

酸化鐵 廢觸媒에 의한 鍍金廢水중 亞鉛이온 回收에 관한 基礎研究

*李孝淑 · 吳榮淳 · 李雨澈

한국지질자원연구원

A Study on the Recovery of Zinc ion from Metal-Plating Wastewater by Using Spent Catalyst

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

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Yusung-ku, Taejon 305-350, Korea

요 약

Magnetite가 주성분인 산화철 폐촉매를 이용하여 도금폐수중 아연이온을 pH 2.0이상에서 98.7% 이상 회수하였다. 폐촉매의 포화 자화값은 59.4 emu/g으로 폐수처리후 자기적방법에 의해 고액분리가 가능하다. 산화철 폐촉매에 의한 폐수중 아연이온의 회수메카니즘은 pH 3.0~8.5 범위에서는 폐촉매 표면에서 Zn^{2+} 이온의 정전기적 흡착이며, pH 8.5 이상에서는 $Zn(OH)_2$ 의 침전이라고 생각한다.

ABSTRACT

Zinc ion could be recovered from metal plating wastewater with the spent iron oxide catalyst which was used in the plant of Styrene Monomer(SM) production. The zinc was recovered more than 98.7% at higher than pH 2.0. The saturation magnetization of the spent catalyst is enough high as 59.4 emu/g to apply in the solid-liquid separation after treating the wastewater. The mechanism of zinc recovery with the iron oxide catalyst could be a electro-chemical chemical adsorption at pH 3.0~8.5, and a precipitation as $Zn(OH)_2$ at higher than pH 8.5.

Key words: Spent catalyst, Iron oxide, Zinc recovery, Metal-plating wastewater

1. 서 론

산업기술의 발달과 더불어 날로 증가추세에 있는 도금폐수는 환경문제 뿐 아니라, 폐수중의 금속 자원을 재 활용할 수 있는 효과적인 처리기술이 필요하게 되었다.

이제까지 도금폐수중 중금속처리로는 중화침전법, 전해산화법, 이온부선법, 막분리법 및 이온교환체에 의한 흡착법 등을 들 수 있다.¹⁻⁷⁾ 그러나 이러한 방법들중에서 가장 보편적으로 행해지고 있는 중화침전법은 생성되는 슬러지와 슬러지의 매립에 의한 경제적 부담과, 매립지의 침출수로 인한 토양오염의 원인이 문제가 되기도 한다. 폐수중 중금속이온의 효율적인 처리 및 재

활용 목적으로 ferrite process, high gradient magnetic separation(HGMS) 등이 1970년대 이후에 연구 개발되기 시작하였다.⁸⁾ Ferrite process는 중금속이온을 함유하는 폐수중에 제일철염을 가하고 공기로 산화하여 복합산화물인 ferrite로 침전시키는 방법으로서 중금속의 처리효율은 좋으나, 많은 양의 철이온(폐수중의 중금속이온량의 6-10배)을 첨가하여야 하는 단점이 있다. Ferrite process의 보완방법으로 magnetite분말을 합성하여 폐수 처리에 사용하는 연구가 1990년대에 독일에서 시도된 바 있다.⁹⁾ 이 방법은 폐수중의 중금속이온을 수산화물로 침전시킨 후에 합성한 magnetite와 응집제를 첨가하여 전자석이 설치된 침전조에서 슬러지를 농축 분리시키는 방법으로서 하수처리에도 이용되고 있으며, 특히 합성 magnetite에 의한 하수중 인(P)의 처리효율을 높

* 2001년 5월 2일 접수, 2001년 5월 30일 수리

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

일 수 있다고 발표하였다. 또한 Magnetite 대신 산화철을 모래에 피복하여 중금속이온을 흡착-탈착하는 기술이 Benjamin 교수에 의해 개발된 바 있다.¹⁰⁻¹¹⁾ 이 기술은 도금폐수중 중금속이온을 흡착과 적절한 재생단계에 의해 회수할 수 있고 아울러 슬러지를 배출하지 않는 새로운 기술로 알려져 있다.

본 연구에서는 합성 magnetite나 산화철 피복 모래 대신에 magnetite가 주성분인 산화철 폐촉매를 활용하여 도금폐수중의 아연이온을 회수하는 기술개발을 시도하였다. 산화철 폐촉매는 에틸벤젠으로부터 스티렌 모노머의 제조공정에서 발생하는 폐기물로 국내에서 연간 1000톤 정도가 매립하고 있는 실정이다. 따라서 산화철 폐촉매를 활용하여 도금폐수중의 아연이온을 회수하고자 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 산화철 폐촉매는 국내 LG SM회사로부터 구하였다. 산화철 폐촉매의 외형은 직경 3.0 mm, 길이 6-13 mm인 원주형으로 되어 있으나, 폐수실험에 사용하기 위하여 Ball Mill로 분쇄하였다. 폐촉매의 화학조성은 Table 1에서 보는 바와 같이 산화철이 75% 이상이며 그밖에 칼슘, 세륨, 마그네슘, 칼슘, 및 불리브 대용으로 수용액중에서 강한 알칼리성을 갖는다.

본 실험에 사용한 폐수는 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 로 합성하였으며, 폐수중 아연농도 분석은 Hach사 분석시약(ZincoVer5)을 이용한 비색분석법으로 정량하였다.

합성폐수중 아연이온을 회수하기 위하여 1 L 비이커에 합성폐수 200 mL를 넣고 폐촉매분말의 양을 변화하여 첨가한 후 교반기로서 10분동안 교반하였다. 교반후 폐수를 5B여지를 사용 여과한 여액중 아연이온을 분석하여 회수율을 계산하였다. 합성폐수의 아연이온 농도는 50 mg/L~500 mg/L 범위에서 변화하였으며, 합성폐수의 pH, 첨가한 폐촉매량, 교반속도 등을 변화하여 실험하였다.

본 실험에 사용한 산화철 폐촉매의 특성은 XRD (Philips PW1700), SEM(HRTEM, JEOL 2000CX), BET (Micromeritic, ASAP-2010), VSM(LDJ 9500), Particle Size Analyser(Malvern, Mastersizer 2000), Zetameter

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

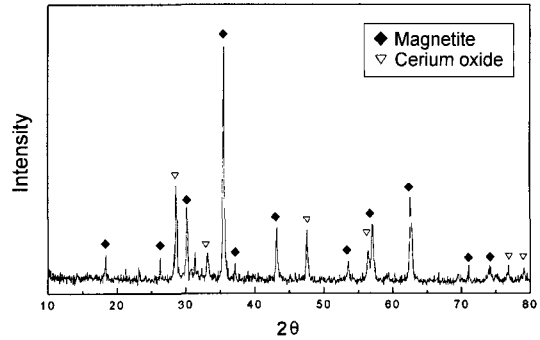


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of spent iron oxide catalyst.

(Malvern, Zetasizer 3000) 등을 사용하여 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 산화철 폐촉매의 특성

본 연구에 사용한 산화철 폐촉매의 조성은 Table 1에서 보는 바와 같이 약 75%의 산화철이며, 산화철의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선회절 분석을 실시한 바 Fig. 1 과 같다.

Fig. 1 에서와 같이 폐촉매의 산화철은 거의 magnetite의 spinel 구조를 갖으며, magnetite이외에도 ceria(CeO_2)의 cubic 결정구조를 확인할 수 있었다. 그밖의 K_2O 및 미량원소의 결정은 확인되지 않았다. 폐촉매의 산화철은 magnetite임을 알았으므로 magnetite의 자화값에 따라 도금폐수 처리후 고액분리를 자기적 방법으로 가능하리라 예상된다. 따라서 산화철 폐촉매의 자화값을 측정하기 위하여 VSM으로 Hysteresis 곡선을 구한바, Fig. 2 와 같다.

Fig. 2 에서 보는 바와 같이 폐촉매는 ferromagnet의 강자성을 갖는 magnetite로 포화자화값은 59.4 emu/g을 얻었다. Suzuki에 의하면 자기적방법에 의한 고액분리의 포화자화값의 한계가 18 emu/g이라고 보고되고 있다.¹²⁾ 그러므로 59.4 emu/g의 포화자화를 갖는 산화철 폐촉매는 도금폐수중의 중금속을 흡착시킨후, 자기적 분리방법에 의해 고액분리가 가능함을 알 수 있다.

그밖의 산화철 폐촉매의 특성으로 비표면적, 표면의 미세구조, 입도에 관해 조사하였다. 폐촉매를 Ball Mill로 분쇄하기 전 폐촉매 pellet의 비표면적을 BET방법으로 측정한 바 2.7 m²/g이었고, 분쇄한 폐촉매분말의 비표면적은 4.37 m²/g이었다.

Fig. 3 은 폐촉매의 펠렛과 분말의 주사전자현미경 사

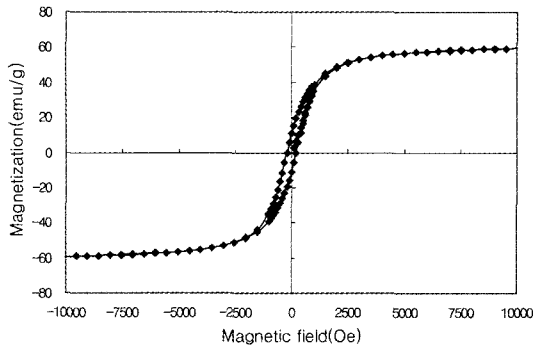


Fig. 2. Hysteresis curve of spent iron oxide catalyst.

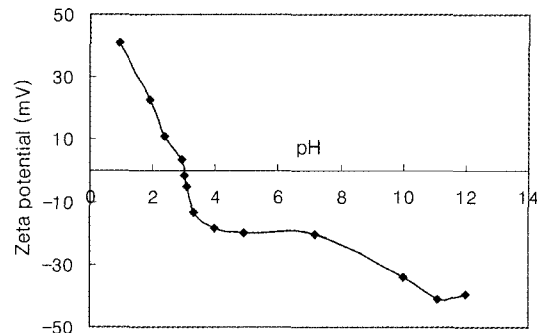


Fig. 4. Zetapotential of spent iron oxide catalyst.

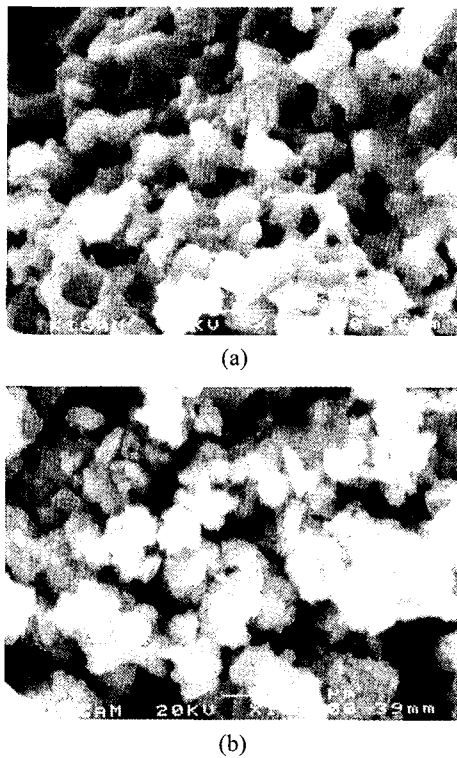


Fig. 3. (a) SEM Photographs of spent catalyst pellet, and (b) powder.

진이다. 사진에서 보는 바와 같이 폐촉매펠렛의 표면 [Fig. 3(a)] 은 소결된 것과 같이 보여서 입자들을 개별적으로 분간하기는 어려우며 미세한 기공보다는 큰 기공이 보이는 것으로 예측하건데 폐촉매의 흡착능력은 크지 않을 것으로 생각한다. 또한 입자 표면에 붙어있는 아주 작은 0.1-0.2 μm 정도의 입자들은 폐촉매 성분중 ceria(CeO₂)인 것으로 추측된다. 폐촉매 분말[Fig. 3(b)] 은

펠렛과는 상당히 달라서 Ball Mill에 의해 분쇄된 입자들의 크기와 모양이 균일하지 않으며, 분쇄된 폐촉매의 입도 분포는 0.7~6 μm 범위이었고 평균입자크기는 1.9 μm의 미세분말이었다.

산화철 폐촉매에 의한 폐수중의 아연이온의 회수 메카니즘을 규명하기 위하여 pH에 따른 산화철 폐촉매의 표면전위를 측정하되, Fig. 4 와 같다. 일반적으로 magnetite의 등전점(Point of Zero Charge)은 pH 6.5으로 알려져 있지만[13], 산화철 폐촉매의 등전점은 pH 3.0으로 magnetite의 등전점보다 낮은 것으로 측정되었다. 따라서 pH 3.0보다 낮은 pH 용액에서 폐촉매는 +로 하전되며, pH 3.0보다 높은 pH 용액에서는 -로 입자표면이 하전됨을 알 수 있다.

3.2. 산화철 폐촉매에 의한 합성폐수로부터 아연이온 회수

산화철 폐촉매를 활용하여 합성폐수중 아연이온을 회수하기 위한 기초실험으로 폐촉매첨가량, 폐수 pH, 아연이온 농도, 및 교반속도 등의 변화에 따른 아연이온의 회수율을 조사하였다.

3.2.1. 폐촉매 첨가량 변화

ZnSO₄ · 7H₂O를 사용하여 Zn⁺² 이온 농도 200 mg/L 인 합성폐수 200 mL에 산화철 폐촉매분말을 폐수중량 대비 1~7% 범위에서 변화하여 각각 넣고, 교반기를 사용 60 rpm으로 10분동안 교반 후 여과한 여액을 분석하였다. 아연 합성폐수의 pH는 2.0이었다. 폐촉매 첨가량변화에 따른 여액중 아연 농도, 아연회수율을 Fig. 5(a), 여액의 pH를 Fig. 5(b) 에 나타내었다.

Fig. 5 에서 보는 바와 같이 폐촉매 첨가량을 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 및 7%로 증가하며 처리한 합성폐수의 pH는 각각 7.6, 8.0, 9.4, 9.5, 9.9 및 10.1로 점점 강알카

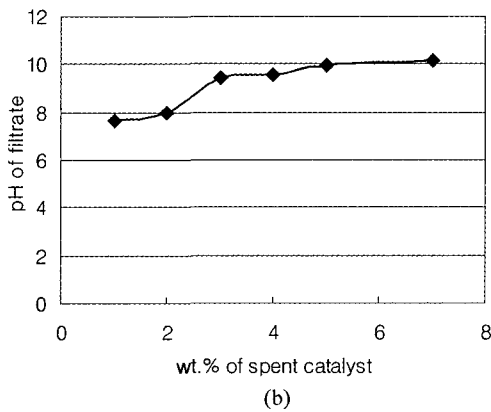
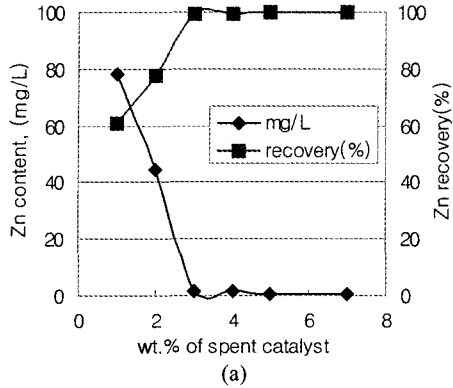


Fig. 5. (a) Recovery of Zn and Zn concentration of filtrate, and (b) pH of filtrate vs. addition of spent catalyst.

리성이 되었다. 이와같이 첨가한 폐촉매의 양을 증가하므로 pH가 증가하는 이유는 폐촉매 조성중 수용성 알카리 성분인 칼륨이 7.8% 함유되어 있기 때문이다. 아연회수율은 폐촉매첨가량이 1%와 2%의 경우 각각 60.8%와 77.7%이었고, 3% 이상에서는 모두 98.7% 이상의 양호한 회수율을 얻었다. 이 결과로부터 폐촉매를 1%, 2% 첨가하여 폐수 pH가 7.6과 8.0일 경우 아연이온은 폐촉매 표면의 - 하전과 아연이온의 + 하전에 의한 정전기적 흡착으로 아연이 회수되고, 폐촉매를 3% 이상 첨가한 경우 폐수 pH가 9.4이상 되므로 아연이온은 Zn(OH)₂로 침전되어 산화철 폐촉매 표면에 물리적으로 피복된다고 생각한다.

3.2.2. 아연 농도 및 폐수 pH 변화실험

산화철 폐촉매를 이용 폐수중 아연회수에 미치는 아연이온 농도 변화의 영향을 조사하기 위하여, 아연의 농도를 50 mg/L에서 500 mg/L 범위에서 변화시켜 5% 폐촉매를 첨가하고 위에서와 동일한 방법으로 실험하였

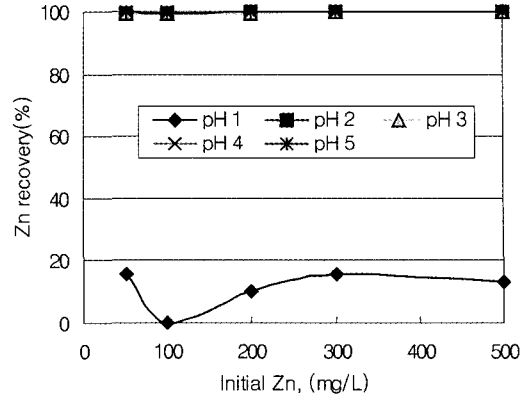


Fig. 6. Recovery of Zn from synthetic wastewater with spent catalyst according to the initial Zn concentrations at various pH.

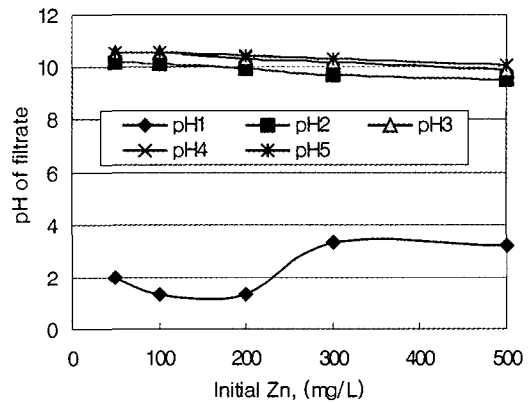


Fig. 7. The pH variations of filtrate after treating wastewater with spent catalyst according to the initial Zn concentrations.

다. 각각 다른 아연농도 폐수의 pH도 1.0~5.0 범위에서 변화하여 아연회수율을 조사한 바, Fig. 6 과 같다. 또한 각 아연농도에서 초기 pH와 폐수를 여과한 후 여액의 pH를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6 에서와 같이 합성폐수의 아연농도를 50 mg/L 에서 500 mg/L 범위에서 변화시켜 아연회수율을 조사한 바, 농도에 따른 회수율은 거의 같은 경향을 나타내었다. 폐수의 pH 영향은 아연농도에 관계없이 합성폐수의 초기 pH가 1.0일 경우, 아연의 회수율은 0~16% 정도 이었다. 이와 같은 이유는 Fig. 7 에서 보는 바와 같이 pH 1.0인 아연 합성폐수를 처리하고 난 후 pH가 3.2 이하(등전점 pH 3.0)로 정전기적인 흡착이나, Zn(OH)₂로 침전될 수 없는 낮은 pH 이었기 때문에 아연의 회

수율이 극히 저조하였다고 생각한다. 한편 폐수의 초기 pH가 2.0 이상일 때는 모든 아연 농도에서 98.7% 이상 회수되었다. pH가 2.0인 폐수는 폐촉매로 처리하고 난 후 pH가 9.5~10.5 사이였으며 대부분의 아연이온은 $Zn(OH)_2$ 로 회수되었을 것으로 생각한다.

그러므로 아연 합성폐수에 5% 산화철 폐촉매를 첨가하여 아연이온을 회수함에 있어 아연이온 50 mg/L~500 mg/L 범위에서 농도의 영향은 거의 없었고, pH가 1.0인 폐수는 아연의 회수율이 16% 이하로 저조하였으나 pH 2.0 이상에서는 아연농도에 관계없이 98.7% 이상 회수하였다.

3.2.3. 교반속도변화에 의한 폐수의 pH와 아연이온 회수율

산화철 폐촉매에 의한 폐수중 아연이온 회수에 관한 메카니즘을 규명하기 위하여 합성폐수에 폐촉매 5%를 넣고 교반속도를 변화시켜서 교반 시간별 폐수의 pH와 아연회수율을 조사하여 Fig. 8에 나타내었다.

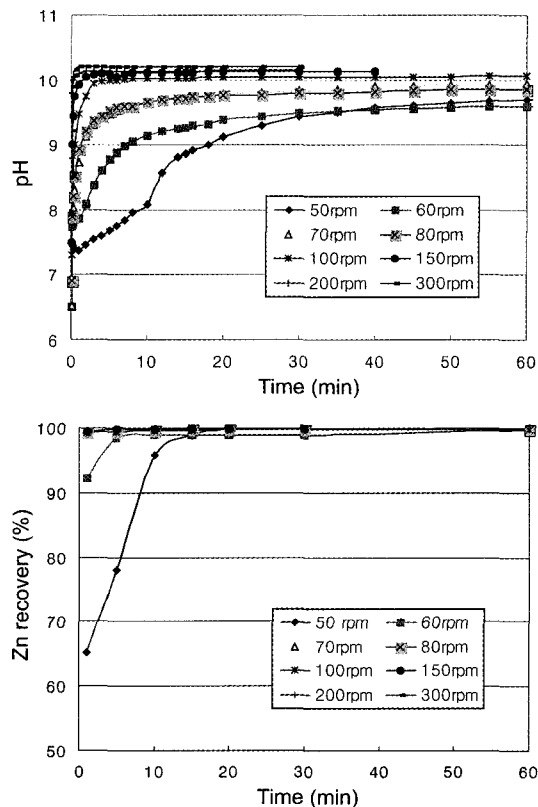


Fig. 8. The pH of wastewater, and Zn recovery vs. agitation time at various speeds.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 교반속도 50 rpm에서 Zn 회수율 99.7% 이상 회수하기 위하여는 교반시작 20분 후이었으며, 이때 폐수의 pH는 9.0임을 알 수 있었다. 교반속도 60 rpm에서는 폐수의 pH가 9.0이 될 때까지의 교반시간은 8분이 소요되었으며 이때 아연회수율이 98.9% 이었다. 교반속도 70 rpm부터는 교반시작 후 1분 이내에 폐수의 pH는 9.0이상으로 Zn 회수율이 99% 이상이었다. 따라서 교반속도를 변화시켜 교반시간에 따라 변하는 폐수의 pH와 아연회수율을 관련지어 생각하면, 폐수의 pH가 9.0 이상에서 Zn 회수율은 99% 이상을 얻었다. Zn수용액의 Eh & pH diagram에서 pH 9.0은 $Zn(OH)_2$ 침전이 시작되는 pH 8.5보다 약간 높은 pH임을 알 수 있다.

그러므로 산화철 폐촉매에 의한 폐수중 아연이온의 회수메카니즘은 주로 폐촉매의 알칼리 성분으로 Zn(OH)₂의 침전에 의해 일어나지만, Fig. 4에서와 같이 폐촉매의 전위가 pH 3.0이상에서는 -로 하전되므로 pH 3.0~8.5 범위에서는 Zn^{2+} 이온과 정전기적 흡착이 일어난다고 생각한다. 정전기적 흡착은 폐촉매의 비표면적이 크지 않기 때문에 희박농도 폐수에서는 주 메카니즘이라고 생각되며, 고농도의 폐수에서는 흡착과 침전이 혼합된 메카니즘이나 주로 침전에 의해 회수된다고 생각한다.

4. 결 론

스티렌모노머(Styrene Monomer)제조에 사용된 산화철 폐촉매를 도금폐수중 아연이온을 회수하는데 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화철 폐촉매의 주 조성은 magnetite이며, 폐촉매의 포화자화는 59.4 emu/g으로 폐수처리후 자기적 방법에 의해 고액분리가 가능하다.
2. 산화철 폐촉매의 등전점은 pH 3.0이다.
3. 아연 합성폐수에 5% 산화철 폐촉매를 첨가하여 아연이온을 회수하였을때, 아연이온 50~500 mg/L 범위에서 농도의 영향은 거의 없었다.
4. pH 1.0인 폐수는 아연 회수율이 16% 이하로 저조하였으나, pH 2.0 이상에서는 아연농도에 관계없이 98.7% 이상 회수하였다.
5. 산화철 폐촉매에 의한 폐수중 아연이온의 회수메카니즘은 pH 3.0~8.5 범위에서는 폐촉매표면에서 Zn^{2+} 이온과 정전기적 흡착이며, pH 8.5 이상에서는 $Zn(OH)_2$ 의 침전이라고 생각한다.
6. 정전기적 흡착은 폐촉매의 비표면적이 2~4 m²/g으

로 크지 않기 때문에 희박농도의 폐수에 적용되는 메카니즘이며, 고농도의 폐수에서는 흡착과 침전이 혼합된 메카니즘이나 주로 침전에 의해 회수된다고 생각한다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부 21 C 프론티어 사업 - 산업폐기물 재활용 기술개발 사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 노병호 : 도금, 3, 8, 31-35 (1986).
2. 김재진 : 화학공업과 기술, 5, 1, 29 (1987).
3. R. A. Robinson : Stokes, Electrolyte solutions, Academic Press, New York, 459 (1955).
4. 이효숙, 장자순, 정현생 : Membrane Journal, 4, 2, 106-112 (1994).
5. H. S. Lee : The 1st Pacific Rim Int. Conf., TMS, 145-149 (1992).
6. 남호연, 노병호 : 한국청정기술학회 춘계학술발표논문집, 서울, 71-74 (1998).
7. 권영식, 최우진, 김동수 : 대한환경공학회지, 21, 12, 2373-

- 2383 (1999).
8. M. Kiyama : Bull. Chem. Jpn, 51, 134 (1978).
9. 최상기 : University of Hamburg-Harburg, Ph.D. theses, (1991).
10. M. Benjamin, S. Sletten : Wat. Res. 29, 10, 2376-2386 (1995).
11. M. Benjamin, R. Vailey : Wat. Res. 30, 11, 2609-2620 (1996).
12. Y. Suzuki, K. shirasuka, S. Morinaga and T. Hara : "Disposal for waste fluid of Chromic/Phosphoric Acids" Gypsum and Lime, 21 (1988).
13. K. N. Han : Geochemistry and extraction of metals from ocean floor manganese nodules, Ph. D theses, University of California, Berkeley (1971).

吳 榮 淳



- 충북대학교 환경공학과 공학사
- 충북대학교 환경공학과 공학석사
- 현 한국지질자원연구원 인턴연구원

李 孝 淑



- 이화여자대학교 이학사
- 연세대학교 공학석사
- 와세다대학교 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원

李 雨 澈



- 건양대학교 화학과 이학사
- 건양대학교 화학과 이학석사
- 현 충남대학교 화학과 박사과정 중