

“유동층전극 반응기를 이용한 폐수내의 중금속 회수”

이 제근* · 전 해수**

Electrolytic recovery of metals from the plating
rinse water with fluidized bed electrode reactor

Jea-Keun Lee · Hai-Soo Chun

ABSTRACT

The fluidized bed electrode reactor (FBER) with conducting particles has been made use of the removal of metals from dilute electroplating rinse water.

The electrolysis was carried out under the conditions of diaphragm current density with 2~28 A/dm² and bed expansion with 20~50%.

Recirculating batch operations have been shown that the metal concentration dropped exponentially and may be taken down to 10 ppm. And then, the current efficiency at a concentration of 10ppm copper was 37% under the conditions of 30% bed expansion and 6 A/dm², and at concentrated electrolyte (2000ppm copper) was over 80% in the range of 8~28A/dm² and 20~50% bed expansion.

One of the technical possibilities of fluidized bed electrolysis is the separation of copper and nickel from a mixed solution of copper and nickel.

1. 서 론

유동층전극 반응기(FBER)는 유동화되고 있는 전도성 입자에 전류를 공급하여 주면 유동층내 입자 전부가 전극 역할을 하는 3차원 전기화학 반응기로서 일반 유동층의 특성을 지닐 뿐만 아니라 저전류 밀도의 유지가 가능하고 농도 분극을 제거할 수 있는 등 많은 장점을 지니고 있다. 특히 도금 폐

수와 같은 금속이온이 희박한 용액 중의 금속이온의 회수 및 제거에 있어 유동층전극 반응기는 다음과 같은 잇점을 갖고 있기 때문에 그 응용에 있어 이상적이라고 볼 수 있다.

첫째, 반응비표면적(단위 체적당 전극면적)이 크기 때문에 높은 전류강도(current intensity)를 얻을 수 있어 희박용액으로부터 금속을 회수 또는 제거하는데 유리하다.

종래에 농도가 낮은 금속이온을 함유한 용액으로부터 금속을 회수 또는 제거하기 위해서는 이온교

* 고려대학교 공과대학 화학공학과

** 고려대학교 공과대학 화학공학과 교수

환법, cementation법, solvent extraction법, 침전법 및 전해법들이 이용되었으나, 침전법이나 cementation법으로 처리할 경우 생성된 슬러지나 케이크를 또다시 처리하여야 하는 문제점이 있으며, 이온교환법이나, solvent extraction법 또는 상용되는 전해법을 이용하기 위해서는 회박용액을 농축하여 처리하여야만 경제적 타산이 맞았다. 그러나 유동층전극 반응기를 사용할 경우 단위 체적당 전극표면적이 크기 때문에 아주 높은 전류강도를 얻을 수 있으며, 입자가 유동화 하므로 인해 난류현상이 일어나 높은 물질전달속도를 얻을 수 있다. 즉 높은 비표면적과 높은 반응속도의 조합은 유동층전극 반응기가 단위 전극면적당 낮은 반응속도를 갖는 전기화학 반응물에 특히 유리하다는 것을 알 수 있다.

둘째, 유동층전극 반응기의 또 다른 하나의 잇점은 여러종류의 금속 불순물을 함유한 폐수 또는 폐액으로 부터 순수한 금속을 전착 회전할 수 있다는 점이다.

유동층전극 반응기에서 전류강도는 매우 높지만 극부전류를 전류 밀도로 계산해 보면 전극표면적이 크기 때문에 아주 낮은 전류밀도에서 조업됨을 알 수 있다. 결과적으로 유동층전극 반응기내에서의 전기화학 반응은 전착하고자 하는 금속의 평형전극 전위 영역에서 조업시킬 수 있으므로 불순물을 포함한 회박용액으로 부터 순수한 금속만을 회수할 수 있다.

이와같이 금속 불순물을 함유하고 있는 용액으로 부터 순수한 금속만을 회수할 수 있었다고 발표한 연구결과를 살펴보면, van der Heiden 등¹⁾은 니켈 전해액 중에 포함되어 있는 구리이온을 제거하기 위한 실험에서 니켈농도 50g/l, 구리농도 2g/l (Cl 이온 100g/l, P11)인 전해액을 유동층전극 반응기를 이용하여 구리를 0.1mg/l 까지 제거할 수 있었는데, 전착된 금속 중의 구리함량이 99% 정도였다. 또한 그들은 구리전해액 중의 비소의 존재는 상용전극에서 구리를 전해 채취하게 되면 arsenic hydride가 발생하여 전해탱크를 부식시키는 원인이 되는데, 유동층전극 반응기를 이용하여 실험한 결과 arsenic hydride의 발생없이 5g/l Cu+5g/l As(200g/l H₂SO₄)용액으로 부터 구리농도를 1mg/l 까지 줄일 수 있었으며, 전착된 구리 중의 비소함량을 분석한 결과 0.3%이하였다고 보고 하였다.

최근 Huh등²⁾은 시안화은 수용액으로 부터 은을 전해채취할 때 상용되고 있는 Zadra cell³⁾은 사용중 cementation reaction에 의해 음극의 성능이 떨어지게 되는데, 유동층전극 반응기를 사용하여 실험한 결과 전류효율을 향상시킬 수 있었다. 또한 여러종류의 중금속 불순물을 함유한 Homestack solution⁴⁾에서 은을 전해채취하면서 시간에 따라 전해액의 농도를 분석한 결과 다른 불순물의 농도는 변함없이 없었으며, 실험후 전착된 은입자를 분석한 결과 은전착층 중에 다른 불순물이 없는 순수한 은금속만이 전착되었다고 보고하였다.

유동층전극 반응기가 이와같은 두가지 큰 장점을 갖고 있기 때문에 빈광으로 부터 산추출한 회박용액이나 도금공정의 세척수 및 폐액으로 부터의 중금속 회수⁵⁾는 자원이 부족한 현재로서 아주 중요하다.

그러므로 회박한 용액을 경제적으로 처리할 수 있는 유동층전극 반응기의 개발은 바람직하다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 유동층전극 반응기를 이용하여 도금공정에서 나오는 세척수 중의 중금속(구리, 니켈, 크롬)을 회수하면서 유동층전극 반응기의 기본 특성 및 전류효율 등을 조사함으로써, 향후 유동층전극 반응기를 scale-up 하는데 있어 기초자료로 삼고자 한다.

2. 실험

2-1 실험장치

용액흐름 방향과 전류흐름 방향이 서로 직각인 사각형 side-by-side 구조인 유동층전극 반응기로서, 음극실의 크기는 높이 20×폭 4×두께 1cm이며 양극실의 크기는 음극실과 같다.

음극실과 양극실의 사이에는 반응기 높이와 같은 크기의 다공성 섬유질 격막(두께 2mm)이 설치되었다. 이 격막을 통과하는 실전류전달면적은 11×4cm가 되게 나머지 부분은 예폭시접착체에 의해 피복시켰다. 음극 current feeder는 11×4×0.1cm 크기의 동판으로 음극실 끝 벽에 밀착시켰다. 그리고 양극은 15×4×0.6cm 크기의 흑연판을 양극실 격막쪽에 위치시켰다. 크롬액 처리시는 양극으로서 납판을 사용하였다. 분산판은 porous plastic plate를 사용하였으며, 음극액과 양극액은 각각 magne-

tic drive pump에 의해 순환시켰다.

직류전원장치는 potentiostat (Amel 555c, 30A)를 사용하였다.

구리입자는 평균입자경이 0.5mm (-28~+32 mesh)의 것을 사용하였으며, 니켈과 크롬 전착 실험시는 구리입자에 니켈도금을 해서 사용하였다.

실험에 대한 흐름도를 Fig. 1에 나타냈다.

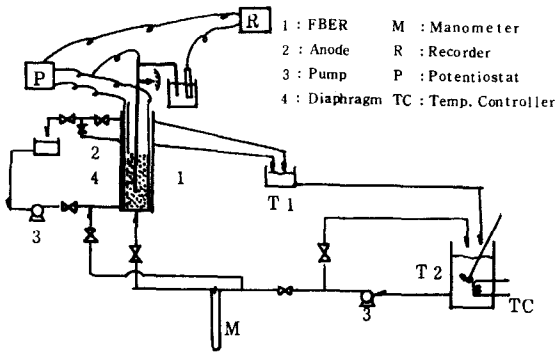


Fig. 1 Schematic flow diagram of fluidized bed electrode reactor

2-2 전해액 조성

도금공정의 세척수에서 나오는 폐수 중의 금속이온 농도는 아주 다양하고 금속이온 이외에도 광택제, 완충제, 음이온 및 기타 첨가제 및 도금액의 액성에 따라 그 성분 또한 다양하다. 또한 많은 도금액에는 시안이온이나 염소이온이 함유되어 있는데, 본 실험에서는 개방식 반응기를 쓴 관계로 유독성 이온을 피하고 황산염 금속이온 용액을 만들어 사용하였다. 실험에 사용된 용액의 종류 및 조성을 Table 1에 나타냈다.

2-3 실험방법

구리용액으로 부터 구리를 전착시킬 경우를 먼저 살펴보면, 공기 중에서 구리입자 표면에 형성된 산화피막을 제거하기 위해 먼저 40% 질산으로 처리 후 증류수로 세척하여 공기 중에서 110°C로 건조한다. 그리고 사별(sieving)하여, 건조시 생긴 약한 산화피막은 5% 황산용액에서 제거한 후 반응기내에 주입한다.

반응기 격막의 높이는 11cm이므로, 실험에서 총 팽창에 따라 유동층 높이는 항상 11cm가 되도록 하였다.

전해액은 15ℓ 를 만들어 회분식으로 연속 순환시켰으며, 저장조에서 완전 혼합이 되도록 하였다. 전해액의 온도는 immersion heater에 의해 Table 1에 나타낸 조업조건으로 자동조절 하였으며, 온도가 정상상태에 도달하였을 때 일정전류를 공급하여 10분 간격으로 T-2 탱크에서 시료를 5mℓ씩 채취하였다.

시료분석은 원자흡수분광 분석기에 의해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 200ppm 구리용액에서 구리전착

구리용액(용액C)을 공탕속도 4.1cm/sec (총팽창율 30%에 해당)로 순환시키며 격막전류밀도 6, 8, 14A/dm²로 유지하며 시간에 따른 농도변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타냈으며, current feeder를 격막에 인접시켜 평면전극 만으로 실험한 결과와 비교하였다.

Fig. 2에서 보면 평면전극만을 사용하여 실험한 결과는 시간이 150분 지난 후에도 농도 감소가 거

Table 1. Properties of sample electrolytes

component	concentration (ppm)	supporting electrolyte	conductivity (Mho/cm)	operating temp. (°C)
Cu (A)	2,000	1 M H ₂ SO ₄	0.29	20
	2,000	0.1 M H ₂ SO ₄	0.072	
	200	0.01M H ₂ SO ₄	0.067	
Ni	200	0.01M H ₂ SO ₄	0.042	35
Cr (VI)	200	4 ppm Na ₂ SO ₄	0.016	35
Cu-Ni	200+200	0.1M H ₂ SO ₄	0.094	35

의 없는 반면에 유동층전극 반응기를 사용한 경우는 시간에 따른 농도 변화가 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 층팽창이 30%일 때 본실험에서 유동층전극 반응기의 비표면적이 62.04cm^{-1} 정도로 유동층전극 반응기의 비표면적이 평면전극에 비해 아주 크기 때문이다.

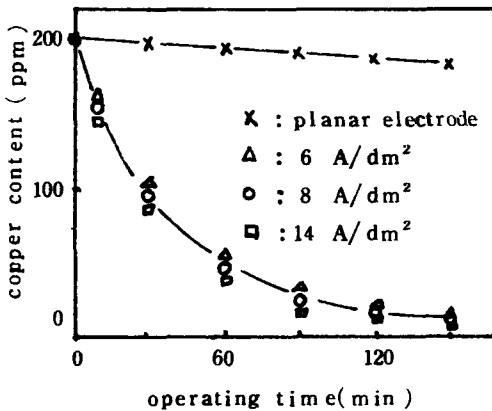


Fig. 2 Copper concentration vs. operating time (at 30% bed expansion) for various diaphragm current density.

Fig. 3은 구리이온 농도가 시간 변화에 따라 감소할 때의 전류밀도에 대한 전류효율을 나타냈다. 그런데 전류효율이 격막전류밀도 증가에 따라 다소

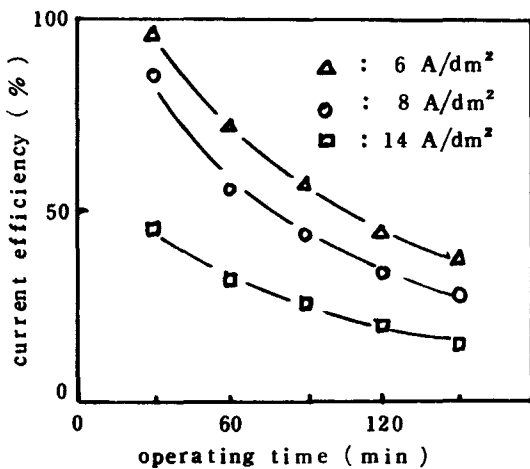


Fig. 3 Current efficiency vs. operating time (at 30% bed expansion and initial copper concentration : 200ppm)

감소함을 볼 수 있으며, 구리이온 농도 10ppm인 경우 격막전류밀도 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 전류효율이 30% 정도로 낮았는데, 그 이유는 금속이온 농도와 보조 전해액의 농도가 낮을 경우 용액내의 Ohmic 저항이 크기 때문인 것으로 여겨진다.

그러나 평면전극으로 구리용액을 처리할 경우 30 ppm 구리용액에서 전류효율은 8% 정도^{6,7)}인데, 이러한 평면전극에 비하면 유동층전극 반응기가 우수하다고 볼 수 있다.

3-2 니켈의 전착

니켈전착 실험용 전극입자는 0.5mm 구리입자에 니켈도금하여 사용하였는데, 그 bulk density는 거의 변화가 없었고, 30% 층팽창율을 유지시킬 때 유체공통속도는 $4.3\text{cm}/\text{sec}$ 였다. 이 조건에서 격막전류밀도 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 을 유지하며 전해시간에 따른 농도 변화 측정 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

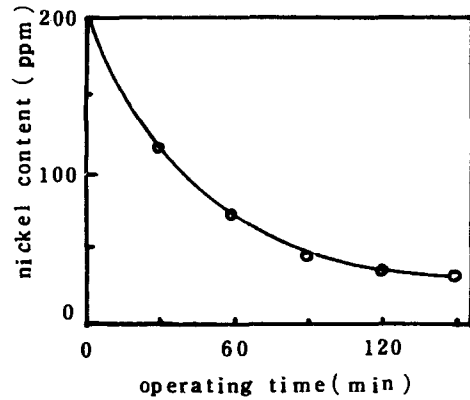


Fig. 4 Nickel concentration vs. operating time at cathode potential -0.75V vs. SCE (30% bed expansion)

이 결과를 Fig. 2에 나타낸 구리용액 (200ppm)의 경우와 비교해 보면 농도 감소 속도가 다소 낮게 나타난다. 또한 전류효율은 100ppm까지는 65% 이상을 유지하나 30ppm 정도에서는 약 26%로 비교적 낮아졌다. 이와같이 전류효율이 낮은 것은 수소과전압으로 인한 원인이 가장 클 것이고, 유동층 자체의 전하 전달 과정의 저항 때문일 것으로 본다. 또한 전해액의 온도가 좀 낮은 원인도 있을 것으로 보이지만 설치된 장치의 제한 때문에 더 높은 온도

를 유지할 수 없어 정상적인 실험을 수행하지 못하였다.

3-3 크롬의 전착

전극입자에 금속이온을 전착시킬 경우 부반응이 없어야만 전류효율이 높을 것이다. 그러나 크롬 용액에서 크롬금속을 전착할 경우 조건압을 높여야 하는데, 이때 기체 발생이 극렬하게 되어 정상 조작이 거의 불가능하였다. 그리고 유동층전극에서 크롬의 전착실험은 재현성이 없고 믿을만한 자료를 얻지 못하였다.

3-4 구리-니켈 혼합용액에서 금속전착

구리와 니켈이온의 혼합액으로 부터 구리만을 분리 전착시킬 수 있는지, 그리고 두 성분의 동시 전착성은 어떤지를 검토하였다.

구리와 니켈의 표준환원전위는 각각 +0.34, -0.24V 이므로 그 전위차가 다소 있다. 따라서 이러한 금속이온이 섞여있는 폐액 중에서 두 금속을 각각 전착할 수 있으리라 기대되어 음극전압을 -0.1V (vs. SCE)로 부터 낮추면서 구리전착 상태를 결과, -0.3V (이때 조건압 1.9V, 격막전류밀도 3.7A/dm², 층팽창율 30%)를 유지할 때 까지 니켈전착은 일어나지 않고 구리만이 전착되었다. 이 실험

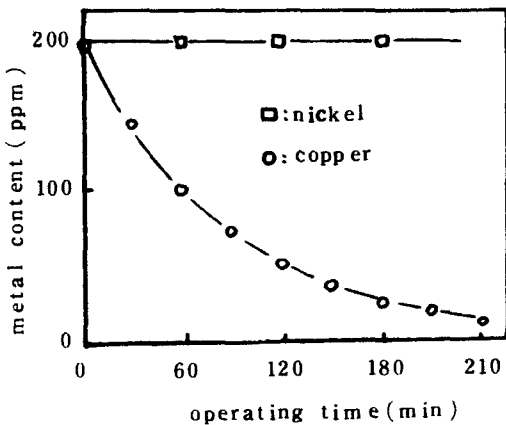


Fig. 5 Cu-Ni concentration vs. operating time at cathode potential -0.3V vs. SCE (C.D. 3.7A/dm², bed expansion 30%)

에서 전착된 구리의 순도를 검토하기 위하여 별도의 전해조에서 전착된 입자 15g을 넣고 정지된 상태로 10분간 anodic stripping 후 용액을 원자흡수분광분석기로 분석한 결과 니켈은 0.5% 미만이었다.

구리-니켈 혼합용액으로 부터 전해시간에 따른 구리이온 농도 변화를 Fig.5에 나타냈다.

구리와 니켈을 동시에 전착시키기 위해서 음극전압을 -0.75V (vs. SCE)로 유지하고 (이때 조건압 7~8V, 격막전류밀도 8A/dm², 층팽창율 30%), 각 금속이온의 농도 감소량을 검토하였다. 그런데 Fig.6을 Fig.2 및 4와 비교해 보면, 구리나 니켈이 단독으로 존재할 때 보다, 혼합용액에서 시간에 따른 농도 감소량이 빨라지며, 전류효율도 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이와같은 결과는 구리와 니켈의 혼합용액은 그 총금속함량이 단독 성분보다 높고, 용액의 전기전도도가 높아 용액에서의 Ohmic 저항이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 총금속함량이 10ppm까지 감소하였을 때의 전류효율도 37% 이상이었다.

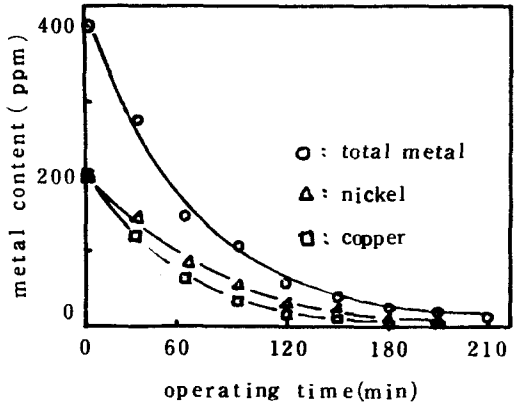


Fig. 6 Cu-Ni concentration vs. operating time at cathode potential -0.75V vs. SCE (C.D. 8A/dm², bed expansion 30%)

3-5 2000ppm 구리용액에서 구리전착

유동층전극 반응기의 특성을 좀 더 파악하기 위하여 구리이온 농도가 좀 더 높고 전기전도도가 큰 용액으로 부터 구리의 전착실험을 수행하였다. 용액 A와 B (Table 1)를 사용하여 층팽창율 변화 (20, 30,

40, 50%) 및 격막전류밀도 변화(2, 4, 6, 8, 14, 20, 28 A/dm²)에 따라 전류효율을 검토한 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

전류효율은 전류밀도 증가에 따라 용액 A 및 B 모두 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 전류밀도 8~28A/dm² 사이에서 20%, 30% 증팽창의 경우 거의 비슷하게 80% 이상의 효율을 보이고 있으나 증팽창이 증가하게 되면 감소하는 경향을 나타냈다.

Fig. 7에서 격막전류밀도 5A/dm²에서 전류효율이 50% 정도인데, 이와같이 저전류밀도에서 낮은 전류효율을 보이는 것은 산성용액에서 용존산소^{4,5)} 때문이라고 보고된 바 있으나, 정량적인 규명이 요구된다.

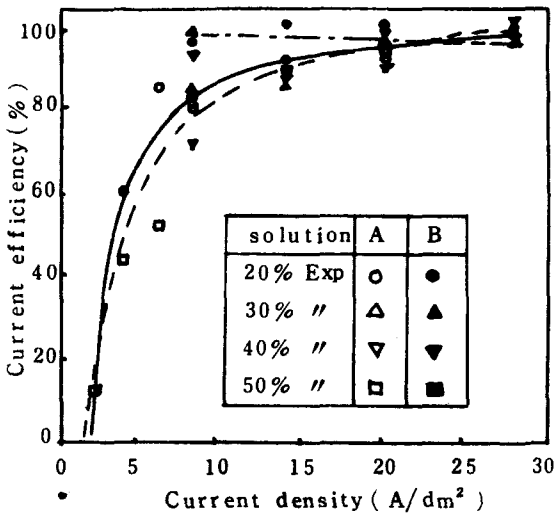


Fig. 7 Effect of current density on current efficiency

4. 결 론

유동층전극 반응기는 그 비표면적이나 전류강도가 평면전극 반응기에 비하여 월등히 크므로 반응속도가 낮은 물질의 전해나 회박용액내의 금속이온을 수 ppm까지 비교적 용이하게 낮출 수 있는 특성을 지니고 있다.

도금 공정의 세척 과정에서 흘러나가는 유효금속

은 실제 도금되는 양보다 더 많으므로 이를 회수하는 것은 비용절감면으로 보아 필연적이다. 또한 공해문제로 보아도 중금속 제거는 꼭 이루어져야 할 것이다

본 연구에서는 회박한 도금공정 세척수내의 금속(구리, 니켈, 크롬)을 전착회수하면서 유동층전극 반응기의 특성을 검토한 결과는

1) 구리농도가 아주 희박하고 보조전해질의 농도가 낮을 경우 구리농도 10ppm까지 제거하는데 증팽창율 30%, 격막전류밀도 8A/dm² 인 조건에서 전류효율은 30% 였으며, 구리이온 농도와 보조전해질의 농도가 다소 높은 경우 전류효율은 80% 이상이었다.

2) 니켈이온 전착시 전류효율은 증팽창율 30%, 격막전류밀도 8A/dm²에서 30ppm까지 낮추는데 약 26%로 다소 낮은 편이었다.

3) 구리-니켈 혼합액에서 음극전위를 -0.3V (vs. SCE)로 유지하면 구리만을 전착제거할 수 있었다. 이 조건에서 전착된 구리는 거의 순수하였고, 구리농도 감소속도도 단독 성분의 경우와 거의 동일하였다. 그리고 음극전위를 -0.75V (vs. SCE)까지 낮추면 구리와 니켈이 동시에 전착되고 그 특성은 각 금속 단독 용액에서와 비슷한 경향이였다.

인 용 문 헌

- 1) G. van der Heiden, et al, Chem. Ind., 1 (1978), 465
- 2) T. Huh, et al, Metall. Trans., 14B(1983), 353
- 3) K. B. Hall, World Mining 27, 12 (1974), 44
- 4) D. S. Flett, Chem. Ind., 16 (1972), 983
- 5) J. A. E. Wilkinson and K. P. Haines, Trans. Inst. Min. Metall., 81 (1972), 157
- 6) A. uens, et al, Metal Surface Tech., 30 (1979) 299
- 7) R. Kammel and H. W. Lieber, Metal Surface Tech. (Japan), 30 (1979), 477
- 8) G. H. Damon, IEC, 28 (1936), 231
- 9) S. Germain and F. Goodridge, Electrochim. Acta, 21 (1976), 545
- 10) H. S. Chun and W. K. Kang, Int. Chem. Eng., 23(1) (1983), 121