

기능화된 실리카 비드를 이용한 수용액상의 중금속 이온의 제거공정에 대한 모사 연구

우윤환, 주창업*

한성대학교 기계시스템공학과
136-792 서울시 성북구 삼선동 3가 389

(2011년 6월 13일 접수; 2011년 6월 20일 수정본 접수; 2011년 6월 21일 채택)

A Simulation Study on the Removal Process of the Heavy Metal Ion in Aqueous Solution by the Functionalized Silica Beads

Yoonhwan Woo and Changupp Choo*

Department of Mechanical Systems Engineering, Hansung University, 389 Samsun-dong, 3-ga, Sungbuk-gu, Seoul 136-792, Korea

(Received for review June 13, 2011; Revision received June 20, 2011; Accepted June 21, 2011)

요 약

본 연구에서는 수용액상의 금속이온을 기능화된 구형의 실리카 담체를 이용하여 제거하는 공정에 대하여 유한 차분법을 이용하여 모사하였다. 평형 모델과 비평형 모델을 수립하여 무차원 변수와 각종 변수에 대한 영향을 살펴보았으며 평형 모델과 비평형 모델의 결과를 비교하였다. 평형모델의 경우 Freundlich 등온식을 사용하였으며 비평형 모델의 경우 1차 반응속도를 가정하였다. 평형모델과 비평형 모델의 경우 변수값에 따라 비슷한 경향을 나타내었으며 금속이온 제거공정의 효율을 예측할 수 있었다. 문헌에 제시된 실험값을 활용하여 평형 모델의 예측 결과를 비교한 결과 부합되는 결과를 나타내었다.

주제어 : 평형 모델, 비평형 모델, 중금속 제거

Abstract : The removal process of heavy metal ion in aqueous solution by the functionalized silica bead was simulated using the finite difference method. Equilibrium model and non-equilibrium model were proposed and the effects of dimensionless groups and various parameters were investigated. Freundlich isotherm was used in equilibrium model and 1st order adsorption rate expression was assumed in non-equilibrium model. The comparison results by the predictions of equilibrium and non-equilibrium models showed good agreement. The predictions of equilibrium model were compared with experimental results reported in literature and showed the marginal agreement.

Keywords : Equilibrium model, Non-equilibrium model, Heavy metal removal

1. 서 론

수용액상에 용해되어 있는 중금속은 그 독성이 제거되지 않기 때문에 많은 환경오염을 일으키며 이를 방지하기 위한 다양한 방법들이 개발되고 있다. 또한 수용액상에 있는 회귀 금속의 경우에는 자원 재활용 측면에서 여러 가지 방법들이 제시되고 있다. 화학반응에 의한 석출, 용매추출, 전기영동, 이온교환 등의 여러 방법을 이용하여 수용액상의 금속을 회수하는 방법에 대한 많은 연구[1-3]가 이루어지고 있으며 한편으로는 산업에 적용되어 금속회수가 수행되고 있다. 수용액중의 금속이온은 일반적으로 수화한 이온으로서 존재하고 있지만, 수용액에 용해한 금속염의 종류, 공존하는 전해질의

종류 및 조성에 의한 착이온 혹은 중성으로 존재할 수 있다. 그러나 어느 것의 화학종도 물 분자가 배위한 친수성이 큰 화학종이고 그대로의 형태로는 극성이 작은 유기용매 중에는 용해하지 않는다. 따라서 수용액의 금속이온, 혹은 착이온의 전하를 중화하고 또 금속의 배위수를 만족하고 유기 상으로 용해성이 큰 착화합물을 생성할 필요가 있다. 이 같은 역할을 수행하는 추출 유기화합물이 필요하다. 추출 유기화합물은 금속이온에 배위한 전하를 중화하는 능력이 있는 관능기와 용해성을 작게 하기 위해 소수기를 갖출 필요가 있다. 이 관능기 성질에 의해 산성 추출화합물, 염기성 추출화합물, 중성 추출화합물로 크게 구별된다. 산성 추출화합물은 산으로의 성질을 나타내고 수소이온을 해리하는 능력을 갖는 관능기를 갖는다. 따라서 수소이온과 금속이온과의 양이온 교환체로서 작용한다. 염기성 추출화합물은 긴 사슬의 알킬아민과 같이

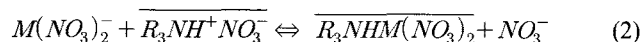
* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cuchoo@hansung.ac.kr

널리 이용된 공업적 화합물이다. 아민에 의한 금속이온의 추출에 대해서는 킬레이트계 추출화합물과 다르게 암모늄 이온과 금속의 착 음이온이 중성 이온쌍을 생성해서 금속을 유기상으로 추출한다.

산을 이용한 추출은



염기를 이용한 추출은



이러한 방법을 이용한 방법이 금속의 제거에 널리 이용되고 있으나 이 방법은 여러 금속이 혼재되어 있는 경우에 선택도가 떨어지는 관계로 금속 회수이용에는 제한이 되고 있다. 또한 선택도를 높이기 위해서는 다양한 공정의 전처리 과정을 필요로 한다.

이러한 단점을 극복하고 선택도를 높이기 위하여 화학적으로 변형된 실리카 비드를 이용하는 방안에 대한 연구가 이루어지고 있다. 금속 흡착성능은 실리카 비드의 표면을 실란화하여 상업화된 킬레이트 화합물을 고정하여 얻어지고 있는데 [4-6] 본 연구에서는 기능화된 세라믹 물질을 이용하여 금속을 회수 또는 제거하는 방법에 대한 공정에 대한 모사를 통하여 금속제거 공정의 효율성을 예측하고 실제 공정에서의 적용 가능성을 제시하고자 한다.

2. 이론

2.1. 수용액상의 금속이온의 흡착 제거 공정

기능화된 실리카 비드를 이용한 중금속의 제거 과정을 Figure 1에 나타내었다. 킬레이트 화합물은 구형의 실리카 비드의 표면에 분포하고 있으며, 실리카 비드 외부의 수용액상에 존재하는 금속이온은 물질전달에 의해 실리카 비드의 표면으로 이동한다. 표면으로 전달된 금속이온은 비드의 세공을 통하여 실리카 비드의 내부로 확산되고 세공 표면에 분포한 킬레이트 화합물과 반응하여 금속 킬레이트 화합물을 형성하여 세공표면에 포집된다. 전반적인 금속 포집 속도는 다음과 같은 단계에 의해 결정된다.

첫 번째는 금속이온의 bulk 용액으로부터 실리카 비드 표면으로의 물질전달, 두 번째는 비드 세공을 통한 금속이온의 확산, 세 번째는 금속이온과 킬레이트 화합물의 반응을 통하여 실리카 비드 표면에 흡착되는 과정이다. 상기 세 번째 단계를 해석하는데 있어서 비 평형 모델과 평형모델로 나눌 수 있다[7,8]. 비 평형 모델에서는 금속 킬레이트 화합물을 형성하는 흡착과 금속킬레이트 화합물이 해리되어 탈착이 일어나는 속도를 고려하여 전반적인 반응 속도를 구하는 것이다. 이와 반대로 평형모델에서는 세공 내 수용액의 금속이온의 농도와 세공표면에 킬레이트 화합물을 형성해 고정된 금속킬레이트 화합물의 평형을 가정하여 전반적인 속도를 구하여

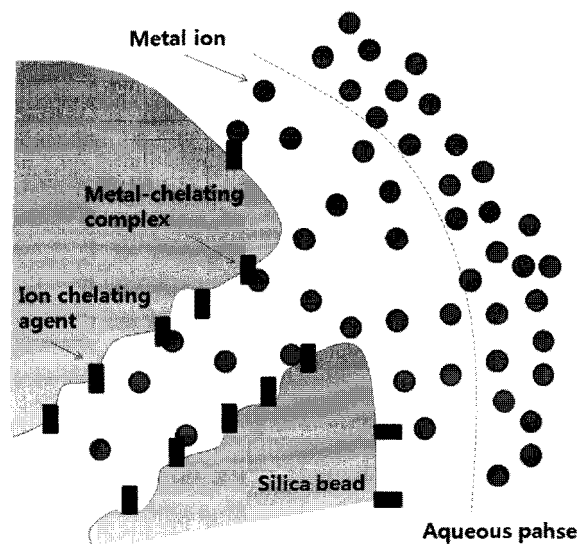


Figure 1. A schematic diagram of the metal ion removal using modified silica bead.

시간에 따른 수용액상의 금속이온의 농도변화를 예측하는 것이다.

2.2. 지배 방정식

기능화된 실리카 비드를 충전탑에 충전 하고 금속이온을 포함한 수용액을 순환 시키는 반회분식 공정의 경우는 회분식공정의 경우와 지배 방정식은 동일하게 고려할 수 있으므로 다음과 같은 과정을 고려한다. bulk 수용액중의 금속이온의 농도는 bulk 상과 실리카 비드의 표면에서의 농도에 비례하며 실리카 비드의 표면에 도달한 금속이온은 실리카 비드의 세공을 통하여 비드의 내부로 확산되며 실리카 내부의 기능화된 표면에 포집된다. 이러한 과정을 식으로 나타내면

$$-\frac{\partial C_b}{\partial t} = \frac{M_p}{V} \frac{3k_f}{R\rho_p} (C_b - C_R) \quad (3)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_r}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_r}{\partial t} = D_M \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial C_r}{\partial r}) \quad (4)$$

여기서 C_b : the concentration of metal ion at the bulk phase

C_R : the concentration of metal ion at the surface of the bead

R : the radius of the bead

p : bead density

M_p : total mass of the beads

V : total volume

k_f : the external mass transfer coefficient

D_M : the diffusivity

p : the porosity

C_r : the concentration of the metal ion within the bead

q_r : the concentration of chelating agent-metal complex

경계조건은

$$\frac{\partial C_r}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (5-1)$$

$$k_f(C_b - C_R) = D_M \frac{\partial C_r}{\partial r} \quad \text{at } r = R \quad (5-2)$$

2.3. 무차원화

상기 식 (3)과 (4)를 무차원화 하기 위하여 다음과 같은 무차원 변수를 도입한다.

$$X = \frac{r}{R} \quad Y = \frac{C_r}{C_0} \quad Y_b = \frac{C_b}{C_0} \quad \eta = \frac{tD_M}{R^2} \quad (6)$$

최종적인 무차원화된 지배방정식은

$$-\frac{\partial Y_b}{\partial \eta} = N_1 N_2 (Y_b - Y_R) \quad (7)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \eta} = \frac{1}{[\epsilon_p + \rho_p \frac{\partial q_r}{\partial C_r}]} \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial X} (X^2 \frac{\partial Y}{\partial X}) \quad (8)$$

경계조건은

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = 0 \quad \text{at } X = 0 \quad (9-1)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = N_1 (Y_b - Y_R) \quad \text{at } X = 1 \quad (9-2)$$

여기서 무차원 파라미터 N_1 과 N_2 는 각각 다음과 같다.

$$N_1 = \frac{k_f R}{D_M} \quad (10-1)$$

$$N_2 = \frac{3M_p}{V\rho_p} \quad (10-2)$$

2.4. 유한차분법의 적용

실리카 비드의 반경을 M 등분하면 M+1개의 node가 발생하며 유한차분법을 사용하여 식 (6)의 j-번째의 node에서의 값을 전개해보면

$$\frac{\partial Y^j}{\partial \eta} = \frac{1}{f(Y^j)} \left[\frac{Y^{j+1} - 2Y^j + Y^{j-1}}{(\Delta x)^2} + \frac{2}{X_j} \frac{Y^{j+1} - Y^{j-1}}{2\Delta x} \right] \quad (11)$$

(j = 1, ---, M+1)

여기서 $f(Y) = [\epsilon_p + \rho_p \frac{\partial q_r}{\partial C_r}]$ 이다.

M 등분에 의한 node는 j = 1에서 j = M+1까지($X_1 = 0, X_{M+1} = 1$)이며 Y^0 와 Y^{M+2} 는 존재하지 않는 node로 다음과 같이 경계조건으로부터 구할 수 있다.

첫 번째 경계조건 식 (9-1)로부터 중심차분을 이용하여 Y^0 의 표현식을 구할 수 있으며 결과적으로 첫 번째 (j = 1) node에서의 식은

$$\frac{\partial Y^1}{\partial \eta} = \frac{1}{f(Y^1)} \left[\frac{2(Y^2 - 2Y^1)}{(\Delta x)^2} \right] \quad (12-1)$$

두 번째 경계조건 식 (9-2)로부터 Y^{M+2} 의 표현식을 구할 수 있으며 결과적으로 마지막(j = M+1) node에서 차분식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial Y^{M+1}}{\partial \eta} = \frac{1}{f(Y^{M+1})} \left[\frac{2(Y^M - Y^{M+1}) + 2\Delta x N_1 (Y_b - Y^{M+1})}{(\Delta x)^2} + \frac{2}{X_{M+1}} N_1 (Y_b - Y^{M+1}) \right] \quad (12-2)$$

j = 2부터 j = M까지는 식 (11)을 이용한다. 추가로 식 (7)의 bulk 상의 농도 Y_b 를 Y^{M+2} 로 다시 표시하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{\partial Y_b}{\partial \eta} = \frac{\partial Y^{M+2}}{\partial \eta} = -N_1 N_2 (Y^{M+2} - Y^{M+1}) \quad (13)$$

결과적으로 M+2개의 방정식과 M+2개의 미지수로 이루어진 연립 상미분 방정식이 얻어지므로 해를 얻을 수 있다.

3. 모델링 및 결과

3.1. 평형모델

금속이온이 실리카 비드의 기능화 된 표면에 포집되는 과정은 수용액상의 금속이온이 물질전달을 통하여 실리카 표면으로 이동하고 이동된 금속이온이 확산과정을 통하여 실리카 비드의 세공을 지나게 되며 세공을 지나면서 금속이온이 기능화 된 표면에 포집되게 된다. 평형모델은 실리카 비드 전체에서 비드 표면의 금속이온과 표면에 흡착된 금속이온이 평형을 이루고 있다고 가정한다. 이러한 가정은 실리카 비드의 세공이 금속이온에 비해 충분히 커서 금속이온의 확산에 영향을 주지 않고 흡착속도가 충분히 느려서 외부의 금속이온의 물질전달, 또는 세공으로의 금속이온의 확산과정이 율속 단계가 아닌 공정에 적용할 수 있다. 따라서 식 (3)의 q_r 에 대해서는 여러 종류의 흡착 등온식으로부터 구할 수 있다. 널리 사용되는 흡착 등온식으로는 Langmuir, Freundlich, 그리고 Redlich-Peterson 등온식을 사용할 수 있다.

본 모델링에서는 Freundlich 등온식을 사용하였다. 등온식

Table 1. Simulation conditions in this model

| Item | Value | Item | Value |
|------------------------------|--|-------------------------|---|
| Diffusivity | 4.43×10^{-6} (cm ² /sec) | Bead total mass | 5.2 (g) |
| Bed diameter | 1.1 (cm) | Viscosity | 0.0089 (g/cm sec) |
| Bead diameter | 0.1 (cm) | Density | 1 (g/cm ³) |
| Density of the bead | 0.246 (g/cm ³) | Initial Conc. of Ag ion | 2×10^{-6} (mol/cm ³) |
| Porosity of the bead | 0.283 | Constants of Isotherm | k = 0.237, n = 1.54 |
| Total volume of the solution | 90 (cm ³) | Tortusity factor | 4.4 |
| | | Flow rate | 0.5 (cm ³ /sec) |

은 다음과 같다.

$$q = kC^{1/n} \tag{14}$$

여기서 k와 n은 Freundlich의 상수값으로 흡착등온식의 실험 결과로부터 구할 수 있다. 식 (8)의 세공내의 농도에 따른 흡착량의 도함수는 식 (14)를 농도에 대해서 미분하여 구하였다.

3.2. 평형모델에서 무차원 변수 및 공정변수의 영향

각종 공정변수의 금속제거에 미치는 영향을 살펴보기 위해서는 실험에 관계되는 각종 파라미터의 값을 정해야 한다. Table 1은 본 모사연구에서 사용한 기본 조건을 요약하여 나타낸 것으로 Lee et al.[2]의 논문을 참조하였다. 또한 물질전달계수는 다음의 실험식[9]을 이용하여 결정하였다.

$$k_f = 1.17u_{av}Re^{-0.415}Sc^{-2/3} \tag{15}$$

상기조건을 이용하기 전에 식 (10-1)과 식 (10-2)에 나타난 무차원 파라미터의 영향을 살펴보았다. Figure 2는 무차원 파라미터 N₁의 영향을 나타낸 것으로 N₁의 증가에 따라 용액중의 금속이온농도 변화가 적어지는 것을 알 수 있다. N₁의 증가는 확산계수의 감소 또는 물질전달 계수의 증가를 의미하지만 확산계수의 영향이 더욱 큰 것을 알 수 있다. 즉 물질전달이 빨리 이루어지더라도 실리카 비드 표면과 평형을 이루므로 금속이온의 제거는 실리카 비드내로의 확산에 더욱 영향이 큰 것을 알 수 있다.

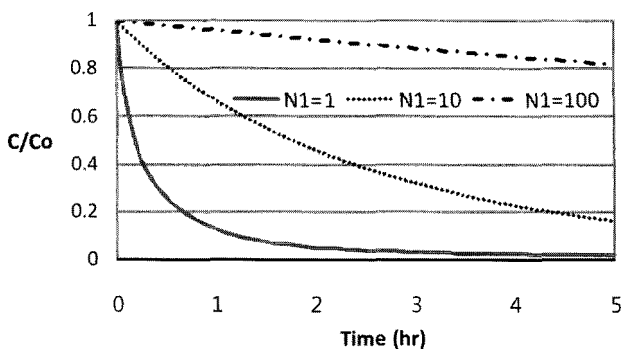


Figure 2. Effect of dimensionless parameter N₁ (N₂=0.1).

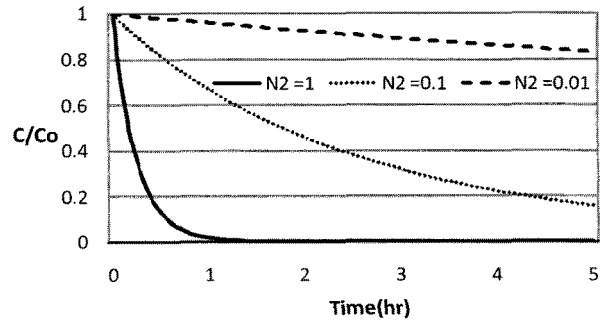


Figure 3. Effect of dimensionless parameter N₂ (N₁=10).

Figure 3은 무차원 파라미터 N₂의 영향을 나타낸 것이다. N₂ 값이 증가됨에 따라 수용액중의 금속이온의 제거가 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 이는 N₂의 표현식으로부터 N₂의 증가는 기능화 된 실리카 비드의 충전량이 수용액에 비해 많아지는 관계로 쉽게 예측할 수 있다.

Table 1의 조건에서 시간에 따른 비드 중심, 비드 중심과 표면 사이, 그리고 비드 표면에서의 금속이온의 농도변화를 Figure 4에 나타내었다. 확산 계수가 작기 때문에(물질전달계수는 1.849×10^{-3} cm/sec, 유효확산계수는 2.849×10^{-7} cm²/sec) 금속이온이 실리카 비드 내부로 확산되기 이전에 비드 세공 표면에 흡착되는 것을 알 수 있다.

Table 1의 조건을 기준으로 하여 실리카 비드의 반경, 확산 계수, 물질전달 계수등의 영향을 살펴볼 수 있다. 이에 대한 영향은 무차원 변수 N₁과 N₂로부터 예측할 수 있다. 실리카 비드의 반경을 줄일 경우 비드 세공의 표면적 증가와 물질전달계수가 계산되는 식 (15)로 인하여 물질전달계수가 증가되

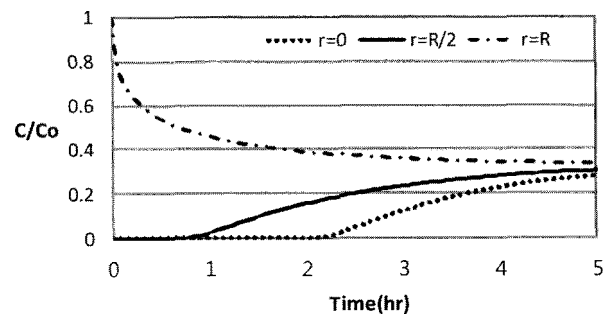


Figure 4. Concentration Ratio within the silica bead.

므로 금속 이온제거 속도가 증가될 것으로 예측된다. 따라서 비드 크기가 작을수록 초기에 농도변화가 심하나 시간경과에 따라 동일해진다. 즉 흡착능력의 한계에 도달할 것으로 예측된다. 확산계수의 증가는 금속이온의 실리카 비드내로의 유입을 증가시켜 수용액중의 금속이온농도를 빠르게 감소시킨다. 물질전달계수의 경우에 있어서도 물질전달계수의 증가가 bulk 상의 금속이온을 실리카 비드내로 빠르게 유입시키므로 금속이온농도를 감소시키게 된다.

3.3. 비평형모델

비드 표면에 흡착된 금속과 수용액상의 금속이온이 평형을 이루지 않을 경우에는 식 (1)로부터 가역반응 속도 식을 일반적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = k_+ C_r q_{HR} - k_- C_H q_r \quad (16)$$

여기서 k_+ 와 k_- 는 각각 정반응과 역반응의 반응속도 상수이며 q_{HR} 은 ion-chelating의 농도이며 C_H 는 수소이온농도이다. 이전의 연구결과[8]에 의하면 정반응 속도상수가 역반응 속도상수에 비해서 매우 크며, 또한 전체 금속이온농도에 비하여 금속이온을 포집할 수 있는 기능이 충분히 많을 경우에 상기 식 (16)은 1차 흡착 반응으로 간주할 수 있다. 따라서 1차 반응속도로 가정하여 정반응 속도상수 값의 변화에 따른 영향을 Figure 5에 나타내었으며 평형모델과 비교하였다.

3.4. 실험결과와의 비교

상기 제시된 평형모델의 예측결과와 실험결과를 비교하기 위하여 문헌에 나타난 실험결과[2]를 이용하였다. 실험결과와 모델 예측결과와의 비교를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 나타난바와 같이 초기에는 실험결과와 부합하나 시간이 지남에 따라 금속이온의 제거 효율에 대해 모델 예측이 다소 높게 나타남을 알 수 있다. 그러나 중금속 제거 경향은 일치하는 것을 알 수 있다. 향후 다양한 실험결과를 비교하고 모델 변수들의 조절을 통하여 모델 예측결과는 향상될 수 있을 것으로 사료된다.

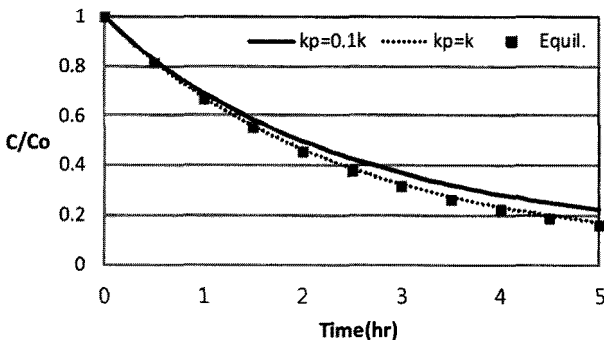


Figure 5. Comparison of the predictions by equilibrium and non-equilibrium models.

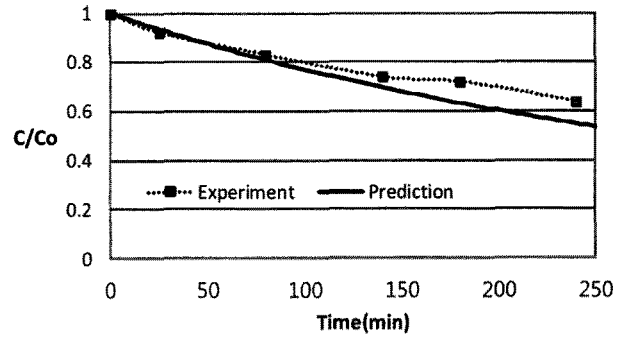


Figure 6. Comparison between experiment and prediction of equilibrium model.

4. 결론

기능화된 실리카 비드를 이용한 금속제거 공정에 대한 모사를 위한 평형모델과 비평형 모델을 제시하였고, 유한 차분법을 적용한 해석 결과를 나타내었다. 또한 문헌에 보고된 실험 결과와의 비교를 통하여 본 연구에서 제시한 모델의 적용가능성을 확인하였다. 향후 본 모델의 예측결과를 이용한 여러 실험결과와 비교, 수정함으로써 실제 공정의 효율 예측, 개선방안에 대한 사전 검토를 통하여 공정의 효율적인 운용에 기여할 것으로 예상된다. 또한 본 모델에서는 중금속 이온 종류의 변화에 따른 영향이 주로 흡착 등온식에 한정되나 중금속 종류에 따른 반응 메커니즘에 대한 심도 있는 연구가 추가되어야 할 것이다. 향후 본 모델을 발전시켜 여러 금속제거 및 회수공정에 대한 모사 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 한성대학교 교내연구비 지원과제로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yi, J. and Tavlarides, L. L., "Modeling Chemically Active Liquid Membranes in Tubular Inorganic Supports," *AIChE J.*, **41**(6), 1403-4122 (1995).
2. Lee, W., Kim, C., and Yi, J., "Selective Recovery of Silver Ions from Aqueous Solutions Using Modified Silica Beads with Adogen 354," *J. Chem. Technol. Biot.*, **77**, 1255-1261 (2002).
3. Bibby, A., and Mercier, L., "Mercury(II) Ion Adsorption Behaviour in Thiol-Functionalized Mesoporous Silica Microspheres," *Chem. Mater.*, **14**, 1591-1597 (2002).
4. Kim, Y. S., Kusakabe, K., and Yang, S. M., "Microporous Silica Membrane Synthesized on an Ordered Mesoporous Silica Sublayer," *Chem. Mater.*, **15**, 612-620 (2003).
5. Walcarius, A., Etienne, M., and Bessiere, J., "Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 1. Amorphous Silica Gels Grafted with Amine or Thiol Groups,"

- Chem. Mater.*, **14**, 2757-2766 (2002).
6. Boissiere, C., Martines, M. A. U., Kooyman, R. J., Kruijff, T. R., Larbot, A., and Prouzet, E., "Ultrafiltration Membrane Made with Mesoporous MSU-X Silica," *Chem. Mater.*, **15**, 460-469 (2003).
 7. Oh, S., Kang, T., Kim, H., Moon, J., Hong, S., and Yi, J., "Preparation of Novel Ceramic Membranes Modified Mesoporous Silica with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and its Application to Cu²⁺ Separation in the Aqueous Phase," *J. Membrane. Sci.*, **301**, 118-125 (2007).
 8. Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C. K., and Yi, J., "Removal of Copper from Aqueous Solution by Aminated and Protonated Mesoporous Aluminas: Kinetic and Equilibrium," *J. Colloid Interf. Sci.*, **273**, 14-21 (2004).
 9. Sherwood, T. K., Pigford, R. L., and Wilke, C. R., *Mass Transfer*, McGraw Hill, Tokyo, 1975, pp. 241-245.