

# 안트라퀴논계 염료에서 철 교착반응에 의한 구리의 제거 특성

천재기, 이석희, 주창식

부경대학교 공과대학 화학공학부

(2002년 1월 26일 접수, 2002년 2월 16일 최종본 접수)

## Removal Characteristics of Copper from Anthraquinone Dyes by Iron Cementation

*Jae-Kee Cheon, Seok-Hee Lee, Chang-Sik Ju*

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Pukyong National University

(Received 26 January 2002, in final form 16 February 2002)

### Abstract

The removal of chelated copper from anthraquinone dyes by cementation on powdered iron was studied. The removal of chelated copper was found to be a function of solution pH, amount of NTA and iron, and reaction temperature. In the presence of NTA, reaction rate of cementation was found to be strongly dependent on reaction temperature, solution pH, amount of NTA and amount of iron powder. These experimental results can be explained successfully by the distribution of complexed copper iron in solutions.

### 1. 서 론

수질계 환경문제에서 중금속의 존재는 그들의 독성과 환경계내의 축적 때문에 그 중요성이 증가되고 있는 상황에 있다. 킬레이트제는 용액내에서 이들 중금속들과 결합능력이 크며 폭넓은 pH 범위내에서 금속이온들과 반응하여 물에 대한 용해성이 큰 착화합물을 형성하기 때문에 산업계에서 편리하게 사용되고 있다. 즉 킬레이트제는 환경내 중금속의

전달과 처리에서 편리한 처리공정 때문에 중요한 역할을 하는 것이다.<sup>1,2)</sup> 이러한 목적으로 사용되는 킬레이트제는 금속 이온과의 결합 능력이 우수하며 또한 사용되는 pH 범위가 넓은 aminopolycarboxylic acid가 가장 많이 사용되고 있다. 이에 속하는 킬레이트제로서는 ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) 및 nitrilotriacetic acid (NTA) 등이 있다.<sup>3)</sup>

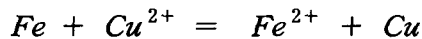
킬레이트제에 의해 킬레이트화된 중금속을 제거하는 교착공정은 다른 처리법에 비하여 상대적인 장치의 간단함, 조작의 용이성, 낮은 에너지 소비성 및 가치성 있는 금속의 회수 가능성 때문에 편리하고 유효한 중금속 처리 대체공정으로 이용되고 있다.<sup>4)</sup>

안트라퀴논계 염료는 잉크 원료나 천, 가죽 등의 염색에 쓰이는 중요한 청색염료이다. 안트라퀴논계 염료는 그 제조공정에서 구리 화합물 (CuCl, 분말상 고체)을 중합촉매로 사용하게 되는데 이 구리 화합물은 중합후 수용성 CuCl<sub>2</sub>와 Cu(OH)<sub>x</sub>로 되어 폐수로 제거되지만 생산된 염료 제품중에 상당량이 잔류되어 인쇄공장에서 중금속 오염문제와 인간 생활에서의 환경적 문제들을 야기 시키게 된다.

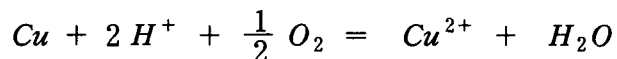
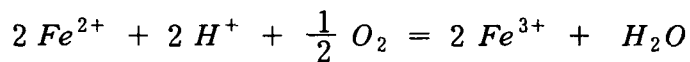
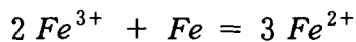
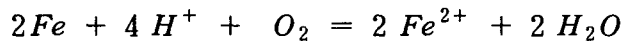
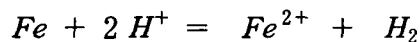
본 연구는 안트라퀴논계 염료에 잔류되어 있는 구리 화합물을 NTA로 킬레이트화시켜 철 교착반응에 의하여 제거할 때 반응온도, pH, 분말상 철의 투입량, 킬레이트제의 사용량 등 공정파라미터들이 교착반응속도에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 이 론

철 교착반응(鐵 膠着反應)에 의한 구리이온의 제거반응은 다음의 주된 산화환원반응으로 이루어진다.



수용액에서 철에 의한 구리의 교착반응에서는 다음과 같은 산화환원 부반응이 일어나는 것으로 보고되어 있다.<sup>5-7)</sup>



그러나 Stumm과 Morgan은 용존산소가 없는 수용액에서는 Fe<sup>2+</sup> 이온이 안정되며 지배적으로 존재한다고 보고<sup>8)</sup>하였다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험 장치

본 실험에서 사용한 반응장치는 교반기가 부착된 2 L 용량의 pyrex glass 5-necks flask를 사용하였다. 반응중 용액의 pH 변화는 Titroprocessor (M 686-Titroprocessor, Metrohm, Swiss)를 이용하여 자동측정 하였으며, pH를 일정하게 유지하기 위하여 산 및 알칼리 용액은 Dosimat (M 665-Dosimat, Metrohm, Swiss)를 이용하여 정량 주입하였다. 반응계의 온도는 수조내에 반응기를 설치하여  $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차한계 내에서 일정하게 유지하였다.

#### 3-2. 실험 방법

용존산소에 의한 부반응을 방지하기 위하여 물은 초순수를 사용하였으며, 반응계와 공기와의 접촉을 차단하기 위하여 질소 퍼지 조건하에서 철 교착반응을 수행하였다. 반응중 구리이온 농도변화는 소량의 용액을 취하여  $0.45 \mu\text{m}$  glass filter로 여과한 후 그 여액을 Atomic absorption spectroscopy (Varian Spectra Co., Model AA-20)로 정량하였다. 사용한 철은 순도 98.5%,  $150 \mu\text{m}$ 의 철 분말(Höganös, Co., Sweden)을, 킬레이트제 NTA는 Trisodium nitrilotriacetate monohydrate (BASF Co., CAS No. 18662-53-8)를 사용하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 반응온도의 영향

철 교착반응에서 반응계의 온도변화가 교착반응속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 반응초기 구리이온의 농도가  $100 \text{ mg/L}$ 인 용액에 구리이온의 몰수와 동일한 NTA  $433 \text{ mg/L}$ 을 투입하고 철 분말을  $2\text{g}$  가하여 교착반응을 진행시켰다. pH 2에서 반응계의 온도를  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  및  $55^\circ\text{C}$ 로 변화시킨 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응계의 온도는 반응속도에 큰 영향을 미치며, 반응계의 온도가 높아지면 교착반응속도가 빨라져 평형에 도달하는 시간이 감소되고 있다. 반응온도가  $55^\circ\text{C}$ 인 경우 반응시간 15분 경과에 구리이온의 농도가  $20 \text{ mg/L}$  이하로 감소되어 평형에 도달하고 있다. 또한 반응온도 상승에 따르는 반응속도의 증가도 크게 나타남을 알 수 있다.

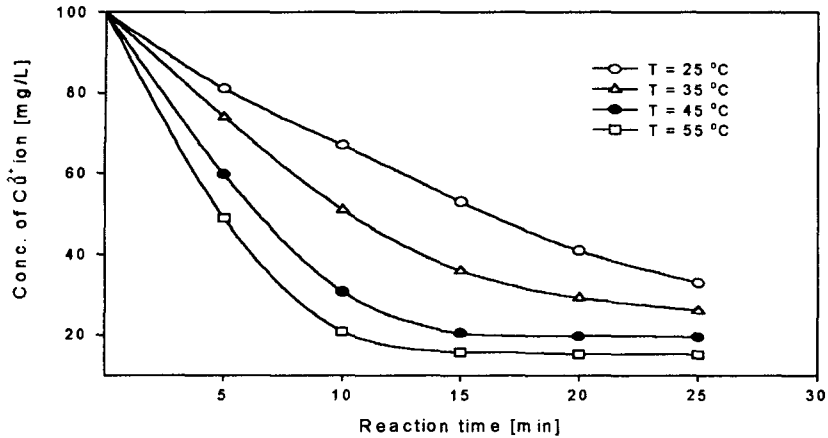


Fig. 1. Effect of reaction temperatures on the cementation of copper ion on iron powder in the presence of NTA.

#### 4-2. pH의 영향

철 교착반응에서 반응계의 액성이 구리이온의 제거속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 반응초기 구리이온농도가 100 mg/L 용액에 NTA를 등몰수인 433 mg/L 및 2배 몰수인 866 mg/L을 가하고 pH를 변화시키며 반응시킨 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 투입한 철분의 양은 각각 1g이며, 반응온도는 구리이온의 감소추이가 측정하기 쉬운 25°C의 낮은 온도를 선택하였다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 보이는 것처럼 반응계의 액성이 강산성 영역에서 반응속도가 크게 나타나고 있으며 중성과 알칼리성 영역이 되면 반응성이 급격하게 떨어지고 있다. 이것은 중성 또는 알칼리성에서는 구리이온이 copper hydroxyl complex가 되어 킬레이트화 구리를 생성하는 것을 방해하기 때문인 것으로 사료된다.<sup>9)</sup>

#### 4-3. 철 투입량의 영향

교착반응은 본질적으로 고체-액체 반응으로 고려될 수 있다. 철 입자 표면에 응집되는 환원된 금속은 교착반응이 진행되는 동안 철 입자 표면에 퇴적하게 된다. 교착반응은 이와 같이 소모되는 금속분말의 표면에서 일어나므로 투입되는 금속의 양은 교착반응속도에 영향을 주게 된다.

철의 투입량이 교착반응속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 철 분말의 투입량을 1.0g, 1.5g, 2g 및 2.5g으로 변화시킨 실험결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 철 분말의 투입량이 증가하면 교착반응속도가 증가하며, 따라서 평형에 빨리 도달하고

있음을 보인다. 이것은 철 분말의 투입량을 증가시키면 교착반응에 의하여 구리이온이 철 표면에 퇴적될 때 그 활성자리가 증가되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

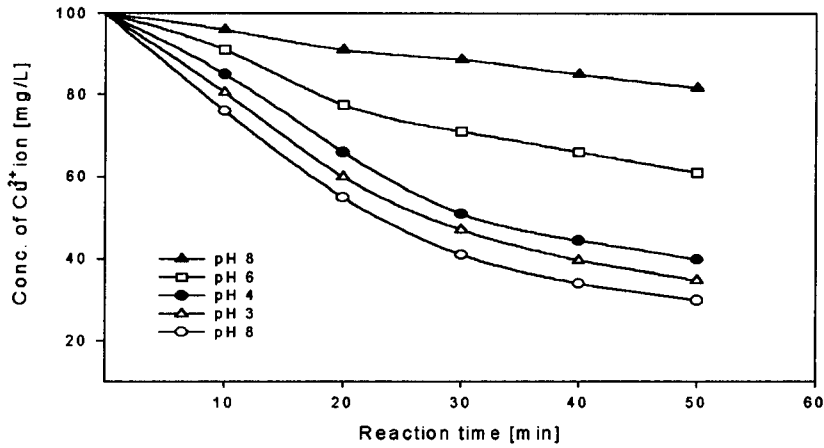


Fig. 2. Effect of solution pH on the cementation of copper ion on iron powder in the presence of 433 mg/L of NTA.

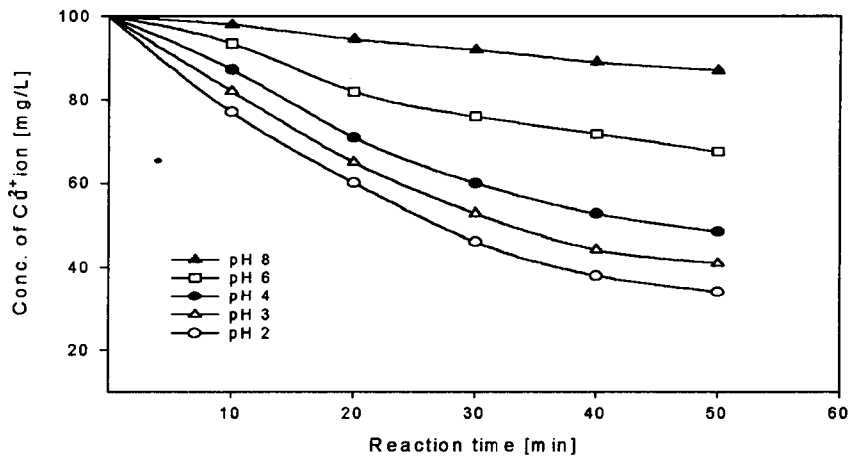


Fig. 3. Effect of solution pH on the cementation of copper ion on iron powder in the presence of 866 mg/L of NTA.

#### 4-4. 킬레이트제 사용량의 영향

본 실험에서 킬레이트제로 사용한 NTA의 농도가 교착반응속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 pH와 철 분말 투입량의 영향을 실험한 데이터를 이용하여 NTA 농도변화를 파라미터로 하여 플롯 하였다.

Fig. 6은 반응초기 구리이온농도 100 mg/L 용액에 철 분말을 1g 가하고 NTA 농도가 433 mg/L 및 866 mg/L일 때 반응속도를 나타낸 것이다 그림에서 같은 용액의 pH에서는 NTA농도가 등몰수인 433 mg/L일 때 보다 2배 몰수인 866 mg/L일 때 반응속도가 오히려 감소하는 것으로 나타나고 있다. Fig. 7은 pH 2에서 철 분말을 1.5g 및 2.5g 가하였을 때의 반응속도를 나타낸 것이다. 이 경우에도 킬레이트제를 당량이상 사용하였을 때는 반응속도가 감소되고 있다. 이것은 킬레이트제를 킬레이트화에 필요한 당량보다 과량 사용하게 되면 여분의 킬레이트제가 반응용액의 물성을 변화시켜  $Cu^{2+}$  이온의 물질전달속도를 방해하는 현상에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 킬레이트제는 경제적 손실과 불필요한 2차적인 환경오염을 방지하기 위해서 화학적 당량 사용이 바람직하다.

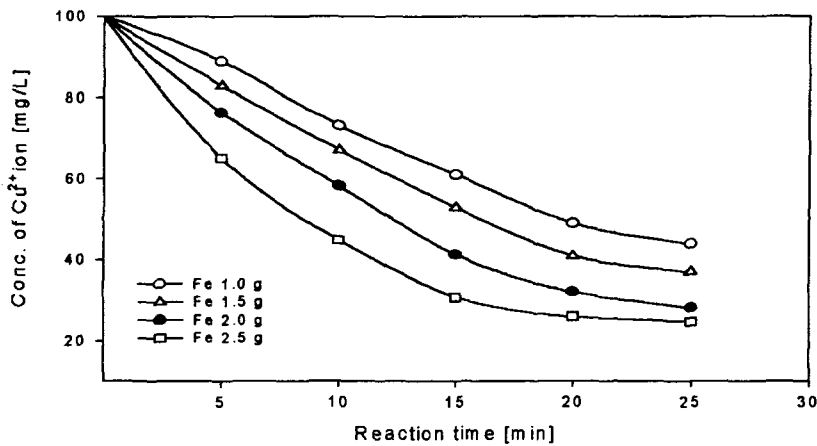


Fig. 4. Effect of amount of iron powder on the cementation of copper ion in the presence of 433 mg/L of NTA at pH 2.

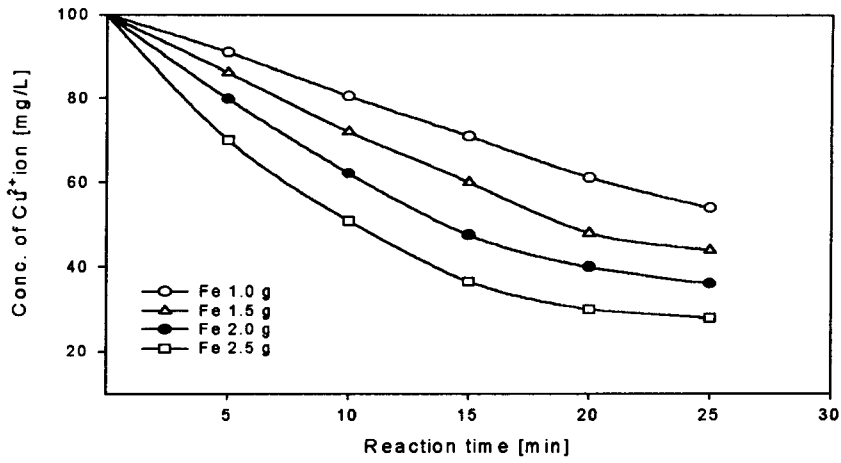


Fig. 5. Effect of amount of iron powder on the cementation of copper ion in the presence of 866 mg/L of NTA at pH 2.

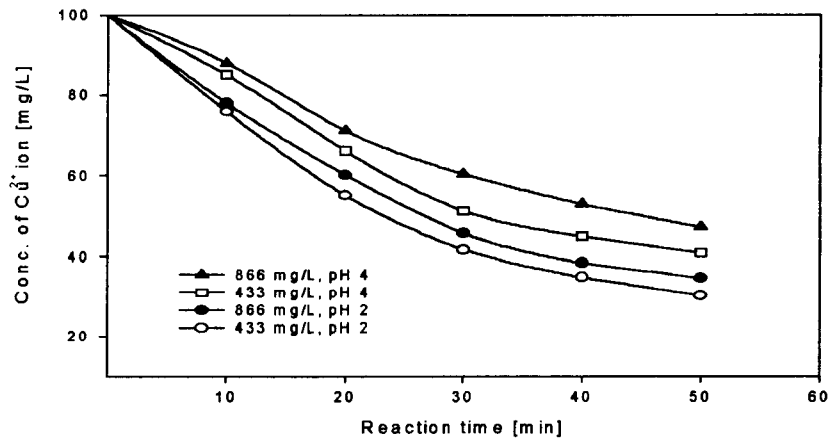


Fig. 6. Effect of concentration of NTA on the cementation of copper ion (Fe powder 1g).

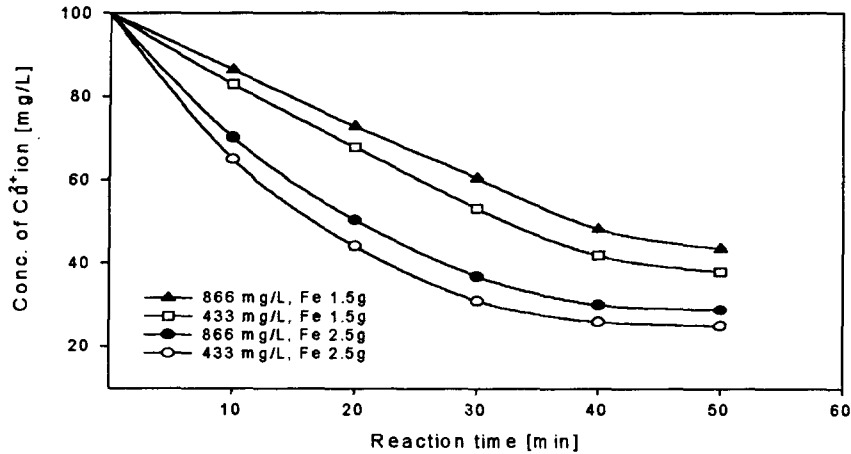


Fig. 7. Effect of concentration of NTA on the cementation of copper ion at pH 2.

## 5. 결 론

NTA에 의해 킬레이트화된 구리를 철 교착반응에 의하여 제거할 때 교착반응속도에 미치는 공정변수들의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) NTA에 의하여 킬레이트화된 구리를 철 교착반응에 의하여 제거할 때 교착반응속도에 미치는 반응온도의 영향은 반응온도가 높아지면 교착반응속도가 빨라져 평형에 빨리 도달되었으며 반응온도차에 따른 반응속도의 차도 크게 나타났다.

2) 반응계의 액성이 강산성 영역에서 교착반응속도가 크게 나타났으며 반응계의 액성이 중성과 알칼리성으로 이동되면 교착반응속도는 급격하게 감소되었다. 이것은 중성 또는 알칼리성 용액에서는 copper hydroxyl complex가 생성되어 구리이온이 킬레이트화되는 것을 방해하기 때문이다.

3) 철 교착반응에서 철 분말의 투입량이 증가하면 교착반응속도도 증가되었다. 이것은 구리가 퇴적될 수 있는 금속의 표면활성자리가 증가되기 때문이다.

4) 같은 반응조건에서 당량 이상의 킬레이트제를 사용하면 교착반응속도는 감소되었다. 이것은 여분의 킬레이트제가 반응계의 물성을 변화시켜 금속이온의 물질전달속도를 오히려 감소시키는 현상으로 생각된다.



## 참고문헌

- (1) Nilson, R., "Removal of Metals by Chemical Treatment of Municipal Wastewaters" , Water Res., 5. 51 (1971).
- (2) Ku, Y. and Peters, R. W., "The Effect of Weak Chelating Agents on the Removal of Heavy Metals by Precipitation Processes" , Environ. Prog., 5(3), 147 (1986).
- (3) Karra, S. B., Haas, C. N. and Tare, V., "Kinetic Limitations on the Selective Precipitation Treatment of Electronics Waste" , Water Air Soil Pollut., 24, 253 (1985).
- (4) Young Ku and Chi-Hwa Chen, "Removal of Chelated Copper from Wastewater by Iron Cementation" , Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1111 (1992).
- (5) Nadkarin, R. M. and Wadsworth, M. E., "A Kinetic Study of Copper Cementation Precipitation of Iron", Trans. Metall Soci., 239, 1066 (1967).
- (6) Mackinnon, D. J. and Ingraham, T. R., "Copper Cementation on Aluminum Canning Sheet", Can Metall Q., 10(3), 197 (1971).
- (7) Agrawal, R. D., "Cementation-A Critical Review", J. Mines Met. Fuels, 36(3), 138 (1988).
- (8) Young Ku and Chi-Hwa Chen, "Kinetic Study of Copper Deposition on Iron by Cementation Reaction", Separa. Sci. and Tech., 27(10), 1259 (1992).
- (9) Agelidis, T., Fytianos, K. and Vasilikiotis, G., "Lead Removal from Wastewater by Cementation Utilising a Fixed Bed of Iron Sphere", Environ. Pollut., 50, 243 (1998).