

Sulfide에 의한 액상반응에서 Cu(II)의 침전 특성

김광주 · 이철호 · 신정호*

한국화학연구소 화학공학연구부
*부산대학교 화학공학과
(1990년 4월 9일 접수, 1991년 8월 31일 채택)

Characteristics of Cu(II) Precipitation by the Liquid Phase Reaction with Sulfide

Kwang-Joo Kim, Choul-Ho Lee and Jung-Ho Shin*

Div. of Chem. Eng., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University

(Received 9 April 1990; accepted 31 August 1991)

요 약

Sulfide에 의한 액상침전반응에서 Cu(II) 분리에 대한 침전 특성을 조사하였다. CuS 입도분석은 Coulter Counter를 사용하였으며 초기 농도 및 pH를 변수로 하여 핵생성과 결정성장 특성에 대하여 실험을 행하였다. 핵생성 속도와 결정성장 속도에 대한 용해도 영향을 검토하였으며 성장기간에서 mixing time에 따른 평균 입경성장 속도식을 도출하여 실험결과와 비교하였다. 핵생성 및 결정성장은 각각 고전핵생성 이론 및 two-step 모델로 해석하였으며 핵생성 과정은 반응물 이온농도에 대하여 5차 반응이었고 결정성장 과정은 0.746차 반응이었다. 핵생성에 대한 실험결과로부터 얻은 계면장력은 $2.62 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ 이었다. CuS 용해도 증가에 따라 핵생성 속도는 감소하고 결정성장 속도는 증가하였으며 CuS 결정의 성장 속도에 관하여 다음과 같은 상관식을 얻었다.

$$d\bar{r}/dt = 8.13 \times 10^{-3} (\bar{r}_\infty^3 - r^3)^{0.746}$$

Abstract—The characteristics of CuS precipitation, which will be adapted to Cu(II) elimination from waste water, were investigated. A Coulter Counter was used in CuS particle size analysis. The rates of nucleation and growth of CuS were represented by classical nucleation theory and two step model, respectively. The rate of nucleation of copper sulfide from its ions is a fifth-order reaction and the order of the overall growth process is 0.746. The interfacial tension between the CuS particles and the surrounding solution, which has been calculated by nucleation theory and experimental data, is determined to be $2.62 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$. The growth rate of CuS particles can be predicted by the following equation successfully.

$$d\bar{r}/dt = 8.13 \times 10^{-3} (\bar{r}_\infty^3 - r^3)^{0.746}$$

1. 서 론

Sulfide 반응에 의한 중금속 이온의 분리방법은 이

온으로 존재하는 중금속을 황과 직접 반응시켜 침전 분리하는 조작이다.

빠른 반응속도와 중금속 황화합물의 극히 낮은 용해

도 때문에 반응기내의 체류시간이 짧고, 낮은 pH 범위에서도 중금속의 효과적 분리가 가능한 이점이 있으므로 sulfide에 의한 침전 분리는 저농도의 중금속을 넓은 pH 범위에서 제거할 수 있다. 이 침전 분리의 조작에서 중요한 인자는 침전물의 생성, 성장에 대한 침전 특성이다.

침전입자의 생성 및 성장에 관하여 Takiyama[11, 12]는 전자현미경적 연구에 의하여 EDTA에 의한 BaSO₄ 침전의 성장기구를 밝혔으며, BaSO₄에 대해서는 농도 변화에 따른 성장 속도의 검토[3], 핵생성 속도와 유도기간의 상관관계 검토[1, 5] 및 Van Hook에 의한 침전과정의 유도기간에 대한 고찰 등이 있다[13]. 그 외에도 AgCl의 입자성장이론[9]과 Ni의 결정핵생성이론[2] 등이 연구되어졌다.

중금속 황화합물에 대해서는 Fe, Zn, Cd에 대한 sulfide 반응에서 침전입자의 용해속도가 보고된 바 있다[4].

이와 같은 연구들은 전자현미경적 방법에 의존하였으므로 입도분포, 입자수, 입자크기 등의 변화를 정확히 추적하기 어렵고, 더욱이 sulfide 반응에 의한 중금속 황화합물의 침전에 관해서는 핵생성과 결정성장 등 침전 특성에 대한 연구가 거의 행하여지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 입자수, 입자크기 및 입도분포의 정밀측정이 가능한 Coulter Counter(Coulter electronics, TA II)를 사용하여 CuS 침전 특성을 검토하였다. 수용액의 pH 및 반응물 초기 농도를 실험변수로 하여 고전 핵생성 속도식 및 two step 모델[6]에 적용하였으며, 유도기간과 초기 농도의 관계, 핵생성 자료에 의한 계면장력 계산 및 평균입경의 성장 속도에 관하여 연구하였다.

2. 이 론

2-1. 유도기간(Induction Period)

액상침전반응의 반응 초기에는 일정기간 동안 거시적인 침전물이 나타나지 않고 과포화된 준안전(meta-stable) 상태로 존재하면서 cluster가 핵으로 성장한다. 이 핵생성 과정은 반응 메카니즘적 견지에서는 nucleation반응 단계라고 할 수 있으며 침전형성 견지에서는 유도기간이라 할 수 있다. Christiansen[1]은 유도기간의 초기 과포화 농도의존성에 대해 식 (1)을 제안하였으며 이 상관관계로부터 nucleation 반응 차수를 결정하였다.

$$\begin{aligned} ICo'' &= \text{constant} \\ n+1 &= \text{reaction order} \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 I는 유도기간이며 Co는 초기 농도이다. 또한, 유도기간에서 핵의 생성 속도 Nr는 다음과 같은 고전 핵생성 속도식으로 표현할 수 있다[8].

$$Nr = No \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3 V_M^2}{3(kT)^3 (\ln C/C_s)^2} \right] \quad (2)$$

여기서 No는 핵생성 빈도계수, σ 는 계면장력이며 V_M 는 이온의 몰 부피이다. 식 (2)에서 핵생성 속도는 온도와 과포화도 의존항으로 나타나며 초기 과포화도에 의해 유도기간이 확립된다.

2-2. 결정성장 속도

결정성장기간중 결정화 속도는 결정표면의 확산속도와 표면반응속도에 의하여 지배되며, 결정화 속도식은 총괄 결정성장계수(K_G)로써 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dm/dt = K_G S(C - C_s)^g \quad (3)$$

여기에서 S는 단위부피당의 입자 총 면적, g는 결정성장차수, C_s 는 용해도를 나타낸다. 단위부피당 존재하는 침전량(m)은 초기 농도(C_o)와 입의시간의 본체농도(C)의 차와 같으며 또한 생성된 입자의 총 질량과 같으므로 이들의 관계는 각각 식 (4) 및 (5)로 표시할 수 있다.

$$m = C_o - C \quad (4)$$

$$= V_p N/V_M \quad (5)$$

여기에 V_p 는 입자의 평균부피, V_M 는 몰당 부피를 나타낸다. 입자를 구형으로 가정하면 입자의 총 표면적(S)는 식 (4), (5)에 의하여 농도차의 함수로 나타낼 수 있다.

$$S = N^{1/3} (36\pi)^{1/3} V_M^{2/3} (C_o - C)^{2/3} \quad (6)$$

식 (4), (5) 및 (6)을 이용하여 농도항을 평균입경의 함수로 나타내면 식 (3)은 다음과 같이 평균입경 변화식으로 된다.

$$d\bar{r}/dt = k_2 (\bar{r}_x^3 - \bar{r}^3)^g \quad (7)$$

$$\text{단, } k_2 = V_M^{1-g} (4/3\pi N)^g (K_G)$$

$$r = r_x \text{ at } C = C_s$$

식 (7)은 결정화 속도를 입경 변화 측정에 의해 구할 수 있는 식이며 시간에 따른 입경의 변화에 의해 결정성장 메카니즘을 규명할 수 있는 결정성장 속도식이다.

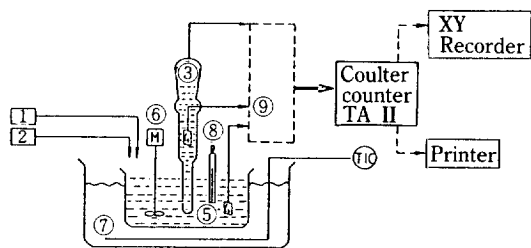


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Micro syringe(Na_2S solution feeder)
2. Micro syringe(CuCl_2 solution feeder)
3. Orifice tube
4. Pt probe
5. Crystallizer
6. Agitator
7. Constant temperature bath
8. Thermometer
9. Vacuum control system & signal transportation system

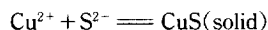
3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같으며 반응용액 주입계, 결정화 반응계 및 입도 특성 분석계로 나누어진다. 결정화 반응기의 용량은 250 cc이며 재질은 pyrex 유리이다. 결정화기 내부에는 수온온도계, 교반기 및 오리피스관을 설치하였다. 본 실험에서는 오리피스관을 결정화기에 직접 장착하였으므로 수초 간격으로 on-line 분석이 가능하며 시료채취 중에 발생하는 입경 변화를 방지할 수 있다. 반응온도는 결정화기를 항온조 내부에 설치하여 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절하였다.

3-2. 실험방법

본 실험의 sulfide 반응에서 일어나는 반응형태는 다음과 같다.



Cu^{2+} 와 S^{2-} 의 매체로는 CuCl_2 용액과 Na_2S 용액을 사용하였다. CuCl_2 용액 및 Na_2S 용액은 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hayashi Chemical, E.P) 및 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Shinakyu's Chemical, E.P)를 증류수에 용해시켜 제조하였으며 그 농도 범위는 0.18-17.7 mole/l, 1.27-124.9 mole/l이었다. 본 실험에서 사용되는 증류수, CuCl_2 용액, Na_2S 용액 및 전해액(ISOTON II, Coulter electronics)은 핵생성 및 결정성장기간에 불순물 또는 비용해 물질에 의해 야기되는 결정생성의 촉매작용을 방지하기 위하여 $0.22 \mu\text{m}$

여과지(Millipore LTD)로 여과하여 사용하였다. 성장 기간에서 입자가 숙성할 때 발생할 수 있는 응집현상은 분산제(Coulter dispersant) 0.08 cc를 사용하여 방지하였다. 실험은 진동과 먼지로 인한 실험오차를 없애기 위해 집진실에서 행하였다. 반응기에 170 cc의 전해액을 주입하고 pH를 설정한 후 1-15 mg/l Cu(II) 초기 농도와 sulfide 용액을 당량비로 주입시켜 직접 혼합에 의해 반응이 이루어진다. 반응중에 생성되는 CuS 침전입자는 orifice관을 통과하는 용액 0.01 cc를 기준으로 측정되며 입자수, 입자크기 및 입자분포는 반응시간, 초기농도, pH에 따라 측정하였다.

반응-용액은 결정화기에 주입되기 전에 항온조에서 25°C 로 유지되게 하였다. 반응온도는 25°C 였다. 교반은 교반속도의 증가에서 입도분포의 변화가 없는 450 rpm으로 하였다.

3-3. 입도분석

본 실험에서 입도분석은 Coulter Counter TA II(Coulter electronics)로 하였다. 이 기기의 입경측정 범위는 $0.5\text{-}900 \mu\text{m}$ 이다. 이 기기에 의해 측정할 수 있는 입도 특성은 입자수, 입자크기, 입자수 미분분포, 입자수 누적분포, 입자무게 미분분포, 입자무게 누적분포, 입자부피, 미분분포, 입자부피 누적분포 등이다. 입도측정은 sulfide 반응으로 생성된 CuS 입자들이 진공펌프에 의해 구경측정용 orifice tube를 통과할 때 발생하는 전기적 펄스를 orifice tube 내·외부에 있는 백금전극에 의해 지시전달계와 본체에 전달함으로써 이루어진다. 분석치는 X-Y 좌표와 수치적 자료로서 출력된다. 오리피스관의 구경은 Styrene latex(Coulter electronics)와 P.D. V.B. latex(Coulter electronics)로 제작된 보정용 표준 입자를 사용하여 half counter technique로 보정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. CuS 용해도에 미치는 pH의 영향

용해도는 핵생성 및 결정성장과정에서 입도측정에 미치는 중요한 인자이다.

본 연구에서는 CuS 의 석출 특성을 pH의 변화에 따라 고찰하였으므로 먼저 용해도에 미치는 pH의 영향을 이론적으로 검토한다. CuS 용해도는 다음과 같이 용해되어 있는 Cu(II) 농도의 합으로 나타나며,

$$\begin{aligned} \text{Cs} = & [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu(OH)}^+] + [\text{Cu(OH)}_2] \\ & + [\text{Cu(OH)}_3^-] + [\text{Cu(OH)}_4^{2-}] \end{aligned} \quad (8)$$

식 (8)은 평형상수, 각 이온의 용해도적 (K_{sp}) 및 sulfide ion의 분율(α)에 의해 다음과 같이 나타난다.

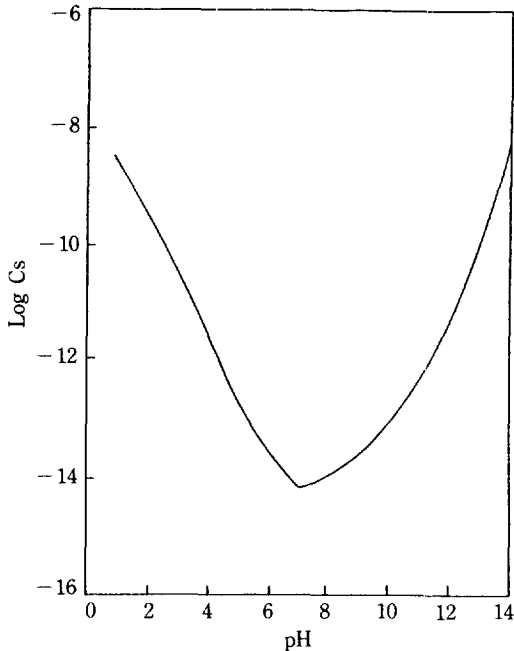


Fig. 2. Cupric sulfide solubilities as a function of the pH value.

$$Cs = [Cu^{2+}] \{ 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4 \} \quad (9)$$

$$= K_{SO} / \alpha \sigma Cs \quad (10)$$

여기서, $K_{SO} = CuS$ 용해도적 ($[Cu^{2+}][S^{2-}]$)

$$\sigma = 1 / (1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4)$$

$$\beta_1 = 1/K_{Cu(OH)^+}$$

$$\beta_2 = 1/K_{Cu(OH)_2}$$

$$\beta_3 = 1/K_{Cu(OH)_3}$$

$$\beta_4 = 1/K_{Cu(OH)_4}$$

$$\alpha = K_{H_2S} K_{HS^-} / ([H^+]^2 + K_{H_2S}[H^+] + K_{H_2S} K_{HS^-})$$

따라서 CuS 용해도는 다음과 같다.

$$Cs = (K_{SO} / \alpha \sigma)^{1/2} \quad (11)$$

식 (11)을 이용하여 여러 가지 pH 값에서의 용해도를 계산한 결과 Fig. 2에 나타나 있는 것과 같다. 여기서 CuS 용해도는 pH 7에서 극히 낮음을 알 수 있고 용해도가 가장 큰 pH 1과 pH 14에서도 CuS 용해도는 각각 2.52×10^{-9} , 5.3×10^{-9} mol/l에 지나지 않으므로 용존 $Cu(II)$ 를 sulfide 침전에 의해 제거할 경우 용액중의 $Cu(II)$ 농도를 전 pH 범위에서 10^{-8} mol/l 이하로 낮출 수 있다.

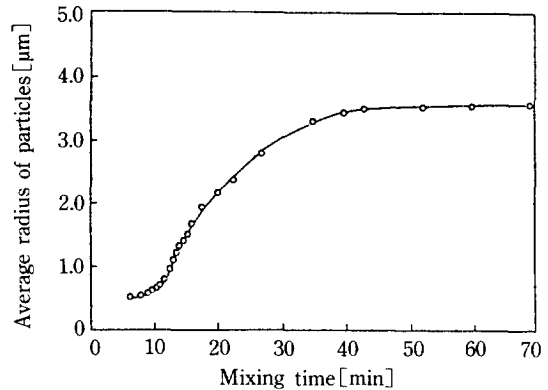


Fig. 3. A typical example of the average particle size variation with the mixing time for cupric sulfide precipitation at the pH equals 4.

4-2. 유도기간의 초기 농도 영향

$Cu(II)$ 의 초기 농도를 1-15 mg/l로 변화시키면서 sulfide와 당량비로 반응시켰다. 유도기간은 과포화가 형성된 때부터 임계핵이 형성될 때까지 소요되는 시간을 의미하여 임계핵의 측정이 불가능하므로 실험에 의한 유도기간 측정은 과포화의 변화, 시각적 관측, 물성변화 등에 의존한다[7, 10]. 이 중 시각적 관측에 의한 측정 방법은 본 연구의 $10 \mu m$ 이하의 입도범위에서 이루어지는 조건에서 신빙성이 없다고 판단되며, 과포화의 농도변화 측정은 반응시간이 짧은 sulfide 반응에서 적용이 어려우므로 본 실험에서는 물성변화 및 과포화도 변화에 기인하는 입자크기의 변화를 측정하여 유도기간으로 결정하였다. Fig. 3은 pH 4에서 입경의 시간에 따른 변화를 나타낸 것으로 약 11.3분에서 입경변화에 대한 변곡점을 관측할 수 있었으며 이 점까지의 시간을 유도기간으로 하였다. 유도기간은 핵생성의 시간 지연으로 표현할 수 있으며 초기 농도와 밀접한 관계가 있다 [9].

유도기간과 초기 농도의 관계는 식 (1)로 나타나며 실험결과로부터 양대수 플롯하여 차수와 상수가 결정된다. Fig. 4는 이에 대한 실험결과를 나타내고 있으며 좋은 직선성을 보이고 있다. 1차 회귀분석에 의해 Fig. 4로부터 식 (1) 중의 constant와 차수(n)값을 구하였으며 각각 3.16×10^{-12} 및 4로 나타났다. 따라서 유도기간과 초기 농도와의 관계는 다음과 같다.

$$I = 3.16 \times 10^{-12} CO^{-4} \quad (12)$$

이 결과로부터 CuS 생성에 대한 유도기간은 초기 과포화 농도의 4승에 반비례한다는 것을 알 수 있다. Christiansen[1]에 의해 제시된 핵생성 반응속도 차수와 식

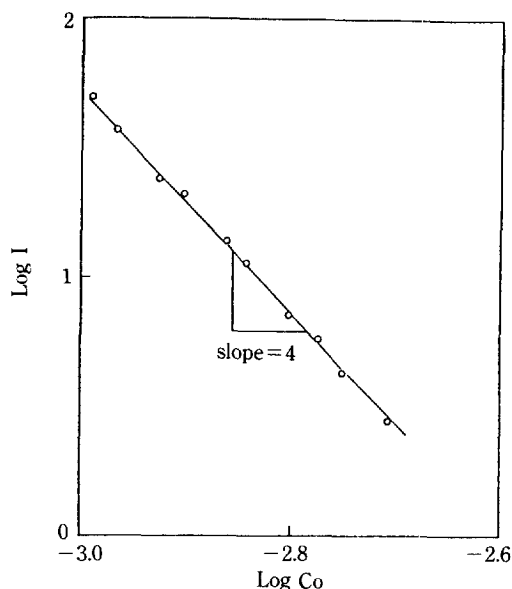


Fig. 4. The dependence of the induction period upon the sulfide initial concentration at the pH equals 4.

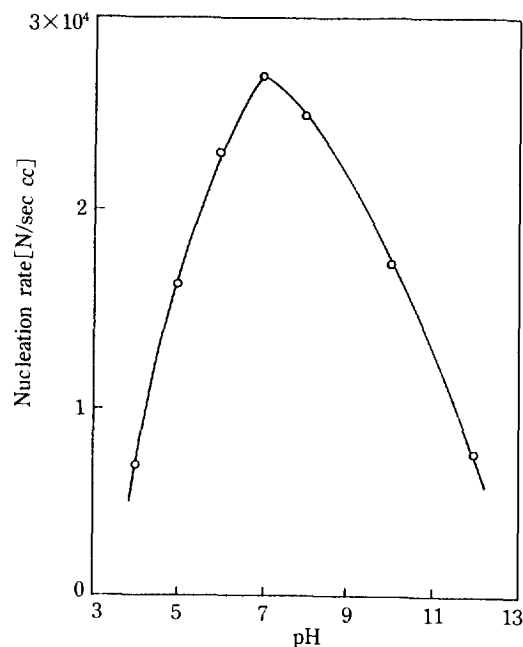


Fig. 6. The influence of the pH on the nucleation rate.

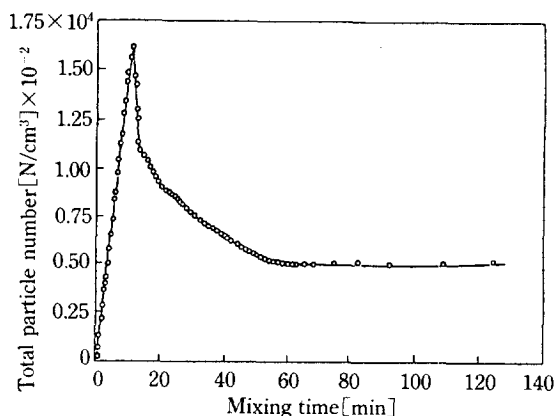
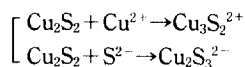
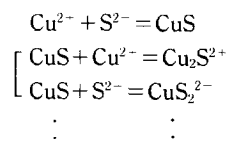


Fig. 5. A typical observed result for the particle numbers variation with the mixing time at the pH equals 4.

(12)의 차수와와의 관계는 다음과 같다.

$$\text{핵생성 반응속도 차수} = n + 1 \quad (13)$$

따라서 CuS 핵생성 반응속도 차수는 5이며 핵생성 반응의 메카니즘은 다음과 같음을 예측할 수 있다[1].



핵생성 속도의 결정단계가 2Cu^{2+} 와 2S^{2-} 의 군이 임계 크기인 핵을 생성하며 군(Cu_2S_2)의 농도는 초기반응물 이온농도의 4승에 비례하므로 핵생성 속도의 농도의존성은 5차로 나타난다. 핵의 형태는 Cu_2S_3 또는 Cu_3S_2 이다.

4-3. CuS 핵생성 및 계면장력

일반적으로 침전 초기반응에서는 핵생성이 지배적이긴 하지만 생성된 핵이 성장하는 과정이 수반된다. 본 실험에서는 후자의 경우를 무시하게 되면 Fig.5에 나타나 있는 것과 같이 핵생성 지배단계에서 핵은 선형으로 증가함을 알 수 있다. 그러므로 핵생성 속도는 이 직선의 기울기로부터 얻어진다. 각 pH에서의 핵생성 속도의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. pH가 증가함에 따라 산성영역에서는 핵생성 속도가 증가하지만 염기성 영역에서는 핵생성 속도가 감소하고 있다. 이는 pH에 따른 용해도 영향과 일치한다.

Fig. 7은 Fig. 2의 용해도 곡선과 Fig. 6의 핵생성 속도를 이용하여 Arrhenius plot한 결과[식 (2) 참조]이며 용해도 의존성이 좋은 직선성을 나타내고 있다. 즉, 핵생성 속도는 용해도가 증가함에 따라 감소한다.

이의 결과로부터 계산된 계면에너지는 $2.62 \times 10^{-5} \text{ J}$

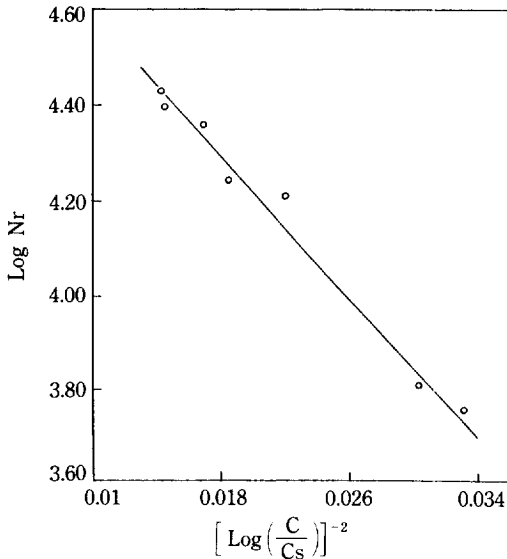


Fig. 7. The Arrhenius plot for crystals nucleation rate.

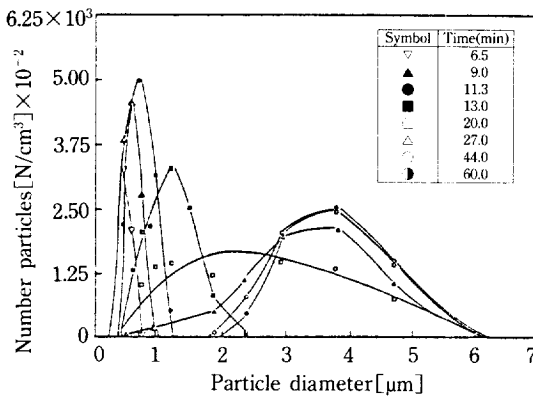


Fig. 8. The variation of particle size distributions at the pH equals 4.

/cm²이다. 이외에 Nielsen[7] 및 Sohnle[9]에 의한 계면에너지 계산방법이 있으나 현재까지는 계면에너지의 참값을 구하는데에는 많은 문제가 있으므로 이에 관한 연구는 계속 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4-4. 결정화 속도 및 율속단계

결정성장 kinetic은 과포화 농도차에 의해 표현된 결정화 속도식 식 (3)으로 해석하지만[3] sulfide 반응에서 결정성장량, 농도입자 표면적의 시간에 따른 측정이 어려우므로 본 연구에서 유도된 입경 변화된 식 (7)로 해석하였다. Fig. 3의 평균입경 변화는 Fig. 8의 입자분포 변화로부터 계산되었다.

식 (7)의 결정성장 반응차수(g)와 상수(k_2)는 Fig. 3

의 실험결과로부터 $g=0.746$, $k_2=8.13 \times 10^{-3}$ 로 얻어졌다. 따라서 입자성장 속도식은,

$$d\bar{r}/dt = 8.13 \times 10^{-3} (\bar{r}_\infty^3 - \bar{r}^3)^{0.746} \quad (14)$$

이며 식 (14)로부터 결정화 속도식은 다음과 같다.

$$-dC/dt = 0.0137 S(C - C_s)^{0.746} \quad (15)$$

따라서 식 (15)로부터 CuS 결정성장 속도는 과포화 농도차($C - C_s$)의 0.746승에 의존하며 총괄물질전달계수

$$K_G \text{는 } 0.224 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.254} \right] \text{이다.}$$

5. 결 론

(1) 핵생성 속도는 반응물 이온에 대해 5차 반응이며 핵의 형태는 Cu₂S₃(또는 Cu₃S₂)로 나타난다. 결정성장 속도는 과포화 농도차에 대해 1차 반응이다.

(2) 결정성장 속도는 과포화 농도화에 대해 0.746차 반응이다.

(3) CuS 평균입경의 성장 속도는 다음과 같으며,

$$d\bar{r}/dt = 8.13 \times 10^{-3} (\bar{r}_\infty^3 - \bar{r}^3)^{0.746}$$

이로부터 계산된 총괄 결정성장계수는 $0.224 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.254} \right]$ 이다.

(4) 반응생성물의 용해도가 증가함에 따라 핵생성 속도는 감소하고 결정성장 속도는 증가한다.

(5) 핵생성 실험결과를 이용하여 CuS 계면장력을 구한 결과 $2.62 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ 이었다.

NOMENCLATURE

- C : concentration [mol/cm³]
- C₀ : initial concentration [mol/cm³]
- C_s : saturated concentration [mol/cm³]
- g : growth rate order
- I : induction period [min]
- K_G : overall crystal growth coefficient [cm/sec]
- K_{SO} : solubility product
- k : boltzmann constant [J/K]
- m : precipitated mass [mol/cm³]
- N : number of particle per volume [number/cm³]
- Nr : nucleation rate [number/cm³ sec]
- n : constant of equation 1
- S : particles surface area per unit liquid volume [cm²/cm³]
- r : particle radius [μm]

- \bar{r} : average particle radius [μm]
 \bar{r}_c : average particle radius at $C=C_s$ [μm]
 T : temperature [K]
 V_M : ion or molecular molar volume [cm^3/mol]
 V_p : average particle volume [cm^3]
 σ : interfacial tension [J/cm^2]

REFERENCES

- Christiansen, J. A. and Nielsen, A.: *Z. Elektro Chem.*, **56**, 465(1952).
- Duke, F. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1443(1954).
- Johnson, R. A. and O'Rourke, D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2124(1954).
- Pohl, H. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2182(1954).
- LaMer, V. K.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270(1952).
- Nielsen, A. E.: "Kinetics of Precipitation", MacMillan Company, New York(1964).
- Nielsen, A. E.: *J. Crystal Growth*, **11**, 233(1971).
- Nyvt, J.: "Industrial Crystallization", Verlag Chemie, Weinheim(1982).
- Ohyama, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 243(1954).
- Sohnel, O.: *ibid.*, **44**, 377(1970).
- Takiyama, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 944 (1958).
- Takiyama, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 950 (1958).
- Van Hook, A.: *J. Phys. Chem.*, **44**, 751(1940).