廢水 中 有價金屬 回收技術 動向

✉黃龍吉 · 吉相哲* · 金鐘憲*

東亞大學敎 名譽敎授, ReSeat Program
*韓國科學技術情報研究院

Technology Trends of Metal Recovery from Wastewater

✉Young-Gil Hwang, Sang-Cheol Kil* and Jong-Heon Kim*

Professor Emeritus of Dong-A University, ReSeat Program
*Korea Institute of Science and Technology Information

요 약

우리나라 경제의 근간을 이루고 있는 철강산업, 자동차산업이나 전자산업에서 전기도금은 중요한 역할을 담당하고 있다. 전기도금 폐액은 전처리, 도금 및 후처리과정에서 발생하는 폐액이고 다양한 금속염을 포함한 유해한 폐수이다. 현재 일반적인 폐수는 환경법상 배수 규제치 이하로 중화처리한 후 각종 금속이 혼합된 슬러지는 매립하거나 위탁처리하고 있는데, 처리에 따른 막대한 비용이 들뿐만 아니라 매립지 부족과 유가금속 자원 낭비를 초래하고 있다. 따라서 이러한 폐수에서 유가금속을 회수하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 전기도금 폐액에서 금속을 선택적으로 회수하는 새로운 방법은 철산화세균을 이용하는 방법, 황화제를 이용한 황화물(MS) 회수법 및 유기용매를 이용한 용매추출법 등에 관한 연구가 진행되고 있다. 이들의 폐수처리방법을 이용하여 Fe, Cu, Zn, Ni 등의 금속이온이 혼합된 폐수에서 유가금속을 95%이상 회수하는 성과를 거두었다. 이는 전기도금공정에서 배출되는 폐수를 폐기할 것이 아니라 도시광산의 중요한 금속자원으로 활용될 것으로 기대된다.

주제어 : 전기도금, 폐액, 철산화세균, 황화물, 용매추출

Abstract

Steel industry which has been accomplishes the base of our country economy, automobile and electronic industry are taking charge of the role, whose electroplating is important. Large amount of wastewater and various metal salts, including hazardous materials was generated from the electroplating pre-treatment, plating, washing and post-plating. Currently, the general wastewater follows in the environmental law and neutralization after controlling, sludge where the various metal is mixed reclaims below multiple regulative and trust it is controlling. The sludge which includes the gas price metal reclaims in the field and trust it controls. a reclamation price of land it is insufficient but and the control expense holds plentifully and it loses the gas price metal which is valuable. Consequently, The research regarding to recover a gas price metal actively from this waste water, it is advanced. A new method to recover valuable metals from electroplating wastewater synthesis of metal sulfides using topical methods utilizing iron oxidizing bacteria, reagent of sulfides and solvent extraction using an organic solvent, such as the development of the law to recover these metals and metal sulfides of wastewater using selective recovery have been studied. By using

* Received : December 14, 2012 · 1st Revised : January 18, 2013 · 2nd Revised : February 12, 2013 · Accepted : February 28, 2013

✉Corresponding Author : Young-Gil Hwang (E-mail : y-h34109@hanmail.net)

New material Engineering(Metallurgical Engineering), Dong-A University, Busan City Seo-Gu Seo-Deasin-Dong 35-1, HWAIN Apt. 404
Tel : +82-51-247-1611

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

these wastewater treatment method under frequency above 95%, it has been obtained the valuable metal from the wastewater, where the metal ion of Fe, Cu, Zn and Ni complexes was mixed. As we discuss the wastewater, which has been discharged from electroplating process, it is important and will be applied to the resources of metal in the urban mine.

Key words : Electroplating, wastewater, oxidizing bacteria, metal sulfides, solvent extraction

1. 서 론

금속은 산화성이 강하기 때문에 필수적으로 표면처리를 하여 사용한다. 표면처리 방법은 도장, 도금 등을 하여 금속표면의 산화방지나 표면기능을 변화시키는 등 여러 목적에 따라 표면처리 방법을 선택한다. 폐수는 철강산업, 자동차산업, 전자산업 등의 각종 업계에서 소재 표면의 산화방지 및 기능성을 부여하기 위한 도금공장에서 배출되는 산세폐수나 도금폐액이다. 도금공장에서 배출되는 폐수는 귀중한 금속자원과 유독성 시안, 6가 크롬 등의 물질들도 포함되어 있으므로, 각 공장 마다 공해 대책 일환으로 수질관리규제에 따라 폐기물처리가 의무화 되어 있다.¹⁾

현재 폐수처리의 대부분은 각 공장 내에서 부분적으로 정제 처리하여 재활용하기도 하지만, 대부분 폭기 및 라임으로 중화 처리하여 배출수 유출 규제범위로 정제하고, 발생되는 슬러지는 매립하거나 위탁 처리하는데 현실적으로 매립지 부족과 위탁처리비용도 큰 부담이 되고 있는 실정이다. 도금공장의 폐수처리는 폐기물 처리 비용 부담을 줄이고 유가금속자원 회수 측면에서 가장 요구되고 있으므로 폐액의 재활용연구가 진행되고 있다. 철강공장 내에서 배출하는 폐수는 공장 내에서 순환 재활용하는 폐회로방식(Closed System)을 채택하여

배출량을 가능한 한 줄이고, 도금공장의 폐수는 다종다양한 금속 이온과 유기 물질들이 있으므로 폐수 배출규제범위까지 금속 이온이나 유기물질을 제거해야 한다.^{2,3)} 배수기준으로 유해물질 허용한도 예를 Table 1에 제시 한다.⁴⁾

배출수에는 부유 현탁물질양(Suspended Solid : SS), 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand : COD), 생물화학적 산소요구량(Bio-Chemical Oxygen Demand : BOD)등도 배출수에서 일괄 규제한다. 일반적으로 생물 서식이나 자연 정화를 위한 수중에는 용존산소(Dissolved Oxygen : DO)가 높지만, 화학물질이나 부패성 유기물 및 산화성 금속이 존재하면 DO가 감소한다.

금속 표면처리 공장의 폐수 중에는 Fe^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+6} , CN^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 등의 금속 이온과 크롬과 시안의 유독성 물질이 함유되어 있다. 폐수 중의 금속 이온들은 산화, 환원, 치환, 중화법 및 이온교환, 흡착, 탈 시안, 탈 질소 처리하여 정제한다.

도금폐액 중에 서로 다른 금속 이온이 혼합되어 있을 경우에 대부분 석회로 중화 처리하여 여과한 케이크는 매립처리 하고, 여액은 폐기하거나 순환수로 보충하기도 한다. 이러한 방법은 폐기물양이 많이 발생하며 금속을 회수하기에도 경제성이 없기 때문에 매립처리 하지만 현재 환경선진국인 EU에 의한 RoHS 지령 등 환

Table 1. Permitted basis of harmfulness materials within wastewater.⁴⁾

Toxic substance	Permission limit (gr/m ³)	Toxic substance	Permission limit (gr/m ³)
Cd	0.1	Mn	10
CN	1	Cr	2
Pb	1	F	15
Cr(VI)	0.5	BOD	160
As	0.5	COD	160
total Hg	0.005	SS	200
alkyl Hg	-	pH	5.88.6
Cu	3		
Zn	5		
Fe	10		

경규제가 점점 엄격해지기 때문에 수질관리를 위한 환경 유해물질을 철저히 제거해야 한다. 수질을 철저히 관리하면서 유기금속을 회수하는 방법들에 관하여 새로이 발표되고 있는 방법은 ① 철산화세균을 이용한 금속분리회수⁵⁾, ② 황화반응을 이용한 선택적 금속회수^{2,3)}, ③ 가스센서를 이용한 폐액처리⁹⁾, ④ 용매추출법을 이용한 전해 도금액의 순환 처리법^{10,11,12)} 등이 연구 개발되고 있다. 본고에서는 이들 폐액처리 기술을 소개함과 동시에 기술적 문제에 대하여 논한다.

2. 철산화 세균을 활용한 전기도금폐수에서 금속분리회수

철강공장의 도금공장 배수처리공정은 대부분 제1철 이온을 공기 산화와 석회 중화에 의해 Fe를 수산화 2 철로 침전시켜서 슬러지로 회수하는 방법이 비교적 비용도 적게 들고 물 처리도 안정화 되지만, 폐수 중에 Fe, Zn, Ni 금속 이온이 혼합되어 있으면 슬러지양은 더욱 증가하며 금속 회수도 곤란하다. 도금공장에서 배출하는 폐수는 Fe 이온이 함유하기 때문에 Fe 이외의 금속을 회수 하려면 우선적으로 Fe^{+2} 를 Fe^{+3} 으로 산화시키는 방법으로 공기산화나 화학산화법을 활용하지만, 이는 비용이 많이 소요됨으로 미생물을 이용한 산화법을 생각하게 되었다. 광산에서 미생물을 이용하여 황화 광 처리에 bio-mineralization, bio-leaching이 연구 개발되고 있다.⁶⁾

귀금속회수는 Fe^{+3} 이온의 환원성 해양성세균 (Shewanella algae), 담수성세균 (Shewanella oneidensis) 을 이용하는 등도 보고되고 있었다.⁷⁾ 미생물 Thiobacillus ferrooxidans 등의 산화세균은 광산지역의 낮은 pH 등, 하천 등에서 생식 되고 있다고^{13,14,15)} 알려져 있고, Thiobacillus ferrooxidans를 저가, 대량으로 입수할 수 있다면 실제 전기도금 배수처리가 용이하게 될 것으로 기대된다. Miki 등⁵⁾은 도시하수처리장의 활성오니로부터 철 산화세균을 배양하여 얻은 철산화세균을 이용하여 전기도금 폐수를 처리하여 Fe^{+2} 를 안전하게 산화시키고 철과 다른 금속도 분리회수할 수 있었다. Miki 등은 활성오니로부터도 독립 영양성 철 산화세균 배양을 확인하였다. 도시하수처리장의 활성오니를 이용하여 철 산화세균을 배양하는 장치를 Fig. 1에 도시하였다.⁵⁾

배수처리 장치는 유효용량 20 L(285 mm × 220 mm × 유효 깊이 600 mm)의 반응조와 유효용량 10L(내경 180 mm × 깊이 570 mm)침강조로 구성되어 있으며, 반

Fig. 1. Schematic apparatus of processing of the electroplating wastewater with cultivation of iron oxidizing bacteria.⁵⁾

Fig. 2. Increase of concentration of MLSS and T-Fe according to pH increase within the reaction tank.⁵⁾

응조는 ORP(Oxidation Reduction Potential, Au/Ag-AgCl 전극) 센서, pH센서, DO센서를 구비한 장치이다. 철세균 배양처리 예를 들면, 도시하수처리장 오니를 반응조에 투입하고 철염 Fe^{2+} 1500 mg/l, NH_4-N 5 mg/l, PO_4-P 1 mg/l 조성으로 약품을 투여하고 공기 폭기한 결과, 2일 반응 후 Fe 이온이 50 mg/l로 감소되었다.

Fig. 1의 반응장치에 활성오니를 투입하고 단계적으로 실제 도금 배출수량을 늘려서 반응조의 HRT (Hydraulic Reduction Time) 수리학적 체류시간을 4시간에서 1시간 까지 단축시켜서 11개월 동안 연속 실시한 예이다. 전기도금 배출 수는 pH 3 ± 0.4 , Fe^{+2} 는 111 ± 93 mg/l, Zn^{2+} 는 203 ± 90 mg/l, Ni^{+2} 는 46 ± 26 mg/l, 전기도금 배출액의 미생물 배양에 필요한 질소 평균 농도는 5.2 mg/l, P는 1.5 mg/l 정도 함유되었다.

Fig. 2는 반응조 내의 폐액이 pH 2.5 ~ 3.0에서 pH 3.0 ~ 3.5로 상승될 때 반응조의 미생물을 함유한 슬러

Fig. 3. Photo of ferric hydroxide formed within the reaction tank.⁵⁾

리 농도 (MLSS)가 급격히 상승하였는데, 이것은 Fe^{+2} 가 Fe^{+3} 으로 산화 및 수산화 제2철로 생성되는 것을 나타내고 있다.

반응조에 폭기하여 2가철 이온을 산화시켜서 수산화철로 회수하고, 남은 Zn, Ni은 중화 처리하여 회수한다. 생성된 수산화철의 현미경사진을 Fig. 3에 제시하였다. 수산화철 입도는 그림에서 보이는 바와 같이 120 μm 정도이다.

3. 도금폐액의 황화반응을 이용한 선택적 금속 회수

3.1. 황화반응을 이용한 선택적 금속회수

도금공장은 시안, 6가 Cr, Cu, Zn, Ni 등 의 금속 및 금속염을 사용하고 있다. 도금공장에서 폐기되는 배출수 처리는 중화제 처리와 폭기하여 수산화물 형태의 고형화 슬러지로 하여 폐기 처리한다. 수산화물법은 슬러지 제거 후의 폐액 중에 남아있는 금속이온이 있으므로, 이 방법보다 도금폐액에 황화제를 처리하여 금속을 선택적으로 분리 회수율을 향상시키는 황화물 처리법이 보고되었다.^{2,3)} 다성분계의 도금폐액에서 금속을 선택적으로 분리 회수하는 방법은 Na_2S , Na_2S_2 , Na_2S_4 , CaS , H_2S 등의 황화제를 이용하여 Cu, Zn, Ni의 선택적 황화특성이 보고되었다. Kim 등은 Cd, Cu, Pb, Ag 및 Zn 수용액에 CaS 를 이용하여 개별 황화 실험에 의해 수용액 중에 금속이온 잔류량이 수산화물법보다 감소된 것을 확인하였다.

Yahikozawa 등¹⁶⁾은 Pb, Cd, Hg의 수용액에 CaSx 를 이용하여 각 금속이 pH에 대한 황화반응 특성을 보고하였다. Nomura 등⁸⁾은 CaS 에 의해 Cu, Zn, Ni의

Fig. 4. Concentration of Cu, Zn and Ni within the wastewater by the CaS addition under a constant pH condition.⁸⁾

황화반응에 대하여 CaS 의 첨가방법, 용액의 pH 조절에 의한 각종 금속의 황화에 의한 선택적 금속 회수에 관하여 소개하였다. 각종 금속을 황화물 슬러지로 회수하면 제련 원료로 충분하지만 경제적 가치에 관해서는 순도의 문제가 있다고 생각된다.

Nomura 등은 CaS 분말과 각종 금속용액의 황화반응시에, 금속이온 농도 및 pH와 CaS 첨가량의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 Cu 수용액에 CaS 분말 1당량을 첨가해도 C/C_0 는 약 0.5까지 감소하지 않고 CaS 가 잔유함으로, 용액 중의 전 Cu를 황화물로 침전시키기 위해서는 Zn, Ni에 비하여 약 2배가 필요하다. 그러나 CaS 를 용해시켜서 Cu용액과 반응시킨 결과 Cu는 Zn, Ni용액과 거의 같은 CaS 1당량으로 반응하여 여액 중의 Cu는 1 mg/dm^3 로 감소되었다. Zn, Ni용액에서는 CaS 를 1.1당량(mol-Ca/mol-Me) 이상 첨가 하였을 때 금속이온 농도는 1 mg/dm^3 까지 감소하였다. 또 CaS 를 약 1당량 첨가할 때 까지는 용액 중의 pH는 Zn에서 $\text{pH} = 4.55.5$, Ni에서는 $\text{pH} = 6.07.0$ 으로 거의 일정하게 유지되었다. (참고 : CaS 는 물과 반응하여 $\text{Ca}(\text{SH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 된다)

Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} 각각의 처음 농도가 약 100 mg/dm^3 의 혼합 용액을 CaS 로 반응시켜서 금속 선택율 (특정금속중량/전금속중량 $\times 100$)을 조사하였다. 반응 조건은 pH를 일정하게 유지하면서 각 금속이온 당량에 적당한 CaS 를 첨가하여 각 금속 황화물이 생성한 것을 여과 세척하여 측정 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Cu^{+2} 는 $\text{pH} = 1.82.0$, Zn^{+2} 는 $\text{pH} > 4.0$, Ni^{+2} 는 $\text{pH} > 7.5$ 의 조건에서 같은 당량의 CaS 를 첨가함으로써 거의 완전하게 각각의 금속 황화물을 침전 분리할 수 있음이 확인되었다. 혼합금속 수용액에서 제1단계에 $\text{pH} = 1.82.0$ 로 조절하고, Cu^{+2} 의 1.2배당량의 CaS 분말을 첨가하여 황

Fig. 5. Selective separation rate of metals from Cu, Zn, Ni mixed aqueous solution by the CaS addition.⁸⁾

화반응 시킨 다음, 여과 분리한 여액을 pH = 5.56.0으로 조절하였다. 여기에 Zn^{+2} 의 1.5배당량의 CaS를 반응시켜서 제1단계와 같은 방법으로 반응시킨 후에 침전물과 여액을 분리한 것을 분석함으로써 선택율을 나타내었다. Fig. 5에 제1, 2단계 조작에 의하여 생성된 케이크 중에 함유된 각 금속의 선택율을 나타내었다.⁸⁾

Fig. 5에서 보이는 바와 같이 제1단계 공정에서 선택적으로 생성된 케이크는 Ni이 0.4%, Ca이 0.4% 및 Cu가 99.5%이고, 제2단계 공정에서는 ZnS 분별 침전 시에 NiS도 공침되어 ZnS의 선택 회수율은 81.4%, Ni은 18.2%의 혼합 공침물이 생성 되었다. 혼합용액 중에서 Cu와 Zn을 선택 분리함으로써 재자원화가 가능하다고 생각된다.

3.2. 가스센서를 이용한 폐액 중의 반응제어 기술

폐수를 황화물법으로 처리할 경우 교질화와 황화수소 발생에 의한 악취 및 유해성에 대한 결점이 있으므로, 이를 해결하는 방법으로 황화수소 가스센서를 이용해서 반응을 제어하는 방법이 개발되어 공업적 규모에서 효과적으로 실시하고 있다⁹⁾. Cu^{+2} , Ni^{+2} 등의 도금 폐액을 CaS처리할 경우 화학양론적으로 반응하면 (1)식과 같이 화합하여 침전한다.

과잉의 CaS가 첨가되면 CaS는 물과 반응하여 $Ca(OH)_2$ 의 콜로이드와 H_2S 가스가 발생함으로 콜로이드 때문에 고액 분리가 곤란하고, H_2S 의 유독 가스 발생으

Fig. 6. Apparatus of NS process of Misz Co..

Fig. 7. Recovered Sludge : NiS at left, CuS at right.

로 작업에 지장을 초래한다.

H_2S 가스센서를 밀폐식 반응조에 설치하여 가스발생 정도에 따라 CaS를 보충하는 제어 조작을 할 수 있는 시스템으로 구성 되어서 반응조 내에는 콜로이드화물 생성을 억제하고, H_2S 발생을 억제하는 방법이다. 만일 반응조에서 과잉으로 발생하는 H_2S 는 NaOH 용액에 흡수시켜서 Na_2S 로 하여 반응조에 리사이클링 하는 공 정이다.

주식회사 Misz 공업(Nagano city)이 NEDO 국가 프로젝트로 실시한 NS법 장치를 Fig. 6에 제시하였다. 사진의 좌측 맨 전방은 H_2S 모니터, (하부 테플론튜브는 가스 샘플링 관, 한쪽 관은 안전을 위한 작업환경 측정용), 중간에 동력판, 안쪽에는 제어판, 우측에 3기의 반응조 이다.

Misz는 5기의 반응조를 가동하여 악취와 콜로이드가 문제없으며, 일본 전국의 무전해 니켈도금 폐액을 35%를 처리하여 Ni을 회수 하였고, 또 Cu, Ni 혼합폐액을 pH 조절과 NS 처리로 분리 회수하여 체련소에 매각하고 있다. Cu, Ni 함유율은 약 40%이다. Fig. 7에 회수금속 슬러지를 나타내었다.

Fig. 7은 고농도 폐액 처리 시에 제 1단계는 pH 2 부근에서 CaS처리하여 CuS를 회수한 후 탈동 폐액 pH 7 부근에서 CaS처리하여 NiS 회수율이 90% 이상 되었다.

4. 용매추출법에 의한 전해도금 폐액처리

용매추출(solvent extraction)법은 액-액 추출(liquid-liquid extraction)반응의 일종으로 서로 혼합 안 되는 2종의 용매 중에 용질의 종류에 따라 분배 차이를 이용하는 분리방법이다.^{10,11)}

용매추출제 유기용매의 요구조건은 ① 물에 불용성(소수성), ② 목적성분을 선택하는 성능, ③ 불연성, ④ 무해하고 취급이 용이할 것 등이다. 공업적으로 사용되고 있는 중요한 추출제를 Table 2에 나타내었다.¹⁷⁾

용매추출법과 유사한 이온교환 수지법은 비교적 농도가 낮은 금속이온을 분리하는데 유효하지만, 용매추출법은 비교적 고농도(0.5 g/dm³ 이상)의 금속이온 분리에 유효하다. 무전해 니켈 폐액 중의 Ni 농도는 보통 45 g/dm³ 정도일 경우에 용매추출법으로 Ni를 추출한 예로써,¹¹⁾ 용매 추출장치를 Fig. 8에 도시하여 소개한다.

무전해 Ni폐액 Ni²⁺ 4 g/dm³, H₂PHO₃ 100 g/dm³, lactic acid 30 g/dm³, SO₄²⁻ 50 g/dm³, Na⁺ 66 g/dm³, Zn²⁺ 10100 g/dm³, Fe²⁺ 10100 g/dm³ pH는 4.5의 액을 용매추출법으로 분리하였다. 우선 소량 포함된 Fe, Zn을 추출하기 위한 용매는 PC-88A (2-ethylhexyl-phosphonic acid mono-2-ethylhexylester)등의 산성 유기인화합물을 추출제로 사용하여 Fe와 Zn을 추출한 후

의 추출 잔액을 pH 67로 조정하고, LIX841(2-hydroxy-5-nonyl acetophenoneoxime)등의 chelate계에 산성유기화합물을 소량 첨가한 유기상에 의해 Ni을 추출한다. 추출된 Fe, Zn은 산으로 역추출하고, Ni은 황산으로 역추출하여 전해용액으로 재순환 한다.

무전해 Ni전해 폐액 중 Zn 70 mg/dm³과 Fe가 포함된 용액을 10 vol% PC-88A를 alkane과 cycloalkane의 혼합물인 공업용 Shellsol D70으로 희석시켜서 사용하고, 온도 298 K, pH 4.5정도에서 pH 조절하면서 용매

Fig. 8. Schematic apparatus of emulsion flow at solvent extraction process.

Table 2. Reagents of solvent extraction.¹⁷⁾

Extracted reagent	Chemical reagent	Extracted metal
neutrality	TBP (Tri-butyl-phosphate) MIBK (Methyl-iso-butyl ketone)	U, Fe, HF, Zr Zr, Hf, Nb
acidity	Naphthenic acid	M ²⁺
	Versatic acid	Cu, Ni, Re
	D2EHPA	Zn, Ni, Co, Be, V, U, Re
	LIX63	Cu
	LIX64, LIX841	Cu, Ni
	Kelex 100	Cu, Ni, Co
basic	TNOA (Tri-n-octylamine) R ₃ N TIOA (Tri-iso-octylamine) R ₃ N	U, W, V, Co, Mo, Re
diluent	Toluene, kerosene, Xylene

Fig. 9. Extraction efficiency of various metal from the electroless plating wastewater.

Fig. 10. Efficiency of Ni extraction and Ni inverse extraction by H_2SO_4 .

추출한 예를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 pH 2 전후에서 Fe는 90%이상, Zn은 pH 3 이상에서 추출율이 80% 이상 되었고, Ni은 pH 5 이하에서는 추출되지 않은 결과를 보였다. 불순물인 Fe, Zn 등을 제거한 용액 중에 Ni 4 gr/dm³ 포함된 용액을 20vol% LIX841 용매로 추출하고, 20 vol% LIX841 소수성 착체에 농축된 Ni 9.1 gr/dm³을 황산으로 역 추출한 결과가 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 추출용매 20vol% LIX841로 Ni을 추출한 결과 pH6 이상에서 Ni의 추출율이 90% 이상에 도달하였고, 이 추출된 것을 황산으로 역추출 한 것은 pH 1 정도에서 거의 100% 가까이 역추출 되어 $NiSO_4$ 전해액으로 회수하여 사용할 수 있는 결과를 얻었다. Ni을 LIX841 : (HL)_{org}로 추출한 식과 역추출 식은 다음과 같다.

산성 유기인화합물, 특히 bis(2-ethylhexylphosphine acid)도 pH 범위에서 Ni이 추출되지만, Na이 다량 포함되어 있어서 Na이 함께 추출되어 효율을 감소시키므로 본 추출제는 LIX841이 적당하다고 생각된다.

전기도금 폐액처리에 사용한 중화제 또는 치환제로 사용하여 생성한 $NaSO_4$, $CaSO_4$ 의 분리 정제 기술이 과제로 남아 있다고 생각 된다.

5. 시안계 폐수처리 및 크롬계 폐수처리

시안계 폐수는 탈지육, 시안도금욕, 박리욕 등에서 배출된다. 이 처리방법은 산화제인 NaOCl 반응 시켜서 시안화물을 시안산으로 산화시키고, 산화된 시안산을 분해시켜서 CO_2 와 N_2 무해한 가스로 분해하여 무해화 처리한다. 이 알칼리 염소산법이 많이 활용되고 있고, 이외에 전해 산화법 및 오존 산화법 등이 보고되고 있다. 대상 폐수가 $K_4[Fe(CN)_6]$ 착체일 경우는 알칼리염소법으로 분해가 안 되므로 Cu 및 Zn 염을 반응시켜서 KCN이나 시안산으로 분해시킨 다음 NaOCl 처리하여 CN이온을 분해시켜서 N_2 , CO_2 로 발생 시킨다.¹⁾

크롬계 폐수는 주로 Cr도금이나 크롬산을 사용한 에칭액으로부터 발생한다. 일반적인 Cr폐수처리는 환원제인 $NaHSO_3$ 를 사용하여 6가 Cr을 3가 Cr으로 환원하여 수산화크롬으로 침강 분리하는 방법이다. Cr 폐수처리에서는 ① $NaHSO_3$ 가 과잉으로 첨가되면 $Cr(OH)_3$ 는 전혀 생성되지 않음으로 Al염을 첨가하여 이를 방지한다. ② 크롬산을 환원 후에 시안계 산화처리 배수와 합류할 경우에는 과잉 염소에 의해 3가 Cr이 6가 Cr으로 산화되기 쉬우므로 환원제가 약간 과잉으로 존재할 필요가 있다. CN과 6가 Cr이온은 대단히 유독한 화합물임으로 철저히 제거해야 한다.

6. 전해도금 폐수처리 기술동향

유가 중금속이 함유된 폐수 배출은 각종 철강공장의 산세 및 도금공장 폐수, 자동차산업이나 전자공업 등 각종 업계에서 소자표면에 기능성을 부여하는데 중요한 역할을 하는 도금공장에서 발생한다. 폐수는 환경 부하 물질이므로 배출량을 최소화, 무해화하며, 폐수 중 유가 금속을 회수하여 자원화하는 것이 가장 중요하다. 현재 발생되고 있는 폐수는 대부분 Fe, Cu, Zn, Ni 등이 혼합된 폐수가 발생하고, 귀금속이나 희유금속 폐수는 비교적 적은 양이므로 별도로 수집 처리하는 경우도 있

다.

환경 의식이 높아지고 있는 현 시대에 폐수의 배출규제는 더욱 엄해지고 있다. 현재 폐액 배출규제 시 B, F, NO₃는 인체에 유해하기 때문에 건강피해를 방지하기 위하여 WHO 음용수질 기준치나 상수도 수질 기준을 참고로 하여 환경기준이 설정되었다. B 및 붕소화합물은 10 mg/l, F 및 불소 화합물 8 mg/l, NH₃ 및 화합물, 아조산화합물 및 초산화합물 100 mg/l 이하, Zn, Cu, Ni 등은 52 mg/l 정도까지 감소시키면서 중금속은 회수해야 하는 기술이 필요하다.¹⁾

현재 폐기되고 있는 Zn, Cu, Pb 등의 혼합 중금속은 대부분 석회나 알칼리로 중화 처리한 후 농축 여과한 케이크나 슬러지는 매립처리 하고 있는 현실이다.^{2,3,6)} 현재까지 가장 중점적으로 처리하는 기술은 음용수 수질 정도로 분리 정제하는 기술이다.

전해폐액을 중화 처리한 슬러지는 한국이나 일본 등의 도금 공업이 있는 나라는 대부분 환경규제에 따라 매립처리 하거나 위탁처리 하는데, 폐기물의 매립처리비나 위탁처리 비용도 상당히 부과되고 있는 현실이다. 일본의 예를 보면 혼합슬러지 발생량은 도금공장 내에서 금속자원 순환 이용 등에 의해 슬러지 발생을 최소화 하려고 하지만, 2002년의 슬러지 발생량은 6만 5천 톤 (함수율 8085 wt%)으로 보고되었다^{2,3,8)}. 폐액 처리는 수십 년 전 부터 산화, 환원 및 전기분해, 전석, 이온교환 수지에 의한 기술이 응용되어 왔으나, 이를 개선하기 위한 방법이 소개되고 있다.

Nippon steel corp.는 제철소 도금공장에서 발생하는 세정 배수 중에 Fe, Zn, Ni 이온이 포함되어 있어서 폐수처리와 더불어 유가 금속을 회수하는 기술을 개발하였다⁵⁾. 이 기술은 폐수에 도시 하수처리장의 활성오니로부터 배양한 산화철박테리아에 의해 폐수 중의 Fe⁺²이온을 Fe⁺³으로 산화시켜서 수산화철로 회수하고, pH 조절에 의해 Zn, Ni 수산화물을 회수하는 방법을 개발하였다.

Sanshin MFG. Co.는 다성분계 도금폐액으로부터 금속을 선택 분리하는 황화물법을 이용하여 침전형성반응기구를 명확히 밝히고, 실용적인 중금속의 선택분리법⁸⁾을 개발하였다. Aquatech Co.는 도금폐액을 황화물로 중금속처리 회수공정에 황화수소가스 센서를 도입하여 종래에 유해가스에 의한 결점과 콜로이드화 방식을 보강하는 새로운 방법을 개발하였으며 일본 전국의 무전해 Ni도금의 폐액량의 35%의 처리 실적을 보이고 있

다.⁹⁾ 일본 독립법인 산업기술종합연구소에서 도금폐액 처리를 옛날부터 사용되어 온 용매추출법을 이용하여 폐액 중의 금속 이온을 분리 회수하는 방법을 제시하였다.¹¹⁾

현재 우리나라는 도금공장의 환경관리를 철저히 하는 목적으로 한 회사에 410회까지 조사하는 경우가 있어서 현장 기술자들의 과부하에 대한 고통도 호소하고 있는 실정이다¹⁸⁾. 한국의 삼일금속은 도금폐수처리를 위하여 최근에 중소기업청으로부터 8억 원을 지원받아서 “2011 제조현장 녹색화 사업”을 실행하고 있다.¹⁹⁾ 과제는 “전기화학적 방법을 이용한 도금폐자원화 공정 개발”이고, 현재 파일럿 공장 실험이 성공적으로 진행되고 있다. 삼일 금속은 월간 폐수처리비용으로 2천만 원을 지출하고 있는 실정이다. 우리나라의 도금업체는 약 3200여개에 달하며, 경기도에 66%, 경상남도에 16%가 분포되어 있다.²⁰⁾ 현재 도금업체는 집단화 되어 가고 있는데, 인천 남동공단, 안산 시화 도금단지, 부산 청정 도금센터, 반월시화 에코그린센터 등이 구축되어 있다. 이러한 집단화에 의해 도금폐액 종합처리장을 형성하여 폐수처리기술 개발방향으로 발전하기를 기대하는 바이다.

7. 결 론

금속공업에서 다량으로 발생하는 금속의 산세 폐액이나 도금 폐액은 다량의 유가 금속이 포함되어 있으나 현재 폐액을 중화 처리하여 생성된 슬러지는 매립하거나 위탁처리하고 있는 실정이다. 그러나 수질환경 규제가 엄하게 되고 금속자원 소비도 심각함에 따라 전기도금폐액은 수질환경규제 이내로 정액 처리할 뿐만 아니라 금속자원을 회수하여 재활용해야하는 사회적 요구에 직면하고 있다. 이들 요구에 부응하고자 전기도금 폐액 처리 기술을 소개하였으나 정액처리 시에 사용한 첨가제를 회수하는 수산화물이나 황화물과 분리 정제하는 기술과제가 남아 있다고 생각된다. 많은 연구자들에 의해 이들 기술이 참고가 되어 우수한 분리 정제기술이 개발되기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술정보연구원(KISTI)이 교육과학기술부 과학기술진흥기금을 지원받아 2012년 ReSEAT 프로그램에 의해 수행하게 되었음을 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Inamoto, 2011 : The basic wastewater treatment and the response to the new wastewater regulation, Surface Tec., **62**(11), pp.535-540
2. T. Fukuta, et al, 2005 : Selective Separation of Cu, Zn, Ni by Sulfuration of Electroplating Wastewater, Surface Tec., **55**(10), pp.607615.
3. H. Kondo, et al, 2006 : Separation of metal sulfides from plating wastewater containing Cu, Zn and Ni by selective sulfuration with hydrogen sulfide, Surface Tec., **57**(10), pp. 901906,
4. Nonferrous metallurgy, Treatment of Wastewater, 1979: webcat.nii.ac.jp, pp. 211216,
5. O. Miki and T. Kato, 2011 : Metal recovery from electroplating wastewater using Iron- oxidizing bacteria, Surface Tec., **62**(11), pp. 549553,
6. Konishi, 2007 : Bio-mineralization and new manufacture of functional materials, CMC , pp. 288-296.
7. Yasuhiro KONISHI, 2010 : Rare metal frequency which apply a microbe function, Chemical eng.JP. **74**(3), pp. 109-111
8. N. Nomura, et al, 2011 : Selective separation and recovery of metals from electroplating wastewater by sulfidation, Surface Tec., **62**(11), pp.541545, 2011
9. A. Onishi, 2011 : New technology wastewater treatment by using gas sensor, Surface Tec., **62**(11), pp. 546548,
10. M. Tanaka, et al, 2011 : Studies on the Recycling Technologies for Rare Metals by Hydrometallurgical Methods, Materia Japan, **50**(4), pp.161167,
11. M. Tanaka, et al, 2011 : Continuous Nickel recovery from spent electroless Nickel plating bath by solvent extraction, Surface Tec., **62**(11), pp.554558,
12. C. Fabiani : ENEA, 1, 1992
13. H. R. Diz, J.T. Novak, 1997 : Proc. Mid-AtL Ind Hazard waste Conf, 29, 183
14. Ichiro ITO, 1976 : Bacteria Leaching 「KODANSIA, Scientific.
15. Y. Konishi, 2010 : Recovery of Rare Metal Using Bacterial Function, Chemical Engineering Japan, 74(3), pp.1091
16. K. Yahikozawa, T. Aratani, R. Ito, T. Sudo, T. Yano, 1978: 「Bull. Chem. Soc., Jpn」, **52**(2), pp. 613,
17. Nonferrous metallurgy, Ionic Exchange and Solvent Extraction, 1979: webcat.nii.ac.jp, pp.197204.
18. Environmental management Service of Electroplating Co.s', 2011: Journal of Surface Treatment, No 11 pp. 3839.
19. Surface preparation conference of Korea, Japan and China, 2011 : Journal of Surface Treatment, pp. 6365.
20. Wastewater Treatment of Electroplating at SAMILMETAL Co., 2010 : Journal of Surface Treatment, No10, pp. 6364.

黃 龍 吉

- 동아대학교 금속공학과 교수
- 현재 동아대학교 명예교수, 한국과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램 전문연구위원

吉 相 哲

- 산업연구원 책임연구원
- 산업기술정보원 책임연구원
- 현재 한국과학기술정보연구원 책임연구원

金 鍾 憲

- 현재 한국과학기술정보연구원 선임연구원