

화학적 활성을 가진 세라믹담체를 이용한 중금속 제거 및 회수 공정 모델링

윤병훈, 이종협
서울대학교 화학공학과

Modeling of Heavy Metal Ion Removal Process Using Chemically Active Ceramic Beads from Aqueous Solutions

Byung-Hoon Yoon and Jongheop Yi
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

막(membrane)을 이용한 중금속의 제거는 금속이온의 농도가 감소하면서 플럭스가 감소하기 때문에 아주 낮은 금속농도의 폐수를 처리하기 위하여 상당히 넓은 접촉 면적이 필요하다[1]. 따라서 막을 이용한 금속이온의 제거 공정은 어느 농도 이하에서는 경제성이 떨어진다. 그러므로 그 농도 이하에서는 다른 방법을 이용하여 금속이온을 선택적으로 제거하는 공정이 필요하다. 적은 부피에서 금속이온 용액과의 접촉 면적이 넓은 공정의 예로서 충전탑(packed bed)을 이용한 흡착을 들 수 있다.

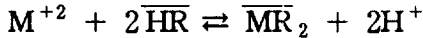
세라믹막에 킬레이트제를 함침시키는 것과 유사하게 세라믹 담체에 활성 화합물질을 함침시키거나 표면에 활성물질을 고정시켜서 금속이온을 흡착, 회수하는 기술이 Yi[2]에 의하여 수행되었다. 이와 같은 시스템의 모델링은 지금까지 많이 수행되어 왔던 흡착에 관한 모델링을 적용할 수 있다. 일반적으로 구형 담체의 흡착 모델링에서 해석적인 해는 흡착 평형이 선형이라는 가정을 하여 구한다. Rice[3]는 흡착 관계식이 Henry의 법칙을 따른다고 가정하고 흡착된 금속의 농도 분포가 포물선형 (2차 polynomial)이라 가정하여 회분식 반응기에 대한 간략한 해를 구하였다. Do와 Mayfield[4]는 구형 입자 내부의 농도분포를 n 차로 가정하여 해석해와 비교하여 시간에 따른 n 의 변화를 구한 간략한 식을 유도하였다. 또, Liaw 등[5]은 농도와 속도의 반경방향성분을 무시하고, 선형의 흡착 평형 관계식을 사용하여 라플라스 변환을 거쳐 충전층 반응기의 해석적인 해를 구하였다. 다성분계이거나 반응식이 비선형인 경우에는 해석적인 식을 유도할 수 없기 때문에 수치해를 구해야 한다. 흡착에 관한 모델링에서 적용될 수 있는 Crank-Nicolson법, Runge-Kutta법, Orthogonal collocation법 등을 이용한 수치해법에 관한 알고리즘이 Tien[6]에 잘 나타나 있다.

본 연구에서는 입자의 내부가 킬레이트제로 채워져 있는 경우 이를 이용한 금속이온제거공정에 관한 수치해를 구하였다.

수학적 모델 및 이론

본 모델링에서 구형 세라믹 담체 내의 모든 세공은 킬레이트제로 채워져 있다고 가정하였다. 따라서 금속이온과 킬레이트제간의 반응은 세공의 입구 계면에서만 이루어진다. 생성된 금속-킬레이트 화합물은 구형담체의 내부로 확산되며, 반응에 의하여 생성된 수소이온은 벌크 용액으로 이동한다. 이때 계면에서의 반

응식은 다음과 같다.



여기서 M^{+2} 은 금속이온을 나타내고 \overline{HR} 은 킬레이트제를, \overline{MR}_2 은 금속과 킬레이트제와의 착물(complex)을 나타낸다.

본 연구에서는 반응기로 킬럼에 충전되어 있고 금속이온을 함유한 용액이 이 킬럼을 순환하는 반회분식(semi-batch)으로 가정하였다. 회분식 운전의 경우 벌크 용액에서 금속이온과 수소이온에 대한 무차원화된 물질수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

At the bulk phase :

$$-\frac{dX_M}{d\tau} = N_M(X_M - X_M^*) \qquad -\frac{dX_H}{d\tau} = N_H(X_H - X_H^*)$$

At the bead phase :

$$\frac{\partial X_{\overline{HR}}}{\partial \tau} = \frac{D_{\overline{HR}}}{D_{\overline{MR}_2}} \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial X_{\overline{HR}}}{\partial x} \right) \qquad \frac{\partial X_{\overline{MR}_2}}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial X_{\overline{MR}_2}}{\partial x} \right)$$

경계조건은 다음과 같이 쓸 수 있다.

At $x=1$ (interface) :

$$(X_M - X_M^*) = \frac{R^*}{k_f^M C_M^0} \qquad (X_H - X_H^*) = -2 \frac{R^*}{k_f^H C_H^0}$$

$$\left. \frac{\partial X_{\overline{HR}}}{\partial x} \right|_{x=1} = -2R \frac{R^*}{D_{\overline{HR}} C_{\overline{HR}}^0} \qquad \left. \frac{\partial X_{\overline{MR}_2}}{\partial x} \right|_{x=1} = R \frac{R^*}{D_{\overline{MR}_2} C_{\overline{HR}}^0}$$

$$R^* = \left(k_+ \frac{C_M^0 C_{\overline{HR}}^0}{C_H^0} \frac{X_M^* X_{\overline{HR}}^*}{X_H^*} - k_- C_H^0 \frac{X_{\overline{MR}_2}^* X_H^*}{X_{\overline{HR}}^*} \right)$$

At $x=0$:

$$\frac{\partial X_{\overline{HR}}}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial X_{\overline{MR}_2}}{\partial x} = 0$$

At $t=0$:

$$X_M = 1 \qquad X_H = 1 \qquad X_{\overline{HR}} = 1 \qquad X_{\overline{MR}_2} = 0$$

이때 사용된 무차원 변수가 Table 1에 나타나 있다.

결과 및 토론

모델링에서 매개변수 비교의 기준은 pH 5인 100 ppm의 구리이온 수용액과 3.2 gmol/l의 킬레이트제와, Table. 2 에 나타나 있는 변수값으로 설정하여 변수의 영향을 조사하였다. 수소이온의 확산계수는 참고문헌[7]에 보고된 값을 사용하였으며, 금속(구리)-킬레이트 화합물의 확산계수는 분자량과 확산계수의 관계식인 Stokes-Einstein 관계식을 사용하여 킬레이트제의 확산계수 값으로부터 구하였다. 또한, 외부 물질전달계수 값은 경험식[7]을 사용하였다.

계산 결과, 용액의 금속이온 농도 변화는 시간에 따라 감소하여 평형에 도달함

을 볼 수 있다. 기준 조건(초기 pH 5)과 초기 pH 3일 때에 대하여 시간에 따른 용액 내의 금속이온과 수소이온의 농도 변화가 Fig. 1과 Fig. 2에 나타나 있다. 본 모델링에서 사용한 기준 조건에서는 금속이온의 농도가 무차원 시간 0.4 (0.6188)에서 평형농도 값(0.6128)에 99%정도 도달함을 볼 수 있다. 반응중에 두 경우 모두 수소이온농도의 증가가 일어나며 초기 pH값이 작으면 반응속도가 작아서 금속이온의 제거 성능이 pH가 큰 경우에 비하여 떨어짐을 알 수 있다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 금속이온의 초기 농도가 높은 경우에도 반응중 수소이온 농도의 증가로 인한 반응속도의 감소가 더 크기 때문에 금속이온의 농도가 낮은 경우보다 금속이온의 제거율이 작음을 볼 수 있다.

외부 물질전달계수의 영향은 충전층에서 용액의 유속을 변화시킴으로써 조사하였다. 유속을 40 ml/min에서 200 ml/min로 변화시켰을 때의 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 이 그림에서 보면 외부 물질전달계수의 변화는 최종 평형농도는 변화시키지 못하고 단지 농도의 감소 속도가 더 빨라질 뿐이다.

본 연구결과, 담체 입자 내부의 기공이 킬레이트제로 채워진 모델의 경우 금속이온의 농도 감소속도와 최종 농도는 킬레이트제의 농도와 초기 pH, 담체의 양에 많은 영향을 받음을 알 수 있었다.

본 연구 결과는 합침 세라믹 구형 담체를 이용하여 폐수중의 중금속을 선택적으로 제거하기 위한 공정설계시 물질전달량을 최대화하기 위한 반응성과 확산계수가 뛰어난 이온킬레이트제의 선택이나 성능을 최적화할 수 있는 조업 조건의 확립을 위한 기본적인 자료를 제공할 수 있을 것이다.

감사

본 연구는 한국과학재단 '94 핵심전문 연구 지원을 받아 수행한 것입니다. 연구비지원에 감사합니다.

참고문헌

1. Yi, J., "Metal Ion Separations from Hazardous Waste Streams by Inorganic Chemically Active Membranes and Inorganic Chemically Active Beads", PhD Diss., Syracuse Univ.(1991).
2. Yi, J., and Tavlarides, L.L., "Modeling chemically active liquid membranes in tubular inorganic supports", *AIChE J.*, **41**, 1403(1995).
3. Rice, R.G., "Approximate solution for batch, packed tube and radial flow adsorbents - comparison with experiment", *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 83(1982).
4. Do, D.D., and Mayfield, P.L.J., "A new simplified model for adsorption in a single particle", *AIChE J.*, **33**, 1397(1987).
5. Liaw, C.H., Wang, J.S.P., Greenkorn, R.A., and Chao, K.C., "Kinetics of fixed-bed adsorption: a new solution", *AIChE J.*, **25**, 376(1979).
6. Tien, C., "Adsorption Calculations and Modeling", Butterworth-Heinemann, MA, 1994.
7. Sherwood, T.K., Pigford, R.L., and Wilke, C.R., "Mass Transfer", McGraw-Hill, New York, 1975.

Table 1. Dimensionless variables

variable	definition	variable	definition
X_M	$\frac{C_M}{C_M^0}$	z	$\frac{tD_{MR_1}}{R^2}$
X_H	$\frac{C_H}{C_H^0}$	x	$\frac{r}{R}$
X_{HR}	$\frac{C_{HR}}{C_{HR}^0}$	N_M	$\frac{R^2}{D_{MR_2}} k_f^M \epsilon \frac{3M_p}{R\rho_p V}$
X_{MR_2}	$\frac{C_{MR_2}}{C_{HR}^0}$	N_H	$\frac{R^2}{D_{MR_1}} k_f^H \epsilon \frac{3M_p}{R\rho_p V}$

Table 2. The value of system parameters

parameter	value	parameter	value
bead radius	0.2 cm	kinetic viscosity	0.0089 cm ² /s
total bead weight	5 g	k_p	2.28125E-7 cm/s
density of bead	3 g/cm ³	k_n	0.022725 cm/s
diameter of bed	1 cm	D_M	5.0E-6 cm ² /s
porosity of bead	0.3	D_H	9.31E-5 cm ² /s
flow rate	40 cm ³ /min	D_{HR}	2.3E-7 cm ² /s
volume of solution	250 cm ³	D_{MR_2}	3.635214E-7 cm ² /s

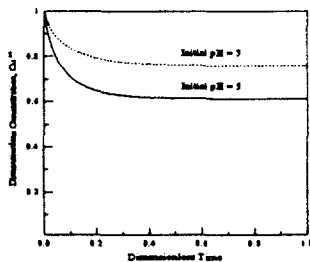


Fig. 1. Concentration profile of metal ion in the bulk solution

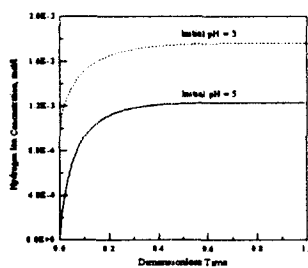


Fig. 2. Concentration profile of hydrogen ion in the solution

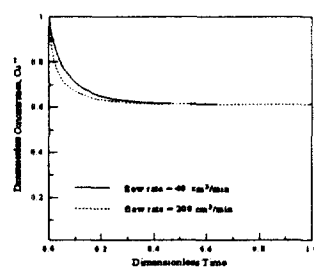


Fig. 3. Concentration profile of metal ion in the bulk solution for different external mass transfer coefficient