

## 황산바륨의 공침현상을 이용한 중금속 이온의 제거

임헌성 · 이석근\*

한국화학연구원 화학분석센터  
(2006. 6. 29. 접수, 2006. 7. 7. 승인)

### Removal of heavy metal by coprecipitation with barium sulfate

Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee\*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea  
(Received June 29, 2006, Accepted July 7, 2006)

**Abstract :** The objective of this study is to investigate the removal of heavy metal by using the coprecipitation of barium sulfate. Several parameters governing the efficiency of the coprecipitation method were evaluated by the pH of sample solution, amount of coprecipitant, and addition of sulfide for the removal of As(V), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Hg(II) and Pb(II) metal ions (10 µg/ml each). The coprecipitation was about 80% - 95% only for lead at low pH but under 10% for other ions. The amount of removal was about 95% - 100% for Cd, Hg, Pb, Cu in the all pH range by the addition of sulfide with barium sulfate but As(V) and Cr(III, VI) ions were not affected by the same conditions.

**Key words:** coprecipitation, ICP, barium sulfate

### 1. 서 론

폐수 중에 포함되어 있는 중금속의 처리방법으로는 침전법(precipitation) 및 이온교환법(ion exchange)등이 있으며, 가장 보편적인 침전법에 의한 처리방법은 이론적으로 용해도적에 의하여 과포화되어 침전이 형성된 중금속의 분리에 적용하는 방법이다. 그러나 이 방법은 중금속 농도가 높을 경우, 같은 pH에서도 처리 후에 용해 상태로 존재하는 중금속의 농도가 높아지는 현상이 있으나, 침전의 형성을 증가시키기 위한 목적으로 금속간의 공침현상을 이용한다면 단순한 침전

에 의한 방법보다 침전물의 형성이 증가할 것으로 기대된다.<sup>1</sup>

공침(coprecipitation)은 용액 속에 존재하는 불순물을 침전성이 있는 다른 물질로 흡장(occlusion), 혼합(incorporation)되거나 또는 흡착(adsorption)되어 복합적으로 제거되는 현상이다.<sup>2</sup> 이 방법은 유해한 중금속을 동시에 침전시켜 제거하는 용도뿐만 아니라 극미량의 분석목적 성분을 정량적으로 공침시켜 농축시킨 다음에 극미량 분석에 이용하는 농축법으로 사용하기도 한다. 농축법으로는 용매추출, 이온교환, 흡착, 공침법 등이 있으나 공침법의 장점은 방법이 단순하여

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7710 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail: leesg@kriict.re.kr

편리하게 작업할 수 있고 동시에 여러 가지 원소들을 농축할 수 있기 때문에 활용 빈도가 많으며 음용수, 해수, 폐수에 폭넓게 적용되고 있다.<sup>3,5</sup> 따라서 유기 및 무기 공침제를 사용한 다양하고 효과적인 공침방법이 개발되어지고 있다.<sup>6,8</sup> 공침법 중에는 환원을 이용하는 방법,<sup>7</sup> 금속착물을 사용하는 방법,<sup>4,5</sup> 산화물<sup>9,12</sup> 및 수산화물을 사용하는 방법<sup>6,8,13-15</sup> 등이 있으나 금속의 수산화물을 사용한 방법이 주로 사용되고 있으며, 이는 pH 조절에 따라 금속이온이 수산화물을 쉽게 형성하므로 침전의 생성이 용이하여 미량 농도의 회수율이 우수하기 때문이다.<sup>8</sup> 또한 황산바륨을 이용한 공침 연구가 우라늄 및 알칼리 금속을 중심으로 이루어져 왔으나 미미한 실정이다.<sup>16-20</sup> 특히 전자산업 등 황산을 이용한 산업에서 발생하는 황산 폐수 중에는 다량의 중금속 이온이 함유되어 있는데, 이러한 황산이온이 함유된 폐수에는 황산이온과 안정한 화합물을 형성하여 중금속과 동시에 공침될 수 있는 바륨이온은 우수한 공침제의 역할을 할 것으로 사료된다.

따라서 본 실험에서는 중금속 중에서 환경오염에 가장 문제가 되는 As(V), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Hg(II) 그리고 Pb(II) 이온이 10 µg/ml 농도로 함유되어 있는 묽은 황산 용액에 바륨이온을 첨가하였을 경우 공침되어 제거되는 현상을 관찰하였다. 황산용액의 농도 변화에 따라 바륨이온의 농도를 조절하여 침전의 양을 증가시켜 이에 대한 변화를 관찰하였고, 또한 공침보조제로 황 이온(S<sup>2-</sup>)을 첨가시켜 이에 대한 변화도 관찰하였다. 이때 실험 조건은 pH를 2에서 10까지 변화시켜가면서 비교 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기(ICP-AES)는 프랑스 Jobin-Yvon사의 JY Ultima-C 모델로 각 원소마다 작동 조건을 최적화하여 사용하였다. 사용된 중금속 표준용액은 1000 µg/ml 농도의 Merck 및 Aldrich제를 사용하였고, 염산과 황산은 동우화인켄사 제품을 NH<sub>4</sub>OH(about 35% NH<sub>3</sub>)는 England의 Avondale Laboratories 제품을 그리고 BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O는 Aldrich 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. pH meter는 Orion 420A를 사용하였으며 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

시료로 묽은 황산 용액을 사용하였으며 이때의 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 농도는 9 mM~18 mM 농도로 변화시켜가면서 실험을 하였다. 용액에 중금속 이온의 농도가 10 µg/ml이 되도록 첨가한 다음 바륨의 농도를 6 mM~12 mM로 변화시키면서 첨가하여 공침제의 양이 공침에 미치는 영향을 관찰하였다. 즉 공침제의 농도에 따른 As(V), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Hg(II) 그리고 Pb(II) 중금속 이온들의 공침 제거율을 pH 변화(2~10)의 함수로써 관찰하였다. 공침제의 양은 일정하게 한 다음, 별도로 황 이온(S<sup>2-</sup>)을 첨가시켜 pH 변화에 따른 금속 황화물의 침전과 공침에 의한 변화도 관찰하였다. 공침현상에 의한 자연 농축 제거율을 관찰할 목적이므로 별도의 여과나 원심분리를 하지 않았으며 따라서 일정시간(12시간) 방치시킨 다음에 자연 침강에 의한 투명 상등액의 농도를 분석하여 제거율을 비교 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 공침제의 농도에 따른 제거율의 변화

원자 방출 분광분석기(ICP-AES)를 사용하여 공침 후 투명하게 얻어진 상등액 중의 공침되지 않은 중금속을 분석하여 제거율을 계산하였다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 공침제인 황산바륨의 농도에는 무관하게 비소의 공침율은 변화가 없었다. pH가 4까지도 공침 제거율이 거의 0%였으나 pH가 6정도에서는 약 60%의 공침율을 나타내고 있다. 그러나 pH가 증가하면 공침 제거율이 감소하게 되는데 이것은 침전되었던 침전물의 재 용해에 의한 것으로 추정되어진다.

Fig. 2와 3에서 보는 것과 같이 크롬의 경우는 3가와 6가 그래프가 완전히 다른 것을 알 수 있다. 크롬

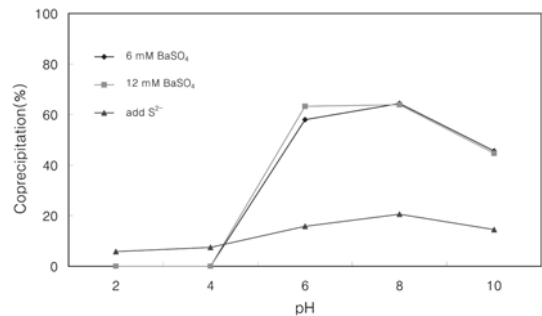


Fig. 1. Effect of pH on coprecipitation of Arsenic(V) with Barium Sulfate. S<sup>2-</sup>: 2.5 mM.

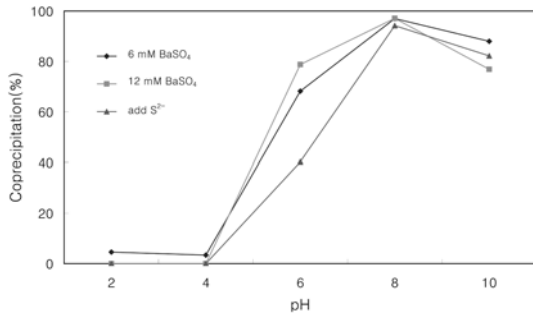


Fig. 2. Effect of pH on coprecipitation of Chromium(III) with Barium Sulfate. S<sup>2-</sup>: 2.5 mM.

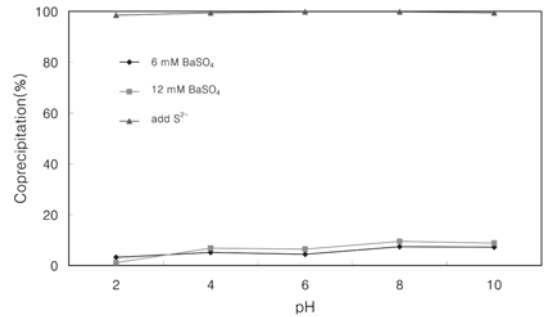


Fig. 5. Effect of pH on coprecipitation of Mercury(II) with Barium Sulfate. S<sup>2-</sup>: 2.5 mM.

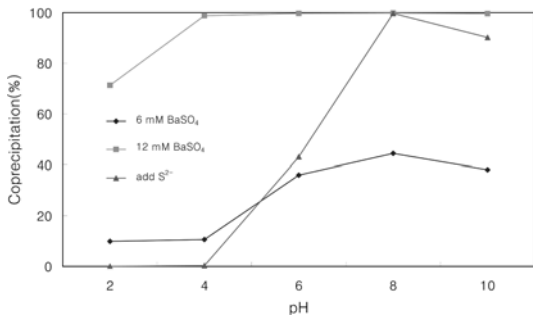


Fig. 3. Effect of pH on coprecipitation of Chromium(VI) with Barium Sulfate. S<sup>2-</sup>: 2.5 mM.

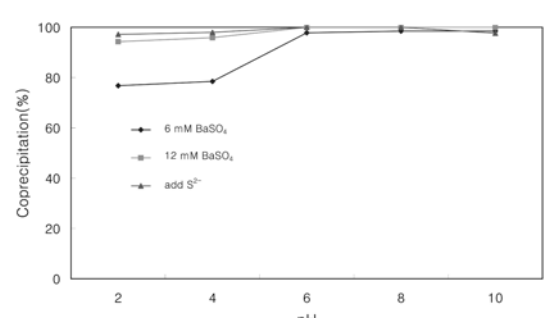


Fig. 6. Effect of pH on coprecipitation of Lead(II) with Barium Sulfate. S<sup>2-</sup>: 2.5 mM.

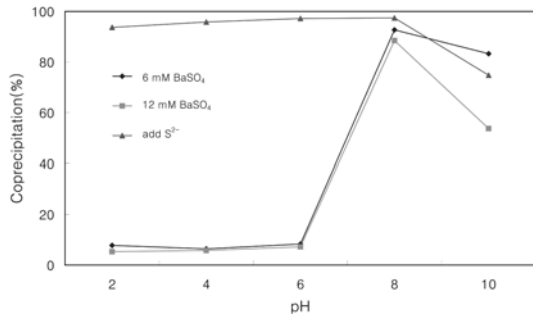


Fig. 4. Effect of pH on coprecipitation of Cadmium(II) with Barium Sulfate. S<sup>2-</sup>: 2.5 mM.

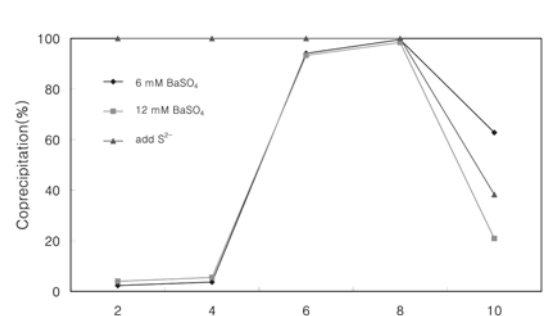


Fig. 7. Effect of pH on coprecipitation of Copper(II) with Barium Sulfate. S<sup>2-</sup>: 2.5 mM.

3가는 공침제의 농도에 따른 차이를 보이지 않으나 pH 6에서는 70~80%의 공침율을 나타내고(Fig. 2), 크롬 6가는 공침제의 양에 따라 공침제거율이 매우 다른 것을 나타내고 있다(Fig. 3). 공침제의 농도가 12 mM로 큰 경우 pH 4이상에서 100% 공침제거율이 나타내는 것을 알 수 있다. 공침제의 농도가 6 mM인 경우 pH 4 이하에서 10% 공침율을 나타내나 pH가 6 이상에서는 약 40%의 공침율을 나타낸다.

카드뮴의 경우도 공침율은 황산바륨 공침제의 농도와는 무관하며 산성상태에서의 공침율은 10% 미만을

나타냈으나, pH 8이상에서는 90% 정도로 급증하였으나 pH가 증가하면 침전의 재용해로 인하여 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 4의 수은의 경우는 pH 전 영역에서 10% 미만의 공침율을 나타내어 황산바륨에 의한 공침제거효과는 거의 없는 것을 알 수 있다(Fig. 5).

Fig. 6 납의 경우는 수은의 경우에는 정반대현상이 나타났다. 황산바륨 공침제의 양이 부족한 일부분을 제외하고는 pH 전 영역에서 거의 100%에 가까운 공침제거율을 나타내고 있다(Fig. 6). 이는 이온 반경이

바륨과 가장 비슷하고 또한 황산납의 침전이 형성됨으로 동시에 공침되므로 100%의 제거율이 안정적으로 나타나는 것을 알 수 있다.<sup>19</sup> 구리의 경우 pH 6 이상에서 90%~100% 정도의 공침제거율이 나타나지만 pH 10 이상에서는 현저히 공침률이 저하되는 것을 알 수 있다. 이것은 구리의 침전물이 염기도가 강해지면서 재 용해되는 것으로 추정할 수 있다(Fig. 7).

### 3.2. 황 이온의 첨가에 따른 제거율의 변화

황 이온(sulfide, S<sup>2-</sup>)은 일반적으로 용액 속에서 중금속과 안정한 황 화합물을 형성하여 침전형성이 용이한 것으로 알려져 왔다. 침전이 용이하여 중금속이 황화물 침전이 형성되면 공침제로 인하여 공침을 유도하여 용액 내 중금속을 신속하게 그리고 효과적으로 제거할 수 있다. 따라서 황화물을 형성한 다음 황산바륨에 의한 공침효과를 비교·관찰하고자 하였다.

Fig. 1의 경우 비소는 오히려 황 이온을 첨가하였을 때 공침율이 현저하게 저하되는 것을 나타내고 있다. 이것은 pH가 증가하면 오히려 용해도가 좋은 황 화합물의 형성으로 인하여 침전형성이 방해받는 것으로 추정되어진다. 크롬의 경우는 양이온인 크롬 3가와 음이온인 크롬 6가의 형태가 오히려 공침제만 첨가하였을 경우에 비교하여 비슷한 거동을 보이는 것을 알 수 있다(Fig. 2와 3). 흥미로운 결과이나 이것은 크롬 6가의 산화력이 크기 때문에 황의 음이온을 산화시키고 자신은 크롬 3가로 환원되는 것으로 추정되어진다. 그러므로 크롬 3가의 형태로 공침율이 나타난 것으로 사료된다.

카드뮴의 경우는 낮은 pH 영역에서도 황화카드뮴의 침전을 형성하여 공침제를 사용하지 않았을 경우보다 공침제에 의한 영향으로 제거율이 95% 이상으로 향상된 것을 알 수 있다(Fig. 4). 그러나 염기도가 커질수록 용해도가 증가하여 제거율이 감소하는 것이 나타나고 있다. 수은의 경우는 황 이온을 사용하지 않았을 경우 공침현상이 거의 나타나지 않았으나 황 이온을 첨가하였을 때, 황화수은의 침전형성으로 인하여 pH 전 영역에서 거의 100%의 공침으로 인한 제거율이 나타냈다(Fig. 5). 납의 경우는 황 이온의 사용 여부와 관계없이 황산바륨의 공침제로 인하여 안정한 공침현상을 나타내었고(Fig. 6), 구리의 경우 낮은 pH 영역에서도 매우 안정한 황 화합물을 형성하므로 공침제에 의한 영향으로 인하여 제거율이 매우 우수한 것으로 나타나고 있지만 염기도가 증가하면 재 용해가 나타나는 것을 알 수 있다(Fig. 7).

## 4. 결 론

황산바륨의 공침현상을 이용하여 시료 용액중의 중금속 이온을 제거하는 본 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

침전물을 형성하는 구성 이온의 화학적인 유사성과 형성된 화합물의 용해도에 따라 공침의 정도가 영향을 받았다. 특히 수은, 구리, 카드뮴 이온은 낮은 pH 뿐만 아니라 pH 전 영역에서 공침보조제인 황 이온을 첨가할 경우 거의 100%의 공침 제거율을 나타내었다. 그리고 크롬 3가와 크롬 6가는 황산바륨의 공침현상에서 완전히 다른 거동을 보였으나, 6가의 경우 황 이온을 공침보조제로 사용할 경우 환원되어 크롬 3가와 같은 거동을 보였다. 납 이온은 바륨과 이온반경의 크기가 가장 유사하고, 납의 황산염이 화학적으로 안정하므로 pH의 전 영역에서 100%에 가까운 공침 제거율을 나타내었다.

따라서 황산이온이 오염되어 있는 폐수에 공침보조제와 바륨을 첨가한다면 거의 전 pH 영역에서 환경적으로 문제가 되고 있는 중금속을 효과적으로 제거할 수 있다.

## 참고문헌

1. S. H. Cho and H. C. Yoo, *J. of Kor. Soc. Env. Eng.*, **10**(1), 59-68(1988).
2. I. M. Kolthoff et al, "Quantitative Chemical Analysis", McMillan Company (1969).
3. K. H. Park and Y. N. Pak, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **16**(5), 422-426(1995).
4. Y. J. Jung, J. M. Choi, H. S. Choi and Y. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **40**(12), 724-732(1996).
5. Q. Zhang, H. Minami, S. Inoue and I. Atsuya, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370**, 860-864(2001).
6. R. K. Rath, S. Subramanian and T. Pradeep, *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 82-91(2000).
7. T. Itagaki, T. Ashino and K. Takada, *Fresenius J. Anal. Chem.* **368**, 344-349(2000).
8. Divrikli and L. Eli, *Anal. Chim. Acta*, **452**, 231-235(2002).
9. T. P. Trainor, G. E. Brown Jr. and G. A. Parks, *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 359-372(2000).
10. Y. J. Park, K. K. Park et al, *J. Korean Chem. Soc.*, **44**(4), 305-310(2000).

11. J. Pradhan, J. Das, S. Das and R. S. Thakur, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 169-172(1998).
12. C. Min, T. Noh and C. Lee, *Anal. Sci. Tech.*, **10**(1), 31-34(1997).
13. K. M. Parida, B. Gorai, N. N. Das and S. B. Rao, *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 355-362(1997).
14. L. Alexandrova and L. Grigorov, *Int. J. Miner. Process.*, **48**, 111-125(1996).
15. M. S. Cho, H. Lim and Y. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **38**(9), 667-675(1994).
16. T. Kimura and Y. Kobayashi, *J. Radioanal. Chem.*, **91**(1), 59-65(1985).
17. K. H. Lieser and S. Bachtanian, *Radiochimica Acta*, **68**, 121-123(1995).
18. H. Yamazaki, *Anal. Chim. Acta*, **113**, 131-137(1980).
19. N. Mikac and M. Branica, *Anal. Chim. Acta*, **212**, 349-353(1988).
20. F. Torrades and J. G. Raurich, *Analyst*, **118**, 197-200(1993).