

핏치계 활성탄소섬유 고정탑에서의 크롬(VI)의 제거

심재운 · 정현희 · 정종현* · 오원진* · 유승곤†

충남대학교 화학공학과

*한국원자력연구소

(1996년 3월 5일 접수, 1996년 10월 30일 채택)

The Removal of Chromium(VI) in Pitch-based ACF Fixed Bed

Jae Woon Shim, Hyun Hee Jung, Chong Hun Jung*, Won Jin Oh* and Seung Kon Ryu†

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 5 March 1996; accepted 30 October 1996)

요 약

활성탄소섬유와 활성탄소 고정탑을 통한 수용액으로부터의 크롬(VI)의 흡착량은 활성탄소섬유와 활성탄의 비표면적에 비례하였으며 활성탄소섬유가 활성탄소에 비해 1.5배만큼 흡착속도가 빨랐다. 크롬(VI)이 흡착되는 동안 유출액의 pH는 수산화이온(OH⁻)의 발생에 의해 증가하였다. 10⁻³M 이하의 농도에서는 흡착이 잘 되었으나 크롬(VI)의 농도가 증가할수록 흡착제와 친화력이 약한 Cr₂O₇²⁻이 HCrO₄⁻보다 증가하여 유출액의 상대농도값이 초기에 증가하는 현상이 나타났다. 유속이 빠를수록 입자 주위의 경막저항이 감소하여 흡착속도가 증가하였으나 흡착량은 일정하였다. 농도 profile이 정형분포를 형성하기 위한 최소 길이는 미사용층의 길이와 거의 일치하였다.

Abstract—The amount of Cr(VI) adsorbed from aqueous solution in AC and ACF packed column was in proportion to specific surface area of AC and ACF, and the adsorption rate of ACF was 1.5 times faster than that of AC. Owing to release of OH⁻, the pH of solution was increased during adsorption of Cr(VI). The adsorption of Cr(VI) was well performed under 10⁻³M concentration. However, as the concentration increase, the effluent concentration was suddenly increased in the beginning of flow, which was due to the increase of molar ratio of Cr₂O₇²⁻ to HCrO₄⁻. Although the adsorption rate was increased in higher flow rate because of decreasing in film resistance, the amount adsorbed was constant. The minimum bed length for constant pattern was coincided with the length of unused bed.

Key words: Chromium, ACF, Adsorption, Fixed Bed

1. 서 론

원자력 발전이나 방사성 물질의 처리 후 폐수 중에는 크롬, 바나듐, 코발트 등의 방사성 물질들이 함유될 수 있는데, 이들은 저농도일지라도 자연 및 생태계에 심각한 영향을 준다. 특히 제염 폐액속에 존재하는 금속 이온 중 크롬(VI) 이온이 가장 큰 독성을 갖고 있어 제거의 대상이 되어 왔으며, 전기영동, 여과, 침전, 이온교환, 막투과 분리 등의 방법에 의해 제염(decontamination)된다. 이 제염 기술 중 저 산화가 금속 이온을 제염제로 사용하는 화학적 제염공정인 LOMI(Low Oxidation Metal Ion) 제염 기술은 일부 부분계통제염에 적용되고 있으며[1], 제염 후 사용된 용액은 이온교환 처리된다. 그러나 대규모 제염시에는 다량의 이온 교환수지 폐기물이 발생되는 단점이 있으므로[2], 폐기물량을 저감할 수 있는 공정 개선에 대한 연구가 필요하게 되었으며 흡착에 의한 분리·제거가 효과적인 것으로 밝혀졌다[3,4].

흡착제로는 그 동안 활성탄소가 가장 많이 사용되어 왔지만, 근래

에는 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber)가 흡착제 중의 하나로서 주목을 받고 있다. 특히, 활성탄소가 2원 기공구조를 갖는데 반해 활성탄소섬유는 기공이 거의 미세기공으로 구성되어 있고 기공크기가 비교적 균일하여 분자채 효과가 뛰어나며, 내부기공이 모두 외부 표면에 직접 연결되어 있으므로 흡착속도가 대단히 빠르다는 장점이 있다[5,6].

흡착제를 사용하는 흡착조작은 대부분의 경우 고정층이나 이동층 흡착장치에 의해 수행되므로 흡착탑의 설계시 가장 중요한 것은 유출액의 파괴점을 통해 흡착탑의 효율성을 예측하는 것이다. 흡착제가 충전된 칼럼에서의 흡착제의 거동은 흡착제, 흡착질, 공급류의 유속, 농도, 충전밀도, 충전높이 등의 공정변수에 따라 달라지므로 서로 다른 흡착능을 보이게 된다.

현재 활성탄소를 이용한 Cr(VI)의 제거는 그 흡착 메커니즘과 거동이 많이 알려져 있지만 활성탄소섬유가 채워진 충전탑에서의 흡착 동특성에 관한 연구 결과는 거의 없다. 본 연구에서는 활성탄소섬유가 채워진 흡착탑에 크롬(VI) 수용액을 통과시켜 공정 조건의

Table 1. Physical properties of AD'ALL fiber

Fiber diameter (μm)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	True density (g/cc)
10-15	100-250	3-7	1.6-1.65

Table 2. Textural characteristics of ACF and AC

	ACF-10	ACF-18	AC-F400
BET surface area(m^2/g)	1210	1950	1215
Average pore radius(\AA)	8.2	10.9	11.5
Total pore volume(ml/g)	0.49	1.07	0.45
Micropore volume(ml/g)	0.44	0.74	0.32
Micropore area(m^2/g)	1170	1710	995

a: t-method.

변화에 따른 크롬(VI)의 흡착 특성과 효과적 흡착 조건을 살펴보고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 실험재료

2-1-1. 흡착제

실험에 사용한 흡착제는 일본 Osaka Gas 회사 제품(ACF-Ad'all)인 펫치계 활성탄소섬유(ACF-10, ACF-18)이다. Table 1에 이들 회사에서 제공된 활성탄소섬유의 물성치를 요약하였으며, 구조적 특징은 Table 2에 정리하였다.

또한 활성탄소섬유와의 흡착능을 비교하기 위해 Calgon사의 활성탄소(Filtrisorb 400, 이하 AC-F400)를 사용하였다. 각각의 비표면적 및 구조적 특징은 BET 측정장치(Autosorb-1 MP, Quantachrome, USA)를 이용하여 77 K에서 N_2 흡착을 통해 분석하였다.

활성탄소섬유는 약 5 cm 길이로 잘라서 사용하였고, 활성탄소는 일정한 입자 크기의 시료를 준비하기 위해 미국 표준체로 체질하여 16/40 mesh(0.4-1.4 mm)의 입자를 취하였다. 흡착제의 불순물을 제거하기 위해 2차 증류수로 세정한 후 진공, 실온에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였다.

2-1-2. 크롬(VI) 용액의 제조

크롬(VI) 수용액은 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merk Co., 99.5% grade)을 2차 증류수에 넣고 질소를 purging하면서 실온에서 교반하여 제조하였다. 크롬(VI) 수용액의 농도는 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 건조질량으로 환산하여 52-104 ppm(1-2 mM)으로 준비하였다. 용액의 pH는 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 이용하여 조절하였으며, 용액의 초기 pH는 Jung [4]의 회분 실험결과에서 최대 흡착량을 보인 3.0으로 맞추었다.

2-2. 실험장치

실험에 사용된 장치를 Fig. 1에 도시하였다. 흡착 칼럼은 내경 1 cm, 길이 10 cm의 유리관을 사용하였다. 칼럼내의 흡착이 일정한 온도에서 이루어지도록 직경 3 cm의 유리관이 2중으로 장치되었으며, 항온조에 연결된 적정 온도의 물이 이 외부 유리관을 순환하도록 하였다. 칼럼내 흡착제가 유동하지 않도록 흡착제의 상부에 유리섬유를 채운 후, 유출액을 채취하기 위한 탭이 연결된 실리콘 마개로 칼럼의 상부를 봉하였다.

2-3. 실험방법

진공·실온에서 건조된 시료를 정확히 평량하여 각 실험 단계별로 1-2 g씩 일정한 높이로 유리 칼럼에 충전하였다. 크롬 수용액은 0.1 ml/min까지 유량을 조절할 수 있는 미량펌프(polystatic pump,

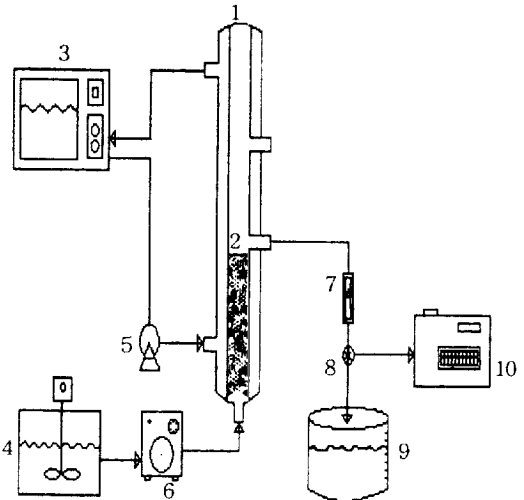


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Column
2. Adsorbent
3. Water bath
4. Feeding vessel
5. Peristaltic pump
6. Polystatic pump
7. Flowmeter
8. Valve
9. Reservoir
10. Spectrophotometer

Haakebuchler Co.)를 이용하여 1-2 ml/min의 유속으로 공급되었다. 편류효과(channeling)를 감소시키기 위해 상향 흐름으로 흘려보냈으며, 칼럼을 통과한 유출용액은 각 시간별로 일정량을 채취하였다. 잔류 크롬(VI)의 농도는 Roon 등의 방법[7]을 취하였다. 즉, 채취된 용액 2 ml에 발색제인 디케닐 카바자이드 용액 2 ml를 1:1의 비로 섞어서 혼합하면 핑크색의 크롬(VI) 화합물이 생기며, 이를 540 nm 부근의 파장에서 U.V. spectrophotometer(Spectronic 601, Milton Roy Co.)를 이용하여 잔류 크롬(VI)의 농도를 측정하였다. 또한, pH meter를 이용하여 유출액의 종말 pH도 측정하였다. U.V.값을 농도로 환산하기 위한 검정곡선은 용액을 2차 증류수로 희석하여 Beer 법칙에 의해 작성하였으며, 실험에 사용된 자외선 분광기로 분석할 수 있는 크롬(VI)의 농도는 10^{-5} - 10^{-4} M의 범위였다.

각 실험에서는 흡착제의 종류, 유입용액의 유속, 유입 용액의 농도, 흡착제의 충전높이 등을 변화시키면서 실험 과정을 반복 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착제의 특성

77 K에서의 N_2 흡착을 통해 측정한 ACF와 AC의 구조적 특징을 Table 2에 요약하였다. ACF-10, ACF-18은 기공이 거의 11 \AA 이하의 미세공으로 구성되어 있으며, 미세공의 총 체적도 전체 기공 체적의 69-90%로 71%인 활성탄에 비해 큼을 알 수 있다. 또 Ehbarger[8]은 활성탄 온도를 높이거나 시간을 증가시켜 Burn-off(%)을 증가시키면 비표면적과 총 세공 부피는 증가하며 일부 미세공들이 합쳐져서 다소 큰 미세공들이 생성된다고 보고하였다. 본 활성탄소섬유의 질소흡착에 의한 결과도 이와 일치하였다. 표면에 노출되어 있는 미세공들의 평균직경은 8.2-10.9 \AA 으로 비교적 균일하였으며, 비표면적이 큰 ACF-18이 ACF-10에 비해 큰 기공을 포함하고 있는 것으로 나타났다.

활성탄소섬유와 비교하기 위해 사용된 활성탄 F-400의 비표면적은 1215 m^2/g 으로 측정되었으며 평균기공 반경은 11.5 \AA 로 활성탄소섬유에 비해 약간 큰 편이었다. Catalin[9]에 의하면 크롬(VI)의 이온

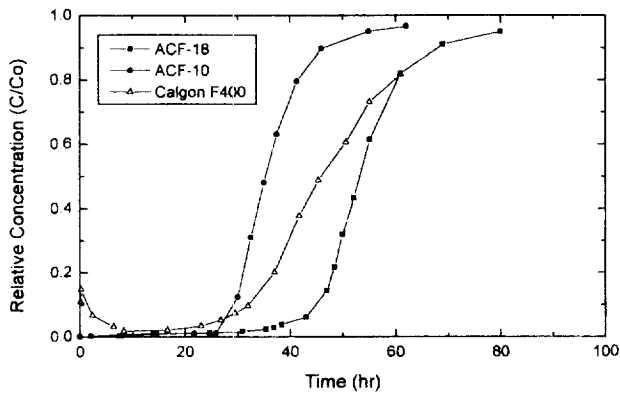


Fig. 2. Removal of chromium(VI) in ACF and AC packed column. ($C_0=52$ ppm, $F=1.3$ ml/min, $pH=3.0$, $H=8.5$ cm, $T=298$ K).

반경이 $<5 \text{ \AA}$ 이므로 활성탄소섬유와 활성탄소 모두 크롬의 흡착에 기공 크기는 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

3-2. ACF와 AC에 대한 흡착거동

Fig. 2는 활성탄소섬유와 활성탄소(AC-F400)에 관한 크롬(VI)의 파과곡선(breakthrough curve)을 나타낸 것이다. AC-F400를 충전한 경우는 활성탄소섬유와는 달리 초기에 크롬(VI)이 유출되었다. 그 농도는 10시간내에서 서서히 감소하다가 일정시간이 흐르면 다시 증가하였다. 활성탄소에서 크롬(VI)이 유출된 것은 편류현상(channelling) 때문인 것으로 생각된다. 입상 활성탄의 경우 흡착제 입자 사이의 공간 때문에 충전 밀도가 낮아지게 되고 필연적으로 편류현상이 발생하게 되며, 이 현상은 흡착제 입자의 크기가 클수록 커진다. 또한, 활성탄소에서는 흡착되는 분자가 큰 기공에서 좁은 기공으로 이어지는 2원적(bidispersion) 흡착경로를 갖지만[10-12], 활성탄소섬유는 활성탄소에 비해 미세기공이 외부에 직접 노출되어 있기 때문에 크롬(VI)이 외부의 미세공들에 빨리 흡착될 수 있다[5, 6]. 따라서 AC-F400의 경우 초기 10시간내에서 유출액의 농도가 급격히 증가한 것은 2원적 흡착 경로에 기인하는 느린 흡착 속도와 낮은 충전 밀도 때문인 것으로 판단된다.

흡착탑에서의 흡착량은 다음 관계식에 의해 구할 수 있다.

$$q = \frac{V}{W} \int_0^t (C_0 - C_{out}) dt \quad (1)$$

여기서, q 는 흡착량, V 는 공급액의 부피유속, C_{out} 는 유출액의 농도, C_0 는 공급액의 농도, W 는 흡착제의 질량이다. 이 식에서 유출농도비 C/C_0 대 시간 t 의 파과곡선에서 특정 시간 t 에서의 적분면적이 흡착량을 알 수 있다. 파과점에서의 시간(파과시간, t_b)을 유출액의 농도가 유입액 농도의 5%가 되는 점에서의 시간으로 취하면 이 점에서의 흡착량 q_b 를 구할 수 있으며, 정형농도분포를 가정하여 상대농도비가 95%가 되는 점에서의 시간을 취하면 총 흡착량 q_t 를 구할 수 있다. AC와 ACF의 흡착결과를 Table 3에 보았다.

계산된 ACF-18과 ACF-10의 흡착량은 각각 126 mg/g과 78 mg/g으로 비표면적이 큰 ACF-18이 ACF-10에 비해 흡착량이 61% 정도 큰 것으로 나타났다. 이것은 ACF-18과 ACF-10의 비표면적의 크기가 각각 $1950 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $1210 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 계산상의 오차를 감안한다면 ACF-18의 비표면적의 크기가 ACF-10보다 61% 정도 큰 결과와 일치하므로 활성탄소섬유가 충전된 칼럼에서의 크롬(VI)의 흡착량이 비표면적에 비례함을 알 수 있다.

흡착제의 흡착속도는 칼럼내에서 형성되는 물질전달대(mass transfer zone, MTZ) 혹은 농도 구배의 기울기로 나타나며, 이 기울기는

Table 3. Operating conditions and results of Cr(VI) adsorption for AC and ACF

Sample ID	Weight (g)	Packing density (g/cm^3)	q_b (mg/g)	q_t (mg/g)	V_{MTZ} (10^{-5} cm/s)	Z_a (cm)
ACF-18	1.27	0.190	126	167	1.91	1.82
ACF-10	2.04	0.306	78	101	2.30	0.90
AC-F400	1.74	0.261	66	101	2.09	2.33

$pH=3.0$, $H=8.5$ cm, $C_0=52$ ppm, $F=1.3$ ml/min, $T=298$ K.

흡착제 입자에서의 물질전달 저항과 흡착제-흡착질간의 상호 작용 등에 의해 서로 다르게 나타난다. 일반적으로 칼럼내에서의 농도 구배는 흡착등온곡선의 모양에 의해 좌우되며, 흡착층을 통과하는 동안 축방향확산(axial dispersion)이나 물질전달저항(mass transfer resistance)에 의해 퍼진 전면(dispersive wave)을 갖게 된다. 그러나, 만약 흡착등온곡선이 favorable하다면 평형곡선의 압축효과(compressive effect)에 의해 확산효과(dispersive effect)가 상쇄되어 칼럼을 통과하면서 일정한 모양을 갖게 되고, 이때의 농도 profile의 이동속도는 다음 식에 의해 구할 수 있다[13].

$$V_{MTZ} = \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right) = \frac{u}{\epsilon_n + \rho_n (dq/dc)} \quad (2)$$

여기서, u 는 공단속도(superficial velocity), ϵ_n 는 총 공극률이다.

Table 3에 ACF에 대한 물질전달대의 평균이동속도(V_{MTZ})와 평균 물질전달대의 길이(Z_a)에 대한 결과를 나타내었다. V_{MTZ} 는 $0.05C_0$ - $0.95C_0$ 의 시간을 취하여 계산하였으며, Z_a 는 V_{MTZ} 에 시간을 곱하면 구할 수 있다. 비표면적이 더 큰 ACF-18보다 ACF-10의 물질전달대의 길이가 짧고 평균 이동속도가 빠른 것으로 계산되었다. ACF-18의 비표면적이 ACF-10에 비해 80% 정도 큼에도 불구하고 물질전달대의 길이가 길고 이동속도가 느린 것은 흡착칼럼에서의 물질전달대의 이동속도가 흡착제의 기공 크기와 같은 구조적 특성에 더 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다. 즉, Table 2에서와 같이 ACF-10의 평균 기공반경이 ACF-18보다 작고 더 균일한 미세공으로 이루어졌다는 것은 크롬(VI)의 흡착에 더 유리함을 의미한다고 할 수 있다. 또한 AC-F400이 활성탄소섬유에 비해 비교적 물질전달대의 이동속도가 느리고 길이가 긴 것으로 계산되었는데 이는 활성탄이 2원적 기공 구조를 갖기 때문에 활성탄소섬유보다 흡착속도가 느리다는 것을 의미한다. 이것은 활성탄의 파과곡선의 기울기가 완만한 것으로 나타난다. 따라서, 흡착 칼럼에서의 크롬(VI)의 흡착이 흡착제의 기공 크기와 같은 구조적 특성에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

3-3. pH의 변화와 흡착거동

수용액으로부터 탄소 흡착제에 의한 무기 화합물의 흡착은 흡착제 표면 작용기의 특성과 양에 의해 결정되는데 Mahajam 등[14]은 활성탄소의 표면 특성이 구조적 특성보다 더 흡착 거동에 영향을 미친다고 보고하였다. Boehm[15]은 산화된 탄소물질의 표면에서 극성을 갖는 관능기들이 존재한다고 보고하였다. Frumkin[16]에 의하면 C_2O_4 나 C_2O_2 와 같은 표면 관능기들이 산화 혹은 활성화 과정에서 생성되며, 이 표면산화물(surface oxides)들은 친수성이고 물분자를 산화시켜 수산화 이온을 방출하여 용액의 pH변화를 유발한다고 하였다.

Fig. 3은 유출 용액의 pH를 측정하는 것으로 시간에 따라 pH의 변화가 심하게 일어나고 있음을 볼 수 있다. 이는 칼럼 흡착의 경우도 수화된 크롬(VI)이 흡착제 표면과 금속 착화합물을 형성하여 수산화이온(OH^-)의 방출이 일어나고 있음을 시사한다.

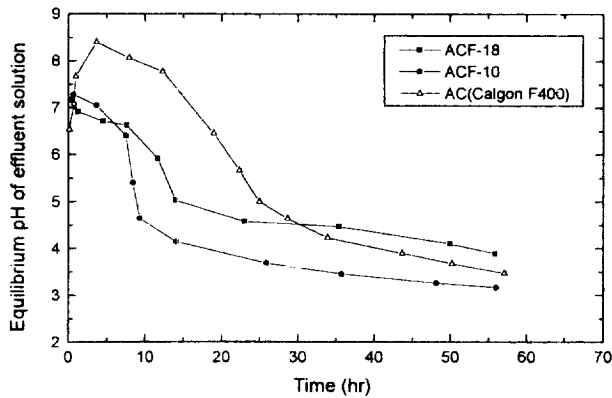


Fig. 3. pH change of effluent passing through ACFs and AC packed column.

($C_0=52$ ppm, $F=1.3$ ml/min, $pH_i=3.0$, $H=8.5$ cm, $T=298$ K)

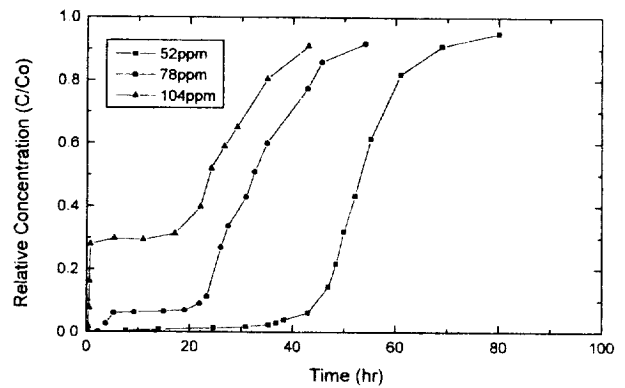


Fig. 4. Removal of Cr(VI) in ACF-18 packed column for concentration.

($F=1.3$ ml/min, $pH_i=3.0$, $H=8.5$ cm, $T=298$ K)

크롬(VI)은 pH 1 이상의 전 범위에 걸쳐 모두 음전하를 띠는 것으로 보고되고 있으나[16], pH에 따라 이온의 형태는 달라지게 된다. pH 6 이상의 염기성 용액에서는 사면체의 노란색 CrO_4^{2-} 을 형성하고, pH 2-6에서는 $HCrO_4^-$ 와 주황색의 $Cr_2O_7^{2-}$ 가 평형상태로 존재하며, pH 1 이하에서는 H_2CrO_4 의 형태로 존재한다[18]. Huang 등[9]은 활성탄소에 의한 6가 크롬의 흡착에 관한 보고에서 용액의 농도와 pH에 따른 6가 크롬의 분포를 제시하였는데, 이에 의하면 1×10^{-4} mol/l의 농도에서는 $HCrO_4^-$ 와 CrO_4^{2-} 뿐만 아니라 $Cr_2O_7^{2-}$ 가 약 20%를 차지하게 되므로 pH3에서 크롬(VI)은 80 mole% 이상이 $HCrO_4^-$ 로만 존재하게 된다. 또한 Huang 등[19]은 산성 영역에서 $HCrO_4^-$ 와 탄소의 표면 관능기가 반응하여 수산화 이온을 생성하여 용액의 pH를 증가시킨다고 하였다.

Fig. 3과 2를 비교해 보면 흡착이 이루어질 때 유출액의 pH가 6.5-7.5의 범위로 증가한 후 과파시간 이후로 용액의 pH가 서서히 초기 pH값인 3에 접근하고 있음을 알 수 있다. 특히, Fig. 2에서 AC가 초기 10시간내에서 ACF보다 유출액의 농도가 급격히 증가하였다가 감소하는 현상을 보였듯이, Fig. 3에서도 AC의 pH가 ACF보다 더 염기성 영역에서 증가하였다가 감소하고 있으며 pH 곡선이 과파곡선인 Fig. 2와 거의 일치하고 있다. 이는 크롬(VI)의 흡착이 용액의 pH가 증가할수록 감소하고 있음을 말해준다.

3-4. 공급류 농도의 영향

실제 운전 조건에서의 흡착공정은 유입 용액의 농도가 달라질 수 있다. 액체 흡착공정은 용액의 농도를 추진력으로 하는 확산현상이기 때문에, 용액의 농도가 높을수록 과파시간이 빨리 나타나게 된다 [20].

Fig. 4는 공급류의 농도 변화에 대한 ACF의 과파곡선을 보인 것이다. 예상했던대로 공급류의 농도가 증가할수록 과파점이 빨리 나타났으나, 농도가 커질수록 유출 농도가 상대적으로 높은 값에서 흡착이 이루어지다가 과파곡선이 나타나는 "shoulder"가 더 확실하게 나타나는 특이한 현상을 보여주었다. Steenberg[21]는 활성화 온도에 따라 활성탄소가 선택적으로 산과 염기만을 흡착한다고 하였으며, Huang 등[19]은 활성탄소의 표면전하를 측정하므로써 탄소 표면의 전기적 성질에 따라 크롬(VI)의 흡착량이 달라지며 흡착되는 주 크롬(VI) 이온종이 $HCrO_4^-$ 임을 주장하였다.

Yoshida 등[22]과 Jung[3]의 연구결과에 의하면 크롬 6가의 흡착은 물리흡착보다 이온교환에 의해 진행되며, 흡착제 표면에서 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되어 흡착된다고 하였다. 즉, 흡착제 표면의 전기적 성질에 따라 등전점(zero of charge) 이상의 pH 범위에서

Table 4. Operating conditions and results of Cr(VI) adsorption for concentration

Concentration (10^{-4} mol)	Weight (g)	Packing density (g/cm ³)	q_B (mg/g)	q_i (mg/g)	q_B ratio (%)
1.0	1.27	0.19	142	167	100
1.5	1.30	0.19	101	145	71
2.0	1.10	0.17	-	-	-

pH_i=3.0, H=8.5 cm, F=1.3 ml/min, T=298 K.

는 흡착제의 표면이 음전하를 띠게 되므로 pH가 증가할수록 음의 전하를 갖는 크롬(VI)의 수화물은 흡착제 표면과의 정전기적 척력때문에 흡착량이 감소하게 된다. Huang[23]에 의하면 pH가 증가할수록 $HCrO_4^-$ 의 농도는 감소하고, 탄소 표면과의 친화력이 약하여 서의 흡착되지 않는 3가 크롬 이온과 2가 크롬 이온인 $Cr_2O_7^{2-}$ 가 증가한다고 하였다. 그러므로, 6가 크롬의 농도가 높을수록 물 퍼센트가 상대적으로 증가하는 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온은 저농도일 때보다 용액의 pH를 빨리 증가시키므로 $HCrO_4^-$ 의 흡착을 방해할 것으로 생각된다.

따라서, 고농도에서 감소된 $HCrO_4^-$ 이온의 물 퍼센트만큼 증가된 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온은 용액의 pH를 증가시키면서 흡착제에 의해 흡착되지 않고 칼럼을 통과하면서 저농도의 경우보다 상대적으로 높은 유출 농도를 보이는 shoulder가 나타나게 되는 것으로 판단된다.

용액의 농도가 높아질수록 shoulder 현상이 커지므로 용액의 농도가 2×10^{-4} mol/l 때의 흡착량은 계산하기 어렵기 때문에 제외하였다. 과파점(0.05 C_0)을 초기 농도의 5%에 해당하는 유출 농도에서의 시간으로 하여 흡착량과 공급액의 농도변화에 대한 관계를 Table 4에 보였다. 공급액의 농도가 10^{-4} mol, 1.5×10^{-4} mol/l 때 과파점에서의 흡착량은 각각 142 mg/g, 101 mg/g이었으므로, 공급액의 농도를 1.5배로 증가시켰을 경우 과파점에서의 흡착량의 비는 71%로 농도가 증가할수록 과파점에서의 흡착량은 감소하였다.

3-5. 공급류 유속의 영향

농도과전면의 이동속도에 관한 관계식 (2)에서 물질전달대의 이동속도는 유속(fluid velocity)의 함수임을 알 수 있다.

Fig. 5는 공급용액의 유속을 변화시켰을 때의 결과로 유속이 빠를수록 과파시간이 빨라졌음을 알 수 있다. 입자내 확산(intraparticle diffusion)은 유속의 영향에 무관한 것으로 믿어지고 있으나[24], Fig. 14는 유속이 빠를수록 과파곡선이 더 급격히 나타남을 보여주고 있다. 이는 외부 경막의 물질전달 저항에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 유속이 빠를수록 물질전달 저항이 작아지기 때문에 물질전달대

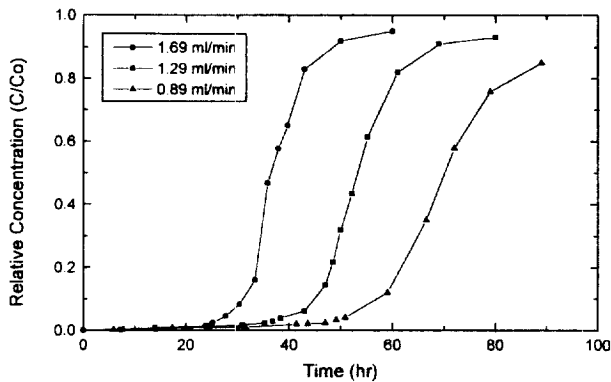


Fig. 5. Removal of Cr(VI) in ACF-18 packed column for flow rate. ($C_0=52$ ppm, $pH=3.0$, $H=8.5$ cm, $T=298$ K)

Table 5. Operating conditions and results of Cr(VI) adsorption for flow rate

Flow rate (10^{-2} cm/s)	Weight (g)	Packing density (g/cm ³)	k_f (10^{-3} m/s)	q_B (mg/g)	q_i (mg/g)	V_{MTZ} (10^{-5} cm/s)	Z_a (cm)
3.60	1.28	0.19	4.47	118	154	2.62	1.68
2.73	1.27	0.19	4.08	126	167	1.91	1.82
1.88	1.23	0.18	3.56	120	159	1.22	1.71

$pH=3.0$, $H=8.5$ cm, $C_0=52$ ppm, $T=298$ K.

의 길이가 짧아지며 급격한 파과곡선이 나타나게 된다.

일반적으로 흡착칼럼내의 입자들은 내부확산 저항과 외부경막 저항을 받게 된다. 이 확산저항은 흡착제의 형태나 조건에 따라 변하지만 흡착제에 항상 존재하게 되며, 한 개 혹은 복합적인 형태의 확산저항이 흡착 속도의 유속 단계로 나타나게 되며, 이 외부경막의 두께는 유속의 영향을 받게 된다. 이미 많은 연구자들에 의해 입자의 외부 물질전달계수를 추정하는 식들이 제안되어 있으며[25-28], 본 실험에서는 Reynolds 수가 0.036 이하의 낮은 흐름영역에서 수행되었으므로 이 영역에서 비교적 잘 맞는 Wilson 등[27]이 제안한 다음 식을 이용하여 외부 물질전달계수를 구하였다.

$$\frac{2k_f R_p}{D_m} = Sh = \frac{1.09}{\epsilon} Sc^{0.33} Re^{0.33} \quad 0.0015 < Re < 55$$

$$Sh = \frac{0.25}{\epsilon} Sc^{0.69} Re^{0.45} \quad 55 < Re < 1050 \quad (3)$$

여기서, D_m 은 분자확산계수, R_p 는 흡착제 입자의 반지름, Sc 는 Schmidt 수, Re 는 Reynolds 수이다.

활성탄소섬유에 대한 외부 물질전달계수를 계산하기 위해 필요한 분자확산계수는 액체에서 가장 근사적으로 분자확산계수를 추정해주는 이론식인 Wilke-Chang 관계식[29]을 사용하여 구하였으며, 계산된 값은 4.61×10^{-5} cm²/s이었다.

각 유속에 대한 흡착량과 외부 물질전달계수의 변화를 Table 5에 보였다. 공급용액의 유속을 증가시킬수록 외부 물질전달계수는 3.56×10^{-3} m/s에서 4.47×10^{-3} m/s로 증가하였다. 그러나 유속이 증가할수록 물질전달대의 이동속도가 빨라지고 물질전달대의 길이가 짧아지는 것으로 보아 흡착속도에 유속이 영향을 미침을 알 수 있으며, 외부 물질전달계수가 증가하여도 흡착량이 증가하지 않는 것은 pH와 같은 큰 변수에 의해 그 효과가 상쇄되기 때문인 것으로 생각된다. 이때의 흡착량은 118-126 mg/g으로 거의 일정한 것으로 나타났다. 이것은 활성탄소섬유가 충전된 칼럼내에서의 크롬(VI)의 흡착은 외부의 경막 물질전달저항에 큰 영향을 받지 않는다는 Jung[3]의 회

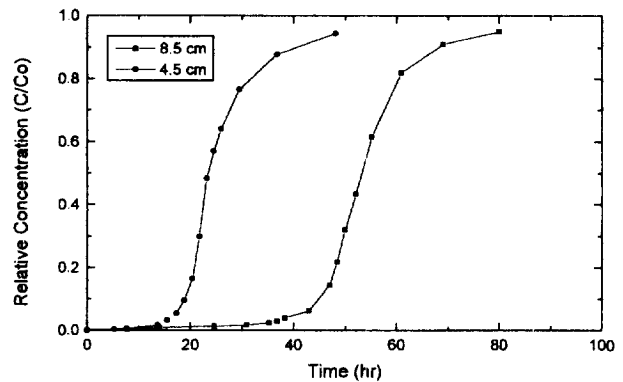


Fig. 6. Removal of Cr(VI) in ACF-18 packed column for bed height. ($C_0=52$ ppm, $F=1.3$ ml/min, $pH=3.0$, $T=298$ K)

Table 6. Operating conditions and results of Cr(VI) adsorption for bed height

Bed height (cm)	Weight (g)	Packing density (g/cm ³)	q_B (mg/g)	V_{MTZ} (10^{-5} cm/s)	Z_a (cm)	LUB (cm)
8.5	1.27	0.19	126	1.91	1.52	2.0
4.5	0.76	0.22	91	0.95	0.81	1.2

$pH=3.0$, $C_0=52$ ppm, $F=1.3$ ml/min, $T=298$ K.

분 실험결과와 같은 결과이다.

3-6. 충전높이의 영향

ACF-18의 충전높이를 변화시켰을 때의 결과를 Fig. 6과 Table 6에 보였다. 충전층의 높이를 8.5 cm에서 4.5 cm로 감소시켰을 때 파과점에서의 흡착량은 126 mg/g에서 91 mg/g으로 충전높이가 47% 정도로 감소한데 반해 파과점에서의 흡착량은 28%가 감소하였다. 이와 같이 흡착량의 감소율이 층의 총 길이의 감소율에 비례하지 않는 것은 bed내에 존재하는 미사용층(unused bed)의 길이 때문이다. 흡착탑에서의 미사용층의 길이(LUB)는 파과점과 종말점에서의 시간을 취하여 구하게 되며, 파과 곡선에서 양론시간(stoichiometric time, $0.5C_0$) 이후에 존재하는 것으로 추정하여 계산할 수 있다[30]. 이때의 미사용층의 길이는 각각 2 cm와 1.2 cm로 전체 bed 길이의 25%와 27%에 해당한다. 따라서, 흡착탑에서의 미사용층의 길이는 칼럼의 높이에 관계없이 거의 일정한 비율을 차지하는 것을 알 수 있다. 계산된 값에서의 오차는 충전밀도의 차이에 기인하는 것으로 판단되며, 이것은 물질전달대의 길이가 충전밀도가 높을수록 짧아진다는 것으로도 알 수 있다.

흡착층을 통과하는 농도 구배가 정형농도분포(constant pattern)를 형성하기 위한 흡착층의 길이는 4.5 cm의 흡착층을 기준으로 계산한 결과 1.16 cm이며, 이는 미사용층의 길이가 1.2 cm인 것과 일치하므로 농도 구배가 정형농도분포를 형성하기 위한 최소의 길이임을 알 수 있다.

4. 결 론

활성탄소섬유와 활성탄소의 물질전달대의 이동속도를 구해 본 결과, ACF-18과 ACF-10이 AC-F400보다 빠른 것으로 나타났으며 이는 흡착제의 구조적 특성에 기인하는 것으로 생각된다. 활성탄소섬유의 흡착능은 비표면적에 비례하고, 활성탄소섬유의 흡착능이 활성탄소에 비해 45% 정도 높았다.

유출액의 pH를 측정해 본 결과 pH값이 증가하였고, pH 변화 곡선이 파과곡선과 유사한 형태를 보였는데, 이는 크롬(VI)의 흡착이 용액의 pH에 크게 영향을 받는다는 사실을 잘 입증하는 결과라 할 수 있다.

공급액의 농도를 증가시켰을 때 파과시간이 빨리 나타났으며 10^{-3} mol 이하의 저 농도에서 더 우수한 흡착능을 보일 것으로 예상된다. 특히, 농도의 증가로 인해 증가되는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 가 용액의 pH를 증가시켜 흡착효율을 감소시키기 때문에 공급액의 농도가 높을 때 파과곡선이 shoulder를 뚜렷이 보여주었다.

공급액의 유속에 따른 외부 경막 물질전달저항의 흡착에 대한 영향을 조사해 본 결과 유속이 증가할수록 외부 물질전달계수가 증가하였으며, 칼럼에서의 크롬(VI)의 흡착은 영향을 받지 않았으나 흡착속도가 빨라짐을 알 수 있었다.

충전높이에 따른 흡착능의 변화를 조사하였는데 충전높이에 관계없이 미사용층의 길이는 거의 일정하였으며, 이 길이가 칼럼에서 정형농도분포를 형성하기 위한 최소 길이인 것으로 생각된다.

사용기호

C_0	: influent initial concentration [mmol]
C_{out}	: effluent concentration [mmol]
D_m	: molecular diffusivity [cm^2/s]
k_f	: external film mass transfer coefficient [cm/s]
LUB	: length of unused bed [cm]
q	: amount of adsorption [mg/g]
q_B	: amount of adsorption at break-time [mg/g]
q_t	: total amount of adsorption [mg/g]
R_p	: average adsorbent radius [cm]
Re	: Reynolds number [-]
Sc	: Schmidt number [-]
Sh	: Sherwood number [-]
t	: time [sec]
u	: superficial velocity [cm/s]
V	: volumetric flow rate [ml/s]
$V_{m/z}$: average moving velocity of adsorption zone [cm/s]
W	: adsorbent weight [g]
Z_a	: length of adsorption zone [cm]

그리스 문자

ϵ, ϵ_s	: voidage of adsorption bed [-]
η	: viscosity of solution [$\text{g/cm}\cdot\text{s}$]
ρ_s	: packing density of adsorbent [g/cm^3]

참고문헌

- Bradbury, D.: "Water Reactor Decontamination Using", the LOMI Process, ATOM, **373**, 5(1987).
- Bradbury, D.: "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", BNES, Bournemouth, UK(1983).

- Jung, H. H.: Master Dissertation, Chungnam National Univ., Taejeon, Korea(1994).
- Jung, C. H.: Ph. D. Dissertation, Chungnam National Univ., Taejeon, Korea(1994).
- Billinge, B. H. M. and Evans, M. G.: *J. Chim. Phys. Chem. Biol.*, **81**, 779(1984).
- Suzuki, M.: *Carbon*, **32**, 577(1994).
- Roon, T. K. and Lee, K. W.: "Application of UV-Vis Absorption Spectrophotometry", KSRI-ET-46(1982).
- Ehrburger, P., Ryu, S. K., Rhee, B. S., Lee, J. K., Lee, D. W. and Pusset, N.: Proceeding of International Carbon Conference, Paris, 96(1990).
- Catalin: "Lange Handbook of Chemistry", 13th ed., McGraw Hill, New York(1985).
- Furusawa, T. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **19**, 401(1973).
- Ruckenstein, E., Vaidyanathan, A. S. and Youngquist, G. R.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1305(1971).
- Shah, D. B. and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **23**, 804(1977).
- Coulson, J. M. and Richardson, J. F.: "Chem. Eng.", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, New York(1979).
- Mahajam, O. P., Youssef, A. and Walker, P. L. Jr.: *Sep. Sci. Technol.*, **13**, 487(1987).
- Boehm, H. P.: *Carbon*, **32**, 759(1994).
- Frumkin, A.: "On the Adsorption of Electrolytes on Activated Coal", *Kolloid, Z.(Ger.)*, **51**, 123(1930).
- Smithson, G. R. Jr.: Report to U.S. Environ., Washington D.C. (1971).
- Cotton, F. A. and Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., Wiley, New York(1988).
- Huang, C. P. and Wu, M. H.: *J. Water Research*, **11**, 673(1977).
- Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W. S.: "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Lewis Inc., U.S.A. (1992).
- Steenberg, B.: "Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal", Almquist & Wiksell, Uppsala(1944).
- Yoshida, H., Kamegawa, K. and Arita, S.: *日本化学會誌*, **3**, 387 (1977).
- Huang, C. P. and Wu, M. H.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 2437(1975).
- Colwell, C. J. and Dranoff, J. S.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **10**, 65 (1971).
- Ranz, W. E. and Marshall, W. R.: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 173 (1952).
- Carberry, J. J.: *AIChE J.*, **6**, 460(1960).
- Wilson, E. J. and Geankoplis, C. J.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**, 9(1966).
- Wakao, N. and Funazkri, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1375(1978).
- Wilke, C. R. and Chang, P.: *AIChE J.*, **1**, 264(1955).
- Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley & Sons, U.S.A.(1984).