

## 전기투석장치에 의한 Ni 도금 폐수의 처리 특성

김경수 · 김석환 · 정일현†

단국대학교 화학공학과

## The Characteristics of Ni Plating Rinse Waste water Treatment by a Electrodialysis Apparatus

Kyung-soo Kim, Seok-hwan Kim and Il-Hyun Jung†

†Department of Chemical Engineering, Dankook University,  
Hannam-dong San 8, Yongsan-gu,  
Seoul 140-714, Korea

We would investigate the treatment characteristics of Ni rinse wastewater with the operating style (as such batch, semi-batch and continuous) and condition using electrodialysis apparatus. The limiting current density increased with flow rate and was constant. The limiting current density increased with Ni concentration and decreased with increasing treatment time. If a operating current density was low with increasing a flow rate, then a efficiency of current usage could be increased. In the case of a continuous system, as operating at a operating current density lower than a limiting current density, a current efficiency could be increased with a treatment time. The removal ratio of Ni in a rinse wastewater increased rapidly until 98 % but was constant 90 % after 40 minutes.

**Key words:** electrodialysis, heterogeneous ion exchange membrane, non-discharge system

### 1. 서 론

국내의 산업체에서는 공정 중에 발생하는 폐수를 회수하여 재사용하기 위한 시스템 개발에 많은 투자와 노력을 기울이고 있다. 특히 도금 공장, 제련, 제철소와 같은 금속가공업에서 발생하는 중금속 산업폐수와 미래 산업의 총아인 전자 및 반도체 산업 공정 중 전기회로기판(printed circuit board, PCB)의 에칭(Etching) 과정에서 발생하는 에칭 폐액을 처리하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다<sup>1-2)</sup>. 최근에는 전자 및 반도체 산업과 금속가공의 표면 처리 공정 중에 발생한 유기금속을 회수한 후 생산 원료로 재이용하고, 처리수(회석수)를 재활용하기 위하여 이온교환막을 이용한 전기투석법(electrodialysis, ED)의 도입을 시도하고 있다.

전기투석 공정은 양극과 음극 사이에 양이온교환막(cation exchange membrane, CM)과 음이온교환막(anion exchange membrane, AM)을 교대로 연속적으로 배치한 것으로 한 쌍의 양이온교환막과 음이온교환

막이 하나의 셀(cell)을 구성하고 있으며, 전기적으로 하전된 막과 전위차의 조합에 의해 다양하게 배열하여 사용할 수 있다. 두 전극 사이에 전기장이 존재하면 전기적인 전위차에 의해 양이온은 음극으로 음이온은 양극으로 이동하게 되고, 두 전극 사이에서 양이온교환막과 음이온교환막을 통하여 양이온과 음이온이 선택적으로 이동하게 된다<sup>3-5)</sup>.

또한 막 분리에 의한 폐수 처리는 설비를 최소화함으로써 설치 면적과 공간을 작게 차지하고, 폐수의 성상 변화에 따른 처리수의 수질이 안정 될 뿐만 아니라 자동화로 운전이 가능하여 운전비용도 절감된다.

이온교환막은 막의 특성이나 운전 조건에 따라 투과속도가 달라지며, 이온종에 따라서 투과속도가 다르다. 이온교환막을 통한 이온의 투과성은 선택투과 특성이거나 이온종의 특성 및 회석 용액의 농축도, pH, 유량, 전류밀도 등과 같은 운전 조건에 의존하며, 이온교환막을 통한 선택적 이온투과는 주로 특정 이온종에 대한 선택특성, 공급액의 농도에 대한 이온 선택성 의존도와

선택성의 평가 및 이온교환막을 통한 이온의 선택 투과 차이 등에 영향을 받는다<sup>6-7)</sup>.

본 연구에서는 전기투석법에 의한 니켈 도금폐수 무방류 시스템을 도입함으로써 Ni 도금 공정인 1차, 2차 세정조에서 배출되는 폐수를 전기투석 시스템에서 Ni 금속이온을 회수, 농축 한 후 도금조로 반송하여 재이용 하고자 하였다. 또한 처리수(회석수)는 3차 세정조의 세정수로 재활용하여 생산 원가의 절감 효과와 특히 무방류 처리 시스템으로 운용 할 수 있게 하여 본 장치를 상용화시키고자 하였다.

실험에 사용된 PE계 불균질 이온교환막을 최적 조건에서 제조한<sup>8)</sup> 후 전기투석장치를 이용하여 운전조건과 회분식(batch), 반회분식(semi-batch), 연속식 (continuous) 등의 운전 형태에 따른 Ni 도금폐수 처리특성을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 전기투석 장치에 적용하기 위하여 기계적 특성을 부여하는 결합제로 PE(polyethylene)와 전기 화학적 성질을 위한 분말 상태인 양이온교환수지 IR-12과 음이온교환수지 IRA-400을 사용하여 최적 조건에서 불균질 이온교환막을 제조하였다<sup>8)</sup>.

니켈 조제폐수는 실제공정을 고려하여 수돗물에 시판용 99.8% 황산니켈을 용해시켜 각각 50, 100, 150 및 200 mg/L의 조제폐수를 만들어 사용하였다.

전기투석 장치는 전원으로 DC power supply를 사용하였으며, 반투막과 두 개의 전극으로 이루어졌다. 각각의 전극은 직류 전원에 연결되어 있으며, 비절연물의 스페이서(spacer)로 막을 분리하였다. 스페이서의 두께는 약 1mm이며, 유량 및 유속을 균일하게 하여 난류 혼합을 일으키도록 설계되어 있다. 막의 유효면적은 1 cell당 450 cm<sup>2</sup>이며 양이온교환막과 음이온교환막 6장을 번갈아 설치하였고, 막과 막사에는 스페이서를 설치하였으며 전압, 유량, 농도등의 변화에 따른 농축수와 회석수의 농도 측정을 위하여 conductivity meter (Orion Co., model 124)로 전도도를 측정하였다. 실험에 사용한 전기투석장치와 실험에 사용한 스페이서와 양·음이온교환막을 Fig. 1에 나타내었다.

막을 Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 조립한 후 각 펌프의 유량을 고정시키고 농축실 펌프를 정지시킨 후 운전하여 농축수가 출구에서 1 mL/min이하가 되도록 조정된 후 수돗물을 1 L/min으로 전극실로 공급하였다. 실험

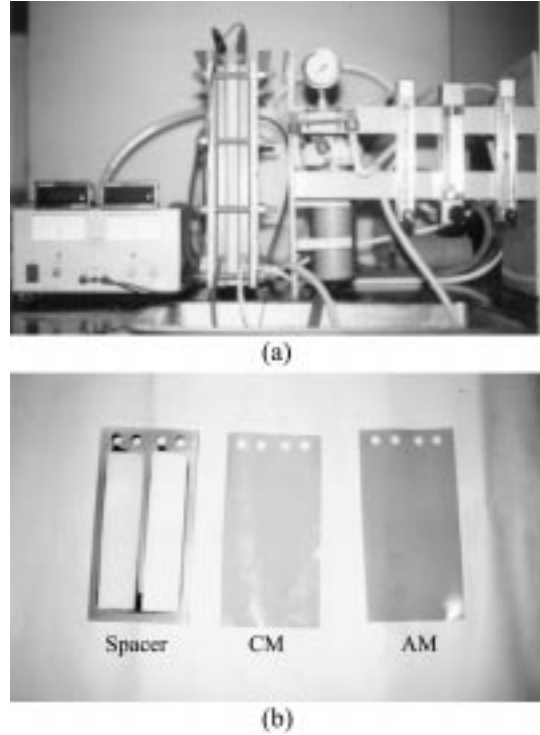


Fig. 1. (a) Electrolysis(ED) system and (b) Spacer and heterogeneous cation & anion exchange membrane

변수를 변화시킬 때는 반드시 막 내부에 fouling된 Ni(OH)<sub>2</sub>를 제거하기 위하여 교환막을 분리한 후 물로 세척하고 3% HCl과 10% NaCl에 각각 30분 동안 역세 및 재생한 후 실험하였다.

운전조건이 결정되면 정전압 상태에서 장치를 가동하여 10분마다 각 탱크내 전도도, pH, 전류 등을 측정하였다. 온도는 항온장치를 이용하여 온도차가 ±1°C 이내로 되도록 유지하였으며, 폐수의 농도, 전압, 유량 및 운전형태를 변화시켜 실험하였다. 이들 변수들의 실험범위는 Table 1에 나타내었다.

농도는 각 이온의 전도도가 conductivity로 측정할 수 있는 19.9 S/cm의 한계를 넘지 않도록 설정되었다. 전기투석장치의 운전은 농축수와 회석수 모두를 순환

Table 1. Experimental Conditions of electrolysis

Reaction temperature [°C]	20
Ni concentration [mg/L]	50, 100, 150, 200
DC power [V]	10, 20, 30, 40
Flow rate [L/hr]	10, 20, 30
Operation type of ED system	Continuous Semi-batch Batch

시키지 않는 방식의 연속식과 농축수부를 순환시킴으로써 혼합조의 유량을 작게 하여 한계전류밀도를 크게 할 수 있는 반회분식, 그리고 농축수와 희석수 모두를 순환시키는 회분식으로 실험을 행하였다.

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

### 3. 결과 및 고찰

제조된 PE계 불균질 이온교환막<sup>8)</sup>을 전기투석장치에 이용하여 각 운전조건과 회분식, 반회분식, 연속식 등의 반응기 형태에 따라 Ni 도금폐수를 처리하였을 때의 특성을 알아보았다.

또한 전기투석법에서 한계전류밀도는 전기적인 저항을 최소로 해주고, 전류효율을 최대로 해줄 수 있는 조건에서의 최대전류밀도이다. 한계전류밀도 이상의 조건에서 운전할 경우 에너지의 소비를 증가시키고 막 표면에 스케일을 형성하여 막 오염을 일으킨다. 따라서 처리 및 농축효율과 전류이용효율을 증가시키기 위해서는 투석조건에 따른 한계전류밀도를 알아야 한다.

한계전류밀도를 구하기 위하여 Fig. 2와 같이 연속 전기투석장치로 처리된 농축수와 희석수의 전류를 정전압법으로 측정하여 전류와 전압과의 관계에 의해 한계 전류밀도를 구할 수 있다. Ni 폐수의 농도 150 mg/L,

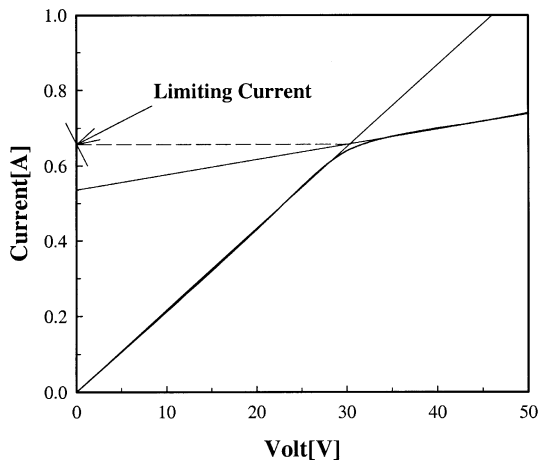


Fig. 2. Polarization curve the determination of the limiting current density by plotting current versus volt.

유량 30 L/hr인 조건에서 전압을 10~40 V로 변화시키면서 측정된 전류-전압곡선으로부터 한계전류를 구하였으며 한계전류는 30 V에서 0.67 A, 한계전류밀도는 1.49 mA/cm<sup>2</sup>로 나타났다.

한계전류밀도에 대한 유속과 농도의 영향을 알아보기 위하여 Fig. 2에서와 같은 방법으로 한계전류밀도를 구하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)는 연속식 전기투석장치를 이용하여 유량을 10~30 L/hr으로 변화시키고, Ni 폐수의 농도 150 mg/L인 조건에서 측정된 전류-전압곡선으로부터 한계전류를 구한 후 유속에 따른 한계전류밀도를 나타내었다. 유속이 20 L/hr 이하에서는 한계전류밀도가 선형적으로 증가하나 유량이 증가할수록 일정한 값으로 수렴하려는 경향을 보였다.

유량이 작을 경우 결합체와 이온교환수지 사이에 공동(cavity)이 큰 기공(pore)을 통하여 이온이 전달되지

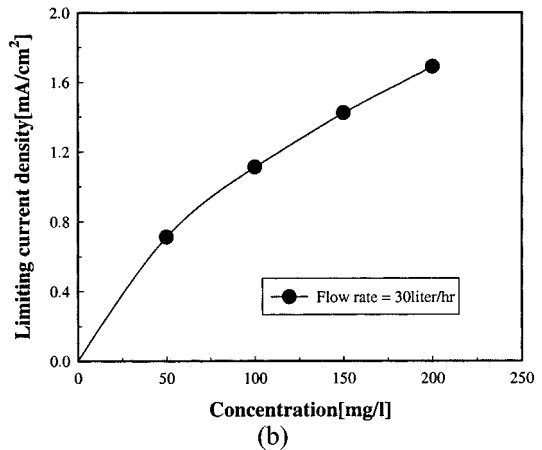
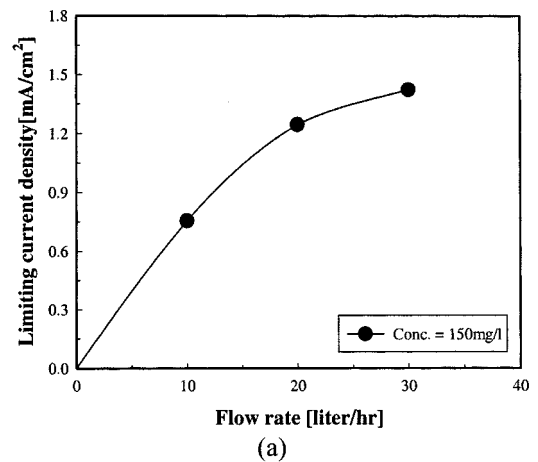


Fig. 3. Variation of limiting current density according to (a) flow rate and (b) concentration.

만 이온교환막의 기공 직경이 작거나 미세 균열 (micro-crack)로는 이온이 통과하지 못하므로 저항이 증가하면서 전류밀도는 낮아진다. 또한 유량이 증가할수록 기공이 작은 부분으로도 이온이 통과하게 되므로 저항이 감소하여 한계전류밀도가 증가한다. 그러나 유량이 증가하여 미세 균열로도 이온이 통과할 정도로 충분한 유량 이상에서는 포화상태에 도달하게 되므로 한계전류밀도는 일정하게 수렴한다. 따라서 Ni 농도가 150 mg/L일 때 유량이 30 L/hr 이상인 조건에서 한계전류밀도의 적정 값은 1.5 mA/cm<sup>2</sup>임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3(b)은 유량이 일정한 30 L/hr 조건에서 Ni의 농도변화에 따른 한계전류밀도의 변화를 나타내었다. Ni 농도가 증가함에 따라 전도도가 증가하므로 전기 저항이 작아 한계전류밀도는 농도에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 연속식 전기투석장치를 이용하여 유량이 20 L/hr, Ni 농도가 100 mg/L 조건에서 처리된 처리수의 시간에 따른 전류변화를 나타내었다. 일정한 농도조건에서 전기저항은 일정하므로 인가된 전압이 증가할수록 전류는 높게 나타났다.

그러나 처리시간이 길어짐에 따라 전압이 20, 30, 40 V일 때 전류 값은 조금씩 감소하였다. 전압이 일정할 때 전류의 감소는 전극사이의 저항증가 때문이며 저항으로 작용할 수 있는 요인은 농도분극현상에 의해 생성된 OH<sup>-</sup>이온이 Ni 금속이온과 반응하여 Ni 수화물이 형성되기 때문으로 사료된다. 이러한 현상은 전압에 변화에 대하여 비슷한 경향성을 보였다.

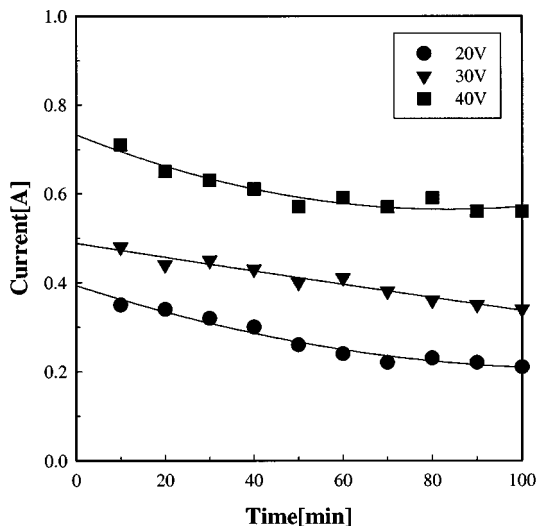


Fig. 4. Variations of current with time according to voltage.

막의 저항을 증가시키는 원인은 일정시간 처리 후 막에 형성된 Ni 수화물 때문이며, 수화물의 형성정도는 한계전류밀도 이상의 과 전류 조건에서 증가하므로 초기 Ni 농도와 유량변화에 대하여 처리시간에 따른 전류는 모두 감소하였으나 감소하는 폭은 서로 다르게 나타났다. 따라서 한계전류밀도는 처리시간이 길어짐에 따라 감소함을 간접적으로 확인할 수 있다.

Fig. 5는 각 반응기 형태의 전기투석장치를 이용하여 Ni 폐수를 처리하였을 때 유량변화에 따른 농도변화율 전도도로 나타내었다.

Fig. 5(a)는 농축수와 희석수를 순환시키는 회분식 전기투석장치를 이용하여 폐수농도를 100 mg/L으로 하고, 전압이 30 V인 조건에서 폐수의 유량변화에 따른 농도변화를 전도도로 나타내었다. 농축수와 희석수의 전도도는 투과시간 40분 후부터 일정하게 수렴함을 확인할 수 있다.

유량변화에 따른 농도변화는 막투과 초기부터 10분 경과했을 때 전도도가 급격하게 증가하였으며 유량이 낮을수록 농축효과는 증가하는 경향을 보이거나 40분 경과 후부터 유량변화에 따른 전도도 값의 차이는 거의 없음을 확인할 수 있었다. 출구농도가 일정한 40분 이상에서 농축수는 초기농도의 22배 정도로 농축되었으며 희석수의 전도도는 5배정도 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 5(b)는 농축수를 순환시키고 희석수를 연속 공급하는 반회분식 전기투석장치에서 유량변화의 영향을 확인하기 위해 시간변화에 따른 전도도의 변화를 나타내었다. 농축수의 경우, 회분식 전기투석장치의 결과와 동일하게 40분 경과 후 일정하게 수렴하였으며 유량에 따른 영향도 비슷한 경향을 보이고 있다. 그러나 희석수의 경우 Ni폐수가 연속 공급되고 막을 한 번 투과한 후 유출되므로 유량변화에 따라 제거된 농도는 10 L/hr 인 조건을 제외한 나머지 유량에 대하여 회분식보다 높게 나타났으며, 투과시간이 50분 이상 경과했을 때 출구의 농도는 증가하여 제거되는 양이 감소함을 알 수 있다.

유량이 증가할수록 전기투석 장치 내에 공급되는 Ni의 양이 증가하고 양이온교환막 내에 Ni(OH)<sub>2</sub> 수화물이 많이 생성되기 때문이다. 이러한 조건에서 처리시간이 길어질수록 전기저항이 증가하여 한계전류밀도가 낮아지고 막에 오염에 의한 한계전류밀도의 감소는 배로 증가하여 과전류로 인해 생성되는 OH<sup>-</sup>이온의 농도는 급격히 증가하므로 막오염에 의한 처리 효율이 떨어져 유량이 증가할수록 출구농도는 높게 나타났다.

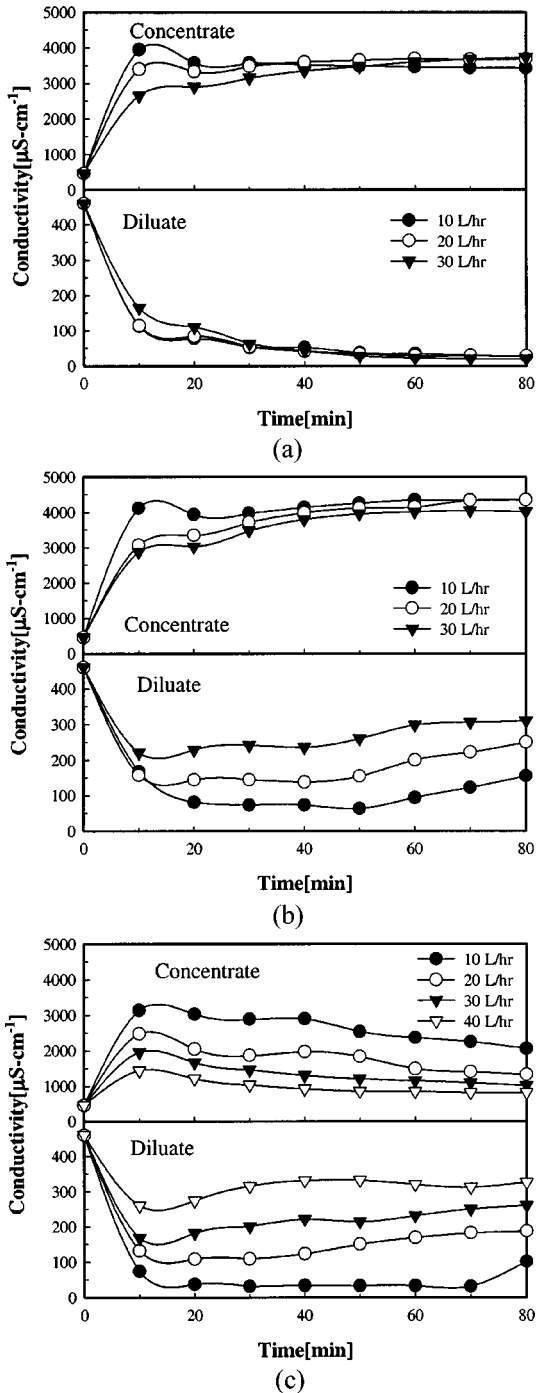


Fig. 5. Conductivity dependent on the variation of flow rate on (a) batch type, (b) semi-batch type, and (c) continuous type [conc.=100 mg/L, Volt=30 V].

Fig. 5(c)는 연속식 전기투석장치를 이용하여 농도가 100 mg/L인 조건에서 유량변화에 따른 회석수와 농축

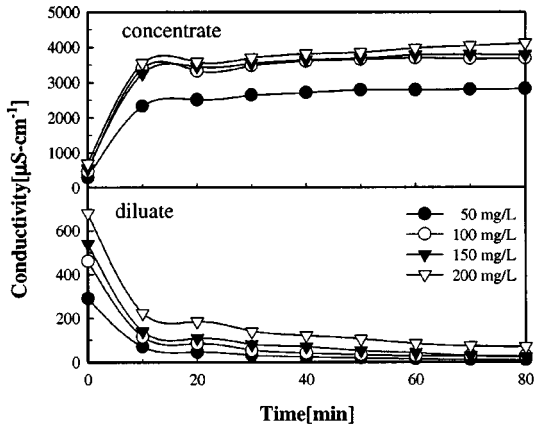
수의 시간과 전도도의 관계를 나타내었다. 연속식 전기투석장치의 경우 농축수와 회석수의 전도도가 회분식 전기투석장치에서 얻어진 결과와 같이 농축수의 경우 유량이 증가할수록 낮고 회석수의 경우 유량이 증가할수록 높게 나타났다. 따라서 본 실험 조건에서는 유량이 낮을수록 농축과 회석수의 처리효율이 우수함을 확인할 수 있다. 동일한 유량에 대하여 회분식과 비교했을 때 농축수의 농축율은 2배정도 낮았으며 반대로 회석수의 전도도가 높게 나타나 농도가 증가하므로 제거율은 낮을 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 Fig. 5(b)에서 언급한 바와 같이 유량의 증가는 막내 오염정도를 증가시켜 한계전류밀도가 감소하는데 전압은 초기값으로 일정하게 인가하므로 막 오염을 증대시키기 때문에 나타나는 결과이다.

Fig. 6은 각 반응기 형태의 전기투석장치를 이용하여 Ni 폐수를 처리하였을 때 농도의 영향을 나타내었다.

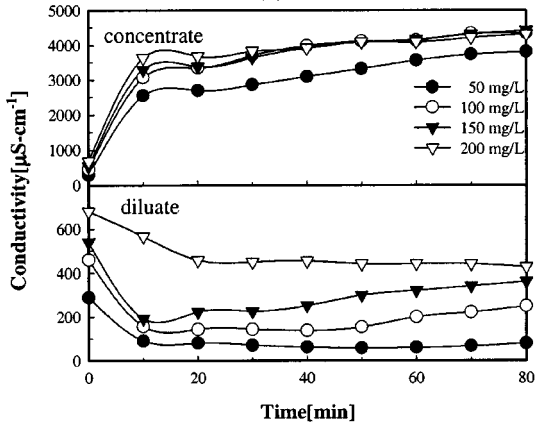
Fig. 6(a)는 유량이 20 L/hr, 전압이 30 V로 일정한 실험조건에서 회분식 전기투석장치를 이용하여 농도의 영향을 확인하기 위해서 처리시간에 따른 전도도와 관계를 나타내었다. 농도와 함수관계에 있는 전도도는 농축수와 회석수 모두 농도가 50 mg/L인 조건에서 100, 150, 200 mg/L보다 처리시간에 따라 낮게 나타났다. 그러나 100 mg/L 이상인 경우 20 L/hr, 30 V인 조건에서 회석수와 농축수의 전도도 차이는 작게 나타났으며, 동일 처리시간에서 전도도의 변화를 비교할 때 100 mg/L인 실험조건에서 전류효율과 처리율이 가장 좋을 것으로 사료된다.

Fig. 6(b)는 반회분식 전기투석장치에서 초기 농도변화에 따른 전도도 변화를 나타내었다. 농축수의 경우 회분식 전기투석장치의 결과와 같은 경향을 나타내고 있으나, 농축수의 전도도는 처리시간이 증가함에 따라 약간씩 증가하고 있음을 알 수 있다. 회석수의 유입부에 농도가 항상 일정하게 공급되므로 농축되는 양이 증가하기 때문이다. 회석수의 경우 회분식 전기투석장치의 실험결과와 비교해 볼 때 처리시간에 따른 전도도가 처리시간 초기부터 초기농도의 영향을 많이 받고, 처리시간이 증가함에 따라 유출수의 전도도가 증가하였다.

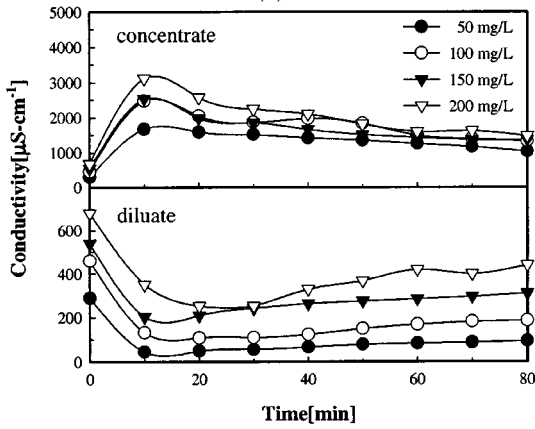
회석수의 유입부에서 Ni 폐수를 연속 공급하므로 회분식보다 막에 오염정도가 크기 때문인 것으로 보인다. 또한 초기농도가 높을수록 회분식 전기투석장치에서 회석수의 전도도는 큰 차이가 없으나 반회분식 전기투석장치의 경우 막의 오염정도가 크게 나타남을 확인할 수



(a)



(b)

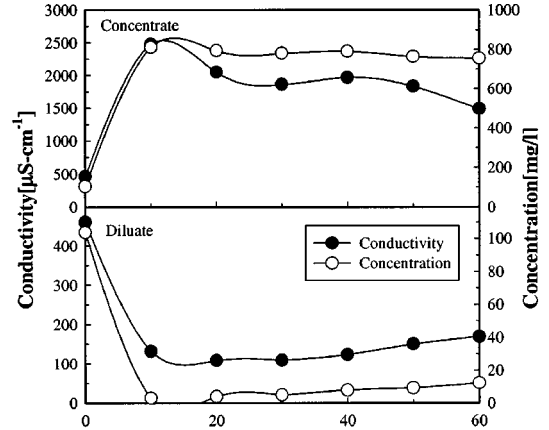


(c)

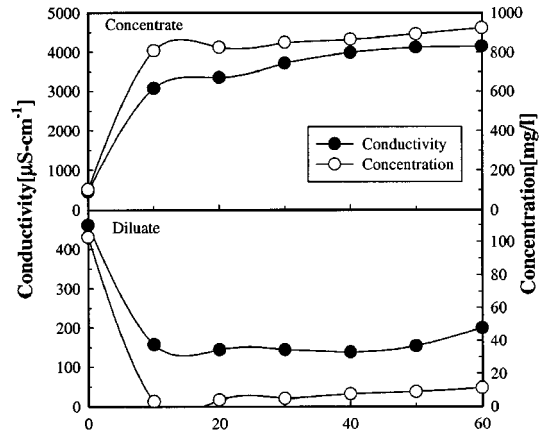
Fig. 6. Conductivity dependent on the variation of concentration on (a) batch type, (b) semi-batch type, and (c) continuous type [20 L/hr; 30 V].

있었다.

Fig. 6(c)는 연속식 전기투석장치에서 농도의 영향을 나타낸 그림으로 처리량을 높일 수 있으나 회석수와 농



(a)



(b)

Fig. 7. Schematic of the relationship conductivity and the concentration on (a) continuous type and (b) semi-batch type [conc. 100 mg/L, 30 V, 20 L/hr].

축수의 시간에 따른 전도도는 농축수의 경우 감소하고 회석수의 경우 증가하여, 농축효율과 처리율이 동일한 실험조건에서 처리된 회분식 전기투석장치에서의 효율 보다 낮을 것으로 사료된다.

이와 같이 농축율과 제거효율의 감소는 폐수가 연속 공급되므로 장치 내에 축적되는 많은 양의 Ni 수화물과 여기에 농도까지 증가함으로 인해 막의 저항이 증가하기 때문에 오염물질의 양이 처리시간이 경과함에 따라 많이 생성되어 연속식의 경우 초기농도 변화에 따른 영향은 회분식과 반회분식 전기투석장치보다 큰 것으로 나타났다.

이와 같이 농축율과 제거효율의 감소는 폐수가 연속 공급되므로 장치 내에 축적되는 많은 양의 Ni 수화물

과 여기에 농도까지 증가함으로 인해 막의 저항이 증가하기 때문에 오염물질의 양이 처리시간이 경과함에 따라 많이 생성되어 연속식의 경우 초기농도 변화에 따른 영향은 회분식과 반회분식 전기투석장치보다 큰 것으로 나타났다.

간에 따른 전도도와 농도와 관계를 확인하기 위하여 연속식과 반회분식 전기투석 장치로 100 mg/L, 30 Volt, 20 L/hr인 조건에서 처리된 회석수와 농축수의 전도도와 농도를 Fig. 7에 나타내었다.

처리시간에 따른 전도도와 농도와 관계를 확인하기 위하여 연속식 전기투석 장치로 100 mg/L, 30 V, 20 L/hr인 조건에서 처리된 회석수와 농축수의 전도도와 농도를 Fig. 7(a)에 나타내었다.

처리시간 초기에 농도변화에 따른 전도도는 큰 차이가 없으나 처리시간에 증가함에 따라 변화폭이 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이러한 현상은 처리시간이 경과함에 따라 농도분극현상에 의해 수소이온농도가 증가하다가 일정시간 경과 후 정상상태에 도달하여 일정한 값을 갖으나 회석수의 농도변화는 일정시간 경과 후 전위차보다 농도차가 증가하므로 구동력이 감소하여 농도가 증가하고, 반대로 농축수의 경우 농도가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 7(b)는 반회분식 전기투석장치의 농도와 전도도 관계를 위와 동일한 실험조건으로 얻어진 결과를 나타내었다. 농축수의 경우 연속식보다 전도도와 농도의 폭이 좁아졌고, 농축수의 농도가 연속식보다 처리시간이 증가함에 따라 농축효율이 좋아지는데 이는 농도분극 현상이 일어나지 않고, 전기삼투 및 삼투압에 의한 물의 이동이 크지 않아 운전효율이 높아짐을 간접적으로 확인할 수 있다.

Fig. 8은 연속식 전기투석장치에서 처리시간에 따른 농도의 관계로부터 회석수의 농도를 이용하여 전류이용 효율을 나타내었다.

전류이용효율은 처리시간 10분 경과 후부터 70%로 나타났으며 시간이 경과함에 따라 일정한 값을 보이고 있다. 전류효율은 전류와 입구와 출구의 농도차로 표현되므로 전압이 일정한 조건에서 전류의 변화가 작기 때문에 농도차이에 의존하여 시간변화에 따른 농도차의 변화와 비슷한 경향을 보이고 있다.

반회분식도 연속식의 전류이용 효율과 비슷한 경향을 보이고 있다. 그러나 투과시간이 증가할수록 전류이용효율이 미세하게 증가하는 현상을 볼 수 있는데 이는 본 실험조건에는 운전전류밀도가 한계전류밀도보다

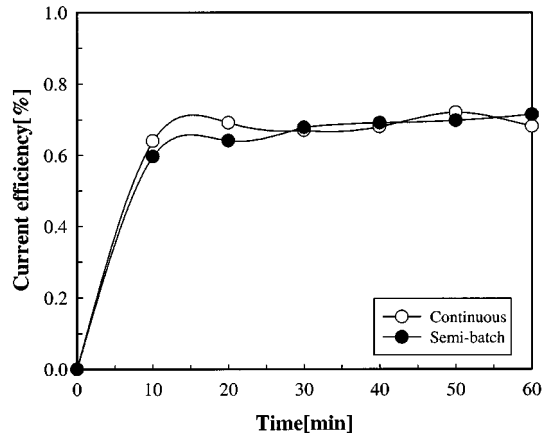


Fig. 8. Current Efficiency as a function of time for each operation type. [flow rate 40 min run, conc. 100 mg/L, 30 V].

낮아 막내에 오염이 진행되더라도 한계전류에 도달할 때까지 전류이용효율은 증가할 것이다.

Fig. 9(a)는 전기 전도도로부터 전류이용효율을 평가하기 위하여 세 가지 형태의 전기투석장치에 대하여 유량이 20 L/hr, 전압이 30 V인 조건에서 처리시간 40분 경과 후 초기농도변화에 따른 회석수의 유입부와 출구에서 전도도 차이를 전류밀도로 나누어 시간변화에 따라 나타내었다. 회분식 전기투석장치의 경우 초기 농도가 증가함에 따라 전류이용 효율이 증가하는 경향을 보이고 있으나 연속식 전기투석장치의 경우 초기농도변화에 따른 전류 효율은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 현상들은 막내 오염과 한계전류밀도와 밀접한 관계가 있다.

회분식의 경우 농도가 증가해도 주어진 농도변화에 대한 운전전류밀도가 낮아 농도가 증가할수록 전류효율은 증가한다. 그러나 동일한 실험조건에서 반회분식, 연속식의 경우 농도가 증가할수록 오염에 의한 저항의 증가로 과 전류가 흐르게 되고 농도분극 현상으로 생성되어 많은 OH이온은 Ni 수화물의 생성을 가속시켜 전류효율이 낮아지게 된다. 이러한 현상은 반회분식보다 연속식의 경우 더욱 크게 나타난다.

반회분식의 경우, 농도가 100 mg/L 인 조건이 운전전류밀도와 한계전류밀도가 일치되는 경우이며 이보다 높은 농도에서는 오염에 의한 저항증가로 한계전류밀도가 운전전류밀도보다 낮아지기 시작하므로 농도분극현상이 조금씩 증가되어 전류효율이 감소함을 알 수 있다.

연속식 전기투석장치도 100 mg/L에서 운전전류밀도와 한계전류밀도가 일치하며 그이상의 농도에서는 막

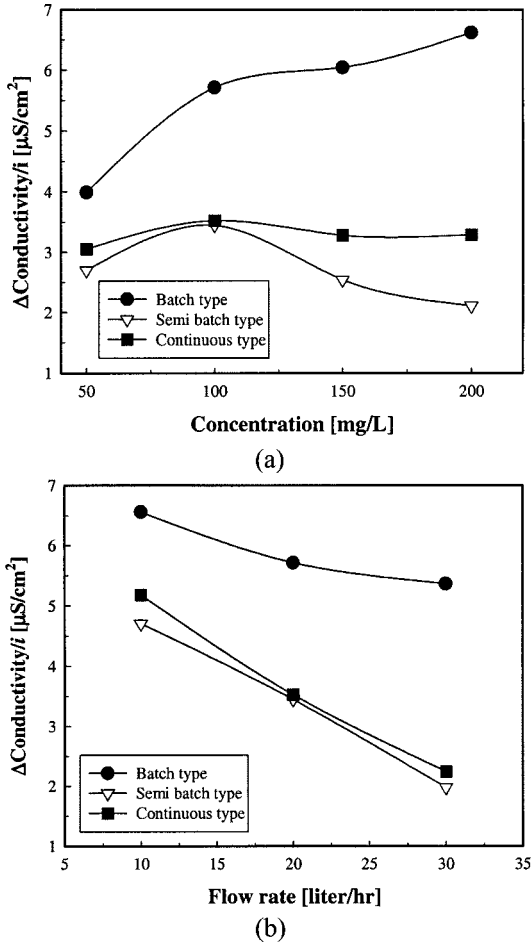


Fig. 9. Efficiency of current with (a) concentration, and (b) flow rate on each type. [flow rate 40 min run, conc. 100 mg/L, 30 V].

의 오염정도가 반회분식보다 커서 전류효율이 급격히 감소하는 현상을 볼 수 있다. 따라서 20 L/hr, 30 V인 실험조건에서 전류이용 효율은 회분식의 경우 농도가 증가할수록 전류이용효율이 증가하나, 반회분식과 연속식의 경우 100 mg/L 일 때 최적조건임을 확인하였다.

Fig. 9(b)는 세 가지 형태의 전기투석장치에 대하여 농도가 100 mg/L, 전압이 30 V인 조건에서 처리시간 40분 경과 후 유량변화에 따른 전도도 차이를 전류밀도로 나누어 시간변화에 따라 나타낸 그림으로 세 가지 형태의 전기투석장치 모두 유량이 증가함에 따라 전류효율이 감소하는 경향을 보이고 있다.

유량변화는 회분식보다 연속식과 반회분식의 전류효율에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 연속식과 반회분식의 회석수에 유입되는 유입물이

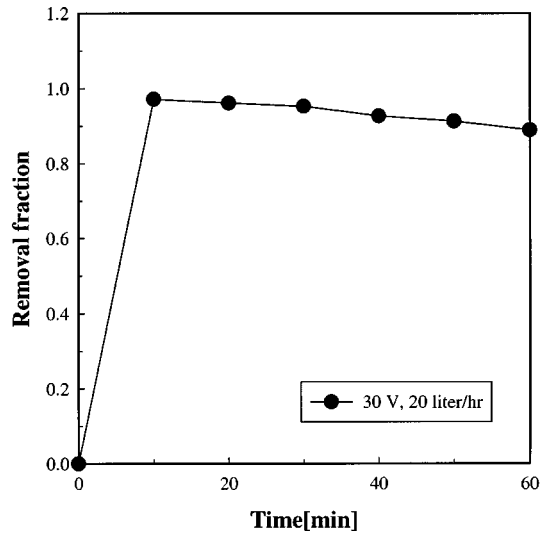


Fig. 10. Schematic of removal fraction on semi-batch type [30 V, 20L/hr].

연속으로 공급되므로 막의 오염이 회분식 보다 높고 따라서 막에 의한 전기저항이 증가하기 때문이다.

따라서 본 실험조건에서는 유량이 증가할수록 운전 전류밀도가 낮아야만 전류이용효율을 증가시킬 수 있으며 연속식일수록 한계전류밀도보다 낮은 운전전류밀도로도 조작해야 처리시간이 증가할수록 전류효율을 증가시킬 수 있다. 너무 낮은 운전전류밀도를 설정할 경우 처리시간이 길어지므로 처리효율을 높이기 위한 운전비용은 증가할 것이다.

반회분식 전기 투석장치를 이용하여 전압이 30 V, 유량이 20 L/hr인 조건에서 처리시간에 따른 제거효율을 Fig. 10에 나타내었다.

제거효율은 회석수의 유출농도로부터 계산하였으며 제거율은 처리시간 초기에 급격히 증가하여 98%의 제거율을 얻었고 처리시간이 경과함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보이거나 역세, 역전 조건<sup>9)</sup>인 처리시간 40분을 기준으로 하여 볼 때 90%이상의 제거율을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 본 실험조건에서 제거율이 처리시간에 따라 감소하는 이유는 막에 의한 오염의 증가가 가장 큰 원인이며 과전류에 의한 농도 분극으로 생성되는 Ni 수화물의 양은 한계전류이상의 높은 전압과 유량의 영향에 따라 크게 변할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

실험에 사용된 PE계 불균질 이온교환막을 최적 조건

에서 제조한 후 전기투석장치를 이용하여 운전조건과 회분식, 반회분식, 연속식 등의 운전 형태에 따른 Ni 도금폐수 처리특성을 알아보려고 하였다.

1. Ni 농도가 150 mg/L, 유량이 30 L/hr에서 전압이 30 V일 때 한계전류는 0.67 A로 나타내었고, 한계전류 밀도는  $1.49 \text{ mA/cm}^2$ 을 얻었다. 한계전류밀도는 유속이 증가할수록 증가하다가  $1.5 \text{ mA/cm}^2$ 에서 수렴하였으며, Ni 농도가 증가할수록 한계 전류밀도는 증가하였고, 처리시간이 증가할수록 감소하였다.

2. 전도도는 유량이 증가할수록 회석수의 전도도는 높았고, 농축수는 낮아졌다. Ni 농도가 높을수록 회석수와 농축수의 전도도는 높아졌다. 반회분식에서 농축수는 연속식보다 전도도와 농도의 폭이 좁아졌고, 농축수의 농도가 연속식보다 처리시간이 증가함에 따라 농축효율이 증가하였다.

3. 한계전류에 도달할 때까지 전류이용효율은 증가하기 때문에 투과시간이 증가할수록 전류이용효율이 미세하게 증가하다. 유량이 증가할수록 운전전류밀도가 낮아야만 전류이용효율을 증가시킬 수 있으며 연속식 일수록 한계전류밀도보다 낮은 운전전류밀도로 조작해

야 처리시간이 증가할수록 전류효율을 증가시킬 수 있다. 제거율은 처리초기에는 급격히 증가하여 98%까지 제거되었으나 40분 이후에는 90%로 거의 일정하였다.

## 참고문헌

- 1) Wisniewski, J. and Suder, S., *Desalination*, **1995**, 101, 245.
- 2) Huang, T., and Wang, J., *Chem. Eng. Comm.*, **1993**, 122, 213.
- 3) Chenoweth, M.B., "*Synthetic Membranes*", **1984**, pp.119-128.
- 4) Schweitzer, P.A., "*Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*" **1979**, pp.1-454.
- 5) Porter, M. C., "*Handbook of Industrial Membrane Technology*", **1990**, p.483.
- 6) Wilson. J. R., "*Demineralization by Electrodialysis*", Butterworth, London, **1960**.
- 7) Eisenmann, J. T., *plat. Surf. Finish*, 1977, 64(11), 34.
- 8) Kim, K.S., Kim, S.H, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2001**, 12(5), 560.
- 9) Yoon, Y.S., *Korean Journal of Sanitation*, **2001**, 16(2), 38.