

페타이어 표면에 형성되는 Functional Group을 이용한 중금속 제거에 관한 연구

이용두[†] · 고득영

제주대학교 토목환경공학전공

(2006년 11월 14일 접수, 2007년 3월 19일 채택)

A Study on the Removal of Heavy Metals Using Functional Group on the Surface of Discarded Automotive Tires

Yong-Doo Lee[†] · Deuk-Young Ko

Major of civil and Environmental Engineering, Cheju National University

ABSTRACT : This research is to set a direction on the recycle of Discarded Automotive tires reforming them into heavy metal adsorbents by developing a particular functional group inducing formation of Chelate complexes with heavy metal ion in the water, on the surface of the used tire conventionally turned into powdered form. For this purpose, through FT-IR, XRD, XRF, SEM, elution test we confirmed and analyzed the property of newly reformed scrapped tires, and functional group. Also, by Kinetics Study we produced an invariable value applying to absorption models. Conclusively the absorption preference of heavy metal is determined to be $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$, and it reached absorption balance within first 30 minutes, also the absorption reaction time increased from 0.27 to 1.78~3.15(g/mg · min), and showed more than 80% of removal efficiency. This result proved that the efficiency increased by 10 times compared with the conventional powdered Discarded Automotive tires, and the Discarded Automotive tire which implemented the Functional group can exhibit a great efficiency as heavy metal adsorbent.

Key Words : Waste Tire, Adsorption, Heavy Metal, Functional Group, FT-IR

요약 : 본 연구는 폐타이어의 재활용 일환으로 기존의 분말화된 페타이어 표면에 특정의 Functional group을 형성시켜 수중의 중금속이온들과의 Chelate complexes 형성을 유도 함으로서 중금속 제거제로서의 페타이어 활용방안을 제시 하고자 하였다. 이를 위해 FT-IR을 통하여 Functional group의 종류 및 XRD, XRF, SEM, 용출실험을 통해 개질된 페타이어 특성 분석 하였으며 Kinetics Study를 통해 흡착모델에 적용하여 특정상수 값을 도출 하였다. 결과적으로 중금속 흡착 선호도는 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ 순으로 확인되었으며, 초기 30분 이내에 흡착평형에 도달 하였고, 흡착반응속도 또한 0.27에서 1.78~3.15(g/mg · min)로 증가하였으며, 80% 이상의 제거효율을 보였다. 이는 기존의 분말페타이어에 비해 그 효율이 10배가량 증가함을 알 수 있었으며, Functional group을 활용한 페타이어를 이용할 경우 중금속제거제로서의 뛰어난 효율성을 제시 할 수 있었다.

주제어 : 페타이어, 흡착, 중금속, 관능기, FT-IR

1. 서론

우리나라의 급속한 산업발전과 함께 자동차 문화는 수십 년 전부터 발전해 왔다. 이에 발생하는 페타이어의 양 또한 지속적으로 증가하는 추세이며, 근래에는 매년 270,000 ton 이상의 페타이어가 발생하고 있다. 이렇게 발생하는 페타이어는 매립, 소각, 단순이용 등에 의해 처리 하여 왔지만 이러한 페타이어의 처리법은 여러 가지 사회적 문제점을 야기시키고 있으며 이미 수년전에 그 한계성을 보였다. 이러한 시기에 페타이어의 재활용은 유효자원의 재이용과 폐기물 발생의 최소화를 통해 여러 사회적 문제점을 해결하는 최상의 방법이라는 것은 논할 여지도 없으나 이에 따른 경제성 문

제 및 기술개발의 부진으로 지금까지 페타이어 처리에 대한 어려움을 겪고 있는 실정이다. 이에 걸맞게 자원의 절약과 재활용촉진에관한법률에 따라 환경부는 페타이어의 재활용 의무량을 산정 · 고시하게 이르렀으며 우리나라 50여개의 페타이어 재활용 업체를 활용하여 물질회수 재활용 정책방향에 맞추어 보다 부가가치가 높은 재활용 제품 및 신제품의 개발 등을 통해 가공이용 비중을 높여 매년 발생하는 페타이어를 자원으로 활용하고 있다. 외국의 경우 이미 수년 전부터 페타이어를 자원으로 재활용하기 위한 연구가 계속되고 있으며,¹⁾ 특히 페타이어가 폐수 중에 함유된 중금속을 제거하는 유용한 흡착제로 이용될 수 있다는 연구결과가 여러 번 보고된바 있다.²⁾ 페타이어의 흡착 특성을 이용하여 침출수의 유기물 및 중금속의 제거제로 난지도 및 김포매립장에 적용한 것으로 알려져 있다. 하지만 페타이어를 단순히 가공 분말화하여 흡착제로의 이용은 효율면과 페타이어 특유

[†] Corresponding author
E-mail: eeenvlyd@cheju.ac.kr
Tel: 064-754-3446

Fax: 064-755-8950

의 용출특성 때문에 그 적용면에선 극히 일부분에 지나지 않는다. 이에 페타이어를 이용 고효율의 흡착제를 제조하기 위하여 본 연구가 수행된 것이고, 또한 이미 여러 가지 방법에 의해 가공된 페타이어 분말을 이용 현재 흡착제로 주로 쓰이는 활성탄의 대체 제 연구가 국내·외적으로 많이 수행되어 왔다. 본 연구에서는 Stevenson, F. J 및 Bounheng^{3,4)} 등의 연구에서 $-COO^-$, $-Phenolic\ OH$, $-Alcoholic\ OH$ 등의 여러 가지 Functional group이 높은 산화상태($> 2^+$)의 중금속 이온들과 매우 강한 킬레이트 착화합물(Chelate complexes)을 형성하기 때문에 수중에 존재하는 미량의 중금속 제거에 효과적임을 밝힌 연구내용을 바탕으로 이러한 몇 가지 Functional group을 페타이어 표면에 도입시키는 전처리 방법으로 고효율의 흡착제개발 연구를 통하여 매년 늘어가는 페타이어의 재활용 방안과 활성탄에 비교하여 그 효율이 10% 정도 밖에 안 되는 기존의 페타이어를 Functional group을 이용 개질변화 시킴으로서 흡착제로서의 효율증대, 기존의 활성탄과 비교하여 페타이어가 갖는 높은 경제성 및 활용의 편의성, 흡착재료 공급의 용이성 등 기존의 활용 면에서 페타이어가 갖는 여러 가지 장점을 바탕으로 현재 주로 쓰이고 있는 입상 활성탄의 대체제로서의 가능성을 검토하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

본 연구에 이용된 페타이어는 기계식 파쇄방법으로 1 mm 크기로 파쇄된 페타이어 분말을 페타이어 재활용 업체인 (주) H.환경에서 제공 받았으며 10 mesh를 통과하고 20 mesh체에 남은 Size가 일정한 페타이어 분말을 선택하여 사용하였다. 실험에 사용된 페타이어 분말은 실험 전 탈염수로 3회 이상 세척하고, 불순물 등은 부상법으로 제거시킨 다음 105°C에서 24시간 건조 후 황산테시케이터에 보관하여 사용하였다. 또한 표면개질변화용 Functional group으로는 Hydroxyl과 Carboxyl을 선택하였으며, 이를 위해 사용된 시약으로 CH_3COONa 와 $NaOH$ (Oriental CO. Ltd)를 사용하였다. 본 연구의 제거 대상 중금속으로는 납(Pb IV AA족), 카드뮴(Cd II B족), 구리(Cu I족)이며 중금속 시료 용액으로는 각각 1,000 ppm의 AAS분석용 표준용액(Kanto chemical CO. Ltd)을 이용하여 일정농도로 희석하여 사용 하였고, pH 조절용으로는 1 N- HNO_3 와 1 N- $NaOH$ 를 각각 제조하여 사용하였다. 페타이어를 흡착제로 사용하기에 앞서 SEM(Scanning Electron Microscope), XRD(X-ray Diffractometer), XRF(X-ray Fluorescence), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)을 이용 그 특성을 분석하였으며, 용출실험을 통하여 용출특성을 관찰하였다. 또한 Functional group으로 표면개질 변화된 페타이어를 이용한 중금속 제거 실험은, 회분식 실험과 연속식 실험으로 나누어 실험하였으며 이를 통하여 Kinetics Study를 수행하였다.

2.1. 페타이어 표면에 Functional group 도입을 위한 전처리

미리 세척 과정과 Size 분류를 마친 페타이어 분말 30 g을 1 N- CH_3COONa 와 1 N- $NaOH$ 용액 1 L에 넣고 항온 교반기를 이용 25°C에서 반응 시킨 후, 105°C 건조기를 이용 24시간 건조시키고, 페타이어표면에 남아 있는 잔존 시약 분말을 탈염수를 이용 3회 이상 세척하여 pH 6~8을 확인한 후 다시 105°C 건조기에 24시간 건조하여 황산테시케이터에 보관하여 필요 때마다 사용하였다.

2.2. 용출실험

전처리 전·후 페타이어 자체의 중금속 용출량 분석과 환경위해성을 조사하기 위하여 국내 폐기물공정시험법에 따른 용출실험(Korea Standard Leaching Procedure, KSLP)과 이보다 엄격한 HSWA(Hazardous and Solid Wastes Amendment)에 의해 채택되어 있는 용출실험(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)과의 비교를 통하여 페타이어의 환경위해성을 검토하였다.

2.3. FT-IR

전처리 후 페타이어분말과 회분식 흡착실험이 끝난 페타이어분말의 Hydroxyl group과 Carboxylate의 유·무 확인 및 입자의 구조적 Chemical Banding의 특성을 검토하기 위하여 FT-IR(Germany IFS-66/S. Bruker optik CO. Ltd)분석 실험을 수행하였다. 실험은 적외선 등급의 KBr($> 98\%$, Aldrich chemical) 1 g과 함께 시료 100 mg을 막자사발에 잘게 간 다음 압력(6.0×10^{11} pa)을 가하여 KBr pellet을 만든 후 주사범위 $300 \sim 4,000\ cm^{-1}$, Scan 횟수 100회 평균습도 60% 조건에서 분석하였다.

2.4. 회분식 흡착실험

회분식 실험은 흡착제 0.5 g을 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 의 초기농도가 20 mg/L인 혼합 중금속 용액 50 mL에 첨가시키고, 1 N- HNO_3 와 1 N- $NaOH$ 를 이용 pH를 3, 4, 6, 8, 10으로 조절한 후 80 RPM으로 교반하면서 5분, 10분, 30분, 60분, 120분 간격으로 분취한 현탁액을 5B 여과지로 흡착제 입자를 여과시킨 후 중금속의 잔류 농도를 AAS(Shimadzu AA-6701 Japan)로 측정하였다.

2.5. 연속식 흡착실험

연속식 실험을 위한 칼럼은 내경 0.8 cm, 길이 30 cm의 유리 칼럼을 사용하였으며, 흡착제는 3.5~4.5 g을 충전하였다. 칼럼의 막힘과 흡착제의 떠오름을 방지하기 위해 상·하부에 5 cm높이에 유리구슬로 흡착제를 고정, channeling 현상을 방지하고, 흡착제 충전 높이는 20 cm로 하였다. 이때의 흡착제 층의 부피는 4.8~5.6 mL이며, 이는 본 칼럼의 1 pore volume(PV)에 해당한다. 혼합 중금속용액의 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 초기 농도 5 mg/L, pH 4이며 연속식펌프(peristaltic pump, KMC-1303P2)를 이용하여 $1.0 \pm 0.05\ mL/min$ 의 일정한 유속으로 칼럼에 상향류 공급하였으며, 칼럼의 연결은 Teflon tube를 이용하였다. 칼럼을 통과한 유출수는 일정

시간간격으로 채취 한 후, 5B 여과지로 여과하였으며 여액에 존재하는 중금속 이온의 농도를 AAS 기로 분석하였다. 실험은 모델식의 적용을 통한 해석의 정확성을 기하기 위하여 유입수 대비 유출수의 중금속 농도비(C_i/C₀)가 0.8 이상인 지점까지 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페타이어의 물리·화학적 특성

3.1.1. XRF

X-Ray Fluorescence Spectrometer(SHIMADZU, XRF-1700)를 이용 페타이어의 화학성분 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 분석결과 탄소(C)가 전체 성분의 약 83%를 차지하고 있으며 그 외에 수소(H) 7.0%, 산소(O) 2.5% 순으로 나타났다. 페타이어 고유의 Ash 부분을 따로 분석한 결과 아연(Zn) 47.4%, 염소(Cl) 33.74%로 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 그 외에 황(S) 5.8%, 철(Fe) 4.5%, 칼슘(Ca) 4.8% 및 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 코발트(Co) 등이 페타이어의 화학적 성분으로 분석되었다.

3.1.2. XRD

페타이어분말의 결정 구조를 알아보기 위해 X-Ray Diff-

Table 1. Total metals concentration of Discarded Automotive Tires

element	Zn	Cl	S	Ca	Fe	Si	Br	K	Ti	Co	Ni	Al	Cu
Ratio(%)	47.36	33.74	5.81	4.76	4.48	1.35	0.49	0.44	0.44	0.31	0.28	0.27	0.24

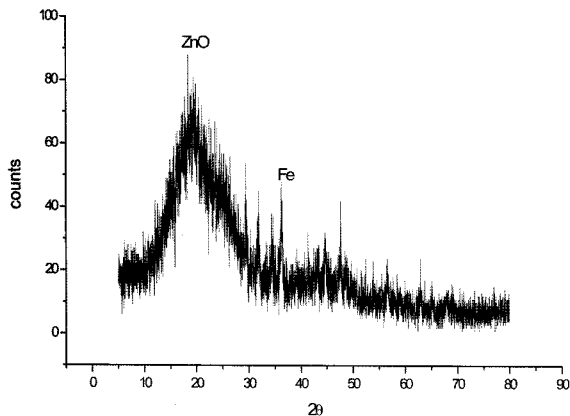


Fig. 1. XRD of Discarded automotive tires.

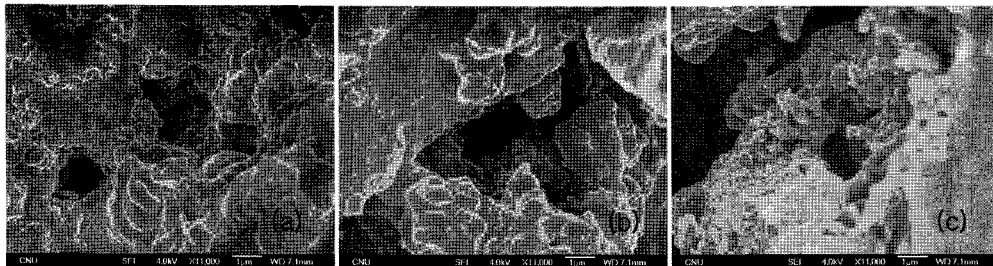


Fig. 2. SEM photograph of DAT(a), DAT after treatment with NaOH(b) and CH₃COONa(c).

ractometer(PHILIPS, X'pert-MPD System)를 통하여 알아본 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 페타이어분말은 주로 Zinc Oxide (ZnO)와 Iron(Fe)으로 구성된 구조임을 알 수 있으며, Counts 범위가 100 이하인 것으로 보아 비결정 상태인 것으로 해석할 수가 있다.

3.1.3. SEM

페타이어분말의 입자 모양과 상태를 살펴보기 위하여 장방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope. SEM JSM-6700F JEOL Co. Ltd)사진을 통해 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)에서처럼 일반페타이어 표면은 매우 불규칙하며 또한 기공이 고루 분포하지 않은 것을 볼 수 있으며, 이 결과로 표면 기공에 의한 물리적 흡착은 기대하기 어렵다는 것으로 판단된다. Fig. 2(b), (c)에서와 같이 전처리 후의 페타이어 모두 그 표면적 구성이 불규칙하나 화학 처리로 인하여 비표면적은 증가했다고 사료된다. 또한 두 시료 모두 일정모양을 갖지 않는 성형체임을 확인할 수 있었다.

3.2. 용출실험

페타이어분말 및 전처리한 페타이어분말의 용출실험 결과는 Table 2에 나타내었다.

모든 실험에서 일반 페타이어의 경우 Zn이 KSLP의 경우 4,156 µg/L, TCLP에서는 19,524 µg/L으로 가장 높은 농도를 나타냈었으며, 다음으로 KSLP의 경우 Mn, Ba 순으로 각각 11.73 µg/L, 26.33 µg/L으로 나타났으며, TCLP의 경우에는 F, Mn 순으로 각각 457.2 µg/L, 39.38 µg/L 나타났으나 폐기물관리법 상의 지정폐기물기준 항목에는 제외된 항목이었다. 그 외에 지정폐기물기준 항목들인 Cu, Cd, Pb, As는 KSLP에서 2.03 µg/L, 0.75 µg/L, 0.023 µg/L TCLP에선 231.1 µg/L, 0.79 µg/L, 72.45 µg/L, 0.49 µg/L으로 검출한계 이하의 값을 나타내어 지정폐기물로 구분되지 않았다. 또한 NaOH 및 CH₃COONa로 전처리한 경우에는 서로 다른 경향을 보였다. 우선 NaOH로 전처리한 경우 KSLP에선 Zn > Cu > F > Pb > Cd > Mn, Ni 순으로 용출농도를 보였으며, TCLP의 경우에는 F > Pb > Zn > Cu > Cd > Mn, Ni 순으로 KSLP와는 서로 다른 경향을 보였다. 다음 CH₃COONa로 전 처리한 경우 두 실험 각각 Cu > Zn > F > Cr, Cd, Ni (KSLP), Pb > Zn > F > Cu > Mn, Ni(TCLP)의 순으로 그 용출 경향을 보여 준다.

Table 2. Analytical result of leachate from DAT and DAT- treatment(unit : $\mu\text{g/L}$)

		Cd	Pb	Cr	As	Cu	Se	Zn	Mn	Ni	Ba	F
KSLP	DAT	0.75	0.023	0.18	0.14	2.03	0.33	4,156	11.73	0.79	26.33	0.79
	DAT-OH ⁻	7.88	17.3	3.14	5.36	128.0	1.54	171.0	0.95	7.49	7.45	35.8
	DAT-COO ⁻	0.55	4.0	2.48	1.52	41.2	0.73	38.4	0.95	6.93	9.29	26.1
TCLP	DAT	0.79	72.45	1.79	0.49	231.1	1.25	19,524	39.38	5.65	28.79	457.2
	DAT-OH ⁻	36.90	206.0	1.33	4.13	169.0	17.9	189	33.6	21.9	48.0	299.0
	DAT-COO ⁻	2.36	450.0	3.76	2.71	60.30	10.7	297	22.9	15.4	29.9	147.0

3.3. FT-IR

Fig. 3은 적외선 흡수 스펙트럼을 통해 전처리 전·후의 페타이어 분말의 Functional group의 분석결과를 보여준다. 우선 전처리 전의 페타이어분말은 아무런 화학적 관능기가 없는 것으로 관찰되었다. NaOH로 전처리한 경우(DAT-OH) 3,450 cm^{-1} 에서 OH group을 찾을 수 있으며, 그 외에 1,470-1,440 cm^{-1} -CH bending와 CH_2 bending, 1,080 cm^{-1} 에서 alcohol group(-OH)를 찾을 수 있었고, 그 외에 Functional group은 찾을 수 없음을 그림에서 보여준다. CH_3COONa 로 전처리한 경우(DAT-COO⁻) 2,920 cm^{-1} 에서 alkyl chain band, 1,700-1,510 cm^{-1} 에서 carbonyl group을 찾을 수 있으며 879 cm^{-1} 에서 S-O banding을 찾아 볼 수 있었다, 각 Functional group은 Table 3에 정리하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 회분식 흡착실험이 종료된 후의 흡착제를 대상으로 FT-IR 분석을 한 것이며, Fig. 4에서 보듯이 DAT-OH의 경우 OH group(3,450 cm^{-1}) 및 alcohol group(1,080 cm^{-1})이 사라져 관찰이 안되는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 5에서와 같이 DAT-COO⁻의 경우에는 Carbonyl group(1,633-1,450 cm^{-1})과 S-O banding이 흡착실험 후 사라진 것을 관찰할 수 있는데, 이는 본 연구의 대상인 Functional group이 중금속 제거에 직접 관여한 것으로 확인할 수 있다. FT-IR 해석 결과를 토대로 중금속 제거 변화 특성은 표면 착물화반응(Complexation reaction)으로 설명할 수 있으며, 이온교환체와 용액간의 상호 작용은 주로 이온교환 반응에 의해 금속이온이 교환되며 흡착 작용에 의한 비율은 매우 낮다. 따라서 Functional group으로 전 처리된 DAT를 이용한 중금속 제거 공정에서는 이온교환 평형식을 이용하여 예측하는 게 바람직하다고 판단 된다.⁵⁾ 결과적으로 Functional group에 의해 페타이어 표면에 음(-)의 하전이 띄게 되며 양(+)의 하전을 가진 금속이온과 쉽게

Table 3. Some Functional groups present on DAT-Treatment

Functional group	Wave length number(cm^{-1})
Hydroxyl group	3400-3500
CH and methylester CH_2	1470-1440
Carboxylic(-COOH)	1600-1700
Carboxylate(-COO ⁻)	1635-1580
Lignin	1510-1450
amide	1690
alkyl band	2920
alcohol group(-OH)	1080

결합(DAT Matter- Metal complex)하여 중금속 이온이 제거 되는 것으로 사료 된다.

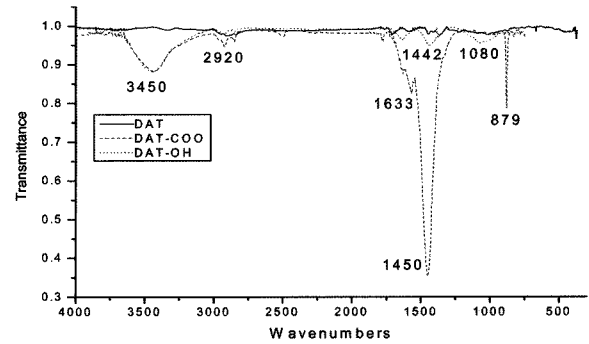


Fig. 3. FT-IR spectra of DAT and DAT-Treatment.

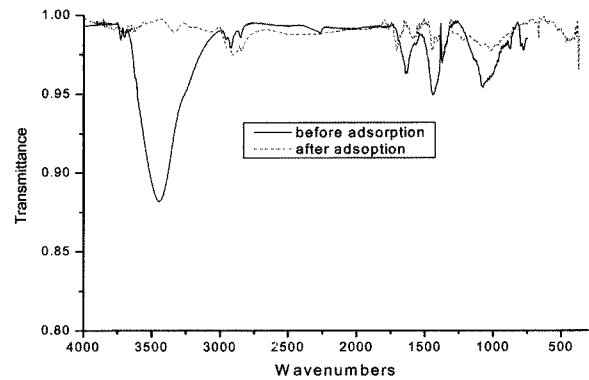


Fig. 4. FT-IR spectra of change after heavy metal removing on Hydroxyl group.

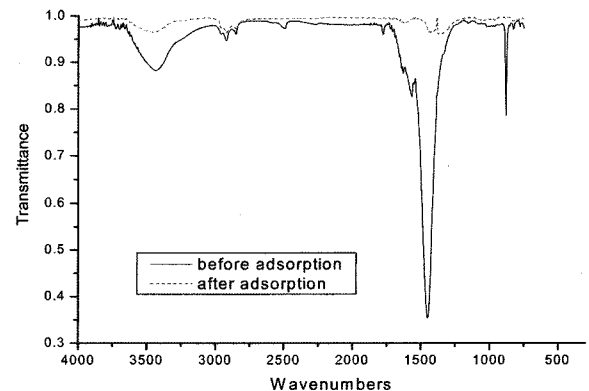


Fig. 5. FT-IR spectra of change after heavy metal removing on Carbonyl group.

3.5. 회분식 흡착실험

Fig. 6~8은 전처리 전·후의 페타이어분말과 중금속과의 반응 시간 변화에 따른 흡착능 분석결과를 나타낸 것이다. 모든 실험에서 초기 30분 이내에 흡착평형에 도달하였으며, 중금속 종류에 따른 흡착선호도를 비교하여 보면, $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ 순으로 각 실험 결과마다 대체로 일치하는 경향을 보였다. 이는 수화 이온의 반경이 작아지는 순서와 대체로 일치하며, 일반적으로 수화이온의 반경이 작아짐에 따라 이온 제거량이 커지며 수화이온의 반경이 커짐에 따라 3차원 구조내로 들어가지 못하고 표면에만 흡착이 일어남으로서 흡착량은 낮아지는 것으로 사료된다.⁶⁻⁸⁾ 두 가지의 Functional group을 이용한 결과 서로 비슷한 경향을 보였으며 Pb^{2+} 70~80%, Cu^{2+} 50~60%, 그리고 Cd^{2+} 의 경우 30% 미만의 제거율을 보였다. 전처리 전·후의 페타이어분말의 흡착 반응속도에 대한 정량적 정보를 얻기 위해 흡착실험 결과를 다음과 같이 유사이차모델(The pseudo-second order model)에 적용 하여 해석 하였고,^{9,10)} 그 결과는 Fig. 9와 Table 4에 나타내었다.

Ho's model(Second order)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (1)$$

여기서, q_t 는 반응시간에 t에서 흡착제 단위 질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, q_e 는 평형 상태에서의 흡착제 단위 질량 당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), k는 흡착반응속도 상수(g/mg · min)이다.

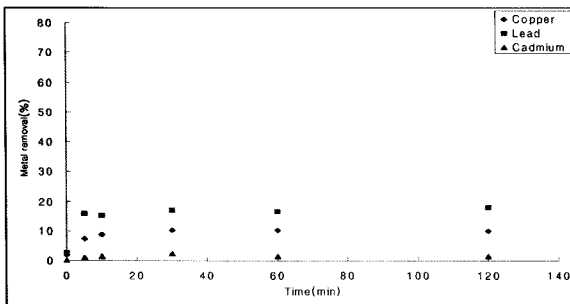


Fig. 6. Remove rate of heavy metals for DAT by reaction time at pH 4.

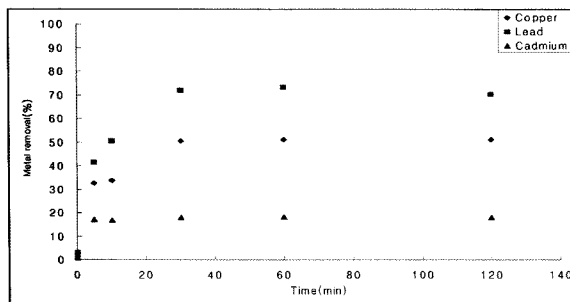


Fig. 7. Remove rate of heavy metals for DAT-OH by reaction time at pH 4.

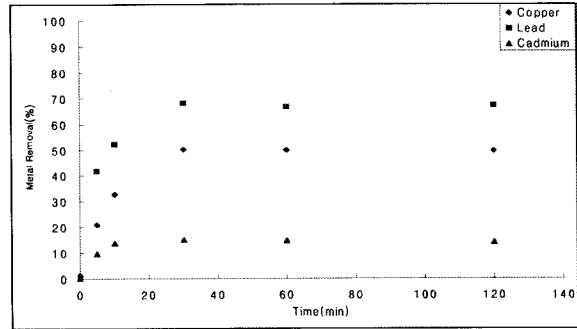


Fig. 8. Remove rate of heavy metals for DAT-COO⁻ by reaction time at pH 4.

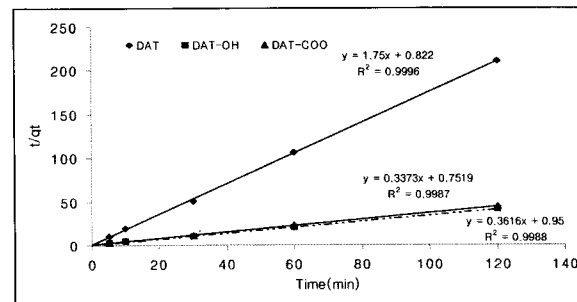


Fig. 9. Pseudo second-order adsorption kinetics at DAT, DAT-OH, DAT-COO⁻ and pH 4.

Table 4. The pseudo-second order mode constants and R-squares

Adsorbent	q_e	k	r^2
DAT	0.62	0.27	0.9996
DAT-OH ⁻	3.02	3.15	0.9987
DAT-COO ⁻	2.73	1.78	0.9986

Ho & Mckay¹¹⁾는 이탄(peat)과 같은 혼합 Biomass와 중금속의 흡착은 Site-Binding에 의한 표면착물(Surface complexation)반응으로 이루어지며, 이러한 표면반응이 전체 이온교환 반응의 반응속도결정단계식의 유사이차 속도반응식(pseudo-second order model)에 부합됨을 입증한 바 있다. DAT-Functional group의 금속이온의 제거반응 역시 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 상관계수(r^2) 값이 0.998 이상으로서 유사이차 반응속도 모델에 잘 부합됨을 알 수 있으며, Table 4에서 볼 수 있듯이 Functional group로 전처리 함으로 흡착속도상수 k는 0.27에서 1.78(DAT-COO⁻), 3.15(DAT-OH⁻)로 증가하였고, 이와 더불어 q_e 또한 0.62 ± 0.05 에서 2.80 ± 0.2 mg/g로 증가함을 알 수 있다.

3.6. 연속식 흡착실험

연속실험 결과로부터 각 중금속 이온의 파과곡선(Break-through curves)의 변화는 Fig. 10~12에서 확인할 수가 있다. 전처리 전인 DAT를 충전 한 칼럼의 경우(Fig. 10) 20 pore 내외에서 파과점을 나타내었는데, 특히 Cd^{2+} 의 경우 약 40분, 즉 5 pore만에 파과점을 나타내었다. 그 후에는 전혀 제거되지 않음을 관찰할 수 있었으며, Cu^{2+} 와 Pb^{2+} 은 처음

실험 시작 후 급격히 제거율이 증가하다가 15 pore 이후에는 전혀 제거가 안 되는 것을 볼 수 있다. 한편 DAT-Functional group를 사용한 실험 결과를 보면 DAT-OH의 경우 (Fig. 11) Cd²⁺을 제외한 나머지 두 중금속 이온의 파괴점은 약 400 pore 이상인 점에서 관찰할 수 있었으며, Pb²⁺의 제거율이 Cu²⁺와 Cd²⁺에 비해 훨씬 높았다. 이 경우 중금속 제거율은 초기에 급격히 증가 하였으나(C_i/C_f=0), 7~10 pore 후부터 완만히 제거율이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 그 후 약 40% 정도의 지속적인 제거율을 보였다. DAT와 비교하면 파괴점을 나타내는 시간이 약 5배 가량 길었으며, 이는 제거되는 중금속량도 많음을 알 수 있다. 또한 Pb²⁺은 제거율이 DAT보다 10배 이상인 것으로 확인되었다. DAT-COO⁻의 경우(Fig. 12)에도 마찬가지로 DAT 보다 높은 제거율을 보였는데 각각의 중금속에 대한 파괴점은, Pb²⁺ 약 1000 pore 이상에서, Cu²⁺의 경우 700 pore 이상에서 파괴점을 관찰 할 수 있었는데 이는 DAT와 비교 할 때 약 50배, DAT-OH와 비교할 때 약 2배 이상의 제거지속효율을 이었다. 그러나 Cd²⁺의 경우 DAT와 같은 경향을 보였다. 세 실험 모두 중금속 제거율이 초기에 빠르게 상승하다가 약 50%의 제거율을 보이는 시점을 지나면서 파괴점(C_i/C_f=0.98)에 이를 때까지 완만하게 증가하는 현상이 관찰되었는데 이는 페타이어의 많은 표면 흡착 자리가 이미 포화되었음에도 불구하고 유입되는 중금속 이온이 페타이어 내부의 비활성 구역으로 지속적으로 확산 되면서 조금씩 유출수로부터 제거되고 있음을 의미한다. 위 결과로부터 흡착지속능은 DAT-COO⁻ > DAT-OH > DAT 순으로 나타낼 수 있으며, 이는 전체 제거량 또한 같은 순으로 낮아짐을 의미한다. 칼럼을 사용한 연속흐름 실험을 통해 얻은 결과는 Thomas에 의해 제안된 동역학 모델(Thomas model)¹²⁾을 사용하여 해석하였고, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Thomas model은 생흡착(Biomass) 칼럼을 통한 연속흐름에서의 중금속 흡착 제거 특성평가에 널리 적용되고 있으며 이온교환 칼럼의 설계에도 사용되고 있다. 흔히 사용되는 Thomas식은 원래의 모델 식을 선형화하여 표시한 것으로 다음과 같이 표현되며, 칼럼 실험을 통해 얻은 유출수의 농도-시간 단면도로부터 흡착제의 최대 흡착용량 산출 할 수 있다.

Thomas model

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e}\right) = \frac{kq_oM}{Q} - \frac{kC_oV}{Q} \quad (2)$$

여기서 C_e는 유출수의 농도(mg/L)이며, C_o는 유입수의 농도(mg/L), k는 Thomas 속도 상수(mL/min · mg), q_o는 흡착제 단위 질량 당 흡착된 최대 흡착질의 량(mg/g), M은 흡착제의 량(g), V는 처리수량(mL), Q는 유속(mL/min)이다.

Thomas model로부터 최대 흡착량을 산출한 결과 DAT의 경우 Pb²⁺ 56.8 mg/g, Cu²⁺ 26.8 mg/g, Cd²⁺ 25.2 mg/g순이며, DAT-OH의 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ 각각의 최대 흡착량은 160.3 mg/g, 100.3 mg/g, 63.7 mg/g이었으며, DAT-COO⁻인 경우

Table 5. Thomas model parameters for removal of metal ions on DAT, DAT-OH, and DAT-COO⁻

	Heavy metal	K (mL/mg · min)	q _o (mg/g)
DAT	Cu ²⁺	6×10 ⁻⁴	26.8
	Pb ²⁺	4.5×10 ⁻⁴	56.8
	Cd ²⁺	2.3×10 ⁻³	25.2
DAT-OH	Cu ²⁺	3.8×10 ⁻⁴	100.3
	Pb ²⁺	2.9×10 ⁻⁴	160.3
	Cd ²⁺	1.4×10 ⁻³	63.7
DAT-COO ⁻	Cu ²⁺	1.4×10 ⁻⁴	232.7
	Pb ²⁺	1.4×10 ⁻⁴	182.9
	Cd ²⁺	3.1×10 ⁻³	53.9

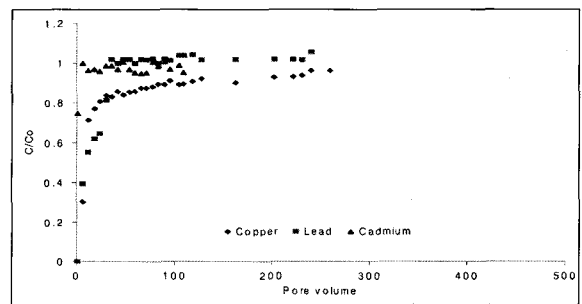


Fig. 10. Breakthrough curve for metals ions on DAT at pH 4.

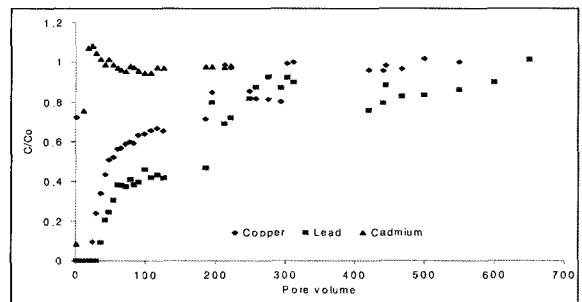


Fig. 11. Breakthrough curve for metals ions on DAT-OH at pH 4.

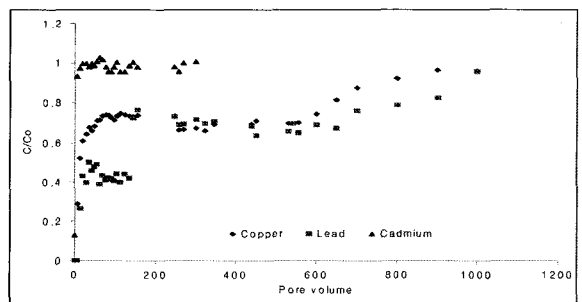


Fig. 12. Breakthrough curve for metals ions on DAT-COO⁻ at pH 4.

Pb²⁺ 232.7 mg/g, Cu²⁺ 182.9 mg/g, Cd²⁺ 53.99 mg/g 순으로 나타났다. 특히 Cu²⁺의 경우 DAT-COO⁻에서 다른 금속 이온에 비해 상대적으로 높게 나타났다.

4. 결론

Functional group을 이용 표면개질변화 시킨 흡착관능기를 함유한 페타이어분말의 환경검토와 삼성분 혼합중금속(Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) 제거 흡착 실험 결과는 다음과 같다.

1) 본 실험에서 사용된 일반페타이어와 Functional group으로 화학적 개질 변화 시킨 페타이어 모두 지정폐기물 기준 이하였으며, 용출특성은 Zn > Cu > F > Pb > Cd > Mn, Ni, Cr 순으로 용출되는 용출 경향을 보였다.

2) Functional group을 이용 중금속 제거시 FT-IR 분석 결과 Functional group의 변화 특성은 표면착물화반응(Complexation reation)으로 설명할 수 있으며, 결과적으로 페타이어 표면에 음(-)의 하전을 띠게되며 양(+)의 하전을 가진 금속 이온과 쉽게 결합하여 킬레이트 착화합물을 형성하여 제거된다고 판단된다.

3) 회분식 흡착실험 결과 중금속 종류에 따른 흡착선호도는, Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺ 순으로 각 실험 결과마다 대체로 일치하는 경향을 보였으며 흡착평형은 초기 30분 이내에 흡착평형 농도에 도달 했다. 또한 흡착실험 결과를 Ho's model에 적용한 결과 Functional group로 전처리 함으로 흡착속도 상수 k는 0.27에서 1.78(DAT-COO⁻), 3.15(DAT-OH)으로 증가하였고, 이와 더불어 q_e 또한 0.62 ± 0.05에서 2.80 ± 0.2 mg/g로 증가하였다.

4) 연속흡착실험을 통한 각 중금속 이온의 파과 곡선(Breakthrough curves)은 DAT의 경우 약 5 pore만에 파과 점을 나타내었고, DAT-OH의 경우 400~600 pore, DAT-COO⁻는 700~1000 pore로 관찰 되었다. 이는 각 흡착능 지속성에 큰 차이가 있음을 알 수 있었으며, 흡착지속능은 DAT-COO⁻ > DAT-OH > DAT 순으로 나타났다. 이는 제거량 또한 같은 순으로 낮아짐을 의미한다.

5) 연속식 흡착실험 결과를 Tomas Plot화하여 최대 흡착량을 산출한 결과 Pb²⁺ 160~230 mg/g Cu²⁺ 100~180 mg/g Cd²⁺ 50~60 mg/g로 나타났으며, 최대흡착량을 근거로 현재 주로 쓰이는 활성탄에 비해 성능면에서 떨어지지 않으며, 또한 가격경쟁 면 에서나 활용의 편이성 면에서 Functional group을 활용한 페타이어 분말이 활성탄의 대체제로서 가능할 것으로 본다.

사 사

“이 논문은 2006년도 친환경해양산업뉴프론티어전문인력 양성사업에 의하여 지원되었음”.

참고문헌

1. 이종열, “페타이어 재활용,” 대한타이어공업협회지, **2005**(1), 41~42(2005).
2. 정연규, 민달기, 오현제, “페타이어에 의한 공장폐수 내

- 의 중금속 제거에 관한 연구,” 대한토양학회논문집, **6**(4), 34~38(1986).
3. Stevenson, F. J., Blanchard, G., Maunaye, M., and martin, “Removal of heavy Metals from Watersby Means of Natural Zeolites,” *Water Res.*, **28**, 1501~1511(1984).
4. Bounheng SOUTHICHAK, “Utilization of Reed Biomass as a Biosorbent and its removal Characteristic for Copper(II), Cadmium(II), Nickel(II) and Zinc(II) from aqueous solution,” 東北大學碩士論文, 32~66(2005).
5. Choong Jeon, Park, J. Y., Yoo, Y. J., “Characteristics of metal removal using carboxylated alginic acid,” *Water Res.*, **36**, 1814~1824(2002).
6. Hiroyasunagase, Duangrat inthorn, Alko Oda, Jun nishimura, “Improvement of Selective Removal of Heavy Metals in Cyanobacteria by NaOH Treatment,” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **99**(4), 372~377(2005).
7. 김성은, 김동수, “미역을 생물흡착제로 이용한 카드뮴 흡착 특성에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **23**(12), 2065~2075(2001).
8. 이민규, 서정호, 감상규, 이동환, 오영희, “해양 갈조류를 생물흡착제로 이용한 납 흡착 특성 연구,” 한국환경과학회지, **6**(5), 531~539(1997).
9. Nadhem K. Hamadi, Xiao dong chen, Mohammed M. Farid, Max G. O. Lu., “Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust,” *Chemical Engineering Journal*, **84**, 95~105(2001).
10. A. Ucer, A. Uyanik, S. F. Aygun, “Adsorption of Cu (II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon,” *Separation and Purification Technology*, **47**, 113~118(2006).
11. Y. S. Ho, G. Mckay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochem.*, **34**, 451~466(1999).
12. Thomas, H. G., “Chromatography a problem in kinetics,” *Acad. Sci.*, **49**, 161~182(1948).
13. S. R. Shukla, Roshan S. Pai., Amit D. Shendarkar, “Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres,” *Separation and Purification Technology*, **47**, 141~147(2006).
14. D. Nilsson, B. Svennerstedt, C. Wretfors, “Adsorption Equilibrium Moisture Contents of Flax Straw, Hemp Stalks and Reed Canary Grass,” *Biosystems Engineering*, **91**(1), 35~43(2005).
15. Yoshihiro suzuki, Takuji kametani, Toshiroh Maruyama, “Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving Ulva seaweed as biosorbent,” *Water Res.*, **39**, 1083~1088(2005).
16. A. Safa Ozcan and Adnan Ozcan, “Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**, 39~46

- (2004).
17. F. Rozada, M. Otero, J. B. Parra, A. Moran, A. I. Garcia, "Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres Characterization and utilization for the removal of pollutants from water," *Chemical Engineering Journal*, **114**, 161~169(2005).
 18. H. Duygu Ozsoy, Halil Kumbur, "Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll," *Journal of Hazardous Material*, **B112**, 107~113(2006).
 19. Sasdet Saygideger, Osman Gulnaz, Erman Salih Istifli, Nebil Yucel, "Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) ions by Lemna Minor," *Journal of Hazardous Materials*, **B126**, 96~104(2005).
 20. Prasert Pavasant, Ronbanchob Apiratikul, Vimonrat Sungkhum, Prateep Suthiparinyanont, Suraphong Wattana-chira, "Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*," *Bio-resource Technology*, **22**, 32~48(2005).