

폐수의 인산염 제거를 위한 굴참나무수피의 활용

Use of Cork Oak Bark for Phosphorous Removal from Wastewater

양경민 · 김영관*

Yang, Kyung Min · Kim, Yeong Kwan*

강원대학교 공과대학 환경공학과

(2008년 10월 29일 접수; 2009년 1월 19일 수정; 2009년 2월 16일 채택)

Abstract

The feasibility of using cork oak bark for phosphorus removal from wastewater was evaluated in this study. Recently, development of more cost-effective media while maintaining high efficiency in pollutants removal has received concern. Barks have a negative surface charge and, hence, tend to show a high affinity to bind cations, and they need to undergo chemical modification to increase their adsorption capacity of anions. Bark was hydrolyzed by HCl solution and it received modification using an aqueous solution of high molecular weight polyethylenimine(PEI). Surface modification with HCl and PEI resulted in a decrease of specific surface area of the bark from 1.932 m^2/g to 1.094 m^2/g . The adsorption experiments were carried out in batch tests and the data were fitted to the Langmuir isotherm and Freundlich isotherm equations. Phosphate removal rate was higher at the lower solution pH possibly due to the form of phosphate ion in solution. For the initial phosphate concentration of 10 mg/L, maximum adsorption was 20.88 mg P/g at pH 3 and 12.02 mg P/g at pH 5. Mechanism of phosphorus sorption onto the HCl-PEI bark was examined through FT-IR spectrometer. Ion exchange between NH^+ and $H_2PO_4^-$ appeared to be a key mechanism of phosphate adsorption onto the HCl-PEI bark surface.

Key words : Cork Oak bark, phosphate, isotherm, mechanism, ion exchange

주 제 어 : 굴참나무수피, 인산염, 등온식, 기작, 이온교환

1. 서 론

인간생활의 대도시화와 경제발전으로 인하여 오염물질의 배출특성도 다양해지고 있으며 맑고 안전한 물에 대한 욕구 증대로 하·폐수처리에 많은 관심이 집중되고 있다.

적절한 공정을 통하여 처리되지 않은 오염물질들은 수계에 유입되어 수질오염을 유발시키게 되는데 오염물질 중에

서 질소와 인과 같은 영양염류는 부영양화의 원인이 되고 있다. 부영양화는 깨끗한 수자원의 확보와 정수과정에 많은 문제점을 야기 시키는데, 영양염류 중에서 특히 인은 부영양화 발생과정에서 제한영향인자로 알려져 있다. 부영양화방지를 위한 처리방법으로는 화학적방법을 비롯하여 생물학적 방법 등이 이용되고 있으나 기존의 처리방법들은 각각의 문제점을 내포하고 있다. 화학적 처리 방법의 경우 슬러지발

* Corresponding author Tel:+82-33-250-6241, Fax:+82-33-244-6239, E-mail:hyukjae68@hotmail.com(Kwon, H.J.)

생과 화학약품 사용에 따른 고가의 운영비는 이 방법의 단점으로 지적되고 있다. 생물학적 인 처리 기술에는 Phorex (A/O), A_2O , UCT, VIP, Bardenpo, SBR, PhoStrip 등의 공정이 있으며, 화학적 처리 방법에 비해서 경제성은 있으나 미생물을 다루는 시스템의 운전이 어려움이 있어 수질 안정성을 유지하기 어렵다. 이에 비하여 사용이 용이한 활성탄을 이용한 처리법이 있으나 고가인 단점이 있어 사용에 제한이 있다 (Shukla et al., 2002).

최근, 고가인 활성탄의 대안으로 임업, 어업, 농업부산물로부터의 저가의 흡착제 물질 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 임산자원 중에서 경제적 가치가 적은 수피는 환경소재로 사용될 가능성을 지니고 있으면서 자연친화적이고 열가소성이며, 구조적 특성상 특정물질에 대해 흡착 또는 여과의 기능을 지니고 있다. 수피들 중에서 소나무와 참나무 등의 수피는 수용액상의 일부 중금속성분과 같은 양이온의 이온교환 및 흡착능력이 있는 것으로 알려져 있다(Han et al., 2005).

주로 숲 가꾸기 사업을 통하여 발생하는 임목부산물은 약 2,448천톤 정도인데 우리나라의 임목부산물의 재활용율이 10%로 매우 저조하여 대부분 산림에 그대로 쌓아두는 실정이다(환경부, 2007). 따라서 경제성이 없는 산림부산물을 활용하여 수질오염물질을 제거를 위한 기능성 환경소재를 개발하는 것은 비경제성목재의 가치창출은 물론 운전비용이 저렴한 수처리 기술개발에 크게 기여 할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 국내에서 자생하는 굴참나무의 수피 부분을 이용하여 폐수속의 인산염 흡착제로서 활용 가능성을 평가하고자 흡착특성을 조사하였다. 굴참나무는 참나무과의 낙엽교목으로 우리나라를 비롯하여 타이완, 중국, 일본 등 동북아시아에 널리 분포하고 있다. 실험용 굴참나무는 강원대학교 학술림에서 채취하였으며, 흡착실험에서의 영향인자로서 초기용액의 pH와 초기 인산염의 농도, 흡착제 첨가량 등을 선택하였다. 굴참나무 수피에 의한 인산염의 흡착기작을 비롯하여 흡착속도와 흡착평형을 평가하기 위하여 등온흡착식과 유사2차(pseudo second-order) 동역학 모델을 적용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 수피의 전처리

채취한 굴참나무(*Quercus variabilis*)수피는 실험실에서 24시간동안 자연 건조시킨 후 Wiley Mill로 분쇄하였고 분쇄된 분말 중에서 150~250 μ m 범위의 분말만을 표준체 (Sieve No. 60, 100)를 이용하여 선별하였다. 수피분말의 표면개질을 위하여 HCl 용액으로 가수분해 시킨 다음 polyethylenimine

(PEI) 용액으로 전처리를 하였다. 1N HCl 용액 1L에 수피 50g을 넣고 70 $^{\circ}$ C hot plate에서 2시간 동안 1N HCl 용액 1L에서 가수분해를 시킨 후 50 $^{\circ}$ C oven에서 24시간 동안 건조시켰다. 가수분해에 이어서 PEI 용액을 이용한 전처리는 가수분해된 수피와 10% PEI 용액을 1:30의 비율로 55 $^{\circ}$ C shaking incubator에서 24시간동안 반응시켰다(Unsal et al., 2000). 반응 후 수피표면에 부착되지 않은 PEI와 색도 유발물질들을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 수회 세척하였고 50 $^{\circ}$ C oven에서 12시간 건조시킨 후 실험에 사용하였다. 또한 전처리에 따른 수피 비표면적의 변화를 살펴보기 위하여 비표면적측정기 (HM-MODEL-1201, D.A MOUNTECH)를 이용하여 BET법으로 0.01m 2 /g에서 4000m 2 /g의 측정범위에서 He과 N $_2$ 혼합가스를 이용하여 측정하였다.

본 논문에서 편의상 아무 처리하지 않은 굴참나무수피는 Raw bark, HCl 용액과 PEI 용액으로 처리한 수피는 HCl-PEI bark로 각각 표기하였다.

2.2 음이온 흡착능 평가

인산염이온의 흡착실험에 앞서 물속에 존재하는 여러 주요 음이온들의 흡착가능성을 평가하고자 PO_4^{3-} 뿐만 아니라 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 등의 다양한 음이온을 포함하는 용액을 제조하여 수피 분말시료의 음이온 흡착실험을 수행하였다. 음이온 용액의 제조는 증류수에 $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaCl$ (Sigma Aldrich)을 용해시켜 각각의 초기 농도를 10 mg/L로 만든 후 2L flask에 총량이 1L가 되도록 혼합하여 3시간 동안 20 $^{\circ}$ C로 조정된 shaker에서 수피분말시료와 반응시켰으며, 반응 후 수용액은 0.45 μ m membrane filter (Millipore)를 이용하여 여과하였다.

여과한 시료는 IC (Ion chromatography, model ICS-90, Dionex)를 이용하여 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} 농도를 분석하였고, 동일한 실험조건으로 2회 반복 수행하였다. 그리고 수피의 음이온 흡착과 관련된 주된 작용기그룹(functional group)을 규명하고 반응형태를 추정하기 위해 FT-IR(fourier transform infrared; FT-3000, MX, Excalibur) spectrophotometer로 분석하였다. FT-IR 분석에 앞서 Raw bark와 HCl-PEI bark를 24hr 동안 50 $^{\circ}$ C oven에서 건조시킨 후 400~4000 cm^{-1} 의 파장범위에서 수피 표면의 개질에 따른 작용기의 변화를 조사하였다.

2.3 등온흡착실험

인산염용액의 농도는 5~20 mg/L로 변화시켰고 용액초기 pH의 영향을 살펴보기 위하여 pH 3에서 pH 8까지 1N NaOH와 1N HCl을 이용하여 변화시켰다. 임의의 농도인 PO_4^{3-} 용액 100 mL에 수피 0.1 g을 첨가하였으며, 20 $^{\circ}$ C로 조절된 shaker에

서 150 rpm으로 반응시켰다. 흡착실험은 180분 동안 진행되었으며 실험이 진행되는 동안 간격을 두고 시료를 10 mL씩 채취하였다. 그리고 수피의 첨가량에 따른 영향을 알아보고자, 수피 첨가량을 0.05 g에서 0.5 g까지 변화 시켜서 수행하였다. 전반적인 흡착실험조건은 Table 1과 같으며, 실험은 동일 조건에서 2회 반복 수행하였다.

실험완료 후 수용액은 0.45 μm membrane filter(Millipore)를 이용하여 여과하였으며, 인산염의 농도는 IC (Ion chromatography, model ICS-90, Dionex)를 이용하여 분석하였다.

Table 1. Experimental conditions for HCl-PEI bark.

Parameter	Conc. (mg/L)	pH	Reaction time (min)	Amount of bark (g/100mL)
PO4-P conc.	5~20	3, 5	180	0.1
Initial pH	10	3~8	180	0.1
Reaction time	10	3	5~180	0.1
Bark amount	10	3	180	0.05~0.5

3. 결과 및 고찰

3.1 수피 분말의 흡착특성

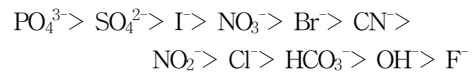
HCl 용액으로 가수분해를 시킬 경우에 lignin, hemicellulose, cellulose 성분의 crystallinity가 감소되며, 수피의 공극은 증가되는 것으로 알려져 있다(Ye and Cheng, 2002). 그러나 HCl-PEI처리를 이용한 굴참나무수피의 비표면적 변화는 Table 2와 같이 전처리과정으로 인해 비표면적이 감소된 것으로 나타났다. 이러한 결과는 HCl 용액에 의한 가수분해단계에

서 수피공극이 증가하였으나 이어지는 PEI 용액에 의한 처리 과정에서 PEI의 양이온성 작용기들이 수피표면에 부착되는 과정에서 공극을 채우게 됨으로써 비표면적의 감소를 가져온 것으로 판단된다.

Table 2. Change of specific surface area following the modification.

sample	Specific surface area (m ² /g)
Raw bark	1.93
HCl-PEI bark	1.09

Fig. 1은 PO₄⁻ 뿐만 아니라 일반적으로 자연수에 존재하는 NO₃⁻, SO₄⁻, Cl⁻ 등의 다른 음이온들의 제거율을 보여주고 있다. Raw bark에서는 SO₄⁻를 제외한 기타 음이온들은 제거되지 않았으나, HCl-PEI bark의 경우 SO₄⁻, PO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 순으로 제거됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 흔히 흡착이 일어날 때 콜로이드 입자에 대한 음이온의 선택성과 유사하게 나타났는데 음이온 선택성의 경향은 다음과 같다(Helfferich, 1962).



앞에서 지적된 바와 같이 HCl-PEI 전처리로 인한 수피 비표면적의 감소를 고려할 때 음이온의 제거는 수피 표면에서의 물리적 흡착보다는 수피표면에 부착된 화학적 기능기에 의한 화학적 흡착에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 흡착실험에 사용된 HCl-PEI bark의 표면을 FT-IR spectroscopy를 이용하여 분석한 결과이다. 문헌(Pandey and Theagarajan, 1997)에 의하면 FT-IR spectrum에서 1060 cm⁻¹은 cellulose와 hemicellulose에서의 C-O stretch, 1110

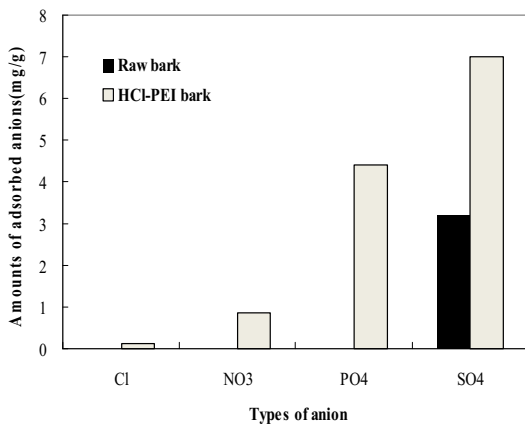


Fig. 1 Comparison of adsorption capacity for various anions between the Raw bark and HCl-PEI bark.

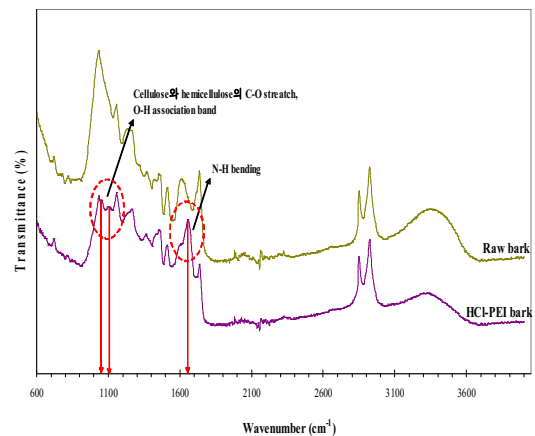


Fig. 2 FT-IR spectra of the Raw bark and HCl-PEI bark analyzed after the adsorption test.

cm^{-1} 에서는 cellulose와 hemicellulose에서의 O-H association band, 1150 cm^{-1} 에서는 cellulose와 hemicellulose에서의 C-O-C asymmetric stretch, $1230, 1260 \text{ cm}^{-1}$ 에서는 리그닌에서의 C-O stretch vibration, 1650 cm^{-1} 은 $-\text{NH}$ bending(Sudha and Emilia, 2002)을 나타낸다.

특히, HCl-PEI의 전처리에 의해서 추가로 나타난 stretch는 $1060 \text{ cm}^{-1}, 1100 \text{ cm}^{-1}$ 로 Raw bark에서는 찾을 수 없으며 전처리 과정에서 수피 표면에 생성된 것으로 판단된다. 1650 cm^{-1} 의 파장은 HCl-PEI bark의 표면에 PEI의 작용기로 알려져 있는 NH^+ 성분이 존재하고 있음을 보여주고 있다.

3.2 전처리 효과와 반응인자들의 영향

HCl-PEI bark를 이용하여 $\text{PO}_4\text{-P}$ 를 제거함에 있어 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액의 초기 pH가 처리효과에 미치는 영향을 알아보기 위하여 초기 pH를 3에서 8까지 변화시켰으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. 초기 인산염용액의 pH가 높을수록 제거효율은 감소하는 경향을 보였으며 초기 pH가 3인 경우와 5인 경우를 비교했을 때, pH 3인 $\text{PO}_4\text{-P}$ 용액에서의 제거율이 88.6%로 pH 5의 62.8%보다 높게 나타났다.

수중에서의 인산염의 형태는 pH에 좌우되는데, 초기 pH 3인 인산염용액에서의 제거율이 좋은 이유는 인산염이 PEI 처리로 인하여 수피표면에 부착된 NH^+ 기능기와 흡착에 유리한 H_2PO_4^- 형태로 보다 많이 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 동시에 인산염의 형태 중 H_2PO_4^- 가 전자를 당기는 경향성인 전기음성도가 가장 큰 사실도 pH 3에서의 제거율에 역할을 한 것으로 판단된다. 이 실험결과에 따라 이어지는 실험은 초기 인산염 용액의 pH를 3으로 조정하여

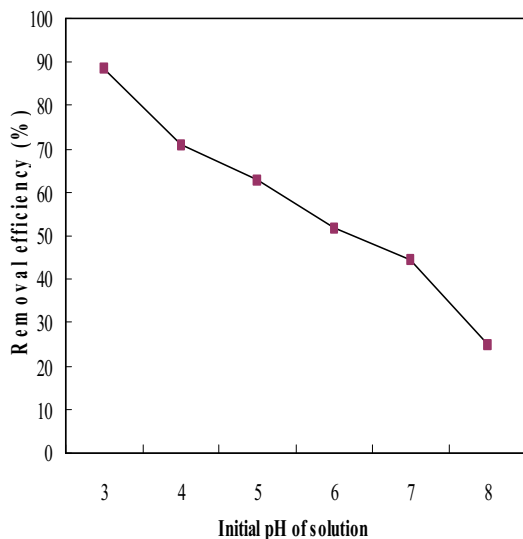


Fig. 3 Effect of initial pH on $\text{PO}_4\text{-P}$ removal by HCl-PEI bark.

진행하였다.

HCl-PEI bark를 이용하여 흡착실험을 진행한 결과, 첨가량에 따른 수피 1 g 당 흡착된 수용액 중의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 양 ($Q_e(\text{mg/g})$)의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 수피의 첨가량이 0.2 g 미만에서 제거율이 상대적으로 낮았는데 이는 실험에서의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 농도에 비하여 수피첨가량이 부족하였기 때문으로 판단된다. 수피 첨가량이 0.2 g 이상인 경우 첨가량에 따른 $Q_e(\text{mg/g})$ 값의 두드러진 차이는 나타나지 않았다.

3.3 흡착기작의 제안

HCl-PEI bark에 의한 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 흡착기작으로서 HCl 용액과 PEI 용액에 의한 전처리과정에서의 수피표면 특성의 변화를 이용하여 Fig. 5와 같이 제안하였다.

흡착반응은 총 3단계로 이루어지며, 굴참나무수피가 가수분해되는 단계와 PEI 용액으로 처리되는 단계, $\text{PO}_4\text{-P}$ 이온과의 반응단계로 구분하였으며, 표면처리과정에서 수피표면에 생성된 NH^+ 작용기가 마지막 단계에서 $\text{PO}_4\text{-P}$ 이온을 흡착하는 작용기로 판단된다. NH^+ 작용기가 반응할 경우 HPO_4^{2-} 이온보다 H_2PO_4^- 형태로 존재할 때 처리효율이 좋을 것으로 생각할 수 있는데 이러한 결과는 본 논문에서의 앞에 제시된 실험결과와 같다.

3.4 흡착동역학과 흡착평형

HCl-PEI bark에 의한 인산염 제거의 반응시간에 따른 제거율을 초기 pH와 인산염 농도별로 나타낸 결과는 Fig. 6과 같으며 pH 또는 인산염농도에 관계없이 흡착시간 60분 경과

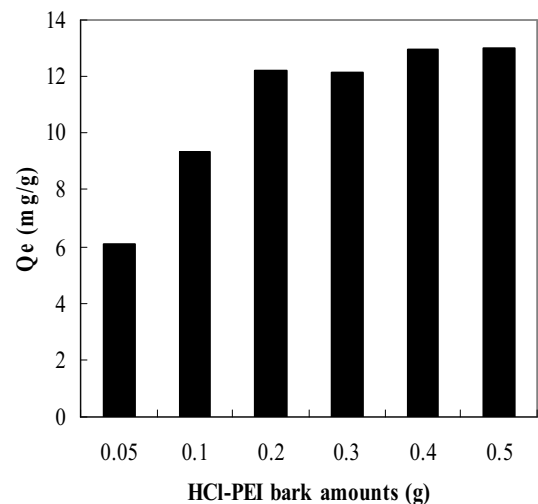


Fig. 4 Effect of amount of HCl-PEI bark on $\text{PO}_4\text{-P}$ removal efficiency (Reaction conditions: Initial solution pH = 3, Reaction time 3 hr)

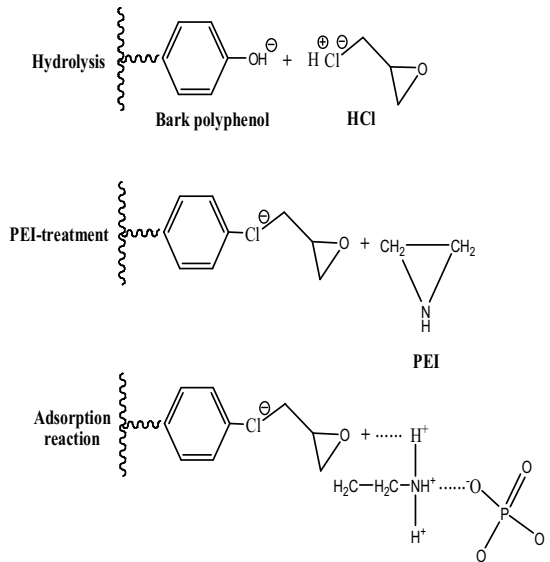


Fig. 5 Proposed reaction pathway for attachment of PEI to bark substrate and phosphate adsorption.

후 인산염 이의 농도가 평형에 도달한 것으로 판단된다. 용액의 초기농도가 5 mg/L 일 때는 pH에 상관없이 Q_e (mg/g)의 양에 큰 차이가 없으나, 15 mg/L의 인 용액은 초기 용액의 pH 변화가 HCl-PEI bark의 인산염 흡착능에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 이는 상대적으로 높은 인산염농도에서 인산염의 형태에 따라 제거율이 크게 좌우되고 있음을 보여주고 있다.

Pseudo second-order model은 속도제한단계가 흡착제와 흡착질 사이의 전자 공유 또는 교환을 통한 원자가력 (valence force)이 수반되는 화학적 흡착이라는 가정을 바탕으로 하고 있으며 임의시간에 대한 흡착량과 평형상태에 대한 흡착량의 관계는 다음 식 (1)과 같다 (Ho and McKay, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

여기서, k_2 는 유사 2차 반응속도 상수(g/mg/min), q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), q_t 는 시간 t에서의 흡착량(mg/g)이다. 경계조건을 $t=0$ 에서 $t=t$, $q_t=0$ 에서 $q_t=q_t$ 로 하여 적분 후 정리하면 식 (2)와 같다.

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t = \frac{1}{v_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

여기서, v_0 는 초기 흡착속도(mg/g/min)이며, t/q_t 와 t 는 선형 관계를 나타내는데 이로부터 q_e 와 k_2 그리고 v_0 를 구할 수 있다.

실험결과는 pseudo second-order model에 잘 부합되었으며, 이는 인산염의 제거가 물리적 흡착보다 HCl-PEI bark 표면의 화학적 작용기에 의한 이온교환기작에 의한 것임을 뒷받침하고 있다. Pseudo second-order model에 적용했을 때의 상수 값들은 Table 3과 같다.

Table 3. Pseudo second-order kinetic constants for HCl-PEI bark.

C_0 (mg/L)	Initial pH	Q_e (mg/g)	K (g/mg · min)	h (mg/g · min)	R^2
5.2	3	4.69	0.018	0.389	0.9992
15.5	3	11.83	0.014	1.909	0.9999
4.9	5	4.27	0.019	0.347	0.9993
15.5	5	8.87	0.010	0.788	0.9977

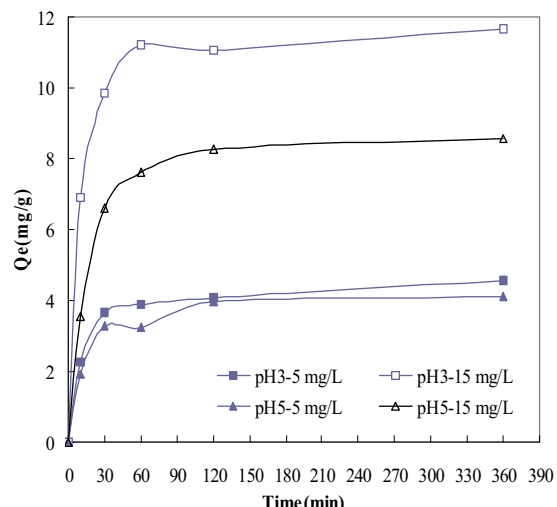


Fig. 6 PO_4 -P sorption capacity for HCl-PEI bark at different initial concentrations.

흡착평형에 대한 예측은 다른 운전조건하에서 공정의 설계 및 운전 최적화를 위하여 중요한 부분으로서 흡착평형 결과를 이용하여 인산염농도와 흡착제양의 관계로부터 흡착량 및 친화도를 알 수 있다.

평형상태에서의 흡착평형을 평가하기위해서 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 사용하였다. Langmuir의 흡착 등온식은 균일한 표면에서 단층(monolayer) 흡착을 한다는 가정에서 다음 식 (3)과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

여기서, q_e 는 평형 상태에서의 흡착량(mg/g), q_{max} 는 평형상태에서의 최대 흡착량(mg/g), C_e 는 평형상태에서의 수용액내 흡착질의 농도(mg/L), K_L 는 흡착에너지를 나타내는 Langmuir 상수(L/mg)이다.

Freundlich 모델은 불균일한 흡착점과 다층(multilayer)흡착을 가정하고 있으며, 다음 식 (4)와 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), K_F 는 흡착력(sorption capacity)[(mg/g)(L/mg)^{1/n}], C_e 는 평형상태에서의 수용액내 흡착질의 농도(mg/L), $1/n$ 은 흡착강도(sorption intensity)를 나타내는 Freundlich 상수이다.

흡착실험결과를 Langmuir와 Freundlich 등온식에 적용하여 구한 상수를 Table 4에 나타내었다. Langmuir 등온식 상수인 Q_{max} 값을 비교해 보면 pH에 따라 20.88 mg/g과 12.02 mg/g로 pH 3에서의 PO₄-P의 제거가 유리하였다.

Freundlich 등온식 상수 중 K_F 값이 커지면 흡착능력은 증가하고 일반적으로 $1/n$ 의 값이 0.1~0.5 사이로 나타날 때에 흡착제에 흡착질에 대한 흡착능력이 효과적인 것으로 알려져 있다.

본 실험에서 얻은 결과를 타 흡착제와 비교하기 위하여 인산염제거 목적으로 연구된 흡착제의 흡착능을 Table 5에 제시하였다. 문헌에서 발표된 Langmuir isotherm의 Q_{max} (mg/g) 값은 4.32 mg/g에서 8.21 mg/g의 범위를 보이고 있는데 본 연구에서의 20.88 mg/g 과 큰 차이가 있음을 보여주고 있다.

Langmuir 등온 흡착의 기본적인 특성은 다음 식 (5)와 같이 무차원 상수인 separation factor(R_L)로 나타낼 수 있다 (Michelson et al., 1975).

Table 4. Linear regression analyses for Langmuir and Freundlich isotherms.

pH	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_2	K_F	$1/n$	R_2
3	20.88	0.64	1.00	7.59	0.5	0.96
5	12.02	0.25	0.98	2.70	0.52	1.00

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (5)$$

여기서, R_L = 등온흡착의 유형, C_0 = 초기 PO₄-P 농도 (mg/L), K_L = Langmuir 상수이다.

Table 6에 나타낸 바와 같이 R_L 값은 등온식의 형태를 의미하는데 McKay et al. (1982)에 따르면 0에서 1사이의 R_L 값은 호의적인(favorable) 흡착을 의미한다. 본 실험의 경우 초기 PO₄-P 용액의 pH 3과 pH 5에서 R_L 값을 구하면 각각 0.14와 0.29로 흡착이 호의적으로 이루어졌음을 나타내고 있다.

3.5 경제성 평가

본 실험에서 사용한 실험 재료는 화학적으로 처리된 굴참나무 수피로서 재료의 제작과정에서 소요되는 비용의 대부분은 수피 전처리 용액의 HCl과 PEI약품이 차지하고 있다. 본 연구단계에서 HCl-PEI bark의 경제성을 정확하게 분석할 수는 없으나 PEI 가격이 상대적으로 타 화학약품에 비하여 고가인 점을 제외하고는 기타 재료들은 저렴하게 구할 수 있으며 화학물질을 이용하여 제작되는 흡착제에 비하여 환경친화적이다. 그리고 높은 흡착효율을 기대할 수 있으며 사용 후 간단한 소각에 의하여 폐기가 가능하므로 흡착제 사용 후 2차 오염문제를 발생시키지 않는 장점이 있다. 그리고 PEI 용액의 사용을 1회에 그치지 않고 재사용한다면 경제성은 더욱 개선될 것으로 판단된다.

Table 5. Comparison of adsorption capacity of the HCl-PEI bark with other adsorbents for phosphate removal.

Sorbent	Langmuir isotherm	
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
Iron oxide tailings ¹⁾	8.21	0.44
Fe(III)/Cr(III) hydroxide ²⁾	6.53	0.03
Steel slag ³⁾	5.3	0.02
CMC/Fe aspen wood ⁴⁾	4.32	0.19
HCl-PEI bark	20.88	0.64

*1) Zeng and Liu, 2004

2) Namasivayam and Prathap, 2005

3) Xiong et al., 2008

4) Eberhardt et al., 2006

Table 6. Type of isotherm for various R_L (McKay et al., 1982).

R_L	Type of isotherm
$R_L > 1$	Unfavorable
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

4. 결론

본 연구에서는 국내 자생종인 굴참나무수피를 이용하여, 폐수 속의 PO_4 -P 제거를 위한 흡착제로서 굴참나무수피의 활용가능성을 평가하였다. 수피 표면에 화학적 작용기를 부착하고자 가수분해에 이어서 $-NH^+$ 기능을 다량 가지고 있는 polyethylenimine(PEI)을 이용하여 수피표면을 개질시킨 HCl-PEI bark를 제조하여 등온흡착실험을 수행하였다. 본 연구에서 얻은 결론을 정리하면 다음과 같다.

- 1) FT-IR 분석에 따르면 HCl-PEI bark를 이용한 폐수의 PO_4 -P 제거의 주요 메커니즘은 물리적 흡착보다는 $H_2PO_4^-$ 와 NH^+ 의 이온교환과 화학적 흡착에 의한 것으로 나타났다.
- 2) HCl-PEI 처리된 수피에 의한 PO_4 -P 제거는 pseudo second-order model에 잘 부합되며, 이는 HCl-PEI 처리된 수피 표면의 화학적 작용기에 의한 화학적 흡착 메커니즘을 뒷받침하고 있다.
- 3) HCl-PEI bark에 의한 PO_4 -P 제거율은 PO_4 -P 용액의 초기 pH가 낮은 조건에서 높았으며 이는 용액의 pH에 따른 PO_4 -P의 형태 때문인 것으로 판단된다. HCl-PEI bark의 단위질량 당 흡착되는 PO_4 -P의 최대 흡착량은 pH 3에서 20.88 mg/g, pH 5에서 12.02 mg/g의 흡착능을 나타냈다. 이는 PO_4 -P 제거를 목적으로 하는 다른 흡착제 보다 단위 흡착량 당 흡착되는 인산염의 양이 최대 5배 이상 높은 결과이다.
- 4) 굴참나무수피를 적절하게 전처리할 경우 부영양화의 원인 물질인 인 제거에 이용할 수 있으며, 기존의 흡착제보다 자연 친화적이며 경제성이 있는 흡착제로서 상용화가 가능할 것이다. 뿐만 아니라 수피의 전처리 방법에 따라 인 이외의 수질 오염물질의 제거에도 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구의 수행은 중소기업 산학협력지원사업 중 산학연 공동기술개발지원사업의 지원으로 가능하였으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, (2007) 폐목재 재활용 활성화 대책.
2. Eberhardt, T. L., Min, S.H. and Han, J.S., (2006) Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride. *Bioresource Tech.* 97, 2371-2376.
3. Han, J.S., Min, S.H. and Kim, Y.K., (2005) Removal of phosphorus using AMD-treated lignocellulosic material. *Forest Products Journal*, 55(11), 48-53.
4. Helfferich, F., (1962) *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York.
5. Ho, Y.S. and McKay, G., (2000) The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.*, 34(3), 735-742.
6. McKay, G., Blair, H.S. and Gardener, J.R., (1982) Adsorption of dyes on chitin- I: equilibrium studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27(8), 3043-3057.
7. Michelson, L.D., Gideon, P.G., Pace, E.G. and Kutal, L.H., (1975) Removal of soluble mercury from wastewater by complexing technique, US Department Industry, *Office of Water Research and Technology*, Bulletin 74.
8. Namasivayam, C. and Prathap, K., (2005) Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste for the removal of phosphate from water, *J. Hazard. Mater.* B123, 127 - 134.
9. Pandey, K.K. and Theagarajan, K.S., (1997), Analysis of wood surfaces by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz Roh-Werkst* 55, 383-390.
10. Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P. and Margrave, J.L., (2002) The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater.* B95 137.
11. Sudha B.R. and Emilia A.T., (2002) Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, *Water Res.* 36, 1224 - 1236.
12. Unsal, E., Bahar, T., Tuncel, M. and Tuncel, A., (2000) DNA adsorption onto polyethylenimine-attached poly(p-chloromethylstyrene) beads. *J. Chrom. A*, 898, 167-177.
13. Xiong, J., He, Z., Mahmood, Q., Liu, D., Yang, X., and Islam, E., (2008) Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. *J. Hazard. Mater.* 152, 211-215.
14. Ye S. and Cheng, J., (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production. *Bioresource Tech.*, 83(1), 1-11.
15. Zeng, L., Li, X. and Liu, J., (2004) Adsorption removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings., *Water Res.* 38, 1318-1326.