

특집 · 공해대책
< 總 說 >

도금세척액으로 부터의 금속회수

윤 재 한*

1. 서 론

산업의 발달에 의해 나날이 늘어만 가는 폐수는 심각한 공해 문제를 야기시키고 있다. 폐수 중의 여러 중금속이온 및 청화이온은 하수나 강물에 농축되어 생태계의 균형을 파괴하며, 간접적으로 인체 내에 주입 농축되어 새로운 공해병들을 일으키기에 이르렀다. 이에 따라 폐수에 대한 여러 중금속이온 및 청화이온의 농도를 규정하는 공해방지법이 점점 강화될 수 밖에 없다.

보통은 폐수를 석회석, 수산화칼슘, 염화칼슘, 전분등으로 중화시켜 중금속이온을 염으로 침전시킨 후, 중금속이온과 청화이온의 농도가 낮아진 용액을 하수나 강물로 내보내는 것이 일반적으로 행해지는 폐수처리다. 이 방법은 중금속염이 농축된 슬러지(고상폐기물)를 수거하여 중금속이 누출되지 않도록 처리하려면 많은 비용이 든다는 문제점이 있다. 이에 대해 폐수에서 중금속이온을 회수하면, 고가의 유가금속을 얻으며, 또한 방출하는 폐수 중의 해로운 중금속이온을 제거함으로써 공해 방지의 효과까지 거둘 수 있다. 그리고, 처리된 폐수를 재사용할 수도 있어, 공업 용수의 절약도 기대할 수 있다.

폐수의 재처리는 중금속이온의 농도가 일정수준 이상에서 계속 유지되어야 경제성을 갖는다. 도금 후 피도금체에 묻어 나오는 도금액을 닦아내는 세척액은 이러한 조건을 갖추고 있다. 이 세척액으로부터 중금속을 회수하는

방법은 이온 교환 수지법, 전기 투석법, 가역 투과막법, 폐수 혼합법, 전기 분해법, 응축법, 용매 추출법 등이 있다.

2. 세척액에 의한 금속 손실 및 회수

세척할때 세척수에 들어가는 중금속이온양은 피도금체의 표면적, 형태, 용액막의 두께, 세척 속도 및 횟수 등에 따라 변화한다. 특히 세척 속도와 횟수는 큰 영향을 미친다. 위의 여러 요인에 의한 영향을 정량적으로 연구하여 수식화하려는 시도가 있었지만, (1,2,3) 이런 수식화된 결과는 개략적인 정보만 제공할 뿐이다.

실제 작업 조건과 실험 조건의 차이에 의한 결과는 1~50 배 정도의 변화를 보이고 있다.(4) 따라서 실제 작업으로 폐수 처리를 시행할 때는 현장에서의 자료를 토대로 고찰해야 할 것이다. 이때 작업 공정 중에 묻어나오는 중금속이온의 양을 간단하게 구하는 방법을 소개하면 다음과 같다.

몇시간의 정상 작업을 실시할 때 중금속이온이 함유되어 있지 않은 맑은 물로 1차 세척을 한다. 이 1차 세척액의 중금속이온 농도를 화학 분석에 의해 구한다. 단 이때 2차 세척액 속으로 중금속이온이 많이 묻어나가기 전에 분석을 해야 한다. 이러한 화학 분석을 몇 차례 시행하여 세척액에 묻어나가는 중금속이온의 양을 계산할 수 있다.(4)

도금작업이 정상적으로 시행될 때는 보통 양극효율이 음극효율보다 6~7% 정도 크므로,

* 서울대학교 공과대학 금속공학과 대학원생

이러한 정도의 유가금속이 계속 세척액 속으로 묻어나간다고 볼 수 있다. 따라서 세척액에서 금속을 회수할 때에는 도금조에 투입된 양의 6~7%를 회수할 수 있도록 계획하는 것이 경제적으로 가장 유리할 것이다.

한편 여과기를 청소하기 위해 역류를 보낼 때 나오는 역세척 용액과, 슬러지에도 앞의 세척액과 같은 정도의 유가 금속이 함유되어 있다. 금속회수를 목표로 폐수처리를 할 때, 이 역세척 용액과 슬러지에 함유된 유가금속량을 무시한다면, 도금작업에 따르는 금속 손실량의 50%를 그대로 포기하는 결과가 되므로, 이들도 함께 회수하도록 해야만 한다.

세척액에서 금속을 회수할 때의 회수율은 작업 방식에 따라 조금씩 정도차가 있지만 대개 80~90% 정도일 때 경제적으로 가장 유리한 것으로 나타나고 있다.(4)

중금속을 회수하고 난 용액은 중금속이온 농도가 현저히 낮으므로 재순환장치를 이용하여 세척액으로 다시 사용하거나, 혹은 그대로 방류할 수 있다. 재순환장치에 의해 재사용할 경우엔, 용액의 PH를 일정하게 유지하여 과대한 고상 침전에 의한 여과막이나 투과막의 손상을 방지해야 한다. 또 팽택제, 습윤제, 전분 등 유기물 첨가제의 누적을 방지하도록 한다. 유기물의 누적을 방지하려면 도금작업 중에 정액처리(여과, 활성탄 처리, 전해 처리, 탄화물 결정화)를 빈번히 실시하면 되지만, 이때 이러한 처리에 의해 금속이온과 용액의 손실이 증가하는 사실을 고려해야 할 것이다.

중금속을 회수하고 난 용액을 그대로 방류할 때 중금속이온 농도가 규정치 이하로 떨어지지 않을 경우엔, 2중 처리를 할 수 있다. 2중 처리는 금속회수 설비를 연속 설치하여 금속회수를 2번 시행하는 것이다. Ni 도금시 나오는 세척액을 2중 전기투석에 의해 처리한 경우를 보면 약 10배 정도로 금속이온이 농축되며, 이에 따라 폐수 중의 중금속이온 농도가 현저히 저하하고 있음을 알 수 있다.(5)

3. 금속회수법

a. 이온 교환 수지

이온 교환 수지는 탄화수소계의 합성수지로 3차원적 그물 조직을 형성하여 안정하면서도 반

응성이 좋은 이온군을 만든 것이다. 산성 수지는 양이온 교환재로, 염기성 수지는 음이온 교환재로 사용되는데, 강산군 수지와 강염기군 수지는 PH에 관계없이 작용하지만, 약산군 수지는 높은 PH에서, 약염기군 수지는 낮은 PH에서만 작용한다.

세척액을 이온 교환기로 흘려 보내면 용액 중의 중금속이온만이 수지 알갱이의 반응성 부분으로 확산하여 수지 알갱이와 결합하고 유기물과 물은 그대로 통과하여 나간다. 이때 수지 알갱이의 종류에 따라 반응성이 다른 성질을 이용하여 선택적으로 이온을 회수할 수 있다. 수지 알갱이와 결합한 금속이온은 산성 재생액을 흘려 보내면 수지 알갱이에서 떨어져 산성 재생액중으로 들어간다. 이 산성 재생액 중에는 팽택제나 습윤제 등의 유기물이 누적되지 않고 중금속이온만이 농축된다. 보통은 금속 농도가 4~6 g/l 정도로 농축된다. 이 농축 용액은 증발 장치나 전기 투석 장치에 연결하여 더욱 농축시켜 금속을 회수한다. 보통 쓰이는 이온 교환기보다 훨씬 작은 이온 교환기를 이용하여, 세척액 중의 금속이온 농도를 7~8 g/l로 까지 농축했다는 보고도 있다.(6)

b. 전기 분해

모든 전해 회수에서는 기본적으로 세척액이 전기 분해 하기에 좋도록 하며, 저농도에서 높은 효율을 갖도록 해야 한다. 그리고 세척조와 전해 회수조 사이에는 연속적인 순환이 이루어지도록 해야 한다. 전해법은 금, 은, 구리, 주석, 주석과 납의 합금 등과 같이 석출전압이 낮은 금속에 가장 효율적으로 이용할 수 있다.

전해액을 양호한 상태로 유지하기 위해서는 온도를 높이거나, 산성 용액 중이라면 주기적으로 PH를 조정하며, 중성 용액에서는 중성염을 주기적으로 제거하고, 청하액의 경우엔 청화이온의 농도를 일정하게 유지하는 것이 필요하다. 전해 회수조에서는 교반 속도를 높이고, 음극 면적을 크게 해 주는 것이 유리하다. 왜냐하면 이런 조건하에서는 저전류 밀도에서 치밀한 조직을 갖는 금속석출층을 얻을 수 있고 또 음극에서 쉽게 떼어낼 수 있기 때문이다. 보통 세척액 내의 중금속이온 농도를 일정하게 유지하면서 전착에 의해 일정한 속도로 금속을 제거함을 목표로 한다. 회수 설비가 작을 경우엔 8시간의 본작업에서 방출되는 세척액을 24시간 전해하여 금

속을 회수하는 방법을 취할 수 있다.

전해 회수는 모든 회수 방식 중에서 비교적 설비비가 낮은 장점이 있고, 또한 전해에 의해 소요되는 전력비는 회수되는 유가금속의 가격에 비하면, 그 일부에 지나지 않는다. 전해시 사람의 손이 가는 것은 음극에서 석출된 금속을 떼어내어 처리하는 일 정도이므로 노임도 적게 든다. 또한 저농도 용액일지라도 농도를 일정하게 유지한다면 회수율을 99% 이상으로 유지할 수 있다. 그러나, 농도가 너무 낮을 경우엔 귀금속을 제외하고는 전해법에 의해서는 그 경제성이 나쁘다. 귀금속의 경우는 이온 교환 세멘테이션, 화학 침전 등의 2차 회수 과정을 통해 완전히 회수한다. 산재생이나 슬러지 처리는 본 작업이 끝난 후에 따로 작업을 하는 것이 좋을 것이다.

c. 전기 투석 (Electro dialysis)

전기 투석은 수용액 가운데 이온 상태로 녹아 있는 용질들을 농축하거나, 제거하는 데 격막을 이용하는 방법이다.

이온 교환 격막은 양이온이나 음이온중 어느 한 종류만이 통과하도록 만들어진 얇은 막으로 합성 수지로 보강하여 사용된다. 음이온 투과막과 양이온 투과막을 교대로 설치한 투석조의 양 끝에 직류 전원을 걸어주면, 전기적 포텐셜의 영향으로 양이온은 음극을 향해 이동하여 희석셀에서 양이온 교환 격막을 지나 농축셀로 들어간다. 농축셀의 한쪽 벽은 음이온교환 격막이므로 양이온은 더 이상 나가지 못하고 농축셀중에 농축된다. 결과적으로 희석조에는 양이온의 양이 현저히 줄어든 상태이므로, 이 용액들은 세척액으로 재사용하거나, 탈염을 위해 재처리 한다. 농축조로 들어가는 용액은 희석조와 같은 용액이지만 그 부피가 좀 적으며 양이온의 농도는 원래 농도의 3~4배가 된다. 복수셀의 이용은 실제 통전량의 수십배의 탈이온 효과를 가능하게 한다.

전기 투석은 원래 해수를 탈염하거나, 치이즈를 만들 때 회분을 제거하는 데 많이 쓰였다. 그러나, 용액에서 용질을 농축 회수하는 용도로 그 적용 범위가 넓어져가고 있다. 농축물은 처음 들어가는 용액의 부피의 1~2% 정도의 부피를 갖게 되므로 폐기를 하거나, 재사용시 편리하다. 전기 투석에 의해 중금속이온을 농축하는 방식은 금속회수와 공해방지에 있어 이용가치가 크다. Cu나 Ni의 도금액에 대한 실험

결과를 실용화하기 위한 연구가 미국과 일본등지에서 진행되고 있다고 한다. (7,8) 미국의 **Rison Manufacturing Co**에서 행한 실험에 의하면⁽⁵⁾ Ni이온의 농도가 0.24~1.10 g/l 인 세척액을 8~15 mA/cm²의 저전류 밀도로 전기 투석하여 70~100 g/l Ni의 고농도 농축액을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 이처럼 전기 투석에 의하면 저농도의 세척액도 100~300배까지 농축을 할 수 있으며, 이렇게 농축된 용액은 도금액으로 다시 사용할 수 있다. 전기 투석은 2중으로 설치하여 작업을 할 수도 있다. 2중 전기 투석의 경우를 보면⁽⁵⁾ 1차 투석조에는 5.7 g/l Ni, 2차 투석조에는 0.37 g/l Ni의 농도를 갖는 세척액을 주입할 때 1차 투석조에서는 61 g/l Ni의 고농축액을 2차 투석조에서는 44 g/l Ni의 고농축액을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 이때 1차, 2차 세척조에서 방류되는 용액의 금속이온 농도는 각기 1.0 g/l Ni, 0.1 g/l Ni로 나타나고 있다. 최근에는 청화동 도금시의 세척액을 전기 투석 처리로 도금시 첨가하는 화학 약품을 회수하고, 유독성분을 제거하는 연구도 보고되고 있다.⁽⁹⁾

d. 가역 투과막 (Reverse Osmosis)

R.O. 법은 세척액의 농도가 아주 낮을 때 유리하다.

격막 중에 분자 크기 정도의 직경을 갖는 구멍이 있을 때, 높은 압력을 세척액에 가하면 물 분자는 이 구멍으로 통과하지만 금속이온은 수화 상태로 그 크기가 커져 있으므로 구멍으로 통과할 수 없을 것이다. 따라서 격막의 한쪽에는 금속이온이 그대로 재사용이 가능한 화학 구조를 유지하면서 농축되며, 다른 한쪽에서는 비교적 순수한 물이 나오게되어 이는 세척액으로 다시 사용하거나, 그대로 방류할 수 있다

이 방법은 화학 반응을 일으키기 위해 첨가제를 사용할 필요가 없고, 금속 이온과 용매를 분리할 때 상변태가 수반되지 않으므로 에너지 소비가 거의 없다. 그외에도 설비비가 낮고, 공간 점유율이 낮고, 또 노임이 적게드는 이점이 있다.

R.O. 법의 문제점은 Ni 도금 세척액을 제외한 모든 세척액에서는 PH와 산화성 물질의 영향을 받는다는 것이다. 일반적으로 R.O.

법에서는 PH 범위가 2.5~11 사이가 된다. 농축이 진행하면 PH는 이 범위를 벗어나게 되어 격막이 급격히 손상된다. 따라서 격막 재질의 선택이 가장 중요한 문제다. 최근에 여러 가지 합성 수지의 개발 및 그 가공법이 연구되고 있으나 아직 실용화하기엔 문제점이 많다. PBI의 경우를 보면 600 Psig, PH 2.9. ± 0.1의 조건에서 200 ppm의 크롬산을 통과시키면 처음엔 62~65%의 농축 효과를 보이지만 3일 정도 지나면 그 농축 효과가 10% 정도로 급격히 저하한다.(10)

앞으로 실용화가 기대되는 재료로는 PA-300 PBIL, NS-100 등이 있다.(11)

e. 폐수 혼합법

여러 산성 폐수와 알칼리성 청화액을 혼합하여 중화시켜 금속을 청화염이나 수산화물로 침전시키고, 청화이온을 제거하는 방법이 연구되고 있다.(12) 이 방법은 Cd, Zn, Cr, Cu, Ni 등의 이온을 함유하는 폐수에서 성공적으로 이용될 수 있을 것이다. 이 방법은 두 폐수의 혼합만으로 작업이 이루어 지므로 그 비용이 적게 들고, 또 고가의 유가금속을 회수하고, 회수 과정이 단순하므로 경제적으로 매우 유리하다. 그리고, 이때 방출되는 용액은 중금속이온 및 청화이온의 농도가 아주 낮아지므로 공해 방지로도 효율적인 방법이다.

예로써, 피도금체를 질산으로 세척한 산성 세척액을 청화용액에 첨가하는 경우를 살펴보면 다음과 같다. 농도가 49g/l Cu, 190g/l Ni인 산성 용액을 90g/l CN인 청화 용액에 서서히 주입하면서 저어주면, PH 7.5에 가까워짐에 따라 금속이온 농도 및 자유 청화이온 농도가 현저하게 저하하여 PH 7.5에서는 자유 청화이온 농도는 0.03 ppm 이하가 되고, Ni 이온 농도도 1 ppm 이하가 되며, Cu 이온 농도는 0.2g/l 이하가 된다.

Zn, Cd, Ag, Cu, Ni 등의 금속이온은 PH 6~8의 범위에서 쉽게 침전이 되나, Cr 이온은 PH 6~8에서 6가 이온으로 존재하여 침전을 이루지 않고, 6가 이온이 3가 이온으로 환원될 경우에만 침전이 생긴다. 충분한 청화이온이 있으면 6가 이온을 모두 3가 이온으로 환원시켜 Cr의 회수는 완전하겠지만 청화이온이 용액 중에 남아 유해한 영향은 미친다는 문제점이 있다.

폐수 혼합법의 문제점은 유독한 HCN 가스의

발생이다. 산성 용액을 알칼리 용액에 주입하는 순서를 바꾸거나, 청화이온이 많이 함유된 폐수에 산성 폐수를 지나치게 많이 첨가하거나, 너무 급격히 주입할 때는 HCN이 급격히 발생하므로 이러한 사태가 일어나지 않도록 주의해야 한다. HCN가스의 발생을 최소화하기 위해 혼합조 위로 공기를 불어주면서 여기서 나오는 혼합기체를 NaOH 용액 속으로 기포로 뿜어주어 HCN을 NaCN의 형태로 바꾸어 도금조에서 재사용 하도록 한다. 혹은 산성 폐수를 혼합조의 밑에서부터 주입하여 밑에서 발생한 HCN을 혼합조 내에서 중화시켜 그 발생을 억제할 수도 있다.

f. 기 타

위의 여러 방법 이외에도, 폐수 중의 각 성분의 응고점의 차이에 따라 선택적으로 응고시킴으로써 금속 성분을 회수하는 방법이나, 용매 추출법 등이 가능하다.

4. 결 론

지금까지 세척액에서 금속을 회수하기 위한 여러 방법을 살펴 보았다. 각 방법은 그 나름대로의 장단점이 있다. 실제 작업에 가장 유리하게 이용할 수 있는 방법을 찾기 위해서는, 실제 작업시 얻은 자료—세척액의 금속이온 농도, 방류 폐수 중의 금속이온 농도, 청화이온 농도 등—를 토대로 그 경제성을 검토해야 한다. 즉 설비투자, 에너지소비, 운전비, 감가 상각비 등 회수에 소요되는 비용과 회수처리로 얻을 수 있는 유가금속에 의한 자본회수의 관계를 잘 살펴 보아야 한다. 설비 투자를 줄이기 위해서는 기존 설비를 최대한 이용할 수 있는 방법을 연구해야 할 것이다.

한편 금속회수 장치를 설치한 후에도 회수율에 따르는 경제성의 검토가 필요하다. 대개 회수율이 80~90% 정도일때 경제적으로 가장 유리한 것으로 나타나고 있지만, 공해규제가 강화될 경우엔 회수율이 낮더라도 반복하여 회수 작업을 할 수도 있다.

폐수를 하나의 경제성을 갖는 새로운 자원이라고 생각하여 그의 활용을 목표로 그 처리문제를 생각하는 자세가 필요할 것 같다.

(83 페이지로 계속)