

거품부상법을 이용한 코발트이온제거(I): 침전부상법

정인하[†] · 박희성 · 문제선 · 임성팔 · 배기광

한국원자력연구소

(1998년 6월 23일 접수, 1998년 10월 12일 채택)

Removal of Cobalt ion by Foam Flotation(I): Precipitate Flotation

In Ha Jung[†], Hee Seoung Park, Je Sun Moon, Sung Paal Yim, and Ki Kwang Bae

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

(Received June 23, 1998; accepted October 12, 1998)

요약: 모의폐액으로 제조한 50 ppm의 코발트이온을 sodium lauryl sulfate의 계면활성제를 사용하여 침전부상법으로 제거하였다. 침전부상으로 코발트 이온을 제거하기 전에 35% H₂O₂를 모의폐액에 첨가하여 폐액의 전처리 과정을 도입하였다. 그 결과 최적 pH 및 처리후 잔존용액의 pH가 낮아졌고, 넓은 범위의 pH에서 높은 제거율을 나타내었다. 초기 코발트 이온농도, pH, 계면활성제 농도, 제거시간, 공급기체 유속, 외부이온 농도 등을 변수로 하여 실험한 결과, 초기 코발트 이온농도 50 ppm, pH 9.5, 공급기체 유속 70 mL/min, 제거시간 30분 등의 조건에서 99.8%의 제거율을 나타내었다. 침전물과 계면활성제의 흡착은 zeta potential 뿐만 아니라 침전물의 용해도 및 pH에 따라 변화하는 화학종과의 친화력과의 관계가 되는 것으로 추측되었다. 외부이온으로서 NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺를 첨가하여 그 영향을 관찰하였으며, SO₄²⁻가 0.1 M 함유된 cobalt 용액을 침전부상법으로 처리한 결과 zeta potential의 감소 및 침전방해 등의 이유로 제거효율은 90%를 나타내었다.

Abstract: Simulated liquid waste containing 50 ppm cobalt ion was treated by precipitate flotation using the surfactant of sodium lauryl sulfate. The effects of initial cobalt ion concentration, pH, surfactant concentration, removal time, gas flow rate and foreign ions were estimated on removal efficiency. 35% H₂O₂ was added for pre-treatment stage before precipitate flotation. As the result of pre-treatment, optimum removal pH and the pH of treated water being discharged were lowered and optimum removal pH range was broadened. For the result of this experiment, 99.8% removal efficiency was obtained at the condition of 50ppm of initial cobalt ion concentration, pH 9.5, 70 mL/min of gas flow rate, and 30 min of removal time. Attraction between precipitate and surfactant was supposed to be influenced by solubility and chemical affinity among species in solution as well as zeta potential. The influence of foreign ions such as, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺ on the removal efficiency was also observed. Removal efficiency by precipitate flotation containing 0.1 M of SO₄²⁻ ion decreased to 90% due to the decrease of zeta potential and interruption of precipitation.

Key words: Liquid Waste Treatment, Foam Flotation, Precipitate Flotation, Cobalt Ion, Sodium Lauryl Sulfate

1. 서 론

본 연구를 통하여 현재 원자력발전소나 연구소 등에서 자연증발, 강제증발 또는 회석방류 등의 방법으로 처리하고 있는 방사능 농도가 매우 낮고 세제와 같은 계면활성제를 포함하고 있는 극저준위 방사성 액체폐기물을 보다 효율적으로 처리하기 위한 방법을 찾고자 하였다. 방사능 농도가 매우 낮으며 계면활성제가 함유된 폐액을 증발농축하여 처리한다면 효율적인 면에서나 경제적인 면에서 적합하지 않으리라 생각되며, 경제성과 관련되는 감용비를 높이기 위하여는 원하는 물질 혹은 핵종만을 선택적으로 제거할 필요가 있다. 본 연구에서는 중저준위 방사성폐액 중에 함유되어 있는 코발트 이온을 제거할 목적으로 침전부상법을 이용하였다.

거품부상법의 한 종류인 침전부상법(precipitate flotation)은 제거하고자 하는 화학종을 용액내에 침전시킨 후 이 침전물을 거품에 흡착시켜 제거하는 분리방법이다. 대개의 경우 금속원소들은 낮은 pH에서 양이온의 형태로 존재하며, 등전점(isoelectric point, IEP)

부근에서 수산화물(hydroxide)의 형태로 침전하게 된다. Co(OH)₂의 수용액 중에서의 등전점은 pH 11.2로 알려져 있다[1]. 즉, pH 11.2 부근에서 Co(OH)₂ 입자의 표면포텐셜은 영이 되어 침전된다. 이때 생성되는 침전입자의 용해도는 2×10^{-16} 으로서 매우 높다[2,3]. 현재까지 Gau[2,4-8] 등이 50~100 ppm의 수용액중의 코발트이온을 침전부상법으로 pH 11 부근에서 95~99%를 제거하였다. 그러나, 산업적 응용측면에서, 처리된 폐수의 pH는 중성에 가까울수록 바람직하고, 최적조건에 쉽게 접근할 수 있는 pH 범위이어야 하나, 지금까지 실험된 결과는 대부분 높은 pH에서 제거가 이루어졌으며, 또 제거되는 pH 범위가 너무 좁아 이 범위를 벗어날 경우 제거효율이 급격히 감소하는 현상을 보였다.

본 실험에서는 보통의 조건에서 Co(OH)₂의 형태로 존재하는 코발트 수산화물을 H₂O₂로 산화시킨 후 같은 방법으로 처리하여 보았다. 그 결과, pH 8~11의 범위 내에서 97.2~99.8%의 제거효율을 나타내었다. 또한, 폐액 중에 코발트이온 이외에 NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺ 등의 음이온 및 양이온이 존재하는 경우 제거효율에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: nibjung@nanum.kaeri.re.kr)

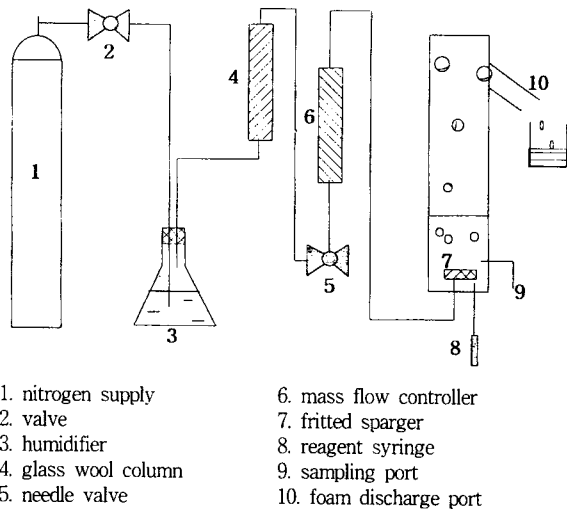


Figure 1. Experimental apparatus.

2. 실험 방법

2.1. 시 약

코발트 모의폐액의 제조를 위하여 95% $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 탈염한 증류수에 용해시켜 사용하였다. collector는 시약급의 음이온 계면활성제 sodium lauryl sulfate (99%)를 사용하였다. 코발트의 산화처리를 위하여 35%의 H_2O_2 사용하였다. 외부이온의 영향을 관찰하기 위하여 양이온의 경우 99.5% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 99.5% NaCl 을, 음이온의 경우 99% Na_2SO_4 와 99% NaNO_3 를 증류수에 용해시켜 사용하였다.

2.2. 실험장치

Figure 1은 본 실험에 사용한 장치의 개략도이다. 거품칼럼은 PYREX glass로 내경 47 mm, 높이 100 cm로 제작하였다. 거품은 질소가스를 소결한 유리스파저 (Buchner funnels, porosity F, 4~5.5 μm)를 통하여 생성시켰다. 질소가스는 증발현상을 방지하기 위하여 물로 포화시킨 다음, 동반된 입자나 액체를 제거하기 위하여 유리섬유층을 통과시켰다. 균일한 유속으로 기체를 공급하기 위하여 PI 조절기가 부착된 mass flow controller (Brooks Model 5850E)를 사용하였으며, 일정 시간이 경과한 후 용액 속에 잔존하는 코발트이온의 농도를 측정하기 위하여 별도의 시료채취구로부터 샘플을 채취하여 atomic analyzer (PERKIN ELMER 1100B)를 사용하여 부상 후 용액 내에 남아 있는 코발트이온의 잔존 농도를 측정하였다. Zeta potential의 측정은 DELSA 440 zeta potential meter (COULTER)를 이용하였다.

2.3. 실험방법

25~100 ppm 농도의 코발트 모의폐액은 1000 ppm의 모액을 사용하여 제조하였다. H_2O_2 로서 산화시키는 경우 알칼리성에서 반응이 잘 일어나므로 H_2O_2 를 가하기 전에 모의폐액의 pH를 먼저 알칼리성 (pH 9.5)으로 한 다음 H_2O_2 를 첨가하였다. H_2O_2 는 약산성이므로 첨가한 후에는 용액의 pH가 다소 낮아지는 것을 관찰할 수 있었는데 충분한 시간동안 교반한 후 다시 원하는 pH로 안정될 때까지 서서히 NaOH 를 가하여 원하는 pH로 조절하였다. 부상 실험은 먼저 칼럼 내부에 정해진 유속으로 질소를 공급한 다음 준비된 모의폐액 200 mL를 회분식으로 칼럼 상부로 주입하였다. 폐

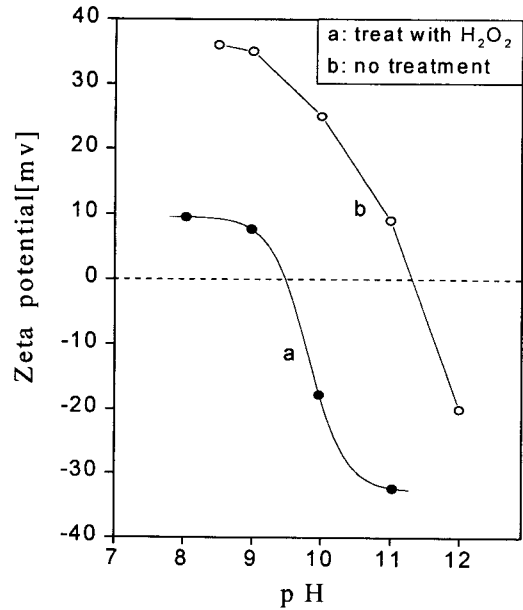


Figure 2. Zeta potential of cobalt hydroxides, concentration of Co(II): 50 ppm.

액이 칼럼 내부에서 균일해지도록 약 5분 정도 기포로서 교반시킨 후 계면활성제는 주사기로 칼럼 하부에서 주입하였다. 계면활성제를 주입한 후부터 매 5분 간격으로 약 5 mL의 샘플을 채취하였다. 코발트용액의 pH에 따른 침전효과를 관찰하기 위하여 0.22 μm cellulose filter로서 침전물을 분리하여 잔존용액 중의 코발트 이온 농도를 측정하였다. 채취된 샘플중에 있는 코발트 침전물을 이온상태로 만들어 주기 위하여 1 N HCl을 가하고 24시간 방치시킨 후 AA로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Zeta potential의 측정

일반적으로 수용액 내에 존재하는 코발트 수산화물의 형태는 Co(OH)_2 가 지배적이다[1]. Figure 2는 50 ppm의 코발트 수용액 및 이를 H_2O_2 로 처리한 모의폐액의 pH에 따라 생성되는 침전물 표면의 zeta potential을 측정된 결과이다. H_2O_2 로 처리하지 않은 경우의 등전점은 Parks[1] 등이 실험한 결과와 같이 pH 11.2 (Figure 2(b)), H_2O_2 로 처리한 수용액은 pH 9.7 (Figure 2(a)) 정도에서 등전점을 각각 나타내었다. Co(OH)_3 형태의 코발트 수산화물의 등전점은 pH 7.9이다[1]. 이 값을 H_2O_2 로 처리한 수용액에서 측정된 등전점과 비교해 볼 때, H_2O_2 로 처리한 수용액에는 Co(OH)_2 형태의 수산화물과 더불어 Co(OH)_3 형태의 수산화물도 상당량 존재하고 있는 것으로 추측되었다. Co(OH)_3 의 용해도 특성은 알려진 바 없으나, 같은 cobaltic hydroxide 화합물끼리 dimerization뿐만 아니라 polymerization의 특성이 있는 것으로 알려져 있다[9].

3.2. pH의 영향

Figure 3에서 황축은 코발트이온이 함유된 모의폐액의 pH를 나타내었으며, 종축은 코발트 이온 제거 후 폐액 속에 남아있는 코발트 이온의 양을 나타내었다. 실험조건으로서 초기 코발트 이온농도 50 ppm, 칼럼 내에서의 부상시간 30분, 칼럼 하부로 유리스파저를 통하여 공급하는 질소가스의 유속 70 mL/min, 계면활성제는 100 ppm을 사용하였다. 그림에서 두 개의 실선 (b, d)은 코발트이온이

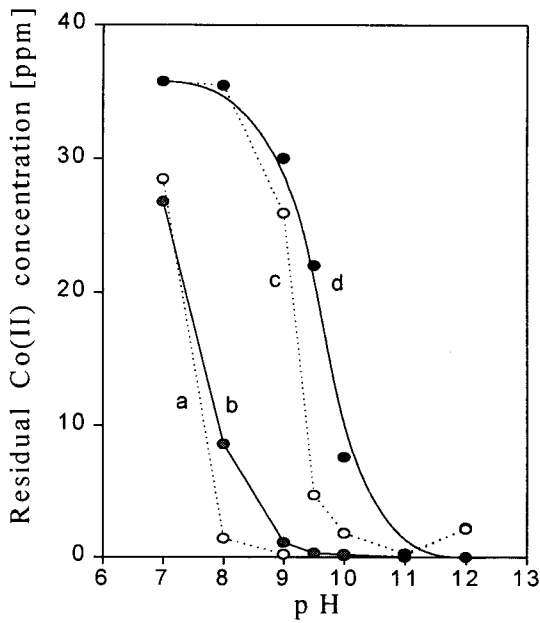


Figure 3. Effect of pH on cobalt hydroxide removal by the precipitate flotation. Initial concentration of Co(II): 50 ppm, flotation time: 30 min, gas flow rate: 70 mL/min, and NLS :100 ppm. a : treat with H₂O₂ and flotation, b : treat with H₂O₂ and filtration, c : no treatment and flotation, d : no treatment and filtration.

함유된 모의폐액의 pH만을 조절한 후 0.22 μ m cellulose filter를 사용하여 pH에 따라 침전된 코발트이온을 여과시켜 침전효과를 관찰한 것이다. 맨 우측 검은 점으로 연결된 실선(d)은 Co(II)의 형태로 제조한 모의폐액을 침전시킨 후 여과한 결과이며, 좌측의 검은 점으로 연결된 실선(b)은 Co(II)의 형태로 제조한 모의폐액을 H₂O₂로 처리한 후 각각의 pH에서 여과한 결과이다. 여과의 경우 최적조건까지는 잔존 코발트 농도가 급격하게 감소하였으나 최적조건 이후는 일정하였다. 같은 그림에서 두 개의 점선 (a, c)은 계면활성제를 사용하여 거품으로 부상시킨 결과로서, 우측의 흰 점으로 연결된 점선(c)은 Co(II)의 형태로, 좌측의 흰 점으로 연결된 점선(a)은 H₂O₂로 처리한 후 거품부상한 결과이다. H₂O₂로 처리한 경우 넓은 범위의 pH에서 코발트이온의 제거가 가능하였다. pH에 따른 제거율 비교실험에서 H₂O₂로 처리한 경우 pH 9.5에서 99.8% 이상 (잔존 코발트 이온농도 0.1 ppm 이하)이었으며, H₂O₂로 처리하지 않은 경우는 pH 11 부근에서 99.5% (잔존 코발트 이온농도 0.25 ppm 이하)를 각각 나타내었다. 이 결과는 같은 종류의 계면활성제로 Co(II) 침전부상 실험을 한 Gau[2]와 근접한 결과를 나타내었다. 이 결과를 Figure 2의 zeta potential 측정치와 비교해 볼 때 침전물에 계면활성제의 흡착은 침전물 표면의 zeta potential 크기 뿐만 아니라, pH에 따라 생성될 수 있는 화학종의 용해도 및 화학적 친화력과도 관계가 있다는 것을 알 수 있었다. 코발트 모의 폐액을 H₂O₂로 처리하였을 때 낮은 pH 및 넓은 범위의 pH에서 제거가 가능하였으므로 이후의 모든 실험은 H₂O₂로 처리한 조건에서 실험하였다.

3.3. 초기 계면활성제 농도의 영향

Figure 4에 pH 9.5에서의 계면활성제의 농도 영향을 나타내었다. 등전점 이하의 pH에서 침전물의 표면은 적당한 크기의 양전하를 띠고 있어서, 음이온 계면활성제가 이 표면에 단층흡착을 하게 되고 이때 침전물 전체의 표면성질은 흡착된 계면활성제 꼬리부분의

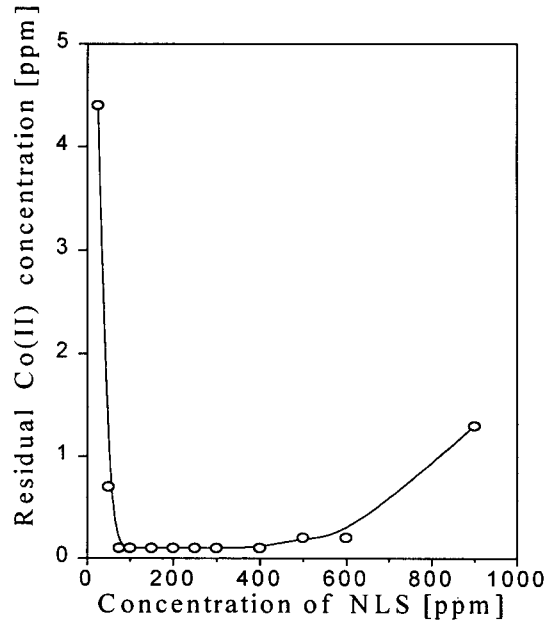


Figure 4. Effect of NLS concentration on cobalt hydroxide removal by the precipitate flotation at pH 9.5. Initial concentration of Co(II): 50 ppm, flotation time: 30 min, gas flow rate: 70 mL/min.

특성으로 인하여 소수성을 띠게 되어 칼럼을 부상하는 기포에 쉽게 흡착할 수 있는 상태가 된다. 그래서 계면활성제를 사용하여 부상 실험을 할 때 안정한 거품을 형성할 수 있는 범위 내에서 최소한의 계면활성제 양을 사용하여야 한다. 계면활성제 농도 100 ppm 미만에서는 50 ppm의 코발트를 제거하기에 부족한 양으로 관찰되었다. 즉, 100 ppm 미만에서는 안정한 거품을 형성하지 못하여 칼럼을 부상하던 침전물이 다시 용액 중으로 재 분산되는 현상이 일어났다. 그러나 500 ppm 이상의 계면활성제에서는 제거율이 오히려 감소되는 현상을 보였다. 그 이유는 과잉의 계면활성제가 수용액 내에서 micelle을 형성하여 침전물의 흡착율이 감소된 것으로 생각되며, 또한 500 ppm 이상의 계면활성제 사용시에도 칼럼을 부상하던 침전물의 재분산 현상을 관찰할 수 있었는데 이는 과잉의 계면활성제가 거품 계면의 점도를 낮추는 역할을 한 것으로 추측되었다.

3.4. 제거시간의 영향

Figure 5에 초기 코발트농도 50 ppm, 기체유속 70 mL/min에서 침전물의 부상시간에 따른 제거율을 잔존 코발트 이온농도로 나타내었다. 실험결과, 30분 이후에서 정상상태를 나타내었으며, 이때의 제거효율은 99.8% 이상이었다.

3.5. 기체 유속의 영향

Figure 6에 칼럼 하부로 공급하는 기체 유속의 영향을 나타내었다. 기체 유속 100 mL/min 이상에서는 작은 기포와 큰 기포간의 기포의 합착현상(coalescence)을 관찰할 수 있었으며, 이 이하의 기체 유속에서는 30분만에 잔존 코발트 이온농도가 0.1 ppm 이하까지 낮아졌다. 높은 기체유속에서의 기포합착 현상은 낮은 기체 유속 하에서는 유리스파지의 미세기공을 통과하지 못했던 기체들이 높은 유속에서는 통과할 수 있게 됨에 따라 생성되는 기포의 크기가 불균일해져서 일어나는 현상인 것으로 판단된다. 기체 유속 100 mL/min 이상에서는 기포의 합착현상으로 인한 침전물의 재분

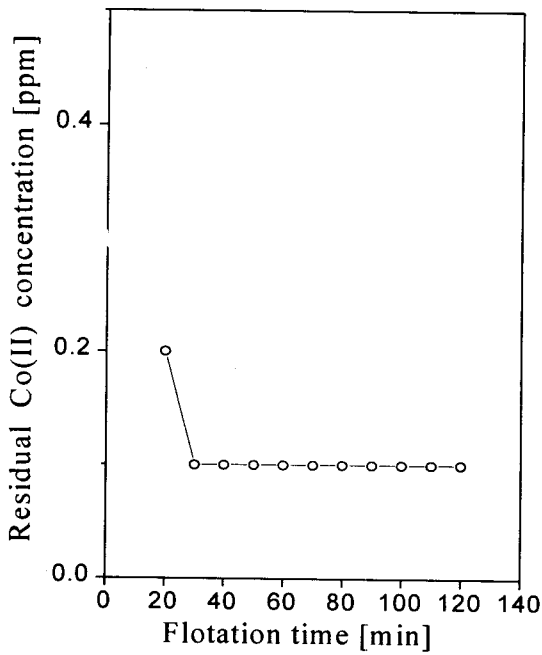


Figure 5. Effect of flotation time on cobalt hydroxide removal by the precipitate flotation at pH 9.5. Initial concentration of Co(II): 50 ppm, flotation time: 30 min, gas flow rate: 70 mL/min, NLS: 100 ppm.

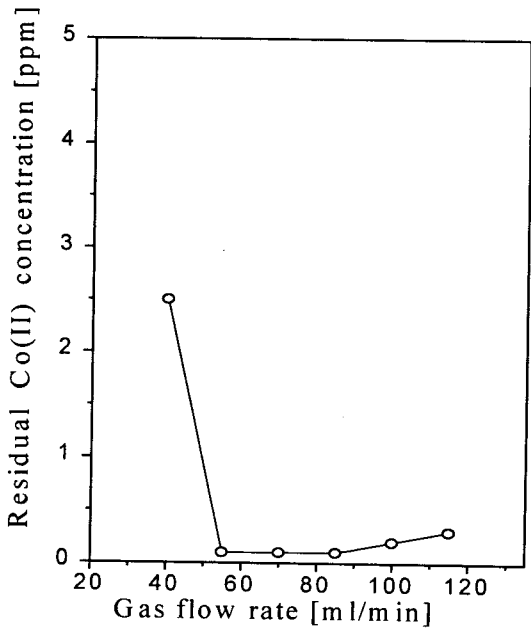


Figure 6. Effect of gas flow rate on cobalt hydroxide removal by the precipitate flotation at pH 9.5. Initial concentration of Co(II): 50 ppm, flotation time: 30 min, NLS: 100 ppm.

산 현상뿐만 아니라 액체가 동반상승하여 유출물의 농도를 감소시켰다.

3.6. 외부이온의 영향

용액 내부에 존재하는 외부이온(foreign ion)은 경우에 따라 침전물 표면에 흡착하여 계면활성제 ionic head간 반발력을 감소시키

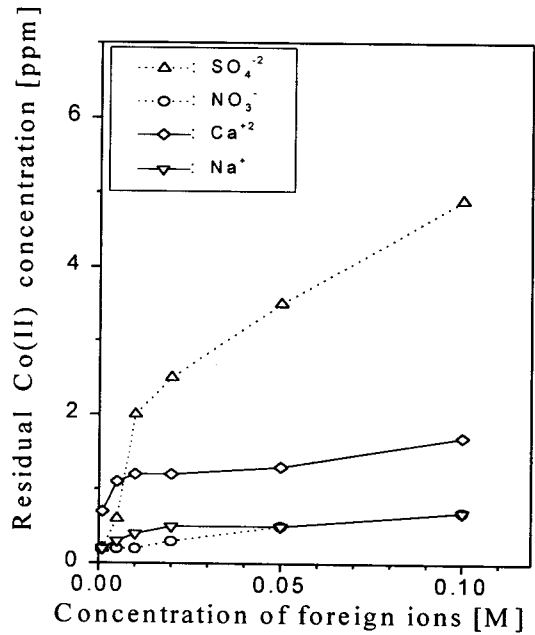


Figure 7. Effect of foreign ions on cobalt hydroxide removal by the precipitate flotation at pH 9.5. Initial concentration of Co(II): 50 ppm, flotation time: 30 min, gas flow rate: 70 mL/min, NLS: 100 ppm.

기 때문에 표면흡착 효과가 증가하는 경우도 있어 의도적으로 미량의 전해물질을 가하여 제거효율을 높인 경우도 있다[10,11]. Figure 7은 침전부상법에 의한 코발트이온 제거시 수용액 중에 존재하는 외부이온의 영향을 보이고 있다. NO₃⁻와 SO₄²⁻의 음이온은 소듐(NaNO₃, Na₂SO₄) 형태로 Na⁺와 Ca²⁺의 양이온은 chloride 형태(NaCl, CaCl₂)로 각각 도입하였다. 음이온의 경우 그림에서 관찰할 수 있듯이 sulfate 음이온이 nitrate 음이온보다 코발트 침전물의 제거율을 크게 감소시켰다. 음이온에 의한 코발트 제거율의 감소 현상은 등전점 이하의 pH에서 양의 하전을 띤 코발트 수산화물 표면에 이들 음이온이 흡착하여 침전물의 zeta potential 감소 및 표면의 화학적 특성을 변화시켜 계면활성제와의 친화력을 약화시키기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 현상은 일가인 NO₃⁻ 이온보다 이가인 SO₄²⁻ 이온의 영향이 더욱 심하였으며, 농도가 높을수록 제거효율을 감소시켰다. 또, 외부 양이온의 경우, 음이온을 도입하였을 경우와 같이 제거효율의 감소현상을 나타내었는데, 그 이유는 계면활성제의 농도 100 ppm 조건에서 코발트 수산화물과 Na⁺나 Ca²⁺의 양이온들이 음전하를 띤 계면활성제에 대하여 경쟁적으로 흡착하려고 함으로써 상대적으로 코발트 침전물과의 흡착율이 낮아지기 때문이며, 이러한 경향은 일가의 외부이온보다 이가의 외부이온이, 또 외부이온의 농도가 높을수록 제거효율을 더욱 감소시켰다.

3.7. 초기 코발트이온 농도의 영향

초기 금속이온의 농도도 제거효율에 영향을 미친다. 침전부상법의 경우 초기 금속이온의 농도가 낮을수록 제거효율이 증가하지만, 너무 낮은 경우 침전이 잘 일어나지 않거나 침전물의 크기가 작아져 계면활성제의 소요량이 증가하게 된다[12]. Figure 8은 계면활성제 농도 100 ppm에서 초기 코발트이온 농도를 25, 50, 75, 100 ppm으로 변화시켜가며 실험한 결과이다. 그림에서 관찰할 수 있듯이 계면활성제 농도 100 ppm에서 코발트이온 농도 75 ppm까지는 99.8% 이상 제거가 가능하였다.

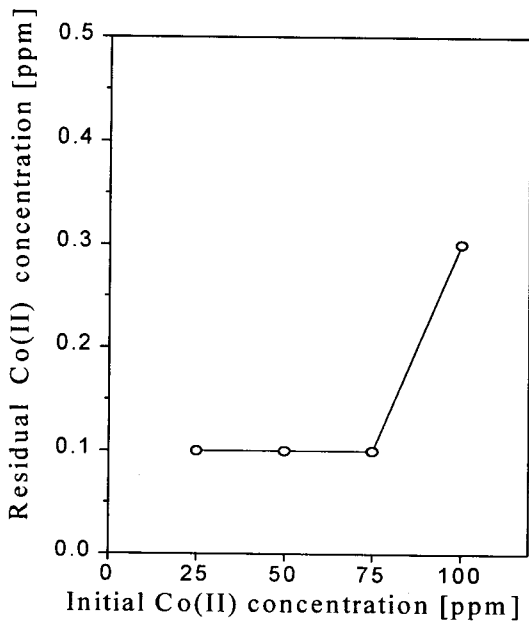


Figure 8. Effect of cobalt concentration on cobalt hydroxide removal by the precipitate flotation at pH 9.5. Initial concentration of Co(II): 50 ppm, flotation time: 30 min, gas flow rate: 70 mL/min.

4. 결 론

지금까지 연구된 실험결과는 대부분 처리후 폐액의 pH가 높고, 조업 pH 범위가 좁아서 (pH 10.5~11) 산업적으로 이용하는 데는 애로가 있을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 Co(OH)₂의 수용액을 거품으로서 부상시키기 전에 H₂O₂로서 전처리함으로써 이러한 문제점을 개선하였다. 즉, H₂O₂ 전처리는 침전 또는 응집효과를 증대시켜 처리수의 pH를 감소시키는 결과로 작용하였으며, 조업 pH 범위가 넓어졌고 (pH 7~12) 제거효율도 향상되었다. 50 ppm의 코

발트이온을 수용액 중에서 H₂O₂로 전처리하여 침전부상법으로 제거한 결과 pH 9.5에서 99.8% 이상의 제거효율을 보였다. 외부이온으로서 NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺를 첨가하여 그 영향을 관찰한 결과, 일가 이온보다 이가 이온이 제거율에 큰 영향을 미쳤다. SO₄²⁻가 0.1M 함유된 코발트 용액을 침전부상법으로 처리한 결과 제거율은 90% 정도로 저조하였다.

이상의 실험결과를 종합해 볼 때 침전부상법은 방사능 농도가 매우 낮은 세탁폐액이나 사워폐액 등과 같은 극저준위 방사성폐액을 처리하는 방법의 한 가지가 될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. A. Parks, *Chem. Rev.*, **65**, 177(1965).
2. C. B. Gau. and S. D. Huang, *界面科學*, 第7卷第2期, 中華民國, 2(1973).
3. R. B. Grieves, and D. Bhattacharyya, *Sep. Sci. Technol.*, **4**, 301(1972).
4. S. D. Huang, J. J. Tzuoo, J. J. Gau, H. S. Hsieh, and C. F. Fann, *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 1061(1984-85).
5. C. B. Joseph, J. M. Brown, A. K. Nain, Murnallah, and D. J. Wilson, *Sep. Sci. Technol.*, **14**, 777(1979).
6. M. Shakir, and M. Aziz, *Chemica Scripta*, **11**, 164(1977).
7. A. K. Naim, Murnallah and D. J. Wilson, *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 1753(1980).
8. S. D. Haung, M. K. Haung, J. Y. Gua, T. P. Wu and J. Y. Haung, *Sep. Sci. Technol.*, **23**(4&5), 489(1988).
9. C. F. Bases, and R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Robert E. Krieger Publishing Company, 203(1986).
10. J. M. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley Sons, New York, 28(1978).
11. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", John Wiley Sons, New York, 217(1982).
12. R. P. Robertson, D. J. Wilson and C. S. Wilson, *Sep. Sci. Technol.*, **11**, 569(1976).