

廢酸化鐵觸媒에 의한 廢水中 Ni, Cu, Fe, Zn이온 回收에 관한 基礎研究

*李孝淑 · 吳榮淳 · 李雨澈

韓國地質資源研究院, 資源活用素材研究部

A basic study on the recovery of Ni, Cu, Fe, Zn ions from wastewater with the spent catalyst

*Hyo Sook Lee, Young Soon Oh and Woo Chul Lee

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yusong-ku, Daejeon, 305-350, KOREA

요 약

석유화학공정에서 발생하는 산화철폐촉매를 이용하여 폐수 중 중금속회수에 관한 기초연구를 실시하였다. Zn, Ni, Cu, 및 Fe의 농도가 200 mg/L인 각각의 합성폐수에 폐촉매 첨가량을 변화하여 실험한 바, 각 금속의 98% 회수율을 얻은 폐촉매 첨가량은 Cu와 Fe 폐수 : 2% 이상, Zn 폐수 : 3% 이상, Ni 폐수 : 7% 이상이었다. 또한 폐산화철 촉매로서 Zn, Ni, Cu 및 Fe 금속의 98% 이상 회수할 수 있는 각각의 폐수 pH는 Ni: 10.6 이상, Cu: 8.0 이상, Fe: 6.5 이상, Zn: 8.5 이상이었다. 따라서 폐산화철 촉매에 의한 폐수 중 중금속 회수는 폐촉매의 알카리성분에 의한 침전이 주 메카니즘이고, 각 금속의 수산화침전 pH이하 폐촉매의 등전점 (pH 3.0) 이상의 pH범위에서는 금속이온이 폐촉매 표면에서 물리흡착에 의해 일부 회수된다.

Abstract

A basic study on the recovery of heavy metals such as Zn, Ni, Cu and Fe ions from wastewater was carried out with the spent iron oxide catalyst, which was used in the Styrene Monomer(SM) production company. The heavy metals could be recovered more than 98% with the spent iron oxide catalyst. The alkaline components of the spent catalyst could be precipitated the metal ions of the wastewater as metal hydroxides at the higher pH 10.6 in Ni, pH 8.0 in Cu, pH 6.5 in Fe, pH 8.5 in Zn. But the metal ions are adsorbed physically on the surface of the spent catalyst in the range of the pH of the metal hydroxides and pH 3.0, which is the isoelectric point of the iron oxide catalyst.

Key words: spent catalyst, heavy metal, recovery, metal-plating wastewater, iron oxide

1. 서 론

구리, 니켈, 아연, 철과 같은 중금속이 다량 함유된 폐수 중 중금속처리는 화학침전법과, 전해산화법, 이온부선법, 막분리법 및 이온교환법 등¹⁻⁶⁾으로 수행하고 있다. 국내 도금폐수는 도금공단에 폐수처리장 혹은 도금업체에서 개별적으로 처리하는데 그 방법은 대부분 화학적인 중화침전법이다. 중화침전법은 침전으로 인해 생성되는 슬러지양이 많을 뿐 아니라, 생긴 슬러지를 매립

해야 하므로 경제적부담은 물론 매립지의 침출수로 인한 제2의 환경오염 방지에 도금업체에서는 상당한 부담을 갖고 있다. 특히 2003년부터 새로운 환경법⁷⁾에 의해 폐기물 발생업체 책임제도 규제로 인하여 도금폐수의 완전한 처리는 매우 시급한 과제가 되고 있다. 따라서 도금폐수의 처리개념보다는 폐수중 중금속이온 등을 완전히 회수하고 처리수는 재활용하는 Zero-Emission System 개발이 절실하다.

폐수 중 중금속이온의 효율적인 처리 즉 회수 혹은 재활용을 목적으로 1970년대 이후에 ferrite process⁸⁾가 개발되었다. 그 이후 ferrite 보완방법으로 magnetite 분말을 합성하여 폐수처리에 사용하기도 하였다. 또한

* 2003년 7월 8일 접수, 2004년 2월 24일 수리

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

Benjamin 등⁹⁻¹¹⁾은 magnetite 대신 모래에 산화철을 피복하여 중금속이온을 흡착·탈착하는 기술을 개발하였다. 이러한 기술들은 중금속이온을 산화철 피복사에 흡착시키고 재생하여 회수 할 수 있고 슬러지를 생성하지 않는 기술로 알려져 있다.

본 연구에서는 magnetite, 산화철 피복사 대신에 magnetite가 주성분인 폐산화철촉매를 사용하여 도금 폐수중의 Zn, Ni, Cu, Fe를 회수하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 본 실험에 사용된 폐산화철촉매는 에틸벤젠으로부터 스티렌 모노머의 제조공정에서 연간 1400여톤이 발생하며, 현재 폐촉매 처리는 폐기물처리업체에 의해 처리비용을 부담하면서 매립하고 있어 폐촉매의 10% 이상 함유된 알칼리성분으로 인한 토양, 지하수 등 오염원인이 된다. 그러므로 이러한 폐산화철촉매를 활용하여 도금폐수중의 중금속 이온들을 회수할 수 있는 기술개발은 금속회수와 환경오염예방이라는 일거양득의 효과가 있을 것으로 기대된다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 폐산화철촉매는 국내 LG SM 회사에서 구한 것으로 직경 3.0mm, 길이 6~13mm로 된 원기둥 모양의 pellet이다. 실험에 사용한 폐산화철촉매의 화학조성과 특성은 본 저자가 발표한 바 있다.¹²⁾

본 실험의 시료는 Zn, Ni, Cu, Fe의 합성폐수로서 각각 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 으로 합성하여 실험하였다. 각각의 이온농도는 원자흡광법으로 정량분석하였다. 폐산화철촉매를 이용한 합성폐수중 Zn, Ni, Cu, Fe이온을 회수하기 위한 회분식방법으로 500 mL 비이커에 합성폐수용액 200 mL를 넣고 폐촉매분말을 일정량 첨가하여 60 rpm

으로 10 min동안 교반하였다. 교반후 용액은 5B 여과지를 사용하여 여과한 후 여액의 Zn, Ni, Cu, Fe 농도를 분석하여 각 금속의 회수율을 계산하였다. 본 실험에서 각각의 금속이온이 폐산화철촉매에 의한 흡착의 기본 특성을 조사하기 위해 폐촉매 첨가량, 금속이온 농도, 폐수의 pH 및 교반속도를 변화시켜 실험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 폐촉매 첨가량 변화

산화철 폐촉매의 주성분은 magnetite이며, 또한 강알칼리 성분이 함유되어 있기 때문에 도금폐수에 폐촉매를 첨가하면 폐수의 pH는 알칼리성으로 변한다. 따라서 각 금속 폐수에 폐촉매의 첨가량을 변화시켜 금속 회수율을 조사하였다. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 시약으로 금속이온 농도가 200 mg/L인 합성 폐수 용액 200 mL를 만든다. 각각의 합성폐수 pH를 2.0으로 조절한 후, 폐촉매 분말을 폐수 중량대비 1~7% 범위에서 첨가하여 폐촉매 첨가량 변화에 따른 여액의 pH와 여액중 중금속 이온농도 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1(a)는 폐촉매 첨가량변화에 따른 여액의 pH를 나타낸 것으로 폐촉매 첨가량이 1% 일때 Zn, Ni, Cu, Fe 금속폐수의 pH가 각각 7.6, 7.8, 6.5, 및 3.5으로 많은 차이를 보였다. 폐촉매 첨가량이 2%이상 일때, 여액의 pH 변화폭이 줄어들어 pH 7.8~8.5범위에 있었고, 3% 이상 첨가의 경우 pH가 9~10 범위이었다. 폐촉매 첨가량 4% 이상에서는 금속종류에 관계없이 pH 10이상으로 강한 알칼리성을 나타내었다. Fig. 1(b)는 교반 후 여액의 농도를 분석한 것이다. 각 금속농도 200 mg/L인 폐수에 폐촉매를 1% 첨가하여 처리했을때, Zn, Ni, Cu, Fe의 잔류농도가 각각 78, 134, 34, 75 mg/L

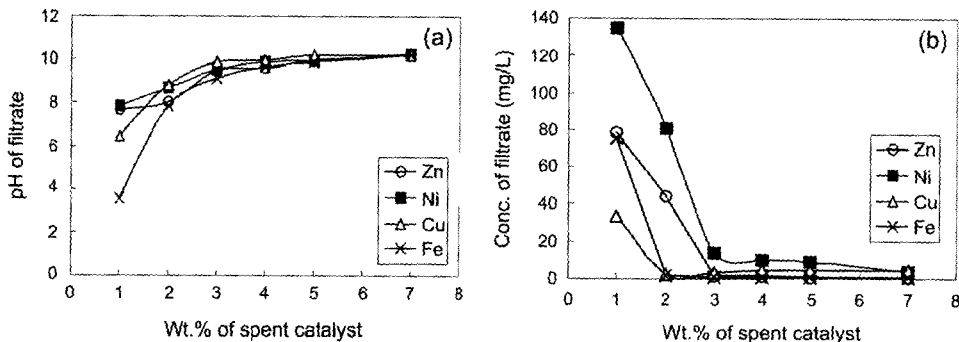


Fig. 1. (a) The pH of filtrate, (b) metals ion concentration of filtrate depending on the added wt.% of the spent iron oxide catalyst into the wastewater.

이고, 폐촉매 첨가량이 2%일때는 잔류농도가 각각 44, 80, 2.0, 및 1.7 mg/L으로 금속이온종류에 따라서 농도 차이가 있었다. 폐촉매 첨가량이 3% 일 때, Zn 합성폐수의 여액 금속농도는 1 mg/L로 회수율은 99% 이었다. 그러나, Ni 합성폐수의 여액 중 Ni 농도는 18 mg/L로서 배출 허용범위 이상이었다. Ni 합성폐수 경우, 폐촉매 첨가량을 7%로 높이면 여액중 Ni 농도가 1 mg/L임을 알 수 있었다. 그러므로 폐수 중 Zn, Fe, Cu 및 Ni 금속을 폐산화철촉매로서 98% 이상 회수하기 위한 폐촉매 첨가량은 Fe와 Cu는 2%, Zn 는 3%, Ni은 7%임을 알 수 있었다.

3.2. 농도 및 pH 변화 실험

각 금속 이온의 농도를 50, 100, 200, 300, 및 500 mg/L로 각각 변화시킨 합성폐수 200 mL를 pH 1.0으로 조절하고 여기에 폐촉매 분말을 폐수 중량대비 5% 넣고 교반기를 이용하여 60 rpm으로 10분동안 교반시킨 후 여과하여 여액을 분석하였다. 여액의 pH, 잔류농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(a)는 여액의 pH 변화를 나타낸 것으로 Zn, Cu는 pH 변화가 1.3~3.6 범위에서 낮게 나타났다. Fe는 초기농도가 200 mg/L이하에서는 여액의 pH가 5.6~6.2정도 되었고, Fe 농도가 300 mg/L 이상일때 여액의 pH가 1.9~2.7를 유지하였다. Ni 폐수는 초기농도 변화에 큰 차이 없이 여액의 pH가 5.7~7.0 정도 되었다.

Fig. 2(b)는 각 금속 폐수의 pH를 1.0으로 일정하게 하고 금속농도를 변화시켜 폐촉매 5% 첨가 후 여액의 농도를 분석한 결과이다. 이 결과에서 Fe폐수의 농도가 300 mg/L 이하에서 20% 정도만이 회수되었고, 그 이외의 금속폐수는 회수율이 극히 저조하였다. 따라서 각 금속의 합성폐수 pH를 2.0으로 높이고, 각각의 금속이온 농도를 50 mg/L~500mg/L 범위에서 변화시킴 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)는 Zn, Ni, Cu, Fe 각 금속이온의 합성폐수를 폐촉매로 처리한 여액의 pH가 9.6~10.6 정도임을 보여주고 있다. 초기 pH가 2.0인 경우, Fe 농도가 300 mg/L이하에서는 여액의 pH가 9.6~10.4 이었으나,

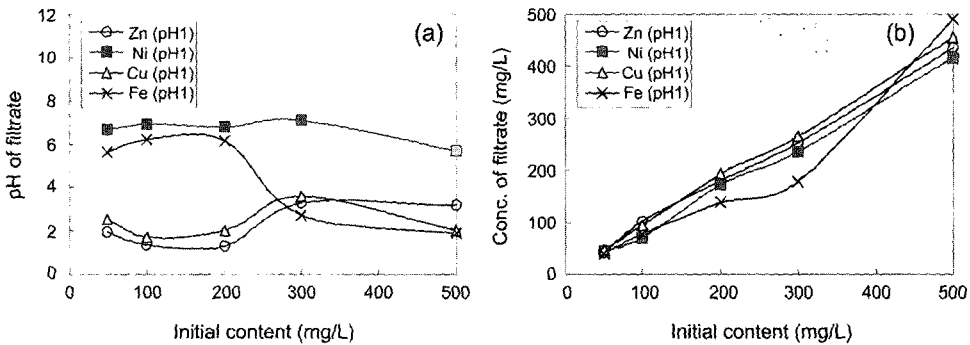


Fig. 2. The pH of filtrate(a), and various metals concentration of filtrate depending on the initial metal concentration with spent catalyst at pH 1.0.

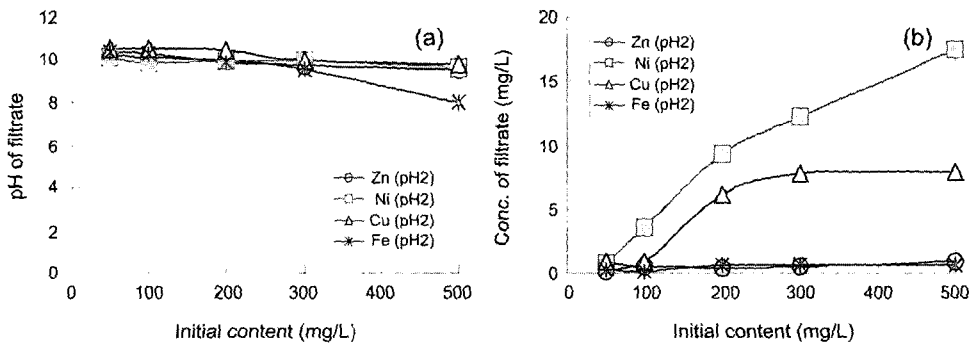


Fig. 3. The pH of filtrate(a), and various metals concentration of filtrate depending on the initial metal concentration with spent catalyst at pH 2.0.

초기농도가 500 mg/L와 같이 높을 경우, 여액의 pH는 8.0이었다. Fig. 3(b)는 각 금속 합성폐수를 폐촉매로 처리한 여액 중 각 금속농도를 나타낸 것이다. Zn, Fe는 50~500 mg/L 전 농도범위에서 여액의 농도가 1 mg/L이하이었다. Ni은 초기농도가 50 mg/L일때만 여액의 농도가 1 mg/L이하였고, 초기농도가 증가할수록 여액의 농도도 점차 증가하여 500 mg/L일 때 최고 여액의 잔류농도가 18 mg/L이었다. Cu 합성폐수 경우에도 초기 농도가 50, 100 mg/L일때 여액의 농도가 1 mg/L 이었고 초기농도가 증가할수록 여액의 농도가 증가하여 300 mg/L이상에서 여액의 농도는 8 mg/L 이었다. 그러므로 Zn, 및 Fe 합성폐수의 pH가 2.0인 경우, 금속농도가 50~500 mg/L범위에서 99% 회수가 가능하고, Cu는 97%, 그리고 Ni은 금속이온 농도에 따라 96% 이상의 회수율을 얻었다.

Fig. 4는 각각의 합성폐수 초기 pH를 3.0으로 일정하게 하고 위와 동일한 실험을 실시한 결과이다. Fe 합성폐수의 경우는 pH를 3.0으로 높이면 대부분 Fe(OH)₃로 침전이 생겨서 본 조건 변화실험에서는 제외하였다. Fig.

4(a)는 여액의 pH를 나타낸 것으로 Zn, Ni, Cu 모두 여액의 pH가 10.0 이상이었고, 초기농도가 높아질수록 여액의 pH는 약간 낮아졌다. Fig. 4(b)에서 보듯이와 같이, Zn은 농도가 50~500 mg/L범위에서 여액의 농도가 1 mg/L이하로 나타났다. Ni, Cu는 초기농도 50 mg/L일 때만 여액의 농도가 1 mg/L이하 이었으며, Cu 폐수 경우 초기금속 농도가 높아짐에 따라 여액의 농도가 5~7 mg/L로서 회수율은 98% 이상 회수되었다. Ni폐수는 초기 농도가 300 mg/L 일 때까지 여액 중 Ni 농도가 12 mg/L로 점진적으로 증가하다가 그 이상의 농도에서는 12 mg/L로 거의 변화가 없었으나 96% 이상 회수가 가능하였다. 그러므로 Zn, Ni, Cu, Fe 각각의 합성폐수로부터 초기 pH 1.0~3.0와 농도 변화 50~500 mg/L 변화실험에서 용액대비 폐촉매를 5% 첨가하여 96% 이상 회수가 가능함을 알 수 있었다.

3.3. 교반속도 변화실험

Ni, Cu, Fe 이온을 함유한 각각의 합성폐수에 산화철 폐촉매를 첨가하여 금속이온의 회수에 관한 메카니즘을

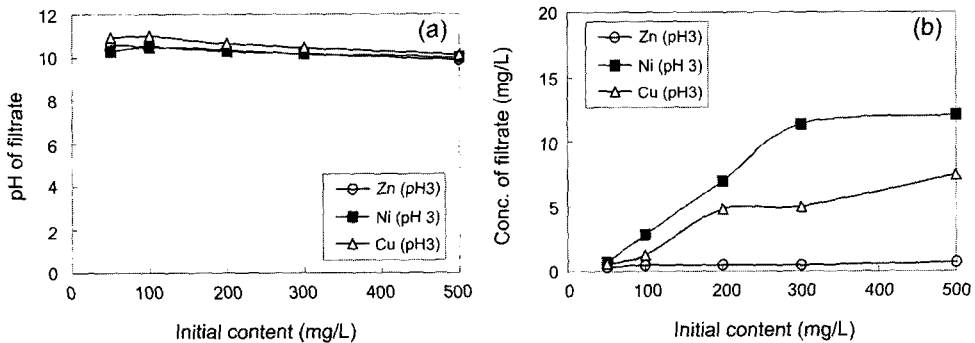


Fig. 4. (a) The pH of filtrate, (b) metals ion concentration of filtrate depending on the initial metal concentration with spent iron oxide catalyst at pH 3.0 wastewater.

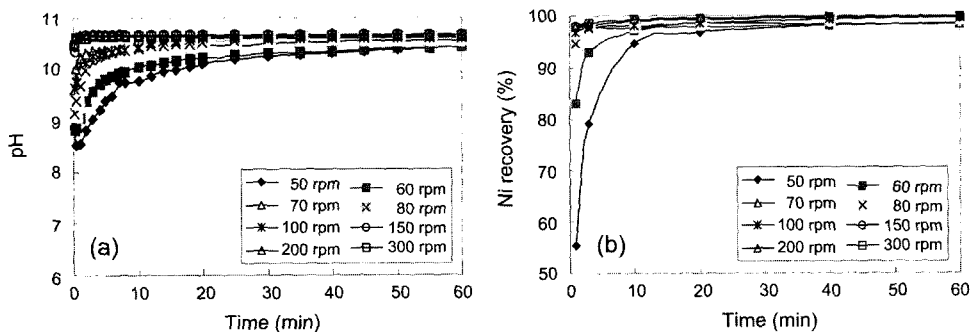


Fig. 5. The pH of filtrate (a), and the recovery of Ni(b) with spent iron oxide catalyst depending on the stirring time at various rotating speeds.

알기 위하여 교반속도 변화실험을 실시하였다. Ni, Cu, Fe 금속이온 농도는 200 mg/L, pH 2.0인 각각의 합성 폐수 1L에 폐촉매를 용액중량대비 5% 넣고 교반속도를 변화시키면서 교반시간별 폐수의 pH와 여액중 금속 농도를 분석하여 회수율을 조사하였다.

Fig. 5는 Ni 200 mg/L, pH 2.0인 합성폐수 1L를 교반속도 50, 60, 70, 80, 100, 150, 200, 및 300 rpm으로 각각 변화시키면서 시간별 폐수의 pH 및 여액중 금속농도를 측정된 결과이다. Fig. 5(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 50 rpm 교반속도에서는 교반시작 60분후에 98%의 Ni 회수율을 얻었고 이때 pH는 10.4였다. 교반속도 60, 70 rpm에서도 교반시간 60분에 Ni 회수율이 98%이었으며 이때 pH는 각각 10.4와 10.5이었다. 교반속도 80rpm이상에서 교반시간 10~40분 이내에 99% 이상의 회수율을 얻었고 여액의 pH는 10.6이었다.

Fig. 6은 Cu 200 mg/L, pH 2.0인 합성폐수 1L를 교반속도 50, 60, 70, 80, 100, 150, 200, 및 300 rpm으로 각각 변화시키면서 시간별 폐수의 pH 및 여액중 금속 농도를 측정된 결과이다. 교반속도 50, 60rpm 일때는 교반시작 시 폐수의 pH가 6.5 로서 Ni, Zn금속보다 상

당히 낮은 pH에서 시작하였다. 또한 시간변화에 따라서 pH 상승이 완만히 이루어지는 것을 알 수 있다. 그러나 교반속도가 빠를수록 초기 pH는 Zn, Ni과 비슷하게 급 상승하였다. Cu 회수율은 교반속도 50, 60 rpm 경우, 교반시작 8분후에 98% 이상을 얻었고 이때의 pH는 각각 8.0과 8.5이었다. 교반속도 70 rpm이상에서는 교반시작 1분 이내에 pH가 8.0이상이었고 회수율은 98% 이상되었다.

Fe 200 mg/L, pH 2.0인 합성폐수 1L를 교반속도 50, 60, 70, 80, 100, 150, 200, 및 300 rpm으로 각각 변화시키면서 시간별 폐수의 pH 및 여액중 금속농도를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 교반시간에 따라 pH 상승이 Ni 및 Cu금속에 비해 상당히 느리게 나타나지만, 교반시작 1분 이내에 99%이상의 회수율을 얻었으며 여액의 pH는 6.5 이상이었다.

그러므로 폐산화철 촉매로서 Ni, Cu 및 Fe 금속을 함유한 각각의 합성폐수로부터 회수에 관한 촉매첨가량, 금속이온농도, 합성폐수 pH 및 교반속도 변화실험을 통해 중금속의 회수율과 여액의 pH는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, 각 금속이 98% 이상 회수되는 폐수의 pH를 보면 Zn: 8.5,¹²⁾ Ni: 10.6, Cu: 8.0, 및 Fe:

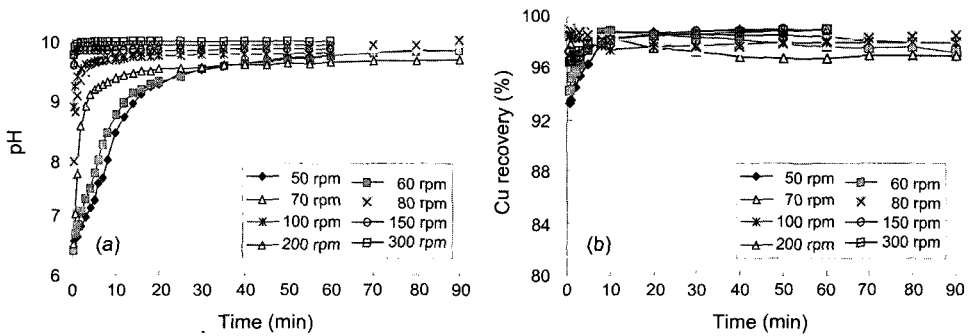


Fig. 6. The pH of filtrate (a), and the recovery of Cu(b) with spent iron oxide catalyst depending on the stirring time at various rotating speeds.

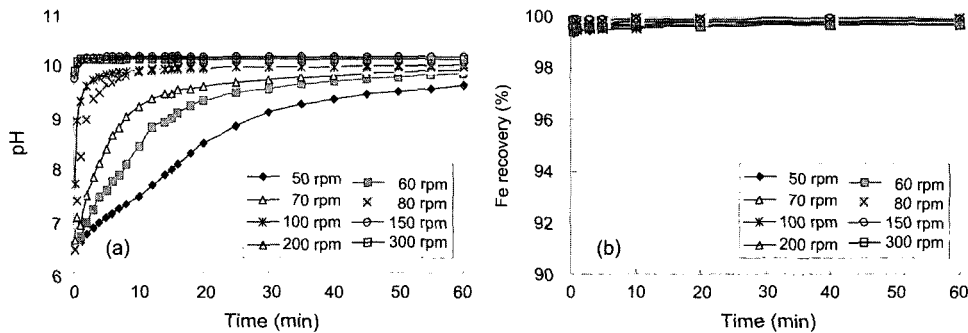


Fig. 7. The pH of filtrate (a), and the recovery of Cu(b) with spent iron oxide catalyst depending on the stirring time at various rotating speeds.

6.5 이었다. 따라서 폐산화철 촉매에 의한 금속 이온을 함유한 합성폐수로부터 금속 회수는 폐촉매의 알칼리성분에 의한 침전이 주 메카니즘이고, 각 금속의 수산화물로 침전되는 pH 이하 폐촉매의 등전점 이상의 pH범위에서는 산화철 표면과 이온간의 물리흡착에 의해 회수됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

폐산화철촉매를 이용하여 폐수중 Zn, Ni, Cu, 및 Fe 를 회수하기 위한 회분실험의 기초연구로 각각의 금속 이온을 함유한 합성폐수를 대상으로 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zn, Ni, Cu, 및 Fe 금속이온 농도가 200 mg/L인 각각의 합성폐수에 폐촉매첨가량을 1~7% 범위에서 변화실험을 행한바, 각 금속의 회수율이 98% 이상인 폐촉매의 첨가량은 Cu와 Fe 폐수 : 2%, Zn 폐수 : 3%, Ni 폐수 : 7% 이었다.

2. Zn, Ni, Cu, 및 Fe 각각의 합성폐수 초기농도를 각각 50~500 mg/L로 변화시켜 각 금속 회수율을 조사한바, Zn과 Fe 폐수의 pH가 2.0인 경우 금속농도에 관계없이 98% 이상회수가 가능하였고, Cu는 97%이상, Ni는 96% 이상의 회수율을 얻었다.

3. 폐산화철 촉매로서 Ni, Cu 및 Fe금속이온을 함유한 합성폐수로부터 회수에 관한 메카니즘을 규명하기 위하여 회진속도변화실험을 실시한바, 용액중 금속 회수는 폐촉매의 알칼리성분에 의한 침전이 주 메카니즘이고 98% 이상 회수되는 용액의 pH는 Ni : 10.6, Cu : 8.0 및 Fe : 6.5임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어사업의 폐기물재활용사업단의 지원으로 수행하였고 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김재진, 1987: 화학공업과 기술, 5(1), p29.
2. Robinson, R.A., Stokes, 1955: Electrolyte solutions, Academic Press, New York, p459.
3. 이효숙, 장자순, 정현생, 1994: Membrane Journal, 4(2), pp. 106-112.
4. Lee, H.S., 1992: The Proceeding of The 1st Pacific Rim Int. conf. TMS, pp. 145-149.
5. 남호연, 노병호, 1998, 한국청정기술학회 춘계학술발표논문집, 서울, pp71-74.
6. 권영식, 최우진, 김동수, 1999: 대한환경공학회지, 21(12), pp. 2373-2383.
7. 환경부, 2002: 제2차 국가 폐기물 관리종합계획안.
8. 최상기, 1991: University of Hamburg-Harburg, Ph. D. theses.
9. Benjamin, M., and Sletten, S., 1995: Water Res., 29(10), pp. 2376-2386.
10. Benjamin, M., and Vailey, R., 1996: Water Res., 30(11), pp. 2609-2620
11. McHenry, M.E., and Laughlin, D.E., 2000: Acta Mater, 48, pp. 223-228
12. 이효숙, 오영순, 이우철, 2001: 자원리싸이클링학회지, 10 (3), pp. 23-28.

李 孝 淑

- 와세다대학교 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본 학회지 제10권 제3호 참조

吳 榮 淳

- 충북대학교 환경공학과 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 인턴연구원
- 본 학회지 제10권 제3호 참조

李 雨 澈

- 건양대학교 화학과 석사
 - 현재 충남대학교 화학과 박사과정
 - 본 학회지 제10권 제3호 참조
-