

수용액에서 미분층 반응기에 의한 γ 형 알루미나에 대한 니켈(II) 이온의 흡착에 관한 연구

홍교민, 김문선, 정재관⁺
성균관대학교 화학공학과

Study on Adsorption Characteristics of Ni(II) Ion on γ -Type Alumina by Differential Bed Reactor in Aqueous Solutions

Kyo-Min Hong, Moon-Sun Kim, and Jaygwan G. Chung⁺
Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ.

서론

중금속 물질은 유기물과는 달리 생물학적 방법이나 광분해적 방법으로 제거가 어려우며 금속이온의 높은 용해도 때문에 적용할 수 있는 분리기술에도 한계가 있어 현재까지는 흡착을 이용한 제거 공정이 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다[1].

니켈은 표면 광택성과 내부식성이 우수하고 공정조건이 단순하기 때문에 국내에서는 크롬과 함께 도금소재로 가장 널리 사용되고 있으며 자성 및 전열재료의 원료로도 사용되고 있다. 도금 및 전자소재 부품 공장에서 배출되는 폐수 중에 많이 함유되어 있는 니켈은 발암성 물질로, 장시간 접촉하면 폐부종을 일으키게 되는데 특히 호흡기관으로 흡입되면 초기에는 호흡곤란 증상을 보이다가 중독이 되면서 가슴 압박감, 설사 등의 증상을 가져온다[2]. 이러한 유해성이 알려져 있음에도 불구하고 구리, 크롬과 같은 중금속과는 달리 니켈에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있으며 국내관련 법규의 방류수 수질기준에도 아직 니켈에 대한 관리규정이 없는 상태이다. 알루미나(Al_2O_3)는 흡착능이 우수하여 기능성 충전제로 사용하거나 폐수정화 시스템에서 응집제로 이용되고 있다[3]. 특히 γ 형 알루미나는 α 형 알루미나에 비해 입도가 작고 흡착능이 우수하여 폐수처리에 있어서 효과적이다[4].

따라서 본 실험에서는 γ 형 알루미나를 흡착제로 이용하여 수용액에 용해되어 있는 니켈(II) 이온의 흡착등온식과 흡착속도식을 구했으며 pH, 온도, 조성 등의 변수가 니켈(II) 이온의 흡착특성에 미치는 영향에 대하여 비교했다. 또 미분층 반응기(Fig. 1)를 이용하여 총괄 흡착속도식을 정반응 흡착속도 항과 역반응 흡착속도 항으로 나타냈다[5~8].

이론

수용액에서 알루미나에 대한 니켈(II) 이온의 흡착등온식은 Langmuir 식과 Freundlich 식으로 나타냈으며 흡착속도식은 Lagergren 식으로 나타냈다

Langmuir 흡착등온식

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Freundlich 흡착등온식

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Lagergren 흡착속도식

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \left(\frac{k_{ads}}{2.303}\right) \times t \quad (3)$$

미분층 반응기를 이용하여 알루미나에 대한 니켈(II) 이온의 총괄흡착속도식을 (4)식과 같이 정반응 흡착속도 항과 역반응 흡착속도 항으로 나타냈다.

$$r = k_1 C_e^{a_1} - k_2 q_e^{a_2} \quad (4)$$

= 정반응 흡착속도 - 역반응 흡착속도

- C_e : 평형상태에서 용액에 남아 있는 니켈(II) 이온의 농도
 k_1, k_2 : 총괄흡착속도식의 정반응과 역반응 항의 상수
 k_{ads} : Lagergren 흡착속도식의 상수
 $K_F, 1/n$: Freundlich 흡착등온식의 상수
 q : 시간(t)에서 알루미나 단위 질량당 흡착된 니켈(II) 이온의 농도
 q_e : 평형상태에서 알루미나 단위 질량당 흡착된 니켈(II) 이온의 농도
 Q_m, K_L : Langmuir 흡착등온식의 상수
 r : 총괄흡착속도식

실험방법

흡착제로 사용된 γ 형 알루미나(Al_2O_3)는 99% 이상의 순도를 갖는 제품(Baikalox, Baikowski Co., France)을 사용했으며 평균입경은 50~80 nm, 비표면적은 100~120 m^2/g 이다. 실험에 사용한 니켈 수용액은 니켈분말(Aldrich Chemicals Company, Inc., U.S.A.)을 강산에 용해시켜 제조했다. 1 g의 니켈을 질산(HNO_3)에 용해한 다음 건조시켜 질산니켈염을 만들고 여기에 염산을 5 ml 첨가하여 용해시키고 다시 건조시킨 다음, 최종적으로 0.1 N의 묽은염산과 섞어서 1,000 mg Ni^{2+}/l 의 니켈 수용액을 만들었다[9]. 이렇게 제조된 니켈 수용액은 pH 2의 강산 조건으로 보관하다가 5 mg Ni^{2+}/l 의 농도로 희석시켜 실험에 사용했다. 미분층 반응기는 내경 45 mm, 길이 10 cm인 원통형 아크릴관으로 반응기 내부 충전층에 γ 형 알루미나를 충전하고(높이: 0.5 cm) 충전층 상하에는 비드를 채웠다. 이와 같은 구조는 충전층을 고정시키는 동시에 유체의 와류 및 편류 현상을 최소화시키는 효과가 있다. 미분층 반응기는 Fig. 1과 같이 설치했으며 유압과 유속을 일정하게 하기 위하여 20 l 용량의 저장조에 공급된 수용액은 1.5 l의 저장조를 거쳐 일정하게 공급되는데 공급된 수용액은 유속계를 거쳐 경막저항이 가장 작은 상태로 평가되는 150 ml/min의 유속조건으로 반응기에 공급되었다.

실험에서 채취된 시료는 A.A. spectrophotometer (Model Z-6100 Hitachi, Co., Japan)로 측정했으며 검량선을 이용한 간접적인 방법으로 알루미나 표면에 흡착된 니켈

(II) 이온의 농도를 결정했다[10].

결과 및 고찰

알루미늄에 대한 니켈(II) 이온의 흡착평형은 25 시간에서 관찰되었으며 pH 6, 20 °C의 조건에서 실험한 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식은 (5), (6) 식과 같았으며 두 식의 신뢰도는 각각 0.9489와 0.9268로 흡착제로 사용된 알루미늄 표면의 특성은 균일한 것으로 평가되었다.(Fig. 2).

$$\text{Langmuir 흡착등온식: } q_e = \frac{6.8864C_e}{1+0.0927C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 흡착등온식: } q_e = 0.1315C_e^{0.8812} \quad (6)$$

알루미늄 표면에 대한 니켈(II) 이온의 흡착거동 특성을 흡착속도식으로 나타냈다(Fig. 3).

$$\text{Lagergren 흡착속도식: } \log(q_e - q) = \log q_e - 0.0053t \quad (7)$$

여기서 k_{ads} 는 0.0122/h이다

미분층 반응기를 이용하여 pH 6에서 구한 총괄흡착속도식은 (8)식과 같다.

$$r = 0.015 C_e^{11.97} - 0.090 q_e^{3.42} \quad (8)$$

Fig. 4는 pH에 따른 흡착량의 변화를 나타낸 것으로 pH 6까지는 증가하다가 pH 6 이후의 범위에서는 pH에 관계없이 흡착량이 일정했다.

참고문헌

- Hong, S. C., Kim, M. S., and Chung, J. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **40**(1), 22 (2002).
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., and Namasivayam, C.: *Separation Purification Technol.*, **24**, 497(2001).
- Lee, Y. J., Kim, M. S., and Chung, J. G.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(7), 744(2001).
- Baumgarten, E. and Dick, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 16(1999).
- Shafei, G. M. S. El., Moussa, N. A., and Philip, C. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 105(2000).
- Regalbuto, J. R., Navada, A., Shafei, S., Bricker, M. L., and Chen, Q.: *J. Catalysis*, **184**, 335(1999).
- Kim, M. S. and Chung, J. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, **233**, 31(2001).
- Hong, S. C., Kim, M. S., and J. G. Chung: *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 4(2002).
- Hitachi Ltd.: "Analysis Guide for Polarized Zeem Atomic Absorption Spectrophotometry", Hitachi Ltd., Tokyo(1987).
- Artola, A., Martin, M., Balaguer, M., and Rigola, M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 64(2000).

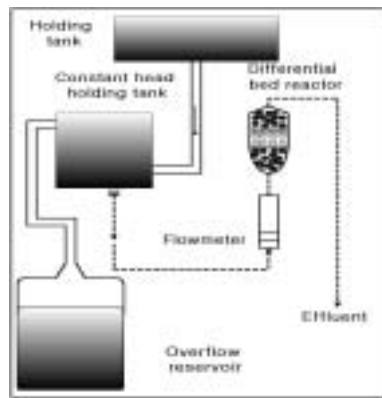


Fig. 1. Schematic diagram of experiment reactor.

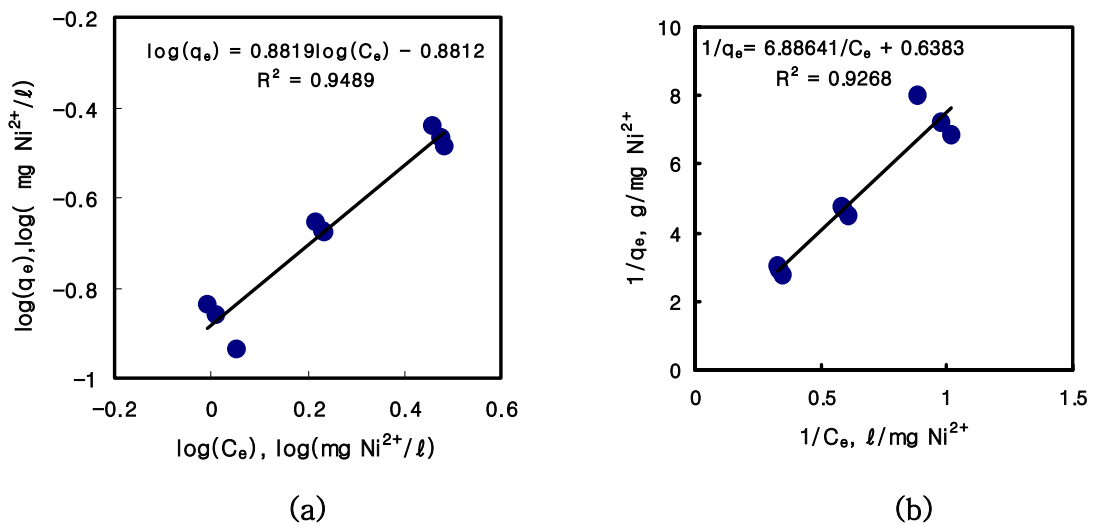


Fig. 2. Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherms of Ni²⁺ on Al₂O₃ (Al₂O₃ concentration: 5 g/l, pH: 6, temp.: 20°C).

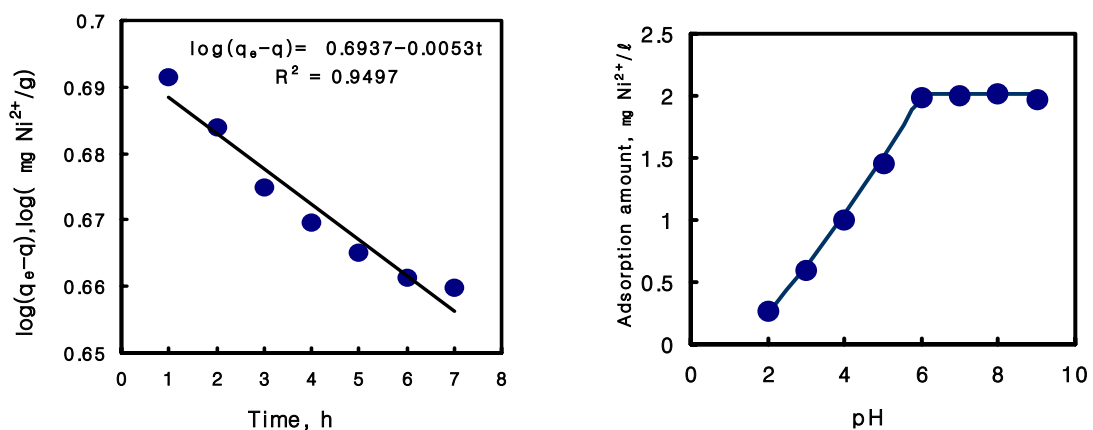


Fig. 3. Adsorption rate of Ni²⁺ on alumina (C₀: 5 Ni²⁺ mg/l, 5 A₂O₃ g/l, temp.: 20°C, pH: 6).

Fig. 4. Relationship between pH value and adsorption amount (C₀: 5 Ni²⁺ mg/l, 5 A₂O₃ g/l, temp.: 20°C).