

## 이온교환과 전기투석을 이용한 니켈회수의 비교연구

심주현 · 서형준<sup>†</sup> · 서재희 · 김대환

인하대학교 환경공학과

(2005년 7월 1일 접수, 2006년 6월 22일 채택)

### Comparative Study on Recovery of Nickel by Ion Exchange and Electrodialysis

Joo-Hyun Sim · Hyung-Joon Seo<sup>†</sup> · Jae-Hee Seo · Dae-Hwan Kim

Department of Environmental Engineering, Inha University

**ABSTRACT** : It is difficult to treat wastewater involved in heavy metal in electroplating industry. Recently, many industries adopt the clean technology to prevent production of pollutant in the process or reuse after the appropriate pollutant treatment.

In this study, we estimate the ability of recovery of nickel and the efficiency using lab-scale ion exchange and electro-dialysis process with electroplating industry wastewater. In the ion exchange experiments with 5 types of resin, the result showed that S 1467(gel-type strong acidic cation exchange resin) has the highest exchange capacity. And it showed that the 4 N HCl has the highest in regeneration efficiency and maximum concentration in the regeneration experiments with various kinds and concentration of the regenerant. During the electro-dialysis experiments, we varied the current density, the concentration of electrode rinse solution, the flow rate of concentrate and electrode rinse solution in order to find the optimum operating condition. As a result, we obtained 250 A/m<sup>2</sup> of current density, 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of concentration of electrode rinse solution, 30 mL/min of flow rate of concentrate and electrode rinse solution as the best operating conditions. We performed the scale-up experiments on the basis of ion exchange and electro-dialysis experiments. And we obtained the experimental result that exchange capacity of S 1467 was 1.88 eq/L resin, and regeneration efficiency was 93.7% in the ion exchange scale-up experiment, we also got the result that concentration and dilution efficiency increased, and current efficiency kept constant in the scale-up experiments.

**Key Words** : Nickel, Recovery, Ion Exchange, Electrodialysis

**요약** : 도금공장에서 발생하는 폐수에는 니켈 등 중금속이 고농도로 함유되어 있어 그 처리가 매우 어려운 편이며, 최근에는 공해물질의 발생을 사전에 예방하는 공정을 도입하거나, 발생된 폐수 및 폐기물을 적절히 처리하여 재활용하는 청정기술이 도입되는 추세이다. 본 연구에서는 니켈 도금 공정에서 발생하는 폐수를 대상으로 이온교환과 전기투석 공정을 이용하여 니켈의 회수가능성 및 효율을 평가하였다. 이온교환수지 5 종을 이용한 이온교환 실험결과 S 1467(gel-type 강산성 양이온 교환수지)의 교환용량이 가장 높았으며 재생실험결과 4 N HCl을 재생제로 사용한 경우에서 재생 및 재생농도가 가장 높았다. 전류밀도, 전극액 농도, 농축액 및 전극액 유량을 변화시켜가며 운전한 전기투석 실험결과 최적의 운전조건은 전류밀도 250 A/m<sup>2</sup>, 전극액 농도 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 전극액 및 농축액 유량 30 mL/min였다. 이온교환수지 500 mL를 사용한 이온교환 scale-up 실험결과 S 1467 수지의 교환용량은 1.88 eq/L resin, 재생율은 93.7% 이었고 cell pair 수를 2개로 증가시킨 전기투석의 scale-up 실험결과, 농축 및 회수효율은 증가하였으나, 전류효율은 일정하였다.

**주제어** : 니켈, 회수, 이온교환, 전기투석

## 1. 서론

도금산업에서 발생하는 폐수는 비록 그 양은 적지만, 중금속 및 산-알칼리와 같은 부식성 물질을 다량 포함하므로 그 처리가 매우 까다롭다. 현재 우리나라에서는 일반적으로 중화 응집침전 공정을 통하여 도금폐수를 처리하고 있는데, 중화제, 응집제와 같은 약품 소비가 많고, 다량의 원료물질이 슬러지에 포함되어 폐기되고 있는 실정이다. Green Round 국제협약, ISO 14000과 같은 환경경영 인증제도의 도입 등 환경규제가 엄격해 지고 있는 현실에서 기존의 사후처리가

아닌 공해물질의 발생을 사전예방하거나 발생된 폐수 및 폐기물을 적절히 처리하여 재활용하는 청정기술의 개발이 절실히 되고 있다.<sup>1)</sup>

중금속을 회수하는 기술로는 이온교환, 전기투석, 증발농축, 역삼투, MF/UF, 전기분해 등이 있으며 이 중 이온교환은 이온교환수지를 이용하여 용매와 유가금속을 분리하는 기술로 이온교환수지에 유가금속을 교환시킨 이후, 재생공정을 거쳐 유가금속을 회수하는 기술이다. 초기 이온교환수지의 용도는 단순히 물과 금속의 분리였으나 물의 연수화, 도시하수 처리, 산업폐수처리등에 이용되면서 그 적용범위를 넓혀가고 있다.

전기투석은 전위차를 구동력으로 이온을 이동시키고, 이온교환막의 특성을 이용하여 전해질 용액에서 이온을 농축 및 희석시키는 공정이다. 초기 전기투석은 염수의 탈염화 공정

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: hjseo@inha.ac.kr  
Tel: 032-860-7505

Fax: 032-865-1425

에 이용되어 왔고, 오늘날까지도 중요한 적용분야중 하나이다. 그 외에 식염의 제조, 이온성분을 다량 함유하는 폐수처리 등에 이용되고 있다.

본 연구에서는 니켈을 회수하기 위한 기술로 이온교환 공정과 전기투석 공정을 적용하여 도금 폐수중 니켈의 회수가 능성 및 회수율을 평가하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 이온교환실험

#### 2.1.1. 이온교환수지의 준비

본 실험에서는 S 1467, Monoplus S 100H, Monoplus SP 112H, CNP 80, TP 207((주)Bayer Korea)과 같은 5종의 양이온교환수지를 사용하였으며, 수지의 기본사항을 Table 1에 나타내었다.

이온교환수지는 사용하기 전에 conditioning과 기준형 조정을 위하여 1 M HCl 용액을 칼럼에 과잉 통액하여 칼럼 내부의 잔류 금속이온을 제거한 후, pH 4 이상이 되도록 탈염수로 수세해주었다. 이후 1 M NaOH 용액을 과잉 통액하여 칼럼 내부의 유기물 및 기타 오염물질을 제거하였으며 증류수로 수세하여 pH 10 이하가 되도록 하였다.<sup>2)</sup> 기준형 조정은 수지의 type을 조사하여 H<sup>+</sup> type인 경우 2 M HCl 용액을, Na<sup>+</sup> type인 경우 2 M NaOH 용액을 통액한 다음 세척하였다.<sup>3)</sup>

#### 2.1.2. 이온교환 실험장치 및 실험방법

이온교환 칼럼의 내부직경은 3 cm이고, 높이는 40 cm인 유리재질을 사용하였으며, 이온교환수지를 200 mL용량까지 충전하였다.

니켈 농도변화에 따른 교환특성을 파악하기 위하여 10 g Ni/L 및 20 g Ni/L 용액을 통액하여 교환실험을 진행하였으며, 재생제 농도에 따른 재생특성을 알아보기 위하여 1, 2, 3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 1, 2, 3, 4 N HCl을 재생제로 사용하여 재생실험을 진행하였다. 교환실험은 유량 5 Bed Volume/hr의 상향류, 재생실험은 5 Bed Volume/hr의 하향류로 진행하였다.

Table 1. Characteristics of resin

	Physical Form	Active Group	Total Capacity (eq/L)	Density
S 1467	gel	SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup> (sulphonic acid)	2.0	1.28
Mono Plus S 100H	gel	SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup> (sulphonic acid)	1.8	1.22
Mono Plus SP 112H	macroporous	SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup> (sulphonic acid)	1.6	1.18
CNP 80	macroporous	COO <sup>-</sup> (carboxylic acid)	4.3	1.19
TP 207	macroporous	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COOH <sup>+</sup> ) (imidodiacetic acid)	2.2	1.17

### 2.2. 전기투석 실험

#### 2.2.1. 전기투석 실험장치

전기투석 장치의 전체 시스템은 희석조, 농축조, 전극액조, stack, 펌프 시스템으로 구성되어 있으며, 희석조, 농축조 및 전극액조의 부피는 각각 1 L이다. 펌프 시스템은 유량변동이 0~130 mL/min까지 가능한 정유량 펌프(Masterflex model 7520-10, Cole-Parmer Inst. Co., U.S.A)를 사용하였고, 전원 공급기로는 전압 0~30,000 mV, 전류 0~10,000 mA 범위의 정전압 및 정전류 공급이 가능한 IPS-30B10((주)인터액트, Korea)을 사용하였다.

Stack은 각 2장의 양이온 교환막(CEM : Cation exchange Membrane)과 음이온 교환막(AEM : Anion exchange Membrane)을 사용하여 1개 cell pair를 구성하였고, 농축 cell 2개와 희석 cell 1개 및 전극액 cell 2개의 영역으로 나뉘어져 있다(Fig. 1 참고). 본 실험에 사용한 전극은 SUS304이며, 전극간 거리는 19 mm, 막과 막 사이의 거리 및 막과 전극 사이의 거리는 3.5 mm이고, 유효 막면적은 100 cm<sup>2</sup>(10 cm × 10 cm)이며, 전극면적은 40 cm<sup>2</sup>(5 cm × 8 cm)이다.

#### 2.2.2. 이온교환막

본 실험에서는 양이온 교환막으로 MC3470, 음이온 교환막으로 MA3475((주) Bayer Korea)를 사용하였으며, 제조사에서 제공하는 이온교환막의 특성을 아래 Table 2에 요약하여 나타내었다. 이온교환막은 사용하기 전에 적용 대상원액인 10 g Ni/L 용액에 24시간 이상 충분히 담근 상태에서 교환하여 이온교환막의 작용그룹에 니켈이온이 교환되도록 전처리하였다.

Figure and Table

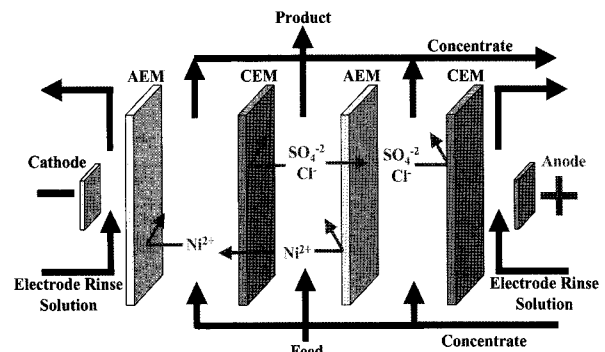


Fig. 1. Schematic diagram of electrodiolysis stack.

Table 2. Characteristics of ion exchange membranes

Trade Name	Ion Exchange Capacity [meq/g]	Resistance [ohm-cm <sup>2</sup> ]	Perm-selectivity [%]	Thickness [mm]
Cation MC-3470	1.4	25 (0.1 N NaCl) 10 (1.0 N NaCl)	96	0.38
Anion MA-3475	0.9	50 (0.1 N NaCl) 25 (1.0 N NaCl)	99	0.41

2.2.3. 전기투석 실험방법

1) 한계전류밀도 측정방법

농축액, 희석액, 전극액 유량을 20 mL/min으로 고정된 뒤 전류를 0.2 A 단위로 상승시켜 5분간 전압을 안정화시킨 이후 전압을 측정하여 기록한 다음 1/I - V/I curve를 작성하여 한계전류밀도를 확인하였다. 실험결과 측정된 한계전류밀도는 290 A/m<sup>2</sup>이었다, 따라서 이후 실험에서의 전류밀도의 변화는 한계전류밀도보다 낮은 50, 150, 250 A/m<sup>2</sup>에서 실험을 진행하였다.

2) 전기투석 실험방법

전극액, 희석액 및 농축액의 유량은 모두 20 mL/min으로 하였으며, stack을 통과한 각 용액을 재순환시키는 회분식 방법을 이용하여 운전하였다. stack을 통과한 각 부분의 유량이 안정화된 이후 전류를 공급하였다. 이후 매 15분마다 전압, 농축조, 희석조 및 전극액조의 니켈 농도, 전도도, 온도, pH를 측정하였다.

본 실험에서는 전류밀도가 전기투석 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전류밀도를 50, 150, 250 A/m<sup>2</sup>으로 변화시켰으며, 전극액의 농도변화가 전기투석에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전극액 농도를 0.5, 1, 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 변화시켜가며 실험을 진행하였다. 농축액 및 전극액의 유입유량을 변화시킬 때 전기투석 효율변화를 조사하기 위하여 농축액 및 희석액 유량을 20 mL/min으로 고정하고, 전극액 유량을 10, 20, 30 mL/min으로 변화시켰고, 희석액 및 전극액 유량을 20 mL/min으로 고정하고, 농축액 유량을 10, 20, 30 mL/min으로 변화시켰다. 이후 가장 좋은 성능을 보인 조건에서 장치의 규모를 확대하여 실험을 진행하여 그 결과를 비교하였다.

2.3. Scale-up 실험

2.3.1. 이온교환 실험

이전까지의 이온교환 실험결과를 토대로 가장 우수한 교환용량 및 재생능을 보인 수지를 선정할 이후, 이 수지를 이용하여 scale up 실험을 진행하였다.

Conditioning 작업 및 기준형을 조정한 수지 500 mL를 칼럼에 충전하고, 대상원액은 10 g Ni/L 용액을, 재생제로는 4 N HCl을 이용하여 이온교환 및 재생실험을 진행하였다. 운전조건은 앞선 이온교환 실험과 동일하게 하였으며, 압출, 교환, 압출, 수세, 압출, 재생 stage 1, 재생 stage 2, 압출, 수세의 순서로 진행하였다. 실험종료 후 각 단계에서 니켈 농도를 분석하여 물질수지식을 수립하였다.

2.3.2. 전기투석 실험

전기투석 실험결과 최적의 조건을 갖는 전류밀도 250 A/m<sup>2</sup>, 전극액 농도 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 그리고 희석액, 농축액, 전극액 유입유량이 각각 20, 30, 30 mL/min인 조건하에서 양이온 교환막과 음이온 교환막 각 2장씩을 사용하여 전기투석 실험을 진행하였으며, 이어서 각 3장씩을 사용하여 전기투석 실험을 진행하고 이 두 경우의 실험결과를 비교하였다.

2.4. 대상시료

니켈 도금욕은 그 목적에 따라 다양한 조성을 갖는다. 본 연구에서는 유기광택 니켈도금욕을 대상으로 선정하고 시료를 제조하였다. 유기광택 니켈도금욕의 일반적인 조성은 NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 240~450 g/L, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 38~60 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 30~50 g/L로 구성되며, 운전 pH 범위는 2.8~5.5, 온도 40~70°C, 전류밀도는 1~10 A/dm<sup>2</sup>이다.<sup>4)</sup>

2.5. 분석방법

니켈의 분석은 질산 전처리 후 ICP-OES(Vista-pro, Varian, U.S.A)를 이용하여 분석하였으며, pH와 전도도는 각각 Orion 720A, YSI 30로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온교환 실험

3.1.1. 10 g Ni/L 교환실험

각 이온교환수지별 이온교환 특성을 알아보기 위하여 10 g Ni/L 용액을 대상으로 진행한 이온교환 파과곡선과 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 재생제로 사용하여 재생한 재생곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

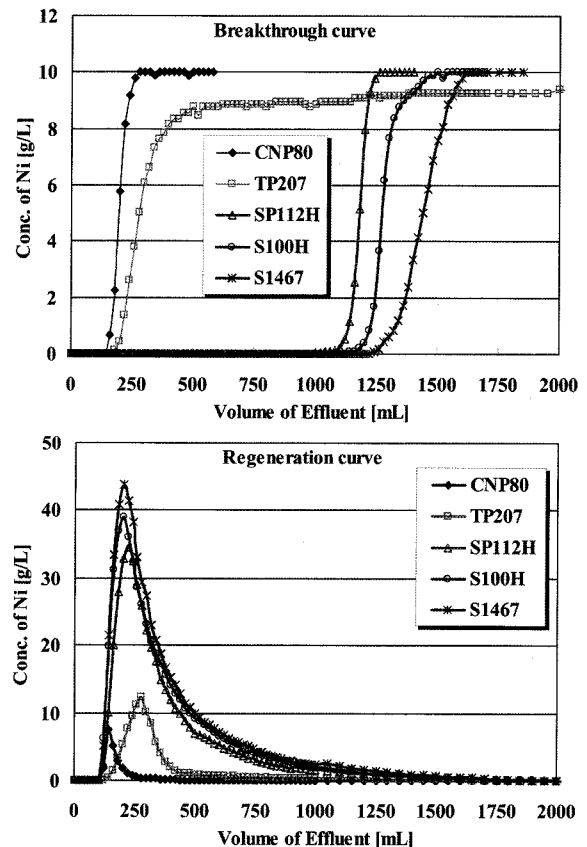
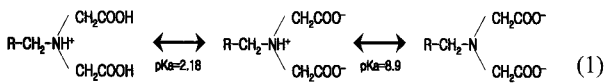


Fig. 2. Breakthrough curve of nickel and regeneration of ion exchange resin using 10 g Ni/L as influent solution and 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as regenerant.

각 수지의 이온교환 용량은 CNP 80이 0.34, TP 207이 0.82, SP 112H가 2.00, S 100H가 2.18, S 1467이 2.45 eq/L로 나타났다. 강산성 이온교환수지인 SP 112H, S 100H, S 1467은 높은 교환용량을 나타내었지만, 약산성 이온교환수지인 CNP 80과 선택성 이온교환수지인 TP 207은 상대적으로 낮은 교환용량을 보였다.

강산성 수지는 넓은 pH 범위에서 효과적인 이온교환이 가능한 반면, 약산성 수지는 산성 용액에서 작용그룹이 거의 이온화되지 않아 이온교환이 거의 일어나지 않는다.<sup>2)</sup> 선택성 수지의 iminodiacetic group과 유사한 구조의 N-benzyliminodiacetic acid의 pKa 값에 따르면, pH 2.5~8.0 영역에서 iminodiacetic acid는 주로 R-NH<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>의 형태로 존재한다고 알려져 있다.<sup>5)</sup>



안 등<sup>6)</sup>은 선택성 수지를 사용한 실험에서 pH를 변화시켜 가며 폴리브덴과 텅스텐의 평형 교환용량을 분석하였는데, 그 결과 pH 2에서 가장 높은 교환용량을 나타냈으며, pH가 높아질수록 교환용량이 낮아진다고 보고하였다. 본 연구에서 킬레이트 수지에 의한 니켈의 교환이 잘 이루어지지 않은 이유는 안 등<sup>6)</sup>의 결과와 같이 pH 범위가 4~6으로 다소 높았기 때문으로 사료된다.

재생결과 얻을 수 있는 최고농도는 CNP 80, TP 207, SP 112H, S 100H, S 1467이 각각 7.5, 12.2, 34.6, 39.0, 43.7 g Ni/L로 나타났고, 재생율은 순서대로 각각 24.2, 46.3, 80.8, 88.7, 88.3%를 보였다. 여기에 계산된 교환용량 및 재생율에서는 이온교환 실험시 압출액의 영향을 고려하지 않았다. 따라서 교환용량은 실제보다 높은 값을, 재생율은 낮은 값을 가질 것으로 사료된다.

이 결과는 이후 20 g Ni/L 교환실험과의 비교를 위한 결과이며, 이후 scale-up 실험을 통해 보다 정확한 이온교환수지의 교환용량 및 재생율을 측정하였다.

재생의 경우에서도 강산성 이온교환수지가 역시 높은 재생 효율을 보였으며, 이상의 결과에서 약산성 이온교환수지와 선택성 이온교환수지는 낮은 교환용량 및 재생능을 보이고 있으므로, 이후에는 강산성 수지만을 사용하여 실험을 진행하였다.

### 3.1.2. 20 g Ni/L 교환실험

원액의 농도를 20 g Ni/L로 제조하였으며 이 경우 파과곡선 및 재생곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

이온교환 용량은 SP 112H가 2.28, S 100H가 2.73, S 1467이 2.89 eq/L resin으로 원액 농도가 10 g/L 인 경우보다 높은 교환용량을 나타내었다. 재생시 얻을 수 있는 최고농도는 SP 112H가 33.8, S 100H가 44.0, S 1467이 49.9 g Ni/L였으며, 재생율은 SP 112H가 73.6, S 100H가 71.0, S 1467이 77.8%였다.

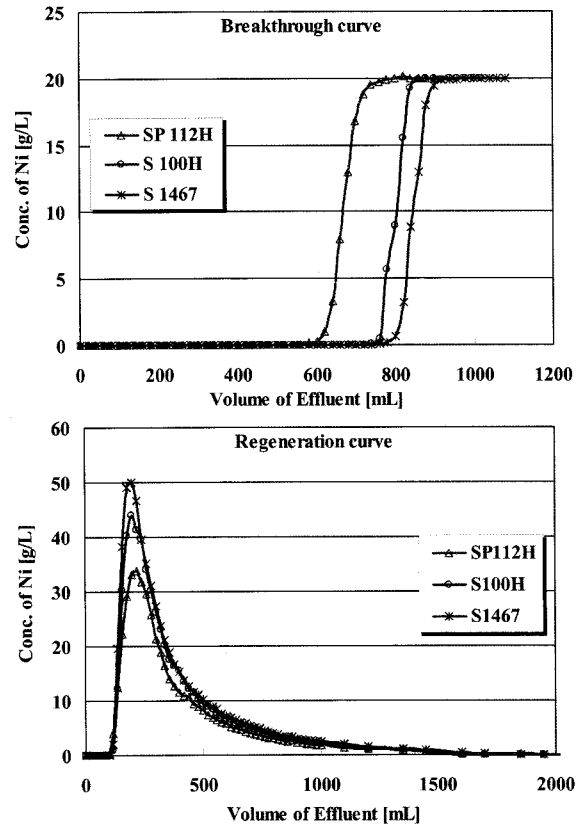
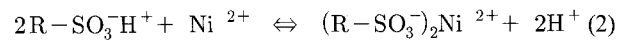


Fig. 3. Breakthrough curve of nickel and regeneration of ion exchange resin using 20 g Ni/L as influent solution and 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as regenerant.

20 g Ni/L 용액을 대상으로 재생 실험한 결과 10 g Ni/L 용액을 대상으로 재생한 결과에 비해 높은 교환용량을 나타내었지만, 같은 농도의 재생제를 이용한 재생실험에서는 낮은 재생율을 보였다. 이것은 이온교환수지와 용액중 니켈 이온 간의 평형관계식으로 설명이 가능하다.

이온교환수지와 니켈이온과의 평형관계식은 다음과 같다.<sup>7)</sup>



$$K_{\text{H}^+}^{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[(\text{R-SO}_3^-)_2\text{Ni}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{R-SO}_3\text{-H}^+]^2[\text{Ni}^{2+}]} \quad (3)$$

여기서, K<sub>H<sup>+</sup></sub><sup>Ni<sup>2+</sup></sup>를 선택적계수(selectivity coefficient)라 한다.

유입되는 니켈의 농도가 높아지면 전체적인 반응은 교환이 더 잘 일어나는 방향으로 진행되어 교환되는 니켈의 양이 많아지게 되고, 결과적으로 높은 교환용량을 나타낸다. 또한, 같은 농도의 재생제로 재생할 경우, 이온교환수지에 교환되어 있는 니켈의 양이 많을수록 재생되는 니켈의 양도 감소하기 때문이다.

강산성 수지만을 이용한 실험에서 gel-type 수지인 S 100H, S 1467 수지는 macroporous-type 수지인 SP 112H보다 높은 교환용량 및 재생능을 나타냈다. Gel-type 수지는 macroporous-

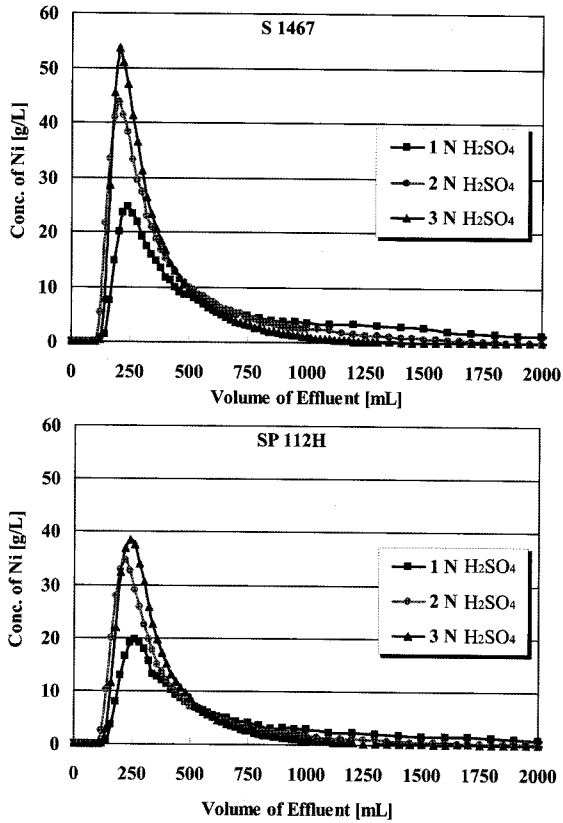


Fig. 4. Regeneration curve of S 1467 and SP 112H during the regeneration with various concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

type 수지보다 넓은 비표면적을 가지고 있어 높은 교환용량을 나타낸다.<sup>8)</sup> 같은 gel-type 수지이지만 S 1467 수지가 S 100H수지보다 높은 교환용량 및 재생능을 보였다. 이후 실험에서는 macroporous-type 수지와 gel-type 수지를 비교하기 위하여 S 1467수지와 SP 112H수지를 이용하여 재생제의 농도를 변화시켜가며 재생 실험을 진행하였다.

3.1.3. 재생실험

재생제가 1, 2, 3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 변할 때 S 1467과 SP 112H 수지의 재생곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

10 및 20 g Ni/L 용액의 교환실험과 재생실험 결과를 볼 때, gel-type 수지인 S 1467의 교환용량과 재생능이 macroporous-type 수지인 SP 112H보다 높게 나타났다. 이는 gel-type 수지와 macroporous-type 수지의 구조적 차이에 의한 것이며, gel-type 수지는 macroporous-type 수지보다 넓은 비표면적을 가지고 있어 높은 교환용량 및 재생능을 보이지만, macroporous-type 수지보다 그 화학적 안정성이 낮아 강한 산성 용액에서 수지가 파괴되는 현상이 나타난다.<sup>9)</sup>

일반적으로 macroporous-type 수지는 gel-type 수지에 비해 안정성이 더 높아 산화에 대한 저항이 더 큰 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 연구에 사용한 니켈 도금액은 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 완충 용액으로 pH는 4~6 범위이다. 이 정도의 pH 범위에서는 gel-type 수지의 변형이나 산화가 거의 없을 것으로 사료되어 gel-type 강산성 이온교환수지인 S 1467을 선정하여

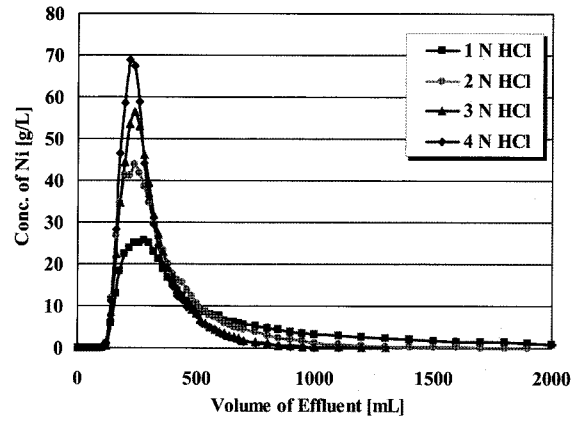


Fig. 5. Regeneration curve of S 1467 during the regeneration with various concentration of HCl.

Table 3. Result of regeneration experiments

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			HCl			
	1 N	2 N	3 N	1 N	2 N	3 N	4 N
Max. Concentration [g Ni/L]	24.7	43.73	53.7	25.5	47.7	56.4	69.0
Regeneration Ratio [%]	88.4	88.3	88.3	87.6	89.1	90.5	90.9

이후 재생제의 농도변화에 따른 재생특성변화를 알아보고, 최적의 재생제 종류 및 그 농도를 알아보려고 하였다.

강산성 양이온 교환수지의 재생제로는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HCl이 사용된다. 재생제 종류에 따른 영향을 알아보기 위하여 S 1467 수지만을 사용하여 1, 2, 3, 4 N HCl을 재생제로 사용한 재생실험 결과를 Fig. 5에, 재생시 최고농도 및 재생율을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

실험결과 재생제의 농도가 높을수록 재생시 최고농도 및 재생율이 높게 나타났다. 또한, 재생제 농도가 낮을 경우, 재생곡선이 길어져 재생제의 소모량이 많아지게 되어 비효율적일 수 있다. 4 N HCl을 재생제로 사용한 경우 가장 높은 최고농도 및 재생율을 얻었으며, 같은 농도의 재생제를 사용하였을 때 HCl을 사용하는 경우 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하는 경우보다 약간 높은 재생율을 나타내었다.

이상의 실험결과 S 1467 수지를 최적의 수지로 선정하고, 4 N HCl을 재생제로 사용하여 scale-up 실험을 진행한 다음 교환용량, 재생율 등을 측정하였으며, 이온교환과 재생공정의 물질수지식을 수립하였다.

3.2. 전기투석 실험

3.2.1. 한계전류밀도 측정

일정한 전해질농도에서 전류밀도가 증가하게 되면 막 표면에서의 전해질 농도가 감소하게 되고 결국 0이 되는데, 이때의 전류밀도를 한계전류밀도라 한다.<sup>10)</sup> 한계전류밀도 이상의 전류밀도에서 전기투석 공정을 운전할 경우 전압상승을 유발시켜 물 분해 스케일생성 등의 문제가 발생한다.

한계전류밀도를 측정하기 위하여 낮은 전류에서부터 시작

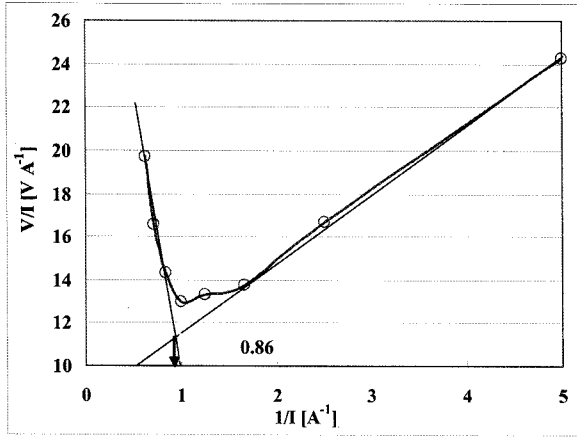


Fig. 6. Determination of limiting current density.

하여 전류를 조금씩 높여가며, 해당 전류에서 전압이 안정되도록 일정시간 운전한 후 전압을 측정하였다. 한계전류밀도는 I-V curve 및 1/I - V/I curve를 이용하여 측정할 수 있다.<sup>11,12)</sup> 본 연구에서는 1/I - V/I curve를 이용하여 한계전류밀도를 구하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

한계전류밀도는 1/I - V/I curve에서 변곡점의 위치에 해당한다. 본 실험 결과에서는 변곡점의 위치를 찾기 위한 방법으로 곡선에 두 개의 접선을 그리고 그 접선들의 교점에서 x축에 수선을 그리고, 그때의 전류를 읽어 한계전류밀도를 계산하였으며, 그 값은 290 A/m<sup>2</sup>이었다.

3.2.2. 전류밀도 변화에 따른 전기투석 결과

전류밀도를 50, 150, 250 A/m<sup>2</sup>으로 한계전류밀도보다 낮은 범위에서 변화시켜가며 전기투석 실험을 진행하였다. 농축액 및 희석액은 10 g Ni/L 용액을 사용하였으며, 전극액은 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 시간이 경과함에 따라 희석 및 농축이 진행되는 것을 확인하였으며 농축 및 희석효율은 다음 식에 의하여 계산할 수 있다.

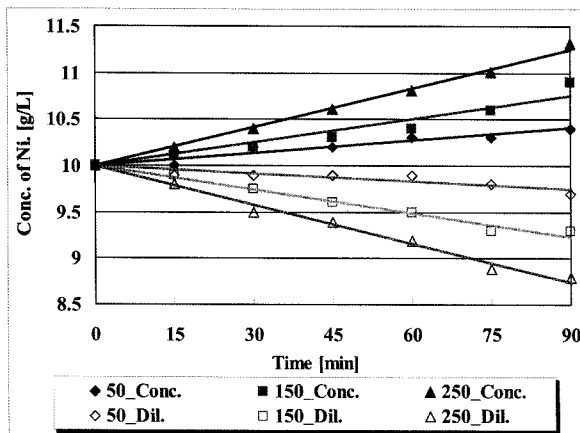


Fig. 7. Variation of Ni concentration during the electro dialysis with various current densities.

$$\eta [\%] = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \tag{4}$$

여기서,  $\eta$  : 농축 및 희석효율 [%]  
 $C_0$  : 초기 농축조 및 희석조 농도  
 $C_e$  : 최종 농축조 및 희석조 농도

식 (4)에 의한 희석 및 농축효율의 계산결과를 Table 4에 나타내었다.

한계전류밀도보다 낮은 전류밀도를 적용하여 운전하였지만, 운전한 전류밀도 중 가장 높은 250 A/m<sup>2</sup>에서는 스케일이 형성되었으며, 스케일이 형성된 위치는 (-)극에 가까운 농축실의 양이온 교환막이다. 스케일이 형성된 원인은 희석실에서 농축실로 이동한 니켈과 물 분해에 의해 형성된 수산화이온이 결합하여 형성된 수산화니켈이 침착된 것으로 사료된다.

3.2.3. 전극액 농도변화에 따른 전기투석 결과

전류밀도를 250 A/m<sup>2</sup>으로 고정하고 전극액 농도를 변화시켜가며 이것이 스케일 형성 및 전기투석 효율에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 진행하였다.

실험결과, 전극액 농도의 변화에 따른 희석 및 농축효율은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 전극액 농도가 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>인 경우 희석조의 농도는 다른 두 경우와 유사한 결과를 나타내었지만, 농축액의 경우는 다른 두 경우보다 조금 낮은 결과를 나타내었다. 실험종료 후 이온교환막을 관찰한 결과 전극액 농도가 1N, 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>인 경우에는 스케일 형상이 관찰되지 않았으며, 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>인 경우에만 이온교환막에 스케일이 발생하였다. 전극액의 농도가 높아짐으로써 전기투석 효율에는 큰 영향을 미치지 않았지만, 전류흐름을 원활하게 하여 불 분해 및 스케일 현상과 같은 문제를 방지하는 것으로 사료된다.

3.2.4. 전극액 유량변화에 따른 전기투석 결과

지금까지의 실험결과를 바탕으로 전류밀도를 250 A/m<sup>2</sup>로 고정하고, 희석조 및 농축조 용액으로 10 g Ni/L, 전극액으로 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하고, 전극액 유량을 10, 20, 30 mL/min으로 변화시켜가며 전기투석 실험을 진행하였다. 이 때, 농축액 및 희석액 유량은 20 mL/min이었다.

Table 4. Concentration and dilution efficiency according to current density

Current Density [A/m <sup>2</sup> ]	Concentration Efficiency [%]	Dilution Efficiency [%]	Formation of Scale
50	4.04	3.03	X
150	9.00	7.07	X
250	9.80	11.11	O

실험결과, 전극액 유량이 높아질수록 회석 및 농축효율이 약간씩 높아졌으며, 운전조건에서 스케일은 형성되지 않았다. 운전조건 변화 범위내에서 전극액 유량이 높아질수록 운전 마지막에 측정된 전압이 낮게 측정되었는데, 이는 높은 유량에서 전해질 공급이 더 원활해져 용액의 저항이 낮아지기 때문인 것으로 사료된다. 즉 전해질의 유속증가로 인해 막 표면의 층류경계층(laminar boundary layer)의 두께가 감소하여 농도분극 현상이 줄어들기 때문이다.

**3.2.5. 농축액 유량변화에 따른 전기투석 결과**

회석액 및 전극액의 유량을 20 mL/min으로 고정하고, 농축액 유량을 10, 20, 30 mL/min으로 변화시켜가며 전기투석 실험을 진행하였다. 운전기간 중 스케일은 형성되지 않았으며, 농축액 유량이 높아질수록 조금씩 높은 농축효율을 보였다. 전극액 및 농축액 농도를 변화시켰을 때, 회석 및 농축 효율과 전류효율을 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다.

실험조건 범위에서 전극액과 농축액의 유량이 높아질수록 전류흐름이 원활해져 전류효율이 높아지는 것으로 사료된다.

위 두 실험결과(3.2.4와 3.2.5실험)에 따라 전극액 및 농축액 유량을 30 mL/min, 회석액 유량을 20 mL/min으로 하여 scale-up 실험을 진행하였다.

**3.3. Scale-up 실험결과**

**3.3.1. 이온교환실험**

이온교환 실험결과 우수한 교환용량과 재생능을 보인 S 1467 수지를 선정하고, 재생제로는 4 N HCl을 선택하여 scale-up 실험을 진행하였다. 실험에 사용한 수지량은 500 mL였으며 각 운전단계에서의 니켈농도 측정결과를 Table 6에 나타내었다.

실험결과 니켈 교환용량은 1.88 eq/L resin(55.52 g Ni/500 mL resin)이며, 재생된 니켈량은 104.08 g Ni/L resin이며, 재생율은 93.7%이다.

재생곡선의 특성을 살펴보면, 재생초기에 재생의 대부분이 일어나며, 재생공정이 지속될수록 재생되는 니켈의 양이 점점 줄어들어 재생이 완결된다. 이러한 특수성으로 인하여 니켈을 회수할 때 초기 고농도 부분(stage 1)을 회수하고, 이후 부분(stage 2)은 따로 보관함으로써 재생제 소요량을 감소시킬 수 있다.<sup>13)</sup>

**Table 5.** Concentration, dilution and current efficiency according to the flow rate of electrode rinse solution and concentrate

		Concentration Efficiency [%]	Dilution Efficiency [%]	Current Efficiency [%]
Flow Rate of Electrode Rinse Solution [mL/min]	10	10.10	11.11	33.82
	20	11.11	13.13	39.97
	30	13.13	15.15	46.12
Flow Rate of Concentrate [mL/min]	10	9.09	12.12	36.89
	20	11.11	13.13	39.97
	30	13.27	13.27	40.38

**Table 6.** Result of scale-up ion exchange experiment

Step	Conc. of Ni [g Ni/L]	Volume [mL]	Mass of Ni [g]
Raw	9.88	4000	39.52
Treated Solution	2.45	4500	11.03
1st Rinse	0.73	1000	0.73
Regeneration Stage 1	31.40	700	21.98
Regeneration Stage 2	2.64	1500	3.96
2nd Rinse	0.06	1250	0.08

**Table 7.** Concentration, dilution and current efficiency according to the number of cell pair

Number of cell pair	Concentration Efficiency [%]	Dilution Efficiency [%]	Current Efficiency [%]
1	14	15	42.6
2	28	28	42.6

원액으로 10, 20 g Ni/L 용액을, 재생제로 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용한 앞선 이온교환 실험에서보다 교환용량은 낮게, 재생율은 높게 나타났다. 이온교환 실험에서는 파과곡선 자료를 통해 계산된 결과로 교환된 니켈량에 압출액 부피가 포함되어 실제보다 많은 니켈이 교환된 것과 같은 효과를 나타내기 때문이다.

**3.3.2. 전기투석실험**

전기투석 실험결과에서 가장 좋은 효율을 보인 운전조건은 전류밀도 250 A/m<sup>2</sup>, 전극액 농도 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 전극액 및 농축액 유량 30 mL/min, 회석액 유량 20 mL/min이었다. Scale-up 실험에서는 이 운전조건을 적용하고, 양이온 교환막 및 음이온 교환막 각 2장씩을 사용한 경우와 각 3장씩을 사용하여 cell pair 수를 2배<sup>14)</sup>로 늘린 경우의 전기투석 실험을 진행하였다. 실험 과정에서 스케일 현상은 발생하지 않았으며, cell pair의 수에 따른 회석 및 농축효율, 전류효율을 Table 7에 나타내었다.

Cell pair 수가 증가함으로 인하여 회석실이 2개로 늘어나면서 약 2배에 가까운 회석 및 농축효율을 보였다. 하지만, cell pair의 수가 3, 4, 혹은 그 이상으로 증가하더라도 전극간 거리, 용액의 저항, 전류효율 등이 증가 또는 감소하여 회석 및 농축 효율이 선형적으로 증가하지는 않을 것으로 생각된다. 다만, 니켈이온이 투과하는 막의 면적이 늘어남으로 인하여 반응시간이 단축되고, 보다 높은 농축 및 회석효율을 얻을 수 있을 것이다.

**4. 결론**

니켈 용액을 대상으로 이온교환과 전기투석 실험을 진행하여, 니켈의 회수에 적합한 이온교환수지를 결정하고, 전기투석 운전조건을 도출하였다.

1) 10 g Ni/L 및 20 g Ni/L 용액을 대상으로 한 이온교환 실험결과 강산성 양이온 교환수지중 gel-type 이온교환수지의 교환용량이 크게 나타났으며, 재생율도 높게 나타났다. 실험에 적용한 니켈용액의 pH는 4~6으로 약한 산성의 범위이므로, macroporous-type 수지보다 산화에 대한 내성이 약하지만, 교환용량이 우수한 gel-type 수지인 S 1467 수지의 적용이 가능하다고 판단하였다.

재생제의 종류와 농도를 변화시킨 재생 실험에서 높은 재생제 농도를 사용할 경우 니켈의 재생반응 속도가 빨라져 높은 니켈이온농도를 얻을 수 있었으며, 같은 농도의 재생제를 사용할 경우, 염산이 황산보다 높은 재생농도 및 재생율을 나타내었다.

2) 전기투석 실험결과 한계전류밀도 미만의 전류에서 전류밀도가 증가할수록 높은 농축 및 회석효율을 보였다. 전극액의 농도변화 실험에서 전극액 농도는 회석 및 농축효율에 미치는 영향은 거의 없지만, 스케일 현상을 방지하는 효과가 있었다. 전극액 및 농축액 유량변화 실험에서 유량이 증가할수록 약간 높은 농축 및 회석효율을 보였다.

3) 이온교환 scale-up 실험결과 S 1467 수지의 교환용량은 1.88 eq/L resin, 재생된 니켈량은 104.08 g Ni/L resin이며, 4 N HCl을 재생제로 사용한 결과 재생율은 93.7%이다.

4) 전기투석 scale-up 실험은 전기투석 실험결과 얻어진 운전조건과 동일한 운전조건에서 양이온 교환막과 음이온 교환막 각 2장 및 3장씩을 사용하여 cell pair 수에 따른 전기투석 효율을 비교하였다. 실험결과 cell pair가 하나 더 늘어나면서 2배의 회석 및 농축효율을 보였으며, 전류효율은 동일하였다. Cell pair가 3개, 4개로 늘어난다 하더라도 전극간 거리, 용액의 저항, 전류효율 등이 변하여 농축 및 회석효율은 3배, 4배로 늘어나지는 않을 것이나 cell pair의 수를 늘려감으로 인하여 니켈이온이 이동하는 막면적이 증가하여 반응시간이 단축될 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 산업자원부가 지원하는 인하대학교 서해연안 환경연구센터의 2004년도 지원에 의한 것입니다.

## 참고문헌

1. Mulder, M., The Use of Membrane Process in Environmental Problems in Membrane Process in Separation and

- Purification, Kluwer Academic Publisher, pp. 299(1993).
2. Salmon, J. E. and Hale, D. K., Ion Exchange a Laboratory Manual, Academic Press, Inc., New York, pp. 1~13(1959).
3. Koivula, R., Lehto, J., Pajo, L., Gale, T., and Leinonen, H., "Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers," *Hydrometallurgy*, **56**(1), 93~108 (2000).
4. 윤재홍, 김현수, 임실목, 손명숙, 이상을, 표면공학, VISION 21, 서울, pp. 455~472(2001).
5. Martell, A. E. and Smith, R. M., Critical Stability Constants 1, Plenum Press, New York, pp. 135(1974).
6. 안주현, 김복련, 서양곤, "킬레이트 수지에 의한 폴리브렌과 텅스텐의 흡착특성", *한국공업화학회지*, **11**(2), 232~238(2000).
7. Ben Sik Ali, M., Hamrouni, B., Bouguecha, S., and Dhahbi, M., "Silica removal using ion-exchange resins," *Desalination*, **167**(15), 273~279(2004).
8. Bolto, B. A. and Pawlowski, L., Wastewater Treatment by Ion-Exchange, London E. & F. N. SPON. New York, pp. 1~12, 154~156(1987).
9. 심주현, 금속표면처리 산업에서의 고농도 질산 에칭폐액의 재활용에 관한 연구, 인하대학교 대학원 석사학위논문(2003).
10. Sata, T., Ion Exchange Membranes, The Royal Society of Chemistry, New York, pp. 221(2004).
11. Ramon, V. P. and JoseA, I. M., "Current-Voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents," *Desalination*, **141**(1), 23~37(2001).
12. Li, C. L., Zhao, H. X., Tsuru, T., Zhou, D., and Matumura, M., "Recovery of spent electroless nickel plating bath by electrodialysis," *Journal of Membrane Science*, **157**(2), 241~249(1999).
13. 심주현, 서형준, 조계민, 심진기, "이온교환공정과 전기분해공정을 이용한 고농도 질산에칭폐액의 재활용에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **26**(6), 675~681(2004).
14. Thang, V. H., Koschuh, W., Kulbe, K. D., Kromus, S., Krottscheck, C., and Novalin, S., "Desalination of high salt content mixture by two-stage electrodialysis as the first step of separating valuable substances from grass silage," *Desalination*, **162**(10), 340~353(2004).