

水溶液에서 活性炭에 의한 올소麟酸의 除去

高慶進 · 鄭在灌

成均館大學校 工科大學 化學工學科
(1985년 3월 5일 접수, 1985년 5월 16일 채택)

Removal of Orthophosphates from Aqueous Solutions by Activated Carbon

Kyung-Jin Koh and Jaygwan G. Chung

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Sung Kyun Kwan University

(Received 5 March 1985; accepted 16 May 1985)

요 약

고-액계형의 반응은 고체입자의 세공을 통한 입자화산과 외부고체 입자의 표면에 대한 경막화산의 저항이 존재하여 복잡하다. 그러므로 경막 및 입자화산의 저항을 최소화하기 위한 조작상태를 정립할 필요가 있다. 화산으로 인한 저항을 제거함으로써 반응속도를 분석할 수 있다. 미분층 반응기를 사용하여 활성탄에 의한 올소인산 제거의 반응기구를 구명하는 반응속도식의 결과는 다음과 같다.

$$\text{pH } 4.0 : r = 0.0240 C_e - 0.0379 C_i^{0.28} q_e^{0.80}$$

$$\text{pH } 8.0 : r = 0.0179 C_e - 0.0361 C_i^{0.28} q_e^{0.80}$$

$$\text{pH } 12.0 : r = 0.00619 C_e - 0.0136 C_i^{0.28} q_e^{0.80}$$

본 반응속도식에서 pH 4.0의 제거속도가 pH 8.0 및 12.0보다 빠름을 알 수 있다. 그리고 올소인산 제거의 반응속도식이 평형에 도달하면 Freundlich 흡착평형 등온선에 접근함을 알 수 있다. pH 변화에 따른 활성탄에 의한 올소인산의 최대흡착은 pH 4.5~7.0에서 일어난다.

Abstract - The liquid-solid type reaction encountered in this study is usually complicated by the presence of resistances as a result of film diffusion across the external solid surface and particle diffusion through the pores of solid. Therefore, it became necessary to establish the operating conditions that minimized the influence of film and particle diffusion. This investigation was an attempt to eliminate these diffusional effects and determine the kinetics of the removal of orthophosphates from the aqueous solutions by activated carbon using a differential bed reactor approach. The reaction kinetics studied in this experiment may be summarized as follows:

$$r = 0.0240 C_e - 0.0379 C_i^{0.28} q_e^{0.80} \quad \text{at pH } 4.0$$

$$r = 0.0179 C_e - 0.0361 C_i^{0.28} q_e^{0.80} \quad \text{at pH } 8.0$$

$$r = 0.00619 C_e - 0.0136 C_i^{0.28} q_e^{0.80} \quad \text{at pH } 12.0$$

A comparison of these equations indicates that the reaction kinetics at pH 4.0 is much faster as compared

to those at pH 8.0 and 12.0. The equilibrium adsorption studies support the existence of this adsorption isotherm which fits the empirical Freundlich isotherm, comparatively. For activated carbon, maximum orthophosphates adsorption occurred at pH 4.5 - 7.0 with decreasing amounts of adsorption at lower and higher pH.

1. 서 론

강이나 호수등 모든 수로는 시간이 지남에 따라 나이를 먹게 되는데 인과 다른 영양물이 수로에 축적되면 그 물은 영양이 많아지는 eutrophication(산소결핍부영양화) 현상을 일으킨다[23]. algae(수초의 일종)는 햇빛에 노출되는 지표수에 흔히 서식하며, 냄새와 맛, 각종 상수도 처리시설의 모래여과기를 막는 원인이 된다. eutrophication은 algae의 발달과 뚜렷한 상관관계가 있으며[11, 13, 24], 호수나 저수지등이 eutrophication 현상을 나타내면 algae가 대량으로 증식한다[24]. 생태계는 Liebig의 최소법칙(Liebig's law of minimum)[6, 15]에 따라 변화하며, Liebig의 최소법칙은 다음과 같다.

“주어진 상태에서 유기체가 발생하여 번성하기 위해서는 성장과 번식에 필요한 필수물질이 있어야 하고, 이러한 기본 요구조건은 유기체의 종류와 상태에 따라 다르며, 필요한 임계 최소량에 가장 접근하는 필수 물질이 한계물질이 된다는 것이다.”

따라서 Liebig의 최소법칙에 따르면 수체에 공급되는 질소나 인을 모두 제한할 필요는 없고 인이나 질소 중 한 성분만 조절하면 된다. 그러나 질소가 자연에서 수체에 공급되는 경로를 쉽게 발견할 수 없으므로 algae의 영양분 공급을 조절하는 실질적인 요소로서 인을 선택하는 경우[18, 19]가 많다.

폐수로부터 인을 제거하는 문제를 해결하기 위해 지난 40~50년간 생물학적, 물리적, 화학적 처리공정을 사용하거나 이 세 가지 공정을 병용하는 방법 등에 관한 연구가 많이 진행되었지만[5, 11] 경제적인 면이나 성능 등을 고려할 때 인을 제거하는 보다 진보적이고 효과적인 폐수처리 방법 중의 하나는 어떤 방법이든 화학적 처리공정을 응용하는 것[4]이다. 따라서 본 실험은 화학적 처리공정의 하나인 흡착을 이용하여 인을 제거하였다. 또한 흡착제인 활성탄(일본 Wako Pure Chemical사 제품, granular type)을 이용하여 수용액 중의 올소인산을 제거하는 반응기구를 구명하기 위한 수단으로 미분

층 반응기를 사용하였다. 비정상 상태에서의 미분층을 통한 수용액의 상향흐름을 수반하는 실험기술은 Hobson과 Thodos[9]에 의해 보고되었다. 이러한 방법을 이용하여 반응기구를 분석함으로써 올소인산 제거의 흡착속도식을 확립하였고 pH에 따른 반응기구를 구명하였다.

2. 실험

미분층 반응기(Fig. 2)는 pyrex유리관 [내부직경(ID)=45mm]으로 높이를 변화시키는 teflon링(ID=39mm), 활성탄과 유리구슬로 충전된 층을 지탱하는 스테인리스강 체(screen)로 구성되었다. 미분층은 활성탄과 유리구슬로 구성되며, 미분층의 위, 아래에 각각 스테인리스강 체가 놓여지고 teflon 링으로 고정시킨다. 그래서 상향흐름으로 인한 미분층내의 충전물 손실을 없도록 해야 한다. teflon 링이 사용된 이유는 고무링에 올소인산이 흡수되는 경향이 있기 때문이다[3, 11]. 미분층의 편류를 최소화하고 충전층 조건에 접근시키기 위해 활성탄의 입자와 비슷한 크기의 유리구슬을 1 : 1의 용적으

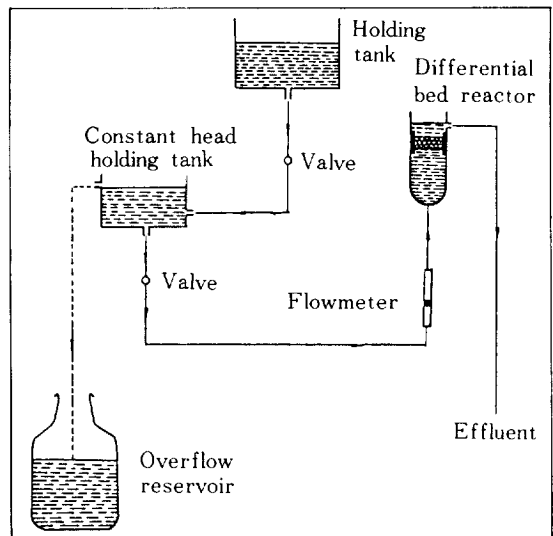


Fig. 1. Schematic diagram of experimental unit.

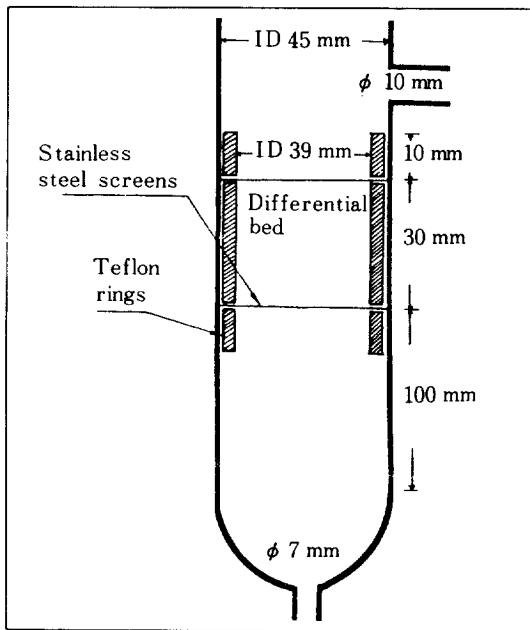


Fig. 2. Schematic diagram of differential bed reactor with dimensions.

로 분산시킨다[17, 22].

미분층을 통한 실험장치와 미분층 반응기의 설계 요소는 Fig. 1, 2에 나타냈다. 미분층 반응기의 아래쪽 구를 통하여 공급액이 흘러 들어와 층으로 상향흐름하게 되며, 반응기의 층 윗쪽에 위치한 sampling port를 통하여 유출농도를 알기 위한 시료를 채취(collect)한다. 한편 본 실험을 여러 형태의 인 중에서 올소린산에 관하여 수행한 이유는 인산은 대부분 생체 영양소로 사용되며, 대부분의 가정폐수 및 인의 순환의 최종 분해물에서 올소형태의 인이 지배적이기 때문이다[10, 14]. 이러한 올소 인산의 종류는 pH에 의존하는데 Valentine[21]에 따

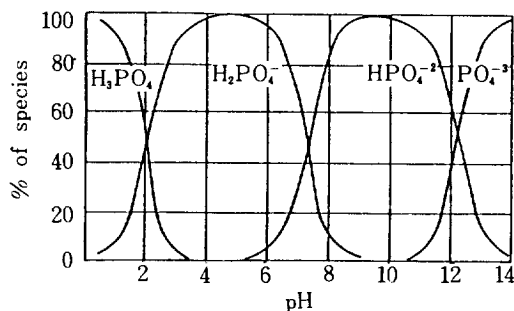


Fig. 3. Ionization of phosphoric acid.

르면 pH에 대한 관계는 Fig. 3과 같다.

시료의 올소린산농도를 측정하는데 비색분석법으로 standard method[1]을 사용한다. 이 원리는 ammonium molybdate[(NH₄)₆MoO₃]와 potassium antimonyl tartrate[K(SbO)C₄H₄O₆]가 phosphomolybdate이온[PO₄·12MoO₃·3]이 생기도록 황산 존재하에 올소린산 희석용액과 반응한다. 이 착이온은 ascorbic 산을 첨가함으로써 강하게 'molybdenum blue'로 발색된다. 시료에 대해서 spectronic 20 spectrophotometer를 사용하여 파장 880 nm에서 투과도를 측정한다.

올소린산 이온은 유기용기의 실리카 구조에 흡수되는 경향이 있기 때문에 [3, 11] 황산(95% 함량)에 하루 이상 방치하고 증류수로 완전히 세척하여 사용한다.

3. 결과 및 고찰

본 실험과 같은 고-액체형의 반응은 고체입자의 세공을 통한 입자확산과 외부 고체입자의 표면에 대한 경막확산의 저항이 존재하여 복잡하다. 따라서 경막 및 입자확산의 저항을 최소화하기 위한 조작성상태를 정립할 필요가 있다. 정반응 및 역반응 속도식을 고체상 및 용액의 올소린산 농도에 대한 종속상태를 정립하기 위해 개별적으로 조사해야 한다. 정반응 속도는 역반응이 존재하지 않는 초기제거 속도식을 사용함으로써 설명된다. 정반응 속도식이 성립되면 역반응 속도식은 반응속도식의 자료로부터 얻어진다. 확산으로 인한 저항을 제거함으로써 반응속도를 분석할 수 있다. 본 반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$r = (\text{forward reaction rate}) - (\text{reverse reaction rate}) = k_1 C_e^{a_1} - k_2 q_e^{a_2} \quad (1)$$

미분층을 통한 올소린산 수용액의 상향흐름을 수반한 정량적인 측정을 정립하기 위한 기본적 접근을 시도하였다. 시간에 대한 올소린산 농도의 관계는 층을 떠나는 유출농도가 시간이 지남에 따라 계속 증가하게 되며 유입농도와 점근적으로 가까워짐을 나타낸다. $t=0$ (공급액이 층을 통과하여 바로 층을 떠나는 시간)에서 외삽법에 의한 추정으로 올소린산 제거에 대한 초기속도를 결정할 수 있다. 따라서 올소린산 제거에 대한 초기반응 속도식은 다

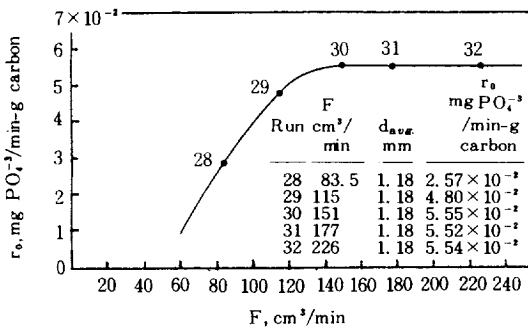


Fig. 4. Initial rate of orthophosphate removal -flow rate relationship for film diffusion.

음과 같이 표현된다.

$$r = \frac{F}{W} (C_i - C_f)_{t=0} \quad (2)$$

유출농도 C_f 는 시간 t 와 층높이의 함수로 역반응이 존재하지 않는 $t=0$ 에서 최소가 된다. 이러한 초기조건하에서 화학반응의 속도식은

$$r_o = k_1 C_i^{a^1} \quad (3)$$

이 되는데 확산영향이 존재하지 않는 것을 조건으로 한다.

3 - 1. Film diffusion resistance

올소인산의 초기제거속도에 대한 경막확산의 영향을 조사하기 위해서는 층의 접촉시간을 변화시키는 유속 F 만이 변수이며 다른 설계인자는 불변이다. W/F 의 비는 제거속도가 올소인산 농도구배에 비례하도록 일정하게 한다. 경막확산의 영향이 최소화되면 r 은 F 의 어떠한 증가에도 독립적이다. 이러한 실험 (Run 28~32) 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. 여기서 $F > 151 \text{ cm}^3/\text{min}$ 일때 경막확산저항이 최소화됨을 알 수 있다.

3 - 2. Particle diffusion resistance

입자확산저항을 조사하기 위해 경막확산 저항이 최소화되는 영역인 $F = 177 \text{ cm}^3/\text{min}$ 에서 조작하였다. 입자확산은 활성탄의 입자크기가 미세할수록 최소화될 수 있다. 따라서 입자확산은 입자크기만이 변수가 되며 다른 설계인자는 불변이다. 앞에서와 동일하게 실시한 실험 (Run 33~38) 결과는 Fig. 5와 같다. 여기서 $d_{avg} < 0.460 \text{ mm}$ 에서 입자확산저항은 의미가 없어진다.

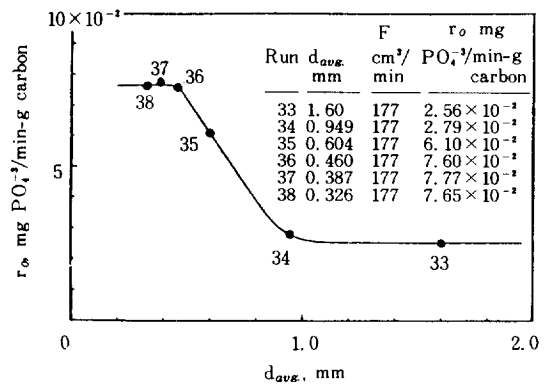


Fig. 5. Initial rate of orthophosphate removal -flow rate relationship for particle diffusion.

3 - 3. Reaction kinetics analysis

반응속도의 분석을 위해 경막확산저항을 최소화하는 영역인 $F = 177 \text{ cm}^3/\text{min}$ 과 입자확산저항이 최소화되는 영역인 $d_{avg} = 0.427 \text{ mm}$ 에서 수행하였다. 올소인산 초기제거속도를 변화시키기 위해 각 run (Run 51~65)들의 공급액의 농도와 pH를 조정하였다. Run 54의 시간 t 에 대한 유출농도 C_f 의 대표적인 관계를 Fig. 6에 나타냈다. Run 54에서 공급

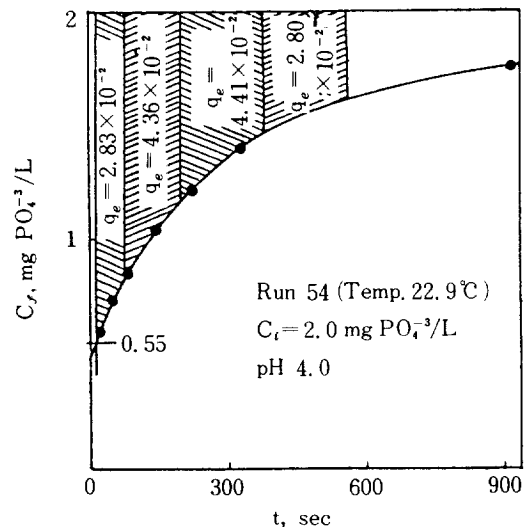


Fig. 6. Effluent orthophosphate concentration-time relationship of differential bed and graphical integration of breakthrough curve for Run 54 [12].

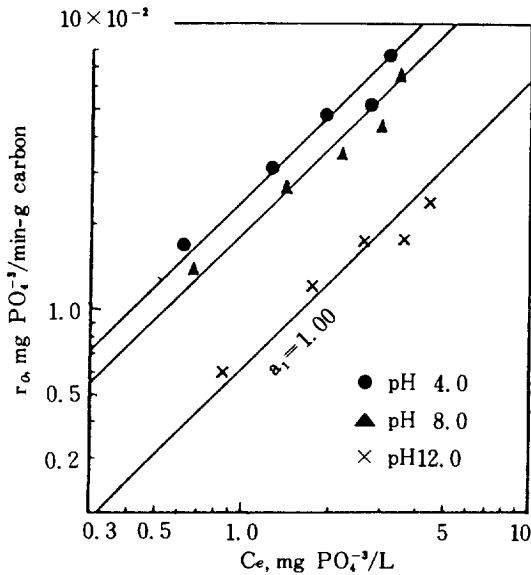


Fig. 7. Dependence of initial rates on equilibrium concentration of orthophosphate in solution on pH.

액이 미분층을 바로 떠난 후 sampling port 까지 올라오는데 소요되는 시간은 20초이며, 따라서 Run 54의 유출농도는 $C_r = 0.55 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$ 이다.

올소린산제거에 대한 정반응속도식을 구하기 위해 평형농도 C_e 에 대한 공급액이 층을 바로 떠나는 시간 $t = 0$ 에서 얻어지는 초기제거속도 r_0 의 관계를 log-log좌표에 나타내면 Fig. 7과 같다. 여기서 정반응속도식의 기울기 $a_1 = 1.00$ 이며 각 pH에 따라 속도상수 k_1 이 산출되었다.

따라서 정반응속도식은

$$\text{pH } 4.0 : r = 0.0240C_e \quad (4-1)$$

$$\text{pH } 8.0 : r = 0.0179C_e \quad (4-2)$$

$$\text{pH } 12.0 : r = 0.00619C_e \quad (4-3)$$

과 같이 표현된다. 여기서 pH 4.0일때 올소린산제거의 정반응속도가 다른 pH에서 측정한 속도식보다 빠르며, 따라서 pH 4.0일때 올소린산제거가 더 잘 일어남을 알 수 있다.

역반응 속도식의 변수를 결정하기 위해 각각의 다른 시간 t 에서 제거된 올소린산의 양 q_e 를 알아야 한다. 각 run들의 격변곡선(breakthrough curve)의 도식적분으로 q_e 를 계산한다(12). 즉,

$$q_e = \int_0^t r \, dt = \frac{F}{W} \int_0^t (C_i - C_r) \, dt \quad (5)$$

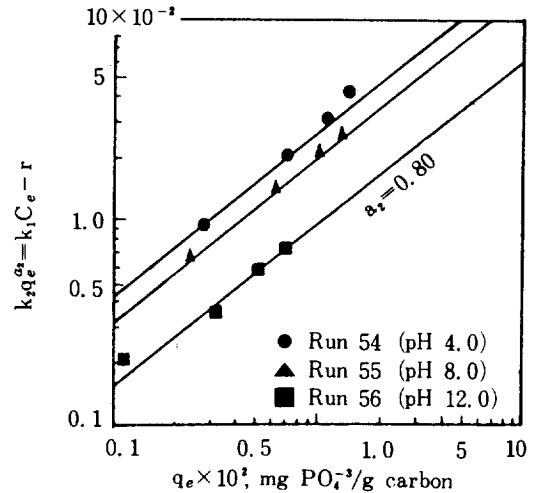


Fig. 8. Relationships between $(k_2 q_e^{a_2} = k_1 C_e - r)$ and q_e .

이 된다. Fig. 8은 q_e 에 대한 역반응속도식 $k_2 q_e^{a_2} = k_1 C_e - r$ 의 관계를 log-log좌표에 나타낸 것으로 여기서 기울기는 $a_2 = 0.80$, 절편 k_2 가 각 pH에 따라 산출되었다. $k_2 = (k_1 C_e - r) / q_e^{a_2}$ 을 각 pH에 따라서 일정한 형태로 표현하기 위해 유입농도 C_i 에 대한 k_2 의 관계를 log-log좌표에 도식(plot)하면 Fig. 9와 같다. 여기서 k_2 는 C_i 에 비례함을 알 수 있다. 즉,

$$k_2 = DC_i^{a_3} \quad (6)$$

이다. 여기서 기울기는 $a_3 = 0.28$ 이며, D 는 C_i 와 r 이 결정되었으므로 각각 C_i 에 대하여 k_2 의 평균값으로 계산하였다. 정반응 및 역반응속도식의 결정을 위한 자료는 Table 1과 같다. 따라서 각 pH에 따른 올소린산제거의 반응속도식은 다음과 같다.

$$\text{pH } 4.0 : r = 0.0240C_e - 0.0379C_i^{0.28} q_e^{0.80} \quad (7-1)$$

$$\text{pH } 8.0 : r = 0.0179C_e - 0.0361C_i^{0.28} q_e^{0.80} \quad (7-2)$$

$$\text{pH } 12.0 : r = 0.00619C_e - 0.0136C_i^{0.28} q_e^{0.80} \quad (7-3)$$

여기서 pH 4.0일때 올소린산제거속도가 pH 8.0 및 12.0과 비교하여 빠르며, 더 잘 제거됨을 알 수

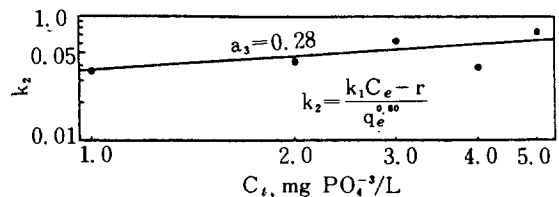


Fig. 9. Relationship between k_2 and C_i at pH 4.0.

Table 1. Reaction kinetics data.

Run no.	t, min	$C_t, \text{mg PO}_4^{3-}/\text{L}$	$C_e, \text{mg PO}_4^{3-}/\text{L}$	$r, \text{mg PO}_4^{3-}/\text{min-g}$	$k_1^{\#}$	$k_2 q_e^{*2} = k_1 C_e - r$	$q_e, \text{mg PO}_4^{3-}/\text{g}$	k_2^*
51	0	0.230	0.620	1.69×10^{-2}				
pH 4.0	1	0.353	0.677	1.42		0.428×10^{-2}	1.38×10^{-2}	
	3	0.531	0.766	1.03	0.0273	1.06	3.98	0.0353
	6	0.682	0.841	0.699		1.60	6.53	
	9	0.795	0.898	0.450		2.00	8.22	
52	0	0.360	0.680	1.40				
pH 8.0	1	0.490	0.745	1.12		0.415	1.26	
	3	0.662	0.831	0.741	0.0206	0.971	3.08	0.0369
	6	0.777	0.889	0.489		1.34	4.88	
	9	0.834	0.917	0.364		1.53	6.13	
53	0	0.726	0.863	0.600				
pH 12.0	1	0.758	0.879	0.530		0.0809	0.564	
	3	0.809	0.905	0.418	0.00695	0.211	1.50	0.0158
	6	0.865	0.933	0.296		0.352	2.56	
	9	0.915	0.958	0.186		0.480	3.31	
54	0	0.550	1.28	3.18				
pH 4.0	1	0.830	1.42	2.57		0.952	2.83	
	3	1.16	1.58	1.84	0.0248	2.08	7.19	0.0428
	6	1.46	1.73	1.18		3.11	11.6	
	9	1.61	1.81	0.856		3.63	14.4	
55	0	0.785	1.39	2.67				
pH 8.0	1	0.990	1.50	2.22		0.660	2.41	
	3	1.24	1.62	1.67	0.0192	1.44	6.24	0.0333
	6	1.47	1.74	1.16		2.18	10.4	
	9	1.62	1.81	0.834		2.64	13.2	
56	0	1.45	1.73	1.21				
pH 12.0	1	1.53	1.77	1.03		0.207	1.14	
	3	1.59	1.80	0.899	0.00699	0.359	3.11	0.0158
	6	1.67	1.84	0.724		0.562	5.25	
	9	1.74	1.87	0.570		0.737	7.18	
57	0	0.830	1.92	4.76				
pH 4.0	1	1.50	2.25	3.29		2.29	3.90	
	3	1.95	2.48	2.30	0.0248	3.85	9.78	0.0631
	6	2.31	2.66	1.51		5.09	15.1	
	9	2.51	2.76	1.07		5.77	18.8	
58	0	1.37	2.19	3.58				
pH 8.0	1	1.83	2.42	2.57		1.37	2.89	
	3	2.32	2.66	1.49	0.0163	3.33	7.04	0.0590
	6	2.57	2.79	0.944		3.60	10.6	
	9	2.71	2.86	0.637		4.02	12.6	
59	0	2.20	2.60	1.75				
pH 12.0	1	2.32	2.66	1.49		0.300	1.62	
	3	2.48	2.74	1.14	0.00673	0.704	4.19	0.0217
	6	2.63	2.82	0.811		1.09	7.00	
	9	2.68	2.84	0.702		1.21	9.06	
60	0	1.59	2.80	5.28				
pH 4.0	1	1.98	2.99	4.43		1.22	4.82	
	3	2.52	3.26	3.24	0.0189	2.92	12.3	0.0376
	6	2.97	3.49	2.26		4.34	20.4	
	9	3.22	3.61	1.71		5.11	26.3	
61	0	1.99	3.00	4.42				
pH 8.0	1	2.39	3.20	3.54		1.16	3.96	
	3	2.98	3.49	2.24	0.0147	2.89	9.60	0.0466
	6	3.44	3.72	1.23		4.24	14.4	
	9	3.65	3.83	0.769		4.86	17.0	
62	0	3.19	3.60	1.79				
pH 12.0	1	3.31	3.66	1.52		0.288	1.64	
	3	3.42	3.71	1.27	0.00494	0.563	4.31	0.0188
	6	3.60	3.80	0.879		0.998	7.34	
	9	3.65	3.83	0.769		1.12	9.82	
63	0	1.43	3.22	7.85				
pH 4.0	1	2.59	3.80	5.30		3.97	6.47	
	3	3.45	4.23	3.41	0.0244	6.91	15.6	0.0739
	6	3.95	4.48	2.31		8.62	24.0	
	9	4.21	4.61	1.74		9.51	30.3	
64	0	2.00	4.50	6.60				
pH 8.0	1	2.94	4.97	4.53		2.97	5.30	
	3	3.62	4.31	3.04	0.0189	5.11	12.6	0.0644
	6	4.05	4.53	2.09		6.47	19.9	
	9	4.25	4.63	1.65		7.10	25.7	
65	0	3.91	4.46	2.39				
pH 12.0	1	4.04	4.52	2.10		0.323	2.24	
	3	4.20	4.60	1.75	0.00536	0.716	6.51	0.0161
	6	4.35	4.68	1.42		1.09	11.2	
	9	4.45	4.73	1.21		1.33	13.7	

The value of k_1 is the mean for the k_1 values calculated at $t = 0, 1.0, 3.0, 6.0$, and 9.0 minutes.

* The value of k_2 is the mean for the k_2 values calculated at $t = 1.0, 3.0, 6.0$, and 9.0 minutes.

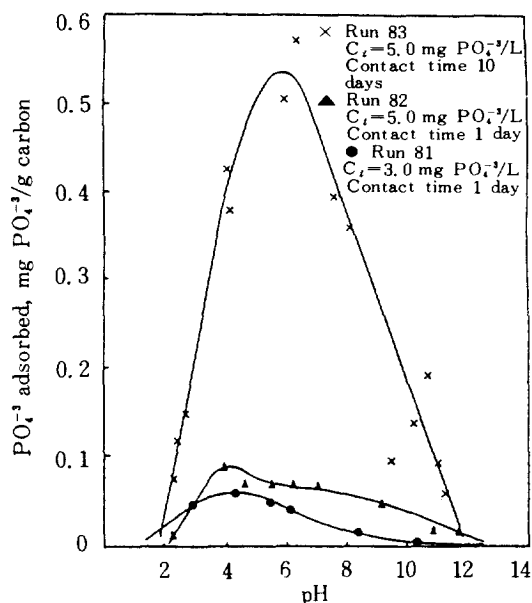


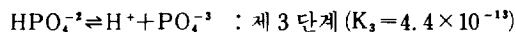
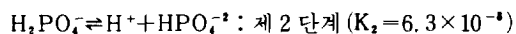
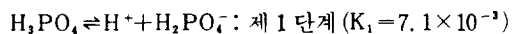
Fig. 10. Effect of pH on orthophosphate adsorption on activated carbon.

있다. 이에 대한 타당성을 조사하기 위하여 pH 변화에 따른 회분식 시료분석의 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 여기서 pH 4.5~7.0에서 흡착이 가장 잘 일어남을 보여 주며 pH 8.0과 12.0보다 4.0에서 흡착량이 많음을 알 수 있다.

이러한 pH의 영향은 다음과 같이 설명된다.

(1) 산화공정을 거쳐서 활성화된 탄소표면에서 표면산화물이 전자분배반응을 한다(8, 20).

(2) 인산은 수용액중에서 다음과 같이 3 단계를 거쳐 해리된다(10).



이와같이 인산은 수소이온(H^+) 전부가 각 단계를 거치면서 해리된다. 3 단계를 걸쳐 일어나는 이온화에서 제 1 단계의 수소이온 해리가 가장 강력하게 일어나며 이에 비하여 2, 3 단계의 해리는 매우 약하게 일어난다. 따라서 각 단계에서 해리되는 수소이온을 비교해 볼 때 제 1 단계에 해리되는 수소이온이 가장 많이 생기며, 2, 3 단계에 생기는 수소이온은 거의 무시할 만큼 적게 생긴다. Fig. 3에서 제 1 단계의 해리는 pH 4~6에서 일어난다. 따라서 산성영역을 지배하는 수소이온이 가장 많이 생기는

pH 4~6 부근에서 흡착이 잘 일어남을 알 수 있다. 본 실험에서는 pH 4.5~7.0에서 흡착이 잘 일어나는데 이것은 실험적 오차한도내에서 pH 4~6과의 거의 같은 범위에 속한다고 볼 수 있다.

(3) 정전력(16)에 의해 음전하를 가진 이온성의 올소린산종류가 활성탄에 흡착되어질때 표면산화물과 반응하게 되는데(21) pH 4~6 부근에서 가장 강력한 음전하를 가지게 되므로 이 부근에서 흡착이 잘 일어남을 알 수 있다.

3 - 4. Adsorption isotherm

활성탄은 산화단계를 통해서 제조되어 탄소표면에 전자분배반응으로 화학흡착을 일으킨다(8, 20). 따라서 활성탄에 의한 올소린산제거에 대한 반응은 화학흡착으로서 흡착되는 표면사이의 화학결합(보통 공유결합)으로 이루어진다. 화학흡착은 단분자층에서만 이루어 지며, 그 이상의 흡착은 결정입자의 표면에 덮혀질 때 중지된다. 그리고 흡착질의 단분자층이 표면분자의 잔여원자가로 인하여 고체 표면에 형성되는 반응(2)이다.

올소린산흡착에 대한 회분식분석결과는 Fig. 11에 나타나 있다. 이 관계에서 Freundlich 흡착평형등온선(7)은

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (8)$$

으로 표현된다. 한편 올소린산제거에 대한 반응속도식 (7-1) 식이 평형에 도달한다면 다음과 같이 표현된다.

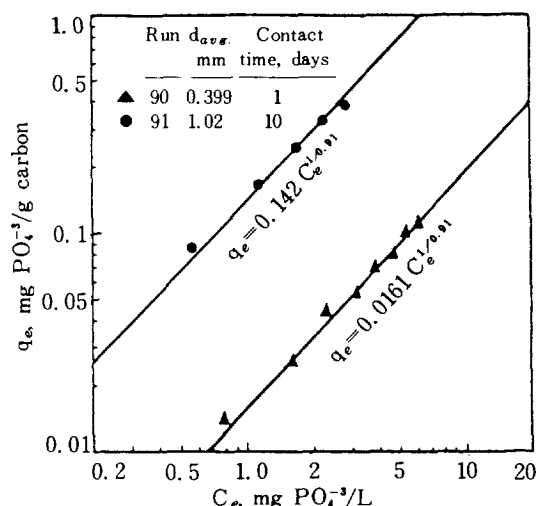


Fig. 11. Equilibrium relationships.

$$0 = 0.0240C_e - 0.0379C_i^{0.28}q_e^{0.80} \quad (9)$$

(9)식을 q_e 에 대해서 정리하면

$$q_e = K_p C_e^{1/0.80} \quad (10)$$

이 된다. 흡착평형등온선 (8)식과 (10)식의 결과를 고찰하면 울소인산제거의 반응속도식이 평형에 도달하면 Freundlich 형의 흡착평형등온선에 접근함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서 연구한 수용액에서 활성탄에 의한 울소인산제거에 대한 반응기구를 구명하는 반응속도식은 다음과 같다.

$$\text{pH } 4.0 : r = 0.0240C_e - 0.0379C_i^{0.28}q_e^{0.80}$$

$$\text{pH } 8.0 : r = 0.0179C_e - 0.0361C_i^{0.28}q_e^{0.80}$$

$$\text{pH } 12.0 : r = 0.00619C_e - 0.0136C_i^{0.28}q_e^{0.80}$$

따라서 pH 4.0에서 제거속도가 pH 8.0 및 12.0 과 비교해서 빠르며, 정반응속도는 평형농도 C_e 만의 함수이며, 역반응속도는 활성탄 무게당 울소인산의 양 q_e 의 함수이다. k_2 는 수용액의 울소인산농도 C_i 에 비례한다.

울소인산제거의 반응속도식이 평형에 도달하면 $q_e = K_p C_e^{1/0.80}$ 이 되며, 평형조건하에서 실시한 회분식 실험결과에서 Freundlich 흡착평형등온선 $q_e = KC_e^{1/0.80}$ 을 나타냈다. 따라서 반응속도가 평형에 도달하면 비교적 Freundlich 흡착평형등온선에 접근함을 알 수 있다.

pH를 변화시킬때 울소인산의 최대흡착은 pH 4.5 ~ 7.0에서 일어난다.

NOMENCLATURE

- a_1 : experimentally determined exponent, Eq. (1)
 a_2 : experimentally determined exponent, Eq. (1)
 a_3 : experimentally determined exponent, Eq. (6)
 C_e : orthophosphate equilibrium concentration in solution, $\text{mg PO}_4^{-3}/\text{L}$
 C_i : effluent orthophosphate concentration, $\text{mg PO}_4^{-3}/\text{L}$

C_i : influent orthophosphate concentration, $\text{mg PO}_4^{-3}/\text{L}$

d_{avg} : average particle diameter, mm

D : constant, Eq. (6)

F : flow rate, cm^3/min

ID : inside diameter on differential bed reactor, mm

k_1 : forward reaction rate constant, Eq. (1)

k_2 : reverse reaction rate constant, Eq. (1)

K : adsorption equilibrium constant, Eq. (8)

K_1, K_2, K_3 : dissociation constants

K_p : constant, Eq. (10)

$1/n$: empirical constant equal to the slope of the line on a log-log coordinates, Eq. (8) & (10)

q_e : concentration of orthophosphate on the solid carbon, $\text{mg PO}_4^{-3}/\text{g carbon}$

r : overall rate of removal of orthophosphate, $\text{mg PO}_4^{-3}/\text{min-g carbon}$

r_0 : initial rate of orthophosphate removal, $\text{mg PO}_4^{-3}/\text{min-g carbon}$

t : time, sec or min

W : weight of solid on differential bed, g

REFERENCES

1. APHA-AWWA-WPCF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 15th ed., p. 409, APHA, New York, N.Y. (1981).
2. Atkins, P.W.: "Physical Chemistry," 2nd ed., p. 937, W.H. Freeman and Co., San Francisco (1982).
3. Edwards, G.P., Molof, A.H. and Schneeman, R.W.: J. Amer. Water Works Assoc., 57, 917 (1965).
4. Eliassen, R. and Tchobanoglous, G.: J. Water Poll. Control Fed., 40, R171 (1968).
5. Eliassen, R. and Tchobanoglous, G.: Environ. Sci. & Tech., 3, 536 (1969).
6. Fair, G.M., Geyer, J.C. and Okun, D.A.: "Water and Wastewater Engineering, Vol. 2," p. 32-36, John Wiley & Sons, New York,

- N.Y. (1968).
7. Forwalt, H.J. and Hutchins, R.A.: Chem. Eng., 73, 179 (1966).
 8. Giusti, D.M., Conway, R.A., and Lawson, C.T.: J. Water Poll. Control Fed., 46, 947 (1974).
 9. Hobson, M. and Thodos, G.: Chem. Eng. Prog., 45, 517 (1949).
 10. Hudson, R.B. and Dolan, M.J.: "Phosphoric Acids and Phosphates," in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 3rd ed., p. 426, 433, Wiley-Interscience, New York, N.Y. (1982).
 11. Jenkins, S.H. and Ives, K.J.: "Process in Water Technology, Vol. 2," p. 111, 213, 291, Pergamon Press, Oxford (1973).
 12. Koh, K.J.: M.S. Thesis, p. 64, 71, Sung Kyun Kwan Univ., Suwon (1985).
 13. Mackenthun, K.M.: J. Amer. Water Works Assoc., 60, 1047 (1968).
 14. Nesbitt, J.B.: J. Water Poll. Control Fed., 41, 701 (1969).
 15. Odum, E.P.: "Fundamentals of Ecology," 2nd ed., p. 38, W.B. Saunders Co., Philadelphia (1959).
 16. Osipow, I.I.: "Surface Chemistry, Theory and Industrial Application," p. 23, 45, 48, Reinhold Pub., New York, N.Y. (1962).
 17. Rohsenow, W.M. and Choi, H.Y.: "Heat, Mass, and Momentum Transfer," p. 80, Prentice-Hall, New Jersey (1961).
 18. Sawyer, C.N.: Sew. & Ind. Wastes, 24, 768 (1952).
 19. Sawyer, C.N.: J. Water Poll. Control Fed., 40, 363 (1968).
 20. Schweitzer, P.A.: "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers," p. 1-416, 3-17, McGraw-Hill, New York, N.Y. (1979).
 21. Valentine, D.W.: M.S. Thesis, p. 31, 39, Northwestern Univ., Evanston, Illinois (1967).
 22. Winkler, B.F.: M.S. Thesis, p. 13, Northwestern Univ., Evanston, Illinois (1969).
 23. 김근영: 화학공학, 11, 270 (1973).
 24. 양상현: "수질공학(I)" p. 147, 동아출판사, 서울 (1982).