

# 소나무와 참나무를 이용한 Pb(II) 제거<sup>1</sup>

엄병환<sup>2</sup> · 조성욱<sup>3</sup> · 박성직<sup>3,†</sup>

## Pb(II) Removal from Aqueous Solutions Using Pinewood and Oakwood<sup>1</sup>

Byung-Hwan Um<sup>2</sup> · Sung-Wook Jo<sup>3</sup> · Seong-Jik Park<sup>3,†</sup>

### 요약

파쇄한 소나무와 참나무를 수중에서 Pb(II) 제거를 위한 흡착제로서 적용성을 검토하였다. 접촉시간, 초기 Pb(II) 농도, pH, 경쟁이온, 그리고 흡착제 주입량이 Pb(II) 흡착에 미치는 영향을 파악하기 위하여 회분 흡착 실험을 수행하였다. 동역학적 실험 결과, 소나무와 참나무에 Pb(II) 흡착은 유사 1차 모델과 유사 2차 모델 모두 적합한 것으로 나타났다. 평형 흡착 실험 결과는 결정계수가 소나무의 경우 0.956, 참나무의 경우 0.950으로 Freundlich 모델이 적합한 것으로 나타났다. 소나무와 참나무의 Pb(II) 최대 흡착량은 각각 16.853과 27.989 mg/g으로 나타났다. pH가 3에서 9로 증가함에 따라 소나무와 참나무에 Pb(II) 흡착은 증가하였다. Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, 그리고 Al<sup>3+</sup>와 같은 양이온의 존재는 Pb(II) 흡착을 감소시켰다. Pb(II) 흡착은 증류수 조건에서 보다 해수에서 흡착량이 컸으며, 이는 해수에 존재하는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 OH<sup>-</sup> 이온이 Pb(II)와 화합물을 형성하기 때문이다. 본 연구를 통해서 Pb(II)로 오염된 물 정화에 소나무와 참나무가 활용될 것으로 판단된다.

### ABSTRACT

Crushed pinewood and oakwood were studied as an adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solution. Batch adsorption experiments were carried out to describe the effects of contact time, initial Pb(II) concentration, pH, competing cations, and adsorbent dosage on the Pb(II) adsorption process. Kinetic studies revealed that the Pb(II) adsorption process for pinewood and oakwood followed both pseudo first and pseudo second order model. The Freundlich model best described equilibrium adsorption data with correlation coefficients ( $R^2$ ) of 0.956 and 0.950 for pinewood and oakwood. The maximum adsorption capacity of Pb(II) onto pinewood and oakwood was found to be 16.853 and 27.989 mg/g, respectively. The Pb(II) adsorption onto both pinewood and oakwood was increased as pH increased in the pH range 3-9. The presence of cations such as Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> decreased Pb(II) adsorption. The Pb(II) removal was greater

<sup>1</sup> Date Received February 17, 2014, Date Accepted April 28, 2014

<sup>2</sup> 환경대학교 화학공학과 화학기술연구소. Department of Chemical Engineering and Research Center of Chemical Technology, Hankyong National University, Anseong, Gyeonggi-do, 456-749, Korea

<sup>3</sup> 환경대학교 지역자원시스템공학과. Department of Bioresources and Rural System Engineering Hankyong National University, Anseong, Gyeonggi-do, 456-749, Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author): 박성직(e-mail: parkseongik@hknu.ac.kr)

in seawater than deionized water, resulting from the presence of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  ions in seawater. This study showed that pinewood and oakwood have a potential application in the remediation of Pb(II) contaminated water.

**Keywords :** adsorption, batch test, oakwood, lead, pinewood

## 1. 서 론

납(Pb)은 물 및 토양 환경에 존재하는 중금속 중에서 인간과 동물의 위해성이 강한 물질로 알려져 있다. Pb는 물속에서 0과 +2의 산화 상태로 존재하고, 중성인 pH 7 근처에서는 주로 Pb(II) 상태로 존재한다. 또한 납은 주로 수산화 이온, 탄산 이온, 염소이온, 규산염 이온, 황과 결합하여 염의 형태로 존재한다(Hashim *et al.* 2011). Pb는 산업 활동 및 자연 현상에 의해서 수계, 대기 및 토양 환경으로 유출되어, 생태계를 파괴하고 공중 보건을 위협한다. Pb는 주로 화석 연료의 연소, PbS와 같은 광물의 용출, 산성광산 배수, 급수관에서 용출, 전선보호재, 납축전지, 유리, 플라스틱, 인쇄공업과 같은 산업활동에 의해서 주로 환경으로 유출된다(Yurtsever and Sengil 2008). Pb는 환경에서 생물학적으로 분해되지 않으며, 생물체 내에 축적되어, 뼈, 뇌, 신장과 근육에 빈혈, 신장 질환, 신경 질환, 통증 및 사망에 이르는 질병을 유발시킨다(Afridi *et al.* 2006; Kazi *et al.* 2008). 이러한 Pb의 위해성으로 인하여 세계 보건기구 및 각 국가별로 수중에서 Pb의 허용치를 정하고 있다. 세계 보건기구(World Health Organization, WHO)는 1995년 Pb의 음용수 내 허용기준을 50 ppb로 설정하였던 것을 2010년 10 ppb로 낮추었다(WHO 2011). 유럽 연합(European Union, EU)과 미국 환경부(United States Environmental Protection Agency, USEPA), 캐나다 음용수질 기준에서는 각각 Pb 농도를 10 ppb, 15 ppb, 그리고 10 ppb로 정하고 있다(EPA 2005; Li and Wang 2009; Sahu *et al.* 2013). 국내에서는 먹는물 기준 납의 허용치를 10 ppb로 정하고 있다(먹는물관리법 제5조 제3항).

현재 수중의 Pb(II)을 제거하기 위한 다양한 물리 화학 및 생물학적 방법이 사용되며, 전기투석

(Abou-Shady *et al.* 2012; Mohammadi *et al.* 2004), 막여과(Mbareck *et al.* 2009; Malamis *et al.* 2012; Al-Rashdi *et al.* 2013), 흡착(Wang *et al.* 2007; Tiwari *et al.* 2007; Stafiej and Pyszynska 2007; Othman Ali *et al.* 2011; Tunali *et al.* 2006; Huang *et al.* 2007), 그리고 생물학적 처리(Hien Hoa *et al.* 2007)가 사용된다. 다른 방법에 비하여 흡착은 초기 설치 비용 및 유지 관리 비용이 적게 들고, 중력을 이용하기 때문에 에너지가 적게 소요 된다는 장점이 있다(Jamshidi Gohari *et al.* 2013). 흡착에 의한 오염 물질 제거시 제거 효율 및 비용은 흡착제의 오염물질 흡착능과 흡착제의 가격에 의해서 결정되므로, 목표로 하는 오염물질을 효율적으로 제거하며 경제적인 흡착제를 선정하는 것이 매우 중요하다.

Pb(II) 제거를 위한 흡착제에 관한 연구는 다양한 환경 조건(pH, 다른 이온의 존재, 이온강도, 흡착제 투입량 등)에서 지속적으로 수행되어 왔다. Pb(II) 제거를 위한 흡착제로는 고분자와 무기물이 결합된 소재로서, polyethersulfone (PES)/hydrous manganese dioxide (HMO) ultrafiltration (Jamshidi Gohari *et al.* 2013), 비산재를 함유한 geopolymer (Al-Zboon *et al.* 2011)가 사용되었다. 탄소 나노 튜브(Kabbashi *et al.* 2009)와 같은 값비싼 소재에서부터 산처리된 적니(Sahu *et al.* 2013)와 같은 저렴한 산업부산물 소재 등이 Pb(II) 제거에 다양하게 활용되었다. 그중 활성탄은 오염물질 흡착 제거를 위한 수처리용 소재로서 가장 흔하게 사용되어 왔고, 처리 효율 역시 높은 것으로 알려져 왔다. 그러나 활성탄은 사용량 증가에 따른 가격이 상승하였고, 생산 과정에서 많은 에너지가 소요되는 단점이 있다(Dwivedi *et al.* 2008). 이에 따라서 경제적이고 Pb(II) 흡착능이 우수한 흡착제 개발이 요구된다.

본 연구의 목적은 소나무와 참나무를 이용하여 Pb

(II)을 제거하고, Pb(II) 제거에 미치는 환경 변수, 즉 Pb(II) 농도, 흡착제와의 접촉 시간, 용액의 pH, 흡착제의 주입량, 타 이온의 존재, 해수가 Pb(II)의 목재 흡착에 어떻게 영향을 미치는지 규명하는 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 흡착제

본 실험에서는 침엽수의 대표 종으로서 소나무와 활엽수의 대표 종으로서 참나무를 사용하였고, 소나무와 참나무 칩은 Daedong industrial co., Ltd로부터 공급받은 것을 제립기(granulator, System POLYMIX PX-MFC 90D, KINEMATICA AG, Luzern, Switzerland)를 이용하여 파쇄하여 사용하였다. 파쇄된 칩은 표준체(Tyler Industrial products, Mentor, OH)를 이용하여 0.595~0.420 mm 크기의 것을 실험에 사용하였다.

### 2.2. 회분 실험

소나무와 참나무의 Pb(II) 흡착특성을 평가하기 위해 동적흡착실험(kinetic sorption test), 평형 흡착 실험(equilibrium sorption test), 용액의 pH에 따른 흡착 실험, 여재의 주입량에 따른 흡착 실험, 다른 음이온과의 경쟁 흡착 실험, 해수 조건에서의 흡착 실험을 수행하였다. 질산납 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을 증류수에 녹여서 표준용액 1,000 mg/l를 제조한 후, 이를 희석하여 실험에 사용하였다. 동역학적 실험은 분쇄된 소나무와 참나무 0.1 g을 50 ml 용량의 conical tube에 각각 넣고, 여기에 20 mg/l와 200 mg/l 농도의 Pb(II) 용액 30 ml씩을 넣은 후, 20, 40 min, 1, 2, 3, 6, 12, 24 hr 반응시킨 후 Pb(II) 용액을 채취하였다. 채취한 Pb(II) 용액은 목재와 분리하기 위해 정량여과지(No. 6, Whatman, China)를 이용하여 여과하였다. 평형흡착실험은 동일한 조건에서 24 hr 반응한 후 흡착량을 분석하였고, Pb(II) 용액의 초기 농도는 20, 40, 100, 200, 400, 600 mg/l로 설정하였다. 용액의 pH에 따른 흡착실험은 용액의 pH를 NaOH 또는 HCl을 이용하여 3, 5, 7, 9, 11로 맞춘 후 Pb(II)의 흡착량을

비교하였다. 여재의 주입량에 따른 Pb(II)의 흡착 실험은 여재의 주입량을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 g으로 변화시키고, Pb(II)의 제거율을 살펴보았다. 타 이온의 존재에 따른 흡착 영향을 알아보기 위해 NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> 각각 10 mM을 Pb(II) 용액에 첨가하였다. 해수에서의 Pb(II) 흡착 특성을 살펴보기 위하여 해수는 충청남도 당진시 석문면 교로리 왜목항에서 취수한 후 GF/C여과지로 여과한 후 실험에 사용하였다. 동적 흡착 실험과 평형흡착 실험을 제외한 모든 실험을 200 mg/l의 Pb(II) 용액을 이용하여 실험하였고, 24 hr, 0.1 g, pH 7을 기준 반응 시간, 사용된 여재, pH로 설정하였다. Pb(II)의 농도는 정량 여과지(No. 6, Whatman, China)로 여과한 후, 유도결합플라즈마(Inductively coupled plasma, ICP, Optima 2000 DV, Perkin-Elmer)를 이용하여 측정하였다.

### 2.3. 데이터 분석

흡착제의 동역학적 흡착실험결과는 유사 1차 모델(Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(Pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다(Park *et al.* 2010).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \dots\dots\dots (1)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \dots\dots\dots (2)$$

여기서  $q_t$ 는 시간  $t$ 일 때 여재 단위질량당 흡착된 Pb의 양(mg/g),  $q_e$ 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 Pb의 양(mg/g),  $k_1$ 은 유사 1차 반응 상수(1/h),  $k_2$ 는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mg/h)이다.

등온 흡착 실험결과는 Freundlich model과 Langmuir model을 이용하여 분석하였다.

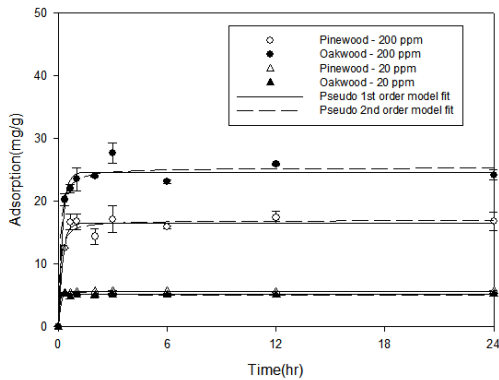
$$S = K_f C^{1/n} \dots\dots\dots (3)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \dots\dots\dots (4)$$

**Table 1.** Model parameters for pseudo first-order and pseudo second-order models obtained from kinetic sorption experiments

Adsorbent	IC <sup>a</sup> (mg/l)	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
		q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/hr)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg/hr)	R <sup>2</sup>
Pinewood	200	16.503	4.605	0.970	16.956	0.702	0.960
Oakwood	200	24.626	4.696	0.967	25.370	0.464	0.972
Pinewood	20	5.571	8.311	0.998	5.645	6.561	0.999
Oakwood	20	5.151	4.264	0.999	5.191	5.351	0.998

<sup>a</sup>Initial Concentration



**Fig. 1.** Kinetic adsorption data and models for Pb(II) adsorption to pinewood and oakwood.

S는 단위질량의 흡착제당 흡착된 Pb의 양(mg/g), C는 평형 상태에서 액상의 Pb(II)의 농도(mg/l), K<sub>F</sub>는 분배계수(L/g), n은 Freundlich 상수, K<sub>L</sub>은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수(L/mg), Q<sub>m</sub>은 단위 질량의 흡착제 당 Pb(II)의 최대 흡착량(mg/g)이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Pb(II)의 동역학적 흡착 특성

소나무와 참나무의 시간에 따른 Pb(II) 흡착 특성을 Fig. 1에 나타내었다. 실험 결과 3 hr이후에 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 유사 1차 모델과 유사

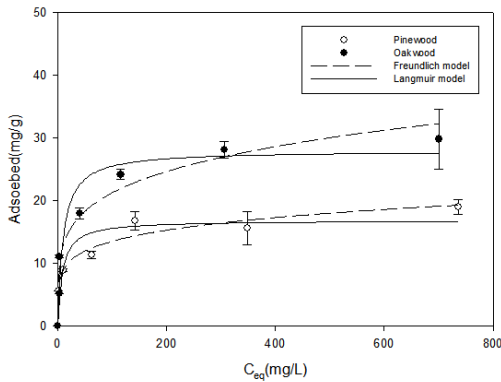
2차 모델을 이용하여 시간에 따른 흡착량을 해석하여 얻은 변수를 Table 1에 나타내었다. R<sup>2</sup> 값을 살펴보면, 소나무와 참나무를 흡착제로 사용하였을 때 낮은 Pb(II) 농도 및 높은 Pb(II) 농도 모두에서 유사 1차 모델과 유사 2차 모델 모두 잘 부합되는 것으로 나타났다. 이를 통해서 소나무와 참나무에 Pb(II)의 흡착 속도는 입자 내부의 확산 뿐만 아니라 화학적 흡착이 반응속도에 영향을 미친다(Ho and McKay 1999). 유사 1차 모델과 유사 2차 모델로부터 얻은 q<sub>e</sub> 값은 모든 경우에서 그 차이가 3% 이내로 두 모델로부터 추정된 q<sub>e</sub> 값의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 낮은 농도에서는 소나무와 참나무의 Pb(II) 흡착 평형농도인 q<sub>e</sub> 값이 거의 차이가 없었지만, 높은 농도에서는 참나무의 q<sub>e</sub> 값이 소나무의 q<sub>e</sub> 값보다 높게 나타났다. 유사 1차 모델의 반응 속도 계수 k<sub>1</sub> 값을 비교해 볼 때 높은 농도에서는 소나무와 참나무의 k<sub>1</sub> 값의 차이가 매우 작았지만, 낮은 농도에서는 소나무의 k<sub>1</sub> 값이 참나무의 k<sub>1</sub> 값보다 2배 정도 컸다.

#### 3.2. Pb(II)의 평형 흡착 특성

소나무와 참나무의 Pb(II) 평형 흡착실험 결과를 Fig. 2에 제시하였고, 흡착 모델과 관련된 모델 변수 값들은 Table 2에 나타내었다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델의 R<sup>2</sup> 값을 비교해보면, 소나무의 경

**Table 2.** Model parameters for Langmuir and Freundlich models obtained from equilibrium sorption experiment

Adsorbent	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	$1/n$	$R^2$
Pinewood	16.853	8.186	0.880	5.973	0.178	0.956
Oakwood	27.989	9.732	0.942	7.901	0.215	0.950



**Fig. 2.** Equilibrium adsorption data and models for Pb(II) adsorption to pinewood and oakwood.

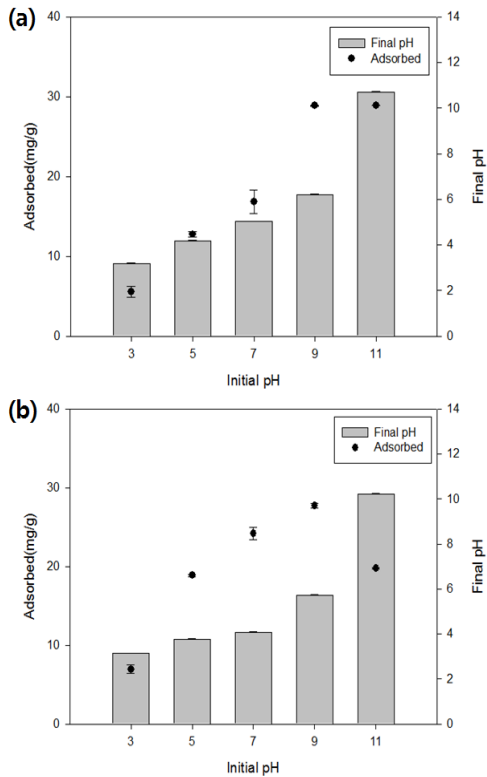
우 Freundlich 모델의  $R^2$  값은 0.956로 Langmuir 모델의  $R^2$  값 0.880 보다 큰 것으로 나타났다. 참나무의 경우도 Freundlich 모델의  $R^2$  값은 0.950으로 Langmuir 모델의  $R^2$  값 0.946 보다 약간 큰 것으로 나타났다. 평형 흡착 실험 결과 소나무와 참나무 모두에서 Pb(II) 흡착은 Langmuir 모델 보다는 Freundlich 모델에 더 적합함을 알 수 있다. 본 평형 흡착 실험 결과를 통해 Pb(II)의 소나무와 참나무 흡착은 단일층 흡착 보다는 다층 흡착으로 일어남을 알 수 있다(Summers *et al.* 2011). Freundlich 모델의  $1/n$  값은 0.178(소나무)과 0.215(참나무)로 1보다 작으므로 Pb(II)의 소나무와 참나무에 흡착은 강하게 형성되어 있다(Viswanathan *et al.* 2009). Langmuir 모델에서 단위 질량의 소나무와 참나무 당 Pb(II)의 최대 흡착량은 각각 16.853 mg/g과 27.989 mg/g으로, 참나무의 Pb(II) 제거량이 소나무 보다 높게 나타났다. 활성탄을 이용한 Pb(II) 제거에 관한 선행 연구

의 결과(Dwivedi *et al.* 2008)인 단위 질량의 흡착제 당 최대 Pb(II) 흡착량 26.546 mg/g과 비교하여 참나무의 경우 최대 흡착량이 더 큰 것으로 나타났다. 흡착제의 가격적인 측면을 고려할 때, 파쇄된 참나무가 선행 연구(Dwivedi *et al.* 2008)에서 사용된 활성탄 보다 수용액상에서 Pb(II) 제거에 더 효과적인 것으로 판단된다.

### 3.3. 용액의 pH에 따른 Pb(II)의 흡착 특성

용액의 화학적 특성이 Pb(II)의 소나무와 참나무 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 pH, 경쟁이온, 해수 조건에서 실험을 수행하였다. 먼저 용액의 초기 pH가 3, 5, 7, 9, 11에서 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소나무의 경우 pH 3에서의 단위 흡착제당 Pb(II) 흡착량은 5.53 mg/g으로 pH 5, 7, 9에서의 단위 흡착제당 Pb(II) 흡착량 12.75, 16.81, 28.87 mg/g으로 pH가 증가함에 따라서 뚜렷하게 증가하는 것으로 나타났다. pH 11에서의 Pb(II) 흡착량은 28.88 mg/g으로 pH 9에 비하여 흡착량의 변화가 없었다. 참나무의 경우 pH가 3에서 9로 증가함에 따라서 단위 흡착제당 Pb(II) 흡착량은 6.96 mg/g에서 27.69 mg/g으로 증가하였고, pH 11에서는 19.79 mg/g으로 감소하였다. pH가 증가함에 따라서 Pb(II)의 흡착량이 증가하는 것은 Pb(II)의 수산화 반응과 Pb(II)의 흡착 작용에 의해서 설명될 수 있다. Pb(II)의 목재에 흡착은 이온 교환에 의해서 흡착되며, +2가의 Pb 이온이 흡착되면, 수소 이온 2개가 흡착제에서 액상으로 빠져나오게 된다(Forstner and Wittman 1983; Shukla *et al.* 2002). 따라서 낮은 pH에서는 흡착제 표면에 존재하는 흡착 가능한 지점

### 소나무와 참나무를 이용한 Pb(II) 제거

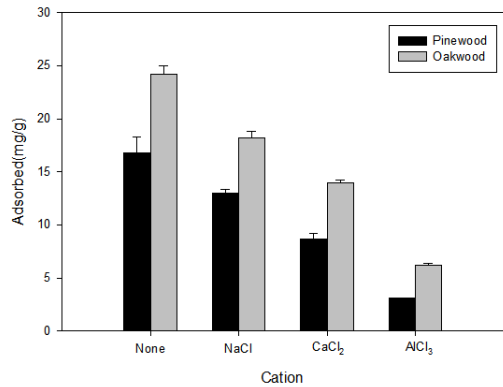


**Fig. 3.** Effect of solution pH on Pb(II) adsorption to (a) pinewood and (b) oakwood.

에 수소 이온과 Pb 이온이 경쟁하게 됨에 따라서 Pb(II) 흡착이 감소하게 된다(Forstner and Wittman 1983; Shukla *et al.* 2002; Tipping 2002). 반면 높은 pH에서 Pb(II) 흡착이 감소하는 것은 높은 pH에서 Pb(II)이 용해성 상태로 존재하기 때문이다(Ahmad *et al.* 2009).

### 3.4. 타이온 존재에 따른 Pb(II)의 흡착 특성

용액에 Pb(II) 이외의 타 이온의 존재시 흡착 특성을 살펴보기 위하여 자연계에 다량 존재하는 1가, 2가, 3가 양이온인 나트륨 이온( $\text{Na}^+$ ), 칼슘 이온( $\text{Ca}^{2+}$ ), 알루미늄 이온( $\text{Al}^{3+}$ )이 소나무와 참나무의 Pb(II) 흡착에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 각 이온들이 Pb(II) 제거에 미치는 상대적인 크기를 살펴보기 위



**Fig. 4.** Effect of competing anions on Pb(II) adsorption to (a) pinewood and (b) oakwood.

하여 각 이온의 농도는 10 mM로 고정하였고, 동일하게 Cl<sup>-</sup>를 음이온으로 결합된 화학물질을 사용하였다. Fig. 4의 실험 결과, 타 이온이 존재시 Pb(II) 흡착에 뚜렷한 차이가 발생하는 것으로 나타났다. 소나무의 경우, 경쟁이온이 존재하지 않을 경우에는 단위 흡착제당 Pb(II) 흡착량은 16.81 mg/g에서 Na<sup>+</sup>이온이 존재할 경우 13.02 mg/g, Ca<sup>2+</sup>이온이 존재할 경우 8.68 mg/g, Al<sup>3+</sup>이온이 존재할 경우 3.09 mg/g으로 경쟁 이온의 전자가 증가할수록 단위 질량의 흡착제당 Pb(II) 흡착량은 감소하였다. 참나무의 경우 역시 단위 질량의 흡착제당 Pb(II) 흡착량은 이온이 존재하지 않을 경우 24.20 mg/g에서, Al<sup>3+</sup>가 존재할 경우 6.22 mg/g으로 경쟁 이온의 존재시 단위 흡착제당 Pb(II) 흡착량은 감소하였다. 이는 위에서 설명하였듯이 소나무 및 참나무에 Pb(II) 흡착은 H<sup>+</sup>와의 이온교환에 의해서 이루어지며(Forstner and Wittman 1983; Shukla *et al.* 2002), Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>와 같은 양이온은 Pb<sup>2+</sup>와 흡착에 경쟁적으로 작용하게 된다. 또한, 전자가 큰 Al<sup>3+</sup>가 전자가 작은 Na<sup>+</sup>과 Ca<sup>2+</sup>보다 Pb(II) 흡착에 더 부정적인 영향을 미치는 것은 Al<sup>3+</sup>흡착시 H<sup>+</sup>이온 3개가 흡착제로부터 탈착되어야 하는 반면에 Na<sup>+</sup>과 Ca<sup>2+</sup>는 각각 1개, 2개의 H<sup>+</sup>이온이 탈착되기 때문이다.

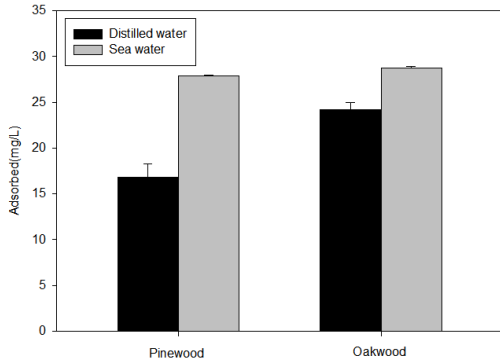


Fig. 5. Effect of seawater on Pb(II) adsorption to pinewood and oakwood.

### 3.5. 해수가 Pb(II)의 흡착 특성에 미치는 영향

소나무 및 참나무를 해양 저층 오염물질 용출 차단제(Kang *et al.* 2013)로 사용하기 위하여 해수에서 Pb(II) 흡착 특성을 살펴보고, 증류수 조건과 해수 조건에서 Pb(II) 흡착 특성을 Fig. 5에 비교하였다. 증류수 조건에서 단위 소나무 당 Pb(II) 흡착량 16.81 mg/g에 비하여 해수 조건에서는 27.91 mg/g으로 약 1.7배 가량 큰 것으로 나타났다. 참나무의 단위 질량당 Pb(II) 흡착량 역시 증류수 조건에서(24.20 mg/g) 보다 해수에서(28.76 mg/g) 높게 나타났다. 위 실험결과 해수에서 다량 존재하는 탄산염과 수산화이온과 같은 음이온이 Pb(II)과 PbCO<sub>3</sub>와 Pb(OH)<sub>2</sub>라는 불용성 화합물을 형성하기 때문에 해수에서 증류수에 비하여 Pb(II) 제거량이 높은 것으로 판단된다(Stumm and Morgan 2012).

### 3.6. 흡착제 주입량에 따른 Pb(II)의 흡착 특성

흡착제의 주입량에 따른 Pb(II)의 흡착제 단위 질량당 흡착량과 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. 소나무의 주입량이 0.1 g에서 0.7 g으로 증가함에 따라서 흡착제 단위 질량당 Pb(II) 흡착량은 16.81 mg/g에서 3.96 mg/g으로 감소한 반면에 Pb(II) 제거율은

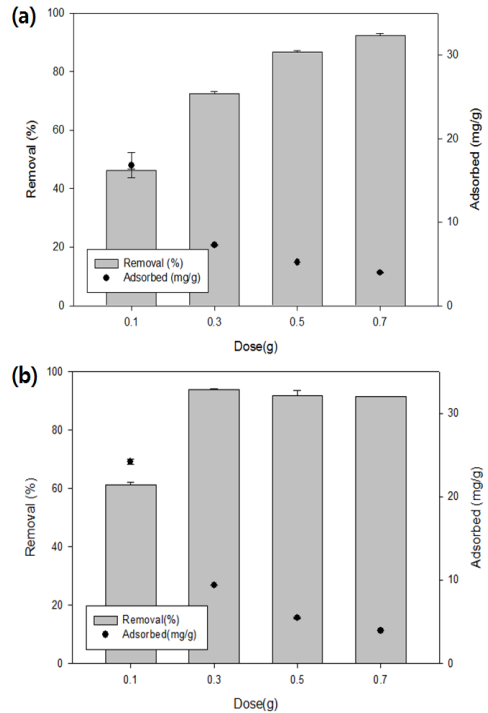


Fig. 6. Effect of (a) pinewood and (b) oakwood dose on adsorption capacity and removal percentage.

46.2%에서 92.4%로 증가하였다. 참나무의 단위 질량당 Pb(II) 흡착량도 Pb(II)의 주입량이 0.1 g에서 0.7 g으로 증가함에 따라서, 24.20 mg/g에서 3.92 mg/g으로 감소한 반면에 제거율은 61.3%에서 91.4%로 증가하였다. 흡착제인 소나무와 참나무의 주입량이 증가함에 따라서 Pb(II) 총 제거량은 증가한 반면에, 흡착제 단위 질량당 Pb(II) 제거량은 감소하는 것으로 나타났다. 이 결과는 타 연구(Ahmad *et al.* 2009)의 결과와 일치하며, Pb(II)의 제거율을 높이기 위해서는 흡착제의 주입량을 증가시켜서 흡착할 수 있는 면적을 높여야 한다.

## 4. 결론

본 연구에서는 소나무 및 참나무 칩을 이용하여 Pb(II) 흡착 제거 실험을 수행하였으며, Pb(II) 흡착

에 미치는 흡착 시간, Pb(II) 초기 농도, 용액의 pH, 타 이온의 존재, 해수, 흡착제 주입량의 영향을 알아 보았다. 동역학적 실험 결과는 유사 1차 모델과 유사 2차 모델에 잘 부합하며 Pb(II)의 소나무와 참나무에 흡착 반응속도는 입자내부 확산과 화학적 흡착에 의해서 결정된다. 평형 실험 수행 결과 Pb(II) 흡착은 Freundlich 모델에 더 적합한 것으로 나타났으며, 이를 통해 Pb(II) 흡착은 소나무와 참나무에 다층으로 흡착됨을 알 수 있었다. 용액의 초기 pH가 3에서 9로 증가함에 따라서 소나무와 참나무에 Pb(II) 흡착은 증가하였다. 반면에 pH가 9에서 11로 증가함에 따라서 참나무에 Pb(II) 흡착은 감소하였다. Pb(II) 흡착에 있어서 다른 양이온  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 은 부정적인 영향을 미쳤으며, 전자가 클수록 그 영향은 더 크게 나타났다. 해수에서의 Pb(II) 흡착은 해수내에 존재하는  $\text{CO}_3^{2-}$ 와  $\text{OH}^-$ 같은 음이온들과 불용성 화합물을 형성하여 증류수 조건에 비하여 높게 나타났다. 소나무 및 참나무의 주입량을 증가시켰을 때, Pb(II)의 흡착제 단위 질량당 흡착량은 감소한 반면에 총 제거율은 증가하였다. 본 연구 결과를 통해서 Pb(II)으로 오염된 물 처리에 분쇄된 소나무 및 참나무가 활용될 수 있다고 판단된다.

## 사 사

이 논문은 2013년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염퇴적물 정화기술 개발). 또한 한국연구재단의 신진연구지원사업(2012R1A1A1014900)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- Abou-Shady, A., Peng, C., Bi, J., Xu, H., Almeria, O.J. 2012. Recovery of Pb(II) and removal of  $\text{NO}_3^-$  from aqueous solutions using integrated electro dialysis, electrolysis, and adsorption process, *Desalination* 286: 304-315.
- Afridi, H.I., Kazi, T.G., Kazi, G.H., Jamali, M.K., Shar, G.Q. 2006. Essential trace and toxic element distribution in the scalp hair of Pakistan myocardial infarction patients and controls, *Biological Trace Element Research* 113: 19-34.
- Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., Chii, Y.Y., Siddique, B.M. 2009. Removal of Cu (II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood, *Desalination* 247(1): 636-646.
- Al-Rashdi, B.A.M., Johnson, D.J., Hilal, N. 2013. Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination* 315: 2-17.
- Al-Zboon, K., Al-Harabsheh, M. S., Hani, F.B. 2011. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 188(1): 414-421.
- Dwivedi, C.P., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Mohan, B.R., Meikap, B.C. 2008. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal, *Journal of Hazardous Materials* 156(1): 596-603.
- EPA. 2005. Lead and copper rule a quick reference guide for schools and child care facilities that are regulated under the safe drinking water act. Office of water. EPA.
- Forstner, U., Wittmann, G.T. 1979. Metal pollution in the aquatic environment. 2nd edition. Springer. New York.
- Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., Sengupta, B. 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of Environmental Management* 92: 2355-2388.
- Hien Hoa, T.T., Liamleam, W., Annachhatre, A.P. 2007. Lead removal through biological sulfate reduction process, *Bioresource Technology* 98: 2538-2548.
- Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Huang, C.P., Su, L.C., Chen, C.Y. 2007. Adsorption thermodynamic



- and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported iron oxide, *Separation and Purification Technology* 55: 23-29.
- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5): 451-465.
- Jamshidi Gohari, R., Lau, W.J., Matsuura, T., Halakoo, E., Ismail, A.F. 2013. Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution by novel PES/HMO ultrafiltration mixed matrix membrane. *Separation and Purification Technology* 120: 59-68.
- Kabbashi, N.A., Atieh, M.A., Al-Mamun, A., Mirghami, M.E., Alam, M.D.Z., Yahya, N. 2009. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences* 21(4): 539-544.
- Kang, K., Kim, Y.K., Park, S.J. 2013. Phosphate removal of aqueous solutions using industrial wastes. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 55(1): 49-57 (in Korean).
- Kazi, T.G., Jalbani, N., Kazi, N., Jamali, M.K., Arain, M.B., Afridi, H.I., Pirzado, Z. 2008. Evaluation of toxic metals in blood and urine samples of chronic renal failure patients, before and after dialyses, *Renal Failure* 30: 737-745.
- Li, K., Wang, X. 2009. Adsorptive removal of Pb (II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Bioresource Technology* 100: 2810-2815.
- Malamis, S., Katsou, E., Takopoulos, K., Demetriou, P., Loizidou, M. 2012. Assessment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in an MBR-RO system, *Journal of Hazardous Materials* 209-210: 1-8.
- Mbareck, C., Nguyen, Q.T., Alaoui, O.T., Barillier, D. 2009. Elaboration, characterization and application of polysulfone and polyacrylic acid blends as ultrafiltration membranes for removal of some heavy metals from water, *Journal of Hazardous Materials* 171: 93-101.
- Mohammadi, T., Razmi, A., Sadrzadeh, M. 2004. Effect of operating parameters on Pb<sup>2+</sup> separation from wastewater using electro dialysis, *Desalination* 167: 379-385.
- Othman Ali, I., Hassan, A.M., Shaaban, S.M., Soliman, K.S. 2011. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb<sup>2+</sup> onto unmodified and surfactant-modified zeolite, *Separation and Purification Technology* 83: 38-44.
- Park, S.J., Kim, J.H., Lee, C.G., Park, J.A., Choi, N.C., Kim, S.B. 2010. Removal of fluoride using thermally treated activated alumina, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 32(10): 986-993.
- Sahu, M.K., Mandal, S., Dash, S.S., Badhai, P., Patel, R.K. 2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(4): 1315-1324.
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S. 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *Journal of Hazardous Materials* B95: 137-152.
- Stafiej, A., Pyrzynska, K. 2007. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology* 58: 49-52.
- Stumm, W., Morgan, J.J. 2012. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126). John Wiley and Sons.
- Summers, R.S., Knappe, D.R.U., Snoeyink, V.L. 2011. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In: *Water quality and treatment: A handbook on drinking water*, 6th Edition. Edited

- by J. K. Edzwald. McGraw-Hill.
- Tipping, E. 2002. Cation Binding by Humic Substances, Centre of Ecology and Hydrology, Windsmere, Cambridge University Press, UK.
- Tiwari, D., Kim, H.U., Lee, S.M. 2007. Removal behavior of sericite for Cu (II) and Pb(II) from aqueous solutions: batch and column studies, Separation and Purification Technology 57: 11-16.
- Tunali, S., Akar, T., Özcan, A.S., Kiran, I., Özcan, A. 2006. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, Separation and Purification Technology 47: 105-112.
- Viswanathan, N., Sundaram, C.S., Meenakshi, S. 2009. Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads. Journal of Hazardous Materials 161(1): 423-430.
- Wang, S.G., Gong, W.X., Liu, X.W., Yao, Y.W., Gao, B. Y., Yue, Q.Y. 2007. Removal of lead (II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes, Separation and Purification Technology 58: 17-23.
- Yurtsever, M., Şengil, I.A. 2009. Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin, Journal of Hazardous Materials 163: 58-64.