

二溶質系에서 Trihalomethane 의 吸着特性

Adsorption Characteristics of Trihalomethanes in a Bi-solute System

鄭 泰 鶴*
Chung, Tai Hak
安 光 碩**
Ahn, Kwang Seog

Abstract

Adsorption characteristics of chloroform, carbon tetrachloride, and crystal violet were investigated in single and bi-solute systems. Single-solute adsorption for each solute was well described by Freundlich equation. Severe inhibition was recorded in bi-solute adsorption systems despite of low solute concentration of less than 1 mg/l. Inhibition of chloroform adsorption by carbon tetrachloride, similar compound in chemical structure, was much higher than by crystal violet of which chemical structure is quite different. Highest inhibition was observed at crystal violet adsorption by chloroform. While, inhibition caused by each other was almost equal between chloroform and carbon tetrachloride. Bi-solute adsorption was well described by Friz-Schlünder model and by much simpler 3 parameter Freundlich equation.

要 旨

활성탄을 이용하여 chloroform, 4염화탄소 및 crystal violet 의 吸着特性을 單一溶質系와 2溶質系에서 研究하였다. 單一溶質系에서 각 溶質의 吸着은 Freundlich 式에 의해 적절히 표현되었다. 2溶質系에서의 吸着의 濃도가 1 mg/l 이하의 낮은 濃도에서도 심한 阻害現狀을 나타냈다. chloroform 의 吸着時 화학구조가 類似한 4염화탄소가 화학구조가 相異한 crystal violet 에 비해 훨씬 큰 영향을 미쳤다. 阻害效果는 crystal violet 吸着時 chloroform 에 의한 것이 가장 높았으며 chloroform 과 4염화탄소가 서로 미치는 영향은 대등하였다. 2溶質系 吸着은 Fritz 와 Schlünder 模型에 의해 적절히 表現할 수 있었고 훨씬 간단한 3常數 Freundlich 式에 의해 表現可能하였다.

1. 序 論

淨水處理의 目的은 物理的 化學的으로는 물론

* 正會員 · 서울大學校 工科學 副教授, 土木工學科 都市工學 專攻

** 正會員 · 서울大學校 大學院 土木工學科 都市工學 專攻

生物學的으로 안전한 물을 충분히 공급하는데 있다. 原水에 포함된 각종 汚染物質의 제거를 위해 凝集, 沈澱, 濾過 등의 處理가 이루어지고 있으나 bacteria, virus 와 같은 微生物의 제거가 불완전하여 淨水處理의 최종단계에 殺菌(disin-

fection)處理가 추가된다. 病源性 微生物의 除去目的으로 淨水處理에 사용되는 殺菌방법으로 염소주입, 오존주입, 자외선주사 등이 알려져 있으나 경제적 부담이 적고 잔류염소에 의한 방어 효과가 높은 염소處理가 廣範圍하게 쓰이고 있다.

염소는 탁월한 殺菌劑이고 酸化力이 높아 각종 有機物과 반응하여 여러가지의 塩化有機物을 생성한다. 대부분의 塩化有機物은 人體에 害로운 것으로 알려져 있으며 특히 THM(trihalomethane)은 동물실험 결과 發癌物質로 판명되었다⁽¹⁾.

역학조사 보고에 의하면 사람의 경우에도 음료수의 塩化有機物 濃도가 높은 지역 주민의 癌發生率이 타지역 주민에 비해 높게 나타나 發癌物質의 가능성을 시사하고 있다⁽²⁾. 미국에서 1974년에 음료수에 포함된 有機物含量조사(National Organics Reconnaissance Survey) 보고에 의하면 염소處理를 하는 모든 도시의 上水에서 각종 塩化有機物이 검출되었고 그 중에서도 chloroform은 平均値 21 $\mu\text{g}/\text{l}$, 最大値 311 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로써 THM의 대부분을 차지하는 것으로 밝혀졌다⁽³⁾. 이에 대한 대책으로 1979년의 잠정 음료수 수질기준(National Interim Primary Drinking Water Regulation)에 THM의 最高濃도가 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 를 초과하지 않도록 규제하고 있다. 인구증가와 산업발달로 인한 汚染物 배출량의 증가로 原水의 汚染은 深化되고 있으며 모든 淨水處理에서 염소殺菌을 시행하는 우리 나라의 현실을 생각할 때 塩化有機物의 生成量은 증가할 것으로 展望되며 이에 대한 對策이 요구된다.

염소殺菌過程에서 生成된 THM을 除去하는 방법으로 加熱法, 曝氣法, 吸着法 등이 있으며 활성탄에 吸着시켜 除去하는 방법은 오래전부터 맛, 냄새, 색깔의 除去를 위하여 都市上水和 産業用水의 處理에 사용되어 왔으며 THM의 除去目的으로 사용할 경우 활성탄의 THM 吸着能力은 處理施設의 設計와 運營을 위해 기본적으로 필요한 자료라 할 수 있다. 활성탄의 THM 吸着能力은 McGuire와 Suffect⁽⁴⁾, McCary와 Snoyeink⁽⁵⁾, Weber 등⁽⁶⁾ 많은 연구자에 의해 발표되었고 국내에서도 온도, pH, 활성탄

粒徑 변화에 따른 吸着能力의 변화에 관한 研究가 수행되었으나^(7,8) 單一溶質系(single solute system)에서의 研究에 한정되었다. 單一溶質系는 실험실에서만 가능한 理想의 條件이며 실제로 접하는 水處理에서는 여러 溶質이 함께 存在하는 多溶質系(multi-solute system)를 구성한다.

多溶質系에서의 吸着은 일정한 吸着表面積에 여러 溶質이 경쟁적으로 작용함으로써 單一溶質系에 비해 吸着能力이 低下되는 것이 일반적인 경향이다. 多溶質系에서의 吸着은 溶質과 溶質, 그리고 溶質과 활성탄 사이의 복잡한 相互作用으로 特性把握이 어렵기 때문에 보다 단순한 二溶質系로 範圍를 축소하여 研究하는 것이 보통이다. 二溶質系에서의 研究는 궁극적으로 糾明해야 할 多溶質系의 特性把握을 위해 반드시 거쳐야 할 단계라 할 수 있다. 本 研究에서는 다른 溶質의 存在로 인한 THM 吸着能力의 변화를 실험을 통해 알아보고 실험결과를 적용하여 기존의 吸着模型의 적합성을 판단하고 단순한 경험식을 제안하였다.

2. 吸着能力

활성탄의 吸着能力은 液體 및 固體狀에서 溶質이 平衡을 이룰 때 활성탄 단위질량당 吸着된 溶質의 量으로 表示하며 液體狀의 濃도가 증가함에 따라 증가한다. 吸着量과 平衡濃度 사이의 관계는 활성탄, 溶液, 溶質의 特性에 따라 차이가 있어 가장 단순한 單一溶質系의 경우에도 여러 형태의 等温吸着式에 의해 表示되고 多溶質系의 경우에도 여러가지의 이론식과 경험식이 발표되었으나 제한된 範圍에서만 적용이 가능하다.

單一溶質系에서의 吸着特性을 表現하는 식으로 1개의 常數를 도입한 것으로 Henry式이고 2개의 常數를 사용한 것으로 Langmuir式, B.E.T.式, Freundlich式 등이 널리 쓰인다. 이 밖에도 3개의 常數를 사용한 것으로 Toth式, Redlich-Peterson式, Newman式 등이 알려져 있다⁽⁹⁾. 本 研究에서 사용한 chloroform은 單一溶質系에서 Freundlich式을 따르는 것으로 알려져 있다⁽⁴⁻⁸⁾.

多溶質系에서 溶質間에 相互作用이 없고 吸着

은 單層으로만 이루어진다는 가정 아래 Butler 와 Ockrent⁽¹⁰⁾는 Langmuir 式을 확장하여 다음 式을 제시하였다.

$$q_i = \frac{Q_i b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j} \quad (1)$$

위의 式에서 q 와 C 는 固體 및 液體狀의 平衡 濃度이고 b_i 와 Q_i 는 單一溶質系에서 i 溶質의 吸着式에서 얻어진 常數이다. Murin 과 Snoeyink⁽¹¹⁾는 濃度別로 다른 b_i 와 Q_i 값을 사용하여 2 溶質系에서의 吸着을 설명하였다. Jain 과 Snoeyink⁽¹²⁾는 위의 式을 2 溶質系에 적용할 때 表面積의 일부분이 第2 溶質의 存在와 관계없이 第1 溶質의 吸着에만 有效한 것으로 가정하여 다음과 같은 式을 제안하였다.

$$q_1 = \frac{(Q_1 - Q_2) b_1 C_1}{1 + b_1 C_1} + \frac{Q_2 b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (2)$$

$$q_2 = \frac{Q_2 b_2 C_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (3)$$

(2) 式의 우변의 첫째항은 第2 溶質에 관계없이 비경쟁적으로 吸着되는 量이고 둘째항은 경쟁 吸着량을 나타낸다.

Radke 와 Prausnitz⁽¹³⁾는 多溶質系에서 각 溶質의 확장압력(spreading pressure)이 平衡狀態에서 같다는 가정하에 理想吸着溶液理論(ideal absorbed solution theory)을 제안하였다. 이 이론은 Jossens 등⁽⁹⁾, Fritz 와 Schlünder⁽¹⁴⁾, Yen⁽¹⁾ 과 Singer⁽¹⁵⁾에 의해 페놀류物質(phenolic compounds) 사이의 경쟁흡착 실험치와 잘 맞는 것으로 밝혀졌다.

Fritz 와 Schlünder^(14, 16)는 廣範圍한 溶質에 적용 가능한 경험식을 다음과 같이 제안하였다.

$$q_i = \frac{A_i C_i^{b_{i0}}}{B_i + \sum_{j=1}^n A_j C_j^{b_{ij}}} \quad (4)$$

위의 式에서 A_i 와 B_i 는 單一溶質系에서 i 溶質의 吸着特性을 나타내는 常數이고 b_{ij} 는 多溶質系의 吸着特性을 나타내는 常數이다. 이 式은 常數값에 따라 Langmuir 式, Freundlich 式, Radke 와 Prausnitz 式 등으로 변환이 가능하며 여러 형태의 吸着에 적용이 가능한 장점이 있다.

3. 實驗材料 및 實驗方法

실험에 사용된 활성탄은 裕林化學(株) 제품으

로 체분석(sieve analysis)을 통해 20 번체를 통과하고 30 번체에 남는 (20×30) 크기로서 중류수로 세척하여 微細粉末을 除去하였다. 보관과정에서 공기 중의 불순물을 吸着했을 가능성이 있어 400°C에서 8 시간 건조한 후 암갈색용기에 넣어 밀봉한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 활성탄의 平均直徑은 0.73 mm 이고 比表面積과 空隙體積은 각각 896 m²/g, 0.6218 cm³/g 이었다⁽⁸⁾.

溶質은 화학구조상으로 Chloroform(CHCl₃)과 유사한 것으로 4 염화탄소(CCl₄)를, 相異한 것으로 crystal violet(CV)을 第二溶質로 선택하였다. 각 溶質의 物理的 特性은 表 1에 제시한 바와 같고 이들은 μg/l 수준의 低濃度까지 분석이 가능하다.

表 1. 各 溶質의 物理的 特性^(17, 18)

용	질	분자량	증기압 (mmHg)	용해도 (mg/l)	비중점 (°C)
CHCl ₃		119.38	160	8,000	62
CCl ₄		153.82	90	800	76.7
crystal violet		399.52	—	high	—

Chloroform 과 4 염화탄소는 Richard 와 Junk⁽¹⁹⁾가 제안한 대로 *n*-pentane 에 의해 추출한 후 전자포획형검출기(electron capture detector)가 부착된 gas chromatograph(GC)를 사용하여 분석하였다. GC에 의한 검출한계는 chloroform의 경우 1 μg/l, 4 염화탄소의 경우 0.4 μg/l 이었다. crystal violet 은 水溶液에서 violet 색을 띄고 파장 594 nm 에서 吸光性이 최대가 되는 점을 이용하여 spectrophotometer 를 사용하여 분석하였다. 검출한계는 30 μg/l 정도로서 보다 낮은 濃度の 試料은 chloroform 에 추출하여 농축한 후 같은 파장에서의 吸光度를 측정하여 분석함으로써 검출한계를 5 μg/l 로 제고시켰다.

모든 吸着실험은 20°±1°C에서 bottle point 방법에 의해 수행하였다. 試料은 shaker 가 부착된 항은 수조에서 60 회/분으로 흔들며 교반하였다. 각 실험에서 활성탄 없이 溶質만 들어 있는 blank 를 함께 교반시켜 유리벽면, 마개 등에 의한 溶質除去效果를 보정하였다. 흡착기간 설정을 위해 각 溶質에 대하여 회분흡착실험을 실시하여 동적인 변화를 관찰하였다. 그림 1

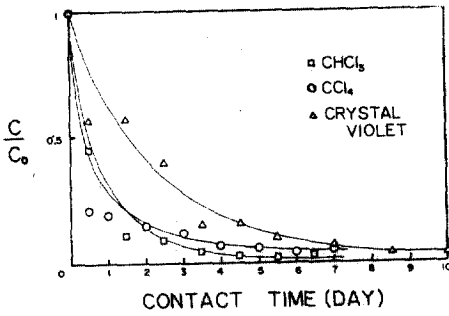


그림 1.

에 표시한 바와 같이 chloroform 과 4 염화탄소가 각각 5 일과 5.5 일, CV는 8.7 일 경과時 平衡에 이르는 것으로 생각되어 활성탄과 溶質의 접촉시간을 10 일로 결정하였다.

4. 結果 및 討論

單一溶質系에서 각 溶質의 吸着은 그림 2에 표시한 바와 같이 나타나 Freundlich 型的의 吸着 pattern 을 보였다. 吸着能力은 상대적으로 crystal violet 이 크고 chloroform 이 작은 것으로 밝혀졌다. Freundlich 式을 아래와 같이 表示할 때 吸着常數 k 와 x 는 q 및 c 를 mg/g, mg/l로 表示할 경우 각 溶質에 대하여 表 2와 같이 表示된다.

$$q = KC^x \quad (5)$$

單一溶質系에서 吸着能力이 Freundlich 式을 따르는데 착안하여 기존의 多溶質系模型 중 Fritz와 Schlünder에 의해 제안된 經驗式(式-4)을 변환하여 本 研究에서 얻어진 실험결과와 비교하였다. 式 (4)에서 $A_{11}=A_{22}=1$ 이고 $B_i=0$

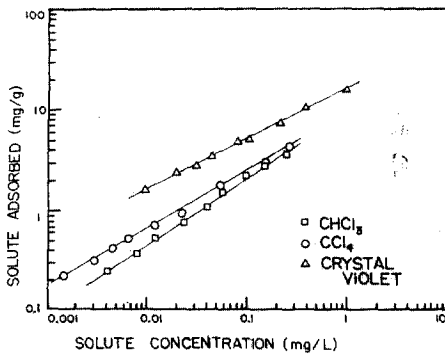


그림 2.

表 2. 各 溶質에 대한 Freundlich 吸着常數

용 질	k	x
CHCl ₃	10,523	0.683
CCl ₄	8,831	0.571
Crystal Violet	13,183	0.468

으로 할 경우 2 溶質系의 吸着은 다음과 같이 表示된다.

$$q_1 = \frac{A_{10}C_1^{b_{10}}}{C_1^{b_{11}} + A_{12}C_2^{b_{12}}} \quad (6)$$

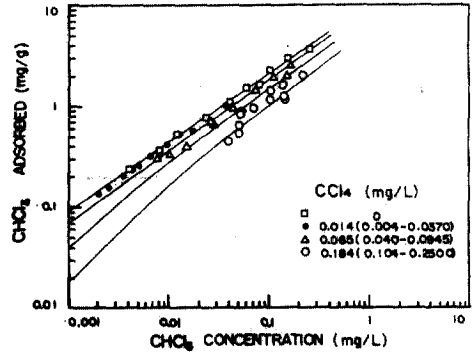


그림 3.

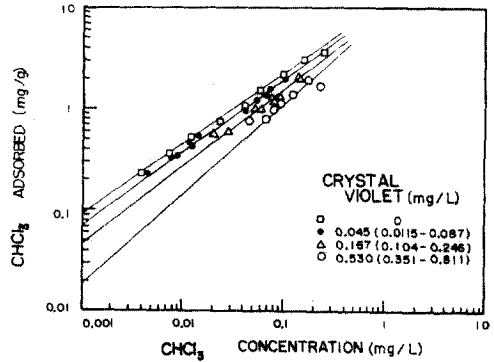


그림 4.

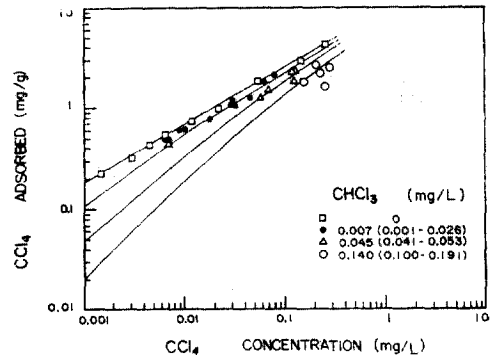


그림 5.

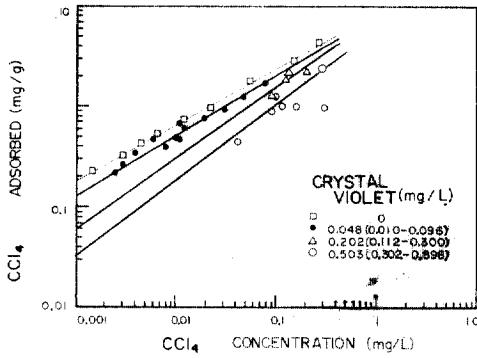


그림 6.

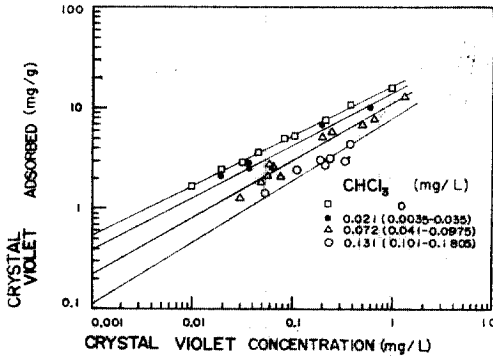


그림 7.

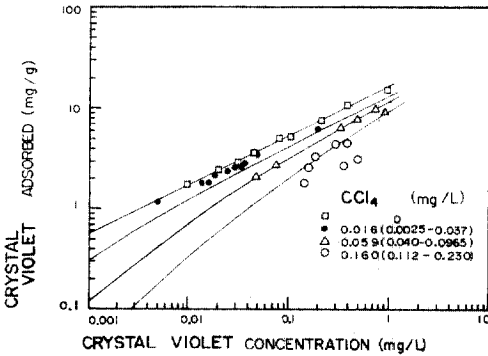


그림 8.

$$q_2 = \frac{A_{20}C_2^{b_{20}}}{A_{21}C_1^{b_{21}} + C_2^{b_{22}}} \quad (7)$$

위의 식을 $n=1$ 인 단일-용질계에 대하여 쓰고 (5)식과 비교하면 상수 사이에 다음 관계가 성립함을 알 수 있다.

$$A_{10}=K_1, A_{20}=K_2 \quad (8)$$

$$b_{10}-b_{11}=x_1, b_{20}-b_{22}=x_2 \quad (9)$$

위의 식을 이용하여 식(6)과 식(7)을 변환하면 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{C_1^{x_1+b_{11}}}{q_1} = \frac{1}{K_1} C_1^{b_{11}} + \frac{A_{12}}{K_1} C_2^{b_{12}} \quad (10)$$

$$\frac{C_2^{x_2+b_{22}}}{q_2} = \frac{1}{K_2} C_2^{b_{22}} + \frac{1}{K_2} C_1^{b_{21}} \quad (11)$$

식(10)에서 일정한 C_2 에 관하여 생각하면 우변의 둘째항은 상수로 된다. b_{11} 의 선정이 적절할 경우 $C_1^{x_1+b_{11}}/q_1$ 과 $C_1^{b_{11}}$ 을 plot 하면 직선관계가 성립되고 다른 수준의 C_2 에 관해서 얻은 직선과의 기울기($\frac{1}{K_1}$)가 같고 절편이 다른 직선군이 얻어진다. 즉 가정한 b_{11} 에 의해 얻어진 plot이 직선군이 될 때까지 시행 착오법에 의해 반복한 후 기울기로부터 K_1 을 직접 구할 수 있다. 아울러 여러 수준에서 얻어진 절편치와 C_2 를 log-log graph에 plot 할 경우 기울기는 b_{12} 가 되고 절편이 $\log(A_{12}/K_1)$ 이 되어 모든 상수의 결정이 가능하다. 같은 방법을 식(11)에 적용할 경우 모델에 도입된 모든 상수의 결정이 가능하다.

2 용질계에서의 흡착은 각 용질의 평형농도가 $10^{-3} \sim 10^0$ mg/l의 낮은 수준에서 관찰했음에도 불구하고 용질 사이의 경쟁효과가 전반적으로 뚜렷하게 나타났다. 그림 3에서 그림 8까지 제2 용질의 존재로 인한 제1 용질의 흡착량 변화가 표시되었다. 평형상태에서의 제2 용질농도는 시료마다 다르게 나타나 농도별로 3 group으로 나누어 표시하고 농도범위와 대표치를 제시하였다. 실측치와 함께 표시된 직선은 식(6)과 (7)에 의한 계산치로서 대체로 실측치와 유사하게 나타났다. 용질의 기호(i)를 chloroform, 4 염화탄소, crystal violet 각각에 대하여 1, 2, 3으로 표시할 경우 모델의 상수가 표 3과 같이 얻어졌다.

chloroform의 흡착은 그림 3과 그림 4에 제시한 결과를 비교할 때 4 염화탄소와 경쟁時 흡착阻害효과가 crystal violet와의 경쟁時에 비해 높게 나타났다. 이는 구조상으로 Chloroform과 4 염화탄소가 유사한 염화메탄계열의 화합물로서 활성탄의 동일한 흡착 site에 대한 경쟁이 큰 때문인 것으로 사료된다. 이러한 현상은 그림 5와 그림 6에 표시한 4 염화탄소의 2 용질흡착에서도 잘 나타나 있다. 즉 chloroform이 crystal violet에 비해 4 염화탄소와의 경쟁이 심한 것으

表 3. 2 溶質系模型의 常數

溶質 常數	CHCl ₃ -CCl ₄		CHCl ₃ -CV		CCl ₄ -CV	
	(1)	(2)	(1)	(3)	(2)	(3)
A ₁₂	2,846	—	—	—	—	—
A ₁₃	—	—	0.589	—	—	—
A ₂₃	—	—	0.78	—	—	—
A ₂₁	1.32	—	—	—	—	—
A ₃₁	—	—	65.92	—	—	—
A ₃₂	—	—	—	—	3.51	—
b ₁₀	0.863	—	1.153	—	—	—
b ₂₀	1.071	—	—	—	0.991	—
b ₃₀	—	—	0.648	—	0.938	—
b ₁₁	0.18	—	0.47	—	—	—
b ₂₂	0.5	—	—	—	0.42	—
b ₃₃	—	—	0.18	—	0.47	—
b ₁₂	0.762	—	—	—	—	—
b ₁₃	—	—	1.301	—	—	—
b ₂₁	0.873	—	—	—	—	—
b ₂₃	—	—	—	—	0.955	—
b ₃₁	—	—	2.212	—	—	—
b ₃₂	—	—	—	—	1.167	—

로 나타났다.

그림 3 에는 4 염화탄소에 의한 chloroform 吸着能力의 阻害가 나타나 있고 그림 5 에는 chloroform 에 의한 4 염화탄소 吸着能力의 阻害가 表示되어 있다. 阻害程度는 거의 대등한 것으로 판단되며 이는 활성탄의 吸着 site 에서의 친화력이 거의 같은 수준인 때문인듯 하다. 반면에 crystal violet 이 chloroform 이나 4 염화탄소와 共存하는 2 溶質系에서는(그림 4 와 그림 7, 그림 6 과 그림 8) crystal violet 이 미치는 阻害效果보다 받는 阻害效果가 훨씬 큰 것으로 나타났다. 이러한 結果는 crystal violet 의 吸着量이 가장 높았던 單一溶質系의 吸着과 대조된다. 單一溶質系에서 높은 吸着量을 갖는 溶質이 2 容質系에서의 吸着時 반드시 높은 경쟁력을 나타내지 않음을 볼 수 있다. 이러한 現狀은 trichlorophenol(TCP)과 humic substance 와의 경쟁흡착에 대한 Murin 과 Snoeyink⁽¹¹⁾의 研究에서도 지적되었다. 單一溶質系에서 humic acid 가 fulvic acid 보다 높은 吸着能力을 나타냈으나, 二溶質系에서 TCP 의 吸着은 fulvic acid 에 의해 보다 높은 阻害를 받았다.

多溶質系에서의 경쟁효과 해석을 위하여 그림

1 에 제시한 單一溶質系의 회분흡착 실험결과를 考察하였다. chloroform 과 4 염화탄소는 平衡 吸着量은 crystal violet 에 비해 낮았지만 初期 吸着速度는 상대적으로 빠르게 나타났다. 즉 初期 濃度 50%에 도달하는 時間이 crystal violet 은 36 時間이었으나 chloroform 과 4 염화탄소는 8~12 時間으로 신속하게 吸着이 進行되었다. 이러한 結果를 2 溶質系에 적용할 경우 chloroform 의 吸着은 빠른 吸着速度로 인해 初期에 많이 일어난다. 吸着現狀이 理想的인 可逆反應일 경우 吸着速度에 관계없이 溶質과 활성탄의 吸着 site 사이의 친화력에 의해 吸着量이 결정되지만 吸着된 物質의 脫着이 완전히 이루어지지 않을 경우, 즉 非可逆性이 存在할 경우에는 初期 吸着速度가 느린 crystal violet 의 吸着은 방해받게 된다. 이러한 非可逆吸着은 Crittenden 과 Weber⁽²⁰⁾가 제시한 吸着의 hysteresis 效果로 설명된다.

2 溶質系에서 crystal violet 의 현저한 吸着量 감소는 溶質의 크기와 활성탄 空隙의 구성과도 밀접한 관계가 있다. 활성탄 空隙이 비교적 큰 macropore 나 transition pore 로 구성될 경우 분자량에 의한 效果가 그리 크지 않지만 micropore 가 차지하는 부분이 높을 경우 분자량이 작고 初期 吸着速度가 빠른 chloroform 이나 4 염화탄소의 吸着이 우선적으로 이루어진다. 吸着이 理想的인 可逆反應이라 하더라도 극히 微細한 空隙에서는 이미 吸着된 chloroform 이나 4 염화탄소에 대하여 분자량이 큰 crystal violet 이 경쟁적으로 作用하지 못하고 비경쟁적인 吸着만이 이루어진다. 따라서 crystal violet 의 吸着은 보다 큰 폭으로 阻害받게 된다.

그림 3 에서 그림 8 까지 表示한 2 溶質系의 吸着결과를 볼 때 單一容質系에서의 吸着直線과 대체로 平行한 경향을 나타낸다. 즉 第 2 溶質의 量에 따라 기울기는 같고 절편이 감소하는 일반성을 띄고 있다. 이러한 現狀을 Freundlich 式에 적용할 경우 x 는 一定하고 k 는 第 2 溶質의 함수가 된다. 자료가 충분치 않아 함수의 관계를 정확히 把握하기는 어렵지만 대체로 單一溶質系의 吸着式으로 부터 떨어진 거리는 第 2 溶質의 濃도에 비례하는 것으로 가정하면 다음과 같이

表示할 수 있다.

$$\log q_i - \log q_{ij} = k_{ij} C_j \quad (12)$$

위의 식에서 q_i 및 q_{ij} 는 단일-용질계와 j 용질의 존재시 i 용질의 흡착량이고 C_j 는 j 용질의 농도이다. q_{ij} 를 단순한 Freundlich 식으로 표시할 경우 윗식은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\log K_i - \log K_{ij} = k_{ij} C_j \quad (13)$$

이 식에서 K_i 는 단일-용질계에서, K_{ij} 는 j 용질이 있을 때의 i 용질의 흡착상수이다. 따라서 j 용질의 영향을 고려한 i 용질의 흡착식은 3상수 Freundlich 식으로 다음과 같은 경험식으로 표시된다.

$$\log q_{ij} = \log K_i + x \log C_i - k_{ij} C_i \quad (14)$$

위의 관계식을 2 용질 흡착 결과에 적용한 바 k_{ij} 가 표 4에 제시한 값일 경우 계산치와 결과치가 잘 부합되었다. 표에서 k_{ij} 의 대소비교로써 방해 정도를 쉽게把握할 수 있다. 즉 방해 효과는 crystal violet 흡착시 chloroform의 영향이 가장 높았고 반대로 chloroform의 흡착시 crystal violet의 영향이 가장 낮았다. 그리고 k_{ij} 와 k_{ji} 의 차이가 가장 근소한 2 용질계는 chloroform과 4 염화탄소가共存하는 경우이고 두 용질이 대등한 경쟁력을 가진다 할 수 있다.

표 4. 2 용질계에서의 k_{ij} 및 k_{ji}

2 용질계 (i, j)	k_{ij}	k_{ji}
CHCl ₃ (1)-CCl ₄ (2)	4,332	3,192
CHCl ₃ (1)-Crystal violet(3)	1,754	7,156
CCl ₄ (2)-Crystal violet(3)	2,189	5.9

5. 결론

chloroform, 4 염화탄소, crystal violet을 베풀어 흡착제로 하여 단일-용질계와 2 용질계에서의 흡착 능력에 관한 실험적 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 단일-용질계에서의 흡착은 Freundlich 식에 의해 흡착 능력이 잘 표현되었다. 흡착 능력은 crystal violet이 가장 높았으며 chloroform과 4 염화탄소는 대등하였다. 그러나 회분 흡착시에는 crystal violet의 초기 흡착 속도가 상대적으로 느린 것으로 밝혀졌다.

(2) 2 용질계에서의 흡착은 각 용질의 농도가

10^{-3} — 10^0 mg/l의 낮은 수준에서도 높은 방어 효과를 나타냈다. 방어 초효는 화학 구조가類似한 chloroform-4 염화탄소의 2 용질계에서 서로 미치는 영향이 비슷한 수준이었고 crystal violet 흡착시 chloroform의 영향이 가장 높았다. 이는 비가역성의 hysteresis 효과, 분자량, micro-pore 효과 등에 기인한 것으로 추정된다.

(3) 2 용질계에서의 경쟁 흡착은 Fritz-Schlünder 모델에 의해適切히 표현 가능하였다.

(4) 단일-용질계와 2 용질계의 흡착 실험 결과를 토대로 2 용질계에서의 흡착 능력을 표현하는單純한 경험식으로 3상수 Freundlich 식을 제안하였다.

謝 辭

本 연구는 1986년도 文敎部學術研究助成費 지원에 의해 일부 수행되었으므로 謝意를 表한다.

參 考 文 獻

1. R.G. Tardiff, "Health Effects of Organics: Risk and Hazzard Assessment of Ingested Chloroform." *J. Am. Water Works Asso.*, 69, 658, 1977.
2. T. Page *et al.*, "Drinking Water and Cancer Mortality in Louisiana." *Science*, 193, 55, 1976.
3. J.M. Symons *et al.*, "National Organic Reconnaissance Survey for Halogenated Organics." *J. Am. Water Works Asso.*, 67, 634, 1975.
4. M.J. McGuire, and I.H. Suffet, "Adsorption of Organics from Domestic Water Supplies." *J. Am. Water Works Asso.* 70, 621 1978.
5. J.J. McCreary, and V.L. Snoeyink, "Granular Activated Carbon in Water Treatment." *J. Am. Water Works Asso.*, 69, 437, 1977.
6. W.J. Weber, Jr. *et. al.*, "Effectiveness of Activated Carbon for Removal of Volatile Halogenated Hydrocarbons from Drinking Water." *Viruses and Trace Contaminants in Water and Wastewater*, Ed. J.A. Borchardt, *et. al.*, Ann Arbor Sci., 125, 1977.
7. 정태학, 정재철, "활성탄을 이용한 trihalomethane의 제거에 관한 연구" 대한토목학회논문집, 3, 1,

- 1983.
8. 정태학, 최상일, "활성탄 입경이 Trihalomethane의 흡착에 미치는 영향" 대한토목학회논문집 4, 2, 1984.
 9. L. Jossens, *et al.* "Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Aqueous Solutions." *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1097, 1978.
 10. J.A.V. Butler, and C. Ockrent, "Studies in Electrocapillarity. III." *J. Phys. Chem.*, 34, 2841, 1930.
 11. C.J. Murin, and V.L. Snoeyink, "Competitive Adsorption of 2,4-Dichlorophenol and 2,4,6-Trichlorophenol in the Nanomolar to Micromolar Concentration Range." *Env. Sci. Tech.*, 13, 305, 1979.
 12. J.S. Jain, and V.L. Snoeyink, "Competitive Adsorption from Bisolute Systems on Activated Carbon." *J. Water Poll. Control Fed.*, 45, 2463, 1973.
 13. C.J. Radke, and J.M. Prausnitz, "Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions." *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 18, 761, 1972.
 14. W. Fritz, and E.U. Schlünder, "competitive Adsorption of Two Dissolved Organics onto Activated Carbon-I." *Chem. Eng. Sci.*, 36, 721, 1981.
 15. C-Y Yen, and P.C. Singer, "Competitive Adsorption of Phenols on Activated Carbon." *J. Env. Eng. Div.*, ASCE, 110, 976, 1984.
 16. W. Fr.tz, and E.U. Schlünder, "Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon." *Chem. Eng. Sci.*, 29, 1279, 1974.
 17. R.L.M. Allen, "Color Chemistry." Meredith Co., New York, 15, 1971.
 18. K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals." Van Nostrand Reinhold Co., New York, 367, 183.
 19. J.J. Richard, and G.A. Junk, "Liquid Extraction for the Rapid Determination of Halomethanes in Water." *J. Am. Water Works Asso.*, 69, 62, 1977.
 20. J.C. Crittenden, and W.J. Weber, Jr., "Model for Design of Multicomponent Adsorption Systems." *J. Env. Eng. Div.*, ASCE, 104, 1175, 1978.

(接受 : 1987. 3. 17)