

## 중금속분석을 위한 고형폐기물의 초음파 침출 특성

윤용수 · 정일현  
단국대학교 화학공학과

### Enhancement Effect of Ultrasound in Leaching of Heavy Metal from Solid Wastes for Analysis

Yong-soo Yoon and Il-Hyun Jung

Department of Chemical Engineering, Dankook University  
Yongsan-gu Hannam-dong San 8, Seoul 140-714, Korea

In this study, the enhancement effect of ultrasound in leaching of a heavy metal from spent catalyst for accurate analysis of solid wastes and reduced the leaching time was investigated. From the result, the enhancement effect of ultrasound for the leaching of Ni from spent catalyst were confirmed and the leaching efficiency were increased by ultrasound introduced cavitation. The leaching time for getting the leaching efficiency above 99.5% were decreased by ultrasound leaching system, but when it was without ultrasound leaching system, leaching time was long for getting the leaching efficiency above 99.5%. Therefore, when we leached heavy metal from solid waste, in the case of being without ultrasound leaching system, it showed that leaching time was very long, and complete leaching was impossible. But in the leaching reactor by using ultrasound, we hoped that could minimize analysis error as complete leaching was possible because the leaching time was decreased.

**Key Words :** Ultrasound, Cavitation, Leaching, Spent catalyst, Heavy metal

#### 1. 서 론

고형 폐기물 중에 존재하는 중금속의 분석은 고형 폐기물 중의 중금속을 무기산(염산, 황산, 질산 등)에 의해 침출 시킨 후 AA-분광광도계 또는 ICP로 침출액 중의 중금속 농도를 측정하여 정량하는 방법이 가장 일반적으로 알려져 있으나 무기산을 이용한 침출의 경우 고형폐기물의 미세 기공에 존재하는 중금속 침출이 어렵기 때문에 미세 기공에 존재하는 중금속을 효과적으로 침출하지 못하는 경우에는 분석오차발생의 원인이 될 수 있으므로 고형폐기물 시료를 미세하게 분쇄한 후 침출시켜야 할 뿐만 아니라 침출 시간이 대단히 길다는 문제점을 갖고 있다.

초음파는 파의 진행 방향과 진동 방향이 같은 종파로서 초음파가 액상의 매질에 가해지면 Fig. 1과 같이 액상의 매질 내에는 초음파의 진동에 의

하여 파가 조밀하게 모여 압축이 되는 영역과 파가 희박하여 압력이 낮아지는 영역이 발생하게 된다. 이와 같이 파가 조밀하게 압축되는 영역과 희박한 영역이 반복됨에 따라 희박한 진공영역에서는 액체의 증발에 의한 공동(cavity) 또는 완전히 빈 상태의 공동이 생성되고, 생성된 공동은 파의 압축과 희박의 반복에 의하여 점점 성장하게 되고 성장한 공동은 압축영역에서 파괴되며 이를 공동화(cavitation)라 한다. 공동화는 초음파의 세기에 따라 공동이 파괴될 때 공동이 완전히 사라지는 전이 공동화(transient cavitation)와 아주 작은 공동으로 쪼개어져 계속되는 공동 생성에 대한 핵이 되는 stable cavitation으로 나뉘어 진다.<sup>1-3</sup>

물과 같은 균일한 액상의 매질과 액상의 매질 내에 고체가 존재하는 경우 공동화는 각각 다른 형태로 일어난다. 균일한 액상의 매질 내에서 공동화가 일어나는 과정은 Fig. 2a와 같이 공동에 작용

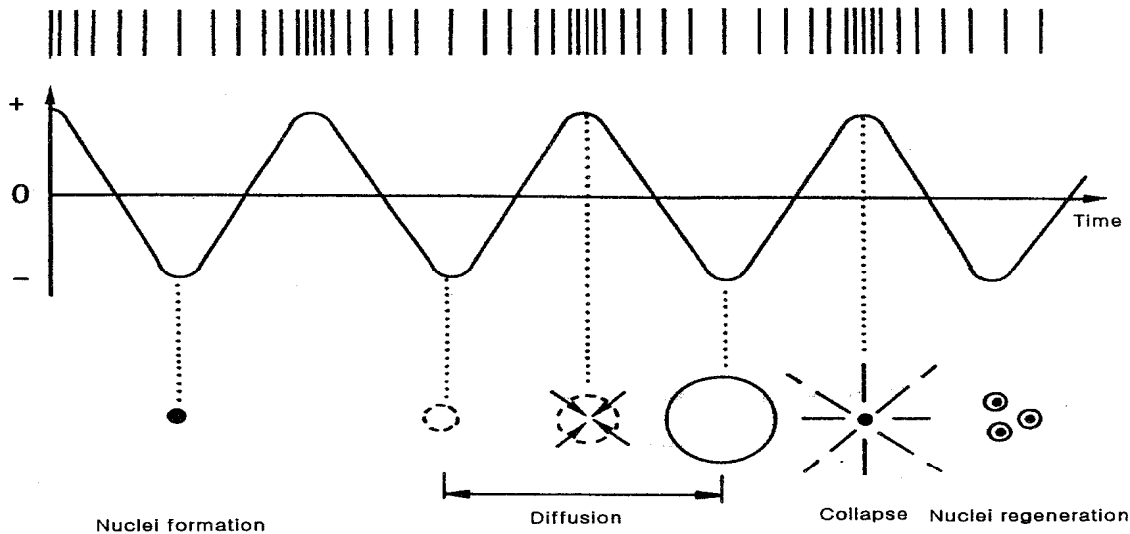


Fig. 1. Idealized representation of the cavity growth and collapse during cavitation.

하는 외부압력이 균일하기 때문에 완전 구형에 가까운 공동이 생성되었다가 파괴되지만 액상의 매질 내에 고체 물질이 존재하는 경우에는 Fig. 2b와 같이 생성된 공동은 고체표면에 가까워질수록 공동의 이동에 대한 저항이 증가하여 공동의 변형이 일어나는 비대칭 파괴가 일어난다.

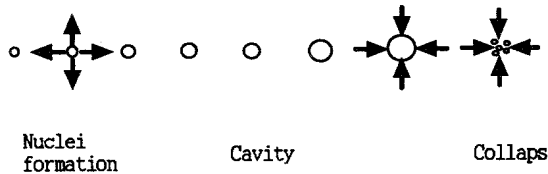


Fig. 2a. Simplified representation of cavitation in homogeneous liquid media.

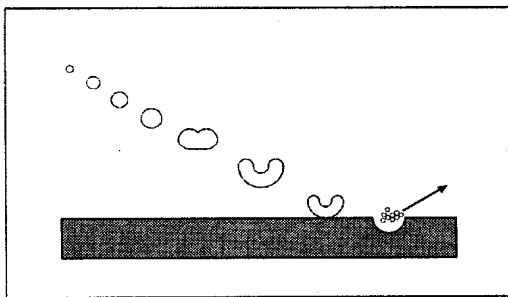


Fig. 2b. Simplified representation of cavitation when a solid is in the liquid media.

공동화가 일어나는 과정 중 공동이 파괴될 때 공동이 빈 경우에는 진공이므로 큰 교란을 일으키고 공동이 물과 같은 액상의 매질이 증발하여 채워져 있는 경우에는 수증기가 액화될 때 응축열을 주위로 방출하기 때문에 공동 주위의 온도가 상승하게 된다.

순수한 물 속에서 공동화가 일어나는 과정은 nano second 정도의 짧은 시간에 일어나므로 기체 상태의 물이 응축할 때(cavity가 파괴될 때) 주위의 물과는 완전한 접촉이 되지 않는다고 가정하여 단열계로 보고 이론적인 계산을 하면, 공동 주위의 순간 온도는 수천 도에 달하고 순간 압력은 1,500 atm에 달한다고 하였다.<sup>45</sup>

이와 같이 극단적으로 높은 온도는 공동 주위의 반응물에 충분한 에너지를 제공하여 반응이 잘 일어나도록 해주며, 순간 압력에 의한 jet-기류(jet-stream)의 발생에 의하여 미세 혼합(micro-mixing)이 일어나게 해 주기 때문에 반응을 위한 혼합을 일으키게 해 준다.

또한 액상의 매질 내에 고체물질이 존재하는 경우 비대칭 파괴에 의하여 고체표면에서 한 방향으로의 압력이 작용하게 되어 고체표면에 부착되어 있는 오염물질이 효과적으로 떨어지게 해주며, 고체 표면물질 자체가 반응물인 경우 효과적인 충돌

이 일어날 수 있도록 해주기 때문에 반응속도를 빠르게 해준다.<sup>6</sup>

이와 같은 특성을 갖는 초음파를 기공이 발달되어 있는 고체에 가해주는 경우에는 비교적 분자의 크기가 큰 침출 용제가 미세 기공에 침투할 수 있도록 하여 침출 속도를 빠르게 해 줄 뿐 아니라 침출 효율을 높일 수 있다.

따라서 본 연구에서는 중금속을 함유하고 있는 고형폐기물의 정량분석을 위한 전처리인 산-침출시 침출율을 극대화 시켜 분석오차를 최대한 줄이고, 침출 시간을 단축시킬 수 있는 방법을 제시하기 위하여 유지공장에서 수소 첨가반응에 이용된 후 폐기되는 폐 Ni-촉매 중의 Ni을 침출 시킬 때 초음파가 미치는 영향을 알아보기 위하여 초음파를 가하지 않은 경우와 초음파를 가한 경우의 침출율을 비교·검토함으로써 침출방법에 의하여 발생하는 분석 오차를 최소화하고 침출 시간을 단축시킬 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

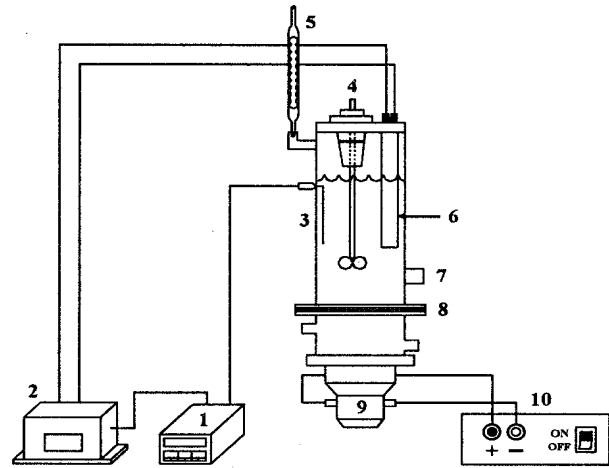
## 2. 실험방법

### 2.1. 시료

본 연구에 사용된 폐촉매는 D-유지공장에서 수소첨가반응에 이용되고 폐기되는 촉매를 불밀을 이용하여 분쇄한 후 진공건조기에서 70℃로 24 시간 건조한 다음 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

### 2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 반응기는 Fig. 3과 같이 반응기 하부에 진동수가 28 kHz인 진동자를 부착한 PVC제 반응기를 사용하였고, 반응기는 가열과 침출 온도 유지를 위한 가열 시스템과 혼합을 위한 교반기가 설치되어 있으며 침출 용제의 휘발에 의한 오차를 최소화하기 위하여 환류냉각기를 설치하였다.



- |                       |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| 1. Pyrometer          | 6. Quartz heater         |
| 2. Temp. Controller   | 7. Sampling port         |
| 3. Thermocouple       | 8. Sus 316 - L plate     |
| 4. Mechanical stirrer | 9. Ultrasound transducer |
| 5. Reflux condenser   | 10. Ultrasound generator |

Fig. 3. Schematic diagram of the ultrasonic reactor.

## 2.3. 실험방법

### 2.3.1. 폐촉매의 성분분석

폐촉매 중의 수분 함량은 폐촉매 2 g을 100±5℃로 조절된 진공건조기에서 24 시간 건조한 후 건조 후의 무게감량으로 구하였다.

폐촉매 중의 유지함량은 AOCS법에 의한 Soxhlet 법으로 측정하였으며 강열 잔류물의 양은 600±5℃로 조절된 전기로에서 6 시간 강열한 후 잔존하는 양을 측정하여 구하였다.<sup>7</sup>

폐촉매 중의 중금속함량은 ICP(Latam 8440, Australia)를 이용하여 측정하였다.<sup>8</sup>

### 2.3.2. 침출실험

Fig. 3과 같이 반응기의 하부에 진동수가 28 kHz인 진동자를 부착한 PVC 반응기에 1, 2, 3 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 1 L를 가한 후 석영 가열관을 이용하여 온도가 각각 70, 80, 90℃가 되도록 조절한 다음 준비한 폐촉매 시료 60 g을 가하고 회전속도가 1,000 RPM으로 고정된 교반기로 교반하면서 침출시간 30 분까지는 5 분 간격으로, 그 이후에는

30 분 간격으로 시료를 채취하여 여과한 여액 중의 Ni 농도를 AA-분광광도계를 이용하여 정량하여 침출율을 계산하였다. 같은 방법으로 초음파를 가해준 경우의 실험을 행하여 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 폐촉매의 분석

폐촉매의 성분분석결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of spent catalyst.

Components	Water	Ni	Oil Fat	Ash
Comp.(%)	3.87	10.5	32	57.5

#### 3.2. 침출액의 농도에 따른 침출율의 변화

침출액의 온도가 70°C일 때 침출시간에 따른 침출율 변화를 침출액의 농도에 따라 비교한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다.

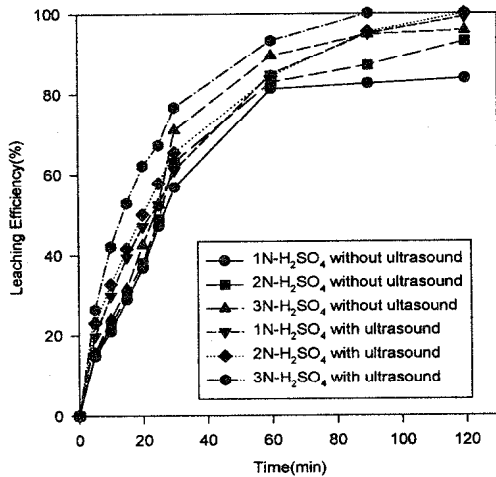


Fig. 4. Variations of leaching efficiency with time, and comparisons with the conc. of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70°C).

Fig. 4에 나타난 바와 같이 침출 용액으로 사용한 황산 수용액의 농도가 증가함에 따라 침출율은 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 침출용액의

농도가 증가함에 따라 침출율이 증가하는 것은 폐촉매로부터 침출 용액으로의 물질이동은 다음과 같은 세 단계에 걸쳐 일어나고

- 1단계 : bulk 용액으로부터 확산에 의한 황산용액의 고체표면으로의 물질이동
  - 2단계 : 폐촉매 표면에서의 반응(침출반응)
  - 3단계 : 폐촉매 표면에 생성된 황산니켈의 bulk 용액으로의 확산에 의한 물질이동
- 물질전달속도는 다음 식과 같이 표현되기 때문에 물질전달의 추진력(driving force)이 되는 농도구배가 커지기 때문인 것으로 사료된다.

$$N_{Ni} = K_{Ni} (C_s - C_B) = \frac{D_{Ni}^0}{L} (C_s - C_B) \quad (1)$$

$N_{Ni}$  : Mass transfer rate

$K_{Ni}$  : Overall mass transfer coefficient

$C_s$  : Ni conc. at the solid surface

$C_B$  : Ni conc. in the bulk solution

$D_{Ni}^0$  : Mutual diffusion coefficient of Nickel

$L$  : Diffusion layer thickness

Fig. 4에 나타난 바와 같이 초음파를 가하지 않은 경우와 초음파를 가한 경우의 침출율 변화를 비교하면 초음파를 가하지 않은 경우 침출 시간 30 분까지는 침출 시간이 경과함에 따라 침출율이 급격히 증가하다가 30 분 이후부터는 침출율 증가가 완만한 경사를 나타냈고, 90 분 이후부터는 침출율의 변화가 거의 나타나지 않았으며, 180 분 이상의 침출시간에서도 Ni의 100% 침출이 되지 않고 침출이 완결되는 것으로 나타났다.

그러나 초음파를 가한 경우에는 초음파를 가하지 않은 경우에 비하여 침출율과 침출 속도가 높게 나타났을 뿐 아니라 일정 시간대를 경과하면 Ni의 100% 침출이 되는 것으로 나타났으며 침출 용액의 농도가 높아짐에 따라 100% 침출율에 도달하는 시간이 단축되는 것으로 나타났다. 이와 같이 초음파를 가한 경우 침출율과 침출 속도가 증가하고 완전한 침출이 가능한 것은 초음파의 공동화에 의하여 일어나는 미세 혼합과 jet-기류에 의하여 미세 기공에 존재하는 Ni이 효과적으로 침출될 수 있을 뿐 아니라 황산층의 두께가 감소하게 되어 물질전달 속도가 빨라지기 때문이다.

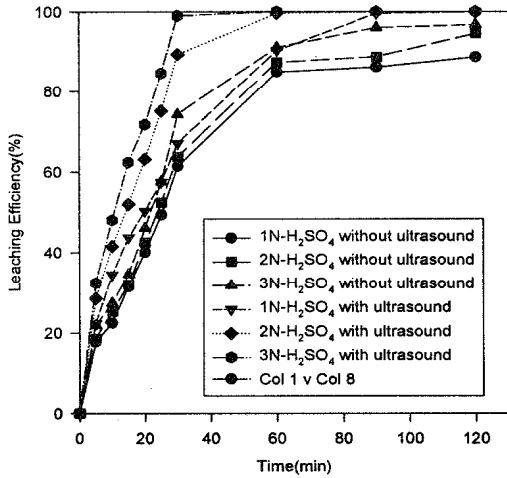


Fig. 5. Variations of leaching efficiency with time, and comparison with the conc. of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(80°C).

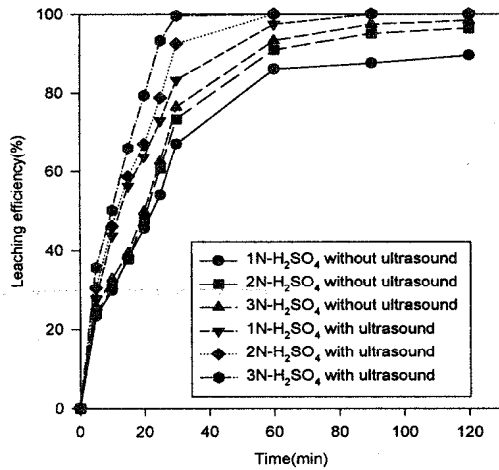


Fig. 6. Variations of leaching efficiency with time, and comparisons with the conc. of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(90°C).

침출액의 온도가 80, 90°C일 때 침출율 변화는 Fig. 5, 6과 같이 나타났으며 침출율의 침출시간에 따른 변화에 대한 경향성은 똑같이 100% 침출에 도달하는 시간이 단축됨을 알 수 있었다.

### 3.3. 침출 온도에 따른 침출율 변화

침출액으로 사용된 황산의 농도가 1 N일 때 반응 온도에 따른 침출율을 비교한 결과 Fig. 7과 같

이 나타났다.

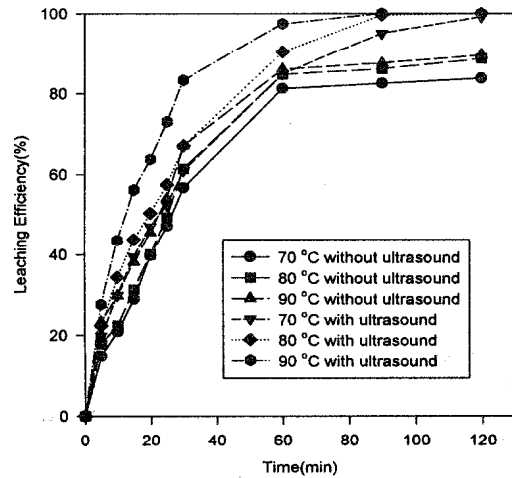


Fig. 7. Variations of leaching efficiency with time, and comparisons with the leaching temperature(1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Fig. 7에 나타난 바와 같이 침출 온도가 높아짐에 따라 침출율이 높게 나타났으며, 침출 온도가 높아짐에 따라 침출율이 높게 나타난 것은 (2)식과 같이 표시되는 물질전달 속도는 총괄 물질전달 계수에 비례하며, 총괄 물질전달계수와 확산계수 사이에는 다음과 같은 관계가 성립하므로 물질전달이 일어나는 거리가 일정할 때 물질전달계수는 확산계수에 비례하며

$$K_{Ni} = D_{Ni}^0/L \quad (2)$$

식(3)으로 표현되는 Wilke-Chang의 식에서 확산계수는 용액의 절대온도에 비례하고 점도에 반비례하고, 식 (4)와 같이 표현되는 점도는 절대온도에 반비례하기 때문에 확산계수가 커짐에 따라 물질전달 속도가 빨라지기 때문이다.<sup>9</sup>

$$D^{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Theta M_L)^{1/2} T}{\eta_L V_A^{0.6}} \quad (3)$$

- Θ : association factor of solvent
- M<sub>L</sub> : molecular weight of solvent
- η<sub>L</sub> : viscosity of solvent
- V<sub>A</sub> : molar volume of solute
- T : temperature(K)

$$\eta_L = A + B/(T+C) \quad (4)$$

초음파를 가하지 않은 경우 침출 시간에 따른 침출율의 변화는 일정한 침출 시간까지는 시간이 경과함에 따라 증가하다가 일정한 침출율에 도달하면 더 이상 침출이 되지 않는 것으로 나타난 것은 침출 용액이 미세 기공에 효과적으로 침투되지 않으므로 고체 표면과 거대 기공에 존재하는 Ni의 침출이 완결되고 나면 더 이상 침출이 일어나지 않기 때문이다.

그러나 초음파를 가한 경우에는 침출 초기의 침출 속도가 빠를 뿐만 아니라 충분한 침출 시간대에 이르면 완전한 침출이 일어난다. 이와 같이 초음파에 의하여 침출율이 증가하는 것은 초음파의 공동화에 의하여 발생되는 jet-기류에 의하여 침출 용액이 미세 기공까지 침투될 뿐 아니라 미세 혼합에 의하여 물질전달이 잘 일어나기 때문이라고 볼 수 있다.

침출 용액의 농도가 2, 3 N일 때에도 반응시간에 따른 침출율의 변화는 침출 용액의 농도가 1 N일 때와 유사한 경향을 나타냈으나 침출 속도는 빨라지는 것으로 나타났고, 초음파를 가한 경우 초음파를 가하지 않은 경우에 비하여 침출율이 높게 나타났으며 완전한 침출에 도달하는 시간이 단축되는 것으로 나타났으며 결과는 Fig. 8, 9에 도시하였다.

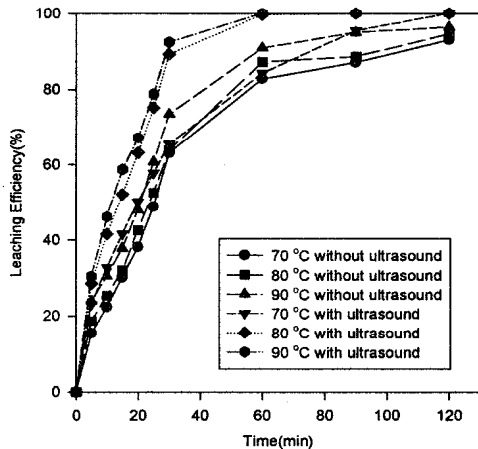


Fig. 8. Variations of leaching efficiency with time, and comparisons with leaching temperature(2 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

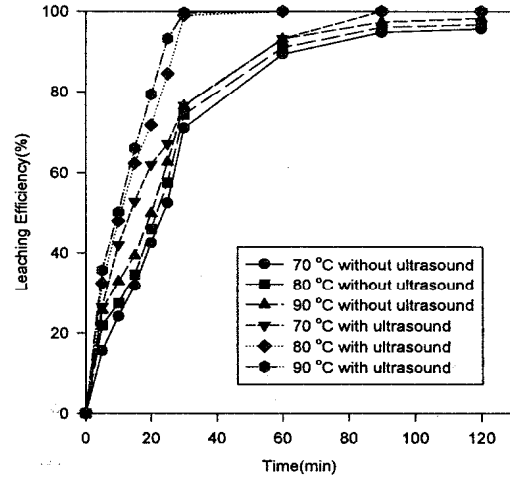


Fig. 9. Variations of leaching efficiency with time, and comparisons with leaching temperature(3 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### 3.4. 99.5% 이상의 침출율을 얻는 데 소요되는 침출 시간

각각의 조건에서 분석 오차 한계인 ±0.5% 범위에 들 수 있는 99.5%의 Ni 침출율에 도달하는 시간을 침출액 중의 Ni 농도로부터 계산한 결과 Table 2와 같이 나타났다.

Table 2. Time required for leaching efficiency above 99.5%.

Conc. of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Temp.			
	70°C	80°C	90°C	
1N	With Ultra.	<150 min	<120 min	< 90 min
	Without Ultra.	>180 min	>180 min	>180 min
2N	With Ultra.	<120 min	< 90 min	< 60 min
	Without Ultra.	>180 min	>180 min	>180 min
3N	With Ultra.	< 90 min	< 60 min	< 30 min
	Without Ultra.	>180min	>180 min	>150 min

Table 2에 나타난바와 같이 초음파를 가하지 않은 경우 3 시간 이상의 침출 시간대에서도 99.5%의 침출율이 얻어질 수 없는 것으로 나타났으나 초음파를 가한 경우에는 황산 용액의 농도와 침출 온

도에 따라 차이는 있으나 황산 용액의 농도 1 N, 침출 온도가 70°C 일 때 150 분의 침출 시간대에서 99.5% 이상의 침출율을 얻을 수 있었으며 황산 용액의 농도 3 N, 침출 온도가 90°C 일 때 30 분 이내에 완전한 침출이 일어남을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Ni의 침출율은 침출 용액의 온도에 비례하는 것으로 나타났으며 침출 용액의 농도에도 비례하는 것으로 나타났다.

초음파를 가한 경우 각각의 침출 온도와 침출 용액의 농도에서 침출되는 속도가 빠르게 나타났으며 또한 초음파를 가하지 않은 경우 완전한 침출이 되지 않거나 완전 침출이 일어나기 위해서는 대단히 긴 침출 시간이 필요하지만 초음파를 가한 경우에는 완전침출에 도달하는 시간이 짧게 나타났다.

따라서 고형 폐기물로부터 금속을 침출시키는 경우 초음파를 사용하면 침출 시간이 단축될 뿐 아니라 완전 침출을 기대할 수 있으므로 분석 오차를 최소화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. T. J. Mason, 1990, "Chemistry with Ultrasound", SCI.
2. G. J. Price, "Current Trends in Sonochemistry"
3. T. J. Mason and P. J. Lorgimer, 1988, "Sonochemistry", John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
4. M. Minnaert, *Phil. Mag.*, 1933, 16, 235.
5. V. G. Griffing, *J. Chem. Phys.*, 1952, 18, 997.
6. A. Shon, 1983, "Ultrasonics, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Eng.", Vol. 24, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
7. W. E. Links, 1976, "Official & Tentative Method of the American Oil Chemist's Society", vol. 1, AOCS.
8. 환경부, 1995, "폐기물 공정시험방법"
9. Middleman, 1998, "An Introduction to Mass and Heat Transfer", 22, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.