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난것과 같이 pH 3에서는 처리시간이 30분 경과 후에도 처리효율이 27.92%로 아주 낮은 처리효율을 보여 주었으나, pH 6에서는 처리시간

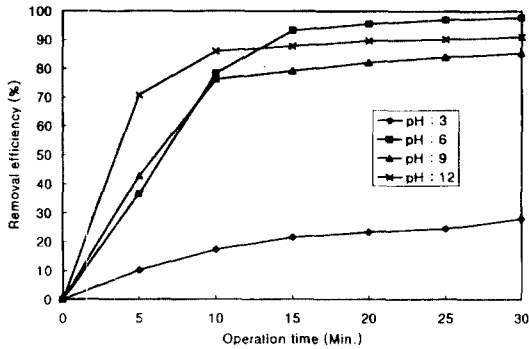


Fig. 6. Variation of removal efficiency with operation time by initial pH

30분 경과 후 처리효율이 97.75%로 상당히 높은 처리효율을 나타내었다. 또한 pH 9에서는 처리시간이 30분 경과 후 구리의 처리효율이 85.29%이었으며, pH 12에서는 구리의 처리효율이 91.00%로 나타내었다. 따라서 Fig. 6에서 나타난것과 같이 pH 6에서 처리효율이 가장 좋았으며, pH 3에서는 처리시간이 30분 경과 후 처리효율이 아주 낮았다. 이와 같이 pH가 아주 낮은 영역에서는 양극에서 용출된 Ti 이온이 수산화 티탄늄으로 침전되지 않고 용존되기 때문인 것으로 사료된다.

4. 전기 분해조에 사용한 전력량과 경제성에 대한 고찰

Fig. 7은 여천시에 소재하는 D반도체 공장에서 발생하는 실제 폐수를 채수하여 처리 분석한 결과 처리시간이 경과함에 따라 구리성분의 처리 효율을 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 나타난것과 같이 처리시간이 15분이

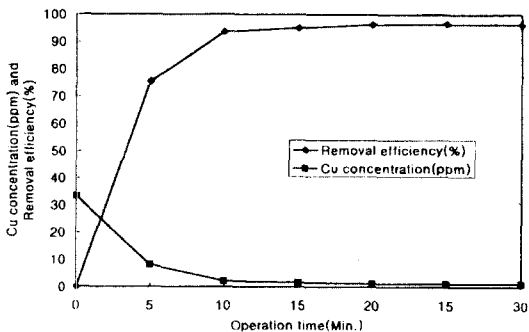


Fig. 7. Comparisons of Cu concentration and removal efficiency for operation of the real wastewater.

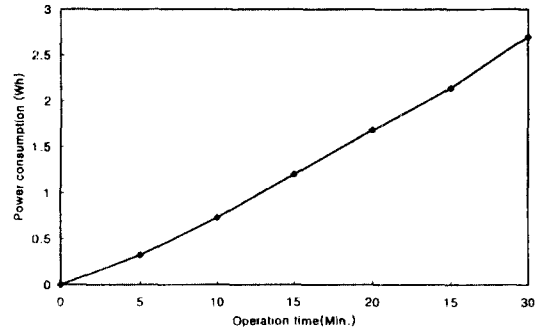


Fig. 8. Relationship between operation time of Cu wastewater and power consumption.

경과한 후 처리효율이 93.67%로써 상당히 양호한 처리 효율을 나타냈으며, 또한 처리시간이 30분경과 후 96.41%로써 높은 처리효율을 나타내었다. 이 결과는 앞서 합성 폐수로 실험한 결과와 거의 동일함을 알 수 있었다.

또한 Fig. 8은 처리시간이 경과함에 따라 사용된 전력량을 전력계를 장착시켜 얻은 값이다.

Fig. 8에서 나타난것과 같이 전력량은 폐수 1t당 27 Wh의 전력량이 소모되었으며, 이를 실제 폐수 1m³당 27 KWh의 전력이 소모될 것이며, 이를 현재 (1997년 2월)의 산업용전력(갑)에서 가장 비싼 여름철 가격으로 환산하면 1m³ 당 1352.7원이 소비된다.

IV. 결 론

반도체 공장에서 발생하는 중금속 폐수 중 구리성분을 제거하기 위하여 티탄늄 금속을 양극으로하고, 스테인레스 금속을 음극으로 한 전기분해조에서 처리시간의 변화에 따라 전극 간격, 전해질 농도, pH 변화에 대한 각각의 최적조건을 제시하고, 실제 현장에 대한 적용 가능성을 확인하기 위하여 실제 폐수를 채수하여 이에 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전극 간격이 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전극 간격을 2, 3, 4 cm로 변화시켜 실험한 결과 전극 간격이 가까울수록 처리효율이 높았으며, 이때 사용된 전류량도 많이 소모됨을 알 수 있었다.
2. 전해질용액의 농도가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전해질을 0.005, 0.0125, 0.025, 0.0375 mole 농도가 되도록 단계적으로 변화시켜 실

험한 결과 각각의 처리효율이 51.25, 84.11, 97.75, 80.82%이었다. 이 중 전해질 농도가 0.025 mole/l 때가 처리시간이 15분 경과 후 이미 93.27%로 양호한 처리효율을 나타냈으며, 30분 경과 후에는 처리효율이 97.75%라는 높은 처리효율을 보여 주었다. 따라서 본 연구에서는 전해질 농도가 0.025 mole/l 경우가 최적조건이라고 볼 수 있었다.

3. pH가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 초기 pH의 조건을 3, 6, 9, 12로 하여 실험한 결과 pH 6 일때가 가장 양호한 처리효율을 나타냈으며, 최적 pH 조건은 약산성(pH: 5~7)에서 처리가 잘됨을 알 수 있었다.

4. 실제 현장에 대한 적용 가능성을 확인하기 위하여 실제 폐수를 채수하여 앞에서 실험한 최적조건 하에서 실험한 결과 처리효율이 96.41%로써 아주 양호한 처리효율을 나타내었으며, 이 때 소모된 전력량은 1/당 27 Wh의 전력량을 소모되었으며, 하루 폐수처리량은 1.44 m³/day으로 나타낼 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 96년도 아주환경 주식회사 기술개발 사

업비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) 환경청: '91 폐수처리 배출시설 조사 결과 보고서, 138, 1992.
- 2) 지은상: 중금속회수장치, 대한민국특허청, 제2087호, 공고번호 95-2644, 출원번호 92-2127.
- 3) N. Kongsricharoerm and C. Polprasert: Electrochemical precipitation of chromium(Cr₆⁺) from an electroplating wastewater, E.E.Program Asian Institute of Technology, G.P.O. Box 2754, 1995.
- 4) Eilen A. Vik, Dale A. Carlsen, Arild S. Eikum and Egil T. Gjessing: Electrocoagulation of potable water, Water Res. 18(11), 1355-1360, 1984.
- 5) Strokach P.P.: The prospects of using anodic dissolution of metal for water purification, Electrochemistry in Industrial Processing and Biology, English translation, 4, 55, 1975.
- 6) 이창선: 염색 폐수의 전해처리 방법에 관한 연구, 대한위생학회지, 11(2), 53-58, 1996.
- 7) 東義昭: 染色廢水の電解による脱色, 上田直隆, 24, 1994.
- 8) 김복현: 生物學的 工程에서 鐵의 電氣分解를 이용한 汚染水中 窒素와 磷의 除去에 관한 연구, 경희대학교 박사학위논문, 1995.