

하거나 유효 확산계수 등을 결정하는 등 흡착속도론적 연구가 보고 되어 있다.

Fritz 등[3, 4]은 회분식 교반조와 고정층 흡착장치를 사용해서 활성 탄에 의한 유기물의 흡착실험으로부터 흡착반응 속도의 수학적 모델을 제시하였으며, Suzuki와 Kawazoe[5, 6]는 Freundlich형 및 rectangular형 흡착등온계에 대하여 세공확산과 표면확산이 유효인 경우로 구분하여 이론적인 농도변화와 실험적 결과를 비교하여 입자내 확산 계수를 구하는 방법을 제시하였다. Komiyama 등[7, 8]은 Amberlite수 지에 선형 등온식이 적용됨을 확인하고 외부 물질전달 저항을 무시한 경우의 수학적 모델을 적용하여 수용액 중의 benzaldehyde에 대한 표면 확산계수를 결정하고, 이를 외부 물질전달 저항을 포함하는 데까지 확장하였으며, 그 결과 낮은 교반속도로 전체 흡착속도를 제어할 수 있음을 보여주었다.

Neretnieks[9, 10]는 외부 경막저항을 고려한 입자내 확산모델을 제시하고, 회분식 흡착실험결과와 비교하여 경막 물질전달 계수와 입자내 확산계수를 결정하였으며, Kawazoe[11]는 흡착제의 흡착능이 클 경우 입자내 확산공정에서 표면확산이 지배적이나 흡착제가 매우 강한 흡착 활성점을 가지고 있을 때는 흡착질이 비가역적으로 흡착되어 더 이상의 표면이동은 하지 않음을 밝혔고, Hashimoto 등[12]은 비선형 흡착등온계에 대하여 세공확산 또는 표면확산이 유효일 경우를 가정하여 입자내 확산계수를 결정할 수 있는 이론적 농도변화 곡선을 제시하고, 이로부터 활성탄에 의한 dodecylbenzene sulfonate와 phenol의 흡착에서 확산계수를 구하여 Dryden 등[13]의 방법과 비교하여 큰 차이가 없음을 확인하였다. 이와 같이 수용액 중에 존재하는 중금속 이온의 흡착분리와 같은 액상 흡착공정에서 입자내 확산단계는 대단히 중요한 부분이므로 확산의 여러 인자들을 고려한 포괄적인 모델이 요구된다.

본 연구에서는 amine기와 oxime기를 함께 가지고 있어 안정한 금속 킬레이트를 형성함으로써 금속이온의 흡착분리에 효과적인 것으로 기대되는 고분자 수지의 하나로서 amidoxime형 배위기를 갖는 polyacrylamidoxime(PAO)[14]을 흡착제로 사용하여 금속 흡착속도실험을 행하였다.

PAO의 해리상수, 총괄 평형상수 등을 결정하고, 이에 의한 구리의 흡착속도실험으로부터 흡착 기구를 구명하였으며, 흡착에 대한 온도의 영향을 고찰하여 ΔH , ΔS 및 ΔG° 등의 열역학적 상수를 구하였다. 또 흡착속도에 대한 여러 인자들의 영향을 실험하여 실험적 흡착 속도식을 얻고, 입자내 확산을 고려한 이론적 고찰로부터 도출한 결과와 비교하여 흡착모델 및 속도 결정단계를 구명하고, 입자내 유효 확산계수를 구하였다.

2. 이 론

2-1. 흡착반응

킬레이트형 흡착제에 의한 금속이온의 흡착을 (1) 용액 중의 흡착제의 해리와 (2) 해리한 흡착제 배위자와 금속이온의 반응으로 금속 킬레이트를 형성하는 것으로 생각하고, 흡착제와 그 배위자를 각각 HL과 L⁻로 표시하면 이 두 과정은 다음과 같이 나타내어진다.



여기서 식 (1)과 (2)의 평형상수를 각각 K_d 와 K_m 으로 표시하여, 흡착제의 해리상수 및 흡착제 배위자와 금속이온간 킬레이트의 안정도상수로 각각 나타낸다. 이 두 식을 총괄하면 다음 식 (3)과 같이 된다.



여기서 식 (3)의 평형상수를 K_{ad} 라고 하면 이는 총괄흡착 평형상수가 되며, 식 (1)과 (2)로부터 다음으로 표시된다.

$$K_{ad} = K_d^2 K_m \quad (4)$$

2-2. 해리평형과 해리상수

흡착제가 해리할 때 수용액 중에는 해리하지 않은 HL과 L⁻, H⁺ 및 OH⁻가 존재한다. 따라서 흡착제 전체의 농도([HL]_t)는 해리한 이온(L⁻)의 농도와 해리하지 않은 흡착제(HL) 농도의 합으로 볼 수 있다. 또 전체 수소이온 농도([H⁺]_t)는 흡착제 없는 수용액 중의 수소이온 농도([H⁺]_o)와 흡착제의 해리로부터 비롯된 수소이온 농도([H⁺])의 합으로 볼 수 있다. 그리고 전하 수지식으로부터 [H⁺]_t = [L⁻] + [OH⁻]이 성립하므로 해리한 이온의 농도는 [L⁻] = [H⁺]_t - [OH⁻]로 된다. 그러나 일반적으로 물의 이온화에 의한 수소이온의 농도는 흡착제의 해리에 의한 [H⁺]나 [L⁻]보다 훨씬 작으므로 [OH⁻]는 무시되어 [L⁻] = [H⁺]_t가 되고, 따라서 해리하지 않은 흡착제의 농도는 [HL] = [HL]_t - [L⁻] = [HL]_t - [H⁺]_t이 된다. 이들 관계로부터 해리상수 K_d 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_d = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (5)$$

[H⁺]_t가 [HL]_t에 비하여 매우 작은 경우에는 [HL]_t - [H⁺]_t = [HL]_t로 볼 수 있으므로 해리상수와 수소이온 농도의 관계는 다음과 같이 표시된다.

$$pH = pK_d + \log \frac{[H^+]}{[HL]} \quad (6)$$

2-3. 킬레이트의 형성과 금속의 분배

수용액 중의 금속이온이 해리된 흡착제 배위자와의 반응으로 금속 킬레이트를 형성하고, 이로부터 흡착이 일어난다면 금속의 분배비(D)를 수용액의 금속의 농도에 대한 킬레이트의 농도비로 $D = [ML_2]/[M^{2+}]$ 로 정의할 때, 총괄흡착 평형상수와 관계로부터 흡착제 농도에 대한 수소이온 농도비와 분배비와의 상관관계는 다음으로 얻어진다.

$$\log D = \log K_{ad} - 2 \log \frac{[H^+]}{[HL]} \quad (7)$$

2-4. 흡착속도식

흡착제 입자에 의한 용액 중의 금속이온의 흡착시 구형입자와 균일한 세공구조의 가정하에 입자내 확산계수는 일정하고, 입자표면에서의 물질전달에 의한 저항은 무시하며, 흡착반응이 충분히 빨라서 세공내의 흡착결과 세공벽의 흡착질 사이에 평형이 유지된다고 간주하면 흡착질의 확산은 세공확산과 표면확산으로 나눌 수 있으므로 반경 R인 입자에 대한 물질수지로부터 다음의 확산방정식을 얻을 수 있다[18].

$$\rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \rho_p D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (8)$$

여기서 입자내 세공에서의 측정은 무시되었고, ρ_p 는 흡착제 입자의 밀도를, q 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양을, C 는 세공내에서의 흡착질의 농도를 나타내고, D_p 와 D_s 는 각각 유효세공 및 표면 확산계수를 나타낸다.

만일 입자표면에서의 확산이 유효단계를라면 위 식은 식 (9)로 표시된다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} t=0, 0 \leq r \leq R, q=0 \\ t>0, r=0, \partial q / \partial r=0 \\ t>0, r=R, (3WD_p/R)(dq/dC) \partial q / \partial C = -V(\partial q / \partial t) \end{aligned}$$

그러나 세공확산이 유효인 경우는 확산 방정식이 다음으로 변형된다.

$$\rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} t=0, 0 \leq r \leq R, C=C_0 \\ t=0, r=R, C=C_0 \\ t>0, r=0, \partial C / \partial r=0 \\ t>0, r=R, (3WD_p/R\rho_p) \partial C / \partial r = -V(\partial C / \partial t) \end{aligned}$$

2-5. 근사해

확산 방정식의 근사해를 구하기 위하여 다음과 같은 무차원 변수들을 정의한다.

$$\begin{aligned} Z = \frac{q}{q_0}, Y = \frac{C}{C_0}, x = \frac{r}{R}, \\ \theta = \left(\frac{D_p}{R^2} \right) t, \tau = \left(\frac{C_0}{\rho_p q_0} \right) \left(\frac{D_p}{R^2} \right) t \end{aligned} \quad (11)$$

이들 무차원 변수들을 이용하여 확산방정식을 다시 쓰면 식 (9)와 (10)은 각각 (12)와 (13)으로 얻어진다.

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial Z}{\partial x} \quad (12)$$

$$\theta=0, 0 \leq x \leq 1, Z=0$$

$$\theta>0, x=0, \frac{\partial Z}{\partial x}=0$$

$$\theta>0, x=1, \frac{\partial Z}{\partial \theta} = -3 \frac{W}{V} \left(\frac{dq}{dC} \right) \frac{\partial Z}{\partial x}$$

$$\left(\frac{dZ}{dY} \right) \frac{\partial Y}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (13)$$

$$\tau=0, 0 \leq x \leq 1, Y=0$$

$$\tau=0, x=1, Y=1$$

$$\tau>0, x=0, \frac{\partial Y}{\partial x}=0$$

$$\tau>0, x=1, \frac{\partial Y}{\partial \tau} = -3 \frac{W}{V} \left(\frac{q_0}{C_0} \right) \frac{\partial Y}{\partial x}$$

이들 무차원 확산방정식의 근사해를 얻기 위하여 임의 시간에 흡착된 흡착질의 양(q)과 평형에 도달한 후 흡착된 흡착질의 양(q_{∞})의 비를 평형도달률 E로 다음과 같이 정의한다.

$$E = \frac{q}{q_{\infty}} = \frac{C_0 - C_L}{C_0 - C_{\infty}} \quad (14)$$

만일 흡착등온식이 Langmuir등온식을 따른다면 $q = q_m bC / (1 + bC)$ 형태의 등온식으로 표시되고, 이를 무차원식으로 다시 쓰면 다음으로 변형된다.

$$Z = \frac{Y}{\beta + (1 - \beta)Y} \quad (15)$$

여기서 $\beta = \frac{1}{(1 + bC_0)}$ 로 정의된다.

먼저 흡착등온식으로부터 (dq/dC)를 구하고, 식 (15)의 무차원 등온

식으로부터 (dZ/dY)를 구한 다음, 이들 값을 앞서 전개한 세공확산 또는 표면확산이 유효인 경우의 무차원 확산방정식 (12)와 (13)에 대입하고, 수치해석[15]을 통하여 근사해로서 평형도달률 E를 구할 수 있다.

3. 실험

3-1. 흡착평형실험

전보[14]에서 합성한 polyacrylamidoxime(PAO)을 흡착제로 사용하여 수용액으로부터 구리의 흡착분리 실험에서 PAO의 해리상수, 흡착제와 금속간 킬레이트의 안정도상수, 총괄평형상수 등 흡착에 관련된 평형상수를 결정하고, 평형농도와 흡착량과의 관계인 흡착등온식을 구하기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

3-1-1. 해리실험

흡착제 PAO의 해리상수를 구하기 위해서 다양한 초기 pH의 수용액 50 ml에 0.2 g의 PAO를 넣은 다음 평형에 도달하도록 충분히 교반시킨 후 용액의 pH변화를 측정하였다. 이때 pH는 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH수용액으로 조절하였으며, 온도는 25 °C, 이온강도는 0.1 mol/L의 NaCl로 일정하게 유지하였다.

3-1-2. 흡착분리실험

각종 농도의 Cu, Cd, Zn 및 Ni의 염화물을 용해한 수용액 100 mL를 조제하고 0.1 mol/L NaCl로 이온강도를 조절한 다음 일정량의 PAO를 넣고 접촉 교반하여 흡착실험하였다. 약 2시간의 접촉으로 평형에 도달한 후 수용액을 여별하여 PAO와 분리시키고 수용액에 남아 있는 금속농도와 PAO에 흡착된 금속농도를 측정하였다. 이때 흡착된 금속농도는 금속이 흡착된 PAO를 1 N HCl 수용액과 충분히 교반시켜 용출한 다음 수용액 중의 금속농도를 측정함으로써 구하였다. 온도와 pH는 각각 20-50 °C, 2-7의 범위에서, 금속이온 농도와 PAO의 양은 각각 1×10^{-4} - 5×10^{-2} mol/L, 0.1-0.5 g 범위에서 실험하였다.

3-2. 흡착속도실험

흡착제 PAO에 의한 구리의 흡착에서 흡착속도를 고찰하기 위하여 pH, 흡착제의 양 및 초기 구리의 농도를 변화시키면서 흡착속도실험을 행하였다. 항온유지된 교반조에 구리수용액 500 mL를 취하고 일정량의 PAO를 가한 다음, 교반하며 일정 시간간격으로 수용액 시료를 채취하여 시간에 따른 수용액 중의 금속이온의 농도변화를 측정하였다. 이때 교반속도는 외부 물질전달 저항에 영향을 받지 않을 만큼의 충분한 교반속도가 되도록 500 rpm으로 유지하였다.

실험온도는 25 °C로 일정하게 유지하였으며, 2-7의 pH 범위에서 구리농도는 1×10^{-4} - 1×10^{-2} mol/L, PAO의 양은 1-4 g의 범위에서 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 해리상수

흡착제 PAO가 수용액상에서 식 (1)과 같이 해리할 때 해리상수는 식 (6)에서와 같이 수소이온 농도의 변화로부터 구할 수 있다. 수용액의 초기 pH를 변화시키면서 PAO의 해리실험을 행하고, 그 결과를 식 (6)의 $\log([H^+]/[HL])$ 항에 따른 평형 pH의 변화로써 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 PAO의 해리로 인한 수소이온 농도값($[H^+]$)은 초기pH와 평형 pH의 차로부터 구하였는데, 평형pH에 의한 수소이온 농도($[H^+]_0$)가 $[HL]$ 보다 매우 작아 식 (6)이 성립하였다. Fig. 1에서 식 (6)의 직선관계로부터 구한 해리상수는 1.17×10^{-9} mol/L이었다. 이 값은 Hirotsu 등[16, 17]이 구한 acetamidoxime의 해리상수 1.25×10^{-6} mol/L보다 작은 값이었다.

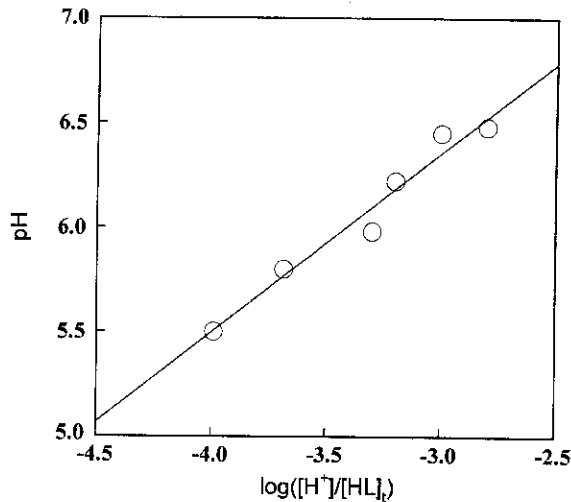


Fig. 1. Plot for the determination of dissociation constant of PAO.

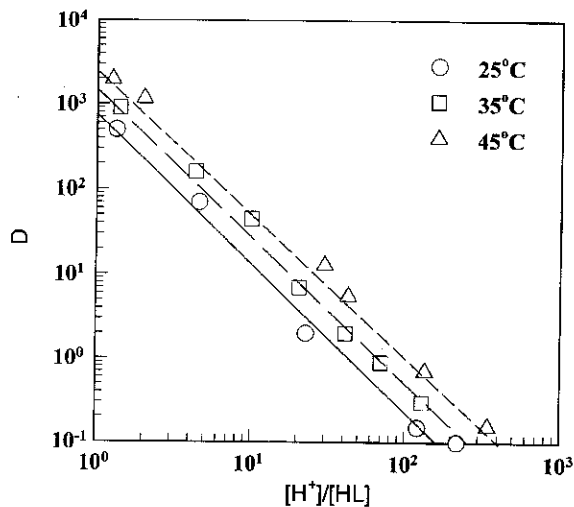


Fig. 2. Distribution ratio of copper in adsorption with PAO.

4-2. 킬레이트 안정도상수

수용액 중에서 해리한 흡착제가 금속이온과 반응하여 금속 킬레이트를 형성함으로써 흡착될 때 수용액과 흡착제간 금속의 분배비는 흡착제의 농도와 수소이온 농도의 함수로서 식 (7)로 표시할 수 있고 이들 관계를 도식하여 얻어진 직선의 절편으로부터 총괄 평형상수 K_{ad} 를 구할 수 있다.

PAO를 사용하여 일정 구리농도에 대하여 pH를 변화시키면서 흡착 실험을 행하고, 그 결과를 Fig. 2에 $\log([H^+]/[HL])$ 에 따른 $\log D$ 의 변화로 도식하였다. 그림에서 직선의 기울기는 2가 되어 식 (7)이 잘 성립함을 알 수 있다. 따라서 금속 킬레이트의 화학종은 CuL_2 형으로 표시할 수 있으며, 식 (7)은 식 (1)-(3)의 가정하에 성립하는 것이므로 이들 결과로부터 총괄흡착 반응은 식 (3)으로 표시되고 흡착과정은 식 (1)과 (2)를 따름을 알 수 있다.

Fig. 2에서 직선의 절편으로부터 구한 총괄 평형상수 K_{ad} 의 값을 여러 온도에 대하여 Table 1에 나타내었으며, 이로부터 $\ln K_{ad}$ 와 $1/T$ 의 관계는 Fig. 3과 같이 직선관계가 잘 성립하였고, 기울기와 절편을 이용하여 다음으로 표시되었다.

$$\ln K_{ad} = 23.76 - 5.12/T \quad (16)$$

또 식 (4)의 $K_{ad} = K_d^2 K_m$ 에서 $K_m = K_{ad}/K_d^2$ 이므로 앞서 25°C에서 구

Table 1. Equilibrium constants for copper adsorption with PAO

Equilibrium constant	Temperature(K)		
	298	308	318
K_{ad}	7.5×10^2	1.3×10^3	2.2×10^3
K	1.3×10^3	2.2×10^3	3.8×10^3

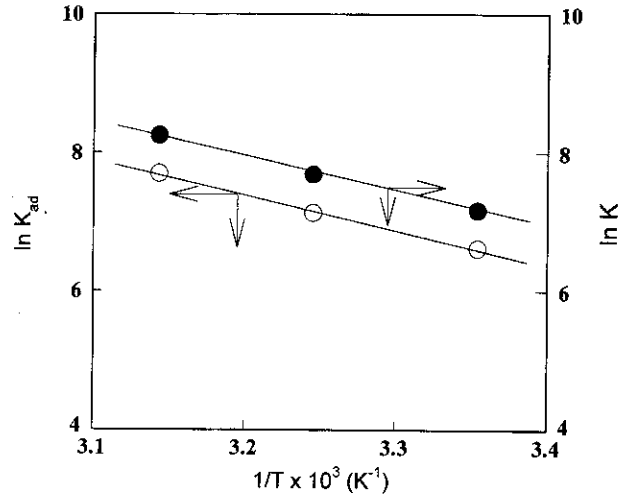


Fig. 3. Relationship between equilibrium constant and temperature.

한 해리상수와 총괄 평형상수값을 사용하여 킬레이트 안정도상수 K_m 을 구한 결과 $5.48 \times 10^{20} (L/mol)^2$ 으로 얻어졌다.

4-3. 흡착평형상수에 대한 전해질의 영향

희박 용액은 이상 용액으로 거동하여 활동도를 1로 둘 수 있어서 평형상수는 농도에 의한 표현이 가능하고, 농도평형상수를 열역학적 평형상수로 사용할 수 있으나 농도가 희박하지 않은 계에서는 평형상수들은 활동도로 표시해야 한다. 그러나 일정한 이온강도의 전해질에서는 활동도계수가 일정하여 농도평형상수가 활동도로 표시된 열역학적 상수에 비례할 것이므로 농도계수로 평형을 고찰할 수 있다.

Gibbs 자유에너지 변화(ΔG°)에 직접 관계있는 것은 활동도로 표시한 열역학적 평형상수(K)이고, 활동도계수 γ 는 $\alpha_M = \gamma_M[M]$ 의 관계를 가지므로 흡착반응 (3)에 대한 열역학적 평형상수는 다음과 같이 표시된다.

$$K = K_{ad} \frac{\gamma_{ML_2} \cdot \gamma_H^2}{\gamma_M \cdot \gamma_{HL}^2} \quad (17)$$

용액 중 이온의 전하를 Z , 그 농도를 C 라 하면 이온강도는 $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$ 로 계산된다[19].

식 (17)에서 ML_2 와 HL 은 흡착제 상에 존재하여 이온강도의 영향을 받지 않는다. 따라서 식 (17)은 다음과 같이 되므로 활동도 계수는 γ_H 와 γ_M 만 고려하면 된다.

$$K = K_{ad} \frac{\gamma_H^2}{\gamma_M} \quad (18)$$

본 실험에서는 0.1 mol/L의 NaCl수용액을 사용하여 이온강도가 일정하도록 조절하였으므로 다른 이온종들의 농도는 Na^+ 와 Cl^- 이온의 농도에 비해 무시할 수 있다. 따라서 이온강도는 Na^+ 와 Cl^- 이온만으로 계산할 수 있으므로 $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i = \frac{1}{2} [(1^2)(0.1) + (1^2)(0.1)] = 0.1$ 로 된다.

Debye-Huckel의 확장된 극한법칙에 의하면 이온강도가 0.02-0.2의 범위에서 활동도 계수와 관계는

$$-\log \gamma_i = \frac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I} / (1 + A \sqrt{I}) \quad (19)$$

으로 표시되고 [19], 여기서 A 는 $0.33 \times 10^8 a$ (a 는 이온반경, cm)로서 근사적으로 $A=1$ 이다. 이로부터 γ_H 와 γ_M 을 구하면 각각 0.759와 0.331로 되어 열역학적 평형상수는 농도에 의한 평형상수와 다음의 관계로 표시된다.

$$K = K_{ad} \frac{\gamma_H^2}{\gamma_M} = 1.74 K_{ad} \quad (20)$$

25 °C, 35 °C, 45 °C에서의 K_{ad} 로부터 식 (20)에 따라 K 를 구하여 Table 1에 표시하였다.

4.4. 열역학적 성질

평형에서 표준 Gibbs 자유에너지의 변화(ΔG°)와 평형상수(K)의 관계는 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 로 표시되고, ΔG° 와 엔탈피 및 엔트로피 변화관계는 $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$ 로 표시되므로 다음 식이 성립한다.

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (21)$$

위 식에서 평형상수의 대수값과 절대온도의 역수간에는 직선관계가 있으며, 직선의 기울기와 절편으로부터 ΔH 와 ΔS 를 구할 수 있다. 또 ΔH 와 ΔS 가 온도에 따라 크게 변하지 않는다면 ΔG_{298}° 도 계산가능하다. 흡열반응에서는 $\Delta H > 0$ 이므로 식 (21)의 도식에서 기울기가 음으로 되어 온도가 높을수록 평형상수는 커질 것이나, 발열반응에서는 $\Delta H < 0$ 이므로 온도가 증가할수록 평형상수는 작아져서 흡착률이 감소할 것이다.

Table 1의 값들로부터 $\ln K$ 대 $1/T$ 를 도시한 결과 Fig. 3과 같이 직선 관계가 잘 성립하였으며, 직선의 기울기와 절편으로부터 ΔH 와 ΔS 를 구한 결과 각각 10.17 kcal/mol 및 48.36 cal/mol · K로 얻어졌고, 표준 Gibbs 자유에너지의 변화(ΔG°)와의 관계에서 ΔG_{298}° 는 Table 2에서와 같이 -4.24 kcal/mol로 얻어졌다. ΔH 값으로부터 PAO에 의한 구리의 흡착반응은 함수 산화탄소에 의한 우라늄의 흡착에 대한 서등[18]의 결과에서와 같이 흡열임을 알 수 있다. 또 열역학적 평형상수의 온도의존성은 Fig. 3의 직선으로부터 다음과 같이 표시되었다.

$$\ln K = 24.31 - 5.11T^{-1} \quad (22)$$

4.5. 실험적 흡착속도

일정 온도하에 용액의 pH, 흡착제 및 구리의 농도 등이 흡착속도에 미치는 영향을 검토하여 실험적 흡착속도를 얻기 위하여 각종 조건하에 시간에 따른 구리의 농도변화를 측정하고, 이 농도곡선의 초기 기울기로부터 흡착속도를 구하였다.

먼저 흡착속도에 대한 구리농도의 영향을 고찰하기 위하여 pH 5에서 PAO의 양을 2 g (1.1×10^{-3} mol/L에 해당)으로 일정하게 하고 2.0×10^{-4} - 5.0×10^{-3} mol/L의 구리농도 범위에서 흡착실험을 행하고, 시간에 따른 수용액상의 잔류 구리농도를 측정하여 흡착된 구리의 양을 구한 다음 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 이들 농도변화 곡선의 초기 기울기로부터 흡착속도를 구하고, 수용액 중의 초기 구리농도에 따른 흡착속도를 도시한 결과 Fig. 5와 같았다. 그림에서 흡착속도는 구리농도에 대해 기울기 1/2인 직선으로 표시되므로, 흡착속도는 구리농도의 1/2승에 비례함을 알 수 있다.

Table 2. Thermodynamic parameters for copper adsorption with PAO

ΔG_{298}° (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol · K)
-4.24	10.17	48.36

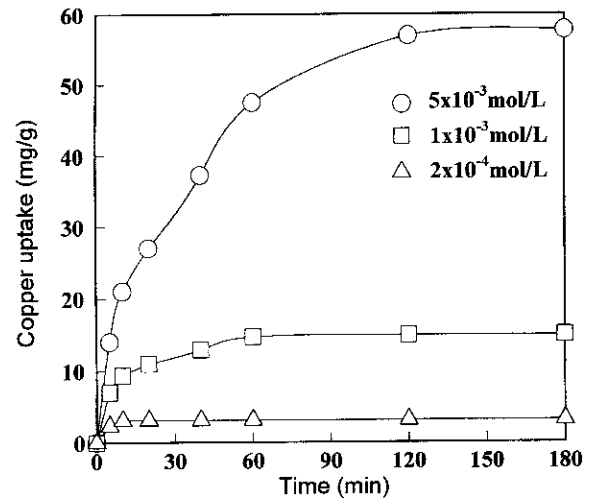


Fig. 4. Uptake change of copper with initial Cu(II) concentration (pH=5, [HL]= 1.1×10^{-2} mol/L).

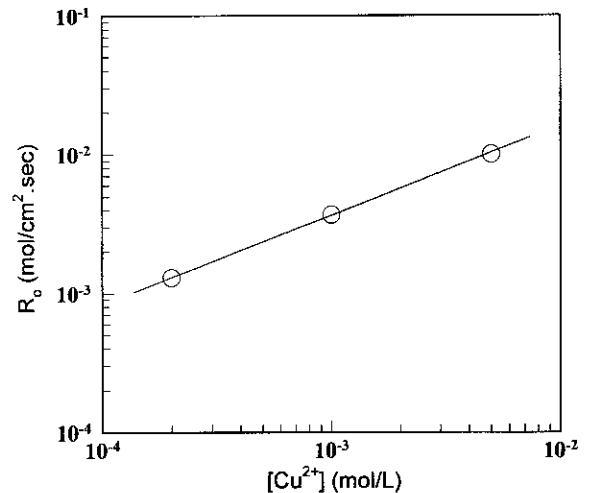


Fig. 5. Effect of initial copper concentration on the adsorption rate (pH=5, [HL]= 1.1×10^{-2} mol/L).

또 흡착속도에 대한 PAO농도의 영향을 고찰하기 위하여 pH 5에서 초기 구리농도를 1.0×10^{-3} mol/L로 일정하게 하여 1-4 g의 PAO양(농도로는 5.5×10^{-3} - 2.2×10^{-2} mol/L에 해당)에 따라 흡착실험을 행하고, 위와 동일한 방법으로 흡착속도를 구하여 PAO농도에 따라 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 흡착속도는 PAO농도에 대해 기울기 1인 직선으로 나타나 흡착속도는 PAO농도의 1승에 비례함을 알 수 있었다.

흡착속도의 수소이온 농도 의존성을 고찰하기 위하여 초기 구리농도 1×10^{-3} mol/L, 흡착제의 양 2 g (1.1×10^{-2} mol/L에 해당)의 일정 조건에서 pH 변화에 따른 흡착실험을 행하고 흡착속도를 구하여 수소이온 농도와 관계로 Fig. 7에 도시하였다. 이 그림에서 흡착속도는 pH 4 이하에서는 기울기가 1/2인 직선으로 나타났으나 pH 4 이상에서는 일정해지므로 초기 흡착속도는 pH 4 이하의 범위에서는 수소이온 농도의 1/2승에 반비례하나 그 이상의 pH에서는 수소이온 농도에 무관함을 알 수 있다. 이것은 전보[14]에서와 같이 구리의 경우 pH 4 정도에서 PAO에 의해 충분히 흡착되어 그 이상의 pH에서는 수소이온 농도에 무관한 것으로 생각된다.

따라서 구리의 초기 흡착속도는 PAO, 구리 및 수소이온의 초기농도에 대하여 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

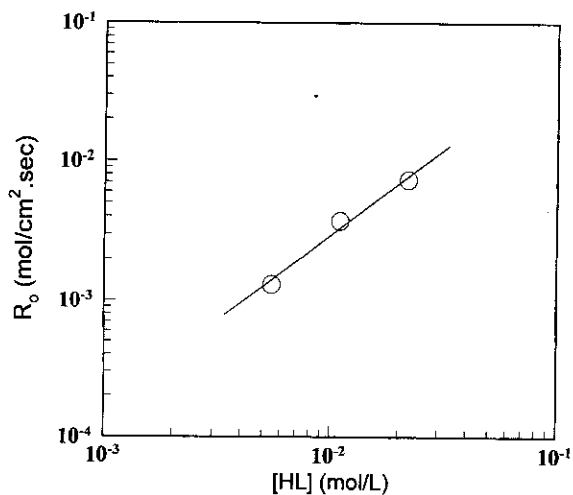


Fig. 6. Effect of concentration of PAO on the adsorption rate (pH=5, $[Cu^{2+}]=1 \times 10^{-3}$ mol/L).

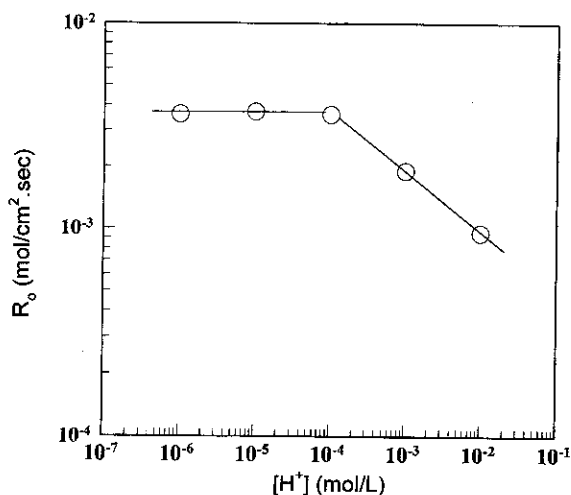


Fig. 7. Effect of concentration of hydrogen ion on the adsorption rate ($[Cu^{2+}]=1$ mmol/L, $[HL]=11$ mmol/L).

$$R_o = k [HL] ([Cu^{2+}] / [H^+])^{0.5} \quad (pH < 4) \quad (23)$$

$$R_o = k [HL] [Cu^{2+}]^{0.5} \quad (pH \geq 4) \quad (24)$$

4.6. 유효속단계와 확산계수

외부 물질전달 저항이 무시될 경우 입자내 확산의 유효속단계와 유효 확산계수를 결정하기 위하여 속도실험결과 얻은 시간에 따른 금속의 농도변화의 측정값을 이론적으로 구한 확산 방정식의 수치계산 결과와 비교하였다.

여기서 유효 확산계수는 다음과 같은 방법으로 구할 수 있다. 먼저 흡착등온식의 상수를 구하고, 세공확산 또는 표면확산이 유효일 경우의 무차원 확산 방정식 (12)와 (13)을 수치해법으로 풀어 식 (11)로부터 무차원 변수 τ 와 θ 에 따른 평형 도달률 E 를 도출한다. 그리고 실제 측정시간에 대한 평형 도달률을 선택한 후 이 값에 대응하는 τ 와 θ 를 구한 다음 t 와 τ 및 θ 를 도시하면 원점을 지나는 직선을 얻고, 이 직선의 기울기로부터 다음 두 식을 이용하여 유효 표면확산계수(D_s) 혹은 유효 세공 확산계수(D_p)를 결정할 수 있다.

$$D_s = (\text{기울기}) \times R^2 \quad (25)$$

$$D_p = (\text{기울기}) \times R^2 \times (\rho_p q_0 / C_0) \quad (26)$$

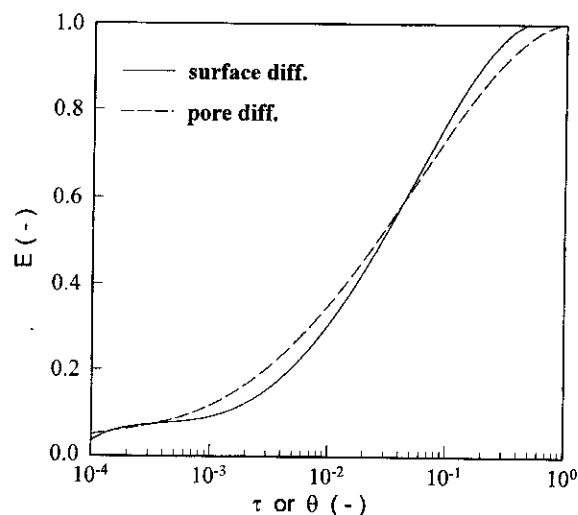


Fig. 8. Change of E with dimensionless time for Langmuir isotherms ($\beta=4.2 \times 10^{-3}$).

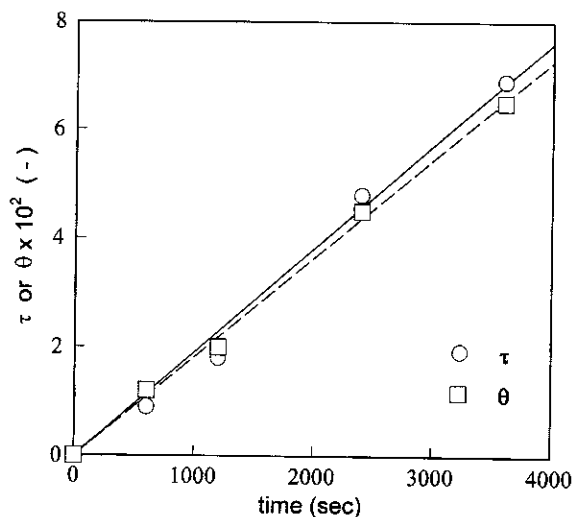


Fig. 9. Relation between dimensionless time and adsorption time.

PAO에 의한 구리의 흡착 등온식은 Langmuir 등온식을 따르므로 [14] 무차원 Langmuir 흡착 등온식 (15)의 무차원 상수 β 값을 구하여 표면 확산 및 세공 확산이 유효일 경우의 무차원 확산 방정식 (12)와 (13)에 대입하고, 수치해석으로 풀어 무차원 변수 τ 와 θ 에 따른 평형 도달률 E 를 구하여 Fig. 8에 나타내었다.

여기서 흡착속도실험에서 구한 실제 측정시간 t 에 대한 평형 도달률 E 값을 선택한 후 이 값에 대응하는 τ 와 θ 를 읽고, 같은 E 값에 대응하는 시간 t 와 τ 및 θ 를 도시하여 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 t 와 τ 또는 θ 는 원점을 지나는 직선으로 표시되고, 이 직선의 기울기로부터 식 (25)와 (26)을 이용하여 확산계수를 결정하였다.

그 결과 유효 표면확산계수(D_s)는 5.4×10^{-10} cm²/sec, 유효세공 확산계수(D_p)는 2.7×10^{-7} cm²/sec로 나타나 D_s 가 D_p 보다 훨씬 작은 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 세공확산 저항보다 표면 확산 저항이 크다는 것을 의미하고, 이로부터 확산의 유효속단계는 입자내 표면확산 단계임을 알 수 있다.

본 연구에서 구한 유효 표면확산계수는 Hashimoto 등 [12]이 활성탄에 대한 phenol의 표면 확산계수 8.7×10^{-9} - 2.5×10^{-8} cm²/sec보다는 작은 값이나 dodecyl benzenesulfonate의 확산계수 3.2 - 8.9×10^{-10} cm²

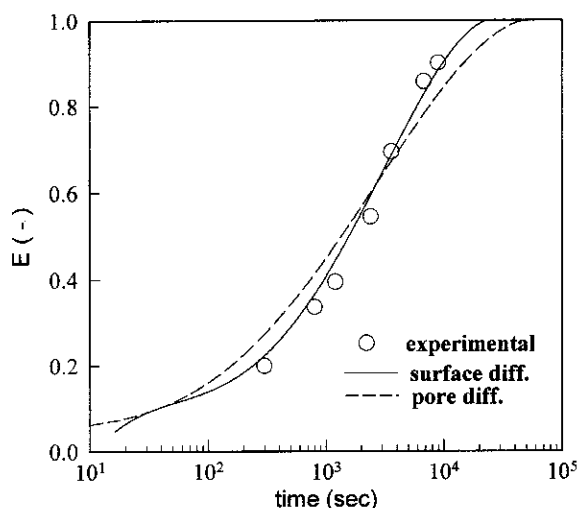


Fig. 10. Comparison of E-t relation between experimental and theoretical plots.

/sec와 비슷한 값이었으며, 또 유효세공 확산계수는 Saito 등[20]이 밝힌 인공해수에서 amidoxime 수지에 대한 우라늄의 세공 확산계수 $3.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 보다 작으나 Hirotsu 등[21]이 밝힌 우라늄의 확산계수 $2.9\text{--}3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와는 거의 일치하는 값으로 나타났다.

흡착속도실험에서 실제 측정시간에 대한 평형 도달률과 세공확산 및 표면확산이 유효일 경우 이론적으로 구한 각각의 평형 도달률 값을 비교하여 Fig. 10에 도시하였다. 그림에서 실제 측정시간에 대한 E 값은 표면확산이 유효일 경우 E값의 이론치에 더 잘 일치함을 알 수 있으며, 따라서 유효단계는 입자내 표면확산 단계임을 확인할 수 있다.

5. 결 론

킬레이트형 고분자 흡착제로서 polyacrylamidoxime(PAO)을 사용하여 수용액 중의 구리이온의 흡착속도 특성을 고찰한 결과 PAO에 의한 구리의 흡착은 $2\text{HL} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuL}_2 + \text{H}^+$ 의 흡열반응으로 나타낼 수 있었으며, 온도 25°C 에서 PAO의 해리상수는 $1.17 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 총괄 평형상수는 7.5×10^2 이었고, 열역학적 평형상수의 온도 의존성은 $\ln K = 24.31 - 5.11T^{-1}$ 로 표시되었으며, 흡착반응의 ΔG_{298}° , ΔH 및 ΔS 는 각각 -4.24 kcal/mol , 10.17 kcal/mol 및 $48.36 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ 로 얻어졌다. 또 PAO에 의한 구리의 흡착시 흡착속도에 대한 유효단계는 흡착제로 사용한 PAO입자내에서의 표면확산단계였으며, 유효 표면확산계수는 $5.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 얻어졌다. 구리의 초기흡착속도는 4이하의 pH 범위에서는 $R_o = k[\text{HL}][\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}^+]^{0.5}$ 로 표시되었으나, 그 이상의 pH에서는 pH에는 무관하게 $R_o = k[\text{HL}][\text{Cu}^{2+}]^{0.5}$ 의 식으로 나타낼 수 있었다.

사용기호

- C_L : concentration of solute in bulk solution [mg/L]
 C_o : initial concentration of solute in bulk solution [mg/L]
 C_s : concentration of solute at surface of adsorbent [mg/L]
 C_∞ : equilibrium concentration of solute in bulk solution [mg/L]
 D : distribution ratio of metal [-]
 D_p : effective pore diffusivity [cm^2/sec]
 D_s : effective surface diffusivity [cm^2/sec]
 E : fractional approach to equilibrium [-]
 HL : adsorbent molecule
 I : ionic strength of solution [-]

- K : thermodynamic equilibrium constant [-]
 K_{ad} : overall equilibrium constant [-]
 K_d : dissociation constant [mol/L]
 K_m : stability constant of chelate [L/mol]
 q : amount adsorbed [mg/g]
 q_o : equilibrium amount adsorbed at C_o [mg/g]
 q_∞ : equilibrium amount adsorbed at C_∞ [mg/g]
 q_m : constant of Langmuir isotherm [-]
 r : radial position within particle [cm]
 R_o : initial adsorption rate [mol/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]
 V : volume of solution [mL]
 W : weight of adsorbent [g]
 Z_i : ion charges of species i [-]

그리스 문자

- α : activity in solution [-]
 β : dimensionless constant of Langmuir isotherm [-]
 γ : activity coefficient [-]
 θ : dimensionless time, $(D_p/R^2)_t$ [-]
 ρ_p : density of adsorbent particle [g/cm^3]
 τ : dimensionless time, $(C_o/p_p q_o)(D_p/R^2)_t$ [-]
 φ : dimensionless variable, $(q_o T/C_o K)$

참고문헌

1. Takaharu, I. and Hidenaga, O.: *Kagaku Kogaku*, **47**, 218(1983).
2. Horazyora, S.: "Kiretozyusi · Ion Korakanzyusi," Koradansya, Tokyo (1977).
3. Fritz, W. and Schlunder, E. U.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 721(1981).
4. Fritz, W., Merk, W. and Schlunder, E. U.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 731 (1981).
5. Suzuki, M. and Kowazoe, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **8**, 379(1975).
6. Suzuki, M. and Fuji, T.: *AIChE J.*, **28**, 380(1982).
7. Komiyama, H. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **20**, 728(1974).
8. Komiyama, H. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **20**, 1110(1974).
9. Neretnieks, I.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 107(1976).
10. Neretnieks, I.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 465(1976).
11. Kowazoe, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 52(1980).
12. Hashimoto, K., Miura, K. and Nagata, L. S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **8**, 367(1975).
13. Dryden, C. E. and Key, W. B.: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2294(1954).
14. Shin, J. H., Jeong, K. S. and Lee, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 126(1999).
15. Liu, S. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 871(1967).
16. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Seno, M. and Itagaki, T.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1609(1986).
17. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasaka, K., Seno, M. and Itagaki, T.: *Sep. Sci. Technol.*, **21**, 1101(1986).
18. Suh, G. D., Kim, J. H. and Huh, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 303(1990).
19. Stumm, W. and Morgan, J. J.: "Aquatic Chemistry," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(1981).
20. Saito, K. and Miyauchi, T.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7**, 545(1981).
21. Hirotsu, T., Katoh, S., Sugasata, K., Seno, M. and Itagaki, T.: *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 49(1988).