

## 음이온교환수지에 의한 2,4,6-트리클로로페놀의 흡착특성에 관한 연구

김세원 · 정재관<sup>†</sup>

성균관대학교 화학공학과  
(1998년 12월 22일 접수, 1999년 4월 9일 채택)

### A Study on Adsorption Characteristics of 2,4,6-Trichlorophenol by Anion Exchange Resin

Se-Won Kim and Jaygwan G. Chung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University,  
Suwon 440-746, Republic of Korea

(Received 22 December 1998; accepted 9 April 1999)

#### 요 약

음이온교환수지를 이용하여 25 °C에서 2,4,6-trichlorophenol의 흡착평형과 미분층반응기에서의 총괄흡착속도를 구하였다. 강염기성 이온교환수지인 SA20AP는 전체 pH범위에서 거의 비슷한 흡착능을 보였으며 약염기성 이온교환수지인 WA11은 pKa에서 최대 흡착능을 보였다. 반면 산성, 염기성 영역에서는 모두 흡착능이 감소하였다. 흡착등온선은 SA20AP가 보다 favorable한 형태를 보였으며, WA11은 더 많은 흡착능을 가졌다. 두 가지 흡착제에 대한 흡착등온선을 fitting한 결과 Freundlich식이 가장 잘 예측하였으며, WA11보다는 SA20AP가 더 잘 맞았다. 최적유속인 403.68 ml/min에서 구한 총괄흡착속도식은 다음과 같다.

$$r=0.0117C_{fc}^{1.5848}-(0.0113C_i-0.0434)q_e^{0.2432}C_i^{-0.5569}$$

**Abstract** – Adsorption equilibria for 2,4,6-trichlorophenol were studied on anion exchange resins and overall adsorption rate was produced in differential bed tests. SA20AP(strongly basic anion exchange resin) showed similar adsorption capability in entire pH range and more favorable adsorption isotherm than WA11. However, WA11(weakly basic anion exchange resin) displayed more adsorption capability than SA20AP and maximum adsorption amounts at pKa of 2,4,6-trichlorophenol. Adsorption isotherms of both adsorbents were best fit in Freundlich isotherm and SA20AP showed much better fitted results than WA11. Overall adsorption rate at optimum flow rate(403.68 ml/min) was as follows;

$$r=0.0117C_{fc}^{1.5848}-(0.0113C_i-0.0434)q_e^{0.2432}C_i^{-0.5569}$$

Key words: Adsorption, 2,4,6-Trichlorophenol, Anion Exchange Resin, Freundlich Isotherm, Differential Bed Reactor

#### 1. 서 론

현재 각종 산업의 발달로 지구환경은 오염되고 이로 인해 인간뿐만 아니라 모든 동·식물에 그 피해가 나타나고 있다. 이런 영향으로 세계 각처에서는 환경오염을 방지하기 위해 환경관련기관이 창설되어 활동하고 있으며 또 오염된 환경을 정화하기 위한 인간의 노력이 계속 되고 있다. 환경오염은 크게 대기오염, 토양오염, 수질오염으로 나눌 수 있으며 그 중 수질오염은 공장폐수와 생활하수가 그 주범이 되고 있다. 폐수처리의 한 방법으로 소개된 흡착기술은 다른 방법과 마찬가지로 여러 방면에서 다양하게 이용되고 있는데 흡착 공정에 주로 사용되는 흡착제로는 활성탄, 활성 탄소섬유, 실리카겔, 활성 알루미늄, 이온교환수지, 제올라이트 등이 있으며 흡착능이 우수한 흡착제를 개발하고 발전시키기 위한 노력이 계속 진행되고 있다.

이온교환은 액체와 고체사이에서 이온의 가역적인 교환으로 정의되

며 교환되는 이온의 전하에 따라 양이온교환과 음이온교환으로 분류된다[9]. 양이온교환수지는 수지가 가지고 있는 교환가능한 양이온의 수와 전기적으로 균형을 이루는 음이온 그룹을 3차원으로 가교된 구조 내에 함유하고 있는 고중합체를 말한다. 이 수지들의 이온적 특징은 sulfonic, carboxylic, phenolic 그룹과 같은 극성그룹에 의해 결정되어지고 수지 내의 비극성 부분과는 아무런 관계가 없다. 음이온교환수지는 고분자격자 전체에 걸쳐 amine그룹을 가지고 있는 고분자로서 chloride, sulfate, hydroxyl 등과 같은 교환가능한 음이온을 가지고 있다[5]. 또한 이온교환수지는 특정 유기물뿐만 아니라 금속의 제거에 있어서 선택성이 우수하고 그 흡착능이 일정하게 유지된다는 장점이 있기 때문에 수처리와 같은 저가공정은 물론 금이나 백금과 같은 고가금속의 정제 및 약품처리와 같은 고가공정에 걸쳐 여러 분야에서 실제 적용되고 있다[12].

Goto 등[4]은 흡착제의 흡착능에 관한 연구를 하여 활성탄은 흡착과 탈착이 진행됨에 따라 점차 흡착능이 감소하는 반면 이온교환수지는 그 흡착능이 일정하게 유지된다는 사실을 밝혔다. Boyd[1]는 토

<sup>†</sup>E-mail : jgchung@yurim.skku.ac.kr

양에 의한 페놀류의 작용기들이 흡착에 미치는 영향을 고찰하여 페놀에 치환된 염소의 수가 증가함에 따라 흡착량도 증가함을 알아내었다. Lee 등[7]은 국산활성탄을 활용하여 페놀류 유기화합물의 흡착 특성을 연구하였다. Nam[10]은 활성탄을 사용하여 페놀계 유기용액을 흡착시킬 때 흡착장치의 성능에 영향을 미치는 조업변수를 검토하였다. 또한 Kim 등[5]은 수지의 흡착메카니즘을 수소결합의 형태로 해석하고 각각의 다른 성질을 가진 수지들의 재생에 관해 연구 발표하였다. 또한 Van Vliet과 Weber Jr.[19]는 활성탄을 비롯한 여러 가지 수지들이 pH 변화에 따라 흡착량이 어떻게 변하는지를 알아보았다.

클로로페놀류는 일반적으로 방부제, 소독제 등을 비롯하여 곰팡이, 진드기 살균제 및 목재 보존제를 제조하는 중간체로 이용되고 있다[11]. 발암물질로 알려진 2,4,6-trichlorophenol은 피부, 눈, 코에 접촉시 자극이 있으며 체내에 흡수되면 열이 나고 폐나 간, 신장과 같은 장기에 손상을 주며 경련을 일으키고 제기능을 할 수 없게 만들며 결국엔 사망에까지 이르게 된다[2]. 그러므로 이런 휘발성이며 발암물질인 페놀류 화합물이 유출되어 환경을 오염시키고 인체에 흡수되어 폐를 끼치기 전에 제거되어야 한다. 세계보건기구(WHO)는 2,4,6-trichlorophenol을 음료기준으로서 10.0 µg/l을 한계치로 설정하고 있으며[17], 미국 환경보호청(EPA)에서는 0.005 ppm로 정하고 있다[15]. 국내에서는 환경보전법상으로 분류되어 있는 페놀류 기준의 폐수 내 배출 허용기준인 5 ppm 이하로 그 기준을 정하고 있다[3].

Sabbah와 Rebhun[13]은 흡착제로 calcium montmorillonit, montmorillonit-humic complex 및 천연토양을 사용하여 trichlorophenol에 대한 흡착과 탈착에 관한 연구를 하였으며 trichlorophenol은 약산이기 때문에 pH에 크게 의존한다고 보고하였다.

본 연구에서는 2,4,6-trichlorophenol을 제거하기 위하여 흡착제로 삼양사에서 제조되는 음이온교환수지인 SA20AP, WA11[16]을 이용하여 회분식 실험과 미분층 반응기를 이용한 연속흐름공정을 통해 각 흡착제별 흡착거동을 알아보고 연속공정에서의 최적조건과 흡착속도를 구명하였다.

## 2. 이 론

흡착현상은 용액 중에 녹아 있는 용질의 원자, 이온, 분자들과 고체 표면과의 정전기적 인력을 바탕으로 한 결합력의 결과로 고체표면에서 흡착질의 농도가 높아지는 현상을 말한다[9, 12, 18]. 흡착메카니즘을 수학적으로 표현하기 위한 많은 연구가 진행되었으며 그 중 대표적인 흡착등온식 3개를 살펴보면 다음과 같다.

$$\text{Henry의 법칙} \quad q_e = HC_e \quad (1)$$

$$\text{Langmuir 흡착등온식} \quad q_e = \frac{X}{M} = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 흡착등온식} \quad q_e = \frac{X}{M} = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

### 2-1. 흡착속도론

용액 내에서 흡착질이 흡착제표면에 흡착되는 과정을 살펴보면 다음과 같다. 첫 번째 단계는 흡착질이 흡착제의 경계층 또는 경막의 표면까지 확산되는 용액 내 확산(bulk diffusion)이고, 두 번째 단계는 흡착질이 흡착제의 경계층 또는 경막을 통해 흡착제 표면까지 확산되는 경막 확산(film diffusion)이며, 세 번째 단계는 입자 내 확산(intraparticle diffusion)으로 이는 기공확산(pore diffusion)과 표면확산(surface diffusion)으로 나누어진다. 또 기공확산(pore diffusion)은 거대기공확산(macropore diffusion)과 미세기공확산(micropore diffusion)으로 세분되고 마지막으로 흡착질이 흡착제 표면에서의 흡착으로 이루어진다. 이때 두 번째 및 세 번째 단계가 전체 흡착속도에 저항요인으로 작용하여 속도결정단계가 된다[4, 18, 20]. 실제 흡착제 계면에서의 A

물질의 제거에 대한 반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$r_A = k_1 C_A^a - k_2 q_A^a \\ = \text{흡착속도} - \text{탈착속도} \quad (4)$$

또한 용액의 미분층에 유입되어 특정시간 t에서 물질 A의 제거 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[8, 16].

$$r_A = \frac{F}{W} (C_{Ai} - C_{Af}) \quad (5)$$

여기서 미분층 반응기의 최적조건을 결정하기 위해 초기제거속도라는 개념을 도입하는데 초기제거속도는 용액이 미분층으로 유입된 직후에 역반응이 존재하지 않는 상태에서의 제거속도라고 표현할 수 있으며, 파과곡선으로부터 외삽법에 의하여 결정된 초기농도를 t=0일 때의 식(5)에 적용하여 산출한다. 흡착속도에 큰 영향을 미치는 경막확산에 의한 저항을 최소화하기 위해 다음과 같은 점을 고려해야 한다. 경막은 접촉하는 유체의 속도가 증가함에 따라 그 두께가 줄어들게 되므로 경막확산에 대한 값은 유속의 함수로서 초기제거속도가 일정한 값에 이르는 영역으로 결정된다.

## 3. 실험방법 및 장치

흡착질로 사용한 시약은 미국 Aldrich Chemical Company의 2,4,6-trichlorophenol이며 흡착제는 국내 삼양사에서 제조되고 있는 DIAION 이온교환수지로 강염기성 이온교환수지인 SA20AP와 약염기성 이온교환수지인 WA11을 사용하였으며[14] 물성은 Table 1과 같다. 흡착 평형 실험에서는 각 흡착제의 최적 pH를 결정하기 위해 pH를 3, 5, 7, 9, 11부근으로 용액을 제조하여 pH의 영향을 알아보고 난 다음 최적 pH에서 흡착질의 초기 농도와 흡착제의 양을 변화시켜 흡착등온선을 결정하였다.

흡착속도론 실험에서 사용될 실험장치와 미분층 반응기 모형을 Fig. 1과 2에 나타내었다. 미분층 반응기(Fig. 2)는 내경 1.9 cm, 길이 9.5 cm인 원통형 아크릴관으로 반응기의 중앙에 흡착제를 충전하고 흡착제 상하에는 유리구슬을 채워 흡착제가 흘러 내리지 않게 고정하였다. 아크릴관 반응기는 용액이 흐르는 관과 연결하기 위해 크램프로서 연결관과 연결하고 아크릴관 반응기와 연결관사이에는 유리구슬이 빠져나가지 못하게 stainless steel망을 넣었으며 용액이 세지 않게 실리콘 고무를 장착하였다. 실험을 수행할 때에는 흡착제 공극으로의 확산을 용이하게 하기 위해서 반응기 전체에 증류수를 채우고 실험을 수행하였다. 용액은 일정한 수위를 유지(Fig. 1)하기 위하여 약 20 l용량의 저장조로부터 일류출구(overflow port)를 가진 일정수위조(constant head

Table 1. Properties of anion exchange resins

	SA20AP	WA11
Structure		
Characteristic	Strong base	Weak base
Ionic type	Cl type	OH type
Exchange capability (meq/ml)	over 1.3	over 1.4
Valid pH range	0-14	0-9
Temperature Type	under 60 °C Gel II	under 60 °C Gel

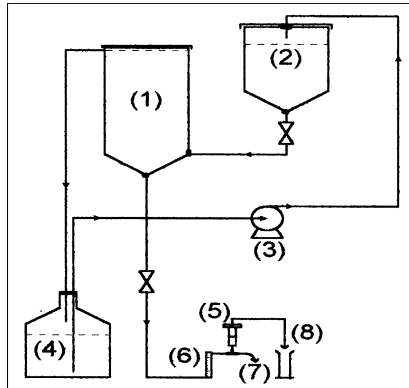


Fig. 1. Schematic diagram of experimental unit.

1. Constant head tank
2. Holding tank
3. Pump
4. Overflow reservoir
5. Reactor
6. Flowmeter
7. Drain
8. Effluent

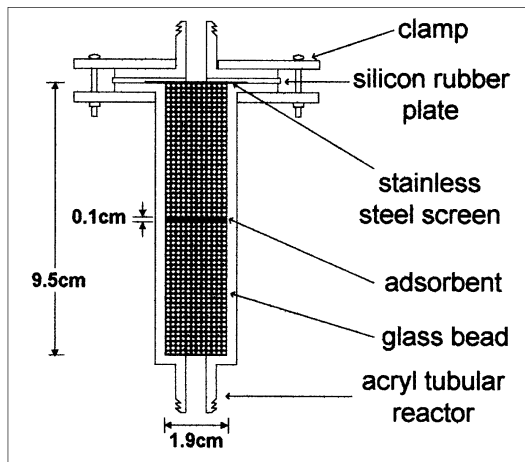


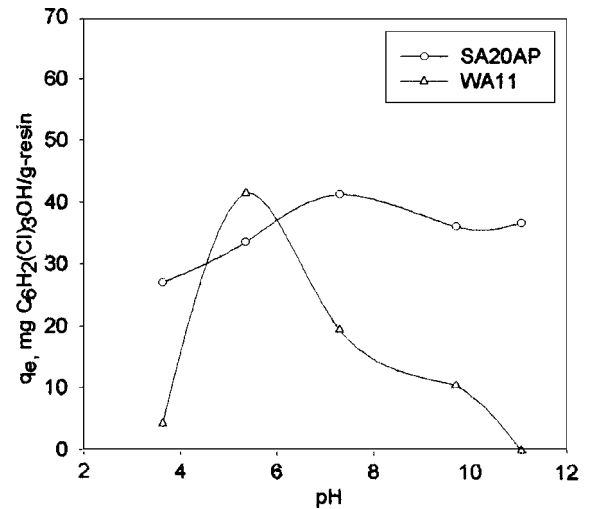
Fig. 2. Schematic diagram of differential bed reactor.

tank)로 보내지며, 일류된 수용액은 일류저장조에서 펌프를 통하여 다시 저장조로 재순환된다. 일정수위조에서 나오는 용액은 유량계를 거친 뒤 일정한 유속으로 반응기를 통과하면서 흡착이 진행된다. 흡착평형 실험과 흡착속도론 실험을 통해 채취된 시료의 분석에는 U.V.-spectrophotometer(Japan, Hitachi Co., Model U-3210)를 사용하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 흡착평형 실험

흡착평형 실험에 영향을 주는 중요한 인자는 흡착제와 흡착질의 접촉시간, 용액의 pH, 온도 등을 들 수 있다. 실험 전처리 과정에서 이온교환수지를 먼저 1 N NaOH용액으로 활성화시킨 다음 깨끗한 증류수로 pH의 변화가 없을 때까지 세척하여 밀봉, 보관 후 사용하였다.

Fig. 3. pH effect of ion exchange resin( $C_f=55.41$  ppm).

예비실험을 통해 2,4,6-trichlorophenol의 파장은 293.4 nm에서 최대 peak를 나타냄을 알 수 있었고 이 파장에서 검량선을 작성하여 농도를 분석하였다.

이온교환수지의 흡착평형시간을 결정하기 위하여 실내온도인  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 120 rpm으로 진탕하면서 한달 이상 흡착량을 검토해 본 결과 약 150시간 이후에 거의 흡착평형에 도달하여 흡착평형시간을 10일로 결정하였다.

#### 4-1-1. pH의 영향

용액의 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 실내온도인  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 2 N HCl용액과 1 N, 2 N, 4 N NaOH용액을 2,4,6-trichlorophenol 수용액(초기농도 55.41 ppm) 100 ml에 미량 첨가하여 농도는 일정하게 하고 pH만 변화(3-12)시키면서 실험을 수행하였으며, 실험 도중 각 시료의 pH 변화는 없었다.

Fig. 3은 이온교환수지를 흡착제로 사용하였을 경우의 pH의 영향을 나타낸 것으로서 SA20AP는 강염기성 이온교환수지이기 때문에 quaternary amine functional 그룹을 가지고 있어 전체 pH범위에서 효과적으로 흡착을 할 수 있다[14]. WA11에 대해서는  $25^\circ\text{C}$ 에서 흡착질의 pKa가 5.99임을 상기해 볼 때 pKa부근에서 최대흡착량을 보였다. pKa이상의 영역에서는 흡착질 사이의 반발력과 흡착질의 용해도증가로 인해 흡착량이 감소하였다. 반면 pKa이하의 영역에서는 흡착제의 기능기에 있는 amine기에 HCl로부터 나오는 chloride ion의 산 흡착으로 인해 흡착제의 같은 활성점에서 흡착질과 산이 서로 경쟁하면서 흡착량이 줄어든 것으로 보인다. 이때 흡착메카니즘은 수소결합의 형태로 보인다. 따라서 이온교환수지를 이용한 이후의 실험에서 강염기성 이온교환수지인 SA20AP를 흡착제로 할 때는 수용액의 pH를  $7.30 \pm 0.05$ 에서, 약염기성 이온교환수지인 WA11을 사용할 때는 pH를  $5.35 \pm 0.05$ 에서 실험을 수행하였다.

#### 4-1-2. 흡착등온선

흡착제(SA20AP, WA11)에 따라 2,4,6-trichlorophenol의 초기농도를 변화(43.48, 57.46, 71.46 ppm)시키면서 구한 흡착등온선을 Henry's law

Table 2. Henry's law, Freundlich and Langmuir isotherm results

Isotherm	Henry	Freundlich		Langmuir		
Conc.(mg/l)	43.29-77.22	43.29-77.22		43.29-77.22		
Parameters	H, l/g-resin	$K_F$ l/g-resin	1/n	$K_L$ l/mgC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Cl) <sub>3</sub> OH	$Q_m$ mgC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Cl) <sub>3</sub> OH/g-resin	R
SA20AP	339.5142	1216.4774	0.4568	0.0485	10092.7812	0.27
WA11	235.3561	321.7134	0.8689	0.0012	180334.944	0.9345

및 Langmuir식과 Freundlich식으로 fitting한 결과를 Table 2에 나타내었다. SA20AP는 WA11에 비해 더 favorable한 형태를 보이고 SA20AP보다 더 큰 교환용량을 가지는 WA11에 흡착질인 2,4,6-trichlorophenol이 더 많이 흡착되었다. Fig. 4와 7은 Henry's law로 fitting한 것으로서 흡착질의 농도가 흡착제의 흡착능에 비해 아주 적을 때 적용가능한 식이다. 따라서 저농도에서 고농도에 걸친 본 실험에서는 상당히 많은 오차를 보였으며 또 이 식은 선형을 보이므로 흡착등온선의 형태가 favorable할수록 더 많은 오차를 보였다. Fig. 6과 9는 각 흡착제에 대하여 Langmuir식으로 fitting한 것으로 Langmuir식은 흡착층이 단분자층으로 국한된다는 가정하에 유도된 이론식이기 때문에 실험식인 Freundlich식보다 많은 오차를 보였다. 본 연구에서 사용된 흡착제에 대한 흡착등온식은 Fig. 5와 8에서 보이는 바와 같이 실험식인 Freundlich식에 가장 잘 맞았으며, 오차분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 종합해 보면 흡착제 2개 모두 Freundlich식에 잘 맞았지만, WA11 (편차: 1.41%)보다는 SA20AP(편차: 1.22%)가 더 잘 맞았다.

$$\text{Freundlich isotherm(SA20AP): } q_e = 1216.477 C_e^{0.4568}$$

#### 4-2. 흡착속도론 실험

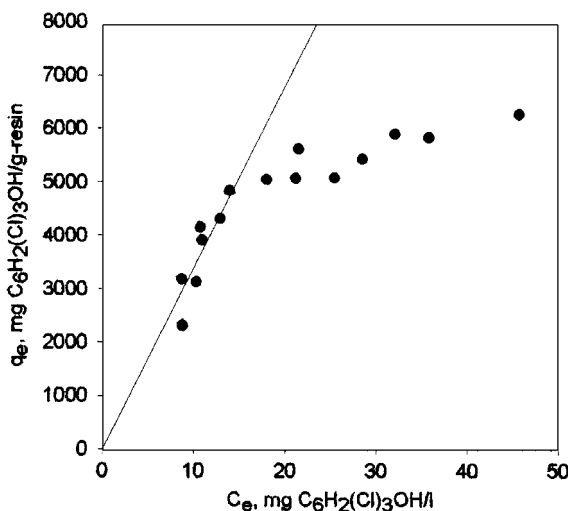


Fig. 4. Plot of Henry's law(ion exchange resin, SA20AP).

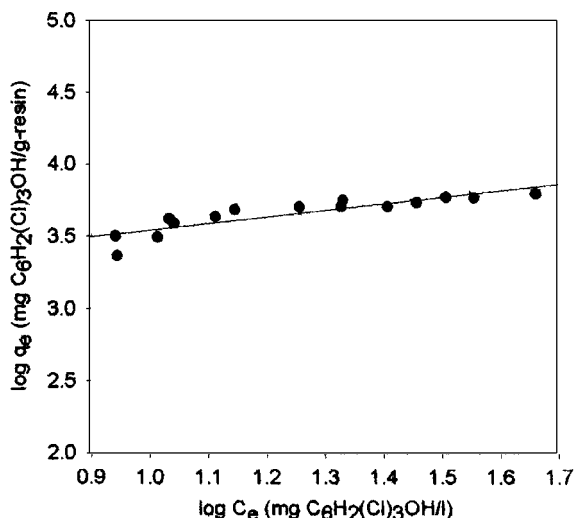


Fig. 5. Plot of Freundlich adsorption isotherm(ion exchange resin, SA20AP).

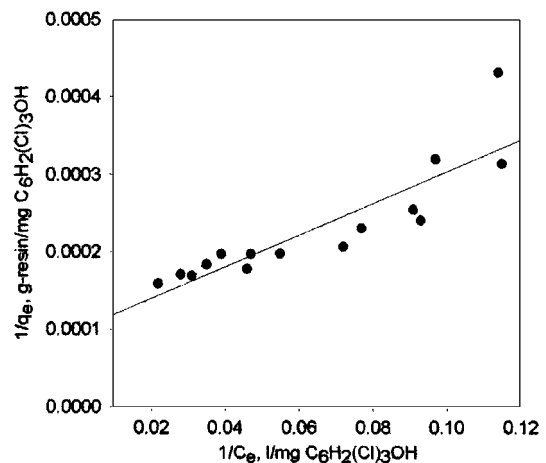


Fig. 6. Plot of Langmuir adsorption isotherm(ion exchange resin, SA20AP).

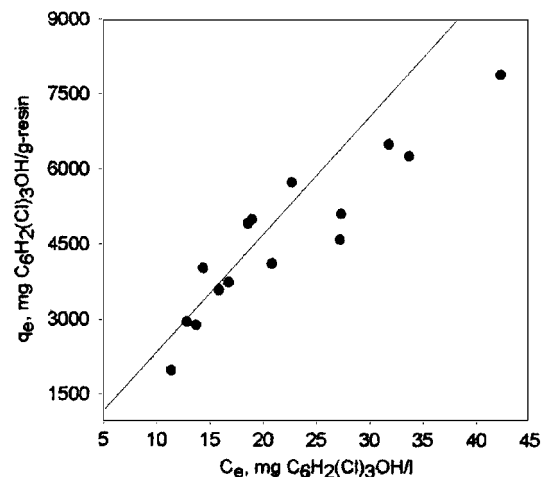


Fig. 7. Plot of Henry's law(ion exchange resin, WA11).

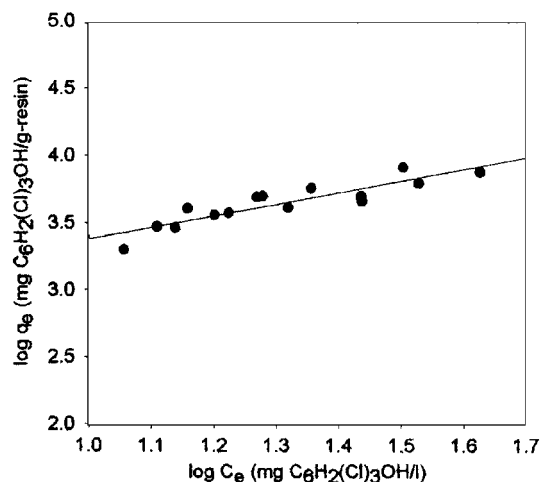


Fig. 8. Plot of Freundlich adsorption isotherm(ion exchange resin, WA11).

Table 3. Calculation of percent deviation for ion exchange resins

	Henry's law	Freundlich	Langmuir
SA20AP	43.35%	1.22%	10.21%
WA11	17.10%	1.41%	12.51%

$$\text{Percent deviation} = \left| \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right| \times 100$$

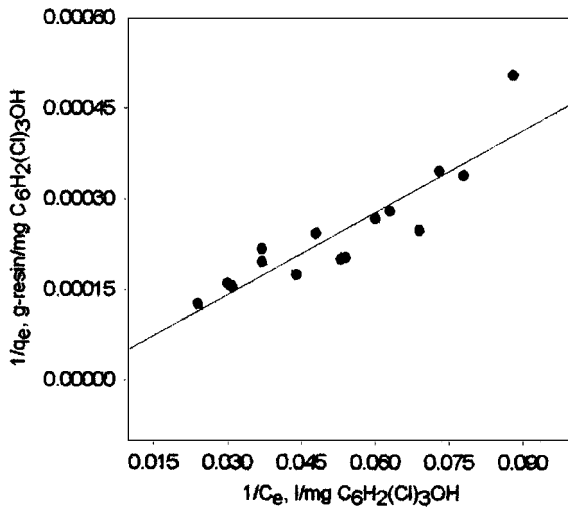
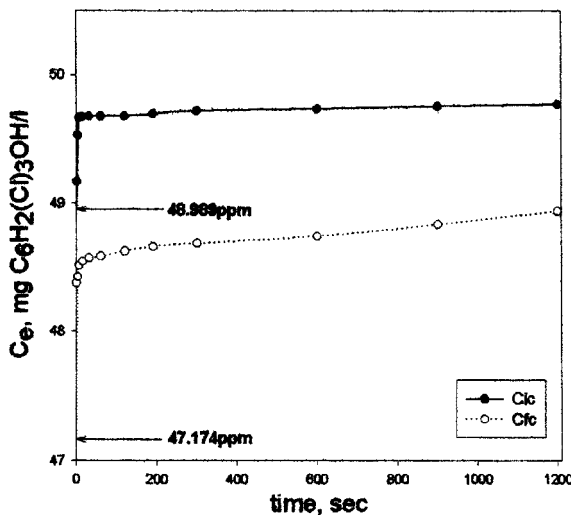


Fig. 9. Plot of Langmuir adsorption isotherm (ion exchange resin, WA11).

Fig. 10. Corrected effluent concentration on bed (anion exchange resin (SA20AP),  $C_i=49.81$  ppm,  $F=403.68$  ml/min).

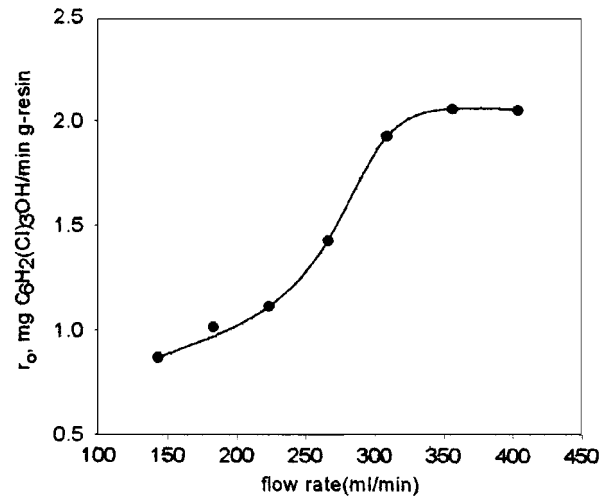
회분식실험은 오랜 시간에 걸쳐 흡착평형에 도달할 때까지 그 흡착량을 알아보는 반면 흡착속도 실험은 짧은 시간대에서 흡착량을 계산하고 흡착속도식을 구명하는 실험이기 때문에 실험을 수행하는 가운데 발생하는 저항요소들을 미리 제거해야 한다. 따라서 공정의 변수를 경막확산 저항과 밀접한 관계를 가지는 유체의 유속으로 설정하여 실험을 하였다.

#### 4-2-1. 최적유속의 결정

본 실험에서는 회분식실험으로 얻은 자료를 바탕으로 하여 조작의 어려움으로 인해 SA20AP를 흡착제로 선택하여 사용하였으며 유체의 pH는  $7.30 \pm 0.05$ , 실내온도( $25 \pm 5^\circ\text{C}$ )에서 실험을 실시하였다. 유량의 변화에 대한 초기제거속도는 식 (5)에서 유입농도와 유출농도를 보정된 유입농도( $C_{ic}$ )와 유출농도( $C_{fc}$ )로 나타내고 탈착이 이루어지지 않을 것이라 예상되는 무한히 적은 시간인  $t=0$ 으로 보정된 유입농도와 유출농도를 외삽하여 식 (6)에 적용하여 산출하였다.

$$r_o = \frac{F}{W}(C_{ic} - C_{fc})_{t=0} \quad (6)$$

Fig. 10에서 보이는 바와 같이 보정된 유입농도( $C_{ic}$ )와 유출농도( $C_{fc}$ )는

Fig. 11. Determination of optimum flow rate for ion exchange resin (SA20AP), ( $C_i=34.93$  ppm).

계산을 통해 역반응이 존재하지 않는다고 생각되는 시점인  $t=0$ 으로 외삽하여 결정하였고, 초기제거속도와 유량과의 관계를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 유속이 증가함에 따라 초기제거속도가 증가하다가 350 ml/min 이상에서 초기제거속도가 거의 일정하게 되므로 403.68 ml/min을 최적유속으로 정하고 실험을 행하였다.

#### 4-2-2. 흡착속도 및 탈착속도의 결정

2,4,6-trichlorophenol을 이용한 연속공정(실온,  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ )에서 흡착속도항인 정반응속도항을 구하기 위해서 흡착질의 초기농도를 달리 하면서(49.81 ppm, 55.08 ppm, 62.44 ppm, 70.13 ppm, 75.55 ppm) 보정된 시간인  $t=0$ 에서의 보정된 유출농도값과 초기제거속도를 대수-대수 좌표에 도시해 보면 그 기울기와 절편으로부터 정반응속도상수  $a_1$ 과 반응차수  $k_1$ 을 구할 수 있다. 정반응속도식은 다음과 같으며 Fig. 12에 그래프로 나타내었다.

$$\text{ion exchange resin(SA20AP): } r_o = 0.0117 C_{fc}^{1.5848}$$

한편, 역반응속도식의 변수인 흡착제 단위질량당 2,4,6-trichlorophenol의 흡착량  $q_e$ 를 결정하기 위해서는 각 초기농도에 대하여 나타난

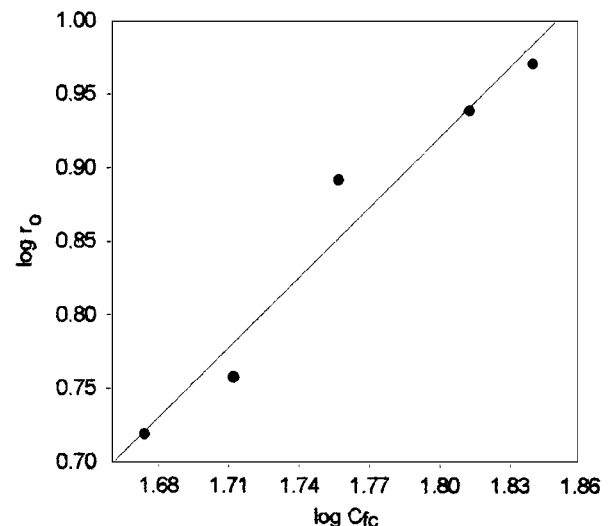


Fig. 12. Dependence of initial rate on corrected effluent concentration for ion exchange resin(SA20AP).

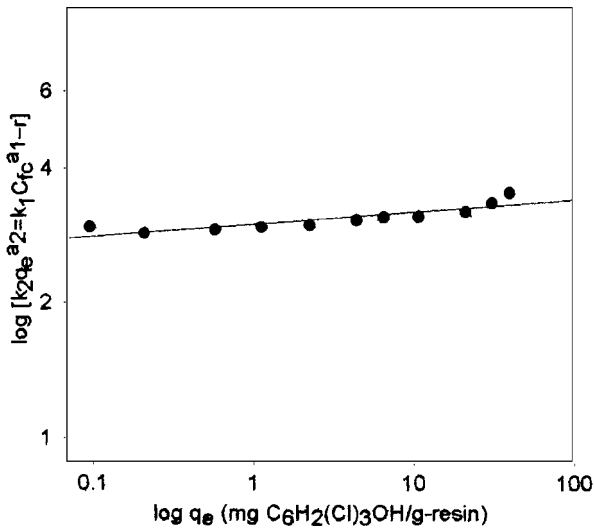


Fig. 13. Determination of reverse reaction parameters for ion exchange resin(SA20AP)(initial concentration  $C_i=49.81$  ppm).

과과곡선을 도식적분하여 계산할 수 있다.

$$q_e = \int_0^t r \, dt \quad (7)$$

식 (7)을 식(8)로 치환하기 위해서는 식 (6)을 이용하는데 식 (6)에서  $r_o$ 는  $t=0$ 일 때의 값이므로 식 (6)은 다시  $r=F/W(C_{ic}-C_{fc})$ 로 표현할 수 있고 이 식을 식 (7)에 대입하여 다시 정리하면 다음과 같은 식 (8)이 된다.

$$q_e = \frac{F}{W} \int_0^t (C_{ic} - C_{fc}) dt \quad (8)$$

그리고 식 (4)를 이용하여  $q_A$ 와  $C_A$  및  $r_A$ 를 각각  $q_e$ 와  $C_{fc}$  및  $r$ 로 대입하여 정리하면 식 (9)와 같은 역반응속도식을 얻을 수 있다.

$$k_2 q_e^{a_2} = k_1 C_{fc}^{a_1} - r \quad (9)$$

식 (8)과 식 (9)에 의해 계산된 값들을 대수-대수 좌표에 도시하면 Fig. 13과 같이 나타나며 이 그래프로부터 나온 기울기와 절편으로  $a_2$  및  $k_2$ 를 구할 수 있다. 각 농도에 따른  $a_2$ 와  $k_2$ 를 초기농도에 대한 함수로 나타내기 위해 상관관계를 구했을 때  $a_2$ 는 반대수좌표에서  $k_2$ 는 일반좌표에서 편차(%)가 가장 낮게 나왔으며 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{ion exchange resin(SA20AP): } a_2 &= 0.2342C_i^{-0.5569} \\ k_2 &= 0.0113C_i^{-0.0434} \end{aligned}$$

음이온교환수지인 SA20AP를 흡착제로 사용하여 2,4,6-trichlorophenol을 미분층반응기의 연속흐름공정을 이용해 제거할 경우 총괄흡착속도식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{ion exchange resin(SA20AP):} \\ r = 0.0117C_{fc}^{1.5848} - (0.0113C_i - 0.0434)q_e^{0.2432C_i^{-0.5569}} \end{aligned}$$

## 5. 결 론

본 실험에서는 2,4,6-trichlorophenol의 흡착거동을 알아보기 위해 국내 삼양사에서 제조되고 있는 강염기성 이온교환수지인 SA20AP 및 약염기성 이온교환수지인 WA11을 흡착제로 이용하여 회분식실험 및 연속실험을 행하였다. 회분식실험을 통해 흡착평형시간과 적정 pH 구간을 결정하였고 Henry's law와 Freundlich식 및 Langmuir식으로

흡착등온선을 해석하였다. 미분층 반응기를 이용한 연속공정에서는 공정의 최적유속과 총괄흡착속도식을 구한 결과는 다음과 같다.

(1) 실온인  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 SA20AP가 더 favorable한 등온선의 형태를 나타내고, SA20AP 보다 더 큰 교환용량을 가지는 WA11이 더 많은 흡착능을 보였다.

(2) 흡착온도는 실온인  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 였으며 각각의 다른 pH를 가지는 용액에서 SA20AP는 강염기성 이온교환수지이므로 전체 pH 범위에 걸쳐 비슷한 흡착량을 나타내었으나 용액의 pH가 7.29부근에서 흡착이 가장 많이 일어났으므로 이후 SA20AP를 이용한 실험에서는 pH를  $7.30 \pm 0.05$ 로 고정하였다. WA11은 약염기성 수지이기 때문에 2,4,6-trichlorophenol의  $pK_a$ 를 중심으로 산성과 염기성영역에서 모두 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 이후 WA11을 이용한 실험에서는 pH를  $5.35 \pm 0.05$ 로 고정하여 실험을 수행하였다.

(3) 회분식실험결과 획득한 흡착에 대한 실험자료를 fitting해 본 결과 두 흡착제 모두 Freundlich식에 가장 잘 맞았지만, WA11보다는 SA20AP가 Freundlich식에 더 잘 맞았고 등온식은 다음과 같다.

$$\text{ion exchange resin(SA20AP): } q_e = 1216.477C_e^{0.4568}$$

(4) 미분층 반응기를 이용한 연속공정실험에서 유속은 350 ml/min 이상에서 초기제거 속도가 거의 일정하게 나오므로 403.68 ml/min을 경막확산저항이 최소가 되는 최적유속으로 결정하고 실험을 수행하였다. 따라서 SA20AP에 대한 2,4,6-trichlorophenol의 흡착속도를 구명하는 다음과 같은 총괄흡착속도식을 얻었다.

$$\begin{aligned} \text{ion exchange resin(SA20AP):} \\ r = 0.0117C_{fc}^{1.5848} - (0.0113C_i - 0.0434)q_e^{0.2432C_i^{-0.5569}} \end{aligned}$$

## 사용기호

$a_1, a_2$  : experimentally determined exponents

$C_A$  : concentration of substance A [mg adsorbate/l]

$C_{Af}$  : effluent concentration of substance A [mg adsorbate/l]

$C_{Ai}$  : influent concentration of substance A [mg adsorbate/l]

$C_e$  : equilibrium concentration of 2,4,6-trichlorophenol in solution [mg  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3\text{OH}/\text{l}$ ]

$C_{fc}$  : corrected effluent concentration of 2,4,6-trichlorophenol in solution [mg  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3\text{OH}/\text{l}$ ]

$C_i$  : initial concentration of 2,4,6-trichlorophenol in solution [mg  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3\text{OH}/\text{l}$ ]

$C_{ic}$  : corrected influent concentration of 2,4,6-trichlorophenol in solution [mg  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3\text{OH}/\text{l}$ ]

$F$  : flow rate of adsorbate [ml adsorbate/min]

$H$  : Henry's constant

$K_F$  : constant determined by experiment in a Freundlich adsorption isotherm

$K_L$  : constant determined by experiment in Langmuir adsorption isotherm

$k_1$  : forward reaction rate constant

$k_2$  : reverse reaction rate constant

$M$  : weight of adsorbent [g]

$n$  : constant determined by experiment in Freundlich adsorption isotherm

$pK_a$  :  $-\log_{10}K_a$ ,  $K_a$  is electrolytic dissociation constant of acid

$q_A$  : quantity of substance A adsorbed on solid [mg adsorbate/g-adsor-

	bent]
$q_e$	: quantity of 2,4,6-trichlorophenol adsorbed on adsorbent [mg $C_6H_2(Cl)_3OH$ /g-adsorbent]
$Q_m$	: constant determined by experiment in Langmuir adsorption isotherm
$r$	: overall rate of adsorption of 2,4,6-trichlorophenol [mg $C_6H_2(Cl)_3OH$ /min g-adsorbent]
$r_A$	: overall rate of adsorption of substance A [mg adsorbate/min g-adsorbent]
$r_o$	: initial rate of adsorption of 2,4,6-trichlorophenol [mg $C_6H_2(Cl)_3OH$ /min g-adsorbent]
$t$	: time [min or sec]
$W$	: weight of adsorbent [g-adsorbent]
$X$	: weight of adsorbed 2,4,6-trichlorophenol [g]

### 참고문헌

1. Boyd, S. A.: *Soil Sci.*, **134**(5), 337(1982).
2. Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, A., Heckelman, P. E. and Kinneary, J. F.: "The Merck Index", 12th ed., Merck & Co., Inc., 1644(1996).
3. Environmental Agency: "Solution Manual (I) of Hazardous Chemical Compounds," Environmental Agency, 511(1986).
4. Goto, M., Hayashi, N. and Goto, S.: *Environ. Sci. Technol.*, **20**(5), 463(1986).
5. Kim, B. R., Snoeyink, V. L. and Saunders, M.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(1), 120(1976).
6. Kunin, R.: "Ion Exchange Resins," John Wiley & Sons, Inc., 34, 55, 73(1958).
7. Lee, B. S., Ha, K.-S. and Kim, J.-B.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 583(1988).
8. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering," 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 483(1972).
9. Mantell, C. L.: "Adsorption," McGraw-Hill Book Company, Inc., 21, 187(1951).
10. Nam, Y.-W.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 215(1989).
11. Pizzigallo, M. D. R., Ruggiero, P., Crecchio, C. and Mininni, R.: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 444(1995).
12. Rousseau, R. W.: "Handbook of Separation Process Technology," John Wiley & Sons, Inc., 711(1987).
13. Sabbah, I. and Rebhun, M.: *Water Environment Research*, **69**(5), 1032(1997).
14. Samyang Co.: "Product List 101 of Samyang DIAION," 6, 14.
15. Shirgaonkar, I. Z., Joglekar, H. S., Mundale, V. D. and Joshi, J. B.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 175(1992).
16. Sin, S. Y. and Park, J. S.: "Engineering of Water Treatment," Donghwa-gisul, 411, 423, 475(1992).
17. Sittig, M.: "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens," 3rd ed., Noyes Publication, 1597(1991).
18. Slejko, F. L.: "Adsorption Technology," Marcel Dekker, Inc., 9(1985).
19. Van Vliet, B. M. and Weber, W. J. Jr.: *J. Amer. Water Work Assoc.*, **73**(8), 420(1981).
20. Weber, W. J. Jr. and Smith, E. H.: *Environ. Sci. Technol.*, **21**(11), 1040(1987).