

擴散透析에 의한 黃酸廢液으로부터 黃酸의 回收

鄭鎮己 · 南哲祐 · 鄭康燮 · *李在天

韓國地質資源研究院, 資源活用研究部

Recovery of H₂SO₄ from Sulfuric Acid Wastes by Diffusion Dialysis

Jinki Jeong, Chulwoo Nam, Kangsup Chung and *Jaechun Lee

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, Korea 305-350

요 약

음이온 교환막을 사용하는 확산투석법으로 폐H₂SO₄ 용액으로부터 H₂SO₄을 회수하는 연구를 수행하였다. 유속, 온도, H₂SO₄ 농도, 금속이온 등이 H₂SO₄의 회수율에 미치는 영향을 조사하였다. H₂SO₄의 회수율은 유속과 H₂SO₄ 농도가 증가함에 따라 감소하였으며 온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 물/H₂SO₄ 용액의 유속비가 높아짐에 따라 H₂SO₄의 회수율이 증가하였으나 유속비가 1 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다. Fe와 Ni의 배제율은 유속의 영향을 거의 받지 않았다. 유속을 0.26 l/hr-m²로 하여 4.5M 유리-H₂SO₄이 존재하는 폐H₂SO₄ 용액으로부터 80%의 H₂SO₄을 회수할 수 있었으며 이 때 회수산의 H₂SO₄ 농도 및 순도는 각각 4.3M, 99.8%이었다.

주제어: 확산투석, 폐H₂SO₄, 산 회수, 막

ABSTRACT

The recovery of H₂SO₄ from sulfuric acid waste was attempted by a diffusion dialysis method using an anion exchange membrane. The effect of flow rate, temperature, concentration of metal ions on the recovery rate was studied. The recovery of H₂SO₄ decreased with the concentration of H₂SO₄ and flow rate. The recovery increased with the flow rate ratio of water/H₂SO₄ solution upto 1 above which no further increase was observed. The flow rate did not affect the rejection of Fe and Ni ions. As a result, about 80% of H₂SO₄ could be recovered from sulfuric acid wastes which contains 4.5M free-H₂SO₄ at the flow rate of 0.26 l/hr-m². The concentration and purity of recovered H₂SO₄ was 4.3M and 99.8%, respectively.

Key words: Diffusion dialysis, Sulfuric acid wastes, Acid recovery, Membrane

1. 서 론

H₂SO₄은 HCl, HNO₃ 그리고 HF에 비하여 가격이 저렴하다는 장점을 갖고 있어서 금속광물의 침출, 전해, 도금 그리고 酸洗와 같은 표면처리 등 금속공업 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 금속산업의 발달과 더불어 황산의 사용량도 계속적으로 증가하고 있으며 이에 따라 필연적으로 폐산용액이 다량 발생하고 있다.¹⁻³⁾ 더

욱이 고농도의 H₂SO₄을 사용하거나 다른 산과 복합적으로 사용하는 공정이 늘어남에 따라 사용 후 발생하는 폐산으로 인하여 많은 문제점들을 야기하고 있다. 폐산은 산 자체가 주요 수질 오염원으로 작용할 뿐만 아니라 그 속에 함유된 다양한 중금속들로 인한 환경오염도 심각한 수준이다.

폐산용액의 처리방법은 대략적으로 냉각법, 증발농축법, 증류법, 열분해법, 용매추출법 그리고 막분리법 등이 있다.⁴⁻¹⁰⁾ 위의 방법들 중에서 막분리법은 다른 방법들에 비하여 산 회수를 위한 에너지 소비가 거의 없으

* 2001년 10월 17일 접수, 2001년 12월 26일 수리

* E-mail: jcleee@kigam.re.kr

며 추가로 투입하는 물질이 없는 청정공정으로 알려져 있다. 막분리법에는 이온교환막, 역삼투막 그리고 한외여과막 등이 응용되고 있는데 이 중에서 이온교환막을 이용하는 확산투석은 낮은 분리속도가 단점으로 지적되고 있지만 다른 공정에 비하여 장치가 간단하고 에너지 소모가 작다는 장점을 가지고 있다.

확산투석은 음이온 교환막을 사용하여 산 농도의 차 및 산과 염의 확산계수 차에 의하여 산을 회수하는 막분리공정이다.¹¹⁾ 음 이온 교환막은 음이온인 산 이온만 통과시키고 양이온인 금속이온은 통과시키지 않는 선택적 투과성을 이용하여 폐산 중에 존재하는 고농도의 산을 금속염으로부터 분리할 수 있다.

폐산용액으로부터 H₂SO₄의 회수에 확산투석법을 이용하는 하는 공정⁴⁾으로는 동 제련의 전해공정에서 부산물로 발생하는 NiSO₄ 용액로부터 유리 H₂SO₄과 NiSO₄의 분리, 알루미늄 표면처리 공정에서 발생하는 Al₂(SO₄)₃ 용액으로부터 H₂SO₄의 회수 등이 있으며 더욱이 막 제조기술의 발전에 따른 막 성능의 향상은 다양한 폐산의 처리에 확산투석법의 활용을 촉진시키고 있다.

본 연구에서는 확산투석법을 이용하여 금속이온을 함유하고 있는 폐H₂SO₄용액으로부터 H₂SO₄을 회수하는 연구를 행하였다. 순수한 H₂SO₄용액에서 H₂SO₄ 농도, 유량, 온도, 금속이온 등이 H₂SO₄의 투석에 미치는 영향을 조사하였으며 이를 바탕으로 Ni과 Fe가 고농도로 존재하는 폐H₂SO₄용액으로부터 황산을 회수하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

본 연구에서 확산투석 실험에 사용한 시료는 시약으로부터 조제한 순수 H₂SO₄ 용액, H₂SO₄+NiSO₄ 용액 그리고 실제공정에서 발생한 폐H₂SO₄용액이었다. 폐H₂SO₄ 용액의 유리 H₂SO₄농도는 4.5M이었으며 함유되어 있는 금속이온들의 조성은 Table 1 과 같다. 부유되어 있는 미립자들을 제거한 다음 확산투석 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

확산투석실험을 위하여 강염기성 음이온 교환막(CI형, 모델명; Selemion DSV, 일본 Asahi glass Co.사)으로

Table 1. Chemical composition of sulfuric acid waste used in the experiments

Element	Fe	Ni	Na	Zn	Ca	Mg	Co	Ti	Mn	Al
ppm	51,900	18,000	611	66	55	105	6	11	3	11

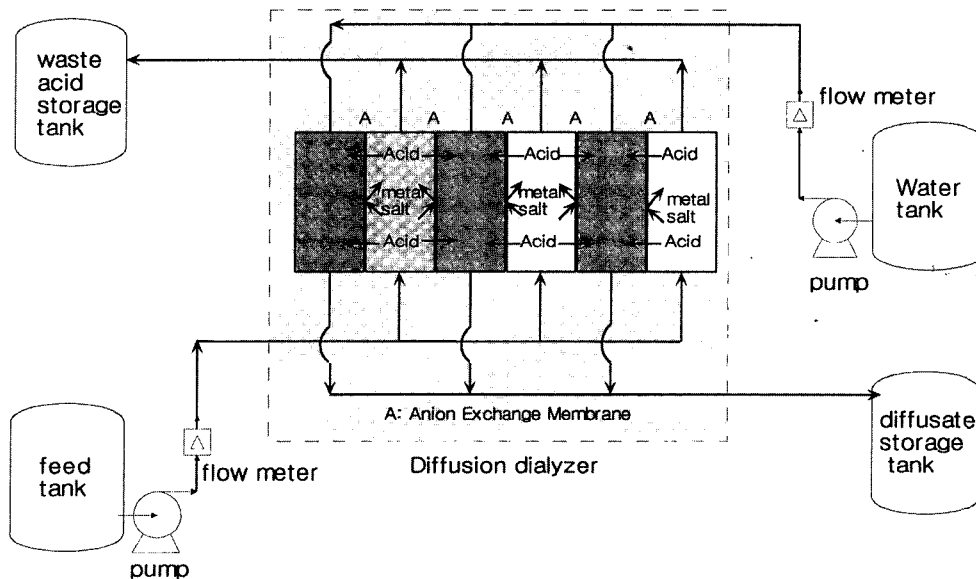


Fig. 1. Diagram of the diffusion dialyzer.

구성된 확산투석기를 사용하였으며 실험장치의 개략도는 Fig. 1 과 같다. 확산투석기에 사용된 막은 크기가 16×24 cm이고 총 19장으로 이루어졌다. 투석기에는 이온교환막들이 가스켓을 사이에 두고 번갈아 설치되어 산 용액과 물이 섞이지 않고 흐르게 되어 있다. Fig. 1 에서 보는바와 같이 하단부에서 상단부로 흐르는 산 용액과 상단부에서 하단부로 흐르는 물이 이온교환막을 사이에 두고 역류에 의해 서로 접촉하게 되고 물 쪽으로 회수된 산은 하단부로 배출된다. 확산투석실험을 위하여 먼저 조제한 H₂SO₄ 시료용액과 물을 각각 왼쪽과 오른쪽 공급기에 담았다. 펌프를 작동시켜 시료용액과 물을 확산투석기로 주입하고 시료용액과 회수된 산이 이온교환막을 통하여 나오는 시간을 측정하였다. 일정한 시간마다 시료용액과 회수된 산의 부피와 무게를 측정 한 다음 산과 금속 이온의 농도를 측정하여 산의 회수율을 결정하였다.

H₂SO₄ 농도는 phenolphthalein을 지시약으로 사용하고 0.1M NaOH 용액으로 중화적정하여 구하였으며 금속이온들은 ICP 분석기(Labtest 3000)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

확산투석기를 이용한 H₂SO₄의 회수실험은 순수한 H₂SO₄용액, H₂SO₄와 NiSO₄의 혼합용액 그리고 실제공정에서 발생한 폐H₂SO₄용액을 대상으로 수행되었다.

먼저 순수한 H₂SO₄용액을 시료로 사용하여 H₂SO₄ 농

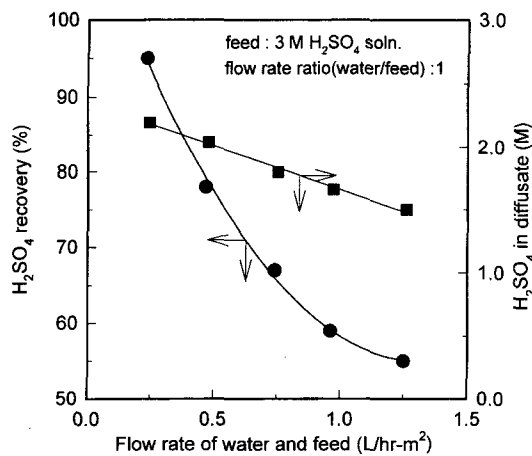


Fig. 2. Effect of flow rate on the recovery of H₂SO₄ from pure 3M H₂SO₄ solution at 24°C.

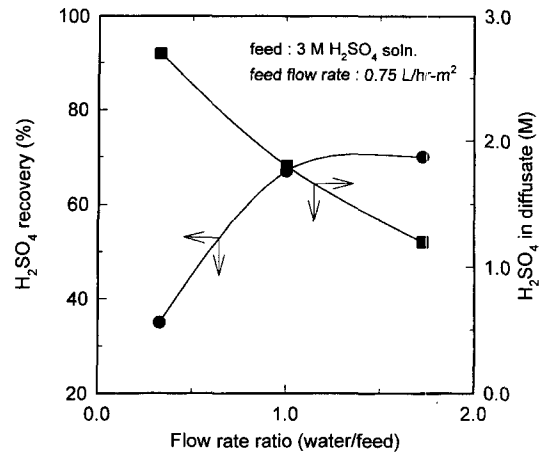


Fig. 3. Effect of flow rate ratio (water/feed) on the recovery of H₂SO₄ from pure 3M H₂SO₄ solution at 24°C.

도, 유속, 온도가 H₂SO₄의 회수율에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2는 3.0M H₂SO₄ 용액과 물의 유속 비를 1로 하였을 때 유속에 따른 회수율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 유속이 증가함에 따라 H₂SO₄의 회수율은 급격히 감소하였다. 유속이 0.3 l/hr-m² 이하일 경우 90% 이상의 H₂SO₄이 회수되었으며 1.0 l/hr-m²에서 회수율은 약 60% 정도이었다. 유속의 증가에 따라 회수율이 저하되는 것은 막의 처리량이 한정되어 있는 반면에 H₂SO₄ 용액의 공급량은 증가하여 단위시간 당 막과 H₂SO₄용액의 접촉시간이 감소하였기 때문이다.

Fig. 3은 3.0M H₂SO₄ 용액의 유속을 일정하게 고정하고 물의 유속을 변화시키면서 투석실험을 행하였을 때 H₂SO₄의 회수율을 나타낸 그림이다. 물의 유속이 빨라질수록 회수율은 급격히 증가하여 유속이 0.75 l/hr-m² 일 때 회수율은 약 67% 이었으며 그 이상에서는 증가율이 둔화되어 거의 일정하였다. 유속의 증가는 H₂SO₄의 확산이동을 촉진시키지만 물과 막의 접촉면적이 한정되어 있기 때문에 물의 유속 증가에 따른 H₂SO₄의 회수율 증가는 한계가 있다. 그리고 유속이 빨라짐에 따라 물의 양이 증가하여 회수산의 농도는 낮아졌다. 따라서 폐산 용액으로부터 확산투석에 의한 산 회수 시에 회수율과 회수산의 농도를 고려하여 유속을 결정하여야 한다.

일반적으로 실제공정에서 발생하는 폐산 용액의 산 농도는 매우 다양하다. 따라서 시료용액의 H₂SO₄ 농도를 변화시키면서 확산투석실험을 행하였다. Fig. 4는 H₂SO₄ 용액과 물의 유속을 각각 0.75 l/hr-m²으로 일정하게 하고 확산투석을 하였을 때 시료용액의 산 농도

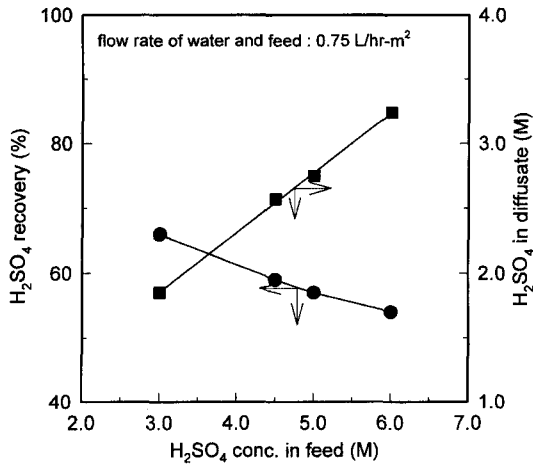


Fig. 4. Effect of H₂SO₄ concentration on the recovery of H₂SO₄ from pure 3M H₂SO₄ solution at 24°C.

변화에 따른 회수산의 양과 회수율을 나타낸 것이다. 산 농도가 증가하면 회수되는 산의 양이 증가함에 따라 회수산의 농도는 증가하였다. 산 농도가 증가함에 따라 시료용액 측과 물 측의 농도 차가 커짐으로서 확산투석의 구동력이 높아져 H₂SO₄의 확산이 촉진된다. 그러나 산 농도가 증가함에 따라 회수율은 오히려 감소하였다. 이것은 산 농도의 증가에 따라 H₂SO₄ 확산에 대한 구동력이 커짐에도 불구하고 막과 시료용액의 접촉면적이 일정함에 따라 H₂SO₄의 확산이 충분히 일어나지 못하였기 때문으로 생각된다. 또한 H₂SO₄ 농도가 높아짐에 따라 용액의 점성이 증가하여 확산계수가 감소하는 것도 회수율 저하의 원인으로 작용할 수 있다. 실제로 확산투석에 의한 산 회수실험에서 HCl, NH₃, 그리고 H₂SO₄ 용액 중에서 H₂SO₄의 회수율이 가장 낮게 나타났는데 이것은 H₂SO₄의 높은 점성 때문으로 보고되고 있다.¹²⁾ H₂SO₄ 용액의 초기농도가 3.0M 일 때 회수율은 약 65% 이었으며 이 결과는 문 등¹³⁾의 연구결과와 잘 일치함을 보여주고 있다. H₂SO₄ 용액의 초기농도가 6.0M 일 때 회수산의 농도는 3.3M에 달했지만 회수율은 약 53% 정도로 낮았다.

Fig. 5는 용액의 온도가 H₂SO₄의 확산투석에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험온도의 범위를 10~30°C로 설정하였는데 이것은 실제공정에서의 운전조건이 실온임을 고려한 것이다. 온도가 높아짐에 따라 H₂SO₄의 회수율은 증가하였으며 이것은 확산계수가 온도에 비례하여 커지기 때문으로 생각된다.

일반적으로 폐산 용액에는 다량의 금속이온들이 함유

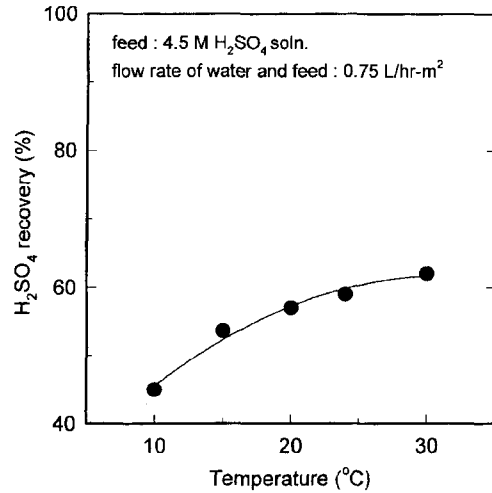


Fig. 5. Effect of the operating temperature on the recovery of H₂SO₄ from pure 4.5M H₂SO₄ solution.

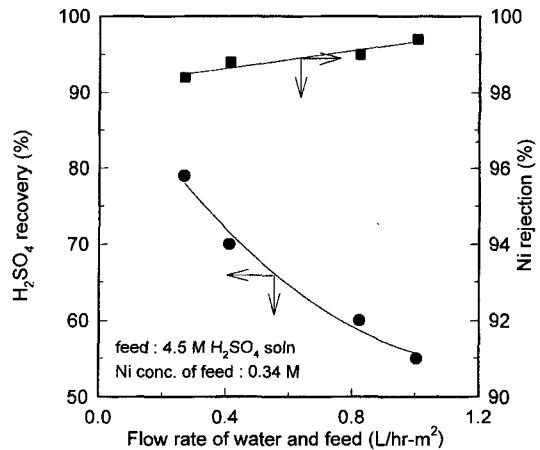


Fig. 6. Effect of Ni concentration on the recovery of H₂SO₄ from pure 4.5 M H₂SO₄ solution containing Ni at 15°C.

되어 있으며 이들의 확산투석은 회수산의 순도에 결정적인 영향을 미친다. Fig. 6은 0.15~0.35M Ni²⁺을 함유하고 있는 4.5M H₂SO₄ 용액으로부터 H₂SO₄의 회수시 Ni²⁺ 농도의 영향을 나타낸 그림이다. 유속은 1.0 l/hr-m², 용액의 온도는 15°C 이었다. 그림에서 보는바와 같이 H₂SO₄의 회수율은 용액에 존재하는 Ni²⁺ 농도에 거의 영향을 받지 않고 일정하였다. Ni²⁺의 확산투석은 농도에 따라 약간씩 감소하였으며 0.35M Ni²⁺에서 99.3%가 배제되었다.

Fig. 7은 0.34M Ni²⁺을 함유하고 있는 4.5M H₂SO₄

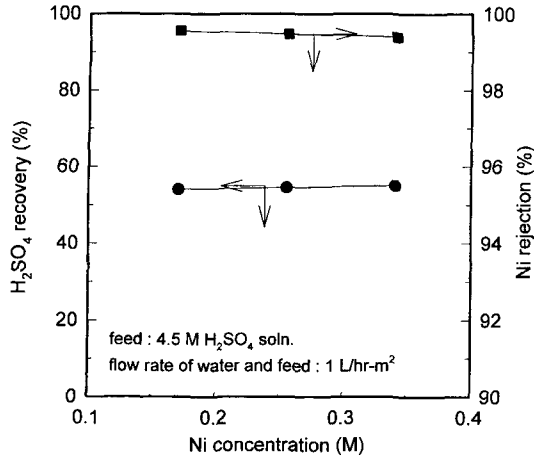


Fig. 7. Effect of flow rate on the recovery of H₂SO₄ from pure 4.5 M H₂SO₄ solution containing Ni at 15°C.

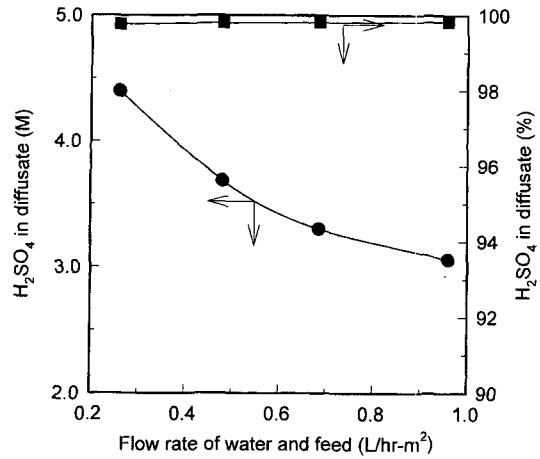


Fig. 9. Effect of flow rate on the concentration and purity of H₂SO₄ recovered from H₂SO₄ waste at 15°C.

용액의 확산투석에 대한 유속의 영향을 나타낸 것이다. 유속이 빨라짐에 따라 H₂SO₄의 회수율은 급격히 감소하였으며 이것은 Fig. 2의 순수한 H₂SO₄ 용액의 확산투석 결과와 유사한 결과를 보여주는 것이다. 또한 Ni²⁺의 확산투석도 유속이 빨라짐에 따라 약간씩 감소하여 배제율이 향상되었다. 유속이 0.26 l/hr-m²에서 1.0 l/hr-m²로 증가함에 따라 H₂SO₄의 회수율은 78%에서 55%로 감소하였지만 Ni²⁺의 배제율은 약 1% 정도 증가하였다.

다음은 실제공정에서 발생하고 있는 H₂SO₄ 폐액으로부터 H₂SO₄을 회수하는 확산투석 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 8 과 9 에 나타내었다. 폐산 용액의 H₂SO₄농

도는 6M 정도이고 이중에서 유리 H₂SO₄농도는 4.5M 이었다. 주요 금속이온으로는 Fe가 5.2%, Ni이 1.8% 정도 함유되어 있으며 그 외에 Na, Mg, Zn 그리고 Ca 등이 미량으로 존재한다. 그림에서 보는바와 같이 유속이 증가함에 따라 H₂SO₄의 회수율이 급격히 감소하였다. 유량이 0.26 l/hr-m² 일 때 회수율은 80% 이었으나 1.0 l/hr-m²로 빨라짐에 따라 57%로 감소하였다. 이것은 Fig. 7의 합성하여 제조한 H₂SO₄와 NiSO₄의 혼합 용액을 사용한 실험결과와 잘 일치하고 있다.

Fe와 Ni의 배제율은 유속의 영향을 거의 받지 않았으며 배제율은 각각 96%, 99%이었다. H₂SO₄ 폐액에 함유되어 있는 Fe의 양이 Ni 보다 많음에도 불구하고 더 많은 양의 Fe가 회수산측으로 확산되었다. 유속이 증가함에 따라 확산투석에 의하여 회수된 H₂SO₄ 양은 증가하였지만 Fig. 9에서 보는바와 같이 회수산의 H₂SO₄ 농도는 감소하였다. 회수된 H₂SO₄의 순도는 유속의 영향을 받지 않았으며 99.8%로 거의 일정하였다. 확산투석에 의한 H₂SO₄의 회수 시 회수율과 회수산측의 H₂SO₄ 농도는 유속이 느릴수록 높지만 조업시간이 길어진다. 따라서 회수율, 회수산의 농도 및 순도 등을 고려하여 확산투석의 조업조건을 결정하여야 한다.

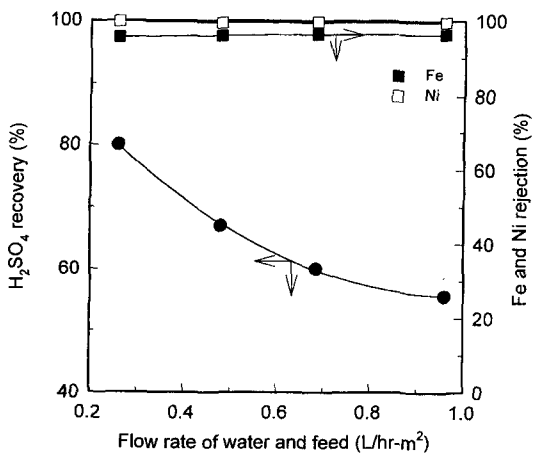


Fig. 8. Effect of flow rate on the recovery of H₂SO₄ from H₂SO₄ waste at 15°C.

4. 결 론

본 연구에서는 확산투석을 이용하여 순수 H₂SO₄ 용액 및 H₂SO₄ 폐액으로부터 H₂SO₄을 회수하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. H₂SO₄의 회수율은 물과 H₂SO₄ 용액의 유속 그리고 H₂SO₄ 농도가 증가함에 따라 감소하였으며 물/H₂SO₄ 용액의 유속비와 온도에 따라 증가하였다.
2. 물/H₂SO₄ 용액의 유속비가 높아짐에 따라 H₂SO₄의 회수율이 증가하였으나 유속비가 1 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다. 유속비가 높아짐에 따라 회수되는 H₂SO₄ 양은 증가하였지만 회수산축의 H₂SO₄ 농도는 감소하였다.
3. Ni의 확산투석은 유속과 Ni 농도의 영향을 거의 받지 않았으며 H₂SO₄의 회수율에 미치는 영향도 없었다. 그리고 H₂SO₄ 폐액으로부터 H₂SO₄의 확산투석 시 Fe의 배제율이 Ni 보다 낮았다.
4. 유속이 0.26 l/hr-m² 일 때 H₂SO₄ 폐액으로부터 80%의 H₂SO₄을 회수할 수 있었으며 이 때 회수산의 H₂SO₄ 농도 및 순도는 각각 4.3M, 99.8%이었다.

후 기

본 논문은 과학기술부 21C 프론티어 연구개발사업의 일환으로 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단에서 지원하고 있는 “귀금속 회수 상용화 기술개발” 연구의 일부입니다. 본 연구를 지원해 주신 관계자에게 감사 드립니다.

참고문헌

1. 환경부 : “99 지정폐기물 발생 및 처리현황” (2000).
2. S. Kawakami : “Recovery and utilization of valuable metals in waste water”, *MMIJ*, v. 107(2), 171-174 (1991).
3. R. M. Hudson : “ASM Handbook”, v. 3, ASM International, Material Park, Ohio, 67-69 (1994).
4. 村田徳治 : “最新 리사이클 技術의 實際”, 120-141, 오ム社, 東京, 日本 (1995).
5. 안재우 : “질산 Etching 폐액으로부터 용매추출법에 의한 질산의 회수에 관한 연구”, *자원리사이클링*, 7(5), 46-51 (1998).
6. K. Gottlieb, B. Grinbaum, D. Chen, and G. W. Stevens : “Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds”, *Hydrometallurgy*, 56(3), 293-307 (2000).
7. 이홍주, 문승현, 박성국, 전희동 : “중화법과 전기투석에 의한 산회수 공정연구”, *청정기술*, 3(2), 74-86 (1997).
8. 오석중, 유계상, 문승현 : “확산투석을 이용한 산회수에서 금속이온의 영향”, *화학공학의 이론과 응용*, 3(1), 337-340 (1997).
9. 김재진, 김성수, 김창근, 곽승엽 : “수처리막”, *화학공업과 기술*, 11(6), 440-448 (1993).
10. 최창근 : “막 분리 기술”, *화학공업과 기술*, 3(3), 264-276 (1985).
11. Y. Kobuchi and H. Motomura : “Application of the Ion-exchange Membranes; Acid Recovery by Diffusion Dialysis”, *Europe-Japan Congress on Membranes and Membrane Processes*, Stressa, Italy (1984).
12. R. B. Birds, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot : “Transport Phenomena”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 514 (1960).
13. 광주과학기술원 : “환경오염제어를 위한 핵심기술 연구”, 제2차 년도 최종보고서, 과학기술처, 42-46 (1996).



鄭康燮

- 1985년 성균관대학교 화학과 이학사
- 1990년 성균관대학교 화학과 이학석사
- 1994년 성균관대학교 화학과 이학박사
- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원



南哲祐

- 1985년 전북대 금속공학과 학사
- 1994년 충남대 금속공학과 석사
- 1999년 전북대 금속공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 선임연구원



李在天

- 本學會志 第10卷 6號(2001년 12월) 28page 參照
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부 책임연구원



鄭鎮己

- 本學會志 第10卷 6號(2001년 12월) 28page 參照
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부 책임연구원