

➤ 研究論文 <

## 스텐레스 산세폐액으로부터 산 및 유가금속의 회수

김성규 · 이화영 · 오종기 · 이동휘<sup>경신</sup>

한국과학기술연구원

금속재료공정연구실

### Recovery of Acids and Valuable Metals from Stainless-Steel Pickling Acids

Sung-Gyu Kim, Hwa-Young Lee, Jong-Keo Oh and Dong-Hui Lee

Korea Institute of Science and Technology

Metallic Materials Processing Lab.

**요 약** 용매추출법을 이용하여 스테인레스 산세폐액으로부터 산과 니켈 및 크롬 등의 유가금속을 효과적으로 회수하기 위한 처리공정을 개발하고자 하였다. 현재까지 일본, 스웨덴 및 캐나다 등에서 이와같은 폐산을 처리하기 위한 몇가지 기술이 개발된 바 있으나 이들 방법은 대부분 산의 회수만을 주목적으로 한 것이기 때문에 폐산에 함유된 금속성분이 수산화물 슬러지로 그대로 폐기되는 결점을 지니고 있다. 본 실험은 질산 및 불산과 함께 금속성분인 니켈과 크롬을 회수하여 정제산을 산세공정에 재사용하는 한편 처리과정에서 발생하는 슬러지양을 최소한으로 줄이고자 하는 목적에서 시도되었다. 질산과 불산의 혼산은 TBP 를 추출제로 사용한 용매추출에 의해 효과적으로 회수할 수 있었으며 여기에서 나온 폐액은 중화침전에 의해 철분을 제거한 다음 최종적으로 D2EHPA 를 추출제로 사용하여 니켈과 크롬을 분리회수할 수 있었다.

**ABSTRACT** The process for recovery of acids and valuable metals such as nickel and chromium from the stainless-steel pickling acids has been developed based on the use of solvent extraction technique. Until now, several processes for the treatment of waste acids were already developed in such countries as Japan, Sweden and Canada. Those methods are, however, focussed on the recovery of acids from them discarding the metals included in them as the hydroxides sludge. In the present work, the recovery of nickel and chromium in addition to nitric acid and hydrofluoric acid has been aimed so as to recycle them to the stainless-steel pickling lines and also to minimize the amount of sludge generated during the treatment of waste acids. The establishment of the process to recover the acids has been carried out based on the solvent extraction with TBP. The iron was eliminated from the waste solutions by precipitating in the form of hydroxide through the adjustment of pH with calcined limestone and the selective extraction of chromium and nickel from the resultant solutions has been conducted by using D2EHPA as extractant.

1. 서 론

일반적으로 제철 혹은 제강공정의 마지막 단계는 표면에 생성된 scale 과 산화막을 제거하는 산세 공정으로써 이때 사용되는 산은 재료의 특성과 용도에 따라 다르나 대체로 황산, 염산 및 질산과 불산의 혼산 등이며 이들은 모두 산세공정후 상당량의 중금속을 함유하는 폐산으로 배출된다. 특히 스텐레스 산세공정으로부터 나오는 폐산중에는 Ni, Cr 및 Fe 등의 중금속이 다량 함유되어 있어 이들을 단순중화법으로 처리할 경우 다량의 복합금속수산화물 슬러지가 발생하게 되며 매립시 각종 공해문제를 야기시키게 된다. 더욱이 선진국에서 개발된 기존의 산세폐액 처리기술<sup>1-7)</sup>은 대부분 산의 회수만을 주목적으로 하여 개발된 것이기 때문에 회수가 가능한 유가금속성분이 그대로 폐기되는 문제점을 내포하고 있다. 이는 결국 중화처리에 의해 폐산을 처리하는 방법과 비교해 볼때 슬러지 발생량을 줄일 수 있다는 점 외에는 큰 차이가 없다고 볼 수 있으며, 더우기 우리나라와 같이 국내 자원이 부족한 상황에서는 이들 유가금속을 반드시 회수하여 재활용 할 수 있는 방안을 강구하여야 할 것이다.

이러한 맥락에서 본 실험에서는 국내 업체의 스텐레스 산세폐액을 대상으로 하여 산과 유가금속을 동시에 회수하는 새로운 처리기술을 개발하고자 하였으며, TBP(Tributyl Phosphate)를 사용한 질산 및 불산의 회수실험 결과는 이미 보고<sup>8)</sup>한 바 있다. 본 논문에서는 산회수 폐액으로부터 Ni 과 Cr 의 분리회수실험을 실시하여 산세폐액으로부터 정제산 및 유가금속을 회수하기 위한 일련의 처리 공정도를 확립하고자 하였다

2. 시료 및 실험방법

산세폐액으로부터 유가금속을 회수하기 위한 대상은 질산 및 불산을 추출제거한 후의 폐액으로써 이의 조성을 살펴보면 2.49% Fe, 0.53% Ni 및 0.6% Cr 을 주성분으로 가지고 있으며 이외에 Table 1 에서 보는 바와 같이 Mn 및 Cu 등의 금속들을 소량 함유하고 있다. 한편, 산세폐액중에 함유되어 있는 유리질산 93.24 g/l 와 유리불산 34.9 g/l는 TBP 에 의한 용매추출로써 각각 95% 및 91% 제거되어 폐액의 pH는 약 1.5 인 것으로 나타났다.

Ni 과 Cr 의 용매추출은 이들의 금속염을 증류수에 용해시켜 일정농도로 조절한 합성용액을 사용하여 실시하였다. 실험방법은 20 ml 유리용기에 수용액과 유기추출제를 소정의 부피비로 채운 후 뚜껑을 닫고 shaker 에서 1~2 시간 교반시킨 다음 정지하여 상분리 시킨다. 용매추출을 위한 추출제로는 D2EHPA(Di-2ethylhexyl Phosphoric Acid)를 일정농도로 등유에 희석하여 사용하였다. 유기상과 수용액상이 명확하게 상분리되면 수용액을 채취하여 pH 를 측정함과 동시에 AA(Instrumentation Laboratory 11)와 ICP(PlasmaScan 710)를 사용하여 금속성분을 분석하였으며, 유기상중의 금속함량은 수용액중의 초기 금속농도와 추출후의 농도차에 의해 계산하였다. 이러한 방법으로 Ni 및 Cr 에 대한 추출등온곡선을 확립할 수 있었으며 두 금속이 동시에 존재하는 경우에 있어서의 분리 추출 실험도 동일한 방법으로 실시하였다.

한편 탈거실험은 HCl, HNO<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 각 산용액을 탈거액으로 사용하여 유기상으로부터의 Ni 과 Cr 의 탈거특성을 조사하였다. 합성용액을 대상으로 한 실험결과를 토대로 실제 산세폐액에 대한 용매추출도 수행하였으며 Ni 및 Cr 의 추출시 Mn, Cu 등의 금속이온들의 거동특성도 아울러 조사하였다.

Table 1. Optical Emission Spectroscopy Analysis of Waste Solution.

(unit : wt% order)

Fe	Ni	Si	Mn	Mo	Sn	Cu	Ti	Co	Al	Cr
10 <sup>0</sup>	10 <sup>-1-0</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1-0</sup>

3. 결과 및 검토

3.1 니켈 및 크롬의 용매추출

Fig.1은 D2EHPA 에 의한 니켈의 추출시 수용액의 pH와 D2EHPA 농도에 따른 니켈 추출률의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 D2EHPA 농도가 증가할 수록 또한 수용액의 pH가 높을수록 니켈의 추출률이 향상되는 것으로 나타나고 있다. D2EHPA 농도가 5%와 10%의 경우에는 큰 차이가 없으나 20% 및 40%로 증가하면 추출되는 pH 범위가 점차로 낮아지고 있으며 pH5에서 40% D2EHPA를 사용하여 추출하면 99% 이상의 추출률을 얻을 수 있다. 따라서 니켈의 추출률을 향상시키기 위해서는 pH를 높이는 한편 D2EHPA 농도를 크게하는 것이 유리하나 pH가 증가할 수록 D2EHPA의 수용액에 대한 용해도가 증가하기 때문에 이를 고려하여 적절한 조업조건을 결정하여야 한다.

Fig.2는 20% D2EHPA를 사용하였을때의 pH에 따른 니켈의 추출등온곡선을 보여주고 있다. pH2에서는 니켈이 거의 추출되지 않기 때문에 조업을 할 수 없는 것으로 나타나고 있으며, pH3의 경우에는 초기수용액중의 니켈농도를 4.56g//로 가정할 때 상비율(A/O)0.2로 하여 4단 추출하면 약 97%의 니켈회수가 가능하며 유기상중의 니켈농도는 0.88 g//가 된다. 또한 추출단수를 5단으

로 증가시키면 99% 이상의 회수율을 얻을 수 있다. pH 4에서 조업시에는 상비율 1에서 3단 추출만으로도 99% 이상의 니켈을 회수할 수 있으며 유기상중의 농도도 초기 수용액의 농도와 동일한 4.56 g// 까지 농축이 가능하다

Fig.3은 크롬의 초기농도 5.43 g// 일 때 상비율(A/O)을 1로 하여 D2EHPA로 용매추출 할 경우에 있어서 pH에 따른 추출률의 변화를 나타낸 것이다. 예상한 바와 같이 동일한 pH 하에서

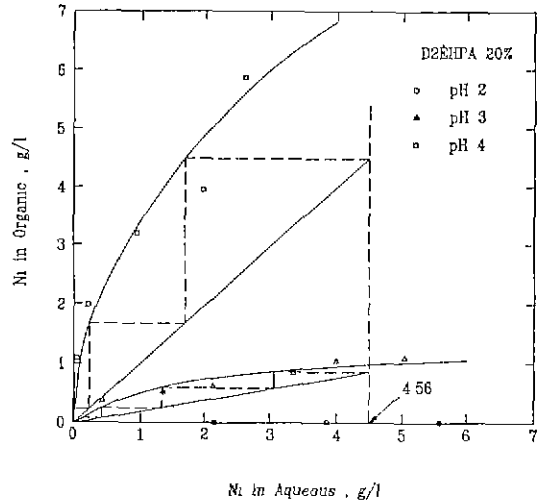


Fig.2. Extraction Isotherms of Nickel on 20% D2EHPA.

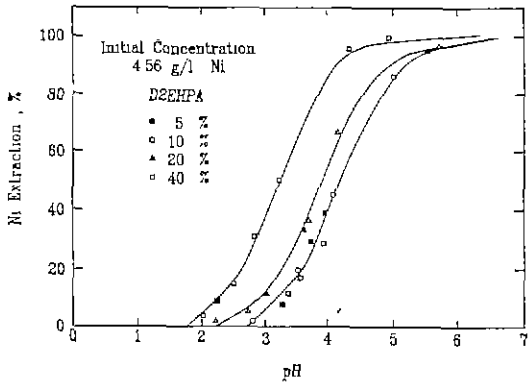


Fig.1. Variation of Extraction of Nickel with the pH Depending on the Concentration of D2EHPA.

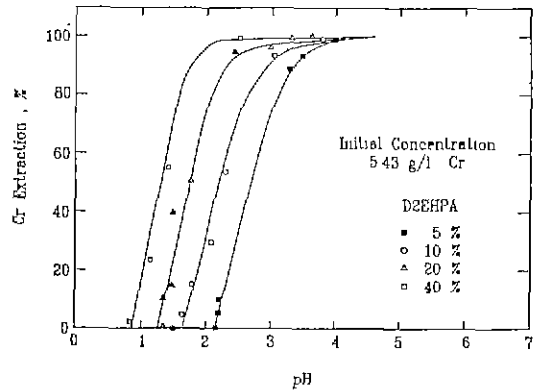


Fig.3 Variation of Extraction of Chromium with the pH Depending on the Concentration of D2EHPA.

D2EHPA 농도가 증가할수록 또한 동일한 D2EHPA 농도하에서는 pH가 높을수록 크롬의 추출률은 향상되었으며 이것을 Fig.1의 니켈의 추출 결과와 비교하여 보면 추출이 이루어지는 pH 범위가 크게 낮아진 것을 확인할 수 있다. 즉, D2EHPA 농도가 10%일 경우, pH 2.0에서 니켈은 추출이 이루어지지 않는 반면 크롬은 32%가 추출되며 pH 3.0에서 니켈은 5%, 크롬은 93%가량이 추출된다. 또한 D2EHPA 농도가 20% 일 때에는 니켈/크롬의 분리도가 향상되어 pH 2.0에서 니켈은 추출이 안되는 반면 크롬은 80%의 추출율을 보인다 D2EHPA 농도가 40%로 증가하면 pH 2.0에서 크롬은 97%로써 거의 대부분이 추출되기는 하나 니켈도 5% 정도 추출이 되기 때문에 분리효과면에서는 다소 떨어지고 있다. 따라서 니켈/크롬의 분리를 위해서는 D2EHPA 농도 20%, pH 2.0~3.0의 추출조건이 가장 적절하다.

3.2. 니켈과 크롬의 탈거

Fig.4는 20% D2EHPA의 유기상에 4.5 g/l의 농도로 적재된 니켈을 HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 탈거한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 보는 바와 같이 HCl 보다는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 탈거율이 보다 우수하며 이때 산농도는 1 M 이면 충분한 것을 알 수 있다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 탈거율이 높은 이유는 우선 니켈과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와의 친화력이 크고 NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

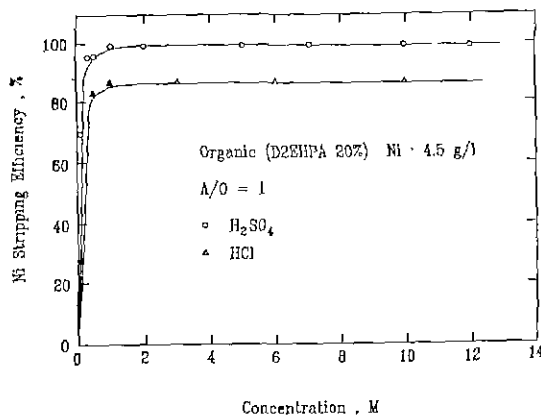


Fig.4. Effect of Concentration of Acids on Stripping Efficiency of Nickel.

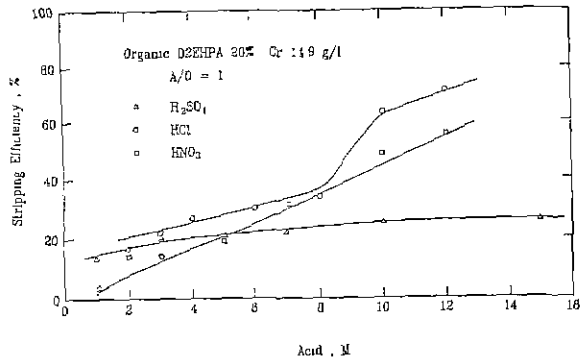


Fig.5 Effect of Concentration of Acids on Stripping Efficiency of Chromium.

계의 용해도가 상당히 높기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 유기상으로부터 니켈을 탈거하기 위한 탈거액으로는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하는 것이 적절하며, 이와 같이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 탈거할 경우 니켈의 최종 산물로서 NiSO<sub>4</sub>를 회수할 수 있기 때문에 보다 유리하다.

Fig.5는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl 및 HNO<sub>3</sub> 용액의 농도에 따른 크롬의 탈거율을 도시한 것이다. 산 종류별 탈거율을 살펴보면 HCl > HNO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 순서로 나타났으며 산 농도가 증가할수록 탈거율이 향상되나 니켈의 경우와는 달리 전반적으로 탈거율이 낮은 것이 특징이다. 따라서 크롬의 탈거를 위해서는 고농도의 염산을 사용하는 것이 바람직한 것으로 사료되며 다단조업에 의해 크롬을 효과적으로 탈거농축 할 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. 미량 원소의 거동 특성

Fig.6은 실제 산세폐액으로부터 TBP에 의한 산추출과 알칼리중화에 의한 철분제거 과정을 거쳐 얻은 폐액을 사용하여 D2EHPA로 용매추출한 결과를 보여주고 있다. 초기 수용액중의 금속농도는 Cu 0.21 g/l, Cr 7.32 g/l, Ni 10.25 g/l 및 Mn 0.57 g/l이었으며 20% D2EHPA를 사용하여 상비율 1에서 1단 추출한 결과 추출율은 Cu > Mn > Cr > Ni의 순서로 나타났으며, 특히 Cu와 Mn은 매우 유사한 추출경향을 보였다. 이들 미량 원

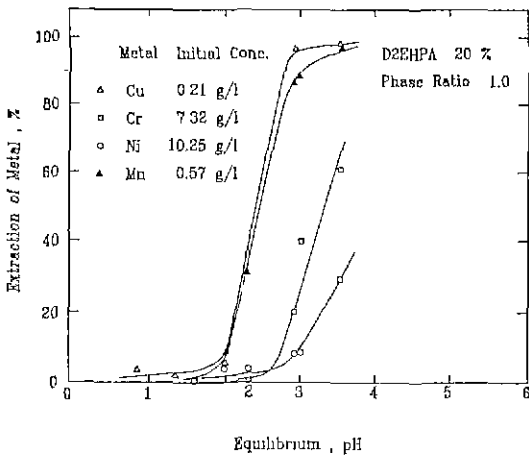


Fig. 6. Variation of Extraction of Metals with the pH at 20% D2EHPA.

소들의 추출율이 Cr 혹은 Ni 보다 높은 것을 감안할 때 실제 작업시에는 Ni의 추출에 앞서 미리 이들 금속들을 추출제거하여야 하며 더우기 철분이 중화침전에 의해 완전히 제거되지 않는다면 추출 공정 전반에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상되기 때문에 이들 금속과 더불어 Fe의 거동특성에도 주의를 기울여야 한다. Cu, Mn 및 Fe를 만족할 만한 수준까지 제거하기 위해서는 Cr의 손실이 급격히 증가할 것으로 판단되나 최종산물의 순도조절을 위해서는 불가피하며 다행스러운 점은 이들의 제거시 Ni의 손실이 없다는 것으로써 따라서 본 처리방법에 의한 경우 고순도의 니켈화합물을 얻는 것이 가능하리라고 본다.

3.4. 산세폐액처리를 위한 연속공정도

스테인레스 산세폐액을 처리하기 위한 지금까지의 실험결과를 종합하여 보면 우선 정제산의 회수에 있어서는 질산과 불산을 분리회수하는 것 보다는 혼합산의 형태로 회수하여 산세공정으로 재순환시키는 것이 효과적이다 그 이유는 추출제인 TBP가 질산과 불산에 대해서 공히 친화력이 크기 때문에 두 가지 산을 분리하는 것이 사실상 곤란하며 비교적 간단한 추출 및 탈거공정을 통하여 혼합산을 회수할 수 있기 때문이다. 이 과정에서 제

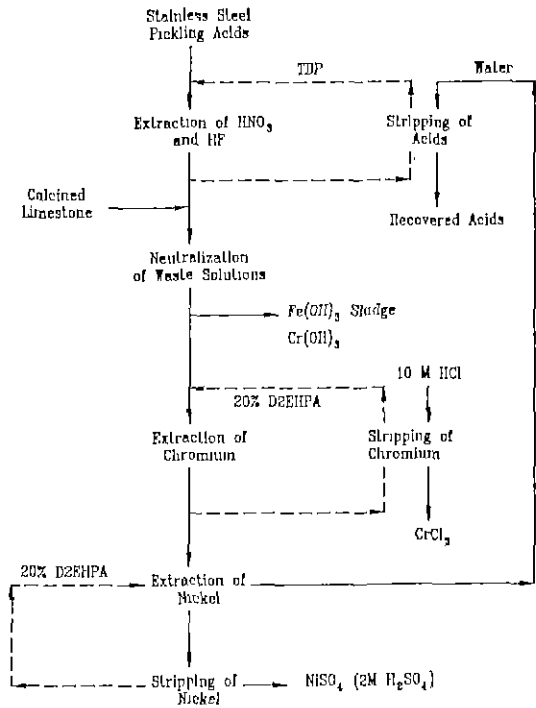


Fig. 7. Flowsheet for the Recovery of Acids and Valuable Metals from the Stainless-Steel Pickling Acids.

기되는 한가지 문제점은 회수율을 적정선에서 유지시키면서 가능한 한 농축된 정제산을 얻는 것이다. 유가금속 회수에 있어서는 대상금속을 Fe, Ni 및 Cr을 들 수 있으나 Fe 화합물을 경제적인 가치가 별로 없고 또한 Fe만을 따로 분리하는 것도 현실적으로 곤란하므로 생석회를 사용한 간단한 중화침전에 의해 수산화물 슬러지로 제거하는 편이 효과적일 것이다. 물론 이 과정에서 Ni과 Cr의 손실이 뒤따르며 고형폐기물이 발생한다는 문제는 있으나 기존의 산세폐액 처리기술에 비해서는 슬러지 발생량을 크게 줄일 수 있다 Ni과 Cr의 분리회수를 위해서는 용매추출법이 가장 유리한 것으로 판단되며 20% D2EHPA를 사용하여 다단추출을 실시하면 이들 금속을 효과적으로 분리할 수 있다. 니켈의 경우에는 별 문제점 없이 황산용액으로 탈거하여 고순도의 화합물을 얻을

수 있으나 크롬은 철분제거시 상당한 손실이 발생할 것으로 예상된다. 이상의 단위공정을 종합하여 산세폐액 처리를 위한 연속공정도를 작성하여 보면 Fig.7 과 같다.

#### 4. 결 론

1. D2EHPA 에 의한 니켈과 크롬의 추출시 니켈에 비해 크롬이 보다 낮은 pH 범위에서 추출되며, 니켈/크롬의 분리를 위해서는 D2EHPA 농도 20%, pH 2.0~3.0 의 추출조건이 가장 적절하다.

2. 유기상으로부터 니켈을 탈거하기 위한 탈거액으로는  $H_2SO_4$  를 사용하는 것이 적절하며, 크롬의 경우에는 산종류에 따라 탈거율이  $HCl > HNO_3 > H_2SO_4$  의 순서로 나타났다.

3. Cu 및 Mn 등의 미량원소들은 Ni 의 추출에 앞서 미리 제거하여야 하며, 더우기 철분을 중화침전 등에 의해 제거하지 않을 경우 추출공정에 상당한 영향을 줄 수 있기 때문에 일부 Cr 의 손실을 감수하더라도 이들 불순물들을 충분히 제거해 주어야 한다.

4. 본 논문에서 제시한 처리공정에 의해 스텔레스 산세폐액을 처리할 경우 질산 및 불산과 함께 니켈, 크롬의 유가금속을 회수할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 처리기술에 비해서 스크러지 발생량을 크게 줄일 수 있다.

#### 참고 문헌

1. J.H Dempster : "Operating Experience in Recovery and Recycling of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Liquors," CIM Bulletin, Feb., 94-98(1975).
2. H. Reinhardt : "Solvent Extraction for Recovery of Metal Waste," Chemistry and Industry, 1, March, 210-213(1975).
3. T. Yamamoto : "Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for Stainless Steel," 日本鉄鋼技報, 40, Jun., 49-54(1979).
4. S. Nishimura "Application of Solvent Extraction in Iron and Steel Making Industry," 鐵 鋼, 69 (14), 1556-1566(1983).
5. J. Sato : "Recovery of Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from the Pickling Solution by Diffusion Dialysis," 實務表面技術, 32(5), 220-226(1985).
6. M. Hoshino . "Nitric-Hydrofluoric Acid Recovery Process of Solvent Extration Method," Aromatics, 38, 217-222(1986).
7. G. Casamatta et al. : "Liquid Membrane Separation : Modeling and Development of A Continuous Counter-Current Pilot Scale Contactor," Chemical Engineering Science, 33, 145-152(1978).
8. 조운주, 김성규, 이동휘 : "스테인레스강 산세폐액으로부터 용매추출법에 의한 질산 및 불산의 회수," 한국자원공학회지, 29(2), 83-

#### 대기오염-아황산가스 농도 오염심화

##### -서울 등 아황산가스오염 심화-

청정연료사용 의무화등 당국의 지속적인 대기오염개선책에도 불구하고 가을철로 접어들면서 아파트등의 난방용 연료사용량이 늘어남에 따라 서울, 대구 등 대도시의 아황산가스 오염이 심화되고 있다.

11월3일 환경청가 발표한 '9월중 대기오염도'에 따르면 서울의 경우 아황산가스농도가 지난해 같은 기간의 0.014 ppm 에 비해 0.016 ppm 으로 높아졌으며 대구는 0.024 ppm 에서 0.028 ppm 으로, 광주 0.007 ppm 에서 0.010 ppm 으로 각각 악화됐다.

특히 서울지역은 지난 8월의 0.008 ppm 과 비교할 때 무려 2배나 높아진 것으로 나타났다.