

산화질리코늄수화물-활성탄 복합체에 의한 오르토인산이온의 흡착제거에서 입자내 확산계수에 관한 연구

金 星 彬* 金 成 根*

A study on Intraparticle Diffusivity for Adsorptive Removal of Orthophosphate Ion by the Zirconium Oxide Hydrate-Activated Carbon Complex

Abstract

One of the rising problems in the field of environmental engineering is the eutrophic phenomenon which appears in the closed water basin.

This study is the elimination of orthophosphate by adsorption, which is indispensable nutritive element for eutrophication. Zirconium(IV) oxide hydrate-activated carbon complex, which has excellent adsorptivity for orthophosphate and can easily be reused after desorption process, has been made and used as adsorbents. The main purpose of this study is to obtain intraparticle diffusivity which is basic data for the design of adsorption operation the experimental results were as follows.

1. Optimum condition which gave maximum adsorption of orthophosphate was pH5
2. Equilibrium adsorption showed good consistency with Freundlich type. $q=10.80C^{1/2.08}$
3. Pore diffusivity and surface diffusivity obtained the kinetic experiment of batch adsorption were respectively 5.38 and 2.06 (cm²/sec)

1. 서 론

인쇄판으로 사용하는 알루미늄 (양극산화의 화상처리 공정에서 배출되는 인화합물과 통상 인화합물을 제거하지 않은 도시하수는 인산이온의 농도가 대개 25ppm 정도이므로 생물학적 영양소의 중요한 공급원이 된다.¹⁾ 인의 부영양적 요소는 질소와 상당한 관계를 가지고 있으므로 두 성분중 하나만 제거하면 부영양화는 제어될 수 있다. 그러므로 Liebig의 최소법칙²⁾에 의하여 유입절대량이 적고 배출처가 제한된 인성분을 제거하는 것이 유리하다.

단일성분에 관한 흡착등온식으로써 일반적으로 이용되고 있는 실험적인 Freundlich 식³⁾과 단분자층흡착에 의한 이론적 Larmuir 식⁴⁾이 있고 온도변화에 대한 현상을 관찰할 수 있는 Frumkin-

*釜山工業大學

Temkin 식⁵⁻⁷ 등이 제안되고 있다. 개관적인 흡착속도를 나타내는 다수의 제안⁸⁻¹³⁾이 있으나 흡착장치를 설계하기 위하여 흡착속도에 대한 엄밀한 해석이 요구된다. 액흡착에서 회분식 교반조에서 흡착질이 입자내에서 확산되는 속도만 지배하는 상태에서 흡착속도를 측정하여 해석하므로서 유효확산계수를 추정한다. Dryden과 Kay¹⁴⁾는 비정상 열전도에 대한 Paterson¹⁵⁾의 해석을 적용하여 표면확산율수인 경우에 비선형항을 근사적으로 선형화하여 표면확산계수를 구하였다. Suzuki와 Kawazoe^{16,17)}은 Freundlich형인 비선형등온흡착계에 대해서 세공확산 지배일때와 표면확산지배인 경우로 구분하여 회분식교반조에 관한 세공확산계수와 표면확산계수를 구하는 방법을 제시하였다. Hashimoto¹⁸⁾ 등은 비선형등온흡착계의 입자내의 확산계수를 구할 수 있는 농도변화에 대한 이론곡선을 제시하여 활성탄에 대한 Dodecyl benzene sulfonate와 phenol의 흡착에 대한 입자내의 확산계수를 구하여 Dryden과 Kay의 방법과 일치함을 확인하였다. 이외에도 입자의 평균흡착량으로부터 유효확산계수를 구하는 Fien과 Thodos¹⁹⁾의 방법, 속도식을 이용하는 방법,^{20,21)} 유체의 경막에서의 물질이동저항이 무시되지 않을 경우에는 Digiano²²⁾의 방법등이 발표되고 있다.

본 연구에서 오르토인산을 흡착제거하기위해 흡착제로서 선택적 흡착능이 우수하고, 탈착에 의하여 용이하게 반복사용이 가능한 산화질리코늄(IV)수화물을 활성탄에 침착시킨 복합체를 제조하여 사용하였으며, 흡착조작의 기구를 구멍함과 동시에 세공확산계수와 표면확산계수를 구함으로써 흡착조작내 필요한 기초적자료를 얻는데 그 목적이 있다.

2. 이 론

2-1. 입자내 확산모델

흡착질이 액체중에서 흡착제에 흡착되는 속도는 다음의 3단계로 나누어 생각할 수 있다.

- ① 흡착제 주위의 유체경막에서의 물질이동속도
- ② 흡착제 입자내의 확산속도
- ③ 흡착제 내부표면에서의 흡착반응속도

일반적으로 물리흡착에서는 ③의 속도는 충분히 빠르므로 이에 대한 저항은 무시될 수 있으며, ①의 유체경막에 의한 물질이동저항은 충분한 교반으로 무시할 수 있다. 회분식교반조에서 농도감소가 비선형등온선으로 주어질 때 입자내 확산 기구모델은 세공확산지배와 표면확산지배의 두가지 확산 기구로 해석할 수 있다.

세공확산지배인 경우에 추진력은 세공내 액상에서의 농도 기울기이며, 표면확산지배인 경우는 세공벽에서의 흡착량의 기울기로 표시되므로 다음식^{23,24)}이 성립된다.

$$\text{세공확산속도 } N_P = -D_P \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{표면확산속도 } N_S = -D_S \rho_P \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (2)$$

이 식들로부터 입자내 확산방정식을 유도하기 위해서 다음과 같은 가정이 요구된다.

- ① 흡착제는 반경이 R인 구형이다.
- ② 확산계수는 액농도와 입자내의 위치에 무관계하며 일정하다.
- ③ 흡착제의 세공구조는 균일하다.

산화질리코늄수화물-활성탄 복합체에 의한 오르토인산이온의 흡착제거에서 입자내 확산계수에 3
 관한 연구

④ 흡착제 외표면의 액상경막층의 물질이동저항은 무시된다.

⑤ 흡착 Site에서 흡착속도는 충분히 빨라서 입자내 각 위치에 대해서는 세공과 벽사이에 항
 상 흡착평행이 성립된다.

흡착제 입자를 반경 R 인 고로 반경 r 과 $r + \Delta r$ 에서의 물질수지로부터 다음식이²⁵⁾ 성립된다.

$$4\pi r^2 \Delta r \epsilon_P \frac{\partial c}{\partial t} + 4\pi r^2 \Delta r \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} \\
 = 4\pi r^2 N_P |_{r-\Delta r} - 4\pi r^2 N_P |_{r+\Delta r} + 4\pi r^2 N_S |_{r-\Delta r} - 4\pi r^2 N_S |_{r+\Delta r}$$

양변을 $4\pi r^2$ 로 나누고 $\Delta r \rightarrow 0$ 이라면

$$\epsilon_P \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 (N_P + N_S)) \quad \dots\dots\dots (4)$$

(1)식과 (2)식을 (4)식에 대입하면

$$\epsilon_P \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = D_P \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \rho_P D_S \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

세공에서의 축적을 무시하면

$$\rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = D_P \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \rho_P D_S \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

로 된다.

2-2. 回分系 表面擴散支配 모델

회분식 흡착제에서 액농도 변화가 Freundlich 평행형에 따르며 표면확산이 지배적인 경우 식
 (6)에서 右邊 첫째항이 무시되므로

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_S \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

경계조건에서

$$r=R; \rho_P D_S \frac{\partial q}{\partial r} = -\frac{V_L}{s} \frac{\partial c}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$q = q_0 \left(\frac{c}{C_0} \right)^{1/n} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$r=0; \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

초기조건에서

$$0 \leq r \leq R; q=0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$t=0; c=C_0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

식(7)~(12)를 수치해석을 하기위한 식으로 나타내기 위하여 무차원화하면

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial Y}{\partial \rho} = \frac{\partial Y}{\partial \tau} \dots\dots\dots (13)$$

초기조건과 경계조건

$$\rho=1 : \frac{\partial Y}{\partial \rho} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial X_L}{\partial \tau} \dots\dots\dots (14)$$

$$Y = X_L^{\frac{1}{\alpha}} \dots\dots\dots (15)$$

$$\rho=0 : \frac{\partial Y}{\partial \rho} = 0 \dots\dots\dots (16)$$

$$\tau_s = 0 : 0 < \rho < 1 \text{ 이면 } Y=0, X_L=1 \dots\dots\dots (17)$$

1) 가정

$$X_L = \frac{c}{C_0} \dots\dots\dots (18)$$

$$Y = \frac{q}{q_0} \dots\dots\dots (19)$$

$$\tau_s = \frac{S_M}{R^2} \dots\dots\dots (20)$$

$$\rho = \frac{r}{R} \dots\dots\dots (21)$$

$$\alpha = \frac{W_S q_0}{V_L C_0} = \frac{1 - C_0 / C_0}{(C_0 c / C_0)^2} \dots\dots\dots (22)$$

2-3. 회분계 세공확산지배 모델

세공확산이 지배적이면 식(6)은 右邊 둘째항이 무시되므로

$$\rho_L \frac{\partial q}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (23)$$

초기조건과 경계조건

$$t=0, 0 < r < R : c=0 \dots\dots\dots (24)$$

$$t=0, r=R : c=C_0 \dots\dots\dots (25)$$

$$t > 0, r=0 : \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \dots\dots\dots (26)$$

$$t < 0, r=R : \frac{3D_{eff} W_S}{R \rho_p} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) = -V_L \frac{\partial c}{\partial t} \dots\dots\dots (27)$$

수치해석을 위하여 無次元群으로 나타내면

$$\frac{\partial^2 X}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial X}{\partial \rho} = \frac{\partial Y}{\partial \tau} \dots\dots\dots (28)$$

초기조건과 경계조건

$$0.02 < Y; Y = X^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (29)$$

$$0 < Y < 0.02; Y = 0.02^{1-n} X \dots\dots\dots (30)$$

$$\rho = 1; \frac{\partial X}{\partial \rho} = -\frac{1}{3\alpha} \frac{\partial X_L}{\partial \tau_P} \dots\dots\dots (31)$$

$$\tau_P = 0, 0 < \rho < 1; Y = 0, X_L = 1 \dots\dots\dots (30)$$

여기서,

$$X = \frac{c}{C_0} \dots\dots\dots (33)$$

$$\tau_P = \frac{D_P t}{R^2} \cdot \frac{C_0}{\rho_P q_0} \dots\dots\dots (34)$$

$$\alpha = \frac{W_S q_0}{V_L C_0} \dots\dots\dots (35)$$

식(30)의 경계조건은 Freundlich 흡착등온식이 $c=q=0$ 에서 등온식의 기울기가 무한대로 커져서 Computer 계산이 불가능하므로 $q < 0.02q_0$ 범위내에서 직선으로 가정했기 때문이다.

무차원화된 기초式群 식(13)~(22)와 식(28)~(35)는 수치해로 해석되며, 실험데이터와 fitting 하여 얻어진 最適化解析으로부터 표면확산계수와 세공확산계수를 얻을 수 있다. Suzuki와 KawaZoe는 Freundlich Type 흡착일 경우에 확산계수를 편리하게 도해법으로 구하기 위하여 Saulyer의 두점평균법²⁶⁾으로 구하여 작성한 이론선도를 제시하였다. 이를 그림1, 2에 나타내었다.

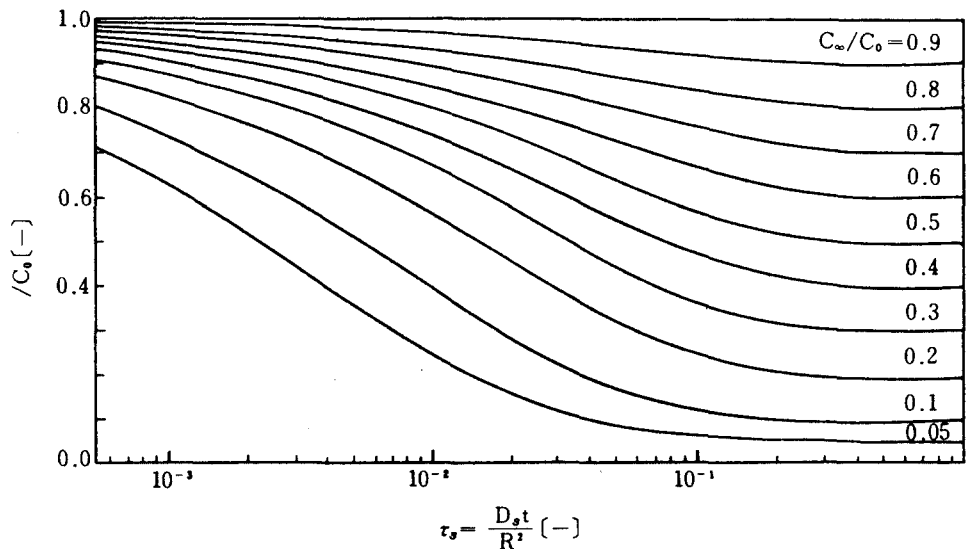


Fig.1. Concentration decay C/C_0 versus τ_s , surface diffusion controlling for $n=2.0$.

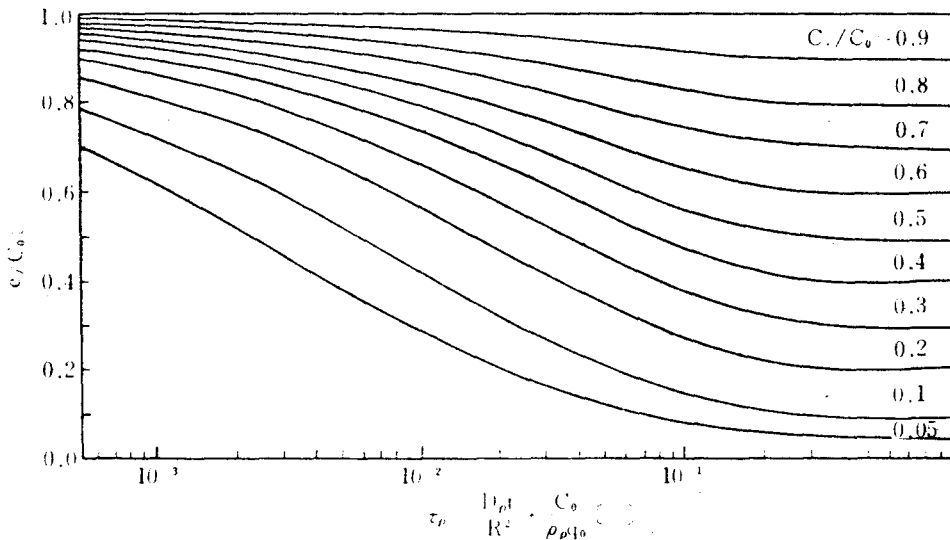


Fig.2. Concentration decay c/C_0 versus τ_p , pore diffusion controlling for $n=2$.

3. 실험

3-1. 실험재료와 흡착제 제조

1) 활성탄

본 실험에서 사용한 활성탄은 부산시 소재 신기화학공업(주)의 椰子炭이며, 제조회사에서 제 공한 물성치를 표1에 나타내었다.

Table 1. Properties of activated carbon used on experiment.

raw material	particle size [mesh]	density [g/cm ³]	Iodine adsorption [mg/g]	surface area [m ² /g]	bulk density [g/cm ³]	hardness [%]
coconut shell	16~32	2.100	900~1100	1000	0.45~0.50	95

2) 산화 Zirconium(IV) 수화물-활성탄 복합 흡착제의 제조²⁷⁾

ZrOCl₂ · 8H₂O 5g을 증류수 10ml에 용해시키고 粒狀활성탄 10g을 沈漬시켜 충분히 교반하며 용액은 활성탄에 흡착된다. 이것을 배기구가 달린 유리용기에 넣고 전기로에서 160°C 온도에서 5시간 가열하여 결정수의 대부분과 함유염수를 염화수소로 제거한다. 염분해 생성물을 증류수로 수회 세척하여 산화 Zirconium(IV) 수화물로 가수분해 시키고 110°C에서 3시간 건조시켜 활성탄에 산화 Zirconium(IV) 수화물을 흡착시킨 복합흡착제를 제조하였다.

3-2. 사용기기

1) Spectrophotometer

일본 Shimadzu Co. 제, Model UV-240

산화질리코늄수화물-활성탄 복합체에 의한 오르토인산이온의 흡착제거에서 입자내 확산계수에 관한 연구 7

2) Universal Stirrer

일본 Tokyo Rikakika Co. 제, Model HI-15

3) Shaking water bath

한국 Kuk Je Eng. Co. 제, Model SA-89

4) Water bath

일본 Toyo Seisakusho Co. 제, Model ET-60P

3-3. 실험장치

본 실험에서 사용한 회분식 흡착속도 실험장치는 그림 3에 나타내었다. 回分式 흡착속도 실험 장치에 사용한 吸着槽는 내경 150mm, 높이 250mm인 원통형의 pyrex glass 재이며, 回轉籠型 固液接觸器 (basket-type)는 stainless 철망으로 가로 25mm, 세로 25mm, 높이 30mm의 입방체를 두개 만들어 흡착제를 넣고 攪拌軸에 고정시켜 직경 70mm의 교반 impeller로 사용하였다. 흡착제 입자와 유체사이의 경막저항을 최소화하기 위하여 꼭 15mm의 방해판을 4개 설치하고 교반기의 회전수를 300rpm으로 하였다. 회분식 吸着槽는 항온으로 유지되도록 恒溫槽내에 설치하였다.

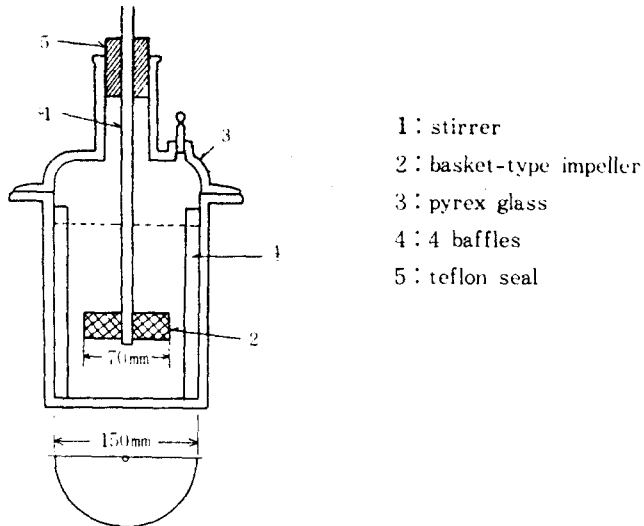


Fig.3. The schematic illustration of batch-type experimental apparatus with basket-type impeller.

3-4. 실험방법

1) 평형 흡착량의 측정

pH를 조정한 여러농도의 NaH_2PO_4 용액을 삼각플라스틱에 넣고 흡착제 일정량을 가한 후 밀폐하여 30°C 항온 Shaking Water bath에 유지하고 160시간동안 Shaking 한후 상층액의 PO_4^{3-} 농도를 측정하였다.

2) 회분식 흡착속도 실험

그림3에 회분식 吸着槽에 농도와 pH를 조절한 NaH_2PO_4 수용액을 넣고 30°C의 항온 조중에서 균일온도에 도달하게 한후, 흡착제를 넣은 basket-type impeller를 용액중에 넣고 즉시 회전시켰다. impeller의 회전속도는 예비실험의 결과로부터 입자외부의 표면경막에 의한 물질전달저항이 무시되는데 충분한 400rpm을 채용하였으며, 이 회전수는 Suzuki와 Kawazoe²⁸⁾의 연구에서도 증명된 바 있다. 흡착시작으로부터 일정한 시간후에 흡착조내의 용액을 소량 시료로 취하여 분석하였다. 2개의 흡착조를 같은 조건에서 동시에 실험하여 비교했으며, 액상에서의 농도감소가 없을때까지 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 평행 흡착

4-1-1. 흡착 등온선

흡착 등온선은 회분식 흡착속도 실험에서 표면확산계수와 세공확산계수를 구하며, 고정층 분석모델식에 포함된 등온선 파라미터를 결정하는데 중요하다. 실험적으로 흡착등온선을 구하기 위하여 오르토인산이온의 농도를 2ppm에서 600ppm까지 변화시키면서 용액의 pH 별로 30°C에서 평행흡착량을 구하였다. 흡착이 평행에 도달된 후 액상에서의 오르토인산이온의 농도 변화로부터 다음식에 의하여 입자내의 흡착량을 계산하였다.

$$q_e = \frac{V_L(C_o - C_e)}{W_s} \dots\dots\dots (29)$$

본 실험에서 구한 평행흡착기구는 Freundlich 흡착등온식에 잘 부합되었다. Freundlich 흡착 등온식은 log-log 좌표의 종축에 흡착량을, 횡축에 평행용액의 농도를 플로트하면 얻을 수 있다. 이를 그림4에 나타내었으며, 그림에서 Freundlich 흡착등온선의 지수 n 은 직선의 기울기값의 역수, 상수 k 는 평행용액의 농도가 $1\text{mgPO}_4^{3-}/\ell$ 에서의 흡착량으로부터 구할 수 있다.

그림4에서 산화 Zirconium(IV) 수화물-활성탄 복합체에 대해서는 pH5 부근에서 최대흡착이 일어나며, pH변화에 따른 흡착량의 크기는 pH5, pH3, pH1, pH7, pH9, pH11의 순서로 나타났다. 실험 Data를 최소사승법에 적용시켜 구한 Freundlich 계수를 표2에 정리하였다.

Table 2. Parameters of Freundlich isotherm for adsorption of orthophosphates at 30°C.

Parameter	pH						Remark
	1	3	5	7	9	11	
n	1.91	1.80	2.08	2.08	2.07	1.89	
k	6.7	8.2	10.8	5.4	4.1	1.9	

4-2. 확산계수의 산출

흡착 평행에 도달하는 흡착속도는 흡착질과 흡착제의 종류 및 흡착조건에 따라서 달라진다. 흡착장치 설계의 중요한 파라미터인 입자내 확산계수를 구하기 위하여 회분식 攪拌槽에서 용액의 pH별로 흡착시간경과에 따르는 농도감소를 측정하여 도해법에 의하여 표면확산계수와 세

산화질리코늄수화물-활성탄 복합체에 의한 오르토평산이온의 흡착제거에서 입자내 확산계수에 관한 연구

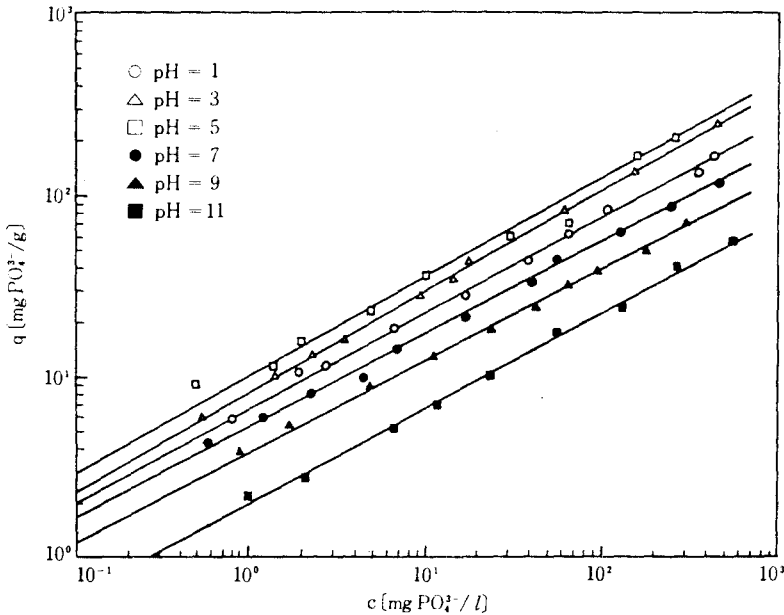


Fig.4. Freundlich isotherms of orthophosphate ion with Zirconium(IV) oxide hydrate-active carbon complex at 30°C.

공확산계수를 산출하였다. 실험에서는 평행에 도달하는데 충분한 시간동안 흡착시켰으며, 흡착제의 양은 초기 농도에 대한 평행농도의 비를 예측하여 다음식에 의하여 계산하였다.

$$W_S = \frac{V_L}{q_0} (C_0 - C_\infty) \dots \dots \dots (30)$$

이론에서 제시한 이론선도와 실험곡선을 fitting 하여 세공 및 표면확산계수를 구하는 방법은 다음과 같다.

- (1) 흡착등온선으로부터 Freundlich 지수 n 을 구한다.
- (2) n 값에 맞는 이론선도를 선정한다.
- (3) 이론선도와 실험곡선을 fitting 하여 $\tau_P = 1$ 또는 $\tau_S = 1$ 에 대응하는 흡착시간 t_0 를 구한다.
- (4) 다음식에 의하여 확산계수를 계산한다.

$$\text{세공확산계수} : D_P = \frac{\rho_P q_0}{C_0} \frac{R^2}{(t_0) \tau_P = 1} \dots \dots \dots (31)$$

$$\text{표면확산계수} : D_S = \frac{R^2}{(t_0) \tau_S = 1} \dots \dots \dots (32)$$

이 방법으로 Freundlich 지수 n 에 가까운 이론선도에 의하여 구한 입자내 확산계수의 값은 통

상 요가 10% 이내인 것으로 알려져있다.

본 실험의 실험조건과 산출된 입자내 확산계수를 표3에 정리하였다.

Table 3. Experimental conditions and results to Zirconium(IV) oxide hydrate-activated carbon complex (30°C, $\rho_p = 2.298 \text{ g/cm}^3$, $R = 3.715 \times 10^{-2} \text{ cm}$)

conditions and results	pH						
	1	3	5	7	9	11	
C_0 [10^5 g/cm^3]	4.661	4.537	5.743	5.706	5.126	5.045	
q_0 [10^2 g/g]	3.612	4.407	5.486	3.176	2.269	0.154	
$(t_0) \tau_p = 1$ [10^{-5} min]	7.02	6.48	5.64	11.88	17.04	19.80	
$(t_0) \tau_s = 1$ [10^{-5} min]	7.26	7.08	6.69	9.60	16.02	17.88	
D_p [$10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$]	3.50	4.75	5.38	1.49	0.83	0.49	
D_s [$10^9 \text{ cm}^2/\text{sec}$]	1.90	1.95	2.06	1.44	0.86	0.77	

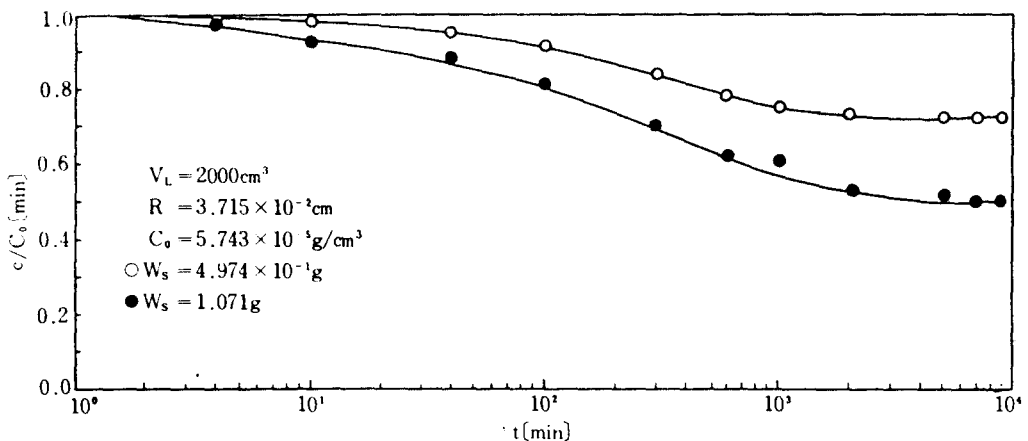


Fig.5. Experimental time-concentration curves of orthophosphate ion adsorption by Zirconium(IV) oxide hydrate-active carbon complex at 30°C and PH=5.

5. 결 론

산화 Zirconium(IV) 수화물-활성탄 복합체를 흡착제로 사용하여 오르토인산이온을 흡착제거할 경우 吸着塔 설계에 필요한 기초적인 자료를 산출하였다.

본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 본 연구에서 흡착제로 사용한 산화 Zirconium(IV) 수화물-활성탄 복합체는 흡착능이 떨어졌으나 favorable 한 흡착범위에 포함되었다.

2) pH를 변화시킬 때 오르토인산이온의 최대흡착은 pH5 부근에서 나타났다.

산화질리코늄수화물-활성탄 복합체에 의한 오르토인산이온의 흡착제거에서 입자내 확산계수에 11
 관한 연구

3) 평형 흡착은 Freundlich 형 흡착에 잘 일치하였으며, 최대흡착을 나타내는 pH에서 Freundlich 흡착등온식은 다음과 같다.

산화 Zirconium(IV) 수화물-활성탄 복합체 : $q=10.8c^{1.208}$

4) 회분식 흡착속도실험으로 구한 입자내 확산계수는 pH 5 일때 최대였다.

NOMENCLATURES

N_p	: adsorption rate based on pore diffusion control [g/sec]
N_s	: adsorption rate based on surface diffusion control [g/sec]
D_p	: pore diffusivity [cm^2/sec]
D_s	: surface diffusivity [cm^2/sec]
r	: radial position in a particle [cm]
ρ_p	: particle density [g/cm^3]
q	: amount adsorbed at point r [g/g]
ϵ_p	: void fraction of bed [-]
V_L	: Volum of liquid [cm^3]
S	: external surface area of the adsorbent particles [cm^2]
q_0	: saturated amount of adsorbed species per dry weight of adsorbent [g/g]
C_0	: initial concentration of liquid [g/cm^3]
c	: concentration of liquid phase [g/cm^3]
n	: Freundlich constant defined in eq. (g) [-]
R	: mean radius of particles [cm]
t	: adsorption time [sec]
W_s	: mass of adsorbent [g]
C_∞	: final concentration of solution [g/cm^3]
t_0	: time for $\tau_p=1$ or $\tau_s=1$ [sec]
β	: adsorption coefficient [cm^3/g]
D_i	: intraparticle diffusivity [cm^2/sec]
q_e	: equilibrium concentration of orthophosphate on the adsorbents [$\text{mg PO}_4^{3-}/\text{g}$ adsorbent]
k	: adsorption equilibrium constant in Freundlich isotherm [-]
C_e	: orthophosphate equilibrium concentration in solution [$\text{mg PO}_4^{3-}/\text{l}$]
$1/n$: empirical constant equal to the slope of the line on a log-log coordinates in eq.(g) [-]
α	: dimensionless group defined by eq. (22) [-]
β	: adsorption coefficient(= q_e/C_e) [cm^3/g]
τ_p	: dimensionless time defined by eq. (34) [-]
τ_s	: dimensionless time defined by eq. (20) [-]

REFERENCES

1. D.W. Valentine: M.S. Thesis, Northwestern University, Evanston, Ill (1967).
2. E.P. Odum: Funda. of Ecology, 2nd, 38, W.B. Saunders Co. Philadelphia (1959).
3. H. Freundlich: Z. Physical Chem., 57, 385 (1984).
4. Helfferich, F.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 6, 362 (1967).
5. W.D. Harkins & G. Jura: J. Chem. Phys., 11, 431 (1943).
6. M. Polanyi: Z. Electrochem., 26, 371 (1920).
7. M.M. Dubinin et. al.: J. Chem. Soci., 1, 760 (1955).
8. 北川浩, 鈴木謙一郎: 吸着の基礎と設計, 槓書店, 41~47 (1977)
9. 飯島實一郎: Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 173 (1930).
10. 飯島實一郎: Bull. Chem. Soc. Japan, 7, 177 (1932).
11. 飯島俊一郎: 理研彙報, 17, 286 (1938).
12. 柳井弘: 吸着工學要論, 共立出版, 57-64 (1977).
13. F. Bergton: Ann. Phys., 37, 472 (1912).
14. C.E. Dryden & W.B. Kay: Ind. Eng. Chem., 46, 2294-2300 (1954).
15. S. Paterson: Prog. Phys. Soci., (London) 59, 50 (1947).
16. Suzuki, M. & Kawazoe, K.: J. Chem. Eng. Japan, 8, 379 (1975).
17. Suzuki, M. & Kawazoe, K.: J. Chem. Eng. Japan, 7, 346 (1974).
18. K. Hashimoto, K. Miura & S. Nagata: J. Chem. Eng. Japan, 8, 5, 367 (1975).
19. C. Tien & G. Thodos: Chem. Eng. Sci., 13, 120 (1960).
20. E. Glueckauf: Trans. Farad. Soc., 51, 1540 (1955).
21. C.O. Miller and C.W. Clump: A.I. Ch. E.J., 16, 169 (1970).
22. J.S. Hsieh et. al.: J. Sanit. Eng. Div., A.S.C.E., 97, SA 4, 505 (1971).
23. Suzuki, M. & Kawazoe, K.: Seisan-Kenkyu (J. Ins. Ind. Sci., of Tokyo), 26, 7, 275-277 (1974).
24. Suzuki, M. & Kawazoe, K.: Seisan-Kenkyu, 26, 8, 296-299 (1974).
25. D.Y. Kim: "A Study on Binary Adsorptive Characteristics of DBS-Erichrome Black-T in Activated Carbon Column" Ph. d. Dissertation, Dong-A Univ., Pusan, Korea (1985).
26. Lin-Lin, S.: Chem. Eng. Sci., 22, 871 (1967).
27. Kobayashi, E., Uematsu, K., Sugai, M. & Higuchi, M.: J. Chem. Soci. Japan, 8, 1424-1418 (1982).
28. Suzuki, M. & Kawazoe, K.: J. Chem. Eng. Japan, 8, 1, 79-81 (1975).
29. Kagaku Kogaku Kyokai (Japan): Kagaku Kogaku Benran (Chem. Eng. Handbook), 4thed., 847-909 (1978).
30. Acrivos, A.: Chem. Eng. Sci., 13, 1 (1960).
31. Colwell, C.J. and J.S. Dranoff: Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 193 (1969).
32. Garg, D.R. and D.M. Ruthven: Chem. Eng. Sci., 30, 1972 (1975).