

## 전기투석에 의한 니켈도금 폐수처리 공정에서 한계전류밀도와 불균질 이온교환막의 재생

윤 용 수

단국대학교 화학공학과

## The Limiting Current Density and the Regeneration of a Heterogeneous Ion Exchange Membrane in a Nickel Plating Rinse Waters Treatment Process by Electrodialysis

Yong Soo Yoon

Department of Chemical Engineering, Dankook University

### Abstract

In this work, the heterogeneous ion exchange membrane was used in a electrodialysis apparatus to treat a Ni plating rinse water because the heterogeneous ion exchange membrane was excellent efficiency as compared with a low manufacturing cost, was easy to make, and had a good mechanical properties. For a regeneration of membrane and to obtain the optimal condition for a scale-up of apparatus after treating Ni plating rinse water, we would find about the limiting current density and the concentration polarization. When the Ni plating rinse water 150 mg/L was treated with the electro dialysis apparatus using the heterogeneous ion exchange membrane, the limiting current density was about 1.49 mA/cm<sup>2</sup>. And the limiting current density increased with the flow rate and concentration of Ni plating rinse water. We recognized that the used membrane could be reused by periodic backwashing because efficiency was constant when the membrane was backwashed after treating wastewater.

Keyword: Ni plating rinse water, electro dialysis, heterogeneous ion exchange membrane, limiting current density

### I. 서 론

21세기는 물로 인한 분쟁시대이며, 인구 증가와 산업발달로 수자원의 오염이 가속화되고 있다. 발생된 오염물질을 회수하거나 처리된 물을 재사용하여 환경오염을 최소화시키기 위해 청정기술인

무방류 처리 시스템 개발에 많은 투자와 노력을 기울이고 있다<sup>1)</sup>.

최근에는 도금 공장, 제련, 제철소와 같은 금속 가공업에서 발생하는 중금속 산업폐수와 미래 산업의 총아인 전자 및 반도체 산업 공정중 전기 회로 기판(printed circuit board, PCB)의 에칭(etching)

과정에서 발생하는 에칭 폐액을 전기투석(electrodialysis, ED)에 의해 처리하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다<sup>2)</sup>.

특히 도금 공정은 표면의 활성화 과정을 위해 약품 처리, 표면 가공 등 전처리 공정을 수행하므로 중금속 폐수가 발생되고, 처리되지 않은 폐수가 수계(水界)에 방류되었을 때 인체에 치명적인 오염을 유발한다.

현재 이러한 중금속 폐수의 처리로서 주로 화학적 처리 방법이 가장 많이 적용되고 있다. 화학적 처리방법은 대부분 도금 공정에서 발생된 폐수가 혼합되어 배출되므로 처리 효율도 낮고, 처리비용도 높으며 때로는 처리과정 중에 중금속 이온들이 재용해되어 처리에 많은 어려움이 많다<sup>3)</sup>.

전자 및 반도체 산업과 금속가공의 표면 처리 공정에서 발생하는 유가금속과 처리수(회석수)를 생산원료와 세정수로 재활용할 수 있는 무방류시스템(non-discharge system)의 도입이 시급하다. 이러한 문제점을 해결과 재활용의 측면을 고려하여 최근에는 이온교환막을 사용한 전기투석법의 연구개발이 활성화되고 있다.

전기투석법은 폐수 처리를 위한 화학 약품을 투입하지 않으므로 슬러지 발생량이 획기적으로 감소되어 기능면이나 경제적인 면에서 다른 공정에 비해 매우 효율적인 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>.

전기투석시 용액중의 이온은 전기적인 전위차에 의해 양극과 음극으로 이동하게 된다. 이때 전기투석장치의 위치에 관계없이 전류밀도는 같지만 이온의 전달에 있어서는 3가지 다른 과정이 있다<sup>5)</sup>. 난류영역에서는 혼합력과 전기 구배에 의해 이온이 이동되고 막 안에서는 기전력에 의해서만 이동하게 된다. 난류영역과 막 사이의 층류 경계층인 Nernst film 안에서는 확산과 전기이동이 동시에 진행되어 기전력이 증가한다. 기전력의 증가는 막 근처에서 이온이 급격히 감소(depletion)하게 되어 이온 이동은 최대가 된다. 이때 이상 전류가 흐르면 물분자가 분리되면서  $\text{OH}^-$ 가 이동하게 되고, 전류를 증가시키는데 필요한 전력이 비정상적으로 높아지게 된다. 이때의 전류밀도 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )를 한계전류밀도라 한다.

한계전류밀도 이상의 전류 조건에서는 농도분극

현상에 의해 많은 양의 Ni 수화물이 형성되어 막의 오염이 심해진다. 따라서 처리효율이 낮아지므로 한계전류밀도의 조건선택이 매우 중요하다.

전기투석장치의 상용화를 위해서는 막의 재사용과 최적의 운전 조건을 고려하여야 경제성을 검토할 수 있다. 또한 한계전류밀도는 전기적인 저항을 최소로 해주고 전류 이용 효율을 최대로 해줄 수 있는 조건에서의 전류밀도이므로 전기투석법에서 처리효율과 밀접한 관계에 있는 이온전달현상을 규명할 수 있다.

본 연구에서는 불균질 이온교환막을 제조하고, 10~30L 처리 용량의 전기투석장치를 이용하여 Ni 조제폐수를 처리하였다. 막의 재사용 여부와 상용화를 위하여 전기저항을 최소화하고 전류효율을 최대화 할 수 있는 최적의 운전 조건을 구하였다. 또한 한계전류밀도(limiting current density)와 농도분극현상을 규명함으로써 막의 재이용 가능성과 상용화를 위한 기본 데이터를 확립하고자 하였다.

## II. 실험 방법

본 연구에서 사용한 전기투석 장치는 전원 공급원인 DC power supply와 반투막 및 두 개의 전극으로 구성되었다. 각각의 전극은 직류 전원에 연결되어 있으며, 비 절연질의 스페이서(spacer)를 이용하여 양이온교환막과 음이온교환막을 분리하였다. 스페이서의 두께는 약 1mm 정도이며, 난류 혼합을 일으키도록 설계되어 있으며 유량 및 유속을 균일하게 해주는 역할을 한다.

PE계 불균질 이온교환막은 기계적 특성을 부여하는 결합제로 PE(polyethylene)와 전기화학적 성질을 개선시키기 위해 분말상태인 양이온교환수지 IR-12와 음이온교환수지 IRA-400을 사용하였다. 이온교환수지는 진공건조기에서 충분히 건조시킨 후 ball mill로 분쇄하여 일정크기의 분말을 만든 후, extruder, 3-polishing roll, auto cutting 장치를 이용하여 막을 제조하였다. 이와 같이 제조된 불균질 이온교환막은 항온조 내에서 증류수 및 NaCl 포화수용액을 사용하여 1시간 동안 후처리를 실시하여 사용하였다.

전기투석장치에 사용된 막의 유효면적은 1cell당

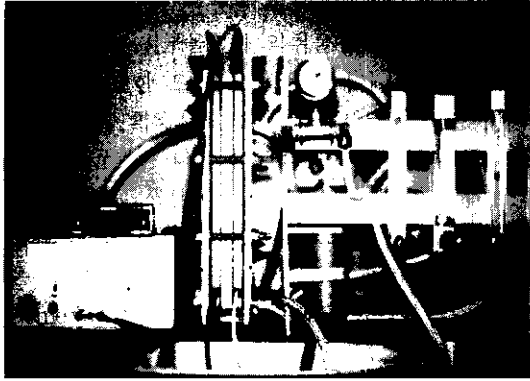


Fig. 1. Electro dialysis (ED) system.

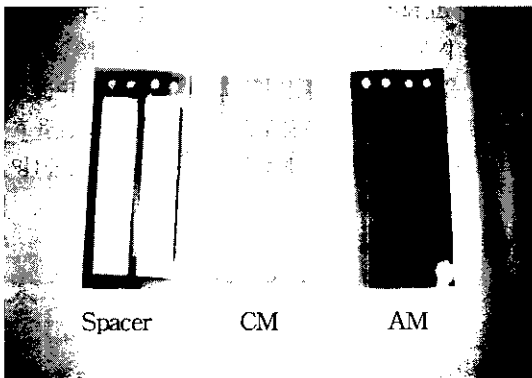


Fig. 2. Spacer and heterogeneous cation & anion exchange membrane.

450cm<sup>2</sup>이며 양이온교환막(cation exchange membrane, CM)과 음이온교환막(anion exchange membrane, AM) 6장을 번갈아 위치하게 하고, 막과 막 사이에는 스페이서를 설치하였다. 전압, 유량, 농도 등의 변화에 따른 농축수와 희석수의 conductivity meter로 전도도를 측정하여 전류이용효율을 최대화할 수 있는 한계전류밀도를 계산하였다.

본 실험에 사용한 전기투석장치, 스페이서와 양·음이온교환막을 각각 Fig. 1, 2에 나타내었다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 조립한 후 각 펌프의 유량을 고정시키고 농축실 펌프를 정지시킨 후 운전하였다. 농축수의 유량이 출구에서 1mL/min 이하가 되도록 막의 조립상태를 점검한 후 전극액으로 수돗물을 1L/min 유량으로 전극실로 공급하였다.

실험 조작변수를 변화시킬 때는 교환막을 분리

Table 1. Experimental Condition of electro dialysis.

Reaction Temperature [°C]	20
Ni concentration [mg/L]	50, 100, 150, 200
Volt [V]	10, 20, 30, 40
Flow rate [L/hr]	10, 20, 30

한 후 물로 세척하여 반드시 막 내부에 fouling된 Ni(OH)<sub>2</sub>를 제거되도록 하였다. 세척한 막은 3% HCl과 10% NaCl에 각각 30분 동안 역세 및 재생한 후 실험하였다.

운전조건이 결정되면 정전압 상태에서 장치를 가동하여 매 10분마다 각 탱크내의 전기전도도, pH, 전류 등을 측정하였다. 온도는 항온장치를 이용하여 온도차가 ±1°C 이내로 되도록 유지하였다.

폐수의 농도, 전압, 유량 및 운전형태를 변수로 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 각 이온의 전도도는 conductivity meter로 측정할 수 있는 19.9 S/cm의 한계를 넘지 않도록 농도 범위를 설정하였다.

니켈 조제 폐수는 99.8% 황산니켈을 사용하여 Ni 농도가 각각 50, 100, 150 및 200mg/L가 되도록 조제하여 사용하였으며 용매로 실제 공정에서 이용되는 수돗물을 사용하였다.

사용된 시료의 전도도는 모두 conductivity meter (Orion Co., model 124)로 온도 보정법과 일정상수 보정법을 이용하여 측정하였다. 농축수와 희석수의 pH는 pH/ion meter(Orion Co., model 124)를 이용하여 측정하였고, pH 보정은 완충용액 (buffer solution) pH 4, pH 7 및 pH 10(25 °C)를 사용하여 보정하였다.

### III. 결과 및 고찰

전기투석장치의 상용화를 위하여 한계전류밀도와 농도분극현상을 규명함으로써 막의 재사용 여부와 최적의 운전 조건을 알아보았다. 또한 도금 폐수 중의 니켈·금속이온 희수와 무방류 시스템을 구현하기 위해 전기투석장치를 이용하였다. 제조된 PE계 불균질 이온교환막을 사용하여 조제된 Ni

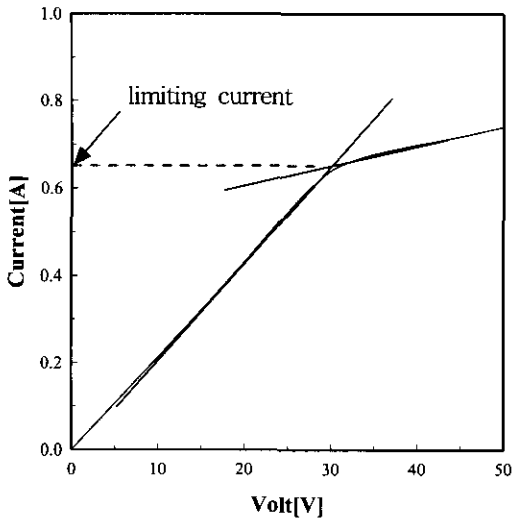


Fig. 3. Polarization curve the determination of the limiting current density by plotting : current versus volt.

폐수를 농도와 유량에 따라 전기투석장치로 처리하였을 때 한계전류밀도를 측정하고, 실제 배출되는 Ni 도금폐수 처리에 적용하기 위하여 농도 150 mg/L인 조건에서 적정 한계전류밀도를 구하고, 막의 재생여부를 검토하였다.

실험실적 연속 전기투석장치로 처리된 농축수와 희석수의 전류를 정전압법으로 측정한 후 전류와 전압과의 관계로부터 한계전류밀도를 구하는 방법을 Fig. 3에 나타내었다. 실제 Ni 폐수의 배출농도와 같은 조제폐수의 농도 150mg/L를 유량 30 L/hr인 실험조건에서 전압을 10~40V까지 측정된 전류-전압곡선으로부터 한계전류는 30V에서 0.67 A, 한계전류밀도는 1.49mA/cm<sup>2</sup>로 나타났다.

Fig. 4는 연속식 전기투석장치를 이용하여 유량 10~30L/hr, Ni 폐수 농도 150mg/L인 조건에서 측정된 전류-전압곡선으로부터 한계전류를 구한 후 유속변화에 따라 한계전류밀도를 나타내었다. 유속 10~20L/hr에서는 한계전류밀도가 선형적으로 증가하나 유량이 증가할수록 일정한 값으로 수렴하려는 경향을 보였다.

이온교환막을 제조하였을 때 기공(pore)은 결합체와 이온교환수지 사이의 공동(cavity)과 미세 균열에 의해 형성한다. 따라서 유량의 변화는 기공의

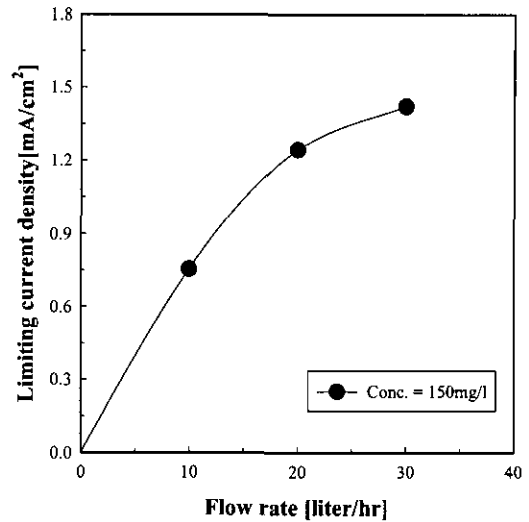


Fig. 4. Variation of limiting current density according to flow rate.

직경에 따라 이온 전달 현상에 영향을 준다.

낮은 유량에서는 이온교환막의 작은 직경의 기공과 미세 균열(microcrack)로 이온이 통과하지 못하여 저항이 증가하게 되므로 전류밀도는 감소하게 된다. 또한 유량이 증가할수록 작은 직경의 기공과 미세 균열로 이온이 통과할 수 있으므로 낮은 유량과 비교하였을 때 한계전류밀도는 증가한다.

미세 균열로 이온이 통과할 수 있는 충분한 유량 이상에서는 이온 전달이 포화상태에 도달함으로써 한계전류밀도는 일정한 값으로 수렴한다. Ni 농도가 150mg/L일 때 유량이 30L/hr 이상인 조건에서 한계전류밀도의 적정값은 1.5mA/cm<sup>2</sup>임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 유량이 일정한 30L/hr 조건에서 Ni의 농도변화에 따른 한계전류밀도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Ni 농도가 증가함에 따라 전도도가 증가하므로 전기 저항이 작아 한계전류밀도는 농도에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다.

전기 투석시 용액 중의 이온은 전기적인 전위차에 의해 양극과 음극으로 이동한다. Ni 농도의 증가는 Ni 이온에 의해 전기적인 전위차가 증가하면서 이온의 이동이 증가하여 전기적인 저항이 작아지고, 한계전류밀도는 증가하게 된다.

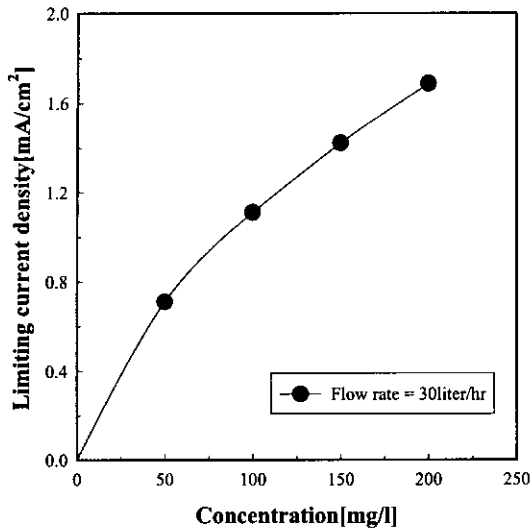


Fig. 5. Variation of limiting current density according to concentration.

따라서 Fig. 4, 5에서 나타난 바와 같이 Ni의 농도가 증가할수록 한계전류밀도는 증가하였지만 유량이 증가하여도 1.5mA/cm<sup>2</sup>에 수렴하므로 상용화를 위한 적정 한계전류밀도는 1.49mA/cm<sup>2</sup>이다.

Fig. 6은 연속식 전기투석장치를 이용하여 유량이 20L/hr, Ni 농도가 100mg/L 조건에서 처리된 처리수의 시간에 따른 전류변화를 나타내었다. 일정한 농도조건에서 전기저항은 일정하므로 인가된 전압이 증가할수록 전류는 높아졌다. 그러나 일정한 전압에서는 처리시간이 길어짐에 따라 전극 사이의 저항이 증가하기 때문에 전류가 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있다.

전압이 증가할수록 농도분극현상에 의해 OH<sup>-</sup>이온과 Ni 이온이 반응하여 형성된 Ni 수화물이 증가하므로 전극 사이의 저항이 증가한다. 즉 농도분극현상이 심하게 되면 막-용액 계면에서의 전기전위 구배는 크게 증가하여 수분열을 일으키게 된다. 물의 수분열에 의해 발생된 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>이온은 다량의 전류를 흐르게 할 수 있으므로 담수화 장치의 효율을 저하시킨다. 따라서 전압이 증가할수록 전류는 높은 것으로 나타났다.

또한 막의 저항을 증가시키는 다른 원인은 일정 시간 처리 후 막에 형성된 Ni 수화물 때문이다. 한계전류밀도 이상의 과전류 조건에서는 수화물의

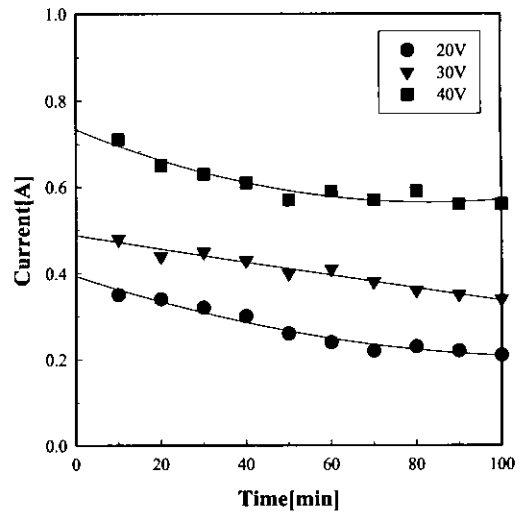


Fig. 6. Variations of current with time according to voltage.

형성이 증가하게 된다. 초기 Ni 농도와 유량을 변화시켰을 때 처리시간에 따른 전류는 모두 감소하였으나 감소하는 폭은 서로 다르게 나타났다. 이러한 요인들로부터 처리시간이 길어짐에 따라 한계전류밀도는 감소함을 간접적으로 확인할 수 있었다.

역세와 재생에 따른 처리 효율을 검토하기 위하여 조제폐수 농도 200mg/L, 전압 30V, 유속 20L/hr으로 100분을 1cycle로 3cycle 처리하였다. 각각 1회 처리시 막 내에 형성된 Ni(OH)<sub>2</sub> 수화물을 제거하고 활성을 갖도록 하기 위해 3% HCl과 10% NaCl로 역전과 역세 과정을 수행한 후 농축수와 회석수의 전도도를 측정한 결과 Fig. 7과 같이 나타났다.

전기 투석에서는 생성된 수소이온과 Ni이 반응하여 Ni 수화물을 형성하고, Ni 수화물은 이온교환막의 fouling에 주원인이 되므로 일정시간 투과 후 역전과 역세에 의해 막의 성능을 정상화 시켜야만 효율이 증가될 수 있다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 역세와 재생으로 인해 농축수와 회석수의 전도도는 처리 회수에 따라 변화가 거의 없었으며 제거율과 회수율에는 큰 차이가 없었다. Ni 폐수를 연속 처리할 때 주기적으로 역세 과정을 수행함으로써 재사용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

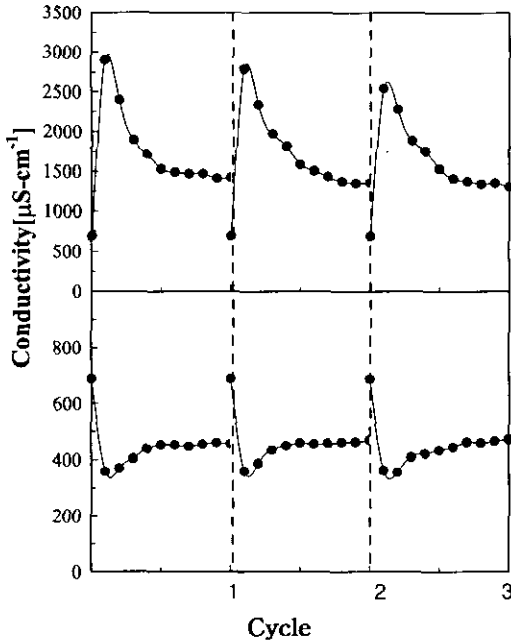


Fig. 7. Schematic of restorations by membrane chemical cleaning for regeneration 100 min [Conc. = 200 mg/L, Volt = 30 V, Flow rate = 20 /hr, 100 min/cycle].

Fig. 8은 막의 저항을 증가시키는 Ni 수화물의 생성정도를 확인하기 위하여 Ni 폐수 처리 후 연속 전기투석 시스템에 사용된 양·음이온교환막의 오염상태를 나타내었다. 그림에서 Ni 폐수가 유입되는 입구 (a)와, 중간 위치인 3번째 (b), 그리고 출구 쪽 (c)에 사용된 막에서 상단은 양이온 교환막을, 하단은 음이온 교환막을 나타내었다.

양이온 교환막은 투석장치의 입구 쪽에 많은 양의 Ni 수화물이 형성되어 막의 *fouling* 현상이 심하게 일어남을 확인할 수 있었으며 출구 쪽으로 향할수록 *fouling* 현상이 줄어들었다.

이온교환막의 표면상태는 스페이서를 통한 흐름의 변화로 위치에 따라 오염정도는 크게 달랐다. 특히 유입되는 부분에서 Ni 농도가 높기 때문에 오염이 가장 심하게 나타났다. 그러나 음이온교환막으로는 H<sup>+</sup>이온이 전달되므로 표면은 전반적으로 깨끗하게 나타났다.

Fig. 9는 이온교환수지와 결합체 사이의 공동과 미세 세공 등 이온교환막의 내부에 형성된 오염정

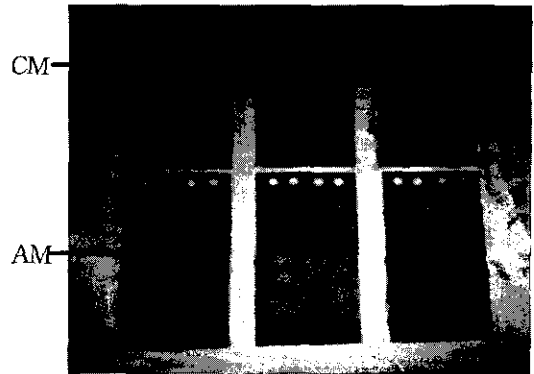


Fig. 8. Schematic of surface-fouling matter on membrane.

도를 보다 세부적으로 확인하기 위해 Ni 폐수를 처리한 후 이온교환막의 표면, 뒷면, 그리고 단면을 SEM으로 200배 확대하여 분석한 결과를 나타내었다. 양이온교환막은 표면의 경우 생성된 Ni 수화물이 공동의 표면에 많이 들어있고, 뒷면은 Ni 폐수를 처리하기 전의 막과 동일함을 확인할 수 있었다. 이러한 Ni 수화물은 농도분극현상에 의한 과전류 때문에 처리효율이 감소하게 된다.

뒷면과 단면의 막 상태를 볼 때 *fouling* 현상은 교환막의 미세 세공까지 진행되지 않았으며 표면에만 오염이 진행된 것으로 나타났다. 그러나 음이온교환막은 앞면과 뒷면 모두 공동 내부에서의 오염정도를 확인할 수 없을 정도로 깨끗하게 나타났다.

Fig. 10은 Ni 처리 후 오염된 이온교환막을 3% HCl과 10% NaCl로 각각 30분 동안 세척한 후의 상태를 나타내었다. 세척한 후 이온교환막의 표면이 조금 손상되어 있으나 Ni 수화물이 완전히 제거되어 표면사진에 공동과 이온교환수지가 섞여 있는 것을 뚜렷하게 확인할 수 있다. 오염된 이온교환막은 세척에 의해 100% 재사용이 가능하며, 재사용했을 때 Fig. 7에서 주기별로 나타낸 바와 같이 처리 효율에도 큰 변화가 없었다.

또한 막의 역세 후 재사용은 Ni 수화물에 의한 농도분극현상을 감소시킬 수 있다. 농도분극현상의 감소는 막-용액 계면에서의 전기전위 구배에 의한 물의 수분열을 감소시킨다. 수분열의 감소는 과전류를 방지하므로 수화물의 형성이 적어 Fig. 7과

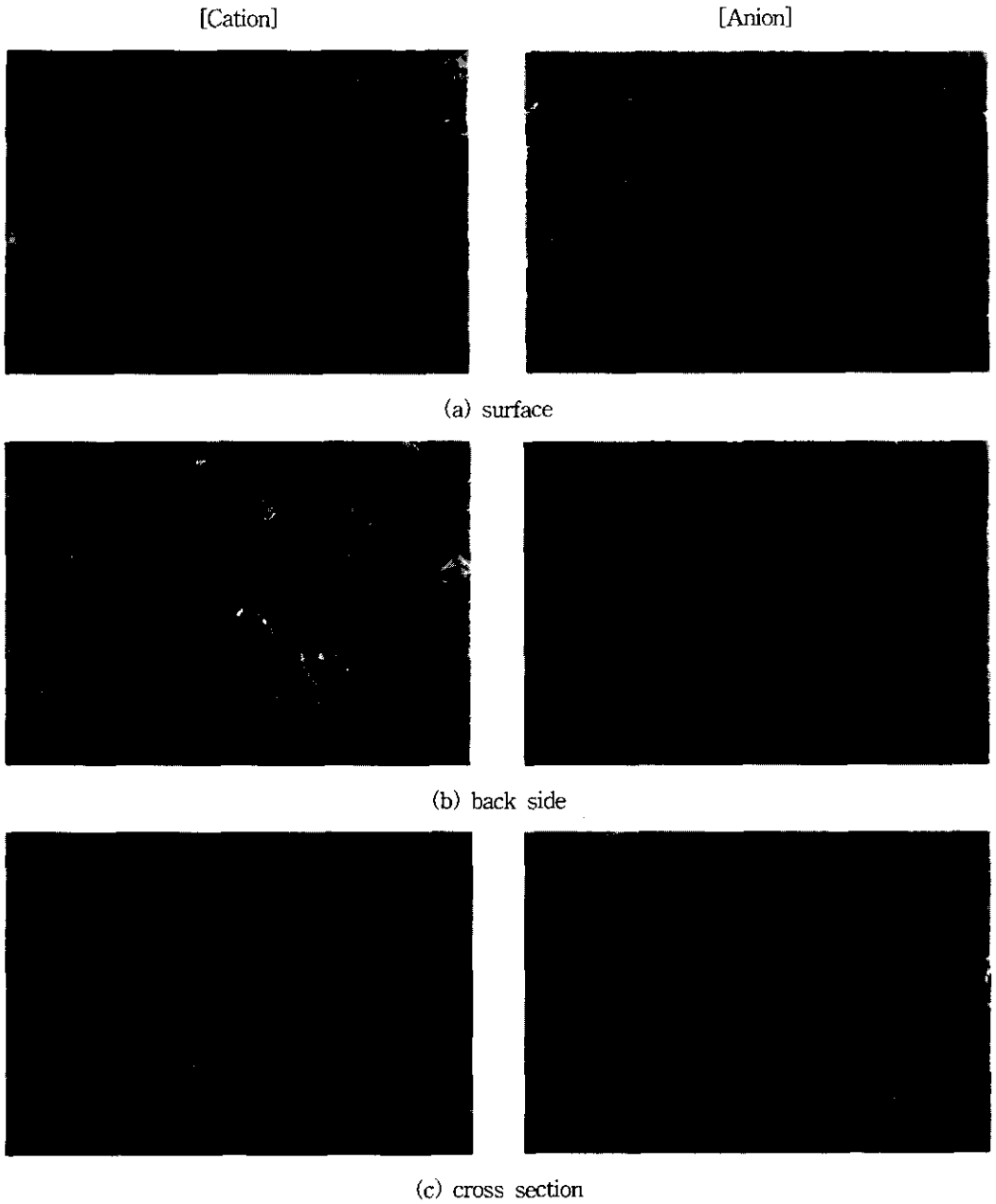


Fig. 9. SEM photographs of cation and anion exchange membrane before chemical cleaning.

같이 주기적인 역세 후에도 처리효율은 큰 변화가 없게 된다.

따라서 본 연구에서는 일정한 주기로 막을 역세 함으로써 막의 재사용이 가능하다는 것을 알 수

있었다. 또한 막의 재사용으로 인한 처리비용의 단가를 낮출 수 있을 것으로 사료되며, 다른 처리방법보다 경쟁력이 더 높다고 할 수 있다.

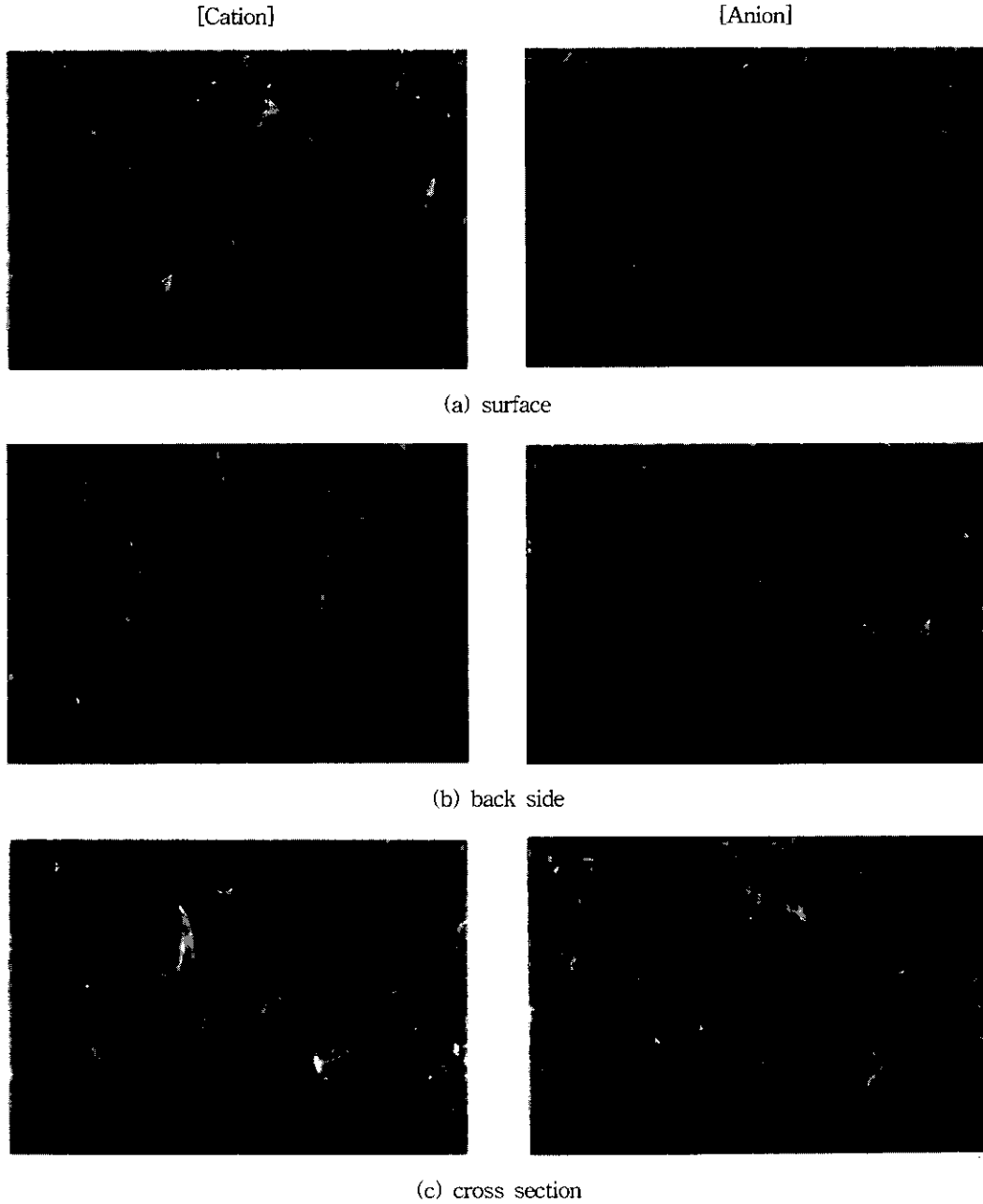


Fig. 10. SEM photographs of cation and anion exchange membrane after chemical cleaning.

#### IV. 결 론

전기투석장치의 상용화를 검토하기 위한 막의 재사용 여부와 최적의 운전 조건을 알아보기 위하

여 불균질 이온교환막을 제조한 후 이를 이용한 전기 투석장치로 Ni 도금폐수를 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.



1. 불균질 이온교환막을 이용한 전기투석장치에서 실제 Ni 도금폐수와 같은 농도인 150mg/L의 조제폐수를 처리하였을 때 적정 한계전류밀도는 1.49mA/cm<sup>2</sup>이었다.
2. 이온이 미세 균열로 통과할 수 있는 충분한 유량 이상에서는 이온 전달 능력이 포화되어 한계전류밀도가 일정하게 수렴하였고, Ni 도금폐수의 농도가 증가할수록 한계전류밀도는 증가하였다. 초기 Ni 농도와 유량을 변화시켰을 때의 처리시간에 따른 전류는 모두 감소하는 것으로 나타났다.
3. 역세와 재생으로 인한 재현성을 확인하기 위해 농축수와 희석수의 전기전도도를 측정한 결과 역세와 재생횟수에 관계없이 거의 일정하게 나타났다.

따라서 본 연구에서는 막을 주기적으로 역세함으로써 막의 재사용이 가능하며, 이로 인한 처리비용의 단가를 낮출 수 있으므로 다른 처리방법보다 경쟁력이 더 높다고 할 수 있다.

## References

1. Marcel Mulder : he Use Of Membrane Process in Environmental Problems in Membrane Process in Separation And Purification, Kulwer Academic Publisher 229(1993).
2. Wisniewski, J. and Suder, S. : Desalination, 101, 245(1995).
3. Yuronis, D. : Metal Finishing waste Treatment: Comparative Economics, plating 55, 1071-1074(1968).
4. Kesore, K., Janowski, K. and Shaposhnik, V.A., J. Membrane Sci., 127, 17(1997).
5. Patrick Mears(Edited) : Membrane Separation Process, ELSEVIER Scientific Publishing Co.,(1976).
6. Pevnitskaya, M. V. : Soviet Electrochemistry, 28, 13990(1992).