

부식방지를 위한 마그네슘 및 칼슘 이온의 흡착 제거에 관한 연구

홍성욱 · 안형환[†]

충주대학교 테크노시스템공학부 안전공학과
(2004. 2. 9. 접수 / 2004. 7. 14. 채택)

A Study on the Absorptive Removal of Magnesium Ion and Calcium Ion for Corrosion Prevents

Hong, Sung-Uk · An, Hyung-Hwan[†]

Department of Safety Engineering, School of Technosystem Engineering, Chungju National University
(Received February 9, 2004 / Accepted July 14, 2004)

Abstract : To the removal of hardness materials, we've test the absorptive capacity of main material Mg^{2+} , Ca^{2+} on the using the activated carbon powder saturated in 0.1M Nitritrotriactic acid by experimental methods. The absorptive properties of Ca^{2+} and Mg^{2+} were measured with absorbent quantity and contact time., and investigated the physical properties of overall rate constant and adsorption constant, adsorption isotherm, and Langmuir and Freundlich constant.

In case of k' adsorption rate constants of Ca^{2+} , Mg^{2+} was 0.00299, 0.00529 by Bhattahary and Venkobachar equation. k_{ad} was 0.00373, 0.00640 according with adsorption rate constants of Lagergren.

Key Words : absorption, the removal of hardness materials

1. 서 론

산업의 발달과 도시화로 인한 인구 집중 현상이 두드러지고 공단의 급속한 확대로 산업 폐수 및 생활 하수로 인한 수질 오염이 심각해질 뿐만 아니라 강수량의 등락에 의하여 용수 부족이 보편화되고 있다. 또한 이러한 다양한 오염원들 중 경도 성분은 일반 물질과는 달리 온도에 따른 용해도의 변화가 크기 때문에 보일러 배관 혹은 일반 수도배관 등에 스케일 생성을 일으킨다¹⁾. 이와 같은 스케일 형성은 단순 내부 직경만을 축소시키는 것이 아니라 열전도율을 낮추어 열효율을 떨어뜨리는 원인이 되고, 이를 보충하기 위한 에너지 보충이 불가피하며, 또한 과열 현상이 일어날 수도 있다^{2,3)}. 또한 마그네슘의 경우 과량 섭취하였을 경우 설사 및 근육 이완성의 문제와 뼈에 칼슘 침착의 억제되는 등의 잠재 위험이 있다. 따라서 이와 같은 경도물질로 인한 인적,

산업적 재산 피해 및 에너지 손실에 대한 근본적인 대책 연구가 절실하다.

Nagarnaik, Bhole 그리고 Natarajan은 흡착제로서 왕겨탄(rice husk carbon)을 이용하여 수용액 상에서 As(III)의 제거에 관하여 실험한 결과 왕겨탄이 일반 활성탄(active carbon powder)보다 다소 흡착능력이 나 흡착전위가 떨어지나 경제적인 관점에서 왕겨탄이 일반활성탄보다 저렴하고 구하기 쉽기 때문에 As(III)의 흡착제로서 사용이 가능하다고 보고하였다⁴⁾. 또한 Nagar와 Singh는 태양열 방식(sola thermal type)과 화학열 방식(chemothermal type)에 의해 제조된 carbon에 의한 중금속이온인 Pb(II)와 Cr(VI)이온의 제거에 대한 비교 연구를 통하여 흡착제에 여부에 관계없이 이온의 제거 속도는 1차 식으로 이루어진다고 보고하였다⁵⁾. 또한 Y.F. Jia, B. Xiao 그리고 K.M. Thomas 등은 coconut shell의 활성탄을 질산으로 산화시키고 1073K에서 암모니아로 처리하여 탄소내의 질소 기능성 집단(nitrogen functional group)을 부여한 흡착제를 금속이온의 흡착연구에 사용하였다고 발표하였다⁶⁾. 그리고 권성현은 수용액상에

[†]To whom correspondence should be addressed.
hhy0901@hanmail.net

서 입상 활성탄을 이용하여 페놀류 phenol (Ph), p-chloro-phenol(PCP)와 p-nitrophenol(PNP)의 흡착등온(adsorption isotherms)을 얻었다고 보고하였다⁷⁾. 이외에 활성탄을 이용한 가스 및 증기 흡착에 관한 연구와 합성수지 활성탄에 의한 연구가 활발하게 이루어지고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

따라서 본 논문에서는 이러한 경도 성분들(Mg^{2+} , Ca^{2+})을 nitrilotriacetic acid의 물질로 함침된 활성탄을 흡착제로 흡착 제거하여 보일러 배관 또는 일반 수도관 등의 스케일 형성의 방지와 인체에 과량 축적으로 인한 잠재 위험성 감소를 위하여 총괄 속도 상수와 흡착속도 상수, Langmuir와 Freundlich상수 등의 흡착 특성을 측정하여 이것을 안전의 기초 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시약

본 연구에서 흡착제는 셀룰로즈계(cellulose or viscose rayon) 활성탄(moisture 0.8%, BET surface area 1116.8m²/g, micro pore volume 0.422 cc/g, average pore radius 17.1Å, total pore volume 0.477 cc/g)을 nitrilotriacetic acid(Aldrich 99%) 0.1M로 함침하여 사용하였고 흡착질 용액 제조를 위하여 magnesium sulfate anhydrous(純正化學, 99.5%), calcium chloride(藥理化學工業, 78.8%), 분석시약으로는 EBT(全純藥工業), 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphtholic acid(和光純藥) 그리고 starch soluble (Samchun pure chemical co. Ltd.), Sodium hydroxide (Samchun pure chemical co. Ltd., 95.0%)를 사용하였다. 또한 완충용액은 hydrochloric acid, potasium chloride용액과 sodium hydroxide를 이용하여 Clark 과 Lubs의 방법에 의해 조제하여 사용하였다¹¹⁾.

2.2. 활성탄에 의한 흡착 실험

흡착질의 용액을 제조하기 위하여 $MgSO_4$ 와 $CaCl_2$ 가 증류수에 용해된 흡착질을 1000mL를 기준으로 제조 후 Volhard법의 분석방법에 의하여 분석하였다. 이 때 실험은 1000mL 비이커에 400mL를 취한 다음 활성탄(moisture 0.8%, BET surface area 1116.8 m²/g, micro pore volume 0.422 cc/g, average pore radius 17.1Å, Total pore volume 0.477cc/g)을 일정량(5g)을 가하여 20~30분 동안 교반한 후 Bühner 진

공 깔때기를 이용하여 여과한 후 여과액 중 200mL만을 취하고 지시약을 사용하여 Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온의 총량을 정량한 다음 Ca^{2+} 이온의 양을 분석하였다. 그리고 Mg^{2+} 의 경우 총량에서 Ca^{2+} 이온의 양을 제외하는 방법으로 흡착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄을 이용한 흡착특성

(1) 흡착제 양에 대한 흡착 특성의 영향

흡착제의 양을 0.5~3[g/100mL]을 변화시키고 pH 7.0 그리고 온도를 18°C에서 유지시켜 흡착실험을 한 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 흡착제의 양이 증가하면 할수록 흡착량이 많아지는 것을 알 수 있었고 Ca^{2+} 이온의 경우 Mg^{2+} 보다 흡착율이 약 2배 이상 높은 것을 알 수 있었다. 이것은 Mg^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온의 경우보다 반데르발스 흡착력이 약하여 기공 내에 충전이 적기 때문에 나타나는 현상이라 판단된다.

(2) 접촉시간에 따른 흡착량의 영향

Fig. 2에서 보는 바와 같이 접촉시간을 30분에서 240분까지 30분 간격으로 변화시켜 실험한 결과 접촉시간이 커질수록 Mg^{2+} 이온과 Ca^{2+} 이온간의 흡착량의 변화 폭이 축소되는 것을 알 수 있었다. 따라서 Mg^{2+} 이온의 경우 접촉시간에 따라 흡착속도가 Ca^{2+} 이온 보다 급격히 빠르게 흡착되는 것을 알 수 있었다. 이 때 실험 조건은 초기농도를 0.5[g/100mL]로 하고 온도 18°C 그리고 pH 7.0에서 실시하였다.

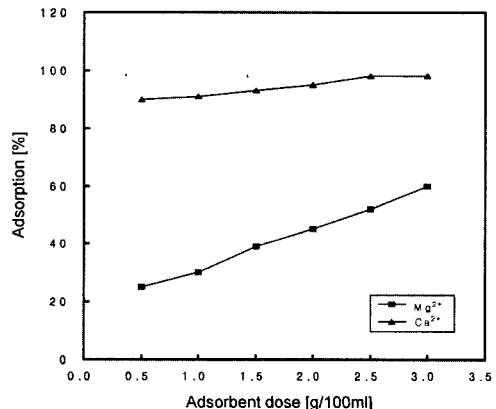


Fig. 1. Effect of adsorbent dose on the removal of Mg^{2+} , Ca^{2+} ions at pH 7.0, Temp. : 18°C

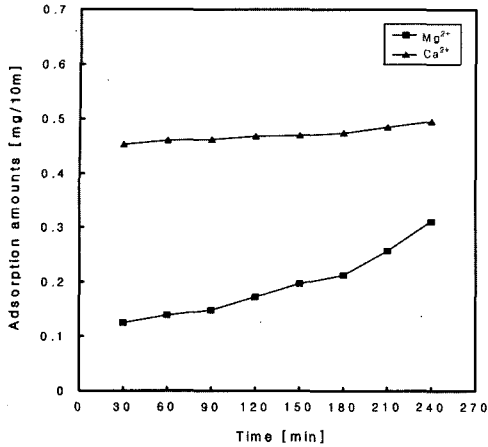


Fig. 2. Effect of contact time for the adsorption of Mg²⁺, Ca²⁺ ions at pH 7.0, Temp. : 18°C, C₀ : 0.5(g/100mL)

(3) 총괄 속도 상수와 흡착 속도 상수

속도상수는 Bhattacharya와 Venkobachar식¹²⁾ $\ln[1-U(t)] = -kt$ 에서 $U(t) = (C_0 - C_t)/(C_0 - C_e)$ 이고 C₀, C_t와 C_e는 흡착질의 초기농도, 임의시간 t에서 농도와 평형에서의 농도이다. 따라서 총괄 속도 상수 k는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 직선의 기울기로부터 구할 수 있었다. 따라서 그 값은 Table 1에서 볼 수 있듯이 Mg²⁺이온의 경우 0.00529이었고 Ca²⁺이온의 경우는 0.00299이었다. 또한 Fig. 4는 흡착에 대한 Lagergren 식¹³⁾ $\log(q_e - q) = \log q_e - (k_{ad}/2.303)t$ 을 이용하여 plot한 것으로 $\log(q_e - q)$ 와 시간 t에 대한 흡착관계 그림이다. 따라서 이 그림을 통하여 흡착속도 상수 k_{ad}를 기울기에서 찾을 수 있고 평형에서의 흡착량 q_e도 알 수 있었다.

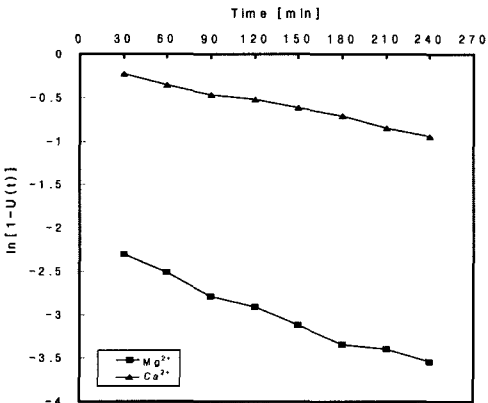


Fig. 3. First order kinetic fits of Mg²⁺, Ca²⁺ ions adsorption data, at C₀ : 0.5(g/100mL), pH 7.0, Temp. : 18°C

Table 1. Rate constants for the adsorption of Mg²⁺, Ca²⁺ ions

Ions	Overall rate constant (k')	Adsorption rate constant (k _{ad})
Magnesium Ion	0.00529	0.00640
Calcium Ion	0.00299	0.00373

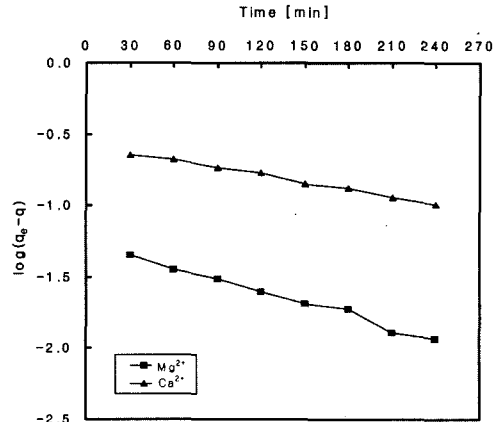


Fig. 4. Lagergren plots for adsorption of Mg²⁺, Ca²⁺ ions at C₀ : 0.5(g/100mL), pH 7.0, Temp. : 18°C, Adsorbent : 2.5 (g/100mL)

(4) 평형 흡착등온

Fig. 5는 평형 흡착량 q_e와 평형농도 C_e와의 관계를 나타낸 그림으로서 평형 상태에서 표면농도 또는 흡착능력을 $q_e = (C_0 - C_e) \times V/M$ 식에 의해 알 수 있다. 여기서 C₀[mg/L]는 초기농도이고 C_e [mg/L]는 평형농도이다. 그리고 V[L]는 용액의 부피, M[g]은 흡착제의 양이다. 따라서 평형농도와 흡착능력의 관계는 2차 반응적인 특성을 보임을 알 수 있었다.

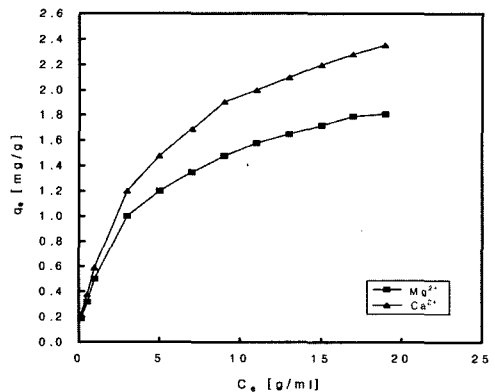


Fig. 5. Adsorption isotherm. at pH 7.0, Temp. : 18°C, Adsorbent : 2.5(g/100mL)

(5) Langmuir상수와 Freundlich상수

Fig. 6과 7은 Lnagmuir상수와 Freundlich상수를 구하기 위하여 변형된 Langmuir식¹⁴⁾ $1/q_e = 1/Q^0 b \times 1/C_e + 1/Q^0$ 와 Freundlich식 $q_e = K_f C_e^{1/n}$ 을 이용하여 그린 그림으로서 Langmuir상수 Q^0 [mg/g]와 b [L/mg] 그리고 무차원 평형 parameter $R = 1/(b C_0)$ 은¹⁵⁾ Langmuir그래프의 기울기와 절편에 의하여 구하였

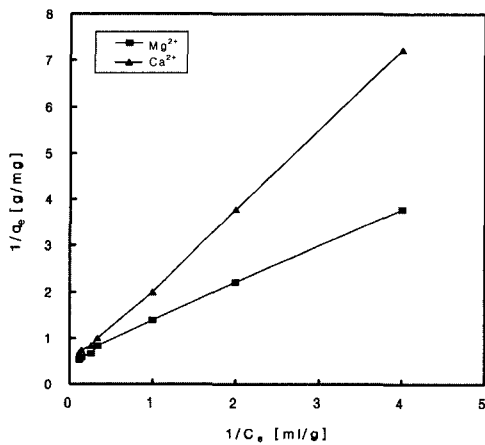


Fig. 6. Langmuir plots for the adsorption of Mg^{2+} , Ca^{2+} ions at pH 7.0, Temp. : 18°C, Adsorbent : 2.5g/100mL

Table 2. Isotherm constant for the adsorption of Mg^{2+} , Ca^{2+} ions

Ions	Langmuir Constants			Freundlich Constants	
	Q^0 [mg/g]	b [mg/L]	R	K_f [mg/g]	$1/n$
Mg^{2+}	2.33	3.956	0.0005053	0.562	0.469
Ca^{2+}	1.82	1.461	0.001367	0.794	0.317

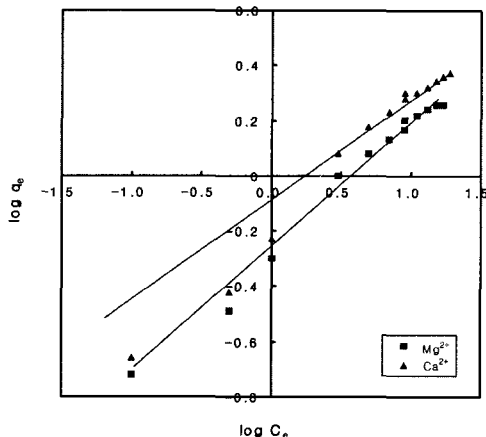


Fig. 7. Freundlich plots for the adsorption of Mg^{2+} , Ca^{2+} ions at pH 7.0, Temp. : 18°C, Adsorbent : 2.5g/100mL

다. 또한 Freundlich 상수 K_f [mg/g]와 $1/n$ 의 경우도 Fig. 8에서 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다. 따라서 그 값을 Table 2에 표시하였다.

4. 결론

경도 물질 제거를 위해 Nitritotriacetic acid로 함침된 셀룰로즈계 활성탄을 흡착제로 사용하여 접촉시간, 흡착제의 양에 변화에 따른 흡착특성을 실험적 방법에 의해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 흡착제의 양을 0.5~3[g/mL]로 변화시키고 pH 7.0, 온도를 18°C에 유지시켜 흡착 변화량을 관찰한 결과 Ca^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온의 흡착량은 Ca^{2+} 이온이 Mg^{2+} 이온의 2배 이상 되었다.
- 2) 용질과 흡착제의 접촉시간을 30분에서 240분 까지 30분 간격으로 변화시켜 실험한 결과 Ca^{2+} 이온 성분의 흡착량 증가 속도가 빠르고, 시간이 지날수록 두 성분의 흡착량의 변화폭이 축소되었다.
- 3) Bhattacharya와 Venkobachar식에 의한 총괄속도 상수 k' 는 Ca^{2+} 이온의 경우 0.00299이었고 Mg^{2+} 이온의 경우 0.00529이었다. 또한 Lagergren식에 의한 흡착속도 상수 k_{ad} 는 각각, 0.00373, 0.00640이었다.
- 4) Langmuir상수는 Mg^{2+} 이온과 Ca^{2+} 이온의 경우 각각 Q^0 : 2.33, 1.82 b : 3.956, 1.461 그리고 무차원 평형 parameter R : 0.0005053, 0.001367이었고, Freundlich의 상수는 각각 K_f : 0.562, 0.794, $1/n$: 0.469, 0.317임을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 高橋ら, “化學裝置”, Vol. 17, pp. 9, 1975.
- 2) S. E. Manahan, “Fundamentals of Environmental Chemistry”, Lewispublishers, pp. 380~383, 1993.
- 3) H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, Second Ed., John Wiley & Sons Inc., pp. 1~5, 1976.
- 4) P. B. Nagarnaik, A. G. Bhple and G. S. Natara-jan, “Arsenic(III) Removal by Adsorption on Rice Husk Carbon”, The In. J. of Env. Studeies., Vol. 5, pp. 1~10, 2002.
- 5) B. B. Nagar & S. P. Sinh, “A Comparative study of Pb(II)& Cr(VI)ions Removal by Soarthermal &

- Chemothermal Activated Carbons”, *The In. J. of Env. Studeies.*, Vol. 5, pp. 11~15, 2002.
- 6) Y. F. Jia, B. Xiao and K. M. Thomas, “Adsorption of Metal ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons”, *Langmuir*, Vol. 18, pp. 470~478, 2002.
 - 7) 권성현, “수용액에서 입상 활성탄에 의한 페놀류의 제거”, *한국환경과학회지*, 제7권, 제4호, pp. 541~548, 1998.
 - 8) A. M. Safonova, N. K. Luneva, L. L. Vasiliev, D. A. Mishkinis, “Activated Carbon for Gas Adsorption”, IV International Seminar “Heat Pipes, Heat Pump, Refrigerators” September 4~7, pp. 194~198, 2000.
 - 9) Dubinin, M. M. “The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Sorbents with Energetically Nonuniform Surfaces”, *Chem. Rev.*, Vol. 60, No. 2, 1960.
 - 10) Yoshimi Matsumura, “Determination of Airborne Arsine by Adsorption Sampling with Synthetic Resin Active Carbon and Graphite Furnace AAS”, *Industrial Health*, 26, pp. 135~146, 1988.
 - 11) Philip Perlman, M. S., “Reagents and Solutions in Analytical Chemistry”, Franklin, pp. 61~62, 1966.
 - 12) Bhattacharya, A. K., Venkobachar, C., “Removal of cadmium(II) by Low Cost Adsorbents”, *J. Env. Engg. ASCE*, 110(1), pp. 110~122, 1984.
 - 13) Lagergren, S., Bil, K. Svenska, Venkateshprasad. *Handl.* 24, as cite by Trivediet al. : 1973, *J. Eur. Polym.* 9, pp. 525, 1898.
 - 14) IUPAC-Manual of Symbols and Terminology for Pysicochemical Quantities and Units, Butterworths, London.
 - 15) Panday, K. K., Prasad, G., and Sinho, V. N., “Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash.”, *Water Res.* 19(7), pp. 869~873, 1985.