

## CuS 침전의 기포흡착분리에 관한 연구

신 정 호 · 박 경 기 · 정 갑 섭\* · 이 근 희

부산대학교 공과대학 화학공학과, \*동명전문대학 공업화학과  
(1996년 6월 11일 접수, 1997년 12월 1일 채택)

### Bubble Adsorptive Separation of CuS Precipitates

Jeong Ho Shin, Kyung Kee Park, Kap Seop Jeong,\* and Geun Hee Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

\*Dept. of Ind. Chem., Dongmyung Junior College, Pusan 608-740, Korea

(Received June 11, 1996, Accepted December 1, 1997)

**요 약 :** CTAB에 의한 CuS 침전 미립자의 응집과 기포 흡착특성을 고찰하였다. CTAB의 기포흡착은 Langmuir흡착식을 따르며, 포말간 본체액의 동반을 고려한 회분해석으로부터 구한 흡착열은 3700 cal/mol로 나타났다. CTAB에 의한 CuS미립자의 기포흡착은 기포-입자간 충돌흡착으로 설명되었고, 흡착분리에 대한 최적 농도비는 CuS의 최적 응집농도비와 일치하였으며, 그 값은 [CTAB] 대 [CuS]가 0.1로 얻어졌다. 기포에 의한 포집효율은 pH와 CTAB농도 등에 의존하나 공기의 유량에는 무관하였으며, 최대 포집효율은 최적 첨가농도에서 0.0002로 나타났다. 또한 Cu-Cd-Zn 황화물의 혼합계에서 CTAB를 사용한 기포흡착의 경우 ZnS의 선택적 분리가 가능하였다.

**Abstract :** The characteristics of the bubble adsorptive separation of CTAB(cetyltrimethylammonium bromide) and CuS precipitates was investigated. The Langmuir adsorption equation was adequate at very low concentration of CTAB, and the adsorption heat was determined from the batch analysis considering the bulk liquid accompanied between bubbles. The adsorption mechanism was explained with the collision adsorption between bubbles and precipitate particles. The optimum concentration ratio of [CTAB] to [CuS] for adsorptive separation was 0.1 and coincided with the ratio for the coagulation of particles. The collection efficiency was depended on pH and CTAB concentration but independent of the air flow rate, and the maximum efficiency was 0.0002. The selective separation of ZnS from the mixture of Cu-Cd-Zn sulfides was obtained by the bubble adsorption with CTAB.

### 1. 서 론

기포 흡착분리법은 Lemlich[1]에 의해 체계화된 이래 광물공업, 식품공업, 금속공업, 석유공업, 제지공업, 염료공업, 폐수 및 폐기물 처리[2~8] 등에 이르기까지 그 응용이 광범위한 분리기술의 하나이다. 이 방법은 도입 기포에 의해 제거 대상 물질을 흡착 분리함으로써 용액 중에 존재하는 저농도의 이온이나 미립자, 콜로이드 입자 등의 신속한 분리제거가 가능하고, 특히 침강이나 여과 등의 방법으로는 효과적인 분리가 곤란한 미세 현탁입자도 쉽게 분리 가능하며 이에 의한 중금속의 분리로부터 환경오염 방지 및 자원회수를 기할 수 있어 그 중요성이 재인식되고 있다.

기포 흡착분리 조작에서 흡착 및 분리 효율은 사용 계면활성 물질 및 제거대상 물질의 종류나 농도, 도입 기포의 유량, 수용액의 pH, 외부 첨가 물질의 여부 및 성질 등 여러 인자에

에 따라 영향을 받는다. 따라서 효과적인 분리제거를 위해서는 흡착기구나 속도, 흡착열, 다성분 혼합물에서의 선택성, 분리효율에 미치는 pH, 농도, 기포탑의 높이 및 기포 크기의 영향, 응집-분산 현상 등의 연구로부터 분리에 대한 최적 조건의 설정 등이 규명되어야 한다. 그간 이들 사항에 대한 많은 연구결과가 발표되고 있다[9~15]. 용액 중의 중금속 이온의 분리방법으로서 이를 황화물로 침전시켜 계면활성 물질에 의해 기포에 흡착분리하면 황화물 침전의 생성속도가 신속할 뿐 아니라 침전의 용해도가 낮아서 저농도의 중금속을 효과적으로 제거할 수 있다[16].

본 연구에서는 양이온 계면활성 물질인 cetyltrimethylammoniumbromide(CTAB)를 사용하여 용액 중의 구리에 대한 기포 흡착분리를 행함으로써 기포 흡착특성을 고찰하였다. CTAB의 표면장력 측정으로부터 흡착모델을 검토하였고, 기포탑의 회분해석과 분리실험을 통하여 CTAB의 기액계면 흡착

열을 구하였다. 또 Na<sub>2</sub>S에 의해 구리이온을 황화물로 침전시키고 CTAB에 의한 응집-분산현상과 흡착분리를 실험하여 최적 응집 및 분리농도를 구하였으며, CTAB 및 황화물 미립자의 흡착분리 속도를 구하였다. 포집효율에 대한 CTAB 농도 및 pH, 공기유량의 영향을 검토하여 최적 분리조건을 고찰하고, 기포 흡착에 의한 금속의 선택적 분리 가능성을 검토하였다.

## 2. 이론

### 2.1. 흡착열

농도가 매우 희박한 용액의 경우 용질의 농도 C에 따른 화학 포텐셜은 표준상태를 상첨자 o로 나타낼 때  $\mu = \mu^o + RT \ln C$ 로 표시되므로, 평형에 있는 액 본체상과 표면상 간의 평형농도 관계식은 다음으로 표시된다[1].

$$\frac{C_S}{C_B} = e^{\lambda/RT}, \quad \lambda = \mu_B^o - \mu_S^o \quad (1)$$

여기서 첨자 S와 B는 각각 표면상과 액본체상을 표시하며, 표준상태에서의 두 상간의 화학포텐셜의 차이를 흡착열  $\lambda$ 로 나타낸다.

#### 2.1.1. 포말의 완전배액 경우

회분식 기포흡착 조작에서 포말이 완전배액되어 foamate가 표면상만으로 된다면 foamate의 유량 V<sub>D</sub>는 표면상의 유량 V<sub>S</sub>와 같고, foamate의 농도 C<sub>D</sub>는 표면상의 농도 C<sub>S</sub>와 같다. 또 foamate의 증가부피는 액본체의 감소부피에 해당하므로 기포탑 상부에서 미소 시간 동안의 계면활성 물질에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$(C_B V_B) - (C_B - dC_B)(V_B - dV_B) = (C_S + dC_S)dV_S \quad (2)$$

식 (2)에서 2차 미분항을 무시하고, dV<sub>D</sub> = -dV<sub>B</sub> 관계를 대입하면 다음과 같은 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$\frac{dV_B}{V_B} = \frac{dC_B}{C_S - C_B} \quad (3)$$

식 (1)을 식 (3)에 대입하고 기포탑내 용액의 초기농도와 초기체적을 각각 C<sub>BO</sub>, V<sub>BO</sub>로 표시하고 적분하면 포말간 완전 배액의 경우에 대한 농도-부피 관계인 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{V_{BO}}{V_B} = \frac{1}{e^{\lambda/RT} - 1} \ln \frac{C_{BO}}{C_B} \quad (4)$$

#### 2.1.2. 포말간 동반액체를 고려할 경우

포말과 함께 overflow하는 본체액이 완전배액되지 않는다면 포말이 기포탑을 떠날 때 포말간의 공간에 액 본체상을 동반하게 되므로 foamate는 포말에 동반되는 본체액과 표면상으로 형성된다. 동반액의 부피를 V<sub>A</sub>로 표시하면 기포탑의 물질수지는 다음과 같이 된다.

$$(C_D + dC_D)(V_D + dV_D) - (C_D V_D) = (C_S + dC_S)dV_S + (C_B + dC_B)dV_A \quad (5)$$

V<sub>D</sub> = V<sub>A</sub> + V<sub>S</sub>이나, V<sub>A</sub> ≫ V<sub>S</sub>이므로 식 (5)는 다음과 같이 된다.

$$d(C_D V_D) = C_S \cdot dV_S + C_B \cdot dV_D \quad (6)$$

표면상이 두께  $\delta$ 의 단분자층이라 가정하면 반경 r인 기포 1개당 표면상의 체적은  $4\pi r^2 \delta$ 이며, 도입공기 G에 대해 기포수가  $\frac{3}{4} \cdot G / \pi r^3$ 개이므로 미소 시간 dt동안에 overflow하는 표면상의 유량 dV<sub>S</sub>는 식 (7)로 얻어진다.

$$dV_S = \frac{3\delta G}{r} \cdot dt \quad (7)$$

식 (7)과 식 (1)을 식 (6)에 대입하고 적분하면 포말간 동반액체를 고려할 때의 회분해석에 대한 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$\left\{ \int d(C_D V_D) - \int C_B dV_D \right\} / \int C_B dt = \frac{3\delta G}{r} e^{\lambda/RT} \quad (8)$$

### 2.2. 흡착분리속도

기포 흡착에 의한 미립자의 분리는 계면활성 물질의 미립자 응집과 계면활성 물질 중의 소수기의 기-액계면 흡착특성을 이용한 것이다. 용액중의 미립자가 상승하는 기포와 충돌하고, 충돌입자 중의 일부가 기포표면에 흡착되어 기포에 동반 상승됨으로써 분리된다고 가정하면 흡착식을 다음과 같이 얻을 수 있다. 기포 1개가 액중을 상승하는 동안 충돌할 수 있는 총입자량은 기포의 상승운동에 의하여 차지하는 액체 공간중의 총입자량과 같다. 기포 1개의 상승운동으로 차지하는 공간을  $\bar{v}$ , 기포탑에 도입되는 기포수를 n, 충돌을 일으키는 총입자량에 대해 기포에 흡착되는 입자량의 비를 포집효율  $\eta$ 라 하면 분리속도는 Rate =  $\bar{v} \eta n C$ 가 된다.

$\bar{v} = \pi r^2 h$ ,  $n = 3G / 4\pi r^3$ 이므로 처리액의 높이 및 체적을 각각 h, V라 하면 분리속도는 다음과 같이 된다.

$$-V \frac{dC}{dt} = \eta \cdot \frac{3G}{4\pi r^3} \cdot \pi r^2 h C \quad (9)$$

초기 입자의 농도를 C<sub>o</sub>라 하고,  $\eta$ , r, h는 일정하다고 가정하여 식 (9)를 적분하여 기포-입자간 충돌흡착에 의한 흡착분리 속도식을 구하면 식 (10)과 같다.

$$\ln \frac{C_o}{C} = \frac{3\eta G h}{4rV} t \quad (10)$$

## 3. 실험

### 3.1. 기포흡착 분리실험

금속과 Na<sub>2</sub>S로부터 생성시킨 금속 황화물 미립자의 수용액에 여러 농도의 CTAB를 첨가한 혼합 원액을 기포탑에 주입하고 공기를 상승시켜 기포흡착 분리실험을 행하였다. 기포탑내 일정 높이로 분리할 원액을 주입한 후 공기 압축기로부터 유량조절되어 나온 공기를 분리관 하단에 고정된 분산관을 통하여 분산 도입시켜 상승 기포에 미립자를 흡착 제거하였다. 기포는 표면에 계면활성 물질과 미립자를 포집하여 액체 상단 표면을 떠나면서 포말이 되고, 유도관을 통해 포말 파쇄기에 유입시킨 후 원심력으로 파쇄시켰다. 이 포말의 파쇄로 얻은 foamate의 유량과 농도를 일정 시간마다 측정하고, 동시에 기

포탑 중앙에서 시료를 채취하여 계면활성 물질 및 금속의 잔류 농도와 체적유량의 변화를 측정하였다. 분리조작은 회분식으로 행하였으며, 시료를 채취한 양만큼 원액을 기포탑에 보충하였다.

기포탑은 내경 7cm, 높이 100cm인 자켓달린 아크릴관으로 만들어 온도  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰고, 공기 분산관은 직경 3.5cm의 다공질 유리원관을 사용하였다. 분산관을 통과한 기포의 직경은 탑내 액 높이의 1/2에 해당하는 위치에서 사진촬영한 기포 100개의 산술평균으로 측정하였으며, 평균 직경은 0.05cm이었다. 포말 파쇄기는 직경 8cm, 높이 10cm의 아크릴 다공 원통으로서 1000 rpm으로 회전시켰다. 실험에 사용한 Cu(II)의 농도는  $3.3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , CTAB농도는  $3 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ , 공기 유량은 0.5~1.0 l/min, pH는 3~9의 범위에서 실험하였다.

### 3.2. 응집-분산실험

미립자의 기포 흡착분리는 계면활성 물질에 의한 입자의 응집과 소수기의 기-액 계면 흡착을 이용하여 분리하는 것이므로 계면활성 물질이 입자의 포집작용을 하려면 입자에 대한 응집력을 가져야 한다. 금속 황화물 미립자의 기포 흡착분리에서 CTAB의 입자 포집성을 검토하기 위하여 다음과 같은 응집-분산 실험을 하였다. 먼저 Cu(II) 수용액 100 ml에 1.05당량의 Na<sub>2</sub>S 수용액 100 ml을 가하고 교반하여 금속 황화물 미립자를 생성시키고, 여러 농도의 CTAB를 첨가한 다음 내경 3.8cm, 높이 30cm의 침강관에 주입하여 입자의 중력에 의한 침강속도를 측정하거나, 침강관에 주입한 후 10분간 방치시킨 다음 액 표면으로부터 깊이 10cm위치에서 시료를 취하여 잔류 금속 농도를 측정하였다. 응집-분산 실험의 구리 농도 범위는  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ , CTAB농도 범위는  $1 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 로 하였다.

### 3.3. 농도와 표면장력의 측정

실험에 사용한 계면활성 물질의 농도는 전도도 측정장치(Metrohm 644)를 사용하여  $15^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다.  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  이하의 CTAB 농도 범위에서 용액의 농도와 전도도간에 직선관계를 보인 검량선으로부터 CTAB의 농도를 구하였다. 금속의 농도는 원자흡수 분광계(SpectrAA-30, Varian)로 측정하였다.

용액중 미립자의 기포 흡착분리는 계면활성 물질의 표면흡착이 선행되어야 하고, 이 흡착모형을 결정하기 위해서는 계면활성 물질의 표면과잉 농도가 필요하고, 이것은 표면장력을 측정함으로써 가능하다. 따라서 CTAB(Tokyo Kasei Co.) 수용액의 표면장력을 DuNouy형 표면장력계(K10T, Kruss)를 사용하여  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 측정하였으며, 사용한 백금고리의 직경은 1.97cm이었고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 시약으로 구리는 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(Junsei Chem. Co.)를, 황은 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O(Junsei Chem. Co.)를 각각 사용하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 흡착모형

기포 표면에서의 계면활성 물질의 흡착이 에너지상으로 동

Table 1. Surface Tension of CTAB Aqueous Solution at 20°C

-log C	$\gamma$ (dyne/cm)	-log C	$\gamma$ (dyne/cm)
0.30	35.4	4.30	53.3
1.00	35.5	5.00	63.7
1.30	35.6	5.30	65.3
2.00	36.4	6.00	70.1
2.30	36.8	6.30	71.0
3.00	38.2	7.00	71.6
3.30	39.0	7.30	71.6
4.00	51.5	8.00	71.8

일한 국소화된 자리에서 일어나고, 각 위치에는 단분자 흡착이 일어나며, 흡착된 인접 분자간에 아무런 인력이 작용하지 않고 Langmuir 흡착모형을 따른다고 가정하면 흡착속도는 다음과 같이 표시할 수 있다[17, 18].

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_1 C(\Gamma^* - \Gamma) - k_2 \Gamma \quad (11)$$

여기서 C는 계면활성 물질 CTAB의 물농도,  $\Gamma$ 는 임의 농도에서의 표면 과잉농도,  $\Gamma^*$ 는 포화 표면 과잉농도,  $k_1$  및  $k_2$ 는 흡착 및 탈착 속도상수이다.

평형에서는  $d\Gamma/dt = 0$ 이므로 이 때의 표면농도를  $\Gamma_e$ 로 표시하고,  $k_2/k_1$ 를 평형상수 K로 표시하면 다음식이 성립한다.

$$\frac{1}{\Gamma_e} = \frac{K}{\Gamma^*} \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma^*} \quad (12)$$

식 (12)에 따라  $1/C$ 대  $1/\Gamma_e$ 를 도시하여 직선관계가 성립하면 CTAB의 흡착은 Langmuir흡착모형을 따르고, 단분자층으로 흡착된다고 볼 수 있다. 여기서 수용액에서의 계면활성 물질의 농도 C와 표면 과잉농도  $\Gamma$  및 표면장력  $\gamma$ 간의 관계는

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (13)$$

으로 표시[19]되므로, 계면활성 물질의 농도에 따른 표면장력을 측정하여 그 기울기로부터 표면과잉 농도를 구할 수 있다.

Table 1에 나타낸 CTAB의 표면장력 변화를 이용하여 식 (13)에 따라 표면 과잉농도를 구하고, 이 값들을 이용해서  $1/C$ 대  $1/\Gamma_e$ 를 도시하여 Fig. 1을 얻었다. 평형에서 농도에 따른 표면과잉 농도간에는 직선관계가 잘 성립하므로 CTAB의 기포 흡착모형은 단분자층 흡착을 만족하는 Langmuir모형을 따르는 것으로 생각할 수 있다. 식 (12)와 Fig. 1로부터 포화 표면 과잉농도  $\Gamma^*$ 는  $2.65 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 로, 흡착 평형상수 K는  $4.56 \times 10^9 \text{ mol/cm}^3$ 로 각각 얻어졌다.

### 4.2. 흡착열

#### 4.2.1. 포말을 완전배액할 때의 회분해석

기포 흡착분리에서 포말간 동반액이 완전배액된다면 흡착열 계산식 (4)가 성립하고, 따라서 기포탑내 용액의 체적과 농도를 측정하여 흡착열을 구할 수 있다. 초기 CTAB의 농도를  $5 \sim 8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 로, 공기유량을 0.7 l/min로 하여 회분식 기

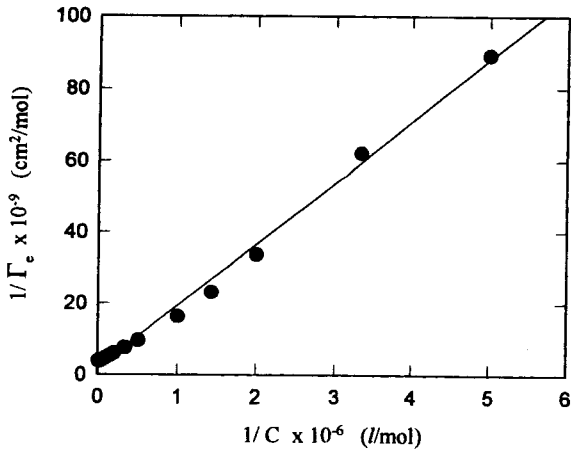


Fig. 1. Langmuir's plot for adsorption of CTAB.

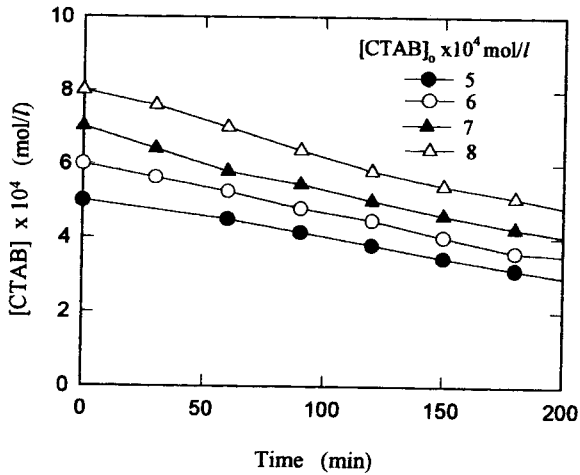


Fig. 2. Variation of CTAB concentration with bubbling time (Air flow rate : 0.7 l/min).

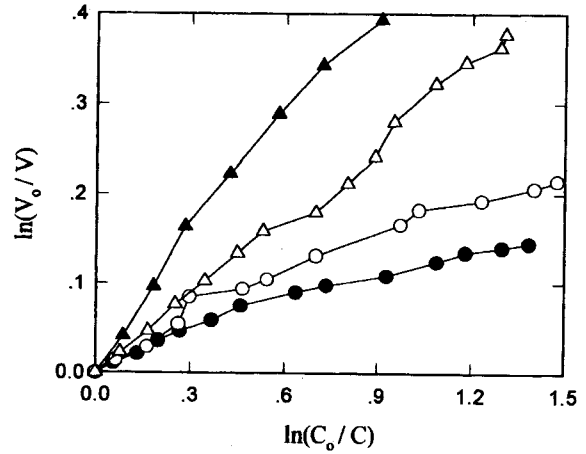


Fig. 3. Plot of  $\ln(V_0/V)$  v.s.  $\ln(C_0/C)$  in eq.(4) for determination of adsorption heat of CTAB(Air flow rate : 0.7 l/min,  $[CTAB]_0 \times 10^4$  mol/l : ● 5, ○ 6, ▲ 7, △ 8).

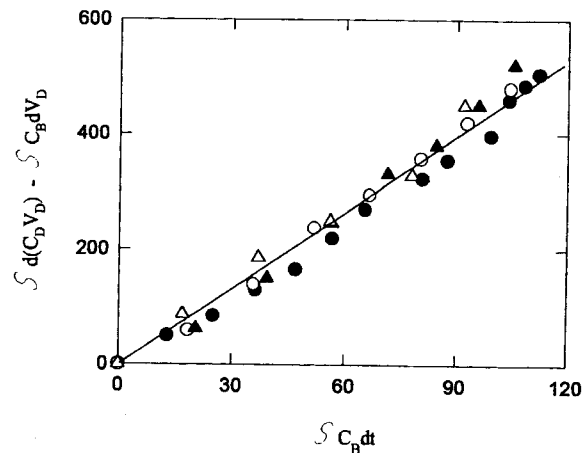


Fig. 4. Plot of numerator v.s. denominator in eq.(8) for determination of adsorption heat of CTAB(Air flow rate : 0.7 l/min,  $[CTAB]_0 \times 10^4$  mol/l : ● 5, ○ 6, ▲ 7, △ 8).

포흡착 실험을 행하고, 일정 시간 간격으로 시료를 취하여 기포 도입시간에 따른 기포탑내 CTAB의 농도 변화 및 체적을 측정함으로써 Fig. 2를 얻었으며, 측정 결과를 이용하여 식 (4)에 따라  $\ln(V_{B0}/V_B)$  대  $\ln(C_{B0}/C_B)$  관계를 Fig. 3에 도시하였다. 기포 도입에 따라 흡착이 진행될수록  $\ln(V_{B0}/V_B)$ 와  $\ln(C_{B0}/C_B)$ 의 관계가 분산도가 커져 직선으로 나타나지 않아 식 (4)가 성립되지 않았다. 이것은 포말간에 동반되는 본체액이 완전배액되지 않기 때문이다. 따라서 식 (4)는 흡착 두께를 고려하지 않고도 흡착열을 구할 수는 있으나 완전배액이 되지 않는 경우에는 흡착열의 계산에 부적합한 것으로 생각된다.

#### 4.2.2. 포말간 동반액체를 고려할 때의 회분해석

기포탑을 overflow하는 본체액이 완전배액되지 않고 포말간의 공간에 액분체상이 동반상승할 경우 회분해석은 식 (8)로 표시된다. 식 (8)의 분자 적분항에 따라 분모 적분항을 도시하여 직선이 성립하면 기포 흡착시 포말간에 본체액이 동반 상승함을 나타내고, 그 기울기로부터 흡착열을 구할 수 있다.

CTAB를 사용한 회분식 기포흡착 분리실험의 결과인 Fig. 2를 이용하여 각 적분항을 도식적분하고, 그 관계를 Fig. 4에

도시하였다. 그 결과 적분항 간에는 기울기가 4.4인 직선관계로 나타나 식 (8)이 잘 성립함을 볼 수 있다. 따라서 흡착열의 측정은 포말간 동반액을 고려한 회분해석으로 가능하고, Fig. 4의 기울기와 식 (8)의 우변항  $3\delta G/r \cdot \exp(\lambda/RT)$  값으로부터 흡착열을 계산할 수 있다.

여기서 흡착열  $\lambda$ 를 구하기 위해서는 흡착 표면상의 단분자층 두께  $\delta$ 를 알아야 한다. CTAB의 단분자층 흡착 두께는 알려져 있지 않으므로 sodium lauryl sulfate의 흡착두께 $[20]$ 인  $1.87 \times 10^{-7}$ cm를 이용하여 CTAB의 흡착열을 구하였다.

식 (8)의 우변항에  $G = 0.7$  l/min,  $r = 0.05$ cm,  $\delta = 1.87 \times 10^{-7}$ cm 및 Fig. 4의 기울기를 대입하여 흡착열을 계산하면  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 CTAB의 흡착열  $\lambda$ 는 3700 cal/mol로 얻어진다. 이 값은 음이온 계면활성 물질인 sodium dodecylbenzenesulfonate의

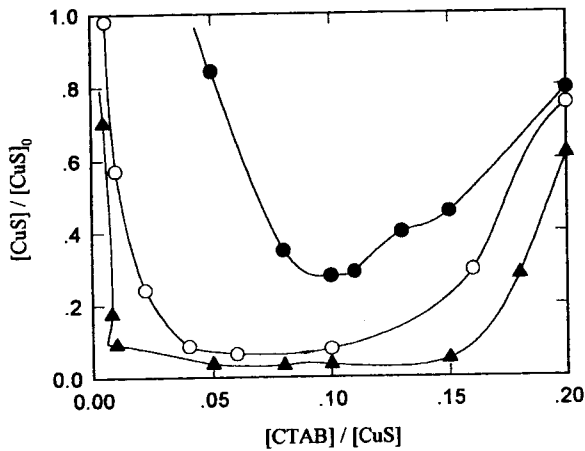


Fig. 5. Variation of residual concentration of CuS with concentration of CTAB for coagulation. ( $[Cu(\Pi)]_0 \times 10^3 \text{ mol/l}$ ) :  $\bullet$  1,  $\circ$  5,  $\blacktriangle$  10)

흡착열[10] 4200 cal/mol과 양이온 계면활성 물질인 ethyl-hexadecyldimethylammoniumbromide의 흡착열[11] 5200 cal/mol보다는 작으나, sodium laurylsulfate의 흡착열[10] 3760 cal/mol과는 비슷한 값으로 나타났다.

4.3. 응집-분산현상

기포 흡착으로 입자를 분리하기 위해 계면활성 물질이 입자를 응집하면 입자직경이 증대하여 응집입자의 침강속도가 증가하므로 시간의 경과에 따라 용액 중 입자의 잔류농도는 감소한다. 따라서 일정 시간 침강한 다음의 잔류 입자농도는 계면활성 물질의 응집력에 대한 척도가 될 수 있다.

구리 황화물 미립자에 대한 CTAB의 응집력을 고찰하기 위하여 응집-분산 실험을 행하고 10분간 중력침강시킨 다음 CuS의 잔류농도를 측정하여 CTAB 첨가농도에 따른 잔류 구리 농도의 관계를 Fig. 5에 도시하였다.

CTAB 첨가량의 증가에 따라 응집-분산 현상이 나타나며, 응집 초기에 CuS의 농도가 낮을 때는 응집-분산의 임계점이 CTAB와 CuS의 농도비가 0.1정도에서 명확히 나타나지만, CuS의 농도가 높아짐에 따라 임계농도 범위가 넓어졌다. 이것은 응집 CuS의 농도가 높아짐에 따라 입자의 직경이 증가하여 침강속도는 증가하지만 방치 후 일정 위치에서 잔류 농도를 측정하였기 때문으로 생각된다. 이를 보완하기 위해 시간에 따른 응집입자의 침강속도를 구하여 초기 구리 농도  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 의 경우를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서도 Fig. 5에서와 같이 CTAB와 CuS의 농도비가 0.1정도에서 응집이 가장 잘 됨을 알 수 있었다. 즉 CuS의 1mol당 CTAB의 최적 첨가량은 0.1 mol이므로 CTAB 1 mol로서 CuS 10 mol을 응집할 수 있다. 따라서 CTAB에 의한 기포 흡착으로 중금속 황화물의 효과적인 분리가 가능할 것이다

4.4. 분리속도

용액 중의 미립자의 흡착분리 과정이 상승하는 기포와 미립자가 충돌하고, 충돌입자 중의 일부가 기포표면에 흡착되어 상

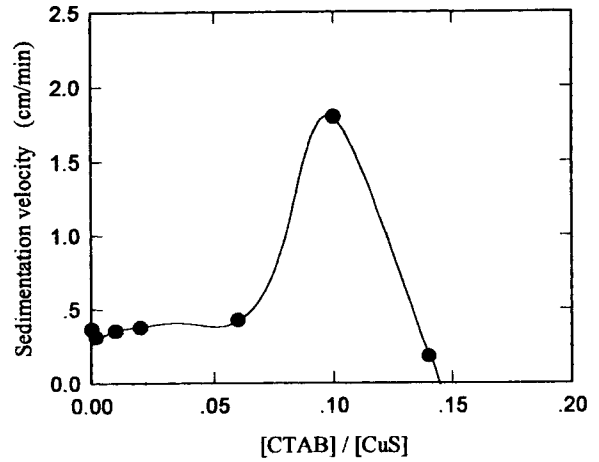


Fig. 6. Sedimentation velocity of CuS precipitates with the ratio of [CTAB] to [CuS] to  $[CuS]_0$  ( $[Cu(\Pi)]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ).

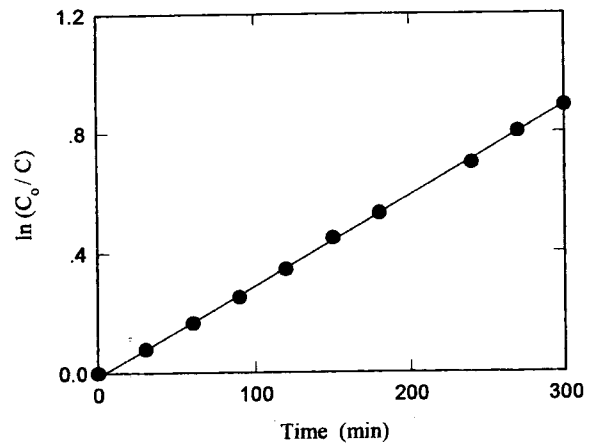


Fig. 7. Plot of  $\ln(C_0/C)$  v.s. bubbling time for adsorption by collision between rising bubbles and CTAB (Air flow rate : 0.7 l/min,  $[CTAB]_0 : 8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).

승함으로써 분리되는 충돌흡착에 의한다면 미립자의 흡착속도는 식 (10)으로 표시된다. 즉 CuS와 CTAB의 기포 흡착이 기포-입자간의 충돌 흡착에 의한다면  $\ln(C_0/C)$  대 시간간의 관계는 직선적으로 표시되어야 한다.

이를 확인하기 위하여 높이 100 cm의 기포탑을 사용하여  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 구리 황화물 없이 CTAB만의 농도  $8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ , 공기유량 0.7 l/min로 흡착실험한 결과와 pH 6.6, 공기유량 0.5 l/min에서 초기농도  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 의 구리 존재하에 CTAB 농도  $3 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 의 범위에서 흡착실험한 결과를 이용하여 기포 도입시간에 따른 CTAB의  $\ln(C_0/C)$ 를 각각 Fig. 7과 8에 도시하였다.

두 경우 모두 직선관계가 잘 성립하여 식 (10)을 만족하므로 CTAB 단독계 뿐만 아니라 CTAB에 의한 CuS의 기포 흡착은 기포와 입자간의 충돌 흡착으로 설명할 수 있으며, 흡착분리 속도식은 식 (10)으로 나타낼 수 있었다.

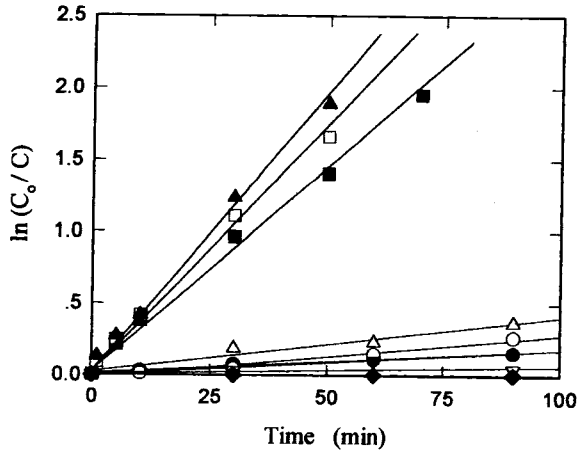


Fig. 8. Plot of  $\ln(C_0/C)$  v.s. bubbling time for adsorption by collision between rising bubbles and particles ( $[Cu(II)]_0 : 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , Air flow rate :  $0.5 \text{ l/min}$ ,  $[CTAB]_0 \times 10^4 \text{ mol/l}$  :  $\bullet$  0.3,  $\circ$  0.5,  $\blacksquare$  0.8,  $\blacktriangle$  1.0  $\square$  1.1,  $\triangle$  1.3,  $\blacktriangledown$  1.4,  $\nabla$  1.5,  $\blacklozenge$  2.0).

4.5. 포집효율과 최적조건

4.5.1. CTAB농도의 영향

흡착분리 속도식 (10)의 포집효율  $\eta$ 는 기포에 충돌하는 총 미립자의 양에 대해 흡착제거되는 양의 비로 정의하였으므로  $\eta$ 의 크기는 미립자의 분리척도이다.  $\eta$ 에 대한 CTAB농도의 영향을 검토하기 위해 Fig. 8에서 기울기를 구하여 식 (10)로부터  $\eta$ 값을 계산한 다음 CTAB와 구리 황화물의 농도비에 따라 도시하여 Fig. 9를 얻었다.  $\eta$ 값은 농도비의 증가에 따라 급격한 증감을 보이고 있으며, 그 최대값은  $2 \times 10^{-4}$ 으로서 농도비가 0.1일 때이다. 이 농도비는 앞서 응집-분산 현상에서 CTAB의 최적 첨가농도와도 일치하고 있어 응집실험으로부터 흡착분리에 필요한 최적농도를 예측할 수 있음을 보여준다.

또 최대 포집효율 값을으로부터 표면이 입자로 포화되어 있지 않은 기포에 대해서는 충돌하는 입자의 0.02%를 표면에 흡착 동반하여 분리함을 알 수 있다. 그리고 기포 1개당 충돌하여 흡착분리되는 양은  $\eta \pi r^2 h C$ 이므로 기포 단위 표면적당 입자의 흡착량은  $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ 로 계산된다.

4.5.2. pH의 영향

CTAB에 의한 CuS 침전물의 흡착분리에 미치는 pH의 영향을 고찰하기 위하여 온도  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 공기유량  $0.5 \text{ l/min}$ 로 하고, 초기  $Cu(II)$  농도를  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , CTAB농도를  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 로 하여 pH 3~9의 범위에서 회분 흡착분리 실험을 행하였다. 각 pH에서 기포 도입 시간에 따라 CuS 농도에 대한  $\ln(C_0/C)$ 의 변화를 측정하고, 그 직선의 기울기와 식 (10)으로부터 포집효율을 계산하여 pH에 따라 Fig. 10에 나타내었다. pH 7 부근에서는 포집효율이 높지만 pH가 낮거나 높을 때는 포집효율이 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 다음과 같이 pH에 따라 CuS의 용해도가 변하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 CuS수용액 중의 각 화학종과 반응평형 및 평형상수는 아래 식 (14)~(20)으로 나타낼 수 있다.

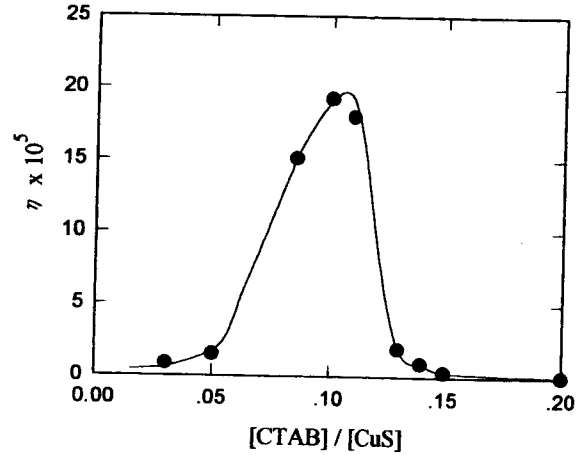


Fig. 9. Effect of the ratio of  $[CTAB]$  to  $[CuS]$  on the collection efficiency (Air flow rate :  $0.5 \text{ l/min}$ ,  $[Cu(II)]_0 : 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $\text{pH} = 6.6$ ).

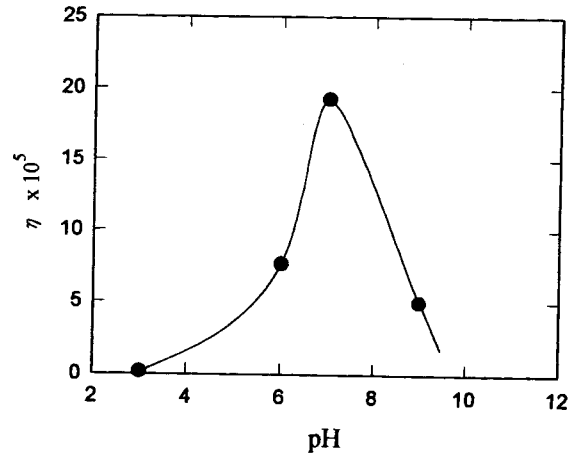
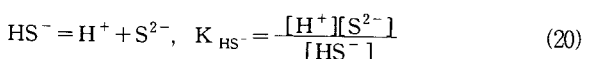
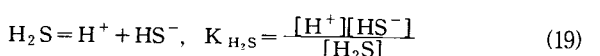
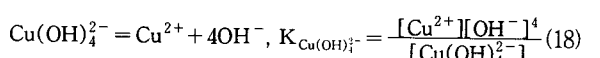
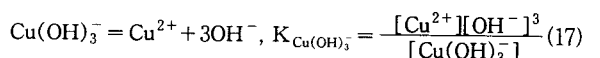
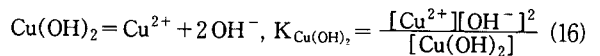
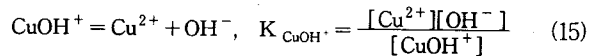
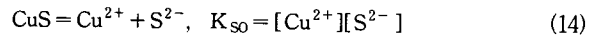


Fig. 10. Effect of pH on collection efficiency (Air flow rate :  $0.5 \text{ l/mol}$ ,  $[Cu(II)]_0 : 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[CTAB]_0 : 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).



이러한 수용액 중의 CuS의 용해도는 용액 중에 용해되어 있는 전 구리 이온농도의 합에 대응되므로 위의 각 반응의 평

형상수와 용해도적 및 황 이온의 분율( $\psi$ )을 고려하여 구리이온의 농도를 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{Cu(II)} = [Cu^{2+}](1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4) = K_{SO}/\psi \sigma C_{Cu(II)} \quad (21)$$

여기서  $K_{SO}$ 는 CuS의 용해도적이고 그 외의 각종 변수는 다음과 같이 정의하였다.

$$\begin{aligned} \sigma &= 1/(1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4) \\ \beta_1 &= 1/K_{Cu(OH)^+}, & \beta_2 &= 1/K_{Cu(OH)_2} \\ \beta_3 &= 1/K_{Cu(OH)_3}, & \beta_4 &= 1/K_{Cu(OH)_4^-} \\ \psi &= K_{H_2S}K_{HS^-}/([H^+]^2 + K_{H_2S}[H^+] + K_{H_2S}K_{HS^-}) \end{aligned}$$

따라서 CuS의 용해도를 용액 중의 구리이온의 전농도로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$C_{Cu(II)} = (K_{SO}/\psi \sigma)^{1/2} \quad (22)$$

CuS수용액 중의 각 반응평형의 평형상수와 이온의 용해도적[21]을 Table 2에 나타내었으며, 이들 값과 식 (22)를 이용하여 여러 가지 pH값에서의 CuS의 용해도를 계산한 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 11에서 용액 중 생성 화학종의 형태를 별도로 구분하여 나타내지는 않았으나 구리이온의 전농도는 pH 증가에 따라 감소하다가 다시 증가함을 알 수 있다. 이것은 CuS의 용해도가 pH증가에 따라 감소하여 pH 7~8에서 가장 낮고 그 이상의 범위에서는 증가함을 나타낸다. 따라서 CTAB에 의한 CuS 침전물의 흡착분리에서 포집효율은 CuS의 용해도가 가장 작아 응집입자로서 포집이 가능한 pH 7 정도에서 가장 높고, pH가 낮거나 높을 때는 입자의 포집효율이 떨어짐을 알 수 있다.

4.5.3. 공기유량의 영향

포집효율에 미치는 공기유량의 영향을 검토하기 위하여 pH 6.6, 온도  $20 \pm 1^\circ C$ , 초기 Cu(II)농도를  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , CTAB농도  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 에서 내경 7cm, 길이 100cm의 기포탑을 사용하여 공기유량 0.5~1 l/min범위에서 실험하고, 그 결과와 식 (10)을 이용하여  $\eta$ 를 도시한 결과 Fig. 12와 같이 나타났다. Fig. 12로부터 CuS의 기포 흡착분리에서 분리속도는 공기유량에 의존하지만 포집효율은 공기유량에 무관함을 알 수 있었다.

4.6. 금속의 선택적 분리

기포 흡착에 의한 금속의 선택적 분리 가능성을 검토하기 위하여 Cu-Zn-Cd의 혼합계에서 기-액계면 흡착 실험을 하였다. 공기유량은 0.5 l/min, CTAB농도는  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 로 하고,

Table 2. Solubility Product and Equilibrium Constants at 25°C[21]

Equilibrium Constants	$K_{SO}$	$K_{CuOH^+}$	$K_{Cu(OH)_2}$	$K_{Cu(OH)_3}$	$K_{Cu(OH)_4^-}$	$K_{H_2S}$	$K_{HS^-}$
log $K_i$	-36.1	-6.0*	-12.8	-15.2	-16.1	-7.02	-13.9

\* : 18°C

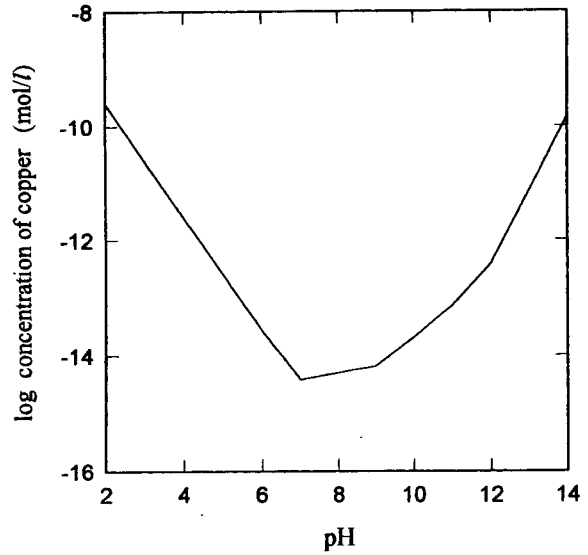


Fig. 11. Solubilities of cupric sulfide as a function of pH. (calculated).

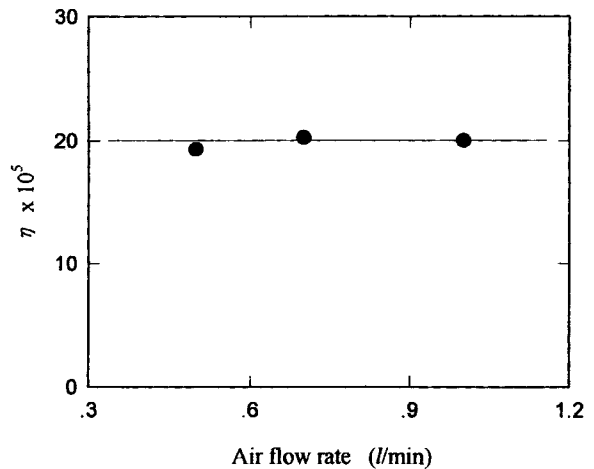


Fig. 12. Effect of air flow on the collection efficiency(pH : 6.6,  $[Cu(II)]_0 : 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[CTAB]_0 : 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).

혼합 금속으로서 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II)을 각각 농도  $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 로 하여 흡착실험을 한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Cu와 Cd은 Zn에 비해 다소 분리가 잘 됨을 알 수 있었다. 따라서 저농도의 금속 혼합 용액에서부터 선택적 분리가 가능하다.

5. 결 론

음이온 계면활성 물질로서 CTAB에 의한 금속 황화물 침전의 기포 흡착분리에 관한 실험과 고찰로부터 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) CTAB의 기포흡착은 단분자 흡착인 Langmuir 흡착에 따르며, Gibbs흡착식으로 구한 CTAB의 표면 과잉농도는  $2.65 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 였다.

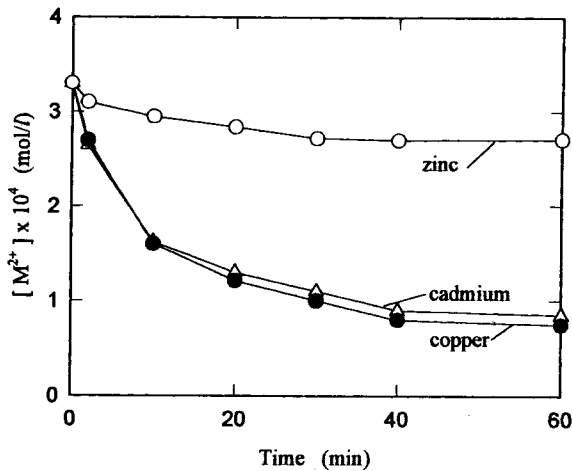


Fig. 13. Relative removals from Cu-Cd-Zn mixed system by bubble adsorption using CTAB (Air flow rate : 0.7 l/min, [CTAB]<sub>0</sub> : 1 × 10<sup>-4</sup> mol/l, [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> : 3.3 × 10<sup>-4</sup> mol/l).

2) 포말간 본체액의 동반에 따른 회분해석으로부터 계면활성 물질의 기포 흡착열 계산식을 얻었으며, 이에 의한 CTAB의 흡착열은 3700 cal/mol이었다.

3) CTAB에 의한 CuS 미립자의 기포 흡착은 기포-입자간 충돌 흡착으로 설명가능하였고, 흡착분리 속도식은 다음과 같았다.

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{3.7Gh}{4rV} t$$

4) CTAB에 의해 CuS는 응집-분산의 임계농도를 가지며, 1mol의 CuS 응집에 필요한 CTAB의 최적 첨가 농도는 0.1 mol로서 CuS의 기포흡착 분리에 대한 CTAB의 최적 첨가농도와 일치하였다.

5) 기포의 포집효율은 pH, CTAB농도 등에 의존하였으나 공기유량에는 무관하였으며, 최대 포집효율은 최적 첨가농도에서 0.0002였다.

6) Cu-Cd-Zn 황화물의 혼합계에서 CTAB의 첨가농도에 따라 기포 흡착으로 중금속의 선택적분리가 가능하다.

### 사용 기호

- C : concentration [mol/l]  
 G : air flow rate [l/min]  
 h : height of liquid in column [cm]  
 k<sub>1</sub> : adsorptive rate constant [l/mol·sec]  
 k<sub>2</sub> : desorptive rate constant [1/sec]  
 K : equilibrium constant(k<sub>2</sub>/k<sub>1</sub>) [mol/l]  
 n : number of bubble per unit time [1/sec]  
 r : radius of bubble [cm]  
 t : bubbling time [min]  
 $\bar{v}$  : volume occupied by a rising bubble [cm<sup>3</sup>]  
 V : liquid flow rate [cm<sup>3</sup>/sec]  
 γ : surface tension [dyne/cm]  
 Γ : surface excess concentration [mol/cm<sup>2</sup>]

- δ : thickness of surface phase [cm]  
 η : collection efficiency [-]  
 λ : adsorptive heat [cal/mol]  
 μ : chemical potential [cal/mol]

### 참자

- A : liquid accompanied by foams  
 B : bulk liquid phase  
 D : foamate  
 e : equilibrium state  
 S : surface phase  
 o : initial or standard state  
 \* : saturated state

### 참고 문헌

- R. Lemlich, "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Academic Press, (1972).
- B. B. Ferguson, C. Hinkle and D. D. Wilson, *Sep. Sci.*, 9, 125(1974).
- S. W. Reed, F. E. Woodward, *J. Water Poll. Control Fed.*, 48, 107(1976).
- D. Pearson and J. M. Shirley, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 23, 101(1973).
- R. F. Packham and W. N. Richard, Water Clarification by Flotation-3, Water Research Centre Report TR2, Medmenham, Marlow, Bucks., (1975).
- S. O. Heur and Y. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, 38, 632(1994).
- H. Lundgren, *Filt. and Sep.*, 13, 24(1976).
- R. G. Luthy, R. E. Selleck and T. R. Galloway, *J. Water Poll. Control Fed.*, 50, 331(1976).
- M. Takahasi and K. Kato, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 4, 6(1978).
- J. H. Shin, S. S. Lee and K. S. Jeong, *Hwahak Konghak*, 22, 167(1984).
- Y. J. Lee, Thesis, Pusan National Univ., Pusan, Korea, (1987).
- G. N. Shah and R. Lemlich, *Ind. and Eng. Chem., Fundam.*, 9, 350(1970).
- D. Reay and G. A. Ratcliff, *Canadian J. Chem. Eng.*, 51, 178(1973).
- G. J. Jameson, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 985(1976).
- E. J. Chou and Y. Okamoto, *Sep. Sci. Technol.*, 13, 439(1978).
- H. P. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2182(1954).
- M. Suzuki, "Adsorption Engineering", Elsevier, (1990).
- D. M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley, (1984).
- A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", 4th ed., John Wiley, (1982).
- J. T. Davies, and E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", Academic Press, (1963).
- W. Stumm and J. J. Morgan, "Aquatic Chemistry", 2nd ed., Wiley, (1981).