

반응표면분석법을 이용한 Hydroxyapatite 첨가 활성탄에서의 Cd 흡착특성에 관한 연구

안상우* · 유지영*** · 최재영*** · 박재우*†

*한양대학교 건설환경공학과

**한강유역환경청 측정분석과

***한국과학기술연구원 강릉분원

Adsorption Characterization of Cd by Activated Carbon containing Hydroxyapatite using Response Surface Methodology (RSM)

Sang-Woo An* · Ji-Young Yoo** · Jae-Young Choi*** · Jae-Woo Park*†

*Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

**Monitoring and Analysis Division, Han River Basin Environmental Office

***Korea Institute of Science and Technology, Gangneung Branch

(Received 11 August 2009, Revised 22 September 2009, Accepted 19 October 2009)

Abstract

Cadmium (Cd) adsorption onto the activated carbon containing hydroxyapatite (HAP) was investigated in batch experiments and response surface methodology (RSM) using the Box-Behnken methods were applied to the experimental results. Cd adsorption with different HAP mass ratio of from 10% to 30%. With more HAP, Cd was more adsorbed. These results suggest that the higher HAP mass causes an increase of the ion exchange potential of the HAP sorbent. Equilibrium experimental results from Cd adsorption was fitted to Langmuir and Freundlich isotherm models. Cd adsorption on HAP sorbent were found to follow the Freundlich isotherm model well in the initial adsorbate concentration range. Also, Cd adsorption was a function of the HAP mass ratio (x_1), initial Cd concentration (x_2), and initial pH (x_3) from the application of the RSM. Statistical results showed the order of significance of the independent variables to be initial Cd concentration > HAP mass ratio > initial pH.

keywords : Activated carbon, Adsorption, Cadimium, Hydroxyapatite, Response surface methodology

1. 서론

산업의 발달로 인한 유해폐기물의 증가로 인해 환경오염에 대한 심각성이 제기되고 있으며, 주변 환경의 오염이 가속화되고 있다. 토양이나 공업용 폐수 내에 존재하는 중금속은 토양에 유입되면 토양 내에 지속적으로 잔존하며 생물체내에 축적되어 궁극적으로 생물체의 성장을 저해하는 경향이 있다. 특히 카드뮴의 경우 아연이나 구리처럼 필수 중금속이 아니고 고등식물을 포함하여 모든 생물체에 독성을 일으키는 물질로 알려져 있다(박종범, 2008). 카드뮴은 알칼리 건전지, 구리 합금, 도금, 페인트, 플라스틱, 그리고 세라믹 제조 등 산업에서 널리 사용되는 금속으로(Li et al., 2003; Loderio et al., 2005) 소화기나 호흡기, 피부 등을 통해서 몸 안에 흡수될 수 있으며, 체내에 들어온 카드뮴은 간으로 이동되어 저분자 단백질과 결합되고 주로 간과 신장에 저장된다. 카드뮴의 제거는 대부분 토양세척법, 이온교환법, 고형화 및 안정화 공법, 활성탄을 이용한 흡착, 식물체 정화 등을 통한 제거가 많이 연구되어 왔으

며, 이 중 흡착매질을 이용한 흡착법은 비교적 간단한 조작에 의해 효과적으로 중금속을 제거할 수 있다(구소연과 조경숙, 2006; 양재규 등, 2008).

최근에 치의학 분야에서 implant 재료과 분석용 컬럼의 충전제 등으로 널리 쓰이고 있는 hydroxyapatite(HAP)는 단백질, 다당류 등의 유기물과 인산칼슘을 주성분으로 무기물질로부터 생성되는 치아, 뼈 등 경조직(hard tissue)의 주성분으로써(강전택과 정기호, 2000) 골결절이나 폐각 등으로부터 쉽게 얻을 수 있으며 생체친화력이 매우 우수한 물질이다. Ca^{2+} 이온에 의해서 만들어진 tunnel구조와 OH^- 이온이 존재하는 층상 구조를 가지며 Ca^{2+} , OH^- 이온이 다른 많은 양이온과 음이온들과의 이온치환 특성을 나타냄으로써 환경유해물질의 처리 능력이 우수한 것으로 알려져 있다(Elouear et al., 2008). 또한 HAP의 이온 교환 거동을 강산 영역에서 연구한 결과, HAP는 결정구조가 단단하게 이루어져 있기 때문에 이온교환은 pH 2와 같은 강산영역에서도 HAP 입자의 내부까지 침식이 발생하지 않고 Ca^{2+} 과 중금속의 이온 교환이 가능한 것으로 보고되었다(김경용 등, 1996).

흡착매질로 광범위하게 사용되고 있는 활성탄은 유기오염물질 흡착에 있어서 탁월한 능력을 가지고 있으나 중금

† To whom correspondence should be addressed.
jaewoopark@hanyang.ac.kr

속의 흡착능은 유기오염물질의 흡착능에 비하여 낮기 때문에 활성탄의 표면 개질, 침윤 등의 방법을 이용하여 중금속 속의 흡착능을 증진시키고 있으나, 재생과정에서 소요되는 비용이 커서 경제적인 면에서 적합하지 못한 단점이 있다 (백미화와 김동수, 2006).

흡착제로써 HAP 첨가 활성탄을 이용한 카드뮴의 제거를 위해서는 다양한 환경인자의 영향을 정량적으로 규명할 수 있는 방법이 필요하며(조일형 등, 2006), 환경인자 중 불합리한 요소들을 제거하고 HAP 첨가 활성탄을 이용한 카드뮴의 흡착반응에 따른 제거율을 예측하기 위해서는 실험 결과들을 통계적으로 분석하여 수식화하거나, 이론적인 흡착 반응 모형연구에 많은 노력이 필요하다. 경험적 모형연구(empirical simulation)인 실험 model의 최적조건에 대한 규명과 중회귀식을 도출하는데 사용되는 반응표면분석(Response surface methodology, RSM)은 제조업체의 품질관리 및 제조공정의 최적화뿐만 아니라 생물공정, 그리고 화학공정 등의 예측 및 최적화를 위한 연구가 이루어지고 있으나(조일형 등, 2007; Annadurai et al., 2008; Jo et al., 2008; Kumar et al., 2009), HAP 첨가 활성탄을 이용한 중금속 제거 공정에서의 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 활성탄의 중금속 흡착능을 증진시키기 위한 방편으로 HAP를 활성탄에 적용하였으며, 적용된 흡착매질을 이용하여 중금속 흡착에 관한 동역학적 연구 및 기초 연구를 실시하였다. 중금속 중 카드뮴을 적용된 흡착매질을 이용하여 제거하는 실험을 회분식 실험과 더불어 카드뮴 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 유의인자선정 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는 것을 목적으로 실험을 수행하였다. 이를 위해서 실험계획법 중 Box-Behnken법을 적용하여 3요인 3수준 인자분석을 통하여 실험 인자간 카드뮴 제거에 미치는 효과를 분석하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료 및 카드뮴 분석방법

카드뮴 흡착에 사용된 흡착매질인 활성탄과 HAP는 (주)삼천리사의 야자계 활성탄(0.2~0.5 mm)과 삼조실업(주)의 HAP(0.03 mm)를 사용하였다. HAP 첨가 활성탄은 순수 활성탄에 일정 비율의 HAP를 혼합하여 rotary shaker를 이용하여 24시간 교반하여 혼합 제조하였으며, 순수 활성탄과 HAP 첨가 활성탄 모두 dry oven(120±5°C)에서 24시간 건조하여 실험에 사용하였다. 카드뮴은 Cadmium Chloride (CdCl₂; Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q water)로 Cd²⁺ 1,000 mg/L의 stock solution을 제조한 후, 각 흡착 실험시 농도에 맞게 희석하여 사용하였다.

HAP 첨가 활성탄의 카드뮴 흡착효율을 조사하기 위하여 50 mL vial에 pH를 4~8으로 조정된 용액 30 mL과 0.1 g의 HAP 첨가 활성탄을 첨가하였다. 반응시간 12시간 동안 150 rpm으로 교반한 후, 시료를 채취하였으며 Toyo roshi kaisha사의 0.2 µm syringe filter(ADVANTEC, Japan)를 사용하여 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 Analytikjena사

의 atomic absorption spectrometer (AAS vario 6, Germany)로 Cd²⁺ 농도를 분석하였다.

2.2. 반응표면 분석방법

회분식 실험 결과를 기초로 반응표면분석법을 이용하여 HAP 첨가 활성탄의 카드뮴 흡착 및 제거 특성분석을 실시하였으며, 실험계획은 중심합성계획(Central Composite Design) 중 Box-Behnken 실험설계법을 적용하였다. Box-Behnken법은 균형 불완비 블록 계획법(Balanced Incomplete Block Design; BIBD)에 2^k 요인 배치계획을 결합하여 기본계획을 수립하고 중심점에서 실험수 n_c를 추가시켜서 2차 반응표면식을 추정할 수 있는 새로운 실험계획법으로써(송원용과 장순웅, 2009) 실험설계시 설계하는 육면체(실험범위)의 모서리들의 중심과 전체 실험영역의 중심에서 실험을 하는 계획이다(Fig. 1).

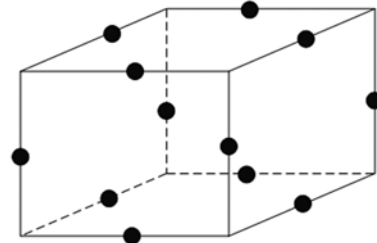


Fig. 1. Design of Box-Behnken method.

본 연구에서 사용한 흡착과정의 독립변수로는 HAP의 첨가량(x_1), 카드뮴의 초기 농도(x_2), 초기 pH(x_3)와 종속변수로는 흡착효율(y)을 각각 설정하였다. 카드뮴의 최적 흡착조건 결정은 표면도(Surface plot)를 작성하여 판단하였으며 각 변수의 설정범위는 기초실험을 통하여 큰 영향을 미치는 변수와 그 범위를 선정하였다(Table 1). Box-Behnken법에 의한 실험 결과는 Minitab (version 14, Minitab Inc., U.S.A)를 사용하여 통계처리를 하였으며, 모든 실험은 3반복 측정하여 그 평균값을 회귀분석에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

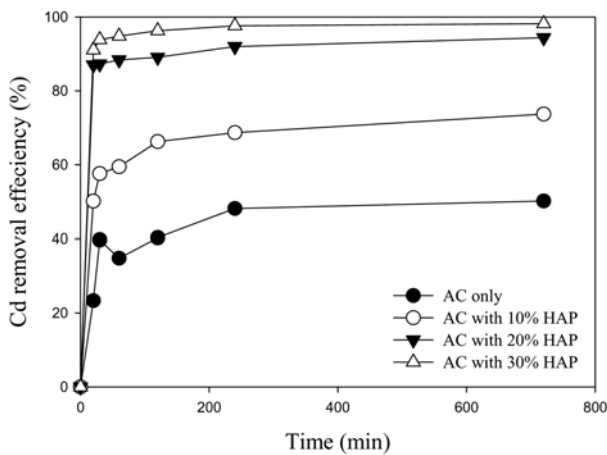
3.1. 카드뮴 흡착특성

HAP의 첨가량(wt. %)에 따른 카드뮴의 제거특성을 살펴보기 위하여 HAP첨가량을 10~30%로 조절된 HAP 첨가 활성탄 0.1 g에 카드뮴 stock solution을 이용하여 pH 6로 조절된 카드뮴 50 mg/L(0.44 mmol/L)용액 30 mL를 50 mL vial에 주입하였다. HAP의 첨가량이 10~30%로 증가하였을 때, 카드뮴의 제거는 초기 20분 동안에 급격하게 일어나 240분 후에 평형에 도달하였으며 흡착율은 각각 73.7%, 94.4%와 98.2%와 흡착량은 10.30 mg/g(0.09 mol/L), 13.19 mg/g(0.12 mmol/L), 그리고 13.72 mg/g(0.12 mmol/L)으로 조사되었다. 또한 HAP의 첨가량이 20%일 때, 카드뮴 흡착이 흡착평형에 도달하게 되어 HAP의 첨가량이 30%로 증가하

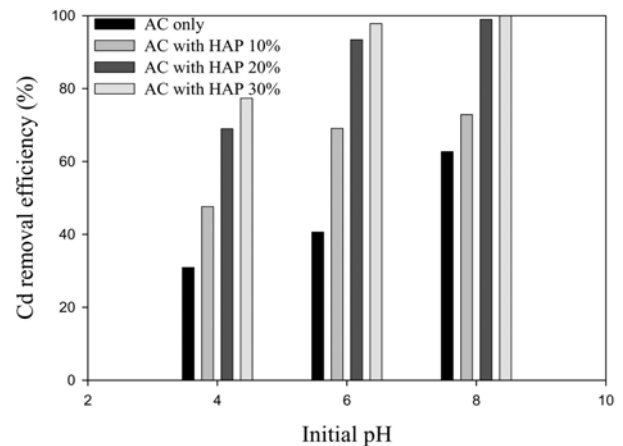
Table 1. Box-Behnken design for experiment

Code		Explanatory variables				
		Hydroxyapatite (wt. %)	Initial Cd (mg/L)		Initial pH	
Max. level	+1	30%	90		8	
Central level	0	20%	50		6	
Min. level	-1	10%	10		4	

Run order	Coded factor			Uncoded factor		
	HAP	Cd	pH	HAP	Cd	pH
1	0	0	0	20	50	6
2	0	-1	1	20	10	8
3	0	-1	-1	20	10	4
4	-1	-1	0	10	10	6
5	-1	1	0	10	90	6
6	0	0	0	20	50	6
7	0	1	-1	20	90	4
8	1	0	-1	30	50	4
9	0	1	1	20	90	8
10	1	1	0	30	90	6
11	1	0	1	30	50	8
12	-1	0	-1	10	50	4
13	1	-1	0	30	10	6
14	-1	0	1	10	50	8
15	0	0	0	20	50	6

**Fig. 2.** Effect of initial HAP mass for Cd adsorption by activated carbon and activated carbon containing HAP materials.

여도 카드뮴의 흡착량에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 pH변화에 따른 흡착량 실험에서도 동일한 결과를 나타내었다(Fig. 2와 3). 하지만 흡착매질로써 활성탄만 주입된 vial의 경우에는 HAP가 존재하였을 때 보다 카드뮴의 흡착율 및 흡착량은 50.2%와 6.90 mg/g으로 카드뮴의 흡착효율이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 활성탄의 cation- π interaction 혹은 π - π interaction에 의한(Sato et al., 2007; Takahashi et al., 2002) 카드뮴의 흡착능에 HAP의 이온교환능력이 상호 작용되어 HAP가 첨가된 활성탄에서 카드뮴의 제거효율이 증가하는 것으로 사료된다.

**Fig. 3.** Effect of initial pH for Cd adsorption by activated carbon and activated carbon containing HAP materials.

또한, pH 변화에 따른 카드뮴 제거특성을 살펴보기 위하여 초기 pH 4, pH 6, 그리고 pH 8로 조정된 카드뮴 50 mg/L 용액 30 mL를 50 mL vial에 주입하였다. 순수한 활성탄과 HAP가 첨가된 활성탄 모두 pH가 상승하면 카드뮴의 흡착율이 증가하는 것으로 조사되었다(Fig. 3). pH 변화에 따른 카드뮴 제거특성을 살펴보기 위한 연구를 통하여 산성영역인 pH 4에서 HAP가 첨가되지 않은 순수 활성탄의 경우 흡착율이 30.9%로 HAP 첨가량이 10%, 20%, 30%로 증가하였을 때의 흡착율인 47.6%, 69.0%와 77.3%로 HAP의 첨가량이 증가할수록 낮은 pH영역에서도 안정적인 카드뮴의 흡착이 이뤄지는 것으로 확인되었다. 또한, pH가 6과 8로 증가하였을 때에는 순수 활성탄과 더불어 HAP 첨

가 활성탄도 카드뮴의 흡착율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 HAP의 첨가량이 증가할수록 카드뮴의 흡착율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 중금속의 흡착매질로 HAP가 주성분인 굴껍질을 이용한 연구에서 pH 4와 8인 조건에서 pH 8에서 카드뮴을 약 80%와 100% 제거하는 것과 유사한 결과를 도출하였다(전대영 등, 2006; Elouear et al., 2008; Zhu et al., 2008). 따라서 pH의 변화에 따라서 수산화물의 형성 및 이온교환이나 표면침착 등에 흡착 현상으로 우수한 중금속 흡착능을 갖는 것으로 사료되며, 특히 HAP의 이온교환능력이 강산영역에서도 HAP 입자의 내부까지 침식이 발생하지 않고 Ca²⁺과 중금속의 이온 교환이 가능하여(김경웅 등, 1996) HAP의 첨가량이 증가할수록 강산 영역에서도 흡착매질에 안정적인 카드뮴의 흡착이 가능할 것으로 사료된다.

3.2. 카드뮴 흡착 평형특성

수용액상 흡착매질에 따른 카드뮴의 등온흡착 특성을 살펴보기 위하여 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm을 사용하였다. Langmuir isotherm은 식 (1)로 표현할 수 있다. 여기서, q는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mmol/g), C_e는 흡착 평형 후의 농도(mmol/L), b는 흡착강도와 관련된 상수이며, Q_{Max}는 최대흡착량(mmol/g)을 나타낸다. 이 식으로 C_e/q와 C_e에 대한 직선식으로 표현하면 식 (2)와 같다.

$$q = \frac{Q_{Max} b C_e}{1 + b C_e} \tag{1}$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_{Max} b} + \frac{C_e}{Q_{Max}} \tag{2}$$

Freundlich isotherm은 식 (3)으로 표현된다. 여기서, q는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mmol/g), C_e는 흡착평형 후의 농도(mmol/L), K_f와 n은 흡착능력과 강도를 나타내는 상수이다. 식 (4)를 logq에 대한 logC_e의 직선식으로 표현하면 식 (4)와 같다.

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{4}$$

HAP의 첨가량 (wt %)과 초기 카드뮴 주입량에 따른 흡착특성을 살펴보기 위하여 pH 6의 조건에서 카드뮴의 농도를 5 mg/L (0.04 mmol/L), 10 mg/L (0.08 mmol/L), 50 mg/L (0.4 mmol/L), 100 mg/L (0.8 mmol/L), 500 mg/L (4 mmol/L), 그리고 1,000 mg/L (8 mmol/L) 용액 30 mL와 흡착매질 0.1 g을 50 mL vial에 주입하였다.

흡착매질별 카드뮴의 흡착특성을 살펴보기 위하여 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm을 이용하여 살펴보았다(Fig. 4). 활성탄의 경우 중금속의 흡착평형에 관한 연구에서 Langmuir isotherm이 Freundlich isotherm 보다 우세한 연구결과들이 보고되었다(Mohan and Pittman Jr., 2006). 본 연구에서 순수한 활성탄의 경우에 Langmuir isotherm (R²=0.97)이 Freundlich isotherm (R²=0.95)보다 더 우세한 것으로 순수한 활성탄의 경우에는 Langmuir isotherm에 적합한 것으로 사료된다.

하지만 HAP의 카드뮴 흡착평형에 관하여 Zhu 등(2008)이 연구한 결과에 따르면, Freundlich isotherm (R²=0.99)이 Langmuir isotherm (R²=0.97)의 결정계수가 더 높았으며, Elouear 등(2008)이 apatite를 이용하여 카드뮴을 제거한 연구한 결과는 Langmuir isotherm (R² =0.98)이 Freundlich isotherm (R²=0.96)의 결정계수가 더 높은 것으로 발표되었다. 따라서 본 연구에서는 Freundlich isotherm이 좀 더 우세한 것으로 나타났으나, HAP 첨가 활성탄의 카드뮴의 흡착평형은 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm 모두 적용 가능한 것으로 사료된다. 일반적으로 Freundlich isotherm에서 1/n 값이 0.1~0.5 정도일 때 흡착이 오래 지속되어 흡착반응이 안정성이 큰 것으로 알려져 있다(Ogata et al., 2006). Table 2에서 n의 값은 2.427~3.234로 1/n 값은 0.309~0.412로 0.3 이상의 값을 갖는 것으로 확인되었다.

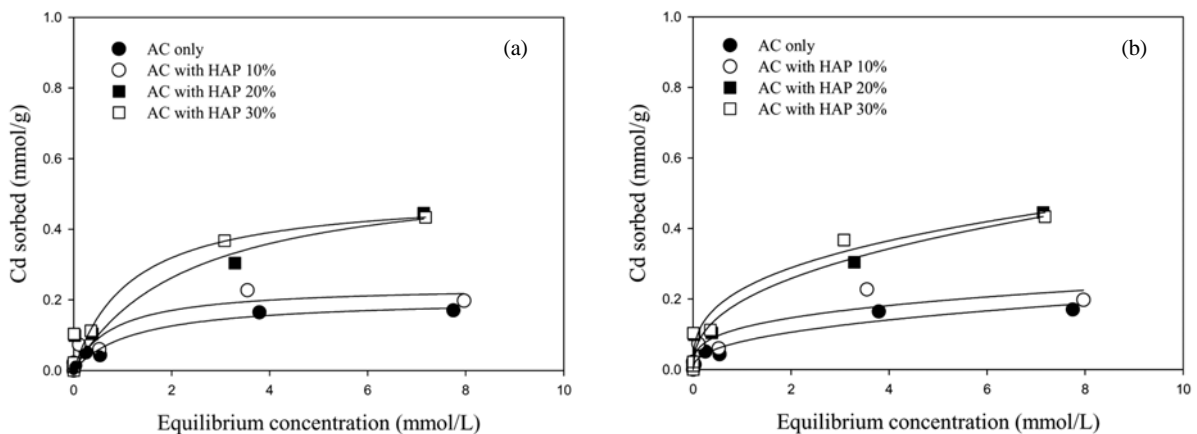


Fig. 4. Langmuir and Freundlich isotherm for Cd adsorption by activated carbon and activated carbon containing HAP materials. (a) Langmuir isotherm, (b) Freundlich isotherm

Table 2. Langmuir and Freundlich parameters for Cadmium sorption by activated carbon and activated carbon containing HAP materials

HAP	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
	Q _{Max}	b	R ²	△G	K _f	n	R ²
0%	0.21	0.79	0.97	-16.54	0.08	2.43	0.95
10%	0.24	1.21	0.90	-17.59	0.12	3.23	0.89
20%	0.57	0.43	0.94	-15.00	0.19	2.45	0.97
30%	0.50	0.86	0.94	-16.75	0.23	2.94	0.96

3.2. 반응표면분석에 의한 반응모델 추정

실험설계법에 의해 설정된 조합(Table 1)에 따라 카드뮴을 흡착하고 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 자료를 이용하여 완전 2차식으로 분석한 분산분석 결과 결정계수는 97.3%였으며, 수정 결정계수는 92.6%로 분석되었다. 수정결정계수는 종속변수 변이의 92.6%를 설명이 가능한 매우 높은 기여율을 보여주고 있으며, 이는 관측점들이 변동을 표본회귀선에서 매우 높게 설명해 주고 있는 것으로 나타났다. 또한 Table 3에서 제시한 변수들의 기본 단위가 다르기 때문에 이들 변수들을 코드화시켜 통일된 변수로 적용하여 산출하였으며 반응 model은 식 (6)과 같다. 여기서 x_1 , x_2 , x_3 는 HAP의 첨가량, 카드뮴의 초기 농도, 그리고 초기 pH이다.

$$y = 93.40 + 10.16x_1 - 24.83x_2 + 10.05x_3 + 5.74x_1x_2 - 0.68x_1x_3 + 7.15x_2x_3 - 12.12x_1^2 - 10.60x_2^2 - 6.85x_3^2 \quad (6)$$

또한 전체 모델의 적합성 외에 Table 4의 회귀분석 및 분산분석(ANOVA)을 통해 전체 모델에 어떻게 영향을 주는지를 파악하기 위하여 분산분석을 수행한 결과 선형항은 p값이 0.000(<0.05)으로 조사되어 매우 높은 유의성을 나타내었고 상호작용항 중 순수 2차항의 p값은 0.026(<0.05)로 역시 높은 유의성을 나타내었으나, 교호작용항의 경우 p값이 0.163로 0.05 이상의 값을 갖는 것으로 조사되었다. F-

Table 3. Experimental results of the Box-Behnken design

Run order	Coded factor			Cd removal (%)
	HAP	Cd	pH	
1	0	0	0	93.4
2	0	-1	1	99.3
3	0	-1	-1	97.3
4	-1	-1	0	97.6
5	-1	1	0	31.5
6	0	0	0	91.5
7	0	1	-1	38.3
8	1	0	-1	77.3
9	0	1	1	68.9
10	1	1	0	55.2
11	1	0	1	99.9
12	-1	0	-1	47.6
13	1	-1	0	98.4
14	-1	0	1	72.9
15	0	0	0	95.3

검정 결과 주효과를 나타내는 선형항의 F-값이 교호항과 순수 2차항의 F-값에 비하여 월등히 높은 값을 나타내어 실험의 측정값에 대한 대부분의 변동은 주효과로부터 기인한다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 적합성결여검정에 대한 p값이 0.052(>0.05)이고(Fereidouni et al., 2009), 순수 2차항의 p값이 0.026이므로 도출된 반응표면 모델의 2차 모형은 적절하다는 것을 확인할 수 있어서 상호작용항중 교호작용항에 대한 p값이 0.163은 유의하지는 않지만 반응 모델식에서 제외하지 않고 포함하였다.

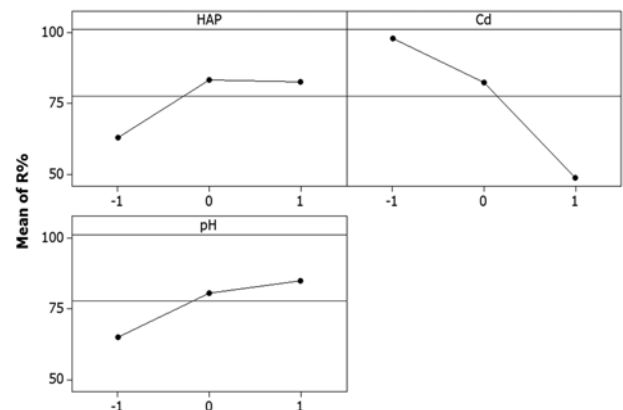
Fig. 5는 각 독립변수의 주효과도를 도시하였다. 주효과도는 기울기가 클수록 주효과가 큰 것을 나타낸다. 따라서 HAP 첨가 활성탄이 카드뮴을 흡착하는 효과는 초기 카드뮴 주입농도가 가장 큰 변수로 작용하며 HAP의 첨가량, 초기 pH 순서로 효과가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2와 3에서 알 수 있듯이 HAP의 첨가량이 증가됨으로써 중금속의 흡착능이 증가되는 것과 같은 결과를 나타내

Table 4. Regression analysis and response surface model fitting

Source	DF ^{a)}	Seq. SS ^{b)}	F ^{c)}	P ^{d)}
Model	9	7915.55	20.52	0.002
Linear	3	6596.05	51.30	0.000
Square	3	995.01	7.74	0.026
Interaction	3	324.48	2.52	0.163
Residual error	5	214.28		
Lack of Fit	3	206.80	18.43	0.052
Pure error	2	7.48		
Total	14	8129.83		

^{a)} DF : Degree of freedom, ^{b)} Seq. SS : Sum of squares,

^{c)} F : F value, and ^{d)} P : P value

**Fig. 5.** Results of ANOVA test for Cd removal efficiency at main effect.

었다. 또한, HAP의 첨가량의 경우 10%에서 20%로 증가하였을 때의 중금속 제거량에 비하여 20%에서 30%로 증가하였을 때는 중금속의 제거효율은 크게 증가하지 않은 결과와 동일한 결과를 나타내었다. pH를 4에서 8로 증가할 경우, HAP 첨가 활성탄은 산성 영역에서보다 염기성 영역에서 보다 높은 효율을 나타냈으며, 초기 카드뮴의 농도의 경우 초기 카드뮴의 농도가 낮으면 보다 높은 제거효율을 나타내는 것으로 회분식 실험결과와 동일한 결과가 확인되었다. 따라서 주효과도를 통하여 살펴본 HAP 첨가 활성탄의 모델식의 주효과 인자는 카드뮴의 농도, HAP 첨가량, 그리고 초기 pH의 순으로 효과가 작아지는 것으로 조사되었다.

3.3. 잔차분석

반응표면분석을 통해 얻어진 모형의 오차항에 대한 잔차분석을 통하여 전체적인 모형의 적합정도를 판단하였다. 회귀분석에서 잔차분석은 모형의 적합성을 도출하는데 중요한 역할을 하게 되며, 적절한 회귀모형이 가져야할 잔차에 대한 기본 가정으로 잔차는 평균이 0이고, 분석은 일정해야하며, 정규분포와 서로 독립적인 것으로 선정하였다. 잔차분석은 실험에서 얻어진 결과들이 정규분포, 평균과 분산, 상호독립성 그리고 독립변수와 종속변수사이의 관계가 선형관계 조건을 만족한다는 가정아래 판단하였다.

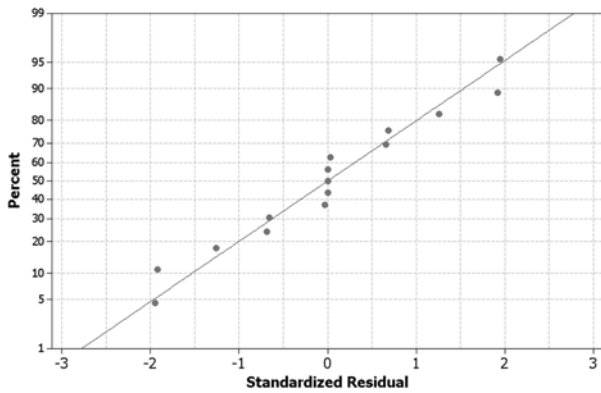
Fig. 6의 결과 정규확률도에서 모든 데이터들이 잔차 -2

에서 2사이에 직선적으로 분포됨에 따라 정규분포를 나타내었고, 잔차-적합치의 경우 잔차분포가 0을 중심으로 분포되어 있다. 또한, 히스토그램을 통해 정규분포를 보여주고 있으며, 잔차-데이터 순서의 경우 모든 관측치에서 -2에서 2사이에 모든 데이터들이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 오차항에 대한 4가지 가정인 정규성, 등분산성, 독립성, 그리고 선형성을 모두 만족하여 모델에 문제가 없는 것으로 나타났다.

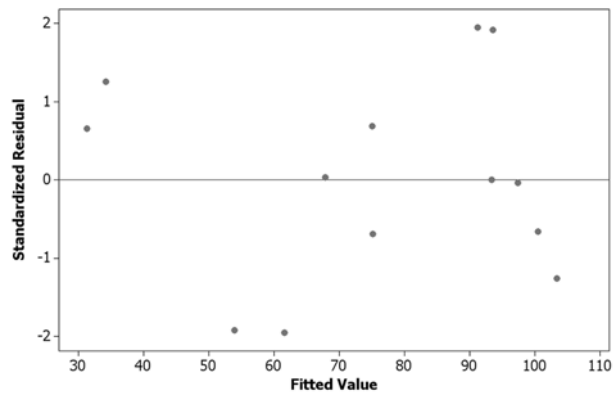
3.4. 최적반응조건 결정

Fig. 7은 최적반응조건을 결정하기 위해 추정된 반응표면 모델식을 이용하여 카드뮴의 제거율에 관한 반응표면도(3D)를 작성하였다. 추정된 반응표면 모델식과 반응표면도를 이용하여 반응변수를 최적화하는 최적공정조건(optimal response condition)을 구할 수 있다. Fig. 7의 반응변수별 반응표면도를 보면 실험범위 내에서 카드뮴의 초기 주입농도가 적고 pH와 HAP의 첨가량이 높을수록 제거율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

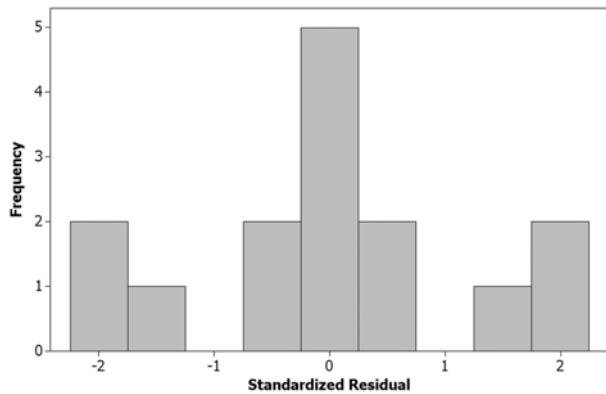
이를 보다 정량화하기 위하여 만족도 함수(desirability)를 이용하여 최적반응조건을 도출하였다. 만족도 함수는 반응변수의 형태에 따라 망소특성, 망대특성, 그리고 망목특성의 만족도 함수로 구분되며, Minitab에서는 3가지 형태의 만족도 함수를 이용한 다중 반응 최적화 모듈이 삽입되어



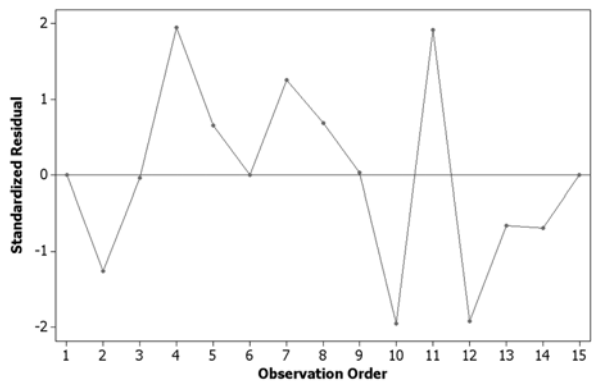
(a) Normal probability plot of the residuals



(b) Residuals versus the fitted values



(c) Histogram of the residuals



(d) Residuals versus the order of the data

Fig. 6. Residual plot of model for error values.

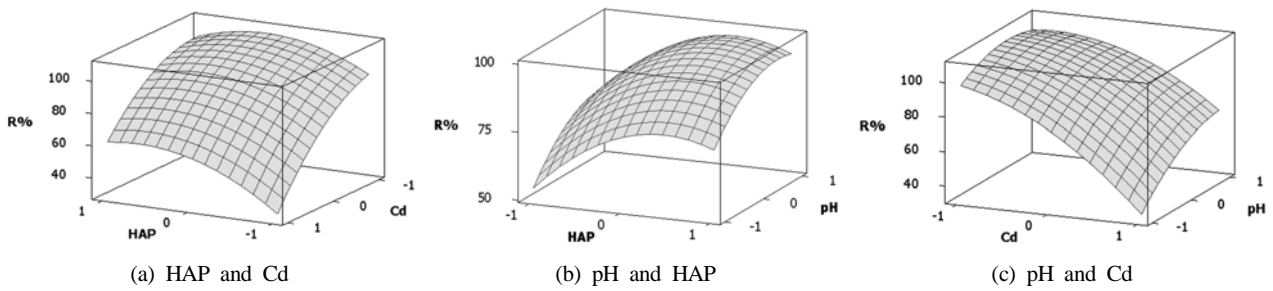


Fig. 7. Response Surface plot (3D) for Cd removal efficiency.

있다. 본 연구에서는 반응변수들은 크면 클수록 좋은 경우라 가정하여 Minitab의 다중 반응 최적화 모듈의 망대특성의 만족도 함수를 사용하여 최적화 범위를 도출하였다. 각 반응변수들의 hold value를 선정하여 최적화 조건을 살펴본 결과, HAP 첨가량이 20%인 조건에서는 카드뮴을 90% 이상 제거하기 위한 조건으로는 카드뮴 56.72 mg/L 이하와 pH 6.32 이상으로 조사되었으며, 카드뮴 50 mg/L일 경우에는 pH는 5.82 이상과 HAP 첨가율은 18.12% 이상으로 분석되었다. 또한, pH 6인 조건에서는 HAP 첨가량은 15.09% 이상과 카드뮴은 42.12 mg/L 이하로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 HAP 첨가 활성탄의 카드뮴 흡착특성을 파악하기 위하여 회분식 실험과 더불어 반응표면분석법을 이용한 카드뮴 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 유의인자 선정 및 수학적 모형구축과 함께 최적화를 구현하는 것을 목적으로 실험을 수행하였다. 회분식 실험 결과, 활성탄의 중금속 흡착능을 증진시키기 위한 방편으로 HAP를 활성탄에 적용한 결과, 흡착반응은 1시간 이내에 신속히 진행되며 평형 도달 시간은 약 2시간인 것으로 관찰되었다. 카드뮴의 초기농도가 증가함에 따라 적용된 흡착매질에서의 카드뮴의 흡착률은 증가하였다. 또한, HAP의 첨가량이 증가할수록 카드뮴의 흡착률은 활성탄에 비하여 약 2배 이상 증가하는 것으로 조사되었으며, 흡착 평형데이터를 등온 흡착식에 적용한 결과 HAP의 첨가량이 증가하면 Freundlich isotherm을 좀 더 우세하였으나, HAP 첨가 활성탄의 카드뮴의 흡착평형은 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm 모두 적용 가능한 것으로 사료된다. 이는 활성탄의 흡착에 작용하는 cation- π interaction 혹은 π - π interaction과 더불어 HAP의 이온교환에 의한 카드뮴의 제거가 동시에 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

반응표면분석을 이용한 통계학적 분석에 의해 도출된 카드뮴 흡착반응 모델식은 $y=93.40 + 10.16x_1 - 24.83x_2 + 10.05x_3 + 5.74x_1x_2 - 0.68x_1x_3 + 7.15x_2x_3 - 12.12x_1^2 - 10.60x_2^2 - 6.85x_3^2$ 이었으며, 결정계수도 97.3%와 수정 결정계수는 92.6%로 분석되었다. 또한 반응모델의 잔차분석 결과 정규성, 등분산성, 독립성 그리고 선형성을 모두 만족하여 모델이 적합한 것으로 나타났다. 모델식의 주효과 인자는 카드뮴의 농도, HAP 첨가량, 그리고 초기 pH의 순으로 효과가 작아지는

것으로 조사되었다. 또한, HAP 첨가 활성탄에서 수용액상 카드뮴 50 mg/L를 90% 이상 제거하기 위한 최적조건으로는 pH는 5.82 이상과 HAP 첨가율은 18.12% 이상으로 분석되었다. 따라서 향후 본 연구결과를 바탕으로 HAP 첨가 활성탄에서 카드뮴의 kinetic 연구와 column실험 등을 실시하여 카드뮴으로 오염된 토양 및 지하수를 정화하기 위한 흡착매질로서의 적용성을 밝힐 예정이다.

참고문헌

- 강전택, 정기호(2000). Apatite를 이용한 중금속 제거. *한국환경과학회지*, **9**(4), pp. 325-330.
- 구소연, 조경숙(2006). 중금속 오염 토양의 식물상 복원에 있어 식물과 근권세균의 상호작용. *한국미생물생명공학회지*, **34**(2), pp. 83-93.
- 김경용, 홍영국, 김택남(1996). 달성광산 주변지역에서 중금속 오염과 이의 제거방안. *자원환경지질학회지*, **29**(1), pp. 57-62.
- 박종범(2008). 카드뮴에 오염된 토양에서 생장한 애기장대의 식물기관에 축적된 카드뮴 농도. *한국환경과학회지*, **17**(9), pp. 1015-1021.
- 백미화, 김동수(2006). 페타이어를 흡착제로 한 카드뮴 함유 폐수 처리 특성. *수질보전 한국물환경학회지*, **22**(3), pp. 498-503.
- 송원용, 장순용(2009). UV공정을 이용한 NDMA처리 통계적 최적화 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(1), pp. 96-101.
- 양재규, 이남희, 이승목(2008). pH를 달리하여 제조한 3가철 침착 활성탄에 의한 구리 제거특성평가. *대한환경공학회지*, **30**(3), pp. 345-351.
- 전대영, 이경심, 신현무, 오광중(2006). 폐슬러지와 폐굴껍질의 중금속 흡착특성. *한국환경과학회지*, **15**(11), pp. 1053-1059.
- 조일형, 이내현, 장순용, 안상우, 윤영한, 조경덕(2006). 실험 계획법 중 Box-Behnken(박스-벤켄)법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화조건 특성 해석 및 최적화. *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 917-925.
- 조일형, 이내현, 장순용, 안상우, 윤영한, 조경덕(2007). 화학적 응집공정에서 요인배치 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(1), pp. 111-121.
- Annadurai, G., Ling, L. Y., and Lee, J. F. (2008). Statistical optimization of medium components and growth conditions by response surface methodology to enhance phenol degradation by *Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials*, **151**, pp. 171-178.

- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., and Montiel, A. (2008). Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials*, **156**, pp. 412-420.
- Fereidouni, M., Daneshi, A., and Younesi, H. (2009). Biosorption equilibria of binary Cd(II) and Ni(II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, pp. 1437-1448.
- Jo, M. S., Rene, E. R., Kim, S. H., and Park, H. S. (2008). An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **152**, pp. 1276-1284.
- Kumar, R., Singh, R., Kumar, N., Bishnoi, K., and Bishnoi, N. R. (2009). Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr(VI) Ni(II) and Zn(II) ions by immobilized bacterial biomass sp. *Bacillus brevis*. *Chemical Engineering Journal*, **146**, pp. 401-407.
- Li, Y. H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., and Wu, D. (2003). Adsorption of Cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotube. *Carbon*, **41**, pp. 1057-1062.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Bariada, J. L., Herreo, R., and Sastrede Vicente, M. E. (2005). Biosorption of Cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, **96**, pp. 1796-1803.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of Harzardous Materials*, **B137**, pp. 762-811.
- Ogata, F., Kawasaki N., Nakamura, T., and Tanada, S. (2006). Removal of arsenious ion by calcined aluminum oxyhydroxide (boehmite). *Journal of Colloid Interface Science*, **300**, pp. 88-93.
- Sato, S., Yoshihara, K., Moriyama, K., Machida, M., and Tatumoto, H. (2007). Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. *Applied Surface Science*, **253**, pp. 8554-8559.
- Takahashi, A., Yang, F. H., and Yang, R. T. (2002). New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**(10), pp. 2487-2136.
- Zhu, R., Yu, R., Yao, J., Mao, D., Xing, C., and Wang, D. (2008). Removal of Cd²⁺ form aqueous solutions by hydroxyapatite. *Catalysis Today*, **139**, pp. 94-99.