

KR-89- (B) - 59

鍍金廢水로부터 有價金屬 回收를 위한
基礎 調查研究

An Investigative Study on Recovery of Valuable
Metal Ions from the Plating Waste Water

研 究 機 關

財團法人 韓國動力資源研究所

科 學 技 術 處

提 出 文

科學技術處長官 貴下

本 報告書를 “ 鍍金廢水로 부터 有價金屬 回收을 위한 基礎調查研究 ” 課題의 最終報告書로 提出합니다.

1989 年 12 月

主管研究機關名：韓國動力資源研究所

總括研究責任者：李 容 宅

研 究 員：尹 人 圭

張 喜 棟

要 約 文

I. 題 目

鍍金廢水로부터 有價金屬 回收를 위한 基礎調査 研究

II. 研究의 目的 및 重要性

鍍金工業은 公업기반 기술의 하나로서 素材 산업의 최종 마무리 공정이라 할 수 있으며, 운전 중 기술의 특성에 의하여 중금속이 함유된 도금폐수를 방출하게 된다. 중금속은 인체 및 생태계에 매우 有害하므로 법규로 방류 限界값을 지정하고 있어 이와 같은 중금속의 제거 공정이 도금공업에 필수적이다. 기존의 폐수 처리 방법으로 응집 침전법을 가장 많이 사용하여 왔으나, 폐수 처리비로 인한 원가 상승을 고려하여 완벽하게 처리되지 않고 있는 실정이다. 따라서 폐수내에 존재하는 금속 이온을 회수하여 재 사용할 수 있다면, 공해 문제를 해결함과 동시에 원자재의 절약으로 생산 원가 절감 효과를 얻을 수 있다.

그러므로 실제적인 금속 이온 연구에 앞서 국내의 도금 폐수 처리 현황과 그 운전 실태를 조사하고, 현재까지 연구되어온 금속이온 회수 방법들을 문헌을 통해 조사함으로써 차후 금속 이온 회수 연구에 필요한 기초 자료를 작성하는데 그 目的이 있다.

III. 研究의 內容 및 範圍

중금속의 배출 限界값을 國內·外 법규를 통하여 조사하고자 하였으며, 도금 공정 중 발생하는 폐수의 종류와 기존 처리 공정을 간략하게 검토하고자 하였다. 國內 도금업체를 방문하여 폐수의 종류,

중금속의 농도, 원자재의 수입과 사용 현황, 폐수 처리 방법, 처리 용량, 운전 비용, 유가 금속 회수 현황 등을 파악하는 것을 포함하였다. 또한 유가 금속의 회수 연구 현황을 전문 잡지와 기술보고서를 통하여 입수 정리하고자 하였으며, 유가 금속의 종류가 매우 다양하기 때문에 주로 구리, 니켈, 아연, 그리고 크롬에 대하여 조사 범위를 한정하였다.

IV. 研究 結果 및 活用

국내 도금 업체를 방문한 결과 대부분의 업체에서 기존의 응집 침전법을 사용하여 도금 폐수를 처리하고 있었으며, 국내·외 환경 법규에 나타난 중금속 배출 허용값도 계속 엄격해 지는 추세임을 알 수 있었다. 1970년 이후 매우 많은 유가 금속 회수 연구가 진행되어 왔으나 이렇게 개발된 신공정이 현장에 적용되는 예가 많지 않음도 알 수 있었다. 이와 같은 이유로서 경제성과 개발된 공정의 확실성에 문제점이 있는 것으로 나타났으며 차세대의 유가 금속 회수 연구는 역삼투법과 액막법을 기초로 하여 기타 다른 방법들을 혼합한 혼성 시스템의 개발에 주력해야 할 것으로 사료된다.

ABSTRACT

I. Title

An Investigative Study on Recovery of Valuable Metal Ions from the Plating Wastewater.

II. Objective

Electroplating constitutes one of the major operations in the industry. This process is used to improve the surface of a basic material, resulting in discharge of the wastewater containing various heavy metals. Because these materials are potentially hazardous to human health, terrestrial and aquatic life, the government set the criteria of the limitation in discharge of wastewater. In nature, the wastewater treatment process becomes essential to the electroplating industry. Although the chemical precipitation process is well established, installed and operated in most of the plants, the cost of treatment by this method is continuously increasing. If the heavy metals could be recovered and reused, not only the pollution problem would be solved, but also the manufacturing cost would be decreased. Therefore, it is necessary to investigate status of domestic wastewater treatment, status of its operation, as well as the methods of materials recovery before doing a main research of material recovery. The purpose of this study is to

provide the basic data and information, which may be used as a fundamental basic for a main research.

III. Content and Scope

Discharge limitation for the heavy metals is investigated through the domestic and the foreign regulations. Waste water sources from the electroplating operation are classified according to how they are generated. Also, wastewater chemical treatment technology is shortly reviewed. By visiting the electroplating plants, the following informations are obtained and analyzed;

- 1) types of the wastewater.
- 2) concentrations of heavy metals in the raw wastewater.
- 3) consumption of raw materials per year.
- 4) methods for wastewater treatment.
- 5) handling capacity of wastewater.
- 6) operating cost for wastewater treatment.

The literature survey on the material recovery is carried out through the technical reports and the journals. Since there are many kinds of valuable metals, the work scope is limited within copper, nickel, zinc and chrome.

IV. Result and Recommendation.

Most of the domestic electroplating companys employ the chemical treatment technology to treat the wastewater. The regulation of discharge limitation is getting strict.

Although many kinds of research work have been carried out since 1970, there are not so many electroplating plants where the newly developed techniques are utilized. Because they are not economic at this time compared with the chemical treatment process and they are not certain in terms of performance.

In the future, new processes should be developed which can overcome such shortage. In particular, the reverse osmosis technique and the liquid membrane process are attractive.

CONTENTS

List of Tables	13
List of Figures	15
Chapter 1. Introduction	17
1. Objectives of Study	17
2. Scope of Study	19
Chapter 2. Status of Electroplating Wastewater Treatment ...	22
1. Domestic and Foreign Regulation	22
Domestic Regulation	22
Foreign Regulation	25
2. Status of Electroplating Industry	27
Generation and Treatment of Wastewater	27
Investigation of Domestic Industry	42
3. Chemical Treatment Technology	46
Chapter 3. Investigation of Techniques for Valuable Metal Recovery	52
1. Introduction	52
2. Ion Exchange	56
3. Evaporation	60
4. Reverse Osmosis	63
5. Electrolytic Recovery	76
6. Liquid Membrane	78

7. Electrodialysis	95
8. The Rest	97
Chapter 4. Conclusion	98
Reference	99

目 次

目次	13
그림目次	15
第一章 序 論	17
第一節 研究의 目的	17
第二節 研究의 內容 및 範圍	19
第二章 鍍金廢水의 處理 現況	22
第一節 國內·外 環境保全法	22
1. 國內 環境保全法	22
2. 國外 環境保全法	25
第二節 産業體 現況	27
1. 廢水의 發生과 處理	27
2. 國內 業體 調査	42
第三節 基存 廢水 處理 方法	46
第三章 有價金屬 回收研究 現況	52
第一節 序 言	52
第二節 이온交換法	56
第三節 蒸發法	60
第四節 逆參透法	63
第五節 電解法	76
第六節 液幕法	78

第七節 電氣透析法	95
第八節 기 타	97
第四章 結 論	98
參 考 文 獻	99

LIST OF TABLE

Table 2.1.	Hazardous Materials	23
Table 2.2.	Facilities for Control of Water Pollution	23
Table 2.3.	Limitation in Discharges of Wastewaters	24
Table 2.4.	Limitation in Discharges of Wastewaters in Japan	25
Table 2.5.	Allowable Monthly Average Effluent Concentra- tions in U.S.A.	26
Table 2.6.	Sewer Ordinance in City of Taunton	27
Table 2.7.	Common Waste Discharges due to Accidents in Metal Finishing Plants	31
Table 2.8.	Principal Wasterwater Constituents in Waste from Processes for Plating on Zinc Die Castings	33
Table 2.9.	Composition of Raw Waste Streams from Common Metals plating	34
Table 2.10.	Composition of Raw Waste Streams from Precious Metals Plating	34
Table 2.11.	Solubilities of Hydroxides and Sulfides of Heavy Metals in Pure Water	40
Table 2.12.	Status of Wastewater Treatment for Domestic Electroplating Companies	43
Table 2.13.	Principal Salts used in Copper, Nickel, Chromium and Zinc Plating Processes	46
Table 2.14.	Chemicals used in Wastewater Treatment Processes	48
Table 3.1.	Application of Ion Exchange to Electroplating for Used Rinse Water Processing	60
Table 3.2.	Application of Evaporation to Electroplating ...	62

Table 3.3.	EPA Projects for Development of Reverse Osmosis Membrane	67
Table 3.4.	Homogeneous Reverse Osmosis Membranes	68
Table 3.5.	Heterogeneous Reverse Osmosis Membranes	69
Table 3.6.	Characteristics of the Membrane System	72
Table 3.7.	Liquid Membrane	86
Table 3.8.	Microporous Polymeric Membrane Supporter	89

LIST OF FIGURE

Fig. 2.1.	Schematic Flow Chart for Water Flow in Chromium Plating Zinc Die Castings (Decorative)	29
Fig. 2.2.	Alternative Methods of Rinsing after a Processing Operation	30
Fig. 2.3.	Diagram of a Typical Continuous Treatment Plant	36
Fig. 2.4.	Typical Continuous Treatment System for Heavy Metals	37
Fig. 2.5.	Manual Batch Cyanide System	38
Fig. 2.6.	Solubility of Heavy Metals as Hydroxides	39
Fig. 2.7.	Typical Lime Treatment Process	41
Fig. 2.8.	Treatment of Hexavalent Chromium Waste by Reduction with Sulfur Dioxide	49
Fig. 2.9.	Treatment of Cyanide Waste by Alkaline Chlorination Process	50
Fig. 3.1.	Closed Loop System for Metal Finishing Process Water at Rock Island Arsenal	53
Fig. 3.2.	Total and Partial Reclamation of Plating Chemicals Lost Through Drag-Out	55
Fig. 3.3.	Schematic Presentation of Ion Exchange Application for Plating Effluent Treatment	58
Fig. 3.4.	Chromic Acid Recovery by Ion Exchange	59
Fig. 3.5.	Application of Evaporation to Metal Finishing Waste Treatment	63
Fig. 3.6.	Representative Closed Loop System	64
Fig. 3.7.	Membrane Module Configurations	73

Fig. 3.8.	Schematic Diagram of RO Loop	75
Fig. 3.9.	Overall Schematic of RO/Evaporator Operation	77
Fig. 3.10.	Electrolytic Recovery System and Reactor Unit ...	79
Fig. 3.11.	Extended Surface Electrolysis Cells	80
Fig. 3.12.	Various Liquid Membrane Permeation Mechanisms	84
Fig. 3.13.	Experimental Apparatus for Measurement of Ion Permeability through a Supported Liquid Membrane	90
Fig. 3.14.	Conventional Supported Liquid Membrane	91
Fig. 3.15.	Idealized Drawing of Thin Liquid Membranes in the Shell Side Around and Between S and F Microporous Hollow Fibers in the Permeator	92
Fig. 3.16.	HFCLM Permeator with membrane Liquid Reservoir ..	93
Fig. 3.17.	Schematic of the Loop for Separation of Metal Ions with the Liquid Membrane Permeator ...	94
Fig. 3.18.	Simple Electrodialysis Cell	95
Fig. 3.19.	Electrodialysis Recovery System	96

第一章 序 論

第一節 研究의 目的

鍍金工業은 공업기반 기술의 하나로서 素材 산업의 최종 마무리 공정이라고 할 수 있다. 산업 전반적으로 제품이 고급화되어 가고 있으며 이에 필요한 각 제품별 기능에 따라 품질을 향상시킬 수 있는 도금공업의 중요성은 날로 증대되어 가고 있다. 특히 장식적인 면 뿐만 아니라, 耐久性, 耐食性, 耐熱性, 전기 전도도 등의 機能性의 증가에도 큰 기여를 하고 있다. 이와 같은 도금공업은 산업이 발전함에 따라 그 중요도가 점점 증대하고 있으나, 그 특성상 완제품의 제조라기 보다는 생산 공정의 일부로 인식되어 왔으며, 실제로 대단위 공장의 일부 보조 공장으로 존재하거나, 혹은 대규모 산업체가 자체 도금 운영이 불가능 할 경우, 그들의 요구에 만족시켜 줄 수 있는 도금업체로서 존재하게 된다. 도금공업 자체는 현재까지 적은 자본으로도 충분히 운영될 수 있는 것으로 알려져 왔으며, 대부분의 경우 중소기업 형태로서 대기업의 반제품에 대한 마무리 작업을 대행하여 왔다.

도금공업은 金屬의 표면과 구조적 성질을 증대하는 효과를 얻기 위해 전기, 화학적 공정을 이용하게 되고, 실제로 연속적으로 그 효과를 높이기 위해 여러 공정이 상호 연계되어 운전되고 있다. 즉 大別하여 도금용 금속의 표면 처리 단계인 전처리 공정, 표면 처리된 금속위에 다른 금속을 피복하는 주 공정, 그리고 마지막 완표면에 묻어 있는 도금 원액을 제거하는 후처리 공정으로 구성되어 있

다. 도금공업은 상기한 바 같이 각 공정별로 각종 폐수를 방출하게 되며, 이 폐수내에는 사용되는 유기용매, 산·알칼리 용액과 피복에 사용되는 중금속 이온들이 존재하게 된다. 이와 같은 도금폐수에 존재하는 여러 종류의 물질들은 인체 및 생태계에 매우 有害하므로 통상 법규로서 방류 한계값을 정하고 있다. 특히 중금속은 인체에 대한 위험도가 상당히 높기 때문에 제 2 장 1 절에 표기된 바와 같이 엄격한 통제하에 방류되고 있다. 따라서 폐수를 방류하기 전에 유해 물질의 제거 공정이 도금공업에는 필수적으로 되었으며, 원가 절감의 목적으로 각종 폐수 처리 공정이 개발되어 왔다.

기존의 중금속 제거 공정은 비교적 높은 처리 비용을 요구하는 응집 침전법이 주류를 이루어 왔다. 대단위 도금 업체이거나, 도금 공정이 전 공정의 작은 일부인 경우는 폐수 처리 비용이 쉽게 흡수되고 있으나 도금 업체는 특성상 중소기업 형태로 대부분 존재하기 때문에 보다 경제적인 중금속 제거 혹은 회수 공정을 요구하고 있는 실정이다. 하지만 응집 침전법이 가장 잘 알려진 공정이며, 현재까지 대부분의 도금 산업체에서 사용해 왔던 방법이므로 국내 업체에서도 이를 그대로 수용 운전하고 있는 실정이다. 차세대에는 정부의 중금속 배출허용 기준값이 국민의 복지에 보다 많은 배려를 하기 위하여 그 값은 점차 더 낮아져 엄격하게 통제될 전망이며, 이에 따른 폐수 처리 비용도 기존 방법에 따른다면 점점 더 증대될 것이다. 따라서 생산 원가 상승에 큰 요인으로 등장할 수 있으므로, 중소기업 형태의 도금 산업체는 보다 경제적인 중금속 처리 공정을 필요로 하게 된다. 더불어 폐수 내에 있는 高價의 금속 이온들을 회수하여 재 사용할 수 있다면, 국가적인 차원에서 공해의 근원을 제

거하는 효과를 얻을 수 있으며, 기업적 차원에서는 외국으로 부터 수입되는 원자재의 회수와 폐수 처리 비용의 절감으로써 생산 원가 절감 효과를 얻을 수 있다. 본격적인 금속 이온 회수 연구에 앞서 국내의 도금 폐수 처리 현황과 운전 실태 조사가 선행되어야 하며, 현재까지 개발된 국내·외의 금속 이온 회수 방법들에 대한 조사 연구가 실시되어야 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 이용되고 있는 기존의 폐수 처리 방법과 관련된 설비 및 운전 비용 등에 대한 자료를 체계적으로 작성 분석함과 유사 금속 이온 회수 방법들을 조사 작성하여 차후 유사 금속 회수 연구에의 기초 자료로서 활용하고자 하는데 그 목적이 있다.

第二節 研究의 内容 및 範圍

도금 공정은 통상 3 단계로 구성되어 있다. 첫 단계는 도금용 금속 표면에 묻어 있는 기름, 흙, 그리고 산화 피막등을 제거하여 도금시 상태 양호한 피복을 하기 위함이다. 이때는 주로 산·알칼리 용액으로 세척하게 되며, 세척 후 물로 표면에 묻어 있는 산·알칼리 용액을 닦아 준다. 따라서 이 공정에서도 산·알칼리 용액과 더불어 기름 등으로 구성된 폐수가 발생한다. 이와 같은 폐수 내에는 수입되어 사용되고 있는 도금액의 주성분인 고가의 금속 이온이 함유되어 있지 않기 때문에 본 연구의 취급 대상에서 제외 하였다. 두 번째 단계는 도금 공정이다. 도금액에 존재하는 금속 이온들은 양극에 부착된 대상 물질의 표면에서 환원되어 피복되며, 모자라는 금속 이온들은 음극에 부착된 동질의 금속 덩어리로 부터 채워지거나, 금속염을 주입함에 의해 이루어 진다. 시간이 경과함에 따라 점차 도

금액 내의 불순물의 농도가 높아지게 되며, 따라서 일정 기간의 운전 후 도금액 전체를 새로운 액으로 교환하게 된다. 즉 주기적으로 高濃度의 폐수가 발생하게 되므로 폐수 처리 공정을 거쳐 방류되거나, 불순물을 제거하여 다시 사용하기 위한 재생 공정을 통해 정화된다. 연간 회수가 많지 않기 때문에 이렇게 발생하는 폐수도 취급하지 않았다. 마지막 단계는 물로서 도금 대상 물질의 표면에 묻어 있는 도금 원액을 닦아 내는 水洗 공정이다. 세척된 제품은 건조기를 통과하여 완제품이 된다. 완제품의 양이 증대하면 발생하는 수세 폐수의 양도 함께 증대됨은 당연한 결과이며, 도금 공장이 가동 중이면 항상 수세 폐수는 발생하게 된다. 따라서 본 연구에서는 이와 같이 발생하는 수세 폐수에 존재하는 금속 이온의 처리 방법 및 회수에 관하여 취급하고자 한다. 국내 도금 산업체에서의 수세 폐수 처리 현황을 조사하기 위하여 10여개의 도금업체를 방문하였으며, 방문 이전에 설문지를 배포하여 충분히 업체에서 자료를 준비할 수 있도록 하였다. 설문 내용에는 폐수의 종류 및 금속이온의 농도, 원자재 수입과 사용 현황, 생산 품목, 폐수의 처리 방법에 대한 공정도, 처리 용량, 건설 및 운전 비용, 그리고 가장 중요한 금속 이온 회수 실태 등을 포함하고 있다.

유가 금속 이온들의 회수 기술에 대한 조사 연구로서 현재까지 연구되어 온 모든 기술을 취득하고자 하였다. 주로 미국에서 수행되어 왔던 기술보고서를 미국의 환경청 (Environmental Protection Agency), 내무성 소속의 광무국 (Bureau of Mines), 에너지성 (Department of Energy) 등의 국가 기관에서 실시한 연구보고서의 취득에 많은 노력을 기울였으며, 기타 전문 잡지에 수록된 논문도 함

게 입수하였다. 전문 잡지의 대상으로는 수질 오염과 방지에 관련된 분야와 기술 개발 측면에서 화학 공학의 분리 정제에 관련된 분야에 대하여 조사하였다. 조사 연구는 1970년대 이후에 개발되었거나, 연구 과제로서 수행되었던 기술 보고서의 획득에 주력하였다. 유기 금속의 종류도 매우 다양하기 때문에 보편적으로 많이 사용되고 있는 크롬, 구리, 니켈, 그리고 아연의 회수 기술 개발 연구에 한정하여 조사하였다.

第二章 鍍金廢水의 處理現況

第一節 國內·外 環境保全法

1. 國內 環境保全法

현재 시행 중인 환경 보전법은 1986년 12월에 개정되었으며, 그 시행령은 1987년 6월에 대통령령으로 발표되었고, 세부 시행 규칙은 1987년 8월에 보건사회부령으로 제정된 바 있다. 이 법에 의하면 환경 오염으로 인한 危害를 예방하고 자연환경 및 생활환경을 적정하게 관리 보전함으로써 현재와 장래의 모든 국민이 건강하고 쾌적한 환경에서 생활할 수 있게 함을 목적으로 한다고 명시하고 있다. 대기오염, 토양오염, 혹은 수질오염의 요인이 되는 각종 물질을 보건사회부령으로 규정하고 있으며, 또한 이들을 배출하는 시설물, 기계 등의 배출시설을 규칙으로 명문화 하고 있다. 특히 폐수 배출시설은 세분화되어 있으며, 도금시설도 이 범주 안에 포함되어 있다. 이와 더불어 사람의 건강·재산이나 농수산물등의 생육에 직접 또는 간접으로 위해를 줄 우려가 있는 오염물질들을 Table 2.1과 같이 특정 유해 물질로서 분류하여 지정 관리하고 있다. 배출되는 오염물질들을 제거하거나 감소시키는 시설도 오염 방지시설로서 규정하고 있으며 그 중 수질 오염 방지시설로서 Table 2.2와 같이 물리적, 화학적 및 생물화학적 방법에 따라 분류하고 있다. 시행규칙 제 3조의 제 1차 금속제조시설과 가공금속 제품·기계 및 장비 제조 시설에 속해 있는 도금시설은 Table 2.1에 명시된 특정 유해 물질을 배출하고 있기 때문에 법 15조에 근거하여 배출시설의 설치 허가를 환경청장으로

Table 2.1 Hazardous Materials

1. 카드뮴 및 그 화합물	10. 염소 및 염화수소
2. 시안 화합물	11. 불소 및 그 화합물
3. 유기인 화합물	12. 석면
4. 연 및 그 화합물	13. 니켈 및 그 화합물
5. 6가 크롬 화합물	14. 염화비닐
6. 비소 및 그 화합물	15. 디옥신
7. 수은 및 그 화합물	16. 페놀 및 그 염화화합물
8. 포리크로리네이티드 비페닐	17. 베릴륨 및 그 화합물
9. 동 및 그 화합물	

Table 2.2 Facilities for Control of Water Pollution

물리적 처리시설	화학적 처리시설	생물화학적 처리시설
1. 스크린	1. 화학적 침강시설	1. 살수여과상
2. 분쇄기	2. 중화시설	2. 폭기시설
3. 침사시설	3. 흡착시설	3. 산화시설
4. 유수분리시험	4. 살균시설	4. 혐기성, 호기성시설
5. 유량조정시설 (집수조)	5. 이온교환시설	5. 접촉조
6. 혼합시설	6. 소각시설	6. 안정조
7. 응집시설		
8. 침전시설		
9. 부상시설		
10. 여과시설		
11. 탈수시설		
12. 건조시설		
13. 증류시설		

Table 2.3 Limitation in Discharges of Wastewaters

항목	수소 이온 농도	생물 화학적 산소 요구 량	화학적 산소 요구 량	유기물		페놀유기 합유량 (mg/L)	안티비 합유량 (mg/L)	중금속 합유량 (mg/L)	동 합유량 (mg/L)	카드뮴 합유량 (mg/L)	수은 합유량 (mg/L)	유기인 합유량 (mg/L)	비소 합유량 (mg/L)	연 합유량 (mg/L)	6가 합유량 (mg/L)	가용 성분 합유량 (mg/L)	소 용 성분 합유량 (mg/L)	PCB 합유량 (개/mg)	대장균 수	색 도	온 도	
				노말 산추출 물	유기 질량																	
지역				노말산추출물 합유량 (mg/L)	유기질량 합유량 (mg/L)																	
청정	5.8~ 8.6	50 이하	50 이하	1이하	5이하	1이하	0.2 이하	0.5 이하	0.02 이하	불검출 이하	0.2 이하	0.1 이하	0.1 이하	0.2 이하	0.1 이하	2이하	3이하	100 이하	200 이하	40 이하		
가	5.8~ 8.6	100 이하	100 이하	5이하	30 이하	5이하	1이하	2이하	0.1 이하	0.005 이하	0.5 이하	0.5 이하	1이하	1이하	15	10	15	3,000 이하	300 이하	40 이하		
나	5.8~ 8.6	150 이하	150 이하	5이하	30 이하	5이하	1이하	2이하	0.1 이하	0.005 이하	0.5 이하	0.5 이하	1이하	1이하	15	10	15	3,000 이하	400 이하	40 이하		
다	5.8~ 8.6	200 이하	200 이하	5이하	30 이하	5이하	1이하	2이하	0.1 이하	0.005 이하	0.5 이하	0.5 이하	1이하	1이하	15	10	15	3,000 이하	500 이하	40 이하		
특례	5.0~ 9.0	300 이하	300 이하	10이하	50 이하	5이하	1이하	5이하	0.2 이하	0.01 이하	2이하	1이하	2이하	2이하	30	20	30	0.003 이하	600 이하	45 이하		

행정지역	수질을 절대적으로 보전하여야 한다고 인정되는 수역의 수질에 영향을 미치는 지역으로서 환경청장이 지정하는 지역
가 지역	환경기준(수질) I 등급정도의 수질을 보전하여야 한다고 인정되는 수역의 수질에 영향을 미치는 지역으로서 환경청장이 지정하는 지역
나 지역	환경기준(수질) II 등급 또는 III 등급정도의 수질을 보전하여야 한다고 인정되는 수역의 수질에 영향을 미치는 지역으로서 환경청장이 지정하는 지역
다 지역	환경기준(수질) IV 등급정도의 수질을 보전하여야 한다고 인정되는 수역의 수질에 영향을 미치는 지역으로서 환경청장이 지정하는 지역
특례 지역	환경기준(수질) V 등급정도의 수질을 보전하여야 한다고 인정되는 수역의 수질에 영향을 미치는 지역으로서 환경청장이 지정하는 지역

부터 득하여 한다. 배출되는 오염물질들을 제거하기 위한 Table 2.2 와 같은 오염 방지시설을 함께 설치하여야 함을 규정하고 있다. 이와 같은 방지시설을 통과하여 방류되는 오염물질의 배출 허용 기준 또한 법 14 조에 함께 명시하고 있으며, 세부내용은 다음의 Table 2.3 과 같다.

2. 國外 環境保全法

선진 각국은 국가 별로 그 나라의 실정에 맞는 범주 내에서 오염 물질의 배출 허용기준을 정하고 있다. 특히 미국이나 일본과 같은 선진국은 법규를 국내 법규와 비교함도 가치가 있다고 사료된다. 따라서 일본과 미국의 중금속 배출기준을 도금 폐수의 처리 관점에서 살펴보고자 한다.

일본의 경우, 유해 오염물질과 일반 오염물질을 분류하여 배출 허용 한도를 규정하고 있으며, 전반적으로 유해 오염물질의 허용 기준은 1 ℓ 당 1 mg 이하의 값을 나타내고 있고, 일반 오염물질은 1 ℓ 당 2 mg에서 15 mg의 범위내에서 허용하고 있다. 자세한 내용은 다음의 Table 2.4 와 같다.

Table 2.4 Limitation in Discharges of Wastewaters in Japan

항목 농도	페놀류	시안	크롬	아연	동	카드뮴	수은	비소	연	6가 크롬	망간	불소	철	수소이온농도 (pH)
mg/ℓ	5	1	2	5	3	0.1	0.05	0.5	1	0.5	10	15	10	5.8~8.6

자료 : 公害關係 JIS 特集版, (財) 日本規格協會

미국의 경우는 한국이나 일본에 비하여 훨씬 복잡한 실정이다. 미연방정부에서 제정하는 배출 허용한도는 가장 완화된 법규로서 인식되고 있으며, 각 주 (State), 혹은 지방자치단체 (County, City 등) 에서 보다 엄격하게 법으로서 허용 기준값을 정하고 있기 때문이다. 1974년 미국의 환경보호청 (Environmental Protection Agency) 의 주관하에 그 당시에 오염물질을 제거할 수 있는 최고의 실행가능한 방법에 기준하여 법규를 제정한 바 있다. 그때의 가장 뛰어난 폐수처리 기술로서 얻을 수 있는 방류수 내의 중금속 농도는 1ℓ 당 1mg이 한계값으로 인식되었으며, 도금대상 표면적 m^2 당 80mg의 한계값을 이용하여 제정되었으며 그 결과는 다음 Table 2.5 와 같다.

Table 2.5 Allowable Monthly Average Effluent Concentrations in U.S.A

항목 농도	시안	크롬	아연	동	카드뮴	연	6가 크롬	니켈	주석	철	알루 미늄	불소
mg/ℓ	1	1	1	1	0.2	1	0.1	1	2	2	1	10

자료 : Steward, F.A., EPA Discharge Regulation, Metal Finishing, pp.47-50 (1974)

저자가 밝힌 바와 같이 Table 2.5는 도금공업에 대한, 기존으로 설립되어 있는 공장에 대하여, 제정된 법규로부터 농도 단위로 환산한 것임을 밝혀두고자 한다. 새로이 건설되는 도금시설에 대하여서는 Table 2.5에 명시된 규제 허용값보다 약 2배 정도 엄격하게 적용되고 있다. 즉 한가지 예로서 구리의 배출 허용기준은 1ℓ 당 0.5mg 이내로 제한하고 있다. 그들은 이와 같이 법규를 이원화 하

여 운영하고 있으며, Table 2.5 와 같은 법규를 Best Practical Technology Limitation (BPCTCA) 이라 부르며, 후자의 경우를 New Source Performance Standards (NSPS) 라 부르고 있다. 이상은 미연방정부 (Federal Government) 의 규제내용이며, 각 지방단체별로 별도로 그 지역의 특성을 고려하여 보다 엄격한 법규를 제정하여 시행하고 있음을 지적한 바 있다. 그 예로서 미국의 매세츄주 (Massachusetts State) 의 타운톤시 (City of Taunton) 법규를 Table 2.6에 소개한다.

Table 2.6 Sewer Ordinance in City of Taunton

항목 농도	비 소	카드뮴	크롬	구리	시안	연	수은	니켈	은	아연
mg / l	0.1	0.2	1.0	2.0	1.0	1.0	0.01	1.0	1.0	3.0

자료 : Stinson, M.K., An Overview of the EPA R&D Program for Water Pollution Control in the Metal Finishing Industry, NTIS PB 282443, p.35, 1978.

미연방 정부의 법규는 폐수 방출 업종별로 그 규제값을 정하고 있는 것으로 알려지고 있으며, 폐수 방출 업종의 수는 1978년 현재 21개로 나타나 있어, 한국이나 일본의 법규에 비하여 매우 세분화되었으며, 그 허용한도도 더 엄격한 것으로 나타나 있다.

第二節 産業體 現況

1. 廢水의 發生과 處理

도금 폐수의 발생은 大別하여 3종류로 분류할 수 있다. 첫째는 전체 도금공정에 사용되는 물의 양의 약 90%를 이용하는 수세에

의해 발생한다. 물은 생산품의 표면에 묻어 얇은 막으로 형성되어 있는 도금 원액을 제거하는데 이용된다. 이렇게 도금 원액에 존재하는 중금속으로 오염된 세척수는 재 사용될 수 없을 정도로 농도가 매우 낮으며, 방류시키거나 재 사용을 위해 처리되어야만 한다. 사용되는 물의 양을 최상의 상품 조건을 이를 정도로 적절히 조절함이 필요할 뿐만 아니라 폐수 처리 양을 줄이기 위해서도 최적의 양을 사용하여야 한다. 따라서 수세공정도 전 도금 공정중 매우 중요한 역할을 수행하고 있으며, 수세 방법에 따라 배출되는 수세 폐수의 양이 좌우되고 있다. Fig.2.1⁽¹⁾에서 볼 수 있듯이 많은 양의 물이 사용되고 있음을 알 수 있고, 그중 수세 공정에 대한 여러가지의 방법을 Fig. 2.2⁽²⁾에 나타내었다. 둘째로 도금 공정의 관리 및 운전 중 부주의에 의해 발생하는 것과 도금 공정 상에 발생하는 가스의 세척기 (Scrubber)에 의한 포집에 따라 발생하는 폐수의 합이다. 공정의 관리 잘못과 각종 장비로 부터 누출되는 폐수를 다음의 Table 2.1에 요약하였다.⁽³⁾

마지막으로 수세 폐수나 작업 실수에 의한 폐수와는 완전히 종류가 다른 형태의 폐수가 있다. 즉 오랜 작업에 의하여 노화된 도금 원액으로서 각종 오염 물질들이 원액 내에 농축되어 더 이상의 도금 효과를 얻지 못하게 되면 원액 전체를 폐기시키게 된다. 이때 발생하는 폐수는 수세 폐수보다도 금속 이온의 농도가 매우 높아 보통 별도로 폐기 처분하게 된다. 그러나 이렇게 발생하는 폐수는 연간 수차례에 불과하므로 앞으로 논의의 대상은 주로 수세 폐수에 한정하고자 한다.

이와 같이 발생하는 폐수는 도금하고자 하는 대상 물질의 종류에

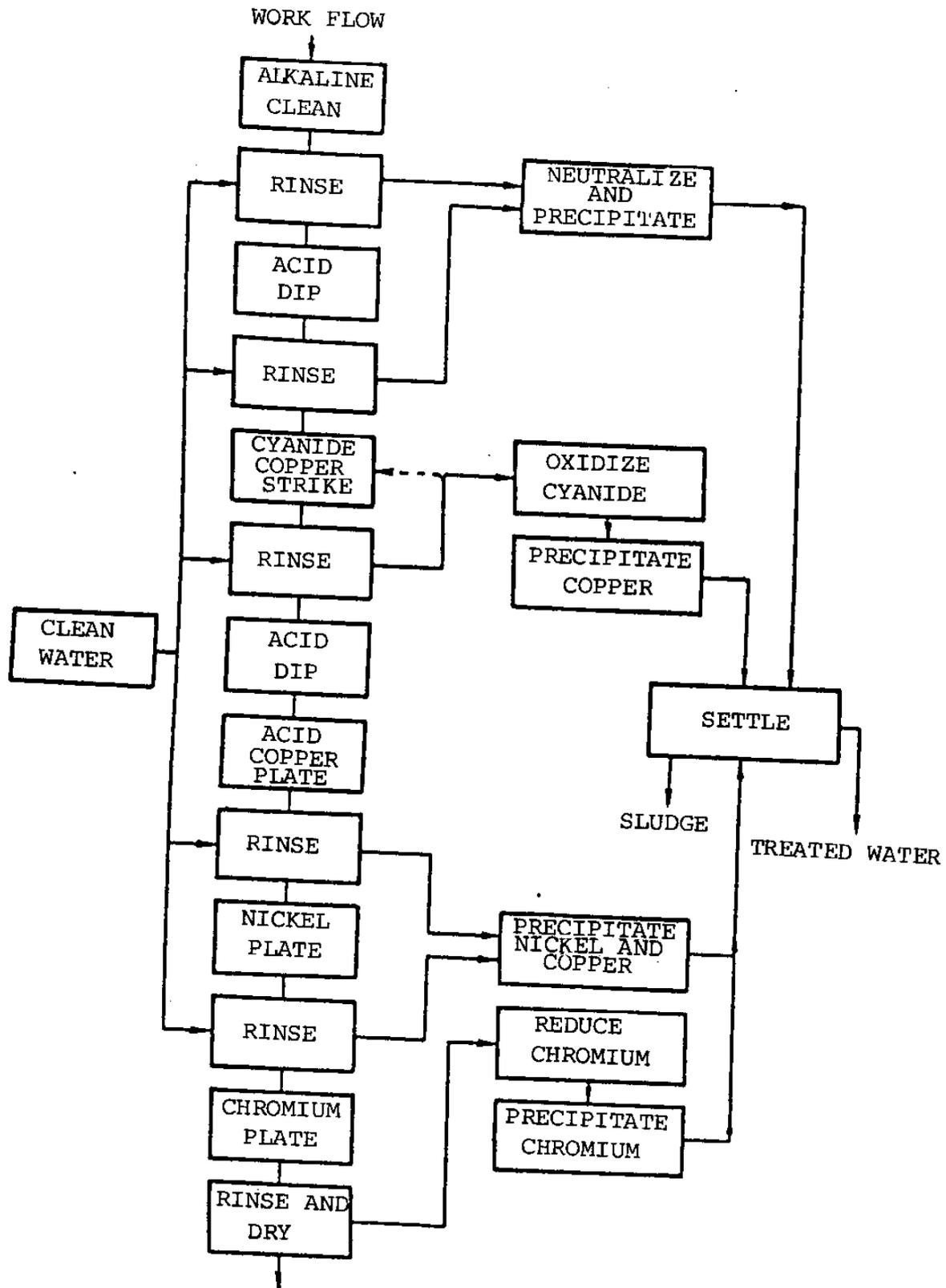
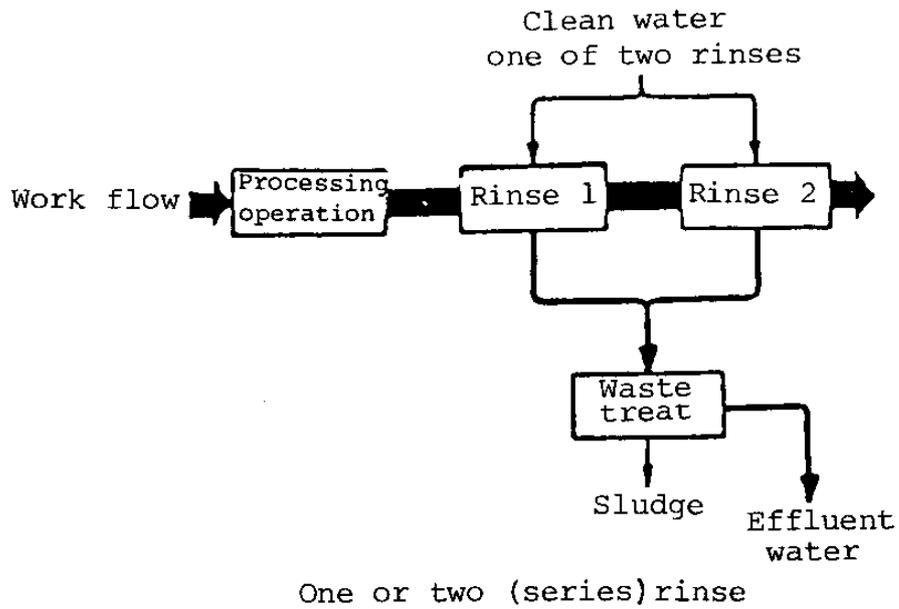
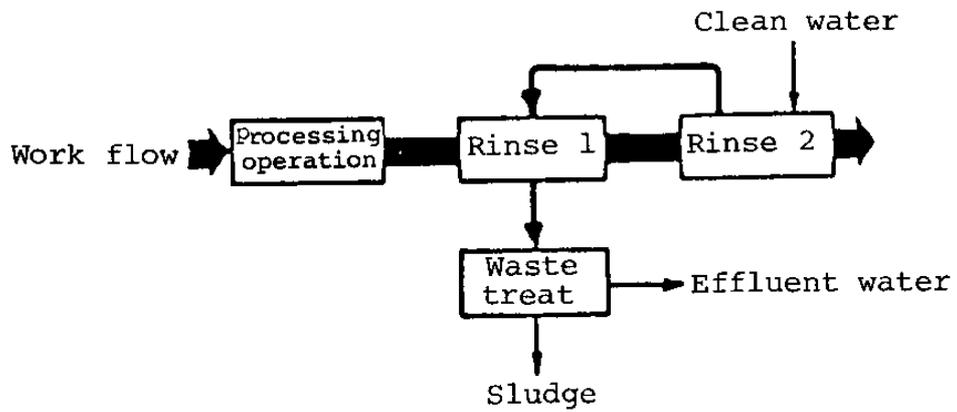


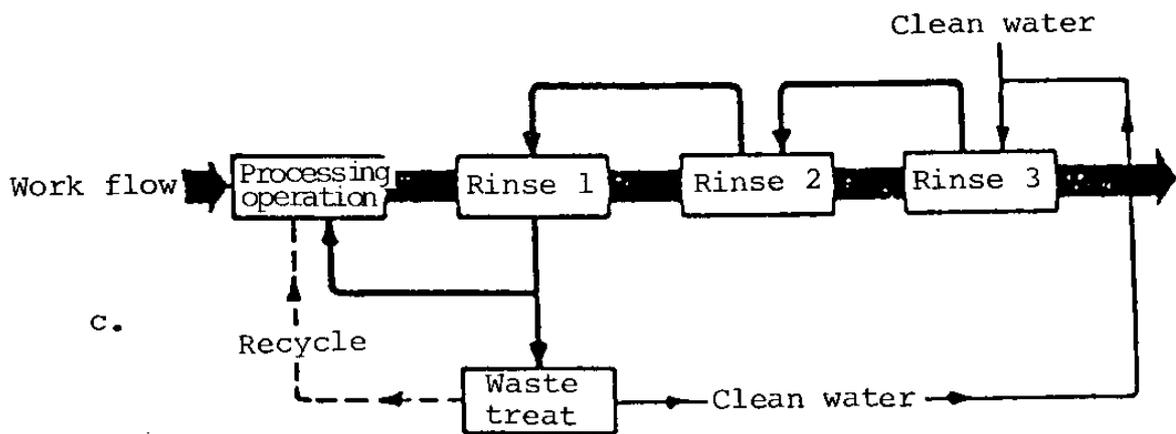
Fig.2.1 Schematic flow chart for water flow in chromum plating zinc die castings (decorative)



a.



b.



c.

Fig.2.2 Alternative methods of rinsing after a processing operation.

Table 2.7 Common Waste Discharges due to Accidents in Metal Finishing Plants

Source	Method of detection	Correction or prevention
<p>1. Process tank overflow</p> <p>a. Unattended water additions.</p> <p>b. Leak of cooling water into solution from heat exchanger or cooling coil.</p>	<p>1. High-level alarms in floor collection system to signal unusual discharges.</p> <p>2. Integrated floor-spill treatment.</p>	<p>1. Proper floor construction for floor-spill segregation and containment (curbs, trenches, pits).</p> <p>2. Treatment facilities for collected floor-spill.</p> <p>3. Integrated floor-spill treatment system.</p> <p>4. Use of spring-loaded valves for water additions.</p> <p>5. Automatic level controls for water additions.</p>
<p>2. Process solution leakage</p> <p>a. Tank rupture or leakage.</p> <p>b. Pump, hose, pipe rupture or leakage, filtration, heat exchanger, etc.</p> <p>c. Accidental opening of wrong valve.</p>	<p>Same for process tank overflow.</p>	<p>Same as 1.3 for process tank overflow.</p>
<p>3. Normal drippage from workpieces during transfer between process tanks.</p>	<p>Inspection.</p>	<p>1. Drainage pans between process tanks so that drippage returns to the tanks.</p> <p>2. Floor-spillage collection.</p> <p>3. Integrated floor-spill treatment.</p>
<p>4. Process solution entering cooling water (heat-exchanger leak).</p>	<p>1. Conductivity cell and bridge to actuate an alarm.</p> <p>2. Use of the cooling water as rinse water in a process line where the contamination will be immediately evident.</p>	
<p>5. Process solution entering steam condensate (heat exchanger or heating coil leak).</p>	<p>Conductivity cell and bridge to actuate an alarm.</p>	<p>Conductivity controller to switch contaminated condensate to a waste-collection and treatment system.</p>
<p>6. Spillage of chemicals when making additions to process tanks or spillage in the chemical storage area.</p>	<p>Solution maintenance man responsible for chemical additions.</p>	<p>1. Careful handling and segregation of chemical stores.</p> <p>2. Segregation and collection of all floor spillage.</p> <p>3. Integrated floor-spill treatment.</p>

따라, 도금 물질의 종류에 따라 그 구성 성분도 많은 차이를 보여주고 있다. 즉 탄소 강철, 알루미늄, 아연, 납쇠 그리고 플라스틱 물질 위에 도금할 때 발생하는 폐수는 같은 도금 물질을 사용하였다 하여도 도금원액의 조성이 다르고, 금속이온의 농도도 다르기 때문에 발생하는 폐수의 구성 성분과 농도는 현격한 차이를 나타내고 있기 때문에 그 처리 방법도 전반적인 공정은 같을 수 있어도 세부 사항은 많은 차이를 보여주고 있다. Table 2.8에 아연 주조물 위에 도금하였을 때 발생하는 폐수의 구성 성분을 나타내었다.⁽²⁾ 도표에서 볼 수 있듯이 같은 대상 물질을 사용하여도 그 도금 목적에 따라, 도금 공정에 따라 발생하는 폐수의 주요 이온의 종류는 서로 다르다. 도금 물질의 종류에 따라 폐수의 주 성분에 큰 차이가 나타나며, 각 성분에 대한 처리하지 않은 폐수내의 농도를 다음의 Table 2.9와 Table 2.10에 일반 도금 물질과 특수 도금 물질을 분리하여 나타내었다.⁽¹⁾ 도표에서 볼 수 있듯이 금속 이온의 농도 범위는 상당히 넓게 분포되어 있으며, 처리하는 방법이나, 사용되는 화학 물질의 양에도 많은 차이가 있을 수 있음을 감지할 수 있다.

일반적으로 현재 폐수 처리에 사용되고 있는 기술은 화학 약품 처리 후 응집 침전시킴으로써 중금속을 폐수로 부터 제거하는 기술을 사용하고 있으나, 귀금속류 즉 금, 은, 백금과 함께 크롬이나 니켈을 여러 방법에 의하여 회수하여 재 사용함으로써 환경 오염을 방지하는 효과까지 함께 얻고 있는 실정이다. 적절한 폐수 처리 방법에 대한 설계, 운전과 보수 유지는 특정한 도금 장치와 설비로 부터 발생하는 폐수 양과 처리 능력에 영향을 미치는 여러 요소를 고려하여야만 한다. 응집 침전 방법에 의한 폐수 처리는 폐수의 양에 따

Table 2.8 Principal Wastewater Constituents in Waste From Processes for Plating on Zinc Die Casting*

Constituent	1	2	3
Fe ⁺²			
Cu ⁺¹			
Cu ⁺²	X		
Ni ⁺²	X		
Cr ⁺⁶	X		X
Cr ⁺³	X		X
Zn ⁺²	X	X	
CN ⁻¹	X		
SO ₄ ⁻²	X	X	X
Cl ⁻¹			
CO ₃ ⁻²	X	X	X
SiO ₃ ⁻²	X	X	X
PO ₄ ⁻³	X	X	X
BF ₆ ⁻¹			
NH ₂ SO ₃ ⁻¹			
NO ₃ ⁻¹			
NH ₄ ⁺¹			
Organics	X	X	

* Process 1 : Decorative Chromium Plate

Process 2 : Decorative Chromium Plate

Process 3 : Protective Finish

라 연속 처리 방식 (Continuous Treatment) 과 간헐적 처리 방식 (Batch Treatment) 으로 분류된다. 연속 처리 방법은 화학 반응을 완

Table 2.9 Composition of Raw Waste Streams From Common
Metals Plating

	mg/l
Copper	0.032-272.5
Nickel	0.019-2954
Chromium, Total	0.088-525.9
Chromium, Hexavalent	0.005-334.5
Zinc	0.112-252.0
Cyanide, Total	0.005-150.0
Cyanide, Amenable to chlorination	0.003-130.0
Fluoride	0.022-141.7
Cadmium	0.007-21.60
Lead	0.663-25.39
Iron	0.410-1482
Tin	0.060-103.4
Phosphorus	0.020-144.0
Total Suspended Solids	0.100-9970

Table 2.10 Composition of Raw Waste Streams From Precious
Metals Plating

	mg/l
Silver	0.050-176.4
Gold	0.013-24.89
Cyanide, Total	0.005-9.970
Cyanide, Amenable to Chlorination	0.003-8.420
Palladium	0.038-2.207
Platinum	0.112-6.457
Rhodium	0.034*
Phosphorus	0.020-144.0
Total Suspended Solids	0.100-9970

*Only 1 plant had a measurable level
of this pollutant.

결지를 만큼 충분한 체류시간을 고려하여 처리 반응조를 설계하여야 하며 연속적으로 산도 (pH) 와 산화 / 환원도를 측정하여 필요한 화학약품의 양을 조절하여야 한다. 다음의 Fig. 2.3 에 연속 처리 공정도를 제시하였다.

Fig.2.3에 나타나 있는 중화 및 침전 반응조 이후의 공정에 대한 도식적인 그림을 Fig. 2.4 에 나타내었다.⁽⁴⁾

회분식 처리 시스템은 계수량이 작은 공장에서 주로 많이 사용되고 있으며, 수세 폐수 뿐만 아니라 도금 원액의 처리에도 이용된다. 폐수 저장 탱크와 반응기의 크기는 충분히 크며 연속 작업이 아니기 때문에 처리후 방류수의 금속 이온 농도가 충분히 낮도록 매번 측정에 의하여 화학약품량을 조절한다. 이와 같은 회분식 처리 시스템은 특별히 산·알카리 용액의 중화용이나, 시안류나 크롬을 함유한 폐수처리에 적절한 것으로 알려져 있다.⁽⁵⁾ Fig. 2.5 에 나타나 있듯이 통상 2개의 탱크를 이용하여, 한 탱크가 작동 중이면 다른 한 탱크는 폐수를 받아 보관하는 용도로 이용된다.

화학 침전법은 금속 종류에 따라 여러 산도 (pH) 에서 수산화물 (-OH) 형태로, 혹은 황화물 (-S) 형태의 불용성 물질로 만들어 침전시킴으로서 이루어진다. Fig. 2.6 에 나타나 있는 바와 같이 각각의 금속 수산화물들은 그 용해도가 특정한 산도에서 서로 다르므로 산도 조절에 유의하여야 한다. 물에 대한 용해도는 폐수에 EDTA , 암모니아 등과 같은 화학물질이 존재할 때 많은 차이가 있으므로 주의하여야 하며, 실험적으로나 이론적으로나 완벽하게 중금속 이온을 제거하는 것은 불가능한 것으로 나타나 있다. 참고로 수산화물과 황화물의 순수한 불에 대한 용해도를 Table. 2.1 에 나타내었다.

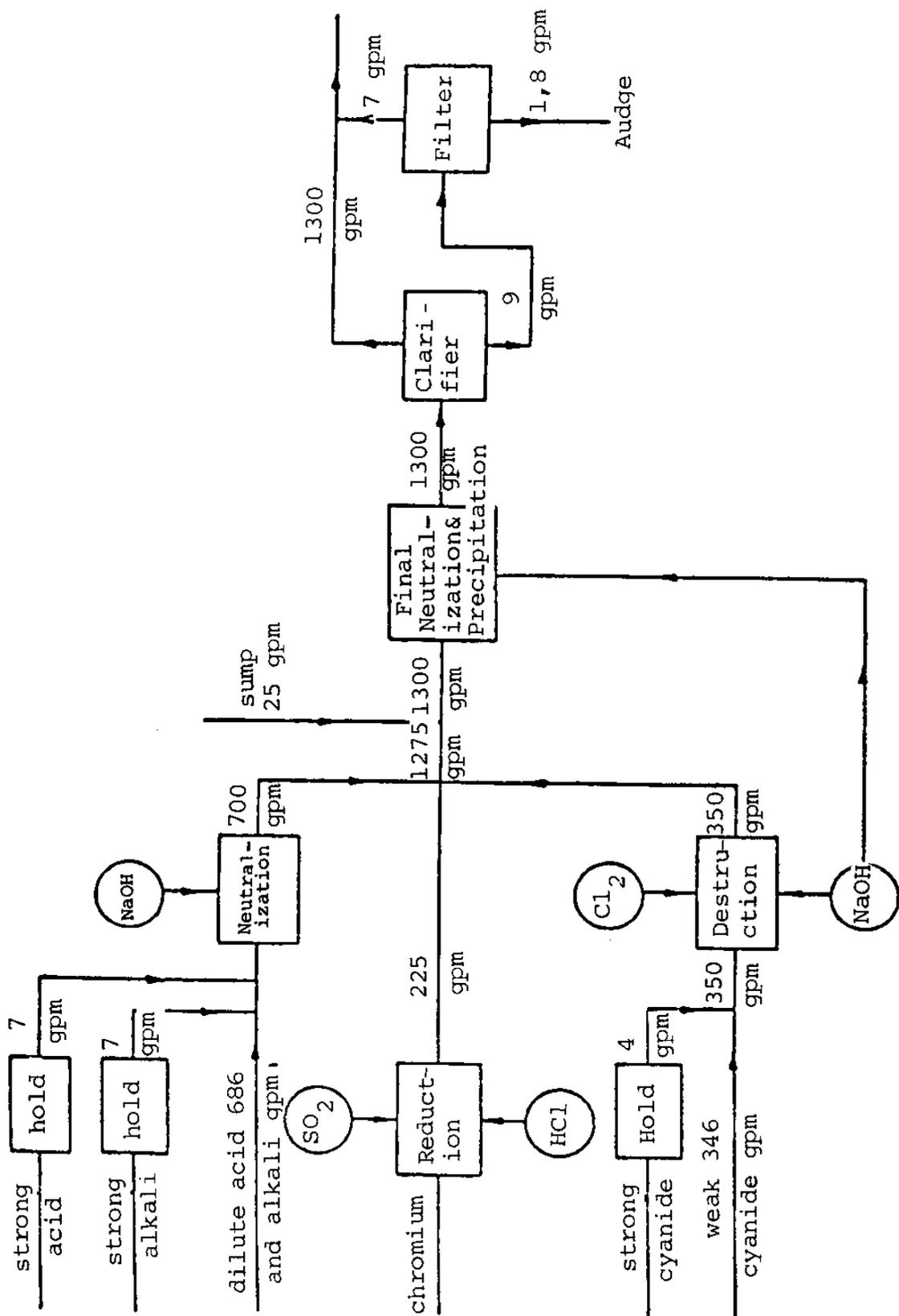


Fig. 2.3. Diagram of a Typical Continuous Treatment Plant

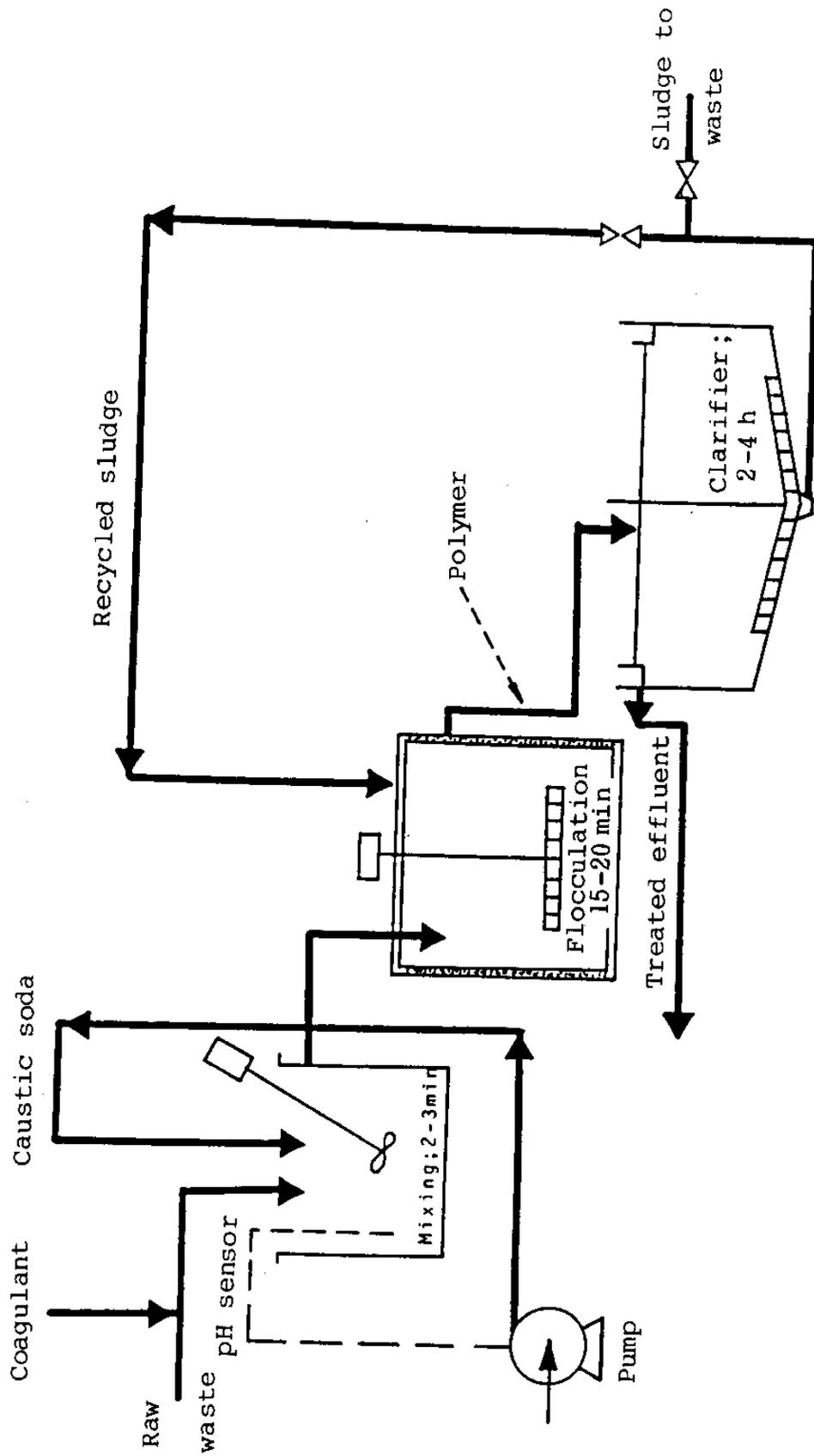


Fig. 2.4. Typical Continuous Treatment System for Heavy Metals

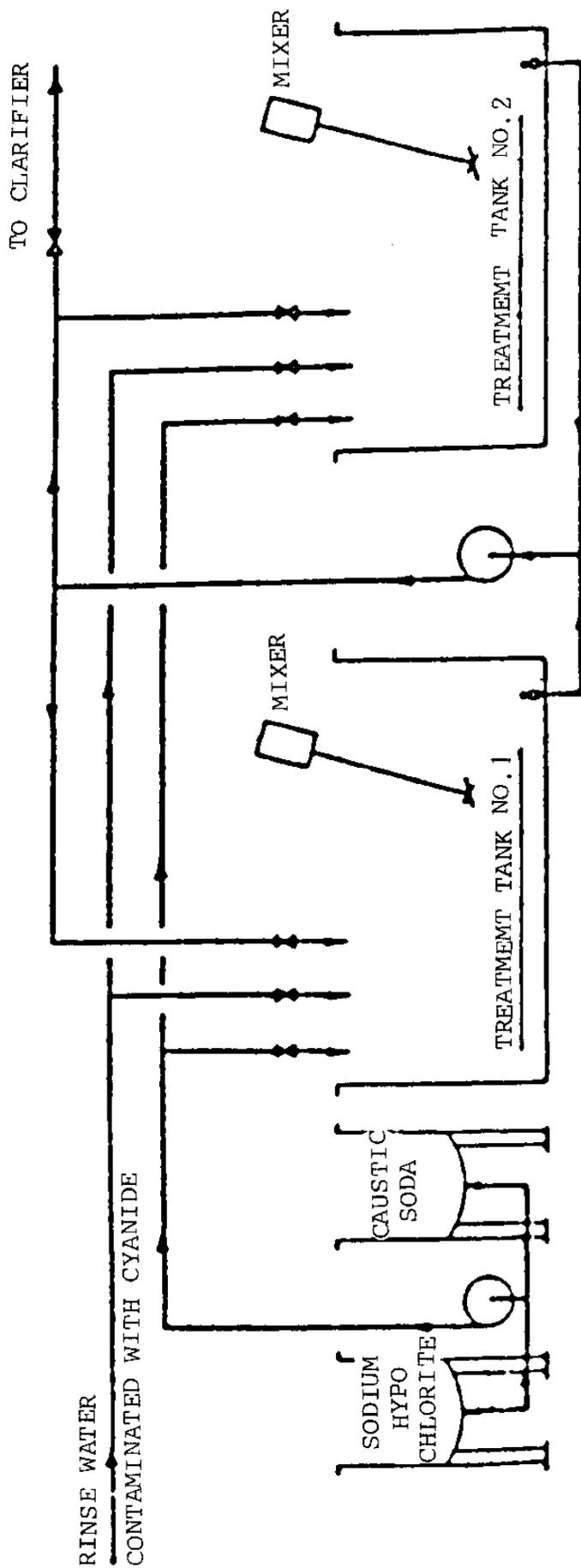


Fig. 2.5 Manual Batch Cyanide System

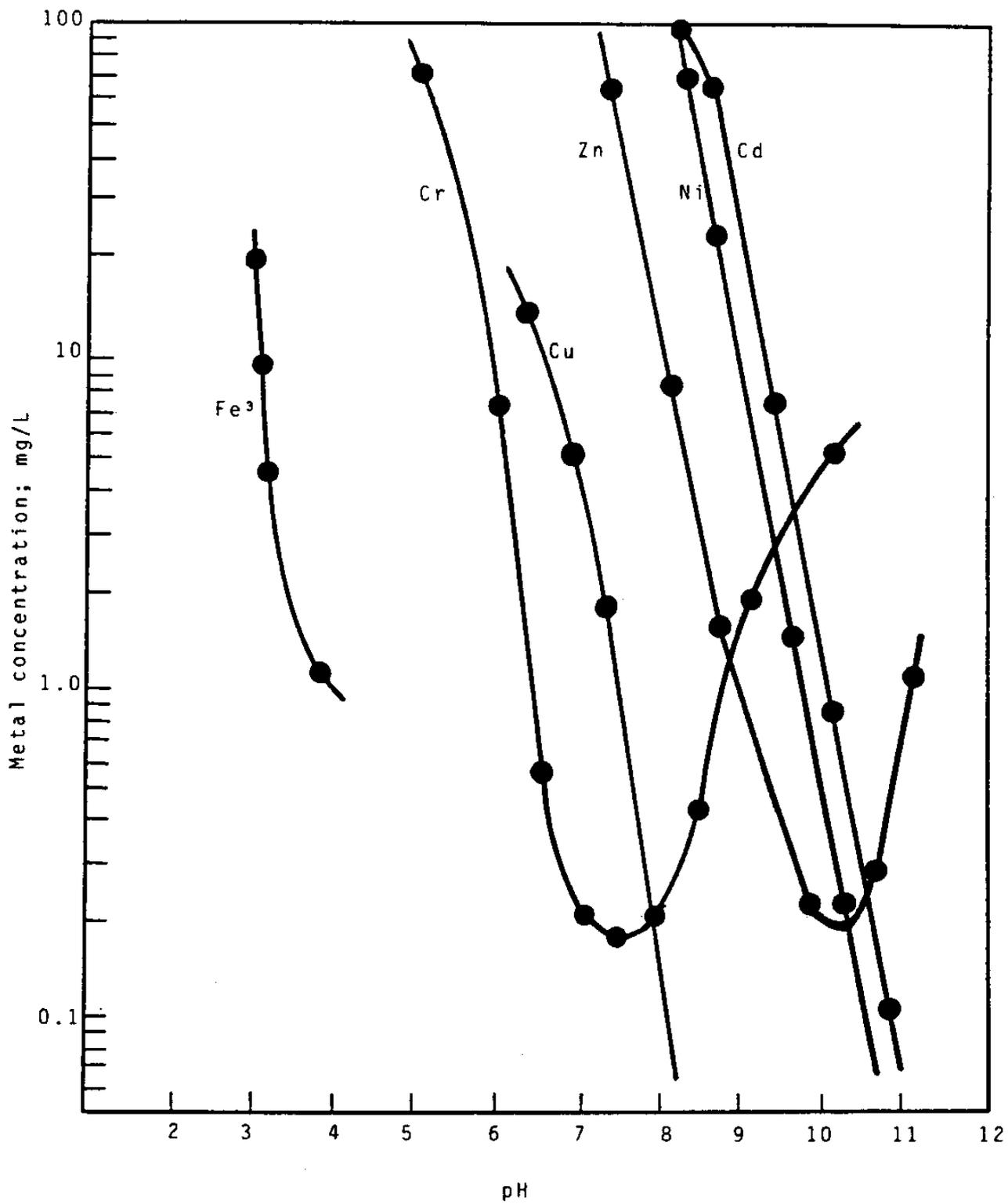


Fig.2.6 Solubility of heavy metals of hydroxides

Table 2.11 Solubilities of Hydroxides and Sulfides of Heavy Metals in Pure Water

<u>Metal</u>	<u>Solubility of metalion,mg/L</u>	
	<u>As hydroxide</u>	<u>As sulfide</u>
Cadmium(Cd ⁺⁺)	2.3×10^{-5}	6.7×10^{-10}
Chromium(Cr ⁺⁺⁺)	$*8.4 \times 10^{-4}$	No Precipitate
Cobalt(Co ⁺⁺)	$*2.2 \times 10^{-1}$	1.0×10^{-8}
Copper(Cu ⁺⁺)	$**2.2 \times 10^{-2}$	5.8×10^{-18}
Iron(Fe ⁺⁺)	8.9×10^{-1}	3.4×10^{-5}
Lead(Pb ⁺⁺)	$**2.1$	3.8×10^{-9}
Manganese(Mn ⁺⁺)	1.2	2.1×10^{-3}
Mercury(Hg ⁺⁺)	$*3.9 \times 10^{-4}$	9.0×10^{-20}
Nickel(Ni ⁺⁺)	$*6.9 \times 10^{-3}$	6.9×10^{-8}
Silver(Ag ⁺)	13.3	7.4×10^{-12}
Tin(Sn ⁺⁺)	$**1.1 \times 10^{-4}$	$*3.8 \times 10^{-8}$
Zinc(Zn ⁺⁺)	1.1	2.3×10^{-7}

Sources:

"Handbook of Chemistry and Physics," 50th ed., Weast, R.C.,ed., Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, P. B252.

*"Handbook of Analytical Chemistry," Meites, L., ed., McGraw-Hill New York, pp.1-15 to 1-19, 1963.

**"Ionic Equilibrium As Applied to Qualitative Analyses," Hogness and Johnson, Holt Rinehart & Winston Co., New York, pp.360-362, 1954.

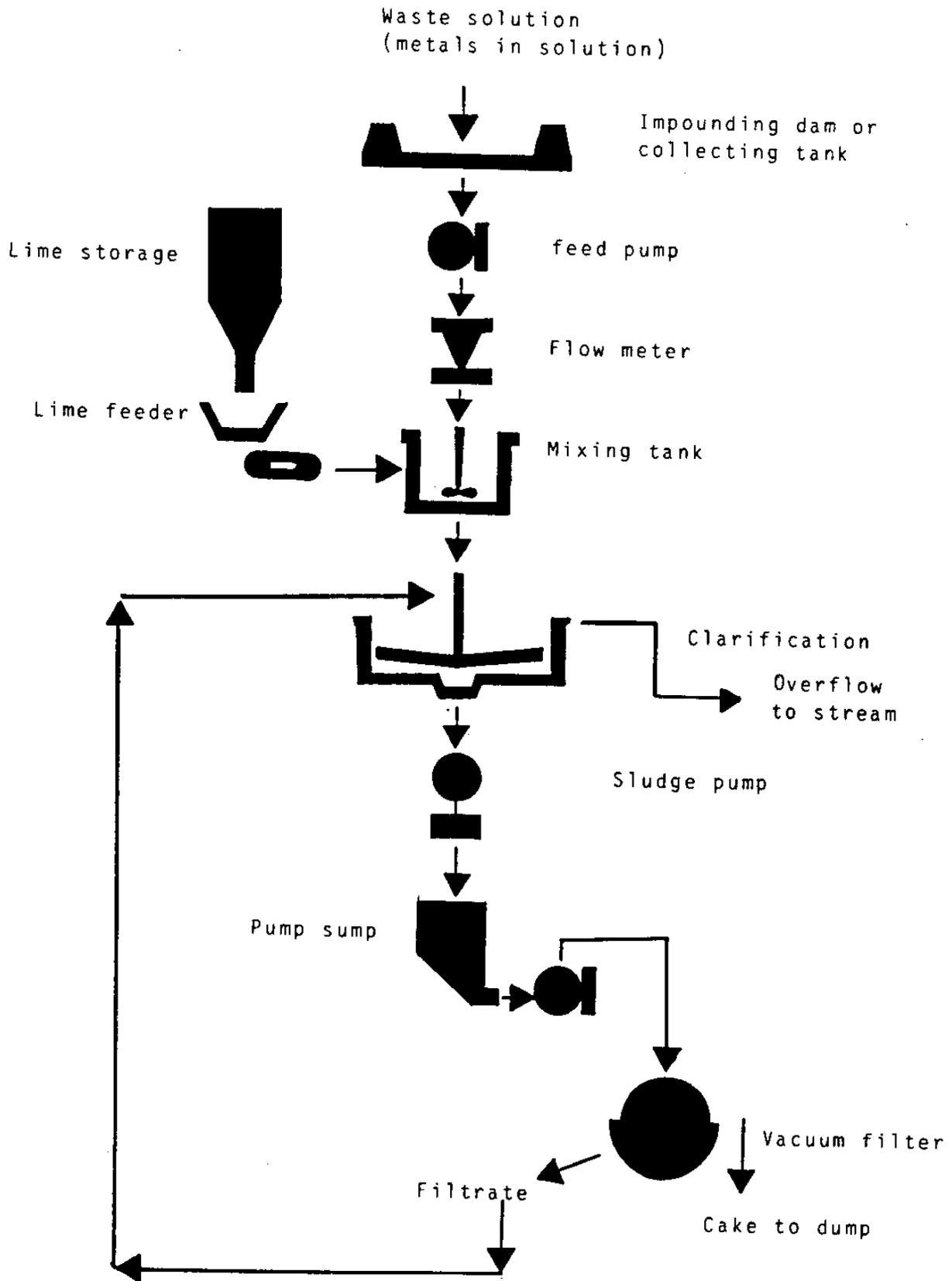


Fig.2.7 Typical lime treatment process

수산화물로 만들기 위해서는 소다회 (Sodium Carbonate 혹은 Soda Ash), 가성소다 (Caustic Soda 혹은 Sodium Hydroxide), 생석회 (Calcium Oxide 혹은 Lime), 혹은 소석회 (Calcium Hydroxide) 등을 침전시키고자 하는 금속에 따라, 생성되는 슬러지 (Sludge) 의 양에 따라 결정하여 사용하고 있다. 생석회를 이용한 폐수 처리 공정도를 Fig. 2.7 에 도식하였다.⁽⁶⁾

황화물로서 침전물을 형성시키기 위해서 황화나트륨 (Na_2S) 이나 유사한 황화물을 사용하고 있으나 과다하게 사용되었을 경우 유독하며, 그 자체가 오염물질인 황화수소 (H_2S) 가 발생하여 주의를 요하게 된다. 이에 따라 황화철 (FeS) 을 대신 사용하는 예가 증가하고 있다.

2. 國內 業體 調査

국내 산업체에서의 도금 폐수 처리 방법과 이에 관련된 여러 현황을 파악하고자 유가 금속의 회수 현황, 폐수의 종류, 도금 원자재에 관련된 사항, 폐수 처리 공정도, 건설 및 운전비용 등에 관한 사항을 국내에 있는 20 여개의 도금 전문 업체와 도금이 일부 관련된 업체에 공문을 발송하였다. 대전에 인근한 업체와 안산에 위치한 도금 조합을 방문하여 직접 도금 폐수의 처리 현황을 보고, 이미 발송된 공문 내용을 바탕으로 질의 응답 형식으로 자료를 획득하였다.

유가 금속 회수에 대한 응답으로 한 업소를 제외한 대부분의 업체에서는 전혀 회수가 이루어지고 있지 않았다. 반월 공단에 위치한 한 업소는 크롬과 니켈을 증발 농축에 의하여 회수하고 있었으며, 관계자에 따르면 경제성도 매우 양호한 것으로 알려졌다. 이에

관련된 기술은 모두 일본으로 부터 수입한 것으로 나타났으며, 중발 응축 방법은 미국의 경우 경제성이 없는 것으로 판단되어 더 이상 사용되고 있지 않는 오래된 방법인 것으로 알려져 있어 자세한 질의 문답을 가졌으나 더 이상의 자료 획득은 불가능하였다. 기존 폐수 처리 현황에 대한 내용을 요약하면 다음 Table. 2.12 와 같다.

Table. 2.12 Status of Wastewater Treatment for Domestic Electroplating Companies

산업체	폐액 성분	함량 (ppm)	폐수량 (m ³ /day)	시설비 (천원)	년간폐수 처리비(천원)
A	Cr,Zn	100	10	13,000	52,000
B	Cr,Ni,Zn	300	20	80,000	42,000
C	Cr,Ni	500	20-25	60,000	5,000
D	Cu,Cr,Ni,Pb	30	29	80,000	30,000
E	Cr,Cu,Zn,Sn	100	10	40,000	25,000
F	Cr,Cu,Zn,Sn	120	110	1,000,000	102,000
G	Cr,Cu,Ni,Sn,Zn	500	40	1,300,000	240,000

Table 2.10 의 F 와 G 는 단일 업체가 아닌 도금 공업 협동 조합으로서 5개소 내지 6개소의 업체가 합하여 발생하는 폐수를 공동으로 처리하여 관리하고 있다. 표에서 볼 수 있듯이 연간 폐수 처리 비용은 대단히 크며, 조사한 자료에 의하면 생산원가에의 영향도 매우 커 적게는 7~8%에서 크게는 20%까지 점유하고 있는 것으로 나타났다. 금속 이온의 함량도 최고 약 500 ppm 까지 나타나고 있어 Table 2.8 에 나타난 농도와 유사한 값을 갖고 있음을 알 수

한 국 동 력 자 원 연 구 소

공개 600-

대전 861-9700 (468)

수신 수신처 참조

제목 도금 현황 자료 의뢰

1. 귀 조합의 일익 번영을 기원합니다.

2. 당 연구소에서 “도금폐액으로 부터 유가금속 회수에 관한 연구”의 일환으로 아래와 같은 자료를 의뢰하고자 하오니 협조하여 주시기 바랍니다.

3. 본 연구는 범국가적 자원 및 에너지 절약 측면에서 부가가치가 큰 신공정 개발에 관한 것이며, 연구의 성공시 유가금속 회수는 물론 폐수처리시설 및 운전비용을 대폭 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 연구의 원활한 수행을 위하여 아래와 같은 참고자료를 획득 분석하고자 하오니 적극 호응 있으시길 바랍니다.

4. 문의 및 연락처

302-343

대전직할시 서구 장동 71-2 대덕연구단지내

한국동력자원연구소, 공정개발연구실

이 용 택

전화 (042) 861-9700, 교환 468

가. 하기와 같은 유가금속의 회수 현황 여부

- Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Sn, Pb
- 회수 방법 및 경제성

나. 폐액의 종류

- 폐액의 구성 성분 및 함량
- pH

다. 도금 원자재의 수입현황

- 수입불량
- 원자재 가격의 변화동향(연도별)

라. 기존 폐액처리 현황

- 공정도 및 처리용량
- 건설 및 운전비용
- 생산 원가에의 영향

마. 주요 생산품목

바. 개발공정의 현장 적용 실험 타당성 검토. 끝.

한 국 동 력 자 원 연 구 소 장

있다. 도금 폐수의 양도 하루 평균, 한 업소로 부터 10 톤 내지는 100 여톤 까지 나오고 있음 또한 지적할 수 있으며, 따라서 유가 금속을 회수하여 재 사용하고, 분리된 공업 용수도 회수하여 재 사용할 수 있는 새로운 폐수 처리 공정이 절실히 요청되고 있는 실정이다.

第三節 基存 廢水 處理 方法

도금의 목적에 따라 사용되는 주된 염 (Principal Salt) 의 종류가 결정되며, 기타 첨가되는 염의 종류도 결정된다. 염의 종류도 동일한 금속 이온에 대하여 서로 다른 음이온이 결합하여 이루어 지므로 개발된 도금 공정에 따라 서로 다르다. 따라서 폐수로 배출되는 염의 종류도 매우 다양하게 되며, 그 목적에 맞는 처리 방법을 선택하여 사용하게 된다. 다음의 Table 2.13 에 도금 공정별로 사용되고 있는 염을 나타내었다.⁽⁵⁾

Table 2.13 Principal Salts Used in Copper, Nickel, Chromium and Zinc Plating Processes

Process	Principal Salt
Copper Plating	Copper Cyanide, Copper Sulfate
Nickel Plating	Nickel Chloride, Nickel Sulfate
Chromium Plating	Chromic Acid
Zinc Plating	Zinc Oxide, Zinc Cyanide, Zinc Sulfate

Table 2.13 에 나타나 있듯이 많은 금속염이 시안화합물 (Cyanide Compound) 로서 사용되고 있기 때문에 시안을 산화 작용에 의해 분해시켜 질소 (N_2) 로 바꾸는 처리 공정이 필요하다. 또한 크롬의 경

우 6가로 도금액에서 사용되고 있으며, 6가 이온은 매우 독성이 강하므로 인체 및 동물계에 위험한 물질로 알려져 있다. 따라서 3가 이온으로 환원시키어 응집 침전시키는 공정이 필요하게 된다. 기타 금속이온들은 생석회, 소석회, 소다회 등을 사용하여 수산화물로 만든 다음 포집하게 된다. 그러나 도금액에 킬레이트(Chelate)계 통의 금속 화합물(Metal Complex)을 형성하고 있는 경우는 수산화물이나 카보네이트(Carbonate) 화합물로 만들기가 어렵기 때문에 통상 유화물로 만들어 응집 침전시키어 제거하게 된다. 도금 폐수 처리에 사용되는 화학약품류를 Table 2.14에 나타내었다. 산화, 환원 및 침전 반응이 완료하게 되면 그 특성에 따라 폐수는 강산이나 강알칼리 용액이므로 이를 중화시키는 작업이 부수적으로 따라오게 되며, 이에 필요한 중화용 약품도 함께 Table 2.14에 나타내었다. 산화와 환원 공정이 필요없는 금속 이온들은 반응조 내에서 수산화물 침전용, 카보네이트 침전용, 혹은 유화물 침전용 화학약품과 반응시켜 용해된 금속 이온 상태로 부터 침전 가능한 고체 상태로 바뀌어 준다. 이와 같이 형성된 입자는 크기가 매우 작아 부유 상태로 존재하므로 다시 응집조에서 황산반도, 명반석, 황산제 1철 혹은 고분자 전해질(Polyelectrolyte)등을 첨가하여 응집 침전시킨 다음 상등수는 재차 중화하여 방류시키고, 생성된 케이크(Cake)은 폐기시킨다. 크롬을 6가 이온 상태에서 3가 이온으로 환원시키기 위해 여러 종류의 공정이 개발되어 있다. 환원제로 사용되는 물질의 종류에 따라 약간씩 공정이 다르며, 다음의 Fig. 2.8⁽¹⁾에 이산화 황(SO₂)을 이용한 크롬 환원 공정 및 제거 공정을 나타내었다.

Table 2.14 Chemicals Used in Wastewater Treatment Processes

Compound	English Name	Korean Name	비 고
$Al_2(SO_4)_3$	Aluminium Sulfate	유산알미늄, 황산반도	응집보조제
CaO	Calcium Oxide, Lime	생석회	침전제
$Ca(OH)_2$	Calcium Hydroxide	소석회	침전제
FeS	Ferrous Sulfide	황화철	침전제
HCl	Hydrochloric Acid	염산	침전제
H_2SO_4	Hydrosulfate	황산	침전제
$NaClO_4 \cdot H_2O$	Sodium Perchlorate	과염소산나트륨	침전제
NaH	Sodium Bi-Sulfite	중아류산소다	침전제
NaOCl	Sodium Hypochlorite	차아염소산소다	침전제
NaOH	Sodium Hydroxide, Caustic Soda	가성소다	침전제
Na_2CO_3	Sodium Carbonate, Soda Ash	소다회	침전제
Na_2S	Sodium Sulfide	유화 나트륨	침전제
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	Sodium Sulfite	아류산소다	침전제
$M_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	Alum	명반석	침전제
$FeSO_4$	Ferrous Sulfate	황산제 1철	응집보조제

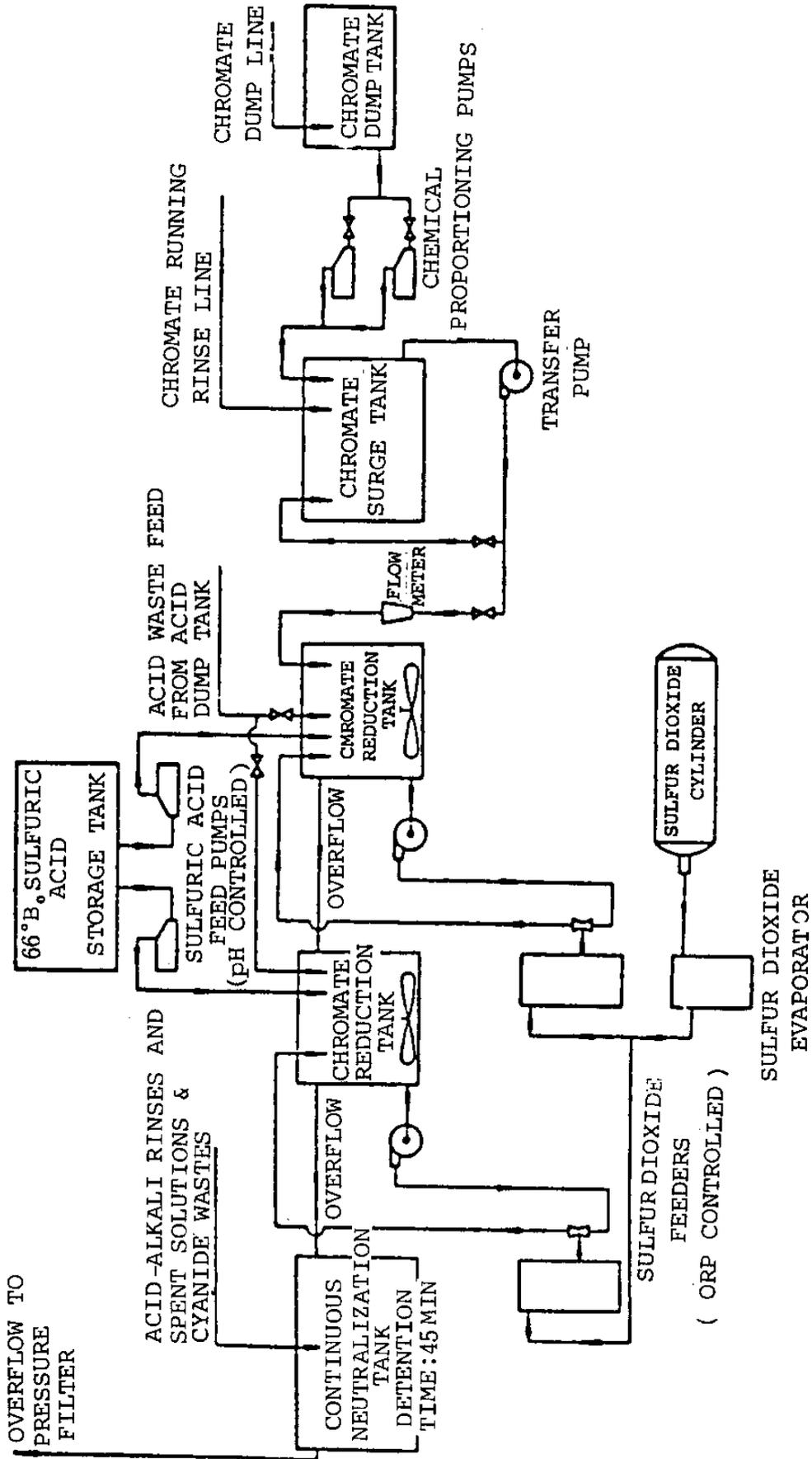


Fig.2.8 Treatment of hexavalent chromium waste by reduction with sulfur dioxide

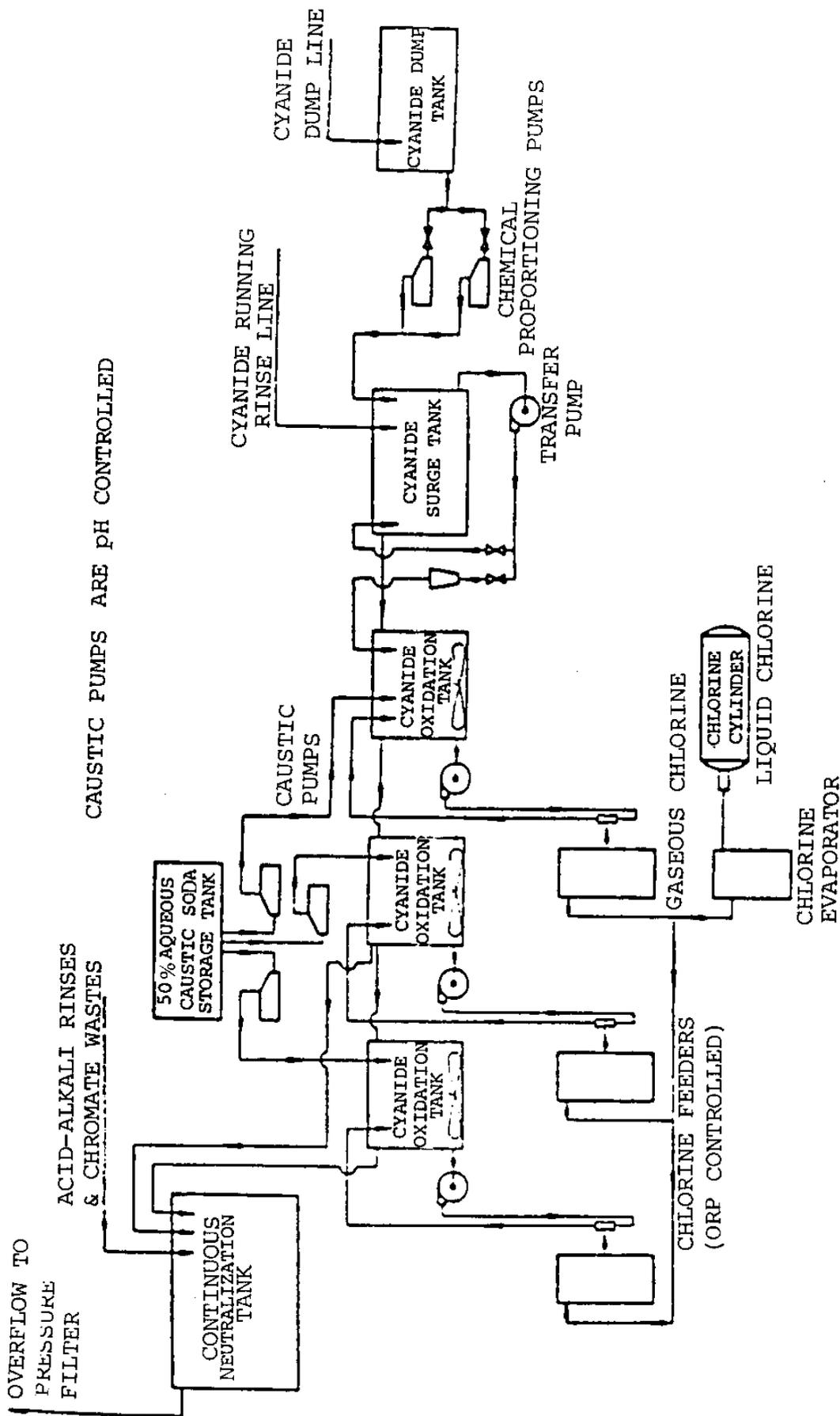


Fig.2.9 Treatment of cyanide waste by alkaline chlorination process

크롬의 환원 방식이 많이 존재하듯이 시안의 산화 방법도 매우 다양하게 존재하고 있다. 즉 산화제로 어떠한 불질을 사용하느냐에 따라 개발된 공정도 약간씩 차이를 나타내고 있다. 산화법에는 염소를 이용하는 방법, 차아균소산소다의 이용법, 오존(O_3)에 의한 산화법, 과산화 수소의 이용법 등이 있으며 각각 장단점이 서로 다르므로 적절한 방법을 선택 사용하게 된다. 다음의 Fig. 2.9⁽¹⁾에 염소에 의한 산화법을 이용하여 시안을 제거하는 공정을 나타내었다.

第三章 有價金屬 回收研究 現況

第一節 序 言

第二章 三節에서 언급한 기존의 응집 침전 방법에 의한 폐수 처리는 항상 다량의 슬러지 (Sludge)를 배출하게 되며, 이 슬러지는 일정한 매립지에 묻음으로써 모든 공정이 완결된다. 그러나 한정된 매립지의 수와, 도금 원료로 사용되는 금속, 불을 포함한 모든 화학약품 등의 원자재비의 상승, 계속해서 엄격해지고 있는 정부의 지도 감독 규제값 등으로 인하여 지난 30여년 동안 선진 외국에서 주도하여 새로운 기술 개발을 위하여 많은 투자와 연구가 진행되어 왔다. 특히 미국의 경우, 연방 정부에 소속되어 있는 환경청 (Environmental Protection Agency)은 수질 오염 방지 측면에서 폐수의 완벽한 폐쇄회로 처리 (Closed-Loop Zero Discharge)를 궁극적인 목표로 두고 있으며, 이의 실현을 위해 수 많은 연구를 주도하여 왔다.⁽⁷⁾ 경제적인 측면에서 100% 회수 재활용하는 것은 현 시점에서 불가능하다 하여도, 장래에 허용기준값이 더 엄격해지고, 경제성이 뛰어난 새 공정이 개발된다면 완벽한 폐쇄회로를 실현시킬 수 있을 것으로 전망하고 있다. 무배출 회로의 개념은 폐수를 구성하고 있는 모든 성분을 한정된 자원으로 생각하여 나온 것으로서, 폐수 처리 분야에 종사하는 전문가들도 가능한 한 최대한, 방류되어 배출되는 양을 줄이거나 없애는 것을 제일의 목표로 여기고 있다.⁽⁸⁾ Fig. 3.1에 미국의 Rock Island Arsenal에 위치한 도금 공장에서 채택 운전되고 있는 폐쇄 회로 시스템을 도식하였다.⁽²⁾

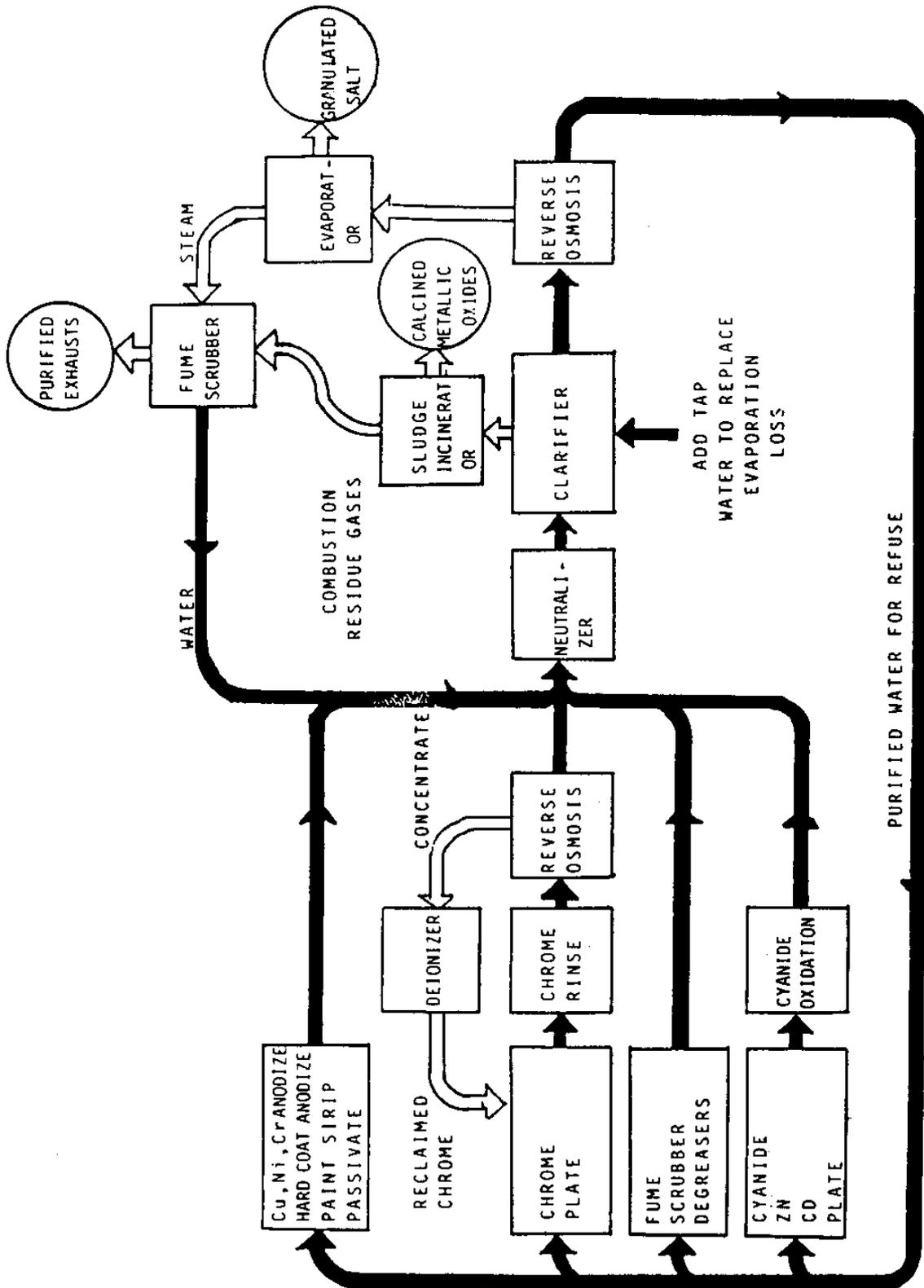
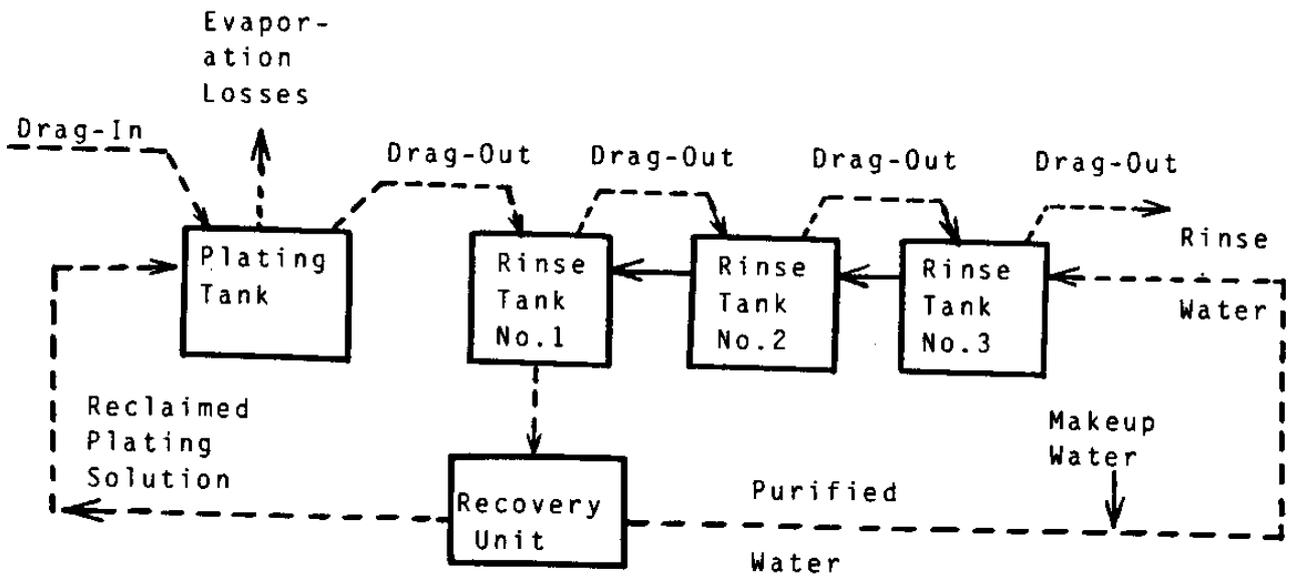


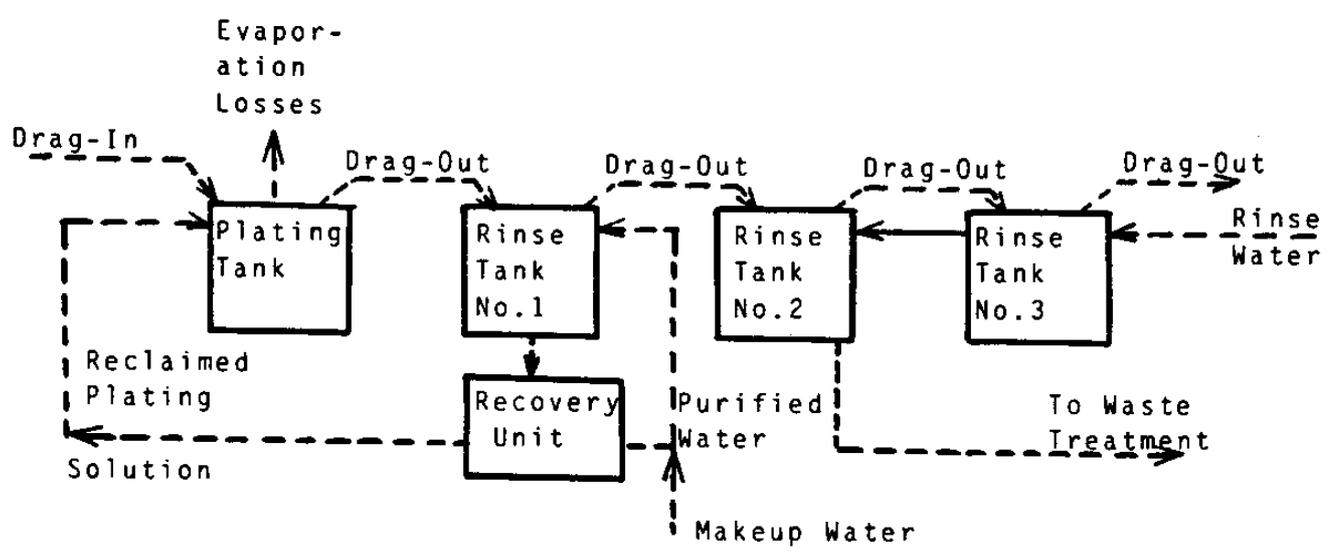
Fig.3.1 Closed-loop system for metal finishing process water at rock island arsenal

第二章 二節에서 밝힌 바와 같이 도금 폐수의 발생 원인을 크게 3종류로 분류하였다. 그중 가장 많은 양의 폐수가 되는 수세에 의한 폐수로 부터 유가 금속을 회수하는 방법에 대하여 다루고자 한다. 수세 폐수로 부터 금속 이온의 회수를 위한 처리 방법은 2종류로 나눌 수 있다. 첫째는 수세 폐수 전량을 처리하여 회수하는 것이고, 둘째는 수세조 (Rinsing Tank) 중 가장 금속이온의 농도가 높은 폐수만 부분적으로 처리하여 회수하는 것으로서 Fig. 3.2에 그 차이점을 나타내었다.⁽⁹⁾ Fig. 3.2에 나타나 있는 완전회수 방식 a는 방식 b에 비하여 약 3배 만큼 폐수를 처리할 수 있는 반면, 투자비는 약 2.5배에 달하는 것으로 알려졌다. 방법 b에 의한 유가 금속의 회수율은 90% 정도로 나타나고 있으며, 수세조 2번 탱크까지 합하면 약 99%까지 회수 가능한 것으로 알려지고 있다. 따라서 유가 금속 회수 측면만 고려한다면 방법 b와 같은 일부 회수법이 보다 경제성이 뛰어난 것으로 알려지고 있다. 따라서 일부 회수 방법을 사용하면 연속하여 처리하지 못한 폐수가 발생되므로 기존의 응집 침전법을 사용하여 환경 규제값에 맞출 필요성이 있다.

유가 금속의 회수 방법에는 현재 부분적으로 이용되고 있는 이온교환법 (Ion Exchange), 증발법 (Evaporation)과 역삼투압법 (Reverse Osmosis) 외에도 많은 종류의 회수법이 시도되었으나 아직은 상업화 단계에 이르지 못한 것으로 알려지고 있다.⁽⁴⁾ 현재까지 연구되어온 회수법은 전해 회수법 (Electrolytic Recovery), 이온 부유법 (Ion Flootation), 용매 추출법 (Solvent Extraction), 활성탄 (Activated Carbon)이나 알루미나 (Alumina) 등을 이용한 흡착법 (Adsorption), 고분자막 (Polymeric Membrane)을 이용한 전기투석



Total Reclamation



Partial Reclamation

Fig. 3.2. Total and Partial Reclamation of Plating Chemicals Lost Through Drag-Out

법 (Electrodialysis) 과 한외여과법 (Ultrafiltration) , 냉각법 (Freezing Recovery) , 화학 치환법 (Cementation) , 그리고 마지막으로 액막법 (Liquid Membrane) 등이 있다. 이와 같이 많은 방법중 전기 회수법은 은을 회수하기 위하여 부분적으로 상용화되어 이용되고 있는 것으로 알려지고 있으나, 값이 은보다 저렴한 금속들에 대하여는 적용되고 있지 못한 실정이다. 이상과 같은 많은 방법들은 각각 장단점을 갖고 있으므로, 2 종류 혹은 그 이상의 방법을 상호 절충하여 유가 금속을 회수하는 혼성 공정 (Hybrid System) 을 개발하여 왔다.

第二節 이온 交換法

이온 교환법은 습식야금술 (Hydrometallurgy) 에서 오래 전 부터 사용되어 왔던 잘 알려진 분리 공정 중의 하나이다. 뿐만 아니라 도금 폐수를 포함한 많은 산업 폐수로 부터 가치있는 원료나 부수적으로 생성되는 부산물을 회수하기 위하여 이온 교환법은 많이 이용되어 왔다. 특히 고가의 금, 은 그리고 우라늄과 같은 물질 들은 이온 교환 방법에 의해 회수 재이용되어 왔다. 각종 금속 이온에 대하여 다양한 수지 (Resin) 들이 개발되어 있으며, 이와 같은 수지들의 특성은 수지에 부착되어 있는 이온기 (Ionic Group) 에 의해 결정된다. 단위 수지당 이온기의 수에 따라 이온 교환 능력이 결정되며, 이온기의 형태에 따라 평형도와 선별도가 달라지게 된다. 양이온 (Cation) 교환 수지는 양이온을 교환할 수 있는 산기 (Acid Group) 를 갖고 있으며, 산기에 부착되어 있는 수소 이온이 용액 내에 존재하는 금속 이온과 교환함으로써 금속이온을 제거 회수한다.

일단 금속 이온으로서 수지가 포화 (Saturation) 되면 이온 교환 능력이 없어지므로, 산성 용액으로 수지를 재생하는 공정이 필요하다. 이때 사용되는 재생용액의 양은 물론 양적으로 폐수양에 비하여 매우 적으며, 폐수 내의 금속 이온 농도보다도 높은 것이 상례이다. 재생된 용액을 직접 사용할 수 있어야만이 도금 폐수 처리에 사용될 수 있는 것으로 나타나 있으므로, 재생액의 종류, 사용되는 수지의 종류 등은 실험으로서 결정하게 된다.

Fig. 3.3 에 도금 수세 폐수를 처리하는 이온 교환법의 응용예를 도식하였다.⁽⁵⁾ 그림에서와 같이 이온 교환층 (Ion Exchange Bed) 에 폐수를 주입하기 전에 용액에 존재하는 부유 물질들을 제거함으로써 수지의 오염을 방지하여야 한다.

Fig. 3.4 는 크롬산의 회수를 위한 시스템을 보여주고 있다. 특이한 사항은 Drag-out 되는 양 만큼 역류식 수세조로 부터 도금조까지 되돌려 주는 것이다.⁽⁹⁾ 따라서 마지막 단계의 수세조에서 발생되는 폐수만 이온 교환법에 의해 처리하게 된다. 재생액의 성분은 Na_2CrO_4 로서 재차 양이온 교환 수지를 통과시켜 H_2CrO_4 로 만들어 크롬 도금조로 회수하게 된다. 통상 양이온, 음이온 교환 수지층을 통과한 폐수의 질은 매우 좋아 다시 수세조에 공급되어 재사용한다.

Table. 3.1⁽⁵⁾ 에 수세 폐수 처리를 위해 도금 공업에 응용된 이온 교환법의 예를 나타내었다.

중금속 제거 능력이 뛰어난 이온 교환법은 사용되는 이온수지의 값이 매우 고가일 뿐만 아니라, 처리 능력에 한계가 있어 발생하는 수세 폐수를 전량 처리하기에는 비교적 많은 이온층을 건설하여야 하는 단점도 있다. 또한 시안 화합물은 이온 교환력을 저하시키고, 특

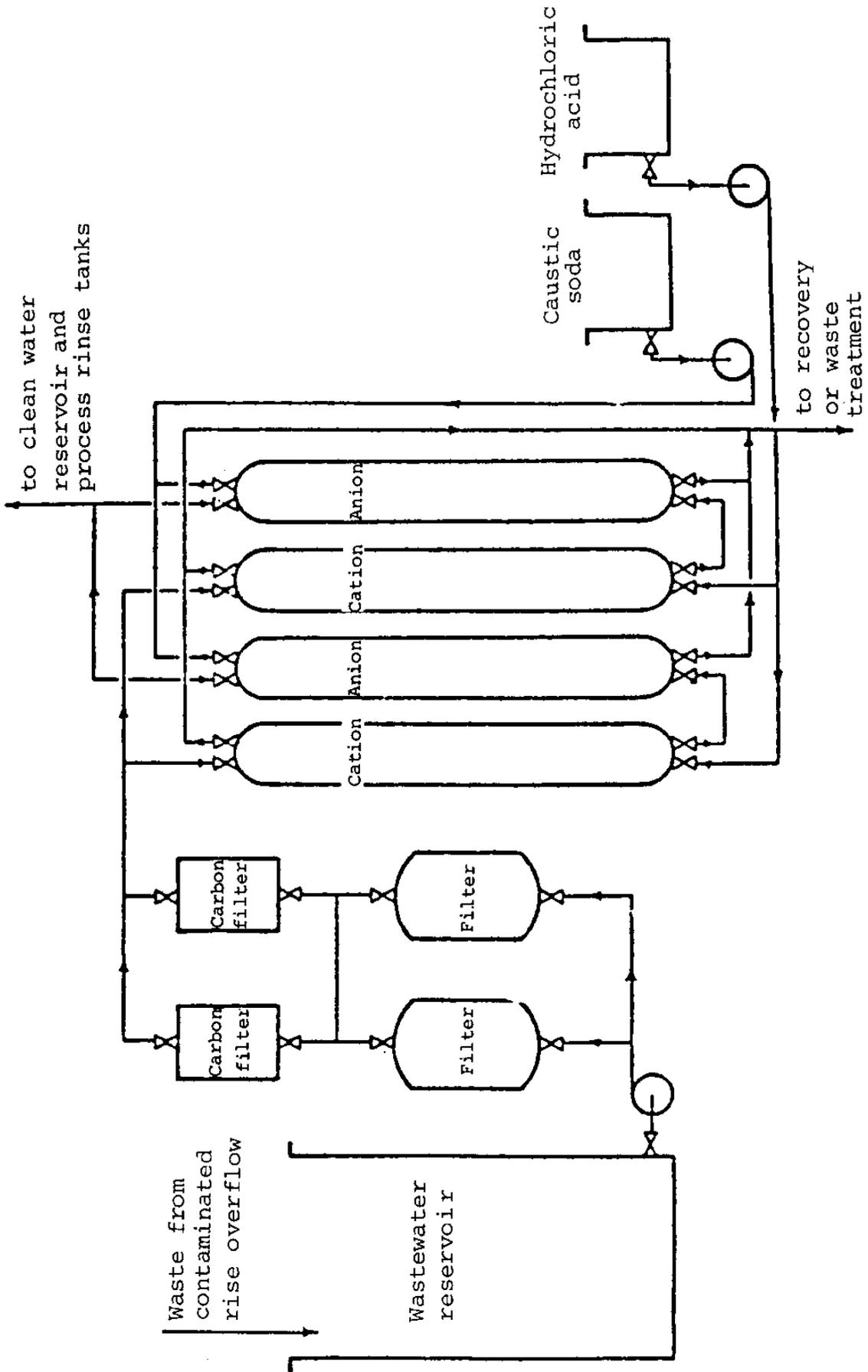


Fig.3.3 Schematic presentation of ion exchange application for plating-effluent treatment

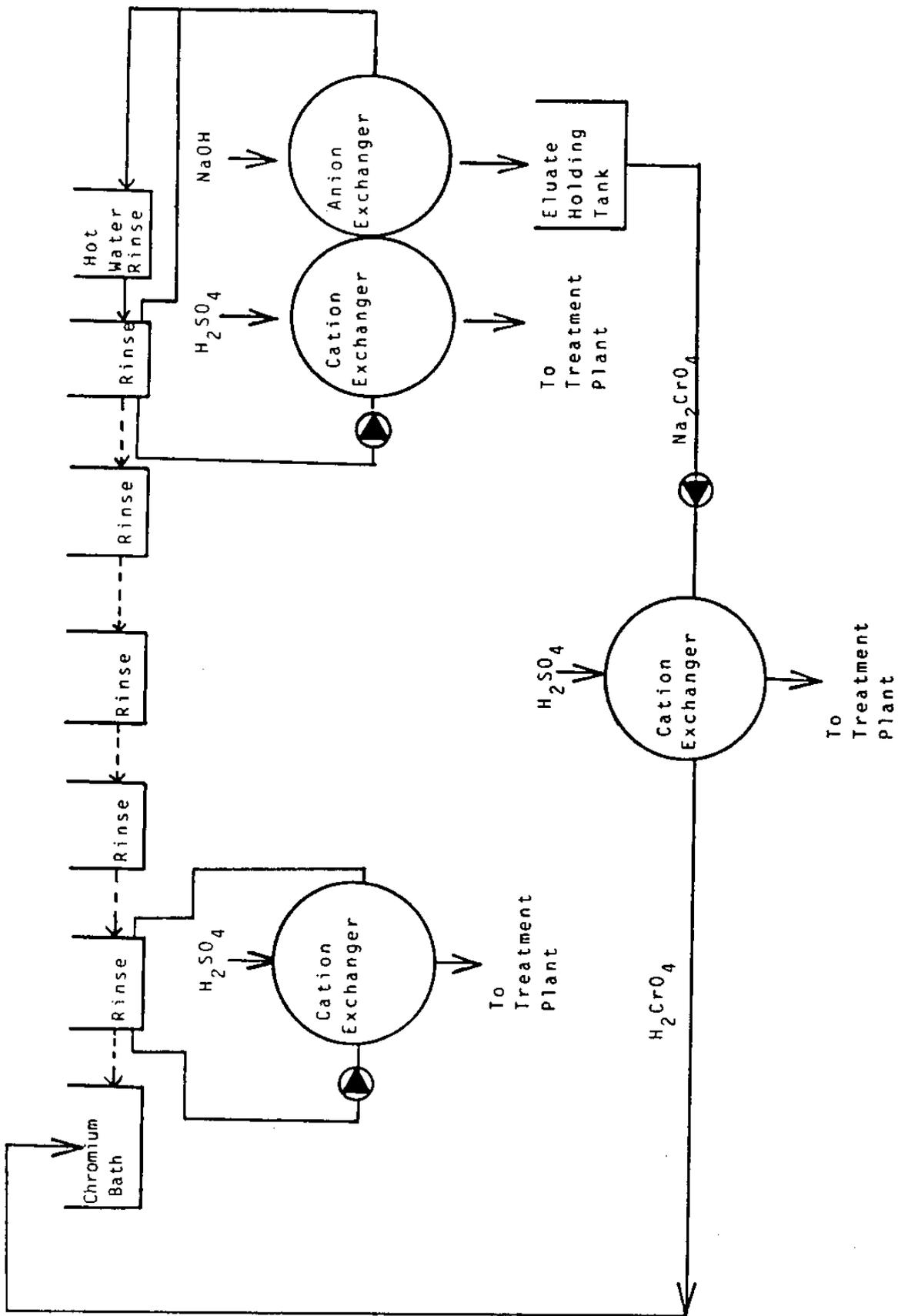


Fig.3.4 Chromic acid recovery by ion exchange

Table 3.1 Application of Ion Exchange to Electroplating for Used Rinse Water Processing

<u>Application</u>	Number in Operation (Additional Units Ordered)		
	<u>Replacement Service</u>	<u>In-Place Regeneration</u>	<u>Cyclic Operation</u>
Chromic Acid Recovery	-	-	15 (5)
Nickel Sulfate Recovery	-	At least 8	4 (1)
Gold/Silver Recovery	-	At least 20	-
Phosphatizing Recovery	1	At least 1	-
Mixed Plating Wastes With Rinse Water Rinse	1	At least 1	-
Mixed Wastes, End-of-Pipe	1	At least 8	-

이 재생 시스템이 뒤 따르므로 경제성에도 많은 문제점을 포함하고 있어 구리, 아연, 니켈 등의 비교적 가격이 저렴한 도금 공정에는 사용되고 있지 못한 실정이다.

第三節 蒸發法

증발법 (Evaporation) 은 용액으로부터 물을 증발시킴으로써 용액내에 남아있게 되는 용질의 농도를 원하는 범위까지 올리어 재 사용하는 방법이다. 증발 방법에는 두가지 유형이 있으며, 첫째는 대기압 하에서 액체를 끓이는 방법이다. 증발 온도를 낮추거나, 증발양을 증가시키기 위한 방편으로 증발 표면 위로 온도가 높은 액체를 살포함과 동시에 이 표면 위로 공기를 통과시켜 증발된 수증기를 대기로 배

출하거나, 응축시켜 세수로 재 사용하기도 한다. 둘째는 증발 압력을 낮춤으로서 저하된 온도에서 액체가 끓게 되는 원리를 이용한 진공 증발 방법이다. 증발된 수증기는 응축시키어 재사용하게 된다. 이와 같은 증발법에 의한 회수는 경제성을 배제한다면 궁극적으로 무배출 회로를 구성할 수 있는 아주 간단한 방법이다. 항상 경제성이 문제점으로 대두되고 있으므로, 도금조 다음에 설치된 수세조로 부터 발생하는 도금 폐수만이 이 방법에 의해 회수되고 있는 실정이다.⁽¹⁰⁾

증발법은 산업계에서 그 공정이 잘 확립돼있는 방법으로, 일부 장비 제조업자들은 수세 폐수 처리용 증발 시스템을 일괄적으로 제조 판매하고 있는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 잘 알려져 있는 증발법은 1978년까지 미국내 100여개의 업체에서 채용하여 운전 가동 중인 것으로 알려져 있다.⁽¹⁾ 그러나 증발법은 다음과 같은 많은 단점 때문에 수세 폐수의 농도, 수세 폐수의 발생량, Drag-Out 속도 등을 잘 고려하여 처리 회수법으로 선택하게 된다.

1. 회수되는 물의 양이 매우 적다.
2. 증발기의 가격이 비교적 높으며, 특히 운전 비용이 높다.
3. 운전시 고도로 숙련된 인원이 필요하다.
4. 폐쇄 회로 운전시 불순물이 계속 누적된다.
5. 과도한 에너지를 소모한다.
6. 응축기나 증발기 내부에 오염 (Fouling)이 형성된다.

이상과 같은 많은 단점이 존재함에도 불구하고, 가장 확실하게 유가 금속을 회수할 수 있는 방법이기 때문에 많은 도금 공장에서 설치 가동 중이다. 국내에서 현재까지 유가 금속 회수를 실시하고 있는 도금공장은 조사 업체중 딱 한 업소였으며, 이 업소에서 채택 운

전되고 있는 방법이 바로 이 증발법이였다. 다음의 Table 3.2는 미국에서 1978년 현재 운전 가동중인 증발법 이용 업소를 조사한 자료를 보여주고 있다.⁽¹⁾

Table 3.2 Application of Evaporation to Electroplating

Application	<u>Number Operation (Additional Units Ordered)</u>				
	<u>Atmospheric</u>	<u>Submerged Tube</u>	<u>Climbing Film</u>	<u>Flash</u>	<u>Wiped Film</u>
Chromium Plating	21 (3)	14	8	7-*	-
Nickel Plating	6 (1)	9	-	-	-
Copper Plating	2 (2)	5	1	-	-
Cadmium Plating	-	4	-	56*	-
Zinc Plating	1	6	-	-	-
Silver Plating	-	7	-	-	-
Brass or Bronze Plating	-	-	-	-	-
Other Cyanide Plating	-	3	-	-	-
Chromic Acid Etching	- (1)	-	4 (1)	-	-
End-of-Pipe	-	-	-	-	2
other, Unknown	-	1 (1)	-	14*	-

*Estimated by manufacturer

증발법에 의한 전형적인 도금 폐수 처리 방법을 Fig. 3.5에 나타내었으며,⁽¹⁾ 이 방법에 의하여 완전한 폐쇄 회로 구성도를 다음의 Fig. 3.6에 도식하였다. 일반적으로, 사용되는 증발기는 Double Effect Evaporator로서 두개의 증발기가 함께 사용된다. 즉 첫번째 증발기에서 발생한 증기는 두번째 증발기에 열원으로 사용된다. 이때 두번째

증발기에서 발생하는 증기의 양은 첫번째 증발기로 부터 발생하는 증기양과 비슷하며, 첫번째 증발기로 부터 나온 증기는 두번째 증발기를 가열하고 냉각되어 응축수가 된다. 따라서 Single Effect Evaporator 에 비하여 에너지 지출 비용은 같은데 반하여, 장치비가 더하여지는 단점 또한 존재 한다.

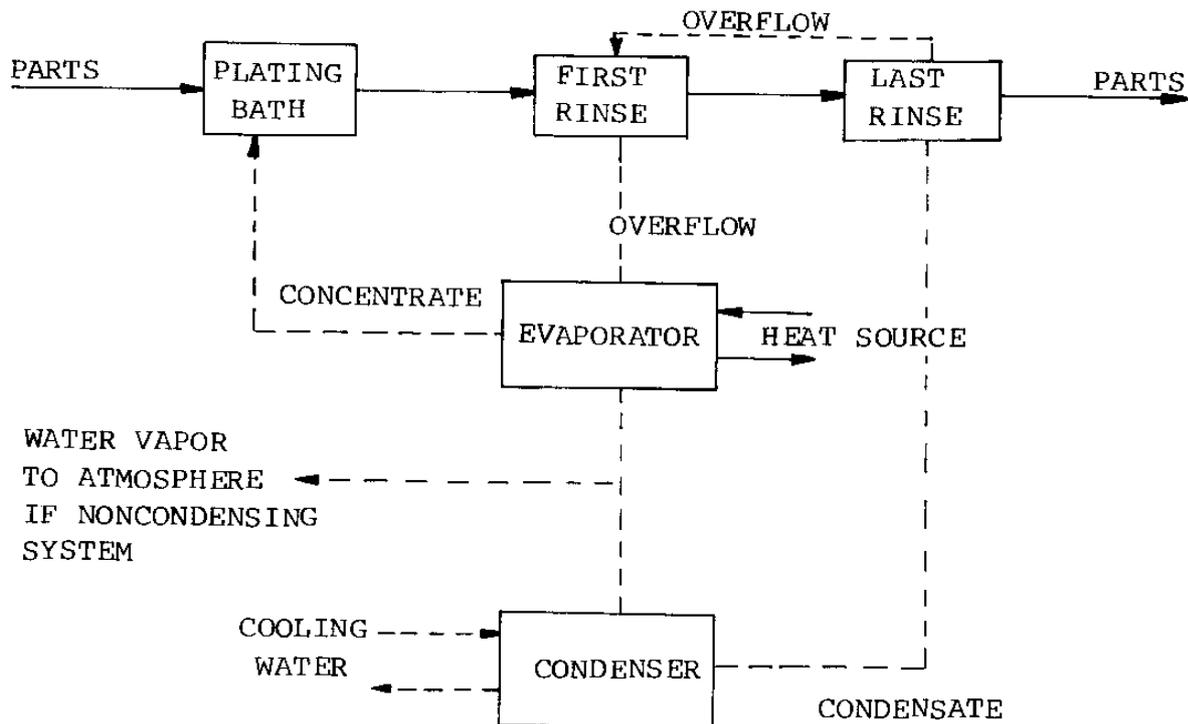


Fig. 3.5 Application of Evaporation to Metal Finishing Waste Treatment

第四節 逆參透法

1962년 Loeb 과 Sourirajan 에 의해 세계 최초로 해수의 담수화 용으로서 상용화 가능성이 높은 셀룰로즈 아세테이트 (Cellulose Acetate) 역삼투막 (Reverse Osmosis Membrane) 을 발명해낸 이후⁽¹⁾ 이를 실용화하기 위해 미국의 내무성 (Department of Interior) 의

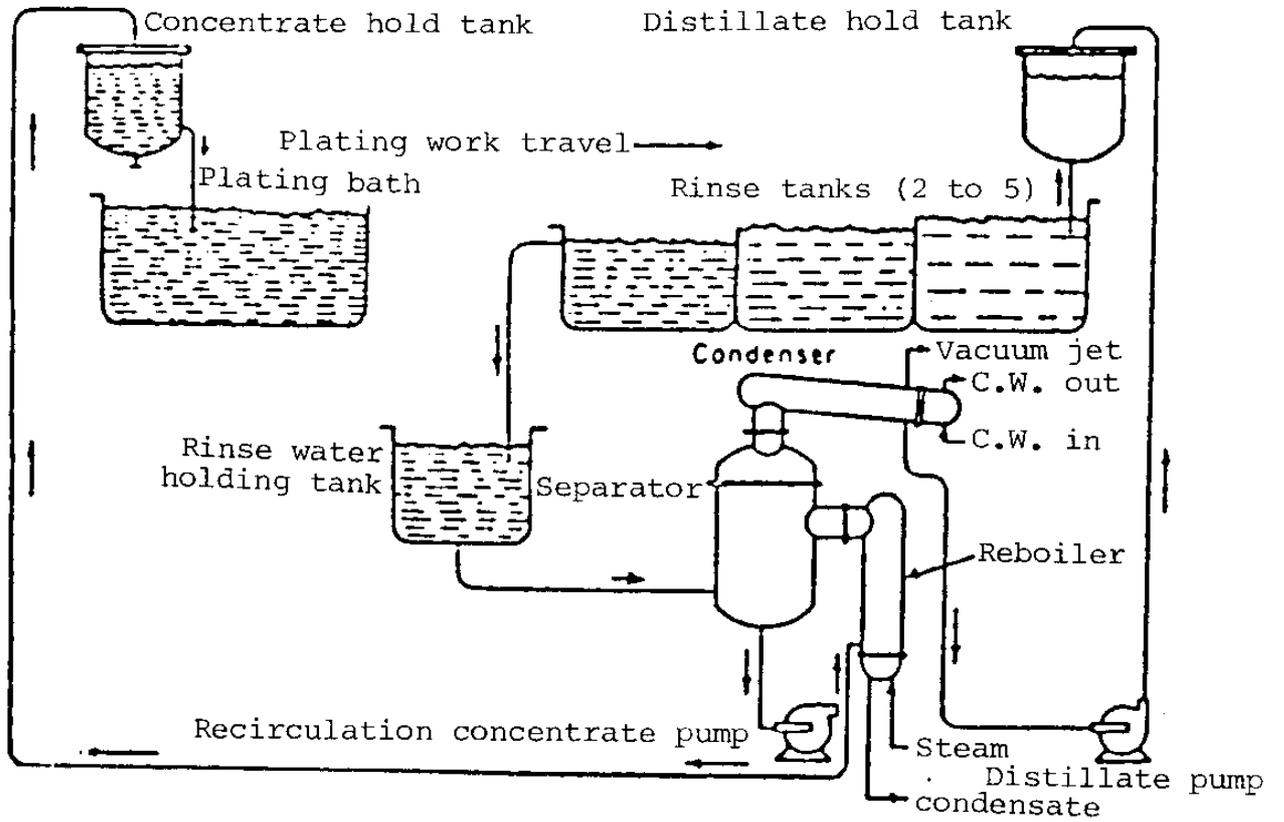


Fig. 3.6. Representative Closed Loop System

후원으로 UOP, DOW, GE 및 DuPont 등의 기업체 연구소에서 많은 연구가 수행되었다. 1970년대 초부터 일부 기업체에서 양산 체계를 갖추고 역삼투막 해수담수화 정제기를 생산 공급하기 시작하였다. 이 때만 하여도 개발된 신공정은 주로 해수의 담수화용 혹은 지하수를 정제하여 식수 및 공업용수 공급이 주목적이었다. 1970년대에 들어서면서부터 공장의 폐수를 처리하여 유가금속과 공업용수를 회수하고자 하는 연구가 본격화 되었다. 캐나다의 온타리오 연구소(Ontario Research Foundation)의 Golomb은 니켈도금 수세폐수(Rinse Wastewater) 처리에 Eastman RO-97 셀룰로즈 아세테이트 역삼투막을 사용하여 실험실 규모로서 역삼투막의 응용가능성 연구를 수행한 결과 99% 이상의 니켈이 제거되어 공업용수 회수 가능성을 보여 주었으며, 수세폐수의 농도가 모액내 니켈농도의 50퍼센트 이상이 될 경우에는 같은 실험조건(600psi-1000psi)하에서는 사용할 수 없음도 밝힌바 있으나 그 내구성에 있어서 문제점이 있음을 시사하였다. 즉 시간이 경과함에 따라 물의 투과속도가 계속 감소하는 추세를 관찰한 바 있다.⁽¹²⁾ 1972년에 미국 Osmonics의 Spatz에 의하면 역삼투막 사용에 의한 니켈도금 폐수의 처리시 경제성 검토 결과, 기존 응집침전법 처리방법에 비하여 경제성이 탁월함을 보여 주었다.⁽¹³⁾ 역시 같은 해에 캐나다의 Sourirajan 연구팀도 실험실적으로 니켈도금 폐수의 처리에 역삼투막 이용 가능성을 입증하였다.⁽¹⁴⁾ 도금폐수 처리에 대한 폐쇄화료가 1973년 처음으로 미국의 Rock Island Arsenal에 건설되어 크롬 및 공업용수가 회수되고 있다 한다.⁽¹⁵⁾ Osmonics사의 역삼투막 정제기를 사용하여 총 538,000불을 투입 건설하였으며, Hybrid 시스템을 구성하고자 기존으로 사용해 왔던 이온

교환 수지탑, 중화탑등이 함께 이용되어 효율을 최대한 높인바 있다. 100% 폐쇄회로 구성을 위해 상기한 바와 같이 다수의 기존 장치들이 사용되었기 때문에 경제성에는 상당한 문제점이 있는 것으로 사료된다. 이후 이런 단점을 극복하기 위해 미국의 EPA (Environmental Protection Agency)의 후원하에 많은 연구가 수행되었으며 현장적용 실험등을 통하여 문제점이 무엇인바, 어떻게 해결하여야 할 것인가에 대하여 논하였다. EPA에서 발표된 연구보고서를 종합 정리하면 Table 3.3 과 같다.

연구보고서에 따르면 그 당시의 세계시장에서 구입가능한 기존의 Cellulose Acetate 분리막이나 Polyamide 역삼투막을 이용한 도금폐수 처리는 실제 많이 이용되고 있지만 고분자막의 내구성이 보통 2년 정도이므로, 이를 연장할 수 있는 새로운 고분자막의 개발이 이루어져야 한다고 주장하고 있다. 따라서, 이후의 연구는 주로 강산, 강알카리 용액에서도 사용할 수 있고, 2년 이상의 내구성을 나타낼 수 있는 역삼투막의 개발 및 응용에 중점을 두었다.

이와같은 노력결과 Table 3.4 와 3.5에서 볼 수 있듯이 많은 종류의 균질 혹은 비균질 역삼투막이 개발되었다. 특기할 사항은 1980년대에 들어서면서 비균질 복합막의 합성에 많은 성취를 이루어 염소 (Cl) 이온에 견딜 수 있으며, 아주 넓은 범위의 산도 (pH) 에서도 내구성이 높고 또한 고온에서도 작업이 가능한 복합막 합성들이 개발되었다. (16)

도금폐액의 처리연구는 일본 및 서독에서도 활발히 진행되고 있는 실정이다. 1976년도에 일본에서 하루 400톤의 도금폐수를 처리하는데 셀룰로즈 아세테이트 역삼투막 정제기를 이용 하였으며 (17) 역삼투막의

최근 개발동향 및 응용, 내구성 등에 대하여 Ohya 교수는 최근 종합 정리 논문을 발표한 바 있다.⁽¹⁸⁾ 한편 독일에서도 유화제를 함유한 크롬 도금폐수 처리 연구가 진행된 바 있다.⁽¹⁹⁾

Table 3.3 EPA Projects for Development of Reverse Osmosis Membrane

연구 사업 명	연구종 료년도	연구기관	연구자
Ultrathin Membranes for Treating Metal Finishing Effluents by Reverse Osmosis	1971	NSRI	N/A
New Membranes for Reverse Osmosis Treatment of Metal Finishing Effluents	1973	"	L.T. Rozelle et al
Treatment of Electroplating Wastes by Reverse Osmosis	1976	Abcor, Inc.	R.C. Donnelly et al
New Membranes for Treating Metal Finishing Effluents by Reverse Osmosis	1976	Midwest Res. Institute	R.J. Petersen K.E. Cobian
Reverse Osmosis Field Test Treatment of Watts Nickel Rinse Water	1977	Abcor, Inc.	K.J. McNulty et al
Reverse Osmosis Field Test Treatment of Copper Cyanide Rinse Water	1977	Abcor, Inc.	K.J. McNulty et al
PBI Reverse Osmosis Membrane for Chromium Plating Rinse Water	1978	Celanese Res. Co.	H.J. Davis et al

Table 3.4 Homogeneous Reverse Osmosis Membrane

Material	Trade Name	Manufacturer
Cellulose Acetate	ROGA SC-3200 HR-3110, 5110 MOLSEP NTR LTC Dowex 250, 4K, 20K	Gulf General Atomic. (Recently, UOP) Toray Toyobo Daiseru Nitto Denko Romicon Dow Chemical Eastman Abcor Hydronautics
Aromatic Polyamide	Permasep B-9, 10 TW/BW/SW HR-95 ZF-99	DuPont Film Tech (DOW) DDS PCI
Aryl-Alkyl Polyamide /Polyurea	RC-100 CPA SU-410, 720 NTR-7197	UOP Hydronautics Toray Nitto Denko
Cellulose Triacetate	Hollosep Dowex LP, SP	Toyobo Film Tech (DOW)
Polyacrylonitrile	Solrox	Sumitomo Chem.
Polybenzimidazolone	PBIL	Teijin
Polypiperazineamides	NF-40 NTR-7250 SU-210	Film Tech (DOW) Nitto Denko Toray

Table 3.5 Heterogeneous Reverse Osmosis Membranes

Material	Trade Name	Manufacturer
Sulfonated Polyfuran	PEC-1000 NS-200	Toray NSRI
Sulfonated Polysulfone	PSRO Desal Plus	Millipore DSI
CTA on Cellulose Ester	N/A	DOW
Polyurea on Polysulfone	NS-100	NSRI
Polyether Amide on Polysulfone	PA-300	UOP
Aromatic Polyamide on Polysulfone	FT-30, FT-40	Film Tech(DOW)
Aromatic Polyamide on Piperazine	NS-300	NSRI
Sulfonated Polyphenylene Oxide	JEPDM-127	GE

역삼투막의 물질 전달 기구는 농도 차이가 나는 두 용액 사이에 반투과막을 설치할 경우 두 용액의 농도가 같아지려고 하는 경향이 있으며, 결과적으로 농도가 낮은 쪽의 용매가 반투과막을 통과하여 농도가 높은 쪽으로 이동하게 된다. 이와같은 용매의 이동을 삼투 현상 (Osmosis) 이라 한다. 농도가 높은 쪽에 압력을 가하면 용매의 이동속도는 점점 감소하게 되며, 더욱 압력을 가하면 어느 순간에 전혀 용매의 이동현상이 없어지는 평형상태에 도달한다. 이때 가하여진 압력을 삼투압 (Osmotic Pressure) 이라 한다. 이 상태에서 더욱 압

력을 가하면 용매는 고농도 용액 쪽으로 부터 저농도 쪽으로 이동하게 되고, 따라서 고농도의 용액은 더욱 농축되는 효과가 나타나며, 저농도 쪽의 농도는 상대적으로 희석되게 된다. 이와같은 용매 전달 기구를 역삼투 (Reverse Osmosis) 현상이라 부르며, 해수담수화 혹은 도금폐수의 처리에 응용된다.

수식적으로 이런 현상을 잘 표현하고 있는 투과 모델이 여러 종류 있으나 그중 가장 간편하면서도 보편적으로 많이 사용되고 있는 모델이 있다. Solution-Diffusion Model로서 용매와 용질은 각각 반투과막에 용해된 다음, Chemical Potential 차이에 의해 확산으로 물질 이동현상이 발생한다고 설명한다. 즉 용매의 투과속도는

$$J_v = P_w (\Delta P - \Delta \pi) \dots\dots\dots (1)$$

식으로 표현되고, 용질의 투과속도는

$$J_s = P_s \Delta C \dots\dots\dots (2)$$

식이다. 이때 J_v 는 용매의 용적 투과속도, P_w 는 용매 (주로 물) 의 투과계수, ΔP 와 $\Delta \pi$ 는 각각 반투과막 사이에 가해진 압력차와 삼투압차를 나타낸다.

(2) 식의 J_s 는 용질의 투과속도이며, P_s 는 용질의 투과계수이고 ΔC 는 농도차를 표시한다. 일반적으로 완벽한 역삼투막의 경우는 용질투과계수인 P_s 는 영 (zero) 이나, 인위적으로 합성하여 제조되는 고분자막의 경우에는 완벽하진 못하나 거의 영에 가깝다. 따라서 식(1)에 의해 삼투압보다도 높은 압력을 가하게 되면 순수한 용매 (물) 를 해수나 폐수로부터 분리회수가 가능하게 된다. 상대적으로 고농도 쪽의

용액은 더욱 농축되므로 삼투압이 높아지게 되며, 따라서 기계펌프의 최고 압력 이상이 되면 더 이상의 농축은 불가능 해진다.

역삼투압에 의한 공업용수의 회수 및 농축공정은 Table 3.6에 나타나 있듯이 여러 장점을 갖고 있다. 따라서 많은 연구가 선진외국에서 진행되어 왔으며 차후 제3세대의 분리공정으로 등장할 가능성이 매우 높다.

역삼투막은 대별하여 두종류로 나뉘어 진다. 첫째는 균질막으로서 용질을 분리하는데 직접 참여하는 0.01-0.1 μm 두께의 박막층과 이 박막층을 지지하는 두께 1 - 100 μm 의 지지층이 동일 물질로 구성된 막이다. 개발 초기(1960년대와 1970년대)의 역삼투막은 주로 이와 같은 균질막 형태이었으며, 사용된 고분자 물질 또한 Table 3.4에 나타나 있듯이 Cellulose Acetate와 Polyamide이었거나, 혹은 이런 고분자 물질을 약간 변형한 형태의 물질들이었다. 둘째는 비균질 복합막으로서 균질막의 성능을 보다 개선하기 위하여 1970년 후반부터 개발되기 시작하였다. 작업 조건이 나쁜 액체를 취급하기 위하여서는 강산, 강알칼리에 견딜 수 있어야 하며, 높은 온도(40°C 이상)에서 사용할 수 있어야 한다.

이상과 같은 조건을 구비한 다공성 Polysulfone, Polyethylene, 혹은 PTFE 등을 지지체로서 사용하고 여러 방법에 의해 용매와 용질의 상호 분리 기능을 갖는 고분자 박막층을 입힘으로서 신종의 역삼투막 개발을 시도한 결과, Table 3.5에 나타나 있듯이 여러 종류의 막이 개발되어 왔고, 현재도 외국의 많은 연구소에서 연구가 진행 중에 있다.

역삼투막을 산업적으로 이용하기 위해서는 다음과 같은 여러가지 요

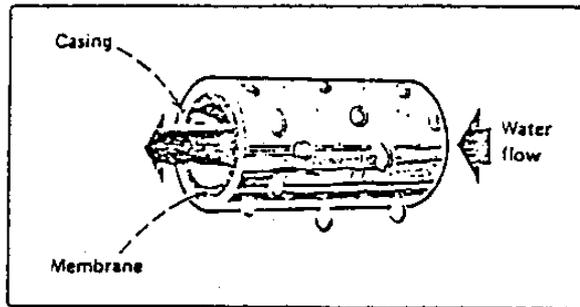
Table 3.6 Characteristics of the Membrane System

Advantage	Disadvantage
<ul style="list-style-type: none"> * Simple System Design * Ease of Operation * Straight Forward Scale Up * Modular Design * Wide Range of Capacities * Fast Start-Up/Shutdown * Low Maintenance * Low Operator Labor * Energy Efficiency * Compactness (Small Space Requirement) 	<ul style="list-style-type: none"> * Fouling * Material Sensitivity * Economy of Scale * Cost

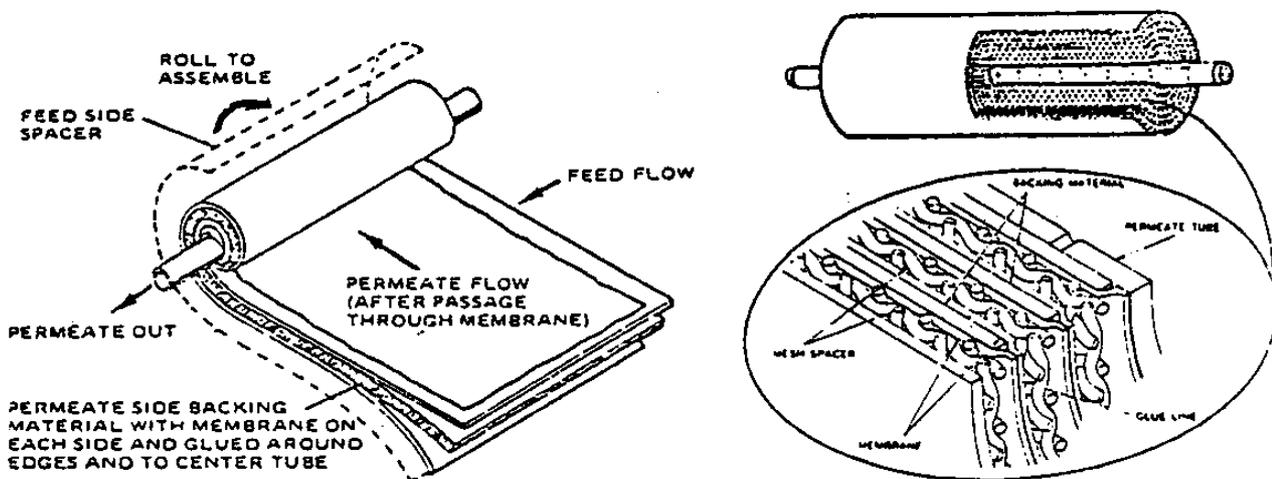
인을 고려하여 역삼투막정제기를 설계하여야 한다.

1. 단위 면적당 높은 계면적비
2. 높은 물질 전달 계수 (Sherwood No.)
3. 높은 효율로 인한 장치의 소형화
4. 기 타

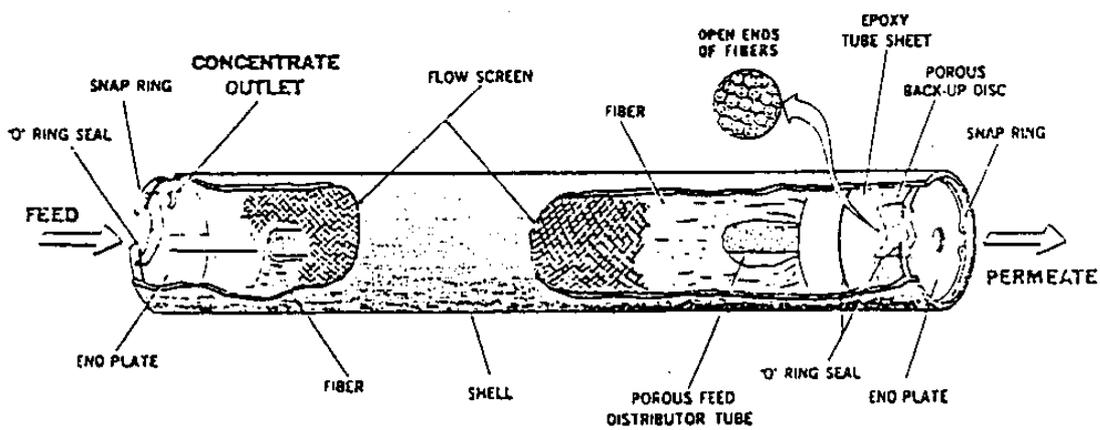
Figure 3.7 에 현재 까지 개발된 역삼투막의 형상을 도식적으로 나타내었다. 처리하고자 하는 유체의 물리화학적 특성을 고려하여 도식된 형상중에서 하나 혹은 둘을 선택할 수 있으며 최종 형상은 실험을 통하여 결정하여야 할 것으로 사료된다. Figure 3.7 에서 볼 수 있듯이 형상은 관형 (Tubular Membrane), 나선감기형 (Spiral Wound



a. Tubular Membrane



b. Spiral-Wound Module



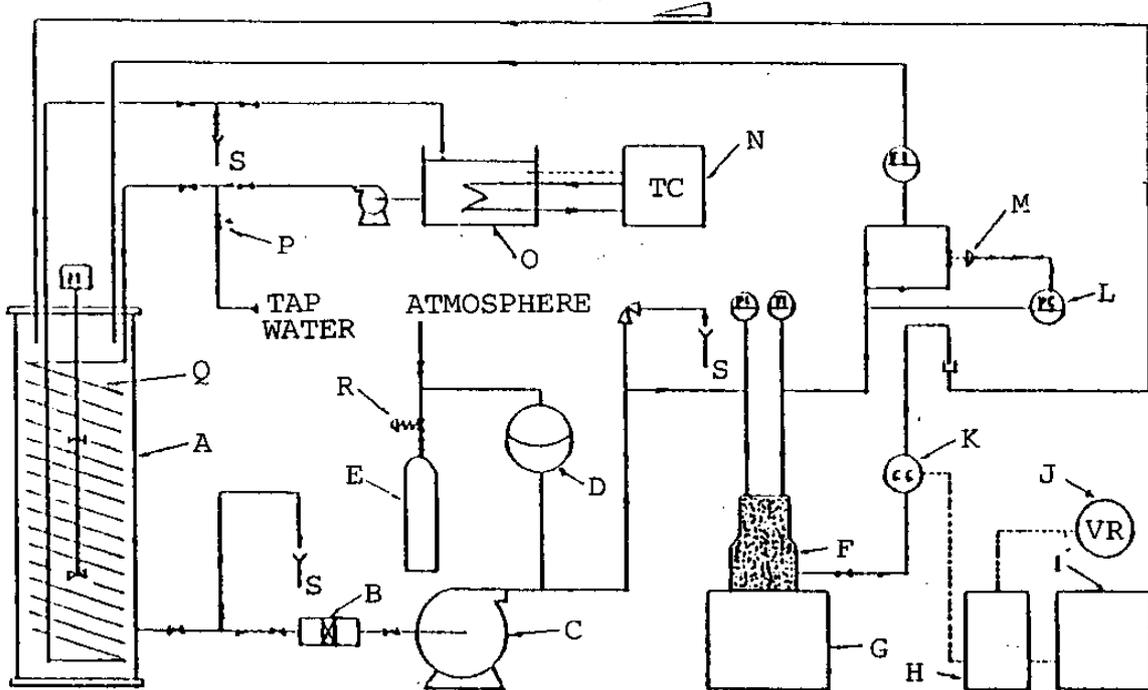
c. Hollow-Fiber Module

Fig.3.7 Membrane module configurations

Membrane), 중공사막형 (Hollow Fiber Membrane) 등이 있으며 기타 Plate and Frame 형도 간혹 사용되기도 한다. 역삼투막의 형상에 따라 상용하는 유체의 속도분포, 또한 유체내에 존재하는 금속이온과 같은 용질의 농도 분포등도 크게 달라진다. 따라서 일단 선정된 역삼투막의 형상에 대해서 최고의 경제적인 분리 효율을 얻기 위해서는 이론적인 모델링 작업 또한 병행되어야 한다.

막 종류는 Table 3.4 와 3.5에 나타나 있듯이 매우 다양하며, 이와 같은 막으로 처리해야 할 도금폐수 또한 종류가 매우 좋다. 크롬, 니켈, 구리, 아연, 코발트 등의 도금 폐액중 일차적으로 선택한 다음, 시중에서 쉽게 구입가능하며 막 성능평가 실험이 완료된 후 산업적으로 이용가능한 정제기 형태로도 생산되는 역삼투막을 선택하여야 한다. 도금폐액은 구성성분에 따라 강산, 강알칼리성을 나타나게 되므로 모델 용액을 만들어 Fig. 3.8에 나타나 있는 역삼투막 실험장치로서 금속이온에 대한 선택성 및 용매의 투과도를 측정할 수 있다. 이와 병행하여 역삼투막정제기로서 분리 농축하였을 때의 최고 농도를 예측하고, 이와 같은 최고 농도 상태에서 막의 내구성 실험이 병행되어야만 한다. 즉 산업화 되었을 때 최하 2년 이상의 내구성을 갖춘 역삼투막 만이 경제성이 있는 것으로 알려져 있으므로 파이롯 플란트 규모로 Scale-up 전 단계에서 이 문제는 해결되어야만 한다.

일반적으로 폐수의 재활용 공정에서 마지막 단계가 역삼투막에 의한 공업용수의 회수로서 알려져 있다. 즉 도금수세폐수를 직접 역삼투정제기에 투입하기 이전에 폐수내에 존재하는 부유입자들을 제거할 필요가 있다. 하루 수십톤 내지 수백톤의 폐수를 효율적으로 처리하



- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| A. Feed Tank | B. Micro-Filter |
| C. Diaphragm Pump | D. Accumulator |
| E. Nitrogen Tank | F. Reverse Osmosis Batch Test Cell |
| G. Magnetic Stirrer | H. Conductivity Monitor |
| I. Linear Chart Recorder | J. Voltage Regulator |
| K. Conductivity Cell | L. Pressure Controller |
| M. Control Valve | N. Temperature Controller |
| O. Constant Temperature Bath | P. Needle Valve |
| Q. Cooling Coil Unit | R. Pressure Regulator |

Fig.3.8 Schematic diagram of RO loop

기 위해서는 환외여과막 (Ultrafiltration Membrane) 이나 일반적으로 사용되는 여과기 (Depth Filter) 를 사용할 필요성이 있다. 막을 통과하여 회수된 공업용수는 재사용할 수 있으나 금속이온이 농축된 도금폐수는 곧바로 도금조에 순환시켜 사용하기에는 농도가 낮아 적당하지 않은 경우도 종종 있다.

따라서 2차, 3차 등의 다단식 역삼투정제기를 사용하여 더욱 농축시켜 원하는 농도로 조절할 필요성이 있으며 경우에 따라서는 기존에 사용되고 있는 농축 공정중의 일종인 증발기 (Evaporator) 혹은 유사공정을 폐수처리 시스템내에 응용하여야 한다.

Fig.3.9에 이와 같이 응용된 혼성시스템 (Hybrid System) 을 도식하였다.

第五節 電解法

전해법 (Electrolytic Recovery) 에 의한 유가 금속 회수방법은 전기적으로 이온 상태의 금속을 환원하여 금속으로 회수하는 것이다. 이 방법은 습식야금술 (Hydrometallogy) 에서 오래전부터 사용하여 왔으며, 잘 확립된 분야이기도 하다. 비교적 낮은 투자비와 운전비로서 금속을 회수할 뿐만 아니라, 화학 약품을 사용하지 않기 때문에 슬러지를 발생하지 않는다. 수세 폐수는 금속 이온의 농도가 습식야금에서 사용되는 농도보다 매우 낮기 때문에 폐수 내의 이온들을 처리하기 위해서는 매우 큰 이온의 이동 현상을 유도하여야 하며, 음극 (Cathode) 에서 금속이 석출되기 때문에 넓은 표면적을 갖는 음극을 갖추는 것이 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다.⁽²⁰⁾ 따라서 전해가 발생하는 전해조 (Electrolytic Reactor) 의 설계가 가장 중요

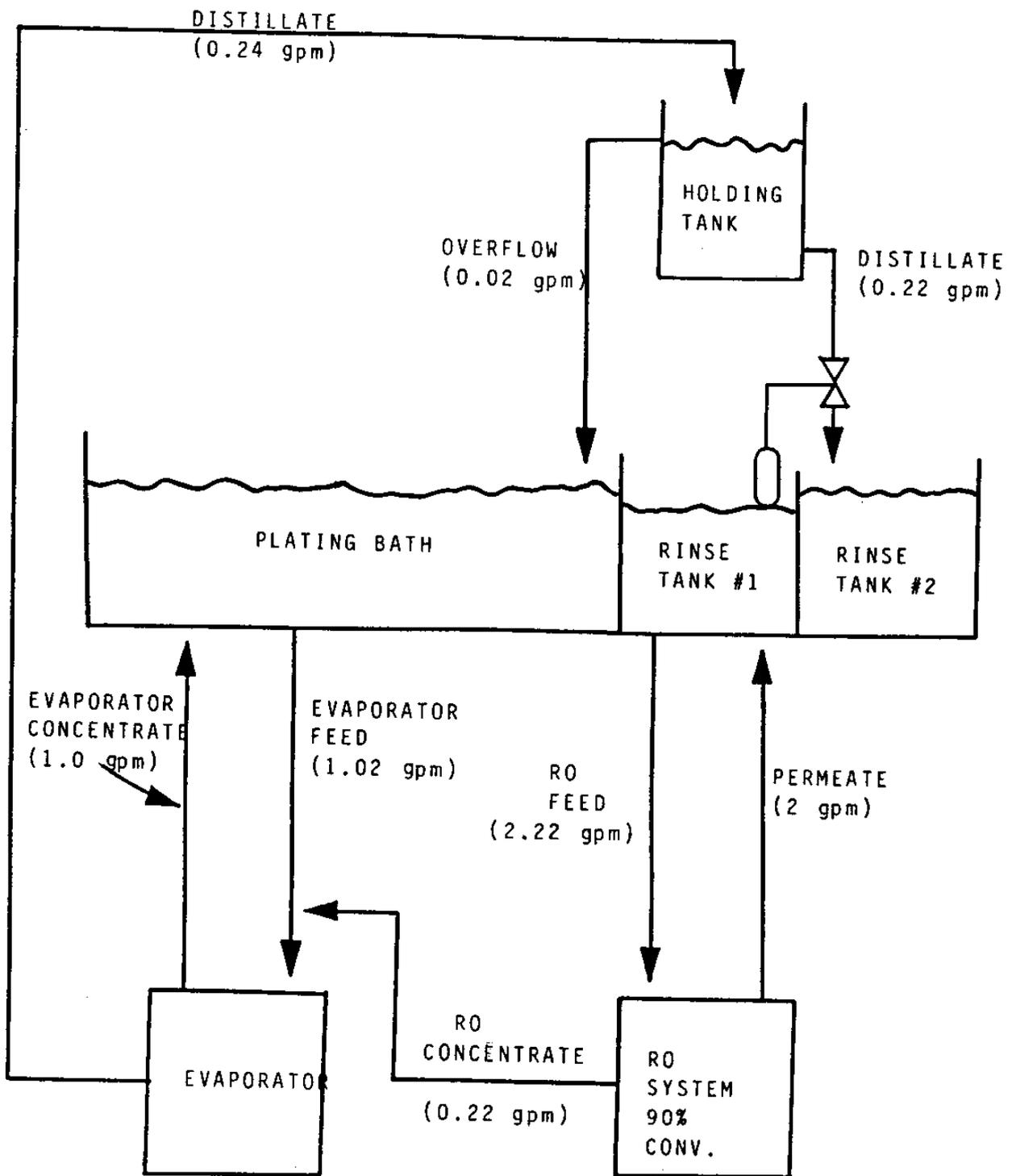
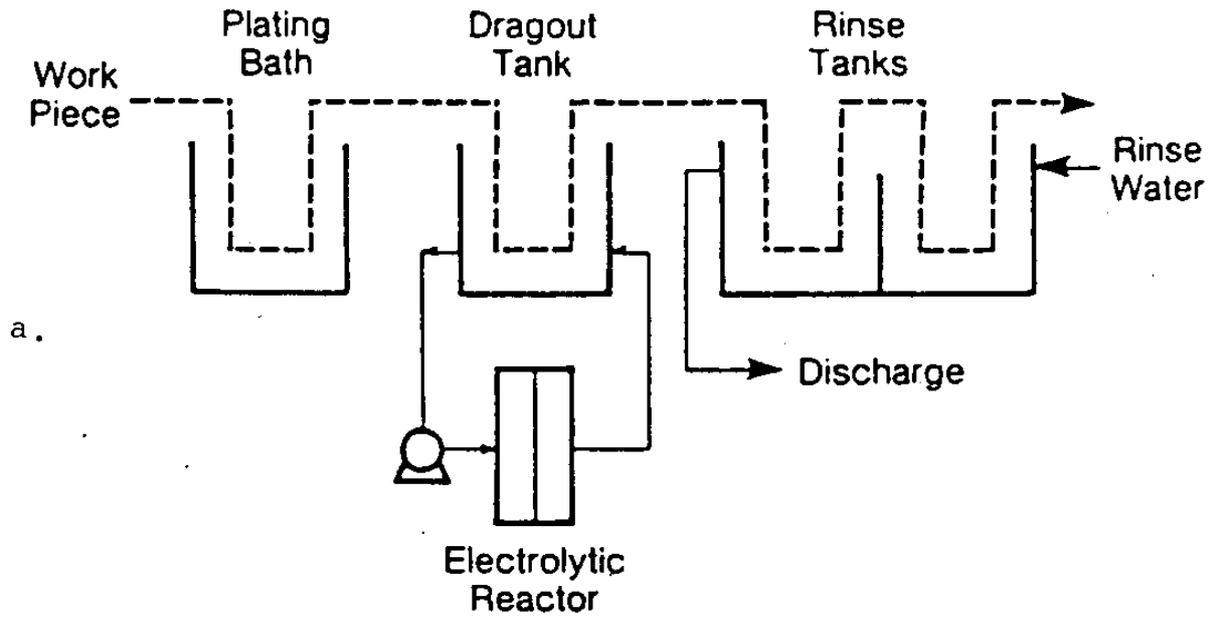


Fig.3.9 Overall schematic of RO/Evaporator operation

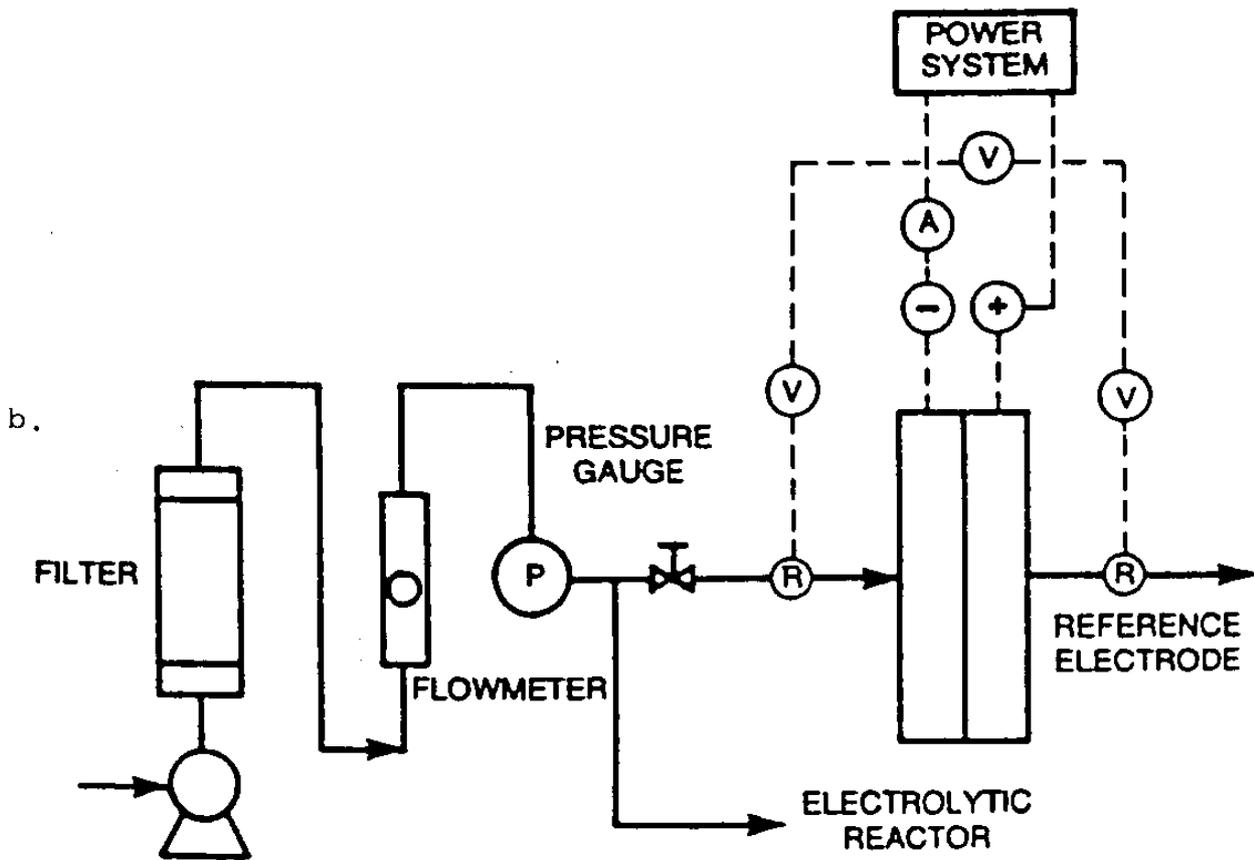
한 걸림돌로 알려져 있으며, 석출되는 금속의 양이 상대적으로 적어 경제성이 희박한 것으로 나타나 있다. 이에 따라 표면적을 넓히기 위하여 Extended Surface Electrolysis Cell이 개발되었으나 아직 상업화 단계에는 못 미치고 있다.⁽¹⁾ 전형적인 전해법에 의해 금속 이온을 회수하는 공정을 Fig. 3.10-a에, 전해조에 대한 개략적인 그림을 Fig. 3.10-b에 나타내었다.⁽²⁰⁾ 이어서 Fig. 3.11에 ESE Cell의 내부 구조 모습을 도식하였다. 그림에서와 같이 음극과 양극은 다공성 분리대에 의해 분리되어 있으며, 음극과 양극으로 사용되는 물질은 수세 폐수의 종류에 따라 변하게 된다. 일반적으로 사용되는 음극의 물질은 스테인레스강이나 카본이며, 음극, 분리대, 양극은 첩첩으로 쌓여서 이용된다. 처리 능력도 수세조의 금속 농도가 50 ppm일 경우 처리된 용액 내에는 0.5 ppm 정도로 낮아지게 되어 매우 뛰어나나, 처리하여야 할 수세 폐수의 양과, 금속 이온이 복합물(Complex)로 존재할 경우, 수세조내의 이온 농도 등에 의하여 경제성이 결정된다. 일반적으로 아직 까진 이온 교환법(Ion Exchange)에 비하여 처리 비용이 같은 기준에서 더 많이 들어가는 것으로 알려져 있다.

第六節 液幕法

액막에 의한 수상 혹은 액상에 존재하는 용질의 분리정제 기술은 1960년 후반 수용액에 계면 활성제를 첨가하여 안정된 액적형을 만들어 탄화수소의 분리에 성공한 이후⁽²¹⁾ 3가지 형태의 액막(액적형, 유화형과 지지액막형)을 이용하여 다방면에 걸쳐 최근 십여년 동안 매우 활발한 연구가 이루어졌다. 즉, 탄화수소 혼합물, 일반유기 화합물, 혼합가스 및 금속이온의 분리정제 등 광범위한 범위에 대하여 많



Electrolytic cleanup of dragout tank



Schematic of electrolytic reactor unit

Fig .3.10 Electrolytic recovery system and reactor unit

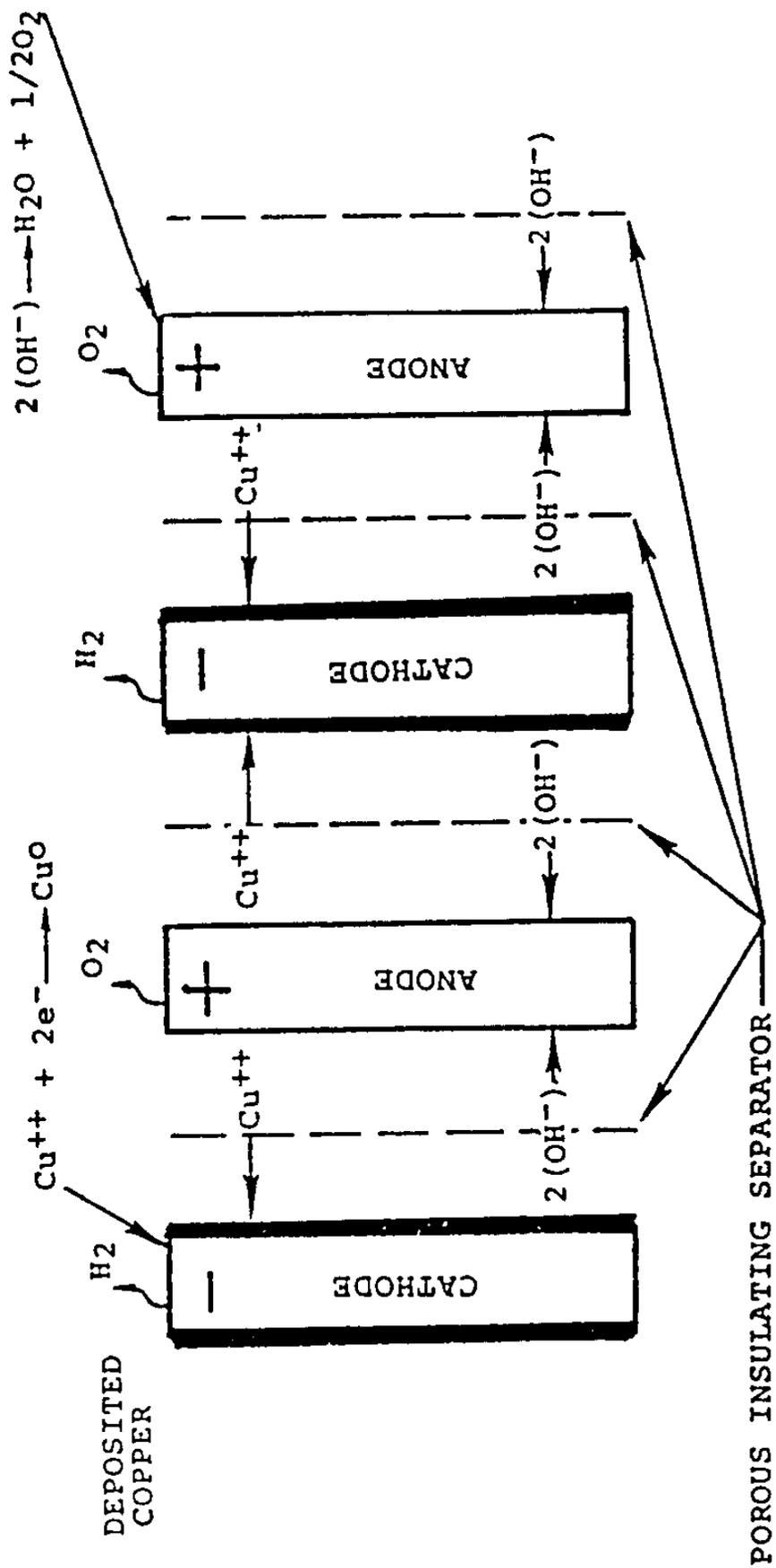


Fig.3.11 Extended surface electrolysis cells

은 연구가 수행되었으며, ⁽²²⁾⁽²³⁾ 특히 각종 금속이온 혼합물에 대한 분리 농축연구는 최근들어 유화형의 단점을 보완할 수 있는 지지액막형 정제 분리기의 개발에 중점을 두어 미국, 일본 및 구미 각국에서 정부의 지원하에 상당한 연구가 진행되어 왔다. ⁽²⁴⁾

다공성 지지체 내부에 존재하는 세공에 유기용매를 침투시키어 두 수용액 사이에 필요한 용질을 분리하는 연구를 선두로 하여 ⁽²⁵⁾ 미국의 Bend Research, Inc.에서는 1978년부터 3년간의 기간동안 경제성이 높은 분리 기술중의 한 방법으로서 지지액막형 정제기를 이용하여 구리, 코발트와 니켈이 함유된 Laterite 광석에서 얻은 암모니아성 침출액을 정제하고자 하였으며, 각각의 금속 성분별로 분리 농축하는 연구를 수행한 바 있다. ⁽²⁶⁾

이들은 금속에 대한 선택성이 뛰어난 추출제 (Extractant) 를 능동수송 담체 (Active Transport Carrier) 로서 이용하여 희석제인 유기용매에 용해시킨 다음, 다공성 고분자막의 일종인 Polysulfone 지지막에 침투시켜 지지액막으로 사용하였다. 이 당시만 하여도 지지액막 정제 공정의 개념이 잘 확립되어 있지 않았기 때문에 그들의 주된 실험목적은 지지액막 개념을 금속이온의 선별분리에 응용할 수 있는가의 타당성 조사와 실제공정에 이용할 수 있다는 전제하에 Scale-up 연구의 일환으로 계면적비가 높은 지지액막의 형상들, 즉 평형막 (Flat Membrane), 관형막 (Tubular Membrane), 그리고 중공사막형 (Hollow Fiber Membrane) 중 적절한 형태의 막을 개발하는 것이 있다.

1980년대에 들어와 계속 활발한 연구가 진행되어, 수송담체로서 Tertiary Amine 을 선택하여 희석제에 용해시킨 다음 이를 다공성

Polypropylene에 침투시켜 우라늄의 분리 연구가 Bend Research, Inc.에서 수행된 바 있으며,⁽²⁷⁾ 실험적으로 수용액의 산도 (pH), 원액의 우라늄의 농도 등이 투과속도 및 농축율 (Concentration Factor) 등에 대한 영향을 조사하였다.

일본의 Yamashita 등은 Hydroxyoxime 을 수송담체로 사용하여 희석제인 Qxylene 과 혼합한 후 다공성 Teflon 막에 침투시킨 후 평막 형태로서 Diaphragm 확산 Cell에 장치한 후 구리의 투과 공정연구를 하였다.⁽²⁸⁾ 투과속도는 전체적으로 수용액 상에서의 확산속도, 계면에서의 화학반응 그리고 액막내에서의 확산속도의 영향을 받게되며 이를 모두 고려하여 투과속도식을 유도하였다. 이들은 또한 실험적으로 얻은 구리의 투과속도는 계면에서의 화학반응 속도에 의해 조절되고 있음을 밝혀낸 바 있다.

미국의 알곤국립연구소 (Argonne National Laboratory) 의 Danesi 박사팀 또한 에너지성 (Department of Energy) 의 후원하에 여러 종류의 금속이온들, 즉 카드뮴 (Cd), 코발트 (Co), 유로피움 (Eu), 아연 (Zn) 의 분리에 차세대의 신분리공정으로서 도출 가능한 지지액막법을 사용하였다.⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾

이 팀의 연구 방향은 최종목표인 금속이온의 선별분리 뿐만 아니라 실험결과를 해석할 수 있는 이론의 정립에도 많은 노력을 기울이며 비정상상태 (Unsteady State) 에 대한 모델식도 제시하여 실험에 관여하는 많은 인자 (Parameter) 들의 정량적 해석에 사용한 바 있다.

지지액막의 신용화를 위해서는 최대의 난제인 장시간 운전시 액막의 안정성 문제점을 해결해야만 한다. 액막의 불안정성은 주로 추출

제의 수용액상으로 유출, 추출제의 분해와 불순물의 액막내에의 누적에 기인하는 것으로 알려지고 있으며, 결과적으로 금속이온의 확산속도는 시간이 경과함에 따라 감소추세를 보이게 된다. 따라서 이를 극복하기 위하여 많은 연구자가 노력을 기울이어 해결코자 하였다. 알곤연구소의 다네시팀(Am)의 선별분리실험시⁽³²⁾ 일본 토호쿠대학의 Hozawa 교수팀은 구리의 분리정제시⁽³³⁾ 일본 나고야대학의 타꾸지팀은 니켈과 코발트의 중공사막 지지액막법에 의한 분리실험시⁽³⁴⁾ 간헐적 혹은 연속적으로 액막을 보충해 주기 위하여 여러가지 방법에 의한 실험을 수행한바 있다.

이상과 같이 많은 연구가 세계 전역에서 추진되어 왔으나 주로 실험실적 규모에 그쳤으며, 보고된 보문에는 1986년까지 본격적인 준공장 규모의 파이롯 공장의 설립에 대한 내용이 없었다. 1987년에는 미국의 Rockwell Hanford Operation에서 고분자막 Polypropylene을 사용한 중공사막 지지액막 정제기를 개발하여 파이롯 공장 규모의 실험을 통한 성능 평가를 시행하였다.⁽³⁵⁾ 발표된 논문에 의하면 이들은 스트론튬(Sr)의 분리 정제시 조업변수로서 유속, 압력, 액막침투방법 그리고 안정도의 평가와 결과로서 투과속도 등을 측정 보고한 바 있으며 지지액막법의 이용이 제 3세대의 새로운 분리방법으로서의 가능성을 보여 주었다.

막분리 공정은 물질의 확산을 이용한 속도지배 공정 (Rate Governed Process)으로서 투과속도 차이에 의하여 혼합물로부터 필요한 물질을 선별 분리하게 된다. 따라서 통상 사용되는 증류, 결정 및 추출 등의 평형 공정과는 근본적으로 물질전달 기구가 다르다. 물질의 투과속도는 Fig. 3.12에 도식된 바와 같이 전달기구의 형태에 따라서

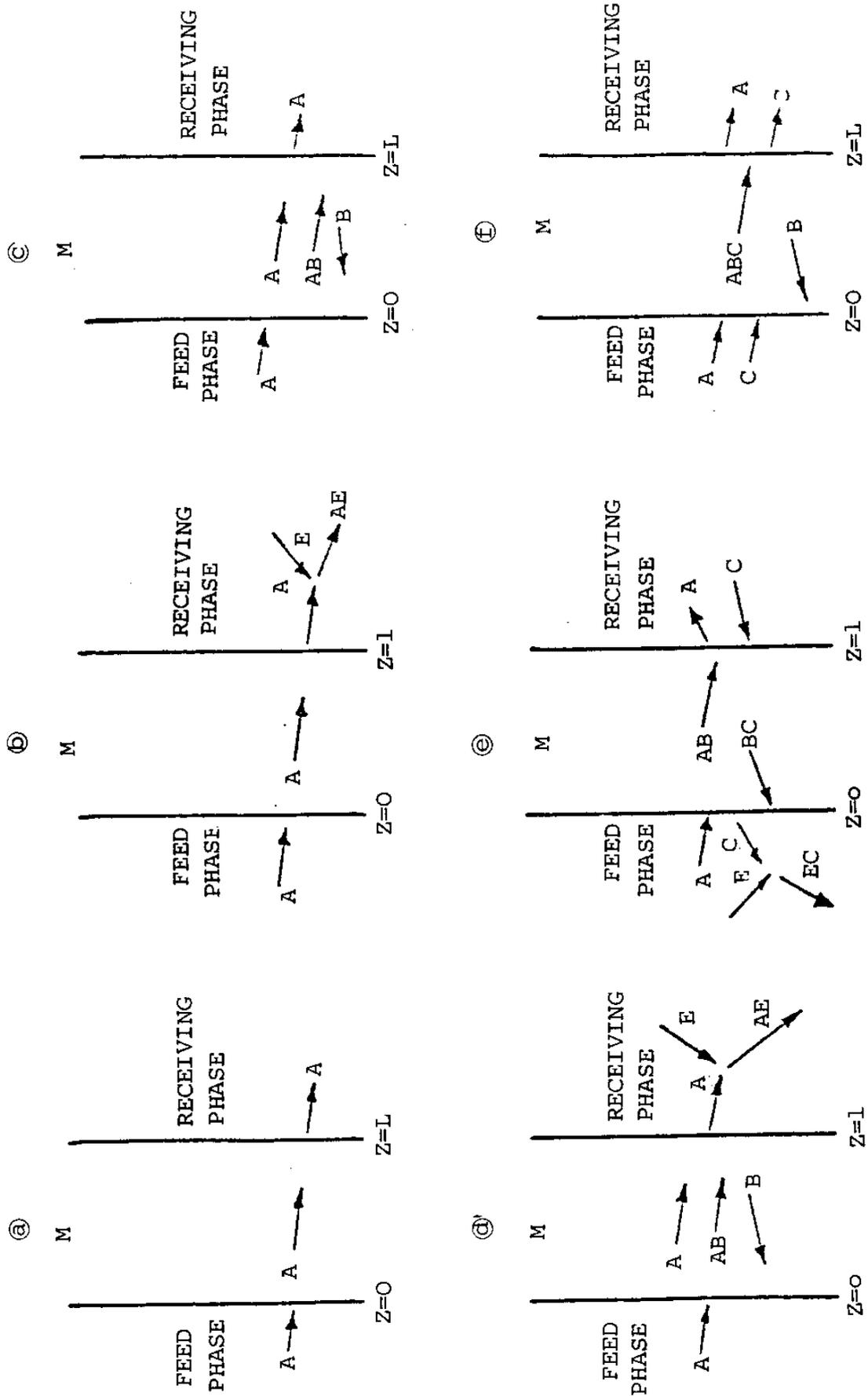


Fig.3.12 Various liquid membrane permeation mechanisms

로 다르게 나타나며, 분리하고자 하는 물질의 특성, 액막의 물리화학적 성질, 모액과 역추출액의 조성에 따라 적절한 형태의 분리기구를 선택하게 된다. 일반적으로 금속이온들(양이온 혹은 음이온 상태)의 분리에는 Fig. 3.12의 e와 f의 형태를 이용하게 되며, e의 공정을 역방향 수송(Counter-Transport), f공정을 정방향 수송(Co-Transport)이라 부르며, 이 두공정과 c, d 공정을 합하여 촉진수송(Facilitated Transport)이라 부른다. 또한 그림안의 B 물질을 수송담체(Transport Carrier)라고 일컫는다. 즉, 금속이온의 선별분리 및 농축에는 수송담체의 역할이 매우 크기 때문에 이의 선택 또한 매우 중요한 연구 과제라고 할 수 있다.

액막은 담체와 희석액으로 구성되며, 담체는 모액내에 존재하는 금속이온의 농도에 따라 액막내에서의 농도를 결정하게 된다. 금속이온의 액막 투과속도는 담체의 농도와 직결되며, 보통 취급하는 모액의 농도는 매우 낮기 때문에(100 ppm 이하) 금속이온과 충분히 반응하고 남은 정도로 희석액과 혼합하여 사용하나, 이는 실험을 통하여 결정하는 것이 가장 확실한 방법이다. Table. 3.7에 금속이온별로 기존으로 사용해 왔던 담체와 희석액을 나타내었다.

희석액의 선택시에는 수용액에의 용해도가 낮아야 하며, 적당한 점도를 지녀야 하고, 수송담체와의 반응성이 없어야 하며, 지지막내에서의 Capillary Force가 커서 세공으로 수용액으로 흘러나오지 않아야 하고, 특히 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있어야 하는등 여러 사항을 고려해야 한다.

Table 3.7 Liquid Membrane

Metal Ion	Carrier	Diluent
Cu	LIX 54, LIX 64N SME 529	Kerosene + Oil
Co, Ni	KELEX 100, LIX 54 DEHPA, LIX 64N SI-51	Kerosene
Cr ₂ O ₇	Alamine 366 Trioctylamine	Oil
Zn	LIX 34, TBP MIBK, Trioctylamine	Kerosene + Oil

지지막으로서 다공성 고분자막을 주로 사용하고 있으나, 분리하고자 하는 수용액의 조건에 따라 최근에는 유리섬유막 혹은 무기세라믹막 등의 출현에 힘입어 지지막의 선택폭이 커졌다고 할 수 있다. Table 3.8에 현재 시장에서 구입 가능하고, 많은 연구자들이 사용해 왔던 고분자 지지막을 종합하여 정리하였다. 지지막은 첫째로 모액 (Feed Solution) 이나 역추출액과 장시간 접촉하였을때 분해되지 않는 물질이어야 하며, 둘째로 액막을 유지하기에 충분한 공간 즉, 공극률을 갖추어야 하며, 세째로 액막의 손실을 최소로 하기 위해 액막과 작용하는 모세관 힘을 적절히 유지하기 위한 공경 (Diameter)

을 지녀야 한다. 내재로 투과속도를 크게하기 위해선 물질전달 저항을 줄여야 하며, 이는 지지막의 두께와 세공의 비틀림 정도 (Tortuosity)가 작은 것을 선택함으로써 해결할 수 있다. 마지막 성질로서 친수성과 소수성을 고려하여 지지막을 선택하여야 한다.

기존으로 사용되어 왔던 지지 액막을 평형막 (Flat Membrane) 과 중공사막 (Hollow Fiber Membrane)형의 두 종류로 대별할 수 있다. 평형막은 단위 부피당 계면적비가 중공사막형에 비하여 상당히 적기 때문에 액막의 성능평가 및 지지막의 물리 화학적 특성 측정에 주로 사용된다. 통상 확산 (Diffusion) Cell의 형태로서 이용되며 금속이온의 투과기구 (Permeation Mechanism)를 규명할때도 이용된다. 투과되는 금속이온의 양이 매우 적을 경우에는 Fig 3.13 과 같은 Test Cell 을 사용하여 총괄적인 투과속도를 측정할 수 있다.

단위부피당 액막의 접촉면적을 크게 해 주어 총확산 속도를 크게 해 주기 위한 방편으로 개발된 기술이 중공사막의 세공내에 액막을 침투시켜 필요한 접촉면적을 얻게되는 중공사막 지지액막형이다. 열교환기와 같이 모액을 shell 혹은 tube 쪽으로, 역추출액을 상호 반대방향으로 통과시켜 분리효과를 얻게 된다. 지지막에 액막을 침투시켰을 때의 형상을 Fig 3.14 에 도식적으로 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 액막의 안정성과 시간이 경과했을때의 내구성에 많은 문제점이 나타날 수 있고, 일단 손실되거나 투과성능의 변화시 액막의 재보충 혹은 교환은 기술적으로 매우 어렵다. 또한 액막을 통한 투과속도는 지지막의 공극률 및 세공의 비틀림 정도에 따라 크게 좌우된다.

이상과 같은 단점을 보완할 수 있는 새로운 형태의 액막 지지 기

술이 절대적으로 요청되고 있다. 최근에 상기한 단점을 극복할 수 있는 새로운 함침 액막법이 제시되어 초산과 페놀의 분리 연구에 응용된 바 있다 (Sengupta et al., 1988). 즉, Fig. 3.15에 도식된 바와같이 두 종류의 중공사막을 보액과 추출액의 통로로서 사용하고 그 사이에 액막을 투입하므로써 인위적으로 얇은 액막을 형성시킨다. 이와같은 함침 지지액막을 이용한 가스혼합물의 분리정제 연구 또한 미국의 스티븐스공대의 Sirkar 교수연구팀에 의해 수행된 바 있으며, 연구결과 매우 만족스러운 결과를 얻은 것으로 보고하였다 (Majumdar et al., 1988). Fig. 3.15에서 볼수 있듯이, Fig 3.14에서는 금속이온이 통과하여야 할 지지액막의 총 두께가 잘 정의되어 있는 반면, 새로운 액막 지지법에서는 그 두께가 명확하지 못하며, 이는 투과물질의 단순확산 방정식에 바탕을 두어 계산할 수 있음도 제시된 바 있다 (Majumdar et al., 1988). 이와같은 함체액막 공정을 사용하여 금속분리 이온 연구는 아직 수행된 바 없으며, 이와 같은 개념을 도입하고, 수송담체 및 회석제로 구성된 액막을 사용하여 금속이온 분리를 하고자 함침액막법을 사용한다 하여도 1), 2)절에서 언급한 바와 같이 많은 문제점이 존재하고 있으며 이를 해결하는 방향으로 연구가 진행되어야 할 것이다. 특히 총괄 물질전달 계수는 보액과 추출액내에 형성되는 Boundary Layer에 의한 저항, 계면에서의 수송담체와 금속이온 간의 반응속도, 액막내에서의 확산속도 등에 의해 영향을 받게 되며, 이를 이론 및 실험에 의하여 규명하여야 한다. 함침 액막형 정제기에 대한 도식적인 그림을 Fig 3.16에 나타내었으며, 이를 이용한 금속이온 분리 회로도를 Fig 3.17에 표시하였다.

Table 3.8 Microporous Polymeric Membrane Supporter

고 분 자 막	상 품 명	두께 (μm)	공극율 (%)	공 경 (μm)	제 조 업 체
Cellulose Triacetate (CTA)	Poroplastic				Moleculon, U.S.A
	Ma - 70	N/A	70	14 A	
	Ma - 85	"	85	25 A	
	Ma - 92	"	92	60 A	
Polytetra-fluoroethylene (PTFE)	Filinert	150-200	70	0.2	Nuclepore, U.S.A
			85	0.05	
			85	1.0	
	Goretex	1000	75	2.6	W.L.Gore, Japan and U.S.A.
Fluoropore	60	60	0.1	Sumitome Electric, Japan	
		80	73		0.45
Nitto No.5	N/A	65	2.0	Nitto Denko, Japan	
Polypropylene (PP)	Celgard X-10	25	20	0.03	Celanese, U.S.A.
			40	0.03	
	X-20	25	40	0.03	
Accurel	600-800	75	0.5	AKZO, U.S.A.	
TMD	N/A	N/A	N/A	ENKA, W.Germany	
Polyethylene	N/A	55	70	0.3	Mitsubishi Rayon, Japan
Polycarbonate	Nuclepore	10	10	0.01-10	Nucleopore, U.S.A.
Cellulose Acetate	-	10 - 1000	20-80	0.01-50	ENKA, W.Germany Millipore, U.S.A. Amicon, U.S.A. etc.

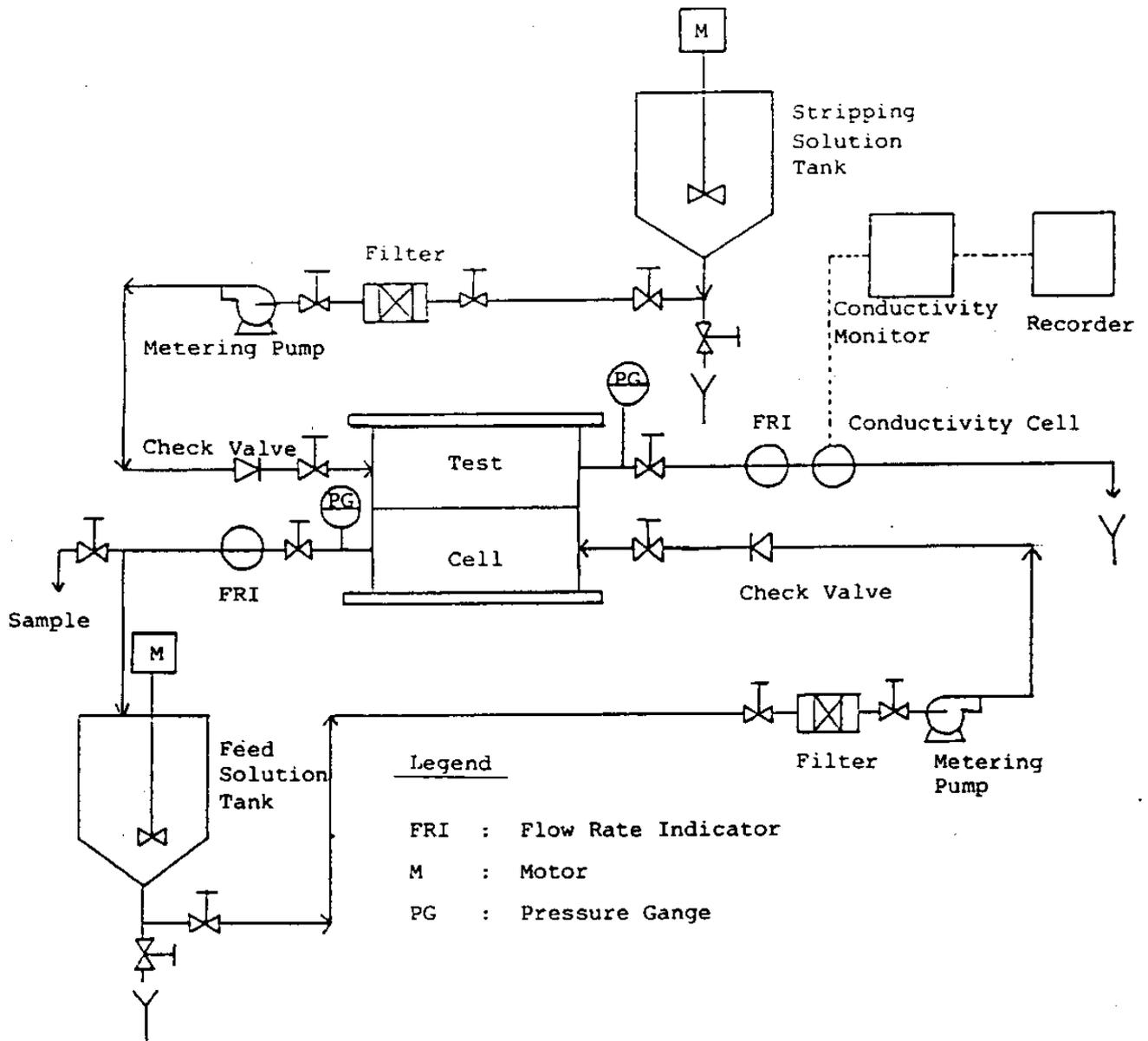
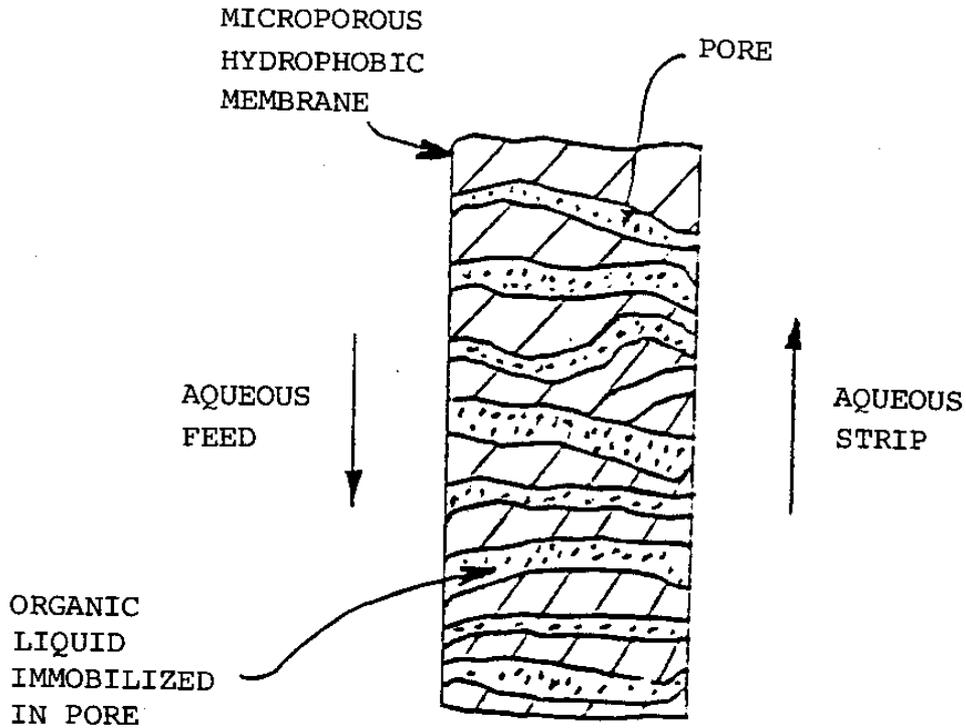


Fig.3.13 Experimental apparatus for measurement of Ion permeability through a supported liquid membrane

CONVENTIONAL ILM

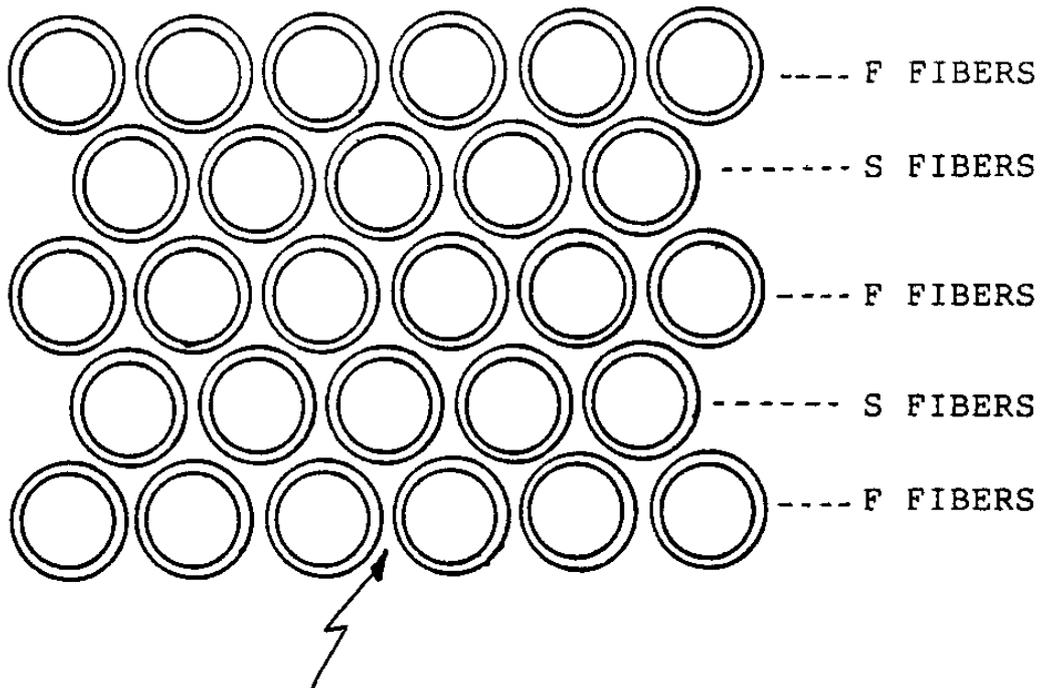


- (1) MEMBRANE STABILITY QUESTIONABLE
- (2) MEMBRANE CAN NOT BE REGENERATED
- (3) FEED AND SWEEP STREAMS—PREEQUILIBRATION
- (4) MEMBRANE RESISTANCE INCREASED BY ϵ_M & τ_M

REQUIRES STRINGENT CONTROL
FOR EXTENDED OPERATION

Fig.3.14 Conventional supported liquid membrane

SHELL SIDE



THIN LIQUID MEMBRANE BETWEEN F & S FIBERS

Fig.3.15 Idealized drawing of thin liquid membranes in the shell side around and between S and F microporous hollow fibers in the permeator

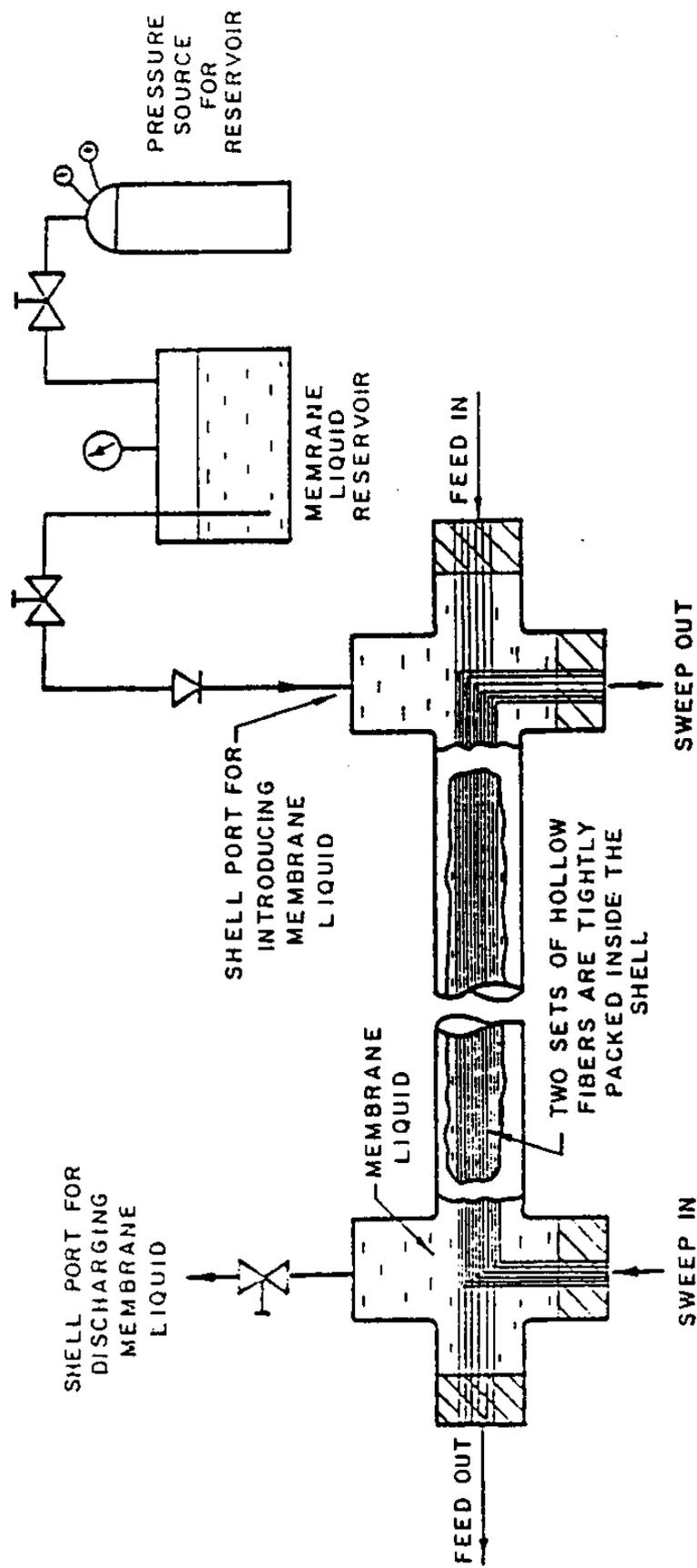


Fig.3.16 HFCLM Permeator with membrane liquid reservoir

Legend

CC : Conductivity Cell
 CM : Conductivity Monitor
 FRI : Flow Rate Indicator

M : Motor
 pHI : pH Indicator
 R : Recorder

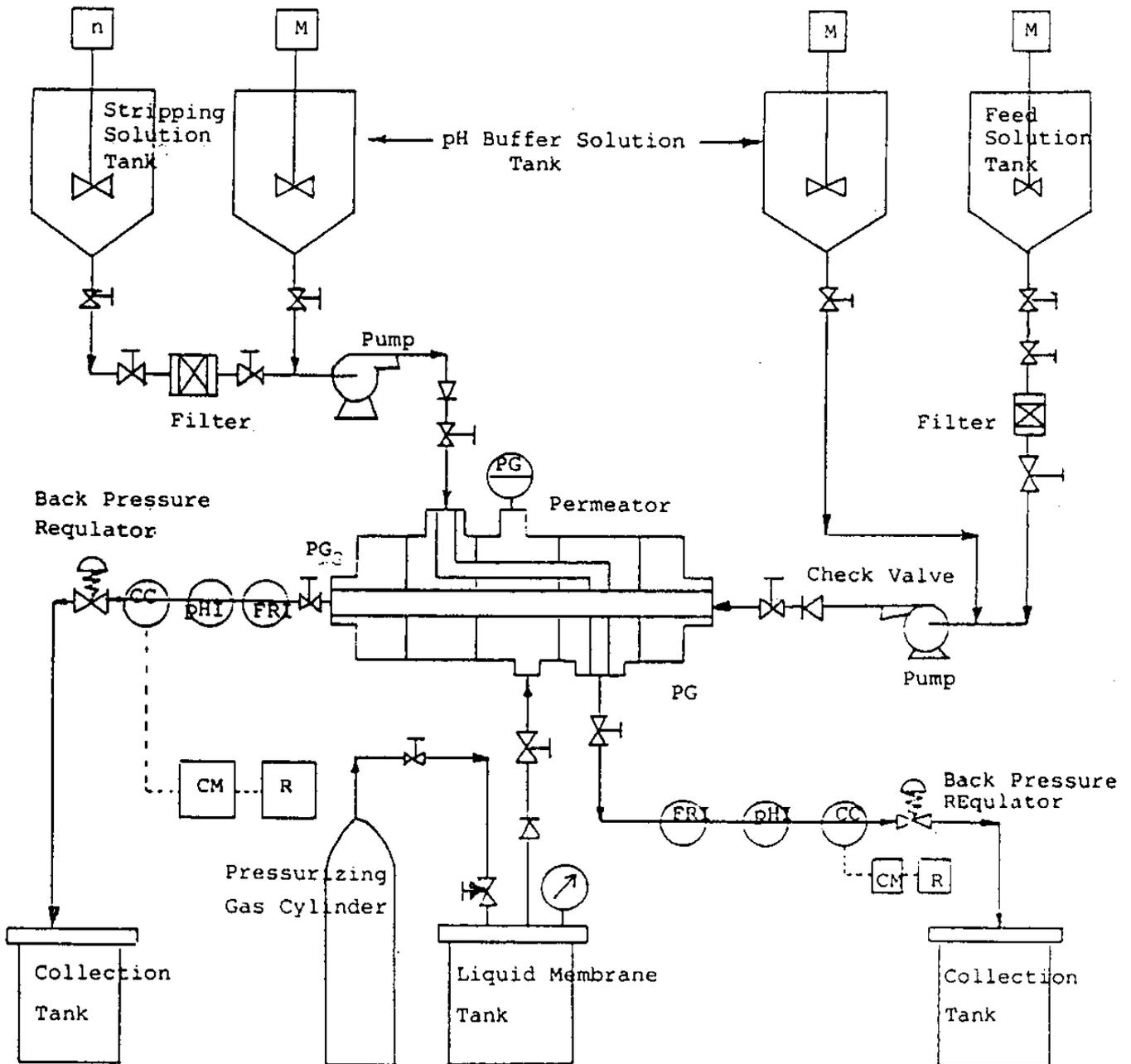


Fig.3.17 Schematic of the loop for separation of metal Ions with the liquid membrane permeator

第七節 電氣透析法

전기투석법 (Electrodialysis) 은 除鹽 공정으로서 반투과막을 이용하여 양이온과 음이온을 제거하는데 사용되어 왔다. 직류 전기장을 사용하여 이온들이 움직이는 구동력을 갖게 하며, 음이온이나 양이온만이 투과할 수 있는 음이온 하전막 (Negatively Charged Membrane) 과 양이온 하전막 (Positively Charged Membrane) 을 교대로 설치하므로써 그 사이에 존재하는 공간에는 이온이 걸핍되거나, 이온으로 농축되어 농축된 용액은 재사용하거나 폐기시키고, 순수하여진 물은 재사용하게 된다.⁽³⁶⁾ 전기투석법은 이미 산업계에 잘 알려진 공정으로서 약 20여년간 실제 운전되어 왔다. 특히 해수의 담수화 목적으로 많이 이용되어 왔으며, 부산물로서 소금을 얻게된다. 혹은 해수로 부터 소금을 제조하기 위한 공정으로도 사용되어 왔다.

Fig 3.18 에 간단한 전기투석 원리를 도식하였다.

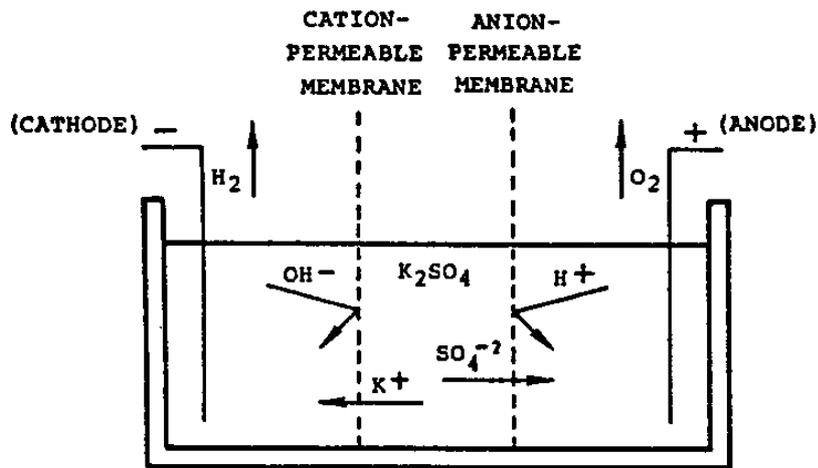


Fig.3.18 Simple Electrodialysis Cell

그림에서와 같이 음극에서는 수소가, 양극에서는 산소가 형성되며, 만일 용액이 염소이온을 포함하고 있으면 양극에서 염소가스가 형성되어 배출된다. 따라서 전기투석 공정에는 전극에서 형성된 가스를 적절히 제거할 수 있는 부대적인 공정이 필요하다.

도금 수세 계수를 농축하여 도금액의 농도까지 올리는데에 아주 적합한 공정으로 알려지고 있으므로, 다른 공정과 혼성하지 않고도 독자적으로 폐쇄회로를 구성할 수 있다. Fig.3.19에 전기투석법을 이용한 수세 폐수 처리 개략도를 나타내었다. ⁽¹⁾

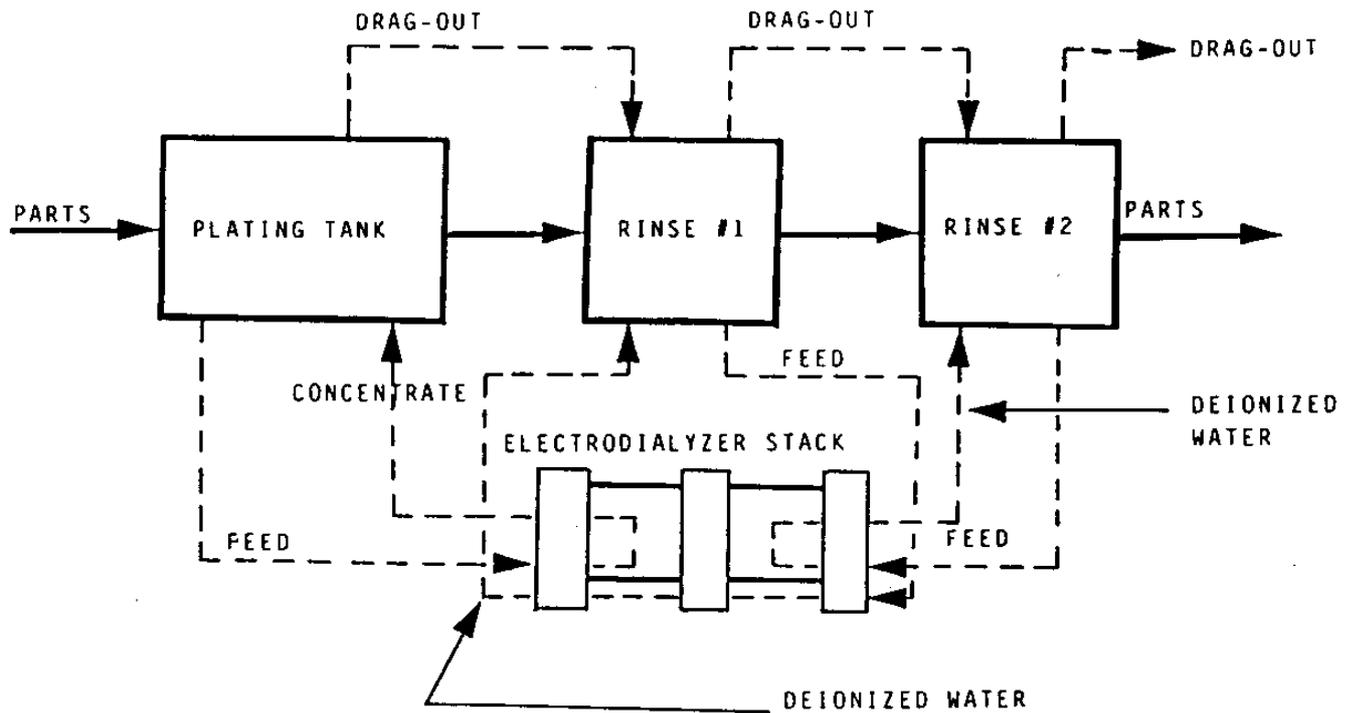


Fig.3.19 Electrodialysis Recovery System

보통 많이 이용되고 있는 Cell의 수는 35~50 쌍 정도이며, 그 크기는 수세 탱크로 Drag 되어 오는 양에 따라 결정된다. 아직까진 도금폐수를 처리하기 위하여 본 공정을 상업화한 예는 없으나 준공장규모 (Pilot Plant)로 건설된 예는 있다.⁽³⁷⁾ 전기투석 장치를 통과하는 수세 폐수의 유속은 약 20~25 GPM 정도이었으며, 크롬산을 약 100배 정도 농축하는 데 성공하였으나, 장기간 운전시 산에 견딜수 있는 반투과막의 개발없이는 사실상 상업화가 힘든 실정임이 준공장규모로 실험하여 나타났다. 따라서 상용화 되기 위하여는 수세 폐수내에 존재하는 유기물을 포함한 여러 물질에 내구력을 갖는 반투과막이 개발되어야 한다. 뿐만 아니라 경제성에 있어서도 역삼투법에 비하여 뒤떨어지는 것으로 나타나 있어 차세대 유가 금속 회수법으로 각광을 받을지도 의문시 된다.

第八節 기 타

상기한 第二節부터 第七節까지의 방법 뿐만 아니라 습식야금술에서 많이 사용되어 왔던 용매추출법 (Solvent Extraction), 광석으로 부터 이온 분리에 이용되었던 이온부유법 (Ion Flootation), 유기물 제거에 많이 사용되온 활성탄 흡착법 (Activated Carbon Adsorption), 화학 치환법 (Cementation), 한외여과법 (Ultra Filtration) 등 많은 방법들이 연구되어 왔으며 이들에 대한 개략적인 검토는 참고 문헌 (5)번과 (7)번에 잘 요약되어 있으므로 참고하기 바란다.

第四章 結 論

국내 도금 산업체를 방문 조사한 결과 대부분의 업체에서는 기존의 도금 폐수 처리 방법인 응집 침전법을 사용하고 있는 것으로 확인되었으며, 처리 비용도 업체마다 약간씩 차이를 보이고 있으나 약 15% 내외를 차지하고 있는 것으로 나타나 있다. 조사 업체중 오직 한 업소에서 크롬산을 회수하기 위하여 증발법을 사용하고 있었으나, 그 기술도 외국으로부터 수입된 것으로 나타났다.

환경 공해를 없애기 위하여서는 완전 무배출 폐쇄회로가 이상적이거나 현시점에서 경제성이 문제점으로 대두되고 있는 실정이며, 폐수 처리 차원보다는 경제성이 있는 유가 금속의 회수와 공업 용수의 재사용 측면에서 많은 연구가 진행되어 왔음을 알 수 있다. 약 15여종에 달하는 여러가지 금속 회수 방법을 검토하여 본 결과 차세대에는 역삼투법, 액막법과 기타 다른 방법들의 장점만을 취한 혼성법의 개발에 역점을 두어 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

參 考 文 獻

1. U.S. Environmental Protection Agency, Development Document for Proposed Existing Source Pretreatment Standards for the Electroplating Point Source Category, Report EPA-440/1-78/085, Washington, D.C. (1978).
2. U.S. Environmental Protection Agency, Development Document for Effluent Limitations Guidelines & New Source Performance Standards for the Copper, Nickel, Chromium & Line Segment of the Electroplating Point Source Category, Washington, D.C. (1974).
3. U.S. Environmental Protection Agency, "Waste Treatment: Upgrading Metal Finishing Facilities to Reduce Pollution," Cincinnati, Ohio, EPA Technology Transfer (1973).
4. Lanouette, K.H., Heavy Metal Removal, Chemical Engineering, p. 75 (1977).
5. Sittig, M., "Electroplating and Related Metal Finishing," Noyes Data Cor., Park Ridge, NJ, p. 23 (1978).
6. Dean, J.G., F.L. Bosqui, and K.H. Lanouette, Removing Heavy Metals from Waste Water, Environmental Science and Technology, Vol. 6, pp. 518-522 (1972).
7. U.S. Environmental Protection Agency, Industrial Reuse and Recycle of Wastewaters; Literature Review, Ada, OK (1980).

8. Bramer, H.C., Commentary: Benefits of Closed-Cycle Water Use, Industrial Water Engineering, Vol. 9, p. 12 (1972).
9. Hallowell, J.B., L.E. Vaaler, J.A. Gurklis, and C.H. Layer, Assessment of Industrial Waste Practices-Electroplating & Metal Finishing Industries-Job Shops, NTIS Report PB-264349, Springfield, Va. (1976).
10. Hartley, H.S., Evaporative Recovery in Electroplating, 1st Annual Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry, NTIS Report PB-282443, Cincinnati, Ohio, pp. 86-91 (1978).
11. Loeb, S., "Preparation and Performance of High Flux Cellulose Acetate Desalination Membranes," Desalination by Reverse Osmosis, ed. U. Meten, M.I.T. Press., Cambridge, Massachusetts, 1966.
12. Golomb, A., Plating, p. 1001 (Oct. 1970).
13. Spatz, D.D., Pollution Engineering, p. 24 (Jan./Feb. 1972).
14. Hauck, A.R. and S. Sourirajan, Water Pollution Control Feb., 44 (7), p. 1372 (1972).
15. Schrantz, J., Industrial Finishing, p. 38 (June 1973).
16. Coplan, J.J., M.I. Kopylenko, and J.D. Kozminski, paper No. 117e presented at the AIChE Meeting in San Francisco, Nov. 1984.
17. Sato, T., H. Motomura, and Y. Taniguchi, 化學工場, 20 (11), p. 72 (1976).

18. Ohya, H., 膜 (Membrane), 10 (2), p. 101 (1985).
19. Staude, E., W. Assenmacher, and H. Hoffmann, Desalination, 49, p. 321 (1984).
21. Li, N.N., U.S. Patent, 3,410,794, Nov. 12, 1968.
22. 박형수와 유재형, 화학공학, 20(3), 171 (1982).
23. Marr, R. and A. Kopp, Inter. Chem. Eng., 22 (1), 44 (1982).
24. Pearson, D., "Supported Liquid Membranes for Metal Extraction for Dilute Solutions", Ion Exchange Membrane, ed., D.S. Flett, Ellis Horwood, England (1983).
25. Bloch, R., "Hydrometallurgical Separations by Solvent Membranes", Membrane Science and Technology, ed., J. Flynn, Plenum Press, New York (1970).
26. Babcock, W.C., R.W. Baker and J.W. Brooke, "Coupled Transport Membranes for Metal Recover - Phase II", Final Report to the United States NSF, NTIS Report No. PB 81-179947, 1980.
27. Babcock, W.C., R.W. Baker, E.D. Lachapelle and K.L. Smith, J. Memb. Sci., 7, 71 (1980).
28. Komazawa, I., T. Otake and T. Yamashita, Ind. Eng. Chem. Fundam., 22 (1), 127 (1983).
29. Danesi, P.R., E.P. Horwitz and P. Rickert, Sep. Sci. and Tech., 17, 1183 (1982).
30. Danesi, P.R. and C. Cianetti, J. Memb. Sci., 14, 175 (1983).
31. Danesi, P.R., Sep. Sci. and Tech., 19, 857 (1984-85).

32. Danesi, P.R. et al., *Solv. Extr. Ion Exch.*, 3, 111 (1985).
33. Fujinawa, K. and M. Hozawa, "An Experimental Study on the Long Life Supported Liquid Membrane", *Proceeding of the World Congress III of Chemical Engineering.*, Vol. III., Paper No. 8j-353, 342 (1986).
34. Nakano, M., K. Takahashi and H. Takeuchi, *J. Chem. Eng. Japan*, 20, 326 (1987).
35. Dworzak, W.R. and A.J. Naser, *Sep. Sci. and Tech.*, 22 (2&3), 677 (1987).
36. Applegate, L.E., *Membrane Separation Processes*, *Chemical Engineering*, pp. 64-89 (June 1984).
37. Eisenmann, J.L., *Membrane Processes for Metal Recovery from Electroplating Rinse Water*, *Proceedings of a Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry (2nd)*, NTIS Report PB-297 453, Cincinnati, Ohio, pp. 99-105 (1979).

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정 연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정 연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.