

비철제련 폐석고의 재처리를 통한 유용성분 회수 및 감량연구

LG-Nikko 동제련(주) 이 민재 차장, 주은복 과장, 이 용호 과장

I. 서론

국내에서 생산되는 비철금속은 동, 아연, 납 등을 들 수 있으며, 이들 금속 제조의 원료로는 대부분 황화광석을 사용하기에 제조 공정에서 중금속을 함유한 산성폐수가 발생한다. 대표적인 비철금속 생산업체인 LG-Nikko 동제련과 고려아연에서는 산성폐수의 처리 방법으로 석고 중화법을 사용하고 있으며, 산성 폐수를 석고 중화법으로 처리할 경우 By-product 인 석고와 중금속을 함유한 무기성 오니인 폐석고가 발생한다.

이러한 폐석고는 안정화만 된다면 부패, 분해, 용출등에 의한 2차적 환경오염이 경미하므로 선진 외국에서는 저비용 처리와함께 재활용 하고 있다. 또한, 폐석고는 회수 가능한 유용성분을 함유하고 있으며, 이를 저비용으로 회수 가능하다면 경제성 있는 재처리가 가능하며, 환경오염의 범위도 축소될수 있다. 특히 일본의 경우에는 자체 처리기술을 개발하여 회수 가능한 자원은 회수하고 최종적인 폐기물의 양은 극소화하는 기술을 개발/활용하고 있다. 그 일례로, 일본 Saganoseki 동제련소의 경우 중금속 제거 및 안정화 기술을 개발후 세정폐수 처리공정에 적용하여 발생하는 폐기물을 최소화/안정화하고 나머지는 자체 Recycling 하는 방안을 실현하고 있다.

국내 실정에 적합한 경제적인 감량 및 재활용 기반을 구축하기 위해서는

- 비철제련 세정폐수의 적정처리 기술 (슬러지 감량 기술)
- 기 발생되어 적치된 폐석고 슬러지의 재처리를 통한 유기물질 회수기술
- 재처리후의 슬러지를 재활용 가능한 건축/토목재료의 활용기술등의 개발이 요구된다.

따라서 상기의 연구과제들을 청정생산기술개발의 목표로 삼고, 첫단계로 추진되어 LG-Nikko 동제련 세정폐수 처리공정에 기술을 적용중인 비철제련 폐석고의 재처리를 통한 유용성분 회수에 대한 연구내용을 소개코자 한다.

II. 실험 및 결과

1.Process 개요

<그림1>은 폐석고 재처리 Process이며, 크게 산세, 유화, 1차중화, 2차중화 공정으로 분류된다. 이중 산세,유화 공정은 폐석고의 재처리 및 유용성분 회수를 목적으로 개발된 신규공정이며, 1,2차 중화공정은 기존 세정폐수 처리공정이다.

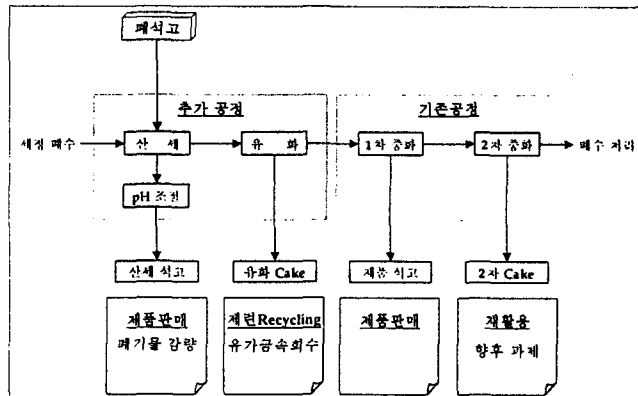


그림1. 폐석고 재처리 Process

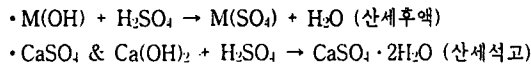
[연락처] 울산광역시 울주군 온산읍 대정리 70번지 LG-Nikko 동제련 (주) 화성연구팀 주은복 과장

Tel 052)231-0162, Fax 052)231-0108, E-mail ebjoo@lgnikko.com

2.단위공정 실험 및 결과

1) 산세공정

산세공정은 폐석고 슬러지중의 중금속을 세정폐수로 산세, 제거한 후 석고성분을 회수하기 위한 공정이다. 즉 세정폐수는 H₂SO₄가 약 10~20% 용해되어있는 약산으로서 다음과 같은 반응에 의거하여 CaSO₄ 및 Ca(OH)₂가 주 성분인 폐석고는 석고성분과 산세후액으로 분리된다.



반응시간 및 교반속도에 따른 반응효율 변화를 관찰하기 위하여 산세후액의 산농도변화를 측정하였다. 즉 산세후액의 산농도가 낮아질수록 산세반응이 보다 많이 일어남을 의미하는 것이므로 이를 이용하여 산세반응 효율을 관찰할 수 있고, 이에대한 결과는 <그림2>, <그림3>과 같다.

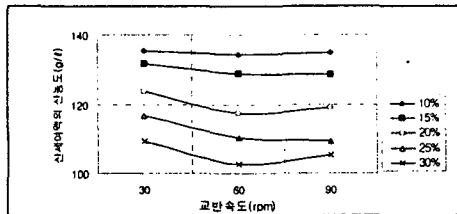


그림2. 교반속도에 따른 산농도 변화

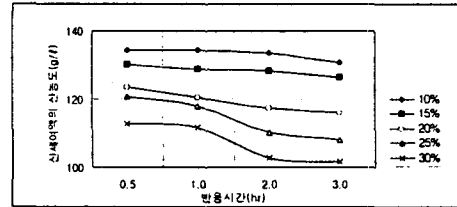


그림3. 반응시간에 따른 산농도 변화

이로부터 최적 산세 반응시간 및 교반속도는 <표1>, <표2>와 같이 판단할 수 있었다.

투입율	반응시간 Test 결과	최적반응시간
10%	• 1시간 미만 : SO ₂ 탈기 불충분	1시간
15%	• 1시간 초과 : 효율상승 저조	
20%	• 2시간 미만 : 효율 저조	2시간
25%	• 2시간 초과 : 효율상승 저조	
30%	• 2시간 초과 : 효율상승 저조	

표1. 최적 반응시간

투입율	교반속도 Test 결과	최적교반속도
10%	• 30rpm 미만 : 폐석고 침강	30rpm
15%	• 30rpm 초과 : 효율상승 저조	
20%	• 60rpm 미만 : 폐석고 침강	60rpm
25%	• 60rpm 초과 : 효율상승 저조	
30%	• 60rpm 초과 : 효율상승 저조	

표2. 최적 교반속도

최적 반응시간 및 교반속도를 적용하고 폐석고 투입율을 30%로 하였을 때 산세후 발생하는 산세석고의 품질은 <표3>과 같다.

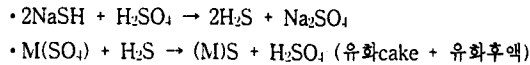
(단위:%)

항 목	CaO	SO ₃	Cu	Fe	질합수분	유리수분	결정Size
공업용석고 요구 수준	<40	>38			>16	<10	
폐석고	23.11	34.71	1.34	1.13		70.00	<10 μ m
산세석고	28.80	44.10	0.08	0.12	19.99	9.14	20~150 μ m

표3. 산세석고 품질

2) 유화공정

유화공정은 산세후액중의 유가금속을 회수함으로써 최종 폐기물 발생량을 현저히 감소시키는 동시에 제품석고의 품질을 향상시키기 위한 공정이다. 산세후액에 NaSH용액을 주입하여 다음과 같은 반응에 의하여 중금속은 유화 슬러지로 제거되며, 중금속이 제거된 유화후액은 1차 중화공정으로 보내지게 된다.



반응시간 및 교반속도에 따른 반응효율 변화를 관찰하기 위하여 유화여액중의 Cu, As 농도 변화를 측정하였으며, 이는 <그림4>, <그림5>와 같다.

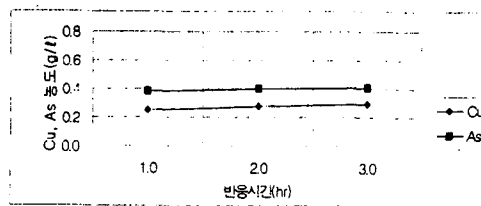


그림4. 반응시간에 따른 제거효율
(NaSH 2.0당량, 교반속도 60rpm)

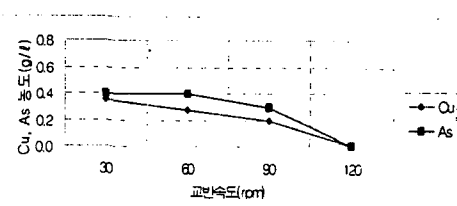


그림5. 교반속도에 따른 제거율
(NaSH 2.0당량, 반응 1시간)

이로부터 유화반응은 반응시간보다는 교반속도에 의한 영향이 크다는 것을 알 수 있었으며, 최적의 반응조건은 반응시간은 1시간, 교반속도는 120 rpm, NaSH는 Cu, As 반응 당량의 2.0배 인 것으로 나타났고, 이러한 조건일 경우 Cu, As 는 액중에서 90% 이상이 제거되었다.

3) 연속 Process test 및 산세 Pilot test

LG-Nikko 동제련의 세정폐수 처리공정에 본 Process를 적용하여 기 적치된 폐석고를 처리하는 것을 목표로 상기의 단위공정 Test를 근거로 연속 Process test 장치를 설계/설치하였다. 연속 Process 장치는 아크릴 반응용기와 Agitator, Roller pump 및 pH Controller로 구성하였고, 상용 Plant의 1/10,000 Size로 <그림6>과 같이 설치하였다. 연속 Process test 장치에서는 전체적인 물량 Balance 및 품질의 변화를 Test 하였다.

산세 Pilot test 설비는 상용 Plant 의 1/50 크기로 산세공정의 Test 설비만 <그림7>과 같이 설치하여 산세공정의 Scale-up된 Test를 수행하였고, 그 결과로 산세석고의 품질 확인 및 원심분리기를 이용한 탈수가 가능함을 알 수 있었다.



그림6. 연속 Process test 장치

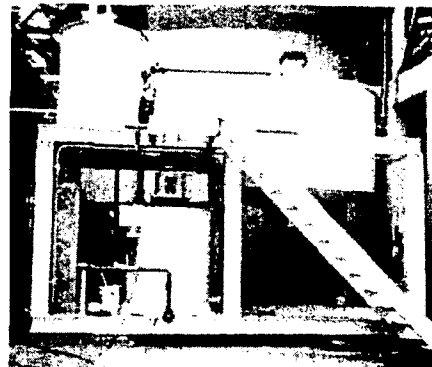


그림7. 산세 Pilot test 설비

4) 물량 Balance

연속 Process test 장치 및 산세 Pilot 설비에서 파악된 물량 Balance는 <그림8>과 같으며, 이를 바탕으로 비용을 계산하면 폐기물 위탁처리 비용의 50% 수준에서 재처리가 가능하며, 현재 LG-Nikko 동제련 세정폐수 처리공장에 본 연구결과를 적용한 상용 Plant를 설치중이다.

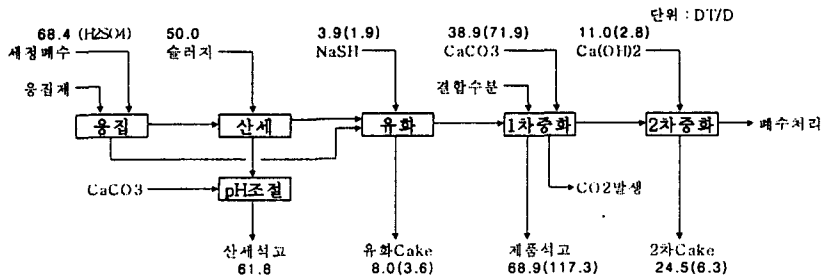


그림8. 물량 Balance 변화

III. 결론

본 연구는 비철제련 업종에서 발생하는 세정폐수 슬러지(폐석고)를 Recycle 하여 유용성분은 회수하고 최종 불순물은 감량시키는 기술을 개발하기위한 검토와 Unit-Test/연속 Process test/산세 Pilot test로 진행되었는데, 최적조건에서의 슬러지내 중금속 제거율은 85%를 상회하였고 슬러지내 석고 회수율은 94% 수준이었으며, 경제성 평가결과 위탁처리 비용의 절반 수준에서 재처리가 가능하였다. LG-Nikko 동제련에 설치중인 상용 Plant의 현장적용이 성공적으로 완수되면, 관련업체와 공통기술을 공유할 계획이다.

본 연구의 일부는 산업자원부의 청정생산기술개발 자금으로 진행되었으며, 이에 감사드립니다.