

## 古紙 再生 過程에서 發生하는 廢펄프를 吸着劑로 利用한 니켈 廢水 處理 特性†

白美花 · 申賢榮 · \*金東秀

梨花女子大學校 環境學科

### Adsorption Behaviors of Nickel Ion on the Waste Pulp Produced in the Paper Recycling Process†

Mi-Hwa Baek, Hyun-Young Shin and \*Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

#### 요 약

폐펄프를 흡착제로  $Ni^{2+}$ 가 함유된 폐수의 흡착 처리시 흡착제로 활용하는 방안을 검토하고자, 흡착질의 초기 농도, 온도, 흡착제인 폐펄프의 양, pH 등을 변화시키고, 공존물질의 농도 및 전처리의 영향 등의 요인을 고려하여 실험하였다. pH 에 따른 폐펄프의 Electrokinetic Potential은 pH 7.8 보다 낮은 영역에서는 양의 전하를 나타내고, 그 이상의 pH 에서는 음의 전하를 나타내었다. 본 연구에서 폐펄프에 대한  $Ni^{2+}$ 의 흡착은 4시간 이내에 평형에 도달하였고, 흡착질인  $Ni^{2+}$ 의 초기 농도가 증가할수록 흡착량 역시 증가함을 보였다. 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하여 흡착반응은 발열반응의 양상을 보였으며 이를 열역학적으로 고찰하였다. 또한 흡착제인 폐펄프의 양이 증가함에 따라 흡착량이 증가하였으며, pH 3~6 영역에서 pH 가 증가함에 따라 흡착량이 증가함을 보였는데 이는 폐펄프의 표면전위의 pH에 따른 변화양상과도 일치하는 결과였다. 공존물질인  $KNO_3$ 의 농도가 증가함에 따라  $Ni^{2+}$  흡착량이 감소함을 보였고, NaOH 로 폐펄프를 전처리한 후 흡착실험을 한 결과 전반적으로 NaOH 의 농도가 상승함에 따라 흡착률이 증가하는 것으로 관찰되었으나 그 값이 어느 한도 이상일 경우 오히려 흡착률이 감소하는 것으로 파악되었다.

**주제어** : 종이 재활용, 폐펄프, 흡착제, 니켈 이온, 폐수처리

#### Abstract

The applicability of the waste pulp which produced in the paper recycling process as an adsorbent for the treatment of  $Ni^{2+}$  ion in wastewater has been investigated taking the initial concentration of adsorbate, temperature, the amount of adsorbent, and solution pH as the experimental variables. In addition, the effect of the concentration of coexisting solute and pre-treatment of adsorbent on the adsorbability of  $Ni^{2+}$  ion were also examined. The electrokinetic potential of waste pulp was observed to be positive below pH 7.8 and negative above this pH. The adsorption reaction of  $Ni^{2+}$  ion reached its equilibrium within 4 hours after the reaction was initiated and the adsorbed amount of adsorbate was found to increase with its initial concentration. The adsorbability of  $Ni^{2+}$  was raised with temperature so that its adsorption reaction was considered to be exothermic, which was substantiated by thermodynamic calculation. Also, the adsorbed amount of  $Ni^{2+}$  was raised with the amount of waste pulp and with pH in the range of pH 3~6. This behavior of the adsorption of  $Ni^{2+}$  according to the solution pH was well agreed with the electrokinetic characteristics of waste pulp in solution. The amount of coexisting solute was observed to reversely affect on the  $Ni^{2+}$  adsorption onto waste pulp under the experimental conditions. With regard to the pre-treatment of adsorbent with NaOH, the adsorbability of  $Ni^{2+}$  was increased with the concentration of NaOH to a certain extent. However, it was found to decrease contrarily when the concentration of NaOH became too high.

**Key words** : Paper Recycling, Waste Pulp, Adsorbent, Nickel Ion, Wastewater Treatment

† 2005년 11월 17일 접수, 2006년 3월 31일 수리

\* E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

## 1. 서 론

현대 사회는 대량생산과 대량소비의 특성을 지니고 있으므로 사회 활동의 각 단계에서 각종 폐기물이 다량 발생하고 있다. 이러한 폐기물들은 궁극적으로는 매립이나 소각 등의 형태로 처리되어지나 그 전단계에서 가급적이면 재사용 및 재활용되어야 한다. 특히, 석유를 포함한 지하자원들이 급속한 속도로 고갈되어 가고 있는 현 상황에서 생태계의 보존 및 환경오염의 저감 측면과 더불어 폐기물의 재활용은 제반 환경문제를 가운데 그 중요성이 가장 크게 부각되는 분야가 되었다.<sup>1-5)</sup>

재활용 대상이 되는 폐기물들은 여러 종류가 있으나 수집과 운반, 그리고 처리 면에 있어서 상대적으로 그 효율성이 확보되기 위해서는 산업체와 같은 곳에서 대량으로 발생하는 폐기물을 그 대상으로 검토하는 것이 효과적이라고 할 수 있다<sup>6-8)</sup>. 이러한 경우 일반폐기물과는 달리 상황에 따라 폐기물이 발생한 장소에서 재사용이나 재활용이 동시에 이뤄질 수 있음으로 인해 시간 및 비용 측면에서 향상된 자원회수 공정의 운영이 가능하다.

사무자동화와 온라인 시스템의 보급으로 향후 종이의 사용량이 줄어들 것이라는 예상과는 달리 여전히 그 사용량은 증가하고 있으며 이의 결과로 폐기되는 종이의 양도 계속 늘어나고 있다<sup>9, 10)</sup>. 현재 우리나라의 폐지 회수율은 60% 정도로 상당히 높은 편이지만 원천적으로 목재 자원이 부족한 국내 상황에서 매년 상당량의 폐지를 외국으로부터 수입하고 있는 상황이다. 이렇게 수입된 폐지는 국내에서 발생하는 폐지와 함께 펄프화 과정을 거쳐 각종 제품의 형태로 재생되나 그 품질이 Virgin Pulp에 비해 좋지 못하고 가격 경쟁면에 있어서도 뚜렷한 잇점을 지니지 못하는 경우가 있어 현재 이를 극복하기 위한 여러 방안이 고려되고 있는 상황이다.

폐지의 재생 시에는 탈묵과 관련된 유기물과 함께 제품의 질적인 측면을 고려하여 재생 과정에 더 이상 순환 사용할 수 없는 폐펄프가 발생하게 되는데 이의 효과적인 활용에 대한 검토가 필요하다고 사료된다. 즉, 이를 단순 매립하거나 소각 처리할 경우 활용 가능한 자원의 낭비와 더불어 환경오염 또한 야기될 수가 있다. 본 연구에서는 이러한 폐펄프를 재활용하는 방안과 관련하여 이의 물성을 고려하여 폐수처리 시 흡착제로 활용하는데 대한 기초조사를 수행하였다.

폐펄프를 흡착제로 그 흡착특성을 검토하는데 있어 흡착질로는 니켈 이온을 선정하여 고찰하였다. 니켈은 다른 중금속들에 비해 비교적 인체에 대한 유해도가 낮

다고 인식되어 그 위험성이 크게 부각되지 않은 물질이나 모넬 메탈을 비롯한 여러 종류의 합금들이 촉매나 축전지, 그리고 배터리 등의 제조 물질로 점차 그 사용량이 증가됨에 따라 이의 적절한 처리 및 위험성에 대한 방지가 요구되고 있다<sup>11-14)</sup>. 니켈은 금속 상태로 경구 섭취 시에는 그 독성이 크지 않으나 체내에 흡수될 경우 중추 신경의 마비나 신장과 심장에 장애를 초래할 수 있으며 호흡기관을 통해 유입될 시에는 폐암을 일으킬 소지가 있는 물질로 파악되고 있다<sup>14, 15)</sup>. 또한, 용존 니켈은 여러 도금 제품의 제조 공정에서도 폐수에 혼입되어 배출할 가능성이 크므로 이에 대한 적절한 처리가 면밀히 고려되어야 할 필요성이 있다<sup>16)</sup>.

폐지 재생 과정에서 발생하는 폐펄프를 흡착제로 하여 니켈 이온과 같은 중금속 이온이 함유된 폐수를 처리하는 공정에 대한 기초적 연구 결과는 폐기물의 순환 사용에 따른 자원의 절감 및 오염물 발생량의 감소 측면과 더불어 기존 흡착공정의 큰 단점으로 간주되고 있는 활성탄 제조 및 사용에 대한 경제적 부담을 저감하는 대체 흡착제의 개발면에 있어서도 의미있는 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 흡착제

본 연구에서 흡착제로 이용한 폐펄프는 H 제지회사의 종이 생산공정에서 발생하는 것을 입수하여 사용하였다. 폐펄프는 건조된 상태로 입수되었으며 이를 특별한 전처리 없이 적절한 크기로 절단하여 각 흡착실험에 적정량 투입하여 실험하였으며, 흡착 실험 전 폐펄프는 공기중 장시간 방치시 발생가능한 표면산화를 최대한으로 억제하기 위해 고순도 질소 가스로 충전된 데시케이터 내에서 보관하였다. 일반적으로 흡착제의 흡착능은 그 표면적에 크게 영향을 받으므로 입수된 폐펄프의 표면적으로 파악하기 위해 BET법을 이용하여 흡착제의 비표면적을 측정하였다(Micromeritics Instruments Corp. Model TriStar 3000).

### 2.2. 흡착실험

흡착질인 니켈 이온은  $\text{NiSO}_4$ (>99.99% Pure, Fisher Co.)를 사용하여 조제하였다. 초기 니켈 이온의 농도로서 1.0 M 인 Stock Solution을 3차 증류수를 사용하여 제조한 다음 이를 적절한 농도 범위로 희석하고 pH를 조절한 후 흡착실험에 사용하였다. 100 mL 부피의

Erlenmeyer Flask에 니켈 폐수를 넣은 후 여기에 흡착제를 투입한 다음, 이를 200 rpm의 조건에서 예비실험을 통해 파악한 흡착평형시간인 4시간 동안 온도조절이 가능한 Incubator를 사용하여 교반하였다. 흡착이 종료된 다음 Whatman No. 10 여과지를 사용하여 흡착제를 용액으로부터 제거하고 여액을 필요에 따라 적절한 농도범위로 희석한 후 여액중에 잔존하는 흡착질의 농도를 분석하였다.

### 2.3. 분석

흡착제로 사용된 폐펄프의 수중 전기적 거동을 관찰하기 위해 Electrophoretic Measurement Kit(Zeta Meter Co., Model 3.0+)을 이용하여 pH에 따른 이의 Electrokinetic Potential의 변화를 검토하였다. Potential의 변화를 관찰하기 위한 펄프의 준비로는 우선 1 g/L의 비율로 증류수에 펄프를 투입하고 이의 수중 해리를 위해 증류수를 가열한 상태에서 수 시간 교반하였다. 펄프의 해리를 육안으로 확인한 다음, 이를 3시간 정도 정치하여 상온으로 냉각시킴과 동시에 수중에서 안정한 펄프 입자들을 얻었다. 이 분산액을 시약급 KOH 및 HNO<sub>3</sub>로 pH를 조절하여 입자의 표면전위값을 관찰하였다. 흡착에 따른 용액 중 니켈 이온의 농도의 변화는 Atomic Absorption Spectroscopy(Perkin Elmer Co., ANALYST 100)를 사용하여 232.0 nm의 파장에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

특정 물질을 흡착제로 활용하기 위해서는 이의 물리화학적 성질이 흡착제로서의 특징을 가져야 하는 바, 이러한 성질들 중 하나가 비표면적이라 할 수 있다. 일반적으로 물질의 비표면적이 클수록 흡착제의 흡착능이 향상되고 실제 폐수처리 공정에서 그 응용도가 커지게 된다. BET법에 의해 측정된 폐펄프의 비표면적은 약 12.3 m<sup>2</sup>/g 정도인 것으로 나타났다. 이는 통상적으로 흡착제로 사용되는 활성탄에 비하면 낮은 값이라 할 수 있지만 흡착제로 활용되고 있는 일부 무기물질의 비표면적이 1 m<sup>2</sup>/g 이하임을 감안할 경우 본 연구에서 흡착제로 검토한 폐펄프는 흡착제로서의 활용 가능성이 있다고 사료되며 더욱이 폐기물의 재활용이라는 면에 있어서도 경제적 의미를 부가할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.1. 폐펄프 표면 성질

흡착실험에 있어 수중에서의 흡착제의 표면 거동은

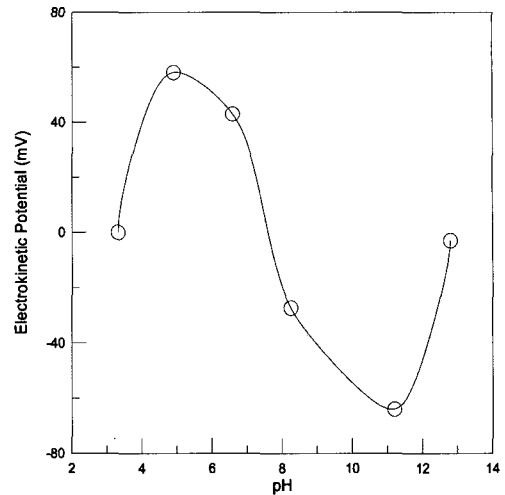


Fig. 1. Variation of the electrokinetic potential of pulp particles with pH.

흡착의 효율을 결정하는 중요한 인자이므로 pH에 따른 폐펄프 입자의 Electrokinetic Potential의 변화를 관찰하여 Fig. 1에 도시하였다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 pH 7.8 이하에서는 양의 전하를, 그리고 그 이상의 pH에서는 음의 전하로 대전되어 있는 것으로 관찰되었다. 따라서, 폐펄프 입자의 수중에서의 Isoelectric Point는 pH 7.8 부근인 것으로 파악되었다. pH가 감소함에 따른 펄프 입자 표면에서의 양의 전하의 상승은 pH가 감소할 경우 수중 H<sup>+</sup>의 농도가 증가하게 되고 이의 결과로 입자 표면에 흡착하는 H<sup>+</sup>의 양이 상승함으로 인한 현상으로 생각할 수 있다. 이와는 반대로 pH가 상승함에 따라 폐펄프가 해리되어 있는 용액에서 수중 OH<sup>-</sup>의 작용으로 Electrokinetic Potential은 음의 방향으로 변화하게 되는 것으로 고찰할 수 있다. 또한 강산성 및 강염기성에서 Electrokinetic Potential이 0으로 수렴하고 있는 것으로 관찰되었는데, 이는 폐펄프 표면의 Electric Double Layer의 Compression에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, Electric Double Layer의 두께는 다음의 식으로 표현되는데 온도가 일정할 때 이온의 농도가 증가함에 따라 Double Layer Thickness가 줄어들어 표면전하가 감소하게 된다. 따라서, 용액의 조건이 강산성이나 강염기성으로 전환되면 H<sup>+</sup> 이온, 혹은 OH<sup>-</sup> 이온의 농도가 상승하게 되고 이에 기인하여 Electrokinetic Potential이 0의 값에 접근하는 것으로 해석할 수 있다.

$$1/\kappa = [ekT/2e^2N_A cz^2]^{1/2} \quad (1)$$

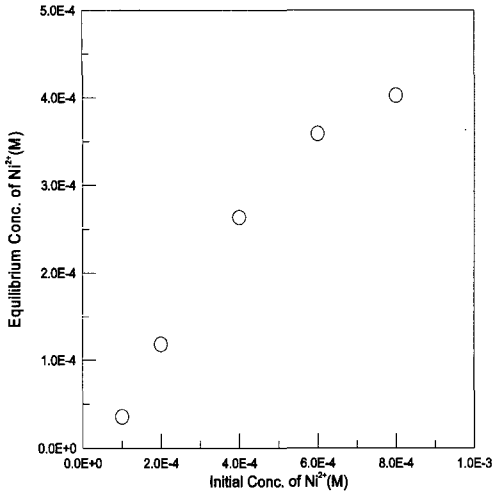


Fig. 2. Change of the equilibrium concentration of Ni<sup>2+</sup> after adsorption for its different initial concentrations (temp.; 25°C, pH; 5.6, amount of adsorbent; 3 g/L).

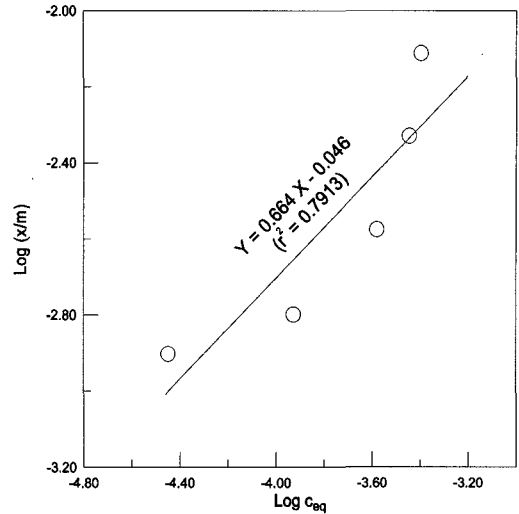


Fig. 3. Linearized Freundlich adsorption isotherm for Ni<sup>2+</sup> at 25°C.

여기서,  $1/\kappa$  = Double Layer Thickness  
 $\epsilon$  = Dielectric Constant  
 $k$  = Boltzmann Constant  
 $c$  = Concentration of the Symmetric Electrolyte  
 $z$  = Valence of Ionic Species

3.2. 초기농도에 따른 영향

Fig. 2는 흡착량에 미치는 초기 Ni<sup>2+</sup> 농도의 영향을 알아보기 위하여 흡착제인 폐펄프의 양을 3 g/L로 하고 초기 Ni<sup>2+</sup>의 농도를 변화시키면서 흡착후 수중에 잔존하는 Ni<sup>2+</sup>의 평형농도를 측정하여 나타낸 것이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 초기 Ni<sup>2+</sup> 농도가 1×10<sup>-4</sup>에서 8×10<sup>-4</sup> M로 증가함에 따라 흡착량은 0.6×10<sup>-4</sup>에서 4.0×10<sup>-4</sup> M 정도로 증가하였다. 이는 Ni<sup>2+</sup>의 초기 농도가 높아짐에 따라 수중에서 흡착제 표면에 대한 흡착질의 Diffusion Flux가 증가함에 따른 결과로 사료된다.

Ni<sup>2+</sup>의 각 초기농도에 대한 평형흡착량에 대해 Freundlich 등온흡착식을 적용하여 검토하였다. 흡착에 대한 Freundlich 흡착식은 다음의 식 (2)와 같이 표현된다.

$$x/m = kC_e^{1/n} \tag{2}$$

- x : 평형상태에서 흡착된 흡착질의 양 (g)
- m : 투입된 흡착제의 양 (g)
- C<sub>e</sub> : 평형상태에서 흡착질의 농도 (mg · L<sup>-1</sup>)
- k, n : 실험상수

식 (2)의 양변에 log를 취하면 식 (3)으로 표현되며, 이를 Fig. 2의 결과에 적용하여 Fig. 3에 제시하였다. log x/m vs. log C<sub>e</sub> 직선의 기울기와 절편으로부터 1/n 및 log k 값을 도출할 수 있으며, 본 연구의 실험조건에서 1/n 값은 약 0.664 이었다. 일반적으로 Freundlich 흡착식에서 1/n 값이 0.3~0.7 정도일 때 흡착이 오래 지속되어 흡착반응의 안정성이 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 흡착제로 사용한 폐펄프는 니켈이온이 함유된 폐수처리에 대해 흡착제로 활용될 수 있는 가능성이 큰 것으로 사료된다.

$$\log x/m = \log k + 1/n \log C_e \tag{3}$$

3.3. 온도의 영향

폐펄프에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위해 반응온도를 25°C, 45°C, 그리고 65°C로 변화시키면서 흡착량 변화를 관찰하였다(Fig. 4). 그 결과 25°C에서는 평형시간 도달 후 상대적으로 많은 양이 흡착되었으나 45°C와 65°C에서는 그 흡착량이 점차 감소하는 현상이 관찰되었다. 각 온도에서 흡착반응의 평형상수는 식 (4)와 같이 정의될 수 있다.

$$K = C_{ads} / C_e = [C_0 - C_e] / C_e \tag{4}$$

여기서, C<sub>ads</sub>와 C<sub>e</sub>는 각각 평형상태에서 흡착제에 흡착된 Ni<sup>2+</sup>의 농도와 용액 중에 잔존하는 Ni<sup>2+</sup>의 농도를 의미하며, C<sub>ads</sub>는 흡착질의 초기농도 C<sub>0</sub>에서 평형

농도  $C_e$ 를 뺀 값이다.

반응온도가 흡착에 미치는 영향을 열역학적으로 고찰하기 위해 각 온도에서 산정한  $K$ 를 온도와 평형상수와의 관계를 나타내는 다음의 van't Hoff 식에 대입하였으며,

$$d \ln K / d (1/T) = -H^0 / R \quad (5)$$

여기서  $K$ 와  $T$ 는 각각 평형상수와 절대온도, 그리고  $\Delta H^0$ 와  $R$ 은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 엔탈피의 변화와 기체상수를 의미한다. Fig. 4에서의  $1/T$ 의 변화에 따른  $\ln K$ 의 변화율을 나타내는 직선의 기울기로부터 산정된 본 흡착반응의 엔탈피 변화인  $\Delta H^0$ 는  $-3.86 \text{ kJ/mol}$  정도인 것으로 파악되었다. 본 연구에서 폐펄프에 대한  $\text{Ni}^{2+}$ 의 흡착은 온도가 증가함에 따라 그 흡착량이 감소하는 것으로 관찰되었는데 Fig. 4에서 도출된  $\Delta H^0$ 는 이를 열역학적으로 뒷받침해주고 있다. 또한  $\Delta H^0$ 가 음의 값을 갖는 것으로 보아  $\text{Ni}^{2+}$ 의 폐펄프에 대한 흡착반응은 발열반응이라고 할 수 있다.

표준상태에서  $\Delta G^0$ 는  $\Delta H^0 - T\Delta S^0$ 와 동일하므로  $\Delta H^0$ 가 실험조건 온도 범위 내에서 변하지 않는다고 가정할 때  $25^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$ , 그리고  $65^\circ\text{C}$ 에서  $\Delta G^0$ 와  $\Delta S^0$ 는 각각  $1.64$ ,  $1.96$ ,  $2.15 \text{ kJ/mol}$ 과  $-0.0185$ ,  $-0.0184$ ,  $-0.0178 \text{ kJ/K}\cdot\text{mol}$ 인 것으로 파악되었다. 온도가 증가함에 따라  $\Delta G^0$ 가 양의 값으로 증가함을 보였는데 이는  $\text{Ni}^{2+}$ 의 흡착반응이 진행되는 경향이 온도가 증가할 경우 감소됨

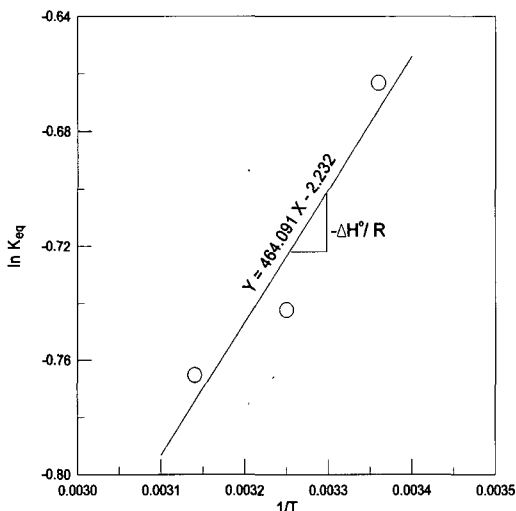


Fig. 4. Plot of  $\ln K_{eq}$  vs.  $1/T$  for the adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  on waste pulp.

을 열역학적으로 의미하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 반응에 따른  $\Delta S^0$ 가 음의 값을 보이고 있음은 폐펄프에  $\text{Ni}^{2+}$ 가 흡착됨에 따라 수중에서의 Mobility가 저하되어 시스템 전체의 자유도가 감소함에 따른 결과로 생각할 수 있다.

### 3.4. 흡착제의 양 및 pH에 따른 영향

흡착제인 폐펄프의 양에 따른  $\text{Ni}^{2+}$ 의 흡착량의 변화에 대해 조사하고자 흡착제의 양을 증가시키면서 수중에 잔존하는  $\text{Ni}^{2+}$  평형농도의 변화를 관찰하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 흡착제의 양이 1에서  $5 \text{ g/L}$ 로 증가함에 따라 니켈의 잔존 농도가  $2.73 \times 10^{-4}$ 에서  $2.47 \times 10^{-4} \text{ M}$ 로 점차 감소함이 관찰되었다. 이러한 실험결과에 의거하여 실제 공정에서 폐펄프를 흡착제로 사용할 경우  $\text{Ni}^{2+}$ 의 처리량에 따른 흡착제의 투입량을 결정하여 공정을 운영할 수 있을 것으로 사료된다.

수중에서 일어나는 흡착반응에 있어 이에 영향을 미치는 제반 요인들 가운데 중요한 의미를 갖는 것으로 pH를 고려할 수 있다. 일반적으로 니켈은 pH 7 이상의 조건에서  $\text{OH}^-$ 와 결합하여 Hydroxide 형태의 침전물을 생성하므로 흡착에 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 니켈이온의 안정영역인 산성 및 중성 범위에서 pH에 따른 평형흡착량의 변화를 검토하였다(Fig. 6). 이로부터 알 수 있는 바와 같이 실험조건에서 pH

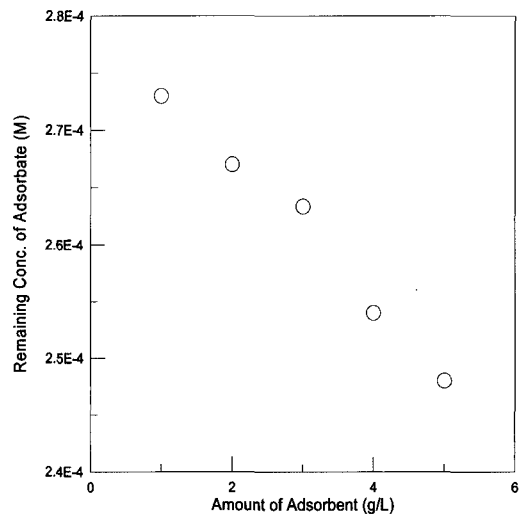


Fig. 5. Variation of the adsorbed amount of  $\text{Ni}^{2+}$  at equilibrium with the amount of adsorbent (temp.;  $25^\circ\text{C}$ , pH; 5.6, initial conc. of adsorbate;  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).

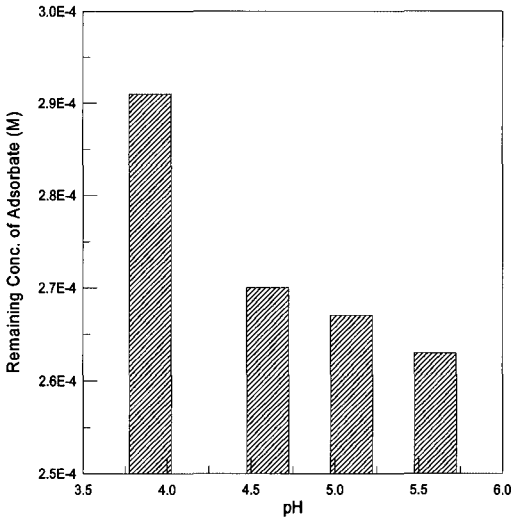


Fig. 6. The effect of pH on the remaining concentration of Ni<sup>2+</sup> at equilibrium (temp.; 25°C, initial conc. of adsorbate; 4 × 10<sup>-4</sup> M, amount of adsorbent; 3 g/L).

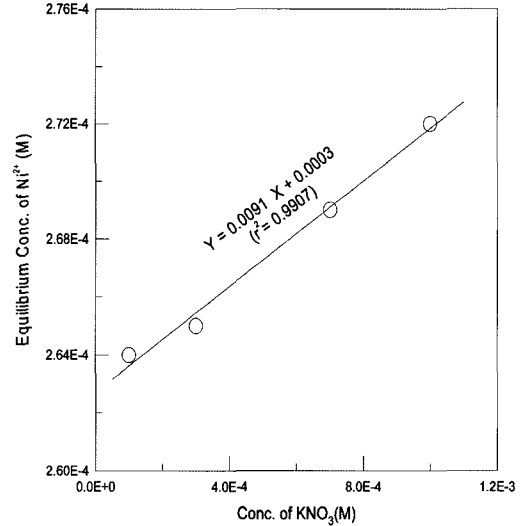


Fig. 7. Change of the equilibrium concentration of Ni<sup>2+</sup> after adsorption according to the coexisting concentration of KNO<sub>3</sub> with a regression line (temp.; 25°C, pH; 5.6, initial conc. of adsorbate; 4 × 10<sup>-4</sup> M, amount of adsorbent; 3 g/L).

가 증가할수록 폐펄프 표면에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착은 지속적으로 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 앞서 제시한 pH에 따른 폐펄프의 표면전위의 변화와 관련하여 설명되어질 수 있다. 즉, pH 7.8 이하의 조건에서 pH가 증가함에 따라 폐펄프의 표면전하는 점차 그 절대값이 감소하게 되므로 그 결과로 양의 전하를 띠고 있는 Ni<sup>2+</sup>와의 정전기적 반발력이 상대적으로 감소하게 되어 pH가 상승함에 따른 흡착질의 흡착량은 증가하게 되는 것으로 해석할 수 있다.

### 3.5. 공존물질 영향 및 전처리 효과

일반적으로 수중에서 일어나는 흡착질의 흡착반응은 공존하는 물질의 양에 의해 영향을 받으며, 특히 중금속 이온이 함유되어 있는 산업폐수의 경우 여러 종류의 공존 이온이 존재할 가능성이 크다. 따라서, 본 연구에서는 Ni<sup>2+</sup>의 흡착에 미치는 공존물질의 영향을 검토하기 위해 공존물질로서 KNO<sub>3</sub>를 선택하여 이의 농도를 변화시키면서 Ni<sup>2+</sup>의 평형흡착량이 변화하는 양상을 검토하였다. Fig. 7은 이의 결과로서 전반적으로 공존물질인 KNO<sub>3</sub>의 양이 증가함에 따라 Ni<sup>2+</sup>의 흡착성은 감소하는 것으로 파악되었다. 이는 흡착제의 표면에 대한 용액 중에 존재하는 이온들간의 경쟁적 흡착이 일어남으로 인한 현상이라고 생각할 수 있다. 즉, 한정된 표면적을 가진 폐펄프에 대해 Ni<sup>2+</sup>와 K<sup>+</sup> 및 NO<sup>3-</sup>이온

등이 경쟁적으로 흡착함으로 인해 Ni<sup>2+</sup>의 흡착량은 상대적으로 감소하고 그 정도는 공존물질의 양이 증가함에 따라 더욱 커지게 되는 것으로 고려할 수 있다. Fig. 7에 이러한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착성의 변화를 KNO<sub>3</sub>의 농도의 함수로 표현한 바, 실제 흡착공정에서는 이러한 관계식을 이용하여 공존물질의 존재하에서의 흡착질의 흡착정도를 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

NaOH는 강염기로서 대부분의 유기물질을 용해시키는 성질을 가지고 있으며 이러한 NaOH의 특성으로 인해 고지에서 잉크를 제거하는 탈묵과정에서 많이 사용되는 화합물이다. 따라서, 고지 재생과정에서 발생하는 폐펄프의 흡착제로서의 특성이 NaOH에 의해 영향을 받을 가능성이 있을 것으로 간주되는 바, 이러한 점을 고려하여 NaOH에 의해 전처리 한 폐펄프에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착성의 변화를 검토하였다. Fig. 8은 일정한 농도로 조절된 NaOH 용액 1L 당 10g의 비율로 폐펄프를 첨가하고 10분 동안 교반한 다음, 폐펄프를 용액으로부터 분리해 3차 증류수로 10회 이상 세척한 펄프를 흡착제로 사용하여 흡착실험을 수행한 결과이다. 전처리된 폐펄프는 충분히 세척되었으므로 이의 투입에 의한 용액의 pH 변화는 없는 것으로 관찰되었다. 이로부터 폐펄프의 전처리에 사용된 NaOH 용액의 농도가 상승함에 따라 전반적으로 폐펄프에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착량

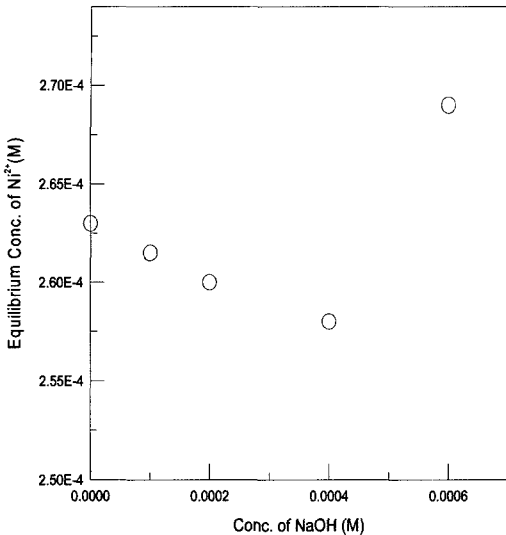


Fig. 8. The effect of the concentration of NaOH used for the treatment of waste pulp on the equilibrium concentration of Ni<sup>2+</sup> ion after adsorption (temp.; 25°C, pH; 5.6).

은 상승함을 파악할 수 있다. 이는 NaOH가 폐펄프의 해석을 초래한 결과로 사료되는 바, 즉, NaOH의 유기물 분해 작용에 의해 펄프가 해리되고 이의 결과로 Ni<sup>2+</sup>가 흡착할 수 있는 Site가 증가한 것으로 판단된다. Fig. 8에서 NaOH의 농도가 4×10<sup>-4</sup> M 이상인 조건에서는 흡착질의 흡착성이 오히려 감소되는 것을 알 수 있는데 이러한 결과는 폐펄프가 NaOH에 의해 해리되는 정도가 과도하게 진행되어 흡착제가 화학적으로 분해됨으로 인한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

고지 재생 과정에서 발생하는 폐펄프를 흡착제로 사용하여 Ni<sup>2+</sup>를 흡착시키는 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 수용액 중에서 pH에 따른 폐펄프의 Electrokinetic Potential의 변화를 관찰한 결과, Isoelectric Point는 pH 7.8 부근에서 형성되었으며 용액이 강산성 및 강염기성 조건으로 전환됨에 따라 펄프 입자 표면의 Electric Double Layer의 Compression에 기인하여 Electrokinetic Potential이 0으로 접근함이 관찰되었다.

2. Ni<sup>2+</sup>의 초기 농도가 증가할수록 흡착제 표면에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 Diffusion Flux의 상승에 의해 그 흡착량이 증가하였고 평형상태에서 폐펄프에 대한 Ni<sup>2+</sup>의

흡착은 Freundlich Model에 잘 부합하였다.

3. 반응 온도가 상승함에 따라 흡착제에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착은 감소하였으며 온도에 따른 평형상수 변화 관계식으로부터 폐펄프에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착은 발열반응임을 알 수 있었다.

4. 폐펄프의 양이 증가함에 따라 Ni<sup>2+</sup>의 흡착량이 향상되었으며, 실험조건에서 pH 변화에 따른 Ni<sup>2+</sup>의 흡착량의 변화양상을 수중에서 pH에 따른 폐펄프의 Electrokinetic Potential의 변화와 관련하여 해석할 수 있었다.

5. 공존물질의 농도가 증가함에 따라 Ni<sup>2+</sup>의 흡착량은 감소하는 것으로 관찰되었으며 NaOH에 의한 폐펄프의 전처리는 흡착제의 흡착능을 향상시켰으나 그 농도가 너무 높으면 오히려 흡착능이 감소하였다.

#### 사 사

본 연구는 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Calcott, P., and Walls, M., 2005: *Waste, recycling, and "Design for Environment": Roles for markets and policy instruments*, Resource and Energy Economics, **27**, pp 287-305.
2. Santos, A. S. F. et al., 2005: *Characterization of effluents through a typical plastic recycling process: An evaluation of cleaning performance and environmental pollution*, Resources, Conservation and Recycling, **45**, pp 159-171.
3. Martinez, S. S. et al., 2005: *Recycling of aluminum to produce green energy*, Solar Energy Materials & Solar Cells, **88**, pp 237-243.
4. Vilches, L. F. et al., 2003: *Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products*, Chemical Engineering Journal, **95**, pp 155-161.
5. Di Pace, L., and Natalizio, A. 2003: *Preliminary analysis of waste recycling scenarios for future fusion power plants*, Fusion Engineering and Design, **69**, pp 775-779.
6. Agarwal, S. K., and Gulati, D., 2005: *Utilization of industrial wastes and unprocessed micro-fillers for making cost effective mortars*, Construction and Building Materials, in press.
7. Kadirvelu, K. et al., 2005: *Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies*,

Chemosphere, **60**, pp 1009-1017.

8. Yang, J. *et al.*, 2003: *Evaluating waste treatment, recycle and reuse in industrial system: an application of the eMergy approach*, Ecological Modelling, **160**, pp 13-21.
9. Gea, T., Artola, A., and Sanchez, A., 2005: *Composting of de-inking sludge from the recycled paper manufacturing industry*, Bioresource Technology, **96**, pp 1161-1167.
10. Samakovlis, E., 2004: *Revaluig the hlerarchy of paper recycling*, Energy Economics, **26**(1), pp 101-122.
11. Ermolli, M. *et al.*, 2001: *Nickel, cobalt and chromium-induced cytotoxicity and intracellular accumulation in human hacat keratinocytes*, Toxicology, **159**, pp 23-31.
12. Thompson, S. A. 2000: *An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry*, Int. Endod. J., **33**, pp 297-310.
13. Zhu, N. *et al.*, 2003 : *Recycling of spent nickel-cadmium batteries based on bioleaching process*, Waste Management, **23**, pp 703-708.
14. Akhtar, N., Iqbal, J., and Iqbal, M., 2004: *Removal and recovery of nickel( ) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of Chlorella sorokiniana:*

*characterization studies*, J. Hazardous Materials B, **108**, pp 85-94.

15. Trombetta, D. *et al.*, 2005: *Toxic effect of nickel in an vitro model of human oral epithelium*, Toxicology Letters, **159**, pp 219-225.
16. Blocher, C. *et al.*, 2003: *Hybrid flotation-membrane filtration process of the removal of heavy metal ions from wastewater*, Water Research, **37**, pp 4018-4026.



白 美 花

• 이화여자대학교 환경학과 박사과정 재학중

申 賢 榮

• 이화여자대학교 환경학과 석사과정 재학중

金 東 秀

• 현재 이화여자대학교 환경공학과 교수  
• 본 학회지 제8권 5호 참조