

廢酸化鐵觸媒에 의한 鍍金廢水中 크롬이온 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 study on the recovery of chromium from metal-plating wastewater with spent catalyst

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

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

요 약

석유화학공정으로부터 폐기되는 폐산화철촉매를 이용하여 도금합성폐수중 크롬회수에 관한 연구를 회분식과 연속식으로 실시하였다. 도금합성폐수 중 CrO_4^{2-} 형태의 음이온으로 존재하는 6가 크롬은 폐산화철촉매의 등전점(pH 3.0)이하에서 폐촉매와 물리적 흡착을 한다. 한편, 6가 크롬은 pH 3.0이상에서도 폐촉매의 산화철과 산화환원반응에 의해 일부 환원되어 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 로 침전한다. 걸림을 이용한 크롬 연속회수실험에서 크롬합성폐수의 pH가 0.5~2.0일 때 폐촉매의 크롬흡착량은 2.0~2.3 g/L이며, pH가 3.0에서는 1.5 g/L이었다. 폐수 중 크롬농도가 50~500 mg/L로 높아질수록 폐촉매에 흡착한 크롬농도는 1.29~8.56 g/L로 증가하지만, 유속이 30~80 ml/min.으로 증가하여도 크롬 흡착농도는 2.21~2.49 mg/L로 거의 유사하였다.

Abstract

A large tons of spent iron oxide catalyst come from the Styrene Monomer(SM) production company. It is caused to pollute the land and underground water due to the high alkali contents in the catalyst by burying them in the landfill. In order to recycle the spent catalyst, a basic study on the recovery of chromium ion from metal plating wastewater with the spent catalyst was carried out. The iron oxide catalyst adsorbed physically Cr^{6+} in the lower pH 3.0, that is the isoelectric point of the spent catalyst. It was found that the iron oxide catalyst reduced the Cr^{6+} into Cr^{3+} by the oxidation of ferrous ion into ferric ion on the surface of catalyst, and precipitated as $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in the higher than pH 3.0. The Cr^{6+} was recovered 2.0~2.3 g/L catalyst in the range of pH 0.5~2.0, but it was recovered 1.5 g/L catalyst at pH 3.0 of wastewater. The recovery of Cr was increased as the higher concentration in the continuous process, but the flowrates were nearly affected on the Cr recovery.

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

1. 서 론

중공업발달은 도금산업의 확장을 수반하고 있으며, 도금산업은 중금속을 함유한 폐수를 발생하여 환경오염 문제를 심화시키고 있다. 도금 폐수 중에 함유되어 있는 구리, 철, 니켈, 아연 등의 중금속처리하는 일반적으로 폐수를 알칼리화하여 금속 수산화물로 침전시켜 제거하는 방법으로 수행되고 있다. 그러나 6가 크롬은 CrO_4^{2-} 형태로

존재하기 때문에 알칼리화 해도 금속 수산화물로 침전되지 않으며 또한 3가 크롬보다 독성이 강하다.^{1,3)} 따라서 6가 크롬제거에 가장 일반적으로 사용되는 방법은 환원제를 사용하여 Cr^{6+} 을 Cr^{3+} 로 환원시킨 다음 폐수를 알칼리성으로 높여 수산화크롬으로 침전시키는 환원과 침전의 2단계 처리법이다. 이와 같은 2단계 처리법으로 인해 폐수 중의 6가크롬을 제거하기 위한 시간과 비용이 다른 중금속보다 월등하게 많이 소요되므로 경제적인 6가 크롬제거 및 회수 기술 개발이 필요하다.

특히, 국내에서 크롬은 자동차, 세면도구, 장식 등 도금의 주요 부분을 차지하면서 도금 원료인 크롬산은 전

* 2003년 7월 8일 접수, 2004년 2월 24일 수리

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

량 수입에 의존하고 있다. 뿐만 아니라 크롬도금은 전기도금 효율이 15% 이하로 다른 금속에 비해 극히 낮기 때문에 도금공정에 사용된 크롬의 85% 이상이 폐수로 배출된다.

따라서, 본 연구에서는 에틸벤젠으로부터 스티렌모노머 제조공정에서 연간 1400톤 씩 폐기되는 폐산화철촉매를 재활용할 목적과 도금폐수중 중금속 이온을 회수할 목적으로 폐촉매를 6가 크롬도금합성폐수에 적용 시험하여 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 실험에 사용한 폐산화철촉매는 국내 LG SM 회사에서 구하였다. 폐산화철촉매는 직경 3.0 mm, 길이 6~13 mm로 된 원기둥 모양으로 되어있다. 폐촉매의 화학조성은 Table 1에서 보는 바와 같이 산화철이 75% 이상이고 그 이외에 칼륨, 세륨, 마그네슘, 칼슘, 몰리브덴 등 수용액 중에서 강한 알칼리성을 나타낸다.

Table 1. The chemical composition of spent iron oxide catalyst.

Components	Ce	Mg	Ca	Mo	K ₂ O	Fe ₃ O ₄
Composition(%)	7.37	1.06	1.22	1.41	8.44	75-76

2.1. 회분식 실험

본 실험에 사용한 크롬 합성폐수는 CrO₃ 시약을 이용하였고, 회분식 실험에 폐산화철촉매를 사용하기 위해 pellet형태인 폐촉매를 볼밀로 분쇄하여 -48 mesh 분말로 만들었다. 회분식 실험은 500 mL 비이커에 합성폐수 200 mL를 채운후 폐촉매분말을 일정량 첨가하고 60 rpm으로 10 min 동안 교반하였다. 교반 후 용액을 5B 여과지를 사용하여 여과한 후 여액중 Cr 농도를 Hach사 분석시약을 이용한 비색분석법으로 분석하여 회수율을 계산하였다.

2.2. 연속식 실험

연속실험에 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 컬럼은 내경 25 mm, 길이 220 mm 인 원통형 아크릴관으로 제작하였으며 컬럼 내부에는 폐촉매를 pellet원형으로 100 mL(128 g)를 충전시켰다. 컬럼 하부는 아크릴로 만든 분배판을 넣어 폐촉매의 유출을 막았고 상부는 여과지를 넣어 폐촉매에 흡착된 후 용액이 여과되도록 하였다. 폐수를 상향류식으로 컬럼에 보내기 위해 연동펌프를 사용하였고 유속을 조절하였다. 폐

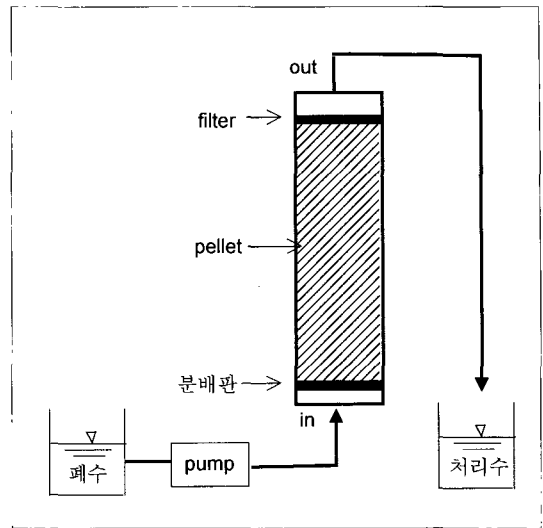


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption apparatus in continuous process.

촉매에 크롬폐수를 연속적으로 통과시켜서 크롬의 흡착 특성을 알아보기 위해 크롬농도, 용액의 pH, 유속 등을 변화하였고 유출시간에 따른 유출 수의 크롬이온 농도 및 pH를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험

3.1.1. 폐수 pH변화

크롬폐수의 pH 변화에 따른 폐산화철촉매에 의한 크롬의 흡착량을 조사하기 위하여, Cr⁶⁺ 이온 농도 100 mg/L인 합성폐수 200 mL를 H₂SO₄ 혹은 NaOH를 사용하여 pH를 1.0~5.0 범위로 변화시켰다. 각각의 pH를

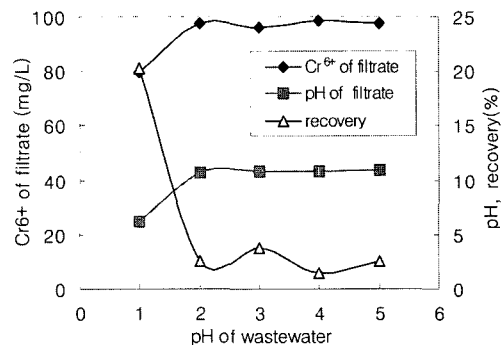


Fig. 2. The recovery of chromium, Cr concentration, and pH of filtrate at various initial pH of wastewater.

나타내는 합성폐수에 산화철 폐촉매분말을 폐수중량대 비 5% 넣고 교반기를 사용하여 60 rpm으로 10분동안 교반 후 여과한 여액중에서 크롬을 분석하였다. 폐수 pH 변화에 따른 여액중 Cr⁶⁺농도, pH 및 회수율을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 합성폐수의 초기 pH가 1.0일때 여액의 pH는 6.2이었고, Cr⁶⁺농도는 79.8mg/L로서 회수율은 20.2% 이었다. pH 2.0~5.0일때 여액의 pH가 10.7~10.9, Cr⁶⁺농도는 96.4~98.5 mg/L으로 큰 차이가 없었으며, 회수율은 1.5~3.6%로 매우 낮았다. pH 1.0에서 6가 크롬이 폐촉매에 흡착하는 메카니즘은 폐산화철촉매와 CrO₄²⁻형태로 존재하는 6가 크롬의 물리흡착이라고 생각한다. 그 이유로, 폐촉매의 등전점을 측정 한 바 pH 3.0이었고,⁴⁾ 등전점이하의 pH에서 폐촉매는 양(+) 하전을 띠고 있으므로 음이온 형태의 크롬이온과 물리흡착이 일어날 수 있다고 생각한다. 한편, 합성폐수의 pH가 폐촉매의 등전점보다 높으면 폐촉매 표면은 음(-)하전을 갖게 되어 음이온인 6가 크롬과는 물리흡착이 일어나지 않아서 회수율이 3.6% 이하로 매우 낮다고 생각한다. 물리흡착이외의 회수에 관해서는 연속실험에서 언급하고자 한다.

3.1.2. 폐촉매에 의한 3가 크롬회수

Cr⁶⁺이온을 Cr³⁺로 환원 후 폐촉매에 의한 크롬 회수 실험을 하기 위해 환원제인 sodium thiosulfate pentahydrate(Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 0.5 M을 사용하였다. 6가 크롬 농도가 50~500 mg/L 범위에서 변화시킨 합성폐수의 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨 후, 환원한 각각의 크롬 합성폐수 200 mL에 폐촉매를 5% 넣고 처리하여 크롬 농도를 분석한 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 초기 크롬농도가 50

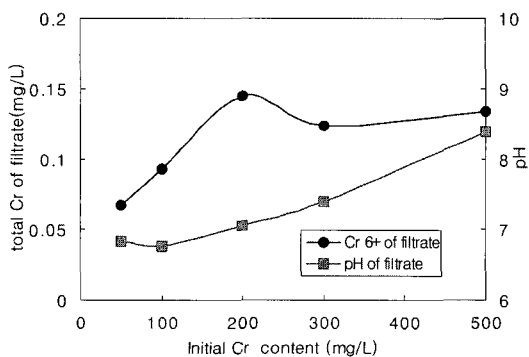


Fig. 3. Total Cr concentration and pH of filtrate depend on the initial Cr concentration of wastewater.

~500 mg/L로 증가하여도 여액중 크롬 농도는 0.15 mg/L 이하로 크롬폐수 배출허용기준(1 mg/L)이하이었다. 이때 여액의 pH는 크롬농도가 증가함에 따라 6.8~8.4로 점차 높아졌다. 따라서, 6가 크롬합성폐수를 sodium thiosulfate 환원제로서 3가 크롬으로 환원시킨 후 폐촉매로 처리하면 폐수중 크롬의 초기농도에 관계없이 99% 이상 회수할 수 있었으며, 환원된 3가 크롬은 Cr(OH)₃로 폐촉매의 알카리성분에 의해 침전된 것으로 생각한다.

3.2. 연속실험

3.2.1. 폐수 pH 변화

컬럼에 폐산화철촉매 100 mL를 충전시키고, 6가 크롬 농도(Cr⁶⁺)는 100 mg/L로 일정하게 한 합성폐수의 pH를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0으로 변화시켜 폐촉매컬럼을 통과시켰다. 이때 합성폐수의 유속은 50 mL/min.로 일정하게 하고 통과한 유출수의 pH, 크롬 농도 등을 측정하였다. 그 결과, 통과시간에 따른 유출수의 pH, 폐촉매에 흡착한 6가 크롬 농도 및 6가 크롬흡착누적량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4(a)는 유출수의 pH변화를 나타낸 것이다. 연속실험에서 각각의 실험에 번호를 붙였는데, Cr농도(mg/L)-유속(mL/min)-pH-폐촉매부피(mL) 순서이다. 예를들어 100-50-1-100은 크롬농도 100 mg/L, 유속 50 mL/min., pH 1.0, 그리고 폐촉매 부피 100 mL를 의미한다. pH 0.5인 폐수 경우에는 폐촉매 컬럼을 통과하기 시작하면서 유출수의 pH는 급격히 저하하여 10분 후에는 거의 초기 폐수 pH인 0.5와 비슷하였다. 합성폐수 pH가 1.0, 1.5, 및 2.0일 경우 각각 50분, 100분, 150분 후에 거의 초기 pH와 동일하였다. 그러나, 유출수의 pH가 10과 7 부근에서 변곡점이 생기며, 이 변곡점의 현상은 pH가 높아질수록 현저하였다. 따라서, pH 3.0인 합성폐수는 처음 유출수의 pH가 10부근에서 미미한 변화를 보이다가 60분 후에 급격하게 낮아져서 pH 6.5~7에서부터는 아주 완만한 pH저하를 보였다. Fig. 4(b)는 합성폐수의 pH에 따른 폐촉매에 흡착한 6가 크롬농도를 나타내었다. 합성폐수의 pH에 따라 폐촉매에 흡착하는 6가 크롬의 양상은 매우 다름을 알 수 있다. 즉, pH 0.5, 1.0, 및 1.5의 합성폐수 그리고 pH 2.0과 3.0인 합성폐수의 그룹으로 나누어서 생각할 수 있다. pH가 0.5인 합성폐수는 폐촉매 컬럼을 통과하기 시작하자마자 40 mg/L의 6가 크롬이 폐촉매에 흡착하였고, 그 후 폐촉매에 흡착한 크롬량은 계속하여 감소하였다. pH 1.0과 1.5인 합성폐수는 초기 흡착량이 pH 0.5의 경우보다 낮았으며 유출시간 약

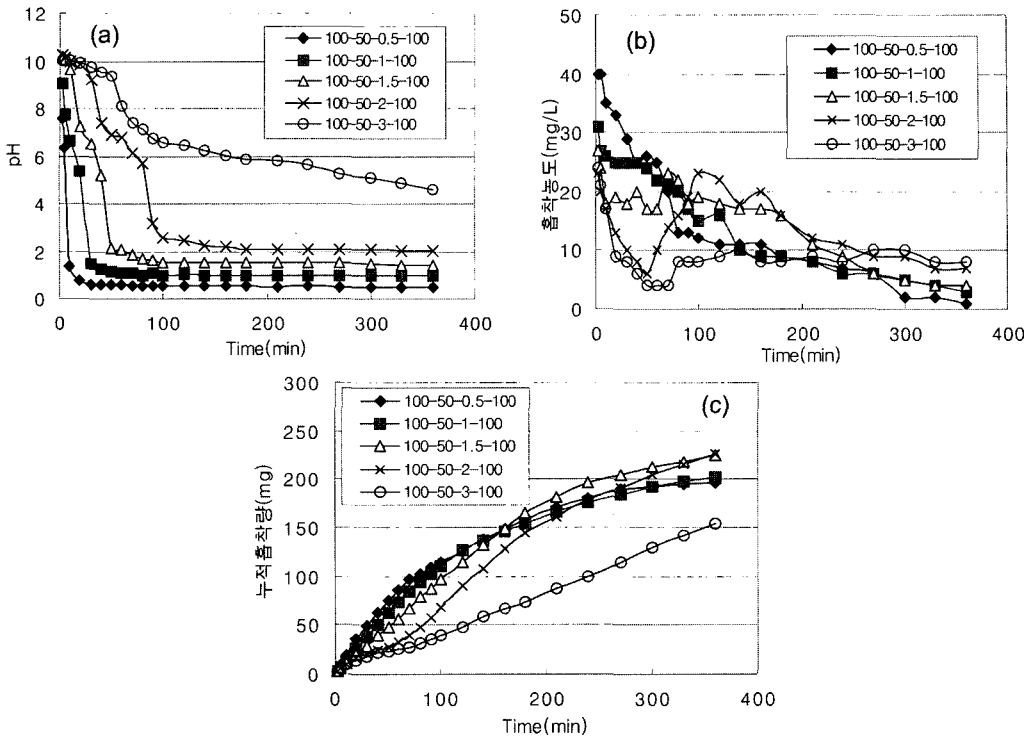
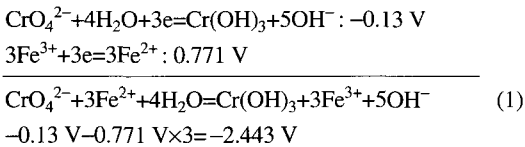


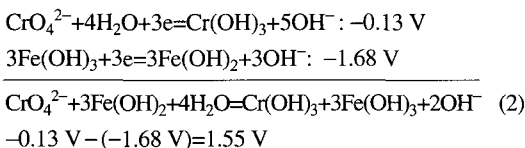
Fig. 4. (a) pH of filtrate, (b) recovered chromium concentration, and (c) total recovered chromium depend on the passing time at various pH of wastewater.

20분에서 70분까지 흡착량의 변화가 없은 후 다시 서서히 감소하는 현상을 보였다. 그러나, pH 2.0과 3.0인 합성폐수는 유출시간이 지남에 따라 폐촉매에 흡착한 크롬 양이 급격히 감소하다가 어느 시점에서 다시 증가하는 특이한 현상을 나타내었다. 이와 같이 합성폐수의 pH에 따라 폐촉매에 흡착하는 6가 크롬량이 변하는 현상은 폐촉매의 철 이온과 크롬과의 반응에 기인한 것으로 예상되어 열역학적인 검토를 하였다.

Case I



Case II



위와 같은 열역학적 검토에 의하면 case I의 반응식(1)과 같이 낮은 pH에서 폐촉매의 철이온은 Fe⁺²상태로 존재하기 때문에 자신이 Fe⁺³로 산화되면서 6가 크롬을 3가로 환원할 수 없음을 알 수 있다. 그러나, case II의 반응식(2)와 같이 폐촉매의 철이온이 Fe(OH)₂로 존재하는 pH 이상에서는 Fe(OH)₂가 Fe(OH)₃로 산화되면서 6가 크롬을 3가로 환원시킨다. 즉, 합성폐수 pH가 6.5 이상일 때 폐촉매의 철이온은 Fe(OH)₂상태가 되어 반응식(2)와 같이 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키고, 환원된 3가 크롬은 알칼리 pH에서 Cr(OH)₃로 침전된다. 따라서, 합성폐수 pH가 2.0과 3.0인 경우에 유출시간이 지남에 따라 폐촉매에 흡착하는 크롬량이 감소하다가 다시 증가하는 현상이 일어난다고 생각한다. 그러므로 합성폐수의 pH에 따른 폐촉매에 의한 6가 크롬의 회수는 pH 3 이하에서는 물리흡착, pH 3 이상에서는 폐촉매의 산화철에 의한 6가 크롬이 3가로 환원한 후 침전에 의해 회수됨을 알 수 있었다.

Fig. 4(c)는 폐수유출시간에 따른 크롬의 누적흡착량을 나타내었다. 초기 pH가 0.5, 1.0, 1.5, 및 2.0인 합성폐수를 370분동안 폐촉매컬럼에 통과시켰을 때 흡착

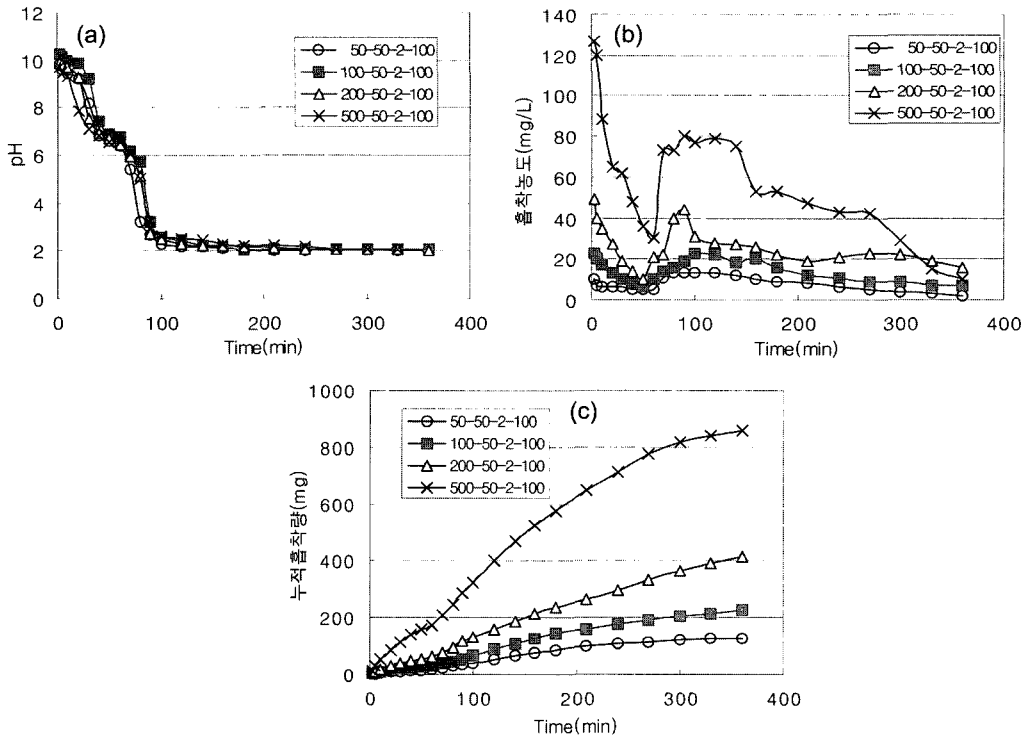


Fig. 5. (a) pH of filtrate, (b) recovered chromium concentration, and (c) total recovered chromium depend on the passing time at various chromium concentration

한 크롬의 누적량은 2.0~2.3 g/L로서 pH에 무관하게 비슷한 양이었다. 그러나, 폐촉매의 등전점인 pH 3.0에서 크롬 누적흡착량은 1.5 g/L로 낮은 pH에서보다 적었다.

3.2.2. 농도변화

Fig. 5는 폐촉매 100 mL를 채운 컬럼에 pH 2.0인 합성폐수의 크롬농도를 50, 100, 200 및 500 mg/L로 변화시켜서 50 mL/min 유속으로 통과시킨 유출수에 대한 결과이다. Fig. 5(a)는 유출시간에 따른 합성폐수의 pH 변화로서 크롬농도변화에 거의 무관하게 일정한 pH 변화 양상을 나타내었고, 이 결과는 Fig. 4(a)의 pH 2.0결과와 일치하였다. 즉, 유출수의 초기 pH인 10 정도에서 10분 동안 거의 변화가 없는 후 급격히 저하하고 pH 6.5부근에서 일정한 pH를 10분 동안 유지하는 변곡점 현상이 있었다. 변곡점을 지나 다시 합성폐수 통과 시작 95분 후에는 합성폐수의 초기 pH인 2.0이 되었다. Fig. 5(b)는 폐촉매에 흡착한 크롬 농도변화로서, 합성폐수의 초기 크롬농도가 높을수록 유출시간에 따라 크롬 흡착량의 변화 폭이 상당히 큼을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 pH 3 이하에

서 폐촉매에 의한 6가 크롬은 물리흡착을 하고, 합성폐수의 pH가 6.5 이상으로 높아지면 폐촉매의 산화철과 6가 크롬이 산화환원반응에 의해 3가 크롬으로 환원한 후 크롬수산화물로 침전하기 때문에 다시 크롬 흡착량이 증가하는 현상을 설명할 수 있다. Fig 5(c)는 유출 시간에 따라 산화철 폐촉매에 흡착한 크롬누적량을 보여주고 있다. 합성폐수 중 크롬의 농도가 50, 100, 200, 및 500 mg/L로 높아질수록 흡착한 크롬누적량은 각각 1.29 g/L, 2.26 g/L, 4.17 g/L, 및 8.56 g/L 으로 증가하였다.

3.2.3. 유속 변화

Fig. 6은 폐촉매 컬럼에 합성폐수의 통과속도 즉 유속변화에 대한 실험결과이다. 유속변화실험은 Cr농도: 100 mg/L, pH 2.0, 폐촉매 부피는 100 mL(128 g)로 하였으며, 유속은 30, 50, 및 80 mL/min으로 변화하였다. Fig. 6(a)는 유출시간에 따라 유출수의 pH 변화 양상은 pH 10과 6.5-7.0부근에서 변곡점이 있는 현상은 앞의 실험 결과와 거의 유사하나, 유속이 80, 50, 및 30 mL/min와 같이 늦어질수록 유출수의 pH가 초기폐수

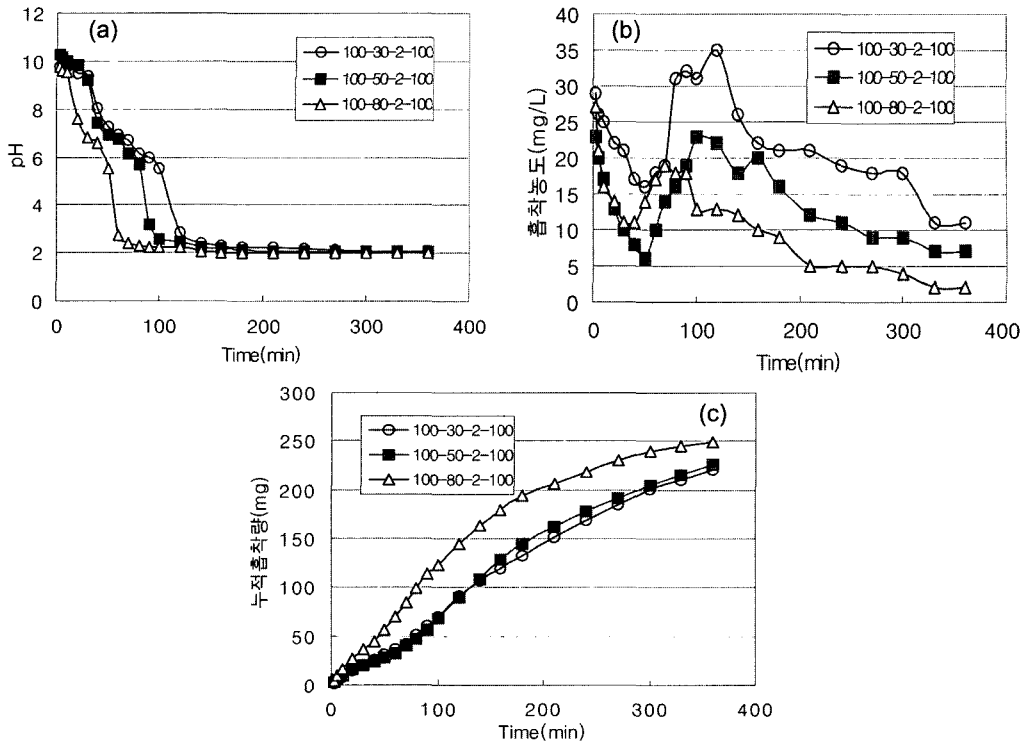


Fig. 6. (a) pH of filtrate, (b) recovered Cr concentration, and (c) total recovered chromium depend on the passing time at various flowrates.

pH와 거의 같아지는 시간은 각각 80분, 100분, 및 120 분으로 길어졌으므로 유출수의 pH저하속도가 느림을 알 수 있었다.

Fig. 6(b)에서 보는바와 같이 합성폐수의 유속변화에 대해 폐촉매의 크롬흡착량 변화 양상은 거의 비슷하지만, 유속이 빠를수록 크롬흡착량이 감소했다가 다시 증가하는 시점이 빨라짐을 알 수 있었다. 즉, 유속이 30, 50, 및 80 mL/min 으로 빨라지면 크롬흡착의 최소점인 시각이 통과시작 후 55분, 50분, 30분으로 단축되었다. 이와 같은 이유는 합성폐수의 통과속도가 빠를수록 폐촉매와의 접촉시간이 짧기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6(c)은 합성폐수의 유속이 30, 50, 80 mL/min일 때 크롬의 흡착누적량은 폐촉매 단위 부피당 2.21 g, 2.26 g, 2.49 g으로 유속의 변화에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

폐산화철촉매를 크롬도금 합성폐수에 적용하여 크롬

을 회수하기 위한 회분식과 연속식 기초실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다:

1. 합성크롬도금폐수로부터 회분식 크롬회수실험에서 6가 크롬농도를 100 mg/L로 일정하게 하고, 폐촉매 첨가량은 5% 일때 합성폐수의 초기 pH를 1.0~5.0 범위에서 처리한 바, pH 1.0의 경우 20%의 크롬회수율을 얻었으나 pH 2.0이상에서는 3.6% 이하가 회수되었다.
2. 폐산화철촉매에 의한 3가 크롬의 회수는 크롬의 농도에 관계없이 99%이상 회수가 가능하였다.
3. 연속식 실험에서 초기 pH가 0.5~2.0인 합성폐수의 폐촉매에 흡착한 크롬 누적량은 약 2.0~2.3 g/L로서 pH에 무관하였으나, 초기 pH가 3.0인 경우 크롬 누적흡착량은 1.5 g/L으로 낮은 pH 보다 적었다.
4. 폐촉매의 등전점(pH 3.0) 이하에서 CrO_4^{2-} 상태인 6가 크롬은 폐촉매와 물리흡착에 의해 회수되고, pH 3.0이상에서는 폐촉매의 산화철에 의해 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원한 후 $Cr(OH)_3$ 로 침전됨을 알 수 있었다.
5. 합성폐수 중 크롬의 농도가 50, 100, 200, 및 500 mg/L으로 높을수록 흡착한 크롬누적량은 각각 1.29

g/L, 2.26 g/L, 4.17 g/L, 및 8.56 g/L 으로 증가하였다.

6. 폐촉매컬럼에 합성폐수의 통과 속도가 30, 50, 및 80mL/min으로 빨라지면 크롬누적흡착량은 각각 2.21, 2.26, 및 2.49 g으로 아주 미비하게 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어사업의 폐기물재활용사업단의 지원으로 수행하였고 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김재진, 1987: 화학공업과 기술, 5(1), p29.
2. Robinson, R.A., 1955: Stokes, Electrolyte solutions, Academic Press, New York, p459.
3. 이효숙, 장자순, 정현생, 1994: Membrane Journal, 4(2), pp106-112.
4. 이효숙, 오영순, 이우철, 2001: 한국자원리싸이클링학회지, 10(3), pp23-28.

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

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.