

酸化鐵 被覆砂에 의한 구리이온 除去

郭明和 · 禹盛薰 · 金益成* · 朴勝祚[†]

東亞大學校 環境工學科, *釜山廣域市 保健環境研究院

Removal of Copper Ion with Iron-Oxide-Coated Sand

Moung-Hwa Kwak, Sung-Hoon Woo, Ik-Seong Kim* and [†]Scung-Cho Park

*Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University,
Public Health & Environment Institute of Pusan Metropolitan City.*

요 약

酸化鐵 被覆砂 製造時 초기 과정에서 Fe_3O_4 가 피복되었고 2 단계에서는 Fe_3O_4 보다 吸着能이 우수한 것으로 알려져 있는 Fe_2O_3 가 被覆되었다. 酸化鐵 被覆砂 30 g/l에 5 Cu mg/l를 첨가하여 20분간 반응하였을 경우 구리이온 제거효율은 74.8% 이었다. 연속실험에서 최종 배출수중의 구리농도가 1 mg/l 이하를 과과점으로 보았을 때 破과점 도달시간은 23시간이었고 흡착용량은 $0.87 \cdot Cu/g \cdot IOCS$ 이었다.

주제어 : 吸着劑, 酸化鐵, 酸化鐵 被覆砂, 再活用

ABSTRACT

The sand particle was coated with Fe_3O_4 and then Fe_2O_3 that adsorption capacity was more excellent than Fe_3O_4 was mostly found in 2nd step for preparation of iron-oxide-coated sand (IOCS). The copper removal rate was 74.9 percent by adding 30 gram per liter iron-oxide-coated sand from the solution with 5 mg/l Cu in 20 minute. Breakthrough time occurred in 23 hours and adsorption capacity $0.87 \cdot Cu/g \cdot IOCS$ in case of breakthrough copper concentration was 1.0 mg/l in the continuous test

Key words: Adsorbent, iron-oxide, iron-oxide-coated sand, recycling

1. 서 론

重金屬이 적절한 처리를 거치지 않고 河川에 放流될 경우 水中 微生物의 棲息을 억제 및 破壞시켜 微生物에 의한 河川 自淨作用을 방해할 뿐만 아니라 水中 生物體內에 축적되어 生態系 전반에 나쁜 영향을 줄 수 있다.^{1,2)} 産業廢水에 含有된 重金屬을 화학 침전법으로 重金屬을 제거할 경우 철염이 凝集劑로 많이 사용된다. 그러나 이 방법은 重金屬이 複合 염이나 음이온으로 존재할 경우 沈澱反應에 영향을 주는 微粒子 形態가 되어 沈澱效果가 불량하게 될 수 있다. 그러므로 실제 凝集에 적용할 경우

微粒化된 重金屬을 效果적으로 沈澱시키기 위하여 沈澱槽 容量을 증가시켜야 하는 문제가 제기될 수 있다.^{3,4,5,6)} 또한 鐵은 약 알칼리성 溶液에서 酸化鐵 形態로 存在하여 우수한 凝集劑 역할을 하고 添加量이 증가할수록 處理效率는 증가하게 되나 沈澱物 脫水가 불량하게 되어 슬러지 發生量 증가로 處理費用 上昇 原因이 된다.⁷⁾ 重金屬 沈澱劑로서 酸化鐵은 많은 特性을 가지고 있음에도 불구하고 有効하게 이용되지 못하고 있는 것은 酸化鐵 자체가 非結晶質이며 부피가 크고 水分 含有量이 많은 物理的 特性이 있기 때문이다. 그러나 Benjamin 등은 逆洗에 강하고 耐酸性이 강한 酸化鐵 被覆砂(iron-oxide-coated sand, IOCS)를 제조하여 重金屬 除去 技術을 開發하였다.^{8,9)} 酸化鐵 被覆砂를 使用할 경우 암모니아

* 1998년 12월 29일 접수, 1999년 12월 30일 수리

[†] E-mail sjpark@donga.ac.kr

配位金屬을 吸收할 수 있고 浮遊性 微粒 重金屬 成分을 砂濾過보다 效果의으로 제거할 수 있는 특성이 있다.¹⁰⁾ 最近 Satpathy는 電氣鍍金 水洗廢液과 上水 原水中에 존재하는 砒素成分 제거에 酸化鐵 被覆砂가 특유한 特性을 가지고 있다는 내용을 報告하였다.¹¹⁾ 本 연구에서는 微粒化된 重金屬 除去用 酸化鐵 被覆砂을 이용하여 水生態系에 惡影響을 주는 구리의 吸着特性을 검토할 목적으로 酸化鐵 被覆砂 特性, 구리이온 除去 및 破過 曲線 測定에 대한 실험 結果를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 裝置

2.1.1. 回分實驗 裝置

실험에 使用한 回分式 裝置는 Jar-tester로써 교반에 의한 吸着 特性을 조사하였다. 回分式 實驗에 使用한 용기는 폴리에틸렌 材質의 1 l 용량 비커를 使用하였으며 시료는 500 ml를 使用하였다 攪拌은 200 rpm의 급속 교반을 1분간 한 후 60 rpm으로 30분간 완속 교반 하였다.

2.1.2. 連續實驗 裝置

실험에 使用한 칼럼 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 裝置는 내경이 21 mm, 길이 250 mm인 원통형 아크릴관으로 제작하였으며 칼럼 내부에는 酸化鐵 被覆砂 70 ml를 충전하고 상부와 하부의 入·出口는 폴리에틸렌 材質의 分配板을 장착하여 酸化鐵 被覆砂의 유출을 방지하였다. 濾床 接觸時間에 따른 吸着特性을 파악하기 위하여 유량을 15, 30, 60 ml/min으로 변화시켜가며 실험하였으며 시간 변화에 따른 유출 농도를 측정하였다.

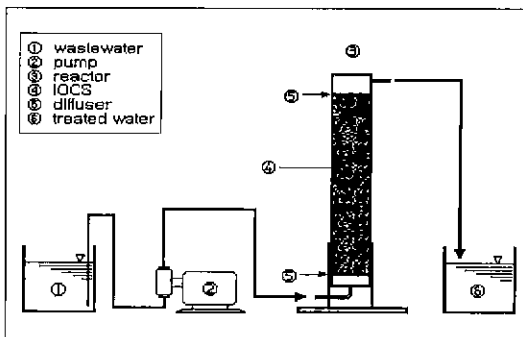


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption apparatus.

2.2. 試料

本 實驗에 使用한 試料인 구리용액은 人工試料로서 우리 나라 環境汚染公定試驗法의 標準液으로 製造 하였다.

2.3. 酸化鐵 被覆砂 製造

酸化鐵 被覆砂 製造에 사용된 모래는 蟾津江에서 채취한 것으로서 20~30 mesh 체로 거른 후 50% 황산에 24시간 동안 침적시켰다. 酸化鐵 被覆砂 제조의 첫 단계에서는 2.5 M FeCl₃ 溶液 80 ml를 모래 200 ml에 첨가하고 110°C 에서 약 3시간 동안 가열하였다. 그런 다음 550°C로 온도를 승온하여 3시간 재 가열하였다. 이렇게 제조된 모래를 HTM(High Temperature Media)라고 부르기로 하였다. 두 번째 단계에서는 HTM 40 ml를 내열성 접시에 넣고 2.1M Fe(NO₃)₃ 80 ml, 10M NaOH 0.6 ml 용액으로 혼합하였다. 混合物는 110°C에서 건조될 때까지 가열하였다. 건조물은 냉각후 篩別하였다. 篩別한 모래를 건조시키기 위하여 110°C에서 3시간 재 가열한 다음 밀폐된 용기에 보관 하였다.

2.4. 回分實驗

pH 변화에 따른 구리의 농도변화를 측정하기 위하여 구리 농도를 各々 5, 10, 50, 100, 150, 200 mg/l 으로 하고 pH를 5, 6, 7, 8, 9, 10으로 변화시키면서 실험하였으며 被覆砂 添加量 변화에 따른 구리 농도변화를 측정하기 위해 5 mg Cu/l 시료 500 ml에 酸化鐵 被覆砂를 각각 1, 3, 5, 10, 15 g 썩 첨가하였다. 또한 반응시간에 따른 구리 제거효율을 조사하기 위하여 시료 1 l당 酸化鐵 被覆砂 30 g을 첨가하고 1.0시간 동안 반응한 후 5분 간격으로 시료를 분취하여 분석하였다.

2.5. 連續實驗

連續實驗에서 유량을 15, 30, 60 ml/min 으로 변화시키면서 30분 간격으로 유출수의 구리농도를 측정하여 유출수의 구리농도가 1 mg/l인 시점을 破過時間으로 하여 破過點을 구하고 그 점에서 구리에 대한 酸化鐵 被覆砂의 吸着效率과 吸着容量을 조사하였다.

2.6. 分析

모래에 被覆된 성분을 조사하기 위해 X線回折機(D/max, IIA, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 실험에서 채취한 시료는 환경오염공정시험법에 따라 原子吸光分光

分析機(Varian Spectra AA-300, USA)로 분석하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 酸化鐵 被覆砂의 XRD 測定結果

酸化鐵 被覆砂 製造 초기과정에서 얻은 HTM을 XRD로 측정하여 얻은 회折分析 結果를 Fig. 2 에 제시 하였다.

Fig. 2 를 보면 33.2°, 35.6°, 54.1°의 회折角에서 선명한 피크가 존재하며 이 물질은 Fe₃O₄와 Fe₂O₃의 混合物인 것으로 確認하였다. 이러한 結果는 아마도 酸化鐵 被覆 製造 段階에서 모래에 被覆된 것으로 생각된다. 참고로 酸化鐵 被覆砂의 XRD 회折 사진을 Fig. 3 에 提示하였다.

Fig. 3 을 檢討하여 보면 24°, 32.9°, 35.6°의 회折角에서 피크가 형성되었는데 이것은 분석 결과 Fe₂O₃ 인 것으로 確認하였다. 이상의 結果를 綜合하여 보면 酸化鐵 被覆砂는 被覆 初期 段階에서는 Fe₃O₄이 被覆되고

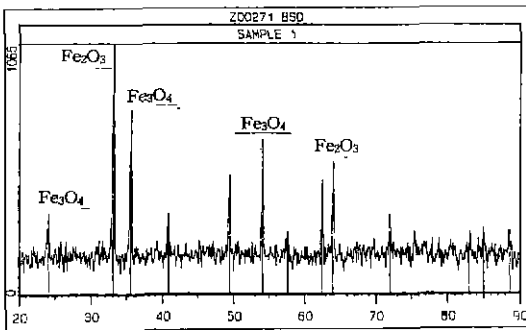


Fig. 2. Photograph of x-ray diffraction of high temperature media.

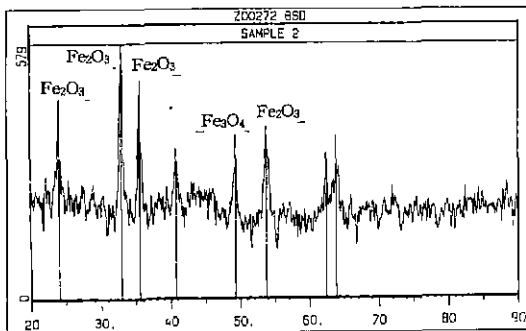


Fig. 3. Photograph of x-ray diffraction of iron-oxide-coated sand

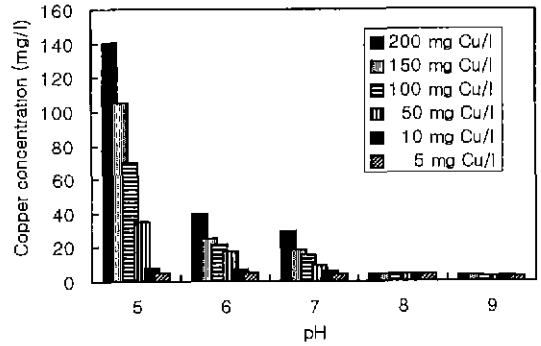


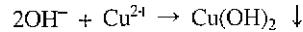
Fig. 4. Relationship between removal rate of copper and pH

최종 단계에서는 Fe₃O₄ 보다는 Fe₂O₃ 가 모래층에 대부분 被覆되는 것으로 推定할 수 있었다

3.2. 液性變化가 구리이온 제거에 미치는 影響

pH 변화에 따른 구리 除去特性을 파악하기 위해 구리농도를 5, 10, 50, 100, 150, 200 mg/l로 달리한 시료의 pH를 5, 6, 7, 8, 9로 조절 후 구리 농도 변화를 Fig. 4 에 나타내었다.

Fig. 4 에 의하면 구리농도에 관계없이 pH가 증가함에 따라 구리농도가 감소함을 알 수 있다. 이것은 pH 調節劑로 사용된 가성소다의 OH⁻와 구리이온의 共沈에 의한 結果라고 생각되며 이를 화학식으로 표현하면 아래와 같다



실험결과 pH 9의 염기성 상태에서 초기의 구리이온의 농도에 관계없이 잔존하는 구리이온 농도는 5 mg/l로 감소하였다.

3.3. 酸化鐵 被覆砂 添加量에 따른 구리이온의 濃度 變化

酸化鐵 被覆砂 첨가에 따른 구리이온 除去特性을 파악하기 위해 구리이온 농도가 5 mg/l인 시료 500 ml 를 酸性, 中性, 鹽基性에서 酸化鐵 被覆砂를 각각 1, 3, 5, 10, 15 g씩 첨가 후 실험한 결과를 Fig. 5 에 나타내었다.

Fig. 5 를 고찰해 보면 酸性과 中性에서는 酸化鐵 被覆砂 添加量이 증가되더라도 구리가 잘 除去되지 않음을 알 수 있다. 그러나 鹽基性에서는 酸化鐵 被覆砂의 添加量이 增加할수록 구리이온의 除去량이 많음을 알 수 있다. 이는 酸化鐵의 加水分解 작용때문에 pH가 6

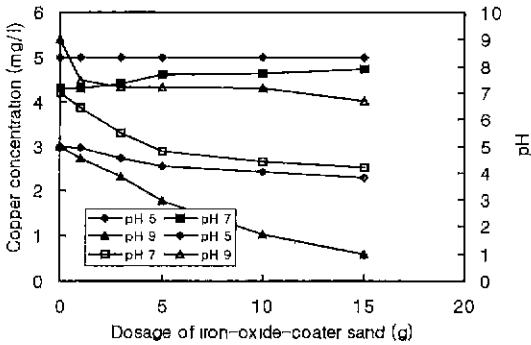


Fig. 5. Relationship between residual copper concentration and dosage of iron-oxide-coated sand.

Table 1. Equilibrium parameter obtained from adsorption process

dosage of IOCS(g)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
1	5	2.731	2.269
3	5	2.310	0.896
5	5	1.784	0.643
10	5	1.029	0.397
15	5	0.604	0.293
20	5	0.251	0.237
30	5	0.042	0.165

이하로 낮아진 것이 원인인 것으로 추정된다. 따라서 酸化鐵 被覆砂를 이용한 구리이온 제거는 액성을 鹼基性으로 하여 처리함이 바람직하다.

3.4. 吸着等溫式

吸着劑로 利用한 酸化鐵 被覆砂의 添加量 變化에 따

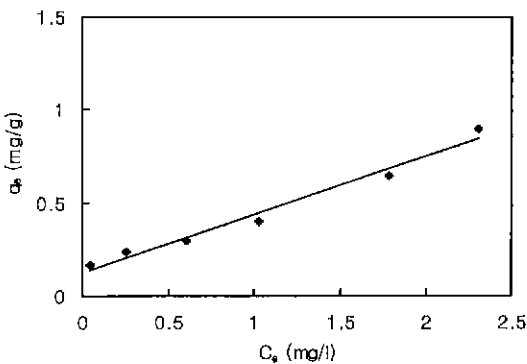


Fig. 6. Freundlich adsorption isotherm.

Table 2. Freundlich constants

parameter	k	1,346
value	1/n	0.312

른 回分式 吸着實驗를 Table 1 에 整理하였다.

Table 1 의 吸着平衡變數를 最小自乘法를 利用하여 直線式으로 나타낸 것이 Fig. 6 이다.

Fig. 6 의 直線式에서 구한 기울기와 x 截片으로부터 計算한 k값과 1/n값을 Table 2 에 제시하였다.

이 結果는 1/n 값이 0.1~0.5이면 吸着이 容易하게 일어난다는 Freundlich의 理論을 充足시키는 것으로서 酸化鐵 被覆砂가 구리이온의 除去를 위한 吸着劑로서 充分한 價値가 있음을 나타내고 있다.

3.5. 反應時間에 따른 구리이온 除去效率

pH 9인 溶液 1 l 당 酸化鐵 被覆砂 30g을 첨가하고 5분 간격으로 試料를 採取하여 구리이온 농도를 측정한 結果를 정리하여 Fig. 7에 圖示하였다.

Fig. 7을 보면 酸化鐵 被覆砂는 反應時間 20분까지는 單位 時間當 구리이온 除去率이 10% 이상의 큰 폭으로 增加하지만 反應時間 20分 이후에는 그 幅이 4% 이하로 감소함을 알 수 있으며 이때 反應時間 20分에서 구리이온의 除去率은 約 74.8% 이었다.

3.6. 破過曲線 測定

連續式 實驗裝置인 칼럼에 酸化鐵 被覆砂를 充填하고 流量을 各各 15, 30, 60 ml/min으로 하여 半連續式으로 試料 1 l를 通過시킨 後 구리의 流出濃度를 測定한 結果를 Table 3에 提示하였다.

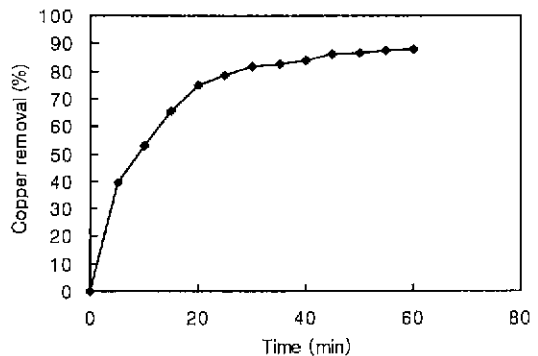


Fig. 7. Relationship between removal rate of copper and reaction time.

Table 3. The removal rate of copper to variation of flow rate

Flow rate (ml/min)	15	30	60
Removal rate (%)	99.1	70.2	47.4
Residual conc. of copper ion (mg/l)	0.044	1.496	2.64

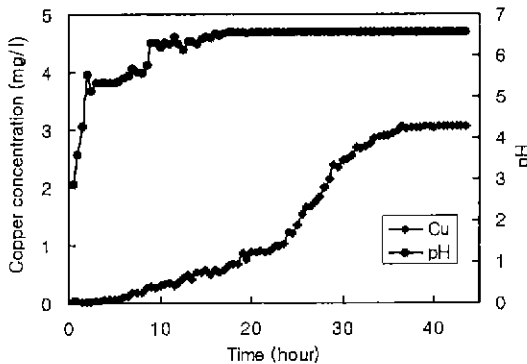
**Fig. 8.** Breakthrough curve obtained from column test with iron-oxide-coated sand.

Table 3 을 검토하여 보면 유출수 중의 구리이온 농도는 각각 0.044, 1.496, 2.63 mg/l로서流速이 15 ml/min 일 때 제거效率이 99.1%로서 가장優秀하였다. 이 결과에 따라 유입수의 구리이온 농도를 5 mg/l로 하고流速을 15 ml/min로維持시키면서 유출수의 pH와 구리이온 농도를 일정한 시간 간격으로 측정하여 Fig. 8 과 같은 破過曲線으로 나타내었다.

Fig. 8 의 破過曲線은 吸着後 最初 流出되는 時點을 始作으로 43時間 동안 30分 間隔으로 試料를 採取하여 구리의 濃度를 測定한 結果이다. pH는 運轉開始 時點에서 pH 4 以下로 急激히 떨어졌으나 運轉이 進行되면서 서서히 오르기 始作하여 反應開始 16時間 後부터는 차츰 安定되기 始作했으며 運轉開始 21時間 後부터는 그 값이 5.56 內外로 完全히 安定되었다. 流出水의 구리 濃度가 1 mg/l일때를 酸化鐵 被覆砂의 破過로 보았을때 破過點 到達時間은 約 23時間으로 나타났으며, 破過點 到達時間에서의 구리에 대한 酸化鐵 被覆砂의 吸着容量은 約 0.87 mg Cu/g · IOCS로 나타났다.

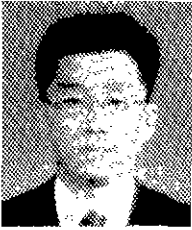
5. 결 론

酸化鐵 被覆砂를 제조하여 物性, 구리이온 除去 特性 및 吸着容量 等에 대하여 高찰한 바를 정리하여 아래에

기술하였다. 酸化鐵 被覆砂는 1 단계 被覆過程에서 Fe₃O₄ 형태의 물결이 被覆되고 2 단계에서는 Fe₃O₄ 보다 吸着能이 우수한 것으로 알려져 있는 Fe₂O₃ 가 被覆層의 대부분을 차지하고 있었다. 回分實驗에서 pH 9 의 시료에 酸化鐵 被覆砂 30 g/l를 첨가하고 反應時間을 20분으로 했을 때 구리이온 除去效率은 87.9% 이었다. 連續實驗에서 流出水의 구리농도가 1 mg/l일 때를 破過點으로 보았을 때 破過點 到達時間은 약 23시간이었고 酸化鐵 被覆砂의 吸着容量은 0.87 · Cu/g · IOCS 이었다.

參考文獻

1. Curtis D. Klaassen, Mary O. Amdurr and John Doull : "Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons", 3rd edition, Macmillan Publishing Company, New York (1986).
2. Werner Stumm and James J. Morgan. "Aquatic chemistry", 3rd Edition, Wiley Interscience, New York (1996)
3. Anderson P. A. and Benjamin M. M. : "Effects of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides", Environ. Sci. Technol., 19, pp.1048-1053 (1985).
4. Benjamin M. M., Hayes K. F. and Leckie J. O. "Removal of toxic metals from power generation waste streams by adsorption and co-precipitation", J. Water Pollut. Control Fed., 54, pp. 1472-1481 (1982)
5. Davis J. A. and Leckie J. O. : "Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxide", Environ. Sci. Technol., 12, pp.1309-1315 (1978)
6. Benjamin M. M. : "Adsorption and surface precipitation of materials on amorphous iron oxyhydroxide", Environ. Sci. Technol., 17, pp.686-692 (1983).
7. 金炳熙, "理化學辭典", 韓國 辭典研究社 (1997)
8. Edward M. A. and Benjamin M. M. : "Regeneration and reuse of iron hydroxide adsorbents in treatment of metal bearing wastes". J. Water Pollut. Control Fed., 61, pp 481-490 (1989).
9. Edward M. A. and Benjamin M. M. : "Adsorptive filtration using coated sand: A new approach for treatment of metal-bearing wastes", J. Water Pollut. Control Fed., 61, pp. 1523-1533 (1989b)
10. Elliott H. A. and Huang C. P. : "Adsorption of some copper(II)-amino acid complexes at the solid-solution interface". Environ. Sci. Technol., 14, 87-93 (1980)
11. Satpathy J. and Chaudhuri M. : "Treatment of cadmium-plating and chromium-plating wastes by iron oxide-coated sand", Water Environ. Res., 67, pp. 788-790 (1995).



郭明和

- 동아대학교 환경공학과 석사
- 현재 한국과학기술연구원
청정기술연구센터 위촉연구원



禹盛煥

- 동아대학교 환경공학과 석사
- 현재 동아대학교 환경공학과 박사과정
- 현재 동아대학교 환경문제연구소 연구원



金益成

- 동아대학교 환경공학과 석사
- 현재 동아대학교 환경공학과 박사과정
- 현재 부산광역시 보건환경연구원 연구사



朴勝祚

- 동아대학교 환경공학과 정교수

《영문학회지 발간》

당 학회에서는 2000년도부터 영문학회지를 4개학회(한국자원리사이클링학회, 한국자원공학회, 한국압반공학회, 한국지구물리탐사학회)공동으로 발간합니다. 회원여러분의 많은 관심과 참여를 바라며 영문원고를 학회 사무국으로 제출하여 주시기 바랍니다.