



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

LAS(Lithium-Aluminosilicate) 순환물질
침출 잔사 내 제올라이트를 이용한
Mg-Zeolite 개질 및 중금속 흡착 제거 연구



2021년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

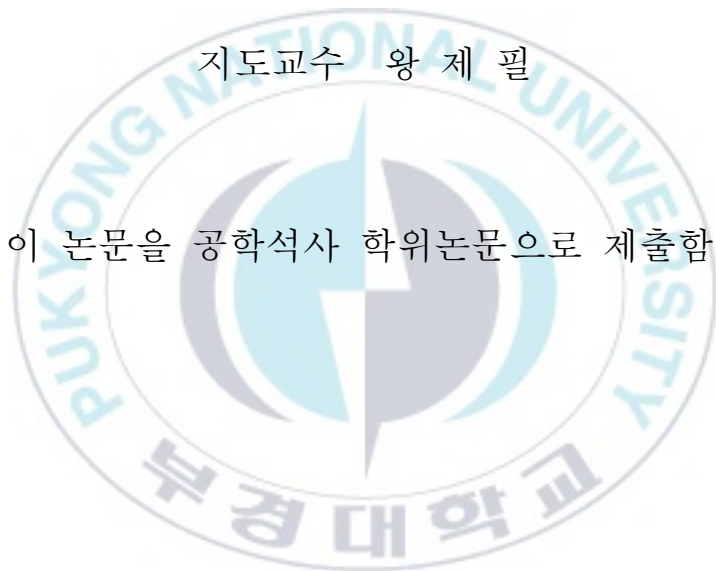
김 규 철

공 학 석 사 학 위 논 문

LAS(Lithium-Aluminosilicate) 순환물질
침출 잔사 내 제올라이트를 이용한
Mg-Zeolite 개질 및 중금속 흡착 제거 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

김 규 철

김규철의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021년 2월 19일



위 원 장 공학박사 이 정 훈 (인)

위 원 공학박사 최 재 영 (인)

위 원 공학박사 왕 제 필 (인)

목 차

Abstract	ii
I. 서론	1
1.1 연구배경	1
II. 이론적 배경	4
2.1 LAS(Lithium-Aluminosilicate)의 개요	4
2.2 제올라이트의 개요	5
2.3 제올라이트의 특성	8
2.3.1 흡착 특성	8
2.3.2 촉매 특성	9
2.3.3 탈수 및 재흡수 특성	10
2.4 제올라이트의 이온교환성	10
III. 실험방법 및 결과	13
3.1 연구방법	13
3.1.1 개요	13
3.1.2 실험재료	13
3.2 시료의 분석	16
3.2.1 상용 제올라이트와 침출 잔사 내 제올라이트 분석	16
3.3 Mg-Zeolite 개질 방법 연구	20
3.3.1 Mg-Zeolite 개질 공정 Test	20
3.4 중금속용액 흡착능 측정	31

3.4.1 중금속 용액 제조	31
3.4.2 흡착능 측정 방법 및 결과	32
3.5 침출 잔사 내 리튬화합물 제거 연구	33
3.5.1 개발의 필요성	33
3.5.2 실험 방법	36
3.5.3 리튬화합물 제거 결과	36
IV. 결론	50
V. 참고문헌	52



A Study on Mg-Zeolite modification and removal of heavy metal using zeolite in LAS (Lithium-Aluminosilicate) leaching residue

Gyu-Cheol Kim

**Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School, Pukyong
National University**

Abstract

Due to the recent industrial development, water pollution is getting serious. Water pollution is becoming serious due to industrial wastewater generated from factories. The main cause of water pollution from industrial wastewater in factories is pollution by heavy metals. Heavy metals have a very harmful effect on the human body. Therefore, industrial wastewater must be discharged after passing the discharge allowance standard. Various methods are being studied for the removal of heavy metals in industrial wastewater. Recently, a lot of research is underway as a method of removing using zeolite using adsorption properties.

In this study, zeolite existing in the leaching residue of LAS (Lithium-Aluminosilicate) recycled resources, which is a kind of glass & ceramic emerging as a substitute for lithium raw materials, was used as the main raw material.

First, a reforming process experiment was conducted with Mg-Zeolite, which has excellent adsorption capacity, and an optimal reforming study was

conducted. After that, a test wastewater solution was prepared and a study on the adsorption and removal of contaminants present in industrial wastewater was conducted with the modified Mg-Zeolite.

In addition, in order to obtain only pure zeolite in the LAS leaching residue, a lithium compound was converted into lithium sulfate to further remove lithium, and a method for recovering lithium from the LAS recycled material was also devised.



I . 서 론

1.1 연구배경

산업의 급격한 발달과 더불어 필연적으로 발생하는 공해문제 중에서 수질오염이 심각해지고 있다. 이 중 금속가공업, 화학공업, 전자산업 등에서 배출되는 폐수에 포함된 카드뮴(Cadmium), 납(Lead), 크롬(Chromium), 수은(Mercury) 등의 중금속은 생태계에 노출되더라도 분해가 되지 않고 그대로 축적되어 먹이사슬 등을 통해 수중 생물이나 인체 내에 농축되어 이따이따이병, 미나마타병 등과 같은 질병을 유발시킨다.

특히, 전자산업에서의 필수적인 전자부품의 도금공정은 전자산업이 발전하는데 크게 공헌하고 있으며, 도금공정의 세정폐수, 도금욕 교체 시 배출되는 니켈, 아연, 크롬, 납, 철, 카드뮴 등이 함유된 중금속 폐수는 예전부터 환경오염물질로 분류되었다.

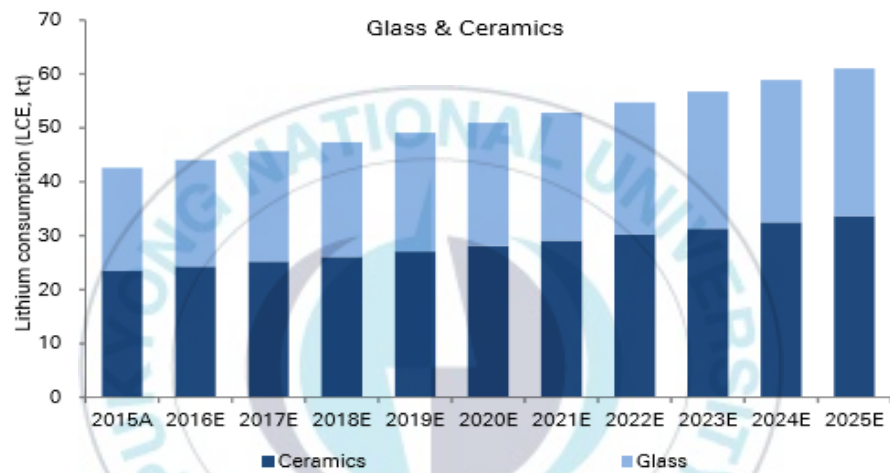
2019년 환경부의 보고서에 의하면 2017년 우리나라의 산업폐수 발생량은 4,921천m³/일이다.¹⁾ 산업폐수는 오염농도가 높아 철저한 관리가 필요하다.³⁾ 이러한 중금속의 피해를 산업폐수는 유해물질 처리에 적합한 방법을 적용시키고 그 후 허용 기준치를 통과하여 방류되어야 한다.¹⁸⁾ 산업폐수 함유물질 중 중금속 제거는 화학적, 물리학적 및 생물학적 방법 등 여러 방법이 제시되고 있다.³⁾ 중금속 제거 방법에는 추출법, 흡착법, 이온교환법 등

의 방법이 있다. 이 중 많은 연구자들이 제올라이트를 흡착제로 사용하는 방법을 연구 중에 있다. 제올라이트는 이온교환성 및 흡착력이 뛰어나고 또한 가격도 저렴하다. 이러한 특징은 폐수나 용수처럼 양이 많고 그 농도가 낮을 때 효과적이며 폐수중의 중금속을 농축하여 회수, 재생시킬 수 있는 장점이 있다. 그래서 천연 제올라이트를 이용하여 광범위하게 중금속을 이온교환방법을 이용하여 흡착제거하는 경제적인 방법이 연구되고 있으며 최근에는 이온교환수지를 이용하여 공장에서 배출되는 중금속 폐수 중 95~98%까지 중금속 이온을 회수하여 폐수를 정화 처리하는 방법을 사용하기도 한다. 이에 Peric 등(2004)은 천연제올라이트를 흡착제로 이용하여 아연, 구리 그리고 납을 제거하는 연구를 수행하였으며,⁴⁾ Kocaoba 등(2007)은 천연 제올라이트를 흡착제로 코발트, 구리, 니켈을 제거하는 연구를 수행하였다.⁶⁾

제올라이트는 알루미늄 산화물과 규산 산화물의 결합으로 생겨난 음이온에 알칼리토금속이 결합되어있는 광물을 총칭하며, 결정질 알루미늄 규산염 광물을 의미한다. 제올라이트의 필수적 성분은 Al, Si, O, H₂O이며 Na, Ca, K 그리고 Mg와 같은 양이온을 선택적 성분으로 가진다. 제올라이트는 실리콘과 알루미늄이 각각 4개의 가교 산소를 통해 연결되어있는 삼차원적인 무기고분자이며 이 때 알루미늄이 4개의 산소와 결합하게 됨에 따라 음전하를 갖게 된다. 해당 음전하를 상쇄하기 위해 양이온을 필요로 하게된다. 제올라이트의 결정내부에 존재하는 세공내부는 보통 H₂O로 채워져 있지만 열을 가하면 세공내부의 H₂O분자들이 대기중으로 빠져나오며 빈공간이 생성되게 된다. 이 때 빈 공간 속으로 작은 양이온들이 내부로의 출입이 자유로워지며, 많은 양이온 중 특히 Mg²⁺로 개질된 Mg-Zeolite는 타 양이온(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺)으로 개질된 제올라이트보다 큰 공동과 높은 공

간 체적율을 가지며 높은 표면 활성을 가지는 특징이 있다.

본 연구에서는 최근 리튬원료의 대체재로 떠오르는 Glass & Ceramic의 한 종류인 LAS(Lithium-Aluminosilicate) 순환자원의 침출 잔사 내 존재하는 제올라이트를 주 원료로 개질 및 중금속 흡착연구를 진행하였다.



(Source: Deutsche Bank)

Fig 1.1 Glass and ceramic에 대한 리튬 수요량

Ⅱ . 이 론 적 배 경

2.1 LAS(Lithium-Aluminosilicate)의 개요

LAS(Lithium-Aluminosilicate)는 알루미늄과 SiO_2 를 기본구성으로 하며, $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 의 비가 $1 : 1 : 2 \sim 1 : 1 : 15$ 에 이르는 매우 광범위한 소재이다. 구조 내의 비교적 강한 Si-O, Al-O사면체 나선형 사슬이 열에너지의 영향에서 strain의 감소로 인해 Si-O, Al-O 사면체 사이의 결합각의 변화를 가져오며 타 소재에 비해 아주 낮은 열팽창율과 통상의 유리보다 높은 강도와 열저항성, 내마모성 등을 가지게 된다. 이러한 성질로 각종 민생용 및 산업용 제품, 요리기구 등 각종 표면 피막재료, He gas 보관재료, 촉매담체, 전기저항체, 정밀 천문대용 망원경 거울에 응용되어왔다.

LAS계 광물은 1880년대 최초 발견된 뒤 1940년대에 이르러서야 Hatch, Roy, Osborn 등에 의해 상업에서의 기초 연구가 진행되었고, 1948년 Hummel은 천연의 Spodumene와 Petalite의 1250°C 소성물의 저열팽창성을 보고하였다.

기존에 LAS(Lithium-Aluminosilicate)는 리튬 자원과 Glass의 용해를 돕는 첨가물로서 이용된 것 외에는 특별히 주목되는 광물이 아니었다.²⁾ 하지만 전기자동차 시장 및 ESS(Energy Storage System) 시장의 급격한 성장과 더불어 리튬 자원의 확보에 필요성이 증가하게 되었다. 현재 리튬의 약 39%가 리튬이온전지의 양극재에 사용되며, 약 30%가 Glass & Ceramic에

사용되고 있다. Glass & Ceramic에 사용되는 탄산리튬의 소비량은 꾸준히 증가하는 추세이며 2025년 기준 약 60,000톤의 탄산리튬이 소요될 것으로 예상되며, 이에 따라 LAS(Lithium-Aluminosilicate) 순환자원이 새로운 리튬원료의 대체재로서 떠오르게 되었다.

2.2 제올라이트의 개요

현재까지 제올라이트는 수 많은 종류가 존재한다. 제올라이트의 명칭의 유래는 이들이 어떤 모양의 물질에 대해서 붙여진 것인가를 알아보면 쉽게 찾을 수 있다.

1756년 스웨덴의 광물학자 Cronstedt가 아이슬란드의 화산암을 조사하고 있을 때 현무암의 공극(Void)에 가로방향으로 아름다운 모양을 한 커다란 광물의 결정체를 발견하였다. 그는 천연 제올라이트 광석을 가열하여 거품을 내며 끓는 현상을 관찰하였는데, 이를 그리스어로 “끓는다”라는 뜻의 “zeo”와 “돌”이라는 뜻의 “lithos”를 사용하여 “끓는 돌”이라고 명하였다. 즉, 비석(또는 불석이라고 이러한 일반적인 개념으로부터 그 후 여러 학자들에 의해 제올라이트의 구조가 밝혀지면서 “zeolite”는 cage나 channel 구조를 갖는 결정성 규산알루미늄(crystalline aluminosilicate)으로 정의 되어 왔다. 그러므로 제올라이트라고 명칭은 천연광물의 특성에 기초한 광물의 학명이라고 볼수있다.^{5,11)}

제올라이트는 알루미늄 (Al), 규소 (Si)와 산소 (O)로 이루어진 알루미늄 규산염 (aluminosilicate) 광물들을 부르는 총칭으로 규소를 인 (P)으로 치

환한 알루미늄인산염 (aluminophosphate)을 포함한 물질을 일반적으로 제올라이트라고 명한다. 제올라이트 내부에 존재하는 세공 구조에 의해 분자의 이동을 조절하는 성질을 강조하기 위해 분자체 (molecular sieve)라고 부르기도 한다. 제올라이트는 천연 제올라이트와 합성 제올라이트로 분류되며, 보유한 성질을 이용한 이온교환제, 촉매제, 탈수제 및 분리 공정에 많이 활용되고 있다.

제올라이트는 SiO_4 와 AlO_4 사면체의 기본 구조가 산소 원자를 중심으로 3차원적으로 연결되어 있는 구조를 가진다. 제올라이트의 기본 구조는 소달라이트라는 단위(sodalite unit)구조로 이루어지며, 이 구조는 금속 양이온과 물 분자로 채워져 있는 기공을 가지고 있다.⁸⁾ 제올라이트의 내부에 존재하는 금속 양이온은 유동성이 매우 큰 성질을 가지고 있어 다른 금속 양이온에 의해 쉽게 치환될 수 있다. 이로 인해 제올라이트는 금속 양이온의 교환이나 탈수 등을 통해 또 다른 구조로 전환될 수 있다.⁷⁾

A형 제올라이트인 경우 Double 4-ring 구조이며, X, Y형은 Double 6-ring 구조의 3차원 형태구조를 갖는다. 고리는 산소 개수에 따라 6개의 원자 고리부터 12개 고리까지 다양한 크기의 공동이 형성되며 고리의 크기는 제올라이트의 Si/Al 함량비에 따라 달라진다. 일반적으로 Si/Al 함량비가 증가할수록 4-, 6-, 8-, 5개 원자 고리 순으로 바뀌는 경향을 가진다.^{11,12)}

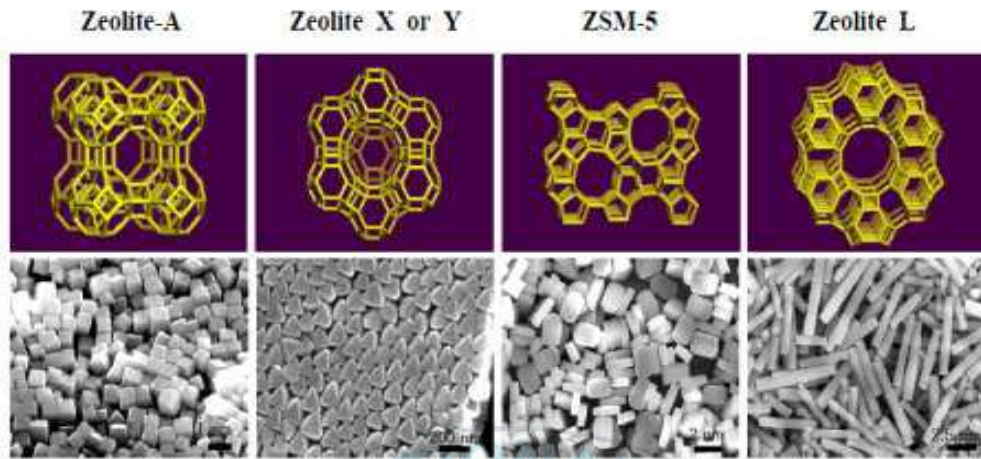


Fig 2.1 대표적인 제올라이트 골격 구조

제올라이트는 촉매의 담체로 사용되는 다공성 무기 이온교환제 화합물로서, 천연에서도 존재하지만 합성을 통하여 다양한 구조의 제올라이트를 제조할 수 있다. 촉매로서의 활성과 선택성을 다양한 방법으로 조절이 가능하기 때문에 고도의 선택성을 요구하는 분리 공정에 사용된다. 공업용으로는 제올라이트가 보유한 성질을 이용하여 일산화탄소, 암모니아, 황화수소 등 강력한 유해 가스의 흡착제로서 사용되며, 폐수의 악취 처리제, 건조, 흡착, 촉매, 탈습제로 쓰이고 있는 중이다. 특히 순도가 높으면서 균일한 품질의 합성 제올라이트를 대량으로 제조할 수 있기에 산업적으로 많이 응용되고 있다.

2.3 제올라이트의 특성

제올라이트는 산업적으로 유용한 양이온 교환 능력, 흡착 및 분자체 성질, 촉매 특성, 탈수 및 재흡수 특성 등을 가지고 있고, 광물의 종류(mineral types)에 따라 서로 다른 특성 및 구조를 가지게 된다.

2.3.1 흡착 특성

제올라이트의 공동 내에는 많은 양의 물 (10~15wt%)이 함유되어 있으며, 가열을 통하여 물을 쉽게 제거 할 수 있다. 물이 제거된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기 분자들을 선택적으로 흡착할 수 있다. 이러한 성질을 통하여 서로 섞여 있는 다른 분자들을 분리할 수 있는 뛰어난 분자체 (molecular sieve)의 특성을 갖게 된다.

제올라이트의 흡착 특성은 제올라이트 공동의 크기와 구조의 형태에 따라 서로 다른 선택성을 나타낸다. 또한 동일한 제올라이트일지라도 공동 내의 양이온들의 성격에 따라 소위 유효 구경 (effective pore size)의 크기도 달라진다. 이러한 제올라이트의 선택적 흡착 능력과 성향은 이 광물의 세공 구조의 특성뿐만 아니라 여기에 흡착되는 분자들의 형태, 크기 및 극성 정도에 따라서도 차이를 보이게 된다. 제올라이트에 흡착이 가능한 서로 다른 분자들이 섞여있는 경우, 제올라이트는 이들 중에서 보다 극성인 분자만을 선택적으로 흡착하는 경향이 있다. 따라서 강한 극성 물질인 물 분자들이 항상 제올라이트 내에 흡착되어 존재한다.

제올라이트의 흡착 능력은 광물의 종류에 따라서도 차이를 보이게 되는데, 현재 건조 중량의 최고 약 30%까지 흡착 될 수 있는 합성 제올라이트들이 개발되어 상업적으로 이용되고 있다. 제올라이트의 흡착 및 분자체 특성과 관련된 응용 분야로는 각종 가스의 탈수 목적을 위한 건조제, 천연 가스 및 LPG에서의 SO₂ 및 CO₂ 등이 불순 가스의 제거, 파라핀류의 탄화수소의 추출, 특정 가스 (O₂, N₂ 등)의 발생 장치에 응용 등이 있다.¹⁶⁾

2.3.2 촉매 특성¹⁷⁾

제올라이트는 타 분자들을 흡착 할 수 있을 만큼 큰 공동이 결정 내부에 규칙적으로 존재하기 때문에 매우 높은 공간 체적율 (void volume)을 보유하고 있으며 이같은 다공성 구조로 인하여 제올라이트는 우수한 계면 활성을 나타낸다. 따라서 우수한 계면활성과 독특한 세공 구조를 갖는 제올라이트는 뛰어난 촉매 특성을 지니게 된다.

제올라이트의 촉매 특성에 영향을 주는 인자로는 제올라이트의 구조, 양이온의 종류와 구조상의 위치, Si/Al의 함량비, 활성 금속 원소들의 존재 여부 등이 있다. 석유의 접촉 분해 공정과 관련된 석유 정제 및 석유 화학 분야, MTG (methanol to gasoline) 가솔린 합성 공정 등에서 제올라이트 촉매가 많이 응용되고 있다.

2.3.1 탈수 및 재흡수 특성

제올라이트는 그 결정 구조상의 특성 때문에 소위 제올라이트 수(zeolite water)를 광물 내에 많이 함유하고 있다. 제올라이트에서 물의 함유정도는 광물의 종류와 양이온의 성격뿐만 아니라 주위의 조건, 즉 습도 및 온도 등의 변화에 따라 매우 민감한 변화를 보인다.

제올라이트를 가열하면 탈수 현상이 일어나고, 경우에 따라서 결정상의 변화나 붕괴 등의 구조적 변화를 일으키기도 한다. 일반적으로 고규산질의 제올라이트들은 700~800℃의 고온까지도 높은 열적 안정성을 보이며, 냉각될 때도 뚜렷한 재흡수 양상을 보인다. 가열 처리된 제올라이트의 재흡수 능력은 건조제로서의 성능과 연관이 있다. 제올라이트의 탈수 및 재흡수 특성과 관련해서는 아직 사업에서 응용되지 못하고 있는 실정이며, 각종 건조제로서의 활용, 촉매의 효능 증진 등에 응용되고 있다.

2.4 제올라이트의 이온교환성

제올라이트의 양이온 교환 특성은 제올라이트의 공동에 존재하는 특정 양이온이 다른 양이온 용액으로 씻어주는 정도의 단순한 공정처리 진행으로도 다른 양이온으로 쉽게 교환되는 성질을 의미한다. 일반적으로 제올라이트의 양이온 교환 능력은 100g당 200~400meq 정도로 알려져 있다.

제올라이트의 기본적인 골격구조는 Al-O-Si의 결합을 중심으로 이루어져 있다. 즉 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 와 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 로 구성된 정사면체의 기본 구조가 산소 원

자를 통해 연결되어 있다. 이 때 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 의 규소 원자는 +4의 산화수를 갖는데 반하여 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 의 알루미늄 원자는 +3의 산화수 밖에 갖지 못하므로 알루미늄 원자가 있는 곳마다 음전하를 한 개씩 수용하고 있고, 이 때 전하 상쇄를 위하여 해당 위치에 다른 양이온들이 존재하게 된다. 양이온들은 세공 내부에 존재하고 나머지 공간들은 물 분자들로 채워지게 되는데 이 물 분자들을 제올라이트 수 (zeolitic water)라고 부른다. 제올라이트의 세공 내부에 존재하는 양이온들은 비교적 큰 이동도(mobility)를 보유하여 다른 양이온들과의 교환이 쉽게 일어난다. 따라서 제올라이트는 탁월한 이온 교환 능력을 지닌 무기 이온교환제라고 할 수 있다.

제올라이트의 세공 내에 존재하는 물 분자들 (zeolitic water)은 가열을 통해 쉽게 제거될 수 있다. 가열을 통해 탈수된 제올라이트들은 내부의 비어있는 공동부분을 물 분자를 비롯한 세공 입구를 통과할 수 있는 정도의 크기를 갖는 다른 작은 분자들로 빈 공간을 채워 격자 에너지(lattice energy)를 낮추려는 경향을 가지고 있다. 특히 세공을 이루는 골격에 음전하가 퍼져있고 이를 상쇄하기 위해 세공 내부에는 양이온들이 존재하고 이때 세공내부는 강한 극성을 띄게 된다. 따라서 제올라이트의 내부 세공들은 특히 물, 암모니아와 같은 극성 분자들과 강한 쌍극자-쌍극자 인력을 갖는다. 제올라이트가 갖는 규칙적으로 배열된 일정한 크기의 세공들은 분자들을 분리하는데 사용되기도 하는데 이 때문에 제올라이트를 분자체(molecular sieve)라고 부르기도 한다.

제올라이트는 광물 중에서 특히 뛰어난 양이온 교환 능력을 갖는 것 이외에 광물의 종류에 따라 각기 다른 양이온들을 선택적으로 교환하는 특성을 가지고 있다. 이는 이온 교환 수지와 같은 비정질의 이온 교환 물질에

서는 찾아보기 어려운 제올라이트만의 독특한 특성이다. 제올라이트의 이온 교환 특성을 이용하여 토질 및 수질 개량제, 각종 산업 및 도시폐수의 처리, 방사성 폐기물 처리, 합성 세제의 세척 보조제로 응용되고 있다. Fig 2.2는 제올라이트의 이온 교환 과정을 나타내었다.

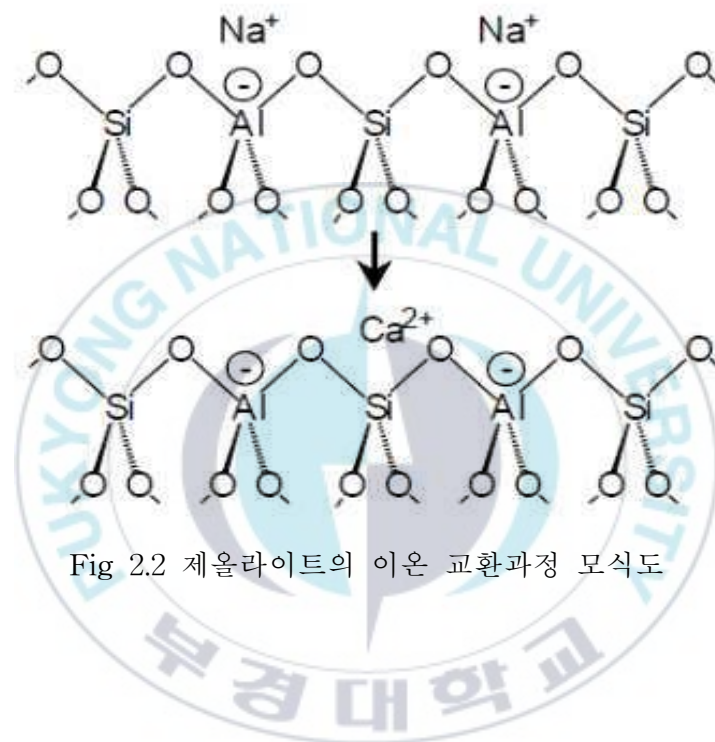


Fig 2.2 제올라이트의 이온 교환과정 모식도

Ⅲ . 실험방법 및 결과

3.1 연구방법

3.1.1 개요

연구는 LAS 순환물질에서 알칼리 침출 후 획득한 잔사 내 제올라이트를 양이온 개질을 통하여 폐수 내 중금속 이온의 흡착제거를 목표로 하였다.

잔사 내 제올라이트의 형태 및 함유된 리튬 화합물을 확인 후 $MgCl_2$ 를 이용하여 Mg 양이온 개질을 이용한 제올라이트의 개질 실험을 진행하여 최적 개질 공정조건을 확인 한 후 개질된 제올라이트의 흡착성질을 이용하여 폐수 내 존재하는 중금속 이온의 흡착제거 실험을 진행하였다.

또한, 함유된 리튬 화합물에서 리튬을 회수하기 위한 황산리튬으로 변환하는 공정 실험을 추가 진행하였다.

3.1.2 실험재료

본 실험에서 사용된 제올라이트는 한국지질자원연구원에서 방화유리 제품과 폐 인덕션에서 획득한 LAS시료를 파/분쇄하여 알칼리 침출 후 액상형태로 만든 후 용매추출방식을 이용하여 분리되어 나온 잔사를 사용하였다.

또한 잔사 내 제올라이트를 비교하기 위하여 시중에 판매중인 천연제올라이트, A형 제올라이트, X형 제올라이트를 구매하여 실험에 사용하였다.

본 연구에서 원료 잔사 및 개질된 제올라이트의 상변화를 확인하기 위해서 $5 \sim 158^\circ(2\theta)$ 의 3kw Cu-K α X-ray Tube를 이용하여 분석하는 XRD분석기(Rigaku, UltimaIV)를 사용하였고, 결정의 크기 및 형상을 확인하기 위해 1.0nm at 30kV / 2.0nm at 15kV의 분해능을 가진 FE-SEM(TESCAN, MIRA 3 LMH in-Beam Detector)을 사용하였으며, 제올라이트 무기 성분의 질적 양적 분석을 알아보기 위하여 B(Boron) ~ U(Uranium)의 원소가 측정가능한 XRF(SHIMADZU)와 중금속(Pb)이 함유된 폐수용액 내 중금속량을 측정하기 위하여 ICP분석기(Shimadzu, ICPS-1000IV)를 이용하였다.

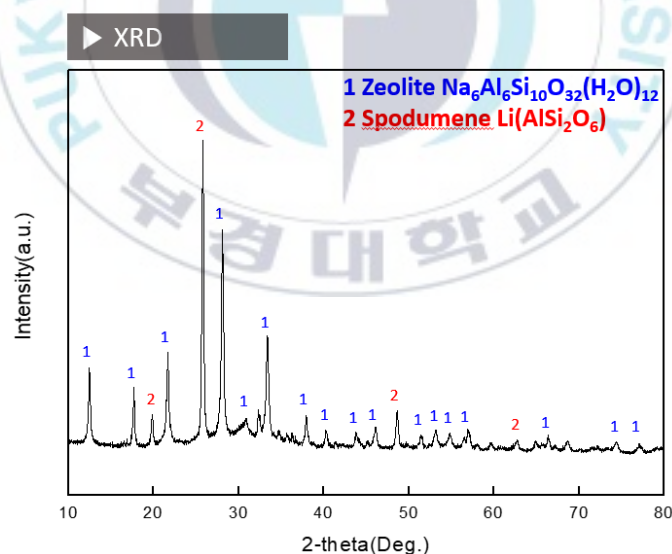


Fig 3.1 침출 잔사 시료 XRD 분석 결과

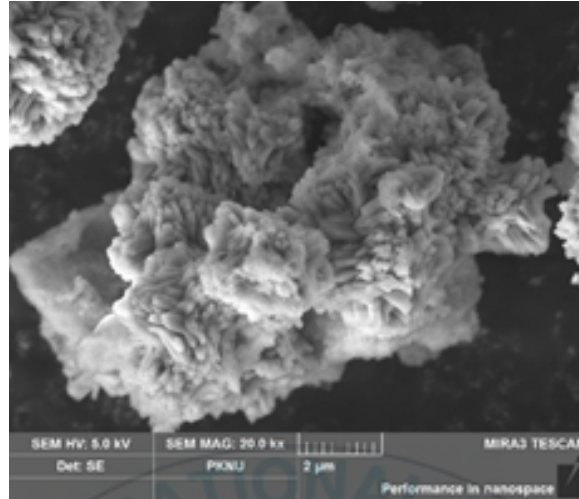


Fig 3.2 침출 잔사 제올라이트 FE-SEM분석

Table. 3.1 침출 잔사 XRF분석

Element	Si	Al	Na	C	O	Mg	Ti	Fe	Zn	Zr
Weight(%)	16.08	9.66	8.54	12.74	46.59	0.61	1.55	0.28	1.80	1.25

Fig 3.1은 침출 잔사 내의 제올라이트를 확인하기 위하여 XRD분석 결과를 나타내었다. 측정 결과 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 인 Na-제올라이트와 $\text{Li}(\text{AlSi}_2\text{O})$ 의 β 상의 스포듀민이 존재하는 것을 확인하였다.

Fig 3.2는 원료 잔사 내의 제올라이트를 결정 모양 확인을 위하여 SEM 분석 결과를 나타내었다. 기동형태의 결정들이 붙어있는 Na-제올라이트의 모습으로 존재하는 것을 확인하였다.

Table 3.1은 원료 잔사 내의 제올라이트의 XRF Element분석을 진행하

였다. C과 O를 제외한 타 원소 대비 Si / Al / Na의 함량이 상대적으로 많은 것을 확인하였고, Si와 Al의 비가 2 : 1로 확인이 되어 침출 잔사 내 제올라이트의 경우 제올라이트Y형태로 확인 할 수 있었다.

3.2 시료의 분석

3.2.1 상용 제올라이트와 침출 잔사 내 제올라이트 분석

제올라이트의 개질연구에 앞서 시중에 판매되는 천연 / 상용 제올라이트 A형 / 상용 제올라이트 X형을 구매하여 침출 잔사 내 제올라이트와의 개질 경향을 분석해 보았다.

· 천연제올라이트

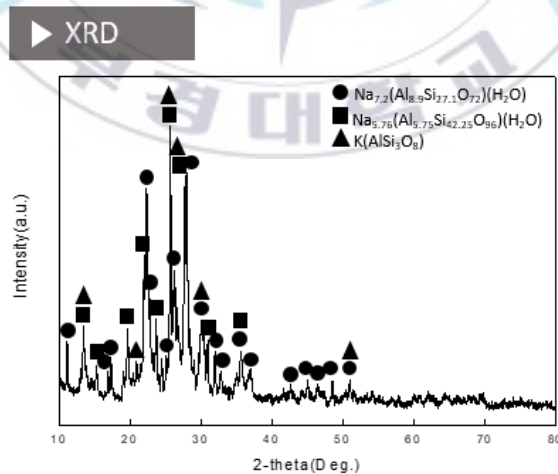


Fig 3.3 천연제올라이트 XRD 분석 결과

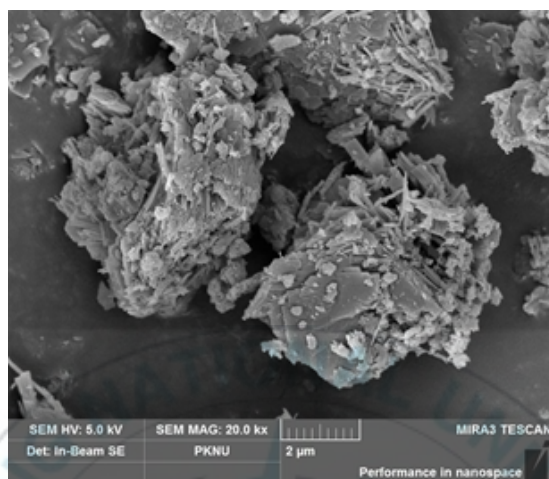


Fig 3.4 천연제올라이트 FE-SEM분석

Table 3.2 천연제올라이트 XRF분석

Element	Si	Al	Na	C	O	Mg	Ti	Fe	K	Ca	Ba
Weight(%)	26.00	5.73	1.42	9.84	51.16	0.5	0.2	1.34	2.39	1.23	0.2

· 상용제올라이트 A형

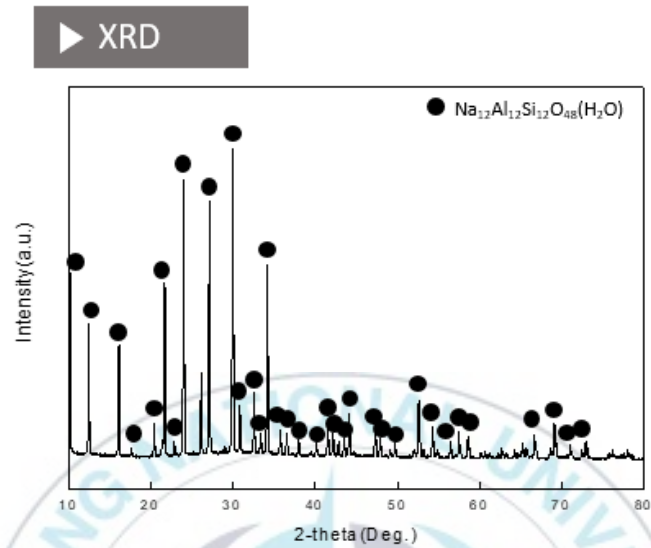


Fig. 3.5 상용제올라이트 A형 XRD 분석 결과

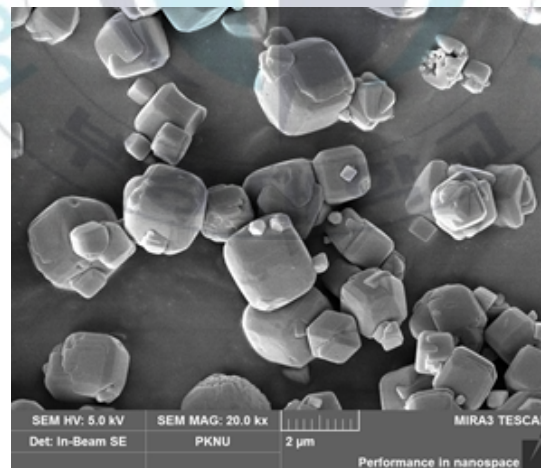


Fig 3.6 상용제올라이트 A형 FE-SEM분석

Table 3.3 상용제올라이트 A형 XRF분석

Element	Si	Al	Na	C	O
Weight(%)	9.42	9.99	10.43	22.67	47.49

· 상용제올라이트 X형

▶ XRD

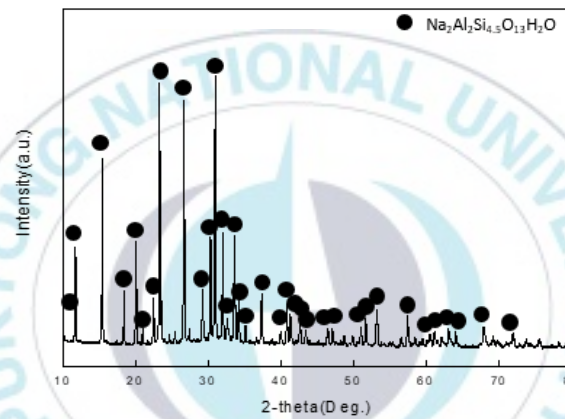


Fig. 3.7 상용제올라이트 X형 XRD 분석 결과

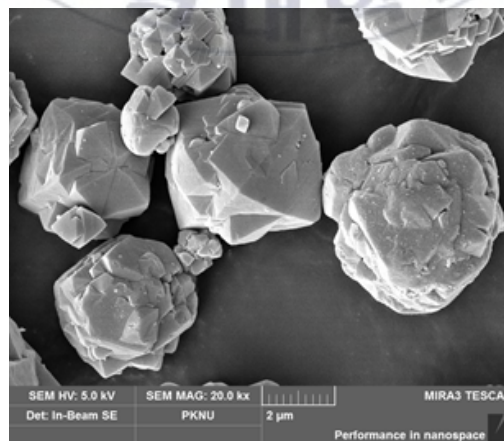


Fig 3.8 상용제올라이트 X형 FE-SEM분석

Table 3.4 상용제올라이트 X형 XRF분석

Element	Si	Al	Na	C	O	Ca
Weight(%)	12.35	10.75	10.13	18.65	48.06	0.06

Fig 3.3~8은 천연제올라이트, 상용제올라이트 A형, 상용제올라이트 X형의 XRD / FE-SEM 분석 결과이다. XRD를 통하여 천연제올라이트의 경우에는 불순물이 함유되어 있는 상태를 확인할 수 있었다.

Table 3.2~4는 각 종류별 제올라이트의 XRF 분석값이다. 각 XRF분석값 중 Si/Al의 비율을 통하여 각 제올라이트의 종류를 재확인 할 수 있었다.

3.3 Mg-Zeolite 개질 방법 연구

3.3.1 Mg-Zeolite 개질 공정 Test

제올라이트는 결정내부에 존재하는 세공내부에 물이 채워져 있다. 하지만 열을 가해서 세공내부의 물분자들을 대기중으로 빠진 뒤 빈 공간이 생성하는데 이 때 빈 공간 속으로 작은 양이온들의 내부 공동 출입이 자유로워진다.

많은 양이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+}) 중에서 Mg^{2+} 로 개질된 Mg-제올라이트의 경우 타 양이온으로 개질된 제올라이트들보다 큰 공동과 높은 공간 채적율을 가지며 높은 표면 활성을 가지는 특징이 있다.^{9,10,14,15)}

이러한 특징을 이용하여 폐수 내 중금속 이온을 흡착제거하기 위하여 개질시간과 $MgCl_2$ 의 혼합용액의 농도를 공정조건으로 하여 개질 공정 Test를 진행하였다.

제올라이트의 개질 공정 Test의 방법은 아래 Fig. 3.9의 모식도와 같다.

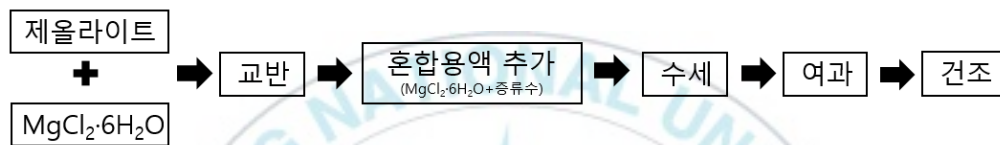


Fig 3.9 Mg-제올라이트 개질 공정 모식도

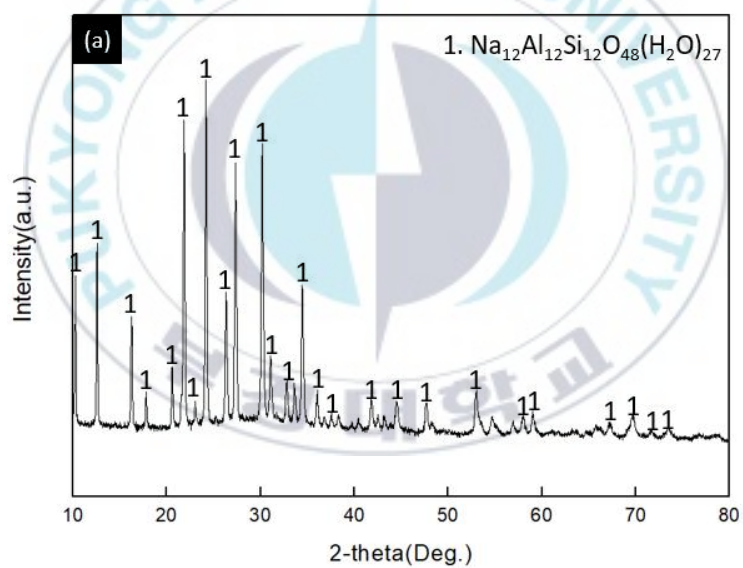
개질 연구에 사용할 제올라이트는 침출 잔사 내 제올라이트와 세공내부의 크기가 큰 상용제올라이트X형 2종류이다. 개질시 혼합용액 속의 Mg^{2+} 이온이 제올라이트 세공내부의 Na^{+} 이온과의 이온교환을 통하여 Mg-제올라이트로 개질될 것으로 생각하고 개질 공정 Test를 진행하였다. 개질 공정조건은 개질시간과 개질시 사용하는 혼합용액의 농도를 달리하여 개질여부를 확인하였다.

개질 방법은 먼저 제올라이트의 세공내부의 물분자를 제거하기 위하여 제올라이트 시료를 건조기에서 $100^{\circ}C$ 로 24시간동안 충분히 건조시킨다. 건조시킨 제올라이트 10g을 증류수와 $MgCl_2$ 로 제조된 혼합용액 1L에 투입하여 250rpm으로 교반을 진행하였다. 교반 공정시간(12시간/24시간) 이후에 상등액을 버리고 동일 농도의 혼합용액을 추가 투입하여 공정시간 동안 교반한다.(3회 반복) 그 후 수세 / 여과 하여 건조기에서 $100^{\circ}C$ 로 24시간

건조 후 XRD분석을 통하여 개질 여부를 확인하였다. 개질용 혼합용액 제조 조건은 아래의 Table 3.5와 같다.

Table 3.5 Mg-제올라이트 개질용 혼합용액 제조표

혼합용액 농도	MgCl ₂ ·6H ₂ O	제조 혼합용액량
0.25M	50.8g	1L
0.5M	101.6g	
1M	203.3g	



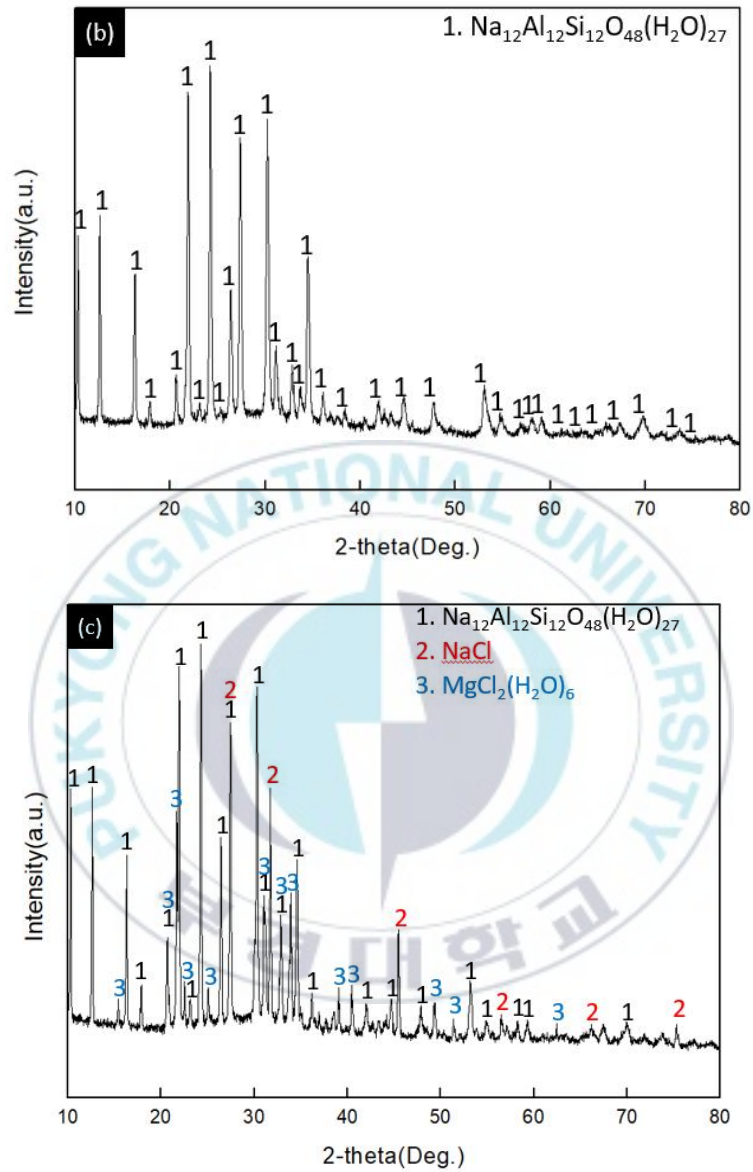
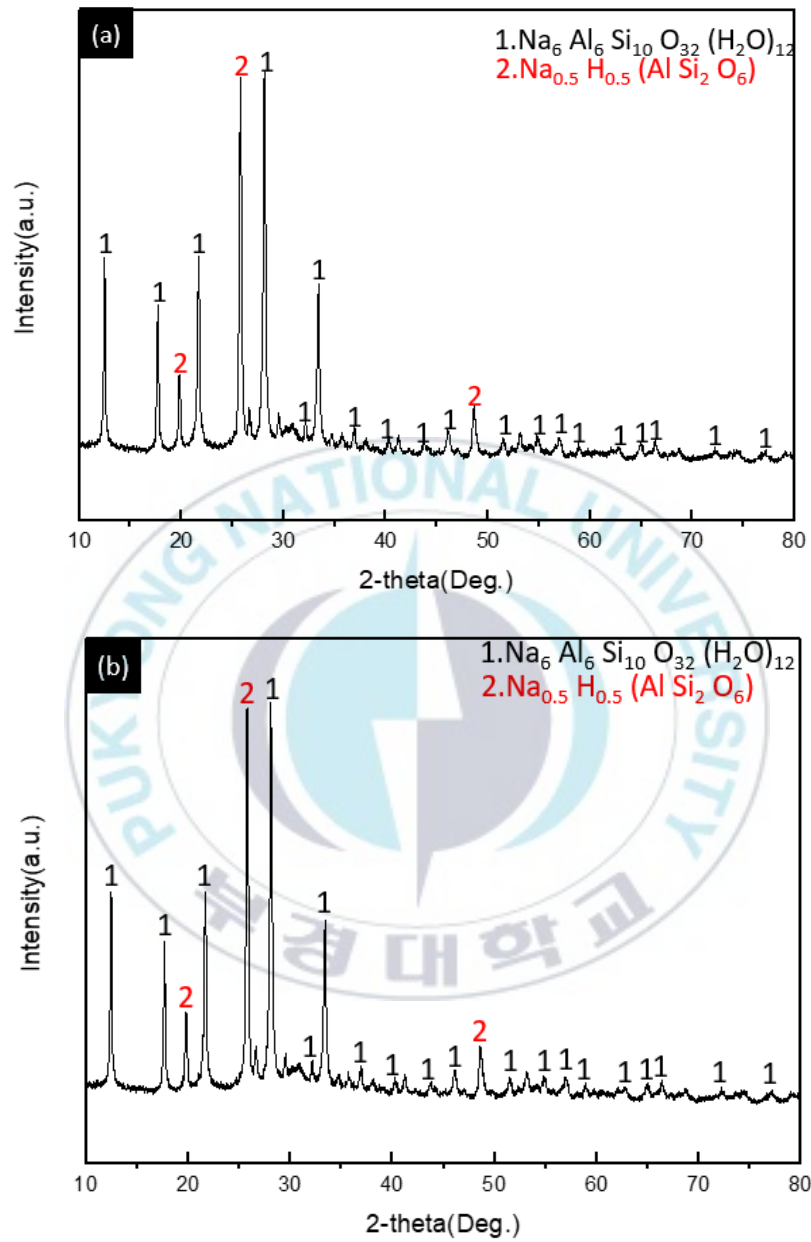


Fig 3.10 상용제올라이트X형 12시간 개질 XRD 분석
(a) 0.25M / (b) 0.5M / (c) 1M



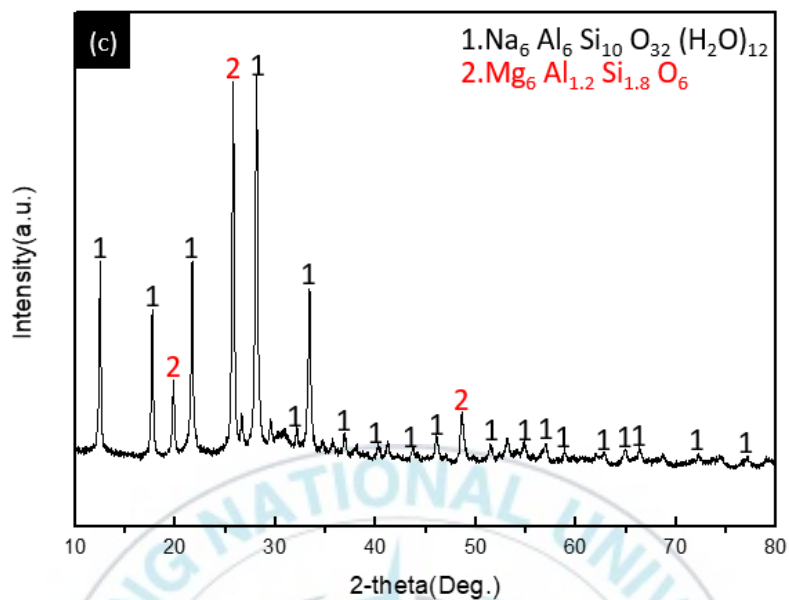


Fig 3.11 침출 잔사 내 제올라이트 12시간 개질 XRD 분석

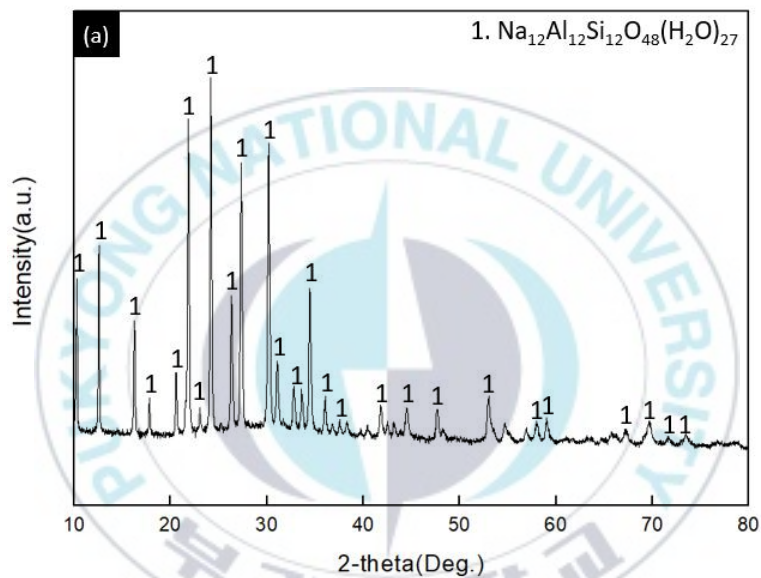
(a) 0.25M / (b) 0.5M / (c) 1M

Table 3.6 Mg-제올라이트 개질 결과(12시간)

혼합용액 농도	개질여부	
	상용제올라이트X형	잔사 내 제올라이트
0.25M	X	X
0.5M	X	X
1M	X	X

개질시간 12시간을 기준으로 혼합용액 농도(0.25M/ 0.5M/ 1M)로 개질 진행시 Mg-제올라이트로 개질된 경우는 확인 할 수 없었으며, 개질 시간이 부족한 것으로 판단되었다.

또한 Fig 3.11 (a), (b)에서는 개질이 되지 않았지만, 오히려 리튬화합물이 제올라이트 내 Na^+ 이온과 반응하여 변화한 모습과 Fig 3.11 (c)에서는 혼합용액 내 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이 $\text{Li}(\text{AlSi}_2\text{O})$ 의 β 상의 스포듀민과 반응하여 $\text{Mg}_6\text{Al}_{1.2}\text{Si}_{1.8}\text{O}_6$ 가 생성되어 개질이 되지 않은 것을 확인 할 수 있었다.



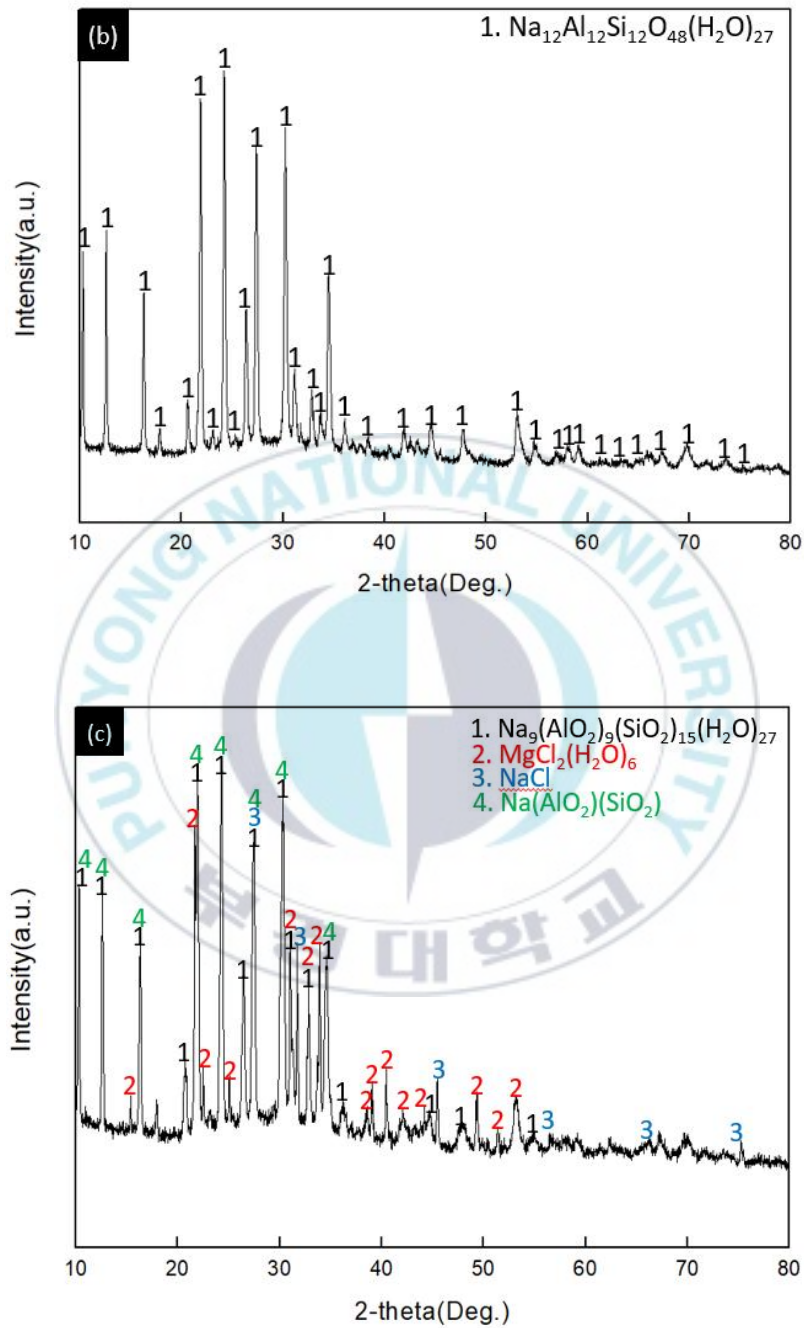
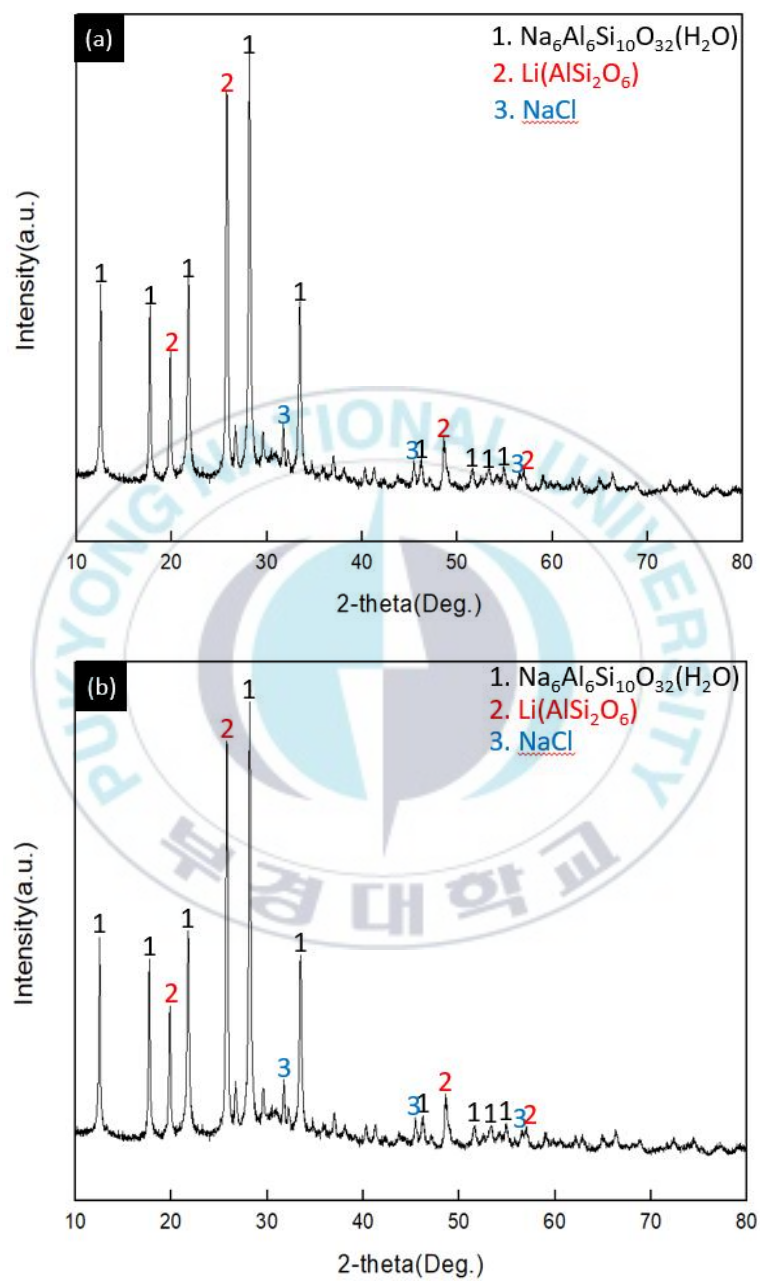


Fig 3.12 상용제올라이트X형 24시간 개질 XRD 분석
 (a) 0.25M / (b) 0.5M / (c) 1M



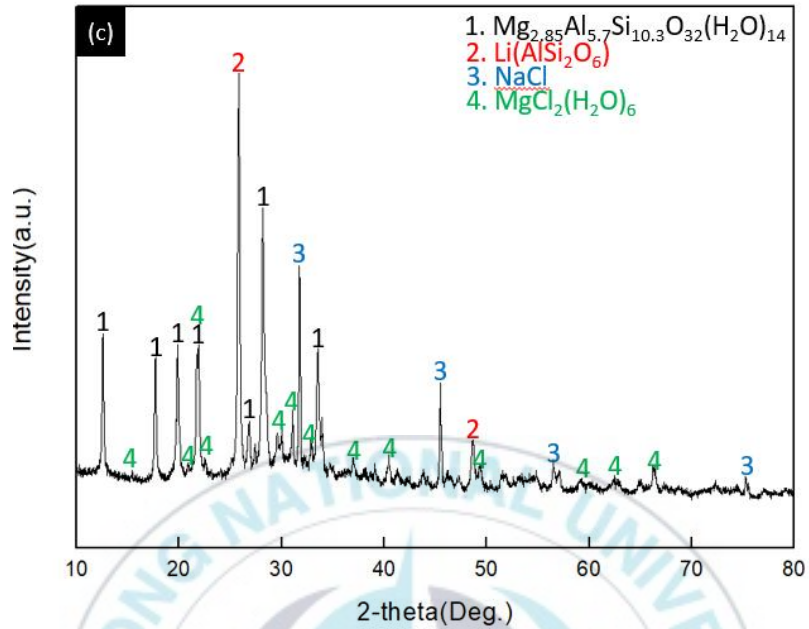


Fig 3.13 침출 잔사 내 제올라이트 24시간 개질 XRD 분석
(a) 0.25M / (b) 0.5M / (c) 1M

Table 3.7 Mg-제올라이트 개질 결과(24시간)

혼합용액 농도	개질여부	
	상용제올라이트X형	잔사 내 제올라이트
0.25M	X	X
0.5M	X	X
1M	X	O

개질시간 24시간을 기준으로 혼합용액 농도(0.25M/ 0.5M/ 1M)로 개질 진행시 Mg-제올라이트로 개질된 경우는 Fig 3.13 (c) 잔사 내 제올라이트 시료를 1M의 혼합용액에서 24시간으로 개질을 진행할 경우 Na-제올라이트에서 Mg-제올라이트로 전량 개질이 이루어진 것을 확인하였다.

개질 공정 결과 아무런 변화가 없었던 상용제올라이트 X형과는 달리 침출 잔사 내 제올라이트는 1M농도로 24시간동안 개질 공정을 거칠 경우 Mg-제올라이트로 개질이 이루어졌음을 확인하였으며, 개질된 이유는 제올라이트의 촉매특성에 영향을 주는 요인들에 의하여 설명 할 수 있다.

제올라이트의 촉매특성과 흡착특성은 밀접한 연관을 가지며 주로 큰 구경을 갖는 개질된 합성제올라이트들이 뛰어난 성능을 가지게 된다. 이에 Mg으로 개질된 Mg-제올라이트는 타 양이온 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+})으로 개질된 제올라이트보다 큰 공동과 높은 공간 체적율을 가지며 높은 표면 활성을 가지고 있는 특징이 있다. 이에 따라 제올라이트는 구조상 AlO_x 와 SiO_x 의 음이온으로 골격을 이루는데 이 때 전하상쇄를 위해 양이온들이 존재하게 되며, 이 양이온들은 골격 내부가 아닌 세공 내부에 존재하게 된다. 그래서 Mg/Si의 몰비, Si/Al의 몰비로 인한 이온교환능력이 결정된다. $\text{SiO}_x/\text{Al}_x\text{O}_x$ 의 비율이 2.5이상일 경우 산에 대한 저항력과 양이온 교환능이 감소하며 반대로 비율이 2이하로 감소할 경우 친수성과 양이온 교환특성이 증가하는 특성을 가진다.¹⁴⁾ 그래서 비율이 낮은 Fig 3.13 (a), (b)보다 Fig 3.13 (c) 가 상대적으로 높은 비율을 가짐으로 Mg-제올라이트로 개질이 일어났음을 알 수 있다.

Table 3.8 개질된 침출 잔사 내 제올라이트 XRF(1M/24시간 개질)

wt(%)	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Cl	Na_2O
0.25M	43.33	21.66	16.25	15.16	3.57
0.5M	51.61	24.73	11.82	6.45	5.37
1M	53.47	27.80	9.62	3.20	5.88

3.4 중금속용액 흡착능 측정

3.4.1 중금속 용액 제조

본 연구의 최종목표인 개질된 제올라이트를 활용하여 폐수 내 중금속 이온의 흡착제거이다. 목표 중금속 이온은 납(Pb), 수은(Hg), 크롬(Cr), 카드뮴(Cd)이다.

해당 중금속 폐수 용액은 KANTO CHEMICAL CO., INC.에서 판매되는 1000ppm 표준시약을 이용하였다. 각 중금속 표준시약을 증류수로 희석하여 250rpm으로 1시간 교반을 통하여 중금속 함유용액 50ml를 제조하여 이용하였다.

Table 3.8 중금속용액 제조용 표준시약

중금속 표준 시약(1000ppm)			
			
< Pb >	< Hg >	< Cr >	< Cd >

3.4.2 흡착능 측정 방법 및 결과

개질된 제올라이트의 흡착능을 알아보기 위하여 중금속 흡착 제거 실험을 진행하였다. 중금속용액은 각 표준시약과 증류수를 250rpm으로 1시간 동안 교반하여 50ml를 준비한다. 해당 중금속 용액에 개질 전 침출 잔사 제올라이트와 개질 후 Mg-제올라이트를 각 2g씩 투입하여 250rpm으로 24시간 교반한다. 그 후 ICP성분분석을 통하여 용액내의 중금속(Pb, Hg, Cr, Cd)의 함량을 분석하였다. 흡착제거량은 아래 Table 3.9와 같이 확인 할 수 있었으며, Hg과 Cr에서 개질로 인한 흡착능의 변화량이 큰 것을 알 수 있었다.

Table 3.9 중금속 흡착제거 실험결과

	Pb	Hg	Cr	Cd
배출허용기준	≤0.1	≤0.001	≤0.5	≤0.02
중금속용액(mg/L)	99.032	90.664	99.664	94.718
개질 전 침출잔사 흡착 후(mg/L)	0.143	34.023	88	0.567
개질 후 Mg제올라이트 흡착 후(mg/L)	0.130	0	0.314	0.001
흡착능 변화량(%)	0.013%	37.53%	88.26%	0.6%

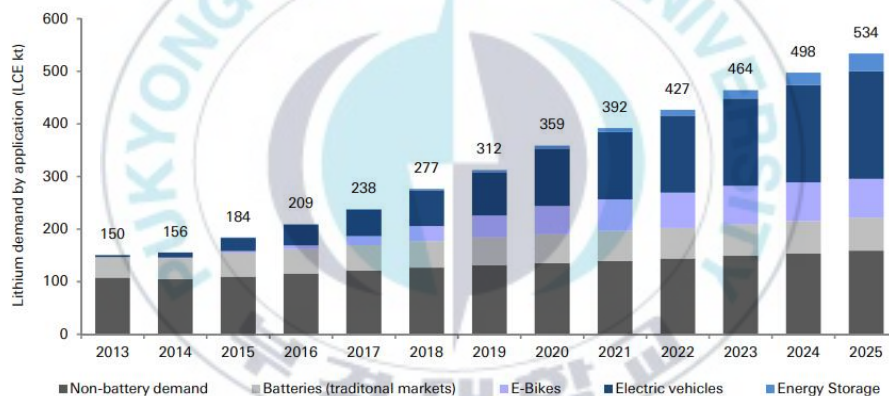
Mg²⁺를 이용하여 개질된 제올라이트의 경우 기존의 제올라이트의 구조, 양이온의 성격과 구조상의 위치, Si/Al의 함량비, SiOx/AlxOx의 비율에 따른 양이온 교환능의 변화에 따라 기존의 제올라이트에 비해 더 큰 세공내부를 가지고, 이에 상대적으로 우수한 표면 활성과 큰 결정 공극을 가져 개질 후 중금속 흡착능이 증가한 것으로 사료된다. ^{13,15)}

3.5 침출 잔사 내 리튬화합물 제거 연구

3.5.1 개발의 필요성

(1) 리튬자원 확보의 중요성

전기자동차 시장 및 ESS(Energy Storage System) 시장의 급격한 성장으로 인해 리튬이온배터리에 대한 수요는 크게 성장할 것으로 예상됨. 2025년도 약 534,000 톤의 리튬 수요가 예상되며, 이 중 약 70%가 배터리용 리튬 수요로 예상됨.



출처 : Deutsche Bank. Inside EV

Fig 3.14 연도별 리튬의 수요예상

리튬이차전지는 양극재, 음극재, 전해질, 분리막, 집전체 등으로 구성되어 있으며, 소재비가 리튬이차전지의 생산원가 중 약 60%를 차지함. 소재비 중 양극재가 약 32%를 차지하며, 향후 급격한 수요증가로 양극재 생산에 쓰일 리튬원료에 대한 확보 경쟁이 치열할 것으로 예상됨.

2017년 기준 양극 재료 시장규모는 74억 달러이며 2025년 약 296억 달러의 시장이 형성 될 것으로 전망됨.

(2) 리튬 자원 수급의 문제점

리튬 수요의 급격한 증가로 인해 2015년 6000\$/ton 수준이던 배터리용 탄산리튬의 가격은 2018년 231,000\$/ton으로 약 3.8배 상승하였음. 전기자동차의 폭발적인 수요증가로 인해 2021년부터 수요가 공급을 앞서는 리튬자원의 공급부족이 일어날 것으로 전망하고 있음.

리튬은 상당한 지역 편재성을 보여주며, 남미 3국인 칠레, 아르헨티나, 볼리비아에 염호의 형태로 약 50%, 호주에 원광의 형태로 약 33%, 중국에 염호와 원광의 형태로 약 10%가 매장되어 있음.

리튬의 제조 또한 주요 제조사(SQM, FMC, Albermarle, Talison)에 의해 독과점 형태로 운영되고 있음.

우리나라는 세계에서 두 번째로 많은 양의 리튬을 수입하면서도 리튬 매장량이 전무하여 리튬원료 물질을 전량 수입에 의존하고 있음. 리튬자원의 편재성과 가격 변동성, 리튬 공급 부족에 의해 국내 배터리 산업 경쟁력의 기반이 흔들릴 수 있음. 국가의 자원독립성과 산업경쟁력 확보를 위해서는 새로운 리튬원료의 확보와 새로운 리튬 원료에 대한 독자적인 리튬자원 회수 기술 개발이 시급함.

(3) LAS순환자원에서의 리튬회수 공정기술 개발의 필요성

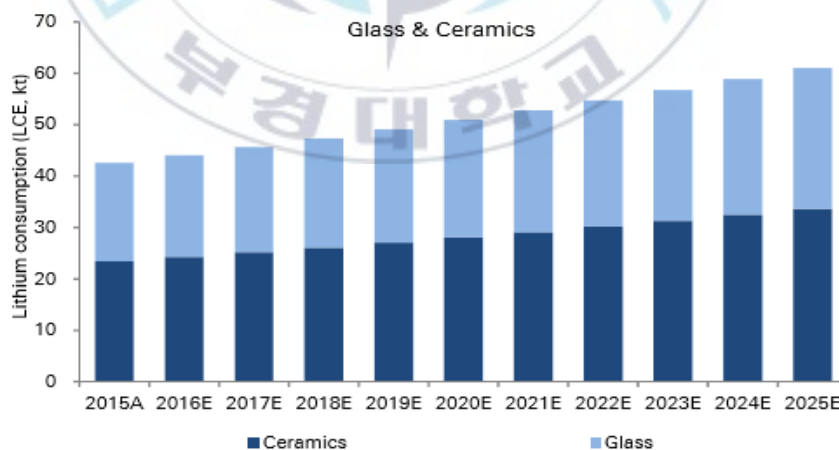
Glass & ceramic의 한 종류인 LAS(Lithium-Aluminum-Silicate) 순환자

원이 새로운 리튬원료의 대체재가 될 수 있음. 현재 리튬은 약 39%가 리튬이온전지의 양극재에 사용되며, glass & ceramic에 약 30% 사용되고 있음. Glass & ceramic에 사용되는 탄산리튬의 소비량은 꾸준히 증가하는 추세이며 2025년 기준 약 60,000톤의 탄산리튬이 소요될 것으로 예상함.

LAS순환자원의 수요량 증가 및 리튬자원의 수요증가를 고려했을 때, LAS순환자원을 활용한 리튬자원 회수기술 개발이 반드시 필요함.

현재 순환자원으로부터 리튬을 회수하는 공정기술은 페리튬 이차전지에서 회수에 머물러 있으며, LAS순환자원에서 리튬회수/리튬금속, 리튬화합물 제조 공정기술에 대한 기술은 전무한 실정임.

따라서, LAS순환자원에서 리튬회수/리튬금속, 리튬화합물을 제조할 수 있는 친환경적이고 효율적인 리튬 회수 기술의 개발이 시급함.



(Source: Deutsche Bank)

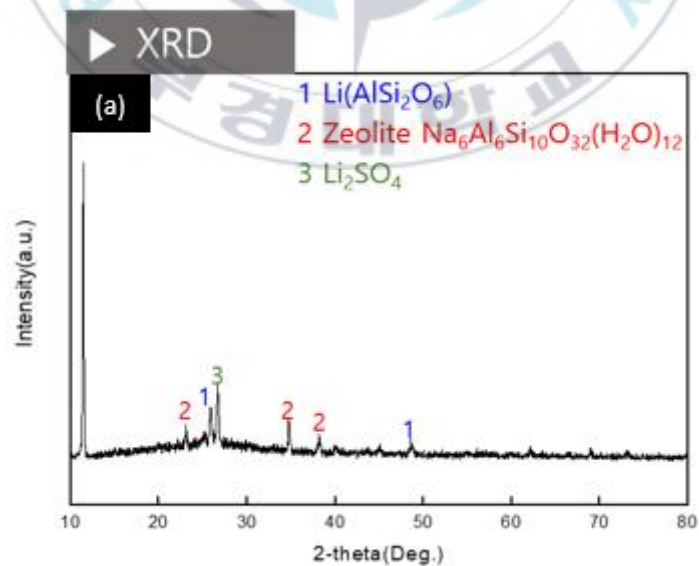
Fig 3.15 Glass and ceramic에 대한 리튬 수요량

3.5.2 실험 방법

침출 잔사 내 존재하는 β -스포듀민 ($\text{Li(AlSi}_2\text{O}_6)$)을 Li을 회수하기 위한 리튬화합물로 변환시키기 위해서 산용액을 이용하였다. 본 연구에서 이용한 산용액은 H_2SO_4 (95%), HCl (36%), HNO_3 (70%)의 3종류이며, 침출 잔사 5g에 무게비 1:2로 산용액과 혼합한 뒤 Ar 100cc/min 상태인 수평로에서 $200^\circ\text{C}/300^\circ\text{C}/400^\circ\text{C}$ 로 1시간동안 가열하여 리튬화합물 변환실험을 진행하였다.



3.5.3 리튬화합물 제거 결과



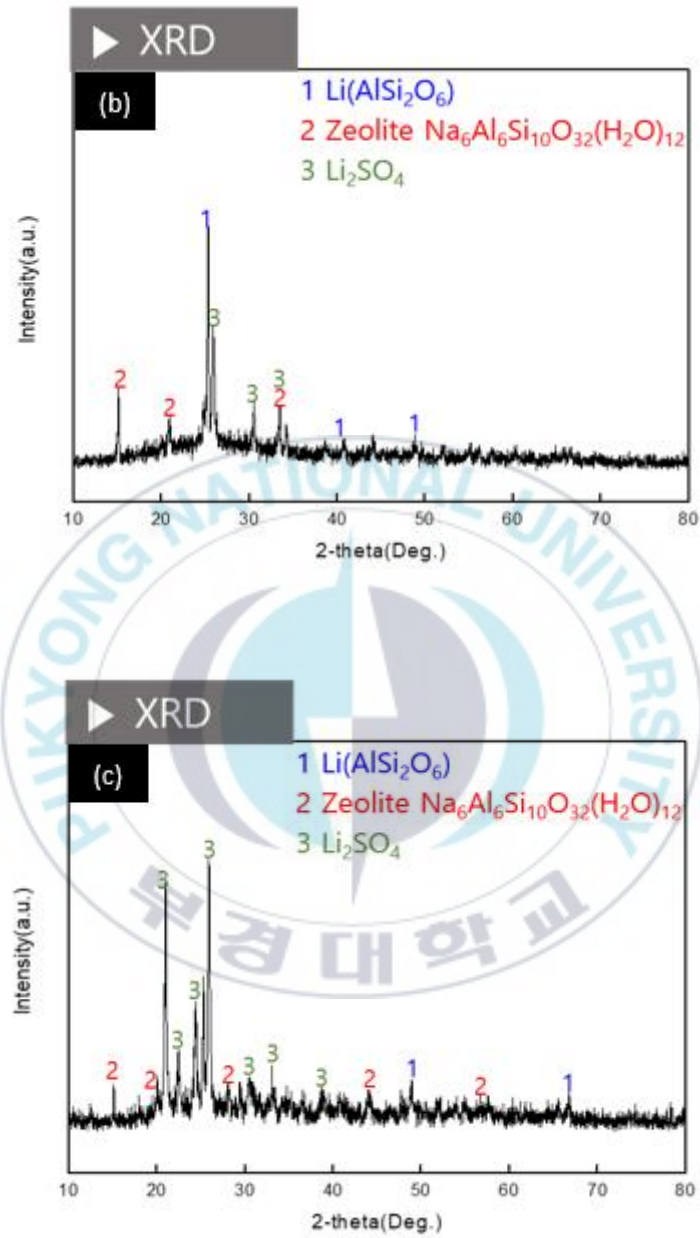
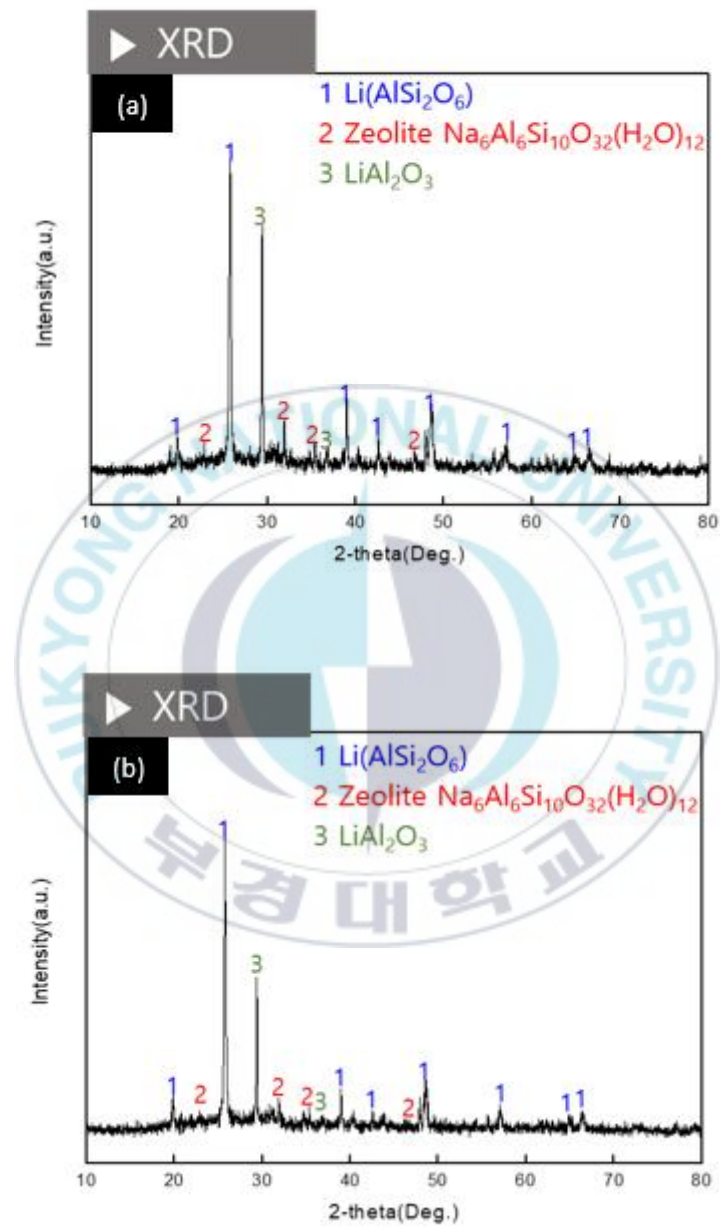


Fig 3.16 침출 잔사 내 β -스포듀민 변환 XRD 분석(H_2SO_4)

(a) 200°C / (b) 300°C / (c) 400°C



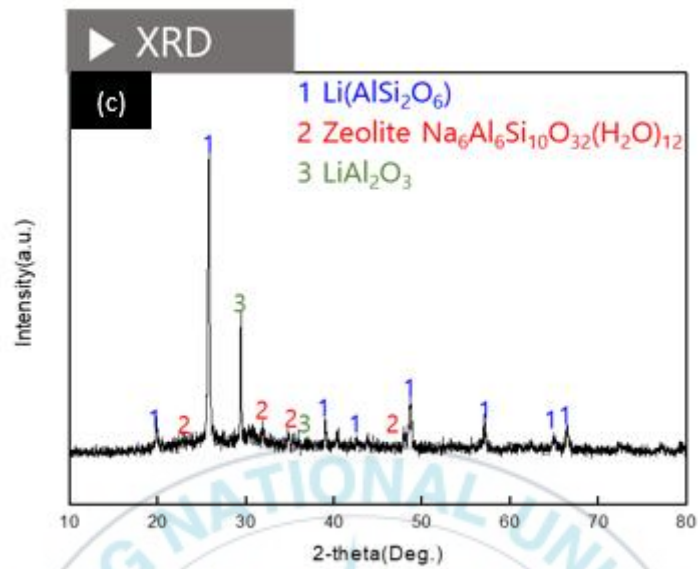
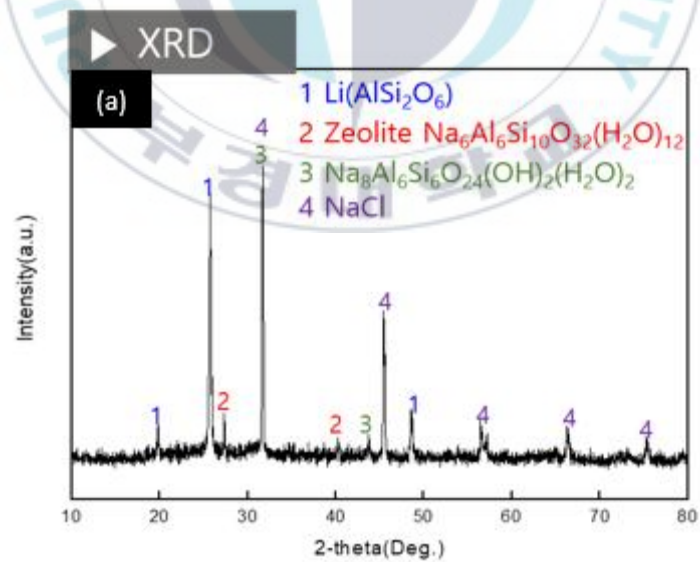


Fig 3.17 침출 잔사 내 β -스포듀민 변환 XRD 분석(HNO_3)

(a) 200°C / (b) 300°C / (c) 400°C



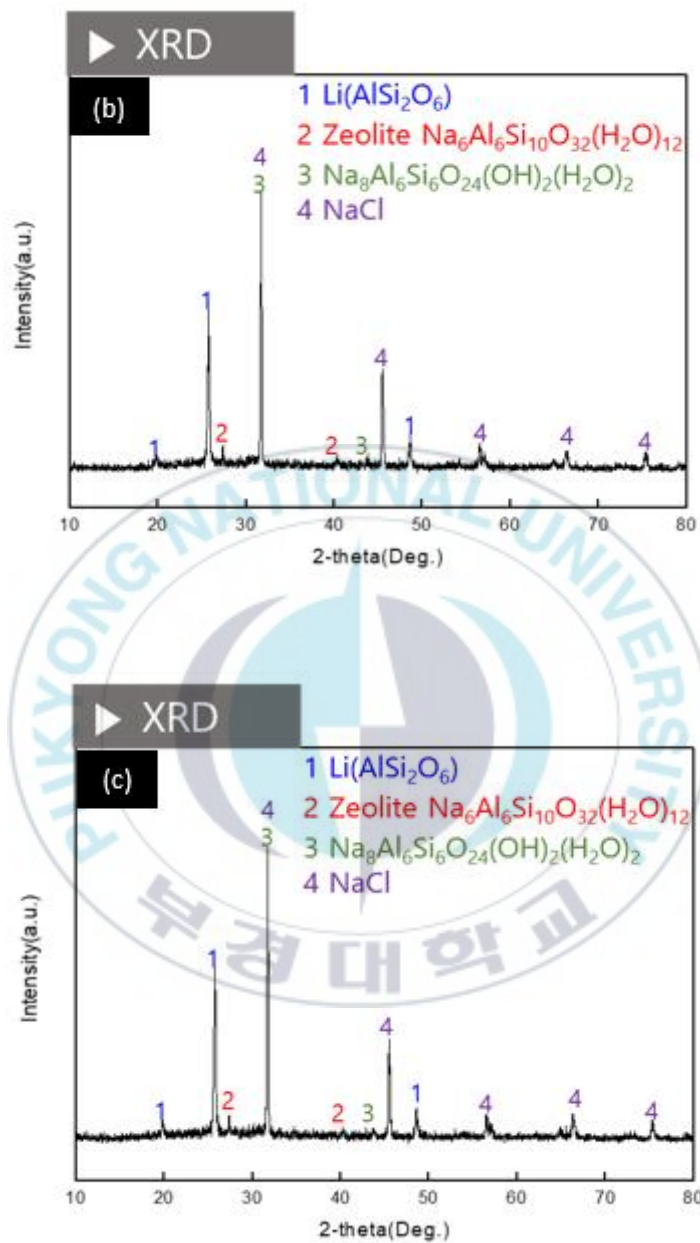


Fig 3.18 침출 잔사 내 β -스포듀민 변환 XRD 분석(HCl)

(a) 200℃ / (b) 300℃ / (c) 400℃

Table 3.9 산용액에 따른 리튬화합물 변환 결과

	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
리튬화합물 변환 여부	O	X	X

리튬화합물 변환에 이용한 산용액 중 H₂SO₄만 Li₂SO₄로 변환된 것을 확인할 수 있었으며, 그 외 산용액인 HNO₃와 HCl에서는 LiCl과 LiNO₃의 생성반응이 확인 되지 않았음.

LAS 순환물질 침출 잔사 내 β-스포듀민에서 Li를 회수하기 위하여 리튬화합물 변환시 이용할 산용액은 H₂SO₄가 적합하다고 판단함.

또한, H₂SO₄ 산용액을 이용시 유지온도가 높아질수록 Li₂SO₄ Peak가 더 많이 확인이 되어 유지온도에 따른 Li제거율과 침출 잔사 시료와 산용액 무게비에 따라 Li₂SO₄의 생성으로 잔사 내 Li제거율의 확인이 필요하여 추가 연구를 진행하였음.

Li제거율을 알아보기 위하여 침출 잔사 내 Li 함량을 ICP분석결과 0.643wt%가 함유된 것을 확인하였으며, 원시료와 회수물질 내 Li함량을 측정하여 잔사 내 Li제거율을 확인(KS D ISO17054)

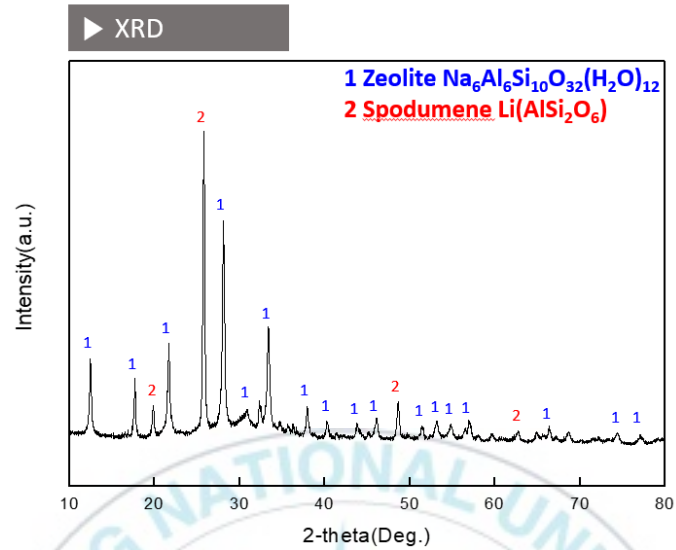
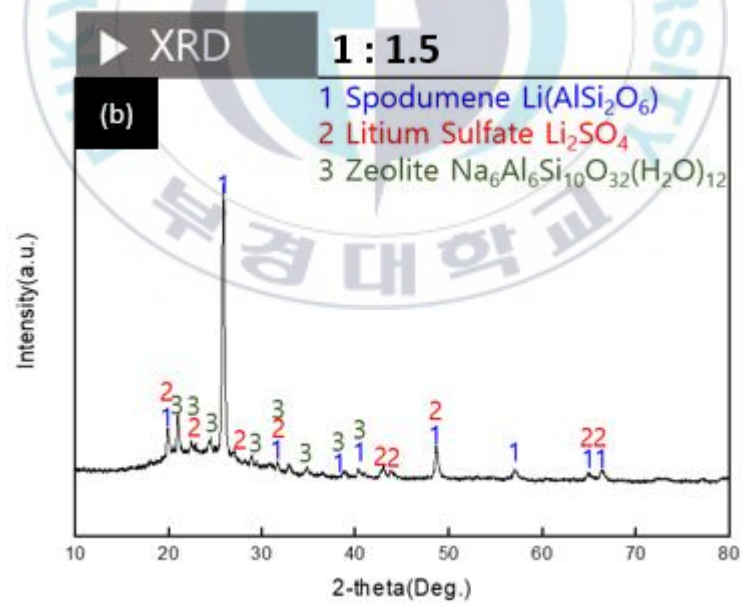
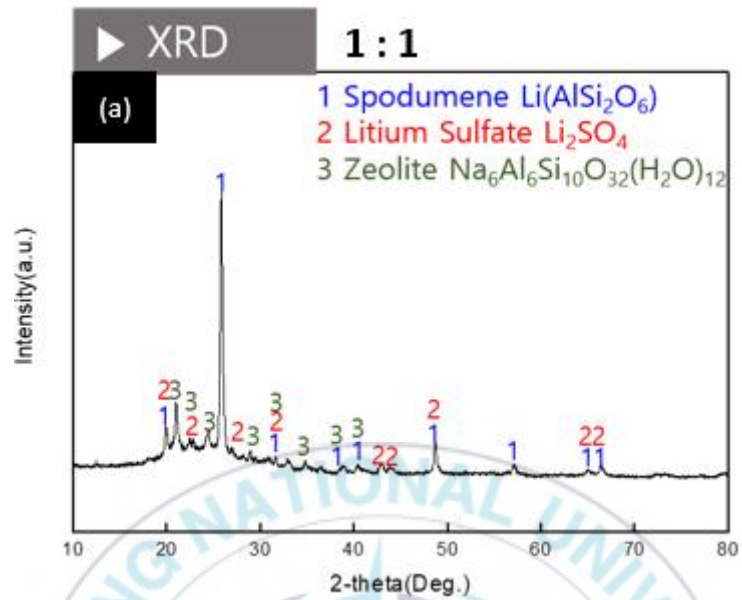


Fig 3.19 침출 잔사 시료 XRD 분석

Table 3.10 침출 잔사 시료 ICP 분석

분석방법	원소 및 함량(wt%)					
	Li	Si	Al	Na	Mg	Zn
ICP	0.643	28.6	11.0	6.02	0.695	1.22



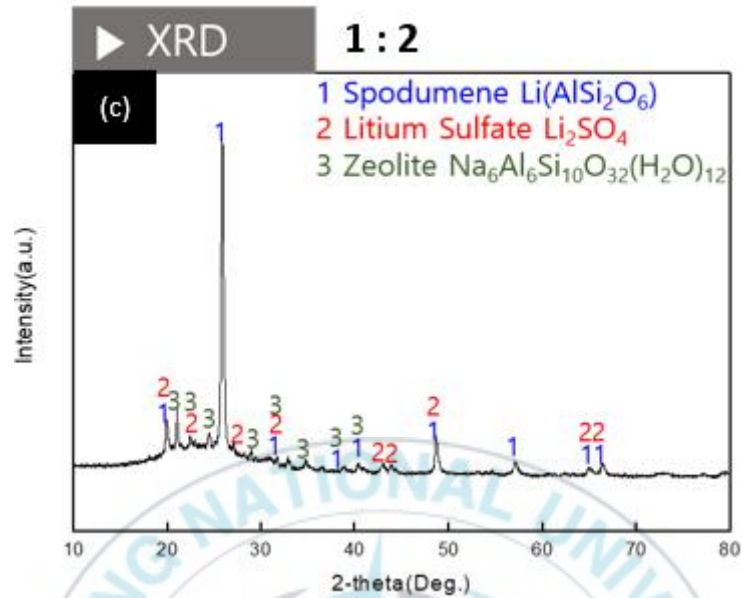
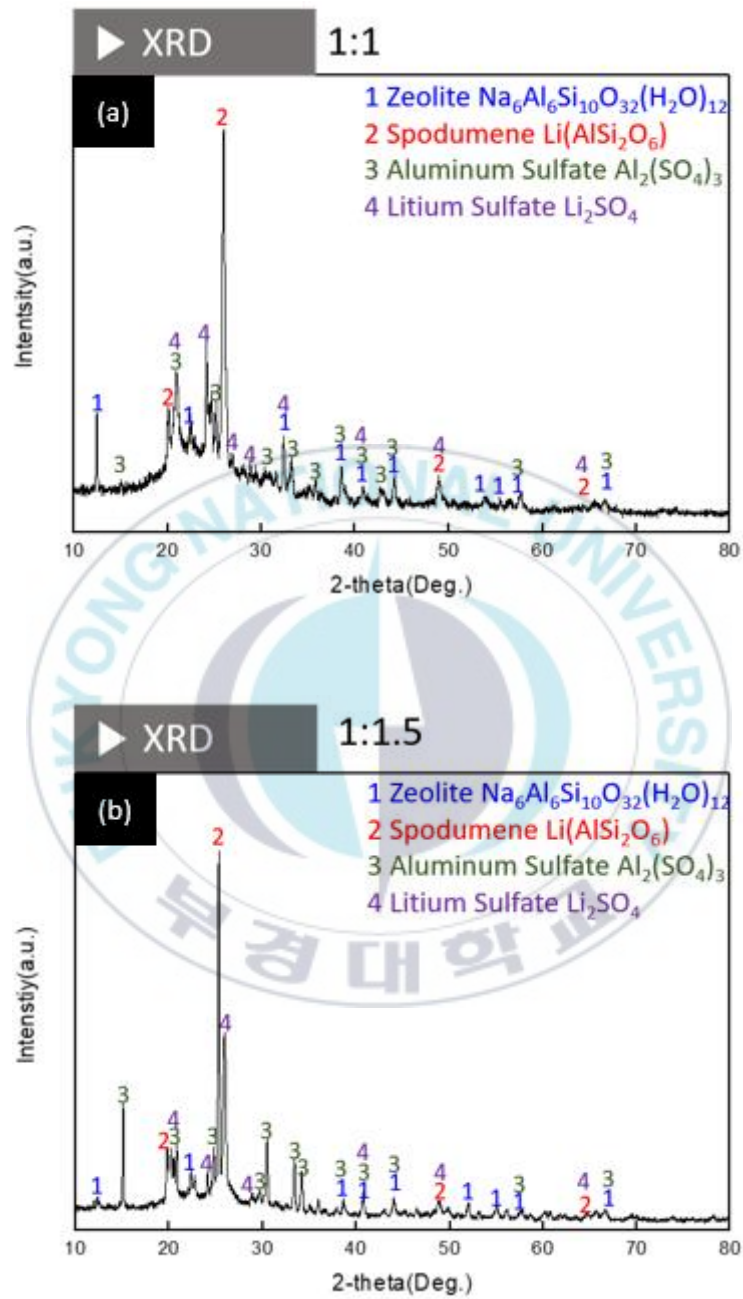


Fig 3.20 침출 잔사 내 Li_2SO_4 변환 XRD 분석(200°C)

(a) 1:1 / (b) 1:1.5 / (c) 1:2

Table 3.10 침출 잔사 시료 ICP 분석(200°C)

시료명	원시료 내 Li함량(wt%)	원소 및 함량 (wt%)	원소 및 함량 (mg/kg)	Li제거율 (%)
		Li	Li	
200°C 1:1	0.643	0.325	3,249	49.46
200°C 1:1.5		0.331	3,314	48.52
200°C 1:2		0.355	3,547	44.79



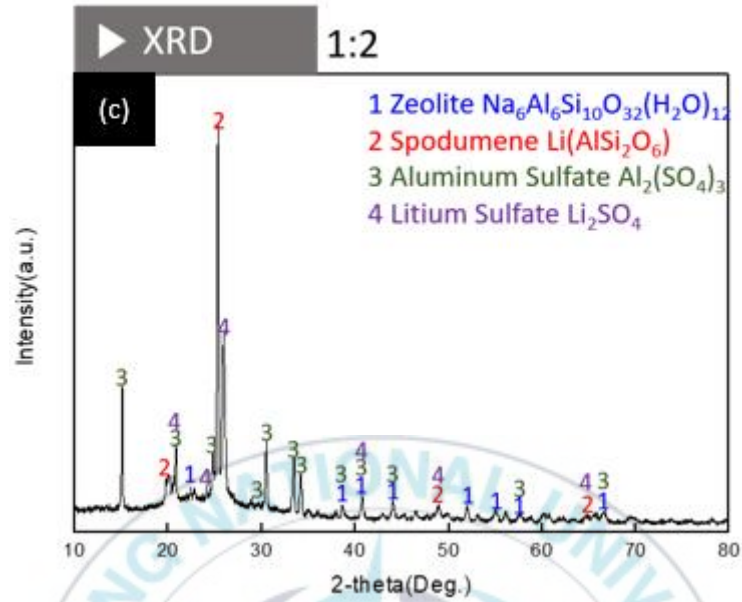
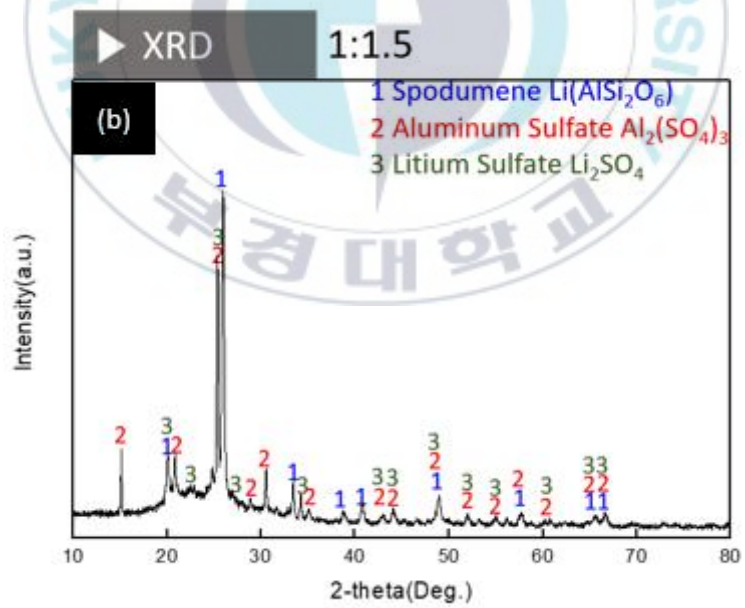
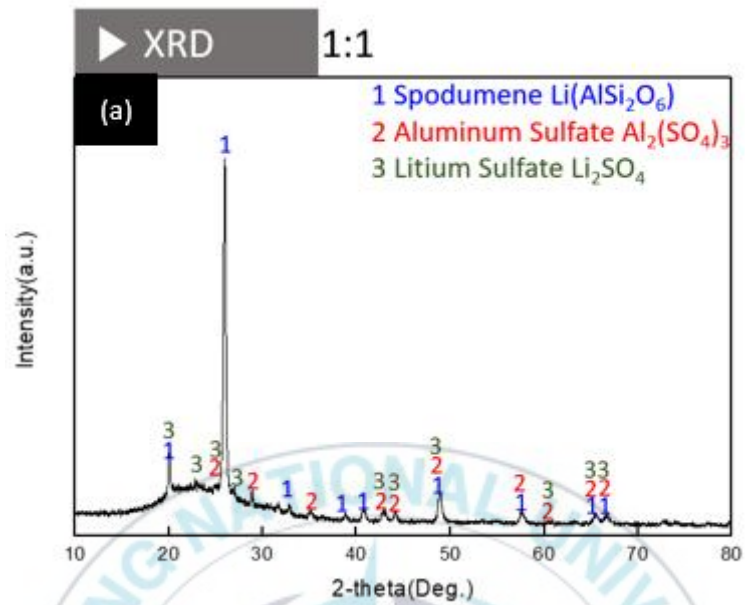


Fig 3.21 침출 잔사 내 Li_2SO_4 변환 XRD 분석(300°C)

(a) 1:1 / (b) 1:1.5 / (c) 1:2

Table 3.11 침출 잔사 시료 ICP 분석(300°C)

시료명	원시료 내 Li함량(wt%)	원소 및 함량 (wt%)	원소 및 함량 (mg/kg)	Li제거율 (%)
		Li	Li	
300°C 1:1	0.643	0.073	728	88.65
300°C 1:1.5		0.054	545	91.60
300°C 1:2		0.055	549	91.45



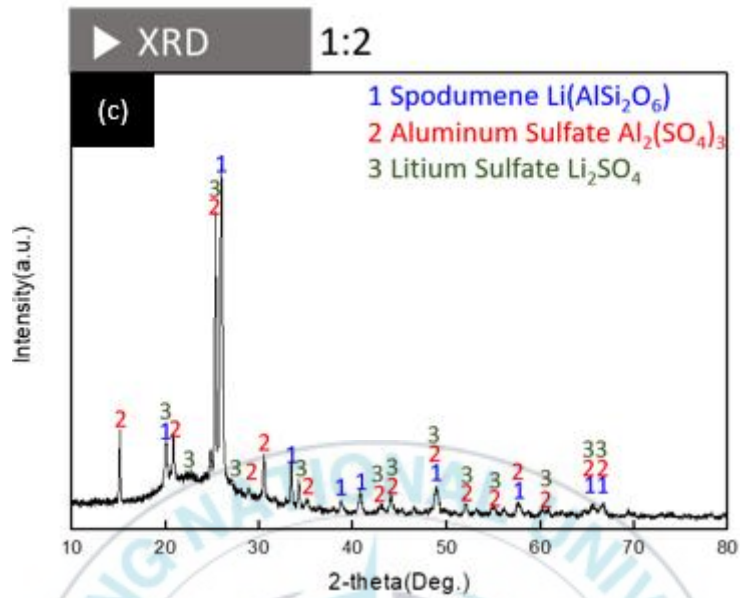


Fig 3.22 침출 잔사 내 Li_2SO_4 변환 XRD 분석(400°C)
(a) 1:1 / (b) 1:1.5 / (c) 1:2

Table 3.12 침출 잔사 시료 ICP 분석(400°C)

시료명	원시료 내 Li함량(wt%)	원소 및 함량 (wt%)	원소 및 함량 (mg/kg)	Li제거율 (%)
		Li	Li	
400°C 1:1	0.643	0.170	1,698	73.56
400°C 1:1.5		0.155	1,549	75.89
400°C 1:2		0.146	1,456	77.29

침출 잔사 시료의 무게비 중 1:2에서 가장 높은 Li제거율을 확인하였으며, 유지온도별에서는 300℃에서 가장 높은 Li제거율을 확인 할 수 있었다.

LAS순환물질 침출 잔사 내 β -스포듀민 Li제거 최적 공정조건은 침출 잔사와 H_2SO_4 산용액의 무게비 1:2이며, Ar 100cc/min상태에서 유지온도 300℃로 1시간동안 유지할 경우 91.46%의 Li제거율을 확인 할 수 있었다.



IV . 결 론

산업의 발전과 더불어 발생하는 공해문제 중 심각해지는 수질오염에 대한 처리문제가 중요시 되고 있다. 수질오염에 주된 원인 중 하나인 공장 폐수에는 금속가공업, 화학공업, 전자산업 등에서 배출되는 중금속인 카드뮴(Cadmium), 납(Lead), 크롬(Chromium), 수은(Mercury)등이 포함되어 생태계 및 인체에 유해한 결과를 초래하게 된다.

본 연구에서는 최근 Li자원의 대체재로 주목받고있는 LAS 순환물질의 Li 침출 후 잔사를 이용하여 수질오염에 있어 주요한 유해인자인 중금속 이온 4가지(Cd, Pb, Cr, Hg)의 제거를 주요 목표로 하였고, 아울러 침출 잔사 내 존재하는 Li화합물의 Li도 회수하기 용이하게 산용액을 이용하여 변환 공정 연구를 진행하게 되었다.

LAS 순환물질을 파/분쇄하여 알칼리 침출 후 액상형태로 만든 후 용매 추출방식을 이용하여 분리되어 나온 침출 잔사를 이용하여 연구를 진행함에 따라, 침출 잔사 내 함유물질과 그 물질의 구조를 파악하였고, 함유물질 중 하나인 제올라이트의 특성을 이용하여 개질을 통한 중금속 이온의 흡착 제거를 진행하였다.

제올라이트의 양이온 교환능력을 통하여 기존의 Na-제올라이트에서 Mg-제올라이트로의 개질공정 조건을 확인하는 연구를 수행하였으며, 확인

결과 MgCl_2 혼합용액 1M로 24시간 교반을 통한 개질 공정조건을 확인 할 수 있었다.

개질 공정을 통하여 제조된 Mg-제올라이트를 중금속 용액과 흡착제거 결과 Cd : 99.68%, Pb : 99.86%, Cr : 99.68%, Hg : 100%의 흡착제거율을 확인 할 수 있었다.

또한 침출 잔사 내에는 제올라이트 외에 β -스포듀민이라는 리튬화합물의 존재를 확인 할 수 있었는데, 최근 전기자동차용 배터리나 ESS에서 Li은 없어서는 안 될 중요한 소재이며 우리나라의 경우 전량 수입에 의존하는 전략적 물질 중 하나이다. 이러한 이유로 침출 잔사 내 리튬도 회수 할 필요가 있다고 판단하였다. 먼저 β -스포듀민에서 Li을 회수하기 위하여 Li화합물로 변환시키기 위해 산용액 3가지를 이용하여 반응성을 확인하였다.

반응성 확인 결과 H_2SO_4 에서 Li을 회수하기 위한 Li_2SO_4 로 변환하는 것을 확인하였고, 침출잔사와 산용액의 무게비와 유지온도에 따른 침출 잔사 내 Li제거율을 확인하였다. 확인 결과 전체적으로 무게비 1:2로 300℃일 때 91.46%의 가장 높은 제거율을 확인 할 수 있었다.

V . 참 고 문 헌

- 1) Ministry of Environment : Environmental Statistics Yearbook (2019) 137.
- 2) 김상훈 (2012), LAS 계(β -spodumene)와 Al_2TiO_5 세라믹스의 첨가제에 의한 소결체 특성 연구, 경상대학교
- 3) Fu, F. and Wang, Q (2011) : Removal of heavy metal ions from wastewater, A review, J Environmental Management, 92, 407-418
- 4) Peric, J., Trgo, M.m Mecvidovic, N. V. (2004) : Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms, Water Research, 38 1893-1899
- 5) 변성일 (2011), 비산재를 이용한 합성 제올라이트의 구리 및 아연 제거 특성 연구, 울산대학교
- 6) Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyuz., T. (2007) : Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, Desalination, 214 1-10
- 7) Tsogbadrakhiiin MUNKHTOGTOKH (2012), 석탄회를 이용한 입상 제올라이트 합성 및 중금속 제거에 관한 연구, 서울시립대학교
- 8) Zhan, Z., Ma, N., Yan, H., Peng, Y., Wang, Z. and Yan, Y. (2015) : Heat treatment for improving performance of inner-side zeolite NaA membranes on composite hollow fibers, J membrane Sci, 485, 94-102
- 9) Margeta, K., Logar, N. Z., Siljeg, M. and Farkas, A. (2013) : Natural zeolites in water treatment-How effective is their use, Chapter5,

INTECH

- 10) Erdema, E., Karapinarb, N. and Donata, R. (2004) : The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J Colloid Interface Sci., 280(2) 309-114
- 11) 김남열 (2019), 천연제올라이트의 양극성 표면 개질을 이용한 중금속처리 특성, 호서대학교 벤처대학원
- 12) Zhang, P., Ding, W., Zhang, Y., Dai, K., and Liu, W.. (2014) Heavy metal ions removal from water using modifide zeolite, J Chemical Pharmaceutical Res., 6(11) 507-514
- 13) 권문선 (2002), 합성 제올라이트X에 의한 중금속 이온 제거, 한국환경기술학회지 Vol.3 No4
- 14) Choi, H.J. Journal of Korean Society on Water Environment (2015) : Performanc Evaluation of Modified Zeolite with Mg for the Treatment of Dyeing Wastewater. 31(4) 392-398
- 15) Yun, G.B. Nanoporous materials (2004) : Zeolite, Physics & High Technol. 13(7-8) 2-11
- 16) 최창용 (2011) 천연제올라이트의 개질을 통한 이산화탄소 흡착 연구, 동아대학교
- 17) 산업용 촉매 시장 : 연구개발특구기술 글로벌 시장동향 보고서 (2018)
- 18) 산업폐수배출허용기준 : <http://easylaw.go.kr> / 폐놀류 등 수질오염물질 [물환경보전법 시행규칙] 별표13제2호나목2)