

沈澱法에 의한 廢水中의 鐵이온 除去에 關한 基礎 研究*

강동현 · 김형석 · 조동성
인하대학교 자원공학과

A Basic Study on the Removal of Iron Ion in Waste Water by the Precipitation Method

Dong Hyun Kang, Hyung Seog Kim, Dong Sung Cho

Dept. of Mining and Mineral Eng. Inha Univ.

요 약

본 연구에서는 폐수중에 함유된 철이온을 제거하기 위하여 2가와 3가 철이온을 함유하는 용액의 pH를 침전점이상으로 조절함으로써 형성된 수산화철 침전의 침강 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 수산 이온의 농도 증가는 수산화철 침전의 침강 속도를 빠르게 하고 이때 CaO가 효과적이었다. 고분자 영킴제는 수산화철 침전의 초기 침강 속도를 빨라지게 하지만 과량은 침강 속도를 저하시킨다. 수산화철 침전의 농도가 높아지면 침강 속도가 크게 감소되므로 수산화물로서 침전시켜 제거할 철이온의 농도는 10^{-2} mol/l 이하로 조절됨이 바람직하다.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the settling characteristics of Fe(II) and Fe(III) hydroxide precipitates formed by pH adjustment of aqueous solution to remove ferrous and ferric ion in waste water. The results obtained in this study are as follows: The settling rate was effectively increased with increasing the pH values of aqueous solution regulated by CaO and with increasing the amount of flocculant, on the other hand, application of excess flocculants decreased the settling rate. It is desirable that the concentration of iron ion is kept under 10^{-2} mol/l because the settling rate was decreased with increasing the concentration of iron hydroxide precipitates.

1. 서 론

도시 인구의 증대와 특히 2차 산업의 발달은 하천, 호수, 해수와 지하수 등의 수질 오염은 물론이고 상수원에까지 영향을 미쳐 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 따라서 공공 용수의 수질 오염은 피해를 받는 농업 및 어업종사자와 폐수를 방류하는 산업계간에 신한 마찰을 빚고 있는 상태이다.

중금속에 속하는 철은 금속 재료로 인간 생활에서 너무나 많이 이용되고 있으며 또한 인체에 필수 불가결한 비타민과 같은 원소이기도 하지만 식수에 특수한 금속의 맛을 주거나 물을 황갈색 내지 흑색으로 변색케 하여 혐오감을 주기도 하고, 물속의 생물에게 치명적인 물질로

작용하여 생태계 파괴의 원인이 되기도 한다. 그러므로 법의 허용치¹⁾인 10 ppm 이상으로 함유된 철이온은 반드시 제거되어야 될 중금속이라고 할 수 있겠다.

따라서 본 연구에서는 폐수내에 함유된 철성분의 일반적인 처리법, 즉, 접촉 여과법, 철 박테리아법, 이온교환법, 활성탄 흡착법 그리고 수산화물 침전법중에서 가장 흔히 적용되는 수산화물 침전법을 적용함에 있어 철의 제거 효율을 높이기 위하여 각종 침전제 및 고분자 영킴제 그리고 용액의 온도에 의한 영향을 조사하고 자연히 용해되거나 철강 산업 및 철화학공업에서 발생된 폐수 그리고 폐수에서 쉽게 제거하기 곤란한 중금속의 제거에 공침제로 사용되기 때문에 어쩔수 없이 물속에 함유되는 철이온 제거의 기초 자료를 얻고자 하였다.

*본 연구는 1991년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용된 시료는 日本 Shinyo社의 일급 시약인 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 이며, 침전제 및 분석용 시약은 모두 시판되고 있는 일급 시약을 사용하였고 고분자 영감재료는 Cyanamid社의 양이온(C-482),비이온(N-100) 그리고 음이온(A-110) 고분자 영감제를 0.1%용액으로 완전히 용해시켜 사용하였다.

2.2 실험장비 및 실험방법

침강 실험 용기는 내경이 약 4.7 cm인 500 ml 메스 실린더에 mm의 자를 붙여 사용했으며 교반은 시약이 충분히 분산 혼합될 수 있도록 직경이 약 4 cm인 스테인레스 원형 박판에 직경이 약 7 mm인 구멍 6개를 뚫은 판을 붙인 스테인레스 교반봉으로 메스 실린더의 밑부분에서 수면 바로 밑까지 상하로 기포가 발생하지 않도록 반복하여 10회 교반하고 정지하였다.

침강이 진행함에 따라 생기는 상부 수층과 침전층간의 경계면을 시간에 따라 메스 실린더에 매겨진 자의 눈금의

높이를 연속적으로 측정하여 침전의 침강곡선을 작성하고 이 곡선으로부터 침강 속도의 특성을 비교하여 검토하였다²⁾. 이때, 물의 온도는 22°C로 하였고, pH측정은 일본 동양과학산업주식회사의 TD-19R을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 10^{-2} mol/l의 2가와 3가 철이온 용액에 NaOH로 pH를 조절하였을때 생성된 주로 수산화철인 침전의 pH별 침강 속도를 각각 보인 그림이다.

그림에 나타난 경향을 보면 pH값이 강알카리성이 될수록 초기 침강 속도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 즉, 초기 침강 속도가 2가 철침전은 pH 10에서 1.3 cm/min pH 12에서는 1.8 cm/min으로 약 1.8배, 3가 철침전은 pH 5에서 2.6 cm/min, pH 11에서는 3.6 cm/min로 약 1.4배로 침강 속도가 증가되었으며 또한 2가철에 비하여 3가철 침전의 초기 침강 속도가 빠름을 알 수 있게 한다.

이와같이 수산 이온의 농도가 증가됨에 따라 침강 속도가 빨라지는 효과를 보이는 이유는 10^{-4} mol/l의 2가 철의 가수 분해 곡선³⁾이 나타내는 바와 같이 pH 8근처

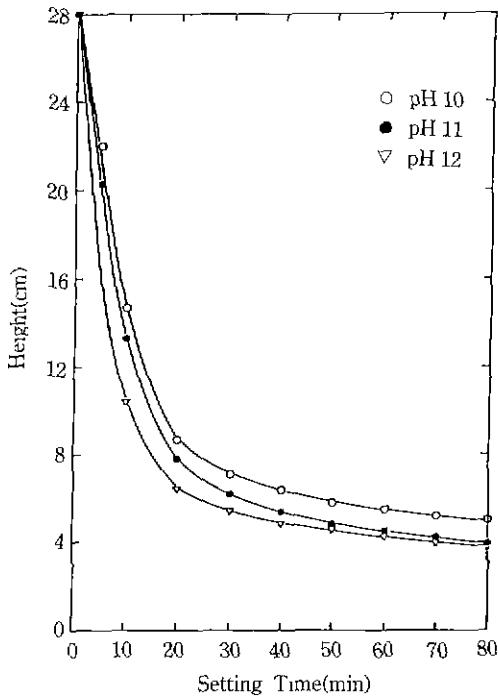


Fig. 1. Height of 10^{-2} mol/l Fe(II) precipitate as a function of settling time and pH. (pH regulator : NaOH, Temperature : 22°C)

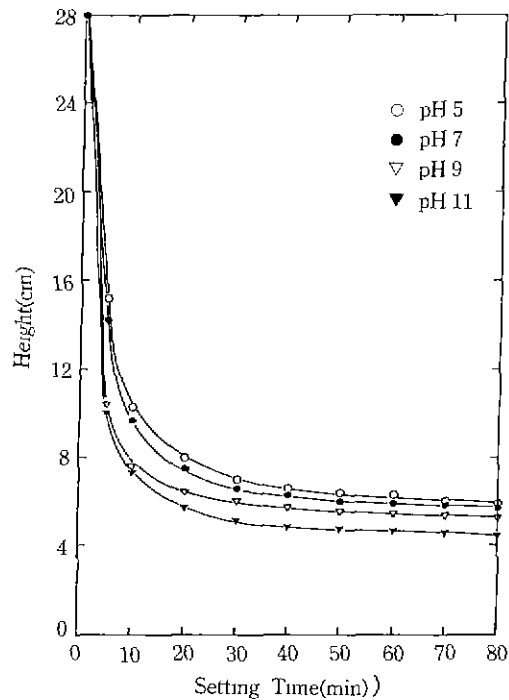


Fig. 2. Height of 10^{-2} mol/l Fe(III) precipitate as a function of settling time and pH. (pH regulator : NaOH, Temperature : 22°C)

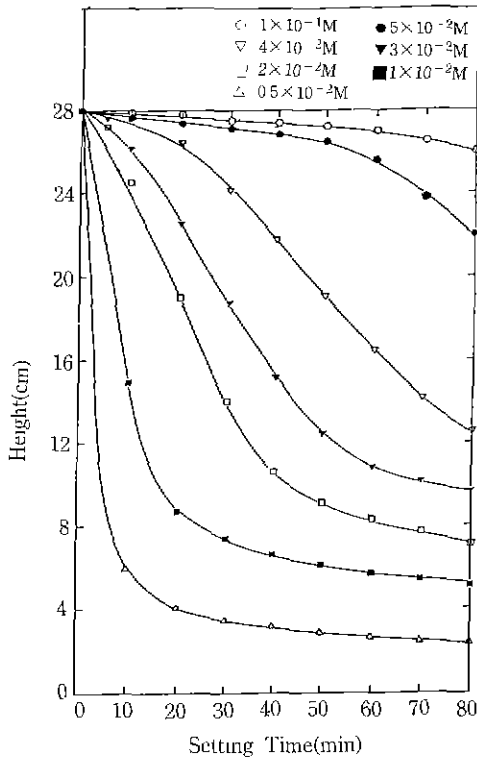


Fig. 3. Height of 10^{-2} mol/l Fe(II) precipitate as a function of settling time and Fe(II) concentration at pH 10. (pH regulator : NaOH, Temperature : 22°C)

에서 2가 철이온과 1가의 용해성 수산화철이온의 농도가 비슷하며 알카리측으로 될수록 2가 철이온의 농도가 1가 용해성 수산화철이온의 농도보다 낮아지고, pH 9 부근에서 수산화제일철 침전이 생성되며, pH 10까지는 2가 철이온이 존재하지만 1가인 용해성 수산화철이온이 더 많고 pH 11까지도 아주 적은 양의 용해성 철이온은 존재한다. 그리고 10^{-4} mol/l의 3가 철의 가수 분해 곡선⁴⁾에서 pH 5 이상의 알카리측 용액은 양전하를 갖는 용해성 철이온이 거의 존재하지 아니함을 보여준다. 즉, 수산이온의 농도 증가에 따라 용해성 수산화철이온의 농도가 급격히 감소되는 것으로 생각된다.

위와 같은 상태는 침전이 성장하는 pH 범위에서 양전하를 갖는 침전물의 존재에 의한 이들 침전물간의 반발로 인한 침전물들의 응집 속도가 늦어져 침강속도가 늦는 것으로 이해할 수 있겠다. 실제로 2가와 3가 철의 침전은 등전위점이 pH 12.5보다 강알카리쪽에 존재하는 것으로 측정되어 pH 12.5 이하의 용액에서는 양전하를 띄우는 것을 확인할 수 있었다.

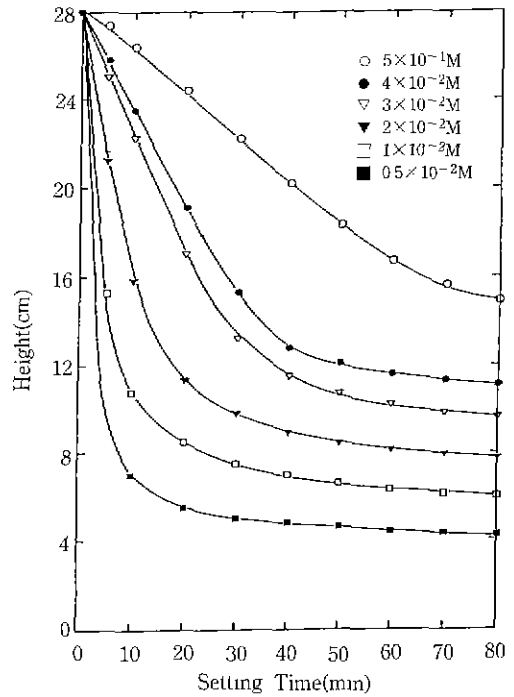


Fig. 4. Height of 10^{-2} mol/l Fe(III) precipitate as a function of settling time and Fe(III) concentration at pH 5. (pH regulator : NaOH, Temperature : 22°C)

그러므로 3가 철 침전에 비하여 2가 철 침전의 초기 침강 속도가 낮은 것도 용해성 철이온의 존재량이 나타낸 결과로 볼 수 있겠다.

침전물의 침강 속도는 현탁액의 농도⁵⁾에도 영향을 받을 수 밖에 없기 때문에 침전의 침강 속도를 2가 철은 pH 10에서, 3가 철은 pH 5에서 측정하여 각각 Fig. 3과 4에 나타냈다

그림에 의하면 2가 철침전은 농도가 5×10^{-1} mol/l일 때에, 0.08 cm/min인 초기침강 속도가 0.5×10^{-2} mol/l에서 4.4 cm/min로, 3가 철침전은 5×10^{-1} mol/l에서 0.2 cm/min가 0.5×10^{-2} mol/l에서는 4.2 cm/min로 되어 농도가 낮을수록 초기 침강 속도가 빠르고 농도가 높을수록 초기 침강 속도가 늦어지는 것으로 나타났다. 이것은 침강할 부유물의 농도가 크면 입자들이 독립된 입자로 자유 낙하에 의한 침강을 하지 못하고 초기부터 간섭 침강 또는 입자들이 집합체를 이루어 침강하기 때문에 처음으로 침강이 시작되는 곳에서부터 침강하는 침전물과 치환되는 상향류의 사이에 저항이 현저하게 작용해서 초기 침강 속도가 낮게 나타나는 것으로 생

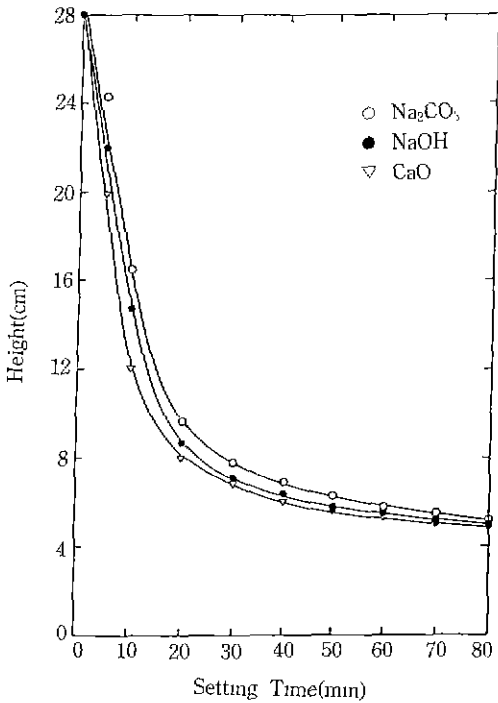


Fig. 5. Height of 10^{-2} mol/l Fe(II) precipitate as a function of settling time and pH regulator (counteragent) at 10 and 22°C .

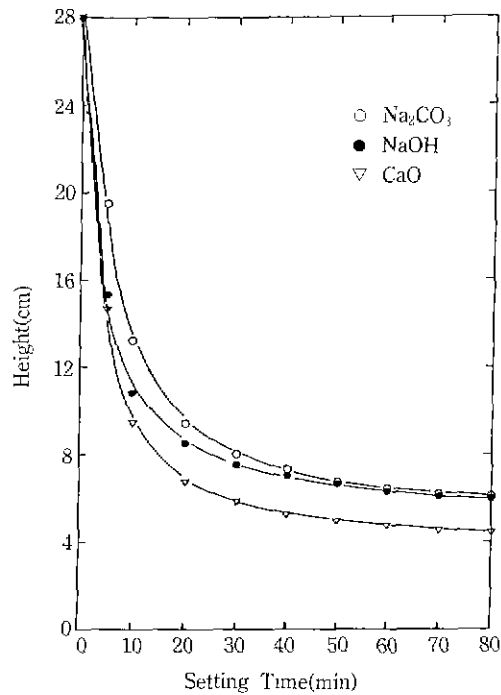


Fig. 6. Height of 10^{-2} mol/l Fe(III) precipitate as a function of settling time and pH regulator (counteragent) at pH 5 and 22°C .

각된다.

뿐만아니라, 2가 철의 4×10^{-2} mol/l 등과 같은 고농도의 침강 곡선에서 나타난 초기 침강 속도는 대단히 느리며 오히려 중기에 침강 속도가 빨라지는 현상을 보이고 있다. 이는 농도가 너무 높아서 처음부터 자유 침강이 일어나지 못하고 침전 생성시 존재하는 철이온이 수산화물로 변이하는 과정에서 철이온과 용해성 수산화 철이온들의 영향으로 수산화물 입자들간의 응집이 심한 방향성을 갖고 섬유 모양의 조직을 형성하여 단위 질량당 체적이 거의 제일 큰 상태인 Flocculation 상태의 응집을 하는 것으로 생각되며, 중기에 침강 속도가 더 빠른 것으로 나타나는 것은 응집된 침전물이 자중에 의하여 먼모상 구조가 파괴되고 물을 짜내게 되어 침전물이 flocculation 상태에서 coagulation 상태로 전이되는 과정에서 부피 축소가 침강 속도로 나타난 결과로 생각된다.

그러므로 2가 철의 경우 초기 침강 속도를 이용한 농축조를 설계할 때는 2가 철의 농도를 최대 10^{-2} mol/l 정도로 조절하여야 할 것으로 생각된다.

Fig. 5와 6은 10^{-2} mol/l의 2가와 3가 철이온에 대해서 각종 중화제 즉 NaOH와 CaO 그리고 Na_2CO_3 에 의해서

2가 철이온은 pH 10에서, 3가 철이온은 pH 5에서 생성된 침전의 침강 속도를 나타낸 그림이다. 2가 철침전에서 초기 침강 속도를 비교하여 보면 Na_2CO_3 를 사용했을 때에는 2.3 cm/min, NaOH는 2.6 cm/min, CaO는 3.2 cm/min로 CaO, NaOH, Na_2CO_3 의 순서로 초기 침강 속도를 보인다. 그리고 3가 철이온은 Na_2CO_3 의 경우 1.5 cm/min, NaOH는 2.5 cm/min, CaO는 2.7 cm/min로 2가 철침전과 같은 순서로 침강 속도가 증가되는 것을 볼 수 있다.

이와 같이 중화제로 NaOH를 사용했을 때보다 CaO를 사용했을 때에 초기 침강 속도가 증가되는 것은 Schulze-Hardy⁶⁾의 법칙 즉, 전해질이 교질의 안정을 파괴하는 정도는 전해질의 농도뿐만 아니라 전해질의 이온가에 의해서 영향을 더욱 크게 받아 전해질의 이온가가 1가, 2가, 3가로 증가함에 따라 응집 효과는 1배, 10배, 1000 배로 증가된다는 효과의 결과로 보인다.

Fig. 7, 8, 9는 10^{-2} mol/l의 3가 철침전에 대하여 pH 5에서 고분자 엉킴제로 C-482, N-100, A-110을 첨가하였을 때 침강 상태를 보인 것이다.

그림에 의하면 3가 철침전은 고분자 엉킴제를 첨가

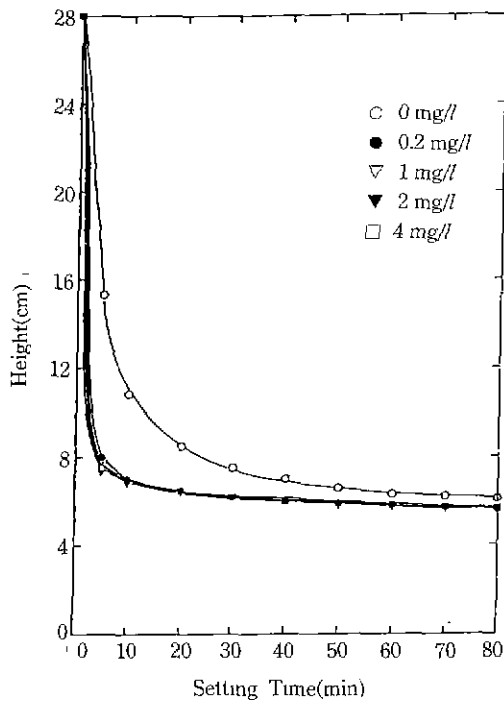


Fig. 7. Height of 10^{-2} mol/l Fe(III) precipitate as a function of settling time and the concentration of cationic flocculant (C-482) at pH 5. (pH regulator : NaOH, Temperature : 22°C)

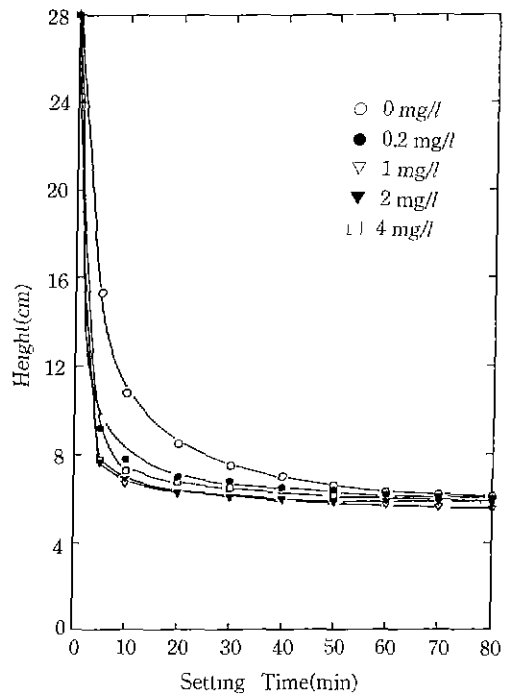


Fig. 8. Height of 10^{-2} mol/l Fe(III) precipitate as a function of settling time and the concentration of nonionic flocculant (N-100) at pH 5. (pH regulator : NaOH, Temperature : 22°C)

하지 않았을 경우에는 2.6 cm/min 의 초기 침강 속도가 2 mg/l 의 C-482를 첨가하면 약 1.6배인 4.14 cm/min 로, 2 mg/l 의 N-100을 첨가하면 1.6배인 4.1 cm/min 로, 2 mg/l 의 A-110를 첨가하면 1.6배인 4.14 cm/min 로 모든 고분자 영집제가 비슷하게 침강 속도를 빨라지게 하는 효과를 나타내었다. 그리고 2가 수산화철 침전도 3가 수산화철 침전과 비슷하게 고분자 영집제의 종류에 별로 관계없이 초기 침강 속도가 다소 빨라진 것으로 나타났다.

이와같이 2가나 3가 철의 수산화물이 고분자 영집제의 첨가량 증가에 따라 침강 속도가 증가하는 것은 침전물 입자에 고분자 영집제의 가교 현상이 방향성을 상실한 충분한 크기의 응집물을 형성시켜 (coagulation 형태에 더욱 가깝게 된) 응집물의 비표면적 축소에 효과가 있음을 보여준 것이라 하겠다. 그리고 세가지 고분자 영집제를 각각 2 mg/l 이상이 되게 첨가되었을 때의 초기 침강 속도는 측정 오차 범위에 가까울 정도지만 다소 늦어지는 현상을 보인다. 이것은 과량의 고분자 영집제에 의한 광액의 점성이 증가된 결과로 생각되고 또한 후기에

침전의 체적이 크게 적어지지 않는 것은 고분자 영집제의 가교 역할이 공간을 메워서 나타난 결과로 생각된다. Fig. 10은 pH 5에서 생성된 10^{-2} mol/l의 3가 철침전에 12°C 와 22°C 그리고 50°C 에서 음이온성 고분자 영집제인 A-110을 0.2 mg/l 첨가하였을 때 용액의 온도가 침강 속도에 미치는 영향을 보인 그림이다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 12°C 에서 보다 50°C 에서 A-110에 의해서 3가 철침전의 초기 침강 속도가 약 1.2배 정도 빨라 졌다. 그리고 실험 결과를 그림으로 나타내지는 않았지만 N-100과 C-482에 의한 결과도 온도의 증가에 따라 모두 비슷한 정도의 초기 침강 속도를 증가시켰다. 이것은 이 고분자 영집제와 수산화철과의 흡착 반응이 흡열 반응이며 수온의 상승이 점성을 감소시킨 결과로 보여진다.

4. 결 론

2가와 3가 철이온을 함유하고 있는 용액에 각종 침전제 (pH조절제)를 첨가하여 생성된 침전인 주로 수산

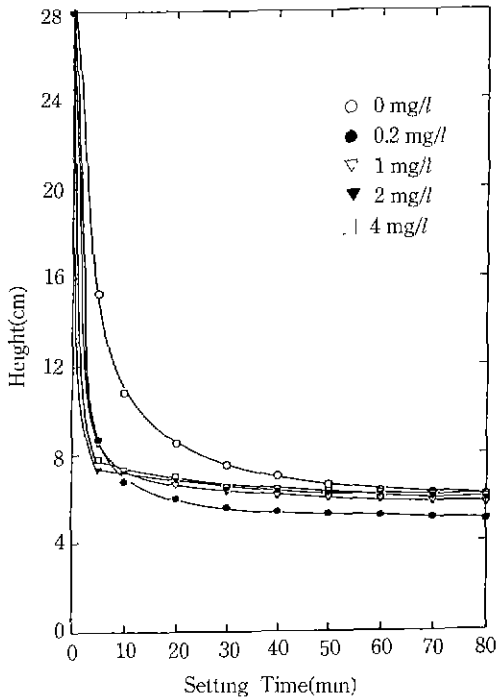


Fig. 9. Height of 10^{-2} mol/l Fe(III) precipitate as a function of settling time and the concentration of anionic flocculant (A-100) at pH 5. (pH regulator : NaOH, Temperature : 22°C)

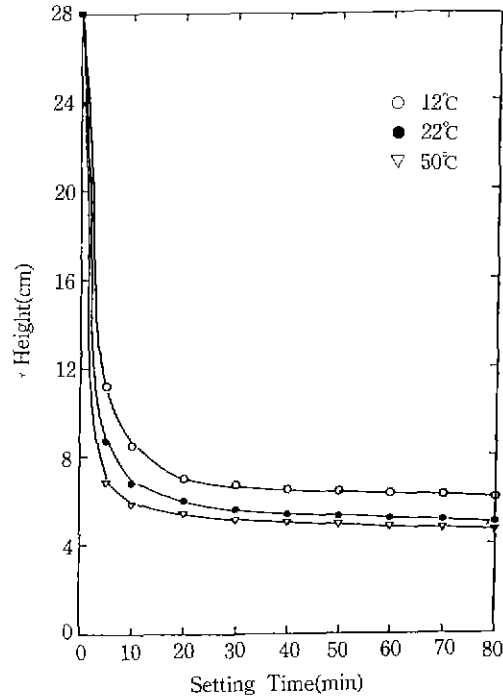


Fig. 10. Height of 10^{-2} mol/l Fe(III) precipitate with 0.2 mg/l anionic flocculant(A-110) as a function of settling time and temperature at pH 5 by using NaOH as a pH regulator.

화제일철과 수산화제일철의 침강 특성을 알아본 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 수산화철 침전은 수산 이온 농도가 높아지면 초기 침강 속도가 빨라진다.
2. 2가와 3가 수산화철 침전의 농도를 1×10^{-1} mol/l 에서 0.5×10^{-2} mol/l까지 변화시켰을때, 각각 pH 10과 5에서 초기 침강 속도는 농도가 높을수록 침강 속도가 늦고, 농도가 낮을수록 침강속도가 빠르다.
3. 같은 pH에서 침전제에 의한 초기 침강 속도가 빠른 순서는 CaO, NaOH, Na_2CO_3 이었다.
4. 고분자 영김제는 수산화철 침전의 초기 침강 속도를 빠르게 하였다.
5. 고분자 영김제를 첨가하였을 때 상온에서는 수온의 상승이 수산화철 침전의 초기 침강 속도를 빠르게

한다.

참고문헌

1. 대통령령 제 11101호; 법 제 39조 규정, 환경 보존 시행령(개정안) 제 51조.
2. 今木清康: 粉體工學演習, コロナ社, 190-193 (1987).
3. A.M. Gaudin : "Flotation." American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., 164 (1976).
4. ib.i.d. 3) p.169
5. Egolf, C.B. and W.L. McCabe. *Trans Am Inst Chem. Eng.* 33 : 620 (1937).
6. 최형섭, 한국남, 오재현, 이용조: "광석처리공학(하)," 108, 탐출판사(1981).
7. P. Somasundaran : "Fine Particles Processing," AIME, 1627-1628 (1980).