

수용액에서 실리카 표면에 대한 철이온(II)의 흡착거동

이용준 · 김문선 · 이승철 · 김재경 · 정재관[†]

성균관대학교 화학공학과
(2000년 12월 12일 접수, 2001년 3월 6일 채택)

Adsorption Behavior of Fe(II) on Silica Surface in Aqueous Solutions

Young-Jun Lee, Moon-Sun Kim, Seung Chul Lee, Jae Kyung Kim and Jaygwan G. Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea
(Received 12 December 2000; accepted 6 March 2001)

요 약

본 연구에서는 실리카를 이용하여 수용액으로부터 철이온(II)을 효율적으로 제거할 수 있는 조건을 구명하기 위해 철이온의 흡착거동과 pH의 영향에 대해 회분식과 연속식 방법으로 실험을 실시했다. pH 2에서는 흡착량이 적었지만 pH 2-2.5의 범위에서 흡착량이 급격히 증가했고 pH 2.5-3에서 완만하게 흡착량이 증가했으며 pH 3-9에서는 균일한 흡착량을 나타냈다. 실리카 표면에 대한 철이온(II)의 흡착에서, Freundlich 흡착등온식이 Langmuir 흡착등온식보다 더 적합했으며 Lagergren 흡착속도식으로 철이온(II)의 흡착특성을 나타낼 수 있었다.

Abstract – The adsorption behavior of a iron ion(II) on the silica under the various pH conditions were performed in the batch and continuous systems in order to study the efficient removal conditions of a iron ion from aqueous solutions. The adsorption amount was very small at pH 2 but rapidly increased in pH 2-2.5 and slowly in pH 2.5-3. That was constant regardless of pH value in region of pH 3-9. In adsorption of a iron ion(II) on the silica surface, Freundlich adsorption isotherm was more suitable than Langmuir adsorption isotherm and the adsorption characteristics could be explained by using Lagergren adsorption rate.

Key words : Adsorption, Iron Ion(II), Silica, Adsorption Isotherm, Aqueous Solution

1. 서 론

급격한 산업화와 도시화는 우리에게 물질적 혜택과 환경오염이라는 심각한 문제를 동시에 제공하였다. 환경문제는 크게 수질오염, 대기오염, 토양오염 등으로 나눌 수 있으며 수질오염은 도시의 생활폐수와 산업현장에서 발생하는 공장폐수 등에 의해 발생된다. 폐수에 함유되어 있는 중금속 이온 들은 미량임에도 불구하고 독성이 매우 강해 인체에 큰 피해를 준다는 특성이 있다. 중금속 물질은 자연정화 현상에 의해 한정된 범위 내에서 분해되는 유기물과는 달리 자연분해가 안되며 용해도가 높은 중금속의 경우에는 제거할 수 있는 기계적 방법도 제한적이다[1].

광산 및 제철공장에서 발생하는 폐수에 다량 함유되어 있는 철이온은 인체에 심각한 피해를 주는 대표적인 중금속 물질로 과량섭취에 의해 헤모시테린 침착증과 혈색소증 등을 발생시키는 것으로 알려져 있다[2]. 이와 같은 문제들을 해결하기 위해 피해방지법과 같은 관련 법규를 제정하여 배출되는 폐수의 철함량을 규제하고 있으며 동시에 폐수의 정화를 위해 흡착메카니즘을 이용한 다양한 분리기술도 제안되고 있다[3-6]. 흡착에 의한 처리방법은 액상과 흡착제의 계면에 중금속 물질을 농축시켜 분리 또는 제거하는 방법으로 1, 2차 처리 후 폐수에 미량으로 잔존하는 중금속을 최종적으로 처리하는 데 주로 이용된다[4]. 철이온 흡

착에 대한 연구는 여러 분야에서 이루어졌는데, Nowack과 Sigg[7]는 흑연을 이용하여 철이온의 흡착메카니즘을 구명하였으며 Onganer와 Temur[8]는 수용액에서 활성탄 표면에 대한 철이온(III)의 흡착은 온도의 영향을 받는다는 결과를 발표했다. Loewenstein 등[9]는 친수성이 강한 실리코 표면에 대한 철이온과 다른 금속이온 간의 경쟁 흡착실험을 통하여 흡착속도는 pH에 따라 변한다는 결과를 발표했으며 Zaporozhets 등[10]은 실리카겔에 대한 철이온의 흡착능에 영향을 미치는 인자에 대해 연구했다.

실리카(SiO_2)는 자연상태에서 비활성 비극성물질로 안정하게 존재하지만 하이드록실기와 결합하게 되면 표면은 극성을 띠면서 높은 흡착성을 갖게 된다[9]. 내열성과 내유성이 우수한 실리카는 충전제로 사용되고 있으며[11] 각종 소재로 사용되고 있는 실리카에 대한 흡착연구도 다양하게 이루어졌다. Kass와 Kardos[12]는 실리카와 알콕시 실란 커플링제 간의 계면반응에 대해 연구하였고 James와 Healy[13]는 실리카 표면과 코발트이온 간의 흡착에 있어서 물분자가 미치는 영향에 대해 발표했다. Bijsterbosch[14]는 실리카에 대한 양이온 계면활성제의 흡착특성에 대해 연구하였고 Spark 등[15]은 실리카에 대한 구리, 아연, 코발트 이온들의 흡착 실험을 통하여 금속이온의 흡착능은 전하의 하전력에 비례한다는 결과를 발표했다. Kho 등[16]은 정수장 슬러지속에 함유되어 있는 실리카에 대한 흡착특성을 연구한 결과 납과 크롬 이온의 흡착능은 우수했고 카드뮴이온의 흡착능은 낮다는 결과를 발표했다.

[†]E-mail: jgchung@yurim.skku.ac.kr

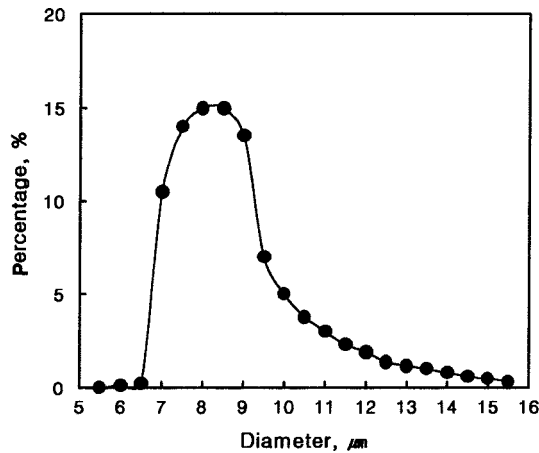


Fig. 1. Average diameter of silica powder by Malvern Instrument.

본 연구에서는 실험실에서 순도가 높고 입도 분포가 균일하게 처리하여 준비한 실리카를 이용하여 수용액으로부터 철이온(II)을 효율적으로 제거할 수 있는 조건을 연구하기 위해 철이온(II)의 흡착거동 및 pH의 값이 흡착량에 미치는 영향에 대해 실험하였다.

2. 실험

2-1. 원료

흡착제로 사용한 실리카(제조사: Fuji Silysia Chemical Ltd., Japan, 상품명: Silysia K-88)는 Fig. 1과 같이 평균 입경이 8.5 μm이다. 실리카 표면에 존재하고 있는 오염물질은 흡착특성에 많은 영향을 주기 때문에 철이온의 흡착거동을 정확히 이해하기 위해 실리카를 다음과 같이 정제했다. 실리카를 증류수와 35% 염산이 1:2의 중량비로 혼합된 수용액에 4-6 시간동안 정치시켰다가 0.1 N의 암모니아로 다시 세척해서 순수한 100 °C의 증류수에 3-4 일간 담가두었다. 이러한 방법으로 세척된 실리카를 110 °C의 오븐에서 서서히 건조하고 분쇄해서[17] 실험에 사용했으며 철이 함유된 수용액은 순도가 높은 정제된 철가루(Fe, 제조사: Osaka Chemical Co., Japan)를 강산에 용해해서 제조했다[18]. 100 mg의 철에 질산을 0.1-0.5 ml 가하고 다시 염산 3ml를 혼합하여 강산의 혼합용액을 만든 다음 60-70 °C의 온도에서 고체 침전물만 남을 때까지 서서히 가열시켰으며 염산과 질산의 혼합순서를 변경하는 경우 수용액에서 철이온의 착염에 의한 응집현상을 관찰할 수 있었다. 용액이 모두 증발되고 남은 침전물에 100 ml가 되도록 0.1 N 염산을 추가로 더 넣으면 이 용액은 1,000 mg/l의 철이온 수용액이 된다. 최종적으로 실험에는 증류수를 이용하여 10 mg/l의 수용액으로 희석하여 사용했으며 희석된 수용액의 pH값은 2.7-2.8이었다.

2-2. 실험방법

본 실험에서는 예비 실험결과를 토대로 평형상태에 완전히 도달한 것으로 보이는 100 h 경과후의 시료를 채취하여 흡착량을 측정했다. pH가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 pH 1-11의 범위에서 10 mg/l의 철이온 수용액과 10 g/l의 실리카 조건으로 pH별 시료를 만든 다음 평형상태에 도달하도록 100 h동안 진탕시킨 후 흡착량을 측정했다. 이때 염기성 영역에서 발생할 수 있는 철이온의 착염화에 따른 농도감소를 방지하기 위해 철이온 수용액을 강산조건으로 제조하여 보관하다가 pH별로 조절해 실험에 사용했다.

슬러리 상태에서 실시한 실리카 표면에 대한 철이온의 흡착실험은 Fig. 2와 같은 형태의 반응기에서 연속식 방법으로 실시했다.

원통형인 반응기(직경: 230 mm, 높이: 350 mm)의 재질은 파이렉스이

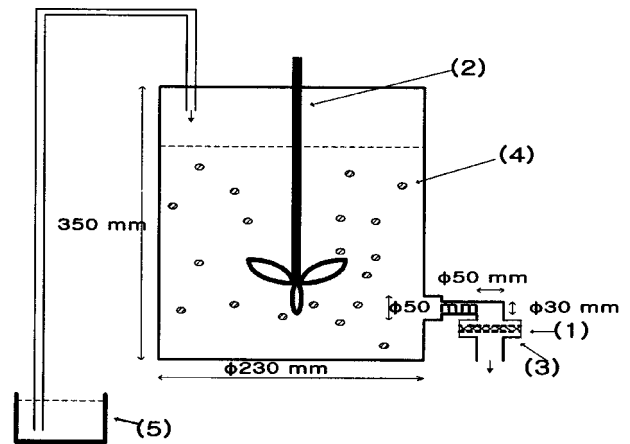


Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup.

1. Stainless steel screen with 1,000 mesh
2. Agitator with controller
3. Holding frame with clamp
4. Silica powder
5. Supplying tank with pump

며 28-33 °C의 온도범위에서 실험을 실시했다. 실리카 간의 응집을 방지하기 위해 반응기 내에 교반기(제조사: Cole-Parmer Co., U.S.A. 모델명: Model 4554-00)를 설치하고 예비실험에서 얻은 3,500 rpm의 최적 조건으로 일정하게 교반시켰다. 흡착에 따른 철이온 농도변화는 반응기로부터 10 분당 50 ml씩 시료를 채취해서 관찰했으며 시료 채취시 일어나는 반응기 내의 실리카 유출을 방지하기 위해 시료 채취구 앞에 1,000 메쉬 규격의 필터를 이중으로 설치했고 반응기 내의 유량을 일정하게 유지하기 위해 미세펌프를 이용하여 공급조로부터 수용액을 공급했다. 실험에서 채취된 시료의 철이온 농도분석에는 원자흡수분광기(제조사: Hitachi Co., Japan, 모델명: Model Z-6100)를 사용했으며[7] 예비실험을 통해 얻은 10 mg/l의 철이온 수용액이 최대 흡수도를 갖는 324.7 nm의 파장조건에서 측정했다. 이와 같이 0-10 Fe²⁺mg/l 농도범위에서 철이온 농도와 흡수도 간의 검량선을 만들고 흡착에 따른 수용액의 철이온을 측정하여 실리카 표면에 흡착된 철이온의 양을 간접적으로 결정했다.

3. 결과 및 고찰

최적의 실리카 농도조건을 결정하기 위해 Fig. 3과 같이 8-30 g/l(실리

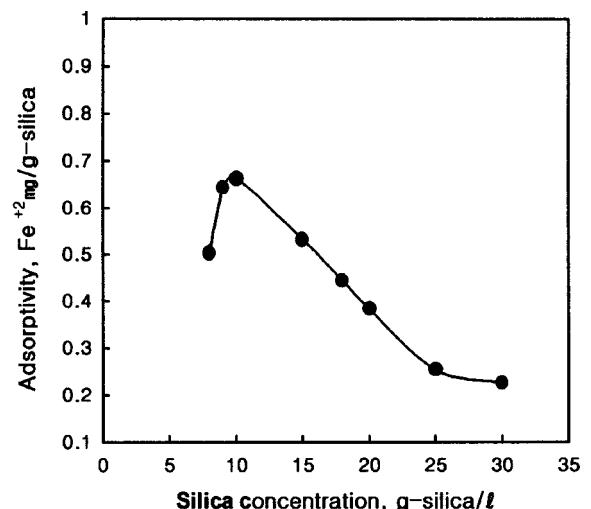


Fig. 3. Relationship between adsorptivity and silica concentration(pH: 3.5, temperature: 28 °C, Fe²⁺ concentration: 10 mg/l).

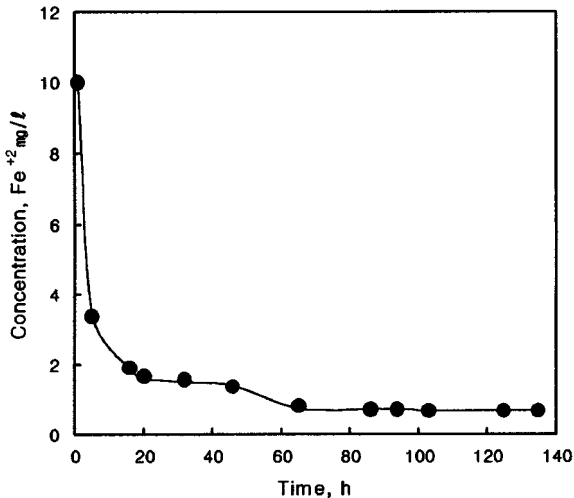


Fig. 4. Relationship between remained Fe^{2+} concentration in solutions and time(pH: 3.5, temperature: 28 °C, Fe^{2+} concentration: 10 mg/l, silica concentration: 10 g/l).

카 0.08-0.3 wt%)범위에서 10 h동안 흡착시킨 후 흡착능을 비교했다.

Fig. 3은 실리카 단위 g당 흡착된 철이온 양을 비교한 것으로 8 g/l에서부터 흡착능은 증가하다가 10 g/l에서 최대값이 관찰되었으며 10 g/l 이후 실리카 양이 증가하면서 오히려 단위 g당 흡착량은 선형적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 철이온의 초기농도가 10 mg/l인 일정한 조건에서 10 g/l까지는 철이온이 흡착될 수 있는 실리카의 표면적이 증가할수록 흡착능도 증가하지만 철이온의 흡착량이 최대인 상태에서 실리카 양의 증가는 오히려 흡착능을 저하시켰다.

실리카 10 g/l의 조건에서 2, 4, 6, 8, 10 mg/l 철이온 농도별로 시료를 제조하여 진탕을 하면서 흡착평형 실험을 했으며 Fig. 4는 10 mg/l 철이온 농도와 최대의 흡착량이 관찰된 pH 3.5(Fig. 6)의 조건에서 실험한 결과를 나타낸 것이다. 20 h까지는 시간에 따라 수용액 내의 철이온 농도가 급격히 떨어졌으며 20 h 이후에는 점차 완만한 속도로 흡착이 이루어졌고 90-95 h에서 평형상태에 도달하는 것으로 관찰되었다. 이 조건에서 pH의 영향과 흡착등온식, 흡착속도식을 구명하였다.

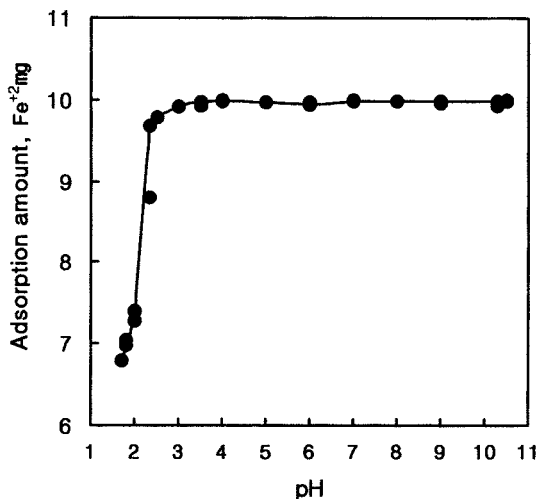


Fig. 5. Relationship between adsorbed Fe^{2+} amount and value of pH (temperature: 28 °C, Fe^{2+} concentration: 10 mg/l, SiO_2 concentration: 10 g/l).

3-1. pH의 영향

수용액에서 실리카 표면과 금속이온 간의 흡착능에 영향을 미치는 인자 중의 하나는 pH로 [9] pH가 흡착능에 미치는 영향을 비교하기 위해 28 °C의 온도조건에서 pH 1-11의 범위에 걸쳐 흡착실험을 실시했다. pH 별로 만든 시료를 100 h동안 진탕시킨 후 흡착량을 측정했으며 그 결과는 Fig. 5와 같았다. pH 2에서는 흡착량이 적었지만 pH 2-2.5의 범위에서 흡착량이 급격히 증가하였으며 pH 2.5-3에서 완만한 흡착량의 증가가 관찰되었고 pH 3-9에서는 균일한 흡착량이 나타났다. 그러나 pH 1-2와 pH 9-11의 범위에서는 수용액의 pH 조절이 어려울 뿐만 아니라 측정된 흡착량도 실험에 따라 편차가 매우 컸으며 pH 9-11 범위의 강염기성 영역에서는 수용액 중에 존재하고 있던 2가 철이온이 쉽게 착염을 형성하고 [15] 그 착염이 수용액의 농도에 영향을 미치는 것으로 보인다.

3-2. 흡착등온식

실리카 표면에 대한 철이온의 흡착거동을 이해하기 위해 pH 3.5, 온도 28 °C 그리고 100 h의 흡착실험에서 얻은 흡착량을 이용하여 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식을 구했으며 그 결과는 Fig. 6, 7과 같고 식 (1)과 (2)로 나타났다.

$$\text{Langmuir 흡착등온식: } q_e = 0.70491C_e / (1 - 2.0169C_e) \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 흡착등온식: } q_e = 0.4735C_e^{0.1775} \quad (2)$$

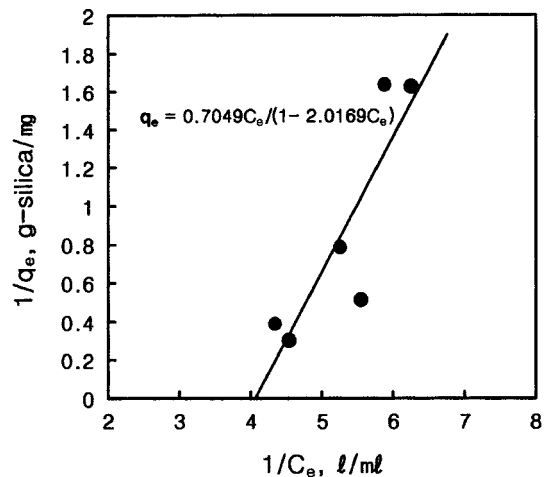


Fig. 6. Langmuir adsorption isotherm of Fe^{2+} on silica(pH: 3.5, temperature: 28 °C, silica concentration: 10 g/l).

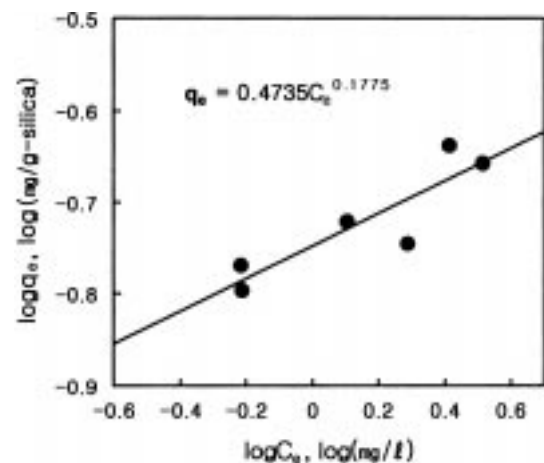


Fig. 7. Freundlich adsorption isotherm of Fe^{2+} on silica(pH: 3.5, temperature: 28 °C, silica concentration: 10 g/l).

Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식으로 나타낸 식 (1)과 (2)의 신뢰도를 상관계수(R^2)로 비교했는데, 상관계수는 이론값과 실험값 간의 편차를 통계적으로 나타낸 값으로 실리카 표면에 대한 철이온(Fe^{+2})의 흡착에는 Freundlich 흡착등온식(R^2 : 0.7910)이 Langmuir 흡착등온식(R^2 : 0.7515)보다 더 적합한 것으로 나타났다.

Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식으로 표시된 식의 값을 이용하여 흡착제로 사용한 실리카의 흡착효과에 대한 평가를 수치적으로 예상할 수 있으며[19] Freundlich 흡착등온식의 경우 n 값, Langmuir 흡착등온식의 경우 식 (3)과 같이 k 값으로부터 계산된 분리인자(R_s)가 사용된다.

$$R_s = 1/(1-kC_o) \quad (3)$$

여기서 C_o 는 수용액의 초기 농도이며 k 값은 Langmuir 흡착등온식에서 구한 값이다. Freundlich 흡착등온식의 $1/n$ 의 값은 0.1775, Langmuir 흡착등온식의 k 값은 -2.0169 이며 C_o 가 $10 \text{ Fe}^{+2} \text{ mg/l}$ 이므로 R_s 의 값은 0.0472가 된다. 이 값은 0과 1 사이의 값으로 본 실험의 실리카는 흡착제로서 수용액으로부터 철이온을 제거하는 연속공정에 적용하면 효과적일 수 있다는 예상을 할 수 있다[19].

3-3. 흡착속도식

수용액에 존재하고 있는 철이온의 흡착거동을 흡착속도식으로 표현할 수 있으며[8] Fig. 8은 10 g/l 의 실리카와 10 mg/l 의 철이온(Fe^{+2})이 들어있는 수용액을 반응기로 교반시키면서 흡착된 철이온의 양을 10분 간격으로 나타낸 것이다. 흡착 초기 10분에 전체의 75%인 7.5 mg/l 의 철이온이 흡착되었으며 60분에 전체의 99.2%인 9.92 mg/l 의 철이온이 실리카 표면에 흡착되는 것으로 관찰되었다.

수용액에서 실리카 표면에 대한 철이온의 흡착거동을 식 (4)와 같은 Lagergren 식을 이용하여[20] 흡착속도식으로 나타냈다.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - (k_{ads}/2.303) \times t \quad (4)$$

여기서 q_e 와 q 는 각각 평형상태와 시간(t)에서 단위 g 당 실리카에 흡착된 철이온 양을 의미한다. Fig. 9는 Fig. 9에 나타난 흡착량의 변화를 식 (4)를 이용하여 흡착속도식으로 나타낸 것이다.

Fig. 9와 같이 $\log(q_e - q)$ 와 시간(t) 간의 관계는 Lagergren 모델에 의해 1차 함수가 되며 실리카와 철이온 간의 흡착속도식은 $\log(q_e - q) = 1.0675 - 0.0553t$ 로 나타낼 수 있다. 이 식으로부터 구한 k_{ads} 값은 0.1273 으로 30°C 의 조건에서 실험한 활성탄에 대한 철이온(III)의 k_{ads} 값인 0.26 [8]에 비해 작았는데 실리카에 대한 철이온의 흡착속도는 활성탄에 대한 철이

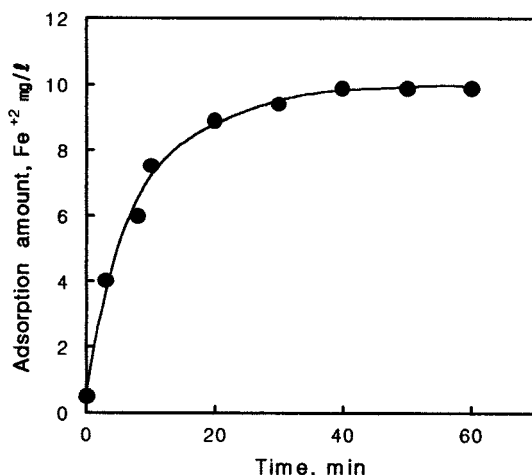


Fig. 8. Adsorption amount of Fe^{+2} relative to time(pH: 3.5, temperature: 28°C , Fe^{+2} concentration: 10 mg/l , silica concentration: 10 g/l).

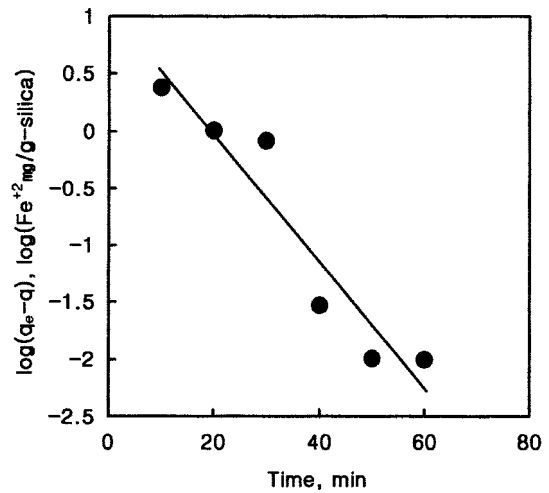


Fig. 9. Plots for adsorption rate of Fe^{+2} on silica(pH: 3.5, temperature: 28°C , silica concentration: 10 g/l).

온의 흡착속도보다 작다는 사실을 알았다.

4. 결 론

본 연구에서는 순도가 높고 입도 분포와 표면특성이 균일하여 흡착특성 연구가 가능한 실리카를 이용하여 수용액으로부터 철이온(II)을 효율적으로 제거할 수 있는 조건을 구명하기 위해 철이온의 흡착거동과 pH의 값이 흡착량에 미치는 영향에 대해 회분식과 연속식 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) pH 2에서는 흡착량이 작았지만 pH 2-2.5의 범위에서 흡착량이 급격히 증가한 후 pH 2.5-3에서 완만한 흡착량의 증가가 관찰되었으며 pH 3-9에서는 균일한 흡착량이 나타났다.

(2) 실리카와 철이온 간의 흡착을 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식으로 나타냈으며 Freundlich 흡착등온식이 Langmuir 흡착등온식보다 더 적합한 것으로 나타났다.

Langmuir 흡착등온식: $q_e = 0.70491C_e / (1 - 2.0169C_e)$

Freundlich 흡착등온식: $q_e = 0.4735C_e^{0.1775}$

(3) 실리카에 대한 철이온의 흡착속도식을 Lagergren 식으로 나타냈다.

$\log(q_e - q) = 1.0675 - 0.0553t$

사용기호

- C_e : concentration of Fe^{+2} in solutions at equilibrium state [$\text{Fe}^{+2} \text{ mg/l}$]
- C_o : initial concentration of adsorbate in solution [mg/l]
- R_s : separation factor [-]
- k : Langmuir isotherm constant [-]
- k_{ads} : coefficient of adsorption rate in Lagergren equation [min^{-1}]
- n : Freundlich isotherm constant [-]
- q : amount of Fe^{+2} adsorbed on silica at any time [$\text{Fe}^{+2} \text{ mg/g-silica}$]
- q_e : amount of Fe^{+2} adsorbed on silica at equilibrium state [$\text{Fe}^{+2} \text{ mg/g-silica}$]
- t : time [min]

참고문헌

1. Axleson, B. and Piscator, M.: *Arch. Environ. Health*, **12**, 360(1966).

2. Webber, W. J. and Smith, E. H.: *Environ. Sci. Technol.*, **21**(11), 1040 (1987).
3. Gadde, R. R. and Laitinen, H. A.: *Anal. Chem.*, **40**(13), 2022(1974).
4. Linstedt K. D., Houck, C. O. and O'Connor, J. T.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **43**(7), 1507(1971).
5. Shen, Y. S.: *J. Am. Water Works Assoc.*, **65**(8), 543(1973).
6. Webber, W. J., Hopkins, C. B. and Bloom, R.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **42**(1), 83(1970).
7. Nowack, B. and Sigg, L.: *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 106(1996).
8. Onganer, Y. and Temur, C.: *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 241(1998).
9. Loewenstein, L. M., Charpin, F. and Mertens, P. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(2), 719(1999).
10. Zaporozhets, O., Gawer, O. and Sukhan, V.: *Colloids Surfaces*, **A147**, 273(1999).
11. Mottatt, W. G., Pearsall, G. W. and Wulff, J.: "The Structure and Properties of Materials," 3rd ed., John Wiley & Sons., Inc., New York, NY (1967).
12. Kass, R. L. and Kardos, J. L.: *Polym. Eng. Sci.*, **11**(1), 11(1971).
13. James, R. O. and Healy, T. W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **40**(1), 42(1972).
14. Bijsterbosch, B. H.: *J. Colloid Interface Sci.*, **47**(1), 186(1974).
15. Spark, K. M., Johnson, B. B. and Wells, J. D.: *European J. Soil Sci.*, **46**, 621(1995).
16. Kho, J. G., Jeong, A. Y., Moon, Y. T. and Kim, D. P.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 1(2000).
17. Kim, M. S. and Chung, J. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, **233**, 31(2001).
18. Hitachi Ltd.: "Analysis Guide for Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometry," Hitachi Ltd., Tokyo(1987).
19. Weber, T. W. and Chakravorti, R. K.: *AIChE J.*, **20**, 228(1974).
20. Sharma, Y. C.: *J. Colloid Interface Sci.*, **233**, 265(2001).