

이온교환법에 의한 탈질소 공정개발의 기초연구(III)

- 회분식 반응기에서의 반응속도론 -

채 용 곤·이 동 환**·김 승 일**·윤 태 경***·홍 성 수*·이 민 규*

대구보건대학 보건위생과·*부경대학교 화학공학부·**동의대학교 화학과·***동의대학교 화학공학과
(1999년 9월 16일 접수)

Basic Study for Development of Denitrogenation Process by Ion Exchange(III)

- A kinetic study in the batch reactor -

Yong-Gon Chae, Dong-Hwan Lee**, Sung-Il Kim**, Tae-Kyung Yoon***,
Seong-Soo Hong*, and Min-Gyu Lee*

Dept. of Health Hygiene, Taegu Health College, Taegu 702-722, Korea

*Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

**Dept. of Chemistry, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

***Dept. of Chemical Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

(Manuscript received 16 September, 1999)

A kinetic study for anion exchange was performed for commercially available Cl^- type anion exchange resin in use to remove nitrate in water. The obtained results from the batch reactor were applied to the Langmuir and Freundlich models. The constants for Langmuir model were $q_{\text{max}}=29.82$ and $b=0.202$, and for Freundlich model were $K=5.509$ and $n=1.772$. Langmuir model showed better fit than Freundlich model for the experimental results. Ion exchange reaction rate was also calculated and the approximate first-order reaction, rate constant k_1 was $0.16 \text{ L/mg} \cdot \text{hr}$. Effective diffusion coefficient was obtained in the range from 9.67×10^{-8} to $1.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for initial concentration change, and from 6.09×10^{-7} to $3.98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ for reaction temperature change. Activation energy during the diffusion was calculated as 36 kcal/mol .

Key words : nitrate removal, anion exchange, Langmuir model, Freundlich model, effective diffusion coefficient

1. 서 론

질산성 질소에 의한 지하수의 오염이 국내외적으로 큰 사회적 문제점으로 대두되고 있다. 1990년 미국환경보호국(EPA)에서 시행한 조사에 의하면 미국내에 1,330개의 공공수도와 약 250,000개의 개인용 우물이 질산성 질소의 최대 허용치를 초과해 있다고 발표하였으며 세계보건기구(WHO)에서는 캐나다의 2,000개의 우물 중에서 31.5%가 $20 \text{ mg}/\ell$ 이상의 질산성 질소가 나타난 것으로 보고되고 있다.¹⁾

지하수가 질산성 질소로 오염된 경우의 대책으로서 사용중지, 대체 수원 확보, 질산성 질소로 오염되지 않은 물로 희석 등의 방법이 있지만 이것이 불가능한 경우에는 수처리를 하여야 한다.

지하수의 일반적인 오염물질인 경우에는 폭기나 활성탄처리 혹은 가정에서 물을 끓임으로써 오염물을 제거할 수 있지만 질산성 질소의 경우에는 일반적인 정수처리인

응집침전, 모래여과, 활성탄 처리, 폭기, 끓임, 염소 또는 오존에 의한 산화제 처리 등의 방법으로는 간단히 제거되지 않아 특수한 수처리기술이 요구되어지는데 현재 알려져 있는 대표적인 방법으로는 이온교환법, 생물학적 처리법, 역삼투압법, 전기투석법 등이 있다.^{2,3)}

이 중 상수중의 질산성 질소 제거법으로는 경제적인 면, 기술적인 면, 그리고 처리의 편리성 등의 측면에서 볼 때 이온교환법을 적용하는 것이 실현 가능성이 가장 크며 현실적인 접근법이라고 평가되고 있다. 이에 따라 저자들은 이온교환수지를 사용하여 상수 중의 질산성 질소를 제거하는 공정개발을 위한 초기단계의 연구로서 국내 (주)삼양사에서 제조한 Cl^- 형 음이온 수지를 사용하여 실제의 정수공정에서의 각종 변수에 따른 질산성 질소의 제거 특성을 조사하여 보고한 바 있다.^{4,5)}

본 연구에서는 이온교환수지를 사용하여 질산성 질소를 제거하는 이온교환장치의 설계에 필요한 기초자료로

써 평형이온교환용량, 평형관계식 및 유효 확산계수 등을 구하였다

2 실험방법 및 재료

본 연구에서 사용한 이온교환수지는 국내 (주)삼양사에서 생산한 CI형의 음이온 교환수지인 Diaion SA10AP로 실험에서는 이를 건조하지 않고 제품 그대로 사용하였으며, 이 수지에 대한 자세한 물성과 구조는 전보⁴⁾에서 이미 보고하였다.

질산성 질소의 제조 시약인 KNO₃(Junsei Chem. Co., Japan, GR)는 시판품을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 실험에 사용한 물은 1차 증류수를 마이크로 필터에 통과시킨 후 다시 초순수 장치를 통과시켜 18MΩ의 초순수 상태로 제조하였으며, 여기에 해당되는 정량의 KNO₃를 가하여 질산성 질소 용액을 제조하였다.

이온교환반응의 속도실험은 2ℓ의 플라스크 안에 일정 농도의 질산성 질소용액을 1ℓ 넣은 후 여기에 일정량의 이온교환수지를 넣고 교환하면서 일정 시간 간격으로 시료를 2 ml씩 채취하여 용액중에 잔류하는 질산성 질소의 농도를 측정하였다. 이 때 반응계의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조를 사용하였고, 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 평형에 거의 도달하게 한 후에 실험을 종료하였다.

반응 후 용액 중에 잔존하는 질산성 질소의 농도는 Dionex사의 이온 크로마토그래피(DX-300)를 사용하였다. 사용한 컬럼의 모델은 IonPac AMON Exchange Column이며 분석컬럼은 IonPac AS14, guard 컬럼은 IonPac AG14였다. 분석조건은 3.5 mM의 Na₂CO₃와 1mM의 NaHCO₃ 혼합용액을 전개용매로 사용하여 1.2 ml/min의 유속으로 전개시켰으며, 검출기인 Suppressed Conductivity로서는 ASRS Autosuppression을 사용하였다.

3. 이론

입자내 확산과정의 해석법에 대해서는 Satterfield,⁶⁾ Kawazoe와 Kawai,⁷⁾ Kawazoe와 Takeuchi 등⁸⁾에 의해 보고되고 있다. 이온교환수지 입자를 반경 R인 구로 생각하고, 반경방향의 미소구간에 대해서 물질수지를 취하면 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \rho_b D_s \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (1)$$

여기서 세공에서의 축적을 무시하고 세공 내에서 이온교환량과 액 농도와와의 사이에 평형관계가 유지된다고 가정하면 다음과 같이된다.

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \left[\frac{D_b}{(\partial q_A / \partial C_A) \rho_b} + D_i \right] \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (2)$$

따라서, 이온 교환량 기준의 입자내 유효확산계수 D_L 를 식 (3)으로 정의하면,

$$D_L = \frac{D_b}{(\partial q_A / \partial C_A) \rho_b} + D_i \quad (3)$$

식 (2)는 다음과 같이 간단한 식으로 표현된다

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (4)$$

초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} t=0, \quad 0 < r < R, \quad q_A &= 0 \\ t > 0, \quad r=R, \quad q_A &= q_e = \text{const} \\ t \geq 0, \quad r=0, \quad \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

입자내 세공과 세공 벽에서의 평형이 성립한다고 가정하면 평균 이온 교환량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_m = \frac{3}{R^3} \int_0^R q_A r^2 dr \quad (6)$$

계산에 의해 입자내의 q_A 의 분포가 구해지면 이 분포로부터 식 (6)에 의해 계산함으로써 평균 이온 교환량을 구할 수 있다. Crank⁹⁾는 외부물질진달저항을 무시한 경우 식 (4)를 식 (5)의 초기조건과 경계조건을 이용하여 풀어, 입자내부의 시간 t에 있어서 이온 교환량의 분포를 나타내는 다음 식을 해석적으로 구하였다

$$q_A(r, t) = q_e \left[1 - \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_i t}{R^2}\right) \right] \quad (7)$$

여기서 시간 t와 평형에서 이온 교환된 질산성 질소의 양을 각각 $q_A(r, t)$ 와 q_e 라고 할 경우 본체 용액에서 물질수지를 나타내면 다음과 같다.

$$q_A = VC_{A_0} - VC_A \quad (8)$$

$$q_e = VC_{A_0} - VC_{A_e} \quad (9)$$

따라서 평형도달율 $F(t)$ 는 다음과 같다

$$F(t) = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0} - C_{A_e}} \quad (10)$$

t 시간 동안에 액상으로 부터 입자내부로 이동한 질산성 질소 분자의 양으로부터 입자의 평균 이온 교환량을 구하면, t시간 후의 평형 도달률 $F(t)$ 는 다음 식으로 주어지며¹⁰⁾

$$F(t) = \frac{q_m}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_i t}{R^2}\right) \quad (11)$$

이는 다음과 같은 급수로 표시된다.¹¹⁾

$$F(t) = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}} - \frac{3D_i t}{R^2} + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 R^2}{D_i t}\right) \left(1 - \frac{3D_i t}{2n^2 R^2} + \frac{15\pi^2}{4n^4} \dots\right) \quad (12)$$

Boyd 등¹²⁾은 초기단계 즉, $F(t) \leq 0.05$ 일 때는 $F(t)$ 를 다음과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$F(t) = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}} \quad (13)$$

따라서, 이온교환 진후의 액농도의 변화가 적은 조건에서 회분식 실험을 행하여, $F(t)$ 를 $t^{1/2}$ 에 대해 도시하여 얻어지는 직선의 기울기로부터 식 (13)에 의해 입자내 유효확산 계수 D_L 를 구할 수 있다.

4. 결과 및 토론

4.1. 이온교환 평형관계식

본 연구에서는 국내 (주)삼양사에서 제조하고 있는 다양한 음이온 교환수지 중에서 회분식 실험결과 가장 질산

성 질소의 제거능이 우수한 SA10AP 수지를 선정하여 사용하였다. SA10AP에 수지에 의한 질산이온의 회분식 이온교환반응에서 이온교환 평형관계식을 얻기 위하여 일반적으로 폐수중의 특정물질이 흡착제에 의해 흡착 제거되는 양을 나타내는 Freundlich 흡착 모델식과 Langmuir 흡착 모델식에 적용하여 검토하였다. 이들 모델식들은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표시된다.¹³⁾

Freundlich 모델식은 다음과 같이 나타내어진다.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (14)$$

여기서 K는 흡착능을, n은 흡착제기를 나타내며, 1/n 값이 작아 지면 친화도가 더 낮아진다는 것을 나타낸다

또한 Langmuir 모델식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (15)$$

여기서 q_{max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

실험적으로 이온교환 평형 모델식을 구하기 위하여 실험방법에서 기술한 평형 이온교환량의 측정방법에 따라서 질산성질소 이온의 농도를 5 mg/ℓ에서 50 mg/ℓ 까지 변화시키면서 30°C에서 평형 이온교환량을 측정하였다. 이온교환이 평형에 도달한 후 액상에서의 질산성 질소 이온의 농도변화로부터 다음 식에 의하여 입자내의 이온교환량을 계산하였다

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (16)$$

본 실험에서 사용한 이온교환수지에 의한 질산성 질소의 이온교환실험에서 얻어진 평형관계는 Fig 1과 같았다.

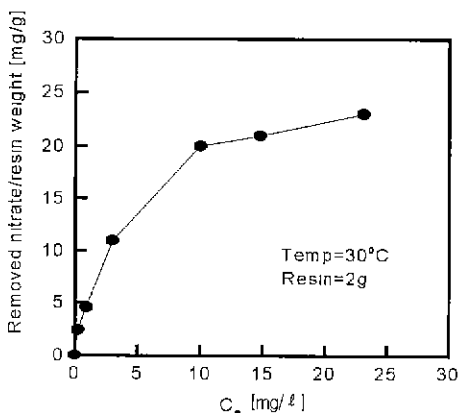


Fig. 1. Effect of equilibrium concentration on removed nitrate.

이들 결과를 Freundlich 모델 (식 14)과 Langmuir 모델 (식 15)에 따라 각각의 상수값들을 구하였으며, Freundlich 모델식의 상수는 $K=5509$, $n=1.772$ 로, Langmuir 모델식

의 상수는 $q_{max}=29.82$, $b=0.202$ 로 얻어졌다 실험결과로부터 얻은 실험치와 이들 상수값들을 이용하여 계산한 계산치를 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 그림에서 보여지는 바와 같이 Freundlich 모델식 보다는 Langmuir 모델식에 더 잘 만족하는 것을 알 수 있었다. 이는 이온교환 반응이 이온교환수지상의 음이온에 의해 용액중의 음이온인 질산성 질소가 이온 교환됨으로써 단분자층을 이루는 화학흡착과 유사하다는 사실을 다시 입증해 준다

또한 Langmuir 모델식에서 q_{max} 는 이온교환수지 단위 무게당 제거할 수 있는 질산성 질소의 양 즉, 최대 이온교환량을 나타내므로 이로부터 SA10AP 이온교환수지는 1 g당 29.82 mg의 질산성 질소를 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

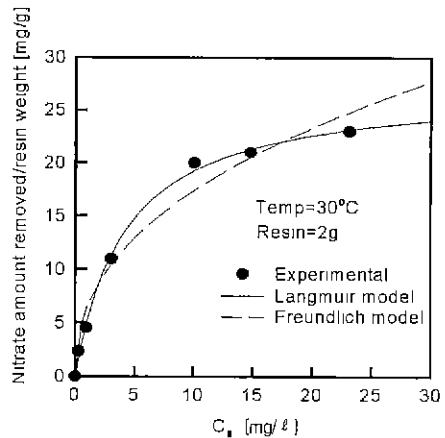


Fig. 2. Comparison of calculated values from Langmuir and Freundlich models with experimental value.

4.2. 이온교환속도

공정의 설계를 위해서는 이온교환 흡착평형에 대한 연구와 더불어 이온교환속도도 고려되어야 하는데, 이것은 일반적으로 이온교환평형 모델식은 이온교환평형에 도달했을 때의 제거 가능한 최대 이온교환량과 이온에 대한 친화도를 제공하지만, 공정에 적용시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간을 결정하는데 필요한 단위시간당 이온교환수지의 질산성 질소 이온의 제거량에 대한 자료는 제공해 주지 못하기 때문이다.

이온교환 속도를 측정하기 위하여 30°C에서 SA10AP 수지 2 g을 사용하여 질산성 질소의 초기농도를 10, 25, 50 mg/ℓ으로 변화시키에 따른 질산성 질소의 제거율을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 또 이 결과에서 초기 속도법에 의해 이온교환속도를 구하여 Fig. 4에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 이온교환속도는 질산성 질소의 초기농도에 대해 다음과 같은 관계로 표현할 수 있었다.

$$r = \frac{3.133 C_o}{19.66 + C_o} \quad (17)$$

또한 이 식을 1차 속도식으로 근사시킬 경우

$$r = 0.16 C_o \quad (18)$$

와 같이 나타낼 수 있었으며, 이로부터 산출한 1차 속도 상수 k_1 은 $0.16 \ell/mg \cdot hr$ 이었다.

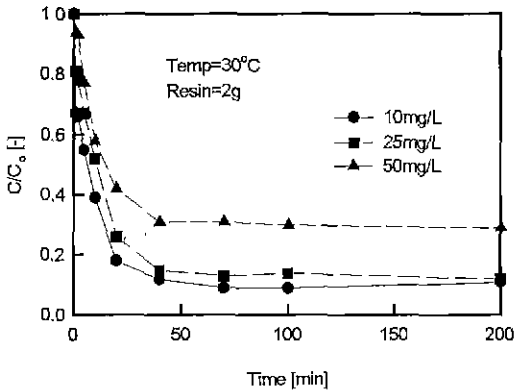


Fig. 3. Effect of initial solution concentration on concentration profile in batch reactor.

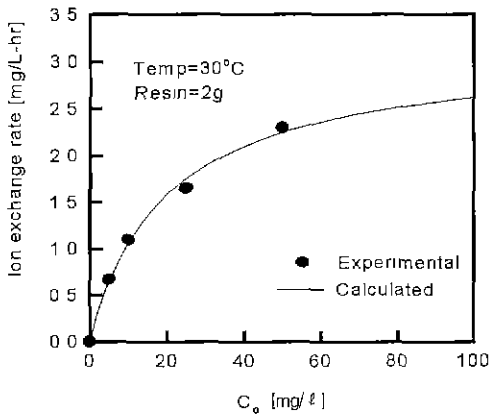


Fig. 4. Kinetic analysis by initial rate method in the batch reactor.

4.3. 유효확산계수의 산출

유효확산계수 D_L 은 이온교환수지 입자의 기공도, 기공의 지름, 굴곡도 및 확산물질의 성질에 따라 좌우된다. 용액 중에 존재하는 질산 이온의 이온교환수지 입자 내로의 확산과정은 액측 경막확산과 입자내 세공확산 그리고 이온교환반응인 3단계로 생각할 수 있다. 여기에서 이온교환반응은 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 세공확산저항과 액측 경막확산저항이 총괄 속도를 지배하게 된다. 또한 Boyd 등,¹⁰⁾ Helfferich¹¹⁾ 그리고 Weber¹⁵⁾는 일반적으로 물질전달저항이 무시될 정도로 충분히 교환을 제할 경우에는 액측 경막저항이 무시되고 세공확산이 율속단계가 된다고 하였으며, Boyd 등¹²⁾은 초기단계 즉, $F(t) \leq 0.05$ 일 때는 $F(t)$ 를 식 (13)과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다고 하였다. 식 (13)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q/q_e = 6/R(D_L t/\pi)^{1/2} = k(t)^{1/2} \quad (13)$$

따라서 세공확산이 율속일 경우에는 식 (13)의 q/q_e 와 $(t)^{1/2}$ 간의 관계를 도시하면 직선관계가 얻어지게 된다.

Fig. 5와 Fig. 6에서 보여지는 바와 같이 본 실험에서 질산성 질소의 초기농도와 반응계의 온도를 달리 하였을 경우에 얻어진 결과를 식 (13)에 의거 도시한 결과 평형 도달율 q/q_e 가 0.6 이하에서는 좋은 직선 관계가 얻어졌다. 이 영역에서의 기울기로부터 유효확산계수를 계산한 결과를 Table 1과 2에 나타내었다

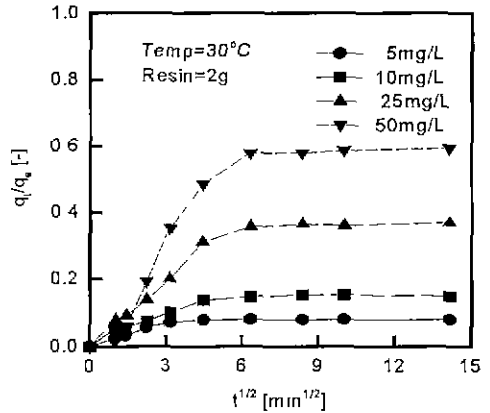


Fig. 5. Relationship of q/q_e and $t^{1/2}$ for initial solution concentration change.

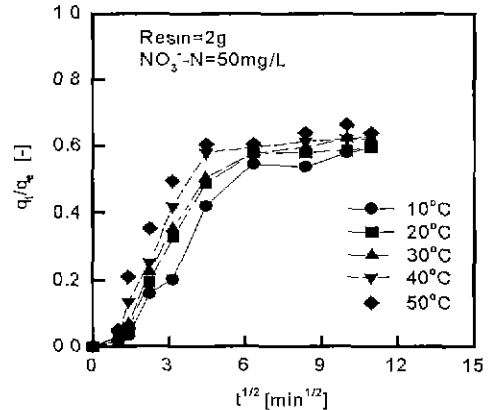


Fig. 6. Relationship of q/q_e and $t^{1/2}$ for temperature change.

Table 1. Effective diffusion coefficient as function of initial solution concentration

Initial concentration(mg/ℓ)	k	D_L (cm ² /sec)
5	0.0234	9.67×10^{-8}
10	0.0349	2.15×10^{-7}
25	0.0642	7.28×10^{-7}
50	0.0971	1.67×10^{-6}

Table 2. Effective diffusion coefficient as function of reaction temperature

Temperature(K)	k	D_L (cm^2/sec)
283	0.0587	6.09×10^{-7}
293	0.0874	1.35×10^{-6}
303	0.0971	1.67×10^{-6}
313	0.117	2.42×10^{-6}
323	0.150	3.98×10^{-6}

Crank⁹⁾와 Weber¹⁵⁾는 흡착실험에서 물질수지로부터 속도상수 즉, $k > 1$ 이면 세공내 흡착이 일어나는 대신 표면흡착이 일어나고, $0 < k < 1$ 인 영역에서는 세공내에 흡착이 일어난다고 하였으며, 또한 Boyd 등¹¹⁾은 흡착단계에서 경막 확산저항이나 시료의 세공확산저항이 지배적일 경우에는 k 값이 시간과 일정한 관계가 있다고 하였다. 즉 속도상수 k 가 크면 대체로 흡착에 요하는 시간이 짧고 흡착반응은 주로 외부표면에서만 일어나며, 반대로 세공내 확산과 같은 긴 시간이 요하는 경우에는 k 가 적다고 하였다.

본 연구 결과에서 얻어진 k 값은 Table 1과 2에서 보여지는 바와 같이 $0 < k < 1$ 인 영역에 있으므로 이온교환 반응속도를 지배하는 것은 수지표면에서 보다는 세공내에서 즉, 세공내에서의 확산이 율속단계라고 추정할 수 있었다. 이러한 결과는 수용액으로부터 용질을 이온 교환하는 경우 표면 이동은 훨씬 덜 중요하며, 내부 확산 저항이 일반적으로 전달과정을 지배하는 것으로 알려져 있는 사실과 잘 일치하였다.

유효확산계수의 온도 의존성을 검토하기 위하여 유효 확산계수를 초기 농도 및 평형 농도변화에 대해 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 유효확산계수는 초기농도 변화에 대해 좋은 직선관계를 나타내었으나 평형농도에 대해서는 직선에서 벗어남을 알 수 있었다

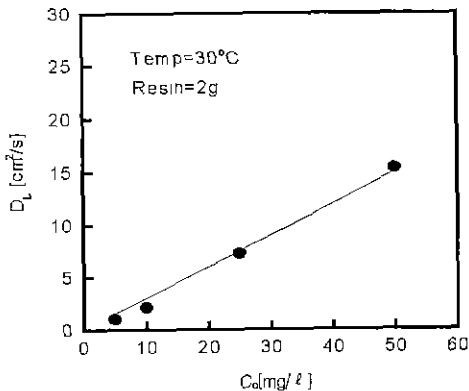


Fig. 7. Dependence of initial solution concentration on effective diffusion coefficient.

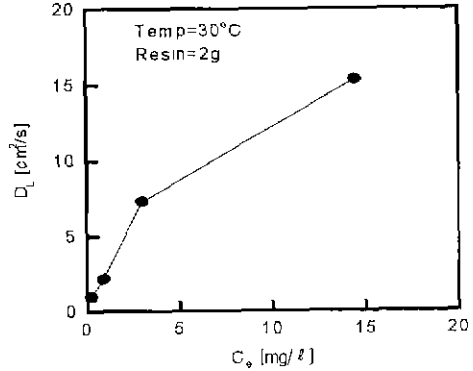


Fig. 8 Dependence of equilibrium concentration on effective diffusion coefficient.

유효확산계수의 온도의존성은 Fig. 9에서 보여지는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 유효확산계수는 증가함을 알 수 있었다. 유효확산계수를 Arrhenius식에 따라 도시한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 직선의 기울기로부터 계산한 확산과정의 활성화 에너지는 약 36 kcal/mol로 얻어졌으며, 이는 전보에서 보고한 값인 35.42 kcal/mol과 잘 일치하고 있다⁴⁾

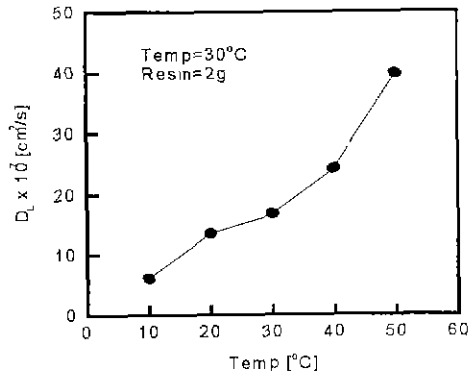


Fig. 9. Dependence of temperature on effective diffusion coefficient.

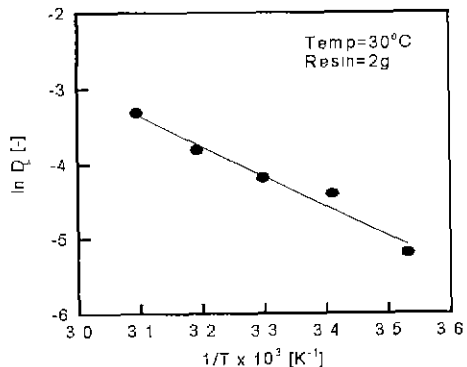


Fig. 10 Arrhenius plot of effective diffusion coefficient.

4.4. 이온교환열 계산

Clausius-Clapeyron 방정식을 적용하여 이온-이온교환수지계의 이온교환열을 산출하였다. 이 방정식을 온도 $T_1 \sim T_2$ 에서 ΔH 를 상수로 놓고 적분하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\ln C_e = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + K \quad (19)$$

이 식을 $1/T$ 과 $\ln C_e$ 를 도시하면 직선이 얻어지며, 직선의 기울기 값에서 ΔH 를 계산할 수 있다. 두 온도 T_1, T_2 에서 동일 이온교환량을 나타내는 평형농도를 C_{e1} 과 C_{e2} 로 하면 식 (19)는 다음과 같이 된다

$$\Delta H_{iso} = -R \frac{\ln C_{e2} - \ln C_{e1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (20)$$

여기서, ΔH_{iso} 는 등량 미분 이온교환열이다. SA10AP 이온교환수지의 이온교환열을 구하기 위하여 실험결과를 도시한 결과 Fig. 11에서 보여진 바와 같이 직선이 얻어져 Clausius-Clapeyron 방정식의 적용 타당성이 확인되었으며, 직선의 기울기 값이 약 0.445이므로 등량 미분 이온교환열 ΔH_{iso} 는 36 kJ/mol로 산출되었다.

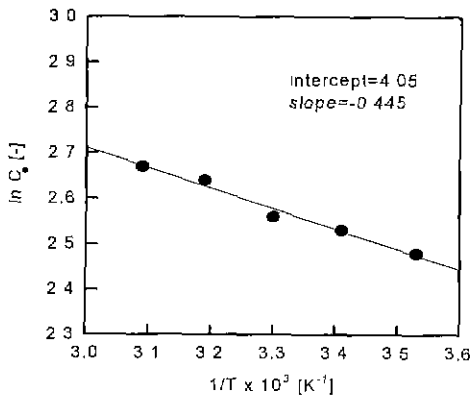


Fig. 11 Relationship of logarithm of equilibrium concentration and reciprocal absolute temperature.

5. 결론

본 연구에서는 국산 Cl^- 형 음이온교환수지를 사용하여 상수 중의 질산성 질소를 제거하는 이온교환장치의 설계에 필요한 기초자료를 얻기 위하여 회분식 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Diaion SA10AP에 의한 질산성 질소의 제거현상을 Langmuir 흡착 모델식과 Freundlich 흡착 모델식에 적용해 본 결과 Langmuir 흡착 모델식에 더 잘 만족하였으며, 이온교환수지 단위무게당 제거할 수 있는 질산성 질소의 최대 양은 1 g당 29.82 mg으로 나타났다.

2) Diaion SA10AP에 의한 질산성 질소가 제거되는 이온교환반응의 1차 속도상수 k_1 은 0.16 l/mg·hr로 산출되었다

3) Diaion SA10AP에 의한 질산성 질소 이온의 유효확산계수는 초기농도의 변화에 따라 $9.67 \times 10^{-8} \sim 1.67 \times 10^{-6}$

cm^2/sec , 반응온도의 변화에 따라 $6.09 \times 10^{-7} \sim 3.98 \times 10^{-6} cm^2/sec$ 으로 산출되었고, 유효확산계수에 대한 Arrhenius 식에 따라 계산한 확산과정의 활성화에너지는 약 36 kcal/mol로 얻어졌다. 또한, Clausius-Clapeyron 방정식으로부터 산출된 등량미분이온교환열은 36 kJ/mol로 얻어졌다

사용기호

- b : Langmuir constant(energy constant) [-]
- C_A : concentration of A ion [mg/l]
- C_e : equilibrium concentration [mg/l]
- C_0 : initial concentration of solution [mg/l]
- D_L : effective diffusion coefficient [cm^2/s]
- D_p : effective diffusion coefficient of inside microporous [m^2/h]
- D_s : surface diffusion coefficient [m^2/h]
- $F(t)$: mean arrival rate after t hour
- ΔH_{iso} : isosteric differential heat of ion exchange [kJ/mol]
- K : equilibrium constant [-]
- K_n : Freundlich constant(exchange capacity) [-]
- k_1 : reaction rate [h^{-1}]
- n : Freundlich constant(exchange intensity) [-]
- q_A : amount of A ion exchanged [mg/g]
- q_e : amount of solute exchanged in equilibrium [mg/g]
- q_m : mean exchange capacity of particle [mg/g]
- q_{max} : maximum exchange capacity of particle [mg/g]
- q_t : amount of solute exchanged at time t [mg/g]
- r, R : particle radius [cm]
- t : time [s]
- V : volume of solution [ml]
- W_s : amount of resin [ml]

그리스 문자

- ϵ : intraparticle void fraction in fixed bed [-]
- ρ_p : density of particle [g/cm^3]

참고 문헌

- 1) Kapoor, A and T Virraghavan, 1997, Nitrate removal from drinking water, *J. Environ. Eng., ASCE*, 123(4), 371~380
- 2) Sorg T. J., 1979, Nitrate Removal from Drinking Water, In Paper presented at EPA seminar on Nitrate in Groundwater Kansas City Mo, 3~4
- 3) Sontheimer H and U. Rohmann, 1984, Grundwasserbelastung mit nitrat-ursachen, bedeutung losungswege, *GWF-Wass. Abwass.* 125, 599~608.
- 4) 채용곤, 이동환, 김장일, 윤태경, 주창식, 이민규, 1997, "이온교환법에 의한 탈질소공정개발의 기초연구 -I

- 회분식 실험-”, 한국생명과학회지, 7(2), 73~78
- 5) 이민규, 주창식, 윤태경, 채용곤, 이동환, 오영희, 1998, 이온교환법에 의한 탈질소공정개발의 기초연구(II), 한국환경과학회지, 7(1), 89~95
 - 6) Satterfield, C. N., 1970, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press.
 - 7) Kawazoe, K. and T. Kawai, 1972, *Kagaku Kogaku*, 36, 71.
 - 8) Kawazoe, K. and Y. Takeuchi, 1974, Mass transfer in adsorption on bidisphere porous materials, *J. Chem. Eng.*, 7, 431~437.
 - 9) Crank, J., 1975, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, London, 349pp
 - 10) 北川浩, 鈴木謙一郎, 1976, 吸着の基礎と設計, 衿書店.
 - 11) Helfferch, F., 1962, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 168pp.
 - 12) Boyd, G. E., J. Schubert, and A. W. Adamson, 1947a, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolite(I), *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2818.
 - 13) Al-Dun, B., Y. Khader, and G. Mckay, 1992, Prediction of binary component isotherms for adsorption on heterogenous surfaces, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 53, 345~352
 - 14) Boyd, G. E., A. W. Adamson, and L. S. Myers, 1947b, The exchange adsorption of ion from aqueous solutions by organic zeolites(II), *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2836.
 - 15) Weber, W. T., Jr., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley, New York.