HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 3, June, 1997, pp. 367-373
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

음이온 계면활성 물질에 의한 구리의 흡착분리에 관한 연구

신정호 · 박경기 · 정갑섭*†

부산대학교 공과대학 화학공학과
*동명전문대학 공업화학과
(1996년 9월 18일 접수, 1997년 3월 4일 채택)

A Study on the Adsorptive Separation of Copper by an Anion Surfactant

Jeong Ho Shin, Kyung Kee Park and Kap Seop Jeong*†

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University
**Dept. of Ind. Chem., Dongmyung Junior College*
(Received 18 September 1996; accepted 4 March 1997)

요 약

음이온 계면활성 물질로서 sodium dioctylsulfosuccinate(SDSS라 약함)와 구리의 기포-포말 흡착분리 특성을 고찰하였다. 이상용액과 단분자 흡착의 가정하에 Gibbs식에 의한 정적방법으로 SDSS수용액의 표면과잉농도를 구하고 흡착모델을 고찰하였으며, 회분식 흡착실험으로 SDSS의 기액계면 흡착열을 구하였다. 또한 SDSS와 구리의 제거속도 및 포집효율(분리인자) 등을 검토하였으며, 구리 및 그 수산화물의 용해도적과 평형상수를 이용하여 수용액 중의 화학종의 분리가능한 pH한계를 구하였다. 흡착모델은 3×10^{-7} mol/*l* 이하의 희박농도에서는 Langmuir 흡착식을 따르지만 그 이상의 농도에서는 Freundlich식으로 나타낼 수 있었다. SDSS의 기액계면 흡착열은 1.92 kcal/mol로 얻어졌고, SDSS에 의한 구리의 효과적인 분리 pH범위는 5-6이었으며, 분리효율은 3 *l*/min 이하의 범위에서 공기유량에 비례하였다.

Abstract—To investigate the characteristics of the adsorptive separation of copper by an anion surfactant, sodium dioctylsulfosuccinate(SDSS), the surface excess concentration of SDSS was determined by the static method, and the adsorption heat of SDSS at the gas-liquid interface was also determined under the assumption of ideal solution and monolayer adsorption. The removal rate and the collection efficiency of SDSS and copper were determined, and the effect of pH was discussed from the solubility products and equilibrium constants of copper and its hydroxides. The Langmuir adsorption equation was adequate at very low concentration below 3×10^{-7} mol/*l* of SDSS, but above this concentration the Freundlich equation worked well. Copper was effectively separated at pH 5-6.

Key words: *Gas-Liquid Interface, Anion Surfactant, Adsorptive Separation, Adsorption Heat, Removal Rate of Copper*

1. 서 론

기포에 의한 흡착분리는 계면활성 물질의 소수기의 특성에 따른 표면 과잉농도를 이용하는 분리방법으로서 계면활성 물질과 동시에 금속이온 및 미세 침전물을 효과적으로 분리할 수 있어 많은 연구와 응용이 시도되어 왔다[1-13]. 산업의 발전에 따라 산업폐수가 급속히 증가하고 있고, 여러 화학공정에서 배출되는 공정폐수 중에는 중금속 이온이나 화합물들의 미세 침전물, 각종 독성 유 · 무기 화합물 또는 양 · 음이온 및 중성 계면활성 물질 등이 포함되어 있어 이들의 효과적인 분리가 더욱 시급한 실정이다. 이들의 분리제거 기술에는 생물학적 처리, 산화 및 환원, 침전, 활성탄 및 이온교환수지 흡착 등 여러 방법이 있으나, 장치와 조작이 간단한 기포 흡착분리가 적합한 분리법의 하나로서 기대된다. 현재 기포 흡착분리에 관한 많은 연구가 보고되고 있으나 음이온 계면활성 물질인 sodium dioctylsulfosuccinate(약하여 SDSS라 함)와 이에 의한 구리의 기포 흡착분리에 관한 연구는 아직 없다. 따라서 본 연구에서는 표면과잉 농도를 갖는 계면활성 물질의 기-액 계면 흡착열을 구하고, 이에 의한 구리의 흡착특성을 고찰하기 위하여 음이온 계면활성 물질의 하나인 SDSS와 SDSS-구리 혼합계에 대한 회분식 기포 흡착 실험과 이론적 해석을 통하여 액 본체 농도와 표면 과잉농도의 관계 및 계면활성 물질의 흡착열을 구하고, 흡착모델을 설정하여 실험결과와 비교 고찰하며, 포집효율에 미치는 pH 및 공기유량의 영향을 검토하여 실제 분리조작에 활용할 수 있는 기초 자료를 구하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 흡착분리

기포 흡착분리 실험에 의한 음이온 계면활성 물질 및 금속 이온

농도의 시간적 변화와 이론적으로 설정한 분리모형을 비교 검토하고, 포집효율에 미치는 pH, 공기유량 및 농도 등 조작변수의 영향과 흡착열 및 표면과잉 농도 등을 고찰하기 위하여 다음과 같이 실험을 하였다.

실험에 사용한 장치로서 기포탑 본체는 내경 7 cm, 높이 200 cm의 유리관으로 제작하였고, 기포탑 하단에 다공질 유리원판으로 만든 공기 분산판을 설치하여 기포를 도입하였다. 공기 분산판으로 도입된 기포의 직경은 일정시간 동안 탑내의 기포 80개의 산술평균으로 측정하였으며, 평균 직경은 0.12 cm이었다. 기포탑 상부에 곡선 부분의 유도관을 두어 기포탑에서 나오는 포말을 포말 파쇄기에 유도하여 파쇄하였다. 포말 파쇄기는 1000 rpm으로 회전하는 높이 10 cm, 직경 8 cm의 스텐 다공원통(세공직경 0.2 cm)으로 제작하였다.

흡착분리 조작은 회분식으로 하였으며, 분리할 원액의 농도에 따라 기포탑내에 일정 높이로 원액을 주입한 다음 공기 압축기에서 나온 공기를 기포탑 하단의 공기 분산판을 통하여 기포를 도입하였다. 공기 유량은 유량 조절계와 rotameter로 조절하여 500-2500 cm^3/min로 변화시켜 가며 실험하였다. Rotameter는 여기에 연결된 유리관내로 계면활성 물질의 용액을 상승시켜 계면의 상승속도를 측정함으로써 보정하여 사용하였다.

기포는 분산판을 나온 다음 기포탑을 상승하는 동안 기포표면에 계면활성 물질 또는 구리를 포집하여 액체 상단 표면을 떠나면서 포말이 되어 포말관을 통과하여 포말 파쇄기에 유입된다. 파쇄기로 파쇄된 포말은 액상의 foamate가 되어 파쇄기 아래에 있는 mess cylinder에 유입되고, 일정 시간마다 유출되는 foamate의 부피와 농도를 측정하였다. 동시에 기포탑내의 농도 변화를 구하기 위하여 기포탑 중간 부분에서 일정 시간마다 시료를 채취하여 농도를 분석하였다. 분석 시료는 10 ml씩 채취하였으며 그 부피만큼 원액을 기포탑에 보충하였다.

본 실험에 사용한 물질은 음이온 활성제인 sodium dioctylsulfosuccinate[이하 SDSS라 약함, Tokyokasei]를, 금속 이온으로는 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$[Junsei Chem.]를 사용하였다. 실험의 재현성과 정확성에 영향을 주는 포말의 안정성과 파쇄성을 고려하여 SDSS의 농도 범위는 $1\text{-}10\times10^{-4}$ mol/l로, 구리의 농도는 2×10^{-4} mol/l로 하였으며, pH는 3-10의 범위에서 실험하였다.

2-2. 농도 및 표면장력 측정

일정 pH에서 SDSS의 농도가 1×10^{-3} mol/l 이하의 범위에서는 그 용액의 농도와 전도도간에 직선 관계가 성립하였다. 따라서 시료 용액의 전도도를 측정하면 이 검량선으로부터 SDSS의 농도가 구해진다. 전도도는 전기 전도도 측정장치(Metrohm 644)를 사용하여 25±1 ℃에서 측정하였다. 구리의 농도는 원자 흡수 분광기(Spectr AA-30, Varian)로 측정하였다. 표면과잉 농도는 Gibbs의 흡착식을 이용하거나, 연속 기포 흡착분리 실험으로부터 구할 수 있다. Gibbs 흡착식을 이용할 때는 농도와 계면장력간의 관계가 필요하다. 따라서 Gibbs 흡착식으로부터 표면과잉 농도를 구하기 위하여 DuNouy형 표면장력계(Tensiometer K10T, Kruss)를 사용하여 온도 25±1 ℃에서 SDSS 농도 범위 1×10^{-8}-1×10^{-2} mol/l의 범위에서 표면장력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면과잉 농도와 표면흡착

표면과잉 농도를 결정하는 방법에는 Gibbs 흡착식을 이용하는 정적방법과 정상상태의 연속 기포 흡착 분리 조작으로 구하는 동적방법이 있으나 간단한 농도 측정으로부터 Gibbs식을 이용하여 표면과잉 농도를 결정하는 방법은 다음과 같다.

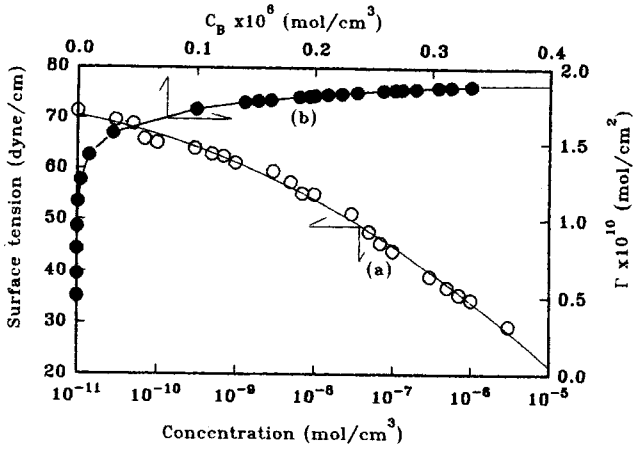

Fig. 1. Surface tension(a) and surface excess concentration(b) of SDSS solution.

계면활성 물질의 수용액에 있어서 표면과잉 농도 Γ와 표면장력 γ 및 계면활성 물질의 농도 C간의 관계는 다음의 Gibbs 흡착식[13, 14]으로 주어진다.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC} = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{d\ln C} \quad (1)$$

Gibbs흡착식 (1)로부터 표면과잉 농도 Γ를 구할 수 있다. 즉 농도에 따른 표면장력값을 측정하고 주어진 농도에서의 γ 대 lnC 곡선의 기울기를 구하여 식 (1)에 대입하면 그 농도에서의 표면과잉 농도 Γ가 구해진다.

SDSS수용액의 표면과잉 농도를 Gibbs흡착식 (1)로부터 구하기 위하여 측정한 표면장력의 결과를 Fig. 1(a)에 도시하였다. 그림의 곡선에서 각 농도에 대한 기울기를 구하여 Gibbs식 (1)로부터 표면과잉 농도를 구하고 이를 Fig. 1(b)에 표시하였으며, Fig. 1(b)로부터 포화 표면과잉 농도는 1.8×10^{-10} mol/cm^{2}로 얻어진다.

그런데 Langmuir흡착은 일련의 국소화된 위치상에 단분자층으로 흡착하는 흡착 모형으로서 계면활성 물질의 계면 흡착이 Langmuir 흡착 모형에 따른다고 가정하면 흡착 속도식은 다음과 같이 표시할 수 있다[15, 16].

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_1 C_B(\Gamma^* - \Gamma) - k_2\Gamma \quad (2)$$

여기서 Γ는 임의의 시간 t에서의 표면과잉 농도, Γ*는 포화 표면과잉 농도, k_1 및 k_2는 흡착 및 탈착 속도상수, C_B는 계면활성 물질의 몰농도이다.

평형에서는 dΓ/dt=0이며, 이때의 표면농도를 Γ_e로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$k_1 C_B(\Gamma^* - \Gamma_e) = k_2\Gamma_e \quad (3)$$

식 (3)의 양변을 $1/\Gamma_e\Gamma^*$로 곱하고 k_2/k_1를 평형상수 K로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{\Gamma_e} = \frac{K}{\Gamma^*}\frac{1}{C_B} + \frac{1}{\Gamma^*} \quad (4)$$

식 (4)에 따라 $1/C_B$ 대 $1/\Gamma_e$를 도시하여 직선 관계가 성립하면 기포흡착은 Langmuir 흡착 모형을 따르고, 계면활성 물질의 계면 흡착은 단분자층 흡착임을 나타낸다.

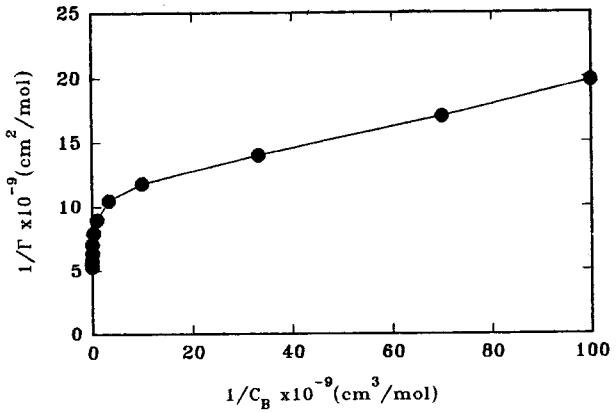

Fig. 2. 1/Γ vs. 1/C_B of SDSS solution.

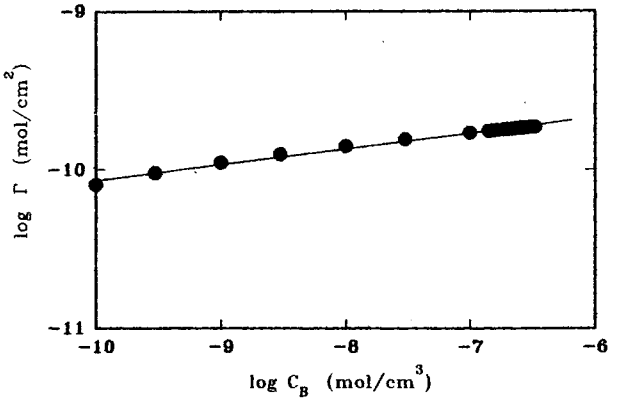

Fig. 3. logΓ vs. logC_B of SDSS solution.

Fig. 1(b)의 결과를 이용하여 SDSS 수용액의 농도에 따른 표면장력의 관계를 도시한 결과 Fig. 2와 같이 농도 3×10^{-7} mol/*l* 이하에서는 직선관계가 성립하여 Langmuir식에 따르므로 단분자층 흡착으로 생각할 수 있다. 그러나 그 이상의 농도에서는 직선관계가 성립하지 않아 단순한 단분자층 흡착모델을 따르지 않음을 알 수 있다. 식 (4)와 Fig. 2의 직선 부분의 연장선으로부터 흡착평형 상수는 1.6×10^{-11} cm^3/mol로 얻어졌다.

농도가 3×10^{-7} mol/*l* 이상에서는 Freundlich 흡착식을 가정하여 logΓ 대 logC_B를 도시한 결과 Fig. 3과 같이 직선으로 표시되었다. 직선의 기울기와 절편으로부터 표면과잉 농도와 액 본체농도의 관계는 다음 식 (5)로 표시할 수 있다.

$$\Gamma = mC_B^{1/n},\ m=10^{-9.15} \text{ 및 } n=11.4 \tag{5}$$

따라서 SDSS의 수용액은 3×10^{-7} mol/*l*의 매우 희박용액에서는 기포흡착이 Langmuir흡착식을 따르고, 그 이상의 농도에서는 Freundlich흡착식을 따름을 알 수 있다.

3-2. 구리 및 수산화물 농도의 pH의존성

용액 중에 존재하는 양이온 화학종의 음이온 계면활성 물질에 의한 기포 흡착분리는 계면활성 물질의 이온화에 의하여 생성되는 음이온과 양이온이 결합하고, 이것이 기포에 흡착되어 부상 분리된다고 생각할 수 있다. 따라서 SDSS에 의한 구리이온의 기포 흡착분리에서도 SDSS 음이온과 구리이온 농도의 영향이 크다.

이때 수용액 중에서 구리는 Cu^{2+}, $CuOH^+$, $Cu(OH)_2(aq)$, $Cu(OH)_3^-$ 및 $Cu(OH)_4^{2-}$ 등의 각종 화학종으로 존재할 것이며, 그 평형농도는 pH에 따라 변한다. pH에 따른 Cu^{2+} 및 그 수산화물들의 농도를 용해

Table 1. Solubility product and equilibrium constants[17]

Solubility products and equilibrium constants	K_{SO}	K_1	K_2	K_3	K_4
logK_i	−20.35	6.0	12.8	15.2	16.1

도적(solubility product)과 해리반응의 평형상수로 나타내면 다음과 같다.

$$Cu(OH)_2(s) = Cu^{2+} + 2OH^-,\quad K_{so} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 \tag{6}$$

$$Cu^{2+} + OH^- = CuOH^+,\quad K_1 = \frac{[CuOH^+]}{[Cu^{2+}][OH^-]} \tag{7}$$

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2(aq),\quad K_2 = \frac{[Cu(OH)_2(aq)]}{[Cu^{2+}][OH^-]^2} \tag{8}$$

$$Cu^{2+} + 3OH^- = Cu(OH)_3^-,\quad K_3 = \frac{[Cu(OH)_3^-]}{[Cu^{2+}][OH^-]^3} \tag{9}$$

$$Cu^{2+} + 4OH^- = Cu(OH)_4^{2-},\quad K_4 = \frac{[Cu(OH)_4^{2-}]}{[Cu^{2+}][OH^-]^4} \tag{10}$$

위 각 식에서의 평형상수 값들은 Table 1과 같다.

식 (6)을 변형하여 $[Cu^{2+}]$와 pH의 관계로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\log[Cu^{2+}] = \log\frac{K_{SO}}{[OH^-]^2} = \log K_{SO} - 2\log K_W - 2pH \tag{11}$$

여기서 K_W는 물의 이온적으로서 그 값은 1×10^{-14}이다. 이 값과 K_{SO} 및 K_W값을 대입하면 $[Cu^{2+}]$은 다음 식으로 표시된다.

$$\log[Cu^{2+}] = 7.65 - 2pH \tag{12}$$

또 식 (7)과 식 (8) 및 평형상수의 값들로부터 식 (13)이 얻어진다.

$$\log[CuOH^+] = -0.35 - pH \tag{13}$$

같은 방법으로 식 (8), (9) 및 (10)으로부터 다음 관계식들이 얻어진다.

$$\log[Cu(OH)_2(aq)] = -7.55 \tag{14}$$

$$\log[Cu(OH)_3^-] = -19.15 + pH \tag{15}$$

$$\log[Cu(OH)_4^{2-}] = -32.25 + 2pH \tag{16}$$

각 화학종 농도의 pH의존성을 나타내는 식 (12)-(16)을 사용하여 수용액 중의 각 화학종의 농도와 pH관계를 도시하면 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 알 수 있는 것처럼 용액 중의 각 화학종의 농도는 pH 7.5 이하에서는 Cu^{2+}가 지배적이고 pH 7.5-11에서는 $Cu(OH)_2(aq)$가 지배적이며, pH 11-13에서는 $Cu(OH)_3^-$가, 그리고 pH 13 이상에서는 $Cu(OH)_4^{2-}$가 지배적임을 알 수 있다. 따라서 pH 7-8 이상에서는 구리의 수산화물이 가진 음이온으로 인해 음이온 계면활성 물질인 SDSS에 의해서는 Cu가 분리되지 않을 것임을 예상할 수 있다.

이를 확인하기 위하여 수용액 중의 Cu의 총 농도가 일정한 용액에 대한 기포 흡착분리에서 다음과 같이 분리 가능한 pH의 한계를 고찰하였다.

대표적으로 구리의 총 농도를 2×10^{-4} mol/*l*로 하였을 때 이 수용액의 pH에 따른 화학종의 농도변화를 식 (12)와 (14)를 사용하여 도시하면 Fig. 5와 같이 나타난다. 이러한 구리 농도에서 그 pH는 식 (12)로부터 5.7이 된다. 즉 구리의 총 농도가 2×10^{-4} mol/*l*일 때 pH 5.7까지는 전 구리가 Cu^{2+}의 형태로 존재하나 그 이상의 pH로 증가하면 pH 5.7-6.7 사이에서는 침전물인 $Cu(OH)_2(s)$가 급격히 생성되

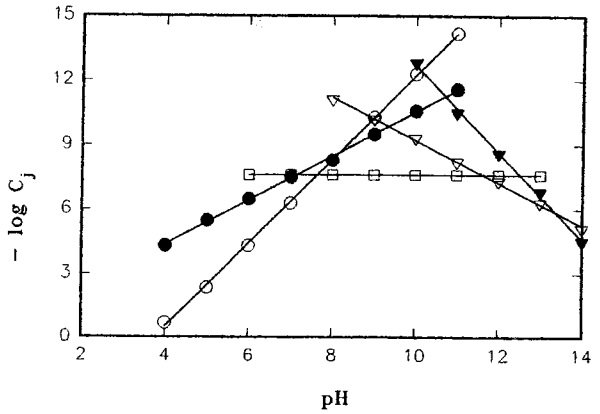

Fig. 4. Concentration change of chemical species vs. pH by solubility product and equilibrium constants.
[○: Cu^{2+}, ●: $CuOH^{+}$, ▽: $Cu(OH)_3^-$, ▼: $Cu(OH)_4^{2-}$, □ : $Cu(OH)_2$-(aq)]

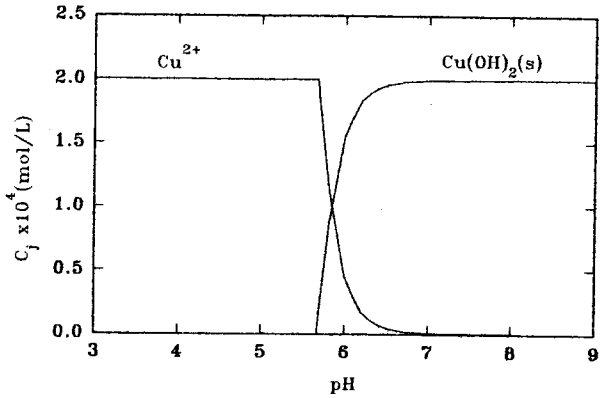

Fig. 5. Cu^{2+} and copper-hydroxide concentration vs. pH.
(Total concentration of copper=2×10^{-4} mol/L)

어 Cu^{2+} 농도는 급격히 감소하고, pH 6.7에서 Cu^{2+}의 99 %가 $Cu(OH)_2$(s)로 침전되어 약 1 %의 Cu^{2+}만 존재하게 된다. 또 pH 8-10에서는 전 구리는 $Cu(OH)_2$(s)로 되어 침전된다. 따라서 SDSS 수용액에 의한 구리의 기포 흡착분리에서 pH 6 이하에서는 구리가 잘 분리되나 그 이상의 pH에서는 분리가 불가능함을 알 수 있다.

3-3. 분리제거 모델

기포 흡착조작에서 계면활성 물질에 의한 금속이온의 분리제거는 계면활성 물질의 소수기의 특성으로 계면에 큰 과잉농도를 갖기 때문에 가능하다. 기포가 상승하는 동안 용액 중의 화학종과 기포표면의 접촉으로 화학종의 일부가 기포에 흡착된 다음, 상승기포에 동반되어 분리된다고 가정하면 분리속도는 다음과 같이 된다.

1개 기포가 액체 중을 상승하는 동안 기포표면과 접촉할 수 있는 총 화학종의 양은 그 기포의 상승 운동으로 거치게 되는 액체 공간내의 화학종의 총 양과 같으며, 기포와 접촉하는 이 화학종 중 일부가 기포에 흡착되어 부상 분리제거된다.

단위 시간당 도입되는 기포수를 n, 1개 기포가 상승하는 동안 거치게 되는 공간을 $\bar{v}$, 화학종의 농도를 C라 하면 분리제거 속도 R은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R=-V\frac{dC}{dt}=fn\bar{v}C \qquad (17)$$

여기서 V는 처리액의 총 체적이고, f는 비례 계수로서 기포와 접

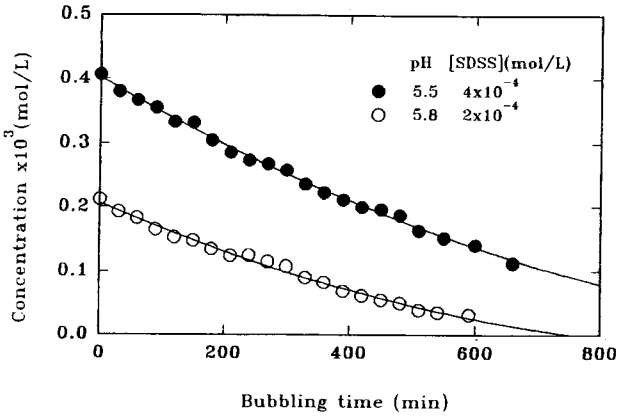

Fig. 6. Change in concentration of SDSS with bubbling time(Air flow=1 L/min).

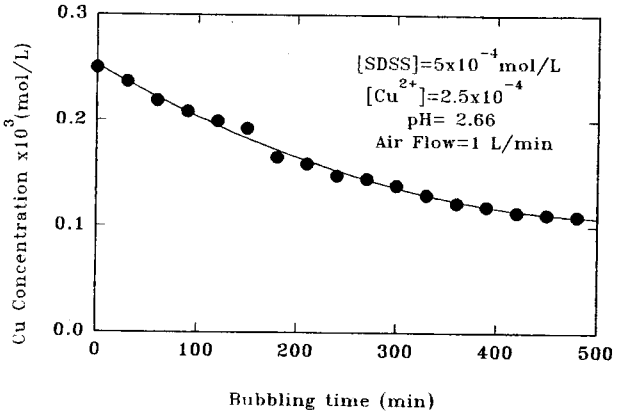

Fig. 7. Change in concentration of copper with bubbling time.

촉할 수 있는 화학종의 총 양에 대하여 기포에 흡착분리 제거되는 비율이라 생각할 수 있으며, 포집효율(collection efficiency)이다. 공기 유량을 G, 기포 반경을 r, 처리액의 높이를 h라 하면, n=(3G/4πr^3), $\bar{v}=\pi r^2h$이므로 식 (17)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln\frac{C_0}{C}=\frac{3fhG}{4rV}t \qquad (18)$$

이때 C_0는 용액 중의 화학종의 초기 농도이다.

회분실험결과 화학종의 농도의 시간적 변화가 식 (18)에 따르면 화학종의 분리 제거는 이상과 같은 분리제거 모델에 따른다고 볼 수 있다.

몇 가지 SDSS농도 하에서 기포 흡착조작을 행하고, 시간에 따른 기포탑내의 SDSS 잔류 농도변화를 측정하여, 공기유량 1 l/min, SDSS 초기농도 2×10^{-4} 및 4×10^{-4} mol/l의 경우를 대표적으로 Fig. 6에 도시하였다. 또 용액 중에 구리이온을 주입하여 SDSS의 농도를 구리 농도의 2배로 하고, 도입 기포유량을 1 l/min로 일정하게 유지하여 각종 pH에서 기포흡착에 의한 구리의 분리를 실험한 결과 대표적으로 pH 2.66의 조건에서 Fig. 7로 도시되었다.

Fig. 6과 7의 결과를 이용하여 ln(C_0/C)대 t를 도시하여, SDSS만에 대해서는 Fig. 8을, SDSS 존재하의 구리에 대해서는 Fig. 9를 각각 얻었다. 이들 도시에서 기포도입 시간이 길수록 채취시료만큼의 원액 주입이나 포말의 불안정성 등으로 인하여 다소의 편차를 보이고는 있으나 거의 직선적인 변화를 나타내고 있어 식 (18)이 만족됨을 알 수 있다.

이로부터 분리속도는 앞서에서 설정한 분리제거 모델에 잘 따름

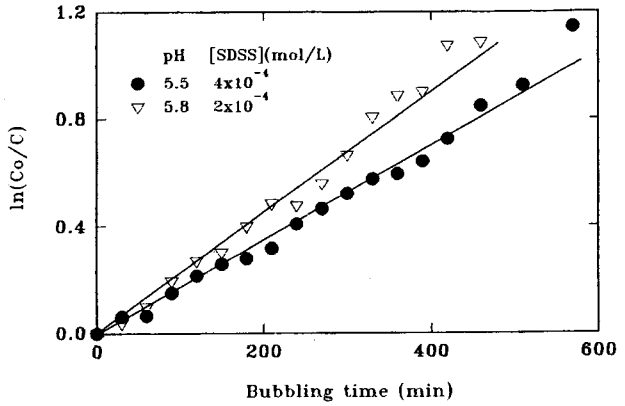

Fig. 8. $\ln(C_0/C)$ vs. bubbling time in Eq. (18) for separation of SDSS (Air flow=1 L/min).

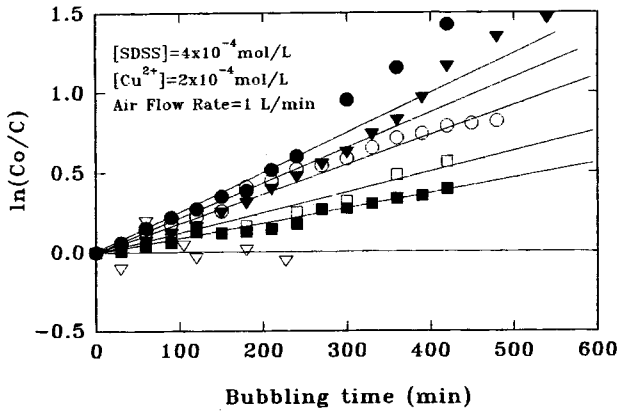

Fig. 9. $\ln(C_0/C)$ vs. bubbling time in Eq. (18) for separation of copper.
(○: 2.66, ▼: 4.00, ●: 5.19, □: 6.20, ■: 7.44, ▽: 10.0 of pH).

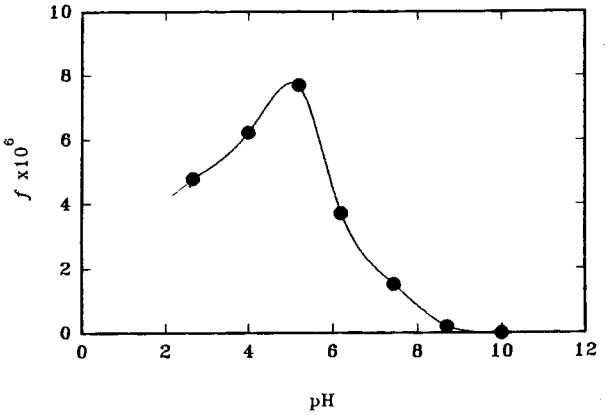

Fig. 10. Effect of pH on collection efficiency of copper by SDSS in the bubble-foam adsorption.
([Cu^{2+}]=2×10^{-4}, [SDSS]=4×10^{-4} mol/L, Air flow rate=1 L/min)

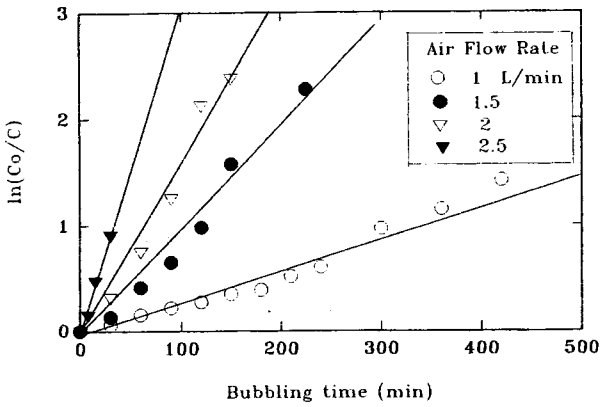

Fig. 11. $\ln(C_0/C)$ vs. bubbling time for separation of copper.
([SDSS]=4×10^{-4}, [Cu^{2+}]=2×10^{-4} mol/L, pH=5.5)

을 알 수 있다. 따라서 총괄분리 속도는 상승기포 표면과 화학종간의 접촉에 의한 부상 분리모형으로 표시할 수 있다.

3-4. 포집효율

본 연구에서 설정한 분리제거 모델 식 (18)의 포집효율 f의 크기는 상대적인 분리척도가 된다. SDSS에 의한 구리의 흡착분리에 미치는 pH, 공기유량 등의 영향을 검토하기 위하여 pH 2.66-10, 공기유량 1-2.5 *l*/min의 범위에서 흡착실험을 행하고 그 결과를 Fig. 9와 11에 각각 도시하였다. 이들 도시에서 각 직선의 기울기 m은 식 (18)에서의 3fhG/4rV와 같다. 액 본체 높이를 h, 공기유량 G, 기포반경 r 및 액체부피 V 등의 값과 기울기 m값으로부터 각 pH에 관하여 SDSS에 의한 구리의 포집효율 f를 구하고 Fig. 10에 pH와 f의 관계를 도시하였다.

앞서 고찰한 바와 같이 구리의 총 농도가 2×10^{-4} mol/*l*일 때 pH에 따른 화학종의 농도 변화로부터 pH 5.7까지는 Cu^{2+} 농도가 총 구리농도와 같으나 pH 6-7 사이에서 [Cu^{2+}]가 급속히 감소하여 $Cu(OH)_2$(s)로 침전된다. 따라서 pH 5.7 이상에서는 pH 증가에 따라 포집효율이 급히 감소하여 pH 8 이상에서는 분리되지 않을 것이다. 실험결과인 Fig. 10에서 pH 6-10에서는 이와 같이 pH와 f의 관계가 동일한 경향을 나타내고 있다. 그러나 pH 5 이하에서는 Fig. 5의 Cu^{2+} 농도만 고려하면 포집효율은 pH 5에서의 결과와 같은 값을 가져야 하지만 Fig. 10의 결과는 pH 감소에 따라 f가 감소하고 있다.

이것은 pH 5 이하에서는 Cu^{2+} 농도는 총 구리농도와 같이 일정하지만 SDSS의 해리평형에서 H^+ 이온의 농도, 즉 pH가 감소함에 따라 SDSS 음이온의 농도가 낮아져 분리속도가 저하되고, 따라서 포집효율이 감소한다고 생각된다.

포집효율에 미치는 공기유량의 영향을 검토하기 위하여 pH 5.5에서 구리 농도를 2×10^{-4} mol/*l*로 하고 SDSS농도를 구리의 두 배로 하여 실험한 결과를 이용하여 식 (18)에 따라 도시함으로써 Fig. 11을 얻었다. Fig. 11의 기울기와 식 (18)의 기울기로부터 각 공기유량에 따른 포집효율을 구하여 공기유량과 포집효율간의 관계를 Fig.

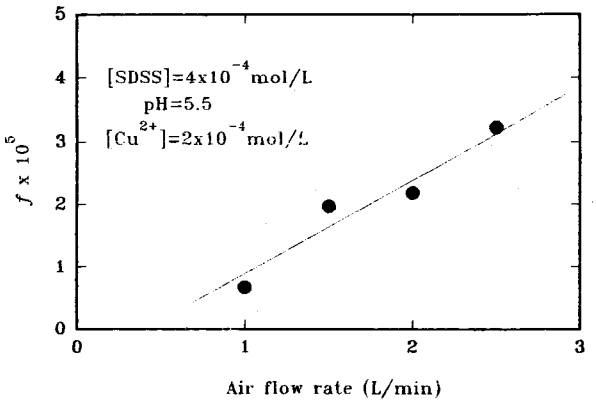

Fig. 12. Effect of air flow rate on collection efficiency of copper by SDSS in the bubble-foam adsorption.

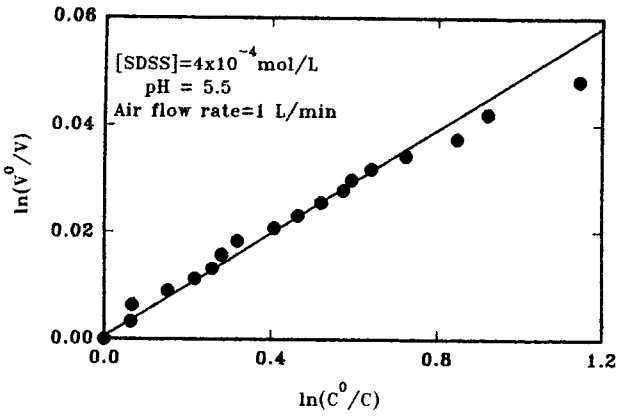

Fig. 13. ln(V^0/V) vs. ln(C^0/C) in Eq. (24).

12에 도시하였다. 3 *l*/min 이하의 실험범위에서 공기유량에 따라 포집효율이 증가함을 알 수 있는데 이것은 공기유량이 증가할수록 상승기포와 용액 중의 화학종간에 접촉 빈도수의 증가에 따라 상간 물질전달이 촉진됨에 기인하는 것으로 생각된다.

3-5. 농도평형과 흡착열

SDSS의 수용액은 매우 희박한 용액이므로, 이상용액으로 가정할 수 있다. 따라서 활동도 대신에 농도를 사용할 수 있어 표면상(첨자 S)과 액체 본체상(첨자 B)에 대한 화학 포텐셜 μ_S와 μ_B는 다음과 같이 된다[17].

$$\mu_S = \mu_S^o + RT\ln C_S \tag{19}$$

$$\mu_B = \mu_B^o + RT\ln C_B \tag{20}$$

표면상과 액체 본체상이 평형에 있을 때 두 상의 SDSS의 화학포텐셜은 서로 같으므로 다음과 같은 표면상과 액 본체간의 평형농도 관계식이 얻어진다.

$$\frac{C_S}{C_B} = e^{\lambda RT},\ \text{단, } \lambda = \mu_B^o - \mu_S^o \tag{21}$$

회분 흡착실험에서 foamate가 표면상만으로 되어 있다면 foamate의 유량 V_D는 표면상의 유량 V_S와 같고, foamate의 농도 C_D는 표면상의 농도 C_S와 같다. 또 foamate의 부피 증가분 dV_D는 본체 액의 감소 부피 $-dV_B$와 같게 되어 $dV_D = dV_S = -dV_B$가 된다. 미소 시간 동안 본체 액 중의 SDSS의 감소량은 foamate로 배출되는 양과 같으므로 물질수지는 다음과 같다.

$$(C_B V_B) - (C_B - dC_B)(V_B - dV_B) = (C_S + dC_S)\,dV_D \tag{22}$$

2차 미분항을 무시하고 $dV_D = -dV_B$ 관계를 대입하면 다음 식으로 된다.

$$\frac{dV_B}{V_B} = \frac{dC_B}{C_S - C_B} \tag{23}$$

위 식에 식 (21)을 대입하고 기포탑내 용액의 최초부피와 농도를 각각 V_B^o 및 C_B^o로 표시하여, 식 (23)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln\frac{V_B^o}{V_B} = \frac{1}{e^{\lambda RT} - 1}\ln\frac{C_B^o}{C_B} \tag{24}$$

회분흡착 실험결과를 이용하여 $\ln(V_B^o/V_B)$ 대 $\ln(C_B^o/C_B)$를 도시하여 직선관계가 성립하면 그 직선의 기울기와 식 (24)로부터 흡착열 λ를 구할 수 있고, 따라서 식 (21)의 표면상과 액 본체상의 농도관계가 표시된다.

대표적인 회분실험으로서 초기 SDSS의 농도 4×10^{-4} mol/*l*에 대하여 농도의 시간적 변화 결과를 이용하여 $\ln(V_B^o/V_B)$ 대 $\ln(C_B^o/C_B)$를 도시하여 Fig. 13과 같은 직선관계를 얻었다. 이 직선의 기울기 m=4.15×10^{-2}과 식 (24)를 비교하면 $\dfrac{\Delta\ln\frac{V_O}{V}}{\Delta\ln\frac{C_O}{C}} = m = 4.15\times10^{-2} = \dfrac{1}{e^{\lambda RT}-1}$

이므로 25 ℃에서 SDSS의 계면흡착열은 λ=1920 cal/mol이 된다.

이 값은 동종의 음이온 계면활성 물질인 sodium dodecylbenzenesulfonate의 흡착열[8]인 4210 cal/mol이나 양이온 계면활성 물질의 하나인 ethylhexadecyldimethyl ammoniumbromide의 흡착열[10]인 3700 cal/mol보다 작은 값으로 나타났다.

25 ℃에서 계산된 SDSS의 흡착열을 이용하여 표면상과 액 본체상의 농도관계를 구하면 식 (21)로부터 $C_S = 25.5C_B$로 표시되어 표면상의 농도는 액 본체상의 농도의 25배 이상임을 알 수 있다. 이것은 포말의 길이를 충분히 길게 하여 포말에 동반되는 액 본체를 완전히 배제되도록 하면 foamate는 액 본체농도의 25배 이상으로 농축 분리 제거할 수 있음을 나타낸다.

5. 결 론

기포 흡착에 의한 음이온 계면활성 물질 sodium dioctylsulfosuccinate(SDSS)와 구리의 분리에 관한 본 연구의 결과를 종합하면 다음과 같다.

(1) 농도에 따른 표면장력의 변화와 Gibbs흡착식으로 구한 SDSS의 표면과잉 농도는 1.8×10^{-7} mol/*l* 이었다.

(2) SDSS의 기포흡착은 3×10^{-7} mol/*l* 이하의 낮은 농도에서는 단분자 흡착인 Langmuir 흡착모형에 따르나, 그 이상의 농도에서는 Freundlich 흡착으로 생각된다.

(3) SDSS 및 구리이온의 분리제거 모형은 다음 식으로 표시할 수 있었다.

$$\ln\frac{C_o}{C} = \frac{3}{4}\frac{fGh}{rV}t$$

(4) 구리의 분리효율은 pH, 기체유량 등에 의존하며, pH 5-6에서 가장 효과적으로 분리되나 pH 8 이상에서는 거의 분리되지 않았고, 기체유량에 비례하였다.

(5) 회분조작에 관한 해석과 실험결과로부터 구한 SDSS의 흡착열은 1920 cal/mol이었다.

사용기호

C_j : concentration of chemical species j [mol/cm^3]
D : foamate flow rate [cm^3/s]
r : average bubble radius [cm]
F : feed flow rate [cm^3/s]
f : collection efficiency [-]
G : air flow rate [cm^3/s]
h : height of liquid in column [cm]
K : adsorption equilibrium constant [mol/*l*]
K_1 : equilibrium constant for Eq. (7) [*l*/mol]
K_2 : equilibrium constant for Eq. (8) [(*l*/mol)^2]

K_3 : equilibrium constant for Eq. (9) [$(l/mol)^3$]
K_4 : equilibrium constant for Eq. (10) [$(l/mol)^4$]
K_{SO} : solubility product of $Cu(OH)_2$ [mol/l]
K_W : ion product of water [$(mol/l)^2$]
k_1 : adsorption rate constant [$l/mol \cdot s$]
k_2 : desorption rate constant [1/s]
n : number of bubbles per unit time [1/s]
Q : flow rate of bulk liquid accompanied with foams [cm^3/s]
R : removal rate [mol/s]
t : bubbling time [s]
$\bar{v}$: trajectory volume of a rising bubble [cm^3]
V : volume of bulk liquid [cm^3]
Γ : surface excess concentration [mol/cm^2]
Γ_e : equilibrium surface excess concentration [mol/cm^2]
Γ^* : saturated surface excess concentration [mol/cm^2]
μ : chemical potential [cal/mol]
γ : surface tension [dyne/cm]

하첨자

B : bulk liquid
D : foamate
e : equilibrium state
O : standard state
S : surface phase

참고문헌

1. Wilson, D.J. and Kennedy, R.M.: *Sep. Sci. Technol.*, **14**, 319 (1979).
2. 久保田克之, 林新也 : 化學工學論文集, **3**, 142(1977).
3. Huang, R.C.H. and Talbot, F.D.: *The Canadian J. Chem. Eng.*, **51**, 709(1973).
4. McDonald, C. and Suleiman, A.: *Sep. Sci. Technol.*, **14**, 219(1979).
5. Chou, E.J. and Okamoto, Y.: *Sep. Sci. Technol.*, **13**, 439(1978).
6. Ferguson, B.B., Hinkle, C. and Wilson, D.J.: *Sep. Sci.*, **9**, 125 (1974).
7. Kennedy, R.M. and Wilson, D.J.: *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 1339 (1980).
8. Shin, J.H., Lee, S.S. and Jeong, K.S.: *Hwahak Konghak*, **22**, 167(1984).
9. 城塚正, 石渡正博 : 化學工學, **39**, 420(1975).
10. Kubota, K. and Hayashi, S.: *Kagaku Kogaku Rombunshu*, **8**, 677 (1982).
11. French, R.M. and Wilson, D.J.: *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 1213(1980).
12. 加藤敬一, 中森一誠 : 化學工學論文集, **2**, 272(1976).
13. Lemlich, R.: "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Academic Press, 252(1972).
14. Adamson, A.W.: "Physical Chemistry of Surface", 4th ed., John Wiley, 70(1982).
15. Ruthven, D.M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley, 49(1984).
16. Suzuki, M.: "Adsorption Engineering", Elsevier, 37(1990).
17. Stumn, W. and Morgan, J.J.: "Aquatic Chemistry", 2nd ed., John Wiley, 242(1981).