

팽창질석을 이용한 중금속 흡착제거에 관한 연구

A Study on the Adsorptive Removal of Heavy Metals Using Inflated Vermiculites

이준기¹⁾ · 고태훈²⁾ · 김수경³⁾ · 이태윤[†]

Lee, Junki · Koh, Taehoon · Kim, Sukyung · Lee, Taeyoon

ABSTRACT : The main objective of this study was to examine the removal of heavy metals from water by inflated vermiculites. The component of vermiculites was analyzed by XRF, and the concentration of metal ion was measured by ICP-AES. Serial batch kinetic tests and batch sorption tests were conducted to determine the removal characteristics for heavy metals in aqueous solutions. As a result, solution pH values of tests with the inflated vermiculites generally increased and then stabilized. Equilibrium pHs were generally established within 5 hrs. In addition, removal rates of inflated vermiculites were tested at the initial concentration of 3 mg/L. As a result, at equilibrium concentration, except for chromium (36.23%), Most of the heavy metals were effectively removed (96.08~98.54%). Finally, sorption data were correlated with both Langmuir and Freundlich isotherms. The Qmax obtained from Langmuir isotherm were determined to Pb 725.4 mg kg⁻¹, Cd 568.8 mg kg⁻¹, Zn 540.2 mg kg⁻¹, Cu 457.2 mg kg⁻¹ Cr 0.9 mg kg⁻¹ respectively. The results of the study indicate that inflated vermiculites can be properly used as an adsorbent for various heavy metals because of its outstanding removal rate.

Keywords : Heavy metals, Adsorption, Inflated vermiculites

요 지 : 본 연구에서는 팽창질석을 이용하여 중금속 흡착 제거능을 평가 하고자 하였다. 먼저 XRF를 사용하여 질석의 화학적 조성을 분석하였고, 시료중의 중금속 농도분석은 ICP-AES를 사용하여 이루어졌다. 수용액 상의 중금속 제거 특성을 살펴보기 위해 Batch kinetic test와 batch sorption test가 실시되었으며 그 결과, 시료용액의 pH가 증가하는 양상을 보이다가 약 5시간 경과 후 pH가 평형상태에 도달함을 알 수 있었다. 그리고 3mg L⁻¹의 초기농도로 실시된 실험에서 평형농도(1680분 후)에서의 제거율이 각각 Pb: 98.54%, Cd: 96.82%, Cu: 96.08%, Zn: 96.71%, Cr: 36.23%로 크롬을 제외한 모든 중금속 성분이 90% 이상의 높은 제거율을 나타내어 선별적이지만 중금속이 효과적으로 제거됨을 확인 할 수 있었다. 최종적으로 batch sorption test를 통해 얻은 결과를 각각 Freundlich와 Langmuir 등온흡착식에 대입한 결과 두 가지 등온흡착식 모두에서 흡착용량이 Pb > Cd > Cu > Zn > Cr의 순서로 나타났으며, Langmuir model을 통해 알아낸 최대흡착용량(Qmax)은 Pb 725.4mg kg⁻¹, Cd 568.8mg kg⁻¹, Zn 540.2mg kg⁻¹, Cu 457.2mg kg⁻¹ Cr 0.9mg kg⁻¹로 나타나 크롬을 제외한 나머지 중금속에 대한 높은 흡착 제거능을 보임으로써 흡착제로써의 적용이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

주요어 : 중금속, 흡착, 팽창질석

1. 서 론

도시화로 인해 증가하고 있는 불투수층은 강우 시 지표면 유출수와 함께 유출되는 비점오염물질의 유출량을 증가시킨다(김석구 등, 2006). 특히 강우에 의한 도로 비점오염원의 유출수는 수계 유입 비점오염원의 주된 발생원으로(Kayhanian et al, 2008), 중금속, 다핵방향족탄화수소(PAHs)등과 같은 오염물질을 함유하고 있으며, 이들 물질은 자동차 배기가스, 타이어, 도로포장 등에 의해 생성되고 도로먼지로 축적된다(Murakami et al., 2005, 2007). 축적된 이들 물질은 강우기간 동안 도로에서 유출되어 하구나 하천

으로 유입된다(Brown and Peake, 2006). 이러한 오염물질들 중 강우 유출수 내의 중금속 성분은 수용액 속에서 널리 이동함과 동시에 수중 생물체에 독성을 가지고 있고, 자연적 환경에서 분해가 잘 이루어지지 않아 심각한 문제로 대두되고 있다(Hoffman et al., 1984; Borchardt and Sperling, 1997; Walker et al., 1999). 실제로 Sansalone 와 Buchberger(1997)의 연구결과에 따르면, 강우 유출수 내에는 Zn, Cu, Cd, Pb, Cr등의 농도가 자연함유량 보다 훨씬 높게 나타나고, 또한 많은 도로에서 Cu, Pb, Cd 등이 미국 EPA 지표수매출기준을 초과하는 것으로 나타났다(Sansalone and Buchberger, 1997).

1) 정회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 대학원

2) 정회원, 한국철도기술연구원 신소재틸팅열차시스템연구단 선임연구원

3) 비회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 대학원

† 정회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 조교수(E-mail : badger74w@pknu.ac.kr)

납은 인간의 신장, 신경계, 생식계, 간, 뇌 등의 손상을 일으키고 자주 노출될 경우 불임, 유산, 사산, 그리고 신생아 사망 등을 유발시킨다(Amuda et al., 2007). 또한 구리를 함유한 스프레이를 작업장 등에서 근로자가 지속적으로 흡입할 시 폐암을 일으키는 것으로 알려져 있고(Yu et al., 2000), 카드뮴은 급성, 만성 물질대사 장애, 이따이이따이병, 신장병, 폐기종, 고혈압, 고환수축 등을 유발시킨다.

또한 아연은 식욕감퇴, 메스꺼움, 과민성 등의 증상을 수반하고(Naiya et al., 2009), 크롬(III)은 주로 폐수에서 발견되며 인간의 당, 지방 대사에 필수적인 영양분이긴 하지만 장기간 노출될 경우 피부 알레르기나 암을 유발시킨다. 또한 더욱 독성이 강한 크롬(VI)으로 산화되는데 이는 산화전위와 생물막에 스며드는 능력 등으로 인해 인간의 몸 조직에 독성물질로 작용해 암과 돌연변이를 유발시키기도 한다(Han et al., 2006).

이러한 위험성 때문에 도로유출수의 비점오염원 내에 함유된 중금속성분의 제거하기 위해 탄화물과 제올라이트 펠릿(김부길 등, 2008), 펄라이트와 활성탄(방기웅 등, 2007), 발포폴리프로필렌(최원석 등, 2008) 등과 같은 여러 여재를 사용한 여과형 처리시설의 개발에 관한 연구가 진행되어 왔다.

여과형 처리시설의 여재로 사용되기 위해 여재가 갖추어야 할 가장 중요한 기능은 첫째로 여과능력을 극대화하기 위한 넓은 비표면적을 가지고 있어야 하고, 둘째로 막힘현상에 강력한 대처 능력이 있는 부양성을 갖는 물질이어야 한다(강성원, 2005).

질석은 120~150meq/100g에 달하는 매우 높은 양이온 교환능력을 가지고 있을 뿐만 아니라 가격이 저렴하며 800~1,100℃로 가열하면 약 6~20배 정도로 팽창하여 비표면적이 큰 다공성 물질로 변하는 것으로 잘 알려져 있다(Malandrino et al., 2006).

이러한 특성으로 인해 팽창질석은 도로 강우 유출수 필터 여재 또는 저렴한 천연 흡착제로써 적용이 가능하다고 할 수 있다.

질석은 두 가지 서로 다른 메커니즘에 의해 중금속을 흡착하는 것으로 알려져 있는데 그 첫 번째는 질석표면에서 금속이온과 영구 음전하 사이의 상호작용에 의한 양이온 교환능력에 의해서 이고(Outer-sphere complex), 두 번째는 점토입자표면에서 Si-O⁻와 Al-O⁻ 그룹에 의한 내부권착물(inner phere complex)의 형성을 통해서 이다. 위의 두 가지 메커니즘은 모두 pH의 영향에 좌우되는데 특히 후자의 경우 pH4 이하의 산성일 때는 대부분의 실라놀(Silanol) 또는 알루미늄(aluminol) 기능단에 양자(H⁺)가 가해지므로 특히 pH의 영향을 많이 받게 된다(Malandrino et al., 2006).

따라서 본 연구에서는 batch kinetic test와 batch sorption test를 통해 팽창질석의 중금속 제거능과 pH변화에 따른 흡착특성의 변화 등에 대해 살펴보고, 그 결과를 통해 최종적으로 팽창질석의 중금속 흡착제로써의 적용이 가능한지 여부에 대해 평가해 보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용된 팽창질석은 2008년 8월에 전라도 광주 서구 서창동에 위치한 삼화질석(주)에서 구입하였으며 입자크기는 약 5~7mm 이었다. Table 1은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry)를 이용하여 얻은 질석의 화학구성성분을 나타내고 있다. 분석은 Shimadzu(Japan)사의 XRF-1700을 이용하여 이루어졌다. 분석결과 질석은 SiO₂ 38.19%, MgO 25.52%, Fe₂O₃ 11.92%, Al₂O₃ 11.29%로 주요구성성분은 SiO₂ + MgO + Fe₂O₃ + Al₂O₃가 약 86.92%를 차지하고 있음을 알 수 있다. 또한 시료의 비중을 측정하기 위해 SHINKO DENSHI 사의 DME-220HE Tuning Fork Density meter를 사용 하였으며 그 결과 팽창질석의 비중은 0.252g cm⁻³로 통상적 질석원석의 비중인 2.76g cm⁻³에 비해 약 10배 정도 팽창된 것임을 알 수 있다.

중금속 흡착 실험을 위하여 Cd, Cr, Cu, Pb와 Zn(1000 mg L⁻¹; Kanto Chemical Co. Inc.) 5종의 중금속 표준용액을 3mg L⁻¹씩 넣고 순수로써 1L로 mass up 한 후 복합중금속 시료용액으로 사용하였으며, 반응 후 각각의 용액의 농도분석은 ICP-AES(Perkin elmer Optima 3300XL)를 사용하여 분석하였다. 또한 pH측정에는 EUTECH INSTRUMENTS 사의 PC510 Bench pH/conductivity meter가 사용되었다.

Table 1. Characterization of vermiculite

Clay	Chemical composition (%)
SiO ₂	38.19
MgO	25.52
Fe ₂ O ₃	11.92
Al ₂ O ₃	11.29
K ₂ O	4.98
Na ₂ O	2.59
TiO ₂	2.47
CaO	1.61
SO ₃	1.42
Total	100
Specific gravity (g cm ⁻³)	0.252
Particle size (mm)	5 ~ 7

2.2 실험방법

2.2.1 Batch Kinetic Tests

Batch sorption test을 실시하기 전에 필요한 반응시간과 흡착현상을 살펴보기 위해 batch kinetic test를 실시하였다. 2g의 팽창질석과 총 5종의 중금속이 각각 3mg L⁻¹씩 함유된 복합중금속용액 250mL를 포함한 용기를 셰이커에 장착한 후 180rpm으로 회전시키고 계획된 시간에 pH와 용액에 남아있는 중금속농도를 측정하였다. 또한 1N NaOH용액으로 반응 전 중금속 용액의 초기 pH를 각각 4, 5로 조정하여 추가로 실험함으로써 pH가 중금속용액의 sorption kinetic에 미치는 영향과 침전양상에 대해서 연구하였다. 각각의 실험에는 질석을 넣지 않고 중금속용액만을 함유한 control test가 병행되어 실시되었다.

2.2.2 Batch Sorption Tests

2g의 팽창질석과 초기농도를 각각 0.5~3mg L⁻¹로 달린 복합중금속용액 250mL를 포함한 용기를 셰이커에 장착한 후 180rpm의 속도로 회전시키고 4시간동안 교반시킨 후 남아있는 중금속용액의 농도를 측정하였다. 각각의 실험에는 Kinetic test와 마찬가지로 질석을 넣지 않고 중금속용액만을 함유한 Control test가 병행되어 실시되었다.

2.2.3 중금속 성분 분석 및 측정

Batch kinetic test와 batch sorption test를 통해 얻은 각각의 시료는 0.45µm syringe filter로 약 200mL를 필터링 한 후 질산처리를 하여 pH 2 이하에서 보관한 후 일정량을 취해 유도결합플라즈마 원자방출 분광광도계(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, ICP-AES)를 사용하여 분석 하였으며 기기의 성능과 운전조건은 Table 2 같다. ICP-AES는 ICP-MS에 비해 검출한계가 떨어 지지만 손쉬운 유지, 관리와 낮은 초기비용 등의 이유로 보다 널리 이용되고 있다. 게다가 ICP-MS는 동중원소의 간섭을 받는 고유의 문제가 있어 수은과 셀레늄 등의 유해원소

분석에 어려움이 생기게 된다(Iwashita et al., 2007). 따라서, 수용액 상에 남아있는 중금속농도는 0.45µm syringe 필터로 여과 후 Cross-flowII 타입의 네블라이저와 부식저항(hydrofluoric-resistant) 스퀫타입의 이중 스프레이 챔버가 장착된 ICP-AES (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)를 사용하여 분석하였으며 표준용액은 1000mg L⁻¹의 stock solution을 희석하여 제조하였다.

2.3 실험결과 해석

2.3.1 Batch Kinetic Tests

식 (1)과 같이 구리의 질석표면에서의 흡착을 고려한 first-order decay model(Koppensteiner, 1998)을 이용하여 흡착제 거속도를 구하였다.

$$C_{aq}(t) = \frac{C_0}{R} \exp\left(-\frac{K_{obs} t}{R}\right) \quad (1)$$

$$R = 1 + \frac{m}{v} K_p \quad (2)$$

여기서 C_{aq} 는 특정 시간에서의 중금속농도(mg L⁻¹), C_0 는 초기 중금속 농도(mg L⁻¹), K_{obs} 는 흡착 또는 침전에 의한 시간에 따른 중금속의 시간에 따른 농도감소(hr⁻¹)를, R 은 중금속의 질석표면으로 순간적으로 흡착되는 양을 나타낸다. R 은 식 (2)와 같이 표현되고, m 은 질석의 질량(g), v 는 용액의 부피(mL), 그리고 K_p 는 순간분배계수를 나타낸다. 실험결과를 위의 모델에 fitting 시켜 K_{obs} 와 K_p 값을 구하였다.

2.3.2 Batch Sorption Tests

단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온선은 일반적으로 Freundlich, Langmuir isotherm 모델과 같이 간단한 흡착등온선이 널리 사용되고 있다. 팽창질석의 중금속에 대한 흡착평형특성을 평가하기 위해 흡착 평형 후 얻어진 수용액의 잔여농도 결과에 각각 Freundlich, Langmuir isotherm 모델을 적용시켜 fitting 하였다. Freundlich모델은 식 (3)과 같

Table 2. ICP-AES source and operating conditions used in this work

Items	Conditions
System	Optima 3300XL (Perkin elmer, U.S.A)
Wavelength range	167-782 nm
Nebulizer	Cross-Flow II Nebulizer
Power input	2 kW
RF power	0.5-1.6 kW
RF frequency	40 MHz
RF generator compliance	FCC part 15, class A
Spray chamber	Minipulse 4-channel peristaltic pump

이 표시된다.

$$C_s = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

여기서 C_s 는 평형조건에서 질석에 흡착된 구리의 흡착량 (mg kg^{-1}), C_e 는 평형 용액 농도(mg L^{-1})를 나타내고 K_f 와 n 은 흡착용량과 흡착강도와 관계있는 Freundlich 흡착상수이다. 식 (3)은 로그를 취하여 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\log C_s = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (4)$$

Langmuir isotherm 모델은 식 (5)와 같은 형태로 표시된다.

$$C_s = \frac{Q_{\max} K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (5)$$

여기서 C_s 와 C_e 는 Freundlich isotherm 모델과 마찬가지로 각각 평형조건에서 질석에 흡착된 중금속의 흡착량(mg kg^{-1})과 평형 용액 농도(mg L^{-1})를 나타내고, Q_{\max} 는 최대흡착용량, K_l 은 흡착에너지와 관련된 Langmuir 흡착상수이다. 위의 식 또한 fitting과 Langmuir 흡착상수를 결정하기 용이하도록 식 (6)과 같이 선형 형태로 표현할 수 있다.

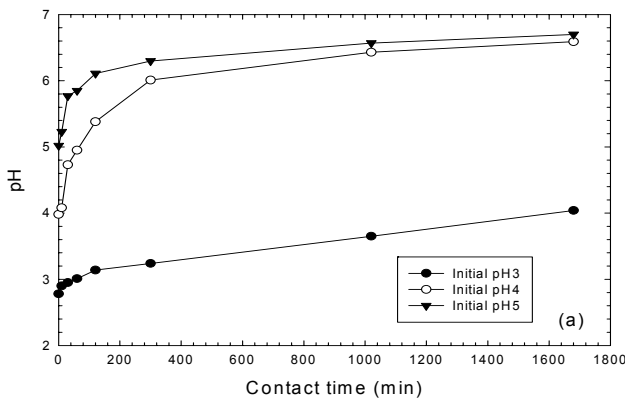
$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K_l} \quad (6)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Batch Kinetic Test

3.1.1 반응 시간에 따른 pH의 변화

Fig. 1의 (a)는 2g의 팽창질석과 중금속 초기농도가 각각



3mg L^{-1} 인 복합중금속용액 250mL를 셰이커에서 반응 시킨 후 흡착제의 초기농도에 따른 pH 변화를 측정하여 도시한 그림이다. 그림에서 보이는 바와 같이 반응시간 약 300분까지는 급격한 증가양상을, 300분 이후부터는 점차 pH평형에 도달하였는데, 초기 pH를 조정하지 않았던 용액의 초기 pH는 2.78이었으며 pH 4.16에서 평형을 이루었다. 또한 초기 pH를 4.5로 조정했던 용액은 pH 6.59, pH 6.7에서 각각 평형을 이루었다. 본 결과로부터 중금속 이온이 함유되어 있는 산성용액에 질석을 투입하면 반응시간에 따라 급격한 pH 증가를 보이다가 평형에 도달하는 것을 알 수 있으며 특히 초기 pH가 높을수록 pH가 더욱 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 양자흡착으로 해석할 수 있는데 특히 질석의 경우는 낮은 pH용액에 노출되게 되면 양자확산이 일어나고 실라놀(Silanol) 또는 알루미늄(aluminol) 기능단에 양성자 첨가(protonation)반응이 일어나 이것이 용액의 pH를 상승시키게 된다(Wark *et al.*,1994).

3.1.2 반응 시간에 따른 농도의 변화

Fig. 1의 (b)는 2g의 팽창질석과 개별성분의 초기농도가 각각 3mg L^{-1} 씩 함유된 pH 조정을 하지 않은 복합중금속용액 250mL를 셰이커에서 반응 시킨 후 시간에 따른 농도변화를 측정하여 도시한 그림이다. 중금속의 농도는 그림에서와 같이 반응초기에 급격히 감소하다가 약 300분 후부터 점차 평형농도에 도달하는 양상을 나타 내었다. 평형농도(1680분 후)에서의 제거율은 Pb: 98.54 %, Cd: 96.82 %, Cu: 96.08 %, Zn: 96.71 %, Cr: 36.23 %로 대부분의 중금속이 90 %이상의 높은 제거율을 보였으나 크롬에 있어서는 매우 낮은 제거율을 보이고 있으며 이는 중금속에 대한 흡착이 질석의 경우 선별적임을 나타낸다. 이러한 결과는 Cr의 경우 산화조건 하에서 Cr(VI)의 음이온 형태로 존재하는 수용액 상에서의 특이성에서 비롯된 것으로 판단된다.

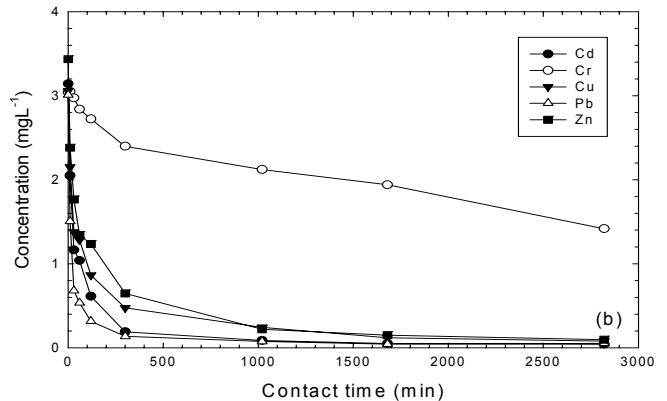


Fig. 1. Results of (a) pH variations of heavy metal solutions at various initial pHs and (b) removal characteristics of heavy metals at Initial concentration of 3 mg L^{-1} .

Table 3. Instantaneous partition coefficients and rate constants for heavy metal removal Using inflated vermiculites

	K_{obs} (hr ⁻¹)	K_p (L kg ⁻¹)	% ratio of metal removal at equilibrium concentration (%)	Initial pH	Final pH
Cd	1.032	66.05	97.19	2.78	4.16
Cr	0.017	7.10	36.23		
Cu	0.613	64.72	96.08		
Pb	2.243	92.86	98.54		
Zn	0.541	70.80	96.71		

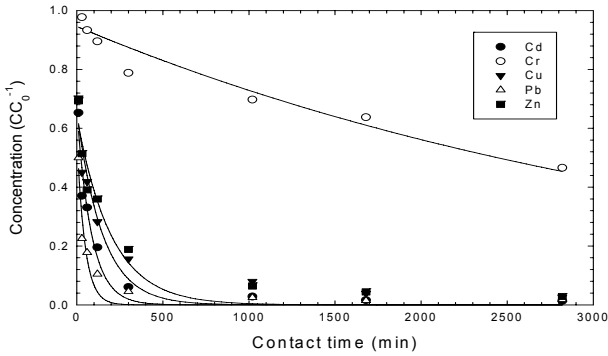


Fig. 2. Changes of heavy metal concentrations with inflated vermiculites and fits of Eq. (1).

위의 결과를 바탕으로 구리의 일차반응 제거율 상수와 순간분배계수를 구하기 위해 first-order decay model (Koppensteiner 1998)에 fitting 하였고 그 결과를 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 중금속의 제거율이 일차반응임을 알 수 있다.

중금속의 토양입자표면에서의 결합정도에 관한 현재까지의 연구결과, 결합 친화도에 따른 중금속이온의 흡착순위는 Pb>Cd>Cu>Co>Ni>Zn 순이고, 전기음성도에 따른 중금속이온 흡착친화도는 Cu>Ni>Co>Pb>Cd>Zn>Mg>Sr로 알려져 있으나 중금속 흡착량은 토양광물의 종류와 성분에 따라 다르다고 알려져 있다(정덕영 등, 2005). Table 2의 각 중금속 성분별 시간에 따른 농도감소(K_{obs})와 순간분배계수(K_p) 값을 통해 살펴본 결과 본 연구에 사용된 팽창질석의 경우 Pb>Cd>Cu=Zn>Cr의 순으로 나타나 결합친화도에 따른 중금속 흡착순위와 유사함을 알 수 있고 전체적 제거율 또한 이와 비슷한 결과를 보였다.

3.1.3 pH변화가 중금속 제거에 미치는 영향

일반적으로 2가 중금속들은 낮은 pH에서는 H⁺와 경쟁적으로 흡착되므로 흡착율이 낮고 pH가 증가함에 따라 중금속 흡착이 더 용이하다고 알려져 있다(엄태호 등, 2003). 따라서 위의 실험과 동일한 조건에서 중금속 용액의 초기 pH만을 변화시킨 조건에서 실험을 진행하여 pH가 중금속제거에 미치는 영향을 좀 더 자세히 살펴보았다. 3mg L⁻¹ 농도의

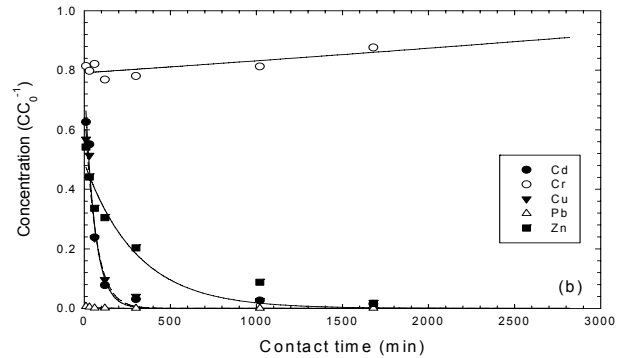
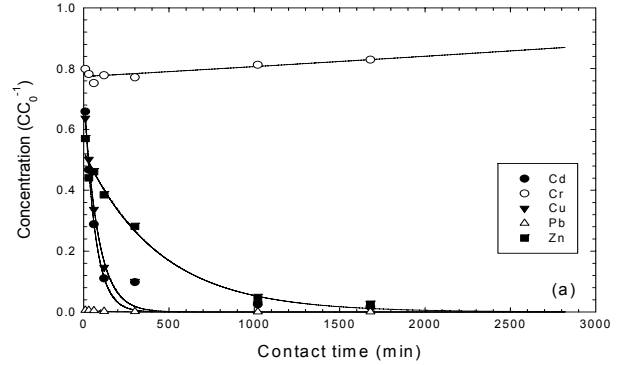


Fig. 3. Heavy metal concentrations and fits of Eq. (1) at (a) Initial pH of 4 and (b) pH of 5.

중금속용액에 1N NaOH용액으로 반응 전 중금속 용액의 pH를 각각 4, 5로 조정하여 실험함으로써 동일한 농도일 때 pH가 구리의 sorption kinetic에 미치는 영향과 침전양상에 대해서 실험하였고 그 결과를 Fig. 3과 Table 4에 나타내었다.

흡착제거속도(K_{obs})는 Pb>Cd>Cu>Zn>Cr의 순으로 pH를 조정하지 않았을 때와 유사 하였으나 pH가 증가함에 따라 Pb의 경우 시간에 따른 농도감소가 급격히 증가 하여 첫 관측시점이었던 10분 경과 후 거의 전량 제거 되어 모델로 Fitting 할 수 없었다. Cu와 Cd 또한 제거율이 pH 증가에 따라 서서히 증가하는 양상을 보였다. 하지만 Zn과 Cr의 경우는 농도감소속도가 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 예를 들어 Table 4를 보면 Cu의 경우, 초기 pH가 3에서 4, 5로 증가함에 따라 시간에 따른 농도감소량(K_{obs})이 각각 0.613, 1.021, 1.325로 증가하였고 Cd 또한 1.032에서 각각 1.253, 1.317로 증가한 반면 Zn과 Cr은 그 반대의 양상임을 알 수 있다. 이는 단일성분이 아닌 복합중금속 성분의 다

Table 4. Instantaneous partition coefficients and rate constants for heavy metal removal using vermiculites at various initial pHs

	Initial pH	K_{obs} (hr^{-1})	K_p ($L\ kg^{-1}$)	% ratio of metal removal at equilibrium concentration (%)
Cd	pH3	1.032	66.05	96.82
	pH4	1.253	38.38	98.34
	pH5	1.317	33.47	98.49
Cr	pH3	0.017	7.10	36.23
	pH4	0	36.49	17.06
	pH5	0	32.97	12.37
Cu	pH3	0.613	64.72	96.08
	pH4	1.021	49.55	97.20
	pH5	1.325	52.99	98.02
Pb	pH3	2.243	92.86	98.54
	pH4	*	*	99.96
	pH5	*	*	99.96
Zn	pH3	0.541	70.80	96.71
	pH4	0.259	111.76	97.48
	pH5	0.399	130.07	98.34

* - Model was not applied (Heavy metal has been removed too quickly.)

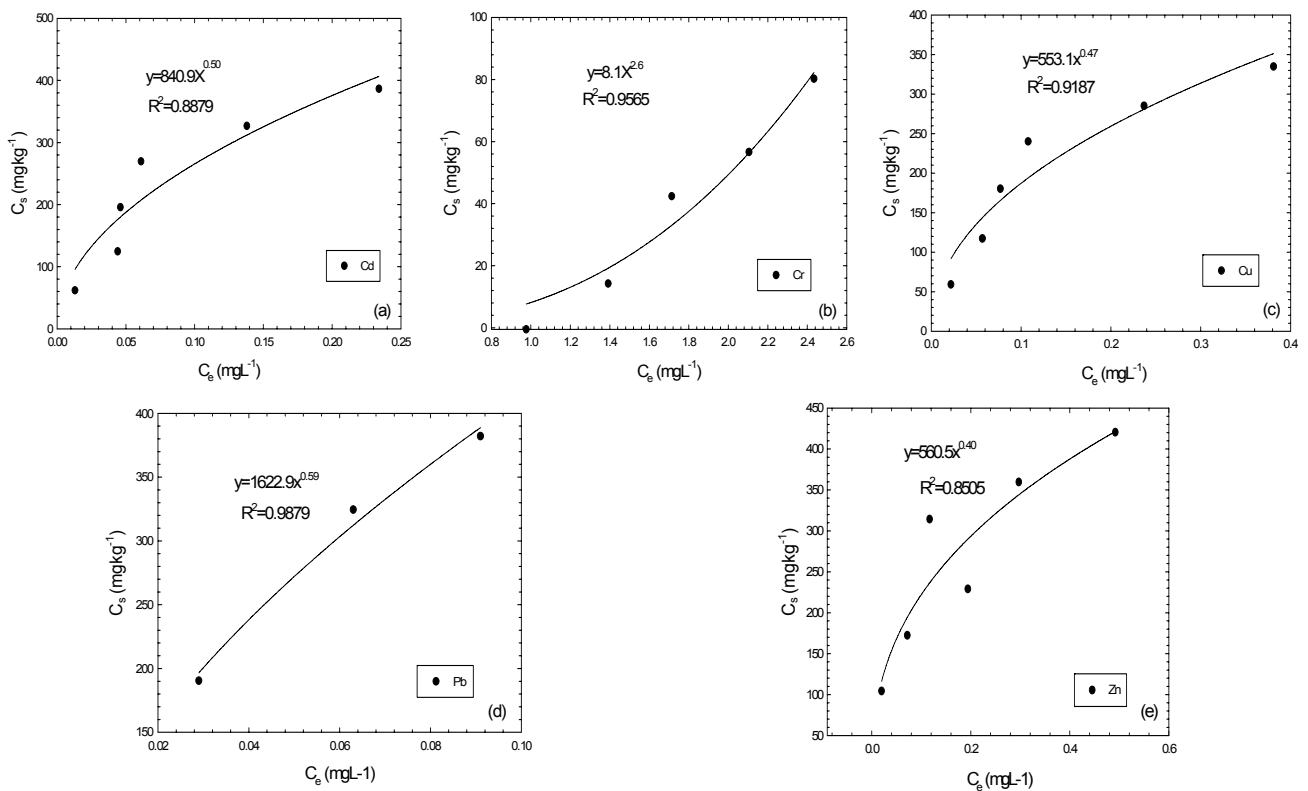


Fig. 4. Results of Freundlich sorption isotherms for various heavy metals (a) Cd, (b) Cr, (c) Cu, (d) Pb, and (e) Zn.

중경쟁흡착반응을 통해 결합친화도가 높았던 Pb의 경우 더욱 급격한 반응속도증가를, 그리고 결합친화도가 상대적으로 낮았던 Zn과 Cr의 경우 반응속도가 다소 감소한 것으로 보인다.

하지만 실험결과 평형농도(1680분)에서의 전체적인 제거율은 pH를 조정하지 않았던 이전의 실험에 비해 Cr을 제외

하고 모두 증가하는 양상을 보였고, Cr의 경우는 pH가 증가할수록 오히려 제거율이 감소하는 것으로 나타났다.

3.2 Batch Sorption Test

Batch sorption test로부터 얻어진 결과를 각각 Freundlich, Langmuir isotherm 모델에 fitting 하였고 그 결과는 Fig. 4와

Table 5. Sorption parameters of Freundlich and Langmuir models

	Freundlich Model			Langmuir Model		
	K_f (L kg ⁻¹)	1/n	R ²	Q_{max} (mg kg ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²
Cd	840.9	0.50	0.8879	568.8	9.50	0.8851
Cr	8.1	2.6	0.9565	0.9	0.49	0.5046
Cu	553.1	0.47	0.9187	457.2	7.39	0.9703
Pb	1622.9	0.59	0.9879	725.4	12.44	0.9950
Zn	560.5	0.40	0.8505	540.2	6.32	0.8680

Table 5에 나타나 있다. 본 연구의 실험값들은 Freundlich 모델의 경우 상관계수 값이 0.85~0.98로 5개 중금속 성분 모두를 잘 묘사한 반면, Langmuir 모델의 경우 Cr의 상관계수 값이 0.50으로 상당히 신뢰도가 떨어짐을 알 수 있었다.

Freundlich 모델에서 K_f 값은 흡착용량과 관련된 함수이며 1/n은 입자와 오염물질간의 흡착강도의 함수이다(Weber, 1972; Jain and Sharma, 2002). 그리고 Langmuir 모델에서 Q_{max} 는 흡착제의 최대흡착용량을 나타내며 K_L 은 친화도와 관련된 상수이다(Passos et al., 2006).

Table 5에서 Freundlich 모델의 흡착용량과 관련된 K_f 값을 살펴보면, Pb이 1622.9L kg⁻¹로 가장 높게 나타났고 그다음 Cd 840.9L kg⁻¹, Zn 560.5L kg⁻¹, Cu 553.1L kg⁻¹의 순서로 나타났으며 Cr의 경우는 8.1L kg⁻¹로 거의 제거가 되지 않음을 알 수 있었다. Langmuir 모델의 결과에서도 마찬가지로 최대 흡착용량을 나타내는 Q_{max} 값을 살펴보니 Pb 725.4mg kg⁻¹, Cd 568.8mg kg⁻¹, Zn 540.2mg kg⁻¹, Cu 457.2mg kg⁻¹, Cr 0.9 mg kg⁻¹의 순서로 Freundlich 모델의 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

따라서 흡착용량이 미미했던 Cr을 제외한 나머지 중금속의 이들 성분의 흡착제로서 적용이 가능하다고 판단된다.

하지만 위와 같이 본 연구의 결과로 얻은 팽창질석의 흡착용량 Q_{max} (0.5~0.7mg g⁻¹)값을 Malandrino 등(2006)에 의해 수행된 질석에 의한 중금속흡착용량 연구결과 값인 20~60mg g⁻¹와 비교해 보면 상대적으로 매우 낮은 값을 알 수 있다. 이는 Malandrino 등(2006)의 연구는 Aldrich에서 구입된 것이고 실험방법 또한 칼럼 실험이었던 반면, 본 연구는 중국에서 생산되어 한국에서 발포된 질석을 사용하였고 칼럼실험이 아닌 batch test를 통해 흡착용량을 추정하였기 때문에 첫째로 원산지의 차이에 의한 성상의 차이, 둘째로 실험방법의 차이에 의해 위와 같은 차이가 발생한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 120~150meq/100g에 달하는 매우 높은 양이온교환능력을 가지고 있고 약 800~1,110℃의 고온에

서 가열하면 약 6~20배 정도로 팽창하여 아코디언과 같은 다공성 결정형태를 보이는 질석을 흡착제로써 적용 가능성 여부를 평가하기 위해 팽창질석에 대한 XRF, 비중분석을 통해 기본적 물성을 밝혀내고 다양한 pH와 농도에서 실험실 규모의 구리에 대한 batch kinetic test와 batch sorption test를 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- (1) XRF 분석결과 질석은 SiO₂ 38.19%, MgO 25.52%, Fe₂O₃ 11.92%, Al₂O₃ 11.29%로 주요구성성분은 SiO₂ + MgO + Fe₂O₃ + Al₂O₃가 약 86.92%를 차지하고 있음을 알 수 있다. 또한 시료의 비중 측정결과 팽창질석의 비중은 0.252gcm⁻³로 통상적 질석원석의 비중인 2.76g cm⁻³에 비해 약 10배정도 팽창된 것임을 알 수 있었다.
- (2) 팽창질석과 복합중금속용액 간의 반응을 통해 pH 변화를 측정된 결과 반응시간에 따라 급격한 pH 증가를 보이다가 평형에 도달하였다. 약 300분 경과 이후 점차 pH가 평형에 도달하였으며, 초기 pH가 높을수록 pH 증가가 더욱 급격하게 일어남을 알 수 있었다. 이는 실라놀(Silanol) 또는 알루미늄(aluminol) 기능단에 양성자침가 반응이 일어났기 때문으로 판단된다.
- (3) 초기농도가 3mg L⁻¹인 복합중금속용액 250mL를 셰이커에서 반응 시킨 후 시간에 따른 농도변화를 측정하였으며 그 결과 농도는 반응초기에 급격히 감소하다가 점차 평형농도에 도달하는 양상을 나타 내었다. 평형농도(1680분후)에서의 제거율은 Cr을 제외하고 90%이상의 높은 제거율을 나타내었고 이는 팽창질석의 중금속 흡착이 선별적임을 의미한다.
- (4) 위의 결과를 바탕으로 구리의 일차반응 제거율 상수와 순간분배계수를 구하기 위해 first-order decay model에 fitting 하였고 그 결과 구리의 제거율이 일차반응임을 알 수 있었고 pH가 높아질수록 전체적인 제거율이 증가하였으며 순간적인 흡착반응이 가속화됨을 알 수 있었다.
- (5) Batch sorption test로부터 얻어진 결과를 각각 Freundlich, Langmuir isotherm model에 fitting 하였고 그 결과 두 가지 등온흡착식 모두에서 흡착용량이 Pb>Cd>Cu>Zn>Cr의 순서로 나타났으며, Langmuir model을 통해 알아낸

최대흡착용량(Qmax)은 Pb 725.4mg kg⁻¹, Cd 568.8mg kg⁻¹, Zn 540.2mg kg⁻¹, Cu 457.2mg kg⁻¹ Cr 0.9mgkg⁻¹로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-4110)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- 강성원 (2005), 도시지역 불투수면의 오염물질 유출저감을 위한 소재의 개발 및 표면 특성 평가, *대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집*, pp. 819~824.
- 김부길, 박한주, 김일룡 (2008), 탄화물 및 제올라이트 여재를 사용하는 UNFS(Uplow Non-point source Filtering System) 시설의 노면배수에 함유된 중금속 제거 특성, *한국환경과학회지*, Vol. 17, No. 10, pp. 1147~1154.
- 김석구, 김영립, 강성원, 윤상린, 김소정 (2006), 강우에 의한 도로 비점오염원 유출 특성, *대한환경공학회지*, Vol. 28, No. 1, pp. 104~110.
- 방기웅, 이준호, 최창수, 이상일 (2007), 필터 분리기를 이용한 여재별 도로퇴적물의 오염물질 제거효율 비교, *대한환경공학회지*, Vol. 29, No. 3, pp. 332~340.
- 엄태호, 김유택 (2003), 처리조건에 따른 중금속 이온의 안정화 거동, *한국세라믹학회지*, Vol. 40, No. 6, pp. 583~588.
- 정덕영, 노현희 (2005), 사질식양토와 식토에서 중금속 이온의 다중경쟁 흡착, *한국토양비료학회지*, Vol. 38, No. 5, pp. 238~246.
- 최원석, 송창수, 김석구 (2008), 도로노면 유출수 처리를 위한 여과에서의 여재별 손실수두 특성, *상하수도학회지*, Vol. 22, No. 6, pp. 697~704.
- Amuda, O. S., Giwa, A. A., Bello, I. A. (2007), Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewater using Modified Activated Coconut Shell Carbon, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 36, No. 2, pp. 174~181.
- Borchardt D. and Sperling, F. (1997), Urban Stormwater Discharges: Ecological Effects on Receiving Waters and Consequences for Technical Measures, *Water Science & Technology*, Vol. 36, No. 8-9, pp. 173~178.
- Brown, J. N. and Peake, B. M. (2006), Sources of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Stormwater Runoff, *Science of the Total Environment*, Vol. 359, No. 1-3, pp. 145~155.
- Han, X., Wong, Y. S., Tam, N. F. Y. (2006), Surface Complexation Mechanism and Modeling in Cr(III) Biosorption by a Microalgal Isolate, *Chlorella Miniata*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 303, No.2, pp. 365~371.
- Hoffman, E., Mills, G., Latimer, J. S., Quinn, J. G. (1984), Urban Runoff as a Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Coastal Waters, *Environmental Science & Technology*, Vol. 18, No. 8, pp. 580~587.
- Iwashita, A., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Fujita, Y., Yamashita, T. (2007), Determination of Trace Elements in Coal and Coal Fly Ash by Joint-use of ICP-AES and Atomic Adsorption Spectrometry, *Science Direct-Talanta*, Vol. 71, No. 1, pp. 251~257.
- Jain, C. K. and Sharma, M. K. (2002), Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon: Adsorption Model and Kinetics, *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 137, No. 1~4, pp. 1~19.
- Kayhanian, M., Stransky, C., Bay, S., Laud, S.-L., Stenstrom, M. K. (2008), Toxicity of Urban Highway Runoff with Respect to Storm Duration, *Science of the Total Environment*, Vol. 389, No. 1~3, pp. 386~406.
- Koppensteiner, B. (1998), *The Degradation of the Herbicides Alachlor and Metolachlor by Iron Metal in Water and Soil Systems*, M.S. dissertation, University of Wisconsin Madison, pp. 1~83.
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E. (2006), Adsorption of Heavy Metals on Vermiculite: Influence of pH and Organic Ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 299, No. 2, pp. 537~546.
- Murakami, M., Nakajima, F., Furumai, H. (2005), Size and Density Distributions and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Road Dust, *Chemosphere*, Vol. 61, No. 6, pp. 783~791.
- Murakami, M., Nakajima, F., Furumai, H., Tomiyasu, B., Owari, M. (2007), Identification of Particles Containing Chromium and Lead in Road Dust and Soakaway Sediment by Electron Probe Microanalyser, *Chemosphere*, Vol. 67, No. 10, pp. 2000~2010.
- Naiya, T. K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A. K., Das, S. K. (2009), Saw Dust and Neem Bark as Low-cost Natural Biosorbent for Adsorptive Removal of Zn(II) and Cd(II) Ions from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 148, No. 1, pp. 68~79.
- Passos, G. G., Ribaski, F. S., Simon, N. M., dos Santos, A. A., Vaghetti, J. C. P., Benvenuti, E. V., Lima, E. C. (2006), Use of Statistical Design of Experiments to Evaluate the Sorption Capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) Adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, No. 2, pp. 396~407.
- Sansalone, J. J., Buchberger, S. G. (1997), Characterization of Solid and Metal Element Distributions in Urban Highway-Stormwater, *Water Science & Technology*, Vol. 36, No. 8~9, pp. 155~160.
- Wark, M., Lutz, W., Schulz-Ekloff, G., Dyer, A. (1994), Quantitative Monitoring of Side Products during High Loading of Zeolites by Heavy Metals, *Zeolites*, Vol. 13, No. 18, pp. 658~670.
- Walker, W. J., McNutt, R. P., Maslanka, C. A. (1999), The Potential Contribution of Urban Runoff to Surface Sediments of the Passaic River: Sources and Chemical Characteristics, *Chemosphere*, Vol. 38, No. 2, pp. 363~377.
- Weber Jr., W. J. (1972), *Physico-chemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley and Sons, Inc., N.Y. pp. 208~210.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L. (2000), The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 80, No. 1-3, pp. 33~42.

(접수일: 2009. 4. 14 심사일: 2009. 4. 27 심사완료일: 2009. 6. 25)