

Zeolite 에 의한 염색폐수의 흡착에 관한 연구

도 갑 수·박 영 태*

송전대학교 화학공학과

*경북공전대 공업화학과

(접수 1980. 3. 21)

The Study on Adsorption of Dyeing Waste Water by Zeolite

Kap-Soo Doh

*Department of Chemical Engineering College,
Soong Jun University, Sang Do Dong, Seoul, 151, Korea*

Yong-Tae Park

*Department of Industrial Chemistry,
Kyung pook Technical Junior College, Taegu 632, Korea*

(Received March 21, 1980)

요 약

국산 Zeolite 계열에서 흡착능력이 우수한 영일군 동해 산의 Zeolite 를 이용하여 처리가 가장 복잡한 염색 폐수의 C.O.D. 흡착실험을 통하여 입상 활성탄과 비교하여 염색폐수 처리에 이용 가능성을 조사하였다.

Zeolite 의 입도, 폐수의 초기농도에 따른 Zeolite 에 의한 C.O.D. 흡착량을 시간별로 측정하여 흡착 특성을 고찰하였고, 평형에서의 Langmuir 식 및 Ferundlich 식의 상수를 구하여 그 흡착능력이 입상 활성탄과 유사함을 확인 하였다.

또 온도 변화에 따른 흡착량 변화를 조사하여 흡착 활성화 에너지도 측정하였다.

그 결과 염색폐수의 C.O.D. 제거를 위한 2차 혹은 3차 흡착처리제로 안가의 국산 Zeolite 를 이용 할 수 있었다.

Abstract

The Zeolite mined out of Yeoungill, Korea, was used to study the adsorption of C.O.D. in the waste water from the dyeing mill. The experiment was performed batchwise in a 500ml beaker with 10gr of adsorbents and 200ml of waste water.

The waste water was agitated with the stirring speed of 100rpm at a constant temperature. The amount of C.O.D. disappeared by adsorbent was measured at constant time intervals.

The effect of Zeolite particle size, initial concentration of C. O. D. in water on adsorption were investigated.

The kinetic study showed that the adsorption by Zeolite is known to be controlled by intra-particle diffusion and film diffusion.

Freundlich and Langmuir adsorption isotherms are found to be plotted on the straight line.

The adsorption quantity of C.O.D. on Zeolite at equilibrium is nearly equal to that of granular active carbon in about 10mg of. C.O.D./gr of adsorbent.

Therefore, the Yeungill Zeolite could be used as an economic adsorbent in treating the waste water of the dyeing industries.

I. 서 론

염색 폐수의 3차 처리를 흡착법^{1~4)}으로 처리할 때 활성탄이 가장 좋은 흡착제로 알려져 있으나 값이 고가 이므로 값이 저렴한 국산 Zeolite를 사용하여 염색 폐수에서 가장 문제가 되는 C.O.D.의 흡착 실험을 하여 국산 Zeolite의 이용 가능성을 조사 하였다.

활성탄 흡착에 관한 많은 연구^{5~9)}가 있으나 거의 대부분이 염료나 합성세제등의 단일성분으로 조제한 시료를 흡착질로 사용하고 있다. 본 연구에서는 여러가지 성분이 복합적으로 들어있는 염색 폐수를 직접 사용하여 그 성분에 구애받지 않고 폐수의 C.O.D.가 흡착에 의해서 얼마나 줄어드는가를 실험적 대상으로 삼아서 그 C.O.D. 흡착 실험을 하였다.

국산 Zeolite의 입도와 폐수의 초기 농도에 따른 Zeolite에 의한 흡착량을 시간별로 측정하여 흡착 Kinetics를 고찰 하였고, Langmuir 식과 Freundlich 식을 이용하여 흡착평형 특성을 조사하여 국산 Zeolite와 활성탄의 흡착능을 비교 고찰하였다.

또한 온도 변화에 따른 흡착량 변화를 조사하여 Arrhenius 식을 plot하여 흡착 활성화 에너지를 계산 하였다.

II. 실험방법

1. 시 약

사용한 국산 Zeolite는 경북 영일산의 천연 Zeolite로 그 성질은 Table 1과 같으며 수분을 건조시켜 일정한 습도를 유지 시킨 다음 표준체로 -40/+50, -50/+100, -100/+140, -140/+170 mesh로 분류하여 사용 하였다.

활성탄을 입상 활성탄($\phi 2 \sim 4\text{mm}$)을 사용하였고 그 폐수는 염색 공장에서 직접 채취하여 사용하였다.

그 염색 폐수의 수질은 Table 2와 같다.

Table 1. The properties of Zeolite (%)

Sample	Ignition loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO MgO	Si/Al	X-ray dif.
Zeolite	18.7	57.1	17.0	2.7	2.9	C

C=Clinoptilolite.

Table 2 The composition of dyeing waste water.

Item	PH	S.S. •	C.O.D.	B.O.D.	Oil	Cr
Composition	9.5	150 (ppm)	820 (ppm)	400 (ppm)	10 (ppm)	neg.

2. 실험

폐수 200ml에 입도가 다른 Zeolite 10g과 활성탄 10g을 각각 넣고 약 100 rpm으로 교반하면서 정온항온조 상에서 흡착시켰다. 일정한 시간 간격으로 시료를 10 ml씩 채취하여 C.O.D.를 측정하였다.

C.O.D.의 측정은 공해 공정시험법¹⁴⁾에 규정된 과망간산칼리 법으로 하였다.

같은 방법으로 폐수의 초기 농도를 320ppm, 480ppm, 650ppm, 820ppm으로 변화시켜서 C.O.D.를 시간별로 측정하였다.

이때 Zeolite나 활성탄 처리에 의한 C.O.D.의 감소는 화학 약품에 의한 화학적 처리가 아니므로 모두 물리적 혹은 화학적 흡착에 의한 흡착량으로 간주할 수 있었다.

C.O.D.의 측정치를 이용하여 흡착제의 C.O.D.의 흡착율은 식 (1)로서 구하고 흡착제 단위질량당의 흡착량은 식 (2)로 구하였다.

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100(\%) \quad (1)$$

$$\frac{X}{M} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot C_0 \cdot \frac{1}{50} \quad (2)$$

III. 실험결과 및 고찰

1. 접촉시간의 영향

실험의 결과를 접촉시간과 흡착율을 입도에 따라 plot하면 초기농도가 480 ppm, 820 ppm일 때 Fig. 1, 2와 같다.

그림에서 보는 바와 같이 흡착율은 입도가 작을수록 커짐을 알 수 있고 모든 입자에 대하여 접촉시간이 200분 정도에서 평형농도의 약 90% 이상에 도달함을 알 수 있다. 초기농도가 320ppm, 650ppm 경우는 Fig. 1, 2와 비슷한 결과를 주므로 그림 표시를 생략하였다.

폐수의 초기 농도에 따른 접촉시간에 대한 흡착율의 영향을 조사하기 위하여 입도 -50/+100 mesh, -140/+170 mesh에 대한 실험결과를 plot한 것이 Fig. 3, 4와 같다.

이 그림에 의하면 초기 농도가 적을수록 흡착율은 커짐을 알 수 있다.

2. 흡착속도

접촉시간과 흡착량(흡착율) 사이의 관계는 흡착속도와 밀접한 관계가 있다.

Weber과 Morris^{9~10)} 등^{11~13)}은 활성탄 흡착 실험을 통하여 흡착속도 관계는 접촉시간 t 보다 $t^{0.5}$ 을 사용하는 것이 편리하다고 보고한바 있으므로 본 실험에서도 이를 이용하여 Fig. 5, 6, 7, 8,에 $t^{0.5}$ 과 흡착율 관계를 plot하였다. 압도별 초기농도별 차이는 있으나 대개 200분 부근까지 직선이 되고 그 이상에서는 기울기가 다른 곡선으로 변하였다.

Weber과 Morris는 위의 plot에서 직선으로 되는 영역을 유효단계가 intraparticle diffusion인 경우라고 보고 하였다.

rate parameter (k)를 이 직선 영역에서 흡착제 단위질량당 흡착한 흡착질의량과 $t^{0.5}$ 사이의 기울기로 정의 한다면 식 (3)으로 계산할 수 있다.

$$k = \frac{1}{t^{0.5}} \cdot \frac{X}{M} \text{ (mg/g min}^{0.5}\text{)} \quad (3)$$

Zeolite의 흡착속도 기구를 고찰하기 위하여 rate parameter (k)의 대수치와 Zeolite의 평균 입경 (d)의 대수치를 Fig. 9에 초기 농도별로 plot하였다. 그림에서와 같이 모든 초기 농도에서 직선이 잘 성립하고 초기 농도가 클수록 k 가 큼을 알 수 있고, 그 기울기가 모두 0.2임을 알았다.

이 값이 1이면 ρ_{cre} 가 없는 흡착제의 표면흡착만 일어나는 경우이고 이 값이 1보다 작으면 흡착제에 ρ_{cre} 가 있어 ρ_{cre} 내에서의 흡착도 일어나는 경우이다.

따라서 이 Zeolite에서의 흡착은 ρ_{cre} 가 있어 그 ρ_{cre} 내의 흡착이 주된 흡착임을 알 수 있다.

또 초기농도(C_0)의 대수치에 대한 rate parameter (k)의 대수치를 Zeolite의 입도별로 plot하면 Fig. 10과 같다. 모든 입도에서 직선이 잘 성립하였으며 입도가 적을수록 rate parameter

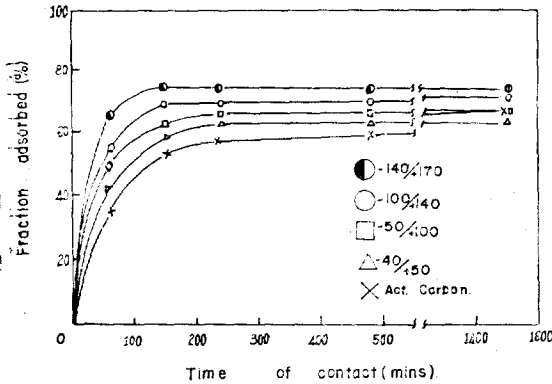


Fig. 1. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time for various particle size of Zeolite (initial C.O.D. 480ppm)

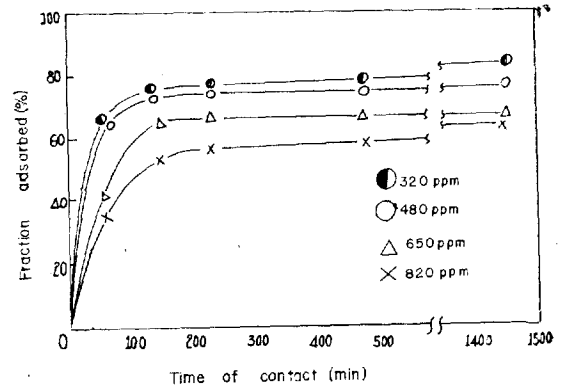


Fig. 4. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time for various initial concentration (particle size -140/+170)

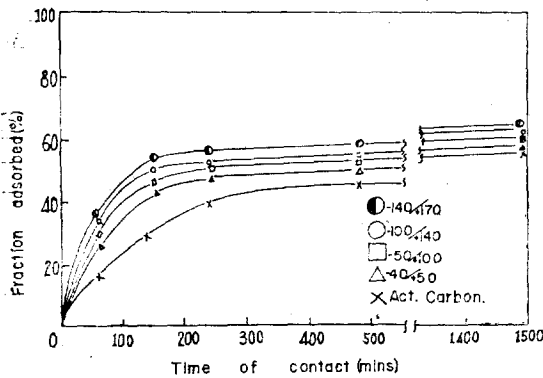


Fig. 2. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time for various particle size of Zeolite (initial C.O.D. 820ppm)

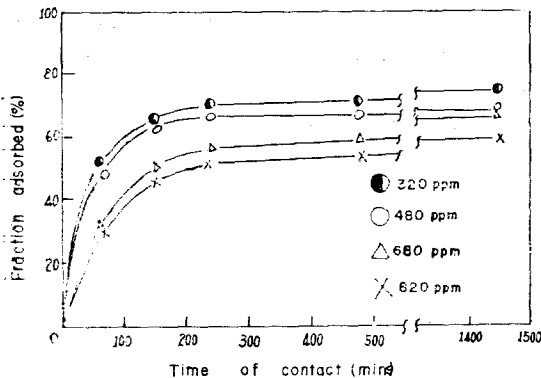


Fig. 3. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time for various initial concentration (particle size -50/+100)

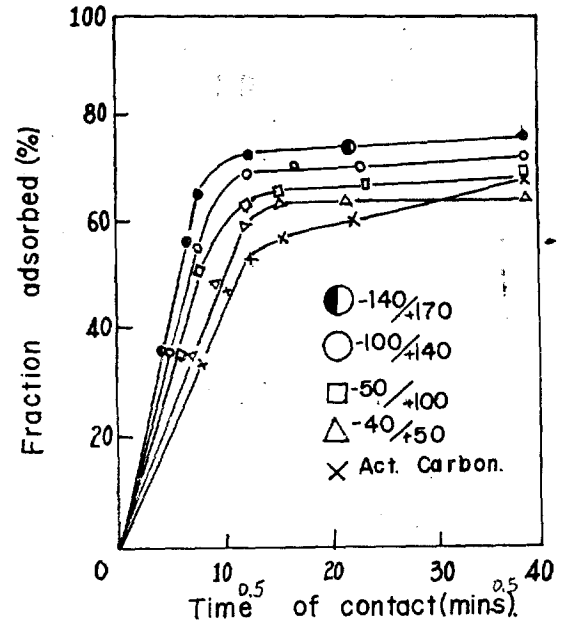


Fig. 5. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time^{0.5} for various particle size of Zeolite (initial C.O.D. 480ppm)

(k)의 값이 커짐을 알 수 있고 그 직선의 기울기는 모두 0.3이었다.

보통 흡착 단계는 3가지 단계로 분리해서 생각할 수가 있다. 첫째 용액중에서 흡착질이 흡착제 표면으로의 물질전달 단계, 둘째 흡착제 표면 경락을 통한 확산 즉 film diffusion, 셋째

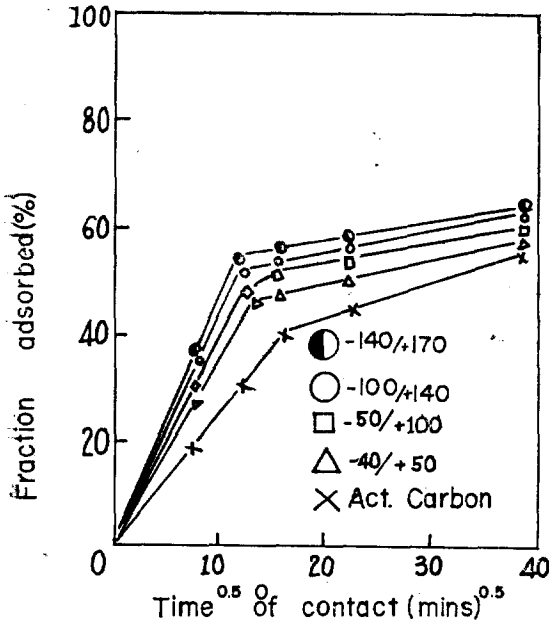


Fig. 6. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time^{0.5} for various particle size of Zeolite (initial C.O.D. 820ppm)

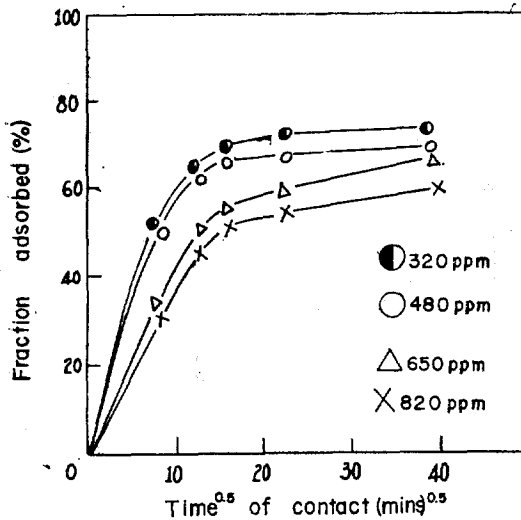


Fig. 7. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time^{0.5} for various initial concentration (particle size -50/+100)

흡착제 pore 속으로의 확산 즉 intraparticle diffusion이다.

그러나 첫째 단계는 교반에 의해서 그 시간을

단축 할 수 있기 때문에 들쪼개와 세척 단계가 흡착의 속도를 지배하는 단계로 생각할 수가 있다. 보고된바로는 Fig. 10에서 얻은 직선의 기울기가 0.5 이면 흡착단계에서 intraparticle diffusion 만이 유효 단계이므로 본 연구에서 사용한 국산 Zeolite 와 입상 활성탄의 흡착에서 유효단계는 intraparticle diffusion 과 film diffusion 임을 알 수 있다.

3. 흡착 평형

흡착이 충분히 평형에 도달 하였을 때의 평형 농도(C)와 평형에서 흡착된 C. O. D.의 량 ($\frac{X}{M}$)

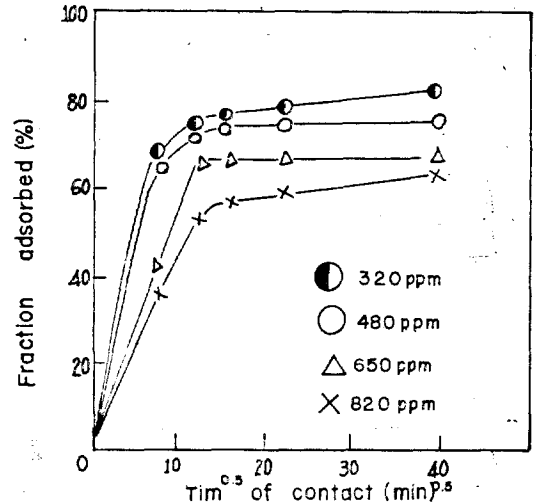


Fig. 8. Fraction C.O.D. adsorbed vs. contact time^{0.5} for various initial concentration (particle size -140/+170)

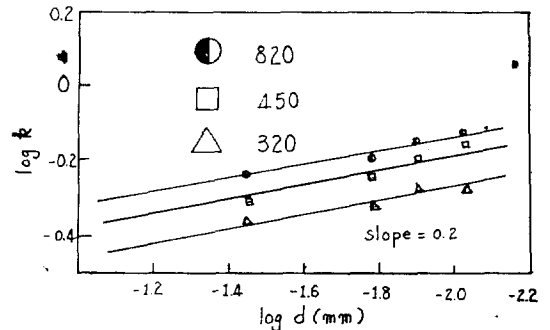


Fig. 9. The plot of log k vs. log reciprocal particle diameter (d)

의 관계를 Langmuir 식 (4)과 Freundlich 식 (5)로 고찰 할 수 있다.

$$\frac{X}{M} = \frac{X_m \cdot bC}{1 + bC} \quad (4)$$

$$\frac{X}{M} = k' C^{1/n} \quad (5)$$

Fig. 11에는 Langmuir plot, Fig. 12에는 Freundlich plot를 하였다. 각 plot는 모든 입도에서 직선이 잘 성립했으며, 활성탄을 제외한 선들은 거의 평행하게 되었다. 따라서 이들 흡착은 대부분 단분자층 흡착임을 알 수 있었다. 이들 graph에서 Langmuir 식의 상수 X_m 과 b Freundlich 식의 상수 k' 와 n 을 구하였다. 이들

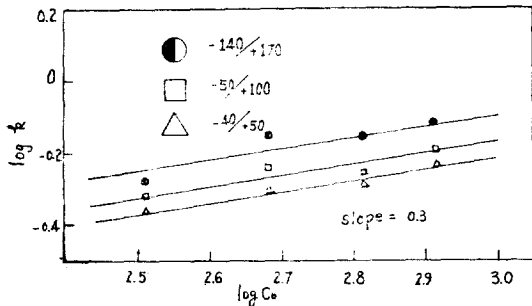


Fig. 10. The plot of $\log k$ vs. \log initial concentration (C_0)

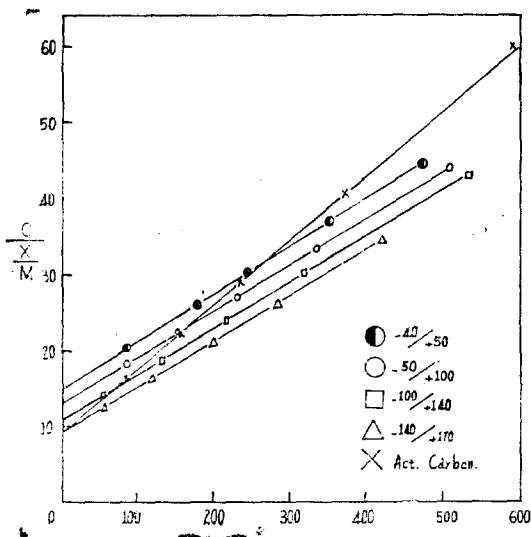


Fig. 11. The plot of Langmuir relation for various particle size of Zeolite and active carbon

값은 Table. 3에 나타 내었으며, Langmuir 식에서 단분자 층을 형성 하는데 흡착된 흡착질의 양 X_m 은 입도가 적을 수록 큰 값을 나타내었고, 활성탄은 입상이므로 보다 적은 값을 얻었다. 흡착평형에서의 흡착제 단위질량당 흡착질의 양은 초기 농도나 흡착질의 입도에 따라 다소 차이가 있었으나, 초기 농도 820ppm 일 때 Zeolite +140/+170mesh 나 입상활성탄이 동히 약 10mg C.O.D/gr adsorbent이었다.

Table.3 Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of C.O.D. on Zeolite

const. particle size	Freundlich equation		Langmuir equation	
	n	k'	X_m	b
-40/+50	2.185	0.812	15.63	0.00432
-50/+100	2.210	0.750	16.13	0.00483
-100/+140	2.133	0.692	16.39	0.00560
-140/+170	2.040	0.513	35.81	0.00560
Act. carbon	2.162	0.624	1.321	0.00880

4. 온도의 영향

온도변화(15°C, 35°C, 55°C)에 대한 흡착량의 변화를 측정하여 Arrhenius 식에 의한 온도 변화에 따른 rate parameter (k)를 입도별로 plot

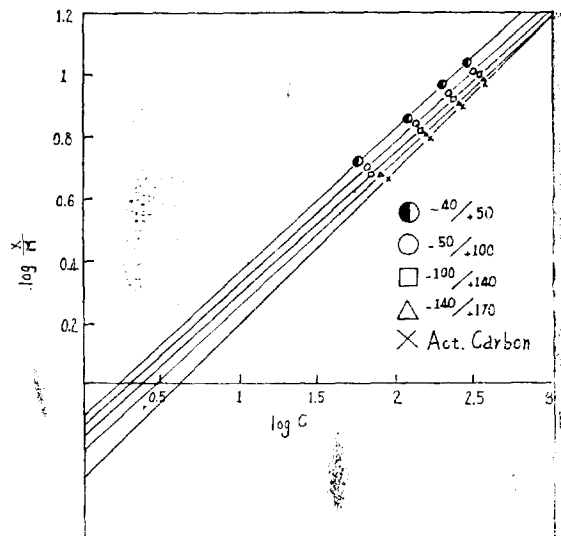


Fig. 12. The plot of Freundlich relation for various particle size of Zeolite and active carbon

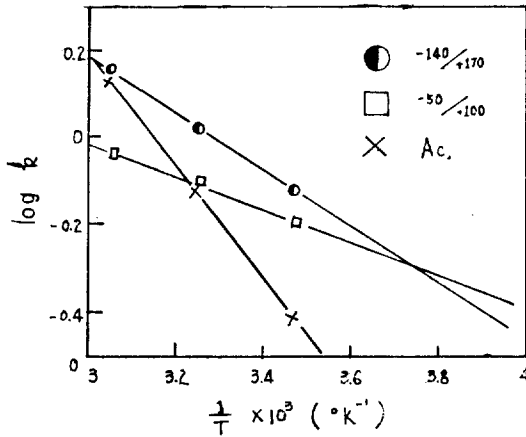


Fig. 13. The plot of $\log k$ vs. $\frac{1}{T}$

하면 Fig. 13과 같다. graph에서 보여주는 바와 같이 온도가 높을 수록 rate parameter (k)가 커지며, graph 상의 slope로서 activation energy를 구하면 $-140/+170$ mesh가 29.3kcal/g-mole , $-50/+100$ mesh가 1.75kcal/g-mol , Active carbon이 5.76kcal/g-mol 이 된다.

IV. 결 론

본 연구를 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다

1. 단일성분이 아닌 복합성분의 C.O.D.로서 흡착 실험을 해서도 단일성분 실험과 같이 흡착 특성을 고찰할 수 있었고,
2. granular active carbon과 국산 Zeolite의 흡착에서 율속 단계가 되는 것은 intraparticle diffusion과 film diffusion임을 알았고,
3. 염색 폐수의 C.O.D. 제거에서 흡착속도와 평형특성 및 활성화 에너지 등의 값이 Active carbon과 국산 Zeolite가 별 차이가 없으므로 국산 Zeolite의 이용가치가 있음을 밝혔다.

Nomenclature

- b ; Constant in the Langmuir equation.
 C ; Concentration of an adsorbate in a solution at equilibrium.
 C_0 ; Initial concentration of C.O.D. (ppm)

C_t ; Concentration of C.O.D. at contact time t (ppm).

k ; Rate parameter ($\text{mg/gr min}^{0.5}$)

k' ; Constant of Freundlich equation.

t ; Contact time (min.)

$\frac{X}{M}$; Amount of C. O. D. adsorbed per gram adsorbent at equilibrium (mg/gr)

n ; Constant of Freundlich equation.

X_m ; Monomolecular coverage of surface available for adsorption.

Reference

- (1) H.A. Thornton, J.A. Morris, Sewage and Ind., Wastes, **23**, 4, (1951).
- (2) C.E. Renn, M.F. Barada, Sewage and Ind., **31**, (1959).
- (3) V. J. P. Poot, G. McKay, J. J. Healy, Water Res., **10**, 1061, (1976)
- (4) A.B. Middleton, Am. Dyest Rep., **25**, 31, (Aug. 1971).
- (5) 姜錫浩, 白性基, 화학공학, **10**, 51, (1972)
- (6) 姜錫浩, Ph.D. Thesis, Yeungnam Univ., (1976).
- (7) F.M. Middleton, H. Braus, C.C. Ruchhoft, Proceeding, 7th Purdue Ind. Wastes Conf., Purdue Univ., Lafayette, Ind., Series No 79, (1952).
- (8) D.H. Sharp, A.E. Lambden, Chem. and Ind., London, England, **39**, (1955).
- (9) W.J. Weber, J.C. Morris, J. Saint. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., **89**, (1963).
- (10) W.J. Weber, J.C. Morris, J. Saint. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. **90**, (1964).
- (11) F. Alexander, V.J. P. Poot, G. McKay, Ind. Eng. Chem. Process Des., Vol. 17, No. 4, (1978).
- (12) J.Crank, "The Mathematics of Diffusion" Clarendon Press London (1965).
- (13) F.F. Edeskuty, N. R. Amundsen, Ind. Eng. Chem. **44**, (1952).
- (14) 공해공정 시험법, 보건사회부 고시 제33호 (1978. 8. 24 일)

