

전해추출에 의한 구리 함유 폐수 처리

손성호[†] · 정도원 · 박대원

한국과학기술연구원 환경연구센터
(1997년 4월 7일 접수, 1997년 8월 26일 채택)

Treatment of Wastewater Containing Copper by Electro-Extraction

Seong-Ho Son[†], Do-Won Chung and Dae-Won Pack

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received 7 April 1997; accepted 26 August 1997)

요 약

합성폐수로부터 구리의 전해추출에 대한 연구를 수행하였다. 그리고 무전해 도금법을 이용하여 다공성 니켈 전극을 제조하여 음극으로 사용하였다. 전해추출을 이용하여 폐수 중 99% 이상의 구리를 추출할 수 있었으며, 수리학적 체류시간이 감소할수록, 전(全)전류가 증가할수록 구리의 추출률은 증가하였으며, 극간거리 변화는 추출률에 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 수리학적 체류시간과 전전류가 감소할수록 전류효율은 증가하였으며, 극간거리는 전류효율에 큰 영향을 주지 않았다. 그리고 전해추출 반응기의 scale-up에 필요한 인자들의 관계는 $Sh=1.24 Re^{0.12} Sc^{1/3} (D_{CA}/L)^{-0.87} (D_{WC}/L)^{-0.42}$ 로 나타낼 수 있었다.

Abstract—A study on the electro-extraction of copper from synthetic wastewater has been performed. And foam-type nickel electrode was fabricated using electroless-deposition as cathode. Copper was removed from synthetic wastewater at 99% by electro-extraction. Extraction percentage of copper was increased as hydraulic retention time(HRT) decreased and apparent current increased, but it was not affected as distance between cathode and anode increased. Cathodic current efficiency was increased as HRT and apparent current decreased, but it was not varied as distance between cathode and anode increased. Design factors required for scale-up of reactor can be correlated by the equation: $Sh=1.24 Re^{0.12} Sc^{1/3} (D_{CA}/L)^{-0.87} (D_{WC}/L)^{-0.42}$

Key words: Wastewater Treatment, Copper, Electro-extraction, Extraction Percentage, Cathodic Current Efficiency, Hydraulic Retention Time, Current, Distance between Cathode and Anode, Scale-up Factor

1. 서 론

환경문제에 있어서 전기화학적 방법은 시안이온이나 유기물을 포함한 폐수의 양극산화(anodic oxidation)[1], 이온성 오염물질을 포함한 폐수의 전해투석(electrodialysis), 현탁물을 포함한 폐수의 전해부상법(electroflotation)[2]과 전해응집(electrocoagulation)[3], 중금속을 포함한 폐수의 음극환원(cathodic reduction)[4, 5] 등 여러 분야에서 유효하게 이용되고 있다. 특히 중금속은 금속의 채취(mining) 및 제련, 표면처리 및 도금 산업, 전자 부품 산업, 반도체 및 PCB(printed circuit board) 제조 등과 같은 공정에서 나오는 폐액 중에 포함되어 있고 그 종류도 카드뮴, 구리, 크롬, 납 및 수은과 같은 인체에 유해한 금속이온들과 폐산이 다량 함유되어 있다. 이와 같은 폐수의 처리 방법으로 금속 성분의 경우 불용성 침전물을 형성시켜 제거하는 화학적 침전법[6, 7]이 주로 사용되어 오고 있으나, 이는 유가 금속의 재활용이 어렵고, 슬러지 발생과 같은 2차 오염의 문제점을 안고 있다. 이에 반하여 전기화학적 방법을 이용한 폐수 처리는 유가금속의 회수 및 재활용, 2차 오염 발생의 최소화 측면에서 여러 가지 잇점을

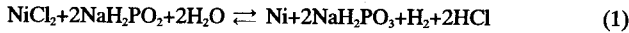
가지고 있어 최근 선진국들에 의해 활발히 진행되고 있다[8-10]. 이와 같은 전기화학적 방법 중에 전해추출(electro-extraction)을 이용한 중금속을 함유한 폐수 처리는 폐수 중의 금속이온을 전기화학적인 전극 전위차를 이용하여 음극 표면에 고형화된 금속으로 회수하는 공정으로써 회수 및 재활용의 폭을 넓게 하여줄 수 있다.

본 연구에서는 폐수에서 중금속을 회수하기 위한 음극의 개발 및 제조 기술의 확립과 이를 이용한 전해추출 기구 및 반응기 설계를 위한 기초 자료 도출을 위한 연구를 실행하였다. 대상 중금속으로는 구리를 선정하였으며, 저농도의 구리 용액을 폐액으로 하여 순환식 반응기내에서 전류, 음극과 양극간의 극간거리 및 수리학적 체류시간 등의 실험조건을 변화시키면서 각 조건의 구리 추출률을 구하고, 이에 따라 유체 흐름에 따른 한계전류밀도 및 효율의 증대를 도모하였다.

2. 이 론

2-1. 음극 제조를 위한 무전해 도금

무전해 도금은 환원제가 산화되면서 방출되는 전자가 용액 중의 금속 이온을 피도금 물체에 금속으로 석출시키는 것으로, 무전해 니켈 도금은 차아인산 나트륨을 환원제로 이용하는 도금으로써 대표적인 반응식[11]은 다음과 같다.



무전해 도금시 환원제인 차아인산나트륨과 니켈 농도비는 도금의 상태와 석출 속도에 상당한 영향을 가져온다.

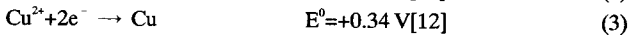
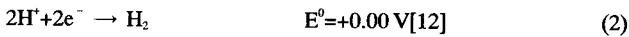
2.2. 전해추출을 이용한 구리 회수

2.2-1. 구리의 전해 추출 반응

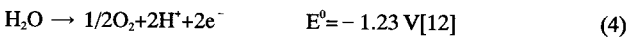
불용성 양극을 사용한 전해추출에서는 음극에서의 금속이 석출 또는 이온의 환원 반응, 양극에서의 이온의 산화 반응 등이 각각 수소 및 산소 발생 반응과 결합하여 일어난다. 따라서 고효율의 전해추출 설비 개발은 음극 전기화학반응의 주요인자인 표준전극전위, 전해질의 농도, 과전압 등의 고찰을 통해 전해 조건을 결정하여야 한다.

황산구리 용액으로부터의 양극(兩極) 반응식 및 표준전위는 다음과 같다.

음극반응



양극반응



전기화학반응은 적당한 금속전착물의 형태와 높은 전류효율에 도달하기 위한 측면에서 조작 전류밀도(i)에 관계가 깊다. 패러데이법칙에 의한 음극에서의 금속이온의 전착에 대한 질량 속도는 다음과 같이 표시되어진다[13].

$$\frac{dW_i}{dt} = \frac{\Phi_i A M_i}{z_i F} \quad (5)$$

여기서 Φ 는 음극전류효율, i 는 전류밀도, A 는 전극의 반응면적, W_i 는 전착된 화학종 i 의 질량, M_i 는 화학종 i 의 물질량, z_i 는 화학종 i 의 전하수, F 는 패러데이 상수이다.

물질전달지배 하에 있는 전기화학반응에 있어서 각종 유체의 처리는 전극에서의 대류-확산(convective-diffusion)에 직접적으로 의존한다. 이것은 다음의 물질전달계수(mass transfer coefficient: k)에 관한 식으로 표현되어진다.

$$k = \frac{i_L}{z_i F C_b} \quad (6)$$

여기서 i_L 은 한계전류밀도(limiting current density)이고, C_b 는 용액농도(bulk concentration)이다.

식 (5)와 (6)에 의하면 금속이온 제거의 최대 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dW_i}{dt} = -k \Phi C_b A M_i \quad (7)$$

이 식의 kA 는 반응기 제작시 유용한 값으로 적용되어진다[13].

그리고 전해추출시 사용된 전기량 중 얼마가 실제 반응에 직접 이용되었는지 알 필요가 있다. 실제로는 구리 전착 반응 이외의 손실(음극에서의 수소가스의 발생)이 생긴다. 음극에서의 실제 목적한 구리 전착 반응에 이용된 전기량과 전체 통과한 전기량과의 비율 즉, 음극전류효율(cathodic current efficiency, C.C.E.)은 다음 식 (8)과 같다.

$$\text{C.C.E.} = \frac{z_i F \frac{W_i}{M_i}}{Q} \times 100 \quad (8)$$

여기에서 Q 는 전체 통과한 전기량($A \cdot \text{sec}$)을 나타낸다.

2-2-2. Scale-Up Correlation

본 실험에서 제작된 다공성 니켈 전극을 이용한 구리 전해추출 반응의 각 변수에서의 한계전류밀도를 구하고 이를 토대로 적정 전류를 얻음으로써 반응기의 scale-up을 위한 식을 구하고자 하였다.

물질전달의 기구로부터 물질전달계수(k)는 확산계수(D : diffusion coefficient) 및 유체흐름의 특성, 즉 유속(u), 점성도(μ : viscosity), 밀도(ρ : density) 및 선형 차원(D : 본 연구에서는 반응조의 지름을 나타낸다)을 조절하는 변수들에 의존한다고 할 수 있고, 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{kD}{D} = \phi \left(\frac{DG}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D} \right) \quad (9)$$

여기에서 ϕ 는 함수, $G(=u)$ 는 질량유속, kD/D 는 Sherwood수, DG/μ 는 Reynolds수 그리고 $\mu/\rho D$ 는 Schmidt수를 나타냄을 알 수 있고, 따라서 물질전달에 관한 식은 이들 세 가지 상수의 관계로 표현할 수 있다.

본 반응기 시스템은 반응조, 음극 및 양극이 모두 원통형 관을 이루는 시스템이므로 물질전달에 관한 식을 원통형 관 내부의 흐름으로 가정할 경우, 이를 Sherwood수, Reynolds수와 Schmidt수의 관계로 나타내면 다음의 식 (10)과 같이 표현할 수 있다.

$$\text{Sh} = a \text{Re}^b \text{Sc}^{1/3} (D_{\text{CM}}/L)^c (D_{\text{WC}}/L)^d \quad (10)$$

여기에서 D_{CM} 는 전극간거리, D_{WC} 는 음극과 반응조 벽사이의 거리, L 은 전해질에서 반응하는 전극의 길이이다.

그리고 본 연구에서 사용한 폐액 중의 구리 이온의 확산계수는 식 (11)에 나타난 Hinatsu와 Foulkes의 실험식[14]인 구리 농도에 따른 확산계수에 관한 식을 적용하여 계산하였다.

$$10^6 \times D_{\text{Cu(II)}} = 6.33 + 2.69 \cdot \log[\text{CuSO}_4] + 1.62 \cdot \log^2[\text{CuSO}_4] + 0.256 \cdot \log^3[\text{CuSO}_4] \quad (0.002\text{M} < [\text{CuSO}_4] < 1.0\text{M}) \quad (11)$$

한편, Sherwood수($=kD/D$)에서의 물질전달속도상수(k)는 한계전류밀도(i_L)와 식 (6)과 같은 관계를 보이므로, Sherwood수는 다음과 같이 표현되어진다.

$$\text{Sh} = i_L D / n F D C_b \quad (12)$$

여기에서 n 은 이동 전자수를 나타낸다.

따라서 ferri-ferro cyanide 전해액을 사용하여 전해질의 수리학적 체류시간, 전극간 거리 및 음극과 반응조 벽사이의 거리 변화 등의 조건 변화에 따른 음극 분극 곡선으로부터 각 조건에서의 한계전류밀도(i_L)를 측정하여 이로부터 물질전달 속도상수값(k) 및 Sherwood수를 구하고 이 값들을 이용하여 식 (10)의 매개변수인 a, b, c, d 를 구하여 식을 완성한다. 그리고 이 관계식에 최종적으로 본 실험에 사용한 구리 합성 폐액의 조건을 대입하여 구리 전해추출시의 각 실험조건에서의 한계전류밀도값을 구한다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 니켈 음극 제조

본 연구에 이용되는 음극은 내경 10 cm 원통형의 두께 0.5 cm인 다공성 폴리우레탄(poly-urethane)에 무전해 니켈 도금을 행하여 만

들었다. 다공성 폴리우레탄을 에칭(etching)과 감수성 처리(sensitizing), 활성화(activation)의 전처리를 행한 다음 무전해 니켈 도금을 실시하였다. 도금액의 조성은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 23.8 g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 6.9 g/l, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 30 g/l, NH_4Cl 32.4 g/l로 하였고, pH는 6.5-7.0(NaOH로 조절)이다. 도금액내의 원활한 물질전달을 위하여 임펠러를 사용하여 용액을 교반하였으며, 도금 온도는 항온조(JEIO TECH, MC-11)를 이용 $55 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 이렇게 제조되어진 다공성 니켈 음극의 실제 면적을 구하기 위해 백금전극(counter electrode), 니켈전극(working electrode) 및 calomel전극(reference electrode)로 구성된 Half-Cell 실험을 행하였다. 이때 사용한 용액은 반응속도가 빠른 ferri-ferro cyanide 용액을 사용하였으며, potentiostat(EG&G, 273A)를 이용하여 주사 속도(scanning rate)를 변화시키고, 이에 따른 peak current(I_p) 값을 얻음으로써 다공성 니켈 전극의 실제 표면적을 계산하였으며, 또한 각 조건에서의 한계전류밀도(i_L)는 LSV(linear sweep voltammetry)를 이용하여 측정하였다. 그리고 전극의 표면형상은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

3-2. 폐수로부터 구리 회수

구리 전해추출 장치는 Fig. 1에 나타난 것과 같다. 음극으로는 앞에서 제조한 foam 형태의 니켈 전극, 양극으로는 불용성인 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ 전극을 사용하였다. 그리고 전류의 공급은 power supply(HUNG CHANG, HCL330A)를 이용하였고, 또한, 구리를 함유한 합성폐액은 펌프를 이용하여 순환시켰으며, 이때 구리합성폐액의 온도는 항온조(EYELA, SB-9)를 사용하여 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 그리고 반응기 내의 유량은 725 ml를 유지하였고, 저장조(reservoir)를 이용하여 폐액 2000 ml를 계속적으로 순환시켰다. 사용한 합성폐액의 조성은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.01 M 및 H_2SO_4 0.51 M로 하였다.

구리 전해추출 실험은 먼저 니켈 음극은 알칼리 탈지[NaOH(25 g/l)], 수세 및 산세(5% HNO_3) 등의 전처리를 하여 사용하였다. 또한 실험조건은 앞에서 구한 한계전류밀도를 고려한 전전류(apparent current: 0.5-2.5 A), 수리학적 체류 시간(HRT: 1.45-7.25 min) 및 양극과 음극사이의 극간거리(D_{ca} : 1.5-2.5 cm)를 변화시켜 가며, 폐액으로부터의 구리 추출량을 조사하였으며, 각 조건에 따른 음극전류효율을 계산하였다. 이때 구리 추출률 분석을 위한 용액의 채취(sampling)는 20분을 단위로 하여 5 ml를 취하였고, 전체 반응의 시간은 160분으로 하였다. 그리고 전해처리에 의해 추출되어진 구리량을 측정하기 위한 분석은 AA(Atomic Absorption spectrophotometer; PERKIN ELMER, 2280)를 사용하였고, 음극에 전착된 구리 표면은 주사현미경(SEM)

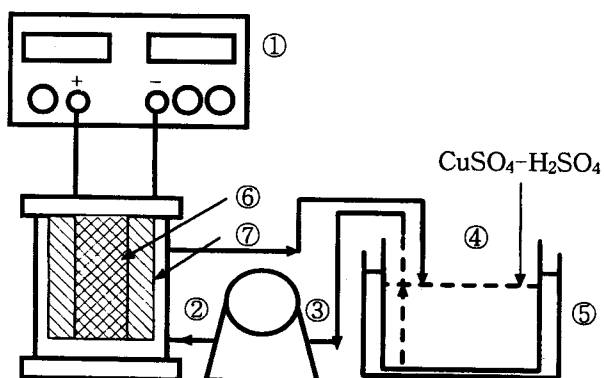


Fig. 1. Schematic diagram of copper recovery system.

- ① Power supply or potentiostat
- ② Reactor
- ③ Pump
- ④ Reservoir
- ⑤ Water bath
- ⑥ Anode(RuO_2 & IrO_2 coated Ti)
- ⑦ Cathode(Ni-foam)



Fig. 2. Scanning electron microscope for the deposit of electroless nickel plating on poly-urethane substrate.

과 일반사진촬영에 의해 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 니켈 음극 제조

4-1-1. 음극 표면 형상

Fig. 2는 폴리우레탄 기지체 위에 니켈을 무전해 도금하여 제조된 다공성 니켈 전극의 표면형상에 대한 주사전자현미경사진으로 그림에서 보이듯이 도금층의 표면이 평활하고 광택성이 우수한 니켈도금층을 얻을 수 있었다.

4-1-2. 음극의 진면적

제조된 다공성 니켈 전극의 실제 반응 면적을 계산하기 위하여 사용한 ferri-ferro cyanide 용액내에서 일어나는 반응은 식 (13)과 같고, 이 반응은 상당히 빠른 반응속도를 보인다.

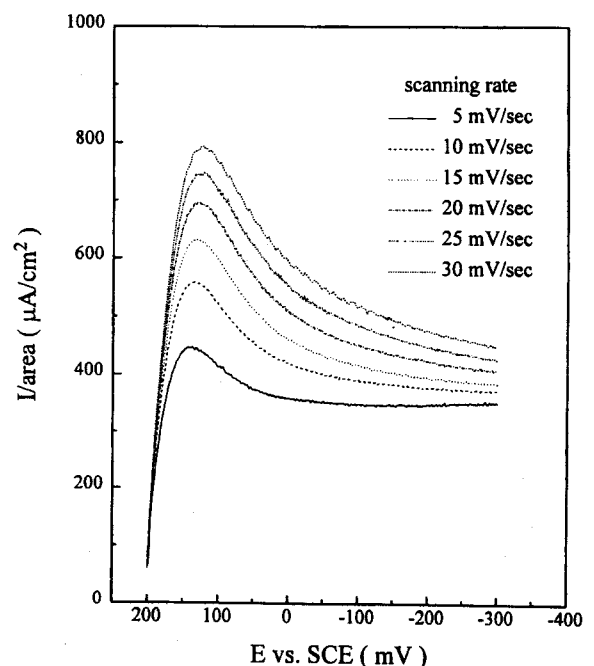


Fig. 3. Cathodic polarization curves as a function of scanning rate at 25°C .



따라서 LSV법을 사용하여 Fig. 3에 나타난 것과 같이 주사 속도 변화에 따른 peak current(I_p) 값을 얻었다. Fig. 3에서 보여지듯이 일정 전위(potential)에서 주사 속도에 따라 peak current(I_p) 값이 증가하는 것을 알 수 있고, 주사 속도와 I_p 값의 관계로부터 다음의 식 (14)[15]를 사용하여 전극의 진면적을 구할 수 있다.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 AC_p D_i^{1/2} v^{1/2} \quad (14)$$

여기에서 I_p 는 peak current(A), C_p 는 용액내의 화학종 i의 농도(mole/cm³), A 는 전극의 진면적(cm²), v 는 전위 주사 속도(V/sec)를 나타낸다.

실험결과 본 연구에서 제조된 다공성 니켈 전극의 실제 면적은 겉보기 면적 즉, 전극을 판(plate)으로 가정하였을 때의 면적에 대하여 약 93%임을 알 수 있었다.

4-2. 폐수로부터 구리 회수

4-2-1. 구리 추출물 및 전류 효율

(1) 전전류(apparent current)

폐액 온도 25 °C, 구리 농도 0.01 M 및 음극과 양극의 극간거리(D_{CA}) 2.0 cm에서, 각각 수리학적 체류 시간(HRT) 7.25분, 2.42분 및 1.45분에서의 전전류 변화에 대한 구리의 추출물 변화를 Fig. 4(a), (b), (c)에 나타내었다. Fig. 4(a)는 수리학적 체류시간 7.25분에서의 경우로, 전전류가 0.5A, 1.5A 및 2.5A로 증가함에 따라 구리의 추출 속도는 증가하는 것을 알 수 있고, 약 160분이 지난 후 추출반응이 거의 완료되었음을 알 수 있다. 그리고 그때의 추출률은 0.5A, 1.5A 및 2.5A에서 각각 79.4%, 92.7% 및 96.2%이었다. Fig. 4(b)와 (c)는

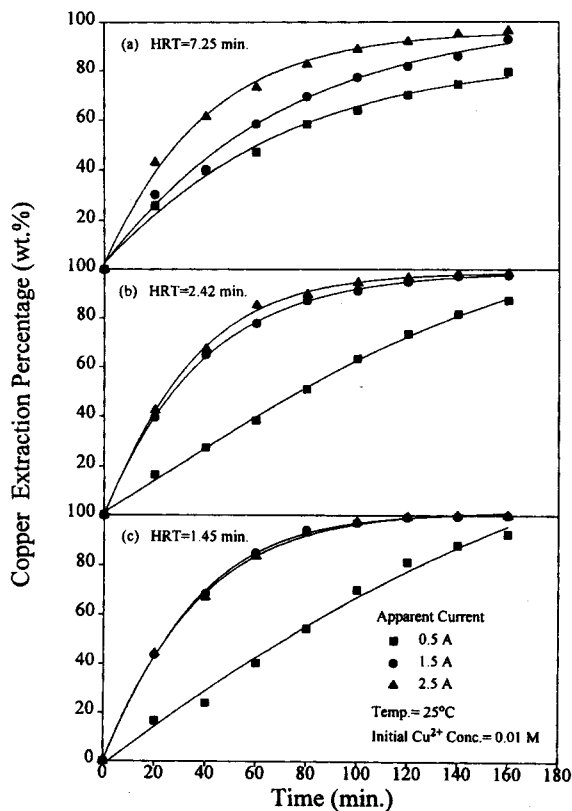


Fig. 4. Variations of extraction percentages of copper as a function of apparent current at D_{CA} =2.0 cm.

(a) HRT=7.25 min, (b) HRT=2.42 min, (c) HRT=1.45 min.

각각 수리학적 체류시간 2.42분과 1.45분에서의 전전류 변화에 대한 구리의 추출속도를 나타낸 것으로 수리학적 체류시간 7.25분과 같은 경향을 보이고 있으나, 전전류 0.5A의 경우에 비하여 1.5A와 2.5A로 증가함에 따라 초기의 구리 추출률이 급격히 증가하는 것을 알 수 있고, 또한 추출률의 차이가 크지 않음을 알 수 있으며, 160분 후의 추출률은 Fig. 4(b)의 경우, 0.5A, 1.5A 및 2.5A에서 각각 87.4%, 97.6% 및 98.3%이었고, Fig. 4(c)의 경우, 각각 92.5%, 99.9% 및 99.9%이었다. 그리고 0.5A의 경우 1.5A와 2.5A에서와는 다르게, 추출률과 시간의 관계가 직선으로 변화함을 알 수 있는데, 이는 앞으로 언급할 scale-up correlation시 구한 구리 전해추출에 대한 한계전류밀도의 값에서 알 수 있듯이, 수리학적 체류시간 2.42분과 1.45분의 유속에서 구리 전해추출에 대한 한계전류밀도는 각각 2.69×10^{-3} A/cm²와 2.86×10^{-3} A/cm²임으로, 전전류 0.5A 값(이때의 전류밀도는 약 1.5×10^{-3} A/cm²)이다은 한계전류밀도 이하이다. 따라서 1.5A와 2.5A 경우와는 다르게 추출속도가 직선적으로 증가하는 변화를 갖는다.

Fig. 5(a), (b) 및 (c)는 각각 앞의 조건에서의 전전류 변화에 대한 시간에 따른 음극전류효율의 누계값(이하 전류효율로 표기)을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 세 경우 모두 전전류의 크기가 0.5A, 1.5A와 2.5A로 증가함에 따라 전류효율이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 한계전류밀도값 이상의 고전류밀도에서 전기화학반응의 속도가 매우 빨리 일어남에 따른 음극표면에서의 구리이온의 고갈, 즉 농도분극 현상으로 인한 결과이다. 또한 추출 시간이 지남에 따른 전류효율도 역시 급격히 감소하는 것을 알 수 있는데, 이 또한 폐액내의 구리이온이 추출됨에 따라 구리이온의 농도 감소로 인한 농도분극, 즉 상대적으로 음극에서의 수소 가스 발생이 증가하기 때문이다. 이와 같이 추출시간에 따른 전류효율의 급격한 감소는 다단계

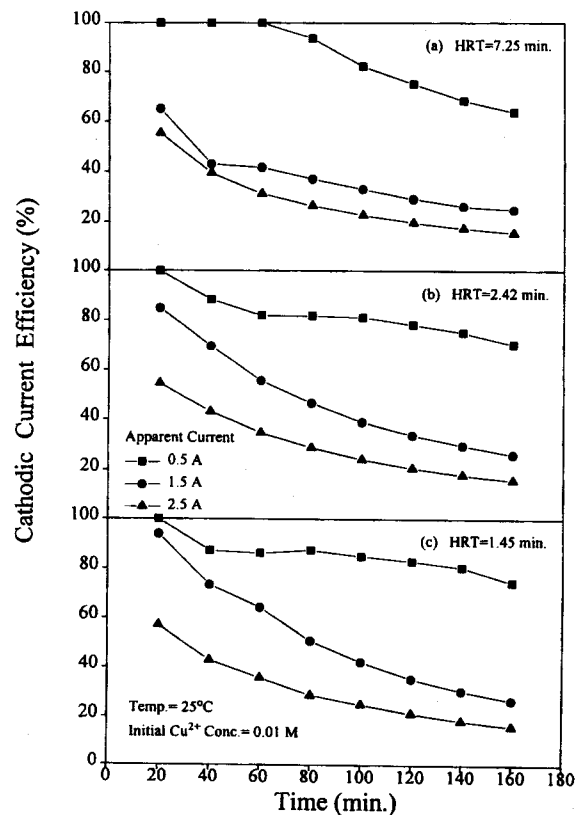


Fig. 5. Variations of cathodic current efficiencies as a function of apparent current at D_{CA} =2.0 cm.

(a) HRT=7.25 min, (b) HRT=2.42 min, (c) HRT=1.45 min.

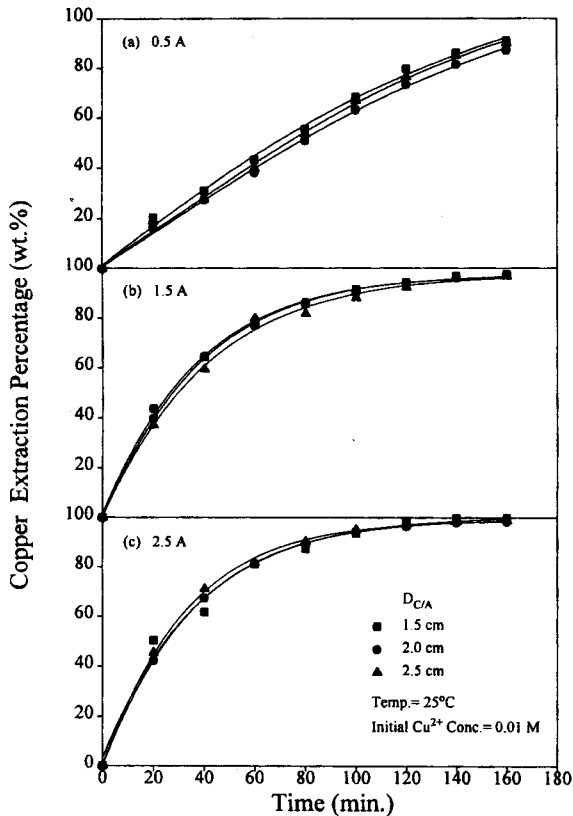


Fig. 6. Variations of extraction percentages of copper as a function of distance between cathode and anode (D_{CA}) at HRT=2.42 minutes.

(a) 0.5 A, (b) 1.5 A, (c) 2.5 A.

시스템의 도입과 추출 시간에 따른 전류 크기의 조절의 두 가지 방법으로 보완할 수 있다. 첫째 다단계 시스템은 본 연구에서 사용한 반응조를 직렬로 연결하여 각 단계에서의 전류의 크기를 조절함으로써 전류효율을 향상시키는 방법이고, 둘째 추출시간에 따른 전류 크기의 조절은 반응조에 농도 센서를 장입하여 시간에 따른 추출물의 농도 변화를 감지하고, 이 농도 변화에 따라 전류의 크기를 조절함으로써 전류효율을 향상시키는 방법이다. 따라서 처리물질이나 작업 조건에 따라 적절한 방법을 택하여 전체 공정의 효율을 향상시킬 수 있을 것이다.

(2) 극간거리 (D_{CA})

Fig. 6(a), (b)와 (c)는 온도 25 °C, 초기 구리 농도 0.01 M 및 수리학적 체류시간 2.42분에서의 각각 전전류 0.5 A, 1.5 A 및 2.5 A일 경우의 양극과 음극간의 극간거리를 1.5 cm, 2.0 cm 및 2.5 cm로 변화시켰을 때의 구리의 추출률과 시간에 대한 그림이다. Fig. 6(a)는 전전류 0.5 A에서의 구리 추출 속도를 나타낸 것으로 큰 차이는 보이지 않으며, 그리고 반응을 종료시킨 160분 후, 구리의 추출률은 극간거리 1.5 cm, 2.0 cm 및 2.5 cm에서 각각 91.1%, 87.4% 및 90%이었다. 또한 Fig. 6(b)와 (c)에 나타난 전전류 1.5 A와 2.5 A의 경우도 0.5 A에서와 비슷한 결과를 보이고 있으며, 추출 시간 160분에서의 구리 추출률은 각각 97.4%, 97.6% 및 96.8% 그리고 99.9%, 98.4% 및 98.9%이었다.

Fig. 7(a), (b) 및 (c)는 각각 전전류 0.5 A, 1.5 A 및 2.5 A일 때의 극간거리 변화에 따른 전류효율 변화를 나타낸 그림으로 극간거리에 따른 전류효율은 큰 변화를 보이지 않음을 알 수 있다.

(3) 수리학적 체류시간(HRT)

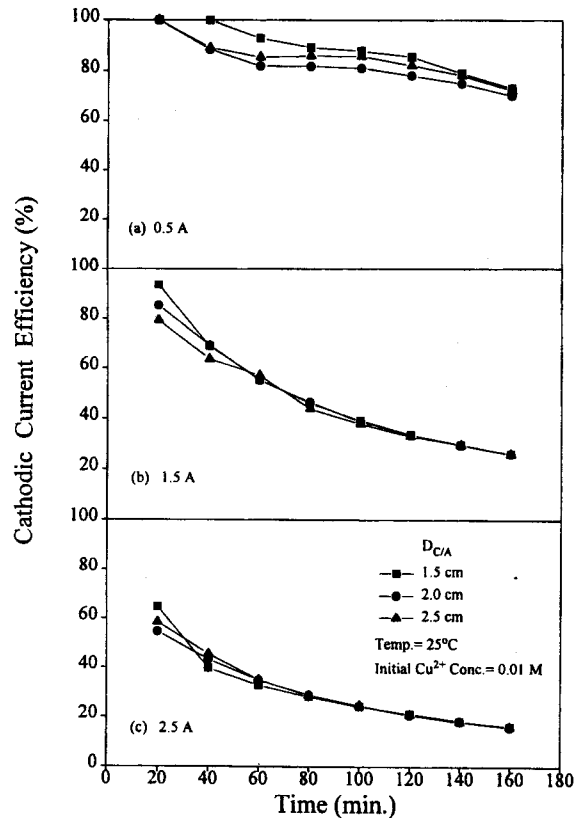


Fig. 7. Variations of cathodic current efficiencies as a function of distance between cathode and anode (D_{CA}) at HRT=2.42 minutes.

(a) 0.5 A, (b) 1.5 A, (c) 2.5 A.

Fig. 8(a), (b) 및 (c)는 온도 25 °C, 초기 구리 농도 0.01 M 및 전전류 1.5 A에서 각각 양극과 음극간의 극간거리를 1.5 cm, 2.0 cm 및 2.5 cm로 하였을 때의 수리학적 체류시간 변화에 따른 구리의 추출률과 시간에 대한 그림이다. Fig. 8(a)는 극간거리를 1.5 cm로 하였을 때, 수리학적 체류시간을 7.25분, 2.42분 및 1.45분으로 변화시켰을 때의 구리의 추출률을 나타낸 것으로 수리학적 체류시간이 감소함에 따라 구리의 추출률이 증가하는 것을 알 수 있으며, 추출 시간 160분 후의 구리 추출률은 93.7%, 97.4% 및 99.4%이었다. 이는 수리학적 체류시간이 감소함에 따라 즉, 유속이 빨라짐에 따라 음극표면으로의 구리 이온의 물질전달속도가 증가하기 때문이다. 그리고 Fig. 8(b)와 (c)는 극간거리 2.0 cm와 2.5 cm 경우에서의 수리학적 체류시간을 7.25분, 2.42분 및 1.45분으로 변화시켰을 때의 시간에 따른 구리 추출률 변화를 나타낸 것으로 Fig. 8(a)의 극간거리 1.5 cm일 때와 비슷한 결과를 보이고 있으며, 추출 시간 160분에서의 구리 추출률은 각각 92.7%, 97.6% 및 99.9% 그리고 88%, 96.8% 및 99.8%이었다.

Fig. 9(a), (b) 및 (c)는 각각 극간거리 1.5 cm, 2.0 cm와 2.5 cm에서의 수리학적 체류시간 변화에 따른 전류효율 변화를 나타낸 것으로 세 가지 경우 모두 수리학적 체류시간이 감소함에 따라 즉, 구리이온의 물질전달속도가 증가함에 따라 전류효율이 증가함을 알 수 있다.

4-2-2. Scale-Up Correlation

본 실험의 다공성 니켈 전극을 이용한 반응기로 $K_3Fe(CN)_6$ 0.2 M, $K_4Fe(CN)_6$ 0.2 M 및 NaOH 2 M의 ferri-ferro cyanide 전해액을 사용하여 Fig. 10(a), (b)와 (c)에 각각 나타낸 전해질의 수리학적 체류시간, 전극간 거리(D_{CA}) 및 음극과 반응기 벽사이의 거리(D_{WC})변화에 따른 음극 분극 곡선으로부터 각 조건에서의 한계전류밀도(i_L)를 구하고 이로부터 각 조건에서의 물질전달 속도상수(k)와 Sherwood수

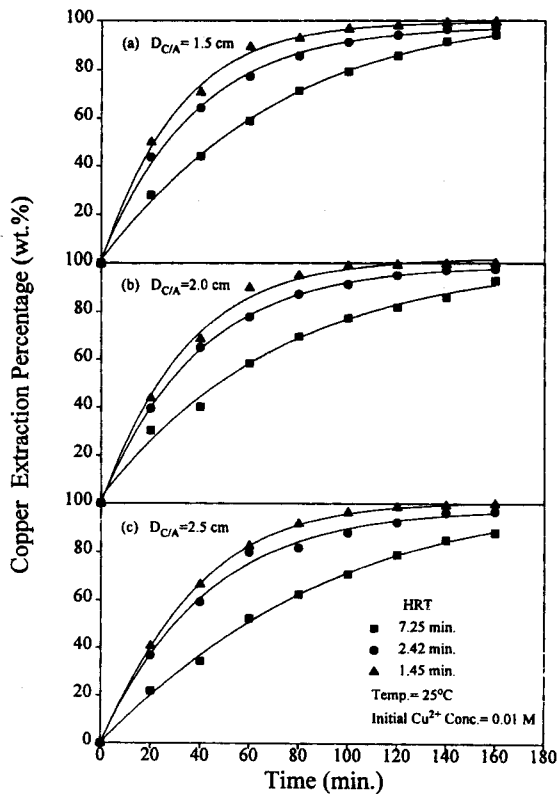


Fig. 8. Variations of extraction percentages of copper as a function of hydraulic retention time (HRT) at 1.5 A.

(a) $D_{C/A}=1.5$ cm, (b) $D_{C/A}=2.0$ cm, (c) $D_{C/A}=2.5$ cm.

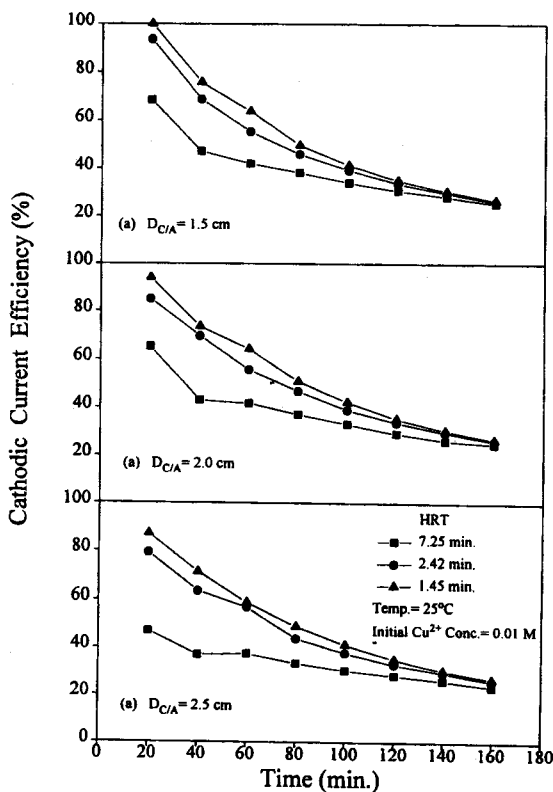


Fig. 9. Variations of cathodic current efficiencies as a function of hydraulic retention time (HRT) at 1.5 A.

(a) $D_{C/A}=1.5$ cm, (b) $D_{C/A}=2.0$ cm, (c) $D_{C/A}=2.5$ cm.

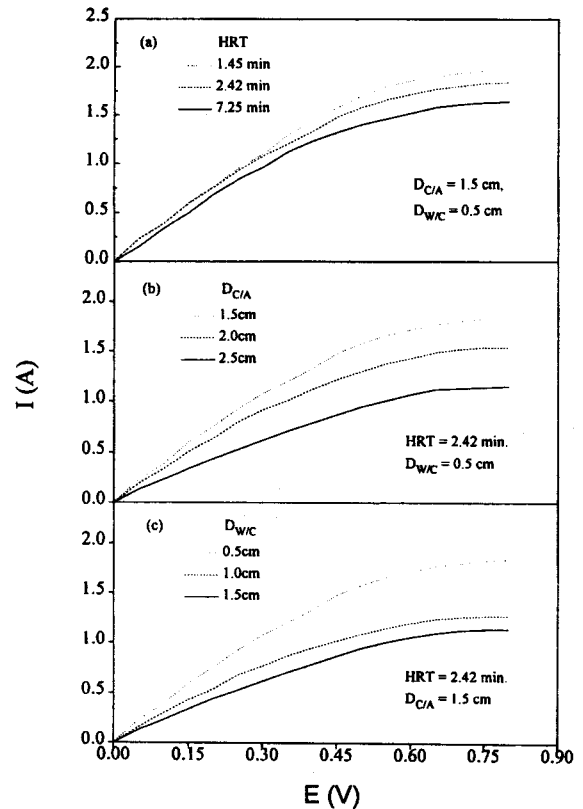


Fig. 10. Cathodic polarization curves for ferricyanide ion reduction as a function of (a) hydraulic retention time (HRT), (b) distance between cathode and anode ($D_{C/A}$), (c) distance between wall and cathode ($D_{W/C}$) at 25 °C.

를 계산하여 Fig. 11에 나타난 것과 같은 각 조건에서의 Sherwood수의 대수값과 각 변수(Reynolds수, $D_{C/A}$, $D_{W/C}$)의 대수값의 관계 및 식 (10)으로부터 식 (10)의 매개변수인 a, b, c, d를 구하여 식 (15)와 같은 실험식을 구할 수 있었다.

$$Sh = 1.24 Re^{0.12} Sc^{1/3} (D_{C/A}/L)^{-0.87} (D_{W/C}/L)^{-0.42} \quad (15)$$

그리고 이 관계식으로부터 구리 전해추출시의 각 실험조건에서의 한계전류밀도값을 구한 결과, 수리학적 체류시간이 7.25분, 2.42분 및 1.45분이었을 때 각각 2.36×10^{-3} A/cm², 2.69×10^{-3} A/cm² 및 2.86×10^{-3} A/cm²이었다.

따라서 식 (15)와 각 조건에서의 한계전류밀도를 고려하여 구리의 전해추출 반응기의 기하학적 유사성을 유지한 반응기에 대한 scale-up이 가능하다고 사료된다.

5. 결 론

다공성 니켈 전극의 제조와 전해추출법을 이용한 구리 함유 폐액으로부터의 구리 추출 실험을 통해 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

(1) 무전해 도금법으로 우수한 성질의 다공성 니켈 전극을 제조할 수 있었다.

(2) 전해추출법을 이용하여 폐액 중의 구리 이온을 99% 이상 추출할 수 있었다. 그리고 수리학적 체류시간이 감소할수록, 전전류의 크기가 증가할수록 구리의 추출률은 증가하였고, 한편 음극과 양극간의 극간거리 변화에 따른 구리의 추출률은 큰 변화를 보이지 않았다.

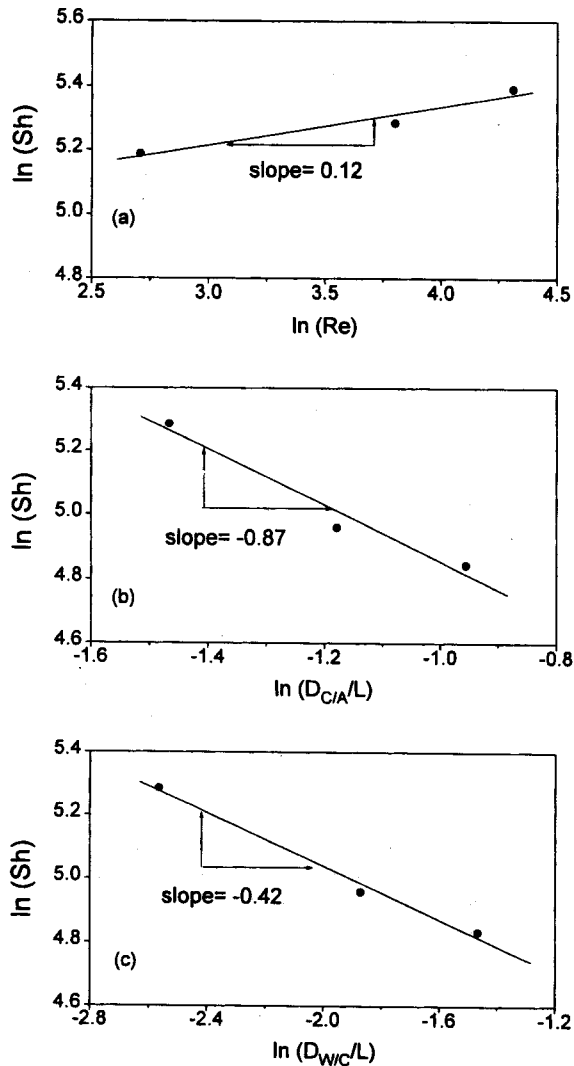


Fig. 11. Relationships between $\ln(Sh)$ and (a) $\ln(Re)$, (b) $\ln(D_{C/A}/L)$, (c) $\ln(D_{W/C}/L)$.

Sh : Sherwood number Re : Reynolds number
 Sc : Schmidt number
 $D_{C/A}$: distance between cathode and anode
 $D_{W/C}$: distance between wall and cathode
 L : length of electrode in solution

(3) 음극전류효율은 수리학적 체류시간과 전전류의 크기가 감소할수록 증가하였으며, 음극과 양극간의 극간거리 변화에는 큰 영향을 받지 않았다.

(4) 본 연구에서 제작된 다공성 니켈 전극을 이용한 구리 전해추출 반응기의 scale-up에 필요한 인자들의 관계는

$$Sh = 1.24 Re^{0.12} Sc^{1/3} (D_{C/A}/L)^{-0.87} (D_{W/C}/L)^{-0.42}$$

로 나타낼 수 있다.

사용기호

A : surface area of electrode [cm^2]
 C_b : bulk concentration [M]
 C_i : concentration of chemical species i in solution [M]

$D_{C/A}$: distance between cathode and anode [cm]
 $D_{W/C}$: distance between bath wall and cathode [cm]
 D : diameter of reactor [cm]
 \mathcal{D} : diffusion coefficient [cm^2/sec]
 F : Faraday's constant [C]
 G : mass flux (=up) [$\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]
 i_L : limiting current density [A/cm^2]
 I_p : peak current [A]
 I : current density [A/cm^2]
 k : mass transfer coefficient [cm/sec]
 L : length of electrode in electrolyte [cm]
 M_i : molecular weight of chemical species i [g]
 n : number of electron in reaction
 Q : charge passed in reaction [A · sec]
 Re : Reynolds number
 Sc : Schmidt number
 Sh : Sherwood number
 u : average velocity [cm/sec]
 W_i : deposited weight of chemical species i [g]
 z_i : charge number of chemical species i

그리스 문자

Φ : cathodic current efficiency [%]
 μ : viscosity [$\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$]
 v : potential scan rate [V/sec]
 ρ : density [g/cm^3]
 ϕ : function defined by Eq. (9)

참고문헌

1. Kuhn, A. T.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21**, 29(1971).
2. Kuhn, A. T.: *Chemistry and Industry*, **21**, 946(1971).
3. Beck, E. C., Giannini, A. P. and Ramirez, E. R.: *Food Technology*, **Feb.**, 18(1974).
4. Hinatsu, J. T. and Foulkes, F. R.: *Canadian J. Chemical Eng.*, **69**, 571(1991).
5. Golub, D. and Oren, Y.: *J. Applied Electrochemistry*, **19**, 311(1989).
6. Walch, F. C. and Reade, G. W.: "Environmental Oriented Electrochemistry", C.A.C. Sequeira, Elsevier, Amsterdam, 5(1994).
7. Licsko I. and Takacs I.: *Wat. Sci. Technol.*, **18**, 19(1986).
8. Fleet, B.: *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **53**, 1107(1988).
9. Tanimure, Y., Itoh, T., Kato, M. and Mikami, Y.: *Denki Kagaku*, **63**, 739(1995).
10. Yeh, R. S., Wang, Y. Y. and Wan, C. C.: *Wat. Res.*, **29**(2), 597(1995).
11. 김 만, 권식철: *J. Metal Finishing*, **19**(3), 161(1986).
12. "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Chap. III & IV, Bard, A. J. ed., Marcel Dekker, N.Y.(1975).
13. Walsh, F. C. and Reade, G. W.: "Environmental Oriented Electrochemistry", Ed. C.A.C. Sequeira, ELSEVIER SCIENCE, Amsterdam, 5(1994).
14. Hinatsu, J. T. and Foulkes, F. R.: *ibid*, **136**(1), 125(1989).
15. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Method", John Wiley and Sons, New York, 218(1980).