

## 수산화인회석에 의한 수용액으로부터 중금속 이온의 제거에 관한 연구

서양곤<sup>†</sup> · 이동근

경상대학교 공과대학 화학공학과 및 생산기술연구소  
(1994년 10월 26일 접수, 1995년 1월 26일 채택)

### Removal of Heavy-Metal Ions from Aqueous Solution by Hydroxyapatite

Yang Gon Seo<sup>†</sup> and Dong-Keun Lee

Dept. of Chem. Eng. and RIIT, Gyeongsang National University  
(Received 26 October 1994; accepted 26 January 1995)

#### 요 약

염화물 혹은 질산염 형태의 납, 구리, 아연 그리고 카드뮴의 중금속 이온의 제거에 대한 연구를 수산화인회석을 이용하여 회분식으로 수행하였다. 중금속 이온에 대한 등온식은 용액의 농도에 관계없이 일정한 양이 제거되는 rectangular 형태를 나타내었고, 중금속 이온에 대한 수산화인회석의 선택도는 양이온의 반경과 전기음성도에 의해 설명이 가능하였다. 회분식 교반 반응기에서 수산화인회석 내부에서의 염화제 2 구리, 염화아연 그리고 염화카드뮴의 유효 세공 확산계수는 각각  $2.88 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $2.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  그리고  $2.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. 또한 납 이온은 수산화인회석에 의해 아주 빨리 그리고 쉽게 제거가 가능하였다.

**Abstract**—Removal of divalent heavy metal ions, i.e.,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ , respectively, from their chloride or nitrate aqueous solutions was studied by the addition of hydroxyapatite in a batch system. The isotherms for heavy metal ions were of the rectangular type so that the amounts removed from aqueous phase were constant irrespective of the concentration of solutions. The selectivity for the cations on hydroxyapatite can be explained in terms of the ionic radii and the its electronegativities. Kinetic experiments were carried out in an agitated tank adsorber. Effective diffusivities of cupric chloride, zinc chloride and cadmium chloride inside hydroxyapatite were  $2.88 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $2.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $2.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectively.  $\text{Pb}^{2+}$  was also exchanged very quickly with  $\text{Ca}^{2+}$  and easily removed by hydroxyapatite.

#### 1. 서 론

최근 환경오염에 대한 관심이 증대되면서 방출되는 폐수로부터 중금속을 회수하여 환경규제를 만족시킬 뿐만 아니라, 해수로부터 우라늄의 추출 및 값비싼 희귀금속의 회수 등에도 금속의 선택적 분리에 관한 효과적인 기술의 발전이 필요하게 되었다. 이에 따라 여러 관점에서 폐수처리 기술분야도 비약적인 발전이 이루어졌다.

어졌다.

수용액으로부터 금속이온을 회수하기 위한 용매추출법[1, 2]은 광물의 제련이나 유기 및 무기화합물의 정제 등 분야에서 가장 보편적으로 사용되어 왔고, 여러 가지의 추출제 개발과 추출메카니즘 및 추출속도론 등에 관한 연구가 많이 이루어졌다. 이와 같은 액-액 추출계는 많은 추출제와 함께 계(system)가 잘 특성지워져 있고, 금속 추출속도가 매우 빠를 뿐만 아니라 여러 가지 추

출제의 변화에 의해 수용액 stream의 요구를 쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 용매추출법은 폐수로부터의 중금속 회수와 같은 소량의 금속을 함유하는 다량의 용액을 취급하는 데는 비경제적이며, 또한 수용액상에서의 용해도와 상분리 동안 비말동반에 의한 추출제의 손실과 유기용매에 의한 수용액의 또 다른 오염의 가능성 등의 단점이 있었다. 그리하여 supported liquid membrane과 liquid surfactant membrane과 같은 liquid membrane을 이용한 분리기술[3, 4]이 발전되었다. 이 기술은 낮은 에너지의 소비와 처리량의 증대로 인해 관심을 가지는 기술이나, 이 방법 역시 용매의 비말동반이나 washout 등에 의한 유실 및 내구성의 부족과 낮은 추출속도 그리고 liquid membrane의 불안정성 등 극복해야 할 단점이 있었다.

따라서 특히 희박용액으로부터 금속이온의 회수에 장시간 동안 연속적인 조작에 가장 적당한 이점을 가지고 있고 반응속도가 빠른 무기계 흡착제를 이용한 중금속제거에 관심을 가지기 시작하였다. 수산화인회석 [Hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], 즉 calcium phosphate 화합물은 인간의 인체 중 뼈와 이빨과 같은 생체의 단단한 조직을 구성하고 있는 중요한 무기성분으로 알려져 있으며, 높은 비표면적을 가지고 있고 격자구조로 되어 있다. 수산화인회석은 묽은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 인산을 서서히 가함으로써 실험적으로 합성할 수 있고, 이렇게 합성된 수산화인회석에 대한 용해도 및 표면특성에 대한 연구가 수행되었다[5-7]. 수산화인회석은 높은 비표면적을 가지고 있어 이온과 작은 분자 및 거대분자 등에 대해 넓은 범위의 좋은 흡착제의 특성을 지니고 있기 때문에 chromatography의 충전제로 널리 사용이 되고 있다. 특히 폴리 펩티드와 단백질과 같은 거대분자들은 물리적 혹은 화학적 흡착으로 수산화인회석의 표면에 흡착될 수 있어, 이들 물질의 분리에 자주 이용이 되었다[8, 9]. 또한 어떤 이온들은 수산화인회석 격자에의 이온과 교환이 가능한 것으로 알려져 있다. 즉 격자 중의 OH 이온과 용액 중의 음이온 사이의 음이온 교환반응이 가능할 뿐만 아니라 수산화인회석 구조 중에 존재하는  $\text{Ca}^{2+}$  이온과 용액 중의 양이온 사이의 교환반응이 가능하다. 특히 물 속에 존재하는 중금속과 수산화인회석의  $\text{Ca}^{2+}$  이온 사이의 이온교환을 통하여 2가의 금속 양이온에 대한 높은 제거율[10-13]을 가지고 있어 관심의 대상이 된다. 그러나 아직까지 수용액 중에 존재하는 중금속 이온의 제거에 대한 체계적인 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수산화인회석을 이용하여 물속에 존재하는 몇 종의 중금속 이온에 대한 평형 흡착량과 회분식 흡착장치에서 수산화인회석에 대한 유효 세공 확산 계수를 각각 구

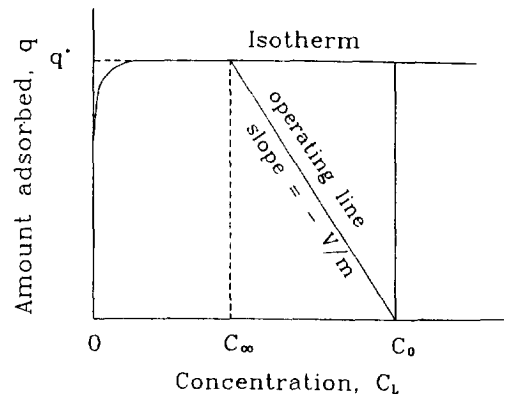


Fig. 1. Concept of irreversible adsorption isotherm.

하여 수산화인회석에 의한 중금속 회수에 관한 공정의 설계에 필요한 기초 자료를 마련하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

수산화인회석 입자에 의한 금속이온의 흡착에 대한 지배방정식을 유도하기 위하여 다음과 같이 가정한다.

(1) 등온선(isotherm)은 rectangular 형태이다(Fig. 1 참조). 즉 흡착 site는 액상의 농도가 zero 혹은 finite에 따라 빈자리로 남아 있다가 혹은 흡착질로 포화되어 있다.

(2) 입자는 homogeneous하다.

(3) 입자 내부의 액상 중 흡착질의 축척량은 무시할 수 있다.

위와 같은 가정은 기-고 반응의 경우 shrinking unreacted core model[14]의 기본 개념과 아주 유사하며, Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다. 즉 흡착은 흡착 전면(front),  $r=r_f$ 에서만 일어나고, 그리고 이 지점에서의 액상의 농도는 zero가 된다고 가정한다. 흡착 전면과 외부표면 사이( $r_c < r \leq R$ )에 존재하는 고체상은 흡착질로 포화되어 있고 입자 중심을 향해 움직이는 흡착 전면의 속도는 입자를 통하여 액상 내의 흡착질의 확산속도에 의존한다. 따라서 위의 모델에 대한 기초식은 다음과 같다.

$$D_r \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) C = 0 \text{ for } r_c \leq r \leq R \quad (1)$$

그리고  $r=r_f$ 와  $r=R$ 에서의 경계조건은 다음과 같다.

$$C=0 \text{ at } r=r_f \quad (2)$$

$$-D_r q^* \frac{\partial r_f}{\partial t} = D_r \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_f} \quad (3)$$

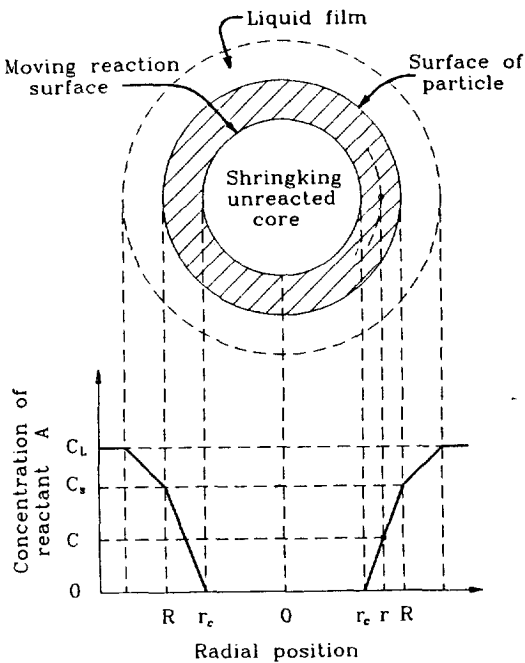


Fig. 2. Representation of concentration of reactants for a particle of unchanging size.

$$D_r \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_f(C_L - C_{s,r}) \text{ at } r=R \quad (4)$$

여기서  $\rho_b$ 는 입자의 밀도,  $q^*$ 는 건조 흡착제의 단위 무게당 평형에서 흡착된 흡착질의 양,  $D_r$ 는 세공 확산계수, 그리고  $k_f$ 는 외부물질전달계수를 나타낸다.

식 (1)에서 (4)는  $\xi = r/R = [(C_L - C_s)/(C_o - C_s)]^{1/3}$ 라 놓고, 그리고 C를 제거하면 다음과 같이 간단한 식으로 쓸 수 있다.

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{D_r}{R^2} \left( \frac{C_o}{\rho_b q^*} \cdot \frac{1}{1+a^3} \right) \times \left\{ \frac{Bi}{1+Bi(1/\xi-1)} \right\} \left\{ \xi + a^3 \frac{1}{\xi^2} \right\} \quad (5)$$

여기서  $Bi = k_f R/D_r$ , 그리고  $a = [C_s/(C_o - C_s)]^{1/3}$ 을 나타낸다. 식 (5)를 적분하여 구하면 식 (6)과 같이 된다.

$$\tau = \frac{(1+a^3) \cdot (1-Bi^{-1})}{3} \ln \frac{\xi^3+a^3}{1+a^3} + \frac{1+a^3}{3a} \ln \frac{\xi+a}{1+a} - \frac{1+a^3}{6a} \ln \frac{\xi^2-a\xi+a^2}{1-a+a^2} + \frac{1+a^3}{\sqrt{3}a} \left\{ \tan^{-1} \frac{2-a}{\sqrt{3}a} - \tan^{-1} \frac{2\xi-a}{\sqrt{3}a} \right\} \quad (6)$$

여기서  $\tau = (C_o/\rho_b q^*) \cdot (D_r t/R^2)$ .

잘 교반이 이루어지고 있는 계는 흡착제의 외부 물질전달저항을 무시할 수 있고, 따라서 Bi는 무한대( $\infty$ )의 값을 가지게 되어 식 (6)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\tau = \frac{1+a^3}{3} \ln \frac{\xi^3+a^3}{1+a^3} + \frac{1+a^3}{3a} \ln \frac{\xi+a}{1+a} - \frac{1+a^3}{6a} \ln \frac{\xi^2-a\xi+a^2}{1-a+a^2} + \frac{1+a^3}{\sqrt{3}a} \left\{ \tan^{-1} \frac{2-a}{\sqrt{3}a} - \tan^{-1} \frac{2\xi-a}{\sqrt{3}a} \right\} \quad (7)$$

또한 용액의 농도  $C_L$ 은  $\xi$ 와  $a$ 에 직접 연관이 있기 때문에 즉

$$\frac{C_L}{C_o} = \frac{\xi^2+a^3}{1+a^3} \quad (8)$$

이므로 시간 변수  $\tau$ 에 따른  $C_L/C_o$ 의 변화는 식 (7)로부터 쉽게 구할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시료

본 연구에서 사용된 수산화인회석 입자는 Sigma Chem. Co.(USA)에서 상업적으로 생산하고 있는 제품을 사용하였고 FW=1004.6이고, Ca/P의 비가 약 1.66인  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 로 알려져 있다. 우선 시료를 100-150 mesh의 범위의 입자를 표준체로 분리하고, 이온교환수를 이용하여 수산화인회석에 부착되어 있는 여러 가지 불순물들을 충분히 세척한 후 건조기에서 건조하여 사용하였다. 수산화인회석 입자의 비표면적은 BET 방법에 의하여 측정하여  $3.11 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 을 얻었고, 입자의 밀도는  $1.18 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ 이었다. 입자의 직경은 100 mesh ( $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}$ )와 150 mesh ( $1.06 \times 10^{-4} \text{ m}$ )의 산술평균인  $1.28 \times 10^{-4} \text{ m}$ 로 하였다.

#### 3-2. 실험방법

수산화인회석과 중금속 이온과의 평형관계를 구하기 위하여 100 ppm의 염화물 형태나 질산염 형태의 중금속이온(납, 구리, 아연 그리고 카드뮴)을 포함하는 수용액을 준비하였다. 수용액의 pH는 약 3.5-5.5가 되게 하였는데, 용액의 pH는 용액 중에 존재하는 음이온에 해당하는 산 즉 염산이나 질산을 이용하여 조절하였다. 이 용액 100 ml에  $0.25-2.0 \text{ Kg/m}^3$ 의 일정한 양의 수산화인회석을 칭량하여 가하여 24시간 이상 충분히 흔들면서 평형에 도달하게 한 후 평형의 농도 및 평형에서의

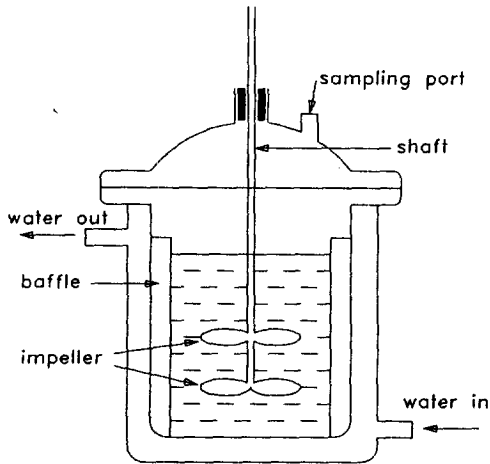


Fig. 3. Agitated tank adsorber.

흡착된 양을 결정하였다. 중금속 이온의 농도는 Atomic Absorption Spectrophotometer(Shimadzu AA603-01)를 이용하여 농도를 결정하였다. 또한 Fig. 3에서 보는 바와 같은 회분식 흡착장치를 사용하여 염화물을 함유하는 용액을 1,000 ml씩 취하고 수산화인회석을 가한 후 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 시간에 따른 수용액 중의 중금속 이온의 농도의 변화를 측정하였다. 이 때 교반기의 교반속도는 500 rpm으로 일정한 속도를 유지하도록 하였다. 모든 실험은 25°C의 일정한 온도로 유지하였고, 실험 후 남아있는 수산화인회석을 잘 건조하여 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX-3C)를 이용하여 결정구조를 분석하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 양이온교환과 수산화인회석 구조

수산화인회석이 수용액 중의 금속 이온과 이온교환이 일어나는지를 알아보기 위해 구리 이온을 함유한 pH 5인 수용액에 수산화인회석을 가하여 24시간 이상 방치하였다. 그 결과 수용액에서 제거된 구리의 몰수 만큼의  $Ca^{2+}$  이온이 검출되었다. 이와 같은 결과는 Suzuki 등 [10]의 결과와도 잘 일치하고 있다. 따라서 수산화인회석에 의한 중금속 이온의 제거는 단순한 흡착이 아니라 이온교환반응을 통하여 일어남을 알 수 있다.

수산화인회석의 결정구조[15]는 결정학적으로 1종류의  $PO_4$ -side와 OH-side, M1 Ca과 M2 Ca의 2종류의 Ca-side가 있고, M1 Ca은 c축 방향을 따라 상하 직선적으로 배치되어 있으며, M2 Ca은 c축 주위에  $Ca^{2+}$ 의 정삼각형을 이루고 있다. 이  $Ca^{2+}$ 의 삼각형은 서로 60°

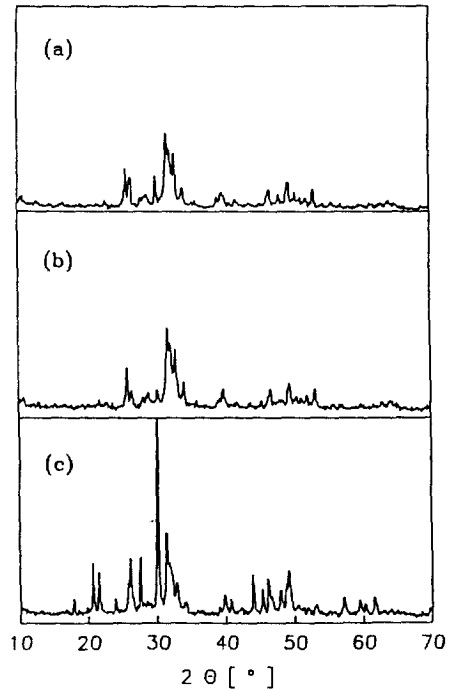


Fig. 4. XRD powder patterns.

(a) Hydroxyapatite, (b) after  $CuCl_2$  adsorption, (c) after  $Pb(NO_3)_2$  adsorption

회전하면서 c축 방향으로 겹겹이 쌓여 있다. OH는  $Ca^{2+}$ 의 삼각형 중심에 c축 방향에 약간 빗나간 위치에 있으며, P는 4개의 O에 의해 둘러 쌓여  $PO_4$  사면체를 형성하고 있다.

본 연구에서 중금속 이온과의 이온교환 전후에 대해 사용된 수산화인회석 입자의 구조의 차이를 알아보기 위해 금속이온을 흡착하기 전과 pH가 약 5인 수용액을 사용하여 구리이온( $CuCl_2$ )과 납이온( $Pb(NO_3)_2$ )을 흡착한 후의 시료의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 금속 이온을 흡착하기 전의 시료 수산화인회석에 대한 XRD 결과이다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 비록 수산화인회석 구조 중에 존재하는  $Ca^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$ 과의 이온교환이 일어났지만 교환되는 양이 상대적으로 많지 않고 수산화인회석 입자에 분산되어 있기 때문에 peak는 명확하지 않았고, 구조적인 변형 및 결정도의 감소가 거의 없었다. 따라서 수산화인회석의 구조는 유지되면서 구조 내에 중금속 이온을 잡아 두고 있음을 알 수 있다.

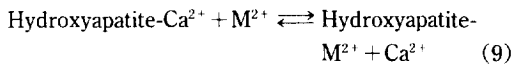
그러나 납 이온을 흡착하는 경우에는 일부의 수산화인회석이 서서히 용액 중에 녹으면서 입자의 크기가 줄어들었고, Fig. 4(c)에서 보는 바와 같이 상대적으로 많은 양의 납 이온이 흡착되어 있으므로 인한 peak의

변화가 나타났다. 이와 같은 현상은 PbCl<sub>2</sub>의 경우도 동일하게 발견되었다. Takeuchi와 Arai[13]는 pH가 3에서는 입자가 녹았지만 4에서는 접촉 시간이 짧은 경우 입자가 안정하였다고 보고한 바 있는데, 본 연구에서는 비록 pH가 5일지라도 수산화인회석이 불안정하였다. 그러나 납을 제외한 본 연구에서 사용한 다른 이온의 경우는 수산화인회석 입자가 안정하였다.

4-2. 평형관계

단지 질산만으로 용액의 pH를 2.0으로 조절한 수용액에 수산화인회석을 가하였을 때는 짧은 시간 내에 수산화인회석이 완전히 녹았다. pH가 2.5인 경우에는 일부 수산화인회석 입자가 녹았고, 수용액에서 150 ppm의 Ca<sup>2+</sup>이 검출되었으며 이온교환 후의 수용액의 pH는 5.2를 나타내었다. 그러나 pH를 3.5이상으로 하였을 때는 수산화인회석이 안정하였을 뿐만 아니라, 수용액 중에 Ca<sup>2+</sup>이 소량 검출되었고, 이온교환 후의 용액의 pH는 6.0-6.5를 나타내었다. 따라서 수용액 중의 H<sup>+</sup>와 수산화인회석 구조 중에 존재하는 Ca<sup>2+</sup>와의 이온교환을 통해 중화반응이 일어나지만, pH가 3.5이상일 경우에는 H<sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>의 교환반응은 상대적으로 적어서 무시할 수 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 H<sup>+</sup>와의 교환반응을 무시할 수 있는 수용액의 pH가 3.5 이상의 범위에서 실험을 수행하였다. 그러므로 적당히 높은 pH에서는 수산화인회석과 수용액 중의 중금속 이온의 제거 메카니즘은 Ca<sup>2+</sup>와 H<sup>+</sup>사이의 이온교환은 무시할 수 있고, 격자구조 중의 Ca<sup>2+</sup>와 수용액 중의 2가 금속이온 M<sup>2+</sup> 사이의 이온교환이 일어나는 것으로 단순화 할 수 있다. 그러므로 이온교환반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



여기서 M<sup>2+</sup>는 2가의 중금속 양이온을 나타낸다.

또한 회분식 반응기에서 M<sup>2+</sup>에 대한 총괄물질수지는 다음과 같다.

$$m q = V(C_0 - C_L) \quad (10)$$

여기서 m은 흡착제의 양, V는 용액의 부피를 나타낸다. 식 (10)은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 소위 조각선으로 부르고 있고, 아주 긴 시간 후에 q와 C<sub>L</sub>는 각각 평형에 도달한다. 수산화인회석과 중금속 이온 간의 평형에서 흡착된 양은 24시간 이상이 지난 후 식 (10)에 따라서 구하였다. Fig. 5는 여러 가지 pH에서 CuCl<sub>2</sub>와 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 수산화인회석에 대한 평형에서 흡착된 양을 나타낸다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 CuCl<sub>2</sub>는 평형에서

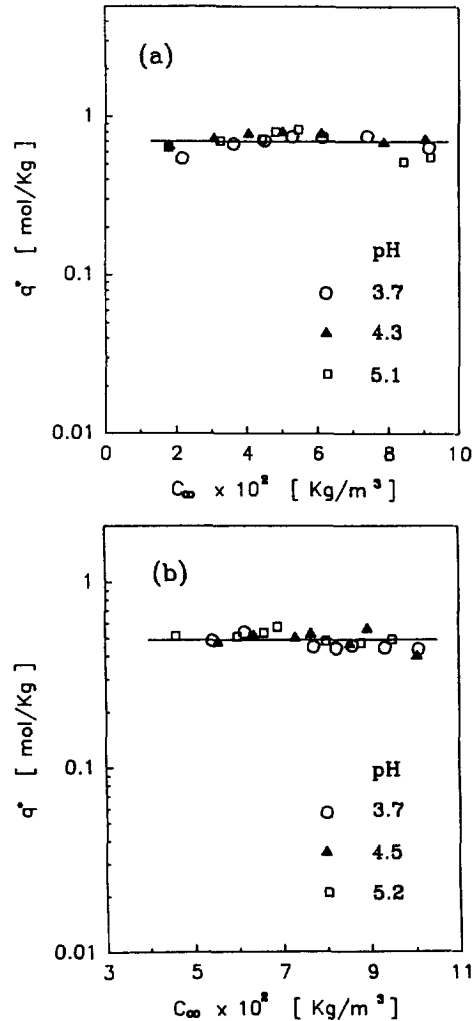
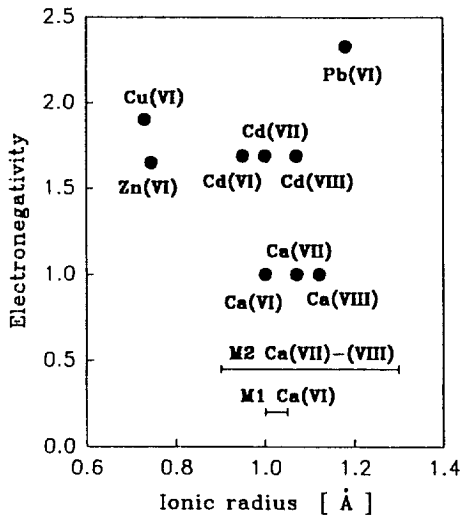


Fig. 5. Adsorption isotherms for (a) Cu<sup>2+</sup>(chloride) and (b) Zn<sup>2+</sup>(nitrate) exchange at various pH values.

수산화인회석에 흡착된 양은 평균 0.702 mol/Kg으로써 수용액의 pH와 평형상태의 농도에 관계없이 일정한 값을 나타내었다. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 경우도 0.488 mol/Kg으로써 CuCl<sub>2</sub>와 같은 경향을 나타내었다. 따라서 수산화인회석에 의한 중금속 이온의 흡착 등온식은 수용액의 pH와 평형상태의 농도에 관계없이 일정한 값을 가지는 소위 rectangular 형태를 나타내었고, 본 연구에서 납 이온을 제외한 사용된 모든 계의 흡착등온식은 같은 형태를 나타내었다. Table 1에 여러 가지 계에 대한 평형에서의 흡착된 양을 나타내었는데, 흡착된 양은 각 양이온에 따라 거의 일정한 값을 가짐을 나타내고 있다. 이것은

**Table 1. Amount absorbed( $q^* = \text{const} = K$ ) at equilibrium for heavy metal ions**

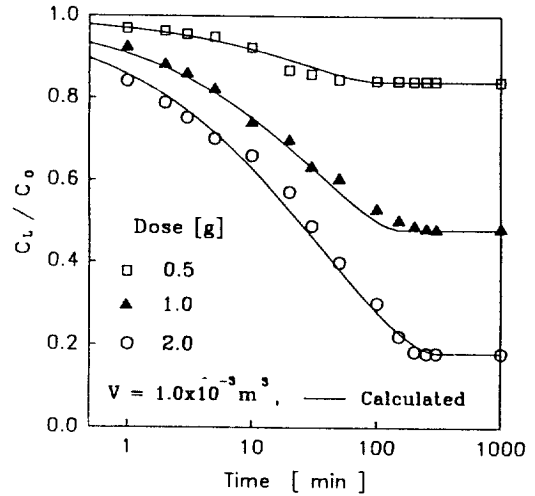
Metallic salt used	Amount adsorbed at equilibrium( $q^*$ )	
	mol/Kg	Kg/Kg
CuCl <sub>2</sub>	0.702	$4.463 \times 10^{-2}$
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.680	$4.321 \times 10^{-2}$
ZnCl <sub>2</sub>	0.526	$3.439 \times 10^{-2}$
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.488	$3.191 \times 10^{-2}$
CdCl <sub>2</sub>	0.452	$5.081 \times 10^{-2}$
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.429	$4.822 \times 10^{-2}$



**Fig. 6. Relationship between electronegativity and ionic radius.**  
(Roman numerals in parentheses mean coordination numbers).

이론적 배경의 가정 (1)의 조건을 잘 만족시키고 있음을 보여준다.

수산화인회석에는 두 종류의 Ca이 존재하고 있고, 이들의 이온 반경의 범위는 서로 달라서 M1 Ca은 1.0-1.05 Å이고 M2 Ca은 0.9-1.3 Å의 범위에 존재하는 것으로 알려져 있다. Fig. 6에 여러 가지 이온에 대한 이온의 반경[16]과 Pauling scale로 전기음성도[17]의 관계를 나타내었다. 수산화인회석에 의한 중금속 이온의 제거는 전기음성도와 큰 관계가 있고, 같은 전기음성도를 가지는 경우 이온의 반경이 작은 중금속이 M1 Ca과 M2 Ca의 양쪽 모두와 치환이 가능하므로 높은 제거율을 보이고 있다. 특히 납의 경우는 큰 전기음성도 값을 가질 뿐만 아니라 M2 Ca의 이온반경 범위 중 큰 쪽에 위치하므로 이온교환 중에 일부 입자가 불안정하게 되고, 따라서 쉽게 납 이온의 제거가 가능하며, 본 연



**Fig. 7. Comparison between calculated concentration-decay curves of Cu<sup>2+</sup> (chloride) exchange at pH 5 and experimental results.**

구의 실험 범위 내에서는 모든 경우 납 이온은 99% 이상의 제거율을 보였다.

#### 4-3. 유효 세공 확산계수

충분한 교반이 이루어지고 있는 계에서의 유효 세공 확산계수,  $D_e$ 는 실험적으로 구한  $C_t/C_0$ 와 시간의 plot와 이론적으로 계산된  $C_t/C_0$ 와  $\tau$ 의 plot를 비교함으로써 계산할 수 있다. 즉 실험결과와 같은  $C_t/C_0$ 값을 가지는 식 (7)에 의해 계산되어진 이론적인 곡선에 실험적으로 구한  $C_t/C_0$ 와  $t$ 의 곡선의 fitting에 의해  $\tau=1$ 에 해당하는  $t=t_c$ 를 구하고,  $D_e$ 는 다음과 같은 식에 의해 계산할 수 있다.

$$D_e = \frac{\rho_s q^*}{C_0} \cdot \frac{R^2}{(t_c)_{\tau=1}} \quad (11)$$

Fig. 7에 CuCl<sub>2</sub>에 대한  $C_t/C_0$ 와 시간에 따른 곡선을 나타내었다. 식 (11)에 의해 구하여진 유효 세공 확산계수는  $2.88 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 였고, 계산에 의해 주어진  $C_t/C_0$ 와  $t$ 의 곡선이 실험결과와 잘 일치하고 있다. 또한 ZnCl<sub>2</sub>의 경우는  $2.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , CdCl<sub>2</sub>의 경우는  $2.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 값을 각각 얻었다. 그리고 납은 수산화인회석의 입자가 파괴되고 표면적이 커지므로 흡착속도가 매우 빨라서 10분 이내에 평형에 도달하였다.

### 5. 결 론

수산화인회석에 의한 수용액 중의 중금속 이온의 제

거 실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다. 수산화인회석과 중금속 이온과의 흡착 등온식은 수용액의 pH와 이온의 농도에 관계없이 평형에서 일정한 양을 제거하는 rectangular 형태를 나타내었다. 중금속의 제거는 양이온의 전기음성도의 크기 및 이온의 반경과 큰 관련이 있었고, 수산화인회석을 통하여 큰 전기음성도를 가지는 납을 가장 많은 제거가 가능하였다. 회분 반응기에서  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  그리고  $\text{CdCl}_2$ 의 수산화인회석 입자 내부에서의 세공 확산계수는 각각  $2.88 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $2.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  그리고  $2.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다.

## 감 사

본 연구는 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 수행된 연구로서 이에 감사드립니다.

## 사용기호

a	: $[C_\infty / (C_n - C_\infty)]^{1/3}$
Bi	: $k_f R / D_r$
C	: concentration in the pore $[\text{mol}/\text{m}^3]$
$C_L$	: concentration in liquid phase $[\text{mol}/\text{m}^3]$
$C_n$	: initial concentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$
$C_\infty$	: equilibrium concentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$
$D_r$	: effective pore diffusivity $[\text{m}^2/\text{sec}]$
$k_f$	: external mass transfer coefficient $[\text{m}/\text{sec}]$
m	: mass of adsorbent $[\text{Kg}]$
q	: amount adsorbed $[\text{mol}/\text{Kg}]$
$q^*$	: saturated amount of adsorbed species per dry weight of adsorbent $[\text{Kg}/\text{Kg}]$
r	: radial position in a particle $[\text{m}]$
$r_f$	: radial position of adsorption front $[\text{m}]$
R	: particle radius $[\text{m}]$
t	: time $[\text{sec}]$
V	: volume of liquid $[\text{m}^3]$

## 그리스 문자

$\xi$  :  $r_i/R$

$\rho_p$  : particle density  $[\text{Kg}/\text{m}^3]$

$\tau$  :  $(C_n/\rho_p q^*) \cdot (D_r t/R^2)$

## 참고문헌

1. Kojima, T. and Miyauchi, T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 14(1981).
2. Komasaawa, I., Maekawa, Y. and Otake, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 41(1987).
3. Chaudry, M. A., Malik, M. T. and Ali, A.: *Sep. Sci. and Technol.*, **25**, 1161(1990).
4. Nakashio, F.: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 123(1993).
5. Moreno, E. C., Gregory, T. M. and Brown, W. E.: *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **72**, 773(1968).
6. Avnimelech, Y., Moreno, E. C. and Brown, W. E.: *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **77**, 149(1973).
7. McDowell, H., Gregory, T. M. and Brown, W. E.: *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **81**, 273(1977).
8. Hlady, V. and Milhofer, H. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 460(1979).
9. Kawasaki, T.: *Boipolymer*, **9**, 277(1970).
10. Suzuki, T., Hatsushika, T. and Miyake, M.: *J. Chem. Soc. Faraday. I*, **77**, 1059(1981).
11. Suzuki, T., Hatsushika, T. and Miyake, M.: *J. Chem. Soc. Faraday. I*, **78**, 3605(1982).
12. Takeuchi, Y., Suzuki, T. and Arai, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 98(1988).
13. Takeuchi, Y. and Arai, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 75(1990).
14. Yagi, S. and Kunii, D.: *Chem. Eng. (Japan)*, **19**, 500(1955).
15. Kay, M. I., Young, R. A. and Posner, A. S.: *Nature*, **204**, 1050(1964).
16. Shannon, R. D. and Prewitt, C. T.: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 925(1969).
17. Allred, A. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215(1961).