

거품분리법에 의한 구리이온 제거에 있어서 수소이온 농도의 영향

최상준*·임선기

*경북대학교 공과대학 화학공학과
한국과학기술원 화학공학과
(1987년 8월 5일 접수, 1988년 1월 28일 채택)

Effect of Hydrogen Ion Concentration on the Cu(II) Removal by the Foam Separation Techniques

Sang June Choi* and Son-Ki Ihm

*Dept. of Chem. Eng., Kyungpook National University
Dept. of Chem. Eng., KAIST

(Received 5 August 1987; accepted 28 January 1988)

요 약

수용액중의 구리(II)이온 제거를 계면활성제 Sodium Lauryl Sulfate를 사용하여 여러가지 거품분리기술(거품분별법, 침전부상법, 흡착콜로이드 부상법)을 이용하여 행하였다. 구리이온 제거의 최적 pH는 거품분별법은 pH 6.0 이내의 영역, 침전부상법은 약 pH 9.0, 흡착콜로이드 부상법은 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하는 경우 각각 pH 7.0 및 pH 8.0 근처에서 나타났다. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 흡착콜로이드로 사용하는 경우 $\text{Al}(\text{III})$ 를 첨가하므로써 구리이온 제거가 넓은 영역의 pH(6.5~9.0)에서 효과적으로 이루어졌다. 구리(II)이온의 제거는 흡착콜로이드 부상법에서 공침현상 및 carrier flotation으로 인하여 침전부상법에서 보다 낮은 pH 영역에서 이루어졌고 계면활성제의 흡착은 정전기력에 의한 물리흡착으로 이루어지고 있다.

Abstract—Experimental investigations on the removal of Cu(II) from aqueous solution were carried out through various foam separation techniques; foam fractionation, precipitate flotation, and adsorbing colloid flotation using sodium lauryl sulfate as collector.

The optimum pH for Cu(II) removal was found to be in the range of pH less than 6 for the foam fractionation, to be about 9 for the precipitate flotation, about 7 for the adsorbing colloid flotation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and about 8 for the adsorbing colloid flotation with $\text{Al}(\text{OH})_3$.

The working ranges of pH (6.5-9.0) for an effective removal of Cu(II) could be extended by the addition of $\text{Al}(\text{III})$ on adsorbing colloid flotation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

The effective removal of copper(II) could be achieved by adsorbing colloid flotation due to coprecipitation and carrier flotation at lower pH than by precipitate flotation.

1. 서 론

거품분리(foam separation)[1, 2, 3, 4]는 회박한

용액중에 녹아있는 물질이나 부유물질을 분리 또는 제거시키는 기술로써 석유공업, 제지공업, 금속공업, 폐수처리 등에 널리 응용되고 있다.

거품분리의 원리는 표면활성제에 의해 고체-액체 또는 기체-액체의 계면을 활성화하여 용액중의 이온이나 부유물 등을 활성물질로 전환시킴으로써 부상하는 기포에 흡착시켜 용액으로부터 분리하는 것이다.

거품분리기술은 기체-액체 계면에 계면활성물질이 흡착하는 성질을 이용하여 용액중으로 기포를 상승시킴으로써 계면활성물질이 상승하는 기포에 흡착하므로써 용액으로부터 분리된다. 계면활성물질인 경우에는 용액중에 계면활성제를 가하여 계면활성물질과 결합하거나 흡착하도록 하여 계면활성을 갖게 한다. 여기에 기포를 부상시키므로써 수용액중으로부터 분리시킨다.

거품분리기술에는 녹아있는 형태로 분리시키는 거품분별법(foam fractionation)과 불용성의 물질을 분리시키는 거품부상법(froth flotation)이 있다.

거품부상법은 용액중의 이온이나 기타 물질들을 제거 또는 농축하는 데는 주로 극미세기포를 활용하는 극미세포말부상법(microflotation or microbubble flotation)이 적용되며, 용액중의 이온이 불활성일 경우에는 표면활성제를 가하여 이것이 이온과 결합된 형태로 활성화시켜 기포에 흡착되도록 하고, 고체 부유물질 경우에는 표면활성제를 고체표면에 선택적으로 흡착시켜 활성화시킴으로써 친유성 표면성질을 부여한 다음 이것이 기포에 흡착되어 부유 제거시키는 것이다. 이 방법은 용액중의 제거 또는 농축대상물질에 따라 이온부상법(ion flotation), 침전부상법(precipitate flotation), 흡착콜로이드 부상법(adsorbing colloid flotation) 등으로 구분된다.

이온부상법은 용액중의 이온을 포말의 계면, 즉 기체-액체의 계면을 표면활성제로 활성화시켜 이온이 포말 계면에 흡착되도록 하거나, 또는 이온이 계면활성제와 결합하여 친유성의 표면성질을 가지게 하여 포말에 흡착되도록 한 다음 포말을 회수하는 기술이고, 침전부상법은 용액중의 이온을 침전물의 형태로 만들어 그 침전물의 표면을 계면활성제로 친유성이 되게 하여 포말에 흡착시켜 그 포말을 회수하는 것이다. 또한 흡착콜로이드 부상법은 용액에 별도의 미립물질을 가하여 용액중의 이온이나 부유물이 첨가한 물질의 표면에 흡착시켜 이것이 포말에 흡착된 다음 그 포말을 회수하는 방법이다. 이 경우에는 용액중의 이온이나 부유물질이 첨가된 흡착콜로이드 표면에 쉽게 흡착되도록 계면활성제를 사용한다.

거품분리기술은 폐수처리 및 폐기물 처리를 위한 연구가 많이 이루어져 왔으며[5, 6, 7, 8], 특히 폐수중의 중금속 제거에 그 관심이 집중되고 있다. 이 방법은 큰

침전탱크가 필요하고 또 용해도 이하로의 감량이 곤란하고 여과기를 병용하여야 하는 번거로움이 있어 처리비가 고가인 단점이 있다[9]. 이에 반하여 거품분리기술은 용액중 금속이온의 낮은 농도유지, 빠른조작, 좁은공간 그리고 저렴한 처리비 등의 장점이 있다.

Rubin 등[10, 11], Rubin과 Johnson[11] 그리고 Talbot 등[12]은 구리(II)이온의 거품분별법과 침전부상법의 연구에서 구리(II)이온의 제거효과는 용액의 pH에 의해 크게 지배되며, 침전부상법이 거품분리법보다 우수하다고 보고하였다. Kim과 Zeitrin[13]은 해수중의 구리이온을 제거하기 위해 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 흡착콜로이드로, 그리고 dodecyl-amine을 계면활성제로 사용한 흡착콜로이드 부상법으로 pH 7.6에서 구리이온을 추출하였다. 또한 Chatman 등[14], Allen 등[15] 및 McIntyre 등[16]은 계면활성제로 sodium lauryl sulfate를, 그리고 흡착콜로이드로 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 사용한 흡착콜로이드 부상법에서 구리이온의 제거율은 pH 7.0에서 가장 높다고 밝혔다. 이에 대하여 최근 저자들[17]은 구리이온(II)에 대하여 sodium lauryl sulfate를 계면활성제로 사용한 침전부상법과 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 이용한 흡착콜로이드 부상법의 연구를 수행하였다. 그 결과에 따르면 침전부상법은 pH 9에서, 그리고 흡착콜로이드 부상법은 pH 7 근처에서 구리이온의 제거가 가장 효과적임을 구명하였다.

지금까지 구리(II)이온의 거품분리는 거품분리기술에 따라 좁은 범위의 pH 값에서 최적점이 나타나고 넓은 pH 범위에서 구리를 용이하게 분리할 수 있는 방법에 대한 연구가 이루어지지 않았다. 그러나 공업적인 폐수처리를 위해서는 넓은 범위의 pH 값에서 구리이온이 제거될 수 있는 방법이 필요하다.

본 연구에서는 계면활성제로 sodium lauryl sulfate를 사용하는 경우 각각의 거품분리 방법에 대하여 pH에 따른 부상실험과 여과실험을 동시에 행하여 각각의 방법에 따른 분리 mechanism과 최적 pH를 구하였고, 넓은 범위의 pH 영역에서 분리가 잘 이루어질 수 있는 방법을 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 흡착콜로이드로 사용하는 부상법에서 $\text{Al}(\text{III})$ 를 첨가함으로써 얻을 수 있었다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 시약

본 실험에 사용한 계면활성제는 음이온계 시약급의 sodium lauryl sulfate(NLS)이다. $\text{Cu}(\text{II})$ 이온의 수용액은 deionized된 증류수에 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 녹

여서 만들었다. 그리고 흡착콜로이드는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 만들었다.

2.2. 실험장치 및 방법

Fig. 1에 거품분리장치를 나타내었다. 거품컬럼은 Pyrex glass로 직경 3.5 cm, 높이 90 cm의 것을 사용하였다. 거품은 질소가스를 사용하여 소결한 유리와 저를 통해서 만들었다. 질소가스는 실험도중 수용액의 증발현상을 방지하기 위해서 물로 포화시켰으며 가스중에 함유된 입자나 액체를 glass wool column을 통과시켜 불순물을 제거한 다음 사용하였다.

50 ppm 농도의 $\text{Cu}(\text{II})$ 용액은 stock 용액(1000 ppm)을 사용하여 만들었다. 거품분별법에서는 $\text{Cu}(\text{II})$ 수용액에 NLS를 가하여 전체 수용액 체적이 200 ml/되게 한 다음 질소가스를 80 ml/min의 속도로 유리와저를 통과시켜 부상실험을 행하였다. 침전부상법을 위해서는 $\text{Cu}(\text{II})$ 수용액을 침전탱크에 준비한 후 적당량의 NaOH 를 첨가하여 copper hydroxide의 침전을 만든 다음 부상실험을 행하였다. 부상방법은 거품분별법과 같다. 흡착콜로이드 부상법에서는 $\text{Cu}(\text{II})$ 수용액에 $\text{Fe}(\text{III})$ 이온이나 $\text{Al}(\text{III})$ 이온을 적당량 첨가한 다음 NaOH 를 가하여 pH를 조절하여 공침시킨 후 부상실험을 행하였다. 실험을 시작하고 나서 5분마다 5 ml의 sample을 채취하여 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$ 의

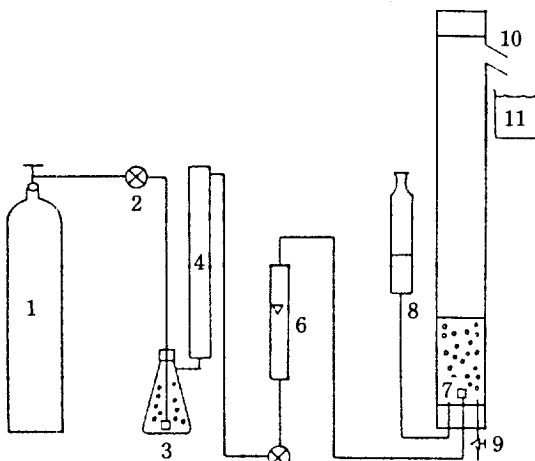


Fig. 1. The batch apparatus.

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1: nitrogen supply | 7: fritted glass sparger |
| 2: valve | 8: reagent syringe |
| 3: humidifier | 9: drain and sampling |
| 4: glass wool column | 10: foam discharge port |
| 5: needle valve | 11: discharge foam |
| 6: rotameter | |

농도를 원자흡광비색계(Shimadzu AA 610-S)를 사용하여 분석하였다.

잔존 수용액중의 NLS의 농도는 methylene blue-chloroform 추출방법을 사용하여 측정하였다 [18]. 침전시킨 후 용액중의 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온 잔존농도는 0.45 μ pore의 filter paper를 통과시킴으로써 침전물을 분리한 용액중의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 거품분별법

Fig. 2는 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온 제거에 pH가 미치는 영향을 보이고 있다. 이 그림의 점선은 pH에 따른 가용성 구리의 농도를 나타낸다. 구리이온의 침전점은 구리이온의 농도가 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ M 정도일 때 pH 6~7이므로 pH 6 미만에서는 구리가 이온상태로 존재한다. 거품분별법은 중금속 이온이 계면활성제와 결합하여 분리되는 것이므로 구리이온의 거품분별법은 pH 6.0 미만에서 이루어진다. Fig. 2의 실선은 부상실험을 한 결과로써, 이 그림에서 보는 바와 같이 거품분별법에 의한 구리이온 제거는 pH에 거의 영향을 받지 않고 있다.

3-2. 침전부상법

Fig. 3은 액상용액으로 부터 침전부상법에 의한 구리이온 제거시 pH의 영향을 나타낸 것이다. 이 Fig. 3에서 실선은 부상실험을 한 결과로 pH 9.0 근처에서 최대 제거 효율을 나타내 주고 있다. 또한 점선으로 나타낸 여과 후의 용액중의 잔존 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온 농도를 살펴

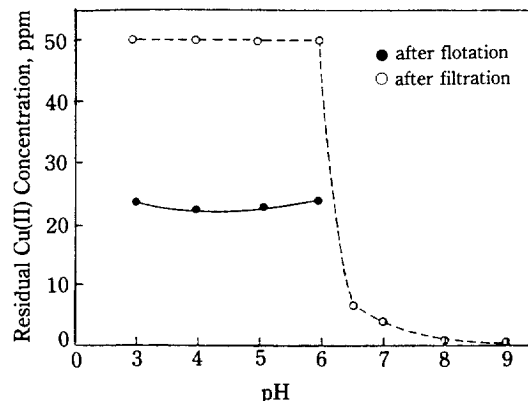


Fig. 2. Effect of pH on $\text{Cu}(\text{II})$ removal by foam fractionation (initial $\text{Cu}(\text{II})$ concentration was 50 ppm, the gas flow rate 160 ml/min, flotation time 80 min, and NLS 450 ppm).

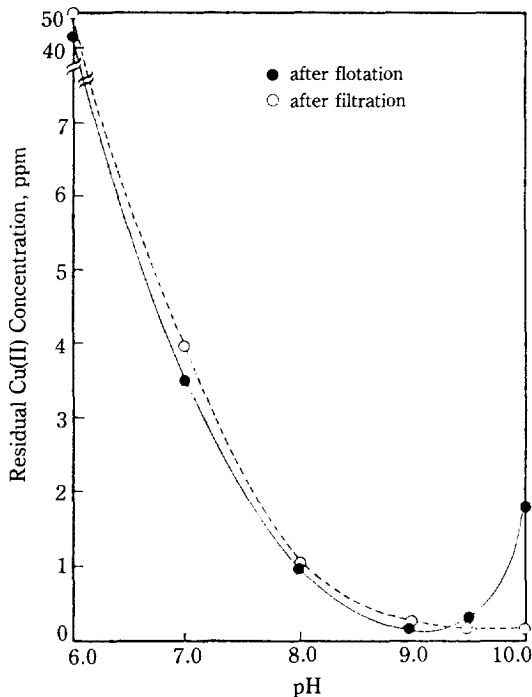


Fig. 3. Effect of pH on Cu(II) removal by the precipitate flotation (initial Cu(II) concentration was 50 ppm, the flotation time 30 min, the gas flow rate 80 ml/min, and NLS 100 ppm).

보면 침전부상시의 최적 pH값인 9까지는 그 농도가 급격하게 감소하며 그 이상으로 pH가 높아지면 거의 변화가 없다. 그러나 부상후의 용액중에는 pH가 9보다 클 경우 Cu(II)의 농도가 pH와 더불어 증가하고 있음을 보이고 있다.

천수성인 구리침전물이 부상하기 위해서는 계면활성제가 흡착되어 소수성을 띄어야 한다. 소수성을 띤 침전물은 기포가 상승하는 동안 기체-액체 계면에 흡착하게 된다. 그런데 NLS는 음이온 계면활성제이기 때문에 금속수산화물은 양전하를 띄어야 한다. 물속에서의 Cu(OH)₂의 등전점은 약 9.4[19]이므로 pH 9.4 미만에서는 구리수산화물이 양전하를 띄므로 NLS의 흡착이 용이하여 잘 분리가 이루어진다. 그러나 최적 pH 이후에서는 금속침전물의 표면은 음으로 하전되어 있어 음이온 계면활성제인 NLS의 흡착이 어려워 pH가 9 이상으로 크게 증가되면 구리의 제거효율이 감소된다.

3-3. 흡착콜로이드 부상법

침전부상법은 3-2항에서 살펴본 바와 같이 pH 9 내

외에서만 구리의 제거효율이 양호하며 그 pH의 적용범위가 매우 좁게 나타나 Fe(OH)₃를 사용한 흡착콜로이드 부상실험을 수행하여 구리이온 제거효율을 관찰하였다. Fig. 4는 흡착콜로이드 부상실험 결과를 나타낸 것으로 pH 7.0 근처에서 최적조건을 보이고 있다. 침전 부상법의 최적조건인 pH 9.0 보다 낮은 pH에서 최대의 구리제거율을 보이고 있는 것은 pH 2~3 정도에서 침전하는 Fe(III)이온의 존재 하에서는 낮은 pH에서 Cu(II)이온의 공침현상(점선)이 일어날 것이므로 이온상태의 구리이온이 감소하며 또 Fe(OH)₃의 등전점이 7.1[19] 근방으로 NLS가 흡착된 Fe(OH)₃가 부상할 때 Cu(OH)₂도 그에 수반되어 carrier flotation이 이루어지기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 부상 후의 Cu(II)의 잔존농도는 최적조건까지는 급격하게 감소하지만 그보다 높은 pH 영역에서는 pH와 더불어 증가하고 있다. 이것은 Fe(OH)₃의 표면이 등전점인 pH 7.1 이상에서는 음으로 하전되어 NLS의 흡착이 원활하지 못하기 때문에 수산화철의 제거율이 저하됨으로써 공침

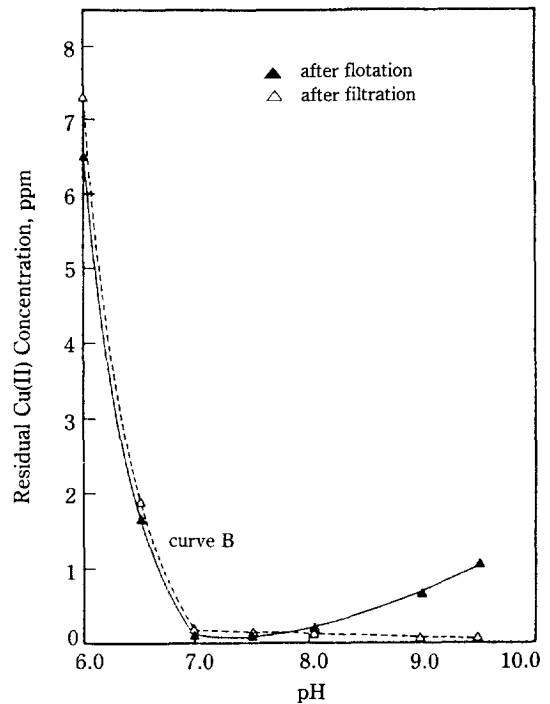


Fig. 4. Effect of pH on Cu(II) removal by adsorbing colloid flotation with Fe(OH)₃ (initial Cu(II) concentration was 50 ppm, Fe(III) concentration 100 ppm, the flotation time 30 minutes, the gas flow rate 80 ml/min, and NLS 50 ppm).

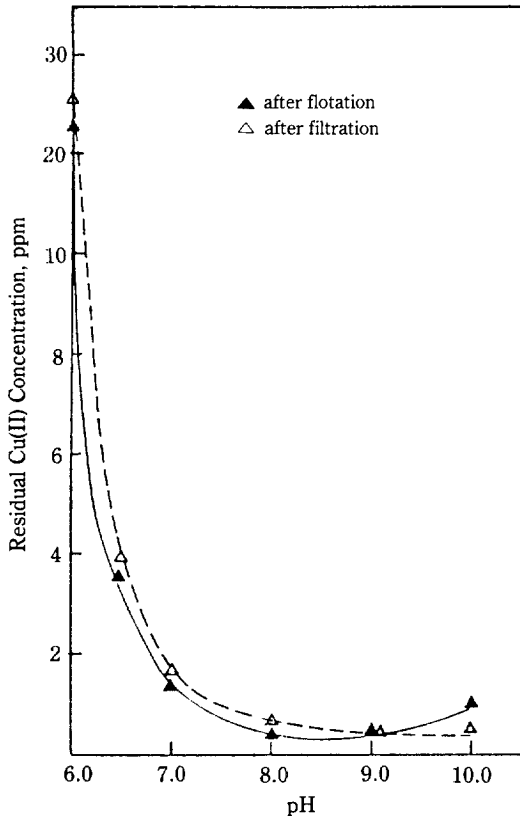


Fig. 5. Effect of pH on Cu(II) removal by adsorbing colloid flotation with $\text{Al}(\text{OH})_3$ (initial Cu(II) concentration was 50 ppm, Al (III) concentration 100 ppm, the flotation time 30 minutes, the gas flow rate 80 ml/min, and NLS 50 ppm).

된 구리가 제거되지 못하는데 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 흡착콜로이드로 사용하여 구리(II)이온을 부상실험한 결과이다. 이 그림에서 부상실험을 한 경우(실선)를 보면, pH 8.0 근처에서 구리의 제거율이 최대임을 알 수 있다. 이와같이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 흡착콜로이드로 사용하면 그 등전점[19]이 pH 9.0이므로 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 사용한 경우보다 구리제거의 최적 pH가 높게 나타나고 있다.

Table 1은 Fe(III)와 Al(III)의 농도와 혼합비의 영향을 관찰한 결과이다. Fe(III)의 농도 100 ppm, Al(III)의 농도 30~50 ppm에서 가장 좋은 결과가 나타났다. 즉 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 Cu가 50 ppm인 경우 Fe와 Al을 각각 100 ppm 및 30 ppm으로 첨가하고 NLS를 50 ppm으로 하여 부상실험(실선)하면 pH 6.5~9.0 근처에서 최적조건이 나타나고 있다. 이것은 지

Table 1. Adsorbing colloid flotation of Cu(II) with $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Fe(III)	Al(III)	pH	6	7	8	9	10
		Residual Cu(II) concentration (ppm)					
100	0	6.4	0.12	0.24	0.65	5.6	
130	0	6.2	0.12	0.25	0.70	5.2	
150	0	6.1	0.12	0.26	0.63	6.2	
0	100	23	1.3	0.45	0.70	1.1	
0	130	21	1.4	0.42	0.65	1.2	
0	150	21.5	1.2	0.45	0.72	1.3	
100	30	3.8	0.1	0.1	0.1	1.3	
100	50	3.9	0.1	0.1	0.1	1.5	
30	100	16.2	0.12	0.4	0.6	1.2	
50	100	14.2	0.11	0.4	0.5	1.3	

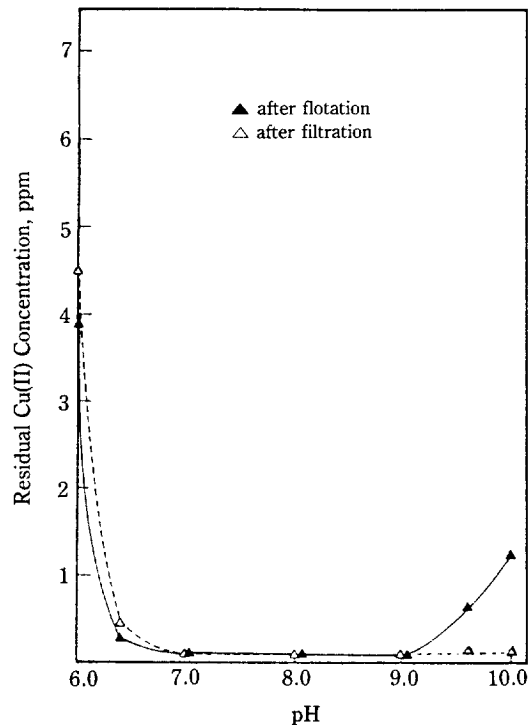


Fig. 6. Effect of pH on Cu(II) removal by adsorbing colloid flotation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ (initial Cu(II) concentration was 50 ppm, Fe(III) concentration 100 ppm, Al (III) concentration 30 ppm, the flotation time 30 minutes, the gas flow rate 80 ml/min, and NLS 50 ppm).

금까지의 연구결과 보다 훨씬 넓은 범위의 pH영역에서 구리의 제거가 잘 이루어짐을 알 수 있다. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 만을 흡착콜로이드로 사용하는 경우는 pH 8.0 이상에서

수산화철의 표면이 음으로 하전되어 음이온 계면활성제와의 흡착이 잘 이루어지지 않아 구리의 제거가 잘 되지 않지만 Al(III)가 첨가됨으로써 등전점이 9 정도인 수산화알루미늄이 생성되기 때문에 침전물과 계면활성제간의 친화력이 증가하고 또한 이들 이온들의 공침효과와 더불어 구리이온의 제거가 잘 이루어진다. 이상과 같이 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 침전물이 등전점이 높은 Al(III)의 첨가에 의해서 pH가 9 정도 이를 때까지는 Zeta potential이 양으로 유지되는 입자가 존재하여 carrier flotation 내지는 공침효과를 거둘 수 있어 보다 더 넓은 pH영역에서 구리이온을 효과적으로 제거할 수 있다.

4. 결 론

1. Cu(II)이온을 수용액상으로 부터 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate를 사용하여 거품분리법, 침전부상법, 흡착콜로이드 부상법으로 제거할 수 있었다.

2. 거품분리의 구리제거 효과는 거품분리기술에 따라 pH에 크게 영향을 받고 있었으며 최적 pH는 다음과 같다.

거품분리법 : pH 6.0 미만

침전부상법 : pH 9.0 근처

흡착콜로이드 부상법 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) : pH 7.0 근처

흡착콜로이드 부상법 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) : pH 8.0 근처

그리고 구리(II)이온의 제거는 흡착콜로이드 부상법에서 공침현상으로 인하여 침전부상법에서 보다 낮은 pH 영역에서 이루어졌다.

3. 수용액중의 구리이온을 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate로 거품분리할 때는 화학흡착에 의해, 그리고 구리이온을 수화물로 만들어 침전부상 할 때는 물리흡착에 의한다. 또한 $\text{Fe}(\text{III})$ 나 $\text{Al}(\text{III})$ 를 사용한 흡착콜로이드 부상에서도 물론 계면활성제가 물리적흡착으로 수산화물의 표면을 활성화시키며 공침에 의한 구리제거 효과도 증진되었다.

4. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 흡착콜로이드로 사용하는 경우 Al

(III)를 소량 첨가하므로써 pH 6.5~9.0의 범위에서 0.5 ppm 미만으로 구리이온을 제거시킬 수 있었다.

REFERENCES

1. Lemlich, R.: "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Academic, New York (1972).
2. Clake, A.N. and Wilson, D.J.: *Sep. Purif. Methods*, **7**, 55 (1978).
3. Grieves, R.B.: *Chem. Eng.*, **10**, 93 (1975).
4. Somasundaran, P.: *Sep. Sci.*, **10**, 93 (1975).
5. Sebba, F.: "Ion Flotation", America Elsevier, New York (1972).
6. Walkowiak, W., Bhattacharyya, D. and Grieves, R.B.: *Anal. Chem.*, **48**, 975 (1976).
7. Robertson, R.P., Wilson, D.J. and Wilson, C.S.: *Sep. Sci.*, **1**, 569 (1976).
8. Thackston, E.L., Wilson, D.J., Hanson, J.S. and Miller, Jr., D.L.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **52**, 317 (1980).
9. McIntyre, G., Rodriguez, J.J., Thackston, E.L. and Wilson, D.J.: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 673 (1982).
10. Rubin, A.J., Johnson, J.D. and Lamb III, J.C.: *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **5**, 368 (1966).
11. Rubin, A.J. and Johnson, J.D.: *Anal. Chem.*, **39**, 298 (1967).
12. Talbot, F.D. and Dick, W.L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 309 (1971).
13. Kim, Y.S. and Zeitrin, H.: *Sep. Sci.*, **7**, 1 (1972).
14. Chatman, T.E., Huang, S.-D. and Wilson, D.J.: *Sep. Sci.*, **12**, 461 (1977).
15. Allen, W.D., Mitchell, W.C. and Wilson, D.J.: *Sep. Sci. Technol.*, **14**, 769 (1979).
16. McIntyre, G., Rodriguez, J.J., Thackston, E.L. and Wilson, D.J.: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 359 (1982).
17. Sang-June Choi and Son-Ki Ihm: accepted to *Sep. Sci. Technol.*
18. Cross, J.: "Surfactant Science Series", Vol. 8, Dekker, New York (1977).
19. Parks, G.A.: *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965).
20. Huang, S.-D., Tzuoo, J.-J., Gau, J.-Y., Hsieh, H.-S. and Fann, C.-F.: *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 1061 (1984-1985).