

포말분리를 이용한 폐수중 중금속 이온의 제거에 관한 연구

최규석, 신상철 /한양대학교공업화학과
국립환경연구원

I. 서 론

산업활동에 수반하여 공공수역으로 배출되는 일부 산업폐수중에는 유해중금속 성분등이 제거되지 않고 혼재해 있어 수질오염에 중요한 인자로 부각되고 있다. 따라서 이들 중금속성분들의 제거를 위한 처리방법들이 많이 연구개발되어왔으나 실제로 활용되고 있는 방법은 몇가지에 불과할 뿐만 아니라 경제적 또는 제거 효율적인 측면에서도 만족스러운 결과를 얻기가 어려워 중금속에 의한 수질오염은 날로 가중되고 있는 실정이다.

현재 중금속류의 제거 및 처리방법으로 가장 많이 이용되고 있는 것은 수산화물 침전에 의한 응집법으로 대부분의 폐수처리장에서 이 방법을 이용하고 있으며, 일부 극소수 처리장에서는 황화물 침전법, 활성탄 흡착법 및 이온교환법등도 이용되고 있으나 이경우 주로 특별한 목적을 위하여 사용되거나 후처리에 국한되고 있다. 그러나 가장 많이 활용하고 있는 수산화물 응집침전법은 침전율 및 침전의 여과성이 불량하며, 침전 시 최적 pH 범위가 좁고 특히 폐수중에 시안이온이나 암모늄이온등이 공존할 경우 중금속이온과 촉감을 형성하여 수산화물 침전에 많은 방해를 받게되며, 수은이

온과 같은 성분이 함유되어 있을 경우 동시에 제거할 수 없는 결점이있다. 또한 황화물 침전법은 황화물의 용해도곱상수가 수산화물의 용해도곱상수보다 대단히 낮고 반응성이 매우 크다는 이점 때문에 배출수의 규제기준이 엄한 중금속성분의 제거나 중금속을 성분별로 분별침전시키고자 할 때 일부 이용되고 있으나 이 방법 역시 pH나 폐수중의 감류 및 음이온의 영향을 많이 받으며 황화제를 과량첨가할 경우 생성된 황화물 침전이 재용해하는 경향이 있고 콜로이드상으로 존재하기 쉬워 침강에 많은 방해를 받거나 침강시간이 길어지게된다.

이외에 활성탄 흡착법과 이온교환법등이 있으나 재료비등 경제적인 부담때문에 특수한 경우를 제외하고는 실용되고 있지 않다. 따라서 최근에는 폐수중 중금속성분의 분리 및 제거방법으로 넓은 면적이나 긴 처리시간을 요하지 않으면서 시설비나 운영관리면에서 경제적이며 제거효율도 높은 포말분리가 좋은 방법으로 관심을 모으게 되어 많은 연구들이 진행되어 오고 있다. 포말분리를 이용하여 중금속이온을 분리하는 방법은 1959년 미국 남가주대학의 Sebba 교수에 의하여 주목을 받게 되었는데 Sebba는 수중의 중금속이온이

기액 계면에 존재하는 계면활성제의 단분리막에 흡착된다는 것을 설명하였으며, 그 후 1966년 Robert, Lem- lich, 가등와중삼은 이온의 흡착기구에 대하여 연구보고한바 있다. 또한 1977년 쇠보전와 임, 고교와 가등 등은 카드뮴이온의 포말분리에 대하여 연구하였고, Robert와 Frank는 카드뮴, 납, 구리의 포말분리에 관한 실험을 하였다. 1980년 Michael등은 납이온의 제거에 관해서, Gregory등은 크롬, 아연 및 구리의 분리실험을 하였으며, 쇠보전 등은 1가양이온의 포말분리에 관한 실험을 하여 보고한바 있으나 상기한 연구들은 대부분 수산화물 침전이 가능한 일부 중금속 성분을 음이온 계면활성제를 이용하여 실험한 것들이다.

그후 이러한 연구는 한층 진보되어 보다 효율적인 황화물 침전에 대한 포말분리가 소개됨으로서 1981년 신비전과 유전등은 쓰레기 소각장 폐수중의 미량 중금속 제거실험을 하여 좋은결과를 얻었으며, 국내에서는 신이 CuS에 대한 포말분리 실험결과를 보고하였고 최근 이와 김이 양이온 폐면활성제 CEDA-Br을 이용하여 아연, 카드뮴 및 구리의 황화물 침전 정선분리에 관한 실험결과를 보고한바 있으나 그외에는 별로 보고된 바가 없다. 따라서 본연구에서는 카드뮴, 구리, 수은, 납 및 아연의 황화물 침전에 대하여 포말분리에 의한 동시에 분리 가능성을 조사코자 황화제로 Na₂S를 응집제 겸 기포제로 양이온 계면활성제 cetyltrimethyl

ammonium bromide를 이용하여 황화물 침전형성에 미치는 pH 및 Na₂S 첨가량의 영향과 포말분리시 pH 및 계면활성제 농도변화에 따른 중금속이온의 제거효율 등을 실험하였다.

II. 방법

1. 실험 장치

본 연구에 사용한 실험장치는 <Fig. 1>과 같다. 주요부분인 포말분리칼럼은 시판용 아크릴원통관을 사용하여 내경 6.2cm, 높이 80cm로 실험에서 직접 제조하였으며, 운전시 시료채취를 용이하게 하기 위하여 칼럼의 하부로부터 각각 20, 40cm높이에 시료채취구를 만들었다. 칼럼에 도입되는 기체는 직경 5.7cm의 국산 Glass filter(공경 : 약50μm)로 만든 산기판을 이용하여 칼럼의 하부로부터 유량을 일정하게 하여 공급하였다.

2. 시약 및 약품

실험에 사용된 약품은 모두 1급시약으로 양이온계면활성제는 일본 관동화학사제 cetyl trimethyl ammonium bromide [CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br : 364. 45]를, 황화제는 일본 SHINYO PURE CHEMICAL사제 sodium sulfide (Na₂S)를 사용하였으며, pH조절제는 일본 화광순약공업사제 황산과 일본 순정화학사제 수산화나트륨을 각각 1N용액으로 조제하여 사용하였다. 또한 인공합성시료 조제하기 위하여 사용된 시약은 원자흡광분석용 중금속 표준용액(Fisher Scientific, U. S. A)으로서 카드뮴은 cadmium metal, 구리는 copper nitrate, 납은 lead metal, 아연은 zinc oxide를 묽은 질산에 각각 녹여 금속으로서 1mg/ml가 함유되도록 제조한 것이며, 수은은 mercuric chloride를 증류수에 용해한 제품이었다.

pH조절 및 규정은 미국 Fisher Scientific사에서 제작한 Digital pH/Ion Meter (Model 525)를 사용하였으며, 중금속이온의 농도규정은 미국 Fisher Scientific사의 Jarrell-Ash Division에서 제작한 ICAP (Inductively Coupled Argon Plasma Emission Spectrometer : Model Atom. Comp. Series 800)를 사용하였다.

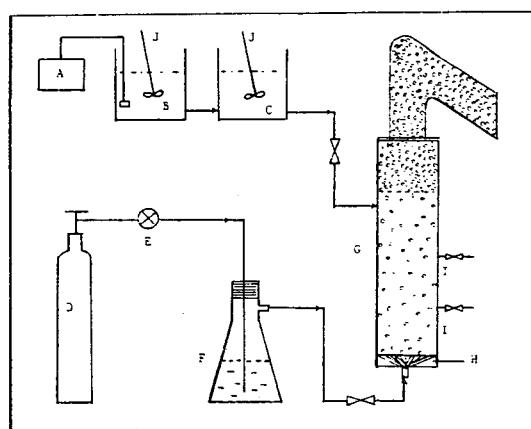


Fig. 1. Schematic diagram for the foam fractionation system
 A : pH meter B : precipitation tank. C : coagulation tank
 D : nitrogen gas cylinder E : flow meter F : saturator
 G : foam fractionation column H : distributor I : sampling vent
 J : agitator

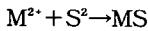
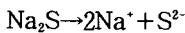
3. 실험 조작

1) 시료 조제

실험에 사용한 시료는 $1\text{mg}/\text{ml}$ 농도의 중금속표준용액을 일정량 취하여 최종농도가 각각 $10\text{mg}/\text{l}$ 가 되도록 중류수로 희석하여 사용하였으며, 혼합시료는 상기와 동일한 방법으로 다섯가지 중금속 표준용액을 혼합하여 각각의 농도가 $10\text{mg}/\text{l}$ 가 되도록 조제하였다.

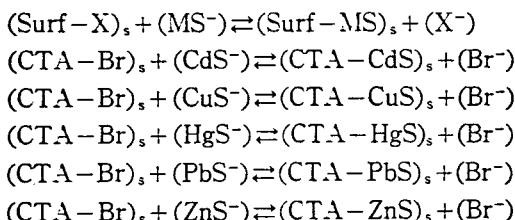
2) 황화물 침전실험

조제한 합성시료에 Na_2S 용액 일정량을 가하고 $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 또는 N-NaOH 용액을 사용하여 pH를 일정하게 조절한 다음 교반기를 이용하여 30분간 강하게 교반한 혼탁액을 membrane (poresize : $1.0\mu\text{m}$) 으로 여과하고 여중에 잔류하는 중금속이온의 농도를 측정하여 초기농도와의 차로부터 황화물 침전에 의한 중금속이온의 제거율 ($F(\%) = \text{Co-C}/\text{Co} \times 100$) 을 구하였다. (여기에서 F는 제거율, Co는 초기농도, C는 잔류농도). 실험은 각 중금속이 단독으로 존재할 경우와 공존하는 경우로 구분하여 pH와 Na_2S 의 첨가량을 변화시켜가면서 실시하였다.



3) 응집 실험

상기 황화물 침전실험에서 얻어진 혼탁시료에 일정량의 CTAB를 가하고 15분간 서서히 교반한 다음 황화물 침전실험에서와 동일한 방법으로 여과하여 여액 중의 중금속이온 농도를 측정하고 초기농도와의 차로부터 응집에 의한 중금속이온의 제거율을 구하였으며, pH를 변화시켜가면서 각 pH 영역에서의 효율을 비교하였다.



4. 포말분리 실험

중금속 황화물침전을 CTAB로 응집시킨 탁액을 포말분리칼럼으로 주입시키고, 칼럼의 하부에 부착된 산기판을 이용하여 수질화시킨 질소가스를 유량 $0.5\text{l}/\text{min}$ 으로 일정하게 하여 주입하면서 포말분리하였다. 시료는 질소가스가 칼럼에 주입하는 순간을 기점으로 하여 시료채취구를 통해 시간별로 채취하였으며, 채취한 시료중에 잔존하는 중금속의 농도를 측정하고 초기농도와의 차로부터 포말분리에 의한 중금속이온의 제거율을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 황화물 침전 응집

1) Na_2S 첨가량이 침전에 미치는 영향

중금속이온의 황화물 침전형성에 미치는 Na_2S 의 최적농도 및 그 변화를 조사하기 위하여 각각 $10\text{mg}/\text{l}$ 의 중금속이온을 함유한 공존시료에 대하여 Na_2S 의 당량비를 변화시켜가면서 황화물침전실험을 한 결과는 <Fig. 2> 와 같다. Na_2S 의 당량비 (= Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) 가 1이하일 때는 당량비가 증가함에 따라 Hg, Cu, Pb, Cd, Zn순으로 용액중에 잔류하는 중금속이온의 농도가 점차 감소함을 나타내고 있는데 이는 중금속 황화물침전의 용해도곱상수와 잘 일치하는 현상으로서 S^{2-} 의 농도가 낮을 경우 용해도가 낮은 중금속황화물이 우선적으로 침전함을 보여주고 있다.

또한 Na_2S 의 첨가량이 중금속이온의 농도에 대하여 1~1.5배당량일 경우에는 전중금속의 96% 이상을 황화물 침전으로서 제거할 수 있음을 보였으며, 2배당량 이상을 초과하면 제거율이 급격한 감소를 보이기 시작하여 10배당량에서는 중금속에 따라 3~22%까지 제거율이 감소함과 동시에 심한 황화수소의 악취까지 발생하였다. 이처럼 Na_2S 를 과 첨가할 경우 제거율이 낮은 것은 과 의 Na_2S 가 중금속 황화물의 미세침전을 콜로이드상으로 재분산시키는 것으로서 S^{2-} 의 과 흡착에 의한 황화물 침전입자가 강한 음이온으로 대전하여 정전기적인 반발로인하여 서로 결합하지 못하는 계면화학적 현상이 주원인이라 판단된다.

* 중금속 황화물의 용해도곱상수(K_{sp})

$$\text{CdS} : 1.20 \times 10^{-28} \quad \text{CuS} : 3.24 \times 10^{-26}$$

$$\text{HgS} : 4.0 \times 10^{-23} \quad \text{PbS} : 6.76 \times 10^{-29}$$

$$\text{ZnS} : 1.58 \times 10^{-24}$$

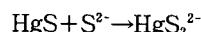
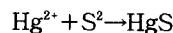
2) pH가 황화물침전 및 응집에 미치는 영향

중금속이온 각각에 대하여 Na_2S 1.1배당량을 첨가하고 pH를 변화시켜가면서 각 pH에 따른 황화물 침전반응을 실험한 결과 및 이 액에 CTAB일정량을 넣고 15분간 서서히 교반하여 중금속황화물침전의 응집반응을 실험한 결과는 <Fig. 3~7>과 같다. Cd^{2+} 의 경우 <Fig. 3>에서와 같이 pH4이상에서는 침전, 응집반응 모두 98%이상의 양호한 분리율을 보인반면 pH2의 산성에서는 50%이하로 급격히 감소하였는데 이는 산성이 강할수록 Na_2S 의 전리가 억제되어 S^{2-} 의 농도가 감소함으로서 비교적 용해도가 높은 CdS 의 침전입자를 형성하지 못하고 액중에 이온상태로 잔류하고 있어 그 결과 응집에도 영향을 미친것으로 사료된다.

Cu^{2+} 는 황화물 침전반응시 pH변화에 따라 큰 차이는 나타내지 않았으나 전반적으로 여과에 의한 분리율은 40% 이하였다. 이와같이 분류율이 낮은것은 쥐와 금이 보고한 바와 같이 용해도가 낮은 CuS 의 평균입자크기가 전 pH영역에서 1.5 μm 이하의 미세한 콜로이드입자로서 대부분의 황화물 침전이 본실험에서 사용한 membrane을 통과함으로써 나타난 결과라 판단된다. 또한 CTAB에 의한 CuS 의 응집반응은 산성이 강할수록 응집효과가 강화됨을 관찰할수가 있었으며, 반대로 pH 8이상의 알카리성 영역에서는 응집력이 최대로 90% 이상의 분리율을 보여 주었다.

Hg^{2+} <Fig. 5>의 경우 pH2의 강산성에서는 황화물 침전생성이 대단히 양호하였으나 pH가 증가할수록 급격히 침전에 의한 분리율이 감소하는 경향을 보였다.

이같은 현상은 생성된 HgS 의 침전입자가 NaOH 알리성에서 치오차이온(HgS^{2-})을 형성하여 재용해됨으로써 나타난 결과로 판단되며 S^{2-} 의 증가가 주원인이 볼 수 있다.



한편 CTAB에 의한 응집반응은 대단히 강하여 pH범위에서 96%이상의 분리율을 보였는데 이는 위에서 생성된 치오차이온이 음이온으로 대전하고 있어 게 CTAB와 결합하여 응집될 수 있음을 나타내고 있다. 한편 Pb^{2+} <Fig. 6>은 pH2~8의 영역에서 거의 00%의 분리율을 보였으며 알카리성으로 갈수록 약간소하는 경향을 나타냈다. 이것은 실험과정에서 육으로도 관찰할 수 있었듯이 산성에서는 PbS 의 입자

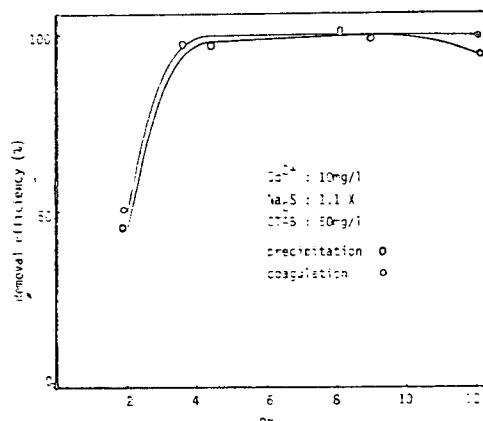


Fig. 3. Effect of pH on the precipitation and coagulation of CdS

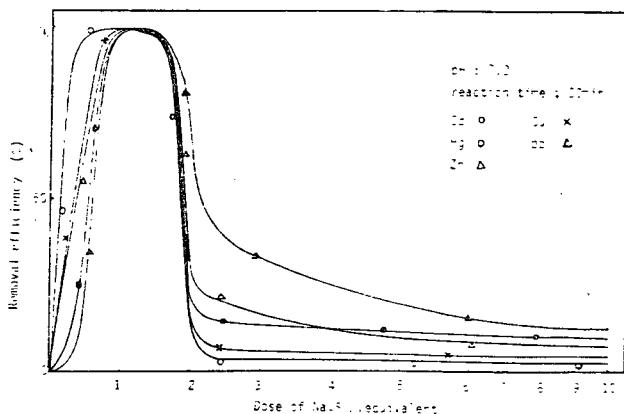


Fig. 2. Effect of Na_2S dose for precipitation

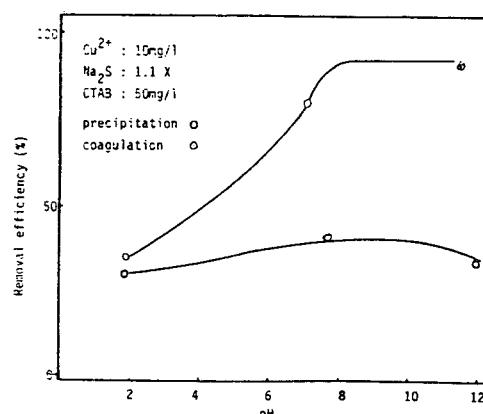


Fig. 4. Effect of pH on the precipitation and coagulation of Cu

대부분 큰 입자를 형성하고 있었으나 pH가 증가할 때 점차 미세한 콜로이드상으로 변화됨을 알 수 있다. 따라서 알카리성에서는 미세한 콜로이드상의 Pb 분산되어 이중 membrane pore size보다 더 적은 입자들이 막을 통과하여 여액중에 잔류하고 있는 것으로 사료된다. CTAB에 의한 PbS의 응집반응은 황 침전형성시와 거의 일치한 경향을 나타내고 있는데는 침전응집시와 동일한 현상일것으로 추측된다. Pb^{2+} <Fig. 7>의 경우 단독으로 존재할 때 pH2의에서는 전혀 황화침전물을 형성하지 않았으며, pH 8에서 최대 97%의 분리율을 보였다. 그러나 pH8이상에서는 pH가 증가할수록 ZnS가 다시 용해하는 경향 있어 pH12에서는 분리율이 22%밖에 되지 않았다. 같은 결과로 볼 때 ZnS는 pH변화에 따른 용해도 과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 한편 CTAB 치한 ZnS의 응집은 침전시와 마찬가지로 강산성에 일어나지 않았으며 pH6이상부터 응집이 활발히 진행되어 강alkali성에서는 99%이상의 분리가 가능했다. 이와같은 현상은 ZnS가 같은 입자들끼리도 응결하는 경향이 있어 미세한 콜로이드상태인 알kal성에서도 상업적으로 CTAB의 응집력을 강화시켜 결과라 볼 수 있다. 한편 이와는 별도로 중금속이온 균등으로 존재할 때와 공존할 때의 차이점을 알아 위하여 혼합시료를 가지고 동일한 방법으로 실험 그 결과를 <Fig. 8>과 <Fig. 9>에 표시하였다. 예시 중금속황화물의 침전생성반응은 단독시보다 비약호한 편으로 pH4부터 전중금속이 매우 높은

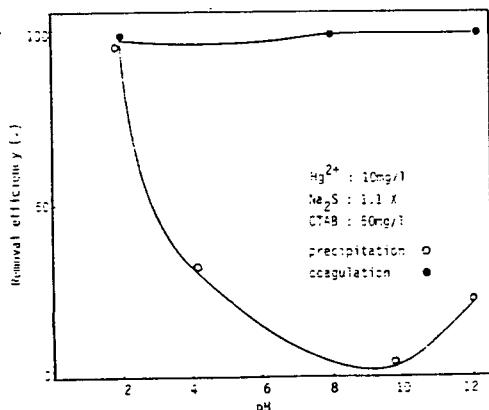


Fig. 5. Effect of pH on the precipitation and coagulation of HgS

분리율을 보였으며 pH8~10의 범위에서는 99%이상 membrane여과에 의한 침전물의 분리제거가 가능하였다. 단독으로 존재할 때 전 pH영역에서 여과만으로는 침전의분리가 어려웠던 CuS나 HgS도 이처럼 분리가 가능한것은 이들이 다른 중금속 황화물침전과 상호 결합하여 공침함으로서 나타난 결과로 추측된다. 또한 전체적으로 산성이 강할수록 침전의분리율이 낮은것은 단독시 CdS의 침전반응과 같이 용해증의 H^+ 농도가 상승함에 따라 Na_2S 의 해리가 억제당함으로서 S^{2-} 의 농도가 감소하여 황화물 침전의 생성이 어려운것에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 알카리성 영역에서의 낮은 분리율은 생성된 침전물이 안정화되지 못하고 곧 재분산되는 까닭에 일어난 결과라 볼 수 있다.

공존시 중금속황화물의 CTAB에 의한 응집은 침전

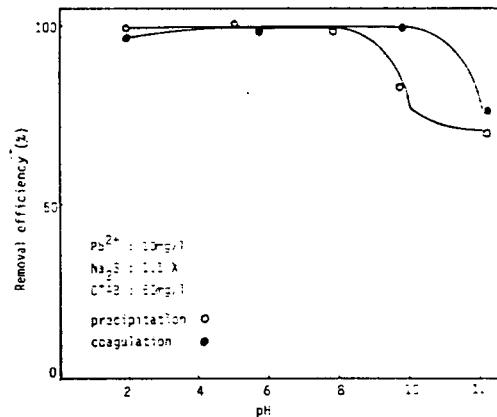


Fig. 6. Effect of pH on the precipitation and coagulation of PbS

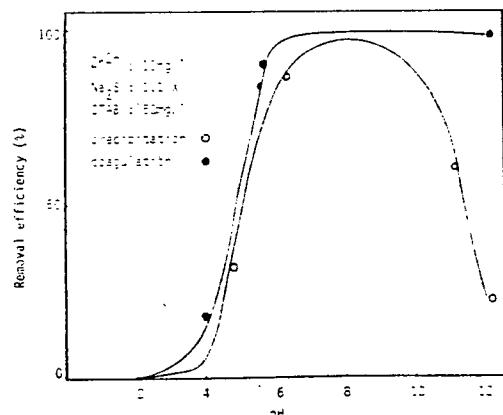


Fig. 7. Effect of pH on the precipitation and coagulation of ZnS

반응시와 비슷한 경향을 타나내고 있으며, 전반적으로 산성이나 알카리성에서는 침전반응시보다 분리율이 약간 증가하고 있음을 보여 주고 있다. 따라서 중금속이온들이 같이 공존할 경우 황화물 침전생성과 응집을 만족시킬 수 있는 pH 범위는 4~10사이임을 알 수 있는데 이중에서도 가장 분리율이 높은 것은 pH 8임을 알 수 있었다.

2. 포말분리

1) CdS의 분리

CdS의 CTAB를 이용한 포말분리시 pH 악화에 따른 분리속도 및 제거효율은 <Fig. 10>과 같이 초기부터 분리되기 시작하여 8분후 전 pH의 범위에서 분리가 거의 완료되었다. 분리율은 pH 4~10에서 가장 양호하였으며, 특히 pH 10에서는 분리 4분후 99%이상의 분리

가 가능하였다. 그러나 강산성이나 강알칼리성에서의 분리율은 약간 저조한 경향을 보였는데 이는 CdS뿐만 아니라 CuS, HgS, PbS도 같은 현상으로 산성에서는 S^{2-} 의 농도감소가 주원인이라 추측되며, 알칼리성에서는 재분산으로 인하여 기포에의 흡착량이 감소함으로서 기포와 함께 분리되지 못하고 액중에 전류하고 있는 것으로 판단된다.

2) CuS의 분리

CuS는 <Fig. 11>과 같이 전 pH 범위에서 분리속도가 비교적 느려 기포가 소감되기 직전에 분리평형에 도달하였다. 이와같은 현상은 침전 및 응집실험에서도 나타난 바와 같이 다른 중금속에 비하여 황화물의 침전입자가 미세하여 분리초기에는 CuS-CTAB계가 기포에 부착되지 못하다가 시간이 경과함에 따라 분리할

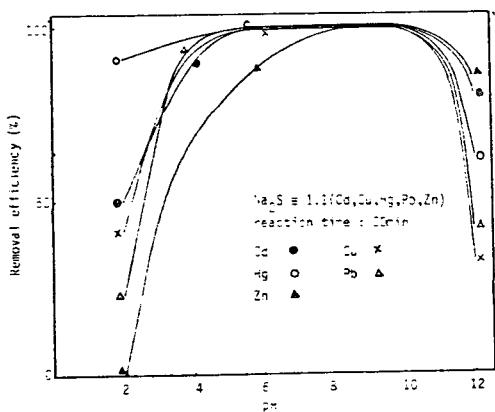


Fig. 8. Effect of pH for precipitation in coexistent state

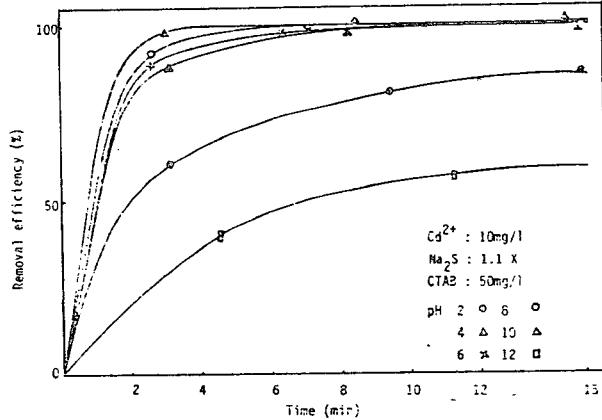


Fig. 10. Fraction rate of CdS at different pH

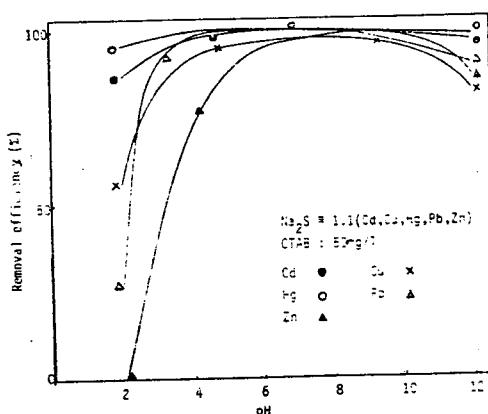


Fig. 9. Effect of pH for coagulation in coexistent state

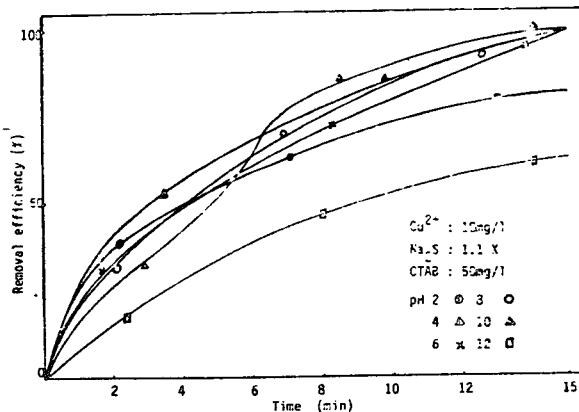


Fig. 11. Fractionation rate of CuS at different pH

럼 내부에서 점차 입자들의 응집이 활발하게 일어나면서 부착력이 증가되어 서서히 분리율이 증가하는것으로 사료된다. 또한 CuS의 분리속도는 pH가 증가할수록 초기에는 느리나 후기에는 훨씬 빨리 분리됨을 알 수 있었으며, pH4~10의 영역에서 CuS의 제거율은 9%이상이었다.

3) HgS의 분리

본 실험조사에서 HgS의 분리속도는 가장 빨리 <Fig. 12>와 같이 전 pH에서 2분후 분리가 거의 완료되었음을 알 수 있었으며, 분리칼럼에 남아 있는 잔류액도 무색투명한 상태였다. 한편 HgS의 경우 다른 중금속에 비하여 CTAB와의 응결력이 강하면서도 강산성이나 강알칼리성 영역에서 분리율이 다소 낮은 것은 申斐田 등이 보고한바와 같이 pH조절제로 침가되는 황산이나 수산화나트륨의 양이 증가함에 따라 액중에 SO_4^{2-} 나 OH^- 의 농도가 증가하여 CTAB의 기포력과 포밀안정도에 영향을 미쳐 HgS의 포집력이 저하된 원인으로 판단할 수도 있다. 그러나 pH4~10의 영역에서는 분리율이 대단히 양호하여 15분후 잔류액중의 Hg^{2+} 농도는 혼술만 나타내었다.

4) PbS의 분리

PbS의 포밀분리는 <Fig. 13>과 같이 초기에는 분리속도가 느리나 시간이 경과할수록 점차 빨라지는 경향을 보였다. 분리율은 pH6 부근에서 최대를 보였으며, 산성이 강해질수록 점차 감소하는 한편 알칼리도가 증가할 경우에는 급격히 감소하여 pH12에서는 분리율이 40% 정도에 머물었다. 따라서 PbS의 포밀분리는 다른

중금속들에 비하여 비교적 pH 범위가 좁다는것을 알 수 있었는데 그 최적 pH 범위는 4~8사이로 99% 이상의 분리가 가능하였다. 특히 알칼리성에서의 낮은 분리율은 침전 및 응집실험에서 나타난 바와같이 초기 침전생성과정에부터 분리가 거의 불가능함을 알 수 있다.

5) ZnS의 분리

CTAB에 의한 ZnS의 포밀분리는 pH가 증가할수록 분리속도가 빨라짐과 동시에 분리율도 급격히 증가하여 pH12에서 96.2%에 달하였다. 그러나 <Fig. 14>에 나타난 바와같이 pH4 이하의 산성에서는 분리가 거의 불가능함을 알 수 있는데, 이는 앞에서 설명한 바와같이 산성이 강할수록 H^+ 농도가 증가하여 Na_2S 의 해리가 억제되어 S^{2-} 의 농도가 감소함에 따라 Zn^{2+} 과 S^{2-} 와의 이온적이 비교적 그 값이 큰 ZnS의 용해도곱 상수에 미치지 못함으로서 ZnS의 침전생성이 불가한 것으로 볼 수 있다.

6) 공존시의 포밀분리

각 중금속이온이 같이 공존할 경우 분리상태를 비교조사하기 위하여 각각 10mg/l의 농도를 함유한 합성시료를 조제하고 단독시와 동일한방법으로 실험한 결과는 <Fig. 15~20>과 같다. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이 공존할경우, CdS는 전 pH범위에서 93% 이상의 분리율을 보였고, CuS는 91%이상, HgS는 95%이상의 분리율을 보였으며, PbS는 pH4~12의 범위에서 98%이상, ZnS는 pH6~10의 범위에서 97%이상의 분리율을 각각 나타내고 있다. 각 중금속의 분리속도는 단독시와는 대조적으로 단독시 빠른 분리속도를 보여주었던 C

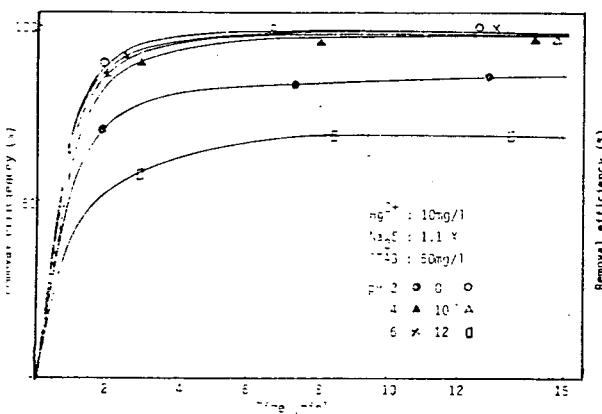


Fig. 12. Fractionation rate of HgS at different pH

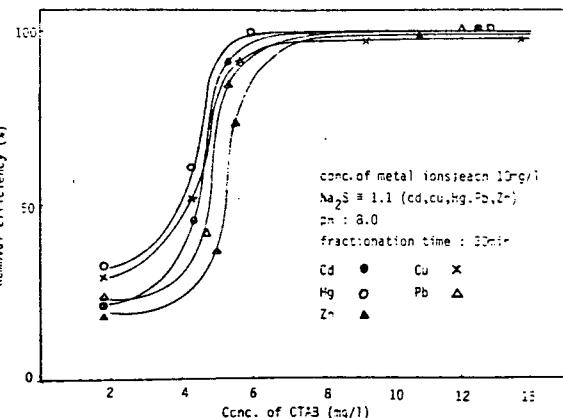


Fig. 21. Effect of CTAB concentration on the removal efficiency

dS나 HgS는 다소 느려진 한편, 가장 느렸던 CuS나 ZnS의 경우 약간 빨라진 경향을 보이고 있어 이들 중 금속이온들이 공존시 상호 보완적인 관계를 유지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 단독시 강산성 또는 강알칼리성에서 대부분의 중금속이온이 낮은 분리율을 나타낸데 비하여 공존시에는 전 pH 범위에서 비교적 고른 분포를 보임으로서 잘 입증될 수 있다. 특히 ZnS의 경우, 단독시 pH 6~8에서 42~64%의 분리율을 나타낸데 반하여 공존시에는 같은 pH 영역에서 97% 이상의 높은 분리율을 보이고 있는 것은 ZnS가 다른 중금속의 영향을 받아 비교적 용해도가 낮은 HgS나 CuS 등과 함께 공침되어 CTAB에 쉽게 흡착될 수 있다는 데 기인한 것으로 사료된다. 따라서 전체적으로 볼 때 단독시 분리가 어려웠던 ZnS, 또 공존할 경우에는 pH 6~10의 범위에서 빠른 시간내에 97% 이상 동시분리가 가능함을 알 수 있다.

7) CTAB농도가 분리효율에 미치는 영향

중금속 황화물의 포말분리시 침전의 포집제경기포제로서 첨가하는 CTAB의 농도가 분리효율에 미치는 영향은 <Fig. 21>과 같다. CTAB의 농도가 30mg/l 이하일 경우, 전체 중금속의 제거율이 급격히 하강함을 알 수 있는데 이는 CTAB의 절대량 부족으로 황화물 침전의 포집력 및 기포력의 저하가 그 원인으로 볼 수 있으며, 40mg/l에서부터는 분리평형에 도달하여 그 이상 증가해도 분리율의 증감에는 영향을 미치지 않았다. 다만 CTAB의 농도가 증가할수록 기포력이 왕성하여 기포의 소멸시간이 길어져 월류되는 유출량이 증가함으로서 분리후의 사후관리에 문제가 따를 것으로 추측된다. 따라서 본 실험조작하에서의 CTAB 최적농도는 40~50mg/l로 사료된다.

IV. 결 론

처리중 잔류하고 있는 중금속이온의 포말분리 가능성 을 조사하기 위하여 카드뮴, 구리, 수은, 납 및 아연을 대상으로 Na₂S에 의한 황화물침전생성반응 및 CTAB에 의한 중금속황화물의 포말분리 실험을 하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 중금속 황화물을 침전시키기 위한 Na₂S의 최적

농도는 중금속이온농도의 1.0~1.5배당량이었으며, 조제첨가시는 재용해되었고, 최적 pH 범위는 공존시 pH 6~10이었다

2. CTAB에 의한 중금속황화물의 응집력은 pH 8부근에서 최대를 보였으며, 포말분리시의 최적농도는 40~50mg/l였다.

3. 포말분리속도는 HgS가 가장 빨라 pH 3~10의 넓은 범위에서 5분후 분리평형에 도달하였으며, 다음은 CdS, PbS, ZnS, CuS 순이었다.

4. 포말분리에 의한 제거율은 단독으로 존재할 경우 Cd²⁺, Cu²⁺ 및 Hg²⁺는 pH 3~10에서 99% 이상, Pb²⁺는 pH 3~8에서 99% 이상을 나타냈으며, Zn²⁺은 알칼리성으로 갈수록 증가하여 pH 12에서 최대 96.5%를 보였다.

5. 공존시에는 전반적으로 제거율이 약간 감소하는 경향을 보였으나 Zn²⁺은 예외로 pH 6 이상부터 97% 이상의 제거가 가능하였다. 따라서 공존시 전중금속이 pH 6~10의 영역에서 97% 이상 동시분리가 가능함을 알 수 있었으며, 분리에 미치는 시간은 약 8분이었다.*

(이자료는 한양대 환경과학연구소에서 발행한 「환경과학논문집」제11권에서 발췌. 게재한 것입니다.)