

국내 제강더스트중에 함유된 희유금속의 침출 및 흡착특성

전성균, 양종규, 김종화*, 이성식
동아대학교 화학공학과, 창원대학교 공업화학과*

Leaching and Adsorption Characteristics of Rare Metals from Domestic Steelmaking Dust

Seong-kyun Juen, Jong-gyu Yang, Jong-Hwa Kim*, Sung-sik Lee
Deptment of Chemical Engineering, Dong-A University,
Deptment of Chemical Tech., Chang-won National University*

서론

최근 산업의 발달과 동시에 발생하는 폐기물의 환경문제가 대두되고 있는 실정이다. 폐기물은 다양한 형태로 발생되고 있지만 그 중에서도 금속성분을 포함한 폐기물을 이용하여 희유금속 자원의 보존과 재자원화를 목적으로한 많은 연구가 진행되고 있다[1-2]. 진보된 형태로서는 비철금속자원, 에너지자원에 관한 폐기물을 공장 밖으로 배출하지 않는 완전히 밀폐된 회로방식을 이용하여 다시 재생 가능한 자원을 이용하는 연구가 진행되는 등, 환경보전 차원에서 여러가지의 실례를 볼 수 있다[3-4]. 또한, 지금까지 자원으로써 회소가치가 없고 경제성이 낮은 광석과 온천수, 해수 등 천연의 희박자원도 연구의 대상이 되고 있다[5]. 국내에서는 산업폐기물 재활용에 관한 연구는 보고되고 있으나 산업폐기물로부터 희유금속의 처리 및 회수에 관한 연구는 거의 없으므로 많은 연구가 요청된다. 본 연구에서는 국내 철강회사의 연도가스로부터 집진기에 의하여 포집된 더스트로서 이것은 펠레트화되어 아연을 회수하여 제철에 리사이클링되는 경우가 많다[6]. 이들 더스트류는 산화철계의 것이 많고, 이를 재이용하는 프로세스는 산화철의 환원공정을 기본으로 하고 있다. 제철의 사이클 중에서 희유금속을 회수하는 것이 가능하다. 이 더스트는 현재, 제조공정으로의 순환, 혹은 안정화 처리 후 폐기하는 두가지 방법 중의 하나를 택하여 처리하고 있다. 이러한 관점에서 제강더스트 중의 희유금속 성분을 2차자원으로서 취급하여 침출과 희유금속의 흡착특성을 중심으로 실험하고자 한다.

실험

본 실험의 시료인 제강더스트는 국내 철강회사에서 발생하는 더스트 펠레트로서 불밀 처리하여 28mesh(580 μ m) 이하의 것을 사용하였다. 더스트의 용해를 위한 침출제로는 증류수, 염산, 황산 및 수산화나트륨을 각각 사용하였다. 흡착실험을 위하여 사용한 이온교환수지는 습식으로 분류하여 입도 24~34mesh의 것을 각각 사용하였다.

전량원소 분석실험은 더스트 2g을 분쇄하여, 0.2g을 테프론용기 내장 스텐레스제 분해용기에서 질산 및 플루오르화수소산을 가하여 용기를 밀봉한 후, 건조기 중에서 건조하였다. 방냉한 후, 플루오르이온의 마스킹을 위하여 붕산 수용액을 첨가하여 재차 건조하여 미용해 잔사와 용액을 분리하고, 용액 중의 각 금속이온의 농도를 측정하였다.

침출실험은 여러 농도의 염산, 황산 및 수산화나트륨용액을 침출액으로 사용하였다.

수지의 농축(흡착, 이온교환)특성은 회분식으로 조사하였다. 회분식에 의한 평형흡착실험은 증류수에 보존된 습윤수지를 원심 분리한 후, 인큐베이터(35~40℃, 3hr)에서 건조한 수지와 일정한 pH로 조절된 금속의 수용액을 25±0.1℃의 항온 진탕기에서 진탕하였다. 평형 흡착시킨 후, 수지를 분리하고 수용액 중의 금속이온 농도를 분석하였다. 수지에 흡착된 금속이온의 평형 흡착량은 공급수용액 중의 금속이온의 농도와 평형 도달 후의 용액과의 농도차로부터 결정하였다.

결과 및 토론

제강더스트의 전량분석 실험결과 주성분은 Fe, Zn, Na, Si, K, Ca, Mn, Pb이었으며, 그 외 1000 µg/g-solid 이상 함유되어 있는 금속으로는 Al, Mg, W, Cr, Cu, Ba, Ni, Mo, B 이었다. 그외에 더스트에는 B, Ga, V 등의 다양한 희유금속들이 미량으로 함유되어 있으나, 더스트의 방대한 발생량을 고려할 때 2차 자원으로 활용할 수 있을 것이다.

희유금속의 침출에 대한 선택 침출의 가능성 및 최적조건 등을 실험적으로 검토하였다. 산침출에 대한 금속의 침출은 산의 종류에는 거의 영향을 받지 않았다. 그러나, 황산을 침출제로 사용한 경우 Ca과 Pb이 난용성 염인 CaSO₄ 및 PbSO₄의 침전을 형성하기 때문에 이 금속에 대한 침출율의 변화가 크게 나타났다. 같은 산농도에서는 염산이나 황산의 침출율은 거의 차이가 없었다. 침출제로서 사용된 산의 농도가 증가하면 침출액 중의 용존 금속이온이 증가함을 알 수 있었다.

한편, 알칼리침출 결과는 산침출시 고농도로 침출된 Al, Fe, Ca, Zn 등의 침출은 억제되었다. 수산화나트륨 침출에 의하여 희유금속인 B가 주성분의 하나로 있는 수용액을 얻을 수 있었으며, Zn, Pb을 제외한 다른 전이금속류는 침출량이 적어 B가 높은 농도를 나타내는 수용액을 얻을 수 있었다. 용액 중의 B는 음이온인 BO₃³⁻형태로 존재하고, 다른 전이금속류는 M(OH)_n⁻¹형태의 착이온으로 재용해되어 미량으로 존재한다고 생각된다.

한편, 제강더스트로부터 NaOH에 의한 B를 선택적으로 침출한 후의 잔사에는 침출되지 않은 각종 희유금속들이 함유되어 있어, 산침출에 의한 2단계 침출법을 검토하였다. 이 결과로부터 침출액의 조성을 비교해 보면, 많은 희유금속에 대하여 큰차이는 없었다. 따라서 2단계 침출액으로부터 희유금속의 침출이 가능함을 알았다.

3.0mol/dm³-NaOH 침출액을 이용하여 각 금속에 대한 최적의 흡착수지를 선택하기 위하여 시판 중인 각기 다른 관능기를 가진 킬레이트수지를 사용하여 회분식 흡착 평형 실험하여 흡착능을 조사하였다. 수지는 증류수에 보존된 습윤수지를 원심분리 한 후, 인큐베이터(35~40℃, 3hr)에서 건조한 수지 1.0g과 침출액 20cm³을 항온진탕기에서 20시간 진탕하여 각 수지에 대한 평형흡착량을 실험조사 하였다. 알칼리 수용액에서 글루카민형 킬레이트수지 CRB-02에 의하여 B, Cu 및 Pb가 높은 흡착능을 가지며, W은 CRDT에 의하여 50%가 흡착되고, 또한, CR-50은 Pb에 대하여 높은 흡착능을 가짐을 알 수 있었다.

한편, 산성수용액에서는 아미노카르본산형 킬레이트수지 MC-75가 Ga과

V의 흡착에 우수한 수지임을 알 수 있었고, 또한, 이미노디초산형 킬레이트수지 UR-50도 Ga과 V에 대해서 선택성이 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, MC-95는 V에 대하여 67%의 흡착능을 가진다. 이상의 결과로부터 알칼리수용액에서 CRB-02를 이용하여 B의 흡착특성을 조사하였다. 알칼리용액으로 세정한 Na형과 산용액으로 세정한 H형 수지에 대한 흡착속도를 실험 조사하여 Fig. 1에 나타내었다.

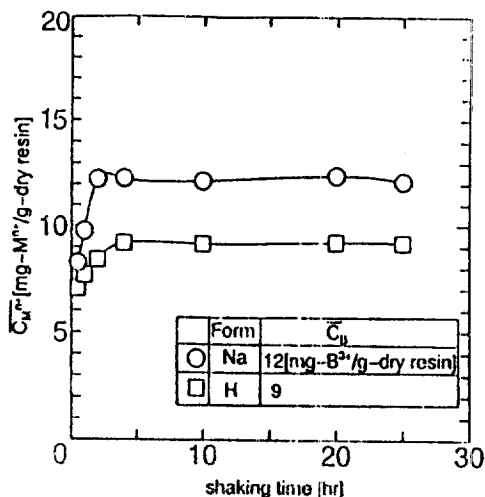


Fig. 1. Adsorption rates of borate ion by chelate resin
($[B^{3-}] = 1.0g/dm^3$, $[Resin] = 1.0g$ dry resin/ $50dm^3$ -soln.,
 $pH = 8.9$, at $25^\circ C$)

Ga의 흡착량은 pH 2 이하에서는 pH가 커짐에 따라 증가하였다. 그리고, Fe(III)는 Ga에 비하여 먼저 흡착되지만 Fe(II)의 흡착량은 적었다. 따라서 Fe(III)를 Fe(II)로 환원하고, 공급액의 pH를 0.7부근으로 한다면 Ga과 V를 선택적으로 농축이 가능하다고 생각된다.

또한, 이미노디초산형 킬레이트수지인 UR-50에 의한 각 금속의 평형 흡착에 미치는 pH의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 원소는 pH 3이하에서 평형흡착량은 pH에 비례하여 증가함을 나타내었다.

이것은 양이온교환에 의해서 킬레이트가 형성되는 것이라고 사료된다. 또한 평형흡착량은 금속종에 대하여 상당한 차이가 있고, pH 2이상에서 전 금속에 대하여 평형 흡착량이 많지만, Fe(II)는 거의 흡착되지 않았다. 따라서 Fe의 환원에 의하여 불순물로 있는 Fe보다 Ga과 V를 먼저 흡착되는 것이 가능하다. 그러나, pH 1이하에서는 Ga과 V의 평형 흡착량이 $1.0meq-M^{n+}/g$ -dry resin 이하로서 적은 흡착량을 나타내고 있다.

한편, 2단계 침출제로서 $2.25mol/dm^3$ -H₂SO₄을 사용하여 침출된 용액은 강산성이므로 수지 UR-50에 의한 Ga과 V를 선택적으로 흡착하기 위해서는 NaOH로서 pH2 부근으로 조정할 경우 침출액 중의 Ga과 V의 농도가 희석되어 저 농도로 되므로 효과적인 농축이 이루어지지 않는다. 따라서, Ga과 V의 선택적인 흡착에는 아미노카르본산형 킬레이트수지인 MC-75가 적합함을 알 수 있었다

Na형 및 H형 수지에 대한 B의 흡착 속도는 거의 차이가 없지만, Na형은 2시간, H형은 4시간 후에 평형에 도달하였다. 공급 수용액의 pH8.9에 대하여 B의 평형 흡착량은 Na형에서는 $12mg/g$ -resin인 반면, H형 수지에서는 $9 mg/g$ -resin으로 흡착되어 Na형 수지보다 낮은 흡착량을 나타내었다. 따라서 CRB-02라도 Na형 킬레이트수지가 B의 농축에는 적절함을 알았다.

한편, 산성용액 중에서 MC-75와 UR-50을 이용하여 Ga과 V의 평형흡착에 미치는 pH의 영향을 실험 조사하였다. MC-75에 대한 Ga, V, Fe(II) 및 Fe(III)의 흡착에 대한 pH의 영향을 Fig. 2에 나타내었다.

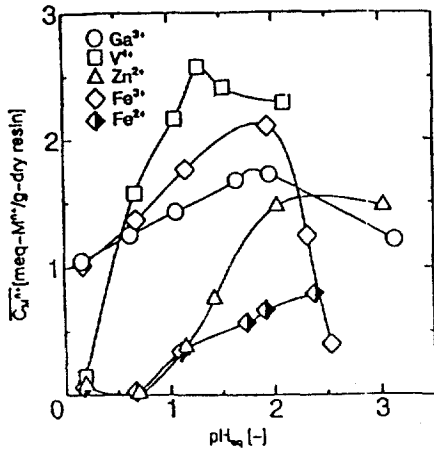


Fig. 2. Effect of pH on equilibrium adsorption of metal ions by chelate resin (MC-75)
 ($[M^{m+}] = 1.0\text{g/dm}^3$, $[\text{Resin}] = 1.0\text{g-dry resin}/50\text{dm}^3\text{-soln.}$, at 25°C , for 20hr)

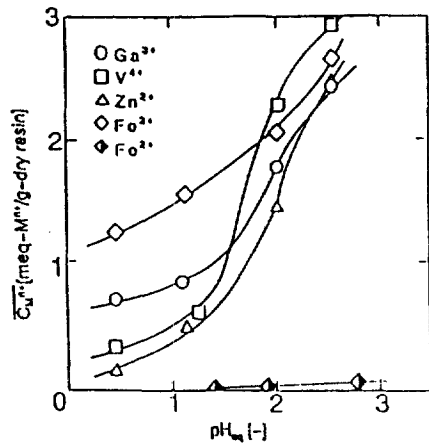


Fig. 3. Effect of pH on equilibrium adsorption of metal ions by chelate resin (JR-50)
 ($[M^{m+}] = 1.0\text{g/dm}^3$, $[\text{Resin}] = 1.0\text{g-dry resin}/50\text{dm}^3\text{-soln.}$, at 25°C , for 20hr)

참고문헌

1. Fleming, C.A.: Hydrometallurgy, **30**, 127-162(1992).
2. Tsuboi, I., S. Kasai, E. Kunugita and I. Komasaawa: J. Chem. Eng. Jpn., **24**, 15-20(1991).
3. Hayes, P. C.: "Process Selection in Extractive Metallurgy". HAYES PUBLISHING CO, Brisbane, Australia (1987).
4. 永田勝也 : "機械工學からみた廢棄物處理.再資源化", 月刊廢棄物, **14**, 104-107(1988).
5. Hano, T., M. Matsumoto, T. Ohtake, N. Egashira and F. Hori: Solvent Ext. Ion Exch., **10**, 195-206(1992).
6. 今井康弘: エネルギー-資源, **10(2)**, 182-189(1989).