

## 미분층반응기에서 양이온 교환수지에 의한 카드뮴(II)의 제거

김종태 · 정재관

성균관대학교 화학공학과

(1999년 12월 10일 접수, 2000년 4월 6일 채택)

### Removal of Cd(II) by Cation Exchange Resin in Differential Bed Reactor

Jong-Tae Kim · Jaygwan G. Chung

*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University*

#### ABSTRACT

In this study, in order to remove Cd(II) from aqueous solutions, strongly acidic cation exchange resin(SK1B) by Diaion Co. was employed as an adsorbent. Experiments were mainly performed in two parts at room temperature( $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ): batch tests and adsorption kinetics tests. In batch tests adsorption equilibrium time, pH effects, temperature effects, several adsorption isotherms, and finally desorption tests were examined. In differential bed tests, an optimum flow rate and an overall adsorption rate were obtained. In the batch experiment, adsorption capability increased with pH and became constant above pH 6 and adsorption quantity increased with temperature. Batch experimental data found that Freundlich and Sips adsorption isotherms were more favorable than Langmuir adsorption isotherm over the range of concentration (5~15ppm). The desorbent used in the desorption test was hydrochloric acid solution with different concentrations(0.01~2N). The degree of regeneration increased with concentration of desorbent and decreased slightly with the number of regeneration. In the continuous flow process using a differential bed reactor, the optimum flow rate was 564ml/min above which the film diffusion resistance was minimized. The overall adsorption rate for the removal of Cd(II) by cation exchange resin was found as follows ;

$$r = 1.3785 C_{fc}^{1.2421} - 2.0907 \times 10^{0.0746C_c} q_e^{0.0121C_c - 0.0301}$$

---

Key Words : Adsorption, Cd(II), Cation Exchange Resin, Desorption, Differential Bed Reactor

## 요약문

본 연구는 흡착에 의한 Cd(II)의 제거를 위하여 일본 Diaion사에서 제조되고 있는 강산성 양이온 교환수지(SK1B)를 흡착제로 사용하여 흡착평형실험, 탈착실험 및 흡착속도실험을 수행하였다. 흡착평형실험에서는 흡착능에 미치는 pH와 온도의 영향을 알아보고 흡착등온식을 산출하였으며, 탈착실험에서는 재생회수에 대한 수지의 재생율의 변화에 대해서 알아보았다. 흡착속도실험에서는 수지를 미분층 반응기에 채워 유량별로 초기제거속도를 구하여 경막저항이 최소가 되는 최적유량을 구하였으며, 이 최적유량에서 흡착속도실험을 수행하여 총괄흡착속도식을 구하였다. 용액의 pH를 변화(2~7)시켜 제조하여 수지를 투여한 결과 pH가 증가할수록 흡착능이 증가하였으며 pH 6 이상에서는 흡착능이 일정한 경향을 나타내었다. 흡착능에 미치는 온도의 영향은 10~50°C 범위에서 온도가 증가할수록 흡착능도 증가함을 알 수 있었다. 회분식실험을 통해 얻은 자료를 각 흡착등온식에 적용해 본 결과 본 실험의 농도 영역(5~15ppm)에서는 Freundlich 흡착등온식과 Sips 흡착등온식이 Langmuir 흡착등온식보다 더 %편차가 적었다. 탈착제로서 0.01~2N 농도의 HCl 수용액을 사용할 경우에는 탈착제의 농도가 진할수록 흡착제의 재생율이 높았으며 재생 반복회수가 늘어날수록 재생율이 약간씩 감소하였다. 미분층 반응기를 이용한 연속공정실험(25±5°C)에서 경막확산저항이 최소가 되는 최적유량 564ml/min에서 수행한 수지에 대한 Cd(II) 수용액의 총괄흡착속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$r = 1.3785 C_{fc}^{1.2421} - 2.0907 \times 10^{0.0746C_c} q_e^{0.0121C_c - 0.0301}$$

주제어 : 흡착, 카드뮴(II), 양이온 교환수지, 탈착, 미분층 반응기

## 1. 서론

폐수로부터 금속을 제거하기 위한 공정중 하나인 흡착은 액체상과 고체상(흡착제)의 계면에 액체상 중에 포함된 오염물질(흡착질)을 농축시켜 분리 또는 제거하는 방법으로 1차처리 또는 2차처리후 처리수의 내부에 미량으로 잔존하는 오염물질을 최종적으로 고도처리하는데 이용된다. 흡착제 중 하나인 이온교환수지는 빠른 반응, 효과적인 흡착용량, 화학적 및 물리적 안정성, 정기적으로 재생하여 사용할 수 있는 구조, 일정한 입자크기 및 유효표면유지 등과 같은 공정상의 이점을 가지고 있으며, 기체에 결합된 이온교환기에 따라 그 종류가 다양하여 이온교환수지의 선택적 활용에 의해 분리공정의 여러 분야에 폭넓게 응용될 수 있다.<sup>1-3)</sup> Kim 등<sup>4)</sup>은 이온교환수지의 흡착 메커니즘을 수소결합의 형태로 해석하고 각각의 다른 성질을 가진 이온교환수지의 재생에 관해 연구 발표하였고 Van Vliet와 Weber<sup>5)</sup>는 여러 가지 이온교환수지들이 pH변화에 따라 흡착량

이 어떻게 변하는지를 알아보았다. 중금속 중 카드뮴[Cd(II)]은 지각에서 흔히 발견되는 원소로 은백색의 광택이 나는 금속으로 화학공업에서 그 화합물이 착색안료, 사진재료, 석유화학공업, 배터리, 금속도금, 플라스틱 및 초차 가공업 등에서 광범위하게 사용되고 있으며 그 피해로는 신장 및 간장의 기능장애와 골연화증을 초래한다. 국내에서는 수질오탁방지법의 배수 기준으로 배수 중의 허용한도를 0.1ppm으로 정하고 있고 사람의 건강보호에 관한 환경 기준에서는 0.01ppm 이하로 정하고 있다.<sup>6)</sup> Gadde와 Laitinen<sup>7)</sup>은 황화철과 산화마그네슘을 이용하여 Cd(II)이 포함된 중금속들의 흡착능을 비교하였으며, Mark와 Leckie<sup>8)</sup>는 amorphous iron oxyhydroxide에 여러 가지 중금속을 pH, 금속이온의 농도, 흡착제의 농도를 변수로 흡착률과 여러 가지 흡착등온식의 형태로 비교 분석하였으며, Angove 등<sup>9)</sup>은 상온에서 두 종류의 고령토를 이용하여 Cd(II)의 흡착능에 pH가 미치는 영향을 관찰하였다.

본 연구에서는 Cd(II)를 제거하기 위하여 흡착제로 Diaion사에서 제조되는 양이온 교환수지인 SK1B를 이용하여 흡착에 영향을 미치는 온도, pH의 변화, 흡착등온식 등에 관한 회분식실험과 미분층 반응기를 이용한 연속 흐름 공정을 통해 이온교환수지의 흡착 거동을 알아보았고 연속 공정에서의 최적 조건과 흡착속도론을 구명하였으며, pH의 조절에 의한 탈착실험을 통해 이온교환수지의 탈착회수에 대한 재생률과 흡착능의 변화에 대해서 알아보았다.

## 2. 이 론

고-액계에서의 흡착 과정은 용액 중에 녹아 있는 용질의 원자, 이온, 분자들과 고체표면과의 정전기적 인력에 의한 결합력으로 고체 표면에서 용질의 농도가 증가됨으로 인하여 용질을 분리하는 과정으로, 일반적으로 흡착되는 용질을 흡착질, 흡착질을 흡착하는 물질을 흡착제라고 부르며 주요한 흡착의 형태는 결합력의 종류에 따라 물리흡착과 화학흡착으로 대별된다.<sup>1)</sup>

### 2.1. 흡착 평형

흡착상태의 정량적 표현방법으로 널리 사용되는 것으로는 일정한 온도에서 흡착질의 평형농도에 대한 단위흡착제당 흡착질의 평형흡착량을 함수로 나타내는 흡착등온식이 있으며,<sup>10)</sup> 흡착제 표면이 균일한 경우에만 적용 가능한 Langmuir 흡착등온식을 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

(1)식을 선형화하기 위해 역수를 취하면

$$\frac{1}{q_e} = \frac{M}{X} = \frac{1}{Q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (2)$$

(2)식으로부터 기울기와 절편을 이용하여  $K_L$ 과  $Q_m$ 을 구할 수 있다. 또한  $K_L$  값으로부터 분리인자(separation factor), R 값을 계산할 수 있으며 R

=  $1/(1 + K_L C_i)$ 로 정의된다.

흡착제 표면이 매우 불균일한 경우에 적용되는 Freundlich 흡착등온식은 실험식으로서 다음과 같다.

$$q_e = \frac{X}{M} = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

(3)식을 선형화하기 위해 대수를 취하면

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (4)$$

(4)식을 대수-대수좌표에 도시하면 기울기는  $\frac{1}{n}$ 이고 절편이  $\log K_F$ 가 되는 선형적인 식을 얻을 수 있다.

Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식이 결합된 형태이며 액상평형농도가 극히 저농도인 범위에서 Freundlich 등온식으로 전환되는 Sips 흡착등온식은<sup>11)</sup>

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e^\beta}{1 + b C_e^\beta} \quad (5)$$

이 식을 선형화하기 위해 먼저 양변을 역수로 취한 다음에 다시 대수를 취하여 정리하면,

$$\log \frac{1}{q_e} = \beta \log \frac{1}{C_e} + 2 \log \frac{1}{Q^0} + \log \frac{1}{b} \quad (6)$$

(6)식으로부터 기울기는  $\beta$ 가 되고 절편은  $2 \log \frac{1}{Q^0} + \log \frac{1}{b}$ 인 직선을 얻을 수 있고  $Q^0$ 와 b의 값은 최소자승법을 이용해 구할 수 있다.

### 2.2. 흡착 속도론

흡착제 계면에서 A물질의 제거에 대한 흡착속도식은 다음과 같이 표현된다.<sup>12)</sup>

$$r_A = k_1 C_A^{a_1} - k_2 a_A^{a_2} = \text{흡착속도} - \text{탈착속도} \quad (7)$$

또한 용액이 미분층에 유입되어 특정시간 t에서 물질 A의 제거 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_A = \frac{F}{W} (C_{Ai} - C_{Af}) \quad (8)$$

미분층 반응기의 최적 조건을 결정하기 위해 도입되는 초기제거속도는 용액이 미분층으로 유입된 직후에 역반응이 존재하지 않는 상태에서의 제거속도라고 표현할 수 있다. 또한 초기제거속도는 파과곡선으로부터 외삽법에 의하여 결정된 초기농도를  $t=0$ 일 때의 (8)식에 적용하여 산출한다. 그리고 흡착속도에 지배적으로 작용하는 경막확산에 의한 저항을 최소화하기 위해 다음과 같은 점을 고려해야 한다. 경막은 접촉하는 유체의 속도가 증가함에 따라 그 두께가 줄어들게 되며 따라서 경막확산은 유속의 함수로서 앞서 언급된 초기제거속도가 일정한 값에 이르는 영역으로 결정된다.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험재료

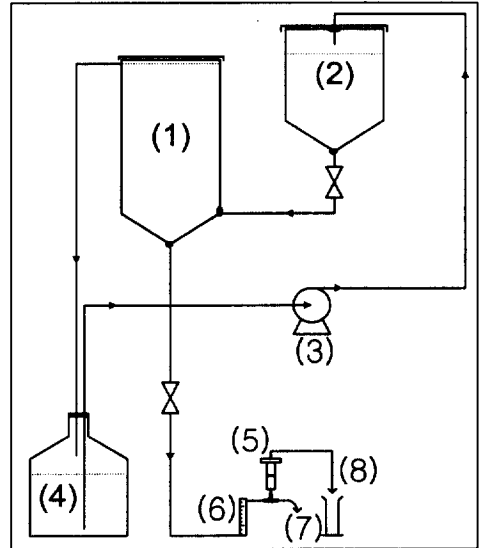
본 연구에 사용된 흡착제는 강산성 양이온 교환수지로 Diaion사의 SK1B이며 물성은 Table 1과 같다. 실험에 들어가기에 앞서 1N HCl로 약 1주일간 활성화시키고 난 뒤 깨끗한 증류수로 pH의 변화가 없을 때까지 세척하여 밀봉하여 보관하여 두었다가 사용 전 약 2일정도 초순수에 넣어 두어 충분히 wetting시킨 후 사용하였다. 흡착질로 사용한 시약은 A.A.용 분석 시약인 일본 Wako Pure Chemical Industris, Ltd.의 순도 99.9%의 cadmium powder를 사용하였다. Cd(II)수용액의 pH 조절을 위한 시약은 덕산약품공업주식회사의 염산과 수산화나트륨을 사용하였으며, pH미터는 Orion사의 Model 420A를 사용하였고, pH미터 보정을 위한 완충용액 역시 Orion사의 완충용액을 사용하였다.

#### 3.2. 실험장치

본 실험에서 사용된 실험장치와 미분층 반응기 모형을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 미분층 반응기는 내경 1.5cm, 길이 9.5cm인 원통형 아크릴관을

Table 1. Properties of resin(SK1B)

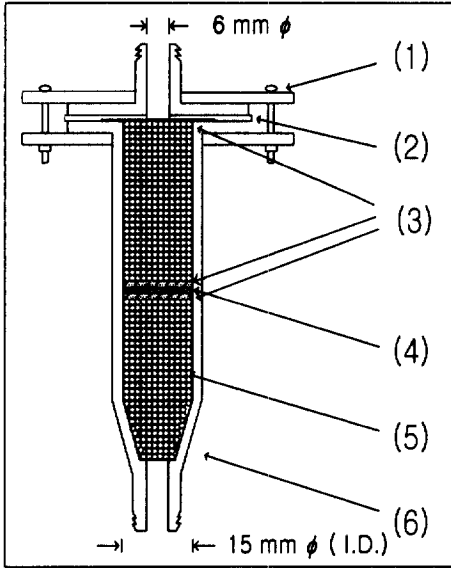
Property	Value
Superficial density (g/ℓ)	825
Moisture (%)	45
Effective diameter (mm)	0.5
Average diameter (mm)	0.7
Uniformity coefficient (-)	1.6
Specific gravity (-)	1.23
Exchange capacity (meq/ml)	1.9



- (1) constant head tank
- (2) holding tank
- (3) pump
- (4) overflow reservoir
- (5) reactor
- (6) flow meter
- (7) drain
- (8) effluent

Fig. 1. Schematic diagram of experimental unit.

로 반응기의 중앙에 수지를 충전하고 수지 상하에는 유리 구슬을 채워 수지가 흘러내리지 않게 고정하였다. 아크릴관 반응기를 용액이 흐르는 관과 연결하기 위해 고정체(clamp)로서 연결관(connector)과 연결하고 아크릴관 반응기와 연결관사이에는 유리 구슬이 빠져나가지 못하게 스테인레스망을 넣었으며 용액이 세지 않게 실리콘 고무를 장착하였다. 실험을 수행할 때에는 수지 공극으로의 확산을 용이하게 하기 위해서 반응기 전체에 증류수를 채우고 실험을 수행하였다. 용액은 일정한 수위를 유지하기 위하여 약 20ℓ 용량의 저장조로부터 일류 출구



- (1) clamp (2) silicon rubber plate  
 (3) stainless steel screen (4) adsorbent  
 (5) glass bead (6) acrylic tubular reactor

Fig. 2. Schematic diagram of differential bed reactor.

(overflow port)를 가진 일정 수위조(constant head tank)로 보내지며, 일류된 수용액은 일류저장조에서 펌프를 통하여 다시 저장조로 재순환된다. 일정 수위조에서 나오는 용액은 유량계를 거친 뒤 일정한 유속으로 반응기를 통과하면서 흡착이 진행된다.

### 3.3. 실험방법

#### 3.3.1. 흡착평형실험

흡착제(수지)의 최적 pH를 결정하기 위해 pH를 3, 4, 5, 6, 7부근으로 용액을 제조하여 pH의 영향을 알아보고 난 다음 최적 pH에서 흡착질의 초기 농도와 흡착제의 양을 변화시켜 흡착 등온선을 결정하였고, 수지의 흡착능에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위해 항온 진탕기에서 온도를 각각 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50°C로 변화시키면서 흡착능의 변화를 관찰하였다.

#### 3.3.2. 흡착속도론 실험

회분식으로 수행되는 여러 실험의 경우 오랜 시간에 걸쳐 흡착 평형에 도달할 때까지 그 흡착량을 측정하는데 반해 연속식으로 수행되는 흡착속도론 실험은 짧은 시간대에서 흡착량을 계산하고 흡착속도식을 구명하는 실험이기 때문에 실험을 수행하는 가운데 발생될 수 있는 흡착의 저항요소들을 미리 최소화해야만 정확한 결과를 얻을 수 있으므로 공정의 변수를 경막확산 저항과 밀접한 관계를 가지는 유체의 유속으로 설정하여 실험을 하였다. 또한 회분식 실험으로 얻은 자료를 바탕으로 하여 온도는 실내온도인  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 pH는  $6.15 \pm 0.1$ 의 범위에서 실험을 수행하였다.

#### 3.3.3. 탈착실험

일정농도의 Cd(II) 수용액(10ppm) 100ml를 삼각플라스크에 넣고, 여기에 0.05g의 수지를 가지고 4일 동안 진탕시켜서 흡착처리를 한 후, 여과지를 써서 여과하였다. 여액중의 Cd(II)의 농도를 측정하여 수지에 흡착된 Cd(II)의 흡착량을 계산한 후, Cd(II)이 흡착된 수지를 삼각플라스크에 넣고, 탈착제로서 0.01N, 0.1N, 1N, 2N 농도의 HCl 수용액 100ml를 가하여 4일동안 교반한 후, 여과 분리하여 여액중의 카드뮴이온의 농도를 측정하여, 탈착된 Cd(II)의 탈착량을 계산하였다. 또한 탈착처리된 수지를 가지고 이와 같은 과정을 반복하여 반복 재생 회수에 대한 재생율의 변화에 대해서도 관찰하였다.

#### 3.3.4. 분석 방법

흡착평형실험과 흡착속도론 실험을 통해 채취된 시료들은 각 농도를 알아보기 위한 방법으로 Standard Methods<sup>13)</sup>의 시행방법을 따랐다. 이 방법에서 규정대로 A.A. spectrophotometer(Hitachi 회사, Model No. Z-6100)를 사용하여 농도 대 흡광도가 직선이 되는 0~5ppm의 범위에서 검량선을 작성하여 이를 기초로 시료의 농도를 결정하였으며, 검량선의 기준 농도가 낮아 대부분의 시료들에 대해 회색하여 농도를 결정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. pH의 영향

Cd(II)의 pH 변화에 따른 흡착능 변화를 알아보기 위하여 실내온도인  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 0.01N, 0.1N, 1N, 2N NaOH용액과 0.01N, 0.1N, 1N, 2N HCl 용액을 Cd(II) 수용액에 미량 첨가하여 농도는 일정하게 하고 pH만 변화(2~7)시키면서 실험을 수행하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 pH가 증가할수록 흡착량도 증가하다가 pH 6이상에서는 일정한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 낮은 pH 영역에서 금속이온의 흡착을 방해하게 만드는  $\text{H}^+$ 와 금속이온간의 정전기적 척력(repulsion)에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 pH가 7이상에서는 금속이온이 수산화화합물의 gel상 침전을 형성하여 이온교환흡착이 불가능하므로 본 실험에서는 pH 2~7 사이에서만 조사하였다. 따라서 수지를 이용한 이후 모든 실험에서는 pH를  $6.15 \pm 0.1$ 로 고정하였다.<sup>14)</sup>

### 4.2. 온도의 영향

수지에 의한 Cd(II)의 흡착평형에서 온도의 변화에 대한 흡착능의 변화를 알아보기 위하여 온도를  $10^\circ\text{C}$ 에서  $50^\circ\text{C}$ 까지  $5^\circ\text{C}$ 씩 변화시키면서 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4와 같이 온도가 증가함에 따라 Cd(II)에 대한 수지의 흡착능도 같이 증가함을 알 수 있는데 이러한 경향은 열역학적인 면과 가수분해속도에 대한 것으로 해석될 수 있다. 먼저 열역학적인 면으로 살펴보면 일반적인 2가 금속의 흡착의 경우 그 반응이 흡열반응이므로 온도가 증가함에 따라 그 평형상수 또한 증가하여 흡착 이온 쪽의 생성이 더 효과적으로 일어날 것이다. 이러한 현상과 함께 온도가 증가함에 따라 이온화된 물의 증가로 인해 카드뮴 이온의 가수분해반응(hydrolysis)이 촉진되어 흡착능이 증가함을 알 수 있다.<sup>15)</sup>

### 4.3. 흡착등온선

수지의 양을 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03g

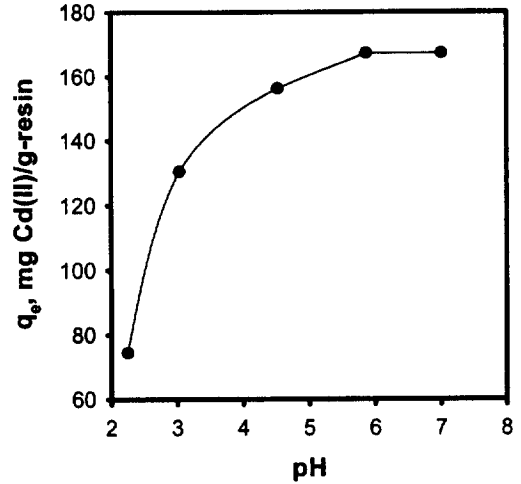


Fig. 3. Effect of pH on resin adsorption.

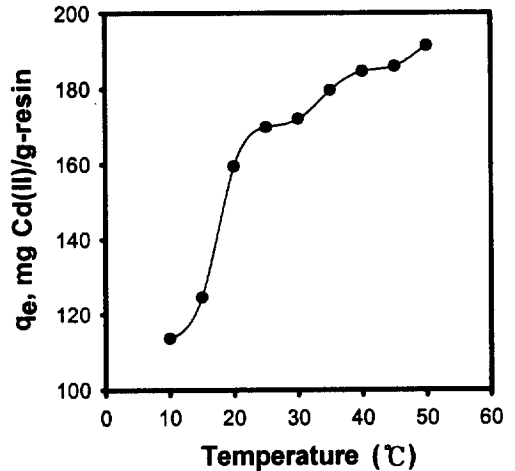


Fig. 4. Effect of temperature on resin adsorption.

으로 변화시키고 흡착질의 초기농도를 5, 10, 15 ppm으로 변화시키면서 수행한 실험에서 흡착등온선의 형태가 Fig. 5와 같이 나타났고 흡착등온식 산출은 Freundlich 흡착등온식과 Langmuir 흡착등온식, 그리고 Sips 흡착등온식을 적용하였다.

Fig. 6은 Langmuir 흡착등온식, Fig. 7은 Freundlich 흡착등온식, Fig. 8은 Sips 흡착등온식을 각각 도시한 그래프이다. 한편 Sips 흡착등온식은 변수가 3 개이므로 그래프의 기울기와 절편으로부터 얻은  $\beta$  값과 부정방정식을 최소자승법을 이용하여 나머지  $Q^0$ 와  $b$  값을 구한 결과를 Table 2에 나타내었다.

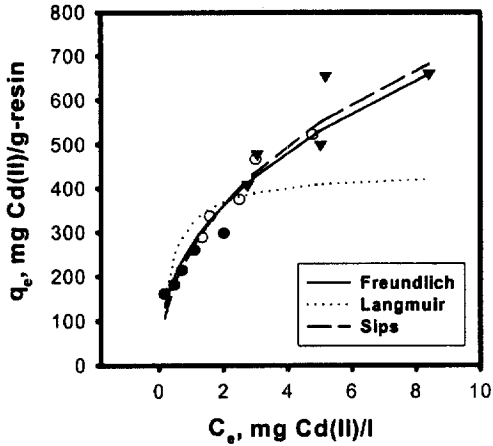


Fig. 5. Adsorption isotherm relationship.

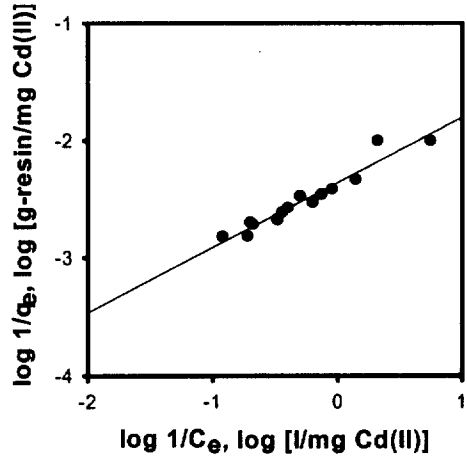


Fig. 8. Plot of Sips adsorption isotherm ( $r^2 = 0.9374$ ).

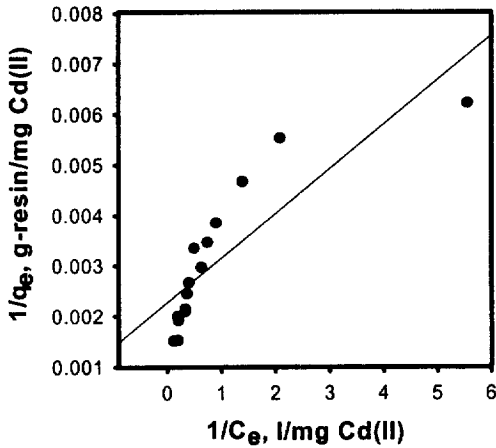


Fig. 6. Plot of Langmuir adsorption isotherm ( $r^2 = 0.7196$ ).

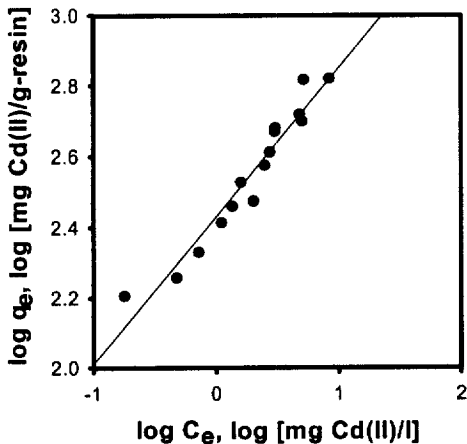


Fig. 7. Plot of Freundlich adsorption isotherm ( $r^2 = 0.9374$ ).

Table 2. Parameters of Freundlich, Langmuir, and Sips adsorption isotherm

	Parameter	Resin
Freundlich isotherm	$K_F$	269.1143
	$1/n$	0.4135
	% deviation <sup>1)</sup>	8.8387
Langmuir isotherm	$Q_m$	439.9824
	$K_L$	2.5745
	$R^2$	0.0449
	% deviation	20.3620
Sips isotherm	$Q^0$	252.9889
	$b$	0.0114
	$\beta$	0.5543
	% deviation	8.3667

$$1) \% \text{ Deviation} = \left| \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right| \times 100$$

$$2) R = \frac{1}{1 + K_L C_i}$$

Table 2에서 Freundlich 흡착등온식의  $1/n$  (0.4135)과 Langmuir 흡착등온식의 분리인자  $R$ (0.0449)이 1보다 작아 두 식 모두 유효(favorable)한 형태임을 알 수 있었으며 각 등온식의 오차 분석 결과 Freundlich 흡착등온식과 Sips 흡착등온식이 Langmuir 흡착등온식보다 %편차가 더 적은 것을 알 수 있었다.

#### 4.4. 흡착속도론 실험

##### 4.4.1. 최적유속의 결정

본 실험에서는 회분식실험으로부터 얻은 자료를 바탕으로 온도는 실내온도인  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ , pH는  $6.15 \pm 0.1$ 의 범위에서 실험을 수행하였다.

유량의 변화에 대한 초기제거속도는 (8)식에서 유입농도와 유출농도를 보정된 유입농도( $C_{ic}$ )와 유출농도( $C_{fc}$ )로 나타내고 탈착이 이루어지지 않을 것이라고 가정되는 무한히 적은 시간인  $t=0$ 으로 보정된 유입농도와 유출농도를 외삽(Fig. 9 참조)하여 (9)식에 적용하여 산출하였다.

$$r_0 = -\frac{F}{W}(C_{ic} - C_{fc})_{t=0} \quad (9)$$

초기제거속도는 보정된 유입농도( $C_{ic}$ )와 유출농도( $C_{fc}$ )를 이용하여 역반응이 존재하지 않는다고 생각되는 시점인  $t=0$ 으로 외삽하여 결정하였고 초기제거속도와 유량과의 관계를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보면 초기제거속도가 유속이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하다가 유속이  $471\text{ml}/\text{min}$  이상으로 올라가게 되면 거의 일정하게 되므로 최적유속을  $564\text{ml}/\text{min}$ 으로 정하고 실험을 수행하였다.

##### 4.4.2. 흡착속도항의 결정

(7)식의 흡착속도식에서 흡착속도항은 (10)식에 보정된 유출농도( $C_{fc}$ )에 관한 함수로 나타내었으며 각 초기농도( $C_i$ )에 대한 보정된 유출농도( $C_{fc}$ )와 초기제거속도( $r_0$ )에 log를 취하여 속도상수( $k_1$ )와 반응차수( $a_1$ )를 구하였다.  $C_{fc}$ 와 초기제거속도( $r_0$ )의 관계를 Fig. 11에 대수-대수좌표로 나타내었다.

Fig. 11에서 기울기, 즉 반응차수  $a_1$ 은 1.2421이고 속도상수  $k_1$ 은 1.3785이므로 흡착속도항은 (10)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_0 = 1.3785C_{fc}^{1.2421} \quad (10)$$

##### 4.4.3. 탈착속도항의 결정

탈착속도항은 흡착제 단위질량당 흡착량인  $q_e$ 의

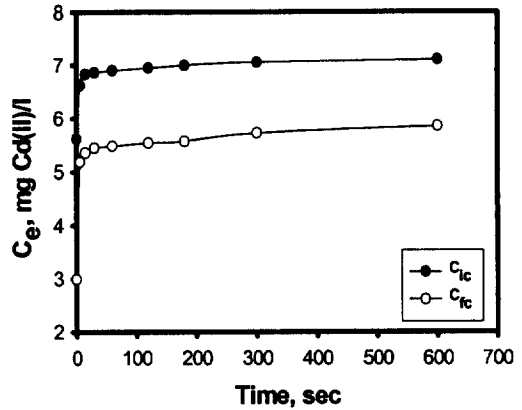


Fig. 9. Corrected effluent concentration on bed ( $C_i=7.31\text{ppm}$ ,  $W=1.0\text{g}$ ,  $F=653.67\text{ml}/\text{min}$ ).

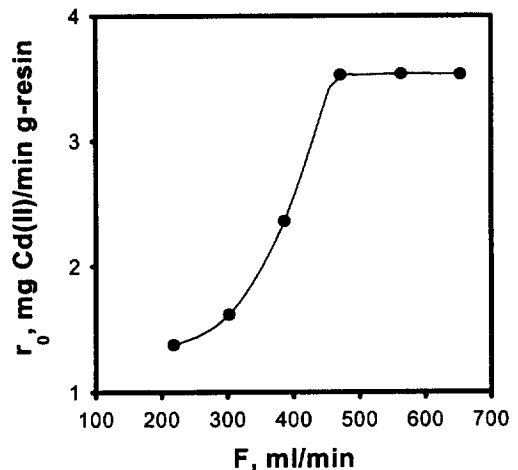


Fig. 10. Determination of optimum flow rate.

함수이므로 시간  $t$ 에서  $q_e$ 를 (11)식에 의해 결정할 수 있다.

$$q_e = \int_0^t r \, dt \quad (11)$$

(11)식을 (12)식으로 치환하기 위해서는 (8)식을 이용하는데 (8)식은 다시  $r = -\frac{F}{W}(C_{ic} - C_{fc})$ 로 표현할 수 있고 이 식을 (11)식에 대입하여 다시 정리하면 다음과 같은 (12)식이 된다.

$$q_e = -\frac{F}{W} \int_0^t (C_{ic} - C_{fc}) \, dt \quad (12)$$



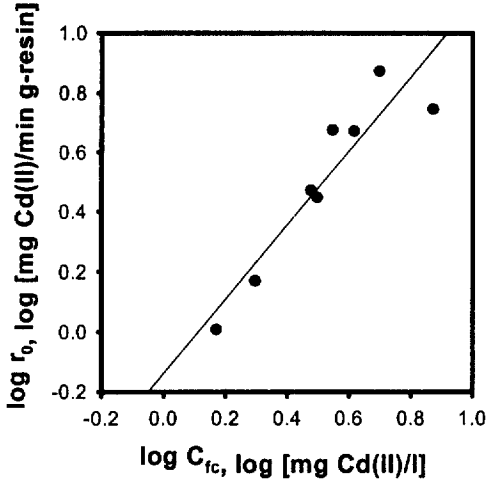


Fig. 11. Determination of initial rate on corrected effluent concentration for resin( $r^2 = 0.8531$ ).

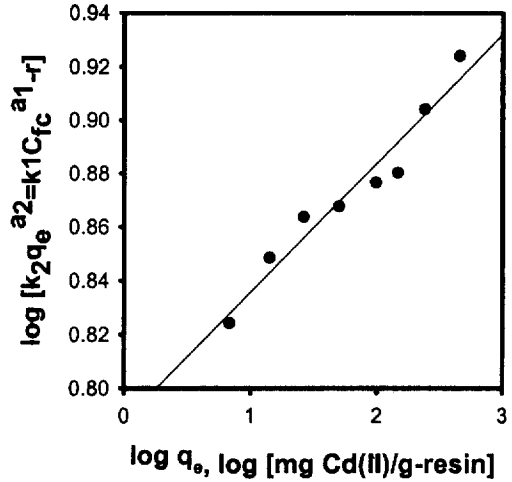


Fig. 13. Determination of reverse reaction parameters for resin( $C_i=7.31$ ppm,  $r^2=0.9465$ ).

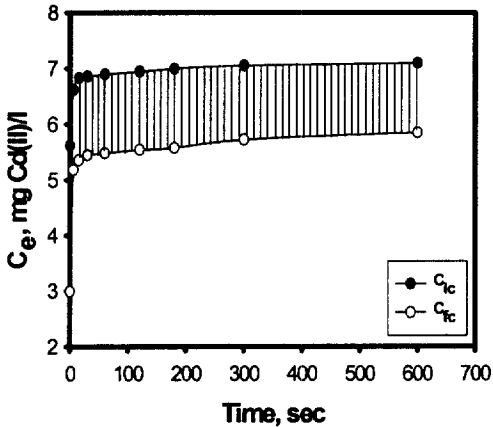


Fig. 12. Calculation of  $q_e$ ( $C_i=7.31$ ppm,  $F=653.67$ ml/min).

본 연구에서는 각 초기농도에 대한 파과곡선을 도식적분하여 시간  $t$ 에서의  $q_e$ 를 구하였다(Fig. 12 참조).

또한 (7)식을 이용하여  $q_A$ 에 대신에  $q_e$ ,  $C_A$ 에 대신에  $C_{fc}$ 를, 그리고  $r_A$  대신에  $r$ 을 대입하여 탈착속도항으로 나타내면 (13)식과 같이 쓸 수 있다.

$$k_2 q_e^{a_2} = k_1 C_{fc}^{a_1} - r \quad (13)$$

(12)식과 (13)식에 의해 계산된 값들을 대수-대수 좌표에 도시하면 Fig. 13과 같이 나타나며 이 그래프로부터 나온 기울기와 절편으로  $a_2$  및  $k_2$ 를 구

할 수 있고, 각 농도에 따른  $a_2$ 와  $k_2$ 는 초기농도에 대한 함수로 나타내기 위해 상관관계를 알아보았을 때  $a_2$ 는 일반좌표에서,  $k_2$ 는 대수-대수좌표에서 %편차가 가장 낮게 나왔으며 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$a_2 = 0.0121 C_i - 0.0301 \quad (14)$$

$$k_2 = 2.0907 \times 10^{0.0746 C_i} \quad (15)$$

#### 4.5. 탈착실험

수지의 재생율을 알아보기 위해 앞에서 설명한 바와 같이 탈착제로서 0.01N, 0.1N, 1N, 2N 농도의 HCl 수용액 100ml를 사용하여 반복 재생 회수에 대한 재생율의 변화에 대한 결과는 Fig. 14에 나타내었다. 재생 반복회수가 증가할수록 재생율은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었고 흡착제로 사용된 HCl 수용액의 농도가 높을수록 재생율도 증가하는 것을 알 수 있었다.

### 5. 결 론

본 연구는 흡착에 의한 Cd(II)의 제거를 위하여 일본 Diaion사에서 제조되고 있는 강산성 양이온

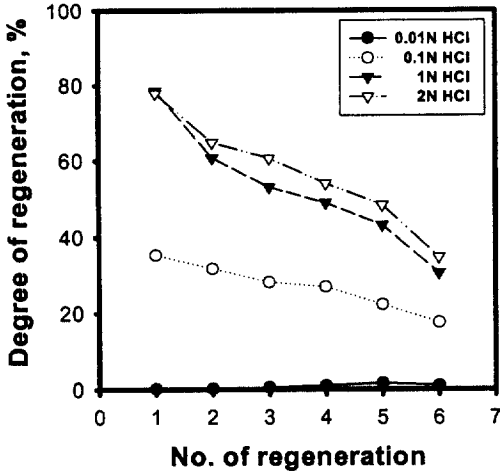


Fig. 14. Degree of regeneration as a function of number of regeneration.

교환수지(SK1B)를 흡착제로 사용하여 흡착평형실험, 탈착실험 및 흡착속도실험을 수행하였다. 흡착평형실험에서는 흡착능에 미치는 pH와 온도의 영향을 알아보았고 흡착등온식을 산출하였으며, 탈착실험에서는 재생회수에 대한 수지의 재생율의 변화에 대해서 알아보았다. 흡착속도실험에서는 수지를 미분층 반응기에 채워 유량별로 초기제거속도를 구하여 경막저항이 최소가 되는 최적유량을 구하였으며, 이 최적유량에서 흡착속도실험을 수행하여 총괄흡착속도식을 구하였다.

- 1) 용액의 pH를 변화(2~7)시켜 제조하여 실험한 결과 pH가 증가할수록 흡착능이 증가하였고 pH 6 이상에서는 흡착능이 일정한 경향을 나타내었다.
- 2) 흡착능에 미치는 온도의 영향은 온도가 증가할수록 흡착능도 증가함을 알 수 있었다.
- 3) 회분식실험을 통해 얻은 자료를 각 흡착등온식에 적용해 본 결과 Langmuir 흡착등온식보다 Freundlich 흡착등온식과 Sips 흡착등온식으로 잘 묘사되었다.
- 4) 탈착제로서 0.01N, 0.1N, 1N, 2N 농도의 HCl 수용액을 사용하여 흡착과 탈착을 반복하는 탈착실험에서는 탈착제의 농도가 진할수록 재생율이 높았으며 재생 반복회수가 늘어날수록 재생율이 약간씩 감소하였다.
- 5) 미분층 반응기를 이용한 연속공정실험(25 ±

5℃)에서 경막저항이 최소가 되는 최적 유량 564ml/min에서 수행한 수지에 대한 Cd(II) 수용액의 총괄흡착속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$r = 1.3785 C_{fc}^{1.2421} - 2.0907 \times 10^{0.0746C_i - 0.0121C_i - 0.0301}$$

### 기 호 설 명

- $a_1, a_2$  : Experimentally determined exponents
- $b$  : Constant determined by experiment in Sips adsorption isotherm
- $C_A$  : Concentration of substance A, mg adsorbate/ℓ
- $C_{Af}$  : Effluent concentration of substance A, mg adsorbate/ℓ
- $C_{Ai}$  : Influent concentration of substance A, mg adsorbate/ℓ
- $C_e$  : Equilibrium concentration of Cd (II) in solution, mg Cd(II)/ℓ
- $C_{fc}$  : Corrected effluent concentration of Cd(II) in solution, mg Cd(II)/ℓ
- $C_i$  : Initial concentration of Cd(II) in solution, mg Cd(II)/ℓ
- $C_{ic}$  : Corrected influent concentration of Cd(II) in solution, mg Cd(II)/ℓ
- $F$  : Flow rate, ml/min
- $k_a$  : Adsorption rate constant
- $k_d$  : Desorption rate constant
- $K_F$  : Constant determined by experiment in Freundlich adsorption isotherm
- $K_L$  : Constant determined by experiment in Langmuir adsorption isotherm
- $k_1$  : Forward reaction rate constant
- $k_2$  : Reverse reaction rate constant
- $M$  : Weight of adsorbent, g
- meq/ml : Volume capacity expressed as milliequivalents per milliliter

- n : Constant determined by experiment in Freundlich adsorption isotherm
- $Q_m$  : Constant determined by experiment in Langmuir adsorption isotherm
- $Q^0$  : Constant determined by experiment in Sips adsorption isotherm
- $q_A$  : Quantity of substance A adsorbed on solid, mg adsorbate/g-adsorbent
- $q_e$  : Quantity of Cd(II) adsorbed on adsorbent, mg Cd(II)/g-adsorbent
- R : Separation factor
- r : Overall rate of adsorption of Cd (II), mg Cd(II)/min g-adsorbent
- $r_A$  : Overall rate of adsorption of substance A, mg adsorbate/min g-adsorbent
- $r_0$  : Initial rate of adsorption of Cd (II), mg Cd(II)/min g-adsorbent
- t : Time, min or sec
- W : Weight of Cd(II), g
- X : Weight of adsorbed Cd(II), g
- $\beta$  : Constant determined by experiment in Sips adsorption isotherm

## 참 고 문 헌

- Ruthven, D. M., Encyclopedia of Separation Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 94~129, 1059~1105(1997).
- 강영호, 김영기, 문경덕, 송승달, 양홍준, 이재영, 이흥낙, 최 정, 환경 과학, 형설출판사, pp. 416~428(1983).
- Kunin, R., Ion Exchange Resins, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 34, 55~56, 73(1958).
- Kim, B. R., Snoeyink, V. L. and Saunders, M., "Adsorption of organic compounds by synthetic resins", *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(1), 120~133(1976).
- Van Vliet, B. M. and Weber Jr., W. J., "Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: Overview and experimental comparisons", *J. Am. Water Work Assoc.*, **73**(8), 420~426(1981).
- Sittig, M., Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, 3rd ed., Noyes Publication, pp. 298~301(1991).
- Gadde, R. R. and Laitinen, H. A., "Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides", *Anal. Chem.*, **40**(13), 2022~2026(1974).
- Mark, M. B. and Leckie, J. O., "Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide", *J. Colloid Interface Sci.*, **79**(1), 209~221(1980).
- Angove, M. J., Wells, J. D. and Johnson, B. B., "Adsorption of cadmium(II) on kaolinite", *Colloids surf.*, **126**, 137~147 (1997).
- 전학제, 촉매개론, 한림원, pp. 14~56(1988).
- Sips, R., "On the structure of a catalyst surface", *J. Chem. Phys.*, **16**(5), 490~495 (1948).
- Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 483~485(1972).
- APHA, AWWA and WEF, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th ed., Washington, D.C., pp. 1~29, 3~55, 3~56(1992).
- 이민환, 제올라이트에 의한 카드뮴 이온의 흡착 특성에 관한 연구, 중앙대학교 화학공학과 석사 학위논문, pp. 5~19(1984).
- Darren, P. R., Johnson, B. B. and Wells, J. D., "The effect of temperature and pH on the adsorption of copper(II), lead(II), and zinc(II) onto goethite", *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 57~62(1993).