

Effects of crystallization reagent and pH on the sulfide crystallization of Cu and Ni in fluidized bed reactor

유동층 반응기를 이용한 구리와 니켈의 황화물 결정화에 결정화 시약 및 pH가 미치는 영향

Eunhoo Jeong^{1,2} · Soojin Shim¹ · Seong Taek Yun² · Seok Won Hong^{1,2*}

정은후^{1,2} · 심수진¹ · 윤성택² · 홍석원^{1,2*}

¹Center for Water Resources Cycle Research, Korea Institute of Science and Technology · ²Korea University Graduate School of Energy, Environment Policy&Technology

¹한국과학기술연구원 녹색도시기술연구소 물자순환연구단 · ²고려대학교 그린스쿨 대학원

Abstract : Wastewater containing heavy metals such as copper (Cu) and nickel (Ni) is harmful to humans and the environment due to its high toxicity. Crystallization in a fluidized bed reactor (FBR) has recently received significant attention for heavy metal removal and recovery. It is necessary to find optimum reaction conditions to enhance crystallization efficacy. In this study, the effects of crystallization reagent and pH were investigated to maximize crystallization efficacy of Cu-S and Ni-S in a FBR. CaS and Na₂S · 9H₂O were used as crystallization reagent, and pH were varied in the range of 1 to 7. Additionally, each optimum crystallization condition for Cu and Ni were sequentially employed in two FBRs for their selective removal from the mixture of Cu and Ni. As major results, the crystallization of Cu was most effective in the range of pH 1-2 for both CaS and Na₂S · 9H₂O reagents. At pH 1, Cu was completely removed within five minutes. Ni showed a superior reactivity with S in Na₂S · 9H₂O compared to that in CaS at pH 7. When applying each optimum crystallization condition sequentially, only Cu was firstly crystallized at pH 1 with CaS, and then, in the second FBR, the residual Ni was completely removed at pH 7 with Na₂S · 9H₂O. Each crystal recovered from two different FBRs was mainly composed of Cu_xS_y and NiS, respectively. Our results revealed that Cu and Ni can be selectively recovered as reusable resources from the mixture by controlling pH and choosing crystallization reagent accordingly.

Key words : crystallization reagent, fluidized bed reactor, heavy metal, pH, sulfide crystallization

주제어 : 결정화 시약, 유동층 반응기, 중금속, pH, 황화물 결정화

1. 서론

반도체 산업, 전기도금생산, 광산 활동, 야금 공정 등 여러 산업 분야에서의 중금속 오염 폐수 배출은 중요한 사회적 문제로 대두되고 있다 (Mohan and Pittman Jr, 2007). 방류수를 통한 중금속 배출은 생태계에 독성을 유발시킬 수 있는 위험성이 크다. 특히 니켈 (Nickel, Ni)은 발암물질 중 하나로 알려져 있으며 (Madoni,

2000), ECOTOX DB (US EPA)에 따르면 구리 (Copper, Cu)의 경우 22 µg/l 정도의 저농도에서도 수생생물에 유독한 것으로 알려져 있다 (Mohan and Pittman Jr, 2007).

Cu와 Ni 등 중금속의 생태독성과 같은 환경 문제뿐만 아니라 자원의 고갈 문제 또한 제시되고 있다. 2010년 환경부 발표 자료에 따르면, Cu 및 Ni는 전략 재활용 금속 분류로 지정되었으며, Ni의 경우 2050년 이전 고갈 예상 금속 중 하나로 선정되었다. Cu, Ni 등의 중금속 폐기물은 대부분 액상형태로 배출되며, 전기 및 전

* Received 24 March 2014, revised 08 April 2014, accepted 10 April 2014.

* Corresponding author: Tel : +82-2-958-5844 Fax : +82-2-958-5839 E-mail : swhong@kist.re.kr

자 제조업이 활발한 우리나라의 경우 중금속 대부분을 수입에 의존하고 있으므로 (Ministry of Environment, 2009), 폐액 내 중금속 제거 및 재활용의 중요성이 커지고 있다 (Ministry of Environment, 2010).

수중 중금속을 제거하는 방법으로 이온교환, 응집, 흡착, 침전 등을 이용한 기술들이 주로 이용되며 (Ahmed Basha et al., 2008), 오염원 제거에는 효과적인 것으로 알려져 있지만, 대부분의 기술이 중금속 자원의 재활용 측면에서는 한계가 있다. 예를 들어, 응집법은 발생된 슬러지의 침전 및 탈수가 용이하나, 응집제와 혼합되어 탈수된 중금속 함유 슬러지는 재사용이 어렵다 (Aderhold et al., 1996). 흡착법 및 이온교환법은 선택적인 금속 제거와 흡착제 및 이온교환수지의 재이용은 가능하지만, 사용되는 탈착액이 강산/강염기이므로 추가 오염이 발생할 수 있다. 또한 흡착 및 이온교환 후 제거된 중금속을 재사용하기 위해서는, 탈착 후 중금속을 회수할 수 있는 추가적인 공정이 필요하다 (Crini, 2005). 반면 침전법은 고농도로 함유된 중금속 오염 폐수를 효과적으로 제거할 뿐만 아니라 침전물 자체의 재사용이 가능한 기술이라는 점에서 주목을 받고 있다 (Ayres, 1997).

침전법은 크게 수산화물 침전법과 황화물 침전법으로 나뉘어지는데, 수산화물 침전법이 일반적으로 많이 사용되어 왔다 (Akbal and Camcı, 2011). 수산화물 침전법은 비용이 저렴하나 생성되는 침전물의 부피가 크고 밀도가 낮아 탈수가 어려우며, 침전 반응을 위해 다량의 약품을 필요로 하여 2차 오염 가능성이 높다 (Kongsricharoern and Polprasert, 1995). 반면 황화물 침전법은 반응 속도가 빠르고 탈수가 용이하며 (Armenante, 1997), 침전 부산물인 금속 황화물은 전기·전자 산업분야에서 재활용될 수 있다는 장점을 가지고 있다 (Lewis, 2010). 하지만 금속 황화물의 낮은 용해도로 인한 반응성 저하를 극복하고자 황화물 투입량을 증가시킨다면 황화물의 독성으로 인한 부작용이

발생할 가능성이 있다 (Veeken et al., 2003).

최근 황화물 투입량을 증가시키지 않고 결정생성 반응성을 높이기 위해 유동층 반응기 (Fluidized Bed Reactor, FBR)가 적용된 바 있다 (van Hille et al., 2004). 유동층 반응기는 내부에 시드가 충전된 수직형태로 상향류 흐름으로 인한 과포화 상태를 유도하여 반응을 극대화 시키는 장치이다. 과거에는 센물에서 칼슘, 마그네슘을 제거하는 연수화 (softening)와 인산염 결정화에 주로 사용되었으며 (Schöller et al., 1987; Fujimoto et al., 1991; Momberg and Oellermann, 1992), 최근에는 폐수 내 중금속 제거에도 적용되고 있다 (van Hille et al., 2005). 하지만, 유동층 반응기를 이용한 중금속 황화물 결정화법은 반응 시 생성되는 결정의 크기가 작을 뿐 아니라 시드에 부착되는 결정의 양이 적어 회수가 용이치 않다는 한계점이 제시된 바 있다 (Mokone et al., 2012). 따라서 유동층 반응기에서의 중금속 황화물 결정화 효율을 향상시킬 수 있는 방안에 대한 모색이 필요하다.

본 연구에서는 Cu와 Ni의 황화물 결정화 효율에 결정화 시약 및 pH가 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 먼저, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 CaS 각각의 결정화 시약을 이용한 경우 pH 변화에 따른 Cu, Ni의 결정화 효율을 검토하였다. 이후 도출된 Cu, Ni 각각의 최적 결정화 조건을 적용하여 Cu, Ni 혼합폐수를 대상으로 순차적 결정화를 통한 중금속의 선택적 제거 가능성을 파악하고, 순차적으로 회수된 결정의 성분 분석을 통해 재활용 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 재료

실험에 사용된 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaS, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , NaOH, H_2SO_4 , HCl 시약은 모두 Sigma-Aldrich Co. (USA)에서 구입하였고, 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 실험에 사용된 인공폐수 및 결정화 시약

은 3차 증류수 (Millipore, USA)를 이용하여 제조하였다. 인공폐수는 Cu와 Ni을 각각 함유한 단일폐수와, 두 가지 중금속이 섞여있는 혼합폐수로 나누어 제조하였다. 이 때 사용된 시약은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 각각 Cu, Ni 기준 1.5 mM로 단일폐수를 조제하였고, 혼합폐수는 단일폐수와 동일한 조건으로 혼합하여 조제하였다. CaS는 S를 기준으로 인공폐수 농도의 2배 몰비인 3.0 mM로 제조하였고, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 역시 S를 기준으로 3.0 mM로 제조하였다.

유동층 반응기에 사용된 시드물질로는 직경 약 1-5 mm의 주문진 사를 이용하였고 (Lee et al., 2004), 사용 전에 불순물을 제거하고자 0.1 M HCl 및 3차 증류수로 세척한 후 60 °C에서 12시간 가량 건조시켰다. 또한 시드표면에 Ca을 코팅하기 위하여, 과량의 CaCl_2 (Ca 기준 3 M) 1 L에 세척 건조시킨 주문진사 약 600 g을 섞어 약 24시간 반응시킨 후 60 °C에서 약 12시간 건조시켰다.

2.2 유동층 반응기 구성 및 결정화 실험 과정

Fig. 1은 실험에 사용된 유동층 반응기 구조를 나타낸 도식으로, 내부직경 2 cm, 높이 2 m 크기의 아크릴 소재 원통형 반응기를 제작하여 사용하였다. 시드물질로 사용한 주문진 사는 반응기 높이 약 5% (10 cm)까지 충전하였다. 단일폐수 결정화 실험에서는 Fig. 1에 나타난 유동층 반응기 중 하나만을 사용하였고, 혼합폐수 결정화 실험에서는 Fig. 1과 같이 동일한 유동층 반응기 두 개를 연결하여 순차적으로 결정화 반응을 유도하였다 (Lee et al., 2005).

반응기 내부에 채운 단일폐수 또는 혼합폐수에 결정화 시약을 주입한 후, 정량펌프 (Cole-Parmer, USA)를 사용하여 470 mL/min 속도의 상향류 흐름으로 내부순환을 유지하면서 결정화 반응을 유도하였다. 반응 시작 후 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120분에서 반응기 상단부분 측면에 10 cm 간격으로 설치한 배출구로부터 시

료를 채취하였다. 채취한 시료는 0.45 μm 멤브레인 필터 (Whatman, Germany)로 여과시킨 후, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Aigilent, USA)로 용존성 Cu와 Ni 농도 변화량을 분석하였다.

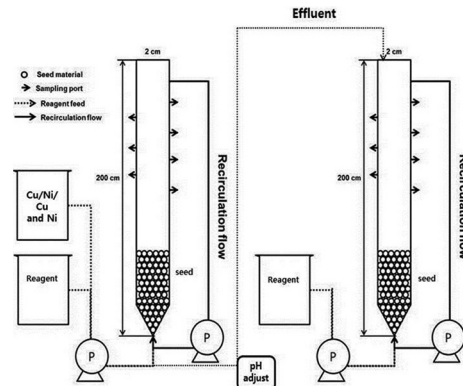


Fig. 1. Schematic drawing of the fluidized bed reactor.

2.3 단일폐수에서의 결정화 시약 및 pH 조건의 비교

단일폐수 대상 결정화 실험에서는 결정화 시약과 pH를 조절하여 Cu, Ni 각각의 최적 결정화 조건을 조사하였다. 결정화 시약으로는 유동층 반응기를 이용한 황화물 결정화에 관한 선행연구를 통해 효과적인 것으로 보고된 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Mokone et al., 2012)와 CaS (Soya et al., 2010)를 선정하여, Cu:S=1:2, Ni:S=1:2의 몰비로 주입하였다 (Mokone et al., 2012). Cu는 약 pH 5.6에서 수산화물인 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 형태로 침전되고, Ni은 pH 약 7.6 이상이 되면 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 형태로 침전되므로 (Espinoza et al., 2012), 순수한 황화물 결정화 반응을 확인하기 위해, Cu의 경우에는 수산화물로 침전되지 않는 영역인 pH 1-5 범위에서, Ni은 pH 1-7 조건에서 실험을 수행하였다. pH는 NaOH와 H_2SO_4 로 조절하였다.

2.4 혼합폐수에서의 순차적 결정화

순차적 결정화 실험에서는 Cu, Ni 혼합폐수를 대상으로 Cu의 결정화, 그리고 Ni의 결정화 두 단계로 수행되었고, 단일폐수 결정화 실험에서 선정된 Cu, Ni 각각의 최적 결정화 시약과 pH 조건을 적용하였다. 먼저, pH 1 영역에서 CaS를 이용하여 Cu의 결정화 반응을 유도하였다. 이후 상등액의 pH를 7로 조절하여 반응기에 채우고 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 결정화 시약을 유입시켜, 앞에서 언급한 속도로 지속적으로 내부순환을 시키면서 시간별로 반응기 상단 배출구에서 시료를 채취하였다.

2.5 결정 분석

결정분석에 앞서, 생성된 결정은 충분히 침전시킨 후 $0.45 \mu\text{m}$ 멤브레인 필터 (MFS, Japan)로 여과하여 수분을 제거하고, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 건조과정을 거쳤다. CuS 및 NiS의 결정 형태는 FE-SEM (Field-Emission Gun Scanning Electron Microscope, Inspect F50 FEI, USA) 이미지 촬영을 통해 확인하였다. 또한 생성된 결정 성분은 XRD (X-ray Diffraction, MAX 2500 Rigaku, Japan)를 이용해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 사용 시 pH 변화에 따른 Cu, Ni의 결정화

Fig. 2는 pH 1-5 범위에서 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 Cu의 결정화와 그에 따른 용존성 Cu의 농도 변화를 나타낸다. 대체적으로 pH가 감소할수록 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 Cu의 황화물 결정화가 가속화되면서 용존성 Cu 농도가 급격히 감소하는 것으로 나타났다. pH 1, 2 조건에서는 반응이 시작되고 5분 이내 Cu농도가 0까지 저감되며, 이는 반응 시작과 함께 빠른 시간 내에 폐수에 존재하는 Cu가 대부분 결정화되었음을 의

미한다. pH 3-5 범위에서는 반응시작 후 120분 내에 Cu의 농도가 초기농도 대비 거의 0까지 감소하는 것으로 확인되었다. 이러한 Cu의 결정화 속도와 pH 간 상관관계를 살펴보면 결정핵이 생성된 후 결정이 성장하는 과정에서 pH 감소에 따른 입자 간 응집력 증가가 결정화 속도 향상에 기여했을 것으로 추정된다. 이는 pH가 감소됨에 따라 CuS 결정의 음의 제타전위가 감소되며 입자 간 정전기적 반발력이 저감되므로 입자 간 응집력은 반대로 커지면서 결정 성장이 용이해지고, 결과적으로 결정화 속도 또한 증가되었기 때문이다 (Nduna et al., 2014).

한편, pH 4까지 감소하던 결정화 속도가 pH 5에서 반대로 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 pH 조건이 선행연구에서 보고됐던 Cu가 수산화물 형태로 침전할 수 있는 pH 5.6 범위에 가까워지면서 (Lewis, 2010), 일부의 Cu가 황화물 외에 추가적으로 수산화물로도 침전되면서 용존성 CuS의 농도 감소가 촉진된 것으로 추정된다.

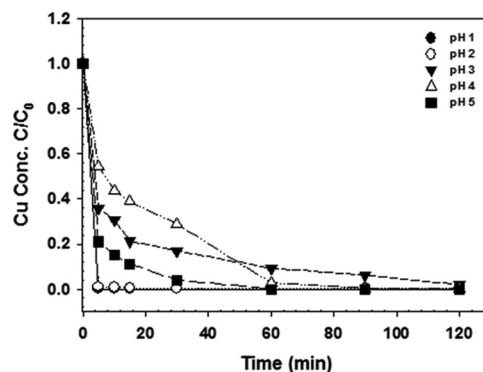


Fig. 2. Cu concentration variation as a function of reaction time and pH using $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as crystallization reagent (at $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Fig. 3는 pH 1-7에서 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 Ni의 결정화와 그에 따른 용존성 Ni의 농도 변화를 나타낸다. 그림에 나타나듯이, pH가 증가함에 따라 Ni의 결정화가 촉진되면서 용존성 Ni의 농도 감소가 빨라지는 것으로 확인되었다. pH 1

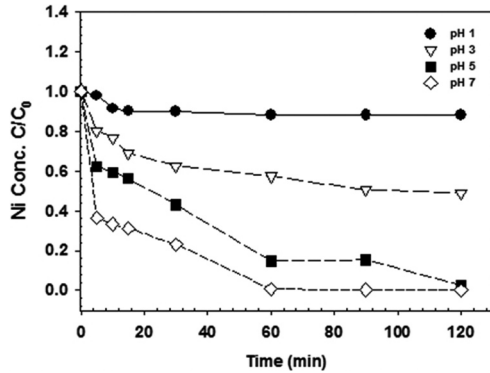


Fig. 3. Ni concentration variation as a function of reaction time and pH using $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as crystallization reagent (at 25 °c).

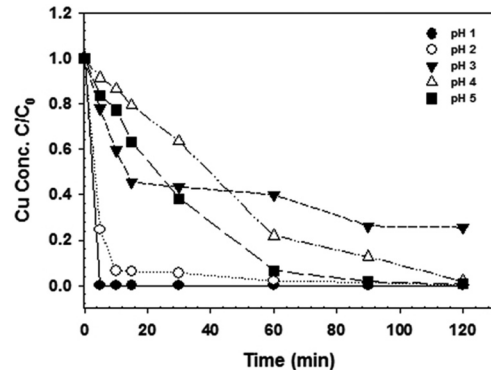


Fig. 4. Cu concentration variation as a function of reaction time and pH using CaS as crystallization reagent (at 25 °c).

에서는 반응 시작 후 120분이 경과했을 때 용존성 Ni의 저감율이 약 13%에 그쳤다. 반면, pH가 증가와 함께 Ni 결정화가 가속화되면서, pH 7 조건에서는 반응 시작 후 약 60분 안에 거의 모든 용존성 Ni가 결정으로 제거되었고, pH 5의 조건에 비해 반응 완료되는 시간이 절반밖에 소요되지 않는다. 선행연구에 따르면, pH 1에서 거의 100%에 달하는 NiS의 용해도는 pH가 증가하면서 반대로 감소하게 되는데, pH 6이 넘으면 용해도가 약 0.0001 mg/L 미만에 그쳐 NiS 결정 석출이 용이해지는 것으로 보고된 바 있다 (Lewis, 2010). 즉, 결정핵 생성 과정에서 pH 증가에 따른 NiS 용해도 감소가 결정화 속도를 촉진시켰다고 볼 수 있다. 단, NiS의 경우에는 pH 전 영역에서 입자의 음의 제타전위가 전반적으로 강하기 때문에 (Bebie et al., 1998), 결정 성장 과정에서 입자간 상호작용에 의한 영향은 크게 없었을 것으로 판단된다.

3.2 CaS 사용 시 pH 변화에 따른 Cu, Ni의 결정화

Fig. 4는 pH 1-5에서 CuS를 결정화 시약으로 사용했을 경우 용존성 Cu의 농도 변화를 나타낸다. CaS도 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 마찬가지로, 대체적으로 pH가 감소함에 따라 용존성 Cu 농도도 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. pH 1에서는 반응 시작과 동시에 Cu가 대부분 제거되면서 잔류 농도가 검출되지 않는 것을 확인할 수 있었

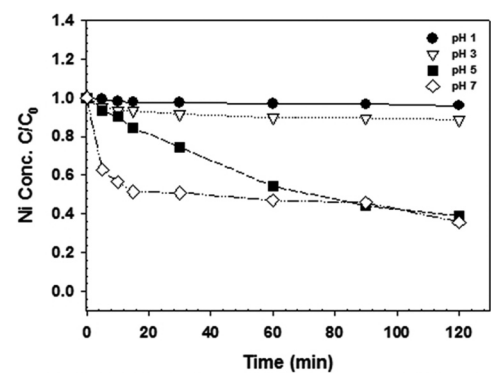


Fig. 5. Ni concentration variation as a function of reaction time and pH using CaS as crystallization reagent (at 25 °c).

다. pH 3의 경우만 제외하고 그 이상의 pH에서는 120분 내에 거의 모든 Cu가 제거되었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이, CuS 결정의 음의 제타전위값이 pH와 함께 감소함에 따라 입자간 응집력은 증가하여 결정이 쉽게 생성될 수 있기 때문이다.

Fig. 5는 pH 1-7에서 CaS에 의한 Ni의 결정화와 그에 따른 용존성 Ni의 농도 저감을 나타낸다. 이전 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 결정화 결과에서 나타났듯이, CaS를 결정화 시약으로 사용했을 경우에도 pH 증가와 함께 용존성 Ni 제거가 촉진되는 것으로 확인되었다. pH 1에서는 120분 후 용존성 Ni 농도의 저감율이 약 0.04%에 그쳤다. 이는 pH 1에서 Ni와 CaS가 거의 반응하지 않으면서, 거의 모든 Ni이 그대로 남아있음

을 의미한다. pH가 상승하면서 Ni의 결정화 반응이 활성화 되는데, pH 3에서는 120분 후 Ni 저감율이 초기농도 대비 약 10 % 정도에 그치는 반면에 pH 5에서는 50 %를 상회하는 것을 확인할 수 있었다.

pH 측면에서 두 중금속 물질의 결정화를 비교하면, pH 1-2 정도의 낮은 영역에서는 Cu의 결정화 반응이 주요하게 일어나고, pH 7 정도의 높은 영역에서는 Ni 결정화가 일어나는 것을 알 수 있다.

결정화 시약 종류 측면에서 살펴보면, Cu의 결정화는 pH 1-2 영역에서 CaS와 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용했을 경우 모두 결정화 반응이 빠르게 일어났지만, 그 이상의 pH에서는 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용했을 경우 반응이 더 빠른 것으로 나타났다 (Fig. 2, 4). Ni의 결정화는 CaS와 비교하여 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용했을 때 pH 조건에 따른 반응성 차이가 상대적으로 큰 것으로 확인되었다. pH 1에서 120분 후 CaS에 의한 용존성 Ni의 농도 저감율이 0.04 %에 불과하지만, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 경우에는 Ni의 농도 저감율이 13 %로 나타났다. 또한 pH 7에서는 용존성 Ni의 농도 저감율이 CaS의 경우 약 64 %에 그치는 반면, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 경우에는 농도 저감율이 거의 100 %에 달하였다.

결과적으로 결정 핵생성 및 결정성장 과정에서 pH에 따른 중금속의 용해도 및 표면전위 차이에 따라 Cu와 Ni 각각의 결정화 최적 조건은 Cu의 경우 pH 1-2에서 CaS 또는 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 결정화 시약으로, Ni의 경우는 pH 7에서 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 결정화 시약으로 사용하는 것이라고 결론내릴 수 있었다.

Cu의 황화물 결정화 방법은 낮은 pH에서 높은 효율을 보인 결과로 미루어 보아, 본 연구의 주요 기술적용 대상인 고농도의 Cu 함유 폐수 처리 뿐만 아니라, 흡착법 및 이온교환법에 사용되는 강산 탈착액 상의 중금속 회수에도 적용 가능할 것으로 사료된다.

3.3 혼합폐수에서의 Cu와 Ni의 순차적 결정화

Fig. 6a는 Cu와 Ni이 섞여있는 혼합폐수를 대상으로 각 중금속의 순차적 결정화에 따른 Cu와 Ni의 농도 변화추이를 나타낸다. 순차적 결정화는 먼저 pH 1에서 CaS를 결정화 시약으로 Cu의 결정화 반응을 유도한 뒤, pH를 7로 조절하고 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 주입하여 잔류하는 Ni와 S의 결정화가 발생하도록 하였다. Cu의 결정화 반응 유도 시 CaS를 결정화 시약으로 사용한 이유는 앞선 결과에서 관찰된 바와 같이 Ni이 pH 1에서 CaS와의 반응성이 낮으므로 Cu의 선택적 제거가 가능할 것으로 예상됐기 때문이다. 그 결과, 반응 시작 후 5분 이내에 용존성 Cu는 초기농도 대비 거의 100 % 제거되었고, 그 후 용존성 Ni도 반응 시작 40분 이내 거의 대부분 제거되었다.

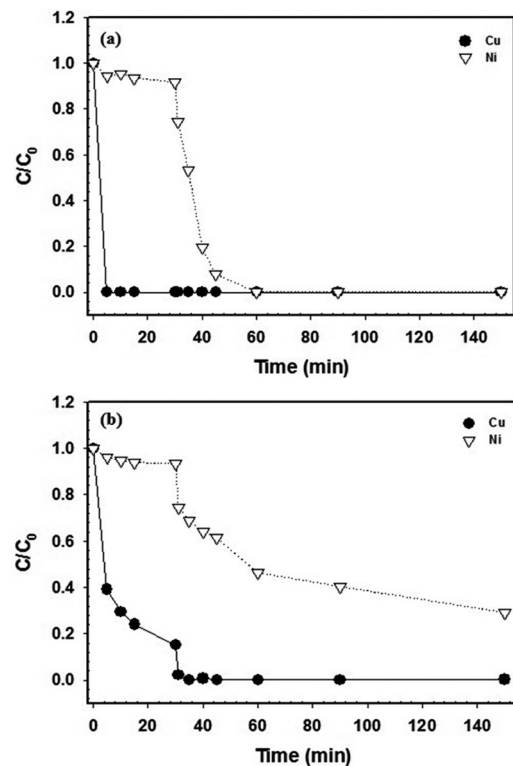


Fig. 6. Cu and Ni concentration variation with filtration (a) and without filtration (b) using 0.45 μm -membrane filters during sequential crystallization from the mixed wastewater (at 25 $^{\circ}\text{C}$).

순차적 결정화에 의해 생성되는 결정 크기를 알아보기 위해, 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하지 않은 시료에서의 증금속 농도를 분석하여 Cu와 Ni의 농도변화를 알아보았다(Fig. 6b). Cu의 경우, 반응시간 90분 기준으로 여과 전과 후에 따라 농도변화 추이에 크게 차이가 없는 것으로 나타난 반면, Ni는 여과 후와 달리 여과 전에는 용액 상에 초기농도 대비 약 40 %가 잔존하는 것으로 확인되었다. Cu의 경우에는 황화물 결정화에 의해 생성된 거의 모든 결정의 크기가 0.45 μm 이상임을 의미한다. Cu와는 달리 Ni 결정화의 경우 완전히 성장하지 못한 미성숙 입자가 일부 형성되는 것으로 해석할 수 있고, 이는 앞서 언급한 같이 NiS 입자 사이의 강한 정전기적 반발력으로 인하여 결정성장이 어렵기 때문인 것으로 사료된다 (Bebie et al., 1998).

3.4 회수된 결정의 분석

Fig. 7a는 CuS 결정의 SEM 분석 결과를 나타낸 그림으로, 생성된 결정은 균일한 구형의 결정들이 모여 클러스터 형태를 이루고 있음을 알 수 있다. Fig. 7b는 NiS의 SEM 분석결과로, 생성된 결정은 납작한 판형의 결정들이 모여서 꽃 형태처럼 결정을 이루고 있는 것으로 관찰되었다.

생성된 결정의 성분을 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 8a는 XRD의 결과로 발생된 피크들을 살펴보면 Cu와 S의 화합물이 주로 CuS_2 와 Cu_2S 로 생성되었음을 확인할 수 있었다. Nantokite (CuCl) 및 Gypsum ($\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$) 피크도 일부 관찰되었다. Nantokite는 시드 세척 시 사용된 HCl 및 시드 코팅성분인 CaCl_2 의 Cl이 일부 잔존하면서 검출된 것으로, Gypsum의 경우 인공폐수 제조 시 사용된 SO_4 성분이 일부 검출된 것으로 추정된다. Fig. 8b는 생성된 결정을 XRD로 분석한 결과 관찰된 피크로부터 NiS가 주요한 결정 구성물질인 것으로 확인되었다.

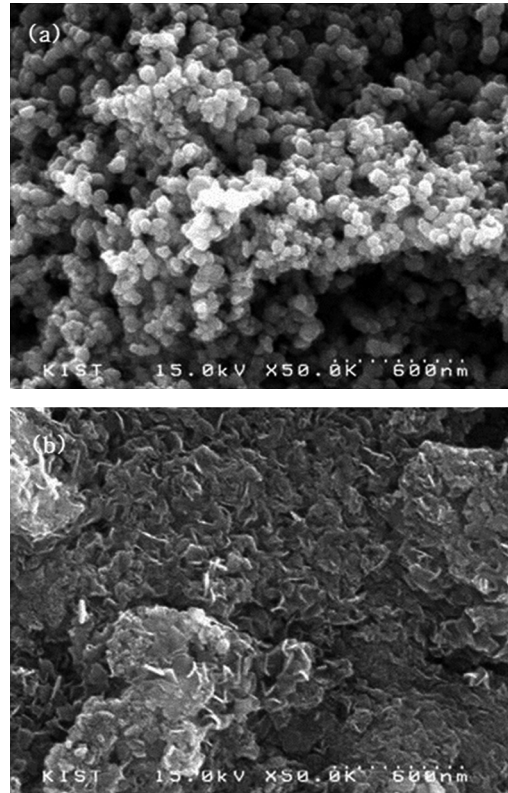


Fig. 7. SEM images of crystals generated from sulfide crystallization of Cu (a) and Ni (b).

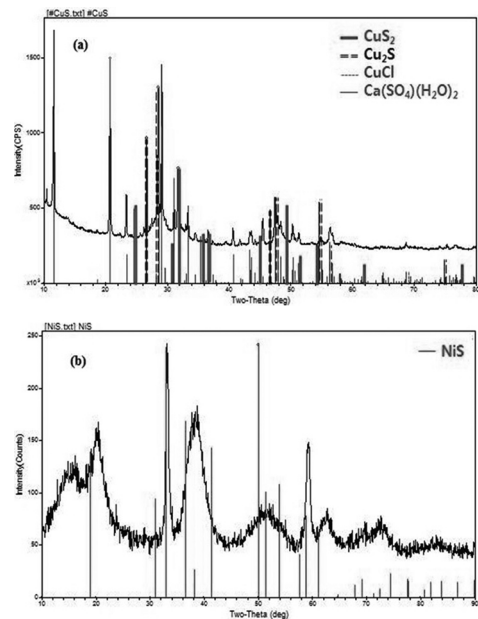


Fig. 8. XRD analysis of crystals produced during sulfide crystallization of Cu (a) and Ni (b).

4. 결론

본 연구에서는 유동층 반응기를 이용하여 고 농도의 Cu, Ni 중금속이 포함된 단일폐수 및 혼합폐수에서 황화물 결정화를 통한 선택적 중금속 제거 및 회수를 목적으로 실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Cu와 Ni 각각은 결정화 시약 및 pH 측면에서 최적의 결정화 조건을 가진다. Cu는 pH 1-2의 낮은 영역에서 CaS 및 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 모두와 우수한 결정화 반응효율을 보였다. 이러한 결과는 CuS 결정화 방법이 고농도의 Cu 함유 폐수뿐만 아니라, 흡착법 및 이온교환법에 사용되는 강산 탈착액 상의 Cu 회수에도 적용 가능성을 시사한다.
- 2) Ni은 pH 7에서 CaS보다는 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 결정화가 촉진되었다. CaS에 의해서는 반응 120분 동안 Ni 농도 저감율이 약 60 %에 그쳤으나, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 에 의해서는 동일한 시간 동안 Ni이 완전히 제거되었다.
- 3) Cu와 Ni 각각의 최적 결정화 조건을 Cu, Ni 혼합폐수에 순차적으로 적용한 결과, 혼합폐수 중의 Cu와 Ni이 선택적 결정화 반응을 통해 순차적으로 완전히 제거되었다. 먼저, Cu가 pH 1에서 Ni와 반응성이 낮은 CaS에 의해 선택적으로 제거되었고, 이후에 pH를 7로 조정하고 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 적용함으로써 Ni를 제거할 수 있었다.
- 4) 순차적 결정화에 의해 회수된 각각의 결정은 주로 CuS_2 , Cu_2S , NiS로 구성되어 있음을 XRD 분석을 통해 확인하였다.

사 사

본 연구는 환경부 환경산업선진화기술개발사업(2014년도, 2012001340002)과 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단(2014년도, 특화전문대학원 연계 학연협력지원사업)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

Aderhold, D., Williams, C.J. and Edyvean, R.G.J. (1996) The Removal of Heavy-metal Ions by Seaweeds and their Derivatives. *Biores. Tech.*, 58(1), 1-6.

Ahmed Basha, C., Bhadrinarayana, N.S., Anantharaman, N. and Meera Sheriffa Begum, K.M. (2008) Heavy Metal Removal from Copper Smelting Effluent using Electrochemical Cylindrical Flow Reactor. *J. Hazard. Mater.*, 152(1), 71-78.

Akbal, F. and Camcı, S. (2011) Copper, Chromium and Nickel Removal from Metal Plating Wastewater by Electrocoagulation. *DESALINATION*, 269(1-3), 214-222.

Armenante, P.M. (1997) Precipitation of heavy metals from wastewaters, p.1-43, NJIT, New Jersey.

Ayres, R.U. (1997) Metals Recycling: Economic and Environmental Implications. *Res. Cons. and Recycl.*, 21(3), 145-173.

Bebie, J., Schoonen, M.A.A., Fuhrmann, M. and Strongin, D.R. (1998) Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides: An Electrokinetic Study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(4), 633-642.

Crini, G. (2005) Recent Developments in Polysaccharide-based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment. *Prog. Polym. Sci.*, 30(1), 38-70.

EPA, USA, <http://cfpub.epa.gov/ecotox/black-box/help/ecotoxsop.pdf>

Espinoza, E., Escudero, R. and Tavera, F.J. (2012) Waste Water Treatment by Precipitating Copper, Lead and Nickel Species. *Res. J. Recent. Sci.*, 1(10), 1-6.

Fujimoto, N., Mizuochi, T. and Togami, Y. (1991) Phosphorus Fixation in the Sludge Treatment System of a Biological Phosphorus Removal Process. *Water Sci. & Tech.*, 23(4-6), 635-640.

Kongscrharoern, N. and Polprasert, C. (1995) Electrochemical Precipitation of Chromium(Cr^{6+}) from an Electroplating Wastewater. *Water Sci. & Tech.*, 31(9), 109-117.

- Lee, C.I., Yang, W.F. and Hsieh, C.I. (2004) Removal of Cu(II) from Aqueous Solution in a Fluidized-bed Reactor, *Chemosphere*, 57(9), 1173–1180.
- Lee, C.I. and Yang, W.F. (2005) Heavy Metal Removal from Aqueous Solution in Sequential Fluidized-bed Reactors, *Environ. Technol.*, 26(12), 1345–1354.
- Lewis, A.E. (2010) Review of Metal sulfide Precipitation, *Hydrometallurgy*, 104(2), 222–234.
- Madoni, P. (2000) The Acute Toxicity of Nickel to Freshwater Ciliates, *Environ. Pollut.*, 109(1), 53–59.
- Ministry of Environment. (2009) Countermeasure against Recycling Metal Waste Resources, p.1–33, Ministry of Strategy and Finance, Ministry of Education, Science and Technology, Ministry of Defence, Ministry of Knowledge Economy, Ministry of Environment and Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, Sejong.
- Ministry of Environment. (2010) Detailed Implementation Plan against Recycling Metal Waste Resources, p.1–92, Ministry of environment, Sejong.
- Mohan, D. and Pittman Jr, C.U. (2007) Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents—A Critical Review, *J. Hazard. Mater.*, 142(1–2), 1–53.
- Momberg, G.A. and Oellermann, R.A. (1992) The Removal of Phosphate by Hydroxyapatite and Struvite Crystallization in South Africa, *Water Sci. & Tech.*, 26(5–6), 987–996.
- Mokone, T.P., van Hille, R.P. and Lewis, A.E. (2012) Metal sulfides from Wastewater: Assessing the Impact of Supersaturation Control strategies, *Water Res.*, 46(7), 2088–2100.
- Nduna, M.K., Lewis, A.E. and Nortier, P. (2014) A Model for the Zeta Potential of Copper sulfide, *Colloids and Surfaces A: Physico-chem. Eng. Aspects*, 441(20), 643–652.
- Schöller, M., Dijk, J.C., Wilms, D. (1987) *Env. Technol.*, p.294–303, Springer, Netherlands.
- Soya, K., Mihara, N., Kuchar, D., Kubota, M., Matsuda, H. and Fukuta, T. (2008) Selective Sulfidation of Copper, Zinc and Nickel in Plating Wastewater Using Calcium Sulfide, *WASET*, 44, 356–360.
- van Hille, R.P., Peterson, K.A. and Lewis, A.E. (2005) Copper sulfide Precipitation in a Fluidised Bed Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 60(10), 2571–2578.
- Veeken, A.H.M., de Vries, S., van der Mark, A. and Rulkens, W.H. (2003) Selective Precipitation of Heavy Metals as Controlled by a Sulfide-Selective Electrode, *Sep. Sci. and Technol.*, 38(1), 1–19.