

중금속 제거를 위한 세라믹스 미세 중공구의 제조

이양진[†] · 조동희 · 이진휘* · 정구춘 · 박면용

건국대학교 화학과, *서울산업대학교 화학공학과

Preparation of Ceramic Hollow Microspheres for Heavy Metal Removal

Ang-Jin Lee, Dong-Hoe Cho, Jin-Hui Lee*, Koo-Chun Chung, Myon-Yong Park

Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul, 143-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul, 139-743, Korea

Ceramic hollow microspheres were prepared by sol-gel method, where the changes of particle size and distribution, particle state, and it were examined considering the effect on heavy metal removal. The silica particle and formation of emulsion as TEOS (teraethylorthosilicate)/H₂O mole ratio has been studied, it used NaCl as electrolyte. Average particle size of the final ceramic hollow microspheres decreased with increasing TEOS/H₂O mole ratio in emulsion formation step. It formed a stable emulsion system over a range of 2.50×10^{-2} to 1.10×10^{-1} TEOS/H₂O mole ratio in water phase and oil phase. The preparation of silica ceramic hollow microspheres were to 500°C calcination and dried at vacuum dry oven at 50°C after enough gelation time, their characteristics studied. The prepared new ceramic hollow microspheres was good heavy metal removal, it have effect on a very small amount removal of mercury, especially. It corresponded with Freundlich adsorption isotherm of removal capacity of mercury ion.

Key words: Ceramic hollow microspheres, sol-gel polymerization, heavy metal removal

1. 서 론

산업 폐수로 방류되는 중금속이 수계로 방출되면 먹이 연쇄에 따라 계속 농축되므로 생태계를 파괴하고 인체에 치명적인 영양¹⁾을 미친다. 이러한 산업 폐수중에는 구리, 납, 아연, 수은, 알루미늄, 카드뮴 등이 포함되어 있다. 기존의 중금속 제거 방법으로는 침전법, 이온교환법 및 전기분해법 등이 중금속을 제거하는 방법으로 널리 사용되고 있으나, 화학용집제의 과다 사용으로 인한 2차적인 오염이 발생할 수 있고, 초기 시설비 많이 든다는 단점이 있고, 이러한 방법은 용액중의 농도가 1-100 mg/L 정도로 낮게 포함되어 있을 때는 효율성이 감소한다.²⁾ 기존의 중금속을 제거하는 방법에 대한 대체 방안으로 오랫동안 생물 흡착을 이용한 중금속을 제거하는 연구도 활발히 진행되어 왔다. 즉 활성이 없는 생물체나 생물체를 구성하는 물질을 이용한 흡착 방

법등으로^{3,4)} 2차 오염을 줄이는 연구도 진행되어 왔으나, 이러한 미생물 군집의 장기적, 안정적으로 유지의 어려움이 있다. 또 다공성 실리카에 이온 결합 지지체를 부착시켜 폐수중 금속을 흡착시켜 제거하는 방법들이 이용되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 그러나 이러한 실리카에 지지체를 부착시켜 제거하는 방법은 중금속을 제거할 수 있는 용량이 작고, 금속과 킬레이트를 형성하는 화합물을 결합시키는 방법으로 그 단계가 복잡하다. 본 연구에서는 솔-젤법을 이용하여 단위 질량 당 많은 표면적을 갖기 때문에 반응성이 증가하고, 소결온도가 낮아지며, 재료가 가지는 고유특성을 유지할 수 있는 다공성이면서 구형인 W/O(water-in-oil)형태의 구조를 갖는 실리카겔을 제조하여 수용액속에 들어 있는 미량의 중금속을 제거하는데 있다. 솔-젤법의 한 분야로 계면활성제의 특성을 이용한 에멀전에 의한 초미립자 합성 연구가 활발히 진행되고 있다. 이것은 비교적 낮은 온도에서 세

[†]To whom correspondence should be addressed.

라믹스를 만들 수 있고, 입자크기가 균일한 좁은 기공 분포를 가지는 다공성이며 다른 제조 방법에 비하여 더 미세한 기공구조를 갖는 여과막을 제조가 가능하다는 장점이 있다. 이러한 솔-겔법에 의한 중공미세구를 제조하는 방법은 1928년 Sowman⁹⁾에 의하여 처음으로 발표되었고, 그 이후로 많은 연구가 이루어 졌다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 솔-겔법으로 TEOS/H₂O의 몰비율 변화 및 유화제 cyclomethicone와 dimethicon copolyol¹³⁾을 이용하여 에멀전에^{14,15)} 의한 미세중공구 세라믹스의 폴리머 형태를 만들고, 겔화시간, 소결시간, 입자분포도, 입자크기 및 입자표면 상태를 조사하였고, 이것을 폐수 중에 함유되어 있는 중금속을 제거하고 저 한다. 이러한 속이 비어 있는 미세구형 입자는 비중이 매우 작고 구심률이 우수하고 기계적 강도가 양호하며 열충격에 의한 내열성 강한 재료로서 그 용도도 매우 다양하고 최근에 첨단 분야에서도 크게 개발되고 있다.¹⁴⁾ 이와 같이 세라믹스 및 유리 중공미세구는 제조시 미세구를 잘 제어함으로써 원하는 기능을 갖는 그 적용범위가 매우 다양하고 그 응용분야도 관심이 증가하고 있다.

2. 실험

2.1. 시약 및 측정기기

실리카 중공미세구를 제조하기 위하여 사용된 시약은 TEOS(tetraethylorthosilicate, Acros Co.), NH₄OH(삼전화학) 및 유화제는 DC 3225C(cyclomethicone와 dimethicon copolyol(Dow Corning Co.))를 각각 사용하였다. 중금속 이온을 제조하기 위한 시약은 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O(Junsei Chemical Co.), Cu(NO₃)₂ · 3H₂O(Junsei Chemical Co.), Pb(NO₃)₂(Acros Co.), Cd(NO₃)₂ Cr(NO₃)₃ · 9H₂O(Junsei Chemical Co.), AsCl₃(Acros Co.), Hg(NO₃)₂ · H₂O(Acros Co.), MnCl₂ · 4H₂O(Junsei Chemical Co.), Al(NO₃)₃ 9H₂O(Acros Co.)의 시약을 이용하여 각각 1000ppm용액을 제조하여 표준용액으로 사용하였다. 교반기는 기계식 교반기(Hana Co. No. SS-11), 임펠러는 pitch blade turbine을 사용하였다. 유량조절은 정량펌프(Cole-Parmer Co.)를 사용하였다. 측정기기는 유도결합플라즈마(ICP, Perkin Elmer 3300XL), 전자현미경(Hitach S-2700), 입도분석기(Photal PAR-III), BET(Brunauer Emmett Teller) 측정기(Micromertics, ASAP 2010)를 각각 사용하였다.

2.2. 솔의 제조

에멀전에 의한 W/O(water-in -oil)의 형태 중공미세구의 제조공정은 Fig. 1과 같다. 에멀전 생성을 위하여 용액 1은 물층으로 H₂O와 NaCl를 첨가하고, 용액 2은 오일층으로 TEOS와 DC 3225C를 각각 넣어 혼합하였다. 이렇게 혼합된 각각의 용액은 Fig. 1에 제시된 공정과 같이 용액 1을 1.9 mL/min.의 일정한 속도로 용액 2에게 첨가하면서 반응을 하였고, 반응 후 30분 동안 교반을 하여서 솔상태를 제조하였다. 이때 용액 1과 용액 2에 대한 농도를 변화하면서, 즉 TEOS/H₂O의 몰비율을 4.89×10^{-4} 에서부터 7.70×10^{-1} 로 변화하면서 최적의 유화조건을 선정하였다. 또한 용액 2의 교반속도는 1500 rpm으로 조절하였고, 반응온도는 20°C에서 실시하였다. 겔화를 위하여 상온에서 1주일 방치하였고, 제조된 시료는 입자형태, 입자분포도 및 입자크기를 조사하였다.

2.3. 중공미세구의 제조

겔화된 시료는 50°C 진공 건조기에서 건조한 후에 500°C에서 1시간 소결하여 중공미세구를 제조하였다. 제조된 새로운 물질은 입자분포도 및 입자크기를 분석하였고, 전자현미경 및 BET 측정기로 입자 형태, 비표면적 및 입자구멍 크기를 조사하였다.

2.4. 중금속 제거

수용액중의 중금속 제거 실험에 대한 사용된 금속이온은 우리나라 음용수 및 폐수 관리 기준인 금속이온, 즉 Cd, Pb, Cr, As, Hg, Cu, Mn, Zn, Al 9가지 각각의 이온에 대하여 제조된 중공미세구의 중금속 제거에 대한 실험을 하였다. 각각의 금속이온이 포함되어

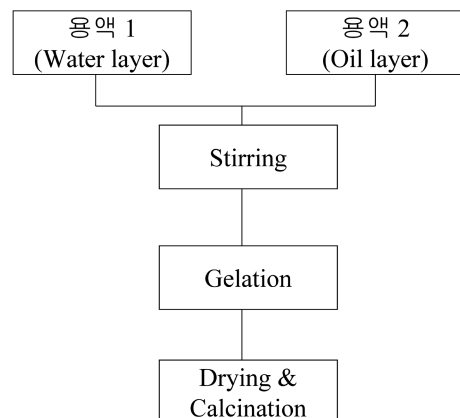


Fig. 1. Experimental procedure of sol-gel method.

있는 모액 1000 ppm을 희석시켜 10 ppm으로 제조하였고, 이것을 중공미세구의 세라믹스 각각 0.1g에 대하여 금속이 포함된 용액을 20 mL을 첨가하여 30분, 1시간, 3시간, 5시간동안 교반 후 여과하여 각각의 금속의 제거율을 분석하였다. 수은금속이온을 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm을 각각 포함하는 용액속에 중공 미세구 세라믹스의 흡착제를 0.1g, 0.5g, 1.0g에 해당하는 흡착제의 중량변화에 의한 중금속제거율을 Freundlich 흡착등온식에 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

솔-겔법을 이용하여 중공미세구를 제조하였고, 이에 대한 물리적 특성과 중금속에 대한 제거율을 조사하여 그 응용성을 연구하였다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 용액 1의 불층에는 전해질로서 0.17M NaCl에 해당하는 양과 증류수를 첨가하였다. 오일층인 용액 2에는 TEOS와 유화제를 각각 첨가하여 마이크로 에멀젼화시켜서 W/O 형태의 미세구를 제조하였다. 유화제는 cyclomethicone와 dimethicon copolyol을 포함하고 있는 DC 3225C를 이용하였다. 불층과 오일층의 밀도값의 차이가 많이 나는 두 물질을 유화제를 이용하여 W/O 형태의 미세구조를 제조하는데 있어서 중요한 TEOS/H₂O의 몰비율이 유화상태의 솔을 제조하는데 매우 중요하다. 이것은 Stokes의 법칙에 의하면 침강속도는 두 물질의 입자크기, 밀도, 유속등에 의해서 결정된다. 두 반응물의 밀도 차이가 큰 물질에서, 즉 불층과 오일층은 분리가 생길 것이고 이것은 분산상에서 비중 차이에 의해 좌우된다. 이에 따라 유화제에 의한 적절한 농도비를 최적화 하기 위하여 TEOS/H₂O의 몰비를 4.89×10^{-4} 에서부터 7.70×10^{-1} 로 변화하여 최적의 유화생성 농도비를 결정하였다. 이때 불층(용액 1)의 유속은 1.9 mL/min로 오일층(용액 2)에 첨가하였다. TEOS/H₂O의 몰비에 의한 유화생성 및 상태를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 TEOS/H₂O의 몰비가 2.50×10^{-2} 에서부터 1.10×10^{-1} 에 범위에서 안정한 W/O 형태의 유화가 생성되었고, TEOS/H₂O의 몰비가 2.50×10^{-2} 이하에서는 불층이 분리가 되고, 1.10×10^{-1} 이상에서는 오일층이 분리되어 유화가 일어나지 않았기 때문에 중공미세구의 형태를 제조할 수가 없다. TEOS/H₂O의 몰비에 의한 입자분포도 및 입자크기는 Fig. 3, 4에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 TEOS/H₂O의 몰비에 의한 입자 분포도는 정

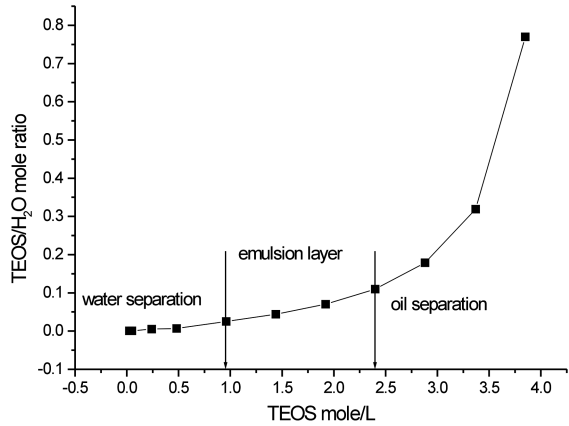


Fig. 2. Stability of a water-in-oil type emulsion based on DC 3225C at 25°C after a week.

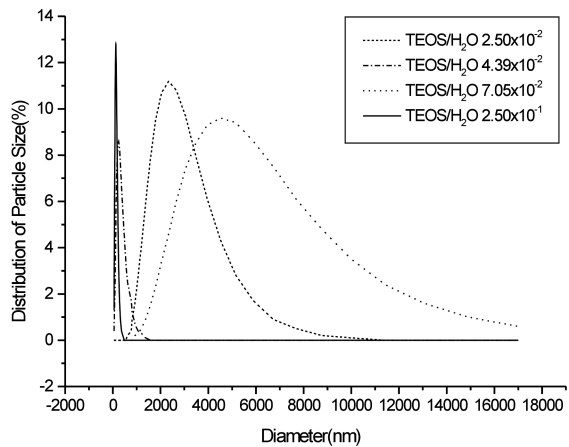


Fig. 3. Change and distribution of particle size with TEOS/H₂O mole ratio.

상분포도를 나타 내었고, Fig. 4에 나타낸 것과 같이 TEOS/H₂O의 몰비가 증가 할수록 평균입자 크기가 2,098.9 nm에서 111.4 nm로 감소하였다. 이것은 W/O 형태의 유화상에서 오일층의 안에 불층의 양이 감소할수록 평균입자 크기가 감소함을 알 수 있다. Fig. 5에는 솔-겔의 형태의 유화상태에서 진공 건조 후 500°C에서 소결 후 전자현미경을 이용하여 입자형태 및 다공성 미세구의 크기를 확인하였다. 그리고 BET 측정기를 이용하여 비표적 및 구멍크기를 분석하였다. 구멍의 크기는 평균입자 크기가 증가함에 따라 중공미세구의 구멍크기도 다소 증가함을 나타내었고, 32.82~76.89Å의 구멍크기를 나타내는 다공성임을 확인할 수 있었고 이때 평균 비표면적은 $125.5 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다. Fig. 6은 금속이온 10ppm에 대하여 제조된 미세중공구

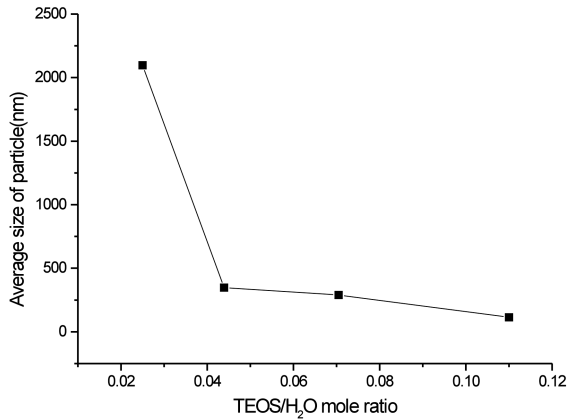


Fig. 4. Average size of particle to the change TEOS/H₂O mole ratio.

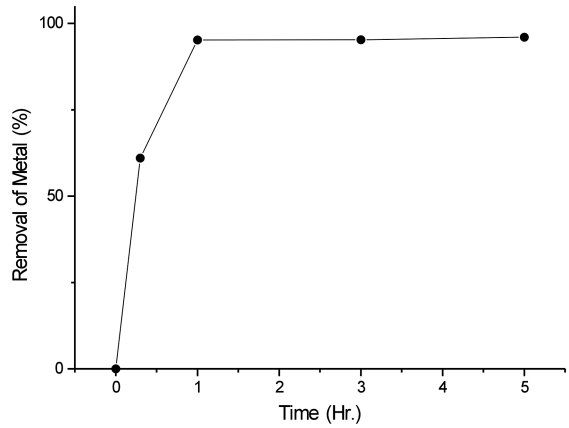


Fig. 6. Adsorption removal of metal ion to the change reaction time.

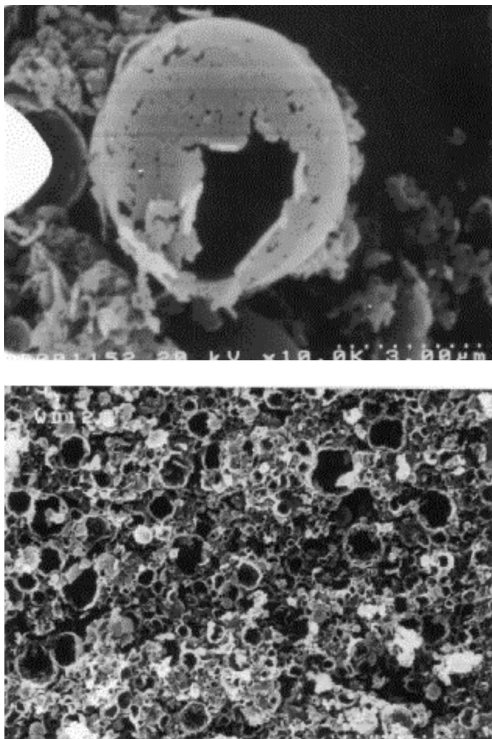


Fig. 5. SEM micrographs of ceramic hollow microspheres prepared by optimum conditions after calcination at 500°C.

0.1 g에 대한 흡착 제거율을 시간 변화에 의한 금속의 흡착 제거율을 분석한 결과이다. 30분 이후에는 90% 이상의 흡착을 나타내었고, 1시간 이후에는 거의 흡착율에 큰 변화를 나타내지 않았으므로 본 실험에서는 9개 중금속에 대한 흡착시간을 1시간을 정한 후 각 금속에 대한 흡착 제거율을 실험하였다. 그 결과는 Fig. 7에

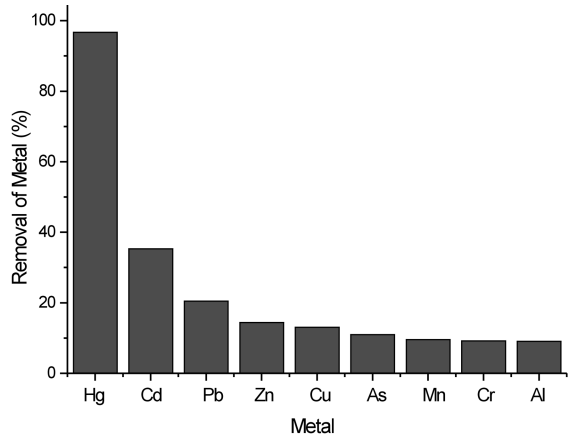


Fig. 7. Comparison of removal capacity of various metal ions.

나타내었다. Fig. 7에는 제조된 중공미세구를 이용하여 폐수중에 들어있는 중금속 제거능력을 비교하기 위하여 평형상태에서의 수용액상 잔류 중금속 농도에 대한 단위 질량 당 제거된 중금속 양과의 관계를 나타내었다. 본 실험에서는 음용수 및 폐수 관리 기준인 금속이온, 즉 카드뮴, 납, 크롬, 비소, 수은, 구리, 망간, 아연, 비소 9가지 이온에 대하여 나타낸 결과이다. 흡착 제거효율은 수은 > 카드뮴 > 납 > 아연, 구리 > 비소, 망간, 크롬, 알루미늄순으로 나타났다. 각각의 금속 제거효율은 수은 96.8%, 카드뮴 35.4%, 납 20.6%, 아연, 구리 및 코발트는 약 10~15%의 흡착효율을 나타내었고, 비소, 망간, 크롬, 알루미늄은 10%미만의 제거율을 나타내어 중금속 제거율이 매우 낮았다. 이것은 금속이온 크기와 비슷한 경향을 나타내었다. 이온크기가

0.100 nm이상인 것은 흡착 제거 효율이 매우 우수한 결과를 나타내었으나, 상대적으로 이온 크기가 0.050 nm미만인 것은 제거율이 매우 적게 나타내어 본 실험에서 제조된 중공미세구는 중금속으로 미량의 수은이온을 제거할수 있는 능력이 매우 우수하였다. 이것은 일반적으로 중금속 종류에 의한 제거 순서는 이온반경에 비례한다는¹⁶⁾ 이론과 매우 유사한 결과를 나타내었고, 2가 금속은 전기음성도와 이온반경의 함수로 표현된다는 이론과도¹⁷⁾ 비슷한 결과를 나타내었다.

이렇게 제조된 중공미세구의 수은이온을 제거능력을 측정하기 위하여 Freundlich변화에 의한 흡착등온식에 적용하여 흡착제의 농도변화에 의한 수은제거효율을 실험하였다. 평형상태에서의 중금속 농도가 증가함에 따라 제거된 중금속의 양은 증가하였고, 일정 진존 중금속 농도이상에서는 중금속의 제거량은 완만히 증가를 나타내는 경향을 보였다. 이와 같은 결과를 Freundlich 흡착등온식을 적용시켜 본 결과는 Fig. 8과 같다. 흡착등온모델은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표현되고, 흡착은 경계면에서 어느 물질의 농도가 증가하는 현상으로 기상, 용액등의 균일상으로부터 기체 혹은 용질분자가 고체표면과 액상계면에 머물게 되는 현상으로 주어진 온도에서 유체상에서 흡착층의 농도와 흡착제 입자속의 흡착질 농도간의 평형관계이다. 본 실험에서는 수용액중에 포함되어 있는 수은 이온을 농도변화에 의한 중공미세구의 표면에 대한 흡착량을 계산하였다. Freundlich식 ($Q_e = KC_e^{1/n}$)에서는 k는 흡착능력, n는 흡착세기를 각각 나타낸다. 일반적으로 1/n값이 작아지면 중금속에 대한

친화도가 낮은 것을 의미한다. 각각의 본 실험에서는 Freundlich식에 잘 적용이 되었고, 1/n값은 1.15를 나타내었고, 제조된 미세 중공구는 폐수중의 수은을 제거할 수 있는 능력이 매우 우수하였다.

4. 결 론

솔-겔법을 이용하여 실리카 중공미세구를 제조하였고, 이것에 대한 입자크기, 입자 분포도, 입자형태에 대한 특성을 연구하였고, 음용수 및 폐수에 적용되는 환경규제 대상인 9개 금속이온에 대한 흡착 제거율을 조사하였다. 실리카 중공미세구는 TEOS/H₂O의 몰비율에 따라 에멀전의 생성과 입자크기에 따른 중금속 흡착량을 분석하였다. 에멀전 생성은 TEOS/H₂O의 몰비율 2.50 × 10⁻² ~ 1.10 × 10⁻¹범위에서 안정한 유화를 생성하였고, 이렇게 생성된 중공미세구는 9개의 금속이온에 대한 흡착 제거율은 조사한 결과 흡착 제거효율은 수은 > 카드뮴 > 납 > 아연, 구리 > 비소, 망간, 크롬, 알루미늄순으로 나타났다. 본 실험에서 제조된 중공미세구는 중금속으로 미량의 수은이온을 제거할수 있는 능력이 96.8%로 매우 우수하였다.

참고문헌

- 1) Z. R. Holen et al, *Biotechnol. and Bioeng.*, **1994**, 43, 1001.
- 2) Alimarin, I., Fadeeva, V., Kudryavtsev, G. and Loskutova, I., *Talanta*, **1987**, 34, 103.
- 3) Akthar, N. Md., S.K. Sastry, *Biotech. Lett.*, **1993**, 17, 551.
- 4) A.B. Norberg and H. Persson, *Biotechnol. Bioeng.*, **1997**, 26, 239.
- 5) Fadeeva, V. I., Tikhomirova, T. I., Yuferova, I. B., and Kudryavtsev, G. V., *Anal. Chim. Acta*, **1989**, 219, 201.
- 6) Tikhomiriva T. I., Fadeeva, V. I., Kudryavtsev, G. V., and Nesterenko, PN., *Talanta*, **1991**, 38, 267.
- 7) Mahmoud, M., and Soliman, E., *Talanta*, **1997**, 44, 15.
- 8) Jong Sung Kim, Soonwoo Chah and Jongheop Yi, *Korean J. Chem. Eng.*, **2000**, 17(1) 118.
- 9) H.G Sorman, *U. S. Patent*, **1982**, 4671909
- 10) A. Kaiser and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 361.
- 11) S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 48, 31.
- 12) Y. Sato, Y. Kawashima, H Takeuchi and H. Yamamoto, *European J. of Pharm. and Biopharmaceutics*, **2003**, 55,

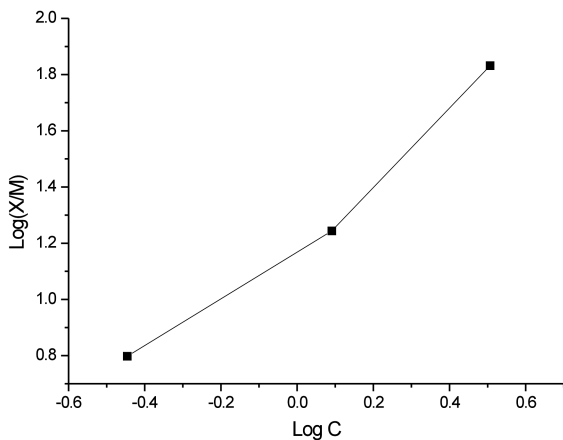


Fig. 8. Freundlich adsorption isotherm of removal capacity of mercury ion.

- 297.
- 13) S.R. Wendel and A. J. DiSapio, *Cosmetics and Toiletries*, **1983**, 98, 103.
- 14) H.F Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., **1987**, 787, Wiley, U.S.A
- 15) D. L. Wilcox and G. Liu, *MRS Symp. Proc.*, **1994**, 346,
- 210.
- 16) J.M. Tobin, D.G. Copper and R.J. Neufeld, *Appl. Environ. Microbiol.* **1984**, 47, 821.
- 17) J.M. Brady and J.M. Tobin, *Enzyme and Microbial Technology*, **1995**, 17, 791.