

ORIGINAL ARTICLE

질산으로 개질한 활성탄을 충전한 고정층에서 리튬이온 흡착시의 파괴특성

감상규¹⁾ · 유해나 · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

Breakthrough Characteristics for Lithium Ions Adsorption in Fixed-bed Column Packed with Activated Carbon by Modified with Nitric Acid

Sang-Kyu Kam¹⁾, Hae-Na You, Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The adsorption experiments of lithium ions were conducted in the fixed bed column packed with activated carbon modified with nitric acid. Effect of inlet concentration, bed height and flow rate on the removal of lithium ions was investigated. The experimental results showed that the removal and the adsorption capacity of lithium ions increased with increasing inlet concentration, and decreased with increasing flow rate. When the bed height increased, the removal and the adsorption capacity increased. The breakthrough curves gave a good fit to Bohart-Adams model. Adsorption capacity and breakthrough time calculated from Bohart-Adams model, these results were remarkably consistent with the experimental values. The adsorption capacity was not changed in the case of 3 times repetitive use of adsorbent.

Key words : Activated carbon, Adsorption, Breakthrough curve, Fixed-bed, Lithium ions

1. 서론

리튬은 높은 에너지 저장능력을 가진 물질로 2차전지의 재료, 세라믹, 촉매, 의약품 등의 다양한 분야에서 원료로 사용되고 있다. 또한 앞으로 대용량 전지, 전기자동차 등이 실용화 될 경우에 리튬에 대한 수요가 더욱 증가할 것으로 예상된다. 이와같이 리튬은 다양한 분야에 응용될 수 있는 중요한 자원으로 그 중요성이 증가하고 있

지만 리튬의 육상 매장량은 약 1,400만 톤에 불과하다. 이러한 리튬의 매장량의 한계를 극복하기 위하여 최근에는 리튬이 약 2,400억 톤이 포함된 해수로부터 리튬을 회수하기 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다(Kitajou 등, 2003; You 등, 2013a).

수중의 리튬을 회수하는 방법은 이온교환(Navarrete-Guijosa 등, 2003), 용매추출(Kim 등, 2003), 막분리(Tsuyoshi와 Takayuki), 흡착(Seron 등, 2005) 등이 사

Received 16 April, 2014; Revised 20 March, 2014;

Accepted 28 March, 2014

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용되고 있다. 이들 방법 중에서 상대적으로 흡착공정은 조작이 간단하고 운전비용이 낮으며, 흡착제의 회수가 용이하다는 장점을 가지고 있다(Huang 등, 2009). 흡착 공정에서 많이 사용되고 있는 활성탄은 높은 비표면적을 가지고 있으며, 물리적, 화학적으로 안정성이 뛰어난 것으로 알려져 있다(Yin 등, 2007). 최근에는 활성탄 자체로는 흡착 성능에 한계가 있어 흡착 공정의 효율성을 높이며, 유효 흡착점을 증가시켜 흡착성능을 증가시키기 위하여 활성탄 표면을 개질하는 연구가 많이 이루어지고 있다.

활성탄의 개질방법은 침착(Tian 등, 2009), 열처리(Attia 등, 2006) 그리고 산염기 처리(Shim 등, 2001, Huang 등, 2009) 등이 많이 사용되고 있다. 하지만 침착의 경우에 개질제가 활성탄의 표면과 세공의 일부를 폐쇄하거나 파괴하여 비표면적과 세공부피가 감소하며, 열처리의 경우 고온에서 산소 작용기가 파괴되어 금속이온의 흡착능이 감소된다는 단점이 있다. 산과 염기에 의한 활성탄의 개질은 표면에 다양한 작용기를 생성시키며, 특히 활성탄 표면에 형성된 산소를 포함한 작용기는 금속이온의 흡착능에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2008).

Seron 등(1995)은 H_3PO_4 으로 개질한 활성탄으로 리튬 흡착연구를 회분식으로 수행한 바 있으며, 리튬이온의 초기농도가 10 mg/L인 경우에 흡착량은 0.45 mg/g 이라고 하였다. Alfara 등(2002)은 HNO_3 으로 개질한 활성탄을 사용하여 리튬이온의 초기농도를 7.1 mg/L로 운전한 회분식 실험에서 리튬 흡착량이 0.665 mg/g이라고 하였다. 또한 본 연구자들은 선행연구(You 등, 2013b)에서 원시활성탄과 원시활성탄을 CH_3COOH , H_2SO_4 그리고 HNO_3 으로 개질한 활성탄을 사용하여 리튬이온의 초기농도를 10 mg/L으로 운전한 회분식 실험에서 흡착량이 각각 0.62 mg/g, 0.66 mg/g, 0.99 mg/g 및 2.29 mg/g으로써 HNO_3 으로 개질한 활성탄의 흡착능이 가장 높은 결과를 얻었다.

따라서 본 연구에서는 선행연구에서 가장 높은 리튬 흡착량을 나타낸 질산으로 개질한 활성탄을 사용하여 연속식으로 리튬이온을 제거하는 실험을 수행하여 유입 유량, 유입 농도 증 높이의 변화에 따른 파괴특성을 검토하고, Bohart-Adams 모델식에 적용하여 해석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에서 사용한 활성탄은 Calgon사의 야자계 활성탄인 WSC-470을 사용하였으며, 40/60 mesh 채로 분리하고 증류수로 수차례 세척한 후 100°C에서 24 hr 동안 건조시킨 후 데시게이터에 보관하여 사용하였다.

활성탄의 개질방법은 선행연구(You 등, 2013b)와 동일한 방법으로 수행하였다. 500 mL 삼각 플라스크에 활성탄 2.5 g과 5 vol% HNO_3 (Samchun, EP)의 수용액 250 mL를 넣은 후 80°C 항온조에서 12 hr 동안 반응시켜 개질하였다. 0.05N NaOH(Samchun, EP) 용액을 사용하여 30 min 동안 반응시켜 중화시킨 후 증류수로 수차례 세척한 다음에 85°C 건조기에서 24 hr 동안 건조하였고, 데시게이터에 보관하여 실험에 사용하였다. 리튬이온용액은 LiCl(Shinyo, EP)을 사용하여 1,000 mg/L의 stock solution을 만들어 실험에 사용하였다.

2.2 실험 방법

연속식 실험은 Fig. 1과 같이 수행하였다. 직경 10 mm, 길이가 100 mm의 유리컬럼에 일정량의 활성탄을 채우고 페리스탈틱펌프(Masterflex®, USA)를 사용하여 일정농도의 리튬이온 용액을 일정 유량으로 조절하여 컬럼에 상향류식으로 유입시켰다. 일정시간 간격으로 컬럼 상단에서 유출되는 용액을 샘플링하여 Ion Chromatography(DIONEX, DX-120)를 사용하여 리튬이온의 농도를 분석하였다.

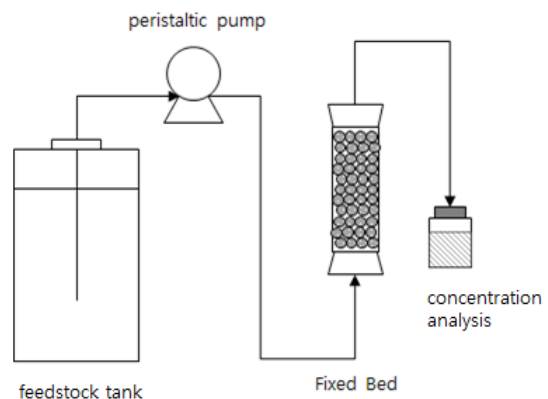


Fig. 1. Schematic diagram of the fixed-bed adsorption system.

3. 결과 및 고찰

3.1 유입농도에 따른 파과특성

흡착 컬럼에서 제거된 리튬이온의 총량(q_{total})은 다음과 같이 구해진다.

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_0 dt \quad (1)$$

여기서 C_0 는 유입농도(mg/L), Q 는 유량(ml/min), t_{total} 은 전체 운전시간(min)이다.

흡착 컬럼에서 리튬이온의 총 제거율(R)은 다음과 같다.

$$R = \frac{\text{Removal quantity of lithium ions}}{\text{Amount of input lithium ions}} \times 100$$

$$= \frac{q_{total}}{C_0 Q t_{total} / 1000} \times 100 \quad (2)$$

리튬이온의 평형 흡착량(q_e)는 다음과 같다.

$$q_e = \frac{q_{total}}{M} \quad (3)$$

여기서 M 은 컬럼에 충전된 흡착제의 양(g)이다.

Fig. 2는 리튬이온의 유입유량을 5 ml/min로 일정하게 하고 리튬이온의 유입농도를 10~30 mg/L로 변화시키면서 얻은 파과곡선들을 나타낸 것이다. 이들 파과곡선으로부터 리튬이온의 파과가 5%($C/C_0 = 0.05$)가 되는데 걸리는 시간인 파과시간 $t_{0.05}$ (min)을 구하고, 식 (1)~식 (3)에서 흡착 컬럼에서 제거된 리튬이온의 총량(q_{total}), 제거율(R) 및 평형 흡착량(q_e)를 구하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 보듯이 리튬이온 유입농도가 10 mg/L, 20 mg/L 및 30 mg/L로 증가함에 따라 파과시간은 각각 220 min, 93 min 및 57 min로 감소하였다. 또한 유입농도가 증가함에 따라 흡착량은 4.59 mg/g, 4.95

mg/g, 5.41 mg/g으로 증가하였는데, 이러한 결과는 유입농도가 증가함에 따라 흡착 구동력인 농도차가 커져 컬럼내 흡착제의 활성점들이 더 빨리 포화되고 흡착 구동력도 커지기 때문인 것으로 사료된다. 한편 흡착 컬럼에서 리튬이온의 총 제거율은 각각 77.7%, 53.4%, 49.1%로 감소하였다. 농도가 증가함에 따라 흡착 컬럼에서 리튬이온의 총 제거율이 감소하는 것은 농도가 증가함에 따라 제거되는 리튬이온의 양에 비해 컬럼에 유입된 리튬이온의 총량이 크게 증가하기 때문으로 생각된다.

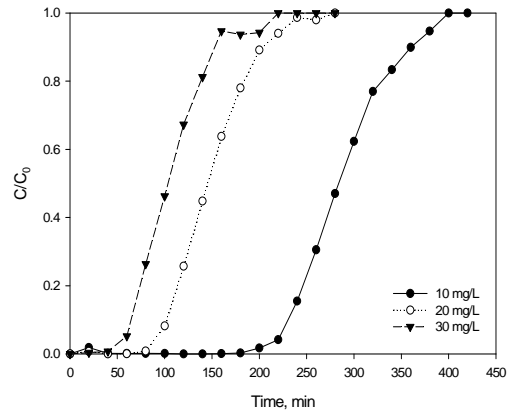


Fig. 2. Breakthrough curves for different inlet concentrations (bed height : 6 cm, flow rate : 5 mL/min).

3.2 유량에 따른 파과특성

Fig. 3은 리튬이온의 유입농도를 10 mg/L로 일정하게 하고 유량을 변화시키면서 운전하여 얻은 파과곡선들을 나타낸 것이며, 파과곡선으로부터 구한 파과시간, 흡착량 및 제거율을 Table 2에 나타내었다. 유량이 5 ml/min, 10 ml/min, 및 15 ml/min으로 증가할수록 파과가 빨리 일어나 파과시간은 355, 140 및 85 min으로 감소하였다. 이는 유량이 증가할수록 물질전달영역은 증

Table 1. Parameters obtained from breakthrough curves for different inlet concentrations

Flow rate Q (ml/min)	Concentration C ₀ (mg/L)	Bed height Z (cm)	Break through time t _{0.05} (min)	Removal R (%)	Adsorption capacity q _e (mg/g)
5	10	6	220	77.7	4.59
5	20	6	93	53.4	4.95
5	30	6	57	49.1	5.41

가하여 빠르게 포화되므로 유량이 증가할수록 빠르게 포화되는 것으로 생각된다. 또한 유량이 증가함에 따라 리튬이온이 흡착제와 접촉하는 시간이 짧아져 리튬이온의 제거율은 각각 81.4%, 69.1%, 62.8%로 감소하였으며, 흡착량도 각각 5.23 mg/g, 4.94 mg/g, 4.92 mg/g으로 감소하였다.

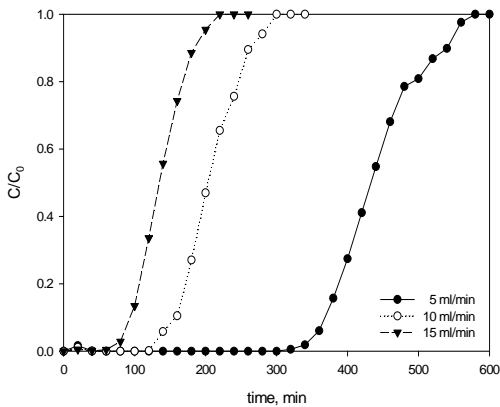


Fig. 3. Breakthrough curves for different flow rates (inlet concentration : 10 mg/L, bed height : 9 cm).

3.3 층높이에 따른 파과특성

Fig. 4는 리튬이온의 유입농도를 10 mg/L, 유입유량을 15 ml/min로 일정하게 하고 층높이를 3 cm, 6 cm, 9 cm로 변화시키면서 운전하여 얻은 파과곡선들을 나타낸 것이다. 파과곡선으로부터 구한 파과시간, 흡착량 및 제거율을 Table 3에 나타내었다. 층높이가 3 cm, 6 cm, 9

cm로 증가함에 따라 파과시간은 17 min, 55 min, 85 min으로 증가하였으며, 총 제거율은 각각 42.6%, 53.5%, 62.8%로 증가하였는데, 이는 층높이가 증가함에 따라 충전된 흡착제의 양이 증가하였기 때문이다. 또한, 층높이가 증가함에 따라 흡착량도 4.31 mg/g, 4.89 mg/g 4.92 mg/g으로 약간씩 증가하였는데, 이는 층높이가 증가함에 따라 흡착제의 미사용 층 길이(length of unused bed)가 적어지기 때문으로 생각된다 (McCabe 등, 2005).

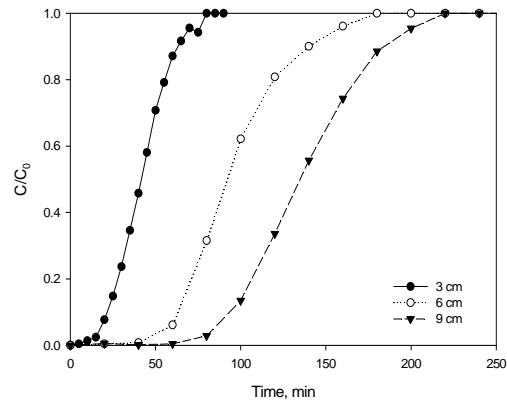


Fig. 4. Breakthrough curves for different bed heights (inlet concentration : 10 mg/L, flow rate : 15 mL/min).

3.4 재사용 실험

흡착제의 재사용 가능성을 살펴보기 위해 리튬이온의 유입농도를 10 mg/L, 유입유량을 10 ml/min로 일정하

Table 2. Parameters obtained from breakthrough curves for different flow rates

Flow rate	Concentration	Bed height	Break through time	Removal	Adsorption capacity
Q (ml/min)	C ₀ (mg/L)	Z (cm)	t _{0.05} (min)	R (%)	q _e (mg/g)
5	10	9	355	81.4	5.23
10	10	9	140	69.1	4.94
15	10	9	85	62.8	4.92

Table 3. Characteristic parameters obtained from breakthrough curves for different bed heights

Flow rate	Concentration	Bed height	Break through time	Removal	Adsorption capacity
Q (ml/min)	C ₀ (mg/L)	Z (cm)	t _{0.05} (min)	R (%)	q _e (mg/g)
15	10	3	17	42.6	4.31
15	10	6	55	53.5	4.89
15	10	9	85	62.8	4.92

계 하고 층높이를 6 cm인 조건에서 흡착실험을 하였다. 사용한 활성탄을 5 vol% 질산용액으로 처리하여 흡착된 리튬이온을 탈착시키고, 이를 증류수로 세척한 후에 흡착실험을 반복 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 파과곡선은 재사용하기 전과 후에 큰 차이가 보이지 않았으며, 리튬이온의 흡착량은 1회 흡착시에는 4.92 mg/g, 2회 흡착시에는 4.91 mg/g, 그리고 3회 흡착시에는 4.75 mg/g으로 약 3% 정도 감소하는 경향을 보이거나 반복 재사용이 가능할 것으로 사료되었다.

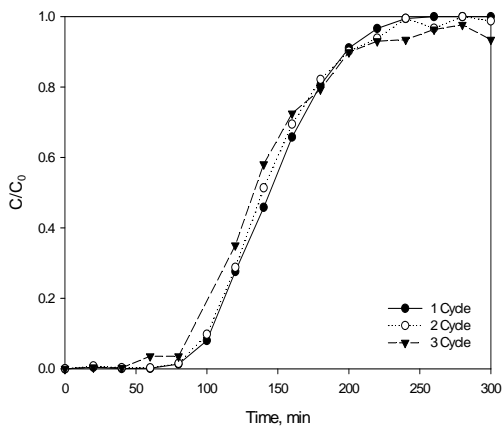


Fig. 5. Breakthrough curves in three cycles (inlet concentration : 10 mg/L, flow rate : 10 mL/min, bed height : 6 cm).

3.5. 파과곡선 모델링

Bohart-Adams 모델식은 파과곡선의 초기 부분을 기

술하는데 이용된다. 이 접근 방식은 Adams - Bohart 모델에서 최대 흡착용량(N_0)과 속도상수(k_{BA})와 같은 특성 파라미터들을 추정하는 것에 초점을 두고 있다. Bohart-Adams 모델식은 다음 식과 같이 표현된다(Bohart와 Adams, 1920).

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = k_{BA} N_o \frac{Z}{u} - k_{BA} C_o t \quad (4)$$

여기서 k_{BA} 는 속도상수(L/mg · min), u 는 공탑속도(cm/min), Z 는 층높이(cm), N_0 는 단위 부피당 흡착량(mg/L)이다.

식 (4)에서 u 는 유입유량 Q (ml/min)에 컬럼의 단면적 S (cm²)을 나눈 값이며, N_0 는 고정층의 벌크 밀도 ρ_b (g/cm³)와 흡착량 q_e (mg/g)의 곱으로 나타내진다.

식 (4)에 Fig. 2~Fig. 4의 파과곡선 자료를 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다. 표에서 보듯이 Bohart-Adams 모델식을 적용한 경우에 결정계수 값(r^2)은 0.9958~0.9988로 실험 데이터와 잘 일치하였다. 또한 파과곡선에서 구한 q_e 와 모델식에서 구한 q_e 의 값은 5% 이하의 오차로 거의 유사한 결과를 보였다.

식 (4)의 Bohart-Adams 모델식을 파과시간 $t_{0.05}$ 에 대하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$t_{0.05} = \frac{\rho q_e}{C_o Q/S} Z - \frac{1}{k_{BA} C_o} \ln\left(\frac{C_o}{C_{0.05}} - 1\right) \quad (5)$$

여기서 $C_{0.05}$ 는 파과시간 $t_{0.05}$ 에서의 농도(mg/L)이다.

Table 4. Parameters obtained from Bohart - Adams model

Flow rate Q (ml/min)	Concentration C ₀ (mg/L)	Bed height Z (cm)	Adsorption rate constant k _{BA} (L/mg · min)	Adsorption capacity q _e (mg/g)		r ²
				Experimental	Calculated	
5	10	6	3.51	4.59	4.77	0.9978
5	20	6	2.14	4.95	4.90	0.9977
5	30	6	1.58	5.41	5.24	0.9959
5	10	9	2.83	5.23	4.94	0.9970
10	10	9	4.04	4.94	4.69	0.9981
15	10	9	4.90	4.92	4.54	0.9988
15	10	3	10.60	4.31	4.16	0.9987
15	10	6	6.13	4.89	4.69	0.9968
15	10	9	4.90	4.92	4.74	0.9988

Table 4. Parameter of BDST model

Flow rate Q (ml/min)	Bed height Z (cm)	Breakthrough time $t_{0.05}$ (min)		r^2
		Experimental	Calculated	
5	3	81	82	0.9999
	6	220	219	
	9	355	356	
10	3	33	35	0.9951
	6	93	88	
	9	140	142	
15	3	17	18	0.9954
	6	55	52	
	9	85	86	

식 (5)는 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$t_{0.05} = A Z + B \quad (6)$$

여기서

$$A = \frac{\rho_b q_c}{C_o Q / S} \text{이며,}$$

$$B = -\frac{1}{C_o k_{BA}} \ln\left(\frac{C_o}{C_{0.05}} - 1\right) \text{이다.}$$

Fig. 6은 유입유량과 층높이를 달리한 실험에서 얻어진 파괴곡선으로부터 파괴시간들을 구하여 나타낸 것이며, 이로부터 구한 변수들을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 각각의 유입유량에서 층높이를 달

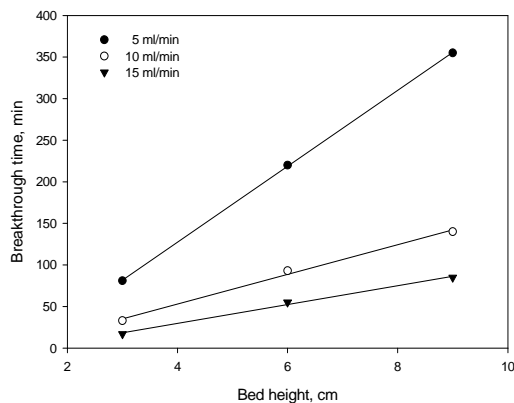


Fig. 6. Plots of breakthrough time vs. bed height for different flow rates.

리한 경우에 식 (6)으로부터 예측되어진 파괴시간은 실험에서 얻어진 파괴 시간과 거의 유사한 결과를 보였다. 따라서 식 (6)은 연속식에서 리튬이온의 파괴특성을 잘 예측할 수 있는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 질산으로 개질한 활성탄을 충전한 고정층 반응기로 리튬이온의 제거실험을 수행하여 유입농도, 유량 및 층높이를 달리한 경우의 파괴특성을 고찰하였다. 파괴시간은 유입농도와 유량이 증가함에 따라 빠르게 포화되어 앞서서 나타났으며, 층높이가 증가함에 따라서는 뒤쳐져 나타났다. 유입농도가 증가함에 따라 구동력이 증가하여 흡착량과 제거율은 증가하였으며, 유량이 증가함에 따라서는 흡착제와 리튬이온의 접촉시간이 짧아져 흡착량과 제거율은 감소하였다. 층높이가 증가하는 경우에는 흡착제의 미사용 층 길이가 감소하여 흡착량과 제거율은 증가하였다. 흡착제를 재사용한 경우에도 리튬이온 흡착량은 크게 변하지 않았다. 또한 실험 데이터는 Bohart-Adams 모델식에 잘 부합하였고, Bohart-Adams 모델식으로 계산한 흡착량과 파괴 시간은 실험에서 얻어진 값과 잘 일치하였다.

참고문헌

Alfarra, A., Frackowiak, E., Bêguin, F., 2002, Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons, *Electrochim. Acta*, 47(10), 1545 - 1553.

- Attia, A. A., Rashwan, W. E., Khedr, S.A., 2006, Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment, *Dyes Pigment.*, 69(3), 128-136.
- Bohart, G. S., Adams, E. Q., 1920, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, 42(5), 523 - 544.
- Huang, G., Shi, J. X., Langrish, T. A. G., 2009, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid, *Chem. Eng. J.*, 152(2), 434-439.
- Kim, Y. S., In, G., Choi, J. M., 2003, Chemical equilibrium and synergism for solvent extraction of trace lithium with thenoyltrifluoroacetone in the presence of trioctylphosphine oxide, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24(10), 1495-1500.
- Kitajou, A., Suzuki, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., 2003, Selective recovery of lithium from seawater using a novel MnO₂ type adsorbent II-enhancement of lithium ion selectivity of the adsorbent, *Ars Sep. Acta*, 2(2), 97-106.
- Lee, S. W., Lee, M. G., Park, S. B., 2008, Comparison of surface characteristics and adsorption characteristics of activated carbons changed by acid and base modification (in Korean), *J. Environ. Sci.*, 17(5), 565-571.
- Navarrete-Guijosa, A., Navarrete-Casas, R., Valenzuela-Calahorro, C., López-González, J. D., García-Rodríguez, A., 2003, Lithium adsorption by acid and sodium amberlite, *J. Colloid Interface Sci.*, 264(1), 60 - 66.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott, P. 2005, Unit operations of chemical engineering, 7th ed., McGraw-Hill, New York.
- Seron, A., Benaddi, H., Beguin, F., Frackowiak, E., Bretelle, J. L., Thiry, M. C., Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., 1996, Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons, *Carbon*, 34(4), 481-487.
- Shim, J. W., Park, S. J., Ryu, S. K., 2001, Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, *Carbon*, 39(11), 1635-1642.
- Tian, L., Li, C., Li, Q., Zeng, G., Gao, Z., Li, S., Fan, X., 2009, Removal of elemental mercury by activated carbon impregnated with CeO₂, *Fuel*, 88(9), 1687 - 1691.
- Tsuyoshi, H., Takayuki, T., 2011, High-efficiency technology for lithium isotope separation using an ionic-liquid impregnated organic membrane, *Fusion Eng. Des.*, 86(9), 2168-2171.
- Yin, C. Y., Aroua, M. K., Daud, W. M. A. W., 2007, Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 52(3), 403 - 415.
- You, H. N., Lee, D. H., Lee, M. G., 2013a, Synthesis of lithium manganese oxide by wet mixing and removal characteristic of lithium ion (in Korean), *Clean Technol.*, 19(4), 446-452.
- You, H. N., Kam, S. K., Lee, M. G., 2013b, Surface characteristics of activated carbons by modified with acetic acid, sulfuric acid and nitric acid and adsorption characteristics of lithium ions, *Proceed. Korean Environ. Sci. Soc. Conf.*, 22(6), 242-246.