

흡착제의 흡착특성 규명을 위한 흡착모델의 적용성 평가(II)-흡착속도론을 중심으로 Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents(II)

나춘기 · 박현주*[†]
Choon-Ki Na · Hyun-Ju Park*[†]

목포대학교 환경공학과 · *서울대학교 건설환경공학부
Department of Environmental Engineering, Mokpo National University
*Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

(2011년 10월 25일 접수, 2011년 11월 28일 채택)

Abstract : The aim of this study is to evaluate the applicability of adsorption models for understanding adsorption properties of adsorbents. For this study, the adsorption characteristics of NO₃⁻ by commercial anion exchange resin, PA-308, were investigated in batch process. The adsorption kinetic data for NO₃⁻ by anion exchange resin showed two stage process comprising a fast initial adsorption process and a slower second adsorption process. Both the pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model could not be used to predict the adsorption kinetics of NO₃⁻ onto anion exchange resin for the entire sorption period. Only the fast initial portion (t ≤ 20 min) of adsorption kinetics was found to follow pseudo-first-order kinetic model and controlled mainly by external diffusion that is very fast and high, whereas, the slower second portion (t > 20 min) of adsorption kinetics seems to be controlled by a second-order chemical reaction and by intraparticle diffusion.

Key Words : Sorption Equilibrium, Kinetics, Diffusion Model, Anion Exchange, Nitrate Nitrogen

요약 : 본 연구는 흡착제의 흡착특성을 이해하는데 이용되는 각종 흡착모델의 적용성을 평가하는데 목적이 있다. 이를 위해 상용의 음이온교환수지(PA-308)를 이용하여 질산성질소에 대한 흡착특성을 회분식 실험을 통해 조사하였다. 음이온교환수지에 의한 질산성질소의 속도실험 결과는 초기의 빠른 흡착과정과 후기의 느린 흡착 과정의 두 가지 단계의 과정으로 이원화되는 경향을 나타내었다. 1차 속도식과 2차 속도식 모두 전체 반응시간에서의 질산성질소에 대한 음이온교환수지의 흡착속도를 수식화 할 수 없었다. 초기의 빠른 흡착반응(t ≤ 20분)은 1차 속도식에 따르고 외부확산에 의해 거의 지배되는 거동을 보이는 반면, 후기 느린 흡착반응(t > 20분)은 2차 속도 화학반응과 내부확산, 즉 세공 내 확산에 의해서 일어남을 알 수 있었다.

주제어 : 흡착평형, 반응속도, 확산모델, 음이온 교환수지, 질산성 질소

1. 서론

일반적으로 흡착제의 성능은 흡착평형을 기반으로 하는 흡착동온식을 이용하여 평가되고 있다. 흡착동온식은 일정한 온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위 그램당 평형 흡착량의 관계를 나타내는 것으로, 이를 이용하여 흡착메커니즘을 규명하기 위하여 Langmuir,¹⁾ Freundlich,²⁾ Elovich,³⁾ Sips,⁴⁾ Dubinin-Radushkevich,⁵⁾ Temkin 등온식⁶⁾ 등 수많은 모델이 개발, 제시되었다. 현재 이들 모델들은 흡착제 또는 흡착질의 흡착성능과 흡착메커니즘을 규명하는데 있어 필수적으로 활용되고 있다. 선행연구에서는 다양한 조건에서 흡착실험을 수행한 후 Langmuir, Freundlich, Elovich 및 Sips 등온식에 적용시켜 그 유효성 및 한계성을 검토하였다.⁷⁾

흡착질이 흡착제에 흡착되는 속도는 흡착공정설계에 있어서 흡착능 못지않게 중요하다. 흡착 동역학의 연구는 흡착반응의 반응경로와 메커니즘을 예견하는 것으로서 상당히 중요하며, 고-액 경계면에서 흡착제에 대한 흡착질의 제거속도를 설명한다. 흡착제 표면에서 흡착질의 흡착량을 정확하게

측정한다는 것은 어려운 일이므로, 액상흡착현상을 보다 명확하게 이해하기 위해서는 일정한 형태의 용기 내에서 흡착질과 흡착제를 일정시간동안 접촉시킨 후 흡착질의 농도변화를 통해 흡착량을 측정하여 흡착속도를 추산할 수 있다.⁸⁾ 일반적으로 다공성 흡착제에 의한 흡착질의 제거속도는 물질이동(mass transfer)속도에 의해 결정된다.⁹⁾

본 연구에서는 흡착메커니즘이 뚜렷한 상용의 음이온교환수지를 이용하여 질산성 질소에 대한 흡착실험을 수행하고, 그 결과를 각종 흡착속도모델에 적용시켜 그 유효성과 한계성을 검토하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

흡착제로 사용된 음이온교환수지는 삼양사의 styrene계 porous type 강염기성 음이온교환수지 PA-308 (-N⁺(CH₃)₃Cl⁻; PA)을 전처리 과정 없이 사용하였다. 실험에 사용된 이온교환수지의 물성은 Table 1과 같다.

[†] Corresponding author E-mail: narjji@hanmail.net Tel: 02-880-7375 Fax: 02-885-7376

Table 1. General properties of anion exchange resin used in this study

Classification	PA-308
Matrix	Polystyrene + DVB
Functional group	-N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻ (Trimethylammonium)
Ionic form	Cl ⁻
Specific gravity (g/cm ³)	1.10
Shipping weight (g/L)	680
Moisture retention (%)	42~48
Total capacity (meq/mL)	1.3 ↑
Effective size (mm)	0.40 ↑
Uniformity coefficient	1.6 ↓
Particle size (mm)	0.3~1.2
Operating temperature (°C)	90 ↓
Operating pH range	0~14
Maximum swelling (Na ⁺ → H ⁺)	19.0%
DVB%	9%

흡착실험은 음이온교환수지의 질산성질소(NO₃-N)에 대한 흡착특성을 평가하기 위해 NO₃⁻을 함유하는 인공폐수를 대상으로 흡착평형실험과 흡착속도실험을 수행하였다.

흡착평형실험은 회전식 항온 진탕기를 이용하여 회분식으로 수행하였으며, 흡착제의 양은 고정시키고 흡착질의 농도를 변화시키는 등중량 조건의 흡착등온실험과 흡착질의 농도는 고정시키고 흡착제의 양을 변화시키는 등농도 조건의 흡착등온실험을 각각 실시하였다.

흡착질의 농도를 변화시키는 흡착등온실험은 NO₃-N 10~200 mg/L 함유하는 100 mL 용액에 적정량의 흡착제(1.0, 2.5, 5.0 g/L)를 첨가하고 항온진탕기를 이용하여 온도 20°C에서 150 rpm으로 2시간 진탕하는 방법으로 실시하였다. 또한 흡착제 투여량(무게)을 변화시키는 조건에서의 흡착등온실험은 NO₃-N 100 mg/L을 함유하는 100 mL 용액에 0.1~2.0 g의 흡착제를 투여하는 조건에서 수행하였으며 이하 조건은 농도변화에서와 동일하게 진행하였다.

용액 중의 질산성질소 농도는 수질오염공정시험법에 따라 전처리한 다음 UV spectrometer (Shimadzu UV-2410PC)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착속도

음이온교환수지에 의한 질산성질소의 흡착속도실험은 질산성질소를 각각 15, 31, 62, 124 mg/L를 함유하는 400 mL 용액에 음이온교환수지 1.0 g (2.5 g/L)씩 투여하고 반응온도 20°C에서 150 rpm의 속도로 교반하면서 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90분에서 각각 상등액 2 mL씩을 채취하는 방식으로 수행하였다. 각 흡착반응시간별로 채취된 상등액의 질산성질소 농도를 분석하고 이를 초기 농도와 비교하여 흡착량을 구하였다(식 1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1)$$

여기서, q_e 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_0 는 흡착질의 초기 농도(mg/L), C_e 는 흡착평형 후 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), W 는 흡착제 투여량(g)을 나타낸다.

Fig. 1-3은 각각 흡착 시간에 따른 상등수의 흡착질 농도, t시간 후 농도/초기농도, 음이온교환수지 1 g당 질산성질소의 흡착량을 나타낸 것이다. 그림에서볼 수 있듯이 흡착량은 초기 농도에 상관없이 초기 20분 이내에 매우 빠르게 증가한 후 서서히 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 각각의 그림을 비교해보면 초기농도가 증가할수록 질산성 질소의 제거율은 감소하는 반면 음이온교환수지의 질산성질소 흡착량은 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 다른 문헌에서도 볼 수 있었는데, 이와 이는¹⁰⁾ 양이온교환수지에 의한 암모니아성 질소제거가 이온교환수지의 양이온과 용액내의 암모니아성 질소의 이온교환반응에 의해 이루어지며, 이 반응은 수지표면에서 뿐만 아니라 수지내부에서도 일어나며, 이때 암모니아성 질소가 수지내부에 확산해 가는 추진력은 초기 농도가 클수록 크다고 하였다. 이는 수지내부와 용액 사이의 농도구배가 클수록 입자의 확산이 잘되기 때문이라고 주장하였다. 이러한 선행연구로 미루어 볼 때, 본 연구에서 이온교환수지와 질산성질소의 이온교환반응 역시 이온교환수지 표면에서만 일어나는 것이 아니라 이온교환수지 내부에서도 일어난다고 생각할 수 있을 것이다. 또한 이러한 이온교환수지 내부의 이온교환반응은 이온교환수지 표면의 피교환이온 즉, 질산성질소의 농도에 의하여 영향을 받기 때문에 초기 질산성질소의 농도에 큰 영향을 받을 것으로 생각된다. 실제 실험 결과 용액의 질산성 질소 초기농도가 높을수록 이온교환수지 g당 이온교환량이 더 많아지는 것을 확인할 수 있다.

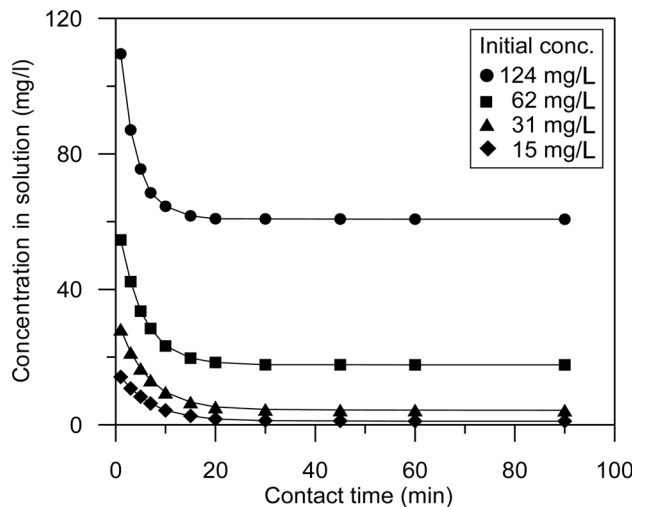


Fig. 1. Reducing patterns of NO₃⁻ by anion exchange resin with increasing contact time and initial concentration of adsorbate.

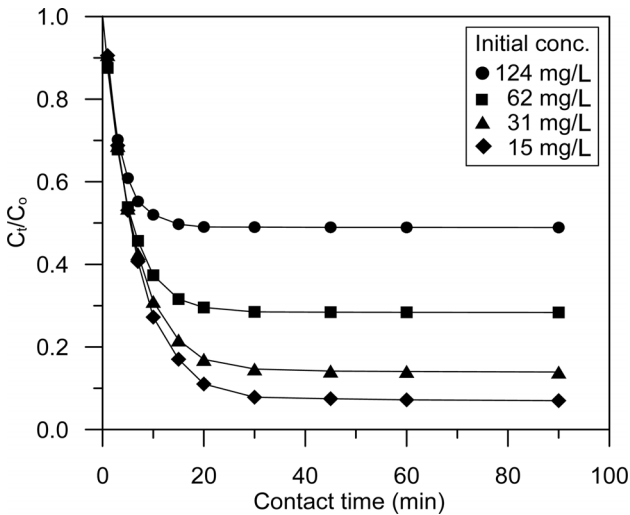


Fig. 2. Plot of C_t/C_0 vs. t in NO_3^- adsorption on anion exchange resin according to initial concentration of adsorbate.

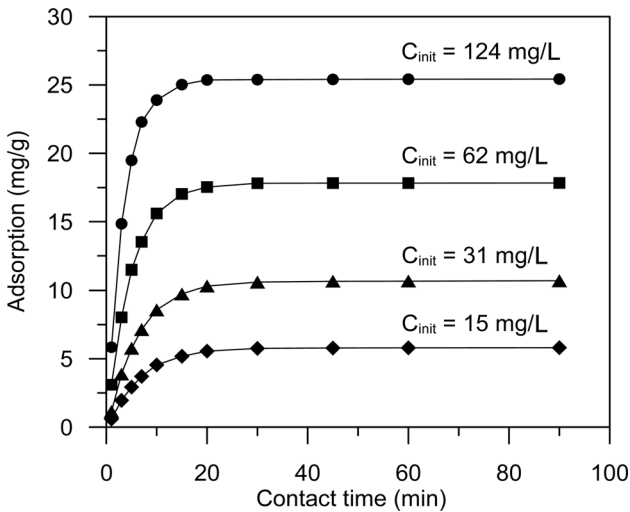


Fig. 3. Adsorption amounts of NO_3^- on anion exchange resin according to contact time and initial concentration of adsorbate.

3.2. 반응속도모델

음이온교환수지와 질산성질소의 흡착반응속도에 대한 정량적 정보를 얻기 위해 1차 반응속도모델(pseudo-first-order kinetic model)과 2차 반응속도 모델(pseudo-second-order kinetic model)을 사용하여 분석하였다.

3.2.1. 1차 반응속도모델

1차 반응속도식은 1898년 Lagergren에¹¹⁾ 의해 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었으며, 수용액상의 용해제로부터 용질의 흡착과정을 알기 위해 가장 널리 사용되는 속도식 중 하나이다.¹²⁾ 이 식은 다음과 같다.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

여기서, k_1 은 1차 반응속도 상수(min^{-1}), q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), q_t 는 반응시간 t 에서 흡착제 표면에서의 흡착량(mg/g), t 는 시간(min)을 나타낸다. 본 연구에서는 식 (2)를 다음과 같이 변형시켜 적용하였다.

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -K_1 t \quad (\text{type 1}) \quad (3)$$

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{type 2}) \quad (4)$$

여기서, K_1 은 1차 반응속도 상수(min^{-1}), q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착량(mg/g), q 는 반응시간 t 에서의 흡착량(mg/g), t 는 시간(min)을 의미한다.

흡착속도실험결과를 식 (3)과 (4)에 적용시켜 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 식 (3)은 질산

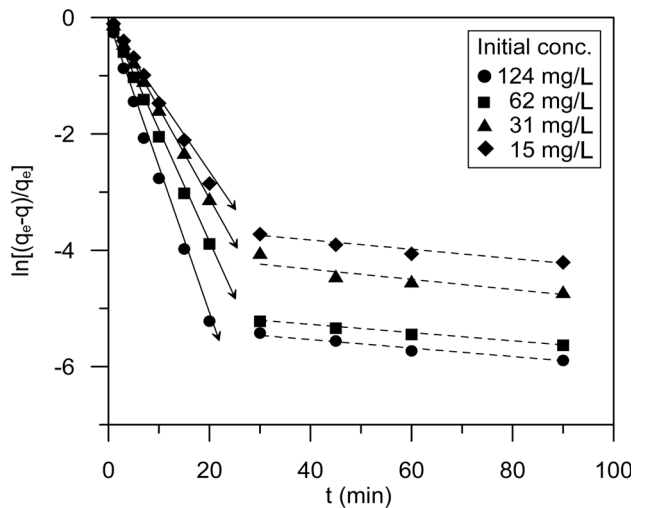


Fig. 4. Pseudo-first-order kinetic fits(type 1) of NO_3^- by anion exchange resin.

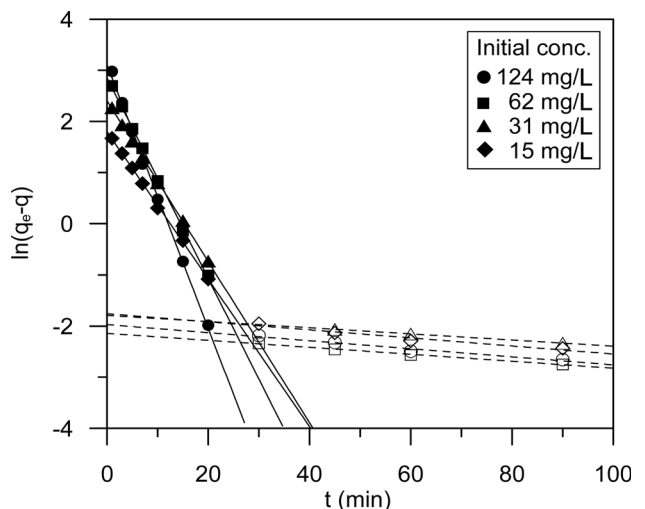


Fig. 5. Pseudo-first-order kinetic fits(type 2) of NO_3^- by anion exchange resin.

Table 2. Parameters of the pseudo-first-order kinetic model

Initial conc. (mg/L)	Type 1		Type 2						experiment
	K_1	R^2	$t \leq 20$ min			$t > 20$ min			
			K_1	q_e	R^2	K_1	q_e	R^2	
124	0.2674	0.9986	0.2580	22.49	0.9997	0.0079	0.139	0.9731	25.43
62	0.1986	0.9987	0.1963	17.37	0.9989	0.0068	0.117	0.9960	17.85
31	0.1544	0.9995	0.1573	11.08	0.9997	0.0060	0.167	0.9999	10.72
15	0.1442	0.9990	0.1411	6.04	0.9993	0.0079	0.173	0.9478	5.85

성 질소에 대한 음이온교환수지의 흡착반응은 반응시간 20분까지는 1차 속도식에 따르고 초기농도가 높을수록 속도상수가 큰 값을 나타내었지만, 20분 이후의 반응에서는 0점을 통과하지 않고 직선의 형태가 이원화되어 1차 속도식에 따른다고 설명하기 어려웠다. 식 (4)를 적용시킨 Fig. 5 역시 반응시간에 따라 직선의 기울기가 달라졌으며, 반응시간 20분 전후로 하여 직선이 2개의 구간으로 이원화되었다. 그리하여 20분 전과 후로 구간을 각각 나누고 각 구간에서 구한 직선회귀식으로부터 산출한 K_1 과 q_e 값을 Table 2에 나타내었다.

이러한 결과로부터 음이온교환수지에 대한 질산성질소의 흡착반응은 반응시간 20분 이전과 20분 이후로 나누어 설명할 수 있는데, Table 2에서 볼 수 있듯이 반응시간 20분 이전의 직선으로부터 얻은 R^2 값이 0.9989~0.9997로 1차 속도모델에 잘 따르는 것을 알 수 있었으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 얻어진 각각의 초기농도에 대한 흡착속도상수(K_1)와 평형상태에서의 흡착량(q_e)은 초기농도가 높을수록 큰 값을 나타내었다. 이는 흡착질의 농도가 높을수록 흡착질이 흡착제에 접촉할 기회가 많아질 뿐만 아니라 흡착제 표면과 용액간의 흡착질 농도차가 커지기 때문으로 판단된다. 1차 속도식으로부터 구한 이론적 q_e 값과 실험으로부터 얻은 q_e 값이 비교적 잘 일치하고 있다는 사실로부터 음이온교환수지에 의한 질산성 질소의 흡착반응이 1차 속도모델에 잘 따른다는 것을 알 수 있었다. 한편 반응시간 20분 이후의 K_1 과 q_e 는 매우 작은 값을 나타내 20분 이후의 흡착반응은 매우 느리고 미량의 흡착이 이루어지며, 20분 이전에 일어나는 반응과 다른 형태의 흡착메커니즘을 가지고 있는 것으로 판단되었다.

이상과 같이 1차 반응속도식을 적용한 결과, 질산성질소에 대한 음이온교환수지의 흡착반응시간에 따라 직선이 이원화되는 현상을 보여 전체반응시간을 포괄적으로 표현할 수 있는 속도상수를 얻기 어려웠다.

3.2.2. 2차 반응속도식(pseudo-second-order kinetic model)

2차 반응속도식은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며, Ho와 Mckay에 의해 다음 식과 같이 표현되었다.¹³⁾

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

여기서, K_2 는 2차 반응속도 상수($g/mg \cdot min$), q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착량(mg/g), q_t 는 반응시간 t에서의 흡착량(mg/g), t는 시간(min)을 의미한다. 2차 속도반응식은 Table 3에 나타낸 바와 같이 6가지 형태의 직선식으로 변형시켜 적용할 수 있는데, 그 중에서 Type 1이 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 K_2 , h 및 q_e 값을 구할 수 있다. 여기서 h ($mg/g \cdot min$)는 초기 흡착율을 나타내며, 다음과 같은 식을 통해 구할 수 있다.¹²⁾

$$h = K_2 q_e^2 \quad (6)$$

질산성질소에 대한 음이온교환수지의 흡착실험결과를 2차 속도반응식에 적용한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 Type 1과 2를 제외하고 직선화가 이루어지지 않아 2차 속도반응식에 잘 따르지 않는 형태를 보였으며, 6가지의 식 중 R^2 값이 높은 Type 1과 2의 직선식으로부터 K_2 , h, q_e 값을 산출하여 Table 4에 나타내었다. Type 1 식은 Table 4에 나타낸 바와 같이 R^2 값이 0.9942~0.9990로 2차 속도반응식에 잘 따르는 것처럼 보였으나, 평형상태에서의 흡착량을 나타내는 이론적 q_e 값이 실험을 통해 얻은 q_e 값과 비교했을 때 많은 차이를 나타내었다. 또한 실험을 통해 얻은 q_e 값은 초기 질산성질소의 농도가 증가할수록 증가하는 반면, Type 1의 직선으로부터 얻은 q_e 값은 반대의 경향을 보여 실험결과를 2차 반응속도모델로 설명하기 어려웠다.

Table 3. Linear forms of the pseudo-second-order kinetic model

Type	Linear form	Plot	Parameters
Type 1	$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	t/q vs. t	
Type 2	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \frac{1}{t}$	$1/q$ vs. $1/t$	
Type 3	$q = q_e - \frac{1}{K_2 q_e} \frac{q}{t}$	q vs. q/t	q_e, K_2, h
Type 4	$\frac{q}{t} = K_2 q_e^2 - K_2 q_e q$	q/t vs. q	
Type 5	$\frac{1}{t} = -K_2 q_e^2 - K_2 q_e \frac{1}{q}$	$1/t$ vs. $1/q$	
Type 6	$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$	$1/(q_e - q)$ vs. t	

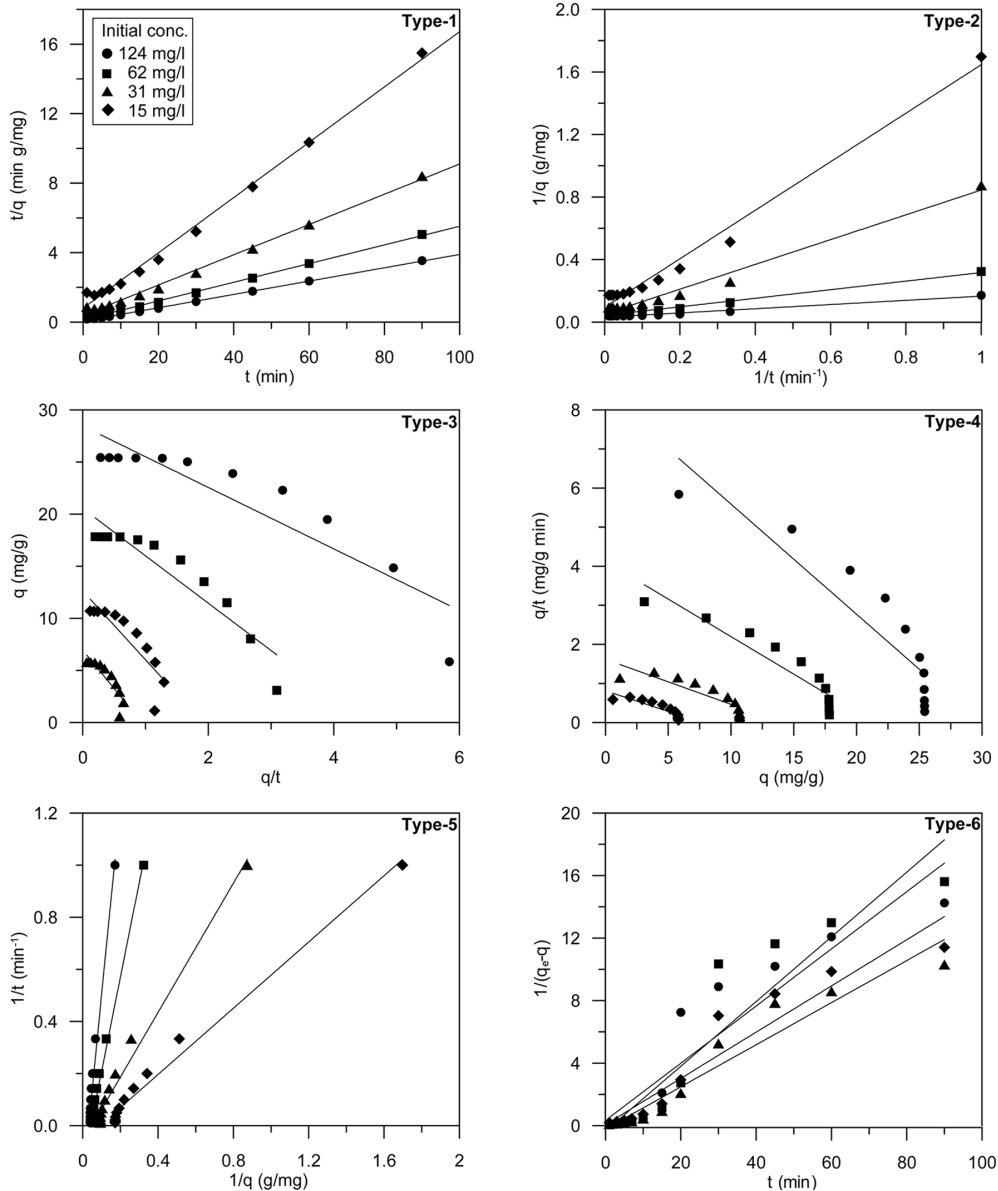


Fig. 6. Pseudo-second-order kinetic fits of NO_3^- by anion exchange resin.

Table 4. Parameters of the pseudo-second-order kinetic model

Initial conc. (mg/L)	experiment		Type 1			Type 2			
	q_e (exp)	K_2	h	q_e	R^2	K_2	h	q_e	R^2
124	25.43	0.0316	1,2484	6,29	0.9990	0.0076	7,4627	31,25	0.9798
62	17.85	0.0194	2,5641	11,49	0.9981	0.0067	3,6496	23,26	0.9905
31	10.72	0.0204	6,9930	18,52	0.9948	0.0034	1,2610	19,23	0.9826
15	5.85	0.0253	17,544	26,32	0.9942	0.0057	0,6443	10,64	0.9859

Type 2의 직선식에 적용한 결과, R^2 값이 0.9798~0.9905로 Type 1에 비해 낮았지만, 이 직선식으로부터 얻은 이론적 q_e 값을 실험을 통해 얻은 q_e 값과 비교하였을 때 초기 질산성질소 농도가 증가할수록 q_e 값이 증가하는 경향을 보였다.

그러나 실험을 통해 얻은 q_e 값과 다소 차이가 나는 관계로 2차 반응속도식에 완전히 부합된다고 설명하기 어려웠다. 그리고 Type 1과 Type 2의 직선식으로부터 구한 흡착반응 속

도상수(K_2)와 초기흡착율을 나타내는 h 값은 초기농도와 상관성을 찾아보기 어려웠다.

2차 속도반응식 중에서 Type 1과 2는 R^2 값이 비교적 높았지만 1차 속도반응식과 같이 20분 전후로 하여 반응속도가 이원화되는 경향을 보였다. 즉, 20분 이전의 반응에서는 2차 속도반응식으로부터 벗어나는 거동을 나타내었으나 20분 이후부터는 2차 속도반응식과 일치하였다. 이에 따라 음이온

교환수지에 의한 질산성질소의 흡착반응시간 중 20분 이상의 반응시간에서만 2차 속도식에 따른다는 가정 하에 20분 이상의 반응시간에 대해서만 Type 1, Type 2, Type 5 및 Type 6식을 다시 적용하여 Fig. 7에 나타내었으며, 각각의 직선식으로부터 K_2 , h 및 q_e 값을 다시 산출하여 보았다(Table 5). 그 결과, Type 1의 직선식으로부터 0.9999~1.0000에 이를 정도의 R^2 값을 얻을 수 있었으며, 그 직선으로부터 얻은 이론적 q_e 값이 실험값과 일치하는 경향을 보여 20분 이상의 반응시간에서는 2차 속도식에 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

이상과 같이 음이온교환수지의 질산성질소 흡착반응에 대한 결과를 1차 속도반응식과 2차 속도반응식에 각각 적용해 본 결과, 흡착반응시간 20분까지는 1차 속도반응식을 따르고 20분 이후부터는 2차 반응속도반응식을 따르는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 질산성질소에 대한 음이온교환수지의 주된 흡착반응이 20분 이내에 거의 종결되었던 것을 생각하면 20분 이후의 흡착반응만을 가지

고 2차 속도식을 적용하여 산출한 값이 유효한 의미를 갖는 지에 대해서는 아직 의문의 여지가 있다.

그럼에도 불구하고 이상의 결과는 음이온교환수지에 의한 질산성질소의 흡착반응이 반응시간이 20분을 전후로 서로 다른 메커니즘에 의해 지배되고 있음을 나타낸다고 볼 수 있다. 이처럼 반응속도모델에서 보여지는 흡착반응시간별 흡착메커니즘의 차이를 규명하기 위해 확산모델을 적용해 보았다.

3.3. 확산모델

일반적으로 다공성 흡착제에 의한 흡착질의 제거속도는 물질확산(mass transfer)속도에 의하여 결정이 되는데, 흡착질의 확산경로는 크게 외부확산과 내부확산으로 분류되고 내부확산은 세공확산과 세공표면확산으로 나눌 수 있다.

3.3.1. 외부확산모델(External diffusion model)

외부확산모델은 막확산모델 또는 경막확산모델(Film di-

Table 5. Parameters of the pseudo-second-order kinetic model($t > 20\text{min}$)

Initial conc. (mg/L)	experiment		Type 1			Type 2				
	q_e (exp)	K_2	h	q_e	R^2	K_2	h	q_e	R^2	
124	25.43	0.5326	344.83	25.45	1.0000	0.0076	7.46	31.25	0.9832	
62	17.85	0.2042	65.36	17.89	1.0000	0.0067	3.65	23.26	0.7932	
31	10.72	0.1374	16.03	10.80	1.0000	0.0034	1.26	19.23	0.8803	
15	5.85	0.2038	7.03	5.87	0.9999	0.0057	0.64	10.64	0.8671	

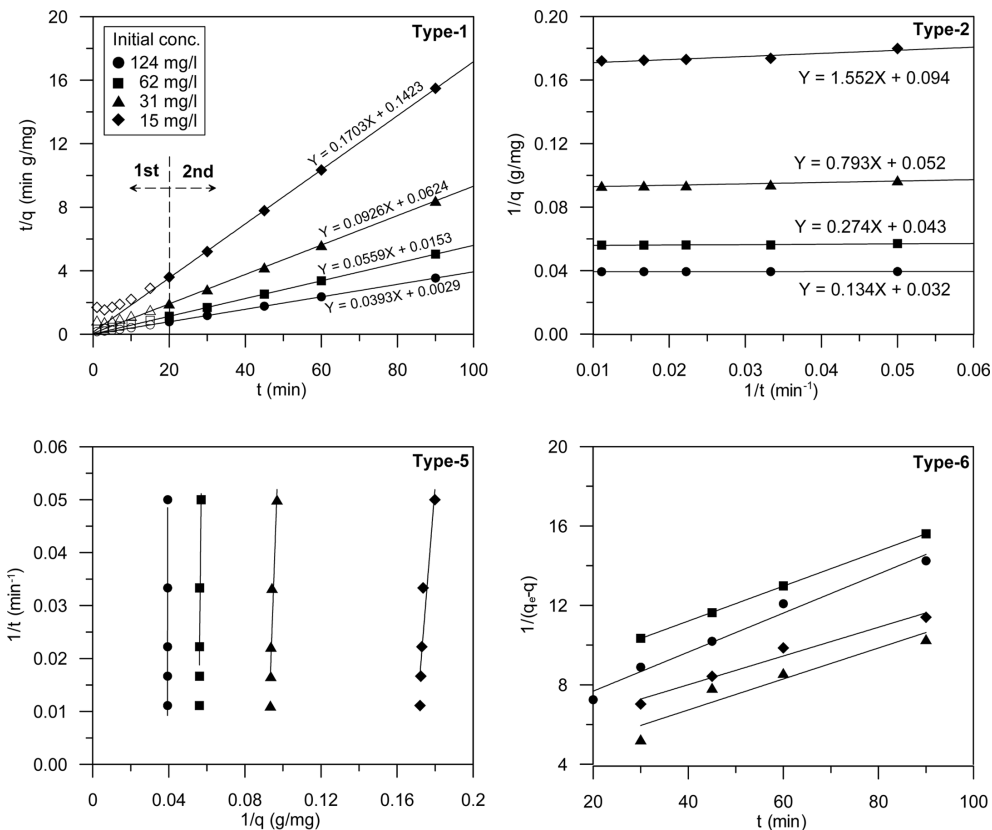


Fig. 7. Pseudo-second-order-kinetic fits of NO₃⁻ on anion exchange resin.

ffusion model)이라고도 하며 Spahn과 Schlunder에 의해 다음 식으로 제안되었다.¹⁴⁾

$$V \frac{dC}{dt} = -k_s A (C - C_s) \quad (7)$$

여기서, k_s 는 경막물질이동계수(m^2/s), C 는 용액중의 흡착질 농도(mg/L), C_s 는 흡착제 표면의 흡착질 농도(mg/g), A 는 흡착제의 표면적(m^2), V 는 용액의 부피(m^3), t 는 시간(sec)을 의미한다. 본 연구에서는 식 (7)을 다음과 같이 변형하여 적용하였다.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_s \frac{A}{V} t \quad (8)$$

질산성질소에 대한 음이온교환수지의 반응속도실험을 외부확산모델에 적용한 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 반응초기에는 반응이 신속하게 이루어지다가 20분이 경과하게 되면 반응이 느리게 이루어지는 것을 알 수 있었다. 20분 이전의 반응시간에 대한 직선의 기울기로부터 산출한 값을 Table 6에 나타내었으며, 총 외부이동계수($k_s A$)가 초기농도에 상관없이 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 흡착반응이 워낙 빠르게 이루어지기 때문에 초기 질산성질소의 농도와 상관없이 총 외부이동계수가 비슷하게 산출된 것을 알 수 있었다.

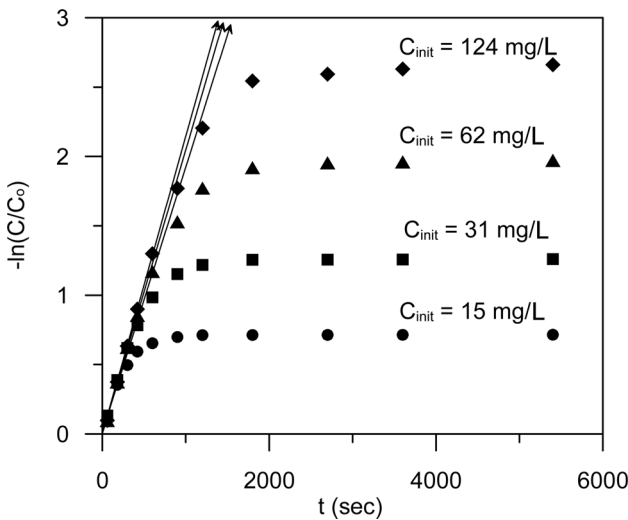


Fig. 8. External diffusion model for adsorption of NO_3^- on anion exchange resin.

Table 6. Parameters of external diffusion model

Initial conc. (mg/L)	linear part($t \leq 20$ min)	
	K_1	R^2
124	0,001979	0,9997
62	0,002092	0,9995
31	0,002047	0,9993
15	0,002145	0,9996

3.3.2. 내부확산모델(Internal diffusion model)

내부확산모델은 세공 내 확산모델(Intraparticle diffusion model)이라고도 하며, Weber와 Morris에 의해 제안되었다.¹⁵⁾ 이 식은 다음과 같다.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} \quad (9)$$

q 대 $t^{1/2}$ 로 도시하였을 때 0점을 통과하는 직선의 형태를 보이면 흡착반응이 내부확산에 의해 지배된다고 할 수 있으며, 이 직선의 기울기로부터 K_{id} 값을 얻을 수 있다. 여기서, q_t 는 시간 t 에서의 흡착량(mg/g), K_{id} 는 세공 내 확산속도상수, t 는 시간(min)을 의미한다.

흡착속도실험 결과를 내부확산모델에 적용한 결과는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타낸 바와 같이 반응시간 20분을 전후로 하여 직선의 형태가 이원화되었으며, 이러한 현상은 Hamdaoui의 연구에서도 볼 수 있었다.¹⁶⁾ 이 연구에 따르면, 첫 번째 직선은 액체의 막분산 이동에 의한 것이고 두 번째 직선은 세공확산에 의해 흡착이 일어났다고 할 수 있다. 질산성질소가 반응시간 초기에는 막분산 이동에 의해 음이온교환수지 표면에서 신속하게 흡착이 되고, 20분 이후부터는 세공 내 확산을 통해 흡착반응이 느리게 일어나 직선이 이원화되는 형태를 나타낸 것이다.

첫 번째 직선의 절편으로부터 경계층의 두께에 대한 정보를 얻을 수 있는데, 절편의 값이 클수록 경계층에 더 큰 영향을 준다. 다시 말해서, 절편의 값이 증가함에 따라 흡착질이 흡착제를 둘러싸고 있는 경계층을 분자확산을 통하여 이동하는 유체의 흐름에 따라서 흡착질이 흡착제로 이동하는 거리의 변화가 생기는데 유체의 흐름이 크면 클수록 흡착질이 흡착제로 이동하는 거리는 단축되어 경계층에 흡착되는 흡착질의 양이 더 많아진다는 것이다. Fig. 9와 Table 7에 나타낸 바와 같이 질산성질소의 초기농도가 클수록 속도상수가 커지고 음이온교환수지의 흡착량도 많아지는 것을 알 수 있다.

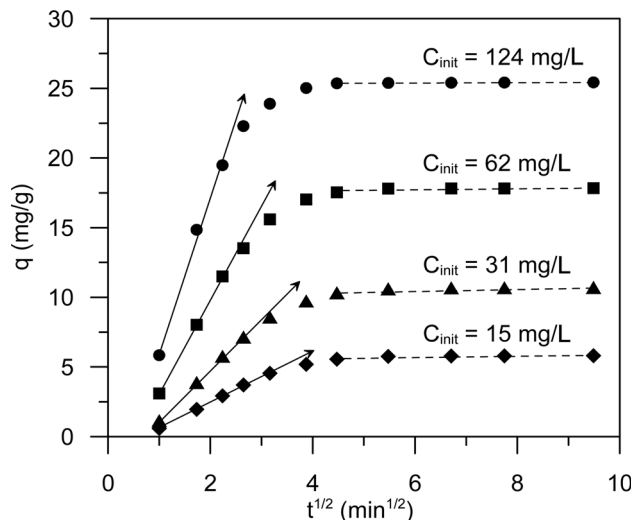


Fig. 9. Internal diffusion model for adsorption of NO_3^- on anion exchange resin.

Table 7. Parameters of internal diffusion model

Initial conc. (mg/L)	first linear part		second linear part	
	K_1	R^2	K_2	R^2
124	10,087	0.9853	0,013	0,9493
62	6,433	0,9967	0,047	0,5285
31	3,475	0,9962	0,065	0,6298
15	1,848	0,9991	0,042	0,6248

두 번째 직선은 세공 내 확산에 관한 것으로 이 직선으로부터 얻은 속도상수는 Table 7에 나타낸 바와 같이 첫 번째 직선으로부터 얻은 속도상수에 비해 44~780배 정도 낮은 값을 나타내었다. 즉, 질산성질소에 대한 음이온교환수지의 흡착반응이 막확산에 의해 거의 지배가 되며, 세공내 확산에 의한 흡착반응은 거의 미미하다고 할 수 있다.

흡착속도실험을 속도모델과 확산모델에 적용해 본 결과, 음이온교환수지의 질산성질소 흡착속도가 흡착반응시간에 따라 1차 속도반응에서 2차 속도반응으로 이원화되는 경향을 알 수 있었으며, 이를 확산모델에 적용할 경우 1차 속도식에 따르는 초기 빠른 흡착반응은 흡착질의 외부확산에, 2차 속도식에 따르는 후기 느린 흡착반응은 내부확산, 즉 세공내 확산에 의해서 일어남을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 흡착메커니즘이 뚜렷한 상용의 음이온교환수지를 이용하여 질산성질소에 대한 다양한 조건의 흡착속도실험을 수행하고, 그 결과를 각종 흡착속도모델에 적용시켜 그 유효성과 한계성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 음이온교환수지에 의한 질산성질소의 흡착반응은 초기 농도와 상관없이 20분 이내의 매우 빠른 반응과 그 이후의 느린 반응으로 이분화 되는 경향을 보였다.
- 2) 1차 반응속도모델과 2차 반응속도모델 사용하여 흡착속도를 분석한 결과, 흡착반응시간 20분까지는 1차 속도식을 따르고 반응시간 20분 이후부터는 2차 속도식을 따르는 것을 알 수 있었다.
- 3) 이를 확산모델에 적용할 경우, 1차 속도식에 따르는 초기 빠른 흡착반응은 흡착질의 외부확산에, 2차 속도식에 따르는 후기 느린 흡착반응은 내부확산, 즉 세공내 확산에 의해서 일어남을 알 수 있었다.

KSEE

참고문헌

1. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361~1403 (1918).
2. Freundlich, H. M. F., "Over the adsorption in solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385~470(1906).
3. Elovich, S. Y. and Larinov, O. G., "Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions," *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **2**, 209~216(1962).
4. Sips, R., "On the structure of a catalyst surface," *J. Chem. Phys.*, **16**(5), 490~495(1948).
5. Dubinin, M. M., Zaverina, E. D. and Radushkevich, L. V., "Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors," *Zh. Fiz. Chim.*, **21**, 1351~1362(1947).
6. Temkin, M. I., "Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules," *Zh. Fiz. Chim.*, **15**, 296~332 (1941).
7. 나춘기, 한무영, 박현주, "흡착제의 흡착특성 규명을 위한 흡착모델의 적용성 평가(1)-흡착등온식을 이용한 평가," 대한환경공학회지, **33**(8), 606~616(2011).
8. Ho, Y. S. And McKay, G., "The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat," *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 822~827(1998).
9. 이창훈, "Peat moss로부터 추출한 Humin의 특성 규명 및 중금속 흡착에 관한 연구," 석사학위논문, 서울산업대학교 산업대학원(2005).
10. 이동환, 이민규, "양이온 교환수지에 의한 암모니아성 질소 제거," 한국환경과학회지, **11**(3), 263~269(2002).
11. Lagergren, S., "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Kunglia Svenska Vetenskapska-kademiens Handlingar*, **24**, 1~39(1898).
12. Ghodbane, I., Nouri, N., Hamdaoui, O., Chiha, M., "Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark," *J. Hazard. Mater.*, **152**, 148~158(2008).
13. Ho, Y. S., and McKay, G., "The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat," *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 822~827(1998).
14. Spahn, H. and Schlunder, U., "The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch test. I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch test," *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 529~537(1975).
15. Weber, W. J. and Morris, J. C., "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *J. Sanit. Eng. Div. ASCE.*, **89**, 31~59 (1962).
16. Hamdaoui, O., "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick," *J. Hazard. Mater.*, **B 135**, 264~273 (2006).