

Bone Charcoal에 의한 폐수중의 중금속 흡착특성

정 팔 진 · 곽 동 회* · 이 재 욱**

전북대학교 환경공학과, *서남대학교 환경공학과, **서남대학교 화학공학과,

Adsorption Characteristics of Heavy Metals in Wastewater on Bone Charcoal

Paul-Gene Chung · Dong-Heui Kwak* · Jae-Wook Lee**

Dept. of Environ. Eng., Chonbuk National Univ.,

**Dept. of Environ. Eng., Seonam University, **Dept. of Chem. Eng., Seonam University*

Abstract

The study was conducted to evaluate the adsorption equilibrium of heavy metals on bone charcoal made of livestock bone which was sintered at 550~600°C. Analysis of bone charcoal by XRD and FT-IR showed that crystal structure was similar to that of synthetic hydroxyapatite. Adsorption equilibrium capacity of single component (Pb, Cd, and Zn) on bone charcoal could be expressed as Langmuir, Freundlich, and Sips equations. Sips isotherm was best among the three isotherms.

The values predicted by IAST(ideal adsorbed solution theory) showed good relationship to the experimental data in multicomponent adsorption equilibrium. Adsorption affinity was in order of Pb, Cd, and Zn. The order was same in case of activated carbon or synthetic hydroxyapatite.

Through the study results, it would be expected that bone charcoal made of livestock could be used in field of wastewater treatment plants as adsorbent to remove heavy metal.

KEYWORDS : Adsorption, Bone charcoal, Heavy metal, Isotherm, Wastewater treatment

1. 서 론

흡착장치의 성능예측 및 설계연구는 흡착평형^{1,2,3)}과 흡착제 내부에서의 물질이동^{1,3,4)} 및 흡착모델의 설정^{5,6,7)} 등으로 나누어 생각할 수 있다. 흡착에 의한 분리조작에서 기초가 되는 것이 흡착평형관계이다.

단일성분의 경우 흡착등온식은 실험 데이터를 이용하여 결정하며 이러한 단일성분의 흡착등온식으로는 Langmuir식⁸⁾, Freundlich식⁹⁾, Sips식¹⁰⁾ 등이 있다. 일반적으로 흡착표면이 균일한 경우는 Langmuir식이 적합하지만 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포되어 있는 경우 Freundlich식이나 Sips식이 보다 적합한 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 단일성분 흡착제에 대한 흡착등온식은 이론적인 연구뿐만 아니라 실험적인 연구도 많이 진행되어 왔으며, 따라서 흡착등온식도 상당수 개발되어 있으나 실제 흡착공정들이 다성분계에 적용되고 있다는 사실을 감안할 때 다성분계 흡착평형에 관한 연구가 매우 중요하다. 지금까지 발표된 다성분 흡착평형 이론으로는 포텐셜 이론¹¹⁾, 이상흡착용액 이론¹²⁾, 빈자리용액 이론¹³⁾ 등 다양하다.

본 연구에서는 통상 음식업소 등에서 폐기물로 버려지는 가축의 폐똥에 대하여 수처리용 흡착제로서의 효용성을 살펴보고자 소뼈를 고온에서 소결하여 제조한 bone charcoal의 흡착평형 특성을 고찰하고자 한다. 단일성분에 대한 흡착등온식은 널리 알려진 Langmuir식, Freundlich식, 및 Sips식을 선정하였고, 다성분에 대한 주요 흡착평형모델은 단일성분의 흡

착 데이터만을 이용한 확장된 Langmuir 등온식(ELI: extended Langmuir isotherm), 확장된 Langmuir-Freundlich 등온식(ELFI: extended Langmuir-Freundlich isotherm) 및 이상용액이론(IAST: ideal adsorbed solution theory) 등이 있으며 이중 IAST를 적용하여 예측하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 흡착제 및 흡착질

본 실험에서 사용한 흡착제는 소뼈를 증류수로 세척한 후 전기로에서 550~600℃의 온도로 3시간 소결시켜서 가공한 것으로서 뼈에 함유된 각종 유기물을 완전히 제거시킨 무기물질의 뼈조각만으로 형성된 bone charcoal만을 이용하여 17~25 mesh 크기로 분류하여 사용하였다.

흡착물질은 Pb, Cd, Zn의 3종으로 단일성분 흡착평형 실험의 경우 각 성분의 농도가 3~5mol/m³, 다성분 흡착평형 실험의 경우 각 성분의 총 농도의 합이 2mol/m³이 되게 조제하여 흡착질로 사용하였다.

2.2 실험방법

단일성분의 흡착평형실험은 20℃에서 유지되는 교반형 항온수조 내에서 흡착제가 충전된 50ml tube에 흡착질을 주입시켜 3시간의 접촉시간을 거친 후 유출수 농도를 분석하였다. 한편, 예비실험결과 3시간의 접촉시간은 흡착평형이 완결되기에 충분하였다. 연구에 사용된 분석기기는 Table 2.1과 같다.

Table 2.1 Instruments of analysis

Instruments	Model	Description
pH meter	TOLEDO 320	Effluent
ICP emission	Jobin-Yvon JY138ULTRACE	Heavy metals
FT-IR	Nicolet 520P, Polaris/ICON	Bone charcoal
X-Ray Diffractometer	RIGAKU, DMAX/1200	Bone charcoal

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착용 담체의 조성

소뼈를 550~600°C에서 3시간 소성한 bone charcoal의 X-선 회절분석 결과를 Fig.3.1에 나타내었다. X-선 회절분석의 결과는 수산아파타이트(hydroxyapatite: HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)의 [libraray no.9-432]와 거의 일치하였다. Doi 등¹¹⁾에 의하면, 합성한 칼슘아파타이트는 약 $31.8^\circ 2\theta$ 와 $32.0^\circ 2\theta$ 에서 211과 112의 상대세기를 특징적으로 나타낸

다. 이와 비교하면 bone charcoal은 동일한 2θ 값에서 약 210 및 125정도였다. 이로부터 소뼈를 소결처리한 bone charcoal의 결정구조 및 조직이 수산아파타이트와 매우 유사함을 확인하였다.

한편, 입자의 크기는 현미경을 사용하였으며, BET 흡착장치(micromeritics ASAP 2000)를 사용하여 측정된 세공분포를 Fig. 3.2에 보였다. 질소흡착등온선(14)으로부터 얻은 평균 세공경은 40.38Å, 표면적은 $35\text{ m}^2/\text{g}$, 세공용적은 $2.73 \times 10^{-2}\text{ cc/g}$ 이었다.

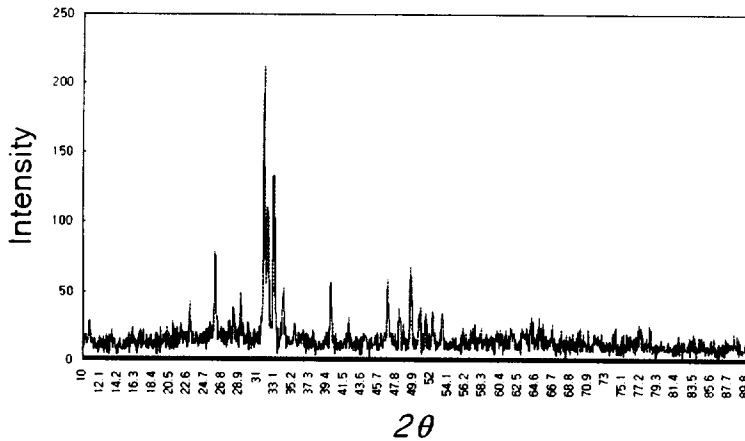


Fig. 3.1 XRD of bone charcoal.

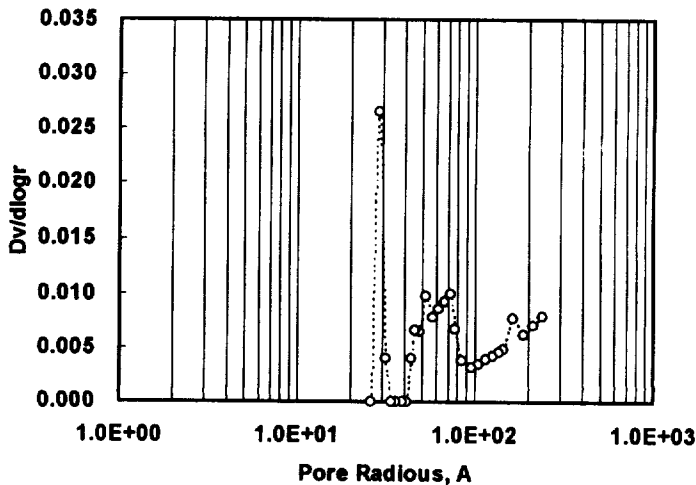


Fig. 3.2 Pore size of bone charcoal (by BET).

3.2 단일성분 흡착평형

단일성분의 흡착평형 데이터를 이용하여 흡착등온식을 결정하였다. 흡착등온식은 2 개의 파라미터를 갖는 Langmuir 식과 Freundlich 식 및 3개의 파라미터를 갖는 Sips 식으로 나타내었다. 흡착등온식의 파라미터는 실험 데이터를 이용하여 최소자승법으로 구하였고 그 결과는 Table 3.1에, 각 파라미터들로부터 얻어진 흡착등온선은 Fig. 3.3에 각각 나타내었다.

단일성분 흡착평형에서 Freundlich식이나 Langmuir식보다 Sips식이 단일성분의 흡착평형 데이터를 잘 설명하고 있다. 또한 흡착등온선으로 보아 납, 카드뮴, 아연의 흡착은 대단히 우호적(favourable)하다고 볼 수 있으며 bone charcoal에 대한 중금속의 흡착 친화도(affinity)는 $Pb > Cd > Zn$ 순이었다.

3.3 다성분 흡착평형

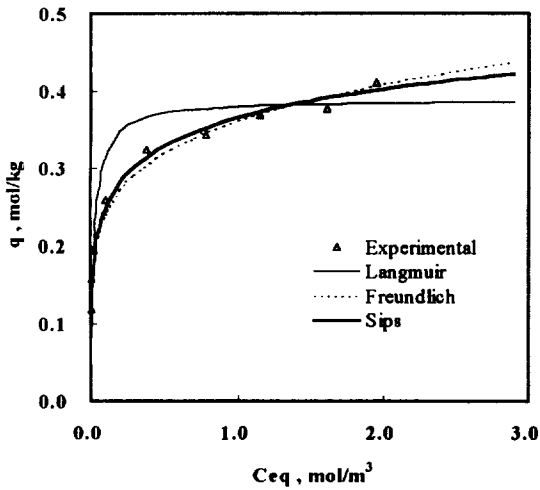
수처리 현장에서의 처리 대상은 일반적으로 다성분의 혼합용액으로서 Rutheven¹⁾등 지금까지의 많은 연구에서 비이상성(heterogeneity)이 크지 않은 많은 다성분 흡착계가 IAST로 잘 해석된 것으로 보고된 바, 이 IAST를 이용하여 다성분 흡착평형 데이터를 예측하였다. 선정한 이 이론의 장점은 단일성분 흡착등온식의 파라미터만 알면 다른 조건

없이 다성분 흡착평형량을 구할 수 있다는 점이다.

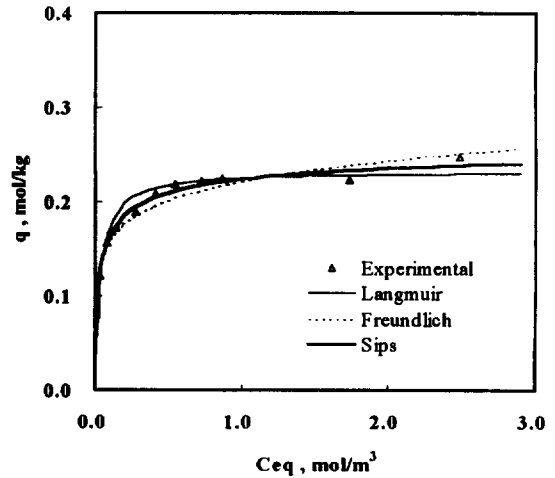
흡착제를 이용한 물질의 분리는 대개 이성분 이상의 혼합용액을 다루게 되어 단일성분의 흡착등온식은 물론 다성분의 흡착평형 데이터가 요구된다. 단일성분 흡착에서 사용한 3가지 중금속을 3종류의 이성분(Pb/Cd, Cd/Zn, Pb/Zn)쌍 및 1종류의 삼성분(Pb/Cd/Zn)쌍을 만들어서 경쟁흡착시키는 실험을 실시하였다. 또한, 단일성분 흡착에서와 마찬가지로 3시간의 충분한 흡착시간을 주었다. 실험치와 선정한 다성분 흡착평형 이론식(IAST)으로부터 예측한 이론치의 비교를 각각 Table 3.2 및 Fig. 3.4에 나타내었다. 결과에 의하면 예측한 흡착평형 데이터와 실제의 흡착평형 데이터와의 상관관계가 매우 훌륭하였으며, 단일성분 흡착 등온식의 파라미터만으로도 다성분 흡착평형량을 구할 수 있었고, 더불어 본 연구에서 선정한 흡착계의 비이상성은 크지 않음을 알 수 있었다

Table 3.1 Parameters of mono-adsorption equilibria data (Pb,Cd,Zn)

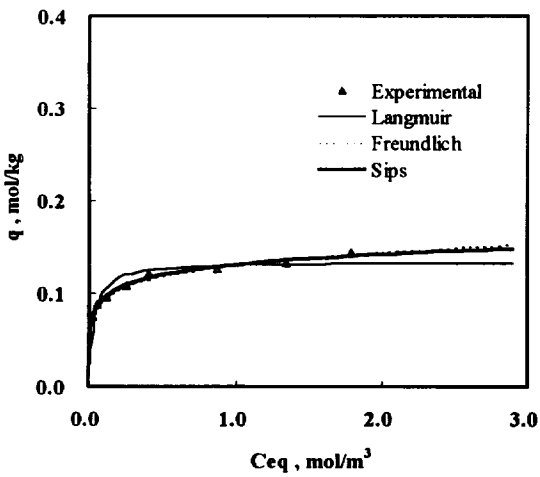
	parameters	Pb	Cd	Zn
<i>Langmuir</i>	q_m	0.3890	0.2322	0.1339
	b	42.5100	28.6900	34.0200
<i>Freundlich</i>	k	0.3620	0.2210	0.1307
	n	5.5950	7.1930	7.1300
<i>Sips</i>	q_m	0.7503	0.2686	0.2581
	b	0.9518	4.9550	1.0330
	n	3.5010	1.9940	4.0570



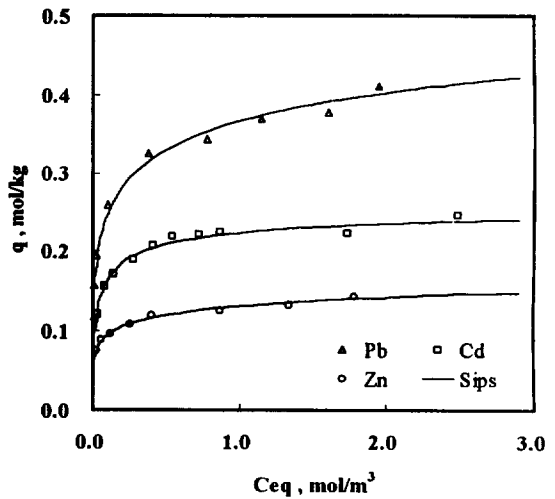
(a)



(b)

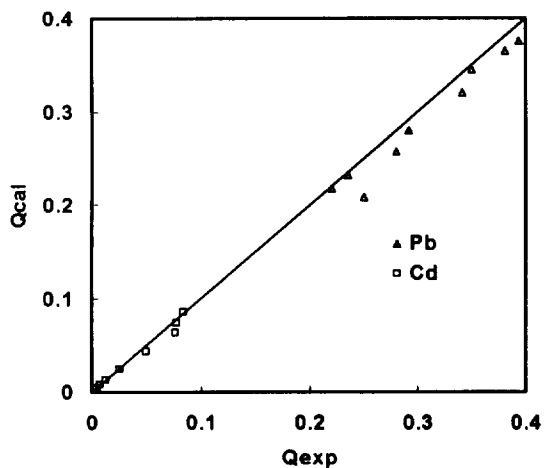


(c)

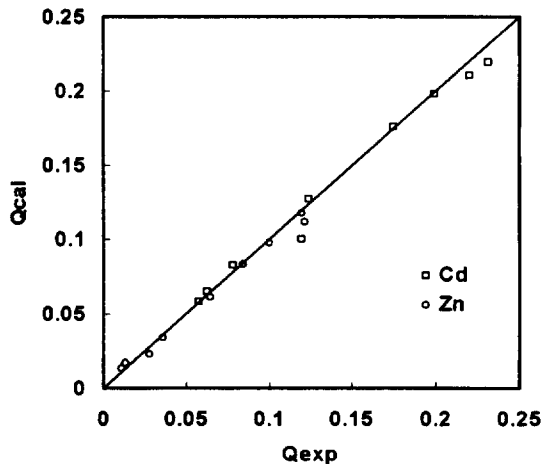


(d)

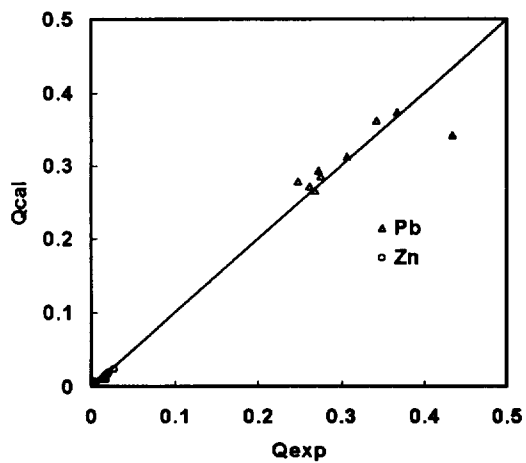
Fig. 3.3 Adsorption isotherm of heavy metals on bone charcoal
 (a): Pb, (b): Cd, (c): Zn, (d): mixture of Pb, Cd, and Zn.



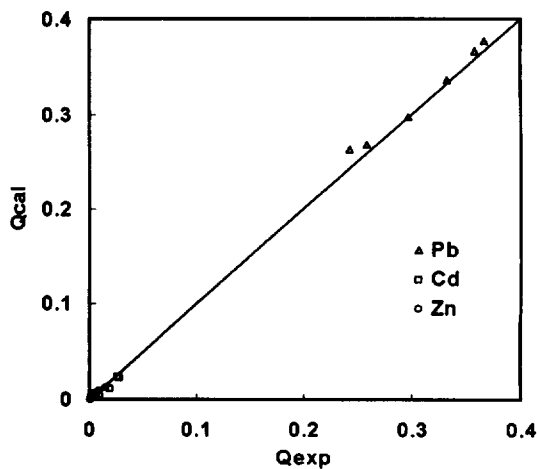
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.4 Binary and ternary adsorption equilibrium of heavy metals on bone charcoal.

(a): Pb/Cd, (b): Pb/Zn, (c): Cd/Zn, (d): Pb/Cd/Zn

4. 결 론

본 연구에서는 음식업소 등에서 발생하는 폐기물의 일종인 소뼈를 550°C~600°C에서 3시간 소결하여 얻은 bone charcoal을 흡착제로 이용하여 Pb, Cd, Zn 등의 중금속에 대한 단일 및 다성분 흡착평형 관계에 대한 일련의 실험을 수행하였다.

Bone charcoal에 대해 Pb, Cd, Zn의 단일성분 흡착평형관계는 Sips식으로 가장 잘 나타낼 수 있었고 Pb, Cd, Zn에 대한 다성분 흡착평형은 IAST로 예측한 결과 실험치와의 상관성이 매우 좋았다. 중금속의 흡착 친화도(affinity)는 Pb > Cd > Zn 순이었으며, 본 연구 결과를 통하여 실제 폐수처리현장에서 중금속 흡착제로서의 활용을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

사용기호

b	Langmuir constant, m ³ /mol
C	concentration in the fluid phase, mol/m ³
k	Freundlich constant, mol/kg
m	number of component
n	exponent
N	number of data points
q	amount adsorbed, mol/kg
q _T	total adsorbed amount, mol/kg
q _m	amount adsorbed for monolayer formation, mol/kg
R	gas constant, J/mol.K
T	temperature, K
z	mole fraction in the adsorbed phase
π	spreading pressure
ELI	extended Langmuir isotherm
ELFI	extended Langmuir Freundlich isotherm
IAST	ideal adsorbed solution theory
exp	experimental
cal	calculated

참 고 문 헌

1. Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, Boston (1987).
2. Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons (1984).
3. 이재욱, 정홍조, 문희, 문일식, 활성탄에 대한 말토올리고당의 흡착평형, *화학공학*, Vol. 37, No. 6, 890-896 (1999).
4. Lee, J. W. and Moon, H., Effect of pH on Adsorption of Cephalosporin C by a Nonionic Polymeric Sorbent, *Adsorption*, Vol. 5, 381-390 (1999).
5. Lee, J. W., Park, H. C., and Moon, H., Adsorption and Desorption of Cephalosporin C on Nonionic Polymeric sorbents, *Separation and Purification Tech.*, Vol 12, 1-11 (1997).
6. Lee, J. W., Jung, H. J., and Moon, H., Effect of Operating Conditions on Adsorption of Cephalosporin C in a Column Adsorber, *Korean J. of Chem. Eng.*, Vol. 14, No. 4, 277-284 (1997).

7. Shim, W. G., Lee, J. W., and Moon, H., Performance Evaluation of Carbon Adsorbents for Automobile Canisters, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 15, No. 8, 297-303 (1998).
8. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 40, 1361 (1918).
9. Freundlich, H., *Colloid and Capillary Chemistry*, 3rd German Edn. Methuen, London (1926).
10. Sips, R. J., On the Surface of a Catalyst Surface, *J. Chem. Phys.*, Vol. 18, 1024 (1950).
11. Rudzinski, W. and Everett, D. H., *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London (1994).
12. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M., Thermodynamics of Mixed Gas Adsorption, *AIChE J.*, Vol. 11, 121 (1965).
13. Suwanayuen, S. and Danner, R. P., A Gas Adsorption Isotherm Equation Based on Vacancy Solution Theory, *AIChE J.*, Vol. 26, 68 (1980).
14. Lowell, S. and Shields, J. E., *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall (1984).